

金属铋纳米颗粒原位修饰碳纳米管促进锂均匀沉积

蔡佳, 黄高旭, 金晓盼, 魏驰, 毛嘉毅, 李永生

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 锂金属具有高理论比容量和低电化学电位, 是发展高能量密度电池最有吸引力的负极材料之一。然而, 锂金属负极在反复的沉积/剥离过程中, 不可避免地会出现不规则的锂枝晶生长, 这将严重影响锂金属电池的循环寿命和使用安全性。本研究发展了一种简单温和的策略, 在碳纳米管上原位修饰铋纳米颗粒, 并涂覆在商业铜箔表面用作锂金属负极的集流体。研究表明, 原位修饰的铋纳米颗粒可显著促进锂均匀沉积, 抑制锂枝晶生长, 从而提高锂金属电池的电化学性能。在电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, 基于 Bi@CNT/Cu 集流体的锂铜电池循环 300 圈后库仑效率可稳定在 98%。基于 Li@Bi@CNT/Cu 负极的对称电池可稳定循环 1000 h。基于 Bi@CNT/Cu 集流体的磷酸铁锂(LFP)全电池也获得了优异的电化学性能, 在 $1\text{C}(170 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1})$ 倍率下可稳定循环 700 圈。本研究为抑制锂金属负极枝晶生长提供了新的思路。

关键词: 锂金属电池; 锂枝晶; 铋纳米颗粒; 集流体

中图分类号: O646 文献标志码: A

In-situ Modification of Carbon Nanotubes with Metallic Bismuth Nanoparticles for Uniform Lithium Deposition

CAI Jia, HUANG Gaoxu, JIN Xiaopan, WEI Chi, MAO Jiayi, LI Yongsheng

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Lithium (Li) metal is one of the most attractive anode materials for the development of high energy density batteries due to its high theoretical specific capacity and low electrochemical potential. However, during the repeated deposition/stripping of Li metal anode, irregular Li dendrite growth inevitably takes place, which seriously affects the cycle life and safety of Li metal batteries. In this study, a simple and mild strategy was developed to *in-situ* modify the carbon nanotubes with bismuth (Bi) nanoparticles, followed by coating the as-prepared materials on the surface of commercial copper foil as current collector for Li metal anode. It is demonstrated that the *in-situ* modified Bi nanoparticles promotes the uniform Li deposition, thereby inhibiting the growth of Li dendrites and improving the electrochemical performance of Li metal batteries. Under the current density of $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Coulombic efficiency of Li|Cu cell based on the Bi@CNT/Cu current collector maintains 98% after 300 cycles. Meanwhile, the symmetric cell based on the Li@Bi@CNT/Cu anode can maintain the stable cycling for 1000 h. When it is applied in LiFePO₄ (LFP) full cell, the Bi@CNT/Cu current collector also exhibits excellent electrochemical performance, which can retain the stable cycling for 700 cycles at the rate of 1C ($170 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). This study provides a new strategy for suppressing

收稿日期: 2022-04-12; 收到修改稿日期: 2022-07-13; 网络出版日期: 2022-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(51672083) National Natural Science Foundation of China (51672083)

作者简介: 蔡佳(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: caijia0902@163.com

CAI Jia (1996-), female, Master candidate. E-mail: caijia0902@163.com

通信作者: 李永生, 教授. E-mail: ysli@ecust.edu.cn

LI Yongsheng, professor. E-mail: ysli@ecust.edu.cn

dendrite growth of Li metal anodes.

Key words: Li metal battery; Li dendrite; bismuth nanoparticle; current collector

随着电动汽车和便携式电子产品在全世界快速普及, 开发高能量密度和长循环寿命的二次电池显得尤为重要。然而, 当前锂离子电池(LIBs)的能量密度几乎达到其理论极限^[1]。因此, 开发具有更高比容量的新型电极材料迫在眉睫。锂金属负极由于具有高理论比容量($3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和低电化学电位(-3.04 V (vs SHE))等优势^[2], 被誉为锂电池负极材料的“圣杯”, 是下一代锂硫电池^[3]和锂空气电池^[4]最理想的负极材料。然而, 锂金属负极在反复沉积/剥离的过程中不可避免地会形成锂枝晶和“死锂”^[5-6], 这不仅会阻碍锂离子在电极/电解液界面处的快速传输, 导致电池内阻增加、容量快速衰减, 而且锂枝晶还会刺穿隔膜, 造成电池内部短路, 带来安全隐患。此外, 在充放电过程中, 锂金属表面会反复形成不稳定的固体电解质界面(Solid electrolyte interface, SEI)层^[7-8], 导致锂离子通量不均匀, 进一步加剧锂枝晶生长, 并且损耗电解液。这些问题最终将导致锂金属电池(LMBs)的库仑效率较低和循环稳定性较差, 使其实际应用受到严重阻碍。

近年来, 研究者们开发了多种策略来抑制锂枝晶, 以提高锂金属电池的电化学性能。这些策略主要包括: (1)人工修饰 SEI 膜^[9-10]。SEI 膜在锂金属电池中起着至关重要的作用, 它可以阻隔负极与电解液的直接接触, 避免发生副反应。因此, 在锂金属负极表面原位修饰杨氏模量高的人工 SEI 膜作为保护层, 是抑制枝晶生长和缓解锂金属体积膨胀的有效方法。(2)隔膜改性^[11]。隔膜是影响电池性能和寿命的关键部件, 研究表明, 在商业隔膜表面修饰功能化材料可使锂离子通量更加均匀, 有效抑制锂枝晶的形成。(3)电解液设计^[12]。电解液和锂金属负极发生电化学反应会生成 SEI 膜, 隔绝活泼的金属锂和电解液, 以免进一步发生副反应。电解液中引入硝酸锂(LiNO_3)和氟化碳酸乙烯酯等添加剂, 可以在锂金属负极表面形成富含氮化锂或氟化锂的 SEI 膜, 起到抑制锂枝晶生长的作用。(4)集流体的功能化。设计表面亲锂性的三维集流体作为储存锂金属的宿主, 可以抑制锂金属负极枝晶生长和体积膨胀。三维集流体较大的比表面积可以有效降低电极的局部电流密度, 调节电场分布, 从而减缓锂枝晶生长^[13]。但三维集流体还有很多问题有待解决, 如孔径大小不一、骨架表面电流分布不均等, 这些因素会导致锂不均匀沉积和锂枝晶生长。此外, 三维集流体相

比于二维集流体具有更大的密度, 应用于锂金属电池中会严重降低电池整体的能量密度^[14]。因此, 修饰密度更小的二维铜箔作为锂金属负极的集流体, 有望获得高能量密度的锂金属 电池。

商业铜箔的“疏锂”性质不利于锂离子的成核和均匀分布, 易形成锂枝晶, 从而阻碍其在锂金属电池的直接应用^[15-16]。因此, 在铜箔表面修饰一层“亲锂”性材料可以使其具有亲锂特性, 降低锂的成核过电势, 实现锂离子通量的均匀分布^[17-18]。但修饰过程目前已有的报道大多需要使用复杂的工艺和昂贵的设备, 如化学气相沉积^[19]或磁控溅射设备^[20]等。因此, 迫切需要开发一种简易的策略在铜箔表面构建亲锂层来促进锂的均匀沉积, 提高锂金属负极的电化学性能。

鉴于此, 本研究发展了一种简单温和的策略, 在碳纳米管表面修饰铋纳米颗粒, 并将所得材料涂覆在商业铜箔表面, 用作锂金属负极的集流体来抑制锂枝晶生长。金属铋和金属锂可以形成合金, 从而降低锂的成核过电势, 促进锂均匀沉积。同时, 相互交织的碳纳米管可为金属锂的沉积提供空间, 使得锂沉积更加均匀致密。最后, 本课题组通过组装锂铜电池和对称电池, 研究了金属锂在不同集流体上沉积/剥离的可逆性和稳定性; 并将预沉积金属锂的复合负极应用于全电池, 考察了改性铜集流体实际应用的可行性。

1 实验方法

1.1 材料合成

铋纳米颗粒原位修饰碳纳米管(Bi@CNT)的制备流程如图 1 所示。首先将 0.1 g 带有羧酸基团的多壁碳纳米管分散在 50 mL 去离子水中, 超声 1 h。然后配置 2 mL $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)水溶液、

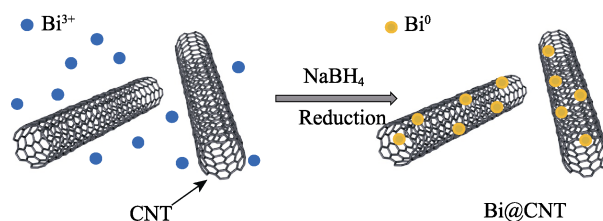


图 1 Bi@CNT 样品的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram for the synthesis of Bi@CNT

加入 4 mmol 无水柠檬酸三钠($C_6H_5Na_3O_7$)和 150 mL 去离子水, 搅拌 30 min。将上述溶液加入到碳纳米管溶液中, 继续搅拌 30 min。随后, 在搅拌下滴加 60 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼氢化钠($NaBH_4$)水溶液。悬浮液继续搅拌 8 h, 过滤黑色沉淀并用去离子水洗涤数次。最后, 将得到的固体产物在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥过夜。

1.2 结构和形貌表征

采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM, JEOL 4800, 日本)和配有能量色散 X 射线(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)光谱仪的透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM, JEOL JEM 2100F, 日本)观察样品的微观形貌和元素分布。采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD Bruker D8, 德国, 石墨单色 $CuK\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15405 \text{ nm}$) 测试样品的晶体结构。采用 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo ESCALAB 250, 美国, 单色 $AlK\alpha$)测试样品的元素组成和价态, 以 $C1s$ 的结合能 284.8 eV 进行校准。

1.3 电化学测试

电极的制备: 将 $Bi@CNT$ 和黏结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比 9 : 1 混合均匀。将适量溶剂 N -甲基吡咯烷酮(NMP)加入到材料中, 匀速搅拌形成浆料后均匀刮涂在铜箔表面, 随后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h。最后将铜箔压成 $\phi 12 \text{ mm}$ 的圆片。

锂铜电池组装和测试: 为了探究不同集流体的锂金属电池的库仑效率, 分别以 $Bi@CNT/Cu$ 、 CNT/Cu 和 Cu 集流体为工作电极, 锂箔作为对电极和参比电极组装锂铜电池。隔膜型号为 Celgard 2400 型, 电解液为含有质量分数 2% 硝酸锂添加剂的醚类电解液($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双三氟甲基磺酰亚胺锂($LiTFSI$)的二氧化戊环/乙二醇二甲醚(体积比 1 : 1)溶液)。锂铜电池测试条件为: 电流密度分别取 1 和 $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 循环容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

对称电池的组装和测试: 使用对称电池研究不同集流体的锂沉积/剥离稳定性。将组装的锂铜电池以恒流充电的方式沉积 $6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的金属锂到集流体表面, 得到对称电池。对称电池测试条件: 电流密度分别为 1 和 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 循环容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

磷酸铁锂($LiFePO_4$, LFP)全电池组装和测试: 将商用的 LFP 粉末、PVDF 黏结剂和导电剂超导炭黑(Super P)按质量比 8 : 11 : 11 混合, 加入适量的 NMP, 匀速搅拌以形成浆料。然后将黏度适中的浆料涂覆到涂炭铝箔上, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥后, 在冲片

机下冲成 $\phi 9 \text{ mm}$ 的圆片作为全电池的正极。经过计算, LFP 正极片上的活性物质平均面负载约为 $3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。全电池的负极采用预先沉积 $6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 金属锂的 $Li@Bi@CNT/Cu$ 、 $Li@CNT/Cu$ 和 $Li@Cu$ 复合负极。电解液为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂($LiPF_6$)的碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯(体积比 1 : 1)溶液。LFP 全电池测试条件为: 在 $1C(170 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1})$ 倍率和 $2.5\sim 4.2 \text{ V}$ 的电压区间内进行恒流充放电测试以获得全电池的循环性能; 在 $0.5C\sim 5C$ 的电流密度下分别循环充放电 10 圈, 评估全电池的倍率性能。

在充满氩气的手套箱(H_2O 和 O_2 含量均低于 10^{-7}) 中组装 CR2032 型纽扣电池, 电解液用量为 $50 \mu\text{L}$ 。采用电池测试系统(LAND CT2001A, 中国)测试所有电池的电化学性能。采用电化学工作站(Chenhua CHI600, 中国)测试电池的电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 频率范围为 $0.01 \text{ Hz}\sim 100 \text{ kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

图 2(a)为所得样品的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 除了归属于碳纳米管的较强衍射峰之外, $Bi@CNT$ 样品在 $2\theta=27.2^\circ$ 、 38° 和 39.6° 处还出现了三个明显的特征峰, 分别归属于金属铋(JCPDS 44-1246)的 (012)、(104)和(110)晶面, 说明金属铋单质成功修饰在碳纳米管上。进一步利用 X 射线光电子能谱(XPS)表征 $Bi@CNT$ 材料中 Bi 的化学价态。图 2(b)为 $Bi@CNT$ 样品的 XPS 测试全谱, 从图中可以观察到四个特征峰, 分别对应 $Bi4f$ 、 $C1s$ 、 $N1s$ 和 $O1s$ 的信号。图 2(c)为 $Bi@CNT$ 的 $Bi4f$ XPS 高分辨率图谱, $159.0 \text{ eV}(Bi4f_{7/2})$ 和 $164.5 \text{ eV}(Bi4f_{5/2})$ 处出现的两个特征峰归属于金属 Bi^0 , 这表明在溶液反应中 Bi^{3+} 被强还原性的 $NaBH_4$ 完全还原为金属铋单质, 与 XRD 测试的结果一致。 $Bi@CNT$ 样品的 TEM 照片证明, Bi 纳米颗粒均匀地生长在碳纳米管上(图 2(d))。 $Bi@CNT$ 的元素分布图(图 2(e, f))则进一步证实了金属铋在碳纳米管上均匀生长。

2.2 电化学性能测试

为了探究所得材料对锂枝晶生长的抑制作用和锂均匀沉积的促进作用, 将 $Bi@CNT$ 与 PVDF 黏结剂混合均匀制备成浆料, 涂覆在 Cu 集流体上。以 $Bi@CNT/Cu$ 为工作电极, 锂箔为对电极组装成锂铜电池, 并测试其库仑效率。对照组采用 CNT/Cu 和 Cu 作为工作电极。库仑效率(Coulombic efficiency,

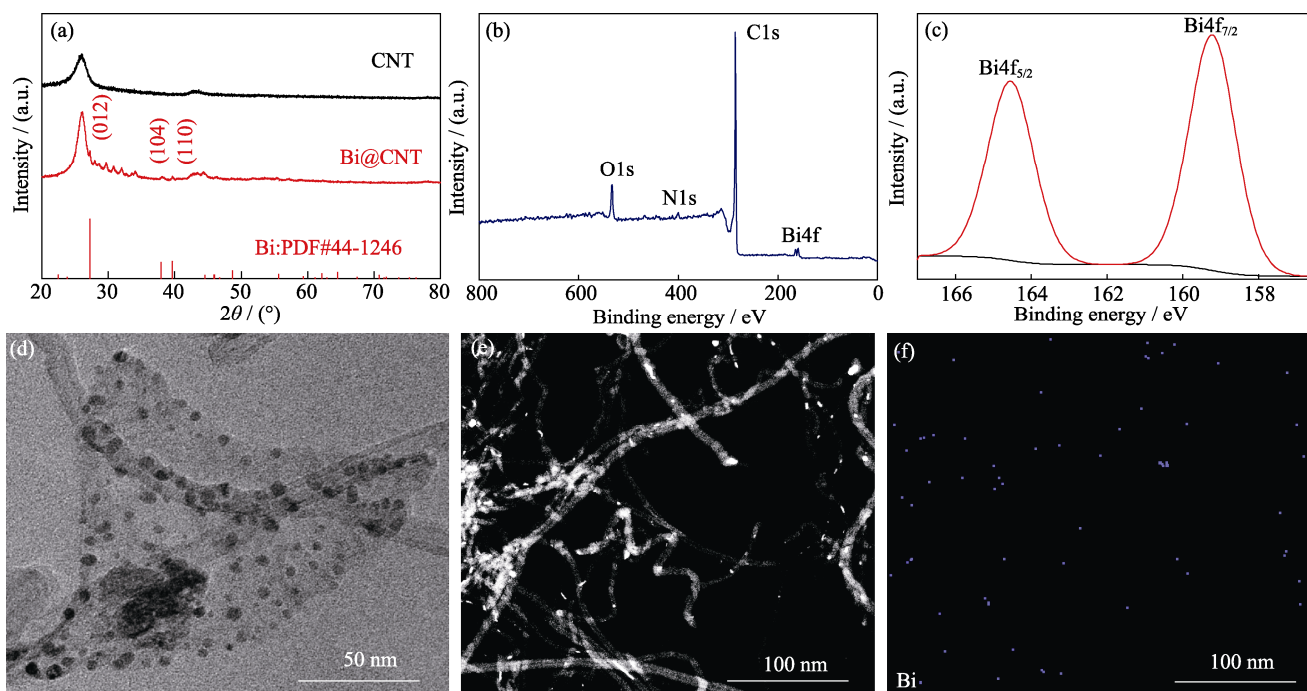


图 2 样品的微观结构表征

Fig. 2 Microstructure characterization of samples

(a) XRD patterns of CNT and Bi@CNT; (b) Total survey and (c) high-resolution Bi4f XPS spectra of Bi@CNT; (d, e) TEM images and (f) EDS elemental mapping of Bi@CNT

CE)是评估锂金属负极循环可逆性的重要参数,定义为锂沉积量与剥离量的比值。当电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 面积容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,以 Bi@CNT/Cu 为集流体的锂铜电池循环 300 圈后库仑效率依旧在 98% 左右,库仑效率和循环稳定性明显优于以 CNT/Cu 和 Cu 为集流体的锂铜电池,表明 Bi@CNT 材料可以提升锂金属沉积/剥离的可逆性与稳定性(图 3(a))。这是因为金属锂和金属铋能形成锂铋合金,为锂沉积过程提供了成核位点。并且碳纳米管能为沉积的锂提供空间,促进锂沉积均匀致密。为了进一步研究高电流密度下的库仑效率,将电流密度提高至 $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。如图 3(b)所示,以 Bi@CNT/Cu 为集流体的锂铜电池循环 100 圈后库仑效率可以维持在 96% 左右,但另外两组锂铜电池的库仑效率波动很大,说明在较大电流密度下,CNT/Cu 和 Cu 集流体表面都出现了严重的锂枝晶生长。图 3(c~e)为基于 3 种集流体的锂铜电池在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度和 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 面积容量下的容量-电压曲线,其中以 Bi@CNT/Cu 为集流体的锂铜电池的电压极化更小,可逆性更好,说明 Bi@CNT/Cu 集流体的界面反应动力学以及锂沉积/剥离可逆性更好。

为了探究不同集流体的锂沉积情况,将 3 种锂铜电池在 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度和 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 面积容量下循环 50 次后,取出集流体进行表面形貌观察。如图 4(a)所示,Bi@CNT/Cu 集流体表面比较平整,

没有形成明显的锂枝晶。而 CNT/Cu(图 4(b))和 Cu 集流体(图 4(c))表面更加粗糙,出现了不规则生长的锂枝晶。这些结果证明 Bi@CNT 材料可以有效促进锂均匀沉积,抑制锂枝晶生长。图 4(d)为基于 3 种集流体的锂铜电池的首圈电化学交流阻抗(EIS)图谱。从图中可以看出,以 Bi@CNT/Cu 为集流体的锂铜电池的界面阻抗最小,说明亲锂的铋纳米颗粒修饰的碳纳米管可以有效提高电池界面处的电化学反应动力学,从而实现锂的均匀沉积。

为了探究不同集流体在长循环过程中对于锂枝晶的抑制作用,将基于 3 种集流体的锂铜电池预沉积金属锂形成对称电池后,进行恒流充放电测试以研究锂的沉积/剥离行为。如图 4(e)所示,在电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、面积容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,基于 Li@Cu 负极的对称电池在循环 140 h 后电压极化开始增大。这是随着循环次数增加,电解液不断消耗,电池的内部极化增大所导致的。当使用 Li@CNT/Cu 负极时,对称电池可稳定循环 500 h,但随后也出现了电压极化增大的现象。相比较而言,基于 Li@Bi@CNT/Cu 负极的对称电池具有更加优异的循环稳定性(1000 h)和最小的电压极化(13 mV),其循环稳定性优于大多数文献的报道(表 1)。当电流密度提升至 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,基于 Li@Bi@CNT/Cu 负极的对称电池可以稳定循环 260 h(图 4(f)),具有良好的循环稳定性。

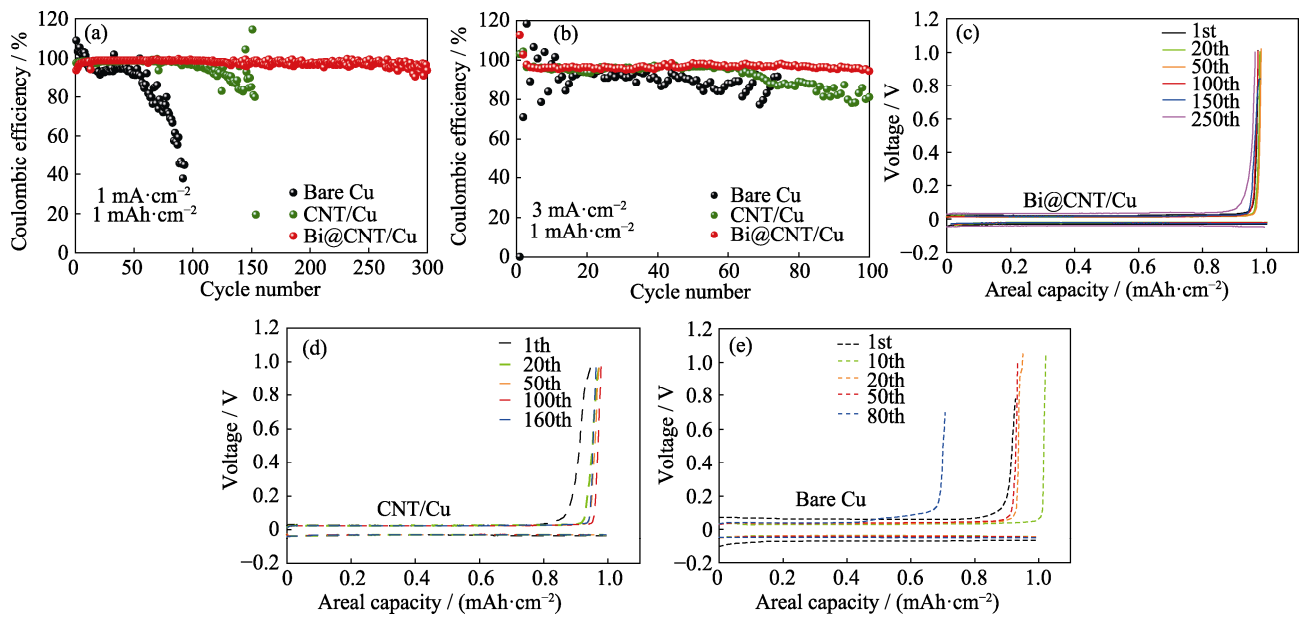


图 3 基于 Bi@CNT/Cu、CNT/Cu 和 Cu 集流体的锂铜电池在(a)1 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻² 和(b)3 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻² 条件下的库仑效率, 基于(c)Bi@CNT/Cu、(d)CNT/Cu 和(e)Cu 集流体的锂铜电池在 1 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻² 条件下的容量-电压曲线

Fig. 3 Coulombic efficiencies of Li|Cu cells based on Bi@CNT/Cu, CNT/Cu and Cu current collectors at (a) 1 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻² and (b) 3 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻²; Capacity-voltage curves of Li|Cu cells based on (c) Bi@CNT/Cu, (d) CNT/Cu, and (e) Cu current collectors at 1 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻²

Colorful figures are available on website

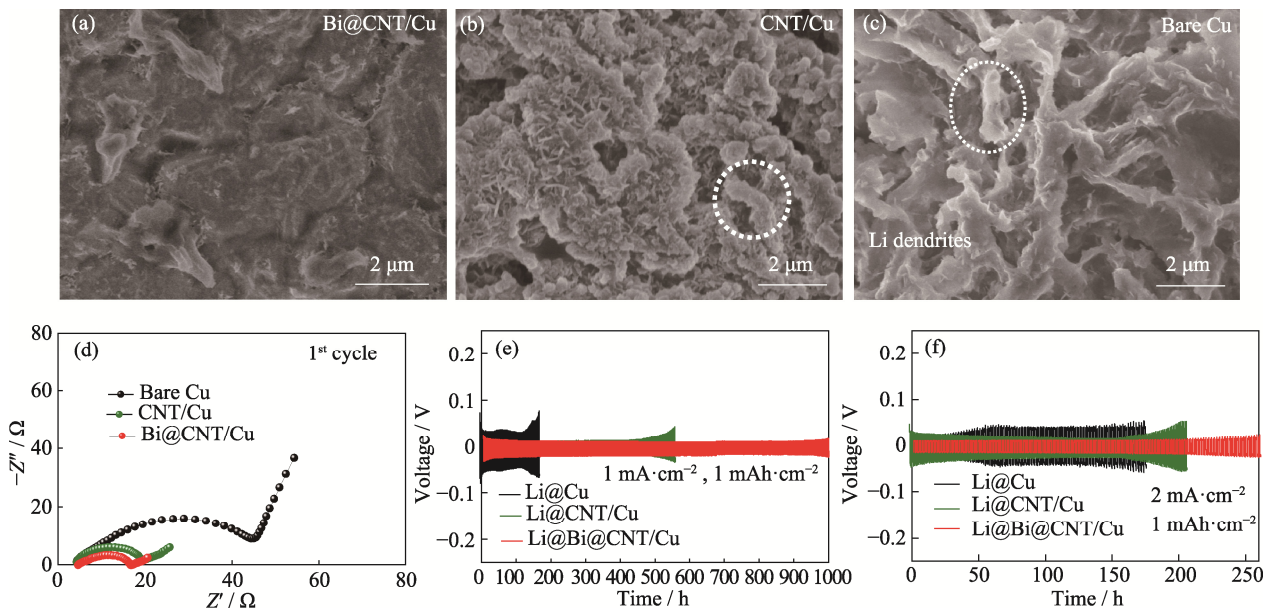


图 4 锂铜电池循环 50 次后(a) Bi@CNT/Cu、(b) CNT/Cu 和(c) Cu 集流体的 SEM 照片, (d)基于 Bi@CNT/Cu、CNT/Cu 和 Cu 集流体的锂铜电池的首圈 EIS 图谱, 基于 Li@Bi@CNT/Cu、Li@CNT/Cu 和 Li@Cu 负极的对称电池在(e)1 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻² 和(f)2 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻² 的电压-时间曲线

Fig. 4 SEM images of (a) Bi@CNT/Cu, (b) CNT/Cu, and (c) Cu current collectors in Li|Cu cells after 50 cycles; (d) First cyclic EIS plots of Li|Cu cells based on Bi@CNT/Cu, CNT/Cu and Cu current collectors, and voltage-time curves of symmetric cells based on Li@Bi@CNT/Cu, Li@CNT/Cu and Li@Cu anodes at (e) 1 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻² and (f) 2 mA·cm⁻², 1 mAh·cm⁻²

Colorful figures are available on website

为了进一步探究 Bi@CNT/Cu 集流体实际应用的可能性, 将其组装成全电池进行电化学性能测试。首先将 Bi@CNT/Cu 集流体预沉积 6 mAh·cm⁻² 的金属锂得到复合负极, 再与 LFP 正极匹配组装成

全电池。图 5(a)为基于 3 种复合负极的 LFP 全电池在 1C 倍率下的循环性能对比。如图所示, 基于 Li@Bi@CNT/Cu 负极的 LFP 全电池表现出更好的循环寿命和容量保持率, 在循环 700 圈后仍然能维

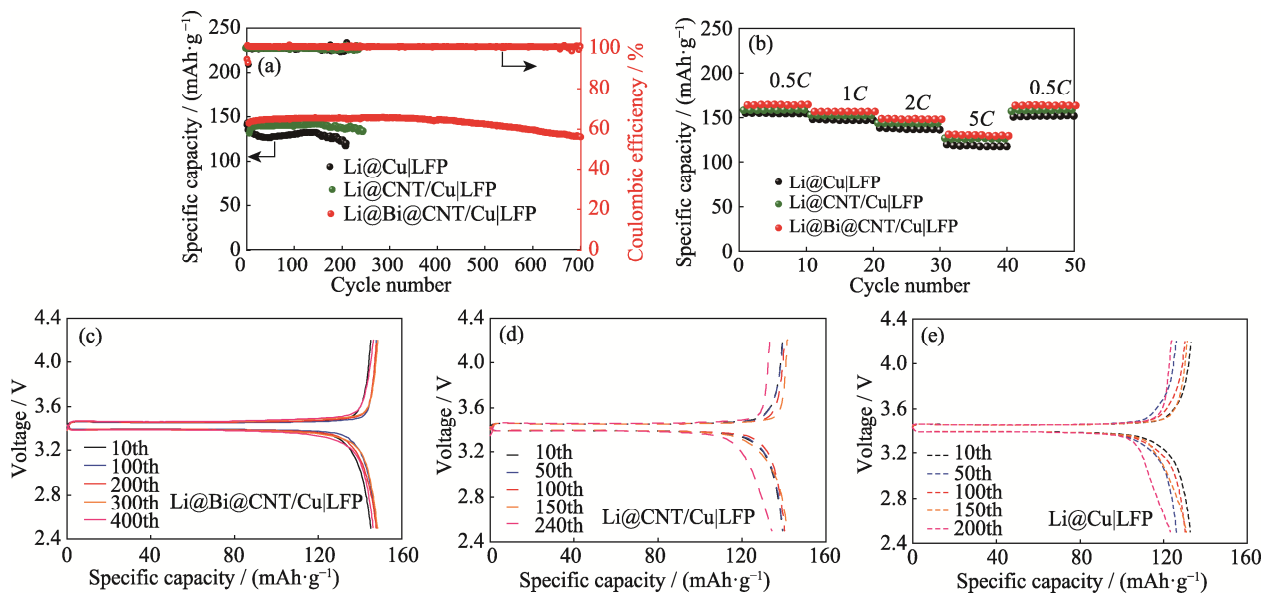


图 5 基于 Li@Bi@CNT/Cu, Li@CNT/Cu 和 Li@Cu 负极的 LFP 全电池的(a)长循环性能, (b)倍率性能, 基于(c)Li@Bi@CNT/Cu, (d)Li@CNT/Cu, (e)Li@Cu 负极的 LFP 全电池在 1C 下的容量-电压曲线

Fig. 5 (a) Cycling performances and (b) rate performances of LFP full cells based on Li@Bi@CNT/Cu, Li@CNT/Cu, and Li@Cu anodes, and (c-e) capacity-voltage profiles of LFP full cells based on (c) Li@Bi@CNT/Cu, (d) Li@CNT/Cu, and (e) Li@Cu anodes at 1C

Colorful figures are available on website

表 1 使用不同材料修饰铜箔后的电化学性能对比

Table 1 Comparison of electrochemical properties of copper foils modified by different materials

Current collector	Symmetric cell			Li Cu cell				Ref.
	Current density/ (mA·cm ⁻²)	Planting/ stripping capacity/ (mAh·cm ⁻²)	Cycling time/h	Current density/ (mA·cm ⁻²)	Planting capacity/ (mAh·cm ⁻²)	Cycle number, <i>n</i>	Coulombic efficiency/%	
Bi@CNT	1	1	1000	1	1	300	98	This work
	2	1	260	3	1	100	96	
SMC-2	1	1	220	0.5	1	210	97	[21]
PDA	0.1	0.2	800	1	1	100	96	[22]
3D-CuZn	1	1	450	1	1	150	95	[23]
Li-MMT	3	1	70	2	0.25	100	97.9	[24]
LHCE	1	1	700	1	1	200	99.1	[25]
NMPC	0.5	0.5	400	1	1	200	98	[26]
Duplex Cu	1	1	880	1	1	300	97.3	[27]
Ti ₃ C ₂ T _x	1	1	500	1	1	250	98.4	[28]
q-PET	3	1	100	1	1	100	98	[29]
SF	3	3	350	1	1	200	96	[30]

持 146.8 mAh·g⁻¹ 的放电比容量。相比之下, 基于 Li@CNT@Cu 和 Li@Cu 负极的 LFP 全电池不仅放电比容量更低, 而且在循环 200 圈后就出现了容量衰减, 这可能是因为 Li@CNT@Cu 和 Li@Cu 负极表面形成了锂枝晶和死锂, 导致循环稳定性下降。对比不同全电池的倍率性能(图 5(b)), 基于 Li@Bi@CNT/Cu 负极的 LFP 全电池相比于其它两种全电池, 在不同倍率下都表现出更高的放电比容

量。图 5(c~e)为 3 种全电池在 1C 条件下不同循环圈数的容量-电压曲线, 图中基于 Li@Bi@CNT/Cu 负极的 LFP 全电池的充放电可逆性更好, 电压极化更小, 说明 Li@Bi@CNT/Cu 负极与电解液界面处的电化学反应动力学更迅速, 可以有效抑制锂枝晶生长, 从而提高了全电池的循环稳定性。以上测试结果说明 Bi@CNT/Cu 集流体应用于 LFP 全电池具有更加优异的电化学性能。

3 结论

本研究通过一种简单温和的方法制备了金属铋纳米颗粒原位修饰的碳纳米管, 并将其涂覆在商业铜箔表面用作锂金属负极的集流体。研究发现, 修饰在碳纳米管上的金属铋可以诱导锂均匀成核, 实现锂均匀沉积, 抑制锂枝晶生长。以 Bi@CNT/Cu 为集流体的锂铜电池在电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 容量为 $1 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下, 循环 300 圈后库仑效率仍然在 98%, 基于 Li@Bi@CNT/Cu 负极的对称电池可以稳定循环 1000 h。在以磷酸铁锂作为正极材料的全电池中, 预沉积锂的 Li@Bi@CNT/Cu 负极也表现出优异的循环性能, 在 1C 条件下可以稳定循环 700 圈。本研究证明金属铋纳米颗粒原位修饰的碳纳米管可有效促进锂均匀沉积, 为二维铜集流体在锂金属负极中的应用提供了参考。

参考文献:

- [1] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, **334**(6058): 928–935.
- [2] QIAN J, HENDERSON W A, XU W, *et al.* High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nature Communications*, 2015, **6**: 6362.
- [3] HE B, RAO Z, CHENG Z, *et al.* Rationally design a sulfur cathode with solid-phase conversion mechanism for high cycle-stable Li-S batteries. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(14): 2003690.
- [4] JUNG W B, PARK H, JANG J S, *et al.* Polyelemental nanoparticles as catalysts for a Li-O₂ battery. *ACS nano*, 2021, **15**(3): 4235–4244.
- [5] WOOD K N, KAZYAK E, CHADWICK A F, *et al.* Dendrites and pits: untangling the complex behavior of lithium metal anodes through operando video microscopy. *ACS Central Science*, 2016, **2**(11): 790–801.
- [6] SANCHEZ A J, KAZYAK E, CHEN Y, *et al.* Plan-view operando video microscopy of Li metal anodes: identifying the coupled relationships among nucleation, morphology, and reversibility. *ACS Energy Letters*, 2020, **5**(3): 994–1004.
- [7] AURBACH D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2000, **89**(2): 206–218.
- [8] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, *et al.* A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode. *Advanced Science*, 2016, **3**(3): 1500213.
- [9] SHEN X, LI Y, QIAN T, *et al.* Lithium anode stable in air for low-cost fabrication of a dendrite-free lithium battery. *Nature Communications*, 2019, **10**: 900.
- [10] XU R, ZHANG X Q, CHENG X B, *et al.* Artificial soft-rigid protective layer for dendrite-free lithium metal anode. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(8): 1705838.
- [11] LIU Y, LIU Q, XIN L, *et al.* Making Li-metal electrodes rechargeable by controlling the dendrite growth direction. *Nature Energy*, 2017, **2**: 17083.
- [12] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(23): 11503–11618.
- [13] HUANG S, ZHANG W, MING H, *et al.* Chemical energy release driven lithiophilic layer on 1 m² commercial brass mesh toward highly stable lithium metal batteries. *Nano Letters*, 2019, **19**(3): 1832–1837.
- [14] PEI F, FU A, YE W, *et al.* Robust lithium metal anodes realized by lithiophilic 3D porous current collectors for constructing high-energy lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2019, **13**(7): 8337–8346.
- [15] YAN K, LU Z, LEE H W, *et al.* Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. *Nature Energy*, 2016, **1**: 16010.
- [16] PEI A, ZHENG G, SHI F, *et al.* Nanoscale nucleation and growth of electrodeposited lithium metal. *Nano Letters*, 2017, **17**(2): 1132–1139.
- [17] ZHANG Y, LUO W, WANG C, *et al.* High-capacity, low-tortuosity, and channel-guided lithium metal anode. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, **114**(14): 3584–3589.
- [18] QIU H, TANG T, ASIF M, *et al.* 3D porous Cu current collectors derived by hydrogen bubble dynamic template for enhanced Li metal anode performance. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(19): 1808468.
- [19] HU Z, LI Z, XIA Z, *et al.* PECVD-derived graphene nanowall/lithium composite anodes towards highly stable lithium metal batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, **22**: 29–39.
- [20] HOU G, SUN Q, AI Q, *et al.* Growth direction control of lithium dendrites in a heterogeneous lithiophilic host for ultra-safe lithium metal batteries. *Journal of Power Sources*, 2019, **416**: 141–147.
- [21] ZHANG F, LIU X, YANG M, *et al.* Novel S-doped ordered mesoporous carbon nanospheres toward advanced lithium metal anodes. *Nano Energy*, 2020, **69**: 104443.
- [22] HE Y, XU H, SHI J, *et al.* Polydopamine coating layer modified current collector for dendrite-free Li metal anode. *Energy Storage Materials*, 2019, **23**: 418–426.
- [23] ZHANG D, DAI A, WU M, *et al.* Lithiophilic 3D porous CuZn current collector for stable lithium metal batteries. *ACS Energy Letters*, 2019, **5**(1): 180–186.
- [24] NAN Y, LI S, HAN C, *et al.* Interlamellar lithium-ion conductor reformed interface for high performance lithium metal anode. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(25): 2102336.
- [25] LIU Y, WU X, NIU C, *et al.* Systematic evaluation of carbon hosts for high-energy rechargeable lithium-metal batteries. *ACS Energy Letters*, 2021, **6**(4): 1550–1559.
- [26] LIU H, WANG E, ZHANG Q, *et al.* Unique 3D nanoporous/macroporous structure Cu current collector for dendrite-free lithium deposition. *Energy Storage Materials*, 2019, **17**: 253–259.
- [27] LIN K, LI T, CHIANG S W, *et al.* Facile synthesis of ant-nest-like porous duplex copper as deeply cycling host for lithium metal anodes. *Small*, 2020, **16**(37): 2001784.
- [28] YANG D, ZHAO C, LIAN R, *et al.* Mechanisms of the planar growth of lithium metal enabled by the 2D lattice confinement from a Ti₃C₂T_x MXene intermediate layer. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(24): 2010987.
- [29] ZHANG W, ZHUANG H L, FAN L, *et al.* A “cation-anion regulation” synergistic anode host for dendrite-free lithium metal batteries. *Science Advances*, 2018, **4**(2): eaar4410.
- [30] FU A, WANG C, PENG J, *et al.* Lithiophilic and antioxidative copper current collectors for highly stable lithium metal batteries. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(15): 2009805.