

储能新材料设计与先进表征专刊



多尺度模拟研究固体电解质界面

于沛平, 许 亮, 麻冰云, 孙钦涛, 杨 昊, 刘 越, 程 涛
(苏州大学功能纳米与软物质研究院, 江苏 苏州 152123)

摘 要: 固体电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)是电池中“最重要也是最不被理解”的部分。可控合成性能优异的SEI是实现高能量密度电池的关键技术之一。但是, 由于SEI的形成过程涉及到多个时间和空间尺度, 并且涉及到多场耦合, 导致SEI结构异常复杂。现有实验表征手段无法精确解析其微观结构和形成机制。近年来, 高速发展的多尺度理论模拟, 为理解和解析SEI结构提供了强有力的新手段。本文总结了近年来针对SEI研究发展出来的关键模拟技术, 重点关注微-介观(<100 nm)尺度的理论模拟方法, 特别是可以用于电化学模拟的量子化学方法、可用于大尺度化学反应模拟的反应力场方法以及数据驱动的机器学习模型等。这些新技术可以有效地解决传统模拟方法中存在的准确性低、时间尺度短以及空间尺度有限等问题, 在可以预见的将来, 在研究SEI形成的初始反应、动态演化以及功能预测等方面将发挥越来越重要的作用。随着计算机硬件水平的不断提升、理论模拟算法的稳步提高, 多尺度理论模拟将为高能量密度电池的理论设计和智能制造提供强有力的理论基础。

关键词: 密度泛函理论; 反应力场; 分子动力学模拟; 蒙特卡罗模拟; 第一性原理分子动力学

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0046

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2022) 03-921-08

Multiscale simulation of a solid electrolyte interphase

YU Peiping, XU Liang, MA Bingyun, SUN Qintao, YANG Hao, LIU Yue, CHENG Tao

(Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices, Joint International Research Laboratory of Carbon-Based Functional Materials and Devices, Soochow University, Suzhou 152123, Jiangsu, China)

Abstract: The solid electrolyte interphase is a critical but little understood part of a battery. Robust solid electrolyte interphase is the key component to facilitate high-energy-density batteries. However, due to the solid electrolyte interface's complexity, its experimental characterization and structural resolution are extremely challenging. Recently, atomic level multiscale simulations have provided new tools for understanding and resolving solid electrolyte interfaces. This paper summarizes simulation techniques for studying solid electrolyte interfaces. It focuses on micromesoscopic (<100 nm) scale simulation methods, especially quantum chemical methods for electrochemical simulations, reaction force field methods for large-scale chemical reaction simulations, and specific applications of these new techniques in studying the initial reactions and dynamic evolution of solid electrolyte interfaces in batteries. With the steady improvement of computer hardware and theoretical algorithms, multiscale theoretical simulations will provide the theoretical basis for high-energy-density

收稿日期: 2022-01-25; 修改稿日期: 2022-02-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21903058, 22173066)。

第一作者: 于沛平 (1997—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为能源的多尺度理论模拟, E-mail: ppyu@stu.suda.edu.cn; 通讯作者: 刘

越, 博士后, 主要研究方向为能源的多尺度理论模拟, E-mail: yliu1992@suda.edu.cn; 程涛, 博士, 教授, 主要研究方向为能源的多尺度理论模拟, E-mail: tcheng@suda.edu.cn。

battery development and intelligent manufacturing.

Key words: density functional theory; reactive force field; molecular dynamics simulation; monte carlo simulation; ab initio molecular dynamics

在过去的30年里,锂离子电池(lithium ion battery, LIB)已经成为最成功的电化学储能设备之一,从根本上改变了人们的日常生活方式。LIB的成功可以归功于其自身的优点,包括长循环寿命、高效、高能量密度以及极低的自放电等^[1]。随着制造工艺的逐步成熟,LIB的能量密度已经接近其理论极限。与此同时,可移动电子设备的快速普及和汽车电动化的蓬勃发展对充电电池的能量密度提出了更高的要求。然而,受限于LIB的能量密度上限,最先进的LIB依然无法完全满足上述能量需求。因此,以高能量密度著称的锂金属电池重新引起研究人员的广泛关注。

金属锂(Li)具有超高的理论比容量(3860 mA·h/g)和极低的电化学氧化还原电位(-3.04 V,以标准氢电极为参考标准)。因此, Li金属是构建电池体系的理想正极材料。以锂金属为正极的可充电金属锂电池(lithium metal battery, LMB),可以满足电动汽车的能量要求(图1)^[2-3]。近些年来,工业界和科学界对可充电LMB的兴趣正在提升^[4-5]。

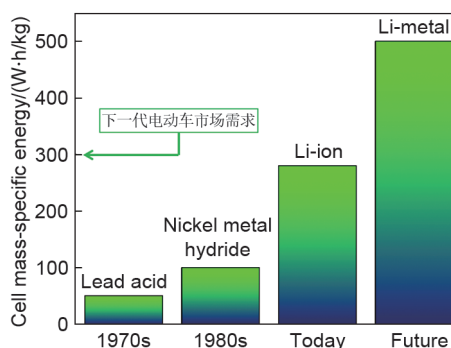


图1 不同时期的电池能量密度^[6]

Fig. 1 Battery energy density at different times^[6]

虽然LMB的发展历史比LIB更长,但LMB至今无法成功商业化。根本困难在于Li金属的反应活性过高。从热力学角度上看, Li金属几乎可以与所有电解液自发地发生化学反应。在LMB运行过程中, Li电极和电解液之间通过自发化学反应形成中间相,称为SEI^[7],对LMB的性能具有至关重要的影响。良好且稳定的SEI可以阻止或者大幅度减缓负极界面上反应的持续发生,起到保护

Li电极的作用。因此,原位合成稳定的SEI保护Li电极是实现LMB商业化最有可能的解决方案之一^[8-9]。

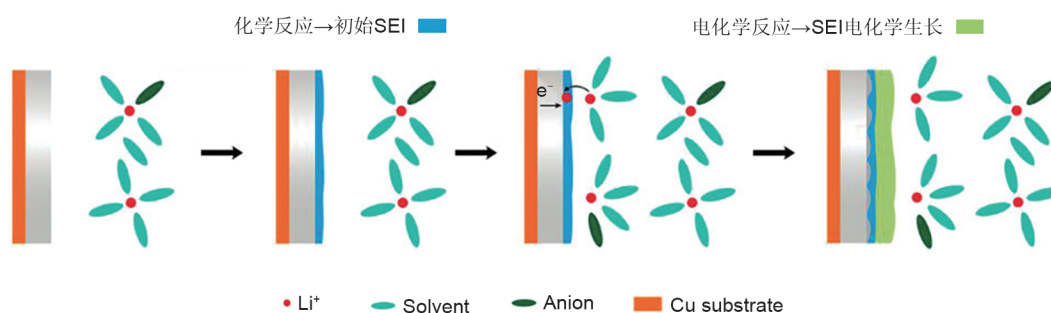
尽管SEI对电池的性能有重要影响,但是SEI的形成过程和结构演化一直是一个未解的难题。经过几十年的研究积累,人们获得了一些关于SEI形成过程和微观结构的定性认识。

1 SEI形成的理论和模型

总的来说, Li电极上SEI的形成主要包括两个步骤:初始SEI形成和SEI电化学生长(图2)^[7]。在电池组装过程中,当液态电解质注入LMB时,金属锂和电解质之间的化学反应在Li金属表面瞬间发生,形成不溶性产物,构成钝化层。这种通过化学反应形成的SEI被称为“初始SEI”^[10],即初始化学反应阶段。电池组装完成后,在充/放电循环过程中,电化学反应会持续诱导SEI继续生长,进一步调变SEI的组成和结构^[11-12],即“电化学生长”阶段。这两个过程具有完全不同的特点。在初始形成阶段的反应多为化学反应,其驱动力在于锂金属的高反应活性,即热力学上几乎所有有机电解液都可以与锂金属发生不可逆的化学反应。该反应阶段的特点是反应速度较快,可以在较短时间内形成“初始SEI”。与上述过程不同,在“电化学生长”阶段,反应主要以电化学反应为主,其驱动力在于充放电过程中的电势差,这个阶段的特点是反应较慢,且对充/放电电压存在显著依赖。

当然,上述分类方法比较粗略。实际上,化学反应过程与电化学反应过程存在耦合。SEI形成的具体机制和微观结构目前仍然知之甚少,原因在于:①SEI反应对于电极和电解质成分特异性强;②反应涉及的物质数量庞大;③反应之间的反应网络庞大。所以,尽管SEI具有重要意义,但也被公认为是“最不被理解”的成分^[13]。

在过去的40年里,基于不同表征技术获得的观测结果,人们已经提出了四代SEI结构的近似模型:①第一代SEI模型是1979年由Peled等^[14]提出的“锂离子单晶模型”(the single crystal model)。该模

图2 Li金属电极表面SEI形成示意图^[7]Fig. 2 Schematic diagram of SEI formation on the surface of Li metal electrode^[7]

型属于经验模型,其核心在于将SEI结构等效于锂离子化合物的单晶[图3(a)]。②第二代SEI模型是1994年由Aurbach等^[19]提出的“多层模型”(the multilayer model),其核心在于SEI是双层或多层结构,由富含无机物的内层和富含有机物的外层构成[图3(b)]。③第三代SEI模型是1997年由Peled等^[16]提出的“马赛克模型”(the mosaic model),其核心在于进一步假设每个组分构成一个纯微相,而

最终的SEI结构是不同微相组合而成[图3(c)]。④第四代模型是2020年由Xu等^[17]提出的“梅子布丁模型”(the plum pudding model),其核心在于SEI主要由非晶相组成,结晶微相不集中在金属锂的表面,而是随机分布[图3(d)](上述分类方法是目前接受度较高的分类方法,也存在其他分类方法,此处不再赘述)。

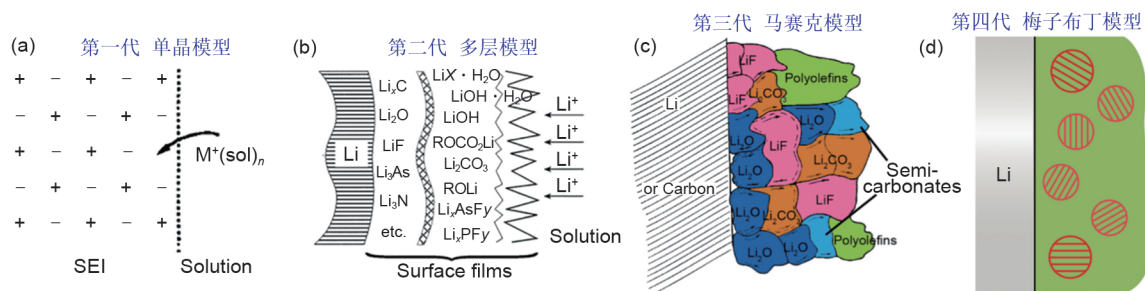


图3 基于实验观测结果,推导得到的第一到第四代SEI模型示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of the first to fourth generation SEI models derived based on experimental observations

虽然上述理论模型一定程度上描述了SEI的特征,但是依然无法解释很多重要的实验问题^[18-19]。例如,为什么SEI中常见的物质,如XPS中确定的LiF结晶,在低温透射电镜(cryo-TEM)表征中却无法观测?为什么微晶相会随机地分散于无定形的SEI中,而不是生长成完整的晶体?无定形结构的组成和结构是什么?为解决上述问题,需要发展包含更多分子、原子层面信息,结构上更精准的SEI模型。

追溯SEI的研究历程不难发现,表征技术的进步是推动SEI模型发展的源动力。例如,第二代SEI模型主要得益于光谱技术的发展,第三代SEI模型主要得益于XPS技术在电池体系中的应用,第四代SEI模型主要得益于cryo-TEM技术在电池

体系的应用。有理由相信,新一代(第五代)SEI模型的发展需要多尺度理论模拟与实验紧密配合。

2 SEI的多尺度理论模拟

近些年来,多尺度模拟方法在SEI的研究中发挥着越来越重要的作用,并取得了长足的进展^[11]。其中包括:①对于电解液还原机理的理论研究,例如,溶剂分子的分解机理和动力学^[20-21]、阴离子的牺牲式分解反应^[22]、复合溶剂和盐组成对于分解路径的影响等^[23];②对于电化学反应还原电位的理论预测^[24];③对于Li电极表面状态的理论研究^[25];④对于SEI性质的理论预测,例如,Li⁺在SEI中的传导^[26]、电子在SEI中的隧穿效应等^[27-28];⑤利用高通量计算电解液筛选等^[29]。在这些理论方法中,

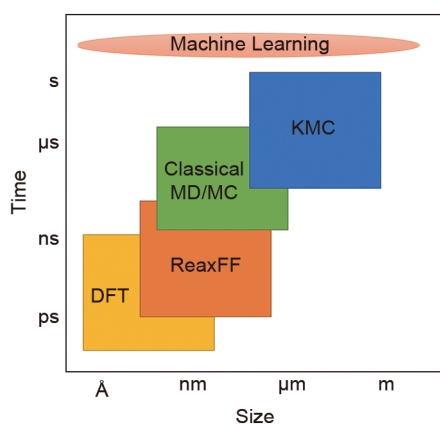


图4 多尺度模拟方法处理的时间和空间尺度的示意图
Fig. 4 Schematic representation of the temporal and spatial scales handled by the multiscale simulation approach

基于DFT和MD的计算通常用于揭示SEI层的热力学和物理化学特性,而KMC、SPH和PF则适合模拟Li的沉积行为。多尺度模拟(图4)是必要的,以确保互补性并获得对锂沉积和SEI形成的化学和结构演变更全面的理解。

2.1 基于密度泛函理论的量子化学计算

基于密度泛函理论(DFT)的量子化学(QC)方法可以提供原子体系的完整电子结构^[30],适用于研究涉及电子转移过程中的电化学反应和连续自由基反应等,被广泛应用于SEI形成过程的反应模拟。早期的DFT研究主要集中在确定反应途径上。例如,电解质的降解包括碳酸乙烯酯(EC)^[20, 31-32]、碳酸丙烯酯(PC)^[32-33]或添加剂如碳酸乙烯酯(VC)的还原和初始分解等。虽然早期计算中并没有显式考虑溶剂效应,但是人们也注意到电解质中的溶剂化环境对反应途径的显著作用。例如,在隐性溶剂模拟中,EC自由基的稳定性被溶剂效应显著增强了^[20, 33-34]。另外,阳离子的存在也对预测结果存在显著影响。例如,在DFT计算中加入一个显式Li⁺,明显有利于EC的还原。如果进一步加入EC分子以模拟整个Li⁺的溶剂层,则影响又会有所差别^[20, 33-34]。

DFT也用于第一性原理分子动力学(AIMD)^[35]模拟。AIMD模拟的优势在于可以直接研究热化系统的实时演变。明显优于上面讨论的静态DFT计算。在AIMD计算中除了结构信息,也可以获得热力学信息。例如,Leung等^[36]通过热力学积分的方法提取了锂离子从模型石墨电极转移到EC电解质中的自由能。通过改变从LiC₆中脱插的锂离子的数量,

可以调整表面电荷,并估计出锂脱插和EC降解的各自还原电势。也有研究集中在添加剂的作用上。例如,Ushirogata等^[37]研究了SEI添加剂-VC的分解。自由能计算结果表明,还原VC的开环与EC的开环不同,同时,VC的存在可以消除EC自由基,有效地避免了第二个还原步骤。相反,碳酸氟乙烯(FEC)添加剂的分解主要导致LiF的形成,通过与有机SEI成分如Li₂EDC发生黏附作用,可以增强SEI的力学性能^[38]。

关于DFT在SEI中的详细应用,建议读者参考Wang等^[11]的综述文章。

2.2 反应力场(ReaxFF)

在反应力场中,原子间的化学键通过键级描述。如果任何元素形成的键少于或多于其本征价态,键级就通过连接性相应地调整^[39-40]。这样,力场方法也可以用于直接模拟化学反应。例如,电解质分子在阳极界面的初始降解。Kim等^[41]研究了金属锂在碳酸盐电解质中形成SEI的初始反应,并进一步确认了多层结构的SEI。这种SEI结构的内层由无机盐组成,外层含有有机分解产物,如Li₂EDC。类似地,Bertolini等^[42]和Babluena等^[43]研究发现,在金属锂界面的醚基和碳酸盐基电解质中也存在多孔的SEI层。此外,Yun等^[44]研究表明,硅阳极表面的悬挂硅原子可能会催化EC的两种不同开环反应,分别导致一氧化碳和乙烯的生成。

2.3 经典力场

经典MD模拟的一个应用是预测SEI形成后的传输特性,这对于理解SEI层的界面离子传输至关重要。尽管SEI的主要成分基本上是已知的,但其精确结构如结晶度、不同化合物的分层或形态特性,仍是未知的,这对建模方法提出了严重挑战。经典MD模拟计算效率高,可以用于预测SEI或SEI成分中的离子配位和锂传输。例如,Bedrov等^[45]研究了Li在Li₂EDC和Li₂BDC中的传输,并进一步比较了有序结构和无序结构的影响。值得注意的是,Li₂EDC和Li₂BDC中离子扩散的活化能明显高于与SEI和液体电解质^[46],所以锂离子在SEI中的迁移速率有可能是质量传输中的限速步骤。另外,早期的工作表明,液态碳酸盐电解质会使SEI塑化,导致锂离子的停留时间大大缩短^[47]。这种影响可能在SEI和液态电解质的界面区域特别普遍。

2.4 机器学习(ML)力场

ML 力场的优势在于可以在经典力场的计算效率下, 实现 DFT 计算的准确性^[47-48]。所以, ML 力场可以大幅度提升 QC 模拟的时间和空间尺度, 从而实现更优越的采样和统计。ML 力场的训练过程是学习 QC 结构的能量和力, 无需设计原子相互作用的函数形式, 即可实现对于原子间相互作用的理论预测。原则上, ML 力场的准确性只受训练集影响。在数据充分的情况下, ML 力场可以高精度地重现训练集的精度。基于 ML 力场的另一个好处是, 没有函数形式的限制, 可以学习复杂的相关作用。虽然原则上在经典力场中, 可以引入额外的势函数描述更复杂的相互作用, 提高力场的准确性, 例如极化力场^[50], 但这通常会导致计算成本增加。相反, 基于 ML 力场的计算成本只取决于模型的选择, 而不是相互作用的复杂性。在处理复杂化学反应方面, 高斯回归的 ML 力场是非常有潜力的方法, 采用高精度的描述符, 如 SOAP(原子位置的平滑重叠)^[51], 可以得到非常高的计算效率。但是当系统包含许多类型的原子, 并且相空间采样所需的数据集非常大时, ML 力场的训练是一个极大的挑战。因此, 迄今为止, 还没有报道 SEI 的 ML 力场。

上述模拟方法优缺点的定性比较见图 5。

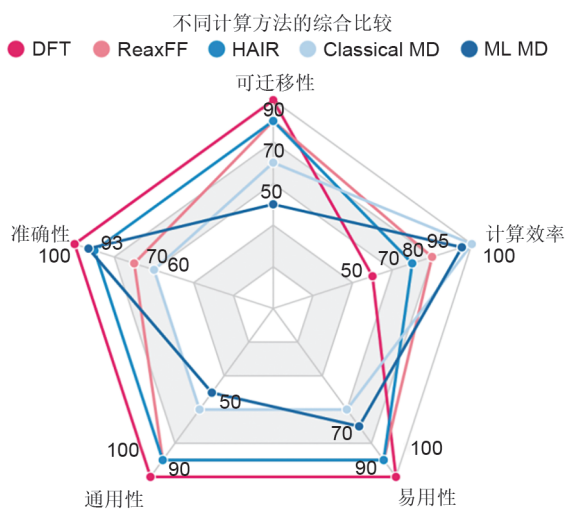


图 5 不同计算方法优缺点的定性比较

Fig. 5 Qualitative comparison of advantages and disadvantages of different calculation methods

3 电解液的理性设计

改变电解质的组成、添加剂和浓度可以影响锂

沉积行为和有机物质的分解反应, 进而调控 SEI 的组成和结构。因此, 调节电解质是目前促进长期循环性能和抑制枝晶生长最有效、最方便的途径之一。科研人员关于 LMBs 中改进电解液性能的研究工作从未停止, 在已报道的研究结果中, 具有代表性的改进策略包括以下几个方面。

(1) 引入电解液添加剂调节电池性能: 将 LiF 作为添加剂添加到传统的碳酸酯类电解液体系中, 即可显著提高锂金属电池的稳定性。进一步研究发现, LiF 促进了稳固有序的电沉积, 因此有效地抑制了锂枝晶的生长^[52]。采用 LiBr 作为添加剂加入到单一电解液碳酸丙烯酯(PC)中, 质量分数为 30% 的添加剂就能实现锂金属电池近两个月的正常循环, 且无枝晶引起的短路现象^[53]。K⁺作为添加剂添加到传统的电解液中, 即便当电池电流密度达到 2.5 mA/cm²时, 锂枝晶的生长依然被大幅抑制^[52]。使用低浓度的 Cs⁺和 Rb⁺等金属阳离子作为添加剂, 在传统碳酸酯电解液中实现均匀分布的锂沉积行为且没有枝晶的产生, 基于这些实验现象, Ding 等^[54]提出了“自愈合静电屏蔽”的新概念来阐明该电化学反应机制。

(2) 采用极性电解液混合多种添加剂协同作用提升电池性能: 斯坦福大学崔屹教授课题组^[55]将多硫化物(Li₂S_x)和 LiNO₃共同作为电解质添加剂添加到醚类电解液中, 利用两者的协同作用同时实现了 SEI 膜的稳固性和均匀分布性, 从而有效地抑制枝晶生长。清华大学张强教授团队^[57]利用氟代碳酸乙烯酯(FEC)良好的成膜效果和富氟离子特性, 在稳定性较差的碳酸酯体系中实现了锂的均匀性沉积, 电池的库仑效率也有明显提高。

(3) 采用浓盐电解液提升电池性能的工作: 美国太平洋西北国家实验室的张继光教授团队^[56]采用基于高浓度的氟磺酰亚胺根离子(FSI⁻), 有效实现了锂金属电池在高倍率情况下的稳定沉积。FSI⁻能在锂金属表面发生还原(主要生成 LiF), 从而原位形成稳固的 SEI 膜, 进而极大抑制了锂金属沉积过程产生的锂枝晶。华为中心研究院瓦特实验室李阳兴与麻省理工学院李巨教授等^[58]最新报道了一种具备高浓度的全氟基有机电解液体系, 采用了大量含氟有机溶剂和含氟类有机电解质锂盐, 可以实现在电化学循环过程中, 当形成 SEI 膜时可富集大量的氟原子, 进而调控表面膜组分为富 LiF 相, 从而大幅

改善锂金属负极的综合性能, 电池的库仑效率以及循环寿命也有显著提高。武汉大学曹余良教授、武汉理工大学肖利芬教授和美国西北太平洋国家实验室刘俊团队^[60]合作提出通过调整Li盐与溶剂的比例来改善非易燃磷酸盐电解质稳定性的方法。在高Li盐-溶剂摩尔比(约1:2)下, 磷酸盐溶剂分子大部分是配位的Li⁺, 可以有效地抑制溶剂分子对石墨负极的不良反应性。高循环库仑效率(99.7%)证明了具有高库仑效率的Li-Cu半电池中的非树枝状Li-金属电镀和剥离(>99%)稳定性好。

(4) 此外, 集合多种策略采用多种高浓度盐电解液协同的方法提升电池性能也是一种新思路。近日, 美国太平洋西北国家实验室的焦淑红博士和任晓迪博士(共同第一作者), 张继光教授和许武教授(共同通讯作者)^[61]研发出了新型的高浓度双盐醚类电解液, 提高了醚类电解液在高压(4.3 V)活性电极上的稳定性。该电解液能够在高电压LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂(NMC)正极和锂金属负极上诱导形成稳定的界面层, 在充电截止电压为4.3 V的Li||NMC全电池测试中, 实现了300次循环容量保持率>90%, 500次循环容量保持率约80%。

4 结语与展望

由于SEI形成过程涉及到复杂的物理和化学过程, 至今还没有完备的理论确立, 在解释锂沉积和SEI形成的过程方面, 理论计算和模拟方法还相当不发达。只有少数理论方法是在某些数学和物理模型的基础上发展起来的, 而且每一种方法都只能在有限的空间和时间范围内揭示非常局部的信息。基于DFT方法的量子力学(QM)计算得到了势能函数, 可以用来计算反应势能面和SEI中材料的物理和化学特性。AIMD生成有限温度动态轨迹, 从而使化学键断裂和形成反应发生, 并说明电子极化效应。与SEI形成有关的初始化学反应模拟可能需要长达1纳秒的时间, 但目前AIMD需要消耗大量时间成本才可能达到。HAIR的AIMD部分可以准确地描述局部的电化学反应, 而ReaxFF MD可以以更少的成本加速化学反应和质量传递, 同时在力场参数训练良好的情况下保持QM的准确性。KMC方法是一类广泛的计算算法, 依靠重复随机抽样来获得数值。它们经常被用于物理和数学问题, 在难以或不可能使用其他方法的情况下最为有用。MC方法

主要用于优化、数字积分和从概率分布中生成抽样。

多个学科的交叉将产生新的知识。近年来, 机器学习和人工智能已日趋成熟。作为一种有效的工具, 机器学习被越来越多地应用于电池模拟。在可预见的未来, 机器学习方法也将在理解树突生长和SEI演变方面发挥积极作用。其中, 在光谱解析、复杂反应预测和材料特性预测方面已经取得了重大进展。这些方法将不断完善, 并用于复杂的结构解析和生长机制研究, 从而提供更清晰的物理图景, 然而, 这仍然需要足够的实验数据来训练算法和模拟模型。随着对电解质结构、反应界面的认识不断加深, 最终目标是开发一种端到端的特性预测模型, 将原子结构和器件性能联系起来, 使重要的实验特性(如CE)能够直接从微观结构中预测出来。

虽然在过去的二三十年里, 经典的电子结构和连续层模型无疑为SEI的成核和组成性质提供了宝贵的见解。但同样明显的是, 这些传统的建模尺度或连接它们的多尺度方法无法捕捉到SEI时空演变的基本物理-化学复杂性。如上所述, 在电池和电化学界面领域, 机器和深度学习技术的出现为寻求预测性SEI模型增加了一个新的方向。然而, 必须强调的是, 这种数据驱动的方法必须同时具备物理信息和不确定性意识, 以确保时空SEI模型的预测准确性。潜空间中先进的多尺度方法, 例如使用分层潜空间模型, 也为无参数的多尺度提供了新的可能性, 并为SEI演化确定深层描述符, 可解释人工智能也是如此。鉴于SEI的复杂性, 获得合适的训练数据的需求是巨大的, 自主的工作流程和自动方法来摄取多源和多保真成了一个关键的瓶颈, 必须解决这个问题, 才有可能获得这种混合物理信息和不确定性感知的数据驱动的SEI模型的全部潜力。

参考文献

- [1] WINTER M, BARNETT B, XU K. Before Li ion batteries[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(23): 11433-11456.
- [2] TIKEKAR M D, CHOUDHURY S, TU Z, et al. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries[J]. Nature Energy, 2016, 1: doi: 10.1038/nenergy.2016.114.
- [3] XU W, WANG J L, DING F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries[J]. Energy Environmental Science, 2014, 7(2): 513-537.
- [4] CHEN S R, DAI F, CAI M. Opportunities and challenges of high-energy lithium metal batteries for electric vehicle applications[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(10): 3140-3151.

- [5] 刘凡凡, 张志文, 叶淑芬, 等. 锂金属负极的挑战与改善策略研究进展[J]. 物理化学学报, 2021, 37(1): 19-44.
LIU F F, ZHANG Z W, YE S F, et al. Challenges and improvement strategies progress of lithium metal anode[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(1): 19-44.
- [6] ANDRE D, KIM S J, LAMP P, et al. Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(13): 6709-6732.
- [7] WU H P, JIA H, WANG C M, et al. Recent progress in understanding solid electrolyte interphase on lithium metal anodes[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(5): doi: 10.1002/aenm.202003092.
- [8] HEISKANEN S K, KIM J, LUCHT B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries[J]. Joule, 2019, 3(10): 2322-2333.
- [9] 吴晨, 周颖, 朱晓龙, 等. 锂金属电池用高浓度电解液体系研究进展[J]. 物理化学学报, 2021, 37(2): 36-52.
WU C, ZHOU Y, ZHU X L, et al. Research progress on high concentration electrolytes for Li metal batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(2): 36-52.
- [10] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. Joule, 2018, 2(10): 1991-2015.
- [11] WANG A, KADAM S, LI H, et al. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries[J]. npj Computational Materials, 2018, 4: doi: 10.1038/s41524-018-0064-0.
- [12] SUO L M, OH D, LIN Y X, et al. How solid-electrolyte interphase forms in aqueous electrolytes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(51): 18670-18680.
- [13] WINTER M. The solid electrolyte interphase-the most important and the least understood solid electrolyte in rechargeable Li batteries[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 2009, 223(10/11): 1395-1406.
- [14] PELED E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—The solid electrolyte interphase model[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1979, 126(12): 2047-2051.
- [15] AURBACH D, EIN-ELY Y, ZABAN A. The surface chemistry of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(1): L1-L3.
- [16] PELED E, GOLODNITSKY D, ARDEL G. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(8): L208-L210.
- [17] XU Y B, WU H P, HE Y, et al. Atomic to nanoscale origin of vinylene carbonate enhanced cycling stability of lithium metal anode revealed by cryo-transmission electron microscopy[J]. Nano Letters, 2020, 20(1): 418-425.
- [18] BOUCHET R. A stable lithium metal interface[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(8): 572-573.
- [19] LI S, JIANG M W, XIE Y, et al. Developing high-performance lithium metal anode in liquid electrolytes: Challenges and progress[J]. Advanced Materials, 2018, 30(17): doi: 10.1002/adma.201706375.
- [20] WANG Y, NAKAMURA S, TASAKI K, et al. Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: How does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive?[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(16): 4408-4421.
- [21] BEDROV D, SMITH G D, VAN DUIN A C T. Reactions of singly-reduced ethylene carbonate in lithium battery electrolytes: A molecular dynamics simulation study using the ReaxFF[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(11): 2978-2985.
- [22] SODEYAMA K, YAMADA Y, AIKAWA K, et al. Sacrificial anion reduction mechanism for electrochemical stability improvement in highly concentrated Li-salt electrolyte[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(26): 14091-14097.
- [23] MA Y G, BALBUENA P B. DFT study of reduction mechanisms of ethylene carbonate and fluoroethylene carbonate on Li⁺-adsorbed Si clusters[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(8): E3097-E3109.
- [24] LEUNG K, TENNEY C M. Toward first principles prediction of voltage dependences of electrolyte/electrolyte interfacial processes in lithium ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(46): 24224-24235.
- [25] MORADABADI A, BAKHTIARI M, KAGHAZCHI P. Effect of anode composition on solid electrolyte interphase formation[J]. Electrochimica Acta, 2016, 213: 8-13.
- [26] SHI S Q, LU P, LIU Z Y, et al. Direct calculation of Li-ion transport in the solid electrolyte interphase[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(37): 15476-15487.
- [27] LEUNG K, QI Y, ZAVADIL K R, et al. Using atomic layer deposition to hinder solvent decomposition in lithium ion batteries: First-principles modeling and experimental studies[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(37): 14741-14754.
- [28] WANG Y W, ZHANG W Q, CHEN L D, et al. Quantitative description on structure-property relationships of Li-ion battery materials for high-throughput computations[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 134-146.
- [29] BORODIN O, OLGUIN M, SPEAR C E, et al. Towards high throughput screening of electrochemical stability of battery electrolytes[J]. Nanotechnology, 2015, 26(35): doi: 10.1088/0957-4484/26/35/354003.
- [30] HE Q, YU B, LI Z H, et al. Density functional theory for battery materials[J]. Energy & Environmental Materials, 2019, 2(4): 264-279.
- [31] TASAKI K. Solvent decompositions and physical properties of decomposition compounds in Li-ion battery electrolytes studied by DFT calculations and molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(7): 2920-2933.
- [32] TASAKI K, KANDA K, KOBAYASHI T, et al. Theoretical studies on the reductive decompositions of solvents and additives for lithium-ion batteries near lithium anodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(12): doi: 10.1149/1.2354460.

- [33] WANG Y X, BALBUENA P B. Theoretical insights into the reductive decompositions of propylene carbonate and vinylene carbonate: density functional theory studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(17): 4486-4495.
- [34] WANG Y X, NAKAMURA S, TASAKI K, et al. Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: How does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive?[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(16): 4408-4421.
- [35] CAR R, PARRINELLO M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(22): 2471-2474.
- [36] LEUNG A K K, HAFEZ I M, BAOUKINA S, et al. Lipid nanoparticles containing siRNA synthesized by microfluidic mixing exhibit an electron-dense nanostructured core[J]. *The Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces*, 2012, 116(34): 18440-18450.
- [37] USHIROGATA K, SODEYAMA K, OKUNO Y, et al. Additive effect on reductive decomposition and binding of carbonate-based solvent toward solid electrolyte interphase formation in lithium-ion battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(32): 11967-11974.
- [38] OKUNO Y, USHIROGATA K, SODEYAMA K, et al. Decomposition of the fluoroethylene carbonate additive and the glue effect of lithium fluoride products for the solid electrolyte interphase: An ab initio study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2016, 18(12): 8643-8653.
- [39] DUIN A C, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [40] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions[J]. *npj Computational Materials*, 2016, 2: doi: 10.1038/npjcompumats.2015.11.
- [41] KIM S P, DUIN A C, SHENOY V B. Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(20): 8590-8597.
- [42] CAMACHO-FORERO L E, SMITH T W, BERTOLINI S, et al. Reactivity at the lithium-metal anode surface of lithium-sulfur batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(48): 26828-26839.
- [43] BERTOLINI S, BALBUENA P B. Buildup of the solid electrolyte interphase on lithium-metal anodes: reactive molecular dynamics study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(20): 10783-10791.
- [44] YUN K S, PAI S J, YEO B C, et al. Simulation protocol for prediction of a solid-electrolyte interphase on the silicon-based anodes of a lithium-ion battery: ReaxFF reactive force field[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(13): 2812-2818.
- [45] BEDROV D, BORODIN O, HOOPER J B. Li⁺ transport and mechanical properties of model solid electrolyte interphases (SEI): Insight from atomistic molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(30): 16098-16109.
- [46] BORODIN O, ZHUANG G V, ROSS P N, et al. Molecular dynamics simulations and experimental study of lithium ion transport in dilithium ethylene dicarbonate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(15): 7433-7444.
- [47] UNKE O T, CHMIELA S, SAUCEDA H E, et al. Machine learning force fields[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(16): 10142-10186.
- [48] BEHLER J. Four generations of high-dimensional neural network potentials[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(16): 10037-10072.
- [49] DERINGER V L, BARTÓK A P, BERNSTEIN N, et al. Gaussian process regression for materials and molecules[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(16): 10073-10141.
- [50] BEDROV D, PIQUEMAL J P, BORODIN O, et al. Molecular dynamics simulations of ionic liquids and electrolytes using polarizable force fields[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(13): 7940-7995.
- [51] BARTÓK A P, KONDOR R, CSÁNYI G. On representing chemical environments[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(18): doi: 10.1103/PhysRevB.87.184115.
- [52] CHOUDHURY S, ARCHER L A. Lithium fluoride additives for stable cycling of lithium batteries at high current densities[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(2): doi: 10.1002/aeml.201500246.
- [53] LU Y, TU Z, ARCHER L A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(10): 961-969.
- [54] WOOD S M, PHAM C H, RODRIGUEZ R, et al. K⁺ reduces lithium dendrite growth by forming a thin, less-resistive solid electrolyte interphase[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(2): 414-419.
- [55] DING F, XU W, GRAFF G L, et al. Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(11): 4450-4456.
- [56] LI W, YAO H, YAN K, et al. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: doi: 10.1038/ncomms8436.
- [57] ZHANG X Q, CHENG X B, CHEN X, et al. Fluoroethylene carbonate additives to render uniform Li deposits in lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(10): doi: 10.1002/adfm.201605989.
- [58] QIAN J, HENDERSON W A, XU W, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: doi: 10.1038/ncomms7362.
- [59] SUO L M, XUE W J, GOBET M, et al. Fluorine-donating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(6): 1156-1161.
- [60] ZENG Z, MURUGESAN V, HAN K S, et al. Non-flammable electrolytes with high salt-to-solvent ratios for Li-ion and Li-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 674-681.
- [61] JIAO S, REN X, CAO R, et al. Stable cycling of high-voltage lithium metal batteries in ether electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(9): 739-746.