

乙基碘化胺驱动锂氧气电池溶剂相介导及固体电解质界面原位构筑

李博华^{1†}, 孙雯^{1†}, 赖静宁^{1*}, 张凤玲¹, 陈诺¹, 陈人杰^{1,2,3*}

1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081

2. 北京理工大学前沿技术研究院, 济南 250300

3. 北京电动车辆协同创新中心, 北京 100081

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: chenrj@bit.edu.cn; laijn@bit.edu.cn

2024-05-14 收稿, 2024-10-07 修回, 2024-10-12 接受, 2024-10-15 网络版发表

国家重点研发计划(2022YFB2502102)、国家自然科学基金(22209011)和北京市卓越青年科学家项目(BJJWZYJH01201910007023)资助

摘要 可溶性氧化还原介质(redox mediator, RM)具有良好的固-液界面接触与电荷传输能力,可以有效介导锂氧气(Li-O₂)电池绝缘放电产物的形成与分解,加快氧气正极的反应动力学。然而, RM存在“穿梭效应”问题,会导致RM损耗和锂负极腐蚀,影响电池循环性能。为解决这一问题,本文提出将乙基碘化胺(ethylammonium iodide, EAI)作为添加剂用于Li-O₂电池。EAI中的EA⁺阳离子表面具有强亲电性,使其能够捕获带负电的O₂⁻,从而驱动放电产物在电解质溶剂相的生长。充电时, I⁻可在正极处介导放电产物的分解,降低电池的充电过电位;同时,扩散到锂负极表面的EA⁺可优先还原并参与固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)的构建,形成有机-无机复合的稳定SEI层,有效抑制锂腐蚀与枝晶生长。经过优化的电池中含有80 mmol L⁻¹ EAI添加剂,可实现高达9600 mAh g⁻¹的全放电容量,并在800 mA g⁻¹的高电流密度下稳定循环78周,展现出优异的循环与倍率性能。

关键词 Li-O₂电池, 碘化物, 穿梭效应, 添加剂, 锂负极

在全球碳减排和碳达峰的大背景下,清洁能源如风能、太阳能和地热能备受关注。然而,这些清洁能源受气候和地域条件的限制,同时还存在波动性和瞬时性问题。与之相比,电化学储能装置,特别是以锂二次电池为代表的体系,可以稳定高效地储存和转换电能^[1,2]。其中,锂氧气(Li-O₂)电池具有超高的理论能量密度,达到锂离子电池的10倍,因此在电动汽车和储能系统等领域引起了热烈讨论^[3]。尽管如此, Li-O₂电池在实际应用中仍然面临一系列挑战,特别是循环寿命短和倍率性能差等方面的难题。这些挑战主要源于以下两个方面。

首先,正极侧的氧还原(oxygen reduction reaction,

ORR)/氧析出反应(oxygen evolution reaction, OER)动力学缓慢,导致电池产生高过电位^[4,5]。针对这一问题,有大量正极催化剂的研究工作被相继报道^[6-8]。过渡金属氧化物、非贵金属和氮化物均已被证实可以有效降低锂氧气电池在充电过程中的过电位。然而,这些固体催化剂的效率受到与Li₂O₂界面接触不良以及表面覆盖效应的限制。近十年来,研究人员又积极探索了采用可溶性氧化还原介质(redox mediator, RM)的策略,并迅速成为研究热点^[9,10]。这些介质在电解质中具有良好的溶解性,并且能够在相对较低的电位下被氧化,氧化态RM_{ox}再通过化学反应将绝缘的Li₂O₂分解,并重新释放出氧化还原介质回到正极表面,这个过程有效降低了Li-O₂

引用格式: 李博华, 孙雯, 赖静宁, 等. 乙基碘化胺驱动锂氧气电池溶剂相介导及固体电解质界面原位构筑. 科学通报, 2025, 70: 1294–1303

Li B H, Sun W, Lai J N, et al. Ethylammonium iodide-driven solvent phase mediation and *in-situ* solid electrolyte interface construction for Li-O₂ batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 1294–1303, doi: 10.1360/TB-2024-0519

电池的充电过电位。RM的使用不仅避免了制备复杂的正极催化剂,而且改善了放电产物分解反应动力学,为提升Li-O₂电池性能提供了新的途径和可能性^[11~13]。Chen等人^[14]首次将有机物四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene, TTF)用于非水系Li-O₂电池中,在~3.4 V的电势下成功分解Li₂O₂而不发生副反应。匹配分层的纳米多孔正极,添加LiI可显著降低Li-O₂电池的过电位(250 mV)和提高其循环稳定性^[15]。但LiI的添加会对放电产物的形貌与成分产生一定影响,相关反应的可逆性仍有争议^[16]。

其次,锂负极侧的界面稳定性差,容易受到溶剂分子、O₂⁻和氧化态RM_{ox}的影响,从而导致锂金属腐蚀和锂枝晶的生长^[17]。为了解决这一问题,研究人员提出了构建固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)保护层的方法提高锂金属/电解质界面稳定性^[18~20]。Cui等人^[21]设计了一种基于碘聚合物/合金层的锂负极保护层(IPA-Li),该保护层中均匀的聚合物层和LiZn合金不仅能抑制由O₂/H₂O攻击引起的锂金属腐蚀,还可以引导均匀的锂沉积/剥离,从而抑制锂枝晶的形成。此外,IPA-Li中的可溶性I⁻促进了低电压下放电产物的分解,提高了电池的循环稳定性和容量保持率。Zhang等人^[22]将三乙基碘代硫作为添加剂用于Li-O₂电池,该有机碘化物可以解离出I⁻,表现出与LiI相当的介导能力。同时,他们在充电过程中通过乙基基团的分离在锂负极上原位生成界面保护层,防止锂负极与I₃⁻发生反应,并允许高效的锂离子传输,抑制锂枝晶生长。此类添加剂的使用可实现降低Li-O₂电池充电过电位与提升锂负极/电解质界面稳定性的双重效果,具有良好的研究前景。

基于以上研究,本文选用乙基碘化胺有机阳离子碘化物作为多功能添加剂用于Li-O₂电池。该有机碘化物添加剂中的I⁻可先于放电产物在正极处被氧化为I₃⁻,并在正极和放电产物之间穿梭,快速、高效地传输电子和介导放电产物的分解,有效地促进了电池内部析氧反应动力学。EAI中的EA⁺能够捕获放电中间产物O₂⁻,辅助放电产物Li₂O₂在电解质溶剂相中的生长,实现电池放电容量的大幅提升与充电过电位的降低,并在锂负极表面参与构筑稳定的SEI层,整体提高了电池的倍率性能与循环稳定性。

1 实验部分

1.1 电解质的配制

采用商用电解质(1 mol L⁻¹ LiClO₄-DMSO, 纯度

>99.99%)为空白电解液,以溶剂体积为标准,使用新购买的乙基碘化胺(EAI, 纯度>99.5%)配置EAI浓度分别为20、50、80和100 mmol L⁻¹的电解质溶液。在新配制电解质中放入适量分子筛以除去电解质中的残余水分,静置24 h后使用。同时使用新购买的无水碘化锂(LiI, 纯度>99%)配制含80 mmol L⁻¹ LiI的电解质作为对比样,使用商用电解质1 mol L⁻¹ LiClO₄-DMSO为空白样。

1.2 电化学性能测试

所有电池组装均在氩气手套箱中进行,分别使用新制得的上述电解质组装成2032型号的纽扣电池,其中正极壳带透气孔。所组装电池正极材料为科琴黑(ketjen black, KB, ECP-600JD),正极片负载量为0.2 mg;负极材料为金属锂。在纯氧气氛下对组装完成的Li-O₂电池进行恒流充放电测试,使用CT2001A型蓝电测试系统,设置电流密度为200 mA g⁻¹,限定容量为500 mAh g⁻¹以及设置电压范围为2.2~4.5 V vs. Li/Li⁺。采用循环伏安法测试不同电池在Ar或O₂气氛下所发生反应的氧化还原电位与动力学过程。测试使用上海辰华公司CHI660E型号电化学工作站,设置扫描速率为0.5 mV s⁻¹,电压范围为2.2~4.5 V。

1.3 材料的表征

充放电后的正极表面与循环后负极表面的形貌采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, S-4800, 日本Hitachi公司)测试。测试之前,在氩气手套箱中将充/放电测试后的正极或负极从电池中拆解出来,并用DME溶剂冲洗干净。使用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM, Bruker DIMENSION ICON, 德国布鲁克公司)对循环后锂负极表面的平滑度进行表征。使用X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI QUANTERA-II SXM, 日本ULVAC-PHI公司)对循环后电解质/负极界面及充放电后正极表面进行成分分析,并通过284.8 eV处的标准值进行C峰校正。

1.4 理论计算

本文使用Gaussian 09W软件包进行密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算,在B3LYP水平上,结合6-311G (d, p)基组优化分子结构。基于优化后的结构,在同样条件下进行频率分析计算。使用Multiwfn 3.7

辅助计算得到分子静电势(molecular electrostatic potential, MESP)分布和不同物质材料结构的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)/最低未占有分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)值, 并利用VMD 1.9.3绘制得到可视化计算结果图^[23,24].

2 结果与讨论

2.1 添加剂功能预测

图1(a)显示了电解质中溶剂DMSO、盐阴离子 ClO_4^- 及 EA^+ 的HOMO/LUMO能级计算结果. 其中, 各成分的LUMO值顺序为 $\text{ClO}_4^- > \text{DMSO} > \text{EA}^+$, LUMO能级越低, 还原性越强, 说明 EA^+ 会优先于DMSO与 ClO_4^- 在锂负极表面还原, 参与负极侧SEI膜的构建, 从而避免溶剂DMSO的分解, 提高负极/电解质界面的稳定性^[25,26]. 进一步通过MESP计算判断了各成分的亲电/亲核位点, 其中青色和黄色的小球分别代表表面静电势能的极小值点和极大值点. 如图1(b)~(e)所示, 在所有成分中, O_2^- 表现出最强的亲核性, EA^+ 则表现出最强的亲电性. 因此, EA^+ 容易通过静电吸附作用与电负性的 O_2^- 结合, 辅助 O_2^- 输运以及提高 O_2^- 在溶剂中的溶解度, 有利于驱动溶剂相放电机制, 提升Li- O_2 电池放电容量^[27,28]. 图S1结果显示, 在含/不含 O_2^- 条件下的EAI核磁 ^1H 谱中, 引入 O_2^- 后EAI上甲基(- CH_3)位置的H的化学位移向高场移动, 这归因于 O_2^- 与甲基间的相互作用,

导致 O_2^- 所带多余电子偏向于甲基上的氢原子, 使得氢原子周围电子云密度增加, 从而证明 EA^+ 与 O_2^- 间存在相互作用.

2.2 电化学性能分析

对使用 $1\text{ mol L}^{-1}\text{ LiClO}_4$ -DMSO不含添加剂的电解质的电池和含 $80\text{ mmol L}^{-1}\text{ LiI}$ 或 $80\text{ mmol L}^{-1}\text{ EAI}$ 电解质的电池进行了循环伏安测试, 以评估不同电池在Ar和 O_2 气氛下的氧化还原电位和动力学过程. 如图2(a)所示, 在Ar气氛下, 使用DMSO基不含添加剂的电池未观察到氧化还原峰; 而添加LiI或EAI的电池显示出两对氧化还原峰, 其中 $3.62\text{ V}/3.41\text{ V}$ 对应 I^-/I_3^- 的氧化/还原峰, $4.0\text{ V}/3.83\text{ V}$ 对应 I_3^-/I_2 的氧化/还原峰. 在 O_2 气氛下, 使用不含添加剂、含LiI或EAI的电池均在 2.6 V 左右显示出最大的还原峰, 对应 Li_2O_2 的形成过程; 并在 3.40 V 左右观察到对应 Li_2O_2 分解的氧化峰(图2(b))^[22]. 含有EAI的体系显示出类似LiI的 I^-/I_3^- 和 I_3^-/I_2 的氧化还原峰, 并且有助于促进 Li_2O_2 的氧化分解反应, 提高OER过程的反应动力学, 证实了EAI在Li- O_2 电池中作为氧化还原介质的可行性.

为了筛选出EAI添加剂的最佳用量, 配置了含20、50、80和 100 mmol L^{-1} EAI的电解质, 分别组装不锈钢对电池, 测试其离子电导率. 图2(c)结果显示, 空白的商用电解质离子电导率较高(10.13 mS cm^{-1}), 在添加EAI的电解质中, 含 80 mmol L^{-1} EAI的电解质具有最高的离子电导率(10.28 mS cm^{-1}), 而含 80 mmol L^{-1}

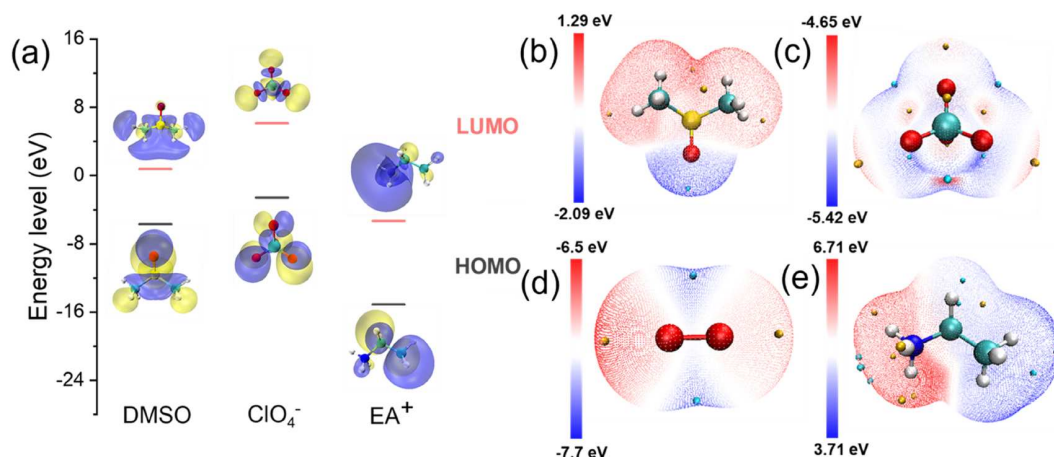


图1 (网络版彩色)电解质添加剂功能预测. (a) 电解质中各组分的LUMO、HOMO轨道分布; DMSO (b)、 ClO_4^- (c)、 O_2^- (d)和 EA^+ (e)成分MESP分布

Figure 1 (Color online) Function prediction of electrolyte additives. (a) LUMO and HOMO orbital distributions of components in electrolytes; the MESP energy surface of DMSO (b), ClO_4^- (c), O_2^- (d), and EA^+ (e)

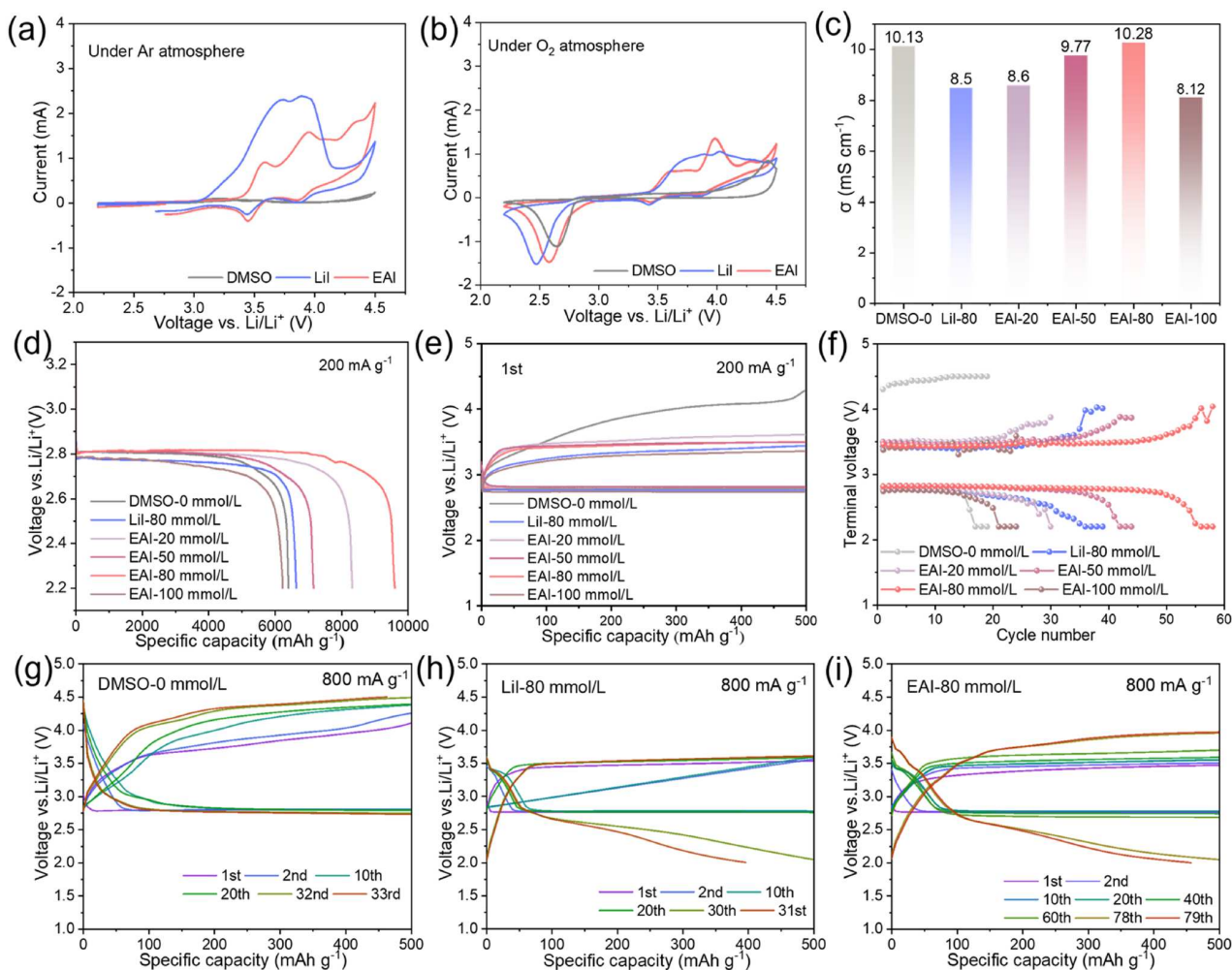


图 2 (网络版彩色)电化学性能测试. 不含添加剂、含LiI、含EAI添加剂的Li-O₂电池在Ar气氛(a)和O₂气氛(b)下的循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)测试曲线; (c) 不同电解质的离子电导率测试; (d) 全放电曲线; (e) 首周充放电曲线; (f) 循环性能曲线; 不含添加剂(g)、含LiI添加剂(h)、含EAI添加剂(i)的Li-O₂电池在800 mA g⁻¹的电流密度、500 mAh g⁻¹的限定容量下的恒流充放电测试

Figure 2 (Color online) Electrochemical performance tests. CV tests of different electrolytes without/with LiI or EAI in Li-O₂ batteries under Ar (a) and O₂ (b) atmosphere; (c) ionic conductivity test of different electrolytes; (d) full discharge profiles; (e) first cycle constant current discharge/charge curves; (f) cycle performance curves; constant current discharge/charge curves of Li-O₂ batteries using electrolytes without RM (g), with LiI (h) and with EAI (i), respectively

LiI的电解质的离子电导率较低, 仅为8.5 mS cm⁻¹. 相比之下, 添加EAI对电解质离子电导率的影响较小.

对不含和含有20、50、80和100 mmol L⁻¹ EAI的Li-O₂电池进行了恒电流充放电测试和全放电测试, 并使用含80 mmol L⁻¹ LiI的电池作为对照组进行比较. 图2(d)在200 mA g⁻¹电流密度和2.2 V截止电压下进行的全放电测试显示, 添加80 mmol L⁻¹ EAI的电池全放电容量更高, 达到9600 mAh g⁻¹, 远高于含80 mmol L⁻¹ LiI电解质以及不含添加剂的空白电解质的效果. 图S2显示在氩气气氛下, 电池的全放电容量均不超过25

mAh g⁻¹, 远低于氧气下的放电容量, 因此可排除EAI在放电过程中本身的容量贡献. 这些结果证明了EAI中的EA⁺能够促进放电产物的溶剂相生长, 从而增大电池的全放电容量. 我们通过SEM观察了全放电后各正极表面形貌, 如图S3所示. 添加EAI的电池全放电产物呈大尺寸的圆环状, 对应放电产物的溶剂相生长机制; 而含添加剂或含LiI添加剂的电池全放电产物形貌为薄膜状, 对应放电产物典型的表面相生长机制. 以上结果证明EAI中的EA⁺可驱动电池的溶剂相放电路径, 从而有效增大电池的全放电容量. 图2(e)展示了使用不同电

解质组装的Li-O₂电池在200 mA g⁻¹的电流密度、500 mAh g⁻¹的限定容量下的首周充放电电压曲线,添加LiI或EAI添加剂的电池的充电过电位较低,特别是添加80 mmol L⁻¹ EAI的Li-O₂电池,其充电电压平台仅为3.49 V. 循环性能测试结果如图2(f)所示,含80 mmol L⁻¹ EAI的电池具有最好的循环性能,可以稳定循环55周. 相比之下,不含添加剂的电池在13周循环后因充电过电位过高而失效,含有LiI的电池在36周循环后因正极堵塞达到放电截止电压而提前衰亡. 这些结果表明80 mmol L⁻¹的浓度是EAI的最佳添加量. 因此,在800 mA g⁻¹的大电流密度、500 mAh g⁻¹限定容

量条件下对不含和含有80 mmol L⁻¹ EAI或LiI的Li-O₂电池进行了充放电循环测试,以评估其倍率性能. 结果如图2(g)~(i)所示,使用EAI添加剂的电池实现了78周的稳定循环,远高于不含添加剂与含LiI添加剂的电池,证实了其良好的倍率性能.

2.3 电解质/正极界面分析

将在0.1 mA cm⁻²的电流密度下,充/放电至0.5 mAh的Li-O₂电池拆解,分别利用SEM和XPS对放电/充电后正极表面的形貌和成分进行了表征. 图3(a)~(c)为放电后的正极表面形貌,其中使用不含添加剂和

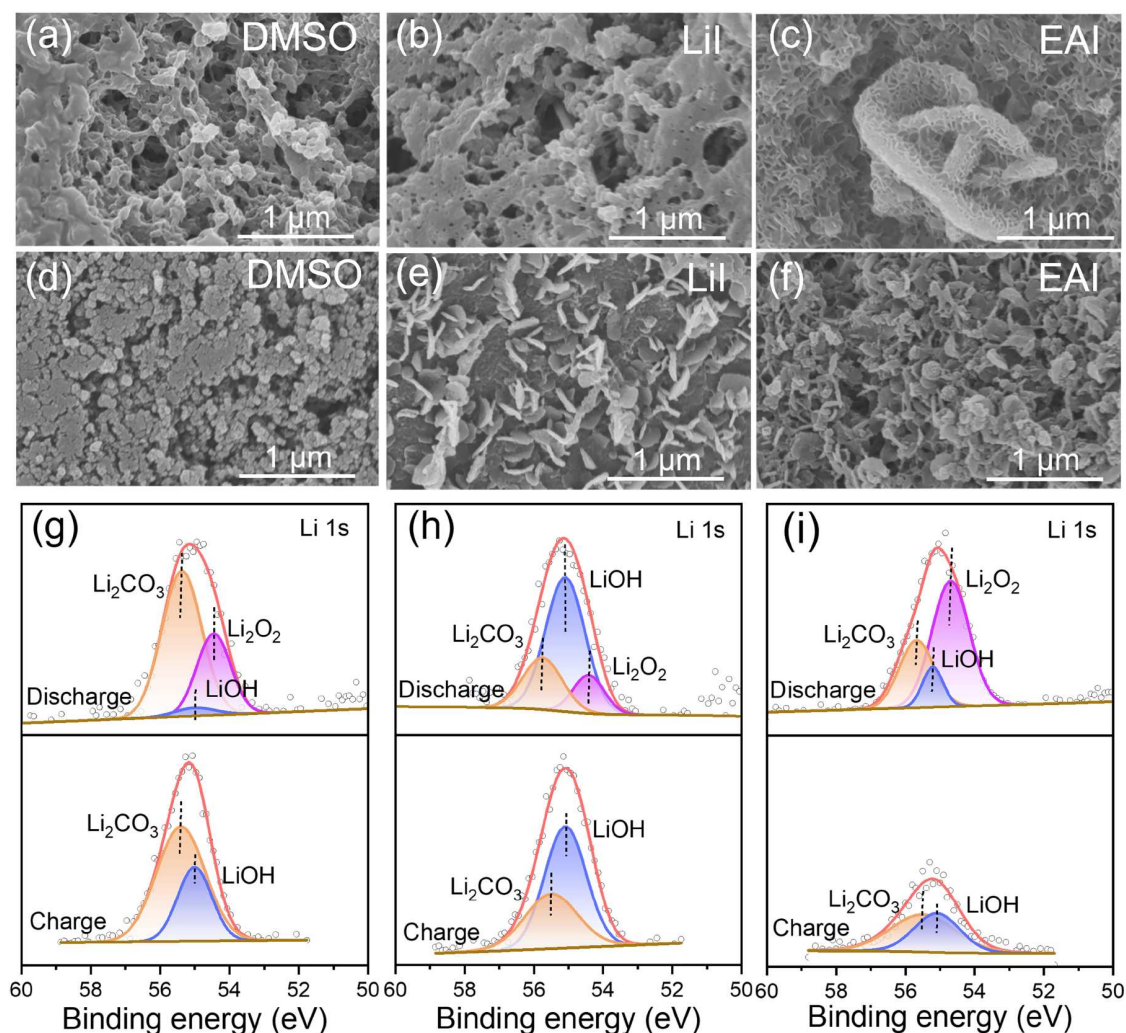


图3 (网络版彩色)电解质/正极界面形貌及成分分析. 基于不同电解质的Li-O₂电池在电流密度为0.1 mA cm⁻²、限制容量为0.5 mAh下放电后(a~c)、充电后(d~f)正极表面SEM图像; 基于不含添加剂(g)、含LiI(h)、含EAI(i)的Li-O₂电池放电/充电后正极表面的Li 1s的XPS拟合图谱

Figure 3 (Color online) Morphology and composition analysis of electrolyte/cathode interfaces. SEM micrographs of cathode surfaces of Li-O₂ batteries using different electrolytes after discharged (a~c) and after charged (d~f) to 0.5 mAh with a current density of 0.1 mA cm⁻². Li 1s XPS fitting of cathodes surfaces of Li-O₂ batteries using electrolytes without RM (g), with LiI (h) or EAI (i) after being discharged or charged

80 mmol L⁻¹ LiI添加剂的电池产生的放电产物呈薄膜状,堆积在正极表面,而使用80 mmol L⁻¹ EAI添加剂的电池产生的放电产物呈片状分布在正极表面. 充电后不含添加剂的电池正极表面孔隙有堵塞现象,会影响再次放电时产物的形成与O₂的传输(图3(d)). 含LiI的电池正极表面充电后仍遍布未分解的片状放电产物及堵塞的正极孔隙(图3(e)). 相比之下,添加EAI的电池正极表面则观察到了混合的小球状科琴黑颗粒和片状的放电产物,表明充电过程中大部分放电产物可以可逆分解,恢复正极的多孔结构(图3(f)). XPS结果显示,不含添加剂的电池主要放电产物为Li₂CO₃,且在充电后无法完全分解(图3(g));而含LiI的电池会生成大量的LiOH副产物和少量的Li₂CO₃与Li₂O₂,充电后只有Li₂O₂被分解(图3(h));添加EAI的电池则以Li₂O₂为主要放电产物,并在充电过程中氧化分解,最终只有少量副产物残留(图3(i)). 上述结果表明,EAI的添加可以有效抑制电池在放电过程中副反应的发生,并在充电时促进Li₂O₂氧化分解. 为了研究电池内部的气体产生情况及反应的可逆程度,在限制电流密度为0.1 mA cm⁻²、限定容量为0.5 mAh的条件下,通过原位微分电化学质谱测试对充电过程中电池产生的气体成分及释放率进行分析. 图S4结果表明,添加EAI的电池具有最高的氧气释放速率与生成量,同时充电平台的降低有效抑制

了碳正极或电解质分解造成的CO₂气体释放,表现出较好的可逆性.

2.4 电解质/负极界面分析

为了研究Li-O₂电池中电解质/负极界面的稳定性,使用SEM观察了不含添加剂、含80 mmol L⁻¹ LiI添加剂及含80 mmol L⁻¹ EAI添加剂的Li-O₂电池循环5周后锂负极表面的形貌. 从图4(a)~(c)可以看出,使用不含添加剂和含LiI添加剂的电池负极表面出现严重腐蚀,锂沉积不均匀且疏松;而添加EAI的电池锂负极则呈现平滑表面,锂沉积更加均匀且致密. AFM图像结果与SEM观察结果相吻合,显示出使用不含添加剂和含LiI的负极表面不均匀,且枝晶生长严重;相比之下,添加EAI的锂负极表面更平整光滑,粗糙度较小,表明EAI添加剂可以有效防止锂金属腐蚀和枝晶生长(图4(d)~(f)).

进一步的XPS分析结果显示,经过5周循环后,使用不含添加剂、含LiI添加剂、含EAI添加剂的电池的锂负极表面发生了一些变化. 图5(a)为对应锂负极的C 1s谱图,我们观察到3种电池均在284.7、286.4、288.6和289.8 eV位置处检测出信号峰,分别对应于C-C/C-H、C-O、C=O和Li₂CO₃^[29]. 而添加EAI的电池在285.5 eV处还检测出C-N信号峰,表明有机阳离子EA⁺在负极侧发生了反应,参与了SEI膜的形成. C-N作为亲锂基团可

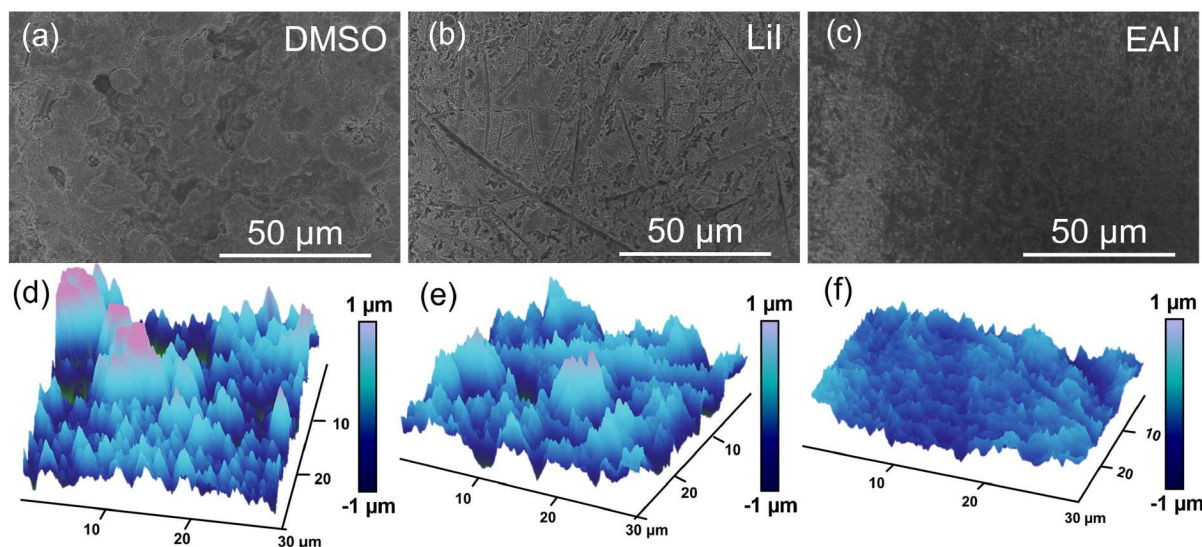


图4 (网络版彩色)电解质/负极界面形貌分析. 使用DMSO (a, d)、LiI (b, e)、EAI (c, f)电解质组装的Li-O₂电池循环5周后的锂负极SEM和AFM图像

Figure 4 (Color online) Morphology analysis of electrolyte/anode interfaces. SEM micrographs and AFM image reconstruction of Li anodes of DMSO (a, d), LiI (b, e), and EAI (c, f) electrolytes-based Li-O₂ batteries after 5 cycles

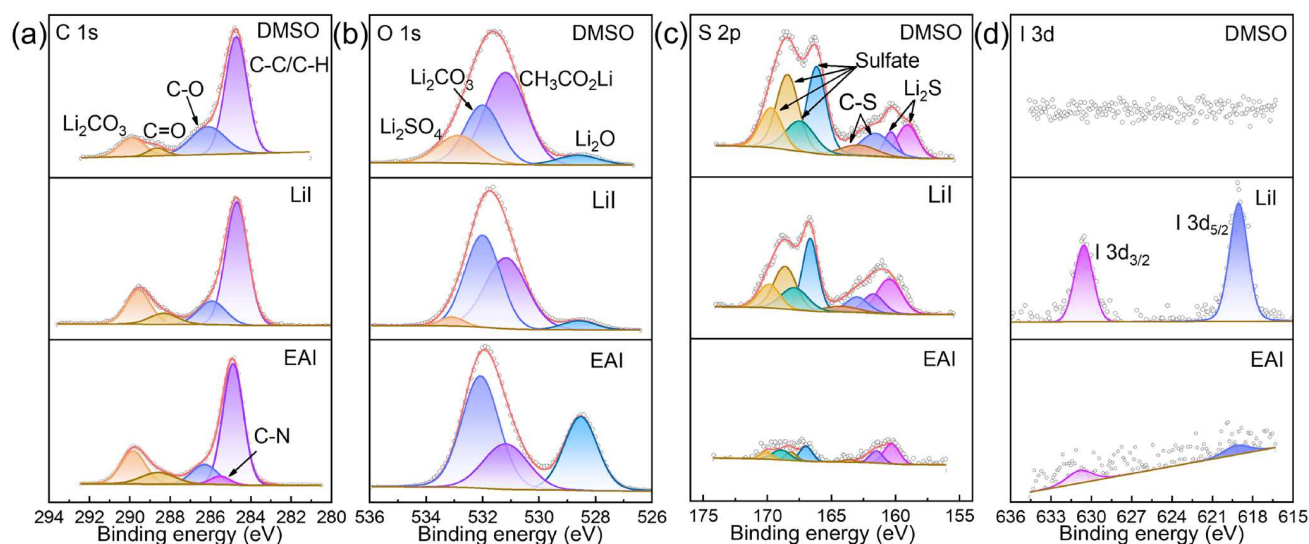


图5 (网络版彩色)使用不同电解质的Li-O₂电池循环5次后的锂负极XPS C 1s (a)、O 1s (b)、S 2p (c)和I 3d (d)拟合信号谱
Figure 5 (Color online) C 1s (a), O 1s (b), S 2p (c) and I 3d (d) XPS spectra of the Li anode in Li-O₂ batteries using different electrolytes after 5 cycles

提供锂沉积位点,使锂离子均匀分布,减少锂枝晶的产生^[30]。图5(b)为锂负极的O 1s信号,不含添加剂和添加LiI的电池锂负极表面主要检测出Li₂O、CH₃CO₂Li、Li₂CO₃和Li₂SO₄的信号峰,添加EAI的电池负极表面则没有Li₂SO₄信号,而Li₂O信号更强。Li₂SO₄的生成归因于溶剂DMSO与锂负极表面的反应,说明有机碘化物的加入一定程度上减轻了DMSO对锂金属的腐蚀。Li₂O源于正极处O₂到锂负极的化学交叉,具有优秀的机械性能^[31]。在图5(c)的S 2p信号谱中,使用不含添加剂和LiI添加剂的电池负极表面检测出大量由DMSO分解产生的硫酸盐及与锂金属反应产生的Li₂S物质。相比之下,添加EAI的电池表现出更弱的副产物峰。此外,含LiI的电池负极表面检测出大量的I 3d信号,而含EAI的电池在相应位置只有微弱的信号出现(图5(d))。因此,可以得出结论: EAI的加入在负极表面形成了有机-无机混合成分的SEI,为锂金属提供了良好的保护,有助于减轻溶剂、碘化物、超氧化物等对负极的侵蚀^[32]。

3 结论

本研究将乙基碘化胺(EAI)用作Li-O₂电池的多功能添加剂,有效驱动溶剂相机制放电和原位构建SEI保护层。EA⁺阳离子的亲电位点在放电过程中捕获中间产物O₂⁻,促进了放电产物通过溶剂相机制生成,提升了电池的全放电容量,并减轻了O₂⁻对溶剂的亲核攻击,抑制了副产物的累积。在充电时,添加剂中的I⁻通过改变自身价态来帮助放电产物可逆分解,有效降低了充电过电位(3.49 V)。此外,EA⁺在锂负极表面可以优先还原,参与SEI膜的构建,形成了含有有机-无机成分的混合SEI层,有效抑制了锂腐蚀和枝晶生长。使用80 mmol L⁻¹ EAI添加剂的电池可实现9600 mAh g⁻¹的全放电容量,并在800 mA g⁻¹的高电流密度下稳定循环78周,表现出优异的循环与倍率性能。这项研究为多功能氧化还原介质的筛选和高性能Li-O₂电池的设计提供了新的方法参考。

参考文献

- Xu W, Bi R Y, Yang M, et al. TiN hollow multishelled structure as separator modification material for 15 enhanced lithium-sulfur battery performance (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 2298–2307 [徐伟, 毕如一, 杨梅, 等. 中空多壳层结构TiN修饰隔膜对锂硫电池性能的增强. *科学通报*, 2024, 69: 2298–2307]
- Stephan A K. The age of Li-ion batteries. *Joule*, 2019, 3: 2583–2584
- Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater*, 2012, 11: 19–29

- 4 Aurbach D, McCloskey B D, Nazar L F, et al. Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries. *Nat Energy*, 2016, 1: 16128
- 5 Lai J, Xing Y, Chen N, et al. Electrolytes for rechargeable lithium–air batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 2974–2997
- 6 Cheng F, Chen J. Metal–air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2172
- 7 He Y, Ding L, Cheng J, et al. A “trinity” design of Li-O₂ battery engaging the slow-release capsule of redox mediators. *Adv Mater*, 2023, 35: 2308134
- 8 Xiao F, Bao Q, Sun C, et al. D-band center regulation for durable catalysts and constructing a robust hybrid layer on Li anode enable long-life Li-O₂ batteries. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2303766
- 9 Ko Y, Kim K, Yoo J, et al. Redox mediators for oxygen reduction reactions in lithium-oxygen batteries: Governing kinetics and its implications. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 5525–5533
- 10 Dou Y, Xie Z, Wei Y, et al. Redox mediators for high-performance lithium-oxygen batteries. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: nwac040
- 11 Bergner B J, Schürmann A, Peppler K, et al. TEMPO: A mobile catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15054–15064
- 12 Kwak W J, Hirshberg D, Sharon D, et al. Li-O₂ cells with LiBr as an electrolyte and a redox mediator. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2334–2345
- 13 Ryu W H, Gittleson F S, Thomsen J M, et al. Heme biomolecule as redox mediator and oxygen shuttle for efficient charging of lithium-oxygen batteries. *Nat Commun*, 2016, 7: 12925
- 14 Chen Y, Freunberger S A, Peng Z, et al. Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator. *Nat Chem*, 2013, 5: 489–494
- 15 Lim H, Song H, Kim J, et al. Superior rechargeability and efficiency of lithium-oxygen batteries: Hierarchical air electrode architecture combined with a soluble catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 3926–3931
- 16 Liu T, Leskes M, Yu W, et al. Cycling Li-O₂ batteries via LiOH formation and decomposition. *Science*, 2015, 350: 530–533
- 17 Fan L, Li M, Li X, et al. Interlayer material selection for lithium-sulfur batteries. *Joule*, 2019, 3: 361–386
- 18 Bai W L, Zhang Z, Chen X, et al. Boosting the electrochemical performance of Li-O₂ batteries with DPPH redox mediator and graphene-luteolin-protected lithium anode. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 373–381
- 19 Li W X, Li X P, Chen Y W, et al. Understanding and modifying strategies for lithium metal anode solid electrolyte interphase (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 1298–1314 [李宛峽, 李新鹏, 陈亚威, 等. 锂金属负极固体电解质界面膜的理解与改性策略. *科学通报*, 2024, 69: 1298–1314]
- 20 Zhao H, Chi Z, Kong D, et al. Constructing *in-situ* SOCl₂-induced protective layer on Li anode for high-performance Li-O₂ batteries containing LiI redox mediator. *Chem Eng J*, 2023, 469: 143962
- 21 Guo Z, Zhang Q, Wang C, et al. I-containing polymer/alloy layer-based Li anode mediating high-performance lithium–air batteries. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2108993
- 22 Zhang X P, Sun Y Y, Sun Z, et al. Anode interfacial layer formation via reductive ethyl detaching of organic iodide in lithium–oxygen batteries. *Nat Commun*, 2019, 10: 3543
- 23 Zhang J, Lu T. Efficient evaluation of electrostatic potential with computerized optimized code. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 20323–20328
- 24 Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem*, 2012, 33: 580–592
- 25 Li Y N, Jiang F L, Sun Z, et al. Bifunctional 1-boc-3-iodoazetidine enhancing lithium anode stability and rechargeability of lithium-oxygen batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 16437–16444
- 26 Sun Z, Tan Y, Zhan Y, et al. An organic redox mediator with a defense-donor for lithium anode in lithium-oxygen batteries. *Small Methods*, 2023, 7: 2201289
- 27 Zhao C, Yan Z, Zhou B, et al. Identifying the role of Lewis-base sites for the chemistry in lithium-oxygen batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202302746
- 28 Xiong Q, Li C, Li Z, et al. Hydrogen-bond-assisted solution discharge in aprotic Li-O₂ batteries. *Adv Mater*, 2022, 34: 2110416
- 29 Zhang F, Lai J, Hu Z, et al. Lithium salt dissociation promoted by 18-crown-6 ether additive toward dilute electrolytes for high performance lithium oxygen batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301772
- 30 Qi S, Li M, Gao Y, et al. Enabling scalable polymer electrolyte with dual-reinforced stable interface for 4.5 V lithium-metal batteries. *Adv Mater*, 2023, 35: 2304951
- 31 Matsuda S, Ono M, Asahina H, et al. Chemical crossover accelerates degradation of lithium electrode in high energy density rechargeable lithium-oxygen batteries. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2203062
- 32 Li D, Zhu C, Zhang M, et al. 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide as a multiple-functional redox mediator for Li-O₂ batteries: *In situ* generation of a “self-defensed” SEI layer on Li anode. *Chem Eng J*, 2021, 408: 127335

补充材料

图S1 在含/不含 O_2^- 下EAI的核磁 ^1H 谱图

图S2 氩气气氛下使用不同电解质的电池全放电曲线

图S3 使用不同电解液的电池在 200 mA g^{-1} 电流密度、 2.2 V 截止电压下全放电后正极表面SEM图像

图S4 使用不含添加剂、含LiI、含EAI电解液的锂氧气电池充电过程的原位微分电化学质谱分析

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “乙基碘化胺驱动锂氧气电池溶剂相介导及固体电解质界面原位构筑”

Ethylammonium iodide-driven solvent phase mediation and *in-situ* solid electrolyte interface construction for Li-O₂ batteries

Bohua Li^{1†}, Wen Sun^{1†}, Jingning Lai^{1*}, Fengling Zhang¹, Nuo Chen¹ & Renjie Chen^{1,2,3*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

² Institute of Advanced Technology, Beijing Institute of Technology, Jinan 250300, China

³ Collaborative Innovation Center of Electric Vehicles in Beijing, Beijing 100081, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: chenrj@bit.edu.cn; laijn@bit.edu.cn

Li-O₂ batteries have sparked significant interest and research due to their impressive theoretical energy density (3500 Wh kg⁻¹). Despite this, the slow kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER), as well as the insulating nature of the discharge products, remain critical limiting factors that impact the cycling stability and rate performance of Li-O₂ batteries. Various solid-state electrocatalysts, such as transition metal oxides, non-precious metals, and nitrides, have been proven to decrease the overpotential of Li-O₂ batteries during the charging process. However, their catalytic effectiveness is restricted by inadequate contact at the interface with Li₂O₂ and the effects of surface coverage. In contrast, soluble redox mediators (RMs) demonstrate exceptional solid-liquid interface contact and efficient charge transport capabilities, allowing them to effectively regulate the formation and decomposition of discharge products. This accelerates the reaction kinetics of the oxygen cathode, reduces battery overpotential, and ultimately enhances both the cycle life and rate performance of the battery. Nevertheless, the RM_{ox} that forms at the cathode can diffuse through the separator to the anode, causing the corrosion of lithium metal and reducing the RM_{ox}. This will lead to an increase in polarization potential and a decline in cycling performance.

To address these issues, we have developed a novel “self-defense” additive material tailored for Li-O₂ batteries to mitigate side reactions induced by RMs. The EA⁺ cations, known for their electrophilic properties, tend to capture negatively charged O₂⁻ during discharging process, facilitating the solution discharge pathway and boosting full discharge capacity. In the charging process, the I⁻ in the additive assists in decomposing discharge products, reducing charge overpotential, and enhancing battery cycling stability and rate performance. Moreover, EA⁺ can attach to the Li anode surface, contributing to the formation of a mixed organic-inorganic solid electrolyte interface (SEI) layer that shields the Li metal from DMSO and iodide attacks, effectively preventing Li corrosion and dendrite growth. Analysis through scanning electron microscope, atomic force microscope, and X-ray photoelectron spectroscopy techniques of the anode surface indicates smoother and more uniform lithium deposition, along with a more stable SEI film composition. A Li-O₂ battery incorporating 80 mmol L⁻¹ EAI exhibits a remarkable discharge capacity of 9600 mAh g⁻¹ and can cycle reliably for 78 times at a current density of 800 mA g⁻¹.

Li-O₂ battery, iodine specie, shuttle effect, additive, Li anode

doi: [10.1360/TB-2024-0519](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0519)