



锂电池死锂问题的相场研究进展

刘静 陈会益 刘慧玉 李述

Progress in phase field research of dead lithium in lithium batteries

LIU Jing, CHEN Huiyi, LIU Huiyu, LI Shu

引用本文:

刘静, 陈会益, 刘慧玉, 李述. 锂电池死锂问题的相场研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(3): 504–513. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2024.07.19.002

LIU Jing, CHEN Huiyi, LIU Huiyu, LI Shu. Progress in phase field research of dead lithium in lithium batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(3): 504–513. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2024.07.19.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2024.07.19.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

废旧三元锂电池正极材料资源化再生的研究进展

Research progress on resource regeneration of spent ternary cathode materials

工程科学学报. 2023, 45(9): 1470 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.09.15.002>

废旧锂电池电极材料浮选行为及表面性质

Flotation behavior and surface properties of spent lithium-ion battery electrode materials

工程科学学报. 2024, 46(1): 97 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.12.05.002>

锂离子电池富锂正极材料的包覆改性研究进展

Research progress on coating modification of lithium-rich cathode materials for lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(3): 367 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.11.04.003>

高功率锂离子电池研究进展

Progress of high-power lithium-ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(4): 612 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.08.16.004>

锂离子电池火灾灭火剂及灭火策略研究进展

Review of fire extinguishing agents and fire suppression strategies for lithium-ion battery fire

工程科学学报. 2024, 46(11): 2121 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2024.01.19.003>

基于LLZTO@Ag复合层负极改性的硫化物全固态锂电池及其性能

Novel LLZTO@Ag composite layer for the stable anode of sulfide all-solid-state lithium battery

工程科学学报. 2023, 45(11): 1928 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.09.26.003>

锂电池死锂问题的相场研究进展

刘 静, 陈会益, 刘慧玉, 李 述[✉]

哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 哈尔滨 150080

✉通信作者, E-mail: lishu@hrbust.edu.cn

摘 要 锂金属作为高比能电池的首选负极材料, 具有广阔的应用前景. 但在实际应用中, 电池在充放电过程中会不可避免地产生锂枝晶和死锂, 这导致电池的库伦效率和使用寿命显著下降, 严重限制了锂电池的发展和应用. 因此, 深入研究锂枝晶和死锂的形成机制, 以及探索有效的抑制策略, 成为当前研究的热点. 本文首先介绍了死锂的形成机制, 重点从相场角度分析了死锂的形成过程, 并进一步总结了温度、压力、隔膜、气泡和高活性电解质等多个因素对死锂的抑制作用, 这些因素在一定程度上可以调控锂的沉积形态, 减缓或避免锂枝晶和死锂的生成; 然后介绍了采用相场法探究死锂的形成对电池寿命的影响, 并进一步对电池寿命进行预测, 最后总结了现有相场法在根治死锂研究方面的不足以及对未来发展前景进行了展望.

关键词 相场法; 锂电池; 枝晶; 死锂; 抑制策略

分类号 TM911.3

Progress in phase field research of dead lithium in lithium batteries

LIU Jing, CHEN Huiyi, LIU Huiyu, LI Shu[✉]

School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China

✉Corresponding author, E-mail: lishu@hrbust.edu.cn

ABSTRACT In recent years, the increase in people's demand for energy has led to the development of secondary batteries. Because of its high theoretical capacity and low electrochemical potential, lithium metal has gradually become the preferred negative electrode material for high-energy-density secondary batteries and has great application prospects in the field of energy storage technology. However, the practical application of lithium metal anodes faces major challenges mainly because of the inevitable formation of lithium dendrites and dead lithium during the charge-discharge cycle. These problems considerably reduce the Coulomb efficiency and service life of lithium metal batteries and constitute a substantial obstacle to the development and wide application of lithium metal batteries. Lithium dendrites are tree-like structures formed by uneven lithium deposition during the charging of lithium metal. These dendrites can penetrate the diaphragm and reach the cathode, causing a short circuit that can lead to catastrophic battery failure. Dead lithium refers to lithium that is separated from the anode during the discharging of a lithium battery and no longer participates in subsequent electrochemical reactions. The accumulation of dead lithium reduces the inventory of active lithium, causing battery capacity and efficiency to decline over time. Addressing these challenges requires an in-depth understanding of the formation mechanisms of lithium dendrites and dead lithium and their influencing factors. This study focuses on analyzing these mechanisms and influencing factors from the perspective of the phase field, which is a powerful computational method to simulate microstructure evolution, providing insights into the complex dynamics of lithium deposition and the conditions and influencing factors for the formation of lithium dendrites and dead Lithium. The latest research progress on the inhibition of dead lithium by temperature, pressure, diaphragm, bubble, and high active electrolyte was reviewed. First, the influence of temperature and pressure on the formation of dead lithium and the effect of two coupling fields on dead lithium are discussed. Second, starting from the diaphragm and electrolyte, the results of researchers in recent years are

收稿日期: 2024-07-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51671075); 黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2022E081)

reviewed. For example, selecting a diaphragm with the appropriate pore size can promote the uniform deposition of lithium, better prevent the penetration of dendrites, and promote the resurrection of dead lithium. The highly active electrolyte can enhance the smooth deposition of lithium and inhibit the formation of dead lithium. These factors can regulate the deposition form of lithium to a certain extent and slow down or avoid the formation of lithium dendrites and dead lithium. By optimizing these factors, researchers can better control the deposition morphology of lithium, alleviating or even avoiding the formation of lithium dendrites and dead lithium. The phase field method is used to determine how the formation of dead lithium affects the overall life of the battery. The phase field is also used to simulate the long-term behavior of lithium metal anodes to predict the battery life under various operating conditions. Finally, this paper discusses and summarizes the shortcomings of the existing phase field method in the study of the radical elimination of dead lithium and the prospects for future development.

KEY WORDS phase field method; lithium battery; dendrite; dead lithium; inhibition strategy

自从锂电池被发明以来,它们被广泛应用于便携式电子产品和电动汽车领域^[1-5]。然而,锂电池的商业化应用仍然面临着许多挑战:在反复充放电过程中,由于锂离子的不均匀沉积,电极表面生长出的锂枝晶会引发许多问题,如隔膜被刺穿,导致电池正负极连通造成短路^[6-8];此外,锂在电极表面的沉积和剥离过程中还会产生不可逆的死锂,使锂电池面临循环效率低、寿命短,甚至存在安全风险等问题^[9-12]。在电池放电过程中,锂枝晶倾向于不均匀地溶解,导致金属锂与本体锂金属阳极分离,这种分离形成的金属锂通常被称为死锂。因此,人们广泛研究了有效调节锂沉积和抑制枝晶生长的策略,如使用具有特殊结构的阳极^[13-15]、设计改性隔膜^[16-18]、开发固态电解质^[19-20]、使用混合电解液^[21-22],成功抑制了锂枝晶的产生,并在剥离过程中抑制了死锂的形成。但是要完全避免死锂的产生仍然很难实现,为了满足各个领域对电池高储能密度、高安全性的需求,需要对死锂的抑制策略进行深入研究。首先,需要认识死锂的结构。通过实验表征方法可以准确地观察到枝晶结构及形貌特征,然而由于锂金属的高度不稳定性以及原位准确定量表征的高度复杂性,很难揭示死锂形成与放电电化学性能之间的结构-性能关系^[23],因此,需要用理论方法进一步阐明死锂的生长机理。在众多的理论方法中,相场法模拟是研究材料体系微观结构演变的重要手段,已成为研究锂金属阳极机理的准确且有效的方法之一。本文首先介绍了相场模型中死锂的形成机理,进而阐述了温度、应力和外压、隔膜和高活性电解质等因素对死锂形成的影响,并讨论了如何使用相场法预测电池寿命,最后指出了当前现有模型的不足之处与未来的研究方向。

1 死锂的形成机制

金属锂负极的不稳定性严重阻碍锂电池的实

际应用,锂负极非活性锂的积累会造成电池不可逆的容量损失使电池寿命降低,这些非活性锂主要由 SEI (Solid electrolyte interface) 中的含锂化合物和被 SEI 包裹的金属锂构成。具体而言,在充放电过程中部分锂金属可能失去与集流体的电接触,变成不具有电化学活性的孤立锂,即死锂。死锂的形成机制主要有两种^[24]: ①化学腐蚀: 锂金属是一种活泼金属,当其与电解液接触时会发生副反应,将锂单质转化为锂化合物,这是 SEI 的主要成分^[25]。在初始 SEI 成型阶段,化学均匀腐蚀是主要原因。虽然 SEI 层对电池性能至关重要,但在重复的充放电循环中,它可能会变得不稳定,如果 SEI 破裂则使锂金属与电解液直接接触,导致金属锂和电解质的副反应增加^[26-27]。如果 SEI 层变得太厚,会阻碍锂离子的传输,使电极的有效表面积减少,导致死锂的形成。②放电过程中未完全溶解: 电池放电状态下,锂金属溶解生成的锂离子穿过 SEI 膜进入电解液,如图 1 所示。然而,由于不同位置的溶解速率存在差异,使锂离子分布不均匀,且 SEI 膜的成分复杂且分布不均匀,所以在不同位置上锂离子的扩散速率存在差异,导致锂枝晶的不均匀溶解,这种不均匀可能引发枝晶的断裂,部分锂金属失去与集流体的电接触,被 SEI 膜包裹达到电子绝缘效果,变成不具有电化学活性的死锂。死锂的形成不仅会导致锂电池容量的快速衰减和循环寿命的缩短,还会存在较大的安全隐患,因此提出有效的策略解决死锂问题至关重要。

2 死锂在相场中的研究应用

尽管已经有许多理论模型来研究锂金属阳极的机理,如密度泛函理论(DFT)、分子动力学(MD)模拟、有限元法(FE)相场法(PFM)等。其中,相场法在模拟复杂的形貌演变以及耦合反应动力学方面具有优势,具有准确跟踪相变界面演化的能力,

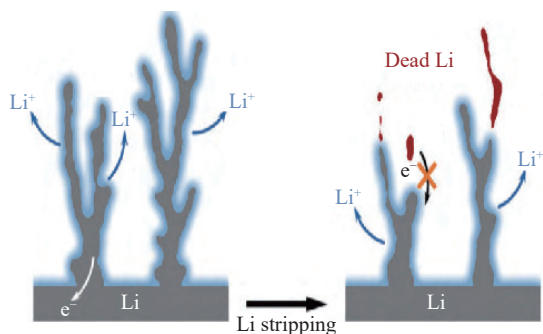


图 1 锂剥离时死锂的形成^[28]

Fig.1 Formation of dead lithium during lithium stripping^[28]

是用来模拟和预测材料微观结构演化的有效计算方法,成为研究锂电池阳极最有效的理论模型。相场方法的核心思想是引入连续变化的序参量 ζ 来表示相态,其中 $\zeta=0$ 表示液相, $\zeta=1$ 表示固相, $0<\zeta<1$ 时表示处于界面扩散状态,这种扩散界面是数值虚拟界面,而不是指锂金属电池阳极上的实际SEI。Guyer等^[29-30]是应用相场方法模拟电化学反应的先驱,提出了一种能够捕获电化学系统中双层界面形成的一维相场模型,但是电沉积在电化学系统中通常是非平衡的,特别是在高电压条件。Okajima等^[31]考虑了电极与电解质界面的Butler-Volmer动力学,模拟二维铜离子的沉积过程,验证了电势梯度会影响界面生长速度。

然而,尽管这些模型提供了有价值的见解,但它们都是假设电化学反应动力学是线性的,因此在体系远离平衡状态时可能失效^[32]。为了更加准确模拟电沉积过程中锂枝晶的复杂形貌,Liang等^[33]建立了一维非线性相场模型来模拟枝晶及其探究相关因素,该模型可以模拟体系处于非平衡状态时微观结构的演化。在此基础上,Zhang等^[34]提出了一种与热力学上一致的非线性相场动力学模型,该模型将阳极、SEI和锂金属相的微观结构和演变作为温度和电流密度的函数。2015年,Chen等^[35]开发了一种二维非线性相场模型来研究锂电池电沉积过程中的树枝状图案,该模型实现了锂枝晶生长与Butler-Volmer方程耦合。在此基础上,Yurkiv等^[36]加入应力场考虑SEI在锂沉积对枝晶生长的影响,得出的结论是:降低枝晶根部的应力可以抑制枝晶生长。Hong等^[37]和Yan等^[38]在总自由能函数中添加了温度场,开发了一个热耦合电沉积相场模型分析温度对锂沉积的影响,将温度与离子扩散系数进行关联,观察到升温对枝晶生长的抑制作用,且由于SEI界面处温度升高导致枝晶从树状变为菱形。Mu等^[39]使用通用并行算法

求解非线性相场控制方程,并模拟了锂枝晶在充电、悬浮和放电电化学状态下的三维演化过程。

2.1 相场模型中死锂的形成

为了进一步优化锂电池,研究人员将目光转移到锂电池放电过程上,为了更好地观察枝晶界面演变情况,2022年Zhang等^[28]首次建立了含死锂剥离过程的相场模型,并且首次用相场模型模拟了锂金属电池恒电流充放电的过程。基于Chen等^[35]的非线性相场模型,结合Butler-Volmer动力学得出了锂金属阳极电镀和剥离过程参数随时间变化的偏微分方程,其中引入了一个变量 f_a ,用来描述局部锂金属的活性状态。因为真实的锂电池是在恒电流条件下循环,而许多先前对锂电池的相场模型研究是在恒电位条件下的^[40-41],所以作者在该模型中引入了恒电流充放电条件。通过模拟有死锂形成的放电过程如图2所示,研究发现死锂首先形成于枝晶的顶部,且死锂内部的电势与周围电解质一致,如图2(g)~(i)所示,当有死锂形成时,活性锂的表面积减小,驱动电化学反应的活化过电位也会随之升高,如图2(j)~(l)所示,作者并在随后的研究中证实了死锂的形成会显著增加电池的极化,是电池循环容量损失的直接原因。

2.2 温度对死锂形成的影响

目前已经有大量的研究发现,电池工作温度的高低会影响锂的沉积行为。Wang等^[42]研究了锂金属阳极在高温下醚基电解质中的循环性能,认为这一电化学性能的提升是由于高温下形成的SEI界面的优异纳米结构。Yonemoto等^[43]研究了温度对锂电镀和剥离的影响,发现高温可以提高锂金属阳极的循环稳定性。近年来,提出了一种与热传递模型相结合的非线性相场模型^[44-45]研究了工作温度如何影响锂金属阳极上的动态过程,其中不乏有文章对死锂的形成进行了研究。2022年,Qiao等^[46]发现升温会对枝晶形貌产生影响,对单束枝晶的影响为主枝变粗变短,侧枝减少;通过对均匀形核的模拟如图3(a)和(b)所示,发现随着充电温度的升高,枝晶的平均长度减小,在温度较低时枝晶存在一些孔洞,沉积枝晶的孔隙率较大,这种现象不仅不利于电沉积,而且在溶解过程中更容易产生死锂,影响电池的循环寿命;而温度较高时锂沉积较均匀,放电时不容易产生死锂。

Tao等^[47]采用变温操作固态核磁共振技术研究发现,当温度超过一定值时,会出现从扩散控制过程到反应控制过程的过渡,这也是致密的锂沉积形态出现的原因,使用扫描电子显微镜(SEM)

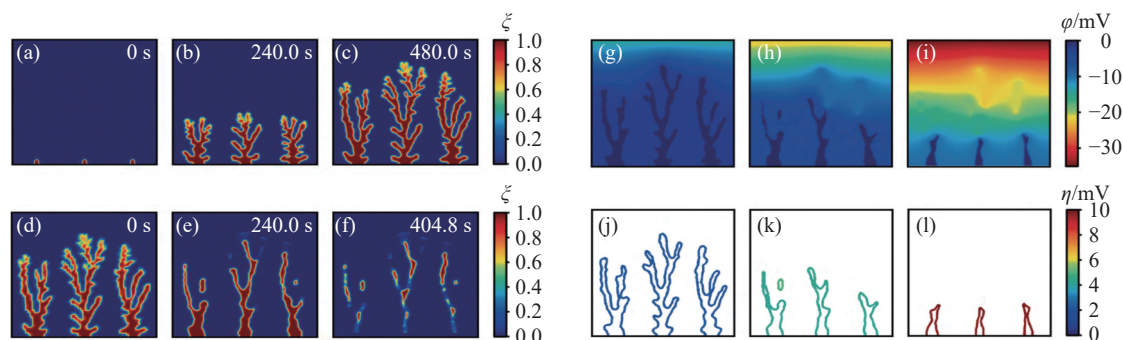


图2 (a~c) 恒流沉积和 (d~f) 恒流剥离过程的锂枝晶形态演化的相场模拟; (g~i) 剥离过程中静电势演化; (j~l) 剥离过程中活性锂表面活化过电位演化^[28]

Fig.2 Phase field simulation of lithium dendrite morphology evolution during constant current deposition (a~c) and constant current stripping (d~f) processes; (g~i) evolution of electrostatic potential during the stripping process; (j~l) surface activation overpotential evolution of active lithium during the stripping process^[28]

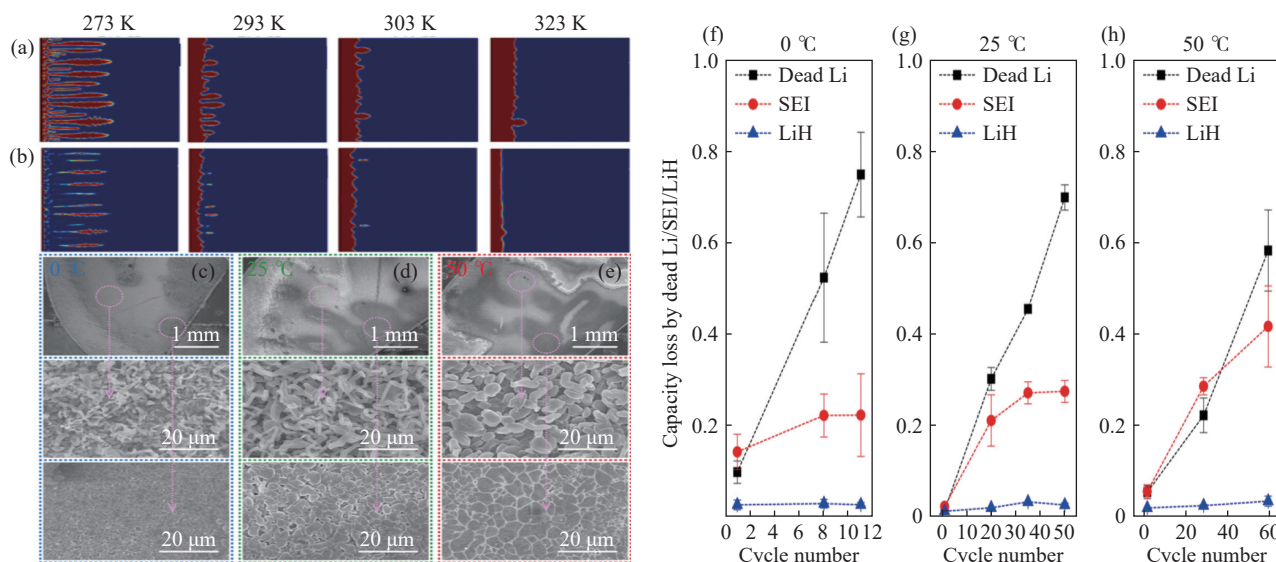


图3 不同温度下锂在沉积和剥离过程的相场模拟和锂沉积的形貌以及非活性锂定量分析. (a) 沉积过程的相场模拟^[46]; (b) 剥离过程的相场模拟^[46]; (c) 0 °C、(d) 25 °C 和 (e) 50 °C 首次沉积后锂沉积的扫描电子显微镜图像^[47]; (f) 0 °C、(g) 25 °C 和 (h) 50 °C (在 2.8 V 和 3.8 V 之间以 0.5 mA·cm⁻² 循环下) 电池中非活性锂的分布 (用第一次充电容量归一化死锂金属、SEI 和 LiH 消耗的容量损失)^[47]

Fig.3 Phase field simulation of the Li and morphology of Li deposition quantitative analysis of inactive Li at different temperatures: (a) phase field simulation of the deposition process^[46]; (b) phase field simulation of the stripping process^[46]; scanning electron microscopy images of deposited Li after first deposition at (c) 0 °C, (d) 25 °C, and (e) 50 °C^[47]; distribution of inactive Li in batteries at (f) 0 °C, (g) 25 °C, and (h) 50 °C (cycling at 0.5 mA·cm⁻² between 2.8 V and 3.8 V) (Capacity loss normalized by the first charge capacity for dead lithium metal, SEI, and LiH consumption)^[47]

观察不同温度下沉积物的形貌, 如图 3(c)~(e) 所示, 发现随着温度的升高沉积反应的进行发生致密化, 最终形成致密形态, 在剥离时剩下的锂相对更小. 为了深入研究温度对枝晶沉积的影响机理, 研究人员建立了与热传递模型耦合的非线性相场模型. 结果显示, 在低温下电场和锂离子浓度分布不均匀, 这是促进枝晶生长的原因; 而在高温下电场和锂离子浓度分布更均匀, 有利于横向生长形成致密相, 进而溶解时形成的死锂相对更少. 使用质谱滴定技术分析了低温与常温下电池的容量损失主要原因, 如图 3(f)~(g) 所示. 死锂金属的形成

是容量损失的主要原因 (0 °C 时高达 75.0%±9.3%). 而高温下的容量损失主要是由 SEI 的形成引起的, 如图 3(h) 所示. 电解质在高温下加速了副反应, 导致更多的 SEI 形成 (高达 41.7%±8.9%, 0 °C 时仅为 22.3%±9.0%), 从而限制了循环性能. 综上所述, 温度对电池中死锂的形成会产生显著影响, 将温度控制在最佳工作范围内对于最大限度地提高电池性能、寿命和安全性至关重要.

2.3 应力和外压对死锂形成的影响

为了追求更高效环保的电池, 近年来不乏有人研究压力对死锂的影响. Yin 等^[48]发现, 当给袋

状电池施加压力时, 形成了致密的沉积结构、平整的剥离表面, 并且留下的锂残留物最少. 相比之下, 在无压力的情况下, 生成了高度多孔的线状锂以及大量的剥离坑. Fang 等^[49]研究表明, 在剥离过程中施加压力有助于防止电解质渗透到锂沉积物的深处, 限制了剥离过程仅在顶部表面进行, 从而保持了完整的柱状电极结构并减少了死锂的产生. 为了进一步研究应力和外压对死锂形成的影响, Shen 等^[50]提出了一个机械—电化学耦合下的相场模型来研究死锂的形成, 发现锂沉积物上不同的应力分布会导致剥离过程中出现不同情况, 如果应力集中在根部, 根部的剥离速度会快于尖端的剥离速度使枝晶断裂, 最终导致死锂的形成; 相反, 若应力集中在尖端则可以避免死锂的出现. 当在剥离过程添加外部压力时, 如图 4(a) 和 (b) 所示, 模拟了在 3 MPa 外压下静水应力 σ_h 和冯·米塞斯应力 σ_{mises} 的分布图, 应力集中在根部, 加速了根部的剥离, 使枝晶断裂并导致死锂量增加, 且随着外压增加, 这一效果愈加明显. 而对于弹性模量高于锂的电解质, 应力集中的部位由根部向其他位置移动, 生成的死锂也相应减少. 通过对不同形态的锂枝晶剥离过程进行模拟, 结果表明同条件下柱状锂的剥离效果最好. 这一模拟结果不仅

对固体电解质抑制枝晶的研究有指导性意义, 也对结构性阳极的设计策略提供了参考, 选择合适的阳极致使电镀生成柱状枝晶, 有助于减少死锂的形成.

Gao 等^[51]通过相场法研究了外压对枝晶生长和溶解的影响, 在不添加外压的情况下电池第二次充电时如图 4(c) 和 (d) 所示, 第一次充电过程中生成的死锂被重新激活, 作为枝晶的初始生长点继续生长, 加剧了枝晶的生长. 2023 年, Zhang 等^[52]模拟了锂电池在解耦压力效应过程中枝晶的形态演化. 当施加压力时, 促进了锂阳极平坦致密的沉积并减少孔隙的生成, 进而避免了更多的活性锂被消耗产生额外的 SEI. 在剥离过程中, 无压和中压下有死锂生成, 而高压下无死锂生成. 为了更细致的研究压力对锂金属电镀和剥离的影响, 作者对不同压力下电镀和剥离过程进行模拟, 模拟结果如图 4(e) 所示, 通过对无压电镀生成的锂枝晶在不同压力下进行剥离, 发现随着压力的增加, 死锂的生成量增加; 而中压电镀 (P-plating=4 MPa) 产生的锂枝晶, 在外压下剥离仍会产生较多死锂, 且剥离压力越大, 效果越明显; 而高压电镀 (P-plating=8 MPa) 生成的柱状锂有效防止电解液渗透到根部, 最大限度减少了死锂的形成. 由电池不可逆容

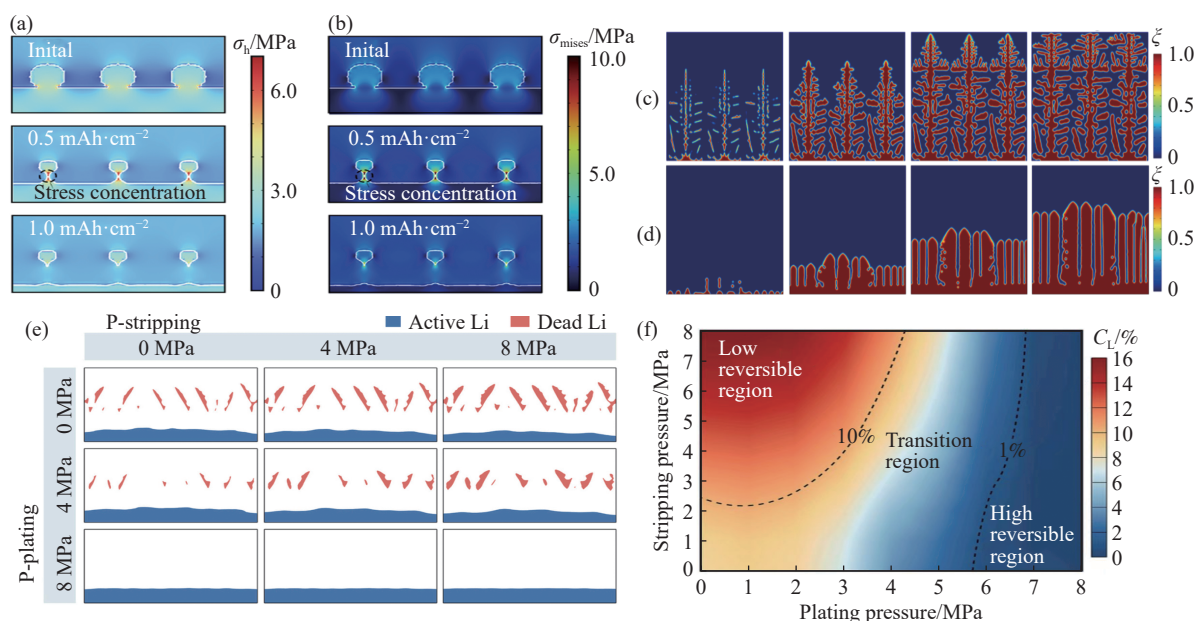


图 4 在 3 MPa 外压下 (a) 静水应力和 (b) 冯·米塞斯应力的分布^[50]; 无外压时二次充电过程中 (c) 树状枝晶 (d) 针状枝晶的演化相场模拟图^[51]; (e) 不同外压下电镀和剥离后锂金属的活化态分布; (f) 不可逆容量损失率 C_L 随电镀和剥离压力变化相图 (两条虚线将区域分为高可逆区 ($C_L < 1\%$, 红色)、低可逆区 ($C_L > 10\%$, 蓝色) 和过渡区)^[52]

Fig.4 Distribution of (a) hydrostatic stress and (b) von Mises stress under a 3 MPa external pressure^[50]; phase field simulation of (c) tree-like dendrites and (d) acicular dendrites evolution during the second charging cycle without external pressure: ^[51]; (e) distribution of active lithium metal after plating and stripping under different external pressures; (f) in the phase diagram of irreversible capacity loss rate C_L with plating and stripping pressure (Two dashed lines divide the region into a high reversible zone ($C_L < 1\%$, red), low reversible zone ($C_L > 10\%$, blue), and transition zone)^[52]

量损失率随电镀和剥离压力变化的相图如图 4(f) 所示, 当电镀压力较低时, 施加剥离压力会加剧不可逆容量损失, 并向低可逆区移动; 相反, 当电镀压力较高时锂均匀沉积, 剥离压力的增加减弱了不可逆容量损失, 并限制在高可逆区。

Yang 等^[53] 建立了一个电-热-力耦合的相场模型, 发现当温度与外压两个条件耦合时, 对锂枝晶的抑制效果进一步增强。且与单一外压作用下相比, 根部的最大冯米塞斯应力变小, 这降低了枝晶断裂的风险, 说明多物理场耦合时可以减小外部压力带来的负面影响, 这样既能利用外压抑制电镀过程中枝晶的生长, 又可以有效减少放电过程中死锂的形成, 对于锂电池的发展提供有效指导。

2.4 隔膜对死锂形成的影响

目前已有大量的研究发现隔膜对锂枝晶和死锂的形成有着重要的作用。Hao 等^[54] 的研究显示, 具有对齐良好通道的结构可以调控锂离子的通量, 并促进锂的均匀电沉积。Huang 等^[55] 通过电钝化和化学活化技术, 构建了具有三重梯度结构的改性多孔铜, 该复合电极实现了锂均匀的电镀和剥离。Ren 等^[56] 开发了一种用亲锂银修饰的碳纤维支架, 这种高度可逆的锂金属负极对枝晶和死锂的形成起到了抑制作用, 使电池经过多次循环后仍有较高的容量保持率。Jeong 等^[57] 研究了微孔碳和介孔碳作为锂金属负极的主体材料, 结果表明相比于微孔碳, 介孔碳更能有效地抑制锂枝晶的生长。Rafiz 等^[58] 采用了 γ -氧化铝隔膜, 因其具有机械强度高和弯曲多孔结构, 所以能有效防止枝晶通过, 并使电池具有更稳定的循环性能。为了深入研究隔膜对锂沉积和溶解行为的影响, Gao 等^[59] 建立了二维相场模型, 通过调整隔膜的层数、厚度和排列方式, 研究了隔膜从引导角度对枝晶的改

善作用。采用相场方法模拟了死锂的复活过程如图 5(a) 和 (b) 所示, 放电完成后隔膜内部形成了死锂, 随着充电时间增加, 锂金属表面的原子数增加使死锂逐渐连接最终复活, 充电时间越长根部越来越粗, 枝晶的再生长过程沿着水平方向迅速增加。有大量实验^[60] 证明死锂在第二次充电过程中可以复活, 图 5(c) 和 (d) 通过实验显示了死锂的复活过程, 隔膜可以限制死锂的移动, 从而促进复活。这对今后锂金属电池的优化提供了新的思路, 通过设计合理的电池隔膜的成分组成以及结构排布, 可以达到抑制死锂形成的效果。

2.5 气泡和高活性电解质对死锂形成的影响

在电池工作的过程中, 由于阴极、阳极与电解质之间的复杂作用总是无法避免气体的产生, 这些气泡要么附着在阳极表面, 要么释放到电解液之中。先前的实验观察到气泡对枝晶生长的影响^[61], 近年来研究者们开始用相场法研究气泡在电池工作过程中对枝晶生长的具体作用。2021 年, Gao 等^[62] 建立了相场模型研究锂枝晶在有气泡的电极上的生长过程, 证实了气泡下方的锂枝晶生长得到抑制, 而气泡两侧的枝晶生长被促进。2023 年, Jin 等^[63] 通过相场法研究气泡大小、位置、移动速度对枝晶生长动力学的影响。结果表明更大的气泡以及距离阳极越近, 对气泡附近的枝晶促进作用更明显, 而对于流动的气泡, 枝晶的生长得到延迟, 这是因为气泡运动可以促进离子的迁移。Xiang 等^[64] 通过相场模拟发现, 电解质中的气泡会导致锂离子的不均匀分布, 促进锂枝晶和死锂的形成。

为了更深入探究高活性液态电解质对枝晶形态演变的影响 Zhu 等^[65] 建立了相场模型, 与前人工作不同的是作者考虑了热力学非理想性, 也就是电解质溶液中的锂离子活性, 在这里局部锂离子

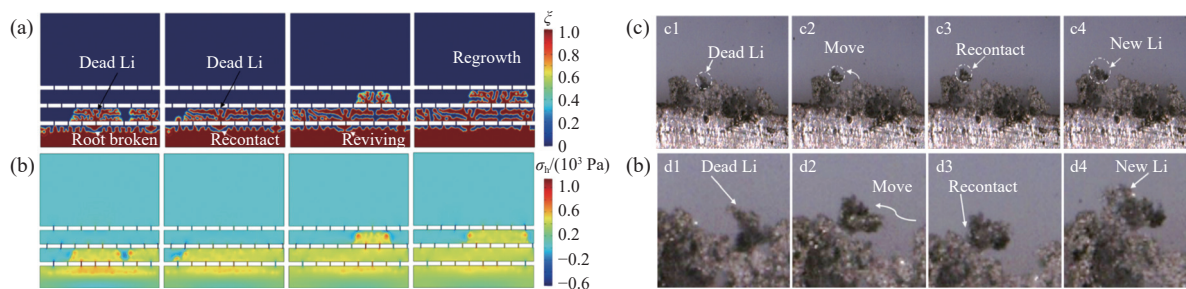


图 5 连续沉积过程中锂枝晶的模拟和实验结果。(a) 锂枝晶形态的模拟图; (b) 静水压力分布; (c) 锂枝晶沉积的光学显微镜图像; (d) 与 (c) 对应的死锂部分的局部放大图^[59]

Fig.5 Simulation and experimental results of Li dendrite formation during continuous deposition: (a) simulated diagram depicting Li dendrite morphology; (b) distribution of hydrostatic pressure; (c) scanning electron microscopy images showing the deposition of Li dendrites; (d) a partial magnification of the inactive lithium region corresponding to (c)^[59]

活度定义为活度系数与局部离子浓度的乘积. 电池循环过程相场模拟如图 6 所示, 结果发现, 在高过电位下可以实现更快速剥离如图 6(b) 和 (d) 所示, 与缓慢剥离相比, 高速率剥离之后形成的界面更加光滑, 在随后的电镀过程中枝晶生长更均匀如图 6(e). 在快速剥离期间, 观察到局部再结晶现象,

即枝晶之间的谷区形成了非零序参数的新相, 而谷区的离子活度系数较高, 引发重结晶, 使谷区的剥离速率进一步减轻, 有助于形成平坦的阳极. 这对死锂的抑制策略研究提供了新的方向, 为了提高电池循环容量保持率, 研究电解质的化学组成和适当控制电池的电镀与剥离速率是十分有意义的.

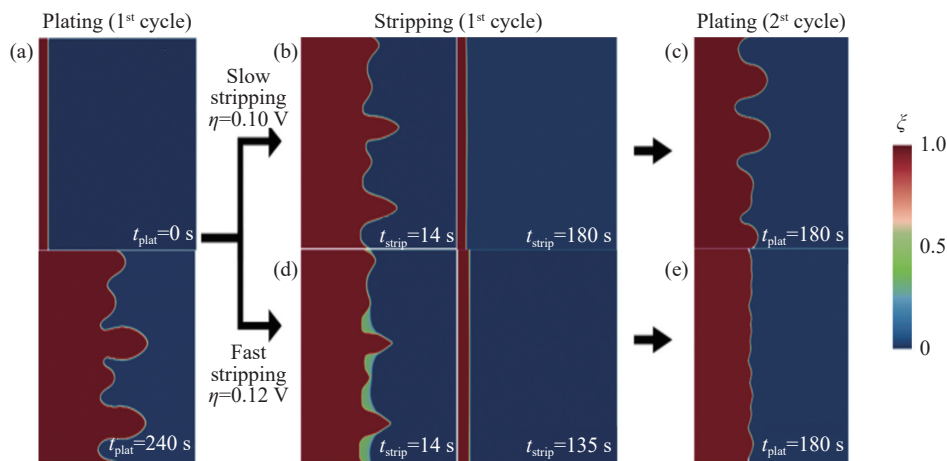


图 6 慢剥离和快剥离的循环动力学比较. (a) 第一个循环中的初始和最终电镀形态; (b, d) 第一个循环中的缓慢和快速剥离形态; (c, e) 慢速剥离和快速剥离后的镀层形态^[65]

Fig.6 Comparison of the cycle kinetics of slow and fast stripping: (a) initial and final plating morphologies in the first cycle; (b, d) slow and fast stripping morphologies in the first cycle; (c, e) coating morphology after slow and fast stripping^[65]

2.6 死锂与电池寿命预测分析

锂电池在充放电过程中生成的死锂被不可逆的嵌入电极中, 增加了电极表面的粗糙度, 无法再释放出来用于电池充放电反应, 这会导致电池的容量下降以及性能衰退, 对电池的循环寿命有着极大的影响. 进行电池寿命预测工作时考虑死锂的因素, 不仅能提高预测的准确性, 还能为电池的设计和 optimization 提供重要参考, 从而提升电池的整体性能和可靠性.

2024 年, Han 和 Lin^[66] 首次将死锂作为电池容量寿命预测的研究因素, 在 Zhang 等^[28] 工作的基础上建立相场模型, 该模型对恒压和恒流两种循环条件下枝晶的演变进行了数值分析. 研究表明, 在恒电位条件下锂沉积速率随着充电时间的增加而增加, 而恒电流条件下沉积速率与时间呈负相关. 改变形核间距, 发现枝晶面积与形核间距呈负相关. 此外, 为获得最高的放电效率, 通过对不同恒电位和恒电流放电条件下的模拟, 研究死锂生成的相对面积, 得到最佳放电电压和放电电流分别为 -0.02 V 和 -0.004 mA·cm⁻². 为了研究电池循环频率对电池寿命的影响, 作者在恒电位和恒电流两种条件下进行循环, 模拟得到每个充电结束枝

晶长度的拟合曲线如图 7(a) 和 (b) 所示, 并规定当枝晶长度接触到上边界时, 电池短路. 该曲线可以预测电池短路时间, 模拟发现恒电流循环短路时间晚于恒电位循环. 此外, 模拟发现循环频率增加导致枝晶纵向生长减弱, 使短路时间大幅延迟, 如图 7(c) 和 (d) 所示. 循环过程中, 死锂的积累阻碍了离子的扩散, 使枝晶生长变慢, 随着循环频率增加, 死锂的面积增加, 导致电池的电池容量和库伦效率的降低, 进而缩短电池寿命. 该工作对电池寿命的研究有重大指导意义, 采用合理的充放电方式抑制死锂形成可以使电池循环寿命提高, 为今后死锂的研究与锂电池优化提供了新的思路.

3 结论

锂电池中的死锂问题是一个十分重要的挑战, 死锂的形成和积累会导致电池容量和循环性能下降, 甚至引发安全问题. 本文系统总结了死锂的形成机理, 全面地回顾了电化学相场模型的发展历程以及在枝晶生长和死锂形成领域的应用, 为新型安全电池的设计提供了独特的理论视角和实践启示. 虽然已经有了一些初步的认识和针对性的策略, 但由于死锂形成机制的复杂性, 以及电

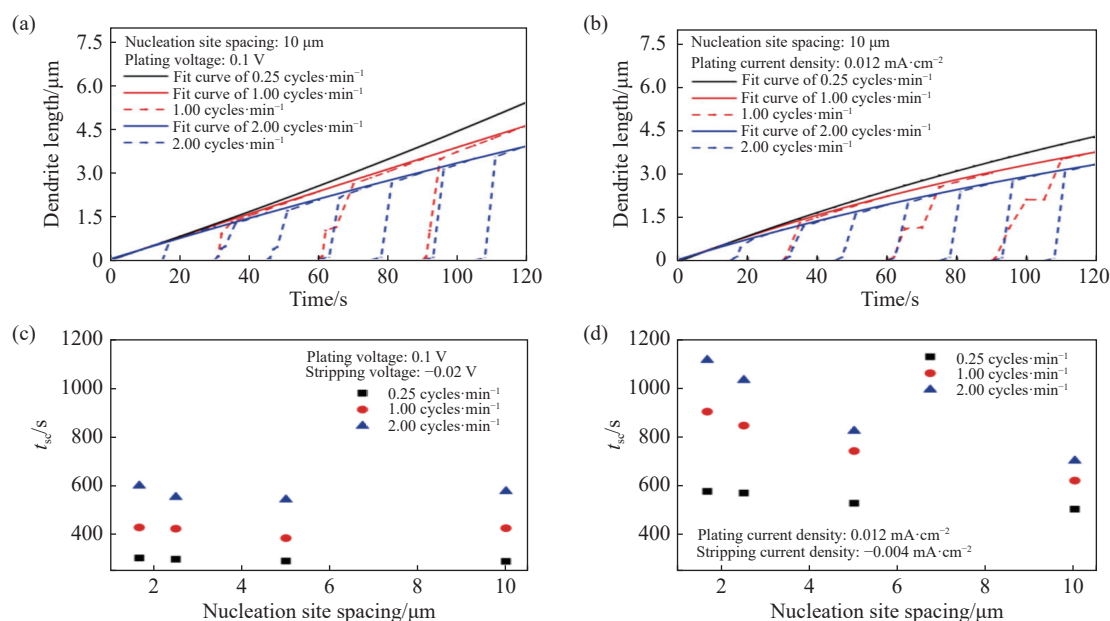


图7 (a, b) 恒电位、恒电流条件下循环充电过程中枝晶长度的演变; (c, d) 恒电位、恒电流充电电池经历第一次短路的时间^[66]

Fig.7 (a, b) Evolution of dendrite length during cyclic charging under constant potential and constant current conditions; (c, d) time for the first short circuit of the constant potential and constant current rechargeable battery^[66]

池内部电场和电解液等因素的影响, 仍然需要进行更深入的研究工作, 因此我们提出了死锂抑制策略的相场研究潜在的应用前景以及展望。

(1) 目前对于压力对枝晶形成的影响有较多的研究, 但是对于外压带来的负面效应研究较少, 通过与不同外场耦合作用(如温度)来降低外压带来的负面效应, 非常有应用前景, 在今后对于死锂抑制提供了新的研究思路。

(2) 死锂的产生与积累难以被杜绝, SEI 的形成以及与枝晶间的相互作用很复杂, 目前对于 SEI 形成和溶解直接建模仍很困难, 建议通过实验获取更准确的性能参数, 进一步优化相场模型。

(3) 目前对于气泡问题在相场模型中的研究较少, 可以考虑流场对气泡的作用进一步完善相场模型, 更准确的模拟气泡影响下死锂的形成过程, 从而得出有效的应对策略。对于电池优化策略, 通过优化电解液的组成, 减少反应过程中气泡的产生, 进而减少死锂的产生。

(4) 进一步研究死锂激活策略, 目前已经有较多实验验证了死锂的复活, 而相场模型中对该策略研究较少, 未来的工作可以注重使用不同策略(如隔膜的使用和温度调控)来促进死锂复活。

(5) 目前, 基于死锂因素预测电池寿命的相场模型不够完善, 建议考虑更全面的因素进一步优化相场模型, 例如考虑在重力场作用下死锂的分布, 增加模拟电池的循环次数等。

参 考 文 献

- [1] Yan C, Xu R, Xiao Y, et al. Toward critical electrode/electrolyte interfaces in rechargeable batteries. *Adv Funct Materials*, 2020, 30(23): 1909887
- [2] Liu W, Liu P C, Mitlin D. Review of emerging concepts in SEI analysis and artificial SEI membranes for lithium, sodium, and potassium metal battery anodes. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(43): 2002297
- [3] Chao D L, Zhou W H, Xie F X, et al. Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications. *Sci Adv*, 2020, 6(21): eaba4098
- [4] Duffner F, Kronmeyer N, Tübke J, et al. Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure. *Nat Energy*, 2021, 6: 123
- [5] Chen S R, Dai F, Cai M. Opportunities and challenges of high-energy lithium metal batteries for electric vehicle applications. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(10): 3140
- [6] Zhang R, Shen X, Ju H T, et al. Driving lithium to deposit inside structured lithium metal anodes: A phase field model. *J Energy Chem*, 2022, 73: 285
- [7] Xiang Y X, Tao M M, Zhong G M, et al. Quantitatively analyzing the failure processes of rechargeable Li metal batteries. *Sci Adv*, 2021, 7(46): eabj3423
- [8] 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. *Nat Energy*, 2021, 6: 723
- [9] Liu Y Y, Xu X Y, Kapitanova O O, et al. Electro-chemo-mechanical modeling of artificial solid electrolyte interphase to enable uniform electrodeposition of lithium metal anodes. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(9): 2103589

- [10] Zou P C, Sui Y M, Zhan H C, et al. Polymorph evolution mechanisms and regulation strategies of lithium metal anode under multiphysical fields. *Chem Rev*, 2021, 121(10): 5986
- [11] Gunnarsdóttir A B, Amanchukwu C V, Menkin S, et al. Noninvasive *in situ* NMR study of “dead lithium” formation and lithium corrosion in full-cell lithium metal batteries. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(49): 20814
- [12] Xu G J, Li J D, Wang C, et al. The formation/decomposition equilibrium of LiH and its contribution on anode failure in practical lithium metal batteries. *Angew Chem*, 2021, 133(14): 7849
- [13] Wu C, Huang H F, Lu W Y, et al. Mg doped Li-LiB alloy with *in situ* formed lithiophilic LiB skeleton for lithium metal batteries. *Adv Sci*, 2020, 7(6): 1902643
- [14] Yang H, Zheng H F, Yu H M, et al. Coordinating ionic and electronic conductivity on 3D porous host enabling deep dense lithium deposition toward high-capacity lithium metal anodes. *Nanoscale*, 2022, 14(37): 13722
- [15] Wu L L, Jiang W W, Zou H T, et al. Natural forest-inspired Ag lithiophilic porous arrays grown in Cu foam hosts with bi-continuous electronic/ionic pathways for highly stable Li metal anodes. *J Mater Chem A*, 2021, 9(36): 20748
- [16] Wang L P, Zhang L, Wang Q J, et al. Long lifespan lithium metal anodes enabled by Al₂O₃ sputter coating. *Energy Storage Mater*, 2018, 10: 16
- [17] Chen H, Zhou C J, Dong X R, et al. Revealing the superiority of fast ion conductor in composite electrolyte for dendrite-free lithium-metal batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22978
- [18] Xu R, Zhang X Q, Cheng X B, et al. Artificial soft-rigid protective layer for dendrite-free lithium metal anode. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(8): 1705838
- [19] Ji X, Hou S, Wang P F, et al. Solid-state electrolyte design for lithium dendrite suppression. *Adv Mater*, 2020, 32(46): 2002741
- [20] Zhou D, Liu R L, He Y B, et al. SiO₂ hollow nanosphere-based composite solid electrolyte for lithium metal batteries to suppress lithium dendrite growth and enhance cycle life. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(7): 1502214
- [21] Hong Z J, Ahmad Z, Viswanathan V. Design principles for dendrite suppression with porous polymer/aqueous solution hybrid electrolyte for Zn metal anodes. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(8): 2466
- [22] Wang J, Huang G, Yan J M, et al. Hybrid solid electrolyte enabled dendrite-free Li anodes for high-performance quasi-solid-state lithium-oxygen batteries. *Natl Sci Rev*, 2020, 8(2): nwaal50
- [23] Lin F, Markus I M, Doeff M M, et al. Chemical and structural stability of lithium-ion battery electrode materials under electron beam. *Sci Rep*, 2014, 4: 5694
- [24] Jin C B, Huang Y Y, Tao X Y, et al. Formation mechanism of dead lithium in lithium metal batteries and its solutions. *Energy Storage Sci Technol*, 2024, 13(1): 24
- (金成滨, 黄益钰, 陶新永, 等. 金属锂电池死锂形成机制及解决策略. 储能科学与技术, 2024, 13(1): 24)
- [25] He X, Bresser D, Passerini S, et al. The passivity of lithium electrodes in liquid electrolytes for secondary batteries. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 1036
- [26] Sayavong P, Zhang W B, Oyakhire S T, et al. Dissolution of the solid electrolyte interphase and its effects on lithium metal anode cyclability. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(22): 12342
- [27] Ding J F, Xu R, Xiao Y, et al. Dynamic galvanic corrosion of working lithium metal anode under practical conditions. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(21): 2204305
- [28] Zhang R, Shen X, Zhang Y T, et al. Dead lithium formation in lithium metal batteries: A phase field model. *J Energy Chem*, 2022, 71: 29
- [29] Guyer J E, Boettinger W J, Warren J A, et al. Phase field modeling of electrochemistry. I. Equilibrium. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2004, 69(2 Pt 1): 021603
- [30] Guyer J E, Boettinger W J, Warren J A, et al. Phase field modeling of electrochemistry. II. Kinetics. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2004, 69(2 Pt 1): 021604
- [31] Okajima Y, Shibuta Y, Suzuki T. A phase-field model for electrode reactions with Butler-Volmer kinetics. *Comput Mater Sci*, 2010, 50(1): 118
- [32] Li Y J, Zhang G, Sha L T, et al. Phase-field simulation of dendrite growth in rechargeable batteries. *Energy Storage Sci Technol*, 2022, 11(3): 929
- (李亚捷, 张更, 沙立婷, 等. 可充电电池中枝晶问题的相场模拟. 储能科学与技术, 2022, 11(3): 929)
- [33] Liang L Y, Qi Y, Xue F, et al. Nonlinear phase-field model for electrode-electrolyte interface evolution. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2012, 86(5 Pt 1): 051609
- [34] Zhang H W, Liu Z, Liang L Y, et al. Understanding and predicting the lithium dendrite formation in Li-ion batteries: Phase field model. *ECS Trans*, 2014, 61(8): 1
- [35] Chen L, Zhang H W, Liang L Y, et al. Modulation of dendritic patterns during electrodeposition: A nonlinear phase-field model. *J Power Sources*, 2015, 300: 376
- [36] Yurkiv V, Foroozan T, Ramasubramanian A, et al. Phase-field modeling of solid electrolyte interface (SEI) influence on Li dendritic behavior. *Electrochim Acta*, 2018, 265: 609
- [37] Hong Z J, Viswanathan V. Prospect of thermal shock induced healing of lithium dendrite. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(5): 1012
- [38] Yan H H, Bie Y H, Cui X Y, et al. A computational investigation of thermal effect on lithium dendrite growth. *Energy Convers Manag*, 2018, 161: 193
- [39] Mu Z L, Guo Z P, Lin Y H. Simulation of 3-D lithium dendritic evolution under multiple electrochemical states: A parallel phase field approach. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 52
- [40] Zhang C, Wang D, Lei C, et al. Effect of major factors on lithium dendrite growth studied by phase field modeling. *J Electrochem Soc*, 2023, 170(5): 052506

- [41] Arguello M E, Labanda N A, Calo V M, et al. Three-dimensional experimental-scale phase-field modeling of dendrite formation in rechargeable lithium-metal batteries. *J Energy Storage*, 2023, 62: 106854
- [42] Wang J Y, Huang W, Pei A, et al. Improving cyclability of Li metal batteries at elevated temperatures and its origin revealed by cryo-electron microscopy. *Nat Energy*, 2019, 4: 664
- [43] Yonemoto F, Nishimura A, Motoyama M, et al. Temperature effects on cycling stability of Li plating/stripping on Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *J Power Sources*, 2017, 343: 207
- [44] Yan K, Wang J Y, Zhao S Q, et al. Temperature-dependent nucleation and growth of dendrite-free lithium metal anodes. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(33): 11364
- [45] Jeon J, Yoon G H, Vegge T, et al. Phase-field investigation of lithium electrodeposition at different applied overpotentials and operating temperatures. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(13): 15275
- [46] Qiao D G, Liu X L, Dou R F, et al. Quantitative analysis of the inhibition effect of rising temperature and pulse charging on Lithium dendrite growth. *J Energy Storage*, 2022, 49: 104137
- [47] Tao M M, Chen X X, Lin H X, et al. Clarifying the temperature-dependent lithium deposition/stripping process and the evolution of inactive Li in lithium metal batteries. *ACS Nano*, 2023, 17(23): 24104
- [48] Yin X S, Tang W, Jung I D, et al. Insights into morphological evolution and cycling behaviour of lithium metal anode under mechanical pressure. *Nano Energy*, 2018, 50: 659
- [49] Fang C C, Lu B Y, Pawar G, et al. Pressure-tailored lithium deposition and dissolution in lithium metal batteries. *Nat Energy*, 2021, 6: 987
- [50] Shen X, Zhang R, Shi P, et al. The dead lithium formation under mechano-electrochemical coupling in lithium metal batteries. *Fundam Res*, 2022
- [51] Gao L T, Lyu Y H, Guo Z S. External pressure affecting dendrite growth and dissolution in lithium metal batteries during cycles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(50): 58416
- [52] Zhang Y X, Li K, Li Y F, et al. Decoupling pressure effects in plating and stripping of lithium metal anodes. *J Energy Storage*, 2023, 74: 109422
- [53] Yang H D, Wang Z J. Effects of pressure, temperature, and plasticity on lithium dendrite growth in solid-state electrolytes. *J Solid State Electrochem*, 2023, 27(10): 2607
- [54] Hao F, Vishnugopi B S, Verma A, et al. Mechanistic insight into lithium electrodeposition in porous host architectures. *J Phys Chem C*, 2021, 125(46): 25369
- [55] Huang S B, Zhang H, Fan L Z. Confined lithium deposition triggered by an integrated gradient scaffold for a lithium-metal anode. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(15): 17539
- [56] Ren Y X, Shin W, Manthiram A. Operating high-energy lithium-metal pouch cells with reduced stack pressure through a rational lithium-host design. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(19): 2200190
- [57] Jeong J, Chun J, Lim W G, et al. Mesoporous carbon host material for stable lithium metal anode. *Nanoscale*, 2020, 12(22): 11818
- [58] Rafiz K, Murali D R L, Lin J Y S. Suppressing lithium dendrite growth on lithium-ion/metal batteries by a tortuously porous γ -alumina separator. *Electrochim Acta*, 2022, 421: 140478
- [59] Gao L T, Huang P Y, Guo Z S. Elucidating the role of rational separator microstructures in guiding dendrite growth and reviving dead Li. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(37): 41957
- [60] Liu F, Xu R, Wu Y C, et al. Dynamic spatial progression of isolated lithium during battery operations. *Nature*, 2021, 600(7890): 659
- [61] Zhu R D, Feng J M, Guo Z S. *In situ* observation of dendrite behavior of electrode in half and full cells. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(6): A1107
- [62] Gao L T, Huang P Y, Feng J M, et al. *In situ* characterization and phase-field modeling of the interaction between dendrites and gas bubbles during an electrochemical process. *Chem Electro Chem*, 2021, 8(15): 2881
- [63] Jin S T, Zhou L M, Wu Y J, et al. Dynamics of the lithium metal electrodeposition: Effects of a gas bubble. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(29): 2300710
- [64] Xiang Y X, Tao M M, Chen X X, et al. Gas induced formation of inactive Li in rechargeable lithium metal batteries. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 177
- [65] Zhu S, Hong Z J, Ahmad Z, et al. Localized recrystallization of a lithium-metal anode during fast stripping in high-activity liquid electrolytes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(5): 6639
- [66] Han D D, Lin C. Numerical study of the formation of dead lithium during cycling and the mechanism of its effect on battery performance. *J Energy Storage*, 2024, 83: 110641