高比能长寿命锂离子电池电极/电解质界面修饰与调控

杨雪蕊¹, 徐宁波², 刘高攀³, 邹跃³, 张忠如^{2*}, 郑建明^{3*}, 杨勇^{1,2*}

1. 厦门大学能源学院, 厦门 361102;

2. 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;

3. 厦门大学化学化工学院化学工程系, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: zrzhang@xmu.edu.cn; zhjm@xmu.edu.cn; yyang@xmu.edu.cn

2020-10-15 收稿, 2020-11-17 修回, 2020-12-14 接受, 2021-01-06 网络版发表

国家自然科学基金(21935009, 21761132030)和福建省高校产学研合作项目(2018H6020)资助

摘要 高能量密度、长寿命及高安全等性能是锂离子电池研究持续追求的目标和发展方向. 电极/电解质界面稳定性是制约高比能长寿命锂离子电池实用化的关键因素. 本文针对发展高电压/高能量密度电池体系所面临的挑战, 重点总结回顾了本研究团队在过去15年里在正极/电解液界面调控、负极/电解液界面调控、高安全阻燃电解液技术开发, 以及固体电解质的结构/界面稳定性调控方面的若干探索性研究工作, 并提出了高电压、高安全液体电解液技术和固态电解质及其界面研究为未来该领域的研究重点.

关键词 锂离子电池, 高能量密度, 功能型电解液, 固态电解质

近年来, 伴随着便携式电子通讯技术的日新月异和汽车电气化的需求, 迫切需要发展具有更高能量密度、更长寿命和更加安全的新一代锂离子电池体系. 除了需要发展高比能正极材料和高比容量负极外, 调控正极/电解质界面和负极/电解质界面稳定性是达成电池各项性能指标(循环性能、倍率性能、高低温性能及安全性能等)并最终实现电池商业化应用的关键^[1-3]. 目前商业化中常用的电解质仍然是传统的有机碳酸酯体系, 当充电电压高于4.3 V(相对于 Li^+/Li)时, 易发生氧化分解, 已无法满足不断提升的充电截止电压需求(≥ 4.55 V, 相对于 Li^+/Li). 而且, 碳酸酯电解质与高容量硅/硅碳(Si-C)负极和锂金属负极兼容性差, 无法实现长寿命循环. 此外, 有机碳酸酯电解质闪点低、容易燃烧, 导致电池存在较大的安全隐患. 因此, 设计出与高电压正极、高比容量Si-C负极或锂金属负极相匹配, 且具有较好安全特性的电解质, 已经成为实现高比

能锂离子电池商业化的决定性因素. 目前, 对液体电解质改性的方法主要集中在^[4,5]: (1) 发展抗氧化性的溶剂体系. 例如, 用新型的高压腈类/砜类/氟代溶剂, 如丁二腈(SN)、环丁砜(TMS)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、3,3,3-氟乙基甲基碳酸酯(FEMC)、1,1,2,2-四氟乙基-2',2'-三氟乙基醚(HFE)替代目前传统的碳酸酯溶剂等; (2) 发展更合适的能同时兼具高压、阻燃或成膜性能的多功能溶剂或添加剂. 例如, 锂盐添加剂如双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)/双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)/二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)或一些含P化合物如磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丙酯(TPP)等.

另一方面, 为了从根本上改变液体电解液本身的易挥发和易燃等特性, 开发具有不燃/低燃性的无机固体、凝胶聚合物或固体复合聚合物电解质, 可以很大程度地降低电池的安全风险^[6]. 此外, 采用锂金属作为负极, 发展全固态锂金属电池, 有望进一步提升电池的

引用格式: 杨雪蕊, 徐宁波, 刘高攀, 等. 高比能长寿命锂离子电池电极/电解质界面修饰与调控. 科学通报, 2021, 66: 1170-1186

Yang X R, Xu N B, Liu G P, et al. Modification and regulation of electrode/electrolyte interface for high specific energy and long life lithium ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1170-1186, doi: [10.1360/TB-2020-1326](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1326)

能量密度。然而,目前固体电解质的发展仍面临诸多挑战,如离子电导率低、电解质/电极界面相容性差、成本高和对水分/ CO_2 等过度敏感性。因此,如何设计合适的固体电解质是开发实用化固态锂基电池的关键问题。

针对发展高能量密度电池体系及固态电池体系面临的挑战,自2007年以来本课题组在高能量密度正极/电解液、负极/电解液的界面调控、高安全阻燃电解液技术开发以及固态电解质的结构/界面稳定性调控方面,开展了若干探索性研究工作(其时间序列如图1所示),下面将针对各部分做详细的介绍。

1 高比能量正极/电解液界面

1.1 低钴或无钴高比能正极

随着高比能量锂离子电池需求的增加^[7],使用高能量密度的正极材料和提高电池的工作电压成为锂离子电池的重要研究方向。在所有已经商业化或者可能商业化的正极材料中,富锂锰基正极、高压尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)因钴含量低或不含钴,材料价格较为低廉,且具有较高的重量能量密度,是替代 LiCoO_2 的候选材料之一。但是在现阶段,对于富锂正极材料仍然面临着以下挑战:首次充电时材料活化过程中晶格氧(O)析出,首圈不可逆容量损失较大;材料中因含有较多的 Li_2MnO_3 ,材料电子/离子电导较低,倍率性能较差;材料充放电循环过程中,结构不稳定,不断从层状向无序岩盐相转变,而且材料充电截止电压高(4.6~4.8 V),与电解质副反应严重,因此长循环过程中材料的放电电压平台和放电比容量发生快速衰减等问题^[8]。为了改善富锂正极结构和界面的稳定性,本课题组^[9]通过使

用成膜添加剂磷酸三(六氟异丙基)酯($(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})_3\text{PO}$ 或HFIP),在较低电位下优先于碳酸酯溶剂分子氧化分解,在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 正极表面性能一层更加稳定的界面层,隔绝电极和电解液的直接接触,来改善富锂 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2\|\text{Li}$ 电池的循环稳定性,其容量保持率从基准电解液中的64.5%提高到了73.3%。受富锂材料目前性能改善的局限,距离其商业化应用还有较长的路要走。而对于高压尖晶石LNMO正极,因充电截止电压 ≥ 4.9 V,缺乏匹配的电解液体系,材料在商业化应用过程中充电到高电压时快速氧化电解液导致正极界面膜累积,容量快速衰减,且因电解液发生分解导致电池容易发生胀气等问题^[10~12]。提升电解液的抗氧化性是实现高压尖晶石LNMO正极商业化的关键。为此,本课题组^[12]将氟代碳酸二乙酯(ETFEC)作为共溶剂引入到碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)(3:7, v:v)的常规碳酸酯体系中,溶剂间的协同效应使电解液的抗氧化性得到明显提高。 $\text{Li}\|\text{LNMO}$ 半电池的自放电得到抑制,循环性能得以提高,特别是高温循环性能。而电池的循环性能与ETFEC的加入量有关,最优的用量为10%。在高温60°C下充放电200圈后,含有10% ETFEC的电池容量保留率为77.13%,明显高于基准组(EC/DEC)的65.26%。电化学交流阻抗(EIS)和X射线光电子能谱(XPS)结果显示,循环后含ETFEC电解液在正极表面分解产生的 Li_2CO_3 较少,扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)也从界面膜厚度上表明含ETFEC电池中电解液氧化分解得到抑制。

1.2 高镍NCM正极

在三元层状过渡金属氧化物材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

图1 本课题组2007~2020年期间关于电极/电解质界面工作的简要概述图

Figure 1 Brief overview of electrode/electrolyte interface work in our research group from 2007 to 2020

(NCM)家族中, 主流 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM 111) 电池的能量密度可以达到 600 Wh kg^{-1} , 而六系NCM如 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM 622) 和八系NCM如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM 811) 可以达到690和 760 Wh kg^{-1} . 由此可见, 随着Ni含量的提高, 电池的续航里程可进一步提升, 且当Ni含量 $>90\%$ 时, 其能量密度甚至可以达到 800 Wh kg^{-1} , 可以实现超过300英里(1英里= 1609.3 m)的续驶里程的目标^[13]. 但是, 随着镍含量的提高(高镍, $\text{Ni} \geq 0.5$), 电极表面残碱、Li/Ni混排、过渡金属离子的溶出^[14], 以及高压下, 电极/电解液的界面反应加剧^[15,16]等问题更加突出, 会导致电极在循环过程中, 材料结构逐渐由层状结构向尖晶石和/或无序岩盐相转变. 此外, 在较低的温度下, 高充电状态的高镍材料易发生氧的析出, 与电解液反应引发安全问题^[17], 阻碍高镍三元正极的实际应用. 如何实现正极材料高比容量, 同时兼具较好的循环稳定性和热稳定性是高镍正极电池研发的重要方向^[18].

本课题组^[19]将电极极化和电化学动力学相联系, 发现电极极化的演变与锂离子传输动力学和传荷阻抗的变化密切相关. 在循环过程中逐渐下降的电化学动力学是造成高镍材料极化增长的主要原因. Hong等人^[20]利用电位阶跃滴定法(GITT)、原位电化学阻抗谱(EIS)和原位XRD等手段, 阐明了结构演化与锂离子扩散动力学参数之间的关系. 研究发现, 放电末期NCM811电极中锂离子扩散动力学缓慢, 没有足够的时间让锂离子充分扩散嵌入, 使得电极的放电工作电压很快达到截止电压, 导致容量无法得到充分发挥. 因此, 抑制界面副反应, 构建稳定的正极/电解液界面, 提高锂离子的界面输运动力学, 对高镍基-锂离子电池循环稳定性的改善有着重要影响.

添加剂作为电解液中的重要功能组分, 在构建稳定的电极/电解液上发挥着重要作用. 少量添加剂的使用对电解液的黏度和离子电导率几乎没有影响, 但是可以显著提升锂离子电池的性能, 因此有目的地应用电解液添加剂是改善锂离子电池性能最经济、高效的策略.

本课题组^[21]在六氟磷酸锂(LiPF_6)/EC + 碳酸二甲酯(DMC)基准电解质中添加2%碳酸乙烯亚乙酯(VEC), 可以显著改善 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料在高温(50°C)下的循环性能. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ||Li电池在3.0~4.3 V电压范围内, 循环100圈后, 放电容量保持率从约68.8%增加到84.8%. 测试结果表明, 高温条件下, VEC联同溶剂DMC和锂盐

LiPF_6 , 在电极表面反应生成含长链化合物和聚合物的稳定界面层, 从而防止在充电/放电过程中残留电解质的后续分解并改善电池的电化学性能. Zhao等人^[22]从理论计算和功能结构修饰的角度, 系统综述了近年来含P/N/F/S等有机结构和电解液盐添加剂的研究进展. 同时还对电解液/电极界面组分原位表征技术进行了系统阐述. 为了探究新型电解质盐二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)在锂离子电池中的作用和结构演化机制, Zhao等人^[23]深入研究了 LiPO_2F_2 对Li|| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 电池循环性能和倍率性能的影响. 结果表明1wt% LiPO_2F_2 (wt%为重量百分比)可以明显提高25和 55°C 的循环性能, 且对倍率性能有较大的改善. 高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)、XPS等研究发现, LiPO_2F_2 可在电极表面分解形成富含 Li_3PO_4 和LiF的无机导锂保护层, 进而极大地改善了电池不同温度循环性能和倍率性能. Zhao等人^[24]将双草酸硼酸锂(LiBOB)作为电解液添加剂应用于Li|| $\text{LiNi}_{0.76}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.14}\text{O}_2$ (NCM76)中, 探究其对循环性能的改善作用. Li||NCM76电池在含2% LiBOB(质量比)电解液中, 在不同倍率下的循环性能和倍率性能都明显高于基础电解液. 此外, 使用含2% LiBOB电解液的电池在0.2 C/5 C的充电/放电条件下, 经历500次循环后, 容量保持率仍然高达86.1%. 这主要是因为LiBOB具有更高的最高占据分子轨道(HOMO)能, 可优先于EC、EMC发生氧化分解, 在NCM76表面形成含硼的致密正极界面膜(CEI膜), 有效缓解了溶剂和 LiPF_6 在NCM76/电解液界面的持续氧化并抑制 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排和无序岩盐相的产生. 此外, Zhao等人^[25]还开发了一种双盐-碳酸酯类电解液($0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI} + 0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiBOB} + 0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ EC:EMC=4:6wt%, 简称E-optimized)应用于Li||NCM76电池, 展现出非常优异的高电压长循环稳定性和倍率性能. 如图2所示, 在2.7~4.5 V的测试条件下, 0.1 C电流倍率时电池放电比容量高达 220 mAh g^{-1} (846 Wh kg^{-1}), 在2 C电流倍率下循环1000圈后, 容量保持率可高达80.61%, 显著高于基准电解液(E-baseline: LiPF_6 /EC-EMC=4:6wt%, 重量百分比)体系中300圈循环后20.8%的容量保持率. 同时, 其倍率性能明显提高, 在10 C(1 C= 200 mA g^{-1})的电流倍率下, 比容量明显高于基准电解液, 表明E-optimized有利于改善 Li^+ 的脱出和嵌入, 提高界面传质传荷动力学. 分析结果表明, 长循环性能显著改善的主要原因是高质量的CEI膜能有效抑制电解液腐蚀和层状结构向无序岩盐相结构的转变, 保障 Li^+ 在NCM76/电解液界面

图2 Li||NCM76电池在两种电解液中不同电流密度下的循环性能。(a) 1 C (1 C = 200 mA/g); (b) 2 C; (c) 5 C; (d) 倍率性能; (e) Li||NCM76电池在E-optimized电解液中以2 C电流倍率, 1000圈的循环性能和库伦效率^[25]

Figure 2 Cycling performance of Li||NCM76 cells with two electrolytes at different current densities. (a) 1 C (1 C = 200 mA/g); (b) 2 C; (c) 5 C; (d) rate performance; (e) long-term cycling performance and CE of Li||NCM76 cell using E-optimized over 1000 cycles at 2 C charging/discharging current rate^[25]

的快速传输。该研究成果为开发高能量密度和高充电截止电压(≥ 4.5 V)的下一代储能系统提供了新的方向和策略。

在镍基三元材料新型添加剂设计研究方面, 针对三元材料的多种循环衰减机理, 通过设计多官能团结构来实现添加剂的多功能作用是新型添加剂设计开发的一个重要方向。本课题组Zheng等人^[26]设计了一种新型的多官能团电解液添加剂: *N,O*-双(三甲硅基)乙酰胺(BSA)。该添加剂通过结构中多种官能团的协同作用

稳定NCM811正极界面并增强其电化学性能。在1 C倍率下, 含0.5wt%BSA添加剂的Li||NCM811电池在200圈循环后容量保持率高达86%, 远高于基准电解液中的69.4%。当放电倍率增加到2 C时, 含BSA添加剂的NCM811||Li电池在400圈循环后仍然具有较高的容量保持率(72.6%)。研究表明, 新型多功能电解液添加剂BSA的作用机理包括: (1) 分子结构中的C=N双键可使添加剂在充电过程中优先被氧化, 并在正极表面形成致密且均匀的CEI膜, 有效抑制电解液的氧化分解以

及过渡金属的溶出, 提高界面稳定性; (2) 分子结构中的Si-N和Si-O键可以清除电解液中的微量HF和H₂O, 稳定LiPF₆, 减少HF和H₂O对CEI膜的破坏; (3) 添加剂分子中多个官能团的协同作用对Li||NCM811电池性能的改善起到关键作用. 图3所示为BSA添加剂可能的反应机理图. 该工作的结果证明了添加剂结构中多个官能团之间的协同作用, 对于新型添加剂的设计和筛选具有很好的指导意义. Zhao等人^[27]在4.5 V的石墨(graphite)||LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂软包电池中引入了三丙炔基磷酸酯(TPP)作为一种新型多功能添加剂, 可以显著提高电池在55°C下的循环寿命. TPP可优先于碳酸酯溶剂发生氧化或还原反应, 在正负极上生成界面保护膜, 可以有效抑制过渡金属的溶解和电解液分解. 此外, NCM523电极在含有TPP的电解液中循环后不存在裂痕, 而在普通电解液中出现了大量内部裂痕, 说明TPP有利于保持材料结构的高活性. 同时, 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)证明了TPP可以抑制电解液的分解.

1.3 高压LiCoO₂(LCO)正极

LCO电极由于其高理论比容量(274 mAh g⁻¹)、高体积能量密度, 在便携式电子设备领域占据着绝对优势. 然而, 随着电子产品不断向智能化、轻薄化和超长待机方向的发展, 对进一步提升LCO电池的能量密度提出了更高的要求. 提高能量密度的一个重要途径就是提高其充电电压, 例如将电压提高至4.6 V(相对于Li⁺/Li)时, 容量可增加27.2%(相对于4.45 V)^[28,29]. 然而, 当LCO的工作电压提高到≥4.5 V时, 一方面, LCO会经

历从H1到H2, M1, H3(4.2 V), M2(接近4.55 V)和O1相的渐进相变, 这些相变在4.2 V以上分别沿*c*轴和*a*轴发生大的各向异性膨胀和收缩, 在高于4.5 V时氧层重排, 导致颗粒内应力不均匀累积和机械断裂, 进而导致LCO的不可逆结构转变^[29-31]. 另一方面, 普通碳酸酯体系电解液的电化学稳定窗口≤4.3 V, 当LCO电池的电压充电截至电压≥4.5 V时, 电解液本身不仅易发生氧化分解, 且高脱锂态的LCO因具有更强的催化反应活性, 也会不断催化电解液分解, 增大电池内阻, 加速电池失效^[32,33]. 因此, 通过改善LCO在4.5 V以上的结构和界面的稳定性, 开发新型高电压电解液以拓宽电解液的电化学稳定窗口是LCO达到更高能量密度的关键突破点.

腈类化合物具有较高的介电常数和较低的HOMO, 可以有效地拓宽电解液的电化学窗口和稳定正极界面^[34], 是一类典型的高电压正极界面保护电解液添加剂. 基于此, 本课题组Ji等人^[35]利用腈类化合物的这一优势, 开展了系列研究工作. 首先将辛二腈(SUN)作为高电压添加剂和共溶剂对富锂正极材料电化学性能进行了系统研究, 探讨SUN浓度与成膜机理之间的关系及界面稳定性和电化学性能之间的关系, 提出了SUN在电极表面的吸附机制. 依据腈基官能团在电极表面与过渡金属离子的可能络合吸附成膜机理, 将SUN与LiBOB作为组合添加剂, 用于改善LiBOB与LCO电极之间的兼容性问题^[36], 提出了LiBOB和SUN之间协同作用机理. 如图4(a)所示, SUN在钴酸锂表面发生吸附, 钝化催化活性中心“钴”, 从而抑制了高价态钴离子对

图3 *N,O*-双(三甲基硅基)乙酰胺(BSA)添加剂可能的反应机理示意图^[26]
Figure 3 Possible reaction mechanisms of BSA additive^[26]

图4 LiBOB和SUN作为添加剂时形成的CEI膜结构示意图(a)^[36]以及LCO在含LiBOB和SUN组合添加剂体系化成后, 表面CEI膜中化学组分及分布(b)^[37]

Figure 4 A schematic diagram of the structure of the CEI film formed from LiBOB and SUN (a), and the corresponding to chemical composition and distribution (b)^[37]

BOB⁻分解产物及碳酸酯溶剂的进一步氧化。SUN电负性的-CN基团与硼基化合物之间具有一定的相互作用, 有助于高电位下硼基化合物的稳定。而缺电子硼基化合物能捕获LiF中的F元素, 提高了LiF在电解液中的溶解度, 从而稳定CEI膜的传荷阻抗。此外, Wang等人^[37]还采用X光发射电子显微技术(PEEM)和扫描透射X射线显微技术(STXM)分析了添加剂对高电压LCO电极表面CEI膜中化学组分及分布的影响。如图4(b)所示, 在不同电解液中进行化成后, 材料表面 Co^{2+} 分布存在显著差异。在LiBOB和SUN组合添加剂体系, CEI膜中 Co^{2+} 含量较高且至少存在两种不同的化学形态, 一种为 CoF_2 , 另一种 Co^{2+} 可能通过LCO-SUN络合物形式存在; 其中 CoF_2 主要富集在乙炔黑/聚偏氟乙烯(PVDF)区, 而LCO-SUN络合物的存在使得Co-O共价键降低, 有利于稳定LCO电极/电解液界面。

Yang等人^[38]进一步详细研究了腈基官能团对添

加剂作用的影响。首先利用第一性原理计算对比了几种常见的腈、SN、己二腈(AND)、SUN和己烷三腈(HTCN)在LCO表面的吸附方式。发现随着烷基链长的增加, 腈的LCO表面吸附方式, 逐渐从竖直吸附向水平吸附转变, SUN和HTCN均会优先以水平的方式吸附在LCO表面, 这有助于其形成更加稳定和薄的界面层。随后以SUN和HTCN为主要研究对象, 详细对比了具有相同烷基数的二腈SUN和三腈HTCN作用效果差别的原因, 并提出了腈和FEC的协同作用机理。如图S1所示, 相对于其他溶剂分子EC、FEC、SUN和HTCN中的-CN基在充电过程中会优先和LCO中的 Co^{4+} 配位, 占据LCO电极表面的金属活性位点, 随后由于N 2p轨道中孤对电子的贡献, 会降低 Co^{4+} 离子的价态, 进一步降低充电过程中, 过渡金属离子对电解液的催化分解。同时密度泛函理论(DFT)计算结果显示, SUN/HTCN在LCO表面的氧化在热力学上是可行的, 尤其是在高脱锂条

件下,其氧化活性最高.此外,对比发现,不管LCO表面Co离子的价态如何,HTCN的吸附能和反应能都低于SUN.这可能是由于HTCN具有3个电负性CN基团,与只有2个的SUN相比,能更好地与 $\text{Co}^{3+/4+}$ 配位.此外,高氧化活性的HTCN更有利于调控界面层的性能,更好地改善LCO电池的高压循环稳定性.但是当SUN或者HTCN单独作为添加剂使用时,由于其在正极形成的界面层并不均匀,仍无法维持4.6 V LCO||Li电池的长循环稳定性,且其对负极的兼容性差.而FEC作为一种高效的成膜添加剂,可以在正极上形成均匀但较厚的CEI膜,增加电池的电阻和容量损失.将SUN/HTCN和FEC相结合,既可以有效地减少LCO电极表面CEI膜的厚度,又保证了界面层的均匀性.此外,DFT计算结果证实二者共聚形成的界面层具有良好的电子绝缘性,因此可以实现 LiCoO_2 正极在高电压下(4.6 V, 相对于 Li^+/Li)的长循环性能.

2 高比容量负极/电解液界面

锂离子电池负极材料是锂离子电池的重要组成部分,负极材料的组成和结构对锂离子电池的电化学性能具有决定性的影响.目前,锂离子电池中最常用的负极材料包括石墨、硅碳、锂金属,以及合金材料其中,石墨材料因具有可塑性好、稳定性高、导电性能佳、来源广等优点,被认为是目前较为理想的锂离子电池负极材料.相对于人造石墨,天然石墨负极比容量及倍率性能相对较差不能满足高性能负极材料的需要.为了提升天然石墨负极材料的电化学性能,本课题组^[39]通过热处理或高能球磨将天然石墨(NG)与硫粉的混合物硫化对石墨负极进行改性,结果表明,这两种方法均可将硫引入到天然石墨表面,且硫化后天然石墨的表面无序性均增加.不同的是,热处理样品首圈的库伦效率提高,而球磨样品的库伦效率降低.电化学性能的变化归因于许多因素,包括锂储存新活性位点的增加、表面积的增加,以及硫化NG样品的无序性增加.在电解液方面,引入低熔点的碳酸丙烯酯(PC)溶剂(熔点 -48°C)替代较高熔点的EC溶剂(熔点 36°C),可以改善电池的低温充放电性能,但PC溶剂在石墨负极表面难以形成稳定的界面保护膜,且易与 Li^+ 共嵌入到石墨层间,破坏石墨层状结构而导致容量快速衰减.Yao等人^[40]研究了一种新型电解液添加剂乙烯基亚硫酸酯(VES).研究表明,VES在石墨负极还原形成的致密SEI层,有效抑制了PC分子的嵌入,石墨电极在添加

20% VES的电解液中展现出优异的电化学性能,这使得具有低熔点、高沸点、高闪点和宽电化学窗口等优异特性的PC作为石墨负极电解液主要溶剂组分成为可能.

目前,商业化锂电池中,石墨负极的容量发挥已达上限,无法满足人们对于高比能锂电池的要求.考虑到中长期发展目标,锂金属由于其最高的理论比容量(3860 mAh g^{-1})和最低的电化学电势(-3.04 V , 相对于标准氢电极(SHE))^[41,42],吸引了科研人员极大的研究兴趣.然而,锂金属负极在循环过程中,锂枝晶的生长、电极与电解液界面副反应的持续发生和巨大的体积变化导致锂金属电池较差的循环性能,甚至引发安全问题,极大地限制了其商业化应用.显然,界面稳定性是提升锂金属负极的关键因素之一,特别是在传统的非水有机电解液体系中,往往SEI层的质量(电化学稳定性和力学性能)对可充锂金属负极的性能起决定性作用^[43].其中,对电解液组分、锂盐、溶剂和添加剂的优化,并借助实验表征和理论计算,对其结构和作用机理进行详细分析.然后,根据特定作用基团反向设计结构是一种高效且容易实现的改性手段.本课题组^[44]利用第一原理计算对亚硫酸酯(ES,一种有效的电解液添加剂),在EC基电解液中的还原机理进行了全面的理论研究,包括开环反应、二聚化反应和/或第二电子还原路径.考察了DMC、碳酸甲乙酯(EMC)、亚硫酸二甲酯(DMS)等助溶剂的加入对ES开环反应过程的影响.结果表明, $\text{Li}^+(\text{ES})$ 与环状碳酸盐(EC和PC)协同作用后电子亲和力受到抑制,而与共溶剂(DMC、EMC和DMS)协同作用则促进了 $\text{Li}^+(\text{ES})$ 的电子亲和力.动力学计算表明, $\text{Li}^+(\text{ES})$ 与助溶剂的协同作用严重抑制了 $\text{Li}^+(\text{ES})$ 的开环反应,ES得两个电子生成 Li_2SO_3 和乙烯气体是热力学最有利的反应.烷基硫化物(C-S)组分、C-Li碳化物和烷基亚硫酸锂($(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}_2\text{Li})_2$ 、 $\text{LiO}_2\text{-CO}(\text{CH}_2)_4\text{O}_5\text{O}_2\text{Li}$ 等)是负极界面膜(SEI膜)中较稳定的组分.

Chen等人^[45]提出了结合ETFEC溶剂和 5 mol L^{-1} LiFSI浓度的双改性碳酸酯电解液.结果表明,锂金属负极在该双改性电解液中能形成富含LiF和无机含硫物质的SEI膜,其表现出高离子电导、结构稳定、组成均匀,以及几乎完全抑制死锂形成的性质(图S2).该SEI膜可以调控得到非常均匀致密、稳定且无锂枝晶的锂沉积,并且能够有效地抑制了副反应的发生.因此,通过使用该双改性电解液,Li||Cu电池实现了99.1%的高库

伦效率。

Zheng等人^[46]在基于碳酸酯类有机电解液的基础上,利用锂盐添加剂 LiPO_2F_2 与有机碳酸亚乙烯酯(VC)成膜添加剂的协同作用,在锂金属负极上构筑了力学稳定且具备高锂离子电导的界面膜。现场原位中子深度剖析(NDP)技术表明,该双组分添加剂的引入有助于均匀致密且可逆的锂相沉积,并有效地抑制锂枝晶的形成和不可逆锂物种的富集,进而实现锂金属负极的长期循环稳定性和库伦效率的提高。结合固体核磁共振(ssNMR)和其他谱学研究,结果表明VC的存在有利于抑制LiDFP的过度还原分解损耗,同时促进了LiDFP分子中P-F键的断裂,形成了富含LiF和 Li_3PO_4 的有机大分子框架的界面膜,从而提高其离子导电率、维持了其长期循环的力学稳定性(图5)。该研究成果深入了解锂盐添加剂与有机添加剂的相互作用,为锂金属负极合理的界面膜设计开拓了新思路。

3 高安全液体电解质

在追求电池高比能量、高循环寿命的同时,提高电池的安全性是锂离子电池应用的重要方向。目前,商用锂离子电池普遍采用有机碳酸酯溶剂的电解液,其

易挥发、易燃的特性给锂离子电池带来了安全隐患。电池在非正常工作状态下遭遇高温、碰撞、挤压或者破裂,容易引起电池短路导致大量放热、燃烧甚至爆炸。因此,提高电解液和由电解液分解产物组成的固体电解质界面膜的热稳定和阻燃性是提高电池安全性能的重要方向。

磷酸酯溶剂具有远高于碳酸酯的闪点,且在受热过程中产生磷基自由基,终止碳酸酯在高温或燃烧过程中的自由基反应,降低电解液的可燃性。本课题组^[47]使用ssNMR研究硅负极界面上SEI膜的形成过程。 ^{31}P NMR谱发现在SEI膜生成的过程中,含磷阻燃剂分解并参与了SEI膜的生成。通过解析SEI膜中不同的含磷分解物,推断出SEI膜形成过程中含磷阻燃剂的分解产物,并间接得到了电解液相关联的分解过程。该工作不仅成功表征了含磷阻燃剂和电解液分解形成SEI膜的过程,还为研究SEI膜生成和成分提供了一种新的表征技术。

磷酸酯作为电解液溶剂或添加剂虽可以提高电解液的阻燃性能,但常伴随着电池充放电性能的衰退,尤其是在石墨作为电池负极的情况下。主要是因为磷酸酯在一定程度上会破坏石墨结构,损失电池的循环寿

图5 LiPO_2F_2 与VC协同作用机制示意图(a)以及Li||Li对称电池电化学沉积/剥离循环性能(沉积电流密度 0.5 mA cm^{-2} ,容量 1 mAh cm^{-2})(b)^[46]
Figure 5 Schematic diagram of synergistic mechanism between LiPO_2F_2 and VC (a) and voltage stability of symmetrical Li||Li coin cells using EC/EMC electrolytes with and without different additives at a fixed current density of 0.5 mA cm^{-2} to a total capacity of 1 mAh cm^{-2} (b)^[46]

命。为了克服这些缺点,本课题组^[48-50]在磷酸酯的侧链处嫁接烯烃官能团,利用烯烃还原聚合的特性,在利用磷酸酯提高电池安全性能的同时,在石墨表面形成良好的保护膜,提高电池的循环稳定性。并在此基础上,进一步开发了多官能团的磷酸胺添加剂 N,N -二烯丙基-二乙氧基磷酸胺(DADEPA)。如图S3所示, Li||graphite电池在含5% DEDAPA的电解液中有稳定的循环性能,同时可以高效地提高电解液的阻燃性、热稳定性,更重要的是也能进一步提高固体电解质膜的热稳定性。

环磷腈类添加剂因含有阻燃元素P、N和活性较高的环状结构,是目前研究较多的阻燃添加剂之一。据此,本课题组^[51]设计合成了苯氧基环磷腈(PFPN)来提高4.5 V脱锂态 Li_xCoO_2 电极的热稳定性。理论计算结果表明,PFPN添加剂具有较高的HOMO值,可以优先于电解液溶剂氧化分解,发生P-F键的断键生成多聚物。EIS、SEM、TEM和XPS分析的结果表明PFPN形成的CEI膜薄且致密,主要为PFPN氧化聚合产物,可有效抑制碳酸酯溶剂和锂盐的分解。差示扫描量热法(DSC)测试结果表明PFPN可显著提高电解液及充电态 Li_xCoO_2 的热稳定性。其热稳定性改善机制可归因于:添加剂分子结构中高含量的阻燃元素P、N,能显著提高电解液的阻燃性和热稳定性;磷腈分子受热分解生成大量的含磷自由基可终止电解液燃烧的链式反应;生成的高磷酸化合物或磷腈聚合物能有效隔绝材料与电解液的接触,阻止电解液与材料之间的进一步反应。

此外,离子液体具有较低的蒸汽压和较高的热稳定性,其作为共溶剂可以有效提高电池的安全性能。Zheng等人^[52]研究了离子液体(IL) N -甲基- N -丁基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺($\text{Py}_{14}\text{TFSI}$)基电解液对正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 电化学性能和安全性能的影响。电化学测试结果表明,正极材料在含80% $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ 的电解液中具有较高的初始放电容量(250 mAh g^{-1}),较低的初始不可逆容量损失和较高的初始库仑效率。热重分析(TGA)和DSC测试的结果表明,添加 $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ 可以增强电解液的热稳定性,提高锂离子电池的安全性。图6(a)是处于充电状态的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 电极在添加 $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ 的电解液中的DSC曲线。如图所示,随着 $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ 含量的增加,充电态电极与残留电解液之间发生热反应的峰值温度也随之增加,从基准电解液的 207.3°C 到纯离子液体电解液的 230.0°C 。同时,随着电解液中 $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ 含量的增加,带电极与电解液之间副反应产生的热量显著降低(图6

图6 处于4.6 V充电状态的电极的DSC曲线(a)以及含 $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ 电解液的充电态电极产生的热量(b)^[52]
Figure 6 DSC profiles of the electrodes at charged state of 4.6 V (a) and the amount of heat produced by charged electrodes with residual $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ -added electrolytes (b)^[52]

(b)). 该结果表明,使用离子液体 $\text{Py}_{14}\text{TFSI}$ 可以有效降低充电态电极与电解液之间的热反应,提高电池的安全性能。

4 固体电解质

阻燃溶剂和添加剂的使用尽管能在一定程度上改善液态电解液的安全性能,但由于其添加量往往很少,且必须和碳酸酯复合使用,使得液态电解液的自身安全缺陷无法完全得到解决。为了从根本上改善锂离子电池的安全性能,发展不燃的高安全固态电解质成为下一代锂离子电池的重点研究方向^[53]。同时,固体电解质搭配锂金属负极和高比能量正极(如高压钴酸锂、高镍三元材料),能够实现能量密度的重大突破。现如今学术界与企业界主要研究的固体电解质分为3大类:无机固体电解质、聚合物固体电解质与复合固体电解质^[54]。无机固体电解质具有相对较高的离子导电性,以及良好的热稳定性,可是其合成成本较高,脆性大,且与电极的兼容性差,制约了它的量产化问题^[55]。相反,聚合物固体电解质具有不错的机械韧性,易合成,利于大规模生产,但是其不能有效解离离子对,使得离子迁移速率较慢^[56]。正因为两者各有利弊,所以综合两者的优势形成了复合固体电解质,既无机固体电解质的

高离子导电性, 又兼具聚合物固体电解质的机械韧性, 让固体电解质的发展迎来了新的曙光。

4.1 无机固体电解质

4.1.1 氧化物陶瓷

无机固体电解质(inorganic solid state electrolytes, SSEs)主要可分为氧化物和硫化物电解质。氧化物固体电解质, 相比于硫化物以及有机聚合物固体电解质而言, 有着高的剪切模量, 良好的空气稳定性, 是应用于全固态电池中一个不错的选择, 但因其离子电导率低、脆性大、制备难度高, 制约着其量产^[57,58]。

为了进一步提升氧化物电解质(如典型的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO))的离子电导率, 通常可以对材料进行元素掺杂。本课题组^[59]通过将 $\text{Li}_{7-2x}\text{La}_3\text{Zr}_{2x}\text{Te}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)分别在 ZrO_2 坩埚和 Al_2O_3 坩埚中烧结研究了Te和Al掺杂对材料的影响。当 x 为0和0.25时, Te不足以稳定立方相结构, 会发生坍塌变为四方结构。在 ZrO_2 坩埚中烧结会存在四方相杂质, 而在 Al_2O_3 坩埚中烧结出来的材料具有很好的立方相结构。此时的 Al_2O_3 坩埚会发生明显的铝扩散导致材料中发生Al元素掺杂, Al通过稳定晶体结构和/或促进石榴石材料固溶体的形成, 在形成纯相材料中发挥了重要作用。结果表明, 当Te掺杂量为0.25时, 在氧化铝坩埚中烧结形成了Te和Al双掺杂的样品(其中掺杂的Al量为0.07 mol), 此时固体电解质的室温离子电导率为 $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 最低的活化能 $E_a = 0.33 \text{ eV}$ (图S4(a))。随后, Wang等人^[60]继续研究了W取代Zr对电解质性能提升的本质原因, 研究表明少量的W取代Zr不会明显影响晶体结构和 Li^+ 扩散的活化能, 但有利于提高锂离子的传输速率和降低锂离子迁移产生的能量, 并首次利用高分辨核磁共振技术证明了锂离子沿着24d-96h-48g-96h-24d的路径扩散。其中24d位点上的锂离子迁移率最低, 在八面体上为 $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 在四面体上为 $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 因此 Li^+ 在四面体上的迁移构成了锂离子扩散的速控步骤(图S4(b))。

在电池应用中, 石榴石型固体电解质与电极(锂金属负极和氧化物正极)之间的界面问题对石榴石复合材料的进一步发展构成了挑战和阻碍。即使一开始已经初步建立了良好的界面, 在充放电过程中也可能出现界面劣化, 如金属锂的剥离和沉积不均匀, 正极材料应力/体积变化导致的机械分离等。探明界面电阻的来源并对降低界面电阻提出相应的改善措施的同时, 剖析负极和正极界面循环过程中界面劣化和电池失效机

制, 有助于石榴石型固体电解质进一步发展(图S3(c))。石榴石与电极界面当下亟须解决的一些问题包括^[61]:

(1) 锂金属在充放电过程中的不均匀沉积剥离会恶化界面形貌, 减少接触面积, 增大界面阻抗; (2) 令人信服的锂枝晶生长机制还未揭露, 有效抑制或减缓锂枝晶生长速率的方法仍需要不断摸索; (3) 构造一个良好的正极/固体电解质界面还存在一定的挑战性; (4) 充放电过程中正极颗粒因应力应变引起的颗粒破碎值得关注, 需提出有效的解决方案; (5) 发展原位表征技术揭示充放电过程中的界面劣化机制。

除了石榴石固体电解质, 不稳定的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)/Li界面层同样会导致严重的电化学性能衰退, 了解界面的固有失效机制, 特别是界面反应产物、动态电子/离子输运过程以及化学机械效应, 将为制定减缓电池失效的策略提供重要的科学依据。Zhu等人^[62]利用ssNMR、XRD和原位透射电子显微镜(*in situ* TEM)对LATP与金属锂的界面进行了系统研究。锂化后的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 首次被证实, 在锂/电解质界面处提升至少 10^3 倍的电子电导率, 这是界面层持续增长的主要原因。高的电子电导率可以诱导锂枝晶沿着锂化LATP生长, 最终引发电池短路。此外, 在被锂化的LATP中可以观察到相当大的体积膨胀, 这最终会破坏固体电解质并导致高界面接触电阻的产生。该研究阐明了锂/LATP界面的化学/电化学机械降解机理, 这对改善许多锂金属与固体电解质的界面问题具有重要指导意义(图S4(d))。

4.1.2 硫化物固体电解质

硫化物固体电解质拥有着很高的离子电导率, 特别是 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)的离子电导率(14 mS cm^{-1}), 甚至可与常规液体电解质相媲美。然而, 由于电极/固体电解质的界面电阻高, 以硫化物为电解质的全固态电池的实际功率密度仍远远不能达到一个令人满意的水平。造成锂金属/硫化物固体电解质界面阻抗高的原因主要有两个: (1) 大多数硫化物固体电解质在低电势下稳定性差, 副反应多, 产生的分解产物将导致界面电阻升高; (2) 由于无机固体电解质的杨氏模量较高, 锂在沉积和溶解过程中的体积变化破坏锂金属与固体电解质之间的界面。

本课题组^[63]提出利用极少量的离子液体*N*-丙基-*N*-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺($\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$)来提高 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS)固体电解质/锂金属界面的稳定性, 并揭示了离子液体对于固态电池界面性质的改

善作用机制. 研究发现, 通过在界面处添加极少量的 1.5 mol L^{-1} LiTFSI/Py₁₃TFSI离子液体, 可大大增强Li/LSPS/Li对称电池在室温下的循环性能. 与未添加离子液体的电池相比, 在负极侧含 1.5 mol L^{-1} LiTFSI/Py₁₃TFSI离子液体的LiFePO₄/LSPS/Li准固态电池拥有更高的初始放电容量和循环容量保持率. 这主要是由于Py₁₃TFSI在Li金属表面原位形成SEI层钝化层, 故可以明显改善锂金属和LSPS电解质接触处的界面稳定性. 其中, 锂盐的种类对于界面的稳定性起到了重要作用. 与纯Py₁₃TFSI离子液体相比, 离子液体中若含LiTFSI盐则可以形成更稳定的SEI层, 从而可以实现稳定的Li沉积/剥离, 如图S5(a)所示. 相反地, 当使用LiFSI作为锂盐时, 会导致SEI层中LiF的富集, 恶化对称电池的循环性能.

为了分析LSPS材料在加工处理过程中的相结构稳定性, Zheng等人^[64]研究了研磨或球磨条件LSPS硫化物固体电解质的结构变化, 并借助XPS、ssNMR等多种技术探究了全固态电池(其中Li₄Ti₅O₁₂@LiCoO₂为正极, 固体电解质为LSPS, 金属Li为负极)的界面反应. 研究表明, LSPS在球磨过程中使得块体材料有极高的机械能, 导致其严重的化学分解, 产生低离子电导的Li₄SnS₄和Li₃PS₄. 此外, 当电池充电至4.2 V时, LSPS被氧化为S、SnS₂和P₂S₅. 在循环过程中LSPS/Li金属负极界面形成的由Li-Sn合金、Li₂S和Li₃P组成的混合导电界面不利于电池的长期循环(图S5(b)). 且循环后形成的粗糙和多孔形态的界面也是导致LSPS/Li界面阻抗增加和锂枝晶生长严重的关键因素. 因此, 要实现硫化物固态电池的良好电性能, 固体电解质与相关的电极材料应有稳定的界面层, 亦或在固体电解质和电极之间引入人造层以实现稳定和紧密的界面接触.

尽管, 采用SSE替代易燃液体电解质的Li-S电池具有安全、可靠、长寿命、高理论容量、抑制多硫化物穿梭效应、抑制锂枝晶生长等优势. 但是, 固态Li-S电池(SSLSBs)的发展应用仍有诸多技术瓶颈, 尤其是, 由于硫和Li₂S的绝缘特性以及循环过程中的大体积变化, 会阻碍Li⁺和电子传输, 降低活性物质的利用率, 因此要同时实现高负载和高活性物质利用率仍然是巨大的挑战. 此外, 固体电解质与电极(包括正极和负极)之间的相容性和稳定性较差, 会恶化电极/SE界面, 并进一步损害电极的稳定性.

在此, 本课题组^[65]将锂金属与CS₂燃烧原位生成了Li₂S纳米晶体均匀嵌入在导电碳基体中的Li₂S@C纳米

复合材料, 并进一步将Li₂S@C纳米复合物与硫化物电解质Li₇P₃S₁₁(LPS)和乙炔黑(AB)通过高能球磨形成混合的离子和电子导电网络. 原位生成的碳紧密包裹在纳米Li₂S颗粒上, 极大地增强电极的电子传导性能, 有效地阻止了Li₂S纳米颗粒的聚集, 并适应了循环过程中Li₂S的大体积变化. 此外, 由于Li₂S纳米晶体必须同时与碳成核, 因此可以形成纳米级的渗滤网络, 为电子和离子提供快速输运途径, 并减轻锂化/脱锂过程中的应力/应变. 如图S5(c)所示, 制备的Li₂S@C纳米复合正极能在 0.2 mA cm^{-2} 下提供 1186 mAh g^{-1} 的高可逆容量, Li₂S负载为 1.75 mg cm^{-2} . 此外, 即使在 2 mA cm^{-2} 的高电流密度下, 它也具有 692 mAh g^{-1} 的高可逆容量和较好的长期循环性能, 在700次循环后仍具有93%的高容量保持率. 最重要的是, Li₂S@C纳米复合材料的独特结构特征有助于实现超高的面积Li₂S负载(7 mg cm^{-2})和91%的高Li₂S利用率.

为了改善电极和电解质的界面兼容性, Umeshbabu等人^[66]采用 1 mol/L LiTFSI/Py₁₃TFSI离子液体作为超锂离子传导LGPS固体电解质界面的修饰剂, 实现了LGPS固体电解质与锂金属的良好相容. 同时, 他们针对Li-S固态电池研究了碳添加剂对硫复合正极性能的影响. 结果表明, 经过界面修饰的Li/LGPS/Li对称电池中, LGPS固体电解质与Li金属负极的界面稳定性显著提高, 界面电阻低至 $142 \Omega \text{ cm}^2$, 并且Li在 0.038 mA cm^{-2} 下1200 h内和在 0.1 mA cm^{-2} 下1000 h内能稳定地剥离/沉积. 此外, 与S@PBX51C(PBX 51型活性炭)和S@MCNTs(多壁碳纳米管)电极相比, 含S@KBC(科琴炭黑)正极和界面稳定的LGPS固体电解质的Li-S固态电池架构具有出色的充电/放电性能和较小的界面电阻. 如图S5(d)所示, S@KBC电极在 83.5 mA cm^{-2} 时表现出高达 1017 mAh g^{-1} 的初始放电容量, 甚至在经过50个循环后仍保持大于 750 mAh g^{-1} 的放电比容量. S@KBC复合材料具有高比表面积, 必不可少的孔结构和硫-碳均匀分散等有益特性, 对于实现高硫利用率和活性电极材料与LGPS固体电解质之间良好的紧密接触非常重要.

4.2 聚合物固体电解质

聚合物电解质通常由聚合物基体与锂盐复合而成. 聚合物基体含有能与锂离子络合的极性基团, 其中, 聚(环氧乙烷)(PEO)是迄今络合效果最佳的聚合物. 一般认为, PEO基聚合物电解质的离子传导主要是通过锂

离子与醚氧原子之间不断发生络合-解络合过程而进行的, 离子电导率主要取决于聚合物电解质中自由载流子数目和聚合物链段的运动性^[67]。在锂盐浓度相同的条件下, 锂盐的种类强烈影响着体系的电导率大小。通常, 阴离子半径大的锂盐解离能力比较强, 能够提供更多的有效载流子, 从而获得更高的电导率。然而, 由于聚合物的介电常数较低, 锂盐并不能完全解离, 体系中总有一定量离子缔合体的存在, 这将直接导致体系中有效载流子数目的减少, 电导率下降。

本课题组^[68]为了深入了解硫氰酸锂(LiSCN)、LiTFSI和高氯酸锂(LiClO₄)在PEO中的离子状态, 用这3种锂盐分别合成了一系列不同氧锂比的P(EO)_n-LiX (X=TFSI, SCN, ClO₄) ($n=4\sim60$) 聚合物电解质, 讨论了3种锂盐对PEO晶相结构的影响, 并通过傅立叶变换红外光谱法(FTIR)技术重点分析了PEO-LiSCN体系中的离子缔合行为。在这3种锂盐体系中, LiSCN的缔合现象较为严重。当 $n<4:1$ 时, LiSCN主要以离子对、离子簇以及二聚体形式存在, 自由离子含量变少。而对于LiTFSI和LiClO₄体系, 则以自由离子形式为主。当锂盐加入到PEO中, 由于其阴离子能够起到类似于增塑剂的作用, 改变了PEO的结晶状态, 使之向无定形相转化。在这3种锂盐中, LiTFSI阴离子体积最大, 增塑效果最好, 使得PEO-LiTFSI在锂盐浓度极低的情况下仍保持无定形相特征。另外, 对于这3种锂盐体系, 在 $n<8:1$ 时, 均会发现晶相复合物的形成。

Cheng等人^[69]研究了PEO₂₀-LiTFSI-5%PC凝胶聚合物电解质体系中Li沉积和沉积-溶解循环之后, 锂表面钝化层的阻抗和组成, 并提出含PC的凝胶电解质中锂电极上钝化层的形成机理和模型。如图S6(a)所示, Li沉积之后和Li沉积-溶解循环之后的钝化层的组成基本一致。这表明锂在溶解过程中对钝化层的组成没有影响, 钝化层主要由ROCO₂Li、Li₂CO₃(PC还原产物)、LiOH, Li₂O(痕量H₂O, O₂产物)和少量的LiTFSI还原产物(可能包括LiF、Li₂S、Li₃N、LiSO₂CF₃等)组成。溅射实验进一步表明, Li₂CO₃/LiOH位于外层, 而Li₂O、LiF主要位于钝化层的内部。

与液体电解质溶液相比, 室温下聚合物电解质的离子电导率低, 限制了可充电锂聚合物电池的性能。仅由阳离子和阴离子组成的室温IL, 由于其优异的特性, 例如高离子电导率、良好的热和电化学稳定性, 可忽略不计的蒸汽压和不燃性, 被认为是合适的聚合物包盐体系的电解质盐。离子液体满足增塑盐的要求, 并为柔性聚

合物提供更好的热和机械性能。将离子液体掺入聚合物电解质中可以显著提高其电化学稳定性, 并在室温下提高聚合物电解质的离子电导率。基于此, 本课题组^[70]合成了一种含有由1-丁基-4-甲基吡啶鎓(BMPy⁺)阳离子和双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(TFSI⁻)阴离子组成的新型离子液体, 制备了包含该离子液体的高导电性聚合物电解质, 并研究了凝胶聚合物电解质的热和电化学性质。DSC和离子电导率测量获得的结果表明(图S6(b)), 向P(EO)₂₀LiTFSI电解质中添加BMPyTFSI可以降低其玻璃化转变温度并提高离子电导率。在高BMPyTFSI浓度(BMPy⁺/Li⁺=1.0)下, 离子电导率在40°C时达到 $6.9\times10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ 。凝胶聚合物电解质的离子电导率的温度依赖性遵循离子迁移的VTF方程。随着BMPyTFSI量的增加, 在40°C极化测量中获得的锂离子转移数会降低, 但是, 锂离子电导率仍随BMPyTFSI含量的增加而增加。此外, 由于引入BMPyTFSI, 凝胶聚合物电解质的电化学稳定性和界面稳定性得到了显著改善。

考虑到离子液体的优点, 越来越多的研究人员试图将离子液体掺入聚合物体系中以获得不同种类的复合聚合物电解质, 其中包括离子液体-聚合物电解质体系和包含亲水性和疏水性离子液体的凝胶聚合物电解质。

本课题组^[71]制备了P(EO)₂₀LiTFSI + x EMI-TFSI(1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐, x 为EMI⁺/Li⁺摩尔比)和P(EO)₂₀LiTFSI + x PP13-TFSI(N -甲基- N 丙基哌啶双三氟甲磺酰基亚胺盐)聚合物电解质, 通过FTIR研究了离子液体与聚合物之间的反应以及相结构变化和离子缔合, 并通过循环伏安法(CV)研究了锂在复合聚合物体系中沉积和溶解的可逆性, 以及凝胶聚合物电解质的其他热和电化学性质。如图S6(c)所示, 同时掺入EMI-TFSI和PP13-TFSI可以改变PEO的晶相结构, 产生更多的非晶相, 削弱Li⁺和TFSI⁻之间的缔合, 产生更多的游离Li⁺。TFSI⁻阴离子在P(EO)₂₀LiTFSI体系中起主要的增塑作用。结合PP13-TFSI和相对少量的EMI-TFSI, 可以形成稳定的界面钝化膜并提升Li沉积和溶解的可逆性。在P(EO)₂₀LiTFSI聚合物电解质中加入EMI-TFSI和PP13-TFSI可增加离子电导率、拓宽电化学窗口、降低玻璃化转变温度, 并具有更好的界面稳定性。在包含这两种类型的聚合物电解质的Li||LiFePO₄电池上进行的测试显示, 在50°C下具有良好的循环性能。结果表明, 这两种含离子液体的PEO基聚合物电解质在LIB中具有有良好的应用前景。

4.3 复合固体电解质

聚合物电解质具有良好的界面相容性和机械加工性,但室温离子电导率低,限制了其应用温度范围;无机氧化物电解质电导率较高,但存在刚性界面接触的问题以及严重的副反应,且加工困难;硫化物电解质电导率高,但化学稳定性差,可加工性不良.有机-无机复合固体电解质,结合了无机固体电解质和聚合物固体电解质的优势,兼具无机物的高强度、高稳定性和聚合物的轻质、柔性.此外,复合界面处的有机-无机相互作用可进一步提升聚合物复合固体电解质的离子电导率^[72,73].

本课题组^[74]研究了以PEO-LSPS无机聚合物复合膜作为全固态锂电池的聚合物电解质,采用简单的溶液浇铸法制备了不同LSPS含量的复合电解质.如图S7所示,与纯PEO/LiTFSI电解质相比,所制备的固态聚合物电解质具有更好的离子电导率和机械性能.其中,PEO-1% LSPS电解质具有最高的离子电导率(50°C时为 10^{-4} S cm⁻¹). DSC分析表明, Li⁺电导率的提高是由于PEO链间的相互作用减弱以及LSPS的加入抑制了结晶.此外,PEO-1%LSPS电解液还具有较高的锂离子迁移数、较低的界面电阻,且与锂负极的界面稳定性较好,因此,以PEO-1% LSPS为电解质的Li-S电池具有优异的电化学性能.

5 结论与展望

发展更高能量密度、更长寿命及更高安全性锂离子电池是电化学储能研究领域持续追求的目标和发展

方向.显然为了实现高能量密度电池的长寿命可逆的能量存储与转换,发展新型高电压溶剂或功能型添加剂来设计高电压电解质以满足高电压锂离子电池需求是一个非常有效的解决方案.目前常用的高电压溶剂主要集中腈类、砜类、氟代醚和氟代碳酸酯系列,而这些溶剂在具备一个或者多个优点的同时,也常常存在一定的不足之处,为了扬长避短,它们往往需要和其他含特定基团的溶剂或添加剂复合使用,以实现优势互补.例如,高电压体系电解液添加剂的关键作用机理是其通过牺牲分解,在电极表面形成保护膜,进而抑制溶剂的氧化分解和正极材料中过渡金属的溶解,实现稳定高电压正极材料界面及其目的.目前,人们对于高电压电解液尤其是添加剂的作用机制还较为模糊,特别是对于电极表面的组成、结构及其演化缺乏定量上的认识.因此,结合理论计算模拟以及先进的原位/非原位界面表征技术,充分理解高电压体系添加剂作用机制及界面膜有效组分,设计新型功能型电解液添加剂对发展新一代高比能锂电池至关重要.此外,采用阻燃溶剂或添加剂发展阻燃电解液乃至开发新型的固体电解质,是降低锂离子电池安全隐患的重要策略.未来研究的重点是如何提升液态电解质中阻燃溶剂/添加剂与正负极界面之间的兼容性,实现对电池性能(循环性能、倍率性能等)最小化的负面影响,提高固体电解质的电导率、优化电解质相结构/机械性能、调控界面的稳定性以保证锂金属负极和氧化物正极的长期循环稳定性及其性能释放.

参考文献

- 1 Li M, Wang C, Chen Z, et al. New concepts in electrolytes. *Chem Rev*, 2020, 120: 6783–6819
- 2 Chen S, Wen K, Fan J, et al. Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: From liquid to solid electrolytes. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 11631–11663
- 3 Zou Z, Xu H, Zhang H, et al. Electrolyte therapy for improving the performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes assembled lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 21368–21385
- 4 Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem Rev*, 2014, 114: 11503–11618
- 5 Yu X, Manthiram A. Electrode-electrolyte interfaces in lithium-based batteries. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 527–543
- 6 Chen R, Li Q, Yu X, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces. *Chem Rev*, 2020, 120: 6820–6877
- 7 Guan X Y, Hong C Y, Zhu J P, et al. Synthesis and electrochemical performance of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, a high first-efficiency nickel-rich cathode material (in Chinese). *J Electrochem*, 2018, 24: 56–62 [关小云, 洪朝钰, 朱建平, 等. 高首效富镍正极材料LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂的合成及电化学性能研究. *电化学* 2018, 24: 56–62]
- 8 Zuo W H, Luo M Z, Liu X S, et al. Li-rich cathodes for rechargeable Li-based batteries: Reaction mechanisms and advanced characterization techniques. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 4450–4497

- 9 Tan S, Zhang Z, Li Y, et al. Tris(hexafluoro-iso-propyl)phosphate as an SEI-forming additive on improving the electrochemical performance of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ cathode material. *J Electrochem Soc*, 2012, 160: A285–A292
- 10 Huang X, Zhang Q, Gan J, et al. Hydrothermal synthesis of a nanosized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for high power lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A139
- 11 Lin M, Wang S H, Gong Z L, et al. A strategy to improve cyclic performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in a wide voltage region by Ti-doping. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A3036–A3040
- 12 Zheng X, Liao Y, Zhang Z, et al. Exploring high-voltage fluorinated carbonate electrolytes for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode in Li-ion batteries. *J Energy Chem*, 2020, 42: 62–70
- 13 You Y, Celio H, Li J, et al. Modified high-nickel cathodes with stable surface chemistry against ambient air for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6480–6485
- 14 Fan Q, Yang S, Liu J, et al. Mixed-conducting interlayer boosting the electrochemical performance of Ni-rich layered oxide cathode materials for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2019, 421: 91–99
- 15 Tan S, Ji Y J, Zhang Z R, et al. Recent progress in research on high-voltage electrolytes for lithium-ion batteries. *ChemPhysChem*, 2014, 15: 1956–1969
- 16 Yang X, Chen J, Zheng Q, et al. Mechanism of cycling degradation and strategy to stabilize a nickel-rich cathode. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 16149–16163
- 17 Zheng S, Hong C, Guan X, et al. Correlation between long range and local structural changes in Ni-rich layered materials during charge and discharge process. *J Power Sources*, 2019, 412: 336–343
- 18 Zhang C F, Zhao W G, Zheng S Y, et al. Research progress of nickel-cobalt-manganese-aluminum ternary concentration gradient cathode materials for lithium ion batteries (in Chinese). *J Electrochem*, 2020, 26: 73–83 [张春芳, 赵文高, 郑时尧, 等. 锂离子电池镍钴锰铝三元浓度梯度正极材料的研究进展. *电化学*, 2020, 26: 73–83]
- 19 Zhang C, Wan J, Li Y, et al. Restraining the polarization increase of Ni-rich and low-Co cathodes upon cycling by Al-doping. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 6893–6901
- 20 Hong C, Leng Q, Zhu J, et al. Revealing the correlation between structural evolution and Li^+ diffusion kinetics of nickel-rich cathode materials in Li-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8540–8547
- 21 Li J, Yao W, Meng Y S, et al. Effects of vinyl ethylene carbonate additive on elevated-temperature performance of cathode material in lithium ion batteries. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 12550–12556
- 22 Zhao W, Ji Y, Zhang Z, et al. Recent advances in the research of functional electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Curr Opin Electrochem*, 2017, 6: 84–91
- 23 Zhao W, Zheng G, Lin M, et al. Toward a stable solid-electrolyte-interfaces on nickel-rich cathodes: LiPO_2F_2 salt-type additive and its working mechanism for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ cathodes. *J Power Sources*, 2018, 380: 149–157
- 24 Zhao W, Zou L, Zheng J, et al. Simultaneous stabilization of $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ cathode and lithium metal anode by lithium bis(oxalato)borate as additive. *ChemSusChem*, 2018, 11: 2211–2220
- 25 Zhao W, Zheng J, Zou L, et al. High voltage operation of Ni-rich NMC cathodes enabled by stable electrode/electrolyte interphases. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800297
- 26 Zheng Y, Xu N, Chen S, et al. Construction of a stable $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) cathode interface by a multifunctional organosilicon electrolyte additive. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 2837–2845
- 27 Zhao W, Zheng B, Liu H, et al. Toward a durable solid electrolyte film on the electrodes for Li-ion batteries with high performance. *Nano Energy*, 2019, 63: 103815
- 28 Wang L, Ma J, Wang C, et al. A novel bifunctional self-stabilized strategy enabling 4.6 V LiCoO_2 with excellent long-term cyclability and high-rate capability. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900355
- 29 Zhang J N, Li Q, Ouyang C, et al. Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of LiCoO_2 at 4.6 V. *Nat Energy*, 2019, 4: 594–603
- 30 Wang Y, Zhang Q, Xue Z, et al. An *in situ* formed surface coating layer enabling LiCoO_2 with stable 4.6 V high-voltage cycle performances. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2001413
- 31 Qian J, Liu L, Yang J, et al. Electrochemical surface passivation of LiCoO_2 particles at ultrahigh voltage and its applications in lithium-based batteries. *Nat Commun*, 2018, 9: 4918.1–4918.11
- 32 Zhang J N, Li Q, Wang Y, et al. Dynamic evolution of cathode electrolyte interphase (CEI) on high voltage LiCoO_2 cathode and its interaction with Li anode. *Energy Storage Mater*, 2018, 14: 1–7
- 33 Wang K, Wan J, Xiang Y, et al. Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2020, 460: 228062

- 34 Kim Y S, Kim T H, Lee H, et al. Electronegativity-induced enhancement of thermal stability by succinonitrile as an additive for Li ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4038–4045
- 35 Ji Y, Zhang Z, Gao M, et al. Electrochemical behavior of suberonitrile as a high-potential electrolyte additive and Co-solvent for Li $[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ cathode material. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A774–A780
- 36 Ji Y J, Li S G, Zhong G M, et al. Synergistic effects of suberonitrile-LiBOB binary additives on the electrochemical performance of high-voltage LiCoO_2 electrodes. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A7015–A7023
- 37 Wang J, Ji Y, Appathurai N, et al. Nanoscale chemical imaging of the additive effects on the interfaces of high-voltage LiCoO_2 composite electrodes. *Chem Commun*, 2017, 53: 8581–8584
- 38 Yang X R, Lin M, Zheng G R, et al. Enabling stable high-voltage LiCoO_2 operation by using synergetic interfacial modification strategy. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2004664
- 39 Lu M, Tian Y, Yang Y. A comparison of electrochemical performance of natural graphite sulfurized by ball-milling and heat-treating as an anode for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 6792–6796
- 40 Yao W, Zhang Z, Gao J, et al. Vinyl ethylene sulfite as a new additive in propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 1102–1108
- 41 Alvarado J, Schroeder M A, Pollard T P, et al. Bisalt ether electrolytes: A pathway towards lithium metal batteries with Ni-rich cathodes. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 780–794
- 42 Jie Y, Ren X, Cao R, et al. Advanced liquid electrolytes for rechargeable Li metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1910777
- 43 Tu Z, Choudhury S, Zachman M J, et al. Designing artificial solid-electrolyte interphases for single-ion and high-efficiency transport in batteries. *Joule*, 2017, 1: 394–406
- 44 Ren F, Zuo W, Yang X, et al. Comprehensive understanding of reduction mechanisms of ethylene sulfite in EC-based lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 5871–5880
- 45 Chen S, Xiang Y, Zheng G, et al. High-efficiency lithium metal anode enabled by a concentrated/fluorinated ester electrolyte. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 27794–27802
- 46 Zheng G, Xiang Y, Chen S, et al. Additives synergy for stable interface formation on rechargeable lithium metal anodes. *Energy Storage Mater*, 2020, 29: 377–385
- 47 Chen S, Zhong G, Cao X, et al. An approach to probe solid electrolyte interface on Si anode by ^{31}P MAS NMR. *ECS Electrochem Lett*, 2013, 2: A115–A117
- 48 Yang Y, Zhao Y F, Gao Y X, et al. Bifunctional lithium battery electrolyte additive and its preparation. PRC Patent, CN102386441-A, 2012 03-21
- 49 Yang Y, Zhao Y F, Cao X, et al. Flame-retardant lithium ion battery electrolyte and preparation method thereof. PRC Patent, CN102593516B, 2012 07-18
- 50 Cao X, Li Y, Li X, et al. Novel phosphamide additive to improve thermal stability of solid electrolyte interphase on graphite anode in lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 11494–11497
- 51 Ji Y, Zhang P, Lin M, et al. Toward a stable electrochemical interphase with enhanced safety on high-voltage LiCoO_2 cathode: A case of phosphazene additives. *J Power Sources*, 2017, 359: 391–399
- 52 Zheng J, Zhu D, Yang Y, et al. The effects of *N*-methyl-*N*-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based electrolyte on the electrochemical performance of high capacity cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$. *Electrochim Acta*, 2012, 59: 14–22
- 53 Xiang Y, Li X, Cheng Y, et al. Advanced characterization techniques for solid state lithium battery research. *Mater Today*, 2020, 36: 139–157
- 54 Lv F, Wang Z, Shi L, et al. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2019, 441: 227175
- 55 Zhao Q, Stalin S, Zhao C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 229–252
- 56 Lopez J, Mackanic D G, Cui Y, et al. Designing polymers for advanced battery chemistries. *Nat Rev Mater*, 2019, 4: 312–330
- 57 Ye T, Li L, Zhang Y. Recent progress in solid electrolytes for energy storage devices. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2000077
- 58 Zheng B Z, Wang H C, Gong Z L, et al. A review of inorganic solid electrolyte/electrode interface in all-solid-state lithium batteries (in Chinese). *Sci Sin-Chim*, 2017, 47: 579–593 [郑碧珠, 王红春, 龚正良, 等. 固态电池无机固态电解质/电极界面的研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 579–593]
- 59 Wang D, Zhong G, Dolotko O, et al. The synergistic effects of Al and Te on the structure and Li^+ -mobility of garnet-type solid electrolytes. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 20271–20279
- 60 Wang D, Zhong G, Pang W K, et al. Toward understanding the lithium transport mechanism in garnet-type solid electrolytes: Li^+ ion exchanges and their mobility at octahedral/tetrahedral sites. *Chem Mater*, 2015, 27: 6650–6659
- 61 Wang D W, Zhu C B, Fu Y P, et al. Interfaces in garnet-based all-solid-state lithium batteries. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2001318
- 62 Zhu J P, Zhao J, Xiang Y X, et al. Chemomechanical failure mechanism study in NASICON-type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid-state lithium batteries.

- Chem Mater, 2020, 32: 4998–5008
- 63 Zheng B, Zhu J, Wang H, et al. Stabilizing $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}$ interface via an *in situ* formed solid electrolyte interphase layer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 25473–25482
 - 64 Zheng B Z, Liu X S, Zhu J P, et al. Unraveling (electro)-chemical stability and interfacial reactions of $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ in all-solid-state Li batteries. *Nano Energy*, 2020, 67: 104252
 - 65 Yan H, Wang H, Wang D, et al. *In situ* generated $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ nanocomposite for high-capacity and long-life all-solid-state lithium sulfur batteries with ultrahigh areal mass loading. *Nano Lett*, 2019, 19: 3280–3287
 - 66 Umeshbabu E, Zheng B, Zhu J, et al. Stable cycling lithium-sulfur solid batteries with enhanced $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte interface stability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 18436–18447
 - 67 Kim J W, Ji K S, Lee J P, et al. Electrochemical characteristics of two types of PEO-based composite electrolyte with functional SiO_2 . *J Power Sources*, 2003, 119-121: 415–421
 - 68 Cheng H, Zhu C B, Yang Y. FTIR characterization of ion association and phase composition in PEO-based polymer electrolytes. *Acta Chim Sin*, 2007, 65: 2832–2838
 - 69 Cheng H, Zhu C B, Lu M, et al. Spectroscopic and electrochemical characterization of the passive layer formed on lithium in gel polymer electrolytes containing propylene carbonate. *J Power Sources*, 2007, 173: 531–537
 - 70 Cheng H, Zhu C, Huang B, et al. Synthesis and electrochemical characterization of PEO-based polymer electrolytes with room temperature ionic liquids. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 5789–5794
 - 71 Zhu C B, Cheng H, Yang Y. Electrochemical characterization of two types of PEO-based polymer electrolytes with room-temperature ionic liquids. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A569–A575
 - 72 Li Y, Ding F, Sang L, et al. Research progress of solid-state batteries (in Chinese). *Chin J Power Sources*, 2019, 43: 1085–1089 [李杨, 丁飞, 桑林, 等. 固态电池研究进展. 电源技术, 2019, 43: 1085–1089]
 - 73 Jin Y M, Li D, Jia Z G, et al. Organic-inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium batteries (in Chinese). *J At Mol Phys*, 2020, 37: 958–973 [金英敏, 李栋, 贾政刚, 等. 用于全固态锂电池的有机-无机复合电解质. 原子与分子物理学报, 2020, 37: 958–973]
 - 74 Li X, Wang D, Wang H, et al. Poly(ethylene oxide)- $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ composite polymer electrolyte enables high-performance all-solid-state lithium sulfur battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 22745–22753

补充材料

- 图S1 SUN/HTCN与LCO相互作用及热力学反应活性
 图S2 锂金属在不同电解液中沉积在铜基底上的形貌图
 图S3 $\text{Li}|\text{graphite}$ 电池的循环性能以及嵌锂石墨与电解液在不同条件下组合的DSC曲线
 图S4 氧化物固体电解质的活化能、离子输运机制和面临的挑战
 图S5 硫化物固态电池的界面改性
 图S6 PEO-基聚合物电解质的界面钝化机理探究
 图S7 PEO/LSPS复合聚合物电解质实现高性能全固态锂硫电池

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “高比能长寿命锂离子电池电极/电解质界面修饰与调控”

Modification and regulation of electrode/electrolyte interface for high specific energy and long life lithium ion batteries

Xuerui Yang¹, Ningbo Xu², Gaopan Liu³, Yue Zou³, Zhongru Zhang^{2*}, Jianming Zheng^{3*} & Yong Yang^{1,2*}¹ School of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China;² State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;³ Department of Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China* Corresponding authors, E-mail: zrzhang@xmu.edu.cn; zhengjm@xmu.edu.cn; yyang@xmu.edu.cn

In recent years, with the rapid developments of high-technology industries such as information technology and electric vehicles, there are urgent need to develop new generations of lithium-ion batteries with higher energy density, longer cycle life and improved safety. In addition to the development of high specific energy cathode and high specific capacity anode materials, regulating the stability of the electrode/electrolyte interface is critical to achieve and balance various performances of the batteries and finally realize their commercial application widely. However, the traditional carbonate electrolytes not only suffer from severe oxidation decomposition when the charging voltage is higher than 4.3 V (vs. Li/Li⁺), but also show poor compatibility with high-capacity silicon or silicon-carbon (Si-C) composite anodes and lithium metal anodes. Moreover, the traditional carbonate electrolytes are flammable, which is still a big safety concern to address for lithium ion battery. Therefore, rational design of electrolytes that match the high voltage cathode, high specific capacity Si-C anode or lithium metal anode, and has better safety property and especially under harsh conditions, has become a decisive factor for the rapid developments of high specific energy lithium-ion batteries. The present work reviews different kinds of liquid electrolytes with functional additives and utilization of solid state electrolytes which are explored by our group in the past 15 years. The design strategies and systematic investigations of the electrolytes recipes include: (1) Developing anti-oxidation solvent systems, for example, applications of new high-voltage nitriles or fluorinated solvents for high-voltage cathodes, such as suberonitrile (SUN), fluoroethylene carbonate (FEC) and ethyl-(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate (ET FEC); (2) exploiting some novel multifunctional solvents or additives which contain flame retardant groups or can be used as film-forming agents for high-voltage cathodes. For example, some P-containing compounds such as *N,N*-diallyl-diethoxy phosphoramidate (DADEPA), phenoxy cyclophosphazene (PFPN), and ionic liquid such as *N*-methyl-*N*-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Py14TFSI), etc. In addition, we have also investigated a series of solid electrolytes such as Garnet-type electrolytes, gel polymer or composite polymer electrolyte with inorganic additives, which could greatly reduce the safety risk of batteries. These works include measurements of the activation energy and ion transport mechanism of oxide solid electrolyte with solid NMR techniques, interface modification of sulfide-type solid state battery with ionic liquids, and interface passivation mechanism of PEO-based polymer electrolyte, etc. Finally, some discussions and future perspectives in developing high-voltage and highly-safe liquid electrolyte and flexible solid-state electrolytes for all solid state batteries are presented. Although the commonly used high-voltage electrolytes are mainly composed of lithium salts, anti-oxidation solvents and functional additives such as nitriles, sulfones, fluoro-ethers or fluoro-carbonates, However, the acting mechanisms of those high-voltage electrolytes, especially solvents, salts and additives, are still not clear, especially the composition, structure and evolution of the electrochemical interfaces are lack of quantitative understanding. Therefore, combining theoretical calculation and advanced in-/ex-situ interface characterization techniques, fully understanding the working mechanism of the additives in high-voltage systems and the effective components of interface film, and designing novel functional electrolyte additives are crucial for the development of a new generation of high-specific energy lithium batteries. In addition, applications of flame-retardant solvents or additives to develop flame-retardant liquid-type electrolytes and developing new solid state electrolytes are both important strategies to reduce the potential safety hazards of lithium ion batteries. The future research should focus on how to improve the compatibility between flame-retardant solvents/additives and the cathode/anode interfaces in liquid electrolytes, minimize the negative impact on battery performance (cycle performance, rate performance, etc.), enhance the ionic conductivity and mechanical flexibilities of the solid electrolytes, optimize the electrolyte phase structure/mechanical properties, and regulate the stability of interfaces to ensure the long-term cycling stability of lithium metal anodes and metal oxide cathodes.

Li-ion batteries, high energy density, functional electrolyte, solid state electrolytedoi: [10.1360/TB-2020-1326](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1326)