科学通报 2020 年 第 65 卷 第 35 期：3998 ~ 4000
悦读科学
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

电解液添加剂多因子设计原则：以金属锂电池电解液添加剂全氟烷基磺酸钾盐为例

戚世瀚[1], 王华平[1], 何健[1], 刘建东[1], 崔春雨[1], 武明光[1], 李芳[1], 冯跃战[2], 马建民[1*]

1. 湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082;
2. 郑州大学材料成型及模具技术教育部重点实验室, 郑州 450002
* 联系人, E-mail: nanoelechem@hnu.edu.cn

Multi-factor principle for electrolyte additive molecule design: Potassium perfluorinated sulfonate additives for lithium metal batteries

Shihan Qi[1], Huaping Wang[1], Jian He[1], Jiandong Liu[1], Chunyu Cui[1], Mingguang Wu[1], Fang Li[1], Yuezhan Feng[2] & Jianmin Ma[1*]

[1] *School of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China;*
[2] *Ministry of Education of Key Laboratory of Materials Processing and Mold, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China*
* Corresponding author, E-mail: nanoelechem@hnu.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-1238

随着便携式电子设备、电动汽车、智能电网等领域的快速发展, 市场对于高能量密度储能器件的需要日益增长. 以石墨为负极的传统锂离子电池能量密度有限, 尤其是与电动汽车动力电池的发展目标(300~500 Wh kg^{-1})尚有较大差距. 因此, 研究开发新一代电池技术十分迫切[1].

金属锂具有高的理论容量(3860 mAh g^{-1})和最低的电极电位(−3.04 V vs. 标准氢电极), 这两个优势极大提升了以锂为负极的金属锂电池(lithium metal batteries, LMBs)的能量密度. 然而在实际循环过程中, 金属锂负极存在明显问题: 不均匀的锂沉积造成枝晶生长, 进而刺穿隔膜, 造成短路, 致使电池热失效; 活泼的界面导致电极与电解液发生副反应, 引发库伦效率低、电解液损失等问题. 因此如何抑制枝晶的生长、负极体积膨胀, 构筑稳定的电极界面, 提升安全性等问题是 LMBs 研究的重要方向[2]. 当前, 被广泛报道的解决策略有采用高模量的固态电解质, 构筑全固态 LMBs, 防止锂枝晶刺穿电解质; 构筑三维集流体, 引导金属锂均匀沉积, 抑制锂枝晶的生长; 通过化学、物理等方法改变金属锂负极界面的化学特性, 构筑人造固态电解质膜(solid electrolyte interphase film, SEI 膜), 抑制副反应的发生. 虽然上述策略对于提升 LMBs 性能都具有显著效果, 但是均需要重新设计电池结构, 增加生产成本. 电解液添加剂是一种广泛研究的策略, 不需要重新设计电池结构, 因此在商业领域也被广泛应用. 目前已经被报道的用于 LMBs 的电解液添加剂主要类型有: (1) 成膜剂: 帮助电极表面成膜, 增加电极与电解液界面稳定性; (2) 阳离子屏蔽剂: 引入稳定的阳离子, 吸附于形成的锂晶核表面, 阻止锂枝晶生长; (3) 溶剂化调节剂: 调控溶剂化结构, 使锂离子更容易从溶剂化结构脱出, 加速电化学反应速率; 等. 大多数已被报道的电解液添加剂研究往往只从单一角度研究了电解液提升 LMBs 性能的机理, 缺乏对添加剂电化学行为的系统认知. 为此, 湖南大学马建民课题组提出了一种“电解液添加剂多因素子设计原则”, 从多个角度系统设计、研究新型 LMBs 电解液添加剂. 这种多因子“设计原则”指的是充分利用添加剂分子各个部分, 从电极表面成膜、锂离子溶剂化、锂成核和生长等多因素协同提升 LMBs 的电化学性能. 相关的研究成果发表在 *Science Bulletin*[3].

1 促进正负极成膜

全氟烷基磺酸钾是一类重要的表面活性剂, 常被用于生产纺织品、皮革制品、阻燃剂、医药产品等, 其含氟量高、磺酸基官能团可以与锂离子配位等特点, 使其具有用作 LMBs 电解液添加剂的潜力. 以全氟己基磺酸钾(potassium perfluorohexyl sulfonate, K^+PFHS)为例, 该添加剂可以多因素协同提升 LMBs 的电化学性能, 如图 1 所示. 理论研究发现, 相比于电解液其他组分, 该添加剂具

© 2020《中国科学》杂志社

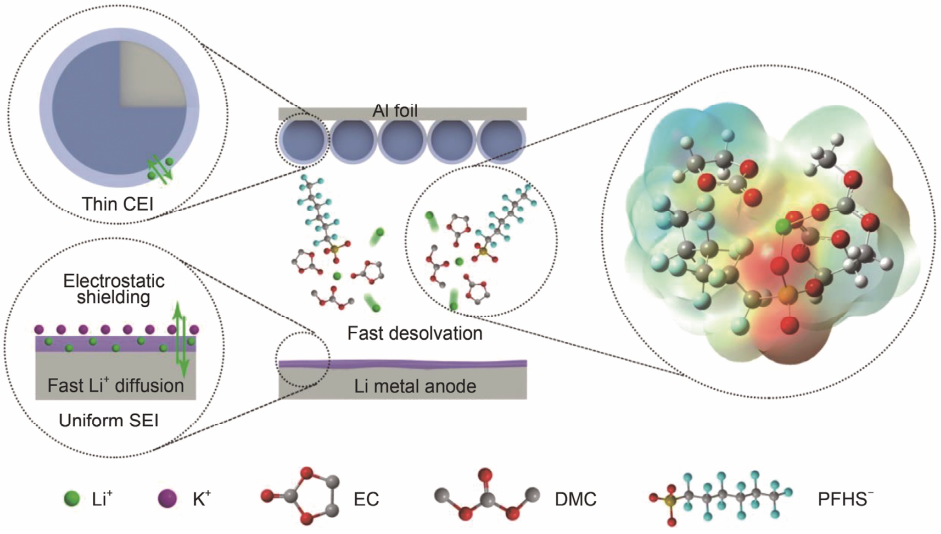


图 1 (网络版彩色)全氟己基磺酸钾添加剂在电解液/正、负极界面作用机理示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the mechanisms of K^+PFHS on the electrolyte/cathode and electrolyte/anode interfaces

有更低的最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)和更高的最高已占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO). 在电化学循环过程中, K^+PFHS 添加剂可以先于电解液被还原或者氧化, 在正负电极表面成膜, 抑制电解液的进一步分解, 提高电池的库伦效率. 在金属锂负极一侧, K^+PFHS 的分解提供了大量氟元素, 使 SEI 膜内 LiF 的含量上升, 这有利于减少 SEI 膜厚度, 并提高锂离子迁移速率; 在正极一侧(以 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 为例), 形成的阳极电解质膜(cathode electrolyte interphase film, CEI 膜)更薄也更为均一, 这不仅缩短了锂离子扩散距离, 也抑制了正极材料中高价金属的析出, 稳定了正极材料结构. 这些改变提升了 LMBs 的库伦效率和循环稳定性.

2 调控溶剂化壳层结构

在电解液中, 锂离子总是被溶剂分子包围, 形成溶剂化壳层. 然而在电化学反应过程中, 锂离子需要先从溶剂化壳层中脱出, 才能进行之后的嵌入反应或沉积反应[4,5]. 调节溶剂化结构, 降低锂离子脱出的能垒, 不仅可以加快电化学反应的进行, 还可以防止溶剂化壳层一同嵌入电极材料, 破坏电极材料的结构. K^+PFHS 中磺酸基官能团的氧原子可以与锂离子配位, 进入锂离子的溶剂化壳层以调节其结构. K^+PFHS 的引入排斥了锂离子周围的碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)分子, 削弱了 EC 分子与锂离子之间的作用, 这有利于锂离子脱出溶剂化壳层.

3 阳离子屏蔽

锂枝晶在金属锂负极表面的形成过程可以大致分为两步: 首先锂离子被还原, 在金属锂负极表面形成微小的锂晶核, 电荷集中于这些晶核之上; 随后, 更多的锂离子电吸附于这些晶核表面, 被不断还原, 晶核生长成为树枝状的枝晶结构. 引入不被还原的阳离子, 吸附于晶核表面, 排斥锂离子, 从而抑制锂枝晶的生长, 这就是“阳离子屏蔽”作用[6]. K^+PFHS 的引入可以为电解液提供钾离子. 钾离子虽然比锂离子具有更高的还原电势, 但是根据能斯特方程, 在低浓度钾离子和高浓度锂离子的条件下, 钾离子可以比锂离子具有更低的还原电势. 因此, 调控 K^+PFHS 添加剂的浓度, 可以使钾离子在金属锂负极表面形成很好的阳离子屏蔽层, 抑制锂枝晶生长. X 射线光电子能谱元素分析(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)结果显示, 金属锂负极表面并没有钾元素的信号, 这说明钾离子没有被还原, 从而证明了上述钾离子阳离子屏蔽机理.

我们以全氟烷基磺酸钾为金属锂电池电解液添加剂, 成功提高了 LMBs 的循环稳定性、库伦效率等电化学性能. 研究证明, 这些提升来自于促进正负极成膜、溶解化结构调控、改变锂成核和生长等多方面.

推荐阅读文献

1 Goodenough J, Kim Y, Challenges for rechargeable Li batteries. Chem Mater, 2010, 22: 587–603

2 Cheng X, Zhao C, Yao Y, et al. Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anodes. Chem, 2019, 5: 74–96
3 Qi S, Wamg H, He J, et al. Electrolytes enriched by potassium perfluorinated sulfonates for lithium metal batteries. Sci Bull, 2020, doi: 10.1016/j.scib.2020.09.018
4 Wang H, He J, Liu J, et al. Electrolytes enriched by crown ethers for lithium metal batteries. Adv Funct Mater, 2020, 2002578
5 Zhang X, Chen X, Cheng X, et al. Highly stable lithium metal batteries enabled by regulating the solvation of lithium ions in nonaqueous electrolytes. Angew Chem Int Ed, 2018, 57: 5301–5305
6 Dai H, Xi K, Liu X, et al. Cationic surfactant-based electrolyte additives for uniform lithium deposition via lithiophobic repulsion mechanisms. J Am Chem Soc, 2018, 140: 17515–17521