

宁波材料所在锂电池金属锂负极真实可逆性定量分析研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20286.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

以金属锂为负极的锂金属二次电池具备超越600Wh/kg能量密度的潜力，是突破传统锂离子电池能量密度极限的下一代高比能电池技术发展方向和研究热点。然而，金属锂负极电化学可逆性差成为制约锂金属电池循环寿命提升的瓶颈。准确分析金属锂负极的可逆性是剖析其性能衰减机制，进而发展长寿命锂金属电池的关键基础科学问题。不同于传统锂离子电池可以用库伦效率来直接反映电化学反应可逆性，锂负极中预先存在的金属锂在锂电池循环过程中持续补偿不可逆锂损失，锂负极的真实可逆程度无法通过现有技术手段获知，因而建立金属锂负极可逆性的定量分析方法是锂金属二次电池研究亟需解决的关键科学问题。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员刘兆平带领的动力锂电池工程实验室致力于高比能锂电池技术研究，在金属锂负极结构设计、复合改性及表面修饰及高比能锂金属电池研制等方面形成了深厚的研究基础。近日，该团队针对前文提到的金属锂负极真实可逆性解析的共性问题，提出了在实际锂电池体系中区分锂负极的活性与非活性锂并分别进行定量分析的创新方法，进而结合数学模型与数据拟合，实现了对金属锂负极电化学可逆性的准确量化。

经历循环充放电后，金属锂负极中锂主要以三种形式存在（图1）：一是依然具有电化学活性的金属态锂（活性锂，active Li^0 ），二是被SEI包裹的失去电化学活性的金属态锂（死锂，inactive Li^0 ），三是SEI中的含锂化合物（SEI- Li^+ ）。对活性锂和死锂的含量进行定量测定是获知锂负极真实可逆性的先决条件，但两者均为金属态锂、物理化学性质相同，因而难以区分。本研究利用包裹死锂的SEI膜具有阻隔有机溶剂的特性，创新地采用联苯/四氢呋喃混合溶剂，以化学金属化的方式实现了活性锂与死锂的物理分离，并分别通过电感耦合等离子体发射光谱（ICP）、气相色谱（GC）测量活性锂溶解于联苯/四氢呋喃后溶液中的锂含量以及死锂与水反应后生成的氢气量，从而实现对活性锂与死锂含量的精确测定（图2）。以此为基础，研究基于金属锂负极不可逆性随循环次数呈指数增长关系的数学模型，对不同循环圈数后的活性锂与死锂含量的定量分析数值进行拟合，进一步解析得到反映金属锂负极真实可逆性的关键参数。

此外，科研团队将上述分析方法应用于实际软包电池体系，对比分析了不同工作条件下锂负极本征可逆性的差异性，以验证该方法的适用性，并发掘其潜在的应用价值。例如，压力是能够显著影响金属锂负极可逆性的外界因素，但负极中金属锂对于不可逆锂损失的持续补偿，因此在循环初期，不同外压下的锂金属软包电池的放电容量和库伦效率等表观测试结果几乎没有差异，而使用该定量分析方法得出的结果则揭示了不同压力下锂负极真实可逆性的显著性差异。研究通过定量分析数据拟合预测的电池寿命与实测电池寿命极为接近，不仅说明应用该方法具有相当高的准

确性，而且为锂金属电池的寿命预测提供了新的有效手段。又如，充放电倍率同样是影响金属锂负极可逆性的重要因素，高倍率下金属锂负极可逆性下降明显，利用该方法，研究定量化对比了C/5和C/2放电倍率下的锂负极可逆性，并结合锂负极的形貌表征，突破常规定性观察的局限性，给出了具有量化指标的金属锂负极在不同倍率下的结构演化模型（图3），为推演电池失效的动态过程提供了新依据。

该研究建立的金属锂负极可逆性的定量分析方法为阐释不同设计参数与工作条件对于金属锂负极可逆性的影响提供了量化对比工具，并可实现锂金属电池的寿命预测，从而为锂金属电池的理性设计和性能优化提供了更精准、科学的判断依据，对于提升新体系锂电池技术的研究水平和加速突破高比能锂电池的循环寿命瓶颈等具有重要意义。

相关研究成果以Quantifying Reversible/Irreversible Lithium in Practical Lithium Metal Batteries为题，发表在Nature Energy

（DOI：10.1038/s41560-022-01120-8）上。研究工作得到国家自然科学基金、宁波材料所所长基金、中国博士后科学基金等的支持。

图1.充放电循环后金属锂负极中可逆与不可逆锂物种组成、金属锂负极真实可逆性定量分析操作流程与关键参数体系

图3.应用本研究工作所发展的定量分析方法并结合形貌表征，绘制的在C/5 (a) 和C/2 (b) 不同倍率充放电循环过程中金属锂负极结构演化示意图

研究团队单位：宁波材料技术与工程研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发