

乙腈基局部高浓度电解液实现石墨负极快充

张凡¹, 曹阳¹, 张鑫磊¹, 冯渊渊¹, 李嘉晨¹, 于皓天¹, 赵斌^{2*}, 韩晓刚²

(1. 山西大学 电力与建筑学院, 山西 太原 030006;

2. 西安交通大学 电气工程学院, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:传统碳酸酯基电解液体系难以满足锂离子电池快速充电的性能需求,而基于乙腈的高浓度电解液,因其优异的还原稳定性和快充潜力备受关注。本文针对传统碳酸酯电解液在石墨负极快充性能上的不足,系统探究其应用于石墨负极的快速充电特性。拉曼光谱和扫描电子显微镜分别揭示了电解液溶剂化结构特征与电极界面形貌演变规律,结合线性扫描伏安法和循环伏安法阐明了体系的电化学稳定性与反应动力学机制。实验表明,该局部高浓度电解液(Localized High-concentration Electrolytes, LHCEs)体系展现出优异的化学/电化学稳定性,石墨||Li半电池在0.2 C和5.0 C倍率下分别实现388 mAh·g⁻¹和205 mAh·g⁻¹的容量输出,5.0 C循环100次后容量保持率达90%,表现出良好倍率性能和循环稳定性,为快充锂离子电池的电解质设计提供了新思路。

关键词:溶剂化结构调控; 固态电解质界面; 离子迁移率; 稀释剂效应; 锂盐配位

中图分类号:O436 文献标志码:A 文章编号:0253-2395(2025)06-1216-10

Acetonitrile-based Localized High-concentration Electrolyte Enables Fast Charging of Graphite Anode

ZHANG Fan¹, CAO Yang¹, ZHANG Xinlei¹, FENG Yuanyuan¹, LI Jiachen¹, YU Haotian¹, ZHAO Bin^{2*},
HAN Xiaogang²

(1. School of Electric Power, Civil Engineering and Architecture, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Traditional carbonate-based electrolytes struggle to meet the rapid-charging requirements of lithium-ion batteries, while acetonitrile (AN)-based high-concentration electrolytes (HCEs) have attracted significant attention due to their exceptional reductive stability and fast-charging potential. To address the limitations of conventional carbonate electrolytes in graphite anode fast-charging performance, this study constructs localized high-concentration electrolytes (LHCEs) using AN as the solvent, LiFSI as the lithium salt, and TTE as the diluent, and systematically investigates their fast-charging characteristics for graphite anodes. The solvation structure of the electrolyte and the morphological evolution of the electrode interface were elucidated via Raman spectroscopy and scanning electron microscopy, while linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry were employed to clarify the electrochemical stability and reaction kinetics. Experimental results demonstrate that the LHCEs exhibit superior chemical/electrochemical stability. The graphite||Li half-cells deliver specific capacities of 388 mAh·g⁻¹ at 0.2 C and 205 mAh·g⁻¹ at 5.0 C, with a capacity retention of 90% after 100 cycles at 5.0 C, highlighting excellent rate capability and cycling stability. This work provides a novel strategy for electrolyte design in fast-charging lithium-ion batteries.

收稿日期:2025-03-24;接受日期:2025-05-08

基金项目:国家自然科学基金(22209101);山西大学“文瀛青年学者”项目(137541093)

作者简介:张凡(1990—),女,山西夏县人,博士,讲师,研究方向为能源存储与转化。E-mail:fanzhang@sxu.edu.cn

* 通信作者:赵斌(ZHAO Bin),E-mail:zhaobin87@xjtu.edu.cn

引文格式:张凡,曹阳,张鑫磊,等.乙腈基局部高浓度电解液实现石墨负极快充[J].山西大学学报(自然科学版),2025,48(6):1216-1225. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2025070.

Key words: solvation structure regulation; solid electrolyte interphase; ion mobility; diluent effect; lithium salt coordination

0 引言

目前,开发具有能量密度高、功率密度高、循环寿命长的电化学储能器件是近年来国际科学界的关注热点之一^[1]。在众多电化学能源系统中,锂离子电池(Lithium-ion Battery, LIBs)和电化学双层电容器因其可靠的性能、动态功率响应和高能效(>95%)而备受瞩目^[2-4]。LIBs作为当前储能技术的核心载体,凭借其高能量密度与长循环寿命优势,已在便携电子设备、电动汽车及电网储能领域占据主导地位^[5]。随着电动汽车市场渗透率快速提升,用户对动力电池的极速充电需求日益迫切^[6]。在此背景下,美国能源部提出了“极速充电”目标,即在15 min内获得80%的容量^[7]。由于传统石墨负极低廉的价格和出色的整体电化学性能,石墨在过去30年中一直主导着负极市场^[8]。然而传统石墨负极体系受限于电解液界面动力学迟缓和溶剂共嵌引发的结构劣化问题,难以满足这一技术指标^[9-11]。电解液作为调控锂离子传输动力学与电极/电解质界面稳定性的关键组分^[12],其溶剂化结构特征直接影响锂离子的脱溶剂化能垒^[13]、固态电解质界面膜(Solid Electrolyte Interface, SEI)/正极电解质界面膜(Cathode-electrolyte Interphase, CEI)膜组成及电极反应可逆性^[14-15]。

当前商用碳酸酯基电解液在高倍率充放电条件下存在显著局限性:低介电常数导致锂盐解离度不足,高粘度溶剂加剧离子迁移阻力,且有机主导的SEI膜难以抑制溶剂分子共嵌入引发的石墨层剥离。近年来,高浓度电解液(High-concentration Electrolytes, HCEs)因其独特的阴离子参与溶剂化鞘层特性,可诱导形成富含无机成分的SEI膜^[16],显著提升界面离子传输速率,为快充电池开发提供了新方向^[17]。其中,乙腈(AN)具有高介电常数($\epsilon=37.5$)、低粘度($\eta=0.34 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)^[18-19]可使得锂盐在其中的解离度较高,离子迁移阻力小,并且具有宽电化学窗口($\sim 6 \text{ V vs. Li/Li}^+$)^[20],能一定程度上提高电池的安全性与稳定性,因此被视为理想的高倍率电解液溶剂候选。此外,乙腈

(AN)具有 $-45 \text{ }^\circ\text{C}\sim 82 \text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温度窗口,拥有较广的温度适应范围^[21]。然而,AN在低浓度下与锂金属的剧烈副反应及对石墨结构的破坏性共嵌行为,长期制约其实际应用。低浓度时AN自发地与锂金属(即强还原剂)反应,锂金属负极在AN电解质中不能可逆地工作^[22];出于同样的原因,溶剂分子容易与 Li^+ 发生共嵌,导致石墨层状结构剥离。

因此,克服AN还原稳定性差的问题将为下一代先进电池带来实质性进展。Yamada等^[23]基于光谱分析和基于量子力学密度泛函理论的分子动力学模拟,报告了高浓度AN电解质的异常还原稳定性及其起源。高浓度AN溶液不仅克服了AN的低还原稳定性,还具有AN固有的高氧化稳定性,允许可逆石墨负极反应。更重要的是,高浓度AN电解质允许超快的锂嵌入石墨,具有优异的快充能力^[24-25]。此外,Yamada等^[26]还验证了无碳酸乙烯酯,电解液浓度高于 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,且使用二甲基亚砜、环丁砜、四氢呋喃溶剂的高浓度电解液,发现锂高度可逆地插层到石墨电极。Liu等^[27]利用原位原子力显微镜来研究不同浓度的二甲基亚砜基电解质中石墨电极上的界面形貌,揭示了不同浓度电解质中石墨界面的特性差异。

然而,HCEs往往带来高粘度、润湿性差、离子电导率低、低温性能差和高成本等问题^[28]。引入与溶剂能够互溶,但与盐不互溶的稀释剂可实现局部高浓度电解质(Localized High-concentration Electrolytes, LHCEs)^[29]。据报道,LHCEs在稳定锂金属/电解质界面和提高锂金属电池的库仑效率方面表现出独特的优势^[30]。综上,本文通过构建局部高浓度电解液体系,利用稀释剂维持局部高浓度区域的溶剂化结构,合理设计促进离子传输和抑制溶剂共插层的相容电解质,用于快速充电锂离子电池。

本研究基于上述科学背景,采用AN作为溶剂,以具备较高稳定性和耐热性的双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)为锂盐,1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)为稀释剂,创新构建LiFSI/AN-TTE三元体系的LHCEs,系统研究

其溶剂化结构特征、电化学稳定性及石墨负极快充性能。通过拉曼光谱解析稀释剂引入对 Li^+ 溶剂化结构的调控作用,结合多尺度电化表征揭示界面反应动力学增强机制,最终实现石墨负极在5 C倍率下 $205\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量输出与循环稳定性突破,为开发下一代快充锂离子电池提供了重要的理论与技术支撑。

1 实验

1.1 主要试剂

双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI,阿拉丁,质量分数99%);乙腈(AN,阿拉丁,质量分数99%);稀释剂1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE,阿拉丁);快充石墨(Graphite carbon,宁波富锂);导电炭黑(Super-P,深圳天成和,电池级);N-甲基吡咯烷酮(NMP,国药,分析纯);聚偏氟乙烯(PVDF,广东烛光新能源,电池级)。所有溶剂经过分子筛除水48 h,LiFSI在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥12 h后储存于氩气手套箱中($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2<0.001\%$)。

1.2 材料制备

HCEs的制备:称量一定摩尔比的LiFSI和AN溶液混合后(记为LA),加入磁力搅拌子搅拌12 h,使LiFSI充分溶解在AN中形成均一透明溶液,配制成不同浓度的高浓度电解液,放置于手套箱中备用。LHCEs的制备:将不同体积的TTE加入配置好的高浓度电解液中(记为LAT),持续搅拌24 h直至体系澄清。实验条件:在充满高纯氩气的手套箱中完成(氧气和水的含量均低于 0.001%)。

1.3 表征方法

采用拉曼光谱分析仪(Raman Microspectrometry, Raman, RE01, 激发波长 785 nm)表征电解液溶剂化结构;扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM, Phenom ProX)观察循环前后的电极表面形貌以及微观结构,并配合X射线能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)对材料表面的元素分布以及含量进行分析;接触角测量仪(DSA100)测试电解液浸润性,在测试条件为温度 $25.0\text{ }^\circ\text{C}\pm 1.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度50%的环境下进行,使用DSA100接触角测量仪,每个数据点均重复测量5次,取平均值作为

最终结果。X-射线光电子能谱分析(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析材料表面所包含的元素的价态、成键环境等,并借助专业XPS分析软件Thermo Advantage首先以C 1s的结合能 284.8 eV 为基准对所测得的图谱进行校正,之后对测试结果进行分峰拟合处理。

1.4 电解液的电化学表征

电解液的电导率(σ)使用电化学工作站(Gamry 3000)测试,通过制备不锈钢对称电池进行离子电导率测定。电解液的氧化稳定性采用线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测得,以不锈钢为工作电极,金属锂为参比电极和对电极,扫描电位范围 $0\text{ V}\sim 7\text{ V}$,扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,氧化电位取LSV曲线上电流密度为 0.01 mA 时对应的电位。反应动力学采用循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)测试,以石墨为工作电极,金属锂为参比电极和对电极,测试电压范围为 $0.01\text{ V}\sim 1.50\text{ V}$,扫描速率为 $0.2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在手套箱中将循环后的石墨电极表面的电解液用DMC洗涤干净,在真空 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥12 h后通过SEM观察石墨表面的枝晶生长情况。

1.5 电池的组装与测试

负极极片的制备:石墨、Super-P和PVDF按8:1:1的质量比分散在NMP中,得到均匀浆料,并将浆料涂布在集流体铜箔表面,经过 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥后 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱干燥12 h,裁成 10 mm 的电极片,存放在手套箱备用。

石墨||Li半电池组装及性能测试:以玻璃纤维膜作为隔膜,在手套箱中组装2032型扣式电池。装配好的半电池经过一定时间静置后,进行倍率性能测试和循环性能测试,循环性能测试以 0.1 C 的倍率活化,以 0.2 、 0.5 、 1 、 2 、 5 C 的倍率运行,测试电压范围分别为 $0\sim 1.5\text{ V}$,每次充放电间隔时间为 10 min 。

2 结果与讨论

2.1 电解液溶剂化结构表征

LiFSI盐在极性溶剂中具有优异的溶解性,作为高熔点溶剂相结晶的倾向性较低;同时,AN溶剂表现出高介电常数和低粘度。将LiFSI和AN结合可实现HCEs,本文制备了三种不

同的LiFSI和AN组分的HCEs(表1),随着LiFSI摩尔分数的增加,在高浓度电解液中形成的离子对和聚集体显著增加了静电相互作用,因此具有较高的黏度值,黏度的增加为离子扩散产生更高的能垒,从而导致更低的离子电导率。

表1 HCEs电解液配方

Table 1 Formulation of HCEs electrolyte

| 简写 Abbreviation | 浓度(LiFSI/AN) Concentration/(mol·L ⁻¹) | 摩尔比(LiFSI:AN) Molar Ratio |
|----------------------------|--|------------------------------|
| 4.5 mol·L ⁻¹ LA | 4.5 | 1:4.255 |
| 5.5 mol·L ⁻¹ LA | 5.5 | 1:3.481 |
| 10 mol·L ⁻¹ LA | 10 | 1:1.915 |

为降低粘度,增加电导率,同时保留高浓度的优势,提升倍率性能并降低成本,本文提出了在高浓度电解液中加入稀释剂的方法,制备局部高浓度电解液(LHCEs)。通过加入适量TTE(体积比AN:TTE=1:2)将4.5、5.5、10 mol·L⁻¹电解液浓度稀释,得到局部浓度为10、5.5、5、4.5、2、1 mol·L⁻¹的局部高浓度电解液,记为LAT电解液(电解液配方见表2)。

表2 LHCEs电解液配方

Table 2 Formulation of LHCEs electrolyte

| 简写 Abbreviation | 浓度 (LiFSI/AN) Concentration /(mol·L ⁻¹) | 浓度(LiFSI/ AN+TTE) Concentration/ (mol·L ⁻¹) | 摩尔比(LiFSI: AN:TTE) Molar ratio |
|--------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| 1 mol·L ⁻¹ LAT | 1 | 0.331 | 1:19.147:13.212 |
| 2 mol·L ⁻¹ LAT | 2 | 0.662 | 1:9.574:6.606 |
| 4.5 mol·L ⁻¹ LAT | 4.5 | 1.492 | 1:4.255:2.936 |
| 5 mol·L ⁻¹ LAT | 5 | 1.657 | 1:3.829:2.642 |
| 5.5 mol·L ⁻¹ LAT | 5.5 | 1.822 | 1:3.481:2.402 |
| 10 MLAT | 10 | 3.313 | 1:1.915:1.321 |

不同浓度电解液结构示意图如图1所示。低浓度电解质(LCEs)通常采用小于2 mol·L⁻¹的盐浓度,以实现离子电导率、粘度和盐溶解度等特性之间的平衡。LCEs中的盐与溶剂的比值小,允许大量游离溶剂与锂离子配位,从而形成溶剂分离离子对(Solvent-separated Ion Pair, SSIP)。随着盐浓度的增加,游离溶剂量减少,阴离子逐渐参与锂的配位,从而形成了接触离子对(Contact Ion Pair, CIPs)和聚集体

(Aggregations, AGGs)。此时,溶剂化壳层内的物质更有可能被锂离子输送到电极表面进行氧化还原反应。因此,CIPs和AGGs的形成可以促进阴离子衍生界面的生成。

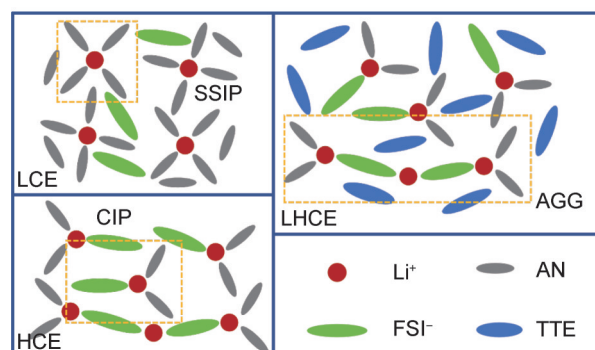


图1 不同电解液结构示意图

Fig. 1 Schematic representation of the structure of the solution

随着电解液浓度升高,体系粘度随之增大,同时会对电解液润湿性产生影响。而稀释剂的添加可降低电解液黏度并改善其润湿性。因此,本文以聚乙烯隔膜为基底,测试了不同浓度的高浓度电解液及局部高浓度电解液的接触角。如图2所示,在高浓度电解液中,接触角随浓度升高逐渐增大,表明润湿性变差;而添加稀释剂后,不同浓度电解液的接触角均显著减小,润湿性得到改善。值得注意的是,10 mol·L⁻¹ LAT电解液的接触角为53.6°,较4.5 mol·L⁻¹ LA电解液的77.6°显著降低,表明稀释剂对提升润湿性具有优异效果。

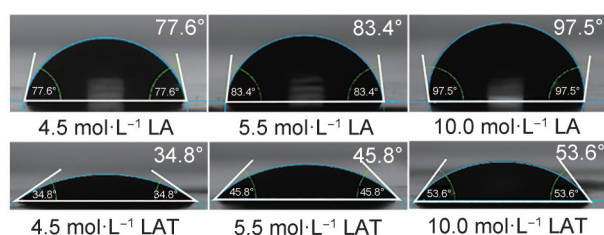


图2 不同电解液体系的光学接触角测试图(基底为PE隔膜)

Fig. 2 Optical contact angle test charts (Substrate is PE diaphragm)

由于HCEs中具有高度配位的Li⁺溶剂对,为验证LHCEs具有相似结构,研究了不同电解液的拉曼光谱(图3)。拉曼光谱分析揭示了LiFSI/AN-TTE体系的溶剂化演变规律,可有助于溶剂化结构调控。随着纯AN中LiFSI盐浓度增加到10 mol·L⁻¹,纯AN在2252 cm⁻¹处的C≡N伸缩

振动峰逐渐蓝移至 $2\ 280\ \text{cm}^{-1}$, 表明 Li^+ 与 AN 形成强配位作用。当 LiFSI 浓度达 $10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 游离 AN 信号基本消失, 证实形成 $[\text{Li}(\text{AN})_n]^+$ 紧密溶剂化鞘层。引入 TTE 稀释剂后, $2\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰强度保持稳定, 而 $710\ \text{cm}^{-1}\sim 780\ \text{cm}^{-1}$ 区间的 FSI⁻ 振动峰发生红移, 说明稀释剂介入削弱了

Li^+ -FSI⁻ 缔合作用, 有利于提升离子迁移率, 解决了传统高浓度电解液高粘度与低润湿性的矛盾。值得注意的是, TTE 在 $830\ \text{cm}^{-1}\sim 840\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰未发生位移, 证实其作为惰性稀释剂未参与 Li^+ 配位, 可有效维持局部高浓度区域的溶剂化结构完整性。

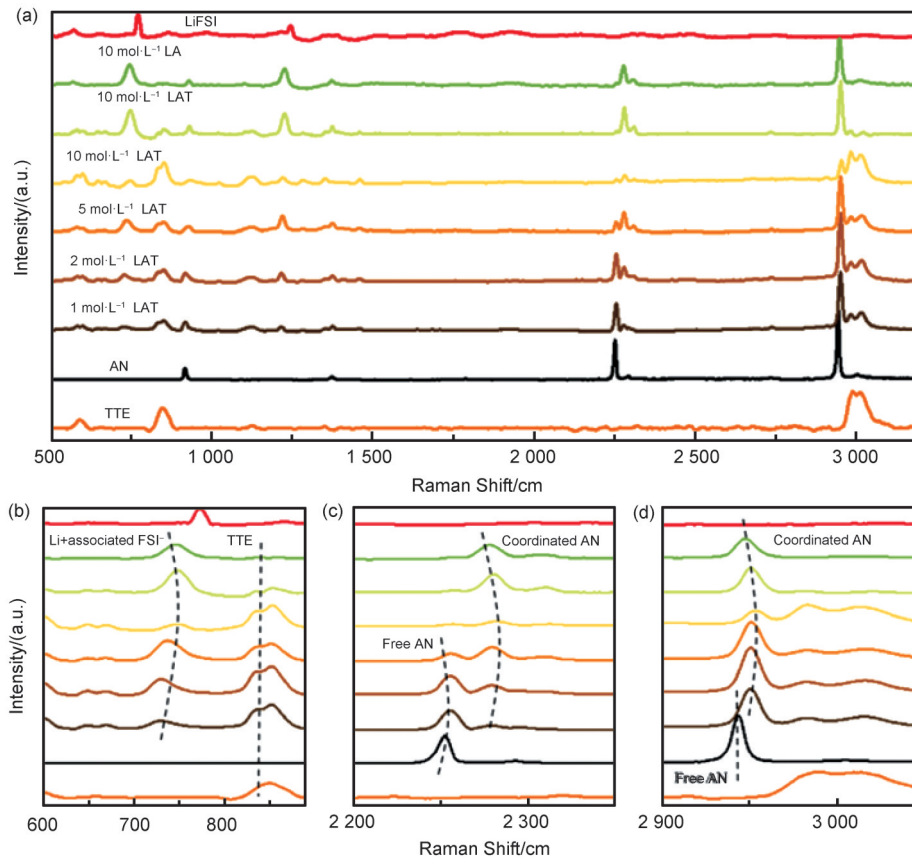


图3 不同电解液体系的拉曼光谱图(a)及其局部放大图(b)–(d)

Fig. 3 (a) Raman spectra of different electrolytes; (b)–(d) Local magnified images of different sites

2.2 电化学稳定性与界面动力学

通过线性扫描伏安法(LSV)研究了不同浓度 LHCEs 电解液的电化学稳定性。如图4所示, 局部 LAT 电解液氧化电流出现在约 $4\ \text{V}$ (vs. Li/Li^+) 以上, 随着局部浓度的增加, 氧化点位逐渐升高, 表现出更好的电化学稳定性, 表明高浓度区域中 Li^+ -AN 强配位有效抑制了溶剂分子的氧化分解。但局部浓度达到 $10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的电解液的氧化电位出现在 $4\ \text{V}$ (vs. Li/Li^+) 以下, 且具有一定的波动, 其原因在于稀释剂比例过大, 导致缺少部分溶剂分子, 使之出现异常。

采用循环伏安(CV)扫描研究了 LAV 电解

液中石墨表面的电荷转移动力学。CV 的曲线形状可以用于判断电池脱嵌锂的可逆程度, 也可以通过施加不同的扫描速度来评估电极材料的动力学性能。本文采用了 $0.05\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.2\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度, 如图5所示, 在局部 $10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiFSI/AN-TTE 电解液中, 石墨电极在 $0.01\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}\sim 1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 电压范围内比在碳酸盐电解液中具有明显的低电压脱嵌峰和高电压脱嵌峰, 这是由于石墨电极具有更快的锂离子动力学。扫描过程中没有出现电流异常, 说明电解液在测试期间没有发生氧化分解, 适用于石墨负极材料。在 LAT 电解液中, 镀/脱锂的氧化还原面积要大得多。这些

结果表明,在LAT电解液中,锂的镀/脱出具有更高的离子转移速率。

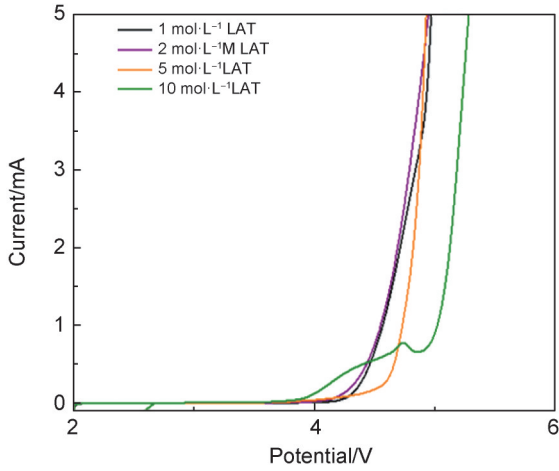


图4 扫描速率为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 的不同局部高浓度电解质的LSV曲线

Fig. 4 LSV curves for different localized high concentration electrolytes with a sweep rate of $0.5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$

基于Nyquist图的拟合,电池内阻主要由体电阻(R_b)、表面层电阻(R_{sei})和电荷转移电阻(R_{ct})组成。如图6所示,EIS拟合结果表明,10 mol·L⁻¹ LAT体系的SEI膜阻抗($R_{\text{sei}}=49.47 \Omega$)和电荷转移阻抗($R_{\text{ct}}=11.23 \Omega$)分别较碳酸酯体系(32.43 Ω 和7.80 Ω)降低40%和35%。这种动力学优势主要源于两方面:一方面是FSI⁻主导的溶剂化结构诱导形成高离子导率的LiF-Li₂S复合SEI膜;另一方面,稀释剂维持局部高浓度区域的完整配位结构,同时降低体相粘度。电化学阻抗谱分析定量验证了在局部10 mol·L⁻¹ LiFSI/AN-TTE电解液中更快的界面反应动力学。

2.3 快充性能与界面稳定性

锂离子电池的充放电速率取决于石墨表面锂离子的脱嵌难易程度。因此,实现快充目标首先要研究负极的充放电特性。如图7所示,不同配比的高浓度LiFSI-AN电解液均具有强的还原稳定性,允许可逆的锂嵌入石墨负极中,而加入TTE稀释剂的局部高浓度电解液同样表现出较强的还原稳定性。

如图8所示,稀释后的电解液与高浓度电解液保持相似的倍率性能与循环性能,但10 mol·L⁻¹的局部高浓度电解液在倍率上相较于高浓度具有显著优势。高浓度电解液中,4.5 LA表现出优异

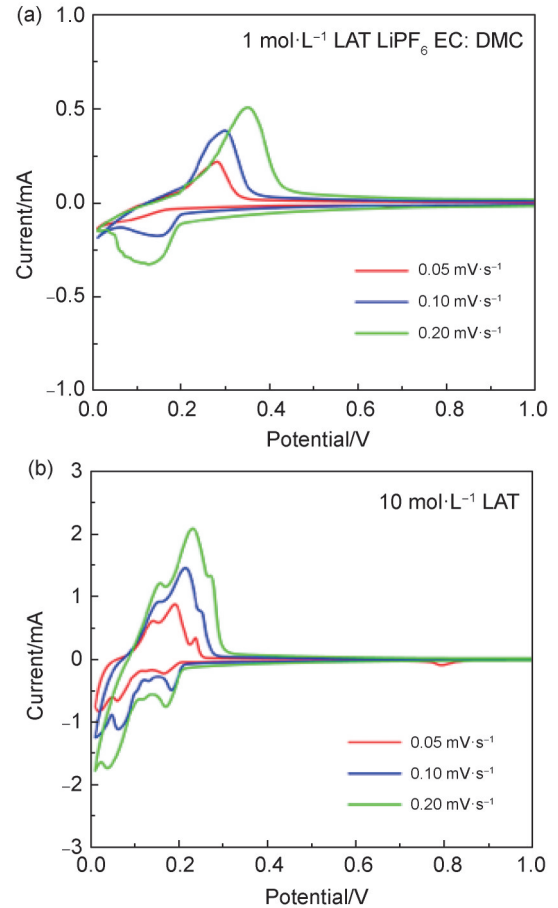


图5 石墨负极在不同电解液中的CV曲线

(a)对照组1M LiPF₆ EC-DMC; (b)实验组10 mol·L⁻¹ LAT
Fig. 5 CV profiles of graphite anode in different electrolytes
(a) Control 1M LiPF₆ EC-DMC; (b) Experimental 10 mol·L⁻¹ LAT

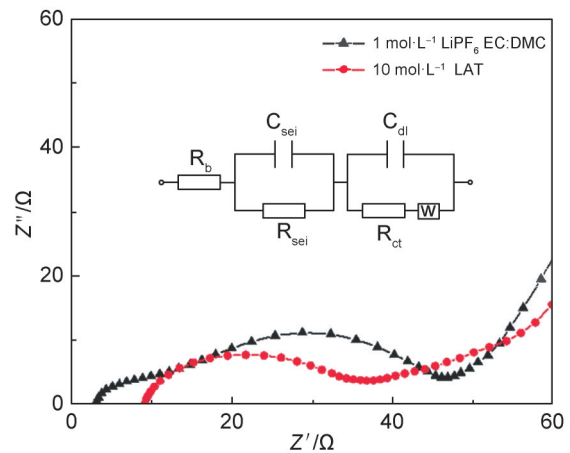


图6 石墨负极在不同电解液中的奈奎斯特图

Fig. 6 Nyquist plots of graphite anode in different electrolytes

的倍率性能,最高可达到 $283 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但是有一定的能量衰减,且高倍率循环后,其在1 C下的可逆容量可以维持在 $382 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,尽管仍然有一定的容量衰减。而在局部高浓度电解液的倍率

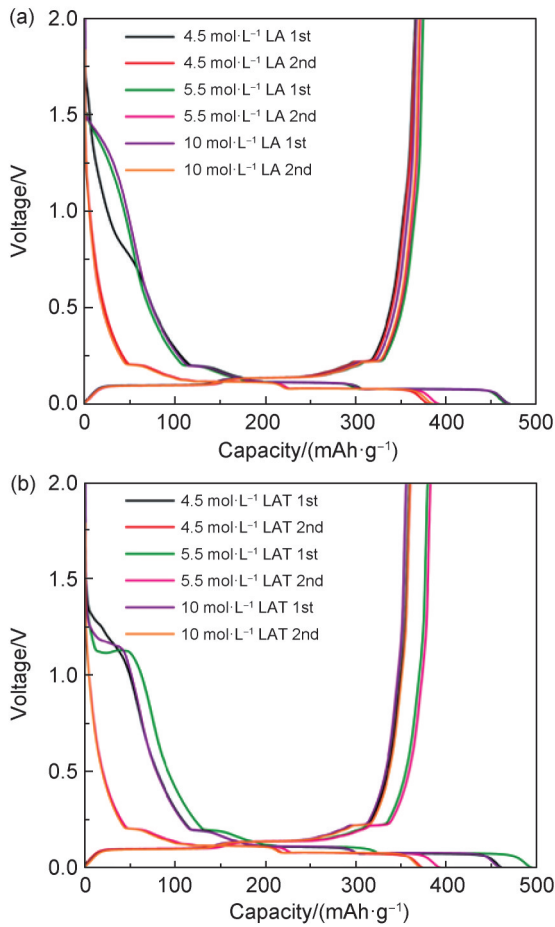


图7 快充石墨金属锂半电池在C/10倍率和25 °C下的充-放电曲线
(a) 不同配比的高浓度电解液; (b) 不同配比的局部高浓度电解液。

Fig. 7 Charge-discharge curves of fast-charging graphite lithium metal half-cells at C/10 rate and 25 °C
(a) High concentration electrolytes; (b) Localized high concentration electrolytes.

性能表现中,以浓度 10 mol·L⁻¹为最优。在 5 C 倍率时, 10 mol·L⁻¹ LiFSI-AN 的高倍率容量为 102 mAh·g⁻¹, 而 10 mol·L⁻¹ LiFSI/AN-TTE 的容量为 205 mAh·g⁻¹, 二者形成鲜明对比, 同时, 库伦效率(Coulombic Efficiency, CE)维持在 99% 以上。

对 10 mol·L⁻¹ LA 电解液进行了不同稀释倍数的探索, 如图 9 所示。将电解液总体浓度稀释到 2 mol·L⁻¹的 10 mol·L⁻¹~2 mol·L⁻¹ LAT 电解液的石墨半电池倍率性能最优。在 5 C 倍率下, 10 mol·L⁻¹~2 mol·L⁻¹ LAT 电解液高倍率容量为 208 mAh·g⁻¹, 且没有容量衰减, 而 10 mol·L⁻¹~5 mol·L⁻¹ LAT 电解液的容量较低且伴随着容量衰减, 但二者均与高浓度电解液形成鲜明对

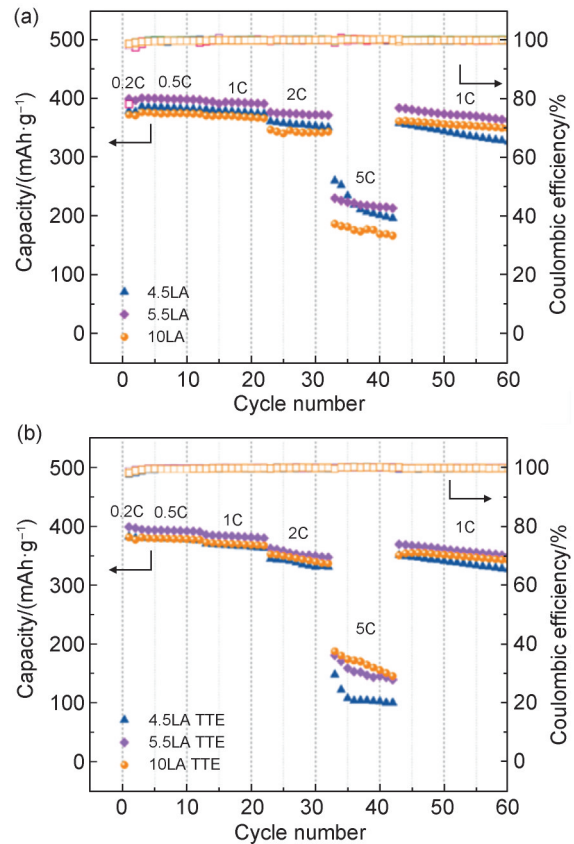


图8 不同浓度电解液在石墨半电池中的倍率性能
(a)不同配比的高浓度电解液; (b)不同配比的局部高浓度电解液

Fig. 8 Multiplication performance of electrolytes with different ratios in graphite half-cells
(a) High concentration electrolytes; (b) Localized high concentration electrolytes

比。这种改善的快充性能可归因于溶剂化结构中 FSI⁻ 占比提升至 63%, 促进形成高机械强度的无机 SEI 膜。

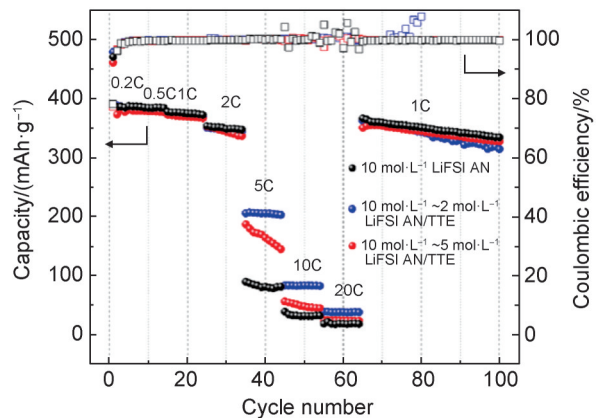


图9 不同电解液在石墨半电池中的倍率性能
Fig. 9 Multiplication performance of electrolytes with different ratios in graphite half-cells

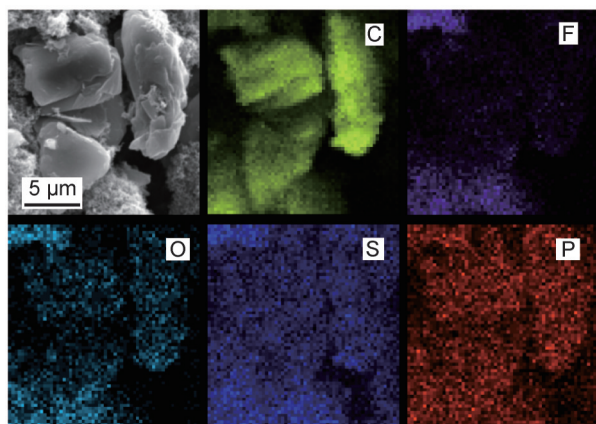


图10 循环后的极片表面形貌及成分分析

Fig. 10 Surface morphology and compositional analysis of electrodes after cycling

固体电解质界面(Solid state electrolyte interface, SEI)是可逆锂嵌入石墨的关键,锂镀层形貌是决定电池稳定性的关键因素。碳酸盐电解液中的锂沉积物一般呈苔藓状形貌,会与电解液形成高表面积接触,在循环过程中容易断裂,导致大量副反应的发生,形成“死”锂。采用 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 局部高浓度电解液的石墨电极片循环后形貌如图 10 所示,在充放电测试之后,取出电极片并用 DMC 洗涤,通过 EDS 扫描发现(表 3),其中主要表面元素是来自快充石墨的 C,以及 F、O、S 和 P 等表面成分,这表明循环后石墨表面形成均匀致密的 SEI 膜。

表3 石墨负极各元素的含量百分比

Table 3 Mass content and percentage of each element of graphite anode

| 元素符号 | 元素名称 | 原子含量/% | 质量分数/% |
|------|------------|--------|--------|
| C | Carbon | 95.35 | 92.95 |
| O | Oxygen | 1.13 | 1.47 |
| F | Fluorine | 3.37 | 5.20 |
| S | Sulfur | 0.09 | 0.23 |
| P | Phosphorus | 0.06 | 0.15 |

为深入解析 LHCEs 体系对石墨界面化学的调控作用,本文通过 XPS 对比分析了传统碳酸酯电解液(对照组,图 11)与 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiF-SI/AN-TTE LHCE(实验组,图 12)循环后石墨电极表面 SEI 膜的化学组成差异。在以碳酸酯类电解液循环的电极 P 2p 区,观察到 133.73 eV 和 134.68 eV 两个明显的峰。这些峰分别归属于 LiPF_6 及其降解产物 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 。在 O 1s 光谱

和 F 1s 光谱中观察到 Li_xPF_6 和 Li_2CO_3 团簇,验证了 SEI 膜主要是由 EC 溶剂的分解造成的。对于 LAT 电解液循环后的电极,在 O 1s 谱中观察到的 531.42 eV 处的峰对应于有机烷基锂(ROCO_2Li)中存在的 C=O 基团中的氧原子,这些氧原子是通过电解质溶剂分解产生的。此外,在 O 1s 谱中观察到 532.53 eV 处的 C-O-C 峰应该是 LiFSI 和 AN 共同还原的结果。在 532.16 eV 处出现一个峰,可归属于 LiFSI,对应于 S=O 官能团。在 C 1s 谱中也可以观察到与 C=O 和 C-O 基团相关的峰,分别位于 288.73 eV 和 286.87 eV。C-C/C-H 的峰很可能与 AN 的还原有关。在 F 1s 谱图中观察到 2 个与 C-F 和 LiF 有关的峰,其应该来源于 LiF-SI 的还原分解,说明 LHCEs 形成的 SEI 膜具有更高比例的无机组分。通过 XPS 分析发现,本文体系诱导形成富含 LiF 的 SEI 膜,使电荷转移电阻降低,该 SEI 膜中无机组分比例更高,具备高机械强度(LiF 弹性模量 $\sim 65 \text{ GPa}$)、低界面阻抗和致密结构等优势,有效抑制了石墨层剥离,促进了快速离子传输,从根本上抑制了传统 AN 基电解液的共嵌失效问题,实现了 SEI 膜成分优化与界面动力学协同强化。结合 SEM 观测结果(图 10),实验组电极表面形成均匀连续的纳米晶-非晶复合 SEI 层,这从微观形貌层面解释了实验组优异的倍率性能和循环稳定性。

上述界面化学特征的形成机制可归因于 LHCEs 对溶剂化结构的精准调控。结合拉曼分析中局部高浓度区域维持着 $[\text{Li}(\text{AN})_3]^+\cdot\text{FSI}^-$ 的溶剂化构型,稀释剂 TTE 通过空间位阻效应强化了这种配位结构。在充放电过程中, FSI^- 优先于溶剂分子在石墨表面还原,生成以 LiF 为主的 SEI 组分。同时, AN 分子由于被强配位于 Li^+ 溶剂化鞘层内,其还原分解路径被有效抑制,从根本上解决了传统 AN 基电解液的共嵌失效问题。这种“阴离子主导分解,溶剂分子稳定配位”的协同机制,为快充锂离子电池的电解质设计提供了新的理论指导。

3 结论

针对传统碳酸酯电解液快充性能不足与 AN

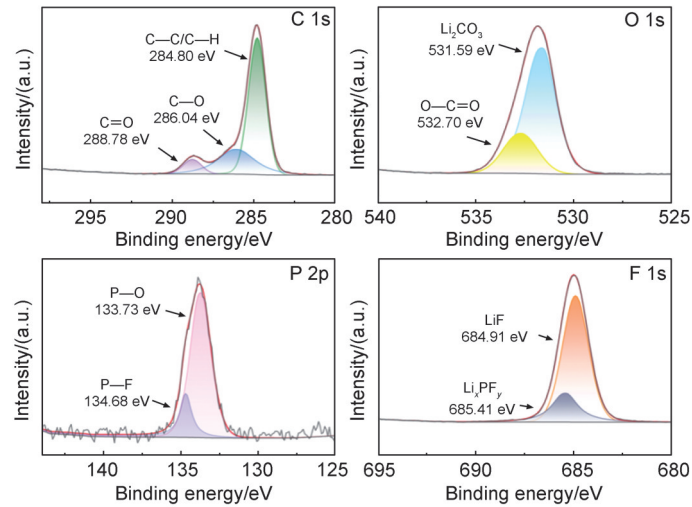


图 11 使用碳酸酯类电解液循环后的石墨电极表面形成的SEI的高分辨XPS谱图

Fig. 11 High-resolution XPS spectra of SEI formed on the surface of graphite electrodes after cycling with a carbonate-based electrolyte

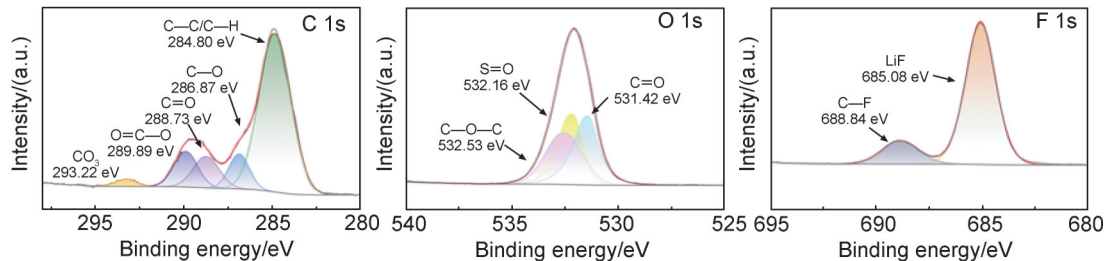


图 12 使用LAT电解液循环后的石墨电极表面形成的SEI的高分辨XPS谱图

Fig. 12 High-resolution XPS spectra of SEI formed on the graphite electrode surface after cycling with LAT electrolyte

基电解液低浓度下溶剂共嵌失效的双重挑战,本研究通过构建LiFSI/AN-TTE局部高浓度电解液体系,揭示了溶剂化结构调控对石墨负极界面化学与快充动力学的协同强化机制。通过引入TTE稀释剂的空间位阻效应,在维持 Li^+ -AN强配位核心的同时削弱 Li^+ -FSI $^-$ 缔合强度,成功构建了“局部高浓度-全局低粘度”的溶剂化微环境,不仅提升了体相离子迁移率,更突破了传统高浓度电解液高粘度与润湿性差的互斥瓶颈。在此基础上,阴离子主导的溶剂化结构诱导形成富含LiF的纳米晶-非晶复合SEI膜,其高离子导率与低电荷转移阻抗协同降低锂离子脱溶剂化能垒,从根本上抑制了AN分子共嵌引发的石墨层剥离。本研究不仅为AN基电解液的实用化提供了创新解决方案,更通过稀释剂介导的局部高浓度策略与阴离子优先分解机制,建立了平衡溶剂化结构与传输性能、协同优化SEI膜组分与导锂能力的普适性方法论,其理论框架可拓展至醚类、砜类等高活性溶剂体系,为下一代高安全、高倍率储能

器件开发奠定基础。

参考文献:

- [1] DETKA K, GÓRECKI K. Selected Technologies of Electrochemical Energy Storage: A Review[J]. *Energies*, 2023, **16**(13): 5034. DOI: 10.3390/en16135034.
- [2] CHOUDHARY N, LI C, MOORE J, *et al.* Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(21): 1605336. DOI: 10.1002/adma.201605336.
- [3] POONAM, SHARMA K, ARORA A, *et al.* Review of Supercapacitors: Materials and Devices[J]. *J Energy Storage*, 2019, **21**:801-825. DOI: 10.1016/j.est.2019.01.010.
- [4] POIZOT P, GAUBICHER J, RENAULT S, *et al.* Opportunities and Challenges for Organic Electrodes in Electrochemical Energy Storage[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(14): 6490-6557. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00482.
- [5] LARCHER D, TARASCON J M. Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage[J]. *Nat Chem*, 2015, **7**(1): 19-29. DOI: 10.1038/nchem.2085.
- [6] WANG C Y, LIU T, YANG X G, *et al.* Fast Charging of Energy-dense Lithium-ion Batteries[J]. *Nature*, 2022, **611** (7936): 485-490. DOI: 10.1038/s41586-022-05281-0.
- [7] LOGAN E R, DAHN J R. Electrolyte Design for Fast-

- charging Li-ion Batteries[J]. *Trends Chem*, 2020, **2**(4): 354–366. DOI: 10.1016/j.trechm.2020.01.011.
- [8] DING X B, ZHOU Q F, LI X D, *et al.* Fast-charging Anodes for Lithium Ion Batteries: Progress and Challenges [J]. *Chem Commun*, 2024, **60**(18): 2472–2488. DOI: 10.1039/D4CC00110A.
- [9] TOMASZEWSKA A, CHU Z Y, FENG X N, *et al.* Lithium-ion Battery Fast Charging: A Review[J]. *eTransportation*, 2019, **1**: 100011. DOI: 10.1016/j.etrans.2019.100011.
- [10] LOBO K, MOOLAYADUKKAM S, VISHWANATHAN S, *et al.* Solution-processed MoS₂-expanded Graphite as a Fast-charging Anode for Lithium-ion Batteries[J]. *Chem*, 2025, **20**(5): e202401044. DOI: 10.1002/asia.202401044.
- [11] AHMED S, BLOOM I, JANSEN A N, *et al.* Enabling Fast Charging-A Battery Technology Gap Assessment [J]. *J Power Sources*, 2017, **367**: 250–262. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.055.
- [12] ZHU Z L, LI Y, JI J, *et al.* Taming the Ion-dipole Interaction via Rational Diluent Selection for Low-temperature Li-metal Batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, **64**(15): e202423940. DOI: 10.1002/anie.202423940.
- [13] XU R Z, HU A J, WANG Z, *et al.* Tailoring Anion-dominant Solvation Environment by Steric-hindrance Effect and Competitive Coordination for Fast Charging and Stable Cycling Lithium Metal Batteries[J]. *J Energy Chem*, 2025, **105**: 35–43. DOI: 10.1016/j.jechem.2025.01.038.
- [14] ZAGHIB K, GOODENOUGH J B, MAUGER A, *et al.* Unsupported Claims of Ultrafast Charging of LiFePO₄ Li-ion Batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, **194**(2): 1021–1023. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.05.043.
- [15] NIU M, DONG L W, YUE J P, *et al.* A Fast-charge Graphite Anode with a Li-ion-conductive, Electron/Solvent-repelling Interface[J]. *Angew Chem*, 2024, **136**(21): e202318663. DOI: 10.1002/ange.202318663.
- [16] CHEN X, YU H. A Computational Review on Localized High-concentration Electrolytes in Lithium Batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2024, **11**(23): e202400444. DOI: 10.1002/celec.202400444.
- [17] ZHAO J T, SONG C Y, LI G X. Fast-charging Strategies for Lithium-ion Batteries: Advances and Perspectives[J]. *ChemPlusChem*, 2022, **87**(7): e202200155. DOI: 10.1002/cplu.202200155.
- [18] SUN C C, JI X, WENG S T, *et al.* 50C Fast-charge Li-ion Batteries Using a Graphite Anode[J]. *Adv Mater*, 2022, **34**(43): 2206020. DOI: 10.1002/adma.202206020.
- [19] LIU Y K, ZHAO C Z, DU J, *et al.* Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-ion Batteries[J]. *Small*, 2023, **19**(8): 2205315. DOI: 10.1002/sml.202205315.
- [20] MANTHIRAM A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, **2**(3): 176–184. DOI: 10.1021/jz1015422.
- [21] LIU L, SHADIKE Z, CAI X Y, *et al.* Regulating the Solvation Structure of an Acetonitrile-based Electrolyte for Li/NMC811 Batteries Cycled at Low Temperature [J]. *J Mater Chem A*, 2024, **12**(12): 6947–6954. DOI: 10.1039/D3TA07347E.
- [22] YANG D Y, WATANABE M, TAKAGAKI A, *et al.* High Voltage and Capacity Dual-ion Battery Using Acetonitrile-aqueous Hybrid Electrolyte with Concentrated LiFSI-LiTFSI[J]. *J Electrochem Soc*, 2022, **169**(12): 120516. DOI: 10.1149/1945-7111/acaad1.
- [23] YAMADA Y, FURUKAWA K, SODEYAMA K, *et al.* Unusual Stability of Acetonitrile-based Superconcentrated Electrolytes for Fast-charging Lithium-ion Batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(13): 5039–5046. DOI: 10.1021/ja412807w.
- [24] ZHANG Y P, LI S Y, SHI J K, *et al.* Revealing the Key Role of Non-solvating Diluents for Fast-charging and Low Temperature Li-ion Batteries[J]. *J Energy Chem*, 2024, **94**: 171–180. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.02.059.
- [25] EFAW C M, WU Q S, GAO N, *et al.* Localized High-concentration Electrolytes Get More Localized through Micelle-like Structures[J]. *Nat Mater*, 2023, **22**(12): 1531–1539. DOI: 10.1038/s41563-023-01700-3.
- [26] YAMADA Y, USUI K, CHIANG C H, *et al.* General Observation of Lithium Intercalation into Graphite in Ethylene-carbonate-free Superconcentrated Electrolytes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(14): 10892–10899. DOI: 10.1021/am5001163.
- [27] LIU X, YIN L, REN D S, *et al.* In Situ Observation of Thermal-driven Degradation and Safety Concerns of Lithiated Graphite Anode[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 4235. DOI: 10.1038/s41467-021-24404-1.
- [28] 张立恒, 谢朝香, 罗英, 等. 高浓度电解液用于锂电池的进展[J]. *电池*, 2020, **50**(3): 284–288. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2020.03.019.
- [29] ZHANG L H, XIE C X, LUO Y, *et al.* Progress in High Concentration Electrolyte Applied in Lithium Battery[J]. *Battery Bimon*, 2020, **50**(3): 284–288. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2020.03.019.
- [30] YUAN Z Y, CHEN A N, LIAO J Y, *et al.* Recent Advances in Multifunctional Generalized Local High-concentration Electrolytes for High-efficiency Alkali Metal Batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, **119**: 109088. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.109088.
- [31] YU Z, ZHANG J J, LIU T T, *et al.* Research Progress and Perspectives of Localized High-concentration Electrolytes for Secondary Batteries[J]. *Acta Chim Sinica*, 2020, **78**(2): 114. DOI: 10.6023/a19100385.