

超越 500 Wh/kg 的电池专栏



基于超薄锂基复合负极的高能量锂金属电池

王旭昊^{1,2}, 刘文婷², 张凤萍², 郎集会¹, 宁德², 张杰², 陈明², 钟国华², 杨春雷²,
吴唯²

(¹吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室, 吉林四平 136000; ²中国科学院深圳先进技术研究院, 广东深圳 518055)

摘要: 本研究提出一种Li₂S掺杂调控策略, 通过熔融涂布制备10 μm超薄Li@Li₂S复合锂箔, 实现高能量密度、长循环锂金属电池的高效构建。Li₂S与铜基底间较低的界面形成能显著改善熔融锂对铜的润湿性, 助力超薄锂箔的大面积、高效率制备。同时, Li₂S掺杂在改善锂负极对锂离子和电解液中锂盐阴离子的吸附能力、有效抑制枝晶生长并提升锂沉积均匀性的同时, 协同诱导富无机组分固体电解质中间相膜的优先形成。该复合锂箔与高负载正极在负极/正极面容量比<1的少锂型锂金属电池体系中均展现出优异的循环稳定性, 其中Li@Li₂S||Ni92软包全电池(正极负载22.9 mg/cm², 面容量4.6 mAh/cm²)兼具超高能量密度(520 Wh/kg, 1350 Wh/L)及长循环性能(0.2 C循环50次容量保持率99.8%)。这种“界面能-吸附能”双调控策略, 既有效解决了纯锂熔融涂布过程中润湿性差、厚度不均等技术难题, 还为电化学循环中的锂沉积行为和表面膜成分提供了良好的调控基础, 有望为高比能、长循环锂金属电池的实用化突破提供低成本、可规模化的新路径。

关键词: 负极材料; 锂金属电池; 能量密度; 固体电解质中间相膜

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0944

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1493-09

High-energy lithium metal batteries based on ultrathin Li-based composite anodes

WANG Xuhao^{1,2}, LIU Wenting², ZHANG Fengping², LANG Jihui¹, NING De², ZHANG Jie²,
CHEN Ming², ZHONG Guohua², YANG Chunlei², WU Wei²

(¹Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin, China; ²Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: This study proposes a Li₂S doping strategy to fabricate 10 μm ultrathin Li@Li₂S composite Li foils via molten casting, enabling the efficient construction of high-energy-density and long-cycle lithium metal batteries (LMBs). The low interfacial formation energy between Li₂S and the Cu substrate improves the wettability of molten Li on Cu, allowing large-area, continuous preparation of ultrathin Li foils. Meanwhile, Li₂S doping enhances the adsorption of Li ions and electrolyte anions on the Li anode, suppressing dendrite growth, improving Li

收稿日期: 2025-10-23; 修改稿日期: 2025-12-23.

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金 (2022A1515110313, 2025A1515011167), 深圳市自然科学基金 (JCYJ20230807140818040).

第一作者: 王旭昊 (2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向为锂离子/锂金属负极材料, E-mail: 15504348312@163.com; 通信作者: 郎集会, 教授, 研究方向为高熵合金、储能材料, E-mail: jhlang@jlnu.edu.cn; 吴唯, 助理研究员, 研究方向为储能电极材料与高能量密度器件, E-mail: wu1@siat.ac.cn.

引用本文: 王旭昊, 刘文婷, 张凤萍, 等. 基于超薄锂基复合负极的高能量锂金属电池[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1493-1501.

Citation: WANG Xuhao, LIU Wenting, ZHANG Fengping, et al. High-energy lithium metal batteries based on ultrathin Li-based composite anodes [J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1493-1501.

deposition uniformity, and synergistically promoting the preferential formation of an inorganic-rich solid electrolyte interphase. The composite Li foil exhibits excellent cycling stability with high-loading cathodes in Li-limited LMBs with a negative/positive (N/P) areal capacity ratio < 1. Notably, the Li@Li₂S||Ni92 pouch full cell (cathode loading = 22.9 mg/cm², areal capacity = 4.6 mAh/cm²) achieves ultrahigh energy density (520 Wh/kg, 1350 Wh/L) and long-cycle performance (99.8% capacity retention after 50 cycles at 0.2 C). This "interfacial energy-adsorption energy" dual-regulation strategy resolves poor wettability and uneven thickness in pure Li molten casting while favorably modulating Li deposition and surface film composition in subsequent electrochemical cycles, offering a low-cost, scalable pathway for practical high-energy-density, long-cycle LMBs.

Keywords: anode material; lithium metal battery; energy density; solid-electrolyte interphase film

锂金属负极凭借 3860 mAh/g 的理论比容量和 -3.04 V(vs. SHE) 的低氧化还原电位, 成为提升电池能量密度的核心选择, 其能量密度上限较传统锂离子电池提升近一倍^[1-2]。然而, 实际应用中为对冲活性锂过度、过快消耗, 锂金属常以过量厚箔 (>50 μm) 形式使用, 导致电池能量密度被严重稀释, 且显著增加成本与安全隐忧^[3-4]。开发厚度 ≤20 μm 的超薄锂金属负极成为实现高能量密度、实用导向型锂金属电池的关键, 这一目标需同时满足规模化制备可行性和电化学循环稳定性, 对推动锂金属电池走向消费电子、电动汽车等实用化场景具有决定性意义^[5-6]。

当前超薄锂金属制备技术主要分为物理法和化学法两类。物理法中, 蒸镀技术虽能实现纳米级厚度控制, 但设备门槛高、生产效率低(仅 0.1 m²/h), 且锂利用率通常不足 70% 而导致成本过高; 辊压法需多次轧制, 厚度难以突破 20 μm, 且极易产生裂纹和缺陷^[7-9]。化学法主要包括电镀和腐蚀工艺。电镀法通过电化学沉积实现膜层制备, 但面临沉积不均和锂表面固体电解质中间相膜(SEI)预生长等问题; 腐蚀法则通过化学蚀刻减薄锂箔, 不仅材料损耗大(利用率 <50%), 还会引入有毒废液, 造成严重环境污染^[7,9-10]。相比之下, 熔融刮涂技术因操作简便、成本低廉且可大面积连续成膜(潜力达 5 m²/h), 被认为是最具工业化前景的新方案^[11]。近年来, 研究者尝试依赖高温下锂铜自身合金化来改善界面接触以实现刮涂, 但效果不佳。锂铜合金化虽能一定程度改善锂铜界面润湿, 却仍无法保证大面积均匀成膜, 且过度合金化极易导致铜箔熔穿而带来新问题。因此, 亟需探索显著改善锂铜界面润

湿的新路径, 并从底层阐明其对锂铜界面润湿的调控机制。

除制备端的工艺难题外, 超薄锂金属在循环过程中面临活性锂快速消耗的挑战, 容易导致循环性能的急剧衰减。超薄锂箔(≤20 μm)因锂储量有限, 对 SEI 的稳定性和锂沉积均匀性提出更高要求。传统 SEI 以有机成分为主, 力学强度低且离子电导率差, 循环中易破裂导致新鲜锂的不断暴露与电解液的持续分解。同时, 不均匀的锂沉积行为会引发枝晶生长和“死锂”形成, 进一步加速活性锂损耗^[12-13]。因此, 调控锂沉积行为(如诱导均匀形核、抑制枝晶生长)和优化 SEI 成分(如增加 LiF、Li₂S 等无机组分占比)成为延长超薄锂金属负极循环寿命的核心, 二者需协同作用以平衡界面稳定性与离子传输效率, 这在锂金属成分改性的考量中至关重要, 仍需大量基础研究以探索其内在机制^[14]。

本工作提出一种 Li₂S 掺杂调控策略, 通过熔融混合-刮涂工艺制备厚度低至 10 μm 的超薄 Li@Li₂S 复合锂箔, 并成功应用于高能量、长循环锂金属电池器件。核心机制在于“界面能-吸附能”双调控: 一方面, Li₂S 与铜基底的低界面形成能(每个原子对应 -0.082 eV)可显著改善熔融锂与铜的润湿性, 助力锂的大面积、无裂纹刮涂; 另一方面, Li₂S 对锂离子及电解液阴离子(TFSI⁻、NO₃⁻)的高吸附能, 在引导锂离子均匀有序沉积的同时诱导富无机 SEI (Li₂S、LiF、Li₃N)组分的优先形成, 抑制枝晶生长并降低活性锂消耗速率。该策略既解决了熔融刮涂的工艺瓶颈, 又通过 SEI 调控提升循环稳定性, 为少锂型高能量密度锂金属电池的实用化提供了低成

本、可规模化的解决方案。

1 实验

1.1 超薄锂金属负极制备

将质量比为95:5的锂金属和 Li_2S 纳米粉末置于镍坩锅中加热至锂熔融状态,充分搅拌使 Li_2S 纳米粉末均匀地分散到锂液中,形成均匀的熔融态复合锂液并使用涂布辊将其涂布于铜箔(前期探索显示当 Li_2S 质量分数提高至10%时,由于 Li_2S 粉末团聚效应显著,复合材料的分散均匀性和涂布加工性能会严重下降)。基于5% Li_2S 粉末制备的锂基箔材简称为 $\text{Li@Li}_2\text{S}$,用于后续表征和电化学测试。所有实验步骤均在充满氩气的手套箱(水含量低于0.01 ppm, O_2 含量低于0.01 ppm, 1 ppm=10⁻⁶)中进行。锂箔涂布过程中需严格控制手套箱的气氛,过高的水或者氧含量(超过2 ppm)易导致锂与周围气氛中氧或水的反应生成并引入氧化锂、氢氧化锂等杂质,从而显著影响薄锂的涂布成型。

1.2 物理表征

采用(Hitachi S-4800型)扫描电子显微镜(SEM)对循环前后 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 的表面形貌进行表征。采用(Thermo Scientific Helios 5 CX型)聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM)对极片进行切割并观察极片的截面形貌和厚度。利用能量色散谱(EDS, ZEISS SUPRA® 55)进行元素分辨。采用(Escalab 250Xi型)X射线光电子能谱仪(XPS),对循环前后的电极进行成分分析。

1.3 电池组装与电化学性能表征

搭配一系列正极[含磷酸铁锂(LFP)、钴酸锂(LCO)、三元镍钴锰酸锂(NCM622、Ni92)],组装 $\text{Li@Li}_2\text{S}||\text{LFP}$ 、 $\text{Li@Li}_2\text{S}||\text{LCO}$ 、 $\text{Li@Li}_2\text{S}||\text{NCM622}$ 和 $\text{Li@Li}_2\text{S}||\text{Ni92}$ 电池,以探究 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 的电化学性能。采用CR2032型纽扣电池和5 cm×6 cm规格的软包电池两种电池构型,并利用Land CT2001A电池测试系统进行测试。 $\text{Li@Li}_2\text{S}||\text{LFP}$ 的电压范围设定为2.5~3.8 V, $\text{Li@Li}_2\text{S}||\text{LCO}$ 、 $\text{Li@Li}_2\text{S}||\text{NCM622}$ 和 $\text{Li@Li}_2\text{S}||\text{Ni92}$ 的电压范围则设定为3.0~4.3 V。醚基液体电解液[1.0 mol/L 双氟磺酰亚胺锂(LiTFSI)溶于1,3-二氧戊环(DOL)/乙二醇二甲醚(DME),体积比为1:1,含2% LiNO_3]购自苏州多多化学科技有限公司。高负载LFP正极12.3 mg/cm²(约2.0 mAh/cm²)和20.0 mg/cm²(约3.3 mAh/

cm²)购自广东科路得新能源科技有限公司。17.8 mg/cm²(约2.5 mAh/cm²)的LCO、17.9 mg/cm²(约3.4 mAh/cm²)的NCM622和22.9 mg/cm²(约4.6 mAh/cm²)的Ni92由深圳新宙邦科技股份有限公司提供。上述5种正极均为商业电极,正极活性物质占比均在96%以上,且均经历辊压,正极压实后均在3.4 g/cm³以上。

1.4 理论计算

本研究采用基于密度泛函理论(DFT)的维也纳原子级模拟程序包(VASP)对构型的结构优化、总能量及表面/界面电子态进行计算。在这些计算中,采用投影增强波方法和广义梯度近似(GGA)的交换关联泛函。在结构优化过程中,采用Monkhorst-Pack方法的布里渊区 k 点间距为0.03 Å⁻¹,而总能量自洽计算 k 点间距则达到0.02 Å⁻¹或更优。所有结构均经过充分优化,能量收敛阈值设为10⁻⁵ eV,力收敛阈值设为10⁻³ eV/Å。根据计算得出的总能量,界面形成能 E_{int} 的估算公式为 $E_{\text{int}}=E_{\text{AB}}-E_{\text{A}}-E_{\text{B}}$,其中 E_{AB} 、 E_{A} 和 E_{B} 分别代表界面系统的总能量、构成界面系统的表面A和表面B的总能量。类似地,表面能被估算为 $E_{\text{ads}}=E_{\text{(surface-adsorber)}}-E_{\text{surface}}-E_{\text{adsorber}}$,其中 $E_{\text{(surface-adsorber)}}$ 和 E_{surface} 分别是吸附层和裸板的总能量,而 E_{adsorber} 是吸附体的总能量。

2 结果与讨论

2.1 Li_2S 掺杂改性锂金属的刮涂制备及界面形成能调控机制

将纯锂与5% Li_2S 粉末在氩气氛围中混合,加热至高于锂熔点并混合充分后,形成分散均匀的熔融态锂基复合材料,利用刮刀或涂布棍在铜箔基底上刮涂,即可快捷制备连续锂箔[图1(a)]。与纯锂相比, Li_2S 掺杂显著改善了熔融锂对铜箔的润湿性,避免纯锂与铜因界面不够亲和导致的局部堆积和裂纹问题^[9],从而实现锂箔的快速、均匀、大面积刮涂制备。界面形成能调控是实现均匀刮涂的核心机制。DFT计算结果表明[图1(c)], Li_2S 与铜基底的界面形成能(每个原子对应-0.082 eV)显著低于锂与铜的界面形成能(每个原子对应-0.060 eV)。更低的界面形成能意味着 Li_2S 更容易在铜表面铺展并形成稳定的界面接触,这一特性促进了 Li_2S 相在铜基底表面的优先吸附和均匀分布,从而引导液态熔融锂的展开与涂布成型^[16]。

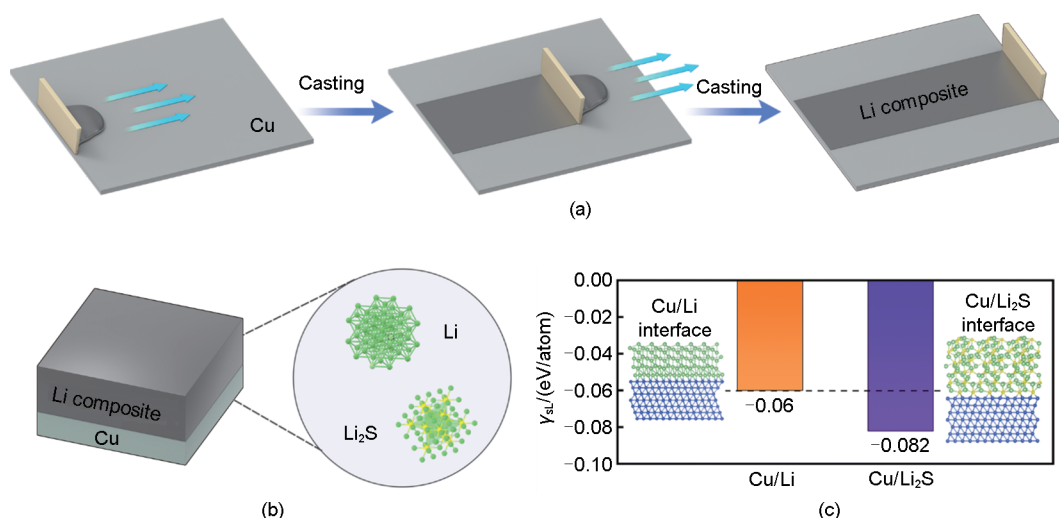


图1 (a) 熔融刮涂工艺示意图, 展示从 Li_2S 掺杂锂熔融混合到在铜箔上连续刮涂成箔的流程; (b) 复合锂箔微观结构示意图, 显示 Li_2S 颗粒在锂基体中的均匀分散; (c) DFT计算的Cu/Li与Cu/ Li_2S 界面形成能对比

Fig. 1 (a) Schematic illustration of the molten casting process, showing the workflow from Li_2S -doped Li melting mixing to continuous casting of foil on Cu substrate; (b) schematic of the composite Li foil microstructure, displaying uniform dispersion of Li_2S particles in the Li matrix; (c) DFT-calculated interfacial formation energy comparison between Cu/Li and Cu/ Li_2S interfaces

2.2 复合锂箔的物化性质表征

通过熔融刮涂工艺制备的 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 复合锂箔展现出优异的大面积成膜性能。实物照片如图2(a)显示, 复合锂可在铜基底上轻松实现 $20\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 的连续、无裂纹刮涂, 表面呈现均匀的金属光泽, 无明显褶皱。高倍SEM表面形貌[图2(b)]证实, $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 复合锂箔表面呈现均匀致密的微观结构, 无微裂纹、凸起、异常颗粒团聚等缺陷。同时表面的EDS图谱[图2(c)]可见 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 复合锂箔表面清晰分布的 Li_2S 颗粒。稳定的 $\text{Li}/\text{Li}_2\text{S}$ 复合结构, 可有效抑制锂在熔融态及后续冷却过程中的晶粒异常生长, 为电极的机械加工性能和电化学稳定性提供了结构支撑^[17-18]。XPS谱图[图2(d)]显示, S 2p在161.5 eV处出现强特征峰, 对应 Li_2S 的 S^{2-} 信号, 表明 Li_2S 在复合锂箔中实现了均匀分散。

FIB-SEM截面形貌与厚度验证[图2(e)]结果显示, $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 复合锂箔的厚度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 且与铜基底界面接触紧密, 无明显空隙或剥离现象。且截面的EDS硫元素谱图[图2(f)]证实 Li_2S 颗粒同样随机并相对均匀地分散在 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 复合锂箔的层中, 以及与铜箔接触的下表面, 表明预掺杂的 Li_2S 颗粒在复合锂箔的外表面、锂层中, 以及下表面均有分布。低倍SEM截面图[图2(g)]进一步验证了锂层厚度的均匀性。 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}||\text{Cu}$ 半电池的容量-电压曲线

[图2(h)]显示, 其剥离面容量约为 $2.1\text{ mAh}/\text{cm}^2$, 对应锂层厚度约 $10\text{ }\mu\text{m}$, 与形貌表征结果一致, 证实了超薄锂箔的精确厚度控制。

超薄锂箔的成功制备可为高能量密度锂金属电池提供关键支撑。超薄锂负极搭配高负载正极可组成少锂型锂金属电池[负极/正极容量比(N/P)<1], 通过严格限制负极锂的过量使用, 可将电池能量密度提升至接近理论极限。传统锂金属电池通常采用 $\text{N/P}>3$ 的厚锂箔(约 $50\text{ }\mu\text{m}$), 导致大量锂未被利用, 造成能量密度损失和材料浪费。相比之下, 少锂体系可将N/P降至1, 甚至0.5以下, 显著降低非活性锂占比, 从而提高电池能量密度^[14]。

2.3 超薄 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 复合锂箔与系列正极搭配的全电池性能及能量密度

为验证 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 复合锂箔的实用性和循环稳定性, 先后组装锂锂对称电池和 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}||\text{LFP}$ 全电池。如图3(a)所示, 锂对称电池在160 h的循环周期内, 极化电压很低且稳定在50 mV左右。同时 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 匹配 $12.3\text{ mg}/\text{cm}^2$ 面负载的LFP正极(N/P为0.98)的全电池在1 C/1 C倍率循环100圈后, 容量发挥始终稳定在 $1.3\text{ mAh}/\text{cm}^2$ 左右[图3(b)], 证实了其优异的循环稳定性。进一步以高能量密度为导向, 将 $10\text{ }\mu\text{m}$ 超薄 $\text{Li}@\text{Li}_2\text{S}$ 复合锂箔与高负载正极匹配, 构建N/P<1的少锂型锂金属电池体系,

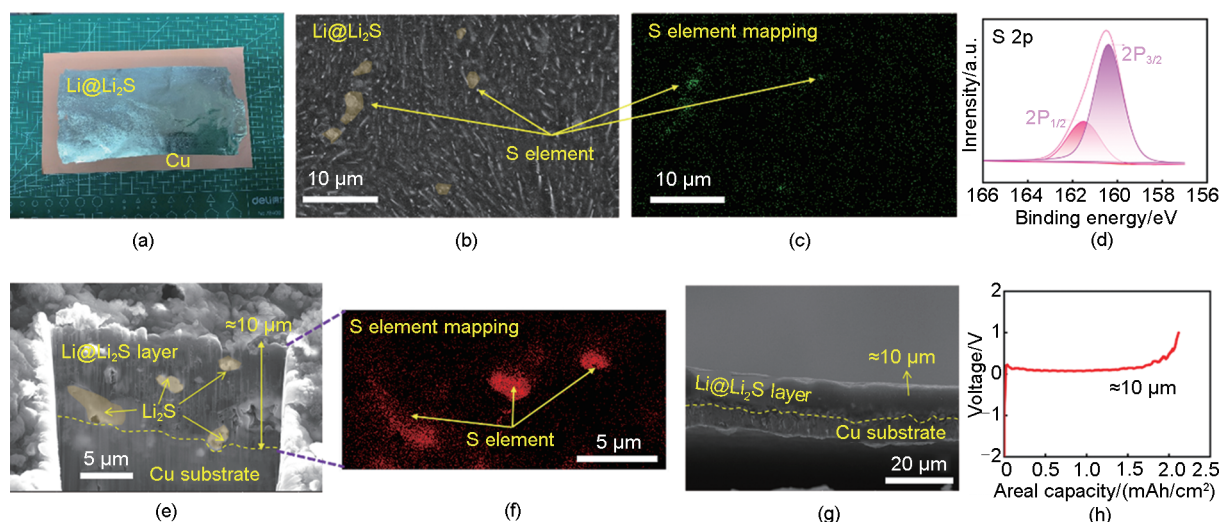


图2 (a) $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 复合锂箔的实物照片；(b) 复合锂箔表面的 SEM 形貌；(c) 复合锂箔表面硫元素的 EDS 面扫图；(d) S 2p 的 XPS 谱图；(e) FIB-SEM 截面图；(f) 复合锂箔截面硫元素的 EDS 面扫图；(g) 低倍 SEM 截面图；(h) $\text{Li@Li}_2\text{S}/\text{Cu}$ 半电池的容量-电压曲线

Fig. 2 (a) Digital photograph of $\text{Li@Li}_2\text{S}$ composite Li foil; (b) SEM morphology of the composite Li foil surface; (c) EDS elemental mapping of S of the composite Li foil surface; (d) XPS spectrum of S 2p; (e) FIB-SEM cross-sectional image; (f) EDS elemental mapping of S of the cross-sectional image; (g) low-magnification SEM cross-sectional image; (h) voltage-capacity curve of $\text{Li@Li}_2\text{S}/\text{Cu}$ half-cell

评估其循环稳定性与能量密度潜力。图 3(c) 显示， $\text{Li@Li}_2\text{S}/\text{LFP}$ 全电池 ($N/P=0.62$) 在 0.2 C 循环 50 次后，容量保持率仍达 90% 以上，无明显衰减。图 3 (d) 中 $\text{Li@Li}_2\text{S}/\text{LCO}$ 电池 ($N/P=0.75$) 展现出类似的循环稳定性，验证了复合锂箔在不同正极体系中的兼容性。进一步采用高镍高电压正极 [图 3(e) 对应 NCM622, $N/P=0.59$; 图 3(f) 对应 Ni92, $N/P=0.43$]，全电池均展现稳定的循环性能 [图 4(g)~(j) 为四者相应的容量电压曲线]，表明 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 复合锂箔可适配高电压、高比容量、高负载正极，为高能量密度电池提供支撑。

能量密度分析表明，超薄 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 复合锂箔可释放高能量正极的能量密度潜能。在理论层面 [图 3 (k)~(l)]，随着正极从 LFP 到 Ni92 的升级，电池体系的理论质量能量密度 (GED) 和体积能量密度 (VED) 分别提升 89% (537 Wh/kg 提升到 1015 Wh/kg) 和 103% (1557 Wh/kg 提升到 3162 Wh/kg)^[19]。在实际堆叠层面， $\text{Li@Li}_2\text{S}/\text{Ni92}$ 电池的 GED 达 520 Wh/kg，VED 达 1350 Wh/L，较 $\text{Li@Li}_2\text{S}/\text{LFP}$ 体系 (GED 284 Wh/kg, VED 688 Wh/L) 均提升近 1 倍，接近理论值的 51% (GED) 和 43% (VED)，主要得益于超薄锂箔降低负极过量占比及高负载、高能量正极的容量贡献^[20]。

为验证超薄 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 复合负极的应用能力和高能量密度电池设计的可行性，进一步组装实用型软包电池。图 4(a)~(b) 为电池组成示意图与各组分厚度参数，总体为 Cu 集流体-Li $\text{@Li}_2\text{S}$ 负极-电解液/隔膜-Ni92 正极-Al 集流体的完整结构。该少锂型锂金属电池器件不仅体现出超高的质量/体积能量密度，同样具有优异的循环稳定性。软包电池在 0.2 C (0.9 mA/cm²) 条件下循环 50 次，容量保持率高达 99.8%，几乎未出现容量衰减。高负载、高电压、高容量 Ni92 正极与超薄 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 复合负极的匹配，既避免了锂过量导致的能量密度损失，又通过 Li_2S 调控锂/电解液界面抑制了锂不均匀沉积与快速活锂损失，实现了高能量密度下长循环性能的初步验证。

2.4 SEI 成分及界面吸附能调控机制

保证锂金属电池的长循环寿命，需平衡锂消耗速率、电解液损耗与 SEI 构筑三者关系。其核心在于抑制活锂损失，即 SEI 中化学/电化学形成的含锂化合物 (非活性锂) 与电隔离的金属锂 (“死锂”) 等不可逆锂损耗^[21]。对于少锂型锂金属电池，活锂损失尤为致命，因有限锂源无法持续补偿消耗，任何不可逆锂损耗都将直接反映于循环性能。因此，锂沉积形貌演变与 SEI 成分动态演化是影响其循环寿命的关键科学问题。循环后表面形貌与 SEI 成分显

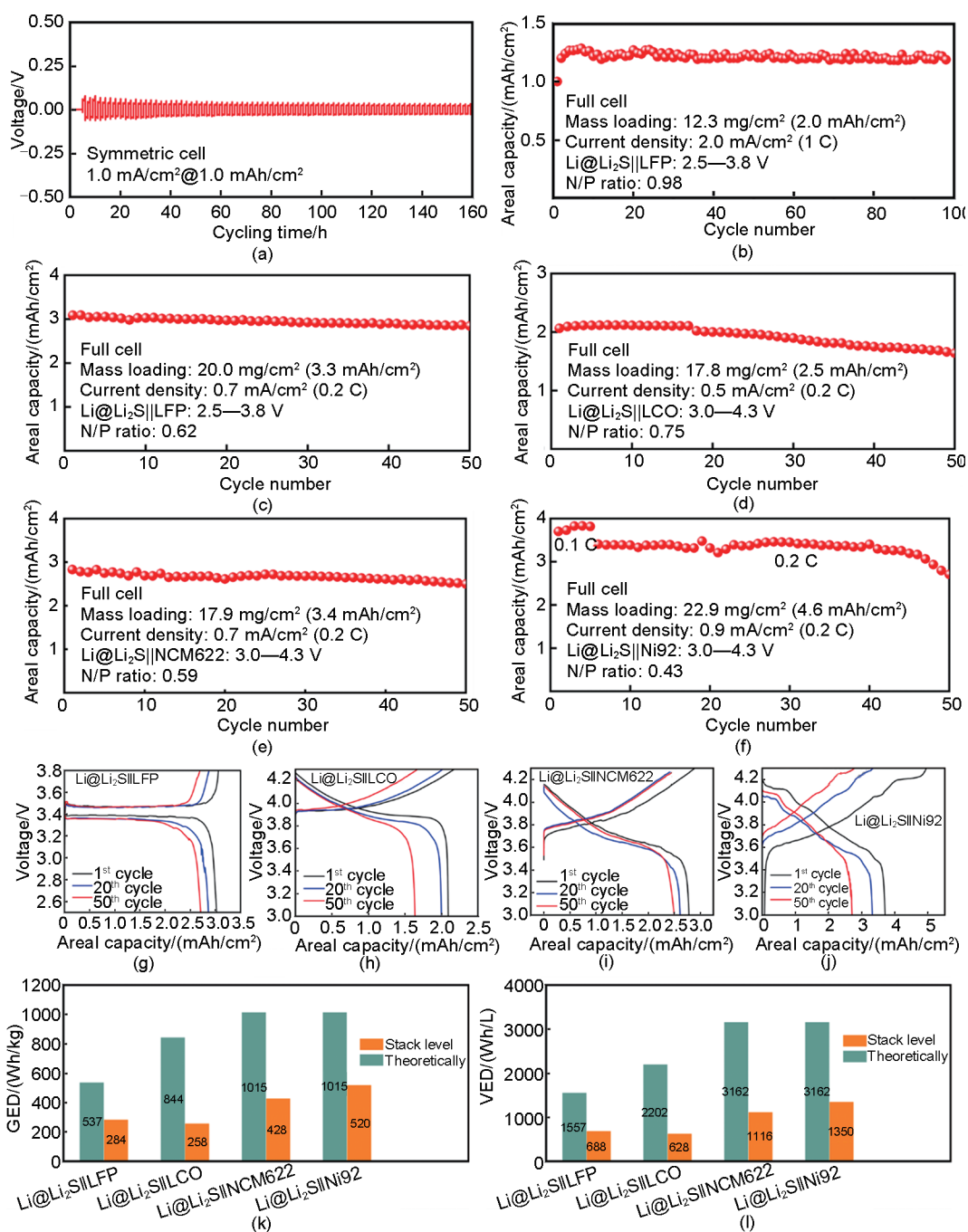


图3 (a) Li@Li₂S||Li@Li₂S 锂对称电池在 1 mA/cm²@1 mAh/cm² 条件下的循环图; (b) Li@Li₂S||LFP 全电池在 1 C/1 C 倍率下的循环性能图; (c)~(f) 搭配不同正极下全电池的循环性能: (c) Li@Li₂S||LFP, (d) Li@Li₂S||LCO, (e) Li@Li₂S||NCM622, (f) Li@Li₂S||Ni92; (g)~(i) 四者的容量电压曲线; (k) 不同正负极搭配的 GED 对比; (l) 不同正负极搭配的 VED 对比

Fig. 3 (a) Cycling performance of Li@Li₂S||Li@Li₂S symmetric cells under conditions of 1 mA/cm²@1 mAh/cm²; (b) cycling performance of Li@Li₂S||LFP full cell under 1 C/1 C; (c)~(f) cycling performance of full cells with different cathodes: (c) Li@Li₂S||LFP, (d) Li@Li₂S||LCO, (e) Li@Li₂S||NCM622, (f) Li@Li₂S||Ni92; (g)~(i) voltage curves recorded during the 1st, 20th, and 50th cycles of the four cells; (k) comparison of gravimetric energy density (GED) for different cathode-anode combinations; (l) comparison of volumetric energy density (VED) for different cathode-anode combinations

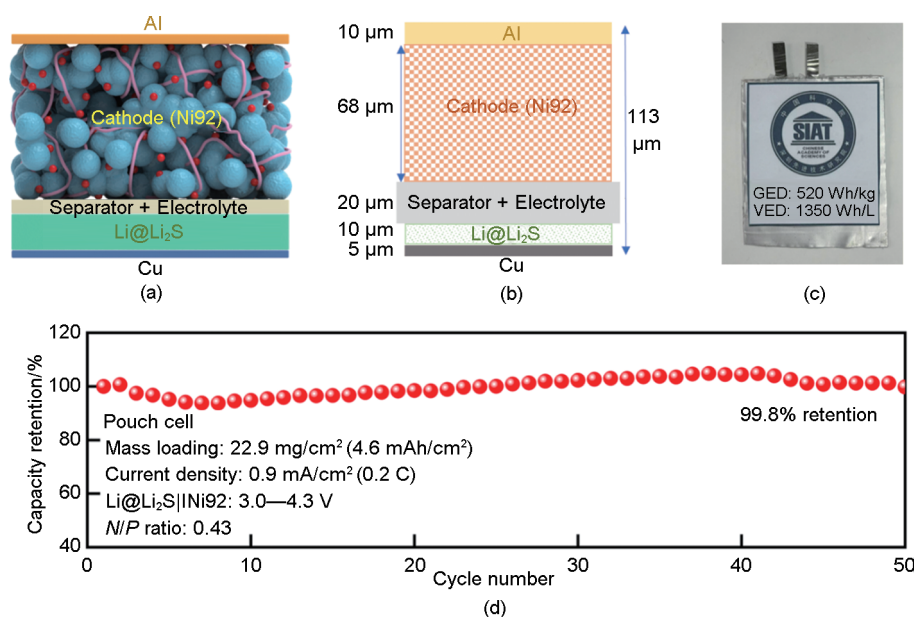


图 4 (a) $\text{Li@Li}_2\text{S}/\text{Ni92}$ 软包全电池的组成示意图; (b) 全电池各组分厚度参数; (c) 软包电池实物图; (d) 软包全电池的循环性能曲线

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the $\text{Li@Li}_2\text{S}/\text{Ni92}$ pouch cell composition; (b) thickness parameters of each cell component; (c) digital photograph of the pouch cell; (d) cycling performance curve of the pouch full cell

示, $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 复合锂箔在经历 50 次循环后仍保持平整的表面结构[图 5(a)], 无明显枝晶状锂沉积物, 佐证了其优异的锂沉积均匀性。XPS 分析进一步揭示了 SEI 的无机组分特征。F 1s 谱[图 5(b)]在 684.8 eV 处出现强 LiF 特征峰, 同时检测到来自于锂盐阴离子 TFSI 的 C—F 基团(687.2 eV) [22]。S 2p 谱[图 5(c)]中, 161.5 eV(Li_2S)、162.8 eV(Li_2S_2)和 165.5 eV(SO_4^{2-})的信号峰表明硫元素以多种无机硫化物形式存在[22]。N 1s 谱[图 5(d)]在 397.5 eV 处为 Li_3N 特征峰, 而 O 1s 谱[图 5(e)]显示 Li_2O (530.2 eV) 和 Li_2CO_3 (531.2 eV) 的存在[22]。这些无机成分(Li_2S 、 LiF 、 Li_3N 等)加上 C 1s 谱[图 5(f)]中体现的 C—C/C—H(284.8 eV) 和 C—O(286.5 eV) 共同构成了高离子电导率、低电子导电性的稳定 SEI 层, 能够有效抑制电解液持续分解和锂枝晶生长, 是提升锂沉积均匀性的关键[23-25]。

理论计算揭示的界面调控机制表明, Li_2S 掺杂通过增强对锂离子及电解液阴离子的吸附能力, 促进锂均匀沉积与无机组分 SEI 的优先形成。图 5(g) 中, DFT 计算显示 Li_2S 表面对锂离子的吸附能($E_{\text{ads}} = -0.119$ eV)显著低于纯锂表面($E_{\text{ads}} = -0.009$ eV), 更低的 E_{ads} 值表明基底对 Li^+ 具有更强的亲和力, 使 Li_2S 成为锂离子的优先成核位点, 降低整体成核能垒, 避免局部离子浓度过高导致的枝晶生长并促进

锂的均匀沉积[26]。同时, Li_2S 对电解液中阴离子的吸附能力也显著增强。对于 TFSI⁻ 阴离子[图 5(h)], Li_2S 表面吸附能($E_{\text{ads}} = -0.112$ eV)低于纯锂表面($E_{\text{ads}} = -0.025$ eV); 对于 NO_3^- 阴离子[图 5(i)], Li_2S 表面吸附能($E_{\text{ads}} = -0.122$ eV)同样远低于纯锂表面($E_{\text{ads}} = -0.052$ eV)。这种强吸附作用促使 TFSI⁻ 和 NO_3^- 等阴离子优先在 Li_2S 表面富集并分解, 生成 LiF 、 Li_2S 和 Li_3N 等无机 SEI 成分, 进一步强化了界面稳定性, 形成“吸附-分解-成膜”的良性循环。SEI 中更多的无机组分能够钝化锂金属表面, 降低锂/电解液界面的反应活性, 有效抑制活锂损耗[27]。结合 XPS 分析结果, 可以确认 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 表面存在无机组分富集效应, 即 Li_2S 通过促进 TFSI⁻ 和 NO_3^- 的吸附与分解, 持续补充 SEI 中的 LiF 、 Li_3N 等成分, 从而延长电池的循环寿命。图 5(j) 为 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 复合负极表面 SEI 生长与演变的示意图, 首次充电时, 正极会脱锂并沉积于 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 的外表面, 在沉积发生的同时, $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 暴露的外表面及其表面分布的 Li_2S 颗粒, 会凭借其对 TFSI⁻ 和 NO_3^- 等阴离子更强的吸附作用, 优先吸附此二者于 $\text{Li@Li}_2\text{S}$ 负极表面, 并促使其分解。在较长循环后, 即在负极表面生成富含 LiF 、 Li_2S 和 Li_3N 等无机的 SEI 成分。以上结果证实, 通过 Li_2S 掺杂实现的超薄锂箔制备与界面调控策略, 可有效平衡循环稳定性与能量密度, 为高

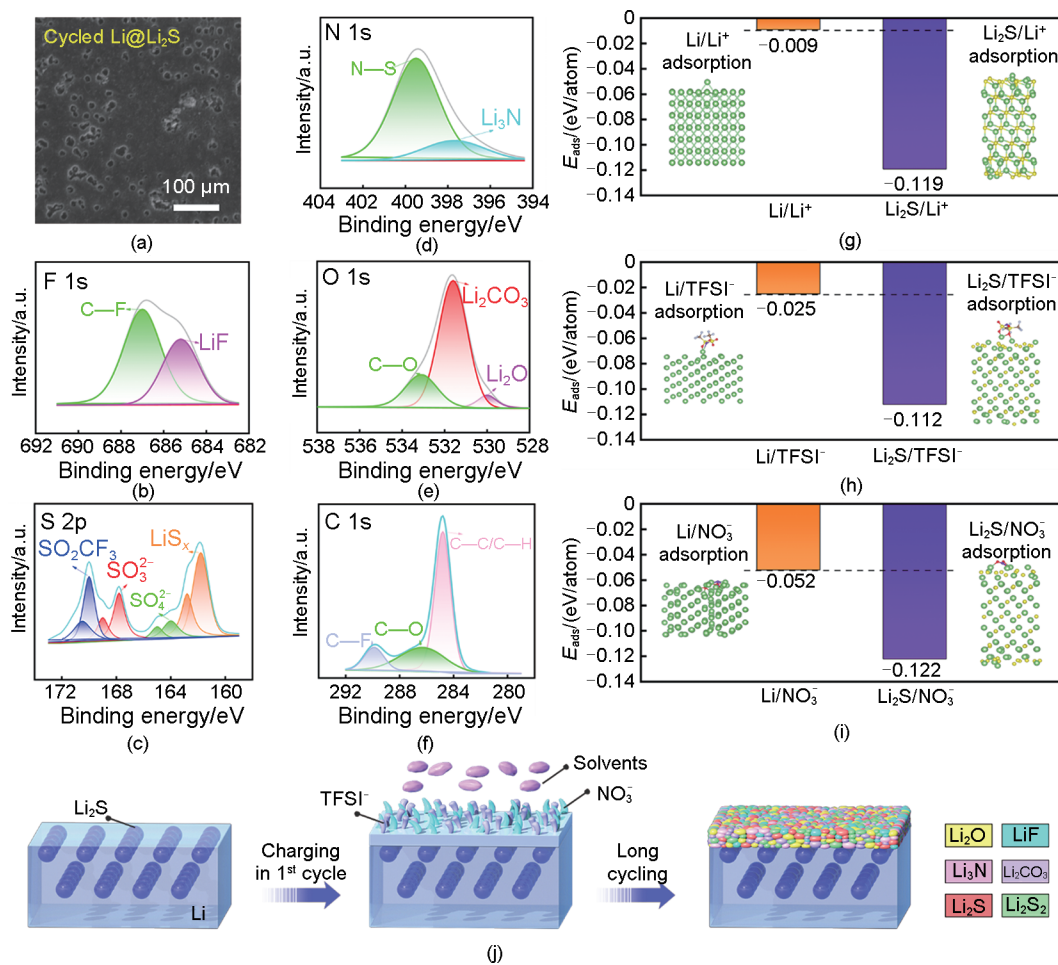


图5 (a) 循环后Li@Li₂S复合锂箔的表面SEM形貌；(b)~(f)循环后Li@Li₂S复合锂箔的XPS谱：(b) F 1s, (c) S 2p, (d) N 1s, (e) O 1s, (f) C 1s；(g)~(i) DFT计算的界面吸附能对比：(g) Li⁺在Li和Li₂S表面的吸附能；(h) TFSI⁻在Li和Li₂S表面的吸附能；(i) NO₃⁻在Li和Li₂S表面的吸附能；(j) Li@Li₂S负极表面SEI生长与演变的原理图

Fig. 5 (a) Surface SEM morphology of cycled Li@Li₂S composite Li foil; (b)~(f) XPS spectra of cycled Li@Li₂S composite Li foil: (b) F 1s, (c) S 2p, (d) N 1s, (e) O 1s, (f) C 1s; (g)~(i) DFT-calculated interfacial adsorption energy comparison: (g) Li⁺ adsorption energy on Li and Li₂S surfaces, (h) TFSI⁻ adsorption energy on Li and Li₂S surfaces, (i) NO₃⁻ adsorption energy on Li and Li₂S surfaces, (j) schematic of the SEI and its evolution upon cycling

比能锂金属电池的实用化提供关键解决方案。

3 结论

本研究提出一种Li₂S掺杂调控策略，通过熔融刮涂工艺制备出10 μm超薄且厚度均匀的Li@Li₂S复合锂箔，并系统研究其在高能量密度锂金属电池中的应用。通过调控界面形成能，改善锂铜界面的润湿性、降低界面接触角，实现超薄锂箔的大面积、高效率涂布制备。通过调控吸附能，改善锂基负极对锂离子和锂盐阴离子的吸附能力，提升锂沉积均匀性的同时，促进无机组分SEI(Li₂S、LiF、Li₃N等)的优先定向富集，有效钝化锂金属表面以延

长循环寿命。性能验证表明，Li@Li₂S复合锂箔与一系列高负载、高能量正极(LFP、LCO、NCM622、Ni92)匹配时，在N/P<1的少锂型锂金属电池体系中均展现出优异的适配性和循环稳定性，其中Li@Li₂S||Ni92软包全电池(正极面容量4.6 mAh/cm², N/P比低至0.43)兼具超高能量密度(GED=520 Wh/kg, VED=1350 Wh/L)及长循环性能(0.2 C循环50次容量保持率99.8%)。通过Li₂S掺杂实现的“界面能调控-吸附能增强”协同策略，有望同时解决熔融刮涂过程中的低润湿性难题与电化学循环中的活锂过速消耗难题，从而为高比能锂金属电池的实用化突破提供新路径。

参考文献

- [1] GAO M D, LI H, XU L, et al. Lithium metal batteries for high energy density: Fundamental electrochemistry and challenges[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 666-687. DOI:10.1016/j.jechem.2020.11.034.
- [2] LI Z H, ZHENG Y, LIAO C, et al. Advanced polymer materials for protecting lithium metal anodes of liquid-state and solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(42): 2404427. DOI:10.1002/adfm.202404427.
- [3] 张博瑜, 徐浩楠, 鲍云. 基于直流阻抗谱的锂离子电池无损安全诊断[J]. *电池*, 2026, 56(1): 16-22.
ZHANG B Y, XU H N, BAO Y. Non-destructive safety diagnosis of Li-ion battery based on direct current impedance spectroscopy[J]. *Battery Bimonthly*, 2026, 56(1): 16-22.
- [4] GUO Y P, LI H Q, ZHAI T Y. Reviving lithium-metal anodes for next-generation high-energy batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(29): 1700007. DOI:10.1002/adma.201700007.
- [5] 巩文豪, 李蒙, 张涛, 等. 高能量长续航无人机电池的开发及制备[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(8): 2550-2558. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0147.
GONG W H, LI M, ZHANG T, et al. Development and fabrication of high-energy and long-endurance Li-ion batteries for UAVs[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(8): 2550-2558. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0147.
- [6] CHEN H, YANG Y F, BOYLE D T, et al. Free-standing ultrathin lithium metal-graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(8): 790-798. DOI:10.1038/s41560-021-00833-6.
- [7] ZHAO Y N, LI S P, HUANG X W, et al. Vacuum evaporation plating enabling $\leq 10 \mu\text{m}$ ultrathin lithium foils for lithium metal batteries[J]. *Small*, 2024, 20(34): 2312129. DOI:10.1002/smll.202312129.
- [8] GUO Z X, WANG T R, WANG D H, et al. Combining solid solution strengthening and second phase strengthening for thinning Li metal foils[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(14): 14136-14143.
- [9] XING J X, CHEN T, YI L Y, et al. Endowing Cu foil self-wettable in molten lithium: A roll-to-roll wet coating strategy to fabricate high-performance ultrathin lithium metal anodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63: 103067. DOI:10.1016/j.ensm.2023.103067.
- [10] ACEBEDO B, MORANT-MIÑANA M C, GONZALO E, et al. Current status and future perspective on lithium metal anode production methods[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(13): 2203744. DOI:10.1002/aenm.202203744.
- [11] 陈文艳, 贺瑞璘, 常建, 等. 不同形态液态金属电极的储锂机制研究[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(9): 3290-3300.
CHEN W Y, HE R L, CHANG J, et al. Investigation of lithium storage mechanisms in liquid metal electrodes with different morphologies[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(9): 3290-3300.
- [12] 周国兵, 许审镇. 锂金属负极固态电解质界面膜形成和生长机理的理论研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(9): 3150-3160.
ZHOU G B, XU S Z. Progress of theoretical studies on the formation and growth mechanisms of solid electrolyte interphase at lithium metal anodes[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(9): 3150-3160.
- [13] 陈珊珊, 郑翔, 王若, 等. 锂离子电池硅基负极电解液添加剂研究进展: 挑战与展望[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(1): 279-292.
CHEN S S, ZHENG X, WANG R, et al. Research progress in the electrolyte additives in silicon-based anode for lithium-ion batteries: Challenges and prospects[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(1): 279-292.
- [14] WU H P, JIA H, WANG C M, et al. Recent progress in understanding solid electrolyte interphase on lithium metal anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(5): 2003092. DOI:10.1002/aenm.202003092.
- [15] UMH H N, PARK J, YEO J, et al. Lithium metal anode on a copper dendritic superstructure[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 99: 27-31. DOI:10.1016/j.elecom.2018.12.015.
- [16] CHEN B T, ZHANG J C, ZHANG T R, et al. Directly using Li_2CO_3 as a lithiophobic interlayer to inhibit Li dendrites for high-performance solid-state batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(5): 2221-2231.
- [17] LI Q, ZHU S P, LU Y Y. 3D porous Cu current collector/Li-metal composite anode for stable lithium-metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(18): 1606422. DOI:10.1002/adfm.201606422.
- [18] CHENG X B, HOU T Z, ZHANG R, et al. Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(15): 2888-2895. DOI:10.1002/adma.201506124.
- [19] BETZ J, BIEKER G, MEISTER P, et al. Theoretical versus practical energy: A plea for more transparency in the energy calculation of different rechargeable battery systems[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(22): 1900761. DOI:10.1002/aenm.201900761.
- [20] XU C R, PENG B, YANG W J, et al. High energy density lithium battery systems: From key cathode materials to pouch cell design [J]. *Chemical Society Reviews*, 2025, 54(21): 10245-10303.
- [21] NIU C J, LIU D Y, LOCHALA J A, et al. Balancing interfacial reactions to achieve long cycle life in high-energy lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(7): 723-732. DOI:10.1038/s41560-021-00852-3.
- [22] LI Y Q, WANG Z C, LIN W T, et al. A concentrated electrolyte of LiTFSI and dimethyl carbonate for high-voltage Li batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(18): 9337-9346.
- [23] KIM M S, ZHANG Z W, WANG J Y, et al. Revealing the multifunctions of Li_3N in the suspension electrolyte for lithium metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(3): 3168-3180. DOI:10.1021/acsnano.2c12470.
- [24] TAN J, MATZ J, DONG P, et al. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(16): 2100046. DOI:10.1002/aenm.202100046.
- [25] XU Q S, LI T, JU Z J, et al. Li_2ZrF_6 -based electrolytes for durable lithium metal batteries[J]. *Nature*, 2025, 637(8045): 339-346. DOI:10.1038/s41586-024-08294-z.
- [26] HAO Z M, LU Y, YANG G J, et al. Designing current collectors to stabilize Li metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(8): 2415258. DOI:10.1002/adma.202415258.
- [27] WANG Q D, ZHAO C L, WANG S W, et al. Interphase design for lithium-metal anodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(11): 9365-9377.