



## 实用化条件下金属锂负极失效的研究

王鑫萌 石鹏 张学强 陈爱兵 张强

### Failure mechanism of lithium metal anode under practical conditions

Wang Xin-Meng Shi Peng Zhang Xue-Qiang Chen Ai-Bing Zhang Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 228501 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200906

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200906>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 122型铁基超导导线带材实用化研究进展

Recent progress of 122-type iron-based superconducting wires and tapes

物理学报. 2018, 67(20): 207402 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181256>

#### 纳米氧化锡负极材料锂化反应机理的原位透射电镜研究

*In situ* observation of lithiation mechanism of SnO<sub>2</sub> nanoparticles

物理学报. 2019, 68(15): 158201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190431>

#### Li离子电池负极材料石墨炔在B, N掺杂调控下的储Li性能优化

Optimized Li storage performance of B, N doped graphyne as Li-ion battery anode materials

物理学报. 2019, 68(21): 213601 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191161>

#### 微重力条件下Cu-Zr共晶合金的液固相变研究

Liquid-solid phase transition of Cu-Zr eutectic alloy under microgravity condition

物理学报. 2017, 66(6): 068101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.068101>

#### 锂电池失效分析与研究进展

Progress on the failure analysis of lithium battery

物理学报. 2018, 67(12): 128501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180757>

专题：固态电池中的物理问题

## 实用化条件下金属锂负极失效的研究\*

王鑫萌<sup>1)2)</sup> 石鹏<sup>2)</sup> 张学强<sup>2)</sup> 陈爱兵<sup>1)†</sup> 张强<sup>2)‡</sup>

1) (河北科技大学化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

2) (清华大学化学工程系, 北京 100084)

(2020年6月14日收到; 2020年7月15日收到修改稿)

金属锂因其高理论比容量和低电极电势, 被视为下一代高比能二次电池理想的负极材料之一. 然而, 其表面不稳定的固液界面膜及不均匀锂沉积等问题严重限制着其实际应用. 目前, 金属锂负极的研究大多采用温和的实验条件, 这对于理解负极表界面的物理化学性质和揭示锂沉积规律等基础研究具有重要意义. 但是, 超薄锂负极 ( $< 50 \mu\text{m}$ ), 低负极/正极面容量比 ( $< 3.0$ ), 低电解液量 ( $< 3.0 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$ ) 等实用化条件是实现高比能金属锂电池 ( $> 350 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 的前提. 本文对金属锂负极在温和及实用化条件下的循环稳定性和负极表面形貌等进行比较, 分析造成差异的原因, 揭示金属锂负极在实用化条件下面临的挑战, 并提出潜在的实用化金属锂负极的研究策略, 以望促进高比能金属锂电池的发展.

**关键词:** 金属锂负极, 固液界面膜, 二次电池, 实用化条件**PACS:** 85.40.Qx, 82.47.Aa, 88.05.Hj**DOI:** 10.7498/aps.69.20200906

## 1 引言

随着可再生能源的发展, 清洁、便携、可持续的生产、生活方式成为社会共同的追求, 人们对于具有更高能量密度的便携式电子产品、电动汽车、智能电网和储能电站等的需求更加迫切. 当下, 以石墨为负极的锂离子电池是高比能便携式储能设备的主力军. 然而, 受制于石墨负极的理论比容量 ( $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和工艺条件等, 目前锂离子电池的能量密度 ( $260\text{--}300 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 上升缓慢, 逐渐无法满足人们日益增长的需要<sup>[1-5]</sup>. 金属锂具有极低的电极电势 ( $-3.04 \text{ V}$ , 相对于标准氢电极) 和超高的理论比容量 ( $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 被认为是下一代高比能二次电池的理想负极材料之一<sup>[6,7]</sup>. 但是, 金属锂化学性质活泼, 易与电解液反应并在其表面生

成固液界面膜. 固液界面膜的不稳定性及其诱发的不均匀锂沉积等问题导致金属锂负极循环稳定性差, 并可能引发安全隐患, 严重阻碍着金属锂电池的实用化发展<sup>[8-11]</sup>.

为解决上述问题, 前人进行了大量研究工作, 如调控电解液中锂离子的溶剂化<sup>[12-19]</sup>, 设计人工界面层<sup>[20-27]</sup>, 构筑三维复合负极<sup>[28-35]</sup>, 应用准固态<sup>[36-40]</sup>和固态电解质<sup>[41-47]</sup>等. 这些研究既涉及固液界面膜形成机制和金属锂沉积规律等基础层面, 也包含策略优化和材料体系创新等面向实用化的应用层面, 对于加深对金属锂负极的认识具有重要意义, 同时也为实用化金属锂负极的发展奠定了基础.

然而, 以上工作主要采用温和的实验条件以研究和评测金属锂负极, 如厚锂负极 ( $> 200 \mu\text{m}$ )、高负极/正极面容量比 ( $N/P > 10.0$ )、高电解液量 ( $> 30.0 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$ ) 等. 但高比能金属锂电池的实现要

\* 国家重点研发计划项目 (批准号: 2016YFA0202500, 2016YFA0200102)、国家自然科学基金 (批准号: 21676160)、国家杰出青年科学基金 (批准号: 21825501)、国家自然科学基金地区联合基金项目 (批准号: U1801257) 和清华大学自主科研基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chen\_ab@163.com

‡ 通信作者. E-mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

基于实用化条件,如超薄锂负极( $< 50 \mu\text{m}$ )、低N/P比( $< 3.0$ )、低电解液量( $< 3.0 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$ )等. 现有的一些策略在温和条件下可以提升金属锂电池的循环性能,但其结果一般难以在实用化条件下的电池中完全复现<sup>[48]</sup>. 因此,为了实现稳定循环的高比能金属锂二次电池,需要深入认识温和以及实用化条件下金属锂负极的差异,并分析差异产生的原因,进而为实用化金属锂负极的发展提供参考.

本文详细探究了金属锂厚度、N/P比、电解液量及循环倍率等条件对金属锂负极循环性能、极化电压和表面形貌的影响,着重分析了差异产生的原因. 在实用化条件下,应用超薄锂负极和低N/P比时,活性锂极大减少,金属锂负极的利用深度(即参与充放电的锂与负极所有活性锂的比例)大幅提高,愈加不均匀的沉积锂和巨大的体积形变加剧了固液界面膜的破坏和再生;少量电解液的快速耗尽和大量死锂的急剧生成使得电池极化迅速增加. 在高循环倍率条件下,金属锂表面电化学反应加快,不均匀锂沉积与电解液的消耗加剧,导致锂利用率(脱出锂量/沉积锂量)进一步降低,电池加速失效. 而在温和条件下,应用厚锂负极和高N/P比时,电池的循环容量小、利用深度低,固液界面膜破坏程度小,在电解液严重过量的条件下,极化电压增加较小,电池循环稳定. 本文揭示了金属锂负极在实用化条件下面临的挑战,以望促进高能量密度金属锂电池的发展.

## 2 实验部分

### 2.1 材料制备

金属锂购自天津中能锂业有限公司. 正极极片(镍钴锰酸锂,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ , NCM523)购自广东烛光新能源科技有限公司. 六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ,  $> 99.9\%$ )购自苏州多多化学科技有限公司. 氟代碳酸乙烯酯(FEC, 98%)和碳酸二甲酯(DMC, 99%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司. 聚丙烯(PP)隔膜型号为Celgard 2400. 所有的材料都置于水氧值均低于0.1 ppm的氩气环境的手套箱中,并于其中进行电池组装、电解液配制和表征测试样品制备.

### 2.2 电池测试

以金属锂为负极, NCM523为正极(Li | NCM 523)的全电池组装为CR2032型纽扣电池,并在蓝

电充放电测试仪(武汉蓝电电子股份有限公司)上进行充放电性能测试. 金属锂负极厚度、正极面容量及电解液添加量见下面文中说明.

实验中所采用的电解液体系为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ 溶解于FEC/DMC溶剂中(FEC/DMC体积比为1:4). 该电解液组成简单并可显著提升锂负极的循环性能,更能突出金属锂负极在温和及实用化条件下的区别.

电池测试电压范围为2.8—4.3 V,在0.1 C ( $1 \text{ C} = 180 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ )下预循环2圈后以0.4 C进行循环(在探究倍率影响的实验中,部分电池在0.2 C条件下进行循环).

### 2.3 材料表征

在5.0 kV下使用扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社, JEOL)对负极表面的沉积形貌进行表征. 表征前用DMC纯溶剂对金属锂负极表面进行冲洗,之后将其置于手套箱内晾干. 在转移到SEM的腔室过程中,样品置于充满氩气的盒子中,避免与空气的接触.

## 3 结果与讨论

温和条件和实用化条件的区别主要体现在金属锂负极厚度、N/P比、电解液量及循环倍率等方面. 前三者是影响金属锂电池能量密度的主要因素,高倍率是为了满足电池快速充电的基本要求. 下面将从这4个方面详细分析.

### 3.1 金属锂负极厚度

金属锂作为电池的负极材料,直接影响着电池的循环性能. 过量的金属锂可显著提升电池循环性能,但会导致电池能量密度下降,尤其是体积能量密度,同时也会增加电池的安全风险,与实用化金属锂电池的要求不符<sup>[49]</sup>. 目前,大多数纽扣电池中采用厚锂负极( $> 200 \mu\text{m}$ ,  $40 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). 对于实用化金属锂电池,采用超薄锂负极( $< 50 \mu\text{m}$ ,  $10 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ )才有望获得高能量密度的新体系电池. 因此,分析锂负极厚度对电池循环性能的影响,解析薄锂条件下电池失效原因非常重要.

本文分别采用33, 50, 600  $\mu\text{m}$ 金属锂作为电池负极以探究锂负极厚度对电池循环的影响(图1(a)). 在电池其他参数一致的情况下,电池循环性能随着

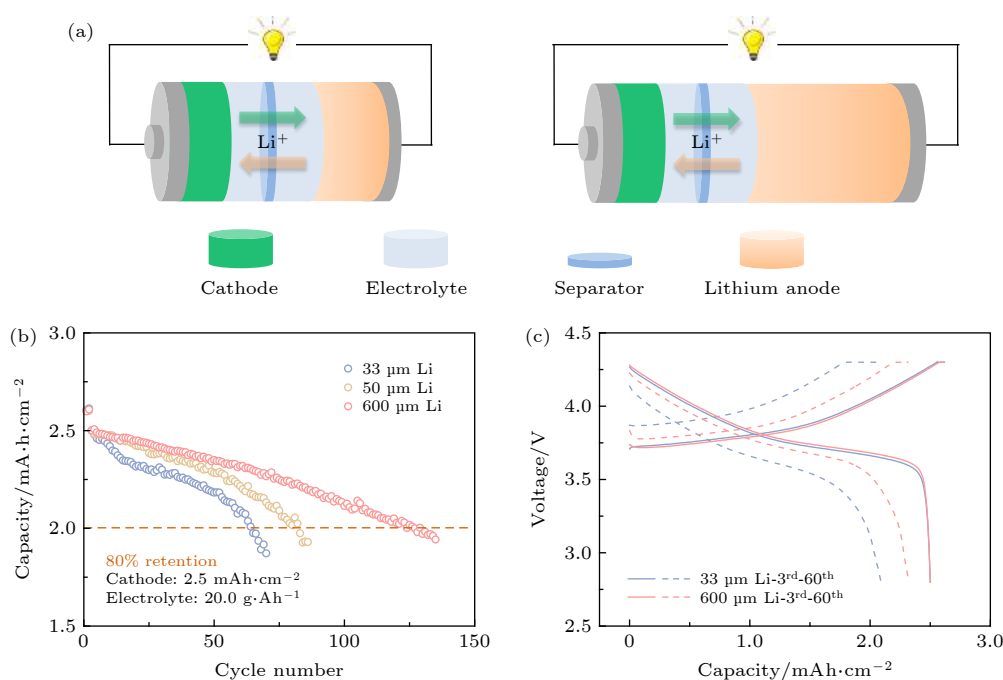


图1 金属锂负极厚度对电池循环的影响 (a) 不同锂负极厚度条件下电池结构示意图; (b) Li | NCM523 全电池的循环性能; (c) Li | NCM523 全电池第3圈和第60圈对应的充放电曲线

Fig. 1. The effect of the thickness of Li metal anode on the cycling of batteries: (a) The schematics of batteries with Li metal anode in different thicknesses; (b) the cycling performance of Li | NCM523 batteries; (c) the corresponding charge and discharge curves of Li | NCM523 batteries at the 3<sup>rd</sup> and 60<sup>th</sup> cycle.

金属锂负极厚度的降低显著下降, 600  $\mu\text{m}$  锂负极可稳定循环 130 圈, 50  $\mu\text{m}$  锂负极可稳定循环 82 圈, 33  $\mu\text{m}$  锂负极仅循环 65 圈 (以初始容量的 80% 保持率为基准, 下同, 图 1(b)). 随循环进行, 应用 33  $\mu\text{m}$  锂负极电池的极化电压增长迅速, 循环 60 圈后, 其放电中值电压比应用 600  $\mu\text{m}$  锂负极电池的放电中值电压低 68 mV (图 1(c)), 表明薄锂负极电池内阻增加迅速.

为了探究负极厚度对金属锂沉积行为的影响, 本文采用扫描电子显微镜 (SEM) 对循环后的金属锂表面形貌进行分析. 循环 5 次后, 薄锂表面有枝晶状沉积锂出现, 且金属锂部分粉化, 而厚锂表面沉积锂形貌平整光滑 (图 2(a) 和图 2(b)). 当循环容量增加到 3.0  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 薄锂表面沉积锂的枝晶行为明显, 而厚锂负极表面沉积锂仍然致密, 两者表现出的沉积形貌差异更加显著 (图 2 (c),(d)).

金属锂厚度不同造成的主要区别为活性锂的剩余量不同<sup>[49,50]</sup>. 在相同且过量的电解液和相同的循环容量条件下, 单次循环锂的利用率差别较小. 在超薄锂负极的活性锂耗尽时, 厚锂负极仍存在有大量活性锂. 因此, 超薄锂负极失效的主要原因为活性锂的耗尽, 而厚锂负极电池失效的主要原因是

死锂积累造成的电池极化增加. 另外, 在有限体积内, 电池施加在厚、薄锂负极表面的压力不同, 厚锂的应用使得施加在负极表面的压力增大. 近期研究表明, 增大电池施加在锂负极表面上的压力有助于锂的均匀沉积, 从而进一步提升电池循环性能<sup>[51,52]</sup>. 因此, 薄锂负极失效的真实原因不同于厚锂负极, 采用薄锂评测负极保护策略的可行性符合实用化金属锂电池的发展要求.

### 3.2 N/P 比

N/P 比是电池设计和能量密度计算中的一个重要的参数, 在金属锂电池中, N/P 比过大会损失电池的能量密度<sup>[53,54]</sup>. 本文设计 N/P 比分别为 1.6 (负极面容量为 6.6  $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 正极面容量为 4.0  $\text{mAh}/\text{cm}^2$ ) 和 120 (负极面容量为 120  $\text{mAh}/\text{cm}^2$ , 正极面容量为  $\text{mAh}/\text{cm}^2$ ) 两种构型的电池 (图 3(a)). 当 N/P 比由 120 缩减到 1.6 时, 电池的循环性能由稳定循环 350 圈锐减至 60 圈 (图 3(b)), 电池的循环性能与 N/P 比成正相关. 此外, 循环 50 圈后, 低 N/P 比电池的放电中值电压比高 N/P 比电池的放电中值电压低 290 mV (图 3(c)), 在低 N/P 比条件下, 电池内阻的增加更为迅速.

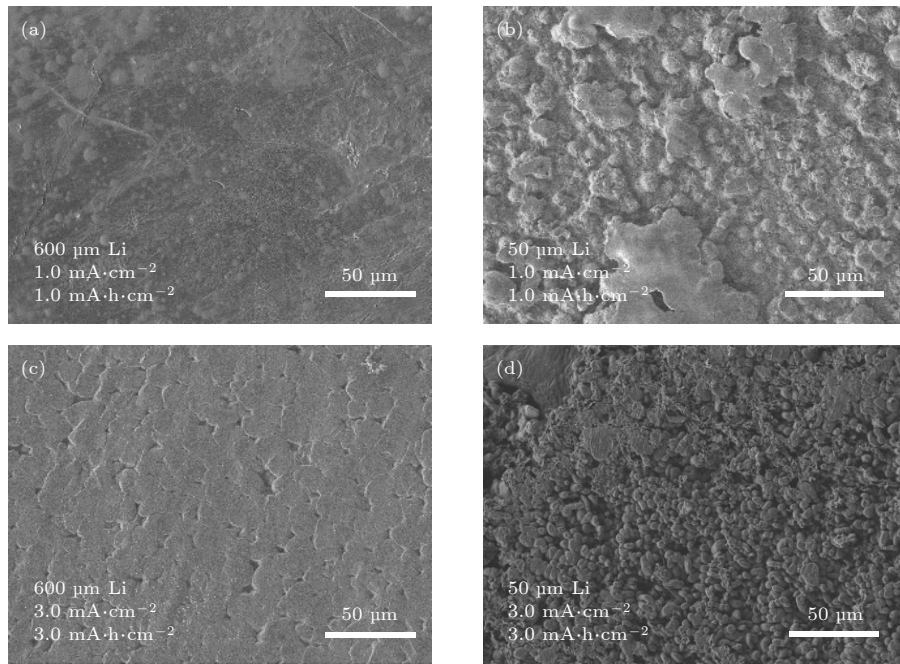


图 2 金属锂厚度对锂负极沉积形貌的影响 (a) 锂负极厚度为 600  $\mu\text{m}$ , 电流密度为  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 循环容量为  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌; (b) 锂负极厚度为 50  $\mu\text{m}$ , 电流密度为  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 循环容量为  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌; (c) 锂负极厚度为 600  $\mu\text{m}$ , 电流密度为  $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 循环容量为  $3.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌; (d) 锂负极厚度为 50  $\mu\text{m}$ , 电流密度为  $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 循环容量为  $3.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下, Li | Li 对称电池的沉积形貌

Fig. 2. The effect of the thickness of Li metal anode on the morphology of Li deposition: The morphology of the deposited Li in Li | Li symmetrical cells at (a, b) a current density of  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  and a capacity of  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ , and (c, d) a current density of  $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  and a capacity of  $3.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The thickness of the Li anode is 600  $\mu\text{m}$  in (a, c) and 50  $\mu\text{m}$  in (b, d).

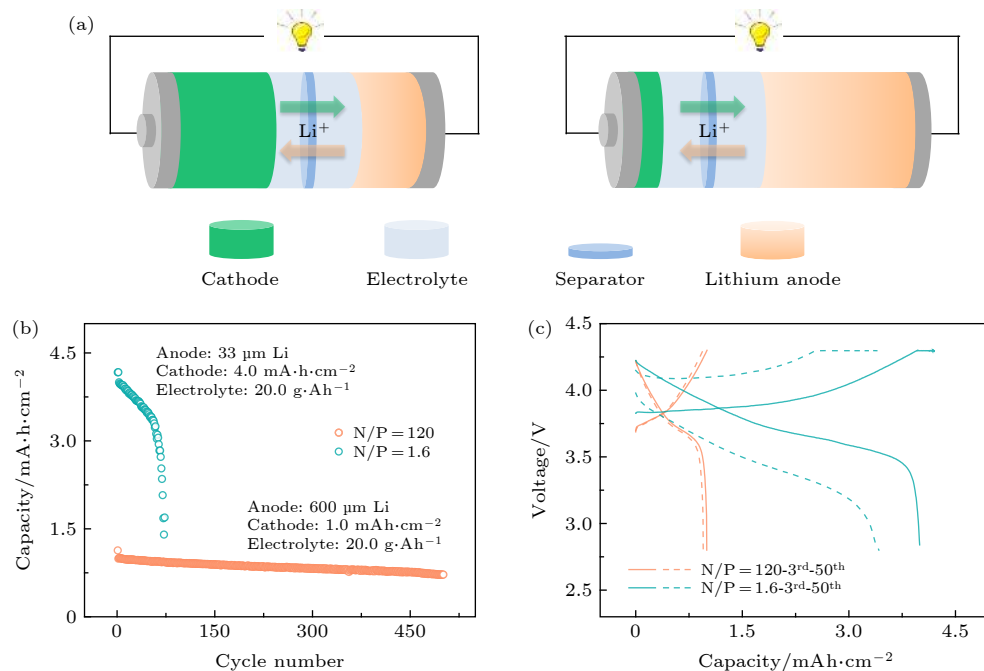


图 3 N/P 比对电池循环的影响 (a) 不同 N/P 比条件下的电池示意图; (b) Li | NCM523 全电池循环性能; (c) Li | NCM523 全电池第 3 圈和第 50 圈对应的充放电曲线

Fig. 3. The effect of the N/P ratio on the cycling of batteries: (a) The schematics of batteries with different N/P ratios; (b) the cycling performance of Li | NCM523 batteries; (c) the corresponding charge and discharge curves of Li | NCM523 batteries at the 3<sup>rd</sup> and 50<sup>th</sup> cycle.

因循环容量的巨大差异 (4.0 vs. 1.0 mAh/cm<sup>2</sup>), 在低 N/P 比下, 负极的利用深度为 61%, 远高于高 N/P 比电池负极 0.8% 的利用深度. 在高利用深度下, 金属锂负极承受着巨大的体积形变. 在此过程中, 固液界面膜不断破裂重组, 持续消耗电解液和活性锂. 此外, 高循环容量也会导致锂沉积的不均匀性加剧, 从而造成大量死锂累积, 因而极化电压迅速增长, 容量快速衰减.

综上所述, 厚锂负极及高 N/P 比条件下, 可参与循环的活性锂多, 金属锂利用深度低, 体积形变小, 枝晶行为弱, 金属锂保护策略在此条件下可有效地增加电池的循环稳定性. 然而, 这些策略难以在金属锂利用深度增加、体积形变加剧的苛刻条件下继续发挥原有的作用. 因此, 在薄锂负极及低 N/P 比条件下进行锂负极保护研究更具实用价值.

### 3.3 电解液量

电解液在电池中扮演着十分重要的角色, 其搭建了正负极之间的离子通路, 除此之外, 电解液与金属锂反应在锂表面分解形成的固液界面膜, 对锂沉积的均匀性具有显著调节作用 [55,56]. 在循环过程中, 伴随着金属锂沉积脱出, 负极持续的体积形变使固

液界面膜发生破裂, 裸露的金属锂与电解液接触形成新的固液界面膜, 不断消耗电解液 [8]. 为了排除或降低电解液消耗的影响, 电池测试过程中往往加入大量的电解液 (>30.0 g·Ah<sup>-1</sup>). 但电解液质量在电池总质量中的占比不容忽视, 为了实现高比能电池, 必须要对电解液量加以限制 (<3.0 g·Ah<sup>-1</sup>, 图 4(a)).

本文设置 3 个梯度来探究电解液量对电池循环影响. 由于纽扣电池存在大量的无效体积 (相比于软包电池而言, 纽扣电池内部空间利用率低, 存在更多的无效空间), 所以最低电解液用量设置为 5.0 g·Ah<sup>-1</sup> 以保证正常循环. 经过实验发现, 电池的循环性能 (37, 60, 65 圈) 与电解液量 (5.0, 12.0, 20.0 g·Ah<sup>-1</sup>) 呈正相关 (图 4(b)). 这表明电解液量直接影响着电池的循环性能. 循环 40 圈后, 少量电解液 (5.0 g·Ah<sup>-1</sup>) 条件下的电池放电中值电压明显低于添加大量电解液 (20.0 g·Ah<sup>-1</sup>) 电池的放电中值电压, 两者相差 76 mV (图 4(c)). 这表明在电解液量较低的情况下, 随着循环的进行, 电池界面阻力增加较大. 在相同的电流密度和循环容量条件下, 少量电解液更容易被耗尽, 从而导致电池内部离子传输受阻, 因此极化电压增加迅速, 电池容量衰减加快.

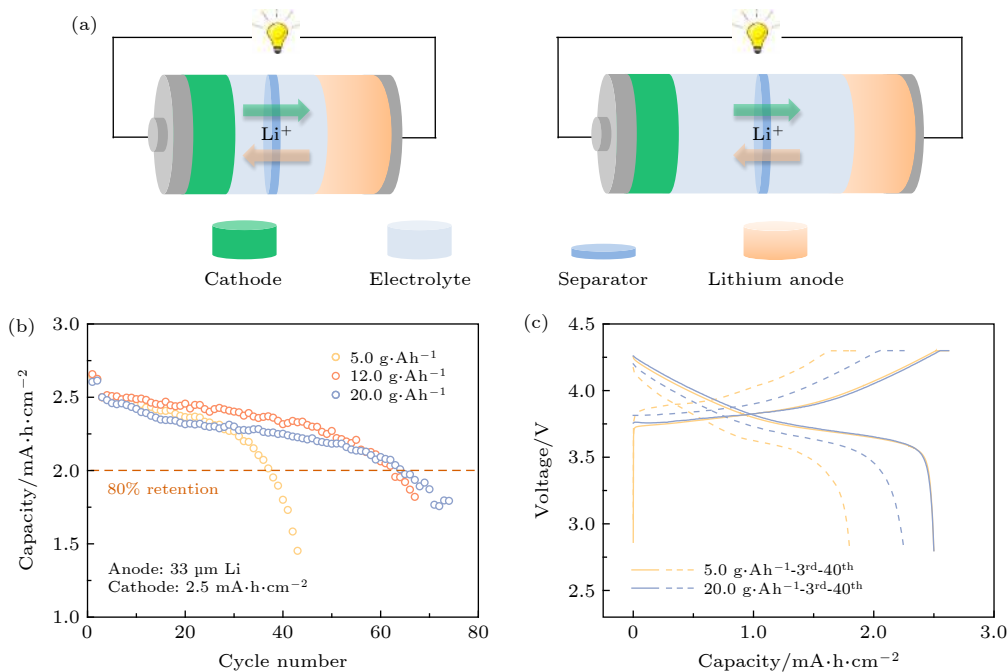


图 4 电解液量对电池循环的影响 (a) 不同电解液量下的电池示意图; (b) Li | NCM523 全电池的循环性能; (c) Li | NCM523 电池第 3 圈和第 40 圈对应的充放电曲线

Fig. 4. The effect of the amount of electrolyte on the cycling of batteries: (a) The schematics of batteries with different amounts of electrolyte; (b) the cycling performance of Li | NCM523 batteries; (c) the corresponding charge and discharge curves of Li | NCM523 batteries at the 3<sup>rd</sup> and 40<sup>th</sup> cycle.

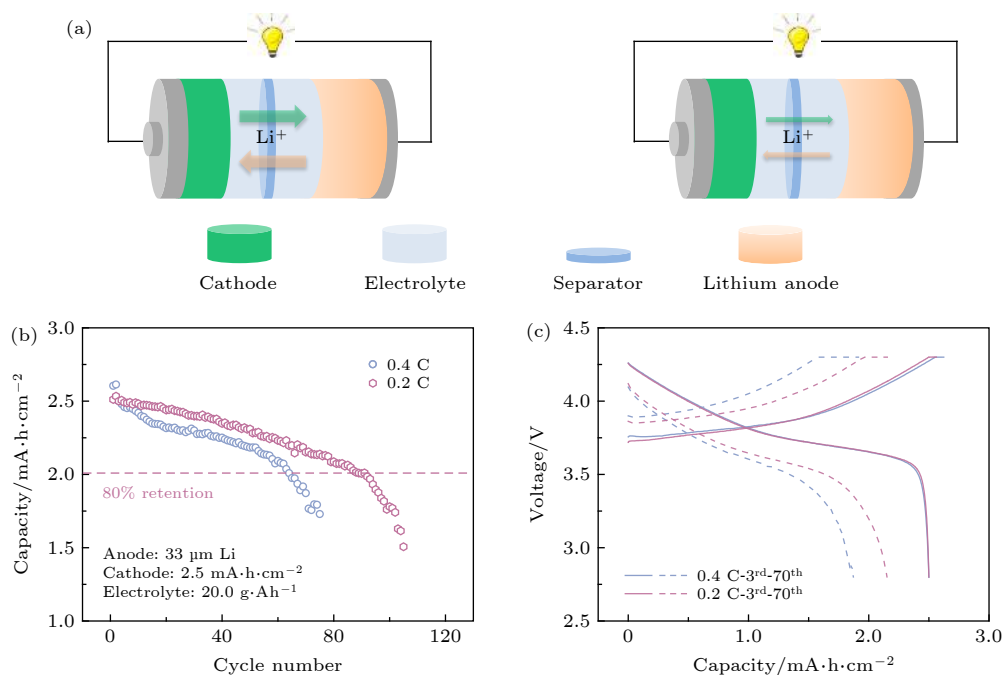


图 5 循环倍率对电池循环的影响 (a) 不同循环倍率下的电池示意图; (b) Li | NCM523 全电池的循环性能; (c) Li | NCM523 电池第 3 圈和第 70 圈对应的充放电曲线

Fig. 5. The effect of the rate on the cycling of batteries: (a) The schematics of batteries with different rates; (b) the cycling performance of Li | NCM523 batteries; (c) the corresponding charge and discharge curves of Li | NCM523 batteries at the 3<sup>rd</sup> and 70<sup>th</sup> cycle.

此外, 当电解液量大于一定量时, 如本文实验条件下的  $12.0 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$ , 进一步增加电解液量不能有效提升电池循环性能, 这主要是由于此时薄锂负极先于电解液耗尽, 从而导致电池循环容量衰减. 电解液对固液界面膜和锂沉积均匀性具有较大影响, 电解液设计有助于提升电池的循环性能, 但其有效性需要在实用化添加量下的电池中进行评测.

### 3.4 循环倍率

优异的快速充电性能是快节奏的现代社会对储能电池的要求之一<sup>[57]</sup>. 结合前人所做电流密度对于金属锂形核及枝晶生长影响的研究工作, 本文进一步揭示了实用化条件下, 高倍率测试时金属锂负极面临的挑战.

本文采用相同构型的电池, 分别在  $0.2 \text{ C}$  和  $0.4 \text{ C}$  条件下进行测试以探究不同倍率对电池循环的影响 (图 5(a)). 实验发现, 在高倍率条件下, 电池的循环性能明显下降 (91 vs. 65 圈, 图 5(b)), 极化电压迅速增长, 电池的放电平台缩短, 放电中值电压降低 (图 5(c)). 同时, 根据 SEM 图像分析负极表面发现, 高倍率下金属锂沉积更加不均匀, 枝晶生长和粉化行为更加严重 (图 2).

根据经典成核理论, 高电流密度条件下, 金属

锂沉积初始阶段会产生较多的形核位点, 金属锂沉积松散, 更易促进锂枝晶的生长<sup>[58,59]</sup>. 同时, 电极表面反应加快, 锂离子浓度降低, 与主体相之间形成较大的浓度梯度, 导致浓差极化进一步加大<sup>[60]</sup>. 因此, 高倍率条件下电池的极化电压显著增加, 循环容量快速衰减. 而在低倍率条件下, 金属锂形核位点较少, 枝晶生长缓慢, 电极表面浓差极化低, 电池的循环稳定性得以提高.

在高倍率条件下, 为了提高电池的循环性能, 可采用合适的手段降低有效电流密度, 例如在金属锂负极中引入导电三维骨架. 此外, 三维导电骨架与锂离子间的相互作用可降低金属锂电极表面的浓度梯度, 继而降低离子传输阻力<sup>[29]</sup>. 三维骨架的引入为今后进一步推进金属锂电池快速充点的研究提供了一种新的思路.

## 4 结论

本文对比了在温和及实用化条件下金属锂负极在循环性能、极化电压及表面形貌等方面的差异, 揭示了实用化条件下金属锂负极面临的挑战. 超薄锂负极 ( $< 50 \mu\text{m}$ )、低 N/P 比 ( $< 3.0$ )、低电解液量 ( $< 3.0 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$ ) 和高循环倍率 ( $> 0.4 \text{ C}$ ) 等

实用化条件是实现兼顾快速充电和高比能的金属锂电池的基础. 在实用化条件下, 可参与循环的活性锂总量减少, 金属锂负极的利用深度大幅提高. 巨大的体积形变和不均匀的沉积锂导致了固液界面膜频繁的破坏和再生, 快速消耗有限的电解液并生成大量死锂. 因此, 极化电压迅速增加, 电池循环容量急剧衰减. 此外, 高循环倍率使得金属锂表面电化学反应加快, 锂沉积的不均匀性加剧, 促进了失效过程. 金属锂负极在实用化条件下的失效原因明显不同于温和条件下, 实用化条件的测试进一步揭露了金属锂负极实用化面临的挑战.

金属锂负极的研究由温和迈向实用化条件对于后续的基础和应用研究均有重要意义. 在基础研究方面, 实用化条件的测试可进一步揭示金属锂负极在实用化条件下的失效机理, 为提升金属锂负极循环稳定性提供指导. 在应用研究方面, 金属锂负极保护策略的实用化潜力, 在实用化条件下测试能更好地体现出来. 在实用化条件下, 调控电解液中锂离子的溶剂化层<sup>[13,14,61]</sup>、构筑三维复合负极<sup>[29,30]</sup>、设计人工界面层<sup>[62]</sup>等措施对提升金属锂负极循环稳定性具有显著作用, 需要进一步的研究. 此外, 实用化条件下的测试可在纽扣或软包电池中完成, 但也应注意纽扣和软包电池的差异. 实用化条件下锂负极的研究将极大促进金属锂电池的发展.

## 参考文献

- [1] Cheng X, Zhang R, Zhao C, Zhang Q 2017 *Chem. Rev.* **117** 10403
- [2] Lu Y, Zhang Q, Li L, Niu Z, Chen J 2018 *Chem.* **4** 2786
- [3] Sun T, Li Z, Zhang X 2018 *Research* **2018** 1
- [4] Guan P, Zhou L, Yu Z, Sun Y, Liu Y, Wu F, Jiang Y, Chu D 2020 *J. Energy Chem.* **43** 220
- [5] Li H 2019 *Joule* **3** 911
- [6] Xu W, Wang J, Ding F, Chen X, Nasybulin E, Zhang Y, Zhang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 513
- [7] Zhang X, Zhao C, Huang J, Zhang Q 2018 *Engineering* **4** 831
- [8] Tikekar M D, Choudhury S, Tu Z, Archer L A 2016 *Nat. Energy* **1** 16114
- [9] Jie Y, Ren X, Cao R, Cai W, Jiao S 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910777
- [10] Zhang X, Wang X, Li B, Shi P, Huang J, Chen A, Zhang Q 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 4283
- [11] Yang H, Guo C, Naveed A, Lei J, Yang J, Nuli Y, Wang J 2018 *Energy Storage Mater.* **14** 199
- [12] Chen J, Zhang X, Li B, Wang X, Shi P, Zhu W, Chen A, Jin Z, Xiang R, Huang J, Zhang Q 2020 *J. Energy Chem.* **47** 128
- [13] Chen S, Zheng J, Mei D, Han K S, Engelhard M H, Zhao W, Xu W, Liu J, Zhang J G 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706102
- [14] Zhang X, Li T, Li B, Zhang R, Shi P, Yan C, Huang J, Zhang Q 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 3252
- [15] Ma Y, Zhou Z, Li C, Wang L, Wang Y, Cheng X, Zuo P, Du C, Huo H, Gao Y, Yin G 2018 *Energy Storage Mater.* **11** 197
- [16] Zhang W D, Zhuang H L, Fan L, Gao L N, Lu Y Y 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar4410
- [17] He M, Guo R, Hobold G M, Gao H, Gallant B M 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **117** 73
- [18] Wang Z, Qi F, Yin L, Shi Y, Sun C, An B, Cheng H, Li F 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903843
- [19] Liu J, Wang Y, Liu F, Cheng F, Chen J 2020 *J. Energy Chem.* **42** 1
- [20] Xu R, Xiao Y, Zhang R, Cheng X, Zhao C, Zhang X, Yan C, Zhang Q, Huang J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808392
- [21] Yuan Y, Wu F, Chen G, Bai Y, Wu C 2019 *J. Energy Chem.* **37** 197
- [22] Li N, Yin Y X, Yang C P, Guo Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 1853
- [23] Zhang S, Gao Z, Wang W, Lu Y, Deng Y, You J, Li J, Zhou Y, Huang L, Zhou X, Sun S 2018 *Small* **14** 1801054
- [24] Lei D, He Y, Huang H, Yuan Y, Zhong G, Zhao Q, Hao X, Zhang D, Lai C, Zhang S, Ma J, Wei Y, Yu Q, Lü W, Yu Y, Li B, Yang Q, Yang Y, Lu J, Kang F 2019 *Nat. Commun.* **10** 4244
- [25] Ma Q, Sun X, Liu P, Xia Y, Liu X, Luo J 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 6200
- [26] Liang J, Zeng X, Zhang X, Zuo T, Yan M, Yin Y, Shi J, Wu X, Guo Y, Wan L 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 9165
- [27] Zhang H, Liao X, Guan Y, Xiang Y, Li M, Zhang W, Zhu X, Ming H, Lu L, Qiu J, Huang Y, Cao G, Yang Y, Mai L, Zhao Y, Zhang H 2018 *Nat. Commun.* **9** 3729
- [28] Shen X, Cheng X, Shi P, Huang J, Zhang X, Yan C, Li T, Zhang Q 2019 *J. Energy Chem.* **37** 29
- [29] Duan H, Zhang J, Chen X, Zhang X, Li J, Huang L, Zhang X, Shi J, Yin Y, Zhang Q, Guo Y, Jiang L, Wan L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 18051
- [30] Shi P, Zhang X, Shen X, Zhang R, Liu H, Zhang Q 2020 *Adv. Mater. Technol.* **5** 1900806
- [31] Jin C, Sheng O, Luo J, Yuan H, Fang C, Zhang W, Huang H, Gan Y, Xia Y, Liang C, Zhang J, Tao X 2017 *Nano Energy* **37** 177
- [32] Li B, Chen X, Xiang C, Zhao C, Zhang R, Cheng X, Zhang Q 2019 *Research* **2019** 1
- [33] Pei F, Fu A, Ye W, Peng J, Fang X, Wang M S, Zheng N 2019 *ACS Nano* **13** 8337
- [34] Gao Z, Zhang S, Huang Z, Lu Y, Wang W, Wang K, Li J, Zhou Y, Huang L, Sun S 2019 *Chin. Chem. Lett.* **30** 525
- [35] Liu Y, Qin X, Zhang S, Huang Y, Kang F, Chen G, Li B 2019 *Energy Storage Mater.* **18** 320
- [36] Chen J, Yang Z, Liu G, Li C, Yi J, Fan M, Tan H, Lu Z, Yang C 2020 *Energy Storage Mater.* **25** 305
- [37] Xing Y, Chen N, Luo M, Sun Y, Yang Y, Qian J, Li L, Guo S, Chen R, Wu F 2020 *Energy Storage Mater.* **24** 707
- [38] Xu D, Su J, Jin J, Sun C, Ruan Y, Chen C, Wen Z 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900611
- [39] Yu X, Wang L, Ma J, Sun X, Zhou X, Cui G 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903939
- [40] Li G, Guan X, Wang A, Wang C, Luo J 2020 *Energy Storage Mater.* **24** 574
- [41] Shen Y, Zhang Y, Han S, Wang J, Peng Z, Chen L 2018 *Joule* **2** 1674
- [42] Zhao Q, Liu X, Stalin S, Khan K, Archer L A 2019 *Nat. Energy* **4** 365
- [43] Zhang Y, Chen R, Wang S, Liu T, Xu B, Zhang X, Wang X, Shen Y, Lin Y, Li M, Fan L, Li L, Nan C 2020 *Energy Storage Mater.* **25** 145

- [44] Zhang J, Zheng C, Li L, Xia Y, Huang H, Gan Y, Liang C, He X, Tao X, Zhang W 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903311
- [45] Shao Y, Wang H, Gong Z, Wang D, Zheng B, Zhu J, Lu Y, Hu Y S, Guo X, Li H, Huang X, Yang Y, Nan C W, Chen L 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1212
- [46] Umeshbabu E, Zheng B, Yang Y 2019 *Electrochem. Energy Rev.* **2** 199
- [47] Xiao R J, Li H, Chen L Q 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 128801 (in Chinese) [肖睿娟, 李泓, 陈立泉 2018 物理学报 **67** 128801]
- [48] Wang Q Y, Chu G, Zhang J N, Wang Y, Zhou G, Nie K H, Zheng J Y, Yu X Q, Li H 2018 *Energy Storage Sci. Technol.* **7** 327 (in Chinese) [王其钰, 褚赓, 张杰男, 王怡, 周格, 聂凯会, 郑杰允, 禹习谦, 李泓 2018 储能科学与技术 **7** 327]
- [49] Xiang J, Yang L, Yuan L, Yuan K, Zhang Y, Huang Y, Lin J, Pan F, Huang Y 2019 *Joule* **3** 2334
- [50] Ghazi Z A, Sun Z, Sun C, Qi F, An B, Li F, Cheng H 2019 *Small* **15** 1900687
- [51] Louli A J, Genovese M, Weber R, Hames S G, Logan E R, Dahn J R 2019 *J. Electrochem. Soc.* **166** A1291
- [52] Niu C, Lee H, Chen S, Li Q, Du J, Xu W, Zhang J, Whittingham M S, Xiao J, Liu J 2019 *Nat. Energy* **4** 551
- [53] Chae S, Ko M, Kim K, Ahn K, Cho J 2017 *Joule* **1** 47
- [54] Zheng H, Li J, Song X, Liu G, Battaglia V S 2012 *Electrochim. Acta* **71** 258
- [55] Huang W, Attia P M, Wang H, Renfrew S E, Jin N, Das S, Zhang Z, Boyle D T, Li Y, Bazant M Z, McCloskey B D, Chueh W C, Cui Y 2019 *Nano Lett.* **19** 5140
- [56] Zhang X, Cheng X, Zhang Q 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1701097
- [57] Liu J, Bao Z, Cui Y, Dufek E J, Goodenough J B, Khalifah P, Li Q, Liaw B Y, Liu P, Manthiram A, Meng Y S, Subramanian V R, Toney M F, Viswanathan V V, Whittingham M S, Xiao J, Xu W, Yang J, Yang X, Zhang J 2019 *Nat. Energy* **4** 180
- [58] Pei A, Zheng G, Shi F, Li Y, Cui Y 2017 *Nano Lett.* **17** 1132
- [59] Biswal P, Stalin S, Kludze A, Choudhury S, Archer L A 2019 *Nano Lett.* **19** 8191
- [60] Shi P, Cheng X B, Li T, Zhang R, Liu H, Yan C, Zhang X Q, Huang J Q, Zhang Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902785
- [61] Liu Y, Lin D, Li Y, Chen G, Pei A, Nix O, Li Y, Cui Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 3656
- [62] Gao Y, Yan Z, Gray J L, He X, Wang D, Chen T, Huang Q, Li Y C, Wang H, Kim S H, Mallouk T E, Wang D 2019 *Nat. Mater.* **18** 384

SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

## Failure mechanism of lithium metal anode under practical conditions<sup>\*</sup>

Wang Xin-Meng<sup>1)2)</sup> Shi Peng<sup>2)</sup> Zhang Xue-Qiang<sup>2)</sup>Chen Ai-Bing<sup>1)†</sup> Zhang Qiang<sup>2)‡</sup>

1) (*College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China*)

2) (*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

( Received 14 June 2020; revised manuscript received 15 July 2020 )

### Abstract

Lithium (Li) metal is regarded as one of the most promising anodes in the next-generation high-energy-density rechargeable batteries due to its ultrahigh theoretical specific capacity and low reduction potential. Nevertheless, the unstable solid electrolyte interphase on the surface of Li metal anode and the nonuniform Li deposition seriously hinder its practical applications. Currently, mild conditions are employed in the researches of Li metal anode, which is of great significance for fundamentally understanding the physicochemical features of the anode interface and the mechanisms of Li deposition. However, practical conditions including ultrathin Li metal anode ( $< 50 \mu\text{m}$ ), low negative/positive electrode areal capacity ratio ( $< 3.0$ ), and lean electrolyte ( $< 3.0 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$ ) are the premise to realize high energy density of Li metal batteries ( $> 350 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Herein, the gaps of Li metal anode under mild and practical conditions in terms of the cycling stability and surface morphology are compared and the reasons for the gaps are analyzed carefully. The total quantity of active Li metal decreases and the utilization depth of Li per cycle has been greatly improved under practical conditions. Therefore, the huge volume fluctuation and uneven Li deposition result in ceaseless destruction and regeneration of solid electrolyte interphase, and thus consuming the lean electrolyte and generating a large quantity of dead Li rapidly. Consequently, the polarization voltage of Li metal anode increases rapidly and the cycling stability of Li metal batteries deteriorates evidently under practical conditions. Moreover, the electrochemical reaction of Li metal anode is accelerated while fast charge/discharge process is employed, which further aggravates the stability of Li metal anode. This work reveals the challenges of Li metal anode under practical conditions and present the perspectives for the further researches in practical Li metal anode, which conduces to the solid development of high-energy-density Li metal batteries.

**Keywords:** Li metal anode, solid electrolyte interphase, rechargeable batteries, practical conditions

**PACS:** 85.40.Qx, 82.47.Aa, 88.05.Hj

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200906

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Research and Development Program (Grant Nos. 2016YFA0202500, 2016YFA0200102), the National Natural Scientific Foundation of China (Grant No. 21676160), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 21825501), the Fund for Less Developed Regions of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1801257), and the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program of China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [chen\\_ab@163.com](mailto:chen_ab@163.com)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn](mailto:zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn)