第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20260740

电镀的启发：用于无枝晶锂金属负极的平整添加剂

赵健名[1,2]，余 瑾[1,2]，雷成俊[1,2]，马文娇[1,2]，梁 宵[1,2]

(1. 化学生物传感全国重点实验室，长沙 410082；2.湖南大学化学化工学院，长沙 410082)

摘 要：近年来，锂金属负极因有望提升电池的能量密度而重获关注。然而，由于锂枝晶生长引起的严重安全问题和循环不稳定性，极大地阻碍了其实际应用。在此提出一种受电镀启发的双添加剂协同策略，利用 N,N'-二乙基硫脲(DTHU)和十二烷基三甲基铵阳离子(DTA^+)调控 Li^+的溶剂化鞘层和沉积行为。结果显示，DTA^+可以吸附在电极表面的凸起处以抑制尖端效应，而 DTHU 可被吸引至凹陷处以加速 Li^+沉积。该策略成功避免了因尖端效应或单一添加剂在高电流密度下引起的枝晶生长，促进了 Li^+的均匀沉积，并诱导形成了富 LiF 的固态电解质界面(SEI)。使用上述双添加剂的 Li || Li 对称电池表现出超过 1500 h 的长循环寿命，并在 1.0 $mA·cm^{-2}$ 电流密度、容量为 2.0 $mA·h·cm^{-2}$ 时保持小于 80 mV 的低过电位。此外，组装的 Li || $Li_4Ti_5O_{12}$ 全电池在 1.0 C 条件下可稳定循环 500 次。这一策略有望促进高性能锂金属电池的发展。

关键词：锂金属负极；锂枝晶；电镀；电解液添加剂；固态电解质界面
中图分类号：O646　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0122–11
网络出版时间：2025–12–08

锂金属负极(LMAs)因拥有高的理论容量(3860 $mA·h·g^{-1}$)和低的氧化还原电位(−3.04 V *vs*.标准氢电极)，被视为锂二次电池的“圣杯”[1−2]。已经有研究证明，锂金属电池(LMBs)可以实现大于 500 $W·h·kg^{-1}$ 的超高能量密度，显著高于主流锂离子电池(LIBs)[3−4]。然而，它们的实际应用受到了锂枝晶生长和低库仑效率(CE)的严重制约，这主要源于不规则的电镀行为和高费米能级特性[5]。到目前为止，科研人员已经提出了许多策略来应对这些障碍，如人工固体电解质界面层(SEI)、固态电解质、电解液改性、三维支架/载体等[6−14]。在所有这些策略中，利用添加剂改性电解液被认为是一种在实际应用中较为简便且有效的策略[15−17]。

通常大多数添加剂的主要功能是构建稳定的 SEI 或抑制尖端效应。例如，由于电极间隙的扩散速率不同，抑制剂更倾向于在电极表面的凸起处形成障碍，使得 Li^+更容易在凹陷处沉积，从而形成平滑的锂金属负极[18−19]。在此背景下，季铵盐、$CsPF_6$ 和 $RbPF_6$ 被引入电解液作为抑制剂，以抑制锂枝晶的生长[20−21]。不幸的是，在高电流密度下，抑制剂也会由于近电极表面的强大静电场而沉积在凹陷处或负极表面，从而大大削弱其抑制效果。此外，还需要考虑抑制剂在大规模应用中的高成本。因此，如何充分利用抑制剂实现无枝晶锂金属负极仍然是一个紧迫且具有重要意义的问题。

由于锂枝晶生长主要是由 Li^+沉积不均引起的，我们可聚焦于加速 Li^+在负极表面凹陷处的沉积。理论上，这种方法将产生与抑制剂相同的效果，二者均能通过改善 Li^+沉积的均匀性来抑制锂枝晶生长。考虑到传统电镀过程和锂沉积过程都涉及电解液中金属阳离子的还原反应，成熟的电镀技术或许能够有效抑制锂枝晶生长。在传统电镀工艺中，通常会使用活化剂来提高金属离子在基底表面凹陷处的沉积速率，从而获得理想且高质量的金属沉积层。目前广泛应用的活化剂是以二硫化物或末端磺酸基为特征的短碳链巯基化合物，例如 R1-S-S-R2 化合物、有机硫化物、聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)、硫脲(THU)、苄叉丙酮等，

收稿日期：2025–10–09。　修订日期：2025–10–17。
基金项目：国家自然科学基金(22479043)；湖南省自然科学基金重点项目(2025JJ30005)；湖南省科技创新计划资助(2025RC1028)。
第一作者：赵健名(2002—)，男，硕士研究生；
余 瑾(1998—)，女，硕士。
通信作者：梁 宵(1985—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–10–09.　**Revised date:** 2025–10–17.
First author: ZHAO Jianming (2002–), male, Master candidate.
YU Jin (1998–), female, Master.
E-mail: zhaojianming@hnu.edu.cn; 2582257846@qq.com
Correspondent author: LIANG Xiao(1985–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: xliang@hnu.edu.cn

它们具有制备工艺简单且成本低的优点[22]。其中，N,N'-二乙基硫脲(DTHU)是一种性能优异的电镀用活化剂，它可以吸附在金属表面，通过超填充的平整效应促进自下而上的阳离子生长[23]。目前，很少有将电镀活化剂用于锂金属负极的报道。而将电镀活化剂与尖端效应抑制剂结合以调节 Li^+ 的沉积行为，可能是实现高性能锂金属负极的有效途径。

在此，受电镀工艺的启发提出一种双添加剂协同策略来调控 Li^+的沉积行为，通过将 DTHU 活化剂与十二烷基三甲基铵阳离子(DTA^+)抑制剂相结合实现，如图 1a 所示。该策略成功避免了高电流密度下因尖端效应(图 1b)或单一添加剂局限性(图 1c 和图 1d)而引起的枝晶生长，从而获得平整的锂负极表面(图 1e)。研究结果表明，双添加剂的引入改变了 Li^+的溶剂化结构，并进一步促进了富含 LiF 的 SEI 形成，从而显著提升了锂负极的电化学性能。对应的 Li ‖ Li 对称电池在 1.0 $mA·cm^{-2}$、2.0 $mA·h·cm^{-2}$ 条件下表现出 1500 h 的稳定沉积/剥离性能，并维持小于 80 mV 的低过电位。此外，基于双添加剂电解液构筑的 Li ‖ $Li_4Ti_5O_{12}$(LTO)全电池在 1.0 C 倍率下可稳定循环 500 圈。由此可见，本工作提出的双添加剂策略为进一步优化锂金属负极电解液的设计提供了新的思路和启示。

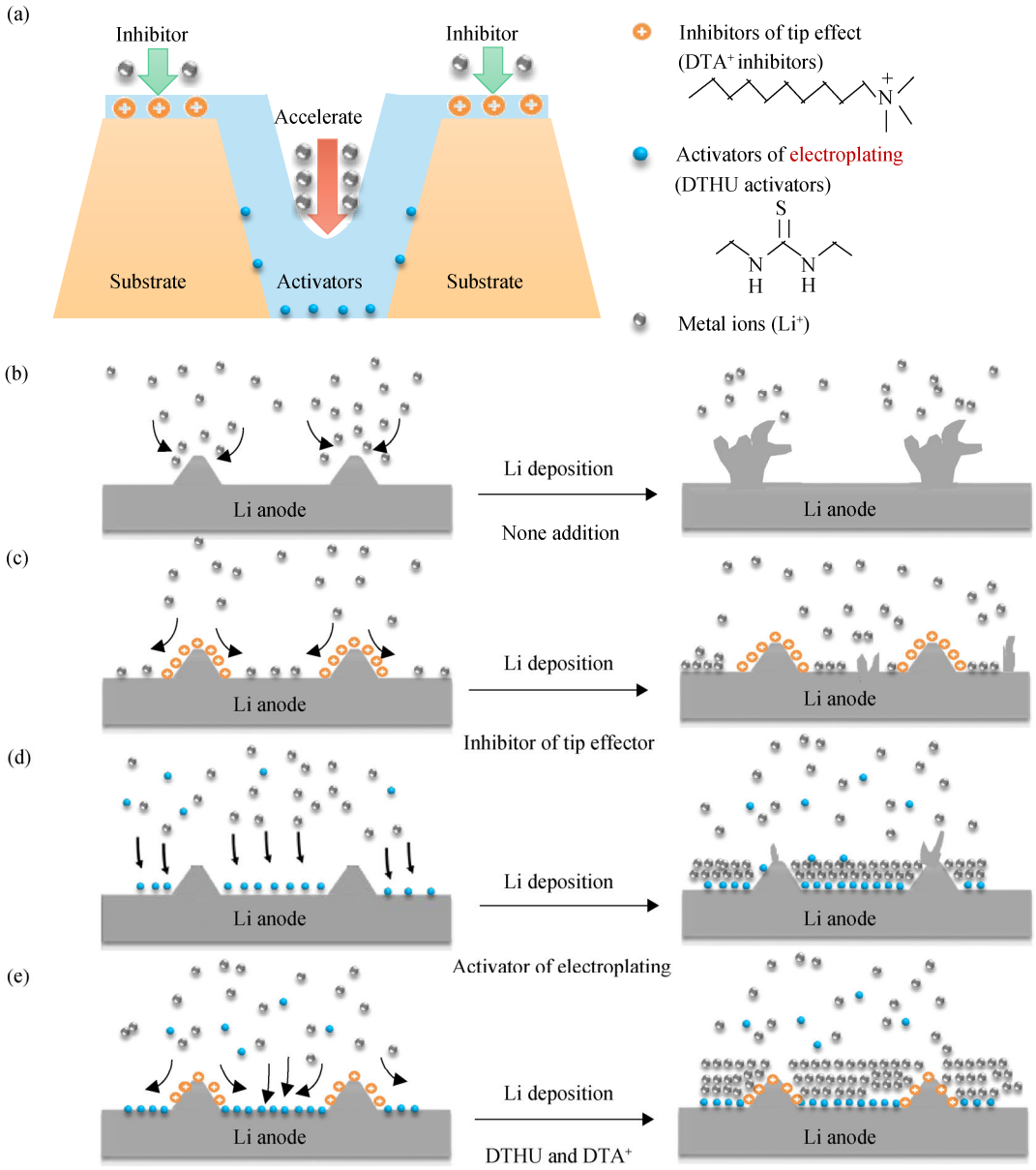


图 1　不同电解液中 Li^+沉积示意图

Fig. 1　Illustration of effects of different electrolytes on Li ion deposition

1 实验

1.1 电解液配制

空白醚电解液通过将 1.0 mol/L 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI，纯度 99.8%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)溶解于 1,3-二氧戊环(DOL，纯度 99.8%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和 1,2-二甲氧基乙烷(DME，纯度 99.8%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)(体积比为 1:1)中制备。空白碳酸酯电解液为 1.0 mol/L $LiPF_6$(纯度 99.8%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)溶解于碳酸乙烯酯(EC，纯度 99.8%，苏州多多化学科技有限公司)和碳酸二甲酯(DMC，纯度 99.8%，苏州多多化学科技有限公司)(体积比 1:1)的混合溶剂中。对照电解液通过在基础电解液中加入 0.01 mol/L DTABr (纯度 99%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)或/和 0.10 mol/L DTHU (纯度 98%，上海麦克林生化科技股份有限公司)配制而成。

1.2 电池组装和电化学测试

使用 CR2032 扣式电池在武汉市蓝电子股份有限公司生产的 LAND(CT2001A)电化学测试系统上进行电池性能测量。所有 CR2032 扣式电池均在手套箱(H_2O < 0.0001%，O_2 < 0.0001%，均为体积分数)中组装。对称电池测试：使用 40 μL 电解液进行长期的沉积/剥离恒电流测试，电流密度分别为 0.5、1.0、2.0、3.0 mA·cm^{-2} 和 4.0 mA·cm^{-2}。库仑效率测试：电池由铜箔和锂箔组装，然后在 0.5 mA·cm^{-2} 的电流密度下进行测试。对于 Li || LTO 全电池的测试，正极通过将 LTO、导电炭黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)[溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中]按质量比 8:1:1 混合，在室温搅拌形成浆料。随后，将浆料涂覆在铝箔上并在真空下干燥。使用美国 Gamry 公司生产的电化学工作站(Interface 1010)研究了电化学阻抗谱(EIS)，振幅为 5 mV，频率范围为 10 mHz 至 100 kHz。利用阻抗法获得了微分电容–电位曲线。测量均在频率为 1 kHz、单一振幅为 5 mV 的条件下进行，电压范围为−0.5~2.0 V，扫描速率为 10 mV/s。

1.3 计算方法

所有分子动力学(MD)模拟均在 Forcite 模块中完成，采用 COMPASSII力场。库仑相互作用通过 Ewald 方法处理，范德华(VDW)相互作用则采用基于原子的计算方法。为了获得合理的相互作用构型，采用了 Smart 算法(包含最速下降、ABNR 和拟牛顿方法)进行几何优化，并设置能量收敛标准为 2.0 × 10^{-5} kcal/mol、位移收敛标准为 1.0 × 10^{-5} Å，以获得全局最低能量构型。为进一步平衡模型，体系在常温常压条件(298.15 K，1 个大气压)下采用 NPT 系综进行 200 ps 弛豫。在模拟过程中，温度和压力分别通过 Nose 恒温器和 Berendsen 等压算法控制。完成平衡后，在恒定宏观正则系统(NVT)下继续运行 500 ps，以获取可靠数据。在界面模型的构建中，首先对含有凹坑的锂金属表面充分弛豫，然后将电解质合理地与锂表面复合。

2 结果与讨论

2.1 双添加剂的吸附行为及作用机制

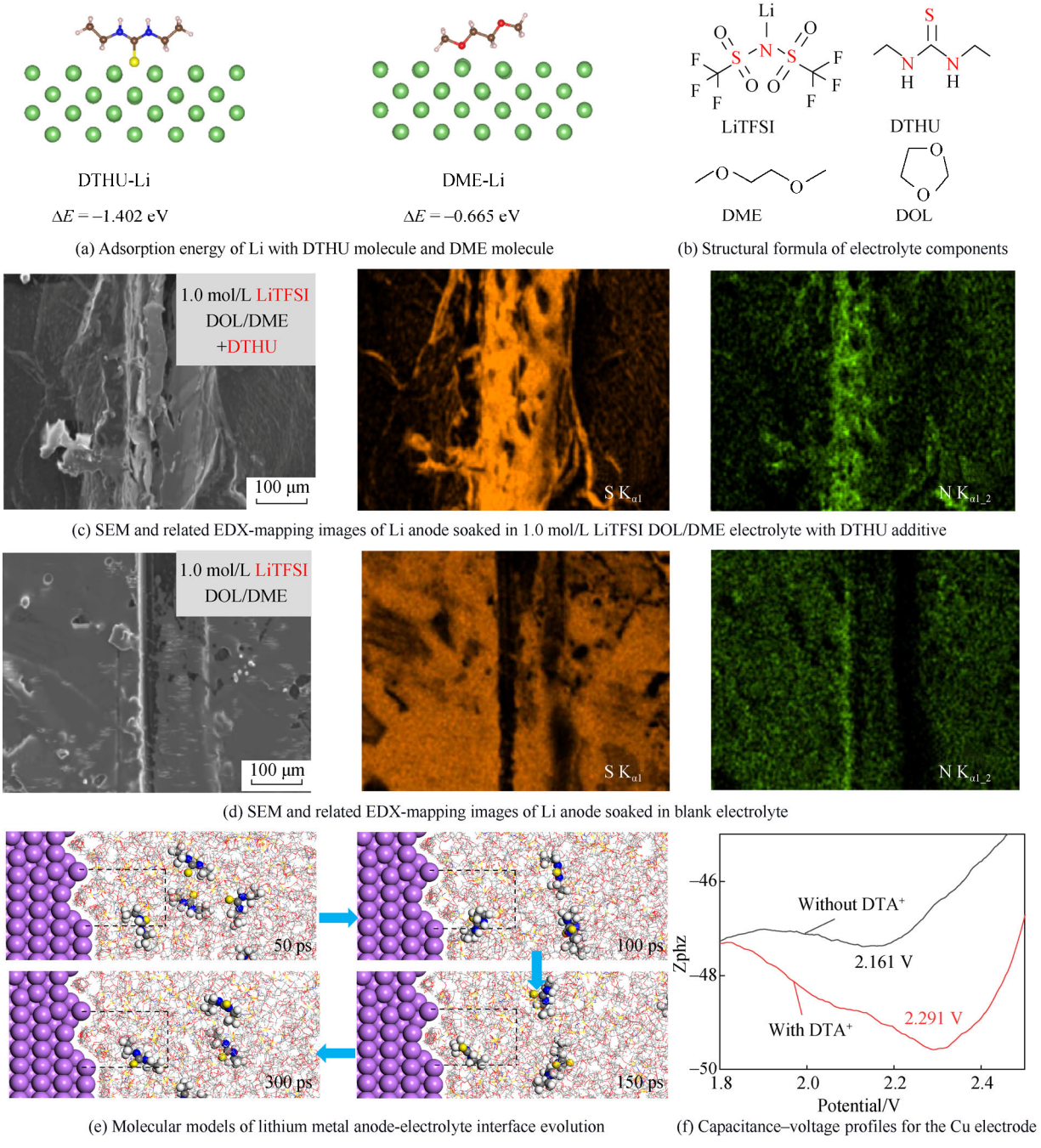
由于电镀添加剂的整平机制主要基于其在金属表面的吸附作用，因此本工作首先考察了其在锂金属表面的吸附行为。采用 CASTEP 进行密度泛函理论(DFT)计算，用于解析 DTHU 分子的吸附特性[22]。为进行对比，同时计算了极性分子 DME 的吸附情况。结果表明，DTHU 与 DME 在锂金属表面的吸附能分别为−1.402 eV 和−0.665 eV(图 2a)。这一结果说明，尽管在电解液中溶剂分子 DME 的含量远高于添加剂 DTHU，但 DTHU 分子更容易被吸附在锂金属表面。

进一步利用能量色散 X 射线光谱元素分布图(EDS-mapping)对 DTHU 的吸附行为进行表征。如图 2b 所示，DTHU 与 LiTFSI 分子均含有丰富的 S 和 N 元素。为探究 DTHU 分子是否会优先吸附于锂负极表面的凹陷区域，在测试前对锂金属箔进行机械刻划以形成沟槽，随后将其浸泡于含有 DTHU 添加剂的电解液(1.0 mol/L LiTFSI 的 DOL/DME 溶液)中约 30 s。经 DOL/DME 溶剂清洗后，EDS-mapping 结果显示凹陷表面上的 S 与 N 元素分布明显多于平坦区域(图 2c)。相比之下，将锂箔浸泡于不含 DTHU 的空白电解液时，其 S 与 N 元素在金属表面呈均匀分布，而非集中于凹陷部位(图 2d)。这表明 DTHU 分子更倾向于吸附在锂金属的凹陷表面。

通过分子动力学模拟研究了随时间演化的锂金属负极/电解液界面行为(50 ~ 300 ps)(图 2e)。在初始阶段(0 ~ 50 ps)，双添加剂体系的能量逐渐下降，并且在 50 ps 时 DTHU 分子距离锂负极的凹陷区域较远。进入平衡阶段(50 ~ 300 ps)后，体系能量保持稳定，在约 100 ps 时 DTHU 分子逐渐靠近锂负极的凹陷表面。随着平衡过程的进行，主要参与吸附的 S 原子在 300 ps 时发生翻转并朝向锂负极表面。这些结果表明，DTHU 分子在锂金属凹陷区域附近能量

更低、更为稳定。

为阐明 DTA^+对负极的影响，采用交流伏安法(ACV)对其阳离子吸附行为进行了研究。ACV 测试用于表征 Cu 电极上的电容行为，其中电容–电位关系由 ACV 测试结果中的虚部阻抗计算得到。零电荷电位(PZC)用于描述金属/电解液界面上的电荷平衡状态，其对应于电容–电位曲线中的最小值[24−25]。随着 DTA^+的引入，PZC 由 2.161 V 移动至 2.291 V(*vs.* Li^+/Li)，表明具有较大离子半径的 DTA^+能够吸附在电极表面(图 2f)。



(a) Adsorption energy of Li with DTHU molecule and DME molecule　(b) Structural formula of electrolyte components

(c) SEM and related EDX-mapping images of Li anode soaked in 1.0 mol/L LiTFSI DOL/DME electrolyte with DTHU additive

(d) SEM and related EDX-mapping images of Li anode soaked in blank electrolyte

(e) Molecular models of lithium metal anode-electrolyte interface evolution　(f) Capacitance–voltage profiles for the Cu electrode

图 2　DTHU 在锂金属负极表面的保护作用

Fig. 2　Protective effect of DTHU on the surface of lithium metal anodes

2.2　双添加剂对 SEI 的结构调控

对于锂金属负极而言，SEI 的物理和化学特性在其电化学性能中起着至关重要的作用[26]。为揭示 2 种添加剂对 SEI 形成的影响，对不同电解液条件下组装的 Li||Li 对称电池在 1.0 $mA·cm^{-2}$ 循环 20 圈后形成的 SEI 进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析。

在空白醚电解液中，所得 SEI 的 Li 1s 光谱(图 3a)显示其主要由 Li_2CO_3 和 LiOH 等无机化合物组成。这类 SEI 层通常表现出离子电导率低、结构脆弱以及与金属基底结合能力差等缺陷。当分别向电解液中加入 DTA^+或 DTHU 时，Li_2CO_3 的含量略有下降(图 3b 和图 3c)。但当电解液中同时引入 DTHU 和 DTA^+后，SEI 层的主要含锂组分转变为 LiF(图 3d)。从 F 1s 光谱对比中也能发现双添加剂电解液中 LiF 的含量显著高于其余 3 组对照体系(图 3e~图 3h)。这一结果表明，DTHU 与 DTA^+的协同效应有助于在醚系电解液中稳定锂金属负极。此外，如图 3i 所示，SEI 层的 EDX 分析结果表明，引入 DTHU 与 DTA^+双添加剂后，层中 F、S、N 元素的含量比例显著增加，这意味着生成了更多的无机组分，从而形成了具有更高离子电导率的 SEI。整平型添加剂 DTHU 通过改变 Li^+的溶剂化结构，影响了 SEI 的组成与性质。

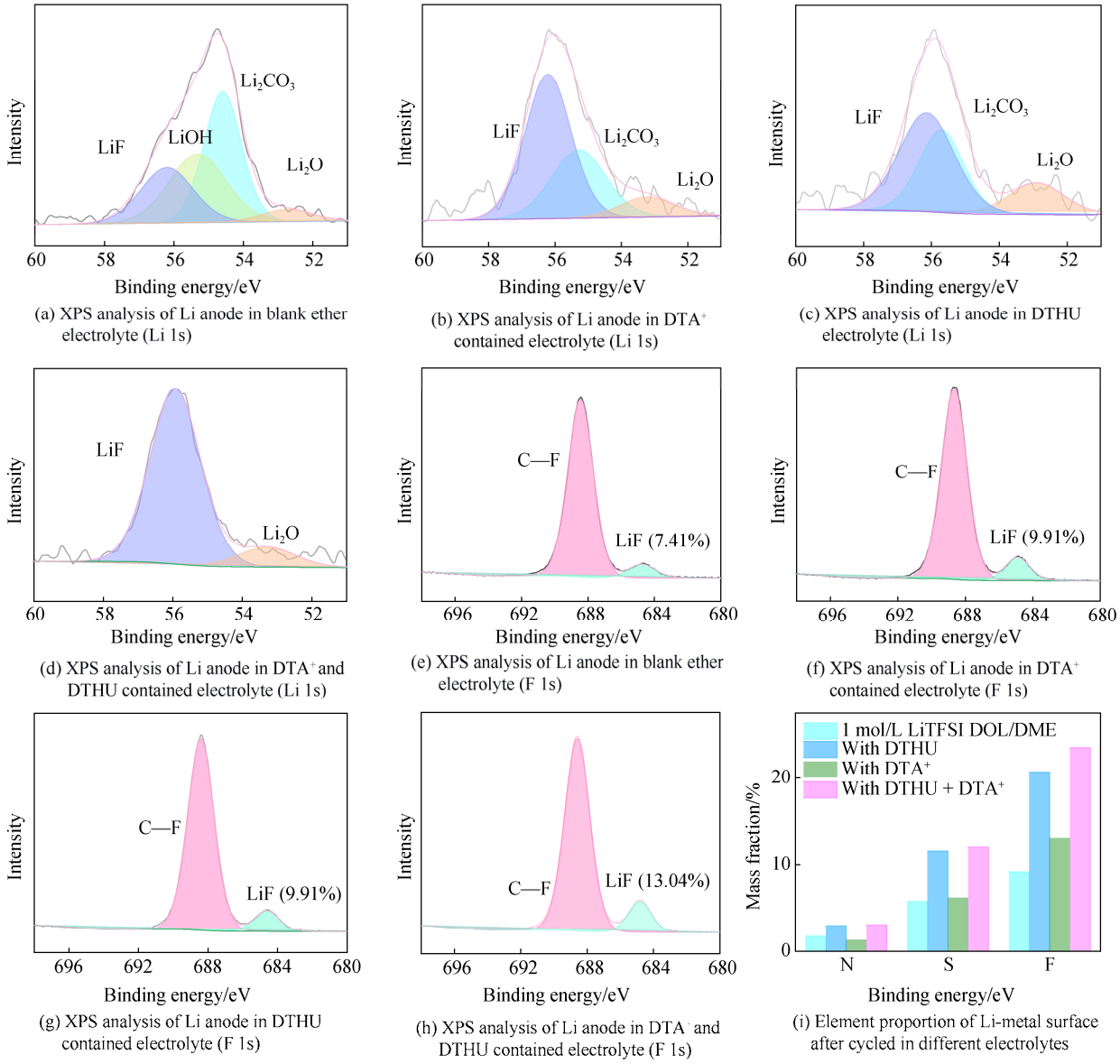
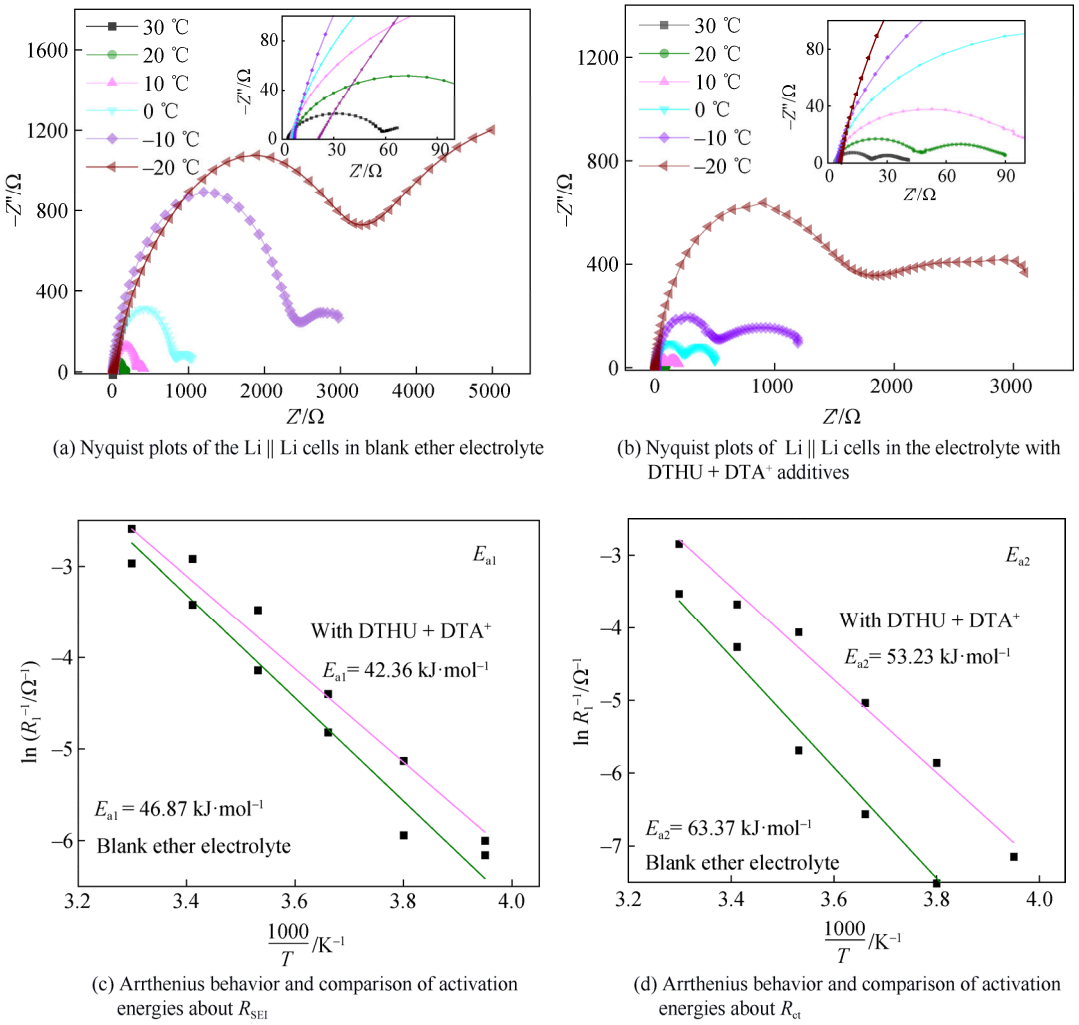


图 3 不同电解液中锂负极的 XPS 分析以及循环后 Li 金属表面的元素比例

Fig. 3 XPS analysis of Li anode in different electrolyte systems and the element proportion of Li-metal surface after cycled

Abe 曾报道，Li^+通过 SEI 的迁移过程及电荷转移过程与温度密切相关，并通过电化学阻抗谱实验得到了验证。在本工作中，通过拟合 Li||Li 对称电池 EIS 曲线中 2 段分离的半圆，获得了 Li^+的活化能(E_a)(图 4a 和图 4b)[28]。结果表明(图 4c 和图 4d)，E_{a1} 与 E_{a2} 均符合 Arrhenius 定律。其中，2 种电解液中 E_{a1} 的数值近似，表明 Li^+通过 SEI 层的迁移过程无明显差异；而 E_{a2} 代表

Li^+的去溶剂化能，即电荷转移活化能，通常由Li^+的溶剂化鞘结构及 SEI 特性共同决定，被广泛认为是电化学过程中最主要的势垒[29]。在双添加剂引入后，Li^+的 E_{a2} 值由 63.37 $kJ·mol^{-1}$ 降低至 53.23 $kJ·mol^{-1}$，表明 DTHU 的引入改变了Li^+的溶剂化结构。



(a) Nyquist plots of the Li || Li cells in blank ether electrolyte

(b) Nyquist plots of Li || Li cells in the electrolyte with DTHU + DTA^+ additives

(c) Arrthenius behavior and comparison of activation energies about R_{SEI}

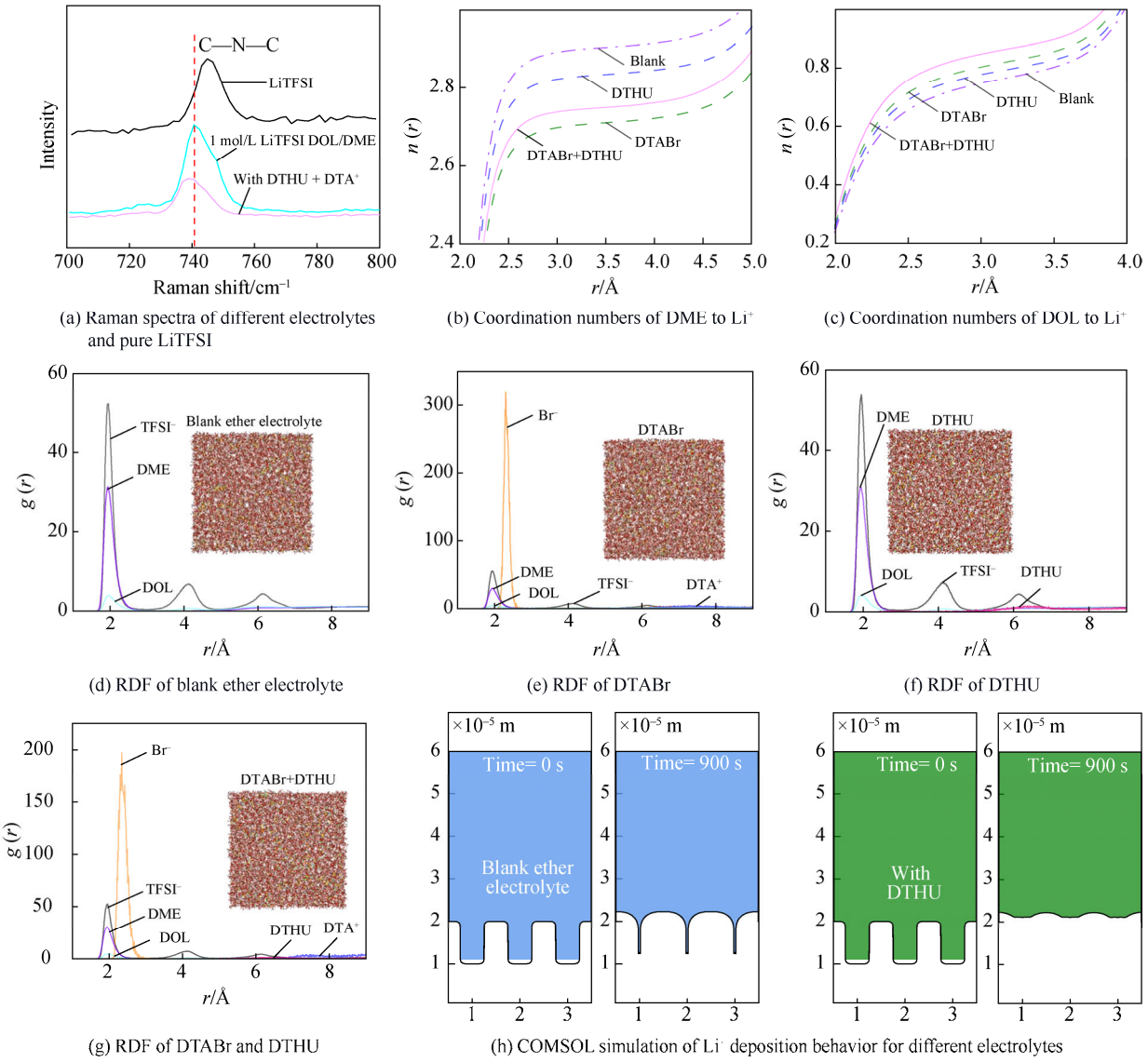
(d) Arrthenius behavior and comparison of activation energies about R_{ct}

图 4　不同电解液中 Li||Li 对称电池的 Nyquist 图及其 Arrhenius 行为

Fig. 4　Nyquist plots and Arrhenius behavior of the Li || Li cells in different electrolytes

为了进一步探究电解液中离子–离子和离子–溶剂的相互作用，对体系进行拉曼光谱测试。结果显示，添加剂引入后，LiTFSI 在拉曼光谱中的 C—N—C 弯曲振动峰出现红移(图 5a)。这是由于 DTHU 与 LiTFSI 之间更强的相互作用导致 LiTFSI 的解离程度提高，意味着体系中更多的离子处于“自由态”，而非形成离子对，从而赋予电解液更优的离子传输动力学特性。

通过分子动力学模拟揭示不同电解液中 Li^+的溶剂化构型变化。图 5b 和图 5c 分别表示不同电解液中 Li^+周围 DME 与 DOL 溶剂分子的配位数。结果显示，DTHU 和 DTABr 添加剂的引入，使得 Li^+与 DME 的配位数降低，与 DOL 的配位数增加。不同电解液的径向分布函数(RDF)进一步揭示了 Li^+–DME、DOL、DTHU、DTA^+、Br^-和 $TFSI^-$之间的配位关系(图 5d~图 5g)。相较于醚类溶剂，DTHU 和 DTA^+与 Li^+的平均距离更长(大于 7.0 Å)，意味着二者并未直接参与 Li^+第一溶剂化鞘的形成。值得注意的是，DOL 在第一配位鞘中的富集有利于形成更加稳定和致密的 SEI 层，这是由于 DOL 在循环过程中能够发生开环聚合反应[30]。之后通过 COMSOL 分析了电极的形变特征，以此探究 DTHU 添加剂对锂金属负极的影响。结果如图 5h 显示，在空白醚电解液中，Li^+的沉积形貌倾向于形成枝晶，但在引入 DTHU 后，显著改善了锂负极表面的不均匀沉积，锂负极表面形貌变得更加光滑平整。



(a) Raman spectra of different electrolytes and pure LiTFSI (b) Coordination numbers of DME to Li^+ (c) Coordination numbers of DOL to Li^+

(d) RDF of blank ether electrolyte (e) RDF of DTABr (f) RDF of DTHU

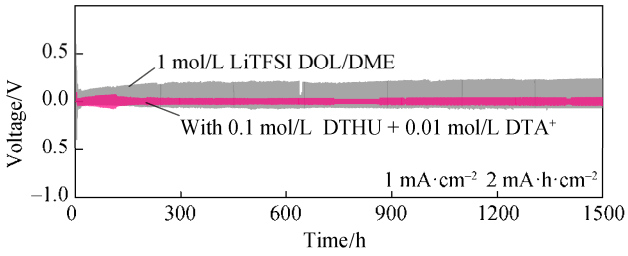
(g) RDF of DTABr and DTHU (h) COMSOL simulation of Li^+ deposition behavior for different electrolytes

图 5 Raman 及计算模拟不同电解液中 Li^+溶剂化结构

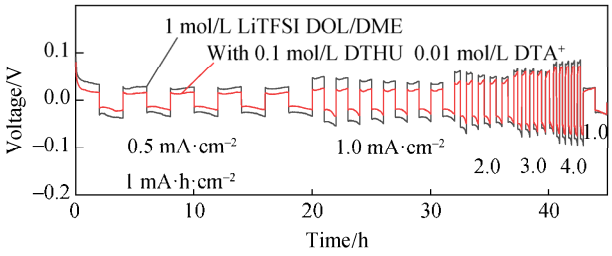
Fig. 5 Raman and simulations of the solvation structure of Li^+ in different electrolytes

2.3 电池性能测试与分析

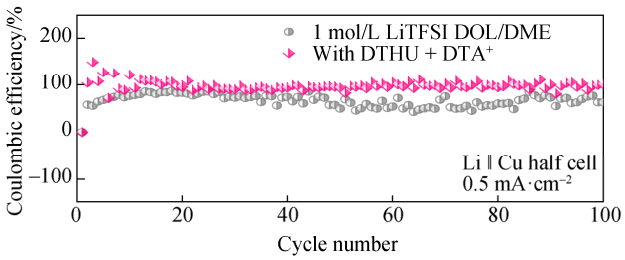
锂沉积/剥离的电化学性能通过 Li || Li 对称电池进行评估，其中 DTHU 和 DTABr 的浓度分别为 0.10 mol/L 和 0.01 mol/L。当 2 种添加剂分别单独加入电解液时，电池的循环性能虽有所改善，但其寿命最多仅能维持约 500 h，随后会迅速恶化。为了提升长循环稳定性，将 0.10 mol/L DTHU 和 0.01 mol/L DTABr 同时加入 1.0 mol/L LiTFSI DOL/DME 电解液。在电流密度 1.0 $mA·cm^{-2}$、面容量 2.0 $mA·h·cm^{-2}$ 的条件下，含双添加剂的 Li || Li 对称电池在 1500 h 内保持较低的过电位(<80 mV)，而空白醚电解液电池则表现出明显的电压波动(图 6a)。极化电压的增大源于重复沉积/剥离过程中锂枝晶、海绵状锂以及“死锂”的逐步累积。此外，对引入双添加剂电解液后的锂金属负极倍率性能进行了测试(图 6b)，测试时电流密度依次为 0.5、1.0、2.0、3.0 $mA·cm^{-2}$ 和 4.0 $mA·cm^{-2}$，面容量固定为 1.0 $mA·h·cm^{-2}$。结果表明，含双添加剂的对称电池在 4.0 $mA·cm^{-2}$ 的较高电流密度下仍能保持相对较低且稳定的过电位(< 60 mV)。相比之下，无添加剂的电池随着电流密度增加表现出电压波动和不稳定的过电位。与此同时，电解液含双添加剂的 Cu–Li 半电池在 0.5 $mA·cm^{-2}$ 电流密度下表现出更高的库仑效率 (图 6c)。进一步研究了锂在 Cu 箔上的初始成核过电位(图 6d)，其中电压下降与电压平台之间的差值代表锂的成核过电位。与空白醚电解液相比，含双添加剂电解液的 Cu–Li 电极表现出较高的锂沉积电压和较低的锂剥离电压，表明平整添加剂能够有效促进锂的均匀成核。



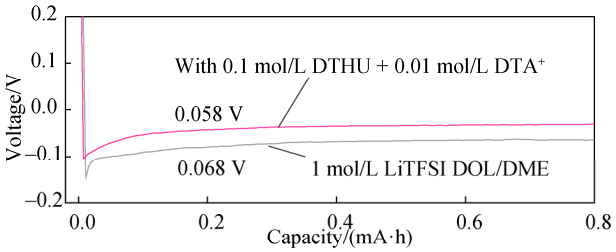
(a) Galvanostatic discharge/charge voltage profiles of Li || Li symmetric cells in different electrolytes



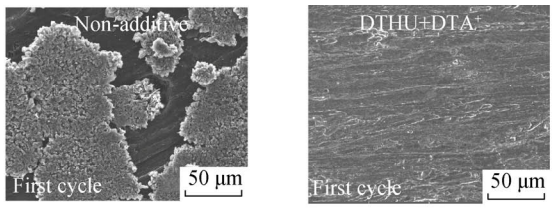
(b) Rate performance comparsion of Li || Li symmetric cells in different electrolytes



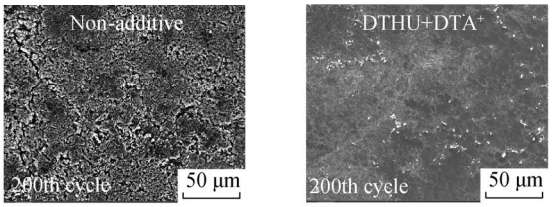
(c) Cycling performance of Cu-Li half batteries



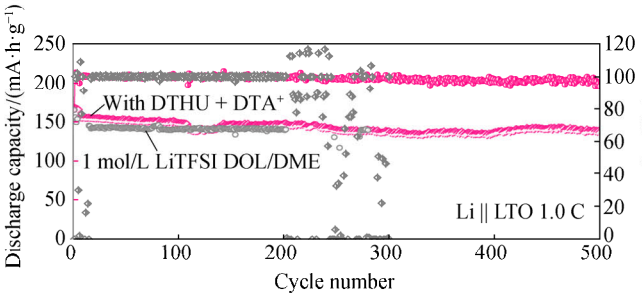
(d) Voltage profiles of Li plating/stripping process of Cu-Li half cells at the 10th cycles



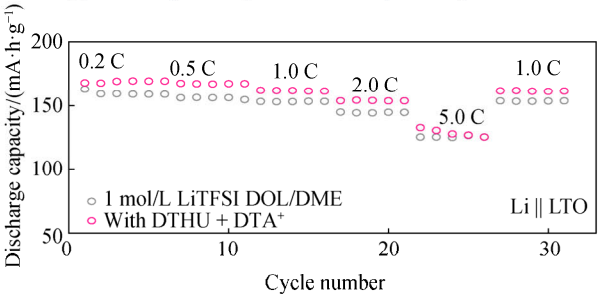
(e) SEM images of Li plated 1 cycle in symmetric cells



(f) SEM images of Li plated after 200 cycles in symmetric cells



(g) Cycling performances of Li || LTO full cells



(h) Rate performances of Li || LTO full cells

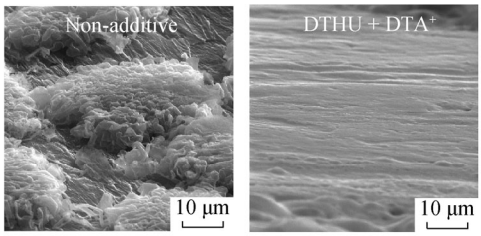
图 6　不同电解液中电池对比

Fig. 6　Comparison of batteries in different electrolytes

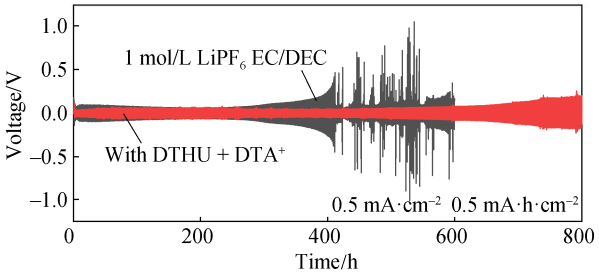
为了更深入探究添加剂的平整化作用，取 Li || Li 对称电池在 0.2 mA·cm^{-2} 电流密度、0.2 mA·h·cm^{-2} 容量下循环 1 圈后的锂负极进行 SEM 形貌表征，可观察到不同电解液体系下的锂沉积形貌存在显著差异。如图 6e 所示，在空白醚电解液中锂金属表面出现大量不均匀沉积，但当电解液中引入 DTHU 和 DTA$^+$后，在双添加剂协同作用下可观察到平整致密的锂沉积层。为了评估长循环后的锂负极形貌，拆解在 1.0 mA·cm^{-2} 电流密度、0.5 mA·h·cm^{-2} 容量下循环 200 次后的 Li || Li 对称电池。结果如图 6f，在空白醚电解液中，锂负极呈现出疏松多孔的沉积结构。与之相比，在双添加剂的协同作用下，锂负极表面可保持紧凑致密的锂沉积结构。此外，评估了在含或不含双添加剂的电解液中，Li || LTO 全电池的电化学性能。结果表明，引入双添加剂的全电池在循环稳定性和倍率性能方面均明显优于空白醚电解液的全电池。如图 6g 所示，采用空白电解液的全电池在循环 200 次后容量开始快速衰减，表明活性锂和电解液逐渐耗竭。相比之下，使用双添加剂电解液的电池在 500 次循环内仍表现出优异的容量保持率。在倍率性能测试中，含双添加剂的全电池在所有测试电流密度下也都展现出优良的高倍率性能(图 6h)。

最后，将双添加剂引入碳酸酯电解液，双添加剂

的整平效应依旧存在(图 7a)。并且如图 7b 所示，在含添加剂的碳酸酯电解液中，Li || Li 对称电池同样表现出显著提升的循环稳定性，实现 800 h 内稳定循环。



(a) SEM image of Li plated 1 cycle in symmetric cells in different electrolytes



(b) Symmetric cell cycling in the blank carbonate electrolyte and additives contained electrolyte

图 7 碳酸酯电解液中循环 1 圈后的锂负极 SEM 照片以及循环性能

Fig. 7 SEM image and cycling performance of the lithium anode after one cycle in the carbonate electrolytes

3 结论

本工作提出了一种受电镀启发的双添加剂协同策略。该策略不仅能均匀化 Li^+的通量分布，还通过调节 Li^+溶剂化鞘有效优化了 SEI 的组成。该策略成功抑制了在高电流密度下由尖端效应或单一添加剂引起的锂枝晶生长。锂负极的均匀沉积以及富含 LiF 的 SEI 层确保了 Li || Li 对称电池在 1.0 $mA·cm^{-2}$ 电流密度和 2.0 $mA·h·cm^{-2}$ 面容量下长达 1500 h 的长循环稳定性，并且循环过程中的过电位小于 80 mV。此外，Li || LTO 全电池的循环与倍率性能也得到显著提升。本工作表明，基于电镀的双添加剂策略是实现安全无枝晶 LMBs 的有效途径。可以预见，未来更多受工业电镀启发的研究不仅能为 LMBs 提供便捷且经济的电解液设计方案，还将为其他一价或多价金属电池体系开辟可行途径。

参考文献:

[1] XU W, WANG J L, DING F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(2): 513–537.

[2] CHENG X B, ZHANG Q. Dendrite-free lithium metal anodes: Stable solid electrolyte interphases for high-efficiency batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(14): 7207–7209.

[3] LIN D C, LIU Y Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nat Nanotechnol, 2017, 12(3): 194–206.

[4] GUO Y P, LI H Q, ZHAI T Y. Reviving lithium-metal anodes for next-generation high-energy batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29(29): 1700007.

[5] BAI P, LI J, BRUSHETT F R, et al. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(10): 3221–3229.

[6] TIKEKAR M D, CHOUDHURY S, TU Z Y, et al. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries[J]. Nat Energy, 2016, 1: 16114.

[7] LI S P, WANG H, CUTHBERT J, et al. A semiliquid lithium metal anode[J]. Joule, 2019, 3(7): 1637–1646.

[8] WANG H P, HE J, LIU J D, et al. Electrolytes enriched by crown ethers for lithium metal batteries[J]. Adv Funct Materials, 2021, 31(2): 2002578.

[9] WANG R, YU J, TANG J T, et al. Insights into dendrite suppression by alloys and the fabrication of a flexible alloy-polymer protected lithium metal anode[J]. Energy Storage Mater, 2020, 32: 178–184.

[10] HUANG Z J, CHOUDHURY S, GONG H X, et al. A cation-tethered flowable polymeric interface for enabling stable deposition of metallic lithium[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(51): 21393–21403.

[11] WANG Z Q, LI X Y, CHEN Y M, et al. Creep-enabled 3D solid-state lithium-metal battery[J]. Chem, 2020, 6(11): 2878–2892.

[12] LI X, ZHAO R X, FU Y Z, et al. Nitrate additives for lithium batteries: Mechanisms, applications, and prospects[J]. eScience, 2021, 1(2): 108–123.

[13] ZHANG S C, LI S Y, LU Y Y. Designing safer lithium-based batteries with nonflammable electrolytes: A review[J]. eScience, 2021, 1(2): 163–177.

[14] CAO W Z, LI Q, YU X Q, et al. Controlling Li deposition below the interface[J]. eScience, 2022, 2(1): 47–78.

[15] DAI H L, DONG J, WU M J, et al. Cobalt-phthalocyanine-derived molecular isolation layer for highly stable lithium anode[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(36): 19852–19859.

[16] ZHANG H, ESHETU G G, JUDEZ X, et al. Electrolyte additives for lithium metal anodes and rechargeable lithium metal batteries: Progress and perspectives[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(46): 15002–15027.

[17] MOGI R, INABA M, JEONG S K, et al. Effects of some organic additives on lithium deposition in propylene carbonate[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(12): A1578.

[18] XIAO N, LI D Y, CUI G F, et al. Adsorption behavior of triblock copolymer suppressors during the copper electrodeposition[J]. Electrochim Acta, 2014, 116: 284–291.

[19] PASQUALE M A, GASSA L M, ARVIA A J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(20): 5891–5904.

[20] DING F, XU W, GRAFF G L, et al. Dendrite-free lithium deposition *via* self-healing electrostatic shield mechanism[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(11): 4450–4456.

[21] DAI H L, XI K, LIU X, et al. Cationic surfactant-based electrolyte additives for uniform lithium deposition *via* lithiophobic repulsion mechanisms[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(50): 17515–17521.

[22] WANG Q, YANG C K, YANG J J, et al. Dendrite-free lithium deposition *via* a superfilling mechanism for high-performance Li-metal batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(41): e1903248.

[23] DOW W P, LI C C, LIN M-W, et al. Copper fill of microvia using a thiol-modified Cu seed layer and various levelers[J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(8): D314.

[24] HERZOG G, MOUJAHID W, STRUTWOLF J, et al. Interactions of proteins with small ionised molecules: Electrochemical adsorption and facilitated ion transfer voltammetry of haemoglobin at the liquid|liquid interface[J]. Analyst, 2009, 134(8): 1608–1613.

[25] YAN C, LI H R, CHEN X, et al. Regulating the inner Helmholtz plane for stable solid electrolyte interphase on lithium metal anodes[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(23): 9422–9429.

[26] HORSTMANN B, SHI J Y, AMINE R, et al. Strategies towards enabling lithium metal in batteries: Interphases and electrodes[J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(10): 5289–5314.

[27] ABE T, FUKUDA H, IRIYAMA Y, et al. Solvated Li-ion transfer at interface between graphite and electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(8): A1120.

[28] XU K, VON CRESCE A, LEE U. Differentiating contributions to "ion transfer" barrier from interphasial resistance and Li^+ desolvation at electrolyte/graphite interface[J]. Langmuir, 2010, 26(13): 11538–11543.

[29] KEEFE A S, BUTEAU S, HILL I G, et al. Temperature dependent EIS studies separating charge transfer impedance from contact impedance in lithium-ion symmetric cells[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(14): A3272–A3279.

[30] ZHONG N, LEI C J, MENG R J, et al. Electrolyte solvation chemistry for the solution of high-donor-number solvent for stable Li–S batteries[J]. Small, 2022, 18(16): e2200046.

Inspiration from Electroplating: Leveling Additives for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes

ZHAO Jianming[1,2], *YU Jin*[1,2], *LEI Chengjun*[1,2], *MA Wenjiao*[1,2], *LIANG Xiao*[1,2]

(1. State Key Laboratory of Chemo and Biosensing, Changsha 410082, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium metal anodes (LMAs), featuring an extremely high theoretical specific capacity and the lowest redox potential among known anode materials, are widely recognized as a promising foundation for next-generation high-energy rechargeable batteries. Despite their unique advantages, the practical deployment of LMAs remains severely constrained by uncontrolled Li dendrite growth and low Coulombic efficiency. These issues mainly stem from the uneven deposition of lithium ions. Over the past decade, numerous strategies—such as artificial solid–electrolyte interphase (SEI) layers, and solid-state electrolytes—have been developed to address these bottlenecks. Among these methods, electrolyte additives are appealing due to their operational simplicity, low manufacturing cost, and high compatibility with practical battery configurations. Conventional additives typically function either as suppressors that inhibit Li nucleation at protrusions or as promoters that modify SEI composition to enhance interface stability. However, suppressors may lose their selectivity under high current densities because strong local electric fields can drive them toward both protrusions and recesses, weakening their suppressing capability. Meanwhile, selective accelerators that enhance Li^+ reduction at recessed sites have been scarcely explored for LMAs, even though similar concepts are widely applied in industrial electroplating. In electroplating processes, leveling agents—often sulfur-containing molecules—can adsorb on the metal surface to accelerate bottom-up cation growth by the leveling effect of superfilling. Here, a synergistic dual-additive electrolyte strategy is proposed, combining N,N′-diethylthiourea (DTHU) with dodecyl trimethylammonium cations (DTA^+). The two additives collaboratively regulate Li^+ solvation, interfacial adsorption, and deposition kinetics, thus enabling smooth lithium plating even at elevated current densities.

Methods Electrolytes were prepared by dissolving lithium salts in ether- or carbonate-based solvents, followed by the introduction of DTHU and/or DTA^+ at controlled concentrations. Electrochemical evaluation was conducted using CR2032 coin-type symmetric cells and Li–Cu half cells assembled in an oxygen- and moisture-free glovebox. Long-term cycling, rate capability tests, and Coulombic efficiency measurements were performed under galvanostatic conditions. Full cells employing $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) cathodes were assembled to examine the applicability of the additive strategy in practical battery environments.

To probe interfacial chemistry, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, and energy-dispersive X-ray (EDX) mapping were employed. The adsorption behavior of DTHU and DTA^+ on Li metal was elucidated through density-functional-theory calculations and molecular dynamics simulations. Moreover, the structural evolution of the SEI and ion-transport kinetics were further analyzed through electrochemical impedance spectroscopy and Arrhenius fitting.

Results and Discussion A combination of theoretical calculations and experimental characterization revealed distinct yet complementary roles of the two additives. DTHU exhibited a significantly stronger adsorption affinity toward lithium metal compared with solvent molecules, enabling selective accumulation at recessed regions of the metal surface. EDX-mapping and time-dependent molecular simulations confirmed that DTHU molecules migrate toward pits during interfacial equilibration, aligning favorably to promote localized Li^+ reduction. Conversely, DTA^+ adsorbs preferentially on surface protrusions, as evidenced by a positive shift in the potential of zero charge obtained from AC voltammetry. This adsorption weakens the local electric field near convex regions and

reduces the tip effect, which is responsible for accelerated dendrite growth in conventional electrolytes. When both additives are introduced simultaneously, Li^+ flux is redistributed more homogeneously across the electrode surface. COMSOL simulations showed that the introduction of DTHU dramatically suppresses the unstable dendritic morphology that appears in the blank ether electrolyte. Instead, Li deposits in a dense and uniform manner.

In addition to altering deposition behavior, the dual-additive system significantly modifies the solvation structure of Li^+ and the chemical makeup of the SEI. Raman spectroscopy revealed enhanced dissociation of lithium salt due to strong interactions between DTHU and anions. Molecular dynamics simulations further showed that the primary Li^+ solvation sheath shifts toward a higher proportion of 1,3-dioxolane molecules, known precursors for forming polymeric SEI components. XPS analyses demonstrated that the combined additives promote the formation of a LiF-rich SEI, which possesses high mechanical robustness and ionic conductivity. Arrhenius analysis of charge-transfer resistance indicated a substantial reduction in Li^+ desolvation energy, confirming accelerated interfacial kinetics.

These structural and interfacial benefits translated directly into superior electrochemical performance. Symmetric Li || Li cells using the dual-additive electrolyte cycled stably than 1500 h at 1.0 $mA·cm^{-2}$ with a low and stable overpotential of less than 80 mV. High-rate tests further demonstrated that the dual-additive electrolyte maintained smooth plating behavior even under 4.0 $mA·cm^{-2}$. Meanwhile, Cu–Li half cells exhibited higher Coulombic efficiencies and lower nucleation overpotentials, confirming improved initial Li deposition uniformity. In full-cell configurations, Li || LTO batteries employing the dual-additive electrolyte achieved stable cycling 500 cycles at 1.0 C with excellent capacity retention. This performance markedly exceeded that of full cells based on the baseline electrolyte, which suffered accelerated capacity fade due to dendrite-induced side reactions.

Conclusions This study demonstrates a synergistic electrolyte-additive strategy inspired by industrial electroplating principles. By combining DTHU and DTA^+, the approach simultaneously equalizes Li^+ flux distribution, refines the ion-solvation environment, and guides the formation of a robust LiF-rich SEI. Together, these effects prevent dendrite formation even at high current densities and enable long-term cycling stability. The dual-additive electrolyte allows symmetric Li||Li cells to operate stably for over 1500 h and significantly improves the rate capability and cycle life of LTO full cells. The findings highlight the potential of electroplating-derived concepts as a practical and economical route to safe, dendrite-free lithium metal batteries. This strategy may be further extended to other monovalent and multivalent metal anode systems in future studies.

Keywords lithium metal anode; lithium dendrites; electroplating; electrolyte additives; solid electrolyte interphase