

<https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20260130>

亲锂且分布均匀的富锂合金制备及其在高倍率锂金属电池应用

胡歆¹, 李志琴¹, 肖露辉¹, 李霞逸¹, 吴子平¹

(1 江西理工大学 材料科学与工程学院 江西 赣州 341000)

摘要: 锂金属电池 (lithium metal batteries, LMBs) 因具有极高的理论能量密度, 被认为是极具发展潜力的下一代二次电池体系。然而, 锂金属在反复沉积/剥离过程中易发生不均匀生长并形成枝晶, 严重制约其循环寿命、倍率性能和安全性。亲锂位点数量不足及其空间分布不均, 是导致局部优先成核和非均匀锂沉积的重要原因之一。本研究提出一种基于熔融锂原位合金化与浸润的复合负极构筑策略。通过熔融锂与 Al 发生原位反应, 并同步浸润碳布骨架, 制备了 LA-Li/CC 复合负极。该电极中的 Li_9Al_4 合金相均匀分散于富锂基体及碳布三维骨架中, 形成丰富连续且均匀分布的亲锂活性位点, 从而降低局部成核差异, 促进锂的均匀沉积/剥离, 并抑制锂枝晶生长。得益于上述结构优势, 基于 LA-Li/CC 的对称电池可稳定循环超过 1200 h, 循环后过电位低至 56 mV。以 LA-Li/CC 为负极组装的全电池在 5 C 倍率下循环 400 圈后, 容量保持率仍达到 93.2%, 表现出优异的高倍率循环稳定性。本研究揭示了合金相空间分布均匀性对锂沉积行为和电化学性能的重要影响, 为高倍率、长寿命锂金属电池复合负极的设计提供了新的思路。

关键词: 锂金属电池; 亲锂位点; 富锂铝合金; 高倍率性能

中图分类号: TG919.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X.20260130

锂金属电池 (lithium metal batteries, LMBs) 以锂金属作为负极, 具有高达 3860 mAh g^{-1} 的理论比容量和极低的电化学电势 (相对于标准氢电极为 -3.04 V), 被认为是最具发展潜力的高能量密度电池体系之一, 对于满足电动汽车和便携式电子设备日益增长的高比能需求具有重要意义^[1,2]。然而, 锂金属负极在实际循环过程中仍面临严重的界面稳定性和沉积均匀性问题。在反复沉积/剥离过程中, 锂金属表面易发生不均匀沉积, 局部凸起处的“尖端效应”会造成局部电流密度集中, 诱导树枝状锂枝晶持续生长, 枝晶可能刺穿隔膜并引发电池内部短路, 最终导致电池失效, 甚至带来安全风险^[3,4]。与此同时, 锂金属负极在循环过程中伴随着固体电解质界面膜 (solid electrolyte interphase, SEI) 的反复破裂与重构, 并不断产生失活的“死锂”, 从而造成活性锂和电解液持续消耗, 显著降低电池的库仑效率 (CE) 和循环寿命, 严重制约 LMBs 的实际应用与商业化进程。

针对上述问题, 研究者围绕锂金属沉积行为的调控开展了大量研究, 并提出了电解质工程^[5,6]、隔膜界面修饰^[7,8]和负极结构优化^[9-11]等策略。其中, 在导电骨架中引入亲锂活性位点、构建复合锂金属负极, 被广泛认为是降低锂成核势垒、引导均匀成核并调控后续生长行为的有效途径之一。金属^[12,13]、合金^[14-16]和金属氧化物^[17-19]等亲锂材料通常具有较强的锂化学亲和力、较低的成核

过电位和良好的界面兼容性, 能够有效改善锂金属的成核与沉积行为。尤其是 Li-Sn、Li-Al 和 Li-Mg 等锂合金, 凭借优异的亲锂性和界面调控能力, 在诱导均匀锂沉积方面展现出较大潜力^[14-16]。

将锂合金引入三维导电宿主, 不仅能够降低电极的局部电流密度, 还可为锂金属沉积提供充足的空间, 从而缓解循环过程中的体积变化。然而, 若三维骨架内部缺乏连续且均匀的亲锂成核网络, 锂离子仍可能优先在局部区域沉积, 导致电流密度重新集中并加剧尖端效应^[20,21]。现有研究侧重于证明合金相能够降低锂的成核势垒, 而对于合金相在三维骨架中的空间连续性、分布均匀性及其对锂沉积行为和循环性能的影响, 仍缺乏研究。在实际复合电极中, 合金相通常以离散颗粒或局部团聚体的形式存在, 使亲锂位点在骨架表面和孔道内部呈现不均匀分布, 进而诱发局部电流密度升高和非均匀锂沉积。因此, 如何在三维导电骨架中构筑连续、均匀且适用于规模化制备的合金化亲锂网络, 是进一步提升锂金属负极性能亟待解决的关键问题^[22]。

熔融锂金属具有良好的流动性、对多孔骨架的渗透能力以及促进元素扩散和合金化反应的优势, 这为构筑均匀、连续的亲锂网络提供了一种简便且具有规模化应用潜力的方法。基于此, 本文选取铜、锌和铝三种典型金属作为合金化添加剂, 使其在 $318 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下与熔融锂金属

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22179055)

作者简介:

发生原位合金化反应，并同步浸润碳布（carbon cloth，CC）骨架，分别制备富锂锂铜合金复合负极（LC-Li/CC）、富锂锂锌合金复合负极（LZ-Li/CC）和富锂锂铝合金复合负极（LA-Li/CC）。通过系统比较三种合金相在碳布骨架中的组成、形貌及空间分布差异，并结合锂沉积行为、对称电池和磷酸铁锂（LiFePO₄，LFP）全电池性能，阐明不同合金体系及其分布均匀性对 LMBs 电化学性能的影响规律。

研究表明，LA-Li/CC 复合负极中的 Li₉Al₄ 合金相能够在碳布骨架内均匀分布，形成丰富、连续的亲锂活性位点，能有效调控锂离子的均匀成核与沉积。得益于上述优势，LA-Li/CC 对称电池在稳定循环 1200 h 后仍保持低至 56 mV 的过电位。以碳纳米管负载磷酸铁锂（CNTs@LFP）为正极、LA-Li/CC 为负极组装的全电池，

在 5 C 高倍率下循环 400 圈后容量保持率仍达到 93.2%，表现出优异的倍率性能和循环稳定性。本研究揭示了三维骨架中合金相分布均匀性对锂成核、沉积及电化学性能的关键影响，这为构筑高性能锂金属复合负极提供了实验依据，并为合金化亲锂界面的进一步设计与优化提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 材料制备

本节介绍 LC-Li/CC、LZ-Li/CC 与 LA-Li/CC 三种复合负极的制备流程。为保证不同体系的可比性，三者均采用熔融锂金属原位合金化并浸润 CC 的方法，改变合金化添加剂种类。

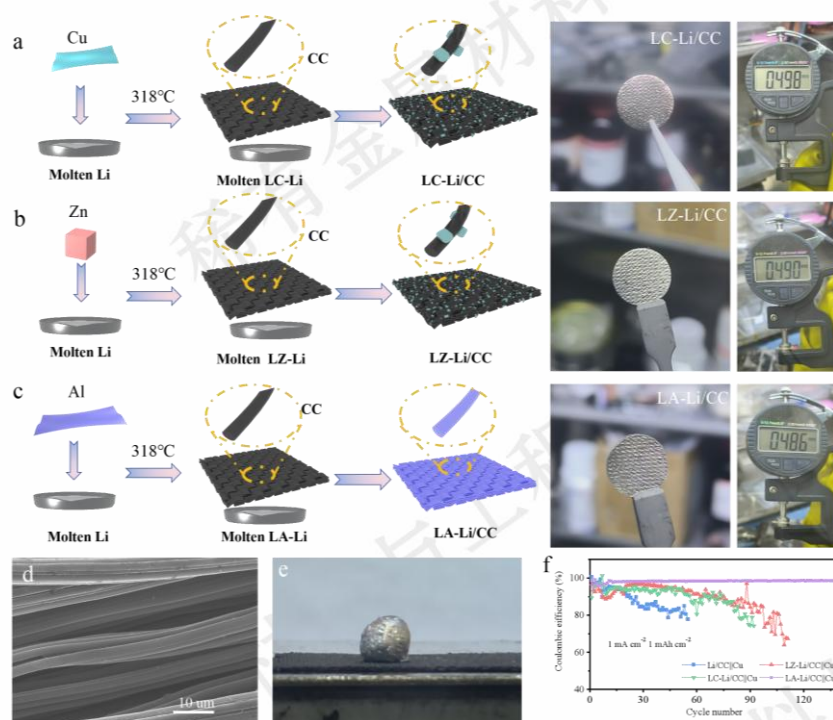


图 1. 复合负极制备示意图以及光学图像。(a) LC-Li/CC 和(b) LZ-Li/CC, (c) LA-Li/CC; 纯 CC 的结构与亲锂性表征, (d) 纯 CC 的 SEM 图像, (e) 锂在纯 CC 表面的润湿光学图像, (f) Li/CC||Cu、LC-Li/CC||Cu、LZ-Li/CC||Cu 和 LA-Li/CC||Cu 循环库仑效率对比。

Fig. 1. The fabrication and structure of the obtained samples and their optical images. (a) LC-Li/CC, (b) LZ-Li/CC and (c) LA-Li/CC. Structural and lithiophilicity characterization of CC, (d) SEM images of pristine CC, (e) the contact behavior of Li on CC, (f) The cycle Coulombic efficiency of Li/CC||Cu, LC-Li/CC||Cu, LZ-Li/CC||Cu and LA-Li/CC||Cu asymmetric cells.

图 1a-c 展示了 LC-Li/CC、LZ-Li/CC 与 LA-Li/CC 的制备流程示意。首先，将锂片置于镍板上加热至 318 °C，使其完全熔融。为兼顾富锂基体的连续性与亲锂合金相的形成，三种体系中 Al、Cu 和 Zn 金属添加剂的质量分数均设定为 8.91 wt%。在加入金属添加剂的过程中，使用涂布棒持续搅拌，以促进金属添加剂在熔融锂金属中的分散及其与锂之间的原位合金化反应，获得

富锂合金反应熔体。待反应体系达到稳定的熔融状态后，将 CC 平铺于熔体表面，得益于熔体的良好流动性与对多孔骨架的浸润作用，富锂合金熔体可沿碳纤维间隙由下向上渗透并逐步充填 CC 骨架。最终冷却固化后获得 LC-Li/CC、LZ-Li/CC 与 LA-Li/CC 复合负极。制备得到的 LC-Li/CC 呈浅粉色，厚度为 498 μm；LZ-Li/CC 呈亮白色，厚度为 490 μm；LA-Li/CC 呈暗灰色，厚度为 486

μm , 三种复合负极均表现出连续的宏观表面覆盖状态, 且整体厚度较为接近, 为后续比较不同合金体系对锂沉积行为及电化学性能的影响提供了基础。

为说明对 CC 进行亲锂修饰的必要性, 首先对纯 CC 的结构与润湿行为进行表征。如图 1d 所示, 纯 CC 由表面较光滑的碳纤维交织构成, 纤维之间存在连通孔隙, 可为熔体浸润和填充提供通道。如图 1e, 对纯 CC 亲锂性进行测试, 结果表明锂在纯 CC 表面呈球状且难以铺展, 说明其本征亲锂性较弱、润湿性不足。因此, 单纯依赖 CC 骨架难以诱导锂均匀成核, 有必要进一步引入亲锂合金相, 在 CC 骨架中构建均匀分布的亲锂位点, 从而调控锂的成核与生长, 改善锂沉积/剥离行为。

为进一步区分 CC 三维骨架与亲锂合金相对锂沉积/剥离行为的影响, 采用相同的熔融浸润方法制备了不含合金化添加剂的 Li/CC 对照电极, 并将其与 LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 LA-Li/CC 的锂沉积/剥离库仑效率进行比较。如图 1f 所示, Li/CC||Cu 电池在初始循环阶段即表现较明显的库仑效率波动, 并在约 55 圈后快速衰减, 说明虽然 CC 骨架能够提供导电网络和一定的锂沉积空间, 但其对锂沉积/剥离可逆性的改善仍有限。相比于 Li/CC, LC-Li/CC||Cu 和 LZ-Li/CC||Cu 的库仑效率稳定性有所提高, 表明锂合金相的引入能够在一定程度上调控界面沉积行为。然而, LC-Li/CC||Cu 和 LZ-Li/CC||Cu 两者分别在约 60 圈和 90 圈后出现明显的效率下降。相比之下, LA-Li/CC||Cu 电池在更长循环范围内保持较高且相对稳定的库仑效率, 表现出更优异的锂沉积/剥离可逆性。

1.2 材料表征与测试

通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Supra 55 Zeiss) 观察所制备复合负极及不同锂沉积容量下电极的表面和截面形貌。采用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS, Aztec standard X-MaxN 20 mm², Oxford) 和 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical X'Pert instrument) 分别用于样品的元素组成和晶体结构分析。为去除样品表面残留的锂盐, 测试样品在转移至测试平台前需先在手套箱中用 1, 2-二甲氧基乙烷 (DME) 或碳酸二乙酯 (DEC) 进行清洗。其中所用碳布型号为 HCP330N。

所有扣式电池均在充满氩气的手套箱中组装。将直径为 14 mm 的 LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 LA-Li/CC 电极分别组装成 CR2032 型对称电池。电解液为含有 1 M LiTFSI (Sigma Aldrich, 纯度 99.995%) 的 1, 3-二氧戊环 (DOL) 与 1, 2-二甲氧基乙烷 (DME) 混合溶液, 体积比为 1:1, 并添加 1 wt% 硝酸锂。电池隔膜选用 Celgard 2400 薄膜。使用 Neware 测试系统对对称电池进行电化学性能测试, 测试电流密度分别为 1.0、2.0、5.0 mA cm⁻²

和沉积/剥离面容量分别为 1.0、3.0、5.0 mAh cm⁻²。通过记录过电位变化, 以表征电极材料的循环稳定性。电化学阻抗谱 (EIS) 采用电化学工作站 (CHI1760E) 完成。测试频率范围为 100 kHz 至 0.01 Hz, 交流扰动振幅为 5 mV。

复合负极的厚度采用千分尺测厚仪测量, 为测定复合负极中的可剥离锂容量, 在 1 mA cm⁻² 的电流密度下对复合负极进行恒流剥离测试, 并根据稳定剥离平台的持续时间计算其可剥离锂面容量。扣式电池 (CR2032) 全电池在充满氩气的手套箱中组装, 手套箱中水和氧的含量保持在 0.01 ppm 以下。全电池采用碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二乙酯 (DEC) (体积比为 1:1) 中浓度为 1 M 的 LiPF₆ 作为电解液。锂沉积形貌和形核过电位测试采用复合负极||Li 半电池; 长循环稳定性测试采用复合负极||复合负极对称电池; 全电池测试采用复合负极为负极、LFP 或 CNTs@LFP 为正极。LFP 正极按照 LFP、导电炭黑 (SP) 和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 质量比 8:1:1 进行制备, 将上述材料加入适量 NMP 溶剂, 经球磨混合获得均匀浆料, 随后将浆料均匀涂覆于 Al 箔集流体表面, 经干燥后, 将电极冲切成直径为 12 mm 的圆片。CNTs@LFP 正极的制备过程参照本课题组前期研究^[23]。LFP 正极活性物质负载量约为 5 mg cm⁻², 全电池的电化学性能采用 Neware 电池测试系统进行测试, 充放电电压范围为 2.5-4.0 V。倍率性能电池在 0.5 C、1 C、2 C、3 C、5 C (LFP 的 1 C 比容量约为 150 mAh g⁻¹) 下测试。循环伏安测试采用电化学工作站完成, 扫描速率为 0.1 mV s⁻¹。

本研究采用基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 的投影缀加波 (Projector augmented wave PAW) 方法进行计算, 相关计算通过 Vienna ab initio simulation package (VASP) 实现。电子交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 处理, 采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函形式。为考虑范德华相互作用, 采用 DFT-D3 方法结合 Becke-Johnson (BJ) 阻尼。吉布斯自由能计算通过系统频率计算确定热化学参数, 分别构建了 Li₉Al₄、LiZn 和 Li₃Cu 的表面模型用于吸附计算。平面波基组采用 520 eV 的动能截断值。所有原子位置均进行弛豫处理, 直至残余力低于 0.02 eV/Å。采用 2×2×1 k 点网格进行布里渊区采样以确保总能量收敛。

2 实验结果与讨论

2.1 复合负极结构表征与机理分析

为揭示复合负极的结构特征及其与电化学行为之间的关系, 本节采用 SEM、EDS 面扫描和 XRD, 对 CC、

LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 LA-Li/CC 的表面形貌、元素分布及物相组成进行系统表征。通过比较 Cu、Zn 和 Al 与锂合金化后所形成合金相的形貌、物相组成及其在 CC 三维骨架中的空间分布特征，分析不同合金体系在分布

均匀性、合金化程度和晶粒形貌等方面的差异，并进一步探讨上述结构差异对连续、均匀亲锂成核网络构建的影响。

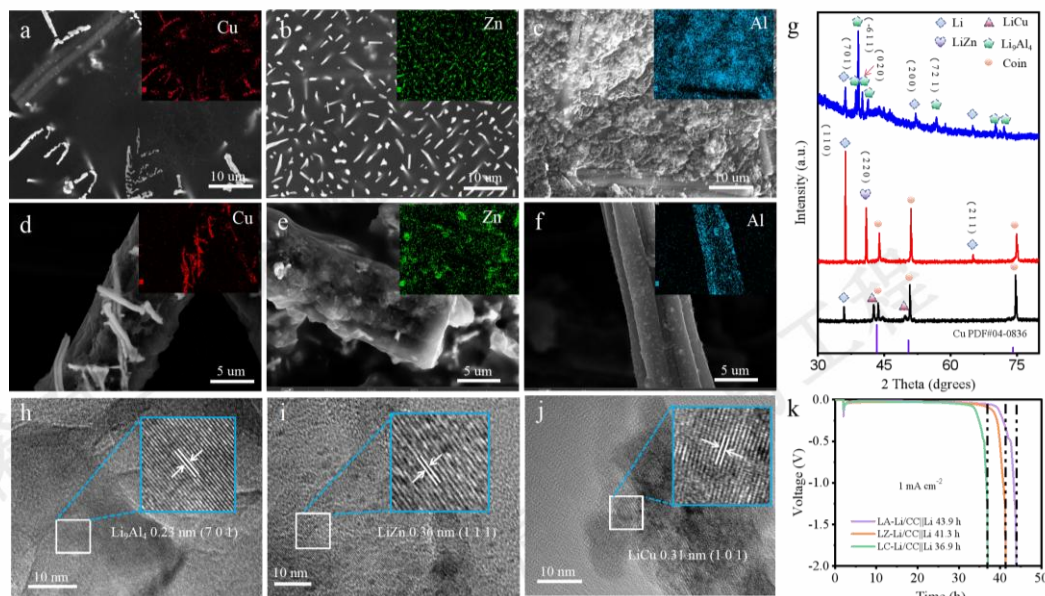


图 2. (a) LC-Li/CC, (b) LZ-Li/CC, (c) LA-Li/CC 的表面 SEM 形貌和 EDS, 剥离锂后(d) LC-Li/CC, (e) LZ-Li/CC 和(f) LA-Li/CC 的 SEM 形貌与 EDS, (g) LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 LA-Li/CC 的 XRD 图谱, (h-j) 复合负极的 HR-TEM 形貌, (k) 复合负极在电流密度为 1 mA cm⁻² 时的剥离电压-时间曲线。

Fig. 2. The SEM images and EDS mappings of (a) LC-Li/CC, (b) LZ-Li/CC and (c) LA-Li/CC, the anodes SEM images and EDS mappings of (d) LC-Li/CC, (e) LZ-Li/CC, (f) LA-Li/CC after Li stripping, (g) the XRD patterns of the LC-Li/CC, LZ-Li/CC and LA-Li/CC, (h-j) the HR-TEM and enlarged images of the composite anode, (k) the voltage time profile of the composite anode with the capacity stripping with current density of 1 mA cm⁻².

LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 LA-Li/CC 复合负极的表面形貌及元素分布结果如图 2a-c 所示。LC-Li/CC 表面呈现明显的树枝状团聚结构，Cu 元素主要富集于局部区域，表明 Cu 在电极表面的分布均匀性有限（图 2a）。LZ-Li/CC 表面可观察到针状凸起结构，仍存在局部富集现象（图 2b）。相比之下，LA-Li/CC 呈现较为致密、均匀的表面结构，Al 元素在观察区域内分布相对均匀，未出现明显的大尺寸聚集区域（图 2c）。如图 2d 所示，锂剥离后 LC-Li/CC 中的 Cu 元素仍主要集中于若干局部区域，表现出明显的分布不均匀性。与 LC-Li/CC 相比，LZ-Li/CC 中的 Zn 元素分散程度有所提高，但仍可观察到局部富集区域，说明 Zn 组分在 CC 骨架中的分布均匀性仍有待改善（图 2e）。相比之下，LA-Li/CC 中的 Al 元素在电极表面及截面均呈现连续且相对均匀的分布，未观察到明显的大尺度团聚现象（图 2f）。上述结果表明，不同金属组分在 CC 骨架中的空间分布存在显著差异，其中 Al 组分表现出更好的分布连续性和均匀性。

如图 2g 为制备的复合负极 XRD 图，LZ-Li/CC 在约 40.99°、74.67° 的衍射峰与 LiZn 相的标准衍射峰相匹配

（JCPDS:03-0954），表明 Zn 与熔融锂发生了合金化反应。图谱中同时存在较强的金属锂衍射峰，这与复合负极具有富锂基体的结构特征相一致。LC-Li/CC 在约 42.56°、49.5° 出现了 Li-Cu 相关物相的衍射峰^[24]，相较于金属 Cu 标准衍射峰，相关峰位发生一定偏移，表明 Cu 周围的晶格环境发生了改变，支持 Li 与 Cu 之间发生合金化或固溶反应。其衍射峰相对尖锐，说明该物相具有较高的结晶程度或较大的相干晶畴尺寸；LA-Li/CC 位于 38.60°、39.11°、40.04°、41.30° 处的峰对应 Li₉Al₄ 相（JCPDS:24-0008）。同时，在 36.20°、51.97° 和 64.98° 处的强峰为金属锂的特征峰。而 Al 基合金电极的 XRD 谱图中 Li₉Al₄ 合金相的峰形宽化且强度较低，结合 Al 元素的均匀分布结果，说明 Al 与锂形成的合金相晶粒均匀弥散于锂基体中。结合 XRD 物相分析及 Li-Cu^[25]、Li-Al^[26]和 Li-Zn^[27]相图，在本研究的富锂反应条件下，Al、Zn 和 Cu 分别与锂形成了相应的含锂物相。其中，LA-Li/CC 中的 Li₉Al₄ 相表现出更加连续、均匀的空间分布，有利于在较大范围内提供亲锂活性位点，并可能促进锂的同步成核与均匀沉积。相比之下，LC-Li/CC 和

LZ-Li/CC 中金属组分的局部富集可能造成亲锂位点分布不均, 进而引起局部优先成核和电流密度集中。谱图中未观察到 Li_2C_2 等锂化合物衍射峰, 表明在该制备条件下碳纤维骨架未与熔融锂发生显著化学反应, 保持了结构与化学稳定性。

为进一步确认三类合金相的局域晶体结构, 对复合负极进行了 HRTEM 表征, 如图 2h-j 所示。LA-Li/CC (图 2h) 的局部放大区域中可观察到 0.233 nm 的晶格条纹, 可归属于 Li_9Al_4 相的(7 0 1)晶面; LZ-Li/CC (图 2i) 中 0.36 nm 的晶格间距对应 Li_3Cu 相的(1 1 1)晶面; LC-Li/CC (图 2j) 中 0.31 nm 的晶格条纹对应 Li-Cu 相关合金相(1 0 1)晶面间距。结合 XRD 结果, HRTEM 分析进一步支持了三类复合负极中相应含锂合金相的形成。

为评估合金组分引入后复合负极中可利用锂的储量变化, 对 LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 LA-Li/CC 复合负极在 1 mA cm^{-2} 的电流密度下进行恒流剥离测试, 并根据稳定剥离平台的持续时间计算其可剥离锂面容量。如图 2k

所示, LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 LA-Li/CC 的稳定剥离时间分别为 36.9、41.3 和 43.9 h, 对应的可剥离锂容量分别为 36.9、41.3 和 43.9 mAh cm^{-2} 。三种复合负极均表现出较高的电化学可剥离锂储量, 其中 LA-Li/CC 具有最高的可剥离锂面容量。该结果表明, 在本研究的电极制备和测试条件下, LA-Li/CC 在形成均匀分布 Li_9Al_4 合金相的同时, 仍能够保留充足的电化学可利用锂, 为后续长时间锂沉积/剥离循环提供锂储备。

2.2 复合负极调控锂沉积行为及其机理研究

综合前述 SEM/EDS、XRD 和 TEM 表征结果可知, 不同合金体系在 CC 骨架中的形貌、物相组成及空间分布特征存在明显差异。其中, LA 体系中的合金相分布更加连续、均匀, 而 LC 和 LZ 体系则存在不同程度的局部富集与团聚现象。鉴于锂沉积/剥离行为与界面活性位点的空间分布、表面能及电荷转移动力学密切相关, 上述结构差异可能进一步影响 Li^+ 的界面吸附、初始成核以及后续沉积形貌的演变。

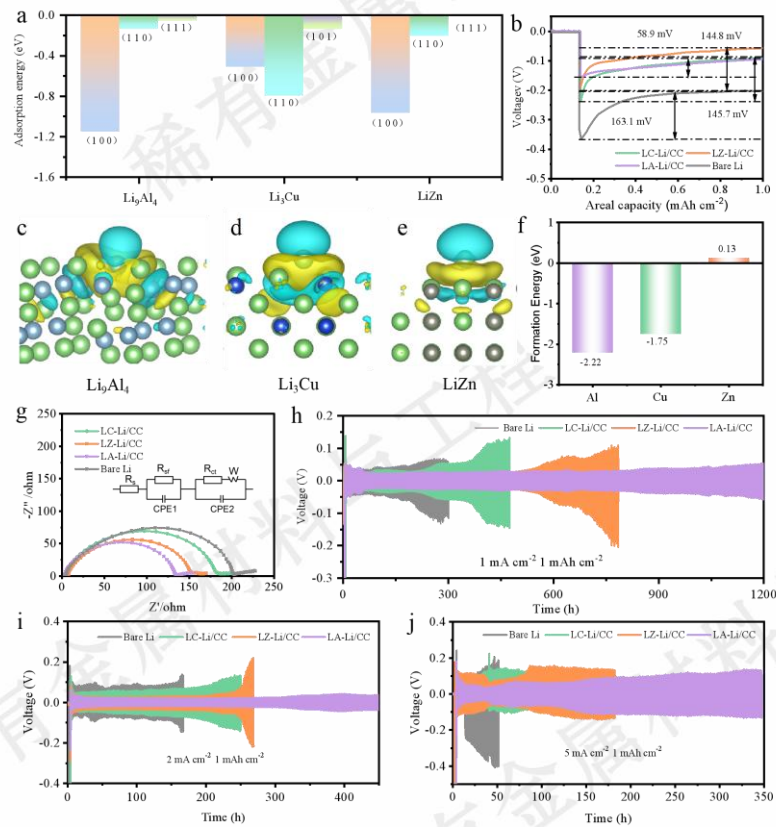


图 3. (a) LC、LZ 和 LA 对 Li^+ 吸附能, (b) 复合负极在 1 mA cm^{-2} 电流密度下形核过电位, (c-e) LC、LZ 和 LA 差分电荷, (f) LC、LZ 和 LA 的形成能, 不同负极对称电池在不同电流密度下的循环性能, (g) 电池循环前的电化学阻抗谱, 插图为等效电路图, (h) 在 1 mA cm^{-2} 电流密度, 沉积为 1 mAh cm^{-2} 的对称电池循环性能, (i) 2 mA cm^{-2} 和 (j) 5 mA cm^{-2} 电流密度的对称电池循环性能。

Fig. 3. (a) Corresponding Li ions adsorption energy for LC, LZ and LA, (b) the comparison of Li nucleation overpotentials on composite anode at 1 mA cm^{-2} , (c-e) the surface differential charge for LC, LZ and LA systems, (f) the formation energy of LC, LZ and LA, the galvanostatic cycling performance of the symmetrical cells with different anode at varied current density, (g) the electrochemical impedance spectra of the cell before cycles, the inset is the equivalent circuit diagram, the cycling performances of the symmetric cells at (h) 1 mA cm^{-2} with 1 mAh cm^{-2} and at (i) 2 mA cm^{-2} and (j) 5 mA cm^{-2} with 1 mAh cm^{-2} .

为进一步揭示不同合金相对锂沉积行为的调控作用,采用 DFT 计算比较了 Li 原子在 Li_9Al_4 、 Li_3Cu 和 LiZn 不同低指数晶面上的吸附行为。考虑到单一晶面模型难以充分代表多晶复合电极中可能暴露的多种界面结构,本研究分别构建了合金相的(1 0 0)、(1 1 0)和(1 1 1)以及(1 0 1)表面模型^[28]。比较三种合金相各自最有利吸附位点可知, Li_9Al_4 (1 0 0)面的 Li 吸附能最低,为-1.154 eV,低于 LiZn (1 0 0)面的-0.967 eV 和 Li_3Cu (1 1 0)面的-0.798 eV,吸附能越负,表明 Li 原子与基底之间的相互作用越强。因此, Li_9Al_4 表面对 Li 表现出更强的吸附能力,说明 LA 体系能够为锂的沉积和剥离提供更有利的界面条件。结合其在 CC 骨架中连续、均匀的空间分布, Li_9Al_4 在较大范围内提供亲锂活性位点,降低不同区域之间的成核差异,从而促进锂的均匀沉积^[29]。

为验证不同复合负极对锂初始成核行为的影响,测试了 Li 在 LC-Li/CC、LZ-Li/CC、LA-Li/CC 和 Bare Li 电极上的恒流沉积电压曲线。如图 3b 所示,沉积初期出现的瞬时电压下降对应锂的初始成核过程,随后电压逐渐回升并进入相对稳定的沉积平台。形核过电位取初始成核最低电压与后续稳定沉积平台电压之间差值的绝对值,用于评价锂成核所需克服的界面能垒。在 1 mA cm^{-2} 的电流密度下, Li 在 LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 Bare Li 上形核过电位分别为 144.8、145.7 mV 以及 163.1 mV。而在 LA-Li/CC 上沉积的形核过电位为 58.9 mV。表明 LA-Li/CC 能够有效降低 Li 形核势垒。说明均匀分布的 Li_9Al_4 合金相能够提供丰富的亲锂活性位点,有利于促进锂的均匀成核。

为进一步分析 Li 与不同合金表面之间的电子相互作用,对模型进行了差分电荷密度和 Bader 电荷分析。如图 3c-e 所示,不同体系在 Li 吸附位点附近均出现一定程度的电子重新分布,其中 Li_9Al_4 体系在 Li 与基底界面处表现出更明显的电子富集与耗尽区域,表明二者之间存在较强的界面电荷相互作用。Bader 电荷分析进一步显示, Li 在 Li_9Al_4 表面的电荷转移程度更为显著,与其更负的吸附能结果相吻合,从电子结构层面说明 Li_9Al_4 对 Li 具有较强的界面亲和作用。形成能反映合金相形成的热力学驱动力:形成能越负,合金相越稳定、形成驱动力越强;若形成能接近或大于零,则表明其稳定性与自发形成倾向较弱^[30]。由图 3f 可知, Li-Al 体系的形成能最为负 (-2.22 eV),表明其更倾向于形成稳定合金相; Li-Cu 体系形成能为-1.75 eV,驱动力相对较弱;而 Li-Zn 体系形成能为 0.13 eV,显示其合金相稳定性不足。结合 SEM-EDS 中 LA 体系更连续均匀的元素分布,可以推测, Li-Al 体系更有利于在富锂基体中形成细小且

均匀分散的 Li_9Al_4 合金相,从而构建连续的亲锂活性位点网络。相比之下, LC 和 LZ 体系中的金属组分更易发生局部富集,使亲锂位点的空间覆盖呈现不连续性。

为评估复合负极在电池中应用的潜力,对对称电池锂沉积和剥离循环的电化学性能进行研究。首先制备 LA-Li/CC||LA-Li/CC 对称电池,与之对比的是 LC-Li/CC||LC-Li/CC、LZ-Li/CC||LZ-Li/CC 和 Bare Li||Bare Li。图 3g 为不同电极的 EIS 曲线,在循环前 LA-Li/CC 界面阻抗为 133.8Ω ,低于 LZ-Li/CC 的 152.7Ω 、LC-Li/CC 的 182.6Ω 以及 Bare Li 的 202Ω 。表明 LA-Li/CC 表现出较低的电荷转移电阻,有助于锂的均匀沉积^[25]。为进一步评价不同复合负极的长循环稳定性,如图 3h 所示,在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 条件下,对三种复合负极组装的对称电池进行循环测试。Bare Li 稳定循环不到 200h 开始极化,在 250 h 极化电压达到 110 mV; LC-Li/CC 循环至 360 h 极化增加,并在 475 h 达到 145 mV。LZ-Li/CC 稳定循环时间延长至约 560 h 左右,随后极化增加,并在 750 h 达到 150 mV,相比之下, LA-Li/CC 对称电池在循环 1200 h 后仍保持稳定的电压响应,极化电压约为 56 mV,表现出更优异的长循环稳定性。LC 和 LZ 体系后期极化升高可能与界面反应不均匀、失活锂累积以及 SEI 反复破裂和重构有关,这些过程会增加界面阻抗并恶化 Li^+ 传输动力学^[31]。LA-Li/CC 中连续、均匀分布的 Li_9Al_4 亲锂位点能够降低局部成核差异,缓解沉积过程中的局部电流密度集中,从而提高锂沉积/剥离的可逆性和界面稳定性。

当电流密度提高至 2 mA cm^{-2} 、面容量保持为 1 mAh cm^{-2} 时,不同电极之间的循环性能差异进一步增大。如图 3i 所示, Bare Li 对称电池在循环 163 h 后极化达到约 102 mV; LC-Li/CC 的极化随循环逐渐增大,并在 210 h 内超过 100 mV。LZ-Li/CC 在前约 210 h 内能够维持约 38 mV 的极化电压,随后极化逐渐升高,并在约 240 h 后快速增大,至 280 h 时达到约 218 mV,表明其界面稳定性明显下降。相比之下, LA-Li/CC 对称电池可稳定循环 400 h,极化电压始终维持在约 30 mV,说明其在较高电流密度下仍具有良好的锂沉积/剥离可逆性。如图 3j,将电流密度增加到 5 mA cm^{-2} ,面容量密度为 1 mAh cm^{-2} , Bare Li 仅循环 15 h,极化电压就达 240 mV; LC-Li/CC 在不到 100 h,极化电压急剧增大到 100 mV 以上; LZ-Li/CC 仅仅循环 40 h,极化电压达到 110 mV 左右,枝晶生长与隔膜出现点接触发生软短路,在 41 h 极化电压降低至 60 mV,随后锂枝晶大面积出现,原来的点接触变成面接触,极化电压再一次增加且不可逆,循环至 87 h,极化电压达到 150 mV。LA-Li/CC 能够稳

收到初稿日期:

基金项目:国家自然科学基金项目(22179055)

作者简介:

定循环接近 350 h, 整体极化电压较为稳定, 表明其循环可逆性与界面稳定性更佳。表明即使在大电流密度情况

下, LA-Li/CC 仍然能够保持很好的稳定, 为后续匹配大载量的正极提供可能性。

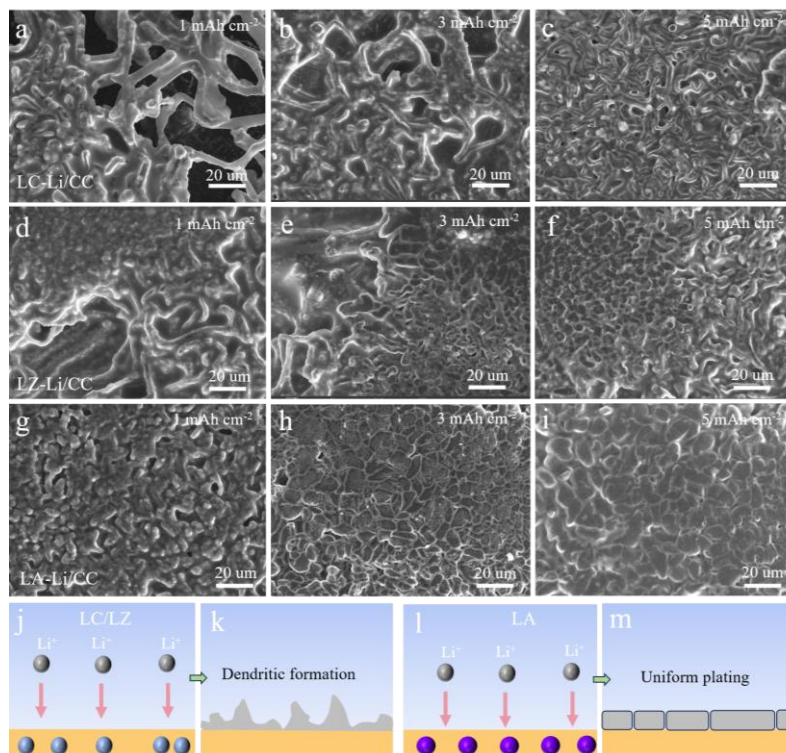


图 4. 在 1 mA cm^{-2} 的电流密度下, 分别以 1、3 和 5 mAh cm^{-2} 的面容量在 (a-c) LC-Li/CC、(d-f) LZ-Li/CC 和 (g-i) LA-Li/CC 上沉积锂后的 SEM 图像, (j, k) LC-Li/CC 和 LZ-Li/CC, (l, m) LA-Li/CC 的沉积示意图。

Fig. 4. The SEM images of Li plated on (a-c) LC-Li/CC, (d-f) LZ-Li/CC and (g-i) LA-Li/CC at 1 mA cm^{-2} with areal capacities of 1, 3, and 5 mAh cm^{-2} , the schematic diagram of Li plating on (j, k) LC-Li/CC and LZ-Li/CC and on (l, m) LA-Li/CC.

为表征不同复合负极表面的锂沉积形貌演化, 以复合负极为工作电极、锂片为对电极组装半电池, 在恒电流条件下沉积不同面容量, 随后拆解并进行 SEM 表征。对于 LC-Li/CC (图 4a-c), 当沉积容量为 1 mAh cm^{-2} 时, 电极表面就出现明显的不均匀沉积, 呈现枝状突起与较大孔隙共存的疏松结构。随着沉积容量增加至 3 和 5 mAh cm^{-2} , 沉积锂虽逐步覆盖部分孔隙, 但整体仍保持疏松、粗糙的枝晶状形貌, 局部尖端结构更加明显。上述结构表明, LC-Li/CC 表面的有效亲锂位点分布不连续, Li^+ 更倾向在局部区优先还原沉积, 进而造成电流密度集中, 并促进非均匀锂生长。

与 LC-Li/CC 相比, LZ-Li/CC (图 4d-f) 的锂沉积形貌有所改善, 但仍未实现均匀、致密的表面覆盖。在 1 mAh cm^{-2} 时, 电极表面仍存在较大空隙, 沉积锂主要呈不规则褶皱状和团簇状凸起, 部分基底纹理仍清晰可见。随着沉积容量提高, 锂沉积层连续性有所增强: 3 mAh cm^{-2} 时可观察到岛状沉积区域逐步扩展, 至 5 mAh cm^{-2} 时岛状区域进一步连通、表面孔隙减少、致密性有所提升, 表面趋向细颗粒结构。不同区域之间仍存在明显的形貌差异, 说明 LZ-Li/CC 表面的成核与生长均匀

性仍受到局部活性位点分布不均的限制。相比之下, LA-Li/CC (图 4g-i) 在 1 mAh cm^{-2} 时, 电极表面即形成细密的颗粒状沉积层, 基底纹理基本被覆盖, 孔隙尺寸较小且分布较为均匀, 未观察到明显的大孔洞或疏松枝状结构。沉积至 3 mAh cm^{-2} 后, 颗粒之间逐渐紧密连接, 形成尺寸较为一致、分布均匀的连续沉积区域; 当沉积量达到 5 mAh cm^{-2} , 电极表面整体趋于平整、致密, 未出现明显的孔隙或尖锐突起。上述结果说明, LA-Li/CC 能够在锂沉积初始阶段促进均匀成核, 并在后续沉积过程中维持相对稳定、致密的生长模式。

前述 SEM/EDS、XRD 和 HRTEM 结果表明, LA-Li/CC 中的 Li_9Al_4 合金相在 CC 骨架内具有更加连续、均匀的空间分布, 而 LC-Li/CC 和 LZ-Li/CC 中的相应金属组分则存在不同程度的局部富集或团聚。DFT 计算进一步表明, 在三种合金相各自最稳定的 Li 吸附构型中, Li_9Al_4 表面对 Li 表现出更强的界面吸附作用。同时, LA-Li/CC 具有最低的锂形核过电位, 说明其能够有效降低实际电极界面的锂成核势垒。上述结构表征、理论计算和电化学结果共同解释了 LA-Li/CC 在不同沉积容量下表现出的均匀、致密锂沉积形貌。

基于结构表征、理论计算、形核过电位及锂沉积形貌演化结果，提出不同复合负极上的锂沉积机制示意图（图 4j-m）：在 LC-Li/CC 和 LZ-Li/CC 中，由于亲锂活性位点分布不连续并存在局部富集， Li^+ 更容易在少数区域优先还原成核，随后形成局部岛状堆积或尖端优先生长，导致电流密度分布不均并加剧非均匀锂沉积。相比之下，LA-Li/CC 中均匀分布的 Li_9Al_4 合金相能够在更大界面范围内提供连续的亲锂成核位点，促进 Li^+ 在不同区域同步成核与均匀生长，从而缓解局部电流密度集中，抑制枝状锂生长，并提高锂沉积/剥离过程的可逆性和界面稳定性。

2.3 复合负极全电池性能

上述 DFT 结果与对称电池测试表明，LA-Li/CC 中

均匀分布的 Li_9Al_4 合金相能够提供有利的 Li 界面吸附位点，降低锂成核势垒，并提高锂沉积/剥离过程的可逆性与界面稳定性。然而，对称电池主要用于评价负极侧的锂沉积/剥离行为，尚不能充分反映复合负极在全电池工作条件下的综合电化学性能。为进一步评估所构筑复合负极的实际应用潜力，分别采用不同结构的 LFP 正极与 LA-Li/CC 组装全电池，并以 LC-Li/CC 和 LZ-Li/CC 为对照，系统考察不同全电池在倍率性能、长循环稳定性、容量保持率、极化演变及界面阻抗等方面的差异，从而验证均匀亲锂网络和稳定锂沉积行为对高倍率全电池性能的促进作用。

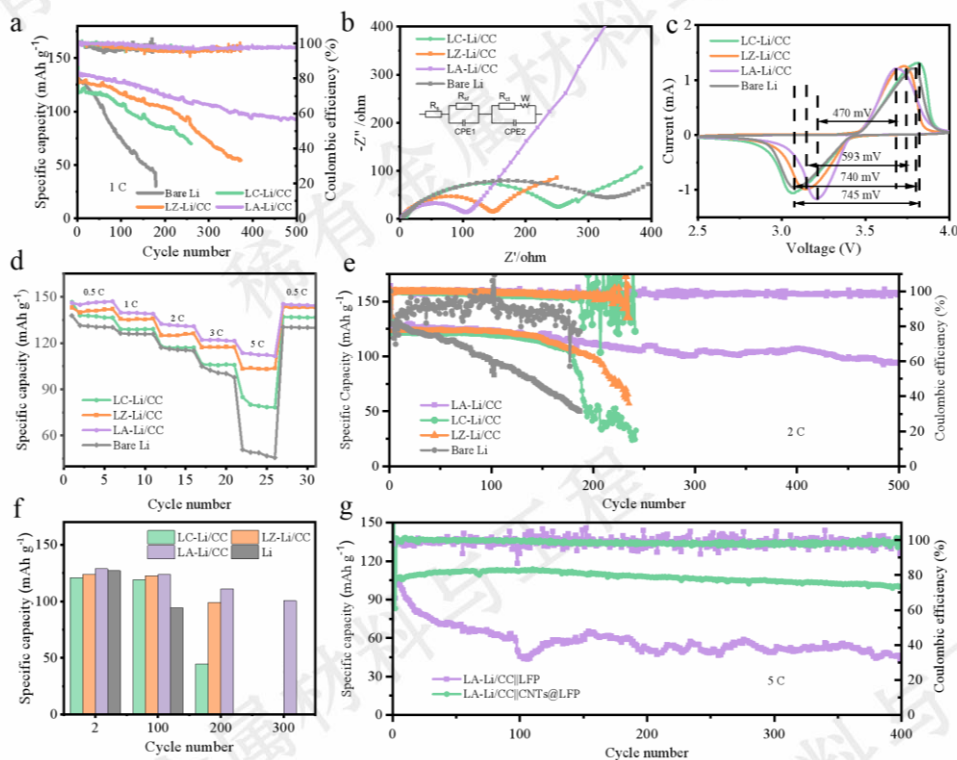


图 5. (a) LC-Li/CC||LFP、LZ-Li/CC||LFP、LA-Li/CC||LFP 和 Bare Li||LFP 在 1 C 长循环性能，(b) 全电池循环前的 EIS，(c) 全电池循环伏安曲线，(d) 倍率性能，(e) 在 2 C 长循环性能，(f) 2 C 时的容量对比，(g) 不同正极 5 C 长循环性能。

Fig. 5. (a) The cycling performances of full cells at 1 C with LC-Li/CC||LFP, LZ-Li/CC||LFP, LA-Li/CC||LFP and Bare Li||LFP, (b) the EIS and (c) CV curves of the cells with the hybrid anode full cells, (d) the rate performances of the hybrid anode, (e) the cycling performances of the hybrid anode full cells at 2 C, (f) the capacity comparison of the hybrid anode full cells at 2 C, (g) the cycling performances of the different cathode full cells at 5 C.

为评价不同复合负极在全电池中的应用性能，分别以 LA-Li/CC、LC-Li/CC、LZ-Li/CC 和 Bare Li 为负极，与 LFP 正极组装全电池。图 5a 展示四组全电池在 1 C 倍率下的循环性能。总体而言，LA-Li/CC||LFP 在初始容量与循环稳定性方面均表现出明显优势：其初始比容量为 135.24 mAh g⁻¹，循环 500 圈后仍保持 93.75 mAh

g⁻¹；相比之下，Bare Li||LFP 初始比容量约为 131.34 mAh g⁻¹，但容量随循环持续快速衰减，循环 100 圈容量衰减至 74.86 mAh g⁻¹；LZ-Li/CC||LFP 初始放电比容量约为 128 mAh g⁻¹，循环 372 圈后降至 54 mAh g⁻¹；LC-Li/CC||LFP 初始比容量为 118 mAh g⁻¹，且在循环初期即出现较快衰减，循环 260 圈后降至 69.78 mAh g⁻¹。

上述结果表明, LA-Li/CC||LFP 具有更优的循环稳定性。不同全电池之间的性能差异可能主要与负极侧锂沉积/剥离行为和界面稳定性有关。LC-Li/CC 和 LZ-Li/CC 中亲锂组分存在不同程度的局部富集, 使锂沉积更易集中于部分区域, 从而可能加剧界面副反应和极化累积。相比之下, LA-Li/CC 中 Li_9Al_4 合金相分布更加连续、均匀, 能够提供覆盖范围更广的亲锂活性位点, 促进锂的均匀成核与沉积, 减缓负极界面的持续恶化, 进而提高全电池的循环稳定性。

为分析不同全电池的初始界面动力学, 对其循环前的电化学阻抗谱进行了比较, 如图 5b 所示, LA-Li/CC||LFP、LZ-Li/CC||LFP、LC-Li/CC||LFP 和 Bare Li||LFP 的表观界面阻抗分别为 105.3、148.5、251.5 和 336 Ω 。其中, LA-Li/CC||LFP 表现出最低的界面阻抗, 说明其具有相对更快的界面电荷转移动力学和较低的初始极化。

为进一步评估充放电过程中的反应可逆性与动力学行为, 对全电池进行循环伏安 (CV) 测试, 扫描速率为 0.1 mV s^{-1} , 结果如图 5c 所示。CV 曲线中正向与反向电流峰分别对应氧化峰与还原峰。氧化峰与还原峰间的峰间电位差 ΔE 可用于表征全电池的整体极化程度; 通常, ΔE 越小, 说明充放电反应的可逆性越好、动力学过程越快。以第 4 圈 CV 曲线为例, LZ-Li/CC||LFP 的还原/氧化峰位于 3.061 V 与 3.808 V, 对应 ΔE 为 0.745 V; LC-Li/CC||LFP 的还原/氧化峰位为 3.148 V 与 3.741 V ($\Delta E=0.593 \text{ V}$); LA-Li/CC||LFP 的还原/氧化峰峰位为 3.213 V 与 3.683 V ($\Delta E=0.47 \text{ V}$), 而 Bare Li 的 $\Delta E=0.740 \text{ V}$ 。对比可见, LA-Li/CC||LFP 具有最小的 ΔE , 说明其整体电化学极化较低, 并具有更快的界面反应动力学和更好的充放电可逆性。进一步表明 LA-Li/CC 有助于减缓循环过程中的界面动力学劣化, 从而提高全电池的长期循环稳定性^[32]。

为评价不同复合负极对全电池快速充放电性能的影响, 进一步进行了倍率性能测试。如图 5d 所示, 电池依次在 0.5、1、2、3 和 5 C 倍率下循环, 随后恢复至 0.5 C。结果显示 LA-Li/CC||LFP 在各倍率下放电比容量均高于其他三组电池。其在 0.5 C、1 C、2 C、3 C、5 C 下的放电容量分别为 147、138、130.9、121.4、111.54 mAh g^{-1} , 当倍率恢复到 0.5 C 时, 放电比容量可恢复到 145.3 mAh g^{-1} ; 相比之下, LZ-Li/CC||LFP、LC-Li/CC||LFP 和 Bare Li||LFP, 在各倍率下放电比容量均要低于 LA-Li/CC||LFP, 尤其是 Bare Li||LFP 在 5 C 的倍率下衰减严重, 在 5 次循环内, 从 97.81 mAh g^{-1} 锐减到 50.76 mAh g^{-1} 。相比之下, LA-Li/CC||LFP 在高倍率循环后仍能恢复较高容量, 表明其电极结构与界面具有良好的可

逆性。

为进一步评价较高倍率下的长期循环稳定性, 在 2 C 条件下对四组全电池进行了循环测试。如图 5e 所示, LA-Li/CC||LFP 表现出更优的容量保持能力, 初始比容量为 128.98 mAh g^{-1} , 循环 500 圈后仍保持 93.82 mAh g^{-1} , 且整体容量衰减较为平缓。相比之下, 其余三组全电池的容量衰减更为明显。Bare Li||LFP 的容量随循环持续下降, 在不足 200 圈时降至 50.18 mAh g^{-1} ; LC-Li/CC||LFP 初始约 121.01 mAh g^{-1} , 并在约 172 圈后出现明显衰减, 循环 200 圈降至 44.46 mAh g^{-1} ; LZ-Li/CC||LFP 初始约 123.99 mAh g^{-1} , 循环 235 圈后降至 57.21 mAh g^{-1} 。图 5f 进一步比较了不同电池在第 2、100、200 和 300 圈时的放电容量, 结果显示 LA-Li/CC||LFP 在中后期循环中始终保持更高的可逆容量, 表明 LA-Li/CC 复合负极在较高倍率下具有更可靠的长期循环稳定性。使用 CNTs@LFP 作为正极, 与 LA-Li/CC 负极组装成全电池 (LA-Li/CC||CNTs@LFP)。如图 5g 所示, LA-Li/CC||CNTs@LFP 在 5 C 条件下初始比容量为 107.54 mAh g^{-1} , 经过 400 次循环后, 比容量维持在 100.23 mAh g^{-1} , 容量保持率为 93.2%。LA-Li/CC||LFP 在 5 C 条件下的初始比容量为 105.05 mAh g^{-1} , 仅仅经过 50 次循环后, 比容量降至 70.18 mAh g^{-1} , LA-Li/CC||CNTs@LFP 在比容量和循环稳定性方面均优于 LA-Li/CC||LFP。LA-Li/CC||CNTs@LFP 之所以展现出更优的性能, 主要归因于其负极材料 LA-Li/CC 中 Li_9Al_4 的亲锂性以及均匀分布, 结合 CNTs@LFP 三维导电网络, 有利于 Li^+ 和电子的快速传输, 并促进锂的均匀沉积。因而, LA-Li/CC||CNTs@LFP 在高倍率下循环稳定性表现更为出色。

3 结 论

(1) 通过熔融锂金属原位合金化与浸润, 在 CC 三维骨架中构筑了连续且均匀分布的 Li_9Al_4 合金相。该合金相能够形成覆盖范围广的亲锂成核网络, 有效降低锂成核势垒, 促进金属锂均匀成核与沉积, 并缓解局部电流密度集中和非均匀生长。

(2) 得益于均匀亲锂界面和稳定的锂沉积/剥离行为, LA-Li/CC 对称电池在 1 mA cm^{-2} , 1 mAh cm^{-2} 条件下可稳定循环 1200 h, 仍保持约 56 mV 的低极化电压, 表现出优异的长循环稳定性和界面可逆性。

(3) 与传统 LFP 正极组装全电池, 在 2 C 下循环 500 圈后放电比容量仍为 93.82 mAh g^{-1} , 表明 LA-Li/CC 复合负极具有良好的中高倍率持续工作能力。与 CNTs@LFP 正极匹配时, 凭借 Li_9Al_4 合金的亲锂性与均匀分布, 可促进电极表面活化、减少死锂

生成并提高电极的循环稳定性；全电池在 5 C 下循环 400 圈仍保持 100.23 mAh g⁻¹ 比容量，容量保持率达 93.2%，展现出优异的倍率性能与循环性能。

(4) 本研究揭示了三维骨架中合金相空间分布均匀性对锂成核、沉积形貌和电化学性能的重要影响。通过在三维碳基骨架中构建连续、均匀的合金化亲锂网络，为高稳定性锂金属复合负极的界面设计提供了可行路径，并为高倍率、长寿命锂金属电池的开发提供了实验依据。

参考文献 References

- [1] Xu Qingshuai, Li Tan, Ju Zhijin *et al.* *Nature*[J], 2025, 637(8045): 339
- [2] Ko Seongjae, Obukata Tomohiro, Shimada Tatau *et al.* *Nature Energy*[J], 2022, 7(12): 1217
- [3] Hou Xianhua(侯贤华), Hu Shejun(胡社军), Ru Qiang(汝强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(12): 2079
- [4] Liu Dianying, Wu Bingbin, Xu Yaobin *et al.* *Nature Energy*[J], 2024, 9(5): 559
- [5] Qian Zhihui(钱志慧), Zhu Qin(朱琴), Ma Jiao(马皎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2025, 54(5): 1307
- [6] Wang Mengxiang(王梦祥), Xu Jiaxin(许家鑫), Qin Tianxin(覃田鑫) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2025, 54(1): 224
- [7] Geng Hongxia(耿红霞), Mei Ao(梅鹜), Lin Yuanhua(林元华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(1): 7
- [8] Xie Yuxiang, Huang Yixin, Zhang Yinggan *et al.* *Nature Communications*[J], 2023, 14(1): 2883
- [9] Zhu Xiaoxia, Cheng Hongwei, Lyu Shuangbao *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2023, 13(24): 2300129
- [10] Wang Huiqun, Mao Yuxiang, Xu Peng *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2025, 18(5): 2622
- [11] Liu Yujing, Tao Xinyong, Wang Yao *et al.* *Science*[J], 2022, 375(6582): 739
- [12] Liu Tiancheng, Hu Qiyang, Li Xinhai *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(36): 20911
- [13] Wu Wei, Ning De, Zhang Jianhua *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2023, 63: 102974
- [14] Guo Baochun, Guo Peiyan, Zhao Guohao *et al.* *Sustainable Energy & Fuels*[J], 2022, 6(18): 4137
- [15] Du Junmou, Li Guocheng, Tan Yuchen *et al.* *Inorganic Chemistry Frontiers*[J], 2025, 12(8): 3137
- [16] Li Yijuan, Li Junpeng, Xiao Hong *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(14): 2213905
- [17] Cao Zhiguang, Yang Yuebei, Qin Junling *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 427: 132026
- [18] Sun Changzhi, Li Yanpei, Jin Jun *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(13): 7752
- [19] Ma Yong, Gu Yuting, Yao Yuanzhou *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(36): 20926
- [20] Cheng Junjun(陈俊俊). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2024, 53(5): 1429
- [21] Liu Yuhang, Sun Jinmeng, Hu Xiaoqi *et al.* *Nano Energy*[J], 2022, 94: 106883
- [22] Guo Chi, Guo Yaqing, Tao Runming *et al.* *Nano Energy*[J], 2022, 96: 107121
- [23] Mi Yeqian, Deng Wei, He Chaohui *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2023, 62(12): e202218621
- [24] Yang Jian, Chen Cheng, Khan Kashif *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2023, 630: 901
- [25] Gąsior Władysław, Onderka Bogusław, Moser Zdzisław *et al.* *Calphad*[J], 2009, 33(1): 215
- [26] Hallstedt Bengt, Kim Olga. *International Journal of Materials Research*[J], 2007, 98(10): 961
- [27] Liang Yu, Du Zhenmin, Guo Cuiping *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 455(1-2): 236
- [28] Tran Richard, Xu Zihan, Radhakrishnan Balachandran *et al.* *Scientific Data*[J], 2016, 3: 160080
- [29] Cao Liang, Chu Mingjing, Li Yue *et al.* *Advanced Materials*[J], 2024, 36(41): 2406034
- [30] Hu Xin, Zhao Lingfeng, Xiao Licheng *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2026, 36(25): e26185
- [31] Jin Chengbin, Liu Tiefeng, Sheng Ouwei *et al.* *Nature Energy*[J], 2021, 6(4): 378
- [32] Liang Keyue, Yuan Xintong, Liu Bo *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2025, 18(18): 8487

Preparation of Lithiophilic Li-Rich Alloy Anode with Uniformly Distribution for High-Rate Lithium Metal Batteries

HU XIN, LI ZHIQIN, XIAO LUHUI, LI XIAYI, WU ZIPING*

(School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: Lithium metal batteries (LMBs), owing to their exceptionally high theoretical energy density, are regarded as one of the most promising

next-generation rechargeable battery systems. However, the practical application of LMBs is severely hindered by the nonuniform growth of lithium and the formation of dendrites during repeated lithium plating/stripping, which compromise their cycling lifespan, rate capability, and safety. The insufficient number and uneven spatial distribution of lithiophilic sites are among the major causes of localized preferential nucleation and nonuniform lithium deposition. In this study, a composite anode fabrication strategy based on the in situ alloying and infiltration of molten lithium is proposed. An LA-Li/CC composite anode was prepared through the in-situ reaction between molten lithium and Al, accompanied by the simultaneous infiltration of the carbon cloth scaffold. The Li_3Al_4 alloy phase was uniformly dispersed throughout the lithium-rich matrix and the three-dimensional carbon cloth framework, thereby forming abundant, continuous, and uniformly distributed lithiophilic active sites. This structure reduces spatial variations in lithium nucleation, promotes uniform lithium plating/stripping, and suppresses dendritic lithium growth. Benefiting from these structural advantages, the LA-Li/CC symmetric cell operated stably for over 1200 h and maintained a low overpotential of 56 mV. Moreover, the full cell assembled with LA-Li/CC as the anode retained 93.2% of its capacity after 400 cycles at 5 C, demonstrating excellent high-rate cycling stability. This work reveals the important role of the spatial distribution uniformity of alloy phases in regulating lithium deposition behavior and electrochemical performance, providing a new strategy for designing high-rate and long-life composite anodes for lithium metal batteries.

Key words: Lithium metal batteries; Lithiophilic sites; Li-rich aluminum alloy; High-rate performance

Corresponding author: Zi Ping Wu, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, P. R. China, Tel: 0797-8312412, E-mail: wuziping724@jxust.edu.cn