[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201705021

www.whxb.pku.edu.cn

球形碳颗粒用于高效稳定“金属锂储藏室”

张 强

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

An Efficient and Stable Li Metal Reservoir in Spherical Carbon Granules

ZHANG Qiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

随着便携式电子、电动车和储能电网的快速发展, 亟需开发高能量密度的二次电池体系。金属锂具有高的理论比容量($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 低的密度($0.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和最低的还原电位(相对于标准氢电位为 -3.04 V)。因此, 利用金属锂代替传统石墨为负极获得的金属锂二次电池是一种极具应用前景的高比能二次电池¹⁻³。然而, 锂/电解质界面不均匀的锂离子和电荷传输, 导致形成锂枝晶, “死锂”和不稳定的固体电解质膜, 阻碍了金属锂在二次电池中的实际应用⁴⁻⁹。金属锂二次电池在实际应用中还存在锂的利用率低和锂的损失大等问题。在构筑锂金属电池时, 为了提高金属锂负极的效率和循环寿命, 负极一般需采用过量的金属锂(目前一般过量 300%, 对应锂的利用率仅为 33.3%)。过量的锂会增加电池的重量, 降低电池的能量密度。

近日, 中国科学院化学研究所郭玉国研究员课题组首次提出一种高效稳定的锂“储藏室”, 实现了金属锂/电解质界面的均匀调控, 有效地解决了金属锂在安全性和循环稳定性等方面的问题, 相关结果发表在 *Journal of the American Chemical Society* 杂志上¹⁰。通过化学气相沉积法, 在三维导电骨架上生长类洋葱状、石墨化的球形碳颗粒组装的三维导电网络, 并用作锂的“储藏室”, 通过电化学沉积将金属锂负载到石墨碳层间。一方面, 金属锂以纳米尺寸容纳于石墨碳中, 表现出高电化学活性; 另一方面, 锂表面的石墨碳层作为一种人造的 SEI 层, 可以有效阻止金属锂与电解液反应。球形石墨碳可以为锂离子提供更多的沉积位点, 有效避免锂枝晶沿着单一方向生长, 难以发生刺穿隔膜的现象。

在沉积过程中, 锂先嵌入到石墨层中与碳反

应形成 Li/C 化合物, 然后沉积到纳孔碳中。石墨碳颗粒球形后, 离域 π 电子在石墨碳层平面内自由迁移受阻, 电子容易被石墨碳原子捕捉, 增强石墨碳表面的负电性。嵌锂后, 在形成 Li/C 插层化合物过程中, 电子云会进一步偏向碳, 增强石墨碳表面的负电性。因此, 石墨碳表面更亲锂离子, 有利于锂在碳球表面均匀沉积, 呈现出无锂枝晶的形貌。此外, 循环过程中, 金属锂会出现不可逆损失, Li/C 插层化合物中的锂会缓慢释放出来补偿损失的锂, 保证锂负极的长循环稳定性。得益于上述优点, 构筑的锂负极表现出高的锂利用率(> 95%)和稳定的长循环(500 圈)。为了验证该锂负极的可行性, 该课题组将其与磷酸铁锂(LiFePO_4)组装成全电池, 在负极锂仅过量 5%时, 1C 倍率下依然可以实现 1000 圈的长循环。

这一研究结果深入分析了锂枝晶形成的根本原因, 结合石墨碳材料的结构优势, 提出“锂储藏室”的概念。所得球形碳颗粒能够实现高的锂利用率和稳定的电化学性能, 是金属锂负极研究的重要突破。该研究提供了碳材料作为金属锂负极骨架的理论新见解, 为可再充的金属二次电池的发展提供了新思路和新途径。

References

- (1) Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587. doi: 10.1021/cm901452z
- (2) Xu, W.; Wang, J.; Ding, F.; Chen, X.; Nasybulin, E.; Zhang, Y.; Zhang, J.-G. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 513. doi: 10.1039/c3ee40795k
- (3) Zhang, R.; Cheng, X. B.; Zhao, C. Z.; Peng, H. J.; Shi, J. L.; Huang, J. Q.; Wang, J.; Wei, F.; Zhang, Q. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2155. doi: 10.1002/adma.201504117
- (4) Yan, K.; Lu, Z.; Lee, H.-W.; Xiong, F.; Hsu, P.-C.; Li, Y.; Zhao, J.; Chu, S.; Cui, Y. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16010. doi: 10.1038/NENERGY.2016.10
- (5) Xu, K. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503. doi: 10.1021/cr500003w
- (6) Qian, J.; Henderson, W. A.; Xu, W.; Bhattacharya, P.; Engelhard, M.; Borodin, O.; Zhang, J.-G. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6362. doi: 10.1038/ncomms7362
- (7) Lin, D.; Liu, Y.; Liang, Z.; Lee, H.-W.; Sun, J.; Wang, H.; Yan, K.; Xie, J.; Cui, Y. *Nat. Nanotech.* **2016**, *11*, 626. doi: 10.1038/NNANO.2016.32
- (8) Cheng, X.-B.; Peng, H.-J.; Huang, J.-Q.; Zhang, R.; Zhao, C.-Z.; Zhang, Q. *ACS Nano* **2015**, *9*, 6373. doi: 10.1021/acsnano.5b01990
- (9) Zhang, X.-Q.; Cheng, X.-B.; Chen, X.; Yan, C.; Zhang, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1605989. doi: 10.1002/adfm.201605989
- (10) Ye, H.; Xin, S.; Yin, Y.-X.; Li, J.-Y.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, doi: 10.1021/jacs.7b01763