

超越 500 Wh/kg 的电池专栏



高稳定性锂金属负极设计与开发

崔言明¹, 钱瑶¹, 赵炎春¹, 黄园桥¹, 陈施威¹, 林久^{1,2}

(¹浙江锋锂新能源科技有限公司, 浙江 宁波 315201; ²江西赣锋锂业集团股份有限公司, 江西 新余 338000)

摘要: 锂金属负极具有极高的比容量, 是高能量密度锂二次电池的重要选择, 然而安全性问题严重阻碍了其实际应用。由于锂金属负极的产热量显著高于电池其他组分, 其热安全性的提升是决定锂金属电池整体安全性的关键。因此, 本研究开发了一种具有优异稳定性与安全性, 且适用于规模化生产的超薄(20 μm)锂锌合金负极材料(Li_{0.7}Zn_{0.3})。研究发现, 新型锂合金材料在有机溶剂中浸泡 30 d 可保持稳定, 且与水接触后不会发生爆燃, 解决了纯锂(Li)遇水起火的问题。Li_{0.7}Zn_{0.3}||Cu 半电池在 60°C 下贮存 30 d 后, 测得其脱锂量仍高达新鲜负极的 98.5%, 表明界面副反应得到有效抑制。差示扫描量热法(DSC)测试显示, 新型锂合金材料在循环 30 圈后(100% SOC)表现出远优于纯锂的热稳定性, 有望显著提升电池的安全性。软包电池的绝热加速量热(ARC)测试表明, 使用合金材料替代纯锂后, 热失控触发温度(T_2)由 177.8°C 提升至 216.5°C, 热失控最高温度(T_3)由 1940.0°C 降低至 1191.5°C。尤为突出的是, 本工作基于合金负极制备了具有高容量(53.60 Ah)和高能量密度(509.25 Wh/kg)的软包电池, 并实现了 120 次稳定循环。综上, 本研究成功开发了一种低成本、易制备的高安全性 Li_{0.7}Zn_{0.3} 合金负极, 显著提高了锂金属电池的安全性, 为推动锂负极电池加快实现产业化和应用提供关键技术支撑。

关键词: 锂金属电池; 500 Wh/kg; 锂合金; 高安全性; 热失控

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0977

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1502-09

Design and development of high-stability lithium metal anodes

CUI Yanming¹, QIAN Yao¹, ZHAO Yanchun¹, HUANG Yuanqiao¹, CHEN Shiwei¹, LIN Jiu^{1,2}

(¹Zhejiang Funlithium New Energy Technology Co. Ltd., Ningbo 315201, Zhejiang, China; ²Jiangxi Ganfeng Lithium Group Co. Ltd., Xinyu 338000, Jiangxi, China)

Abstract: Although lithium metal anodes possess exceptionally high specific capacity and are ideal for high-energy-density rechargeable lithium batteries, safety concerns have hindered their practical application. Because their heat release significantly surpasses that of other battery components, improving the thermal safety of lithium metal anodes is crucial to overall safety of lithium-metal batteries. This study develops an ultrathin (20 μm) Li-Zn (Li_{0.7}Zn_{0.3}) alloy anode suitable for large-scale production. The as-prepared Li_{0.7}Zn_{0.3} exhibits exceptional stability and superior safety. It remains stable after 30 days in organic solvents and does not ignite upon water contact, eliminating the fire risk of pure lithium (Li). After storage at 60°C for

收稿日期: 2025-11-03; 修改稿日期: 2025-12-04。

第一作者: 崔言明 (1986—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为锂金属负极、高能量密度锂电池与全固态锂电池, E-mail: cuiyanming@ganfengbattery.com; 通信作者: 林久, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为高安全性、高比能锂电池及特种电源, E-mail: linjiu@ganfenglithium.com。

引用本文: 崔言明, 钱瑶, 赵炎春, 等. 高稳定性锂金属负极设计与开发[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1502-1510.

Citation: CUI Yanming, QIAN Yao, ZHAO Yanchun, et al. Design and development of high-stability lithium metal anodes[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1502-1510.

30 days, the $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{Cu}$ half-cell retains 98.5% of the initial delithiation capacity, indicating suppressed interfacial side reactions. Differential scanning calorimetry (DSC) tests demonstrates superior thermal stability of this alloy anode relative to pure Li after 30 cycles at 100% SOC, significantly enhancing battery safety. Adiabatic rate calorimetry (ARC) tests on pouch cells show that replacing pure Li with the alloy raises the thermal runaway trigger temperature (T_2) from 177.8°C to 216.5°C while reducing the maximum temperatures (T_3) during thermal runaway from 1940.0°C to 1191.5°C. A high-capacity (53.60 Ah) pouch cell using this alloy anode delivers a high energy density of 509.25 Wh/kg and maintains stable cycling over 120 cycles. Collectively, this low-cost, easily prepared $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ alloy with inherently high safety markedly elevates lithium metal battery safety and furnishes critical technical groundwork for their industrial deployment.

Keywords: lithium metal battery; 500 Wh/kg; lithium alloy; high safety; thermal runaway

随着电动汽车、电动垂直起降飞行器(eVTOL)、人形机器人等新兴战略产业的不断发展,工业界对高安全、高能量密度和高倍率的锂离子电池技术和产品需求日益迫切^[1-3]。先进的电极材料是进一步开发高能量密度、长寿命和高安全电池的关键前提。锂金属负极因其极高的理论容量(3860 mAh/g)和低的电位(-3.04 V vs. SHE)而备受关注^[4]。与商业石墨负极(涂层厚度通常超过 100 μm , 10~12 mg/cm^2)相比, 20 μm 厚的纯 Li 箔(1 mg/cm^2)理论上即可提供约 4 mAh/cm^2 的面容量, 因此超薄锂金属负极可以显著提升电池的体积与质量能量密度^[5-6]。为了掌握下一代储能技术的话语权, 国内外企业和科研机构纷纷加大了对锂金属电池的研发投入。赣锋锂业集团股份有限公司(赣锋锂业)早在 2010 年就开始布局锂金属电池相关核心材料和电池技术, 目前已实现了锂金属电池全产业链的一体化整合, 业务范围涵盖锂资源储备、锂金属负极加工、锂金属电池生产制造、销售及终端回收再利用等。赣锋锂业旗下浙江锋锂新能源科技有限公司具有完备的高比能锂金属电池研发与制造能力, 能够高效完成材料匹配、电芯测试与技术迭代^[7-10], 迄今为止已经完成了单体容量超 70 Ah、能量密度 400~650 Wh/kg 的多个系列锂金属电池产品的开发, 部分产品已率先在 eVTOL、无人机等场景应用。

目前, 锂金属电池技术依然存在许多难点。若使用厚锂箔(超 50 μm)作为负极, 不仅会削弱高能量密度这一优势, 还会导致锂资源的过度消耗与浪费^[9]。电芯中使用锂金属负极过厚(即 N/P 值过大)还被证实会影响电池热失控的剧烈程度^[11]。具体而

言, 当 $N/P < 1.2$ 时, NMC532||Li 电池的热安全性最佳; 当 $N/P > 1.2$ 时, 则更易诱发内部短路, 且导致电池释放温度呈指数级升高(超 800°C), 造成更大的安全隐患。因此, 使用厚度适当的锂金属负极是提升锂金属电池安全性和实用性的必然趋势。

更严峻的是, 纯锂金属具有极高的反应活性, 可以与水、空气以及许多有机溶剂发生反应, 并产生氢气^[12-14]。此外, 在电池循环过程中, 锂枝晶的生长与死锂的累积不仅导致电池性能衰退, 还可能刺穿隔膜引发内短路, 带来安全隐患。为了提升锂金属电池的安全性, 研究者们已提出多种策略, 主要包括新型电解液开发、电极界面保护膜构建、功能性隔膜改性等^[15-18]。然而热失控一旦发生, 锂金属燃烧释放的热量远高于电池其他组分, 这正是加剧锂金属电池热扩散的最关键因素^[14, 19]。但是, 目前针对锂金属负极的这一热安全性的研究却鲜有报道。

针对上述难点, 本研究通过简便的熔融-轧制工艺成功开发了厚度仅为 20 μm 的锂锌合金($\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$)负极, 该合金兼具优异的综合性能及良好的大规模生产与应用潜力。与纯 Li 相比, $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金在稳定性、电化学性能及热安全性方面均展现出显著优势。它不仅避免了与水的剧烈反应, 并可以在有机溶剂以及电解液中保持极好的稳定性。更重要的是, 其热稳定性得到显著改善, 能有效抑制放热反应、提高热失控触发温度, 最终保障了兼具高容量和高能量密度软包电池的安全性与稳定循环。10.50 Ah 软包电芯的绝热加速量热(ARC)测试结果表明, $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 有效提高了电池的热失控触发

温度,并显著降低了热失控最高温度,即热释放量。最终,以 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 为负极的高容量53.60 Ah (509.25 Wh/kg)软包电池实现了120次的稳定循环。综上,本工作证实了 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金化策略在提升电极稳定性和热安全性方面的显著作用,为开发下一代高安全实用化锂金属电池提供了重要的材料支持和技术方案。

1 实验部分

1.1 试剂材料

本工作采用的锂颗粒与锌颗粒纯度均不低于99.9%,供应商分别为江西赣锋锂业集团股份有限公司和上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 锂锌合金制备

在氩气气氛手套箱中(H_2O 小于0.1 ppm, O_2 小于0.1 ppm, $1\text{ ppm}=10^{-6}$),将高纯锂金属颗粒加热至完全熔融状态后,按照预设摩尔比(Li:Zn为0.7:0.3)缓慢加入锌颗粒。随后,将合金熔体在500°C恒温条件下持续搅拌1 h,以确保组分均匀分布。随后,将均匀化的合金熔体浇注至不锈钢模具中,冷却至室温后脱模,获得长方体铸锭。将所得铸锭先用液压机初步压延减薄,再经多道次辊压加工,最终制备出厚度为20 μm 的均匀合金箔材,所得锂合金记为 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 。20 μm 纯Li制备工艺与 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金保持一致,但未添加锌颗粒。

1.3 材料表征

采用美国赛默飞世尔科技公司Apreo C型扫描电子显微镜(SEM)分析材料的微观形貌,工作电压为10~20 kV。使用英国牛津仪器生产的Ultim Max型号能谱分析仪(EDS)进行元素分析。使用日本理学株式会社生产的MiniFlex 600型X射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成,扫描区间为20°~80°,扫描速度为10(°)/min。

1.4 电池制备与测试

CR2025型纽扣电池在氩气气氛手套箱中(H_2O 小于0.1 ppm, O_2 小于0.1 ppm)组装。以负极壳、纯锂或者合金负极、电解液、隔膜、正极、垫片、弹片和正极壳的自下而上顺序组装,电池封口后静置12 h,使电解液充分浸润电池材料。所用电解液为1 mol/L的 LiPF_6 溶液,溶剂采用体积比为1:1的氟代碳酸乙烯酯(FEC)/碳酸甲乙酯(EMC)混合液(本研究所有实验均采用此电解液)。

高温老化方法为:制备以20 μm 纯Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 为负极、高纯铜箔为正极的 $\text{Li}||\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{Cu}$ 纽扣电池,在60°C恒温箱内分别存储7 d和30 d后,使用新威电池测试系统进行放电测试(脱锂),其中电流密度为1 mA/cm²,截止电压为1 V。

1.5 DSC测试

$\text{Li}||\text{NCM811}$ 以及 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{NCM811}$ 纽扣电池在室温下使用新威电池测试系统进行放电测试,循环30圈后充电至100% SOC状态。在手套箱中拆解电池,得到相关负极材料,向不锈钢高压密封坩埚(100 μL)中加入4 mg待测负极材料和4 μL 电解液完成制样。采用DSC研究纯锂及其合金在温度变化过程中与电解液之间的热反应行为。设备为耐驰公司的DSC 214 Polyma型差示扫描量热仪,采用的升温速率为10 K/min。

1.6 软包电池测试

$\text{Li}||\text{NCM811}$ 以及 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{NCM811}$ 软包电池测试中充电倍率为0.33 C,放电倍率为1.0 C,电压区间为3~4.35 V。其中,10.50 Ah $\text{Li}||\text{NCM811}$ 以及 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{NCM811}$ 软包电池在100% SOC状态下用于ARC测试。53.60 Ah $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{NCM811}$ 软包电池用于能量密度和循环性能测试,充电倍率为0.33 C(1.0 C=53 A),放电倍率为1.0 C,电压区间为3~4.35 V。

1.7 ARC测试

采用由英国Thermal Hazard Technology公司制作的安全性测试分析仪(EV+ARC),准确捕捉电池在热失控过程中的温度特征。采用“加热-等待-搜索”模式实时追踪电池温度,监测自产热行为。升温阶梯为5°C/次,加热至目标温度后进入等待阶段,等待时间为40 min。

1.8 燃烧热值计算

采用PyCalphad软件计算纯Li与 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金的燃烧热值,具体流程如下:首先,依据Gibbs自由能最小化原理,确定体系的稳定燃烧产物为 Li_2O 和 ZnO 。随后,分别计算反应物系统(包括纯Li、 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 和 O_2)与生成物系统(Li_2O 和 ZnO)的总焓值。最终,根据生成物与反应物总焓值的差值,推导出纯Li与 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金的燃烧热值。

2 结果与讨论

2.1 锂合金的制备与表征

通过熔炼、浇铸、开坯压薄及轧制成型等工艺

流程(图1), 成功制备了Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 箔材, 合金箔长度超过1 m, 宽度达到100 mm, 厚度仅为20 μm 。所得箔材表面光洁, 无开裂、针孔等缺陷, 表明该合金体系具有优异的成型性能和加工适应性^[20-21]。

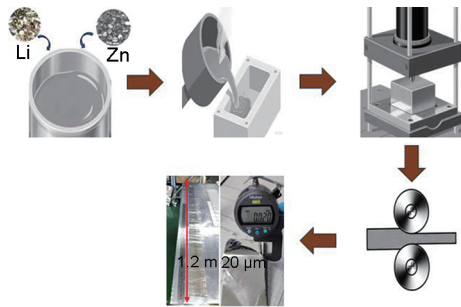


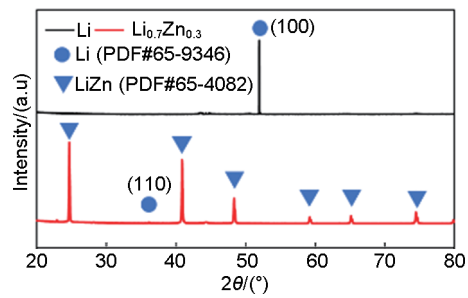
图1 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金的合成与制备流程

Fig. 1 Synthesis and fabrication process of $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ alloys

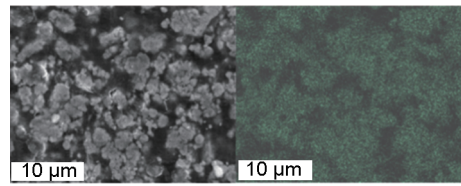
图2(a)为Li与 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 的XRD图谱。测试结果表明, 纯Li的衍射峰位于 52.08° , 对应(100)晶面。而 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 的衍射峰主要归属于LiZn合金相(PDF#65-4082), 属于立方结构, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 3个主要特征峰分别位于 24.71° 、 40.91° 以及 48.38° , 分别对应(111)、(220)以及(311)晶面^[22-23]。同时, XRD图谱中在金属Zn的特征衍射 2θ 角度范围(PDF#65-5973)内未观察到其特征峰, 表明熔融反应十分彻底并且已完全合金化。此外, $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 中还检测出微弱的Li(110)的衍射峰, 表明其中存在部分金属锂相(PDF#65-9346)。由于大部分Li与Zn形成的LiZn合金相为主要物相且衍射强度高, 剩余少量金属锂又因分散性高, 在XRD图谱中表现出远低于LiZn合金相的衍射强度。如图2(b)所示, $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 的SEM图片与EDS测试表明较亮的区域对应LiZn合金相, 而较暗的区域归属于纯锂相。结合如图2(c)所示截面SEM与EDS图片, 可以推测在 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金中LiZn合金相更趋向于形成多孔的网状结构, 并几乎覆盖了所有观测区域。上述测试表明, $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金是一种由LiZn合金相作为基体、金属锂相填充孔隙的复合结构。

2.2 安全性能测试

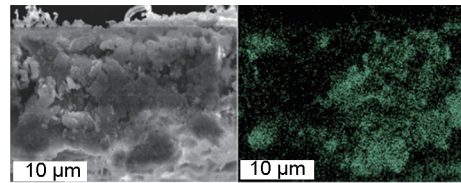
纯Li金属具有极高的化学活性, 导致其极易与水以及大多数溶剂发生反应。作为负极应用于电池中时, 也极易与电解液发生副反应而形成不稳定的SEI膜并持续消耗活性锂, 造成电池性能衰退以及



(a)



(b)



(c)

图2 (a) Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 的XRD图谱; (b) $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金的表面SEM以及Zn元素分布; (c) $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金的截面SEM以及Zn元素分布

Fig. 2 XRD patterns of Li and $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$; (b) surface SEM and Zn element distribution images of $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ alloy; (c) cross-sectional SEM and Zn element distribution images of $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ alloy

安全隐患^[17,24]。因此, 为探究本合金设计对电池稳定性与安全性能的影响, 首先评估了纯Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 在有机溶剂中的抗腐蚀性能。将纯Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金箔片分别浸入碳酸二乙酯(DEC)密封瓶内, 于室温下观测溶剂颜色和箔材形貌随时间的变化。从图3对比可见, 纯Li箔浸泡2 d后, 溶液由无色透明转变为黄褐色, 且箔片仅残余一小块, 表明发生了严重腐蚀。7 d后, 纯Li完全腐蚀分解,

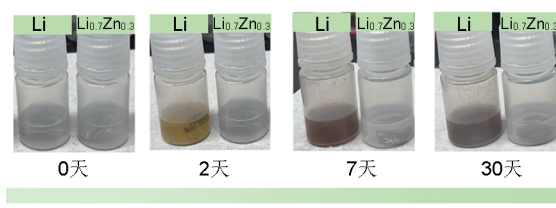


图3 Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金在不同时间存储后的腐蚀状态
Fig. 3 Corrosion state of Li and $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ alloys after different days

溶液进一步转变为深棕色。 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 在30 d的浸泡过程中始终未发生明显的腐蚀现象，溶剂颜色保持无色透明且箔片结构保持完整，表明 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 具有更强的稳定性和抗溶剂腐蚀能力。极端条件下，将纯Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 直接浸入水中，记录其反应过程。如图4显示，纯Li接触水瞬间发生剧烈反应并爆燃，而 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 接触水后仅仅是持续产生气泡，直至反应结束也未发生起火等现象，其克服了遇水易爆燃这一安全隐患。

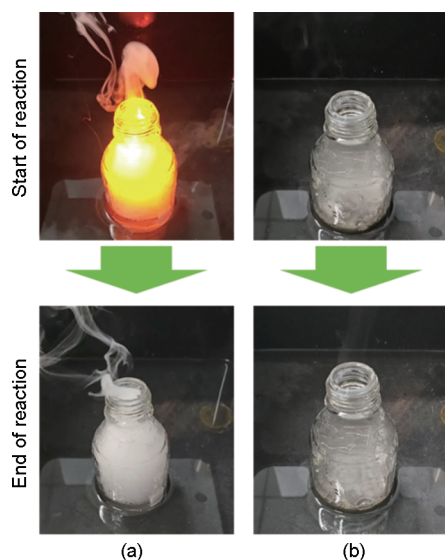


图4 (a) Li、(b) $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 与水之间反应活性的照片
Fig. 4 Photographs of the reaction activities of (a) Li and (b) $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ with pure water

通过60℃高温老化实验，系统评估了Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 在高温存储过程中的稳定性。图5展示了 $\text{Li}|\text{Cu}$ 和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}|\text{Cu}$ 扣电在60℃下存储不同时间后，以1 mA/cm²的电流密度脱锂至1 V(vs. Li/Li⁺)的典型电压-容量曲线，直观对比了高温存储后的纯Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 电化学性能。图5(a)为新鲜电池(存储0 d)的测试结果，纯Li的放电曲线分为两段，第一阶段放电容量为1.70 mAh/cm²，平台电压为122 mV；第二阶段放电容量为1.48 mAh/cm²，平台电压约为308 mV，总放电容量为3.18 mAh/cm²。其中第二阶段电压显著高于第一阶段，并且曲线波动剧烈，这可能归因于超薄纯Li箔脱锂不均引发的极片破碎与结构坍塌产生。 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 的放电曲线同样分为两段，第一阶段放电容量为1.60 mAh/cm²，平台电压为74 mV；第二阶段放电容量为1.60 mAh/cm²，平台电压约为265 mV，总放电容量为3.20 mAh/cm²。

对于 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ ，其第一阶段对应于锂金属相的脱锂过程，第二阶段对应于LiZn合金相的脱锂过程^[29]，其整体脱锂电位均低于纯Li。图5(b)、(c)为60℃下存储7 d和30 d后的电压-容量曲线。结果表明，由于高温存储过程中纯Li与电解液之间的持续反

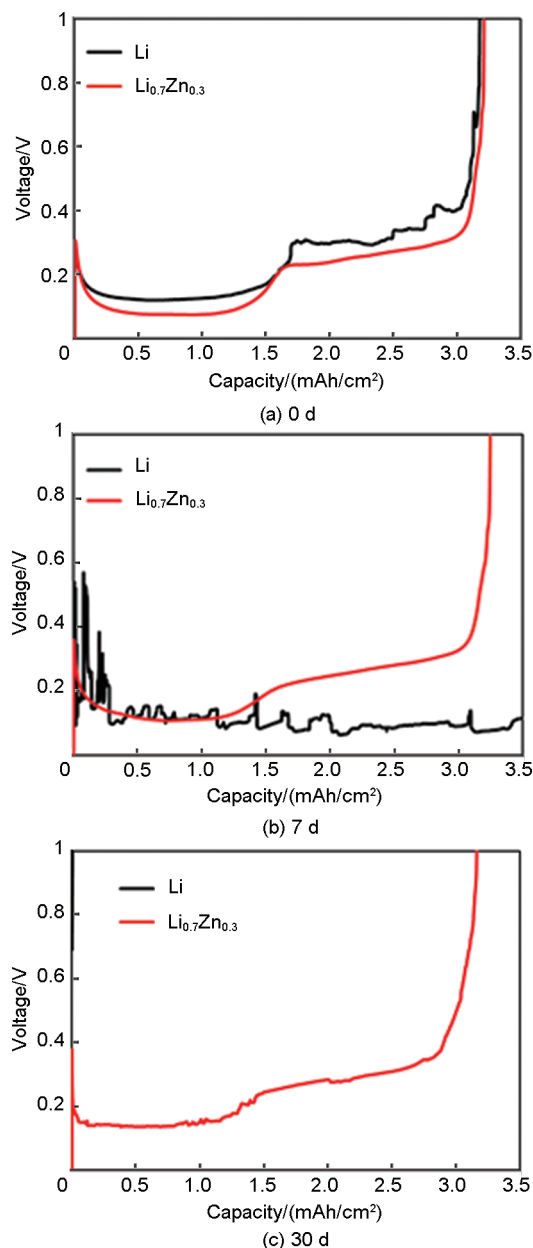


图5 60℃下存储不同时间后的脱锂性能测试
Fig. 5 Delithiation performance after storage different days at 60℃

应，不均匀的腐蚀一方面造成局部惰性锂的形成，另一方面也会加剧表面副产物的累积，因此存储7 d后的纯Li电极脱锂曲线剧烈波动，而且随着高温存储时间延长至30 d，活性锂则基本被消耗完

毕, 表现为已无脱锂容量。Li_{0.7}Zn_{0.3}的稳定性相比纯Li显著提升, 在存储7 d和30 d后, 其脱锂曲线均保持稳定, 可脱锂容量相比新鲜合金分别保持100%和98.5%, 表明界面副反应受到显著抑制。Li_{0.7}Zn_{0.3}合金的优异电化学性能可归因于LiZn合金相的双重作用: 一方面, LiZn合金相在电化学和结构层面均表现出高稳定性, 可有效抑制电极与电解液之间的副反应, 并辅助形成稳定的固态电解质界面(SEI)^[22,26]; 另一方面, LiZn相在电极内部构建三维连续骨架, 兼具混合离子-电子导电特性, 既提供快速的Li⁺传输通道, 又可降低电子传输阻抗, 从而通过协同效应降低锂的脱出电位^[26-28]。

为进一步对比纯Li与Li_{0.7}Zn_{0.3}之间的热释放量差异, 采集循环30圈后100% SOC状态下的负极极片, 与电解液混合后进行DSC测试。如图6所示, 循环后纯Li与电解液之间放热反应的总放热量高达5504 J/g, 而Li_{0.7}Zn_{0.3}可以将放热量显著降低66%至1857 J/g。此外, 纯Li与电解液之间的最高放热峰位于175°C, 而Li_{0.7}Zn_{0.3}的最高放热峰位于212°C, 相较于纯Li提高了37°C, Li_{0.7}Zn_{0.3}放热反应起始温度达到112°C, 相比纯Li(70°C)提升52°C, 表明Li_{0.7}Zn_{0.3}具有更高的安全阈值。另外, 如放大图[图6(b)]所示, 循环后纯Li在110°C便出现了较明显的放热峰, 可能对应少量死锂与电解液之间的反应, Li_{0.7}Zn_{0.3}则未出现。以上结果表明, Li_{0.7}Zn_{0.3}合金不仅可以提高负极的热稳定性, 降低热释放量, 还可有效抑制循环过程中死锂的生成与堆积。相比之下, 纯Li表面在循环过程中极易累积不稳定的SEI以及高化学活性的死锂与枝晶, 其存在不仅显著拉低放热反应的起始温度, 还诱发形成新的放热反应, 成为引发和加剧热失控风险的关键因素之一^[11]。因此, Li_{0.7}Zn_{0.3}均表现出比纯Li更优异的热稳定性和安全性能。

2.3 工业化可行性验证

前述研究表明, Li_{0.7}Zn_{0.3}合金具有良好的加工性能和安全提升潜力。如图7所示, 为进一步验证20 μm Li_{0.7}Zn_{0.3}作为负极在全电池中的可行性, 配合使用NCM811为正极制备了10.50 Ah软包电池, 采用ARC来量化纯Li以及Li_{0.7}Zn_{0.3}合金分别为负极的软包电池在热滥用条件下的产热行为。其中, 特征曲线上有3个点对电池热稳定性进行评估, 分别为自产热起始温度 T_1 、热失控触发温度 T_2 、热失控最高温度 T_3 ^[29-30]。具体而言, T_1 为电池自产热的起

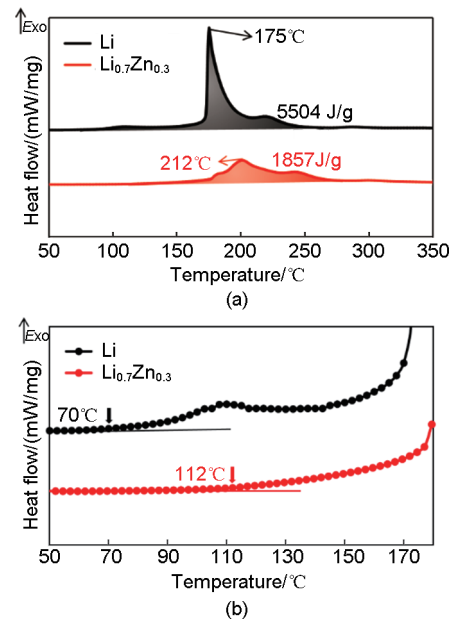


图6 (a) 循环30圈后100% SOC状态下纯Li以及Li_{0.7}Zn_{0.3}分别与电解液混合的DSC曲线; (b) 在50~175°C温度区间的放大图

Fig. 6 (a) DSC profiles of pure Li and Li_{0.7}Zn_{0.3} mixed with electrolyte at 100% SOC after 30 cycles; (b) enlarged view range from 50°C to 175°C

始温度; T_2 为自加热速率超1°C/s的温度, 表示开始出现不可控制的自产热状态, 并发生热失控; T_3 为热失控期间达到的最高温度, 反映电芯热失控释放的热量以及热扩散控制难度。测试前, 电池已完成充电至100% SOC状态。如图7(c)所示, 纯Li和Li_{0.7}Zn_{0.3}软包电池的 T_1 温度分别为56.7°C和53.2°C, 这主要归结于SEI的分解^[31]。由于活性锂与电解液反应, 并持续释放热量提高电池温度, 使电池达到 T_2 温度。Li_{0.7}Zn_{0.3}软包电池测得 T_2 温度是216.5°C, 相比纯Li软包电池的177.8°C提升38.7°C。纯Li软包电池的 T_3 温度高达1940.0°C, Li_{0.7}Zn_{0.3}的软包电池测得 T_3 温度仅为1191.5°C, 相比前者降低748.5°C。其中, 纯Li软包电池热失控峰值温度高达1940°C, 源于负极全部为可剧烈燃烧的金属锂, 金属锂的绝热火焰温度在O₂/空气环境中可超过2000°C, 放热量远超常规锂离子电池^[14]。此外, 从自产热开始到热失控发生, 使用Li_{0.7}Zn_{0.3}合金的软包电池共经历了2095.5 min, 相比纯Li的电池延迟了近650 min。以上数据均表明, Li_{0.7}Zn_{0.3}能有效抑制锂负极的放热反应, 提高锂金属电池热失控边界温度, 并显著降低了锂金属电池的总放热量。为分析纯Li与Li_{0.7}Zn_{0.3}合金在热失控条件下的安全性差异,

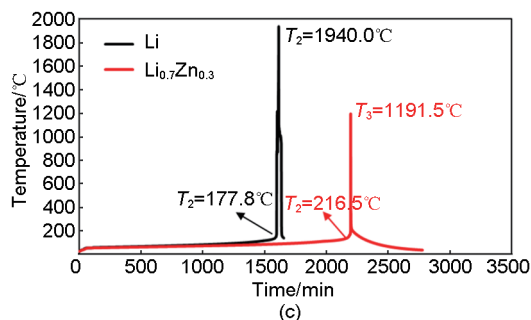


图7 (a) 绝热加速量热仪; (b) 10.50 Ah $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{NCM811}$ 软包电池照片; (c) 基于Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 负极的软包电池ARC测试结果

Fig. 7 (a) Adiabatic accelerating rate calorimeter; (b) photograph of 10.50 Ah $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{NCM811}$ pouch cell; (c) ARC results of pouch-type cells with Li and $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$

采用PyCalphad软件分别计算了二者的燃烧热值, 计算结果如图8所示, 纯Li的燃烧热值为42350 J/g

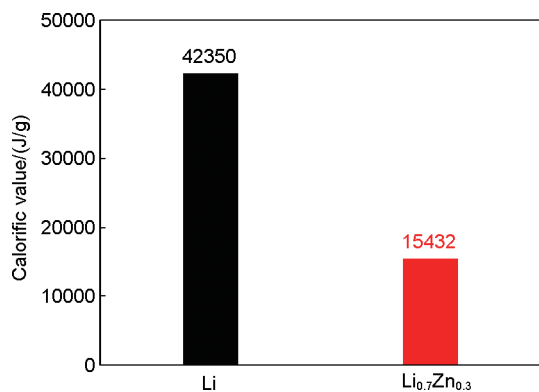


图8 Li和 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 的热值
Fig. 8 Calorific value of Li and $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$

g, 而 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金的燃烧热值仅为15432 J/g。热失控温度边界提高、失控总放热量降低, 为锂负极电池成组过程中实现热蔓延控制提供了极其重要的有利条件, 是实现高比能锂负极电池工业化应用的重要研究方向之一。

追求更大容量的单体电池是目前锂电池的重要发展趋势之一, 能显著优化能量密度与成本等核心

指标^[32-33]。采用 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金负极, 匹配NCM811正极, 制备了尺寸318.50 mm×100.50 mm×5.28 mm的软包电池。如图9(a)所示, 电池实测总质量为

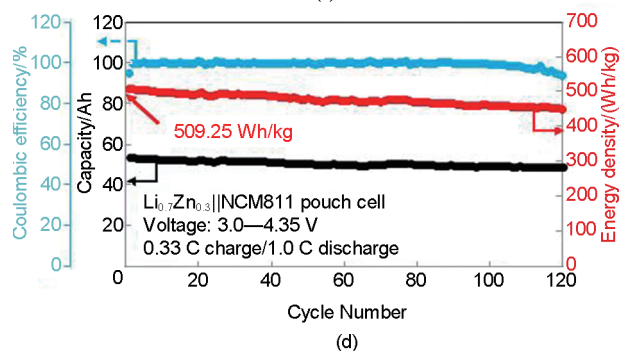
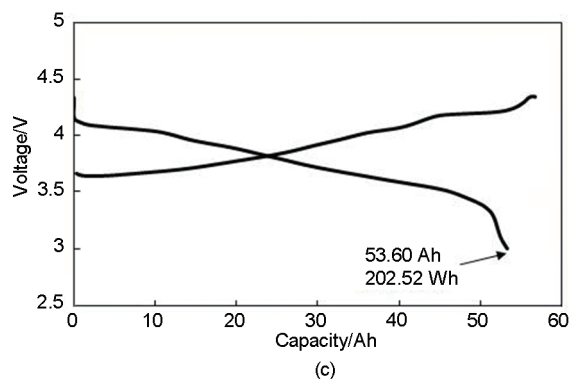
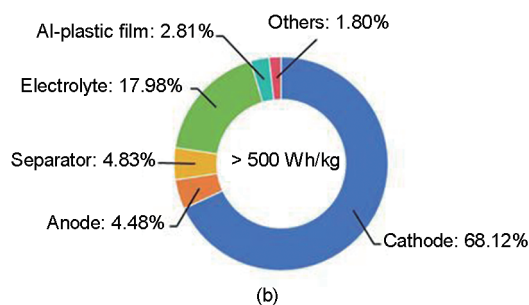


图9 53.60 Ah $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{NCM811}$ 软包电池的 (a) 称重照片; (b) 主要部件占比; (c) 第一圈充放电曲线; (d) 循环性能
Fig. 9 (a) Weighing photograph; (b) proportion of main components; (c) first-cycle charge-discharge curve; (d) cycling performance of 53.60 Ah $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}||\text{NCM811}$ pouch cell

397.68 g, 其中主要部件质量占比由图9(b)直观呈现。图9(c)展示了其在0.33 C充电/1.0 C放电条件下的首圈充放电曲线, 测试电压范围为3.0~4.35 V, 实测放电容量为53.60 Ah@1.0 C, 放电能量为202.52 Wh, 对应质量能量密度为509.25 Wh/kg, 体积能量密度为1198.28 Wh/L。如图9(d)所示为循环性能, 在0.33 C充电/1.0 C放电、100% DOD循环条件下, 该电池经过120次循环后容量保持率仍达90.8%, 验证了 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金负极高比能设计与循环稳定性的可行性。

3 结论

本研究针对超500 Wh/kg锂负极电池设计了高稳定性、高安全性的 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 合金负极, 并采用易于工业化的熔融-轧制工艺实现20 μm 超薄带材制备, 可显著改善大容量、高能量密度锂金属电池的综合安全性能。 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 表现出极高的稳定性, 一方面与水接触不发生爆燃, 另一方面与有机溶剂长期接触而不发生腐蚀。采用 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 替代纯Li, 60°C高温存储老化实验表明其界面副反应得到显著抑制, DSC测试表明30圈循环后的锂金属负极(100% SOC)与电解液间反应的放热量从5504 J/g降低至1857 J/g, 降幅达66%。在10.50 Ah软包电池ARC实验中, $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 电池 T_2 温度由177.8°C提升至216.5°C, T_3 温度由1940.0°C降低至1191.5°C, 有望解决锂金属负极电池模组热蔓延难控制的核心痛点。进一步, 将 $\text{Li}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ 应用于质量能量密度达509.25 Wh/kg、体积能量密度达1198.28 Wh/L的53.60 Ah软包电池, 实现了120次的稳定循环, 表现出优异的工业化应用潜力。本工作揭示了合金负极在提升稳定性和安全性方面的重要作用, 为开发高能量密度和高安全的实用化锂金属电池提供了重要方向。

参考文献

[1] LIU J, BAO Z N, CUI Y, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 180-186. DOI: 10.1038/s41560-019-0338-x.

[2] QING P, WU Z B, WANG A B, et al. Highly reversible lithium metal anode enabled by 3D lithiophilic-lithiophobic dual-skeletons [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(15): 2211203. DOI: 10.1002/adma.202211203.

[3] 赵丽香, 王晓冬, 刘冉冉, 等. 储能用锂离子电池安全评价标准现状[J].

电池, 2024, 54(2): 239-243. DOI:10.19535/j.1001-1579.2024.02.021.

ZHAO L X, WANG X D, LIU R R, et al. Status of safety evaluation standards for Li-ion battery for energy storage[J]. *Battery Bimonthly*, 2024, 54(2): 239-243. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2024.02.021.

[4] ALBERTUS P, BABINEC S, LITZELMAN S, et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 16-21. DOI: 10.1038/s41560-017-0047-2.

[5] LI S, JIANG M W, XIE Y, et al. Developing high-performance lithium metal anode in liquid electrolytes: Challenges and progress[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): 1706375. DOI: 10.1002/adma.201706375.

[6] ZHANG C, FAN H M, CHEN X L, et al. Non-sticky Li-alloy leaves for long-lasting secondary batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(12): 5251-5260. DOI: 10.1039/d2ee02135h.

[7] 崔言明, 林久, 马贺礼, 等. 一种飞行器用高安全、长循环寿命的锂金属电池模组: CN118763335A[P]. 2024-10-11.

[8] 许晓雄, 崔言明, 秦晨阳, 等. 一种锂金属电池负极材料及其制备方法和锂金属电池: CN114784259B[P]. 2024-06-04.

[9] 李良彬, 彭良平, 周金根, 等. 一种超薄锂带制备的挤压模具组合装置: CN221361938U[P]. 2024-07-19.

[10] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 锂带: GB/T 20930—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Lithium strip: GB/T 20930—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.

[11] PUTHUSSERI D, PARMANANDA M, MUKHERJEE P P, et al. Probing the thermal safety of Li metal batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(12): 120513. DOI: 10.1149/1945-7111/ababd2.

[12] ZHANG K, WU F, WANG X R, et al. 8.5 μm -thick flexible-rigid hybrid solid-electrolyte/lithium integration for air-stable and interface-compatible all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(24): 2200368. DOI: 10.1002/aenm.202200368.

[13] LI Y Q, LIU Q N, WU S Y, et al. Unraveling the reaction mystery of Li and Na with dry air[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(19): 10576-10583. DOI: 10.1021/jacs.2c13589.

[14] SCHIEMANN M, BERGTHORSON J, FISCHER P, et al. A review on lithium combustion[J]. *Applied Energy*, 2016, 162: 948-965. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.172.

[15] WU Y K, ZENG Z Q, ZHANG H, et al. Constructing thermo-responsive polysiloxane shields via lithium initiation to inhibit thermal runaway of lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 70: 103499. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103499.

[16] JIANG F N, CHENG X B, YANG S J, et al. Thermoresponsive electrolytes for safe lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(12): 2209114. DOI:10.1002/adma.202209114.

[17] CHENG X B, YANG S J, LIU Z C, et al. Electrochemically and thermally stable inorganics-rich solid electrolyte interphase for robust lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36

- (1): 2307370. DOI: 10.1002/adma.202307370.
- [18] ZENG X Y, CHEN Y, NIE H, et al. Advanced poly(ether ether ketone) separator for lithium metal battery[J]. *Small*, 2025, 21(13): 2411626. DOI: 10.1002/sml.202411626.
- [19] HAN L F, ZHANG M D, CAO Y K, et al. High fire-safety, thinning lithium metal anode for high-energy-density lithium metal batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(44): 2504427. DOI: 10.1002/adfm.202504427.
- [20] WU W Y, LUO W, HUANG Y H. Less is more: A perspective on thinning lithium metal towards high-energy-density rechargeable lithium batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(8): 2553-2572. DOI: 10.1039/D2CS00606E.
- [21] BURTON M, NARAYANAN S, JAGGER B, et al. Techno-economic assessment of thin lithium metal anodes for solid-state batteries[J]. *Nature Energy*, 2025, 10(1): 135-147. DOI: 10.1038/s41560-024-01676-7.
- [22] CHEN Q L, LI H, MEYERSON M L, et al. Li-Zn overlayer to facilitate uniform lithium deposition for lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(8): 9985-9993. DOI: 10.1021/acsmi.0c21195.
- [23] OUYANG Y, CUI C, GUO Y P, et al. *In situ* formed LiZn alloy skeleton for stable lithium anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 25818-25825. DOI: 10.1021/acsmi.0c04092.
- [24] ZHOU M Y, LIAO Y Q, LI L H, et al. Unraveling the heterogeneity of solid electrolyte interphase kinetically affecting lithium electro-deposition on lithium metal anode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 85: 181-190. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.06.008.
- [25] LI J R, SU H, LIU Y, et al. Li alloys in all solid-state lithium batteries: A review of fundamentals and applications[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, 7(1): 18. DOI: 10.1007/s41918-024-00221-0.
- [26] LIN L, LIU F, YAN X L, et al. Dendrite-free reverse lithium deposition induced by ion rectification layer toward superior lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(40): 2104081. DOI: 10.1002/adfm.202104081.
- [27] LI X Y, ZHU R J, JIANG H J, et al. Thickness-controllable Li-Zn composite anode for high-energy and low-N/P ratio lithium metal batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(20): 11246-11253. DOI: 10.1039/D2TA02162E.
- [28] WANG Z H, SONG Z C, LIU Y C, et al. Stabilization of the Li metal anode through constructing a LiZn alloy/polymer hybrid protective layer towards uniform Li deposition[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 25(1): 124-130. DOI: 10.1039/d2cp04787j.
- [29] FENG X N, REN D S, HE X M, et al. Mitigating thermal runaway of lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2020, 4(4): 743-770. DOI: 10.1016/j.joule.2020.02.010.
- [30] FENG X N, REN D S, OUYANG M G. Safety of lithium battery materials chemistry[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(46): 25236-25246. DOI: 10.1039/D3TA04182D.
- [31] XU X Q, CHENG X B, JIANG F N, et al. Dendrite-accelerated thermal runaway mechanisms of lithium metal pouch batteries[J]. *SusMat*, 2022, 2(4): 435-444. DOI: 10.1002/sus2.74.
- [32] WANG S L, ZHANG C Y, CHEN D P, et al. Explosion characteristics of two-phase ejecta from large-capacity lithium iron phosphate batteries[J]. *eTransportation*, 2024, 22: 100377. DOI: 10.1016/j.etrans.2024.100377.
- [33] ZHAO W H, MENG C, ZHAO Y R, et al. Research on aging-thermal characteristics coupling and aging thermal management analysis of large-capacity LiFePO₄ battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 114: 115675. DOI: 10.1016/j.est.2025.115675.