

COF@NF 锂电池宿主的制备及其抑制锂枝晶研究

杨倩,李运勇*

(广东工业大学材料与能源学院,广东 广州 510006)

摘要: 目前,锂离子电池的发展受到能量密度限制,很难开发出能量密度超过 $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的锂离子电池,需寻找新的负极材料代替常规的石墨负极。金属锂因具有高的理论比容量 ($3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、低的化学还原电位 (-3.04 V vs. RHE) 和密度 ($0.53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 等优势,成为了下一代锂硫电池和锂空气电池的理想负极材料。但是,锂金属的无宿主性,使锂电池在充放电循环过程中面临着体积膨胀和难以控制的锂枝晶生长的挑战,极大地阻碍了锂金属负极的实际运用。因此,通过构建亲锂性界面以诱导锂金属均匀沉积,是解决上述问题的有效方法。同时,三维结构能够明显降低电池的绝对电流密度,这对于电池在大电流下的稳定循环是有帮助的。通过使用三嗪基有机框架材料 (t-COFs) 修饰泡沫镍表面作为亲锂界面,并将其作为锂金属负极的宿主来抑制锂枝晶的生长,在电流密度 $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、沉积容量 $1.0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,t-COF@NF-Li 半电池能够稳定循环 400 圈,同时还保持着高的平均库伦效率和小的电压极化。另外,t-COF@NF-Li//Li 对称电池,在电流密度 $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、沉积容量 $1.0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,能够稳定循环 600 h,并且保持 20 mV 的低过电位。结果表明,t-COFs 具有优异的电化学性能,说明在泡沫镍骨架上构建亲锂界面以抑制锂枝晶的形成是可行的,该方法对于构建高性能锂金属电池有推进意义。

关键词: 锂金属阳极;锂枝晶;宿主材料;COFs层;循环稳定性;三维结构;亲锂界面;长循环

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)06-0992-08

引文格式: 杨倩,李运勇. COF@NF 锂电池宿主的制备及其抑制锂枝晶研究[J]. 材料研究与应用,2024,18(6):992-999.

YANG Qian, LI Yunyong. Preparation of COF@NF as a Host Material and Its Inhibition of Lithium Dendrites[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(6): 992-999.

0 引言

锂金属因具有高达 $3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量、相对于标准氢电极电压为 -3.04 V 的电负性及最轻的金属等特性^[1-3],早在 50 年前锂金属就被提出是理想的高能量密度系统的替代材料^[4]。但是,直至 20 世纪 90 年代初,只有部分公司生产可充电锂金属电池,而且电解质大部分是由凝胶或聚合物组成^[5]。锂金属电池发展缓慢的主要原因是不可控的锂枝晶生长,这些枝晶会随着循环次数的增加逐渐刺穿隔膜到达正极,使正负极连接引起电池内部短路,从而引发一系列的安全隐患^[6-7]。全固态电池的设计是一种有效的解决手段,利用固态电解质对锂枝晶的生长进行阻挡,但是固态电解质与锂金属的界面兼容性极差,固-固界面接触不良,不利于锂离子的传输,使得锂金属具有高的界面电阻^[8-11]。

近年来,研究者们对于三维(3D)骨架锂金属负极宿主的研究产生巨大的兴趣。导电性强的 3D 骨架作为锂金属的宿主,不仅能够缓解体积膨胀带来的不利影响,同时也能够抑制锂枝晶的生成^[2,12]。利用 3D 骨架比表面积的结构优势能够有效地降低局部电流密度^[12-13],从而达到电场的均匀分布,进一步得到锂金属均匀的沉积和剥离,这是保证锂金属负极稳定循环的关键因素。但是,大部分的 3D 骨架都是疏锂的,这就导致了锂金属的不均匀沉积,在循环过程中产生高的过电位,易形成锂枝晶^[14]。对 3D 骨架表面改性是解决疏锂问题的有效手段,通过引入亲锂性金属氧化物(如 MnO_2 、 Co_3O_4 和 ZnO 等)来提高表面润湿性和亲锂性,该方法已被广泛报道^[15-18],并且取得了可观的研究成果。Lu 等^[19]利用石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)涂覆在泡沫镍表面作为集流

收稿日期:2024-01-29

基金项目:广东省自然科学基金项目(2024A1515012499)

作者简介:杨倩,硕士研究生,研究方向为锂金属电池。E-mail:2631090324@qq.com。

通信作者:李运勇,博士,教授,研究方向为碳和 MXene 基电化学储能材料与器件。E-mail:yyli@gdut.edu.cn。

体, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的三嗪基单元处的 N 原子的 6 个 p-电子诱导形成的环形内建电场在结构上具有天然优势。通过密度泛函理论计算, 得知该内建电场赋予了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 更好的亲锂性。因此, 开发具有亲锂表面且与内建电场相互耦合的 3D 集流体能够达到锂金属的均匀沉积, 从而有效地抑制枝晶的生长。

本文利用一种三嗪基共价有机框架(t-COFs) 修饰泡沫镍表面, 经修饰的泡沫镍作为锂金属宿主以诱导锂金属的均匀沉积。COFs 是一种新型多孔聚合物材料, 按照文献[20]的制备方案合成, 具有结构功能可设计和电子绝缘, 以及高的机械模量可有效的缓冲锂金属负极的体积膨胀等特性。通过密度泛函理论证实, t-COFs 层对锂原子为负的自由能势垒, 这为 Li^+ 的迁移提供了可靠的路径, 将其修饰在泡沫镍的表面作为宿主材料来抑制锂枝晶的产生, 可降低电池内部的局部电流密度, 有效地提高锂金属电池的循环性能。

1 实验方法

1.1 电极材料的合成

将买来的商用电容级泡沫镍裁剪成直径为 10 mm 试样, 用 0.5 mol 的盐酸进行超声清洗 30 min, 再依次用去离子水、无水乙醇冲洗干净, 然后放置烘箱中进行烘干, 待 12 h 后得到空白泡沫镍(NF)。将 1 mmol 的三聚氰酸(CA)和三聚氰胺(MA)分别溶解于 8 和 4 mL 的二甲基亚砷溶液中, 得到无色透明的三聚氰酸饱和溶液和三聚氰胺饱和溶液。取出一片空白 NF 极片, 在其表面滴上 10 μL 的三聚氰酸饱和溶液, 然后移至 60 $^{\circ}\text{C}$ 的加热板上加热至溶剂完全蒸发, 再将 10 μL 的三聚氰胺饱和溶液滴在刚刚的 NF 极片表面, 加热至溶剂完全蒸发, 此时在 NF 表面可以观察到一层乳白色的 COF 层, 说明反应完成。将反应产物 COF@NF 放置压力机上, 用 10 MPa 的力压平其表面的粗糙部分, 保存至手套箱中备用。

1.2 结构和形貌表征

利用场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM, JEM-6700F 型), 进行材料形貌及元素分布的表征。用光学显微镜(LW750LJT, 上海中伟), 对材料的宏观形貌进行进一步的表征。使用德国 Bruker 生产的粉末 X-射线衍射仪(Powder X-Ray Diffraction, PXRD, D8 ADVANCE)分析材料

的物相及结晶性, 其中 Cu-K α 为靶源, 管电流与电压分别为 300 mA 和 50 kV。利用傅里叶红外光谱仪分析材料表面的官能团, 其中测试范围为 500—4 000 cm^{-1} 、分辨率 4 cm^{-1} 、扫描次数 2—4 次。通过使用 X-射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, 英国 FEI Thermo, Escalab 250 Xi)测试电子的结合能, 得到材料的元素化合状态及化学成分。

1.3 电化学测试

1.3.1 半电池的组装和测试

CR 2032 扣式半电池的组装在充满氩气的手套箱中进行。以 COF@NF 和空白 NF 作为工作电极, 以锂片作为对电极和参比电极。电解液为添加质量分数 2% LiNO_3 的醚类溶液, 而醚类溶液由 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)溶解于体积比为 1:1 的 1,3-二氧戊环和 1,2-乙二醇二甲醚(DOL/DME)溶液组成。隔膜型号为 Celgard 2400, 其直径为 19 mm。组装完成的 COF@NF-Li 和 NF-Li 半电池在蓝电系统下进行性能测试, 其中库伦效率(CE)测试条件为面容量 1 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电流密度 3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、恒流放电 1/3 h、恒流充电到 0.6 V, 成核过电位的测试为在 0.01 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下放电 3 h。

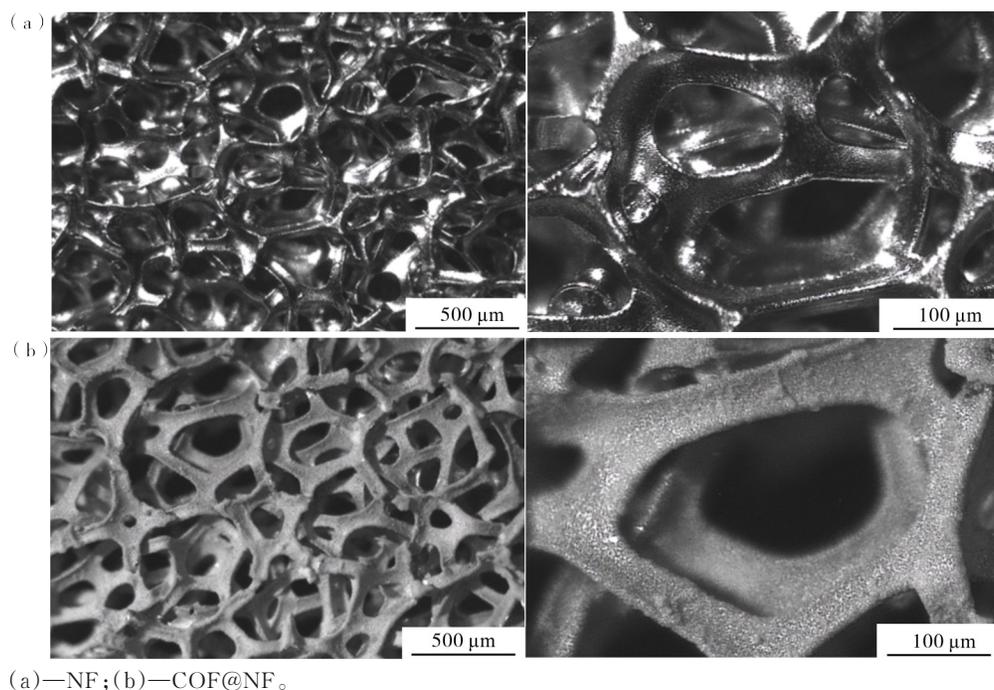
1.3.2 对称电池的组装和测试

为研究不同宿主对锂沉积/剥离的稳定性的影响, 使用对称电池进行性能测试。将组装好的半电池在较小的电流(0.1 mA)下恒流放电 60 h, 小的电流密度是为了锂金属能够均匀的沉积在宿主材料上, 从而得到容量为 6 mAh 的 Li//Li 对称电池, 随后进行对称电池的性能测试。测试是在一定的电流密度和面容量(小于 6 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$)下进行的, 恒流充电的时间相同。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

为了初步证实反应后 COFs 均匀分布在 NF 上, 使用光学显微镜进行材料表面的观察, 结果如图 1 所示。从图 1 可见, 空白 NF 的表面具有强烈的金属光泽, 而在 COF@NF 表面粗糙并未观察到金属光泽。表明, 经 COFs 修饰后泡沫镍表面的金属光泽被覆盖住, 这可以初步的证实 COFs 修饰了 NF 表面, 使得 NF 表面变得粗糙。



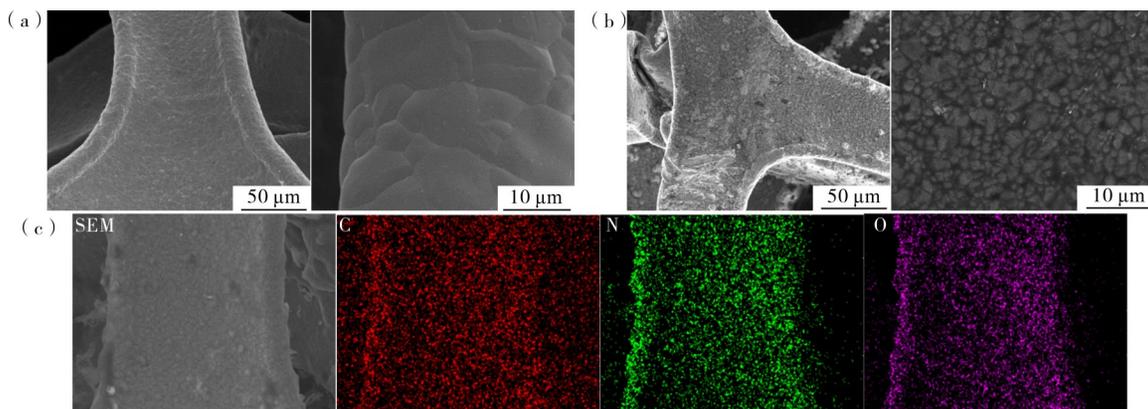
(a)—NF;(b)—COF@NF。

图1 原始NF和COF@NF的光学显微镜图

Figure 1 Optical microscope image of original NF and COF@NF

为了进一步证实NF表面有稳定物质沉积,对COF@NF和NF的表面形貌进行观测,结果如图2所示。从图2可见,原始NF的表面光滑无杂质,而COF@NF表面出现了明显的颗粒感。说明,反应

后COF沉积在了NF的表面。同时,从图2的COFs元素能谱图可以发现,元素C、N和O在泡沫镍表面均匀分布。进一步证明,COFs在NF表面成功聚合。



(a)—NF的SEM图;(b)—COF@NF的SEM图;(c)—元素分布图。

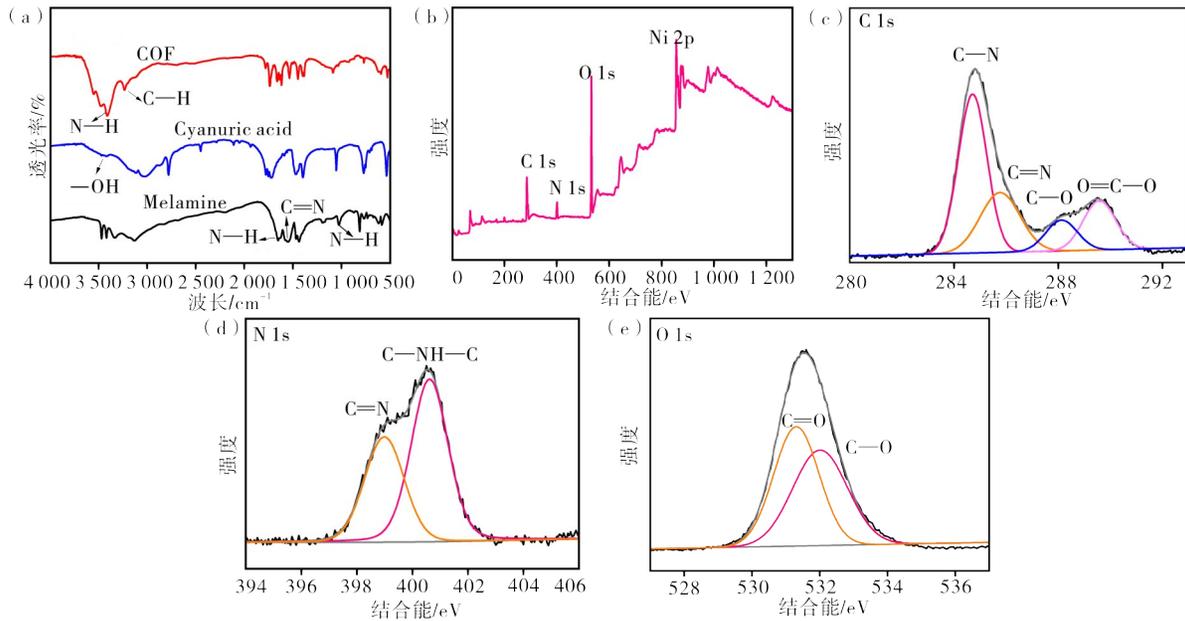
(a)—SEM image of NF;(b)—SEM image of COF@NF;(c)—elemental distribution spectra.

图2 原始NF和COF@NF的SEM图及元素分布图

Figure 2 SEM and elemental distribution spectra of the original NF and COF@NF

图3为COFs结构分析图。从图3(a)可见,COFs和单体的骨架均为三嗪环,在中低波段二者的特征吸收峰基本相同,而在高波段的特征吸收峰发生了明显的变化。这是由于COFs结构中不存在酚的—OH特征峰,而在波段数 $3\ 400\text{—}3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的—NH—强特征吸收带^[21]。表明,仲胺键存在于COFs中。从图3(b)COFs的全谱中可以发现,COFs基本组成元素为C、N、O,其中的Ni是基底部分,这与EDS能谱的结果是相同的。从图

3(c)C1s谱可见,在284.7、285.8、288.2和289.8 eV处存在衍射峰,分别对应COFs中的C—N键、C=N键、C—O键和O=C—O键。从图3(d)N1s图谱可见,在398.2和400.8 eV处存在两个衍射峰,分别对应于COF中三嗪环的C=N键和新生成的C—NH—C键。从图3(e)O1s谱图可见,在531.2 eV处存在衍射峰,对应于COFs中的C=O键,而C—O键为COFs中的悬键C—OH。



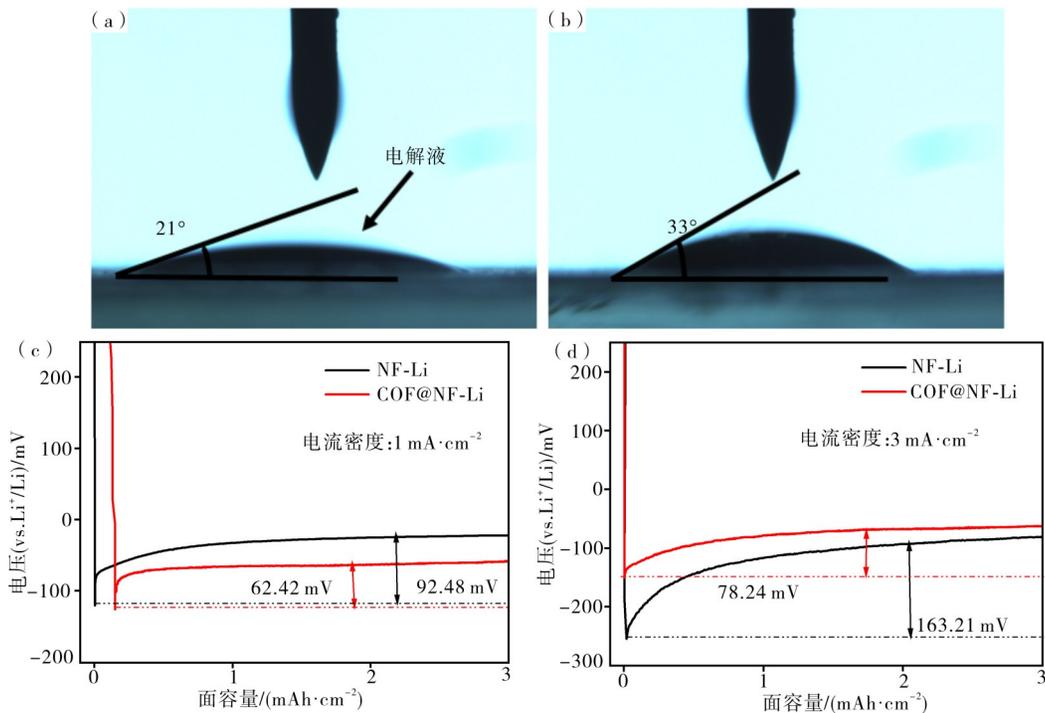
(a)—COF 及单体的红外光谱;(b)—COF 的 XPS 全谱;(c)—O1s 的高分辨率光谱;(d)—N1s 的高分辨率光谱;(e)—O1s 的高分辨率光谱。
 (a)—FT-IR spectra of COF and monomer; (b)—XPS full spectrum of COF; (c)—high resolution spectrum of C1s; (d)—high resolution spectrum of N1s; (e)—high resolution spectrum of O1s.

图3 COF 的结构分析图

Figure 3 Structure analysis diagram of COF

为研究 COF@NF 和 NF 骨架与电解液之间的润湿性,可通过接触角实验进行验证,结果如图 4 所

示。从图 4(a)和(b)可见,COF@NF、NF 与电解液之间的润湿角分别为 21°和 33°。说明,COF 层增加



(a)—COF@NF 接触角;(b)—NF 接触角;(c)—电流密度为 1 mA·cm⁻² 时的成核过电位;(d)—电流密度为 3 mA·cm⁻² 时的成核过电位。

(a)—contact angle of COF@NF; (b)—contact angle of NF; (c)—current density of 1 mA·cm⁻²; (d)—current density of 3 mA·cm⁻².

图4 COF@NF 和 NF 与电解液的接触角和成核过电位的比较

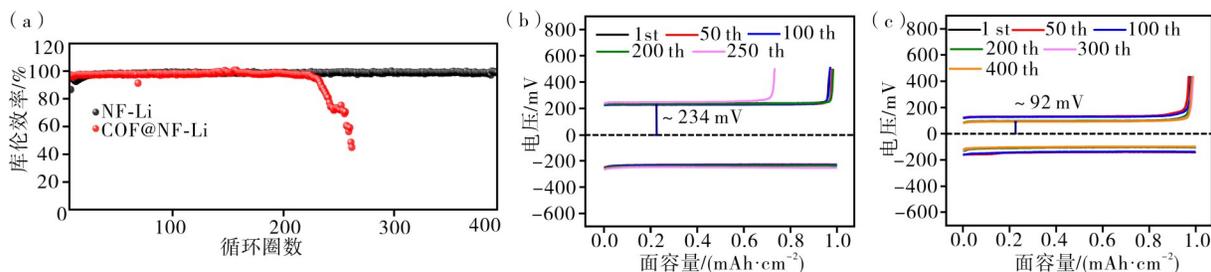
Figure 4 Comparison of contact angles with electrolyte and nucleation overpotential of COF@NF and NF

了基底与电解液的润湿性,提高了基底与锂金属的亲合力,对于Li金属的均匀沉积有一定的改善。另外,成核过电位也是直观判断亲锂性的一项指标^[22],其大小为曲线中放电的最低点电压和之后稳定的电压的差值。从图4(c)和(d)可见:在电流密度为 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,COF@NF-Li半电池的成核过电位为 62.42 mV ,而NF-Li半电池的成核过电位为 92.48 mV ;当增加电流密度到 $3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,COF@NF-Li的成核过电位仍小于NF-Li。说明,经COF修饰NF表面后,基底的亲锂性得到了提高。有研究表明^[14],吡啶和吡咯氮原子是亲锂位点,可以引导均匀的锂成核。此外,t-COFs具有丰富的N含量,这也是其具有亲锂性的一个依据。

2.2 电化学性能测试

为了评估在重复的电镀/剥离过程中Li金属的

可逆性,测试了不同基底上半电池的CE,结果如图5所示。从图5(a)可见,在 $1.0\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的面容量和 $3.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,COF@NF-Li半电池能够稳定循环400圈,且平均库伦效率为 98.86% 。然而,NF-Li半电池在循环200圈后库伦效率开始下降,继续到250圈后库伦效率下降至 40% 以下。从图5(b)不同循环下的容量-电压曲线可见,NF-Li半电池具有较大的极化电压(234 mV),循环250圈后其容量衰减至 $0.7\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。表明,在NF表面有枝晶和“死”锂生成,从而导致NF界面条件逐渐恶化和亲锂位点的缺乏,于是造成锂的剥离容量降低和电压极化增加。从图5(c)可见,COF@NF半电池保持着稳定的锂剥离量,且具有较小的电压极化。说明,COF@NF对锂枝晶有一定的抑制作用。



(a)—COF@NF 和 NF 半电池的 CE; (b)—NF-Li 半电池的过电位; (c)—COF@NF-Li 半电池的过电位。

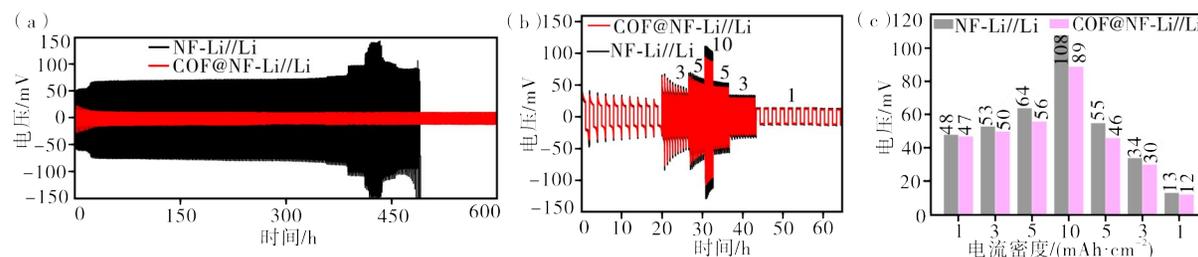
(a)—the CE of COF@NF and NF half-cells; (b)—NF-Li overpotential of half cell after cycling; (c)—COF@NF-Li overpotential of half cell after cycling.

图5 COF@NF-Li及NF-Li半电池性能对比

Figure 5 Performance comparison of COF@NF-Li and NF-Li half-cells

为了评估不同电极的循环稳定性,分别组装NF-Li//Li和COF@NF-Li//Li对称电池。图6为COF@NF-Li及NF-Li对称电池性能对比结果。从图6(a)可见,在电流密度 $1.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、容量 $1.0\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,开始循环时COF@NF-Li//Li对称电池的过电位较大。这是由于开始循环时生成固态电解质界面膜(SEI),导致过电位较大。但是,随着循环的继续,过电位逐渐降低直至保持在 20 mV ,且可稳定循环 600 h 。对于NF-Li//Li对称电池,在循环开始时过电位就比较大,随着循环的继

续,过电位持续增加直至短路。这是由于NF的疏锂性,导致NF-Li//Li对称电池在循环过程中生成枝晶,随着循环的继续,枝晶断裂并形成了“死”锂,阻碍了Li离子的传输,从而导致电池的极化电位逐渐增大^[23]。利用对称电池的倍率性能,对不同阳极宿主的性能进行进一步分析。从图6(b)和6(c)可见,当容量固定为 $1.0\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,随着电流密度从 $1.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $10.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 再降低到 $1.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,COF@NF-Li//Li对称电池的过电位始终都低于NF-Li//Li对称电池。说明,经COFs



(a)—长循环性能图; (b)—倍率性能图; (c)—过电位。

(a)—long-cycle performance; (b)—rate performance; (c)—overpotential.

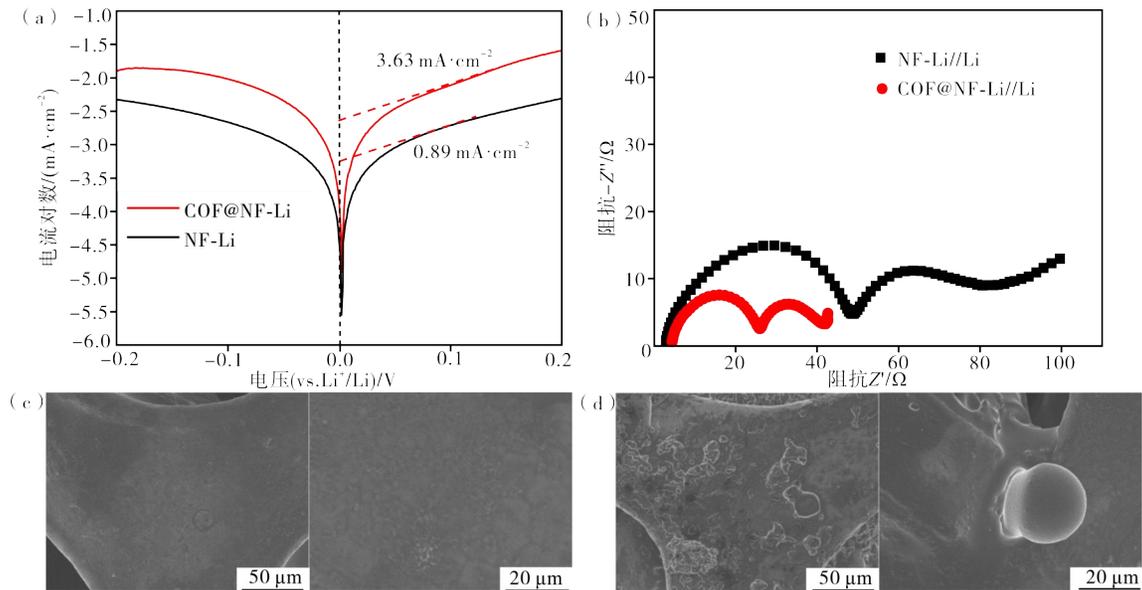
图6 COF@NF-Li及NF-Li对称电池性能对比

Figure 6 Performance comparison of COF@NF-Li and NF-Li symmetric cells

修饰后,锂金属电镀/剥离的性能有了一定的提升。综上所述可知,COFs在一定程度上调节了 Li^+ 的沉积过程,抑制了锂枝晶的产生。

为研究 Li^+ 的传输动力学,还进行了对称电池的 Tafel 测试,结果如图 7 所示。从图 7(a)可见,COF@NF-Li 电极的电镀/剥离交换电流密度为 $3.63 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,而 NF-Li 电极的交换电流密度仅为 $0.89 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这也进一步证实, Li^+ 在 COF@NF-Li 电极快速沉积。从图 7(b)的对称电池电化学阻抗

图谱可以看到,COF@NF-Li//Li 对称电池的界面电阻为 25Ω ,而 NF-Li//Li 的界面阻抗是 COF@NF-Li//Li 对称电池的 2 倍。表明,界面电阻高不利于 Li^+ 的均匀沉积^[24]。电池循环 10 圈后将电池拆开,取出宿主材料进行 SEM 表征。从图 7(c)和 (d)可见,COFs 修饰过的泡沫镍表面光滑未见枝晶,而没有修饰过的泡沫镍表面粗糙且有枝晶产生。说明,t-COFs 修饰的泡沫镍基底对于锂沉积/剥离的循环稳定性确实有较好的提升。



(a)—塔菲尔曲线;(b)—阻抗对比;(c)—COF@NF 的 SEM 图;(d)—NF 的 SEM 图。
(a)—the Tafel curve; (b)—Impedance comparison; (c)—SEM of COF@NF; (d)—SEM of NF.

图 7 对称电池的塔菲尔、阻抗图谱和循环后电极的 SEM 图

Figure 7 Tafel, impedance spectrum and SEM image of electrode after cycle of symmetrical cell

3 结论

本文采用在泡沫镍表面生成亲锂三嗪基 COF 修饰层的方法抑制锂枝晶的生长。结果表明,在面容量为 $1.0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电流密度为 $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,COF@NF-Li 半电池能够稳定循环 400 h,并且具有较低过电位。此外,在面容量 $1.0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和电流密度 $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下,对称电池也表现出较好的长循环能力。同时,COF@NF-Li//Li 对称电池具有高的交换电流密度,有利于 Li^+ 的快速均匀传输。说明,该方法对于抑制枝晶的生长是有效的,值得进行更深入的研究。

参考文献:

[1] LYU T, LUO F, WANG D, et al. Carbon/lithium composite anode for advanced lithium metal batteries: Design, progress, in situ characterization, and perspectives [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12

(36): 2201493.

[2] SUN Y, ZHAO W, WANG X, et al. Progress of carbon and metal-based three-dimensional materials for dendrite-proof and interface-compatible lithium metal anode [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 598, 153785.
[3] 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.
[4] SCROSATI B. History of lithium batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(7-8), 1623-1630.
[5] ZHAMU A, CHEN G, LIU C, et al. Reviving rechargeable lithium metal batteries: enabling next-generation high-energy and high-power cells [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(2):5701-5707.
[6] ZHU Y, HE X, MO Y. Strategies based on nitride materials chemistry to stabilize Li metal anode [J].

- Advanced Science, 2017, 4(8): 1600517.
- [7] LUO Y, LI T, YANG X, et al. Morphology selection kinetics of Li sphere via interface regulation at high current density for pragmatic Li metal batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 12(7): 2103503.
- [8] SUN Z, LIU M, ZHU Y, et al. Issues concerning interfaces with inorganic solid electrolytes in all-solid-state lithium metal batteries [J]. Sustainability, 2022, 14(15): 9090.
- [9] PARK K, SONG J, LEE K T. Fast charging lithium metal batteries with liquid and solid-state electrolytes [J]. Batteries & Supercaps, 2023, 6(12): e202300344.
- [10] KRAUSKOPF T, RICHTER F H, ZEIER W G, et al. Physicochemical concepts of the lithium metal anode in solid-state batteries [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7745-7794.
- [11] XU P, SHUANG Z Y, ZHAO C Z, et al. A review of solid-state lithium metal batteries through in-situ solidification [J]. Science China Chemistry, 2023, 67(1): 67-86.
- [12] XIA S, YANG C, JIANG Z, et al. Towards practical lithium metal batteries with composite scaffolded lithium metal: an overview [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6(6): 198.
- [13] ROSSO M, BRISSOT C, TEYSSOT A, et al. Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(25): 5334-5340.
- [14] LI Y, LI Y, ZHANG L, et al. Lithiophilicity: The key to efficient lithium metal anodes for lithium batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 77: 123-136.
- [15] FAN Y, LI H, HE X, et al. In situ grown MnO₂ nanoflower arrays on Ni foam (MnO₂@NF) as 3D lithiophilic hosts for a stable lithium metal anode [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(8): 10034-10044.
- [16] ZHAO F, ZHOU X, DENG W, et al. Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes [J]. Nano Energy, 2019, 62: 55-63.
- [17] ZHOU S, MENG X, FU C, et al. Lithiophilic magnetic host facilitates target-deposited lithium for practical lithium-metal batteries [J]. Small, 2023, 19(21): 2207764.
- [18] WANG J, WANG M, CHEN F, et al. In-situ construction of lithiophilic interphase in vertical micro-channels of 3D copper current collector for high performance lithium-metal batteries [J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 22-27.
- [19] LU Z, LIANG Q, WANG B, et al. Graphitic carbon nitride induced micro-electric field for dendrite-free lithium metal anodes [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(7): 1803186.
- [20] YUE L, WANG X, CHEN L, et al. In situ interface engineering of highly nitrogen-rich triazine-based covalent organic frameworks for an ultra-stable, dendrite-free lithium-metal anode [J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(3): 1117-1131.
- [21] CAMILLERI-RUMBAU M S, SOLER-CABEZAS J L, CHRISTENSEN K V, et al. Application of aquaporin-based forward osmosis membranes for processing of digestate liquid fractions [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 583-592.
- [22] YAN K, LU Z, LEE H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth [J]. Nature Energy, 2016, 1(3): 16010.
- [23] CHEN K H, WOOD K N, KAZYAK E, et al. Dead lithium: Mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(23): 11671-11681.
- [24] 金盾, 陆越, 余喻天, 等. 电化学阻抗技术在固体氧化物燃料电池中的应用 [J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2): 220-233.

Preparation of COF@NF as a Host Material and Its Inhibition of Lithium Dendrites

YANG Qian, LI Yunyong*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: At present, the development of lithium-ion batteries is limited by energy density, which lead to the difficulty of developing more than 300 Wh·kg⁻¹ lithium-ion batteries. Thus, researchers have to find new anode materials to replace the conventional graphite anode. Lithium metal has the advantages of a theoretical specific capacity of up to 3 860 mAh·g⁻¹, the lowest chemical reduction potential (-3.04 V vs standard hydrogen electrode), and low density (0.53 g·cm⁻³), which makes

it an ideal anode material for the next generation of lithium-sulfur and lithium-air batteries. However, due to the "host-free" nature of lithium metal, batteries often face challenges such as volume expansion and difficult to control lithium dendrite growth during the charge-discharge cycle, which greatly hinders the practical use of lithium metal anode. Studies have shown that constructing a lithium-philic interface to induce uniform deposition of lithium metal is an effective method to solve the above problems. At the same time, the three-dimensional structure can significantly reduce the absolute current density of the battery, which is helpful for the stable cycle of the battery at high current. In this paper, the surface of nickel foam was modified by using triazine-based organic framework materials (t-COFs) as a lithium-philic interface, and the modified nickel foam was used as the host of lithium metal anode to inhibit the growth of dendrites. The results show that the t-COF@NF-Li half cell can cycle stably for 400 cycles while maintaining a high average coulomb efficiency and low voltage polarization under a current density of $3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a deposition capacity of $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$. Additionally, the t-COF@NF-Li//Li symmetric cell can cycle stably for 600 h and maintain a small overpotential of 20 mV under a current density of $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a deposition capacity of $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$. The excellent electrochemical properties indicate that it is feasible to construct a lithium-philic interface on the foam nickel skeleton for inhibiting the formation of lithium dendrites, and this method holds great significance for constructing high-performance lithium metal batteries.

Keywords: lithium metal anode; lithium dendrites; host materials; COFs layer; cyclic stability; three-dimensional structure; lithiophilic interface; long cycle

(学术编辑:常成)