

# 三维多孔铜及表面修饰铋协同构筑 无枝晶锂金属电极

王 帅, 孙雨涵, 高 欣, 宋 瑞, 赵铭钦, 卢 垚,  
鲍晓冰, 罗巧梅, 苟 蕾, 樊小勇  
(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

**摘要** 以化学镀制备的具有微米级三维(3D)多孔结构的3D多孔铜为基底, 在其表面电沉积铋修饰层, 构建了3D Cu@Bi; 将其作为锂金属电极集流体. 孔径约5  $\mu\text{m}$ 的3D多孔结构具有高表面积, 有利于降低局部电流密度, 电流密度分布更均匀, 其大容纳空间可缓解体积变化和释放应力, 抑制锂枝晶生长. Bi的亲锂性促进了界面动力学, 降低了形核过电位, 增强了锂沉积/剥离的可逆性. 在3D多孔结构和铋修饰层的协同作用下, 锂金属沉积容量 $>4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 时, 电极表面仍保持平整、光滑; 由其组装的半电池经过200次循环后, 库仑效率(CE)可保持在98.5%以上; 由其组装的对称电池在电流密度为 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 面容量为 $1 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 时, 可稳定循环1500 h以上, 循环100次后电极表面仍光滑、无枝晶; 以磷酸铁锂为正极组装的LPF||3D Cu@Bi@Li全电池在1.0C倍率下经过200次循环后, 显示出 $132 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的高容量和约87.2%的容量保持率.

**关键词** 锂电池; 锂金属电极; 三维多孔集流体; 铋修饰层; 无锂枝晶

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240122

## Three-dimensional Porous Cu with Bi Modified Layer to Synergistically Construct Dendrite-free Li Metal Electrode

WANG Shuai, SUN Yuhan, GAO Xin, SONG Rui, ZHAO Mingqin, LU Yao, BAO Xiaobing,  
LUO Qiaomei, GOU Lei, FAN Xiaoyong\*  
(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**Abstract** In this paper, three-dimensional (3D) Cu@Bi was constructed by electrodepositing a bismuth modification layer on the surface of 3D porous copper with micrometer-sized pores prepared by an electroless plating, and served as the current collector to improve the electrochemical performance of Li metal electrode. The 3D porous structure with a pore diameter of about 5  $\mu\text{m}$  has a high surface area, which reduces the local current density and results in uniform current density distribution, and its large free space can alleviate the volume change, release the stress and inhibit the growth of lithium dendrites. In addition, under the assistance of high lithophilicity of Bi modified layer, the 3D Cu@Bi decreases the nucleation overpotential of Li, and enhances the reversibility of lithium plating/stripping. Under the synergistic effects of 3D porous structure and Bi modified layer, the electrode surface remains flat and smooth even when the lithium metal deposition capacity is more than  $4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ . The half cells assembled by it can be stably cycled for more than 200 cycles and the Coulomb efficiency (CE) can be maintained above 98.5%. The symmetrical cell L||3D Cu@Bi@Li stably circles for above 1500 h at high current density of

收稿日期: 2024-03-16. 网络首发日期: 2024-04-26.

联系人简介: 樊小勇, 男, 博士, 教授, 主要从事锂/钠/锌离子电池关键电极材料和三维多孔集流体方面的研究. E-mail: xyfan@chd.edu.cn  
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22179011)和陕西重点研发计划一般工业项目(批准号: 2023-YBGY-445)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22179011) and the Key Research and Development Program of Shaanxi Province-General Industrial Project, China(No.2023-YBGY-445).

0.5 mA/cm<sup>2</sup> with a capacity of 1 mA·h/cm<sup>2</sup>, and the electrode surface is still smooth and free of dendrites after 100 cycles. The full cell LFP||3D Cu@Bi@Li with LiFePO<sub>4</sub>(LFP) as the cathode shows a high capacity of 132 mA·h/g and a capacity retention rate of *ca.* 87.2% after 200 cycles at a rate of 1C.

**Keywords** Li battery; Li metal electrode; 3D porous current collector; Bi modified layer; Li dendrite-free

传统锂电池采用石墨类碳材料为负极,其比容量低(理论比容量 372 mA·h/g),已不能满足日益增长的能量密度需求<sup>[1-3]</sup>. 锂金属因其低电势(-3.04 V *vs.* SHE)和高理论容量(3860 mA·h/g),作为锂电池负极,可大幅度提升其能量密度<sup>[4-9]</sup>. 然而,由于锂金属电极基于锂的沉积/剥离进行储能,易造成锂的不均匀沉积,不同位点电场分布不均匀,高电场强度位点易沉积锂,并逐渐长大,最终形成枝晶,易刺穿隔膜,造成锂电池失效和安全隐患<sup>[10,11]</sup>. 此外,由于巨大的体积变化,易造成固体电解质界面膜(SEI)的不断破裂和生长,导致电解质的持续消耗和“死锂”的形成,加剧了副反应的发生,降低了电池的库仑效率,缩短了电池的循环寿命且伴随着的巨大安全隐患<sup>[12-16]</sup>.

研究发现,三维(3D)骨架具有大表面积和高孔隙率,能将金属锂限制在其多孔结构内沉积,有效缓解体积变化及其产生的应力,同时降低局部电流密度,并提供均匀电场分布和Li<sup>+</sup>通量分布<sup>[17-20]</sup>. 基于这些优点,已开发了各种3D骨架,如多孔铜<sup>[21-23]</sup>、多孔镍<sup>[24,25]</sup>、多孔碳骨架<sup>[26-29]</sup>、聚合物主体<sup>[30]</sup>和金属玻璃纤维织物<sup>[31]</sup>等,以实现Li<sup>+</sup>在受限空间的均匀沉积和电池的优异循环性能. 如Li等<sup>[32]</sup>通过化学脱合金方法将黄铜浸入H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ZnSO<sub>4</sub>混合溶液制备具有多孔结构的3D Cu集流体. Liu等<sup>[33]</sup>通过3D打印技术制备了网格状3D多孔Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>负极. 然而在Li<sup>+</sup>沉积过程中,浓差极化的存在抑制了Li<sup>+</sup>向孔径底部的迁移,故而优先在3D骨架的顶部成核和生长,致使枝晶生长<sup>[17,34]</sup>.

为了解决这一问题,研究人员在3D多孔集流体上引入了大量的亲锂材料,如CuO<sup>[35,36]</sup>和MnO<sub>x</sub><sup>[37]</sup>等氧化物、Al<sup>[38,39]</sup>, Zn<sup>[34,40]</sup>和Sn<sup>[41]</sup>等单原子或杂原子金属,在锂沉积过程中形成Li-M合金,降低了Li的形核过电位,并允许更均匀的Li成核和生长. 如Li等<sup>[42]</sup>通过在金属有机框架(MOFs)材料中引入亲锂的金属Ag纳米颗粒修饰铜集流体,制备了Ag@Zr-DMBD/Cu电极,实现了区块化储锂,不仅降低了局部电流密度,而且增强了锂沉积/剥离的可逆性,其全电池在1C倍率下实现超过1000次的长循环稳定性,容量保持率高达99.3%.

本文以自制的具有微米级孔径的3D多孔铜为基底,表面修饰铋层,获得3D Cu@Bi,将其作为锂金属电极的集流体. 通过对电极的表面形貌、3D结构、Li在电极表面的沉积/剥离行为和性能进行表征和测试,并对使用3D Cu@Bi组装的半电池、对称电池和全电池的电化学性能进行了研究. 研究结果为制备孔径稳定、促进锂均匀沉积的3D多孔集流体提供了有效途径.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)、五水合硫酸铜(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)、二水合柠檬酸三钠(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)、氯化钯(PdCl<sub>2</sub>)、一水合次亚磷酸钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)、硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、酒石酸(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)、三氧化二铋(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、铜片(Cu)、铝箔(Al)、金属锂(Li)、盐酸(HCl)和乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF)、磷酸铁锂(LFP)和*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;科琴黑(ECP-600JD),分析纯,上海翠科化工科技有限公司;1.0 mol/L六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(体积比为1:1)的溶液(LB-002)、含有2%(质量分数)LiNO<sub>3</sub>的1.0 mol/L双(三氟甲磺酰基)锂酰亚胺(LiTFSI)的1,3-二氧戊环(DOL)和1,2-二甲氧基乙烷(DME)(体积比为1:1)溶液(LS-009),电池级,苏州多多化学科技有限公司;超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm).

WP-UP-IV-20型超纯水机(四川沃特科技发展有限公司);MSK-110型封装仪(合肥科晶材料技术有限公司);Versa STAT 3型电化学工作站(美国阿美特克普林斯顿公司);LAND 2001A型电池测试仪(武汉巴特锐科技有限公司);CT-3008型全自动电池程控测试仪(深圳市新威尔电子有限公司);S4800

型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司); AXS D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu  $K\alpha$  射线, 扫描范围  $15^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速率  $2^\circ/\text{min}$ , 德国 Bruker 公司); CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司).

## 1.2 实验过程

1.2.1 3D Cu@Bi 电极的制备 首先, 采用化学镀方法制备了孔径为几微米的三维多孔铜(3D Cu)<sup>[43]</sup>. 然后, 以 3D Cu 为工作电极, 镀铂钛网为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 在含有 120 g/L  $C_4H_6O_6$ , 150 g/L KOH 和 24 g/L  $Bi_2O_3$  的镀液中, 在  $-0.8\sim -1.2$  V 之间, 以  $0.004$  V/s 的扫描速率进行线性伏安法扫描(LSV), 获得 Bi 均匀包覆的 3D Cu@Bi 电极.

1.2.2 电化学性能测试 采用 CR 2025 型扣式电池在电池测试系统上进行电化学性能测试, 电池的组装在充满氩气的手套箱中( $H_2O$  含量小于  $0.1\times 10^{-6}$ ,  $O_2$  含量小于  $0.1\times 10^{-6}$ )完成. 含有 2%  $LiNO_3$  的 1.0 mol/L LiTFSI 的 DOL/DME 溶液(体积比为 1:1)为电解液, Celgard 2400 作为隔膜; 半电池分别使用 Cu, 3D Cu 和 3D Cu@Bi 作为工作电极, Li 金属作为对电极来组装; 对称电池以沉积  $4\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$  锂金属的 Cu, 3D Cu 和 3D Cu@Bi 电极为工作电极, 金属锂为对电极. 半电池在  $0.5$  和  $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$  电流密度下进行锂的沉积/剥离循环, 对称电池在  $0.5$  和  $2.0\text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下循环, 面容量均为  $1\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ , 在  $5\text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下循环, 面容量为  $2\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ . 使用 LFP 电极[将 LFP、科琴黑和 PVDF(质量比为 7:2:1)和适当的 NMP 组成的浆料涂覆在铝箔上, 然后在  $100^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h, 制备 LFP 电极]作为正极, 沉积  $4\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$  锂金属的 Cu, 3D Cu 和 3D Cu@Bi 电极作为负极, 1.0 mol/L  $LiPF_6$  的 EC/DMC(体积比 1:1)为电解液, Celgard 2400 作为隔膜来组装全电池. 全电池的循环和倍率测试在  $2.5\sim 4.0$  V 的电位范围内进行充放电循环. 电化学阻抗谱(EIS)是在 Versa STAT 3 型电化学工作站上使用对称电池测试, 振幅为 10 mV, 测试的频率范围为  $10^{-2}\sim 10^5$  Hz.

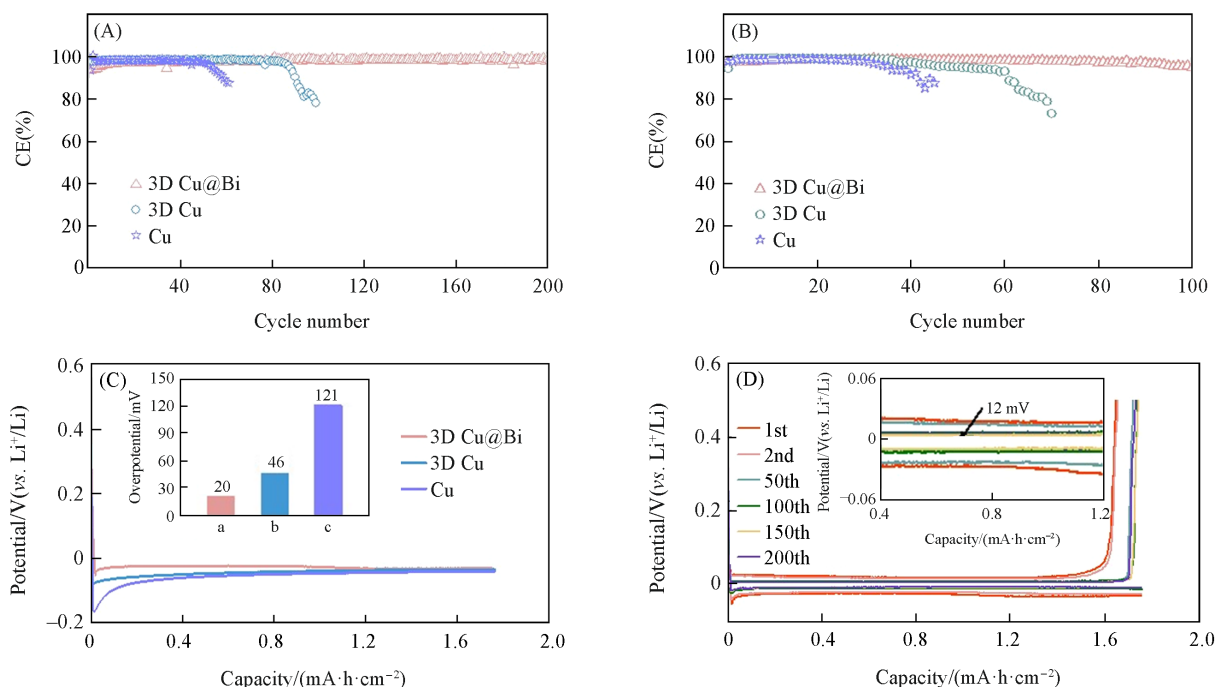
## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的结构与形貌表征

如图 S1(A)和(B)(见本文支持信息)所示, 3D Cu 具有相互贯通、孔径约为  $5\ \mu\text{m}$  的 3D 多孔结构; 电沉积 Bi 修饰层后, 3D 多孔结构仍然保持完整, 孔径尺寸几乎保持不变[图 S1(C)和(D)]. 结合 3D Cu@Bi 的 SEM 照片和能量色散(EDS)谱图(图 S2, 见本文支持信息), 可见, Bi 均匀地沉积在 3D 多孔骨架表面. 由 3D Cu@Bi 的 XRD 谱图(图 S3, 见本文支持信息)可观察到, 位于  $2\theta=43.297^\circ$ ,  $50.433^\circ$  和  $74.130^\circ$  处的衍射峰分别归属于 Cu(PDF#04-0836)的(111), (200)和(220)晶面; 位于  $2\theta=22.467^\circ$ ,  $23.790^\circ$ ,  $27.165^\circ$ ,  $37.949^\circ$ ,  $39.618^\circ$ ,  $44.553^\circ$ ,  $46.007^\circ$ ,  $48.689^\circ$ ,  $55.640^\circ$ ,  $59.324^\circ$ ,  $62.174^\circ$ ,  $64.496^\circ$ ,  $67.443^\circ$ ,  $71.865^\circ$  和  $73.706^\circ$  处的衍射峰分别对应六方晶系 Bi(PDF#44-1246)的(003), (101), (012), (104), (110), (015), (113), (202), (024), (107), (116), (122), (018), (300)和(027)晶面.

### 2.2 样品的电化学性能

为了探究锂在 Cu, 3D Cu 和 3D Cu@Bi 上的沉积/剥离行为, 组装了 LillCu, Lill3D Cu 和 Lill3D Cu@Bi 半电池[图 1(A)], 可见, 在电流密度为  $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ , 面积容量为  $1\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$  条件下, LillCu 半电池经过 45 次循环后, 库仑效率出现明显下降, 同时形核过电位高达 121 mV[图 1(C)]. 而 3D Cu 可容纳体积变化并释放应力, 提供了更多的形核位点, 降低了形核过电位, 所以 Lill3D Cu 经过 80 次循环后, 库仑效率才出现了明显的下降, 形核过电位为 46 mV. 当在 3D Cu 表面包覆一层 Bi 后, 3D 多孔结构与 Bi 层相结合明显提高了 Li 电极的沉积/剥离稳定性, Lill3D Cu@Bi 半电池经过 200 次循环后, 库仑效率仍保持约 98.5%, 成核过电位最低, 仅为 20 mV. 由图 1(B)可见, 当电流密度增加到  $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ , LillCu 半电池经过 30 次循环后, 库仑效率出现明显下降; Lill3D Cu 半电池经过 40 次循环后, 库仑效率出现明显下降; Lill3D Cu@Bi 半电池经过 90 次循环后, 库仑效率仍保持约 98.5%. 由图 1(D)可见, 3D Cu@Bi 电极的充放电曲线在 200 次循环内几乎重叠, 这反映了其高度可逆的 Li 沉积/剥离过程.



**Fig. 1** Coulombic efficiency(CE) of asymmetric cells using Cu, 3D Cu and 3D Cu@Bi at 0.5 mA/cm<sup>2</sup>(A) and 1 mA/cm<sup>2</sup>(B) with an area capacity of 1 mA·h/cm<sup>2</sup>, first plating profiles(C) of asymmetric cells using Cu, 3D Cu and 3D Cu@Bi, voltage-capacity profiles of asymmetrical cells using 3D Cu@Bi as the work electrodes at 0.5 mA/cm<sup>2</sup> with an area capacity of 1 mA·h/cm<sup>2</sup>(D)  
(C) The inset is nucleation overpotential. a. 3D Cu@Bi; b. 3D Cu; c. Cu.

分别使用Cu@Li, 3D Cu@Li和3D Cu@Bi@Li与锂片组装对称电池,进一步探讨3D多孔结构和Bi修饰层对Li金属沉积行为的影响.由图2(A)可见,在电流密度为0.5 mA/cm<sup>2</sup>,面容量为1 mA·h/cm<sup>2</sup>条件下,Li||3D Cu@Bi@Li对称电池在约10 mV的低过电位下可持续充放电1500 h以上,显示出优异的循环性能.而Li||Cu@Li和Li||3D Cu@Li对称电池分别在300和660 h时过电位增加,极化增大.此外,Li||3D Cu@Bi@Li对称电池循环过程中的锂沉积/剥离电位差小于Li||Cu@Li和Li||3D Cu@Li对称电池[图2(A)插图].在更大的电流密度2 mA/cm<sup>2</sup>下[图2(B)及其插图],Li||3D Cu@Bi@Li,Li||3D Cu@Li和Li||Cu@Li对称电池可分别稳定循环280,180和60 h.为了进一步验证3D Cu@Bi电极在更大电流密度和面容量下的电化学性能,在电流密度为5 mA/cm<sup>2</sup>,面容量为2 mA·h/cm<sup>2</sup>条件下,将沉积4 mA·h/cm<sup>2</sup>的3D Cu@Bi电极和锂片组装成对称电池.如图S4(见本文支持信息)所示,Li||3D Cu@Bi@Li对称电池可稳定循环超过130 h,而Li||3D Cu@Li和Li||Cu@Li对称电池在循环初期电压就出现波动.故使用3D Cu@Bi@Li集流体的对称电池也显示出比使用3D Cu@Li和Cu@Li电极有着更好的循环寿命和更小的锂沉积/剥离电位差.以上结果表明,Bi层与3D Cu的协同作用促使Li被限制在3D框架中从而实现稳定的长期循环.

为了探索3D多孔结构和Bi修饰层对锂沉积/剥离行为的影响,测试了Cu@Li,3D Cu@Li和3D Cu@Bi@Li在对称电池中的电化学阻抗.如图S5(A)(见本文支持信息)所示,循环前3D Cu@Bi@Li电极的电荷转移电阻小于3D Cu@Li和Cu@Li,说明3D多孔结构相较于二维平面结构可有效降低电极的电荷转移阻抗,加入亲锂性更强的Bi修饰层后进一步降低电极的电荷转移阻抗.经过5次循环[图S5(B)]后,3种电极的电荷转移阻抗均降低,3D Cu@Bi@Li电极的电荷转移阻抗仍为最小,Cu@Li最大.经过100次循环后[图S5(C)及其插图],3种电极的电荷转移阻抗进一步降低,而3D Cu@Bi@Li电极的阻抗仍最小,说明3D多孔结构和Bi修饰层均能降低电荷传递电阻,改善锂沉积/剥离行为.

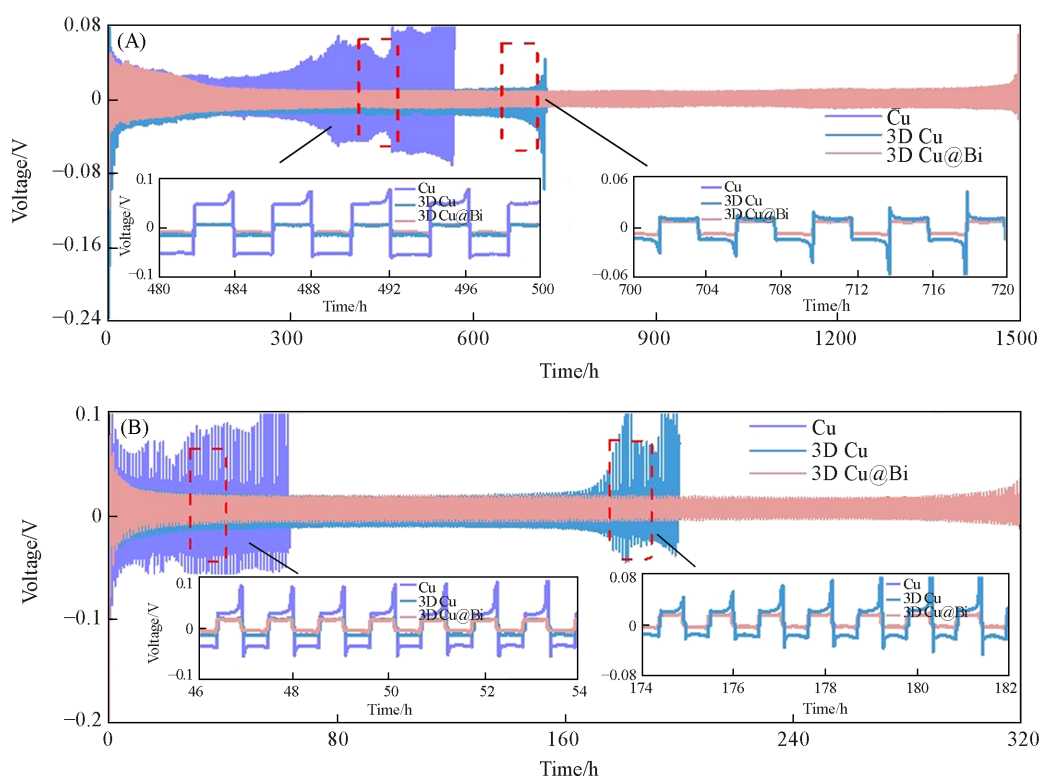


Fig. 2 Voltage-time profiles of symmetrical cells using Cu@Li, 3D Cu@Li and 3D Cu@Bi@Li cycled at  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ (A) and  $2.0 \text{ mA/cm}^2$ (B) with an area capacity of  $1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$

### 2.3 锂的沉积/剥离行为

图3分别给出了锂在3D Cu@Bi, 3D Cu和Cu电极上沉积/剥离的SEM照片. 由图3(A)~(C)可见, 随着锂沉积面积容量从  $1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 增大到  $4 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ , 锂金属逐渐填充3D Cu@Bi电极的孔结构, 即使锂

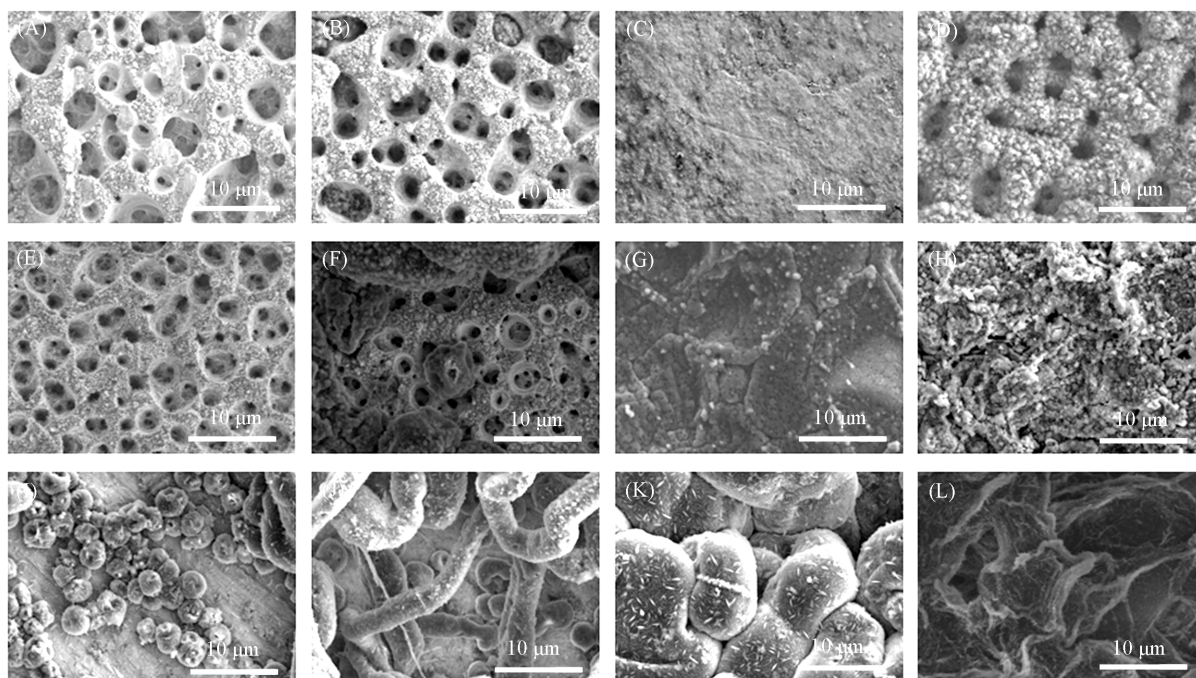
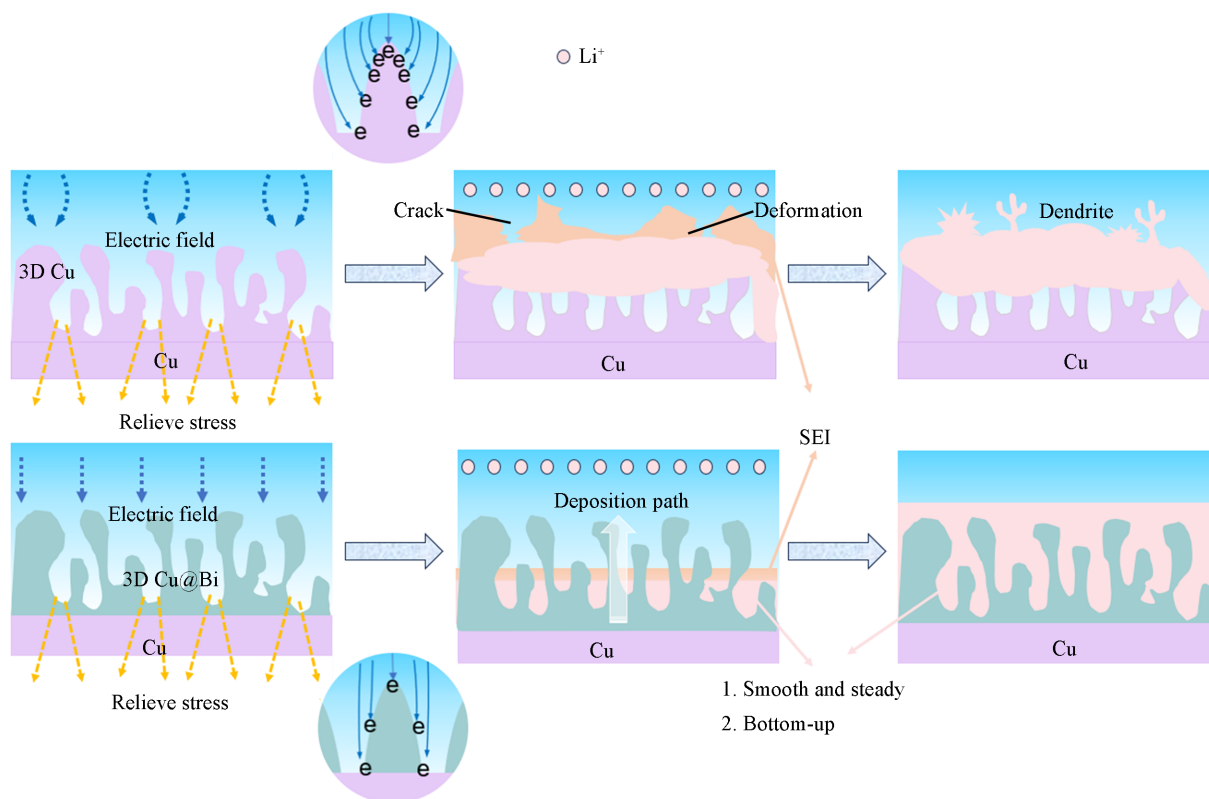


Fig. 3 SEM images of 3D Cu@Bi(A—D), 3D Cu(E—H) and Cu(I—L) after Li plating at a current density of  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  with area capacities of  $1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ (A, E, I),  $2 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ (B, F, J) and  $4 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ (C, G, K) and Li stripping at a current density of  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  with an area capacity of  $3 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ (D, H, L)

沉积面容量达  $4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ , 锂完全填充孔结构, 电极表面仍光滑、无枝晶出现. 3D Cu 电极上的锂沉积显示了相似的形貌演变, 但出现少量颗粒和不平整区域[图 3(E)~(G)]. 在 Cu 电极上, 即使锂沉积面容量为  $1 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ , 仍出现不均匀表面, 随着锂沉积容量增大, 表面变得越来越不平整, 且出现大的枝晶[图 3(I)~(K)]. 以上结果表明, 3D Cu 可在一定程度上抑制锂的不均匀沉积, 但由于 Cu 的亲锂性较差, 仍然存在锂在电极表面和孔壁上不均匀生长, 当锂沉积量增大后, 这种现象更加明显; 当 3D Cu 表面沉积 Bi 后, 其表面亲锂性增加, 促使锂沉积变得光滑、致密. 当锂的沉积面容量为  $4 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ , 剥离面容量为  $3 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$  时, 3D Cu@Bi 骨架顶部残留少量锂, 但仍可看出其 3D 多孔结构[图 3(D)]; 3D Cu 表面出现大量死锂, 原有结构已经被破坏[图 3(H)]; 而铜箔上非常不均匀, 存在大量死锂[图 3(L)]. 以上结果表明, 3D 多孔结构在一定程度上有利于锂金属均匀沉积, Bi 修饰层可进一步调节锂金属沉积行为, 促使锂自下而上沉积, 使锂镀层均匀沉积, 进一步抑制锂枝晶的形成.

根据以上实验结果分析, Scheme 1 展示了 3D Cu 和 3D Cu@Bi 电极上沉积/剥离 Li 的过程, 3D 多孔结构可有效降低 Li 在沉积/剥离过程中的局部电流密度, 同时可容纳和缓解锂沉积过程中的体积变化和应力, 抑制锂枝晶生长. 但由于 Cu 固有的疏锂性, 裸露的电极表面会产生不均匀的锂成核, 从而导致锂枝晶的疯狂生长. 而具有高杨氏模量 ( $22.20 \text{ GPa}$ ) 的锂铋合金可以抑制充放电过程中的体积变化以及锂枝晶的穿透, 同时 Li 将在亲锂的 Bi 层表面均匀形核, 使 Li 的沉积/剥离具有良好的可逆性, 从而改善了电极的电化学性能.



Scheme 1 Effect schematic diagram of 3D Cu and 3D Cu@Bi on the Li metal plating behavior

为了更深入地了解 3D 多孔结构和 Bi 修饰层的协同作用对锂电极稳定性的影响, 分别表征了以 Cu@Li, 3D Cu@Li 和 3D Cu@Bi@Li 组装对称电池经过 100 次循环的表面形貌(图 4). 由图 4(A)和(B)可见, Cu@Li 电极在 100 次循环后表面极不平整, 出现大量锂枝晶和死锂, 这将导致电解液的进一步消耗, 造成电极失效; 3D Cu@Li 电极在 100 次循环后表面较为平整, 但有大量的苔藓状凸起[图 4(C)和(D)]; 而 3D Cu@Bi@Li 电极在 100 次循环后表面致密平坦[图 4(E)和(F)], 没有锂枝晶的产生. 可见, 3D 骨架与 Bi 层的协同作用可以诱导 Li 金属的均匀沉积.

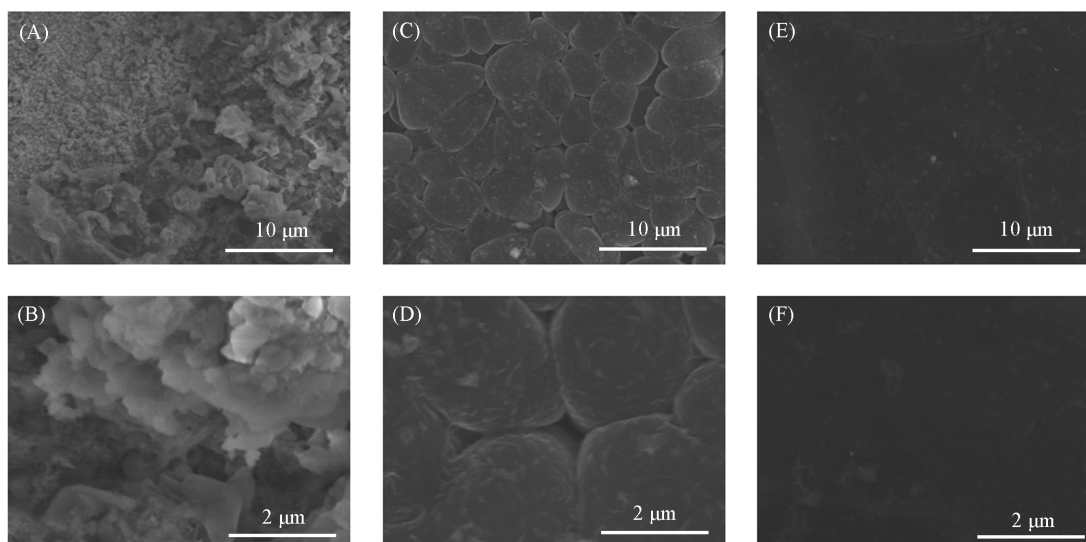


Fig. 4 SEM images of Cu(A, B), 3D Cu(C, D) and 3D Cu@Bi(E, F) after 100 cycles of Li plating at  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  with an area capacity of  $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  in symmetrical cells

## 2.4 全电池性能

为了评估3D Cu@Bi电极用于实际电池的前景,以LFP为正极,分别以沉积  $4 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  锂金属的3D Cu@Bi@Li, 3D Cu@Li和Cu@Li为负极组装全电池. LFP||3D Cu@Bi@Li全电池在1.0C倍率( $1.0\text{C}=170 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )下经过200次循环后显示出  $132 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的高容量和约87.2%的容量保持率[图5(A)]. 相比之下, LFP||3D Cu@Li和LFP||Cu@Li全电池的容量衰减迅速,分别在200次和120次循环后几乎下降到零. 80次循环后的充放电曲线显示,由于3D Cu@Bi@Li的最佳稳定性, LFP||3D Cu@Bi@Li具有最小的电压滞后[图5(B)]. LFP||3D Cu@Bi全电池的充放电曲线相比于LFP||3D Cu@Li和LFP||Cu@Li只有轻微变化(图S6,见本文支持信息),表明其更快的电化学反应动力学.

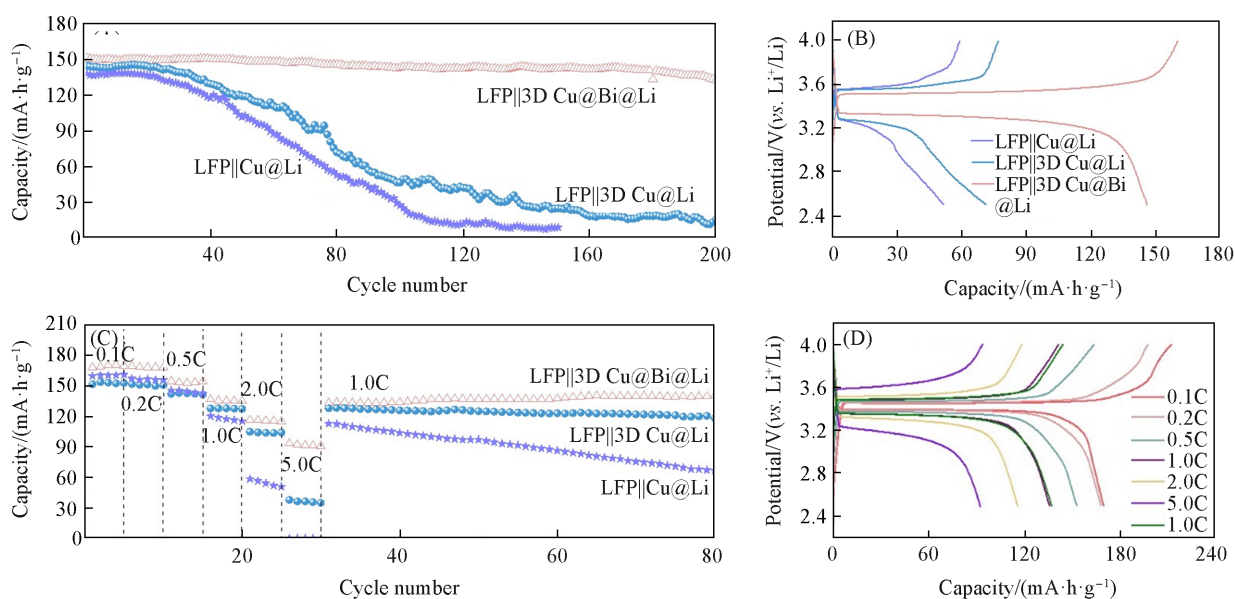


Fig. 5 Cyclability of full cells cycled at 1C using Cu@Li, 3D Cu@Li and 3D Cu@Bi@Li as the anode and LFP as the cathode with a loading of  $1 \text{ mg/cm}^2$ (A) and the corresponding charge/discharge profiles in the 80th cycle(B) at a rate of 1C, cyclability(C) and charge/discharge profiles(D) of LFP||3D Cu@Bi@Li cycled at different rates

图5(C)为不同倍率下的循环曲线,可见,以3D Cu@Bi@Li为负极的全电池可以在0.1C, 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C和5.0C下分别释放169, 168, 154, 136, 116和92  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 较高的放电容量,当电流

回到 1C 时, 放电容量  $133 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  几乎完全恢复. LFP||3D Cu@Bi@Li 全电池在 5C 倍率下容量保持  $92 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  以上, 其倍率性能明显优于 LFP||3D Cu@Li 和 LFP||Cu@Li, 且其充放电曲线稳定性[图 5(D)]也优于 LFP||3D Cu@Li[图 S7(A), 见本文支持信息]和 LFP||Cu@Li[图 S7(B)].

即使当 LFP 的质量负载增加到  $7.5 \text{ mg/cm}^2$  时, LFP||3D Cu@Bi@Li 仍然可以稳定循环 50 次, 并有 83.2% 的高容量保持率[图 S8(A), 见本文支持信息], 然而 LFP||3D Cu@Li 和 LFP||Cu@Li 在 50 次循环后几乎降至零. 还可以观察到, LFP||3D Cu@Bi@Li[图 S8(B)]显示出比 LFP||3D Cu@Li[图 S8(C)]和 LFP||Cu@Li 的充电/放电曲线[图 S8(D)]更高的稳定性.

### 3 结 论

以孔径为  $5 \mu\text{m}$  左右的自制 3D 多孔铜为基底, 通过表面电沉积 Bi 修饰层, 获得 3D Cu@Bi, 并将其作为锂金属电极集流体. 3D Cu@Bi 3D 多孔结构有效降低了局部电流密度, 提供了均匀的电场分布和丰富的容纳空间, 缓解了体积变化和应力. Bi 修饰层进一步提供丰富的亲锂位点, 降低形核位点, 诱导锂均匀沉积. 在 3D 多孔结构和 Bi 修饰层的协同作用下, 在  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  电流密度和  $1 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  的面积容量下, 由其组装的对称电池即使沉积  $4 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  的高容量锂, 循环 100 次后 3D Cu@Bi 电极表面仍然光滑、致密, 无锂枝晶的出现, 且实现 1500 h 以上稳定的锂沉积/剥离; 由其组装的半电池可稳定循环 200 次, 仍保持约 98.5% 的较高库仑效率和较低的形核过电位. 由其组装的 LFP||3D Cu@Bi@Li 全电池, 在 1.0C 倍率下可稳定循环 200 次, 容量保持率高达 87%.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240122>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Xie J., Lu Y. C., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 2499
- [ 2 ] Wang H. S., Yu Z. A., Kong X., Kim S. C., Boyle D. T., Qin J., Bao Z. H., Cui Y., *Joule*, **2022**, *6*(3), 588—616
- [ 3 ] Liang Z. Y., Li C., Zuo D. X., Zeng L., Ling T., Han J. J., Wan J. Y., *Energy Storage Mater.*, **2023**, *63*, 102980
- [ 4 ] Acebedo B., Morant Miñana M. C., Gonzalo E., de Larramendi I. R., Villaverde A., Rikarte J., Fallarino L., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*(13), 2203744
- [ 5 ] Kim S., Park G., Lee S. J., Seo S., Ryu K., Kim C. H., Choi J. W., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(43), e2206625
- [ 6 ] Guo C., Guo Y. Q., Tao R. M., Liao X. B., Du K., Zou H., Zhang W., Liang J. Y., Wang D. Y., Sun X. G., Lu S. Y., *Nano Energy*, **2022**, *96*, 107121
- [ 7 ] Piao Z. H., Gao R. H., Liu Y. Q., Zhou G. M., Cheng H. M., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(15), 2206009
- [ 8 ] Park S., Jin H. J., Yun Y. S., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(51), 2002193
- [ 9 ] Li W., Luo P., Huang L. Z., Cui Z. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(8), 20220166(李威, 罗飘, 黄廉湛, 崔志明. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(8), 20220166)
- [ 10 ] Wan H. L., Xu J. J., Wang C. S., *Nat. Rev. Chem.*, **2024**, *8*(1), 30—44
- [ 11 ] Li B. R., Chao Y., Li M. C., Xiao Y. B., Li R., Yang K., Cui X. C., Xu G., Li L. Y., Yang C. K., Yu Y., Wilkinson D. P., Zhang J. J., *Electrochem. Energy Rev.*, **2023**, *6*(1), 7
- [ 12 ] Liu Y. J., Tao X. Y., Wang Y., Jiang C., Ma C., Sheng O. W., Lu G. X., Lou X. W. D., *Science*, **2022**, *375*(6582), 739—745
- [ 13 ] Fang C. C., Li J. X., Zhang M. H., Zhang Y. H., Yang F., Lee J. Z., Lee M. H., Alvarado J., Schroeder M. A., Yang Y. Y. C., Lu B. Y., Williams N., Ceja M., Yang L., Cai M., Gu J., Xu K., Wang X. F., Meng Y. S., *Nature*, **2019**, *572*(7770), 511—515
- [ 14 ] Kwon H., Kim H., Hwang J., Oh W., Roh Y., Shin D., Kim H. T., *Nat. Energy*, **2023**, *9*(1), 57—69
- [ 15 ] Li C., Liang Z. Y., Li Z. Z., Cao D. F., Zuo D. X., Chang J., Wang J., Deng Y. H., Liu K., Kong X., Wan J. Y., *Nano Lett.*, **2023**, *23*(9), 4014—4022
- [ 16 ] Li C., Liang Z. Y., Wang L. N., Cao D. F., Yin Y. C., Zuo D. X., Chang J., Wang J., Liu K., Li X., Luo G. F., Deng Y. H., Wan J. Y., *ACS Energy Lett.*, **2024**, *9*(3), 1295—1304
- [ 17 ] Yun J., Park B. K., Won E. S., Choi S. H., Kang H. C., Kim J. H., Park M. S., Lee J. W., *ACS Energy Lett.*, **2020**, *5*(10), 3108—3114
- [ 18 ] Xie T. C., Ye W. B., Xiao H., Wang B. H., Liu Z. L., Xu P., Zheng W. T., He J. L., Zhu H. J., Li Y. J., Wang M. S., Huang S. M., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *476*, 146609
- [ 19 ] Zhai P. B., Wang T. S., Jiang H. N., Wan J. Y., Wei Y., Wang L., Liu W., Chen Q., Yang W. W., Cui Y., Gong Y. J., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(13), 2006247

- [20] Li T., Gu S. C., Lin Q. W., Han J. W., Zhou G. M., Li B. H., Kang F. Y., Lyu W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(5), 1480—1500(李瞳, 谷思辰, 林乔伟, 韩俊伟, 周光敏, 李宝华, 康飞宇, 吕伟. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(5), 1480—1500)
- [21] Kim S. J., Lee M. J., Oh S. K., Ryu W. H., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *474*, 145447
- [22] Yue X. Y., Wang W. W., Wang Q. C., Meng J. K., Wang X. X., Song Y., Fu Z. W., Wu X. J., Zhou Y. N., *Energy Storage Mater.*, **2019**, *21*, 180—189
- [23] Yang Z. L., Liu W., Chen Q., Wang X. G., Zhang W. L., Zhang Q. N., Zuo J. H., Yao Y., Gu X. K., Si K. P., Liu K., Wang J. L., Gong Y. J., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(15), 2210130
- [24] Kim Y. H., Lee G. W., Choi Y. J., Choi H. S., Kim K. B., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(25), 2113316
- [25] Li P., Xu L., Xiong F., Zheng Z. H., Bao X. J., Ren Q., Liu Y. F., Hu Y., Ma Y. W., *Nanoscale*, **2022**, *14*(9), 3480—3486
- [26] Suh J. H., Qutaish H., Han S. A., Eom G. H., Kim D. K., Lee J. W., Kim J. H., Park M. S., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *480*, 148105
- [27] Yuan S., Lai Q. H., Duan X., Wang Q., *J. Energy Storage*, **2023**, *61*, 106716
- [28] Lin D. C., Liu Y. Y., Liang Z., Lee H. W., Sun J., Wang H. T., Yan K., Xie J., Cui Y., *Nat. Nanotechnol.*, **2016**, *11*(7), 626—632
- [29] Hu X. S., Zuo D. X., Cheng S. R., Chen S. H., Liu Y., Bao W. Z., Deng S. L., Harris S. J., Wan J. Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*(3), 1103—1128
- [30] Shi C. G., Huang J. L., Cen Z. H., Yi T., Liu S. H., Fu R. W., *Carbon*, **2024**, *217*, 118616
- [31] Shang J., Yu W. C., Wang L., Xie C., Xu H. L., Wang W. S., Huang Q. Y., Zheng Z. J., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(26), 2211748
- [32] Li L. B., Zhong K. N., Dang Y. Y., Li J., Ruan M., Fang Z., *J. Porous Mater.*, **2021**, *28*(6), 1813—1822
- [33] Liu C. Y., Qiu Y., Liu Y. L., Xu K., Zhao N., Lao C. S., Shen J., Chen Z. W., *J. Adv. Ceram.*, **2022**, *11*(2), 295—307
- [34] Zhang D., Dai A., Wu M., Shen K., Xiao T., Hou G. Y., Lu J., Tang Y. P., *ACS Energy Lett.*, **2019**, *5*(1), 180—186
- [35] Zhang C., Lv W., Zhou G. M., Huang Z. J., Zhang Y. B., Lyu R. Y., Wu H. L., Yun Q. B., Kang F. Y., Yang Q. H., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*(21), 1703404
- [36] Gao T. J., Xu D. P., Yu Z. H., Huang Z. H., Cheng J., Yang Y., *J. Alloy. Compd.*, **2021**, *865*, 158908
- [37] Xiao H., Li Y. J., Chen R. Q., Xie T. C., Xu P., Zhu H. J., He J. L., Zheng W. T., Huang S. M., *eScience*, **2023**, *3*(5), 100134
- [38] Ye H., Zheng Z. J., Yao H. R., Liu S. C., Zuo T. T., Wu X. W., Yin Y. X., Li N. W., Gu J. J., Cao F. F., Guo Y. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(4), 1094—1099
- [39] Ma C. W., Liu C. C., Zhang Y. X., Zhang X. Y., Zhao Z. K., Song T. L., Wu B. R., Mu D. B., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *434*, 134637
- [40] Jia A. G., Chao J. M., Qin C., Guo X. T., Yuan G. Q., Liu J. J., Pang H., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *480*, 148103
- [41] Fei X. Y., Gao H., Xu Y. Z., Ma W. S., Yu B., Tan F. Q., Cheng G. H., Zhang Z. H., *Energy Storage Mater.*, **2024**, *65*, 103079
- [42] Li X. J., Su Y. H., Qin Y. Z., Huang F. D., Mei S. W., He Y., Peng C. Y., Ding L. Y., Zhang Y. Z., Peng Y., Deng Z., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(39), 2303489
- [43] Fan X. Y., Zhang S., Zhu Y. Q., Jing M. S., Wang K. X., Zhang L. L., Li J. L., Xu L., Gou L., Li D. L., *Acta Chim. Sin.*, **2022**, *80*(4), 517—525(樊小勇, 张帅, 朱永强, 敬茂森, 王凯鑫, 张露露, 李巨龙, 许磊, 苟蕾, 李东林. 化学学报, **2022**, *80*(4), 517—525)

(Ed.: Y, K, S)