科学通报 2021 年 第 66 卷 第 23 期: 2971 ~ 2990
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

功能添加剂和保形包覆改性锂金属负极界面

李亚婕[1,2], 郭凯[1*], 赵景泰[3,4], 李驰麟[2,5*]

1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;
2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 201899;
3. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004;
4. 桂林电子科技大学广西信息材料重点实验室, 桂林 541004;
5. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049
* 联系人, E-mail: kai.guo@shu.edu.cn; chilinli@mail.sic.ac.cn

2020-09-14 收稿, 2020-11-18 修回, 2020-12-23 接受, 2021-01-08 网络版发表
国家重点研发计划(2016YFB0901600)、国家自然科学基金(U1830113, 51772313, 21975276)和上海市科学技术委员会项目(16DZ2270100)资助

摘要 金属锂负极因其超高的理论比容量和极低的氧化还原电势成为下一代可充电池的“圣杯”负极材料, 高能量密度的锂金属电池有望成为后锂离子电池时代最具商业应用潜力的电化学储能系统. 但是负极锂枝晶的生长带来了极大的安全隐患, “死锂”的积累和电解质的过度消耗造成了电池循环稳定性的下降, 这些严重阻碍了锂金属电池的商业应用. 近年来, 国内外学者通过电极结构设计、固态电解质、隔膜修饰、保形包覆、添加剂等手段有效抑制了枝晶的生长. 本文着重介绍了功能性添加剂和保形包覆两种策略的成功实例, 通过在负极-电解质界面处注入富氟成分或引入亲锂性基团以均匀化锂离子流, 从而实现稳定且无枝晶的负极循环, 为锂金属电池的发展提供有益的见解.

关键词 锂金属电池, 金属锂负极, 添加剂, 保形包覆, 界面调控

自从1991年, 索尼公司实现了锂离子电池的商业化, 锂离子电池就凭借其高稳定性和长循环寿命迅速占据了市场[1,2]. 随着锂离子电池正极材料的发展, 从磷酸铁锂(150 Wh kg^{-1})到三元氧化物正极(>200 Wh kg^{-1}), 其能量密度不断提高. 然而, 电动汽车市场对动力电池的能量密度提出了更高的要求[3], 需要比能量达到500 Wh kg^{-1}. 锂金属具有极高的理论比容量(3860 mAh g^{-1})和极低的氧化还原电势(−3.040 V vs. 标准氢电位), 一直被视为锂电池的“圣杯”负极材料[4]. 目前, 最先进的锂离子电池的比能量可以达到约250 Wh kg^{-1}, 若使用金属锂作为负极, 则可将比能量提升至约440 Wh kg^{-1}(基于含锂的过渡金属氧化物正极)[4]; 对于未来具有潜力的高能量密度的Li-S或Li-氟化物体系[5,6], 金属锂负极也是必不可少的. 但是锂金属作为负极容易发生形变和锂枝晶生长, 不仅易造成容量损失, 还可能刺穿隔膜引起短路, 甚至起火、爆炸, 存在严重的安全问题. 早在20世纪70年代, 就有使用金属锂作为负极的锂二次电池(简称“锂金属电池”)的研究. 20世纪80年代后期, Moli Energy公司曾生产了以MoS_2为正极的锂金属电池并推向市场, 但最终因安全问题不得不召回产品. 在之后几年的研究中, 锂枝晶生长带来的安全问题仍然无法得以解决, 加上索尼公司推出了钴酸锂正极/碳负极体系的锂离子电池, 使得各企业不得不放弃对金属锂负极的商业化. 但是, 近年来, 随着人们对高能量密度储能器件需求的日益增长, 以及锂离子电池的能量密度已经接近技术极限, 研究人员重新开展了

引用格式: 李亚婕, 郭凯, 赵景泰, 等. 功能添加剂和保形包覆改性锂金属负极界面. 科学通报, 2021, 66: 2971–2990
Li Y J, Guo K, Zhao J T, et al. Anode interface modification of lithium metal batteries: Benefiting from functional additives and conformal coatings (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2971–2990, doi: 10.1360/TB-2020-1163

© 2021《中国科学》杂志社

对金属锂作为负极的研究[7], 提出了电极结构设计、固态电解质、隔膜修饰、保形包覆、电解液添加剂等策略来调控Li沉积形貌, 诱导Li均匀沉积, 抑制锂枝晶的生长, 同时改善锂金属电池的循环稳定性[8~10]. 本文基于我们和其他课题组在金属锂负极保护领域的相关工作, 着重分析并讨论了添加剂和保形包覆两种策略的使用以及设计思路.

1 液态锂金属电池中存在的问题

实现金属锂负极商业化的道路上仍存在许多挑战, 其中最大的挑战就是安全性和循环寿命, 具体表现为: (1) 锂枝晶的生长, 锂枝晶刺穿隔膜会直接带来安全问题; (2) 无限大的体积膨胀[4], 对于3 mAh cm^{-2}的面积容量, 锂的厚度变化可达到14.6 μm, 体积膨胀还会形成多孔的负极, 裸露的新鲜金属锂会造成固态电解质界面层(solid electrolyte interphase, SEI)的堆积并消耗电解液. (3) “死锂”的积累[11], 负极的体积膨胀和收缩会破坏SEI, 使一部分锂(特别在枝晶的分叉处或枝晶的根部)失去电接触而变为“死锂”, 在连续循环后, “死锂”的积累会导致电池内部的阻抗增大, 造成容量的衰减甚至电池失效.

已经有多个报道观察到了锂枝晶, 但这些报道中的锂枝晶形态并不完全相同. 如Bazant课题组[12]观察到了苔藓状结构和树枝状结构的锂枝晶, 电沉积锂的形态依赖于电流密度和容量, 极限电流密度以下, 锂无分叉的生长表现为针状、丝状的“晶须”; 随着电流密度和容量的增加, 锂枝晶从“根部”生长, 晶须相互交织呈现苔藓状; 更高电流密度下受到传输限制, 锂枝晶从“尖端”生长而变为树枝状, 更易刺穿隔膜. 充分了解锂枝晶的形成和生长机理对于缓解或消除锂枝晶有着至关重要的指导作用. 过去40年来, 也有许多关于锂枝晶生长模型的研究, 尽管不能涵盖所有的影响因素, 但是一些有意义的基础模型可以帮助我们理解锂枝晶的生长, 指导开发无枝晶的金属锂负极. 1990年, Chazalviel[13]建立了一个两侧电极相同、基于稀电解质溶液的矩形单元系统, 来研究分枝状金属的电沉积. 之后, Chazalviel课题组[14~16]又相继研究了电荷引起的对流、离子的电对流、扩散和迁移以及重力等因素, 逐渐形成了空间电荷模型. 空间电荷模型引入了沙滩(sand)时间τ_s和临界电流密度J^*, τ_s代表锂枝晶生长的初始时间; 该模型适用于较高的电流密度条件, 当实际电流密度小于J^*时, 局部离子不均匀对于枝晶生长有着更关键的作用; 当锂离子被快速消耗, 其在电极附近的浓度将在τ_s时降至0, 强大的负电场将在短时间内电吸收并电镀大量锂离子, 从而导致锂枝晶的生长. τ_s的计算公式如下:

$$\tau_s = \pi D \frac{C_0 e}{2J}\left(\frac{\mu_{Li^+}+\mu_a}{\mu_a}\right), \quad (1)$$

其中, μ_{Li^+}和μ_a分别是锂离子和阴离子的迁移率, e是电荷, J是有效电流密度, C_0是初始锂离子浓度, D是双极性扩散系数. 通过降低有效电流密度J或提高Li^+迁移率可以延长沙滩时间τ_s, 因此, 使用三维集流体降低有效电流密度或是发生基团交联作用提高电解液中锂离子迁移数, 都可以起到抑制枝晶生长的作用. 2003年, Monroe和Newman[17]提出了一个基于平行电极的枝晶生长模型, 该模型用来描述在恒电流充电下具有瞬态浓度和电位分布的锂/聚合物电池中的枝晶生长. 在后来的研究中该模型又被不断完善, 也可适用于液态电解质体系中恒流条件下的枝晶生长; 他们提出锂枝晶的尖端生长速率与有效电流密度直接相关, 降低电流密度可以一定程度上缓解锂枝晶的生长. 异质成核模型主要研究初始成核阶段, 初始的成核形态可以影响最终的Li沉积模式. Ely和García[18]对异质电沉积过程中的成核和生长早期阶段进行了热力学和动力学上的研究, 提出了5种机制: (1) 成核抑制机制; (2) 长期潜伏机制; (3) 短期潜伏机制; (4) 早期生长机制; (5) 后期生长机制. 2019年, Jana等人[19]又通过计算模拟提出了锂沉积的6种方式和3种锂枝晶的生长机制, 在实际的锂电池中, 锂枝晶主要通过混合生长机制生长, 可以通过限制沉积尺寸和设计充电模式来实现无枝晶的锂负极. 表面成核与扩散模型认为, 较低的表面能和较高的扩散势垒导致锂金属在热力学上容易形成树枝状形态, 通过计算发现具有更高的表面能和更低的扩散势垒的成分参与构建SEI时可以缓解锂枝晶的生长, 如LiF、LiBr等[20,21]. SEI诱导成核模型则认为, SEI可以影响锂的沉积行为, 在较小的过电势下, SEI中的Li离子扩散相对较快, Li镀层呈现宏观紧凑的形貌, 当过电势较高时, SEI中的Li离子扩散缓慢, 成为Li沉积的速率决定步骤, 从而导致枝晶的形成[22]. Shen等人[23]通过有限元建立了电化学-力学模型研究了结构均匀性和机械强度对SEI稳定性的影响. 此外, 还有沉积-溶解模型[24]、应力驱动的枝晶生长模型等[25]. 以上几种模型已有详细的综述介绍[26~28], 但由于锂枝晶生长因素的复杂性, 尚未有某一种模型可以完全解释和预测锂枝晶的生长情

况. 虽然在锂枝晶的生长机制方面还有所争议, 但并不妨碍我们从实际应用的角度出发, 探索抑制锂枝晶生长的策略. 添加剂和保形包覆策略有着如图1(a)所示的优势, 接下来的两部分将分别介绍这两种策略, 通过构建稳定的SEI、引入亲锂性基团、构筑三维Li^+通道调控锂离子流等来实现无枝晶的锂沉积, 以及通过保形包覆来抵御空气和水分对金属锂的腐蚀.

2 功能性添加剂

添加剂可以调控Li^+的溶剂化结构, 通过(自发)反应改变SEI的成分和结构, 或是分散在电解液中构筑均匀Li^+通量的离子通道, 以下是近期报道的几种非常规的添加剂, 通过设计功能性成分成功实现了无枝晶的锂沉积.

2.1 金属离子添加剂

通过亲锂导电骨架增加成核位点来调控金属锂形核被证明可以抑制锂枝晶的生长, 同时受到无枝晶的镁负极启发, Chu等人[29]使用双(三氟甲磺酰基)酰亚胺镁($Mg(TFSI)_2$)作为添加剂, 原位构建多孔镁金属网络层. 如图1(b), (c)所示, 这一镁盐添加剂可溶于基于醚或碳酸酯溶剂的电解质体系, 起到稳定负极可逆循环和抑制锂金属枝晶生长的效果, 可以看出Li/Li对称电池和Li/Cu非对称电池的(锂沉积-剥离)循环时间被显著延长, 电压滞后被显著减小. Mg^{2+}的标准还原电位比Li^+/Li的标准还原电位高0.67 V, 因此当镁离子与Li接触时会被还原形成Mg金属, 当加入少量的$Mg(TFSI)_2$时, Mg倾向于以多孔结构而不是以Li-Mg合金的形式存在. 比起合金相中的体相扩散, 高孔隙率的Mg层有利于电解质穿过Mg网络中的孔隙渗透, 提供了更快速的Li扩散途径. 加入25 mmol L^{-1}的$Mg(TFSI)_2$时, Mg层非常薄且分布均匀, 可以缓解电极-电解质界面处锂离子通量的不均匀性, 显示出最优的电化学性能; 当添加剂浓度增至100 mmol L^{-1}时, 会生成更致密或更厚的Mg层, 反而不利于Li离子的迁移. 如图1(d)所示的多孔镁镀层可以作为亲锂骨架, 构建具有低界面电阻的电极-电解质界面, 增多成核位点, 在大电流循环后, 使锂负极依然保持平滑或片状的形态. Ouyang等人[32]使用$MgCl_2$作为添加剂, 获得了由无机LiCl和金属Mg共存的界面层, 可有效减少表面副反应, 降低相间电阻, 促进Li离子扩散, 获得均匀的锂沉积. Dong等人[33]将纳米Mg_3N_2分散在醚电解液中, Mg_3N_2与Li反应生成富含Li_3N的SEI, 另一反应产物Mg金属可提供均匀的亲锂性成核位点, 使在循环过程中可获得小且稳定的电位极化. Lee等人[30]在三元盐和二元酯组成的电解液中引入$Mg(NO_3)_2$作为添加剂, 提高了金属锂负极的界面稳定性, 利用Mg^{2+}和NO_3^-存在积极的协同效应, 实现了无枝晶的Li镀层、高库仑效率以及超长的循环时间. 通过X射线光电子能谱(XPS)证实了添加$Mg(NO_3)_2$后, NO_3^-可以促进电解质盐阴离子(例如$TFSI^-$、$DFOB^-$和PF_6^-等)的分解, 提高SEI层中LiF和LiN_xO_y的含量. 部分Mg^{2+}自发在金属锂负极表面还原而形成亲锂的Li-Mg合金, 生成的$LiNO_3$在酯基溶剂中的低溶解度阻止了Mg^{2+}的进一步自发还原, 从而实现在金属锂负极表面形成薄层Li-Mg合金保护层, 同时在电解液中保持大部分的Mg^{2+}, 通过Mg^{2+}和溶剂分子之间的配位以及Li^+和NO_3^-之间的强相互作用减少Li^+周围的溶剂分子数量(图1(e)), 使得Li^+更易脱溶剂化, 缓解溶剂的分解. 类似地, 其他可以形成合金的金属盐添加剂也有稳定负极/电解质界面的作用, 从而抑制锂枝晶的生长, 如形成Li-Al[34]、Li-As[35]、Li-Ag[36]、Li-In[37]等.

除了形成合金界面层或可锂化金属位点, 金属离子添加剂还可以通过静电屏蔽抑制锂枝晶的生成. Ding等人[31]观察到, 在低浓度下某些阳离子(如Cs^+和Rb^+)会显示出比Li^+标准还原电位更低的有效还原电位, 在锂沉积过程中, 这些阳离子优先吸附在突起处, 形成带正电的静电屏蔽层, 从而迫使后续锂沉积到相邻区域(图1(f)), 消除了锂金属电池中的枝晶形成. Li等人[38]使用低浓度的RbF作为添加剂, Rb^+在碳酸盐体系中具有更负的还原电位, 可以比锂优先吸附在突起处, 从而导致大量的Li核形成以抑制枝晶生长. 低浓度的K^+也有类似静电屏蔽的效果[39], Wang等人[40]报告了双功能添加剂九氟-1-丁磺酸钾(potassium nonafluoro-1-butanesulfonate, KPBS)在LiTFSI-LiFSI双盐醚基电解液中对金属锂负极界面的稳定作用. 对于总Li^+浓度为2 mol L^{-1}的混合电解质, Li^+还原电位为−3.022 V, 当K^+为0.01或0.02 mol L^{-1}时, 对应的K^+还原电位分别是−3.049和−3.032 V, 不会发生K沉积, 这使得静电屏蔽有效.

2.2 硅基的添加剂

除了在成分上引入合金增加亲锂的成核位点, 提供有效的锂迁移通道, 稳定锂金属-电解质界面, 还可以通过引入机械增强SEI的成分来实现抑制锂枝晶的

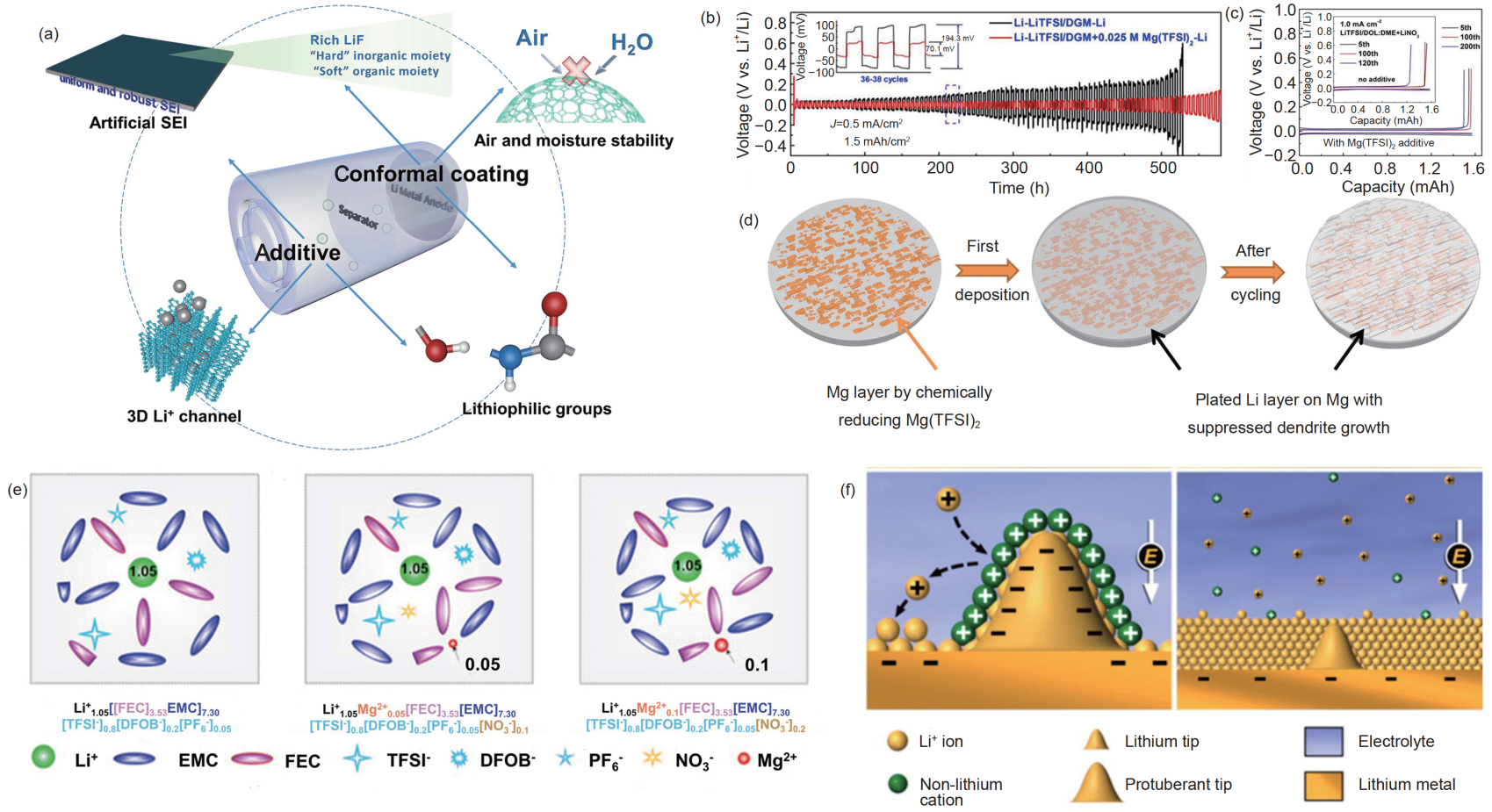


图 1 (网络版彩色)金属离子添加剂对锂沉积的影响. (a) 功能添加剂和保形包覆策略的作用. (b) 含有或不含$Mg(TFSI)_2$的Li^+/Li对称电池在0.5 mA cm^{-2}电流密度和1.5 mAh cm^{-2}面容量下的Li沉积/剥离循环性能, 插图: 对应36~38圈循环时的电位曲线. (c) 含有$Mg(TFSI)_2$电解液体系的不同循环阶段的Li沉积/剥离电位曲线, 插图: 对应循环阶段的不含$Mg(TFSI)_2$体系的电位曲线. (d) 添加$Mg(TFSI)_2$的电解液体系中的镁盐还原对锂枝晶抑制效果的示意图[29]; Copyright © 2018, American Chemical Society. (e) 不同含量$Mg(NO_3)_2$的电解液中的Li^+溶剂化结构的示意图[30]; Copyright © 2020, WILEY-VCH. (f) 基于静电屏蔽机制的锂沉积过程的示意图[31]. Copyright © 2013, American Chemical Society

Figure 1 (Color online) The effect of metal ion additives on Li deposition. (a) Schematic diagram of the roles of function additives and conformal coating. (b) Li plating/stripping performance comparison of Li^+/Li symmetric cells with and without $Mg(TFSI)_2$ addition at 0.5 mA cm^{-2} with an areal capacity of 1.5 mAh cm^{-2}, inset: Corresponding voltage curves during the 36−38 cycles. (c) Voltage profiles of Li/Cu asymmetric cells based on $Mg(TFSI)_2$-contained electrolyte at different cycling stages at 1.0 mA cm^{-2}, inset: Corresponding voltage curves in the electrolyte system without $Mg(TFSI)_2$. (d) Scheme of Li dendrite suppression by the reduction of $Mg(TFSI)_2$ addition on Li metal surface[29]. Copyright © 2018, American Chemical Society. (e) Schematic illustration of changes of Li^+ solvation structures in the electrolytes with different contents of $Mg(NO_3)_2$ additive[30]. Copyright © 2020, WILEY-VCH. (f) Illustration of Li deposition process based on the self-healing electrostatic shield mechanism[31]. Copyright © 2013, American Chemical Society

生长. 含Si的有机物可以与Li反应, 在SEI中引入有机/无机杂化中间相, "硬"无机部分可抑制锂枝晶和作为锂离子传输介质, 而"软"有机部分可提高SEI的柔韧性.

Meng等人[41]使用–OCH_3基团封端的液体聚二甲基硅氧烷(PDMS-OCH_3)作为添加剂, 实现了如图2(a)所示的原位接枝. 锂金属表面天然存在Li_2O和LiOH薄层"皮肤", 在电场的驱动下, 大量的电子将出现在Li负极表面, 并激活LiOH的羟基以催化激活PDMS-OCH_3的解离反应, 使硅氧烷键(–Si–O–)断裂, 在电荷转移作用下, 碎片化的大分子将通过Li–O–Si连接"嫁接"到Li负极上, 更小的碎片 (如$(Li–O–)_2Si(–CH_3)_2$)则可密化成无机的Li_xSiO_y快离子导体. 通过XPS(图2(b))还证明了电化学过程中同时原位注入了高浓度LiF, 进一步增强了SEI. 在电化学循环后, 液态PDMS添加剂可以转化为有机-无机杂化中间相(即接枝SEI). Li^+可以穿过SEI中的孔或超薄的Li_xSiO_y部分, 共形接枝的SEI使得Li可以均匀地成核并生长. 通过调整PDMS的添加量, 可以简便地控制孔的大小和分布以及Li_xSiO_y的厚度. LiF和

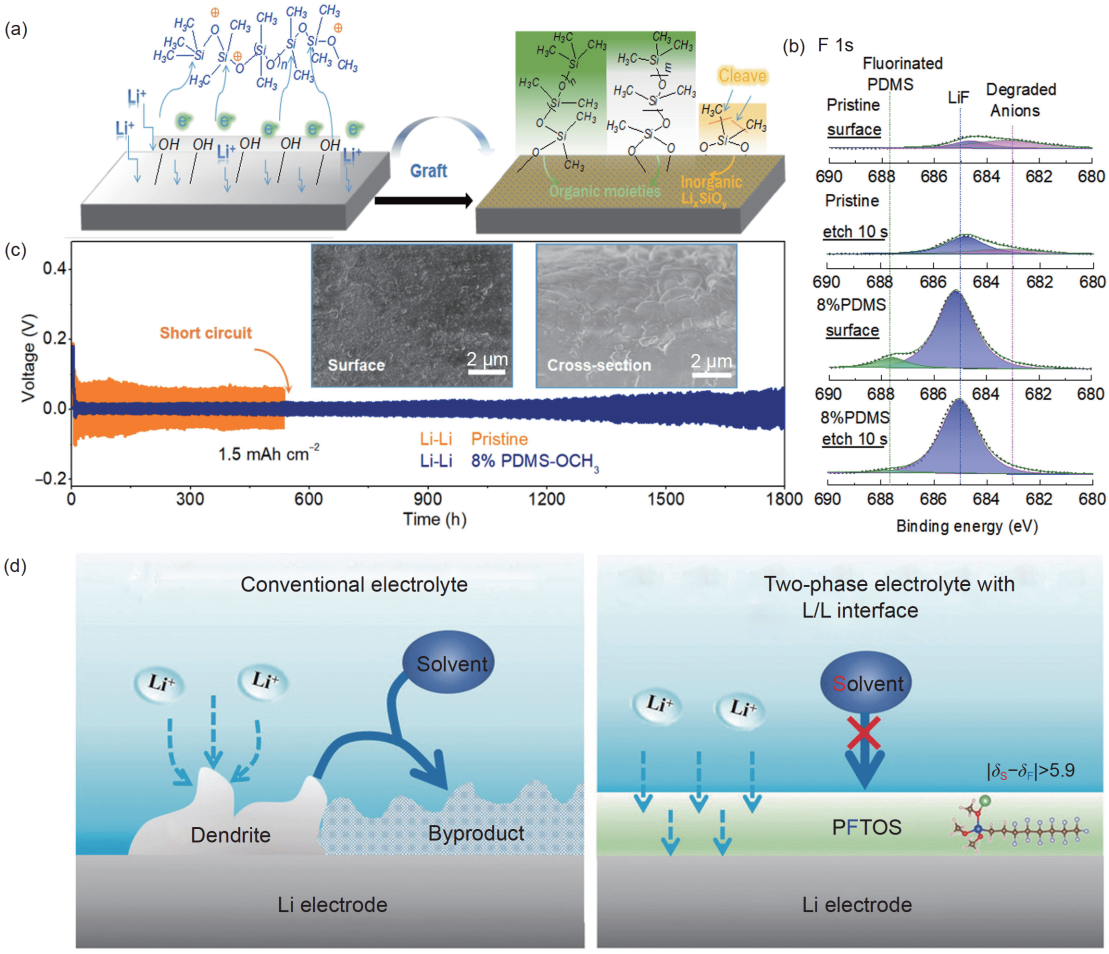


图 2 (网络版彩色)硅基添加剂对锂沉积的影响. (a) PDMS-OCH_3在Li负极上的LiOH和Li_2O薄层"皮肤"上原位接枝的示意图. (b) 在不含PDMS和含有8%PDMS的电解质中, 在0.5 mA cm^{-2}电流密度下经过5次沉积/剥离循环后, 处于沉积阶段的Li电极表面的F 1s的XPS光谱. (c) 含有或不含PDMS的Li/Li对称电池在0.5 mA cm^{-2}电流密度和1.5 mAh cm^{-2}面容量下的Li沉积/剥离循环性能, 插图: 含有PDMS电解液体系在循环后的Li负极扫描电子显微镜(SEM)图[41]; Copyright © 2019, WILEY-VCH. (d) 常规电解质或液-液两相电解质对锂枝晶生长和抑制效果比较的示意图[44]. Copyright © 2020, WILEY-VCH

Figure 2 (Color online) The effect of Si-based additives on Li deposition. (a) Schematic of *in situ* grafting of PDMS-OCH_3 on thin skins of LiOH and Li_2O on Li anode. (b) XPS spectra of F 1s for cycled Li anodes at the plating stage after 5 plating/stripping cycles at 0.5 mA cm^{-2} in both PDMS-free and 8% PDMS contained electrolyte systems. (c) Li plating/stripping performance comparison of Li/Li symmetric cells based on the electrolytes with and without PDMS addition at 0.5 mA cm^{-2} with an areal capacity of 1.5 mAh cm^{-2}. Insets: SEM images of cycled Li anode surface in the system with 8% PDMS[41]. Copyright © 2019, WILEY-VCH. (d) Scheme of Li dendrite growth and suppression effect in conventional electrolyte or liquid-liquid (L/L) two-phase electrolyte[44]. Copyright © 2020, WILEY-VCH

Li_xSiO_y的硬无机成分组合可提供快离子通道和界面, 实现离子流的均化效应, 并成为阻碍锂枝晶生长的物理屏障; 而软的PDMS分支则可增强整个SEI的柔韧性和缓冲效果. 如图2(c)所示, 对于碳酸酯体系, 使用8% PDMS添加剂嫁接保护的负极可以实现Li|Li对称电池长达1800 h的稳定循环, 同时实现无枝晶的锂沉积. 此外, PDMS添加剂液态和线性结构的特性, 使得其比其他嫁接能力弱的固体硅氧烷添加剂具有更显著的优势. 以8个苯基封端的纳米级聚倍半硅氧烷(POSS)为固体添加剂作为对比, 很难将具有相对惰性封端基团的POSS的笼状结构接枝到Li负极上, 而且POSS的溶剂度非常有限, 它的颗粒性质也使其与锂表面的接触减少, 进一步增加了接枝难度, 这使得POSS接枝保护的锂负极性能不如PDMS接枝保护的锂负极.

Tong等人[42]设计合成了三甲基甲硅烷基(氟磺酰基)(*n*-九氟丁烷磺酰基)酰亚胺($(CH_3)_3Si$-N[(FSO_2)(*n*-$C_4F_9SO_2$)], TMS-FNFSI), 同时含有有机硅(–TMS)和氟化磺酰亚胺(–FSO_2和–$C_4F_9SO_2$)两种功能成分. 含F的有机部分容易被还原形成LiF, 促进Li^+通过SEI扩散; Si–O则可以提高SEI的柔韧性, 可以更好地适应锂沉积/剥离过程中金属锂负极表面和体积变化. 此外, 通过裂解TMS-FNFSI中的Si–N键, 还可以清除电解质中的质子污染物. Ma等人[43]使用三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(tris(trimethylsilyl)phosphate, TTSP)作为酯基电解液多功能添加剂, 在锂金属负极和NCM811正极上都形成了含Si和P的界面层, 同时抑制高电压下溶剂的分解, 借助TTSP添加剂可实现373 Wh kg^{-1}的高比能锂金属软包电池. He等人[44]使用非极性的全氟辛基三甲基硅烷(perfluorooctyltrimethoxysilane, PFTOS)和极性二甲基亚砜(DMSO)构建了如图2(d)所示的液/液两相电解质界面, 以避免金属锂负极与常规电解液的直接接触, 从而显著减少了副反应, 抑制了枝晶的生长. PFTOS对锂的超润湿能力可以使其在锂负极表面上反应, 形成薄而均匀的主要成分为LiF、Li_xSiO_y和Li_xC的SEI, 它可以充当刚性阻挡层和离子导体的角色, 以实现均匀的锂沉积.

2.3 氟基添加剂

已经有相关报道证明了LiF是SEI的有益成分[45,46], 添加功能性氟化物有利于生成纳米多孔结构的SEI[47]. 虽然也有报道认为结晶的LiF并非SEI的主要成分[48], 但是氟基添加剂对电池性能的改善是显而易见的. 这是因为LiF组分被认为具有高的表面能和低的表面扩散能垒(即高的Li离子表面扩散能力), 其低导电率可通过缺陷化学(无序化)和空间电荷调控加以改善, 异质界面的空间电荷累积效应(如对于Li_2CO_3/LiF、Si-O/LiF界面)可进一步增加SEI的离子导电率和减小其电子导电率[41,49~52]. 玻璃促进网络的交互可引起LiF异常的高度无序化, 从而实现其内部的空间电荷叠加(介观效应), 使LiF的离子导电率升级到接近快离子导体的水平[53]. LiF无序化在原位形成的SEI中可能普遍存在, 从而使富含LiF的SEI具有更好的导电率和电化学性能. 可溶性氟基添加剂通过增加LiF的含量和提高Li^+在界面上的迁移能力来提高负极/电解质界面的稳定性, 主要包括一些含氟的有机物, 如三(2,2,2-三氟乙基)硼酸酯[54]、2-氟吡啶[55]等.

除了在SEI中原位注入LiF, 不溶性的固体氟基添加剂也可以分散在电解质中, 通过结构基因和表面缺陷双重调控, 来实现其离子通道开放化和三维连通化, 提高其本征离子电导率, 优化Li^+在SEI处传输的通量. Hu等人[56]通过低温溶剂沉淀法在离子液体(ionic liquid, IL)介质中得到了纳米级冰晶石结构(图3(a))的β-Li_3AlF_6, 它具有较高的离子电导率和织构的纳米孔形态. 此外, 每个纳米粒子表面都有残留的IL薄层. 25°C下氟化得到的Li_3AlF_6(简称LAF-25), 晶粒被较厚的IL层覆盖, 以孤立或是松散的方式连接到其他晶粒, 表现出较低的离子电导率(室温时为4.17×10^{-6} S cm^{-1})和较高的活化能(0.59 eV). 提高氟化温度至60°C, 如图3(b), (c)所示, LAF-60显示出纹理化的多孔网络, 它由小至约30 nm的一次晶粒组成, 这些晶粒相互连接形成具有足够孔隙度的二次粒子网络; LAF-60有着更高的离子电导率(室温时为2.04×10^{-5} S cm^{-1})和更低的活化能(0.29 eV), 是当时报道的氟系固态电解质的最高水平, 远超LiF的体相导电率. 如图3(c)所示, LAF-60的独特纳米结构、高离子电导率和IL配线层的协同作用改变了SEI的组成, 优化了锂离子的界面传输行为, 从而改善了基于LAF-60添加剂电池体系的电化学性能. 定制的纳米结构为锂离子构建了短的扩散通道, 高的离子电导率则满足了锂离子快速扩散的需求, 相比于LAF-60, LAF-25虽然有类似的纳米结构和IL涂层, 但是它的离子电导率不足以保证锂负极稳定的沉积/剥离. 更重要的是, 与表面带负电的商业LiF不同, IL配线层会使冰晶石型氟化物表面带正电, 该表面会以相同的电荷排斥周围的锂离子, 可以减轻锂离子在添加剂表面

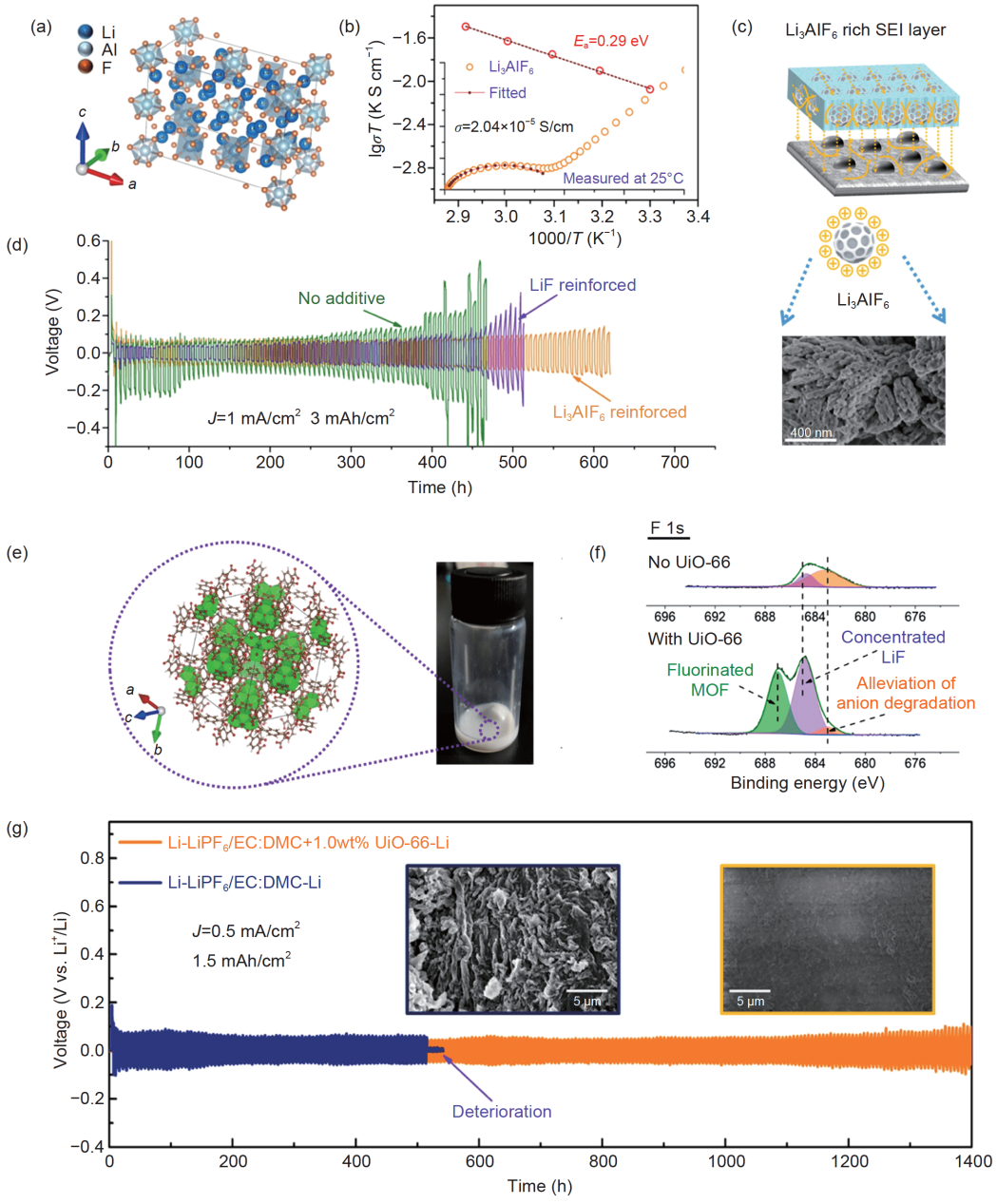


图 3 (网络版彩色)低溶性添加剂对锂沉积的影响. (a) 具有离散Al-F多面体的β-Li_3AlF_6的晶体结构. (b) Li_3AlF_6室温下的阻抗谱、离子电导率和活化能. (c) 富含多孔(带正电)Li_3AlF_6的SEI对Li电沉积行为和形貌影响的示意图. (d) 含有0.1 mol mL^{-1} LAF-60或0.1 mol mL^{-1} LiF或无添加剂的Li/Li对称电池在1 mA cm^{-2}电流密度和3 mAh cm^{-2}面容量下的Li沉积/剥离循环性能[56]; Copyright © 2018, American Chemical Society. (e) UiO-66的晶体结构图及对应粉末溶于电解液的照片. (f) 在含有或不含有UiO-66的电解质中, 在0.5 mA cm^{-2}电流密度下经过5次沉积/剥离循环后, 处于沉积阶段Li电极表面的F 1s的XPS光谱. (g) 含有或不含UiO-66的Li/Li对称电池在0.5 mA cm^{-2}电流密度和1.5 mAh cm^{-2}面容量下的Li沉积/剥离循环性能, 插图: 不含(左)和含有(右)UiO-66体系循环后的Li负极形貌[58]. Copyright © 2019, American Chemical Society

Figure 3 (Color online) The effect of additives with low solubility on Li deposition. (a) Crystal structure of β-Li_3AlF_6 with discrete Al-F polyhedral. (b) Impedance spectrum of LAF-60 showing its ion conductivity at room temperature, and Arrhenius plots of LAF-60 with an activation energy of 0.29 eV. (c) Scheme of Li electroplating and morphology evolution depending on Li_3AlF_6-rich SEI layer. (d) Li plating/stripping performance comparison of Li/Li symmetric cells based on the system with 0.1 mol mL^{-1} LAF-60 or 0.1 mol mL^{-1} LiF or without additive at 1 mA cm^{-2} with an areal capacity of 3 mAh cm^{-2}[56]. Copyright © 2018, American Chemical Society. (e) Crystalline structure diagram of UiO-66 and photograph of synthesized MOF powders in electrolyte. (f) XPS spectra of F 1s for the cycled Li anodes at plating stage after five plating/stripping cycles at 0.5 mA cm^{-2} in both the UiO-66-contained and additive-free systems. (g) Li plating/stripping performance comparison of Li/Li symmetric cells with and without UiO-66 additive at 0.5 mA cm^{-2} with an areal capacity of 1.5 mAh cm^{-2}. Insets: SEM images of cycled Li anode under the cases without UiO-66 (left) or with UiO-66 (right)[58]. Copyright © 2019, American Chemical Society

或晶界上的积累，并促进LAF-60晶粒内部和外部的离子通量平衡. 而商业LiF的离子电导率低(90°C时只有5.13×10^{-12} S cm^{-1})以及其晶粒存在几何不规则，这使得其内部的锂离子传输严重滞后和不均匀. 通过XPS证实了LAF-60添加剂会显著改变SEI的组成，在SEI的中出现了Li-Al-F的富集层，有利于锂离子传输同时抑制副反应. 如图3(d)所示，使用LAF-60作为添加剂可以在3 mAh cm^{-2}的面积容量下，实现至少600 h的低过电势下的可逆锂负极循环和光滑的锂沉积形貌，这证明了高离子导电率的富锂氟基开框架固态电解质对锂离子流的均化效应，从而对锂枝晶生长有着良好的抑制作用.

Yuan等人[57]设计了核壳结构的$NaMg(Mn)F_3$@C“胶囊”添加剂，可以将功能性离子(Na^+、Mg^{2+}、Mn^{2+}和F^-)缓释到电解质中. “胶囊”的有效成分为可溶性碱金属氟化物与低溶性过渡金属氟化物的组合($NaMg(Mn)F_3$，NMMF)，以调节其溶解速率，C壳可以进一步降低离子释放速率. 在初始放电过程中，金属离子(Na^+、Mg^{2+}和Mn^{2+})将在Cu箔表面上原位还原以形成金属层(M层)，在M层的引导下，Li在基体表面上均匀成核；随着沉积Li的量的增加，Li金属逐渐填充到NMMF@C层的内部空间中而没有任何树枝状生长. 借助低温透射电子显微镜，可以观察到M层和LiF组成独特的双层SEI结构，该结构可稳定负极/电解质界面，从而获得均匀的Li^+通量并显著提高金属锂负极的电化学稳定性.

2.4 MOF添加剂

金属有机骨架(metal-organic framework，MOF)作为一类独特的开放框架(或多孔)材料，以其超高的表面积、多样的拓扑结构和丰富的官能团在气体吸附、催化等领域引起了极大的关注. 化学性质稳定、富有各种不同大小孔径且不溶的MOF材料也可以在电解液中构建三维的锂离子传输通道以获得均匀的Li^+通量.

Chu等人[58]探索了Zr-MOF(UiO-66)、Cu-MOF(HKUST-1)、Al-MOF(MIL-101-NH_2)三种MOF作为添加剂的性能，它们均显示出对锂枝晶有一定的抑制作用，其中UiO-66添加剂(图3(e))显示出最佳的电化学性能. MOF添加剂对Li负极稳定性的改善效果取决于MOF添加剂的中心金属类型和热(或化学)稳定性，对应的最优添加浓度则与MOF颗粒形态和孔隙率有关. UiO-66由直径约为50 nm的互相连接的球形晶粒组成，其比表面积高达1000 m^2 g^{-1}；HKUST-1则为离散的八面体结构颗粒，比表面积为700 m^2 g^{-1}；MIL-101-NH_2的整体形态更接近于UiO-66，比表面积高达2100 m^2 g^{-1}，这与其晶粒(尺寸约300 nm)内部存在丰富的孔隙有关. 当添加剂含量增加时，大尺寸晶粒可能存在不规则堆叠或是孔隙率不足，导致Li^+传输堵塞，从而进一步导致Li表面附近电流分布不均匀，加速电池短路的发生. UiO-66添加剂体系具有最低的成核过电势和最高的库仑效率，表明UiO-66可以诱导Li的均匀成核以及抑制Li的枝晶生长，这与循环后Li负极的SEM图像一致. 通过EDX可以确认，加入UiO-66后SEI层出现了Zr-MOF组分(Zr–O–C)和LiF，且MOF空间分布均匀，证明MOF作为不溶性的固体添加剂不会影响固液界面的沉积均匀性. 不同深度的循环Li表面的XPS光谱显示(图3(f))，UiO-66的加入触发了SEI中更多LiF的生成，抑制了副反应(对应于Li_xC的减少). 受益于MOF添加剂触发高浓度LiF原位注入和Zr–O–C基SEI的复合增强，Li|Li对称电池循环时间延长至1400 h(图3(g))，同时循环后仍可获得光滑的锂沉积形貌. Bai等人[59]在醚基电解液引入了具有丰富孔隙的HKUST-1(孔宽度为8 Å)，以限制$TFSI^-$(离子长度为7.9 Å)的迁移，并通过密度泛函理论(DFT)计算了$TFSI^-$在多孔MOF骨架中传输时的迁移能垒，又基于DFT的分子动力学(MD)模拟进一步验证了多孔MOF对$TFSI^-$的空间限域作用. 计算表明，MOF修饰的电解质可转变成具有高度活动性的Li^+和“笼状”束缚的$TFSI^-$的状态，当$TFSI^-$受到限制只能在MOF腔体内运动时，由于Li^+和$TFSI^-$之间的静电力减弱，MOF选择性输运Li^+而产生均匀的锂离子通量，从而实现稳定的电沉积. 实验显示改性后电解质的Li^+迁移数提高，对称电池和全电池的性能也得到显著改善，这显示出MOF基添加剂在调节离子传输方面的巨大应用潜力. 虽然MOF添加剂在电解液中的溶解度不高，但MOF颗粒的表面功能团或电荷能延长其在电解液中的分散时间，保证MOF颗粒在电解液和负极界面沉淀时的均匀铺展. 另外，将MOF颗粒预先分散在超薄二维基体上(如氧化石墨烯上)，也可保证接触界面的锂离子流均化效果. 因此，实验中无论是将其直接分散在电解液中或是制备成修饰隔膜，都对锂沉积/剥离的电化学性能有着明显的改善.

2.5 碳氮聚合物

除了引入少量上述添加剂稳定金属锂负极界面，

还可以通过引入填充剂获得更高模量的固态电解质和泥状电解质[60,61], 以更有效地抑制锂枝晶生长. 然而固态电解质存在界面接触不好的问题, 而准固态或泥状电解质有着更接近液态电解质的电导率和良好的界面润湿能力. Hu等人[62]使用二维碳氮聚合物(g-C_3N_4)作为填料, 得到了如图4(b)所示的泥状电解质. 可将g-C_3N_4视为一种C-N聚合物, 轻质的g-C_3N_4有着较高的热稳定性和化学稳定性, 且机械强度高于常规聚合物, 其固有的极性和半导体性质有助于调节复合电解质中离子的空间和界面分布, 这使得其在锂负极循环稳定性和过电势方面优于常规聚合物隔膜(如聚丙烯). 通过三聚氰胺-氰尿酸的热缩聚反应得到的g-C_3N_4多孔微球(图4(a))比块状g-C_3N_4的表面积更大, 有利于电解质的渗透和吸附. 这使获得的泥状电解质保持稳定的准固态形态的同时, 还有着极小的界面阻抗(48 h后稳定在115 Ω cm^2), 远低于陶瓷基固态电解质$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(>900 Ω cm^2), 因此有着优于传统固态电解质的界面接触. 如图4(c)所示, 高硬度的微米级g-C_3N_4球致密的堆积在锂的表面, 可以阻止较软锂的体积膨胀并缓解SEI层的破损; g-C_3N_4内部的中孔和微球之间的间隙构成分层级的多孔结构, 有利于电解质渗透, 为Li^+传输创造了更多的路径. 通过改善Li沉积行为, 使用厚度约为100 μm的泥状电解质替代传统的液态电解质与隔膜, 可以实现低过电势的锂沉积/剥离循环至少100圈(2 mA cm^{-2}的电流密度下的电位极化为~100 mV). g-C_3N_4在隔膜修饰方面也显示出类似的作用[63], 如图4(d)所示, 带有孤对电子的N原子可以吸引大量带正电的Li^+, 形成瞬态Li–N键, 分布均匀的N原子可以促进Li^+的均匀分布, 在沉积过程中, N原子还可以阻碍Li^+向“热点”移动. 通过对反应动力学的研究发现, 借助g-C_3N_4层预稳定的Li^+分布, 交换电流密度上升到0.866 mA(图4(e)), 提供了足够的Li^+用于沉积, 因此有利于负极附近的动力学. 如图4(f)所示, 表明电流受控类型及其程度的*b*值从0.338增加到0.609(*b*值为0.5表示电流受半无限线性扩散控制, *b*值为1表示电流受表面控制). 它表明原始的扩散受限过程可能会部分转化为表面受控的过程. 这表明在引入g-C_3N_4后, 沉积/剥离过程中锂表面附近有足够的Li^+源. 此外, g-C_3N_4在保形包覆和固态电解质界面改性方面也都显示出良好的改善效果[64~66], 这都得益于g-C_3N_4中具有亲锂性的吡啶N以及其自身高稳定性、高机械强度的特点, 从而使其成为可以调控锂离子流的坚固物理屏障.

3 保形包覆

与其他策略相比, 保形包覆可以实现空气和潮湿环境中稳定的金属锂负极, 结合现有的先进薄膜制备技术, 如原子层沉积(ALD)、分子层沉积(MLD)、旋涂、刮涂、辊压等, 在未来大规模生产保形包覆层保护的金属锂负极是可行的.

3.1 生物大分子

引入具有极性基团的功能层可以均匀化锂离子通量并调节其在负极表面的分布来抑制锂枝晶的生长[67,68], 富含极性基团的天然生物材料具有价格低廉、环境友好、涂覆易操作等优势. Wu等人[69]选用具有丰富极性官能团且宽电压范围内电化学惰性的天然蛋白大分子丝胶蛋白来修饰电极表面. 图5(a)是丝胶蛋白与电极-电解液界面处离子相互作用的示意图, 丝胶蛋白上的丰富亲锂性基团(如–OH、–COOH和–CO–NH–)可以与锂离子相互作用, 使锂离子通量均匀化, 并调节其在电极表面上的空间分布, 以实现平滑的沉积形貌; 同时存在的亲电性极性基团(–NH_2)会结合并固定一定数量的阴离子($TFSI^-$)并缓和阴离子浓度梯度, 从而防止了由空间电荷耗尽效应诱导的锂枝晶形成. 如图5(b), (c)所示, 在极高的电流密度(10 mA cm^{-2})和大的面积容量(5 mAh cm^{-2})条件下, 丝胶蛋白改性的Li|Li对称电池仍能实现优异的循环稳定性(160个循环), 对应的Li-S电池也显示出优异的循环性能(1 C下520次循环后的容量仍高达667.8 mAh g^{-1}). 利用SEM研究丝胶蛋白保形涂层对Cu电极表面的锂电化学沉积行为, 可以在空白Cu电极上观察到表面粗糙的Li镀层和不规则的树枝状的锂晶粒, 而丝胶涂层包覆的Cu电极上则出现了更加平滑均匀的Li镀层和规整粗壮的锂晶粒(图5(d)). 这些锂晶粒看起来像是“牙齿”, 丝胶作为“黏合剂”成为固定齿状锂颗粒的“牙床”, 防止其从Cu电极上脱落. 剥离过程之后, 多肽单元之间强大的氢键可以确保丝胶蛋白自修复而保持其结构的完整性和连续性. 当使用更为光滑的Cu电极时, 锂生长模式从岛状生长转变到二维层状生长, Li^+穿过绝缘的丝胶涂层, 沉积在涂层下方, 将原本处于底部的丝胶层整体抬高, 以至于在Li镀层的顶端可观察到凝胶状丝胶涂层的存在. 虽然Cu电极表面的粗糙度对锂沉积行为有影响, 但是丝胶蛋白保形涂层对不同表面的集流体都有调控Li均匀沉积的作用. 此外, 丝胶涂层与锂金

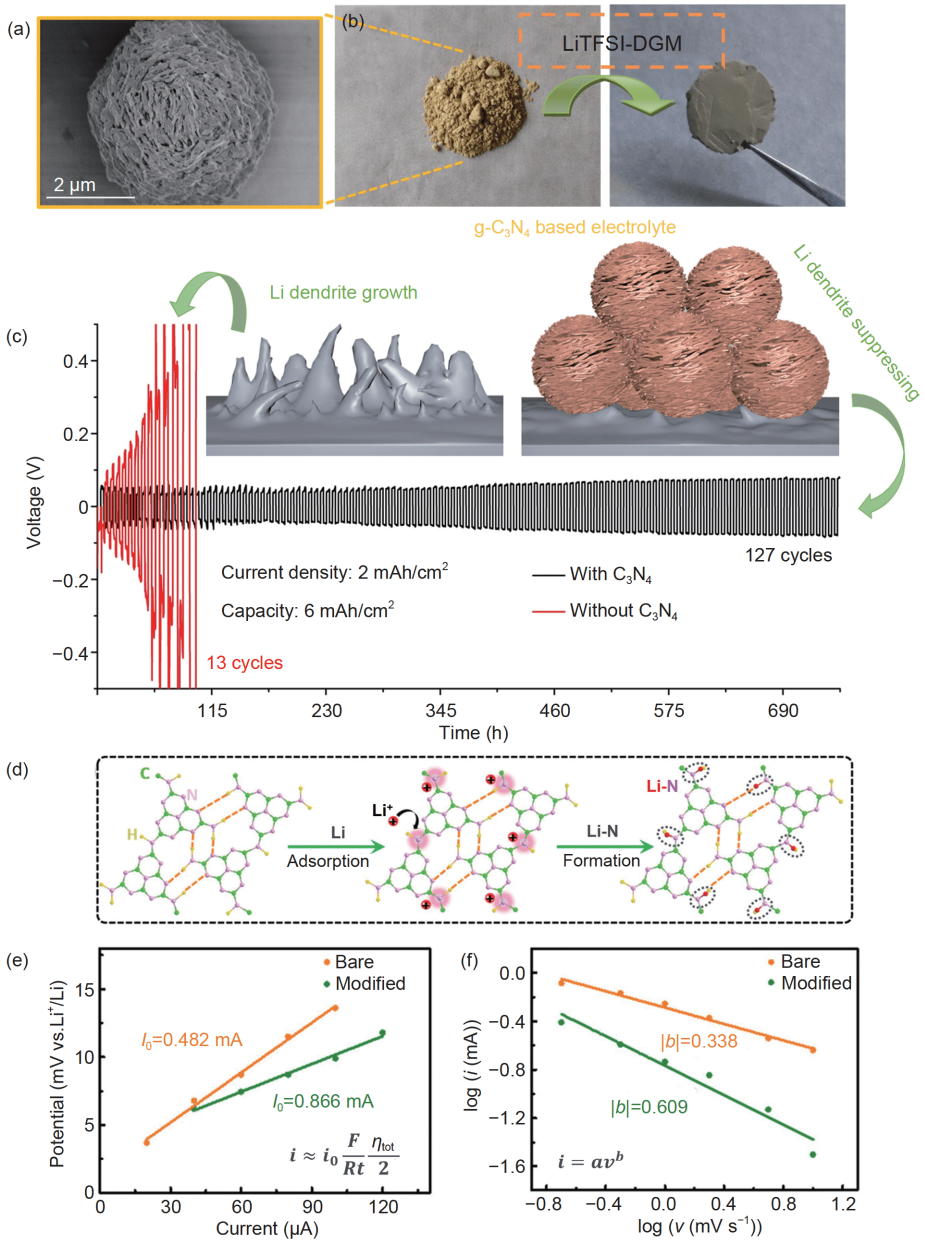


图 4 (网络版彩色)g-C_3N_4对锂沉积的影响. (a) g-C_3N_4微球的SEM图像. (b) 合成后的g-C_3N_4粉末及其与电解液的复合物形成泥状电解质的照片. (c) 含有或不含g-C_3N_4的Li/Li对称电池在2 mA cm^{-2}电流密度和6 mAh cm^{-2}面容量下的Li沉积/剥离循环性能, 插图: 添加g-C_3N_4的Li对称电池中的Li枝晶抑制效果的示意图[62]. Copyright © 2017, American Chemical Society. (d) g-C_3N_4纳米片上瞬态Li–N键形成的示意图; 含有或不含g-C_3N_4的调节层的对称电池在不同扫描速率下的交换电流密度求取(e)和lg(氧化峰值电流)与lg(扫描速率)的线性拟合(f)[63]. Copyright © 2019, WILEY-VCH

Figure 4 (Color online) The effect of g-C_3N_4 on Li deposition. (a) SEM image of g-C_3N_4 microsphere grain. (b) Photos of as-synthesized g-C_3N_4 powder and its composite with electrolyte to form slurry-like electrolyte. (c) Li plating/stripping performance comparison of Li/Li symmetric cells with and without g-C_3N_4 addition at 2 mA cm^{-2} with an areal capacity of 6 mAh cm^{-2}. Inset: Scheme of Li dendrite inhibition effect depending on g-C_3N_4 microsphere stacking[62]. Copyright © 2017, American Chemical Society. (d) Schematic illustration of transient Li–N bond formation over the g-C_3N_4 nanosheet. Exchange current density (e) and linear fitting of lg(oxidative peak current) vs. lg(sweep rate) from the curves of symmetric cells with or without g-C_3N_4 modulating layer at different scan rates (f)[63]. Copyright © 2019, WILEY-VCH

属之间紧密的共形接触使得锂金属可以在空气中稳定存在一段时间, 甚至将丝胶包覆的锂金属暴露在空气1 min后, 组装得到的Li–S电池仍然有较好的循环性能(1 C下, 500次循环后容量为522 mAh g^{-1}, 900次循环

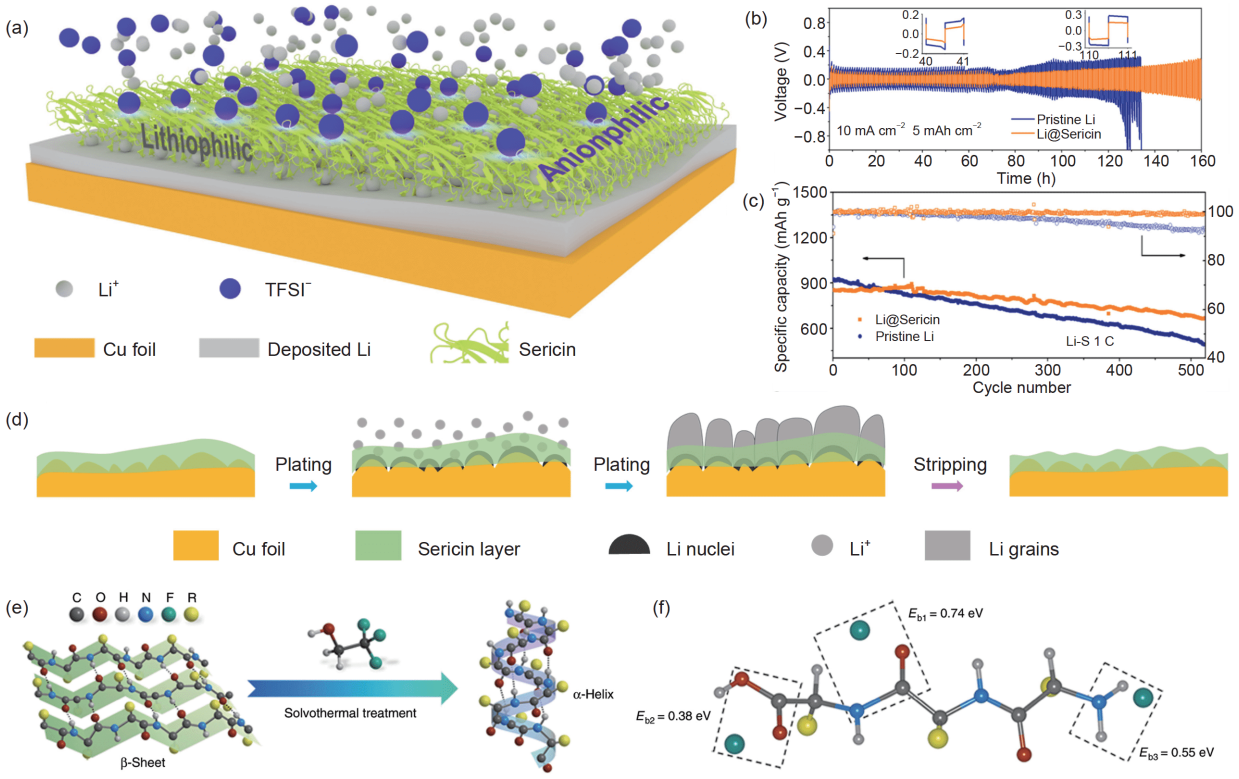


图 5 (网络版彩色)生物大分子对锂沉积的影响. (a) Li沉积过程中, 丝胶分子与电极/电解液界面处离子间相互作用的示意图. (b) 丝胶改性和不改性的Li/Li对称电池在10 mA cm^{-2}电流密度和5 mAh cm^{-2}面容量下的Li沉积/剥离循环性能, 插图: 不同循环阶段的对应电位曲线. (c) 基于丝胶改性Li电极的Li-S全电池在1 C下的长期循环性能. (d) 丝胶改性Cu基底上Li沉积/剥离过程中Li形貌演变的示意图[69]. Copyright © 2017, Elsevier. (e) 蛋白质和肽从β-折叠到α-螺旋结构的构象变化. (f) 三氟乙醇处理的鸡蛋壳膜中锂离子与极性基团之间的相互作用用[70]. Copyright © 2020, Springer Nature

Figure 5 (Color online) The effect of biological macromolecules on Li deposition. (a) Schematic of the interaction between sericin molecules and cations/anions at the electrode/electrolyte interface during Li deposition. (b) Voltage profiles of Li/Li symmetric cells based on pristine Li and Li@Sericin electrodes at a high current density of 10 mA cm^{-2} with a high fixed capacity of 5 mAh cm^{-2}. Insets: Comparison of selected voltage profiles at different cycling stages. (c) Long-term cycling performance of Li-S cells based on pristine Li and Li@Sericin anodes at 1 C. (d) Scheme of Li morphology evolution during Li plating/stripping processes depending on Cu substrate with sericin coating[69]. Copyright © 2017, Elsevier. (e) Conformational change of proteins and peptides from β-sheet to α-helical structure. (f) Optimized structure showing the interactions between Li ions and polar groups within TESM[70]. Copyright © 2020, Springer Nature

后容量为 332 mAh g^{-1}). 鸡蛋壳膜(eggshell membrane, ESM)作为富含极性的肽键、氨基、羧基的天然生物大分子, 也有调节Li^+流的作用, Ju等人[70]用稀醋酸溶液刻蚀蛋壳中的$CaCO_3$来获得原始的多孔ESM. ESM纤维中有着均匀分布的C、N、O和S, 纤维彼此交联形成三维多孔结构, 有利于锂离子的快速扩散. 通过三氟乙醇(TFEA)溶剂热处理对其进行改性得到TESM(图5(e)), 可以稳定蛋白质的天然结构, 增强静电相互作用, 特别是促进肽中α-螺旋(分子内氢键)结构的形成. DFT计算得到Li^+与TESM肽链中肽键、羧基和氨基的结合能分别为0.74、0.38和0.55 eV(图5(f)), 显示出良好的亲锂性. 在生物大分子的存在下, 沿<111>取向生长的枝晶被显著抑制. 此外, 生物大分子中的天然可溶化学物质在循环时可参与SEI的形成, 从而有效地使锂均匀沉积. 通过二辛可宁酸(bicinchoninic acid, BCA)测定蛋白质, 发现可溶性蛋白质出现在TESM/Li的SEI上, 循环后的红外光谱中也出现了酰胺的特征吸收峰, 这与循环后Li的表面N含量升高一致, 证明了可溶性蛋白质有助于构建低电阻的SEI, 诱导球形Li的成核和生长. Zhi等人[71]在金属负极和隔膜之间涂覆了胶原蛋白水解物(collagen hydrolysate, CH)引导Li^+的均匀沉积, 该方法可以简便地应用于商业级电池设计中. 当金属电沉积时, 阳离子不断还原沉积在电极表面, 存在阳离子耗尽区, 带有负电荷的CH可以吸引Li^+, 提供表面传导以维持电沉积, 并且表面传导最终主导了体电流的扩散, 从而使电流通过了耗尽区, 大大提高了极限电流.

3.2 聚合物涂层

在随后的研究中，Wu等人[72]以富有-OH的聚乙烯醇(PVA)、富有-COOH的聚丙烯酸(PAA)和富有-NH_2的聚乙烯胺(PVAm)为研究对象，进一步研究了极性基团对负极界面锂离子流的调控作用. 图6(a)是3种聚合物与Li^+交互的结构示意图，通过DFT分别计算了三者与Li^+的结合能. 由于空间位阻效应，Li^+仅接近一个氨基或羧基，因此对于PAA和PVAm显示出较低的结合能(E_b-PAA为0.69 eV, E_b-PVAm为0.68 eV)，而PVA上两个相邻的–OH可能与Li^+同时发生相互作用，使得PVA与Li^+有着更高的结合能E_b(1.02 eV). 较大的结合能可以

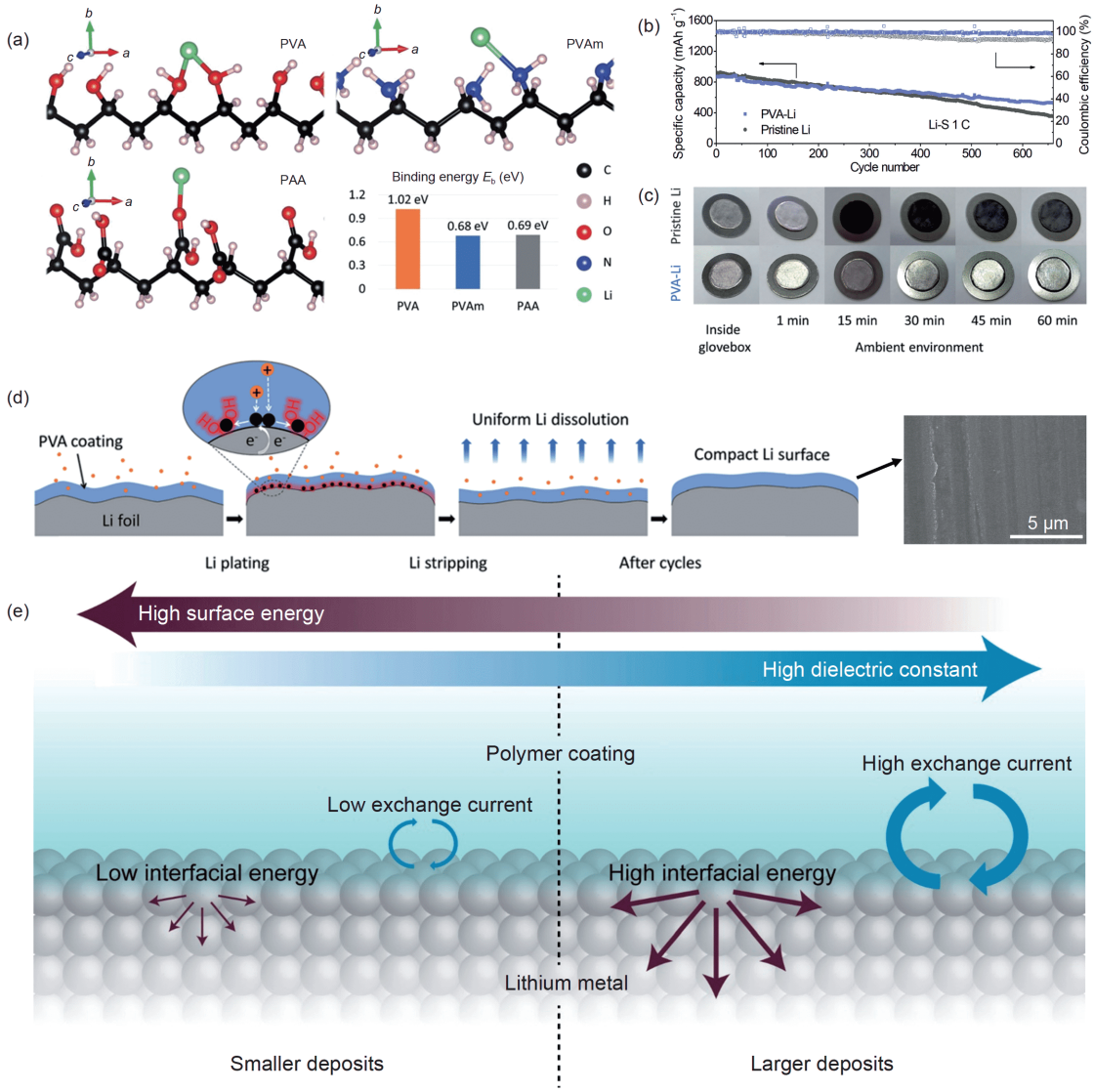


图 6 (网络版彩色)聚合物涂层对锂沉积的影响. (a) 几何优化后的聚合物结构及其与Li原子的键合状态示意图, 以及不同聚合物与Li之间结合能(E_b)的比较. (b) 基于原始Li电极或PVA-Li电极的Li-S全电池在1 C下的长期循环性能. (c) 在空气中不同曝光时间下的原始Li和PVA-Li电极的光学图像. (d) PVA-Li电极上Li沉积/剥离行为的示意图以及多次循环后Li的形貌[72], Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry. (e) 不同特性的聚合物涂层对锂沉积的影响因素的示意图[73]. Copyright © 2018, American Chemical Society

Figure 6 (Color online) The effect of polymer coatings on Li deposition. (a) Schematic diagrams of polymer structures and their bonding states with Li atoms after geometrical optimization for PVA, PVAm and PAA, as well as comparison of the corresponding binding energies (E_b). (b) Long-term cycling performance of Li-S cells based on pristine Li and PVA-Li anodes at 1 C. (c) Optical images of pristine Li and PVA-Li electrodes with different exposure times in the ambient environment. (d) Schematic illustration of Li plating/stripping behaviors on PVA-Li electrode, and SEM image of PVA-Li surface after cycles[72]. Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry. (e) Schematic of the properties of polymer coating to influence Li metal deposition behavior[73]. Copyright © 2018, American Chemical Society

在非均匀电场下有效缓解Li^+向基质中的突起处迁移，均匀化负极界面处的空间电荷分布，因此特别研究了PVA保形涂层对金属锂负极的保护作用. 如图6(b)所示，基于PVA-Li负极的Li-S电池在1 C下具有高库仑效率(99.2%)和高容量(660次循环后容量为528 mAh g^{-1}). 使用PVA共形包覆的锂金属可以在空气中保持至少1 h的金属亮度(图6(c))，PVA涂层对空气良好的抵御能力也使得其有望减少电解质和锂金属之间的副反应. 通过SEM研究Li/Li对称电池循环后的电极形貌，发现未修饰的Li电极表面粗糙且不均匀，并出现一些不规则的孔洞；而PVA-Li电极(图6(d))显示出在PVA涂层下方光滑且均匀的Li沉积，涂层结构完整，并未发现锂晶粒穿透PVA涂层，都表明了PVA对锂离子流的调控作用，以及其出色的柔韧性和机械强度可以承受循环期间锂金属的体积变化. PVA包覆对锂沉积/剥离行为的强限域作用的示意图如图6(d)所示. 在Li|Cu电池中使用PVA修饰Cu电极也有类似的改善效果，在裸露的Cu电极上沉积的Li较为疏松，PVA保形涂层可以使Li镀层更为致密. 这可以在一定程度上解决体积膨胀导致的过度暴露的新鲜锂消耗电解液的问题. 过薄的涂层无法明显改善Li的沉积行为，过厚的涂层则会阻碍Li离子的传输，质量分数为0.8%的PVA水溶液制备的PVA-Cu电极显示出最优的电化学性能. 除了改善库仑效率和循环寿命，PVA涂层还可以阻挡锂硫电池中多硫化物与金属锂负极接触带来的副反应.

Lopez等人[73]研究了聚环氧乙烷(PEO)、聚氨酯(PU)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚-(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVDF-HFP)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、自修复聚合物(SHP)、自修复弹性体(SHE)7种涂层对锂沉积的影响. 结果显示，涂层的机械性能、整体的均匀性以及厚度对锂沉积有很大影响. 如图6(e)所示，沉积的Li颗粒尺寸与涂层材料的介电常数和表面能有关，理想的涂层应具备高介电常数、低表面能和低反应性的特点.

3.3 合金涂层

三维集流体可以通过降低电流密度来避免Li^+的集中沉积和成核，以抑制锂枝晶的生长，但是碳纤维、泡沫铜、泡沫镍等三维集流体亲锂性不好，会导致较大的成核过电势和极化. 因此，可以通过增加三维集流体的亲锂位点来均匀Li^+通量并调节Li的成核作用[64,65,74,75]，从而同时改善锂负极的循环性能和极化. Liu等人[76]通过静电纺丝制备了Sn保形涂层修饰的三维碳纳米纤维(CNF)集流体，构筑了可诱导锂金属保形共轴沉积的合金三维骨架，Sn的最佳负载量为5%(简称CNF-Sn-5%). CNF和CNF-Sn-5%的网络结构在碳化后仍保持完好，后者有厚度约50 nm的Sn层以保形涂层的形式存在，而不是离散的晶粒. 这是由于Sn的熔点低(<250°C)，碳化时CNF上的Sn侧向润湿或熔化使晶界消失. 对于CNF电极，Li易于在碳纳米纤维表面的热点上成核，沿着这些不均匀分布的晶核生长并增厚，CNF差的亲锂性会使这些锂晶粒被挤到交联部位之间的空隙中，Li在CNF网络的空隙中沉积并生长，随着锂晶粒的增长，它会导致导电网络的变形. 这使得锂晶粒与周围的导电路径之间的电接触不充分，继而影响到锂剥离过程，会有一些小尺寸的锂晶粒仍残留在CNF上. 相比之下，CNF-Sn-5%实现了平滑且均匀的Li沉积，而且Li倾向于沉积在Sn涂层上而非CNF网络的空隙中，剥离过程结束后，也没有明显的锂晶粒残留. 如图7(a)所示，Sn涂层的亲锂性和Li-Sn合金引起的小成核势垒共同诱导了Li的保形共轴沉积，Li镀层和导电骨架之间优异的电接触确保了可以完全剥离Li的同时保留Sn涂层的完整，实现不同电流密度下几乎不变的高库仑效率和出色的倍率性能(图7(b), (c)). Wang等人[77]提出了一种三聚氰胺海绵@银纳米线(MS@AgNWs)集流体(图7(d))，通过结合亲锂性纳米银和3D集流结构的软质基底实现了高度可逆的锂储存. 优异导电性和柔韧性的AgNWs可引导均匀的Li沉积并释放压应力，而具有高弹性、柔韧性和可吸收性的3D多孔MS被用作软基底以支撑AgNW的导电网络，释放压应力并适应锂沉积/剥离过程中巨大的体积变化. 如图7(e)所示，LiFePO_4/MS@AgNWs-Li全电池的放电比容量和循环性能与LiFePO_4/Li箔(过量29.1 mg的Li)相当，表明MS@AgNWs-Li的锂利用率很高；此外，MS@AgNWs-Li还可促使全电池的长期循环稳定性，在1 C下经过400次循环后，其保持容量高达138.2 mAh g^{-1}.

除了在集流体上修饰合金层外，还可以通过物理或化学的方法在金属锂表面直接生长合金层. Xu等人[78]将硅晶片刻蚀至20~30 μm厚的膜，然后把Si膜层压到Li箔上，即可在锂金属表面上形成具有高机械强度和高Li^+电导率的Li_xSi合金. He等人[79]将汞液滴直接滴在Li箔表面，获得了5~10 μm厚的Li-Hg合金层. Chen等人[80]通过分子束外延法在Li箔表面生长了薄而致密的Bi，通过电化学合金化形成了高离子电导率、亲锂性、高化

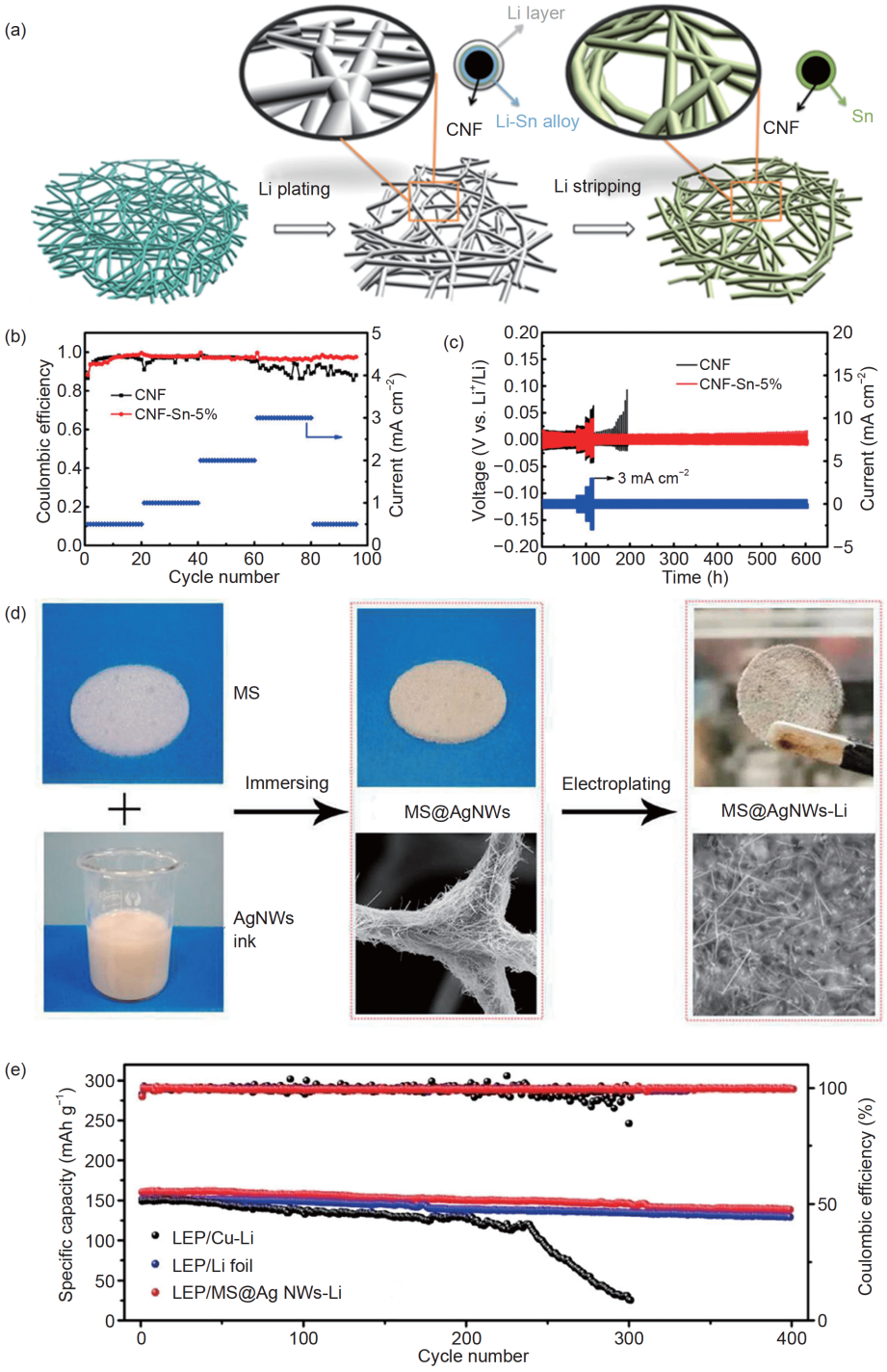


图 7 (网络版彩色)合金涂层对锂沉积的影响. (a) CNF-Sn-5%复合电极上的Li沉积/剥离行为的示意图. (b) 基于CNF和CNF-Sn-5%的非对称电池在不同倍率下的库仑效率. (c) 基于CNF@Li和CNF-Sn-5%@Li电极的对称电池的倍率性能[76]. Copyright © 2019, American Chemical Society. (d) 3D MS@AgNWs柔性集流体和MS@AgNWs-Li复合负极的制备过程示意图. (e) 基于Cu-Li、Li箔和MS@AgNWs-Li负极的$LiFePO_4$全电池在1 C时的循环性能[77]. Copyright © 2020, American Chemical Society

Figure 7 (Color online) The effect of alloy coatings on Li deposition. (a) Scheme of Li-plating and -stripping behavior for CNF-Sn-5% composite electrode. (b) Rate performance of Coulombic efficiency of asymmetric cells based on CNF and CNF-Sn-5% electrodes. (c) Rate performance of symmetric cells based on CNF@Li and CNF-Sn-5%@Li electrodes[76]. Copyright © 2019, American Chemical Society. (d) Illustration of fabrication processes of the 3D MS@ AgNWs flexible host and the MS@AgNWs-Li composite anode. (e) Cycling performance of $LiFePO_4$/Cu-Li, $LiFePO_4$/Li foil, $LiFePO_4$/MS@AgNWs-Li full cells at 1 C[77]. Copyright © 2020, American Chemical Society

学稳定性、良好机械性能和耐空气/潮气的Li_xBi合金层.

3.4 薄膜涂层

与手工涂层相比，薄膜涂层有望更精确地控制涂层厚度, 进一步剪薄涂层, 以期望实现更流畅的电荷和质量传输. 与直接涂覆生物大分子或聚合物相比, 薄膜涂覆可通过反应性气相沉积、表面原位反应等手段实现，可根据集流体或金属锂表面的实际状况针对性地合成缺陷型、有机无机复合型、混合导电型的保形修饰层, 原位构建亲锂位点. 相比手工涂层往往需要使用黏结剂(降低能量密度)或是涂覆过程中颗粒聚合造成表面粗化(加重界面极化), 薄膜涂层更具未来商业化的前景. 之前的工作已经证明了具有亲锂性基团的C-N聚合物可以调控锂的沉积行为，但g-C_3N_4的宽带半导体性质(带隙为2.76 eV)会在构建较厚保形涂层时使电极表面绝缘. Yang等人[81]通过反应性热蒸发在Cu箔上沉积重度N缺陷的C-N薄膜(图8(a))，获得了带隙仅为

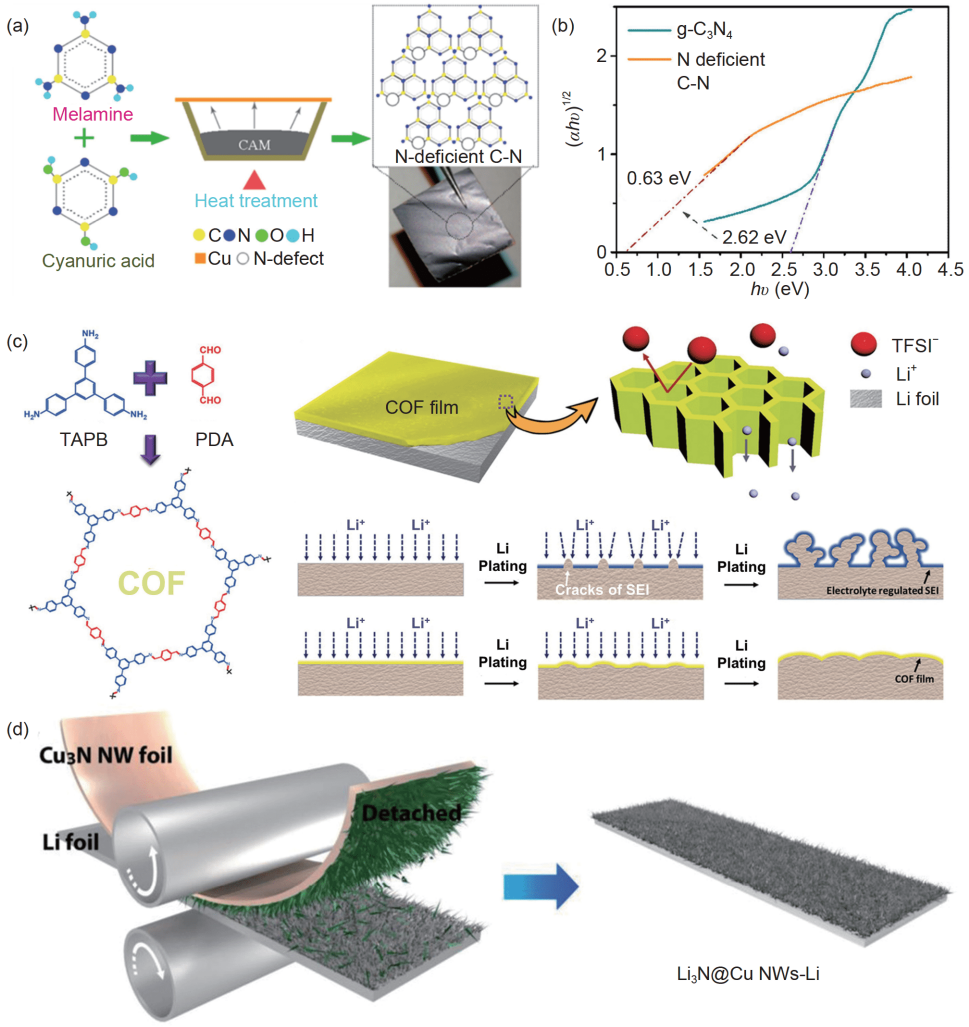


图 8 (网络版彩色)薄膜涂层对锂沉积的影响. (a) 在铜箔上生长N缺陷的C-N薄膜的示意图. (b) N缺陷的C-N薄膜和g-C_3N_4的带隙比较[81]. Copyright © 2020, American Chemical Society. (c) COF的合成反应示意图, COF膜传导Li^+和阻隔$TFSI^-$的示意图, 以及Li和COF-Li上Li沉积/剥离行为的比较[82]. Copyright © 2019, WILEY-VCH. (d) 通过辊压将Cu_3N NWs印刷到Li箔上的示意图[83]. Copyright © 2019, WILEY-VCH

Figure 8 (Color online) The effect of thin film coatings on Li deposition. (a) Schematic illustration of the growth process of a N-deficient C-N thin film on copper foil. (b) Bandgap comparison of the N-deficient C-N film and g-C_3N_4[81]. Copyright © 2020, American Chemical Society. (c) Reaction scheme of COF from TAPB and PDA, schematic diagram showing the effect of COF film on Li anode when cycling (conducting Li^+ and blocking $TFSI^-$), and comparison of Li plating/stripping behaviors on polished Li and COF-Li[82]. Copyright © 2019, WILEY-VCH. (d) Schematic illustration of Cu_3N NWs printing onto bare Li foil by a facile roll-press method[83]. Copyright © 2019, WILEY-VCH

0.63 eV的$C_3N_{0.5}$(图8(b)), 其厚度可减少到27 nm, 在提升修饰层表面电导率的同时引入了高亲锂性的N原子位. C-N膜由直径约2~4 μm的微凸体构成, 这些微凸体紧密地连接在一起形成连续的整片超薄膜, 完全覆盖了Cu箔集流体, 并且对Cu基底有着良好的附着力. 通过SEM研究C-N薄膜对Li沉积形貌的影响, 与之前在裸露Cu电极上观察到的岛状生长明显不同, C-N薄膜修饰Cu电极上的初始镀层由Li纳米片紧密堆积形成, 多倾向于横向生长以保持紧凑均匀的形态. 40圈循环后, 镀层变为相互连接的网络结构, 这一特殊的纳米结构仍然可以保持良好的电接触以减少"死锂"的产生. 由于"尖端效应", 未修饰的Cu电极上容易出现不均匀的Li沉积和枝晶生长; 而C-N薄膜的致密性和良好的附着力使得Li镀层出现在C-N保形涂层的上方而不是穿透薄膜到达Cu表面, 高亲锂性的C-N涂层使得高密度的Li成核位点均匀分布在表面, 有效均匀化了Li离子流, 随后的Li各向异性生长促进了分层多孔结构的形成. 通过DFT计算了Li原子和一系列C-N网络(C_3N_4、$C_3N_{3.875}$、$C_3N_{3.5}$和C_3N_3)的结合能来研究N缺陷对C-N调控能力的影响. 计算结果显示, 随着N缺陷的增多, 与Li原子的结合能E_b增大, 分别为2.1、3.2、8.05和10.35 eV, 与杂原子掺杂的碳(约2.4 eV)、Li-Si (2.06 eV)和Li-Ag(2.07 eV)相比, C-N缺陷结构显示出更高的亲锂性. Li^+扩散势垒也与N缺陷程度有关, 较高的扩散能可能会在亲锂位点处导致更强的限域作用, 从而导致多孔结构的Li镀层产生. 高度N缺陷的$C_3N_{0.5}$中存在的C-C分支提供了足够的电子导电率, 电化学惰性的C-N分支除了可以调节锂离子流, 还有可能参与形成SEI中的LiF/C-N异质结构, 通过C-N界面吸引LiF晶格中的Li^+以提高其(锂空穴主导的)锂离子导电率, 获得增强离子/电子电导率的LiF/C_3N_{4-x}界面有助于SEI中空间电荷效应的调控.

Chen等人[82]原位制备了均匀覆盖在金属锂负极上的10 nm厚的刚性共价有机骨架(covalent organic framework, COF)薄膜以构造人工SEI层, 用于抑制锂枝晶的生长. COF薄膜允许电解质溶液渗透, 因此这一人工SEI的离子电导率与电解液相当, 如图8(c)所示, COF微孔还可以选择性地阻挡大的阴离子, 这有助于重新分布Li^+通量并减少Li金属与电解质之间的副反应. 而且COF薄膜具有高达6.8 GPa的高机械强度, 可成为坚固的屏蔽层以抑制枝晶的形成. Lee等人[83]制备了Cu_3N纳米线(NWs)箔, 再通过辊压将Cu_3N NWs共形印刷在Li金属表面(图8(d)), 在Li金属上发生转换反应而演化成三维结构的Li_3N@Cu NWs层. Li_3N@Cu NWs层厚度约3 μm, 对锂金属热力学稳定, 具有开放的3D离子通道结构和优异的锂离子传导能力(Li_3N的离子电导率可高达10^{-3} S cm^{-1}), 可以均匀锂离子通量, 降低局部电流密度, 最终引导Li沉积成为致密的平面结构. Li等人[84]通过表面引发的原子转移自由基聚合, 在富含氧空位的氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)纳米颗粒上共价接枝了枝聚丙烯腈(PAN), 再将毛状的纳米颗粒与$LiClO_4$分散在DMSO中, 浇铸在锂片上得到厚度约10 μm的薄膜. 该薄膜具有高的离子电导率(室温下> 1×10^{-4} S cm^{-1})和良好的机械性能(杨氏模量7.56 GPa). 富含氧空位YSZ的表面带有正电荷, 可以选择性地捕获阴离子, 降低负极附近的离子梯度, 并提高Li^+的迁移数和电导率. 此外, 还可以通过气体与金属锂反应直接在表面获得保形涂层, 如N_2[85]、氟利昂[86]、S蒸汽[87]、SeS_2蒸汽[88]等.

4 结论与展望

金属锂负极是未来高能量密度锂电池不可或缺的组成部分, 它对未来电化学装置的性能有着决定性的作用, 开发高效稳定无枝晶的锂负极是我们的终极目标之一. 迄今为止, 在锂负极保护领域的理论和实验研究都取得了一定的突破, 通过各种策略提高电解质剪切模量、锂离子迁移数; 或是改变SEI组分提高其机械强度, 同时加快锂离子扩散; 以及引入三维结构降低有效电流密度, 都可以一定程度上缓解或抑制锂枝晶生长. 本文主要介绍了添加剂和保形包覆两种策略对锂金属电池负极界面的调控作用, 添加剂可以实现原位或非原位的富氟成分的注入, 同时引入异质结构界面(如LiF/Si-O、LiF/Zr-MOF)实现协同增强, 这对提升SEI的稳定性和均匀性起着重要的作用; 或是通过其他金属阳离子得到合金界面层或静电屏蔽层, 或是引入氟基添加剂(Li_3AlF_6)增强体相离子导电率, 以及引入三维结构(如UiO-66、HKUST-1)锂离子通道调节锂离子流, 最终在界面处获得富氟成分的SEI以及增强的锂离子传输能力. 保形包覆则通过引入亲锂性基团或是合金层等, 有效缓解了电化学沉积过程中锂离子向热点处聚集的趋势, 调节了电极-电解液界面处的锂离子流, 实现了无枝晶的锂沉积形貌.

经过多年的研究, 锂负极保护取得了长足的发展, 但实现锂金属电池的商业应用是一个漫长的过程. 对于添加剂, 现在的研究不再局限于单一功能来设计合

成添加剂, 而是通过设计含有多功能性的阴阳离子以及独特的分级多孔结构, 同时调整SEI的组分和结构, 以获得均匀的Li^+通量. 保形包覆作为实现空气/水分稳定的金属锂负极的有效手段之一, 应成为重点研究的方向, 以消除未来工业化生产中锂金属对大气的敏感性. 可以预见, 随着电极结构设计、固态电解质、隔膜修饰、保形包覆、添加剂等策略的发展以及对锂枝晶生长机制更深入的研究, 在未来锂金属电池将成为具有广阔商业前景的产品. 对于实际应用, 单一策略可能无法解决问题, 需要多种策略的协同作用. 从实验室的扣式电池、软包电池到真正走向工业化生产还有很长的路要走, 未来的实验探索应集中于薄锂、贫电解液等工业参数指导下的后续研究工作. 同时, 应借助尖端的(原位)表征进行基础科学研究, 以明确锂金属电池的失效机理, 指导对应策略的协同使用以及目标功能性物质的筛选.

参考文献

1 Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. J Am Chem Soc, 2013, 135: 1167–1176
2 Goodenough J B. How we made the Li-ion rechargeable battery. Nat Electron, 2018, 1: 204
3 Cabana J, Monconduit L, Larcher D, et al. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. Adv Mater, 2010, 22: E170–E192
4 Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. Nat Nanotechnol, 2017, 12: 194–206
5 Li C, Chen K, Zhou X, et al. Electrochemically driven conversion reaction in fluoride electrodes for energy storage devices. npj Comput Mater, 2018, 4: 22
6 Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O_2 and Li-S batteries with high energy storage. Nat Mater, 2012, 11: 19–29
7 Liu B, Zhang J G, Xu W. Advancing lithium metal batteries. Joule, 2018, 2: 833–845
8 Yang C, Fu K, Zhang Y, et al. Protected lithium-metal anodes in batteries: From liquid to solid. Adv Mater, 2017, 29: 1701169
9 Wu F, Yuan Y X, Cheng X B, et al. Perspectives for restraining harsh lithium dendrite growth: Towards robust lithium metal anodes. Energy Storage Mater, 2018, 15: 148–170
10 Zhang Y, Zuo T T, Popovic J, et al. Towards better Li metal anodes: Challenges and strategies. Mater Today, 2020, 33: 56–74
11 Chen K H, Wood K N, Kazyak E, et al. Dead lithium: Mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes. J Mater Chem A, 2017, 5: 11671–11681
12 Bai P, Li J, Brushett F R, et al. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes. Energy Environ Sci, 2016, 9: 3221–3229
13 Chazalviel J N. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. Phys Rev A, 1990, 42: 7355–7367
14 Fleury V, Chazalviel J N, Rosso M. Theory and experimental evidence of electroconvection around electrochemical deposits. Phys Rev Lett, 1992, 68: 2492–2495
15 Fleury V, Chazalviel J N, Rosso M. Coupling of drift, diffusion, and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits. Phys Rev E, 1993, 48: 1279–1295
16 Rosso M, Chazalviel J N, Fleury V, et al. Experimental evidence for gravity induced motion in the vicinity of ramified electrodeposits. Electrochim Acta, 1994, 39: 507–515
17 Monroe C, Newman J. Dendrite growth in lithium/polymer systems. J Electrochem Soc, 2003, 150: A1377
18 Ely D R, García R E. Heterogeneous nucleation and growth of lithium electrodeposits on negative electrodes. J Electrochem Soc, 2013, 160: A662–A668
19 Jana A, Woo S I, Vikrant K S N, et al. Electrochemomechanics of lithium dendrite growth. Energy Environ Sci, 2019, 12: 3595–3607
20 Fan L, Zhuang H L, Gao L, et al. Regulating Li deposition at artificial solid electrolyte interphases. J Mater Chem A, 2017, 5: 3483–3492
21 Duan H, Zhang J, Chen X, et al. Uniform nucleation of lithium in 3D current collectors via bromide intermediates for stable cycling lithium metal batteries. J Am Chem Soc, 2018, 140: 18051–18057
22 Sacci R L, Dudney N J, More K L, et al. Direct visualization of initial SEI morphology and growth kinetics during lithium deposition by *in situ* electrochemical transmission electron microscopy. Chem Commun, 2014, 50: 2104–2107
23 Shen X, Zhang R, Chen X, et al. The failure of solid electrolyte interphase on Li metal anode: Structural uniformity or mechanical strength? Adv Energy Mater, 2020, 10: 8
24 Yamaki J, Tobishima S, Hayashi K, et al. A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte. J Power Sources, 1998, 74: 219–227
25 Wang X, Zeng W, Hong L, et al. Stress-driven lithium dendrite growth mechanism and dendrite mitigation by electroplating on soft substrates. Nat Energy, 2018, 3: 227–235
26 Xu W, Wang J, Ding F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. Energy Environ Sci, 2014, 7: 513–537

27 Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review. Chem Rev, 2017, 117: 10403–10473
28 Zhang X, Wang A, Liu X, et al. Dendrites in lithium metal anodes: Suppression, regulation, and elimination. Acc Chem Res, 2019, 52: 3223–3232
29 Chu F, Hu J, Tian J, et al. *In situ* plating of porous mg network layer to reinforce anode dendrite suppression in Li-metal batteries. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 12678–12689
30 Lee S H, Hwang J, Ming J, et al. Toward the sustainable lithium metal batteries with a new electrolyte solvation chemistry. Adv Energy Mater, 2020, 10: 2000567
31 Ding F, Xu W, Graff G L, et al. Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. J Am Chem Soc, 2013, 135: 4450–4456
32 Ouyang Y, Guo Y, Li D, et al. Single additive with dual functional-ions for stabilizing lithium anodes. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 11360–11368
33 Dong Q, Hong B, Fan H, et al. Inducing the formation of *in situ* Li_3N-rich SEI via nanocomposite plating of Mg_3N_2 with lithium enables high-performance 3D lithium-metal batteries. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 627–636
34 Ma L, Kim M S, Archer L A. Stable artificial solid electrolyte interphases for lithium batteries. Chem Mater, 2017, 29: 4181–4189
35 Ren X, Zhang Y, Engelhard M H, et al. Guided lithium metal deposition and improved lithium coulombic efficiency through synergistic effects of $LiAsF_6$ and cyclic carbonate additives. ACS Energy Lett, 2018, 3: 14–19
36 Wu L N, Peng J, Han F M, et al. Suppressing lithium dendrite growth by a synergetic effect of uniform nucleation and inhibition. J Mater Chem A, 2020, 8: 4300–4307
37 Pang Q, Liang X, Kochetkov I R, et al. Stabilizing lithium plating by a biphasic surface layer formed *in situ*. Angew Chem Int Ed, 2018, 57: 9795–9798
38 Li S, Fang S, Dou H, et al. RbF as a dendrite-inhibiting additive in lithium metal batteries. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 20804–20811
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 in carbonate electrolyte. J Power Sources, 2019, 437: 226912
40 Wang D, Liu H, Li M, et al. A long-lasting dual-function electrolyte additive for stable lithium metal batteries. Nano Energy, 2020, 75: 104889
41 Meng J, Chu F, Hu J, et al. Liquid polydimethylsiloxane grafting to enable dendrite-free Li plating for highly reversible Li-metal batteries. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1902220
42 Tong B, Wang J, Liu Z, et al. $(CH_3)_3Si$-N[$(FSO_2)(n$-$C_4F_9SO_2)$]: An additive for dendrite-free lithium metal anode. J Power Sources, 2018, 400: 225–231
43 Ma Q, Zhang X, Wang A, et al. Stabilizing solid electrolyte interphases on both anode and cathode for high areal capacity, high-voltage lithium metal batteries with high Li utilization and lean electrolyte. Adv Funct Mater, 2020, 30: 2002824
44 He X, Liu X, Han Q, et al. A liquid/liquid electrolyte interface that inhibits corrosion and dendrite growth of lithium in lithium-metal batteries. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 6397–6405
45 Zhang X Q, Cheng X B, Chen X, et al. Fluoroethylene carbonate additives to render uniform Li deposits in lithium metal batteries. Adv Funct Mater, 2017, 27: 8
46 Fan X, Ji X, Han F, et al. Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery. Sci Adv, 2018, 4: eaau9245
47 Lu Y, Tu Z, Archer L A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes. Nat Mater, 2014, 13: 961–969
48 Huang W, Wang H, Boyle D T, et al. Resolving nanoscopic and mesoscopic heterogeneity of fluorinated species in battery solid-electrolyte interphases by cryogenic electron microscopy. ACS Energy Lett, 2020, 5: 1128–1135
49 Zhang Q, Pan J, Lu P, et al. Synergetic effects of inorganic components in solid electrolyte interphase on high cycle efficiency of lithium ion batteries. Nano Lett, 2016, 16: 2011−2016
50 Li C, Gu L, Guo X, et al. Charge carrier accumulation in lithium fluoride thin films due to Li-ion absorption by titania (100) subsurface. Nano Lett, 2012, 12: 1241–1246
51 Li C, Maier J. Ionic space charge effects in lithium fluoride thin films. Solid State Ion, 2012, 225: 408–411
52 Li C, Guo X, Gu L, et al. Ionic space-charge depletion in lithium fluoride thin films on sapphire (0001) substrates. Adv Funct Mater, 2011, 21: 2901–2905
53 Li C, Gu L, Maier J. Enhancement of the Li conductivity in LiF by introducing glass/crystal interfaces. Adv Funct Mater, 2012, 22: 1145–1149
54 Ma Y, Zhou Z, Li C, et al. Enabling reliable lithium metal batteries by a bifunctional anionic electrolyte additive. Energy Storage Mater, 2018, 11: 197–204
55 Xie Z, Wu Z, An X, et al. 2-Fluoropyridine: A novel electrolyte additive for lithium metal batteries with high areal capacity as well as high cycling stability. Chem Eng J, 2020, 393: 124789
56 Hu J, Chen K, Li C. Nanostructured Li-rich fluoride coated by ionic liquid as high ion-conductivity solid electrolyte additive to suppress dendrite growth at Li metal anode. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 34322–34331
57 Yuan H, Nai J, Tian H, et al. An ultrastable lithium metal anode enabled by designed metal fluoride spansules. Sci Adv, 2020, 6: eaaz3112
58 Chu F, Hu J, Wu C, et al. Metal-organic frameworks as electrolyte additives to enable ultrastable plating/stripping of Li anode with dendrite inhibition. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 3869–3879

59 Bai S, Sun Y, Yi J, et al. High-power Li-metal anode enabled by metal-organic framework modified electrolyte. Joule, 2018, 2: 2117–2132
60 Jarosik A, Pfaffenhuber C, Bunde A, et al. Electrochemical investigations of polyethylene glycol-based "soggy sand" electrolytes—From the local mechanism to the overall conduction. Adv Funct Mater, 2011, 21: 3961–3966
61 Zhou D, Liu R, He Y B, et al. SiO_2 hollow nanosphere-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth and enhance cycle life. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1502214
62 Hu J, Tian J, Li C. Nanostructured carbon nitride polymer-reinforced electrolyte to enable dendrite-suppressed lithium metal batteries. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 11615–11625
63 Guo Y, Niu P, Liu Y, et al. An autotransferable g-$C_3N_4Li^+$-modulating layer toward stable lithium anodes. Adv Mater, 2019, 31: 1900342
64 Xu Y, Li T, Wang L, et al. Interlayered dendrite-free lithium plating for high-performance lithium-metal batteries. Adv Mater, 2019, 31: 1901662
65 Lu Z, Liang Q, Wang B, et al. Graphitic carbon nitride induced micro-electric field for dendrite-free lithium metal anodes. Adv Energy Mater, 2019, 9: 1803186
66 Huang Y, Chen B, Duan J, et al. Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4): An interface enabler for solid-state lithium metal batteries. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 3699–3704
67 Cheng X B, Hou T Z, Zhang R, et al. Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries. Adv Mater, 2016, 28: 2888–2895
68 Luo J, Fang C C, Wu N L. High polarity poly(vinylidene difluoride) thin coating for dendrite-free and high-performance lithium metal anodes. Adv Energy Mater, 2018, 8: 1701482
69 Wu H, Wu Q, Chu F, et al. Sericin protein as a conformal protective layer to enable air-endurable Li metal anodes and high-rate Li-S batteries. J Power Sources, 2019, 419: 72–81
70 Ju Z, Nai J, Wang Y, et al. Biomacromolecules enabled dendrite-free lithium metal battery and its origin revealed by cryo-electron microscopy. Nat Commun, 2020, 11: 488
71 Zhi J, Li S, Han M, et al. Biomolecule-guided cation regulation for dendrite-free metal anodes. Sci Adv, 2020, 6: eabb1342
72 Wu H, Yao Z, Wu Q, et al. Confinement effect and air tolerance of Li plating by lithiophilic poly(vinyl alcohol) coating for dendrite-free Li metal batteries. J Mater Chem A, 2019, 7: 22257–22264
73 Lopez J, Pei A, Oh J Y, et al. Effects of polymer coatings on electrodeposited lithium metal. J Am Chem Soc, 2018, 140: 11735–11744
74 Zhang R, Wen S, Wang N, et al. N-doped graphene modified 3D porous Cu current collector toward microscale homogeneous Li deposition for Li metal anodes. Adv Energy Mater, 2018, 8: 1800914
75 Zhou Y, Zhao K, Han Y, et al. A nitrogen-doped-carbon/ZnO modified Cu foam current collector for high-performance Li metal batteries. J Mater Chem A, 2019, 7: 5712–5718
76 Liu T, Hu J, Li C, et al. Unusual conformal Li plating on alloyable nanofiber frameworks to enable dendrite suppression of Li metal anode. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2: 4379–4388
77 Wang H, Wu J, Yuan L, et al. Stable lithium metal anode enabled by 3D soft host. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 28337–28344
78 Xu T, Gao P, Li P, et al. Fast-charging and ultrahigh-capacity lithium metal anode enabled by surface alloying. Adv Energy Mater, 2020, 10: 1902343
79 He G, Li Q, Shen Y, et al. Flexible amalgam film enables stable lithium metal anodes with high capacities. Angew Chem Int Ed, 2019, 58: 18466–18470
80 Chen T, Meng F, Zhang Z, et al. Stabilizing lithium metal anode by molecular beam epitaxy grown uniform and ultrathin bismuth film. Nano Energy, 2020, 76: 105068
81 Yang Q, Cui M, Hu J, et al. Ultrathin defective C-N coating to enable nanostructured Li plating for Li metal batteries. ACS Nano, 2020, 14: 1866–1878
82 Chen D, Huang S, Zhong L, et al. *In situ* preparation of thin and rigid cof film on Li anode as artificial solid electrolyte interphase layer resisting Li dendrite puncture. Adv Funct Mater, 2020, 30: 1907717
83 Lee D, Sun S, Kwon J, et al. Copper nitride nanowires printed Li with stable cycling for Li metal batteries in carbonate electrolytes. Adv Mater, 2020, 32: 1905573
84 Li S, Liu T, Yan J, et al. Grafting polymer from oxygen-vacancy-rich nanoparticles to enable protective layers for stable lithium metal anode. Nano Energy, 2020, 76: 105046
85 Li Y, Sun Y, Pei A, et al. Robust pinhole-free Li_3N solid electrolyte grown from molten lithium. ACS Cent Sci, 2018, 4: 97–104
86 Lin D, Liu Y, Chen W, et al. Conformal lithium fluoride protection layer on three-dimensional lithium by nonhazardous gaseous reagent Freon. Nano Lett, 2017, 17: 3731–3737
87 Chen H, Pei A, Lin D, et al. Uniform high ionic conducting lithium sulfide protection layer for stable lithium metal anode. Adv Energy Mater, 2019, 9: 1900858
88 Liu F, Wang L, Zhang Z, et al. A mixed lithium-ion conductive Li_2S/Li_2 Se protection layer for stable lithium metal anode. Adv Funct Mater, 2020, 30: 2001607

Summary for “功能添加剂和保形包覆改性锂金属负极界面”

Anode interface modification of lithium metal batteries: Benefiting from functional additives and conformal coatings

Yajie Li[1,2], Kai Guo[1*], Jingtai Zhao[3,4] & Chilin Li[2,5*]

[1] *School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;*
[2] *State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;*
[3] *School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;*
[4] *Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;*
[5] *Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
* Corresponding authors, E-mail: kai.guo@shu.edu.cn; chilinli@mail.sic.ac.cn

Lithium (Li) metal is regarded as a “Holy Grail” anode for next-generation rechargeable batteries due to its ultrahigh theoretical specific capacity and extremely low redox potential. Lithium metal batteries (LMBs) with high energy density have received extensive research attentions and been considered to be one of the most promising candidates for the post lithium-ion battery era. However, the intrinsic properties of Li metal hinder the practical application of LMBs, including severe safety concern and poor cycling stability. The closely related problems include: (1) The growth of Li dendrites to penetrate the polymer separator and cause a short circuit of cell; (2) the infinite volume expansion and contraction during Li plating and stripping processes to cause the continuous exposure of fresh Li and consumption of electrolyte; (3) the accumulation of electrochemically inert dead Li so as to increase the cell impedance and decease the Coulombic efficiency. Therefore, it is essential to address the above issues in order to achieve the safe and stable Li metal anode. In the past years, some models about the growth of Li dendrites have been proposed, and they can help us understand the dendrite growth mechanisms and guide the direction toward the design of prospective anodes. And some strategies such as anode structural design, solid-state electrolyte, separator decoration, artificial solid-state electrolyte interphase (SEI), additives and so on have been demonstrated to enable an effective suppression or alleviation of the growth of Li dendrites. Herein, we highlight the strategies of functional additives and conformal coating, especially their impacts on the composition and structure of the electrode/electrolyte interface, and thus on the homogenization of the Li-ion flux and formation of the uniform deposition of Li. Small amounts of additives can react with Li to regulate the properties of SEI, or disperse in the electrolyte as an ion transport channel to modulate the distribution of Li-ion flux. The construction of a conformal coating with rich lithiophilic sites on the Li metal anode or current collector can also tailor the Li ion plating behavior, and the binding energy between lithiophilic groups and Li atoms is obtained through calculation to prove the role of lithiophilic sites. In addition, conformal coating of Li metal can also improve its air stability, which is beneficial to the future commercial application of LMBs. Furthermore, the fluorine-rich components and robust inorganic moieties that may be formed based on both the above strategies are discussed, so as to obtain reinforced SEI with low resistance. We aim to illustrate the design ideas based on the recent works in this field and provide inspiration for the future research on Li metal anode.

lithium metal batteries, lithium metal anode, electrolyte additive, conformal coating, interface modulation

doi: 10.1360/TB-2020-1163