[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201906040

www.whxb.pku.edu.cn

金属锂电极固液界面中关键的内亥姆霍兹层

刘忠范

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

The Pivotal Inner Helmholtz Plane for Solid Electrolyte Interphase in Lithium Metal Anodes

LIU Zhongfan

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: zfliu@pku.edu.cn.

Published online: June 13, 2019.

(a)金属锂表面双电层结构; (b)特性吸附阴离子诱导的固液界面对锂离子运输的影响。

电极中的固体电解质界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)由以色列希伯来大学Peled教授在1979年提出¹, 最初是用来表示金属锂负极在有机电解液中形成的固液界面膜, 后来延伸到其他负极材料体系(如石墨负极²、硅负极、锌负极³等)。SEI膜概念的提出和发展在锂金属电池(lithium metal batteries, LMBs)、锂离子电池(lithium ion batteries, LIBs)及其他储能电池体系的研究中都发挥着重要作用。

SEI膜形成过程涉及到复杂的固液表界面反应, 既包括自发的化学反应过程又涵盖充放电过

程中的电化学反应过程⁴。因此, 科学地理解固液界面形成机制和影响因素对设计和调控SEI具有重要意义。近些年, 研究者发现电解液的溶剂化行为对于SEI膜的稳定性具有重要影响⁵, 尤其是在高浓度盐条件下的独特溶剂化行为能够诱导生成稳定的SEI^{6,7}。然而, 电极表面的双电层结构⁸, 尤其是双电层中的内亥姆霍兹层的特性离子吸附在SEI膜的形成中发挥的作用往往被忽视(图a), 相关的基础研究进展也较少报道。

最近, 针对以上问题, 北理工大学黄佳琦教授课题组深入探究了以金属锂负极为典型代表的电

解固液界面形成过程, 相关成果发表于 *Journal of the American Chemical Society* 上⁹。该研究工作认为电极表面双电层结构中内亥姆霍兹层的特性阴离子吸附和外亥姆霍兹层及电解液体相的溶剂化行为共同决定了SEI的成分和结构, 进而影响电池的电化学性能。文章通过巧妙的设计保证了电解液体相具有相同的离子溶剂化结构, 然后把研究重点聚焦在内亥姆霍兹层的特性吸附上, 通过模拟计算验证了硝酸根(NO_3^-)阴离子在硝酸根(NO_3^-)、氟离子(F^-)、双氟亚胺离子(FSI^-)和乙二醇二甲醚(DME)等多种组分竞争吸附环境下的优势吸附, 并在电化学测试中的非法拉第过程和法拉第过程中发现了相关证据。

该研究团队同时探究了特性阴离子吸附通过电化学变化形成的SEI对于锂沉积形貌的影响, 发现 NO_3^- 诱导产生的SEI能够促进金属锂的球状沉积, 完全不同于常规认知的枝晶状沉积, 该沉积行为的差异使得匹配磷酸铁锂正极的金属锂电池寿命至少延长了11倍, 组装的软包电池在80次循环后依旧保持99.8%的容量。在深入探究锂离子在固液界面运输的活化能等动力学因素后, 研究人员认为内亥姆霍兹层的特性吸附主要影响锂离子的脱溶剂化能(包括穿越SEI过程中的脱溶剂化), 外亥姆霍兹层的溶剂化行为主要影响锂离子穿过SEI的能垒(图b)。

该观点的提出具有重要的创新性和前瞻性, 构建了固液界面形成过程的完整链条, 并推动了固液界面的动力学相关研究。该系列工作得到了国家

自然科学基金委、科技部国家重点研发计划、北京市科委项目的经费支持。

References

- (1) Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047.
doi: 10.1149/1.2128859
- (2) Noel, M.; Santhanam, R. *J. Power Sources* **1998**, *72*, 53.
doi: 10.1016/S0378-7753(97)02675-X
- (3) Bass, K.; Mitchell, P. J.; Wilcox, G. D.; Smith, J. *J. Power Sources* **1991**, *35*, 333. doi: 10.1016/0378-7753(91)80117-g
- (4) Yan, C.; Cheng, X. B.; Yao, Y. X.; Shen, X.; Li, B. Q.; Li, W. J.; Zhang, R.; Huang, J. Q.; Li, H.; Zhang, Q. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1804461. doi: 10.1002/adma.201804461
- (5) Yan, C.; Yao, Y. X.; Chen, X.; Cheng, X. B.; Zhang, X. Q.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14055.
doi: 10.1002/anie.201807034
- (6) Yamada, Y.; Furukawa, K.; Sodeyama, K.; Kikuchi, K.; Yaegashi, M.; Tateyama, Y.; Yamada, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5039.
doi: 10.1021/ja412807w
- (7) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. *Science* **2015**, *350*, 938.
doi: 10.1126/science.aab1595
- (8) Borodin, O.; Ren, X.; Vatamanu, J.; von Wald Cresce, A.; Knap, J.; Xu, K. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2886.
doi: 10.1021/acs.accounts.7b00486
- (9) Yan, C.; Li, H. R.; Chen, X.; Zhang, X. Q.; Cheng, X. B.; Xu, R.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9422.
doi: 10.1021/jacs.9b05029