

金属锂负极有机-无机复合人工界面层的理论机制

高文霞^{1,2}, 方诗豪¹, 毛 鑫¹, 刘 畅^{3,4}, 喻学锋¹, 彭 超¹

(1. 中国科学院深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518055; 2. 中国科学院大学, 北京 101408; 3. 湖北兴发化工集团股份有限公司, 湖北 宜昌 443711; 4. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007)

摘 要: 基于分子自组装方法在金属锂负极界面构筑功能性人工界面层, 可以定向调控固体电解质界面(SEI)性能, 进而优化金属锂负极的稳定性和安全性。本工作结合密度泛函理论和从头算分子动力学模拟方法, 系统研究了头部不同含氟量的自组装分子与金属锂表面相互作用和结构演化, 并重点探讨了分子头部氟端基结构对界面有机-无机复合人工界面层性能的调控作用。研究发现, 随着自组装分子覆盖度的增加, 分子头部端基 F 与金属锂发生氟化反应并形成 LiF, 降低了体系形成能, 使得高覆盖度下界面有机-无机复合人工界面层的稳定性和致密性得到提升。态密度等电子结构分析表明, 氟化物的引入改善了金属锂的局域电子结构, 促进了锂离子在界面上的嵌入和扩散, 并限制了电子向有机分子层的传输。从头算分子动力学模拟揭示, 头部含三氟的分子相比于含一氟的分子, 动态演化形成的人工界面层更厚、更均匀、氟配位数更高、锂扩散系数更大, 表现出更优的稳定性。静电势分析表明, 三氟分子形成的人工界面层具有更低的电势, 热力学上更有利于锂离子输运。因此, 通过自组装分子头部含氟量的调控能有效促进金属锂负极界面 SEI 层的稳定性和优化锂离子输运性能, 这为设计锂负极界面高性能人工界面层提供了很好的理论依据。

关键词: 金属锂负极; 分子自组装; 人工界面层; 氟化锂; 密度泛函理论

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1902-10

网络出版时间: 2025-05-26



锂金属电池(LMBs)由于采用金属锂(Li)负极, 在电子设备和电动汽车应用中表现出卓越的高能量密度特能, 受到了越来越多的关注^[1-3]。金属锂负极被认为是锂离子电池负极材料的“圣杯”, 具有极高的比容量(3860 mA·h/g)和最低的氧化还原电位(-3.040 V vs. 标准氢电极), 远超传统负极材料(如石墨的比容量为 372 mA·h/g)^[4-6]。然而, 因锂枝晶的生长和电化学循环过程中与电解液的多种副反应导致的稳定性较差等难题, 其广泛的商业化应用仍面临一定挑战。目前, 研究上已提出多种先进的策略来缓解上述问题, 包括电解液添加剂^[7-10]、3D 结构集流体^[11-13]、锂离子成核剂^[14-15]、膜改性^[16]和负极结构优化^[17]等。这些方法在稳定金属锂负极方面取得了一定进展。然而, 锂枝晶的生长机制和负极界面稳定性机理依然复杂, 仍需进

一步研究。

为了缓解锂枝晶生长和提升负极循环稳定性, 构建金属锂负极的人工界面层被认为是一种有效的途径^[18]。理想的人工界面层应具备良好的化学稳定性、电化学稳定性、高离子导电性以及金属锂的良好适配性。近年来, 自组装单分子层(SAMs)技术作为一种新兴方法, 可以在原子/分子尺度上实现对界面化学结构的精确控制, 而且具有良好的界面涂层均匀性、完整性、分子级厚度和低成本等特点, 该技术已被证明是一种用于构建稳定界面保护层的关键手段, 广泛应用于界面保护、生物抑菌和材料防腐等领域^[19]。通过精确设计 SAMs 分子结构, 可以有效调控固体电解质界面(SEI)的化学组成和微观结构, 从而提升电池的循环寿命和倍率性能。例如, Cai 等^[20]的研究认为, 羧基(-COOH)功能化

收稿日期: 2025-01-10。 修订日期: 2025-02-19。

基金项目: 国家自然科学基金(52203303); 中国科学院未来伙伴关系网络专项(321GJHZ2023189FN); 深圳市国际合作研究项目(GJHZ20220913142812025)。

第一作者: 高文霞(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 彭 超(1990—), 男, 博士, 副研究员;

刘 畅(1978—), 女, 硕士, 工程师;

毛 鑫(1993—), 男, 博士。

Received date: 2025-01-10. Revised date: 2025-02-19.

First author: GAO Wenxia (1998—), female, Master candidate.

E-mail: wx.gao@siat.ac.cn

Correspondent author: PENG Chao (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

LIU Chang (1978—), female, M.S., Engineer.

MAO Xin (1993—), male, Ph.D.

E-mail: chao.peng@siat.ac.cn; 466578168@qq.com; xin.mao2@siat.ac.cn

的 SAMs 通过其端基的极性偶极矩, 在电极界面附近形成强大的偶极电场, 能够有效地加速 LiTFSI 电解质中碳—氟(C—F)键的断裂, 促进 LiTFSI 的分解, 从而在 SEI 中生成更多的 LiF, 形成富含 LiF 的 SEI。这种富含 LiF 的 SEI 具有较高的离子电导率和化学稳定性, 能够有效抑制锂枝晶的生长, 进而提升电池的循环稳定性和倍率性能。Ma 等^[21]指出, 含有磺酸基的 SAMs 凭借其较强的极性偶极矩, 能够有效地降低 LiNO_3 分解反应的能垒, 加速 LiNO_3 的分解, 生成富含 Li_3N 的 SEI。 Li_3N 具有更高的离子电导率, 可以进一步降低 SEI 的离子传输阻抗, 从而提升电池的倍率性能和低温性能。此外, Min 等^[22]提出, 带正电荷的 SAMs 可以通过静电吸引作用将电解液中的阴离子富集到电极界面附近, 促进阴离子的优先分解, 从而在 SEI 中形成更多阴离子衍生的无机组分, 特别是 LiF。这种阴离子富集型界面调控策略不仅优化了 SEI 的离子传输特性, 提升了锂离子迁移数, 还有助于抑制锂枝晶的生长, 进而显著改善锂金属电池的循环性能。在电池领域的许多研究表明, SAMs 可以改进固体电解质界面层, 为金属锂负极表面提供良好的保护和钝化效果^[23]。虽然较薄的 SEI 膜有利于降低界面阻抗, 提升循环性能, 但受限于电子隧穿效应等物理机制, SEI 膜厚度通常不能低于 2 nm^[24]。

含锂无机化合物^[25] (如 LiF 、 Li_2CO_3 、 Li_2O 等) 因具有良好的电子绝缘性和离子导电性, 已成为构建高性能 SEI 膜的重要组分^[26]。其中氟元素本身拥有比较强的电负性, 能够降低电解液的 LUMO 能级, 在自组装过程中形成氟化锂(LiF)化合物, 因其高界面能和优异的稳定性, 以及低的 Li^+ 扩散能垒, 具有能够提升锂金属电池的循环寿命的显著潜力^[27-30]。

本研究团队在前期研究中, 提出通过分子自组装方法构筑金属锂负极界面有机-无机复合人工界面层, 促进锂离子在负极界面的扩散速率并抑制副反应, 从而提高金属锂负极稳定性和安全性^[31]。尽管取得了这些进展, 但关于有机分子在金属锂界面自组装机理以及分子头部不同氟含量对人工界面层的影响机制仍不明确。因此, 本工作从分子自组装和氟含量的角度出发, 基于密度泛函理论(DFT)和从头算分子动力学(AIMD)研究, 设计了 2 种含氟量分子, 以定量研究其对人工界面层性能的影响。结合覆盖度和形成能之间的关系, 以及人工界面层厚度和径向分布函数(RDF)变化等, 揭示了自组

分子含氟量增加对人工界面层形成的热力学促进作用和对锂离子扩散的优化机制, 这为后续实验设计性能良好的人工界面层提供了很好的理论基础。

1 方法

采用基于 DFT 的 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)^[32] 计算软件, 结合投影增强波 (PAW)^[33-34] 基组与广义梯度近似(GGA)^[35] 交换相关势的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函, 进行第一性原理计算。布里渊区的采样以 Γ 为中心进行。电子-离子相互作用使用 PAW 方法计算, 截断能设置为 450 eV, 能量和力的收敛标准分别设置为 1×10^{-4} eV 和 0.05 eV/Å。对于 AIMD 模拟, 总时间为 20 ps, 步长为 1 fs。模拟的温度为 300 K, 并使用 Nosé-Hoover 恒温热浴方法进行温度控制。此外, 还采用了 DFT-D3 方法对范德华相互作用进行了校正。在此研究中, 通过分子自组装方法构建了金属锂负极界面有机-无机复合人工界面层, 如图 1 所示。

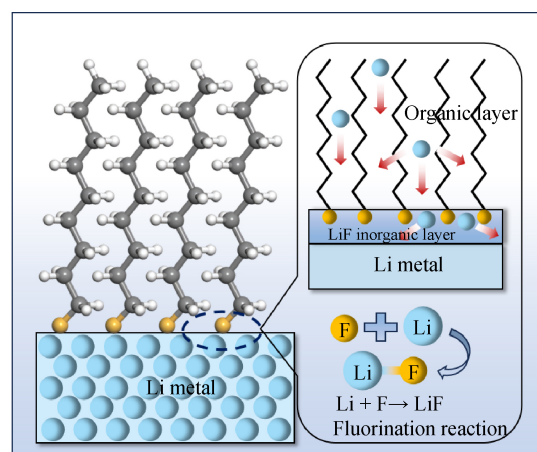


图 1 金属锂负极界面有机-无机复合人工界面层示意图
Fig. 1 Schematic of the organic-inorganic composite artificial interface layer on lithium metal anode

为考察覆盖度对锂负极表面自组装有机-无机复合人工界面层形成的影响, 定量描述表面分子数量与体系能量变化之间的关系, 定义界面层分子覆盖度 θ :

$$\theta = \frac{n}{n_{\max}} \quad (1)$$

式中: $n_{\max}=8$, 表示表面最大可吸附分子的数量。基于不同覆盖度下的吸附模型, 计算了体系的形成能(E_f), 其定义为:

$$E_f = E_{\text{system}} - nE_{\text{mol}} - E_{\text{Li,slab}} \quad (2)$$

式中: E_{system} 为吸附体系的总能量; n 为吸附分子

的数量; E_{mol} 为单个吸附分子的基准能量; $E_{\text{Li, slab}}$ 为金属锂表面体系的能量。

为进一步分析不同覆盖度下形成能的变化, 计算了平均形成能(E_{avg})和微分形成能(E_{df})。其中 E_{df} 用以研究每个吸附分子增加所带来的能量变化, 定义分别为:

$$E_{\text{avg}} = \frac{1}{n} E_{\text{f}}(n) \quad (3)$$

$$E_{\text{df}}(n) = E_{\text{f}}(n) - E_{\text{f}}(n-1) - E_{\text{mol}} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 不同分子覆盖度下有机-无机复合人工界面层稳定性研究

为构建高性能的金属锂负极有机-无机复合人工界面层, 考虑到有机分子中氟元素的电负性和化学稳定性能够有效提高界面层的稳定性和抑制锂枝晶的生长^[27], 选取了 1-氟壬烷($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{F}$, 后续简称 F_1 分子), 1,1,1-三氟壬烷($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{F}_3$, 后续简称 F_3 分子)这 2 个结构近似、头部基团含氟量不同的有机分子作为构建复合界面层的分子自组装材料。通过

构建金属锂负极表面单分子层模型, 研究了不同含氟量分子在金属锂 $\text{Li}(100)$ 表面的吸附与氟化反应以及稳定性机制。

研究发现, 在 $\text{Li}(100)$ 干净表面上, F_1/F_3 在表面有序的饱和吸附量为 8, 即覆盖度 $\theta=100\%$ 。为研究不同覆盖度下复合界面层的稳定性, 计算了界面体系的形成能、平均形成能和微分形成能, 进而分析分子在金属锂表面吸附过程中界面形成能随覆盖度的变化, 结果如图 2 所示。

图 2a 表明人工界面层的平均形成能随着表面分子覆盖度的增加而逐渐降低。在低覆盖度区域, 形成能主要由吸附分子与表面之间的相互作用主导; 而随着覆盖度的进一步增大, 吸附分子之间的自相互作用变得更加显著, 但平均形成能仍继续下降。较低的平均形成能表明, 金属锂负极与吸附分子之间存在较强的相互作用, 这使得系统能够自发地形成高覆盖度的构型。此外, 图 2a 还表明, 含有 F_3 分子的平均形成能低于 F_1 分子的平均形成能, 说明 F_3 分子在金属锂表面具有更高的稳定性, 表现出更强的与锂基底结合的能力。

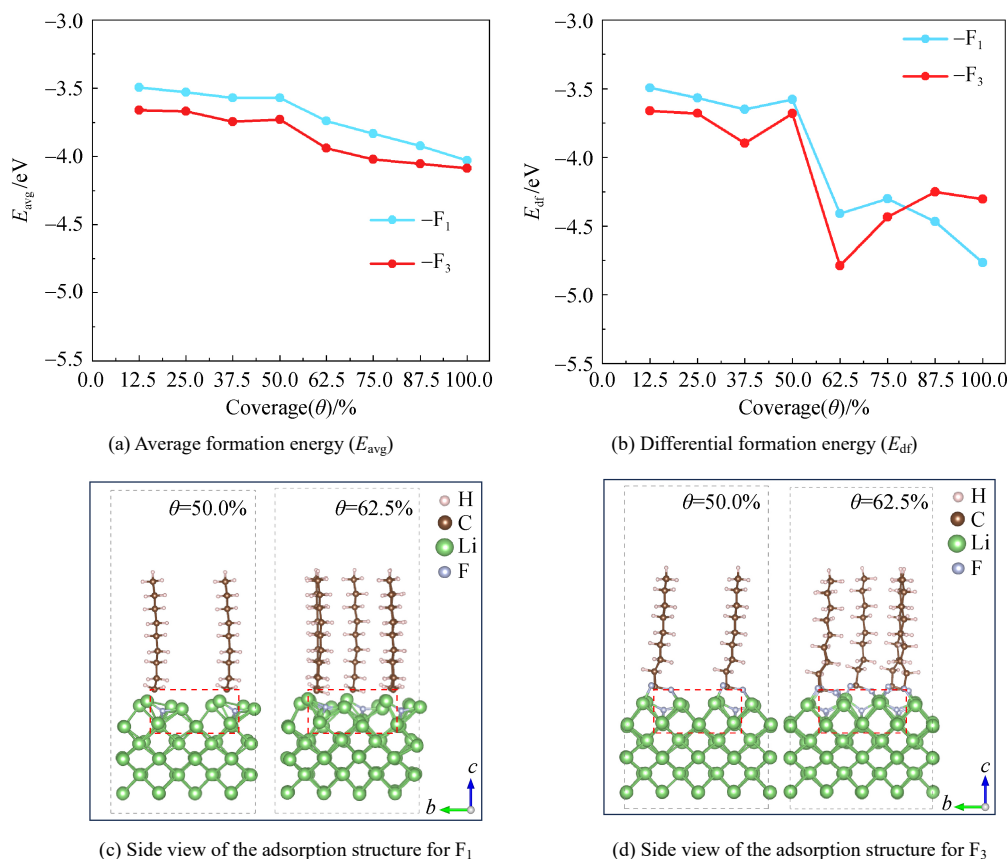


图 2 自组装分子在金属锂负极界面上的平均形成能、微分形成能随覆盖度变化及吸附结构侧视图

Fig. 2 Self-assembled molecules on the lithium metal anode interface: Variation of average formation energy, differential formation energy with coverage, and side-view of adsorption structures

图 2b 展示了人工界面层的微分形成能随表面分子覆盖度变化的趋势。整体而言,微分形成能随覆盖度升高呈下降趋势。然而,覆盖度在 50.0%~62.5%之间时,微分形成能出现了显著变化。对比图 2a,可以看到平均形成能在 50.0%~62.5%之间的下降趋势也有增加。通过结构研究发现,相较于 $\theta=50\%$ 时, $\theta=62.5\%$ 时锂负极界面发生了较大的结构形变(见图 2c 和图 2d)。原因在于分子头部基团的 F 原子发生脱落并与界面 Li 原子发生反应,形成了类似 LiF 的无定形结构,导致锂负极界面的弛豫增大。这一结构弛豫行为显著降低了界面形成能,促进了有机-无机复合人工界面层的形成。此外,在覆盖度接近饱和时,吸附分子与表面之间的

相互作用变得更强,形成了类 LiF 的无定形无机层,进而影响了微分形成能的变化。而在满覆盖度下,2 种分子的平均形成能最低,表现出更强的稳定性,形成的无定形无机层也更加均匀。

2.2 有机-无机复合人工界面层性质研究

为了深入理解有机-无机复合人工界面层的性质,系统探究了 2 种体系的电子结构变化,并对体系的电子态密度(DOS)、静电势以及差分电荷密度进行了详细分析。如图 3 所示,通过对比形成类 LiF 的锂(Li_{LiF})、基底金属锂($\text{Li}_{\text{Li metal}}$)、自组装有机分子(Mol, 不含氟)、氟(F)的态密度,揭示了不同组分对整体电子结构的贡献,以及氟化锂的形成对界面电子结构的影响。

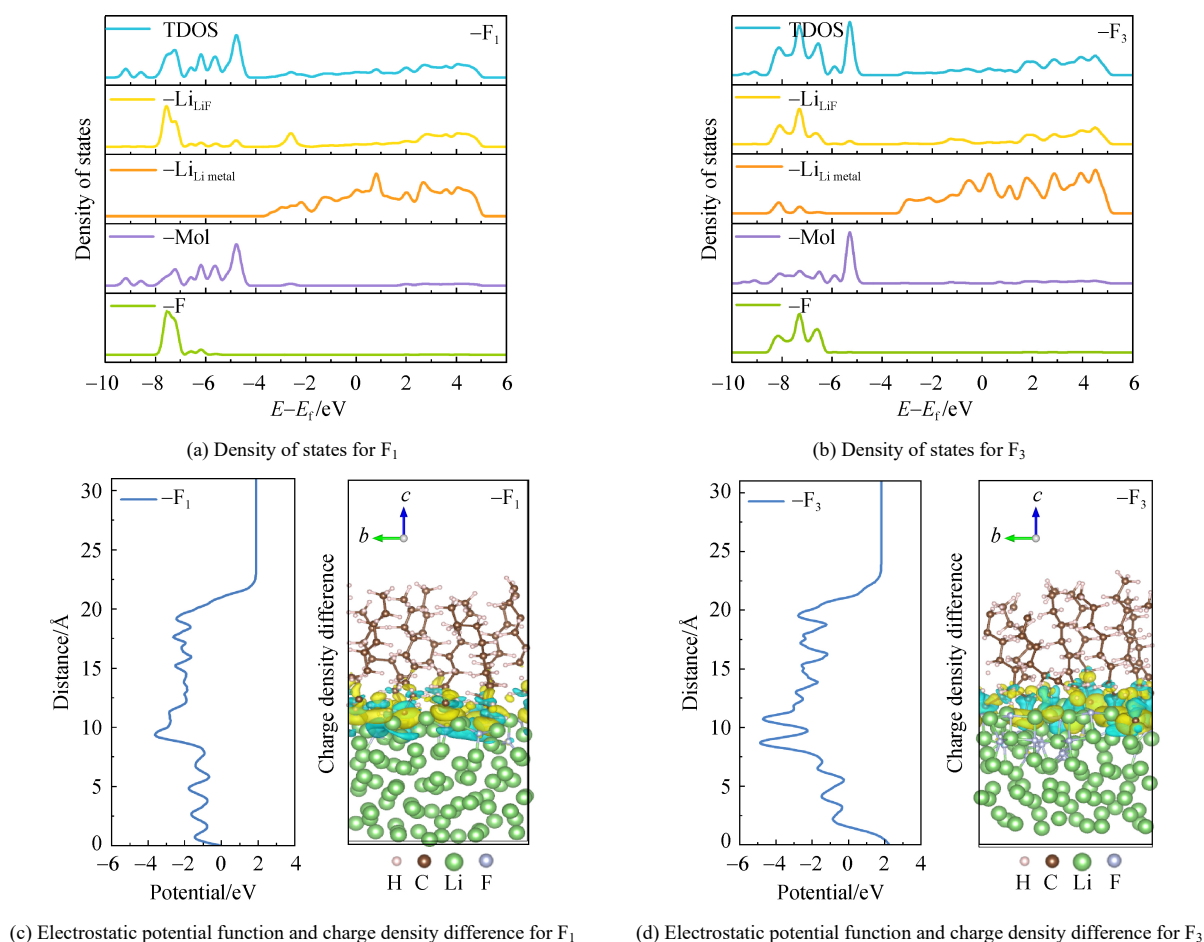


图 3 锂负极有机-无机复合人工界面层体系的态密度、静电势和差分电荷密度图

Fig. 3 Density of states, electrostatic potential, and differential charge density maps of the organic-inorganic composite artificial interface layer system on lithium anode

锂是体系中最重要组分之一,其电子结构的变化直接影响锂离子的输运行为,从而影响电池的循环稳定性。 $\text{Li}_{\text{Li metal}}$ 具有较高的态密度,且在 Fermi 能级附近的电子态较为集中^[36],表明其良好的导电

性,这也是金属锂作为负极材料的关键优势。但在 SEI 层的形成过程中, $\text{Li}_{\text{Li metal}}$ 的电子态会受到界面效应的影响,特别是当无定形氟化锂(LiF)层形成时,表面态的电子结构也会发生一些改变。通过分

析 F_3 分子吸附体系(见图 3b), 可以看出在复合人工界面层形成后, 锂负极界面的 Li_{LiF} 与 F 的电子轨道在 -7.50 eV 附近发生了明显的相互作用, 有较强轨道重叠, 说明形成了 LiF 化合物。如图 3b 所示, 针对 F_3 分子吸附体系的态密度, 同样发现表面的分子自组装人工界面层形成导致了锂负极的态密度变化, 能明显看出 Li 和 F 在成键轨道上的相互作用, 验证了头部含氟自组装分子在金属锂界面的氟化反应和 LiF 形成的普适性规律。此外, 该有机-无机复合的人工界面层不仅可以物理隔绝金属锂与电解液直接接触, 且其较大的带隙可以限制锂负极电子向电解液的转移, 从而抑制了锂负极表面的界面副反应的发生。

为进一步分析复合界面层结构对 SEI 层中锂离子脱嵌过程的影响, 进一步对体系的差分电荷密度和沿 z 轴方向的静电势变化进行了研究。图 3c 和图 3d 的差分电荷密度图显示, 锂负极界面处发生了明显的电荷转移, 界面处的有机分子和金属锂失去了电子(蓝色), LiF 无机层发生电荷积聚(黄色), 明显电子是由有机分子和体相的金属锂向界面 LiF 区域

发生了转移。表明 Li 和 F 发生了化学反应, 即生成了 LiF, 诱导了局域电子重排。静电势图显示, 相较于有机层和体相金属锂区域的静电势, LiF 层区域的静电势更低, 有助于充放电时锂离子分别从电解液方向和金属锂体相向 LiF 无机层的迁移, 从而促进锂的嵌入/脱嵌热力学。进一步对比不同氟含量的体系静电势, 发现 F_3 分子相比 F_1 分子体系形成的 LiF 层具有更低的负电势值(-4.87 eV), 且 F_3 分子形成的 LiF 层更厚, 负电势区域更宽, 更有利于锂离子的嵌入/脱嵌。

2.3 有机-无机复合人工界面层结构动态演化机制研究

为了进一步研究有机-无机复合人工界面层结构的动态演化机制, 采用 AIMD 模拟, 研究了金属锂负极与含氟分子之间界面的配位、相变化以及在 300 K 时的锂离子扩散特性。

根据图 4a 和图 4b 所示的 RDF 结果, Li 和 F 之间在 1.825 Å 处形成了尖锐的峰。通过将其与 LiF 晶体的 RDF 进行对比, 发现人工界面层中新生成的结构与 LiF 晶体呈现出相似的特征峰, 表明在人

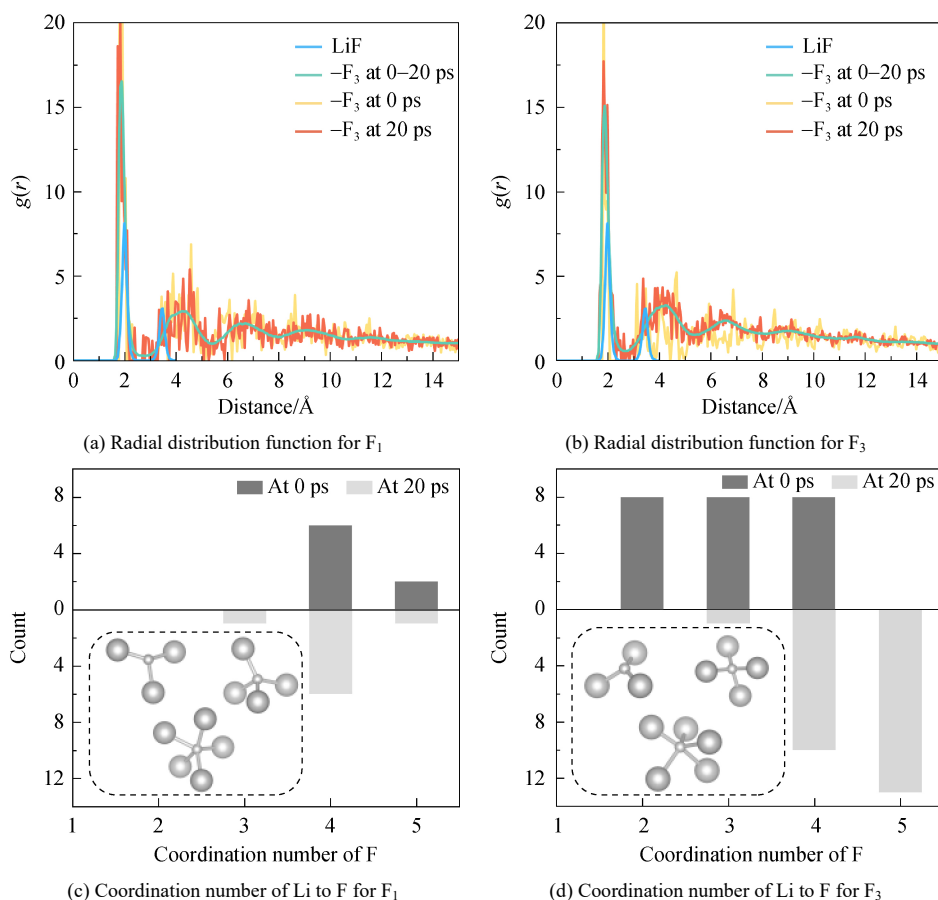


图 4 Li—F 径向分布函数及 F 的 Li 配位数

Fig. 4 Li—F radial distribution function (RDF) and the coordination number of Li to F

工界面层中形成了类似于 LiF 的晶体结构。进一步验证了有机-无机复合人工界面层中 LiF 的形成。随着时间推移至 20 ps 时, F_3 分子体系的 RDF 显示 Li—F 平均键长逐渐向右偏移至 1.875 Å, 与 LiF 晶体 RDF 相对应 Li—F 键长位置(1.975 Å)更加靠近, F_1 分子也由初始的 1.825 Å 向右偏移至 1.875 Å, 表明 2 个系统中都逐步形成了类似 LiF 晶体中的无机层。

此外, F_1 和 F_3 分子的 RDF 显示次邻近及更远处的 Li—F 特征峰逐渐变宽, 峰值降低, 与结构有序 LiF 晶相 RDF 存在显著差异, 表明这 2 种分子在模拟过程中形成的是明显长程无序的无定形 LiF 相结构。尤其是在 F_1 分子体系中, RDF 峰值较为分散, 缺乏明显的周期性; 而 F_3 分子体系的 RDF 峰值虽有一定集中趋势, 但也未形成类似 LiF 的长程有序结构。

在界面有机-无机复合人工界面层形成的过程中, 系统性分析了氟原子的配位数随时间的变化。图 4c 和图 4d 表明 F_1 和 F_3 分子体系中氟原子配位数分布存在显著差异。在 F_1 /Li 体系中, 氟原子的

配位数变化较小, 主要是四配位, 表明其在界面上的配位稳定性较高。与此不同, F_3 /Li 体系中的氟原子配位数发生了明显变化, 以四配位和五配位居多。在 AIMD 开始时, F 原子主要化学键合在锂负极表面, 随着时间推移, F 原子逐渐进入锂负极体相, 与表层和次表层 2 层的锂原子均有键合, 配位的锂原子更多, 形成的构型更加复杂, 配位数更多且变化更大, 形成了更厚的人工界面层。

为了量化人工界面层的厚度变化, 计算了与氟原子配位的锂原子 Z 轴坐标随时间变化的最大值和最小值, 并通过两者的差值来近似表示人工界面层的厚度变化, 如图 5a 和图 5b 所示。随着时间增长, 人工界面层逐渐趋于稳定。在 F_1 分子体系中, 人工界面层的稳定厚度为 3.8 Å, 而在 F_3 分子体系中, 人工界面层的稳定厚度为 6.2 Å。进一步分析显示, F_1 分子体系中, 人工界面层经历了较大的震荡过程, 而 F_3 分子体系中的震荡幅度相对较小。这一结果表明, F_3 分子在人工界面层的形成过程中不仅导致了更厚的人工界面层, 其头部基团氟含量的增加还提高了人工界面层的稳定性。

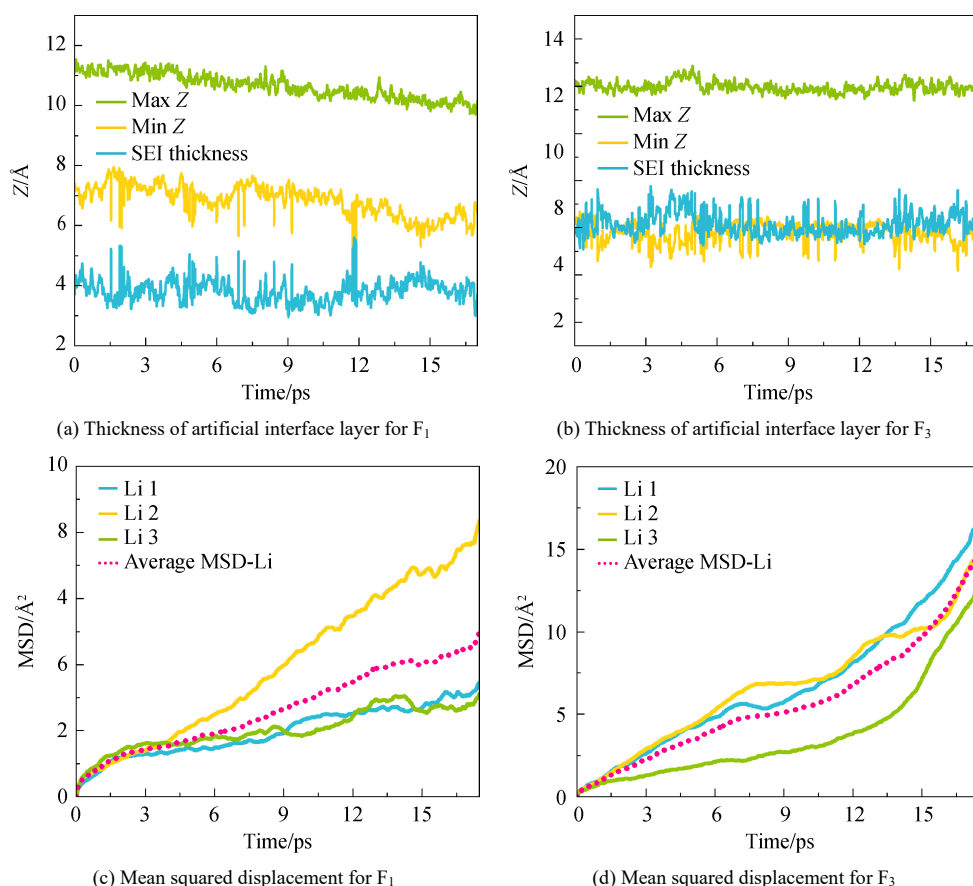


图 5 人工界面层厚度及锂的均方位移

Fig. 5 Thickness of artificial interface layer and mean square displacement of lithium

为了进一步探讨人工界面层的稳定性和锂离子扩散特性,选取了人工界面层无机层界面上的 3 个锂原子,计算了它们的均方位移(MSD)以及扩散系数(D)。如图 5c 和图 5d 所示, F_3 分子体系中的锂离子均方位移范围约为 F_1 分子的 2 倍。扩散系数 $D_{F_1}=4.76\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{F_3}=1.37\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, F_3 分子体系中的锂离子扩散系数约为 F_1 分子的 3 倍。表明 F_3 分子形成的人工界面层比 F_1 分子具有更强的锂离子迁移能力。而已有研究表明, 300 K 时晶相 LiF 的扩散系数在 $10^{-22}\sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 的范围内变化^[37–39]。这一结果表明,本工作中人工界面层的无定形结构的 LiF 相对于晶相 LiF 来说,具有更高的锂离子扩散系数。在负极界面处形成的薄 LiF 无定形无机层更有利于促进锂离子的扩散,从而引导锂离子的均匀浓度分布,抑制枝晶的生长。

2.4 有机-无机复合人工界面层氟含量对离子输运机制的调控研究

为探究氟含量对锂离子迁移行为的影响机制,通过对比 F_1 和 F_3 体系的空位形成能、电荷分布及键合特性开展了系统性分析。以与氟配位的锂原子为研究对象,各选取了 3 个锂原子计算其空位形成能。结果表明: F_3 体系的平均锂空位形成能为 0.25 eV,较 F_1 体系(0.64 eV)显著降低 58.9%,表明氟含量增加可有效降低锂离子脱离晶格束缚的活化能,空位浓度更大,为锂离子迁移提供了更多可占据位点。该热力学参数变化与 MSD 计算获得的扩散系数趋势相吻合,证实氟含量增加对锂离子迁移具有促进作用。

通过 Bader 电荷定量分析发现, F_3 体系中与氟配位的锂原子的平均电荷量为 +0.86 e,较 F_1 体系的 +0.74 e 大,而 2 个体系的氟原子电荷量都为 -0.93 e。这表明,高氟含量环境下 Li—F 相互作用的离子键特征占比提升, F_3 体系的 Li—F 键极化程度更趋近 $\text{Li}^+\text{—F}^-$ 理想离子键模型(理论电荷 $\pm 1.0 \text{ e}$)^[40]。这种强极化特性削弱了晶格对 Li^+ 的库仑束缚,使得锂离子更易从晶格脱出和迁移。

进一步采用晶体轨道哈密顿布局(COHP)方法解析键合特性,如图 6a 所示, F_1 体系的 Li—F 相互作用在 Fermi 能级下 -8.6 eV 到 -5.7 eV 范围内呈现显著成键态贡献, Fermi 能级以下反键轨道占据比例较低,其积分晶体轨道哈密顿布局(ICOHP)值为 -3.27 eV,表明其 Li—F 键以共价-离子混合键为主。而 F_3 体系,如图 6b 所示,在 Fermi 能级附近能量范围内存在反键轨道占据,成键态能量范

围收窄至 -8.6 eV 到 -6.9 eV, ICOHP = -1.52 eV。相比之下, F_3 体系的 Li—F 键合更弱,从而降低了锂离子迁移能垒。

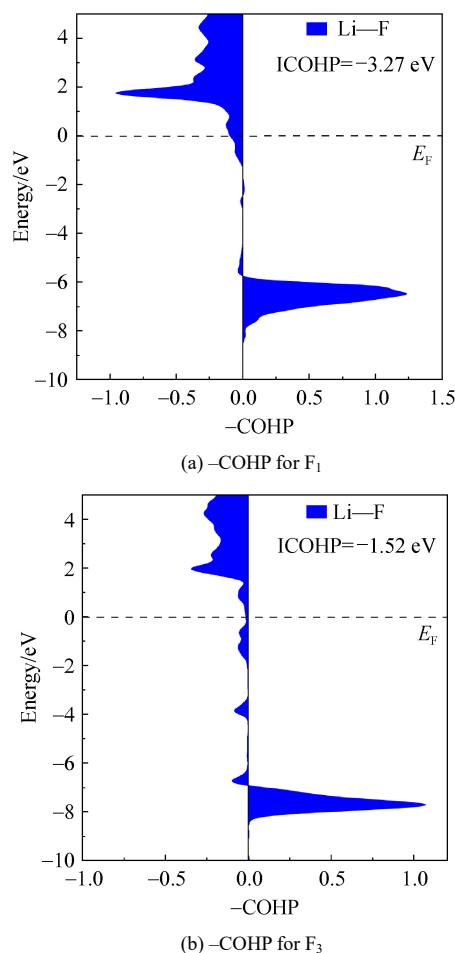


图 6 晶体轨道哈密顿布局分析

Fig. 6 Crystal orbital Hamiltonian population (COHP) analysis

综合热力学参数、电荷分布及键合特性分析可知, F_3 体系可能主要通过以下协同效应促进锂离子扩散: 1) 低空位形成能为锂离子迁移提供了更多可占据位点; 2) 强离子极化特性削弱晶格对锂离子的库仑束缚; 3) 弱 Li—F 键合强度降低锂离子迁移过程中的键重组能。这三重效应共同构成了高氟含量人工界面层有效提升锂离子传输动力学的微观机制。

3 结论

结合 DFT 和 AIMD 模拟,系统研究了头部不同含氟量的自组装分子与锂金属表面相互作用的过程,探讨了氟端基对界面有机-无机复合人工界面层性能的调控作用。结果表明,分子覆盖度增加

时, 氟端基与锂金属反应形成 LiF, 显著降低体系形成能, 提升了界面层的稳定性和致密性。氟化物的引入改善了锂金属电子结构, 促进了锂离子扩散, 并抑制了电子向有机分子层的传输。F₃ 分子形成的界面层更厚(6.2 Å)、稳定性更强, 并具有更高的锂离子扩散系数($4.76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), 相比 F₁ 分子($1.37 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)表现出更优的锂离子输运性能。研究表明, 自组装分子头部含氟量增大能有效促进有机-无机复合人工界面层的稳定性和优化锂离子输运性能, 该研究为锂负极界面的人工界面层设计和优化提供了理论指导, 且为未来自组装分子在锂金属电池中的应用提供了新的思路和方向。

参考文献:

- [1] CHEN X, LIU X Y, SHEN X, et al. Applying machine learning to rechargeable batteries: From the microscale to the macroscale[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(46): 24354–24366.
- [2] FENG Y, ZHOU L M, MA H, et al. Challenges and advances in wide-temperature rechargeable lithium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(5): 1711–1759.
- [3] ZHANG X, YANG Y A, ZHOU Z. Towards practical lithium-metal anodes[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(10): 3040–3071.
- [4] ALBERTUS P, BABINEC S, LITZELMAN S, et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 16–21.
- [5] HAN F D, WESTOVER A S, YUE J, et al. High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 187–196.
- [6] LIN D C, LIU Y Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12(3): 194–206.
- [7] KIM M S, ZHANG Z W, RUDNICKI P E, et al. Suspension electrolyte with modified Li⁺ solvation environment for lithium metal batteries[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(4): 445–454.
- [8] LI F, HE J, LIU J D, et al. Gradient solid electrolyte interphase and lithium-ion solvation regulated by bisfluoroacetamide for stable lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(12): 6600–6608.
- [9] XU R, SHEN X, MA X X, et al. Identifying the critical anion-cation coordination to regulate the electric double layer for an efficient lithium-metal anode interface[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(8): 4215–4220.
- [10] ZHENG J M, ENGELHARD M H, MEI D H, et al. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(3): 17012.
- [11] FAN L, ZHUANG H L, ZHANG W D, et al. Stable lithium electrodeposition at ultra-high current densities enabled by 3D PMF/Li composite anode[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(15): 1703360.
- [12] LIU L, YIN Y X, LI J Y, et al. Uniform lithium nucleation/growth induced by lightweight nitrogen-doped graphitic carbon foams for high-performance lithium metal anodes[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(10): 1706216.
- [13] YANG C P, YIN Y X, ZHANG S F, et al. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8058.
- [14] YAN K, LU Z D, LEE H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(3): 16010.
- [15] ZHANG R, CHEN X R, CHEN X, et al. Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(27): 7764–7768.
- [16] KANG T, WANG Y L, GUO F, et al. Self-assembled monolayer enables slurry-coating of Li anode[J]. *ACS Cent Sci*, 2019, 5(3): 468–476.
- [17] ZHANG R, LI N W, CHENG X B, et al. Advanced micro/nanostructures for lithium metal anodes[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(3): 1600445.
- [18] YI R W, MAO Y Y, SHEN Y B, et al. Self-assembled monolayers for batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(33): 12897–12912.
- [19] LIU Y J, TAO X Y, WANG Y, et al. Self-assembled monolayers direct a LiF-rich interphase toward long-life lithium metal batteries[J]. *Science*, 2022, 375(6582): 739–745.
- [20] CAI X, XU H, MA C, et al. Identifying the role of interfacial long-range order in regulating the solid electrolyte interphase in lithium metal batteries[J]. *Nano Lett*, 2025, 25(4): 1266–1271.
- [21] MA C, QIAO Q Q, YUE K, et al. Ordering sulfonic groups facilitate a Li₃N-enriched interphase *via* directing the decomposition of LiNO₃[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(41): 2406479.
- [22] MIN B, PYO S, HAN J, et al. Anion-rich interface *via* a self-assembled monolayer toward a long-lifespan Li metal battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17(3): 4795–4803.
- [23] ZHENG L, GUO F, KANG T, et al. Highly stable lithium anode enabled by self-assembled monolayer of dihexadecanoalkyl phosphate[J]. *Nano Res*, 2020, 13(5): 1324–1331.
- [24] CAO W Z, LI Q, YU X Q, et al. Controlling Li deposition below the interface[J]. *eScience*, 2022, 2(1): 47–78.
- [25] LIU H D, ZHU Z Y, YAN Q Z, et al. A disordered rock salt anode for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2020, 585(7823): 63–67.
- [26] CHEN J, FAN X L, LI Q, et al. Electrolyte design for LiF-rich solid-electrolyte interfaces to enable high-performance micro-sized alloy anodes for batteries[J]. *Nat Energy*, 2020, 5: 386–397.
- [27] CHEN M, ZHENG J H, LIU Y J, et al. Marrying ester group with lithium salt: Cellulose-acetate-enabled LiF-enriched interface for stable lithium metal anodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(36): 2102228.
- [28] FAN X L, JI X, HAN F D, et al. Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(12): eaau9245.
- [29] LIU Y Y, XU X Y, KAPITANOVA O O, et al. Electro-chemo-mechanical modeling of artificial solid electrolyte interphase to enable uniform electrodeposition of lithium metal anodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(9): 2103589.
- [30] ZOU P C, SUI Y M, ZHAN H C, et al. Polymorph evolution mechanisms and regulation strategies of lithium metal anode under multiphysical fields[J]. *Chem Rev*, 2021, 121(10): 5986–6056.
- [31] ZHANG Q, DONG J L, ZHOU C, et al. Machine learning for data-driven design of high-safety lithium metal anode[J]. *STAR Protoc*, 2024, 5(1): 102834.
- [32] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [33] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.

- [34] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [35] PERDEW J P, YUE W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1986, 33(12): 8800–8802.
- [36] LIU Z, QI Y, LIN Y X, et al. Interfacial study on solid electrolyte interphase at Li metal anode: Implication for Li dendrite growth[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(3): A592–A598.
- [37] RAMASUBRAMANIAN A, YURKIV V, FOROOZAN T, et al. Lithium diffusion mechanism through solid–electrolyte interphase in rechargeable lithium batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(16): 10237–10245.
- [38] SWASTIK B, HWANG GYEONG S. First-principles prediction of anomalously strong phase dependence of transport and mechanical properties of lithium fluoride[J]. *Acta Mater*, 2022, 235: 118077.
- [39] BENITEZ L, SEMINARIO J M. Ion diffusivity through the solid electrolyte interphase in lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(11): E3159–E3170.
- [40] ZHANG B K, LIN Z, CHEN H B, et al. The stability and reaction mechanism of a LiF/electrolyte interface: Insight from density functional theory[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(5): 2613–2617.

Mechanism of Organic-Inorganic Composite Artificial Interface Layer for Lithium Metal Anode

GAO Wenxia^{1,2}, FANG Shihao¹, MAO Xin¹, LIU Chang^{3,4}, YU Xuefeng¹, PENG Chao¹

(1. Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China; 3. Hubei Xingfa Chemicals Group Co. Ltd., Yichang 443711, Hubei, China; 4. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium-metal batteries (LMBs), as next-generation high-energy-density battery technologies, have attracted considerable attention due to their theoretical energy density (*i.e.*, approximately 3860 mA·h/g), which far exceeds that of conventional lithium-ion batteries (LIBs). This makes LMBs highly promising for applications in electric vehicles, portable electronic devices, and other fields. Compared to conventional LIBs with a theoretical capacity of 372 mA·h/g for graphite anodes, LMBs can offer a longer battery life or a higher energy output, thus addressing the energy density bottleneck faced by the existing energy storage technologies. As a result, LMBs are widely regarded as an important direction for the future development of battery technologies. However, despite the significant advantages of LMBs in terms of energy density, the use of lithium metal anodes still has some challenges. Some issues like dendrite growth and instability of the solid electrolyte interphase (SEI) severely restrict their practical application. It is thus critical to suppress lithium dendrite growth and improve the stability of SEI.

Although the existing studies propose the use of artificial interphase layers to optimize the stability and safety of lithium metal anodes, there is a lack of systematic theoretical guidance, particularly in terms of how to regulate the composition and structure of the interphase layer. This study was to construct functional artificial interphase layers on the lithium metal anode surface by molecular self-assembly techniques. This study also regulated the SEI performance *via* utilizing self-assembled molecules with varying fluorine contents, thus enhancing the stability and safety of lithium metal anodes and providing a theoretical basis for future interface layer design in lithium metal batteries.

Methods This study used the density functional theory (DFT) and *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations to systematically investigate the interaction and structural evolution of self-assembled molecules with different fluorine contents on lithium metal surfaces. The focus was to clarify how fluorine-terminated molecular structures could affect the performance of the organic-inorganic composite artificial interphase layer.

The calculations were performed by a Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) based on the density functional theory. The VASP employs the projector-augmented wave (PAW) method and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional within the generalized gradient approximation (GGA). All the calculations used Γ -point centered Brillouin zone sampling to ensure accuracy. The PAW method was used for electron-ion interactions with an energy cutoff of 450 eV. Convergence criteria for energy and force were set at 1×10^{-4} eV and 0.05 eV/Å, respectively. The van der Waals interactions were determined by the DFT-D3 method. The density of states (DOS), charge differential density, and Bader charge distribution were calculated to characterize an interfacial electronic behavior. Organic-inorganic composite interphase layers were constructed by the molecular models with varying fluorine termini (*i.e.*, F₁:C₉H₁₉F, F₃:C₉H₁₇F₃), and the molecular adsorption behavior was analyzed by coverage gradient models to evaluate the adsorption stability through formation energy calculations. The AIMD simulations were conducted to explore the dynamic behavior of the interphase layer. The 20 ps simulations were performed at 300 K (Nosé-Hoover thermostat) with one time step of 1 fs. Lithium ion diffusion coefficients were calculated *via* mean square displacement (MSD), and the structural characteristics of the interphase layer were analyzed *via* radial distribution functions (RDF) and coordination numbers.

Results and discussion This study systematically reveals the regulatory mechanisms of fluorine-terminated self-assembled

molecules on lithium metal anode interphase layers based on theoretical calculations and dynamic simulations. On the Li(100) lithium metal surface, higher fluorine content molecules ($\text{F}_3\text{:C}_9\text{H}_{17}\text{F}_3$) exhibit stronger interfacial binding capabilities. The fluorine groups at the molecule heads react with lithium to form LiF as molecular coverage increases, significantly reducing the system formation energy and thereby enhancing the stability and density of the interphase layer. At a high coverage, the fluorine atoms at the heads of F_3 molecules react with lithium to form an amorphous LiF layer with a thickness of 6.2 Å (compared to 3.8 Å for the F_1 system), substantially inhibiting interfacial structural relaxation. The DOS analysis indicates that in the LiF layer formed by the F_3 system, Li-F orbitals overlap significantly at -7.5 eV, indicating a strong ionic bonding. The interfacial electrostatic potential is lower for the F_3 system (-4.87 eV), and the thicker LiF layer formed by F_3 molecules results in a wider negative potential region, and more conducive to lithium ion intercalation/extraction. Lithium ion diffusion dynamics analysis shows that the interphase layer formed by trifluorinated molecules is more stable based on the AIMD simulations with a thickness of 6.2 Å and a lithium ion diffusion coefficient of $4.76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, indicating a superior lithium ion transport performance. In contrast, the interphase layer formed by monofluorinated molecules has a lithium ion diffusion coefficient of $1.37 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, showing a relatively inferior lithium ion transport performance.

Conclusions This study used the DFT and AIMD simulations to systematically explore the interaction processes of self-assembled molecules with varying fluorine contents on lithium metal surfaces, and investigate the regulatory effects of fluorine-terminated groups on the performance of the organic-inorganic composite artificial interphase layer. The introduction of fluorine-terminated groups optimized the electronic structure of lithium metal, promoted lithium ion diffusion, and effectively inhibited electron transmission to the organic molecular layer, thereby enhancing an interphase layer stability. Increasing fluorine content enhanced the ionic nature of Li-F bonds, significantly reducing lithium vacancy formation energy and bonding strength, and improving lithium ion migration capability in the interphase layer. The interphase layers formed by trifluorinated self-assembled molecules had thicker structures, higher lithium ion diffusion coefficients, and exhibited a superior stability. This research elucidated the regulatory mechanisms of fluorine-terminated self-assembled molecules on lithium metal anode interphase layers in the atomic scale, providing a theoretical foundation for the design of high-performance lithium anode interphase layers based on molecular engineering, and extended the application prospects of self-assembly technology in the field of energy storage.

Keywords lithium metal anode; molecular self-assembly; artificial interface layer; lithium fluoride; density functional theory