



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114635200 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 17

(21) 申请号 202210241984.7

H01M 10/052 (2010.01)

(22) 申请日 2022.03.11

(71) 申请人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72) 发明人 林小萍 陈茂华 谢远森

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

专利代理师 王运佳

(51) Int. Cl.

D01F 9/10 (2006.01)

D01F 1/08 (2006.01)

D06M 15/256 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

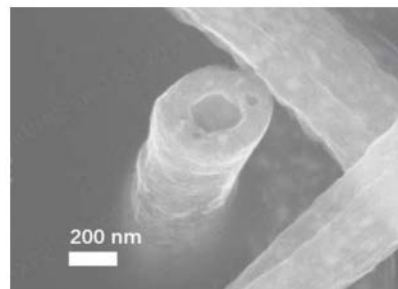
权利要求书1页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

管状纳米纤维材料、负极极片及锂金属电池

(57) 摘要

本申请涉及一种管状纳米纤维材料,其中所述管状纳米纤维具有中空管道,所述中空管道沿纳米纤维管轴向延伸;所述管状纳米纤维的管壁分布有亲锂材料;所述管状纳米纤维的两端为封闭结构。本申请还涉及包含所述管状纳米纤维材料的负极极片以及电化学装置和电子装置。



1. 一种管状纳米纤维材料,其中所述管状纳米纤维具有中空管道,所述中空管道沿纳米纤维管轴向延伸;所述管状纳米纤维的管壁上分布有亲锂材料;所述管状纳米纤维的两端为封闭结构。

2. 根据权利要求1所述的管状纳米纤维材料,所述管状纳米纤维材料的离子电导率大于 10^{-4}S/m 。

3. 根据权利要求1所述的管状纳米纤维材料,其中基于所述管状纳米纤维材料的总重量计,所述亲锂材料的重量百分含量为10-80重量%。

4. 根据权利要求1所述的管状纳米纤维材料,所述亲锂材料选自以下至少一种:

(1) 金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物或金属碳化物中的至少一种,

优选地,所述金属单质及其合金包括Ag、Au、Zn、及其合金中的至少一种,

优选地,所述金属氧化物包括 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Co_3O_4 或 Fe_2O_3 中的至少一种,

优选地,所述金属氮化物包括 Mo_2N_3 ,

优选地,所述金属硫化物包括 MoS_2 或 SnS_2 中的至少一种,

优选地,所述金属碳化物包括 FeC ;

(2) 带润湿性官能团的金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物或金属碳化物中的至少一种,其中所述润湿官能团包括羟基、酯基、羧基、氨基、磺酸基中的至少一种;或

(3) 具有润湿官能团的所述管状纳米纤维材料,其中所述润湿官能团包括羟基、酯基、羧基、氨基、磺酸基中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的管状纳米纤维材料,其中基于所述管状纳米纤维材料的总重量计,所述亲锂材料的重量百分含量沿管状纳米纤维材料管壁的径向由管内向管外递减分布。

6. 根据权利要求1所述的管状纳米纤维材料,其中所述管状纳米纤维材料满足以下条件:

(1) 所述管状纳米纤维的直径R为100nm至 $2\mu\text{m}$;以及

(2) 所述管状纳米纤维的壁厚d为50nm至500nm。

7. 根据权利要求6所述的管状纳米纤维材料,所述管状纳米纤维的直径R、管壁厚d与管状纳米纤维的孔隙率p满足以下关系式:

$$2 \leq \frac{R-2d}{d} \leq \frac{\sqrt{p}}{1-\sqrt{p}}$$

其中所述孔隙率p为50%-85%。

8. 一种负极极片,包括负极集流体以及位于所述负极集流体上的三维骨架层,其中所述三维骨架层包括根据权利要求1-7中任一项所述的管状纳米纤维材料。

9. 根据权利要求8所述的负极极片,其中,所述三维骨架层满足以下条件:

(1) 所述三维骨架层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$,优选地为 $30\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$;以及

(2) 所述三维骨架层的孔隙率为65%至95%,优选地为70%至90%。

10. 一种锂金属电池,包括根据权利要求8-9中任一项所述的负极极片。

管状纳米纤维材料、负极极片及锂金属电池

技术领域

[0001] 本申请涉及储能技术领域,更具体而言涉及管状纳米纤维材料、负极极片及包含所述负极极片的锂金属电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、工作电压高、自放电率低、体积小、重量轻等优势,在消费电子领域具有广泛的应用。目前随着电动汽车和可移动电子设备的高速发展,人们对于锂离子电池的能量密度、安全性、循环性能的要求越来越高。

[0003] 锂金属是所有金属元素中相对原子质量最小(6.94)、标准电极电位(-3.045V)最低的金属,其理论比容量高达3860mAh/g,是目前发现的质量比能量最大的金属之一。因此,利用锂金属作为负极材料,可以极大提高电池的能量密度以及工作电压。但是,锂金属直接作为电池负极材料存在大量的问题,例如锂金属的活泼性较高容易与电解液中的物质发生副反应、易形成“枝晶”和“死锂”、在电池循环过程中不断的发生体积膨胀收缩破坏电极结构和SEI(solid electrolyte interphase)膜,导致锂金属电池循环寿命、库伦效率降低、产生安全隐患等问题,影响锂金属在负极中的应用。

发明内容

[0004] 本申请是鉴于上述现有技术中存在的问题而进行的,其目的在于提供一种管状纳米纤维材料,以解决上述问题,即减少锂金属与电解液的副反应、抑制“枝晶”和“死锂”的产生、解决膨胀-收缩过程中导致的界面剥离和SEI破碎,提升锂金属电池的循环性能和容量性能,降低体积膨胀率以及提高其库伦效率。

[0005] 为了达到上述目的,本申请提供了一种管状纳米纤维材料、包含所述管状纳米纤维材料的负极极片,以及包含所述负极极片的锂金属电池。

[0006] 在一个方面,本申请提供一种管状纳米纤维材料,其中所述管状纳米纤维具有中空管道,所述中空管道沿纳米纤维管轴向延伸;所述管状纳米纤维的管壁上分布有亲锂材料;所述管状纳米纤维的两端为封闭结构。

[0007] 在任意实施方式中,所述管状纳米纤维材料具有的离子电导率大于 10^{-4} S/m。

[0008] 在任意实施方式中,所述亲锂材料的含量沿管状纳米纤维材料管壁的径向由管内向管外以浓度递减的方式分布。

[0009] 在任意实施方式中,所述亲锂材料选自以下:

[0010] (1) 金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物或金属碳化物中的至少一种,

[0011] 优选地,所述金属单质及其合金包括Ag、Au、Zn、及其合金中的至少一种,

[0012] 优选地,所述金属氧化物包括 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Co_3O_4 或 Fe_2O_3 中的至少一种,

[0013] 优选地,所述金属氮化物包括 Mo_2N_3 ,

[0014] 优选地,所述金属硫化物包括 MoS_2 或 SnS_2 中的至少一种,

[0015] 优选地,所述金属碳化物包括FeC;

[0016] (2)带润湿性官能团的金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物或金属碳化物中的至少一种,其中所述润湿官能团包括羟基、酯基、羧基、氨基、磺酸基中的至少一种,

[0017] 优选地,所述的金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物和金属碳化物如(1)中所定义;

[0018] 或者

[0019] 亲锂材料由所述管状纳米纤维材料结合润湿官能团形成,其中所述润湿官能团包括羟基、酯基、羧基、氨基、磺酸基中的至少一种。

[0020] 在任意实施方式中,基于管状纳米纤维材料的总重量计,所述亲锂材料的重量百分含量为10-80重量%。

[0021] 在任意实施方式中,所述管状纳米纤维材料满足以下条件:

[0022] (1)所述管状纳米纤维的直径R为100nm至2 μ m;以及

[0023] (2)所述管状纳米纤维的壁厚d为50nm至500nm。

[0024] 在任意实施方式中,所述管状纳米纤维的直径R、管壁厚d与管状纳米纤维的孔隙率p满足以下关系式:

$$[0025] \quad 2 \leq \frac{R-2d}{d} \leq \frac{\sqrt{p}}{1-\sqrt{p}}$$

[0026] 其中所述孔隙率p为50%-85%。

[0027] 在第二方面,本申请提供一种负极极片,包括三维骨架层,其中所述三维骨架层包括所述的管状纳米纤维材料。

[0028] 在任意实施方式中,所述三维骨架层满足以下条件:

[0029] (1)所述三维骨架层的厚度为30 μ m至200 μ m,优选地为30 μ m至100 μ m;以及

[0030] (2)所述三维骨架层的孔隙率为65%至95%,优选地为70%至90%。

[0031] 在第三方面,本申请提供一种锂金属电池,包括上述的负极极片。

[0032] 在第四方面,本申请提供一种电子装置,包括上述的锂金属电池。

[0033] 本申请的管状纳米纤维材料,其为封闭的管状结构且管壁上分布有亲锂材料,可实现锂金属在管壁中空结构中沉积,实现对沉积位置与沉积方向的精确控制;同时,锂金属沉积在管状结构中,能够抑制“枝晶”和“死锂”的产生,进一步减缓体积膨胀;所述纤维封闭的管状结构,避免电解液进入,从而避免电解液与沉积锂接触,避免副反应。由此,本申请的管状纳米纤维材料应用于负极能够大幅度改善锂金属电池的容量性能与循环稳定性,提高其库伦效率。

附图说明

[0034] 图1本申请的管状纳米纤维的中空结构的扫描电子显微镜照片;

[0035] 图2本申请的管状纳米纤维的封端结构的扫描电子显微镜照片;

[0036] 图3本申请的含亲锂材料的管状纳米纤维的结构示意图;

[0037] 图4本申请中锂金属沉积位置示意图,其中位置1是指管状纳米纤维的内壁,位置2

是指管状纳米纤维的外壁(即,管状纳米纤维与保护层的层间隙内),位置3是管状纳米纤维之间的空隙;

[0038] 图5本申请的管状纳米纤维的直径和壁厚示意图。

具体实施方式

[0039] 为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本申请实施例,对本申请的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请提供的技术方案及所给出的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0040] 在本说明书中,除非经特别指定或限定之外,相对性的用词例如:“中央的”、“纵向的”、“侧向的”、“前方的”、“后方的”、“右方的”、“左方的”、“内部的”、“外部的”、“较低的”、“较高的”、“水平的”、“垂直的”、“高于”、“低于”、“上方的”、“下方的”、“顶部的”、“底部的”以及其衍生性的用词(例如“水平地”、“向下地”、“向上地”等等)应该解释成引用在讨论中所描述或在附图中所指示的方向。这些相对性的用词仅用于描述上的方便,且并不要求将本申请以特定的方向建构或操作。

[0041] 再者,为便于描述,“第一”、“第二”、“第三”等等可在本文中用于区分一个图或一系列图的不同组件。“第一”、“第二”、“第三”等不意欲描述对应组件。

[0042] 在本申请具体实施方式及权利要求书中,术语“大致”、“大体上”、“实质”及“约”用以描述及说明小的变化。当与事件或情形结合使用时,所述术语可指代其中事件或情形精确发生的例子以及其中事件或情形极近似地发生的例子。举例来说,当结合数值使用时,术语可指代小于或等于所述数值的 $\pm 10\%$ 的变化范围,例如小于或等于 $\pm 5\%$ 、小于或等于 $\pm 4\%$ 、小于或等于 $\pm 3\%$ 、小于或等于 $\pm 2\%$ 、小于或等于 $\pm 1\%$ 、小于或等于 $\pm 0.5\%$ 、小于或等于 $\pm 0.1\%$ 、或小于或等于 $\pm 0.05\%$ 。

[0043] 另外,有时在本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解,此类范围格式是用于便利及简洁起见,且应灵活地理解,不仅包含明确地指定为范围限制的数值,而且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围,如同明确地指定每一数值及子范围一般。

[0044] 在具体实施方式及权利要求书中,由术语“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如,如果列出项目A及B,那么短语“A及B中的至少一种”意味着仅A;仅B;或A及B。在另一实例中,如果列出项目A、B及C,那么短语“A、B及C中的至少一种”意味着仅A;或仅B;仅C;A及B(排除C);A及C(排除B);B及C(排除A);或A、B及C的全部。项目A可包含单个组分或多个组分。项目B可包含单个组分或多个组分。项目C可包含单个组分或多个组分。

[0045] 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定,给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的,选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的,并且可以进行任意地组合,即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如,如果针对特定参数列出了60-120和80-110的范围,理解为60-110和80-120的范围也是预料到的。此外,如果列出的最小范围值1和2,和如果列出了最大范围值3,4和5,则下面的范围可全部预料到:1-3、1-4、1-5、2-3、2-4和2-5。在本申请中,除非有其他说明,数值范围“a-b”表示a到b之间的任意实数组合的缩略表示,其中a和b都是

实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12等。

[0046] 如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

[0047] 如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

[0048] 如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

[0049] 如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

[0050] 本申请中使用的术语“以上”、“以下”包含本数，例如“一种以上”是指一种或多种，“A和B中的一种以上”是指“A”、“B”或“A和B”。

[0051] 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A或B”表示“A、B、或A和B两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A或B”：A为真(或存在)并且B为假(或不存在)；A为假(或不存在)而B为真(或存在)；或A和B都为真(或存在)。

[0052] 除非另有说明，否则本申请上下文中的含量和百分比均基于重量计。

[0053] 除非另有说明，本申请所使用的所有技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。

[0054] 本申请中，锂金属电池通常包括负极极片、正极极片、隔离膜以及电解质。

[0055] 本申请中，正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括正极活性材料。正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物(如 LiCoO_2)、锂镍氧化物(如 LiNiO_2)、锂锰氧化物(如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4)、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物(如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (也可以简称为NCM333)、锂镍钴铝氧化物(如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂(如 LiFePO_4 (也可以简称为LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂(如 LiMnPO_4)、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

[0056] 正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体，例如，作为金属箔片，可采用铝箔；作为复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高

分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

[0057] 在一些实施方式中,正极膜层还包括粘结剂。作为示例,所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

[0058] 在一些实施方式中,正极膜层还包括导电剂。作为示例,所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[0059] 在一些实施方式中,可以通过以下方式制备正极极片:将上述用于制备正极极片的组分,例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮)中,形成正极浆料;将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、冷压等工序后,即可得到正极极片。

[0060] 本申请中,负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的根据本申请的三维骨架层,所述三维骨架层包括所述管状纳米纤维材料。

[0061] 作为示例,负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,三维骨架层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

[0062] 在一些实施方式中,所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

[0063] 在一些实施方式中,所述负极极片还包括位于所述负极集流体和所述三维骨架层之间的锂金属层。所述锂金属层可以为连续形态,也可以为不连续形态。所述锂金属层的厚度也不受到具体的限制,可以根据实际需求进行调节。例如,所述锂金属层的厚度可以为10 μm 至25 μm 。

[0064] 在一些实施方式中,可以对所述负极极片进行预先补锂。预补锂时,可以采用冷压、热压、电化学补锂或者物理气相沉积(PVD)等方式进行;可以使用锂金属粉进行预先补锂。

[0065] 本申请的负极极片可以按照本领域常规的方法制备。例如,将三维骨架层、锂金属层依次堆叠后置于负极集流体表面,之后通过辊压的方式使其层叠在一起,得到负极极片。

[0066] 电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请中,对电解质的种类没有具体的限制,可根据需求进行选择。例如,电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

[0067] 在一些实施方式中,所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

[0068] 在一些实施方式中,电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂铝酸锂、四氯铝酸锂、氯化锂、氟化锂、全氟丁基磺酸

锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

[0069] 在一些实施方式中,溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二氧环戊烷、二甲醚、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

[0070] 在一些实施方式中,所述电解液还包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂,还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂,例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[0071] 本申请中,对隔离膜的种类没有特别的限制,可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的隔离膜。隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜,没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料可以相同或不同,没有特别限制。

[0072] 本申请中,正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

[0073] 本申请中,锂金属电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

[0074] 本申请中,锂金属电池的外包装可以是硬壳,例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。锂金属电池的外包装也可以是软包,例如袋式软包。软包的材质可以是塑料,作为塑料,可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

[0075] 本申请中,锂金属电池的形状没有特别的限制,其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。

[0076] 在锂金属电池中,使用锂金属应用于负极极片,可以提高电池的能量密度以及电池的工作电压。然而,在电池充放电循环的过程中,锂金属易与电解液之间发生副反应、形成锂枝晶以及引起极片体积的不断膨胀和收缩,使得电池内部阻抗升高,降低锂金属电池的循环性能和容量性能,导致电池具有较高的体积膨胀率。

[0077] 经过大量实验,发明人发现当负极极片包含如下材料时,能显著改善上述问题:管状纳米纤维材料,其中所述管状纳米纤维具有中空管道,所述中空管道沿纳米纤维管轴向延伸;所述管状纳米纤维的管壁上分布有亲锂材料;所述管状纳米纤维的两端为封闭结构。

[0078] 本申请的第一方面提供了一种管状纳米纤维材料,其中所述管状纳米纤维具有中空管道,所述中空管道沿纳米纤维管轴向延伸;所述管状纳米纤维的管壁上分布有亲锂材料;所述管状纳米纤维的两端为封闭结构。

[0079] 本申请的管状纳米纤维的两端的封闭结构的形成优选通过在该纳米纤维上包覆至少一层保护层而形成。所述的保护层的厚度可以通过控制形成该保护层的原料浓度进行控制;保护层过薄,在锂金属沉积和剥离过程中,极易出现破裂的情况,可能引起锂金属与电解液间的副反应发生,而保护层过厚,锂离子穿越保护层需要的能垒较高,使得部分锂金属不能沉积在管状纳米纤维的管壁上。因此适合的保护层的厚度为10nm至500nm,优选的保护层厚度为50nm至200nm。

[0080] 由于两端未封闭结构的纤维会使得电解液在纤维管中流动,由于大量金属锂沉积在纤维之间的空隙,会引起电解液与沉积锂之间的副反应,导致锂金属电池的循环性能与

库伦效率降低。本申请中,优选地,管状纳米纤维材料中的至少98%以上的管状纳米纤维的两端为封闭结构,更优选99%以上,最优选100%的管状纳米纤维的两端为封闭结构。

[0081] 本申请的一个实施方案中,所述管状纳米纤维材料具有的离子电导率大于 10^{-4}S/m ,优选大于 $5\times 10^{-4}\text{S/m}$ 。

[0082] 在本申请的一个实施方案中,可使用聚吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚乙烯醇或聚苯乙烯制备所述管状纳米纤维。

[0083] 本申请的一个实施方案中,其中基于所述管状纳米纤维材料的总重量计,所述亲锂材料的重量百分含量沿管状纳米纤维材料管壁的径向由内向外递减分布。即,亲锂材料在纳米纤维材料管壁的内壁的浓度高于在纳米纤维材料管壁的外壁的浓度。优选至少70重量%,更优选80重量%以上,甚至更优选90重量%以上,甚至95重量%以上的亲锂材料分布于纳米纤维管内壁。在以包覆保护层形成管状纳米纤维的两端封闭的情况下,亲锂材料分布在纳米纤维材料管壁的内壁和管状纳米纤维与保护层的层间隙内(即,分布在管状纳米纤维的外壁上)。

[0084] 本申请的一个实施方案中,所述亲锂材料选自以下:

[0085] (1) 金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物或金属碳化物中的至少一种,

[0086] 优选地,所述金属单质及其合金包括Ag、Au、Zn、及其合金中的至少一种,

[0087] 优选地,所述金属氧化物包括 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Co_3O_4 或 Fe_2O_3 中的至少一种,

[0088] 优选地,所述金属氮化物包括 Mo_2N_3 ,

[0089] 优选地,所述金属硫化物包括 MoS_2 或 SnS_2 中的至少一种,

[0090] 优选地,所述金属碳化物包括 FeC ;

[0091] (2) 带润湿性官能团的金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物或金属碳化物中的至少一种,其中所述润湿官能团包括羟基、酯基、羧基、氨基、磺酸基中的至少一种,

[0092] 优选地,所述的金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物和金属碳化物如(1)中所定义;

[0093] 或者

[0094] (3) 由具有润湿官能团的所述管状纳米纤维材料作为亲锂材料,其中所述润湿官能团包括羟基、酯基、羧基、氨基、磺酸基中的至少一种;或

[0095] 上述亲锂材料的任意混合物。

[0096] 本申请中,所述亲锂材料包括在制备所述管状纳米纤维材料的条件下可形成上述亲锂材料的源材料。例如形成 SiO_2 的硅酸烷基酯,例如硅酸四乙酯;形成 TiO_2 的钛酸烷基酯,例如钛酸四丁酯。

[0097] 具有润湿官能团的所述管状纳米纤维材料用作亲锂材料的情况下,例如可由在如下所述方法的步骤(3)中,对纳米纤维处理获得结合氨基的管状纳米纤维材料。例如,将第二纳米纤维高温处理形成纳米碳纤维后,将材料浸泡于10-20wt%氨水溶液中,之后在温度 60°C 以上烘干,由此在材料表面上结合氨基官能团。

[0098] 本申请的一个实施方案中,基于管状纳米纤维材料的总重量计,所述亲锂材料的重量百分含量为10-80重量%,优选为25-75重量%,更优选为30-70重量%,甚至更优选为

30-65重量%，最优选为32-60重量%。

[0099] 发明人发现，当两端封闭的管状纳米纤维中的亲锂材料含量较低时，无法较好的引导锂离子进入纤维的中空管中进行沉积，部分锂金属沉积在管状纳米纤维之间的空隙中，此部分沉积锂易与电解液发生副反应；当亲锂材料含量过高，虽然锂离子亲和驱动力达到最大，但纳米纤维材料含量过低会导致骨架结构稳定性不够，从而在锂沉积和锂剥离过程中骨架结构可能会发生坍塌，对锂金属电池循环性能产生不利影响。当管状纳米纤维材料中无亲锂材料分布，锂离子穿越进入中空结构中的能量差降低，导致锂离子无法穿越；因此，锂金属沉积在管状纳米纤维之间的空隙中，与电解液之间的副反应与极片的体积膨胀无法得到好的控制，对锂金属电池的循环性能和容量性能产生不利影响。在上述范围内的亲锂材料的重量百分含量可获得具有较优性能的锂金属电池。

[0100] 本申请的一个实施方案中，所述管状纳米纤维材料满足以下条件：

[0101] (1) 所述管状纳米纤维的直径R为100nm至2 μ m；优选600nm至1.6 μ m，特别优选1.2 μ m至1.5 μ m，以及

[0102] (2) 所述管状纳米纤维的壁厚d为50nm至500nm；优选80nm至200nm，特别优选110nm至150 μ m。

[0103] 发明人发现，管状纳米纤维直径变大，纤维壁厚相对增大，会导致锂离子穿越管壁沉积到管中所需能量增大，因此对于过大的直径，部分金属锂沉积在纤维之间的空隙中，引起与电解液之间的副反应发生；而当纤维直径较小时，纤维壁厚相对降低，金属锂沉积过程中会大量的沉积锂进入管中，但较薄的管壁会发生破碎情况，造成锂金属沉积在纤维与纤维之间，引起副反应，从而影响锂金属电池的性能的改善。在上述范围内的管状纳米纤维直径和壁厚可获得好的锂金属电池性能。

[0104] 本申请的一个实施方案中，所述管状纳米纤维的直径R、管壁厚d与管状纳米纤维的孔隙率p满足以下关系式：

$$[0105] \quad 2 \leq \frac{R-2d}{d} \leq \frac{\sqrt{p}}{1-\sqrt{p}}$$

[0106] 其中所述孔隙率p为50%-85% (即公式中p表示0.5-0.85之间的数值)，优选60-80%；(R-2d)/d的取值优选大于5，更优选大于7，特别优选大于7.5。所述的孔隙率采用全自动压汞仪 (型号为AutoPore V9610) 中进行测试，在管状纳米纤维形成两端封闭的结构前测试所述孔隙率p。

[0107] 不囿于任何理论，发明人发现满足上述关系式的所述管状纳米纤维可有利地与亲锂材料结合，从而实现锂金属在管壁中空结构中沉积，实现对锂金属沉积位置与沉积方向的精确控制。

[0108] 本申请还涉及所述管状纳米纤维的制备方法，其包含以下步骤：

[0109] (1) 通过静电纺丝法将聚合物A溶液形成第一纳米纤维；

[0110] (2) 将第一纳米纤维静置24小时以上，随后升温干燥，优选真空下干燥，得到第二纳米纤维；

[0111] (3) 在氮气气氛下，将第二纳米纤维高温处理形成纳米碳纤维；

[0112] (4) 将步骤(2)或(3)中获得的纤维浸入聚合物B溶液，随后升温干燥，优选真空下

干燥,获得管状纳米纤维材料。

[0113] 本申请中,步骤(4)中所得的管状纳米纤维材料即为可用于负极极片中的层状的三维骨架材料。

[0114] 在上述方法的步骤(1)中,聚合物A选自导电性聚合物,例如聚吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚乙烯醇或聚苯乙烯,其数均分子量为100,000-2,000,000,其使用浓度为10-40wt%,所用溶剂选自酮类、酰胺类、醚类、酯类、卤代烃、芳烃,或其混合物,例如N,N-二甲基甲酰胺、乙醇和丙酮。

[0115] 在上述方法的步骤(1)中,静电纺丝法的参数为:负压为-4kV,正压为12-20kV,进液速率为0.1-0.3mL/h,收集板与针头距离为15cm-20cm;收集滚筒转速1500-3000rpm。

[0116] 在上述方法的步骤(1)中,聚合物A溶液还包括助剂冰醋酸(99质量%),其用于加速水解,其以纯冰醋酸计的用量为10-20重量%,基于聚合物A溶液的总重量计。

[0117] 在上述方法的步骤(2)中,第一纳米纤维膜在常温下、相对湿度35%以上,优选35%-80%下,静置24-48小时;然后在真空下70-90℃下干燥10小时以上。

[0118] 在上述方法的步骤(3)中,恒速,例如5-8℃/分钟,升温至800℃以上,干燥6小时以上。

[0119] 在上述方法的步骤(4)中,聚合物B可以与聚合物A相同,也可以不同。本申请中,对于聚合物B的种类不做特别限定,选择的聚合物B只要可以满足形成管状纳米纤维的两端封闭结构即可,从而可达到改善电池的循环与安全性能的效果。本申请中,聚合物B的实例例如可选自聚偏氯乙烯、聚丙烯腈、聚氧化乙烯(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和酚醛树脂,其数均分子量为100,000-2,000,000;其浓度为1-5wt%;所使用的溶剂选自酮类、醚类、酯类、卤代烃、芳烃,或其混合物,例如N-甲基吡咯烷酮、乙醇和丙酮。

[0120] 优选地,聚合物B溶液的浓度为2-4wt%,优选2.5-3.5wt%,聚合物B作为包覆材料,其溶液的浓度影响包覆层的厚薄;较低溶液的浓度形成的包覆层较薄,在锂金属沉积与剥离过程中,极易出现破裂情况,从而导致副反应发生;较高浓度的包覆材料溶液形成的包覆层较厚,锂离子穿越需要的能垒高,因此部分锂金属会沉积在管状纳米纤维之间的空隙中。因此选择合适的包覆材料溶液浓度,以形成适合的包覆层的厚度,从而能够改善锂金属电池的循环性能和容量性能,降低其体积膨胀率。

[0121] 在上述方法的步骤(4)中,将纤维浸入聚合物B溶液中10分钟以上;然后在真空下70-90℃下干燥10小时以上。

[0122] 本申请中,所使用聚合物的分子量由凝胶渗透色谱法(GPC)确定。

[0123] 本申请的第二方面提供了一种负极极片,包括负极集流体以及位于所述负极集流体上的三维骨架层,其中所述三维骨架层包括上述的管状纳米纤维材料。所述三维骨架层包含单层结构层或由单层结构层层叠而成的多层结构层,例如2层、3层或4层。该单层结构层具有由所述管状纳米纤维材料堆叠而成的三维互穿网络结构。

[0124] 本申请中,负极极片可以是单面结构,也可以是双面结构,其中单面结构是指仅在集流体的一侧设置本申请所述的三维骨架层,双面结构是指在集流体的两侧均设置本申请所述的三维骨架层。

[0125] 本申请的一个实施方案中,所述三维骨架层满足以下条件:

[0126] (1)所述三维骨架层的厚度为30μm至200μm,优选地为30μm至100μm;更优选地为30

μm 至80 μm ,以及

[0127] (2)所述三维骨架层的孔隙率为65%至95%,优选地为70%至90%,更优选75%至88%。

[0128] 本申请中,三维骨架层的孔隙率基于管状纤维本身的孔隙和骨架层中各管状纤维之间的孔隙之和。当三维骨架层中的空隙较少时,三维骨架层内部容纳沉积锂空间有限,锂金属沉积位点无法做到较好的控制,从而对锂金属电池性能有不利影响。当管状纳米纤维没有呈现中空结构,则三维骨架层的空隙率会有所降低,锂金属沉积会部分进入纤维之间的空隙,导致锂金属与电解液副反应发生,从而影响锂金属电池的循环性能与体积膨胀率。当三维骨架层的孔隙率在上述范围,获得好的锂金属电池性能。此外,三维骨架层的厚度同样影响锂金属电池的性能,当三维骨架层厚度较低时,三维骨架层的孔隙无法全部容纳沉积锂,锂金属部分沉积在极片顶部,可能会引起副反应的发生,影响锂金属电池的循环性能,但三维骨架层的厚度过高可能会导致锂金属电池的能量密度减少。在上述范围内的厚度可获得好的锂金属电池性能。在静电纺丝过程中,通过控制纺丝时间来得到不同厚度的管状纤维形成的三维骨架层。

[0129] 本申请中,通过控制静电纺丝的工艺中的处理条件、过程参数以及原料的组成和含量,可以得到不同孔隙率的三维骨架层。本申请中,若三维骨架层包含多层结构,如上述条件(1)中所述三维骨架层的厚度是指三维骨架层的总厚度。

[0130] 本申请的第三方面提供了一种锂金属电池,包括所述的负极极片。

[0131] 本申请的第四方面提供了一种电子装置,包括所述的锂金属电池,所述的电子装置例如为手机、游戏机、电脑、收音机、收录机等。

[0132] 本申请可以按照如下方式实施:

[0133] 1.一种管状纳米纤维材料,其中所述管状纳米纤维具有中空管道,所述中空管道沿纳米纤维管轴向延伸;所述管状纳米纤维的管壁上分布有亲锂材料;所述管状纳米纤维的两端为封闭结构;优选以包覆保护层形成管状纳米纤维的两端封闭结构。

[0134] 2.在本申请的一个实施方案中,所述管状纳米纤维材料具有的离子电导率大于 10^{-4}S/m 。

[0135] 3.在本申请的一个实施方案中,其中基于所述管状纳米纤维材料的总重量计,所述亲锂材料的重量百分含量沿管状纳米纤维材料管壁的径向由内向外递减分布,优选至少70重量%,更优选80重量%以上,甚至更优选90重量%以上的亲锂材料分布于纳米纤维管内壁。

[0136] 4.在本申请的一个实施方案中,所述亲锂材料选自以下:

[0137] (1)金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物或金属碳化物中的至少一种,

[0138] 优选地,所述金属单质及其合金包括Ag、Au、Zn、及其合金中的至少一种,

[0139] 优选地,所述金属氧化物包括 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Co_3O_4 或 Fe_2O_3 中的至少一种,

[0140] 优选地,所述金属氮化物包括 Mo_2N_3 ,

[0141] 优选地,所述金属硫化物包括 MoS_2 或 SnS_2 中的至少一种,

[0142] 优选地,所述金属碳化物包括 FeC ;

[0143] (2)带润湿性官能团的金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物

或金属碳化物中的至少一种,其中所述润湿官能团包括羟基、酯基、羧基、氨基、磺酸基中的至少一种,

[0144] 优选地,所述的金属单质及其合金、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物和金属碳化物如(1)中所定义;

[0145] 或者

[0146] (3) 具有润湿官能团的所述管状纳米纤维材料,其中所述润湿官能团包括羟基、酯基、羧基、氨基、磺酸基中的至少一种;

[0147] 或上述亲锂材料的混合物。

[0148] 5. 在本申请的一个实施方案中,基于管状纳米纤维材料的总重量计,所述亲锂材料的重量百分含量为10-80重量%,优选为25-75重量%,更优选为30-70重量%,甚至更优选为30-65重量%,最优选为32-60重量%。

[0149] 6. 在本申请的一个实施方案中,所述管状纳米纤维材料满足以下条件:

[0150] (1) 所述管状纳米纤维的直径R为100nm至2 μ m;以及

[0151] (2) 所述管状纳米纤维的壁厚d为50nm至500nm。

[0152] 7. 在本申请的一个实施方案中,所述管状纳米纤维的直径R、管壁厚d与管状纳米纤维的孔隙率p满足以下关系式:

$$[0153] \quad 2 \leq \frac{R-2d}{d} \leq \frac{\sqrt{p}}{1-\sqrt{p}}$$

[0154] 其中所述孔隙率p为50%-85%,优选60%-80%,且(R-2d)/d的值大于5,优选大于7,特别优选大于7.5。

[0155] 8. 在本申请的一个实施方案中,所述管状纳米纤维的制备方法,其包含以下步骤:

[0156] (1) 通过静电纺丝法将聚合物A溶液形成第一纳米纤维;

[0157] (2) 将第一纳米纤维静置24小时以上,随后升温干燥,优选真空下干燥,得到第二纳米纤维;

[0158] (3) 在氮气气氛下,将第二纳米纤维高温处理形成纳米碳纤维;

[0159] (4) 将步骤(2)或(3)中获得的纤维浸入聚合物B溶液,随后升温干燥,优选真空下干燥,获得管状纳米纤维材料。

[0160] 9. 在本申请的一个实施方案中,聚合物B溶液的浓度为1-5wt%,优选2-4wt%,更优选2.5-3.5wt%。

[0161] 10. 一种负极极片,包括负极集流体以及位于所述负极集流体上的三维骨架层,其中所述三维骨架层包括根据实施方案1-9中任一项所述的管状纳米纤维材料。

[0162] 11. 在本申请的一个实施方案中,其中所述三维骨架层满足以下条件:

[0163] (1) 所述三维骨架层的厚度为30 μ m至200 μ m,优选为30 μ m至100 μ m,更优选为30 μ m至80 μ m;以及

[0164] (2) 所述三维骨架层的孔隙率为65%至95%,优选地为70%至90%。

[0165] 12. 在本申请的一个实施方案中,所述负极极片的制备方法,其包含以下步骤:

[0166] (1) 通过静电纺丝法将聚合物A溶液形成第一纳米纤维;

[0167] (2) 将第一纳米纤维静置24小时以上,随后升温干燥,优选真空下干燥,得到第二

纳米纤维；

[0168] (3) 在氮气气氛下,将第二纳米纤维高温处理形成纳米碳纤维；

[0169] (4) 将步骤(2)或(3)中获得的纤维浸入聚合物B溶液,随后升温干燥,优选真空下干燥,获得管状纳米纤维材料；

[0170] (5) 将管状纳米纤维材料形成三维骨架层施用于集流体上,以获得负极极片。

[0171] 13. 一种锂金属电池,包括根据实施方案10-12中任一项所述的负极极片。

[0172] 14. 一种电子装置,包括根据实施方案13所述的锂金属电池。

[0173] 实施例

[0174] 以下通过特定的具体实施例说明本申请的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本申请的其他优点与功效。本申请还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本申请的精神下进行各种修饰或改变。

[0175] 需要说明的是,本实施例中所提供的图示1-5仅以示意方式说明本申请的基本构想,仅显示与本申请中有关的组件示意,而非对实际实施时的组件数目、形状、尺寸、制造方法及工艺窗口做出限定,其实际实施时各组件的型态、数量及比例可为一种随意的改变,且其组件布局型态也可能更为复杂。在实施例中所涉及的工艺条件在有效窗口内可以进行合理改变且达到本申请所揭示的效果。

[0176] 实验原料:

[0177] 实施例中所用的高分子材料均购自Sigma,其中聚乙烯吡咯烷酮,其分子量(Mn)为130万;聚偏氟乙烯,分子量(Mn)为36万;聚丙烯腈,分子量(Mn)为15万;聚甲基丙烯酸甲酯,分子量(Mn)为12万;聚氧化乙烯,分子量(Mn)为15万。

[0178] 实施例中所用的以下原材料均购自Sigma:硅酸四乙酯、钛酸四丁酯、磷酸铁锂、无水乙醇、冰醋酸、N-甲基吡咯烷酮、二氧环戊烷、二甲醚和双三氟甲烷磺酰亚胺锂。

[0179] 实施例1

[0180] 1. 负极极片制备

[0181] 管状纳米纤维材料(即三维骨架层)的制备:

[0182] 所含管状纳米纤维为中空三维骨架层的制备:将2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入2g冰醋酸(99重量%)、3.5g的硅酸四乙酯和1g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。将该溶液转移至针筒中进行静电纺丝,静电纺丝过程参数为:负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间12小时。纺丝所得的材料在20℃和相对湿度50%下静置24小时,然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0183] 所含管状纳米纤维为两端封闭的三维骨架层的制备:配制浓度为3重量%的聚偏氟乙烯(PVDF)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液,将上述制得的中空的管状纳米纤维材料浸泡于该PVDF溶液中,静置10分钟;然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时获得可用于负极极片的三维骨架层。

[0184] 将所述三维骨架层、锂箔、负极集流体铜箔按顺序堆叠并冷压后,形成负极极片。

之后,对负极极片冷压补锂,补锂层厚度为 $20\mu\text{m}$,直接冲切成直径为(18mm)的圆片待用。

[0185] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为 $60\mu\text{m}$,锂箔的厚度为 $20\mu\text{m}$,铜箔的厚度为 $12\mu\text{m}$,三维骨架层孔隙率为85%。

[0186] 2. 正极极片制备

[0187] 将正极活性材料磷酸铁锂(LiFePO_4)、导电炭黑(Super P)、聚偏氟乙烯(PVDF)按照重量比97.5:1.0:1.5进行混合,然后加入到作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,调配成为固含量为75重量%的浆料,并搅拌直至均匀。将浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔上, 90°C 下烘干,得到正极极片,其负载量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。将极片裁切成(14mm)的规格待用。

[0188] 3. 电解液的制备

[0189] 在干燥氩气气氛中,首先将二氧环戊烷、二甲醚以1:1的体积比混合,然后在有机溶剂中加入双三氟甲烷磺酰亚胺锂溶解并混合均匀,得到锂盐的浓度为1M的电解液。

[0190] 4. 锂金属电池的制备

[0191] 选用厚度为 $15\mu\text{m}$ 的聚乙烯(PE)置于中间作为隔离膜,将所述正极极片、隔离膜以及负极极片按顺序卷绕成电芯,之后装入铝塑膜中,注入电解液,组装成扣式电池进行测试。

[0192] 实施例2

[0193] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例2中的所含管状纳米纤维为两端封闭的三维骨架层如下制备:

[0194] 使用浓度为3重量%的聚丙烯腈(PAN)的N-甲基吡咯烷酮溶液。

[0195] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为 $60\mu\text{m}$,锂箔的厚度为 $20\mu\text{m}$,铜箔的厚度为 $12\mu\text{m}$,三维骨架层孔隙率为85%。

[0196] 实施例3

[0197] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例3中的形成负极极片的三维骨架层的溶液如下制备:

[0198] 将2.8g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入2g冰醋酸(99重量%)、3.5g的硅酸四乙酯和1g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0199] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为25重量%,三维骨架层厚度为 $60\mu\text{m}$,锂箔的厚度为 $20\mu\text{m}$,铜箔的厚度为 $12\mu\text{m}$,三维骨架层孔隙率为85%。

[0200] 实施例4

[0201] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例4中的形成负极极片的三维骨架层的溶液如下制备:

[0202] 将2.8g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入1g冰醋酸(99重量%)、1.75g的硅酸四乙酯和0.5g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0203] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为10重量%,三维骨架层厚度为 $60\mu\text{m}$,锂箔的厚度为 $20\mu\text{m}$,铜箔的厚度为 $12\mu\text{m}$,三维骨架层孔隙率为85%。

[0204] 实施例5

[0205] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例5中的形成负极极片的三维骨

架层的溶液如下制备：

[0206] 将1.5g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于15g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入5g冰醋酸(99重量%)、8.75g的硅酸四乙酯和2.5g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0207] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为70重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0208] 实施例6

[0209] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例6中的形成负极极片的三维骨架层的溶液如下制备:

[0210] 将3g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入3g冰醋酸(99重量%)、5.25g的硅酸四乙酯和1.5g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0211] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为65%。

[0212] 对比实施例7

[0213] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例7中的形成负极极片的三维骨架层的静电纺丝过程参数为:

[0214] 负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间12小时。纺丝所得的材料转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0215] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为30%。

[0216] 对比实施例8

[0217] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例8中的形成负极极片的三维骨架层的溶液如下制备:

[0218] 将3.2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入3.2g冰醋酸(99重量%)、5.6g的硅酸四乙酯和1.6g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0219] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为50%。

[0220] 对比实施例9

[0221] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例9中的形成负极极片的三维骨架层的溶液如下制备:

[0222] 将3.5g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入3.2g冰醋酸(99重量%)、6.13g的硅酸四乙酯和1.75g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0223] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为35%。

[0224] 实施例10

[0225] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例10中的所含管状纳米纤维为两端封闭的三维骨架层如下制备:

[0226] 使用浓度为1重量%的聚偏氟乙烯(PVDF)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液。

[0227] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0228] 实施例11

[0229] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例11中的所含管状纳米纤维为两端封闭的三维骨架层如下制备:

[0230] 使用浓度为5重量%的聚偏氟乙烯(PVDF)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液。

[0231] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0232] 对比实施例12

[0233] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例12中的形成负极极片的三维骨架层的静电纺丝过程参数为:

[0234] 负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间4小时。纺丝所得的材料在20℃和相对湿度50%下静置24小时,然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0235] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为20 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0236] 实施例13

[0237] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例13中的形成负极极片的三维骨架层的静电纺丝过程参数为:

[0238] 负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间18小时。纺丝所得的材料在20℃和相对湿度50%下静置24小时,然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0239] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为100 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0240] 实施例14

[0241] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例14中的形成负极极片的三维骨架层的静电纺丝过程参数为:

[0242] 负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间28小时。纺丝所得的材料在20℃和相对湿度50%下静置24小时,然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0243] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为200 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0244] 对比实施例15

[0245] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例15中的形成负极极片的三维骨架层的溶液如下制备:

[0246] 将2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和1g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于10g无水乙醇中搅拌6h,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0247] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为0重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0248] 实施例16

[0249] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例16中的形成负极极片的三维骨架层的溶液和静电纺丝过程参数如下:

[0250] 管状纳米纤维材料的制备:将2.5g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入2g冰醋酸(99重量%)、4g的硅酸四乙酯和1.2g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0251] 将该溶液转移至针筒中进行静电纺丝,静电纺丝过程参数为:负压为-4kV,正压为12kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间12小时。纺丝所得的材料在20℃和相对湿度50%下静置24小时,然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0252] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0253] 对比实施例17

[0254] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例17中的形成负极极片的三维骨架层的溶液和静电纺丝过程参数如下:

[0255] 管状纳米纤维材料的制备:将1.5g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入2g冰醋酸(99重量%)、3.5g的硅酸四乙酯和1g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0256] 将该溶液转移至针筒中进行静电纺丝,静电纺丝过程参数为:负压为-4kV,正压为28kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间12小时。纺丝所得的材料在20℃和相对湿度50%下静置24小时,然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0257] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0258] 实施例18

[0259] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例18中的形成负极极片的三维骨架层如下制备:

[0260] 制备溶液1:将2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入2g冰醋酸(99重量%)、3.5g的硅酸四乙酯和1g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0261] 制备溶液2:将2.8g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入2g冰醋酸(99重量%)、3.5g的硅酸四乙酯和1g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0262] 将该溶液1转移至针筒中进行静电纺丝,静电纺丝过程参数为:负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间6小时(形成30 μ m厚度);接着溶液2转移至针筒中进行静电纺丝,静电纺丝过程参数为:负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为15-20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间6小时(形成30 μ m厚度)。将纺丝所得的材料在20℃和相对湿度50%下静置24小时,然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0263] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为28重量%,三维骨架层厚度为60 μ m,锂箔的厚度为20 μ m,铜箔的厚度为12 μ m,三维骨架层孔隙率为85%。

[0264] 实施例19

[0265] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例19中的形成负极极片的三维骨架层如下制备:

[0266] 制备溶液1:将2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解于10g无水乙醇中搅拌4小时,然后加入2g冰醋酸(99重量%)、3.5g的硅酸四乙酯和1g的钛酸四丁酯,继续搅拌2小时,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0267] 制备溶液2:将2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和1g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于10g无水乙醇中搅拌6h,直至溶液形成均匀澄清的状态。

[0268] 将该溶液1转移至针筒中进行静电纺丝,静电纺丝过程参数为:负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间6小时(形成30 μ m厚度);接着将溶液2转移至针筒中进行静电纺丝,静电纺丝过程参数为:负压为-4kV,正压为18kV,进液速率为0.3mL/h,收集板与针头距离为15-20cm,收集滚筒转速为2000rpm,纺丝时间6小时(形成30 μ m厚度)。将纺丝所得的材料在20℃和相对湿度50%下静置24小时,然后转移至真空干燥箱中在80℃下真空干燥12小时;接着在管式炉中在氮气气氛下,以5℃每分钟升温至800℃保持6小时,获得所含管状纳米纤维为中空三维骨架层。

[0269] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为16重量%,三维骨架层厚度为60 μ m,锂箔的厚度为20 μ m,铜箔的厚度为12 μ m,三维骨架层孔隙率为85%。

[0270] 对比实施例20

[0271] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例20中的形成负极极片的三维骨架层如下制备:

[0272] 将在实施例1中制备的中空的管状纳米纤维材料(即,两端未封闭)和两端封闭的管状纤维材料按照1:1的重量比利用冷压复合后形成极片。

[0273] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为30重量%,三维骨架层厚度为60 μ m,锂箔的厚度为20 μ m,铜箔的厚度为12 μ m,三维骨架层孔隙率为85%。

[0274] 实施例21

[0275] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例21中的三维骨架层中两端封闭的管状纤维如下制备:

[0276] 使用浓度为3重量%的聚氧化乙烯(PEO)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液。

[0277] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0278] 实施例22

[0279] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:实施例22中的三维骨架层中两端封闭的管状纤维如下制备:

[0280] 使用浓度为3重量%的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液。

[0281] 本实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0282] 对比实施例23

[0283] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例23中的三维骨架层不进行管状纤维两端封闭制备的步骤。

[0284] 本对比实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0285] 对比实施例24

[0286] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例24中的形成负极极片的三维骨架层的溶液如下制备:将2g聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和1g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于10g无水乙醇中搅拌6h,直至溶液形成均匀澄清的状态;并且不进行管状纤维两端封闭制备的步骤。

[0287] 本对比实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为0重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为85%。

[0288] 对比实施例25

[0289] 与实施例1的制备方法相同,不同之处在于:对比实施例25中的三维骨架层不进行管状纤维两端封闭制备的步骤。

[0290] 本对比实施例中,三维骨架层中的亲锂材料含量为32重量%,三维骨架层厚度为60 μm ,锂箔的厚度为20 μm ,铜箔的厚度为12 μm ,三维骨架层孔隙率为70%。

[0291] 对比实施例26

[0292] 与实施例1的不同之处在于:负极极片直接采用商用锂铜复合带,其中锂片为20 μm 厚度,铜箔的厚度为12 μm ,将负极极片直接冲切成直径为18mm的圆片待用。

[0293] 三维骨架层结构表征和锂金属电池性能的测试方法

[0294] 1. 三维骨架层孔隙率测试

[0295] 将待测的三维骨架层样品放置到全自动压汞仪(型号为AutoPore V9610)中进行测试,测定压力为30,000psi所得孔隙率表示为三维骨架层的孔隙率。

[0296] 2. 三维骨架层的厚度

[0297] 利用厚度表(型号为日本三丰Mitutoyo7327)进行三维骨架层的厚度测定,选取三维骨架层10个位置测定厚度,测定后去除最高与最低值,计算平均值,记为三维骨架层的厚度。

[0298] 3. 循环性能测试

[0299] 在25℃下,将锂金属电池以0.2C恒流充电至3.7V,之后恒压充电至电流为0.025C,此时锂金属电池为满充状态,记录此时的充电容量,即为第1圈充电容量;将锂金属电池静置5min后,以0.5C恒流放电至2.55V,静置5min,此为一个循环充放电过程,记录此时的放电容量,即为第1圈放电容量。将锂金属电池按照上述方法进行循环充放电测试,记录每圈循环后的放电容量,直至锂金属电池的放电容量衰减至第1圈放电容量的80%时,停止测试,用此时的循环圈数表征锂金属电池的循环性能。其中循环圈数越高,锂金属电池的循环性能越好。

[0300] 4. 管状纳米纤维材料的直径/壁厚测定

[0301] 通过离子束截面抛光仪器(CP仪)对三维骨架层进行截面裁切处理,然后通过扫描电子显微镜观察样品截面,其中单根纤维截面结构如图1所示;选取样品截面中的十根纤维的截面,测量其直径与壁厚,取平均值。单根纤维的直径与壁厚示意图如图5所示。

[0302] 5. 锂金属沉积位置测定

[0303] 通过离子束截面抛光仪器(CP仪)对三维骨架层进行截面裁切处理,然后通过扫描电子显微镜观察样品截面,利用扫描电子显微镜上配备的能量色散X射线光谱仪对三维骨架层中管状纳米纤维材料的截面进行元素分析,由于锂金属的原子较轻,锂元素分析过程中无法成像,在X射线光谱仪下,无元素显现区域即为锂金属沉积位置。

[0304] 6. 亲锂材料沿管状纳米纤维材料管壁径向的含量分布

[0305] 通过离子束截面抛光仪器(CP仪)对三维骨架层进行截面裁切处理,然后通过扫描电子显微镜观察样品截面,利用扫描电子显微镜上配备的能量色散X射线光谱仪对三维骨架中管状纳米纤维材料的截面进行元素分析,可看出具体元素分布,根据元素定量分析,可进一步表征亲锂材料沿管状纳米纤维材料管壁径向的含量分布。

[0306] 7. 库伦效率测试

[0307] 在25℃下,将锂金属电池以0.2C恒流充电至3.7V,之后恒压充电至电流为0.025C,此时锂金属电池为满充状态,记录此时的充电容量,即为第1圈充电容量;将锂金属电池静置5min后,以0.5C恒流放电至2.55V,静置5min,此为一个循环充放电过程,记录此时的放电容量,即为第1圈放电容量。将锂金属电池按照上述方法进行循环充放电测试,记录每圈循环后的充电容量和放电容量,直至锂金属电池的放电容量衰减至第1圈放电容量的80%时,停止测试,用每圈循环后的放电容量与充电容量的比值的平均值作为锂金属电池的库伦效率。

[0308] 锂金属电池的库伦效率可以表征锂金属电池的容量性能。其中锂金属电池的库伦效率越高,锂金属电池的容量性能越好。

[0309] 8. 厚度膨胀率测试

[0310] 在25℃下,将锂金属电池以0.2C恒流充电至3.7V,之后恒压充电至电流为0.025C,此时锂金属电池为满充状态,记录此时的充电容量,即为第1圈充电容量;将锂金属电池静置5min后,以0.5C恒流放电至2.55V,静置5min,此为一个循环充放电过程,记录此时的放电容量,即为第1圈放电容量。将锂金属电池按照上述方法进行循环充放电测试,记录每圈循环后的放电容量,直至锂金属电池的放电容量衰减至第1圈放电容量的80%时,停止测试;将电池拆解,取出负极极片后,浸泡在碳酸二甲酯溶液中,采用氩离子抛光CP法制备负极极

片的样品,使用扫描电子显微镜观察负极极片的截面(即垂直于负极集流体方向的截面),获得负极极片的截面在循环后的厚度并记为 $T_{\mu\text{m}}$;在组装锂金属电池前,采用相同的方法测量负极极片的截面厚度并记为 $t_{\mu\text{m}}$,负极极片的厚度膨胀率($\%$)= $(T-t)/t \times 100\%$ 。

[0311] 用负极极片的厚度膨胀率可以表征负极极片以及锂金属电池的体积膨胀情况。其中负极极片的厚度膨胀率越低,负极极片和锂金属电池体积膨胀率越低,表明电池具有较优的循环膨胀性能。

[0312] 本申请实施例和对比实施例的测试结果如下表1-9所示,其中各表中的指代“金属沉积位置”的数字1、2和3的具体含义参见图4及附图说明。

[0313]

表 1. 负极极片中的构成三维骨架层的种类对锂金属电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/ 重量%	三维骨架层 厚度/ μm	三维骨 架层 孔隙率	三维骨架层中的 纤维直径/壁厚 μm	锂金属沉积 位置	循环 圈数	库伦 效率	膨胀率
实施例 1	包覆 PVDF 层的两端封闭的管 状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
实施例 2	包覆 PAN 层的两端封闭的管 状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	278	99.68%	5%
实施例 21	包覆 PEO 层的两端封闭的管状 纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	288	99.7%	5%
实施例 22	包覆 PMMA 层的两端封闭的 管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	279	99.69%	5%
对比实施例 23	两端未封闭的管状纳米纤维； 含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+3	110	99.1%	42%

由表 1 中结果可知，如实施例 1-2 和 21-22 所示，不同材料的包覆层只要可以满足形成管状纳米纤维的两端封闭结构，即可达到改善锂金属电池的循环性能，提高其库伦效率和降低膨胀率的效果。此外，如对比实施例 23 所示，无包覆层的管状纳米纤维的两端未封闭，导致电解液在纤维管中流动，副反应无法得到较好的控制，影响

[0314]

锂离子电池的循环性能和容量性能，锂离子电池具有较低的库伦效率和较高的膨胀率。

表 2. 负极极片中的三维骨架层包含的亲锂材料含量对锂离子电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/ 重量%	三维骨架层 厚度/ μm	三维骨架 层孔隙率	三维骨架层中的 纤维直径/壁厚 μm	锂金属沉积 位置	循环 圈数	库伦 效率	体积 膨胀
实施例 1	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
实施例 3	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	25%	60	85%	1.2/0.12	1+2+3	260	99.65%	12%
实施例 4	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	10%	60	85%	1.2/0.12	1+2+3	235	99.58%	15%
实施例 5	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	70%	60	85%	1.2/0.12	1+2	243	99.6%	8%
对比实施 例 15	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维；不含亲锂材 料	0%	60	85%	1.2/0.12	3	130	99.2%	40%

[0315]

由表 2 中结果可知，两端封闭的管状纳米纤维中的亲锂材料含量对锂离子电池的循环性能、膨胀性能和容量性能有较大影响。如实施例 1 和 3-5 所示，适当的亲锂材料含量，会抑制锂金属在位置 3 中的沉积；控制在位置 3 处锂的沉积，由此避免锂与电解液发生副反应和引起电池体积膨胀，提升锂离子电池的循环性能和容量性能。此外，如对比实施例 15 所示，在纤维管内无亲锂材料分布，锂离子无穿越进入中空结构中，锂金属沉积在位置 3 中，副反应与体积膨胀无法得到好的控制，锂离子电池的循环性能较差。

表 3. 负极极片中的三维骨架层的空隙率对锂离子电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/重量%	三维骨架层厚度/ μm	三维骨架层孔隙率	三维骨架层中的纤维直径/壁厚 μm	锂金属沉积位置	循环圈数	库伦效率	体积膨胀
实施例 1	包覆 PVDF 层的两端封闭的管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
实施例 6	包覆 PVDF 层的两端封闭的管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	65%	1.2/0.3	1+2+3	230	99.53%	15%
对比实施例 7	包覆 PVDF 层的实心管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	30%	1.2/无	2+3	198	99.48%	20%
对比实施例 8	包覆 PVDF 层的两端封闭的管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	50%	1.2/0.45	1+2+3+极片顶部*	185	99.45%	30%

[0316]

对比实施例 9	包覆 PVDF 层的两端封闭的管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO ₂ 和 SiO ₂	32%	60	35%	1.2/0.55	1+2+3+ 极片顶部*	153	99.4%	32%
---------	---	-----	----	-----	----------	-----------------	-----	-------	-----

*锂金属沉积位置位于极片顶部是指锂金属沉积在三维骨架层的表面，未能进入三维骨架层中

由表 3 中结果可知，如对比实施例 7-9 所示，三维骨架层的孔隙率较低时，三维骨架层内部容纳沉积锂空间有限，锂金属沉积位点无法做到较好的控制，从而对锂金属电池的性能有不利影响。如实施例 1 和 6 所示，三维骨架层的孔隙率在较高的范围，三维骨架层容纳沉积锂空间充足，锂金属沉积位置主要在 1 和 2 处，使锂金属电池具有更优的循环性能、更低的体积膨胀率以及更高的库伦效率。

表 4. 三维骨架层中的形成管状纳米纤维的包覆层的厚度对锂金属电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/ 重量%	三维骨架层 厚度/ μm	三维骨架 层孔隙 率	三维骨架层中的 纤维直径/壁厚 μm	锂金属沉积 位置	循环 圈数	库伦 效率	体积 膨胀
实施例 1	包覆 PVDF 层 (3 重量%) 的 两端封闭的管状纳米纤维； 含亲锂材料 TiO ₂ 和 SiO ₂	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
实施例 10	包覆 PVDF 层 (1 重量%) 的 两端封闭的管状纳米纤维； 含亲锂材料 TiO ₂ 和 SiO ₂	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2+3	230	99.52%	16%
实施例 11	包覆 PVDF 层 (5 重量%) 的 两端封闭的管状纳米纤维； 含亲锂材料 TiO ₂ 和 SiO ₂	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2+3	225	99.5%	16%

[0317]

由表 4 中结果可知,包覆材料溶液浓度影响形成的包覆层厚度,从而影响锂离子电池的性能。与实施例 1 相比较,实施例 10 中降低浓度的包覆材料溶液形成的包覆层变薄,而实施例 11 中增加浓度的包覆材料溶液形成成的包覆层变厚,均会影响锂金属的沉积位置。因此选择适合的包覆材料溶液浓度,能够使锂离子电池具有更优的循环性能、更低的膨胀率和更高的库伦效率。

表 5. 三维骨架层的厚度对锂离子电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/ 重量%	三维骨架层 厚度/ μm	三维骨架 层孔隙率	三维骨架层中的 纤维直径/壁厚 μm	锂金属 沉积位置	循环 圈数	库伦 效率	体积 膨胀
实施例 1	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维; 含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
对比实施例 12	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维; 含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	20	85%	1.2/0.12	1+2+3+ 极片顶部*	138	99.3%	40%
实施例 13	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维; 含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	100	85%	1.2/0.12	1+2	286	99.72%	5%
实施例 14	包覆 PVDF 层的两端封闭的 管状纳米纤维; 含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	200	85%	1.2/0.12	1+2	288	99.73%	5%

*锂金属沉积位置位于极片顶部是指锂金属沉积在三维骨架层的表面, 未能进入三维骨架层中

[0318]

由表 5 中结果可知，对比实施例 12 中的三维骨架层厚度较低，三维骨架层中的孔隙不足以容纳沉积锂，锂金属部分沉积在极片顶部，影响锂金属电池的循环性能和库伦效率。如实施例 1 中和 13-14 中所示，适当厚度的三维骨架层能够使锂沉积在合适的位置，可使得锂金属电池具有更优的循环性能、更低的膨胀率以及更高的库伦效率。

表 6. 三维骨架层中的管状纳米纤维的直径/壁厚对锂金属电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/ 重量%	三维骨架层 厚度/ μm	三维骨架层 层孔隙率	三维骨架层中纤维直径/壁厚 μm	锂金属 沉积位置	循环 圈数	库伦 效率	体积 膨胀
实施例 1	包覆 PVDF 层的两端封闭的管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
实施例 16	包覆 PVDF 层的两端封闭的管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	2/0.2	1+2+3	188	99.43%	20%
对比实施例 17	包覆 PVDF 层的两端封闭的管状纳米纤维；含亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	0.4/0.035	1+2+3	195	99.45%	25%

由表 6 中结果可知，实施例 1 中和 16 中的纤维具有适中的直径和壁厚，实施例 1 中的锂金属沉积在 1 和 2 处，实施例 16 中的锂金属主要沉积在 1 和 2 处，仅一部分沉积在 3 处；对比实施例 17 中的纤维直径较小、管壁较薄造成锂金属沉积在纤维与纤维之间，引起与电解液间的副反应和极片的体积膨胀，影响锂金属电池的循环性

[0319]

能和容量性能。

表 7. 三维骨架层中含有的不同比例亲锂材料对锂金属电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/ 重量%	三维骨架层 厚度/ μm	三维骨架层 层孔隙率	三维骨架层中的 纤维直径/壁厚 μm	锂金属 沉积位置	循环 圈数	库伦 效率	体积 膨胀
实施例 1	包覆 PVDF 层的两端封闭 的管状纳米纤维；含亲锂 材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
实施例 18	由实施例 1 与实施例 3 中 的不同亲锂材料含量的原 料的 2 次纺丝形成	28%	60	85%	1.2/0.12	1+2+3	260	99.68%	12%
实施例 19	由实施例 1 与对比实施例 15 中的不同亲锂材料含 量的原料的 2 次纺丝形成	16%	60	85%	1.2/0.12	1+2+3	155	99.41%	32%

由表 7 中结果可知，实施例 1 中的具有 32%亲锂材料三维骨架层和实施例 18 中的由含有 25%和 32%的两种亲锂材料的三维骨架层复合而成的具有 28%亲锂材料的三维骨架层，其表现出较优性能。实施例 19 中的三维骨架层是由含有 32%亲锂材料和不亲锂材料复合而成的最终具有 16%亲锂材料的三维骨架层；由于实施例 19 不含的亲锂材料三维骨架层的存在，相较于实施例 18，其导致更多的锂金属沉积在位置 3，电池性能有所下降。

[0320]

表 8. 三维骨架层中的两端未封闭的管状纳米纤维的对锂金属电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/ 重量%	三维骨架层 厚度/ μm	三维骨架层 孔隙率	三维骨架层中的纤 维直径/壁厚 μm	锂金属 沉积位置	循环 圈数	库伦 效率	体积 膨胀
实施例 1	包覆 PVDF 层的两端封闭 的管状纳米纤维；含亲锂 材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
对比实施 例 20	由两端封闭的管状纳米纤 维和两端未封闭的管状纳 米纤维复合形成	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2+3	125	99.18%	45%

由表 8 中结果可知，对比实施例 20 中的三维骨架层为包含两端封闭的管状纳米纤维的三维骨架层和包含两端未封闭的管状纳米纤维的三维骨架层复合而成的三维骨架层。由于部分纤维为两端未封闭的结构，电解液在纤维管中流动，金属锂沉积在位置 3 中，电解液与沉积锂之间发生副反应，导致锂金属电池的循环性能与库伦效率降低。而实施例 1 中的三维骨架层由包含两端封闭的管状纳米纤维构成，表现出优异的循环性能和容量性能。

9. 三维骨架层的结构对锂金属电池性能的影响

	三维骨架层	亲锂材料/ 重量%	三维骨架层 厚度/ μm	三维骨架 层孔隙率	三维骨架层中的纤 维直径/壁厚 μm	锂金属沉积 位置	循环 圈数	库伦 效率	体积 膨胀
实施例 1	包覆 PVDF 层的两端封 闭的管状纳米纤维；含 亲锂材料 TiO_2 和 SiO_2	32%	60	85%	1.2/0.12	1+2	285	99.7%	5%
对比实施例	两端未封闭的管状纳	32%	60	85%	1.2/0.12	1+3	110	99.1%	42%

[0321]

23	米纤维；含亲锂材料 TiO ₂ 和 SiO ₂								
对比实施例	两端未封闭的管状纳 米纤维；不含亲锂材料	0%	60	85%	1.2/0.12	极片顶部*	101	99.1%	85%
24	米纤维；不含亲锂材料								
对比实施例	两端未封闭的实心纤 维；含亲锂材料 TiO ₂ 和 SiO ₂	32%	60	70%	1.2/无	3+极片顶部 *	100	99.05%	58%
25									
对比实施例	50nLiCu 复合带	/	/	/	/	极片顶部*	45	98.5%	200%
26									

*锂金属沉积位置位于极片顶部是指锂金属沉积在三维骨架层的表面，未能进入三维骨架层中

由表 9 中结果可知，由本申请的管状纳米纤维材料形成的三维骨架层显著提升了锂金属电池的循环性能和容量性能，具有较高的库伦效率和较低的膨胀率。实施例 1 的三维骨架层中的管状纳米纤维具有两端封闭的结构且管壁上分布有亲锂材料，锂金属电池的循环性能和容量性能远优于对比实施例 23 和 24，特别是显著优于对比实施例 24，其三维骨架层中的管状纳米纤维的两端未封闭结构且管壁上未分布有亲锂材料。对比实施例 25 中三维骨架层中的纤维为实心纤维，无法实现锂金属沉积位置的控制，锂金属电池的性能不及实施例 1。此外，实施例 1 与对比实施例 26 的市售产品相比，性能得到极大改善。可见，归因于负极极片包含两端为封闭结构且管壁上分布有亲锂材料的管状纳米纤维形成的三维骨架层结构，本申请能够通过控制锂金属沉积位点，减少锂金属与电解液间的副反应，降低极片膨胀率，改善锂金属电池的循环性能与容量性能。

[0322] 上述实施例仅例示性说明本申请的原理及其功效，而非用于限制本申请。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本申请的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因

此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本申请所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本申请的权利要求所涵盖。

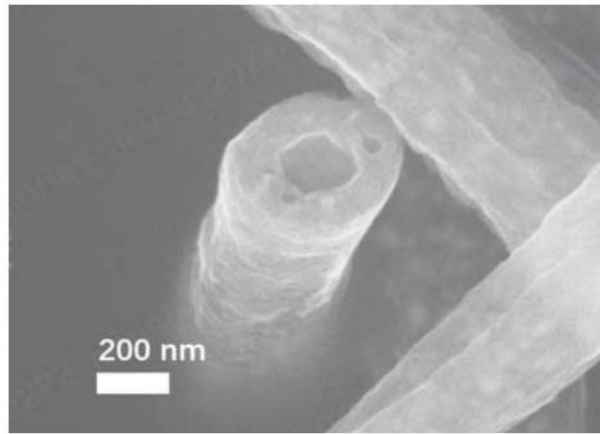


图1

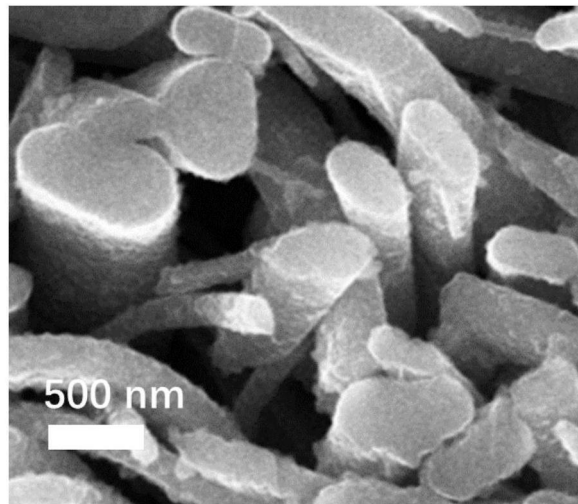


图2

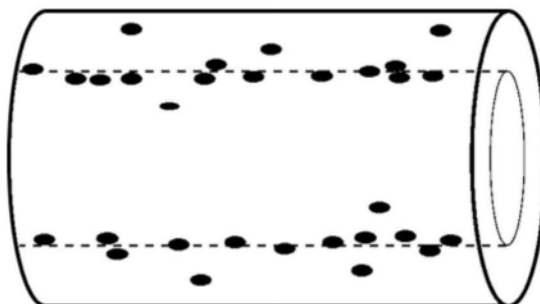


图3

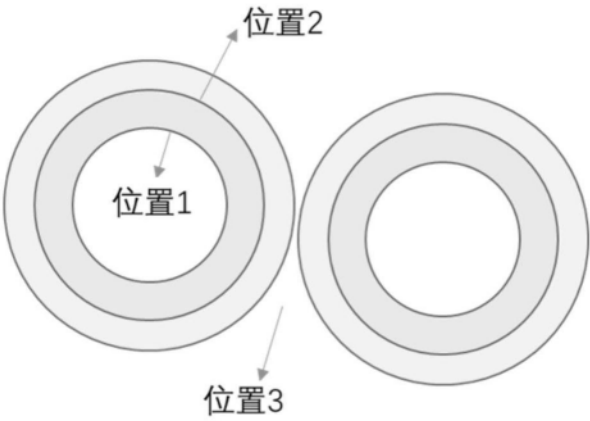


图4

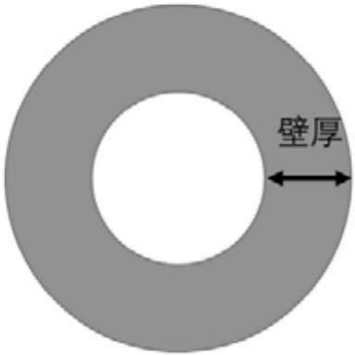


图5