



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110112419 A

(43)申请公布日 2019.08.09

(21)申请号 201910325072.6

(22)申请日 2019.04.22

(71)申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路92号

(72)发明人 罗加严 张欣悦

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

理事务所 12201

代理人 程小艳

(51)Int.Cl.

H01M 4/64(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

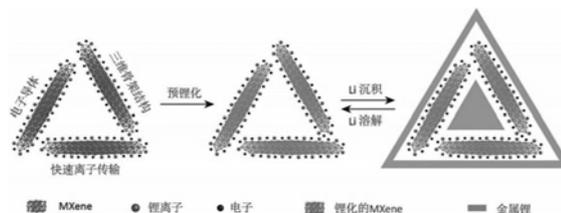
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

可高倍率快速充放电的MXene气凝胶锂负极集流体及其制备方法、应用

(57)摘要

本发明公开一种可高倍率快速充放电的MXene气凝胶锂负极集流体及其制备方法, MXene气凝胶集流体通过二维过渡金属碳化钛与还原氧化石墨烯(rGO)复合得到。MXene气凝胶锂负极集流体,为纳米多孔结构,且具有亲锂官能团。MXene气凝胶锂负极集流体应用,应用于锂-磷酸铁锂全电池中,实现电池高倍率快速充放电。



1. 可高倍率快速充放电的MXene气凝胶锂负极集流体的制备方法,其特征在于,MXene气凝胶集流体通过二维过渡金属碳化钛与还原氧化石墨烯(rGO)复合得到。

2. 根据权利要求1所述的可高倍率快速充放电的MXene气凝胶锂负极集流体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 通过盐酸、氟化锂对碳铝钛进行刻蚀,并结合超声辅助剥离的方法制备得到MXene分散液,其浓度为0.1~2mg/mL;

2) 准备氧化石墨烯分散液浓度为0.2mg/mL,将所述步骤1)中MXene分散液与氧化石墨烯分散液按MXene:rGO=0.7质量比例进行均匀混合,并加入过量碘化氢还原剂得到混合分散液;

3) 将上述步骤2)中混合分散液转移至100mL水热釜中,密封后转移至80℃烘箱中低温水热6h,得到MXene水凝胶;

4) 将上述步骤3)中MXene水凝胶浸没于乙醇溶液中,充分浸泡72h以除去表面附着碘单质,并用清水冲洗直至清洗液PH为7;

5) 将清洗得到的MXene水凝胶置于80℃烘箱中烘干2h后转移至冷冻干燥机中,冷冻干燥48h后可得到三维多孔的MXene气凝胶集流体。

3. 采用权利要求1或2中的制备方法得到的MXene气凝胶锂负极集流体,其特征在于,为纳米多孔结构,且具有亲锂官能团。

4. MXene气凝胶锂负极集流体应用,其特征在于,应用于锂-磷酸铁锂全电池中,实现电池高倍率快速充放电。

## 可高倍率快速充放电的MXene气凝胶锂负极集流体及其制备方法、应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于以金属锂为负极的金属锂电池技术领域,具体涉及一种可高倍率快速充放电的锂负极集流体及其制备方法、应用。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池的出现,为人们快捷、高效地存储/利用能源提供了重要的技术支持。近年来,人们对便携式电子设备、电动汽车的需求量日益增加,同时对其性能要求也在急剧提高。传统锂离子电池的比能量已不再能满足电子产品和电动车等对电池能量的需求,因此发展以具有更高比能量的金属锂为负极的二次电池成为当今能源存储领域的发展方向。

[0003] 然而金属锂在实际应用当中还存在很多严重的问题。首先,金属锂在循环过程中会产生树枝状锂枝晶,枝晶刺穿隔膜会导致电池短路甚至爆炸,引发安全问题;其次,锂枝晶断裂产生大量死锂,导致电池循环效率降低和严重的负极体积膨胀问题;另外,金属锂与电解液反应形成不稳定的固体电解质界面膜(SEI),SEI的不断破坏和修复会加剧金属锂和电解液的消耗,导致电池效率持续降低。这些问题在大电流密度条件下会更加严重,进而限制了金属锂电池在高倍率快速充放电条件下的运行。

### 发明内容

[0004] 为了解决金属锂负极存在的上述问题,本发明提出一种可高倍率快速充放电的二维过渡金属碳化物(MXene)气凝胶锂负极集流体的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案是:可高倍率快速充放电的MXene气凝胶锂负极集流体的制备方法,MXene气凝胶集流体通过二维过渡金属碳化钛与还原氧化石墨烯(rGO)复合得到。

[0006] 本发明的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 1) 通过盐酸、氟化锂对碳铝钛进行刻蚀,并结合超声辅助剥离的方法制备得到MXene分散液,其浓度为0.1~2mg/mL;

[0008] 2) 准备氧化石墨烯分散液浓度为0.2mg/mL,将所述步骤1)中MXene分散液与氧化石墨烯分散液按MXene:rGO=0.7质量比例进行均匀混合,并加入过量碘化氢还原剂得到混合分散液;3) 将上述步骤2)中混合分散液转移至100mL水热釜中,密封后转移至80℃烘箱中低温水热6h,得到MXene水凝胶;

[0009] 4) 将上述步骤3)中MXene水凝胶浸没于乙醇溶液中,充分浸泡72h以除去表面附着碘单质,并用清水冲洗直至清洗液PH为7;

[0010] 5) 将清洗得到的MXene水凝胶置于80℃烘箱中烘干2h后转移至冷冻干燥机中,冷冻干燥48h后可得到三维多孔的MXene气凝胶集流体。

[0011] 本发明的第二个技术方案是MXene气凝胶锂负极集流体,为纳米多孔结构,且具有亲锂官能团。

[0012] 本发明的第三个技术方案是MXene气凝胶锂负极集流体应用,应用于锂-磷酸铁锂

全电池中,实现电池高倍率快速充放电。

[0013] 有益效果

[0014] 1.本发明通过引入一种同时具有高电子电导率,快速离子传输能力,丰富亲锂成核位点的三维多孔锂负极集流体,可以实现锂离子在负极-电解液界面处快速传输,有效降低金属锂沉积的局部电流密度,使金属锂均匀沉积并抑制体积膨胀。将该集流体应用于锂-磷酸铁锂电池中,可实现电池大倍率、长时间稳定循环。该方法简单可行,适用于大规模生产应用。

[0015] 2.集流体具有良好的电子导电网络和丰富的亲锂官能团,可以降低局部电流密度,使锂离子均匀分布进而实现金属锂均匀沉积;其纳米多孔结构可以起到限域作用,缓解金属锂在沉积溶解过程中的体积变化,稳定SEI;此外MXene可实现锂离子在负极-电解液界面处的快速传输,进而实现金属锂负极在大电流高倍率下快速充放电。

[0016] 3.该通过制备获得一种具有快速电子、离子传输能力和丰富亲锂成核位点的三维骨架集流体,来改善金属锂在沉积/溶解过程中由于电荷传输不均匀而导致的枝晶、体积膨胀及库伦效率低等问题,进而实现高比能金属锂电池在大电流高倍率充放电条件下的正常、稳定循环。

## 附图说明

[0017] 图1是金属锂在可高倍率快速充放电的MXene气凝胶集流体上沉积/溶解示意图。

[0018] 图2是在不同循环容量、电流密度下,对以MXene气凝胶和还原氧化石墨烯气凝胶为负极集流体的电池进行的对称电池测试和库伦效率测试。

[0019] 图3是在 $1\text{mA cm}^{-2}$ 电流密度下循环之后的MXene气凝胶锂负极和还原氧化石墨烯气凝胶锂负极的SEM照片。

## 具体实施方式

[0020] 以下结合附图和具体实施例来对本发明作进一步的说明。

[0021] 实施例1

[0022] 1)通过盐酸、氟化锂对碳铝钛进行刻蚀,并结合超声辅助剥离的方法制备得到MXene分散液,其浓度为 $0.1\text{mg/mL}$ ;

[0023] 2)准备氧化石墨烯分散液浓度为 $0.2\text{mg/mL}$ ,将所述步骤1)中MXene分散液与氧化石墨烯分散液按MXene:rGO=0.7质量比例进行均匀混合,并加入过量碘化氢还原剂得到混合分散液;

[0024] 3)将上述步骤2)中混合分散液转移至 $100\text{mL}$ 水热釜中,密封后转移至 $80^\circ\text{C}$ 烘箱中低温水热 $6\text{h}$ ,得到MXene水凝胶;

[0025] 4)将上述步骤3)中MXene水凝胶浸没于乙醇溶液中,充分浸泡 $72\text{h}$ 以除去表面附着碘单质,并用清水冲洗直至清洗液PH为7;

[0026] 5)将清洗得到的MXene水凝胶置于 $80^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 $2\text{h}$ 后转移至冷冻干燥机中,冷冻干燥 $48\text{h}$ 后可得到三维多孔的MXene气凝胶集流体。

[0027] 实施例2

[0028] 1)通过盐酸、氟化锂对碳铝钛进行刻蚀,并结合超声辅助剥离方法制备得到MXene

分散液,其浓度为1.0mg/mL;

[0029] 2) 准备氧化石墨烯分散液浓度为0.2mg/mL,将所述步骤1)中MXene分散液与氧化石墨烯分散液按MXene:rGO=0.7质量比例进行均匀混合,并加入过量碘化氢还原剂得到混合分散液;

[0030] 3) 将上述步骤2)中混合分散液转移至100mL水热釜中,密封后转移至80℃烘箱中低温水热6h,得到MXene水凝胶;

[0031] 4) 将上述步骤3)中MXene水凝胶浸没于乙醇溶液中,充分浸泡72h以除去表面附着碘单质,并用清水冲洗直至清洗液PH为7;

[0032] 5) 将清洗得到的MXene水凝胶置于80℃烘箱中烘干2h后转移至冷冻干燥机中,冷冻干燥48h后可得到三维多孔的MXene气凝胶集流体。

[0033] 实施例3

[0034] 1) 通过盐酸、氟化锂对碳铝钛进行刻蚀,并结合超声辅助剥离方法制备得到MXene分散液,其浓度为2mg/mL;

[0035] 2) 准备氧化石墨烯分散液浓度为0.2mg/mL,将所述步骤1)中MXene分散液与氧化石墨烯分散液按MXene:rGO=0.7质量比例进行均匀混合,并加入过量碘化氢还原剂得到混合分散液;

[0036] 3) 将上述步骤2)中混合分散液转移至100mL水热釜中,密封后转移至80℃烘箱中低温水热6h,得到MXene水凝胶;

[0037] 4) 将上述步骤3)中MXene水凝胶浸没于乙醇溶液中,充分浸泡72h以除去表面附着碘单质,并用清水冲洗直至清洗液PH为7;

[0038] 5) 将清洗得到的MXene水凝胶置于80℃烘箱中烘干2h后转移至冷冻干燥机中,冷冻干燥48h后可得到三维多孔的MXene气凝胶集流体。

[0039] 测试过程:

[0040] 1. 在不同循环容量、不同电流密度下对以MXene气凝胶为负极集流体的电池进行对称电池测试和库伦效率测试。

[0041] 2. 对一定条件下循环之后的MXene气凝胶负极和还原氧化石墨烯气凝胶负极进行SEM表征,观察比较金属锂沉积形貌和枝晶生长情况。

[0042] 3. 在充满氩气的手套箱内,以MXene气凝胶和对比的纯还原氧化石墨烯气凝胶作为负极,金属锂作为参比电极和对电极,Celgard 2325作为隔膜组装扣式电池,并用蓝电测试仪对电池进行金属锂沉积/溶解实验和过电位测试。

[0043] 本发明中所用电解液由一定浓度锂盐、有机溶剂和少量电解液添加剂组成。其中锂盐为双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI),溶剂为1,3-二氧五环/乙二醇二甲醚(DOL/DME),电解液添加剂为1wt%硝酸锂(LiNO<sub>3</sub>)。在对称电池测试过程中,金属锂的预沉积电流密度为1mA cm<sup>-2</sup>,预沉积量为5mAh cm<sup>-2</sup>。在循环过程中,沉积电流为3~10mA cm<sup>-2</sup>,沉积容量为1mAh cm<sup>-2</sup>。

[0044] 当电流密度为3mA cm<sup>-2</sup>时,以MXene气凝胶为负极集流体组装的电池由于锂离子在电极-电解液界面的快速扩散和金属锂的均匀沉积,因此可以以较小的过电位稳定循环100圈以上。而以纯还原氧化石墨烯气凝胶作为负极集流体的电池则在循环60圈后由于金属锂沉积不均匀和大量“死锂”产生而导致过电位迅速增加。

[0045] 当电流密度为 $8\text{mA cm}^{-2}$ 时,以MXene气凝胶为负极集流体组装的电池则可稳定循环200圈,而纯还原氧化石墨烯气凝胶对应电池则在循环50圈后由于锂枝晶的产生导致电池短路。即使电流密度增大至 $10\text{mA cm}^{-2}$ ,以MXene气凝胶为负极集流体组装的电池仍可以保持42mV的较小过电位稳定循环350圈,而纯还原氧化石墨烯气凝胶对应电池则在循环60圈后产生短路。说明该三维多孔的MXene气凝胶可以实现金属锂电池高倍率下的快速充放电。

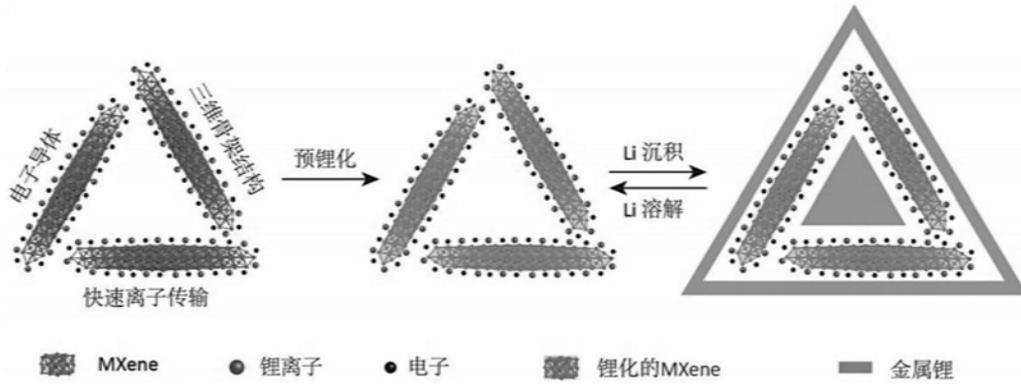


图1

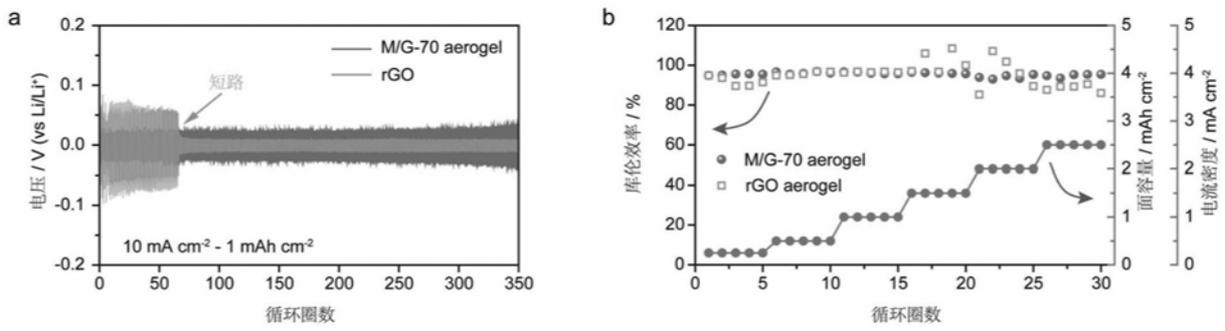


图2

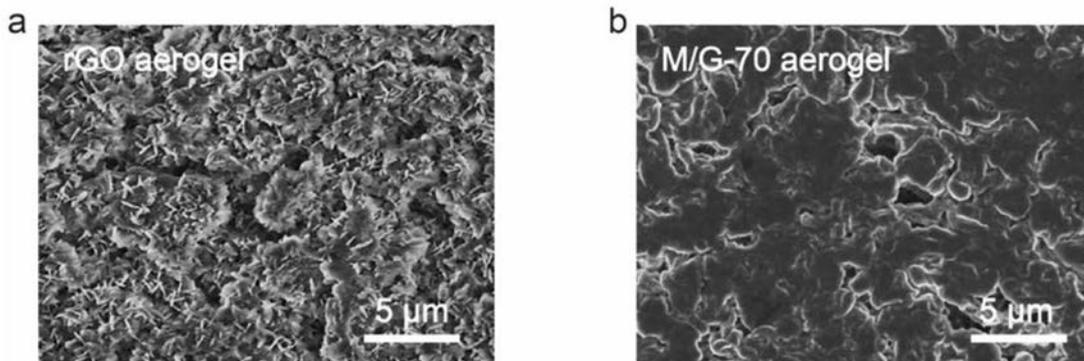


图3