用于稳定金属锂负极的 FeF_2 /PVDF复合保护层

朱文华^{1,2}, 周旭峰², 刘兆平^{2*}, 施思齐¹, 王达^{1*}

1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 动力电池工程实验室, 浙江省石墨烯应用研究重点实验室, 宁波 315201

* E-mail: liuzp@nimte.ac.cn; dwd0826@shu.edu.cn

收稿日期: 2018-11-01; 接受日期: 2019-02-18; 网络版发表日期: 2019-04-11

国家自然科学基金(批准号: 11747009)和上海市青年科技英才扬帆计划(批准号: 18YF1408700)资助项目

摘要 通过在金属锂箔表面涂覆氟化亚铁(FeF_2)/聚偏氟乙烯(PVDF)的复合保护层, 制备了 FeF_2 /PVDF保护层修饰的改性金属锂负极. 采用扫描电子显微镜(SEM)对循环前后的电极形貌进行表征, 并通过恒电流充放电、电化学交流阻抗谱和倍率等测试对改性金属锂负极的电化学性能进行分析. 研究发现, 与传统的金属锂箔负极相比, 具有保护层的金属锂负极循环后表面无锂枝晶和“死锂”产生, 因此表现出良好的循环稳定性, 恒电流(1 mA/cm^2)充放电循环1300 h, 充放电间的电压迟滞始终稳定保持在50 mV; 该改性金属锂负极与磷酸铁锂正极匹配后的全电池也展现出优异的倍率性能, 在3 C的电流密度下放电比容量依然可以达到110 mAh/g.

关键词 金属锂负极, 无机/有机复合, 保护层, 循环稳定性, 倍率性能

1 引言

锂离子电池自20世纪90年代实现商业化以来, 技术水平与市场规模取得了巨大发展, 其在便携式电子设备和电动汽车等领域的广泛应用也极大地便利了人们的生活^[1-3]. 与此同时, 锂离子电池能量密度的技术瓶颈逐渐显露, 尤其面对电动汽车等新兴应用领域, 现有电池技术已难以满足其对于高能量密度锂离子电池的迫切需求. 其中, 电极材料是决定锂离子电池能量密度的关键, 石墨作为商业化锂离子电池负极材料一直被使用至今, 虽然有诸多优点, 但其理论比容量仅有372 mAh/g, 无法满足高能量密度锂离子电池的技术需求^[4,5]. 因此, 发展具有更高比容量的负极材料来代

替石墨已成为锂离子电池产业的重要技术发展方向. 金属锂作为锂电池负极材料时, 其理论比容量可达3860 mAh/g, 是石墨负极的10倍, 其标准还原电位为 -3.045 V (vs. 标准氢电极, SHE), 比石墨更低, 可使电池具有更高的工作电压, 此外还具有密度低等优势, 因此金属锂被视为高能量密度锂电池的理想负极材料^[6-8]. 然而, 二次锂金属电池存在着严重的安全隐患, 在充放电循环过程中金属锂负极容易形成锂枝晶, 锂枝晶的无限制生长会刺穿隔膜引发电池短路, 导致起火、爆炸等安全问题, 同时枝晶容易断裂脱离电极形成“死锂”, 聚集在电极表面, 使电池内阻升高、容量损失较大, 导致电池循环稳定性差等问题. 所以, 这些方面的缺陷严重制约了金属锂负极的实际应用^[9,10].

引用格式: 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

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, doi: 10.1360/N092018-00363

金属锂电极与有机电解液接触时, 其表面会自发形成天然的固体电解质界面层(solid electrolyte interface, SEI), 并起到钝化的作用^[11]. 然而, 在锂金属不断地剥离/沉积过程中电极会发生无限的体积变化, 导致相对脆弱的SEI层出现明显的裂纹, 使内部的金属锂暴露出来, 继续与电解质反应, 从而不断地消耗电解质与锂离子, 同时裂纹增强了局部的锂离子通量, 导致不均匀的锂沉积, 产生锂枝晶, 可能触发电池内部短路, 最终危及电池运行安全^[12,13]. 因此, 解决这些问题的关键是保持SEI层的完整性, 以保护金属锂负极免受电解质腐蚀, 抑制锂枝晶和“死锂”的形成, 提高电池的循环稳定性. 到目前为止, 人们一直致力于在金属锂负极上设计一种坚固的人造SEI膜. 其中, 一种方法是在金属锂负极上直接用电解质进行原位化学钝化, 通过在电解质中加入化学添加剂, 使金属锂和电解液发生反应产生一层较厚的多孔、有缺陷的天然SEI膜来改善电极的循环性能^[14,15], 但由于锂金属与电解质中多种组分之间化学反应的复杂性, 该钝化层的性能(如: 成分、厚度和缺陷等)很难控制. 另一种有效的方法是通过制备高机械强度的人造保护层来稳定金属锂负极, 采用物理隔离的方式来限制锂金属与电解质的反应以改善电极的循环稳定性. 在此基础上, 开发了各种惰性陶瓷层(如: h-BN ^[16]和 Al_2O_3 ^[17,18]等)以及预形成的锂化合物(如: Li_3PO_4 ^[19]和 Li_3N ^[20]等), 以延长金属锂电池的循环寿命. 然而, 由于此方法较多的是通过磁控溅射或者原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)等技术来实现的, 实验条件要求苛刻(如: 高真空、高温等), 同时这类无机的人造涂层机械柔韧性不足, 在循环过程中会发生开裂或粉化, 无法持续地保护金属锂负极^[21]. 因此, 电池的性能还远远不能令人满意, 这也使得它们在金属锂电池中的应用受到了严重的阻碍.

最近的研究发现, 通过将无机材料与聚合物混合, 构造无机/有机复合保护层, 利用聚合物材料较高的弹性模量, 以提高复合保护层的机械稳定性, 可以有效解决上述问题^[22], 如: He等人^[23]采用PVDF-HFP/ ZnO 复合层对金属锂负极进行涂覆保护, 有效地抑制锂枝晶的生长, 提高电池的循环寿命和库仑效率(Coulombic efficiency, CE); Luo等人^[24]采用 β -PVDF对金属锂负极进行界面保护, 在($1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$)的实际条件下可以稳定循环上百次, 与磷酸铁锂(LFP)组成的全电池也具有较好的循环稳定性. 基于此, 本文提出以氟化

亚铁(FeF_2)和聚偏氟乙烯(PVDF)为原料, 通过简单的制浆涂布工艺, 制备混合涂层用于保护金属锂负极, 这种无机/有机复合保护层作为人造SEI膜具有优异的机械强度、良好的柔韧性和较高的锂离子电导性. 其中, FeF_2 作为锂离子电池的正极活性物质已被广泛研究^[25-27], 该纳米颗粒在循环时与金属锂反应钝化形成 LiF ^[26], 是SEI膜中有益的成分, 具有较高的锂离子电导率, 保证了持续的锂离子迁移通过的能力, 同时PVDF作为交联网络可以增强该保护层的机械稳定性, 防止其开裂、粉化, 从而能长效地保护金属锂负极, 抑制锂枝晶的生长, 提高电极的循环稳定性. 这种无机/有机复合保护层可在室温下制备, 操作简单、容易控制, 可在实际电池制造的标准干燥室中进行. 我们的研究结果可以为锂金属负极保护提供一条工业兼容的途径.

2 实验

2.1 FeF_2/PVDF 保护层修饰的改性金属锂负极的制备

图1为 FeF_2 粉末以及 FeF_2/PVDF 复合保护层修饰的金属锂负极的制备过程. 实验中, 取10 g Fe粉缓慢加入到100 mL质量分数为25%的氟硅酸(H_2SiF_6)水溶液中(容器为塑料烧杯), 然后在45℃条件下水浴加热, 反应12 h后过滤得到绿色的 FeSiF_6 溶液, 将溶液转移到110℃烘箱中蒸干得到 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末, 最后在管式炉中于氩气气氛下200℃煅烧4 h得到 FeF_2 粉末. 取0.9 g FeF_2 粉末, 0.1 g PVDF粉末和3 g N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液, 三者混合搅拌12 h后, 将其刮涂在金属锂箔表面, 在氩气气氛中自然晾干得到有 FeF_2/PVDF 复合保护层修饰的改性金属锂负极.

2.2 电池组装

组装成CR2032型纽扣电池进行电化学性能测试. 恒电流充放电测试中采用对称型电池, 以 FeF_2/PVDF 修饰的金属锂箔为正负极, 对比电池采用未改性的金属锂箔, 以Celgard 2300聚丙烯(PP)薄膜为隔膜, 使用含有1%硝酸锂添加剂的1.0 mol/L双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)的1,3-二氧戊环(DOL)和乙二醇二甲醚(DME)的混合有机溶液(两种溶剂体积比为1:1)为电解液. 全电池电化学性能测试中, 正极以LFP为活性物质,

图1 (网络版彩图) FeF_2/PVDF 复合保护层修饰的金属锂负极的制备流程

Super P炭黑为导电剂, PVDF为黏结剂, 三者按质量比8:1:1混合在NMP溶剂中搅拌均匀, 随后用刮刀刮涂在铝箔集流体上, 80°C 真空干燥12 h后裁压成直径为13 mm的圆片(活性物质载量为 $\sim 5 \text{ mg}/\text{cm}^2$), 负极分别采用 FeF_2/PVDF 修饰的改性金属锂箔为工作电极和未改性的金属锂箔为对比电极, 同样采用PP隔膜, 电解液为1.0 mol/L六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解于体积比为1:1的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)混合溶液。

2.3 材料的结构表征及电化学性能测试

用D8型粉末X射线衍射仪(XRD, AXS)测定材料的晶体结构, 检测条件为: Cu靶 $K\alpha$ 线为辐射源($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 加速电压40 kV, 工作电流为20 mA, 扫描角度范围为 $10^\circ\sim 60^\circ$; 材料的微观形貌用S-4800型冷场扫描电子显微镜(SEM, FEI, Sirion 200)进行分析。

采用LAND-CT2001A型电池测试系统进行电化学性能测试, 恒电流充放电测试的电流密度分别为1和 $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 面积容量固定为 $1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, 全电池倍率测试范围为0.2~3 C (1 C= $170 \text{ mA}/\text{g}$), 充放电电压范围为2~4 V; 电化学阻抗谱(electrochemical impedance spec-

troscopy, EIS)测试采用CHI660C型电化学工作站, 测试的频率范围为100 kHz~0.01 Hz, 振幅为5 mV。

3 结果与讨论

FeF_2 粉末制备参考文献报道的合成方法^[25,28], 反应方程式如式(1)和(2)所示:

图2(a)是制备得到的前驱体 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和产物 FeF_2 的XRD衍射花样, 其中在 $2\theta=18^\circ$, 22° 和 34° 处的衍射峰分别对应 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的(110), (012)和(122)晶面, 在 27° , 33° 和 52° 处的衍射峰分别对应 FeF_2 的(110), (101)和(211)晶面衍射。可以看出, 产物 FeF_2 的衍射花样与标准图(PDF#45-1062)一致, 未出现 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰, 说明合成产物为单一的 FeF_2 相, 其峰型规整, 峰宽较窄, 说明高温煅烧过程中 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全转变成了 FeF_2 , 且结晶程度较高。图2(b)是制备得到的 FeF_2 粉末的SEM图, 从图中看出, FeF_2 颗粒形状呈椭圆棒状, 尺寸为纳米级别, 且大小比较均匀。

图3(a)和(b)是制备得到的有 FeF_2/PVDF 复合保护层修饰的金属锂负极的表面SEM图, 从图中看出, 未循环的 FeF_2/PVDF 保护层修饰的金属锂电极表面平坦, 明显覆盖有一层纳米颗粒且涂层覆盖比较完整, 未发现裸露的金属锂。从高倍率图3(b)中可以清晰地看到, 电极表面的颗粒形状与 FeF_2 的纳米颗粒相吻合, 同时表面呈多孔状, 具有大量的孔隙。为了进一步分析 FeF_2/PVDF 复合保护层的性质, 我们将配制好的复合浆料刮涂在玻璃板上, 烘干后制得 FeF_2/PVDF 复合膜。

图2 (网络版彩图)制备得到的 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 前驱体和 FeF_2 粉末的XRD衍射花样对比(a)以及 FeF_2 粉末的SEM图(b)

图3 (网络版彩图)形貌与物性表征. (a), (b) FeF_2/PVDF 保护层修饰的金属锂负极的表面SEM图; (c) FeF_2/PVDF 复合膜的氮气吸附/脱附等温曲线和相应的孔径分布曲线; (d) N_2 气氛下复合膜的热重曲线

首先, 我们对其进行比表面积以及孔径测试表征, 图3(c)是 FeF_2/PVDF 复合膜的氮气吸附等温曲线和相应的孔径分布曲线, 从图中可以看出该复合膜的BET比表面积为 $7.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径大小为 $12\sim 50 \text{ nm}$ 的介孔, 这些孔隙有利于锂离子的快速扩散, 它们的尺寸比微米级的锂枝晶要小得多, 因此枝晶是无法穿透孔隙进行生长; 另外, 在 N_2 气氛下对 FeF_2/PVDF 复合膜进行热重分析, 如图3(d)所示, 复合膜在 270°C 以上才出现明显的失重现象, 说明其具有良好的热稳定性, 这说明该 FeF_2/PVDF 复合膜在电池环境中会比较稳定, 表现出良好的机械性能和热稳定性。

采用恒电流充放电测试来表征 FeF_2/PVDF 保护层修饰的金属锂负极的循环稳定性. 图4(a)~(c)是纯金属锂箔电极与改性金属锂电极在对称型电池中的电压-时间图, 从图4(a)中可以看出, 当循环容量固定为 $1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, 电流密度恒定为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 随着循环时间的增加, 纯的金属锂箔电极充放电电压迟滞逐渐增大, 从初始的 100 mV 增加到 180 mV 左右, 当循环到 300 h 后, 电压突然下降, 这意味着电池内部已发生短路, 主要是由于在循环过程中金属锂表面产生了大量的枝晶, 枝晶过度生长刺穿隔膜, 导致电池短路. 而以 FeF_2/PVDF 保护层修饰的金属锂箔为电极的电池, 循

环过程中电压迟滞小, 始终保持在 50 mV 左右, 在循环 1300 h 后未发生短路, 稳定性明显提高. 当电流密度增加到 $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 如图4(b)所示, 以纯的金属锂箔为电极的电池电压迟滞迅速增大, 从 100 mV 增加到 250 mV 左右, 当循环到 230 h 后, 电压发生异常抖动, 稳定性变差. 而以 FeF_2/PVDF 保护层修饰的金属锂箔为电极的电池, 即使在较高电流密度下也能实现较小的电压迟滞($\sim 100 \text{ mV}$)、更稳定的循环($\sim 400 \text{ h}$). 当循环容量提高到 $3 \text{ mAh}/\text{cm}^2$, 电流密度仍为 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 如图4(c)所示, 采用纯锂箔的对称电池在有限的循环时间内电压曲线呈波动趋势, 电压极化较大约为 0.45 V , 当循环到 120 h 后平均过电位急剧增大且不稳定. 然而, 采用 FeF_2/PVDF 保护的金属锂箔的对称电池在相同条件下, 表现出较低的过电位(约为 0.15 V), 循环到 600 h 左右电压缓慢增大到 0.2 V , 循环稳定性有了很大的提高. 该结果表明, 以 FeF_2/PVDF 保护层修饰的复合电极可以有效地降低对称电池的电压迟滞现象, 稳定循环行为, 延长电池寿命。

为了进一步突出我们工作中得到的改性金属锂负极良好的循环稳定性, 我们对比分析了最近发表的有关金属锂负极改性的文章中所报道的循环性能, 其中包括界面保护层、三维多孔集流体/支撑体设计等改

图 4 (网络版彩图)两种电池的恒电流充放电性能对比

性方法, 如表1^[29-35]所示, 与其他工作相比, 在相同的测试条件下, 我们这个工作中得到的金属锂负极的循环性能处于较高的水平, 反映出FeF₂/PVDF复合层可以很好地保护金属锂电极。

为了探究FeF₂/PVDF修饰的金属锂电极的界面稳定性, 对循环前后的电池进行了EIS分析。图5(a)和(b)是两种对称型电池的Nyquist曲线对比, 从图5(a)中我们发现, 循环前, 电极未进行电化学过程, 电池阻抗主要以内部的接触电阻为主导, 由于FeF₂/PVDF复合保护层的存在, 以改性金属锂箔为电极的电池内部具有较高的电荷迁移阻抗(~17.5 Ω), 比纯金属锂箔(~11.5 Ω)的要高。从图5(b)中我们发现, 当以恒电流(1 mA/cm²)充放电循环50圈后, 电极经过活化, 电化学阻抗谱发生了显著的变化。由于SEI膜的形成, 此时界面电阻成为主导^[18], 以纯的金属锂箔为电极的电池界面电荷迁移阻抗升高至20 Ω左右, 与此相反, 以改性金属锂箔为电极的电池阻抗仍为17 Ω左右。这是由于经过电化学循环后, 未进行保护的金属锂箔负极表面

因为锂的不均匀沉积而形成锂枝晶, 使电极的比表面积增高, 导致锂金属与电解液反应增多, 形成较多的SEI膜, 使得界面阻抗增加, 同时循环过程中随着锂的不断剥离/沉积, 电极表面会形成“死锂”层, 进一步导致欧姆阻抗增加^[4]。与纯的金属锂箔电极相比, 有保护层的金属锂箔电极的欧姆阻抗较小, 这表明, FeF₂/PVDF的复合保护层能有效地抑制锂枝晶的生长, 阻隔金属锂与电解液的直接接触反应, 避免“死锂”层的形成, 降低电池的欧姆阻抗, 使其具有更好的电荷转移动力学和更稳定的界面。改性的金属锂电极具有较小的界面电阻也很好解释了以修饰电极为负极的电池比纯金属锂箔电池具有更小的电压迟滞现象^[36], 这对金属电极的长期稳定循环具有重要意义。

为了进一步证明该人造复合保护层在锂金属表面上的稳定效果, 我们测量FeF₂/PVDF保护的铜集流体的CE值, 用预储存的Li来确定电极的CE值, 如图5(c)所示, 以纯的铜箔作为集流体的CE开始稳定维持在98%左右, 在100次沉积/剥离循环后迅速衰减到80%以

表 1 不同方法制得的改性金属锂电极的循环性能对比

实验方法	电流密度(循环容量)	极化电压 (mV)	循环时间 (h)	参考文献
LiF-rich coating	1 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	81.6	520	[29]
Carbon paper interlayers	3 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	150	300	[30]
Amorphous Li ₃ PO ₄ film	1 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	150	300	[19]
3D Cu current collector	1 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	20	400	[31]
Cellular graphene scaffold	1 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	110	100	[32]
Carbon cloth as interfacial layer	1 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	73	400	[33]
	3 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	180	130	
CNT sponge as nost	1 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	22	200	[34]
Nanocrevasse-rich carbon fibers	1 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	55	450	[35]
	3 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	110	120	
This work	1 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	50	1300	—
	3 mA/cm ² (1 mAh/cm ²)	100	400

图 5 (网络版彩图)两种电池的Nyquist曲线对比(a)循环前和(b)循环50圈后, (c) FeF_2/PVDF 复合层保护的铜箔和纯铜箔的库仑效率对比, (d) 循环后的 FeF_2/PVDF 复合层保护的锂箔的XRD衍射花样

下, 这是由于锂枝晶的生长以及SEI层连续破裂/修复所致. 与此相反, 以 FeF_2/PVDF 保护的铜箔作为集流体的CE平均维持在98.4%, 这种高效率的性能能够维持200多次循环. 因此, 循环效率的显著提高强烈地表明 FeF_2/PVDF 的复合保护层确实能抑制锂枝晶的生长, 阻隔金属锂与电解液的直接接触反应, 并延缓锂金属表面SEI层的连续破裂/修复, 降低锂的消耗. 我们将循

环后的电极进行XRD表征, 如图5(d)所示, 除了在 $2\theta=36.1^\circ$ 处有金属锂的衍射峰外, 在 65.3° 处显示出LiF的衍射峰, 其次在 44.8° 处微弱的衍射峰意味着Fe单质的存在, 这说明经过电化学循环后的电极表面会发生反应形成LiF, 提高锂离子的迁移能力, 其中也会形成Fe单质, 由于数量较少且包裹在保护层中, 不会对电池性能产生较大的影响. 另外, 在 52.5° 的衍射峰意味着

Li_2O_2 的形成, 可能是测试过程中样品与空气接触发生氧化产生的.

图6是恒电流充放电循环50圈后两种负极形貌的SEM对比图, 电流密度为 1 mA/cm^2 , 循环容量固定为 1 mAh/cm^2 , 进行SEM分析前, 在氩气保护的手套箱中将电池拆卸, 并用碳酸二甲酯(DMC)清洗负极片后严格干燥. 从图6(a)可以看出, 纯的金属锂负极循环后表面形貌起伏大, 形成一些片状的突起(如图中箭头所示), 并有大量随机分布的孔洞和裂缝; 从截面SEM图6(b)中可以看出电极表面变得疏松, 表面有层状物质覆盖; 高倍率SEM图6(c)显示表面聚集了 $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的“死锂”层, 并且与体相的电极分离, 这也充分解释了以金属锂箔为电极的电池循环后界面电阻明显增加的原因. 与此相反, 从图6(d)中看出有 FeF_2/PVDF 复合保护层修饰的金属锂负极循环后表面依然平整, 没有明显的裂纹和孔洞; 从截面图6(e)和(f)中看出电极表面光滑, 无明显的锂枝晶和“死锂”层形成, 表面约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的 FeF_2/PVDF 复合保护层始终与体相的金属锂电极紧密连接, 这说明PVDF的加入增强了该复合保护层的机械稳定性^[24], 稳定的无机/有机复合保护层可以阻挡金属锂与电解液的反应, 有效地抑制锂枝晶的产生, 提高电池的循环稳定性.

为了进一步说明 FeF_2/PVDF 复合保护层修饰的金属锂负极潜在的应用价值, 我们将其与LFP正极匹配, 组装成全电池, 同时和未改性的金属锂箔负极进行对比, 测试了两种全电池的倍率性能. 如图7(a)所示, 改性后的金属锂电池表现出较好的倍率性能, 比容量较

高, 在0.2, 0.5, 1, 2和3 C倍率下放电比容量分别为155, 146, 133, 118和110 mAh/g ; 相反, 传统金属锂箔电池的放电比容量较低, 在上述倍率下的比容量分别为148, 138, 125, 103和92 mAh/g , 尤其在高倍率下, 比容量相差较大. 首次循环电池处于低倍率活化阶段, 比容量值有较小差异, 不会对实验整体结果产生影响, 从整体的倍率曲线变化中可以得出倍率性能的增强得益于负极中电子和锂离子快速运输能力的提高, 可以有效地说明 FeF_2/PVDF 复合保护层的作用. 图7(b)和(c)分别展示了两种全电池在不同倍率下的充放电曲线图, 从图中可以看出, 以 FeF_2/PVDF 复合保护层修饰的金属锂为负极的全电池表现出较小的电压迟滞(充放电平台间的电压差值), 以纯金属锂箔为负极的全电池, 电压极化大, 不同倍率下比容量较低. 主要是由于金属锂箔负极的极不稳定性所导致的, 循环过程中, 尤其在高电流密度下, 金属锂会发生不均匀的沉积和溶解, 形成锂枝晶和“死锂”, 降低电池的电化学性能^[31]. 而改性后的金属锂箔由于有 FeF_2/PVDF 复合保护层的存在, 可以阻挡金属锂与电解液的反应, 稳定了二者的界面, 抑制锂枝晶的生长, 提高了电极的稳定性.

在全电池测试中进一步研究了其高倍率下的长循环性能, 在4 C的电流密度下进行循环测试, 如图8(a)所示, 使用纯锂箔的电池, 比容量在200次循环后开始下降, 350次循环后衰减到约40 mAh/g . 然而, 采用 FeF_2/PVDF 复合层保护的金属锂箔电池表现出良好的容量保持能力, 经370次循环后比容量仍保持在90 mAh/g 以上. 这充分说明 FeF_2/PVDF 复合保护层在

图6 (网络版彩图)循环50圈后纯金属锂箔负极的表面(a)和截面((b), (c))以及 FeF_2/PVDF 复合保护层修饰的金属锂负极表面(d)和截面((e), (f))SEM图

图7 (网络版彩图)两种全电池的倍率性能对比(a)和以纯金属锂箔(b)和 FeF_2/PVDF (c)保护层修饰的金属锂为负极,在不同倍率下的全电池的充放电曲线对比

图8 (网络版彩图)两种全电池的循环性能对比(a); 以纯金属锂箔为负极的全电池循环后的表面(b)和截面(c)SEM图; 以 FeF_2/PVDF 保护层修饰的金属锂为负极的全电池循环后的表面(d)和截面(e)SEM图

锂金属负极全电池结构中的实用价值. 为了进一步证明电极的循环稳定性, 我们分别比较了其在4 C倍率下

50次循环后负极的形貌变化, 从图8(b)的数码照片中看出循环后的纯锂箔负极表面粗糙且黏附有大量黑色的颗粒碎片, SEM图像(图8(b)和(c))进一步揭示了循环后的纯锂箔负极表面形成了锂枝晶, 同时过量的“死锂”在表面聚集, 形成疏松多孔的死锂层, 体积变化较大, 负极的厚度增加. 相反, 采用 FeF_2/PVDF 保护的金属锂箔在循环后电极表面没有发现锂枝晶或“死锂”层, 并且在循环过程中保护层与体相的金属锂紧密贴合, 缓解了体积效应, 电极厚度保持恒定(图8(d)和(e)). 这表明 FeF_2/PVDF 复合保护层可以有效地抑制锂枝晶的生长, 阻隔金属锂与电解液的反应, 在重复的Li沉积/剥离过程中适应体积变化, 形成稳定的界面, 从而提高电池的循环稳定性. 为了进一步突出该改性金属锂负极的实用价值, 我们总结了最近发表的有关金属锂负极改性的文章, 对比分析了基于改性后的金属锂负极的锂电池的能量密度、倍率等性能, 如表2所示, 与其他工作相比, 我们得到的改性金属锂负极与LFP匹配成全电池在测试条件、能量密度和倍率性能等都处于较高的水平.

4 结论

本文通过简单的制浆涂布方法在金属锂箔表面覆

表 2 以不同方法制得的改性金属锂为负极的全电池的循环性能对比

实验方法	电化学性能(能量密度/倍率)	参考文献
Carbon paper interlayers	LFP: 1 C, ~130 mAh/g, ~380次循环	[30]
β -PVDF	LFP: 0.5 C, ~141 mAh/g, ~200次循环	[24]
Cu ₃ N+SBR	LTO: 0.5 C, ~130 mAh/g, ~100次循环	[22]
Organic-inorganic hybrid silicate	LFP: 0.5 C, ~103.6 mAh/g, ~500次循环	[37]
3D Cu current collector	LFP: 1 C, ~127.5 mAh/g, ~400次循环	[31]
Pyrolyzed PAN binder/LiF	LFP: 0.5 C, ~150 mAh/g, ~200次循环	[38]
This work	LFP: 4 C, ~90 mAh/g, ~370次循环	—

盖一层人造的 FeF_2 /PVDF复合保护层, 制备得到无机/有机杂化保护层改性的金属锂电极, 通过对材料进行SEM分析发现, 表面的人造SEI层紧密贴附在金属锂表面, 一方面可以阻挡金属锂与电解液的反应, 另一方面可以有效的抑制锂枝晶的生长。通过电化学测试

发现, 与纯的金属锂箔负极相比, 改性后的电极循环后内阻更低, 电压迟滞更小(<50 mV), 循环寿命更长(>1300 h), 与磷酸铁锂组装成全电池后也展现出更为优异的倍率性能, 表明 FeF_2 /PVDF保护层修饰的金属锂负极具有重要的应用前景。

参考文献

- Liu S F, Wang X L, Xie D, et al. Recent development in lithium metal anodes of liquid-state rechargeable batteries. *J Alloys Compd*, 2018, 730: 135–149
- Zhang R, Li N W, Cheng X B, et al. Advanced micro/nanostructures for lithium metal anodes. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600445
- Wang D, Zhang W, Zheng W, et al. Towards high-safe lithium metal anodes: Suppressing lithium dendrites via tuning surface energy. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600168
- Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 194–206
- Guo Y P, Li H Q, Zhai T Y. Reviving lithium-metal anodes for next-generation high-energy batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700007
- Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review. *Chem Rev*, 2017, 117: 10403–10473
- Zhang K, Lee G H, Park M, et al. Recent developments of the lithium metal anode for rechargeable non-aqueous batteries. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600811
- Xu W, Wang J, Ding F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 513–537
- Aurbach D, Zinigrad E, Cohen Y, et al. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ion*, 2002, 148: 405–416
- Li Z, Huang J, Yann Liaw B, et al. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. *J Power Sources*, 2014, 254: 168–182
- Pinson M B, Bazant M Z. Theory of SEI formation in rechargeable batteries: Capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction. *J Electrochem Soc*, 2012, 160: A243–A250
- Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode. *Adv Sci*, 2016, 3: 1500213
- Aurbach D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *J Power Sources*, 2000, 89: 206–218
- Wu B, Lochala J, Taverne T, et al. The interplay between solid electrolyte interface (SEI) and dendritic lithium growth. *Nano Energy*, 2017, 40: 34–41
- Miao R, Yang J, Feng X, et al. Novel dual-salts electrolyte solution for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries with high cycle reversibility. *J Power Sources*, 2014, 271: 291–297
- Yan K, Lee H W, Gao T, et al. Ultrathin two-dimensional atomic crystals as stable interfacial layer for improvement of lithium metal anode. *Nano*

- [Lett](#), 2014, 14: 6016–6022
- 17 Jing H K, Kong L L, Liu S, et al. Protected lithium anode with porous Al_2O_3 layer for lithium-sulfur battery. [J Mater Chem A](#), 2015, 3: 12213–12219
- 18 Kazyak E, Wood K N, Dasgupta N P. Improved cycle life and stability of lithium metal anodes through ultrathin atomic layer deposition surface treatments. [Chem Mater](#), 2015, 27: 6457–6462
- 19 Wang L, Wang Q, Jia W, et al. Li metal coated with amorphous Li_3PO_4 via magnetron sputtering for stable and long-cycle life lithium metal batteries. [J Power Sources](#), 2017, 342: 175–182
- 20 Wu M, Wen Z, Liu Y, et al. Electrochemical behaviors of a Li_3N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries. [J Power Sources](#), 2011, 196: 8091–8097
- 21 Huang S, Tang L, Najafabadi H S, et al. A highly flexible semi-tubular carbon film for stable lithium metal anodes in high-performance batteries. [Nano Energy](#), 2017, 38: 504–509
- 22 Liu Y, Lin D, Yuen P Y, et al. An artificial solid electrolyte interphase with high Li-ion conductivity, mechanical strength, and flexibility for stable lithium metal anodes. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1605531
- 23 He Y, Zhang Y, Li X, et al. A novel ZnO -based inorganic/organic bilayer with low resistance for Li metal protection. [Energy Storage Mater](#), 2018, 14: 392–401
- 24 Luo J, Fang C C, Wu N L. High polarity poly(vinylidene difluoride) thin coating for dendrite-free and high-performance lithium metal anodes. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1701482
- 25 Gu W, Magasinski A, Zdyrko B, et al. Metal fluorides nanoconfined in carbon nanopores as reversible high capacity cathodes for Li and Li-ion rechargeable batteries: FeF_2 as an example. [Adv Energy Mater](#), 2015, 5: 1401148
- 26 Wang F, Yu H C, Chen M H, et al. Tracking lithium transport and electrochemical reactions in nanoparticles. [Nat Commun](#), 2012, 3: 1201
- 27 Martha S K, Nanda J, Zhou H, et al. Electrode architectures for high capacity multivalent conversion compounds: Iron (II and III) fluoride. [RSC Adv](#), 2014, 4: 6730
- 28 Pereira N, Badway F, Wartelsky M, et al. Iron oxyfluorides as high capacity cathode materials for lithium batteries. [J Electrochem Soc](#), 2009, 156: A407
- 29 Yuan Y, Wu F, Bai Y, et al. Regulating Li deposition by constructing LiF -rich host for dendrite-free lithium metal anode. [Energy Storage Mater](#), 2019, 16: 411–418
- 30 Zhao Y, Sun Q, Li X, et al. Carbon paper interlayers: A universal and effective approach for highly stable Li metal anodes. [Nano Energy](#), 2018, 43: 368–375
- 31 Zhao H, Lei D, He Y B, et al. Compact 3D copper with uniform porous structure derived by electrochemical dealloying as dendrite-free lithium metal anode current collector. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1800266
- 32 Deng W, Zhou X, Fang Q, et al. Microscale lithium metal stored inside cellular graphene scaffold toward advanced metallic lithium anodes. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1703152
- 33 Zhou Y, Han Y, Zhang H, et al. A carbon cloth-based lithium composite anode for high-performance lithium metal batteries. [Energy Storage Mater](#), 2018, 14: 222–229
- 34 Shen F, Zhang F, Zheng Y, et al. Direct growth of 3D host on Cu foil for stable lithium metal anode. [Energy Storage Mater](#), 2018, 13: 323–328
- 35 Go W, Kim M H, Park J, et al. Nanocrevasse-rich carbon fibers for stable lithium and sodium metal anodes. [Nano Lett](#), 2018, 1504–1511
- 36 Bieker G, Winter M, Bieker P. Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode. [Phys Chem Chem Phys](#), 2015, 17: 8670–8679
- 37 Liu F, Xiao Q, Wu H B, et al. Fabrication of hybrid silicate coatings by a simple vapor deposition method for lithium metal anodes. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1701744
- 38 Liang Z, Zheng G, Liu C, et al. Polymer nanofiber-guided uniform lithium deposition for battery electrodes. [Nano Lett](#), 2015, 15: 2910–2916

A hybrid FeF₂/PVDF protective layer for stable metallic lithium anode

ZHU WenHua^{1,2}, ZHOU XuFeng², LIU ZhaoPing², SHI SiQi¹ & WANG Da¹

¹ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² Key Laboratory of Graphene Technologies and Applications of Zhejiang Province and Advanced Li-ion Battery Engineering Laboratory, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

A FeF₂/PVDF protective layer modified metallic lithium anode was prepared by coating a hybrid layer of ferrous fluoride (FeF₂) and polyvinylidene fluoride (PVDF) on the surface of the lithium foil. The morphology of the electrode before and after cycling was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical properties of the modified metallic lithium anode were analyzed by the galvanostatic charge/discharge, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and rate test. Compared with the traditional lithium foil anode, the metallic lithium anode with protective layer has no lithium dendrite and “dead lithium” on the surface after cycling. Therefore, it shows good cyclic stability, and the voltage hysteresis between charge and discharge keeps steady at 20 mV after galvanostatic (1 mA/cm²) charge/discharge cycling for 360 h. A full battery using modified metallic lithium anode and lithium iron phosphate cathode into also exhibits excellent rate performance, whose discharge specific capacity can still reach 110 mAh/g at the current density of 3 C.

metallic lithium anode, inorganic/organic composite, protective layer, cycle stability, rate performance

doi: [10.1360/N092018-00363](https://doi.org/10.1360/N092018-00363)