

化学·生活·社会

锂电池中的“锂键”效应

刘 影* 吴 勇 包建春

(南京师范大学化学与材料科学学院 江苏南京 210023)

摘要 由于广泛存在,氢键在化学领域备受重视。“锂键”具有类似于氢键的一些性质,但锂的金属性和相对较大的原子半径,又使得“锂键”具有自己独特的一些特征。在氢键的基础上,介绍了“锂键”的概念、结构特点及其在锂电池中的应用,有助于人们深刻理解和应用“锂键”。考虑到“锂键”的新概念目前在化学教学中还较少涉及,期望今后可以适当增加“锂键”化学的相关知识,紧跟科技发展的潮流,进一步培养学生的科研创新意识。

关键词 锂键 氢键 锂电池 化学教学

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2022010145

1 氢键的特点与研究现状

“氢键”是化学教学中的重要内容,指一个分子中与高电负性原子 X 以共价键相连的 H 原子,和另一高电负性原子 Y 之间所形成的一种弱键 $X-H\cdots Y$ ^[1-2]。人们对于氢键的认识最早是从发现分子缔合开始的。典型的例子是 H_2O 分子及 HF 分子间存在缔合作用,导致其沸点明显高于同族其他元素的氢化物(表1)。这种缔合就是由氢键所致。传统上认为,氢键具有方向性和饱和性。常见的氢键键角接近 180° (分子内氢键键角除外),氢键中氢的配位数一般为 2。氢键的这些特征对物质的物理性质、分子形成晶体的堆积过程/分子组装、生物分子、酶催化反应等都有着重要的影响^[3]。例如,氢键不仅可以支撑 DNA 双螺旋结构,还是蛋白质和核酸的二、三和四级结构得以稳定的部分原因。最近,我国学者利用非接触原子力显微镜(NC-AFM),在世界上首次得到了 8-羟基喹啉分子间氢键的实空间图像(图1)^[4],这有助于人们进一步理解氢键的本质。随着科学研究和技术的发展,未来有可能利用氢键人工调控 DNA 和蛋白质的结构、定制多种材料/分子聚集体的性能,最终改变生命体和我们的生活环境。

表 1 VI A 和 VII A 元素氢化物的沸点

Table 1 Boiling points of VI A and VII A element hydrides

VI A 元素氢化物	沸点/℃	VII A 元素氢化物	沸点/℃
H_2O	100	HF	20
H_2S	-60	HCl	-85
H_2Se	-41	HBr	-66
H_2Te	-2	HI	-36

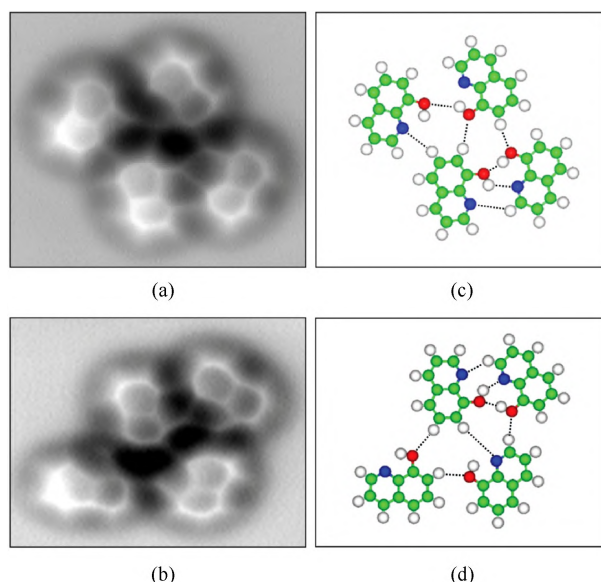


Fig. 1 (a, b) The real-space images of hydrogen bonds between 8-hydroxyquinoline molecules and (c, d) corresponding structural diagrams. The dotted lines in (c) and (d) represent the hydrogen bonds between 8-hydroxyquinoline molecules (green balls: carbon, blue balls: nitrogen, red balls: oxygen, white balls: hydrogen)

图 1 (a, b) 8-羟基喹啉分子间氢键的实空间图像和 (c, d) 相应的结构示意图。(c) 和 (d) 中的虚线表示 8-羟基喹啉分子间氢键 (绿色球: 碳, 蓝色球: 氮, 红色球: 氧, 白色球: 氢)

2 “锂键”的发展历史

锂是氢的同族元素,都具有一价正电性并表现出类似的分子间相互作用,那么锂基化合物或锂与其他含有高电负性原子的基团/溶剂间是否表现出类似氢键的相互作用?答案是肯定的。1959 年,Shigorin 首先提出了“锂键”的化学概念^[5],他认为锂在某些化合物中有类似于氢键的“锂键” $X\cdots$

* 通信联系人, E-mail: liuying@njnu.edu.cn

LiY (X 为 H_2O 、 NH_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 等分子中电负性大的 O 和 N 原子, 可以和 Li 原子形成“锂键”; Y 为与锂原子共价成键的电负性较大的卤素原子, 如 Cl 、 Br ; 若为 $(\text{LiY})_2$ 单元, Y 还可以是 OH 、 F 、 NH_2 、 NF_2 等基团) 存在。然而这种提法最初并没有被人们接受, 直到 20 世纪 70 年代 Kollman 等学者通过理论计算证明“锂键”的存在, 这一概念才引起人们重视^[6]。通过系统研究和比较 $\text{H}-\text{F}\cdots\text{Li}-\text{F}$ 、 $\text{Li}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}$ 、 $\text{H}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}$ 、 $\text{Li}-\text{F}\cdots\text{Li}-\text{F}$ 等多种结构的原子电荷密度, Kollman 等学者利用理论红外光谱中的峰位移和吸收强度变化情况, 明确了 $\text{Li}-\text{F}\cdots\text{Li}-\text{F}$ 等二聚物中 Li 同时和 2 个原子发生作用, 即“锂键”和氢键具有相似的化学特征, 且和氢键相比, “锂键”键长增加, 键的力常数减少, 偶极矩增加。1975 年, Ault 等学者首次通过红外光谱研究发现 $\text{X}\cdots\text{Li}-\text{Y}$ (X 为 H_2O 、 NH_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 等, Y 为 Cl 、 Br 等) 等配合物中 $\text{Li}-\text{Y}$ 键的伸缩振动频率向低频率位移^[7-8]。这与 $\text{X}\cdots\text{H}-\text{Y}$ 中的 $\text{H}-\text{Y}$ 的伸缩振动频率位移是类似的。这些实验研究表明, 在锂的一些化合物中, 确有类似于氢键相互作用的“锂键”存在。进一步的研究表明, 锂化合物倾向于形成多聚物, 但在气态碱金属卤化物中也存在一定浓度的二聚物, 在这些二聚物中, 锂和 2 个原子作用形成所谓的“锂键”^[9]。今天, 人们已经对“锂键”的概念形成共识, 当锂与带有孤对电子的、电负性较大的原子或基团接近时(也可扩展到电负性较弱的基团), 产生类似于氢键的静电相互作用称为“锂键”^[10]。

3 “锂键”与氢键的差异

在元素周期表中, 锂和氢同属于 IA 族元素, 具有很多相似的性质。相应地, “锂键”与氢键也有很多共同点, 如它们都存在电子给予体和接受体的相互作用; 在形成的配合物或聚合物中, $\text{H}-\text{X}$ 或 $\text{Li}-\text{X}$ 键均导致键长伸长, 其伸缩振动频率都向低频方向位移; 对于对称性的配合物或聚合物, 它们的成键原理类似, 可用分子轨道理论解释。尽管如此, 锂的金属性和相对较大的原子半径, 又使得“锂键”具有自己独特的一些特征^[11]。例如, (1) 典型的氢键是通过质子给体和质子受体之间具有方向性和饱和性的结合而形成的, 而“锂键”则由于锂相对较大的半径和金属特性而不受方向性和饱和性的限制。图 2^[9,11] 是一些“锂键”的结构示意图, 形成“锂键”时, 给电子体可以是 σ 电子,

也可以是 π 电子。(2)¹ H NMR 谱测试表明, 氢键具有部分共价特性, 而“锂键”则由于锂的金属性而具有更多的静电特性(离子键特性)。即静电作用在“锂键”比在氢键中占有更主导地位, 电荷转移在氢键比在“锂键”中发挥着更重要的作用。更进一步, “锂键”复合物中, 电荷是从电子给体向 $\text{Li}-\text{Y}$ 中的 Li 原子转移, Li 原子是主要的电子受体; 氢键复合物中, 电荷是从电子给体向 HY 转移, 并进行电荷分配, Y 原子是主要的电子受体。形成复合物后, 锂原子的净电荷减小而氢原子的净电荷增加, 锂原子能量降低而氢原子能量升高。(3) “锂键”的键能通常大于氢键, 这主要是由“锂键”具有较大的偶极矩所致。当电子给体相同时, “锂键”键能按 $\text{Y}=\text{F}$, Cl , Br 的顺序依次增大, 而氢键键能按 $\text{Y}=\text{F}$, Cl , Br 的顺序依次减小。此外, 由于 LiX 单体较大的偶极矩, 对于某一给定电子给予体, “锂键”配合物较相应的氢键配合物有更高的二聚合能。(4) “锂键”复合物中锂原子和两端配位原子的共享程度较高, $\text{Li}-\text{X}$ 和 $\text{Li}\cdots\text{Y}$ 的键距差异比氢键中的情况小^[12]。即氢键中 $\text{H}-\text{Y}$ 和 $\text{H}\cdots\text{X}$ 的间距相差较大, 而“锂键”中 $\text{Li}-\text{X}$ 和 $\text{Li}\cdots\text{Y}$ 更加均匀。这也导致“锂键”中锂原子的迁移相对于氢键中的氢原子更容易。(5) 在 $\text{X}\cdots\text{H}-\text{Y}$ 中, X 与 Y 的距离总是小于 X 与 Y 的范德华半径之和, 而在 $\text{X}\cdots\text{Li}-\text{Y}$ 中, 由于锂原子内层电子的影响, X 与 Y 的距离基本上大于 X 与 Y 的范德华半径之和^[13]。(6) 锂离子在溶液中的存在状态与氢离子是不同的, Li^+ 可以和多种溶剂分子或阴离子中的多个原子配位形成溶剂化结构, 导致 Li^+ 转移对电导率的贡献较小。而在水溶液中, 水分子间存在大量氢键, 通过氢键进行质子转移能垒较低, 因而水溶液体系通常具有高的质子电导率^[14]。(7) 电子相关作用在“锂键”和氢键中所扮演的作用不同。电子相关作用对“锂键”稳定化能只有很小的作用, 并且往往降低了络合能。相反, 电子相关作用对氢键有很大的影响, 能使氢键的稳定化能增加高达 $10\%\sim 50\%$ ^[15]。

4 锂电池中的“锂键”效应

锂电池是锂元素最重要的应用之一, 具有能量密度高、重量轻、携带方便等优点, 已广泛应用于人们的日常生活和工作中(例如, 锂电池在新能源汽车中的广泛应用), 其发明人也因此获得了 2019 年诺贝尔化学奖。锂电池电极材料的设计合成、充放电反应过程/机理与锂的成键作用密切相关。理

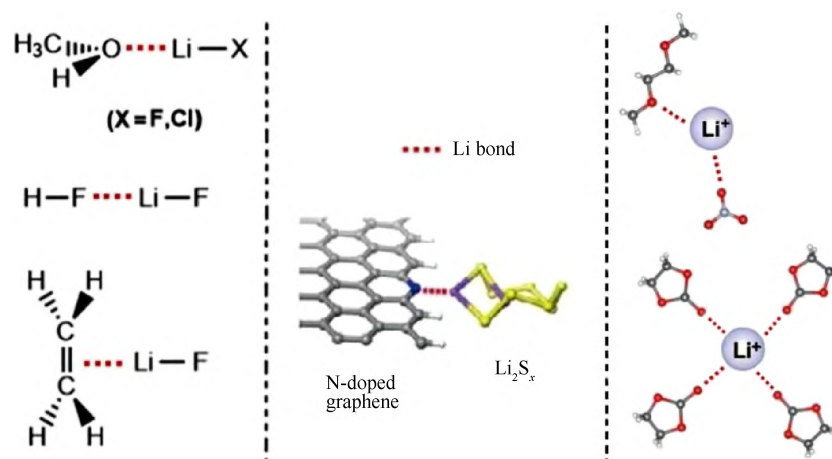


Fig. 2 Schematic diagram of “lithium bond” structure

图 2 “锂键”结构示意图

解锂的成键和效应对进一步改进和提高锂电池性能至关重要。同时,锂电池的研究也将促进“锂键”理论(包括“锂键”的形成及其影响因素、表征方法、结构-性能关联等)的发展。然而,目前化学课程中有关锂的教学内容主要集中在单质的物理和化学性质(与水、氮气等反应)以及氢氧化物酸碱性、溶解性等知识点,有关“锂键”及其在锂电池中应用的相关知识介绍还比较欠缺,不利于学生知识面的开拓、科研兴趣和创新思想的培养^[16]。基于此,笔者结合当今锂电池的研究进展,从“锂键”的角度,重点介绍锂电池中的“锂键”行为和效应,以进一步拓宽学生对锂元素化学的认识,帮助他们了解锂电池基础研究中的前沿课题,为提高化学教学水平和培养创新型人才提供素材。

在锂电池的电解质溶液中,锂离子通常会与不同的溶剂分子/阴离子相互作用,进而影响其扩散性和电解液稳定性。例如,“锂键”键能较大,可以阻止 Li^+ 溶剂化层中的溶剂与纯溶剂的交换,减弱 Li^+ 的扩散,同时降低其离子电导率;通过形成锂离子-溶剂复合物,“锂键”还能够降低溶剂分子最低未占据轨道(LUMO)能级的能量,从而促进电解液的分解^[17]。因此,通过形成不同的“锂键”结构可以调控电解质溶液的稳定性,这对改进和提升锂电池性能具有重要意义。此外,在锂金属负极表面,锂剥离和沉积过程也与“锂键”的断裂和形成密切相关:当电解液中的 Li^+ 被还原时, Li^+ 首先与溶剂脱离,然后在负极表面得到电子,同时与负极材料形成“锂键”。这将造成不同的锂

还原超电势,从而影响锂的转化率^[14]。更进一步,通过精心设计负极材料,可使其在与锂形成“锂键”时发生不同强度的相互作用,从而调控金属锂在不同过电势下的成核和沉积,实现性能的提升。例如,碳材料是目前比较流行的锂金属负极材料,杂原子掺杂(例如,氮掺杂石墨烯)或表面官能团修饰可以调控碳材料与锂之间的相互作用,进而影响金属锂的成核、沉积及其充放电性能。因此深入研究和弄清楚影响负极材料与锂之间“锂键”的形成及其强度等因素,对于精确调控锂的转化具有重要的理论意义和应用价值。

与锂离子电池相比,锂硫电池具有成本低、污染小、理论容量密度高(约 2 600 Wh/kg)等优点,受到了社会各界的重视。然而,硫正极在充放电过程中会形成多硫化锂(LPSs,如 Li_2S_8 和 Li_2S_2)中间体,这些中间体的溶解度较低且易发生歧化,导致低的库伦效率和快速衰减的容量。锂离子可以和 LPSs 中的 2 个甚至多个硫原子发生配位,形成类似于分子内氢键的 $\text{S}-\text{Li}-\text{S}$ “锂键”(图 3)^[18]。由于“锂键”不受饱和性和方向性的限制,“锂键”配位的 LPSs 具有结构多样性,可以形成多种多样复杂的簇合物,从而用来调控 LPSs 的物理和化学性质。例如,2015 年,Goodenough 及其合作者通过 X 射线光电能谱(XPS)和傅里叶变换衰减全反射红外(ATR-FTIR)等测试,从“锂键”的角度解释了电解液中的多硫化锂与聚合物基质中的羧基、羰基等给电子官能团之间的相互作用,即“锂键”的形成可阻止 LPSs 的溶解,从而减弱锂硫电池的穿梭效应,提高锂电池性能

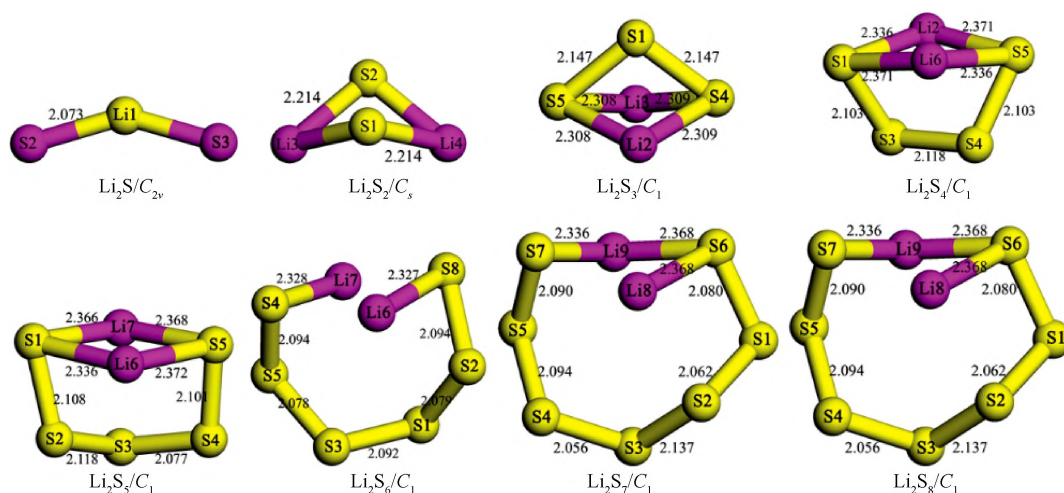
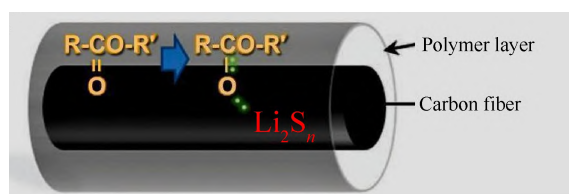
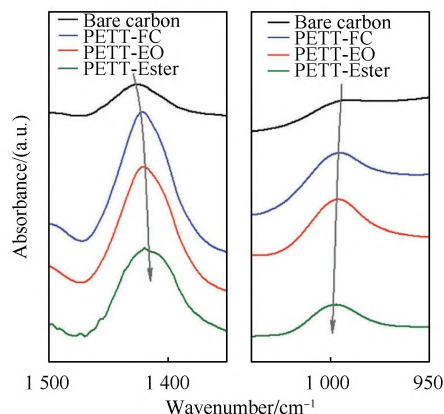


Fig. 3 Schematic diagram of the optimized structure of Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$) cluster compound, and the C_{2v} , C_s and C_1 herein represent the symmetry of corresponding Li_2S_x structure (yellow ball: S, purple ball: Li)

图 3 Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$) 簇化合物的最优优化结构示意图, 其中 C_{2v} , C_s 和 C_1 代表对应 Li_2S_x 的结构对称方式 (黄色球: S, 紫色球: Li)



(a)



(b)

Fig. 4 (a) Schematic diagram of “lithium bond” structure formed by the ester group (COO^-) and lithium polysulfide (Li_2S_n) in Li-S battery; (b) The ATR-FTIR spectra of bare carbon, pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate)-1,6-divinylper fluorohehexane (PETT-FC), pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate)-di(ethylene glycol) divinyl ether (PETT-EO) and PETT-ester electrode when discharged to 1.5 V (the COO^- -stretching vibration peak is red-shifted, and the CO -vibration peak is blue-shifted)

图 4 (a) Li-S 电池中酯基团 (COO^-) 和多硫化锂 (Li_2S_n) 形成“锂键”的结构示意图; (b) 放电至 1.5 V 时, 裸碳、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)-1,6-二乙烯基全氟己烷 (PETT-FC)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)-二(乙二醇)二乙烯基醚 (PETT-EO) 和 PETT-酯电极的 ATR-FTIR 光谱图 (COO^- 伸缩振动峰发生红移, CO -振动峰蓝移)

(图 4)^[19]。尽管如此, 在充电循环过程中, 溶解的长链多硫化物会不断迁移并发生歧化反应, 生成高价态的硫单质以及低价态的硫化锂。这 2 者会脱离正极导电骨架在电解液中析出, 产生绝缘膜, 导致电池容量不可逆衰减, 缩短了锂硫电池器件的循环寿命。缓解这个问题的一个潜在解决方案是使用额外的材料通过“锂键”(图 5)^[9]或其他原子间相互作用(如 Mo-S 亲和力)将这些可溶性 LPSs 固定, 避免它们的迁移。例如, 在电解液中引入大体积阳离子(如 N -甲基- N -乙基吡咯烷)^[15]、含钼材料和氧化物^[20]等都可以改善锂硫电池的循环寿命。基于上述研究, “锂键”不仅可以用来调控 LPSs 的结构和物化性质, 还可以作为 LPSs 稳定剂, 调控其与硫主体间的相互作用, 有助于人们深入了解锂硫电池的充放电机理。

综上, “锂键”与氢键既有很多相似点, 又有显著的差异性。但是相比于氢键, “锂键”相关的实验研究还较少, 一个重要的原因是锂的配位环境比较复杂, 可以和底物、溶剂或配体等相互作用形成多中心物种, 所以至今对“锂键”的研究多停留在理论计算层面。将“锂键”相关的知识融入化学教学, 不仅可以通过“锂键”和氢键性质的对比, 加深学生对氢键的理解, 还有助于学生更早接触、了解“锂键”, 引导有兴趣的学生主动查阅文献、关注最新研究成果, 启发学生进行自主学习并参与到相关的研究实验, 最终实现教学和科研的共同发展和进步。

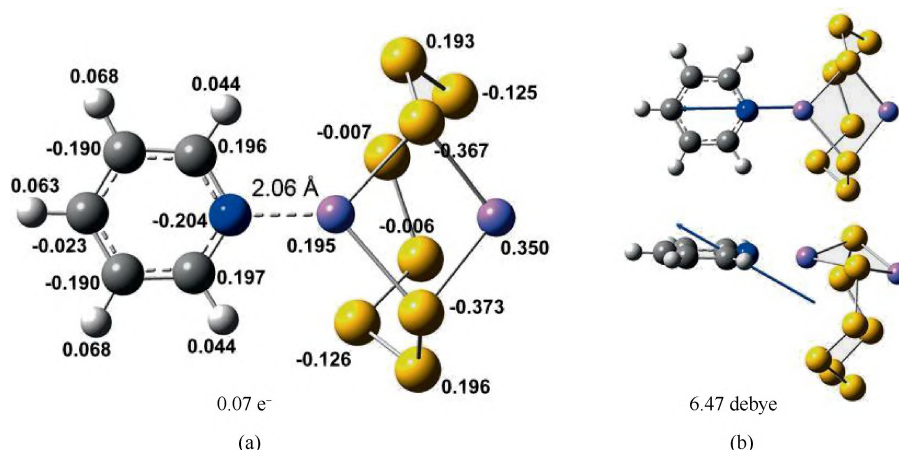


Fig. 5 Schematic diagram of (a) the charge transfer structure when Li_2S_8 forms a “lithium bond” with pyridine in Li-S battery and (b) the dipole structure of Li_2S_8 -pyridine cluster compound (gray ball: carbon, blue ball: nitrogen, yellow ball: sulfur, light purple ball: lithium, white ball: hydrogen). From Figure 5, it was observed that there is negligible electron transfer between pyridine and Li_2S_8 ($0.07 e^-$), while the dipole moment is very large (6.47 Debye)

图 5 (a) Li-S 电池中 Li_2S_8 与吡啶形成“锂键”时的电荷转移和 (b) Li_2S_8 -吡啶簇合物的偶极结构示意图 (灰色球: 碳, 蓝色球: 氮, 黄色球: 硫, 浅紫色球: 锂, 白色球: 氢)。由图可知, 吡啶与 Li_2S_8 之间的电子转移几乎可以忽略 ($0.07 e^-$), 而偶极距却很大 (6.47 Debye)

参 考 文 献

- [1] 华彤文, 王颖霞, 卞江, 等. 普通化学原理. 4 版. 北京: 北京大学出版社, 2019: 303
- [2] 吴萍萍, 宋磊, 殷长龙, 等. 化学教育 (中英文), 2022, 43 (4): 75–80
- [3] 李顺利, 陈晓峰, 吴勇, 等. 化学教育, 2015, 36 (10): 12–18
- [4] Zhang J, Chen P, Yuan B, et al. Science, 2013, 342 (6158): 611–614
- [5] Shigorin D N. Spectrochimica Acta, 1959, 14: 198–212
- [6] Kollman P A, Liebman J F, Allen L C. Journal of the American Chemical Society, 1970, 92 (5): 1142–1150
- [7] Ault B S, Pimentel G C. The Journal of Physical Chemistry, 1975, 79 (6): 621–626
- [8] Sannigrahi A B, Kar T, Niyogi B G, et al. Chemical Reviews, 1990, 90 (6): 1061–1076
- [9] Hou T Z, Xu W T, Chen X, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56 (28): 8178–8182
- [10] Sannigrahi A B, 郭权译. 化学教育, 1987, 8 (6): 35–36
- [11] Chen X, Bai Y K, Zhao C Z, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59 (28): 11192–11195
- [12] Duan X, Scheiner S. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96 (20): 7971–7975
- [13] Latajka Z, Scheiner S. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81: 4014–4017
- [14] Wang X L, Fang W Q, Wang H F, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1 (45): 14089–14096
- [15] Hobza R, Zahradnik R. Chemical Reviews, 1988, 88 (6): 871–897
- [16] 李淑妮, 翟全国, 魏灵灵, 等. 化学教育 (中英文), 2022, 43 (10): 29–34
- [17] Chen X, Shen X, Li B, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57 (3): 734–737
- [18] Wang L, Zhang T, Yang S, et al. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22 (1): 72–77
- [19] Park K, Cho J H, Jang J H, et al. Energy & Environmental Science, 2015, 8: 2389–2395
- [20] Kamphaus E P, Balbuena P B. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120 (8): 4296–4305

The “Lithium Bond” Effect in Lithium Batteries

LIU Ying* WU Yong BAO Jian-Chun

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract Due to its widespread existence, hydrogen bond is highly valued in the field of chemistry. “Lithium bond” has some features similar to hydrogen bond, but the metallicity and relatively large atomic radius of lithium make “lithium bond” has its own unique characteristics. On the basis of hydrogen bond, this paper introduces the concept, structural characteristics of “lithium bond” and its application in lithium batteries, which is helpful for people to deeply understand and apply “lithium bond”. Considering that the new concept of “lithium bond” is rarely mentioned in chemistry teaching currently, it is expected that the knowledge related to lithium bond chemistry will be appropriately involved in the future. This means keeping up with the trend of scientific and technological development, thereby further cultivating students’ awareness of scientific research and innovation.

Keywords lithium bond; hydrogen bond; lithium battery; chemistry teaching