

凹凸棒石在锂金属电池负极保护中的应用

张莹^{1,2,3}, 杨彩虹^{1,2,3}, 唐爱东^{1,2,3,4}, 杨华明^{1,2,3,5}

(1. 中国地质大学(武汉)纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心; 2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院; 3. 中国非金属矿行业矿物功能材料重点实验室, 中国地质大学(武汉), 武汉 430074; 4. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; 5. 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 锂金属电池因能量密度高被认为是极具发展潜力的储能电池之一。然而锂金属负极上锂枝晶的生长会导致容量衰减甚至安全问题。为此, 将凹凸棒石负载至纤维膜上应用于锂金属电池的负极保护, 组装成对称电池及磷酸铁锂全电池进行电化学测试。结果表明: 添加凹凸棒石的纤维膜可有效抑制锂枝晶的生长, 其对称电池在沉积容量为 $1 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 、电流密度为 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下循环 500 h 时极化电压仅为 83.2 mV, 1 C 倍率下加入凹凸棒石纤维膜的全电池循环 1 000 圈后放电比容量仍有 $84.92 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。综上, 凹凸棒石对锂枝晶有抑制作用, 为锂金属电池负极保护提供了新思路。

关键词: 凹凸棒石; 多孔结构; 锂金属负极; 锂枝晶

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2800-09

网络出版时间: 2022-08-03



Application of Attapulgite in Negative Electrode Protection of Lithium Metal Battery

ZHANG Ying^{1,2,3}, YANG Caihong^{1,2,3}, TANG Aidong^{1,2,3,4}, YANG Huaming^{1,2,3,5}

(1. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, Wuhan, 430074, China;

2. Faculty of Materials Science and Chemistry, Wuhan, 430074, China; 3. Key Laboratory of Functional Geomaterials in China Nonmetallic Minerals Industry, China University of Geosciences, Wuhan 430074; 4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 5. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Lithium metal batteries are considered as one of the most promising energy storage batteries due to their high energy density. However, the growth of lithium dendrites in the lithium metal anode can lead to the capacity degradation and even safety problems. In this paper, attapulgite was loaded on fiber membrane for the application of lithium metal anode protection, assembling them into symmetrical cells and lithium iron phosphate full cells for electrochemical testing. The results show that the growth of lithium dendrites can be effectively inhibited due to the addition of attapulgite to the fibrous membrane. The polarization voltage of the symmetric cell is only 83.2 mV at a current density of $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and deposition capacity of $1 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ for 500 h. The specific capacity of the full cell with attapulgite added to the fibrous membrane remains $84.92 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ after 1 000 cycles at 1 C. The inhibition of lithium dendrites by attapulgite provides an approach for the protection of lithium metal batteries with negative electrodes.

Keywords: attapulgite; porous structure; lithium metal anode; lithium dendrites

在一次能源枯竭与环境污染的背景下, 新能源的开发显得格外重要。具有高性能的锂金属电池为未来储能系统的发展提供了新的切入点^[1]。锂金属具有最低的电化学势(-3.04 V), 拥有比石墨负极

($372 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$)高 10 倍的理论比容量($3 860 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$)^[2], 因此金属锂越来越有希望代替石墨成为新一代负极^[3]。然而金属锂作为二次可充放电池中最具性能优势的负极材料仍存在一些挑战^[4]。在电池循环过

收稿日期: 2022-02-06。 修订日期: 2022-02-19。

基金项目: 国家自然科学基金(51225403); 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心开放课题(NGM2020KF001); 中国博士后科学基金面上(2022M712948)。

第一作者: 张莹(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 杨彩虹(1993—), 女, 博士。

Received date: 2022-02-06. Revised date: 2022-02-19.

First author: ZHANG Ying (1998—), female, Master candidate.

E-mail: zhangy@cug.edu.cn

Correspondent author: YANG Caihong (1993—), female, Ph.D.

E-mail: yangcaihong@cug.edu.cn

程中,由于 Li^+ 的不均匀沉积与溶解,金属锂负极表面发生锂成核,并随着表面电流密度的变化不断沉积生成锂枝晶。从而发生体积变化^[5],最终刺穿隔膜,造成电池短路引发热失控等安全问题^[6-7]。金属锂负极在电池首次充放电时,会与电解液接触并发生反应在金属锂表面形成一层固态电解质界面膜(SEI)^[8-10],SEI 膜内部仅允许离子穿过,对电子绝缘^[11]。SEI 膜宏观上具有一定的耐受形变性,但是天然形成的 SEI 膜脆弱且不均匀,建立人工 SEI 膜或人工夹层能有效达到抑制锂枝晶生长的效果^[12-14]。Yan 等^[15]加入 CuF_2 这类含惰性阳离子的溶剂发生置换反应,在 Li 表面生成一层极致密的 SEI 膜,高强度的 Cu 使 SEI 膜的硬度显著增加,有效抑制锂枝晶的生长。然而 CuF_2 价格极其昂贵,反应条件要在氧气和水含量极低的手套箱内进行,成本高不易量产且对电池性能提升不明显。凹凸棒石 $[(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_{5-n}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ 作为地球上储量丰富的黏土矿物之一。价格低廉且无毒无害,适合大规模生产。近年来,科研工作者对以凹凸棒石为代表的黏土矿物在电池领域进行广泛探索,并取得了一定进展^[16-19],Sun 等^[17]将凹凸棒石负载至锂硫电池隔膜上,0.5 C 首圈放电比容量可达 1 059.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,结果表明凹凸棒石可有效抑制锂硫电池中的多硫化物穿梭效应,提升电池性能。Lan 等^[18]使用凹凸棒基气凝材料作为锂离子电池负极材料,100 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 下 50 圈平均放电比容量为 534.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,电池性能有所提升但仍有较大发展空间。然而凹凸棒石较少有应用于金属锂负极保护方面的研究。凹凸棒石具有一维多孔结构特点,可有效缩短 Li^+ 扩散路径;同时其表面负电荷、强亲溶剂性、机械强度高物理化学性质,可加快 Li^+ 的溶解沉积,有效阻拦锂枝晶刺穿隔膜。因此,本研究使用凹凸棒石负载至纤维膜上用以保护金属锂负极,建立人工导向夹层,抑制锂枝晶的生长,达到保护金属锂负极的目的。

1 实验

1.1 原料

凹凸棒石(95%) (恒昌矿产品加工厂)、纤维布(苏州科彤净化科技有限公司)、聚偏二氟乙烯(PVDF 900)(科路得)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)(麦克林)、无水乙醇(沪试)、去离子水。

1.2 凹凸棒石纤维膜的制备

将 0.36 g 凹凸棒石粉末,0.04 g PVDF 与 20 mL

NMP 混合均匀后搅拌 24 h 形成均匀的浆料,取出宽为 20 mm 的纤维布(无水乙醇超声 30 min,烘干),完全浸泡上述浆料中 5 s,用夹子夹住纤维膜的一端悬挂在烘箱内 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 20 min,重复该过程 4 次,将最终烘干得到的负载有凹凸棒石的纤维布放入真空干燥箱内,90 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 14 h 后用切片机切成直径为 19 mm 的圆片,凹凸棒石负载量约为 3 mg/cm^2 。

1.3 对称锂电池扣式电池的组装

用负载凹凸棒石纤维膜(ATP@F)、纤维膜(F)以及不使用纤维膜按照图 1 组装顺序分别组装 ATP@F@Li||Li@F@ATP 对称电池、F@Li||Li@F 对称电池和 Li||Li 对称电池。ATP@F@Li||Li@F@ATP 对称电池和 F@Li||Li@F 对称电池加入 150 μL 1 mol/L LiTFSI 的 DME/DOL (体积比为 1:1) 电解液, Li||Li 对称电池加入 50 μL 1 mol/L LiTFSI 的 DME/DOL (体积比 1:1) 电解液,隔膜采用 Celgard 2400。

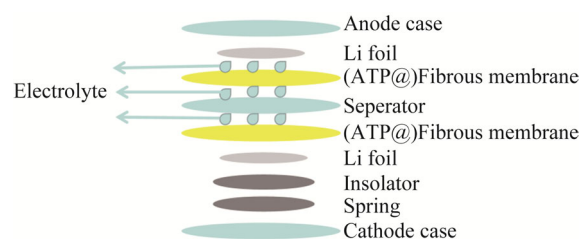


图 1 对称电池内部结构

Fig. 1 Internal structure of symmetric battery

1.4 全电池扣式电池的组装

用负载凹凸棒石纤维膜(ATP@F)、纤维膜(F)以及不使用纤维膜分别组装 ATP@F@Li||LiFePO₄、F@Li||LiFePO₄ 和 Li||LiFePO₄ 电池(磷酸铁锂负载量约为 2.5 mg)。ATP@F@Li||LiFePO₄ 和 F@Li||LiFePO₄ 电池加入 100 μL 1 mol/L LiPF₆ 的 EC/DMC(物质的量比为 1:1) 电解液, Li||LiFePO₄ 电池加入 50 μL 1 mol/L LiPF₆ 的 EC/DMC(物质的量比为 1:1) 电解液,隔膜采用 Celgard 2400。

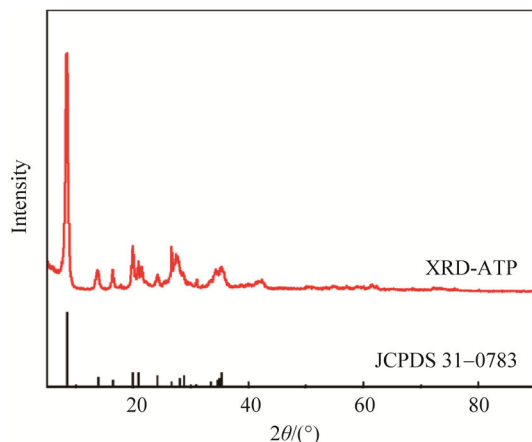
1.5 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM, 捷克 TESCAN MIRA LMS 型)测试凹凸棒石、纤维膜和负载凹凸棒石纤维膜的表面形貌;采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance 25 型)测试凹凸棒石的晶体结构;采用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站测试电池循环前后的交流阻抗测试;采用深圳新威 CT-400 型电池测试系统测试对称电池和全电池的电化学性能。

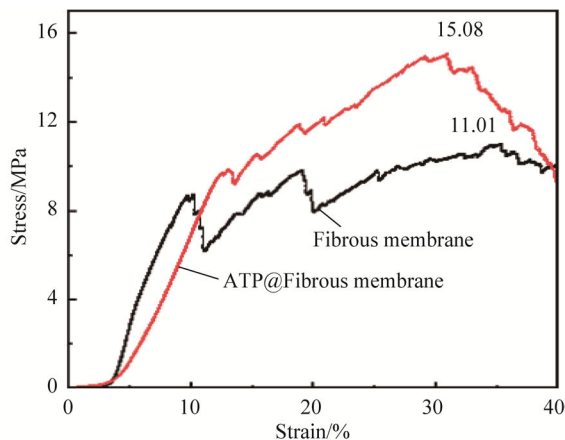
2 结果与讨论

2.1 表征

凹凸棒石的 XRD 谱如图 2a 所示, 凹凸棒石的



(a) XRD patterns of ATP



(b) Stress-strain curves of fibrous membrane and ATP@fibrous membrane

图 2 样品表征图

Fig. 2 Characterization of samples

2.2 形貌分析

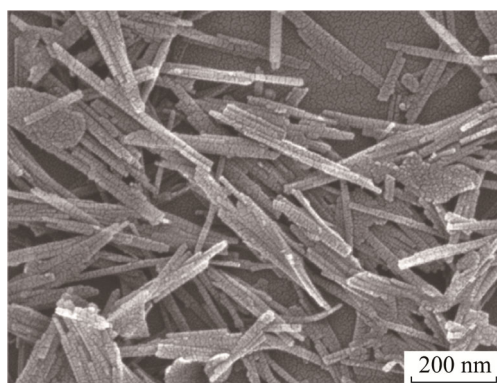
对凹凸棒石、纤维膜及负载凹凸棒石的纤维膜进行扫描电子显微镜测试。图 3a 为凹凸棒石的 SEM 照片, 可以清晰看到, 凹凸棒石为一维棒状结构。一维结构可提供有效的电荷传输路径, 同时多孔结构可提供相互连通的扩散通道。因此, 凹凸棒石具备的一维多孔(晶体堆积孔)结构特点可缩短 Li^+ 的扩散路径, 促进反应动力学, 加快电化学反应速率^[20–22]。图 3b 和图 3c 为纤维膜的 SEM 照片, 微观下表现为表面光滑的棒状结构, 表面较为光滑, 纤维直径约为 12 μm 。图 3d 为负载凹凸棒石的纤维膜, 与纤维膜微观图对比可以发现, 凹凸棒石交错密集均匀负载在纤维上, 使纤维表面形貌变的多孔, 负载凹凸棒石后纤维直径增加至约为 14 μm 。凹凸棒石机械强度大的特点结合纤维膜网状结构有利于拦截锂枝晶刺穿隔膜^[20,23]。图 3e 为直径 19 mm 的凹凸棒石@纤维膜和纤维膜的光学照片, 可以明显看出, 右侧纤维膜表面为纯白色, 左边负载凹凸棒石的纤维膜表面呈米白色, 引入凹凸棒石填充纤维膜的内部孔隙使得纤维膜结构更加致密, 在锂枝晶生长的过程中可起到拦截作用。图 2b 为应力应变曲线, 纤维膜的拉伸强度仅有 11.01 MPa, 凹凸棒石纤维膜的拉伸强度可达 15.08 MPa, 负载凹凸棒石的人工

衍射峰分别在 8.5°、19.89°和 28.04°处增强, 索引得到的 PDF 卡片号 (JCPDS 31-0783)几乎完全匹配, 有少量石英杂质峰, 由此判断该样品主要成分为凹凸棒石。

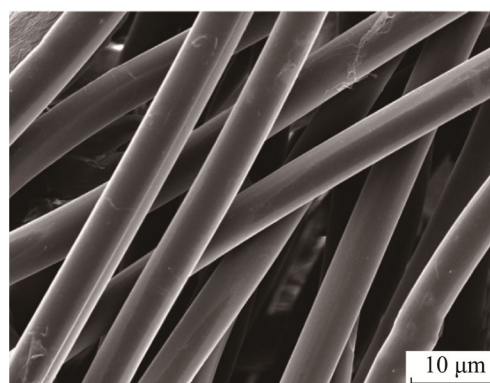
夹层强度明显增大。当锂枝晶生长并与人工夹层接触时, 机械强度大的特点可阻拦锂枝晶继续增长刺穿人工夹层, 防止刺穿隔膜, 增强稳定性, 延长电池寿命^[24]。

2.3 对称电池电化学性能测试

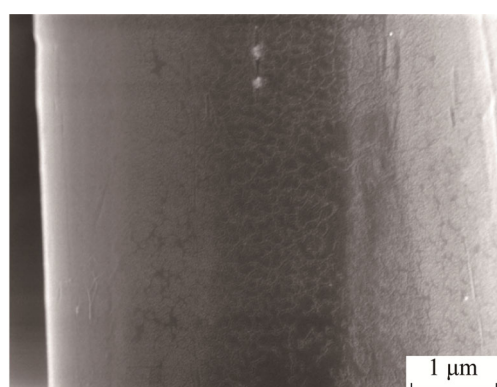
图 4 为对 ATP@F@Li||Li@F@ATP、F@Li||Li@F 和 Li||Li 对称电池进行恒流充放电测试的性能对比图, 图 4a 使用 0.5 mA/cm^2 电流密度, 沉积容量为 0.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 对 ATP@F@Li||Li@F@ATP 对称电池进行测试。由图 4a 可见, 循环至 500 圈才出现极化电压缓慢升高的现象, 凹凸棒石的引入提升了电池的稳定性。图 4b 在沉积容量为 1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, 电流密度增至 1 mA/cm^2 时, 可观察到 Li||Li 对称电池循环至 70 h 时, 极化电压(29.8 mV)逐渐增大, 循环至 307 h 时极化电压(133.6 mV)陡增。造成上述结果的原因是锂枝晶的大量生长导致极化电压的增大。图 4c 为图 4a 的放大细节图, 图 4c 可以明显看到, F@Li||Li@F 对称电池由于锂枝晶的快速生长导致极化电压出现了较大波动, 循环至 467 h 时极化电压达到 182.2 mV, 继续循环 5 h 后, 472 h 极化电压降低至 40.3 mV, 这表明锂枝晶已经刺破隔膜造成短路^[17]。与前两者对比, ATP@F@Li||Li@F@ATP 对称电池极化电压一直保持稳定状态, 循环 1 000 h 极化电压仅为 103.7 mV, 仅为同循环段 Li||Li 对称电池极化电压(630.1 mV)的六分之一。



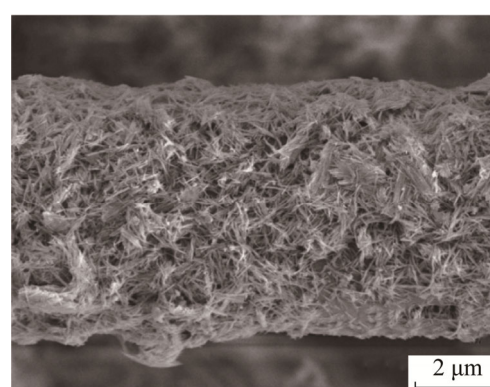
(a) SEM image of ATP



(b) SEM image of fibrous membrane



(c) SEM image of fibrous membrane



(d) SEM image of ATP@Fibrous membrane



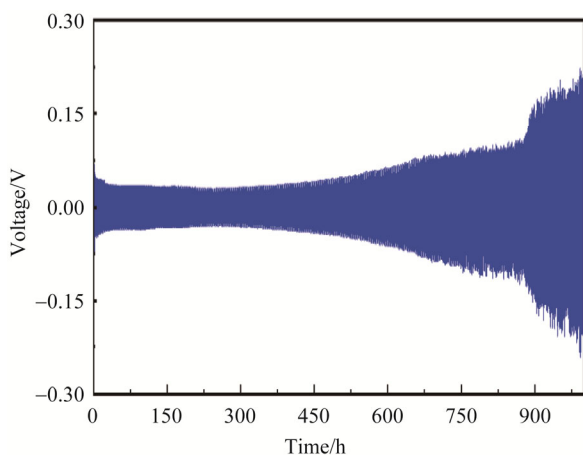
(e) Optical images of ATP@Fibrous membrane and Fibrous membrane

图 3 样品 SEM 照片及光学照片

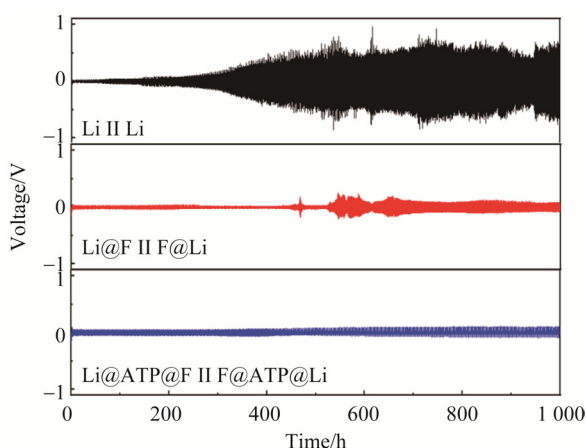
Fig. 3 SEM images and optical images of samples

在沉积容量 $1 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的条件下, 增加电流密度至 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 对 ATP@F@Li||Li@F@ATP、F@Li||Li@F 和 Li||Li 对称电池进行恒流充放电测试(图 5)。由图 5a 可见, Li||Li 对称电池在循环至

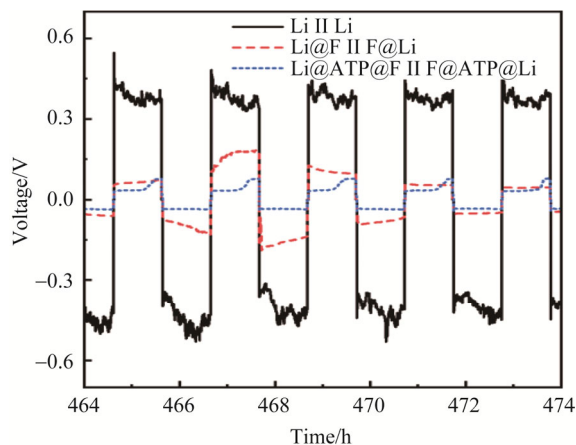
27 h 时极化电压(117.1 mV)开始逐渐增大, 约 130 h 时极化电压(209.1 mV)出现陡增的状态, 此时锂枝晶的快速生长导致电解液中活性物质的含量降低, 极化电压增加。图 5b 可以看到, 176 h 时极



(a) Cycling stability of Li@F@ATP electrodes in symmetrical batteries at a current density of 0.5 mA/cm^2 with a capacity limitation of $0.5 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$



(b) Comparison of the cycling stability of Li, Li@F and Li@F@ATP electrodes in symmetrical batteries at a current density of 1 mA/cm^2 with a capacity limitation of $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$



(c) Comparison of the cycling stability of symmetrical batteries

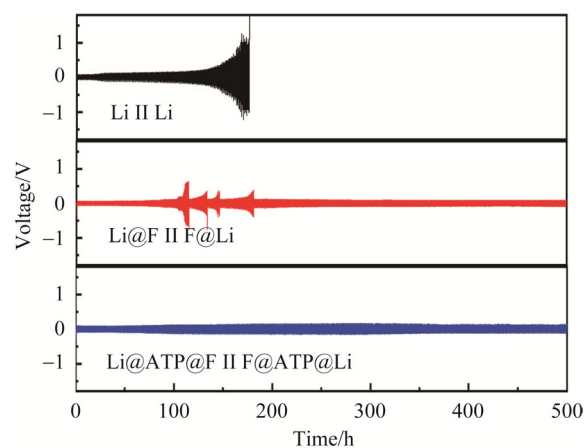
图 4 在 0.5 mA/cm^2 电流密度下沉积 $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的锂面容量对称电池循环测试结果

Fig. 4 Cycling test results of symmetric batteries at a current density of 0.5 mA/cm^2 and deposition of $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ of lithium surface capacity

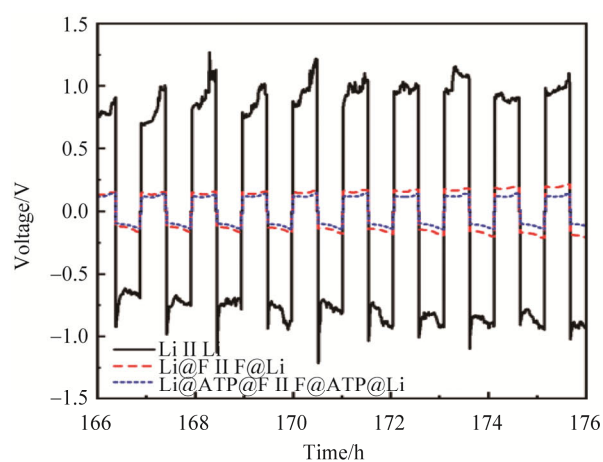
化电压达到 1587 mV ，锂枝晶的生长导致过电势陡增。从图 5d 可以看到，F@Li||Li@F 对称电池循环至 104 h 时极化电压开始迅速增加，仅在 10 h 后的 114 h，极化电压高达 630.9 mV ，而在 115 h 极化电压降到了 116.1 mV ，这是因为锂枝晶已经刺破隔膜造成电池短路。与前两者相比，ATP@F@Li||Li@F@ATP 对称电池在循环过程中极化电压一直很稳定，如图 5e 所示，300 h 时极化电压为 124.7 mV ，而循环 500 h 时极化电压仅为 83.2 mV 。凹凸棒石负载的纤维膜具有优异的性能，主要有以下 4 个原因：1) 凹凸棒石零点电荷较低，表面负电荷利于与电解液中的阳离子组分结合进行表面络合，吸收电解液中阳离子组分，缩短 Li^+ 的扩散路径^[16,24]；2) 凹凸棒石一维棒状多孔结构具备高比表面积，提升吸附性能，多孔结构及一维通道缩短 Li^+ 扩散路径，促进反应动力学，加快电化学反应速率。3) 强亲溶剂性特点使亲溶剂性位点处 Li^+ 更快地溶解沉积。4) 机械强度大的特点结合纤维膜网状结构可有效阻止锂枝晶刺穿隔膜，增加循环稳定性。

2.4 阻抗测试

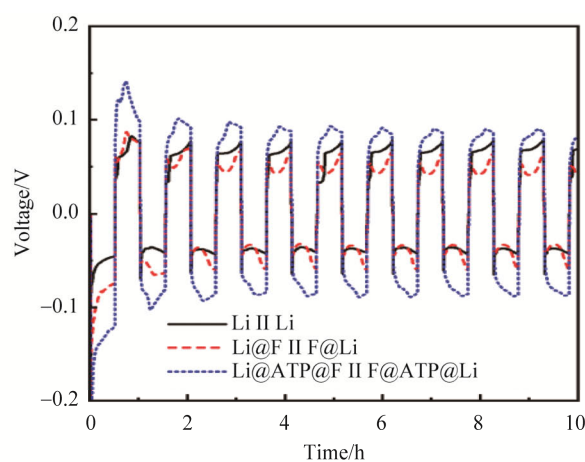
为了进一步证实使用 ATP 能够保护锂金属负极，改善电池性能，对循环前、循环后 1、10、50 圈及 100 圈的 ATP@F@Li||Li@F@ATP、F@Li||Li@F 和 Li||Li 对称电池进行了电化学阻抗测试。图 6a~图 6c 分别为 ATP@F@Li||Li@F@ATP、F@Li||Li@F 和 Li||Li 对称电池的交流阻抗图，通过观察交流阻抗图可见，3 组电池未循环时的阻抗远远大于循环 1 圈后的阻抗，这就说明，在循环 1 圈后，金属锂表面形成一层 SEI 膜，导致阻抗陡降。其次，未循环时 Li||Li 对称电池阻抗小于 ATP@F@Li||Li@F@ATP 对称电池的阻抗。然而，循环后 ATP@F@Li||Li@F@ATP 对称电池阻抗小于同一圈数下 Li||Li 对称电池的阻抗，这就说明，引入凹凸棒石能够提升电池内部的离子电导率，加快锂离子的传输速率，降低阻抗^[25]。综上所述，与 Li||Li 对称电池相比，同一循环圈数下 F@Li||Li@F 对称电池和 ATP@F@Li||Li@F@ATP 对称电池的圆弧半径明显较低，阻抗较小。上述结果表明，引入凹凸棒石后可使电池在长循环中减缓阻抗，增加锂离子迁移速率，提升电池的稳定性。



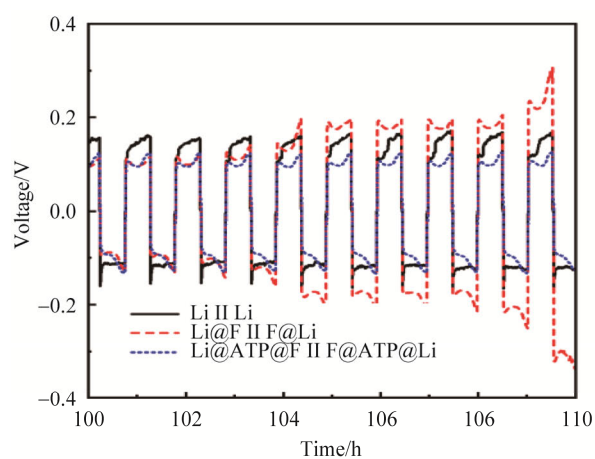
(a) Cycling stability of Li、Li@F and Li@F@ATP electrodes in symmetrical batteries at a current density of 2 mA/cm^2 with a capacity limitation of $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$



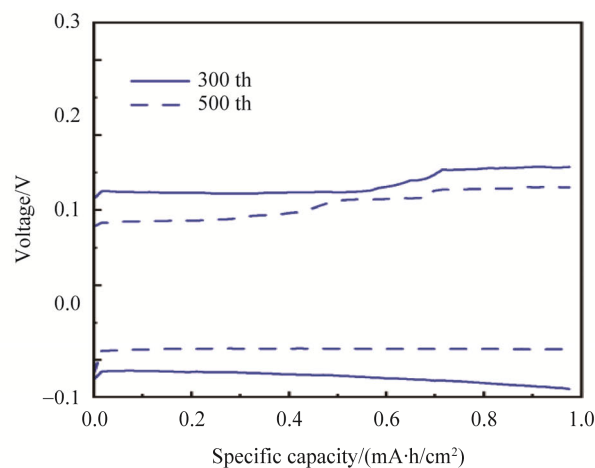
(b) Cycling stability of Li、Li@F and Li@F@ATP electrodes in symmetrical batteries



(c) Cycling stability of Li、Li@F and Li@F@ATP electrodes in symmetrical batteries



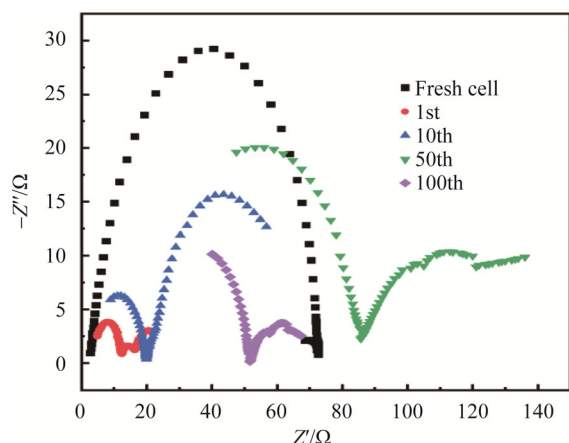
(d) Cycling stability of Li、Li@F and Li@F@ATP electrodes in symmetrical batteries



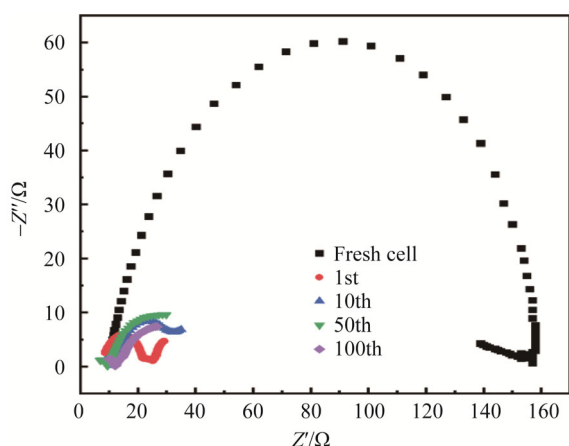
(e) Voltage-capacity curves of Li@F@ATP electrodes of symmetric batteries in the 300th and 500th cycles

图 5 在 2 mA/cm^2 电流密度下沉积 $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 的锂面容量对称电池循环测试结果

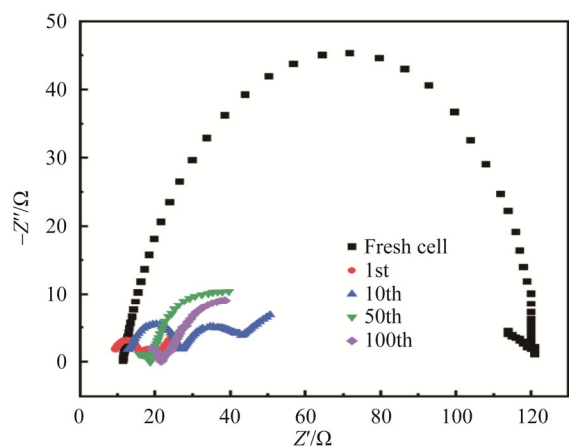
Fig. 5 Cycling test results of symmetric batteries at a current density of 2 mA/cm^2 and deposition of $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ of lithium surface capacity



(a) EIS plots of F@Li||Li@F with different cycles



(b) EIS plot of F@Li||Li@F with different cycles



(c) EIS plots of ATP@F@Li||Li@F@ATP with different cycles

图 6 对称电池交流阻抗图

Fig. 6 EIS plots of symmetric batteries

2.5 全电池电化学性能

图 7a 为 1 C 倍率下 ATP@F@Li||LiFePO₄、F@Li||LiFePO₄ 和 Li||LiFePO₄ 电池的循环性能图，

循环 1 000 圈时 Li||LiFePO₄ 和 F@Li||LiFePO₄ 电池的放电容量分别下降至 53.22 mA·h/g 和 49.98 mA·h/g，相比之下 ATP@F@Li||LiFePO₄ 电池的放电容量仍保持在 84.92 mA·h/g，在循环过程中并未出现容量骤减的现象，电池表现出良好的循环稳定性。图 7b~图 7d 分别为 1 C 倍率下 Li||LiFePO₄、F@Li||LiFePO₄ 和 ATP@F@Li||LiFePO₄ 电池的容量-电压图。ATP@F@Li||LiFePO₄、F@Li||LiFePO₄ 和 Li||LiFePO₄ 电池首次放电容量分别为 164.00、118.12 mA·h/g 和 119.82 mA·h/g。这是因为凹凸棒石的引入能够增加更多活性位点，加快 Li⁺ 的沉积和溶出的速度，提高了电池的放电容量^[17]。上述结果表明，使用凹凸棒石可以提高电池的循环稳定性，提升锂金属电池的安全性及使用寿命。

图 8 为 ATP@F@Li||LiFePO₄、F@Li||LiFePO₄ 和 Li||LiFePO₄ 电池进行了 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 C 和 5.0 C 倍率性能测试。可以观察到放电比容量与电流密度成正比，ATP@F@Li||LiFePO₄ 电池在 0.5、1.0 C 及 2.0 C 下的循环放电容量分别为 149.00、139.03 mA·h/g 及 124.36 mA·h/g。F@Li||LiFePO₄ 电池在 0.5、1.0 C 及 2.0 C 下的循环放电容量分别为 145.90、131.59 mA·h/g 及 113.20 mA·h/g。Li||LiFePO₄ 电池在 0.5、1.0 C 及 2.0 C 下的循环放电容量分别为 117.11、106.62 mA·h/g 及 92.78 mA·h/g。同一倍率下的 ATP@F@Li||LiFePO₄ 电池放电容量全都高于 F@Li||LiFePO₄ 及 Li||LiFePO₄ 电池放电容量。由此得出，加入凹凸棒石后全电池具有优异的放电容量保持能力，甚至在 5 C 的高倍率下 ATP@F@Li||LiFePO₄ 电池仍能达到 95.17 mA·h/g 的放电容量，高于 F@Li||LiFePO₄ 和 Li||LiFePO₄ 电池的放电容量（分别为 86.29 mA·h/g 及 92.78 mA·h/g）。其次，电流密度由 5.0 C 减小到 0.5 C 时，ATP@F@Li||LiFePO₄、F@Li||LiFePO₄ 和 Li||LiFePO₄ 电池的放电比容量都随之增加，ATP@F@Li||LiFePO₄ 电池的放电容量增加至 146.48 mA·h/g，F@Li||LiFePO₄ 及 Li||LiFePO₄ 电池分别增加至 141.34 mA·h/g 及 114.31 mA·h/g，ATP@F@Li||LiFePO₄ 电池的放电容量仍高于 F@Li||LiFePO₄ 及 Li||LiFePO₄ 电池放电容量。综上所述，在同一倍率下，ATP@F@Li||LiFePO₄ 电池的倍率性能优于 F@Li||LiFePO₄ 及 Li||LiFePO₄ 电池，引入凹凸棒石后，增加了电池的放电容量，提升了电池的倍率性能。

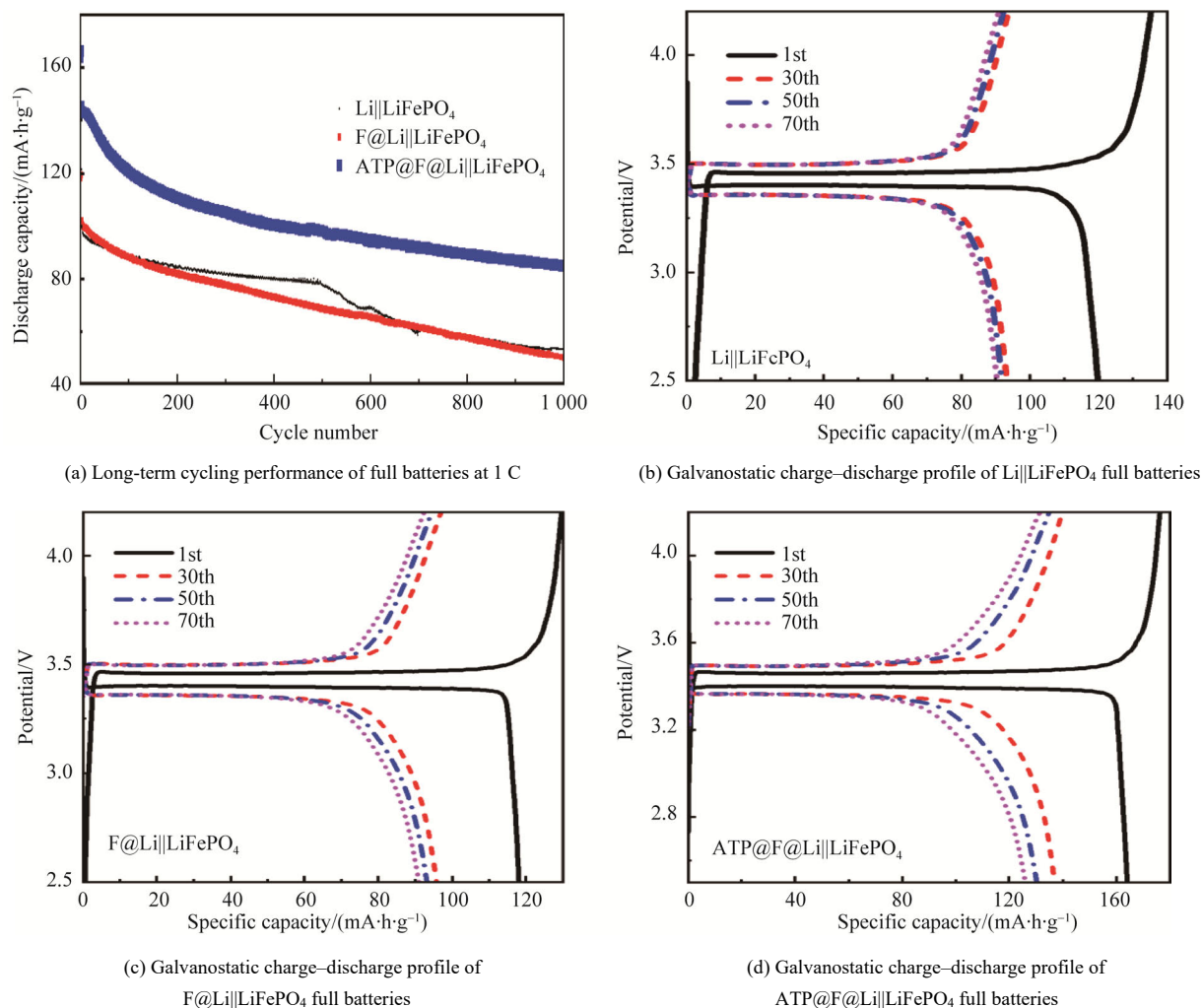


图 7 全电池电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance of full batteries

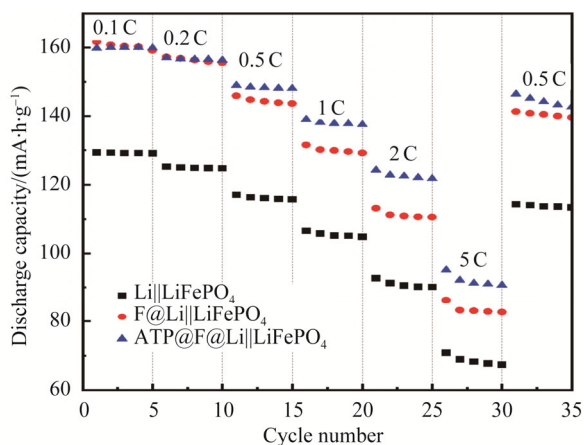


图 8 全电池倍率性能

Fig. 8 Rate capability of full batteries at various C rates

3 结论

使用纤维膜负载凹凸棒石作为人工夹层来保护锂金属负极具有显著效果。利用凹凸棒石的一维多孔结构特点以及表面负电荷、强亲溶剂性、机械强

度高等性质可有效缩短 Li⁺扩散路径, 加快 Li⁺的溶解沉积, 有效阻拦锂枝晶刺穿隔膜, 从而达到保护金属锂负极的作用。ATP@F@Li||Li@F@Li 对称电池在沉积容量为 1 mA·h/cm²、电流密度为 2 mA/cm² 下循环 500 h 时极化电压仅为 83.2 mV, 循环过程中极化电压几乎保持不变, 在 ATP@F@Li||LiFePO₄ 全电池中也表现出更优异的循环性能, 在 1 C 倍率下循环 1 000 圈后放电比容量仍有 84.92 mA·h/g。上述结果表明, 凹凸棒石纤维膜可有效抑制负极锂枝晶的生长, 保护金属锂负极, 提升电化学性能。

参考文献:

- [1] 刘肖燕. 锂硫电池正极和锂离子电池负极材料的研究[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2017.
LIU Xiaoyan. Research on lithium-sulfur battery cathode and lithium-ion battery cathode materials (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [2] 陈昱铸, 赵强, 冯玉川, 等. 原位生成醋酸锂改性金属锂负极及其稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1055-1061.

- CHEN Liqi, ZHAO Qiang, FENG Yuchuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7):1055–1061.
- [3] CHENG X B, YAN C, ZHANG X Q, et al. Electronic and ionic channels in working interfaces of lithium metal anodes[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(7): 1564–1570.
- [4] ZHANG R, CHEN X R, CHEN X, et al. Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(27): 7764–7768.
- [5] TIKEKAR M D, CHOUDHURY S, TU Z, et al. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries[J]. Nat Energy, 2016, 1(9): 16114.
- [6] WANG H. Artificial solid electrolyte interphase acting as “armor” to protect the anode materials for high-performance lithium-ion battery[J]. Chem Res, 2020, 36(3): 402–409.
- [7] YAN C, LI H R, CHEN X, et al. Regulating the inner helmholtz plane for stable solid electrolyte interphase on lithium metal anodes[J]. Am Chem Soc, 2019, 141(23): 9422–9429.
- [8] 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[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(3/4): 405–416.
- [9] SAWADA Y, DOUGHERTY A, GOLLUB, J P. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits[J]. Phys Rev Lett, 1986, 56(12): 1260.
- [10] ROSSO M, CHAZALVIEL J N, CHASSAING E. Calculation of the space charge in electrodeposition from a binary electrolyte[J]. Electroanal Chem, 2006, 587(2): 323–328.
- [11] PELED E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model[J]. J Electrochem Soc, 1979, 126(12): 2047.
- [12] SHEN X, ZHANG R, CHEN X, et al. The failure of solid electrolyte interphase on Li metal anode: structural uniformity or mechanical strength?[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(10): 1903645.
- [13] CHEN X, LI H R, SHEN X, et al. The origin of reduced reductive stability of ion-solvent complexes on alkali and alkaline earth metal anodes[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(51): 16643–16647.
- [14] LIU X, SHEN X, LUO L, et al. Designing advanced electrolytes for lithium secondary batteries based on the coordination number rule[J]. ACS Energy Lett, 2021, 6(12): 4282–4290.
- [15] YAN C, CHENG X B, YAO Y X, et al. An armored mixed conductor interphase on a dendrite-free lithium-metal anode[J]. Adv Mater, 2018, 30(45): 1804461.
- [16] SONG Q, LI A, SHI L, et al. Thermally stable, nano-porous and eco-friendly sodium alginate/attapulgit separator for lithium-ion batteries[J]. Energy Stor Mater, 2019, 22: 48–56.
- [17] SUN W, SUN X, AKHTAR N, et al. Attapulgit nanorods assisted surface engineering for separator to achieve high-performance lithium–sulfur batteries[J]. J Energy Chem, 2020, 48: 364–374.
- [18] LAN Y, CHEN D. Fabrication of nano-sized attapulgit-based aerogels as anode material for lithium ion batteries[J]. Mater Sci, 2018, 53(3): 2054–2064.
- [19] YANG C H, GAO R J, YANG H M, et al. Application of layered nanoclay in electrochemical energy: Current status and future[J]. Energy Chem, 2021, 3(5): 100062.
- [20] ZHOU X M, HUANG X Y, XIE A J, et al. V_2O_5 -decorated Mn-Fe/attapulgit catalyst with high SO_2 tolerance for SCR of NO_x with NH_3 at low temperature[J]. Chem Eng J, 2017, 326: 1074–1085.
- [21] 汤加仑. 多孔凹凸棒石/蒙脱石材料的制备及性能研究[D]. 北京. 中国地质大学(北京)材料学院, 2015.
- TANG Jialun. The preparation and property of polygorskite/montmorillonite porous material (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, Beijing, 2015.
- [22] WEI Q L, XIONG F Y, TANG S S. Porous one-dimensional nanomaterials: Design, fabrication and applications in electrochemical energy storage[J]. Adv Mater, 2017, 29(20): 1602300.
- [23] YAO P. PVDF/Palygorskite nanowire composite electrolyte for 4 V rechargeable lithium batteries with high energy density[J]. Nano Lett, 2018, 18(10): 6113–6120.
- [24] LU Z, HAO Z, WANG J, et al. Efficient removal of europium from aqueous solutions using attapulgit-iron oxide magnetic composites[J]. J Ind Eng Chem, 2016, 34: 374–381.
- [25] LAN Y, CHEN D J. Fabrication of silver doped attapulgit aerogels as anode material for lithium ion batteries[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2018, 29(23): 19873–19879.