
摘 要

金属锂作为一种理想的锂电池负极材料，因其具有高理论比容量和低负极电位等优点，而受到人们广泛关注。然而，锂金属与液体电解质之间会发生不良反应，锂离子在负极上沉积不均匀，导致锂枝晶生长，降低了锂金属电池的安全性能。因此本文研究了一种复合固态电解质，能够原位优化固态电解质界面（SEI），构建稳定的氟化和氮化界面，从而达到稳定锂金属沉积的效果。

本文通过 1,3-二氧戊环（DOL）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）和聚环三磷腈-三聚氰胺（PZM）的聚合，构建了一种富氟和富氮的复合固体电解质（CSE）。FEC 和 PZM 含有丰富的氟化链和氮化链，可在循环过程中形成 LiF、Li₃N 等组分，原位构建稳定的 SEI。这种策略可以实现 LiF 和 Li₃N 基 SEI 保护层的优势互补，显著增强界面稳定性，抑制锂金属阳极与电解质发生有害副反应。因此，CSE 表现出高离子电导率和宽电化学窗口，使得 Li | Li 对称电池具有优异的循环稳定性，且 LiFePO₄ | Li 电池表现出良好的长期循环稳定性。这项工作为通过分子设计在锂金属表面上原位构建稳定的 SEI，以实现具有长期循环稳定性的锂金属电池提供了新的途径。

关键词：锂金属电池；锂枝晶；复合固体电解质；氟氮协同；PDOL

Abstract

Lithium metal is an ideal anode material for lithium-ion batteries and has attracted extensive attention due to its high theoretical specific capacity and low anode potential. However, adverse reactions occur between lithium metal and liquid electrolytes, resulting in uneven deposition of lithium ions on the anode, which leads to dendritic growth and reduces the safety performance of lithium metal batteries. Therefore, this dissertation focus on fabricating a composite solid electrolyte, which can optimize the solid electrolyte interface (SEI) and in situ construct a stable fluorination and nitrogenation interface on the Li metal anode to achieve stable lithium metal deposition.

This dissertation constructs a fluorine-rich and nitrogen-rich composite solid electrolyte (CSE) containing 1,3-dioxolane (DOL), fluoroethylene carbonate (FEC), and polyphosphazene-tripolymerized melamine (PZM). FEC and PZM contain abundant fluorinated and nitrogenated chains, which can form components such as LiF and Li₃N during the cycling process, in situ constructing a stable SEI. This strategy can complement the advantages of LiF and Li₃N-based SEI protective layers, significantly enhance interface stability, and suppress harmful reactions between lithium metal anodes and electrolytes. Consequently, CSE exhibits high ionic conductivity and a wide electrochemical window, the Li | Li symmetric cell shows excellent cycling stability. Furthermore, the LiFePO₄ | Li battery demonstrates good long-term cycling stability. This work provides a new way to achieve lithium metal batteries with long-term cycling stability through molecular design to in situ construct stable SEI on the lithium metal surface.

Key words: Lithium metal battery; Lithium dendrite; Composite solid electrolyte; Fluoro-nitrogen synergy; PDOL

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 录.....	III
1 引 言.....	1
1.1 锂离子电池简介.....	1
1.2 锂金属电池简介及其所面临的问题.....	2
1.3 锂枝晶.....	2
1.4 固态电解质.....	2
1.5 抑制锂枝晶生长的策略.....	3
1.6 聚合物 SEI 研究进展.....	3
1.7 论文选题的意义、研究内容以及主要创新点.....	4
1.7.1 选题的意义.....	4
1.7.2 本文研究的主要内容.....	4
1.7.3 主要创新点.....	4
2 实验部分.....	6
2.1 实验.....	6
2.1.1 原料与试剂.....	6
2.1.2 聚环三磷腈-三聚氰胺 (PZM) 微球的合成.....	6
2.1.3 复合固态电解质的制备.....	6
2.1.4 电池的组装.....	7
2.2 仪器与表征.....	7
2.2.1 红外光谱 (FT-IR).....	7
2.2.2 扫描电子显微镜分析.....	7

2.2.3 离子电导率	7
2.2.4 电化学稳定性	8
2.2.5 锂金属界面的稳定性	8
2.2.6 恒电流充放电	8
3 结果与讨论	9
3.1 PZM 的制备与表征	9
3.1.1 PZM 的制备	9
3.1.2 PZM 微球的表征测试	10
3.2 复合固态电解质的制备	12
3.2.1 CSE 的制备流程	12
3.2.2 PDOL 的反应机理	12
3.3 CSE 膜的扫描电镜 SEM 图	13
3.4 CSE 的 FT-IR 谱图	14
3.5 CSE 膜的离子电导率	14
3.6 CSE 的电化学窗口 ESW 测试	15
3.7 锂沉积测试	15
3.8 锂电池充放电性能	16
4 结 论	19
参考文献	20
致 谢	22

1 引言

20 世纪以来人类社会高速发展，人们对能源的需求不断增大，然而过度开采化石能源会导致环境污染和能源危机等问题^[1]。为了构建清洁环保、高效节能的能源体系，自党的十九大以来，中国致力于实施“碳达峰、碳中和”的“双碳”战略，并推行化石能源替代计划。由于国际形势的变化、国家政策的扶持和新能源产业的快速发展，如何安全有效地开发和利用可再生能源成为了当今热门的研究课题。

可再生清洁能源在使用时容易受到环境因素的影响，因此需要借助安全高效的储能设备进行转化和储存^[2]。化学电源作为一种高效便捷的储能设备，自问世以来就受到了广泛关注。锂电池由于其便携轻巧、能量密度高等优势，逐渐从众多储能电池中脱颖而出，成为了备受瞩目的储能设备^[3]。

1.1 锂离子电池简介

锂离子电池因具有优越循环性能、绿色无污染、易便携等优点自问世以来就备受青睐^[4]。自 1991 年索尼首次将其商业化以来^[5]，锂离子充电电池已被广泛应用于现代生活的方方面面，如手机、笔记本电脑等便携设备，以及电动汽车、智能电网等大型电能储存设备。

目前市场上的大部分锂离子电池以易燃易爆的有机液体作为电解液，液态锂离子电池虽然在日常生活中使用范围广泛，但其热安全性是阻碍其发展的重要问题^[6]。例如在交通事故中，当电池或电池组发生碰撞和挤压时，易导致电池隔膜破裂和可燃液态电解液泄露。此外在电池充放电过程中，电池温度可能会升高，当温度达到 70-120 °C 的较高温度时，可能会引起电池破裂，排气和电解液泄露等问题，从而带来安全隐患^[7]。

除此之外，随着科技的发展和人们对环境保护意识的提高，新能源行业环保又清洁的能源电动车逐渐代替传统燃油汽车被越来越多的人选择，然而锂离子电池无法满足电新能源市场发展日益增长的需求。这主要是因为石墨的低理论比容量（372 mAh g⁻¹），作为负极材料它无法为锂电池提供高能量密度，这成为锂离子电池高能设备发展的瓶颈^[8]。因此，开发新一代高能量密度电池系统已成为研究人员的共识。

1.2 锂金属电池简介及其所面临的问题

锂金属电池（LMB）采用锂金属作为负极。金属锂具有低还原电势（ $-3.04\text{ V vs H}^+ / \text{H}_2$ ）和高理论比容量（ 3860 mAh g^{-1} ），且其密度小（ 0.534 g cm^{-3} ），因此具有制造先进电池的潜力，可以作为理想的负极材料^[9]。然而，锂金属阳极长期以来被认为不够安全。在使用过程中，不均匀锂沉积会导致枝晶的形成，存在刺破隔膜并引发爆炸或火灾的风险。此外，大量堆积的死锂也会导致电池循环性能变差和容量逐渐衰退^[10]。因此，为推广锂金属电池的应用，急需解决这些问题。

1.3 锂枝晶

锂枝晶的形成和生长机理涉及到复杂的电化学知识。目前科研学者们提出了多种关于其生长机理的模型，这其中包括空间电荷模型、薄膜生长模型、固体电解质界面层模型、尖端电场生长模型等^[11]。

固体电解质界面层模型是本文讨论的重点。由于锂金属的高电化学活性，当与电解质接触时，就会在表面上形成一层电子绝缘的导锂离子的固体电解质界面层（SEI）^[12]。由于天然 SEI 膜的强度不足以承受金属锂沉积或剥离过程中的膨胀，所以 SEI 的完整性容易受到破坏，导致局部电流分布不均匀，加速锂枝晶的生长。而锂枝晶的生长又会更多锂金属暴露在腐蚀电解质中，如此循环反复使得 SEI 层难以修复愈合，最终导致整个负极结构的恶化。

SEI 层的结构和成分较为复杂，通常由电解液的类型决定。例如 Doron Aurbach 等人^[13]在碳酸酯类和 1,3-二氧戊环类电解液中发现，两者的 SEI 化学成分不同。显然，不同的电解液溶剂会造成 SEI 成分的变化，这也为引入电解质添加剂来优化 SEI 功能，从而抑制锂枝晶生长提供了契机。

1.4 固态电解质

液态电解质与金属锂的反应往往会导致不稳定的固体电解质界面（SEI）的形成，这将诱导锂枝晶的生长。锂枝晶的生长严重影响了锂离子电池的循环性能，并存在击穿隔膜和锂离子电池内部短路的风险。固体聚合物电解质（SPE）主要由聚合物基体与锂盐络合而成，具有良好的热稳定性和力学性能，有望从根本上提高锂离子电解质的安全性能。然而，聚合物电解质通常在室温下表现出较低的离子电导率。为此，引入固体填料是常用的聚合物固态电解质改性方式之一^[14]

。填料的路易斯酸碱作用不仅能够降低聚合物基体的结晶度，而且可以促进锂盐的解离，使锂离子快速传输，从而增加离子电导率，使全固态电池的电化学性能大大提高^[15]。

1.5 抑制锂枝晶生长的策略

传统的锂离子电池采用液态电解质存在着安全问题，如易漏液、化学不稳定和热不稳定等。使用固态电解质代替液态电解液，可以避免锂金属电池正负极之间的接触，提高电池的安全性能。

目前，常用的抑制锂枝晶生长的方法主要包括以下几种：（1）改善锂负极的结构，构建金属锂与三维支架的复合材料代替传统的二维金属锂，从而缓解锂离子通量，降低局部电流密度。（2）改善电解质组分，原位形成更稳定、均一的 SEI 层，最终达到抑制锂枝晶生长的目的。（3）通过非原位改性，在锂金属表面建立功能层以构建人工 SEI 膜来抑制锂枝晶的形成^[16-19]。

其中构建人工 SEI 膜是在锂金属表面建立功能层，该功能层必须具有一定的物理屏障能力，当金属锂表面涂层的机械强度达到千兆帕斯卡（GPa）级别时，就能对锂枝晶的生长起到抑制作用，从而保护锂金属阳极^[20]。

然而，人工 SEI 膜虽能抑制锂枝晶的蔓延，但外界引入的 SEI 层不能将锂金属阳极表面完全均匀地包覆，因此可能会导致沉积的锂选择性生长，反而会促进锂枝晶的生长。因此，改变电解液的性质、浓度或引入可溶性电解液添加剂来改善电解质组分，在原位优化 SEI 膜，生成稳定的、具有良好锂离子通道的 SEI 膜，以实现锂离子均匀沉积，将成为更具优势的策略。

1.6 聚合物 SEI 研究进展

近年来，研究人员通过开发许多新型有效的电解质添加剂来改善 SEI 膜的组分和性能。常用的电解质添加剂有以下三种：（1）富含无机物 SEI 形成添加剂；（2）富含有机物 SEI 形成添加剂；（3）自修复静电屏蔽效应添加剂^[21,22]。

例如，常用电解质添加剂氟代碳酸亚乙酯（FEC）可以与锂金属反应形成富含 LiF 的 SEI 膜^[23]。另外，LiNO₃ 是一种醚类电解质添加剂^[24]。NO₃⁻可作为氧化剂与多硫化锂和金属锂反应，形成双层 SEI，其中富含 LiN_xO_y 和多硫化物氧化产物。但由于离子扩散阻力大且重复循环过程中持续消耗，LiNO₃ 的有益作用会减弱。周豪慎团队^[25]研制出了高浓度的三盐体系 LiTFSI-LiNO₃-LiFSI，溶剂为醚类。LiTFSI 能有效避免高浓度电解质的聚合，另外 LiNO₃ 和 LiFSI 能够帮助

形成 Li_2O 和 LiF , 进一步富含 $\text{Li}_2\text{O-LiF}$ 的 SEI 层又

能抑制锂枝晶的生长，因此该体系能良好稳定锂金属阳极。张强团队^[26]在含 FSI⁻的电解液中引入少量的 NO₃⁻离子，改变了原有的溶剂化结构，促进 FSI⁻的完全分解并在锂金属负极上形成稳定的 SEI 层。

李驰麟团队^[27]从无枝晶的镁金属电池中受到启发，使用 Mg(TFSI)₂ 作为可溶性电解液添加剂成功改善了锂金属沉积或剥离的电化学行为。除此之外，在研究电解质添加剂的过程中，有多种特殊机制被提出，例如张继广等人^[28]使用低浓度的 CS⁺和 Rb⁺作为碳酸酯类电解液添加剂，并提出了“自愈式静电屏蔽”（SHES）机制，实现了无枝晶锂离子沉积。

1.7 论文选题的意义、研究内容以及主要创新点

1.7.1 选题的意义

为了应对国家“双碳”政策，同时解决目前锂金属电池存在的安全隐患，本研究旨在探究一种复合固态电解质，以解决锂金属电池阳极天然 SEI 膜存在的问题，并在原位优化该膜。1,3-二氧戊环（DOL）和固体颗粒聚环三磷腈-三聚氰胺（PZM）的原位催化聚合效应，成功构建了一种新型复合固态电解质（CSE）薄膜，可原位生成富含 Li₃N 和 LiF 的 SEI，在循环过程中显著抑制有害反应，促进离子快速转运，同时稳定锂金属沉积，该膜具有优异的机械性能。该复合固态电解质有效防止锂枝晶的形成，为解决锂金属电池问题提供了一种新的途径。

1.7.2 本文研究的主要内容

采用一步沉淀法，将三聚氰胺（MA）与六氯环三磷腈（HCCP）在二甲基亚砷（DMSO）和三乙胺（TEA）的混合溶液中聚合，形成聚环三磷腈-三聚氰胺（PZM）微球。该含有丰富氮元素的共聚物可在循环过程中原位形成富集 Li₃N 的 SEI。

将合成的 PZM 与 1,3-二氧戊环（DOL）和氟代碳酸乙烯酯（FEC）作为先驱液，六氟磷酸锂（LiPF₆）作为催化剂，在 PE 商业隔膜表面合成 PDOL/PZM 复合固态电解质。并研究此复合固态电解质（CSE）膜的结构与形貌、循环寿命、电化学稳定性以及充放电循环稳定性。

1.7.3 主要创新点

固态聚合物电解质因其良好的切削加工性、界面相容性以及安全性，近年来受到广泛关注。液态单体原位引发形成长链聚合物是改善固态电解质（SE）与电极界面接触的有效方法。典型的液态 1,3-二氧戊环（DOL）能够在 LiPF₆

作为催化剂的条件下,通过触发聚合将聚合形成固态或凝胶态的长链 PDOL,这不仅能有效提高电解质的电化学稳定窗口,还能避免电解质分解失效。同时,由于 PDOL 与锂阳极具有良好的界面相容性,固体或凝胶型 PDOL 电解质可以有效保护锂电池负极,增强电池的循环性能。

目前已经证明,在锂金属表面构建富氟 SEI 能够有效稳定界面、抑制锂枝晶的生长。FEC 可以提供氟化组分形成含 LiF 的 SEI,将其添加到电解质中,能够增强锂金属电池中的沉积行为。然而,富含 LiF 的 SEI 存在离子电导率低(10^{-9} - 10^{-14} S cm⁻¹)的问题,这会影响锂金属电池的电化学性能^[29]。

因此,此工作引入了富含氮元素和磷元素的高交联有机-无机杂化聚合物聚三聚氰胺 PZM 微球,此填料具有大量孤对电子的氮(N)作为路易斯碱基,可以捕获锂离子,形成亲锂位点,提高电沉积的稳定性。填料的加入不仅可以使锂盐的进一步解离,利于锂离子的传导,而且也可以降低聚合物的玻璃化转变温度 T_g 和聚合物链的结晶度(聚合物链的局部结构发生改变)。此外,填料中的氮元素与锂金属反应会生成氮化锂(Li₃N)和 LiN_xO_y 等氮化物,表现出极高的离子电导率(高达 10^{-3} S cm⁻¹),这可以在 SEI 中构建更快的离子迁移通道,从而增强了电镀稳定性的动力学^[30]。

因此本文设计了一种 PDOL/PZM 复合固态电解质(CSE),这种简单有效的高性能 CSE 的制备将有助于加速固态电池的商业化应用。

2 实验部分

2.1 实验

2.1.1 原料与试剂

表 2-1 实验试剂

试剂	规格
六氯环三磷腈 (HCCP)	AR
三聚氰胺 (MA)	AR
二甲基亚砷 (DMSO)	AR
三乙胺 (TEA)	AR
1,3-二氧戊环 (DOL)	AR
氟代碳酸乙烯酯 (FEC)	AR
无水高氯酸锂 (LiClO ₄)	AR
六氟磷酸锂 (LiPF ₆)	AR

2.1.2 聚环三磷腈-三聚氰胺 (PZM) 微球的合成

采用一步沉淀法合成 PZM 微球。将 17.5 mmol 的三聚氰胺 (MA) 分散于 100 mL 二甲基亚砷 (DMSO) 中，在 40 kHz、50 W 的超声浴下完全溶解，然后将 5.75 mmol 六氯环三磷腈 (HCCP) 和 1.4 mL 三乙胺 (TEA) 加入到上述溶液中混合均匀。然后，向上述溶液中注入氮气，在 90 °C (油浴条件下) 持续搅拌 10 h 以上，获得聚环三磷腈-三聚氰胺 (PZM) 微球粗产品。得到的粗产品经 DMSO 和蒸馏水多次纯化后，去除其中残余的反应物，80 °C 干燥 24 h 后得到产物 PZM。

2.1.3 复合固态电解质的制备

采用液体浇铸法制备复合固态电解质（CSE）膜。将 DOL 和 30 wt%（相对于 DOL 单体）的氟代碳酸乙烯酯（FEC）混合到 1 M LiClO₄ 中，再向混合液中加入 5 wt%（相对于 DOL 单体的质量）的固体颗粒 PZM，超声并搅拌 40 分钟，直到所有组分均匀分散。之后于手套箱内向混合液中再加入 1 wt%（相对于 DOL 单体的质量）的 LiPF₆ 作为催化剂，得到前驱液。调节前驱液中 PZM 的比例，按照 0.5 %、1 % 的不同质量比，得到不同的前驱液。将其大力搅拌 20 分钟后，将 2 mL 该溶液均匀地覆盖在模具底面上，然后用在前驱液中浸泡过的聚乙烯（PE 商业隔膜覆盖。去除气泡后，将 3 mL 前驱液均匀滴铸在 PE 表面。约 20 min 后即可获得无流动液体的电解质膜，再将此膜再放置 24 h，以增强剩余 DOL 单体的聚合，最终得到固体电解质膜。这整个制备过程是在一个充满氩气的手套箱中进行的，水和氧气的含量都小于 0.1 ppm。

2.1.4 电池的组装

将电极材料碳黑（10 wt%）、PVDF（10 wt%）和 LFP（80 wt%）在室温下研磨混合均匀并将其溶于 NMP 中。搅拌 4 h 后得到正极浆液，并用刮刀将其均匀涂于铝箔上，在 80 °C 下真空干燥 24 h。然后使用切片机将铝箔打孔成圆形正极片（直径为 16 mm），并置于手套箱中保存。最后将正极材料与复合固体电解质薄膜等材料组装成 CR2032 扣式电池。

2.2 仪器与表征

2.2.1 红外光谱（FT-IR）

三种待测样品：将少量 PZM 同溴化钾以一定比例共同在研钵中研磨后压片；复合固体电解质薄膜；以及将 DOL 液体涂抹在一定量溴化钾研磨压片后得到的薄膜表面上。采用德国 Bruker 公司 Equinox55 型傅里叶变换红外光谱仪表征其化学结构和组成。测试条件是：扫描范围 4000-400 cm⁻¹，其分辨率为 4 cm⁻¹。

2.2.2 扫描电子显微镜分析

利用场发射扫描电子显微镜（FE-SEM，Hitachi SU8010），观察分析 CSE 膜表面和截面以及固体颗粒 PZM 的图像。

2.2.3 离子电导率

将 CSE 膜放置于两个对称不锈钢片（Stainless Steel，SS）之间。采用交流阻抗法（EIS），用荷兰 Eco Chemie PGSTAT302N 电化学工作站所测定。在

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/708066002103006054>