锂枝晶的生长理论模型及其抑制方法

孙富, 刘海君, 倪玲, 王晓刚*

中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101

* 联系人, E-mail: wangxg@qibebt.ac.cn

2020-06-11 收稿, 2020-07-09 修回, 2020-07-20 接受, 2020-07-23 网络版发表

中国科学院青岛生物能源与过程研究所科研创新基金、中国科学院洁净能源创新研究院(QIBEBT I201910, I201922)和国家自然科学基金(U1904216)资助

摘要 锂金属由于其具有极高的理论比容量、较低的密度和极低的氧化还原电位等特性,是实现下一代高比能锂电池的理想负极材料。然而,在锂金属电池实际充放电循环过程中,锂金属负极表面易产生枝晶状结构锂,这些锂枝晶不仅能够引起锂金属电池的安全隐患,而且极大地降低锂金属电池的库伦效率,缩短电池的使用寿命。这些问题严重阻碍了锂金属电池的应用发展。因此,充分认识锂枝晶的形成和生长机理,同时精确调控金属锂的电化学溶解/锂沉积过程,进而有效地抑制锂枝晶的形成生长,是实现下一代锂金属电池商业化应用的首要前提。本文综述了近年来锂枝晶生长理论与抑制方法的研究进展,在此基础上,从热力学与动力学角度加深对锂枝晶生长机理的认识,将为开发锂枝晶的抑制策略和加快锂金属电池的实用化提供科学理论借鉴。

关键词 锂金属, 锂枝晶, 锂金属电池, 锂离子电池

当前,以锂离子电池储能技术为代表的新一轮科技革命和产业变革正在兴起,并将持续改变人类的生产方式和生活方式,便携式高端通信设备、电动汽车(EV)及电动列车、智能可穿戴设备、智能机器与智能家居、军/民用无人机、大型储能电站以及中小型应急储能电源等新兴产业蓬勃发展,对电能的快速存储与高效利用提出了更高的要求^[1]。如何突破当前商业化的锂离子电池储能技术瓶颈,开发具有高比能、高安全性、低成本且环境友好的下一代电池储能技术,是电池学术界与工业界当前面临的主要难题^[2]。

下一代电池储能技术的研究与开发可借鉴已广泛商业化应用的锂离子电池储能技术^[3]。20世纪70年代,Stanley Whittingham率先使用锂(Li)金属为负极,二硫化钛(TiS₂)为正极组成锂金属电池进行研究^[4],但其所在的美国Exxon公司未能实现该电池技术的商业化。20世纪80年代末,加拿大Moli Energy公司,组装Li/MoS₂

商业电池并向市场进行销售^[5],然而该电池在使用过程中频繁出现安全事故,最终导致该公司将所销售的电池全部紧急召回。后续几年中,日本NEC和Mitsui等公司对大量的锂金属电池产品进行了详细的安全可靠性测试,但仍未能有效解决锂金属电池中存在的锂枝晶等复杂问题^[6]。面对这一棘手难题,John B. Goodenough、Akira Yoshino等研究者分别提出正极使用嵌入式化合物,负极用石墨替代锂金属,让锂离子(Li⁺)在电极材料内部进行可逆的嵌入和脱出,从而避免了锂金属使用产生的锂枝晶问题^[7]。日本SONY公司采用这一颠覆式的理念,于1991年成功实现锂离子电池技术的大规模商业化应用。鉴于此,瑞典皇家科学院将2019年诺贝尔化学奖授予了Stanley Whittingham、John B. Goodenough和Akira Yoshino三位科学家,以表彰他们在锂离子电池研发领域作出的杰出贡献。

负极材料是锂离子电池的重要组成部分。目前商

引用格式: 孙富, 刘海君, 倪玲, 等. 锂枝晶的生长理论模型及其抑制方法. 科学通报, 2021, 66: 1046–1056

Sun F, Liu H J, Ni L, et al. Growth mechanisms of Li dendrite and the suppression strategies (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1046–1056, doi: 10.1360/TB-2020-0702

品化锂离子电池的负极材料石墨的理论比容量为372 mAh/g, 为了满足持续增长的便携式电子设备和电动汽车等新兴产业对高能量密度储能要求, 需要开发高容量负极材料。在当前研究的锂离子电池负极材料新体系中, 锂金属电极由于其极高的理论比容量(3860 mAh/g)、较低的质量密度(0.59 g/cm³)和极低的氧化还原电位(-3.04 V vs. SHE(标准氢电极))等特性, 又一次引起了国内外研究学者的高度关注, 锂金属电极再次成为二次电池领域的研究热点^[8]。以锂金属为负极, 以过渡金属氧化物、硫、氧气等大容量正极材料为正极组装而成的锂-过渡金属氧化物电池、锂-硫电池和锂-氧电池等下一代锂金属电池, 其电池单体实际能量密度可突破300 Wh/kg, 甚至达到500 Wh/kg^[9]。然而在锂金属电池充放电过程中, 由不可控锂枝晶引起的安全问题严重阻碍了锂金属电池的实际应用。图1是不可控锂枝晶产生的危害示意图^[6], 主要包括: 刺穿隔膜、导致电池短路并引发严重的安全问题; 在电化学锂溶解过程中形成“死锂”并造成锂金属电极活性材料的不可逆消耗, 降低锂金属电池的库伦效率与缩短电池使用寿命; 在电化学循环过程中产生巨大的体积变化, 破坏锂金属电极的结构完整, 导致电池整体失活^[6]。由此可见, 锂金属电池充放电循环过程中不可控的锂枝晶生长严重制约着高比能锂金属电池的实际应用。

因此, 充分认识锂枝晶的形成和生长机理, 精确调控电化学锂溶解/锂沉积过程, 进而有效地抑制锂枝晶的形成生长, 是实现下一代锂金属电池商业化应用的首要前提。本文从热力学与动力学角度综述了近些年来的锂枝晶生长理论的发展, 在此基础上, 对文献报道的锂枝晶生长抑制方法进行了分类总结, 并对未来锂金属电池、锂枝晶的研究方向进行了总结与展望, 为未来开发新型锂枝晶的抑制策略、加快锂金属电池的实用化提供科学理论借鉴。

1 锂枝晶生长原理及抑制方法

锂枝晶的生长过程及形成原因是一个极其复杂的电化学问题, 国内外众多科学学者对锂金属电极的反应机理、锂枝晶状产生机制、电化学锂沉积/锂溶解过程以及如何提高锂金属电池的电化学性能、使用寿命等展开了广泛而深入的研究^[10,11]。尽管如此, 对锂枝晶的具体生长理论还没有得到明确定论, 关于锂枝晶生长的研究与探索一直在继续。截至目前, 研究人员提出了以下几种锂枝晶的生长理论或形成机制, 包括空间

图1 (网络版彩色) 锂金属电池中不可控锂枝晶产生的危害, 主要包括导致电池内部短路引发安全隐患、“死锂”的产生造成电池库伦效率的下降、巨大的体积变化引发的电极结构破坏^[6]

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the issues caused by the uncontrolled lithium dendrites, including the internal short-circuit, the low Coulombic efficiency and the break-down of the electrode^[6]

电荷模型^[12]、固体电解质界面层(solid electrolyte interphase, SEI)模型^[13,14]、异质成核生长模型^[15]、尖端电场诱导生长模型^[16]、表面成核与扩散模型^[6], 及薄膜生长模型^[3]等。

1.1 空间电荷模型

Rosso等人^[12]提出的空间电荷模型是基于锂盐和有机电解液的混合二元系统。使用该模型解释锂枝晶生长首先需要计算出对称电池在极化条件下的锂离子浓度梯度。在电极间距较小的情况下, 离子浓度梯度满足

$$\frac{\partial C}{\partial x}(x) = \frac{J\mu_a}{eD(\mu_a + \mu_{Li^+})}, \quad (1)$$

式中, C 为锂离子浓度, J 为有效电流密度, D 为扩散系数, x 为电池内部某一位置到负极处的距离, e 为电荷常量, μ_a 为阴离子扩散系数, μ_{Li^+} 为锂离子扩散系数。

该模型指出, 当电池电路处于开路状态时, 电池内部电解液处于稳定状态且不存在离子浓度梯度^[10]。当外加电压充电时, 锂离子和锂盐中的阴离子分别向负极和正极迁移, 锂离子将在负极处获得电子并进行电化学锂沉积。宏观上, 在负极发生沉积的锂离子数与从正极脱出的锂离子数相等, 但在负极表面发生电化学锂沉积的微观区域处, 由于消耗的锂离子速率与从电解液中扩散而来的锂离子速率存在差异, 导致负极附近的锂离子分布存在浓度梯度, 进而会潜在影响电化学锂沉积的形态。当电极距离为 L , 初始浓度为 C_0 时, 在

具有浓度差异条件下进行电化学锂沉积产生两种结果: 在低电流密度下, 即当 $dC/dx < 2C_0/L$, 电池内部电解质离子浓度差异在极化过程中逐渐趋于稳态, Li^+ 离子浓度梯度为恒定且满足 $C_a = C_0 - \Delta C_a$ (负极), $C_{\text{Li}^+} = C_0 + \Delta C_{\text{Li}^+}$ (正极). ΔC_a 与 ΔC_{Li^+} 分别为阴离子和 Li^+ 离子微小浓度变量, 且满足

$$-\Delta C_a \approx +\Delta C_{\text{Li}^+} \approx \frac{\mu_a}{(\mu_a + \mu_{\text{Li}^+})} \frac{JL}{eD}. \quad (2)$$

在大电流密度下, 即当 $dC/dx > 2C_0/L$, 在负极处由于电化学锂沉积速率极快, 锂离子浓度在经历某一时刻后将变为零, 这一时刻称之为“桑德时间(Sand's time τ)”:

$$\tau = \pi D \left(\frac{eC_0}{2J_a} \right)^2, \quad (3)$$

$$t_a = 1 - t_c = \frac{\mu_a}{\mu_a + \mu_c}, \quad (4)$$

式中, t_a 和 t_c 分别代表阴离子和阳离子的迁移数. Rosso等人^[12]认为在高电流密度极化条件下, 负极处锂离子浓度将迅速降为零, 导致负极处出现较强的空间电荷区. 此空间电荷区将产生局部强电场, 从而诱发锂枝晶的生长, 其中, 阴极处锂离子浓度降为0的 τ 为锂枝晶开始生长的时刻, τ 越大代表锂枝晶越不容易形成. 同时由式(3)可知, 有效电流密度 J 越小、离子扩散系数 D 和初始浓度 C_0 越大, 锂枝晶越不容易形成.

国内外研究者利用此模型原理对锂电池中的锂枝晶形成生长等问题开展了一系列相关研究. 2015年, 美国太平洋西北国家实验室张继光研究组^[17]报道使用高浓度电解液4 mol/L LiFSI-DME组成的锂锂对电池在10 mA/cm²电流密度下可循环6000圈且无锂枝晶产生. 中国计量大学张军杰研究组^[18]和上海交通大学王久林研究组^[19]制备了高浓度电解液来调节电化学锂溶解/锂沉积过程. 清华大学张强研究组^[20]提出一种具有极高比表面积的石墨烯纳米结构骨架的金属锂负极来降低有效电流密度, 进而解决锂金属负极的枝晶生长问题. 日本国立产业技术综合研究所周豪慎研究组^[21]设计合成了一种全新的大比表面积的金属有机框架材料(MOF)来有效降低局域电流密度、抑制锂枝晶生长. 中南大学纪效波研究组^[22]制备了基于黄铜网的三维分级多孔结构负极来降低电流密度、抑制锂枝晶产生. 浙江大学陆盈盈研究组^[23]利用机械压力把多孔铜网集流体嵌入锂金属中, 形成3D Cu/Li复合电极结构来降低

有效电流密度, 稳定锂金属电极结构. 中国科学院过程工程研究所韩永生研究组^[24]通过采用外部交流电场和直流电场的方式提高了锂离子的扩散能力, 减缓了锂枝晶生长. 复旦大学江志裕研究组^[25]采用双向脉冲电流充电方法取代传统直流充电方式能消除离子耗尽层的产生, 进而抑制了锂枝晶的产生.

1.2 SEI生长模型

1979年, Peled^[26]研究锂金属在有机电解液中的稳定性时发现其表面会生成一层复杂的界面层, 他把这层界面层称之为SEI. 此界面层产生的原因是金属锂具有极负的还原电位, 有机电解液组分与锂接触后极易被分解. 研究证实, 锂金属表面SEI的组成、形貌、离子导电特性、电子导电特性、柔韧性及杨氏模量等对锂金属电化学沉积方式和库伦效率有很大影响^[14]. 理想情况下, SEI膜阻电子导离子是一层薄而致密且均匀的保护层, 能防止锂的不均匀沉积. 然而, 由于锂电极表面微区域凹凸不平, 形成的SEI膜存在缺陷并且分布极不均匀. Yamaki等人^[13]和Cohen等人^[14]认为, 在电化学锂沉积过程中, 从电解液扩散而来的锂离子会优先在SEI膜缺陷处或是其他有更高锂离子导通率的位置发生快速的锂沉积. 不均匀的锂沉积行为导致SEI膜下应力分布不均. 当应力累积到一定程度时, 持续沉积的锂会通过破坏SEI膜挤出继续生长. 图2展示了锂枝晶生长的SEI模型.

近年来, 研究学者对SEI模型开展了更进一步的研究. Goodenough和Kim^[27]研究了所用电解液与SEI膜的关系, 认为电解液所包含的溶剂种类、锂盐种类, 以及它们的浓度直接影响最低分子占据轨道(LUMO)和最高分子占据轨道(HOMO). 当有机溶剂或者锂盐的LUMO低于锂金属电极的费米能级时, 锂金属的电子将注入到LUMO轨道中, 导致溶剂或者锂盐被还原形成SEI膜. 此外, 基于SEI模型理论, Monroe和Newman^[28]采用线性弹性理论研究锂/聚合物界面在电化学锂沉积中的动力学过程, 发现当SEI膜的剪切模量为锂金属的两倍左右时, 保护层SEI能有效地抑制锂枝晶的生长. 另一方面, Kramer研究组^[29]采用原位光学显微与扫描电子显微镜(SEM)表征相结合的方法研究发现, 锂枝晶可以从枝晶尖端、根部以及纽结等富含晶体缺陷或晶位体错处生长. 他们认为这些部位的SEI膜较薄或者存在各种缺陷使得该处锂离子传输速率高, 从溶液输运而来的锂离子可快速穿透SEI膜被还原为锂原子并嵌

锂枝晶的SEI生长模型

图2 锂枝晶生长的SEI膜生长模型. 锂金属表面SEI膜分布不均使从电解液扩散而来的锂离子优先在某些位置沉积, 不均匀地沉积继而产生不均匀的应力分布破坏SEI膜, 持续沉积的锂会继续生长产生锂枝晶结构^[14]

Figure 2 Schematic illustration of the growth of Li dendrites caused by the SEI growth model. The inhomogeneous SEI layer would lead to an inhomogeneous Li deposition during plating, i.e., the incoming Li ion flux will be preferentially deposited at the hot-spots of the SEI. This scenario eventually results in the growth of Li dendrites during the continuous electrodeposition^[14]

入到枝晶尖端、根部或纽结等富含缺陷位处, 引起枝晶进一步生长.

根据这些研究结果, 斯坦福大学崔屹研究组^[30]提出采用厚度和组成可控的 Cu_3N 和丁苯橡胶(SBR)复合物构建人造SEI层. 另外, 崔屹研究组^[31]通过在醚类电解液中使用硝酸锂与多硫化锂化合物协同形成稳定SEI, 并通过原位光学显微技术证实了该SEI膜可有效抑制枝晶产生. 中国科学院上海硅酸盐研究所李驰麟研究组^[32]提出使用界面原位催化嫁接策略形成人工SEI膜实现锂金属电极的高效稳定和枝晶抑制. 美国马里兰大学王春生研究组^[33]使用10 mol/L LiFSI-EC/DMC(EC:DMC=1:1, 体积比)的高浓度电解液在锂金属表面形成富含氟化锂的SEI膜, 来实现高效稳定的电化学金属锂沉积/剥离. 美国麻省理工学院李巨研究组^[34]提出采用全氟电解液制备富含氟化锂的SEI膜来有效抑制锂枝晶的生长. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊研究组^[35]制备了由聚氰基丙烯酸酯和分散其中的氧化锂衍生物组成的人工SEI膜, 研究表明该人工SEI膜可赋予锂金属电池优异长循环稳定性. 复旦大学夏永姚研究组^[36]提出采用LLZTO固态电解质作为锂金属的人工SEI膜, 以此为修饰的锂金属电池循环圈数可以达到1200圈. 王春生研究组和浙江大学涂江平研究组^[37]在全氟电解液中构建了富含 SrF_2 成分的SEI膜来抑制锂枝晶生长. 天津理工大学丁轶研究组^[38]通过原位合成柔性锂汞齐SEI膜实现对锂金属电极的有效保护. 美国德克萨斯大学奥斯汀分校余桂华研究组^[39]通过调节聚合物-溶剂的相互作用来形成具有较高无机组分的SEI膜, 阻止了锂与电解液的副反应并且实现了锂金属的可持续沉积/溶解. 华中科技大学沈

越、黄云辉研究组^[40]采用硼酸添加剂在锂表面原位生长一层致密结构的SEI膜, 极大地提升了锂金属电池的循环寿命.

1.3 异质成核生长模型

Ely和García^[15]从电化学锂沉积过程中的热力学与动力学方面来深入研究了锂枝晶产生的根源. 他们从锂沉积过程的吉布斯自由能变化以及电沉积速率出发进行推导, 分析得到在锂形核过程中存在热力学临界半径 r_{eq} 与动力学临界半径 r_{k} (式(5)、(6)):

$$r_{\text{eq}} = \frac{2\gamma_{\text{NE}}\Omega}{zF\eta + \Delta G_{\text{f}}\Omega}, \quad (5)$$

$$r_{\text{k}} = -\frac{2\gamma_{\text{NE}}\Omega}{zF\eta}, \quad (6)$$

$$\eta_0 = -\frac{\Delta G_{\text{f}}\Omega}{zF}, \quad (7)$$

式中, γ_{NE} 为形核锂与电解液界面表面自由能, Ω 为沉积锂的摩尔体积, z 为荷电荷数, F 为法拉第常数, ΔG_{f} 为摩尔体积转化自由能, η 为过电势, η_0 为临界过电势. 根据施加过电势 η 、热力学临界半径 r_{eq} 以及动力学临界半径 r_{k} 的关系, Ely和García^[15]将锂形核及枝晶生长过程分为以下几种情况.

- (1) 当初始形核晶粒直径 $r < r_{\text{eq}}$ 时, 为形核抑制区域. 在此区域内, 由于没有足够的热力学能量, 初始形成的晶核处于热力学不稳定状态且不能长久保持.
- (2) 当 $r_{\text{eq}} < r < r_{\text{k}}$ 且 $\eta < 2\eta_0$ 时, 为长期孵育区域. 在此区域内, 由于初始晶核的吉布斯自由能超过临界生长能量势垒, 初始晶核会以Ostwald ripening机制持续生长.
- (3) 当 $r_{\text{eq}} < r < r_{\text{k}}$ 且 $\eta > 2\eta_0$ 时, 为短期孵育区域. 在此区

域, 所加过电势引起的晶核生长驱动力变为主导. (4) 当 $r \approx r_k$ 且 $\eta > 2\eta_0$ 时, 为早期生长区域. 在此区域, r_{eq} 与 r_k 相当. 此过程中生长的晶核生长速率与直径分布较为均匀. (5) 当初始形核颗粒直径 $r > r_k$ 且 $\eta \geq 2\eta_0$ 时, 为晚期生长区域. 此区域过程中, 生长形成的晶核生长方式将由局域电场分布及电极微观形貌状态所决定.

该模型指出, 抑制锂枝晶的产生可以通过降低形核颗粒直径使其低于热力学临界半径来实现. 另外, 该模型还指出提升电化学锂沉积基体与锂金属的亲合性也能减少锂枝晶的产生. 根据此项研究结果, 崔屹课题组^[41]研究了不同锂沉积基体与锂金属的亲合性, 发现锂形核优先在亲锂基底处形成. 据此, 他们制备了碳球包裹的金纳米颗粒来诱导锂沉积以抑制枝晶锂的产生. 张强研究组^[42]设计并制备了亲锂性掺氮石墨烯作为金属锂负极, 以促进锂离子优先沉积在导电亲锂位点并形成均匀分布的锂沉积. 南方科技大学邓永红研究组^[43]制备了一种带有亲锂锌位点的三维多孔铜锌合金集流体来实现锂均匀地沉积在铜锌合金集流体内部从而抑制枝晶的产生. 南开大学梁嘉杰研究组^[44]提出了一种包含 SiO_2 、 TiO_2 和碳的三维多孔核/壳纤维骨架作为锂金属负极的超亲锂宿主材料来抑制锂枝晶的产生. 北京科技大学范丽珍研究组^[45]报道了一种亲锂MOF纳米棒阵列修饰的3D碳布集流体来有效促进锂均匀沉积并抑制锂枝晶的产生. 麦立强研究组^[46]研究了一种具有原位三维亲锂骨架的Mg掺杂Li-LiB合金负极材料来抑制锂枝晶的产生, 将其作为锂金属电池负极材料表现出了优异的电化学性能.

1.4 表面成核与扩散模型

Matsui^[47]和Ling等人^[48]采用第一性原理(DFT)计算了电化学沉积过程中的Mg-Mg键与Li-Li键能. 他们发现Mg-Mg键合能较高, 并且镁元素在高维与低维相之间的自由能差更高. 根据此研究结果认为相比于锂元素, 电化学镁沉积过程中镁元素更倾向于形成高维度(比如三维空间以及二维平面)结构而非一维的枝晶状结构. Jäckle和Groß^[49]进一步对比了锂、钠与镁金属负极的电化学沉积过程, 他们发现在镁电极表面的金属离子倾向于在临近区域沉积, 而不是富集在某一点形成枝晶. 此外, Ozhabes等人^[50]计算了锂离子在不同材料如卤化物(LiF 、 LiCl 、 LiI 、 LiBr)、多价态物(Li_2O 、 Li_2CO_3)的表面能与扩散能垒(图3), 指出具有更低表面能和更高扩散能垒的材料中不易形成锂枝晶. 因此, 从热力学角度出发, 表面形核与扩散模型指出降低表面能与提高离子迁移能可以抑制锂枝晶.

表面成核与扩散模型和异质成核生长模型都是从热力学角度出发考察锂枝晶生长机理. 两种模型指出抑制枝晶生长可通过降低表面能、提高离子迁移能与提升沉积基底与锂的亲合性实现. 基于这两种模型, 崔屹研究组^[9]提出采用与锂亲合性高的锂镁等合金来诱导电化学锂沉积并抑制锂枝晶的产生. 中国科学院化学研究所郭玉国研究组^[51]通过原位电化学法生成亲锂的锂铝合金界面来有效抑制锂枝晶产生. 中国科学院大连化学物理研究所吴忠帅研究组^[52]提出导电且亲锂的三维MXene/Graphene框架材料可抑制负极体积变化及锂枝晶产生. 张强研究组^[53]提出将亲锂性极强的掺

图3 (网络版彩色)表面成核与扩散模型. (a) 高维度相(α)与低维度相(β)结构示意图; (b) 锂离子在不同材料上的表面能与迁移能垒^[50]
Figure 3 (Color online) Schematic illustration of the growth of Li dendrites caused by surface nucleating and diffusion model. (a) Scheme of high-dimensional phases (α) and low-dimensional phases (β). (b) Surface energy and surface diffusion barrier of possible SEI components on Li metal^[50]

氮石墨烯作为骨架可避免锂枝晶的生长. 北京大学周恒辉研究组与北京化工大学刘文研究组^[54]提出使用含S共轭结构的分子作为电解液添加剂可促进锂沉积、消除锂枝晶. 武汉大学钱江锋研究组^[55]验证了使用银/金等与锂亲合性高的金属可以实现无锂枝晶的可逆沉积.

1.5 尖端电场诱导生长模型

尖端凸起一直被认为是电化学锂沉积过程中的活性位点. Garcia研究组^[56]采用计算机模拟的方法, 结合热力学原理、离子传输动力学以及界面电化学沉积动力学, 仔细研究了恒电流条件下锂离子沉积过程, 主要结果如图4所示.

在该模型中, 当施加一定的电流充电时, 电解液中的锂离子与从外电路而来的电子相结合在负极表面各处随机发生沉积形核. 如图4所示, 优先形核的部位出现凸起, 导致电解液中电场分布不再均匀, 尖端凸起处电场变强而使更多的锂持续在尖端周围优先沉积, 导致尖端处锂沉积的速率远高于负极表面其他区域, 最终形成锂枝晶沉积. 该模型指出, 控制电化学沉积过程中锂离子使其均匀化传输以及抑制尖端电场效应可抑制锂枝晶的产生.

1.6 薄膜生长模型

吉林大学郑伟涛研究组^[3]根据等离子体增强化学气相沉积(PECVD)过程提出了薄膜生长模型. 作者将薄膜中的形核热力学观点运用到锂电化学沉积过程中, 锂枝晶成核的生长过程主要分为岛状生长、层岛生长、层状生长, 直接决定这几种生长的因素主要来源于衬底的表面能、沉积物的表面能. 在不考虑晶格失配率的情况下, 形核热力学认为基底表面能大于生成

物表面能即可层状生长, 即一个高的基底表面能可以形成无枝晶的锂金属负极, 如图5所示. 该模型认为, 在电化学锂沉积过程中, 置于电场中的锂金属表面能由于受到电场势能影响会发生偏移而导致形核势垒的提高, 进而导致了岛状形核不断加剧, 而循环过程中不均匀的形核进一步加剧了锂枝晶的不均匀分布. 因此, 热力学电场下势能诱导是锂枝晶产生的根源, 而动力学沉积的不均匀性则是锂枝晶加剧的原因.

薄膜生长模型与尖端电场诱导生长模型具有一定的相似性, 两种模型都指出电场诱导生长是锂枝晶产生的根源. 基于这两种模型, 康奈尔大学Archer研究组^[57]提出采用具有均匀分布的AAO隔膜来控制电化学过程中的锂离子输运过程. 张强研究组^[58]提出采用玻璃纤维隔层可实现锂离子的均匀传输. 天津大学罗加严研究组^[59]采用外加磁场产生的洛伦兹力来抑制尖端电场从而克服锂枝晶的产生. 此外, 以此模型为依据并结合能斯特方程, 美国太平洋西北国家实验室张继光研究组^[16]创造性地提出了自修复静电屏蔽层来抑制锂枝晶生长的策略.

2 总结与展望

迄今为止, 国内外科研人员对锂枝晶的生长机理有了较为深入的理解, 并且提出了几种对抑制锂枝晶产生具有指导意义的理论模型. 从目前的研究结果可知, 电化学循环过程中 Li^+ 的浓度梯度、沉积基底表面的不均匀性及沉积过程中的电场势能诱导是锂枝晶形成和生长的主因, 而锂金属与电解液的热力学不稳定是锂枝晶生长的根本原因^[60]. 基于现有理论模型提出地抑制锂枝晶生长、提高锂电电极循环效率的方法策略虽然有一定成效, 但这些方法仍然存在一些局限性, 而且还远未达到锂金属电池大规模商业化的应用要求^[61]. 此外, 几乎

图4 (网络版彩色)尖端电场诱导生长模型. 尖端凸起处引发的强电场会吸收更多的锂离子优先在尖端处沉积, 最终导致锂枝晶产生^[56]

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of the growth of Li dendrites caused by the electric field at the dendrite tip. The electric fields at the dendrite tip are high and almost all of the incoming Li ion flux will be reduced at the tip of the dendrites, resulting in the growth of Li dendrites^[56]

图5 (网络版彩色)薄膜生长模型。(a) CVD过程中原子形核吸附示意图;(b) 薄膜生长模型的3种形核方式示意图;(c) 锂枝晶生长趋势与表面能差的关系示意图^[3]

Figure 5 (Color online) Schematic illustration of the growth of Li dendrites caused by the film growth model. (a) Scheme of basic atomistic nucleation on substrate surface during vapor deposition. (b) The stability regions of the three-film growth modes in coordination of surface energy differences between growing film and growth substrate. (c) Scheme of correlation between the extent of Li dendrites and the surface energy difference^[3]

所有这些方法中仍然观察到“死锂”的累积和原始锂金属向其他锂微型结构的不可逆转变^[60~66], 造成锂金属电池的循环寿命远远低于实际需要^[64]。例如, 在由醚类电解液组成的锂硫电池^[64]、锂氧电池^[63]电化学性能衰退中观察到原始锂金属向其他锂微型结构的形貌转变。由碳酸酯类电解液组成锂碳半电池^[60]、锂锂对电池^[65]的电化学循环过程中也同样观察到大量“死锂”的产生。不仅如此, 在使用碳酸酯类电解液条件下、进一步采用3种常用策略方法(即, 使用Li-Al合金、锂负极表面涂覆保护层及锂负极表面使用AAO氧化铝膜)对锂负极进行修饰改善的情况下, 依然观察到“死锂”的累积以及由原始锂向其他锂微型结构不可逆的转变^[61]。由此可知, 对锂枝晶及锂金属电化学过程的研究依然任重道远, 为成功实现高比能量密度、高安全性且环境友好的下一代锂金属电池技术的实际应用, 仍然需要广大科学学者的持续研究。基于现有对锂金属电池性能衰变特性、锂枝晶生长过程的理论模型与实验结果, 未来可以在以下几方面进行深入研究:

(1) 无损、原位、实时、高分辨地研究锂枝晶生长过程。现有锂枝晶生长模型大多根据热力学及反应动力学理论推导, 在纳米尺度及以下且同时采用无损、原位、实时、高分辨的表征手段研究电池“真实”

工作过程中锂枝晶形核及生长过程的相关报道仍然缺少。对电池“真实”工作过程中锂枝晶生长过程的认识, 将极大促进我们对锂枝晶生长机理的理解并为寻找抑制方法提供可靠科学指导。

(2) 考察电化学过程中产生的锂枝晶的物理、化学及电化学特性。电池性能由电极材料决定, 而电池工作过程中电极材料的结构组成、理化性质的变化往往与其形态衍变密切相关。原位光学显微镜的研究提供了锂枝晶生长及演变过程, 然而其较低的分辨率阻碍了对锂枝晶形态变化与电池性能间的进一步研究。与此同时, 现有研究大多以电池的整体电化学性能为考察对象, 通过采用各种方法策略以提升电池整体电化学性能为目标, 对于决定电池整体性能的电极材料在电化学过程中的形貌衍化、成分演变及结构变化等研究较少。鉴于锂金属电池的研究尚处于初始阶段, 建议将更多精力集中在研究锂枝晶的形貌、状态、结构和组成等与电池整体电化学性能间的关系等方面。

(3) 同时研究元素分析与产物形态。锂金属电极在电化学过程中由于其极强的反应活性几乎与所有的电解液发生副反应。研究者采用各种谱学类表征及理论计算的方法可以得到反应产物的元素组成、价态结构以及化学成分。然而谱学类表征方法无法提供产物形

态、分布状态等重要信息。将谱学类表征与形态类表征结合使用可以更全面、更准确地认识理解锂金属电极反应过程。

(4) 寻求/使用新的考察因子来评价锂金属电极的循环可逆性。前期我们采用同步辐射X射线无损成像研究锂金属电池电化学性能与锂金属电极的形貌衍化间的关系; 结果表明, 虽然电池的循环效率达到99%以上, 但是形貌表征结果显示仍然有大量的电化学不可逆的锂微结构产生^[46], 所以从电化学循环测试结果中推测锂金属电极的循环可逆性存在一定局限。因此, 建议寻

找使用新的考察因子衡量锂金属电极的循环可逆性。

由于金属锂对水、氧极为敏感, 无损、原位、实时、高分辨地表征锂金属电极及锂枝晶存在一些挑战。但是, 随着表征手段、理论计算与材料科学迅速发展, 关于锂金属负极、锂枝晶的研究已经取得某些重要突破, 但是也要客观地认识到锂金属电极的研究尚处于初步阶段。关于锂金属电极电化学反应过程的原理、过程、机制仍未明确, 因此需要学术界和工程界将更多的人力、财力投入到锂金属电极的研发之中, 以期早日实现高比能锂金属电池的实际应用。

参考文献

- Li H, Xu X X. R&D vision and strategies on solid lithium batteries (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2016, 5: 607–614 [李泓, 许晓雄. 固态锂电池研发愿景和策略. *储能科学与技术*, 2016, 5: 607–614]
- Cano Z P, Banham D, Ye S, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nat Energy*, 2018, 3: 279–289
- Wang D, Zhang W, Zheng W, et al. Towards high-safe lithium metal anodes: Suppressing lithium dendrites via tuning surface energy. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600168
- Whittingham M S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 1976, 192: 1126–1127
- Laman F C. Inductive Impedance of a spirally wound Li/MoS₂ cell. *J Electrochem Soc*, 1986, 133: 2441
- Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review. *Chem Rev*, 2017, 117: 10403–10473
- Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- Chen Y, Wang Z, Li X, et al. Li metal deposition and stripping in a solid-state battery via Coble creep. *Nature*, 2020, 578: 251–255
- Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 194–206
- Chen S, Zheng J, Mei D, et al. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706102
- Chen S, Zheng J, Yu L, et al. High-efficiency lithium metal batteries with fire-retardant electrolytes. *Joule*, 2018, 2: 1548–1558
- Rosso M, Brissot C, Teyssot A, et al. Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 5334–5340
- Yamaki J, Tobishima S, Hayashi K, et al. A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte. *J Power Sources*, 1998, 74: 219–227
- Cohen Y S, Cohen Y, Aurbach D. Micromorphological studies of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions using *in situ* atomic force microscopy. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 12282–12291
- Ely D R, García R E. Heterogeneous nucleation and growth of lithium electrodeposits on negative electrodes. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A662–A668
- Ding F, Xu W, Graff G L, et al. Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4450–4456
- Qian J, Henderson W A, Xu W, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat Commun*, 2015, 6: 6362
- Huang F, Ma G, Wen Z, et al. Enhancing metallic lithium battery performance by tuning the electrolyte solution structure. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 1612–1620
- Yang H, Guo C, Chen J, et al. An intrinsic flame-retardant organic electrolyte for safe lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 791–795
- Zhang R, Cheng X B, Zhao C Z, et al. Conductive nanostructured scaffolds render low local current density to inhibit lithium dendrite growth. *Adv Mater*, 2016, 28: 2155–2162
- Bai S, Sun Y, Yi J, et al. High-power Li-metal anode enabled by metal–organic framework modified electrolyte. *Joule*, 2018, 2: 2117–2132
- Luo Z, Liu C, Tian Y, et al. Dendrite-free lithium metal anode with lithiophilic interphase from hierarchical frameworks by tuned nucleation. *Energy Storage Mater*, 2020, 27: 124–132
- Li Q, Zhu S, Lu Y. 3D porous Cu current collector/Li-metal composite anode for stable lithium-metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1606422

- 24 Chen Y, Dou X, Wang K, et al. Lithium dendrites inhibition via diffusion enhancement. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900019
- 25 Chen L, Li X L, Zhao Q, et al. Bipolar pulse current charge method for inhibiting the formation of lithium dendrite (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2006, 22: 1155–1158 [陈玲, 李雪莉, 赵强, 等. 双向脉冲充电法对锂枝晶生成的抑制. *物理化学学报*, 2006, 22: 1155–1158]
- 26 Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—The solid electrolyte interphase model. *J Electrochem Soc*, 1979, 126: 2047–2051
- 27 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem Mater*, 2010, 22: 587–603
- 28 Monroe C, Newman J. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A396
- 29 Steiger J, Kramer D, Mönig R. Mechanisms of dendritic growth investigated by *in situ* light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium. *J Power Sources*, 2014, 261: 112–119
- 30 Liu Y, Lin D, Yuen P Y, et al. An artificial solid electrolyte interphase with high Li-ion conductivity, mechanical strength, and flexibility for stable lithium metal anodes. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605531
- 31 Li W, Yao H, Yan K, et al. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth. *Nat Commun*, 2015, 6: 7436
- 32 Meng J, Chu F, Hu J, et al. Liquid polydimethylsiloxane grafting to enable dendrite-free Li plating for highly reversible Li-metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1902220
- 33 Fan X, Chen L, Ji X, et al. Highly fluorinated interphases enable high-voltage Li-metal batteries. *Chem*, 2018, 4: 174–185
- 34 Suo L, Xue W, Gobet M, et al. Fluorine-donating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 1156–1161
- 35 Hu Z, Zhang S, Dong S, et al. Poly(ethyl α -cyanoacrylate)-based artificial solid electrolyte interphase layer for enhanced interface stability of Li metal anodes. *Chem Mater*, 2017, 29: 4682–4689
- 36 Li P, Dong X, Li C, et al. Anchoring an artificial solid-electrolyte interphase layer on a 3D current collector for high-performance lithium anodes. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 2093–2097
- 37 Liu S, Ji X, Yue J, et al. High interfacial-energy interphase promoting safe lithium metal batteries. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 2438–2447
- 38 He G, Li Q, Shen Y, et al. Flexible amalgam film enables stable lithium metal anodes with high capacities. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 18466–18470
- 39 Bae J, Qian Y, Li Y, et al. Polar polymer-solvent interaction derived favorable interphase for stable lithium metal batteries. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3319–3327
- 40 Huang Z, Ren J, Zhang W, et al. Protecting the Li-metal anode in a Li-O₂ battery by using boric acid as an SEI-forming additive. *Adv Mater*, 2018, 30: 1803270
- 41 Yan K, Lu Z, Lee H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. *Nat Energy*, 2016, 1: 16010
- 42 Zhang R, Chen X R, Chen X, et al. Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7764–7768
- 43 Chi S S, Wang Q, Han B, et al. Lithiophilic Zn sites in porous CuZn alloy induced uniform Li nucleation and dendrite-free Li metal deposition. *Nano Lett*, 2020, 20: 2724–2732
- 44 Xue P, Sun C, Li H, et al. Superlithiophilic amorphous SiO₂-TiO₂ distributed into porous carbon skeleton enabling uniform lithium deposition for stable lithium metal batteries. *Adv Sci*, 2019, 6: 1900943
- 45 Wang T, Liu X, Wang Y, et al. High areal capacity dendrite-free Li anode enabled by metal-organic framework-derived nanorod array modified carbon cloth for solid state Li metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2001973
- 46 Wu C, Huang H, Lu W, et al. Mg doped Li-LiB alloy with *in situ* formed lithiophilic LiB skeleton for lithium metal batteries. *Adv Sci*, 2020, 7: 1902643
- 47 Matsui M. Study on electrochemically deposited Mg metal. *J Power Sources*, 2011, 196: 7048–7055
- 48 Ling C, Banerjee D, Matsui M. Study of the electrochemical deposition of Mg in the atomic level: Why it prefers the non-dendritic morphology. *Electrochim Acta*, 2012, 76: 270–274
- 49 Jäckle M, Groß A. Microscopic properties of lithium, sodium, and magnesium battery anode materials related to possible dendrite growth. *J Chem Phys*, 2014, 141: 174710
- 50 Ozhabes Y, Gunceler D, Arias T A. Stability and surface diffusion at lithium-electrolyte interphases with connections to dendrite suppression. 2015, arXiv: [//arxiv.org/abs/1504.05799](https://arxiv.org/abs/1504.05799)
- 51 Ye H, Zheng Z J, Yao H R, et al. Guiding uniform Li plating/stripping through lithium-aluminum alloying medium for long-life Li metal batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1094–1099
- 52 Shi H, Zhang C J, Lu P, et al. Conducting and lithiophilic MXene/graphene framework for high-capacity, dendrite-free lithium-metal anodes. *ACS*

- [Nano](#), 2019, 13: 14308–14318
- 53 Chen X, Chen X R, Hou T Z, et al. Lithiophilicity chemistry of heteroatom-doped carbon to guide uniform lithium nucleation in lithium metal anodes. [Sci Adv](#), 2019, 5: eaau7728
- 54 Wang Q, Yang C, Yang J, et al. Dendrite-free lithium deposition via a superfilling mechanism for high-performance Li-metal batteries. [Adv Mater](#), 2019, 31: 1903248
- 55 Guo F, Wu C, Chen H, et al. Dendrite-free lithium deposition by coating a lithiophilic heterogeneous metal layer on lithium metal anode. [Energy Storage Mater](#), 2020, 24: 635–643
- 56 Jana A, Woo S I, Vikrant K S N, et al. Electrochemomechanics of lithium dendrite growth. [Energy Environ Sci](#), 2019, 12: 3595–3607
- 57 Wen K, Wang Y, Chen S, et al. Solid-liquid electrolyte as a nanoion modulator for dendrite-free lithium anodes. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2018, 10: 20412–20421
- 58 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. [Adv Mater](#), 2016, 28: 2888–2895
- 59 Wang A, Deng Q, Deng L, et al. Eliminating tip dendrite growth by Lorentz force for stable lithium metal anodes. [Adv Funct Mater](#), 2019, 29: 1902630
- 60 Sun F, He X, Jiang X, et al. Advancing knowledge of electrochemically generated lithium microstructure and performance decay of lithium ion battery by synchrotron X-ray tomography. [Mater Today](#), 2019, 27: 21–32
- 61 Sun F, Zhou D, He X, et al. Morphological reversibility of modified Li-based anodes for next-generation batteries. [ACS Energy Lett](#), 2020, 5: 152–161
- 62 Sun F, Manke I. Differentiating and quantifying dead lithium. [ChemElectroChem](#), 2019, 6: 5787–5789
- 63 Sun F, Gao R, Zhou D, et al. Revealing hidden facts of Li anode in cycled lithium-oxygen batteries through X-ray and neutron tomography. [ACS Energy Lett](#), 2019, 4: 306–316
- 64 Sun F, Osenberg M, Dong K, et al. Correlating morphological evolution of Li electrodes with degrading electrochemical performance of Li/LiCoO₂ and Li/S battery systems: Investigated by synchrotron X-ray phase contrast tomography. [ACS Energy Lett](#), 2018, 3: 356–365
- 65 Sun F, Moroni R, Dong K, et al. Study of the mechanisms of internal short circuit in a Li/Li cell by synchrotron X-ray phase contrast tomography. [ACS Energy Lett](#), 2017, 2: 94–104
- 66 Sun F, Zielke L, Markötter H, et al. Morphological evolution of electrochemically plated/stripped lithium microstructures investigated by synchrotron X-ray phase contrast tomography. [ACS Nano](#), 2016, 10: 7990–7997

Summary for “锂枝晶的生长理论模型及其抑制方法”

Growth mechanisms of Li dendrite and the suppression strategies

Fu Sun, Haijun Liu, Ling Ni & Xiaogang Wang*

*Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China** Corresponding author, E-mail: wangxg@qibebt.ac.cn

Lithium metal battery (LMB) is widely acknowledged as one of the most promising battery technologies for next generation energy storage systems due to its ultra-high energy density. Unfortunately, the practical application of LMB has been plagued by the uncontrollable growth of Li dendrites during electrochemical cycling, which would not only consume the electrolyte irreversibly and reduce its cycling lifespan, but also cause the internal short-circuit and result in severe safety issues. Aiming to effectively suppress or even eliminate the growth of Li dendrites, a great deal of strategies such as adding electrolyte additives, employing superconcentrated electrolytes, forming artificial solid electrolyte interphase (SEI) layers, physical modification of Li anodes and/or designing advanced structured Li anodes have been proposed. Although the cycling performance of LMBs has been significantly improved by above-mentioned approaches, yet their overall performance is still inferior to that of the commercialized lithium ion batteries (LIBs) counterpart. To further enhance the performance of LMBs so as to accelerate their research and development process, an in-depth and comprehensive understanding of the fundamental growing mechanisms of Li dendrites is highly desirable.

To shed lights on designing novel strategies to suppress or eliminate the growth of Li dendrites, a comprehensive overview of the current understanding of the growth mechanisms of Li dendrites during electrochemical cycling is provided in the current article. Herein, several models proposed from both theoretical derivation and experimental observation are reviewed to fundamentally illustrate the formation and growth behaviors of Li dendrites. The space-charge model that is proposed to describe Li dendrite nucleation is firstly introduced. In this model, the dendritic Li is formed because of a very large space charge near the electrode surface that is created by the anion depletion during Li ion deposition. The SEI-induced growing model, which illustrates that the cracking/pinholes at the defects of SEI films could cause electrochemical hot spots and triggers the dendritic Li growth, is then presented. In addition, the heterogeneous nucleation and growth model, which considers both the thermodynamic and kinetic conditions to rationalize the nucleation and growth of Li dendrites, is also explained. After that, the surface nucleating and diffusion model, which indicates that lower surface energy and higher migration energy are two important factors for Li dendrite growth on the surface of Li metal, is briefly presented. The following is the tip-induced nucleation model, which states that the Li ion deposition occurs easily on the protrusions of metal tips due to the enhanced electric and ionic fields therein. Finally, the film growth model, which is inspired by the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process, is introduced to explain the underlying growing behaviors of Li dendrites.

In addition to these models proposed to illustrate the growing mechanisms of Li dendrites, the corresponding strategies, which are derived from these models and aimed to suppress the growth of Li dendrites, are also concisely presented. This review article ends with an insightful discussion together with some suggestions for future research directions of the Li dendrites. In brief, the current article tends to not only summarize the fundamental understandings regarding the growth mechanisms of Li dendrites but also provide a few instructive suggestions for future research activities of the LMBs.

lithium metal, lithium dendrite, lithium metal battery, lithium ion batterydoi: [10.1360/TB-2020-0702](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0702)