

超薄无序结构还原氧化石墨烯/锂金属复合箔材的制备及电化学性质

毛尔洋¹, 杜俊谋¹, 段祥瑞¹, 王伶月¹, 王贤成¹, 李国成¹, 付林^{1,2}, 孙永明^{1,*}

(1. 华中科技大学 武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074;

2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 超薄锂金属 ($\leq 50 \mu\text{m}$) 是下一代高比能锂金属电池负极选择。然而纯锂质软、易脆, 机械加工性较差, 导致超薄锂箔的制备工艺复杂、成本高昂; 此外相比于较厚的锂金属负极, 超薄锂金属负极常呈现更差的电化学循环性能。本文提出一种“自下而上”的策略制备 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 厚度可控的超薄还原氧化石墨烯/锂金属 (rGO/Li) 复合箔材, 其结构由大量无序随机的 rGO 片层非平行排列并均匀分散在锂金属内。首先将还原氧化石墨烯 (rGO) 粉片与熔融锂金属在 200°C 下搅拌复合, 获得微米级的还原氧化石墨烯/锂复合粉片, 之后将复合粉片作为原材料进一步通过反复辊压制备出结构均匀、超薄的复合箔材, 该方法具有一定的规模化潜力。不同于其他所报道的 rGO 层状薄膜结构, 在复合箔材中 rGO 片层随机无序分散形成三维网络, 有利于实现锂的均匀沉积/剥离。所制 $50 \mu\text{m}$ 超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材负极在对称电池中以 1 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 条件在醚基电解液中可稳定循环 1 600 h 以上, 在与硫化聚丙烯腈 (SPAN) 正极组配全电池以 0.2 C 倍率循环 220 次后比容量高达 $\sim 675 \text{ mAh g}^{-1}$, 优于使用同厚度纯锂负极的电池。

关键词: 锂金属电池; 锂金属负极; 超薄; 还原氧化石墨烯; 无序结构

中图分类号: TM912

文献标识码: A

1 前言

锂金属电池在未来高比能电池体系中占据极其重要的地位, 在全球能源革命的时代背景下, 将在消费电子、智能电网及电动交通等领域展示出巨大的应用前景^[1-5]。然而实用化的锂金属电池对锂金属负极中锂的总量和利用率皆提出了较高的要求^[6-8]。当前报道的研究主要采用厚锂负极, 且锂的利用率较低, 如大部分商业采购的纯锂极片厚度为 $450 \mu\text{m}$, 其面容量约 90 mAh cm^{-2} , 是商业正极面容量 ($>3 \text{ mAh cm}^{-2}$) 的近 30 倍; 同时在电化学循环中大多数研究常采用 $0.5 \sim 1 \text{ mAh cm}^{-2}$ 左右的锂参与实际循环, 即锂的利用率仅在 3% 以内。锂金属负极采用了过多过量的锂将严重制约锂金属电池的实际能量密度, 也造成资源浪费, 阻碍其实用化进展。因此, 采用 $50 \mu\text{m}$ 及以下厚度的超薄锂负极 (或有限锂负极) 将是构筑未来实用化高比能锂金属电池的必由之路^[7]。

然而目前超薄锂金属负极的研究面临着制备和电化学性能上的双重挑战: 一方面纯锂质

软、易脆, 机械加工性较差, 进而使商业化制备超薄锂箔呈现工艺复杂、成本高昂的现状, 如一般采用在铜衬底上热蒸镀或电化学沉积等方法, 以及油膜辅助的机械辊压方法等^[9-12], 一定程度上制约了相关基础研究和实际产业应用; 另一方面超薄纯锂自身无基体结构, 在电化学循环中存在循环稳定性差、电极粉化失效等问题, 锂沉积/剥离不均匀, 库伦效率低, 常表现出较差的电化学性能^[13]。因此, 如何兼顾实现制备工艺的简化以及电化学性能的提升是超薄锂金属负极所面临的关键科学技术挑战之一。

锂金属的复合电极结构设计是提升其物理、(电)化学性质的有效的策略之一, 其中引入相材料的组分、结构都对锂金属的性质和效能产生显著影响^[14-17]。碳基材料以其轻质、高比表面积、高导电性、物理(电)化学性质稳定且种类繁多、制备简易、成本低廉等多重优点被视为一类理想的引入相材料^[15]。近年来以石墨烯为代表的新兴二维碳纳米材料, 以其超高的导电性 (室温电子迁移率 $>15\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、超高的机械强度

收稿日期: 2022-04-15; 修回日期: 2022-07-15

通讯作者: 孙永明, 教授. E-mail: yongmingsun@hust.edu.cn

作者简介: 毛尔洋, 博士. E-mail: maoeryang@foxmail.com

支撑材料见网络版

(杨氏模量达 ~ 1.0 TPa, 断裂强度达 ~ 130 GPa)、超高比表面积 ($>700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 等优点^[18-20], 在高性能锂金属负极的电极结构设计中展现出较好的应用潜力, 能够有效提升锂金属复合负极的机械性能、电化学性能等, 有望解决超薄锂金属负极面临的制备和电化学性能的双重挑战^[9,21-24]。

崔屹^[21] 等将熔融锂金属通过物理毛细作用吸入 rGO 层间孔隙中制备 Li/rGO 复合负极, 实现了 $\sim 3\ 390 \text{ mAh g}^{-1}$ 的高比容量, 并在碳酸酯类电解液中实现对称电池和全电池的优异性能。张强^[22] 等研究了氮掺杂石墨烯对于锂金属的沉积行为的影响, 指出含氮的官能团能够表现出更优异的“亲锂性”, 为锂金属沉积提供成核位点, 因此降低电极的过电势, 引导锂金属均匀沉积, 实现无枝晶负极。余桂华等^[23] 利用一种“剪切-叠片-反复辊压”的物理机械方法对石墨进行剥离, 进一步在锂金属负极中引入石墨烯, 制备高性能石墨烯/锂(Graphene/Li)复合负极。此外罗加严^[24] 等制备了一种机械强度优异的耐弯曲的 rGO/Li 复合负极, 并组装了可弯曲的 rGO/Li||S 和 rGO/Li||O₂ 软包全电池, 其在弯折测试条件下表现出稳定的长循环性能。

以上研究皆基于较厚的复合电极, 在超薄电极制备中, 2021 年崔屹^[9] 等提出利用辊压方法先制备厚度为 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ 可控的 rGO 膜作为模板, 接着以物理毛细作用在 rGO 孔隙中吸入熔融锂金属, 获得厚度为 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 的超薄锂金属/石墨烯复合箔材 (Li@eGF), 面容量为 $0.089 \sim 3.678 \text{ mAh cm}^{-2}$, 兼具较好的机械强度、自支撑及柔性特性, 以及优异的电化学性能。但该研究所涉及过程操作复杂, 且所制备的锂金属/石墨烯复合箔材尺寸受限于初始的 rGO 膜的尺寸, 不利于

制备大尺寸材料和规模化。因此, 亟需开发适合规模化制备超薄金属锂的方法和工艺。

本文提出一种新型的“自下而上”方法实现超薄锂金属复合箔材负极的规模可控制备, 以避免前述研究中存在的局限(图 1)。首先将大量细小的 rGO 粉片与熔融锂按照一定比例融合, 制得 rGO/Li 复合粉片材料, 后对其进行反复机械压延, 粘合成型为厚度和尺寸皆可控(例如 50 、 $10 \mu\text{m}$ 等)的超薄 rGO/Li 金属复合箔材。该方法能够避免复合箔材的尺寸受限于模板尺寸的问题, 具有潜在规模化价值; 同时在反复辊压过程中, 锂金属形成了更加均匀稳定的内部基体结构, 由大量取向任意、无序随机的 rGO 片层非平行排列并均匀分散在锂金属基体内, 这不仅增强了复合箔材的机械性能, 也能在电化学循环中为锂离子提供三维沉积和剥离路径, 促进锂的均匀沉积, 从而使复合箔材展现出优异的循环和倍率性能。

2 材料与方法

2.1 “自下而上”制备超薄 rGO/Li 复合箔材

2.1.1 热还原方法制备 rGO 粉片

将 GO 悬浊液在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥处理后获得 GO 膜; 之后在手套箱中将 GO 膜置于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热台上热还原, GO 中的含氧官能团产生气体, 并使薄膜膨胀破碎, 即可获得大量具有多孔、层状片层结构的细小 rGO 粉片。

2.1.2 高温定比混合方法制备 rGO/Li 复合粉片

在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的手套箱中, 将 rGO 粉片与锂金属按 $1:10$ 质量比混合, 由于 rGO 粉片具有多孔、层状结构以及一定的亲锂特性, 而锂为熔融

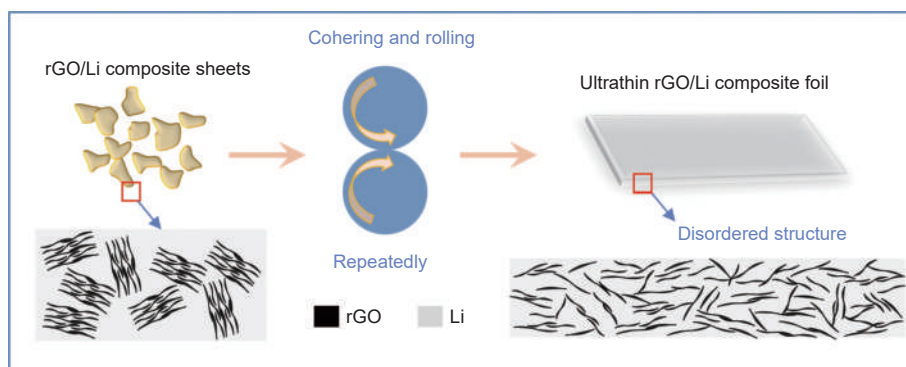


图 1 先复合-后辊压“自下而上”制备超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材及其内部结构演变示意图

Fig. 1 Schematic for the fabrication of ultra-thin rGO/Li composite foil via repeatedly mechanical calendaring using rGO/Li composite sheets as raw materials, where rGO sheets were randomly distributed in the as-fabricated composite foil

态,可与之逐渐溶渗复合,最终制成了大量的金黄色的 rGO/Li 复合粉片材料。

2.1.3 反复辊压延展制备超薄 rGO/Li 复合箔材

在手套箱中将 rGO/Li 复合粉片材料在常温下反复压延,最终逐渐粘合即可获得均匀性优异的超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材。通过控制压力和裁切方法,可实现不同厚度和尺寸的复合箔材。本实验所用 50、10 μm 两种。

2.2 材料表征、电池组装和电化学测试方法

2.2.1 材料形貌和结构表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, PANalytical B.V.)对材料的物相和晶体结构进行分析,其中靶材为 Cu, $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ nm}$),样品皆用 Kapton 胶带(DuPont 公司)密封。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, GeminiSEM300)观察材料的表面/截面微观形貌,测试前样品快速转移至腔体抽到真空。采用 X 射线能量分散谱仪(X-ray Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析材料的元素分布。采用激光拉曼测试仪(Raman, LabRAM HR800)分析材料的石墨化程度和成键状态。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS50R)分析材料表面的有机官能团信息。

2.2.2 电池组装

实验所用的金属负极皆由对应箔材冲裁为 10 mm 直径的电极片。硫化聚丙烯腈(SPAN)正极则是将 SPAN 粉、碳黑(Super P)、聚丙烯酸(PAA)以质量比 8:1:1 混合后匀浆,并涂布在铝箔集流体上制成,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中烘干后裁切为 10 mm 直径的电极片,其中面载量 $\sim 5.2\text{ mg cm}^{-2}$, S 的质量占比为 $\sim 40\%$ 。电池组装皆在充满氩气且水、氧含量低于 0.1×10^{-8} 的手套箱中进行,其型号为 2032 扣式电池,按照正极壳、正极片、隔膜、负极片、垫片、弹片、负极壳顺序封装,电解液用量为 50 μL ,隔膜采用了 Celgard 聚丙烯隔膜。

2.2.3 电化学测试方法

恒电流充放电循环测试(Galvanostatic charge-discharge, GCD)在深圳新威(Neware)测试仪中进行。电化学交流阻抗谱测试(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)在法国 BioLogic VMP 300 型多通道电化学测试站(含 EIS 模块)进行,测试频率范围为 100 kHz \sim 0.01 Hz,振幅 5 mV。

3 结果与讨论

3.1 复合箔材组分、形貌、结构表征和分析

3.1.1 复合箔材的宏观特征和优异力学性能

图 2a-f 光学照片显示了在“自下而上”制备过程中超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材和其前驱体的宏观形貌。可观察到, rGO 粉片(图 2a)呈黑色细小片粒;而 rGO 与熔融锂复合后的 rGO/Li 复合粉片(图 2b)则表面呈现金黄色,表明存在锂和 rGO 的化学反应产物。在经过粘合、反复辊压后制备的 rGO/Li 复合箔材(图 2c-d)则恢复了银白色的锂金属光泽,表明在辊压过程中复合材料结构逐渐均匀化,且锂金属占据主体。作为示例,制备了一张 5 cm \times 5 cm \times 10 μm (长 \times 宽 \times 厚)的超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材样品(图 2c),从螺旋测微仪和直尺分别可以估读其尺寸;将其裁切为 10 mm 直径的 rGO/Li 复合圆片(图 2d),用作电池负极,可观察到电极片具有轻微的黏度,可以在镊子上沿驻留,且切口平整,展示出超薄复合箔材薄而轻质的特点,且表现出极佳的机械加工性。

为进一步体现复合箔材的优异机械性能,如图 2e-g 所示,对 50 μm 厚度的超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材开展缠绕、扭曲、裁切等定性力学试验。可观察到当缠绕在直径约 1 cm 的细玻璃棒(曲率较大)上多圈后恢复,依然能够保持完整形貌,无任何断裂,展示出优异的柔性特点。而将其两端反向扭曲较大角度亦未发生断裂,表明其较好的抗扭曲性能;此外在裁切时,其切口平整,与剪刀无粘连现象,这皆体现出其优异的机械加工性,其原因主要是内部均匀分散的大量 rGO 片层结构增强了复合箔材的机械强度,类似于金属材料学中的增强体对基体的颗粒增强现象^[14]。

3.1.2 复合箔材的微观组分、形貌和结构

为深入剖析复合箔材的微观组分、形貌和结构,对其和前驱体进行多重表征分析。

(1) rGO 粉片的特征

如 Raman 光谱(图 S1)显示,前驱体 GO 的缺陷程度(I_D)和石墨化程度(I_G)的峰强度比值(I_D/I_G)为 0.95,而热还原后的 I_D/I_G 峰强比值提升为 1.32,表明 GO 被成功热还原为 rGO,且缺陷程

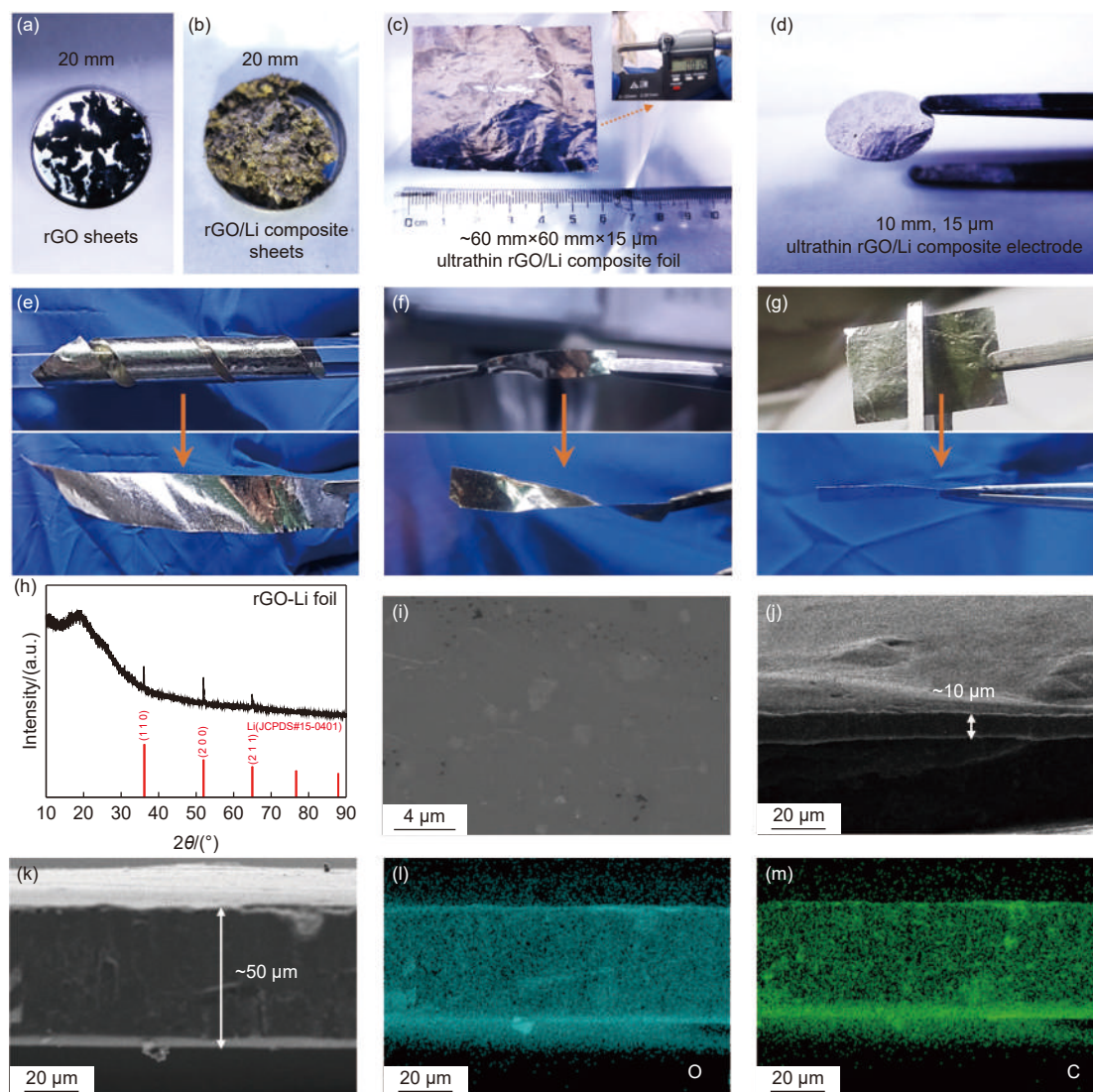


图2 (a)rGO 粉片;(b)rGO/Li 复合粉片;(c)超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材;(d)超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材极片的光学照片;(e)缠绕实验;(f)扭曲实验;(g)剪切实验;(h)复合箔材的 XRD 谱图;(i)50 μm 复合箔材的平面 SEM 照片;(j)10 μm 和(k)50 μm 复合箔材的截面 SEM 图像;对应 EDS(l)元素 O 和(m)元素 C 的分布图像

Fig. 2 Optical images of (a) rGO sheets, (b) rGO/Li composite sheets, (c) ultra-thin rGO/Li composite foil, (d) ultra-thin rGO/Li composite foil electrode. Optical images of (e) winding test, (f) twisting test, and (g) shearing test for 50 μm -thick rGO/Li composite foil. (h) XRD pattern and (i) top-view SEM image of a 50 μm -thick rGO/Li composite foil. Cross-section SEM image of (j) 10 μm -thick and (k) 50 μm -thick rGO/Li composite foil. Corresponding EDS images of (l) O and (m) C elements

度显著增加,即 GO 中大量含碳(C)、氧(O)、氢(H)的官能团被还原。当缺陷更高的 rGO 与锂复合后,有助于改善复合箔材的机械性能,如硬度、韧性和强度等^[14]。而 FTIR 光谱(图 S2)显示初始 GO 拥有较多的 C=O ($\sim 1728\text{ cm}^{-1}$)、芳环 ($\sim 1585\text{ cm}^{-1}$)、C-C ($\sim 1224\text{ cm}^{-1}$)、C-O-C ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$)、C-H 及 O-H ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) 等特征官能团,但在被热还原为 rGO 粉片后,仅存在明显的 C-C、C-H 和 O-H 等官能团,其中 C=O、C-O-C 等含氧官能团对应的吸收峰相

对强度变弱或消失,这再次表明经过热处理 GO 成功被还原为 rGO,其中大部分含氧官能团如 C=O、C-O-C 等都被还原为气相的碳氧化物(CO、CO₂),导致内部膨胀形成疏松、多孔结构,有利于和锂的复合^[21]。

GO 截面 SEM 照片(图 S3a)可观察到明显的层状结构,在热还原后的 rGO 粉片 SEM 截面图像(图 S3c)呈现与之接近的层状结构,但层间更加疏松多孔,表明膨胀过程对 GO 内部层状结构未造成明显破坏,且可观察到 rGO 纳米片片层之

间存在几百纳米到 2 μm 的不规则孔隙。rGO 的平面 SEM 照片(图 S3b、d)显示其特征主要为微米尺度的均匀随机薄片,粉片呈现分级结构,尺寸为几十到 200 μm ,每一粉片颗粒由褶皱的 rGO 纳米片堆积连接而成,rGO 纳米片的厚度 <100 nm,且呈随机取向。当将此结构的 rGO 粉片与锂复合制备 rGO/Li 复合箔材时,可作为锂金属基体间均匀分散的内部结构,整体上增强 rGO/Li 复合箔材的机械性能和电化学性能,同时在电化学循环中为锂离子提供三维的沉积和剥离路径,促进锂的均匀沉积,提升电极循环稳定性。

(2) rGO/Li 复合粉片的特征

将 rGO 粉片与熔融锂定比复合制备的 rGO/Li 复合粉片进行 XRD 分析,其图谱(图 S4)呈现两组衍射峰,一组信号较强,主要分布在 2θ 为 36.2° 、 52.0° 和 65.0° 等处,归属于 Li 的 (1 1 0)、(2 0 0)、(2 1 1) 晶面衍射峰(#PDF-15-0401),表明 rGO/Li 复合粉片原材料的主体为锂。另一组信号较弱,主要分布在 2θ 为 24.6° 、 29.5° 和 32.9° 等处,归属于 Li_2C_2 的 (0 1 1)、(1 1 0)、(0 2 0) 晶面衍射峰(#PDF-21-0484),表明 rGO/Li 复合粉片原材料存在少量由锂和 rGO 化合反应的产物,这也解释了其宏观金黄色形貌的原因(图 2b)。

SEM 照片可观察到 rGO/Li 复合粉片(图 S5a-d)表面平整,但在微区有大量取向自由的起伏结构,呈现出较好的随机性和优异的均匀性分布特点。EDS 的 C、O 元素分布分析(图 S6a-d)再次表明,rGO/Li 复合粉片的表面分布着大量的 O 和 C 元素,整体上呈现较好的随机性和均匀性,这主要是因为 rGO 的引入。经过多次辊压和成型制备 rGO/Li 复合材料后,这些大量的 rGO 粉片将进入到锂金属内,成为均匀分散的增强相材料,使 rGO/Li 复合箔材呈现出相比于纯锂箔更加优异的机械加工性能和其他特殊性质等。

(3) 超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材的特征

将前述 rGO/Li 复合粉片进行反复压延最终制备为厚度可控、尺寸可控的 rGO/Li 复合箔材。初始 rGO 复合粉片原材料的结构和组分被重新分散和排布,形成 rGO/Li 复合箔材独特的内部结构。

此时复合箔材的 XRD 谱图(图 2h)与辊压前的 rGO/Li 复合粉片不同(图 S4),仅呈现一组衍射峰,主要分布在 2θ 为 36.2° 、 52.0° 和 65.0° 等处,对应于 Li 的 (1 1 0)、(2 0 0)、(2 1 1) 晶面(#PDF-15-0401),并未发现有明显 rGO 和锂反应生成的物质如 Li_2C_2 等的峰,这表明经了反复辊压后,初始 rGO/Li 复合粉片原材料的结构被分散到锂金属基体中,制备的超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材呈现更加均匀的内部结构,其表面不再明显出现锂金属晶相之外其他物质的衍射峰。

超薄复合箔材的 SEM 平面图像(图 2i、S7a)可观察到其表面整体光滑、均匀、平整,部分纹路推测是 rGO 片层,但未影响箔材的平整性;而商业纯锂箔则显示较差的平整性(图 S7c-d),夹杂有线状和颗粒状物体,呈现较密集的坑洼形貌,这可能与质地柔软有关,在工业生产中的特殊辊压或成型工艺损坏引起^[25],其不平整性一方面显示出机械加工性能较差的特点,另一方面在用作负极时影响电化学性能,例如可加剧在循环中锂的沉积和剥离不均匀,引起循环寿命较差等问题。

图 2j、k 可观察到复合箔材厚度分别为 ~ 10 和 ~ 50 μm ,且均匀性优良,这与最初的样品设计厚度一致,表明了辊压制备的方法对复合箔材厚度的可控性较好。对应的 C(图 2l)和 O 元素(图 2m)分布可观察到其内部存在大量均匀分布的微纳尺度由 O 和 C 元素复合的颗粒,这与前述图 S5、图 S6 呈现的信息一致,该类大量均匀分散的颗粒,主要是大量取向任意、无序随机的 rGO 片层和少量 rGO 中的 C、O 官能团与锂的复杂反应产物(如 Li_2C_2 等),它们均匀分散在锂金属内,形成了独特的基体结构,有益于增强复合箔材的机械性能和电化学性能。

3.2 电化学性能

3.2.1 质量比容量

如图 S8 所示,超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材实际可脱出 ~ 3462.3 mAh g^{-1} 的比容量,达到了纯锂金属理论比容量 (3860 mAh g^{-1}) 的近 90%,也达到了 rGO/Li 复合箔材的理论比容量(按制备过程定比计算,rGO 占比 $\sim 9\%$,可求得 ~ 3509 mAh g^{-1}) 的 98.6%。其中损失的比容量主要是锂与 rGO 复合的过程中,形成了锂与 C、O、H 的复杂化合物,这部分锂失去了电化学活性,

无法脱出。这体现出 rGO 炭材料作为锂金属复合负极结构增强材料的优异性: rGO 材料超高的比表面积和质轻的优势,在用作增强材料时,能够以极低的电极质量占比(如 $<10\%$),便可以提供非常丰富而稳定的体相结构支撑,在有效提升了复合电极的结构稳定性的同时保证负极的极高的比容量,使电极具有优异的电化学性能。

3.2.2 醚类电解液中的电化学性质

锂金属在醚类电解液(如 1,3-二氧戊环(DOL)和乙二醇二甲醚(DME))比在碳酸酯类(如碳酸乙烯酯(EC))电解液中具有更好的稳定性^[26]。采用醚类电解液(1 mol L^{-1} 双(三氟甲磺酰基)亚胺锂(LiTFSI)溶解在体积比 1:1 的 DOL/DME,且添加质量分数为 2% 的硝酸锂(LiNO_3)),对 $50\text{ }\mu\text{m}$ 超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材进行对称电池研究,并与同厚度商业纯锂箔作对照。如图 3a, rGO/Li // rGO/Li 电池在 1 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 条件可稳定循环 1 600 h 以上,保持低的过电位;而 Li // Li 电池则仅在 500 h 左右即出现显著电压极化,并发生短路。复合箔材的循环性能相比纯锂提高 3 倍以上,体现出其优异结构稳定性和电化学循环性能。如图 3b, rGO/Li // rGO/Li 电池在更高的电流密度 3 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 能够循环 120 h 以上,同样高于同厚度商业 Li // Li 电池($\sim 90\text{ h}$),且电压极化较小,这体现出超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材相比于纯锂具有更加优异的倍率性能。此外如图 3c, rGO/Li // rGO/Li 电池在更大面容量 3 mAh cm^{-2} 和 1 mA cm^{-2} 可稳定循环 $\sim 700\text{ h}$,皆高于 Li // Li 电池($\sim 550\text{ h}$ 短路)。实际商业化正极面容量一般在 3 mAh 及以上。在 4 mAh cm^{-2} 、 4 mA cm^{-2} 条件下对 $50\text{ }\mu\text{m}$ 超薄 rGO/Li 电极在对称电池中进行充放电循环测试,如图 S9 所示,其可以进行 $\sim 100\text{ h}$ 以上稳定循环,而同厚度纯 Li 电极在同等测试条件下在 55 h 后电压极化显著增大,并很快出现短路。这体现出 rGO/Li 复合负极在高倍率和深度充放循环测试中的优势,有望应用于实际高比能电池中。此外,对厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的超薄 rGO/Li 复合负极和纯锂负极组装对称电池进行倍率阶梯测试。循环容量统一设定为 4 mAh cm^{-2} ,而阶梯电流密度分别设置为 1、2、4、6 和 8 mA cm^{-2} ,循环 5 次后返回 1 mA cm^{-2} 进行长循环,测试结果如图 S10 所示。在不同电流密度条件下,超薄 rGO/Li 复合电极皆表现出优于纯锂电极的电化

学性能,其具有更低的过电位和更稳定的循环性能。总之在醚类电解液中,超薄 rGO/Li 复合负极具有更加优异循环、倍率和深充放性能,这主要是其内部独特的三维结构,大量取向任意、无序随机的 rGO 片层非平行排列并均匀分散在锂金属基体内,能够提供锂离子传输的多重路径,从而有效促进锂的均匀沉积,增加循环稳定性,此外也降低了电极局部电流密度,有利于倍率性能和深充放性能的提升。

3.2.3 酯类电解液中的电化学性质

相较于醚类电解液,锂金属负极在酯类电解液中表现出较差的电化学性能。超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材因其内部结构优势,可在酯类电解液中实现稳定循环。如图 S11 和 3d 所示,采用酯类电解液(1 mol L^{-1} 六氟磷酸锂(LiPF_6))溶解在体积比 1:1:1 的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯/碳酸甲乙酯(EC/DMC/EMC))对 $50\text{ }\mu\text{m}$ 超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材进行对称电池研究,并与同厚度商业纯锂箔进行比较。可知 rGO/Li // rGO/Li 电池在 0.5 mA cm^{-2} 和 0.5 mAh cm^{-2} 条件下可稳定循环 150 h,且过电位较小,优于 Li // Li 电池(图 S11);而在 1 mA cm^{-2} 电流密度和 1 mAh cm^{-2} 面容量条件下(图 3d), rGO/Li // rGO/Li 电池可循环 100 h 以上,同样优于 Li // Li 电池($\sim 70\text{ h}$ 发生短路)。进一步制备了厚度为 $450\text{ }\mu\text{m}$ (即面容量 $\sim 90\text{ mAh cm}^{-2}$)的复合锂箔和纯锂电极,使用酯类电解液组装对称电池。电池在 1 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} (此时锂利用率 $\sim 1.1\%$)条件下进行电化学循环性能评测。如图 S12 所示,厚度为 $450\text{ }\mu\text{m}$ 复合箔材电极可稳定循环 400 h 以上,显著高于同条件下 $50\text{ }\mu\text{m}$ 复合箔材电极($\sim 10\text{ mAh cm}^{-2}$)的电化学循环性能(图 3d)。结果表明较低锂利用率的电极性能优于较高锂利用率的电极。复合箔材电极性能皆优于同厚度的纯锂电极,且具有更低的过电位,体现出复合箔材在电化学性能上的优势。这主要是 rGO 有效增强了锂金属负极的结构稳定性,同时有利于锂在沉积时的成核,此外复合结构也进一步降低了局部电流密度,并调整局部锂离子浓度,有利于均匀的锂沉积和剥离。

3.2.4 对称电池循环后的阻抗和形貌分析

以图 3d 所用同组对称电池为例,进行 EIS 测试,可知在未循环时(图 4a) rGO/Li 复合箔材电极初始界面阻抗略高于纯锂;但在循环 50 次后即

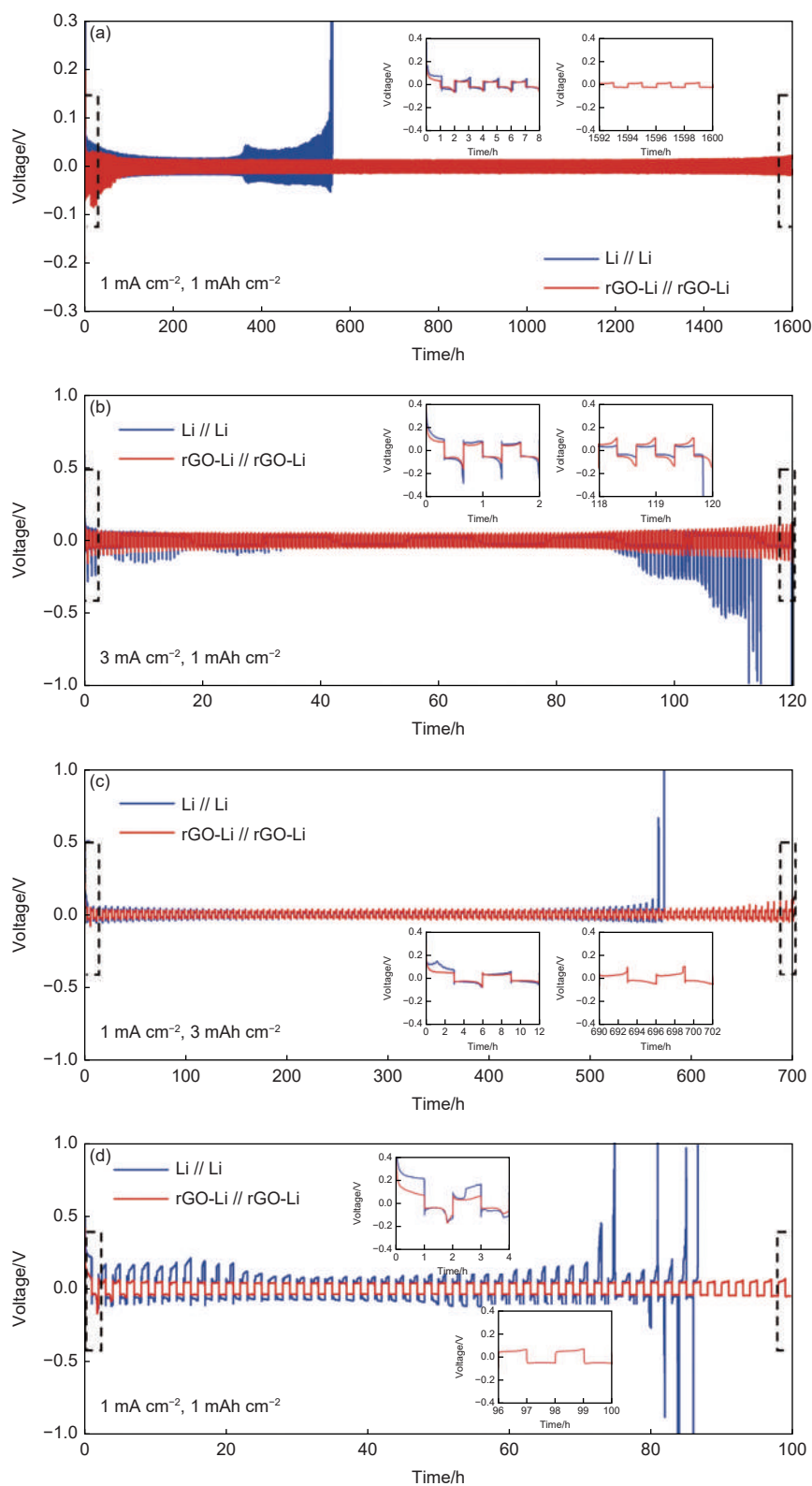


图 3 $50 \mu\text{m}$ 超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材在醚类电解液中 (a) 1 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 、(b) 3 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 、(c) 1 mA cm^{-2} 、 3 mAh cm^{-2} 时和 (d) 在酯类电解液中 1 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 时在对称电池中的电化学性能; 内嵌图为标注的不同循环时的时间-电压曲线

Fig. 3 Electrochemical cycling of $50 \mu\text{m}$ -thick rGO/Li composite electrode in symmetric cells at (a) 1 mA cm^{-2} with a fixed capacity of 1 mAh cm^{-2} , (b) 3 mA cm^{-2} with a fixed capacity of 1 mAh cm^{-2} , and (c) 1 mA cm^{-2} with a fixed capacity of 3 mAh cm^{-2} in ether-based electrolyte, and (d) 1 mA cm^{-2} with a fixed capacity of 1 mAh cm^{-2} in carbonate-based electrolyte. Inset figures show the potential curves for selected cycles

逐渐稳定(图4b), rGO/Li 复合箔材的界面阻抗则小于商业纯锂箔。这可能是由于制备过程引入 rGO 存在锂的氧化, 使得在未循环时界面阻抗略高; 在之后循环稳定后, 复合箔材的内部三维复合结构的优势开始凸显, 大量取向任意、无序随机的 rGO 片层能够为锂离子提供三维的沉积和剥离路径, 降低局部电流密度和规整锂离子流, 且形成了稳定的界面结构, 促进锂的沉积/剥离更加均匀, 因此逐渐显示出比纯锂更低的界面阻抗, 以及表现出更低的过电位和更长的循环特性。

首次脱锂后电极表面 SEM 显示 rGO/Li 复合

箔材电极在脱锂时由于存在内部片层和细粒等填充结构的支撑和制约, 表层脱锂较浅, 有逐层逐级向下剥离的倾向, 且可以看到表面大量遍布的 rGO 细粒和片层结构的存在(图4c)。而纯锂则主要是尺寸较大的深坑, 说明锂沉积/剥离不均匀(图4d)。rGO 结构的支撑将对复合箔材后续电化学循环产生助益, 有利于锂在三维结构中均匀沉积, 一定程度上减少循环中出现较厚的死锂层, 整体上提升锂的利用率。

而首次沉积后电极表面 SEM 照片显示 rGO/Li 复合箔材(图4e)呈大颗粒、低孔隙率、块

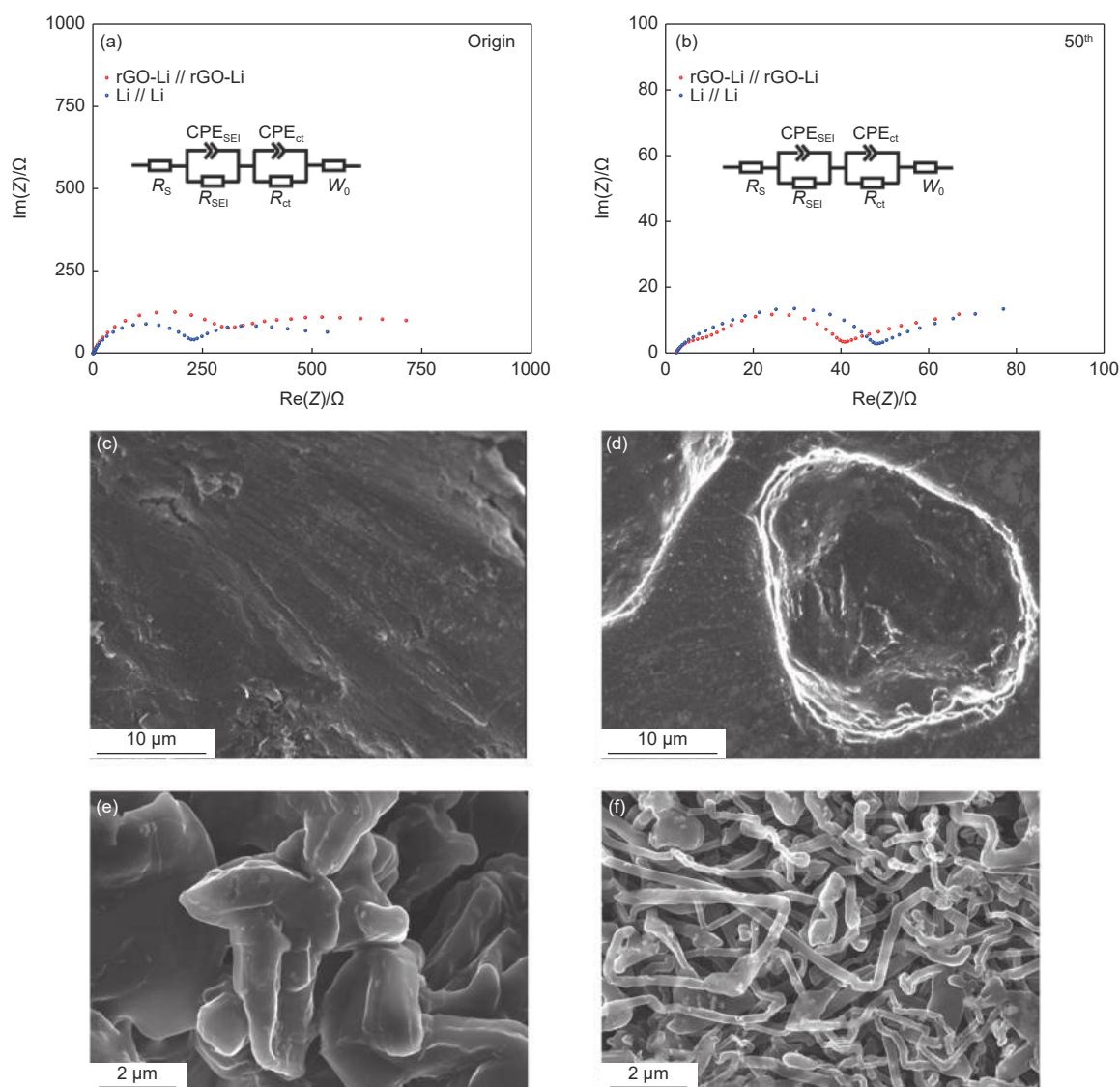


图4 50 μm 超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材在(a)未循环前和(b)循环 50 次时对称电池的电化学阻抗谱(酯类电解液);(c)超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材和(d)纯锂在首次锂剥离后的 SEM 图像;(e)超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材和(f)纯锂在首次锂沉积后的 SEM 图像

Fig. 4 EIS of symmetric cells with 50 μm-thick rGO/Li composite foil electrodes (a) before cycling, (b) after 50 cycles in carbonate-based electrolyte. SEM images of (c) 50 μm-thick rGO/Li composite foils and (d) pure lithium foils after initial lithium stripping. SEM images of (e) 50 μm-thick rGO/Li composite foils and (f) pure lithium foils after initial lithium plating

状而且相对致密的形貌;而纯锂(图 4f)则呈现细长而连续、延着特定一维方向生长的典型“针状”枝晶形貌,这体现出两种负极具有不同的电化学反应行为^[27]。rGO/Li 复合箔材内部的大量无序的 rGO 微纳片层结构能够降低局部电流密度,调整局部锂离子流浓度,从而实现更快速、均匀的沉积行为;而纯锂则容易出现细长而连续的延伸状和不可控枝晶形貌,随着循环增加,细长的不可控的枝晶将直接刺穿隔膜,最终造成电池短路和

热失控现象,存在较大的安全隐患。

3.3 在全电池中的应用

将 50 μm 超薄无序结构 rGO/Li 复合箔材负极(面容量 $\sim 9.1 \text{ mAh cm}^{-2}$)与 SPAN 正极(面容量 $\sim 1.9 \text{ mAh cm}^{-2}$)组装全电池,并以同等厚度的纯锂负极对比,其中以 0.1 C (1 C = 1 672 mA g^{-1})进行首次循环活化,之后以 0.2 C 进行循环。如图 5a-e 所示,SPAN // rGO/Li 电池表现出比 SPAN // Li 电池更高的充放电比容量(~ 740 vs. $\sim 700 \text{ mAh g}^{-1}$)

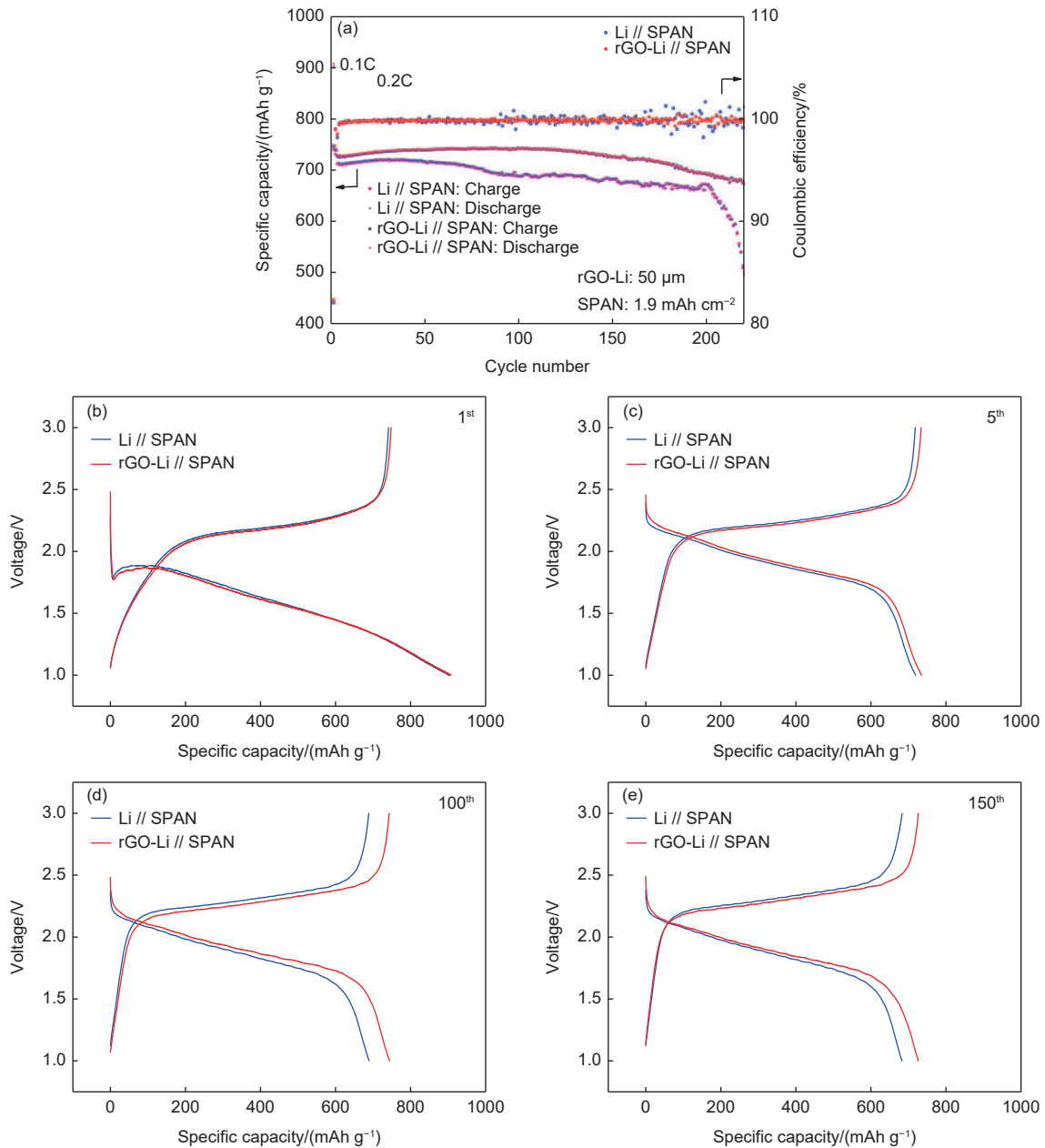


图 5 SPAN // 超薄 rGO/Li 复合箔材(50 μm)的全电池电化学性能:(a)循环-比容量和循环-库伦效率曲线;

(b)1st、(c)5th、(d)100th、(e)150th 循环的比容量-电压曲线

Fig. 5 Electrochemical performance of SPAN // rGO/Li (50 μm) cell. (a) Specific capacity-cycle number plot and the corresponding CE on cycling. Corresponding voltage-specific capacity plots for the (b) 1st, (c) 5th, (d) 100th, and (e) 150th cycle

和平均库伦效率($\sim 99.87\%$ vs. $\sim 99.85\%$),同时也具有更长的循环寿命和容量保持率,可在220次循环后比容量仍然达 $\sim 675 \text{ mAh g}^{-1}$,而SPAN//Li电池则仅为 $\sim 495 \text{ mAh g}^{-1}$ 。此外计算平均充电中压与平均放电中压的差值,rGO/Li复合箔材略低于纯锂(0.39 vs. 0.42 V),也是源于复合结构的引入使电极呈现相对较小的极化。此外,组装了NCM622//Li/rGO电池(正极面容量为 $\sim 1.3 \text{ mAh cm}^{-2}$,N/P = ~ 2 ,负极厚度为 $15 \mu\text{m}$,电解液为 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 溶于EC/DMC/EMC(1:1:1体积比)溶液)。电池经0.1 C低电流充放电活化后以0.5 C电流密度进行充放电循环,电压范围为2.80~4.25 V。如图S13所示该电池首次放电容量高达 $\sim 179 \text{ mAh g}^{-1}$,可稳定循环24次,平均库伦效率 $\sim 98.3\%$ 。

4 结论

本文提出一种“自下而上”的超薄锂金属复合箔材制备方法,制备机械性能和电化学性能皆优异的超薄无序结构rGO/Li复合箔材。首先通过将rGO和锂金属在高温下定比混合的方法获得rGO/Li复合粉片,接着以机械辊压工艺在常温下反复压延,实现厚度可控(如10、50 μm 等)且均匀性优异的超薄无序结构rGO/Li复合箔材。这种“先复合后辊压”的制备方法,具有高效、简易、低成本的优势,能够快速实现50 μm 及以下超薄复合金属箔材的制备,且复合箔材具有极高的加工性,展示出较好的自支撑和柔性特点;同时实现了高达 $\sim 3462 \text{ mAh g}^{-1}$ 的质量比容量,组装对称电池可在 1 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 醚类电解液条件下循环1600 h以上,与SPAN正极匹配全电池可在220次稳定循环后比容量高达 $\sim 675 \text{ mAh g}^{-1}$,优于使用同厚度的商业纯锂箔负极的电池。

Data availability statement

The data that support the findings of this study are openly available in Science Data Bank at <https://www.doi.org/10.57760/sciencedb.j00125.00024> or <https://resolve.pid21.cn/31253.11.sciencedb.j00125.00024>.

致谢

感谢自然科学基金(No. 52272207)和中央高校基本科研业务费(HUST: 2019JYCXJJ014)共同资助。

参考文献

- [1] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10403-10473.
- [2] Zhang J, Su Y, Zhang Y. Recent advances in research on anodes for safe and efficient lithium-metal batteries[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(29): 15528-15559.
- [3] Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3): 194-206.
- [4] Zhang Y, Zuo T T, Popovic J, et al. Towards better Li metal anodes: challenges and strategies[J]. *Materials Today*, 2020, 33: 56-74.
- [5] Chen S, Dai F, Cai M. Opportunities and challenges of high-energy lithium metal batteries for electric vehicle applications[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(10): 3140-3151.
- [6] Liu J, Bao Z, Cui Y, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 180-186.
- [7] Albertus P, Babinec S, Litzelman S, et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 16-21.
- [8] 艾新平. 可充金属锂负极, 路在何方?[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(01): 37-39.
(AI Xin-ping, What is the future of lithium metal anodes? [J] *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(01): 37-39.)
- [9] Chen H, Yang Y, Boyle D T, et al. Free-standing ultra-thin lithium metal-graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(8): 790-798.
- [10] Gao J, Chen C, Dong Q, et al. Stamping flexible Li alloy anodes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(11): 2005305.
- [11] Du J, Wang W, Wan M, et al. Doctor-blade casting fabrication of ultra-thin Li metal electrode for high-energy-density batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(45): 2102259.
- [12] Zhang Q, Zhang X, Yan C, et al. Electrochemical method of preparing ultra-thin lithium metal anode involves preparing aqueous electrolyte solution, immersing copper electrode in aqueous solution, cleaning copper electrode, electrochemical depositing in liquid electrolyte: CN108346778-A[P].
- [13] Zhu Y, Pande V, Li L, et al. Design principles for self-forming interfaces enabling stable lithium-metal anodes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(44): 27195-27203.
- [14] 袁志钟 戴起勋. 金属材料学[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2020
(YUAN Zhi-zhong, DAI Qi-xun. *Metallic Materials*[M]. 3rd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2020)
- [15] Cheng Y, Chen J, Chen Y, et al. Lithium host: advanced architecture components for lithium metal anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 276-298.

- [16] 黄佳琦, 詹迎新, 石鹏, et al. 锂金属负极亲锂骨架的研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(5): 1569-1580.
(HUANG Jia-Qi, ZHAN Ying-xin, SHI Peng, et al. Recent progress of lithiophilic host for lithium metal anode[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(5): 1569-1580.)
- [17] Ni S, Tan S, An Q, et al. Three-dimensional porous frameworks for lithium dendrite suppression[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 44: 73-89.
- [18] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [19] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [20] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [21] Lin D, Liu Y, Liang Z, et al. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(7): 626-632.
- [22] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(27): 7764-7768.
- [23] Zhou Y, Zhang X, Ding Y, et al. Reversible deposition of lithium particles enabled by ultraconformal and stretchable graphene film for lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(48): 2005763.
- [24] Wang A, Tang S, Kong D, et al. Bending-tolerant anodes for lithium-metal Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1703891.
- [25] Hu M, Tong Z, Cui C, et al. Facile, atom-economic, chemical thinning strategy for ultra-thin lithium foils[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(7): 3047-3053.
- [26] Chen X, Hou T Z, Li B, et al. Towards stable lithium-sulfur batteries: Mechanistic insights into electrolyte decomposition on lithium metal anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 8: 194-201.
- [27] 程新兵, 张强. 金属锂枝晶生长机制及抑制方法[J]. *化学进展*, 2018, 30(1): 51.
(CHENG Xin-bing, ZHANG Qiang. Growth mechanisms and suppression strategies of lithium metal dendrites[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(1): 51.)