

基于碳酸酯电解液的锂金属负极界面调控

冉 琴^{1,2},汪靖伦^{1,2},唐安平²

(1.湖南科技大学 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室,湖南 湘潭 411201;

2.湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

摘要 传统碳酸酯电解液体系由于具有较高的离子电导率、良好的石墨负极成膜性、以及较宽的电化学窗口等优点,已经广泛应用于商业锂离子电池。然而,碳酸酯电解液对锂金属负极成膜性差,其分解产物烷基碳酸锂及其聚合物难以阻止锂枝晶在锂金属表面的持续聚集。因此,构建良好的固态电解质界面膜是实现高能量密度锂金属电池体系应用所亟待解决的关键问题之一。综述了基于碳酸酯电解液的锂金属负极界面调控最新研究进展,主要介绍盐类、功能添加剂、共溶剂体系对界面调控作用及对电池性能的影响,重点探讨含 Li_3N 和 LiF 等组分的界面膜形成及作用机制。最后,对基于碳酸酯电解液的锂金属电池研究趋势和应用前景进行了展望,尤其为构建以锂金属为负极、高容量高电压材料为正极的电池体系提供可行途径。

关键词 锂金属负极;碳酸酯电解液;界面调控;功能添加剂

中图分类号 O646.6

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Interfacial Regulation of Lithium Metal Anode in Carbonate-Based Electrolytes

RAN Qin^{1,2}, WANG Jinglun^{1,2}, TANG Anping²

(1.Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Functional Molecule, Ministry of Education, Xiangtan 411201, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract The LiPF_6 -carbonate electrolyte system has been widely used in commercial lithium-ion batteries because of its high ionic conductivity, good film-forming properties for graphite anode, and wide electrochemical window. However, LiPF_6 -carbonate electrolyte has poor film-forming properties for lithium metal anode, and the decomposition products including lithium alkyl carbonate and its polymer can not prevent the continuous accumulation of lithium dendrites on the surface of lithium metal. Therefore, the construction of a good solid electrolyte interface film is one of the key challenges to realize the practical application of high energy density lithium metal battery system. This review documented the latest research progress of interface regulation based on carbonate electrolyte for lithium metal anode. The effects of salts, functional additives, co-solvents systems on interface regulation and battery performance were introduced elaborately, and the formation mechanism of interfacial films containing Li_3N and LiF were summarized in detail. Finally, the research trends and application prospects of lithium metal batteries based on carbonate

收稿日期:2020-09-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21202165);湖南科技大学博士启动项目(E518B1)资助

通讯作者:汪靖伦,男,汉族,博士,副研究员,研究方向:电化学储能材料与器件, E-mail:jlwang@hnust.edu.cn.

electrolyte were described, especially for the construction of high energy density batteries with lithium metal as negative electrode and high-capacity and high-voltage materials as positive electrode.

Key words Lithium metal anode; carbonate electrolyte; interface regulation; functional additives

0 引言

随着锂离子电池在便携式电子设备和电动汽车中的深入应用,迫切需要进一步提高其能量密度^[1]。锂金属负极由于具有较高的理论比容量($3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和较低的电化学电位(-3.04 V vs 标准氢电极)被认为是下一代储能系统的“圣杯”^[2-4]。以锂金属为负极,匹配转换型正极(如 S 或 O_2)构成的 Li/S 和 Li/ O_2 电池体系能量密度分别可高达 650 和 $950 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$, 匹配插层型高电压过渡金属氧化物正极构成的电池体系能量密度可达 $440 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[5]。其中,最新报道的 Li/NCM523 软包电池能量密度可达 $340 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$ ^[6], 该电池体系也被认为是实现高能量密度锂金属电池应用的可行途径。

然而,锂金属负极却存在锂枝晶的不定型生长^[7]、与电解液的持续反应导致电解液消耗和库伦效率低^[8]、体积膨胀导致固态电解质界面(SEI)膜断裂^[9]等方面的缺陷,从而导致锂金属电池循环寿命减短和安全问题,使锂金属电池的实际应用面临巨大挑战。近年来,各种策略被报道来提高锂金属负极的性能,如:(1) 设计合成新型电解液和功能添加剂^[10,11]; (2) 构建人工 SEI 膜(包括无机 SEI 膜^[12]、有机 SEI 膜^[13]和复合 SEI 膜^[14]); (3) 开发三维锂宿主结构^[15,16]和复合电极^[17,18]; (4) 制备固态电解质^[19,20]等。构建人工 SEI 膜有利于缓解电解液与锂负极的副反应,设计三维锂宿主结构和复合电极在一定程度上可有效抑制锂负极的体积膨胀,但构建人工 SEI 膜和设计三维锂宿主结构工艺复杂,不利于大规模生产;固态电解质虽然能较好抑制枝晶的形成,但其离子电导率较低^[21]。相比较而言,新型电解液和功能添加剂的开发适用于现有电池体系,具有方便和经济的特点,同时有望抑制枝晶的生长、使电池展现出较好的循环性能。

一般而言,电解液体系可分为两类,醚类电解液和碳酸酯类电解液。醚类电解液对锂金属负极有较好的钝化作用,但是在常规锂盐浓度条件下却不能应用于高电压的电池体系;碳酸酯类电解液具有较好的锂盐溶解性、高离子电导率、耐氧化分解性等优点,但其分解产物不能在锂金属表面形成稳定致密的 SEI 膜。通过电解液和功能添加剂的开发实现锂金属负极界面调控逐渐成为研究热点,界面调控对构建更加坚固、均匀的 SEI 膜至关重要,而良好的 SEI 膜可显著增强电池寿命和提高循环效率。采用各种方法和手段构建以下五种界面膜可显著提高锂金属电池的性能:(1) 形成有机/无机复合的 SEI 膜;其中“硬”无机结构能抑制枝晶的生长,“软”有机结构能提高 SEI 膜的弹性和坚固性^[22,23]; (2) 形成含 LiF 的 SEI 膜;含 LiF 的界面不但可有效抑制电解液分解,还能增加 SEI 膜的强度(剪切模量 55.1 GPa)^[24,25]; (3) 形成含 Li_3N 的 SEI 膜; Li_3N 不仅对强还原性的锂金属热力学稳定,同时还具有较好的锂离子传导能力(6 mS cm^{-1})^[26]; (4) 形成以无机成分为主的盐-阴离子衍生 SEI 膜,可有效减少电解液与锂金属的副反应^[27]; (5) 通过静电屏蔽作用形成锂均匀沉积界面^[28-30]。因此,为实现锂金属负极和高电压钴酸锂(LiCoO_2)/镍钴锰($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$)三元等正极材料构成的高能量密度锂金属电池体系,基于碳酸酯电解液的界面调控显得尤为重要。本文从新型电解液溶剂体系、功能添加剂分子角度综述了其对碳酸酯电解液的锂金属负极界面调控,具体从盐类、功能添加剂、共溶剂体系三个方面介绍其在碳酸酯电解液中的界面调控及对电池性能的影响。最后,根据电解液调控的研究现状,对锂金属电池在碳酸酯电解液中的发展趋势进行了展望。

1 盐类添加剂

1.1 硝酸盐类添加剂

硝酸锂(LiNO_3)是锂金属电池中一种“神奇”电解液添加剂, LiNO_3 的添加有助于形成含快速锂传导性 Li_3N 的 SEI 膜,从而提高锂金属负极的循环稳定性。但是, LiNO_3 在碳酸酯电解液中溶解性十分有限,如在 1 M LiPF_6 -碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)基电解液中 LiNO_3 的溶解度仅为 800 ppm (相当于 0.012 M)^[31],因此,增加 LiNO_3 在碳酸酯电解液中溶解性成为了研究的热点。近年,各种策略被报道用来

提高 LiNO_3 在碳酸酯电解液中的含量,其中包括开发助溶剂、共溶剂、吸附缓释等方法,表 1 中总结了利用上述各种方法在碳酸酯电解液中增加硝酸盐含量后的锂金属电池性能。

表 1 硝酸盐添加剂在锂金属电池中的性能

Electrochem.system	Electrolyte	Voltage/V	Discharge retention/%	Ref.
Li/LiFePO ₄	1 M LiPF ₆ -EC:DEC(1:1, by vol.) + 0.2 wt% CuF ₂ + 1.0 wt% LiNO ₃	2.5-4.0	80(0.5 C, 400 cycles)	32
Li/NCM811	1 M LiPF ₆ -EC:DEC(1:1, by vol.) + 0.5 wt% Sn(OTf) ₂ + 5 wt% LiNO ₃	3.0-4.3	89.6(0.5 C, 130 cycles)	33
Li/LiFePO ₄	1 M LiPF ₆ -FEC:DMC:DME(3.5:3.5:3, by vol.) + 1.1 wt% LiNO ₃	2.5-4.0	80.8(1 C, 1000 cycles)	34
Li/NCM622	1 M LiFSI-FEC:GBL(1:2, by vol.) + 0.3 M LiNO ₃	2.6-4.4	80(0.5 C, 100 cycles)	35
Cu/LiFePO ₄	1 M LiDFOB-TEP:EC:DMC(8.4:8.4:83.2, by vol.) + 0.2 M LiNO ₃	2.0-4.0	20(0.25 C, 65 cycles)	36
Cu/NCM111	1 M LiPF ₆ -EC:DEC(1:1, by vol.) + 0.5 M KNO ₃	2.5-4.3	40(0.1 C, 50 cycles)	39
Li/S@PAN	1 M LiPF ₆ -EC:DMC:EMC + 25 vol.% FEC + 0.1 M KNO ₃	1.0-3.0	92(0.1 C, 100 cycles)	40
Li/Li[Ni _{0.73} Co _{0.05} Mn _{0.15} Al _{0.02}]O ₂	0.8 M LiTFSI-0.2M LiDFOB-0.05 M LiPF ₆ -EMC:FEC(3:1, by vol.) + 0.1 M Mg(NO ₃) ₂	2.7-4.3	80(0.5 C, 1000 cycles)	41

Zhang 等^[32]在 1 M LiPF₆-EC:DEC(1:1, by vol.)电解液中加入 0.2 wt% CuF₂ 助溶剂后可使 LiNO₃ 的溶解度达 1 wt%,这是由于 Cu²⁺ 与 NO₃⁻ 的配位作用大于 Li⁺ 与 NO₃⁻,从而增大 LiNO₃ 在碳酸酯电解液中的溶解度。实验结果表明, LiNO₃ 在 1.4 V 时可优先还原而形成含 LiN_xO_y 和 Li₃N 组分的稳定界面膜,从而有效地提高锂金属电池的性能。在上述电解液体系中, Li/LFP 电池在充电倍率 0.3 C 放电倍率 0.5 C、测试电压为 2.5-4.0 V 的条件下, 400 周循环后的容量保持率可达 80%,效率为 99.8%(如图 1(a)所示)。

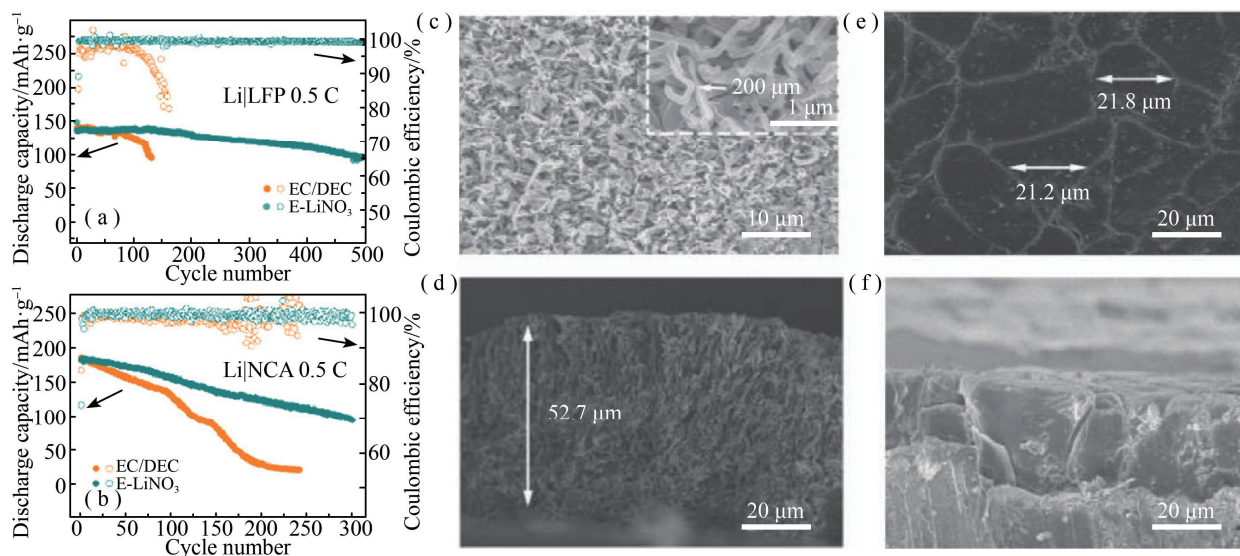


图 1 (a) Li/LFP 和 (b) Li/NCA 电池在有/无 LiNO₃ 电解液中的循环性能^[32]; 在无 (c, d)/有 (e, f) Sn(OTf)₂ 和 5 wt% LiNO₃ 电解液中, Li 沉积形态的俯视图和横截面的 SEM 图像^[33]

Li/LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) 电池在充放电倍率 0.5 C、测试电压 3.0-4.3 V 的条件下, 300 周循环后的容量保持率为 53%, 而对照电解液体系中 Li/NCA 电池在 200 周循环后的容量保持率仅为 13%(如图 1(b)所示)。此外, Sn(II) 作为助溶剂可以提供额外的路易斯酸性位点, Lu 等^[33]在 1 M LiPF₆-EC:DEC(1:1, by vol.) 电解液中加入 0.5 wt% Sn(OTf)₂ 和 5 wt% LiNO₃, Sn²⁺-NO₃⁻ 的溶剂化配位结构能显著优化 SEI 组成。如图 1(c), 1(d) 所示, 在 1 M LiPF₆-EC:DEC 电解液中观察到高弯曲度条状的锂枝晶沉积, 由于形成多孔和松散的微观结构, 横截面锂沉积厚度可达 52.7 μm; 而在含有 Sn(OTf)₂-LiNO₃ 电解液中(如图 1(e), (f)所示), 锂沉积的晶粒呈圆盘状, 弯曲度最小(宽约 20 μm), 密集堆积的块状锂横截面厚度约为 25.6 μm。

具有最小曲折度的大块锂沉积可在剥离过程中保持连续电子传导路径,提高锂利用率。在含有 $\text{Sn}(\text{OTf})_2\text{-LiNO}_3$ 的碳酸酯电解液, $\text{Li}/\text{NCM811}$ 电池在测试电压 4.0-4.3 V、充放电倍率 C/2 条件下, 130 周循环后容量保持率 89.6%。

为了提高 LiNO_3 在电解液中的溶解性, 醚类和酯类共溶剂体系的研发也引起了广泛的兴趣。采用乙二醇二甲醚(DME)作为共溶剂, 1 M $\text{LiPF}_6\text{-}$ 氟代碳酸乙烯酯(FEC):碳酸二甲酯(DMC):DME(3.5:3.5:3, by vol.) 电解液可溶解 1.1 wt% LiNO_3 ^[34]。此外, FEC 和 NO_3^- 同时参与溶剂化鞘层, 通过还原分解可诱导其在锂金属表面形成含大量 LiF 和 LiN_xO_y 的 SEI 膜, 从而抑制锂枝晶生长和实现金属锂的均匀沉积。通过原位光学显微镜记录锂沉积过程发现, 在 1 M $\text{LiPF}_6\text{-}$ EC:DEC(1:1, by vol.) 电解液、电流密度 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、0.5 h 充放电的条件下, 锂金属表面形成树枝状和苔藓状的金属锂; 而在 1 M $\text{LiPF}_6\text{-}$ FEC:DMC:DME(3.5:3.5:3, by vol.)+1.1 wt% LiNO_3 的电解液中, 锂表面保持光滑无锂枝晶(如图 2(a)、(b)所示)。使用该含有 FEC 和 LiNO_3 的电解液, Li/LFP 电池在充放电倍率 1 C、测试电压 2.5-4.0 V 条件下, 1000 周循环后容量保持率为 80.8%; 而 Li/LFP 电池在 1 M $\text{LiPF}_6\text{-}$ EC:DEC(1:1, by vol.) 电解液中, 172 周循环后保持率仅为 80%。除了醚类电解液之外, 羧酸内酯和磷酸酯类化合物也可以作为共溶剂以增加 LiNO_3 的溶解性。Jiao 等^[35] 在 1 M LiFSI-FEC:GBL (1:2, by vol.) 电解液中加入 0.3 M LiNO_3 , 溶解的 NO_3^- 可调节 Li^+ 的溶剂化鞘层, 从而调节锂金属负极 SEI 膜的组成和结构。如图 2(c)所示, 在含有 LiNO_3 的电解液中, 锂金属的沉积形貌呈现圆盘状, 该沉积形貌能使未反应的金属锂(“死锂”)最小化, 提高锂金属负极的效率和循环稳定性; 而无 LiNO_3 的电解液中的锂金属沉积形貌为针状, 该形貌对锂枝晶生长非常有利。在 1 M LiFSI-FEC:GBL (1:2, by vol.)+0.3 M LiNO_3 的电解液, Li/Cu 电池在电流密度 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、容量 $1\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下, 200 周循环后效率为 98.8%; $\text{Li}/\text{NMC622}$ 电池在测试电压 2.6-4.4 V、充电倍率 0.33 C 放电倍率 0.5 C 条件下, 在 100 周循环后容量保持率可高达 80%。利用磷酸三乙酯(TEP)对 LiNO_3 良好的溶解性, Lucht 等^[36] 制备了 1 M LiDFOB-TEP:EC:DMC (8.4:8.4:83.2, by vol.)+0.2 M LiNO_3 的电解液体系。通过对循环后电极的原位表面分析表明, LiNO_3 的还原分解可形成含氮物质(NO_3^- 、 NO_2^- 、和 N_3^-), 从而提高电池的循环性能。在 1 M LiDFOB-TEP:EC:DMC (8.4:8.4:83.2, by vol.)+0.2 M LiNO_3 电解液中, Cu/LFP 电池在测试电压 2.0-4.0 V、充放电倍率 C/4 的条件下, 65 周循环后容量低于 20%; 而在无 TEP 和 LiNO_3 的对照电解液中, Cu/LFP 电池 25 周循环后的容量低于 20%。

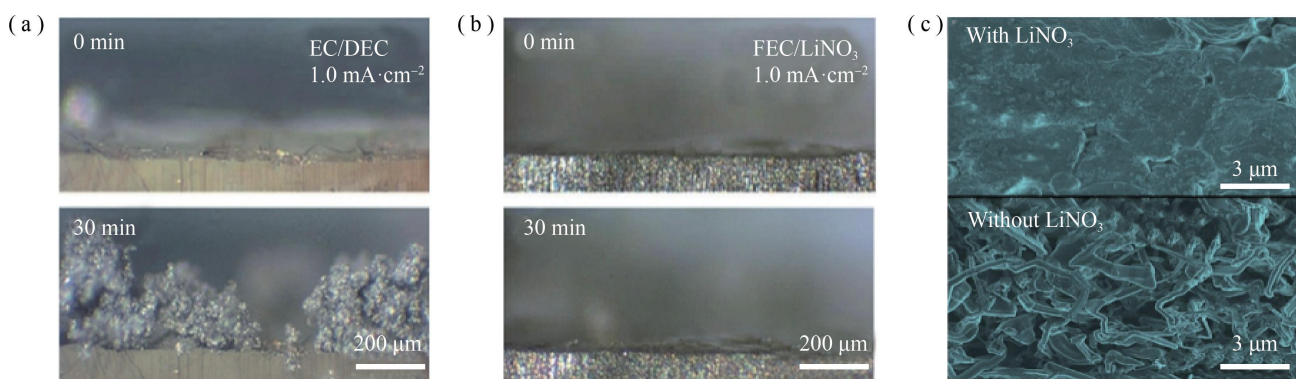


图 2 (a) EC/DEC 和(b) FEC/ LiNO_3 电解液在 $1.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 用原位光学显微镜观察的锂沉积过程^[34];

(c) 锂在铜工作电极上有/无 LiNO_3 电解液的沉积形貌^[35]

吸附缓释的方法是将 LiNO_3 吸附在多孔隔膜或金属表面的高分子涂层中, 随着电池的循环缓释到电解液中, 从而实现电池性能的提高。Wang 等^[37] 将 LiNO_3 预先浸渍沉积到多孔隔膜中, 然后在碳酸酯电解液中缓慢释放, 分解形成含 Li_3N 和 LiN_xO_y 活性成分的保护层, Li_3N 和 LiN_xO_y 保护层使锂金属沉积变得可逆和无枝晶, 通过该方法形成的 SEI 膜可以实现锂金属电极 $10\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $20\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的深度充放电, 并且平均库伦效率大于 98%。Cui 等^[31] 通过将 LiNO_3 和聚偏二氟乙烯-共六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)的混合物在丙酮中刮涂在粗糙的铜箔/锂箔表面, 然后剥离制成 LiNO_3 缓释薄膜(LNO-SRF)(图 3(a))。在 Li 沉积过程中, 可以从电解质溶胀的聚合物凝胶中连续补充 NO_3^- , 以在负极处保持可观的局部 NO_3^- 浓度。因此, 在碳酸酯电解液中有效实现了枝晶抑制和循环稳定性提高。图 3(b)所示, $\text{Li}/\text{NMC111}$

电池在测试电压 2.7-4.3 V、电流密度 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下能稳定循环 250 周循环。最近, Wang 等^[38] 提出了一种在基础电解液 1 M LiPF_6 -EC:DEC(1:1, by vol.) 中制备简单有效的固体-液体共存硝酸锂 (SLC- LiNO_3) 电解液。在 SLC- LiNO_3 电解液中形成了坚固的富含 LiF 的 SEI 膜, 实现了均匀的锂沉积。由于固体 LiNO_3 颗粒的诱导作用, Li^+ 迁移数明显增加。电解液中消耗的 LiNO_3 可通过固体 LiNO_3 的溶解来原位补充。在测试电压 2-4 V, 充放电倍率 1 C 条件下, Cu/LFP 电池在 SLC- LiNO_3 电解液中 85 周循环后容量为 $136 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在可溶解 LiNO_3 电解液中 85 周循环后容量为 $88 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

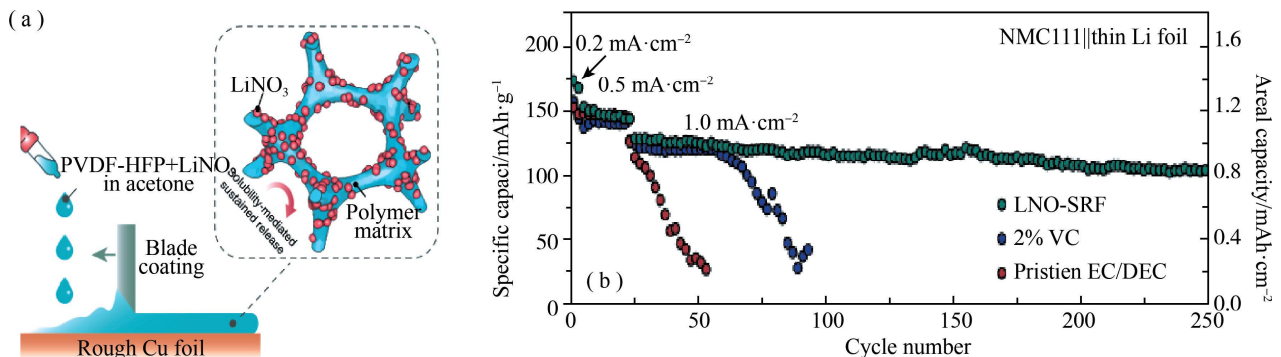


图 3 (a) LNO-SRF 的制备和工作原理; (b) Li/NMC111 电池在 0.5 M LiPF_6 -EC/DEC (pristine EC/DEC)、0.5 M LiPF_6 -EC/DEC-2% VC 或硝酸盐 (LNO-SRF) 作为添加剂的电解液的循环性能^[31]

除了 LiNO_3 , 其它硝酸盐 (如 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 用作电解液添加剂也得到广泛关注。Hwang 等^[39] 在基础电解液 1 M LiPF_6 -EC:DEC(1:1, by vol.) 中加入 0.5 M KNO_3 , 可以观察到致密的无枝晶锂沉积/剥离现象, 从而获得较高的固溶能力和库仑效率。锂沉积形貌和电化学性能的改善主要是由于 K^+ 和 NO_3^- 的协同作用。如 4(a) 所示, 在循环过程中, NO_3^- 还原分解以提供含 Li_3N 组分的 SEI, Li_3N 是良好的 Li^+ 导体; 而 K^+ 的静电屏蔽使锂沉积更为平滑。 KNO_3 也有助于 PF_6^- 的还原分解, 形成含 LiF 的 SEI 成分。在含有 0.5 M KNO_3 电解液, Cu/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电池在电流密度 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量 $1.66 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 60 周循环后平均效率从 85.7% 提升为 96.2%。此外, Chen 等^[40] 通过在 1 M LiPF_6 -EC/DMC/EMC 基础电解液中加入 25 vol.% FEC 和 0.1 M KNO_3 , FEC 和 KNO_3 能够调节锂离子的溶剂化鞘, 利用添加剂与锂金属的自发反应形成一种稳定、杂化 (LiF 和 Li_xO_y) 的界面。此外, K^+ 被吸附在锂负极表面, 并聚集在锂枝晶尖端周围形成静电屏蔽, 从而抑制锂枝晶的生长 (图 4(b))。这种多功能添加剂, 能用于大容量锂硫电池碳酸盐电解液中的高稳定性金属锂。Li-S@PAN 电池在测试电压 1.0-3.0 V、充放电倍率 0.1 C 条件下, 在 100 周循环后容量保持率从 23% 提升到 92%; Li/Cu 电池在电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量 $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, 在 100 周循环后的库仑效率从 70% 提高到 95%。Sun 等^[41] 在 0.8 M $\text{LiTFSI} + 0.2 \text{ M LiDFOB} + 0.05 \text{ M LiPF}_6$ -EMC:FEC(3:1, by vol.) 的电解液体系中加入 0.1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 在电解液中溶解后形成 Mg^{2+} 和 NO_3^- 能改变 Li^+ 的溶剂化结构, NO_3^- 与电解液中多个阴离子组分可有效地形成稳定的 SEI 膜; Mg^{2+} 与溶剂发生配位作用, 从而减少了 Li^+ 周围的溶剂摩尔数。此外, Mg^{2+} 在 Li 金属表面的自发化学反应还原为 Mg 金属, 随后形成亲锂 Li-Mg 合金, 抑制了锂枝晶生长。在 0.1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的电解液中, Li/Li[$\text{Ni}_{0.73}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.02}$]O₂ (NCMA37) 电池在测试电压 2.7-4.3 V、充放电倍率 0.5 C 条件下, 在 1000 周循环后的容量保持率为 80%; 而空白电解液中 Li/NCMA37 电池在 600 周循环后寿命结束 (图 5(a) 所示)。值得一提的是, 在不同倍率条件下, Li/NCMA37 电池在含 0.1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的电解液中性能更有优势, 袋式电池中同样具有较好的循环性能 (图 5(b)、(c) 所示)。

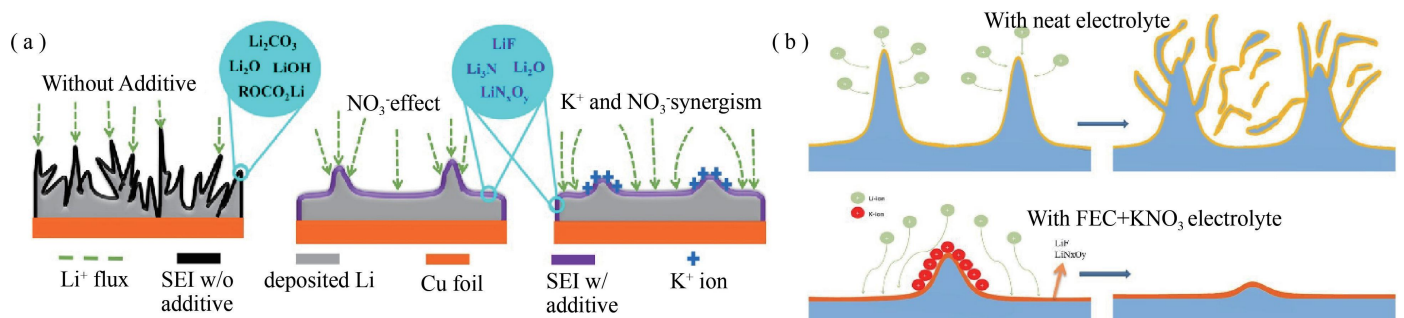


图 4(a) 空白电解液和 KNO_3 电解液中锂沉积过程^[39]; (b) 空白电解液和 FEC+ KNO_3 电解液中锂沉积过程^[40]

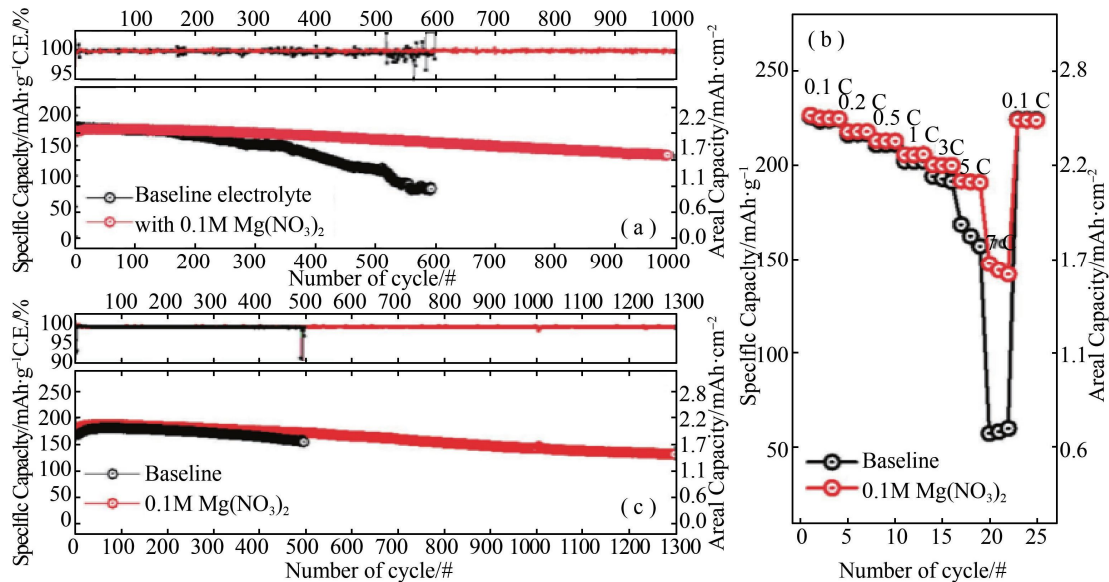


图5 Li/NCMA7 扣式电池在基础电解液和 0.1 M Mg(NO₃)₂ 电解液(a) 循环测试, (b) 不同充放电倍率的电化学性能; (c) Li/NCMA37 袋式电池在基础电解液和 0.1 M Mg(NO₃)₂ 电解液中循环测试^[41]

1.2 含氟锂盐类添加剂

含氟锂盐类添加剂大多是可形成含 LiF 的成膜添加剂,它具有比电解液各组分更低的最低未占分子轨道(LUMO)能级,在充放电过程中能够优先还原参与成膜,从而形成稳定的 SEI 膜保护锂金属负极和抑制电解液的分解。图 6 是一些常见的含氟锂盐类添加剂。

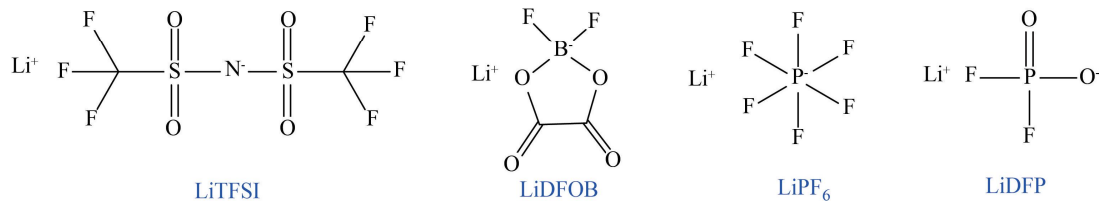


图6 含氟锂盐添加剂结构式

Li 等^[42]利用热稳定的锂盐(LiTFSI, LiDFOB)和高沸点/闪点的有机碳酸盐溶剂(EC, PC)设计了一种新型耐高温电解液。为防止铝集流体腐蚀,还加入了少量的 LiPF₆。结果表明,新型电解液具有优异的高温性能,通过盐和溶剂的协同作用有效地抑制了锂枝晶的形成。图 7(a)中,与空白电解液相比,锂负极在 0.8 M LiTFSI-0.2 M LiDFOB-0.01 M LiPF₆-EC : PC(1 : 1, by vol.)电解液中浸泡 48 h 后 AFM 图像锂表面仅有微小的凸起,证明其形成的 SEI 更加均匀。利用上述电解液, Li/LiCoO₂ 电池在充放电倍率 1 C、测试电压 3.0-4.2 V、测试温度 80 °C 的条件下,100 周循环后容量保持率从 4% 提升为 90%;其在 80 °C 高温下的优异性能,克服了传统锂离子电池的工作温度上限(55-60 °C),有效降低了热失控的风险。

Xu 等^[43]在 0.6 M LiTFSI-0.4 M LiBOB-EC : EMC(4 : 6, by wt.)基础电解液中加入 0.05 M LiPF₆ 添加剂, LiPF₆ 用作添加剂不仅在稳定铝集流体方面起着关键作用,而且还诱导产生了一种富含聚碳酸酯成分的坚固导电 SEI 膜,该 SEI 膜能有效地将死锂与块状锂金属负极结合起来,从而增强界面稳定性。Li/LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂ 电池在电压 2.7-4.3 V、充放电倍率 1 C、温度为 30 °C 的测试条件下,500 周循环后容量保持率为 97.1%;在温度为 60 °C 的测试条件下,400 周循环后容量保持率为 90%。而在无 0.05 M LiPF₆ 添加剂的电解液中, Li/LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂ 电池在温度为 30 °C 的测试条件下,450 周循环后容量保持率为 74.5%;当温度为 60 °C 时,电池在 213 周循环后终止稳定循环(图 7(b)所示)。

Xu 等^[44]在基础电解液 1 M LiPF₆-EC : DEC(1 : 1, by wt.)中加入 0.15 M 二氟磷酸锂(LiDFP), LiDFP 作为添加剂时能够优先还原,在锂金属负极上形成一层稳定的富含 LiF 和磷酸盐的 SEI 膜,抑制锂枝晶生长。Li/Li 电池在含有 0.15 M LiDFP 电解液中稳定循环寿命从 90 h 提升到 200 h; Li/Cu 电池的平均效率也从 84.6% 提高到 95.2%。此外,含 LiDFP 添加剂的电解液为提高 Li/NCM111 电池循环稳定性也有显著效果。

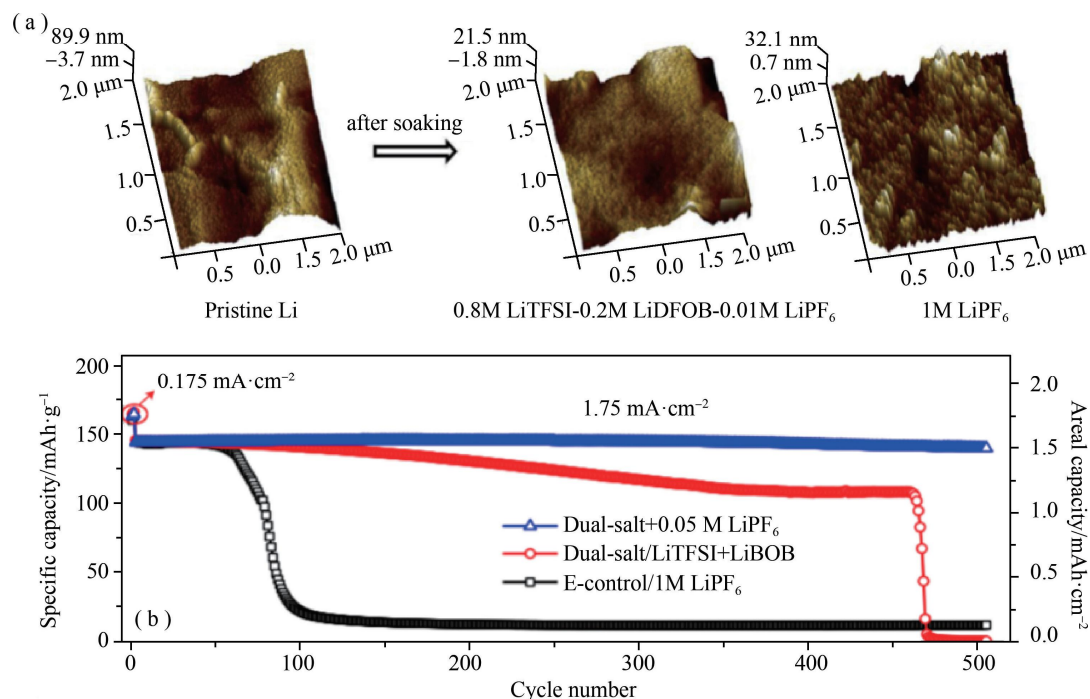


图 7 (a) Li 负极在不同电解液中浸泡 48 h 后的 AFM 图像^[42]; (b) Li/NMC 电池在不同碳酸盐电解质的循环性能, 温度 30 °C^[43]

Zhao 等^[45]通过在传统电解液中加入二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)和 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(HFE)双功能组分,能显著提高电池性能。其中,HFE 能提高 LiCoO₂ 正极材料的性能;LiDFOB 作为成膜添加剂,可以在正极和负极形成稳定的界面。在 1.2 M LiPF₆-0.15 M LiDFOB-FEC : DMC : HFE(1 : 1 : 1, by vol.)电解液中,Li/LiCoO₂ 电池在测试电压 2.75-4.50 V 条件下,300 周循环后容量保持率可高达 84%;而对照电解液在 50 周循环后的容量保持率低于 80%。

1.3 高浓度锂盐

高浓度锂盐电解液通常是指锂盐的浓度超过 2 M 的电解液体系^[46]。与溶剂衍生的 SEI 膜不同,高浓度锂盐形成的是盐-阴离子衍生的 SEI 膜由大量的无机成分组成,使锂负极具有高导电性和致密性,在高浓度锂盐的电解液中可以有效地减少电解液溶剂与锂金属负极之间的副反应^[47]。另外,在充电过程中,高浓度锂盐提供了更多的锂供应,从而延长了电位跃迁的时间,有利于锂均匀沉积。然而,高浓度锂盐降低了电荷传输动力学,增加了电解液的粘度和成本,阻碍了实际应用。

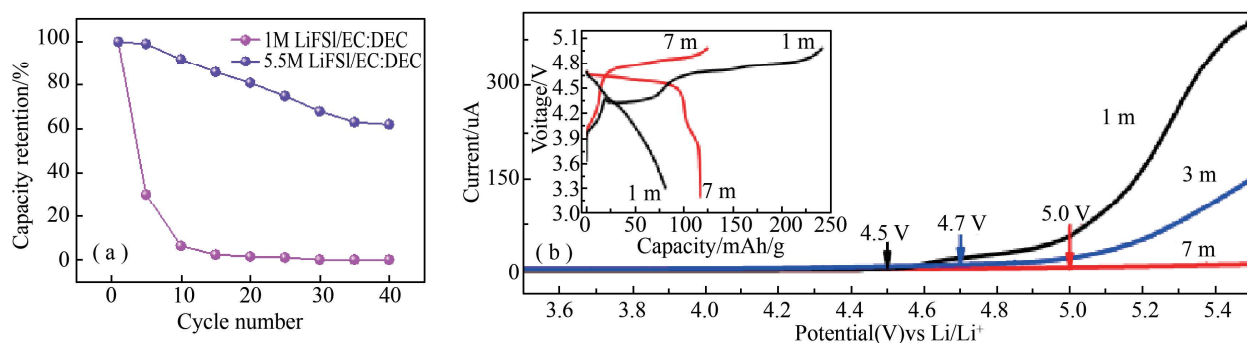


图 8 (a) Cu/LFP 电池在 1 M 和 5.5 M LiFSI-DEC/EC 电解质的循环稳定性^[48]; (b) 三电极在 1 M、3 M、7 M LiFSI 电解液的线性伏安扫描测试^[49]

Xie 等^[48]采用 5.5 M LiFSI-DMC/EC 或 5.5 M LiFSI-DEC/EC 电解液(代替 1 M LiPF₆-DEC/EC 电解液)可有效地提高锂金属阳极的库仑效率和速率性能。在 5.5 M LiFSI-DMC/EC 电解液中,Li/Cu 电池在电流密度为 0.4 mA·cm⁻²和 6 mA·cm⁻²时的库仑效率分别为 97.0%和 94.5%,Cu/LiFePO₄ 电池的容量保持率明显高于 1 M LiFSI-DMC/EC(图 8(a)所示)。这种性能的提高是由于在高浓度 LiFSI 电解液中形成了由紧密离子对(CIPs)和离子聚集体(AGGs)组成的三维离子网络,有效地减少了自由溶剂分子的数量,形成含无机组分较多的 SEI 膜可有效抑制锂枝晶的生长。Li 等^[49]用三电极测试了高浓度全氟电解液(7 M

LiFSI-FEC)的电化学窗口,证明高浓度盐对扩大电化学窗口和抑制铝腐蚀具有明显的效果,在 7 M 浓度下稳定窗口大于 5 V(图 8(b))。在 5V 的 Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 锂金属电池中(具有过量锂负极和接近工业要求的高质量负载正极),高浓度全氟电解液不仅与正极有良好的相容性,而且还可使锂金属负极具有更高的可逆性,其能量密度比石墨基 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 电池高 30%,比 4 V 商用石墨基锂离子电池高 50%。

1.4 其它盐类添加剂

除了传统的锂盐添加剂,近年来非锂盐添加剂也广泛被报道以提高锂金属电池的性能,如 MgCl₂^[50]、NaPF₆^[51]等。由于锂表面成核中心和电场不均匀,在电荷初始阶段不可避免地形成金属尖端,非锂盐添加剂大多可以通过自愈性静电屏蔽来影响锂沉积,形成稳定的 SEI 膜使锂离子均匀沉积。

MgCl₂ 能通过原位反应对锂金属表面进行改性,MgCl₂ 与金属锂反应形成的无机 LiCl 和金属 Mg 在界面上共存可有效降低锂表面副反应和界面电阻,促进锂离子扩散和锂均匀沉积(图 9(a))。Li 等^[50]在 1 M LiPF₆-EC : DMC : EMC(1 : 1 : 1, by vol.)基础电解液加入 10 mM MgCl₂ 添加剂,Li/Li 电池在在电流密度 1 mA · cm⁻²和容量 1 mAh · cm⁻²时,300 h 后的电压为 200 mV;而无添加剂的 Li/Li 电池在 200 h 后的电压增加到 400 mV。此外,Li/Li₄Ti₅O₁₂ 全电池的循环性能也有明显的改善。Cheng 等^[51]通过在 1 M LiPF₆-EC/DEC 基础电解液中加入 0.02 M NaPF₆ 添加剂来稳定锂负极。图 9(b)所示,NaPF₆ 的加入使 Li⁺ 和 Na⁺ 都聚集在尖端上,Na⁺ 通过自愈性静电屏蔽有助于形成光滑致密的无枝晶锂镀层,这种保护作用是通过 Na⁺ 的缓慢还原来实现的。在含有 0.02 M NaPF₆ 电解液中,Li/Li 电池在电流密度 0.5 mA · cm⁻²和容量 2 mAh · cm⁻²的条件下,稳定循环寿命从 700 h 提升到 1000 h。Hwang 等^[52]在 1 M LiPF₆-EC : DEC(1 : 1, by vol.)基础电解液中加入 2 wt% KPF₆ 和 2 vol% 三(三甲基硅烷)磷酸酯(TMSP),利用 TMSP 和 KPF₆ 的协同作用来调节锂的沉积和减少电解质的分解。其中,TMSP 可在正极表面优先氧化形成保护膜和稳定的界面层,而 KPF₆ 通过自愈静电屏蔽机制可阻止枝晶生长。通过使用该电解液体系,Cu/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 电池在 20 次循环后容量保持率从 13% 提高到 48%,库伦效率从 89.1% 提高到 95.2%。

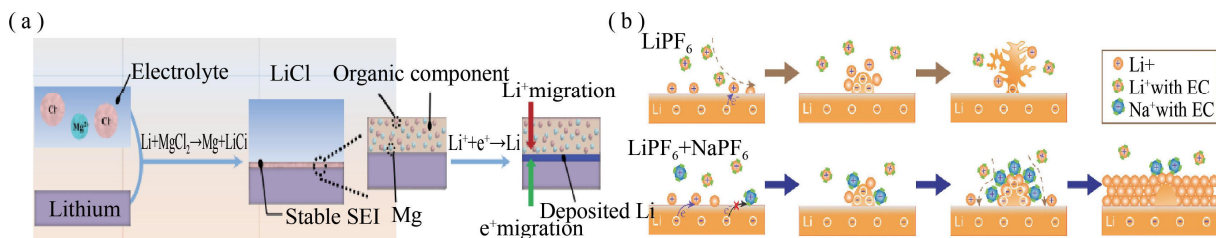


图 9 (a) MgCl₂ 添加剂电解液中 SEI 形成过程和锂沉积行为示意图^[50]; (b) 锂枝晶形成、生长和抑制的示意图^[51]

2 功能分子添加剂

2.1 含氟类功能分子

氟原子具有较强的电负性,其碳氟键的键能比碳氢键强,所以用氟来取代碳酸酯上的氢原子,可以提高碳酸酯溶剂的热稳定性。氟取代会降低溶剂分子的最高占据分子轨道(HOMO)和 LUMO 能级,能提高溶剂的抗氧化能力和还原电位^[53]。含氟溶剂类添加剂有助于在锂金属负极形成 LiF 含量较高的 SEI 膜,从而增加 SEI 膜的强度、抑制锂枝晶的形成^[54,55]。表 2 中列出了部分含氟类添加剂在锂金属电池中的性能。

表 2 含氟类添加剂对锂金属电池性能影响

Electrochemical system	Electrolyte	Voltage/V	Discharge retention/%	Ref.
Li/NMC622	1.2 M LiPF ₆ -DFEC:EMC(3:7, by vol.)	3.0-4.4	83(C/3,400cycles)	57
Li/NCM811	1 M LiPF ₆ -EC:DMC(3:7, by vol.) + 5wt% TFPN	2.7-4.2	85.3(20 mA/g,100cycles)	59
Li/LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	1 M LiPF ₆ -EC:EMC(1:3, by wt.) + 1% TPFPB	3.5-4.95	90(0.5 C,500cycles)	61
Li/ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1 M LiPF ₆ -EC:DMC(1:1, by vol.) + 60 mM InF ₃	1.0-2.5	67(5 C,1000cycles)	63

相比于 EC 基电解液,锂金属电极在 FEC 基电解液和 1,2-二氟代碳酸乙烯酯(DFEC)基电解液中可形

成了富含 LiF 的 SEI。Markevich 等^[56]比较了 FEC 基电解质溶液(1 M LiPF₆-FEC:DMC(1:4, Merck))和 EC 基电解液(1 M LiPF₆-EC:DMC(1:1, Merck))对 Li/Li 对称电池在大面积容量、大电流循环条件下的性能影响。实验结果表明,在 FEC-基电解液中, Li/Li 对称电池在电流密度 2 mA·cm⁻²、容量 3.3 mAh·cm⁻² 的条件下可稳定循环 1100 周;而在 EC-基电解液中, Li/Li 对称电池在电流密度 2 mA·cm⁻²、容量 2.5 mAh·cm⁻² 条件下只能稳定循环 200 周循环。在电流密度 0.5 mA·cm⁻²、容量 1 mAh·cm⁻² 条件下, Li/Cu 电池在 FEC-基电解质溶液和 EC-基电解液中平均库伦效率分别为 98.5% 和 89% (图 10(a))。Amine 等^[57]研究了 DFEC 参与形成的 SEI 对锂金属电池循环稳定性的影响。FEC 和 DFEC 基电解液不仅能够形成 SEI 膜、促进锂的沉积/剥离,而且对 NMC 正极显示出较强的氧化稳定性。在充放电倍率 C/3, 测试电压 3.0-4.4 V 条件下, Li/NMC622 电池在 1.2 M LiPF₆-EC:EMC(3:7, by vol.)、1.2 M LiPF₆-FEC:EMC(3:7, by vol.) 和 1.2 M LiPF₆-DFEC:EMC(3:7, by vol.) 电解液中 100 周循环后容量保持率分别为 85.6%、83.3% 和 94.1%, 库伦效率分别为 98.35%、99.74% 和 99.91%; Li/NMC622 电池在 1.2 M LiPF₆-FEC:EMC(3:7, by vol.) 和 1.2 M LiPF₆-DFEC:EMC(3:7, by vol.) 电解液中 400 周循环后容量保持率为 40% 和 83% (图 10(b) 所示)。Aurbach 等^[58]用 1 M LiPF₆-FEC:DFEC:DMC(1:1:8) 作为电解液, 可以克服 Li/NCM811 电池在 FEC/DMC 基电解液中容量急剧衰减的问题。含有 DFEC 和 FEC 的电解液对锂金属表面保护具有协同效应, 锂负极 SEI 膜主要由 FEC 和 DFEC 还原产物组成, DFEC 还原参与形成表面 SEI 膜来防止 FEC 快速消耗。FEC+DFEC 的混合电解液代替基于 FEC 的混合电解液能够将 Li/NCM811 电池循环稳定性延长到 360 周。

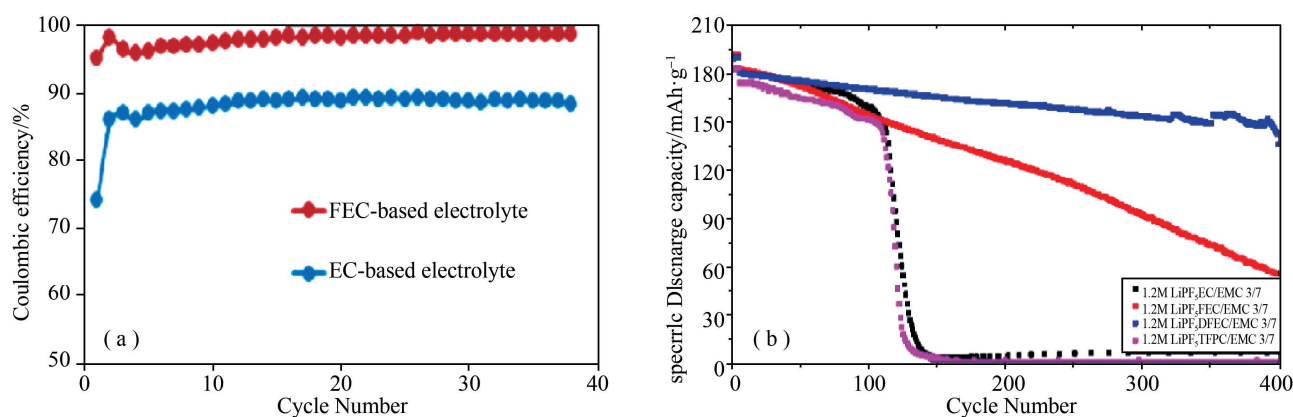


图 10 (a) Li/Cu 电池在不同电解液中 CE 与循环圈数图^[56]; (b) Li/NMC622 在不同电解液中的循环性能^[57]

除了氟代碳酸酯, 其它含氟类功能分子对锂金属的钝化也有很好的效果, 其结构式如图 11 所示。Feng 等^[59]在 1 M LiPF₆-EC:DMC(3:7, by vol.) 基础电解液中加入 5 wt% (三氟乙氧基) 五氟环三磷腈(TFPN), TFPN 的加入有利于在锂金属负极表面形成富 LiF 的 SEI 膜, 具有抑制锂枝晶的能力; 此外, 加入 TFPN 的电解液还具有不可燃烧性。在含有 5 wt% TFPN 电解液中, Li/NCM811 电池在电流密度 20 mA·g⁻¹、测试电压 2.7-4.2 V 条件下, 100 周循环后的容量保持率由 64.1% 提高到 85.3%。Ma 等^[60]在 1 M LiPF₆-EC:DMC(1:2, by vol.) 基础电解液中加入 2% 硼酸三(2,2,2-三氟乙基)酯(TTFEB), 可显著改善锂金属负极的性能。与空白电解液相比, TTFEB 可优先在负极表面还原形成含 LiF 的 SEI 膜; 此外, 电解液中由 TTFEB 衍生的硼化合物可束缚电解液的阴离子和增强 Li⁺ 迁移数, 从而有效地抑制了锂枝晶的生长并使锂沉积均匀(图 12(a))。在含有 2% TTFEB 电解液, Li/Cu 电池在电流密度 0.5 mA·cm⁻² 条件下, 100 周循环后的效率从 79% 提升到 91%; Li/Li 电池在电流密度 2 mA·cm⁻² 条件下的稳定循环寿命从 620 h 提升到 800 h; 对 Li/LiFePO₄ 电池, 使用 TTFEB 添加剂后同样可取得了良好的循环性能和倍率性能。Yang 等^[61]在 1 M LiPF₆-EC:EMC(1:3, by wt.) 基础电解液中加入 1% 三(五氟苯基)硼烷(TFPFB), 形成一种同时稳定锂金属负极和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正极的电解液体系。密度泛函理论(DFT)计算结果表明, TFPFB 分子具有比 EC/EMC 分子更高的 HOMO 能级和更低的 LUMO 能级(图 12(b)), 从而可在锂电极和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 电极上优先反应形成稳定的界面层, 维持正极材料的结构和抑制锂枝晶的生长。在含有 1% TFPFB 电解液, Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 电池在测试电压 3.5-4.95 V、充放电倍率 0.5 C 条件下, 500 周循环后容量保持率由 17% 提高到 90%, 效率可达 99%。

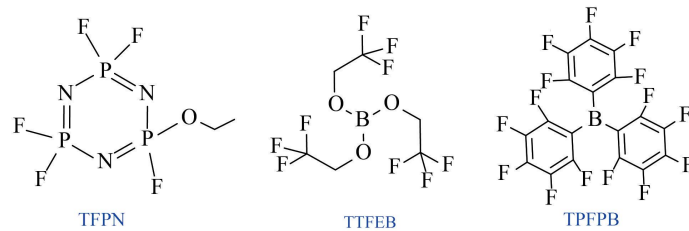
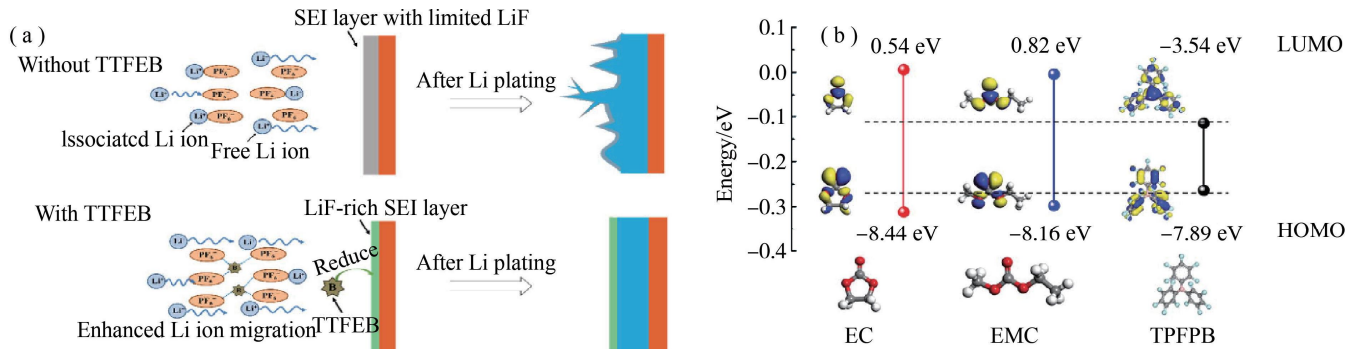
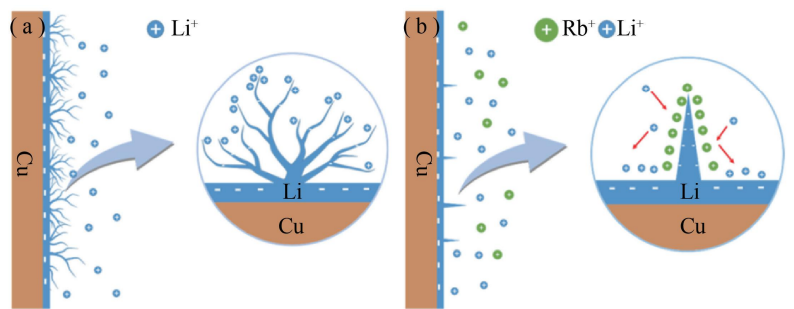


图 11 含氟添加剂分子结构示意图

图 12 (a) 锂金属负极在有/无 TTFEB 添加剂的结构变化和电解质性质的示意图^[60];(b) EC、EMC 和 TFPFB 分子的 HOMO 和 LUMO 能级^[61]

此外,无机氟化物如氟化铷(RbF)、氟化铟(InF_3)不但可通过静电屏蔽效应调节锂沉积、抑制锂枝晶的生长,还可以形成富含 LiF 的界面 SEI 膜。Zhang 等^[62]在 $1 \text{ M LiPF}_6\text{-EC:DMC}(1:1, \text{ by vol.})$ 基础电解液中加入 0.05 M RbF , Li/Li 电池在电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量 $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下可稳定循环 1000 h ; Li/Cu 电池在 120 次循环后库伦效率仍高达 90% ,而基础电解液的 Li/Cu 电池在 87 次循环后效率降至 71.8% (图 13(a), (b) 所示)。

图 13 在(a)无/(b)有 RbF 添加剂时锂枝晶生长过程的示意图^[62]

Nazar 等^[63]在 $1 \text{ M LiPF}_6\text{-EC:DMC}(1:1, \text{ by vol.})$ 电解液中加入 60 mM InF_3 ,可在锂表面原位形成由 Li-In 合金和 LiF 组成的稳定双相层。 Li-In 合金提供了有效的锂迁移通道,使锂沉积在保护层下;而绝缘的 LiF 相层阻止电子跨层传输,从而显著降低锂金属与电解液的反应。在含 InF_3 的电解液中, Li/Li 对称电池在电流密度 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量 $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下可稳定循环 400 周; $\text{Li/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池在测试电压 $1.0\text{-}2.5 \text{ V}$ 、充放电倍率 5 C 条件下, 1000 周循环后容量保持率可达 67% 。

2.2 有机功能分子

有机分子由于具有结构可调性,在电池中用作添加剂可参与 SEI 膜的形成,使 SEI 膜更好的离子传导性、均匀性和稳定性,以此来提高电池性能。常见的有机分子添加剂如图 14 所示。

含双键的碳酸酯类分子,如碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸乙酯(VEC)能通过聚合反应参与成膜,有利于形成均匀且稳定的 SEI 膜。Wen 等^[64]在 $1 \text{ M LiPF}_6\text{-EC:DMC}(1:1, \text{ by vol.})$ 电解液中加入 $2 \text{ vol}\% \text{ VC}$ 和 0.1 M LiNO_3 添加剂,可在锂表面形成杂化、稳定且有良好导电性的 SEI。在含 $\text{VC} + \text{LiNO}_3$ 添加剂的电解液中, Li/Cu 电池可以稳定循环且库伦效率接近 100% (首次效率除外),而在空白电解液中的 Li/Cu 电池库伦效率在不断降低(图 15(a)所示)。Zhao 等^[65]在 $1 \text{ M LiPF}_6\text{-EC:DEC}(1:1, \text{ by vol.})$ 电解液中添加 $10\% \text{ VEC}$,可以形成聚碳酸酯和 LiF 含量更高的 SEI 膜,形成的膜稳定、表面光滑且能有效抑制枝晶的生长,降低了锂与电解液的副反应(图 15(b)所示)。在含 $10\% \text{ VEC}$ 的电解液中, Li/Cu 电池在循环容量 $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、电流密度 $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 100 周循环后的库伦效率高达 93.2% ,空白电解液中 Li/Cu 电池在 50 周循环后效率低于 80% 。

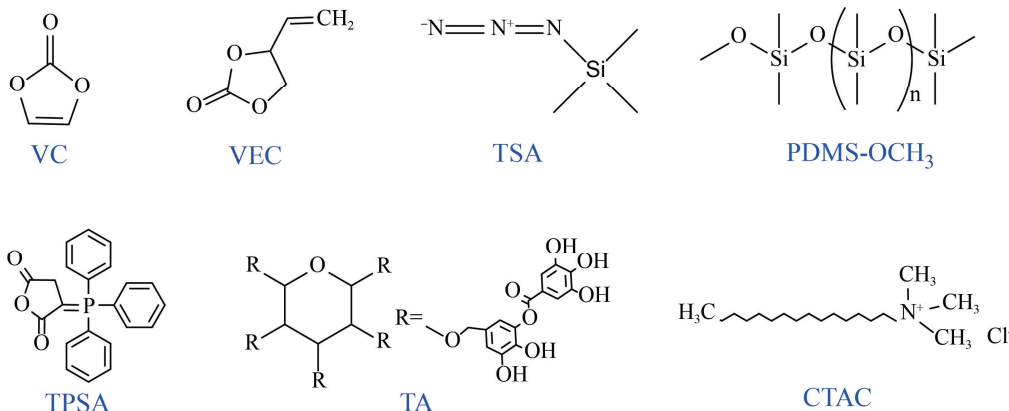
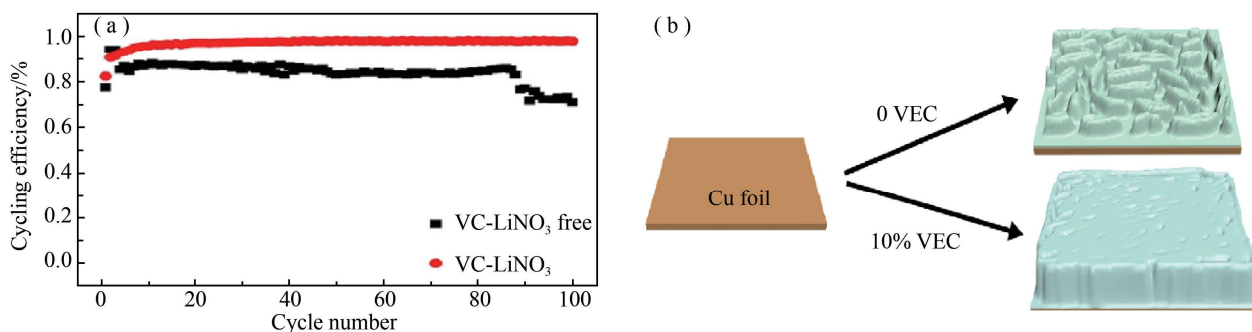
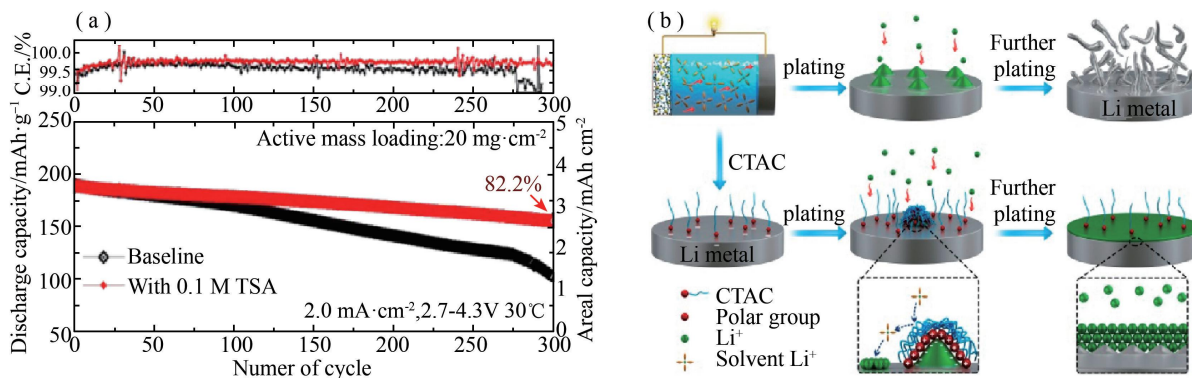


图 14 有机添加剂分子结构示意图

图 15 (a) Li/Cu 电池在有/无 VC-LiNO₃ 添加剂的循环效率图^[64]; (b) 有/无 VEC 添加剂在锂金属负极表面形成的 SEI^[65]

有机硅功能分子用作电解液有着广泛的研究报道^[66]。Sun 等^[67]在 1 M LiPF₆-EMC:FEC(3:1, by vol.)基础电解液中加入 0.1 M 叠氨基三甲基硅烷(TSA),通过原位电化学反应,在锂金属表面形成含有富锂、SiO_x和 Li_xN(可能是 Li₃N)化合物的 SEI 膜。此外,TSA 还能稳定负极表面,减少有害的溶剂分解。向电解液中添加 TSA 后,Li/Li 电池在电流密度 2 mA·cm⁻²、容量 2 mAh·cm⁻²的条件下,稳定循环寿命由 200 h 提高到 1200 h(图 16(a)所示);Li/Li[Ni_{0.73}Co_{0.10}Mn_{0.15}Al_{0.02}]O₂(FCG73)电池在 2.7-4.3 V 的充放电条件下也表现出优异的循环稳定性和快速充放电能力,300 周循环后的容量保持率为 82.2%;而空白电解液的 Li/FCG73 电池在 270 周循环后的库伦效率突然下降。以端基为甲氧基的液态聚二甲基硅氧烷(PDMS-OCH₃)作为电解液添加剂也可以拟制锂枝晶的生长,PDMS-OCH₃ 的分解有利于形成含 LiF 和 Li-Si-O 组分的杂化 SEI 膜,杂化 SE 膜 I 的刚性势垒和离子导体性有利于锂的均匀沉积,使锂沉积/剥离的成核和平台过电位同时降低。在 1 M LiPF₆-EC:DEC(1:1, by vol.)基础电解液中加入 8 vol% PDMS-OCH₃ 后^[68],Li/Li 电池在 0.5 mA·cm⁻²、1.5 mAh·cm⁻²时的循环稳定性从 510 h 提高到 1800 h,Li/Cu 电池在电流密度 1 mA·cm⁻²、容量 1 mAh·cm⁻²条件下循环 140 周后的效率仍高达 90%;无添加剂的 Li/Cu 电池在 70 周循环后效率小于 60%。

图 16 (a) Li/FCG73 电池在有/无 TSA 添加剂电解液中的循环性能^[67]; (b) CTAC 加入对锂分解过程影响的示意图^[69]

十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)被用做一种促进憎锂排斥机制的添加剂,以抑制锂枝晶的生长来实现均匀的锂沉积。在沉积过程中,离子表面活性剂分子可通过静电吸引聚集在突起周围,形成非极性憎锂保护层,该保护层驱使锂离子沉积到相邻区域,从而产生无枝晶的均匀锂沉积(图 16(b))。Lai 等^[69]在基础电解液 1 M LiPF₆-PC:EC:DEC(1:4:5, by vol.)加入 1.2 mM CTAC,Li/Li 电池在电流密度 1 mA·cm⁻²、容量

0.5 mAh·cm⁻²的条件下,能稳定循环 300 h;Li/ LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 电池在测试电压 3.0-4.5 V、充放电倍率 2 C 条件下,300 周循环后容量可达 127.2 mAh·g⁻¹。

2-(三苯基膦基亚烷基)琥珀酸酐(TPSA)可作为稳定锂负极表面电解液添加剂,TPSA 能优先在锂负极表面分解形成稳定的 SEI 膜,有效地减少了电解液的分解。Wang 等^[70]在 1 M LiPF₆-EC:DMC:EMC(1:1:1, by vol.)基础电解液中添加 3 wt% TPSA, Li/ LiCoO₂ 电池在测试电压 3.0-4.2 V、充放电倍率 0.5 C 条件下,100 周循环后容量保持率可达 85%,基础电解液在 50 周循环后容量急剧下降至 0 mAh·g⁻¹。

八苯基聚氧乙烯(OP-10)作为电解质添加剂,在锂负极表面形成稳定的复合层。该表面层不仅促进均匀的锂沉积,而且还促进了交联聚合物的坚固 SEI 膜形成,改善了 Li⁺ 的传输并减少了电解质的消耗。Lai 等^[71]在在 1 M LiPF₆-PC:EC:DEC(1:4:5, by vol.)基础电解液中添加 5 vol% OP-10, 电流密度 1 mA·cm⁻²、容量 1 mAh·cm⁻²条件下, Li/Li 电池能稳定循环由 100 h 提高到 400 h;在 4 mA·cm⁻²以下具有优异的倍率性能。Li/ LiFePO₄ 电池在测试电压 2.5-4.2 V、充放电倍率 10 C 条件下,1000 周循环后显示出约 67.1 mAh·g⁻¹的高可逆容量,基础电解液 1000 周循环后容量为 23.1 mAh·g⁻¹。

Wang 等^[72]在 1 M LiPF₆-EC:DMC:EMC(1:1:1, by wt.)基础电解液中添加 0.15 wt% 丹宁酸(TA), TA 分子中的多羟基酚有助于 LiPF₆ 的水解反应并形成 LiF,多羟基酚的锂盐能与 DMC 发生酯交换反应而形成交联聚合物,从而形成稳定且均匀的有机/无机复合 SEI 膜,能显著提高锂金属负极的电化学性能。在含有 0.15% TA 电解液,电流密度 1 mA·cm⁻²、容量 1 mAh·cm⁻²条件下, Li/Li 电池能稳定循环由 170 h 提高到 270 h 且拥有较低的滞后电压(图 17)。

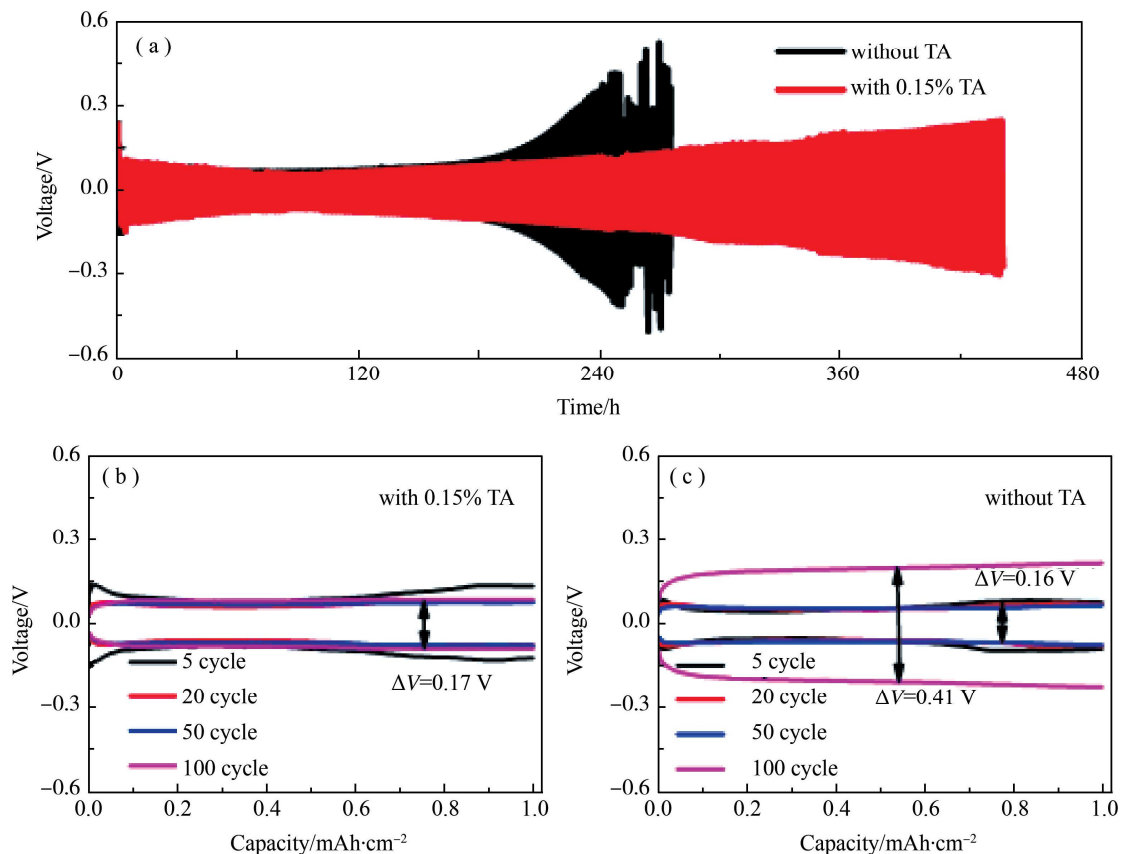


图 17 有/无 TA 添加剂的 Li/Li 对称电池 (a) 循环性能和 (b, c) 在不同循环后的滞后电压^[72]

2.3 沉淀类添加剂

除了可溶性的添加剂之外,不可溶的 Al₂O₃、纳米金刚石(ND)、SiO₂ 等胶粒或纳米颗粒与锂盐之间存在路易斯酸碱作用,可调控胶粒或纳米颗粒的电荷和锂离子传输途径,从而实现锂金属的均匀沉积。Guo^[73]等在 1 M LiPF₆-EC:DMC:DEC(1:1:1, by wt.)基础电解液中加入 8 wt% AlCl₃, 利用 AlCl₃ 与电解液中微量水反应形成带正电的 Al₂O₃ 胶体颗粒(PCCP), PCCP 在突出的锂周围形成带正电的静电屏蔽层,诱导锂离子沉积到相邻区域实现均匀无枝晶的锂形态。含有添加剂的 Li/Cu 电池在电流密度 0.5 mA·cm⁻²、容量 2 mAh·cm⁻² 时,150 周循环后的库伦效率高达 99%。Zhang 等^[74]通过在 1 M LiPF₆-EC:DEC(1:1)基础电解液中加入 0.82 mg·mL⁻¹ ND, 锂离子吸附在具有低扩散势垒的 ND 表面,通过与锂离子的共沉积和静电屏蔽效应实现均匀锂沉积(图 18(a))。ND 改性电解液可使 Li/Li 对称电

池在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} / 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下稳定循环 150 h/200 h;在电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量 $0.25 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, Li/Cu 电池的库仑效率由 88% 提升为 96%;在含有 ND 电解液, Li/LFP 电池在测试电压 2.5-3.8 V、充放电倍率 1 C 条件下, 130 周循环后容量保持率由 85.8% 提高到 95.1%。Kim 等^[75] 在 $\text{LiPF}_6\text{-EC/EMC}$ 中加入 SiO_2 纳米颗粒形成纳米粒子分散胶体电解液(NDCE), NDCE 能够提高锂离子迁移数并调控成核生长模式和延长 Sand's 时间来实现较低枝晶的锂镀层。图 18(b) 所示, Li/NCM811 电池在测试电压 1.0-2.5 V、充电倍率 0.2 C 放电倍率 0.5 C 条件下, $15 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ SiO_2 电解液中 100 周循环后容量保持率可达 85%;空白电解液 44 周循环后容量保持率为 80%。

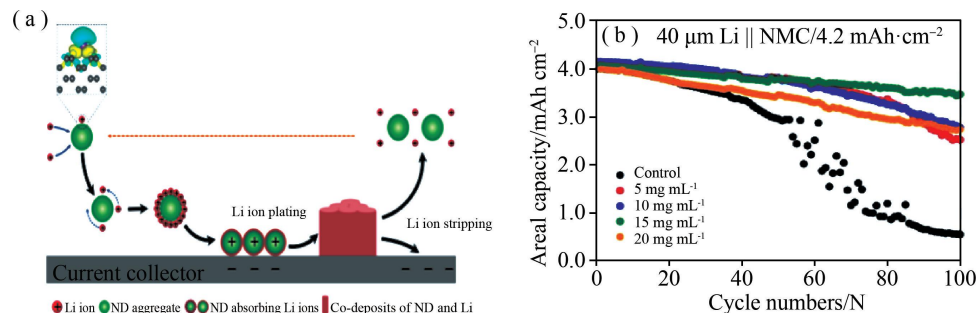


图 18 (a) 锂离子在纳米金刚石上的共沉积、柱状锂层的形成和锂沉积/剥离^[74];
(b) Li/NCM 电池在 SiO_2 不同含量电解液中的循环性能^[75]

3 共溶剂

如前章节所述,为提高 LiNO_3 在电解液中的溶解性,醚类(乙二醇二甲醚^[34])和酯类(γ -丁内酯^[35]和磷酸三乙酯^[36])共溶剂应用于碳酸酯类电解液体系中取得了不错的电池性能。此外,氟代醚类(HFE^[45])共溶剂可提高碳酸酯电解液体系的抗氧化性能。

除此之外,亚硫酸乙烯酯(ES)用作共溶剂也能调控锂离子的溶剂化结构,乙酸甲酯(MA)作共溶剂应用于碳酸酯电解液体系可改善其离子传导速率和低温性能。Wang 等^[76] 制备的 1 M $\text{LiClO}_4\text{-EC} : \text{ES}(1 : 1, \text{ by vol.})$ 电解液, Li/Li 电池在电流密度 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量 $2 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下能稳定循环 800 h;而在 1 M $\text{LiClO}_4\text{-EC} : \text{DMC}(1 : 1, \text{ by vol.})$ 电解液中 Li/Li 电池只能稳定循环 400 h。这是因为在 ES 的作用下,含硫组分的 SEI 膜可实现电池的长循环寿命;而 EC 分子的存在同样可减少电极的副反应。在 1 M $\text{LiClO}_4\text{-EC} : \text{ES}(1 : 1, \text{ by vol.})$ 电解液中, Li/LFP 电池在测试电压 3.0-4.2 V、充放电倍率 1 C 条件下 300 周循环后库仑效率为 99.9%;相同条件下, Li/LFP 电池在 1 M LiClO_4/ES 电解液中 30 周循环后库仑效率为 91.5%(图 19 所示)。Yang 等^[77] 制备了 1 M $\text{LiPF}_6\text{-EC} : \text{FEC} : \text{DMC} : \text{MA}(2 : 1 : 4 : 3, \text{ by vol.})$ 电解液, Li/Li 电池在电流密度 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、容量 $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下具有显著的循环稳定性,甚至 Li/Li 电池在电流密度 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时仍能以较低的电位运行 110 h。此外,由锂负极和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 正极组成的 LMBs 具有高容量($200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、良好的循环稳定性(300 次)、和较好的倍率能力(10 C)和低自放电速率(8.5%);特别是 Li/NCA 电池在 $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的容量高达 $144 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,明显高于无 MA 电解液中的电池。

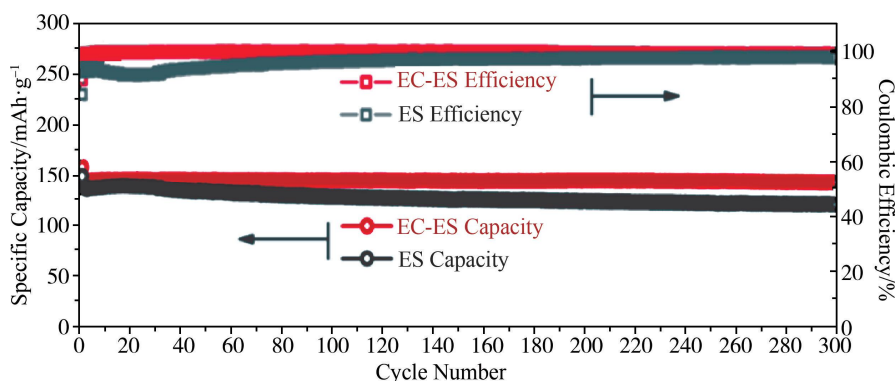


图 19 Li/LiFePO₄ 电池在 1 M $\text{LiClO}_4\text{-EC} : \text{ES}$ 和 1 M LiClO_4/ES 电解液的循环性能^[76]

4 结论与展望

本文基于碳酸酯电解液的配方体系,从锂盐、功能添加剂、共溶剂三方面阐述了可实现锂金属负极界面

调控的各种策略和方法。其中,利用含氟的盐类或功能分子和硝酸盐类添加剂,形成含 LiF、Li₃N 和 LiN_xO_y 的 SEI 保护膜对锂金属电池性能的提高有显著效果。此外,利用静电屏蔽效应或共沉淀添加剂也可以调整锂离子沉积和抑制枝晶生长,利用反应性有机分子或共溶剂参与成膜也是提高 SEI 膜性能的有效方法。然而,高库伦效率和无枝晶锂金属负极的研发,基于碳酸酯的电解液体系的界面调控策略还有以下三方面工作有待进一步开展:(1) 如何提高 LiNO₃ 在碳酸酯电解液中的溶解性、并复合其它功能组分形成稳定的 SEI 膜;(2) 从分子设计的角度入手开发新型功能添加剂和共溶剂调控界面 SEI 膜的结构和形貌;(3) 从溶剂化结构入手,结合实验研究和理论分析,认清 SEI 界面膜的形成机理是提高锂金属负极性能的关键。

此外,除了锂枝晶的问题外,面向实际应用的高能量密度锂金属电池还需要考虑的因素较多,如锂片的厚度、电解液的用量、循环过程中体积膨胀、电池系统的外加压力等。因此,从电解液设计的角度实现锂金属界面调控,结合锂三维主体结构 and 人工 SEI 膜可有效缓解锂金属循环过程中的锂枝晶问题和体积膨胀问题。此外,锂金属电池的性能不仅与电解液体系的组成有关,还与电解液的用量相关。目前对锂金属电池研究过程中的电解液一般都是大大过量,很少考虑电解液用量对电池性能影响。因此,优化电解液组成以形成更高效和稳定的 SEI 膜,对锂金属电池在贫电解液条件下保持良好循环性能有着至关重要的意义。

参 考 文 献

- [1] CHENG X B,ZHANG R,ZHAO CZ,et al.Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries;a review[J].Chem Rev,2017,117(15):10403-10473.
- [2] ZHANG X,YANG Y,ZHOU Z.Towards practical lithium-metal anodes[J].Chem Soc Rev,2020,49:3040-3071.
- [3] WANG R,CUI W,CHU F,WU F.Lithium metal anodes:Present and future[J].J Energy Chem,2020,48:145-159.
- [4] HU Z,LI J,ZHANG X,et al.Strategies to improve the performance of li metal anode for rechargeable batteries[J].Front Chem 2020,8:409-420.
- [5] AMANCHUKWU C V,YU Z A,KONG X,et al.A new class of ionically conducting fluorinated ether electrolytes with high electrochemical stability[J].J Am Chem Soc,2020,142(16):7393-7403.
- [6] ZHANG X Q,LI T,LI B Q,et al.Sustainable solid electrolyte interphase enables high-energy-density lithium metal batteries under practical conditions[J].Angew Chem Int Ed,2020,132(8):3278-3283.
- [7] LI C,LAN Q,YANG Y F,et al.A flexible artificial solid electrolyte interphase formed by DOL oxidation and polymerization for metallic lithium anode[J].ACS Appl Mater Interfaces,2019,11(2):2479-2489.
- [8] LI N W,SHI Y,YIN Y X,et al.A flexible solid electrolyte interphase layer for long-life lithium metal anodes[J].Angew Chem Int Ed,2018,57(6):1505-1509.
- [9] BASILE A,BHATT A I,O'MULLANE A P.Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries[J].Nat Commun,2016,7:11794.
- [10] MIAO R L,YANG J,XU Z X,et al.A new ether-based electrolyte for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries[J].Sci Rep,2016,6:21771.
- [11] WANG Q,YANG C K,YANG J J,et al.Dendrite-free lithium deposition via a superfilling mechanism for high-performance Li-metal batteries[J].Adv Mater,2019,31(41):1903248.
- [12] LI N W,YIN Y X,YANG C P,et al.An artificial solid electrolyte interphase layer for stable lithium metal anodes[J].Adv Mater,2016,28(9):1853-1858.
- [13] ZHANG X,ZHANG Q,WANG X G,et al.An extremely simple method for protecting lithium anode in Li-O₂ batteries[J].Angew Chem Int Ed,2018,57(39):12814-12818.
- [14] PAN Q,HAN C Y,TANG A P,et al.Multifunctional artificial solid electrolyte interphased layer for lithium metal anode in carbonate electrolyte[J].Solid State Ionics,2020,34:115095.
- [15] SONG R S,WANG B,XIE Y,et al.A 3D conductive scaffold with lithiophilic modification for stable lithium metal batteries[J].J Mater Chem A,2018,6(37):17967-17976.
- [16] JIN S,JIANG Y,JI H X,et al.Advanced 3D current collectors for lithium-based batteries[J].Adv Mater,2018,30(48):1802014.
- [17] WU S L,JIAO T P,YANG S R,et al.Lithiophilicity conversion of the Cu surface through facile thermal oxidation:boosting a stable Li-Cu composite anode through melt infusion[J].J Mater Chem A,2019,7(10):5726-5732.
- [18] SHEN X,CHENG X B,SHI P,et al.Lithium-matrix composite anode protected by a solid electrolyte layer for stable lithium metal batteries[J].J Energ Chem,2019,37(10):29-34.
- [19] CUI Y Y,LIANG X M,CHAI J C,et al.High performance solid polymer electrolytes for rechargeable batteries;a self-catalyzed strategy toward facile synthesis[J].Adv Sci,2017,4(11):1700174.
- [20] HUANG S Q,CUI Z L,QIAO L X,et al.An in-situ polymerized solid polymer electrolyte enables excellent interfacial compatibility in lithium batteries[J].Electrochim Acta,2019,299:820-827.

- [21] SU C C, HE M N, SHI J Y, et al. Solvation rule for solid-electrolyte interphase enabler in lithium-metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 18229-18233.
- [22] LIU F, XIAO Q F, WU H B, et al. Fabrication of hybrid silicate coatings by a simple vapor deposition method for lithium metal anodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(6): 1701744.
- [23] MENG J W, CHU F L, HU J L, et al. Liquid polydimethylsiloxane grafting to enable dendrite-free Li plating for highly reversible Li-metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(30): 19022201-190222013.
- [24] ZHAO J, LIAO L, SHI F F, et al. Surface fluorination of reactive battery anode materials for enhanced stability[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(133): 11550-11558.
- [25] LANG J L, LONG Y Z, QU J L, et al. One-pot solution coating of high quality LiF layer to stabilize Li metal anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 16: 85-90.
- [26] AURBACH D, POLLAK E, ELAZARI R, et al. On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-sulfur batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(8): A694-A702.
- [27] HOU Z, ZHANG J L, WANG W H, et al. Towards high-performance lithium metal anodes via the modification of solid electrolyte interphases[J]. *J Energ Chem*, 2020, 45: 7-17.
- [28] ZHANG Y H, QIAN J F, XU W, et al. Dendrite-free lithium deposition with self-aligned nanorod structure[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(12): 6889-6896.
- [29] HAGOS T M, BERHE B G, HAGOS T T, et al. Dual electrolyte additives of potassium hexafluorophosphate and tris(trimethylsilyl) phosphite for anode-free lithium metal batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 316: 52-59.
- [30] DING F, XU W, GRAFT G L, et al. Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(11): 4450-4456.
- [31] LIU Y Y, LIN D C, LI Y Z, et al. Solubility-mediated sustained release enabling nitrate additive in carbonate electrolytes for stable lithium metal anode[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 3656.
- [32] CHONG Y, YAO Y X, XIANG C, et al. Solvation chemistry of lithium nitrate in carbonate electrolyte for high-voltage lithium metal battery[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(43): 14055-14059.
- [33] ZHANG W D, WU Q, HUANG J X, et al. Colossal granular lithium deposits enabled by the grain-coarsening effect for high-efficiency lithium metal full batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(24): 2001740.
- [34] ZHANG X Q, CHEN X, CHENG X B, et al. Highly stable lithium metal batteries enabled by regulating the solvation of lithium ions in nonaqueous electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(19): 5301-5305.
- [35] JIE Y L, LIU X J, LEI Z W, et al. Enabling high-voltage lithium metal batteries by manipulating solvation structure in ester electrolyte[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(9): 3505-3510.
- [36] BROWN Z L, HEISKANEN S, LUCHT B L. Using triethyl phosphate to increase the solubility of LiNO_3 in carbonate electrolytes for improving the performance of the lithium metal anode[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(12): A2523-A2527.
- [37] SHI Q W, ZHONG Y R, WU M, et al. High-capacity rechargeable batteries based on deeply cyclable lithium metal anodes[J]. *PNAS*, 2018, 115(22): 5676-5680.
- [38] CHEN L J, LV A J, GUO F, et al. Solid-liquid coexisting LiNO_3 electrolyte for extremely stable lithium metal anodes on a bare Cu foil[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(1): 706-713.
- [39] SAHALIE N A, ASSEGIE A A, SU W N, et al. Effect of bifunctional additive potassium nitrate on performance of anode free lithium metal battery[J]. *J Power Sources*, 2019, 437: 226912.
- [40] SHUAI Y, ZHANG Z P, CHEN K H, et al. Highly stable lithium plating by a multifunctional electrolyte additive in lithium-sulfurized polyacrylonitrile battery[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(16): 2376-2379.
- [41] LEE S H, HWANG J Y, MING J, et al. Toward the sustainable lithium metal batteries with a new electrolyte solvation chemistry[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(20): 2000567.
- [42] GENG Z, LU J Z, LI Q, et al. Lithium metal batteries capable of stable operation at elevated temperature[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 646-652.
- [43] ZHENG J M, ENGELHARD M H, MEI D H, et al. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(3): 17012.
- [44] SHI P C, ZHANG L C, XIANG H F, et al. Lithium difluorophosphate as a dendrite-suppressing additive for lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(26): 22201-22209.
- [45] LIN S S, ZHAO J B. Functional electrolyte of fluorinated ether and ester for stabilizing both 45 V LiCoO_2 cathode and lithium metal anode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(7): 8316-8323.
- [46] 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): 51-72.
- [47] AURBACH D, WEISSMAN I, ZABAN A, et al. Correlation between surface chemistry, morphology, cycling efficiency and interfacial properties of Li electrodes in solutions containing different Li salts[J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39(1): 51-71.
- [48] XIE J D, PATRA J, RATH P C, et al. Highly concentrated carbonate electrolyte for Li-ion batteries with lithium metal and graphite anodes[J]. *J Power Sources*, 2020, 450: 227657.

- [49] SUO L M, XUE W J, GOBET M, et al. Fluorine-donating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries[J]. PNAS, 2018, 115(6): 1156-1161.
- [50] OUYANG Y, GUO Y P, LI D, et al. Single additive with dual functional-ions for stabilizing lithium anode[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(12): 11360-11368.
- [51] LIU J R, WANG Y L, LIU F M, et al. Improving metallic lithium anode with NaPF₆ additive in LiPF₆-carbonate electrolyte[J]. J Energy Chem, 2020, 42: 1-4.
- [52] HAGOS T M, BERHE G B, HAGOS T T, et al. Dual electrolyte additives of potassium hexafluorophosphate and tris(trimethylsilyl) phosphite for anode-free lithium metal batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 316: 52-59.
- [53] 张涛, 朱坤庆, 黎露, 等. 锂离子电池高电压电解液溶剂研究进展[J]. 新材料产业, 2019, 10: 59-64.
- [54] MICHAN A L, PARIMALAM B S, LESKES M, et al. Fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate reduction: understanding lithium-ion battery electrolyte additives and solid electrolyte interphase formation[J]. Chem Mater, 2016, 28(22): 8149-8159.
- [55] BING F J, ZHANG Z R, YANG Y. Effects of fluoroethylene carbonate additive on low temperature performance of Li-ion batteries[J]. J Electrochem, 2013, 19(4): 355-360.
- [56] MARKEVICH E, SALITRA G, CHESNEAU F, et al. Very stable lithium metal stripping-plating at a high rate and high areal capacity in fluoroethylene carbonate-based organic electrolyte solution[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2(6): 1321-1326.
- [57] SU C C, HE M N, SMINE R, et al. Cyclic carbonate for highly stable cycling of high voltage lithium metal batteries[J]. Energy Storage Mater, 2019, 17: 284-292.
- [58] MARKEVICH E, SALITRA G, AFRI M, et al. Improved performance of Li-metal | LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cells with high-loading cathodes and small amounts of electrolyte solutions containing fluorinated carbonates at 30-55 °C[J]. J Electrochem Soc, 2020, 167(7): 070509.
- [59] LI Y, AN Y L, TIAN Y, et al. Stable and safe lithium metal batteries with Ni-rich cathodes enabled by a high efficiency flame retardant additive[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(13): A2736-A2740.
- [60] MA Y L, ZHOU Z X, LI C J, et al. Enabling reliable lithium metal batteries by a bifunctional anionic electrolyte additive[J]. Energy Storage Mater, 2018, 11: 197-204.
- [61] YUE H Y, YANG Y G, XIAO Y, et al. Boron additive passivated carbonate electrolytes for stable cycling of 5V lithium-metal batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(2): 594-602.
- [62] LI S P, FANG S, DOU H, et al. RbF as a dendrite-inhibiting additive in lithium metal batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(23): 20804-20811.
- [63] PANG Q, LIANG X, KOCHETKOV I R, et al. Stabilizing lithium plating by a biphasic surface layer formed in situ[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(31): 9795-9798.
- [64] GUO J, WEN Z Y, WU M F, et al. Vinylene carbonate-LiNO₃: A hybrid additive in carbonic ester electrolytes for SEI modification on Li metal anode[J]. Electrochem Commun, 2015, 51: 59-63.
- [65] YANG Y, XIONG J, LAI S B, et al. Vinyl ethylene carbonate as an effective SEI-forming additive in carbonate-based electrolyte for lithium metal anodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(6): 6118-6125.
- [66] 汪靖伦, 冉琴, 韩冲宇, 等. 锂离子电池有机硅功能电解液[J]. 化学进展, 2020, 32(4): 467-480.
- [67] PARK S J, HWANG J Y, SUN Y K. Trimethylsilyl azide(C₃H₉N₃Si): A highly efficient additive for tailoring the fluoroethylene carbonate (FEC) based electrolyte in Li-metal batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(22): 13441-13448.
- [68] MENG J W, CHU F L, HU J L, et al. Liquid polydimethylsiloxane grafting to enable dendrite-free Li plating for highly reversible Li-metal batteries[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(30): 19022201-190222013.
- [69] DAI H L, XI K, LIU X, et al. Cationic surfactant-based electrolyte additives for uniform lithium deposition via lithiophobic repulsion mechanisms[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(50): 17515-17521.
- [70] JEONG J, LEE J N, PARK J K, et al. Stabilizing effect of 2-(triphenylphosphoranylidene) succinic anhydride as electrolyte additive on the lithium metal of lithium metal secondary batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 170: 353-359.
- [71] DAI H L, GU X X, DONG J, et al. Stabilizing lithium metal anode by octaphenyl polyoxyethylene-lithium complexation[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 643-650.
- [72] 冉琴, 孙天霁, 韩冲宇, 等. 多酚类化合物-丹宁酸用作锂金属负极电解液成膜添加剂[J]. 物理化学学报, 2020, 36: 103866.
- [73] YE H, YIN Y X, ZHANG S F, et al. Synergism of Al-containing solid electrolyte interphase layer and Al-based colloidal particles for stable lithium anode[J]. Nano Energy, 2017, 36: 411-417.
- [74] CHENG X B, ZHAO M Q, CHEN C, et al. Nanodiamonds suppress the growth of lithium dendrites[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 336.
- [75] LEE J H, LIM H S, CAO X, et al. Lithium dendrite suppression with a silica nanoparticle-dispersed colloidal electrolyte[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(33): 37188-37196.
- [76] ZHANG Y F, ZHONG Y R, WU Z S, et al. Solvent molecule cooperation enhancing lithium metal battery performance on both electrodes[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(20): 7797-7802.
- [77] KIM N, MYUNG Y, KANG H, et al. Effects of methyl acetate as a co-solvent in carbonate-based electrolytes for improved lithium metal batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(37): 33844-33849.