自组装单分子层在电池中的应用展望

孙世刚

厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

Perspective on the Application of Self-Assembled Monolayers in Batteries

Shigang Sun

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Email: sgsun@xmu.edu.cn

Published online: September 16, 2021.

电池中的自组装单分子层的作用示意图。

高能量密度是电池技术发展的主要趋势之一,也是规模储能、新能源汽车等快速发展的重大需求之一。使用高能量密度的电极活性材料是研制高比能电池最直接的方法。然而,高能量密度材料通常具有不稳定的界面化学,极大地影响电池的循环寿命和安全性能。例如,高镍正极材料¹和金属锂负极²对空气环境的敏感性,以及二者在电化学循环中的性能衰减行为,都显著受到其界面化学性质的影响。对界面进行稳定化调控成为高比能电池发展的重要方面。一个理想的界面调控策略,需要能够精确调控电池界面性能的同时,尽可能地减少引入额外物质进入原体系,避免对能

量密度的削弱;同时,该方法还应具有一定的普适性和可规模化能力,以适应工业化需求。

SAM (Self-assembled Monolayer)是在固体基底和液相或气相的界面上自发吸附形成的有序单分子层。1946年美国Zisman等³首次报道并研究了SAM,发现其具有自组装性、分子排布有序性,以及对界面的改性能力。之后SAM在防腐⁴、润滑⁵、传感器⁶、电子器件⁷等行业中的界面修饰中都有重要应用。在自组装过程中,SAM分子通过化学键与基底连接,并形成了具有高度有序结构的分子层⁸。由于修饰后的界面被尾部基团覆盖,因此界面的需求可以通过改变尾部基团来进行满足。由

于SAM的生长是从无序到有序(熵减),环境熵增的补偿使其成为一个热力学自发过程,这使得SAM的修饰通常对能耗需求较低,并且界面覆盖率较高⁹。可以看出,SAM可作为一种界面改性工具,较好地满足电池中的界面问题需求。虽然已有对此展开研究工作的报导,但相关内容仍然未能引起足够关注。

为此,中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所沈炎宾、陈立桅研究员团队基于课题组过去几年的研究基础上,对电池领域中的SAMs应用进行了系统地总结,同时据此对SAMs在未来电池中的应用类型与设计要点进行了展望。该篇Perspective文章近期在线发表在*Journal of the American Chemical Society*上¹⁰。

在背景介绍中,作者通过总结电池结构、电池材料等参数在过去三十年间的发展历程,提出了界面问题是发展未来高比能电池研究焦点的观点。另一方面,SAMs独特的自组装特性、分子级厚度与精确可控的化学性质,展现了其作为解决界面问题的可能性。文章接下来从分子结构、生长机理及性能表征方法等方面对SAMs进行了简介。之后作者按照不同化学电池原理(插层化学与转化化学),对目前SAMs在电池中的应用进展进行了分类与总结。在插层化学类电池中,SAMs的应用潜力主要体现在正极材料界面的稳定化修饰。通过总结相关研究工作,指出SAMs能够有效提升高Ni三元正极材料对大气气氛的稳定性,减少正极材料在长时间空气储存后的性能衰减。同时SAMs还能提高电池循环中高电压正极界面的电化学稳定性,减少过渡金属离子的溶出现象。某些其他研究则涉及SAMs对电解质的湿润性调节以及将SAMs本身作为插层储锂材料。在转化化学类电池中,较多研究聚焦于SAMs对Li负极的界面钝化以及诱导Li在集流体表面的均匀形核两个方面。对相关文献的总结体现了SAMs能显著提高Li对空气环境的稳定性,实现Li微米颗粒在空气中的浆料刮涂。而在集流体表面构建的具有亲Li性的SAMs能够在电镀过程中诱导Li的均匀形核,从而抑制枝晶生成,这无疑为最近颇具热度的无Li负极电池的实现提供了一个新策略。SAMs在这两类电池中的应用都充分体现了SAMs在电池中的巨大潜力。

在对已有的文献进行归纳梳理后,文章展望

了SAMs在更多电池界面领域的应用可能性,包括SAMs在其他金属/合金负极中的界面改性能力,如Na、Al、Zn负极和其他合金类负极等。利用具有离子/电子传导能力的尾部基团,SAMs也可用于构建或增强界面的离子/电子通路,提高电池电荷传递效率。在机械强度方面,具有如氢键、二硫键等,能够可逆性成键的SAMs分子,将有可能提供自愈和与粘接性等功能,提高电池内部的机械强度与损伤修复能力。这些功能将进一步拓宽SAMs在电池中的发展思路。

文章在最后利用理论计算分析,以Li界面的SAM分子结合强度,以及不同SAMs分子结构对分子能级轨道的影响为例,指出SAMs与基体的结合强度、SAMs的电化学稳定性是未来电池界面研究中的关键考虑因素。同时作者也指出如何在服役过程中对SAMs进行结构维护是不可忽视的重点。该文章为提升高能量密度电池的性能呈现了一种极具发展前景的界面调控策略,对SAMs在电池领域的发展提供了前瞻性思路。

References

- (1) Gu, W.; Dong, Q.; Zheng, L.; Liu, Y.; Mao, Y.; Zhao, Y.; Duan, W.; Lin, H.; Shen, Y.; Chen, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 1937. doi: 10.1021/acsami.9b20030
- (2) Kang, T.; Wang, Y.; Guo, F.; Liu, C.; Zhao, J.; Yang, J.; Lin, H.; Qiu, Y.; Shen, Y.; Lu, W.; et al. *ACS Cent. Sci.* **2019**, 5, 468. doi: 10.1021/acscentsci.8b00845
- (3) Bigelow, W. C.; Pickett, D. L.; Zisman, W. A. *J. Colloid Sci.* **1946**, 1, 513. doi: 10.1016/0095-8522(46)90059-1
- (4) Appa Rao, B. V.; Yakub Iqbal, M.; Sreedhar, B. *Corros. Sci.* **2009**, 51, 1441. doi: 10.1016/j.corsci.2009.03.034
- (5) Watson, S.; Nie, M.; Wang, L.; Stokes, K. *RSC Adv.* **2015**, 5, 89698. doi: 10.1039/c5ra17468f
- (6) Rubinstein, I.; Steinberg, S.; Tor, Y.; Shanzer, A.; Sagiv, J. *Nature* **1988**, 332, 426. doi: 10.1038/332426a0
- (7) Singh, M.; Kaur, N.; Comini, E. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 3938. doi: 10.1039/d0tc00388c
- (8) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103. doi: 10.1021/cr0300789
- (9) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1991; p. 237.
- (10) Yi, R.; Mao, Y.; Shen, Y.; Chen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 12897. doi: 10.1021/jacs.1c04416