



锂电池用三聚甲醛基高性能电解质的研究进展

王朵^{1,3,4,5}, 苑志祥^{1,4,5}, 崔浩然², 张浩^{1,4,5}, 张雅岚^{1,4,5}, 张仕杰^{1,3,4,5}, 李硕琦³,
吴天元^{1,4,5*}, 张建军^{1,4,5*}, 崔光磊^{1,4,5*}

1. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101

2. 山东省青岛第二中学, 青岛 266061

3. 山东科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266590

4. 山东能源研究院, 青岛 266101

5. 青岛新能源山东省实验室, 青岛 266101

*通讯作者, E-mail: wuty@qibebt.ac.cn; zhang_jj@qibebt.ac.cn; cuigl@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2023-12-26; 接受日期: 2024-02-02; 网络版发表日期: 2024-06-05

国家重点研发计划(编号: 2021YFC2800200)、国家自然科学基金(编号: 52073298, 52273221)、中国科学院青年创新促进会(编号: 2020217)和江苏省高效电化学储能技术重点实验室开放课题基金(编号: EEST2022-1)资助项目

摘要 急剧增长的电动汽车市场需求极大刺激了锂电池的发展. 作为锂电池的关键组成部件, 电解质在锂电池的安全性、与正负极的匹配性(影响能量密度)、长使役寿命等方面扮演着极为重要的角色. 因此, 高性能电解质的开发迫在眉睫. 三聚甲醛(TXE)是合成聚甲醛最易获得且最便宜的原料之一. 我们调研发现, TXE不仅可以作为合成工程塑料的单体, 还可以成为构建锂电池高性能电解质的重要构成要素. 目前已报道的TXE基电解质不仅可以显著改善锂电池电解质与电极的界面相容性, 还能极大提升锂电池的安全性能, 已经成为构建高能量密度、高安全性能和长使役寿命的锂电池的一种颇有成效的方法. 因此, 本综述从准固态锂电池与液态锂电池两个角度出发, 详细介绍了锂电池用TXE基高性能电解质的分类设计以及电极/电解质界面构建和表征等, 并就TXE作为准固态电解质前驱体、共聚物电解质、防热冲击自阻断电解质以及液态电解液添加剂等方面的作用机理和应用等进行了详细阐述, 并在文末对TXE基高性能电解质存在的挑战以及未来发展趋势进行了展望.

关键词 锂电池, 三聚甲醛, 高性能电解质, 高安全性, 界面化学

1 引言

在过去的几十年中, 可充电电池行业的快速发展极大促进了便携式电子产品、电动汽车、大规模储能等现代技术的高度繁荣. 在各类商用可充电电池中, 锂电池作为一类绿色二次储能装置, 以其能量密度高、

循环稳定性好、绿色环保、工作温度范围宽等优点, 成功取代了市场上高污染的传统电池(如铅酸电池、镍镉电池等)^[1]. 如今, 不断增长的电动汽车市场需求进一步刺激了可充电锂电池向高能量密度、高安全特性、长使役寿命等方向发展. 作为锂电池的关键组成部件, 电解质决定着锂电池的安全性、与正负极的匹

引用格式: Wang D, Yuan Z, Cui H, Zhang H, Zhang Y, Zhang S, Li S, Wu T, Zhang J, Cui G. Research progress of 1,3,5-trioxane-based high-performance electrolytes for lithium batteries. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1038–1049, doi: 10.1360/SSC-2023-0248

配性(决定能量密度)、长服役寿命等^[2]。

目前锂电池电解质主要分为固态电解质与液态电解质两种。液态锂电池由于使用危险和易燃的液体电解质, 极易发生电解液泄漏、挥发、燃烧甚至爆炸等潜在安全问题。与液体电解质相比, 固态电解质具有以下优点: (1) 无泄漏和不燃性; (2) 可减少负极中锂枝晶的形成; (3) 具有更长循环寿命和更少封装; (4) 可以在更高的串联电压下工作。固态电解质可分为聚合物固态电解质和无机固态电解质。无机固体电解质按化学成分可分为无机氧化物电解质与无机硫化物电解质等^[3,4]。其中, 氧化物电解质需要高温烧结制备, 离子导电率明显低于硫化物和卤化物电解质, 且质地硬、界面阻抗高; 而硫化物电解质虽然有和液态电解质相媲美甚至更高的离子电导率, 但其在空气中不稳定, 导致电化学窗口有限, 而且材料和制备价格远高于氧化物^[5]。因此, 综合对比, 高性能聚合物电解质的设计和开发成为发展高能量密度、高安全性、长服役寿命锂电池的理想选择。

三聚甲醛(TXE)是一种常见的工业原料, 是合成聚甲醛(POM)最容易获得且最便宜的单体之一。此外, POM具有与聚环氧乙烷(PEO)相似的结构和外电子构型, 是聚合物电解质潜在的理想候选材料。2020年, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所Cui团队^[6]提出将TXE材料用作制备高电压锂金属电池准固态聚合物电解质的关键材料。具体制备过程是: 二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)引发TXE/丁二腈(SN)室温深共晶电解质原位聚合制备得到了新型共晶准固态聚合物电解质。自此, TXE作为电解质组分便引起了高性能锂电池研究领域极大的关注, 诸多科研工作人员进行了相关跟踪报道, 现已成为代表性的电解质材料体系。目前, 基于TXE基高性能电解质的锂电池研究工作已经取得了相当不错的进展, 因此十分有必要对现有文献进行阐述与总结, 进而及时了解和掌握该领域的研究动向和发展态势。

因此, 本文从准固态锂电池与液态锂电池两个角度出发, 介绍了锂电池用TXE基高性能电解质的分类设计以及电极/电解质界面构建和表征等, 并就TXE其在提高锂电池安全性、固体电解质界面(SEI)膜稳定性等方面的应用和作用机理等进行了详细阐述, 最后对TXE基高性能电解质存在的挑战和未来发展前景进行了总结讨论。本综述将为后续TXE基高性能电解质

在锂电池领域中的持续广泛应用提供坚实的科学基础和关键技术支撑。

2 TXE基高性能准固态聚合物电解质

固态聚合物电解质将锂盐溶解在高分子量的聚合物基体中, 通过聚合物链段的运动传递锂离子。与无机固态电解质对比, 其重量轻、加工简单、具有较好的弹性, 可以通过弹性和塑性变形来应对电极在周期性脱锂和嵌锂过程中所造成的体积变化^[7-9]。综合以上因素, 一般认为, 聚合物固态电解质是实现高比能、大容量固态锂电池产业化的最理想固态电解质之一。然而, 聚合物固态电解质的室温离子电导率普遍低于所要求的 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 这极大地限制了其实际应用。此外, 由于固态锂电池中的活性正极材料、活性负极材料和电解质都是固体, 如何实现材料之间的充分接触和界面兼容性稳定性也是发展固态锂电池亟待解决的关键问题。

为解决上述问题, 科研人员提出并发展了聚合物锂电池的原位聚合工艺^[10,11]。作为一种新的锂电池聚合物电解质制造工艺, 该方法可通过电池内部的原位聚合反应生成固态/准固态聚合物电解质, 改善其与电极之间的界面相容性, 显著提高锂电池的性能。此外, 该工艺还避免了非原位聚合工艺的聚合物溶解、薄膜干燥等复杂制备过程, 与现有锂电池制造工艺路线相契合, 可以有效降低成本、快速实现产业化, 现已成为聚合物锂电池的主流制备技术, 具有很好的应用前景。因此, 本章从以下两个方面介绍了原位聚合TXE基高性能准固态电解质的研究进展: (1) TXE作为液态前驱体, 调节SEI与CEI的形成, 利用其聚合在正负极表面形成稳定界面。(2) TXE作为共聚物电解质单体, 通过调整聚合物电解质的结晶度来提高电解质离子迁移数和电导率, 从而提高循环稳定性。

Cui团队^[6]通过原位聚合制备了由LiDFOB引发的含TXE和SN的新型共晶准固态聚合物电解质, 如图1a所示。由于TXE中氧原子上的孤对电子与SN上强吸电子的氰基之间相互作用, TXE和SN混合可以得到室温深共晶溶液, 将LiDFOB加入其中, 在80℃下引发作为前驱体的TXE原位聚合(图1b), 便获得了在室温下具有优异电化学性能的准固态聚合物电解质。

结合分子量与离子电导率综合分析, 将0.365 g

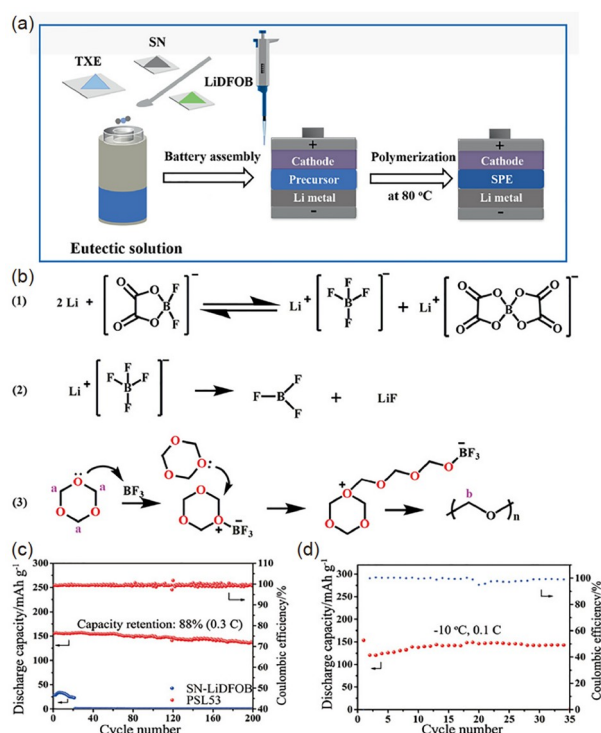


图 1 (a) 原位生成准固态聚合物电解质过程示意图. (b) TXE可能的聚合过程. (c) 分别使用SN-LiDFOB和PSL53作电解质制备的4.3 V LiCoO₂/Li电池, 在室温、0.3 C倍率下的循环性能. (d) 4.3 V LiCoO₂/PSL53/Li金属电池在-10 °C、0.1 C倍率下的循环性能^[6] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic representation of the *in situ* generated quasi-solid state polymer electrolyte process. (b) Possible polymerization process of TXE. (c) Cycle performance of 4.3 V LiCoO₂/Li using SN-LiDFOB and PSL53 at the rate of 0.3 C and room temperature. (d) Cycling stability of 4.3 V LiCoO₂/PSL53/Li metal battery at the rate of 0.1 C and -10 °C ^[6] (color online).

LiDFOB、2.5 g TXE与1.5 g SN混合搅拌组成液态前驱体, 在80 °C加热, 生成准固态聚合物电解质, 称为PSL53电解质; 由0.365 g LiDFOB与1.5 g SN制备的准固态电解质作对比样, 称为SN-LiDFOB. 如图1c, d所示, 4.3 V 钴酸锂(LiCoO₂)/SN-LiDFOB/Li金属电池经过20次循环后, 容量从35 mAh g⁻¹骤然衰减到接近0; 与此对比, 4.3 V LiCoO₂/PSL53/Li金属电池在室温下具有优异的循环性能(200次循环后容量保持率为88%)和高库仑效率(99.3%), 远优于SN-LiDFOB. 此外, 即使在-10 °C下, 4.3 V LiCoO₂/PSL53/Li金属电池在第一次循环时放电比容量也可达到120.5 mAh g⁻¹, 35次循环后逐渐增加到140.5 mAh g⁻¹, 表明该准固态聚合物锂电池在低温下具有较好的性能. 此外, 即使在

11.5 mg cm⁻², 1.75 mAh cm⁻²的高质量负载下, 4.3 V LiCoO₂/PSL53/Li金属电池在经45次循环后面积比容量仍可维持在1.72 mAh cm⁻². 进一步使用更高质量负载18.58 mg cm⁻², 3 mAh cm⁻²的正极在0.05 C倍率下测试, 使用PSL53电解质的准固态聚合物电池仍然可以获得接近3 mAh cm⁻²的高正极面容量.

由此可见, 4.3 V LiCoO₂/PSL53/Li金属电池具有优异的循环稳定性, 这归因于LiCoO₂正极和Li金属负极上分别形成的保护层. TXE基准固态电池LiCoO₂正极表面形成了一层分布均匀的钝化层, 厚度约为15 nm, 这与使用液体电解质的LiCoO₂正极(无明显钝化层)形成鲜明对比. 研究者推测, 这一钝化层可能是由TXE的原位聚合所形成的, 该钝化层可有效抑制长期循环过程中Co的溶解, 进而保持LiCoO₂颗粒的晶格结构完整. 此外, 对Li金属负极扫描电子显微镜(SEM)图像进行分析发现, 从TXE基准固态聚合物电池中拆出的Li负极在经过200次循环后表面依然平坦. 通过飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)的进一步表征发现, LiDFOB在锂金属负极的优先分解产物BF₃会诱导TXE聚合, 进而在Li金属表面形成以POM为主的稳定保护层, 从而显著抑制了Li金属与SN的副反应.

因此, 该团队提出了TXE基聚合物准固态电解质在4.3 V LiCoO₂/Li金属电池中的多功能作用机制: (1) LiCoO₂正极上形成主要由POM和氟化锂(LiF)组成的有效钝化层, 抑制Co的溶解, 保持晶格结构稳定; (2) Li金属表面会形成以POM为主的保护层, 防止SN与Li金属之间的副反应发生, 抑制Li枝晶的生长, 提高了电池的循环稳定性.

相关文献报道, 在负极表面形成的单层SEI结构紧凑, 颗粒间连通性差, 因此承受体积波动的力学稳定性不理想^[12]. 相对比而言, 双层结构则可以最大程度地避免不同层中各组分功能之间的相互干扰. 因此, 在纳米尺度设计双层SEI是非常重要的. 在SEI组分和结构方面, LiF^[13]、氮氧化锂(LiN_xO_y)^[14]和氧化锂(Li₂O)^[15,16]是决定SEI均匀性的关键成分. 其中, 由阴离子衍生出的富LiF的SEI具有较好均匀性^[17]. 综合考虑上述因素, 北京理工大学Huang团队^[18]使用TXE作为液态前驱体, 原位聚合构建由富LiF内层和含有锂聚甲醛(LiPOM)外层组成的SEI双层结构, 并进一步应用于高能量密度、长循环寿命锂金属电池进行了验证.

具体来讲, 前驱体溶液由双氟磺酰亚胺锂(LiF-

SI)、TXE、二甲氧基乙烷(DME)和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚(HFE) (摩尔比为1:0.16:1:2)组成. 密度泛函理论(DFT)计算结果表明, TXE (0.58 V)的还原电位高于DME (0.31 V), 且两者均显著低于FSI⁻ (1.57 V). 因此, FSI⁻比TXE和DME优先在负极还原, 导致双层SEI的内层富LiF; 而TXE比DME更倾向于还原, 在外层生成LiPOM. 进一步采用原位原子力显微镜(AFM)实时探测SEI的动态形成和机械稳定性, 证实了FSI⁻和TXE按顺序依次还原共同形成了双层SEI, 且双层SEI膜机械稳定性好, 十分有利于Li的均匀沉积/剥离.

为进一步验证该聚合物电解质的实用性, 作者使用高负载(3.0 mAh cm⁻²)的LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ (NCM523)正极和超薄锂负极(50 μm)组装扣式电池, 在1.2 mA cm⁻²电流密度下进行测试, 发现TXE基电池具有430次循环的寿命, 比普通电池长115%. 此外, 组装的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811)/Li软包电池(5.3 Ah), 采用较少电解质(2.1 g Ah⁻¹)和超低负极与正极容量比(N/P比为1.8), 结果表明, 该软包电池能量密度可达440 Wh kg⁻¹, 远高于最先进的液态锂离子电池(250~270 Wh kg⁻¹), 且在0.1 C充电/0.2 C放电130次后容量保持率为91.7%, 前125个循环平均库仑效率为99.7%, 显示出非常优异的循环稳定性. 以上测试结果充分说明TXE基准固态聚合物电解质十分契合高镍正极/锂金属固态锂电池.

此外, 华中科技大学Guo团队^[19]原位聚合制备了由TXE, 2,2,2-三氟-N,N-二甲基乙酰胺(FDMA)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和LiDFOB作前驱体的准固态聚合物电解质, 形成了双层SEI改善界面离子传导以及化学和机械稳定性, 并进一步将该聚合物电解质应用于低温锂金属电池, 实现了低温下快速离子传输和可逆高稳定循环.

图2a, b展示了使用不同电解质体系时Li表面形成SEI的过程. 有机碳酸盐电解质与锂金属电池不相容, 会导致SEI过度生长, 界面离子传导差、Li粉化和枝晶生长等问题. 研究表明, 电解质组分需要具有较低的最低未占据分子轨道(LUMO), 而FDMA和LiDFOB的LUMO能级较低, 会倾向于优先分解. 其中, FDMA可接受来自负极的电子形成富LiF和少碳酸锂(Li₂CO₃)的内层SEI; 而LiDFOB可形成以Li_xBO_yF_z为主要成分的外层SEI. 此外, 由于POM具有较低的HOMO及更高的

LUMO, 不易得失电子, 因此选择TXE做单体可进一步提升POM基聚合物电解质的氧化/还原稳定性^[20].

该团队测试了-20℃下Li/Li对称电池的循环稳定性. 在0.1 mA cm⁻², 0.2 mAh cm⁻²的条件下, 使用所设计聚合物电解质电池可以稳定循环1200 h以上, 且在整个长期循环过程中电镀/剥离过程中的电压平台保持相对稳定. 另外, 选择高镍正极NCM811 (2.5 mg cm⁻²)和薄锂金属负极(50 μm)组装扣式电池. 如图2c, d所示, 在20 mA g⁻¹的电流下, TXE基NCM811/Li扣式电池在0和-20℃下分别可以提供187和151 mAh g⁻¹的高放电比容量, 显著优于相同条件下的液体电池. 其中, TXE基NCM811/Li扣式电池在-20℃条件下的电池也表现出更长的循环稳定性(图2e), 在20 mA g⁻¹下的200次循环中获得了接近150 mAh g⁻¹的高放电比容量, 99.1%的容量保持率和99.8%的库仑效率, 而使用对比液体电解质的电池只能循环20次. 进一步降低温度至-30℃, 液体电解质完全凝固不能提供任何容量, 而使用所设计的聚合物电解质的扣式电池在20 mA g⁻¹时仍然可以提供92 mAh g⁻¹的高放电比容量, 显示出优异的低温工作特性.

为深入了解低温电池SEI的形成和电极的微观结构演变规律, 该团队使用低温透射电子显微镜(cryo-TEM)研究了低温形成的SEI的纳米结构. 收集循环后的锂负极(在-20℃和0.2 mA cm⁻²下循环100次后从Li/Li对称电池中拆卸)进行分析, 发现沉积锂表面存在连续均匀的SEI. 当放大到原子尺度时, 在聚合物体系中观察到双层SEI, 内层为无机组分(由大量LiF和少量Li₂CO₃组成), 外层为非晶态组分. 双层SEI抑制了锂与电解质的相互作用, 最大限度地减少了锂的损失, 提高了锂金属电极的循环稳定性. 据此, 该团队提出了在Li金属电极上形成由Li_xBO_yF_z非晶态外层和富LiF内层组成的双层SEI具有协同效应的机制: (1) Li_xBO_yF_z和LiF皆为良好的电子绝缘体, 各自具有较大的电化学窗口, 因此SEI抑制了电解质分解和枝晶的形成; (2) Li_xBO_yF_z/富LiF的SEI对Li⁺的扩散具有较低的能垒, 有利于Li⁺在界面上的转移, 促进了Li的均匀沉积; (3) Li_xBO_yF_z的形成过程不经过高温煅烧, 使产品倾向于传递非晶态, 从而具有高塑性性能, 可以机械地适应电极的体积变化. 这些特性有助于抑制锂枝晶的形成, 促进稳定的锂沉积, 促进界面导电, 从而获得良好的低温电池性能. 因此, 由于其在原位聚合后形成的POM与锂负极具有良

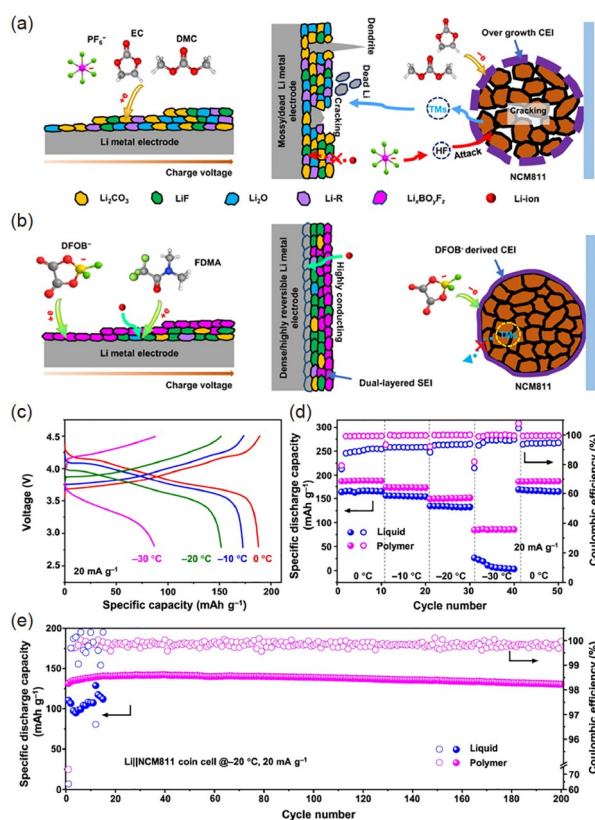


图 2 (a) 使用非水碳酸基电解质溶液在Li金属电极上形成SEI的示意图(左)和在NCM811/Li电池中发生降解的过程(右)。 (b) 使用本研究中报道的聚合物电解质在Li金属电极上形成SEI的示意图(左)和在NCM811/Li电池中发生降解的过程(右)。 (c) 设计的聚合物电解质组装的NCM811/Li扣式电池在不同温度和20 mA g^{-1} 下的充放电电压曲线。 (d) 两种电解质组装的NCM811/Li电池在不同温度和20 mA g^{-1} 下的放电比容量。 (e) 两种电解质组装的NCM811/Li电池在-20 °C和20 mA g^{-1} 下的循环性能^[19](网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic representation of the solid electrolyte interphase (SEI) formed on the Li metal electrode (left) and degradation processes happening in a NCM811/Li cell (right) using a non-aqueous carbonate-based electrolyte solution. (b) Schematic representation of the solid electrolyte interphase (SEI) formed on the Li metal electrode (left) and inhibition of the degradation processes in a NCM811/Li cell (right) using the polymer electrolyte reported in the present research work. (c) Charge-discharge voltage profiles of the designed polymer electrolyte in the NCM811/Li coin cell at different temperatures and 20 mA g^{-1} . (d) Discharge capacities with CEs of both electrolytes in NCM811/Li coin cells at different temperatures and 20 mA g^{-1} . Cycling performances of both electrolytes in NCM811/Li coin cells at -20 °C and 20 mA g^{-1} ^[19] (color online).

好的相容性与氧化还原稳定性, TXE作为添加剂可以缓解负极在充放电过程中的溶解, 从而保持界面稳定性。综上, 在Li金属负极表面形成的双层SEI协同作用, 可以抑制电解质分解, 促进 Li^+ 的转移。同时, POM本身

较低HOMO与较高LUMO可进一步提高SEI的氧化还原稳定性, 其高塑性性能还能更好适应电极体积变化。然而, 该策略研究温度范围有限(-30 °C), 是否可以满足更宽温度范围下(-80~200 °C)和不同应用场景下的实际应用, 需要进行进一步的研究和探索。

综上所述, TXE可以作为液态前驱体, 利用其聚合在正负极表面形成稳定界面: 在Li金属负极表面形成的双层SEI协同作用, 抑制电解质分解, 促进 Li^+ 的转移; 在正极表面形成由POM等组成的有效钝化层, 抑制正极过渡元素的溶解, 保持晶格结构稳定。此外, TXE基准态聚合物电解质已经实现了在 LiCoO_2/Li 金属电池、NCM811/Li金属电池以及 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 金属电池等电池体系中非常好的验证, 可以说在锂金属电池领域具有很好的应用和发展前景。但该类聚合物电解质能否兼容更高镍的NCM9055, 仍有待进一步的验证。与此同时, 该类固态聚合物电解质能否匹配高比能嵌锂型负极(如石墨、氧化亚硅、硅碳负极等), 同样值得期待。

除了作为液态前驱体外, TXE还可以作为共聚物电解质单体, 通过调整聚合物电解质的结晶度来提高电解质离子迁移数和电导率, 从而提高循环稳定性。

在众多共聚物中, 备受关注的PDOL基固态电解质与锂金属界面相容性较好, 但其在11.2 °C时结晶, 结晶会减少非晶链的含量, 导致室温离子电导率降低。为解决这一问题, 北京师范大学Li团队^[21]在DOL中加入双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)和不同含量的TXE单体, 以 $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 为引发剂在 CH_2Cl_2 中共聚, 通过阳离子开环聚合法制备了一系列共聚物。结果表明, 采用共聚的方法可以在电池中原位制备具有高锂离子扩散系数(D_{Li^+})和室温高离子电导率的共聚物固态聚合物电解质(CPE)。实验结果表明, 通过调整DOL/TXE的比例可以抑制共聚物的结晶行为。选择由1 mol/L LiTFSI , 0.1 mol/L LiBF_4 和DOL/TXE摩尔比8:2的8/2-CPE作为实验组, 由1 mol/L LiTFSI , DOL/TXE摩尔比8:2的8/2-CPE组成的液态电解质(LE)作为对照组进行电池性能测试。组装并评价了Li/Li对称电池和磷酸铁锂(LiFePO_4)/Li电池的性能。如图3a所示, 在40 °C, 电流密度为1.0 mA cm^{-2} , 面容量为1.0 mAh cm^{-2} 下, 与Li/LE/Li对称电池相比, Li/8/2-CPE/Li对称电池表现出非常稳定的沉积/剥离行为。此外, 在40 °C、0.5 C倍率下, $\text{LiFePO}_4/8/2\text{-CPE/Li}$ 电池的

初始放电比容量为 156.4 mAh g^{-1} , 400 次循环后为 149.5 mAh g^{-1} , 容量保持率为 91.4% (图 3b). 与之对比, $\text{LiFePO}_4/\text{LE}/\text{Li}$ 电池初始放电容量较高, 但放电容量衰减更快, 应该是由于锂枝晶的过度生长和新沉积的锂不断消耗电解质. 因此, 采用共聚策略可以在电池中原位制备含有 TXE 的高 D_{Li^+} 和室温高离子电导率的共聚物固态聚合物电解质, 且性能得到了很大提升.

实验结果表明, 通过调整 DOL/TXE 的比例可以抑制共聚物的结晶行为. 选择由 1 mol/L LiTFSI , 0.1 mol/L LiBF_4 和 DOL/TXE 摩尔比 8:2 的 8/2-CPE 作为实验组, 由 1 mol/L LiTFSI , DOL/TXE 摩尔比 8:2 的 8/2-CPE 组成的液态电解质 (LE) 作为对照组进行电池性能测试.

组装并评价了 Li/Li 对称电池和磷酸铁锂 (LiFePO_4)/Li 电池的性能. 如图 2a 所示, 在 40°C , 电流密度为 1.0 mA cm^{-2} , 面容量为 1.0 mAh cm^{-2} 下, 与 Li/LE/Li 对称电池相比, Li/8/2-CPE/Li 对称电池表现出非常稳定的沉积/剥离行为. 此外, 在 40°C 、 0.5 C 倍率下, $\text{LiFePO}_4/8/2\text{-CPE}/\text{Li}$ 电池的初始放电比容量为 156.4 mAh g^{-1} , 400 次循环后为 149.5 mAh g^{-1} , 容量保持率为 91.4% (图 3b). 与之对比, $\text{LiFePO}_4/\text{LE}/\text{Li}$ 电池初始放电容量较高, 但放电容量衰减更快, 应该是由于锂枝晶的过度生长和新沉积的锂不断消耗电解质. 因此, 采用共聚策略可以在电池中原位制备含有 TXE 的高 D_{Li^+} 和室温高离子电导率的共聚物固态聚合物电解质, 且性能得到了很大提升.

为进一步提升共聚物固态聚合物电解质的电化学性能, 深圳大学 Liang 团队^[22]在 DOL/TXE 聚合过程中加入 SN, 利用 LiDFOB 催化 TXE 开环聚合反应合成 SN-CPE. 具体来讲, 该团队制备了 DOL:TXE:SN 质量比为 8:2:2 的电解质 SN-CPE 与 DOL:TXE 质量比为 8:2 的电解质 CPE. 实验结果证实, 与 CPE 相比, SN 的加入促进了锂盐的解离, 使得 SN-CPE 在室温下具有较高的离子电导率 (25°C 为 $4.06 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)、高锂离子转移数 ($t_{\text{Li}^+} = 0.881$) 以及高电化学氧化窗口, 这有利于缓解浓度极化, 抑制锂枝晶的形成.

该团队进一步对锂金属负极和层状结构正极与电解质之间的界面稳定性进行了测试. 在电流密度为 0.1 mA cm^{-2} 、面积比容量为 0.1 mAh cm^{-2} 时, Li/SN-CPE/Li 电池具有较小的极化电压 (52 mV), 且在 1500 h 循环内稳定. 进一步组装并测试了 $\text{LiFePO}_4/\text{SN-CPE}/\text{Li}$

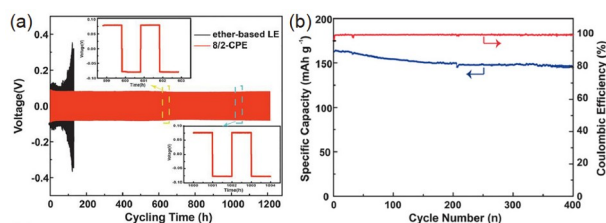


图 3 (a) 由液态电解质 (LE) (黑) 和 8/2-CPE (红) 分别组装的 Li/Li 对称电池在 40°C , 1.0 mA cm^{-2} , 1.0 mAh cm^{-2} 面积容量下的循环曲线. (b) $\text{LiFePO}_4/8/2\text{-CPE}/\text{Li}$ 电池在 0.5 C 、 40°C 下的循环性能^[21] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Li/Li symmetric cells with LPS (black lines) and 8/2-CPE (red lines) with the current density of 1.0 mA cm^{-2} for 1.0 mAh cm^{-2} at 40°C . (b) The cycling performances of $\text{LiFePO}_4/8/2\text{-CPE}/\text{Li}$ cells at 0.5 C at 40°C [21] (color online).

电池, 测试结果显示在 0.5 C 的电流密度下可以稳定循环 900 次, 容量保持率为 84.1%, 库仑效率接近 100%; 在 1 C 倍率下, 初始比容量为 149.8 mAh g^{-1} , 在 350 次循环后仍保持 88.3%. 为了进一步研究层状结构正极与聚合物电解质之间的相容性, 组装了 $\text{LiCoO}_2/\text{SN-CPE}/\text{Li}$ 电池, 在 0.2 C 时具有 137.6 mAh g^{-1} 的高初始放电比容量, 并且在 50 次循环后具有很高的容量保持率 (86.4%). 据上述测试结果可知, TXE 可作为嵌段共聚物的单体, 通过改变 TXE 在聚合物中的比例可以调节固态电解质的离子电导率等电化学性能, 进而提高锂金属电池的循环稳定性.

3 TXE 基高性能液态电池电解质

目前锂金属电池的液体电解质系统将锂盐溶解于非质子有机溶剂中^[23,24], 但在充放电过程中生长的锂枝晶是导致内部短路、热失控, 甚至灾难性故障的主要原因^[25]. 研究表明, 高活性的锂金属负极与碳酸盐基电解质不相容, 在电化学循环过程中会造成不必要的电解质分解, 形成不稳定的 SEI. 此外, 虽然醚基电解质与锂金属具有相对较好的相容性, 但其可燃性与低氧化稳定性使其对高压锂金属电池的应用仍具有挑战^[26]. 因此, 锂枝晶生长和长期充放电后的低库仑效率是锂实际应用于商业时面临的两个重要挑战. 从经济性和可操作性的角度考虑, 采用改性液体电解质和使用液体电解质添加剂调节界面是较好的解决方法. 研究可知, POM 具有较高的剪切模量, 这使得 TXE 的加入在抑制锂枝晶方面更加可靠. 目前已经做出了许

多努力来开发具有更高能量密度、安全性及更低成本的液态电池电解质。

Cui团队^[27]制备了TXE基防热冲击自阻断电解质, 利用高温下POM高结晶与低锂离子导通性, 制备防热冲击自阻断电解质。据相关文献报道, SN基电解质具有高氧化稳定性和离子快速传导能力, 然而其与锂金属会发生副反应, 导致界面稳定性差, 因此很少单独用作液态电解质。为了提高其与锂金属的界面兼容性, 该团队设计了一种具有特殊溶剂化结构的双阴离子高浓度深共晶电解质, 可以形成稳定的SEI。尽管该方法显著提高了SN基电解质的抗还原性, 但高浓度(2.53 mol/L)和高成本锂盐的使用仍然不利于其实现商业化。先前的理论研究表明, 腈和富氧醚之间的分子间电荷转移可以通过它们之间的强静电相互作用发生^[28]。因此, 通过将SN的 α -氢与醚中的氧原子配位, 可以减少SN的还原分解。与此同时, 考虑到POM在高温下具有高结晶性、优异的耐热性和较差的锂传导性, 该团队提出了具有热诱导智能关闭功能的新型深共晶电解质(DEE)^[29]。

25°C下, SN和TXE按一定的质量比混合得到室温共晶溶剂(DES), 再加入LiDFOB便得到室温深共晶电解质(DEE)。所得DEE电解质的电化学窗口(5.6 V)高于SN/LiDFOB (5.1 V), 黏度(53 mPa/s)远低于SN/LiDFOB (119.6 mPa/s), 室温离子电导率($4.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)也远高于SN/LiDFOB电解质体系。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)及ESPs进行研究(图4a), SN蓝色缺电子区和TXE红色富电子区可以通过它们之间的强静电相互作用相互吸引从而产生均匀DEE。DFT和分子动力学(MD)理论计算表明, Li^+ 比SN更倾向于与TXE配位。由此, DEE电解质中的TXE可均匀SN电子云密度并降低其吸电子能力, 从而提高SN的抗还原稳定性, 增强Li与电解质的界面相容性^[30]。

研究室温与低温下进一步使用DEE电解液组装了4.3 V $\text{LiCoO}_2/\text{DEE}/\text{Li}$ 电池, 并研究了室温与低温下的电化学性能。室温下, 在质量负载为 5.5 mg/cm^2 , 循环200次后4.3 V $\text{LiCoO}_2/\text{DEE}/\text{Li}$ 电池的平均库仑效率为99.5%, 容量保持率为90%。进一步提高质量负载, 在负载 18 mg cm^{-2} , 锂厚度为 $40 \mu\text{m}$, N/P比为2.8时, 该电池循环50次后平均库仑效率为99.4% (图4b), 具有优异的容量保持率(91.3%)和较高的锂利用率(34%)。此外, 也表现出优越的倍率能力, 在0.5、1和2 mA时的放电

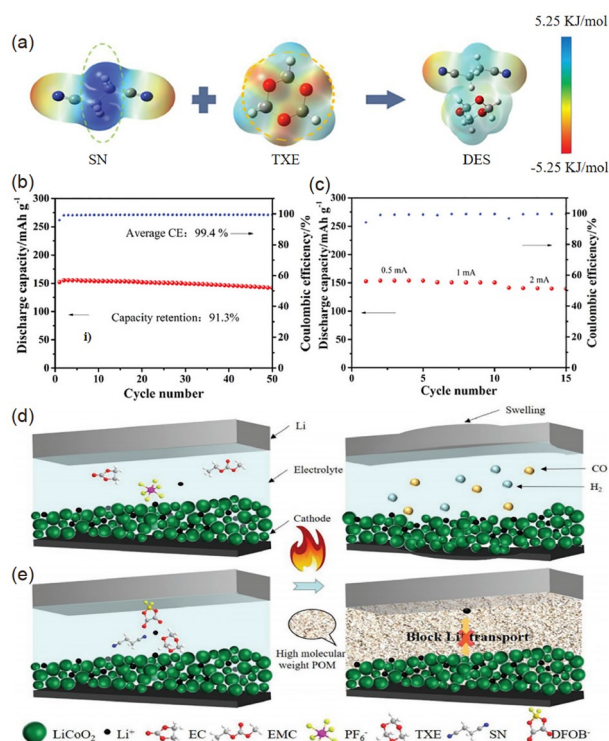


图4 (a) SN、TXE和DEE的静电电位(ESPs)。在25°C, 4.3 V下, 质量负载为 18 mg cm^{-2} , 锂厚度为 $40 \mu\text{m}$, N/P比为2.8的 $\text{LiCoO}_2/\text{DEE}/\text{Li}$ 电池的循环性能(b)和在0.5, 1和2 mA下的倍率(c)。碳酸盐基电解质(d)和DEE电解质基(e)锂电池示意图与失效分析^[29](网络版彩图)

Figure 4 (a) Electrostatic potentials (ESPs) map of total electron density for SN, TXE, and DEE. (b) Cycle performance and (c) rate capability (0.5, 1, and 2 mA) of the as-assembled 4.3 V LiCoO_2/Li (mass loading: 18 mg cm^{-2} , Li thickness: $40 \mu\text{m}$, low N/P ratio: 2.8) cells using DEE at 25°C. Thermal shut-down function of LMBs using DEE electrolyte: schematic illustration and failure analysis of LMBs using (d) carbonate-based electrolyte and (e) DEE electrolyte ^[29] (color online).

比容量分别为152.9、150.9和 141.2 mAh g^{-1} (图4c)。此外, 在 -10°C 的低温条件下, 使用DEE电解质的电池在循环50次后仍能提供较高库仑效率(99.6%), 远高于使用对照组碳酸乙烯酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)/六氟磷酸锂(LiPF_6)电解质的电池(94.6%)。这可归因于其在 -10°C 时具有较高的离子电导率($1.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)。

为进一步探究DEE电解质组装电池优异性能的根本原因, 该团队系统研究了Li/DEE和 $\text{LiCoO}_2/\text{DEE}$ 的界面结构和化学性质。在电流密度为 0.2 mA cm^{-2} 和面积比容量为 0.2 mAh cm^{-2} 条件下, 对锂负极进行原位光学显微镜表征与SEM检测, 发现在DEE电解质中获得了均匀平坦的Li, 表明Li的可逆循环效率增强, 坚固的

SEI保护层有利于提高其电化学稳定性和可循环性. 除了Li/DEE界面的稳定性外, LiCoO₂/DEE界面在决定高性能锂金属电池的可循环性方面也起着重要作用. 高分辨电子显微镜结果证实, DEE电解液中循环LiCoO₂上形成20 nm厚的电化学界面层, 而EC/EMC/LiPF₆电解液中循环LiCoO₂表面形成蓬松块状, 不能有效保护正极.

另外, 安全问题一直是锂金属电池发展亟待解决的重要问题. 图4d展示了使用碳酸盐基电解质(如EC/EMC/LiPF₆)的LiCoO₂/Li电池在高温下失效的示例, 其原因可能是高度易燃的溶剂以及产生的氢气、二氧化碳等气体. 因此, 研发一种通过防止Li⁺在高温下进一步传导, 可以自动关闭电池运行的智能电解质是非常重要的(图4e). 与使用传统碳酸盐基电解质时观察到的电池故障相比, 该电池在遭受热冲击(150℃)时会自动关闭. 交流阻抗(EIS)和分子量测试表明, TXE的快速聚合引起了DEE电解质中离子传导路径的关闭. 随着温度升高, 电池的阻抗以及POM的分子量均显著增加. 通过凝胶渗透色谱(GPC)分析, 发现在150℃热冲击后的POM ($M_n=7.255 \times 10^5$)不利于离子传导($2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$). 结果表明, 与对照电池中的破碎隔膜相比, DEE电解质聚合成固体物质, 将隔膜固定在一起. 此外, 经过热冲击试验后, DEE电解质在玻璃瓶中成功聚合的情况, 这与GPC分析结果非常吻合. 因此, DEE电解质在高温下的热诱导关闭功能实现了智能热关闭LMB. 此外, 该研究组对其他LMB体系中该DEE电解液的应用普遍性进行了讨论. 组装了LiFePO₄/Li、锰酸锂(LiMn₂O₄)/Li、LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂/Li等电池, 结果表明, 当温度升高到150℃时, 所有使用DEE电解质的锂金属电池都提供了预期的智能热关闭行为, 证明了这种DEE电解质的普遍应用. 此外, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂/Li电池也表现出优异的循环稳定性和倍率能力.

综上所述, 本节展示了TXE基防热冲击自阻断电解质在液态锂金属电池中的应用. 在由SN/TXE/DFOB组成的DEE中, TXE可以参与Li⁺的溶剂化壳层, 形成独特的溶剂化结构, 提高了Li与电解质的界面相容性. 此外, 通过在高温下将TXE聚合成具有超低离子电导率的POM, 实现了超过150℃的热诱导关闭功能. 然而, 该方法未进行具体电池安全性能检测, 未来有待使用加速量热仪(ARC)等检测仪器进行进一步阐释.

其次, TXE还作为成膜添加剂, 调节液体电解质的界面, 利用其聚合在正负极表面形成富有机化稳定界面. 高活性锂金属负极与传统碳酸酯类电解质不相容, 为提高其界面相容性, Cui团队^[31]在传统碳酸酯类电解质中加入TXE形成改性电解质, 大大提高了在高质量负载(23.2 mg cm⁻²)和4.3 V电压下, NCM523/Li金属电池的循环性能, 为高质量负载锂金属电池循环性能的提高提供了经济有效的策略. 该团队制备了含1 mol/L LiPF₆的摩尔比为1:1:1的EC/碳酸二乙酯(DEC)/EMC的传统碳酸酯类电解质, 向其中加入质量分数为8 w%的TXE, 形成TXE基改性碳酸盐电解质. LiPF₆可以自发分解为LiF和五氟化磷(PF₅)^[32], 其中LiF是维持SEI稳定的有效组成成分, 而PF₅可以引发TXE的聚合. 因此, 在金属Li负极和NCM523正极表面形成高度稳定的有机-无机复合界面结构, 有效抑制了Li枝晶和活性金属离子在NCM523上的溶解. 使用TXE基改性碳酸盐电解质的高质量负载(23.2 mg cm⁻²) 4.3 V NCM523/Li电池在第一次循环时具有高放电比容量(163.5 mAh g⁻¹), 并且在100次循环后具有较高容量保持率(68.3%). 此外, 保持质量负载不变, 电压升至4.45 V的NCM523/Li电池在100次循环后仍具有较大的放电比容量(187.1 mAh g⁻¹)与优异的容量保持率(55.4%). 因此, TXE有助于在Li金属和NCM523正极表面形成稳定界面, 进而抑制连续锂枝晶的形成与微短路的发生, 为提升高负荷高压NCM523/Li金属电池的循环性能提供了切实可行的解决方案. 然而, TXE作液态添加剂虽能满足NCM523/Li电池的兼容性, 但在后续发展应用中, 含TXE液态电解质能否兼容更高镍正极(如NCM811)/石墨(或硅碳)等锂离子全电池, 仍需要详细的实验研究和测试分析以进一步评估和验证.

除了传统锂金属电池, TXE还可以作为锂硫(Li-S)电池电解液添加剂. Li-S电池由于其2600 Wh kg⁻¹的超高理论能量密度, 被广泛认为是有前途的下一代可充电电池. 然而, 在循环过程中, 不稳定的锂金属负极及寄生副反应使得锂硫电池循环寿命有限, 严重阻碍了Li-S电池的实际应用^[33]. 因此, 抑制多硫化锂(LiPSs)与Li之间的寄生副反应是稳定Li金属负极和延长Li-S电池循环寿命的先决条件. 为解决这一问题, 清华大学Zhang团队^[34]使用TXE取代传统锂硫电池电解液中的DOL, 在锂负极表面分解并为SEI提供有机组分, 构建了富有机物的SEI来抑制LiPSs的寄生副反应, 用于构

建稳定的锂金属负极和长循环的Li-S电池。

在不同电压下测量穿梭电流研究富有机SEI对抑制LiPSs与锂金属负极间寄生反应的影响。体积比为2:2:1的DOL/DME/HFE的电解质,称为DOL基电解质,形成的SEI称为R-SEI;摩尔比为1:2的TXE/DME混合物按体积比为4:1与HFE混合,称为TXE基电解质,形成的SEI称为O-SEI。在2.34~2.60 V电压范围内,与DOL基电池(0.14 mA cm^{-2})相比, TXE基电池的穿梭电流可忽略($<0.02 \text{ mA cm}^{-2}$),表明O-SEI减轻了LiPSs和Li金属负极之间的寄生反应(图5a)。进一步测试了含有 1.0 M [S] Li_2S_8 的Li/Li对称电池在电流密度为 1.0 mA cm^{-2} ,面容量为 4.0 mAh cm^{-2} 下的循环性能(图5b)。尽管初始电压极化相似,但TXE基对称电池的循环寿命为300 h,远大于DOL基电池(180 h),这可归因于O-SEI抑制了寄生反应,电池中锂金属负极更稳定。此外,分析循环5次后的锂电池负极,根据SEM图像,沉积锂在DOL基电池中表现出松散和多孔的形态,具有大量的锂枝晶(图5c)。相比之下, TXE基电池中的Li沉积致密光滑(图5d),表明Li金属负极稳定。因此,由TXE形成的O-SEI明显抑制了LiPSs与Li金属负极之间的寄生反应。

研究者进一步评估了富有机SEI的积极作用。高面积负载(4.0 mg cm^{-2})硫正极与 $50 \mu\text{m}$ 超薄锂金属负极组装的DOL基Li-S电池在 0.1 C 倍率下循环100次后比容量急剧下降,循环130次后容量保持率仅为50%。然而, TXE基Li-S电池的初始比容量为 855 mAh g^{-1} ,循环300次后容量保持率达到50% (图5f)。此外, TXE基Li-S电池表现出超高的初始库仑效率($\approx 100\%$),并在长周期内保持稳定在90%以上。然而,由于连续寄生副反应和腐蚀所导致的锂负极失效,循环120圈后DOL基电池表现出较大电压极化,而在整个循环过程中TXE基电池电压极化均保持相对稳定,这表明TXE基电解质提高了锂金属负极的界面稳定性(图5e)。结果表明,富有机物SEI显著抑制了Li-S电池的寄生副反应,有效保护了锂金属负极。为了充分验证富有机SEI在实际高能量密度锂硫电池器件中的可行性,组装并评估了Li-S软包电池(3.0 Ah),其初始能量密度为 400 Wh kg^{-1} ,初始比容量为 1280 mAh g^{-1} ,可稳定运行26次,容量保持率为73%。由此可知, TXE形成的富有机物SEI在实际高能量密度器件中可有效减轻LiPSs与锂金属负极之间的寄生副反应,从而有助于实现Li-S电池的稳定长

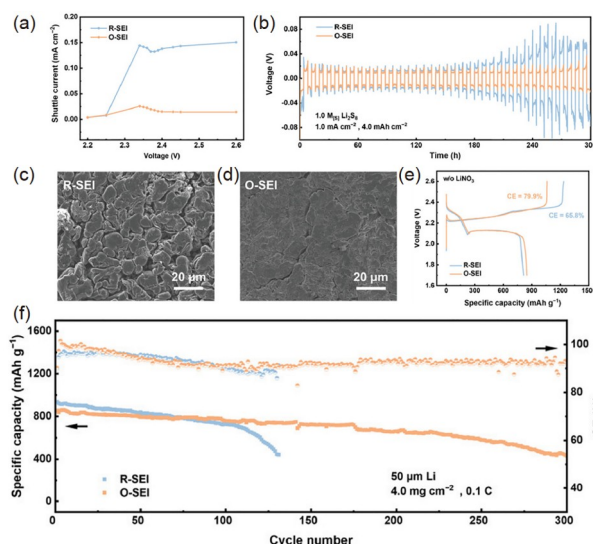


图5 (a) 不同恒电位电压下的穿梭电流。(b) Li/Li对称电池在电流密度为 1.0 mA cm^{-2} 、面积比容量为 4.0 mAh cm^{-2} 时的电化学性能。5次循环后,(c) DOL基Li/Li对称电池和(d) TXE基Li/Li对称电池Li的SEM图像。在 0.1 C 倍率下, E/S比为 $6.6 \mu\text{L mg}^{-1}$ 的高载量硫正极与超薄锂金属负极组装的不同电解质基Li-S电池(e) 第5次与第120次的电压曲线及(f) 锂电池循环性能^[34] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Shuttle current at different potentiostatic voltages. (b) Electrochemical performance of Li/Li symmetric cells at the current density of 1.0 mA cm^{-2} and the areal capacity of 4.0 mAh cm^{-2} . SEM images of deposited Li with (c) R-SEI and (d) O-SEI after five cycles. (e) Voltage-specific capacity profiles at the 5th and the 120th cycle and (f) cycling performance of Li-S cells with high-areal-loading sulfur cathodes of 4.0 mg cm^{-2} , ultrathin Li metal anodes of $50 \mu\text{m}$, and a low E/S ratio of $6.6 \mu\text{L mg}^{-1}$ at 0.1 C [34] (color online).

循环。

如上所述,本部分介绍了TXE作为电解液添加剂的应用。在传统碳酸酯基液态电解质中引入TXE可显著提高高质量负载NCM523/Li金属电池的循环稳定性;在Li-S电池中使用TXE可抑制寄生副反应,实现Li-S电池的长循环。但锂硫电池 400 Wh kg^{-1} 的能量密度距离理论能量密度 2600 Wh kg^{-1} 还有很大的挖掘空间,因此亟待开发新型环醚等作为锂硫电池电解液添加剂以实现更高的能量密度。

4 总结

采用碳酸酯液体电解质的传统液态锂电池在能量密度与安全性等方面遇到了发展瓶颈。与碳酸酯液体电解质相比,固态电解质无泄漏、高安全性,且可有

效匹配高电压正极和高比能负极, 因此成为提升锂电池安全性能与能量密度的重要手段。而在这其中, 聚合物电解质由于其自身柔韧性、可加工性强等特点, 成为制备大容量、高比能、高安全固态锂电池的最理想选择。自2020年TXE被用作锂金属电池聚合物固态电解质以来, TXE便引起了高性能聚合物锂电池研究领域极大的兴趣以及科研工作者的相继跟踪报道。本综述从准固态锂电池与液态锂电池两个角度出发, 详细介绍了锂电池用TXE基高性能电解质的分类设计以及电极/电解质界面构建和表征等, 并就TXE作为准固态电解质前驱体、共聚物电解质、防热冲击自阻断电解质以及液态电解液添加剂等方面的作用机理和应用等进行了详细阐述。根据本文综述, 在准固态电解质方面, TXE基准固态聚合物电解质的构建改善了SEI及CEI机械性能不稳定的问题, 提高了固态锂电池自身离子电导率低的问题, 匹配不同能量密度的正极都有着很好的应用前景; 液态电池方面, TXE可作为防热冲击自阻断电解质和液态电解质添加剂, 提高了电池的安全性能与循环稳定性能。截至目前, 尽管使用TXE基高性能电解质构建的锂电池已经取得了一系列不错的进展, 距离其真正应用于实际生产并实现产业化推广, 仍面临着多重问题和挑战。

(1) TXE基室温准固态聚合物电解质已经实现了在 LiCoO_2/Li 金属电池、 $\text{NCM811}/\text{Li}$ 金属电池以及 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 金属电池等电池中非常好的验证, 但该类聚合物电解质能否兼容更高镍的 NCM9055 , 能否匹配高比能嵌锂型负极(如石墨、氧化亚硅、硅碳负极等)还需进一步研究探索, 并且开发基于TXE基室温准固态聚合物电解质的高镍锂离子电池也十分必要。

(2) 目前TXE基低温准固态聚合物电解质研究温度范围有限(-30°C)。因此, 针对不同应用场景/环境温度条件下的实际应用, 需要设计具有更低熔点、更高

沸点的新型电解质, 开发可以在宽温区($-80\sim 200^\circ\text{C}$)运行且具有循环稳定寿命和高安全的固态锂金属电池十分必要。

(3) 目前缺少对TXE基防热冲击自阻断电解质在液态锂金属电池中的安全性分析表征, 因此未来在高安全电池体系探索和研究中, 应格外注重对电池安全性能的全生命周期检测(如使用加速量热仪(ARC)等), 为开发更高性能的电解质提供坚实的科学依据和理论参考。

(4) 尽管TXE基高性能电解质有助于形成更薄且机械稳定性更高的电解质界面, 但目前对电极/电解质界面的测试及界面形成的深层次解释仍受到现有实验方法和条件的限制。因此, 应特别关注并应用先进表征方法(如透射X射线显微镜用于可视化锂沉积/剥离机制、核磁共振波谱用于量化死锂、气相色谱-质谱用于解耦界面反应等), 深入探究界面相互作用的深层次反应过程和机制, 为开发性能更优越的锂电池材料和器件提供坚实的科学依据。

(5) 作为聚合物电解质, TXE与聚环氧乙烷(PEO)虽然都属于聚醚, 但他们与正极相容性及界面机械性能特性也有区别。PEO化学式为 $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}-$, 碳氧比为2:1; 而TXE化学式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, 碳氧比为1:1。由于二者所含碳氧比例不同, 对电池正负极的相容性与反应特性也不同, 所以理论上, 两者作为聚合物基电解质在电极表面形成的界面机械性能应该存在差异, 但目前并没有针对这方面的研究进展和报道, 后续或许可以通过实验和理论计算等相结合的办法共同验证, 以更深入地理解相应的深层次科学问题。

总体而言, 尽管存在着上述问题, 但如能很好地解决, 则可以极大地挖掘TXE作为锂电池电解质的巨大潜力, 为更高能量密度、更好循环性能和更安全的锂电池大规模产业化应用奠定坚实基础。

参考文献

- Liu H, Sun Q, Zhang H, Cheng J, Li Y, Zeng Z, Zhang S, Xu X, Ji F, Li D, Lu J, Ci L. *Energy Stor Mater*, 2023, 55: 244–263
- Qin K, Holguin K, Mohammadiroudbari M, Huang J, Kim EYS, Hall R, Luo C. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2009694
- Qiu Z, Zhang Y, Xia S, Dong P. *Acta Chim Sin*, 2015, 73: 992 (in Chinese) [邱振平, 张英杰, 夏书标, 董鹏. 化学学报, 2015, 73: 992]
- Tian J, Guo H, Wan J, Liu G, Yan H, Wen R, Wan L. *Acta Chim Sin*, 2021, 79: 1197 [田建鑫, 郭慧娟, 万静, 刘桂贤, 严会娟, 文锐, 万立骏. 化学学报, 2021, 79: 1197]
- Zhang J, Yang J, Wu H, Zhang M, Liu T, Zhang J, Dong S, Cui G. *Acta Polym*, 2019, 50: 890 (in Chinese) [张建军, 杨金凤, 吴瀚, 张敏, 刘亭亭, 张津宁, 董杉木, 崔光磊. 高分子学报, 2019, 50: 890]

- 6 Wu H, Tang B, Du X, Zhang J, Yu X, Wang Y, Ma J, Zhou Q, Zhao J, Dong S, Xu G, Zhang J, Xu H, Cui G, Chen L. *Adv Sci*, 2020, 7: 2003370
- 7 Murata K, Izuchi S, Yoshihisa Y. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1501–1508
- 8 Dong T, Zhang J, Chai J, Jia Q, Cui G. *Acta Polym*, 2017, 6: 906 (in Chinese) [董甜甜, 张建军, 柴敬超, 贾庆明, 崔光磊. 高分子学报, 2017, 6: 906]
- 9 Chen L, Huang S, Qiu J, Zhang H, Cao G. *Prog Chem*, 2021, 33: 1378 (in Chinese) [陈龙, 黄少博, 邱景义, 张浩, 曹高萍. 化学进展, 2021, 33: 1378]
- 10 Ma C, Cui W, Liu X, Ding Y, Wang Y. *InfoMat*, 2022, 4: e12232
- 11 Vijayakumar V, Anothumakkool B, Kurungot S, Winter M, Nair JR. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 2708–2788
- 12 Cao X, Ren X, Zou L, Engelhard MH, Huang W, Wang H, Matthews BE, Lee H, Niu C, Arey BW, Cui Y, Wang C, Xiao J, Liu J, Xu W, Zhang JG. *Nat Energy*, 2019, 4: 796–805
- 13 Fan X, Chen L, Borodin O, Ji X, Chen J, Hou S, Deng T, Zheng J, Yang C, Liou SC, Amine K, Xu K, Wang C. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 715–722
- 14 Liu Y, Lin D, Li Y, Chen G, Pei A, Nix O, Li Y, Cui Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 3656
- 15 Zhang X, Chen X, Cheng X, Li B, Shen X, Yan C, Huang J, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5301–5305
- 16 Li T, Zhang XQ, Shi P, Zhang Q. *Joule*, 2019, 3: 2647–2661
- 17 Ramasubramanian A, Yurkiv V, Foroozan T, Ragone M, Shahbazian-Yassar R, Mashayek F. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 10237–10245
- 18 Zhang QK, Zhang XQ, Wan J, Yao N, Song TL, Xie J, Hou LP, Zhou MY, Chen X, Li BQ, Wen R, Peng HJ, Zhang Q, Huang JQ. *Nat Energy*, 2023, 8: 725–735
- 19 Li Z, Yu R, Weng S, Zhang Q, Wang X, Guo X. *Nat Commun*, 2023, 14: 482
- 20 Zhang D, Liu Z, Wu Y, Ji S, Yuan Z, Liu J, Zhu M. *Adv Sci*, 2022, 9: 2104277
- 21 Liu F, Li T, Yang Y, Yan J, Li N, Xue J, Huo H, Zhou J, Li L. *Macromol Rapid Commun*, 2020, 41: 2000047
- 22 Ren Z, Li J, Cai M, Yin R, Liang J, Zhang Q, He C, Jiang X, Ren X. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 1966–1977
- 23 Janek J, Zeier WG. *Nat Energy*, 2016, 1: 16141
- 24 Ghosh A, Kofinas P. *ECS Trans*, 2008, 11: 131–137
- 25 Li Z, Huang J, Yann Liaw B, Metzler V, Zhang J. *J Power Sources*, 2014, 254: 168–182
- 26 Aurbach D, Zinigrad E, Cohen Y, Teller H. *Solid State Ion*, 2002, 148: 405–416
- 27 Zhou D, He YB, Liu R, Liu M, Du H, Li B, Cai Q, Yang QH, Kang F. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500353
- 28 Ma C, Gong L, Lv J, Wang L, Jiang B. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2022, 433: 114191
- 29 Zhang J, Wu H, Du X, Zhang H, Huang L, Sun F, Liu T, Tian S, Zhou L, Hu S, Yuan Z, Zhang B, Zhang J, Cui G. *Adv Energy Mater*, 2022, 13: 2202529
- 30 Ren X, Chen S, Lee H, Mei D, Engelhard MH, Burton SD, Zhao W, Zheng J, Li Q, Ding MS, Schroeder M, Alvarado J, Xu K, Meng YS, Liu J, Zhang JG, Xu W. *Chem*, 2018, 4: 1877–1892
- 31 Zhang J, Wu H, Tang B, Liu T, Tian S, Zhou L, Zhang H, Zhang B, Zhang J, Cui G. *J Electrochem Soc*, 2021, 168: 060540
- 32 Liu FQ, Wang WP, Yin YX, Zhang SF, Shi JL, Wang L, Zhang XD, Zheng Y, Zhou JJ, Li L, Guo YG. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat5383
- 33 Chen ZX, Zhao M, Hou LP, Zhang XQ, Li BQ, Huang JQ. *Adv Mater*, 2022, 34: 2201555
- 34 Li Z, Li Y, Bi C, Zhang Q, Hou L, Li X, Ma J, Zhang X, Li B, Wen R, Zhang Q. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2304541

Research progress of 1,3,5-trioxane-based high-performance electrolytes for lithium batteries

Duo Wang^{1,3,4,5}, Zhixiang Yuan^{1,4,5}, Haoran Cui², Hao Zhang^{1,4,5}, Yalan Zhang^{1,4,5}, Shijie Zhang^{1,3,4,5}, Shuoqi Li³, Tianyuan Wu^{1,4,5*}, Jianjun Zhang^{1,4,5*}, Guanglei Cui^{1,4,5*}

¹ Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China

² Qingdao No.2 Middle School of Shandong Province, Qingdao 266061, China

³ School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China

⁴ Shandong Energy Institute, Qingdao 266101, China

⁵ Qingdao New Energy Shandong Laboratory, Qingdao 266101, China

*Corresponding authors (email: wuty@qibebt.ac.cn; zhang_jj@qibebt.ac.cn; cuiql@qibebt.ac.cn)

Abstract: The development of rechargeable lithium batteries for high energy density, high safety and long service life is continuously driven by the growing demand for electric vehicles. As a crucial component of lithium batteries, electrolytes play an extremely important role in the safety property, energy density and even service life of lithium batteries. Hence, electrolytes of high performance are highly desirable. 1,3,5-trioxane (TXE) is one of the most accessible and cheapest materials for the synthesis of polyformaldehyde (POM). Besides, it is one of the most promising candidates for preparing high-performance electrolytes because it could not only improve the interface compatibility with electrodes but also enhance the safety performance of the lithium battery. Significant efforts have been devoted to developing the TXE-based electrolyte to build high-energy density and high-safety performance lithium batteries. Therefore, this review mainly summarizes the classification and development of TXE-based high-performance electrolytes for both quasi-solid-state and liquid-state lithium batteries. In addition, the detailed construction and characterization of the as-formed electrode/electrolyte interface are also illustrated. Moreover, the application of TXE-based electrolytes as quasi-solid electrolyte precursors, copolymer electrolytes, thermally induced automatic shutdown electrolytes and co-solvent in liquid electrolytes, respectively, are also presented and discussed in detail. In the end, the remaining challenges and future development trends of TXE-based high-performance electrolytes are prospected.

Keywords: lithium batteries, 1,3,5-trioxane, high-performance electrolyte, high safety, interfacial chemistry

doi: [10.1360/SSC-2023-0248](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0248)