文章编号:1674-2869(2026)03-0296-06

锂负极保护层的原位构筑及界面调控研究

黄 睿,邓惠玲,张彩芸,王照云,赵恩助,严 敏*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:针对高比能锂金属电池中锂金属负极面临的枝晶严重生长、固体电解质界面(SEI)膜不稳定及体积膨胀剧烈等关键问题,提出了一种简便高效的原位光聚合策略:利用聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)和双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)在锂金属负极表面原位构建了一层锂负极保护层PEGDA-LiTFSI(PL)。通过傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜等表征证实,PL有效适应了锂金属负极在沉积/剥离过程中的体积变化,增强了电解液/负极界面稳定性,同时,抑制了锂枝晶的无序生长,有效阻断了电解液与活性锂之间的持续副反应。电化学性能测试显示,PL有效降低成核过电位与局部电流密度,从而实现均匀、稳定的锂沉积/剥离过程,在Li||Li对称电池中实现了超过1 200 h的稳定循环,表现出卓越的稳定性。与磷酸铁锂电极组装的全电池,在1.0 C倍率下循环300圈后比容量保持率高达95%,且在4.0 C的高倍率下仍能保持较高的放电比容量。

关键词:锂金属负极;固体电解质界面;原位聚合;锂枝晶;界面调控机制
中图分类号:TB322 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202512013

In situ construction of protective layer for lithium metal anode and its interfacial regulation mechanism

HUANG Rui, *DENG Huiling*, *ZHANG Caiyun*, *WANG Zhaoyun*, *ZHAO Enzhu*, *YAN Min**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To address key challenges associated with lithium metal anodes in high-energy-density batteries, including severe dendrite growth, unstable solid electrolyte interphase (SEI), and substantial volume expansion, in this study, we proposed a simple and efficient in situ photopolymerization strategy——a protective layer (PL) was constructed in situ on the lithium metal anode surface using poly (ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI). Characterization via Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy confirmed that the PL effectively accommodated volume changes during lithium plating/stripping and enhanced the stability of the electrolyte/anode interface. Moreover, the PL inhibited disordered lithium dendrite growth and blocked continuous side reactions between the electrolyte and active lithium. Electrochemical evaluations revealed that the PL effectively reduced nucleation overpotential and local current density, thereby promoting uniform and stable lithium plating/stripping. Symmetric Li||Li cells incorporating the PL achieved stable cycling for over 1 200 h, exhibiting excellent stability. And full cells assembled with $LiFePO_4$ cathodes retained 95% of their initial specific capacity after 300 cycles at 1.0 C and maintained a high discharge specific capacity even at a high rate of 4.0 C.

Keywords: lithium metal anode; solid electrolyte interphase; in situ polymerization; lithium dendrite; interfacial regulation mechanism

收稿日期:2025-12-23
基金项目:国家自然科学基金(22409150);武汉市自然科学基金探索计划(晨光计划)(2024040801020326);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2025098)
作者简介:黄 睿,硕士研究生。Email:ilyhr2002@163.com
***通信作者**:严 敏,博士,副教授。Email:yanmin@wit.edu.cn
引文格式:黄睿,邓惠玲,张彩芸,等. 锂负极保护层的原位构筑及界面调控研究[J]. 武汉工程大学学报,2026,48(3):296-301,328.

随着电动汽车和便携式电子设备的蓬勃发展，市场对高能量密度储能器件的需求日益迫切。然而，传统石墨负极的理论比容量仅为372 (mA·h)·g^{-1}已难以支撑电池能量密度的进一步提升。而锂金属负极因其极高的理论比容量[3 860 (mA·h)·g^{-1}]与极低的电化学电势(相对于标准氢电极为−3.04 V)，被视为下一代高比能电池的“圣杯”材料[1-3]。然而，重复的沉积/剥离过程会引起巨大的体积变化，诱导锂枝晶生长[4-5]。枝晶的无序生长不仅会刺穿隔膜引发电池短路，还会形成“死锂”，导致活性物质损失和容量快速衰减，锂金属的高反应活性使其在循环过程中极易与电解液发生副反应，导致库伦效率降低，严重阻碍了锂金属电池的商业化应用[6-8]。

为了解决上述问题，研究人员在电解液改性[9-11]、三维集流体设计[12-14]以及人工固体电解质界面(solid electrolyte interphase，SEI)膜构建[15-17]等方面进行了大量探索。在电解液改性方面，添加剂的引入是调控界面稳定性的有效手段，例如，Zhang等[18]在电解液中引入氟代碳酸乙烯酯，诱导生成了富含LiF的SEI膜，显著改善了锂的沉积形貌；Yan等[19]通过引入不对称三卤代芳香族锂盐，原位构建了富含LiF/LiBr的SEI膜，利用LiF的高模量和LiBr的低扩散势垒显著提升了界面稳定性，抑制了枝晶形成。这种富含LiF的SEI膜均化了基底表面的电流密度，从而抑制锂枝晶的形成，实现均匀的锂金属沉积。然而，电解液添加剂在长循环中会被持续消耗，最终导致保护失效。在集流体设计方面，构建三维骨架可以有效降低局部电流密度并缓解体积膨胀[20]，如Luan等[21]设计了三维氮掺杂氧化铜集流体，Liu等[22]开发了中空碳纤维骨架，均在一定程度上实现了无枝晶沉积。尽管如此，三维集流体往往侧重于物理结构的调控，难以解决锂金属表面化学不稳定的问题。

在锂金属表面构建人工SEI膜是阻断副反应、抑制枝晶生长的直接策略。本研究提出了一种简便高效的原位光聚合策略，利用聚(乙二醇)二丙烯酸酯(poly(ethylene glycol) diacrylate，PEGDA)以及双三氟甲烷磺酰亚胺锂[lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide，LiTFSI]，在锂金属表面原位构建了一层PEGDA-LiTFSI(PL)复合SEI膜。一方面，有效适应锂沉积-剥离过程中的体积变化，保持界面的完整性；另一方面，LiF等无机组分能均匀锂离子沉积[23]，从而抑制锂枝晶的成核与生长，延长电池循环寿命。

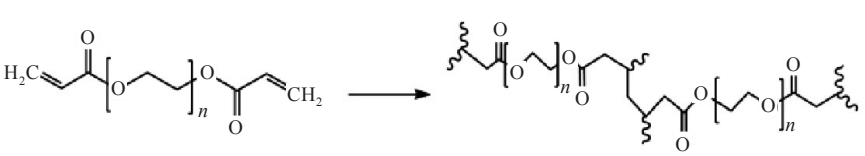
1　实验部分

1.1　原　料

PEGDA(平均分子量1 000)、LiTFSI(纯度99.99%)、2-羟基-2-甲基苯丙酮(2-hydroxy-2-methylpropiophenone，HMPP)(质量分数99%)和*N*-甲基吡咯烷酮(*N*-methylpyrrolidone，NMP)(纯度99.5%)：阿拉丁试剂。聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride，PVDF)(分析纯)、导电碳(conductive carbon black，Super P)、磷酸铁锂(lithium iron phosphate，LFP)、铜箔、涂碳铝箔和电池壳(CR2032)：东莞科路得创新科技有限公司。电解液(溶质为1.0 mol/L的$LiPF_6$，溶剂是体积比为1∶1∶1的碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯)和金属锂片：苏州多多化学科技有限公司。隔膜(Celgard 2400)：赛博电化学材料。

1.2　PL膜的制备

将0.359 g LiTFSI溶于2.5 mL PEGDA中搅拌3 h，随后加入5 mg HMPP搅拌12 h得到前驱体溶液。在氩气填充的手套箱中，将7 μL前驱体溶液均匀地涂覆至厚度为50 μm的锂片表面。然后，将涂覆有前驱体溶液的锂片使用紫外灯照射2 min，以确保PEGDA单体聚合形成PL，聚合物交联的反应如式(1)所示。



(1)

在紫外光照射下，光引发剂HMPP发生均裂产生自由基。这些活性自由基攻击PEGDA单体末端的丙烯酸酯双键(C═C)，引发链增长反应，最终使PEGDA单体交联形成三维聚合物网络[24]。

1.3　电极制备、电池组装与测试方法

将LFP、Super P与PVDF按质量比8∶1∶1混合，加入NMP研磨成均一浆料，涂覆于涂碳铝箔表面，80 ℃真空干燥12 h后冲裁成直径为13 mm圆片。

所有扣式电池(CR2032)的组装均在充满高纯氩气[水氧含量(体积分数)<0.000 1%]的手套箱中进行。在Li||Li对称电池的两侧电极分别是PL修饰的锂(PL-Li)或未修饰的锂(Li)。全电池的正极极片是LFP,负极分别是PL-Li和Li,电解液固定用量为60 μL。

采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)(Nicolet iS50)在800~3 200 cm^{-1}波数范围内对PL保护层进行结构组分分析;利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(Hitachi, S-5500)及其配备的能量色散谱仪(energy dispersive spectroscopy,EDS)观测样品的微观结构与表面形貌。采用电化学工作站,在2.5~4.0 V(vs. Li^+/Li)电压范围内以0.1 $mV·s^{-1}$的扫描速率测试电池的循环伏安(cyclic voltammetry,CV)曲线。电池的循环测试在蓝电测试系统上进行,对称电池设定恒定电流密度与恒定容量密度分别为0.5 $mA·cm^{-2}$与2 $(mA·h)·cm^{-2}$。对于LFP全电池,先以0.5 C倍率活化3圈,随后在1 C倍率下进行长循环性能测试。

2 结果与讨论

2.1 PL的结构与形貌表征

通过原位光聚合的方法,在锂金属表面制备了PL保护层。图1展示了PL前驱体溶液聚合前后的FTIR对比谱图。PL前驱体溶液在1 635 cm^{-1}处显示出明显的C=C双键伸缩振动峰。光聚合后,PL的FTIR谱图中该C=C峰消失,确认了交联网络的成功构建。

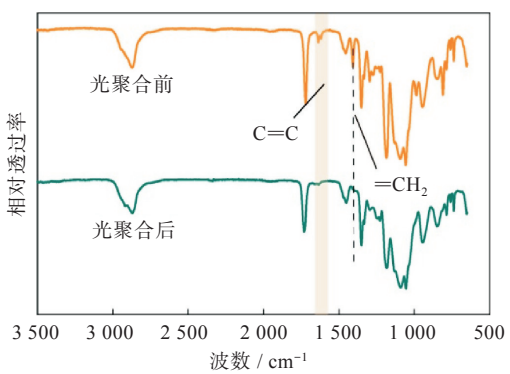


图1 光聚合前后PL的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PL before and after photopolymerization

利用SEM和EDS对原位光聚合形成的PL保护层的微观形貌及元素分布进行了观察与分析。图2(a)显示原位聚合后的锂片表面覆盖了一层均匀、致密无裂纹的聚合物薄膜。为了进一步确认保护层的化学组成及分布均匀性,对该区域进行了EDS元素面扫描分析。如图2(b-d)所示,碳(C)、氧(O)和氟(F)3种关键元素呈现出高度均匀的分布。其中,C和O元素主要来源于聚合物骨架,而F元素则来源于LiTFSI。各组分在微观尺度上的均匀分散,有利于引导均匀的锂离子沉积,从而有效抑制局部锂枝晶的成核。

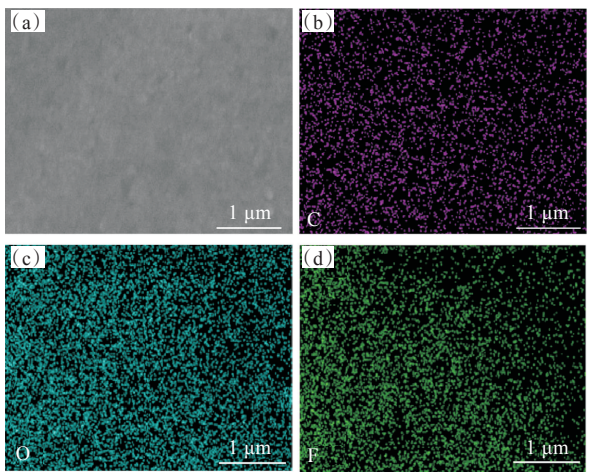


图2 (a)PL的SEM图;对应的EDS面扫图:(b) C,(c) O,(d) F

Fig. 2 (a) SEM image of PL; Corresponding EDS surface scan images of C (b), O (c), F (d)

此外,为了测定PL保护层的厚度,对其截面SEM图进行观察。如图3所示,PL保护层与锂金属贴合紧密,界面结合良好,未见剥离或空隙。测量结果显示,该PL保护层的厚度约为7.95 μm。

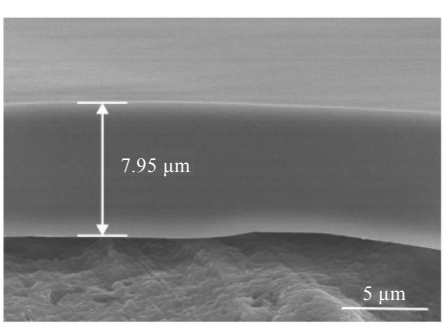


图3 PL的SEM截面图

Fig. 3 Cross sectional SEM image of PL

通过原位光聚合,PL保护层与锂金属负极形成了紧密界面接触,降低了电解液消耗,并抑制了"死锂"的产生。为评估循环后界面结构稳定性,将Li||LFP、PL-Li||LFP全电池循环10圈后拆解,并对锂负极的截面形貌进行了SEM分析(图4)。如图4(a)所示,循环后Li负极呈现疏松多孔的"粉化"形貌,这是由于天然SEI破裂诱发枝晶生长和

死锂堆积所致。循环后PL-Li负极[图4(b)]呈现截然不同的形貌特征，其截面未观察到明显的孔隙或粉化。PL在循环过程中保持了优异的结构完整性，紧密地贴合在锂金属表面。这表明原位光聚合的PL能够适应锂沉积过程中的体积变化，同时有效规避了局部电流密度的集中，从而实现了致密且无枝晶的锂沉积。这种锂负极表面状态的显著差异直接解释了PL-Li在全电池测试中优异的循环稳定性和高比容量保持率。

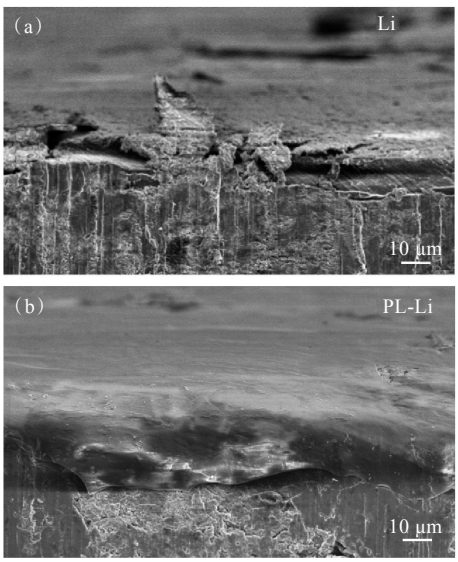


图4　Li||LFP(a)、PL-Li||LFP(b)全电池中循环10圈后锂金属负极横截面SEM图

Fig. 4　Cross-sectional SEM images of lithium anodes after 10 cycles in Li||LFP (a) and PL-Li||LFP (b) full cells

2.2　PL对Li||Cu电池性能的影响

图5展示了Li||Cu电池的电化学测试结果。在负扫过程[图5(a)]中，PL-Li电极在1.1 V附近出现还原峰，归因于LiTFSI盐在锂表面的分解[24]。这一过程先于锂沉积发生，有利于在界面处原位构筑一层富含LiF等无机组分的SEI膜，有效阻断了活性锂与溶剂的直接接触，从而抑制了电解液的持续副反应。在随后的正扫(锂剥离)过程中，两条曲线均在0.2 V附近出现氧化峰。然而，PL-Li剥离峰电流(3.5 mA)显著高于Li(2.5 mA)，且峰面积更大。这一结果表明，在相同的沉积条件下，PL-Li具有更高的活性锂回收率和更低的可逆容量损失。相比之下，Li较低的峰电流反映了其在沉积/剥离过程中因SEI反复破裂和死锂堆积而导致了严重的容量衰减。由此可见，PL显著提升了锂金属负极的电化学可逆性和界面稳定性。

图5(b)为PL-Li和Li组装的Li||Cu电池锂沉积成核曲线。从曲线的最低点可以观察到PL-Li具有更小的成核过电位(μ_{nuc})，PL-Li的成核过电位仅为0.015 V，显著低于Li(0.082 V)。较低的成核过电位表明锂离子通过PL膜到达负极界面的成核能垒更低，从而加速了Li^+的沉积过程。因此，即使在高倍率下，PL-Li仍能保持较低极化和较快反应动力学，进而展现出优异的倍率性能[25]。图5(c)展示了在恒定电流密度为0.5 mA·cm^{-2}和恒定容量密度为1 (mA·h)·cm^{-2}测试条件下的库伦效率循环曲线。Li||Cu在循环初期的库伦效率较低且波动较大，仅在稳定循环约60圈后便出现“断崖式”下跌，库伦效率迅速衰减至20%以下。而PL-Li||Cu不仅具有更高初始库伦效率，而且在110圈的循环过程中，库伦效率曲线始终保持平稳(维持

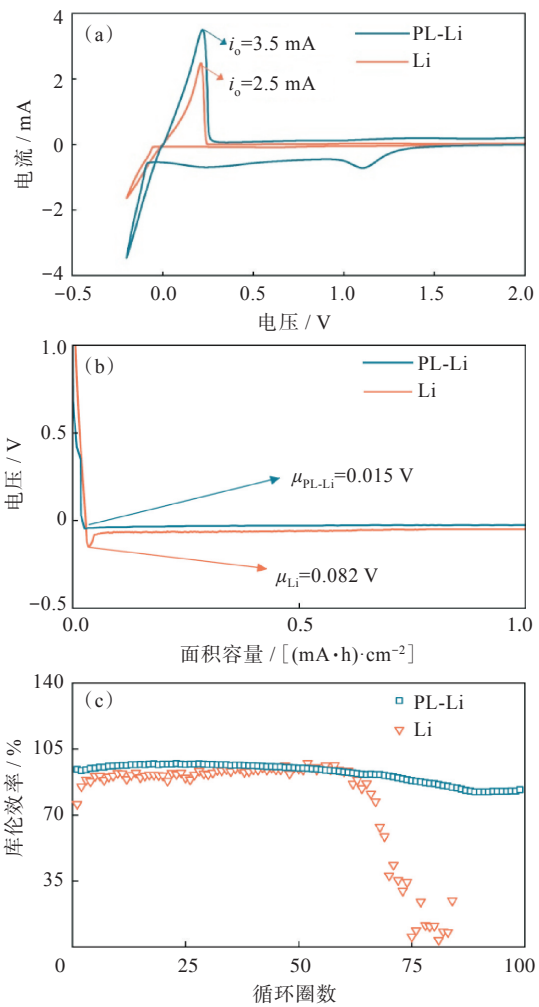


图5　PL-Li和Li在Li||Cu电池的电化学动力学及沉积/剥离行为表征：(a)CV曲线，(b)锂沉积成核曲线，(c)在电流密度为0.5 mA·cm^{-2}、恒定容量密度为1 (mA·h)·cm^{-2}下的库伦效率

Fig. 5　Electrochemical kinetics and plating/stripping behaviors of PL-Li and Li in Li||Cu cells: (a) CV curves, (b) nucleation curves of lithium deposition, (c) Coulombic efficiency at a current density of 0.5 mA·cm^{-2} with a fixed capacity of 1 (mA·h)·cm^{-2}

95%左右),未出现明显的波动或衰减。PL-Li||Cu优异的电化学性能有力地证明了PL-Li保护层具有优良的电化学稳定性,能够有效阻断锂金属与电解液之间的副反应,抑制锂枝晶的生长,从而提高锂金属负极的循环寿命和活性锂利用率。

2.3 PL对Li||Li电池性能的影响

为了进一步评估PL-Li保护层在长循环过程中对锂金属负极的界面保护能力,组装了Li||Li对称电池进行了恒流充放电测试。图6展示了PL-Li||PL-Li和Li||Li对称电池在恒定电流密度为0.5 mA·cm^{-2}与恒定容量密度为2 (mA·h)·cm^{-2}的测试条件下的电压-时间曲线。Li的循环稳定性较差,在循环200 h后,其电压曲线即开始出现明显波动,过电位无序增加。随后,电压滞后急剧扩大,最终电池失效。而PL-Li对称电池循环稳定性极佳,在超过1 200 h的循环测试中,始终保持平稳且规律的电压曲线,且具有较低的电压滞后。这种优异的循环性能得益于PL保护层有效适应了锂沉积-剥离过程中的体积膨胀,保持了界面的完整性,同时富含LiF等无机组分促进了锂离子的均匀沉积,有效抑制了锂枝晶的成核与生长[23]。

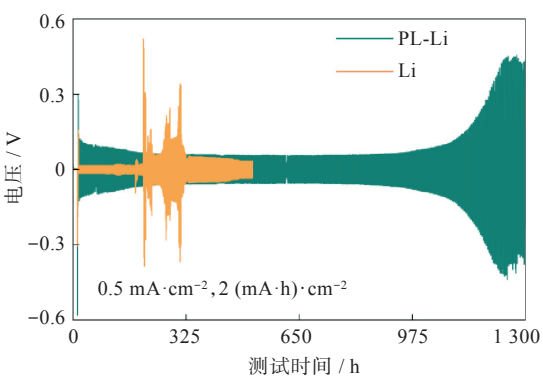


图6 PL-Li||PL-Li、Li||Li对称电池在恒定电流密度0.5 mA·cm^{-2}与恒定容量密度2 (mA·h)·cm^{-2}的测试条件下的电压-时间曲线

Fig. 6 Voltage-time curves of PL-Li||PL-Li and Li||Li symmetrical cells at a constant current density of 0.5 mA·cm^{-2} with a fixed capacity of 2 (mA·h)·cm^{-2}

2.4 PL对Li||LFP电池性能的影响

图7(a)显示,Li||LFP电池初始比容量较低[148 (mA·h)·g^{-1}]且衰减迅速。PL-Li||LFP电池初始比容量高达170 (mA·h)·g^{-1},在1.0 C倍率下循环300圈后1B表现出优异的容量保持能力,比容量保持率高达95%,库伦效率稳定在99.5%。因此,PL保护层能够有效稳定锂金属负极界面,减缓循环过程中的容量衰减。两种电池在不同循环圈数下的充放电电压曲线如图7(b)所示,随着循环从第1圈到第100圈,Li||LFP电池的电压滞后显著增加,放电平台缩短,表明内阻持续增加和极化加剧。相反,PL-Li||LFP电池在第1、100圈的充放电曲线电压平台平稳且极化极小。此外,图7(c)的倍率性能测试进一步证实了PL-Li的动力学优势。经过0.1 C到4.0 C的不同倍率充放电后,PL-Li||LFP均展现出比Li||LFP更高的放电比容量。在4.0 C的高倍率充放电后,PL-Li||LFP仍能保持约130 (mA·h)·g^{-1}的高容量,而Li||LFP则严重衰减。当电流密度恢复至0.1 C时,PL-Li电池容量几乎完全恢复,证明了其优异的电化学可逆性和

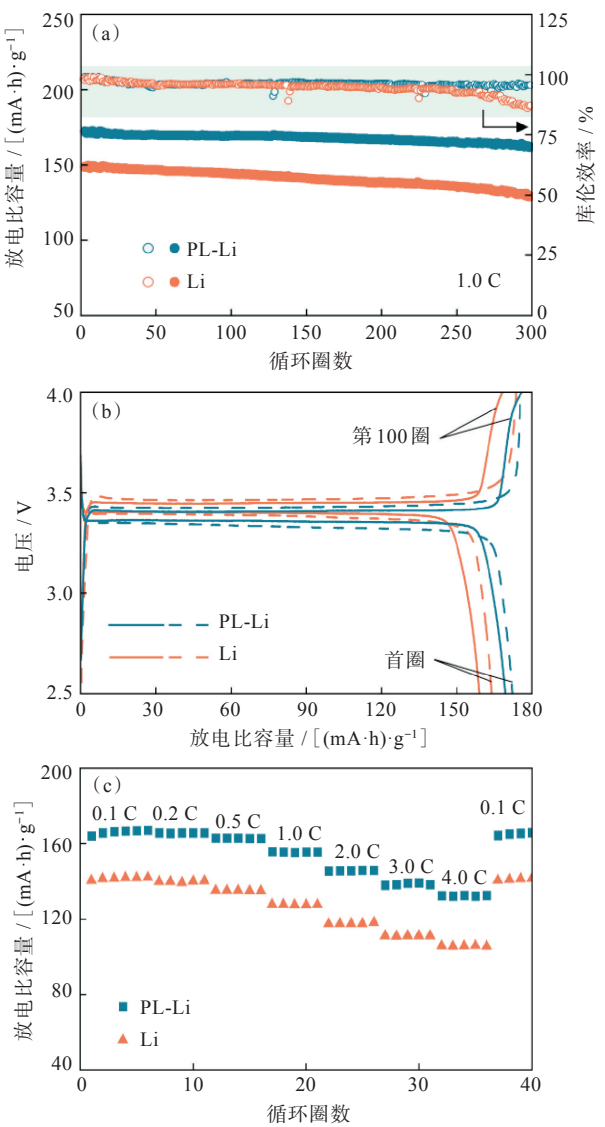


图7 PL-Li||LFP、Li||LFP全电池的电化学性能:(a)在1.0 C倍率下的长循环性能及库伦效率,(b)在第1、100圈的充放电电压曲线,(c)在0.1 C−4.0 C下的倍率性能测试

Fig. 7 Electrochemical performance of PL-Li||LFP, Li||LFP full cells: (a) long-term cycling performance and Coulombic efficiency at 1.0 C, (b) charge/discharge voltage profiles at the 1st and 100th cycles, (c) rate capability at various C-rates from 0.1 C to 4.0 C

高倍率性能。这种优异的倍率性能与图5(b)观测到的低成核过电位结果相对应。PL-Li较低的成核势垒表明其具有更快的电荷转移速率,这确保了在高电流密度下锂离子仍能快速、可逆地穿过界面进行沉积,从而避免了严重极化导致的容量衰减。综上所述,PL保护层不仅有效抑制了锂枝晶生长和副反应,还显著提升了锂离子的传输动力学,从而增加循环寿命,提升倍率性能。

3　结　论

本研究提出并验证了一种简便高效的界面改性策略,通过原位光聚合技术在金属锂表面成功构建了PL保护层。该保护层利用柔性聚合物网络,有效适应锂金属负极在沉积/剥离过程中的体积膨胀,抑制了锂枝晶的生长并阻断了电解液与活性锂之间的持续副反应,从根本上解决了锂金属负极易粉化、死锂堆积及界面不稳定等关键问题,有效保护锂金属负极。电化学测试结果表明,PL-Li在对称电池中实现了超过1 200 h的稳定循环;在与LFP正极组装的全电池中,300圈循环后的比容量保持率高达95%,并展现出优异的倍率性能。本研究为设计高比能、长寿命的锂金属电池提供了解决方案。

参考文献

[1] LIN D C, LIU Y Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries [J]. Nature Nanotechnolgy, 2017, 12(3): 194-206.

[2] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(15): 10403-10473.

[3] WANG L, YU J, LI S Y, et al. Recent advances in interface engineering of silicon anodes for enhanced lithium-ion battery performance [J]. Energy Storage Materials, 2024, 66: 103243.

[4] ADENUSI H, CHASS G A, PASSERINI S, et al. Lithium batteries and the solid electrolyte interphase (SEI): progress and outlook [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(10): 2203307.

[5] LIU J X, PEI N B, YANG X Y, et al. Recent advances in lithiophilic materials: material design and prospects for lithium metal anode application [J]. Energy Materials, 2023, 3(3): 300024.

[6] 程新兵,张强. 金属锂枝晶生长机制及抑制方法 [J]. 化学进展, 2018, 30(1): 51-72.

[7] LIN Y T, LIN B L, NIU B T, et al. Synthesis and regulation strategies for enhancing the electrochemical performance of sodium-ion battery anode materials [J]. Chemical Synthesis, 2025, 5(2): 37.

[8] SUN H L, XU Y P, DING L, et al. Recycling valuable materials from the spent lithium ion batteries to catalysts: methods, applications, and characterization [J]. Chemical Synthesis, 2024, 4(2): 23.

[9] LEEM A, JANG Y H, LEE J, et al. Underlying mechanism of electrolyte compositional engineering based on additive solvation-structure governing solid electrolyte interphase formation in lithium-ion batteries [J]. Small, 2025, 21(2): 2407910.

[10] XIAO Y L, HAN B, ZENG Y, et al. New lithium salt forms interphases suppressing both Li dendrite and polysulfide shuttling [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(14): 1903937.

[11] LEI S, ZENG Z Q, WU Y K, et al. Cosolvent engineered phosphaphenanthrene-based self-extinguishing electrolyte for safer lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(9): 10465-10472.

[12] FRITSCH M, COELER M, KUNZ K, et al. Lightweight polymer-carbon composite current collector for lithium-ion batteries [J]. Batteries, 2020, 6(4): 60.

[13] ZHENG G Y, LEE S W, LIANG Z, et al. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(8): 618-623.

[14] YUN Q B, HE Y B, LÜ W, et al. Chemical dealloying derived 3D porous current collector for Li metal anodes [J]. Advanced Materials, 2016, 28(32): 6932-6939.

[15] ZHENG S, ZHANG H Y, FAN J C, et al. In situ construction of aramid nanofiber membrane on Li anode as artificial SEI layer achieving ultra-high stability [J]. Small, 2021, 17(44): 2102347.

[16] ZHONG Y C, CHEN Y M, CHENG Y F, et al. Li alginate-based artificial SEI layer for stable lithium metal anodes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(41): 37726-37731.

[17] ZHANG C H, YANG Y X, SUN Y J, et al. 2D sp^2-carbon-linked covalent organic frameworks as artificial SEI film for dendrite-free lithium metal batteries [J]. Science China Materials, 2023, 66(7): 2591-2600.

(下转第328页)