文章编号: 1007-4252(2025)04-0272-11 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0026 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0026

薄锂制造工艺前沿探索与应用前景展望

林娇娟*, 朱 敬
(福州大学物理与信息工程学院, 福州 350108)

摘要: 锂金属电池因其超高的理论容量和极低的电位, 在化学储能领域展现出广阔应用前景。然而, 锂枝晶的不可控生长及电极体积的剧烈膨胀等问题严重制约其实际应用。目前针对锂金属负极稳定化的研究虽取得显著进展, 但研究对象多为厚锂(厚度>200 μm), 这不仅导致活性材料利用率较低, 还可能造成改性策略的评估偏差, 难以满足高能量密度电池的设计需求。值得注意的是, 实现薄锂(厚度＜50 μm)的规模化制备仍面临严峻挑战。从锂金属电池的发展现状出发, 系统阐述实用化薄锂负极的发展必要性, 重点综述薄锂制备技术及其稳定化策略的最新研究进展。基于现有技术瓶颈, 提出薄锂金属电池的未来发展方向, 为推进高安全性和长寿命锂金属电池的产业化应用提供理论指导和技术参考。

关键词: 锂金属电池; 薄锂; 制造工艺
中图分类号: TM911.1 **文献标志码:** A

Frontier exploration and application prospects of thin lithium manufacturing processes

LIN Jiaojuan*, ZHU Jing
(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract: Lithium metal batteries have emerged as a promising candidate for next-generation energy storage systems due to their ultrahigh theoretical capacity and extremely low electrode potential. However, critical challenges including uncontrolled lithium dendrite growth and severe electrode volume expansion significantly hinder their practical implementation. Although substantial progress has been achieved in stabilizing lithium metal anodes, current research predominantly focuses on thick lithium (>200 μm), which not only results in low active material utilization but also introduces evaluation deviations for modification strategies, ultimately failing to meet the design requirements of high-energy-density batteries. Notably, the scalable fabrication of thin lithium foils (thickness<50 μm) remains a formidable challenge. This review commences with the development of lithium-metal batteries and systematically expounds on the necessity of the development of practical thin lithium anodes, then comprehensively summarizes recent advancements in thin lithium fabrication techniques and stabilization

收稿日期: 2025−03−04; **修订日期:** 2025−03−24
通信作者: 林娇娟 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为锂金属电池负极材料 (E-mail: 2284701291@qq.com).

strategies. Future research directions are proposed to address existing technical bottlenecks, offering both theoretical guidance and technical references for advancing the industrial application of safe and durable lithium metal batteries.

Key words: lthium metal battery; thin lithium; manufacturing process

0　引言

现代电子设备和电动汽车等对电池的续航能力提出了日益增长的需求。凭借其极高的理论容量(3860 mAh·g^{-1})和极低的电位(−3.04 V, 相对于标准氢电极), 锂金属成为高能量密度电池负极极具潜力的候选材料[1-2]。然而, 锂离子(Li^+)的不均匀沉积导致的锂枝晶不可控生长、界面副反应以及电镀/剥离过程中体积的剧烈变化等一系列问题, 严重阻碍了其商业化进程[3]。这些问题不仅导致电池容量的快速衰减(主要源于“死锂”的持续累积), 更可能引发热失控、燃烧甚至爆炸等安全隐患[4-5]。当前研究多采取过量的厚锂来抑制枝晶生长, 以提升其能量密度, 却忽视了负极厚度对电池性能的关键影响。研究表明, 电极厚度在能量密度、容量衰减率、热量产生及分布等多个关键方面对电池性能造成显著影响[6], 过量锂源不仅显著降低电池的实际能量密度, 造成活性材料的浪费, 还可能因电化学测试条件失真而导致循环寿命评估及库伦效率优化策略的偏差[7]。此外, 基于厚锂金属负极的研究结果, 只能提供一些表面信息, 可能对人们对认知造成误导[8]。

值得注意的是, 经过多年努力, 学术界与工业界在薄锂(厚度<50 μm)及超薄锂箔(厚度≤20 μm)制备技术方面已取得阶段性突破。理论研究表明, 厚度在 20 μm 以下的超薄锂箔可在能量密度与电极稳定性之间建立有效平衡, 但工业辊压技术受限于锂金属的低熔点(180.5 ℃)和显著的扩散蠕变特性, 目前仅能实现厚度为 50 μm 锂箔的加工。尤为严重的是, 当锂箔厚度减小至特定临界值时, 材料黏滞效应会加剧, 进而导致锂带断裂等工艺失效问题[9-10]。由于以上原因, 尽管人们在可控厚度锂金属负极的制备方面已取得重大突破, 但其在实际应用中仍面临诸多限制。

因此, 本文从对锂金属电池的概述及发展实用型薄锂的重要性出发, 对稳定且厚度可控的薄锂加工工艺的最新进展进行全面介绍, 并分析该领域面临的技术瓶颈。在此基础上, 对薄锂金属电池的未来发展方向进行展望, 为锂金属电池的下一步研究提供参考。

1　锂金属电池概述

1.1　锂金属电池的发展历程

自被发现以来, 锂金属便与电化学领域紧密相连。1818 年, 英国化学家 Humphry Davy 通过电解碳酸锂(Li_2CO_3), 首次制得了少量金属锂[11]。1913 年, 美国 Gilbert Lewis 教授首次系统阐述并测量了金属锂的电化学电位[12]。此后, 锂金属先后在一次电池和可充电电池中被用作负极材料[13]。可充电锂金属电池因高能量密度备受关注, 并于 20 世纪 80 年代实现商业化。然而, 由于存在严重的安全风险, 其商业化进程很快中断[14]。几十年后, 电动汽车的发展热潮又使锂金属负极重新进入人们的视野。

1.2　锂金属电池的工作原理

典型的锂金属电池通常采用锂金属或其合金作为负极, 以嵌锂化合物(如 $LiFePO_4$、$LiCoO_2$)或单质硫/氧化物(如 S、MnO_2)为正极材料, 并包含液体电解质和隔膜[15]。在锂金属电池的放电过程中, 由于锂具有极高的化学反应活性, 负极的锂原子容易失去电子成为 Li^+, 并进入电解液; 同时, 正极表面积聚的电子吸引电解液中的 Li^+, 并嵌入正极材料, 这一过程称为锂金属的剥离[16]。以 $LiCoO_2$ 为正极材料时, 其化学反应式为:

$$\text{正极：}\ Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2 \qquad (1)$$

$$\text{负极：}\ xLi \rightarrow xe^- + xLi^+ \qquad (2)$$

在锂金属的充电过程中, Li^+从正极材料中脱嵌, 经电解液迁移至负极, 并在负极表面获得电子转化为锂金属沉积在电极表面, 这一过程称为锂金属的电镀[17], 其化学反应式为:

$$\text{正极：}\ LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \qquad (3)$$

$$\text{负极：}\ x\mathrm{Li}^+ + x\mathrm{e}^- \rightarrow x\mathrm{Li} \tag{4}$$

锂金属电池通过 Li^+在负极表面的反复剥离/电镀过程实现可逆的充放电，总的化学反应式为：

$$x\mathrm{Li} + \mathrm{Li}_{1-x}\mathrm{CoO}_2 \leftrightarrow \mathrm{LiCoO}_2 \tag{5}$$

1.3 薄锂的重要性

尽管全球锂资源储量丰富（约 8 900 万 t），但受限于开采周期（卤水提取锂需 12~24 个月）、寡头垄断市场结构以及电动汽车需求的激增，电池级碳酸锂价格在 2022 年飙升至每吨 68 429 美元[18]。另外，金属锂的生成属于高能耗过程，其成本与厚度密切相关[19]。薄锂设计通过减少锂用量，能够在保证性能的前提下降低材料成本。当前商用薄锂价格较高，也成为开发简易且低成本薄锂制备技术的核心驱动力之一。

锂的理论比容量高达 3 860 $mAh\cdot g^{-1}$。然而，在脱锂/镀锂过程中，只有锂金属具备完全电化学活性（即锂过量率为零）时才能达到这一理想值[9]。因此，使用过量的锂会降低锂金属电池的能量密度。真实比容量当与正负极容量比（*N*/*P*，对应于锂过量的倍数）密切相关：真实比容量=3 860/（1+*N*/*P*）。当 *N*/*P* 为 1 时，其比容量降低至 1 930 $mAh\cdot g^{-1}$，当 *N*/*P* 增加至 4 时，其比容量进一步降低至 772 $mAh\cdot g^{-1}$。然而，实际应用中通常使用厚度达几百微米的锂金属负极（每 5 μm 对应约 1 $mAh\cdot cm^{-2}$ 的面容量），因此在充放电过程中仅有一小部分锂会参与反应，导致真实比容量显著降低[20]。

通过精确匹配循环过程中锂的沉积/剥离量进行薄锂设计，可最大限度发挥其理论容量优势。选择含有锂的正极时，理论上最理想的高能量密度配置是采用无锂负极。这样能简化生产、降低成本并提升能量密度，但会因电极/电解质界面（SEI）的形成或“死锂”的生成导致正极锂离子的快速消耗[21-22]。若选择无锂材料（如 S_8、O_2）作为正极，理论上可用厚锂金属负极作锂源，但与之匹配的厚正极在制造和功能运行方面存在困难。合适的 *N*/*P* 比对电池能量密度具有决定性影响[23]。薄锂既能作为锂源补偿含锂正极的锂损耗，又能与无锂正极实现容量平衡，显著提升电池能量密度[24]。此外，薄锂体系在贫电解液条件下可真实反映库伦效率与循环寿命的关联性，避免传统厚锂体系因过量锂和富电解液导致的性能虚高假象，为锂金属负极保护策略的有效性评估提供可靠依据[25]。

在追求低成本和高能量密度的同时，安全性是锂金属电池商业化需关注的另一重要因素。由于锂金属具有较高的反应活性，过量锂金属的存在显著增加了热失控风险。当电池遭受针刺、短路等极端工况时，锂金属与电解液发生的剧烈氧化还原反应可能引发燃烧甚至爆炸。无负极锂金属电池通过消除冗余锂源，将负极锂用量降至理论最低值，可有效抑制事故场景下的剧烈放热反应。从微观机制来看，锂枝晶的生长是引发短路的主要原因，而温度因素对枝晶的生长动力学具有显著调控作用[26]。温度升高会加速 Li^+扩散并提升局部交换电流密度，导致非均匀温度分布区域（热点）成为锂枝晶优先形核的位点，显著加剧锂枝晶的生长[27-28]。薄锂箔凭借其厚度方向上的均匀热梯度，能有效抑制界面热点的形成，进而抑制锂枝晶的成核与生长，提升电池安全性能。

2 薄锂的制造

实用锂金属电极的设计需优先保障循环时的结构稳定性，但这面临锂枝晶生长、界面不稳定、死锂产生等难题。此外，金属锂黏性大、质地软，难以实现厚度和表面质量可控的规模化加工[4]。针对上述挑战，科研人员聚焦于兼具高电化学性能与可量产特性的薄锂金属电极制备技术的开发，已在材料设计与工艺优化层面取得重要突破。

2.1 机械轧制法

机械轧制工艺通过旋转轧辊使金属发生形变，是传统金属加工中广泛应用的技术，也是大规模制备超薄锂金属电极最具潜力的方法。通常情况下，利用机械轧制能较为轻松地将大块锂轧制到 100 μm 的厚度。然而，随着锂金属厚度的进一步减小，其极低的强度、高反应活性及黏性会导致加工性能恶化，甚至引发开裂。为了解决这一问题，近年来的研究主要聚焦于轧制系统设计与工艺参数的协同优化。

（1）轧制系统设计与工艺优化：传统不锈钢辊轴中的铬元素会氧化生成 Cr_2O_3，容易与锂金属发生反应，导致薄锂箔剥离困难。采用不与锂反应且表面光滑、能垒低的聚合物辊轴替代不锈钢辊轴，或在不锈钢辊轴表面涂覆特定聚合物层，可显著降

低轧制界面的粗糙度与锂在其上的黏附性[28-29]。机械轧制系统的改进, 包括压缩比、轧制速率、温度、轧辊对数以及相邻轧辊间参数的变化, 均可对薄锂的轧制产生一定影响[30-31]。另外, 在工业领域, 人们广泛采用多辊协同轧制工艺, 通过差异化参数配置来实现薄锂材料的高效率与高精度制备。然而, 在超薄锂带(厚度＜20 μm)的生产过程中, 由于设备精度要求的提升和工艺控制难度的增加, 单位生产成本呈现非线性增长趋势[32-35]。

(2)润滑剂辅助轧制: 在传统软金属(如铝、镁、α-铁)的轧制工艺中, 为提高加工效率并降低摩擦力, 通常会加入润滑剂, 这对锂金属加工具有重要的借鉴意义[36]。基于此, Huang 等[37] 通过锂与二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)的原位摩擦化学反应, 结合机械轧制获得了厚度为 5~50 μm 的锂带, 其工艺示意图如图 1(a)所示。在润滑剂和添加剂的作用下, 锂表面形成了约 450 nm 厚的摩擦诱导有机/无机杂化界面, 具有超高的硬度(0.84 GPa)和弹性模量(25.90 GPa)。这种界面不仅有利于实现薄锂带的可扩展加工, 还可有效抑制锂枝晶的生长。经过轧制处理的锂负极表现出更长的循环寿命和更高的倍率循环稳定性, $LiFePO_4$||Li@ZDDP 全电池在 5C 倍率(1C=170 $mA·g^{-1}$)、25 ℃ 的条件下循环 350 次后, 容量保持率达到 81.9%(图 1(b))。

(3)合金化强化策略: 合金化是机械轧制中提高锂金属机械强度的常用方法。由于金属锂熔点较低, 当锂金属与合金元素接触时, 在室温下可能发生扩散反应。在大应力的机械轧制条件下, 这一反应过程会进一步加速。Guo 等[38] 通过向金属锂中添加氟化银(AgF), 实现了固溶强化与第二相强化的结合, 显著提高了金属锂的强度和延展性, 成功制备出超薄(厚度低至 5 μm)、独立且机械性能稳定的 Li-AgF 复合箔(图 1(c))。复合物中原位形成的 Li_xAg-LiF 骨架促进了锂的扩散及其均匀沉积行为。薄 Li-AgF 电极在 1 $mA·cm^{-2}$ 和 1 $mAh·cm^{-2}$ 的条件下表现出超过 500 h 的长循环寿命。类似地, 其他薄锂合金材料, 如 Li-Sr[39]、Li-Zn[40] 和 Li-rGo[41], 也表现出优异的独立性和机械性能。

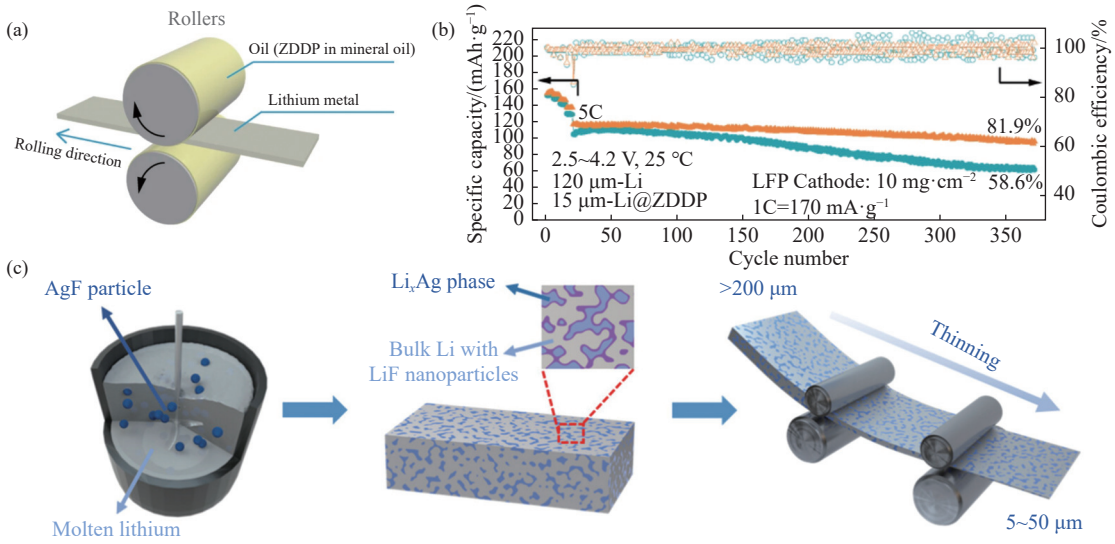

图 1　(a) 采用二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)添加剂制备锂带的轧制工艺示意图[37]; (b) LFP||Li 和 LFP||Li@ZDDP 全电池在 5C 倍率下的循环性能[37]; (c) 超薄锂银复合箔的制作方法示意图[38]

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the rolling process of preparing lithium strip prepared using ZDDP additives[37]. (b) Cycling performance of the LFP||Li and LFP||Li@ZDDP full cells at a 5C rate[37]. (c) Schematic diagram of the fabrication process for ultrathin Li-AgF composite foils[38]

2.2　熔融锂法

锂的低熔点(180.5 ℃)使其熔融态易于获得, 且具有良好的流动性、平整的表面及优异的可操控性。因此, 熔融态锂适用于多种薄膜制备的液态加工工艺[9]。Ji 等[42] 通过三氟甲磺酸(TfOH)改性 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZTO)电解质表面, 构建了含 $LiCF_3SO_3$ 和 LiF 的亲锂层(图 2(a)), 实现了 0.78~30.00 μm 超薄锂金属电极的精准制备。优化后, 厚

度为 7.54 μm 的锂负极在 2.35 mA·cm^{-2} 下循环 500 次后，容量保持率为 83.6%。该研究还揭示了贫锂与富锂区域的界面反应差异（图 2(b)~(c)），为高性能固态电池的开发提供了重要参考。

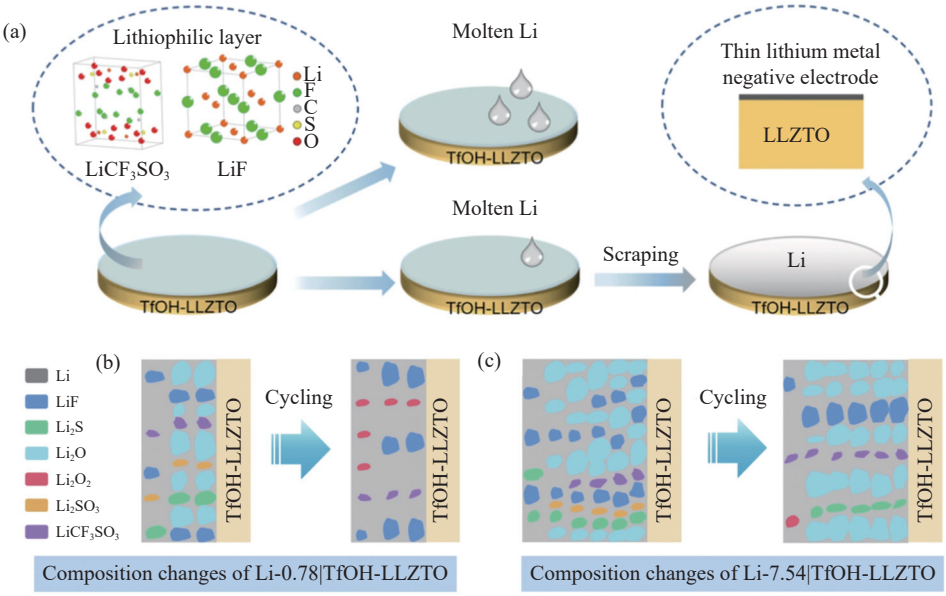

图 2 (a)通过电解质界面原位转化形成亲锂中间层并结合定量锂熔体刮涂技术，实现锂金属负极厚度精确控制的示意图[42]；(b) Li-0.78|TfOH-LLZTO|NCM 电池循环前后 Li-0.78|TfOH-LLZTO 界面组成的示意图[42]；(c)Li-7.54|TfOH-LLZTO|NCM 电池循环前后 Li-7.54|TfOH-LLZTO 界面组成的示意图[42]

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the strategy for precisely controlling the thickness of a lithium metal negative electrode via in situ conversion of a lithiophilic interlayer at the interface and quantitative lithium melt-scraping[42]. (b) Schematic diagram of the Li-0.78|TfOH-LLZTO interface composition in a Li-0.78|TfOH-LLZTO|NCM cell before and after cycling[42]. (c) Schematic diagram of the Li-7.54|TfOH-LLZTO interface composition in a Li-7.54|TfOH-LLZTO|NCM cell before and after cycling[42]

将锂金属与坚固的平面或三维基底相结合，可增强复合电极在电池组装过程中的机械强度，甚至提升其循环稳定性。如图 3(a)所示，通过熔融锂与加热铜表面之间的合金化反应，能够实现简便且高效的熔融涂覆。Xing 等[43] 将熔融锂液直接湿涂于加热铜箔，制备厚度为 5~50 μm 的超薄锂箔。借助原位合金化反应，显著改善了加热铜箔的亲锂性，使熔融锂能在液态状态下均匀铺展于铜箔表面。超薄锂层中，$LiCu_x$ 固溶体相形成的三维骨架可均匀化局部电流密度，有效抑制枝晶形成，从而实现均匀的锂脱嵌和镀锂过程。在 1 mA·cm^{-2} 和 1 mAh·cm^{-2} 条件下，厚度为 25 μm 的 $LiCu_x$/Li 电极在对称电池中的循环寿命可达 1 200 h。与面积容量为 1.58 mAh·cm^{-2} 的磷酸铁锂（LFP）正极匹配（*N*/*P*=3.2）时，在 1C 倍率下可稳定循环超 480 次。Cao 等[44] 制备了一种通过刮刀辅助调节厚度和容量（5~48 μm，对应于 0.89~8.70 mAh·cm^{-2}）的薄合金型 Li/LiZn@Cu 负极（图 3(b)），用于高能量密度锂金属电池。结果表明，Li/LiZn@Cu 负极中形成的亲锂 LiZn 合金能够有效调控锂的电镀/剥离过程，并稳定 SEI 膜。在贫电解质（1.83 g·Ah^{-1}）和低 *N*/*P*（1.35）条件下，所制备的双层袋式电池展现出较高的能量密度（284.0 Wh·kg^{-1}）。类似地，其他对铜基底具有良好润湿性的合金成分，如硅、镁、氮化碳和氧化亚铁，也可能成为合成超薄 Li-Cu 复合材料的理想选择[45-46]。此外，MnO_x 包覆碳纳米管框架[31] 和 VN 薄膜[47] 等材料也被应用于超薄锂复合电极的制备，这些材料在应用中展现出循环寿命长、空气稳定性良好等优势。

整体而言，熔融锂制造方法基于液态金属的流变特性，可在结构复杂的基体表面形成致密界面结合层，显著提升超薄锂箔的成形精度[48-49]。但该工艺受限于高温熔融环境下的惰性气体保护需求及热能损耗，设备运维成本与能耗强度较高。

2.3 化学和电化学方法

相较于机械轧制法和熔融锂法，化学与电化学手段可通过精准调控反应动力学及反应进程来更

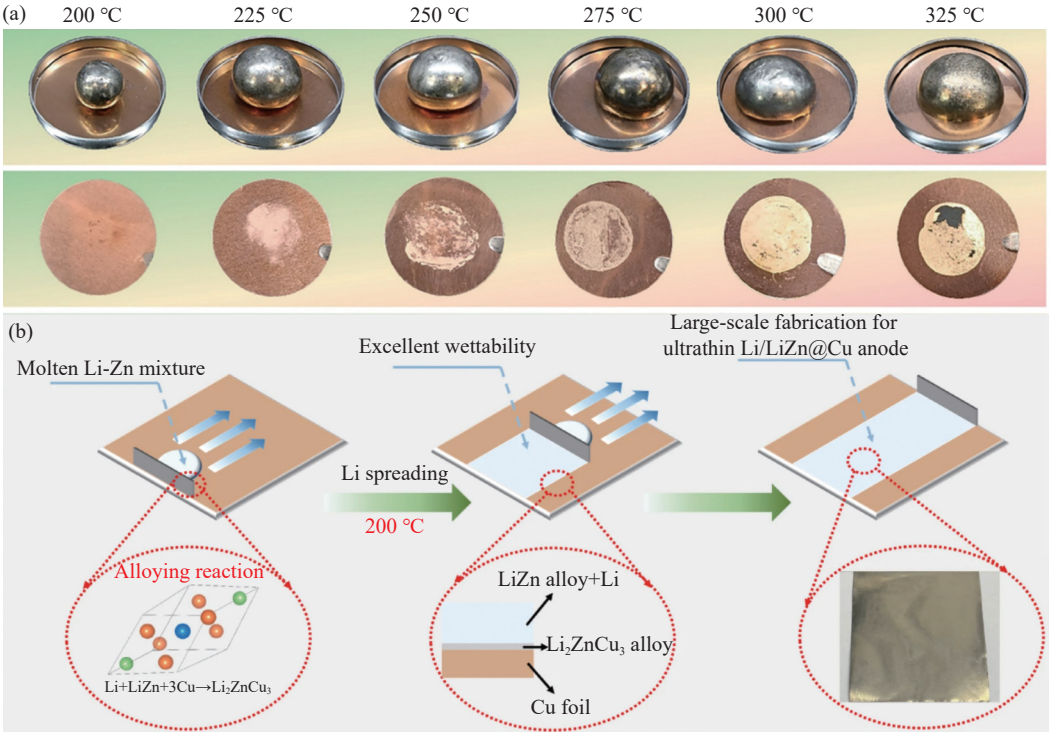

图 3　(a)不同加热温度(200~325 ℃)下铜箔上熔融锂润湿性演变[43]; (b)薄型 Li/LiZn@Cu 负极示意图[44]

Fig. 3 (a) Wettability evolution for molten Li on Cu foil at varying heating temperatures (200-325 ℃)[43]. (b) Schematic diagram of the thin Li/LiZn@Cu anode[44]

为精确地控制超薄锂负极的厚度。此外, 还可通过调节电解质、基底和电化学反应条件来优化电沉积形态。Mashtalir 等[50] 利用膜介导电解池, 在室温下在铜箔上制备了纯度较高且厚度为 5~30 μm 的锂薄膜(图 4(a))。如图 4(b)~(d)所示, 通过调节电流密度, 能够实现锂在铜箔上形态可控的电沉积。当电流密度设定为 3 mA·cm^{-2}、5 mA·cm^{-2} 和 7 mA·cm^{-2} 时, 分别生成锂棒、锂球及锂立方体。Hu 等[51] 通过锂与萘的表面溶解反应, 实现了超薄锂箔的可扩展、连续和卷对卷制备。通过改变浓度、温度和操作方式, 可调控锂箔的变薄速率和厚度。在工业领域, 已有技术采用温湿可控电解槽与多级连轧工艺, 突破了 30 μm 级超薄锂带量产的瓶颈, 并在动力电池负极预锂化领域实现了规模化应用[52-53]。

采用无预制锂源的电化学沉积工艺, 可有效降低流程复杂度, 并减少制造成本。He 等[54] 在铜箔基底表面构建了核-壳结构的 SiO_x/C@C 介电层, 通过调控界面亲锂性的梯度差异, 实现了稳定性和电化学活性的协同增强。如图 4(e)所示, C 壳上更亲锂的 SiO_x/C 核可诱导从颗粒内空隙到颗粒间空间再到改性层上方的顺序镀锂过程。改性层的初始平均厚度为 6 μm, 在 1 mA·cm^{-2} 电流密度下沉积面积容量为 5 mAh·cm^{-2} 的锂后, SiO_x/C@C 电极呈现出致密且光滑的表面形貌, 包括改性层的总厚度为 27 μm。此外, 在计入 SiO_x/C@C 改性层质量后, 仍可实现高达 2818 mAh·g^{-1} 的比容量。

化学与电化学沉积技术依赖于离子迁移特性, 能够在三维多孔锂金属负极表面形成均匀的微纳米级镀层, 显著优化界面结合性能。然而, 其工业化应用受限于工艺参数的敏感性控制, 需通过电解液浓度与电流密度的精密协同调节来抑制枝晶生长及表面自钝化, 这导致工艺复杂度的增加和废液处理成本的显著上升[52-55]。

2.4　物理气相沉积法

物理气相沉积(PVD)技术通过在真空条件下将固态源材料气化并定向沉积至基底表面, 可实现纳米至微米级薄膜的精准构筑[56]。该过程包括气相锂的产生、气相锂从源端向基底的传输以及最

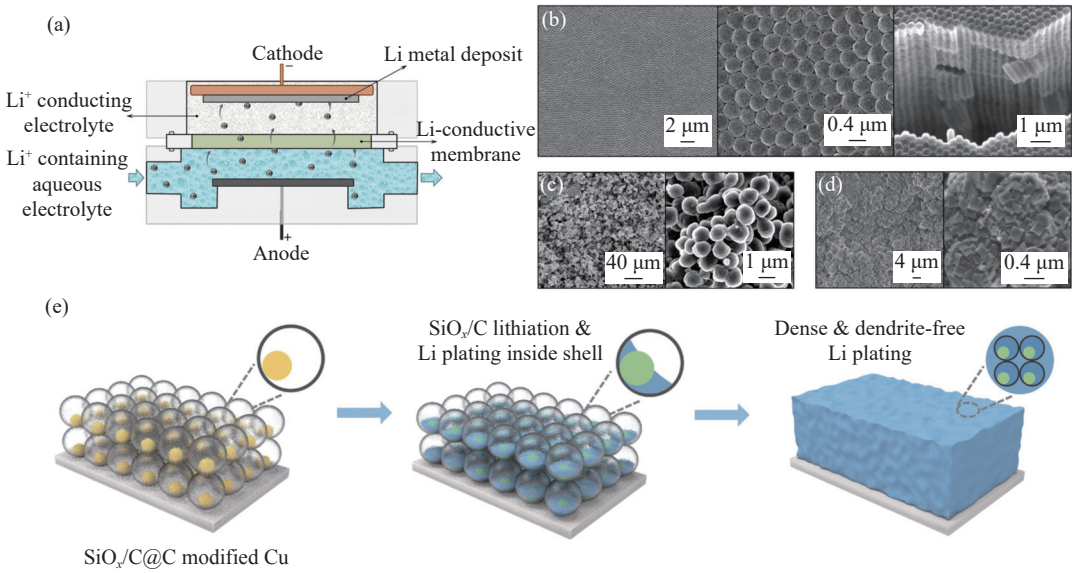

图 4 (a)以锂盐为锂源的电沉积过程示意图[50]；不同条件下在铜箔上电沉积锂膜的扫描电子显微镜(SEM)图像：(b)棒状，(c)球状，(d)立方体[50]；(e)SiO_x/C@C 改性铜箔镀锂行为示意图[54]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of the electrodeposition process utilizing Li salt as the Li source[50]. SEM images of electrolytically deposited Li films on copper foil under different conditions: (b) rod-like, (c) spherical, (d) cubic[50]. (e) Schematic diagram of the Li plating behavior on SiO_x/C@C modified Cu foil[54]

终在基底上的薄膜生长等 3 个基本步骤。这些技术在高性能锂金属电池的集流体或隔膜表面改性方面展现出巨大潜力。

Gong 等[57]利用 PVD 实现了碳纳米管框架的精确预锂化，不仅保留了框架内的多孔结构，还消除了其不可逆容量。同时，由于锂离子的自发扩散，诱导形成了梯度亲锂性(图 5(a))。以厚度为 1.5 μm 的金属锂作为补充锂源，*N*/*P* 为 1.43 的全电池在 1C 倍率下循环 500 次后，容量保持率可达 86%(图 5(b))。Liu 等[58]采用一步真空蒸发法制备了一体化的富锂锂铟负极(图 5(c))。该框架结构可降低局部电流密度，并在内部空间容纳锂，而且亲锂的 In_3Li_{13} 能够引导锂均匀成核。通过骨架结构与界面上亲锂位点的协同作用，设计的集成富锂锂铟负极表现出优异的电化学性能。对称电池使用 Li-In 负极可稳定循环超 230 h，约为使用纯锂负极电池寿命的 4 倍(图 5(d))。在搭配 $LiFePO_4$ 正极的全电池中，Li-In 负极经过 160 次循环后，容量保持率由 83.6% 提升至 97.7%。Zhao 等[59]通过真空蒸发电镀技术在铜箔上制备了超薄锂负极(VELi，2~10 μm)，成功提高了活性锂的利用率。在 0.5 $mA·cm^{-2}$ 的电流密度和 0.5 $mAh·cm^{-2}$ 的容量下，VELi||VELi电池可稳定循环 200 h，锂的最大利用率超过 25%。

PVD 技术通过精确控制蒸发源温度梯度，可实现对锂薄膜厚度的亚微米级调控，同时具备高效连续的沉积能力与高精度规模化生产的优势。与机械轧制和电沉积方法相比，PVD 沉积的锂具有更高的纯度和表面活性[60]。然而，受限于进口真空设备的高昂购置成本，在工业化应用方面，该技术的整体生产成本较高，其经济性面临较大挑战[61]。

如表 1 所示，4 种薄锂制造工艺在技术原理与性能指标上表现出显著差异，且各自具备独特的优势与技术瓶颈。通过对工艺成熟度、设备成本及规模化生产能力等核心指标的综合评估，机械轧制法仍是目前实现超薄自支撑锂箔(厚度为 20~200 μm)规模化制备最具产业化潜力的工艺路线。

3 总结与展望

本文综述了高性能薄锂金属电池的研究进展，并详细介绍了薄锂的多种制备方案。基于薄锂的独特优势，研究者开发了机械轧制、熔融、化学电沉积和物理气相沉积等多种制备工艺。然而，目前尚未出现一种完美的技术方案，未来仍需开展更多的研究。尽管现有研究为锂金属电池的实用化提供了重要指导，但仍存在诸多亟待解决的问题：

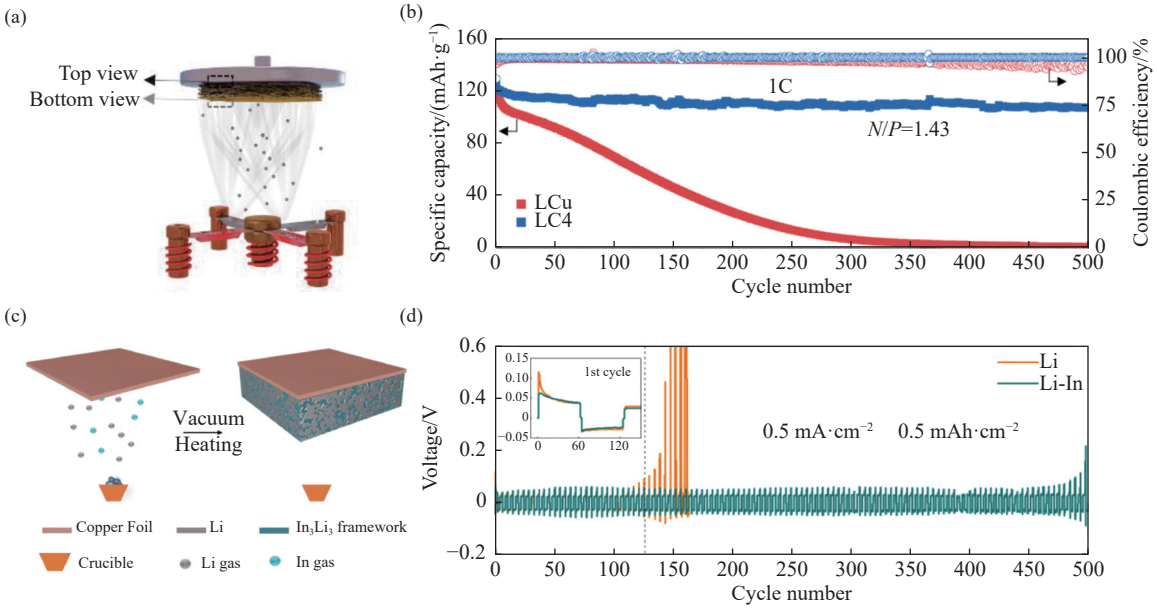

图 5　(a)物理气相沉积过程中, LC 复合负极顶面与底面的示意图[57]; (b)LCu||LFP 和 LC4||LFP 全电池在 1C 倍率下的循环性能(N/P=1.43)[57]; (c)制备一体化富锂锂铟阳极的工艺原理图[58]; (d)采用锂阳极和锂铟阳极的对称电池在电流密度为 0.5 mA·cm^{-2} 时的循环性能[58]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the top and bottom surfaces of the LC integrated anode during the PVD process[57]. (b) Cycle performance at 1C of LCu||LFP and LC4||LFP full cells (N/P=1.43)[57]. (c) Schematic diagram of the fabrication of the integrated Li-rich Li-In anode[58]. (d) Cycling performance of the symmetrical cells with Li or Li-In anode at a current density of 0.5 mA·cm^{-2}[58]

表 1　不同薄锂制造工艺的比较

Table 1 Comparison of various manufacturing methods for thin lithium metal

评价维度	机械轧制法	熔融锂法	化学和电化学方法	物理气相沉积法
工艺原理	塑性形变	液态金属流变成形	离子迁移与还原	原子级气相沉积
技术难易度	简单	中等	复杂	极难
设备成本	较低	中等	中等	极高
产品质量	一般	良好	优	极优
工艺稳定性	高	中等	差	中
技术优势	工艺成熟、规模化成本较低	界面结合致密、厚度均匀性高	微观结构可控、超薄锂沉积	原子级精度、无氧化/污染
技术瓶颈	易产生裂纹、厚度受限	需高温控制	锂枝晶生长风险、电解液处理	沉积速率低、设备成本昂贵

(1)机械轧制技术通常在室温下进行, 具有简单、安全且易于规模化的优势。然而, 由于纯锂的机械性能较差且具有黏性, 难以实现超纯薄锂的制备。对于熔融锂工艺, 虽然其性能表现相对优异, 但由于熔融锂的反应活性显著增强, 需在操作过程中采取专门的安全措施。化学电沉积法耗时较长, 其效果在很大程度上依赖于电解质配方、基底材料以及操作参数之间的复杂协同作用, 更适合用于学术研究。物理气相沉积技术则需要大量资金投入以实现真空腔室的密封, 同时锂蒸汽会附着在真空腔室壁上, 导致材料浪费。为突破单一工艺的技术瓶颈, 产业界应积极探索多工艺协同策略, 通过技术互补实现超薄锂箔的高效、低成本制备。

(2)从实际应用角度来看, 锂金属电池的安全

性问题尚未完全解决。一方面，需要借助原位技术、冷冻透射电子显微镜（Cryo-TEM）以及理论计算等先进手段，以揭示锂金属负极在循环过程中的界面与结构演变规律。另一方面，应对新型电解质体系、表面化学调控以及结构设计进行进一步探索，以提升锂金属负极的界面稳定性。

（3）目前，多数研究集中于锂金属负极在液体电解质体系中的稳定性问题。但从长远来看，出于安全性和能量密度的综合考量，固态电解质在锂金属负极中的应用势在必行。然而，固态锂金属电池的商业化仍面临巨大挑战，存在界面兼容性差、副反应频发以及缺陷区域易发生枝晶生长等问题。未来亟须深入研究薄锂负极在固态电解质体系中的实用性和性能表现。

总而言之，薄锂的性能直接决定了锂金属电池的能量密度与稳定性，这是实现高性能锂金属电池的关键。近期，人们在稳定性良好的薄锂金属负极研究方面取得的进展，为开发高性能锂金属电池提供了新的思路，相关研究仍在持续推进中。然而，目前尚无一种能够从安全性、成本效益等多方面满足工业需求的薄锂制备工艺。要实现锂金属电池的实用化，跨学科合作以及更多前瞻性技术的开发不可或缺。

参考文献：

[1] LAI Y, YANG T, YANG Y, et al. A lithiophilic and conductive interlayer for dendrite-free lithium metal anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142223.

[2] HE M, HECTOR L G, DAI F, et al. Industry needs for practical lithium-metal battery designs in electric vehicles[J]. Nature Energy, 2024, 9(10): 1199-1205.

[3] ZHANG R, LI N W, CHENG X B, et al. Advanced micro/nanostructures for lithium metal anodes[J]. Advanced Science, 2017, 4(3): 1600445.

[4] ZHANG X, YANG Y, ZHOU Z. Towards practical lithium-metal anodes[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(10): 3040-3071.

[5] WANG Y, LIANG J, SONG X, et al. Recent progress in constructing halogenated interfaces for highly stable lithium metal anodes[J]. Energy Storage Materials, 2023, 54: 732-775.

[6] LI B, CHAO Y, LI M, et al. A review of solid electrolyte interphase (SEI) and dendrite formation in lithium batteries[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2023, 6(1): 7.

[7] LUO Z, CAO Y, XU G, et al. Recent advances in robust and ultra-thin Li metal anode[J]. Carbon Neutralization, 2024, 3(4): 647-672.

[8] LEE J, JEONG S H, NAM J S, et al. Toward thin and stable anodes for practical lithium metal batteries: A review, strategies, and perspectives[J]. EcoMat, 2023, 5(12): e12416.

[9] WU W, LUO W, HUANG Y. Less is more: A perspective on thinning lithium metal towards high-energy-density rechargeable lithium batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(8): 2553-2572.

[10] ZHANG C, FAN H, CHEN X, et al. Non-sticky Li-alloy leaves for long-lasting secondary batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(12): 5251-5260.

[11] XU K. The ECPH encyclopedia of mining and metallurgy[M]. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022: 1-2.

[12] LI Y, LI Y, PEI A, et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy[J]. Science, 2017, 358(6362): 506-510.

[13] LIN D, LIU Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(3): 194-206.

[14] ZHANG X, WANG A, LIU X, et al. Dendrites in lithium metal anodes: Suppression, regulation, and elimination[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(11): 3223-3232.

[15] KIM S, PARK G, LEE S J, et al. Lithium-metal batteries: From fundamental research to industrialization[J]. Advanced Materials, 2023, 35(43): 2206625.

[16] HANSEN M R, GRAF R, SPIESS H W. Interplay of structure and dynamics in functional macromolecular and supramolecular systems as revealed by magnetic resonance spectroscopy[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(3): 1272-1308.

[17] HUANG W Z, XU P, HUANG X Y, et al. Lithium metal anode: Past, present, and future[J]. MetalMat, 2024, 1(1): e6.

[18] SUN X, OUYANG M, HAO H. Surging lithium price will not impede the electric vehicle boom[J]. Joule, 2022, 6(8): 1738-1742.

[19] DENG W, YIN X, BAO W, et al. Quantification of reversible and irreversible lithium in practical lithium-metal batteries[J]. Nature Energy, 2022, 7(11): 1031-1041.

[20] MENG J, CHU F, HU J, et al. Liquid polydimethylsiloxane

grafting to enable dendrite-free Li plating for highly reversible Li-metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(30): 1902220.

[21] ZHANG K, LEE G H, PARK M, et al. Recent developments of the lithium metal anode for rechargeable non-aqueous batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(20): 1600811.

[22] CHEN K, PATHAK R, GURUNG A, et al. Flower-shaped lithium nitride as a protective layer via facile plasma activation for stable lithium metal anodes[J]. Energy Storage Materials, 2019, 18: 389-396.

[23] CAO W, LU J, ZHOU K, et al. Organic-inorganic composite SEI for a stable Li metal anode by in-situ polymerization[J]. Nano Energy, 2022, 95: 106983.

[24] ZHANG Y, WANG C, PASTEL G, et al. 3D wettable framework for dendrite-free alkali metal anodes[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(18): 1800635.

[25] JIAO S, ZHENG J, LI Q, et al. Behavior of lithium metal anodes under various capacity utilization and high current density in lithium metal batteries[J]. Joule, 2018, 2(1): 110-124.

[26] VISHNUGOPI B S, HAO F, VERMA A, et al. Double-edged effect of temperature on lithium dendrites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(21): 23931-23938.

[27] ZHU Y, XIE J, PEI A, et al. Fast lithium growth and short circuit induced by localized-temperature hotspots in lithium batteries[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2067.

[28] WANG H, ZHU Y, KIM S C, et al. Underpotential lithium plating on graphite anodes caused by temperature heterogeneity[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(47): 29453-29461.

[29] 马栋杰. 辊轴及其制作方法: CN201410642298.6[P]. 2015-04-01.

[30] XU X, LIU Y, HWNAG J Y, et al. Role of Li-ion depletion on electrode surface: Underlying mechanism for electrodeposition behavior of lithium metal anode[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(44): 2002390.

[31] ZHANG G, WANG K, XU Y, et al. A 10-μm ultrathin lithium metal composite anodes with superior electrochemical kinetics and cycling stability[J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 6(4): e12598.

[32] 许涛, 李慧, 廖云龙. 一种超薄锂箔的制备方法: CN201810569638.5[P]. 2020-09-11.

[33] 齐大志, 程滋平, 于坤旺, 等. 超薄锂箔分条转移方法和装置: CN202010074407.4[P]. 2021-07-23.

[34] 彭良平, 周雄军, 李昊东, 等. 一种覆膜型锂带的制备装置及制备方法: CN202411845393.6[P]. 2025-03-04.

[35] 彭良平, 王燕龙, 汤伟清, 等. 一种铜锂复合带制备装置: CN202322943894.5[P]. 2024-09-27.

[36] ZHANG J, EWEN J P, UEDA M, et al. Mechanochemistry of Zinc dialkyldithiophosphate on steel surfaces under elastohydrodynamic lubrication conditions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(5): 6662-6676.

[37] HUANG S, WU Z, JOHANNESSEN B, et al. Interfacial friction enabling ⩽20 μm thin free-standing lithium strips for lithium metal batteries[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 5678.

[38] GUO Z, WANG T, WANG D, et al. Combining solid solution strengthening and second phase strengthening for thinning Li metal foils[J]. ACS Nano, 2023, 17(14): 14136-14143.

[39] LIU S, JI X, YUE J, et al. High interfacial-energy interphase promoting safe lithium metal batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(5): 2438-2447.

[40] LI X, ZHU R, JIANG H, et al. Thickness-controllable Li–Zn composite anode for high-energy and low-N/P ratio lithium metal batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(20): 11246-11253.

[41] MAO E Y, DU J M, DUAN X R, et al. Preparation and electrochemical performance of ultra-thin reduced graphene oxide/lithium metal composite foils[J]. New Carbon Materials, 2023, 38(4): 754-763.

[42] JI W, LUO B, WANG Q, et al. Interface engineering enabling thin lithium metal electrodes down to 0.78 μm for garnet-type solid-state batteries[J]. Nature Communications, 2024, 15: 9920.

[43] XING J, CHEN T, YI L, 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.

[44] CAO J, SHI Y, GAO A, et al. Hierarchical Li electrochemistry using alloy-type anode for high-energy-density Li metal batteries[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 1354.

[45] WU S, SU B, JIANG H, et al. Lithiophilicity conversion of carbon paper with uniform $Cu_{2+1}O$ coating: Boosting stable Li-$Cu_{2+1}O$-CP composite anode through melting infusion[J].

Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124238.

[46] CHEN Y, KE X, CHENG Y, et al. Boosting the electrochemical performance of 3D composite lithium metal anodes through synergistic structure and interface engineering[J]. Energy Storage Materials, 2020, 26: 56-64.

[47] LUO C, TANG Z, ZHANG M, et al. Ultrathin and air-stable lithium metal anodes with superlong cycling life in ether/ester-based electrolytes[J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 6(4): e12534.

[48] 吴唯, 吴奇龙, 杨春雷, 等. 一种超薄锂金属复合负极及其制备方法与应用: CN202411086556.7[P]. 2024-11-01.

[49] 张二勇, 侯宝鹏, 陈诗帆, 等. 一种超薄金属材料及其制备方法和应用: CN202410530761.1[P]. 2024-07-26.

[50] MASHTALIR O, NGUYEN M, BODOIN E, et al. High-purity lithium metal films from aqueous mineral solutions[J]. ACS Omega, 2018, 3(1): 181-187.

[51] HU M, TONG Z, CUI C, et al. Facile, atom-economic, chemical thinning strategy for ultrathin lithium foils[J]. Nano Letters, 2022, 22(7): 3047-3053.

[52] 李良彬, 熊训满, 戴小勇, 等. 一种金属锂电解槽: CN103556181A[P]. 2014-02-05.

[53] 李良彬, 朱实贵, 王金荣, 等. 一种熔盐电解槽出锂装置及方法: CN202211630918.5[P]. 2023-03-28.

[54] HE R, WANG Y, ZHANG C, et al. Sequential and dendrite-free Li plating on Cu foil enabled by an ultrathin yolk–shell SiO_x/C@C layer[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(17): 2204075.

[55] LI C, IQBAL M, LIN J, et al. Electrochemical deposition: An advanced approach for templated synthesis of nanoporous metal architectures[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(8): 1764-1773.

[56] GOLE J L, SHI Z, LIU M. Generation of highly porous Li —Mg and Li —Zn alloys from kinetically controlled lithiation[J]. Philosophical Magazine B, 2001, 81(2): 119-131.

[57] GONG M, YU R, ZHOU C, et al. Mechanically robust current collector with gradient lithiophilicity induced by spontaneous lithium ion diffusion for stable lean-lithium metal batteries[J]. ACS Nano, 2024, 18(31): 20648-20658.

[58] LIU S, MA Y, ZHOU Z, et al. Inducing uniform lithium nucleation by integrated lithium-rich Li-In anode with lithiophilic 3D framework[J]. Energy Storage Materials, 2020, 33: 423-431.

[59] ZHAO Y, LI S, HUANG X, et al. Vacuum evaporation plating enabling ≤10 μm ultrathin lithium foils for lithium metal batteries[J]. Small, 2024, 20(34): 2312129.

[60] HO A S, WESTOVER A S, BROWNING K, et al. Comparing the purity of rolled versus evaporated lithium metal films using X-ray microtomography[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(3): 1120-1124.

[61] 李立飞. 一种三级蒸发高速卷对卷真空锂薄膜生产装置: CN201911359791.6[P]. 2020-04-24.