第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200065

原位生成醋酸锂改性金属锂负极及其稳定性

陈昱锜[1]，赵　强[1]，冯玉川[2]，何泓材[1,2]

(1. 电子科技大学材料与能源学院，成都 610054；
2. 清陶(昆山)能源发展有限公司，清陶新能源材料研究院，江苏 昆山 215300)

摘　要：为了提高锂负极的循环稳定性能，需要对金属锂进行改性保护，改善锂沉积行为，抑制锂枝晶的产生。主要使用冰醋酸挥发气体与锂负极原位反应，在金属锂表面原位形成一层醋酸锂，得到 CH_3COOLi-Li 负极。表面形成的醋酸锂钝化膜可以抑制锂与电解液的反应，抑制循环过程中锂枝晶的生长。组装对称锂电池、锂铜电池和钴酸锂全电池并对其进行电化学表征，均表明 CH_3COOLi-Li 负极相比于纯 Li 负极，电池的循环稳定性能得到明显改善。CH_3COOLi-Li 负极的锂铜电池循环 100 圈后 Coulomb 效率仍稳定在 97%以上，组装的 CH_3COOLi-Li/$LiCoO_2$ 全电池循环 1 000 圈容量保持率高达 73.5%。

关键词：锂电池；金属锂负极；钝化膜；冰醋酸挥发气体；醋酸锂
中图分类号：O646；TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–1055–07
网络出版时间：2020–04–13



Lithium Metal Anode Modified by Lithium Acetate *In Situ* and Its Cycling Stability

CHEN Yuqi[1], *ZHAO Qiang*[1], *FENG Yuchuan*[2], *HE Hongcai*[1,2]
(1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;
2. Qingtao (Kunshan) Energy Development Co. Ltd., Qingtao Institute of New Energy Materials, Kunshan 215300, Jiangsu, China)

Abstract: Surface modification and protection of lithium metal are widely regarded as effective methods to improve lithium deposition behaviors as well as suppress lithium dendrites. In this paper, acetic acid gas was used to react with lithium metal to obtain CH_3COOLi-Li anode. A lithium acetate passivation film formed on the lithium surface could prevent lithium metal from further reacting with the electrolyte, thus inhibiting lithium dendrite growth during cycling. The lithium battery, lithium copper battery, and lithium cobaltate full battery were assembled for electrochemical characterization of a proposed modified metal anode. The results show that CH_3COOLi-Li anode has a better cycle stability performance than pure Li anode. The Coulomb efficiency of lithium copper battery with CH_3COOLi-Li anode after 100 cycles remains at 97%, and CH_3COOLi-Li/$LiCoO_2$ full battery has a capacity retention rate of 73.5% after 1 000 cycles.

Keywords: lithium battery; lithium metal anode; passivation film; acetic acid gas; lithium acetate

锂作为负极材料有着其他材料无法与之媲美的优势。金属锂密度非常小，仅为 0.534 g/cm^3，而且，金属锂的克容量高达 3 860 mA·h/g，是石墨负极(372 mA·h/g)的 10 倍，用金属锂作负极可以减小负极材料用量从而提高电池能量密度。另外，金属锂有着最低的电化学势(–3.04 V)，其对应的正极材料选择面更广泛，可以是常规的含锂正极材料，也可以是不含锂材料，例如锂硫电池和锂空气电池。基于以上优点，金属锂是最具有前景的高能锂离子电池负极材料[1–2]。然而金属锂负极存在一些很严重的问题阻碍它的实际应用，主要是安全性和稳定性。在锂电极循环过程中，锂负极表面容易形成和生长

收稿日期：2020–02–10。　修订日期：2020–02–27。
基金项目：姑苏创新创业人才计划(ZXL2016095，ZXT2018001)；昆山双创人才计划(KSRC201704)。
第一作者：陈昱锜(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：何泓材(1980—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–02–10.　**Revised date:** 2020–02–27.
First author: CHEN Yuqi (1995–), male, Master candidate.
E-mail: cyq15882243245@163.com
Correspondent author: HE Hongcai (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: hehc@uestc.edu.cn

锂枝晶，造成电池内部短路，导致电池局部过热燃烧甚至爆炸[3–4]。这主要是由于锂离子在锂负极表面沉积和溶解不均匀，使得电极表面不平整，导致局部电流不均匀，进而在沉积和溶解锂的过程中形成锂枝晶和“死锂”[5–7]。虽然在首次充放电过程中金属锂会与电解液反应，形成导离子而不导电子的固态电解质相(SEI)[8]，其阻止了金属锂负极与电解液的进一步反应，但是天然形成的 SEI 膜不均匀且易碎，在电池循环过程中锂负极表面持续生长的锂枝晶会刺穿已形成的 SEI 膜，使金属锂与电解液直接接触反应形成新的 SEI 膜。由于锂沉积和溶解的不均匀而产生的锂枝晶会继续刺破新的 SEI 膜，周而复始，导致 SEI 膜不断的破裂和修复，金属锂负极不断与电解液发生复反应，同时锂负极表面的锂枝晶持续生长，严重地影响了电池性能[9–10]。因此，对于锂负极存在的问题，在金属锂表面形成电化学性能稳定和机械性能好的 SEI 层是一种有效可行的方法。

在过去的 10 年中，研究人员付出了诸多努力致力于得到理想的 SEI 层。对于人造 SEI 膜主要可以分为 2 类：1) 在金属锂表面进行非原位处理得到的 SEI 层；2) 通过与金属锂进行原位反应得到的 SEI 层[11–12]。非原位处理主要是通过物理方法如溅射、涂覆等直接在负极上形成 SEI 保护层，例如通过原子层沉积(ALD)在锂表面上形成 Al_2O_3 保护层，能够防止锂金属被空气和电解液腐蚀[13]；在金属锂表面制备聚偏氟乙烯–六氟丙烯(PVDF-HFP)/ZnO 复合薄膜，不仅可以抑制锂枝晶的产生，还可以促进锂的均匀沉积[14]；具有纳米孔的聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜使用 HF 酸洗后，有良好的机械和化学稳定性并且能够促进锂离子传递，改善锂电池循环性能[15]。虽然这些方法可以形成优良的人工 SEI 层，但是其复杂的工艺限制了商业化的应用。相比于非原位处理得到 SEI 层，原位处理操作更简便，且不需要昂贵的设备。通入 N_2 与锂负极发生原位反应的方法能够在锂表面上形成 Li_3N 保护层，阻止了锂负极与电解液接触，而且可以促进锂离子的传递[16]。LiF 也是一种较为理想的人工 SEI 层，其容易通过原位反应得到并且可以有效阻止金属锂与电解液的副反应，通过在电解液中添加氟代碳酸乙烯酯(FEC)能够在充放电的过程中使 FEC 在锂负极表面分解为 LiF 和 $LiCO_3$，形成 LiF 钝化层，从而提高了锂负极的循环稳定性能[17]。研究表明，其他卤化锂盐形成的 SEI 层也能提高锂负极的稳定性能，卤化锂盐对于锂离子的扩散有较低的活化能势垒并且有助于锂离子的均匀扩散[18]。在电解液中添加 $MgCL_2$ 可以在锂表面生成 LiCl 和 Mg，能够促进锂离子的均匀沉积，抑制锂枝晶的生长[19]。对于天然形成的 SEI 层除了包括 $LiCO_3$、LiF 等无机层，还存在 *R*OLi 和 $ROCO_2Li$ 的有机组分(*R* 代表烷基)，有机层的保护机理较为复杂，组分也随溶剂改变[20–23]。目前已有部分有机 SEI 层的研究，在人工制备锂醇盐有机层的工作中发现，人工制备的锂醇盐 SEI 层有利于均匀表面电荷，并且能抑制锂负极与电解液的副反应[24]。可以看到通过原位反应的方法在锂负极表面形成人工有机 SEI 层，有利于均匀表面的电流，抑制锂枝晶生长，提高锂负极的循环稳定性能。

本工作使用醋酸挥发气与锂负极反应，在锂金属表面生成一层醋酸锂钝化膜。主要使用冰乙酸自然挥发与金属锂反应的方法，在金属锂表面形成醋酸锂钝化膜，通过控制反应的时间就可以控制其反应程度和膜的厚度。金属锂与醋酸发生的反应如式(1)所示：

$$2Li+2CH_3COOH\rightarrow 2CH_3COOLi+H_2 \quad (1)$$

该方法操作简便，无需昂贵的设备。通过组装对称锂电池、锂铜电池和钴酸锂全电池对其电化学性能和循环稳定性进行了探究，有望促进金属锂作为锂电池负极的应用。

1 实验

1.1 CH_3COOLi-Li 负极的制备

利用冰乙酸的强挥发性使 CH_3COOH 气体与锂片反应，该反应进行缓慢，并且可以通过控制挥发的冰乙酸与锂片反应的时间来控制锂片表面醋酸锂钝化层的厚度。在无水无氧的手套箱环境下将 5 mL 冰乙酸滴入小瓶(瓶口直径 16.00 mm)中，将锂片(直径 16.00 mm，厚度 0.45 mm)放在瓶口位置，使冰乙酸自然挥发，与瓶口的锂片朝向瓶口的一面发生反应，在锂片表面生成醋酸锂钝化膜。控制反应时间分别为 1、3、5、30 min，获得不同厚度醋酸锂钝化膜改性的 CH_3COOLi-Li 负极。

1.2 扣式电池的组装及测试

1.2.1 对称锂电池 用 CH_3COOLi-Li 负极和 Li 负极分别组装 CH_3COOLi-Li‖CH_3COOLi-Li 和 Li‖Li 对称电池，加入 0.2 mL 含 1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(物质的量比为 1:1)电解液，隔膜采用 Celgard2325，进行恒流充放电测试，充放电 2 h，用 1 和 3 mA/cm^2 电流密度对电池进行充放电，容量密度为 1 mA·h/cm^2。

1.2.2　锂铜电池　　用 CH_3COOLi-Li 负极、Li 负极和铜片(直径 12 mm)组装 CH_3COOLi-Li‖Cu 和 Li‖Cu 半电池，加入 0.2 mL 含 1 mol/L 二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)的 1,3-二氧戊环/乙二醇二甲醚(物质的量比为 1:1)电解液，隔膜采用 Celgard2325，进行恒流充放电测试，放电 1 h，充电至 1 V，充放电电流密度为 1 mA/cm^2，容量密度为 1 mA·h/cm^2。

1.2.3　钴酸锂全电池　　按质量比 90:5:5，称取钴酸锂、聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑，依次加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中(PVDF:NMP 的质量比为 1:35)，磁力搅拌 12 h 得到分散均匀的钴酸锂浆料，涂覆在铝箔上，后放入真空烘箱 80 ℃烘 12 h，活性主材的载量为 2.5 mg/cm^2，将得到的样品按所需尺寸冲片，得到直径为 12 mm 的钴酸锂正极片。用 CH_3COOLi-Li 负极、Li 负极和钴酸锂正极片组装 CH_3COOLi-Li‖$LiCoO_2$ 和 Li‖$LiCoO_2$ 电池，加入 0.2 mL 含 1 mol/L $LiPF_6$ 的 EC/DMC(物质的量比为 1:1)电解液，隔膜采用 Celgard2325，进行恒流充放电测试，充放电倍率 0.5 C。

1.3　CH3COOLi-Li 负极结构表征与电化学测试

采用 FEI 公司 Inspect F 型扫描电子显微镜(SEM)对 CH_3COOLi-Li 负极表面和循环后 CH_3COOLi-Li 负极表面形貌进行表征。采用上海辰华电化学工作站 CHI660E 型测试电池循环前后的交流阻抗以及电化学窗口。采用深圳新威 CT-400 型电池测试系统测试对锂电池、锂铜电池、钴酸锂全电池的循环性能、倍率性能。

2　结果与讨论

2.1　CH_3COOLi-Li 负极形貌表征

图 1 为利用挥发的醋酸气体和锂片反应不同时间后锂片的表面形貌。从图 1a~图 1d 可见，锂片在 CH_3COOH 气氛中会慢慢变灰色，随着处理时间的增长，锂片表面的颜色逐渐加深，其反应进行的更完全。采用 SEM 观察 CH_3COOLi-Li 的微观表面形貌，如图 1e 和图 1f 所示，锂片表面反应生成的醋酸锂钝化膜呈块状，且表面较为平整。

2.2　CH_3COOLi-Li 负极电化学性能表征

2.2.1　对锂电池　　组装 CH_3COOLi-Li‖CH_3COOLi-Li 和 Li‖Li 对称电池进行充放电测试，CH_3COOLi-Li 负极选用反应时间为 1 min 的样品组，测试结果如图 2 所示。图 2a 为充放电电流密度为 1 mA/cm^2 时的循环电压图，纯 Li 负极的极化电压在循环至 200 h 开始逐渐增大，约 330 h 极化电压出现

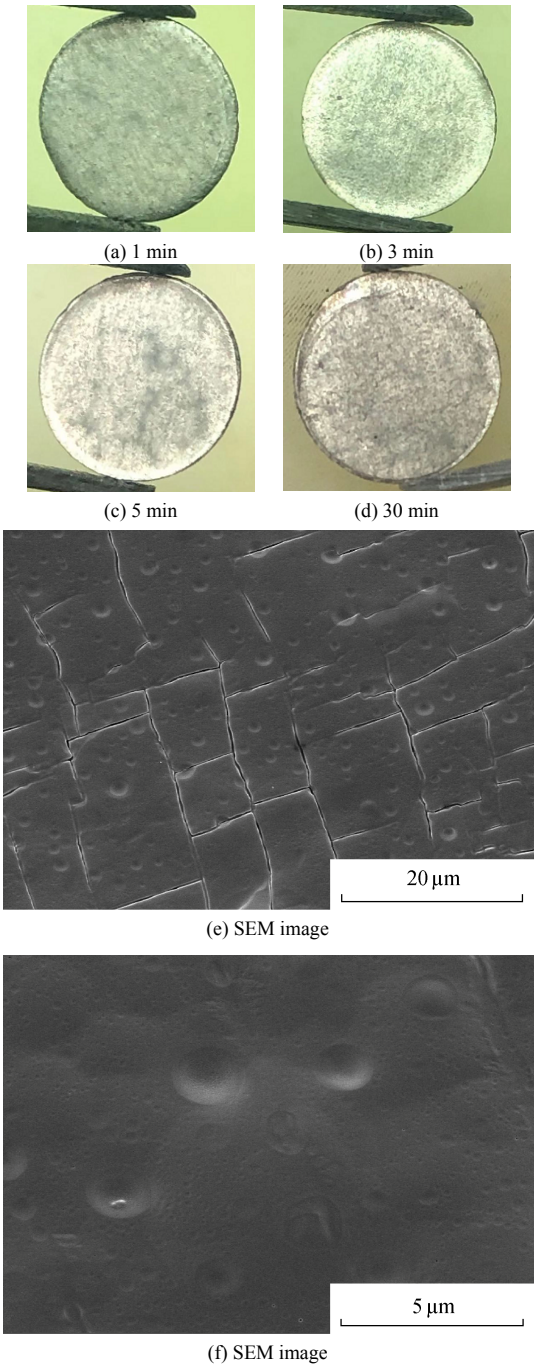
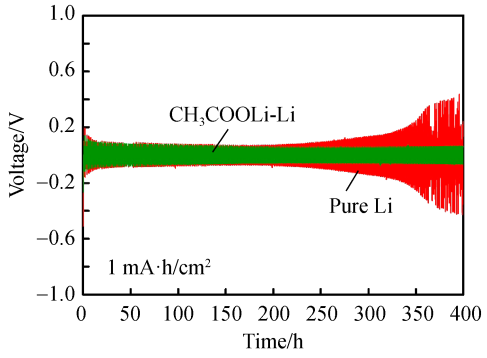


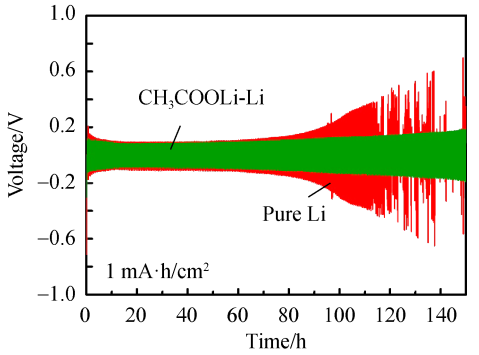
图 1　不同反应时间处理后的锂片和醋酸气体反应 1 min 后锂片表面的 SEM 照片

Fig. 1　Lithium tablet treated with different reaction times and SEM images of the surface of the lithium tablet after 1 min reaction with acetic acid gas

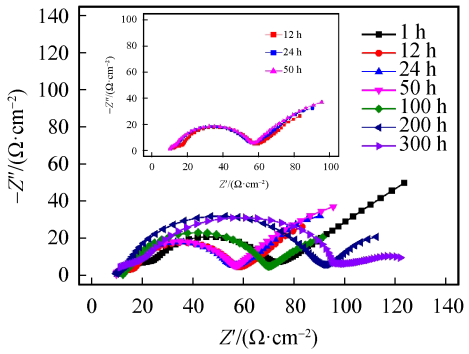
陡增的现象，锂枝晶的不断生长导致了极化电压的增大，在循环 330 h 出现极化电压骤增说明此时锂枝晶已经严重影响对锂电池的循环性能，而在 378 h 极化电压降到 38 mV 是由于锂枝晶已经刺破隔膜造成电池短路。相比于此，CH_3COOLi-Li 负极在循环过程中有更小更稳定的极化电压，在循环 400 h 内



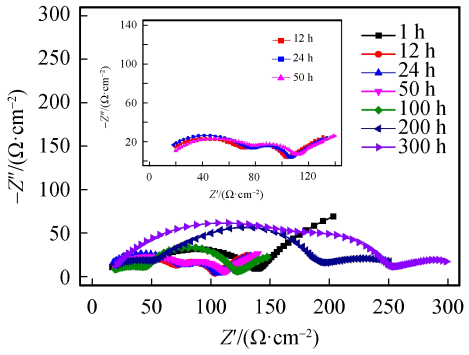
(a) Cycling performance curves at a current density of 1 mA/cm^2



(b) Cycling performance curves at a current density of 3 mA/cm^2



(c) AC impedance diagram of CH_3COOLi-Li anode



(d) AC impedance diagram of pure Li anode

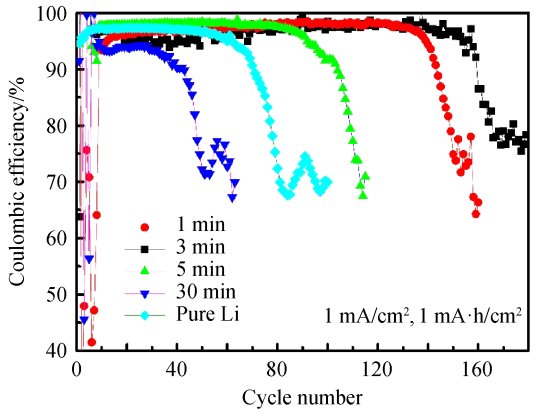
图 2 在不同电流密度下 CH_3COOLi-Li 负极和 pure Li 负极组装的对锂电池循环测试结果和 1 mA/cm^2 的电流密度下对称电池循环不同时间时的交流阻抗谱

Fig. 2 Cycling test results of lithium batteries assembled with CH_3COOLi-Li anode and pure Li anode at different current densities and alternating current (AC) impedance diagram of the symmetrical batteries cycling for different time at a current density of 1 mA/cm^2

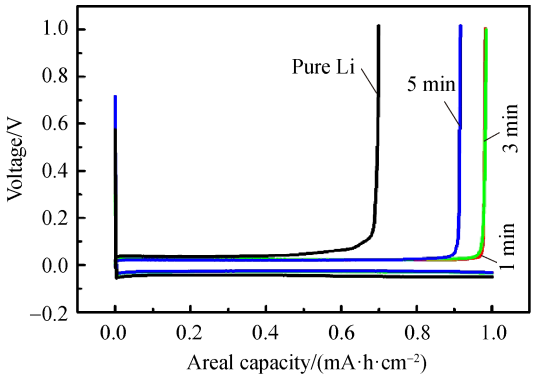
极化电压增长缓慢，循环 350 h 时其极化电压只有 70 mV，这说明醋酸锂钝化膜可以阻止锂枝晶增长，提高锂负极的循环稳定性。图 2b 为充放电电流密度为 3 mA/cm^2 时的循环电压图，CH3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极的极化电压更大，纯 Li 负极循环 90 h 极化电压开始增大，而 CH3COOLi-Li 负极的极化电压在循环过程中较为稳定。CH3COOLi-Li 负极在高倍率循环时表现出更好的稳定性能，这与醋酸锂钝化膜的保护紧密相关，钝化层避免了锂负极与电解液的副反应，同时在循环过程中能均匀锂负极表面的电流。

图 2c 和图 2d 为 1 mA/cm^2 电流密度时对锂电池在循环不同时间的交流阻抗谱。从图 2c 和图 2d 可见，对电池阻抗呈现先减小后增大的趋势，开始循环时阻抗逐渐减小，可以解释为电池存在一个电解液浸润正负极的过程，而后，阻抗增大是由于锂枝晶不断地增长，影响了锂离子的传递。循环前 50 h 纯 Li 负极的阻抗稳定在 110 Ω，CH_3COOLi-Li 负极的阻抗只有 60 Ω，在循环稳定时，CH_3COOLi-Li 负极的阻抗比纯 Li 负极小。在之后的循环中纯 Li 负极阻抗开始增大，循环到 300 h 时阻抗已经增大到 250 Ω，而 CH_3COOLi-Li 负极的阻抗增长缓慢，循环到 300 h 时阻抗只有 99 Ω。该结果与电池循环数据相对应，CH_3COOLi-Li 负极在长循环过程中阻抗变化较小，有更好的稳定性。

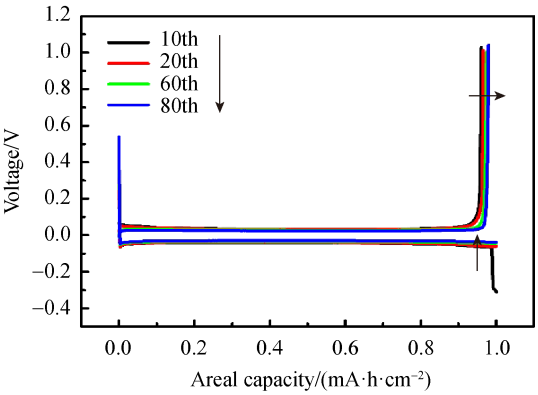
2.2.2 锂铜电池 通过锂铜电池对 CH_3COOLi-Li 负极的锂沉积和溶解过程，探究负极材料的 Coulomb 效率和循环稳定性。图 3 为不同反应时间的 CH_3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极组装锂铜电池的循环测试结果，充放电电流密度为 1 mA/cm^2。图 3a 为不同反应时间得到的 CH_3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极所对应电池的循环效率图。从图 3a 可见，在循环 100 圈后反应时间为 1 和 3 min 的 CH_3COOLi-Li 负极 Coulomb 效率仍然没有衰减，稳定在约 97%，其循环稳定性能相比于其他样品组较优异。反应时间为 5 min 的 CH_3COOLi-Li 负极 Coulomb 效率在 100 圈时开始衰减，但是相比于纯 Li 负极仍然有所改进。而纯 Li 负极在循环 70 圈时 Coulomb 效率迅速下降，在 77 圈时 Coulomb 效率降到 80%以下，这可能是由于经过长时间的循环后金属锂负极的枝晶在不断生长，表面沉积的锂逐渐变为疏松的死 Li，阻碍了锂的溶解和沉积，严重影响了电池性能，而 CH_3COOLi-Li 负极因为表面存在醋酸锂钝化膜，阻止了金属锂与电解液直接接触，在充放电过程中使



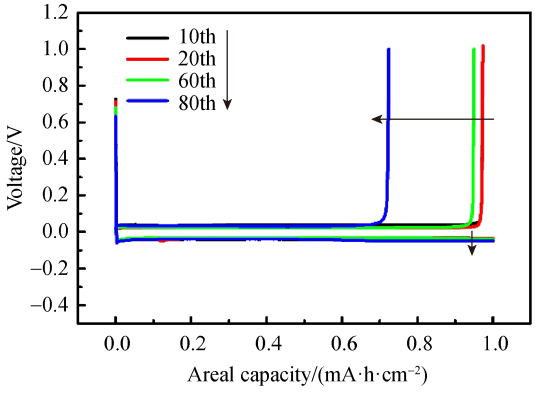
(a) Cycling performance diagram of the CH_3COOLi-Li anodes



(b) Charge and discharge curves of the 100th cycle



(c) Charge–discharge curves of CH_3COOLi-Li anodes at different cycles



(d) Charge–discharge curves of pure Li anodes at different cycles

图 3　CH_3COOLi-Li 负极组装的锂铜电池测试结果

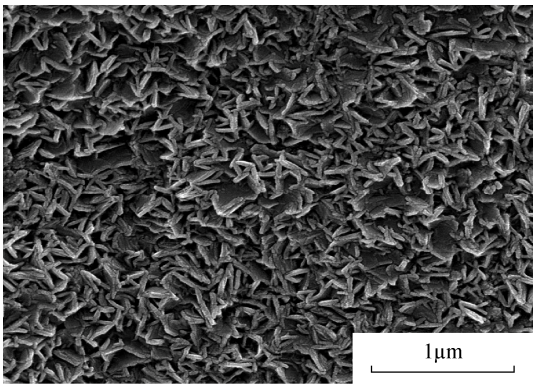
Fig. 3　Test results of the lithium copper batteries assembled with CH_3COOLi-Li anodes

金属锂负极表面电流均匀，在一定程度上抑制了锂枝晶的产生，从而提高了其循环稳定性。对于反应时间为 30 min 的 CH_3COOLi-Li 负极，其 Coulomb 效率衰减明显，这可能是由于其反应时间过长，生成的醋酸锂钝化膜较厚，阻碍了锂离子和电子的传递，影响了所对应电池的电化学性能。

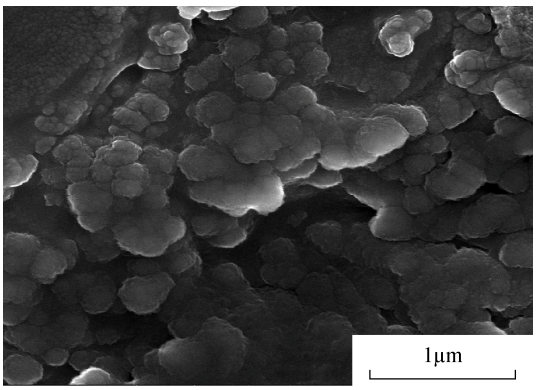
锂铜电池极化电压为充放电平台的差值电压，极化电压越小，意味着电池在沉积和溶解锂的过程中越稳定。图 3b 是不同反应时间的 CH_3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极在第 100 圈的充放电曲线，同样可以看出 1 和 3 min 的样品有更高的 Coulomb 效率，同时相比于纯 Li 负极，CH_3COOLi-Li 负极有更低的极化电压。纯 Li 负极在循环 100 圈时极化电压大约为 78 mV，CH_3COOLi-Li 负极在循环 100 圈时极化电压大约为 50 mV，处理后的样品在循环 100 圈时有更低的极化电压，该负极更加稳定。图 3c 和图 3d 为反应时间为 1 min 的 CH_3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极分别在第 10 圈、第 20 圈、第 60 圈和第 80 圈的充放电曲线。在前 10 圈循环时 CH_3COOLi-Li 负极存在一个形成 SEI 膜的复杂过程，因而其开始时极化电压较大，后续循环中不断变小，趋于稳定，循环 80 圈后 CH_3COOLi-Li 负极的极化电压稳定在约 50 mV，CH_3COOLi-Li 负极表现出良好的稳定性。而纯 Li 负极，循环第 60 圈时极化电压为 53 mV，循环第 80 圈时极化电压增大到 69 mV，极化电压的增大与 60 圈时 Coulomb 效率开始降低的现象相对应，这代表着纯 Li 负极的不稳定性，在 80 圈时锂负极表面的锂枝晶可能已严重阻碍了锂的沉积和溶解过程。

为了进一步探究锂负极 Coulomb 效率衰减的原因，对循环 80 圈的锂铜电池进行拆解，对循环后的锂负极进行 SEM 表征。图 4a 和图 4b 分别为 CH_3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极的锂铜电池在循环 80 圈时锂负极的 SEM 照片。循环 80 圈后纯 Li 负极表面已经生长了一层棒状的死锂，其附着在锂片表面阻碍了锂的进一步沉积和溶解，因而表现出 Coulomb 效率低，电池“死亡”。相比之下，CH_3COOLi-Li 负极表面沉积了颗粒状的锂，其表面较为平整，没有形成明显的锂枝晶和死锂。

2.2.3　钴酸锂全电池　　为了进一步考察 CH_3COOLi-Li 负极的循环稳定性，以钴酸锂为正极，组装了全电池。图 5 为不同反应时间的 CH_3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极的全电池循环测试图，倍率为 0.5 C。图 5a 为原位反应不同时间得到的 CH_3COOLi-Li 负极



(a) Pure Li anode

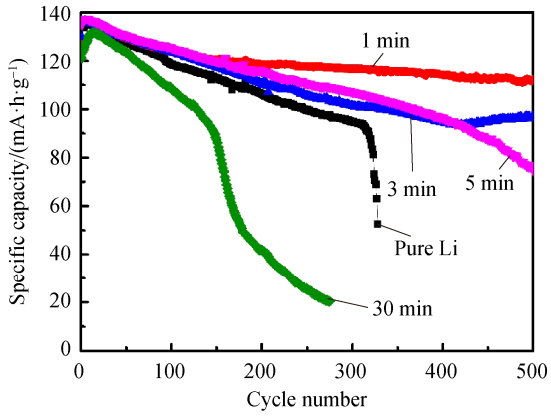


(b) CH_3COOLi-Li anode

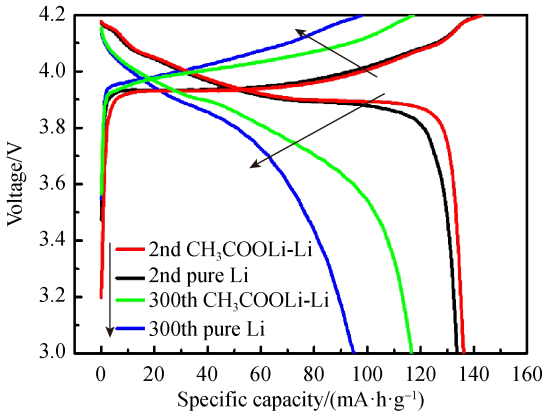
图 4 锂铜电池循环 80 圈时负极材料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the anode material in lithium copper battery after 80 cycles

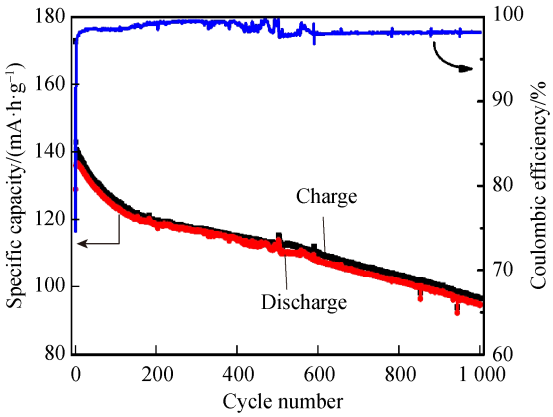
和纯 Li 负极的全电池循环性能，纯 Li 负极组装的钴酸锂电池首次放电容量为 128.24 mA·h/g，反应时间为 1 min 的 CH_3COOLi-Li 负极组装的钴酸锂电池首次放电容量为 128.99 mA·h/g，其相差较小，这说明原位反应生成的醋酸锂钝化膜对沉积和溶解锂离子的影响较小。从 320 圈开始，纯 Li 负极的电池容量迅速衰减，这说明在循环过程中不断生长的锂枝晶已经达到严重阻碍电池充放电循环的程度；而对于原位反应得到的 CH_3COOLi-Li 负极并未出现电池容量骤降的现象，循环较为稳定。对于不同的原位反应时间，经过 500 圈循环后，用反应时间为 1 min 的 CH_3COOLi-Li 负极的电池放电比容量为 112.21 mA·h/g，其容量保持率为 87.0%。用反应时间为 3 min 的 CH_3COOLi-Li 负极的电池容量为 96.68 mA·h/g，容量放电比保持率为 74.6%。用反应时间为 5 min 的 CH_3COOLi-Li 负极的电池放电比容量为 74.03 mA·h/g，容量保持率为 54.8%。而用反应时间为 30 min 的 CH_3COOLi-Li 负极的电池经过 200 圈循环后放电比容量只有 41.84 mA·h/g，容量保持率仅有 34.5%。随着反应时间的增长，对应电池的容量发挥降低，循环稳定性能下降，这可能是由于反应时间的增加导致金属锂表面生成的钝化膜增厚，影响了锂离子和电子的传递，因而影响了电池性能。反应时间为 30 min 的 CH_3COOLi-Li 负极电池容量迅速下降说明了该条件下生成的钝化膜较厚，已经严重阻碍了电池的循环。因此反应时间为 1 min 的 CH_3COOLi-Li 负极改性效果最好，有更好的电化学性能。



(a) Cycle performance of the full batteries



(b) Charging and discharging curves



(c) Long-cycle performance of the CH_3COOLi-Li anode with a reaction time of 1 min

图 5 CH_3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极的钴酸锂全电池电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of lithium cobalt full batteries with CH_3COOLi-Li anode and pure Li anode

图 5b 为反应时间为 1 min 的 CH_3COOLi-Li 负极和纯 Li 负极在循环第 2 圈和第 300 圈的充放电曲线。在第 2 圈，从两者的充放电曲线可见，2 个电池的充电容量、放电容量以及放电均值电压都没有明显差异。循环 300 圈后，用纯 Li 负极的电池放电比容量为 94.92 mA·h/g，容量保持率只有 74.0%，而用反应时间为 1 min 的 CH_3COOLi-Li 负极的电池容量为 116.63 mA·h/g，容量保持率为 90.4%。这说明处理之后的 CH_3COOLi-Li 负极的循环性能得到明显改善，其原因是表面的醋酸锂钝化膜大大减缓了 Li 负极与电解液之间的反应，均匀了锂负极表面的充放电电流，从而抑制了锂枝晶的生长。图 5c 为原位反应时间为 1 min 的 CH_3COOLi-Li 负极组装的钴酸锂电池循环性能，循环 1 000 圈放电比容量为 94.79 mA·h/g，容量保持率仍有 73.5%，同时 Coulomb 效率稳定在 98%以上，表明 CH_3COOLi-Li 负极具有非常优异的循环稳定性。

3　结论

用金属锂与醋酸挥发气体原位反应的方法制备了 CH_3COOLi 钝化的 Li 金属负极，随着反应时间的增加，反应程度加剧，形成更厚的醋酸锂钝化膜，其中，原位反应时间为 1 min 时得到的 CH_3COOLi-Li 负极具有更好的电化学性能。所制备的 CH_3COOLi-Li 负极组装的对锂电池相比于纯 Li 负极的循环性能有显著改善，在 1 mA/cm^2 的电流密度下循环 400 h 其极化电压几乎不变。在锂铜电池中，CH_3COOLi-Li 负极也表现出更优异的循环性能和更高的 Coulomb 效率。同时，采用 CH_3COOLi-Li 负极较好的改进了钴酸锂全电池循环性能，循环 1 000 圈放电比容量为 94.79 mA·h/g，容量保持率仍有 73.5%。上述结果表明，金属锂与醋酸挥发气体原位反应生成的表层醋酸锂有效的抑制了金属锂负极表面锂枝晶的生长，显著改善了金属锂负极电池的循环稳定性。

参考文献:

[1] LIN D, LIU Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nat Nanotechnol, 2017, 12: 194–206.

[2] XU W, WANG J, DING F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7: 513−537.

[3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414: 359−367.

[4] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chem Mater, 2010, 22: 587−603.

[5] CAO R, XU W, LV D, et al. Anodes for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(16): 1402273–23.

[6] GUO Y, LI H, ZHAI T. Reviving lithium-metal anodes for next-generation high-energy batteries[J]. Adv Mater, 2017, 29: 1700007.

[7] WOOD K N, KAZYAK E, CHADWICK A F, et al. Dendrites and pits: Untangling the complex behavior of lithium metal anodes through operando video microscopy[J]. ACS Cent Sci, 2016, 2: 790−801.

[8] TIKEKAR M D, CHOUDHURY S, TU Z, et al. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries[J]. Nat Energy, 2016, 1(9): 16114.

[9] ZHENG X Q, ZHANG X B, ZHANG Q. Energy storage: Advances in interfaces between Li metal anode and electrolyte[J]. Adv Mater Interfaces, 2018, 5, 1701097.

[10] ZHANG S S. Problem, status, and possible solutions for lithium metal anode of rechargeable batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2018, 1(3): 910–920.

[11] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review[J]. Chem Rev, 2017: 117(15): 10403–10473.

[12] 温兆银, 靳俊, 谷穗, 等. 锂硫电池中的表面修饰[J]. 硅酸盐学报, 2017(10): 1367–1381.
WEN Zhaoyin, JIN Jun, GU Sui, et al. J Chin Ceram Soc, 2017(10): 1367–1381.

[13] KOZEN A C, LIN C F, PEARSE A J, et al. Next-generation lithium metal anode engineering *via* atomic layer deposition[J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 5884–5892.

[14] HE Y T, ZHANG Y H, LI X F, et al. A novel ZnO-based inorganic/organic bilayer with low resistance for Li metal protection[J]. Energy Storage Mater, 2018, 14: 392–401.

[15] ZHU B, JIN Y, HU X Z, et al. Poly(dimethylsiloxane) thin film as a stable interfacial layer for high-performance lithium-metal battery anodes[J]. Adv Mater, 2016, 29(2): 1603755.

[16] MA G, WEN Z, WU M, et al. A lithium anode protection guided highly-stable lithium-sulfur battery[J]. Chem Commun, 2014, 50(91): 14209–14212.

[17] LIU Q C, XU J J, YUAN S, et al. Artificial Protection film on lithium metal anode toward long-cycle-life lithium-oxygen batteries[J]. Adv Mater, 2015, 27(35): 5241–5247.

[18] LU Y, TU Z, ARCHER L A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes[J]. Nat Mater, 2014, 13(10): 961–969.

[19] OUYANG Y, GUO Y P, LI D, et al. Single Additive with dual functional-ions for stabilizing lithium anodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(12): 11360–11368.

[20] AURBACH D, WEISSMAN I, ZABAN A, et al. Correlation between surface chemistry, morphology, cycling efficiency and interfacial properties of Li electrodes in solutions containing different Li salts[J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(1): 51–71.

[21] AURBACH D, WEISSMAN I, ZABAN A. The surface chemistry of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions[J], J Electrochem Soc, 1994, 141: L1–L3.

[22] AURBACH D. The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142 (9): 2873–2882.

[23] LI Y, YANG Z, WU Z, et al. The effects of lithium salt and solvent on lithium metal anode performance[J]. Solid State Ionics, 2018, 324: 144–149.

[24] DANMIAO K, NOAM H, JOONHO K, et al. Rearrange SEI with artificial organic layer for stable lithium metal anode[J]. Energy Storage Mater, 2020, 24: 618–625.