

# 基于氟化硅氧烷溶剂锂金属电池电解液的设计及电化学性能

梁毅, 黄德权, 殷广达, 闻港, 覃维献, 姚远, 韦韬

(桂林航天工业学院汽车工程学院, 桂林 541004)

**摘要** 针对锂金属电池存在锂枝晶生长、不稳定的电极/电解液界面及在乙二醇二甲醚(DME)电解液中氧化稳定性差的问题. 本文以三甲氧基(3,3,3-三氟丙基)硅烷(TFS)作为电解液溶剂, 结合双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)设计了一种新型的氟化硅氧烷电解液. 采用密度泛函理论(DFT)和分子动力学模拟(MD)分析了电解液的锂溶剂化结构, 通过充放电、循环性能和倍率性能测试对比分析了电池在氟化硅氧烷电解液和二甲醚(DME)电解液中的电化学性能, 并通过扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)对锂沉积形貌和电极界面成分进行分析. 结果表明, TFS中的Si—O键比DME中的C—O键具有更高的键能, 这可以增强电解液的氧化稳定性, 并能匹配高电压正极材料. TFS溶剂与Li<sup>+</sup>之间呈现相对较弱的结合能力, 这种独特的锂溶剂化结构有利于诱导FSI阴离子在锂金属负极表面优先分解, 并形成富含LiF的固态电解质界面膜(SEI膜), 有效抑制了锂枝晶生长, 稳定了电极界面, 并提高了锂金属电池的循环寿命. 在TFS电解液中, Li||Cu电池在1.0 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下可以稳定循环300次, Li||LFP全电池在2.0C倍率下经过400次循环后, 其放电比容量没有出现明显的衰减, Li||NCM811全电池在1.0C倍率下经过300次循环后放电比容量保持率仍达83%, 显示出优异的循环稳定性.

**关键词** 锂金属电池; 氟化硅氧烷溶剂; 电化学性能; 循环稳定性

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250024

## Electrolytes Design and Electrochemical Performance for Lithium Metal Batteries Based on Fluorosiloxane Solvents

LIANG Yi, HUANG Dequan\*, YIN Guangda, WEN Gang,

QIN Weixian, YAO Yuan, WEI Tao\*

(College of Automotive Engineering, Guilin University of Aerospace Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract** Addressing the issues of lithium dendrite growth, unstable electrode/electrolyte interface, and poor oxidation stability in ethylene glycol dimethyl ether (DME) electrolyte in lithium metal batteries, this work uses trimethoxy(3,3,3-trifluoropropyl) silane (TFS) as the electrolyte solvent and combines with lithium difluorosulfonylimide (LiFSI) salt to design a novel fluorinated siloxane electrolyte. The lithium solvation structure of the electrolyte were analyzed by density functional theory (DFT) and molecular dynamics simulations (MD). The electrochemical performance of the cells in fluorinated siloxane electrolyte and DME electrolyte were compared and analyzed through charge discharge tests, cycle performance tests, and rate performance tests. The lithium deposition morphology and electrode interface composition were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). As a result, the Si—O bond in TFS has a higher bond energy than the C—O bond in DME

收稿日期: 2025-01-20. 网络首发日期: 2025-05-07.

联系人简介: 黄德权, 男, 博士, 讲师, 主要从事储能材料方面的研究. E-mail: hdq2535@163.com

韦韬, 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事储能材料方面的研究. E-mail: weitao369369@126.com

基金项目: 广西高校中青年骨干教师科研基础能力提升项目(批准号: 2024KY0808, 2022KY0796)资助.

Supported by the Project on Enhancement of Basic Research Ability of Young and Middle-aged Teachers in Guangxi Universities and Colleges, China(Nos. 2024KY0808, 2022KY0796).

electrolyte, which can enhance the oxidation stability of the electrolyte and match high-voltage cathode materials. In addition, TFS solvent exhibits relatively weak binding ability with  $\text{Li}^+$ , and this unique lithium solvation structure is conducive to inducing preferentially decompose of  $\text{FSI}^-$  anions on the surface of lithium metal anode and forming LiF-rich solid electrolyte interphase (SEI) films, effectively inhibiting lithium dendrite growth, stabilizing the electrode interface, and improving the cycle life of lithium metal batteries. In TFS electrolyte, the  $\text{Li}||\text{Cu}$  cell can be stably cycled for 300 cycles at a current density of  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ , the  $\text{Li}||\text{LFP}$  full cell shows no significant capacity degradation after 400 cycles at a rate of 2.0C, and the  $\text{Li}||\text{CNCM811}$  full cell maintains a discharge specific capacity retention rate of 83% after 300 cycles at a rate of 1.0C, demonstrating excellent cycling stability.

**Keywords** Lithium metal battery; Fluorosiloxane solvent; Electrochemical performance; Cycling stability

低空经济的发展对动力电池的能量密度提出了更高的要求。目前,锂离子电池负极材料主要以石墨为主,但其能量密度已经达到瓶颈,亟需开发高比容量的新型负极材料来实现高能量密度可充电电池。锂金属具有高比容量( $3860 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )和低电位( $-3.04 \text{ V vs. SHE}$ ),是理想的高能量密度锂离子电池负极材料之一<sup>[1-4]</sup>。然而,锂金属的化学活性极高,与传统电解液体系匹配时,电池循环稳定性欠佳,严重制约了其商业化推广与应用拓展。究其原因,主要是由于在锂金属电池充放电过程中,锂枝晶的不均匀且无序生长、电极与电解液界面处复杂的副反应导致不稳定的固体电解质界面(SEI)膜以及在常规乙二醇二甲醚(DME)电解液中氧化稳定性差所致。

电解液工程是稳定锂金属电极/电解液界面、抑制锂枝晶生长、提高锂金属电池电化学性能较为简单有效的策略之一<sup>[5-7]</sup>。碳酸酯类电解液凭借在性能与成本方面的综合优势,在传统锂离子电池领域已然实现广泛的商业应用。然而,碳酸酯类电解液与锂金属负极极易诱发严重的副反应,致使电化学性能欠佳,难以满足高电压锂金属电池体系的需求<sup>[8,9]</sup>。醚类电解液具有相对较高的化学稳定性,减少了锂金属与电解液之间的副反应,与锂金属负极在一定程度上能够兼容,从而在一定程度上抑制了锂枝晶的生长。醚类电解液通常具有较高的锂离子电导率,有利于锂离子在正负极之间的快速迁移<sup>[10]</sup>。在充放电过程中,锂离子能够更顺畅地在电极和电解液之间穿梭,提高了电池的充放电效率。然而,醚类电解液较差的氧化稳定性导致无法兼容高电压正极材料,限制了高电压锂金属电池的实际应用<sup>[11-13]</sup>。

高浓度电解液(HCE)有助于形成均匀稳定、富含无机产物的SEI膜,但是HEC的高黏度、低离子电导率阻碍了其在锂金属电池中的商业化应用<sup>[14]</sup>。为了解决HCE存在的问题,通过在HCE中引入稀释剂可以得到局部高浓度电解液(LHCE)<sup>[15]</sup>。与HCE相比,LHCE具有离子电导率适中、安全性高、润湿性好和电化学窗口宽等特点<sup>[16,17]</sup>。LHCE具有独特的溶剂化结构和界面相容性,使其成为匹配 $\text{Li}||\text{NCM811}$ 锂金属电池最先进的电解液之一<sup>[18]</sup>。LHCE中的氟化稀释剂[如1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)、氟苯、二氟苯、双(2,2-二氟乙基)醚等]可以降低电解液的黏度,促进锂离子迁移,提高离子电导率<sup>[19,20]</sup>。如,Fan等<sup>[21]</sup>以2H,3H-十氟戊烷作为稀释剂,通过添加稀释剂调控锂离子和溶剂化鞘层在LHCE体系中的相互作用,揭示了在LHCE体系中锂离子溶剂化结构和锂金属负极稳定性的内在关系,提升了锂金属负极的稳定性及电解液的抗氧化性,实现了高压锂金属电池的稳定循环。然而,HCE和LHCE电解液的高生产成本、高密度对于规模商业化也是一个严峻的挑战<sup>[22,23]</sup>。

研究表明,一些具有低黏度和低成本的有机硅烷是制备锂金属电池电解质的理想溶剂<sup>[24,25]</sup>。同时,硅氧烷可以调控锂溶剂化结构,有利于参与形成富含LiF的SEI膜,SEI膜中的LiF成分对锂金属负极能起到很好的保护作用。如,Lu等<sup>[26]</sup>将 $1.6 \text{ mol/L}$  LiFSI溶解到单(2-氰乙基)三乙氧基硅烷(TEOSCN)溶剂中,可以稳定 $\text{MCMB}||\text{NCM811}$ 全电池中的阴极和阳极, $\text{Li}^+$ 和弱溶剂化的氟硅烷相互作用促成了 $\text{Li}^+$ -FSI配位对,从而诱导FSI阴离子在锂金属负极表面形成富含LiF的SEI膜。此外,Si—O键比C—O键具有更大的键能,使其具有更高的抗氧化稳定性,硅烷溶剂电解液在高电压锂金属电池中表现出更好的电化学性能<sup>[25,27-30]</sup>。

基于此,本文以LiFSI为锂盐,用三甲氧基(三氟丙基)硅氧烷(TFS)代替传统醚类溶剂,设计了一

种低氟的新型氟化硅氧烷电解液. 采用密度泛函理论(DFT)和分子动力学模拟(MD)分析了电解液的锂溶剂化结构, 对比分析了电池在氟化硅氧烷电解液和二甲醚(DME)电解液中的电化学性能, 并对锂沉积形貌和电极界面成分进行分析.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三甲氧基(三氟丙基)硅氧烷(TFS, 纯度99%)和无水乙醇( $C_2H_5OH$ , 分析纯), 桂林卓一生化股份有限公司; 隔膜(PP)、正负极电池壳(R2032)、磷酸铁锂(LFP)、镍钴锰酸锂(NCM811)和锂片(Li), 电池级, 广东科路得股份有限公司; 铜箔(Cu, 纯度 $\geq 99.99\%$ )和铝箔(Al, 纯度 $\geq 99.6\%$ ), 迈鹏辰电子科技有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、聚偏氟乙烯(PVDF,  $M_w \approx 1 \times 10^6$ )和导电炭黑(Super-P, KS-6), 电池级, 广东长兴化工科技股份有限公司; 乙二醇二甲醚(DME, 纯度 $\geq 99.9\%$ )和双氟磺酰亚胺锂(LiFSI, 纯度 $\geq 99.9\%$ ), 上海松静新能源科技股份有限公司.

FEI Quanta 200 FEG型扫描电子显微镜(SEM), 荷兰飞利浦公司; X射线光电子能谱仪(XPS), 日本岛津公司; CT3001A 1U型蓝电电池测试系统, 武汉蓝电电子股份有限公司.

### 1.2 电解液的制备

考虑到杂质可能会引入不必要的副反应, 从而影响电解液的电化学性能, 选用了纯度 $>99.9\%$ 的LiFSI. 考虑到DME具有吸水性, 微量的水分可能会与LiFSI发生反应, 导致电解液性能下降, 因此, 选用经干燥处理的电池级纯度的DME. 在常温( $25\text{ }^\circ\text{C}$ )、常压( $101.33\text{ kPa}$ )的手套箱中, 将 $2.81\text{ g}$ ( $0.015\text{ mol/L}$ ) LiFSI分别缓慢加入到 $10\text{ mL}$ ( $0.01\text{ L}$ ) DME和 $10\text{ mL}$  TFS溶剂中, 以 $50\text{ r/min}$ 的速度搅拌 $10\text{ min}$ , 使LiFSI完全溶解, 分别得到澄清透明且浓度均为 $1.5\text{ mol/L}$ 的DME和TFS电解液, 并分别命名为DME1.5和TFS1.5.

### 1.3 电池的组装

考虑到Li, LFP和NCM811材料对水和氧气非常敏感, 少量的水分或氧气可能会导致电池性能下降甚至损坏. 组装过程需要在充满氩气的手套箱中进行, 手套箱内的 $H_2O$ 和 $O_2$ 浓度均低于 $0.01 \times 10^{-6}$ .

1.3.1 扣式电池的组装 电池的工作电极用Cu箔, 对电极用锂片, 电解液分别用DME1.5和TFS1.5, 每个电池的电解液约 $80\text{ }\mu\text{L}$ , 在充满高纯氩气的手套箱中组装2032型Li||Cu扣式电池.

1.3.2 Li||LFP电池的组装 按质量比8:1:1分别称取LFP, Super P和PVDF, 并放入NMP溶剂中搅拌 $8\text{ h}$ , 得到均匀的浆料, 将该浆料均匀涂覆在铝箔上, 再放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干 $12\text{ h}$ . 将干燥的正极片切成直径为 $12\text{ mm}$ 的圆形LFP正极片, 活性物质面载量约为 $2.0\text{ mg/cm}^2$ . Celgard 2400隔膜的尺寸略大于电极尺寸, 以确保能够完全隔离正负极, 防止短路. 每个电池的电解液用量约 $80\text{ }\mu\text{L}$ , 在手套箱中将LFP正极片、隔膜、锂片按顺序组装成Li||LFP全电池.

1.3.3 Li||NCM811电池的组装 按质量比85:5:5:5分别称取NCM811, PVDF, Super P和KS-6并放入NMP溶剂中搅拌 $8\text{ h}$ 得到均匀的浆料, 将该浆料均匀涂覆在铝箔上, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 $12\text{ h}$ . 干燥后的正极片通过辊压得到厚度约为 $0.045\text{ mm}$ , 冲切成直径为 $12\text{ mm}$ 圆形NCM811正极片, 活性物质面载量约为 $2.3\text{ mg/cm}^2$ . 每个电池的电解液用量约 $80\text{ }\mu\text{L}$ , 在手套箱中将NCM811正极片、Celgard 2400隔膜、圆形锂片(直径为 $14\text{ mm}$ )按顺序组装成Li||NCM811全电池. Li||LFP和Li||NCM811扣式电池中的负极容量和正极容量的比值(N/P)均约为2.5.

### 1.4 电化学性能测试

基于前线分子轨道理论, 采用密度泛函理论(DFT)计算电解液各成分的分子轨道能级. 利用Gaussian 09软件<sup>[31]</sup>, 采用B3LYP泛函结合6-31G+(*d,p*)基组对分子进行几何结构优化, 以确保分子构型处于能量最低的稳定状态. 基于优化后的结构, 进一步计算锂盐和溶剂分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级. 采用分子动力学(MD)模拟计算氧在溶剂和阴离子中的径向分布函数(RDF)和配位数(CN). 通过Materials Studio软件构建电解液模型, 设定LiFSI与溶剂分子

(LiFSI和TFS)的分子比为75:269(摩尔比为1.5:1),构建边长为2.9 nm×2.9 nm×2.9 nm的Cubic立方盒子.首先,采用蒙特卡洛方法进行电解液结构建模,力场是COMPASS,算法是Ewald和Atom based.建模完成后,采用Conjugate gradient算法进行几何结构优化.随后,使用Dynamics模块在正则系综(NVT)下进行模拟退火,粒子的初始速度分布遵循麦克斯韦-波尔茨曼分布(Random).分子动力学模拟采用Universal力场,时间步长设置为1.0 fs,总步长为1000,模拟温度恒定为298 K.之后,采用RDF分析体系中粒子间的分布情况,以研究离子与溶剂分子的配位结构.为了保证实验的一致性,以同样的方法对DME1.5电解液体系进行分子动力学模拟.为了研究DME1.5, TFS1.5电解液在Li||Cu扣式电池中的库仑效率,分别在0.5 mA/cm<sup>2</sup>-0.5 mA·h/cm<sup>2</sup>和1.0 mA/cm<sup>2</sup>-1.0 mA·h/cm<sup>2</sup>两种条件下进行测试.为了研究DME1.5, TFS1.5电解液在Li||LFP和Li||NCM811全电池中的充放电性能,分别进行首次充放电、循环性能和倍率性能测试.对Li||LFP全电池和Li||NCM811全电池进行首次充放电时,以0.1C倍率循环两次,记录首次充放电过程中的比容量等数据,得到电池的首次充放电库仑效率等信息.在0.1C倍率先循环两次后,再以2.0C倍率对Li||LFP全电池进行450次循环充放电测试,通过多次循环的数据绘制循环性能曲线等.以0.1C倍率循环两次后,再以1.0C倍率对Li||NCM811全电池进行400次循环充放电测试,评估其长期循环性能和容量保持率,电池测试在25℃的蓝电测试恒温箱中进行,Li||LFP和Li||NCM811全电池的测试电压范围分别为2.5~4.0 V和2.8~4.3 V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解液的溶剂结构

电解液的稳定性与锂盐、溶剂的分子轨道能级密切相关.通过DFT计算得到不同分子的HOMO和LUMO能级[图1(A)].结果表明,LiFSI和TFS的LUMO能级(-2.41和-0.29 eV)均比DME(2.28 eV)的低,同时LiFSI和TFS分子均富含F元素,表明在锂金属电池充放电过程中,LiFSI和TFS容易优先在锂金属表面分解形成富含LiF的SEI膜.LiF是一种稳定的SEI膜成分,可有效降低Li<sup>+</sup>在SEI膜的扩散能垒,促进Li<sup>+</sup>扩散并确保Li的均匀电沉积<sup>[32]</sup>.同时,致密的SEI膜可有效隔绝锂金属负极和电解液的直接接触,减少锂金属负极与电解液的副反应,提高锂金属电池的稳定性,从而提高电池性能.锂金属电池电解液的溶剂化能力也是影响电池性能的关键因素之一,分子的静电势(ESP)分布与电解液的溶剂化能力密切相关,LiFSI, DME和TFS分子的静电势分布如图1(B)~(D)所示,分子上的负电荷主要集中在O原子上.静电势的电荷值越负,与Li<sup>+</sup>之间的配位越强.从图中可以看出,DME溶剂具有比LiFSI

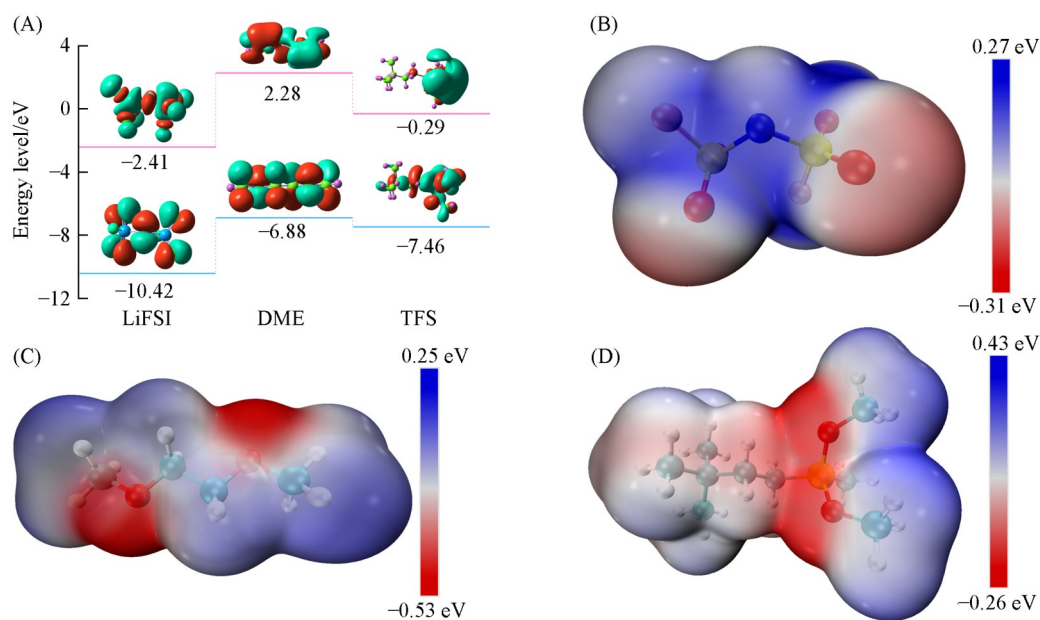


Fig. 1 HOMO-LUMO energy level(A) and ESP maps for LiFSI(B), DME(C), TFS(D) molecules

和TFS分子更低的静电势值,表明在DME1.5电解液中DME溶剂与Li<sup>+</sup>之间存在较强的相互作用,在电解液中会优先与Li<sup>+</sup>形成溶剂化.而FSI阴离子具有比TFS分子更低的静电势值,表明在TFS1.5电解液中存在富含FSI阴离子的锂溶剂化结构,这有利于在锂金属界面形成富含无机产物的SEI. DME1.5和TFS1.5电解液中不同的锂溶剂化结构诱导的SEI界面分别如图2(A)和(B)所示.

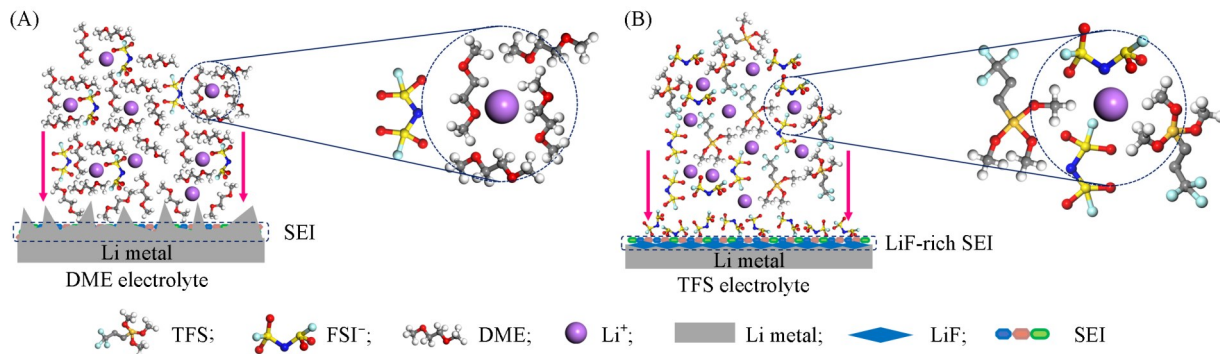


Fig. 2 Li solvation structure-derived solid-electrolyte interphase in DME(A) and TFS(B)

同时,通过MD模拟阐明了Li<sup>+</sup>在DME1.5和TFS1.5电解液中的溶剂化结构[图3(A)和(B)],计算了氧在溶剂和阴离子中的RDF和CN.由图3(C)和(D)可知,在DME1.5电解液体系下,Li<sup>+</sup>与DME间的径向分布函数呈现出较大的 $g(r)$ 值,表明在DME1.5电解液中,Li<sup>+</sup>与DME溶剂更易产生溶剂化作用.从静电学理论层面分析,这些自由态DME溶剂分子的静电势值低于体系中的FSI阴离子,依据静电相互作用基本原理,在物质体系自发趋向于形成低能量、高稳定性结构的热力学驱动下,静电势相对较低的DME溶剂分子与Li<sup>+</sup>之间的静电引力更强,从而致使DME溶剂分子在和FSI阴离子与Li<sup>+</sup>结合的竞争过程中占据优势地位.TFS1.5的配位数小于电解液中的DME1.5,表明氟化硅烷氧溶剂在TFS1.5电解液中与Li<sup>+</sup>的结合较弱,但是TFS1.5电解液中FSI的配位数比DME1.5电解液中的更高,表明TFS1.5溶剂在电解液中能促进Li<sup>+</sup>和FSI的配位,溶剂化能力较弱的TFS1.5溶剂更有利于Li<sup>+</sup>和FSI配位的形成.反观DME溶剂对锂离子的束缚过强(溶剂化能力强),可能会导致Li<sup>+</sup>难以去溶剂化,从而影响电解

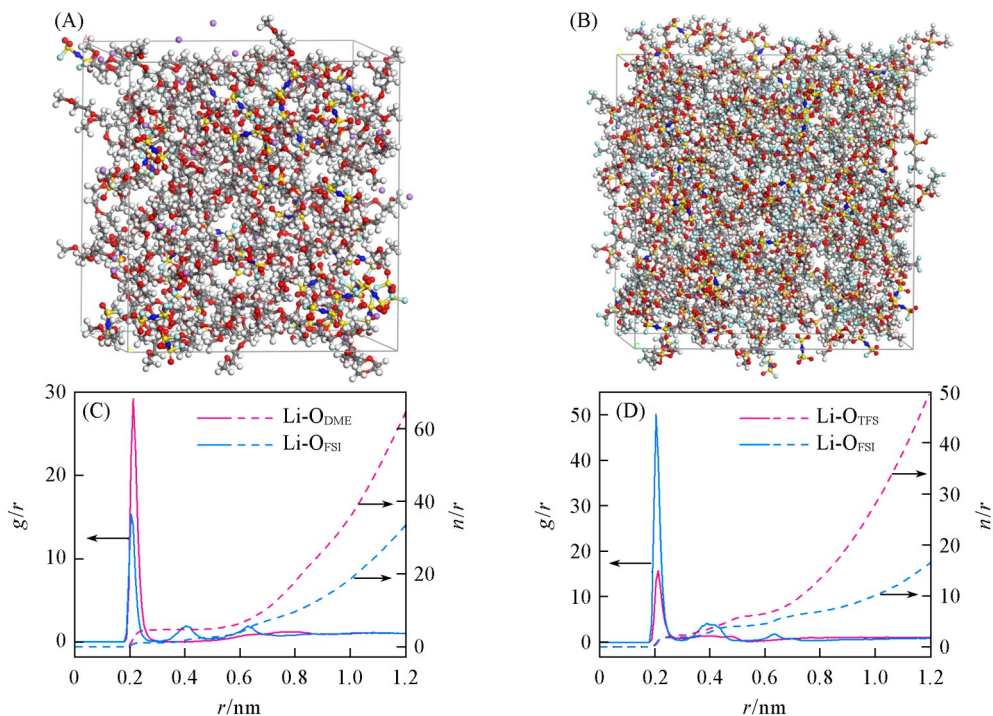


Fig. 3 Solvation structures(A, B) and radial distribution function(C, D) of DME1.5(A, C) and TFS1.5(B, D) electrolytes

液中自由锂离子的浓度. 因此, 相比DME溶剂, 溶剂化能力较弱的TFS1.5溶剂可以使锂盐更容易解离, 提供足够的自由锂离子, 有利于提高电解液的离子电导率. 同时, 在电池首次充放电过程中, TFS1.5溶剂在电解液中与Li<sup>+</sup>显示出较弱的配位能力, 有利于诱导更多的FSI阴离子在锂金属负极表面优先参与形成富含LiF的致密SEI膜, 有利于稳定界面并阻止电解液的副反应.

此外, 测试了DME1.5和TFS1.5电解液的阻燃性能[图4(A)和(B)], 在干燥环境(空气湿度低于10%)中, 将火焰靠近浸满DME1.5电解液的隔膜, 隔膜即刻被点燃, 火苗迅速蔓延; 相反, 浸满TFS1.5电解液的隔膜仅在火焰灼烧处微微变色, 展现出比DME1.5电解液更好的阻燃特性.

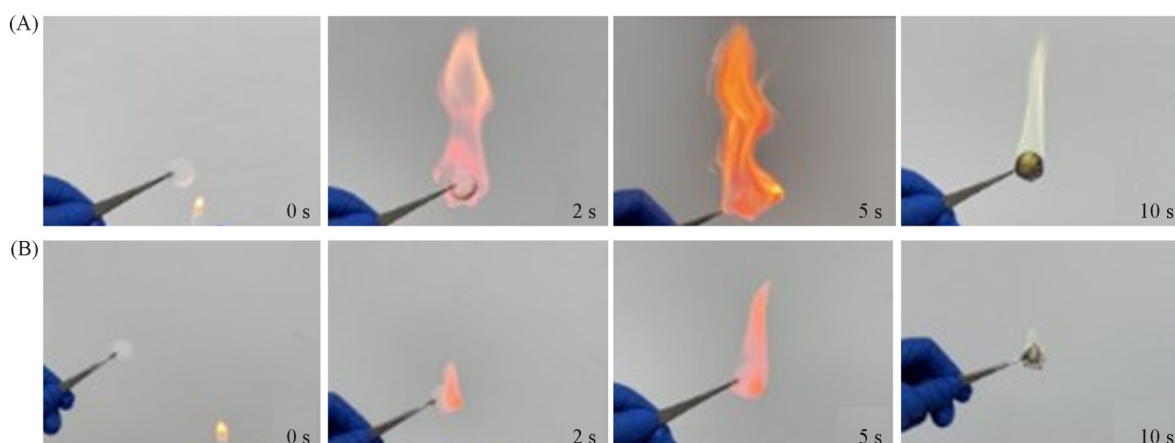


Fig. 4 Flame-retardant properties of DME1.5(A) and TFS1.5(B) electrolytes

## 2.2 Li||Cu 电池的 electrochemical performance

为了评估锂沉积/剥离过程中的可逆性, 分别在  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ - $0.5 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  和  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ - $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  条件下测定了Li||Cu半电池于不同电解液体系下的库仑效率(图5). 如图5(A)所示, 在  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ - $0.5 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  条件下, 当采用DME1.5醚基电解液时, 电池可稳定循环280次, 此后循环曲线出现明显波动. 此现象极可能源于锂枝晶的持续生长, 致使锂沉积/剥离行为失稳, 进而严重削弱电池的循环稳定性. 采用TFS1.5硅氧烷基电解液的Li||Cu半电池能够实现长达500次的稳定循环, 平均

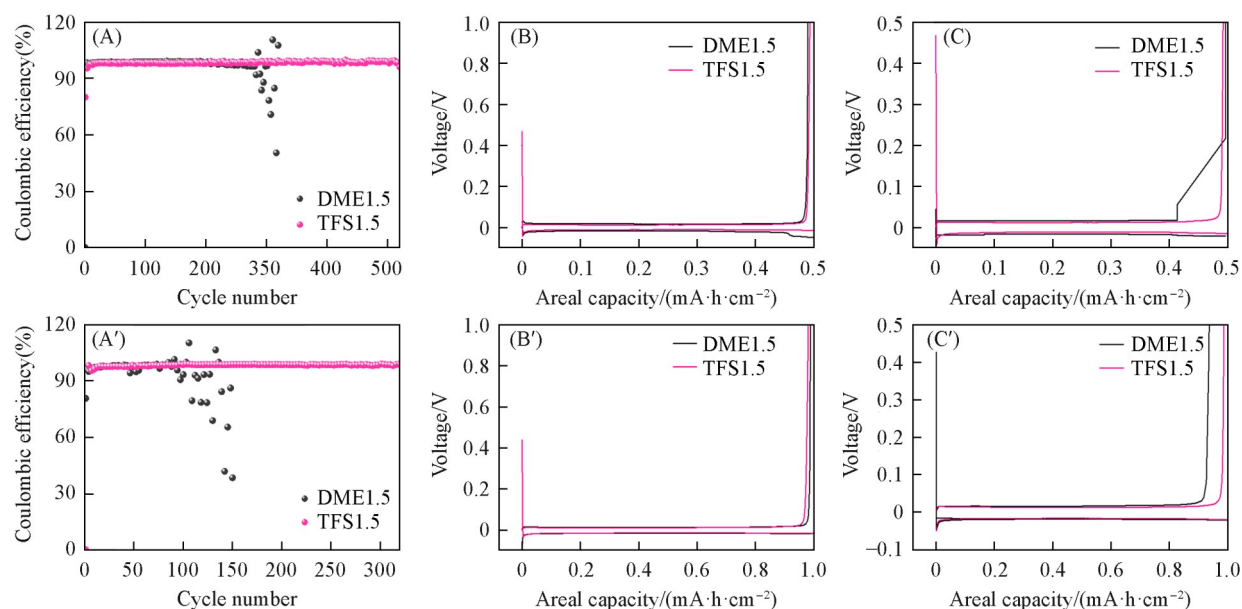


Fig. 5 Coulombic efficiencies(A, A') and charge-discharge curves(B, B', C, C') under testing conditions of  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ - $0.5 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ (A—C) and  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ - $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ (A'—C') at 20th(B, B') and 100th(C, C') cycles of Li||Cu cells

库仑效率高达 98.43%，循环性显著提升。显示其优异的电化学性能，极有可能是基于硅氧烷的 TFS1.5 电解液中更多的 FSI 阴离子在锂金属负极表面优先参与形成富含 LiF 的致密 SEI 膜，有利于稳定界面并实现均匀的锂沉积，从而延长了电池的循环寿命<sup>[33]</sup>。在  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ - $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  条件下的库仑效率测试如图 5(A') 所示。电池在 TFS1.5 电解液中仍可维持 300 次以上的稳定循环，平均库仑效率高达 98.33%，循环性能优异。而电池在 DME1.5 电解液中仅能实现约 100 次的稳定循环，之后便出现了波动，二者性能差距显著。上述结果验证了在 TFS1.5 硅氧烷基电解液体系中，TFS1.5 能够有效调控电解液的溶剂化结构，促使更多 FSI 阴离子先于锂金属表面参与反应，进而形成富含 LiF 的 SEI 膜。该 SEI 膜具有的独特物化性质，可有效抑制锂枝晶的生长，极大延长了电池的循环寿命。图 5(B), (B'), (C) 和 (C') 给出了不同电流密度下，前后期的充放电曲线，可见，相较于其它体系，TFS1.5 电解液展现出更小的极化电压，从充放电力学层面再次印证其优越的循环稳定性，凸显其在高性能电池体系构建中的应用潜力。

### 2.3 锂沉积的形貌表征

图 6 展示了 Cu 电极于不同电解液环境下，在  $1.0$  和  $5.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  两种沉积容量设定下的锂沉积形貌特征。如图 6(A) 所示，在  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  沉积容量条件下，DME1.5 电解液所形成的锂沉积形貌未呈现出显著的枝晶结构，然而，其微观形态整体表现出相对蓬松的形貌。这种形貌在电池循环进程中会诱发诸多负面效应，在充放电循环期间，锂金属易发生较大程度的体积变化，该蓬松结构会加剧这种体积膨胀现象，进而对 SEI 膜产生过高的应力作用，发生破裂。为了修复破损界面、重新形成稳定的钝化层，会不可避免地消耗更多的电解液成分，打破电池内部原有的化学平衡，这对于锂金属电池实现长期、稳定的循环构成了严重的阻碍。同样处于  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  沉积容量下，TFS1.5 电解液所形成的锂沉积形貌展现出高度的均匀性与致密性，且沉积所得锂颗粒尺寸相对粗大[图 6(B)]。由图 6(C) 和 (D) 可知，当沉积容量提升至  $5.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$  时，针对 DME1.5 与 TFS1.5 电解液体系进行观测，也观察到类似的沉积形态规律。值得注意的是，在高沉积容量下，相较于 DME1.5 电解液，TFS1.5 电解液所对应的 Cu 电极展现出更为优异的锂沉积均匀性与致密性，TFS 溶剂在锂沉积过程中表现出了积极影响。相比之下，TFS1.5 电解液促使  $\text{Li}^+$  在负极表面以更为有序、规整的方式沉积，优化了锂沉积形貌。在 TFS1.5 电解液中 FSI 和 TFS 拥有较低的 LUMO 能级及  $\text{Li}^+$ -FSI 的强配位，能够优先在锂金属负极表面发生分解反应，进而生成富含 LiF 成分的 SEI 膜。这不仅能够有效抑制电解液因副反应而持续损耗的问题，还能凭借其良好的离子导通性与电子绝缘性，构筑起稳定高效的锂金属沉积/剥离界面环境，表现出优异的电池性能。

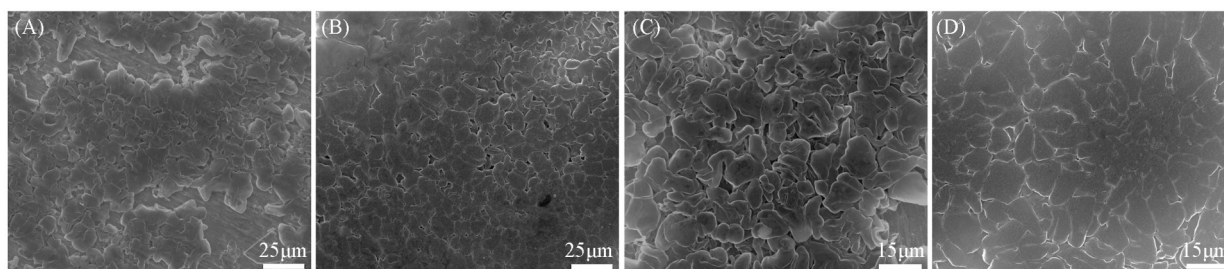


Fig. 6 Li deposition morphology in DME1.5(A, C) and TFS1.5(B, D) electrolytes at  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ (A, B) and  $5.0 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ (C, D)

### 2.4 SEI 的化学成分分析

TFS1.5 电解液的  $\text{Li}\|\text{Cu}$  电池展现出优异的电化学性能，为了确定在锂金属表面形成的 SEI 层的化学成分，对  $\text{Li}\|\text{Cu}$  电池循环 50 次后的 Cu 电极表面进行了 XPS 测试(图 7)。在 DME1.5 电解液体系下，其  $\text{F}_{1s}$  XPS 谱图中的 F 信号源于 FSI 分解，在  $687.7 \text{ eV}$  处出现的特征峰归属于 S—F 官能团，而在  $684.6 \text{ eV}$  处出现的特征峰则归属于 SEI 膜中的 LiF，LiF 主要源自 FSI 的分解[图 7(A)]。在 TFS1.5 电解液体系下， $\text{F}_{1s}$  XPS 谱图中的 F 信号则是由 TFS 溶剂与 FSI 分解共同贡献所致[图 7(B)]。通过对比图 7(A) 和

(B)可知, TFS1.5电解液中电极表面的LiF成分明显高于DME1.5电解液电极表面的LiF成分, 此现象表明, 在TFS1.5电解液中产生的SEI膜, 除了FSI-阴离子分解结合成LiF外, TFS溶剂也能够有效促进富含LiF的SEI层的形成. 在DME1.5电解液体系中, 其电极表面所含LiF化学组分相对较低, 究其根源在于, 该体系内可供与FSI-阴离子发生配位作用的Li<sup>+</sup>数量较少, 致使FSI-阴离子难以在锂金属负电极表面构建富含LiF的SEI膜结构, 最终体现为电极表面具有较低的LiF成分[图6(A)]. 而在TFS1.5电解液的电极表面则呈现出较高的LiF成分, 验证了在TFS1.5电解液体系下, 更多的FSI-阴离子得以参与到SEI膜构建中. LiF可以提高离子传导、稳定SEI膜, 有效提升电池的充放电性能.

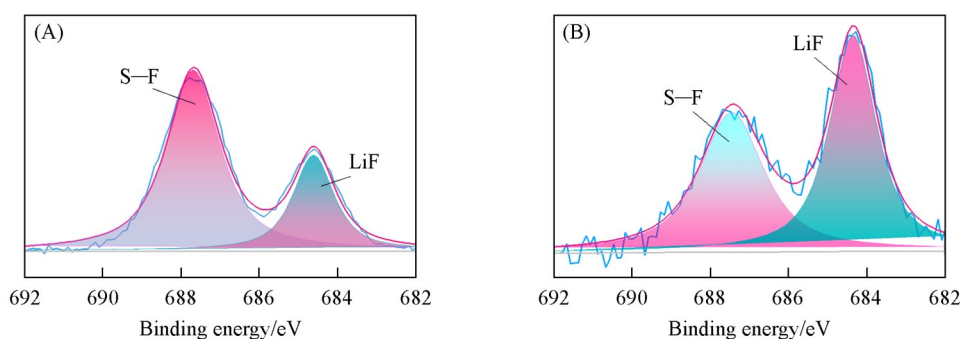


Fig. 7 F<sub>1s</sub> XPS analysis of Li||Cu cells after 50 cycles in DME1.5(A) and TFS1.5(B) electrolytes

## 2.5 Li||LFP 电池的电化学性能

为了进一步评价TFS1.5电解液在锂金属电池实际应用中的电化学性能, 用DME1.5和TFS1.5电解液分别组装了Li||LFP扣式电池, 并进行了测试. DME1.5和TFS1.5电解液的全电池的倍率性能测试结果如图8(A)所示, 在TFS1.5氟化硅氧烷电解液中, 电池在不同倍率的放电比容量明显高于DME1.5电解液的电池, 当倍率重新回到0.1C时, 电池的放电容量再次恢复, 显示出高度可逆的充放电能力. 而DME1.5醚基电解液电池呈现出低于TFS1.5电解液电池的放电比容量, 这是由于常规的醚类电解液形成的SEI膜是不稳定的, 在充放电过程中会导致较差的电化学性能. 电池在TFS1.5电解液中呈现出较好的倍率性能, 是由于TFS氟化硅氧烷溶剂可以诱导FSI-阴离子优先在锂金属表面上还原生成富含

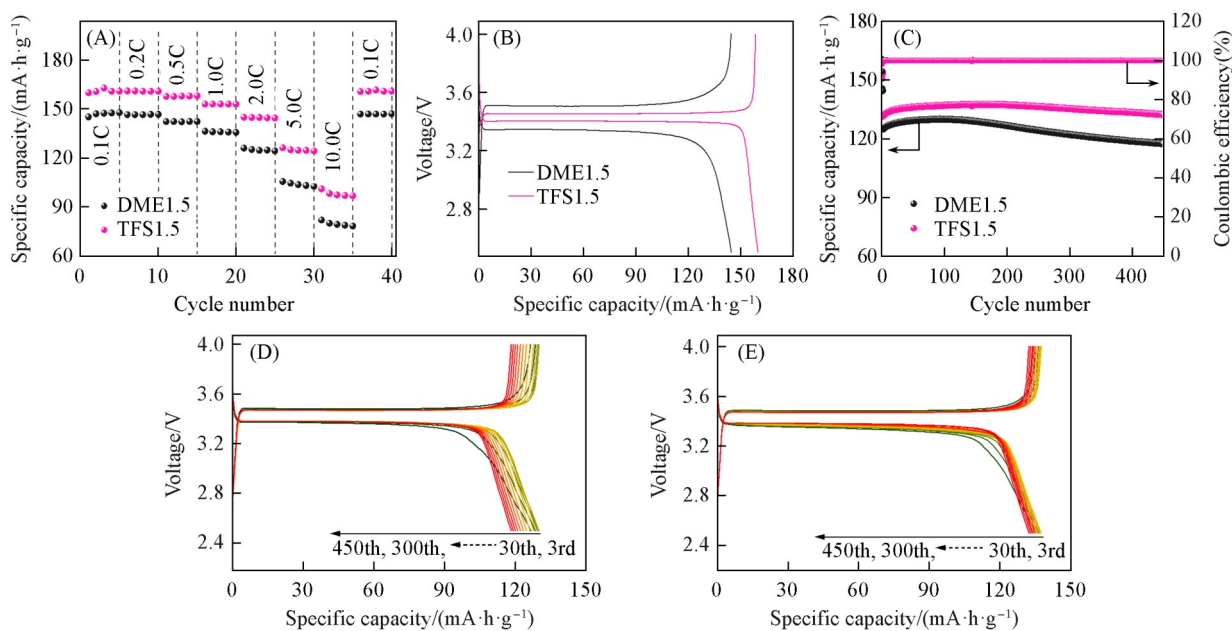


Fig. 8 Rate performance(A), initial charge-discharge profiles at a rate of 0.1C(B), cycling performance at a rate of 2.0C(C) of Li||LFP full cells in different electrolytes, voltage-capacity curves of Li||LFP in DME1.5(D) and TFS1.5(E) electrolytes

LiF的SEI膜,提高了Li<sup>+</sup>的传输动力学和界面稳定性,使电池拥有优异的倍率充放电性能.同时,测试了Li||LFP全电池的初始充放电曲线[图8(B)],DME1.5和TFS1.5电解液的全电池初始充电比容量分别为144.5和158.6 mA·h/g,DME1.5和TFS1.5电解液的全电池初始放电比容量分别为143.8和157.9 mA·h/g.首次充放电测试结果表明,两者在循环过程中的库仑效率无太大区别.但TFS1.5电解液电池比DME1.5电解液电池在充放电过程中具有更低的极化电压,说明TFS1.5电解液电池具有更好的可逆性和反应活性,锂离子的嵌入和脱出过程更平稳.

为了验证电池大倍率长循环充放电的性能,测试了Li||LFP全电池的循环充放电性能[图8(C)],DME1.5和TFS1.5电解液的全电池初始放电比容量分别为145.5和152.7 mA·h/g,循环测试450次后它们的放电比容量分别为117.4和132.3 mA·h/g,容量保持率分别为80.7%和86.6%.TFS1.5电解液电池具有更高的放电比容量及容量保持率,表现出优异的循环性能.TFS1.5硅氧烷基电解液的电池具有出色的电化学性能得益于Si—O键比C—O键具有更好的氧化稳定性<sup>[33]</sup>,在电池的循环过程中电解液更稳定而不容易被分解,同时TFS1.5溶剂可以直接调控Li<sup>+</sup>溶剂化结构,使更多的FSI阴离子参与形成更加均匀致密的SEI膜,这有效抑制了锂枝晶的生长,同时让Li<sup>+</sup>能够快速迁移,从而保证Li||LFP电池的高容量保持率[图8(E)]及优异的电化学性能,而Li||LFP电池在DME1.5醚基电解液中由于不稳定的SEI而表现出较差的容量保持率[图8(D)].

## 2.6 Li||NCM811电池的电化学性能

近年来,高性能的新能源电动汽车主要采用三元锂电池(能量密度较高),因此,用DME1.5和TFS1.5电解液分别组装了Li||NCM811全电池进行电化学性能测试(图9).由图9(A)可见,在不同的倍率条件下,TFS1.5电解液电池的放电比容量明显高于DME1.5电解液的,其规律与Li||LFP全电池表现一致,显示出高度可逆的充放电能力,表明在TFS1.5电解液的Li||NCM811电池中也呈现出较好的倍率性能.Li||NCM811全电池的初始充放电曲线如图9(B)所示,DME1.5和TFS1.5电解液的全电池初始放电比容量分别为195.7和205.8 mA·h/g.表明TFS1.5电解液电池的可逆性更好,在循环过程中的库仑效率更高,容量损失也更少.为了验证Li||NCM811电池的充放电性能,在1.0C倍率的条件下测试了Li||NCM811全电池的循环充放电性能[图9(C)],DME1.5和TFS1.5电解液的全电池初始放电比容量分别为195.7和206.7 mA·h/g,400次循环后放电比容量分别为110.6和115.2 mA·h/g,TFS1.5电

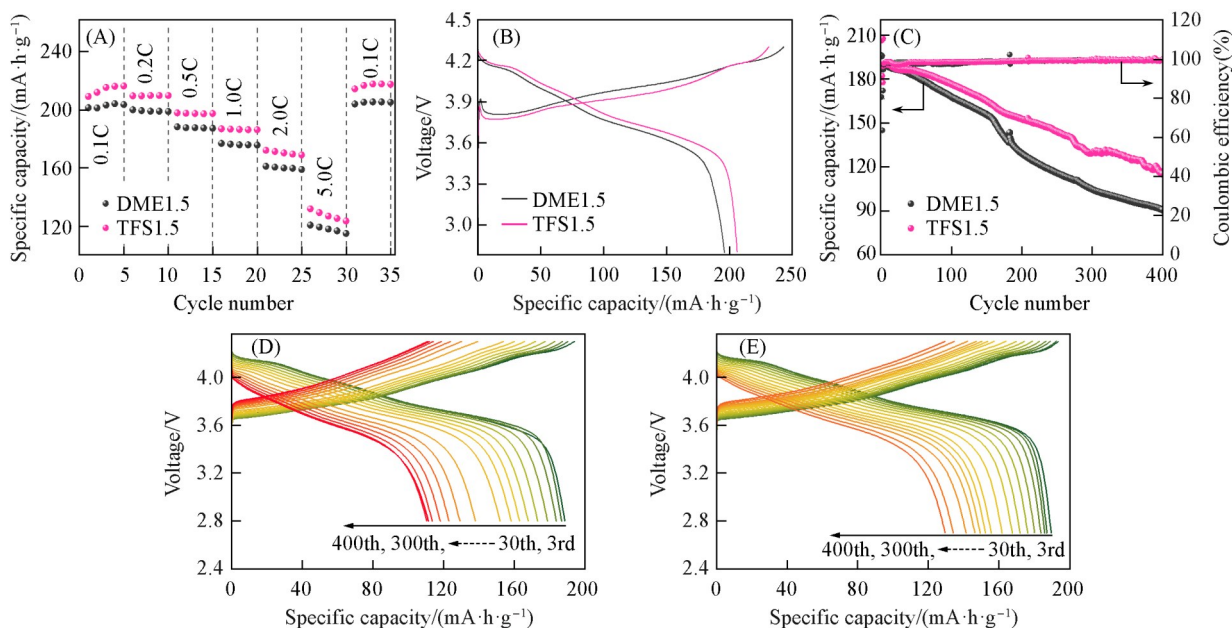


Fig. 9 Rate performance(A), initial charge-discharge profiles at a rate of 0.1C(B), cycling performance at a rate of 1.0C(C) of Li||NCM811 full cells in different electrolytes, voltage-capacity curves of Li||NCM811 in DME1.5(D) and TFS1.5(E) electrolytes

液 Li||NCM811 电池表现出比 DME1.5 电解液更好的电化学性能。这是由于 TFS 溶剂可以调控 Li<sup>+</sup>溶剂化结构,诱导阴离子 FSI 参与构造了富含 LiF 的 SEI 膜,使得锂枝晶的生长被抑制,同时, TFS1.5 溶剂中的 Si—O 键也提升了电解液的稳定性,能够与 NMC 811 正极材料兼容。因此,与 DME1.5 电解液相比, TFS1.5 硅氧烷基电解液在 Li||NCM811 电池中呈现出更好的循环稳定性[图9(D)和(E)]。

### 3 结 论

以三甲氧基(3,3,3-三氟丙基)硅烷(TFS)为溶剂的电解液,通过密度泛函理论(DFT)与分子动力学(MD)模拟,揭示了 LiFSI, DME 和 TFS 分子的溶剂化结构, LiFSI 和 TFS 分子的 LUMO 能级较低,在锂金属负极上更易形成富含 LiF 的稳定 SEI 膜,且溶剂化能力较弱的 TFS1.5 能促进锂盐解离,诱导 FSI 构建优质 SEI 膜。在 Li||Cu 电池测试中, TFS1.5 比 DME1.5 电解液的循环稳定性更突出,在不同电流密度测试条件下, TFS1.5 电解液的循环次数远超 DME1.5 电解液,库仑效率更高。同时, TFS1.5 电解液的电极锂沉积形貌更均匀致密, XPS 测试结果表明, TFS1.5 电解液电极表面 LiF 成分占比更高,能有效抑制锂枝晶生长。在 Li||LFP 全电池测试方面, TFS1.5 电解液电池的倍率性能更优异,其放电比容量高于 DME1.5 电解液的电池,可逆性更强。在循环测试中容量保持率更高,得益于 Si—O 键的稳定性更好、对 Li<sup>+</sup>溶剂化结构的有效调控及对锂枝晶生长的抑制。在 Li||NCM811 电池测试中, TFS1.5 电解液的电池在倍率性能上优于 DME1.5 电解液的电池,循环性能测试容量衰减更小。TFS1.5 电解液的开发为锂金属电池技术发展提供了有力支撑,有望推动锂金属电池技术迈向新高度,引领高性能锂金属电池技术的创新与突破。

### 参 考 文 献

- [1] Zhang Y., Cao Y., Zhang B., Gong H., Zhang S., Wang X., Han X., Liu S., Yang M., Yang W., Sun J., *ACS Nano*, **2024**, *18*(22), 14764—14778
- [2] Wei C., Zhang Y., Tian Y., Tan L., An Y., Qian Y., Xi B., Xiong S., Feng J., Qian Y., *Energy Stor. Mater.*, **2021**, *38*, 157—189
- [3] Zhang S., Ding J. F., Xu R., Huang J. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220721(张硕, 丁俊凡, 许睿, 黄佳琦. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220721)
- [4] Mao E. Y., Wang L., Sun Y. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(5), 1552—1568(毛尔洋, 王莉, 孙永明. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(5), 1552—1568)
- [5] Zhao Y., Zhou T., Mensi M., Choi J. W., Coskun A., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 299—308
- [6] Wang Y., Li Z., Hou Y., Hao Z., Zhang Q., Ni Y., Lu Y., Yan Z., Zhang K., Zhao Q., Li F., Chen J., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*(8), 2713—2763
- [7] Zhang Q. K., Zhang X. Q., Hou L. P., Sun S. Y., Zhan Y. X., Liang J. L., Zhang F. S., Feng X. N., Li B. Q., Huang J. Q., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*(24), 2200139
- [8] Wu J., Zhong B., Zhang Q., Zhang S., Zhang X., Zhang Z., Zhou M., Liu W., Zhou H., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*(26), 15685—15692
- [9] Chen Y., Ma Z., Wang Y., Kumar P., Zhao F., Cai T., Cao Z., Cavallo L., Cheng H., Li Q., Ming J., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, *17*(15), 5613—5626
- [10] Zhang J., Li Q., Zeng Y., Tang Z., Sun D., Huang D., Tang Y., Wang H., *ACS Energy Lett.*, **2023**, *15*(8), 1752—1761
- [11] Lin W., Li J., Wang J., Gu K., Li H., Xu Z., Wang K., Wang F., Zhu M., Fan Y., Wang H., Tao G., Liu N., Ding M., Chen S., Wu J., Tang Y., *Small*, **2023**, *11*, 2207093
- [12] Wang Z., Chen C., Wang D., Zhu Y., Zhang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(28), 202303950
- [13] Zhang G., Chang J., Wang L., Li J., Wang C., Wang R., Shi G., Yu K., Huang W., Zheng H., Wu T., Deng Y., Lu J., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 1081—1094
- [14] Ren X., Zou L., Jiao S., Mei D., Engelhard M. H., Li Q., Lee H., Niu C., Adams B. D., Wang C., Liu J., Zhang J. G., Xu W., *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*(4), 896—902
- [15] Zhang C., Gu S., Zhang D., Ma J., Zheng H., Zheng M., Lv R., Yu K., Wu J., Wang X., Yang Q. H., Kang F., Lv W., *Energy Stor. Mater.*, **2022**, *52*, 355—364
- [16] Xia M., Lin M., Liu G., Cheng Y., Jiao T., Fu A., Yang Y., Wang M., Zheng J., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *442*, 1—9
- [17] Peng X., Lin Y., Wang Y., Li Y., Zhao T., *Nano Energy*, **2022**, *96*(5), 107102
- [18] Lee K., Kwon S. H., Kim J., Park E., Kim I., Ahn H. C., Coskun A., Choi J. W., *ACS Energy Lett.*, **2024**, *9*(5), 2201—2211
- [19] Liu Y., Sun Q., Yu P., Ma B., Yang H., Zhang J., Xie M., Cheng T., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*(2), 632—639

- [20] Jiang Z., Zeng Z., Liang X., Yang L., Hu W., Zhang C., Han Z., Feng J., Xie J., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *31*(1), 2005991
- [21] Wu Z., Li R., Zhang S., Lv L., Deng T., Zhang H., Zhang R., Liu J., Ding S., Fan L., Chen L., Fan X., *Chem*, **2022**, *9*(3), 650—664
- [22] Yang T., Li L., Zou J., Yao Y., Zhang Q., Jiang Z., Li Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(39), 1—8
- [23] Qiao R., Zhao Y., Zhou S., Zhang H., Liu F., Zhou T., Sun B., Fan H., Li C., Zhang Y., Liu F., Ding X., Wook Choi J., Coskun A., Song J., *Chem*, **2024**, *11*(2), 1—13
- [24] Li Y., Liu M., Wang K., Li C., Lu Y., Choudhary A., Otteley T., Bedrov D., Xing L., Li W., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *12*(10), 2300918
- [25] Huang Y., Li R., Weng S., Zhang H., Zhu C., Lu D., Sun C., Huang X., Deng T., Fan L., Chen L., Wang X., Fan X., *Energy Environ. Sci.*, **2022**, *15*(10), 4349—4361
- [26] Lu D., Lei X., Weng S., Li R., Li J., Lv L., Zhang H., Huang Y., Zhang J., Zhang S., Fan L., Wang X., Chen L., Cui G., Su D., Fan X., *Energy Environ. Sci.*, **2022**, *15*(8), 3331—3342
- [27] Huang G., Liao Y., Liu H., Jin X., Guan M., Yu F., Dai B., Li Y., *ACS Nano*, **2024**, *18*(24), 15802—15814
- [28] Sun Y., Zheng C., Yao Q., Lv H., Ma X., Yang J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(19), e202420573
- [29] Wang H., Zhang X., Li Y., Xu L. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(49), 1—17
- [30] Xie Y., Wei D., Huang J., Shen Z., Wu M., Ye X., Chen Z., Xiao S., Chen J., Alodhayb A. N., Chen P., Shi Z., *Batteries & Supercaps*, **2025**, doi:10.1002/batt.202500066
- [31] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N. J., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09W, Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
- [32] Jin H., Pyo S., Seo H., Cho J., Han J., Han J., Yun H., Kim H., Lee J., Min B., Yoo J., Kim Y. S., *Small*, **2024**, *20*(36), 1—9
- [33] Wang Y., Liu J., Ji H., Wang S., Wang M., Zhou X., Qian T., Zheng Y., Yan C., *Adv. Mater.*, **2024**, *37*(3), 2412155

(Ed.: Y, K, S)