



CNT@PP 膜的制备及其在锂金属电池中的应用

蔡志鹏,刘爱萍,叶方敏

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要:为解决锂金属作为负极时锂金属/电解液界面的不稳定性及锂金属表面可能出现的锂枝晶生长问题,利用聚乙烯亚胺(PEI)与聚丙烯酸(PAA)的静电吸引作用包覆碳纳米管(CNT),通过真空抽滤的方式制备了 PEI 与 PAA 包覆 CNT(CNT@PP)膜,对其微观形貌和分子结构进行表征,并将 CNT@PP 膜作为锂金属负极的保护层组装为电池,对电池的循环稳定性、倍率性能和循环性能进行测试。结果表明:PEI 和 PAA 均匀附着在碳纳米管上,并形成纳米级孔道结构;PEI 与 PAA 具有强静电作用;在 1.0 mA/cm^2 的电流密度下, $\text{Li} \parallel \text{Li}$ 对称电池能稳定循环 250 h,表明 CNT@PP 膜有利于锂的均匀沉积和界面稳定;在全电池恒流充放电中, CNT@PP 膜能明显提高全电池的倍率性能, 2.0 C 下比容量达 91 mAh/g ,而无保护电池的比容量仅为 22 mAh/g ;在 0.5 C 长循环测试中, CNT@PP 膜保护的电池可稳定循环 200 圈,并有 75.21% 的容量保持率。该研究表明, CNT@PP 膜可以有效地保护锂金属负极,是改善锂金属电池的可行策略。

关键词: 锂金属电池;界面;聚合物复合膜;高倍率;静电作用

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)01-0017-07

引文格式: 蔡志鹏,刘爱萍,叶方敏. CNT@PP 膜的制备及其在锂金属电池中的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(1):17-23.

Reference Format: CAI Zhipeng, LIU Aiping, YE Fangmin. Preparation of CNT@PP films and their application in lithium metal batteries[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2023,49(1):17-23.

Preparation of CNT@PP films and their application in lithium metal batteries

CAI Zhipeng, LIU Aiping, YE Fangmin

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To solve the instability of the lithium/electrolyte interface and the possible growth of lithium dendrites on the surface of lithium metal when lithium metal was used as an anode, based on the electrostatic attraction of polyethyleneimine (PEI) and polyacrylic acid (PAA), carbon nanotubes were coated by PEI and PAA and then a PEI-and PAA-coated CNT (CNT@PP) film was prepared by vacuum filtration, and its microstructure and molecular structure were characterized. Batteries were assembled by using CNT@PP film as a protective layer of lithium metal anode, and the cycle stability, rate property and cycle property of the batteries were tested. The results showed that PEI and PAA were uniformly attached to the carbon nanotubes, nanoscale channels were formed and PEI had a strong electrostatic interaction with PAA. The $\text{Li} \parallel \text{Li}$ symmetric cells can be stably cycled for 250 h at a high current density of 1.0 mA/cm^2 , which confirmed that the CNT@PP film was beneficial to the uniform deposition of lithium ions and the stabilization of surface of lithium metal. In constant current charge/discharge test of full battery, CNT@PP film can greatly improve the rate property of the full battery. Particularly, the specific capacity can reach 91 mAh/g at a high rate of 2.0 C . However, a full battery without

收稿日期:2022-03-17 网络出版日期:2022-06-02

基金项目:浙江省杰出青年科学基金项目(LR19E020004);浙江理工大学科研启动项目(18062299-Y)

作者简介:蔡志鹏(1996—),男,安徽合肥人,硕士研究生,主要从事锂离子电池方面的研究。

通信作者:叶方敏, E-mail: fmye2018@zstu.edu.cn

protective layer only delivered a specific capacity of 22 mAh/g. What's more, a full battery with CNT@PP film can be stably cycled for 200 cycles in the long-cycle test at 0.5 C, with a capacity retention rate of 75.21%. The research results in this paper show the CNT@PP film can effectively protect lithium metal anode and present a feasible strategy to improve lithium metal batteries.

Key words: lithium metal battery; interface; polymer composite films; high rate; electrostatic interaction

0 引言

随着科技发展和社会进步,市场对高能量密度的锂电池需求日益增加^[1-2]。目前商用锂离子电池主要以石墨为负极,理论比容量仅有 372 mAh/g,逐渐不能满足高能量密度锂电池的需求。金属锂直接作为锂电池负极有极低的电化学还原势(−3.04 V)和特别高的理论比容量(3860 mAh/g)^[3-4],可以极大地提高电池的能量密度^[5-7]。但金属锂的性质十分活泼,很容易与电解液发生反应,生成固态电解质界面相(Solid electrolyte interphases, SEI)^[8],在电池循环过程中,SEI 会不断地破裂又形成,因此电解液会不停地被消耗甚至引起锂枝晶的生长^[9-10],不仅导致电池比容量下降,电池循环寿命缩短,甚至引发电池短路而出现安全隐患^[11-12]。因此,锂金属负极的保护和锂枝晶的抑制非常必要,具有重要的现实意义^[13-14]。近来,Wang 等^[15]制备了涂覆无定形碳的碳纳米管气凝胶作为锂金属负极的宿主,可以缓解锂金属负极在循环过程中的体积变化并形成稳定的 SEI,使对称电池的循环寿命提升至 500 h,锂||钴酸锂全电池在 0.1 C 时容量提高至 152 mAh/g。Liang 等^[16]利用 1-乙烯基-3-环氧丙基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺与聚乙烯亚胺和聚乙二醇二丙烯酸酯交联,制备了双交联聚离子液体电解质(PIL-PEI),PIL-PEI 的交联网络能够在锂金属负极表面形成稳定的 SEI,从而抑制锂枝晶的生长,提高了电池的充放电容量(165.6 mAh/g)、倍率性能(5 C 时比容量为 94 mAh/g)和循环寿命(200 圈循环后库伦效率 97.80%)。针对锂金属表面保护层的设计和性能研究虽然有很多相关工作报道,但保护层的相容性、制备工艺、性能改善等仍然面临诸多挑战。

本文利用聚合物分子间的静电吸引作用包覆碳纳米管(Carbon nanotubes, CNT),通过真空抽滤制备了一种由聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)、聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)和 CNT 构成的 CNT@PP 膜,用于保护锂金属负极,并采用扫描电镜、红外光谱对 CNT@PP 膜的形貌和结构进行了

表征,利用对称电池的恒流充放电测试、全电池倍率测试、交流阻抗谱测试和循环测试对受 CNT@PP 膜保护的电池的电化学性能进行测试和分析。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验材料:PEI($M_w=10000$, 99%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;PAA($M_w=1800$)由 Sigma-Aldrich 公司提供;CNT(OD:40 nm)和无水乙醇购自上海麦克林生化有限公司;LiFePO₄(LFP)(P198-S13)粉末购自深圳科晶科技有限公司;聚偏二氟乙烯(PVDF)由法国阿科玛提供(HSV900);乙炔黑购自苏州晟尔诺科技有限公司;隔膜由美国 celgard 公司提供(celgard 2400);N-甲基吡咯烷酮(NMP)、锂片和电解液(1 mol/L 六氟磷酸锂(LiPF₆)溶于碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DMC)($V_{EC}:V_{DEC}=1:1$))均购自苏州多多化学科技有限公司。

实验仪器:超声波细胞粉碎机(上海利闻科学仪器有限公司);循环水式多用真空泵(SHZ-D(Ⅲ));上海力辰邦西仪器科技有限公司);手套箱(苏州威格气体纯化科技股份有限公司);纽扣电池切片机(T07,深圳市科晶智达科技有限公司);手动压片机(MRX-YP180,深圳市铭锐祥自动化设备有限公司);纽扣电池封口机(MSK-110,深圳市科晶智达科技有限公司);场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800,日本日立有限公司);傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet is20,赛默飞世尔科技公司);电化学工作站(CHI760E,上海辰华仪器有限公司);电池测试系统(CT2001A,武汉蓝电电子股份有限公司)。

1.2 LFP 正极的制备

将 LFP 粉末、PVDF 和乙炔黑按质量比 8:1:1 进行称量。首先,将 PVDF 添加到 NMP 中,并在室温下搅拌 6 h 直至完全溶解。然后,将 LFP 粉末和乙炔黑置于研钵中,研磨 0.5 h 使两者研细并混合均匀后,置于 PVDF 溶液中,继续搅拌 12 h,使浆料混合均匀,使用 100 μm 厚的刮刀将浆料涂布在铝箔上,放入 60 °C 的烘箱中真空干燥 24 h。最后,将带有活性材料的铝箔切成直径为 12 mm 的 LFP 正极片,每个

LFP 极片负载的活性物质面密度为 $3 \sim 4 \text{ mg/cm}^2$ 。

1.3 CNT@PP 膜的制备

称取 100 mg 的 PEI 置于样品瓶中,按 PEI 乙醇稀释液的质量浓度为 20 mg/mL 加入无水乙醇,常温搅拌 1 h,使 PEI 充分溶解。取 50 mL 烧杯,加入 50 mL 的无水乙醇,分别称取 10 mg 的 CNT 和 PAA 加入烧杯中,将烧杯置于超声波细胞粉碎机中,在功率 300 W、每次超声时间 12 s 间隔 18 s 的条件下持续超声 180 次,使 CNT 与 PAA 充分分散并混合均匀。吸取 0.6 mL 的 PEI 稀释液加入烧杯中,在室温下缓慢搅拌 2.5 h,使 PEI 与 PAA 充分反应并包覆在 CNT 表面上。使用真空泵将烧杯中的悬浮液抽滤成膜,将滤膜上的湿膜揭下,置于 60°C 的烘箱中真空干燥 12 h。将干燥好的复合膜切成直径为 16 mm 的圆片,即为 CNT@PP 复合膜。

1.4 扣式电池的组装

使用 LIR2025 电池壳,在氩气气氛的手套箱 ($\text{H}_2\text{O} \leq 1.0 \mu\text{L/L}$, $\text{O}_2 \leq 1.0 \mu\text{L/L}$) 里进行组装。首先使用压片机将金属锂片压紧在钢片上,将 CNT@PP 膜压到锂片上,压力 10 kg/cm^2 ;吸取 $80 \mu\text{L}$ 的电解液滴加到 CNT@PP 膜表面上,使 CNT@PP 膜与锂片浸泡 24 h,让 CNT@PP 膜中残留的 PAA 与锂片反应;以与 CNT@PP 膜复合的锂片作为负极,分别与新锂片和 LFP 正极片配对组装为 Li || Li 对称电池和 Li || LFP 全电池。

1.5 材料表征与电化学测试

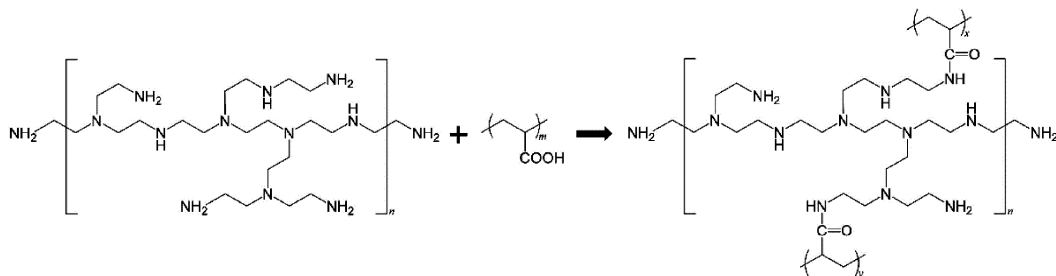
采用场发射扫描电子显微镜在加速电压为 3 kV 的条件下观察 CNT@PP 膜的表面形貌和微观结构,在 10 kV 的加速电压下记录氮氧元素分布

的 mapping 图。红外光谱的波数范围为 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。使用电化学工作站进行交流阻抗谱测试,频率范围为 $0.1 \sim 1000000 \text{ Hz}$,交流振幅 5 mV。使用电池测试系统分别测试 Li || Li 对称电池和 Li || LFP 全电池。Li || Li 对称电池分别在 0.2 mA/cm^2 和 1.0 mA/cm^2 的电流密度下进行测试,测试面积容量为 1.0 mAh/cm^2 。Li || LFP 全电池分别在 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 C 和 0.2 C 的倍率下循环 5 圈,并在 0.5 C 下进行长循环测试,测试的电压窗口均设置为 $2.0 \sim 4.0 \text{ V}$ 。

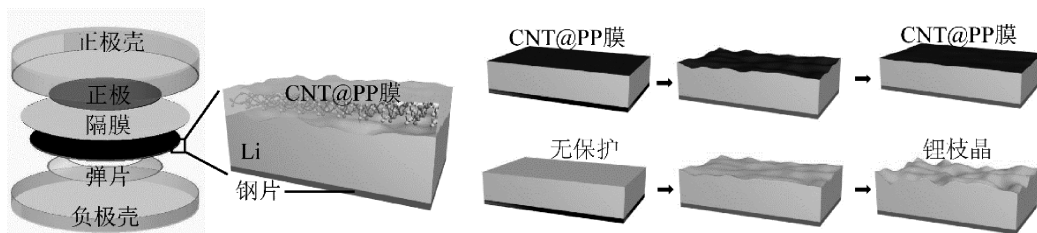
2 结果与讨论

2.1 CNT@PP 膜保护锂金属负极的机理

CNT 具有一维纳米材料的结构特点,作为复合膜的基体,可以构建纳米级的孔道结构,并且 CNT 具有比表面积大的特点^[17],能有效地把 PEI 与 PAA 的大分子链吸附在其表面。图 1 为 PEI 与 PAA 反应机理及 CNT@PP 膜保护锂金属负极保护示意图。由图 1(a)可知,PEI 分子链上具有很多伯胺($-\text{NH}_2$),通过静电作用与 PAA 上的羧酸根($-\text{COOH}$)结合,促使 PEI 和 PAA 一起沉积在 CNT 表面。可能存在微量未与 PEI 反应的 $-\text{COOH}$,在浸泡处理时会与锂发生反应,生成有利于 Li^+ 沉积的聚丙烯锂聚合物^[18]。图 1(b)表明:电池循环时 Li^+ 穿过 CNT@PP 膜电化学反应后沉积在锂表面,相比于无保护的锂金属,CNT@PP 膜上的 PEI 表现出阳离子性促进 Li^+ 均匀沉积,从而抑制锂枝晶的生长,实现对锂金属负极的保护,提高锂金属电池性能和循环寿命。



(a) PEI与PAA的反应机理



(b) CNT@PP膜保护锂金属负极示意图

图 1 PEI 与 PAA 反应机理及 CNT@PP 膜保护锂金属负极保护示意图

2.2 CNT@PP膜的材料表征

图2为纯CNT膜与CNT@PP膜的扫描电镜(SEM)图和CNT@PP膜上的氧与氮元素分布图。纯CNT膜碳管整体呈现疏松多孔的结构(图2(a)),通过图2(d)CNT膜放大的SEM图像可以看出:纯CNT膜的空隙为数百纳米,碳纳米管相互之间黏附性不强;包覆了PEI与PAA的CNT@PP膜SEM图像(见图2(b)),依然保留CNT基体整体疏松多孔的结构;但是通过图2(e)CNT@PP膜放大的SEM图像可以看出: CNT@PP膜的空隙较小且

紧密,并且由于附着了PEI与PAA,大大地增加了CNT基体之间的黏附性。在锂离子沉积/脱出的过程中,黏附性更强的CNT基体可能更有利于PEI与锂离子发生相互作用,促进锂离子的均匀沉积。明显不同的微观形貌表明PAA与PEI成功附着在CNT表面。为了进一步确定PAA和PEI附着的均匀性,采集了CNT@PP膜上氧和氮元素的分布图,根据PAA中特征元素氧和PEI特征元素氮的分布图(图2(c)和2(f)),可以确定PAA和PEI都能均匀分布在CNT上,实现了CNT@PP膜的有效制备。

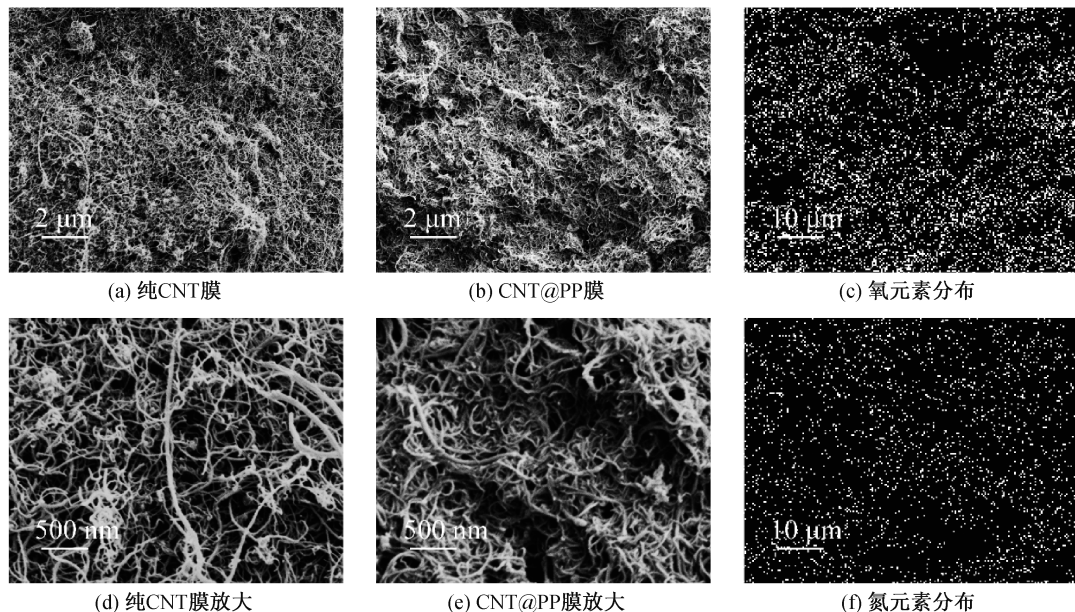


图2 纯CNT膜与CNT@PP膜的扫描电镜图和氧、氮元素在CNT@PP膜中的分布图

为了分析PEI与PAA的静电作用的结果,对CNT@PP膜进行了傅里叶红外光谱表征,结果如图3所示。从图3可见,通过对红外谱图的特征区($4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$)进行分析,PEI与PAA反应生成的伯酰胺上N—H键伸缩振动产生了 3434 cm^{-1} 和 3426 cm^{-1} 处的两个特征峰,PEI与PAA上的C—H键伸缩振动分别产生了 2969 cm^{-1} 和 2923 cm^{-1} 处的特征峰。酰胺上的C=O键伸缩振动产生了 1630 cm^{-1} 处的特征峰^[19-20]。PEI上的N—H弯曲振动产生了 1560 cm^{-1} 处的特征峰。酰胺键上的C—N键和PEI上其他位置的C—N键伸缩振动分别产生了 1437 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 处的特征峰,表明PEI与PAA的强静电作用。

2.3 对称电池循环稳定性能测试

为了分析Li||Li对称电池的循环稳定性能,保持面积容量恒定为 1.0 mAh/cm^2 ,分别在 0.2 mA/cm^2 和 1.0 mA/cm^2 的电流密度下对其进行测试,测试结果如图4所示。从图4(a)可见,在 0.2 mA/

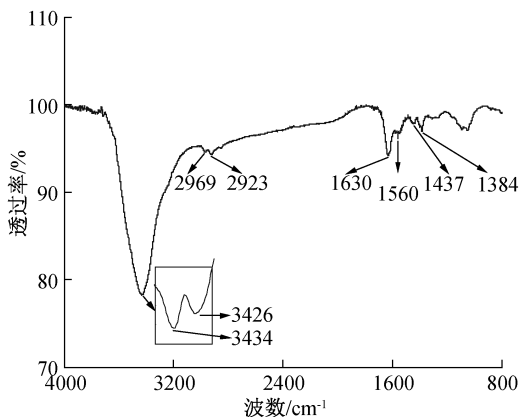


图3 CNT@PP膜的红外光谱图

cm^2 的电流密度下,有CNT@PP膜保护的电池前两个循环的波动较大,可能由于锂金属表面正在生成稳定的SEI层,随后稳定工作超过300 h,并且CNT@PP膜保护的电池过电压始终比无保护的电池小。通过图4(b)对单个循环的放大可以更加明显地看出,循环290 h后CNT@PP膜保护的电池过电压仍然保持在10 mV以内,而无保护的电池过

电压在 30~60 mV 之间波动,表明 CNT@PP 膜电池循环过程中极化小,锂离子沉积更加均匀。为了测试在更高电流密度下, CNT@PP 膜对称电池是否依然如此稳定,在同样的面积容量下将电流密度提升至 1.0 mA/cm^2 。CNT@PP 膜整体依旧呈现出良好的循环稳定性,可以稳定循环 250 h 以上,而无保护的电池在循环 30 h 后过电压就出现急剧增

加,直至 67 h 后发生不可逆的损毁并停止工作(见图 4(c)),其原因可能是锂枝晶引发了电池短路导致。通过图 4(d)的单个循环放大图可以更加清晰地观察到,在循环 247 h 后 CNT@PP 膜保护的电池过电压依旧保持在 200 mV 以内。以上结果表明 CNT@PP 膜有利于减小界面极化,使锂离子的沉积更加均匀,提升对称电池的界面稳定性能。

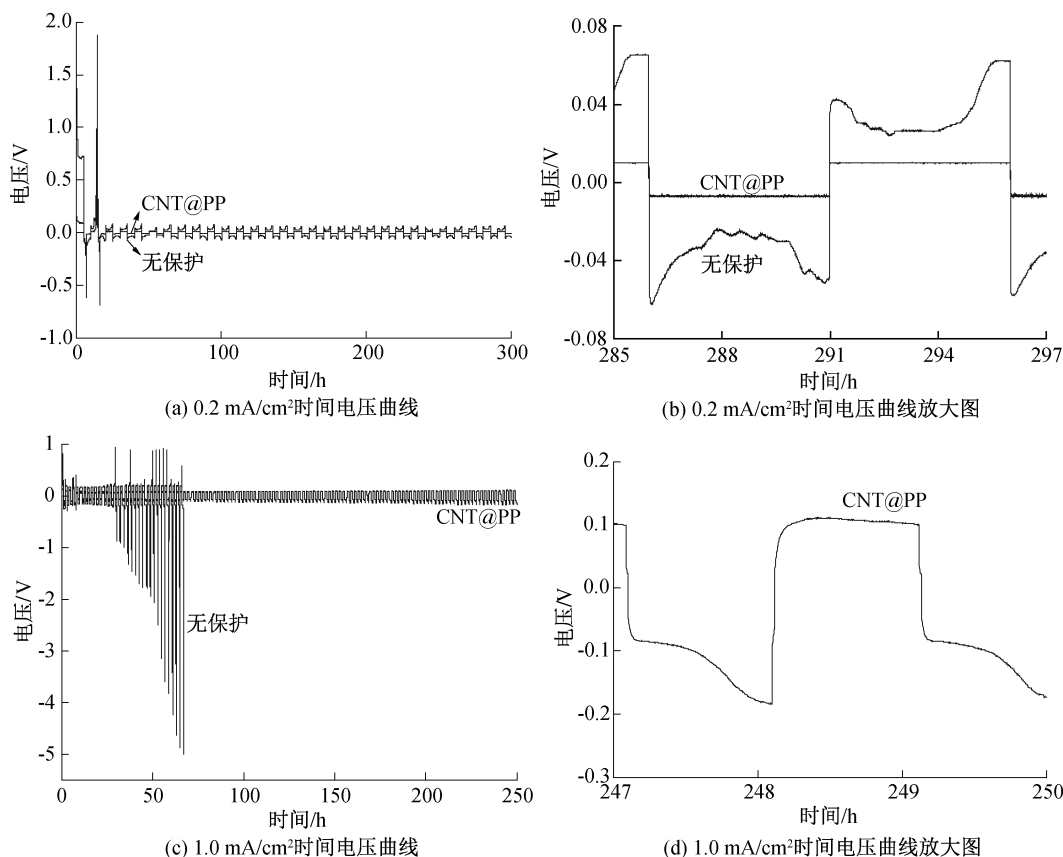


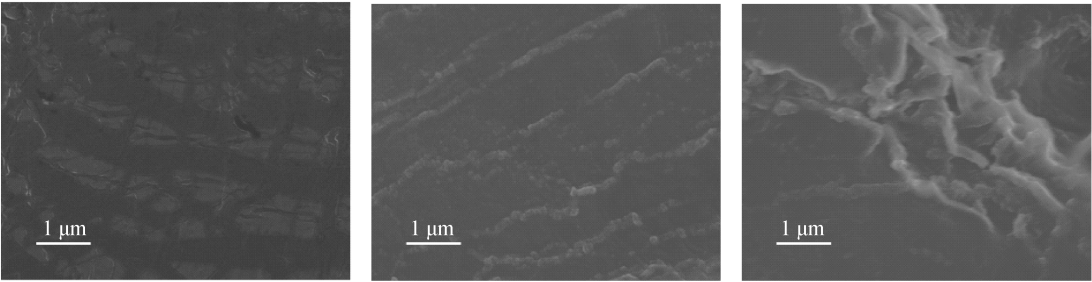
图 4 CNT@PP 膜保护及无保护的对称电池在 1.0 mAh/cm^2 面积容量、不同电流密度下的时间电压曲线

为观察 CNT@PP 膜促进 Li^+ 均匀沉积、抑制锂枝晶生长的情况,利用 SEM 对循环前后的锂片进行表征,结果如图 5 所示。从图 5(a)可见,经过压片机压平的新锂片表面虽然有一些孔隙,但总体十分平整。图 5(b)为有 CNT@PP 膜保护的锂片在面积容量 1.0 mAh/cm^2 、电流密度 0.5 mA/cm^2 下循环 50 h 后的表面形貌,锂片表面总体依旧较为平整,没有出现明显的枝晶生长。图 5(c)为无保护的锂片在面积容量 1.0 mAh/cm^2 、电流密度 0.5 mA/cm^2 下循环 50 h 后的锂片表面形貌,锂片表面已经出现较大起伏,并有明显的枝晶凸起存在。因此有 CNT@PP 膜保护的锂金属负极 Li^+ 沉积更加均匀,证实了 CNT@PP 膜能有效抑制锂枝晶的生长。

2.4 全电池性能测试

图 6 为有 CNT@PP 膜保护和无保护的全电池

性能。为了测试全电池的倍率性能,将有 CNT@PP 膜保护的全电池及无保护的对照组分别在 0.2、0.5、1.0 C 和 2.0 C 循环 5 圈,再回到 0.2 C 进行充放电,测试结果如图 6(a)所示,可以看出:有 CNT@PP 膜保护的全电池比容量在不同倍率下均远远高于无保护的全电池,并且在 0.2 C 下比容量高达 140 mAh/g ,提高至 2.0 C 后比容量依然高达 91 mAh/g 。经过高倍率循环重新回到 0.2 C 后,其比容量提升至 144 mAh/g ,回到初始 0.2 C 测试的结果,这表明 CNT@PP 膜电池表现出优异的循环可逆性,因此 CNT@PP 膜有助于提高全电池的性能。图 6(b)为 CNT@PP 膜保护的电池在倍率测试前后的交流阻抗测试结果,插图为拟合使用的等效电路图。从图中可见:循环前后的界面阻抗分别为 26.8、44.8 Ω ,电阻的增加可能源于循环后形成



(a) 新锂片 (b) CNT@PP膜保护的锂片 (c) 无保护的锂片

图 5 新锂片及在面积容量 1.0 mAh/cm²、电流密度 0.5 mA/cm² 下循环 50 h 后的锂片扫描电镜图

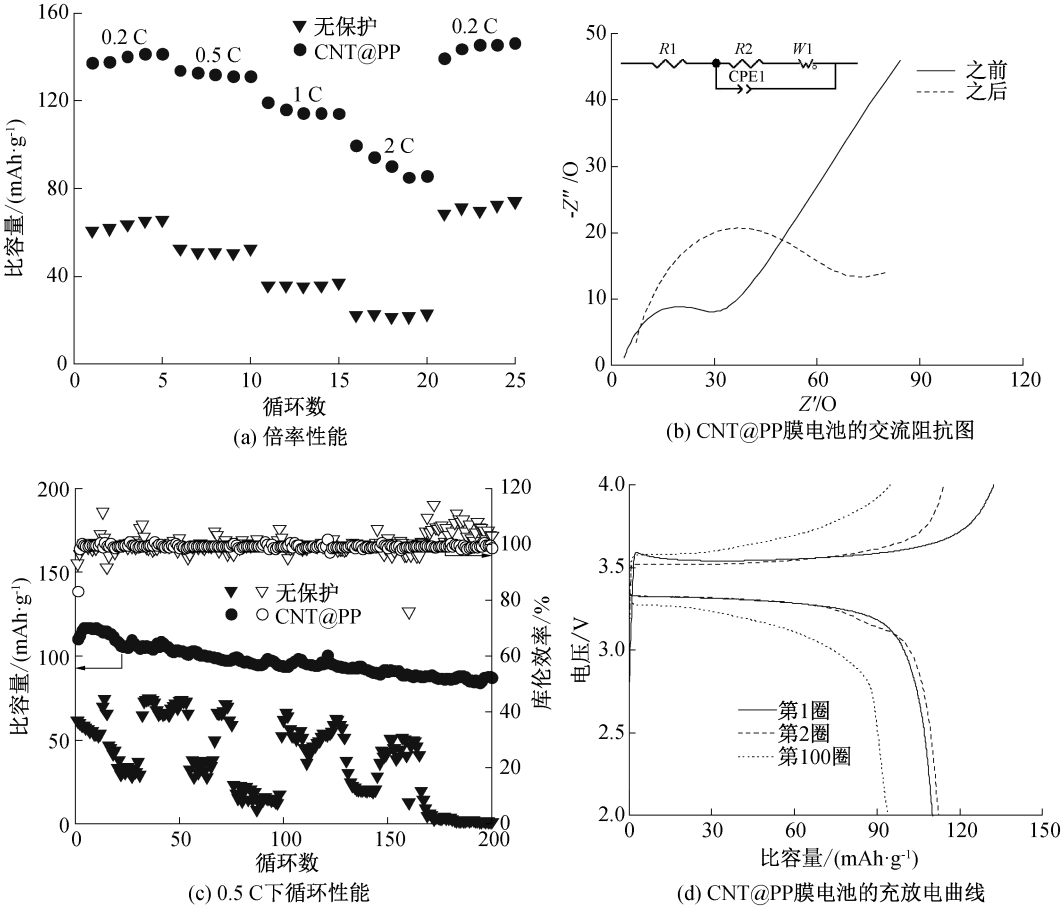


图 6 有 CNT@PP 膜保护和无保护的全电池性能

了新的稳固的 SEI,但总体上该电池的内阻值仍较小。为了测试有 CNT@PP 膜保护的全电池循环性能,电池在 0.5 C 下进行充放电循环,测试结果如图 6(c)所示,可以看出:CNT@PP 膜保护的全电池库伦效率基本稳定在 100%附近,而无 CNT@PP 膜保护的全电池库伦效率波动很大,表明有 CNT@PP 膜保护的全电池嵌锂/脱锂过程更加稳定,这与 Li || Li 对称电池有 CNT@PP 膜保护的锂金属负极界面更加稳定的结果相符。并且 CNT@PP 膜保护的全电池的初始容量可达 117 mAh/g,远高于对照组的初始比容量,这一结果也与倍率测试的结果相吻合。经过 200 圈循环后,有 CNT@PP 膜保护的全

电池依旧有 88 mAh/g 的比容量,容量保持率为 75.21%。在 0.5 C 下有 CNT@PP 膜保护电池的第 1、2、100 圈恒流充放电曲线如图 6(d)所示,可以看出:第 2 圈放电曲线的比容量比第一次略高,表明由于电极材料活化导致比容量略有增加;第 100 圈的比容量为 94 mAh/g,容量保持率为 80.34%,结合前文所述在第 200 圈时容量保持率为 75.21%,可知 CNT@PP 膜在经历初期的活化过程后,容量下降得很慢,单圈容量保持率高达 99.95%。以上结果表明:有 CNT@PP 膜保护的全电池容量保持率和循环寿命均得到有效提升,表明 CNT@PP 膜可以有效地保护锂金属负极。

3 结 论

本文采用简单且可操作性高的真空抽滤方式, 利用 PEI 与 PAA 的静电作用包覆在 CNT 上, 成功制备 CNT@PP 膜, 并作为插入层保护锂金属负极, 以提升了锂金属电池的性能, 主要结论如下:

a) CNT@PP 膜降低了锂金属负极表面的极化, 促进了锂均匀沉积, 提高了 Li || Li 对称电池的循环稳定性, 0.2 mA/cm² 下电池以小于 10 mV 的过电压稳定运行 300 h。

b) CNT@PP 膜提升了 Li || LFP 全电池的倍率性能, 2.0 C 下比容量为 91 mAh/g, 循环可逆性好。

c) CNT@PP 膜提升了 Li || LFP 全电池的循环性能, 全电池的库伦效率、容量保持率均有明显地提升, 0.5 C 下循环 200 圈容量保持率为 75.21%。

综上可知, 在 CNT@PP 膜保护下, 锂金属电池的性能和寿命均得到一定程度的提高, 表明 CNT@PP 膜在锂金属电池中具有一定的应用潜力。但 CNT@PP 膜保护的电池在大电流和高倍率下的性能有待进一步提升, 可从优化原料配比的角度进行探索尝试, 使其更符合实际生产需求。

参考文献:

- [1] Gu X X, Tang T Y, Liu X T, et al. Rechargeable metal batteries based on selenium cathodes: progress, challenges and perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(19): 11566-11583.
- [2] Yuan H, Peng H J, Huang J Q, et al. Sulfur redox reactions at working interfaces in lithium-sulfur batteries: a perspective[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(4): 1802046.
- [3] Ko J, Yoon Y S. Recent progress in LiF materials for safe lithium metal anode of rechargeable batteries: Is LiF the key to commercializing Li metal batteries? [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 30-49.
- [4] Xia S X, Wu X S, Zhang Z C, et al. Practical challenges and future perspectives of all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Chem*, 2019, 5(4): 753-785.
- [5] Cha E, Kim D K, Choi W. Advances of 2D MoS₂ for high-energy lithium metal batteries [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021, 9: 645403.
- [6] Wang Q Y, Liu B, Shen Y H, et al. Confronting the challenges in lithium anodes for lithium metal batteries [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(17): 2101111.
- [7] Wang X E, Kerr R, Chen F F, et al. Toward high-energy-density lithium metal batteries: opportunities and challenges for solid organic electrolytes[J]. *Advanced*

Materials, 2020, 32(18): 1905219.

- [8] Lewis J A, Cortes F J Q, Boebinger M G, et al. Interphase morphology between a solid-state electrolyte and lithium controls cell failure [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(2): 591-599.
- [9] Touja J, Louvain N, Stievano L, et al. An overview on protecting metal anodes with alloy-type coating [J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(8): 1252-1266.
- [10] Xu R, Cheng X B, Yan C, et al. Artificial interphases for highly stable lithium metal anode [J]. *Matter*, 2019, 1(2): 317-344.
- [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(1): 15.
- [12] Wu B B, Wang S Y, Lochala J, et al. The role of the solid electrolyte interphase layer in preventing Li dendrite growth in solid-state batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(7): 1803-1810.
- [13] Hou G M, Ci C, Guo H H, et al. Facile construction of a hybrid artificial protective layer for stable lithium metal anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123542.
- [14] Ma J L, Meng F L, Yu Y, et al. Prevention of dendrite growth and volume expansion to give high-performance aprotic bimetallic Li-Na alloy-O₂ batteries [J]. *Nature Chemistry*, 2019, 11(1): 64-70.
- [15] Wang J, Liu H W, Wu H C, et al. Self-standing carbon nanotube aerogels with amorphous carbon coating as stable host for lithium anodes[J]. *Carbon*, 2021, 177: 181-188.
- [16] Liang L, Yuan W F, Chen X H, et al. Flexible, nonflammable, highly conductive and high-safety double cross-linked poly(ionic liquid) as quasi-solid electrolyte for high performance lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 130000.
- [17] Chen S H, Qiu L, Cheng H M. Carbon-based fibers for advanced electrochemical energy storage devices[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(5): 2811-2878.
- [18] Li N W, Shi Y, Yin Y X, et al. A flexible solid electrolyte interphase layer for long-life lithium metal anodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(6): 1505-1509.
- [19] Li R K, Lu Z, Liu Y, et al. The retarding effects and structural evolution of a bio-based high-performance polyimide during thermal imidization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(3): 46953.
- [20] Menzel C, Hauser M, Frey A, et al. Covalently binding mucoadhesive polymers: N-hydroxysuccinimide grafted polyacrylates[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2019, 139: 161-167.