

构建亲锂铜基 3D 集流体实现金属锂的均匀沉积

李锐¹, 王浩¹, 付强², 田子玉¹, 王建旭³, 马小健¹, 杨剑¹, 钱逸泰^{1,4}

(1. 山东大学 化学与化工学院, 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100; 2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871; 3. 山东大学 物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 4. 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

摘要: 锂金属负极以其最高的理论比容量(3860 mAh·g⁻¹)和最低的电化学电位(-3.04 V (vs SHE))被誉为电池界的“圣杯”。但是锂金属电池的缺点也尤为明显: 充放电过程中锂金属电池容易在负极不均匀沉积从而产生锂枝晶, 锂枝晶的产生会造成固体电解质界面(SEI)膜的持续破裂, 不稳定的 SEI 膜又会加剧锂枝晶的形成, 进而刺穿隔膜, 导致电池的循环性能下降, 产生安全隐患, 所以采取相应的措施在负极均匀沉积金属锂尤为重要。本研究使用商业化的铜网, 通过碱性溶剂的氧化和空气气氛煅烧, 在铜网表面形成均一的亲锂氧化铜纳米片阵列。铜网的 3D 结构可以有效减小电流密度, 亲锂的纳米片阵列可以降低锂的沉积过电势, 均匀沉积锂, 有效抑制锂枝晶的产生。在电流密度为 3 mA·cm⁻² 的半电池测试中, 稳定循环 230 圈后库伦效率稳定维持在 99% 以上; 搭配磷酸铁锂(LFP)全电池测试, 在 1C(0.17 mA·mg⁻¹)条件下可稳定循环 300 圈, 容量保持率为 95%。本研究为锂金属负极 3D 集流体的设计提供了新思路。

关键词: 3D 铜基集流体; 氧化铜纳米片阵列; 表面修饰; 锂金属负极; 锂金属电池

中图分类号: O646 文献标识码: A

Stable Li-metal Depositon on Lithiophilic 3D CuO Nanosheet-decorated Cu Mesh

LI Rui¹, WANG Hao¹, FU Qiang², TIAN Ziyu¹, WANG Jianxu³, MA Xiaojian¹, YANG Jian¹, QIAN Yitai^{1,4}

(1. Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China; 4. Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Lithium metal anode, due to its highest theoretical specific capacity (3860 mAh·g⁻¹) and lowest electrochemical potential (-3.04 V (vs SHE)), has become the first choice of the next generation of electrochemical energy storage devices. It is known as the “holy grail” of the battery industry. However, the disadvantage of lithium metal battery is particularly obvious: during the charge and discharge process, lithium metal battery is easy to deposit unevenly on the anode electrode, resulting in lithium dendrite which causes the continuous rupture and formation of solid electrolyte interface (SEI) film. The unstable SEI film, intensifying the formation of lithium dendrites and then piercing the separator, causes a decline for the battery cycle performance and the safety hazard. Therefore, it is particularly important to take corresponding measures to make lithium metal uniformly deposited on the anode. In this study, the

收稿日期: 2019-10-24; 收到修改稿日期: 2020-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(21471090, 61527809); 山东省泰山奖学金(ts201511004)

National Natural Science Foundation of China (21471090, 61527809); Taishan Scholarship in Shandong Provinces (ts201511004)

作者简介: 李锐(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: li654978026@163.com

LI Rui (1995-), male, Master candidate. E-mail: li654978026@163.com

通讯作者: 马小健, 助理研究员. E-mail: maxj@sdu.edu.cn

MA Xiaojian, lecturer. E-mail: maxj@sdu.edu.cn

uniform lithiophilic copper oxide nanosheet array formed on the surface of commercial copper mesh through oxidation of alkaline solvent and calcination of air. The 3D structure of copper mesh can effectively reduce the current density, and the lithiophilic nanosheet array can effectively reduce the overpotential of lithium deposition simultaneously. This lithiophilic 3D copper-based current collector makes lithium deposited uniformly and effectively, and inhibits the formation of lithium dendrites. In the half-cell test at a current density of $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ the battery circulated stably for 230 cycles with Coulombic efficiency remaining above 99%. The lithium iron phosphate (LFP) full battery with the as-prepared material as current collector worked stably for more than 300 cycles at $1\text{C}(0.17 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1})$ and present a capacity retention of $\sim 95\%$. This study provides a new design strategy of 3D current collector for stable lithium metal batteries.

Key words: 3D Cu current collector; CuO nanosheet array; surface engineering; lithium metal anode; lithium metal battery

锂电池负极材料中, 锂金属负极由于其最低的氧化还原电势(-3.04 V vs SHE)和高的质量比容量($3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)被誉为锂电池中的“圣杯”, 是下一代高能量密度锂电池中最具有前景的材料。锂金属电池 (LMBs) 包括: 锂硫 (Li-S) 电池、锂空 (Li-O₂) 电池、全固态电池等^[1-3]。相对于传统锂离子电池 (LiCoO₂-C, $387 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)而言, 锂金属电池在能量密度方面有极大的提升 (Li-O₂, $3505 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$; Li-S, $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), 足以满足人们对能源日益增长的需求。然而基于锂金属负极的二次电池一直没有商业化, 其主要原因有以下两点: 一是在反复充放电中锂枝晶的产生; 另一个是金属锂与电解液发生反应, 在充放电过程中库伦效率偏低。锂枝晶会刺穿隔膜, 导致电池短路和热失控, 甚至发生爆炸, 而低的库伦效率需要大量额外的锂来补偿充放电过程中金属锂的损耗。这些问题一直制约着锂金属电池的商业化, 因此在过去的六十多年, 科学家们一直致力于解决这些问题。

自 20 世纪 60 年代以来, 提出的抑制锂枝晶生长的策略主要分为以下四种: 1) LiX 合金(X=Al, B, Si, Sn, C 等)^[4]。锂金属负极是锂以单质形态在负极进行沉积, 而 LiX 是锂以离子态形式与负极材料发生反应, 这样可以有效避免锂枝晶产生, 然而 LiX 负极有很大的体积膨胀效应, 严重缩短了锂电池的寿命。2) 锂金属/电解液的界面修饰^[5]。金属锂可以在某些有机电解液中稳定存在, 因为金属锂与电解液反应生成稳定的钝化膜, 科学家们一直在寻找可以稳定锂金属与电解液界面的方法, 如电解液添加剂, 人工 SEI 膜, 不同种类的电解质与电解液的组合等。然而在锂反复剥离/沉积的过程中, 因为锂枝晶的产生导致电极/电解液界面不断变化, 所以无法形成稳定的钝化膜。3) 固态电解质^[6]。由无机物或高聚物制备的固态电解质有着高的剪切模量,

可以有效抑制锂枝晶的生长, 并且相比于易燃的液态有机电解液, 全固态电池在安全性方面有极大的提升。然而目前固态电解质的离子电导率($10^{-8}\sim 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)还远不及液态有机电解液($10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 严重限制了高能量密度全固态电池的发展。4) 阳极集流体材料的设计与结构调控^[7-11]。最近几年纳米材料的革新无疑为无枝晶锂金属负极打了一剂强心针。传统负极集流体是铜箔, 金属锂在沉积过程中很容易沉积不均匀而导致锂枝晶生长, 通过构建新型集流体可以改变金属锂的沉积方式, 从而消除锂枝晶。3D 结构的集流体可以增大集流体的比表面积, 减小电流密度, 与此同时 3D 结构还能够消除金属锂在剥离/沉积过程中的体积变化, 从而达到消除锂枝晶的目的。传统的铜箔是一种憎锂材料, 导致其在金属锂沉积成核过程中有较大的成核过电势。对集流体进行表面修饰, 提高亲锂性, 降低成核过电势, 也是一种消除锂枝晶的策略。例如, 陈坚教授团队^[12]通过等离子法设计了 Ni₃N 修饰的泡沫镍做为锂金属负极集流体, 修饰过后的泡沫镍相比于普通的泡沫镍和锂金属具有优异的电化学稳定性, 在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ & $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的测试条件下只有 13 mV 的过电势, 且循环 400 次(800 h)后电压曲线未发生波动。刘平教授课题组^[13]采用电化学沉积法在泡沫镍骨架表面修饰一层金纳米颗粒, 然后进一步锂化后形成 AuLi₃ 颗粒, 通过 AuLi₃ 修饰, 均匀化泡沫镍骨架表面物化性质并降低锂沉积成核势垒, 诱导锂均匀成核/生长, 抑制锂枝晶生长。这些都说明亲锂的 3D 集流体是理想的锂金属负极集流体材料。

但泡沫铜、泡沫镍等 3D 集流体作为锂金属负极会由于孔径大小不一、骨架表面电流分布不均等因素引起锂不均匀沉积, 容易导致锂枝晶生长和形成死锂。此外, 铜或镍材料的本征憎锂性使锂的成核势垒较大, 也容易诱发锂枝晶生长。因此, 提升集

流体孔径均一性、加强集流体表面亲锂性是提升锂金属负极性能的关键因素。本研究使用结构均一的铜网作为 3D 集流体,通过碱性溶剂的氧化刻蚀和煅烧,在表面形成一层致密的亲锂的氧化铜阵列。此集流体具有 3D 结构,能够降低电流密度,改变金属锂的沉积方式,并且亲锂的表面可以有效降低锂的成核过电势。无论半电池,还是搭配磷酸铁锂/三元(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂)商业正极组装成全电池都表现出优异的电化学性能,为锂金属电池负极的发展提供了新的思路与建议。

1 实验方法

1.1 材料合成

亲锂氧化铜纳米片阵列包覆的 3D 铜基集流体的制作流程如图 1 所示。首先用稀盐酸清洗商业化的铜网(38 μm),除去表面的氧化物,随后用去离子水和乙醇交替清洗,放入 60 °C 的烘箱中烘干。在烧杯中加入 200 mL 去离子水,滴入 0.3 mL 浓氨水(AR, 25wt%, Acros)和等量的过氧化氢(AR, 30wt%, Aladdin)。将铜网压成直径为 12 mm 的极片,放入配制好的氨水溶液中,在 60 °C 下反应 24 h,氧化后的铜网由亮黄色变成暗棕色,此时铜网表面的氧化物是未被完全氧化的铜化合物 CuO_x,再放入马弗炉中 240 °C 下煅烧 4 h。将铜网表面的氧化物完全转变成氧化铜纳米片阵列,铜网的颜色也变得更深,接近于黑色(图 S1),得到亲锂铜基氧化铜集流体(CuO@Cu Mesh)。

1.2 结构表征

采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 advanced, 德国, 石墨单色 Cu Kα, λ=0.15418 nm)测量样品的 X 射线粉末衍射(XRD)图谱。采用配有能量色散 X 射线(EDX)光谱仪(Bruker Quantax 75, 德国)的场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 300, Germany)和场发射型透射电子显微镜(TEM, 日本, JEOL JEM

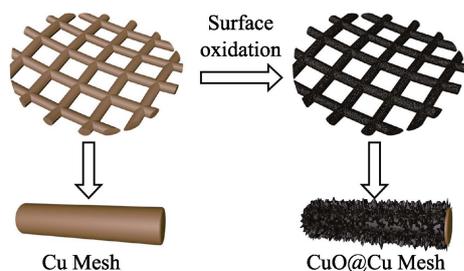


图 1 亲锂铜基氧化铜集流体的制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration for the fabrication of CuO@Cu Mesh

2100F)观测样品的微观形貌。采用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Sci.ESCA LAB 250, USA, 单色 Al Kα)测试样品的 X 射线光电子能谱(XPS),以 C1s 的结合能 284.8 eV 进行校准。

1.3 电化学测试

半电池:以铜箔、铜网、亲锂铜基氧化铜(直径 12 mm)为工作电极,锂箔为对电极和参比电极,截止电压设定为 0.4 V。

LFP (LiFePO₄)全电池:LiFePO₄ 粉末为正极材料。将 LFP、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF, DodoChem Co. Ltd.)在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, >99%, Aladdin Co. Ltd.)中以 8:1:1 的质量比混合。混合物研磨 30 min,将黑色浆液涂布在干净的铝箔上,60 °C 真空干燥 12 h。随后将铝箔辊压并打片成平均直径为 12 mm 的极片。LFP 的载量约为 8.0 mg·cm⁻²。相较于负极,在组装之前将 0.5 mAh·cm⁻² Li 电镀到负极材料中进行预锂化。基于 LFP 的质量计算全电池的比容量。

NCM622 (LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂)全电池:NCM622 粉末为正极材料。将 NCM622、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF, DodoChem Co. Ltd.)在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, >99%, Aladdin Co. Ltd.)中以 8:1:1 的质量比混合。混合物研磨 30 min,将黑色浆液涂布在干净的铝箔上,60 °C 真空干燥 12 h。随后将铝箔辊压并打片成平均直径为 12 mm 的极片。NCM622 的载量约为 8.3 mg·cm⁻²。相较于负极,在组装之前将 0.5 mAh·cm⁻² Li 电镀到负极材料中进行预锂化。基于 NCM622 的质量计算全电池的比容量。

采用 CR2025 纽扣电池进行组装、测量电池, Celgard 2400 微孔聚丙烯膜为隔膜,电解液为 60 μL 2.0wt%硝酸锂(LiNO₃), 1.0 mol·L⁻¹二(三氟甲基磺酸)亚胺锂(LiTFSI)的 1,3-二氧戊环(DOL)/乙二醇二甲醚(DME)(1/1, *V/V*)溶液。电池在充满氩气(H₂O<10⁻⁶, O₂<10⁻⁶)的手套箱(Mikrouna, Super 1220/750/900)中组装。采用蓝电工作站(LAND CT-2001A, 中国)测量恒电流放电/充电曲线。采用电化学工作站(AUTOLAB PGSTAT 302N, 瑞士, 100 kHz~0.1 Hz)测试电化学阻抗图谱(EIS)。所有电化学测试均在 25 °C 下进行。

1.4 Comsol 模拟

集流体中的电流密度分布通过软件 COMSOL Multiphysics 5.3 进行模拟。采用锂离子电池模型接口设置边界条件,利用所提出的结构建立二维模型,在顶部边界设置总电流为 3 mA、集流体的长宽为 1 cm,采用稳态方程进行数值模拟。此外,采用二维

近似法处理电流密度分布结果, 为了最小化计算误差, 对模型中的网格进行细化, 采用自适应控制方法计算因变量数值。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

从样品的 XRD 图谱(图 2(a))中可见很强的铜(JCPDS 04-0836)的衍射峰, 说明整个材料的主要物质是铜。XRD 的局部放大图(图 S2)中可以看到微弱的氧化铜衍射峰(JCPDS 45-0937), 归属于铜集流

体表面生成的 CuO。XPS 谱图(图 2(b))中有 Cu 元素和 O 元素的信号, 这与在集流体表面生成的 CuO 阵列吻合。图 2(c, d)是亲锂铜基氧化铜集流体的 Cu 2p_{3/2} 和 O 1s XPS 高分辨谱图, 933.6 eV(图 2(c))处为 CuO 中 Cu²⁺的特征峰, 529.6 eV(图 2(d))处为 CuO 中 O²⁻的特征峰。这些结果表明, 在铜集流体表面生成的物质是 CuO^[6]。

为了观测亲锂铜基氧化铜集流体表面 CuO 纳米阵列的微观结构, 采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行观察。在不同倍数的 SEM 照片(图 3(a-c))中, 氧化铜整齐、均一地包覆

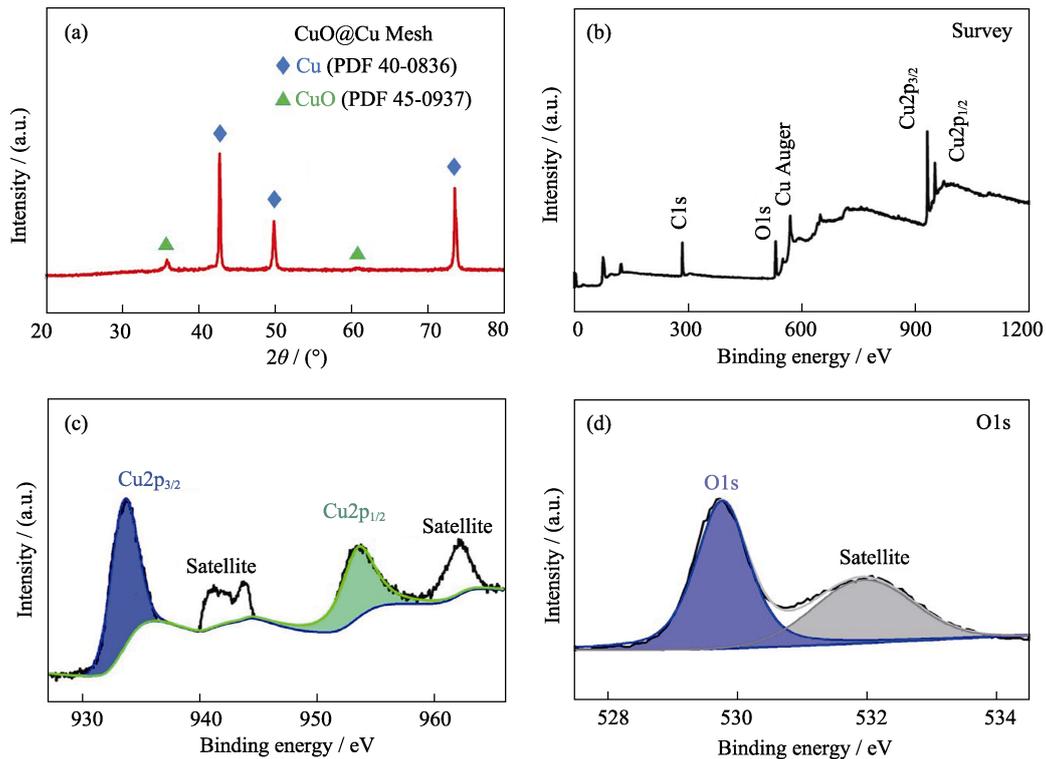


图 2 亲锂铜基氧化铜集流体的(a)XRD 谱图, (b)XPS 全谱, 高分辨 XPS (c) Cu2p 和 (d) O1s 图谱
Fig. 2 (a) XRD pattern, (b) XPS spectrum, high-resolution XPS spectra of (c) Cu2p and (d) O1s for CuO@Cu Mesh

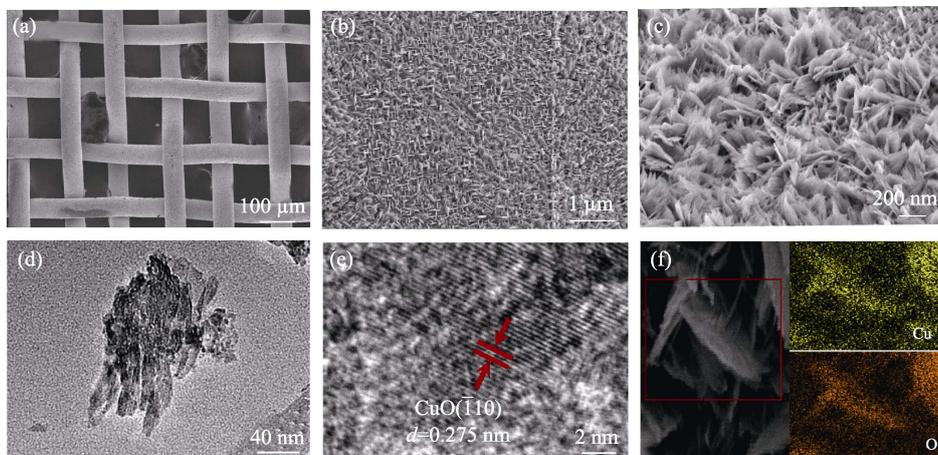


图 3 亲锂铜基氧化铜集流体的(a-c)SEM, (d)TEM, (e)HRTEM 照片和(f)面扫元素分布
Fig. 3 Structure characterization of (a-c) SEM, (d) TEM, (e) HRTEM images, and (f) elements mappings of CuO@Cu Mesh

在铜集流体的表面。在高倍 SEM 照片中, CuO 纳米片的宽度为 100~300 nm。在透射电镜照片(图 3(d))中可以观测到 CuO 纳米片的具体形状, 在高分辨透射电镜照片(图 3(e))中得到晶格条纹间距为 0.275 nm, 与 CuO($\bar{1}10$)晶面吻合, 进一步证实铜集流体表面的阵列为 CuO。在 CuO 纳米片的 EDX 元素分析(图 3(f))中同样发现了铜元素和氧元素, 从另一方面佐证纳米片由铜元素和氧元素所构成。CuO 是亲锂材料, 可以有效降低金属锂沉积过程中的能量势垒。这种排列均一的 CuO 纳米片阵列可以增大集流体的比表面积, 降低电流密度, 为金属锂提供均匀的成核位点, 有助于金属锂的均匀沉积。并且 CuO 在铜集流体表面原位生长, 保证了集流体结构的稳定性。

2.2 电化学性能测试

以亲锂铜基氧化铜集流体、铜网和铜箔为工作电极, 锂箔为对电极和参比电极进行半电池测试, 集流体和锂箔的直径都为 12 mm, 截止电压为 0.4 V。图 4(a)为半电池的长循环测试(电流密度 $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 容量 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$), 亲锂氧化铜集流体在循环 230 圈时库仑效率仍维持在 99%以上, 远远超过铜网和铜箔集流体。铜箔仅仅循环 40 圈, 库仑效率便衰减到 85%以下。铜网相对于铜箔循环寿命有所延长, 但也仅能维持 80 圈左右, 其原因在于铜是疏锂材料, 对金属锂的沉积有较大的成核过电势, 相比于亲锂氧化铜集流体, 铜网的循环寿命短、性能差。对比三种材料循环第 1 圈和第 50 圈的 SEM 照片(图 S3), 亲锂铜基氧化铜集流体从第 1 次循环沉积到第 50 次循环沉积, 金属锂的形貌都保持平整均匀, 没有锂枝晶产生。而铜箔和铜网虽然第 1 圈沉积的形貌比较均匀, 但在第 50 圈出现苔藓状的锂枝晶, 且表面形貌粗糙不平整, 循环前后的 SEM 照片进一步说明亲锂铜基氧化铜集流体能够均一化沉积金属锂, 抑制锂枝晶的产生。

在首圈充放电过程中, 亲锂铜基氧化铜集流体的成核过电势最低(图 4(b)), 说明亲锂铜基氧化铜集流体对于锂沉积的能量势垒最低, 保证了金属锂的均匀沉积, 可以有效延长电池寿命。值得一提的是由于氧化铜的存在, 导致首圈充电过程有大约 0.2 mAh 的预锂化过程(首圈充电曲线放大图谱(图 S4))。这个阶段中氧化铜跟金属锂生成了 Cu 和 Li_2O , 由于铜的氧化电位很高, 而半电池设置的放电电压截止在 0.4 V, 所以在充电过程中不会再重新生成 CuO。为了验证这一想法, 对不同电位下首圈充放电的亲锂铜基氧化铜集流体进行 XRD 测试(图 S5), 放电过程中未见 CuO 重新生成。图 4(c)为三种集流体的首圈电化学交流阻抗(EIS)图谱, 相比于其他

两种集流体, 亲锂铜基集流体的阻抗值明显更低, 说明亲锂的氧化铜纳米片阵列可以有效提高电池的电化学性能, 均一化沉积锂, 而 3D 铜集流体相比于铜箔, 阻抗值也有所降低, 说明 3D 结构的集流体同样可以延长电池寿命。

考虑到集流体在实际应用中的电化学性能, 使用两种商业化的正极材料匹配不同的负极集流体进行全电池电化学性能测试。为了防止氧化铜与金属锂的不可逆反应, 在负极集流体上预先沉积 0.5 mAh 金属锂。以磷酸铁锂(LFP)为正极的电池的长循环充放电性能如图 5(a)所示, 充放电电压区间为 2.0~4.0 V, 电流密度为 1C ($0.17 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$), 正极活性物质载量为 $8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可以看到, 亲锂铜基氧化铜集流体作为负极的全电池相比于其他两种材料的全电池, 无论是循环寿命还是容量保持率都有明显的提升, 循环 300 圈之后容量保持率仍能达到 95%以上。而 3D 铜网的全电池仅维持 200 圈, 容量便衰减为原来的 50%。铜箔为负极的全电池的电化学性能最差, 80 圈后容量便衰减为原来的 35%。倍率性能(图 5(b))也存在类似的情况, 无论是在低倍率还是高倍率下, 亲锂铜基氧化铜集流体相比其他两种材料都表现出更优异的电化学性能: 低倍率 0.2C 下, 亲锂铜基氧化铜集流体的比容量为 $142.3 \text{ mAh}\cdot\text{mg}^{-1}$, 而铜网、铜箔的比容量分别为 140.4 、 $140.1 \text{ mAh}\cdot\text{mg}^{-1}$; 高倍率 2C 下, 亲锂铜基氧化铜集流体的比容量为 $99.5 \text{ mAh}\cdot\text{mg}^{-1}$, 而铜网、铜箔的比容量分别为 72.3 、 $17.2 \text{ mAh}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。全电池电化学交流阻抗图谱(图 5(c))中, 首圈循环后, 亲锂铜基氧化铜集流体的 LFP 全电池电荷传递阻抗为 184.6Ω , 显著小于铜网(242.4Ω)和铜箔(293.1Ω), 得到了明显改善。以上测试说明亲锂铜基氧化铜集流体搭配磷酸铁锂(LFP)全电池有着更加优异的电化学性能。

以 NCM622 为正极材料的全电池的长循环充放电性能如图 6(a)所示, 设置充放电电压区间为 2.8~4.2 V, 电流密度为 1C($0.18 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$), 正极活性物质载量为 $8.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。与 LFP 全电池类似, 亲锂铜基氧化铜集流体作为负极的全电池仍有最优的电化学性能, 循环 300 圈后容量保持率为 80%, 而铜网集流体组成的全电池循环 200 圈后容量衰减为原来的 67%, 铜箔全电池仅循环 50 圈容量便衰减至 30%。倍率性能和电化学交流阻抗谱图(图 6(b, c))也得到了与 LFP 全电池相同的结论。低倍率 0.2C 下, 亲锂铜基氧化铜集流体($\text{CuO}@Cu$ Mesh)的比容量为 $166.2 \text{ mAh}\cdot\text{mg}^{-1}$, 而铜网、铜箔的比容量分别为 165.1 、 $162.3 \text{ mAh}\cdot\text{mg}^{-1}$; 高倍率 2C 下, 亲锂铜基氧化铜集流体的比容量为 $114.0 \text{ mAh}\cdot\text{mg}^{-1}$, 铜网、

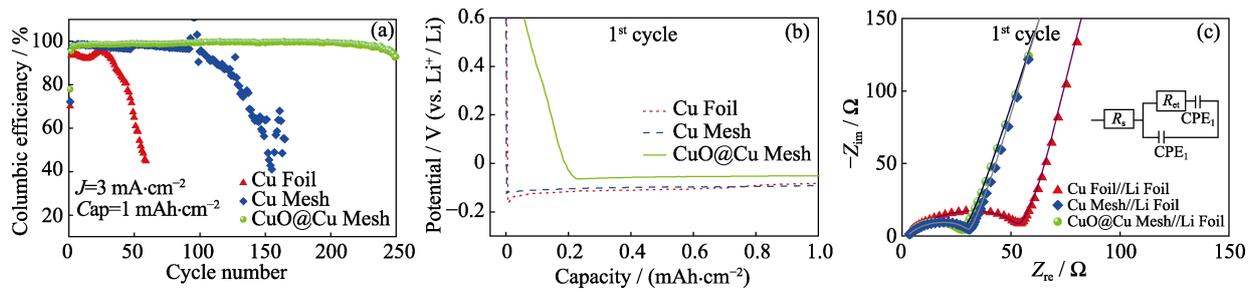


图 4 以亲锂铜基氧化铜、铜网和铜箔为集流体的半电池的(a)长循环性能, (b)首圈充电曲线, (c)首圈电化学交流阻抗图谱
Fig. 4 (a) Cycling performances, (b) first cyclic charge curves, (c) first cyclic EIS plots for half cells with Cu foil, Cu Mesh, CuO@Cu Mesh as current collectors

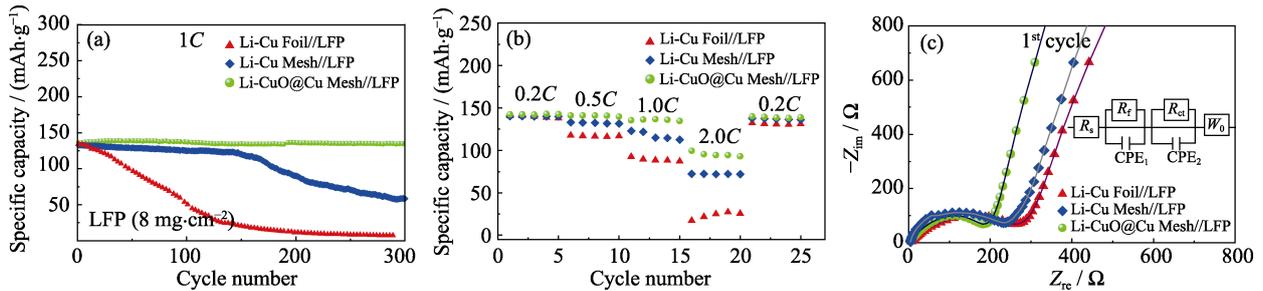


图 5 以亲锂铜基氧化铜、铜网和铜箔为集流体的 LFP 全电池的(a)长循环性能, (b)倍率性能, (c)首圈电化学交流阻抗图(1C=0.17 mA·mg⁻¹)

Fig. 5 (a) Cycling performances, (b) rate performances and (c) first cyclic EIS plots of LFP full cells with CuO@Cu Mesh, Cu mesh and Cu foil as current collectors (1C=0.17 mA·mg⁻¹)

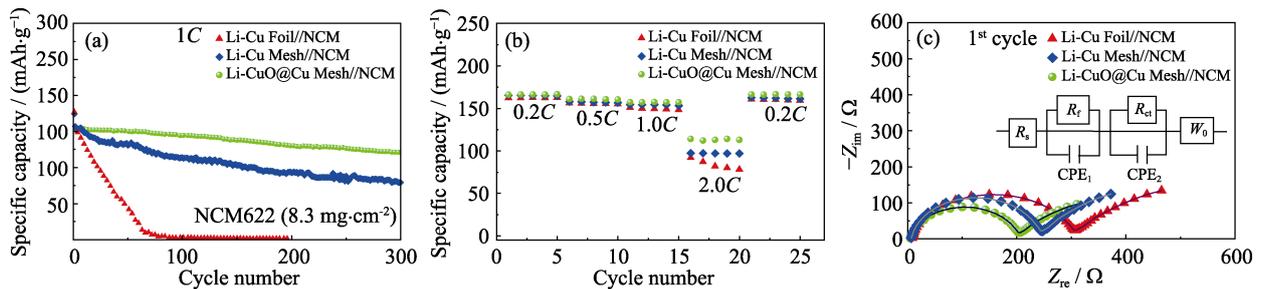


图 6 以亲锂铜基氧化铜集流体、铜网和铜箔为集流体 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 全电池的 (a)长循环性能, (b)倍率性能, (c)首圈电化学交流阻抗谱图(1C=0.18 mA·mg⁻¹)

Fig. 6 (a) Cycling performances, (b) rate performances and (c) first cyclic EIS plots for LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ full cells with CuO@Cu Mesh, Cu mesh and Cu foil as current collectors (1C=0.18 mA·mg⁻¹)

铜箔比容量分别为 97.3、92.0 mAh·mg⁻¹。亲锂铜基氧化铜集流体 NCM622 全电池的首圈电荷传递阻抗为 204.8 Ω, 小于铜网(249.5 Ω)和铜箔(309.6 Ω)。

2.3 Comsol 模拟计算

很多文献[9,11-12,14-15]已经证实亲锂材料有助于锂的均匀沉积, 科学家们进行了大量深入、透彻的研究。但不同结构的集流体对金属锂沉积方式的影响却缺乏相关的研究。因此, 我们进行了 Comsol 模拟仿真, 模拟不同结构集流体附近的电流密度分布。因为锂枝晶的存在是导致电池失效的主要原因, 所以假设在集流体的中心有一个锂枝晶, 模拟锂枝晶对整个集流体电流密度分布的影响, 3D 模型和二维简化模型如图 7 所示。为了方便计算, 设

置电池正负极两端总电流为 3 mA, 铜箔、铜网的长宽为 1 cm。通过对比发现, 当铜网作为集流体时, 集流体的电流密度更小, 其原因在于铜网比铜箔有更大的比表面积, 导致单位面积上的电流更小, 说明 3D 结构集流体的高比表面积有助于降低整个电池中的电流密度。由于铜箔是一个均匀的平面, 当存在锂枝晶时, 其附近的电流密度急剧增加, 远大于集流体的其他位置, 导致锂枝晶的加剧生长, 严重缩短了电池的循环寿命。相比于铜箔的平面结构, 铜网有起伏的 3D 结构, 导致电流密度在每一根铜线附近有所波动。相对于一根铜线, 金属锂的沉积是不均匀的, 但是在宏观角度上, 铜网中每一根铜线是有规则、均匀排列的, 所以在宏观上金属锂会

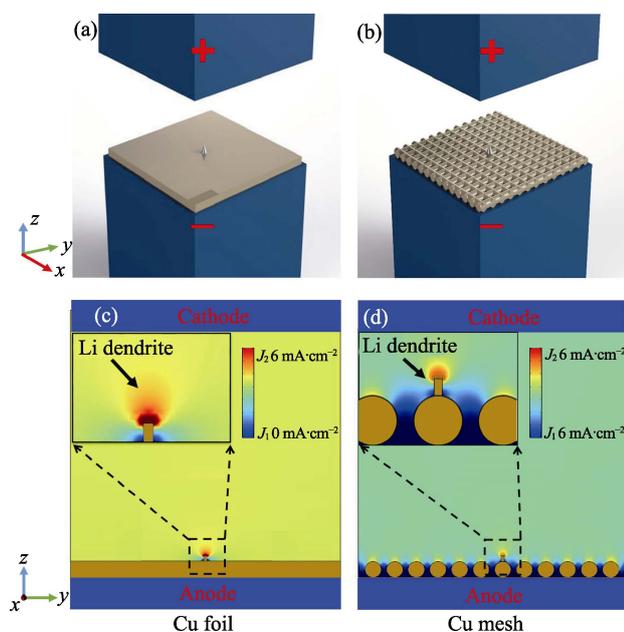


图 7 Comsol 模拟铜箔、铜网集流体在锂枝晶存在时集流体附近的电流密度分布图(a,b)三维模型和(c,d)二维简化模型
Fig. 7 Current density distribution simulation for Comsol with CuO@Cu Mesh, Cu mesh and Cu foil as current collectors in presence of lithium dendrite
(a,b) 3D model diagram; (c,d) 2D simplified simulation

均匀地沉积在铜网中的每一根铜线上。这种 3D 结构本身就造成了一定程度上电流密度的波动,所以锂枝晶仅对单个铜线附近的沉积情况产生影响,而对于整个集流体电流密度分布的影响非常小。因此,3D 结构的集流体相较于二维平面集流体有更优的电化学性能。

3 结论

通过低浓度氨水、过氧化氢溶液的氧化和低温煅烧的方法,在铜网表面形成均一的 CuO 亲锂纳米片阵列,这种亲锂氧化铜集流体有效提高了锂金属电池的电化学性能。在电流密度为 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量为 $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的半电池长循环测试中,循环寿命超过 230 圈;在搭配磷酸铁锂和三元($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)正极材料的全电池测试中,其电化学性能也有着优异的表现,在 1C 条件下循环寿命均超过 300 圈。电化学测试和 Comsol 软件模拟测试结果均说明亲锂铜基氧化铜集流体(CuO@Cu Mesh)可以更加均匀地沉积金属锂,有效减少了锂枝晶的产生。并且这种负极集流体制备简单,可大规模量产,为锂金属电池的商业化提供了新的思路。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20190545> 查看。

参考文献:

- [1] TARASCON, ARMAND J M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414(6861)**: 359–367.
- [2] LIN D, LIU Y, CUI Y, *et al.* Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol.*, 2017, **12**: 194–206.
- [3] XU W, ZHANG J G, DING F, *et al.* Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **10**: 513–537.
- [4] REHNLUND D, LINDGREN F, BÖHME S, *et al.* Lithium trapping in alloy forming electrodes and current collectors for lithium based batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10**: 1350–1357.
- [5] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem. Rev.*, 2014, **114(23)**: 11503–11618.
- [6] TARASCON J M, GOZDZ A S, SCHMUTZ C, *et al.* Performance of bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 1996, **86–88**: 49–54.
- [7] CHEN K H, SANCHEZ A J, KAZYAK E, *et al.* Synergistic effect of 3D current collectors and ALD surface modification for high Coulombic efficiency lithium metal anodes. *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9(4)**: 1802534.
- [8] LIU S, ZHANG X, LI R, *et al.* Dendrite-free Li metal anode by lowering deposition interface energy with Cu_{99}Zn alloy coating. *Energy Storage Mater.*, 2018, **14**: 143–148.
- [9] CHENG Y, KE X, CHEN Y, *et al.* Lithiophobic-lithiophilic composite architecture through co-deposition technology toward high-performance lithium metal batteries. *Nano Energy*, 2019, **63**: 103854.
- [10] LIU T, HU J, LI C, *et al.* Unusual conformal Li plating on alloyable nanofiber frameworks to enable dendrite suppression of Li metal anode. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2(6)**: 4379–4388.
- [11] HOU Z, YU Y, WANG W, *et al.* Lithiophilic Ag nanoparticle layer on Cu current collector toward stable Li metal anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11(8)**: 8148–8154.
- [12] ZHU J, CHEN J, SUN Z, *et al.* Lithiophilic metallic nitrides modified nickel foam by plasma for stable lithium metal anode. *Energy Storage Mater.*, 2019, **23**: 539–546.
- [13] KE X, LIANG Y, SHI Z, *et al.* Surface engineering of commercial Ni foams for stable Li metal anodes. *Energy Storage Mater.*, 2019, **23**: 547–555.
- [14] LIANG F, LIN L, FENG Z, *et al.* Spatial separation of lithiophilic surface and superior conductivity for advanced Li metal anode: the case of acetylene black and N-doped carbon spheres. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7(15)**: 8765–8770.
- [15] LIANG Z, LIN D, ZHAO J, *et al.* Composite lithium metal anode by melt infusion of lithium into a 3D conducting scaffold with lithiophilic coating. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2016, **113(11)**: 2862–2867.

补充材料:

构建亲锂铜基 3D 集流体实现金属锂的均匀沉积

李 锐¹, 王 浩¹, 付 强², 田子玉¹, 王建旭³, 马小健¹, 杨 剑¹, 钱逸泰^{1,4}

(1. 山东大学 化学与化工学院 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100; 2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871; 3. 山东大学 物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 4. 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 2300268)

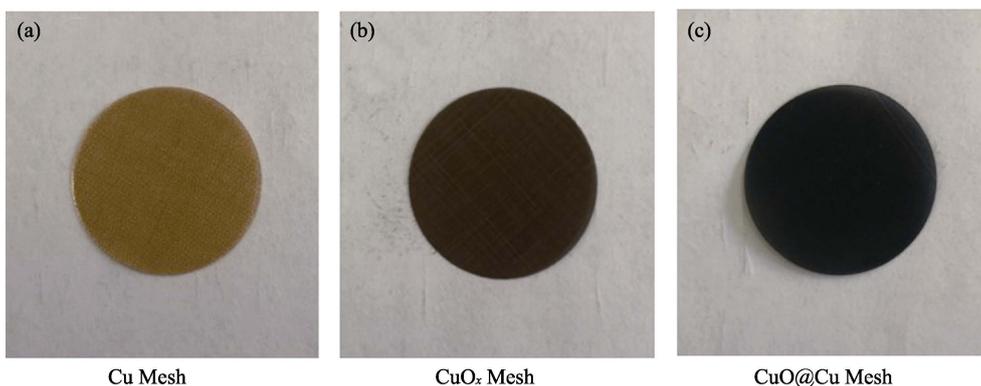


图 S1 (a)铜网, (b)氨水处理后表面有铜氧化合物的铜网, (c)低温煅烧处理得到的亲锂铜基氧化铜集流体(CuO@Cu Mesh)的照片

Fig. S1 Photographs of (a) Cu mesh, (b) CuO_x mesh, (c) CuO@Cu Mesh

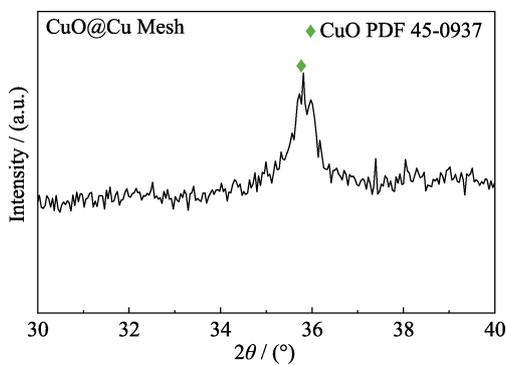


图 S2 CuO@Cu Mesh 的局部放大 XRD 图谱

Fig. S2 Magnified XRD pattern of CuO@Cu Mesh

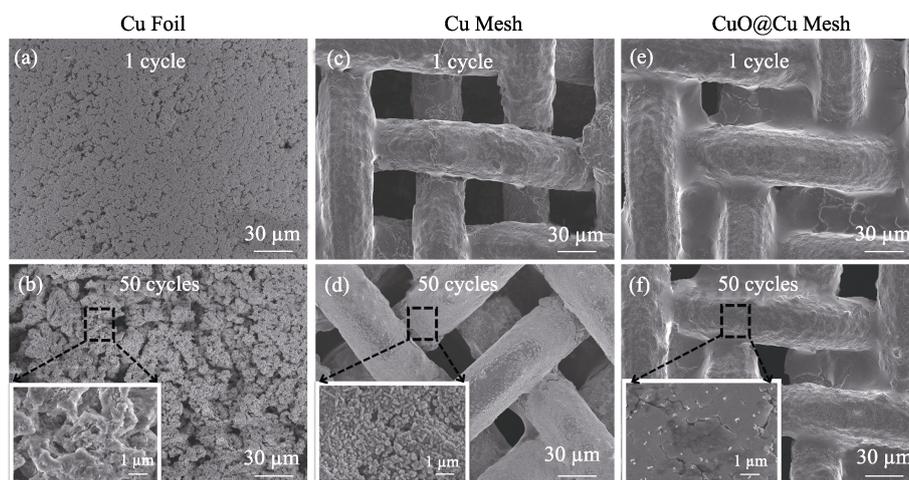


图 S3 在 $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ & $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下循环不同圈数后半电池的铜箔、铜网、亲锂铜基氧化铜集流体的 SEM 照片
 Fig. S3 SEM images of Cu foil, Cu mesh and CuO@Cu Mesh in half cells after different cycles at $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ & $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$

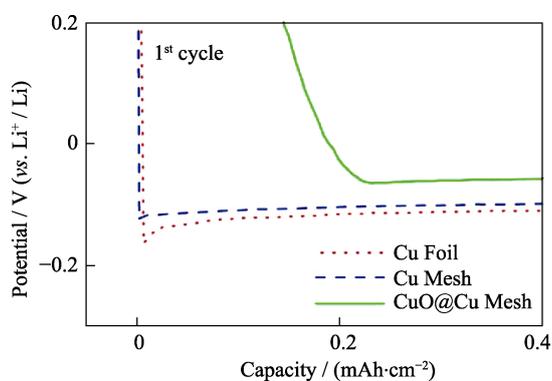


图 S4 以亲锂铜基氧化铜、铜网和铜箔为集流体的半电池的首圈充电曲线放大图
 Fig. S4 Magnified first cyclic charge curves for half cells with Cu foil, Cu Mesh, CuO@Cu Mesh as current collectors

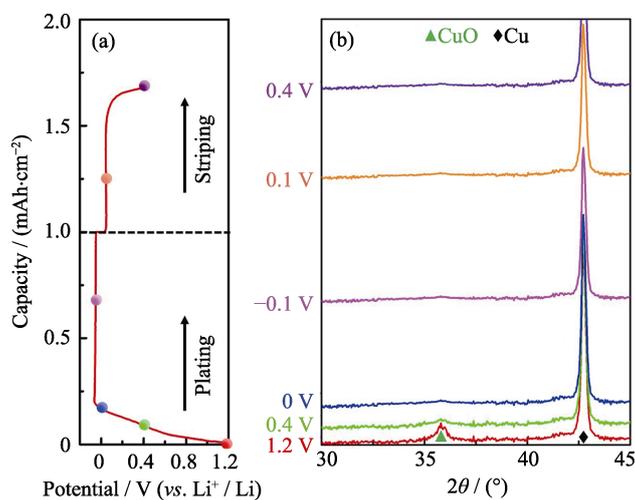


图 S5 (a)亲锂铜基氧化铜半电池首圈充放电电压分布曲线, (b)对应电位下亲锂铜基氧化铜集流体的 XRD 图谱,
 Fig. S5 (a) Voltage profiles of CuO@Cu Mesh half-cell at the first cycle, (b) XRD patterns of CuO@Cu Mesh current collector at corresponding potentials