

## 磷化锂/锂复合负极的制备及电化学性质研究

姜坤, 韦其佳, 马俊\*, 付林\*

贵州大学化学与化工学院 贵州贵阳

**【摘要】**锂金属负极具有最高的理论比容量和最低的电极电势, 被广泛认为是下一代高比能可充电电池负极理想的选择。然而, 不均匀的锂沉积/溶解行为伴随不可控的枝晶生长和快速非活性锂形成限制了它的实际应用。本研究以红磷和锂为原料, 通过重复的机械辊压成功制备了  $\text{Li}_3\text{P}/\text{Li}$  (LPL) 复合箔。 $\text{Li}_3\text{P}$  良好的离子导电率和亲锂性有效地改善了金属锂的沉积/溶解行为。因此, LPL 复合负极与硫化聚丙烯腈正极组装的全电池在  $200 \text{ mA g}^{-1}$  电流密度下循环 100 次后容量保持率为 92.5%, 明显高于纯锂负极 (83%)。

**【关键词】**锂金属负极; 机械辊压; 磷化锂/锂; 硫化聚丙烯腈

**【基金项目】**大学生创新创业训练计划 (gzugc2023028)

**【收稿日期】**2023 年 11 月 12 日 **【出刊日期】**2023 年 12 月 25 日 **【DOI】**10.12208/j.jccr.20230008

### Preparation and electrochemical property research of $\text{Li}_3\text{P}/\text{Li}$ composite anode

Kun Jiang, Qijia Wei, Jun Ma\*, Lin Fu\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou

**【Abstract】**Lithium (Li) metal anode has highest theoretical specific capacity and the lowest potential electrode, it has been widely considered as ideal anode choice for the next generation high-specific energy rechargeable batteries. However, uneven Li plating/stripping behaviors accompanied by uncontrolled dendrite growth and rapid inactive Li formation limit its practical application. In this study,  $\text{Li}_3\text{P}/\text{Li}$  (LPL) composite foil was prepared by repeated mechanical rolling using red P and Li foil as raw materials. The good ionic conductivity and lipophilicity of  $\text{Li}_3\text{P}$  effectively improve the plating/stripping behaviors of metallic Li. As a result, a full cell assembled with LPL anode and sulfurized polyacrylonitrile cathode exhibited a capacity retention rate of 92.5% after 100 cycles at current density of  $200 \text{ mA g}^{-1}$ , which is significantly higher than that of pure Li anode (83%).

**【Keywords】**Lithium metal anode; Mechanical rolling;  $\text{Li}_3\text{P}/\text{Li}$ ; Sulfurized polyacrylonitrile

#### 前言

当前, 锂离子电池广泛地应用于电动汽车、便携式电子产品及智能电网领域, 有效地促进了“双碳”计划的实现。然而, 锂离子电池的能量密度已接近上限值, 难以满足相应设备进一步发展的需求。因此, 使用高容量电极材料发展下一代高能量密度电池成为当前的研究焦点。硫正极因其理论比容量高达  $1675 \text{ mAh g}^{-1}$ , 远高于当前使用的  $\text{LiFePO}_4$  ( $170 \text{ mAh g}^{-1}$ )、 $\text{LiCoO}_2$  ( $274 \text{ mAh g}^{-1}$ ) 及三元材料 ( $< 250 \text{ mAh g}^{-1}$ ) 而受到广泛的关注<sup>[1,2]</sup>。然而, 硫正极

存在体积膨胀大、导电性差、多硫化物“穿梭效应”等难以克服的挑战, 实用化进程缓慢<sup>[2,3]</sup>。另外一种有前景的高容量正极材料是硫化聚丙烯腈 (SPAN), 其理论比容量约为  $650 \text{ mAh g}^{-1}$ 。此外, SPAN 制备过程简单、电导率高、活性材料利用率高、与碳酸酯电解液兼容性好<sup>[4]</sup>。

SPAN 本身不含锂, 因而须选用含锂材料作为负极与之匹配组装电池。金属锂具有最高的比容量 ( $3860 \text{ mAh g}^{-1}$ ) 和最低的电极电势 ( $-3.04 \text{ V}$ ), 被认为是可充电电池负极材料的最终选择<sup>[5]</sup>。然而, 金

第一作者简介: 姜坤, 男, 汉族, 陕西安康。

\*通讯作者简介: 马俊, 男, 汉族, 云南玉溪, 博士, 研究方向: 功能材料的研发及应用; 付林, 男, 苗族, 贵州晴隆, 博士, 研究方向: 高性能二次电池负极材料及器件。

属锂负极较高的反应活性和沉积/溶解过程较大的体积变化导致了严重的副反应和不均匀的锂溶解/沉积行为, 最终体现为快速的电化学性能衰退<sup>[5]</sup>。此外, 不均匀的沉积行为<sup>[6]</sup>是锂枝晶形成的根本原因。锂枝晶会穿透隔膜造成电池内部短路, 进而引发电池发热, 甚至爆炸。近年来, 研究人员通过锂金属负极的表/界面保护及三维结构设计等策略实现了对其电化学性能的改善<sup>[5,7]</sup>。然而, 这些研究通常只关注了锂金属负极的表面或体相问题。近年来, 科研人员通过热熔融反应或机械辊压法在金属锂中引入功能组分, 实现了对锂金属负极性能的改善<sup>[5]</sup>。Yongming Sun 课题组通过机械柔和法在金属锂中引入硝酸盐制备出电化学性能明显改善的锂/硝酸盐复合箔电极。引入的硝酸盐及其反应产物不但能改善锂金属负极的界面性质, 辅助稳定的固态电解质界面层的形成, 还能作为三维骨架缓解锂沉积/溶解过程中的体积变化<sup>[8]</sup>。

磷化锂 ( $\text{Li}_3\text{P}$ ) 离子导电率高 ( $10^{-8}\sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 且亲锂性好, 作为界面保护组分已经被证实能有效改善金属锂的电化学沉积/溶解行为<sup>[9]</sup>。Xuelin Yang 课题组将锂浸泡在含黑磷的溶液中, 进而在其表面成功制备了一层均匀  $\text{Li}_3\text{P}$  层。 $\text{Li}_3\text{P}$  的存在改善了金属锂表面的锂离子传输机制, 从而实现了无枝晶的锂沉积形貌和电池循环寿命的延长<sup>[10]</sup>。之前涉及  $\text{Li}_3\text{P}$  改善锂金属电极性能的研究都聚焦于表面改性。因此, 本研究以红磷和过量的锂箔作为起始反应物, 利用重复的机械辊压使它们原位反应形成  $\text{Li}_3\text{P}$  并均匀嵌入在金属锂基体中形成  $\text{Li}_3\text{P}/\text{Li}$  (LPL) 复合箔并对其进行系统的材料表征和电化学性质评估。在 LPL 复合箔中, 表面的  $\text{Li}_3\text{P}$  参与固态电解质界面层的形成, 其良好的离子导电率和亲锂性能明显改善锂的沉积/溶解行为, 而体相内的  $\text{Li}_3\text{P}$  则作为三维骨架能有效地缓解电极在循环过程中的体积变化。因此, LPL 复合箔与硫化聚丙烯腈 (SPAN) 正极组装全电池在  $200 \text{ mA g}^{-1}$  电流密度下循环在 100 次循环后的理论比容量高达  $662 \text{ mAh g}^{-1}$ , 容量保持率为 92.5%, 远高于纯锂电极 (83%)。全电池电化学性能的提升说明  $\text{Li}_3\text{P}$  的引入能有效改善锂金属负极的性质。本研究对锂金属电池的发展具有一定理论指导价值。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备与表征

质量比为 1.75: 1 的硫粉 (阿拉丁试剂有限公司, 中国上海) 与聚丙烯腈 (阿拉丁试剂有限公司,

中国上海) 均匀混合后密闭在不锈钢罐子中以  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  高温煅烧 10 小时制备 SPAN。LPL 复合箔的合成如图 1 所示, 在充满氩气的手套箱中, 将占质量比 20% 的红磷粉末 (阿拉丁试剂有限公司, 中国上海) 均匀地置于两片纯锂箔之间 (中国能源锂业有限公司, 中国天津) 之间形成  $\text{Li}|\text{P}|\text{Li}$  结构。通过控制辊压厚度对该  $\text{Li}|\text{P}|\text{Li}$  混合物进行多次机械轧制, 使其变为整块的混合箔。在辊压过程中, 红磷与金属锂在界面反应生成  $\text{Li}_3\text{P}$ 。随后, 对混合箔进行折叠并再进行多次机械轧制。经过重复的辊压/折叠, 最终形成了  $\text{Li}_3\text{P}$  均匀嵌入金属锂基体中的 LPL 复合箔。样品的化学组成使用 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean) 进行表征。材料形貌和微观结构信息使用配备了能量色散 X 射线谱仪 (EDS, Oxford) 的场发射扫描电子显微镜 (SEM, Gemini 300, Zeiss) 收集。

### 1.2 电化学性能评估

SPAN 电极是将质量比为 8: 1: 1 的 SPAN 粉末、导电碳黑和粘结剂均匀混合形成浆料后涂敷在铝箔集流体上干燥而得。所有的电池是在充满氩气的手套箱中组装, 型号为 CR2023 扣式电池。全电池的正极是 SPAN 电极, 负极是 LPL 复合箔或纯 Li 箔, 隔膜是 Celgard 2500 聚丙烯膜, 电解液是由  $1 \text{ M LiPF}_6$  溶解于体积比为 1: 1: 1 的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯混合溶液中并添加 5% 的氟代碳酸乙烯酯。LPL/LPL 和 Li/Li 对称电池使用的电解液为  $1 \text{ M LiTFSI}$  溶解于体积比为 1: 1 的 1, 3-二氧戊烷和 1, 2-二甲氧基乙烷混合溶液中。电池恒流循环在 LAND 电池测试仪 (CT3001) 上进行。

## 2 结果与讨论

在本研究中, XRD 被用于收集材料的物相信息。如图 2a 所示, 原材料红磷粉末为无定形结构, 该结构相对柔软的特性有利于其在辊压过程中随着锂迁移并产生新的界面, 从而助力产物  $\text{Li}_3\text{P}$  均匀的分布在锂基体中。LPL 复合箔的 XRD 谱图中的大多数衍射峰与  $\text{Li}_3\text{P}$  的标准衍射峰 (PDF#97-002-668) 完全契合, 余下的两个衍射峰也完美匹配金属锂的 (110) 和 (200) 晶面 (PDF#97-007-7370)。这些结果说明红磷粉末完全反应形成  $\text{Li}_3\text{P}$  且金属锂依然复合箔的主要成分。结合 XRD 物相分析结果计算可知复合箔中金属锂的质量占比约为 66.5%, 即复合箔的理论比容量约为  $2560 \text{ mAh g}^{-1}$ , 是当前石墨负极 ( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ ) 的数倍。

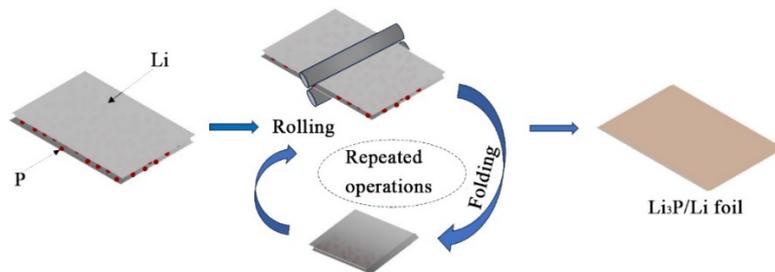


图1 LLP复合箔制备过程的示意图

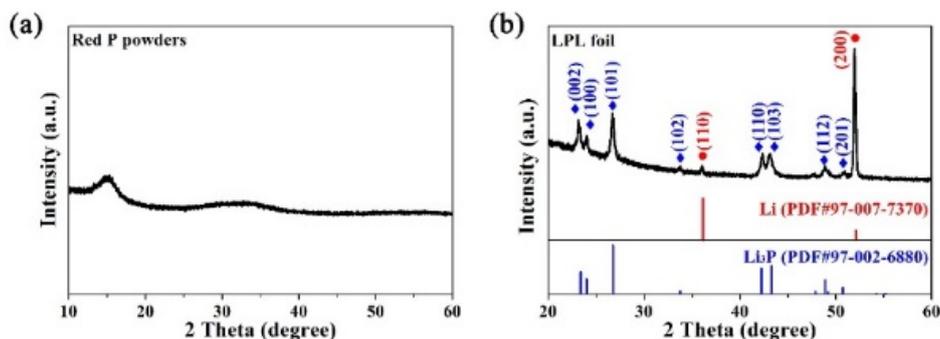


图2 (a) 红磷粉末和 (b) LPL 复合箔的 XRD 图谱

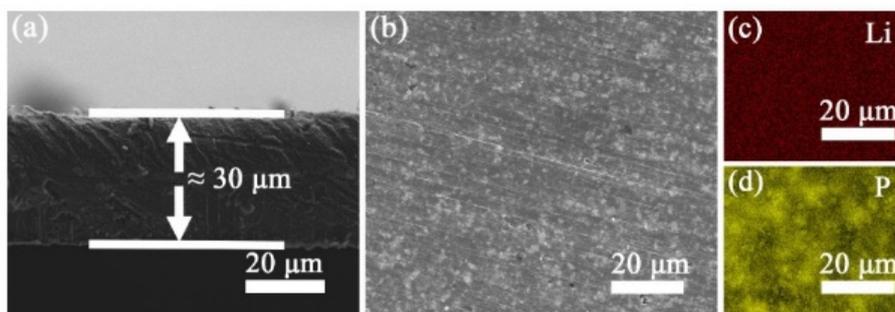


图3 LPL复合箔 (a) 截面和 (b) 表面的SEM图; LPL复合箔表面选区 (c) 锂和 (d) 磷元素EDS谱图

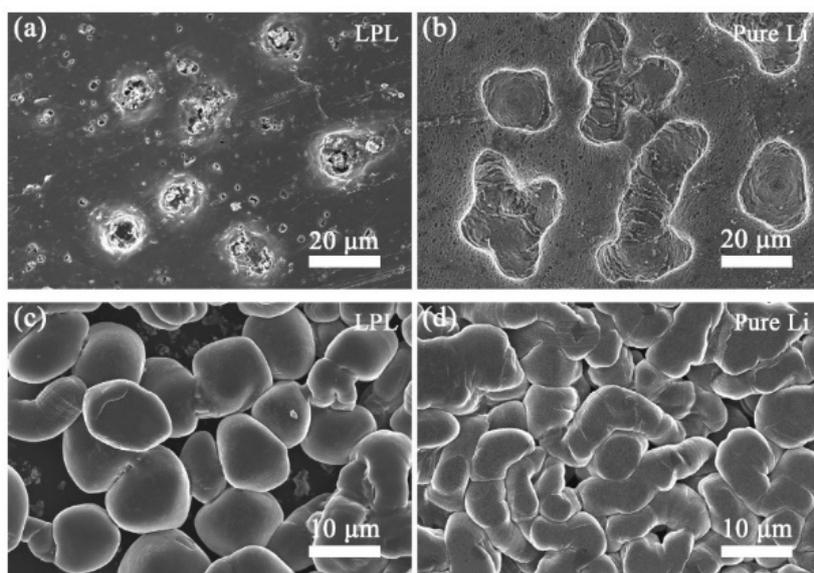


图4 (a) LPL复合电极和 (b) 纯锂电极首次锂溶解后的SEM图; (c) LPL复电极和 (d) 纯锂电极首次锂沉积后的SEM图

金属锂在机械辊压过程容易发生晶面滑移, 因而机械辊压制备厚度  $30\ \mu\text{m}$  以下纯锂箔难度较大。 $\text{Li}_3\text{P}$  的加入能增强金属锂基体的机械加工性, 因而可以轻易制备出厚度约为  $30\ \mu\text{m}$  的 LLP 复合箔(图 3a)。从 LLP 复合箔的截面和表面的 SEM 图(图 3a 和 3b)可以看出, LPL 复合材料的结构是致密的, 这有利于降低电极与电解液之间的接触面积和阻碍电解液的渗透, 减少电池内部的副反应, 从延长电池的循环寿命。EDS 谱图显示锂和磷元素均匀地分布在 LPL 复合材料中, 这证实红磷与锂完全反应形成  $\text{Li}_3\text{P}$  并均匀的嵌入在锂箔中。

为了探究  $\text{Li}_3\text{P}$  的引入对锂沉积/溶解行为的影响, 采用 SEM 观察 LPL|LPL 和 Li|Li 对称电池以  $1\ \text{mA}\ \text{cm}^{-2}$  的电流密度和  $1\ \text{mAh}\ \text{cm}^{-2}$  的容量进行充/放测试后的电极片。首次锂溶解后的 LPL 复合材料电表面相对平滑, 存在较小且浅的坑(图 4a), 而纯锂电极表面的坑大且较深(图 4b), 这是均匀分布  $\text{Li}_3\text{P}$  改善了 LLP 复合电极表面的离子导电率, 校正了其表面的锂离子通量, 进而使得锂的剥离更加均匀。对于锂初次沉积后的形貌, LLP 复合箔的沉积物倾向于圆形颗粒且直径较大(图 4c), 说明引入亲锂的  $\text{Li}_3\text{P}$  有助于抑制锂枝晶的形成, 提高电池的安全性。纯锂的沉积物呈苔藓状且直径相对较

小(图 4d), 这易于形成锂枝晶且较大的比表面增加了电极与电解液的接触界面, 从而加快电解液的消耗, 导致电池失效。通过对比, LPL 复合箔的锂沉积/溶解行为因  $\text{Li}_3\text{P}$  的存在而改善。

为了进一步证实  $\text{Li}_3\text{P}$  对锂金属负极性能的积极影响, 以 SPAN 作为正极组装全电池并以  $200\ \text{mA}\ \text{g}^{-1}$  的电流密度评估它们的循环稳定性。SPAN|Li 和 SPAN|LPL 电池的充/放电曲线显示了几乎一致的充/放电平台、极其接近的比容量和初次库伦效率(约为 82%, 图 5a), 这表明  $\text{Li}_3\text{P}$  的存在不但不会改变 LPL 复合电极的电化学反应, 其亲锂性还能降低电池的极化电压。随着循环周期的增加, 它们的极化电压趋近于相同(图 5b), 这可能是因为  $\text{Li}_3\text{P}$  被电解液分解产物覆盖。然而, LPL 体相内的  $\text{Li}_3\text{P}$  仍然可以作为功能组分和骨架改善电池的循环稳定性。因此, SPAN|LPL 电池循环 100 次后比容量高达  $662\ \text{mAh}\ \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 92.5%(图 5c)。相比之下, SPAN|Li 电池在 50 次循环后就出现明显的容量衰减, 100 次循环后比容量为  $580\ \text{mAh}\ \text{g}^{-1}$ , 容量保持率仅为 83%。明显提高的容量保持率说明 LPL 复合箔独特的组分和结构改善了锂沉积/溶解的行为, 本研究对锂金属电池的发展具有一定的理论指导价值。

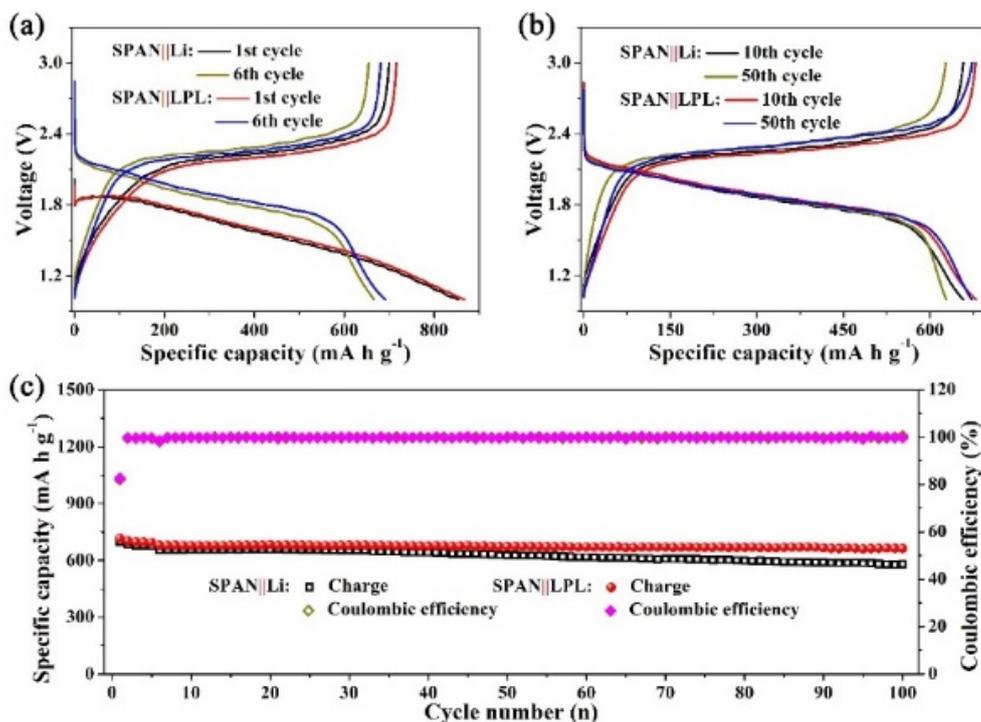


图 5 (a、b) SPAN|LPL 和 SPAN|Li 全电池不同循环的充/放电曲线及 (c) 相应的循环性能图

### 3 结论

本文通过重复的机械辊压和折叠使红磷粉末与过量锂箔组成的混合物在界面反应生产  $\text{Li}_3\text{P}$ , 获得  $\text{Li}_3\text{P}$  均匀分布在锂基体中的 LPL 复合箔。在 LPL 复合箔中, 表面的  $\text{Li}_3\text{P}$  参与固态电解质界面层的形成, 其良好的离子导电率和亲锂性诱导能明显改善锂的沉积/溶解行为, 而体相内的  $\text{Li}_3\text{P}$  则作为三维骨架能有效地缓解了电极在循环过程中的体积变化。因此, LPL 复合箔表现出了良好的循环稳定性, SPANILP L 全电池在  $200 \text{ mA g}^{-1}$  的电流密度下循环 100 次后比容量达到  $662 \text{ mAh g}^{-1}$ , 容量保持率高达 92.5%, 远高于基于纯金属锂组装的 SPANILi (83%) 电池。研究结果表明在金属锂中均匀引入功能组分可以有效改善锂的沉积/溶解行为, 这可为锂金属复合电极的设计提供理论和实验指导。

### 参考文献

- [1] Murdoc B E, Toghil K E, Tapia R. A perspective on the sustainability of cathode materials used in lithium - ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11: 2102028.
- [2] Zhao X, Wang C, Li Z, et al. Sulfurized polyacrylonitrile for high-performance lithium sulfur batteries: advances and prospects [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19282-97.
- [3] Li H, Yang H, Ai X. Routes to electrochemically stable sulfur cathodes for practical Li-S batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 2305038.
- [4] Huang C-J, Cheng J-H, Su W-N, et al. Origin of shuttle-free sulfurized polyacrylonitrile in lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 492: 229508.
- [5] Zhang Y, Zuo T-T, Poopovic J, et al. Towards better Li metal anodes: Challenges and strategies [J]. *Materials Today*, 2020, 33: 56-74.
- [6] Wang Q, Liu B, Shen Y, et al. Confronting the challenges in lithium anodes for lithium metal batteries [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(17): 2101111.
- [7] Wang Y, Tan J, Li Z, et al. Recent progress on enhancing the lithiophilicity of hosts for dendrite-free lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 53: 156-82.
- [8] Fu L, Wang X, Wang L, et al. A salt - in - metal anode: Stabilizing the solid electrolyte interphase to enable prolonged battery cycling [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(19): 2010602.
- [9] Lin L, Liang F, Zhang K, et al. Lithium phosphide/lithium chloride coating on lithium for advanced lithium metal anode [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(32): 15859-67.
- [10] Liu G, Li Y, Zhang L, et al. In situ construction of high lithiophilic lithium phosphide protective layer for stable lithium metal anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 471: 143413.

版权声明: ©2023 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS