



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106784635 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201710023612.6

(22)申请日 2017.01.13

(71)申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 范丽珍 池上森

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限
责任公司 11237

代理人 张仲波

(51)Int.Cl.

H01M 4/1393(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

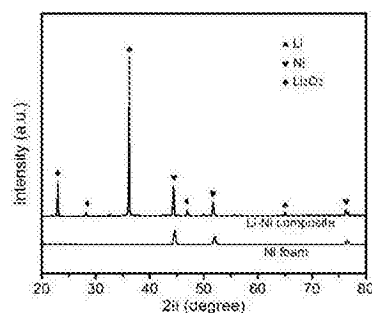
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种固态电池用复合锂负极的制备方法

(57)摘要

一种固态电池用复合锂负极的制备方法,属于电化学和新能源材料技术领域。该发明主要通过热灌输熔融法或者电沉积法将锂金属沉积在三维碳材料或者泡沫多孔材料空隙中从而制备得到复合锂负极,其中三维骨架的应用起到了两方面的作用,一方面为制备过程中预存储锂提供了充足的空间,另一方面为电池循环的过程中接收金属锂提供了载体。这种复合锂负极能广泛应用于锂离子电池、锂空电池、锂硫电池和固态电池等锂金属电池中,组装成固态对称电池在5mA cm⁻²的大电流密度下,循环100次后仍保持稳定的电压平台(200mV),其在电池循环过程中既能抑制锂枝晶生长又能稳定电极体积变化,且具有循环稳定性好、使用寿命长等优点。本发明的载体材料丰富便宜,过程可控,成本低,可实现批量生产。



1. 一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:

(1) 以三维碳材料或者泡沫多孔材料为载体通过热熔融灌输法制备复合锂负极,其过程就是先熔融锂金属箔片,然后将载体材料与熔融的液态锂金属接触,高温熔融的锂金属灌输进入载体材料空隙,待其冷却到室温即形成复合锂负极;

(2) 以三维碳材料或者泡沫多孔材料为载体通过电沉积法制备复合锂负极,其过程就是将载体材料与锂片组装成电池,在一定的电流密度下将锂片上一定面积容量的锂金属沉积进入载体材料的空隙中,拆卸电池取出沉积有锂金属的载体即制备得到复合锂负极。

2. 如权利要求1所述一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:步骤(1)和(2)所述的三维碳材料载体是:碳毡、碳纸或碳布或者表面官能团修饰的碳毡、碳纸或碳布;所述的泡沫多孔材料载体是:泡沫镍、泡沫铜或泡沫碳。

3. 如权利要求1所述一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的熔融锂金属的温度范围为:200-900℃。

4. 如权利要求1所述一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述的电流密度的范围为:0.2-5mA cm⁻²;所述的面积容量的范围为:0.1-100mAh cm⁻²。

5. 如权利要求2所述一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:所述的表面官能团修饰的碳毡、碳纸或碳布制备过程为:首先将碳毡、碳纸或碳布用乙醇和去离子水分别超声清洗10min;然后称取碳毡或碳纸或碳布载体材料和氢氧化钾质量比为1:2-9的物质放入烧杯中,加入适量的去离子水浸泡8小时;最后放入烘箱80℃下烘干,取出放入管式炉中800℃保温1小时,升温速率为5℃/min,氮气保护气氛。

6. 如权利要求2或5所述一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:所述的表面官能团的包括:C=C、C=N、C=O、C-O、N=N。

7. 如权利要求1所述一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的热熔融灌输方法:整个过程在手套箱中操作,在200-900℃温度范围内热熔融锂金属箔片,然后把三维碳材料或者泡沫多孔材料载体材料与熔融的液态锂接触,液态金属锂自发地灌输进入载体空隙中即形成复合锂负极。

8. 如权利要求1所述一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述的电沉积方法:整个过程在手套箱中操作,将载体材料与锂片组装成原电池,在0.2-5mA cm⁻²电流密度范围内沉积锂金属进入三维碳材料或者泡沫多孔材料载体材料空隙,沉积锂金属的面积容量为0.1-100mAh cm⁻²,然后拆卸电池,取出沉积有锂金属的载体用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。

一种固态电池用复合锂负极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种固态电池用复合锂负极的制备方法,主要通过热灌输熔融法或者电沉积法将锂金属沉积在三维碳材料或者泡沫多孔材料空隙中从而制备得到复合锂负极,属于电化学和新能源材料技术领域,特别涉及到固态电池用复合锂负极材料的制备。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子、信息和新能源汽车等产业的迅猛发展,新能源储存装置已成为科学和技术发展的焦点,而高性能、大容量的锂离子电池的研究和开发成为当前新能源和材料领域的研究热点。由于拥有能量密度大、工作电压高、使用寿命长、环境友好等诸多优点,锂离子电池已经在众多领域中发挥着极其关键的作用。目前,虽然以石墨(比容量 372mAh g^{-1})为负极的锂电池实现了商业化的大规模生产,但随着对高容量的负极材料需求的增加,传统低比容量的石墨将很难满足储能器件的发展要求,开发以锂金属为负极的高容量二次电池重新成为国际研究的前沿热点问题。与传统石墨相比,锂金属负极具有超高能量密度,其理论比容量高达 3860mAh g^{-1} ,为石墨比容量的十倍,且其体积密度低 (0.534g cm^{-3}) 以及具有最负的还原电位 (-3.040V , 相对于氢标准电位),是取代石墨的最理想的负极材料。此外,锂金属负极的用途极其广泛,可以应用于锂硫电池、锂空电池和全固态电池等锂金属电池中。其中锂负极由于具有比容量高和体积密度低的优点,其用于固态电池能很好的提升固态电池的能量密度和比功率,因此,固态电池用的锂负极研究对于固态电池的应用具有较高的实际应用价值。

[0003] 然而,锂金属电池充放电过程中极易形成锂金属枝晶以及引起电极体积变化。已有的研究发现,将锂金属箔片作为锂电池负极,随着循环次数的增加,其表面渐渐形成锂枝晶,枝晶较大的比表面消耗了部分锂和电解液,枝晶继续生长形成死锂,枝晶和死锂的堆积导致了电极的体积变化,造成电极循环的库仑效率下降,甚至出现内部短路、电池热失效或发生爆炸,引起使用锂金属的安全问题 (Energy Environ. Sci., 2013, 7, 513-537.)。多年来,锂金属的锂枝晶和体积变化的问题一直没有得到有效解决。同时解决这两个问题较为有效的方式是将锂金属沉积在载体形成锂金属电极,其中载体在锂金属循环中起到两方面非常重要的作用:一是为锂金属在循环的过程中提供一个宿主结构而达到缓解其体积变化的效果;二是改善锂金属循环过程中的沉积与剥离行为而起到抑制锂枝晶的作用。近期,崔屹课题组报道了一种利用热熔融金属锂灌输进入载体空隙的方法制备锂金属负极,这种方法具有简单高效和可控制备的特点,但是熔融液态锂金属较差的润湿性和高温的环境阻碍了大部分载体的应用,已报道的两种载体主要为层状的氧化石墨烯和表面经过修饰的骨架材料 (Nat. Nanotechnol., 2016, 11, 575-652; Nat. Commun., 2016, 7, 10992; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2016, 113, 2862-2867.), 而以三维碳材料或者泡沫多孔材料作为载体应用在热熔融灌输法中制备锂金属电极尚未有人报道。此外,利用电沉积法锂金属沉积进入三维碳材料(碳毡、碳纸、碳布)或者泡沫多孔材料(泡沫铜和泡沫碳)载体空隙中尚未有人报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种以三维碳材料或者泡沫多孔材料为载体利用电沉积或者热熔融灌输制备固态电池用复合锂负极的方法。

[0005] 一种固态电池用复合锂负极的制备方法,其特征在于:

[0006] (1) 以三维碳材料或者泡沫多孔材料为载体通过热熔融灌输法制备复合锂负极,其过程就是先熔融锂金属箔片,然后将载体材料与熔融的液态锂金属接触,高温熔融的锂金属灌输进入载体材料空隙,待其冷却到室温即形成复合锂负极;

[0007] (2) 以三维碳材料或者泡沫多孔材料为载体通过电沉积法制备复合锂负极,其过程就是将载体材料与锂片组装成电池,在一定的电流密度下将锂片上一定面积容量的锂金属沉积进入载体材料的空隙中,拆卸电池取出沉积有锂金属的载体即制备得到复合锂负极。

[0008] 进一步的,步骤(1)和(2)所述的三维碳材料载体是:碳毡、碳纸或碳布或者表面官能团修饰的碳毡、碳纸或碳布;所述的泡沫多孔材料载体是:泡沫镍、泡沫铜或泡沫碳。

[0009] 进一步的,步骤(1)所述的熔融锂金属的温度范围为:200-900℃。

[0010] 进一步的,步骤(2)所述的电流密度的范围为:0.2-5mA cm⁻²;所述的面积容量的范围为:0.1-100mAh cm⁻²。

[0011] 进一步的,所述的表面官能团修饰的碳毡、碳纸或碳布制备过程为:首先将碳毡、碳纸或碳布用乙醇和去离子水分别超声清洗10min;然后称取碳毡或碳纸或碳布载体材料和氢氧化钾质量比为1:2-9的物质放入烧杯中,加入适量的去离子水浸泡8小时;最后放入烘箱80℃下烘干,取出放入管式炉中800℃保温1小时,升温速率为5℃/min,氮气保护气氛。

[0012] 进一步的,所述的表面官能团的包括:C=C、C=N、C=O、C-O、N=N。

[0013] 进一步的,步骤(1)所述的热熔融灌输方法:整个过程在手套箱中操作,在200-900℃温度范围内热熔融锂金属箔片,然后把三维碳材料或者泡沫多孔材料载体材料与熔融的液态锂接触,液态金属锂自发地灌输进入载体空隙中即形成复合锂负极。

[0014] 进一步的,步骤(2)所述的电沉积方法:整个过程在手套箱中操作,将载体材料与锂片组装成原电池,在0.2-5mA cm⁻²电流密度范围内沉积锂金属进入三维碳材料或者泡沫多孔材料载体材料空隙,沉积锂金属的面积容量为0.1-100mAh cm⁻²,然后拆卸电池,取出沉积有锂金属的载体用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。

[0015] 本发明以三维碳材料或者泡沫多孔材料为载体应用电沉积法或者热熔融灌输的方法将锂金属沉积进入泡沫多孔材料的空隙而形成复合锂负极,其中三维碳材料或者泡沫多孔材料的使用不仅为预存储金属锂提供空间,而且为锂金属在电池中循环过程中提供了接受主体,使得其在循环的过程中不产生锂枝晶和引起体积变化,将这种复合负极应用于固态电池中,其中三维骨架的应用起到了两方面的作用,一方面为制备过程中预存储锂提供了充足的空间,另一方面为电池循环的过程中接收金属锂提供了载体,因此,所制备的复合锂负极具有电压平台稳定性好;扫描电镜观察分析发现锂金属电极在多次循环之后无枝晶出现及电极体积变化较小。该复合锂负极具有循环稳定性好及循环后无枝晶的特点,为固态电池提供了一种优越的复合锂负极,为锂金属电极的利用提供了一种既能抑制锂枝晶生长又能稳定电极体积变化的方法。

- [0016] 采用这种方法制备的复合锂负极具有以下优点：
- [0017] 1、载体原材料丰富便宜；
- [0018] 2、制备工艺可控，成本低；
- [0019] 3、该材料的循环稳定性较好；
- [0020] 4、循环多次后无枝晶及较小的电极体积变化。

附图说明

- [0021] 图1泡沫镍(图1a)及复合锂负极(图1b)的数码照片。
- [0022] 图2泡沫镍及复合锂负极的XRD图。
- [0023] 图3复合锂负极对称电池的循环电压稳定性图。

具体实施方式

[0024] 实施例1：以泡沫镍为载体热熔融灌输法制备复合锂负极

[0025] 以泡沫镍为载体制备复合锂负极的步骤主要分为两步，第一步，冲压制备电极片大小的泡沫镍，然后用丙酮、乙醇、去离子各自超声10min，最后放在冷冻干燥机里真空干燥；第二步，设置热熔融锂片的温度为700℃，将锂片完全熔融成锂金属液体，然后将第一步制备好的泡沫镍电极片放入金属锂液体中，至其完全浸润，最后取出自然冷却形成复合锂负极。其中，图1a所示的照片为第一步制备得到的泡沫镍电极片，图1b所示的照片为第二步制备得到的复合锂负极，图2为泡沫镍及复合锂负极的XRD图。

[0026] 将这种复合负极组装成固态对称电池，在5mA cm⁻²的大电流密度下，循环100次后仍保持稳定的电压平台(200mV)，复合锂负极对称电池的循环电压稳定性如图3所示。

[0027] 实施例2：以泡沫铜为载体热熔融灌输法制备复合锂负极

[0028] 以泡沫铜为载体制备复合锂负极的步骤主要分为两步，第一步，冲压制备电极片大小的泡沫铜，然后用丙酮、乙醇、去离子各自超声10min，最后放在冷冻干燥机里真空干燥；第二步，设置热熔融锂片的温度为500℃，将锂片完全熔融成锂金属液体，然后将第一步制备好的泡沫铜电极片放入金属锂液体中，至其完全浸润，最后取出自然冷却形成复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池，电化学测试表明，在一定的电流密度下，循环多次后仍保持稳定的电压平台，且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0029] 实施例3：以泡沫碳为载体热熔融灌输法制备复合锂负极

[0030] 以泡沫碳为载体制备复合锂负极的步骤主要分为两步，第一步，冲压制备电极片大小的泡沫碳，然后用乙醇、去离子各自超声10min，最后放在冷冻干燥机里真空干燥；第二步，设置热熔融锂片的温度为300℃，将锂片完全熔融成锂金属液体，然后将第一步制备好的泡沫碳电极片放入金属锂液体中，至其完全浸润，最后取出自然冷却形成复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池，电化学测试表明，在一定的电流密度下，循环多次后仍保持稳定的电压平台，且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0031] 实施例4：以碳毡为载体热熔融灌输法制备复合锂负极

[0032] 以碳毡为载体制备复合锂负极的步骤主要分为两步，第一步，冲压制备电极片大小的碳毡，然后用乙醇、去离子各自超声10min，最后放在冷冻干燥机里真空干燥；第二步，设置热熔融锂片的温度为400℃，将锂片完全熔融成锂金属液体，然后将第一步制备好的碳

毡放入金属锂液体中,至其完全浸润,最后取出自然冷却形成复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0033] 实施例5:以碳布为载体热熔融灌输法制备复合锂负极

[0034] 以碳布为载体制备复合锂负极的步骤主要分为两步,第一步,冲压制备电极片大小的碳布,然后用乙醇、去离子各自超声10min,最后放在冷冻干燥机里真空干燥;第二步,设置热熔融锂片的温度为300℃,将锂片完全熔融成锂金属液体,然后将第一步制备好的碳布放入金属锂液体中,至其完全浸润,最后取出自然冷却形成复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0035] 实施例6:以碳纸为载体热熔融灌输法制备复合锂负极

[0036] 以碳纸为载体制备复合锂负极的步骤主要分为两步,第一步,冲压制备电极片大小的碳纸,然后用乙醇、去离子各自超声10min,最后放在冷冻干燥机里真空干燥;第二步,设置热熔融锂片的温度为250℃,将锂片完全熔融成锂金属液体,然后将第一步制备好的碳纸电极片放入金属锂液体中,至其完全浸润,最后取出自然冷却形成锂金属电极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0037] 实施例7:以表面官能团修饰的碳毡为载体热熔融灌输法制备复合锂负极

[0038] 首先冲压制备电极片大小的碳毡,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min;然后称取碳毡和氢氧化钾质量比为1:5的混合物放入烧杯中,加入适量的去离子水浸泡8小时;最后放入烘箱80℃下烘干,取出放入管式炉中800℃保温1小时,升温速率为5℃/min,氮气保护气氛,待其冷却至室温即得到表面官能团修饰的碳毡。

[0039] 设置热熔融锂片的温度为300℃,将锂金属完全熔融成锂金属液体,然后将制备好的表面官能团修饰的碳毡电极片放入金属锂液体中,至其完全浸润,最后取出自然冷却形成复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0040] 实施例8:以表面官能团修饰的碳布为载体热熔融灌输制备复合锂负极

[0041] 首先冲压制备电极片大小的碳布,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min;然后称取碳布和氢氧化钾质量比为1:2的混合物放入烧杯中,加入适量的去离子水浸泡8小时;最后放入烘箱80℃下烘干,取出放入管式炉中800℃保温1小时,升温速率为5℃/min,氮气保护气氛,待其冷却至室温即得到表面官能团修饰的碳布。

[0042] 设置热熔融锂片的温度为400℃,将锂金属完全熔融成锂金属液体,然后将制备好的表面官能团修饰的碳布电极片放入金属锂液体中,至其完全浸润,最后取出自然冷却形成复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0043] 实施例9:以表面官能团修饰的碳纸为载体热熔融灌输制备复合锂负极

[0044] 首先冲压制备电极片大小的碳纸,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min;然后称

取碳纸和氢氧化钾质量比为1:3的混合物质放入烧杯中,加入适量的去离子水浸泡8小时;最后放入烘箱80℃下烘干,取出放入管式炉中800℃保温1小时,升温速率为5℃/min,氮气保护气氛,待其冷却至室温即得到表面官能团修饰的碳纸。

[0045] 设置热熔锂片的温度为550℃,将锂金属完全熔融成锂金属液体,然后将制备好的表面官能团修饰的碳纸电极片放入金属锂液体中,至其完全浸润,最后取出自然冷却形成复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0046] 实施例10:以碳毡为载体电沉积法制备复合锂负极

[0047] 首先冲压制备电极片大小的碳毡,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min,放在冷冻干燥机里真空干燥;然后将得到碳毡与锂片组装成原电池,在0.5mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入碳毡的空隙,沉积锂金属的面积容量为10mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的碳毡用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0048] 实施例11:以碳布为载体电沉积法制备复合锂负极

[0049] 首先冲压制备电极片大小的碳布,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min,放在冷冻干燥机里真空干燥;然后将得到碳布与锂片组装成原电池,在0.2mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入碳布的空隙,沉积锂金属的面积容量为5mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的碳布用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0050] 实施例12:以碳纸为载体电沉积法制备复合锂负极

[0051] 首先冲压制备电极片大小的碳纸,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min,放在冷冻干燥机里真空干燥;然后将得到碳纸与锂片组装成原电池,在1mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入碳纸的空隙,沉积锂金属的面积容量为20mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的碳纸用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0052] 实施例13:以表面修饰官能团的碳毡为载体电沉积法制备复合锂负极

[0053] 首先冲压制备电极片大小的碳毡,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min;然后称取碳毡和氢氧化钾质量比为1:5的混合物质放入烧杯中,加入适量的去离子水浸泡8小时;最后放入烘箱80℃下烘干,取出放入管式炉中800℃保温1小时,升温速率为5℃/min,氮气保护气氛,待其冷却至室温即得到表面官能团修饰的碳毡。

[0054] 将得到表面官能团修饰的碳毡与锂片组装成原电池,在3mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入表面官能团修饰的碳毡的空隙,沉积锂金属的面积容量为25mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的表面官能团修饰的碳毡用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0055] 实施例14:以表面修饰官能团的碳布为载体电沉积法制备复合锂负极

[0056] 首先冲压制备电极片大小的碳布,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min;然后称取碳布和氢氧化钾质量比为1:8的混合物放入烧杯中,加入适量的去离子水浸泡8小时;最后放入烘箱80℃下烘干,取出放入管式炉中800℃保温1小时,升温速率为5℃/min,氮气保护气氛,待其冷却至室温即得到表面官能团修饰的碳布。

[0057] 将得到表面官能团修饰的碳布与锂片组装成原电池,在0.5mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入表面官能团修饰的碳布的空隙,沉积锂金属的面积容量为10mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的表面官能团修饰的碳布用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0058] 实施例15:以表面修饰官能团的碳纸为载体电沉积法制备复合锂负极

[0059] 首先冲压制备电极片大小的碳纸,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min;然后称取碳纸和氢氧化钾质量比为1:6的混合物放入烧杯中,加入适量的去离子水浸泡8小时;最后放入烘箱80℃下烘干,取出放入管式炉中800℃保温1小时,升温速率为5℃/min,氮气保护气氛,待其冷却至室温即得到表面官能团修饰的碳纸。

[0060] 将得到表面官能团修饰的碳纸与锂片组装成原电池,在5mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入表面官能团修饰的碳纸的空隙,沉积锂金属的面积容量为60mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的表面官能团修饰的碳纸用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0061] 实施例16:以泡沫镍为载体电沉积法制备复合锂负极

[0062] 首先冲压制备电极片大小的泡沫镍,用丙酮、乙醇和去离子水分别超声清洗10min,放在冷冻干燥机里真空干燥;然后将得到泡沫镍与锂片组装成原电池,在0.5mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入泡沫镍的空隙,沉积锂金属的面积容量为70mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的泡沫镍用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0063] 实施例17:以泡沫铜为载体电沉积法制备复合锂负极

[0064] 首先冲压制备电极片大小的泡沫铜,用丙酮、乙醇和去离子水分别超声清洗10min,放在冷冻干燥机里真空干燥;然后将得到泡沫铜与锂片组装成原电池,在0.2mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入泡沫铜的空隙,沉积锂金属的面积容量为80mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的泡沫铜用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

[0065] 实施例18:以泡沫碳为载体电沉积法制备复合锂负极

[0066] 首先冲压制备电极片大小的泡沫碳,用乙醇和去离子水分别超声清洗10min,放在冷冻干燥机里真空干燥;然后将得到泡沫碳与锂片组装成原电池,在5mA cm⁻²的电流密度沉积锂金属进入泡沫碳的空隙,沉积锂金属的面积容量为100mAh cm⁻²;最后拆卸电池,取出沉积有锂金属的泡沫碳用碳酸二甲酯(DMC)清洗即得到复合锂负极。将这种复合负极组装成

固态对称电池,电化学测试表明,在一定的电流密度下,循环多次后仍保持稳定的电压平台,且具有抑制锂枝晶生长和稳定电极体积变化的作用。

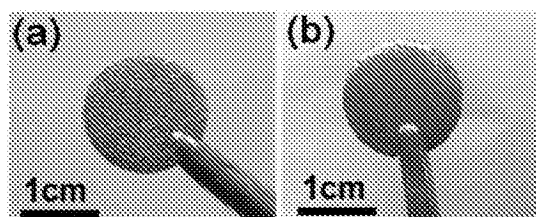


图1

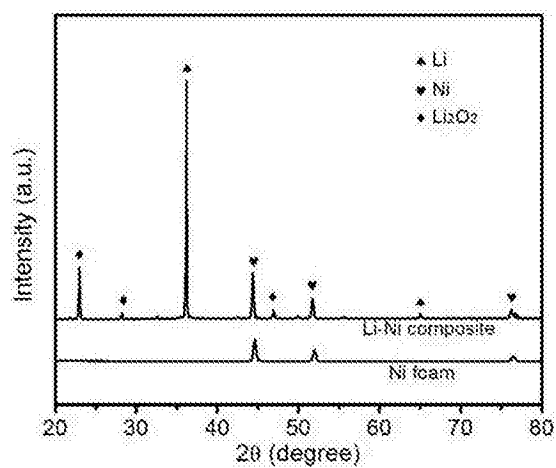


图2

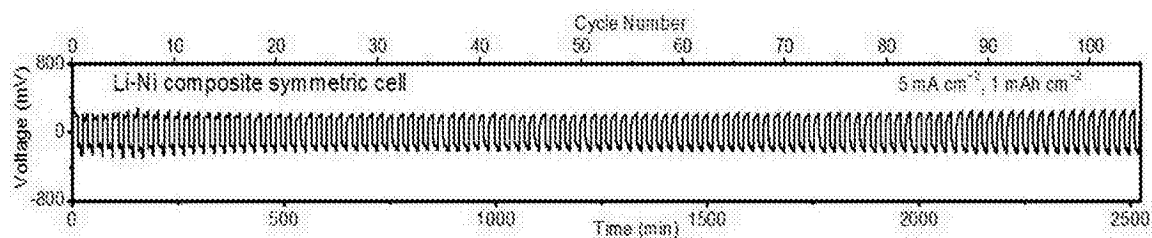


图3