无枝晶金属锂负极用钨青铜改性碳纤维膜集流体

肖岩^{1,2}, 王宏刚^{1,3}, 李线绒¹, 田柱¹, 李雪渊¹, 张玉平², 尤东江², 董才富², 康利涛^{2*}, 姜付义^{2*}

1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024;

2. 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005;

3. 潍柴动力股份有限公司, 潍坊 261001

* E-mail: kangltxy@163.com; fyjiang@ytu.edu.cn

收稿日期: 2019-08-25; 接受日期: 2019-11-20; 网络版发表日期: 2020-02-20

国家自然科学基金(批准号: 51502194, 21606191, 51772257)和山东省重大基础研究计划(编号: ZR2018ZC1459)资助项目

摘要 采用静电纺丝法首先制备了聚丙烯腈-锂钨青铜(PAN-Li_{0.47}WO_{2.89})复合纤维膜, 后经预氧化、碳化处理获得锂钨青铜改性的碳纤维膜复合集流体(C_(PAN)-Li_{0.47}WO_{2.89})。作为金属锂负极集流体, 该复合纤维膜具有导电率高、比表面积大(52.84 m² g⁻¹)等优点, 可以有效降低集流体表面的锂沉积电流密度与锂沉积量; 与此同时, 在复合纤维中引入的高亲锂性Li_{0.47}WO_{2.89}可以有效降低锂沉积成核过电势、增加晶核密度, 改善锂沉积-剥离反应的可逆性与均匀性。在0.5 mA cm⁻²电流密度、0.5 mAh cm⁻²锂沉积量条件下, C_(PAN)-Li_{0.47}WO_{2.89}复合纤维膜经过1000次充放电循环后库仑效率仍高达99.4%, 而铜集流体和C_(PAN)纤维膜集流体在100和800次循环后, 库仑效率已经分别降至8.5%和64.6%。本研究为高性能金属锂电池开发提供了新的设计思路。

关键词 碳纤维, Li_{0.47}WO_{2.89}, 锂钨青铜, 金属锂负极, 锂离子电池, 锂枝晶

1 引言

金属锂理论储锂容量是石墨的10余倍(3860 vs. 372 mAh g⁻¹), 采用金属锂取代石墨负极有望大幅度提高锂离子电池的能量密度^[1-3]。然而, 金属锂负极通过锂沉积反应存储锂离子, 在充放电时会因为“尖端效应”而出现局部电场增强, 进而造成锂枝晶生长^[4]。金属锂表面生长出来的锂枝晶作为大尺寸尖端, 又会进一步强化“尖端效应”, 形成一个自增强的恶性循环。

锂枝晶对电池的主要危害包括: (1) 锂枝晶结构疏松, 会增加电池内阻, 降低倍率性能; (2) 锂枝晶的持续生长会引起表面固体电解质膜(SEI膜)的反复破裂与生成, 降低电池库仑效率与循环稳定性^[5-7]; (3) 充放电过程中部分锂枝晶从集流体上脱落, 形成“死锂”造成负极容量损失^[8-10]; (4) 大尺寸锂枝晶会刺穿隔膜导致电池短路引起着火、爆炸等严重事故^[11-13]。

针对锂枝晶问题, 国内外学者开展了大量卓有成效的研究工作。例如, Qian等人^[14]使用4 mol/L双氟磺

引用格式: 肖岩, 王宏刚, 李线绒, 等. 无枝晶金属锂负极用钨青铜改性碳纤维膜集流体. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 562-570

Xiao Y, Wang H G, Li X R, et al. Lithium tungsten bronze modified carbon fiber membrane current collectors for dendrite-free metal lithium anodes (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 562-570, doi: 10.1360/SST-2019-0301

酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, 也即LiFSI)的醚类电解液实现了金属锂的均匀、高可逆性沉积-剥离反应. Zhu等人^[15]使用简便的刮涂方法在金属锂箔表面制备一层均匀的 FeF_2/PVDF 复合人造SEI层, 在阻挡金属锂与电解液反应的同时有效抑制了锂枝晶生长, 将锂负极的稳定充放电时长提升到1300 h以上(测试条件: 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} , 过电位 $\sim 50\text{ mV}$). Li等人^[16]通过聚磷酸与金属锂之间的自发反应在金属锂表面原位包覆了一层 Li_3PO_4 基人造SEI膜, 有效抑制了锂枝晶的生长, 提升了金属锂负极的循环稳定性. 使用 Li_3PO_4 膜改性后, 金属锂负极在 0.5 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 充放电条件下可以稳定循环600 h以上. Yang等人^[17]通过软化学方法将铜箔表面转变为高比表面积铜纤维阵列, 通过降低集流体表面电流密度与锂沉积量来改善金属锂在负极沉积时的均匀性和循环稳定性. Zhang等人^[18]通过在氨气中高温处理石墨烯引入亲锂性含氮官能团, 利用这些官能团引导金属锂均匀成核和沉积; 在200次充放电循环后, 实现了高达98%的锂沉积-剥离库仑效率. Wu等人^[19]以聚丙烯腈为原料, 经静电纺丝和高温碳化处理得到了高含氮量(9.5 at%)、高比表面积三维碳纤维膜, 通过降低集流体表面电流密度, 增加锂沉积成核位点的方法大幅提升了锂负极的循环稳定性. Cui团队^[20]进一步利用原位扫描电子显微镜(SEM)技术观察了金属锂在铜集流体表面的成核行为, 证实增加集流体比表面积和亲锂性有利于金属锂的均匀成核与沉积, 可以有效抑制锂枝晶生长.

为获得高稳定性、高库仑效率锂负极集流体, 本文利用静电纺丝法结合高温碳化处理制备了锂钨青铜改性的聚丙烯腈基碳纤维膜复合集流体($\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$). 利用聚丙烯腈基碳纤维膜($\text{C}_{(\text{PAN})}$)骨架电阻低、比表面积大($52.84\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)的特点减小锂沉积电流密度和沉积量; 利用高导电、高亲锂性锂钨青铜($\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$)的嵌锂活性与亲锂性降低金属锂沉积的成核过电位, 显著改善了锂沉积/剥离反应的均匀性、可逆性与稳定性. 电化学测试表明, 在 0.5 mA cm^{-2} , 0.5 mAh cm^{-2} 测试条件下, $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维集流体在1000次充放电循环后库仑效率高达99.4%; 而传统的铜集流体和 $\text{C}_{(\text{PAN})}$ 纤维集流体仅经过100和800次循环后, 库仑效率已经降至8.5%和64.6%. 本实验所用 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 制备方法简单、成本低廉, 在金属锂负极及其集流体改性方面具有广阔应用前景.

2 实验

2.1 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 粉末的制备

称取2.10 g氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), 22.90 g钨酸(H_2WO_4)和1.53 g金属钨粉在真空条件下球磨12 h; 将球磨后的物料在氮气中 600°C 退火90 min(升温速率 $6^\circ\text{C}/\text{min}$); 退火样品自然降温后, 在乙醇中砂磨24 h并离心干燥, 即可获得 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 粉末.

2.2 PAN纤维膜和 $\text{PAN-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维膜的制备

将0.2 g $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 粉末加入到87.8 g的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中超声1 h; 然后缓慢加入12 g聚丙烯腈(PAN)粉末, 并搅拌12 h使PAN完成溶解, 获得 $\text{PAN-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纺丝液. 将纺丝液在20 kV电压、1 mL/h供液速率、20 cm接收距离条件下静电纺织成 $\text{PAN-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维(纺丝时间3 h), 收集的复合纤维在 60°C 下干燥12 h. 采用不含 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 的PAN纺丝液制备PAN纤维, 用以制备对照样品.

2.3 $\text{C}_{(\text{PAN})}$ 纤维膜和 $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维膜的制备

首先, 将第2.2节制备的纤维膜进行预氧化处理, 使PAN分子发生环化和脱氢反应, 增强PAN纤维的耐温性, 保证在碳化过程中PAN纤维不熔融不燃烧^[21]. 纤维预氧化与碳化的具体工艺如下: 在空气中将复合纤维以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 230°C 保温20 min, 然后再 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 280°C 保温30 min后自然冷却. 将预氧化的 $\Phi\text{-19 mm}$ 纤维膜在氮气中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 600°C 保温10 min, 之后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 900°C 保温2 h; 自然冷却后即可得到聚丙烯腈基纤维膜(本文中称为 $\text{C}_{(\text{PAN})}$ 纤维膜)和 $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维膜. 本实验制备 $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维膜的过程也可参考图1.

2.4 样品表征

使用Smart lab X射线衍射仪(XRD)分析样品物相; 使用MIRA3 SEM和JEM-2100F透射电子显微镜(TEM)观察样品微观形貌; 使用QUADRASORB SI型比表面积及孔径测试仪分析样品孔结构和比表面积, 测试前样品在 150°C 条件下真空脱气6 h以除去表面吸附物.

图1 (网络版彩图) $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维膜制备流程图

Figure 1 (Color online) Preparation process of $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ composite fibers.

2.5 电化学性能表征

为全面分析电化学性能, 本实验分别组装了LIR 2025型对称电池、半电池和全电池。所有电池组装均采用1 mol/L $LiPF_6$ 的EC:DMC:EMC(体积比=1:1:1, 120 μ L)电解液和 Φ -19 mm的Celgard 2400型隔膜。电池组装在Braun Unilab Pro SP型手套箱中完成。

对称电池与半电池组装: 分别将 $C_{(PAN)}$ 纤维膜和 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维膜覆盖在 Φ -16 mm金属锂片上, 获得 $Li/C_{(PAN)}$ 和 $Li/C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 电极; 采用两片相同的电极(也即金属锂片、 $Li/C_{(PAN)}$ 或者 $Li/C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$)组装对称电池, 用于初步评价纤维膜集流体对锂沉积/剥离行为的影响。分别以铜箔、 $C_{(PAN)}$ 、 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 为正极, 以金属锂片为负极组装半电池; 用于测量在不同集流体上进行锂沉积/剥离反应时的循环伏安曲线、恒电流充放电曲线和库仑效率(剥离截止电压1 V)。

全电池组装: 以质量比8:1:1称量磷酸铁锂($LiFePO_4$)、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF), 将三种原料混合后加入适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂, 研磨成均匀浆料。采用刮涂法在铝箔表面涂覆15 μ m厚正极浆料, 真空条件下70 $^{\circ}$ C干燥12 h后, 将涂覆后的铝箔裁剪成 Φ -16 mm的磷酸铁锂正极片。以预沉积有5 mAh cm^{-2} 金属锂的铜箔、 $C_{(PAN)}$ 、 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 集流体为负极, 分别与磷酸铁锂正极片组装成纽扣电池, 用以初步评价集流体在实际电池中的性能。

3 结果与讨论

XRD分析表明, 实验制备的锂钨青铜为单斜相 $Li_{0.47}WO_{2.89}(Li_9W_{19}O_{55})$, JCPDS卡片号: 45-0166, $a=1.194$ nm, $b=0.3753$ nm, $c=2.197$ nm, 图2(a), 样品中锂/钨摩尔比与反应原料中比例十分接近。由于 $C_{(PAN)}$ -

$Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维膜中 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 含量很低, 因而在其XRD图谱中未检出 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 特征峰, 仅能在15 $^{\circ}$ ~35 $^{\circ}$ 范围内观测到无定形碳的宽衍射峰(图2(b)), 表明碳化处理使PAN转变成为无定形碳。图2(c)和(d)中SEM照片显示, $C_{(PAN)}$ 和 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 纤维膜均由直径200~300 nm的均匀碳纤维交织而成, 在 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维上可见颗粒状 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 晶粒(图2(d)和(e))。N₂吸附-脱附实验表明(II型等温线^[22], 图2(f)), $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维的比表面积高达52.84 m² g⁻¹, 平均孔径为4.27 nm。研究表明^[18,19], 高比表面积三维多孔集流体可以有效减小集流体表面电流密度和锂沉积量, 促进金属锂均匀沉积。

图3(a)为分别采用金属锂片、 $Li/C_{(PAN)}$ 和 $Li/C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 电极组装的对称电池的恒电流循环充放电曲线。其中, 采用未改性金属锂电极的对称电池在循环约800 h后, 电池极化电压快速增大, 表明电极上锂沉积-剥离反应越来越困难, 反应所需驱动力越来越大。采用 $Li/C_{(PAN)}$ 和 $Li/C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 电极的对称电池在长达2000 h的循环周期内, 极化电压变化很小。在更高的充放电电流密度和锂沉积量条件下(图S1), 也可以观测到相近实验结果, 说明 $C_{(PAN)}$ 和 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 集流体上的锂沉积-剥离反应的循环稳定性很高。

图3(b)是分别采用铜箔、 $C_{(PAN)}$ 和 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 集流体与金属锂片组装的半电池在恒电流充放电时的库仑效率, 该参数可以反映金属锂在集流体上发生锂沉积-剥离反应的可逆性。当锂剥离截止电压为1 V时, 铜箔集流体前70次循环时库仑效率在80%~88%之间; 但70次循环后, 库仑效率急剧衰减至10%以下, 这是由于锂枝晶的生长和循环过程中SEI膜的不断破裂/生长消耗电解液所致^[15,23]。采用 $C_{(PAN)}$ 纤维膜集流体虽然大幅提升了锂沉积/剥离反应的库仑效率, 但在750次循环以后, 该电池仍然出现了库仑效率的大幅度降低。而

图 2 (网络版彩图) (a), (b) $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 粉末、 $\text{C}_{(\text{PAN})}$ 和 $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维的 XRD 图谱; (c)~(e) $\text{C}_{(\text{PAN})}$ 和 $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维膜的 SEM 及 TEM 图; (f) $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维的 N_2 等温吸附曲线与孔径分布曲线

Figure 2 (Color online) (a), (b) XRD spectra of prepared lithium tungsten bronze powder, $\text{C}_{(\text{PAN})}$ and $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ composite fiber; (c)~(e) SEM and TEM images of $\text{C}_{(\text{PAN})}$ and $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ composite fiber; (f) nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ composite fiber.

图 3 (网络版彩图) (a) 采用不同集流体的对称电池的恒电流充放电曲线; (b)~(d) 采用不同集流体的半电池的金属锂沉积/剥离库仑效率(b)以及电化学阻抗谱((c), (d))

Figure 3 (Color online) (a) Constant current cycle curves of symmetrical battery cell with different current collectors; (b)~(d) the coulombic efficiency of metal lithium deposition/stripping in semi-cells with different current collectors (b) and electrical impedance spectroscopy ((c), (d)).

采用 $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维膜集流体的半电池在 1000 次循环后库仑效率依然保持在 99.4%，表明该集

流体上的锂沉积-剥离反应具有高度的稳定性与可逆性。在更高电流密度和更大锂沉积量条件下， $\text{C}_{(\text{PAN})}\text{-}$

$\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维集流体提升锂负极稳定性和可逆性的效果依然十分显著(图S2).

图3(c)和(d)是三种半电池在60次循环前后的电化学交流阻抗谱(EIS谱). 在阻抗谱中, 高频区半圆直径可以反映电化学反应的电荷转移电阻大小. 在循环前(图3(c)), $\text{C}_{(\text{PAN})}$ - $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 半电池的电荷转移电阻最小, $\text{C}_{(\text{PAN})}$ 半电池次之, Cu 半电池电荷转移电阻最大. 经过60次循环以后(图3(d)), $\text{C}_{(\text{PAN})}$ 和 Cu 半电池的电荷转移电阻虽然有所降低, 但仍然比 $\text{C}_{(\text{PAN})}$ - $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 半电池的电荷转移电阻高5倍. 图3实验结果再次证实, $\text{C}_{(\text{PAN})}$ - $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 复合纤维集流体确实可以有效改善

锂沉积反应的动力学过程, 提升锂负极循环稳定性.

为分析 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 影响锂沉积行为的内在原因, 取30 μL 浓度1 g/100 mL的 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 乙醇分散液滴涂在铜箔的一部分表面上, 然后进行金属锂沉积试验. 对锂沉积前后的铜箔进行SEM观测发现(图4和图S3), 金属锂主要沉积在 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 一侧, 而在没有 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 涂层的裸露铜箔表面几乎观测不到锂沉积. 这一实验直接证明, $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 确实可以作为亲锂性成核位点, 诱导金属锂在其表面优先沉积^[24,25].

图5显示了沉积有3 mAh cm^{-2} 金属锂的不同集流体的光学照片与SEM显微照片. 在铜箔和 $\text{C}_{(\text{PAN})}$ 集流体

图4 (网络版彩图)部分面积涂覆有 $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ 颗粒的铜箔在锂沉积前后的SEM图(沉积电流密度: 0.5 mA cm^{-2} , 沉积量: 0.1 mAh cm^{-2})

Figure 4 (Color online) SEM images of copper foil partially coated with $\text{Li}_{0.47}\text{WO}_{2.89}$ particles before and after lithium deposition (deposition current density: 0.5 mA cm^{-2} , deposition capacity: 0.1 mAh cm^{-2}).

图5 (网络版彩图)在不同集流体上锂沉积体的形貌(沉积电流密度: 1 mA cm^{-2} , 沉积量: 3 mAh cm^{-2})

Figure 5 (Color online) Morphologies of the Li deposits on different current collectors (deposition current density: 1 mA cm^{-2} , deposition capacity: 3 mAh cm^{-2}).

表面, 均可以观察到金属光泽的锂沉积体; 从SEM显微照片中可以观测到锂沉积体中存在大量微米级锂枝晶(图5(a)和(b), 图S4(a)和(d)). 这种不均匀的锂沉积行为很容易造成金属锂电池库仑效率、循环稳定性的恶化, 甚至电池的短路失效^[11,26]. 不同于以上两种集流体, 金属锂沉积后 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维膜仍然为均匀黑色, 并且在其SEM图中几乎观测不到锂枝晶(图5(c)和图S4(e)和(f)), 表明金属锂均匀沉积到了纤维膜内部. 结合图4和5实验结果可以确定, 高亲锂性 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 颗粒的引入有效改善了复合纤维膜上的锂沉积形为.

图6(a)~(c)为在不同集流体上沉积-剥离金属锂时

的循环伏安曲线. 由于铜箔的亲锂性较差, 因此在锂沉积时需要一个较大的过电位来驱动金属锂的成核过程(图6(a)). 与铜箔不同, $C_{(PAN)}$ 纤维膜为无定形碳材料, 具有储锂活性. 因此, 在向低电压方向扫描时该集流体首先发生嵌锂反应(电压范围 $1.0 \sim 0$ V vs. Li/Li^+)^[27,28], 当电压 <0 V时则主要发生金属锂沉积反应(图6(b)). 值得注意的是, 在上述两个反应过程之间存在一个明显的电流平台, 表明金属锂在该集流体上沉积仍然需要一定的成核过电位. 在 $C_{(PAN)}$ 纤维中引入亲锂性 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 后, 锂沉积电流明显增大, 证明在该集流体上金属锂沉积的反应活性更高(图6(c)). 图6(d)是不同集流体进行金属锂沉积时的电压-时间曲线. 由图可知, 金属锂

图 6 (网络版彩图)采用不同集流体的半电池的循环伏安曲线((a)~(c))、锂沉积电压-时间曲线(d)、锂沉积行为示意图(e)

Figure 6 (Color online) CV curves ((a)~(c)) and Li-plating voltage-time profiles (d) of half battery cells with different current collectors, (e) schematic of Li plating process on different current collectors.

在铜箔上开始沉积时出现较大过电位, 说明锂在铜表面成核势垒较高; 高成核势垒会减少金属锂的晶核数量, 不利于锂的均匀沉积^[18]. $C_{(PAN)}$ 纤维膜在前1 h以嵌锂反应为主; 此后沉积电压缓慢降至0 V以下, 开始发生金属锂沉积过程, 该沉积过程仍然需要一定的成核过电位(1.3~2.0 h范围内). 在 $C_{(PAN)}$ 纤维中引入亲锂性 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 晶粒以后, 锂沉积的成核过电位基本消失, 非常有利于实现均匀锂沉积^[18].

图6(e)使用示意图形象地总结了三种不同集流体的锂沉积行为差异. 在三种集流体中, 铜箔亲锂性差、比表面积小, 单位面积上锂沉积量大, 锂沉积过电位大, 沉积体均匀性差, 内部存在大量的亚微米级锂枝晶(图5(a), 图S4(a)和(b)). $C_{(PAN)}$ 纤维膜比面积高, 锂沉积时表面电流密度低, 单位比表面积上的锂沉积量小, 对锂枝晶生长具有一定的延缓作用. 但是, $C_{(PAN)}$ 纤维亲锂性仍不理想, 金属锂沉积的成核位点依然稀少, 影响后续锂沉积反应的均匀性, 在沉积体中还是存在较多的锂枝晶(图5(b), 图S4(c)和(d)). 在 $C_{(PAN)}$ 纤维上引入的 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 颗粒以后, 在锂沉积体后几乎观测不到锂枝晶的生成(图5(c), 图S4(e)和(f)), 表明 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 作为亲锂性成核位点可以引导金属锂较为均匀地沉积到了纤维膜内部, 大幅度提升锂沉积的均匀性、可逆性与循环稳定性.

为测试不同负极集流体对全电池性能的影响, 将 5 mAh cm^{-2} 金属锂分别沉积在铜箔、 $C_{(PAN)}$ 和 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 纤维膜上作为负极, 与商品化 $LiFePO_4$ 正极组装成全电池进行恒电流充放电测试, 结果如图7所示. 其中, 采用 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维膜集流体的全电池首次放电比容量为 152 mAh g^{-1} , 明显高于采用铜箔和 $C_{(PAN)}$ 纤维膜集流体的电池(138 和 131 mAh g^{-1}). 在后续循环中, 采用铜箔负极集流体的全电池容量衰减最快, 在150次循环后电池已经基本没有容量. 而采用 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 负极集流体的全电池在2000次循环后, 比容量仍保持在 50 mAh g^{-1} 左右, 比采用 $C_{(PAN)}$ 负极集流体的全电池容量高43%. 该测试表明, $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维膜负极集流体确实可以大幅度提

图7 (网络版彩图)采用不同负极集流体的 $LiFePO_4$ -Li全电池的循环稳定性曲线

Figure 7 (Color online) Cycling stability of $LiFePO_4$ -Li batteries with different anode current collectors.

升金属锂电池的循环稳定性.

4 结论

本实验采用静电纺丝法制备出 $PAN-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维, 经预氧化、碳化后得到高导电性和大比表面积 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 复合纤维膜. $C_{(PAN)}$ 骨架能够提供更多反应界面, 而高亲锂性 $Li_{0.47}WO_{2.89}$ 能够降低金属锂沉积过电位, 引导金属锂在复合纤维表面均匀沉积. 将 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 作为集流体沉积一定量金属锂作为锂电池负极, 展现出库仑效率高、循环性良好等优秀的电化学性能. 在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度, 0.5 mAh cm^{-2} 沉积量条件下进行锂沉积/剥离循环测试, Cu集流体半电池经90次循环后库仑效率迅速衰减至10%以下, 而 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 经过1000次循环后库仑效率依然高达99.4%. 用 $LiFePO_4$ 正极和采用不同集流体的锂负极组装全电池并测试其性能发现, 采用Cu负极集流体的全电池经150圈循环后容量已经基本衰减为零, 而采用 $C_{(PAN)}-Li_{0.47}WO_{2.89}$ 负极集流体的全电池经2000次循环后, 依旧保有 50 mAh g^{-1} 容量, 循环稳定性提升十分明显.

补充材料

本文的补充材料见网络版techcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Ding F, Xu W, Chen X, et al. Effects of cesium cations in lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 4043–4049
- Ding F, Xu W, Graff G L, et al. Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4450–4456
- Xu W, Wang J, Ding F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 513–537
- Harry K J, Hallinan D T, Parkinson D Y, et al. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes. *Nat Mater*, 2013, 13: 69–73
- Sacci R L, Black J M, Balke N, et al. Nanoscale imaging of fundamental Li battery chemistry: Solid-electrolyte interphase formation and preferential growth of lithium metal nanoclusters. *Nano Lett*, 2015, 15: 2011–2018
- Jia W, Wang Z, Li J, et al. A dual-phase Li-Ca alloy with a patternable and lithiophilic 3D framework for improving lithium anode performance. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 22377–22384
- Wang L, Zhang L, Wang Q, et al. Long lifespan lithium metal anodes enabled by Al_2O_3 sputter coating. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 16–23
- Steiger J, Kramer D, Mönig R. Mechanisms of dendritic growth investigated by *in situ* light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium. *J Power Sources*, 2014, 261: 112–119
- Zhang X Q, Zhao C Z, Huang J Q, et al. Recent advances in energy chemical engineering of next-generation lithium batteries. *Engineering*, 2018, 4: 831–847
- Jia W, Wang Y, Qu S, et al. ZnF_2 coated three dimensional Li-Ni composite anode for improved performance. *J Materiomics*, 2019, 5: 176–184
- Kim H, Jeong G, Kim Y U, et al. Metallic anodes for next generation secondary batteries. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 9011–9034
- Li L, Chen C, Yu A. New electrochemical energy storage systems based on metallic lithium anode—The research status, problems and challenges of lithium-sulfur, lithium-oxygen and all solid state batteries. *Sci China Chem*, 2017, 60: 1402–1412
- Qu S, Jia W, Wang Y, et al. Air-stable lithium metal anode with sputtered aluminum coating layer for improved performance. *Electrochim Acta*, 2019, 317: 120–127
- Qian J, Henderson W A, Xu W, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat Commun*, 2015, 6: 6362
- Zhu W H, Zhou X F, Liu Z P, et al. A hybrid FeF_2/PVDF protective layer for stable metallic lithium anode (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 880–890 [朱文华, 周旭峰, 刘兆平, 等. 用于稳定金属锂负极的 FeF_2/PVDF 复合保护层. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 880–890]
- Li N W, Yin Y X, Yang C P, et al. An artificial solid electrolyte interphase layer for stable lithium metal anodes. *Adv Mater*, 2016, 28: 1853–1858
- Yang C P, Yin Y X, Zhang S F, et al. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes. *Nat Commun*, 2015, 6: 8058
- Zhang R, Chen X R, Chen X, et al. Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7764–7768
- Wu H, Zhang Y, Deng Y, et al. A lightweight carbon nanofiber-based 3D structured matrix with high nitrogen-doping level for lithium metal anodes. *Sci China Mater*, 2019, 62: 87–94
- Pei A, Zheng G, Shi F, et al. Nanoscale nucleation and growth of electrodeposited lithium metal. *Nano Lett*, 2017, 17: 1132–1139
- Zhong J. Study on polyacrylonitrile nanofiber prepared by electrospinning and its peroxidation (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2009. 9–10 [钟晶. 静电纺丝法制备聚丙烯腈纤维及其预氧化的研究. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2009. 9–10]
- Rojas F, Kornhauser I, Felipe C, et al. Capillary condensation in heterogeneous mesoporous networks consisting of variable connectivity and pore-size correlation. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 2346–2355
- Chen T, Jia W, Yao Z, et al. Partly lithiated graphitic carbon foam as 3D porous current collectors for dendrite-free lithium metal anodes. *Electrochem Commun*, 2019, 107: 106535
- Sasidharan M, Gunawardhana N, Yoshio M, et al. WO_3 hollow nanospheres for high-lithium storage capacity and good cyclability. *Nano Energy*, 2012, 1: 503–508
- Bao K, Mao W, Liu G, et al. Preparation and electrochemical characterization of ultrathin WO_{3-x}/C nanosheets as anode materials in lithium ion batteries. *Nano Res*, 2017, 10: 1903–1911

- 26 Jia W, Chen T, Wang Y, et al. Porous equipotential body with heterogeneous nucleation sites: A novel 3D composite current collector for lithium metal anode. *Electrochim Acta*, 2019, 309: 460–468
- 27 Zuo T T, Wu X W, Yang C P, et al. Graphitized carbon fibers as multifunctional 3D current collectors for high areal capacity Li anodes. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700389
- 28 Wang Z L, Xu D, Wang H G, et al. *In situ* fabrication of porous graphene electrodes for high-performance energy storage. *ACS Nano*, 2013, 7: 2422–2430

Lithium tungsten bronze modified carbon fiber membrane current collectors for dendrite-free metal lithium anodes

XIAO Yan^{1,2}, WANG HongGang^{1,3}, LI XianRong¹, TIAN Zhu¹, LI XueYuan¹, ZHANG YuPing², YOU DongJiang², DONG CaiFu², KANG LiTao² & JIANG FuYi²

¹ College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

² School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

³ Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261001, China

Polyacrylonitrile-lithium tungsten bronze (PAN-Li_{0.47}WO_{2.89}) composite fiber membranes are prepared by electrospinning and then pre-oxidized and carbonized to obtain lithium tungsten bronze modified polyacrylonitrile-based composite carbon fiber membrane current collectors (C_(PAN)-Li_{0.47}WO_{2.89}). The composite fiber membranes offer the attractive advantages of high electrical conductivity and large specific surface area (52.84 m² g⁻¹), reducing the amount of surface lithium deposition and deposition current density. Additionally, introducing lithiophilic Li_{0.47}WO_{2.89} into the fibers, effectively improves the reversibility and uniformity of the lithium deposition-stripping reaction by reducing nucleation overpotential and increasing nuclei density. With these benefits, the C_(PAN)-Li_{0.47}WO_{2.89} composite fibers demonstrate a high coulombic efficiency of 99.4% even after 1000 cycles (0.5 mA cm⁻² current density and 0.5 mAh cm⁻² lithium deposition capacity); whereas, the coulombic efficiency of copper foil and C_(PAN) fiber current collectors is only 8.5% and 64.6% after 100 and 800 cycles, respectively. This study provides a new approach for the development of high-performance metal lithium batteries.

carbon fibers, Li_{0.47}WO_{2.89}, lithium tungsten bronze, lithium metal anode, lithium ion battery, lithium dendrite

doi: [10.1360/SST-2019-0301](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0301)