

电子自旋极化调控锂金属沉积行为及界面机制研究

刘国平¹, 孟宇璇¹, 王耀威², 王泽洋², 张志佳^{2,3*}

1. 天津工业大学 电子与信息工程学院, 天津; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津; 3. 江苏复源芥子新材料研究院金属材料实验室, 江苏 徐州

摘要 | 锂金属负极具有高理论比容量和低电化学电位, 是构建高比能电池的重要候选体系, 但其界面失稳、枝晶生长和沉积/剥离可逆性不足仍制约实际应用。电子自旋极化 (electron spin polarization, ESP) 为解析锂沉积中的界面电子转移与反应调控提供了新的电子结构视角。围绕自旋极化界面、磁性宿主和外加磁场等磁性相关策略, 系统辨析 ESP 调控、磁响应效应与磁流体动力学效应的机制边界, 归纳自旋分辨电子结构在界面电荷重分布、 Li^+ /电子协同耦合及均匀锂沉积中的潜在作用, 以期为提高稳定性锂金属负极设计提供理论依据。

关键词 | 锂金属电池; 负极集流体; 界面调控; 电子自旋极化

Copyright © 2026 by the author(s).

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



引言

锂金属负极因具有高理论比容量、低电化学电位和低质量密度, 被认为是突破现有锂离子电池能量密度瓶颈、构建下一代高比能电池体系的理想负极^[1]。尤其在高镍三元锂金属电池、锂硫电池、锂氧电池及固态锂金属电池中, 锂金属负极的可逆沉积/剥离行为直接关系到电池的能量密度、循环寿命与安全性^[2,3]。然而, 锂金属负极的实用化并非主要受限于理论容量, 而是受制于复杂动态的电极/电解质

界面失稳^[4]。在反复充放电过程中, Li^+ 迁移、去溶剂化、界面电子转移、锂成核与生长、固态电解质界面膜 (solid electrolyte interphase, SEI) 演化及电解液副反应相互耦合, 严重限制锂金属电池的实用化进程。

目前, 三维集流体、亲锂位点、人工 SEI、电解液优化、功能隔膜及固态界面调控等策略已被广泛用于改善锂金属负极稳定性, 并在调控锂成核和抑制界面副反应方面取得显著进展^[5-7]。锂沉积并非单纯的 Li^+ 迁移与堆积, 而是 Li^+ 在负极界面还原为金属锂的电化学过程^[8]。因此, 界面电子态密度、空间

作者简介: 张志佳, 天津工业大学材料科学与工程学院讲师, 主要从事电化学储能材料与器件、自旋电子材料与器件方向研究。

文章引用: 刘国平, 孟宇璇, 王耀威, 王泽洋, 张志佳. 电子自旋极化调控锂金属沉积行为及界面机制研究[J]. 应用科技研究, 2026, 1 (2): 82-88.

<https://doi.org/10.68070/33fqkt94>

分布、局部电荷积累及电子转移动力学均可能影响锂成核位置、晶体生长方式和最终沉积形貌^[9]。但是沉积界面电子结构及其自旋属性对沉积行为的影响尚未得到充分关注，特别是过渡金属及其化合物中普遍存在未充满的 d 轨道和可调控的电子自旋态，其自旋极化程度、自旋分辨电子态密度及局域自旋密度能够反映不同自旋电子在界面反应中的不对称分布^[10]。已有研究开始表明，通过构筑具有特定自旋态的界面，可改变局部电子结构和电荷分布，并进一步影响 Li^+ 吸附、界面电荷转移及沉积动力学，为锂金属负极稳定化提供了区别于传统亲锂改性和结构限域的新调控维度。

电子自旋极化与传统意义上的磁性材料或外加磁场并非完全等同，磁性宿主可能同时涉及亲锂性、三维结构限域和局部磁响应，而外加磁场则可通过 Lorentz 力诱导磁流体动力学效应改变 Li^+ 传质^[11-13]。如何从复杂的多因素耦合作用中识别自旋态与锂沉积行为之间的内在联系，是理解 ESP 调控锂金属负极的关键科学问题^[14]。基于上述问题，本文对 ESP 与传统亲锂改性、磁性宿主及外加磁场等策略进行机制辨析，在此基础上，围绕电子自旋极化对锂金属负极界面行为的调控作用展开，重点讨论，并进一步梳理其与锂成核、沉积形貌及电化学性能之间的关联。总结当前研究在实际电池条件下应用方面面临的挑战，为发展高稳定、高比能锂金属电池界面调控策略提供新的研究思路。

1 磁性调控机制辨析

1.1 自旋界面调控

电磁场诱导的自旋效应可由铁磁材料、外加磁场、自旋轨道耦合、自旋交换作用或手性诱导自旋选择效应等引发^[15]。电子自旋极化是指体系中电子的自旋向上 (spin-up) 和自旋向下 (spin-down) 态出现不对称占据，使体系产生净自旋磁矩或自旋不平衡。不同于直接贡献容量的活性材料，ESP 更应被理解作为一种面向界面电子结构与电荷转移过程的调控策略。该策略通过从自旋分辨电子结构层面调控界面电子存储、电子释放和局部电荷积累过程，从而影响 Li^+ /电子耦合、锂吸附与成核、SEI 演化及副反应行为^[16]。需要指出的是，ESP 不应被简单等同于磁性材料引入或外磁场作用，系统厘清其与磁流体动力学效应、亲锂/催化效应之间的机制边界，是推动该方向由概念提出走向机制验证、材料设计和实际应用的关键。

1.2 磁性宿主调控

磁性宿主调控是指将具有铁磁、亚铁磁或其他磁响应特征的材料引入锂金属负极，利用其磁性响应与三维结构、表面化学及电子输运特性的协同作

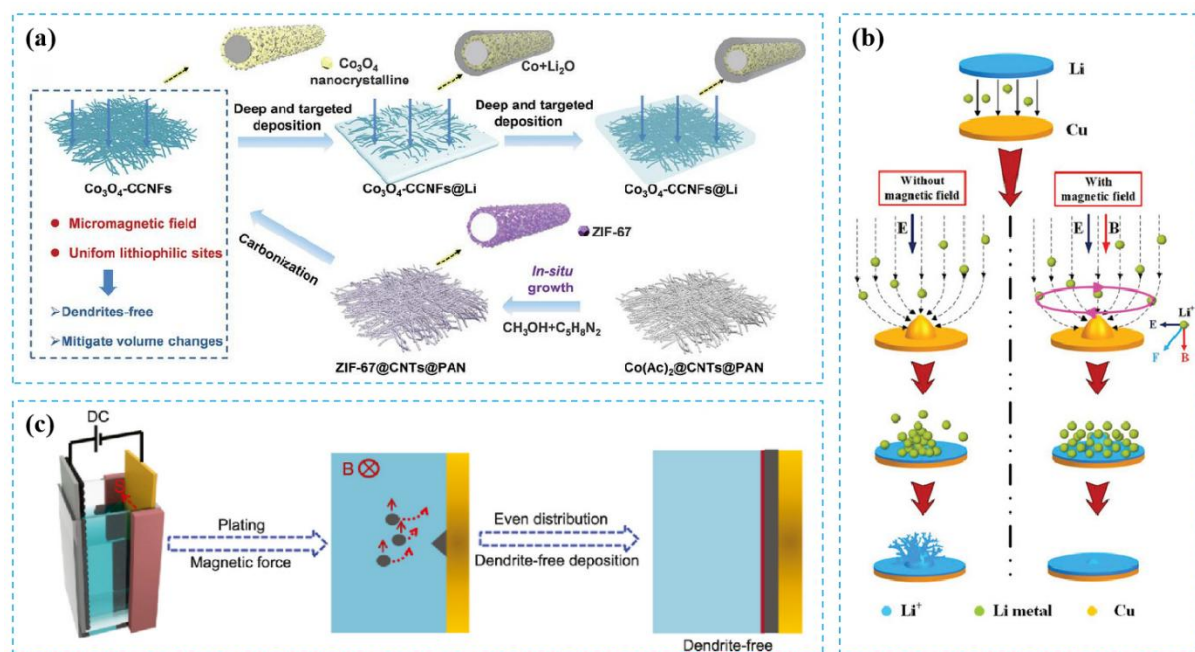
用，调节界面 Li^+ 传输、局部电流分布及锂成核/生长行为，从而实现均匀、致密锂沉积的界面调控策略。磁性宿主通常以 Co_3O_4 、 Fe_3O_4 、Ni 基材料及磁性碳基复合材料为代表，Zhou 等构建了含 Co_3O_4 纳米晶的碳纳米纤维宿主，并指出 Co_3O_4 纳米晶不仅可作为锂成核位点，还可诱导局部微磁场，从而促进定向、有序的锂沉积并抑制枝晶形成^[17]。与普通碳纳米纤维宿主相， Co_3O_4 纳米晶能够提供亲锂成核位点并产生局部微磁场，同时三维导电碳纤维骨架可以均匀化电子和 Li^+ 通量，从而促进深部、定向和有序的锂沉积 (图 1a)。该体系在 1 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 条件下， $\text{Li}||\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CCNFs}$ 非对称电池的库仑效率可达到 99.1%，并可稳定循环 400 圈，在有限锂容量 10 mAh cm^{-2} 、 2 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 条件下，对称电池可稳定工作约 1600 h。进一步采用 LiFePO_4 正极构建的全电池，在约 14 mg cm^{-2} LiFePO_4 面载量和 2.3 的低 N/P 比条件下，循环 440 圈后仍保持 86.6% 的容量。其性能提升通常来源于磁响应、亲锂成核和结构限域的共同作用，为 ESP 调控锂金属负极提供了重要的材料基础和机制启发。

1.3 外场传质调控

与依托材料本征磁性或自旋态调控界面电子结构不同，外加磁场对锂沉积的影响通常主要来源于电场—磁场耦合下的离子传质调节，在电化学沉积过程中施加外部磁场，使运动中的带电离子受到 Lorentz 力作用，诱电解液产生局部流体扰动或对流，从而改变 Li^+ 的传质行为、界面浓度分布及局部浓差极化，降低 Li^+ 非均匀聚集倾向，并诱导更加均匀、致密的锂沉积，最终调控锂成核与生长过程的外场调控策略。Shen 等通过在锂金属电池中引入外加磁场，利用带电 Li^+ 在电流场与磁场耦合作用下产生的磁流体动力学 (magnetohydrodynamic, MHD) 效应调控界面传质 (图 1b)。与单纯依赖电极表面亲锂位点或电子结构调控不同，外磁场首先作用于电解液中的离子迁移过程^[18]。当 Li^+ 在电场驱动下沿一定方向迁移时，磁场会对运动电荷产生 Lorentz 力，使原本近似垂直于电极表面的离子输运发生横向扰动，从而诱电解液局部对流并改变 Li^+ 浓度边界层。Chen 等同样利用外磁场增强 Li^+ 扩散，以实现无枝晶和长寿命锂金属负极^[19]。该研究进一步说明，适当的磁场能够改变 Li^+ 在电极附近的分布，使局部 Li^+ 浓度降低区域得到补偿，并抑制由 Li^+ 耗尽引起的尖端效应。特别是在较高电流密度和较大沉积容量条件下， Li^+ 传质逐渐成为限制沉积均匀性的关键因素，此时磁场诱导的对流作用更加明显。因此，磁场调控并非简单提高 Li^+ 的扩散速度，而是通过降低界面浓度梯度、均匀 Li^+ 通量和缓解浓差极化改善沉积动力学 (图 1c)。尽管外磁场原则上可与具有磁矩的粒子及电子自旋产

生相互作用, 但现有锂沉积研究中更直接的实验和理论证据主要支持其通过 Lorentz 力诱导的磁流体动力学效应调节 Li^+ 传质。因此, 在现阶段更适宜

将外磁场归类为离子输运调控策略, 而非直接归入 ESP 调控范畴。



(a) Co_3O_4 -CCNFs 磁性亲锂宿主的制备过程及其诱导深部靶向锂沉积的示意图^[17]; (b) 外加磁场调节 Li^+ 迁移与沉积行为的作用示意图^[18]; (c) 磁场增强 Li^+ 扩散并实现均匀、无枝晶锂沉积的机制示意图^[19]。

图 1 磁性相关策略调控锂金属沉积的代表性机制示意图

Fig.1. Schematic Illustration of Representative Magnetic Strategies for Regulating Lithium Metal Deposition

2 电子自旋极化调控机制

2.1 界面电荷调控

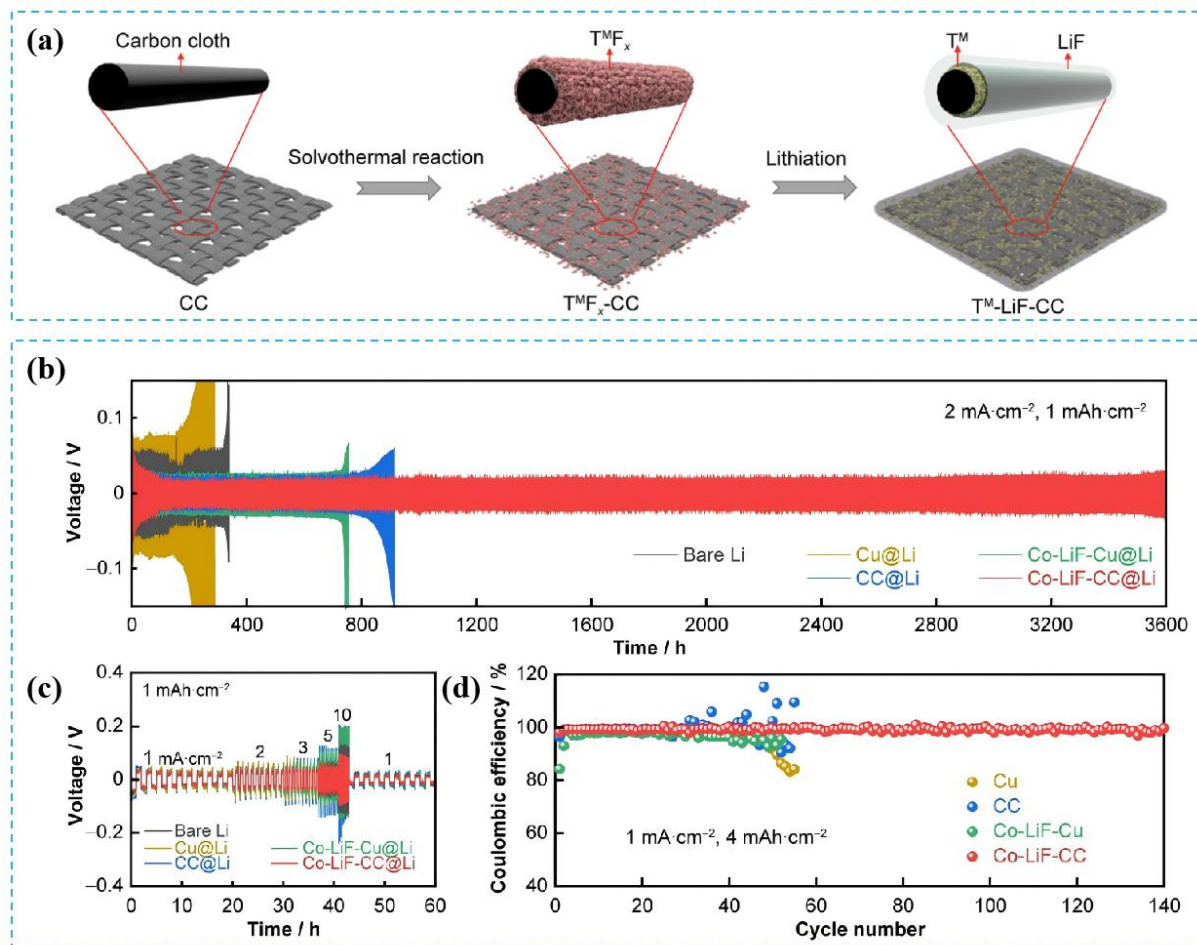
锂金属负极沉积形貌的早期演化与界面电荷分布密切相关。在常规金属集流体表面, 缺陷、晶界、粗糙突起及化学不均匀位点易诱发局部电场增强和电子富集, 使 Li^+ 优先在这些区域接受电子并发生还原沉积。随着局部沉积突起的形成, 尖端效应进一步放大 Li^+ 与电子的空间耦合不均, 推动枝晶或苔藓状锂持续生长。由此可见, 调控界面电子分布、削弱局部电荷集中, 是实现均匀锂成核和抑制枝晶萌生的重要前提。

自旋极化界面为界面电荷分布调控提供了新的电子结构路径, 在具有铁磁有序或自旋极化特征的界面中, spin-up 与 spin-down 电子态密度呈不对称分布, 使电子参与界面反应的方式不再完全等价。该类自旋分辨电子结构可能改变界面电荷积累方式, 使电子供应由局部富集转向相对均匀分布, 从而降低突起区域的优先生长倾向。同时, 自旋极化电子还可能影响金属/SEI/电解液三相界面处的电容行为和空间电荷层结构, 进而影响 Li^+ 到达界面后的还原

位置、成核密度和沉积形貌。Feng 等通过构建 Co/LiF 修饰碳布集流体作为锂金属电池负极 (图 2a), 铁磁 Co/LiF 异质结构可形成自旋极化界面, 其中 Co 纳米颗粒通过自旋分裂能带储存电子并增强表面电容效应, LiF 则有助于降低 Li^+ 表面扩散能垒^[20]。从电子结构角度看, 该体系的并不是简单增加集流体的电子导电性, 而是利用铁磁 Co 的自旋分裂电子态改变界面电子的储存和释放方式。当 Co 纳米颗粒与 LiF 形成异质界面后, 局部电子重新分布能够改变界面电荷极化状态, 使 Li^+ 还原所需的电子供应更加均匀。与此同时, LiF 相对较低的 Li^+ 表面扩散势垒有利于缓解局部 Li^+ 堆积, 达到“电子供给端—离子传输端”协同调节的效果。电化学结果表明, 在对称电池测试中, Co-LiF-CC@Li 体系分别在 1 和 2 mA cm^{-2} 下实现约 7400 和 3600 h 的长期稳定循环 (图 2b)。在不同电流密度下, 界面电荷调控对锂沉积/溶解行为的影响更加明显 (图 2c)。在 4 mAh cm^{-2} 的 Li 沉积/剥离条件下, Co-LiF-CC 体系平均库仑效率可达到 99.3%, 并稳定循环 140 圈, 相比之下, 裸 Cu 的平均库仑效率仅约 96.6%, 约 40 圈后迅速下降 (图 2d)。表明界面电荷调控与三维结构之间具有明显协同作用。

二者协同实现界面电子与 Li^+ 的再分布, 使电子供给与 Li^+ 迁移过程更加匹配, 从而促进均匀锂沉积并降低枝晶产生概率。自旋极化界面的关键作用并非简

单提高材料导电性, 而是通过调控电子在界面处的储存、分布与释放行为, 实现对锂沉积过程的精细化调控。



(a) TM-LiF-CC 的制备过程示意图; (b) 不同对称电池的长循环性能; (c) 倍率性能; (d) 在 1 mA cm^{-2} 电流密度、 4 mAh cm^{-2} 面容量下, 不同电池的库仑效率对比。

图 2 Co/LiF 修饰碳布集流体负极调控锂金属沉积^[20]

Fig.2. Regulation of Lithium Metal Deposition by a Co/LiF-Modified Carbon Cloth Current Collector Anode

2.2 自旋极化电子与 Li^+ 通量的耦合调控

在锂金属负极中, 自旋极化界面的作用不仅体现在调节电子分布, 还可能通过改变局部电场、界面偶极和空间电荷层结构, 进一步影响 Li^+ 在电极/电解质界面附近的迁移、吸附与还原行为。从沉积动力学角度看, 均匀的 Li^+ 通量有助于提高初始成核密度, 降低单个晶核的局部生长速率, 从而抑制少数沉积位点的快速突出生长。当 Li^+ 能够在更大面积上均匀到达界面并与电子发生匹配耦合时, 锂沉积更倾向于形成致密、平整的形貌, 而非枝晶状或苔藓状结构。

自旋极化材料或磁性异质界面可能通过调节电子供给端和界面电荷分布, 使 Li^+ 扩散速率与还原速率更加协调, 进而减轻浓差极化和局部沉积不均。

此外, Li^+ 去溶剂化过程也是影响锂沉积动力学的重要环节。电解液中的 Li^+ 通常以溶剂化结构存在, 在穿越 SEI 并沉积为金属锂之前, 需要经历溶剂分子重排和部分脱附过程。若自旋极化界面能够调节溶剂分子、电解液阴离子或 Li^+ 在界面处的吸附构型, 则可能降低 Li^+ 的去溶剂化能垒, 并诱导 Li^+ 以更有序的方式接近反应界面。Li 等近期提出的 CoMnFe@CNF 体系进一步将自旋态工程拓展至 Li^+ 溶剂化和去溶剂化过程 (图 3a), 该体系采用 Fe^{3+} 调控尖晶石氧化物中的阳离子构型, 通过改变 Co^{3+} 的自旋状态实现界面溶剂定向捕获, 同时利用 Mn^{3+} 诱导的电子离域促进 Li^+ 去溶剂化和离子传输。 Fe^{3+} 介导的阳离子调控改变 Co^{3+} 位点的自旋构型, 使界面对溶剂分子具有更加定向的捕获能力, Mn^{3+} 诱导的电子离域改变界面电子结构, 为溶剂分子重排和 Li^+

去溶剂化提供有利条件, 优化后的界面离子通道促进 Li^+ 向反应位点迁移。自旋重构后的 Co^{3+} 八面体位点能够显著增强 Li^+ 界面吸附。密度泛函理论计算表明, Li^+ 吸附能由 -0.96 eV 增强至 -3.06 eV , 增幅达到 2.10 eV , 说明自旋态变化并非仅改变材料的磁学性质, 而可能通过改变局部电子结构和 Lewis

酸碱相互作用直接影响 Li^+ 在界面的吸附行为 (图 3b)。对于锂沉积而言, 真正参与还原反应的并非简单的自由 Li^+ , 而是经历溶剂化结构重排和去溶剂化后的 Li^+ , 为理解自旋态调控与 Li^+ 界面动力学之间的关系提供了新的实验思路^[21]。

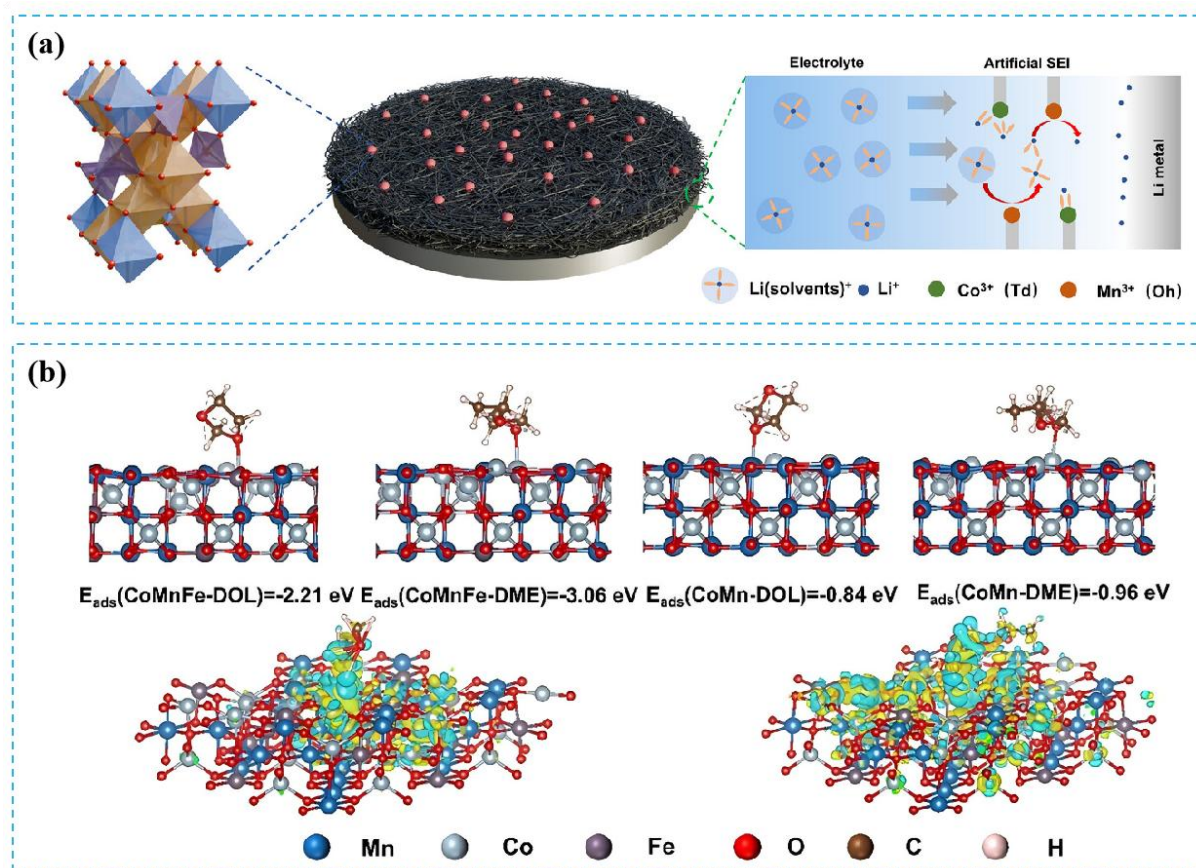


Fig.3. Regulation of Lithium Metal Interfacial Deposition by CoMnFe@CNF

3 结论

电子自旋极化为锂金属负极界面调控提供了区别于传统亲锂改性、三维结构限域及外场传质的新视角。现有研究表明, 自旋态调控可改变界面的自旋分辨电子态密度、局域电子结构及电荷分布, 并进一步影响 Li^+ 吸附、去溶剂化及界面电荷转移过程, 从而调节 Li^+ 与电子的协同运输, 促进均匀成核和致密沉积。同时, 应明确区分 ESP 与其他磁性相关调控机制。磁性宿主通常通过亲锂位点、三维结构限域、局部电流均匀化及磁响应等多重作用改善锂沉积; 外加磁场则主要依赖 Lorentz 力诱导的磁流体动力学效应调节电解液流动和 Li^+ 传质, 缓解界面浓差极化。因此, 磁性、外加磁场与 ESP 虽然

可能表现出类似的枝晶抑制和循环稳定化效果, 但其主导作用路径并不相同。未来应结合自旋分辨态密度、自旋密度、电荷密度差、Bader 电荷以及 Li^+ 吸附、扩散和去溶剂化能垒等定量参数, 进一步建立自旋态与界面动力学之间的直接关联。

目前, ESP 用于锂金属负极调控仍处于由机制探索向实际应用过渡的阶段。现有研究多集中于模型电池或相对温和的测试条件, 其在高容量、贫电解液、低 N/P 比、有限锂库存及全电池中的适用性仍需系统验证。尤其需要关注长期循环过程中自旋态稳定性、界面结构重构以及 SEI 形成与演化对 ESP 作用的影响。未来应加强原位/操作条件下的自旋态表征, 并结合自旋分辨理论计算和多物理场模拟, 建立从原子尺度电子结构到宏观沉积行为的定

量联系；同时通过调控过渡金属组成、配位环境及异质界面，实现自旋态、电子结构和离子传输的协同优化。总体而言，ESP 为锂金属负极提供了一种利用电子自旋自由度调控界面电子结构及离子—电子耦合传输的新策略。随着自旋态表征、理论计算及原位界面分析技术的发展，有望推动该领域由概念性机制研究走向实际工况验证，为高安全、高能量密度和长寿命锂金属电池的界面设计提供新的理论依据。

参考文献

- [1] KWON H, LEE J H, ROH Y, et al. An electron-deficient carbon current collector for anode-free Li-metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5537.
- [2] HAO Z, LU Y, YANG G, et al. Designing current collectors to stabilize Li metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(8): 2415258.
- [3] XIA H, HU Y, LI Z, et al. Electron Spin Polarization in Rechargeable Batteries: Theoretical Foundation and Practical Applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(3): 2413491.
- [4] 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.
- [5] KIM S C, WANG J, XU R, et al. High-entropy electrolytes for practical lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2023, 8(8): 814-826.
- [6] POKHAREL J, CRESCE A, PANT B, et al. Manipulating the diffusion energy barrier at the lithium metal electrolyte interface for dendrite-free long-life batteries[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 3085.
- [7] SHI Q, LU C, CAO Y, et al. Recent developments in current collectors for lithium metal anodes[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(7): 1298-1311.
- [8] SOUMYANARAYANAN A, REYREN N, FERT A, et al. Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces[J]. *Nature*, 2016, 539(7630): 509-517.
- [9] KANG S, CHENG J, GAO W, et al. Toward safer lithium metal batteries: a review[J]. *Energy Materials*, 2023, 3(5): 1-35.
- [10] LU G, NAI J, LUAN D, et al. Surface engineering toward stable lithium metal anodes[J]. *SCIENCE ADVANCES*.
- [11] YI X, QI G, PAN W, et al. A mechano-integrated gradient electrolyte for long-cycling solid-state lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2026, 17(1): 8277.
- [12] HU Y, LIANG K, LI J, et al. Lithium intercalated FeSe as a high-temperature superconducting ferromagnet[J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 7305.
- [13] ZHANG Y, FRAGGEDAKIS D, GAO T, et al. Lithium-ion intercalation by coupled ion-electron transfer[J]. *Science* 390, 2025, eadq2541.
- [14] PENG Z, DING K, LAI M, et al. Rational electrolyte solvent screening for high-energy lithium metal batteries at low temperatures[J]. *Nature Communications*, 2025, 17(1): 590.
- [15] COLE L A, PERDEW J P. Calculated electron affinities of the elements[J]. *Physical Review A*, 1982, 25(3): 1265-1271.
- [16] OLIVER G L, PERDEW J P. Spin-density gradient expansion for the kinetic energy[J]. *Physical Review A*, 1979, 20(2): 397-403.
- [17] ZHOU S, MENG X, FU C, et al. Lithiophilic Magnetic Host Facilitates Target - Deposited Lithium for Practical Lithium - Metal Batteries[J]. *Small*, 2023, 19(21): 2207764.
- [18] SHEN K, WANG Z, BI X, et al. Magnetic Field-Suppressed Lithium Dendrite Growth for Stable Lithium - Metal Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(20): 1900260.
- [19] CHEN Y, DOU X, WANG K, et al. Magnetically enhancing diffusion for dendrite-free and long-term stable lithium metal anodes[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7(5): 965-974.
- [20] FENG M, ZHOU S, ZHANG Y, et al. Charge regulation by ferromagnetic metal/LiF spin - polarized interface for high - performance Li metal anodes[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(3): 995-1005.
- [21] LI B, ZHANG Z, SHEN Y, et al. Designing a Multifunctional Lithium Metal Interface with “Solvent Capture-Desolvation Promotion-Ion Guidance” via Spin State Engineering of Spinel Oxides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(23): e23487.

Investigation of Electron Spin Polarization-Regulated Lithium Metal Deposition Behavior and Its Interfacial Mechanisms

Liu Guoping¹, Meng Yuxuan¹, Wang Yaowei², Wang Zeyang², Zhang Zhijia^{2,3*}

1. School of Electronics and Information Engineering, Tiangong University, Tianjin ; 2. School of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin ; 3. Metal Materials Laboratory, Jiangsu Fuyuan Mustard New Materials Research Institute, Xuzhou Jiangsu

Abstract : Lithium metal anodes, featuring an ultrahigh theoretical specific capacity and a low electrochemical potential, are widely regarded as promising candidates for next-generation high-energy-density batteries. However, their practical implementation remains hindered by interfacial instability, dendritic lithium growth, and limited reversibility of lithium plating/stripping. ESP provides an emerging electronic-structure perspective for understanding interfacial electron transfer and regulating interfacial reactions during lithium deposition. This review focuses on magnetism-related strategies, including spin-polarized interfaces, magnetic hosts, and external magnetic fields, and systematically delineates the mechanistic distinctions among ESP regulation, magnetic-response effects, and magnetohydrodynamic effects. In particular, the potential roles of spin-resolved electronic structures in interfacial charge redistribution, Li^+ /electron coupling, and uniform lithium deposition are summarized, with the aim of providing theoretical guidance for the rational design of highly stable lithium metal anodes.

Keywords: Lithium metal batteries; Anode current collectors; Interfacial regulation; Electron spin polarization