



通过预植入氟原子形成“嵌入型”SEI构筑高性能钠金属电池

王楚涛¹, 郑明森^{1,2*}, 董全峰^{1,2*}

1. 厦门大学化学与化工学院化学系, 能源材料化学协同创新中心, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;

2. 福建省能源材料科学与技术创新实验室(IKKEM), 厦门 361005

* 联系人, E-mail: mszheng@xmu.edu.cn; qfdong@xmu.edu.cn

A rooted interphase on sodium via *in-situ* pre-implanting atom fluorine for high-performance sodium metal batteries

Chutao Wang¹, Mingsen Zheng^{1,2*} & Quanfeng Dong^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Centre of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

²Innovation Laboratory for Sciences and Technologies of Energy Materials of Fujian Province (IKKEM), Xiamen 361005, China

* Corresponding authors, E-mail: mszheng@xmu.edu.cn; qfdong@xmu.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2023-0571

钠金属的不均匀沉积/剥离和不可控的界面反应是影响钠金属电池(SMBs)循环寿命和容量的主要因素^[1]. 与锂金属相比, 由于钠金属的活泼性更强, 与电解质接触后更容易给出电子, 导致钠金属表面更难形成致密而坚固的固体电解质相间(SEI)^[2]. 此外, 钠金属的机械模量更低, 更容易导致苔藓钠的持续溶解, 继而进一步消耗电解质造成死钠形成^[3]. 这些独特的性质决定钠的沉积行为倾向于表面生长模式, 钠在成核点处的各向异性和不均匀积累生长, 会导致大量的沉积颗粒黏附在隔膜上并造成电池的快速失效^[4]. 一个理想的SEI不仅要有特定的结构和组成, 更重要的是要实现与金属电极的紧密结合, 以促进快速和致密的钠电镀/剥离过程^[5]. 然而, 到目前为止, 没有报道过一个可以在金属钠中生根和固定的SEI, 实现与电极的紧密连接, 解决SMBs循环稳定性差的问题. 我们基于功能分子双三氟乙酰胺(ECDA)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)的相互作用, 设计了一种可以通过原位预植入F原子而形成扎根于金属的“嵌入型”SEI(R-SEI). 通过多项实验表征与分子动力学模拟表明, 该R-SEI具有立体多层结构和浓度梯度组分等特点, 加速Na⁺的传输, 促进了纳米球形沉积颗粒的形成. 最终在高压全电池上表现出优异的电池性能. 该成果发表在*Energy & Environmental Science*^[6].

不同电解质配方会导致SEI的结构和组成有显著差异, 影响钠沉积/剥离行为, 最终影响其电化学性能. 将1 mol L⁻¹

NaPF₆溶解在碳酸丙烯酯(PC):FEC=4:1(体积比)中所形成的电解质为基准(PF基电解质), 50 mmol L⁻¹ ECDA为氟增强剂形成全新电解质(PFDA基电解质). 为了研究ECDA、Na和FEC之间的相互作用, 以确定它们在R-SEI的形成中的作用, 进行了*Ab initio*分子动力学模拟(AIMD). FEC和ECDA可以通过C-F键断裂在Na(110)上分解, F原子以不同的方式进入钠. FEC中分解的F原子即使在2500 fs后仍然停留在Na(110)表面(图1(a)). 相比之下, ECDA分子会在200 fs内迅速释放F原子, 这些F原子沉入钠的内部(图1(b)). F原子的不同作用方式可归因于F原子与ECDA分解的其他负电荷基团之间的静电排斥力比FEC的强. 有意思的是, 当一个FEC分子放在ECDA旁边时, ECDA诱导FEC的F原子在800 fs时就会侵入钠的内层(图1(c)). X射线光电子能谱(XPS)被用来进一步分析F原子的去向(图1(d)~(f)). 与AIMD一致, 含有ECDA和FEC的溶液实现了F原子从外层向内层的大量植入, 在50 nm处F原子的比例明显增加, 证实了ECDA对FEC独特的作用, 诱导其分解的F原子渗透到金属钠的内部.

在ECDA的驱动下, 进入钠金属的F物种将进一步促进后续的SEI形成反应, 并牢固扎根钠内部, 成为SEI的基础部分. 通过这种方式, 钠金属上能够形成一个有机和无机物种梯度分布的多层R-SEI, 提高Na⁺的传输通量, 这将促进高度可逆的钠沉积/剥离(图2(a), (b)). 在扫描电子显微镜(SEM)中, 由

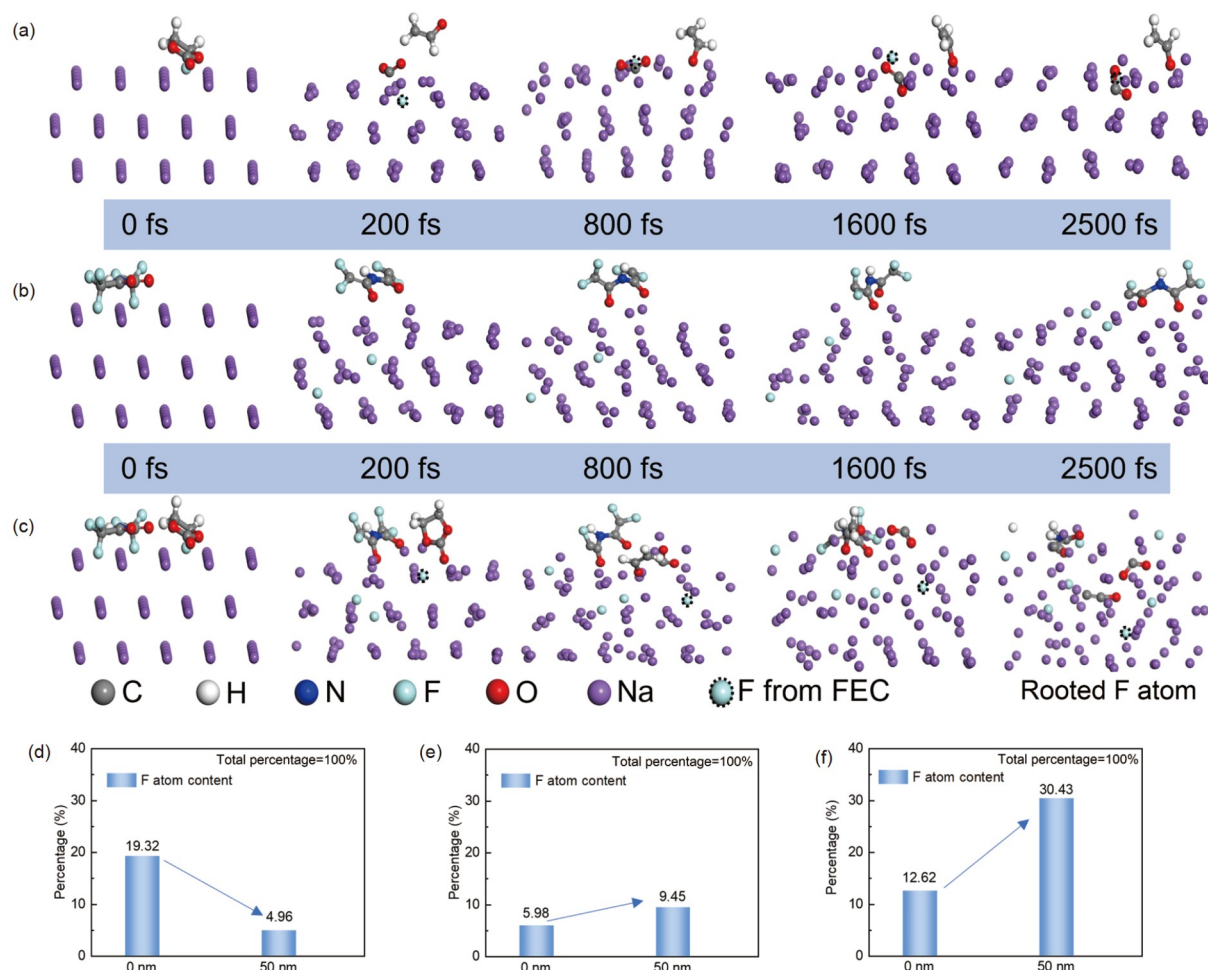


图1 (网络版彩色)R-SEI预构筑的模拟和表征^[6]. FEC(a), ECDA(b), ECDA和FEC(c)分子在Na(110)表面的AIMD. 钠箔在FEC溶液(d)、50 mmol L⁻¹ ECDA的PC溶液(e)以及50 mmol L⁻¹ ECDA的FEC溶液(f)中浸泡后的XPS深度溅射不同F物种的百分比含量

Figure 1 (Color online) R-SEI pre-construction simulation and characterisation^[6]. AIMD with different molecule in Na(110) surface of (a) FEC, (b) ECDA, and (c) ECDA and FEC. Percentage content of different F species for XPS depth sputtering of sodium foils after (d) FEC solution, (e) PC solution with 50 mmol L⁻¹ ECDA, and (f) FEC solution with 50 mmol L⁻¹ ECDA immersion

于只靠FEC形成的SEI远远不能促进Na⁺的均匀扩散, 导致PF基电解质中发现许多苔藓状的沉积物, 整体上多孔、松散, 有许多大颗粒(约3 μm)(图2(c)). 相反, R-SEI中钠均匀地沉积在铜箔表面, 由球形的钠纳米颗粒(约500 nm)组成, 球形钠沉积物之间平滑连接, 没有明显的空隙(图2(d)). 最终在1 mA cm⁻²和1 mAh cm⁻²的条件下PFDA基电解质形成的R-SEI, 在250次循环中实现了稳定的Na⁺沉积/剥离, 平均库伦效率(CE_{ave})为97.3%, 在这种电流密度和容量的碳酸酯电解质改性中产生了空前的CE和循环寿命(图2(e), (f)). 为了验证不同条件下PFDA基电解质在高压普鲁士蓝(PB)全电池使用的可行性, 在4.5 V, -30~70°C宽温度、4.7 V高电压下以及4.5 V贫钠的条件下(N/P比为4), 测试了Na||PB电池的电化学性能(图2(g)~(i)), PFDA基电

质均展示出高的容量保持率和库伦效率. 因此, PFDA基电解质设计的R-SEI在全电池中具有良好的应用前景.

综上所述, 本文提出了通过构建R-SEI以改善钠金属电池性能的新概念和新策略, 有效解决现实情况下SEI结合不良的问题. 实验和计算表明, 通过ECDA的调制, 钠金属展现出更强的静电排斥作用, 促使FEC分解的F原子从外向内高强度渗入钠金属中, 形成了具有立体多层结构和浓度梯度组分等特点的新型R-SEI. 这种R-SEI能够加速Na⁺的传输, 表现出优异的Na⁺渗透性. 最后, 基于ECDA功能分子的碳酸酯电解质在Na||Cu、Na||Na电池和高压Na||PB全电池皆表现出当前已报道工作中的最优性能. 这是直接金属电极SEI膜构筑方面的一个创新, 为金属负极的保护策略提供了新思路.

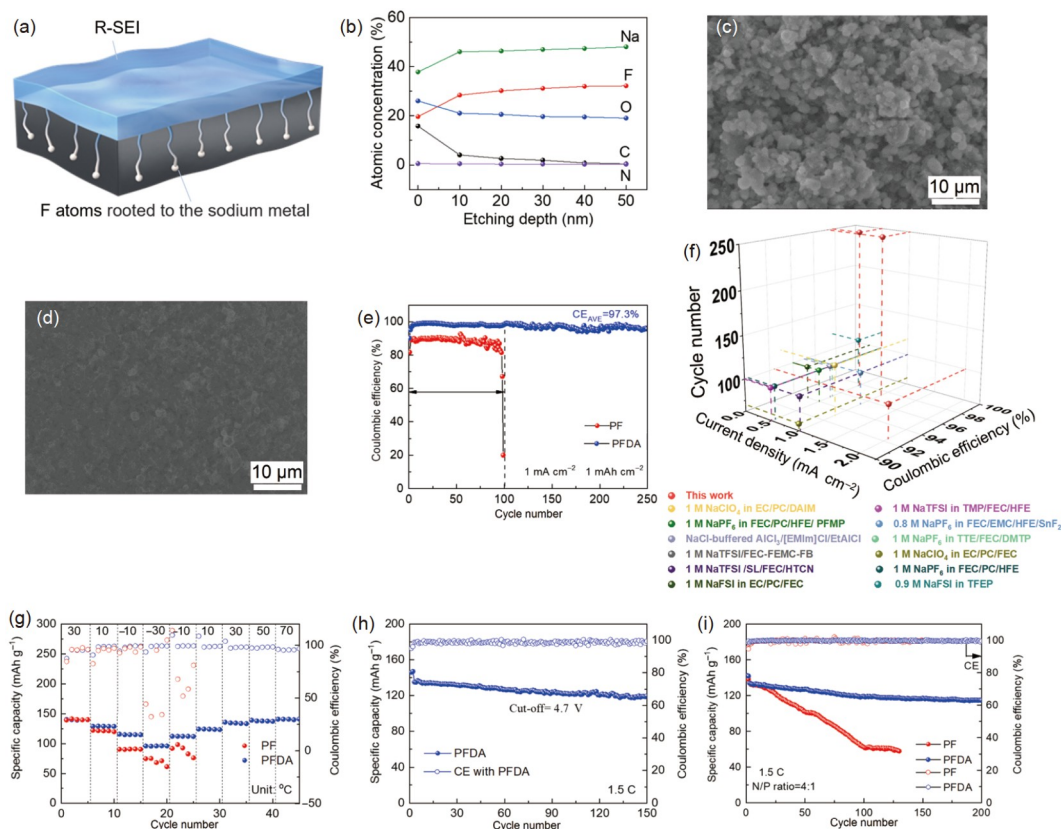


图 2 (网络版彩色)R-SEI 的特征和不同电池的电化学性能^[6]。(a) 钠金属上的 R-SEI 示意图; (b) Na 电极上 PFDA 基电解质中的 XPS 在不同 Ar⁺ 溅射深度的 C 1s、O 1s、N 1s、F 1s 和 Na 1s 对应的原子浓度; PF 基(c)和 PFDA 基(d)电解质中 Na 在铜箔上沉积/剥离的 SEM 形貌图; (e) 电流密度为 1 mA cm⁻² 和沉积容量为 1 mAh cm⁻² 时, 使用不同电解质的 Na||Cu 电池的 CE 测试; (f) 已报道的工作和该工作 Na||Cu 电池的 CE 对比(M=mol L⁻¹); (g)~(i) 特殊条件下 Na||PB 电池的电化学性能

Figure 2 (Color online) Characterization of R-SEI and electrochemical performance of different cells^[6]. (a) Schematic illustration of R-SEI on Na metal; (b) Atomic concentrations corresponding to C 1s, O 1s, N 1s, F 1s and Na 1s for different Ar⁺ sputtering depths on Na electrodes in PFDA-based electrolytes from XPS; SEM morphology of Na plating/stripping on Cu foil in PF-based (c) and PFDA-based (d) electrolytes; (e) CE tests of Na||Cu cells with different electrolytes at a current density of 1 mA cm⁻² and a deposition capacity of 1 mAh cm⁻²; (f) Comparison of CE for Na||Cu cells from recently reported works and this work (M=mol L⁻¹); (g)~(i) Electrochemical performance of Na||PB cells under special conditions

推荐阅读文献

- Hong Y, Li N, Fang D, et al. In operando observation of chemical and mechanical stability of Li and Na dendrites under quasi-zero electrochemical field. *Energy Storage Mater*, 2018, 11: 118–126
- Cao K, Ma Q, Tietz F, et al. A robust, highly reversible, mixed conducting sodium metal anode. *Sci Bull*, 2021, 66: 179–186
- Wang H, Matios E, Luo J, et al. Combining theories and experiments to understand the sodium nucleation behavior towards safe sodium metal batteries. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 3783–3805
- Hu J, Wang H, Kang F, et al. Electrochemical deposition mechanism of sodium and potassium. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 91–98
- Wang Q, Yao Z, Zhao C, et al. Interface chemistry of an amide electrolyte for highly reversible lithium metal batteries. *Nat Commun*, 2020, 11: 4188
- Wang C, Sun Z, Liu L, et al. A rooted interphase on sodium via *in situ* pre-implantation of fluorine atoms for high-performance sodium metal batteries. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 3098–3109