

· 研究论文 ·

光聚合制备刚柔并济的锂负极界面保护层及其电化学性能

倪洁^{1,2*} 沈伟³ 张存满²

(同济大学¹机械工程博士后流动站&汽车与能源学院²汽车与能源学院&新能源汽车工程中心 上海 201804)
(³上海济鼎实业有限公司 上海 201804)

摘要 针对锂电池负极界面副反应问题,通过光聚合在锂负极表面构筑了“刚柔并济”的无机-有机复合界面层.该层具有优异的锂离子传输能力及力学性能,能引导锂离子均化沉积、抑制锂枝晶生长并适应锂负极体积变化,有效提升电池循环稳定性.

关键词 锂金属负极;复合界面层;枝晶抑制;光聚合

引用: 倪洁, 沈伟, 张存满. 光聚合制备刚柔并济的锂负极界面保护层及其电化学性能. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26014.

Citation: Ni, J; Shen, W; Zhang, C M. Fabrication of a rigid-flexible lithium anode interfacial protection layer via photopolymerization and electrochemical performance. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26014.

随着电动汽车、大型储能站、航空航天等新兴产业的快速发展,储能系统的创新被认为是社会发展的重要方向,高能量密度储能已经成为迫切需要解决的问题之一^[1,2].在各种能源储存系统中,锂离子电池因其循环寿命长、功率密度高、维护成本低等特性而成为探索和研究的重点^[3,4].现有的技术中,锂离子电池的比能量限值为250~300 Wh/kg,能量密度为600~700 Wh/L^[5].但是,以石墨负极和含锂过渡金属氧化物(LMO)作为负极的锂离子电池已经很难达到更高的比能量^[6].而金属锂因为高的理论容量(约为石墨的10倍)和低的电化学电位(与标准氢电极相比,其电化学电位为-3.040 V),被认为是下一代可充电电池极具前景的负极材料候选者^[7,8].在锂金属作为电池负极成为一项可行的技术之前,还有许多问题需要克服^[9-12]: (1) 金属锂的高反应活性; (2) 金属锂较大的体积形变; (3) 高度依赖电流密度大小和均匀性的锂枝晶生长.这些问题会导致锂金

属电池中的有效物质产生不可逆损失,循环寿命衰减,库伦效率降低,更可能会造成热失控等安全问题.

研究表明,在锂金属负极(LMA)表面上预制具有功能性并且性能稳定的固态电解质界面膜(SEI)是最直接有效的解决方法.LMA表面预制SEI层主要分为无机SEI、有机SEI和无机-有机复合SEI层(IOL)3大类.无机预制SEI层具有较高的结构均匀性,其中应用较多的是金属氧化物^[13-15]、碳基材料^[16,17]以及氟化物^[18,19]等.但由于其较强的机械刚性,在抑制锂枝晶生成的同时,对充放电过程中锂金属发生的巨大体积形变适应性较差,容易发生破裂.有机SEI层具有较低的弹性模量,如聚乙烯醇、聚乙炔、聚偏氟乙烯-共六氟丙烯和聚二甲基硅氧烷等也被用作锂金属负极的预制SEI层^[20-24].有机SEI不但对LMA的体积形变具有良好的适应性,对不均匀的锂沉积也具有更好的包容性.但其低的锂离子(Li⁺)电导

2026-01-21收稿, 2026-03-04录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52073215)和博士后创新实践基地项目.

* 通信联系人, E-mail: nijie@tongji.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26014; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7575

率限制了其应用. IOL 可以结合无机材料和有机材料的优点, 获得优异的综合性能. Huang 等^[25]通过将锂片浸入氟代碳酸乙烯酯溶剂中制备顶部是 ROCO_2Li 和 ROLi , 底部是 Li_2CO_3 和 LiF 的分层 IOL. 该 IOL 不但可以促进 Li^+ 的界面传输, 还可以提高 IOL 在金属锂上的附着力, 这对提高锂金属电池(LMB)的循环稳定性具有积极作用. 与此同时, 还构建了底层为石榴石型的 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$, 顶层为锂化全氟磺酸树脂(Nafion)的双相 IOL. 通过调节锂离子的传递和沉积行为, 显著提高了 LMB 的库伦效率(CE)和循环稳定性^[26]. Wang 等^[27]通过将锂片浸入三氟甲磺酸锌溶液的方式在锂表面引入了 IOL. 锂氟化物和带有 $-\text{CF}_3$ 有机基团的锌能够降低氧气、水和二氧化碳在锂表面的吸附能量, 从而限制锂与周围空气的反应, 并且能够促进锂离子的转换和抑制锂枝晶的生长. Xia 等^[28]通过锂金属与氟乙烯碳酸酯的简单反应, 在锂金属表面构建了致密的富氟化锂界面保护层 ($\text{LiF}@\text{Li}$). 富 LiF 界面保护层由有机组分(仅存在于外层的 ROCO_2Li 和 $\text{C}-\text{F}$)和无机组分(LiF 和 Li_2CO_3 分布于整个保护层)组成. Zhang 等^[29]通过 LMA 表面滴涂中等活性含氟离子液体的方法制备原位自组有序 IOL. 该 IOL 对碳酸盐电解质和干燥空气腐蚀具有惊人的稳定性, 展现出巨大的应用潜力. Lu 等^[30]通过气相沉积方法在锂金属负极上构建了一种薄而致密的 IOL. “硬”的无机部分 (Li_xSiO_y) 可以阻止锂枝晶的生长, 而“软”的有机部分(巯基丙基)可以增强柔韧性和坚固性. 更重要的是, Li_xSiO_y 可以作为 Li^+ 的导体, 促进 Li^+ 通过电极/电解质界面传输, 而 S^-/Li^+ 在涂层之间形成离子键, 提高了预制 SEI 层与金属锂基体的附着力. 使用这种预制 SEI 层负极装配的锂金属电池寿命有了显著提高.

综上所述, 在 LMA 表面预制 IOL 是提高 LMB 综合电化学性能的有效手段. 但 IOL 中无机相与有机相两相分层以及两相比例不可控等缺点使其应用受到了一定限制. 因此, 本研究提出并验证了一种通过简便的光聚合法在锂负极表面构筑“刚柔并济” IOL 的方法. 该 IOL 的“刚”来自立方相石榴石型结构的 $\text{Li}_{6.03}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ ($\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}$) 无机颗粒, 其高的离子电导率能够保证锂离子高效传输. “柔”选择牙科修复材料双酚 A 丙三醇双甲基丙烯酸酯(Bis-GMA), Bis-

GMA 在牙科临床中光聚合技术已非常成熟, 能够在温和条件下(室温、可见光/紫外光)快速固化, 实现精准成型. 该 IOL 通过无机相与有机相的协同作用获得较高的化学稳定性以及高机械强度和韧性. 这种特性使其能够很好地适应锂负极的体积形变、抑制锂枝晶生长以提升锂电池的性能.

1 实验部分

1.1 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}$ 的合成及包覆

采用经典的溶胶-凝胶法制备 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}$ ^[31]. 首先, 将 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}$ 粉体用球磨机粉碎成小粒径颗粒. 球磨机转速为 200 r/min, 球磨时间为 8 h. 在此期间, 每 30 min 换一次球磨旋转方向(顺时针-逆时针). 然后对粉碎后的小颗粒 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}$ 进行包覆: 在球形瓶中加入 30 mL 甲苯后加入 0.6 g 小颗粒 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}$ 与 300 μL 3-(三甲氧基甲硅基)甲基丙烯酸丙酯(MAPS). 将球形瓶置入油浴锅, 瓶口接入蛇形冷凝管回流, 130 $^\circ\text{C}$ 匀速搅拌 3 h. 反应完全后静置降温至室温, 然后用甲苯洗涤、离心 3 次, 最后一次除去上层清液后转移至手套箱. 干燥 12 h 后制得包覆后的粉体, 记作 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}\text{-SiO}$. 此实验步骤需在通风橱中进行操作.

1.2 IOL 的构筑

在手套箱中将 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}\text{-SiO}$ 、光催化剂和 Bis-GMA 按质量比 60.00:1.32:38.68 加入到溶剂四氢呋喃(THF)中, 其中光催化剂选用(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO). 充分混合后密封转移出手套箱, 超声分散 30 min 后得到分散均匀的混合液. 此过程需避光进行. 在手套箱中用移液枪取混合液滴到铜片或者锂金属表面, 液体快速且均匀地铺展开. 先静置 5 min, 然后用波长为 254 nm 的紫外灯照射, 使涂层固化后得到 $\text{Cu}(\text{Li})\text{-IOL}$.

1.3 表征

采用 X 射线衍射 (XRD, D/max-2550, Rigaku Inc.) 表征 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}$, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 入射波长为 0.15418 nm, 采集样品时选定的扫描衍射角范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 0.02 ($^\circ$)/step. 利用扫描电子显微镜 (SEM, FEISIRION200, FEI Inc.) 观察 $\text{Al}/\text{Nb}\text{-LLZO}$ 、IOL 及电极表面形貌. 采用傅里叶变换红外光谱法 (FTIR, Nicolet iS5, ThermoFisher Scientific Inc.) 和

X射线光电子能谱(XPS, k-Alpha, ThermoFisher Scientific Inc.)确认 Al/Nb-LLZO 的有效包覆。

1.4 电化学性能测试

在氩气氛围的手套箱中组装 Cr 2032 型扣式电池, 测试电池的电化学性能. 电池类型包括锂铜半电池(Li|Cu)、锂锂对称电池(Li|Li)和全电池(Li|NCM、ThinLi|NCM811). 正极采用商用 NCM811 极片, 其活性物质的量为 96%, 负载量约为 15 mg/cm². 1 mol/L LiPF₆ 溶解于碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(体积比 1:1)后加入体积分数 10% 的电解液添加剂氟代碳酸乙烯酯作为电解液. 为了统一标准化测试, 每个扣式电池中使用 50 μL 的电解液. 隔膜型号为 Celgard 2400. 所有电化学测试均在恒温箱中进行, 测试温度为 25 °C, 测试选用 NEWARE 电池测试系统与 Bio-Logic VMP3 电化学工作站. Li|Cu 和 Li|Li 的恒电流循环中, 首 2 圈活化时以 0.01 mA/cm² 充电 20 h, 充放电的截止电压分别为 1 和 0 V. 之后的循环以 0.5 mA/cm² 充电 4 h, 充放电的截止电压分别为 1.0 和 -1.0 V. Li|NCM 与 ThinLi|NCM 在 2.8~4.3 V 的电压范围在 0.05 C 下活化 2 圈后分别进行倍率性能和循环

性能的评估, 其中薄锂的锂厚度为 50 μm, NCM811 的标称比容量为 200 mAh/g.

2 结果与讨论

在锂电池液态电解液中, 溶解的锂盐在电解液中释放出可移动的锂离子和阴离子. 其较低的 Li⁺ 迁移数会在锂负极附近造成较大的 Li⁺ 的浓度梯度(t_{Li^+} , 0.2~0.4)^[32], 从而导致强界面电场的形成和锂枝晶的加剧生长(图 1(a)). 本研究提出通过简单的光聚合法预制“刚柔并济”的 IOL 用于保护锂金属负极. 其中, “刚”的无机相为 Al/Nb-LLZO, 其高本征锂离子传输能力是 IOL 快速传输锂离子的保证, 与此同时其高的机械刚性能够抑制锂枝晶的形成. 而“柔”的有机相赋予了 IOL 相当大的弹性, 使其能够适应在充放电过程中电极发生的体积形变. 两者相结合不但能够避免锂金属负极表面与电解液直接接触造成消耗和副反应, 还能调节锂金属表面 Li⁺ 的扩散速度, 引导其均匀沉积, 并且因为良好的机械性能适应锂金属膨胀和抑制锂枝晶的生长, 从而提高锂电池的综合性能(图 1(b)).

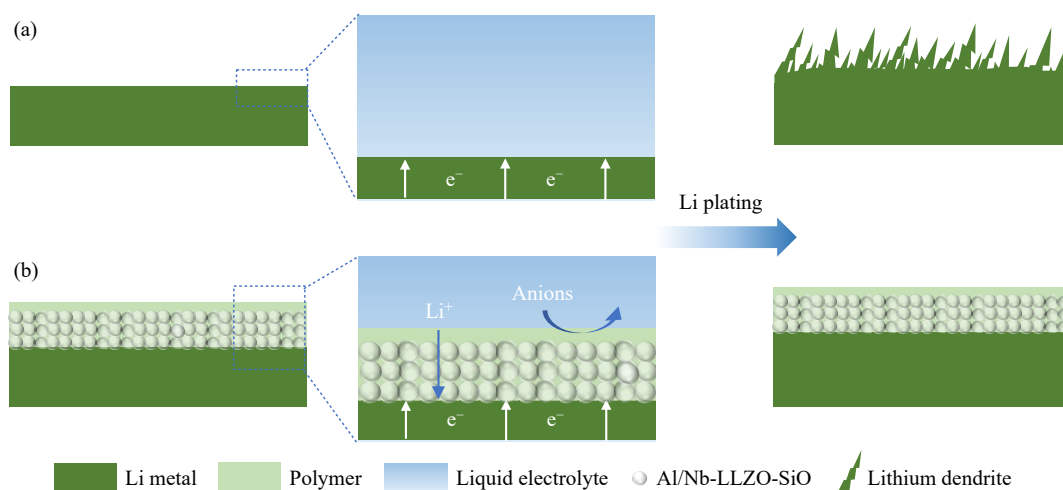


Fig. 1 Schematic illustrations of different Li deposition patterns: (a) Li; (b) Li-IOL.

图 2(a)展示了通过溶胶凝胶法合成的 Al/Nb-LLZO 的 XRD 图谱. 如图所示, 所有衍射峰均可与立方相石榴石结构 LLZO 的标准卡片 JCPDS(#80-0457)完美匹配. Al/Nb-LLZO 的 XRD 曲线在 16.8°、19.5°、25.8°、27.7°、31.0°、32.5°、34.0°、35.5°和 38.2°等衍射峰峰位分别与(211)、(220)、(321)、(400)、(420)、(332)、(422)、(431)和(521)等晶面对应. 此外, 衍射峰形尖锐、无

杂峰且基线平整, 表明所合成的 Al/Nb-LLZO 具有良好的纯度和结晶度. 为了使 Al/Nb-LLZO 活性位点更多且易分散, 我们利用球磨方法将其粉碎成更小的单元. 球磨后 Al/Nb-LLZO 的 XRD 图谱衍射峰位置与球磨前基本一致, 证实球磨过程未改变材料的立方相石榴石晶体结构, 也未引入新的物相. 图 2(b)为球磨前后 Al/Nb-LLZO 的粒径分布曲线. 球磨前 Al/Nb-LLZO 的粒径分布集

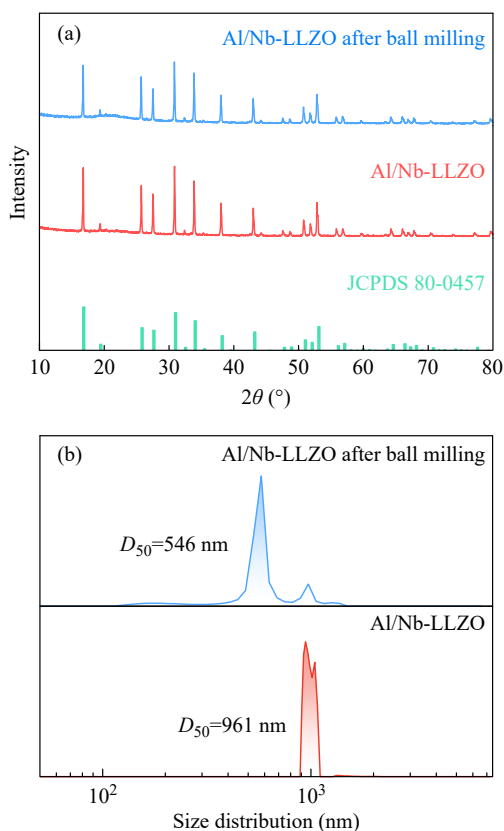


Fig. 2 XRD patterns (a) and the particle size distributions (b) of Al/Nb-LLZO.

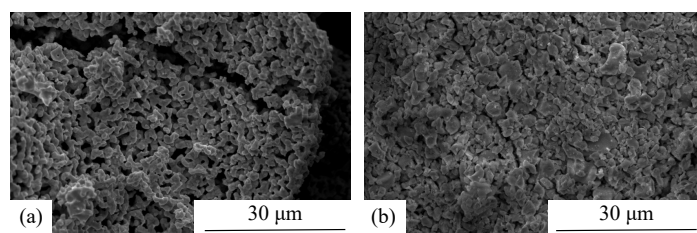


Fig. 3 SEM images of the Al/Nb-LLZO before (a) and after (b) ball milling.

将球磨后的 Al/Nb-LLZO 分散在甲苯中，在加热条件下与硅烷偶联剂 MAPS 发生反应，得到 Al/Nb-LLZO-SiO₂。此包覆机理如图 4(a) 所示，Al/Nb-LLZO 颗粒表面的 Li⁺ 与 MAPS 发生界面反应。Li⁺ 作为强路易斯酸，与 MAPS 分子中的富电子氧原子 (—Si—O—) 发生配位，在 Al/Nb-LLZO 表面形成一层有机硅修饰层。为证实 MAPS 成功包覆于 Al/Nb-LLZO 表面，并探究其界面化学状态，我们对包覆前后的样品进行了 FTIR 分析 (图 4(b))。与原始 Al/Nb-LLZO 相比，Al/Nb-LLZO-SiO₂ 的 FTIR 曲线在 1060 cm⁻¹ 处出现吸收峰，该峰可明确指认为硅氧键的反对称伸缩振动。在 2980 和 2895 cm⁻¹ 处观察到 2 个清晰的吸收峰，这对应于

中，体积平均粒径 $D_{50}=961$ nm，而球磨后 Al/Nb-LLZO 的 $D_{50}=546$ nm。球磨后的粒径明显减小且分布呈现出多峰形态，表明此时 Al/Nb-LLZO 颗粒尺寸多样化。因为比表面积与粒径成反比，意味着球磨后粉体的比表面积显著增加，这将有利于增加无机相与有机相的接触界面，促进后续的表面包覆改性及均匀分散。而且这种多尺度的颗粒分布可能有利于小颗粒填充大颗粒间的空隙，从而对制备致密均相的 IOL 起到积极作用。

球磨前后 Al/Nb-LLZO 的 SEM 照片如图 3 所示。图 3(a) 呈现出 Al/Nb-LLZO 的一种独特的三维多孔网络结构，类似于珊瑚的形貌。该结构由大量不规则、相互交联的颗粒构成，形成了尺寸不等的连续孔隙。为获得更细化的粉末，将合成的 Al/Nb-LLZO 进行了高速行星式球磨处理。如图 3(b) 所示，球磨后的粉末形貌发生了显著改变。原始的珊瑚状结构断裂，呈现出不规则的多边形或近球形。与球磨前相比，球磨后 Al/Nb-LLZO 呈现出多样化的颗粒尺寸，这与图 2(b) 中的粒径分布曲线结果一致，这样的形貌意味着比表面积增加的同时颗粒流动性也会得到改善，有利于后续的包覆及分散。

有机链段中亚甲基的对称伸缩振动。这明确证实了 MAPS 的成功包覆。图 4(c) 为 Al/Nb-LLZO-SiO₂ 的 Si 2p 谱，在 101.8 eV 处出现单一主峰，它与碱金属硅酸盐中硅的结合能范围 (101.5~102.5 eV) 高度吻合，所以此峰被指认为 Li—O—Si 键。图 4(d) 的 O 1s 谱中出现位于 531.2、531.8 和 532.3 eV 的 3 个特征峰，分别归属于 Al/Nb-LLZO 的金属-氧键、MAPS 分子中甲基丙烯酸酯官能团的羰基氧和硅氧键。这是 MAPS 成功包覆与 Al/Nb-LLZO-SiO₂ 的有力证据。

将包覆后得到的 Al/Nb-LLZO-SiO₂ 分散在 THF 中，与 Bis-GMA 和光催化剂 TPO 混合均匀。经过紫外灯照射后固化在电极表面 (铜箔或者锂片)

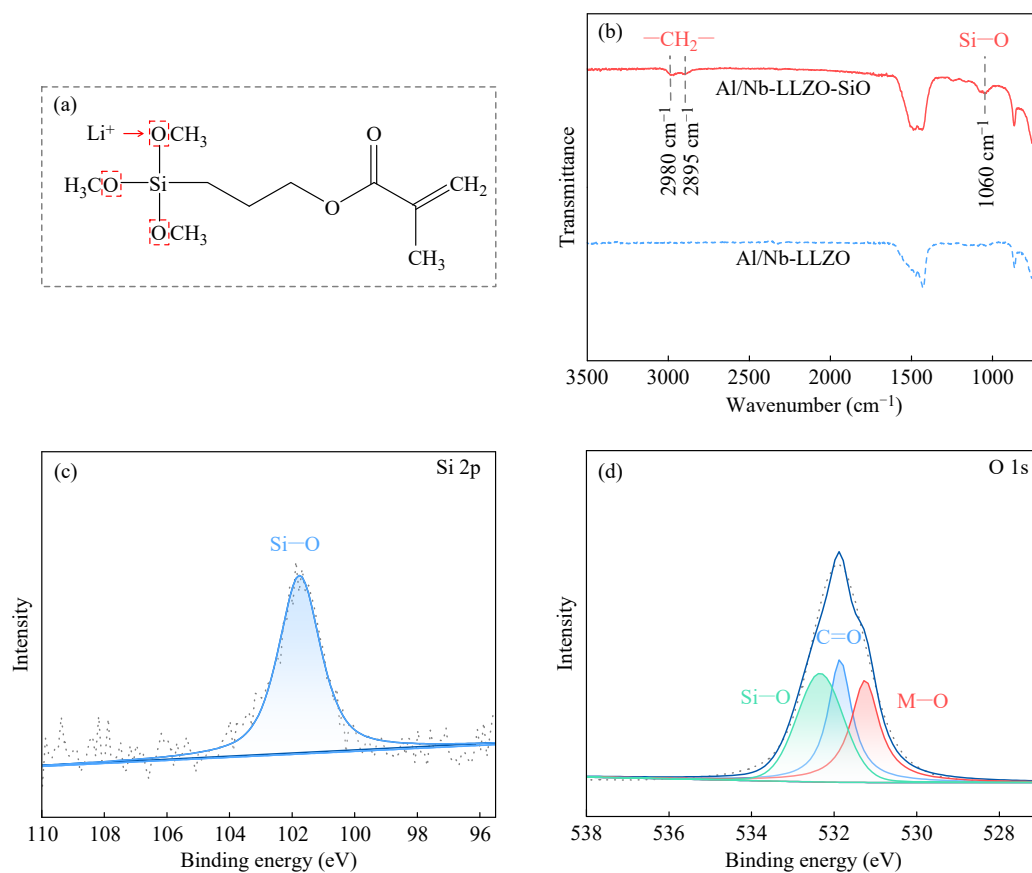


Fig. 4 (a) Schematic diagram of the mechanism of Al/Nb-LLZO coating; (b) FTIR spectra of Al/Nb-LLZO and Al/Nb-LLZO-SiO; XPS spectra of Al/Nb-LLZO-SiO: (c) Si 2p spectrum; (d) O 1s spectrum.

上, 形成 IOL (图 5(a)), 记作 Cu-IOL 和 Li-IOL. 图 5(b) 为 Cu-IOL 截面的 SEM 图片, Cu-IOL 分为上下两层, 上层为 IOL, 下层为厚度约为 $10\ \mu\text{m}$ 的铜箔. IOL 层厚度约为 $10\ \mu\text{m}$, 表面平滑且结构紧致. 有机相与无机相紧紧相连的状态能够避免无机相脱落而影响电池性能. 有机相具有的柔韧性可以使 IOL 很好地适应基底表面的微观不平整, 形成更紧密的界面接触, 减少接触阻抗. 利用阻塞电极法测定 IOL 离子电导率所获得的 EIS 曲线如图 5(c) 所示, 其本征电阻为 $41\ \Omega$. 根据电导率公式(1)计算其离子电导率:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot S} \quad (1)$$

式中 L 为 IOL 厚度; S 为 IOL 的面积; R_b 为所测电阻, 综上利用公式算出离子电导率为 $2.3 \times 10^{-5}\ \text{S/cm}$, 仅略低于单个立方相 LLZO 离子电导率 ($\approx 10^{-4}\ \text{S/cm}$)^[33]. 这说明 IOL 具有良好的离子导电能力. 同时, 我们通过在锂片表面制备 IOL 并将其匹配成对称电池 (Li-IOL|Li-IOL), 以计算其锂离子迁移数. 测定了 Li-IOL|Li-IOL 在恒压 $10\ \text{mV}$

下至电流稳定的时间电流曲线 (图 5(e)) 及 Li-IOL|Li-IOL 初始以及电流稳定后的阻抗 (图 5(d)). 计算锂离子迁移数的公式为式(2):

$$t_+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (2)$$

式中 I_0 和 I_s 分别为初始电流和稳定后电流; R_0 和 R_s 分别为放电前后的阻抗; ΔV 为恒压 $10\ \text{mV}$. 通过公式算出 IOL 的锂离子迁移数为 0.82 , 这意味着在锂金属表面制备 IOL 可以提高锂离子迁移数, 锂离子能够快速的迁移, 电池能够快速的充放电. 这可能是因为 IOL 中的无机相具有高的本征锂离子电导率, 它们为锂离子提供了低能垒的快速传输通道. 有机相良好的电子绝缘性和机械稳定性维持了稳定的离子传输环境.

为了验证 IOL 对锂金属的保护作用及良好的机械性能, 我们将未经处理的原始锂片和 Li-IOL 暴露在 $25\ ^\circ\text{C}$ 和 70% 湿度的空气中. 如图 6 所示, 2 组锂片存在显著差异. $0\ \text{min}$ 时原始锂片的照片在手套箱中拍摄, 此时锂片表面具有金属光泽. 在转移到空气中后锂金属表面立即失去光泽, 并

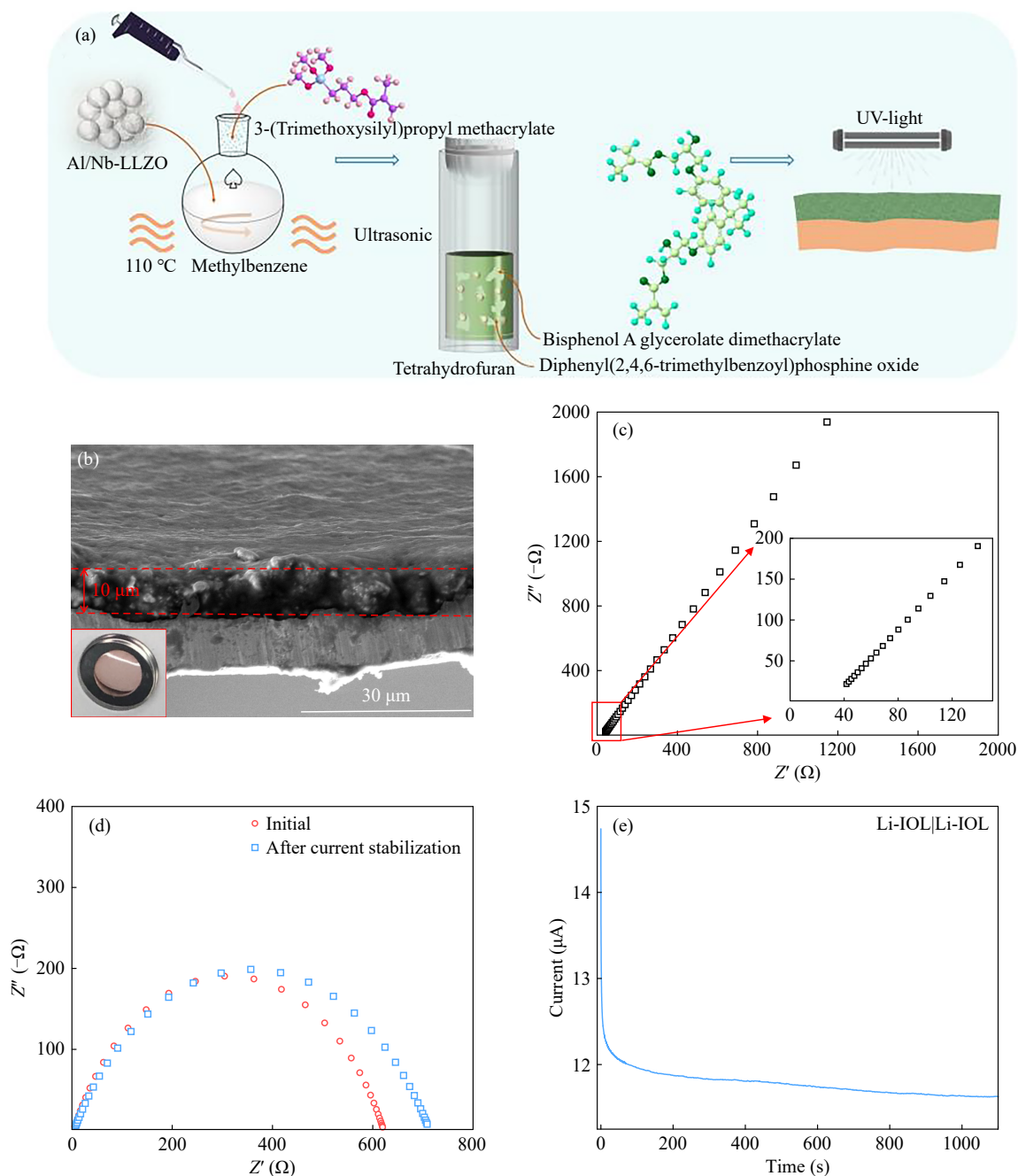


Fig.5 (a) Schematic diagram of the IOL fabrication process; (b) SEM image of Cu-IOL electrode cross-section, inset shows the photograph of Cu-IOL; (c) EIS curve of Cu-IOL|stainless steel; (d) EIS curves of Li-IOL|Li-IOL at initial and after current stabilization; (e) Time-current curve of Li-IOL|Li-IOL at constant voltage discharge.

且逐渐变成黑色. 这是因为锂金属在没有保护的情况下, 迅速与空气中的水和氮气等发生反应, 生成氢氧化锂和氮化锂等含锂化合物. 随着锂片在空气中裸露的时间变长, 除了颜色发生变化以外, 锂片肉眼可见变得疏松膨胀, 最后失去金属的柔韧性, 很容易折断. 而与之不同的是, Li-IOL在转移出手套箱后 30 min 才从没有被 IOL 覆盖的边缘开始变色. 由于 Li-IOL 只在一侧制备了 IOL,

所以没有被 IOL 覆盖的锂金属部分依然能够接触到空气并发生反应. 随着静置时间增加, 未被 IOL 覆盖的锂金属发生体积膨胀, 而覆盖了 IOL 的一侧 IOL 未脱落, 依然与锂金属紧密结合, 阻止了其与空气发生反应产生形变, 这就导致锂片上下两侧产生的应力不同, 从而整个锂片发生卷曲, 直至所有锂反应完全. 从照片上可以看到 IOL 全程保持良好的完整性, 在静置 5 h 后几乎

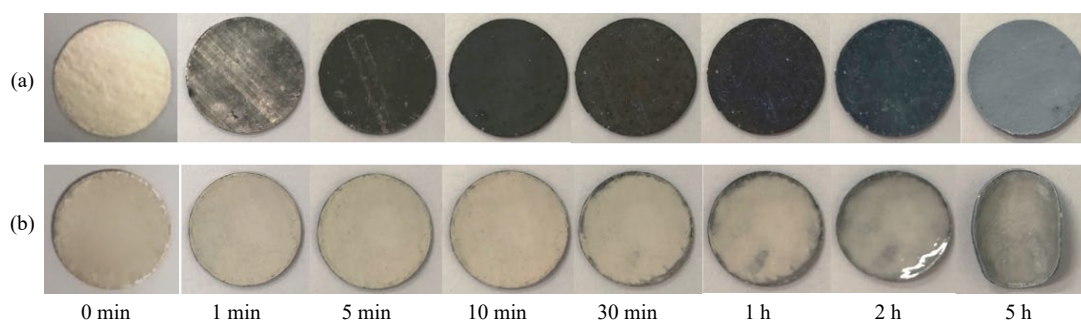


Fig. 6 Digital photos of the bare lithium metal (a) and Li-IOL (b) in the air over time (The temperature is 25 °C and the humidity is 70%).

呈对折的状态仍没有裂痕. 这说明 IOL 与锂金属表面具有紧密的结合性的同时, 也具有优异的机械性能. 这个特性可以使其很好的适应在充放电过程中锂金属发生的体积形变, 抑制锂枝晶的生长, 提高锂电池的循环寿命.

通过锂铜半电池(Li|Cu)研究电池循环过程中库伦效率的稳定性是常用的测试手段, 也是判定 IOL 作用的重要依据. 组装了 Li|Cu 半电池并测试了其长循环库伦效率如图 7(a)所示. 在电流密度 0.5 mA/cm², 2 mAh/cm² 下, Li|Cu 前 150 圈的平

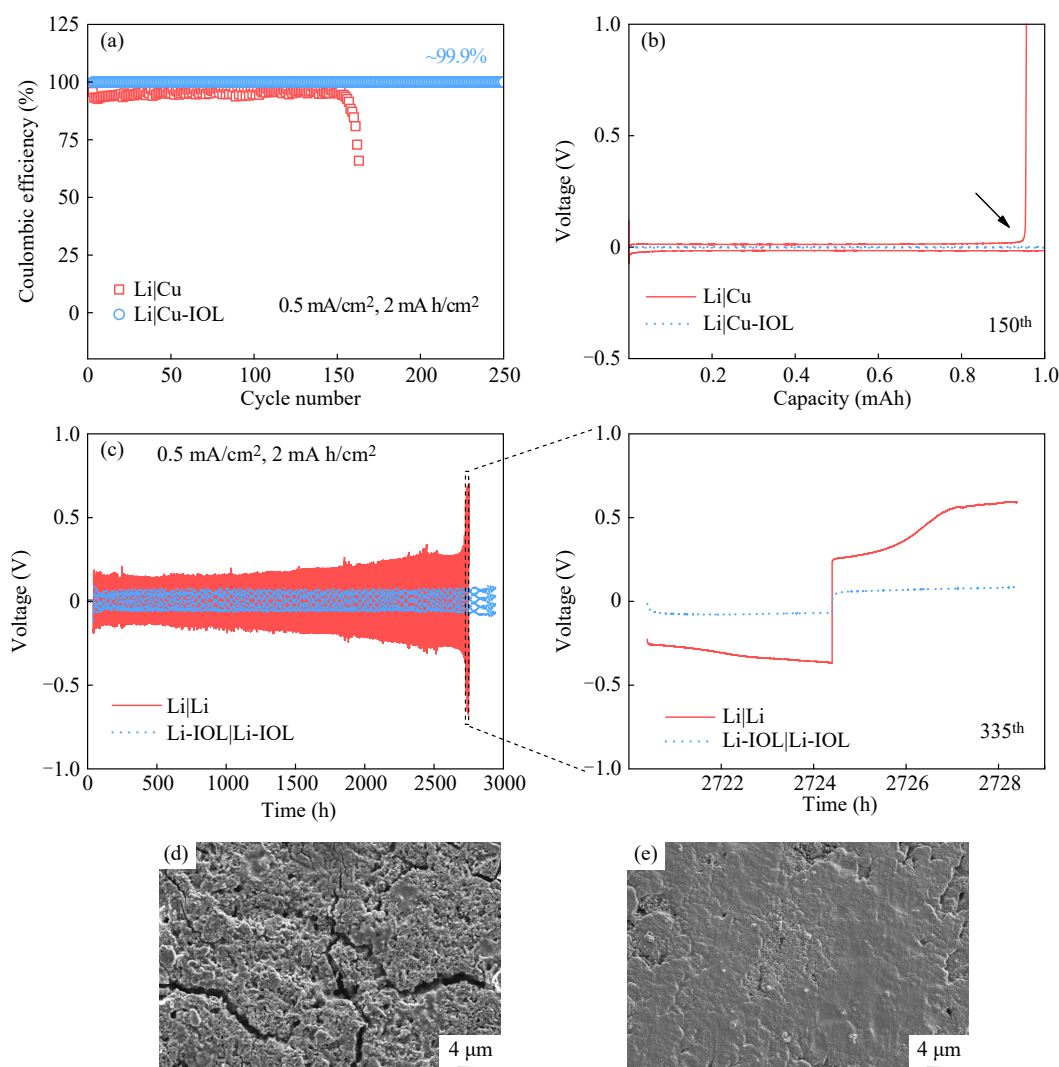
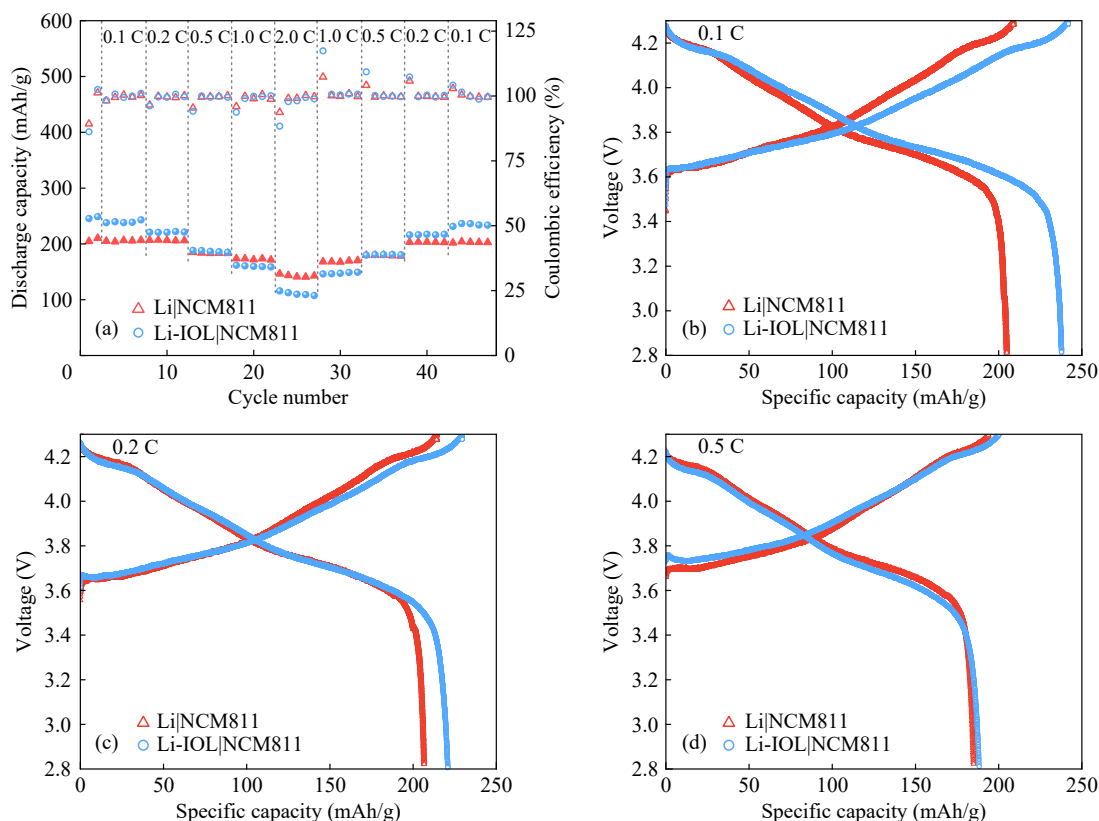


Fig. 7 CE curves (a) and voltage profiles curves at 150th cycle (b) of Li|Cu and Li|Cu-IOL; (c) Time-voltage curves of Li|Li and Li-IOL|Li-IOL symmetric cells; SEM images of the lithium metal surface after the cycle: (d) Li|Li; (e) Li-IOL|Li-IOL.

均库伦效率仅为95.5%，且在之后陡然下降甚至跌破80%。而Li|Cu-IOL表现出显著提升的可逆性，在250次循环后依然能保持99.9%的库伦效率。在循环第150圈时Li|Cu的放电曲线平台缩短(图7(b)箭头处)，而Li|Cu-IOL的放电曲线平台几乎与充电曲线平台长度相同。由于异质形核现象使得铜基底上的镀锂行为难以准确反映锂电上的锂生长过程，图7(c)是采用对称锂电池直接研究锂在锂基底上的稳定性的时间-电压曲线。在电流密度 0.5 mA/cm^2 ， 2 mAh/cm^2 下，Li|Li的极化电压(ΔV)从 0.29 V 随着循环持续地增大到 0.56 V ，循环到约2700 h后突然飙升到 0.96 V 。而Li-IOL|Li-IOL的 ΔV 在初始增加到 0.23 V 后，进入一个 ΔV 为 0.15 V 的长期稳定的低值平台，在循环约3000 h后 ΔV 也仅为 0.21 V 。Li|Li的 ΔV 快速增长是由于不稳定的SEI在循环中不断破裂、增厚，形成高阻抗层。同时，锂枝晶和“死锂”的积累进一步恶化了界面动力学，导致离子传输路径不断受阻造成的。而Li-IOL|Li-IOL稳定的低 ΔV 得益于IOL刚柔并济的结构及功能。Al/Nb-LLZO无机骨架具有高的机械模量，能有效抑制锂枝晶的穿刺，其优异的电化学稳定性避免了锂负极与电解液的持续副反应。Bis-GMA有机相

提供了必要的柔韧性，能够适应循环中巨大的体积变化，保持SEI层与锂基底的紧密接触，防止剥离脱落。两者的协同作用引导了均匀的锂离子流，实现了平面状的锂沉积/剥离，从而维持了低且稳定的界面反应。图7(d)与7(e)分别为Li|Li和Li-IOL|Li-IOL循环后锂电电极表面的SEM图片。Li|Li的锂电电极表面极其粗糙，布满苔藓状、多孔的海绵结构，能观察到巨大的孔洞和裂纹。而Li-IOL|Li-IOL的锂电电极表面相对平整、致密，宏观上保持了较好的完整性。Li-IOL|Li-IOL的锂电电极表面致密是其表现出低且稳定的极化电压、平滑的电压平台和高库伦效率的根本原因。而Li|Li锂电电极表面粗糙且多孔的形貌则直接导致了其严重的副反应和快速的性能衰退。综上所述，SEM观察到的微观形貌与宏观电化学性能完全吻合。

以NCM811为正极与锂金属匹配后测试其倍率性能如图8(a)所示。倍率先逐渐增大为0.1、0.2、0.5、1.0和2.0 C，随后逐渐恢复为1.0、0.5、0.2和0.1 C。在低倍率(0.1和0.2 C)下，锂离子有充足的传输时间，Li-IOL|NCM811具有更高的放电比容量。这证实了IOL层有效抑制了锂金属与电解液的副反应，显著减少了循环中活性锂和电解



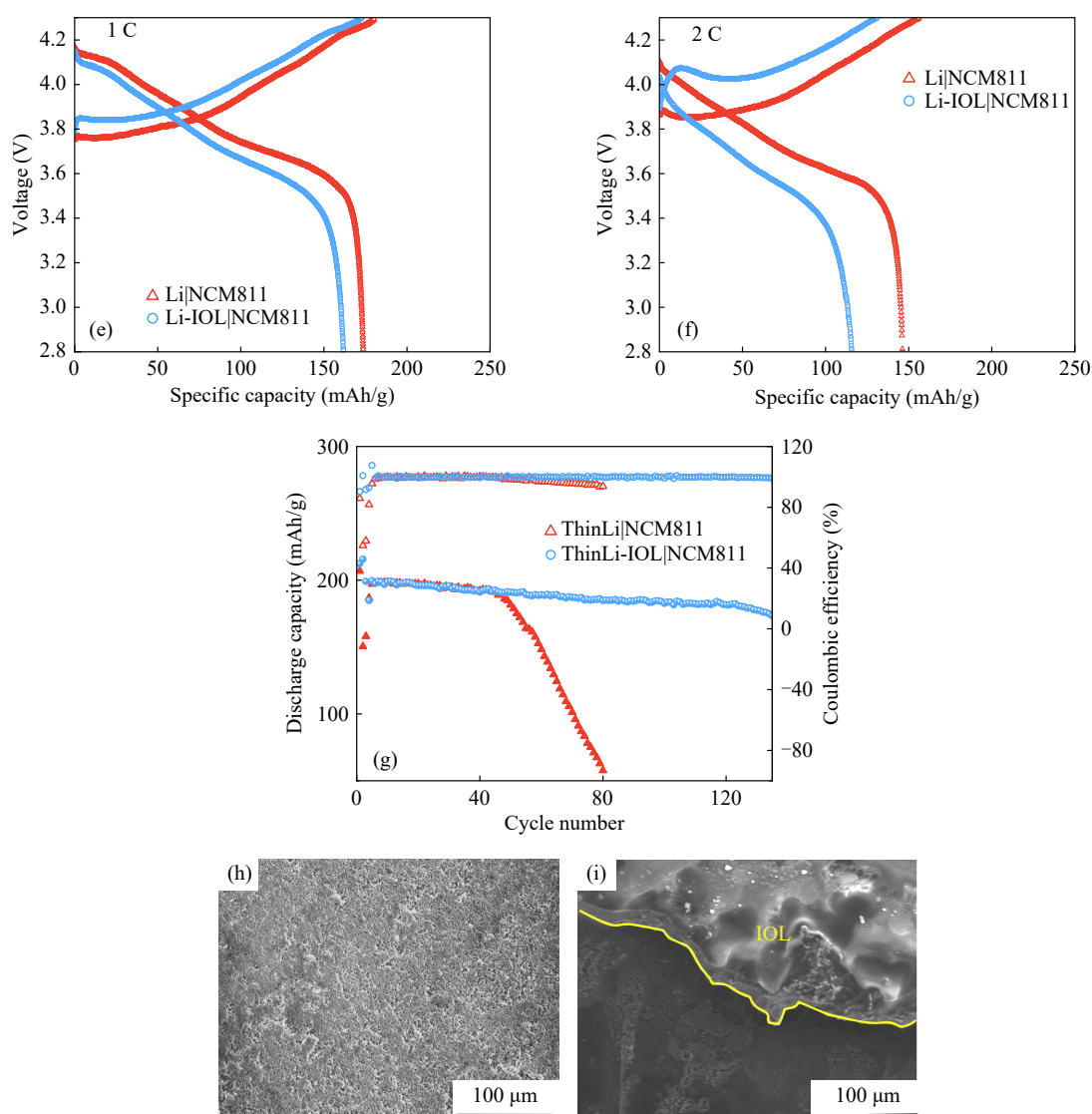


Fig. 8 Rate performance (a) and charge and discharge profile (b–f) of Li|NCM811 and Li-IOL|NCM811; (g) Specific capacity of ThinLi|NCM811 and ThinLi-IOL|NCM811 at 0.33 C rate; SEM images of (h) ThinLi|NCM811 and (i) ThinLi-IOL|NCM811 anode surfaces after 30 cycles at 0.33 C.

质的不可逆消耗. 同时, 它引导的致密锂沉积也减少了“死锂”的形成. 因此, 在IOL保护下的电池能释放出NCM811正极更多的理论容量, 提升了电池性能. 然而, 在1.0和2.0 C的高倍率下时电池的性能却与之相反, Li-IOL|NCM811的放电比容量反而低于Li|NCM811. 这可能是因为在高倍率下, 锂离子在IOL内及其与锂基底界面处的浓度梯度急剧增大, 导致严重的浓差极化. 这会导致放电过程中电池电压更快地达到截止电压, 从而提前终止放电容量降低(图8(b)~8(f)). 为了实用化锂金属电池中负极锂储量受限的场景, 将负极换成薄锂以匹配NCM811正极, 在0.33 C倍率下进行循环寿命测试. 如图8(g)所示, ThinLi|NCM811

在循环40圈后比容量出现快速衰减, 而ThinLi-IOL|NCM811在循环135圈后仍具有175 mAh/g的比容量. 这是因为锂负极直接与电解液接触反应会生成不稳定的SEI, 在充放电循环过程生成“死锂”等造成不可逆地消耗. 而ThinLi-IOL|NCM811中IOL能够有效保护锂负极, 除了避免电解液与锂负极直接接触外, IOL中的无机相保证了高机械刚性和快速Li⁺输运能力, 而有机相赋予了IOL弹性, 能够适应锂负极在充放电过程中的体积形变, 抑制锂枝晶的生长, 提高锂的利用率, 进而使得ThinLi|NCM811表现出良好的循环稳定性. 图8(h)和8(i)分别为在0.33 C倍率下循环30圈后的ThinLi|NCM811和ThinLi-IOL|NCM811负极

表面的SEM图片. ThinLi|NCM811 负极锂金属表面具有高度粗糙化的形貌, 凸起颗粒分布密集, 表面起伏剧烈. 与之不同的是, ThinLi-IOL|NCM811 负极在IOL的保护下锂金属表面相对平整, 粗糙度显著降低. 这更直观地证实了在充放电循环中IOL对锂负极的积极保护作用.

3 结论

设计并制备了一种基于Al/Nb-LLZO无机相与Bis-GMA有机相的“刚柔并济”复合人工预制SEI层, 用于稳定和保护锂金属电池负极. 通过系统的材料表征与电化学测试, 证实该预制IOL通过其独特的结构与组分协同作用, 有效解决了液态电解质体系中由低锂离子迁移数引发的界面不稳定及枝晶生长等核心问题. 该复合IOL离子电导率达 2.3×10^{-5} S/cm, 且锂离子迁移数高达0.82, 为锂离子的快速、均匀传输提供了保障. IOL兼具无机骨架的刚性与有机相的柔韧性,

不仅能物理抑制锂枝晶的穿刺, 还能自适应循环过程中的电极体积形变, 保持界面完整. 电化学测试结果表明, IOL修饰的Li-IOL|Li-IOL对称电池能在超过3000 h的长循环中维持0.15 V的极低且稳定的极化电压. 在半电池中, Li|Cu-IOL实现了高达99.9%的稳定库伦效率. 与NCM811正极匹配的全电池测试进一步证明, IOL在有限锂源的实用化条件下显著提升了循环寿命, 并引导锂金属形成致密、平整的沉积形貌, 从根本上减少了副反应和“死锂”的生成. 综上所述, 本工作提出的光聚合法制备复合IOL策略, 通过设计无机-有机界面实现了对锂金属沉积行为的有效调控与界面稳定性的显著提升. 随着电动汽车等领域对快速充电能力的迫切需求, 当前IOL在高倍率下的性能仍有提升空间, 后续工作以期在保持其优异界面稳定性的同时提升高倍率下的离子传输动力学, 从而实现兼具长循环寿命与快充能力的高性能锂金属电池.

REFERENCES

- 1 Goodenough, J. B. Energy storage materials: a perspective. *Energy Storage Mater.*, **2015**, 1, 158–161.
- 2 Zu, L. H.; Zhang, W.; Qu, L. B.; Liu, L. L.; Li, W.; Yu, A. B.; Zhao, D. Y. Mesoporous materials for electrochemical energy storage and conversion. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(38), 2002152.
- 3 Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, 451(7179), 652–657.
- 4 Zeng, X. Q.; Li, M.; Abd El-Hady, D.; Alshitari, W.; Al-Bogami, A. S.; Lu, J.; Amine, K. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(27), 1900161.
- 5 Judez, X.; Eshetu, G. G.; Li, C. M.; Rodriguez-Martinez, L. M.; Zhang, H.; Armand, M. Opportunities for rechargeable solid-state batteries based on Li-intercalation cathodes. *Joule*, **2018**, 2(11), 2208–2224.
- 6 Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. Lithium-air battery: promise and challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1(14), 2193–2203.
- 7 Liu, B.; Zhang, J. G.; Xu, W. Advancing lithium metal batteries. *Joule*, **2018**, 2(5), 833–845.
- 8 Ali Ghazi, Z.; Sun, Z. H.; Sun, C. G.; Qi, F. L.; An, B. G.; Li, F.; Cheng, H. M. Key aspects of lithium metal anodes for lithium metal batteries. *Small*, **2019**, 15(32), 1900687.
- 9 Zhang, S. S. Problem, status, and possible solutions for lithium metal anode of rechargeable batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1(3), 910–920.
- 10 Huang, Y. Y.; Li, H. Y.; Sheng, O. W.; Tao, X. Y.; Jin, C. B. Recent progress on the low-temperature lithium metal batteries and electrolytes. *Adv. Sustain. Syst.*, **2025**, 9(7), 2300285.
- 11 Li, W. T.; Zhang, Y. F.; Li, H.; Chen, Z. J.; Shang, T. X.; Wu, Z. T.; Zhang, C.; Li, J.; Lv, W.; Tao, Y.; Yang, Q. H. Layered MXene protected lithium metal anode as an efficient polysulfide blocker for lithium-sulfur batteries. *Batter. Supercaps*, **2020**, 3(9), 892–899.
- 12 Qian, S. S.; Chen, H.; Zheng, M. T.; Zhu, Y. X.; Xing, C.; Tian, Y. H.; Yang, P.; Wu, Z. Z.; Zhang, S. Q. Complementary combination of lithium protection strategies for robust and longevous lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, **2023**, 57, 229–248.
- 13 Chen, L.; Connell, J. G.; Nie, A. M.; Huang, Z. N.; Zavadil, K. R.; Klavetter, K. C.; Yuan, Y. F.; Sharifi-Asl, S.; Shahbazian-Yassar, R.; Libera, J. A.; Mane, A. U.; Elam, J. W. Lithium metal protected by atomic layer deposition metal oxide for high performance anodes. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(24), 12297–12309.

- 14 Alaboina, P. K.; Rodrigues, S.; Rottmayer, M.; Cho, S. J. *In situ* dendrite suppression study of nanolayer encapsulated Li metal enabled by zirconia atomic layer deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(38), 32801–32808.
- 15 Tian, R.; Feng, X. Q.; Duan, H. N.; Zhang, P.; Li, H.; Liu, H. Z.; Gao, L. Low-weight 3D Al₂O₃ network as an artificial layer to stabilize lithium deposition. *ChemSusChem*, **2018**, 11(18), 3243–3252.
- 16 Aric, A. A.; Lee, J. K. Electrochemical characteristics of lithium metal anodes with diamond like carbon film coating layer. *Diam. Relat. Mater.*, **2011**, 20(3), 403–408.
- 17 Zheng, G. Y.; Lee, S. W.; Liang, Z.; Lee, H. W.; Yan, K.; Yao, H. B.; Wang, H. T.; Li, W. Y.; Chu, S.; Cui, Y. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, 9(8), 618–623.
- 18 Yuan, Y. X.; Wu, F.; Bai, Y.; Li, Y.; Chen, G. H.; Wang, Z. H.; Wu, C. Regulating Li deposition by constructing LiF-rich host for dendrite-free lithium metal anode. *Energy Storage Mater.*, **2019**, 16, 411–418.
- 19 Zhao, J.; Liao, L.; Shi, F. F.; Lei, T.; Chen, G. X.; Pei, A.; Sun, J.; Yan, K.; Zhou, G. M.; Xie, J.; Liu, C.; Li, Y. Z.; Liang, Z.; Bao, Z. N.; Cui, Y. Surface fluorination of reactive battery anode materials for enhanced stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(33), 11550–11558.
- 20 Zhu, B.; Jin, Y.; Hu, X. Z.; Zheng, Q. H.; Zhang, S.; Wang, Q. J.; Zhu, J. Poly(dimethylsiloxane) thin film as a stable interfacial layer for high-performance lithium-metal battery anodes. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(2), 1603755.
- 21 Belov, D. G.; Yarmolenko, O. V.; Peng, A.; Efimov, O. N. Lithium surface protection by polyacetylene *in situ* polymerization. *Synth. Met.*, **2006**, 156(9-10), 745–751.
- 22 Gao, Y.; Zhao, Y. M.; Li, Y. C.; Huang, Q. Q.; Mallouk, T. E.; Wang, D. H. Interfacial chemistry regulation *via* a skin-grafting strategy enables high-performance lithium-metal batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(43), 15288–15291.
- 23 Zhang, X.; Zhang, Q. M.; Wang, X. G.; Wang, C. Y.; Chen, Y. N.; Xie, Z. J.; Zhou, Z. An extremely simple method for protecting lithium anodes in Li-O₂ batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(39), 12814–12818.
- 24 Zhao, Y. M.; Wang, D. W.; Gao, Y.; Chen, T. H.; Huang, Q. Q.; Wang, D. H. Stable Li metal anode by a polyvinyl alcohol protection layer *via* modifying solid-electrolyte interphase layer. *Nano Energy*, **2019**, 64, 103893.
- 25 Yan, C.; Cheng, X. B.; Tian, Y.; Chen, X.; Zhang, X. Q.; Li, W. J.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. Dual-layered film protected lithium metal anode to enable dendrite-free lithium deposition. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(25), 1707629.
- 26 Xu, R.; Xiao, Y.; Zhang, R.; Cheng, X. B.; Zhao, C. Z.; Zhang, X. Q.; Yan, C.; Zhang, Q.; Huang, J. Q. Dual-phase single-ion pathway interfaces for robust lithium metal in working batteries. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(19), 1808392.
- 27 Li, H. Z.; Zhang, F.; Wei, W. R.; Zhao, X. R.; Dong, H. T.; Yan, C. C.; Jiang, H. C.; Sang, Y. H.; Chen, H.; Liu, H.; Wang, S. H. Promoting air stability of Li anode *via* an artificial organic/inorganic hybrid layer for dendrite-free lithium batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(28), 2301023.
- 28 Han, Y. Y.; Fang, R. Y.; Lu, C. W.; Wang, K.; Zhang, J.; Xia, X. H.; He, X. P.; Gan, Y. P.; Huang, H.; Zhang, W. K.; Xia, Y. LiF-rich interfacial protective layer enables air-stable lithium metal anodes for dendrite-free lithium metal batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(26), 31543–31551.
- 29 Wang, J.; Yang, J.; Xiao, Q. B.; Zhang, J.; Li, T.; Jia, L. J.; Wang, Z. L.; Cheng, S.; Li, L. G.; Liu, M. N.; Liu, H. T.; Lin, H. Z.; Zhang, Y. G. *In situ* self-assembly of ordered organic/inorganic dual-layered interphase for achieving long-life dendrite-free Li metal anodes in LiFSI-based electrolyte. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(7), 2007434.
- 30 Liu, F.; Xiao, Q. F.; Wu, H. B.; Shen, L.; Xu, D.; Cai, M.; Lu, Y. F. Fabrication of hybrid silicate coatings by a simple vapor deposition method for lithium metal anodes. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(6), 1701744.
- 31 Sun, Y.; Zhan, X. W.; Hu, J. Z.; Wang, Y. K.; Gao, S.; Shen, Y. H.; Cheng, Y. T. Improving ionic conductivity with bimodal-sized Li₇La₃Zr₂O₁₂ fillers for composite polymer electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(13), 12467–12475.
- 32 Tu, Z. Y.; Choudhury, S.; Zachman, M. J.; Wei, S. Y.; Zhang, K. H.; Kourkoutis, L. F.; Archer, L. A. Designing artificial solid-electrolyte interphases for single-ion and high-efficiency transport in batteries. *Joule*, **2017**, 1(2), 394–406.
- 33 Jin, Y.; McGinn, P. J. Al-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ synthesized by a polymerized complex method. *J. Power Sources*, **2011**, 196(20), 8683–8687.

Research Article

Fabrication of a Rigid-flexible Lithium Anode Interfacial Protection Layer via Photopolymerization and Electrochemical Performance

Jie Ni^{1,2*}, Wei Shen³, Cun-man Zhang²

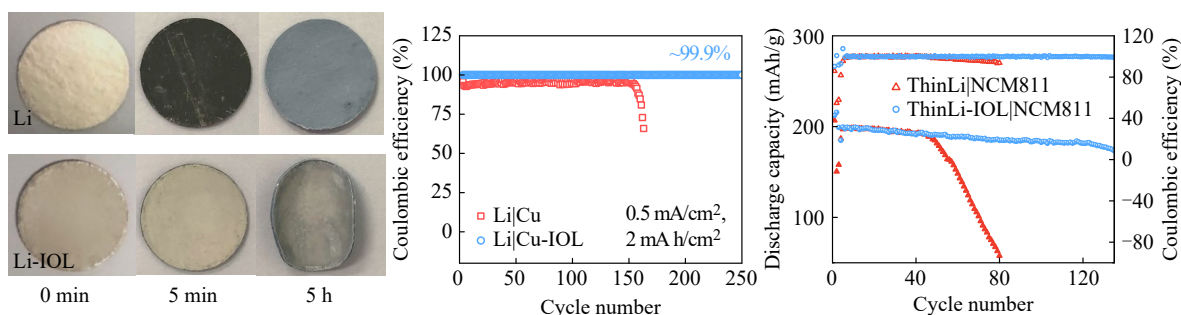
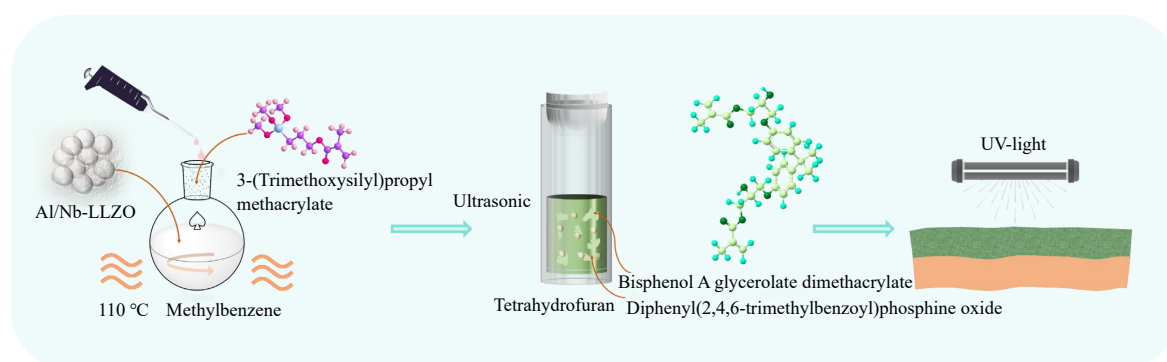
¹Postdoctoral Mobile Station of Mechanical Engineering & College of Automotive and Energy Engineering,

²College of Automotive and Energy Engineering & Clean Energy Automotive Engineering Center,

Tongji University, Shanghai 201804)

³Shanghai Jiding Industrial Co., Ltd., Shanghai 201804)

Abstract Lithium metal anodes, with their ultrahigh theoretical specific capacity, are regarded as ideal candidates for next-generation high-energy-density batteries. However, its practical application is hindered by uncontrolled dendrite growth, severe interfacial side reactions, and significant volume change. The low lithium-ion transference number of conventional liquid electrolytes exacerbates the ionic concentration gradients at the electrode surface, further aggravating these issues. This study proposes and validates a facile photopolymerization strategy for constructing a rigid-yet-flexible ion-organic composite layer (IOL) on a lithium metal surface. This IOL is composed of inorganic cubic-phase garnet (Al/Nb-LLZO) particles with high ionic conductivity and mechanical rigidity, compounded with an elastic organic matrix of bisphenol A-glycerolate dimethacrylate (Bis-GMA). Systematic characterization confirmed that the composite IOL exhibited an ionic conductivity of 2.3×10^{-5} S/cm and a high Li^+ transference number of 0.82, which homogenized the Li^+ flux and accelerated interfacial transport. Meanwhile, its synergistic rigid-flexible structure physically suppresses dendrite growth while accommodating volume changes during cycling and maintaining intimate interfacial contact. Electrochemical performance tests demonstrated that the IOL-modified symmetric cell exhibited ultralow and stable polarization (about 0.15 V) for over 3000 h. When paired with an NCM811 cathode, the full cell with a limited lithium source exhibited significantly enhanced cycling stability. Post-mortem microscopic analysis further revealed that the IOL guided the lithium metal to deposit in a dense and planar morphology, effectively suppressing “dead Li” formation and



* Corresponding author: Jie Ni, E-mail: nijie@tongji.edu.cn

parasitic reactions. This study provides an efficient and scalable solution for concurrently addressing the kinetic, mechanical, and chemical stability challenges of lithium metal anodes from an interfacial engineering perspective, offering crucial insights for advancing the practical application of high-energy-density lithium metal batteries.

Keywords Lithium metal anode; Composite interface layer; Dendrite suppression; Photopolymerization