



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110190243 A

(43)申请公布日 2019.08.30

(21)申请号 201910459176.6

(22)申请日 2019.05.29

(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 谢佳 姜智鹏 胡伟 金留

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 许恒恒 李智

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

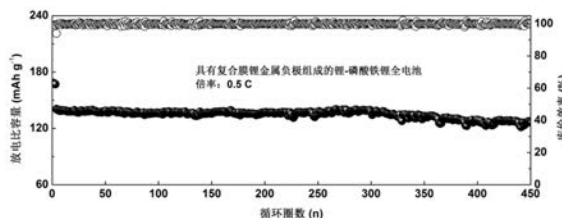
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种具有复合膜的锂金属负极的制备及应用

(57)摘要

本发明属于锂电池领域,公开了一种具有复合膜的锂金属负极的制备及应用,其中制备方法包括以下步骤:(1)将有机组分和无机锂化合物组分按1:1~98:1的质量比配比复合负载在集流体上,在集流体表面形成复合膜;(2)将得到的表面覆有复合膜的集流体与锂片组装成电池并进行电化学沉积,使金属锂沉积在该表面覆有复合膜的集流体上,由此得到具有复合膜的锂金属负极材料。本发明通过对负极材料制备工艺流程的整体设计进行改进,得到具有复合膜的锂金属负极材料,能够解决常规锂金属负极在循环过程中的不均匀沉积产生的锂枝晶现象,以及锂金属负极与电解液反应产生的死锂从而降低循环性能的现象,可作为锂金属电池中的负极,提高锂金属电池循环寿命。



1. 一种具有复合膜的锂金属负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将有机组分和无机锂化合物组分按1:1~98:1的质量比配比复合负载在集流体上,从而在该集流体表面形成复合膜;

(2) 将所述步骤(1)得到的表面覆有复合膜的集流体与锂片组装成电池并进行电化学沉积,使金属锂沉积在该表面覆有复合膜的集流体上,由此得到具有复合膜的锂金属负极材料。

2. 如权利要求1所述具有复合膜的锂金属负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)具体是先将有机组分和无机锂化合物组分溶解于溶剂中,形成浆料,再将该浆料涂覆在集流体上,待溶剂挥发后,即可在该集流体表面形成复合膜;

其中,所述溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、氯化亚砷、氯仿、甲苯中的一种或几种。

3. 如权利要求1所述具有复合膜的锂金属负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述复合膜的厚度为 $5\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$,优选为 $20\sim 50\mu\text{m}$;

所述步骤(2)中,所述电化学沉积所使用的电流密度大小为 $0.1\sim 5\text{mA}/\text{cm}^2$,优选为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$;所述电化学沉积的时间为 $0.5\sim 500$ 小时,优选为10小时;沉积得到的金属锂的厚度为 $5\sim 500\mu\text{m}$,优选为 $20\sim 100\mu\text{m}$;沉积得到的金属锂的面容量为 $0.5\sim 100\text{mAh}/\text{cm}^2$,优选为 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

4. 如权利要求1所述具有复合膜的锂金属负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述有机组分为碳化聚丙烯腈、聚酰胺、聚氧化乙烯、碳化氨基酸、聚苯胺、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、氮掺杂石墨烯、三聚氰胺、聚吡咯中的一种或几种;

所述无机锂化合物组分为硝酸锂、亚硝酸锂、硫化锂、氮化锂、氧化锂、氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、碳酸锂、氢氧化锂、硅酸锂、硫酸锂中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述具有复合膜的锂金属负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述复合膜中还包括粘接剂组分,所述粘接剂组分为聚丙烯酸、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、丙烯腈共聚物、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯中的一种或几种;

并且,所述复合膜中,有机组分、无机锂化合物组分和粘接剂组分三者的质量之比满足 $1:1:1\sim 98:1:1$,优选为 $8:1:1$ 。

6. 如权利要求4所述具有复合膜的锂金属负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述有机组分为碳化聚丙烯腈,所述无机锂化合物组分为硝酸锂,所述粘接剂组分为丙烯腈共聚物。

7. 如权利要求1所述具有复合膜的锂金属负极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述集流体为铜箔、铜网、铜泡沫框架、碳纸、碳纤维框架、金箔、银箔中的一种或几种。

8. 利用如权利要求1-7任意一项所述制备方法制备得到的具有复合膜的锂金属负极材料作为锂金属电池中的负极在提高锂金属电池循环寿命中的应用。

9. 一种锂金属二次电池,包括正极材料、负极材料、隔膜及电解液,其特征在于,所述负极材料为利用如权利要求1-7任意一项制备方法制备得到的具有复合膜的锂金属负极材料。

10. 如权利要求9所述锂金属二次电池,其特征在于,所述正极材料为磷酸铁锂、钴酸

锂、钛酸锂、镍钴锰三元材料、镍钴铝三元材料、硫单质正极材料、硫化聚合物正极材料、空气正极材料中的一种或几种；

所述隔膜选自PP隔膜、PE隔膜、PP/PE/PP隔膜、 Al_2O_3 涂层隔膜、玻璃纤维隔膜、PVDF隔膜、PET/ Al_2O_3 隔膜、纤维素隔膜、芳纶隔膜中的一种或几种；

所述电解液选自醚类电解液、酯类电解液、醚酯混合电解液、离子液体类电解液、凝胶电解质、固态电解质中的一种或几种。

一种具有复合膜的锂金属负极的制备及应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池领域,更具体地,涉及一种具有复合膜的锂金属负极的制备及应用。

背景技术

[0002] 锂金属单质由于具有最低的还原电位(-3.04V对比标准氢电极)以及最轻的金属密度($0.53\text{g}/\text{cm}^3$),从而具有极高的理论比容量($3860\text{mAh}/\text{g}$),因此被视为下一代高比能量二次电池的负极材料。

[0003] 但是,锂金属因为其活泼的化学性质,在使用过程中存在着以下问题:(1)锂金属在充放电过程中会在集流体上发生不均匀沉积,从而产生锂枝晶现象,锂枝晶的不断生长最终可能会刺穿电池隔膜,造成短路现象,甚至引发电池爆炸失火;(2)锂金属在充放电过程中会和电解液发生反应,一方面导致电解液的不可逆消耗,另一方面产生反应生成的锂沉积造成粉化和死锂,从而使循环寿命大大降低。

[0004] 因此,为了真正实现锂金属电池的真正大规模生产,开发出一种既能使锂均匀沉积从而抑制锂枝晶的产生,又能阻止锂和电解液反应的锂金属负极显得愈发重要。

发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明的目的在于提供一种具有复合膜的锂金属负极的制备及应用,其中通过对负极材料制备方法流程工艺的整体设计进行改进,得到具有特定结构和组成的具有复合膜的锂金属负极材料,能够解决常规锂金属负极在循环过程中的不均匀沉积产生的锂枝晶现象,以及锂金属负极与电解液反应产生的死锂从而降低循环性能的现象,可作为锂金属电池中的负极,提高锂金属电池循环寿命。利用本发明制备的锂金属负极可以用于下一代锂电池,包括锂-硫、锂-空气电池的生产。

[0006] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种具有复合膜的锂金属负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] (1)将有机组分和无机锂化合物组分按1:1~98:1的质量比配比复合负载在集流体上,从而在该集流体表面形成复合膜;

[0008] (2)将所述步骤(1)得到的表面覆有复合膜的集流体与锂片组装成电池并进行电化学沉积,使金属锂沉积在该表面覆有复合膜的集流体上,由此得到具有复合膜的锂金属负极材料。

[0009] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(1)具体是先将有有机组分和无机锂化合物组分溶解于溶剂中,形成浆料,再将浆料涂覆在集流体上,待溶剂挥发后,即可在该集流体表面形成复合膜;

[0010] 其中,所述溶剂为水、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、氯化亚砜、氯仿、甲苯中的一种或几种。

[0011] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(1)中,所述复合膜的厚度为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,优

选为20~50 μm ;

[0012] 所述步骤(2)中,所述电化学沉积所使用的电流密度大小为0.1~5mA/cm²,优选为1mA/cm²;所述电化学沉积的时间为0.5~500小时,优选为10小时;沉积得到的金属锂的厚度为5~500 μm ,优选为20~100 μm ;沉积得到的金属锂的面容量为0.5~100mAh/cm²,优选为10mAh/cm²。

[0013] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(1)中,所述有机组分为碳化聚丙烯腈、聚酰胺、聚乙烯、碳化氨基酸、聚苯胺、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、氮掺杂石墨烯、三聚氰胺、吡咯中的一种或几种;

[0014] 所述无机锂化合物组分为硝酸锂、亚硝酸锂、硫化锂、氮化锂、氧化锂、氟化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、碳酸锂、氢氧化锂、硅酸锂、硫酸锂中的一种或几种。

[0015] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(1)中,所述复合膜中还包括粘接剂组分,所述粘接剂组分为聚丙烯酸、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、丙烯腈共聚物、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯中的一种或几种;

[0016] 并且,所述复合膜中,有机组分、无机锂化合物组分和粘接剂组分三者的质量之比满足1:1:1~98:1:1,优选为8:1:1。

[0017] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(1)中,所述有机组分为碳化聚丙烯腈,所述无机锂化合物组分为硝酸锂,所述粘接剂组分为丙烯腈共聚物。

[0018] 作为本发明的进一步优选,所述步骤(1)中,所述集流体为铜箔、铜网、铜泡沫框架、碳纸、碳纤维框架、金箔、银箔中的一种或几种。

[0019] 按照本发明的另一方面,本发明提供了利用上述制备方法制备得到的具有复合膜的锂金属负极材料作为锂金属电池中的负极在提高锂金属电池循环寿命中的应用。

[0020] 按照本发明的又一方面,本发明提供了一种锂金属二次电池,包括正极材料、负极材料、隔膜及电解液,其特征在于,所述负极材料为利用上述制备方法制备得到的具有复合膜的锂金属负极材料。

[0021] 作为本发明的进一步优选,所述正极材料为磷酸铁锂、钴酸锂、钛酸锂、镍钴锰三元材料、镍钴铝三元材料、硫单质正极材料、硫化聚合物正极材料、空气正极材料中的一种或几种;

[0022] 所述隔膜选自PP隔膜、PE隔膜、PP/PE/PP隔膜、Al₂O₃涂层隔膜、玻璃纤维隔膜、PVDF隔膜、PET/Al₂O₃隔膜、纤维素隔膜、芳纶隔膜中的一种或几种;

[0023] 所述电解液选自醚类电解液、酯类电解液、醚酯混合电解液、离子液体类电解液、凝胶电解质、固态电解质中的一种或几种。

[0024] 通过本发明所构思的以上技术方案,与现有技术相比,首先将具有良好锂离子传输性以及优异成膜性的有机无机复合膜的集流体和锂金属组装成诸如半电池,然后利用电化学沉积法将锂金属转移到集流体一侧,最后将具有复合保护膜的锂金属取出用于锂金属电池的组装,可作为锂金属电池中的负极提高锂金属电池循环寿命。本发明中制得的具有复合膜的锂金属负极,同时含有复合膜成分(在复合膜成分中,又同时包括有机组分和无机锂化合物组分,并可进一步优选包括粘接剂组分)和锂金属成分,可作为锂金属二次电池负极材料来应用,特别可应用于锂-磷酸铁锂、锂-镍钴锰三元、锂-镍钴铝三元、锂-硫二次电池中。

[0025] 由于目前锂金属负极仍具有枝晶生长,循环性能差的特点,锂金属电池还很难进行大规模生产。因此本发明提供了一种有效的具有复合保护膜的锂金属负极制备方法。利用本发明的方法制备的具有有机无机复合膜的锂金属负极,一方面,复合膜中的有机成分能够使锂离子均匀沉积,从而减少锂枝晶的生长,另一方面复合膜中的无机成分会在放电过程中与锂金属发生反应生成坚固的保护层,减少锂的消耗,从而减少死锂的产生,进而延长锂金属的循环寿命。实验表明,用本发明所述方法制备的锂金属负极能够在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,超过100次的稳定充放电循环,仍能保持高效的库伦效率;用此方法制备的具有复合保护膜的锂金属负极应用于锂-磷酸铁锂能够稳定循环超过400圈;用此方法制备的具有复合保护膜的锂金属负极应用于锂-硫全电池中稳定循环超过400圈。最重要的是,所述方法工艺简单,成本低廉,能够实现大规模工业化生成,具有极高的商业价值。

[0026] 本发明尤其通过控制集流体上复合膜的组成,使其同时含有有机组分和无机锂化合物组分,并且两者的质量比控制为 $1:1\sim 98:1$,利用复合膜中的有机成分和无机成分的整体配合,能够使锂离子均匀沉积,从而减少锂枝晶的生长,并能够在后续放电过程中与锂金属发生反应生成坚固的保护层,减少锂的消耗,从而减少死锂的产生,进而延长锂金属的循环寿命。本发明还优选将复合膜的厚度控制为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ (更优选为 $20\sim 50\mu\text{m}$),后续电化学沉积中沉积的金属锂的厚度优选控制为 $5\sim 500\mu\text{m}$ (更优选为 $20\sim 100\mu\text{m}$),能够进一步确保制得的具有复合膜的锂金属负极材料作为锂金属电池负极应用时,起提高锂金属电池循环寿命的效果。合适的复合膜和金属锂的厚度对锂的沉积起到重要作用,进一步通过优选不同的复合膜厚度,并结合不同的电流密度,可实现不同的库伦效率;例如当沉积得到的金属锂的厚度保持为 $50\mu\text{m}$ 不变时,通过将电流密度控制为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$,可实现 $50\mu\text{m}$ 厚的复合层在电流密度为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 下,库伦效率最高,可达 99.7% ;当复合层厚度保持为 $50\mu\text{m}$ 不变时,通过将金属锂的沉积厚度控制为 $100\mu\text{m}$,相应得到的锂锂对称电池稳定时间最久。

[0027] 本发明在研发过程中,采用涂覆法而非使用直接添加在电解液中的方法,极大的提高了锂金属负极的性能。例如,传统的硝酸锂作为添加剂被普遍使用在醚类电解液中,但由于其不溶于酯类以及一些其他特殊的电解液,因此不能直接作为添加剂使用。而使用本发明的方法能够完全克服这种或者类似的问题,一方面涂覆法能够将大部分不溶或难溶的物质添加到整个电池系统中,另一方面通过涂覆法修饰的集流体在沉积金属锂时能够起到调节锂沉积形貌,使锂均匀分布在集流体上的作用。因此本发明提供了一种可以普遍适用于各种电解液体系、各类电池系统中的方法,并且起到了相当不错的效果。

附图说明

[0028] 图1为实施例1采用本发明制备的具有复合膜的锂金属负极的扫描电镜照片。

[0029] 图2为实施例2采用本发明制备的具有复合膜的锂金属负极的库伦效率测试图。

[0030] 图3为实施例6制备的具有复合膜的锂金属负极和磷酸铁锂正极材料组成的全电池测试的循环容量图(该图针对具有复合膜锂金属负极组成的锂-磷酸铁锂全电池,倍率: 0.5C)。

[0031] 图4为实施例9制备的具有复合膜的锂金属负极和硫正极材料组成的全电池测试的循环容量图(该图针对Li-S全电池,倍率: 0.5C)。

[0032] 图5为实施例10制备的具有不同厚度复合膜在不同电流密度测试条件下的库伦效率。

[0033] 图6为实施例11制备的具有锂沉积厚度的锂锂对称电池测试。

具体实施方式

[0034] 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。

[0035] 实施例1

[0036] 将碳化聚丙烯腈、硝酸锂、丙烯腈共聚物以8:1:1的质量比例,以水为溶剂均匀混合制成浆料,涂在铜箔集流体上,涂层厚度为 $10\mu\text{m}$ 。待溶剂挥发后,将铜箔冲制成直径16mm的极片。将极片,隔膜,锂金属在氩气保护的手套箱中组装成扣式电池,并添加浓度为1M六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。

[0037] 将用上述方法组装的扣式电池在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下放电20h,使集流体表面沉积 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的锂金属。放电完毕后,将上述扣式电池拆开,取出沉积了锂金属的集流体,如图1所示,为采用本发明制备的具有复合膜的锂金属负极的扫描电镜照片,可以发现锂能够均匀的沉积并且表面没有死锂,说明了该复合膜的多功能性。

[0038] 实施例2

[0039] 将碳化聚丙烯腈、硝酸锂、丙烯腈共聚物以8:1:1的质量比例,以水为溶剂均匀混合制成浆料,涂在铜箔集流体上,涂层厚度为 $10\mu\text{m}$ 。待溶剂挥发后,将铜箔冲制成直径16mm的极片。将极片,隔膜,锂金属在氩气保护的手套箱中组装成扣式电池,并添加浓度为1M六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。

[0040] 将用上述方法组装的扣式电池在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下进行库伦效率测试,使锂在覆复合膜的铜箔上反复沉积剥离,通过每圈锂的沉积剥离量得出库伦效率,如图2所示,为采用本发明制备的具有复合膜的锂金属负极的库伦效率测试图,可以发现具有超过100次的稳定充放电循环。

[0041] 图2中,空白组使用的是未进行任何修饰的铜箔集流体所组装的锂铜电池,其他条件均与实验组相同。

[0042] 实施例3

[0043] 所选用的无机物为氟化锂。其余均与实施例1相同。

[0044] 实施例4

[0045] 所选用的有机物为三聚氰胺。其余均与实施例1相同。

[0046] 实施例5

[0047] 所选用的有机物为聚丙烯酰胺。其余均与实施例1相同。

[0048] 实施例6

[0049] 将碳化聚丙烯腈、硝酸锂、丙烯腈共聚物以8:1:1的质量比例,以水为溶剂均匀混合制成浆料,涂在铜箔集流体上,涂层厚度为 $10\mu\text{m}$ 。待溶剂挥发后,将铜箔冲制成直径16mm的极片。将极片,隔膜,锂金属在氩气保护的手套箱中组装成扣式电池,并添加浓度为1M六

氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。

[0050] 将用上述方法组装的扣式电池在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下放电20h,使集流体表面沉积 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的锂金属。放电完毕后,将上述扣式电池拆开,取出沉积了锂金属的集流体。

[0051] 选用正极材料为磷酸铁锂,负极为得到的具有复合膜的锂金属负极,组装成全电池,并添加浓度为 1M 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。

[0052] 将上述组装的锂金属全电池进行循环测试,充放电倍率为 0.5C ,如图3所示为全电池测试的循环容量图,其能够循环稳定超过400次并且保持高的容量保持率,说明其能够保持长的循环寿命。

[0053] 实施例7

[0054] 所选用的正极材料为钴酸锂。其余均与实施例6相同。

[0055] 实施例8

[0056] 所选用的正极材料为镍钴锰三元材料。其余均与实施例6相同。

[0057] 实施例9

[0058] 将碳化聚丙烯腈、硝酸锂、丙烯腈共聚物以8:1:1的质量比例,以水为溶剂均匀混合制成浆料,涂在铜箔集流体上,涂层厚度为 $10\mu\text{m}$ 。待溶剂挥发后,将铜箔冲制成直径 16mm 的极片。将极片,隔膜,锂金属在氩气保护的手套箱中组装成扣式电池,并添加浓度为 1M 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。

[0059] 将用上述方法组装的扣式电池在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下放电20h,使集流体表面沉积 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的锂金属。放电完毕后,将上述扣式电池拆开,取出沉积了锂金属的集流体。

[0060] 选用正极材料为硫正极,负极为得到的具有复合膜的锂金属负极,组装成全电池,并添加浓度为 1M 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。

[0061] 将上述组装的锂金属全电池进行循环测试,充放电倍率为 0.5C ,如图4所示为全电池测试的循环容量图,其能够循环稳定超过400次并且保持高的容量保持率,说明其能够保持长的循环寿命。

[0062] 图4中,空白组使用的是未进行任何修饰的铜箔集流体沉积相同量的锂所组装的锂硫电池,其他条件均与实验组相同。

[0063] 实施例10

[0064] 所设计的涂层(即涂覆形成的复合膜)厚度为 $10\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 和 $100\mu\text{m}$,在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下放电20h,使集流体表面沉积 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的锂金属,对应沉积的锂厚度为 $50\mu\text{m}$,其余测试条件与实施例2相同。

[0065] 合适的复合膜和金属锂的厚度对锂的沉积起到至关重要的作用,如图5所示,不同的复合膜厚度在不同的电流密度下具有不同的库伦效率,其中库伦效率最高的是 $50\mu\text{m}$ 厚的复合层在电流密度为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$,容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 下所对应的 99.7% 。

[0066] 实施例11

[0067] 所设计的涂层(即涂覆形成的复合膜)厚度固定为 $50\mu\text{m}$,分别对其在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下放电20h,40h和80h,使集流体表面沉积对应为 $10\text{mAh}/\text{cm}^2$, $20\text{mAh}/\text{cm}^2$, $40\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的锂金属,对应沉积的锂厚度分别为 $50\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$,并将极片,隔膜,锂金属在氩气保护的手套箱中组装成锂锂对称电池(正负极使用相同沉积条件的锂片),并添加浓度为 1M 六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1)电解液。

[0068] 合适的复合膜和金属锂的厚度对锂的沉积起到至关重要的作用,如图6所示,不同的锂沉积厚度在锂锂对称电池中具有不同的稳定时间,其中稳定性最高的是沉积了100 μm 厚的锂片,稳定循环达到了400小时。

[0069] 通过上述实施例,不难看出,本发明中制得的具有复合膜的锂金属负极,如实施例1的图1所示,锂均匀的沉积在集流体的表面,可见,通过涂覆法修饰的集流体在沉积金属锂时能够起到调节锂沉积形貌,使锂均匀分布在集流体上的作用。如实施例2的图2所示,用本发明所述方法制备的锂金属负极能够在1mA/cm²的电流密度下,超过100次的稳定充放电循环,仍能保持高效的库伦效率。如实施例6的图3所示,用此方法制备的具有复合保护膜的锂金属负极应用于锂-磷酸铁锂能够稳定循环超过400圈。如实施例9的图4所示,用此方法制备的具有复合保护膜的锂金属负极应用于锂-硫全电池中稳定循环超过400圈,而空白组在循环50圈后就迅速衰减。不同复合膜的膜厚度对最终的库伦效率具有至关重要的作用,而不同的电流密度所得到的库伦效率也有所不同;如实施例10图5所示,不同的膜厚度对最终的库伦效率具有至关重要的作用,此外从该实施例10可以看出,不同的电流密度所得到的库伦效率也有所不同。

[0070] 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。

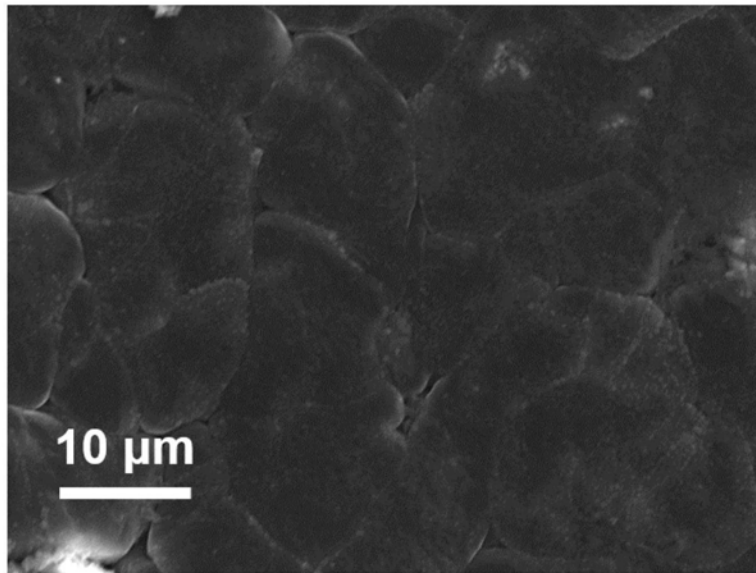


图1

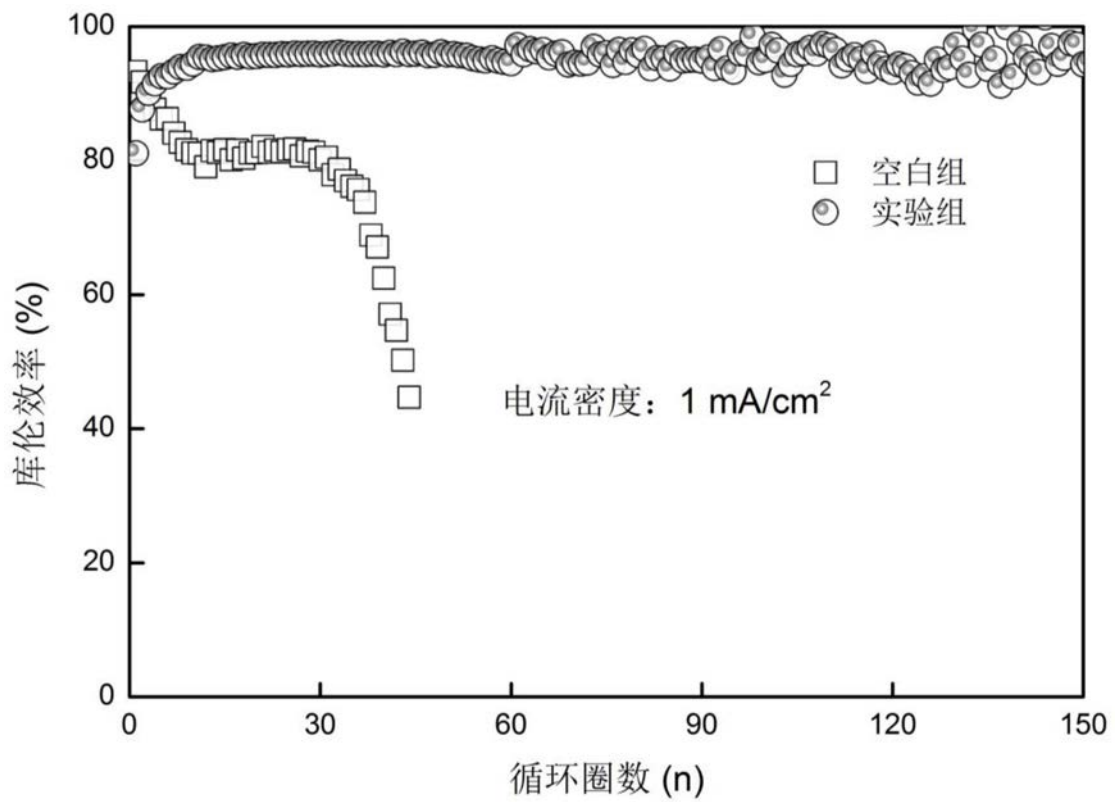


图2

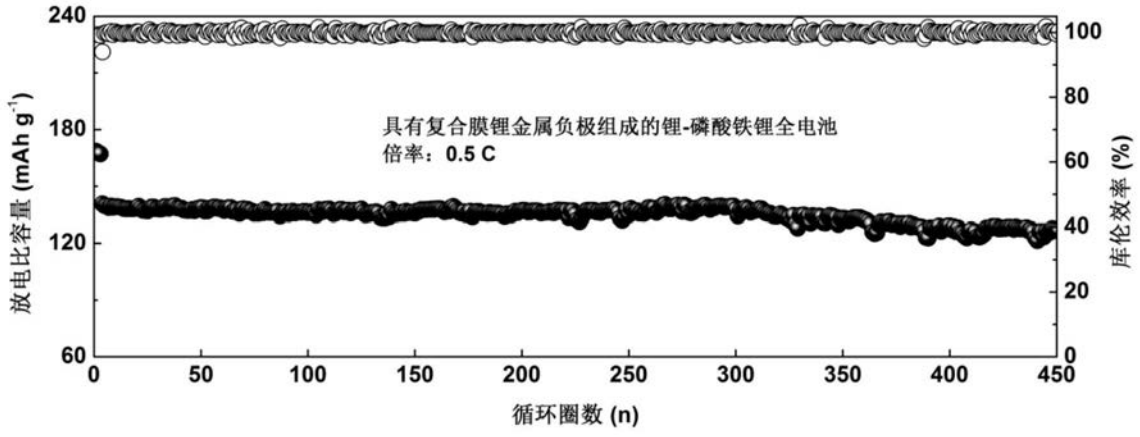


图3

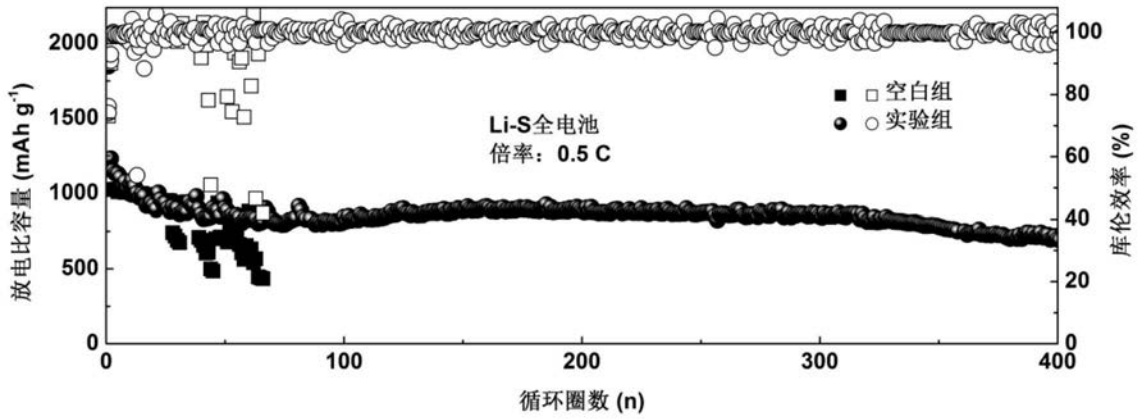


图4

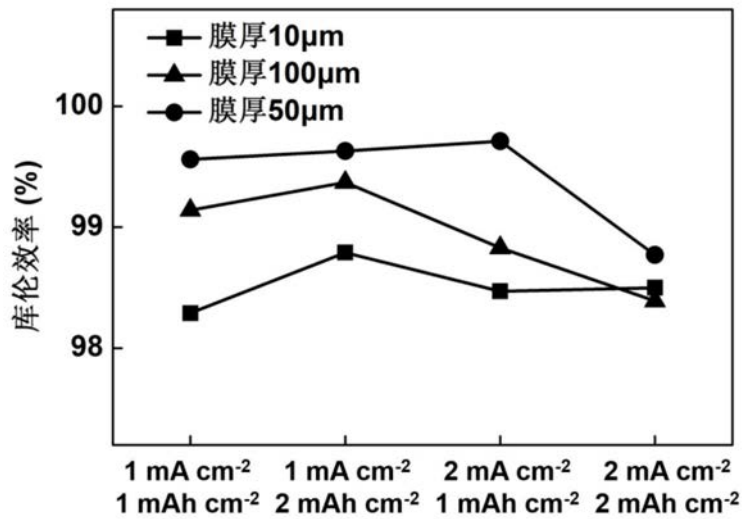


图5

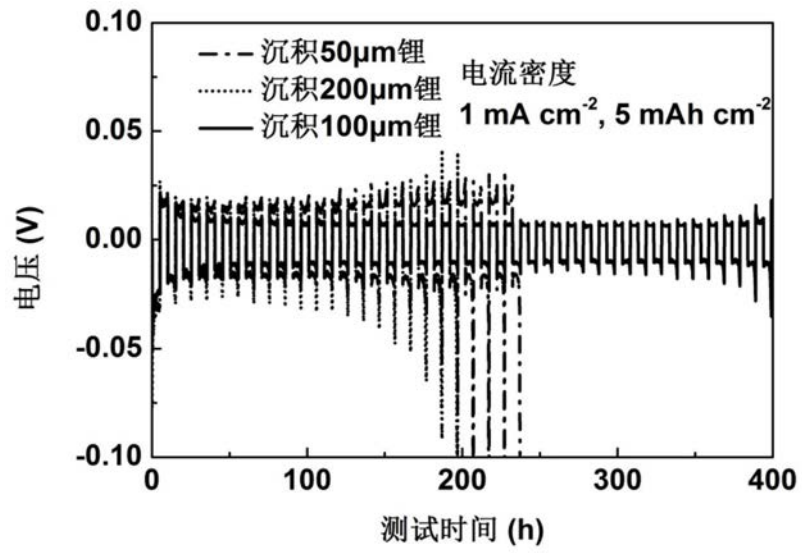


图6