



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109546141 A

(43)申请公布日 2019.03.29

(21)申请号 201811532783.2

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2018.12.14

H01M 4/04(2006.01)

(71)申请人 蜂巢能源科技有限公司

H01M 4/134(2010.01)

地址 213200 江苏省苏州市金坛区华城中  
路168号

H01M 4/1395(2010.01)

(72)发明人 柳在律 蔡挺威 秦士林 赵晓宁  
克劳迪乌·布库尔·博格丹

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11201

代理人 赵天月

(51)Int.Cl.

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/80(2006.01)

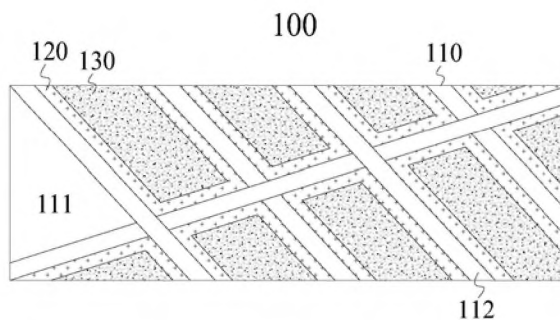
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

锂金属复合电极及其制备方法、锂离子电池

(57)摘要

本发明提出了锂金属复合电极及其制备方法、锂离子电池。该锂金属复合电极包括：碳纸；亲锂层，覆盖碳纸的空隙的表面；金属锂，填充在碳纸的空隙内。本发明所提出的锂金属复合电极，其支撑结构选择多空隙的碳纸，碳纸的空隙表面包覆一层亲锂层可赋予支撑结构的表面亲锂性能，从而降低金属锂的成核过电势，在充放电过程中可有效地诱导金属锂在碳纸上均匀成核，进而减少了在充放电过程中锂枝晶的产生，并且，金属锂均匀地分布在碳纸的空隙中可显著地减轻其在充放电过程中的体积膨胀问题，同时，三维多空隙结构的碳纸具有较高的比表面积，增加锂金属的有效接触面积，进而提高锂金属复合电极的比容量。



1. 一种锂金属复合电极,其特征在于,包括:  
碳纸;  
亲锂层,所述亲锂层覆盖所述碳纸的空隙的表面;  
金属锂,所述金属锂填充在所述碳纸的空隙内。
2. 根据权利要求1所述的锂金属复合电极,其特征在于,所述碳纸的厚度为100~200微米、孔隙率为70~75%。
3. 根据权利要求1所述的锂金属复合电极,其特征在于,形成所述亲锂层的材料包括选自锗、铝、镍、镁和银中的至少一种,或者氧化锌、氧化铝和二氧化锗中的至少一种。
4. 根据权利要求1所述的锂金属复合电极,其特征在于,形成所述亲锂层的材料为氧化锌,所述亲锂层的厚度为1~10纳米。
5. 根据权利要求1所述的锂金属复合电极,其特征在于,所述金属锂在所述锂金属复合电极中的含量为15~30w/w%。
6. 一种制备权利要求1~5中任一项所述的锂金属复合电极的方法,其特征在于,包括:
  - (1) 提供碳纸;
  - (2) 将所述碳纸浸泡在前驱体溶液中,再烧结处理,以获得亲锂处理的碳纸;
  - (3) 将金属锂注入所述亲锂处理的碳纸的空隙中,以获得锂金属复合电极。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述前驱体溶液为含锌有机溶液,且包括锌源、表面活性剂和有机溶剂;其中,所述锌源包括二水乙酸锌,所述表面活性剂包括乙醇胺,所述有机溶剂包括正丙醇。
8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述烧结处理包括:  
在100~120摄氏度下干燥5~30分钟,再升至510~550摄氏度下烧结处理10~30分钟。
9. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极和电解质层,其中,所述正极和所述负极中的至少一个为权利要求1~5中任一项所述的锂金属复合电极。
10. 根据权利要求9所述的锂离子电池,其特征在于,所述负极为所述的锂金属复合电极,且所述电解质层由固态电解质形成的。

## 锂金属复合电极及其制备方法、锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体的,本发明涉及锂金属复合电极及其制备方法、锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 随着电动汽车、移动电子设备的快速发展,当前社会对于高能量密度锂电池的需求变得日益突出。其中,锂金属作为一种理想的负极材料,具有比石墨负极更高的理论比容量(3860mAh/g)、更低电势(-3.04vs.标准氢电极)而引起人们的广泛关注。采用金属锂作为负极材料可有效地提高电池的能量密度、扩大电池的工作电压,减轻电池的能量衰减。

[0003] 但是,采用金属锂作为负极使用过程中在充电时,锂离子会在锂金属表面沉积而形成枝晶,从而容易刺穿隔膜,进而会引起电池短路、发生危险;同时,锂枝晶还会增加电解液与锂金属的副反应,而消耗锂活性物质、降低利用率;此外,在循环过程锂金属中也存在严重的电极膨胀问题,会产生无限的相对体积变化,降低电池的循环库伦效率和寿命。

[0004] 因此,设计一种有效抑制锂枝晶的产生、减少体积膨胀的特殊结构锂金属负极材料显得尤为重要。清华大学张强课题组(Joule 2,1-14, April 18, 2018)通过在珊瑚状碳纤维的表面电沉积银(Ag)来改善碳纤维的亲锂性能,并进一步采用高温注锂的方式制备锂金属负极材料;不过,该法沉积过程非常复杂,且制备的设备要求过于苛刻。加拿大Sun Xueliang课题组(Zhao, Y., Nano Energy (2017), <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.032>)通过在锂金属表面引入碳纸插层有效的抑制了锂枝晶的产生;但是,此法反而会增加锂金属负极材料的厚度,降低电池的能量密度。

[0005] 现阶段,锂金属复合电极的结构和材料的设计都有待改进。

### 发明内容

[0006] 本发明是基于发明人的下列发现而完成的:

[0007] 本发明的发明人在研究过程中发现,锂金属的负极在充电过程中易产生锂枝晶且会发生体积膨胀造成电池短路,所以设计了一种特殊三维结构的锂金属复合电极,以解决电池在工作中出现的上述问题。具体的,采用具有三维结构的碳纸作为多空腔的支撑结构,在碳纸表面均匀地包覆一层氧化锌等亲锂材料可赋予支撑结构的表面亲锂性能,可降低空腔中填充的金属锂的成核过电势,可有效地诱导金属锂在充放电过程中在碳纸上均匀成核,从而降低了充放电过程中锂枝晶的产生。

[0008] 有鉴于此,本发明的一个目的在于提出一种循环稳定性高、充放电过程中枝晶问题更小、安全性能更好或者锂离子利用率更高的锂金属复合电极。

[0009] 在本发明的第一方面,本发明提出了一种锂金属复合电极。

[0010] 根据本发明的实施例,所述锂金属复合电极包括:碳纸;亲锂层,所述亲锂层覆盖所述碳纸的空腔的表面;金属锂,所述金属锂填充在所述碳纸的空腔内。

[0011] 发明人经过研究发现,本发明实施例的锂金属复合电极,其支撑结构选择多空腔

的碳纸,碳纸的空隙表面包覆一层亲锂层可赋予支撑结构的表面亲锂性能,从而降低空隙中填充的金属锂的成核过电势,可有效地诱导金属锂在充放电过程中在碳纸上均匀成核,进而减少了在充放电过程中锂枝晶的产生,并且,金属锂均匀地分布在碳纸的空隙中可显著地减轻其在充放电过程中的体积膨胀问题,同时,三维多空结构的碳纸具有较高的比表面积,增加锂金属的有效接触面积,进而提高锂金属复合电极的比容量。

[0012] 另外,根据本发明上述实施例的锂金属复合电极,还可以具有如下附加的技术特征:

[0013] 根据本发明的实施例,所述碳纸的厚度为100~200微米、孔隙率为70~75%。

[0014] 根据本发明的实施例,形成所述亲锂层的材料包括选自锆、铝、镍、镁和银中的至少一种,或者氧化锌、氧化铝和二氧化锆中的至少一种。

[0015] 根据本发明的实施例,形成所述亲锂层的材料为氧化锌,且所述亲锂层的厚度为1~10纳米。

[0016] 根据本发明的实施例,所述金属锂在所述锂金属复合电极中的含量为15~30w/w%。

[0017] 在本发明的第二方面,本发明提出了一种制备上述的锂金属复合电极的方法。

[0018] 根据本发明的实施例,所述方法包括:(1)提供碳纸;(2)将所述碳纸浸泡在前驱体溶液中,再烧结处理,以获得亲锂处理的碳纸;(3)将金属锂注入所述亲锂处理的碳纸的空隙中,以获得锂金属复合电极。

[0019] 发明人经过研究发现,采用本发明实施例的制备方法,采用三维多空结构的碳纸作为支撑骨架,通过高温烧结在支撑骨架的表面均匀地包覆一层亲锂层,再向支撑骨架的空隙中注入熔融的金属锂,从而可形成充放电过程中枝晶问题更小、安全性能更好且锂离子利用率更高的锂金属复合电极,并且,该制备方法简单、方便,更容易实现工业化。本领域技术人员能够理解的是,前面针对锂金属复合电极所描述的特征和优点,仍适用于该制备锂金属复合电极的方法,在此不再赘述。

[0020] 另外,根据本发明上述实施例的制备方法,还可以具有如下附加的技术特征:

[0021] 根据本发明的实施例,所述前驱体溶液为含锌有机溶液,且包括锌源、表面活性剂和有机溶剂;其中,所述锌源包括二水乙酸锌,所述表面活性剂包括乙醇胺,所述有机溶剂包括正丙醇。

[0022] 根据本发明的实施例,所述烧结处理包括:在100~120摄氏度下干燥5~30分钟,再升至510~550摄氏度下烧结处理10~30分钟。

[0023] 在本发明的第三方面,本发明提出了一种锂离子电池。

[0024] 根据本发明的实施例,所述锂离子电池包括正极、负极和电解质层,其中,所述正极和所述负极中的至少一个为上述的锂金属复合电极。

[0025] 发明人经过研究发现,本发明实施例的锂离子电池,其循环库伦效率更高、长期使用的能量密度稳定、使用寿命更长且安全性能更高。本领域技术人员能够理解的是,前面针对锂金属复合电极所描述的特征和优点,仍适用于该锂离子电池,在此不再赘述。

[0026] 另外,根据本发明上述实施例的锂离子电池,还可以具有如下附加的技术特征:

[0027] 根据本发明的实施例,所述负极为所述的锂金属复合电极,且所述电解质层由固态电解质形成的。

[0028] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

### 附图说明

[0029] 本发明的上述的方面结合下面附图对实施例的描述进行解释,其中:

[0030] 图1是本发明一个实施例的锂金属复合电极的截面结构示意图;

[0031] 图2是本发明一个实施例的制备锂金属复合电极的方法流程示意图;

[0032] 图3是本发明一个实施例的锂离子电池的局部截面结构示意图;

[0033] 图4是本发明一个实施例的碳纸在亲锂处理前后的电镜照片以及亲锂处理后的碳纸的能谱分析照片;

[0034] 图5是本发明一个实施例的亲锂处理后的碳纸与氧化锌的XRD对比谱图;

[0035] 图6是本发明一个实施例的锂金属复合负极的电镜照片;

[0036] 图7是本发明一个实施例的Li-CP/液态电解液/Li-CP对称电池的循环充放电图;

[0037] 图8是本发明一个实施例的Li/液态电解液/Li对称电池的循环充放电图;

[0038] 图9是本发明一个实施例的Li-CP/固态电解质/Li-CP对称电池的循环充放电图。

[0039] 附图标记

[0040] 100 锂金属复合电极

[0041] 110 碳纸

[0042] 111 空隙

[0043] 112 碳纤维

[0044] 120 亲锂层

[0045] 130 金属锂

[0046] 10 锂离子电池

[0047] 11 正极

[0048] 12 负极

[0049] 13 电解质层

### 具体实施方式

[0050] 下面详细描述本发明的实施例,本技术领域人员会理解,下面实施例旨在用于解释本发明,而不应视为对本发明的限制。除非特别说明,在下面实施例中并没有明确描述具体技术或条件的,本领域技术人员可以按照本领域内的常用的技术或条件或按照产品说明书进行。

[0051] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种锂金属复合电极。

[0052] 根据本发明的实施例,参考图1,锂金属复合电极100包括碳纸110、亲锂层120和金属锂130,其中,亲锂层120覆盖碳纸110的空隙111的表面;而金属锂130填充在碳纸110的空隙111内。需要说明的是,本文中的碳纸110具体是指由直径为5~8微米的碳纤维112纺织而成的碳纤维布,同时碳纤维112之间没有粘结剂;图1中仅画出几条碳纤维112作为示意,而碳纤维112之间构成了空隙111,为了显示出空隙111形状而未画出一个空隙111内填充在其内部的亲锂层120和金属锂130。

[0053] 本发明的发明人在研究过程中发现,锂金属的负极在充电过程中易产生锂枝晶且会发生体积膨胀造成电池短路,所以设计了一种特殊三维结构的锂金属复合电极100,采用具有三维结构的碳纸110作为多空腔的支撑结构,在碳纸110表面均匀地包覆一层亲锂层120可赋予支撑结构的表面亲锂性能,可降低空隙111中填充的金属锂130的成核过电势,有效地诱导金属锂130在充放电过程中在碳纸110上均匀成核,从而减少了充放电过程中锂枝晶的产生。

[0054] 根据本发明的实施例,锂金属复合电极的具体种类不受特别的限制,可以是锂金属复合正极,也可以是锂金属复合负极,本领域技术人员可根据锂离子电池的设计方案进行相应地选择。在本发明的一些实施例中,该锂金属复合电极可以是锂金属复合负极,如此,可获得比现有的石墨负极更高的理论比容量和更低的电势的锂金属复合负极,且其在充放电过程中也不容易产生锂枝晶,从而使该复合负极的循环稳定性更高、充放电过程中枝晶问题更小、安全性能更好和锂离子利用率更高。

[0055] 根据本发明的实施例,碳纸110的厚度可为100~200微米而孔隙率可为70~75%,如此,采用上述规格的碳纸110具有更高的比表面积,相对于其他集流体而言,可更有效地减轻电极片的重量,且能增大与金属锂130的有效接触面积,更有效地诱导金属锂130在碳纸110表面均匀成核,从而进一步减少充放电过程中锂枝晶的产生。并且,若碳纸110的厚度小于100微米,则锂金属复合电极的锂离子的嵌入和迁出能力不足,若碳纸110的厚度大于200微米,则碳纸110内部的空隙111不容易被金属锂130填满而残存孔,进而会影响锂金属复合电极的导电均匀性;若孔隙率小于70%,则锂金属复合电极中金属锂130的含量会过低而影响复合电极的锂离子的嵌入和迁出能力,若孔隙率大于75%,则碳纸110内部的空隙111过大而无法起到减小金属锂130在充放电过程中的体积膨胀问题的效果。

[0056] 根据本发明的实施例,为了增加碳纸110与金属锂130之间的亲和性,形成亲锂层120的材料可选择锗(Ge)、铝(Al)、镍(Ni)、镁(Mg)和银(Ag)中的至少一种,或者氧化锌(ZnO)、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和二氧化锗(GeO<sub>2</sub>)中的至少一种,如此,采用上述材料种类的亲锂层120可明显地诱导金属锂130在碳纸110表面均匀成核。在本发明的一些实施例中,形成亲锂层120的材料可选择氧化锌(ZnO),且亲锂层120的厚度可为1~10纳米,如此,在碳纸110的空隙111的表面形成上述的亲锂层120,可更高效地诱导金属锂130在碳纸110表面均匀成核。

[0057] 根据本发明的实施例,金属锂130在锂金属复合电极100中的含量可为15~30w/w%,如此,对于孔隙率为70~75%的碳纸110,在其被亲锂层120包覆的空隙111内填充上述含量的金属锂130,能使锂金属复合电极100具有良好的锂离子的嵌入和迁出能力、锂离子利用率。并且,若金属锂130的含量小于15w/w%,则锂金属复合电极100的比容量会太小,若金属锂130的含量大于30w/w%,反而无法起到减小金属锂130在充放电过程中的体积膨胀问题的效果。

[0058] 综上所述,根据本发明的实施例,本发明提出了一种锂金属复合电极,其支撑结构选择多空腔的碳纸,碳纸的空腔表面包覆一层亲锂层可赋予支撑结构的表面亲锂性能,从而降低空隙中填充的金属锂的成核过电势,可有效地诱导金属锂在充放电过程中在碳纸上均匀成核,进而降低了在充放电过程中锂枝晶的产生,并且,金属锂均匀地分布在碳纸的空腔中可显著地减轻其在充放电过程中的体积膨胀问题,同时,三维多空腔结构的碳纸具有

较高的比表面积,增加锂金属的有效接触面积,进而提高锂金属复合电极的比容量。

[0059] 在本发明的另一个方面,本发明提出了一种制备上述的锂金属复合电极的方法。

[0060] 根据本发明的实施例,参考图2,该制备方法包括:

[0061] S100:提供碳纸。

[0062] 在该步骤中,提供具有三维结构的碳纸110,作为锂金属复合电极100的多空隙的支撑结构。根据本发明的实施例,提供碳纸110的方式不受特别的限制可直接购买,也可将碳纤维通过模压等方法成型,本领域技术人员可根据锂金属复合电极的具体大小选择提供碳纸110的方式,在此不再赘述。

[0063] S200:将碳纸浸泡在前驱体溶液中,再烧结处理,以获得亲锂处理的碳纸。

[0064] 在该步骤中,将步骤S100的碳纸浸泡在含锌有机溶液中充分润湿后,再取出进行烧结处理,即可获得空隙111表面均匀包覆亲锂层120的碳纸110。

[0065] 在本发明的一些实施例中,前驱体溶液可为含锌有机溶液,且包括锌源、表面活性剂和有机溶剂,如此,锌源通过后续的烧结处理后可在空隙111的表面覆盖纳米级厚度的亲锂层120,表面活性剂可使亲锂层120的表面均匀性更好,而有机溶剂有利于锌源能渗透到碳纸110的空隙111中。在一些具体示例中,锌源选择二水乙酸锌,表面活性剂选择乙醇胺,而有机溶剂选择正丙醇,如此,采用上述材料混合而成的含锌有机溶液,可充分浸泡碳纸110并经过高温烧结后,能使碳纸110的空隙111的表面具有亲锂性能。

[0066] 在本发明的一些实施例中,对充分浸润有含锌有机溶液的碳纸110进行烧结处理,具体可采用如下步骤:在100~120摄氏度下干燥5~30分钟,再升至510~550摄氏度下烧结处理10~30分钟。如此,采用上述烧结处理的条件,可将空隙111表面的锌源充分氧化成氧化锌(ZnO)的亲锂层120,而预干燥的步骤可使正丙醇等有机溶剂先挥发,以免高温烧结过程中残留的有机溶剂在亲锂层120上形成气孔。并且,若预干燥的温度低于100摄氏度或干燥时间小于5分钟,烧结处理后的亲锂层120还是会存在气孔;若预干燥的温度高于120摄氏度或干燥时间大于30分钟,烧结处理后形成的亲锂层120的厚度均匀性反而会下降。

[0067] S300:将金属锂注入亲锂处理的碳纸的空隙,以获得锂金属复合电极。

[0068] 在该步骤中,将金属锂注入步骤S200获得的亲锂处理的碳纸110的空隙111中,即可得到锂金属复合电极。

[0069] 根据本发明的实施例,将金属锂注入的具体方式不受特别的限制,具体例如熔融注入、电化学沉积、辊压法等,本领域技术人员可根据所需的锂金属复合电极的锂离子的嵌入和迁出的要求进行相应地选择。在本发明的一些实施例中,选择将熔融的金属锂注入到亲锂处理的碳纸110的空隙111中,再冷却处理,即可得到锂金属复合电极,如此,采用熔融注入法获得锂金属复合电极的循环稳定性更高、充放电过程中枝晶问题更小且安全性能更好。在一些具体示例中,在惰性气体的保护下,熔融的金属锂的温度可以是250~400摄氏度,如此,将液态的熔融金属锂注入亲锂处理的碳纸110的空隙111中,再经过冷却,即可形成金属锂130的锂离子利用率更高。

[0070] 综上所述,根据本发明的实施例,本发明提出了一种制备方法,采用三维多空隙的碳纸作为支撑骨架,通过高温烧结在支撑骨架的表面均匀地包覆一层亲锂层,再向支撑骨架的空隙中注入熔融的金属锂,从而可形成充放电过程中枝晶问题更小、安全性能更好且锂离子利用率更高的锂金属复合电极,并且,该制备方法简单、方便,更容易实现工业化。本

领域技术人员能够理解的是,前面针对锂金属复合电极所描述的特征和优点,仍适用于该制备锂金属复合电极的方法,在此不再赘述。

[0071] 在本发明的另一个方面,本发明提出了一种锂离子电池。

[0072] 根据本发明的实施例,参考图3,锂离子电池10包括正极11、负极12和电解质层13,其中,正极11和负极12中的至少一个为上述的锂金属复合电极100。在本发明的一些实施例中,负极12为上述的锂金属复合电极100,且电解质层13由固态电解质形成的,如此,形成的锂离子电池10的循环稳定性更优异,在完成500个循环测试后的过电位不超过0.4V。根据本发明的实施例,该锂离子电池10除了包括正极11、负极12和电解质层13以外,还包括其他必要的组成和结构,具体例如正集流体、负极流体、电路走线或外壳等,本领域技术人员可根据该锂离子电池的具体使用要求进行相应地补充,在此不再赘述。

[0073] 综上所述,根据本发明的实施例,本发明提出了一种锂离子电池,其循环库伦效率更高、长期使用的能量密度稳定、使用寿命更长且安全性能更高。本领域技术人员能够理解的是,前面针对锂金属复合电极所描述的特征和优点,仍适用于该锂离子电池,在此不再赘述。

[0074] 下面参考具体实施例,对本发明进行描述,需要说明的是,这些实施例仅是描述性的,而不以任何方式限制本发明。

[0075] 实施例1

[0076] 在该实施例中,制备出锂金属复合负极。具体的步骤如下:

[0077] (1) 配制含锌有机溶液(Zn-sol):采用二水乙酸锌、乙醇胺和正丙醇为原材料,磁力搅拌并在40~60℃下加热溶解后,得到澄清、透明、均一的Zn-sol溶液;

[0078] (2) 碳纸的亲锂处理:将碳纸(厚度为150微米、碳纤维直径为5~8微米、孔隙率为70~75%)浸泡在Zn-sol溶液中,等充分浸润后转移至鼓风干燥箱中,在100~120℃下干燥5~30分钟,以去除多余的溶剂,再将碳纸移至马弗炉中在以5~10℃/分钟的升温速率升至510~550℃下高温烧结10~30分钟,即可得到表面亲锂的碳纸;

[0079] (3) 将锂片在镍器皿或不锈钢器皿中加热至240~400℃,待锂片充分融化变为液态锂之后,将亲锂处理后的碳纸接触熔融的液态金属锂,使熔融液态的金属锂浸入到碳纸的空隙中,最后经过冷却后即可得到锂金属复合负极(Li-CP),其中,金属锂的锂含量保持在15~30w/w%。

[0080] 该实施例的碳纸亲锂处理前后的电镜照片和元素能谱照片,如图4所示,其中,处理前的碳纸(Bare CP),处理后的碳纸(ZnO-CP)分别进行了碳(C)、锌(Zn)和氧(O)元素的能谱分析。

[0081] 该实施例的亲锂处理后的碳纸与纯ZnO的XRD对比图如图5所示,其中,图5的纵坐标为强度(Intensity)。从图5可看出,亲锂处理后的碳纸表面包覆了一层ZnO。

[0082] 该实施例的锂金属复合负极的电镜照片如图6所示,从图6可看出,碳纤维之间的空隙填充有金属锂。

[0083] 实施例2

[0084] 在该实施例中,将实施例1制备出的锂金属复合负极形成Li-CP//Li-CP对称电池,其液态电解液采用六氟磷酸铝,在面积电流密度为3mA/cm<sup>2</sup>、面积比容量为1mAh/cm<sup>2</sup>的条件下进行循环充放电测试。



[0085] 该实施例的对称电池的循环稳定性测试结果如图7所示,其中,图7的横坐标为时间(Time,单位为s)、纵坐标为过电位(Overpotential,单位为V)。从图7可看出,前50个循环的过电压稳定地维持在0.2V以下,到第100个循环时过电压逐渐增大至0.4V。

[0086] 对比例1

[0087] 在该对比例中,采用锂片形成Li//Li对称电池,其液态电解液也采用六氟磷酸铝,在面积电流密度为 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 、面积比容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的条件下进行循环充放电测试。

[0088] 该对比例的对称电池的循环稳定性测试结果如图8所示,其中,图8的横坐标为时间(Time,单位为s)、纵坐标为过电位(Overpotential,单位为V)。从图8可看出,前50个循环的过电压也稳定地维持在0.2V以下,但是,后50个循环的过电压都超过0.4V,且由于锂枝晶引起的副反应造成充放电过程中的过电位波动。

[0089] 实施例3

[0090] 在该实施例中,将实施例1制备出的锂金属复合负极形成Li-CP//Li-CP对称电池,其固态电解质采用聚合物,在面积电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、面积比容量为 $0.033\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的条件下进行循环充放电测试。

[0091] 该实施例的对称电池的循环稳定性测试结果如图9所示,其中,图9的横坐标为时间(Time,单位为hr)、纵坐标为过电位(Overpotential,单位为V)。从图9可看出,500个循环的过电压都稳定地维持在0.4V以内,说明含有锂金属复合负极的对称电池的循环稳定性非常好。

[0092] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“中心”、“纵向”、“横向”、“长度”、“宽度”、“厚度”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”、“顺时针”、“逆时针”、“轴向”、“径向”、“周向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0093] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0094] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

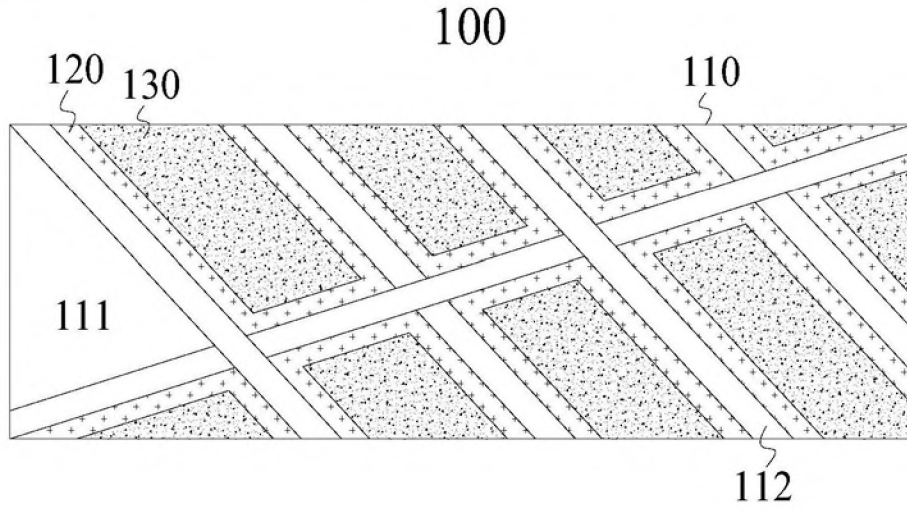


图1

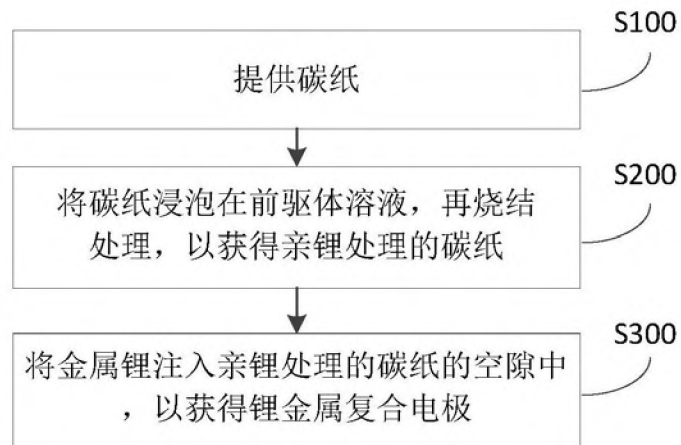


图2

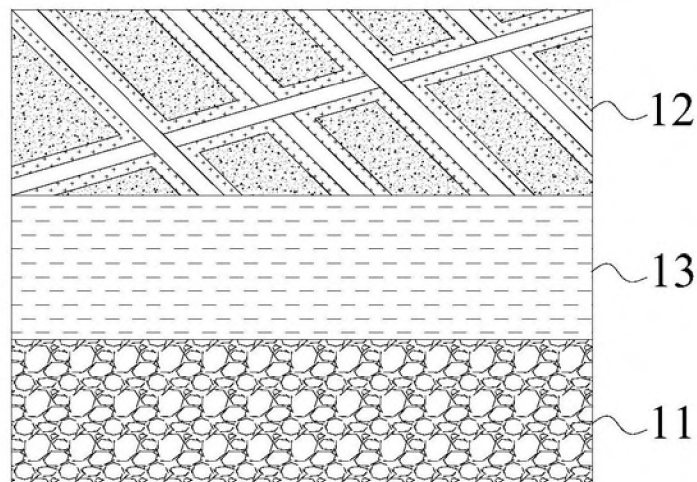


图3

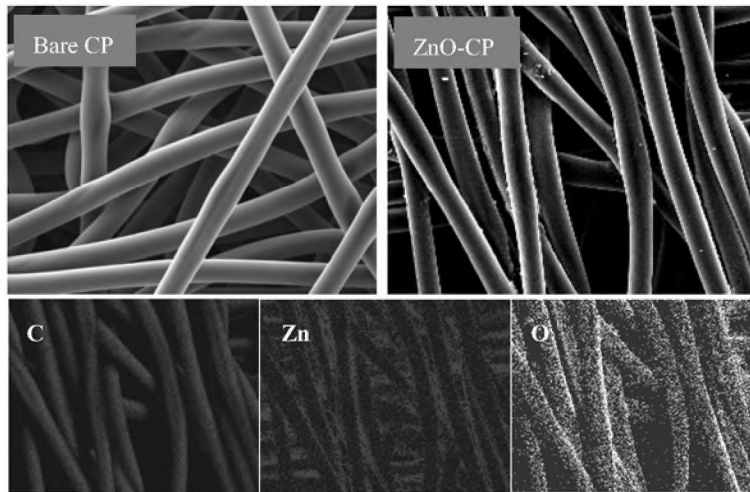


图4

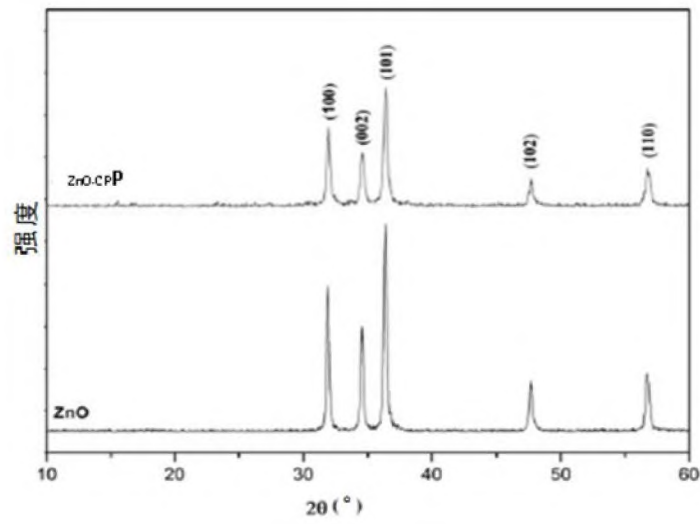


图5

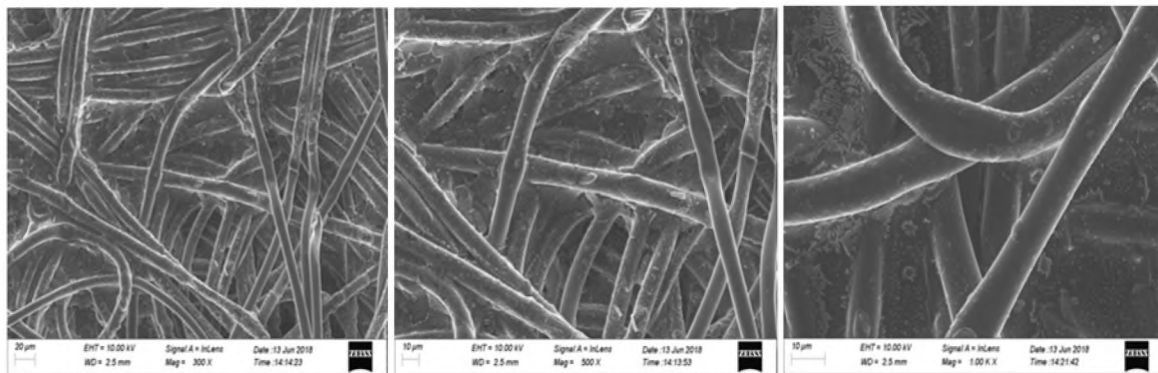


图6

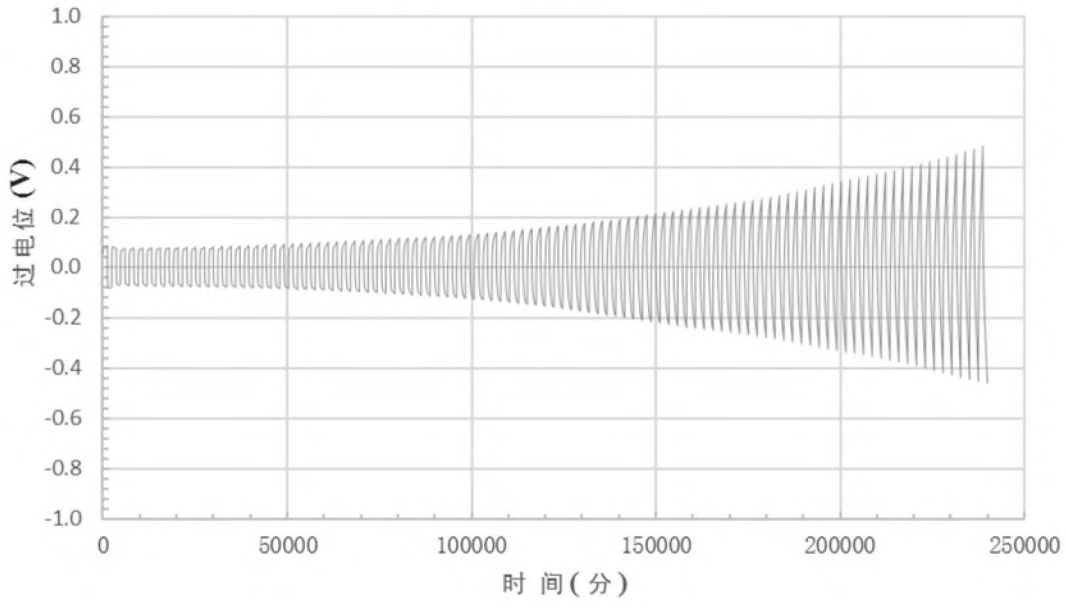


图7

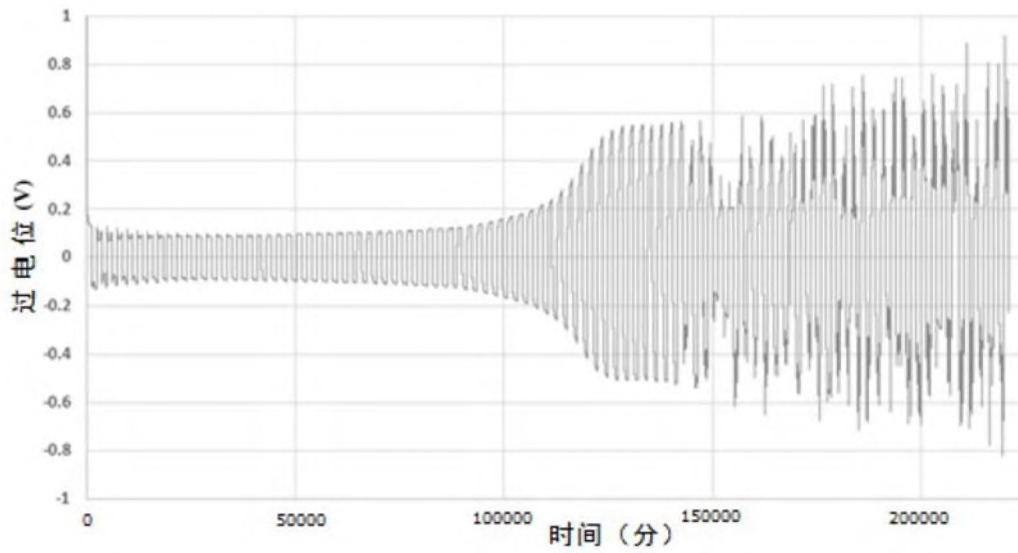


图8

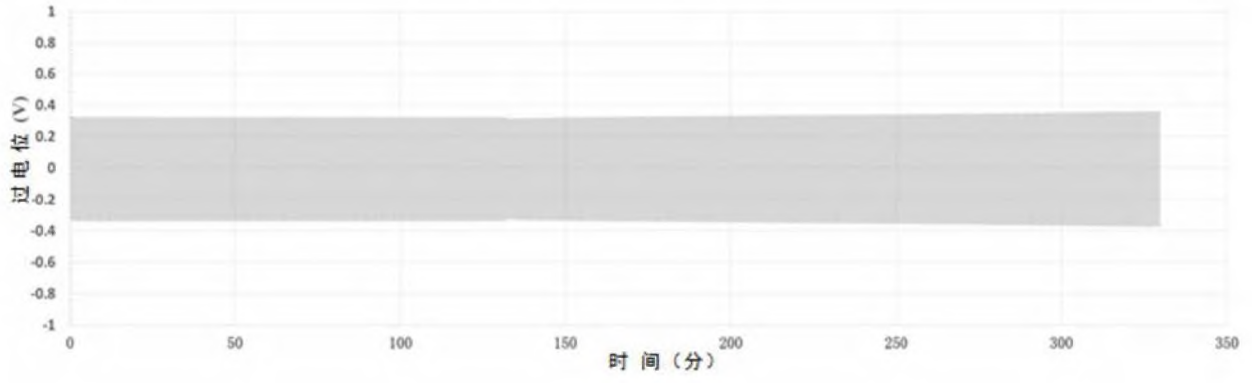


图9