

氟化无机材料在金属锂负极中的应用

李少为, 袁华栋, 罗剑敏, 王 垚, 刘育京, 佺建威, 陶新永

(浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

摘 要: 金属锂被认为是高能量密度电池材料的“圣杯”, 具有超高的理论容量和最低的氧化还原电位。但由于锂枝晶不可控生长、固体电解质界面膜(SEI 膜)不稳定以及“死锂”累积等系列问题, 限制了其商业化应用。氟化材料能有效稳定金属锂/电解液界面, 均匀锂离子通量和抑制锂枝晶生长, 是金属锂二次电池领域的研究重点。本文综述了近年来氟化无机材料在金属锂沉积骨架、人工 SEI 保护层、电解液添加剂以及固态电解质等方面的研究进展, 阐述了氟化无机材料稳定金属锂负极循环的内在机理, 并展望了其未来的发展前景。

关键词: 金属锂负极; 锂枝晶; 固体电解质界面膜; 氟化; 锂离子电池

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2322-12

网络出版时间: 2023-06-15



Fluorinated Inorganic Materials for Lithium Metal Anodes—A Short Review

LI Shaowei, YUAN Huadong, LUO Jianmin, WANG Yao, LIU Yujing, NAI Jianwei, TAO Xinyong

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Lithium (Li) metal is considered as the "Holy Grail" anode material for next-generation high-energy density battery system due to its high theoretical capacity and lowest reduction potential. However, the practical application of Li metal anodes (LMAs) is still impeded due to its intrinsic issues, including the uncontrolled Li dendrites growth, unstable solid-electrolyte interface (SEI), and the accumulation of "dead Li". The fluorinated materials can stabilize the Li/electrolyte interface, lead to the uniform Li flux and suppress the growth of Li dendrites, thus becoming one of the research hotspots for LMAs. This review summarized recent progress of the fluorinated inorganic materials on constructing Li metal plated skeletons, developing artificial SEI film, introducing electrolyte additives and employing solid-state electrolytes. The rational design and mechanism of these reported fluorinated inorganic materials for stabilizing LMAs were represented. In addition, we also prospected the future research aspects.

Keywords: lithium metal anode; lithium dendrites; solid-electrolyte interface; fluorination; lithium-ion battery

自 1991 年商用锂离子电池面世以来, 其能量密度从最初索尼公司推出的 $80 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$, 到现在的 $300 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$, 锂离子电池的成功应用和迅速发展, 无疑革新了传统储能设备。但随着人们对高能量密度、长寿命和高安全性锂离子二次电池需求的提高, 《中国制造 2025》明确中国动力电池的发展规划:

到 2030 年电池能量密度需达到 $500 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。然而, 随着以石墨为负极的传统锂离子电池不断深入研究, 其能量密度已经接近其理论极限, 难以满足人们对于高能量密度电池的需求^[1], 因此开发具有更高性能的新型锂二次电池已然成为广泛接受的共识。

收稿日期: 2023-02-28。 修订日期: 2023-03-23。

基金项目: 国家自然科学基金(U21A20174, 52225208 和 22109137); 浙江省自然科学基金(LD18E020003 和 LQ20E030012); 浙江省领先创新团队引进项目(2020R011002)。

第一作者: 李少为(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陶新永(1979—), 男, 博士, 教授;

袁华栋(1990—), 男, 博士。

Received date: 2023-02-28. Revised date: 2023-03-23.

First author: LI Shaowei (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1013740205@qq.com

Correspondent author: TAO Xinyong (1979—), male, Ph.D., Professor.
YUAN Huadong (1990—), male, Ph.D..

E-mail: tao@zjut.edu.cn;

hdyuan@zjut.edu.cn

石墨作为传统锂离子电池负极材料, 虽然其性能稳定且价格低廉, 但其较低的理论容量, 限制了锂离子电池的能量密度^[2]。因此, 人们逐渐将目光转向具有超高理论比容量(3860 mA·h/g)和最低电化学电势(-3.040 V vs 标准氢电极)的金属锂负极^[3], 其与单质硫(1 672 mA·h/g)^[4,5]或氧气(3 350 mA·h/g)^[6]等高容量正极相匹配, 电池理论能量密度分别可提高至 650 W·h/kg 和 950 W·h/kg^[7]。然而, 金属锂负极的商业化应用还需解决以下一系列挑战: 1) 金属锂化学性质活性, 循环过程中不可避免地电解液发生复杂的化学副反应, 形成机械性能及化学稳定性都不理想的固态电解质界面膜(SEI)^[8]; 2) 循环过程中金属锂不可控沉积, 引发金属锂枝晶的持续生长, 刺穿隔膜导致电池短路并引发电池热失控, 甚至造成电池爆炸等安全问题^[9]; 3) 循环过程中金属锂存在严重的体积效应导致 SEI 膜不断破裂, 未反应的金属锂重新暴露并与电解液反应生成新的 SEI。更为严重的是破碎 SEI 膜脱离金属锂电极时, 其内部包裹的金属锂碎片也会脱离电极进入电解液成为“死锂”, 从而不断消耗电极活性物质、增大界面电阻并导致金属锂电池性能失效^[10-11]。

近年来, 研究人员提出了诸多保护金属锂负极的策略: 1) 构建三维(3D)亲锂骨架, 诱导金属锂均匀沉积, 从而抑制金属锂枝晶生长^[12-13]; 2) 设计人工 SEI 膜保护层, 弥补原始 SEI 膜的不足, 抑制金属锂负极与电解液持续副反应导致的活性物质流失^[14]; 3) 引入电解液添加剂, 优化 SEI 膜化学组成^[15]; 4) 采用全固态电解质, 不仅在物理层面阻止金属锂枝晶的生长, 还能抑制界面副反应, 大幅提升电池安全性能^[16-18]。

研究证实氟化材料在稳定金属锂负极循环中起着重要的作用^[19]。如 2014 年, 有研究人员证实卤化锂盐(尤其是氟化锂)能有效稳定金属锂负极与电解液界面, 提高界面的循环稳定性^[20]。时至今日, 氟化材料已经广泛地应用于构建金属锂负极沉积骨架、人工 SEI 保护层、电解液添加剂等方面, 并取得了显著的成果。

本文重点介绍了近年来氟化无机材料在金属锂沉积骨架、人工 SEI 保护层、电解液添加剂以及固态电解质等方面的研究进展。着重分析了氟化程度、种类等与金属锂沉积行为以及电化学性能之间的关系, 为合理设计循环稳定的金属锂负极提供指导。最后概述了氟化无机材料在金属锂负极保护中所面临的问题和挑战, 并对其实际应用前景进行了展望。

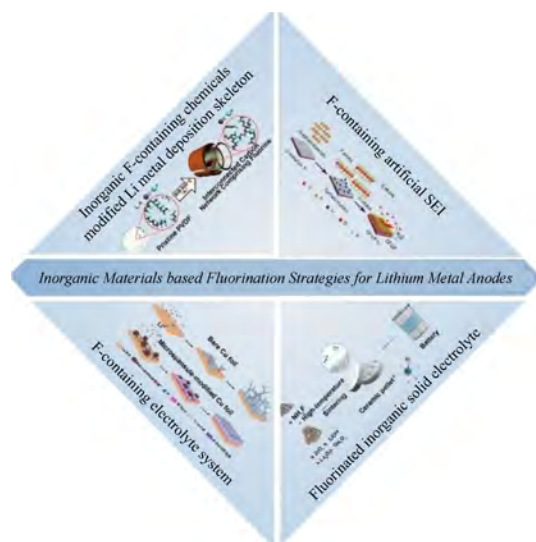


图 1 氟化无机材料在金属锂沉积骨架^[21]、人工 SEI 保护层^[22]、电解液添加剂^[23]以及固态电解质^[24]中的应用

Fig. 1 Application of the fluorinated inorganic materials in Li deposition framework^[21], artificial SEI layer^[22], electrolyte additives^[23] and all-solid-state electrolyte^[24]

2 氟化无机材料修饰金属锂沉积骨架

金属锂“无宿主”的特性, 使其在沉积过程中产生不可限的体积膨胀, 导致 SEI 层分布不均, 形成金属锂枝晶^[25]。构造 3D 导电骨架, 不但可限制体积膨胀, 而且还能降低局部电流密度, 从而延长锂枝晶产生的开始时间, 即“Sand time”:

$$\tau = D\pi \frac{ec_0(\mu_a + \mu_{Li^+})^2}{2J\mu_a}$$

式中: τ 为锂枝晶开始生长的时间; D 为扩散系数; e 为电子电荷常数; c_0 为体系中锂盐的初始浓度; μ_a 和 μ_{Li^+} 分别为阴离子和锂离子的迁移率^[26]。因此适当提高骨架的比表面积可有效抑制锂枝晶的生长, 防止金属锂不均匀沉积。

2.1 氟掺杂碳材料作为金属锂沉积骨架

碳材料具有低质量密度, 高导电性, 高化学稳定性和易掺杂等优点, 近年来作为框架材料已广泛应用于电池领域。基于这些优点, 碳材料被用于金属锂负极骨架材料的研究, 例如碳纤维^[30], 碳纳米管^[31], 石墨烯^[32]、碳纳米片^[33]等。碳材料的高导电性、较大比表面积和多孔结构可降低局部电流密度, 抑制电极体积变化^[34-35]。然而, 碳材料较差的亲锂性无法诱导金属锂均匀沉积。氟作为电负性最高的元素, 其衍生物都表现出较好的亲锂性。通过氟元素掺杂能有效改性碳材料的亲锂性, 诱导金属锂均匀沉积, 抑制金属锂枝晶的生长。如图 2a 所示, Qiu 等^[27]通过一种熔融盐合成和 C_4F_8 真空等离子处

理相结合的方法成功合成了一种富氟(37.44%)掺杂碳纳米片材料。实验结果和理论模拟表明在电镀过程中丰富的边缘位点和活性 C—F/CF₂ 基团间的耦

合效应不仅能有效促使形成氟化金属锂链和稳定的 Li—F 网络, 还能促进锂离子的氧化还原动力学, 引导金属锂均匀成核, 抑制金属锂枝晶生长。

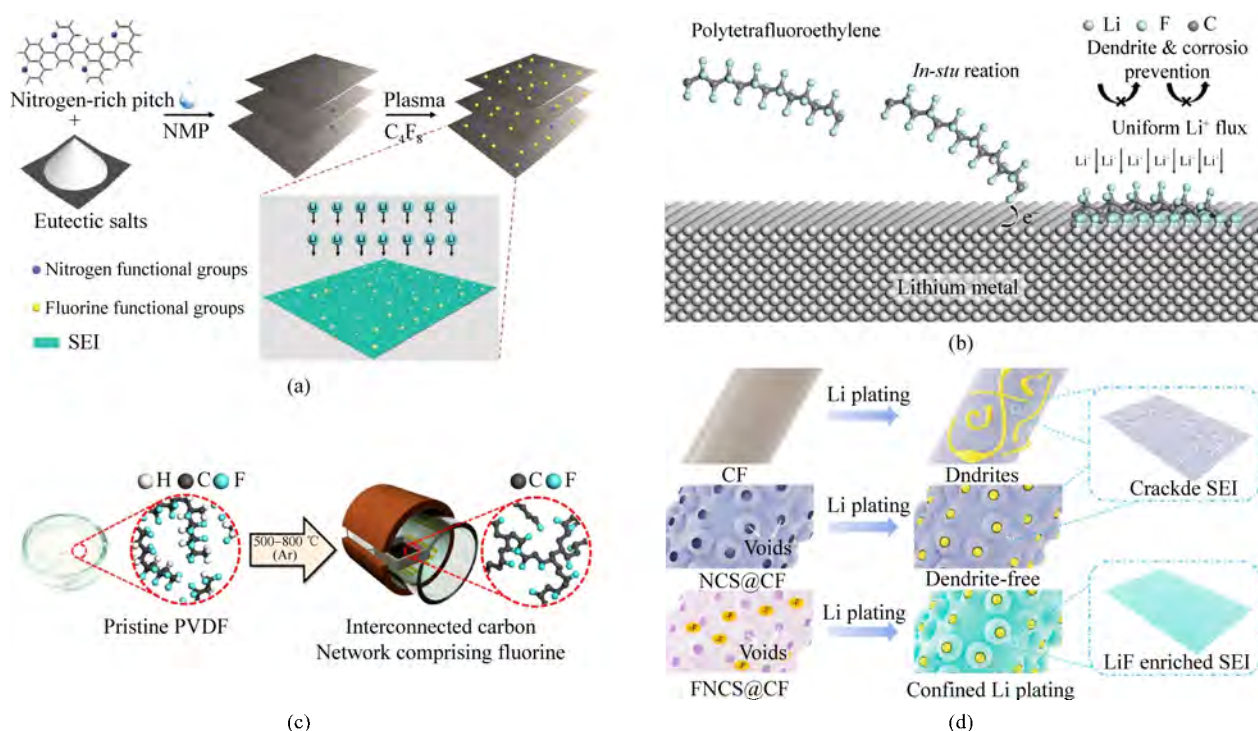


图2 (a)具有丰富阶梯边缘和超高氟含量的新型阶梯状碳纳米片^[27]; (b)熔融锂与聚四氟乙烯(PTEE)原位反应生成 LiF/氟掺杂碳保护层^[28]; (c)高温热解聚偏氟乙烯形成氟掺杂碳网络^[21]; (d)氟、氮掺杂空心碳球装饰碳纤维骨架(FNCS@CF)^[29]

Fig. 2 (a) Novel stepped carbon nanosheets with rich step edges and ultrahigh fluorine content^[27]; (b) *In-situ* reaction of molten lithium with polytetrafluoroethylene (PTFE) to form LiF/fluorine-doped carbon protective layer^[28]; (c) High-temperature pyrolysis of polyvinylidene fluoride to form a fluorine-doped carbon network^[21]; (d) Fluorine and nitrogen-doped hollow carbon spheres decorated carbon fiber skeleton (FNCS@CF)^[29]

此外, 利用含氟有机物作为氟源亦可构筑高性能氟掺杂碳骨架。Zhang 等通过熔融金属锂与聚四氟乙烯(PTFE)反应, 原位制备了 LiF 修饰的氟掺杂碳材料骨架(如图 2b 所示)^[28]。碳材料表面丰富的 C—F 极性基团不仅能作为锂离子吸附位点均匀锂离子通量, 还能调节修饰碳材料表面 LiF 的电子结构, 助使锂离子自发地向碳材料表面扩散, 从而避免锂离子聚集。此外, 作为锂离子快导体, LiF 能确保金属锂成核均质化, 抑制金属锂枝晶生长。如图 2c 所示, 文献[21]报道了将 PVDF 高温热解成功制备了 F 掺杂的多孔碳材料。通过调节碳化温度, 可精确控制碳材料掺杂的 F 含量。实验证明高电负性的氟掺杂有助于锂离子在碳骨架中的嵌入/脱出^[36–37]。Liu 等^[29]以 SiO₂ 作为模板(如图 2d 所示), PVDF 作为氟源, PVP 作为表面活性剂, 成功制备了多孔氟、氮共掺杂的空心碳球修饰碳纤维骨架材料(FNCS @ CF)。相比未修饰纯碳纤维骨架,

FNCS @ CF 具有更高的比表面积, 有利于降低局部电流密度, 抑制锂枝晶生长。此外, 通过掺杂得到的活性位点(C—F 键), 具有高亲锂性, 不仅能降低金属锂形核势垒, 还能在镀锂过程中形成富含 LiF 的 SEI 界面层, 提高金属锂循环性能。Zhou 等在高温碳化时通入 F₂ 对 Cr 基 MOF 直接进行氟化, 随后进行高温碳化, 形成高比表面积的碳氟化合物骨架^[38]。在保持原本 MOF 材料高比表面积的同时, 骨架表面掺杂的 F 活性位点, 能有效诱导金属锂均匀沉积。此外, 多孔结构具备一定的抗膨胀能力, 抑制金属锂负极循环时的体积效应, 在长循环中拥有极佳的性能。

碳材料具有低质量密度、高导电性、高化学稳定性和易掺杂等优点, 已被广泛应用于锂金属电池领域。作为金属锂沉积骨架材料, 二维和三维氟掺杂碳表现出无与伦比的优势: 1) 二维氟掺杂碳纳米片表面丰富的含氟“亲锂”基团可引导锂离子在碳

材料表面快速扩散, 避免锂离子聚集而引起的局部电流密度增加; 2) 相比于二维碳材料, 三维氟掺杂碳骨架具有较大的比表面积, 可有效降低局部电流密度, 抑制金属锂负极循环过程中的体积效应, 提升锂金属电池长循环性能。

2.2 氟化无机物修饰 3D 金属骨架

常见的 3D 金属骨架, 如泡沫铜^[39], 泡沫镍^[40]等作为金属锂集流体^[41]已被证实可大幅度提升金属锂负极循环性能^[42]。然而其亲锂性仍有待改进。采用 F_2 直接氟化或采用含氟化合物修饰金属骨架都是较为可行的策略。

Liu 等^[43]采用不同黏结剂(PAN、PVDF、PVDF-HFP)对锂粉和石墨粉进行粘结, 然后通过高温热解, 制备由 LiF 包裹的 LiC_6 骨架材料。当采用高氟, 低氢的 PVDF-HFP 作为前驱体时, 制备的 LiF 修饰复合骨架材料能有效抑制死锂的积累, 大

大提升金属锂负极电化学性能。ZnO 已经被证明具有较高的亲锂性, 可引导金属锂在其表面均匀沉积^[44]。如图 3a 所示, Liu 等^[45]通过电化学刻蚀法, 将 Cu-Zn 合金制备成 3D Cu 骨架材料, 并在浸泡醋酸锌溶液后通过高温碳化在 Cu 骨架表面制备 ZnO 纳米颗粒, 随后再次浸泡 NH_4F 引入 F 元素(3D Cu/ZnO/F)。此方法制备的 3D Cu/ZnO/F 骨架材料可以有效抑制金属锂负极循环过程中的体积效应, 而 3D Cu/ZnO/F 表面均匀分布的氟元素可以与金属锂形成化学键进一步诱导金属锂均匀沉积。Wang 等^[46]通过高温碳化 PVDF 黏结的铜细粉, 在 Cu 箔表面成功构建三维微纳米铜骨架和 F 掺杂碳纳米纤维(MNCu/FC)复合网络。MNCu/FC 所构建的三维结构能有效促进电荷转移, 抑制锂枝晶生长; 此外, F 掺杂碳纳米纤维还可以作为亲锂种子诱导 Li 均匀成核和沉积。

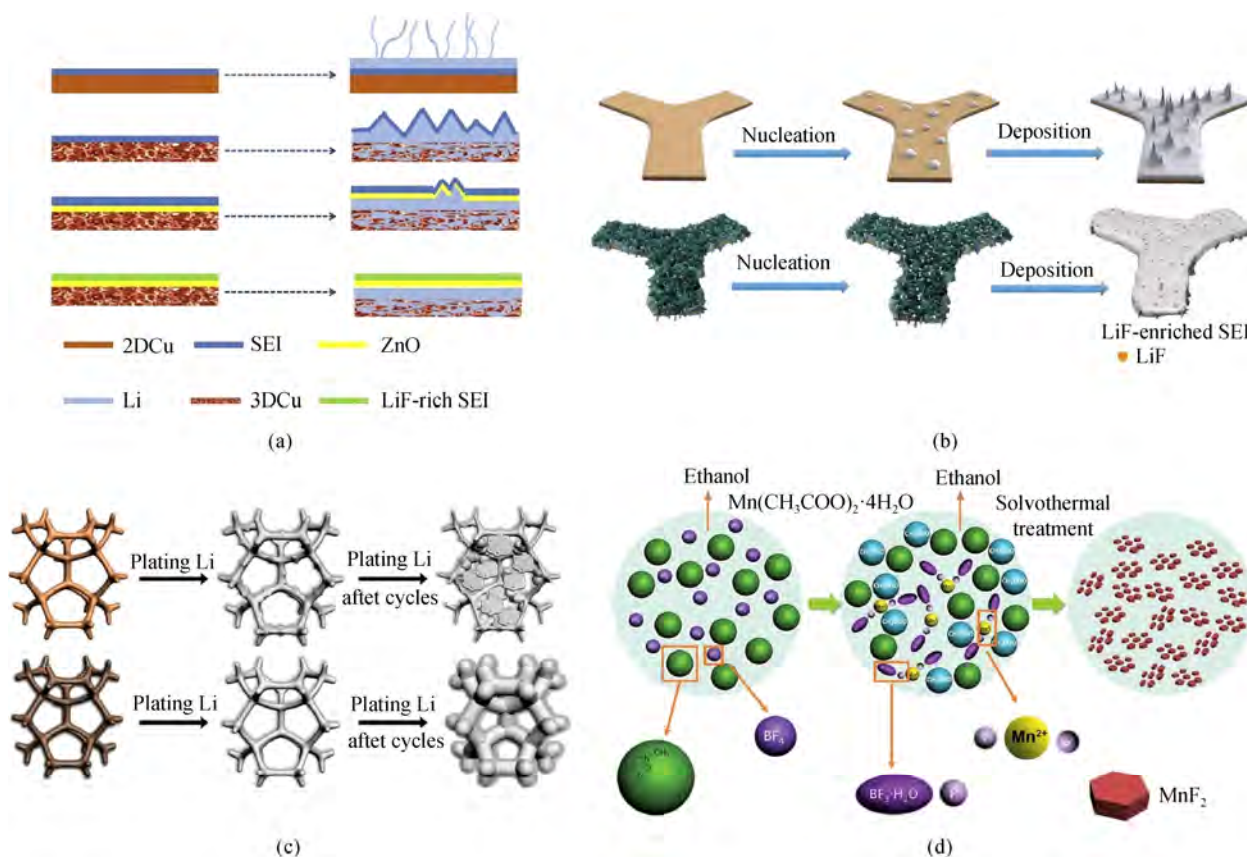


图 3 (a)电化学刻蚀制备 3D CuO, 随后通过浸泡醋酸锌和氟化铵并将其热解, 在骨架上引入 ZnO 和 F^[45]; (b) NiF_x 纳米管^[47]; (c) 氟掺杂 MXene 骨架材料^[51]; (d) 采用含氟离子液体制备纳米 MnF₂ 材料^[53]

Fig. 3 (a) 3D CuO was prepared by electrochemical etching, and then ZnO and F were introduced into the framework by soaking zinc acetate and ammonium fluoride and pyrolyzing them^[45]; (b) NiF_x nanotubes into the framework^[47]; (c) F-doped MXene^[51]; (d) Synthesis of nano-MnF₂ using F-containing ionic liquids^[53]

如图 3b 所示, 以聚四氟乙烯作为氟源, 在泡沫镍表面高温碳化, 在泡沫镍表面原位制备垂直排布

的 NiF_x 纳米片^[47]。高亲锂性 NiF_x 纳米片可有效降低金属锂沉积的成核势垒, 并作为均匀分布的成核

位点,以诱导金属锂均匀沉积;此外, NiF_x 纳米片互连接形成的 3D 多孔结构可有效降低电极的局部电流密度,从而抑制锂枝晶生长。 MXene 具有高导电性和丰富的亲锂基团(如 $-\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 等),因此是金属锂沉积的理想三维骨架材料^[48–49]。Dai 等^[50]通过 F_2 直接对 MXene 进行氟化,成功制备具有二维层状结构的 TiOF_2 。具有理想的锂离子迁移率和丰富 CF_2/TiF_3 基团的 TiOF_2 有利于稳定锂电池长期循环。相比于使用 F_2 直接氟化,Shao 等^[51]采用相对温和的方式将 F 元素引入 MXene 骨架材料中:由于 MXene 带负电^[52],通过强 Coulomb 作用,将 MXene 锚固在泡沫 Cu 表面($\text{MXene}@\text{Cu}$)。吸附的 Li 和 MXene 之间强大的 Coulomb 作用使得金属锂沿 MXene 纳米片水平生长,趋于均匀成核。此外, MXene 表面丰富的氟封端基有助于形成稳定的含氟 SEI 膜,有效调节 Li 的沉积行为,提高金属锂循环稳定性。如图 3d 所示,Shen 等尝试通过减小粒径的方法来提高过渡金属氟化物的电化学性能。纳米 MnF_2 ^[53]的高比表面积扩大了与电解质的接触面积,增加表面反应活性,缩短粒子内的电子和离子通路,从而达到均匀金属锂沉积的目的。

氟掺杂碳材料以及含氟化合物修饰的 3D 金属骨架材料正在成为金属锂的理想候选集流体。骨架材料表面引入的含氟组分(如氟元素掺杂、氟离子、 LiF 、 NiF_x 、 TiF_3 、 TiOF_2 等)可以有效降低金属锂形核势垒,诱导金属锂均质形核,均匀锂离子流,抑制死锂累积以及金属锂枝晶生长,大大提高金属锂负极循环性能。

3 氟化无机化学物修饰人工 SEI 保护层

金属锂化学性质活泼,循环过程中与电解液发生不可逆副反应,形成不稳定 SEI 膜^[54]。在电池循环过程中,未反应的锂会不断暴露在电解液中,消耗电解液,降低 Coulomb 效率,导致循环寿命快速衰减^[55]。为了解决以上问题,研究人员系统地研究了 SEI 膜的化学组分^[56–57],发现 SEI 膜一般由有机保护层和无机保护层 2 个部分组成^[16]。韧性较高的有机部分在镀锂/剥离过程中起到降低体积效应的作用,但是其机械性能较差且锂离子电导率较低,不利于锂离子传输和抑制锂枝晶生长。而无机部分则表现出与金属锂较高的界面能,且机械性能高以及锂离子电导率快^[58–59],有利于锂离子快速传输。理想的 SEI 膜应具备良好的机械强度和韧性以适应金属锂电极的体积变化,实现界面稳定。然而,目

前为止,还是无法做到精准调控 SEI 膜的各组分与结构,因此引入人工 SEI 保护层是目前较为可行的策略。

研究发现, LiF 具有低电子电导率、高杨氏模量以及良好的电化学稳定性和最高的界面能和带隙。因此,富含 LiF 的 SEI 能有效抑制金属锂与电解液间的连续副反应,促使金属锂在集流体表面均质形核,从而抑制锂枝晶生长,阻碍其刺穿隔膜导致电池短路、热失控的发生,具有延长金属锂阳极循环寿命的巨大作用^[60–62]。因此,制备富含 LiF 的人工 SEI 保护层可有效提高锂金属电池的循环性能^[63]。

3.1 金属锂表面氟化预处理

通过对金属锂负极表面预处理的方法,在金属锂表面形成致密且均匀的人工 SEI 保护层。如图 4a 所示,Yan 等通过氟化石墨(GF)与熔融金属锂反应^[23],在金属锂表面形成均匀 LiF 涂层,制备 GF-LiF-Li 复合金属锂负极。由于涂层具有较好的疏水性, GF-LiF-Li 电极在空气氛围下也可稳定存在。此外, LiF 涂层亦可抑制金属锂与碳酸酯类电解质的副反应,提高金属锂的利用效率和 Coulomb 效率。类似的,将氟化碳纳米管(FCNT)与熔融金属锂反应^[67],或将锂箔浸入金属氟化物纳米颗粒(MF_xNP_s , $\text{M}=\text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$ 或 Al)^[68],都可在金属锂表面原位形成一层致密的 LiF 涂层。 LiF 涂层不仅能够隔绝金属锂负极与空气接触,提高复合电极在空气中的稳定性,还能为锂离子提供更快的传输通道,均匀锂离子通量,且其较高的机械性能亦可抑制金属锂枝晶的生长。除了含氟无机物,含氟聚合物亦可达到对金属锂负极进行预处理的效果。He 等采用刮刀刮涂法^[69],将聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)-N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液涂覆于金属锂表面,在金属锂表面处形成富含一层有机-无机复合保护层。实验表明,靠近金属锂一侧因为存在高含量的 LiF 纳米颗粒,而表现出较低的锂离子扩散势垒,确保了金属锂的均匀沉积。如图 4b 所示,Wu 等^[64]通过将浸泡过聚偏氟乙烯(PVDF)-N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液的隔膜粘结在抛光的金属锂表面,PVDF 中多种聚合物短链与金属锂反应形成厚度约为 300 nm 的 LiF 人工保护层。

如图 4c 所示,Li 等^[65]采用电化学还原双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)的方法,在 Cu 集流体表面制备一层由 LiF 、 $\text{Li}_2\text{S}_x\text{O}_y$ 和少量 $-\text{CF}_x$ 组成的人工 SEI 保护层,降低金属形核过电位,促进锂离子的

快速传输, 均匀空间电荷分布和锂离子流, 诱导金属锂均匀沉积。此外, Cui 等在密闭容器中加热分解含氟聚合物 CTYOP^[70], 其热解产生的 F_2 与金属锂反应, 原位生成 LiF 人工保护层, 保护金属锂负极, 抑制金属锂负极与碳酸盐电解质之间的副反应。Gu 等选用一种更加温和且可控的氟化试剂对金属锂表面进行预处理^[71]。将金属锂直接浸泡在含氟溶剂(三乙胺三氢氟化物)中, 通过金属锂与有机化合物之间的化学反应, 在金属锂表面直接制备一层 LiF 基人工 SEI 保护层。通过低温冷冻透射电镜

(Cryo-TEM)发现, 基于 LiF 的人工 SEI 保护层, 可实现高效的锂离子传输, 降低循环过程中的电压滞后, 增强金属锂负极的倍率性能并延长循环寿命。如图 4d 所示, Cui 等选用无毒、无害的氟化气体(氟利昂)与金属锂反应, 在金属锂表面原位制备 LiF 保护层^[66]。相比于氟化溶剂, 气体试剂有利于形成更加致密且均匀的涂层, 并且可广泛应用于三维金属锂沉积骨架包覆。通过精准调控密封容器中气体压力和反应温度, 可生成光滑、均匀、致密的 LiF 涂层, 诱导金属锂均匀沉积, 抑制锂枝晶生长。

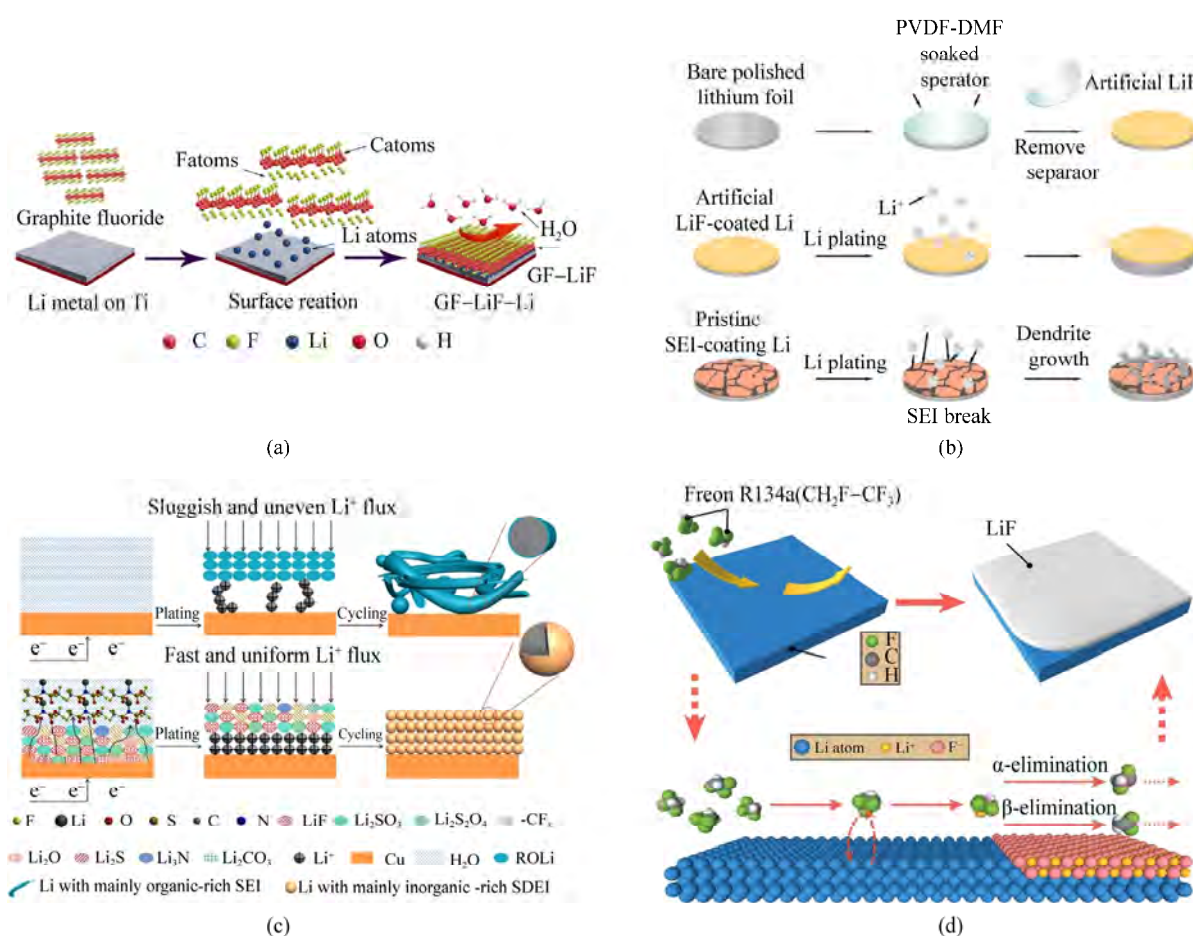


图 4 (a)熔融锂与 GF 反应制备 GF-LiF-Li 复合阳极^[23]; (b)在金属锂表面放置吸收了 PVDF-DMF 溶液的隔膜^[64]; (c)电化学还原 LiTFSI, 在 Cu 箔表面原位形成含 LiF 和 $Li_2S_xO_y$ ^[65]; (d)使用氟利昂处理金属锂表面形成 LiF 涂层^[66]
Fig. 4 (a) GF-LiF-Li composite anode was fabricated by the reaction of molten Li with GF^[23]; (b) A separator absorbing PVDF-DMF solution was placed on the surface of Li metal^[64]; (c) LiTFSI was electrochemically reduced to form LiF and $Li_2S_xO_y$ on the surface of Cu foil^[65]; (d) LiF coating was formed on the surface of Li metal treated with freon^[66]

3.2 氟化无机材料修饰电池用隔膜

隔膜作为锂电池的重要组成部分, 在电池电化学性能中发挥着重要的作用。由于金属锂枝晶刚性较强, 会刺穿传统商业聚丙烯(PP)隔膜, 导致电池短路和随之而来的一系列安全问题。因此在其表面涂覆刚性较强的无机物可以有效抑制金

属锂枝晶生长。

如图 5a 所示, Chen 等采用 NH_4HF_2 刻蚀 Ti_3AlC_2 以制备以氟为端基的 MXene 纳米片($F-Ti_3C_2$)^[72]。商业化 PP 隔膜涂覆 $F-Ti_3C_2$ ($F-Ti_3C_2@PP$)能提供丰富的离子传输通道, 均匀锂离子传输通量, 并增加隔膜的杨氏模量和电解液的浸润性。此外, 修饰在隔

膜表面的氟离子能促进富含 LiF 的 SEI 膜形成。基于 $\text{F-Ti}_3\text{C}_2\text{@PP}$ 组装的半电池和全电池均展现出稳定的循环性能。Li 等采用水热合成 SrF_2 微球涂层 PP 隔膜(如图 5b 所示)来稳定 SEI 并抑制锂枝晶生长^[73]。电化学性能表明: 基于 SrF_2 组装的金属锂电池展现出了更高的倍率性能, 这主要是由于锂离子更倾向于吸附在 SrF_2 表面, 均匀锂离子通量, 从而降低枝晶形核的可能。Zheng 等将热解 PVDF 得到的氟掺杂多孔碳材料球磨后涂覆在普通 PP 隔膜表面, 提供了用于锂离子电池的双功能氟化 Celgard 隔膜(F-Celgard) (如图 5c 所示)。

氟掺杂多孔碳材料不仅能有效吸附锂硫电池循环过程中产生的多硫化锂, 还能表现出众的 Li^+ 通量调制能力, 抑制锂枝晶生长^[74–75]。此外, Chen 等在 PP 隔膜上涂覆 $\text{AlF}_3/\text{PVDF-HFP}$ 制备复合人工保护层。实验发现: 循环过程中 AlF_3 可以与高反应活性的金属锂发生反应, 并在金属锂表面原位形成 LiF 涂层。这种富含 LiF 的 SEI 可以钝化锂负极, 降低界面阻抗, 提高界面稳定性。基于该复合保护层的全电池在 3C 电流密度下循环 300 次后, 其容量保持率依旧高达 78.3%, 显示出其长时间循环稳定性^[76]。

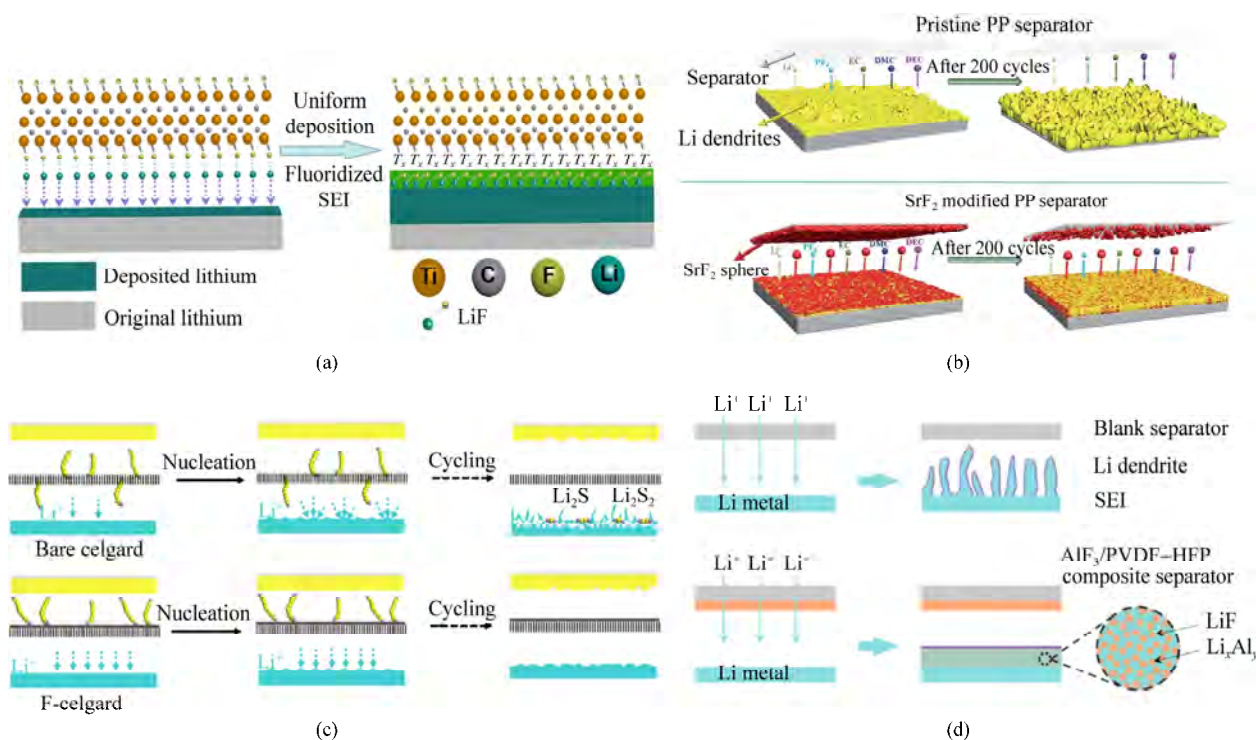


图 5 (a) PP 表面涂覆 MXene ($-\text{F}$)^[72]; (b) PP 表面涂覆 SrF_2 微球^[73]; (c) PP 表面涂覆介孔氟化碳^[74]; (d) PP 表面涂覆 $\text{AlF}_3/\text{PVDF-HFP}$ ^[75]

Fig. 5 (a) PP surface coating MXene ($-\text{F}$)^[72]; (b) PP surface coated with SrF_2 microspheres^[73]; (c) PP surface coated with mesoporous carbon fluoride^[74]; (d) PP surface coated with $\text{AlF}_3/\text{PVDF-HFP}$ ^[76]

通过含氟组分对金属锂负极表面进行预处理以及在商业隔膜表面涂覆无机氟化物能在金属锂与电解液界面处形成富含 LiF 的 SEI 膜, 均匀锂离子通量, 实现高效的锂离子传输, 诱导金属锂均质形核, 抑制锂枝晶生长, 提高金属锂电池循环稳定性。此外, 还能有效隔绝金属锂负极与电解液之间的副反应, 保护金属锂。最后, 该方法操作简单, 为大规模制备提供了可能。

4 氟化无机材料作为电解液添加剂

电解质作为金属锂电池的重要组成部分, 通常

由锂盐和有机溶剂组成, 与循环过程中锂离子扩散, SEI 膜形成等都有着密切的联系。除了前面综述的在组装电池之前对金属锂表面预处理或制备合适的人工 SEI 膜, 还可以通过在电解液中引入添加剂来诱导形成稳定的 SEI 膜, 保护金属锂负极。

4.1 氟化锂盐

锂盐是液体电解质的重要组成部分, 为锂离子传输提供了必要的通道。而含氟锂盐的引入还能参与到 SEI 的形成, 稳定金属锂负极与电解液界面。例如, Zhou 等通过简单一步法合成一种全氟辛酸锂 (LiFPA)^[77], 其以铝离子为中心连接 8 个 $-\text{CF}_3$ 基团。

-CF₃ 基团可以降低碳酸酯类电解液的表面张力, 具有更佳的润湿性, 从而降低金属锂负极表面局部电流密度。而相比于传统锂盐 LiPF₆, FPA⁻ 更容易在循环过程中被还原分解, 形成 LiF、Li₂O 等物质并参予到 SEI 膜构筑过程中, 形成富含 LiF 的 SEI 膜, 有利于均匀锂离子通量, 抑制金属锂枝晶生长。

添加高浓度锂盐通常会增加电解液黏度, 导致其润湿性不足, 影响电化学性能, 而且还会造成电池成本上涨。然而, Zhang 等^[78]发现在 4 mol/L LiFSI/DME 高浓度电解液这一体系下金属锂电池仍能稳定循环, 这主要是由于溶剂化的 Li⁺ 与 FSI 较弱的相互作用, 导致 LiFSI 相比于 LiPF₆ 具有更高的离子电导率。而相对于 LiFSI/DME 电解液体系, 较高浓度的锂盐可以增加 Li⁺ 浓度, 能适应更大电流的镀锂/剥离过程。而与 LiPF₆ 相比, LiFSI 反应活性更低, 因此在循环过程中与金属锂副反应非常有限, 有利于提高活性物质的利用率和金属锂负极的 Coulomb 效率。

4.2 其他氟化无机材料添加剂

除了含氟锂盐^[79], Tan 等制备了一种多孔 3D LiF 纳米盒^[19]作为电解液添加剂。由于其拥有较大比表面积, 可吸附较多电解液溶剂, 使其能在高浓度电解质中可均匀分散。由于电解液溶剂与大量暴露的活性 LiF(111)晶面之间的强相互作用, 基于多

孔 LiF 配比的电解液表现出不可燃性和稳定循环性能。通过 Cryo-TEM 技术, 实验发现, 电解液中的 LiF 参予了金属锂表面高含氟 SEI 的形成, 稳定金属锂与电解液界面。Deng 等^[80]提出, 虽然 LiF 具有高机械性能, 作为 SEI 组成部分时可有效抑制锂枝晶生长, 但是由于其相对较低的离子电导率($10^{-9} \sim 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 阻碍了 Li⁺ 在 SEI 膜上的传输速率。因此引入 LiDFBP 和 LiNO₃ 作为电解液添加剂, 在金属锂表面形成双层结构的 SEI 膜: 内层富含 LiF 能有效增强 SEI 机械耐久性, 外层富含 Li₃N 作为 Li⁺ 载体, 均匀锂离子通量, 提高了金属锂电池的循环稳定性。

由于电解液添加剂需在电池组装完成前进行一次性添加, 在一定循环后极有可能被副反应消耗, 严重阻碍了金属锂电池的长时间循环。如图 6b 所示, Tao 等通过设计一种碳包覆金属氟化物的“缓释胶囊”作为电解液添加剂(NMMF@C)。其外包覆的碳材料能精准控制内部有效成分的释放速率, 在循环过程中, 缓慢地将功能性金属离子(Na⁺、Mg²⁺、Mn²⁺)和氟离子释放至电解液中。溶解的功能性金属离子在基体表面被还原, 能诱导金属锂均匀沉积, 释放的氟离子能在金属锂/电解液界面处形成富含 LiF 的 SEI 膜, 均匀锂离子通量, 抑制了锂枝晶的生长^[23]。

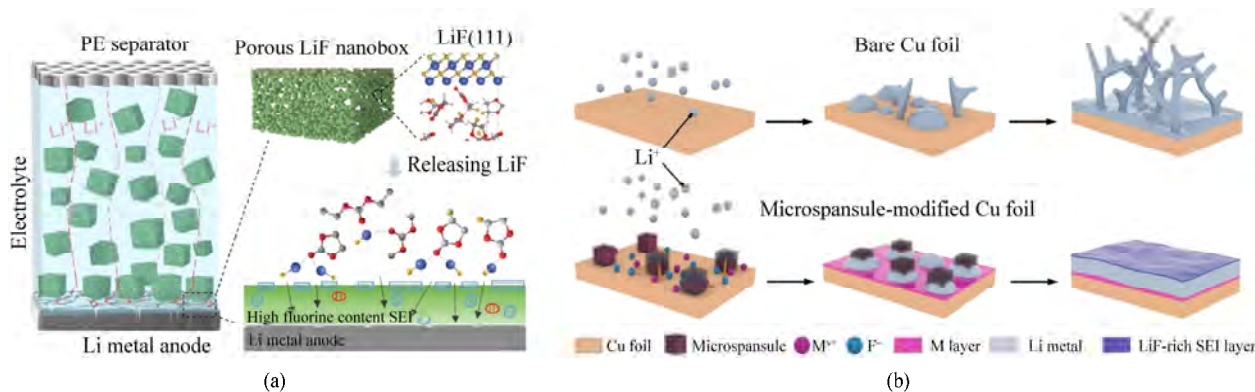


图 6 (a)多孔 LiF 纳米盒作为电解液添加剂^[19]; (b) NaMg(Mn)F₃@C 缓释胶囊作为电解液添加剂^[23]

Fig. 6 (a) Porous LiF nanoboxes as electrolyte additives^[19]; (b) NaMg(Mn)F₃@C sustained-release capsules as electrolyte additive^[23]

5 氟化无机固态电解质

有机液态电解质的易燃易爆等缺点严重阻碍了其在金属锂电池中的应用。相比于常规的液态电解质, 无机全固态电解质有几点不同: 1) 不含任何液体成分, 在物理层面解决了电池安全问题; 2) 电池更轻, 用固态电解质替代了隔膜和液态电解质, 优

化了电池整体结构; 3) 电池可根据需求设计成任意形状。因此使用无机固态电解质是目前提高金属锂电池安全性的重要手段^[81-83]。而无机固态电解质仍存在许多固有缺陷阻碍了其进一步的商业化应用, 例如, 较低的离子电导率、机械性能、抗氧化性以及电极与固态电解质间存在的界面问题。在众多的解决策略中, 使用氟化添加剂、设计氟掺杂固态电

解质等方法可有效地解决改善上述问题, 提高无机固态电解质的力学性能和电化学性能。

硫化物固态电解质与金属锂负极界面相容性差, 导致硫化物固态电解质很容易被金属锂持续还原形成较厚 SEI 膜, 引发电池性能下降, 且锂枝晶更倾向于沿着固态电解质的晶界或空隙生长, 最终会引发电池内部短路。为了解决此问题, Wang 采用溶剂热法, 制备了氟掺杂硫化物固态电解质^[84]。与 Sun 等采用 LiF 取代 LiCl 的固相合成法制备的含氟硫化物基固态电解质相比^[85], 该方法不需要进行球磨及高温处理即可直接合成 $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, 此方法相比于在固态电解质中掺杂 LiF 更加简便且可行。制备的 $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 不仅在室温表现出较高的离子电导率, 且能在金属锂表面形成富含 Li_3P 、LiCl 和 LiF 的 SEI 膜, 稳定硫化物固态电解质与金属锂负极界面。

石榴石型氧化物固态电解质在空气中稳定性较差, 与空气中 H_2O 和 CO_2 反应后在表面生成绝缘层, 影响固态电解质的离子电导率和与金属锂负极的界面亲和力。Feng 等通过在氧化物电解质中掺入氟元素有效改善了上述缺点^[24]。在反应物中以 NH_4F 作为氟源, 制备 $\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{11.85}\text{F}_{0.15}$ 氧化物固态电解质。嵌入的氟离子不仅提高了固态电解质对金属锂的亲和力, 还能有效提高石榴石基固态电解质的化学稳定性, 实验证明制备的氟化石榴石型氧化物固态电解质在空气中连续暴露 60 d 仍具有较好的稳定性和离子电导率。

相比于硫化物与氧化物固态电解质, 卤化物固态电解质的应用首先需要克服的就是其较低的离子电导率。Wang 等通过高温固相法合成氟化物固态电解质 $\text{Li}_3\text{YBr}_{5.7}\text{F}_{0.3}$ ^[86]。通过分析发现, 相比于无氟掺杂的 Li_3YBr_6 , $\text{Li}_3\text{YBr}_{5.7}\text{F}_{0.3}$ 拥有更高的离子电导率。此外, 在金属锂与固态电解质界面处原位形成致密的网状含氟 SEI 保护层, 稳定锂离子传输通道。在循环过程中, 界面生成的反应产物倾向于填充金属锂—固态电解质界面处的微孔或间隙, 可以改善金属锂与卤化物固态电解质界面亲和力, 降低电池内阻, 提高金属锂电池长时间循环性能。

随着电池容量的逐步提高, 研究人员开始将电池发展重点逐步转移至电池的安全性能, 开发高离子电导率的无机全固态电解质已经成为研究重点。尤其对于空气稳定性较不稳定的石榴石型固态电解质, 氟掺杂增强了其在空气中稳定性。而且其与非原位形成的人工 SEI 相比, 使用含氟无机固态电

质可以在与金属锂的接触的界面处原位形成更为稳定且均匀的含氟界面层, 并且增加了固—固表面的接触面积, 从而抑制枝晶生长、降低了电池内阻。增强固态电解质化学性能、离子电导率等。

6 结论与展望

金属锂具有极高的理论容量和最低的氧化还原电位, 是高能量密度电池的一种重要负极材料。然而其高反应活性以及在循环过程中不可控的枝晶生长, 极易引起电池因隔膜穿刺导致的爆炸燃烧, 限制了金属锂负极在商业化电池中的进一步应用。基于目前金属锂负极存在的问题和挑战, 本文综述了近年来氟化无机材料在金属锂负极中的研究进展: 主要包括无机含氟沉积骨架, 氟化人造 SEI 膜, 氟化电解液添加剂以及氟化固态电解质。这些改进方法和策略从金属锂枝晶生长原理出发, 均匀锂离子通量, 改善 SEI 膜组分, 提高 SEI 膜稳定性, 从而抑制锂枝晶生长。

尽管氟化无机材料在提高金属锂负极循环稳定性方面取得了显著成果, 但其在金属锂负极中的应用以及内在机理仍有待进一步研究:

1) 无机含氟组分修饰的骨架材料能诱导金属锂均匀沉积, 提高其循环稳定性。然而骨架材料和氟化无机材料的引入必然会带来新的界面问题, 如金属锂与骨架材料的界面、骨架材料与电解液的界面以及氟化组分与电解液的界面。稳定电池界面是提高金属锂电池循环稳定性的关键。因此, 在考虑金属锂与电解液界面问题的同时, 其他界面问题也不容忽视。此外, 构建金属锂沉积骨架时, 也要重视骨架材料与沉积金属锂之间的质量比, 超轻骨架材料有利于提高电池的能量密度。

2) 氟化无机材料作为人造 SEI 膜修饰组分或电解液添加剂在界面处原位生成富含 LiF 的人工 SEI 保护层, 都能够有效弥补原 SEI 膜的不足, 抑制金属锂负极与电解液的不可逆副反应, 增强金属锂电池循环性能。目前主要可以分为非原位和原位 2 种方法: 常见的非原位方法(例如磁控溅射、旋涂、刮涂等), 能简单、高效地在金属锂表面构筑一层由氟化无机材料组成的人工 SEI 保护层, 均匀锂离子束流。而通过引入添加剂在金属锂表面原位构筑富含 LiF 人工 SEI 保护层则会更加均匀且稳定, 避免了由非原位法形成局部过厚 SEI 保护层, 导致电池内阻增大, 影响电池性能。因此, 构建 LiF 基人工 SEI 保护层时, 不仅要考虑其均匀性和致密性, 还

需考虑厚度对电池循环性能的影响。

3) 近年来随着对氟化无机固态电解质的深入研究, 其相对较低的离子电导率已经得到了明显改善。由于氟具有提高电极与固态电解质界面稳定性的作用, 使固态电解质具有较宽的电化学窗口和与良好的化学稳定性。但仍有许多问题需要克服, 例如只有少数含氟固态电解质在室温测试中展现出较高的离子电导率, 可能需要考虑过高氟掺杂导致界面处产生过厚 LiF 涂层对锂离子传输产生阻碍作用。并且还需进一步开发一种简单并可大量生产的含氟固态电解质的合成方法, 使含氟固态电解质商业化生产成为可能。

参考文献:

- [1] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(4): 1–16.
- [2] WU J W, ZHENG M T, LIU T F, et al. Direct recovery: a sustainable recycling technology for spent lithium-ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 54: 120–134.
- [3] JU Z J, JIN C B, YUAN H D, et al. A fast-ion conducting interface enabled by aluminum silicate fibers for stable Li metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 408: 128016.
- [4] ZHANG Y S, ZHANG X L, SILVA S R P, et al. Lithium–sulfur batteries meet electrospinning: recent advances and the key parameters for high gravimetric and volume energy density[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(4): 2103879.
- [5] JIN C B, SHENG O W, ZHANG W K, et al. Sustainable, inexpensive, naturally multi-functionalized biomass carbon for both Li metal anode and sulfur cathode[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 218–225.
- [6] WANG X X, GUAN D H, LI F, et al. Magnetic and optical field multi-assisted Li–O₂ batteries with ultrahigh energy efficiency and cycle stability[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(2): e2104792.
- [7] XU W, WANG J L, DING F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(2): 513–537.
- [8] FANG Y J, ZHANG S L, WU Z P, et al. A highly stable lithium metal anode enabled by Ag nanoparticle-embedded nitrogen-doped carbon macroporous fibers[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(21): eabg3626.
- [9] ZHANG X Y, WANG A X, LIU X J, et al. Dendrites in lithium metal anodes: suppression, regulation, and elimination[J]. *Acc Chem Res*, 2019, 52(11): 3223–3232.
- [10] LIU H, CHENG X B, XU R, et al. Plating/stripping behavior of actual lithium metal anode[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(44): 1902254.
- [11] JIN C B, LIU T F, SHENG O W, et al. Rejuvenating dead lithium supply in lithium metal anodes by iodine redox[J]. *Nat Energy*, 2021, 6(4): 378–387.
- [12] ZHANG R, LI N W, CHENG X B, et al. Advanced micro/nanostructures for lithium metal anodes[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(3): 1600445.
- [13] ZHANG B L, SHI H D, JU Z J, et al. Arrayed silk fibroin for high-performance Li metal batteries and atomic interface structure revealed by cryo-TEM[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(48): 26045–26054.
- [14] LIU W, LIU P C, MITLIN D. Review of emerging concepts in SEI analysis and artificial SEI membranes for lithium, sodium, and potassium metal battery anodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(43): 2002297.
- [15] LI S, LUO Z, LI L, et al. Recent progress on electrolyte additives for stable lithium metal anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 32: 306–319.
- [16] YANG C P, FU K, ZHANG Y, et al. Protected lithium-metal anodes in batteries: from liquid to solid[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(36): 1701169.
- [17] YANG F, LIU Y J, LIU T F, et al. Fluorinated strategies among all-solid-state lithium metal batteries from microperspective[J]. *Small Struct*, 2023, 4(1): 2200122.
- [18] SHENG O W, JIN C B, JU Z J, et al. Stabilizing Li₄SnS₄ electrolyte from interface to bulk phase with a gradient lithium iodide/polymer layer in lithium metal batteries[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(20): 8346–8354.
- [19] TAN Y H, LU G X, ZHENG J H, et al. Lithium fluoride in electrolyte for stable and safe lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(42): 2102134.
- [20] LU Y Y, TU Z Y, ARCHER L A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(10): 961–969.
- [21] HONG S M, ETACHERI V, HONG C N, et al. Enhanced lithium- and sodium-ion storage in an interconnected carbon network comprising electronegative fluorine[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(22): 18790–18798.
- [22] SHEN X W, LI Y T, QIAN T, et al. Lithium anode stable in air for low-cost fabrication of a dendrite-free lithium battery[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 900.
- [23] YUAN H D, NAI J W, TIAN H, et al. An ultrastable lithium metal anode enabled by designed metal fluoride spandules[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(10): eaaz3112.
- [24] SHI J Y, SUN G, LI L P, et al. Fluorine substitution at the O-site imparts enhanced chemical stability for garnet-structured electrolytes[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(1): 48–55.
- [25] ZHANG W D, ZHUANG H L, FAN L, et al. A “cation-anion regulation” synergistic anode host for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(2): eaar4410.
- [26] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(15): 10403–10473.
- [27] XIAO J, XIAO N, LI K, et al. Ultra-high fluorine enhanced homogeneous nucleation of lithium metal on stepped carbon nanosheets with abundant edge sites[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(10): 2103123.
- [28] YU Y, HUANG G, WANG J Z, et al. *In situ* designing a gradient Li⁺ capture and quasi-spontaneous diffusion anode protection layer toward long-life Li–O₂ batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(38): 2004157.
- [29] GAN H, WANG R L, WU J, et al. Coupling a 3D lithophilic skeleton with a fluorine-enriched interface to enable stable lithium metal anode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(31): 37162–37171.
- [30] WANG X S, PAN Z H, WU Y, et al. Infiltrating lithium into carbon cloth decorated with zinc oxide arrays for dendrite-free lithium metal anode[J]. *Nano Res*, 2019, 12(3): 525–529.
- [31] ZHANG Y, LIU B Y, HITZ E, et al. A carbon-based 3D current collector with surface protection for Li metal anode[J]. *Nano Res*, 2017, 10(4): 1356–1365.
- [32] LIN D C, LIU Y Y, LIANG Z, et al. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11(7): 626–632.
- [33] CHEN M, ZHENG J H, SHENG O W, et al. Sulfur–nitrogen co-doped porous carbon nanosheets to control lithium growth for a stable lithium

- metal anode[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(31): 18267–18274.
- [34] JIN C B, SHENG O W, LU Y, et al. Metal oxide nanoparticles induced step-edge nucleation of stable Li metal anode working under an ultrahigh current density of $15\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 203–209.
- [35] JIN C B, SHENG O W, LUO J M, et al. 3D lithium metal embedded within lithiophilic porous matrix for stable lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 177–186.
- [36] LI T, LIU H, SHI P, et al. Recent progress in carbon/lithium metal composite anode for safe lithium metal batteries[J]. *Rare Met*, 2018, 37(6): 449–458.
- [37] FENG Y Y, ZHANG C F, LI B, et al. Low-volume-change, dendrite-free lithium metal anodes enabled by lithophilic 3D matrix with LiF-enriched surface[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(11): 6090–6098.
- [38] LI X T, ZHANG H C, LIU C, et al. A MOF-derived multifunctional nano-porous fluorinated carbon for high performance lithium/fluorinated carbon primary batteries[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 310: 110650.
- [39] WANG Y Y, WANG Z J, LEI D N, et al. Spherical Li deposited inside 3D Cu skeleton as anode with ultrastable performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(24): 20244–20249.
- [40] HUANG G X, LOU P, XU G H, et al. Co_3O_4 nanosheet decorated nickel foams as advanced lithium host skeletons for dendrite-free lithium metal anode[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 817: 152753.
- [41] LI H, RICHTER G, MAIER J. Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(9): 736–739.
- [42] YANG C P, YIN Y X, ZHANG S F, et al. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8058.
- [43] LIU Z Y, HE B Y, ZHANG Z B, et al. Lithium/graphene composite anode with 3D structural LiF protection layer for high-performance lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(2): 2871–2880.
- [44] ZHAO F, ZHOU X F, DENG W, et al. Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 55–63.
- [45] CHANG X S, LIU H, YANG H, et al. Co-guiding the dendrite-free plating of lithium on lithiophilic ZnO and fluoride modified 3D porous copper for stable Li metal anode[J]. *J Materiomics*, 2019, 6(1): 54–61.
- [46] ZHANG J M, SUN D, TANG Z, et al. Scalable slurry-coating induced integrated 3D lithiophilic architecture for stable lithium metal anodes[J]. *J Power Sources*, 2021, 485: 229334.
- [47] HUANG G X, CHEN S R, GUO P M, et al. *In situ* constructing lithiophilic NiF_x nanosheets on Ni foam current collector for stable lithium metal anode via a succinct fluorination strategy[J]. *Chem Eng J*, 2020, 395: 125122.
- [48] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(2): 1–17.
- [49] LUO J M, ZHANG W K, YUAN H D, et al. Pillared structure design of MXene with ultralarge interlayer spacing for high-performance lithium-ion capacitors[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 2459–2469.
- [50] THAPALIYA B P, JAFTA C J, LYU H L, et al. Fluorination of MXene by elemental F_2 as electrode material for lithium-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(7): 1316–1324.
- [51] ZHAO Y, LI Q, LIU Z, et al. Stable electrochemical Li plating/stripping behavior by anchoring MXene layers on three-dimensional conductive skeletons[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(34): 37967–37976.
- [52] NAGUIB M, UNOCIC R R, ARMSTRONG B L, et al. Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides “MXenes”[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(20): 9353–9358.
- [53] RUI K, WEN Z Y, LU Y, et al. One-step solvothermal synthesis of nanostructured Manganese fluoride as an anode for rechargeable lithium-ion batteries and insights into the conversion mechanism[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(7): 1401716.
- [54] BIEKER G, WINTER M, BIEKER P. Electrochemical *in situ* investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(14): 8670–8679.
- [55] 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.
- [56] MICHAN A L, PARIMALAM B S, LESKES M, et al. Fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate reduction: understanding lithium-ion battery electrolyte additives and solid electrolyte interphase formation[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(22): 8149–8159.
- [57] JU Z J, LU G X, SHENG O W, et al. Soybean protein fiber enabled controllable Li deposition and a LiF-nanocrystal-enriched interface for stable Li metal batteries[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(3): 1374–1381.
- [58] JIANG Y P, WANG B, LIU P, et al. Modified solid-electrolyte interphase toward stable Li metal anode[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105308.
- [59] JIANG C, MA C, YANG F, et al. Materials chemistry among the artificial solid electrolyte interphases of metallic lithium anodes[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5(14): 5194–5210.
- [60] SHADIKE Z, LEE H, BORODIN O, et al. Identification of LiH and nanocrystalline LiF in the solid-electrolyte interphase of lithium metal anodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(5): 549–554.
- [61] CUI C Y, YANG C Y, EIDSON N, et al. A highly reversible, dendrite-free lithium metal anode enabled by a lithium-fluoride-enriched interphase[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(12): 1906427.
- [62] CHEN M, ZHENG J H, LIU Y J, et al. Marrying ester group with lithium salt: cellulose-acetate-enabled LiF-enriched interface for stable lithium metal anodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(36): 2102228.
- [63] ZHENG J H, WANG Y, WANG J C, et al. Toward understanding the effect of fluoride ions on the solvation structure in lithium metal batteries: insights from first-principles simulations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(43): 48762–48769.
- [64] LANG J L, LONG Y Z, QU J L, et al. One-pot solution coating of high quality LiF layer to stabilize Li metal anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 85–90.
- [65] WANG Z X, SUN C G, SHI Y, et al. A salt-derived solid electrolyte interphase by electroreduction of water-in-salt electrolyte for uniform lithium deposition[J]. *J Power Sources*, 2019, 439: 227073.
- [66] LIN D C, LIU Y Y, CHEN W, et al. Conformal lithium fluoride protection layer on three-dimensional lithium by nonhazardous gaseous reagent Freon[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(6): 3731–3737.
- [67] CHENG H, MAO Y J, LU Y H, et al. Trace fluorinated-carbon-nanotube-induced lithium dendrite elimination for high-performance lithium–oxygen cells[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(5): 3424–3434.
- [68] LI F, TAN Y H, YIN Y C, et al. A fluorinated alloy-type interfacial layer enabled by metal fluoride nanoparticle modification for stabilizing Li metal anodes[J]. *Chem Sci*, 2019, 10(42): 9735–9739.
- [69] GUO S G, PIAO N, WANG L, et al. PVDF-HFP/LiF composite interfacial film to enhance the stability of Li-metal anodes[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(7): 7191–7199.
- [70] ZHAO J, LIAO L, SHI F F, et al. Surface fluorination of reactive

- battery anode materials for enhanced stability[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(33): 11550–11558.
- [71] CHENG Y F, YANG X M, LI M H, et al. Enabling ultrastable alkali metal anodes by artificial solid electrolyte interphase fluorination[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(11): 4347–4353.
- [72] ZHANG Q, WEI X, LIU Y S, et al. Dendrite-free lithium anode achieved under lean-electrolyte condition through the modification of separators with F-functionalized Ti_3C_2 nanosheets[J]. *J Energy Chem*, 2022, 66: 366–373.
- [73] LI X, LIU Y, PAN Y, et al. A functional SrF_2 coated separator enabling a robust and dendrite-free solid electrolyte interphase on a lithium metal anode[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(37): 21349–21361.
- [74] XIA S X, ZHANG X, YANG G Z, et al. Bifunctional fluorinated separator enabling polysulfide trapping and Li deposition for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(10): 11920–11929.
- [75] HE J R, CHEN Y F, MANTHIRAM A. Vertical Co_9S_8 hollow nanowall arrays grown on a Celgard separator as a multifunctional polysulfide barrier for high-performance Li-S batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(9): 2560–2568.
- [76] WANG L L, FU S Y, ZHAO T, et al. *In situ* formation of a LiF and Li-Al alloy anode protected layer on a Li metal anode with enhanced cycle life[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(3): 1247–1253.
- [77] LI L S, XU G J, ZHANG S H, et al. Highly fluorinated Al-centered lithium salt boosting the interfacial compatibility of Li-metal batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(2): 591–598.
- [78] QIAN J F, HENDERSON W A, XU W, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6362.
- [79] SUO L M, XUE W J, GOBET M, et al. Fluorine-donating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115(6): 1156–1161.
- [80] XIAO Y L, HAN B, ZENG Y, et al. New lithium salt forms interphases suppressing both Li dendrite and polysulfide shuttling[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(14): 1903937.
- [81] ZENG X X, YIN Y X, LI N W, et al. Reshaping lithium plating/stripping behavior via bifunctional polymer electrolyte for room-temperature solid Li metal batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(49): 15825–15828.
- [82] DIRICAN M, YAN C Y, ZHU P, et al. Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Mater Sci Eng R Rep*, 2019, 136: 27–46.
- [83] SHENG O W, HU H L, LIU T F, et al. Interfacial and ionic modulation of poly (ethylene oxide) electrolyte via localized iodization to enable dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(14): 2111026.
- [84] ARNOLD W, SHREYAS V, LI Y, et al. Synthesis of fluorine-doped lithium argyrodite solid electrolytes for solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(9): 11483–11492.
- [85] ZHAO F P, SUN Q, YU C, et al. Ultrastable anode interface achieved by fluorinating electrolytes for all-solid-state Li metal batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(4): 1035–1043.
- [86] YU T W, LIANG J W, LUO L, et al. Superionic fluorinated halide solid electrolytes for highly stable Li-metal in all-solid-state Li batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(36): 2101915.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



李少为, 浙江工业大学材料科学与工程学院在读硕士研究生, 主要从事金属锂电池人工 SEI 膜改性相关研究。



袁华栋, 博士, 2020 年 9 月份加入浙江工业大学, 继续从事博士后研究。目前主要从事新型储能材料基础理论及应用研究, 近年来主持国家自然科学基金和中国博士后科学基金项目共 2 项, 参予国家自然科学基金和省部级项目 3 项; 共发表 SCI 收录论文 40 余篇, 以第一或通讯作者在 *Sci. Adv.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Funct. Mater.*、*ACS Energy Lett.*、*Energy Storage Mater.*、*Mater. Today*、*Small* 等影响因子大于 10 的期刊发表 7 篇; 论文共被引用 3 500 余次, 入选高被引论文 3 篇, 一篇获 2021 年中国百篇最具影响国际学术论文, H 因子为 24; 授权专利 3 篇。



陶新永, 教授, 博士生导师。现任科学技术研究院副院长(主持工作), 国家杰出青年科学基金获得者。入选 2021 年斯坦福大学公布的“终身科学影响力排行榜”和 2022 年科睿唯安“全球高被引科学家”。主要从事新型储能材料基础理论及应用研究, 近年来主持国家自然科学基金和省部级项目 15 项; 以第一或通讯作者在 *Science*、*Nature*、*Nat. Energy*、*Nat. Commun.* 等国际顶级期刊上发表 100 余篇; 论文共被引用 2 万次, 入选 ESI 高被引论文 23 篇, H 因子为 71, 应邀担任 IEEE-NANO 2013 国际会议分会主席、中国化学会第 31 届年会中新澳青年化学家论坛主席。