

BN 作用于 MOF 电解质界面的改性修饰

李晨永¹, 许浩然¹, 董士花², 姚树玉¹

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 山东科技大学 储能技术学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 固态电解质与锂电池正/负电极的界面相容性差是导致全固态电池性能不佳的关键问题之一。为了改善固态电解质的界面性能, 制备了氮化硼(BN)表面修饰的金属有机框架(metal organic framework, MOF)复合固态电解质, 组装扣式电池, 进行组织和性能分析。研究表明, 得到的 BN-MOF 复合固态电解质的表面形貌较为平整, 颗粒分布均匀; 在 $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下能稳定循环超过 400 h, 室温下表现出了 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率, 较大的锂离子迁移数(0.59), 较高的电化学窗口(5.24 V), Li|BN-MOF|LiFePO₄ 电池在 0.2 C 的倍率下循环 60 次后, 仍能达到 $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的较高放电比容量。

关键词: 锂离子电池; 氮化硼; 金属有机框架; 界面修饰; 固态电解质

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

Modification of MOF electrolyte interface by boron nitride

LI Chenyong¹, XU Haoran¹, DONG Shihua², YAO Shuyu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;

2. College of Energy Storage Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The poor interface compatibility between solid electrolytes and positive/negative electrodes of lithium batteries is one of the key problems of all-solid-state batteries. To improve the interface performance of solid electrolytes, boron nitride (BN) surface modified metal organic framework (MOF) composite solid electrolytes were prepared. Coin-type batteries were assembled for structure and performance analysis. The results show that the surface morphology of the BN-MOF composite solid electrolyte is smooth and the particle distribution is uniform. The battery can cycle stably for more than 400 h at $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. At room temperature, the battery exhibits a high ionic conductivity of $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, a large lithium-ion migration number (0.59), and a high electrochemical window (5.24 V). Li|BN-MOF|LiFePO₄ batteries show a high specific capacity of $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.2 C after 60 cycles.

Key words: lithium-ion batteries; boron nitride; MOF; interface modification; solid electrolyte

化石能源的大量消耗导致能源危机与环境污染等一系列问题。从环境保护和能源利用的长远规划考虑, 开发具有更高能量密度、安全性能更佳的储能电池有着十分重要的意义^[1]。锂电池作为一种储能设备, 在各种电子设备和汽车上得到了广泛的应用。但是传统锂电池使用有机电解液作为离子交换的载体, 存在易燃、有毒等安全隐患^[2-3]。固态电解质可从源头上杜绝这些隐患^[4], 且其能量密度较高^[5], 有望在未来市场上大放异彩。金属有机框架(metal organic framework, MOF)是一类以金属离子为中心, 周围接枝有机官

收稿日期: 2023-02-18

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52002227); 中国博士后科学基金面上项目(2022M721971)

作者简介: 李晨永(1996—), 男, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要从事锂电池固态电解质的制备与改性研究。

姚树玉(1971—), 男, 山东巨野人, 教授, 博士, 主要从事固态电解质及微晶玻璃研究, 本文通信作者。

E-mail: yaoshuyu@sdu.edu.cn

能团配体的有机-无机杂化材料。金属有机框架材料孔径可控,可以通过有机配体的选择来实现特定的功能,在气体的吸附、储存与分离,生化反应,催化,医药前驱体等领域都获得广泛应用。近年来,研究人员开始将其作为固态电解质的基体材料。但 MOF 材料应用于电解质中仍存在一些固有的缺点,会发生颗粒的团聚现象,容易造成材料出现缺陷^[6]。Bastian 等^[7]将铜基 MOF 负载在高聚物薄膜,大大缩短了离子扩散距离,但薄膜局部也出现不同程度的团聚现象,导致界面阻抗变大、离子传输受限等问题。氮化硼是由硼原子和氮原子构成的一种无机材料,主要有金刚石立方相氮化硼、纤锌矿相氮化硼和六方相氮化硼 3 种不同的晶形结构。其中,六方相氮化硼作为一种二维材料,氮原子和硼原子交替排列,在平面上排列成网状结构^[8]。在平面内,氮化硼原子之间以强共价键连接,层间以弱范德华力连接,结构类似于石墨,因此氮化硼与石墨性质上也具有相似之处,如材料的各向异性、良好的导热性和机械强度;且 BN 二维平面内的原子缺陷可以进行离子的传导^[9]。BN 表面有大量暴露出来的硼原子,电负性远小于氮原子,处于缺电子状态,极易与锂盐中的阴离子结合,提高锂离子的相对含量^[10]。Yan 等^[11]根据六方氮化硼的特点,在铜基板上通过电化学沉积生长致密保护层,为锂金属提供保护,在大电流下可以稳定循环超 50 次。氮化硼的耐热性和机械强度都十分优异,在固态电解质的界面处引入氮化硼材料,可以有效抑制锂枝晶的生长,有效延长电池的使用寿命。

为了解决固态电解质与电极之间界面阻抗大和界面相容性差的问题,本研究采用简单的喷涂方法,在 MOF 电解质表面涂覆 BN 得到 BN-MOF 电解质,利用表面改性复合电解质组装成电池进行表征测试。

1 实验部分

1.1 电解质材料的制备

通过水热法合成金属有机框架材料。将 $ZrCl_4$ (0.382 g) 和 99.8% 乙酸 (1 g) 溶于 64 mL N, N 二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF) 中,加入 2,5-二溴对苯二甲酸 (0.531 g),超声处理 15 min;然后将混合物倒入 100 mL 特氟龙内衬的高压反应釜中,120 °C 加热 24 h。高压釜自然冷却至室温,以转速 6 000 r/min 离心 5 min 收集样品。用 DMF 洗涤 3 次,以去除未反应的原料。产物在 80 °C 下烘干过夜,得到的粉末即为 UIO-66-Br₂。

将 UiO-66-Br₂、聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF) 和双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (lithium bis(trifluoromethanesulfon)imide, LiTFSI) 按照一定的质量比在 N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone, NMP) 溶液中混合形成黏性浆料,搅拌 12 h, PVDF 和 LiTFSI 的质量比固定 (分别占总质量的 10% 和 5%);搅拌均匀后,将电解质浆料匀速涂到玻璃板上,80 °C 干燥 12 h,得到 MOF 电解质。在制备好的 MOF 电解质膜表面均匀喷涂一层 BN 喷剂得到 BN-MOF 电解质。

1.2 表征方法

采用日本理学集团公司 D/MAX-2500/PC X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 分析样品物相组成, Cu 靶 K_α 射线, 40 kV, 200 mA, 扫描速度为 5° · min⁻¹, 扫描范围 5°~50°;美国赛默飞世尔科技公司 Apreo S HiVac 高分辨场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析样品微观形貌;美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet 380 傅里叶红外光谱仪得到材料的红外光谱,扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹;瑞士 Mettler TGA 2 热重分析仪得到电解质的热重数据,升温速率为 10 °C · min⁻¹,测试温度区间 30~700 °C。

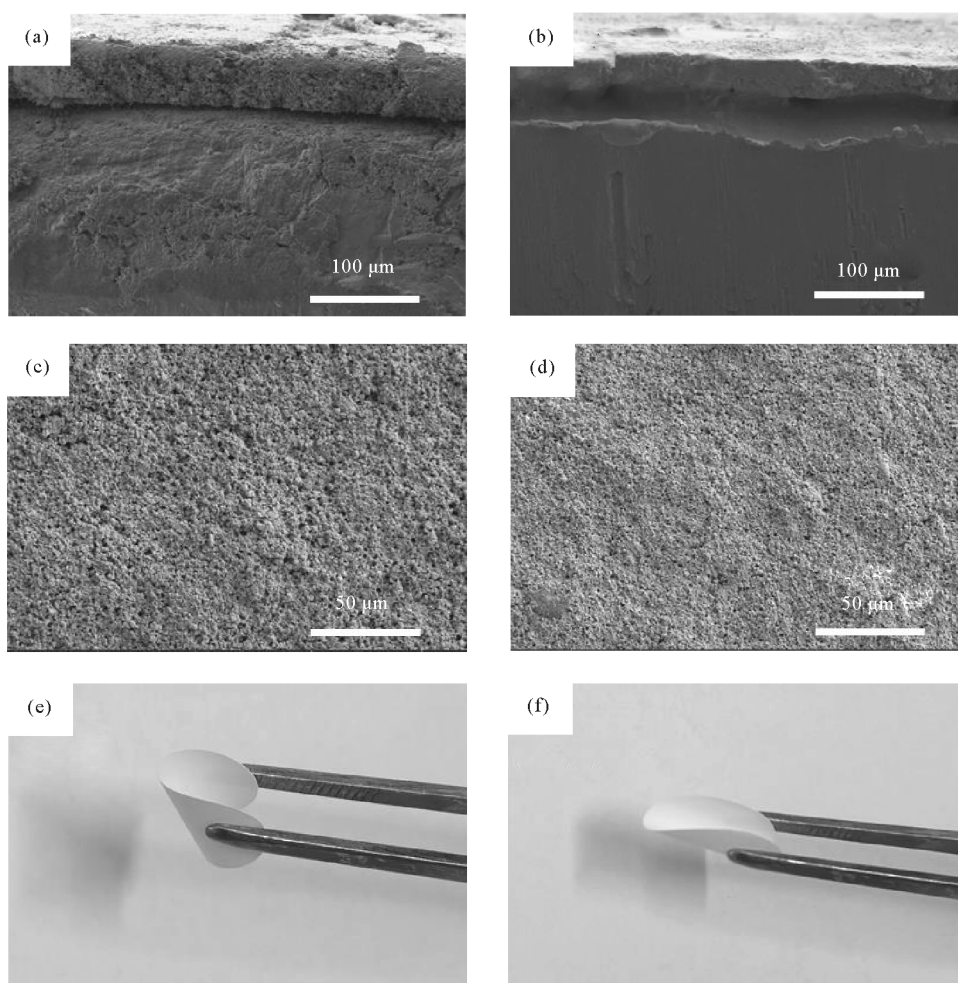
复合电解质膜电化学性能采用上海辰华仪器有限公司 CHI660E 型电化学工作站表征,阻抗测试频率为 0.1~100 000 Hz,测量温度为室温 (约 25 °C)~80 °C,每 10 °C 进行 1 次测量,升温后保温 30 min 再进行测量;线性扫描伏安 (linear sweep voltamere, LSV) 测试在室温条件 (约 25 °C) 进行,测试电压范围 2~6 V,扫描速率为 5 mV · s⁻¹;锂离子迁移数测试采用恒电位直流极化法与电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 相结合,在 10 mV 的恒定电压下测试极化前后阻抗以及极化电流大小,计算锂离子迁移数 t_{Li^+} 值;循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 测试电压范围 2.5~3.8 V,扫描速率 0.1 mV · s⁻¹。恒电流充放电循环测试使用新威电池测试系统,电极材料采用磷酸铁锂,测试温度为室温 (约 25 °C),电压 2.5~3.8 V;在新威电池测试系统上对锂对称电池进行不同电流密度下的锂沉积/溶出实验,充放电时间分别为 1 h,测试温度为室温,电流密度为 0.025 和 0.05 mA · cm⁻²。

2 结果分析与讨论

2.1 材料的结构和形貌特征

对制备的 MOF 电解质膜(图 1(a))和 BN-MOF 电解质膜(图 1(b))进行截面和表面的扫描电镜观察,MOF 电解质膜在循环 20 次后与锂金属表面接触性较差,电解质与锂金属之间存在点接触现象;而 BN-MOF 电解质中,氮原子高度亲锂,与锂金属的界面处形成 Li—N 结合,其界面接触较为紧密,使锂离子能够通过较短的路径进行传输^[12]。

由 MOF 电解质膜(图 1(c))和 BN-MOF 电解质膜(图 1(d))的表面形貌可以看出,MOF 电解质表面有较为明显的起伏现象,且有较多的孔洞,不利于锂离子的连续传导。BN-MOF 电解质的表面平滑平整,没有明显的起伏现象,说明 BN 喷剂可以有效填充电解质表面的孔隙与孔洞,在电解质表面构建一层致密的保护层,通过增强电解质基体的连续接触性协助锂离子的传输。BN 表面改性后的电解质仍能保持良好的柔韧性。由图 1(a)可以得到,在大倍率下经过一定的循环后,MOF 电解质与锂电极出现缝隙,造成离子传递受阻;而图 1(b)显示,BN-MOF 电解质与锂电极接触紧密,且表面未有被锂枝晶刺穿的迹象,表现出与锂电极的良好相容性和一定的强度。此外,如图 1(e)和图 1(f)所示,BN-MOF 电解质仍保持了聚合物电解质的良好柔韧性,这给实现实际生产应用提供了可能。



(a)MOF 在 1 C 倍率下循环 20 次后与锂接触面的截面电镜图;(b)BN-MOF 电解质在 1 C 倍率下循环 20 次后与锂接触面的截面电镜图;
(c)MOF 电解质的表面形貌;(d)BN-MOF 电解质的表面形貌;(e)MOF 电解质的数码照片;(f)BN-MOF 电解质的数码照片

图 1 MOF 与 BN-MOF 电解质的扫描电镜图片和数码照片

Fig. 1 SEM and digital images of MOF and BN-MOF electrolytes

2.2 材料的物理和化学性能

对制备的 MOF 电解质和 BN-MOF 电解质利用 XRD 进行结构表征。图 2 为两种电解质膜的 XRD 图像,与 BN 标准卡片对比,发现 BN-MOF 电解质峰位、峰强没有发生改变,MOF 电解质与 BN-MOF 电解质的衍射峰基本匹配,说明 BN 的表面改性没有改变材料的结构。为了解 BN 喷剂对电解质基体的化学结构的影响,分别对 MOF 电解质、BN-MOF 电解质进行红外光谱测试。如图 3 所示,1 350 cm⁻¹ 处出现峰位,对应六方氮化硼的 B—N 的面内伸缩振动^[13]。对两种复合电解质进行热重测试,其热重曲线如图 4 所示。可以看出两种电解质膜分解过程大致相同,可分为 3 个阶段:第 1 阶段在 350 °C 以下,电解质的质量缓慢下降,由于电解质膜在制备过程中内部会吸收一定量的含锂离子液体,并且在制备完成后会吸收部分空气中的水蒸气,因此该阶段会出现较为平缓的失重曲线;第 2 阶段在 350~520 °C,电解质的质量开始快速下降,质量损失的原因是电解质膜内部的 PVDF 首先分解^[14],在 500 °C 左右 MOF 颗粒开始分解^[15],由于 MOF 含量占比较大,因此分解曲线下降较为迅速,在 520 °C 附近几乎分解完毕;第 3 阶段在 520 °C 以上,此时 MOF 和 PVDF 已分解完毕^[16],因此质量变化曲线开始显著减缓。整体来看,BN-MOF 电解质膜在任意阶段的失重程度都要比 MOF 电解质小,说明经表面改性,具有良好的导热性的氮化硼材料能够有效缓解温度的升高给电解质膜带来的影响^[17],使得 BN-MOF 电解质具有良好的热稳定性。

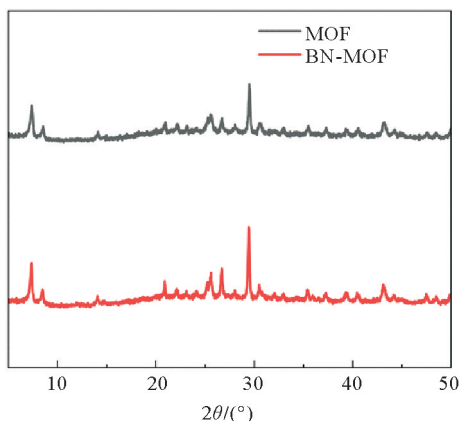


图 2 MOF 和 BN-MOF 的 X 射线衍射图
Fig. 2 XRD patterns of MOF and BN-MOF

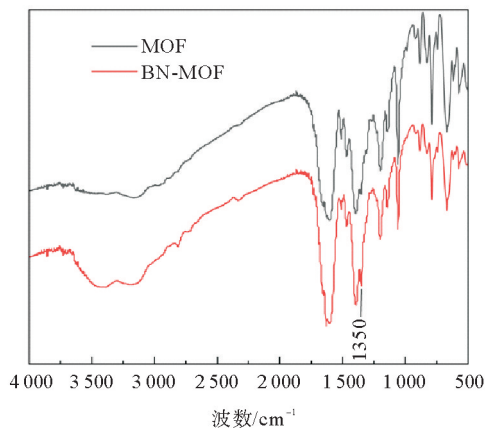


图 3 MOF 和 BN-MOF 的红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectra of MOF and BN-MOF

通过 MOF 电解质与 BN-MOF 在不同温度下的阻抗曲线(图 5)可以看出,同样温度下 BN-MOF 复合电解质膜的阻抗明显小于 MOF 复合电解质。计算可知,室温下 BN-MOF 电解质膜的离子电导率为 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而 MOF 电解质的离子电导率为 $3.19 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。引入阿伦尼乌斯公式:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \quad (1)$$

其中: σ 为离子电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; A 为指前因子; T 为绝对温度, K ; E_a 为离子传输过程中的活化能(衡量原子状态变化的电势能), eV ; k_b 为玻尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。对式(1)两边取对数,得到:

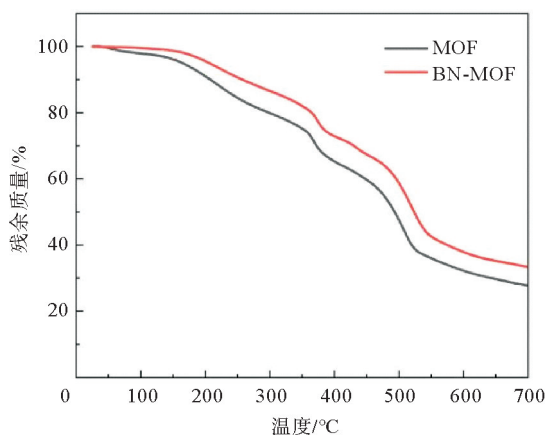


图 4 MOF 与 BN-MOF 电解质的热重曲线
Fig. 4 Thermogravimetric curves of MOF to BN-MOF electrolytes

$$\lg(\sigma T) = \lg A - \frac{E_a}{0.198} \times \frac{1\,000}{T} \quad (2)$$

以 $\lg(\sigma T)$ 为纵坐标,以 $1\,000/T$ 为横坐标作图,如图 6 所示,通过拟合得到电解质的活化能。结果表明,BN-MOF 电解质的活化能(0.216 eV)小于 MOF 电解质(0.393 eV),原因是 BN 颗粒的填隙,增加了锂离子传递的导通路径,并且 BN 之间存在的原子缺陷也能够传输锂离子,进而增加了锂离子的传输效率^[18],因此 BN 的表面改性能够增加锂离子的迁移效率。

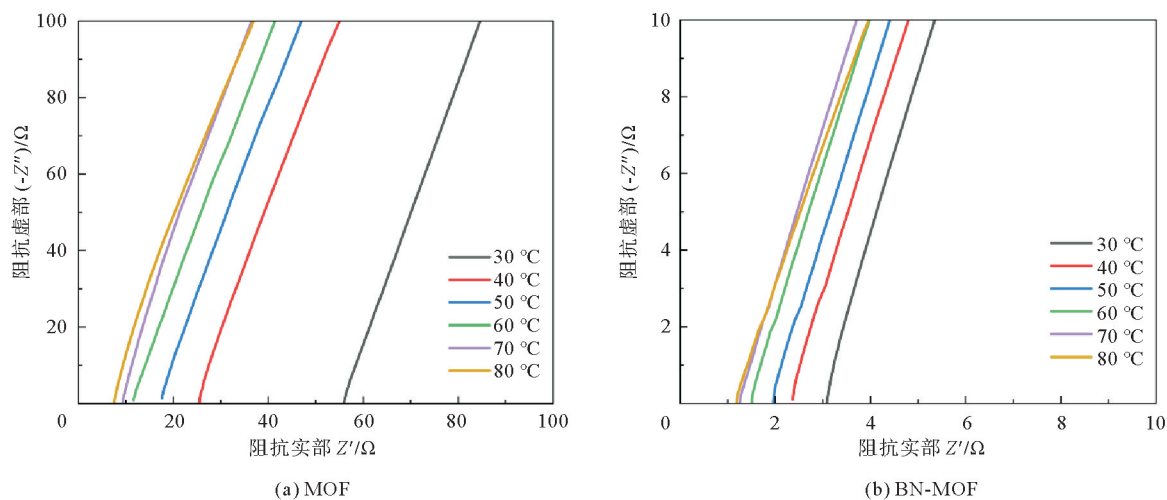


图 5 电解质在不同温度下的电化学阻抗谱图

Fig. 5 EIS plots of electrolytes at different temperatures

由图 7 MOF 电解质与 BN-MOF 电解质的 CV 曲线可以看到,3.25 V 处的还原峰和 3.6 V 处的氧化峰之间的偏差很小,而且经过 3 次还原氧化过程后,BN-MOF 电解质的 CV 曲线具有更好的重复性,证明了其可逆的锂离子输运过程和较好的循环稳定性。MOF 电解质和 BN-MOF 电解质在 10 mV 电压下测试的时间电流曲线以及极化前后的阻抗如图 8 所示,拟合计算可以得出,MOF 电解质膜的锂离子迁移数为 0.38,小于 BN-MOF 电解质(图 8(b))的 0.59。证明经过 BN 表面改性,硼原子与阴离子结合,释放了更多的锂离子参与传导,增强了锂离子的传输效率,提高了电解质的电化学性能。为研究 BN 改性对于电化学窗口的影响,对 MOF 电解质和 BN-MOF 电解质分别进行线性扫描伏安测试。由图 9 可以看出,在初始较宽的电位范围内,电解质的极化电流基本保持平缓,没有电流响应,说明没有发生电化学反应。扫描电位至 4.58 V 时出现拐点,此时 MOF 电解质开始出现明显电流响应,原因之一是锂盐中阴离子的分解加速了电解质的分解;而 BN-MOF 电解质出现拐点的电压值为 5.24 V,电化学窗口高于 MOF 电解质,说明经过 BN 的表面改性,硼原子将锂盐中阴离子吸附在一起,结合更加牢固,不易分解;另外,氮化硼本身具有较高的电化学稳定性,与 MOF 电解质结合后,构成更加稳定的复合体系,更不容易被分解,因此其电化学窗口更大^[19]。

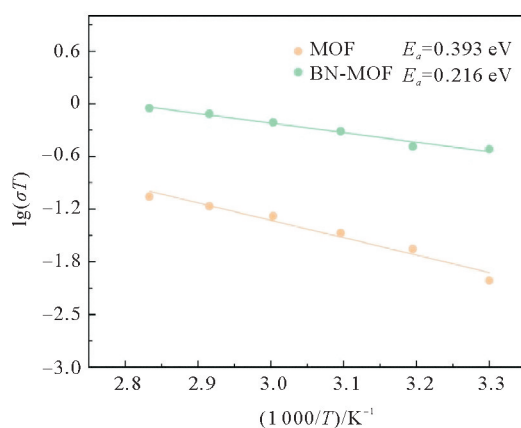


图 6 MOF 与 BN-MOF 电解质的阿伦尼乌斯图

Fig. 6 Arrhenius plots of MOF with BN-MOF electrolytes

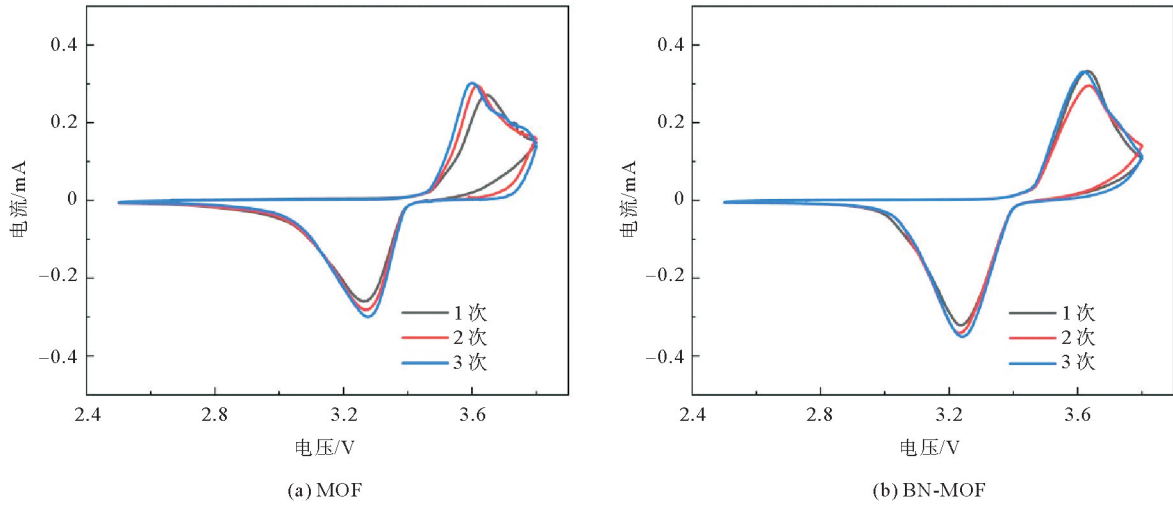


图7 电解质的循环伏安曲线
Fig. 7 CV curves of electrolytes

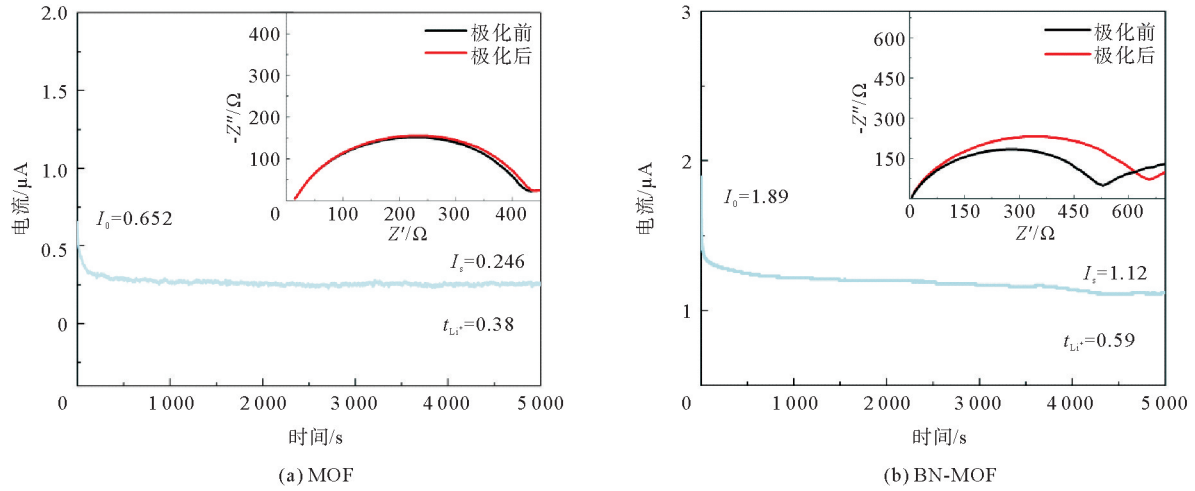


图8 电解质的时间-电流曲线和极化前后的阻抗图
Fig. 8 Time-current curve and EIS plots before and after polarization of electrolytes

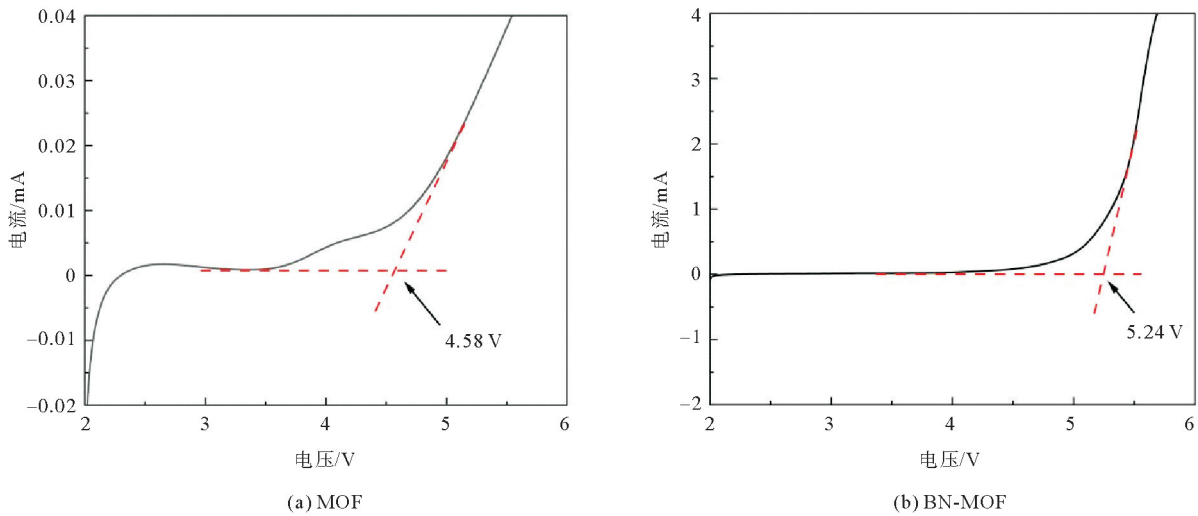


图9 电解质线性扫描伏安曲线
Fig. 9 LSV curves of electrolytes

为了研究 MOF 电解质膜、BN-MOF 电解质对金属锂电极的动态稳定性,进行了金属锂沉积/溶出的测试,如图 10 所示。电池循环初期,MOF 电解质膜的极化电压随时间的延长而降低并趋于平稳。这一现象归因于电池循环初期界面接触不良,极化电压会有小幅波动;随着循环的进行,锂金属在氧化/还原的过程中会在电极上有一个二次分布的过程,过程中锂电极与固体电解质的界面接触越来越好,负极与电解质之间形成的固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)层逐渐稳定,界面结合更加紧密,电池的极化电压趋于平稳。沉积溶出测试过程中,电流密度设置为 $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,循环初期 Li|MOF|Li 电池极化电压约为 0.04 V ,而 Li|BN-MOF|Li 电池极化电压稳定在 0.01 V 附近, Li|BN-MOF|Li 极化较小;循环约 200 h 后,MOF 电解质的极化电压出现快速增大至不可逆变化,随后电池损坏,而 Li|BN-MOF|Li 电池循环超过 400 h,相较于 MOF 电解质性能有着很大的提升。在 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度时,BN-MOF 电解质仍能保持较低极化电压(约 0.025 V)且循环寿命超 300 h,表现出较好的循环稳定性。根据沉积溶出数据,同 MOF 电解质膜相比,BN-MOF 电解质通过表面 BN 改性增强电解质与锂金属电极的界面相容性,抑制锂枝晶生长,提高了电池在循环过程中的稳定性,有效提升了电池的循环寿命。

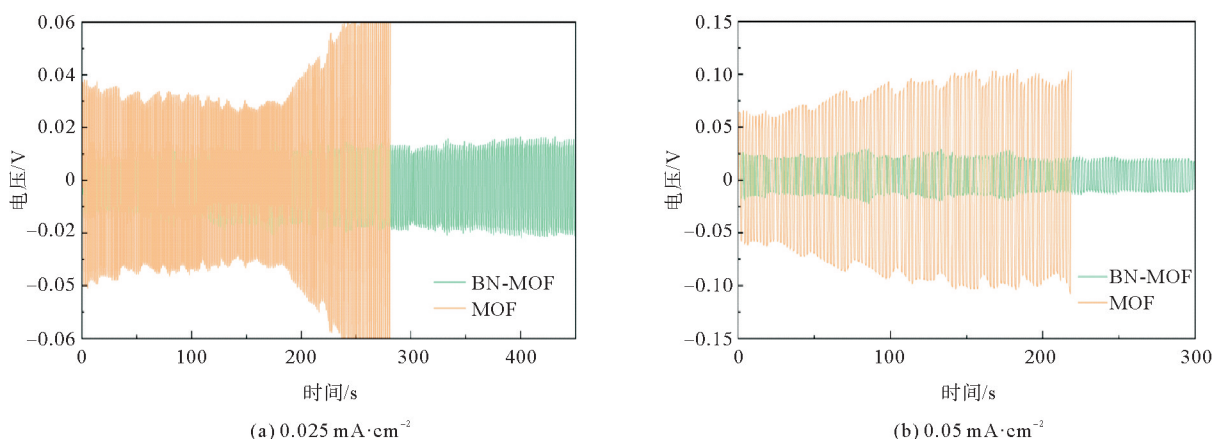


图 10 MOF 与 BN-MOF 电解质在不同电流密度下的沉积溶出测试

Fig. 10 Li plating/stripping behavior of MOF and BN-MOF electrolytes at different current densities

为研究 MOF 电解质、BN-MOF 电解质与正极材料的匹配情况和离子在电池内传输机制,将电解质膜匹配 LiFePO_4 (LFP) 正极,组装成 LFP|MOF/BN-MOF|Li 电池后在不同电流下进行充放电测试。电池在室温下以 0.2 C (图 11(a))、 0.5 C (图 11(b))、 1 C (图 11(c))下进行恒倍率充放电测试时,MOF 电解质膜在 0.2 C 的倍率下首圈放电比容量虽然也能够达到约 $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,但是在循环 7 次后,放电比容量就开始显著下降,随后在约 400 h 后发生损坏。而 BN-MOF 电解质膜不仅首圈就能达到 $161 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 高放电比容量,并且在循环 60 次后仍达到 $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高放电比容量。在大倍率 0.5 C 、 1 C 的电流密度下,与 MOF 复合电解质膜相比,BN-MOF 电解质均表现出更高的放电比容量和更稳定的循环性能。综上所述可以得出,MOF 电解质循环初期,由于电解质与正极界面接触较差,与电极界面相接处的强度有限,并且在电极制备阶段,涂布完成后进行烘干,造成电极表面疏松多孔,结构强度不高,因此在循环至某个阶段时,电极上的活性物质发生部分脱落,活性物质无法重新回到电极上,也就无法重新参与到接下来的循环过程中,导致放电比容量下跌;而 BN-MOF 电解质膜中 BN 与电极的结合体具有一定的结构强度,且改性后的界面接触更好,在保持高放电比容量的同时,能够维持较高的离子迁移率,循环稳定性十分优异,能够在保持较高的放电比容量的同时稳定循环。

3 结论

通过水热法合成了 MOF 电解质材料,对 MOF 进行 BN 表面改性,制备了 BN-MOF 复合固态电解质,研究了两种电解质的结构、形貌和化学性能。

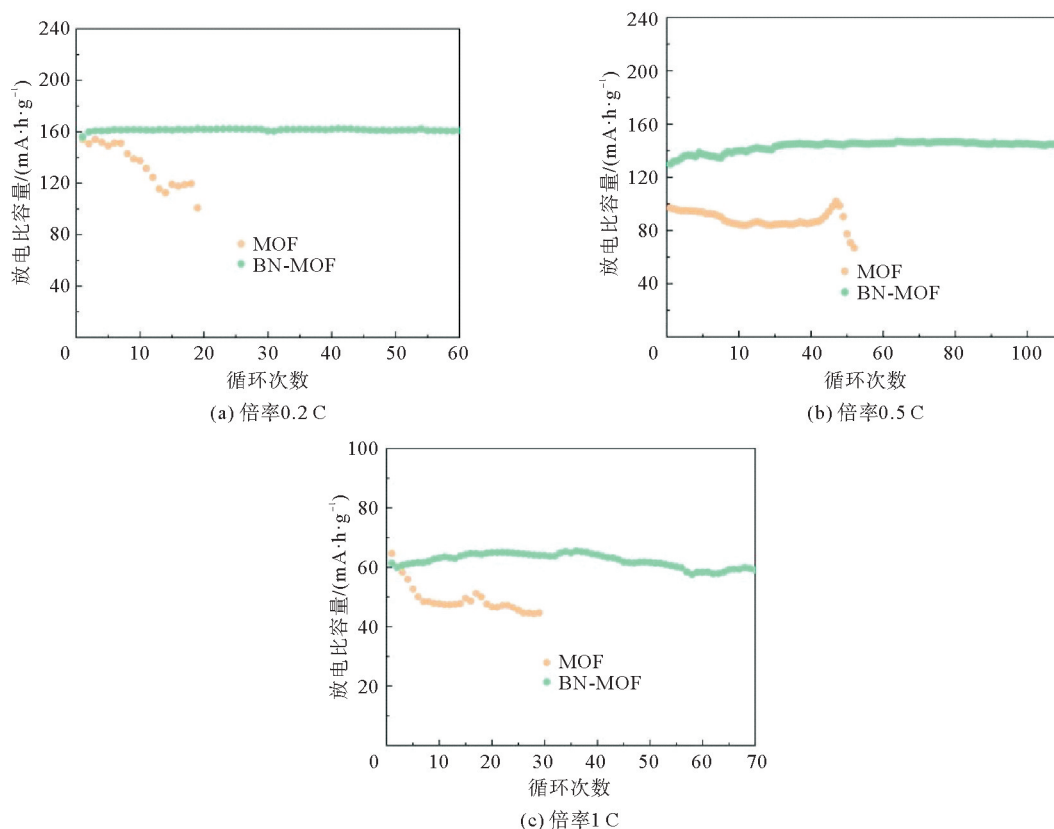


图 11 不同倍率的 MOF 与 BN-MOF 电解质的放电比容量对比图

Fig. 11 Comparison of discharge capacity of MOF and BN-MOF electrolytes with different rates

1) BN 喷剂在 MOF 电解质表面构建出新的表面平滑平整的界面层,没有改变 MOF 材料的结构,且可有效协助锂离子的传输;BN-MOF 电解质表现出良好的界面稳定性和界面相容性,在 $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定循环超过 400 h。

2) BN 的表面改性能够降低 MOF 电解质的阻抗,增加锂离子的迁移效率;室温下,BN-MOF 电解质膜的离子电导率远高于 MOF 电解质的离子电导率;BN-MOF 电解质膜的锂离子迁移数为 0.59,高于 MOF 的 0.38;BN-MOF 电解质膜的电化学窗口为 5.24 V,高于 MOF 的 4.58 V。

3) Li|BN-MOF|LiFePO₄ 电池的充放电循环测试表明,在 0.2 C 的倍率下循环充放电 60 次后,仍能达到 $160 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的较高放电比容量;在倍率增至 0.5 C 和 1 C 时,BN-MOF 复合电解质均比 MOF 电解质表现出更高的放电比容量和更稳定的循环性能。

参考文献:

[1] 樊晓红,邓丁榕,吴启辉. 固态锂电池聚合物电解质研究进展[J]. 集美大学学报(自然科学版),2022,27(5):447-455.
 FAN Xiaohong,DENG Dingrong,WU Qihui. Recent research progress on polymer electrolyte for solid-state lithium batteries[J]. Journal of Jimei University (Natural Science),2022,27(5):447-455.

[2] 宋鑫,高志浩,骆林,等. 全固态锂电池有机-无机复合电解质研究进展[J]. 复合材料学报,2023,40(4):1857-1878.
 SONG Xin,GAO Zhihao,LUO Lin,et al. Research progress of organic-inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2023,40(4):1857-1878.

[3] 陈龙,黄少博,邱景义,等. 聚合物固态锂电池电解质/负极界面[J]. 化学进展,2021,33(8):1378-1389.
 CHEN Long,HUANG Shaobo, QIU Jingyi, et al. Polymer electrolyte/anode interface in solid-state lithium battery[J]. Progress in Chemistry,2021,33(8):1378-1389.

[4] 黄永浩,朱蔚亚,廖友好,等. 金属锂电池用复合固体电解质的研究进展[J]. 电池,2023,53(1):93-97.

- HUANG Yonghao, ZHU Weiya, LIAO Youhao, et al. Research progress in composite solid electrolyte for lithium metal batteries[J]. Battery Bimonthly, 2023, 53(1): 93-97.
- [5] 刘全义, 伊笑莹, 韩旭, 等. 不同初始压力下 100% SOC 18650 锂离子电池燃爆实验研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2020, 39(6): 56-62.
- LIU Quanyi, YI Xiaoying, HAN Xu, et al. Experimental study on explosion of 100% SOC 18650 lithium-ion batteries under different initial pressures[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2020, 39(6): 56-62.
- [6] 赵永智, 陈晨阳, 刘文熒, 等. 固态锂电池界面优化策略的研究进展[J]. 物理化学学报, 2023, 39(8): 45-61.
- ZHAO Yongzhi, CHEN Chenyang, LIU Wenyi, et al. Research progress of interface optimization strategy for solid-state lithium batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2023, 39(8): 45-61.
- [7] BASTIAN H, KAREN D J H, DAWID P W, et al. Graphene-like metal-organic frameworks: morphology control, optimization of thin film electrical conductivity and fast sensing applications[J]. Crystengcomm, 2018, 20(41): 6458-6471.
- [8] 王媛文, 肖文清, 周红军, 等. 六方氮化硼的制备、改性及应用[J]. 化工新型材料, 2022, 50(12): 32-37.
- WANG Yuanwen, XIAO Wenqing, ZHOU Hongjun, et al. Preparation, modification and application of hexagonal boron nitride[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(12): 32-37.
- [9] ZHU L, WANG Y W, WU Y M, et al. Boron nitride-based release agent coating stabilizes $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3/\text{Li}$ interface with superior lean-lithium electrochemical performance and thermal stability[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(29): 2201136.
- [10] ZHENG Y P, LI H H, YUAN H Y, et al. Understanding the anchoring effect of graphene, BN, C_2N and C_3N_4 monolayers for lithium-polysulfides in li-S batteries[J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 596-603.
- [11] YAN K, LEE H W, GAO T, et al. Ultrathin two-dimensional atomic crystals as stable interfacial layer for improvement of lithium metal anode[J]. Nano Letters, 2014, 14(10): 6016-6022.
- [12] YI Y K, LI H P, CHANG H H, et al. Few-layer boron nitride with engineered nitrogen vacancies for promoting conversion of polysulfide as a cathode matrix for lithium-sulfur batteries[J]. Chemistry: A European Journal, 2019, 25(34): 8112-8117.
- [13] 王佳健, 姜志文, 葛志青, 等. 六方氮化硼/丙烯酸酯橡胶复合材料的制备性能及 γ 射线辐射效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, 40(6): 3-16.
- WANG Jiajian, JIANG Zhiwen, GE Zhiqing. Hexagonal boron nitride/acrylic rubber composites: Preparation, thermal and mechanical properties, and effect of γ -ray radiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, 40(6): 3-16.
- [14] 陶国良, 刘贝贝, 张天奇, 等. PVDF/MMA-co-AA/TiO₂ 共混膜性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(3): 15-18.
- TAO Guoliang, LIU Beibei, ZHANG Tianqi, et al. Properties of PVDF/MMA-co-AA/TiO₂ composite film[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(3): 15-18.
- [15] LIU J, FU G, WU P, et al. Water adsorption performance of UiO-66 modified by MgCl₂ for heat transformation applications[J]. Chinese Physics B, 2022, 31(11): 674-681.
- [16] 伍新发, 汪强, 包颖智, 等. UiO-66 母液再结晶样品的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(3): 234-241.
- WU Xinfu, WANG Qiang, BAO Yingzhi, et al. Preparation of recrystallized sample of UiO-66 mother liquor and its photocatalytic performance[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(3): 234-241.
- [17] HYUN W J, THOMAS C M, CHANEY L E, et al. Screen-printable hexagonal boron nitride ionogel electrolytes for mechanically deformable solid-state lithium-ion batteries[J]. Nano Letters, 2022, 22(13): 5372-5378.
- [18] 夏青. 纳米氮化硼/离子液体交联复合聚合物电解质[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019: 34-62.
- XIA Qing. Boron nitride nanosheet/ionic liquid-based crosslinked composite polymer electrolyte[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019: 34-62.
- [19] LI Y H, ZHANG L B, SUN Z J, et al. Hexagonal boron nitride induces anion trapping in a polyethylene oxide based solid polymer electrolyte for lithium dendrite inhibition[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(19): 9579-9589.

(责任编辑:吕海亮)