

TeO₂/Te 保护层调控锂沉积实现无枝晶的锂金属阳极

余景城, 李朋威, 许清池, 徐俊*

(厦门大学物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005)

摘要: [目的] 为提高锂金属阳极的循环稳定性, 实现高能量密度储能, 制备 TeO₂/Te 纳米片作为锂金属阳极保护层。

[方法] 采用水热法合成 Te 纳米片, 并对其进行后续氧化处理, 制备 TeO₂/Te 和 TeO₂ 纳米片, 并比较分析了不同纳米片修饰的锂金属阳极在对称电池及其与磷酸铁锂阴极配对的全电池中的电化学性能。[结果] 经过优化的 TeO₂/Te 保护层显著改善了锂金属阳极的电化学性能, 对称电池在 3 mA/cm²、3 mAh/cm² 条件下稳定循环 1 000 h 以上, 在倍率性能测试中实现 0.2~5 mA/cm² 倍率的低过电位稳定循环, 展现了优异的界面动力学特性和长期循环稳定性。当与磷酸铁锂阴极配对时, 所组装的全电池在 0.5~10 C 倍率下稳定循环, 并且在 10 C 倍率下仍保持 80 mAh/g 的比容量; 在 2 C 倍率下循环 1 500 次仍有 137 mAh/g 的比容量, 容量保持率为 85.8%; 在 10.8 mg/cm² 的高负载 1 C 倍率下可充放电循环 300 次以上, 显示出优异的倍率性能和循环稳定性。[结论] 在锂金属阳极表面构建 TeO₂/Te 保护层, 该保护层与 Li 金属自发反应, 在电极表面形成 Li₂O/Li_xTe 复合保护层。这一保护层不仅提供了优异的 Li⁺ 传导性和机械性能, 还为锂沉积提供了均匀的成核位点, 诱导锂的均匀成核, 抑制锂枝晶的生长和不均匀固态电解质界面的形成, 提升了电池的循环稳定性, 为锂金属阳极技术的商业化应用开辟了新路径。

关键词: 固态电解质界面; 锂金属阳极; TeO₂/Te 纳米复合材料

中图分类号: O613.53

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0074-11

TeO₂/Te protective layer regulating lithium deposition for dendrite-free lithium metal anode

YU Jingcheng, LI Pengwei, XU Qingchi, XU Jun*

(College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Objective] The demand for high-energy-density batteries for advanced electronic devices and electric vehicles necessitates the development of high-performance electrode materials. Lithium metal anodes, with their low electrochemical potential (3.04 V vs standard hydrogen electrode) and high theoretical specific capacity (3 860 mAh/g), are ideal for such applications. However, the growth of lithium dendrites poses a significant obstacle to the commercial application of lithium metal batteries. Inhibiting the growth of lithium dendrites to improve the cycling stability of lithium metal anode has become the key to achieving high energy density storage devices. [Methods] The two-dimensional tellurene nanosheets were synthesized via a hydrothermal method by reducing sodium tellurite under alkaline conditions with hydrazine hydrate. A hydrogen peroxide solution of specific concentration was used as an oxidant to obtain surface-oxidized tellurene nanocomposite (TeO₂/Te) by controlling the concentration of hydrogen peroxide and reaction time. Surface oxidation of tellurene was utilized to regulate the ion conductivity and electronic conductivity parameters of the nanosheets. The tellurene nanosheets with different degrees of oxidation are spin coated onto the surface of lithium metal anodes in a argon-filled glove box [$\varphi(\text{O}_2) < 1 \times 10^{-7}$, $\varphi(\text{H}_2\text{O}) < 1 \times 10^{-7}$] using a spin coating devices. [Results] By adjusting the spin coating

收稿日期: 2024-03-24 录用日期: 2024-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(22471226, 22272142)

* 通信作者: xujun@xmu.edu.cn

引文格式: 余景城, 李朋威, 许清池, 等. TeO₂/Te 保护层调控锂沉积实现无枝晶的锂金属阳极[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 74-84.

Citation: YU J C, LI P W, XU Q C, et al. TeO₂/Te protective layer regulating lithium deposition for dendrite-free lithium metal anode[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 74-84. (in Chinese)



process parameters, a lithium metal protective layer with a thickness of approximately 1 μm was obtained. The TeO₂/Te composite reacted spontaneously with lithium, as confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showing peaks corresponding to Li₂O and Li_xTe. The TeO₂/Te protective layer exhibited superior electrolyte wettability compared to bare lithium. The TeO₂/Te protective layer significantly improves the electrochemical performance of the lithium metal anodes. The TeO₂/Te/Li symmetric cells exhibits the highest exchange current density of 0.48 mA/cm², compared to bare Li, Te/Li, and TeO₂/Li symmetric cells. Furthermore, compared with bare Li, Te/Li, and TeO₂/Li, TeO₂/Te/Li symmetric cells can reduce the lithium deposition activation energy of the electrodes to 7.17 kJ/mol. The Li⁺ conductivities of the protective layers composed of Te, TeO₂/Te, and TeO₂ nanosheets, determined via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) testing, were 1.13×10^{-4} , 1.33×10^{-4} , and 0.86×10^{-4} S/cm, respectively, which were significantly higher than the Li⁺ conductivity of the original SEI on the lithium metal anode surface in ester based and ether-based electrolytes. The Li⁺ transference number in the bare Li metal symmetric cell was only 0.34, which increased to 0.64 in the Te/Li symmetric cell. After modification with TeO₂/Te nanosheets, the transference number of Li⁺ in the symmetric cell further increased to 0.72, indicating that the protective layer promotes Li⁺ migration. TeO₂/Te/Li symmetrical cells demonstrated stable cycling performance for over 1 350 h under conditions of 1 mA/cm² and 1 mAh/cm², and over 1 000 h under conditions of 3 mA/cm² and 3 mAh/cm². The TeO₂/Te protective layer enables low overpotential stable cycling from 0.2 mA/cm² to 5 mA/cm² in rate performance tests, demonstrating exceptional interfacial kinetics and long-term cycling stability. When paired with a lithium iron phosphate (LFP) cathode, the assembled TeO₂/Te/Li|LFP full cell cycles stably from 0.5 C to 10 C, maintaining a specific capacity of 80 mAh/g at 10 C. At a 2 C rate, after 1 500 cycles, it retains a capacity of 137 mAh/g with a capacity retention of 85.8%. Moreover, with a high loading of 10.8 mg/cm² at 1 C, the cell sustains over 300 cycles, demonstrating remarkable rate capability and cycling stability. **[Conclusion]** The construction of a TeO₂/Te protective layer on the surface of lithium metal anodes results in the spontaneous formation of a Li₂O/Li_xTe composite protective layer on the electrode surface. Li₂O provides excellent electronic insulation, high lithium ion conductivity, and robust mechanical strength. Meanwhile, the lithiophilic Li_xTe alloy offers uniform nucleation sites for lithium deposition, effectively reducing the nucleation energy barrier and guiding lithium to uniformly nucleate and deposit on the electrode surface. This unique composite protective layer significantly enhances the dynamic performance and mechanical stability of the interface between the lithium metal electrode and the electrolyte, ensuring uniform deposition of lithium metal. Consequently, it suppresses the growth of lithium dendrites and the formation of "dead Li". Ultimately, this advancement elevates the cell's cycling stability and paves a new path for the commercial application of lithium metal anodes.

Keywords: solid electrolyte interphase; lithium metal anode; TeO₂/Te nanocomposite

为了满足新兴先进电子设备和电动汽车对高密度电池的迫切需求,开发高性能电极材料显得尤为重要。锂金属阳极因具有最低的电化学电势(3.04 V vs 标准氢电极)和极高的理论比容量(3 860 mAh/g),成为高密度储能器件的理想选择,引起了研究者的广泛关注。然而,不均匀的锂沉积及其引发的锂枝晶生长严重阻碍了锂金属阳极技术的商业化步伐^[1-3]。锂枝晶的生长带来诸多挑战,如电极体积膨胀、库仑效率降低、电极极化增加等^[4-7],更严重的是,枝晶穿透隔膜触及阴极可能引发电池内部短路,导致热失控,带来安全风险^[8]。

从根本上说,锂枝晶的形成是典型的金属电沉积过程,涉及 Li⁺ 在电极/电解液界面的传输以及在电极表面的电化学还原^[9-11]。Li⁺ 在集流体表面的初始沉积阶段是一种异质成核过程,该过程对最终的锂沉积结构具有决定性影响^[12-13]。在电极表面引入亲锂合金相,可提供大量均匀的成核位点,促进锂的均匀成核,从而有效抑制枝晶的生长^[14-16]。但这种合金相通常具有良好的电子导电性,可能与电解液反应,形成不均

匀的固态电解质界面(SEI)层,引发不均匀的 Li⁺ 通量,导致锂的不均匀沉积^[17-19]。最新的锂金属钝化层研究集中在使用先进聚合物材料来提升锂金属电池的稳定性 and 延长其使用寿命。然而聚合物较差的机械性能和 Li⁺ 传输性不利于抑制锂枝晶的生长及锂金属电池动力学性能的提升^[20]。因此,构建一层电子绝缘且对 Li⁺ 有良好传导性的钝化层,以阻止不均匀 SEI 层的形成,这对于实现锂的均匀沉积具有重要意义。

基于上述考虑,本研究采用溶剂热法合成了 Te 纳米片,再通过 H₂O₂ 氧化反应制备 TeO₂ 修饰 Te 纳米片(TeO₂/Te)和 TeO₂ 纳米片,并将其作为锂金属阳极保护层;进一步比较分析了不同纳米片修饰的锂金属阳极在对称电池及其与磷酸铁锂(LFP)阴极配对组装成的全电池中的电化学性能。

1 实验

1.1 试剂

亚碲酸钠(Na₂TeO₃)和丙酮(C₃H₆O)均为分析

纯,购自国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w = 58\ 000$)购自 Macklin 公司;水合肼($H_4N_2H_2O$)、氨水(NH_3H_2O)和过氧化氢(H_2O_2)均为分析纯,购自西陇科学股份有限公司;全氟磺酸溶液质量分数为 5%,购自郑州希派克科技有限公司;聚偏二氟乙烯(PVDF)和 LFP 均购自科路得实验器材科技有限公司;1,3-二氧戊环(DOL)、乙二醇二甲醚(DME)和电解液均购自多多化学试剂网。

1.2 纳米片的制备

参照文献[21]的方法合成 Te 纳米片,具体过程如下:先将 100 mg Na_2TeO_3 和 345 mg PVP 均匀分散在 33 mL 去离子水中,随后加入 2 mL 25%(质量分数)氨水和 1 mL 80%(质量分数)水合肼;将该混合溶液转移到一个容量为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中,并在 180 °C 的恒温条件下反应 40 h;待反应完成,自然冷却至室温后,以 4 000 r/min 的速度离心,收集反应产物,并用去离子水洗涤 3 次;然后将反应产物在丙酮中浸泡静置 6 h,再离心、洗涤去除反应产物表面残留的表面活性剂;最后,将反应产物置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h。

TeO_2/Te 纳米片的制备步骤如下:将 50 mg Te 纳米片均匀分散于 20 mL 去离子水中,往 5 mL 去离子水中添加 50 μ L 30%(质量分数) H_2O_2 溶液,将二者混合并在持续搅拌下反应 10 min 后抽滤,收集固体产物,然后将其置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h。

为了进一步研究氧化程度对材料性能的影响,将 H_2O_2 的加入量增加到 200 μ L 并采用相同的制备过程制备 TeO_2 纳米片。

1.3 电极的制备

$TeO_2/Te/Li$ 电极的制备:先将 5 mg TeO_2/Te 纳米片均匀分散于 1 mL $V(DME) : V(DOL) = 1 : 1$ 的混合溶剂中;设置旋涂速率为 2 500 r/min,时间为 30 s,在 Li 金属箔表面旋涂形成一层均匀的保护膜。采用相似的方法分别制备 Te/Li 和 TeO_2/Li 电极[支撑材料(<https://jxmu.xmu.edu.cn/Upload/html.20250106.html>)图 S1]。

$TeO_2/Te/Cu$ 电极的制备:先将 5 mg TeO_2/Te 纳米片分散于 950 μ L $V(DME) : V(DOL) = 1 : 1$ 的混合溶剂中,再加入 50 μ L 5%(质量分数)的全氟磺酸溶液以优化分散效果;然后将 100 μ L 的该纳米片分散液均匀滴涂于 Cu 箔上,形成 $TeO_2/Te/Cu$ 电极。采用相似的方法分别制备 Te/Cu 和 TeO_2/Cu 电极。

LFP 阴极的制备:将 LFP 粉末、炭黑导电剂和

PVDF 黏合剂按 8 : 1 : 1 的质量比(对高负载样品质量比调整为 18 : 1 : 1)混合,形成均匀的浆料后,刮涂于 Al 箔表面。通过调整浆料的涂覆量,分别得到面负载量为 3.2 mg/cm² 的低负载阴极和面负载量为 10.8 mg/cm² 的高负载阴极。

1.4 材料性能表征

采用美国 Bruker 公司生产的 D8-A2XRD 型 X 射线衍射(XRD)仪对样品进行晶相分析,Cu K α 射线源,扫描范围为 10°~80°,扫描速率为 5 (°)/min,通过与标准 XRD 卡片对比分析确定物相组成;通过 ZESSI- Σ -HD 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌;通过 Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM,加速电压为 200 kV)观察样品微观形貌并进行元素面扫描;使用 Bruker NW4 原子力显微镜(AFM)测量样品厚度;采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Escalab Xi+型 X 射线光电电子能谱(XPS)仪对锂金属片进行成分及价态分析;接触角测试在德国克吕氏的 DSA20 型接触角测量仪上进行。

1.5 电化学测试

在本研究中,所有电化学性能测试所用的 2032 型纽扣电池均在充满氩气[$\varphi(O_2) < 1 \times 10^{-7}$, $\varphi(H_2O) < 1 \times 10^{-7}$]的手套箱内组装,以确保实验的严格无水无氧环境。

在构建 Li|Cu 不对称电池时,分别采用未经处理的 Cu 箔、Te/Cu、 $TeO_2/Te/Cu$ 、 TeO_2/Cu 作为工作电极,与 Li 箔电极配对;在构建 Li|Li 对称电池时,分别采用 Li 箔电极、Te/Li、 $TeO_2/Te/Li$ 、 TeO_2/Li 电极与之相同的电极配对;均使用溶解于 $V(DME) : V(DOL) = 1 : 1$ 混合溶剂的 1 mol/L LiTFSI[添加 2%(质量分数) $LiNO_3$]作为电解液。

对于 Li|LFP 全电池,分别选用 Li 箔、Te/Li、 $TeO_2/Te/Li$ 、 TeO_2/Li 作为阳极,LFP 作为阴极,电解液则采用溶解于 $V(乙碳酸酯) : V(二碳酸二乙酯) = 1 : 1$ 混合溶剂的 1 mol/L $LiPF_6$,并添加质量分数为 10% 的氟代碳酸乙烯酯(FEC)和质量分数为 1% 的碳酸亚乙烯酯(VC)以提升电池性能。

电池的恒电流充放电性能在 LAND CT2001C 电池测试系统上评估,而电化学阻抗谱(EIS)和塔菲尔(Tafel)测试在辰华 CHI 660E 电化学工作站上完成。

锂沉积活化能(E_a)通过测试 EIS,再代入式(1)的 Arrhenius 方程计算得出:

$$\frac{T}{R_{SEI}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

其中, T 为热力学温度, R_{SEI} 为 SEI 的阻抗, A 为常数,

R 为气体常数.

Li⁺ 电导率(σ)和 Li⁺ 迁移数(t_+)分别通过式(2)和(3)计算:

$$\sigma = \frac{l}{R_b S}, \quad (2)$$

$$t_+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)}, \quad (3)$$

其中, l 为涂层的厚度, R_b 为接触电阻, S 为电极片的面积, I_0 为初始电流, I_s 为稳定电流, ΔV 为施加的偏压, R_0 为极化前的阻抗, R_s 为极化后的阻抗.

2 结果与讨论

2.1 TeO₂/Te 纳米片和 TeO₂/Te/Li 电极的表征

从 XRD 谱图可以看出, 合成的 Te 纳米片的晶体结构与 Te 的标准衍射图(JCPDF No. 79-0736)高度一致[图 1(a)], 表明通过水热法成功合成了 Te. 通过 SEM 图进一步证实, 合成的 Te 纳米片具有明显的二维结构特征[图 1(b)]. 利用 AFM 测得 Te 纳米片的

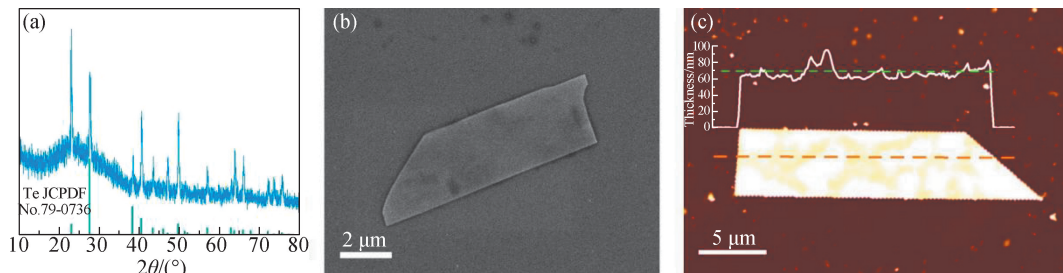


图 1 Te 纳米片的 XRD 谱图(a)、SEM 图(b)和 AFM 图(c)

Fig. 1 XRD pattern (a), SEM image (b) and AFM image (c) of Te nanosheets

从图 3 可以看出, 随着 H₂O₂ 添加量的增加 Te 的衍射峰消失, 且晶体结构与 TeO₂ 的标准衍射图高度一致, 证明 Te 完全转化为 TeO₂ 并保持二维纳米片结构.

采用 SEM 观察 TeO₂/Te/Li 电极, 可以看到 TeO₂/Te 纳米片均匀覆盖在 Li 金属表面[图 4(a)], 并且从电极截面的 SEM 图可见, TeO₂/Te 保护层的厚度约为 1 μ m[图 4(b)]. 进一步通过电极与电解液之间的接触角来评估二者的亲和性. 未经修饰的 Li 金属阳极与电解液之间的接触角为 65°, 而经过 TeO₂/Te 纳米片的修饰, 电解液直接在 TeO₂/Te/Li 电极表面铺展开, 浸润性明显改善[图 4(c)], 这有助于减轻锂沉积/剥离过程中 Li⁺ 通量不均匀的问题, 从而有效抑制锂枝晶的形成^[24].

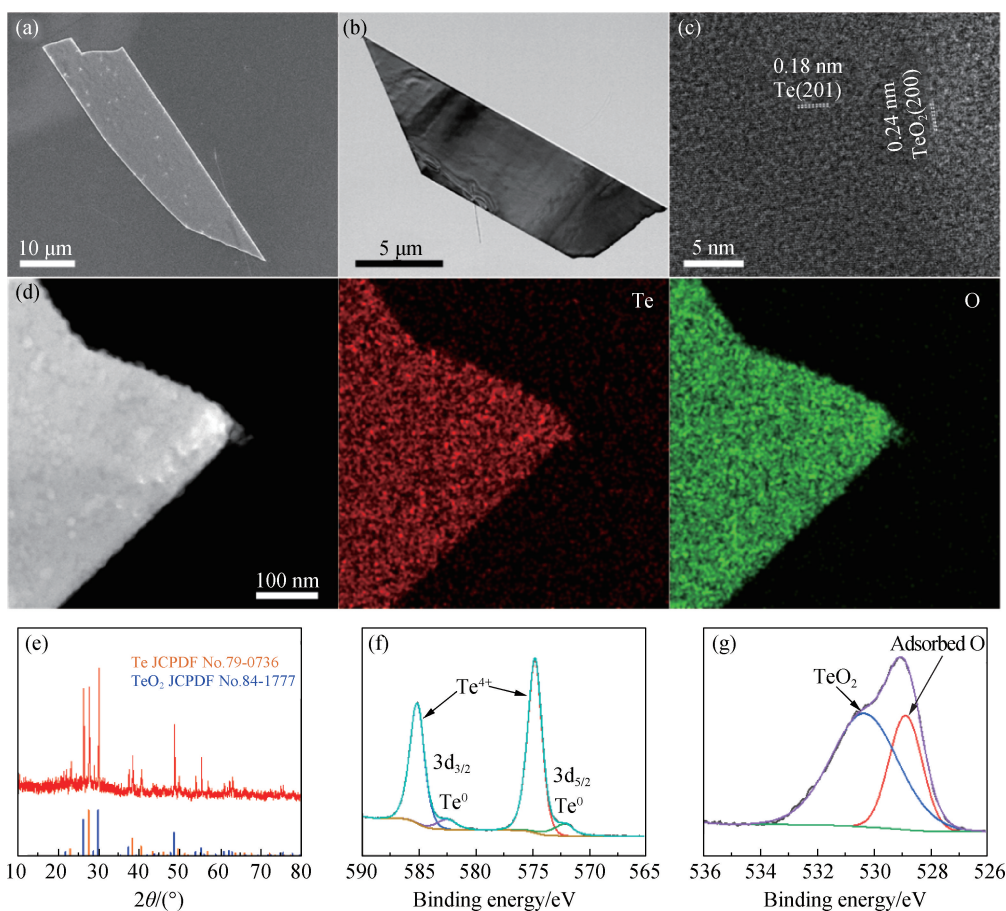
平均厚度为 70 nm[图 1(c)]. 这些结果表明通过水热法成功合成了二维 Te 纳米片.

从 SEM 和 TEM 图可以看出, 通过 H₂O₂ 处理后得到的 TeO₂/Te 纳米片保持二维结构[图 2(a)和(b)]; 同时, 通过高分辨 TEM(HRTEM) 观察到其具有 0.18 和 0.24 nm 的晶面间距的晶格条纹, 分别对应于 Te 的(201)晶面和 TeO₂的(200)晶面[图 2(c)]. 能量色散 X 射线谱(EDS)分析进一步验证 Te 和 O 元素在纳米片上均匀分布, 表明 Te 纳米片上成功形成了 TeO₂[图 2(d)]. TeO₂/Te 纳米片的 XRD 谱图显示, 在 Te 的衍射峰旁新出现的衍射峰对应于 TeO₂ (JCPDF No. 84-1777), 表明 Te 部分氧化为 TeO₂[图 2(e)]. 此外, 采用 XPS 详细研究了样品表面的元素价态. 在 Te 3d 的 XPS 谱图[图 2(f)]中, 归属于 TeO₂ 中 Te⁴⁺ 的两个峰分别位于 585.1 和 574.8 eV, 而 Te⁰ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 分别位于 582.5 和 572.1 eV^[22]. 在 O 1s 的 XPS 谱图[图 2(g)]中, 530.2 eV 处的峰归因于 TeO₂ 中的 O²⁻, 而 528.9 eV 处的峰则来源于纳米片表面吸附的 O 元素^[22-23]. 这进一步证明通过控制氧化程度成功合成了 TeO₂/Te 纳米片.

通过 XPS 对 TeO₂/Te/Li 电极表面进行深入表征. 在 Te 3d 的 XPS 谱图中[图 4(d)], 归属于 Te⁰ 的峰相对强度明显增强. 在 Li 1s 的 XPS 谱图中[图 4(e)], 不仅观察到归属于 Li₂O 的特征峰, 还发现了归属于 Li_xTe 合金的特征峰, 表明 TeO₂ 与 Li 金属之间发生了氧化还原反应^[22-23]. 这些结果表明, 通过 TeO₂/Te 的修饰, 在 Li 金属阳极表面形成了一个由 Li₂O/Li_xTe 组成的复合保护层.

2.2 不同电极的电化学性能

本研究深入探讨了不同电极表面对锂的沉积/剥离行为的影响, 尤其考虑了电极界面上的传质和电荷转移过程对锂沉积行为的影响. 通过对比分析各种对称电池的塔菲尔曲线及其对应的交换电流密度(j_0),



(a)SEM; (b)TEM; (c)HRTEM; (d)EDS 元素分布图; (e)XRD 谱图; (f)Te 3d XPS 谱图; (g)O 1s XPS 谱图.

图 2 TeO₂/Te 纳米片的形貌及谱图表征

Fig. 2 Morphological and spectral characterizations of TeO₂/Te nanosheets

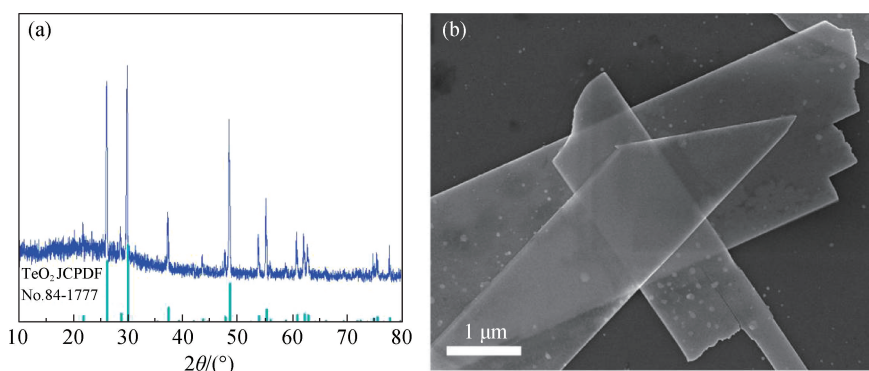


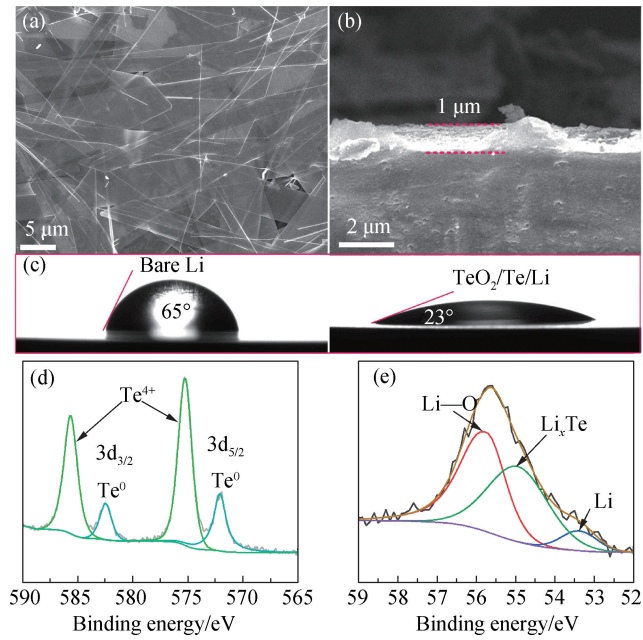
图 3 TeO₂ 纳米片的 XRD 谱图(a)和 SEM 图(b)

Fig. 3 XRD pattern (a) and SEM image (b) of TeO₂ nanosheets

发现与裸 Li、Te/Li 和 TeO₂/Li 对称电池相比, TeO₂/Te/Li 对称电池展现出 0.48 mA/cm² 的较高交换电流密度, 显著提升了电极界面的动力学性能[图 5(a)].

亲锂性材料通常具有较高的化学亲和力和电子亲和力, 能够与 Li⁺ 形成更稳定的界面, 这有助于锂在

材料表面均匀沉积, 减少锂枝晶的生成. 此外, 亲锂性材料能提供更多有效的 Li⁺ 吸附位点, 降低 Li⁺ 在表面的迁移阻力, 从而减少沉积过程的活化能^[25]. 为了进一步探究 TeO₂/Te 保护层在锂沉积过程中的作用, 测试了不同温度下电极的 EIS 曲线, 通过 Arrhenius



(a)表面 SEM 图; (b)横截面 SEM 图; (c)接触角;
(d)Te 3d XPS 谱图; (e)O 1s XPS 谱图。

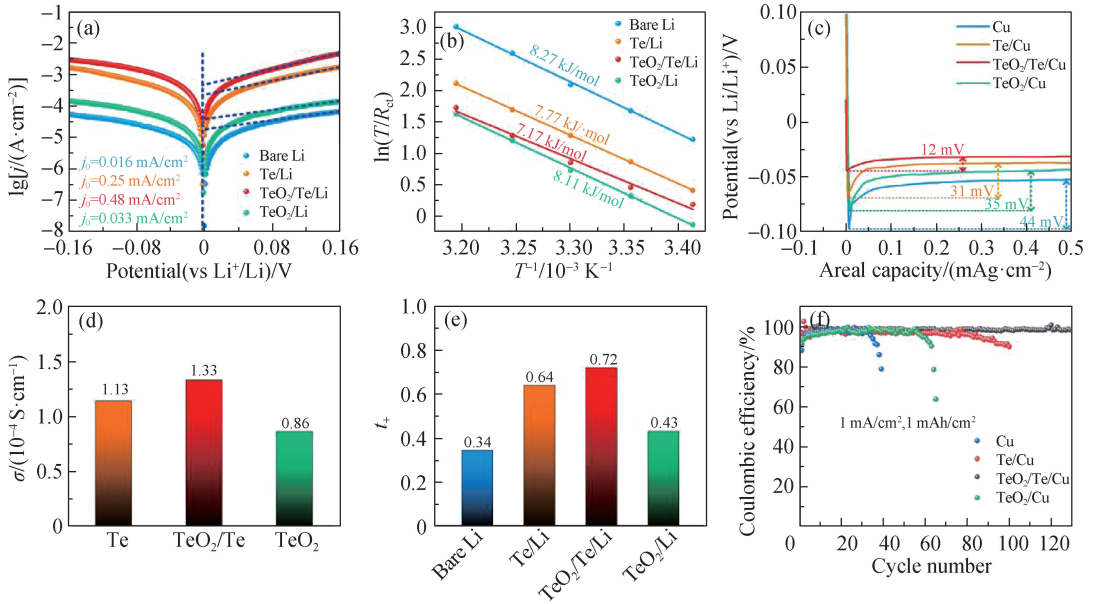
图 4 TeO₂/Te/Li 电极的表征

Fig. 4 Characterizations of TeO₂/Te/Li electrode

方程计算出不同电极的锂沉积活化能(E_a) (支撑材料图 S2 和表 S1)。从图 5(b)中可以看到:未修饰的 Li 金属阳极的 E_a 为 8.27 kJ/mol, 经过 Te 纳米片修饰后电极的 E_a 降至 7.77 kJ/mol, 这是由于 Li 和 Te 形成的合金 Li_xTe 是亲锂性材料^[19], 降低了锂的成核能

垒。经过 TeO₂/Te 的修饰, 电极的 E_a 进一步降低至 7.17 kJ/mol, 这是由于 TeO₂ 与 Li 反应形成 Li₂O, Li₂O 具有较高的 Li⁺ 传导性能, 能增强锂沉积的界面动力学性能, 且适量的 Li₂O 能够有效增强界面机械性能, 从而抑制锂枝晶的生长^[26-27]。然而当 Te₂O 修饰 Li 金属阳极时, 电极的 E_a 却上升至 8.11 kJ/mol, 这是由于 Li₂O 的电导率不高, 过多 Li₂O 的形成会降低电极表面 Li⁺ 得失电子的动力学性能^[28-29]。

图 5(c) 是不同电极的成核过电位, 可以看到 TeO₂/Te/Cu 电极表现出最小的成核过电位, 进一步证明 TeO₂/Te 在降低锂沉积成核能垒和增强界面动力学中的积极作用。Li⁺ 在电极/电解液界面附近的迁移能力严重影响锂的沉积行为。通过 EIS 测试计算出保护层 Te、TeO₂/Te 和 TeO₂ 纳米片的 Li⁺ 电导率, 结果如图 5(d) 和支撑材料图 S3、表 S2 所示, 电导率分别为 1.13×10^{-4} , 1.33×10^{-4} 和 0.86×10^{-4} S/cm, 均明显高于酯基和醚基电解液中 Li 金属阳极表面原始形式 SEI 的 Li⁺ 电导率。电解液作为电池的重要组成部分, 在正负极之间起着离子传输的作用, 阴离子和阳离子的迁移都能贡献电流, 而在锂电池中只有 Li⁺ 迁移贡献的电流才是有效的, 因此 Li⁺ 迁移数(t_+) 是评价锂金属电池的一个重要参数。利用恒电位极化法通过 Bruce-Vincent-Evans 方程计算对称电池中的 t_+ , 结果如图 5(e) 和支撑材料图 S4、表 S3 所示。由于 Li⁺ 在液体电解质中通常伴随着“溶剂鞘”迁移^[30-31], Li⁺ 在迁移过程中受到较大阻力, 迁移速度远远低于



(a)塔菲尔曲线; (b) E_a ; (c)成核过电位; (d) σ ; (e) t_+ ; (f)库伦效率。 R_{ct} 为电荷转移电阻。

图 5 不同电极的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performances of different electrodes

阴离子,因而由未修饰的 Li 金属阳极组装成的对称电池中 t_+ 只有 0.34. 而 Te 可以和 Li 形成合金,一定程度上阻碍阴离子向 Li 金属阳极渗透,因此 Te/Li 电极的 t_+ 提升到 0.64. 经过 TeO_2/Te 纳米片的修饰,电极的 t_+ 进一步提升,这是由于形成的 Li_2O 能阻挡阴离子的渗透. 而当 Te 完全转化为 TeO_2 时,电极表面会形成较多的 Li_2O ,在阻挡阴离子渗透的同时也阻碍了 Li^+ 的迁移,因此 TeO_2/Li 电极表现出较低的 t_+ . 这些结果说明 TeO_2/Te 纳米片能很大程度上增强锂沉积的动力学性能,改善电极/电解液界面处 Li^+ 的迁移能力,进而促进锂的均匀沉积.

在实际应用中, Li 金属阳极的使用量需要加以限制,因此锂沉积/剥离过程的库仑效率对实际电池的循环寿命有着至关重要的影响. 如图 5(f) 所示: 由于 Li 在未修饰 Cu 箔上面不均匀沉积导致严重的副反应,降低了 Li 的利用率,因而在 1 mAh/cm^2 的电流密度下仅经过不到 40 次循环, Li|Cu 不对称电池的库仑效率就快速衰减; 经过 Te 纳米片修饰后, 电池的稳定性得到明显的提升, 然而循环 100 次后电池的库仑效率也出现明显的下降, 说明单独的 Te 纳米片修饰的保护层抑制枝晶生长的能力有限. 而由于较多 Li_2O 的形成阻碍了 Li^+ 的传输, Li| TeO_2/Cu 电池也表现出较差的循环稳定性. 相比之下, Li| $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Cu}$ 电池经过 130 次循环后仍能表现出超过 98.5% 的库仑效率, 说明 TeO_2/Te 保护层在促进锂均匀沉积和抑制锂枝晶生长方面具有极大的作用.

综上, 本研究发现 TeO_2/Te 纳米片修饰的 Li 金属阳极表现出优异的电化学性能, 不仅降低了锂沉积活化能, 提高了 Li^+ 的迁移能力, 而且显著提升了电池的循环稳定性和库仑效率.

2.3 对称电池的电化学性能

本研究深入评估了 $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Li}$ 电极在长期循环条件下的性能, 以探究其在实际应用中的稳定性. 在 1 mA/cm^2 电流密度和 1 mAh/cm^2 锂沉积量的条件下, 对锂对称电池进行长时循环测试. 如图 6(a) 所示, 未经修饰的 Li 对称电池在循环过程中很快展现出较大的过电位, 并且在 400 h 循环后其极化电位开始明显增加. 这主要归因于锂的不均匀沉积以及随之形成的锂枝晶, 导致锂金属从基底剥离并在电极表面形成“死锂”层, 极大阻碍了电极表面的传质过程, 引起电极极化的加剧.

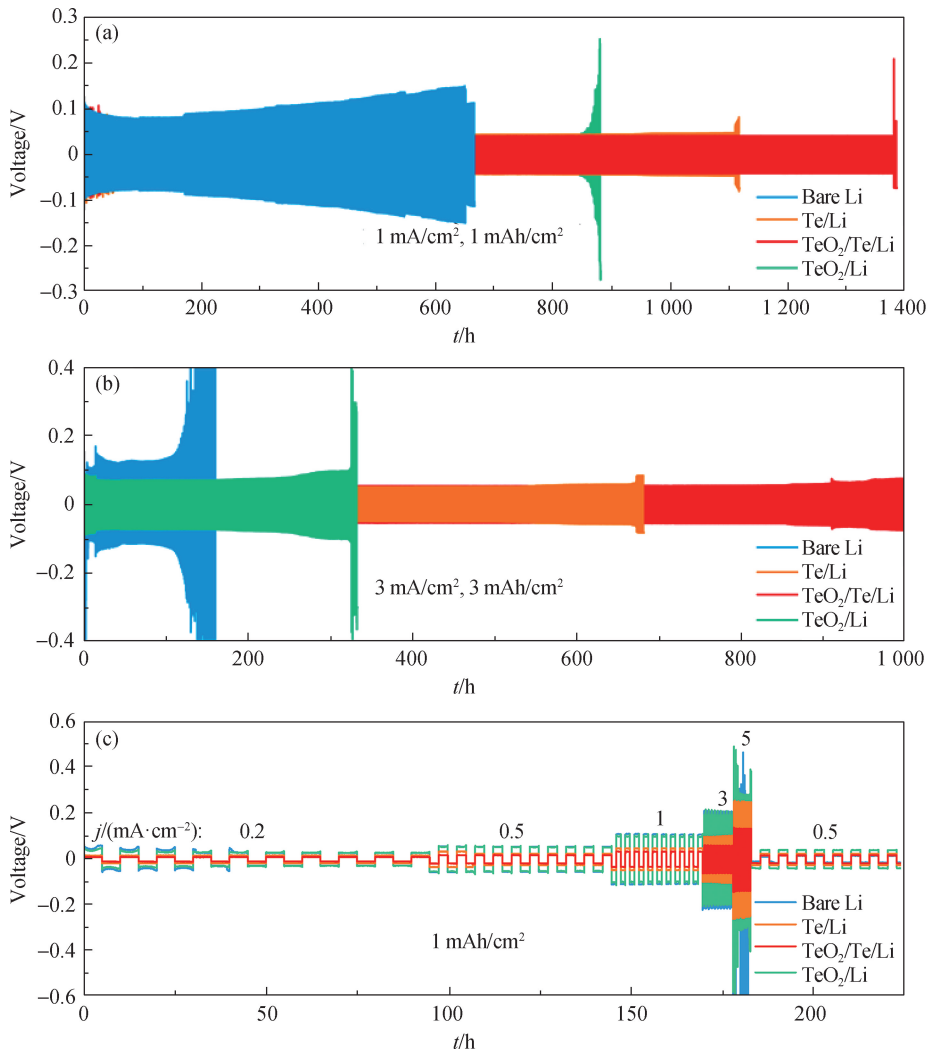
经过 Te 纳米片的修饰, 电池的循环稳定性得到提升, 这是由于 Te 与 Li 反应形成亲锂的 Li_xTe 合金为锂沉积提供了均匀的成核位点, 引导锂在电极表面

均匀成核, 且在锂嵌入/脱出过程中保持稳定, 为维持电极/电解液界面的稳定性提供保障^[19]. 由于 Li-Te 合金较高的电子导电性, 电极表面形成不均匀的 SEI, 所以经过 1 100 h 运行后, 电池出现了明显的极化. 与 Te/Li 对称电池相比, TeO_2/Li 对称电池的稳定性有所下降, 这是由于较多 Li_2O 的形成增大了 SEI 层的电阻, 导致锂不均匀沉积. 相比之下, $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Li}$ 对称电池稳定循环超过 1 350 h, 并且表现出低于 40 mV 的过电位, 这是由于适量 Li_2O 的形成不仅抑制了不均匀 SEI 的形成, 还增强了锂沉积的界面动力学性能和保护层的机械性能^[32-33]; 同时, Li_xTe 的存在降低了锂的成核能垒, 促进了锂均匀成核. 当测试条件变得更加严苛, 即电流密度和锂沉积量分别提升至 3 mA/cm^2 和 3 mAh/cm^2 时, 如图 6(b) 所示, $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Li}$ 对称电池仍展示了出色的长期循环稳定性和动力学性能, 相比之下未经修饰的 Li 对称电池在 200 h 内即出现失效. 此外, 本研究还评估了 $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Li}$ 对称电池的倍率性能, 在 1 mAh/cm^2 的锂沉积量和不同电流密度下测试电池的循环稳定性. 如图 6(c) 所示: $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Li}$ 对称电池在所有测试电流密度下均保持了稳定且最小的充放电过电位, 展示出优异的动力学性能和倍率性能; 而其他电池在不同电流密度下表现出较大的过电位, 且在 5 mA/cm^2 时, 未经修饰的 Li 对称电池和 TeO_2/Li 对称电池的充放电曲线均出现了明显波动.

为了验证 Te、 TeO_2/Te 与 TeO_2 纳米片构建的保护层对锂枝晶的抑制作用, 将对称电池在 1 mA/cm^2 电流密度和 1 mAh/cm^2 锂沉积量的测试条件下循环 100 次后拆开进行 SEM 表征. 如支撑材料图 S5 所示: 未经修饰的 Li 电极表面出现块状的“死锂”层, 增厚的 SEI 层增大了电阻, 使得对称电池后期的极化电压急剧上升; 而经过 Te、 TeO_2/Te 与 TeO_2 纳米片保护的 SEI 层循环 100 次后的电极表面均未发现明显的“死锂”层, 且 $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Li}$ 电极的表面最为光滑致密. 综上所述, 以 TeO_2/Te 纳米片作为保护层, 能够显著提升 Li 金属阳极的电化学稳定性和动力学性能.

2.4 全电池的电化学性能

为了全面评估 $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Li}$ 阳极在实际锂离子电池中的应用潜力, 将其与商业化的 LFP 阴极配对, 组装成全电池, 并对其电化学性能进行分析. 在 0.5 C 的充放电条件下[图 7(a) 和支撑材料图 S6], Li|LFP、Te/Li|LFP、 $\text{TeO}_2/\text{Te}/\text{Li}$ |LFP 和 TeO_2/Li |LFP 电池在初始循环中展示出相似的比容量; 而随着循环次数的增加, Li|LFP 电池在不到 200 次循环后便出现明显的容量衰减. 得益于 Te 和 TeO_2 纳米片的保护作



(a) 1 mA/cm², 1 mAh/cm²; (b) 3 mA/cm², 3 mAh/cm²; (c) 倍率性能.

图 6 不同条件下对称电池的循环性能

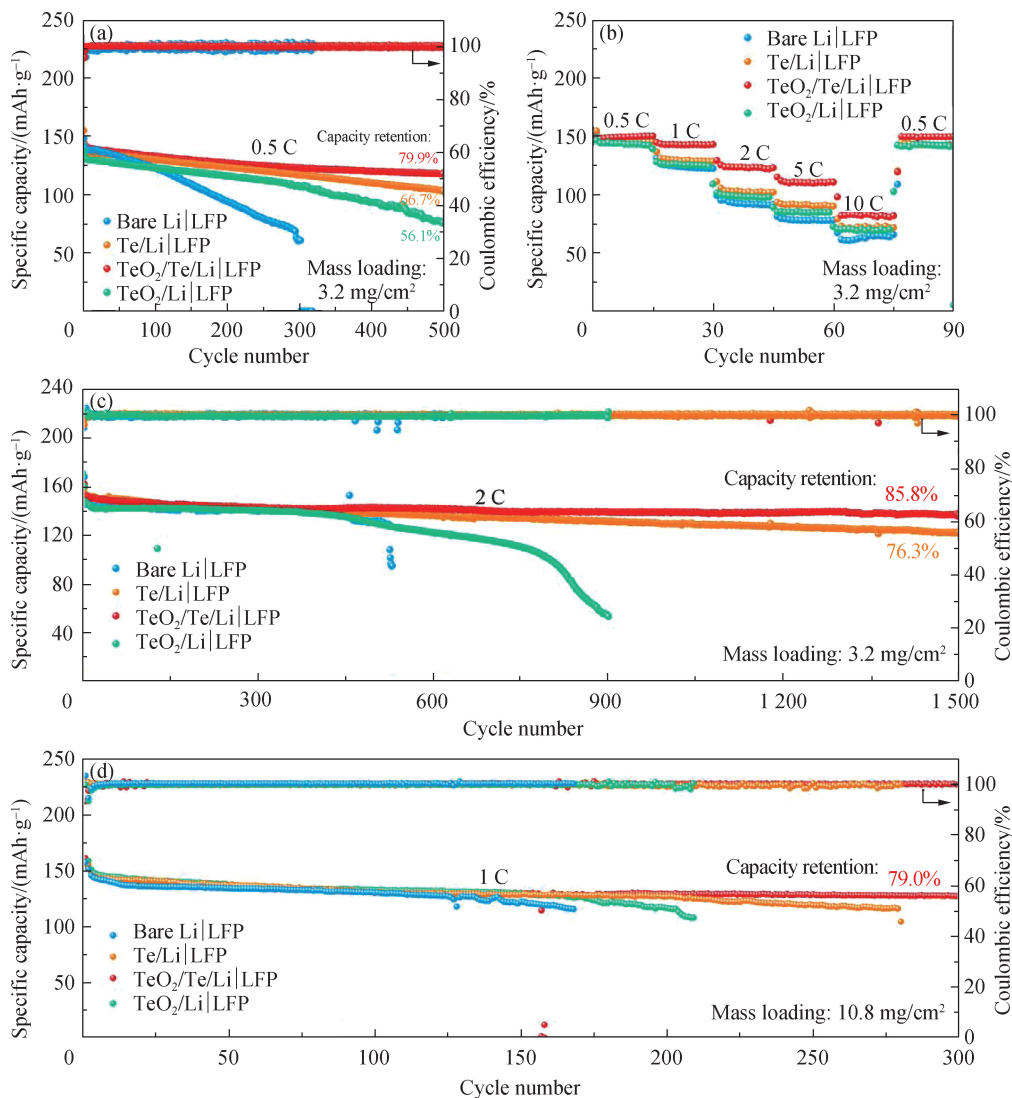
Fig. 6 Cyclic performances of symmetric cells under different conditions

用, Te/Li|LFP 和 TeO₂/Li|LFP 电池在 500 次循环后, 分别维持 66.7% 与 56.1% 的容量保持率. 相比之下, TeO₂/Te/Li|LFP 电池在经过 500 次循环后, 仍展现出 79.9% 的优异容量保持率, 但由于 LFP 在长循环过程中会出现结构畸变, 并且添加的电解液含量有限, 电解液在高电压与大电流密度下逐渐被消耗, 因此 TeO₂/Te/Li|LFP 全电池的比容量随着循环次数增加仍会下降, 但下降的幅度明显小于对比样.

为了评估 TeO₂/Te/Li 在不同场景下的实用性, 对全电池的倍率性能进行测试. 从图 7(b) 和支撑材料图 S7 可以看到, 在 0.5 C 时所有电池表现出相近的比容量, 随着倍率的增加 Li|LFP、Te/Li|LFP 和 TeO₂/Li|LFP 表现出较低的比容量, 而 TeO₂/Te/Li|LFP 在各倍率下均表现出最高的比容量, 并且在 10 C 时仍

具有超过 80 mAh/g 的高可逆比容量. 在 2 C 倍率下对全电池的长期稳定性进行测试, 如图 7(c) 和支撑材料图 S8 所示, TeO₂/Te/Li|LFP 经过 1 500 次循环后仍表现出高达 85.8% 的容量保持率, 具有出色的循环稳定性. 为了探究这些电极在高能量密度储能器件中的应用, 将 LFP 的面负载量提高到 10.8 mg/cm². 如图 7(d) 和支撑材料图 S9 所示, 在高 LFP 面负载量下, TeO₂/Te/Li|LFP 在 1 C 倍率下表现出良好的稳定性, 经过 300 次的循环仍具有超过 127.1 mAh/g 的可逆比容量.

上述结果表明 TeO₂/Te/Li 阳极在提升电池循环稳定性、倍率性能以及在高负载条件下保持高容量方面均具有显著效果, 其在高能量密度锂离子电池领域具有巨大的应用潜力.



(a) 0.5 C; (b) 倍率性能; (c) 2 C; (d) 1 C.

图 7 不同条件下全电池的电化学性能

Fig. 7 Cyclic performances of full cells under different conditions

3 结 论

本研究采用简便的溶剂热方法成功合成了二维 Te 纳米片,并通过氧化处理得到 TeO₂/Te 纳米片,作为 Li 金属阳极的高效保护层.该保护层与 Li 金属在电化学环境下自发反应形成 Li₂O/Li_xTe 复合保护层. Li₂O 提供了优异的电子绝缘性、良好的 Li⁺ 传导性以及出色的机械强度;而亲锂的 Li_xTe 合金为锂沉积提供了均匀的成核位点,有效降低了锂的成核能垒,引导锂在电极表面均匀成核与沉积,且在锂嵌入/脱出过程中保持稳定,为维持电极/电解液界面的稳定性提供保障.这种独特的复合保护层极大地增强了锂金

属电极与电解液界面的动力学性能和机械稳定性,从而实现了锂金属的均匀沉积,并显著提高了电池的循环稳定性.特别地,在对称电池测试中,TeO₂/Te 纳米片修饰的电极展现出卓越的界面动力学性能和长期循环稳定性.在与 LFP 阴极配对组装成的全电池系统中,该电极同样表现出优异的倍率性能和循环稳定性,尤其是在高能量密度的储能应用场景下,显示出极具吸引力的潜能.

综上所述,TeO₂/Te 纳米片作为锂金属阳极的保护层,不仅成功解决了锂金属电极在电池循环过程中面临的挑战,如锂枝晶的形成和不均匀沉积等问题,而且在提高电池性能方面展现出巨大的潜力.这些成果不仅为锂金属电极的保护提供了一种有效策略,也

为高性能、高稳定性锂金属电池的发展开辟了新的道路。

参考文献:

- [1] HE X, ZHANG K, ZHU Z Q, et al. 3D-hosted lithium metal anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(1): 9-24.
- [2] YAO Z T, LI W, CHEN T T, et al. Recent progress on nanomodification applied in anodes of rechargeable Li metal batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(20): 10518-10541.
- [3] 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.
- [4] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [5] LI P W, ZHANG G D, XIAO L P, et al. Activating the electrode-electrolyte interface via a ZnO @ black phosphorus modulation layer for dendrite-free Li metal anodes[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, 8(1): 287-296.
- [6] ZHANG G D, LI P W, CHEN K, et al. A robust Janus bilayer with tailored ionic conductivity and interface stability for stable Li metal anodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 74: 368-375.
- [7] ZHAI P B, LIU L X, GU X K, et al. Interface engineering for lithium metal anodes in liquid electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(34): 2001257.
- [8] WANG J M, GE B C, LI H, et al. Challenges and progresses of lithium-metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129739.
- [9] LUO Z, LI S, YANG L, et al. Interfacially redistributed charge for robust lithium metal anode[J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106212.
- [10] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1991-2015.
- [11] GONG Y X, WANG J J. Solid-state batteries: from fundamental interface characterization to realize sustainable promise[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(7): 743-744.
- [12] ELY D R, GARCÍA R E. Heterogeneous nucleation and growth of lithium electrodeposits on negative electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(4): A662-A668.
- [13] YAN K, LU Z D, LEE H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(3): 16010.
- [14] QIU H L, TANG T Y, ASIF M, et al. Stable lithium metal anode enabled by lithium metal partial alloying [J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 103989.
- [15] REHNLUND D, LINDGREN F, BÖHME S, et al. Lithium trapping in alloy forming electrodes and current collectors for lithium based batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(6): 1350-1357.
- [16] LIU H, CHENG X B, JIN Z H, et al. Recent advances in understanding dendrite growth on alkali metal anodes [J]. *EnergyChem*, 2019, 1(1): 100003.
- [17] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(3): 1500213.
- [18] ZHAI P B, LIU L X, GU X K, et al. Interface engineering for lithium metal anodes in liquid electrolyte [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(34): 2001257.
- [19] JAIN R, YUAN Y F, SINGH Y, et al. Alloying of alkali metals with tellurene [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(7): 202003248.
- [20] MA T, REN X Y, HU L, et al. Functional polymer materials for advanced lithium metal batteries: a review and perspective[J]. *Polymers*, 2022, 14(17): 3452.
- [21] WANG Y X, QIU G, WANG R X, et al. Field-effect transistors made from solution-grown two-dimensional tellurene[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(4): 228-236.
- [22] SUN T S, BUCHNER S P, BYER N E. Oxide and interface properties of anodic films on Hg_{1-x}Cd_xTe[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1980, 17(5): 1067-1073.
- [23] BUKHTIYAROV V I, KONDRATENKO V A, BORONIN A I. Features of the interaction of a CO + O₂ mixture with silver under high pressure [J]. *Surface Science*, 1993, 293(1/2): L826-L829.
- [24] LI L S, XU G J, ZHANG S H, et al. Highly fluorinated Al-centered lithium salt boosting the interfacial compatibility of Li-metal batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(2): 591-598.
- [25] CHA E, YUN J H, PONRAJ R, et al. A mechanistic review of lithiophilic materials: resolving lithium dendrites and advancing lithium metal-based batteries [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(17): 6294-6314.
- [26] SHEN X H, SHI S, LI B L, et al. Lithiophilic interphase porous buffer layer toward uniform nucleation in lithium metal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(39): 2206388.
- [27] HWANG J Y, PARK S J, YOON C S, et al. Customizing a Li-metal battery that survives practical operating

- conditions for electric vehicle applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2174-2184.
- [28] TAN J, MATZ J, DONG P, et al. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(16): 2100046.
- [29] WU H P, JIA H, WANG C M, et al. Recent progress in understanding solid electrolyte interphase on lithium metal anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(5): 2003092.
- [30] GUO Y P, NIU P, LIU Y Y, et al. An autotransferable $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Li^+ -modulating layer toward stable lithium anodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(27): 1900342.
- [31] JIANG G Y, LI K Y, YU F, et al. Robust artificial solid-electrolyte interfaces with biomimetic ionic channels for dendrite-free Li metal anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(6): 2003496.
- [32] LI Y Z, LI Y B, PEI A, et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy[J]. *Science*, 2017, 358(6362): 506-510.
- [33] ZHANG J H, LI S Y, WANG X Y, et al. Construction of stable Li_2O rich solid electrolyte interphase for practical PEO based Li metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(5): 2302587.

(责任编辑:曾礼娜)

[上接第 73 页]

- [69] LIU X, TAO D W, LI Z M, et al. N-doped reduced graphene oxide loading nano lead oxide as negative additive for enhanced properties of lead-carbon batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2023, 146: 107422.
- [70] YIN J, LIN N, LIN Z Q, et al. Optimized lead carbon composite for enhancing the performance of lead carbon battery under HRPSoC operation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 832: 266-274.
- [71] WANG M, YU Q, LI S T, et al. A novel three-dimensional hierarchical porous lead-carbon composite prepared from corn stover for high-performance lead-carbon batteries[J]. *Energy*, 2023, 283: 128560.
- [72] HU Y C, YANG J K, HU J P, et al. Synthesis of nanostructured $\text{PbO}@C$ composite derived from spent lead-acid battery for next-generation lead-carbon battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(9): 1705294.
- [73] ABIOYE A M, ANI F N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52: 1282-1293.
- [74] SETTELEIN J, OEHM J, BOZKAYA B, et al. The external surface area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge acceptance of lead-carbon electrodes [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 15: 196-204.
- [75] GU J, ZHONG J, ZHU K D, et al. *In-situ* synthesis of novel nanostructured $\text{Pb}@C$ composites for improving the performance of lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 102082.

(责任编辑:徐婷婷)