



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114421029 A

(43) 申请公布日 2022.04.29

(21) 申请号 202111641512.2

(22) 申请日 2021.12.29

(71) 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路  
1037号

(72) 发明人 蒋凯 王如星 王康丽

(74) 专利代理机构 华中科技大学专利中心  
42201

代理人 胡秋萍

(51) Int. Cl.

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法与应用,属于锂二次电池电极材料领域,包括:将无机熔盐在惰性气氛下加热熔融,得到熔盐电解质;将锂金属置于熔盐电解质中或者将熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应,并通过控制反应时间制备不同反应深度的金属锂表面原位合金-SEI层;本发明所提供的制备方法操作简单,所制备的原位合金-SEI层成分可控,应用在锂电池中时,能降低锂负极与电解液接触界面材料的活度,减少充放电过程中的副反应;同时,所构筑的合金层呈现一定的孔隙和梯度,有利于电解液的浸润,增加了锂沉积的形核位点,利于抑制锂枝晶生长,从而提高了锂金属电池的循环稳定性和库仑效率。

将无机盐在惰性气氛下加热熔融,得到熔盐电解质

将锂金属置于熔盐电解质中或者将熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应,并通过控制反应时间制备不同反应深度的金属锂表面原位合金-SEI层

1. 一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,其特征在于,包括:将熔融后能够与金属锂发生置换反应的无机熔盐作为反应介质,与金属锂反应;具体为:

将无机熔盐在惰性气氛下加热熔融,得到熔盐电解质;将锂金属置于所述熔盐电解质中或者将所述熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应,并通过控制反应时间制备不同反应深度的金属锂表面原位合金-SEI层;

其中,所述无机熔盐包括低温熔盐和中高温熔盐;所述低温熔盐的熔点低于金属锂的熔点;所述中高温熔盐的熔点高于金属锂的熔点。

2. 根据权利要求1所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,其特征在于,当所述无机熔盐为低温熔盐时,将锂金属置于所述熔盐电解质中进行反应;

当所述无机熔盐为中高温熔盐时,将所述熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应。

3. 根据权利要求2所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,其特征在于,当所述无机熔盐为中高温熔盐时,将锂金属置于所述熔盐电解质的升华气氛中进行反应。

4. 根据权利要求1-3任意一项所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,其特征在于,所述低温熔盐包括: $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbBr}_3$ 、 $\text{SbI}_3$ 或 $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Sb}$ 。

5. 根据权利要求4所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,其特征在于, $\text{SbCl}_3$ 的熔点为 $73.4^\circ\text{C}$ ;  $\text{SbBr}_3$ 的熔点为 $96.6^\circ\text{C}$ ;  $\text{SbI}_3$ 的熔点为 $170^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Sb}$ 的熔点为 $126\sim 131^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1-3任意一项所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,其特征在于,所述中高温熔盐包括: $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{TeCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{InCl}_2$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{SnF}_2$ 、 $\text{AgF}$ 、 $\text{BiBr}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 或 $\text{SbF}_3$ 。

7. 根据权利要求6所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,其特征在于, $\text{BiCl}_3$ 的熔点为 $230.5^\circ\text{C}$ ;  $\text{TeCl}_4$ 的熔点为 $225^\circ\text{C}$ ;  $\text{ZnCl}_2$ 的熔点为 $283^\circ\text{C}$ ;  $\text{InCl}_2$ 的熔点为 $235^\circ\text{C}$ ;  $\text{NbCl}_5$ 的熔点为 $204.7^\circ\text{C}$ ;  $\text{SnF}_2$ 的熔点为 $213^\circ\text{C}$ ;  $\text{AgF}$ 的熔点为 $320^\circ\text{C}$ ;  $\text{BiBr}_3$ 的熔点为 $218^\circ\text{C}$ ;  $\text{AlCl}_3$ 的熔点为 $194^\circ\text{C}$ ;  $\text{SbF}_3$ 的熔点为 $292^\circ\text{C}$ 。

8. 根据权利要求1所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,其特征在于,随着反应时间的增加,所生成的原位合金-SEI层的厚度也逐渐增加。

9. 一种金属锂表面原位合金-SEI层,其特征在于,采用权利要求1-8任意一项所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法制备得到。

10. 一种锂电池,其特征在于,其负极由采用权利要求1-8任意一项所述的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法制备得到的原位合金-SEI层修饰。

## 一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂二次电池电极材料领域,更具体地,涉及一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法与应用。

### 背景技术

[0002] 随着便携式电子设备、电动汽车和大型能源存储设备的快速发展,储能市场对储能电池的能量密度和循环寿命等性能的要求越来越高。在锂电池负极材料中,金属锂负极具有高的比容量( $3861\text{mAh g}^{-1}$ )、低的电势( $-3.04\text{V}$ )等诸多优点,是极具潜力前景也是备受电池产业关注的高能锂电池负极材料。

[0003] 目前限制金属锂在高比能电池中应用的主要问题是死锂和锂枝晶生长,其会导致库伦效率低、循环寿命短和安全性能差等严重问题。锂枝晶和死锂形成的主要原因是在循环过程中由于锂离子( $\text{Li}^+$ )沉积不均匀增加了电极表面粗糙度,导致电流分布不均匀形成锂枝晶,同时沉积/溶解过程的体积变化会使固态电解质界面膜(SEI膜)持续破裂,造成SEI膜的不稳定,SEI膜的不稳定反过来又加速锂枝晶的生成速率。此外锂粉化后从电极表面脱离,从而形成死锂。死锂一旦形成,会导致锂源损失、库伦效率降低、容量衰减、稳定性下降、安全问题提升;同时由于锂枝晶的无限生长导致体积的变化,造成材料内部应力变化、界面波动和锂电极粉化,也造成了额外的电解质消耗。在对界面化学、 $\text{Li}^+$ 扩散行为以及相互关系深入研究后,目前主要的解决策略是对金属锂负极进行改性,常用的对金属锂负极进行改性的方法包括使用人工保护层和电解液添加剂稳定SEI膜、合成新型形貌锂电等。例如,研究发现通过构筑锂合金电极、三维集流体,设计 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 无机层等来降低电流密度和调控锂沉积。

[0004] 然而,现有的负极改性策略要么仅从诱导均匀成核的角度来进行负极改性,要么仅从稳定SEI膜的角度来进行负极改性;无法同时实现诱导均匀成核和稳定SEI膜;其中,诱导均匀成核能有效降低形核过电位,降低电池极化;稳定SEI膜的构建则能有效提高电池的循环稳定性和库伦效率。开发出两者兼具的策略对于实现高稳定的锂金属负极具有很大的挑战性。主要原因之一是亲锂基团和电解质添加剂通常通过一次性加入,其用量通常是优化后的,以最大限度地提高有效性,同时避免不必要的副反应。如果在循环过程中亲锂基团被死锂屏蔽,或者电解质添加剂被过度消耗,则电池寿命就会衰减。因此,探索一种能够持续提供亲锂基团的材料,使其量在长期循环过程中保持稳定的结构和亲锂活性,以实现电池的超长循环。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法与应用,用以解决现有技术无法在满足降低锂负极活性的条件下,同时提高电池的循环稳定性和库伦效率的技术问题。

[0006] 为实现上述目的,第一方面,本发明提供了一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑

构方法,包括:将熔融后能够与金属锂发生置换反应的无机熔盐作为反应介质,与金属锂反应;具体为:

[0007] 将无机熔盐在惰性气氛下加热熔融,得到熔盐电解质;将锂金属置于熔盐电解质中或者将熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应,并通过控制反应时间制备不同反应深度的金属锂表面原位合金-SEI层;

[0008] 其中,无机熔盐包括低温熔盐和中高温熔盐;低温熔盐的熔点低于金属锂的熔点;中高温熔盐的熔点高于金属锂的熔点。

[0009] 进一步优选地,当无机熔盐为低温熔盐时,将锂金属置于所述熔盐电解质中进行反应;

[0010] 当无机熔盐为中高温熔盐时,将熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应。

[0011] 进一步优选地,当无机熔盐为中高温熔盐时,将锂金属置于熔盐电解质的升华气氛中进行反应。

[0012] 进一步优选地,低温熔盐包括: $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbBr}_3$ 、 $\text{SbI}_3$ 或 $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Sb}$ 。

[0013] 进一步优选地, $\text{SbCl}_3$ 的熔点为 $73.4^\circ\text{C}$ ;  $\text{SbBr}_3$ 的熔点为 $96.6^\circ\text{C}$ ;  $\text{SbI}_3$ 的熔点为 $170^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Sb}$ 的熔点为 $126\sim 131^\circ\text{C}$ 。

[0014] 进一步优选地,中高温熔盐包括: $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{TeCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{InCl}_2$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{SnF}_2$ 、 $\text{AgF}$ 、 $\text{BiBr}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 或 $\text{SbF}_3$ 。

[0015] 进一步优选地, $\text{BiCl}_3$ 的熔点为 $230.5^\circ\text{C}$ ;  $\text{TeCl}_4$ 的熔点为 $225^\circ\text{C}$ ;  $\text{ZnCl}_2$ 的熔点为 $283^\circ\text{C}$ ;  $\text{InCl}_2$ 的熔点为 $235^\circ\text{C}$ ;  $\text{NbCl}_5$ 的熔点为 $204.7^\circ\text{C}$ ;  $\text{SnF}_2$ 的熔点为 $213^\circ\text{C}$ ;  $\text{AgF}$ 的熔点为 $320^\circ\text{C}$ ;  $\text{BiBr}_3$ 的熔点为 $218^\circ\text{C}$ ;  $\text{AlCl}_3$ 的熔点为 $194^\circ\text{C}$ ;  $\text{SbF}_3$ 的熔点为 $292^\circ\text{C}$ 。

[0016] 进一步优选地,随着反应时间的增加,所生成的原位合金-SEI层的厚度也逐渐增加。

[0017] 第二方面,本发明提供了一种金属锂表面原位合金-SEI层,采用本发明第一方面所提供的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法制备得到。

[0018] 第三方面,本发明提供了一种锂电池,其负极由采用本发明第一方面所提供的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法制备得到的原位合金-SEI层修饰。

[0019] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,能够取得下列有益效果:

[0020] 本发明提供了一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法,通过将无机熔盐在惰性气氛下加热熔融,得到熔盐电解质;并将锂金属置于熔盐电解质中或者将熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应,得到金属锂表面原位合金-SEI层修饰层;该制备方法操作简单,所制备的原位合金-SEI层修饰层成分可控,应用在锂电池中时,能降低锂负极与电解液接触界面材料的活度,减少充放电过程中的副反应;同时,所构筑的合金层呈现一定的孔隙和梯度,有利于电解液的浸润,增加了锂沉积的形核位点,利于抑制锂枝晶生长,从而提高了锂金属电池的循环稳定性和库仑效率。

## 附图说明

[0021] 图1是本发明第一方面所提供的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法流程图;

[0022] 图2是本发明实施例1所提供的原始未经处理的锂片表面的形貌图;

[0023] 图3是本发明实施例1所提供对低温熔盐 $\text{SbCl}_3$ 采用本发明所提供的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法进行处理所生成的原位合金-SEI层的表面形貌图；

[0024] 图4是本发明实施例2所提供的对高温熔盐 $\text{SbF}_3$ 采用本发明所提供的金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法进行处理所生成的原位合金-SEI层的表面形貌图

[0025] 图5是本发明实施例2所提供的 $\text{Li-Li}_3\text{Sb/LiF}||\text{Li-Li}_3\text{Sb/LiF}$ 电池电化学性能曲线示意图；

[0026] 图6是本发明实施例2所提供的原始未经处理的锂片 $\text{Li}||\text{Li}$ 电池的电化学性能曲线示意图；

[0027] 图7是本发明实施例2所提供的 $\text{Li-Li}_3\text{Sb/LiF}||\text{Li-Li}_3\text{Sb/LiF}$ 电池循环后电极表面形貌图。

### 具体实施方式

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0029] 在金属锂的修饰改性中，合金相的合成方法主要是通过将两种金属高温熔融后制备得到，此类方法能耗高、经济性较差；所制备的合金材料是致密结构，不利于电解液的浸润；电化学反应过程中发生的是合金化和脱合金的反应，会导致反应极化增大，影响电池的综合电化学性能。而SEI膜的构筑通常都是在溶液中反应，这类方法普遍存在反应速度慢、成分不可控等问题，实际对电化学性能的改性效果十分有限。

[0030] 为了解决上述问题，本发明选取在属锂熔点附近的熔融盐体系（金属锂的熔点为 $180^\circ\text{C}$ ）。过高的温度会导致金属锂快速融化于熔盐中，无法有效制备改性的金属锂片；熔盐温度过低则反应速度较慢，不利于致密合金相个SEI层的构建。

[0031] 第一方面，本发明提供了一种金属锂表面原位合金-SEI层的筑构方法，如图1所示，包括：将熔融后能够与金属锂发生置换反应的无机熔盐作为反应介质，与金属锂反应；具体为：

[0032] 将无机熔盐在惰性气氛下加热熔融，得到熔盐电解质；将锂金属置于熔盐电解质中进行反应或者将熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应，并通过控制反应时间制备不同反应深度的金属锂表面原位合金-SEI层；所生成的金属锂表面原位合金-SEI层包括合金骨架结构和SEI修饰层；随着反应时间的增加，所生成的金属锂表面原位合金-SEI层的厚度也逐渐增加。

[0033] 其中，无机熔盐包括低温熔盐和中高温熔盐；低温熔盐的熔点低于金属锂的熔点（其熔点为 $50^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ ）；中高温熔盐的熔点高于金属锂的熔点（其熔点为 $180^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ ）。

[0034] 本发明所提供的金属锂表面合金骨架结构和SEI修饰层的筑构方法所制备的合金层一方面能降低与电解液接触界面材料的活度，减少充放电过程中的副反应。

[0035] 具体地，当无机熔盐为低温熔盐时，直接将锂片置于低温熔盐熔融后所得的低温熔盐电解质中进行反应。由于是熔盐浸润的刻蚀过程，合金化反应不仅会发生在表面，也会在体相中发生，故所构筑的合金层呈现一定的孔隙和梯度，有利于电解液的浸润，增加了锂

沉积的形核位点,利于抑制锂枝晶生长。

[0036] 当无机熔盐为中高温熔盐时,将熔盐电解质涂覆于锂金属表面进行反应;具体地,其中一种将熔盐电解质涂覆于锂金属表面的方式是将锂金属置于高温熔盐的升华气氛中进行反应。在与熔盐发生置换反应后,合金和SEI膜均匀的构筑于金属锂表面,有利于电解液的浸润,增加了锂沉积的形核位点,利于抑制锂枝晶生长。

[0037] 在一些可选实施方式下,低温熔盐可以为:三氯化锑( $\text{SbCl}_3$ ,熔点 $73.4^\circ\text{C}$ )、溴化锑( $\text{SbBr}_3$ ,熔点 $96.6^\circ\text{C}$ )、碘化锑( $\text{SbI}_3$ ,熔点 $170^\circ\text{C}$ )或醋酸锑( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Sb}$ ,熔点 $126\sim 131^\circ\text{C}$ )等。

[0038] 中高温熔盐可以为:三氯化铋( $\text{BiCl}_3$ ,熔点 $230.5^\circ\text{C}$ )、四氯化铋( $\text{TeCl}_4$ ,熔点 $225^\circ\text{C}$ )、氯化铟( $\text{InCl}_2$ ,熔点 $283^\circ\text{C}$ )、氯化铊( $\text{TlCl}_2$ ,熔点 $235^\circ\text{C}$ )、五氯化铌( $\text{NbCl}_5$ ,熔点 $204.7^\circ\text{C}$ )、氟化锡( $\text{SnF}_2$ ,熔点 $213^\circ\text{C}$ )、氟化银( $\text{AgF}$ ,熔点 $320^\circ\text{C}$ )、溴化铋( $\text{BiBr}_3$ ,熔点 $218^\circ\text{C}$ )、氯化铝( $\text{AlCl}_3$ ,熔点 $194^\circ\text{C}$ )或三氟化锑( $\text{SbF}_3$ ,熔点 $292^\circ\text{C}$ )等。

[0039] 第二方面,本发明提供了一种金属锂表面原位合金-SEI层,采用本发明第一方面所提供的金属锂表面原位合金-SEI层的构筑方法制备得到。相关技术方案同第一方面,这里不做赘述。

[0040] 第三方面,本发明提供了一种锂电池,其负极由采用本发明第一方面所提供的金属锂表面原位合金-SEI层的构筑方法制备得到的原位合金-SEI层修饰。相关技术方案同第一方面,这里不做赘述。

[0041] 为了进一步说明本发明第一方面所提供的金属锂表面原位合金-SEI层的构筑方法,下面结合实施例进行详述:

[0042] 实施例1、

[0043] 本实施例中采用的低温熔盐为三氯化锑( $\text{SbCl}_3$ ,熔点 $73.4^\circ\text{C}$ ),此时,金属锂表面原位合金-SEI层的构筑方法的具体过程如下:

[0044] 将三氯化锑在惰性气氛下加热熔融,并使温度保持在锂的熔点以下,得到熔盐电解质;

[0045] 将锂片置于熔盐电解质中反应,并通过控制反应时间制备不同反应深度的原位合金-SEI层;具体的,随着反应时间的增加,所生成的合金相和SEI层的厚度也逐渐增加;

[0046] 具体地,如图2所示为原始未经处理的锂片表面的形貌图,从图中可以看出,原始锂片表面致密光滑。将锂片浸入三氯化锑熔盐电解质后,会发生 $6\text{Li}+\text{SbCl}_3=\text{Li}_3\text{Sb}+3\text{LiCl}$ 的置换反应,所生成的原位合金-SEI层的表面形貌如图3所示,从图中可以看出,金属锂表面形成了片状骨架结构和均匀分布的SEI保护层。

[0047] 实施例2、

[0048] 本实施例中所采用的中高温熔盐为三氟化锑( $\text{SbF}_3$ ,熔点 $292^\circ\text{C}$ ),此时,金属锂表面原位合金-SEI层的构筑方法的具体过程如下:

[0049] 将三氟化锑在惰性气氛下加热熔融升华,温度保持在锂的熔点以上,将金属锂负极置于升华气氛中反应;通过控制反应时间在金属锂负极上原位生长不同反应深度的原位合金-SEI层。

[0050] 具体地,如图4所示为对高温熔盐 $\text{SbF}_3$ 采用本发明的构筑方法进行处理所生成的原位合金-SEI层的表面形貌图;从图4可以看出在锂的表面形成了具有多孔结构的原位合金-SEI层,这是由于金属锂与 $\text{SbF}_3$ 反应生成了 $\text{Li}_3\text{Sb}$ 和 $\text{LiF}$ ,具体的反应过程为: $6\text{Li}+\text{SbF}_3=$

$\text{Li}_3\text{Sb}+3\text{LiF}$ ,所生成的合金相与SEI膜均匀形成于电极表面;且本发明所提供的方法能实现合金骨架与SEI修饰层的同步构建。

[0051] 通过上述方法进行对金属锂负极进行改性后,得到了如图5所示的 $\text{Li}-\text{Li}_3\text{Sb}/\text{LiF}|\text{Li}-\text{Li}_3\text{Sb}/\text{LiF}$ 电池的电化学性能曲线示意图,多孔合金构筑了导电骨架, $\text{LiF}$ 层则是原位生成的SEI保护层,与原始未经处理的锂片 $\text{Li}||\text{Li}$ 电池的电化学性能(其曲线示意图如图6所示)相比,有效地减少了金属锂与电解液的接触面积抑制副反应,显著提成了金属锂电极的稳定性和库伦效率。另外,在 $1.0\text{mA cm}^{-2}$ 的电流密度、 $1.0\text{mAh cm}^{-2}$ 的电容量条件下, $\text{Li}-\text{Li}_3\text{Sb}/\text{LiF}||\text{Li}-\text{Li}_3\text{Sb}/\text{LiF}$ 对称电池稳定循环500圈后,得到如图7所示的电极表面的形貌图,从图中可以看出,稳定循环500圈后没有明显的极化增大和枝晶生长现象,电池的性能较好。

[0052] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

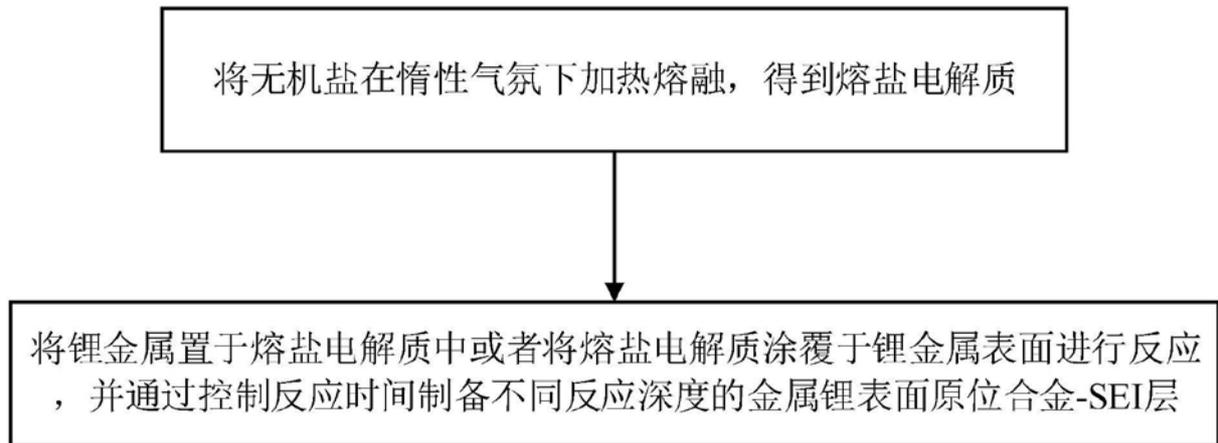


图1

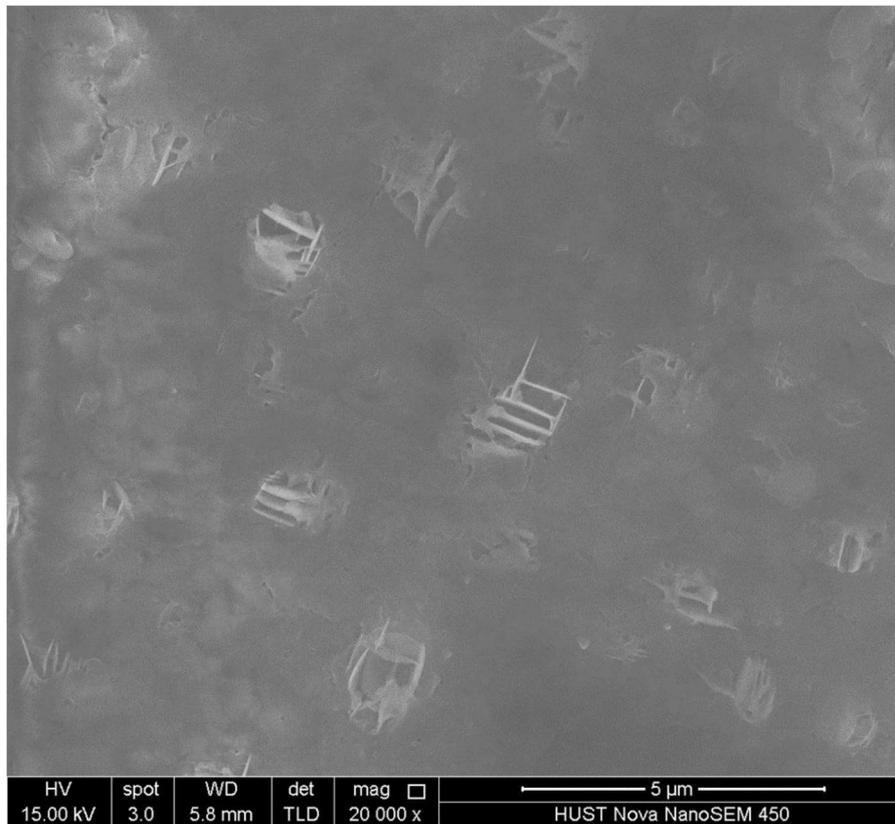


图2

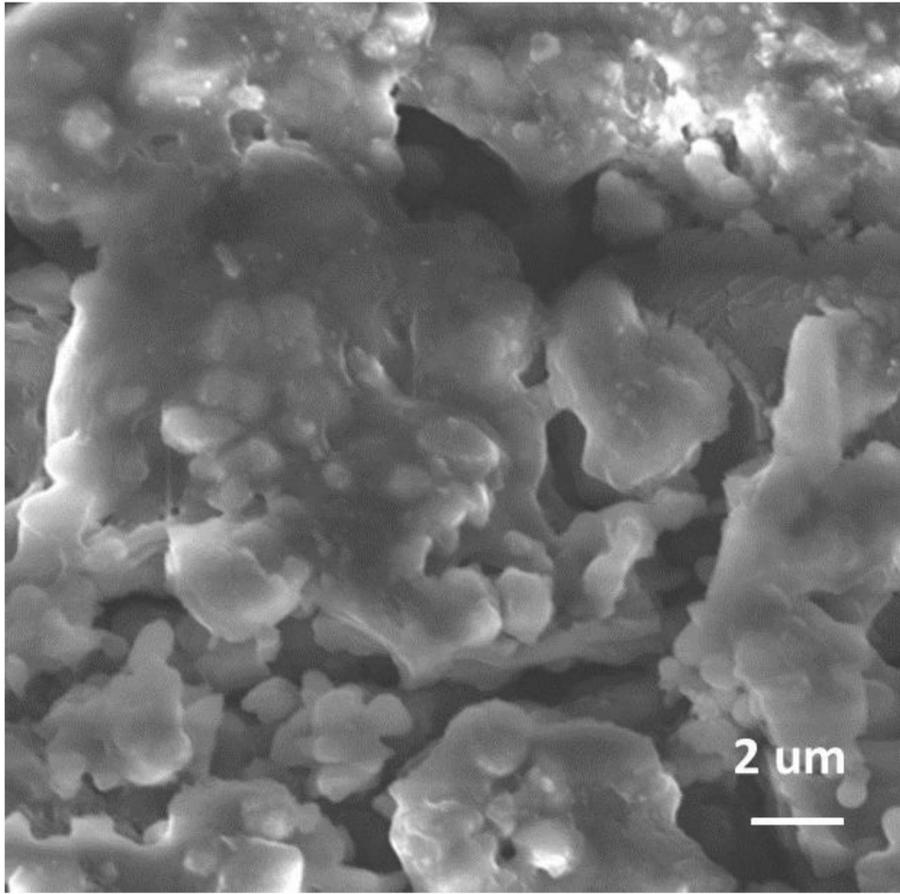


图3

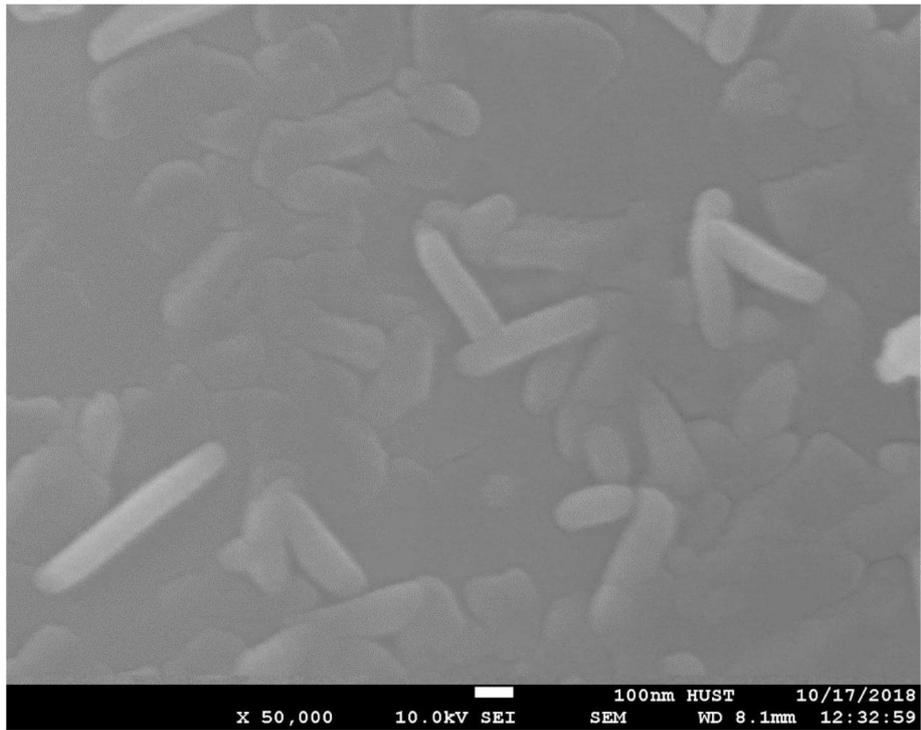


图4

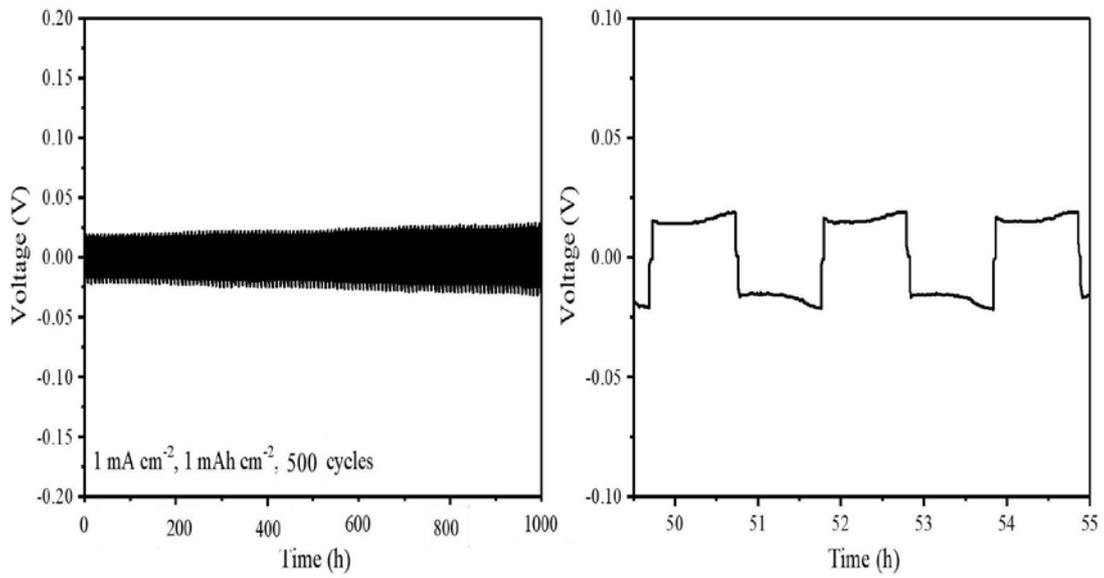


图5

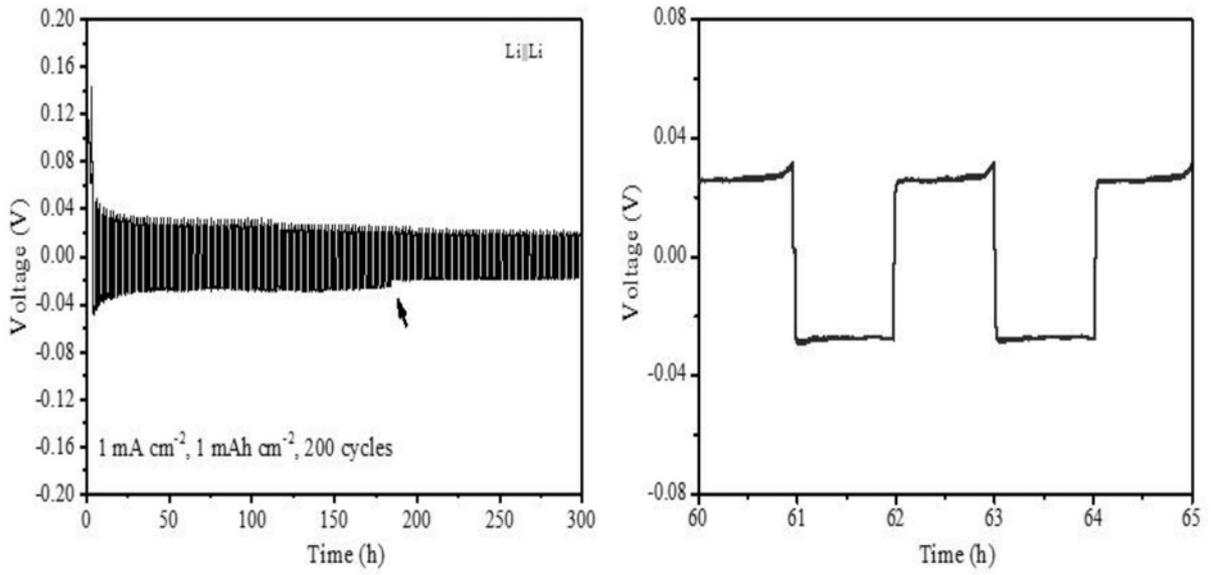


图6

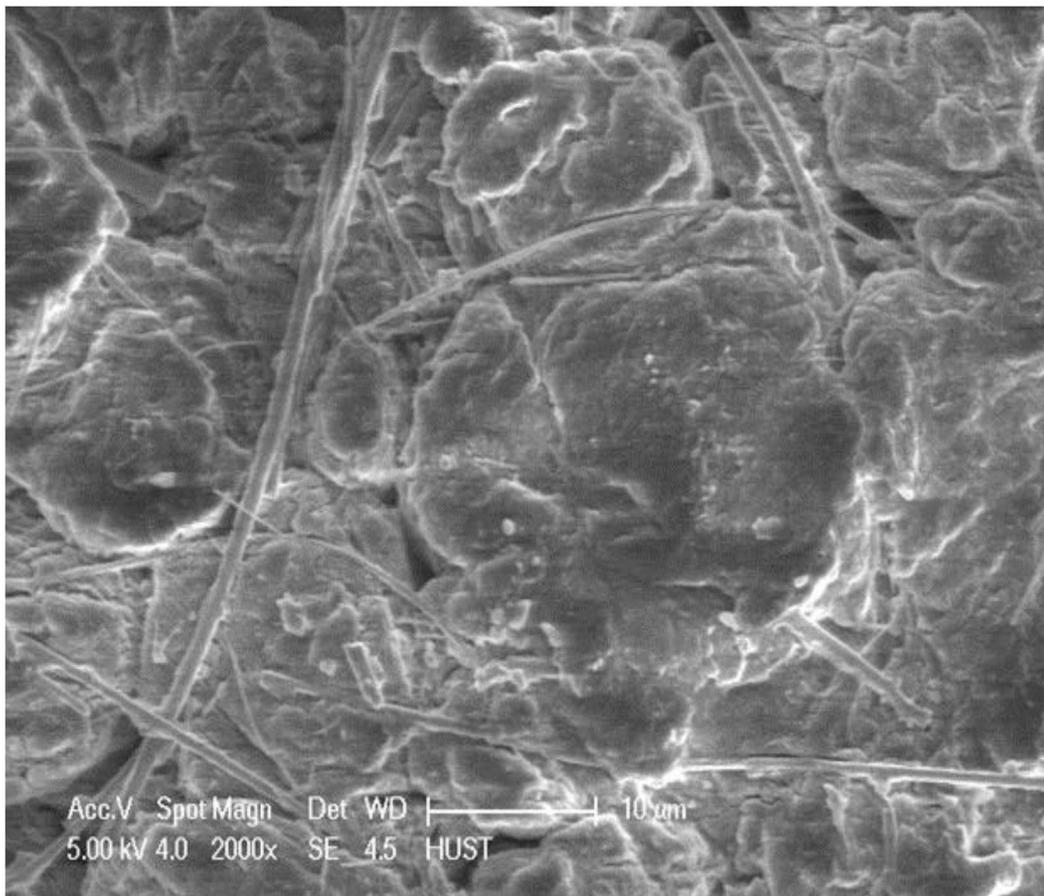


图7