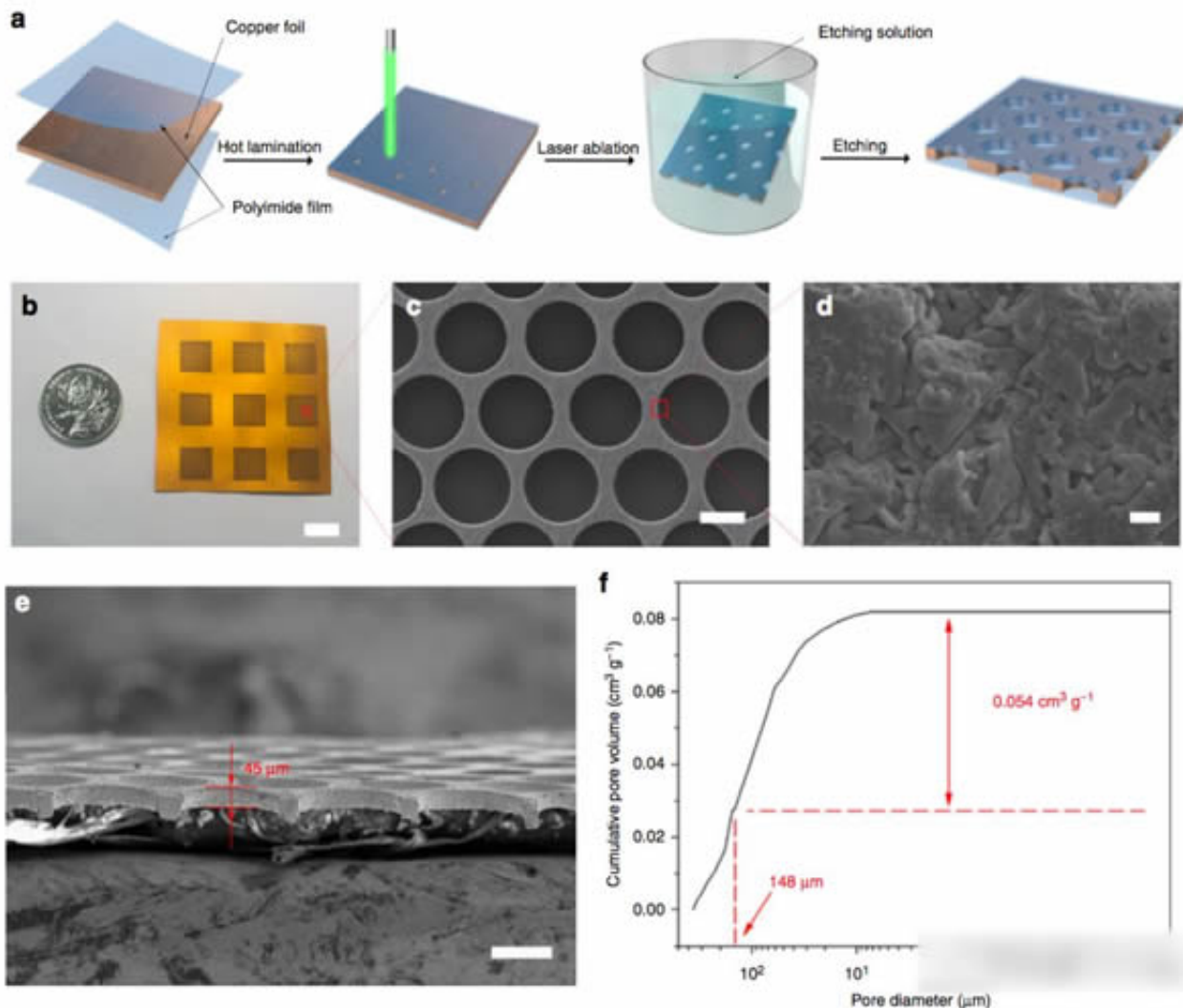


清华大学：诱导Li枝晶定向生长 解决金属锂负极安全问题！

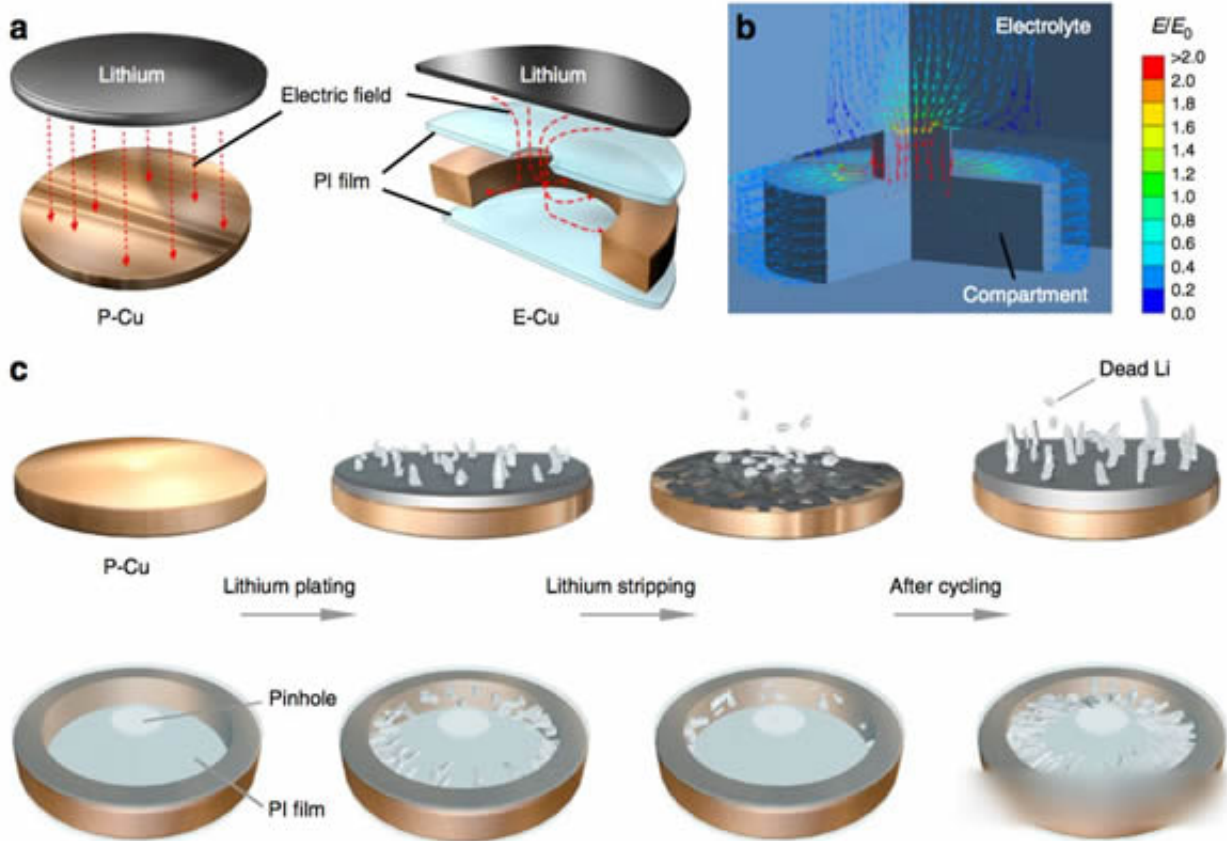
在电动汽车产业的快速发展的刺激下，锂离子电池在今年也取得了长足的进步，特别是在能量密度方面各个动力电池厂家都使出浑身解数，在2017年包括ATL、国轩高科和力神在内的动力电池厂商纷纷推出了能量密度达到300Wh/kg的高比能动力电池。目前各大动力电池厂商采用的高比能动力电池的技术路线主要为高镍三元材料+硅碳负极材料的方法，在现阶段这也是最为可行的高比能电池设计方案，但是要进一步提高锂离子电池能量密度到350Wh/kg，甚至是400Wh/kg，这一体系就无法满足要求了。从目前的技术发展来看，金属Li负极电池是最有希望的下一代高比能电池。

如果仅从电化学性能上来看，金属Li负极恐怕是这个世界上最适合作为负极的材料，它具有电势低（-3.04V vs 标准氢电极）和容量高（3860mAh/g）的双重优势，实际上金属锂是最早应用在锂离子电池上的负极材料，上个世纪的80年代加拿大的Moli Energy就向市场推出使用金属Li负极的Li/MO₂二次电池，但是非常不幸的是在1989年该锂二次电池发生了起火爆炸事故，导致了该电池在全球范围内大面积的召回，从此这个短暂称霸全球电池市场的公司一蹶不振，最终被日本NEC公司收购。NEC公司投入了巨大的人力物力，仔细检测了几万块电池，经过数年的摸索，终于发现了导致锂二次电池爆炸的元凶——锂枝晶。虽然NEC找到了问题的关键，但是这却让NEC陷入了一个无底洞，无论是如何改进工艺都无法消除Li枝晶。反倒是日本的索尼公司另辟蹊径，采用石墨作为负极，钴酸锂为正极，避免了金属锂的出现，也彻底杜绝了金属Li枝晶的问题，从此锂离子电池一路狂奔，成为化学储能电池中的一批黑马，而锂金属二次电池却此没落下来。

进入21世纪，固态电解质的发展让我们看到了金属Li负极的希望，从这时开始金属锂负极的研究也逐渐驶上了快车道。近日，清华大学的Peichao Zou等人提出“既然无法彻底避免金属Li枝晶的生长，为何不通过诱导生长方向的方式避免锂枝晶刺穿隔膜？”，顺着这一思路Peichao Zou开发出了具有众多微孔结构的铜箔，从而实现诱导Li枝晶沿着平行于隔膜方向生长，从而在负极Li枝晶大量生长的情况下仍然能够保证锂离子电池的安全性。

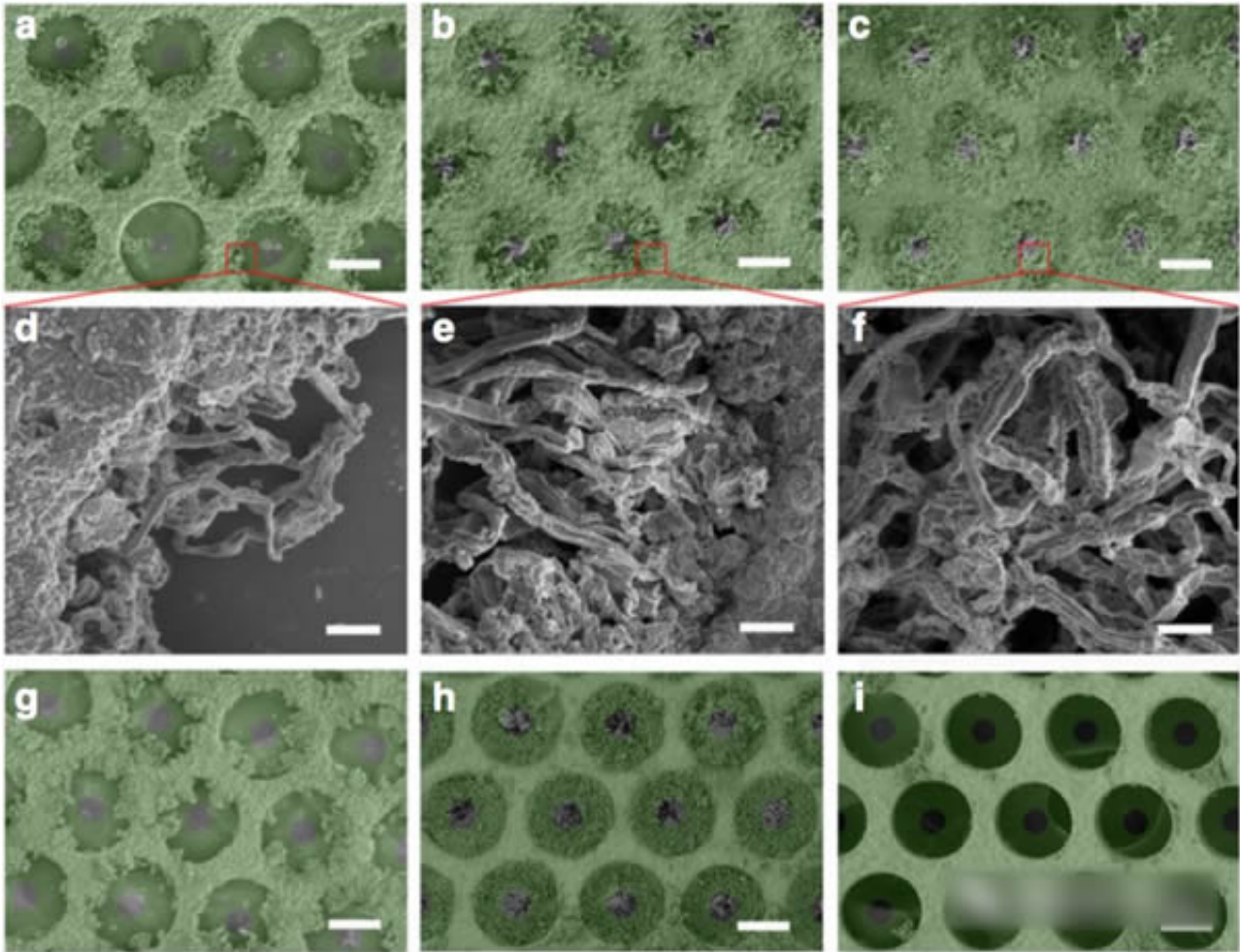


上面提到的多孔铜箔的制备工艺如上图所示，包括热层压、激光雕刻、碱腐蚀等工艺，在热层压后铜箔正反面便各覆盖了一层聚酰亚胺PI膜，形成三明治结构，激光雕刻后会在PI层上形成规则排布的微孔，在碱腐蚀的过程中，碱液通过这些微孔对铜箔进行腐蚀，在铜箔上产生相应的孔洞。实验中，Peichao Zou选择了PI层微孔45um直径，铜箔层微孔150um的结构，也就是一个小口大肚的结构。根据铜箔内微孔的体积PeichaoZou计算得到上述铜箔在完全储锂后负极的容量可达4.1mAh/cm²，如果进一步提高铜箔的厚度，还能够继续提升该负极的容量，能够满足大多数应用场景下的需求。

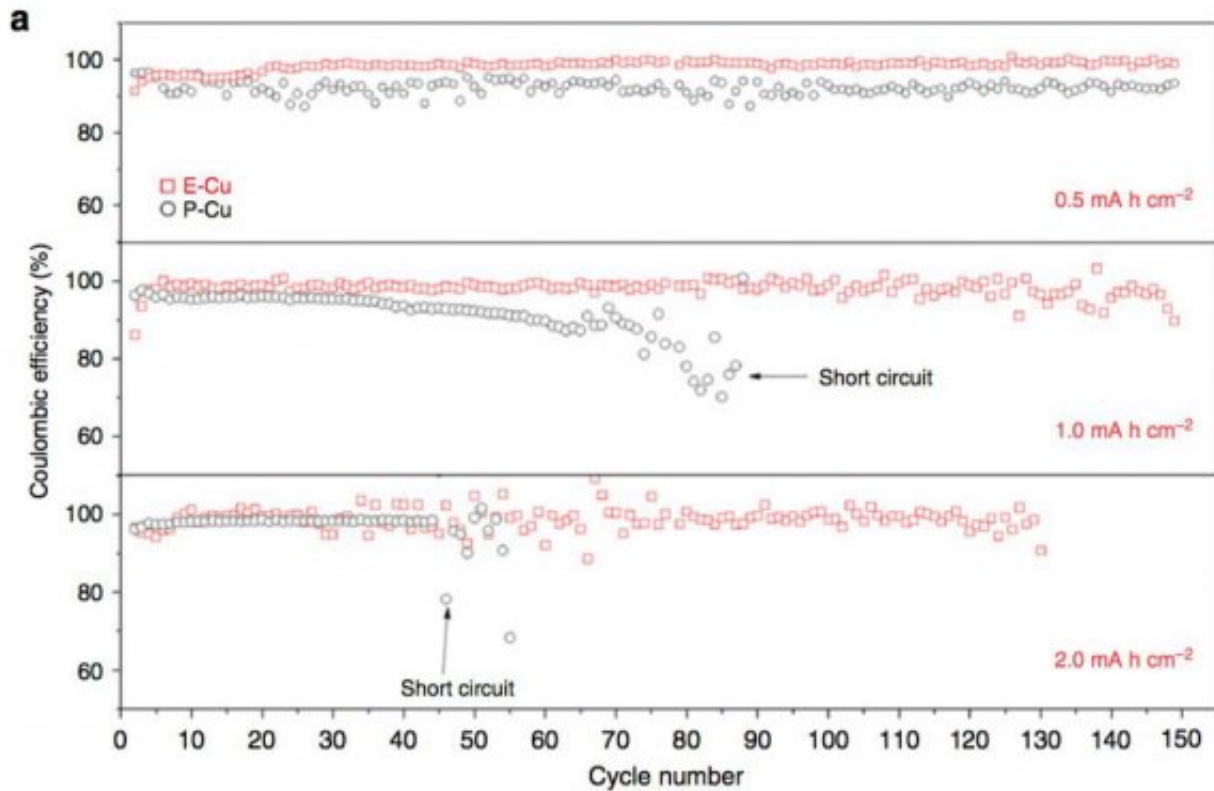


Peichao Zou制备的多孔铜箔E-Cu和普通铜箔P-Cu的工作原理如上图所示，我们可以注意到普通铜箔在工作中金属Li会直接在铜箔的表面发生沉积，因此Li直径的生长方向也就是垂直于铜箔和隔膜的方向，容易发生Li直径刺穿隔膜的问题，但是在E-Cu中，金属Li会在微孔的内壁发生沉积，因此Li枝晶的生长方向自然也就变成了平行于隔膜和铜箔的方向，虽然在Li沉积的过程中会产生大量的Li枝晶，但是并不会对电池的安全性产生影响。

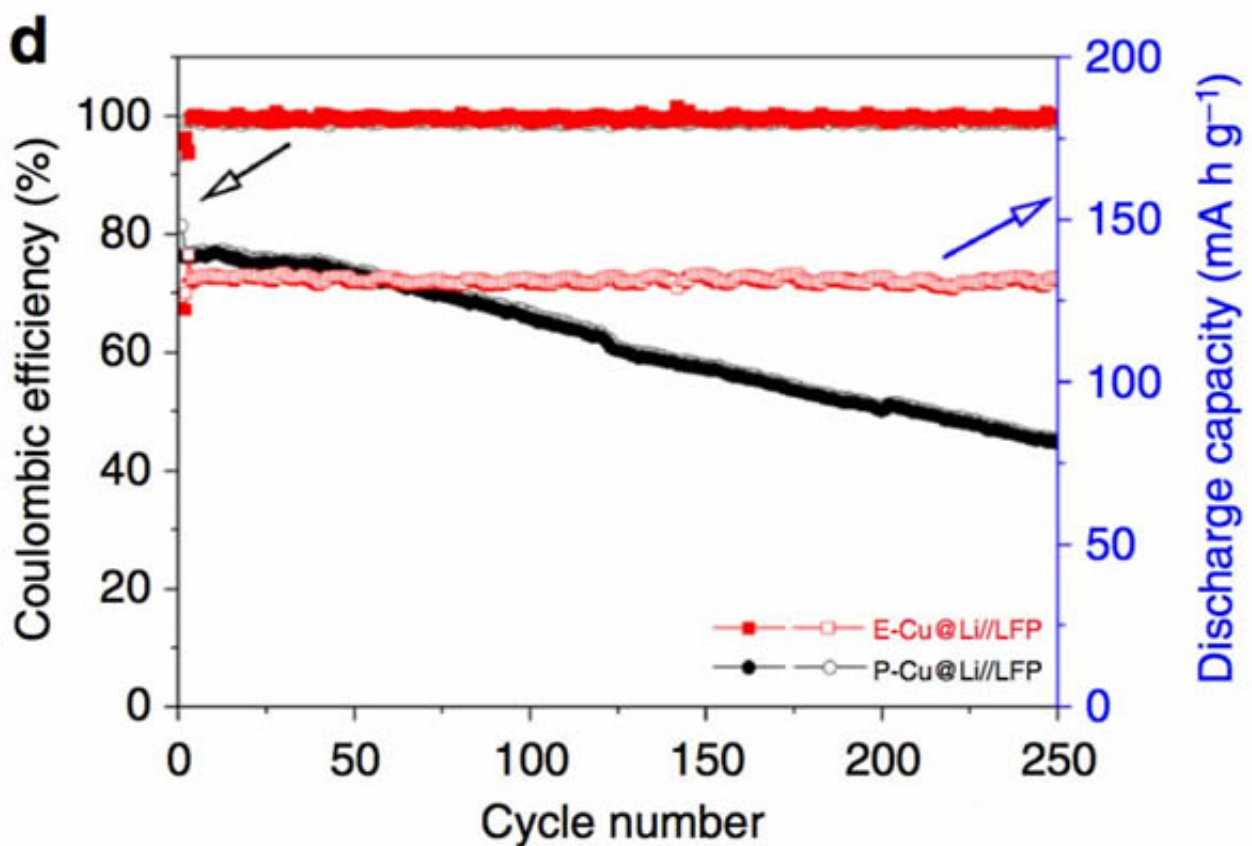
下图为分别在E-Cu上沉积0.5mAh/cm²（下图a、d）、1mAh/cm²（下图b、e）和2mAh/cm²（下图c、f）的锂以后，E-Cu表面的形貌，从图中可以注意到，沉积的金属锂都呈现出细丝状，但是所有的金属Li都在铜箔微孔内部沉积，没有Li枝晶从PI层的微孔中伸出，这最大程度上减少了内短路的风险，保证了电池的安全。



下图为采用E-Cu和普通铜箔的电池的循环库伦效率曲线，从曲线上我们可以注意到，E-Cu在几种Li沉积量下都表现出了非常好的库伦效率，而采用普通铜箔的对照组不仅在库伦效率上要明显低于E-Cu，并且锂沉积量在1.0和2.0mAh/cm²的电极更是发生了内短路的现象。



下图分别采用E-Cu+Li和P-Cu+Li与LFP材料组成全电池时的循环曲线，可以看到采用E-Cu的电池在1C倍率下循环250次后，库伦效率仍然能够达到99.5%，放电比容量达到131.1mAh/g，而采用普通铜箔的对照组，在1C循环250次后，库伦效率仅为58.6%，表明了该多孔铜箔负极良好的循环性能。



Peichao Zou的这项工作让我们看到在解决金属Li负极的安全和循环寿命问题上，除了采取各种措施抑制Li枝晶的生长之外，还可以通过诱导生长方向的方式来解决Li枝晶导致的安全问题。Peichao Zou开发的微孔铜箔负极，成功的将Li枝晶的生长方向控制在了平行于隔膜和铜箔的方向，避免了Li枝晶穿透隔膜，极大的提高了电池的安全性和循环寿命，为未来金属Li负极二次电池的开发提供了新的思路。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/120679.html>