

[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202008089

www.whxb.pku.edu.cn

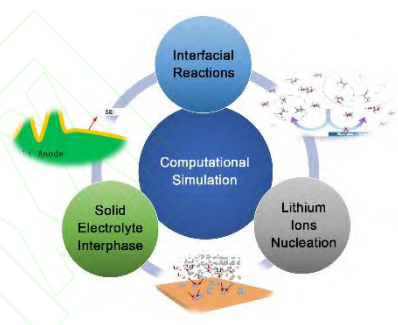
Application of Computational Simulation on the Study of Lithium Metal Anodes

Guangbin Hua¹, Yanchen Fan², Qianfan Zhang^{1,*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China.

² School of Microelectronics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong Province, China.

Abstract: Lithium-metal anode batteries have the potential to serve as next-generation, high energy density batteries with high specific capacity and low electrode potential. However, due to the high reactivity of lithium, complex interfacial reactions and uncontrollable dendrite growth obstruct their application. These lithium-metal anode interfacial reactions are often accompanied by the organic electrolyte spontaneously decomposing and combustible gas subsequently escaping, which is a safety concern. It also affects the form of the solid electrolyte interphase (SEI), which is important for stabilizing the interface between the Li-metal anode and electrolyte. Uncontrollable Li dendrite growth could penetrate the separator or electrolyte, creating the risk of a short circuit. Therefore, it is necessary to optimize the lithium nucleation and deposition processes. Solid state electrolytes (SSEs) have also attracted attention for improving the energy density and safety of Li-ion batteries; however, problems such as poor ionic conductivity still exist. Computational simulations, such as molecular dynamics (MD) simulations and first-principles calculations based on density function theory (DFT), can help elucidate reaction mechanisms, explore electrode materials, and optimize battery design. In this review, we summarize the theoretical perspective gained from computational simulation studies of lithium-metal anodes. This review is organized into four sections: interfacial reactions, SEIs, lithium nucleation, and SSEs. We first explore organic-electrolyte interfacial reaction mechanisms that were revealed through MD simulations and how electrolyte additives, electrolyte concentration, operating temperature affect them. For SEI, DFT can provide an in-depth understanding of the surface chemical reaction, surface morphology, electrochemical properties, and kinetic characteristics of SEI. We review the developments in SEI transmission mechanisms and SEI materials' properties alteration by lithium metal. We further explore artificial SEI design requirements and compare the performances of artificial SEIs, including double-layer, fluorine-, and sulfur-SEIs. Lithium dendrite growth as a result of lithium nucleation and deposition is then discussed, focusing on computational studies that evaluated how doped graphene, 3D carbon fibers, porous metals, and other matrix materials regulated these processes and inhibited dendrite growth. Computational simulations evaluating transport phenomena and interface reactions between SSEs and lithium-metal anodes are then explored, followed by ideas for further design optimization. Finally, potential research directions and perspectives in this field are proposed and discussed.



Key Words: Lithium metal anode; Computational simulation; Interfacial reaction; Solid electrolyte interface; Lithium nucleation

Received: August 31, 2020; Revised: October 6, 2020; Accepted: October 7, 2020

*Corresponding author. Email: qianfan@buaa.edu.cn.

The project was supported by the Beijing Natural Science Foundation, China (2192029).

北京市自然科学基金(2192029)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

计算模拟在锂金属负极研究中的应用

华广斌¹, 樊晏辰², 张千帆^{1,*}

¹ 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191

² 南方科技大学微电子学院, 广东 深圳 518055

摘要: 锂金属以其高比容量和低电极电势, 在高能量密度电池领域具有极大潜力, 然而界面反应复杂、枝晶生长难以抑制等问题, 导致电池易燃易爆、容易击穿短路, 极大地限制了锂电池的应用。计算模拟有助于科研工作者认识反应机理、预测筛选电极材料以及优化电池设计, 与实验相辅相成。本文对近年计算模拟在锂金属电极中的应用进行综述, 重点在于利用分子动力学、第一性原理计算等计算方法, 研究界面反应、固体电解质膜以及锂形核。此外, 新开发的固态电解质很好地解决了传统锂电池易燃易爆等问题, 提高了能量密度, 但也存在界面阻力大、传导性能差以及枝晶生长等问题, 对此, 我们就计算模拟在固态电解质锂电池中锂负极的应用进行综述。最后, 我们论述了该领域潜在研究方向。

关键词: 锂金属负极; 计算模拟; 界面反应; 固体电解质膜; 锂离子成核

中图分类号: O646

1 引言

锂离子电池凭借自身容量大, 工作电压高, 以及循环寿命长等优点, 成为最常用的电化学储能设备之一。便携式电子产品和电动汽车市场的繁荣, 为锂离子电池提供更多的商业需求。与此同时, 高能量密度、安全可靠等要求日益凸显。在过去二十年, 传统锂离子电池的石墨负极已经接近其理论容量($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 并且首次充放电时容量损失很大且不可逆。石墨负极已难以满足新时期下的应用需求, 而锂金属负极在该方面具有极大优势: 低电化学势(-3.04 V , 相对于标准氢电极)、低密度($0.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和十倍于石墨的理论比容量($3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 从众多材料中脱颖而出, 以锂金属作为负极的锂金属电池 (lithium metal batteries, LMBs) 引起许多科研工作者的关注。然而, 锂金属电极的应用一直面临诸多挑战, 例如, 充放电循环中体积膨胀, 锂金属与电解液之间界面反应复杂, 电沉积过程中负极表面枝状晶体生长难以控制, 甚至存在“死锂”(图1a)¹⁻⁴等。这些都严重影响了锂金属负极的安全稳定和高效。目前, 科研工作者已提出许多方法解决上述问题: 调控固体电解质膜(solid electrolyte interphase, SEI)的成分和结构⁵⁻⁹、改进电解质的性质¹⁰⁻¹⁴、构建三维

亲锂框架^{5,15-19}等等(图1b)。但是, 由于锂金属负极的相关反应机理尚不完全清楚, 如与电解液的相互作用、锂的沉积等, 许多关键问题无法从根本上解决。

计算模拟, 特别是密度泛函方法、分子动力学方法, 可以预测材料性能、模拟反应过程, 成为筛选材料、揭示反应机理的有效工具之一。近年来, 理论计算的应用愈加成熟, 针对计算模拟的专业软件在化学、材料、医学等领域的应用愈加广泛。许多工作将理论计算和实验相结合, 取得很好的结果。

将理论计算应用于锂金属负极的研究, 有助于从根本上认识并解决上述关键问题。具体而言, 研究的目标主要为: (1) 锂金属与电解液的界面反应; (2) SEI和保护层的性能; (3) 锂离子在电极表面的成核沉积²⁰。本文以此对近年计算模拟在锂金属负极中的应用进行综述。

2 计算方法

Shi等²¹指出, 基于理论算法、建模仿真以及计算机技术的进步, 锂离子电池领域中材料、电池、设备和电池组正通过大型数据共享逐步结合, 这将带来广泛而深远的变革, 加速整个产业链的发展。在此背景下, 多尺度建模仿真显得尤为重要, 有必要明确各尺度下主要的计算建模方法。原子尺度模拟上, 一般涉及三种计算方法: 第一性原理计算, 分子动力学方法和蒙特卡洛方法; 在中尺度上, 可以使用相场模拟的方法, 该方法可以实现从原子尺度到连续体尺度的更大范围建模; 对于宏观尺度, 通常研究电池系统中的应力应变及热行



张千帆, 1983 年生。博士毕业于中国科学院物理研究所。现工作于北京航空航天大学。主要研究方向为新能源材料的计算模拟及理论设计。

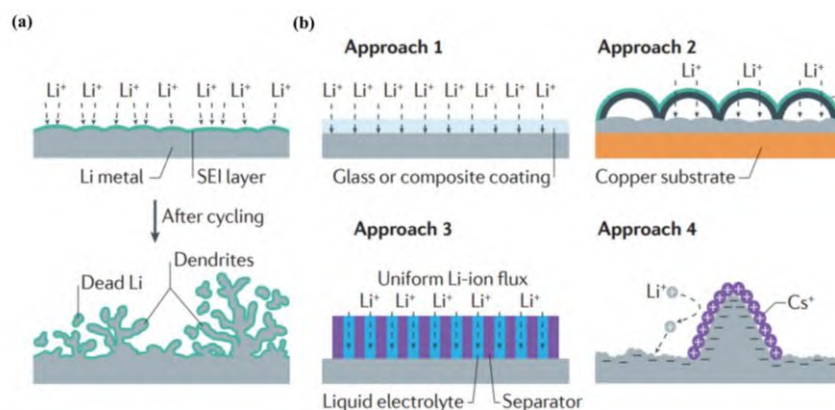


图 1 (a) 锂负极失效机制; (b) 抑制锂枝晶生长并改善界面稳定的方法: 使用玻璃或复合材料作为表面涂层, 使用碳或石墨烯薄层作为表面涂层, 锂离子传输均匀化, 使用 Cs^+ 作为电解液添加剂, 整合 3D 组件或使用锂金属粉末¹

Fig. 1 (a) Failure mechanism of Li-metal anodes; (b) approaches to minimize Li-dendrite growth and improve the interfacial stability: surface coating with glass or composite, surface coating with thin carbon or graphene layers, uniform Li-ion flux, adding Cs^+ to the electrolyte, incorporating 3D patterns or using Li-metal powder¹.

Adapted from Springer Nature publisher.

为等, 因此该尺度下主要使用连续介质理论, 有限元方法和有限差分方法²¹。明确不同尺度的特点、理论基础和计算方法, 对针对性地选择方法进行锂电池计算模拟有指导意义。本篇综述主要在原子层次讨论计算模拟在锂金属负极中的应用, 第一性原理计算和分子动力学方法是主要使用的计算方法。

基于密度泛函理论(Density function theory, DFT)的第一性原理计算可以精确计算固体系统的电子基态, 因此在LMBs的计算模拟中应用广泛²²。1965年, Kohn和Sham²³在Thomas²⁴、Fermi等前人的研究基础上, 提出了著名的Kohn-Sham方程, 揭示了基态能量和电子密度间的确切关系。通过自洽求解Kohn-Sham方程, 可以获得材料的总能量、稳定结构和能带等基础信息。特别地, 对于LMBs, 通过计算材料缺陷的形成和迁移能量, 能够预测相的稳定性; 通过对相关化合物的生成焓进行计算, 能够预测热力学上的稳定性; 通过对不同晶格参数的能量变化和加载力进行计算, 可以获得材料的机械性能^{22,25}。此外, 还可以根据锂不同状态的能量差异对电压进行预测²⁶。

建立Kohn-Sham方程需要一些近似处理和定理支撑。首先, 对于多粒子体系, 在不考虑其他外场作用的前提下, 定态薛定谔方程中哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N + \hat{H}_{eN} \quad (1)$$

其中, \hat{H}_e 和 \hat{H}_N 分别对应电子和原子核的能量(包括动能 \hat{T} 、相互作用能 \hat{V}), \hat{H}_{eN} 对应电子与原子核间相互作用能, 具体表示为

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}_N(\mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) \quad (2)$$

$$\hat{H}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

根据Born-Oppenheimer近似²⁸, 将原子核的运动和核外电子的运动分开考虑: 研究电子运动时原子核处于其瞬时位置上; 研究原子核运动时不考虑电子在空间的具体分布。因此, 对于电子, 有

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3)$$

其中, 表示原子核间排斥能的 $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$ 近似为常数。由于式(3)对于多电子体系过于复杂, 无法利用该式直接求解定态薛定谔方程。Hohenberg和Kohn利用粒子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 作为基本变量, 来表述体系的各种性质, 并给出Hohenberg-Kohn定理²³: 不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的唯一泛函; 对给定的哈密顿量, 能量泛函 $E_0[\rho]$ 对正确的粒子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 取极小值, 并等于基态能量。其中, $\rho(\mathbf{r})$ 满足:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (4)$$

由此, 体系的能量可写作

$$E[\rho] = \Psi^* (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}) \Psi \quad (5)$$

其中, 假定所有电子都具有相同的局域势 $v(\mathbf{r})$ (包括电子之间的关联、原子核势场、外场等), 使用 \hat{V}_{ext} 表示外势对电子的作用, 有

$$V_{ext} = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (6)$$

使用无相互作用电子系统的相关量替代上述系统, 并用 N 个单电子波函数 $\phi_i(\mathbf{r})$ 组成密度函数 $\rho(\mathbf{r})$, 即

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7)$$

故电子动能

$$T_e = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

电子间相互作用

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (9)$$

用交互关联项 V_{xc} 表示其余相互作用及替代过程中损失的复杂性。由变分法, 得著名的Kohn-Sham方程²³

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (10)$$

其中

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (11)$$

求解Kohn-Sham方程的难度主要在于, 其中含有交换关联势能 V_{xc} , 目前尚不知道确切形式, 但已有许多有效近似方法。例如, 局部密度近似(LDA)假设 V_{xc} 只与局域密度有关而与整个体系密度无关, 通过求解均匀电子气来构造 V_{xc} 的解析形式。因此LDA一般适用于电子密度变化比较平缓的体系, 能够有效处理金属, 但对多数氧化物和盐存在较大偏差。Perdew²⁸ 提出了广义梯度近似(GGA), 在 V_{xc} 中引入电子密度梯度, 以此来改善误差。每个小范围的 V_{xc} 不仅仅依赖于其自身的局域电子密度, 同时也受到周围电子密度的影响。这使得近似更符合真实情况。GGA目前已衍生出多种形式, 例如PW86²⁹、PW91³⁰。当系统中含有过渡元素或稀土元素时, 系统的 d, f 轨道电子会趋于局部化, 电子间的相互作用会使传统方法产生较大偏差, 此时DFT+U方法更为有效, 其中U是库伦作用参数, 一般通过带隙等实验数据拟合得到。当LMBs中含有过渡元素或稀土元素时, 可以尝试使用该方法³¹。改善LDA、GGA两种近似的另一种方式为考虑杂化泛函, 将GGA的交换能 E_X^{GGA} 与非局域的Hartree-Fock型交换能 E_X^{HF} 以一定比例 α 混合, 和GGA的关联能 E_X^{GGA} , 共同构成交换关联能 E_{xc} , 如下所示

$$E_{xc} = \alpha E_X^{HF} + (1-\alpha) E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (12)$$

进一步将 E_X^{HF} 限制在短程内, 即为HSE型杂化泛函³², 在计算带隙方面更加准确, 被广泛使用。但杂化泛函在处理性质相差较大的异质结构上并不理想, GW近似可以解决这一问题。实际中, GW近似在DFT计算后作为微扰执行, 由此得到的能带计算结果与实际相符得很好。

以上为DFT的主要理论和方法, 在实际应用中, 许多计算程序已被封装, 方便调用, 例如VASP

(Vienna Ab-initio Simulation Package)是目前进行DFT计算较为完备、最流行的商用软件之一, 用户只需向其中输入研究对象、计算方法和待计算性质等命令即可进行计算。但合理应用的关键在于正确设置参数、选择合适的求解方法。例如, Shi等³³将DFT与应力辅助扩散方程相结合, 对几种集电器和相关合金中的锂扩散机理进行研究。其中根据金属材料(铜、银、锌等)特点、研究目标(体积变化、锂传输路径等), 使用GGA近似方法, 并确定收敛判据、 k 点设置等相关参数。

分子动力学(molecular dynamics, MD)方法重点在于对短时间内微观动力学行为的模拟, 是研究复杂系统的统计性质和扩散行为的有效工具之一。MD方法根据系统自身的动力学规律, 模拟粒子间的相互作用和运动状态, 对于多数材料来说, 可以将电子运动与原子核运动分开考虑, 前者使用量子力学方法处理, 后者使用经典力学的方法处理; 最后根据统计物理学规律, 建立粒子的位置和运动状态等微观量和温度、比热容等宏观量的关系。因此, MD方法在处理粒子扩散行为中的路径、能垒等关键问题方面十分有效。具体地, 可以利用MD模拟研究LMBs中锂的扩散、电极与电解质的界面反应等现象³⁴⁻³⁶。该方面相关工作在后文详细综述。除MD以外, 微动弹性带(nudged elastic band, NEB)理论也常用于计算模拟, 用于研究锂的扩散行为³⁷。同MD相比, NEB可以更为有效地模拟高活化能的反应³⁸, 但不能处理复杂的、含有太多粒子的系统。

过渡态理论和MD方法易获得分子间反应过程和分子扩散路径、能垒等动力学信息, 但结果的准确性很大程度受选用的势函数影响。对于复杂的锂化界面, 势函数的确定更为繁琐, 可直接使用的结论较少。此外, 需要对适用于研究体系的模拟步长进行测定。这些都限制了过渡态理论和分子动力学方法的应用范围和效率。

这里以Xiong等³⁹对Cu(111)表面性质和锂离子迁移进行计算模拟为例, 说明DFT和MD应用中的相关细节。该工作以VASP为计算工具, 首先使用VASP计算块状Cu的结构参数, 将结果和文献相比较, 验证计算方法的可靠性和可移植性。根据体系特点, 所有计算均基于PW91-GGA进行, 并设定截断能(即考虑波函数展开结果的有限项数)、 k 点选取方式和收敛判据等计算参数。在研究扩散之前, Cu的表面能和功函数等特征进行计算, 并判断收敛性, 进一步保证计算的有效性; 之后移除部分铜原子, 模拟空位的状态。在此基础上, 利用MD

方法对锂离子运动进行动态模拟,以准确获取扩散能垒,最后根据模拟结果进一步研究扩散行为,如最佳路径等。该工作在计算模拟的应用中具有代表性。

与材料基因工程关系密切的高通量计算方法是材料计算模拟的全新模式,可以在大范围内筛选样品,降低实验成本,缩短材料研发周期。其关键在于通过预先计算一系列样本,提取其中的属性或与属性相关的信息⁴⁰。通过将高通量计算与机器学习结合,可以减少不必要的计算,进一步提高筛选效率⁴¹。Correa-Baena等⁴²提出了未来材料研究方法的愿景:首先,自动化实验对候选材料进行高效测试;接着,高性能计算通过预测推断材料相关属性,根据有潜在价值的材料确定实验范围;最后,机器学习将两者结合,用实验结果自动完善理论并帮助确定下一个实验。目前,已有许多科研工作者向这一方向迈进。例如,Severson等⁴³应用机器学习工具针对电池的循环寿命进行预测和分类。该工作证明了将实验数据获取和数据驱动建模结合以预测复杂系统行为的可行性。在利用机器学习方法研究并预测优良固态电解质方面取得较多进展,将在本文的固态电解质部分进行综述。

随着理论的发展,计算模拟的方法在LMBs的机理研究、优化设计等方面应用日益广泛,例如利用MD方法揭示电解质与电极的界面反应机理⁴⁴⁻⁴⁶、通过第一性原理计算指导设计稳定高效的锂电极保护层⁴⁷⁻⁵⁴等等。在这些研究工作中,计算模拟与实验观测相辅相成,共同推进LMBs领域的研究。一方面,计算模拟有助于揭示现有观测技术难以表征的微观机理,以及模拟难以实际操作的特殊实验,而且通过计算模拟的预测和筛选,可以大大减少研究的时间和费用;另一方面,实验为计算模拟得到的结论进行论证,并且实验取得的结果有助于建立新的模型、开发新的方法。未来,计算模拟在该领域将会有更为广泛的应用。

3 复杂的界面反应

由于锂金属的高反应活性,常规有机电解液会在锂金属电极上自发分解,同时伴有各种可燃气体(如烷烃、烯烃、一氧化碳等)生成逸出,导致电池容量下降,并存在安全隐患。认识电解液和锂金属电极间的界面反应,对于设计有效的SEI、构建稳定的锂电极至关重要⁵⁵。分子动力学(MD)方法可用于模拟特定反应过程、研究其界面特性,是处理这类问题的强大工具之一。

为建立稳定的界面,应首先认识电解液溶剂

和锂金属电极间的界面反应机理。目前,被广泛应用于LMBs电解液的主要为酯类溶剂和醚类溶剂两大类,此外还有一些新开发出、不易燃的特殊溶剂⁵⁶。

酯类溶剂,例如环状的碳酸丙烯酯(PC)和碳酸乙烯酯(EC)以及链状的碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)等,由于其最高非空分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能量较低,对正极有很好的氧化稳定性,在LMBs中应用广泛⁵⁶。1,3-二氧戊环(DOL)和1,2-二甲氧基乙烷(DME)是两种常用的醚类电解质。Chen等⁴⁴根据DOL/DME工作时的分解现象,提出并验证DOL/DME先吸附锂然后分解的反应机理,并且发现DOL因分解势垒更低,更容易分解为乙烯。此外,实验观察到,当DME与DOL比例增加时,锂硫电池的放电平稳期和电容量均有提升。Camacho-Forero等⁴⁵研究了DME溶剂在富电子环境下的分解机理,对最相关的分解反应进行热力学和动力学研究。利用MD方法发现,DME暴露在锂原子环境中,与盐碎片反应时,热力学上更易分解。目前已被证实,高浓度的DME有利于锂电极的稳定⁴⁶。根据MD方法,在高浓度电解液中,大多数阴离子以配位形式存在,而所有的锂离子都以溶剂化形式存在。这些工作有助于深入认识酯类溶剂在界面反应中表现出的性质。

醚类电解液溶剂电导率高但高压(4 V)下易分解,酯类电解液溶剂稳定性相对更好但电导率相对较低,需要将两者的优势相结合,设计高电导率、高稳定性的溶剂。之前的研究工作主要通过将多种化合物直接混合,但结果并不理想⁵⁷。为此,Amanchukwu等⁵⁸合成出由醚段和氟段组成、兼具高电导率和高稳定性的氟化醚类电解液溶剂(图2a, b)。通过设计醚段、氟段的长度和构型并将两者用共价键链接,以此研究新型溶剂的分子结构与电导率、稳定性的关系。该类电解质实现了在高达5.6 V的氧化稳定性下, $2.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 °C)的高电导率。MD方法进一步揭示电解液中相关反应的细节,如离子的溶剂化环境等。根据锂离子在不同电解液中的径向分布函数(RDF) (图2c-f)可以发现四甘醇二甲醚和氟化醚中醚键与锂离子容易相结合,证实了前期提出的氟化醚中醚键与锂离子配位并促进其传输的假设。此外,由于氟的强烈吸电子效应,醚键中氧的电子浓度被降低,不易被氧化,从而在整体上提高了该溶剂的氧化稳定性,这一点已在实验上得到证实。该工作具有创新性,为设计新型电解液溶剂提供了新的思路。

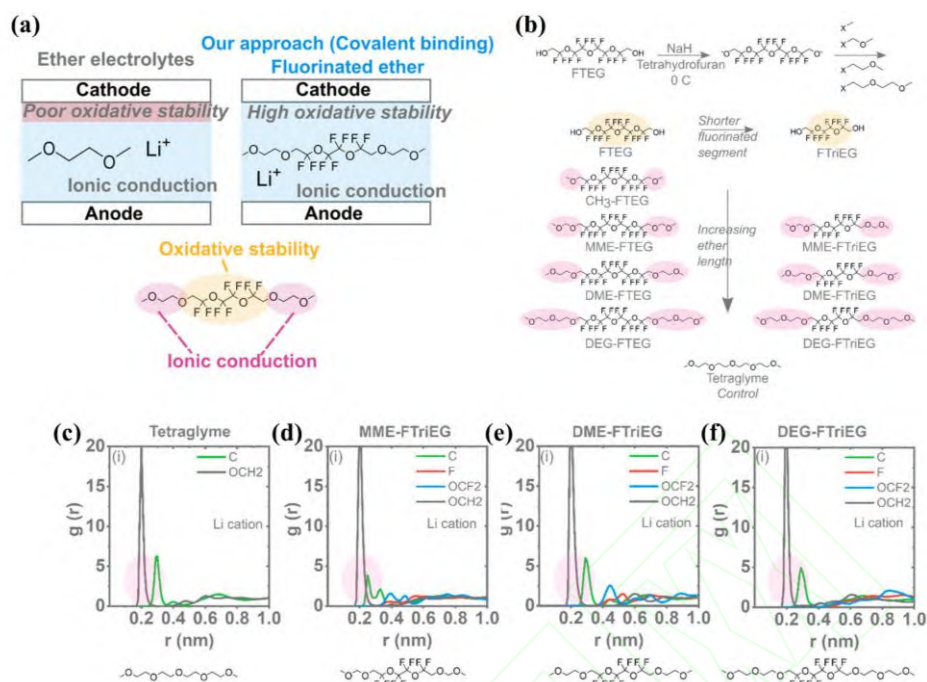


图2 新型溶剂氟化醚的(a)设计思路; (b)合成方法; 不同电解质中 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiFSI 的径向分布函数(RDF):

(c)四甘醇二甲醚、(d) MME-FTriEG、(e) DME-FTriEG 和(f) DEG-FTriEG⁵⁸

Fig. 2 (a) Design idea and (b) Synthesis method of new solvent fluorinated ether. Radial distribution function (RDF) of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiFSI in different electrolytes: (c) tetraglyme, (d) MME-FTriEG, (e) DME-FTriEG and (f) DEG-FTriEG⁵⁸.

Adapted with permission from Ref. 58, copyright 2020, American Chemical Society.

电解质添加剂在界面反应和SEI的形成中起着重要作用。Camacho-Forero等⁵⁹⁻⁶²首先研究了在碳酸亚乙烯酯(VC)等添加剂存在下锂电极与电解质的界面反应,该方法在稳定界面上取得一定成功,实验中VC在锂金属表面聚集形成稳定坚固的保护膜,其作用在后续得到进一步研究和验证。例如,乙腈(AN)由于具有很好的负极稳定性和离子电导率,常被用作电解液,但即便是在高浓度的情况下,仍对锂金属电极不稳定⁶³;为此Peng等⁶³向高浓度AN电解液中加入添加剂VC,利用MD方法进行研究。计算模拟证明了电解液中的锂盐与AN形成紧密配合的溶剂化结构,在初始充放电过程中与锂金属电极发生界面反应,形成致密稳定的聚碳酸酯类SEI,大大抑制了锂的消耗。实验中电池在 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下实现高达99.2%的库伦效率,由此设计的Li||NMC622也具有很好的循环性能。

氟元素的引入可以改善锂金属电极的工作性能。尽管氟的电负性会降低电解液溶质的最低空分子轨道(lowest unoccupied molecular orbit, LUMO)能量,使溶质的还原稳定性降低,但是,氟可以以LiF的形式参与形成SEI,而实验表明, LiF对SEI的稳定性、电池的循环性能等有着复杂的影响⁵⁶。氟

代碳酸乙烯酯(FEC)已被证实在形成富含LiF的SEI、稳定锂电极方面表现出色。Zhang等¹⁰对富含LiF表层的形成过程进行动力学研究(图3a-d),发现相比于电解液EC/DEC,添加剂FEC具有更低能量的LUMO,能更好地在锂电极上分解,促进形成致密表层,利于锂的均匀沉积(图3e),从而使锂金属电池在长循环下依然高效稳定工作。

近日, Kim等⁶⁴向富镍正极的电池体系中引入3-(三甲基硅烷基)-2-恶唑烷酮(TMS-ON)添加剂,用以促进LiPF₆ (因其很好的离子电导率和氧化稳定性等优点而作为一种常见的商用电解质⁶⁵)解离,抑制参与配对的LiPF₆水解(产生HF等酸性化合物,影响电池性能)并清除电解液中的HF。实验观测和理论计算得到的结果符合预期。他们进一步研究了结果背后的机理。一方面,利用DFT计算,分析了电解液中TMS-ON对LiPF₆的作用机理。通过计算电解液中各组分与锂离子相互作用的形成能,确定各组分的热力学最稳定构型,发现TMS-ON-Li⁺配合物具有最低的能量(-0.81 eV),最为有利,并进一步利用DFT计算各组分(EC、EMC、DEC、VC、ON和TMS-ON)对PF₅的稳定作用(图4a);另一方面,为了确认PF₅对抑制LiPF₆水解的作用,计算了有无TMS-ON-Li⁺配合物存在时

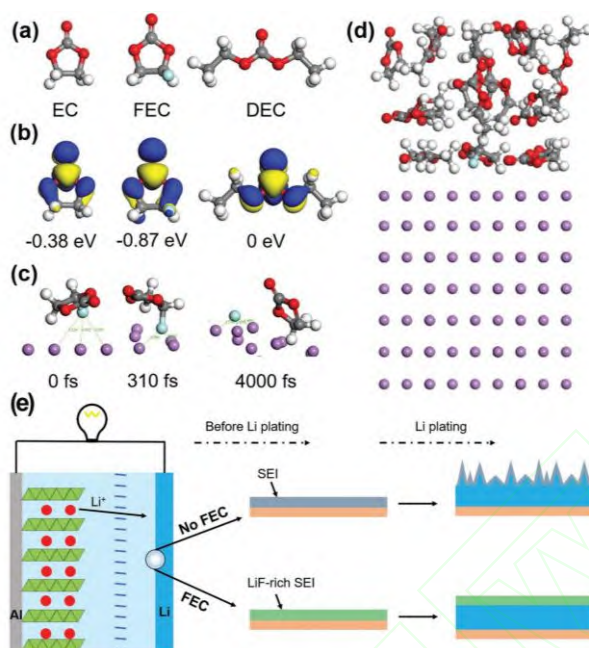


图3 (a) EC, FEC 和 DEC 的分子结构; (b) LUMO 和 EC, FEC 和 DEC 的相对能量; (c) 从头算分子动力学模型; (d) 在锂阳极上分解的 FEC 分子的完整序列; (e) FEC 添加剂对锂金属阳极的影响¹⁰

Fig. 3 (a) Molecular structures of EC, FEC, and DEC; (b) visual LUMO and corresponding relative energy of EC, FEC, and DEC; (c) *ab initio* molecular dynamics model; (d) complete sequence of FEC molecule decomposed on Li anode; (e) schematic illustration of the effect of FEC additives on Li metal anode¹⁰.

Adapted from John Wiley and Sons publisher.

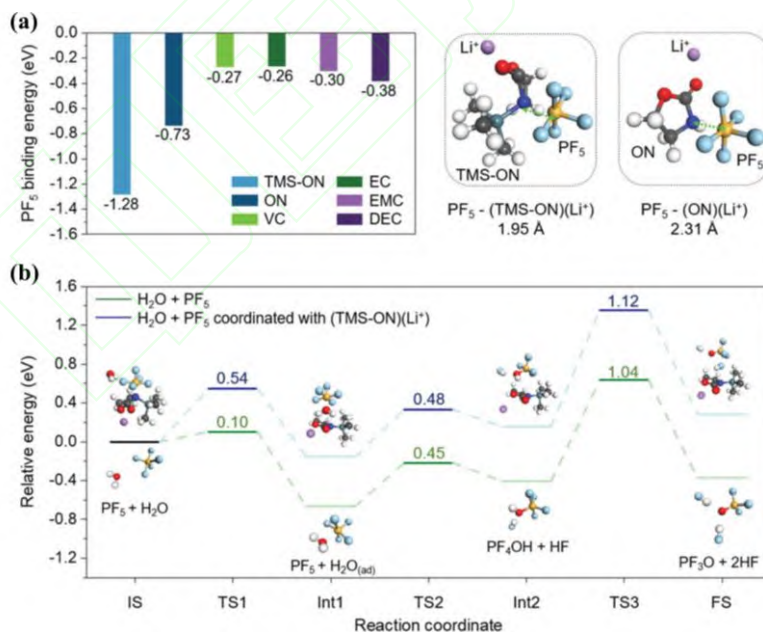


图4 (a) 与 TMS-ON、ON、VC、EC、EMC 和 DEC 同 Li⁺ 配合时, PF₅ 热力学最稳定状态的结合能; (b) PF₅ 水解的反应能量⁶⁴

Fig. 4 (a) Binding energies of the most thermodynamically stable configurations of PF₅ with TMS-ON, ON, VC, EC, EMC, and DEC coordinated with Li⁺; (b) reaction energy diagram for the hydrolysis of PF₅ with and without TMS-ON-Li⁺⁶⁴.

Adapted with permission from Ref. 64, copyright 2020, John Wiley and Sons publisher.

PF₅与H₂O反应的能量变化(图4b), 从热力学上证实了判断。

锂盐的种类和浓度也会影响电解液的分解以及电极表面保护膜的形成。Camacho-Forero等⁶⁶对

Li-DME/LiTFSI和Li-DOL/LiTFSI两种界面反应分别进行研究, 计算模拟的结果表明, LiTFSI能够立即与锂金属电极反应, 迅速分解生成LiF保护膜。同时, 实验没有观察到DME和DOL进行任何分解反应。此外, 电解质自身结构也会受LiTFSI浓度影响⁶⁷: 低浓度时主要为反式结构, 而在高浓度时主要为顺式结构。这种顺-反结构的变化影响了溶剂体系, 进而影响锂金属表面上的界面反应。Zhang等⁶⁸向电解质中引入FEC和硝酸锂(LiNO₃)以调节锂离子溶剂化壳层中的成分以及FEI的溶剂化结构, 从而促进FEI完全分解, 形成稳定均匀、富含LiF和LiN₃O₃的SEI; 并且根据MD方法和第一性原理计算, 验证了溶剂化壳层中的成分和结构。实验中, 由此设计的电池在库伦效率、循环寿命方面表现优异, 循环的稳定性大幅提高。Chen等⁶⁹通过第一性原理计算并结合原位光学显微镜观测, 发现锂离子-溶剂配合物的存在会极大促进电解质分解和气体逸出。研究表明该机制也同样适用于其他离子溶剂系统, 包括锂或钠金属电极与PC、DOL、DME或TEGDME电解质。这些工作加深了人们对LMBs中电解质的认识。

除电解质组成、浓度以外, 电池的工作参数也会影响界面反应的动力学特征。温度一直是影响界面反应的重要因素, 而且对于在偏离室温下工作的锂电池尤为重要。Wang等⁷⁰对高低温锂电池的运行性能进行研究, 发现醚基电解液的锂电池在60 °C下, 平均库伦效率为99.3%, 可实现三百多个稳定循环; 而在20 °C下, 库伦效率在75个循环内急剧下降。电子显微镜观测显示, 在60 °C时SEI出现了特殊的纳米结构, 能够抑制工作过程中的副反应, 保证循环稳定并维持低电化学阻抗。之后, Gao等⁷¹将1,3-苯二磺酰氟自组装单分子膜结合到铜基底上(EAM Cu), 形成多层SEI, 有效密封了锂金属电极表面, 实现-60 °C到45 °C温度范围内锂均匀沉积, 保证电池的电化学稳定。利用MD方法研究低温状态下的界面反应发现, EAM Cu较裸铜反应能变化更小, 从而有效抑制电解液分解。另一方面, 通过定量核磁共振和MD模拟监测各电解质组分的消耗速率, 发现EAM Cu可以降低电解液消耗, 因此提高了锂电池的稳定性。该工作为低温充电电池的发展开辟了一条新的道路。此外, Wang等⁷²报告了LiTFSI/DOL-DME电解液中锂金属负极的表观循环性能, 并通过微电极方法(microelectrode technique)获得相关动力学参数。研究发现合适的动力学参数(如迁移数、电流密度、成核速率和腐蚀速率等)及其良好的匹配度有利

于提高锂金属负极的循环性能。该工作揭示了锂电极在电沉积过程中基本参数和表观循环性能间的关系, 为建立新模型和计算模拟提供了新见解。

为防止锂金属的过量消耗, 锂硫电池中的锂电极还可用聚硫化物作为表层调控界面反应^{73,74}。Camacho-Forero等⁶⁶对电解质中的聚硫化物与锂电极之间的界面反应进行深入研究, 发现线形或环形的Li₂S₈会在表面被完全还原为Li₂S。之后, Liu等⁷⁵从理论上对Li₂S / Li界面进行计算模拟, 阐明了在电池工作过程中由于长链聚硫化物的分解, Li₂S会在锂电极表面形核、生长成膜。同时, 他们发现Li₂S在Li(110)表面更易形成无序夹层, 而在Li(111)表面则更易生长为完美的Li₂S(111)。

4 固体电解质膜

由于锂金属独特的活泼性, 大多数有机溶剂会与之反应, 在初始充电/放电过程中形成可传输离子但不能传输电子的固体电解质膜(solid electrolyte interphase, SEI)⁷⁶。构建稳定的SEI是抑制锂枝晶生长的有效途径之一, 因此了解SEI的形成机理、组成和稳定性十分重要^{74,77,78}。对于实际中遇到的诸多挑战性问题, 理论模拟是人们深入认识机理、寻找解决方案的有效工具。具体地, 可以基于第一性原理计算, 深入认识SEI的表面化学反应、表面形态、电化学性质以及动力学特性等等。

对于SEI, 锂离子的传输机制是最基本的问题之一, 这需要深入了解SEI的结构特点。锂金属负极表面的SEI主要为电解液中有有机物(及添加剂)与活泼的锂金属在初始充放电过程中反应生成, 通常由相对致密的无机层(含Li₂CO₃、LiF等)和相对疏松的有机层(含ROLi等)两部分组成。Shi等⁷⁹为此开发了一种多尺度理论方法: 首先根据相关的实验表征结果建立双层/双机制模型, 进而在中尺度上建立扩散方程, 并结合实验结果⁸⁰加以验证。基于上述方法, 科研工作者进一步研究了锂离子的传输机制和电子的传导特性, 取得重要成果: (1)在一定电压范围(0–4.4 V)内, Li₂CO₃中锂离子的主要扩散方式由电压决定。尽管阴极和阳极的SEI成分相似, 但主要的锂离子扩散载流子却不同: 在0.98 V之下以间隙扩散为主, 而在3.98 V之上以空位扩散为主⁸¹。(2)在双层结构的SEI中, 存在两种不同的锂离子传输机制: 多孔的外层可以传输锂离子和阴离子, 而致密的内层只能传输锂离子⁸²。(3)通过计算电子自锂金属到SEI中各种绝缘组分的电子隧穿势垒, 发现SEI的形成和持续增长都会导致电池循环工作过程中容量的不可逆减少⁸³。这

些工作有助于人们深入认识SEI的形成、结构和性质。之后, Zhou等⁸⁴利用液态二次离子质谱和MD方法计算模拟, 确定了SEI形成过程中的动力学图像。在初始充电过程中, 溶剂分子进行自组装, 并在锂离子和电极表面电势的诱导下, 在电极/电解质界面形成双电层。双电层结构进而影响了最终SEI的结构和性质: 呈负电性的电极表面从内层排斥阴离子, 从而促进形成致密、超薄的无机内层, 也正是该层决定了SEI离子导通、电子绝缘的性质。之后进一步形成了相对疏松的有机外层。此外, 在高浓度、含氟电解液中, 由于双电层中存在阴离子, 无机内层具有高浓度的LiF。该工作深入揭示了SEI的形成机理, 并且该观测方法可以在纳米尺度上实时观测界面层, 为进一步研究锂电池SEI提供了有效的观测手段。

对于一些常见SEI, 它们的基本性质, 如机械强度、锂扩散率和电子结构等⁸⁵, 已被人们掌握, 但当这些材料应用于锂金属表面时, 复杂的界面效应可能会使上述性质发生很大变化。Liu等⁴⁹基于DFT计算, 对锂金属与LiF和Li₂CO₃之间的界面进行研究, 实验结果表明, LiF/Li界面自锂电极到SEI的电子隧穿能垒更高, 而Li₂CO₃/Li界面的机械强度更高。Li₂CO₃和LiF之间的接触促使电荷沿界面累积, 进而产生高浓度的离子载流子, 显著改善锂离子传输效能、减少电子泄漏⁵⁰。

除上述界面效应外, 科研工作者从尺寸效应、电压效应和界面极化等角度深入研究。Pan等⁵¹利用空间电荷效应设计由LiF和Li₂CO₃组成的人工SEI。他们发现, 可以通过减小SEI中Li₂CO₃晶粒的尺寸, 改善离子载流子, 进而将离子电导率提高数个数量级。Leung等⁴⁸研究了电压对双电层的影响, 进而提出通过控制表面偶极子来改善电极钝化的策略。Jand等⁵³研究了在石墨烯上生成的LiF的结构和机理, 发现SEI的原子结构受静电作用控制, 并且可以通过简单的静电模型预测SEI的稳定性。Zhukovskii等⁵²模拟了在二维极性界面上引入多余锂原子的情况, 对界面进行了DFT-LCAO比较计算。该模型也证实了电池在低电位时具有额外的存储容量。此外, Simeone等⁵⁴首次设计出合理的双层SEI。他们的工作基于实验和理论, 有助于在原子水平上认识金-电解质界面反应。

目前, 人工SEI被广泛应用于减弱界面反应、抑制锂枝晶生长以及保护锂电极。一方面, 人工SEI可以通过先进的薄膜制备工艺覆盖或包裹锂金属负极, 避免锂金属与易反应的电解质直接接触, 在减少电解质消耗的同时提高金属电极的化

学稳定性; 另一方面, 人工SEI是锂离子传输的必然途径, 可以对沉积过程加以控制, 促进均匀沉积, 并且可以通过高机械强度抑制枝晶生长, 提高金属电极的物理稳定性。理想的人工SEI应该满足如下要求: (1)对于电解质中的绝大多数成分稳定; (2)能使锂离子快速扩散, 电导性能优秀; (3)具有足够抑制锂枝晶生长的机械强度, 以及足以承受锂金属沉积的刚度。针对上述要求, 有必要进行全面系统的理论研究以筛选出合适的材料用于设计人工SEI。特别地, 由于人工SEI和锂金属接触而导致的邻近效应不能忽视。

之前的研究表明, LiF对SEI层的稳定性、电池的循环性能等有着复杂的影响, 引起人们注意, 但具体机理仍不清楚⁵⁶。Ren等⁸⁶系统研究了卤化锂(LiHa = LiF、LiCl或LiBr)参与构成的SEI的相关性质。利用第一性原理计算, 分别计算模拟了均匀和非均匀两种表面形态的LiHa-SEI的锂沉积过程, 研究了锂的表面吸附、表面扩散以及电荷转移等相关细节。研究发现, 无论LiF-SEI的表面是否均匀, 锂均具有很高的迁移能垒, 表现出很好的稳定性。该工作还在计算上证明由于LiF-SEI上的邻近区域的变化对离子转移能垒影响较小, LiF相比于LiCl或LiBr更适合作为SEI。Zhu等⁸⁷利用第一性原理, 全面地研究了由共价石墨材料(石墨烯和h-BN)和无机盐(LiF、Li₂O、Li₃N和Li₂CO₃)组成的人工双层SEI(BL-SEI), 对关键的界面性质, 如化学稳定性、离子电导率和机械强度, 进行了系统研究(图5a)。在所有考虑的BL-SEI中, 石墨烯/LiF组合在计算上表现出最佳的界面稳定性和电化学性能。同时, 计算模拟发现BL-SEI对锂金属负极的保护作用是各向异性和结构缺陷共同作用的结果(图5b-e)。该工作在原子电子层面揭示了BL-SEI对锂金属负极的保护机制, 为设计合理的人工BL-SEI提供了指导。

第VI主族元素的S也被应用于设计保护层, 参与SEI形成^{66,73-75}。Chen等⁸⁸通过硫单质在锂金属电极表面形成Li₂S保护层, 兼具高离子电导率和均匀性。通过COMSOL仿真模拟发现, 形成的SEI离子电导率越高锂离子沉积越均匀, 越有利于抑制锂枝晶的生成。之后, Liu等⁸⁹通过硫化硒与锂金属的气固反应制得Li₂S/Li₂Se保护层, 由DFT计算证明, Li₂Se较Li₂S的锂离子迁移能垒更低, 从而表现出更好的离子电导率。此外, 在实际实验中, 具有Li₂S/Li₂Se保护层的LiFePO₄、S/C及LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂全电池在电池循环性能上均有提升。

除上述通过控制锂化物设计人工SEI的方式

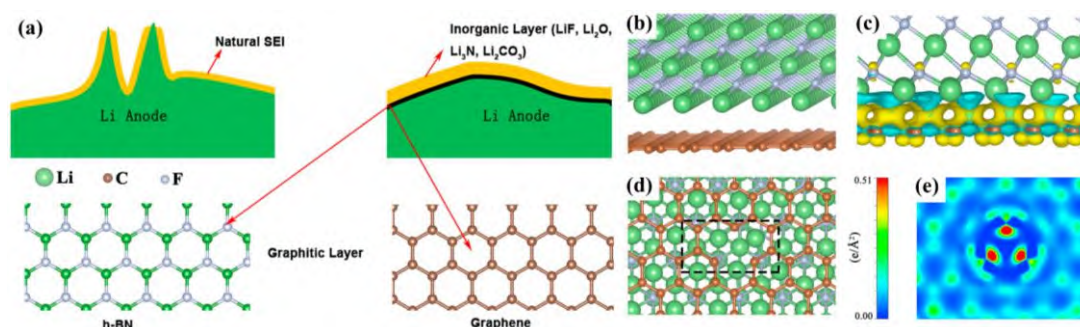


图5 (a) BL-SEIs; (b)石墨烯/LiF<111>的晶体结构; (c)石墨烯/LiF<111>的电子密度分布; (d)具有单个C缺陷的石墨烯/LiF<111>的结构俯视图; (e)石墨烯/LiF<111>中石墨烯表面的电子密度分布⁸⁷

Fig. 5 (a) BL-SEIs; (b) atomic conformations of graphene/LiF<111>; (c) the differential charge density of graphene/LiF<111>; (d) graphene/LiF<111> with single C defect in graphene (top view); (e) plane electron density difference along the graphene surface of graphene(CD)/LiF<111>⁸⁷.

The loss of electrons is indicated in blue and gain of electrons is indicated in yellow. Adapted from Elsevier publisher.

以外,可以增添保护层进一步改进人工SEI的性能,例如前文Zhu等⁸⁷在BL-SEI方面的研究工作。Tian等⁴⁷基于第一性原理计算,研究了多种不同拓扑结构的层状材料(石墨烯、h-BN等)构成的人工SEI。他们发现缺陷类型、晶体结构、环的尺寸以及接触的金属表面都会对人工SEI的诸多性质产生影响,例如空位影响h-BN层电子密度分布(图6a-c),进而影响稳定性、锂离子扩散能力和机械强度等。特别地,引入缺陷可以降低锂离子的传输阻碍,促进锂离子通过SEI扩散,但同时也会大大降低机械强度、刚度以及临界应变和应力(图6d, e)。缺陷的存在会显著削弱h-BN在双轴拉伸的等效载荷下的机械强度,而金属的存在会大大降低锂离子的扩散势垒。进一步的分析证实,人工SEI中的电子和电荷分布会影响扩散势垒。其中,锂离子对SEI电子的捕获能力在扩散势垒中起决定作用。缺陷周围的电荷密度越低,锂离子扩散的阻碍越小。同时,锂金属中的电子可以转移到保护膜上,填入反成键轨道,削弱人工SEI中的共价键,这是金属邻近效应的根本原因。这些研究为锂离子与人工SEI材料之间的相互作用机理提供了原子尺度上的新认识⁴⁷。

对于液态电解质电池,隔膜是其重要组成部分,用于物理分隔正负极,避免两者接触,同时隔膜应允许离子自由传输,并能阻隔电子。隔膜上的表面涂层具有抑制锂枝晶生长的作用,一些具有微纳结构的改性膜因机械性能较好,能够抑制枝晶生长⁹⁰。锂硫电池在实际应用中常存在硫电导率差以及由聚硫化锂的穿梭效应导致容量降低等问题。通过对隔膜改性,可以调控聚硫化物的氧化还原,改善锂硫电池的电化学性能。Hu等⁹¹设计一种

功能性的氨化聚丙烯腈纳米纤维隔板(APANF),利用DFT计算优化模型结构和相关成分的几何构型,实现抑制锂枝晶生长的同时控制硫化物的迁移。一方面,隔板由于氨基的存在可以很好地促进锂离子均匀沉积,并且诱导生成富含Li₃N的SEI,实验中锂的沉积形态呈球形且具有98.8%的库伦效率;另一方面,纤维隔板由于支链的吸附作用,阻挡硫化物的迁移,使硫阴极的容量保持不变。Lv等⁹²通过化学合成了NiCo₂O₄并将其涂覆在聚丙烯隔膜上,形成应用于锂硫电池的新型隔膜。DFT计算模拟表明,NiCo₂O₄的表面具有较低的锂离子扩散能垒,并促进聚硫化物进行一系列氧化还原反应。实验进一步证实该隔膜可以极大地避免Li₂S在锂金属表面上的沉积,从而减少锂金属和电解质的消耗,并显著提高锂硫电池的稳定性。Lei等⁹³通过在聚丙烯隔膜上直接涂覆一层被还原的氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)/木素硫酸钠(sodium lignosulfonate, SL)复合材料涂层,有效抑制带负电的多硫化物传输,而不阻碍锂离子传输。DFT计算模拟和实际实验揭示并证实了其中的相关机制。Moorthy等⁹⁴使用SnS₂改性隔膜以促进聚硫化物中间体的氧化还原反应。DFT计算模拟显示,SnS₂对聚硫化锂表现出很强的亲和力,并促进其快速反应;实验也进一步证实了该电池的良好循环性能。以DFT为主的计算模拟在锂硫电池的隔膜改性中可以很好地研究聚硫化物氧化还原反应和亲和性,这些工作为隔膜改性提供了指导。

5 锂离子成核沉积

镍、锌等金属电池在大电流充电下常常出现枝晶沉积现象,而活泼的锂金属更为显著。目前关

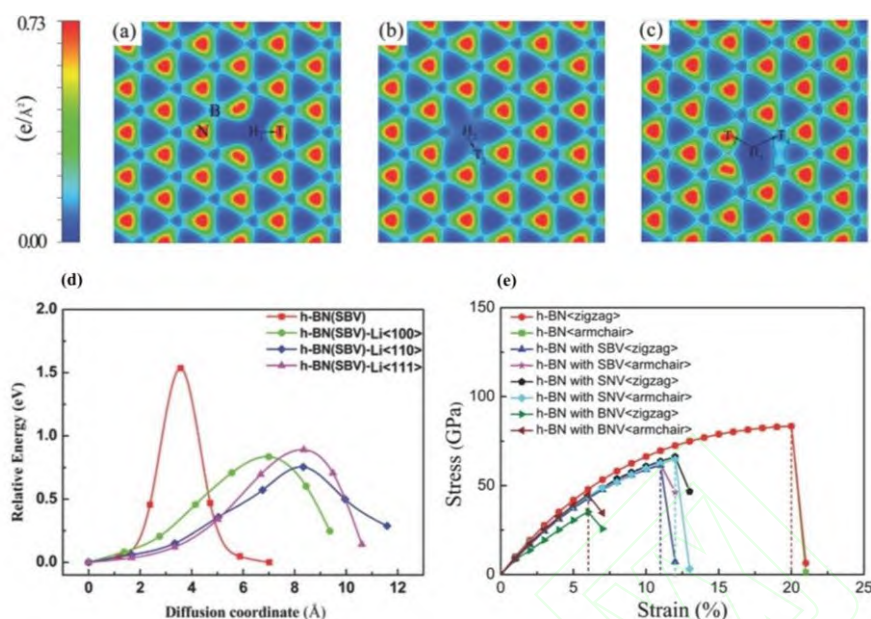


图6 (a)含单个B空位(SBV)的h-BN电子密度分布;(b)含单个N空位(SNV)的h-BN电子密度分布;(c)含双B-N空位(BNV)的h-BN电子密度分布;(d)Li⁺通过有/无锂化的h-BN(SBV)比较;(e)有/无缺陷的h-BN应力-应变关系⁴⁴

Fig. 6 Charge density plots of (a) h-BN with SBV, (b) h-BN with SNV, (c) h-BN with BNV; (d) comparisons on Li⁺ ion diffusion through lithiated and unlithiated materials of h-BN with SBV; (e) the strain–stress relations for h-BN and defective h-BN⁴⁴.

Adapted with permission from Ref. 44, copyright 2017, John Wiley and Sons publisher.

于锂枝晶成核生长的模型主要有电荷诱导模型、离子扩散模型、电沉积异相成核生长模型和相场模型等。

电荷诱导模型由Ding等⁹⁵提出:在锂离子沉积过程中,受尖端效应影响,电荷易在金属电极表面的尖端处聚集,产生局部电场,促进更多的锂沉积,从而形成枝晶。Ding等⁹⁵在此基础上,提出利用阳离子尖端聚集产生的屏蔽作用抑制枝晶生长。根据能斯特方程

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red}}^{\phi} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Ox}}} \quad (13)$$

(其中 E_{Red} 为被添加金属阳离子的还原电势, E_{Red}^{ϕ} 为其标准还原电势, R 为气体常数, T 为溶液温度, z 为转移电子摩尔数, F 为法拉第常数, α_{Red} 和 α_{Ox} 分别为还原态和氧化态的活度)可以通过降低被添加金属阳离子的浓度获得低于Li⁺的还原电势,例如铯离子(Cs⁺)浓度为0.05 mol·L⁻¹时, $E(\text{Cs}^+/\text{Cs}) = -3.103 \text{ V}$,低于浓度1 mol·L⁻¹浓度下的 $E(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04 \text{ V}$ 。因此,当外加电压在两者之间时,被添加金属阳离子吸附在较尖锐的锂核上,促使锂离子均匀沉积。Chazalviel等^{96,97}从电解液中离子扩散的角度触发,建立离子扩散模型:受电场等影响,LMBs两个电极之间的电解质存在一定的阳离子浓度梯度;在达到临界电流密度、耗尽锂电附近

阳离子之前,电流只能持续很短的时间,之后电极表面的电中性被破坏,电荷在局部累积,从而形成枝晶。模型给出了耗尽Li⁺所用时间

$$\tau = \pi D \left[\frac{e(\mu_a + \mu_c)C_0}{2\mu_a J} \right]^2 \quad (14)$$

(其中 D 为扩散系数, μ_a 和 μ_c 分别为阴阳离子迁移数, C_0 为锂离子初始浓度, e 为电荷量, J 为电流密度)以及临界电流密度

$$J^* = \frac{2e(\mu_a + \mu_c)C_0 D}{\mu_a L} \quad (15)$$

(其中 L 为两极板间距),根据这一理论,可以用临界电流密度 J^* 预测枝晶生长。然而在现实中,即便电池通常在比 J^* 小得多的电流中工作,枝晶也可能产生。这就表明,枝晶沉积是多种机制共同作用的结果⁹⁸。Ely等⁹⁹由基本原理建立了负极材料上电沉积异相成核生长模型,研究了成核和生长的条件和不同阶段特征,并提出通过设计电极表面粗糙度和润湿特性,以及控制电沉积电势等方法抑制枝晶生成。Okajima等¹⁰⁰建立了相场模型,对电极反应过程中电极电解质界面的动力学和表面形态进行研究,证实了超电势是影响电沉积速率的因素,并发现电沉积的尖端半径与生长速度的平方根成反比,该结论与凝固过程中的枝晶生长理论一致。这些模型有助于揭示电沉积过程中成核生

长特征,为解决锂电极的枝晶问题提供指导。

离子的扩散行为是研究锂离子沉积形态的重要角度,还需关注锂离子溶剂化结构、相互作用等具体细节。MD方法在处理粒子扩散行为中的路径、能垒等问题方面十分有效,是研究锂离子沉积的有效工具之一。目前已被证实,通过对脉冲电流进行优化,可大大延长LMBs的循环寿命。Qi等¹⁰¹利用分子模拟的方法,对这一过程涉及的机制做详细研究。实验证实,通过选择合适的脉冲电流频率和振幅,可以有效地控制锂离子溶剂化结构,调控锂离子的扩散,从而实现抑制枝晶生长。同时,他们证实锂离子的扩散率受阴阳离子间的相互作用等多方面因素影响,而且这种相互作用有利于提高锂离子的扩散率。此外,他们还发现工作电流的性质会极大影响电池的循环寿命,例如,将电池置于某些特定的脉冲电流波形下工作,可以使其循环寿命增加一倍以上。该研究加深了人们对电池在脉冲电流下工作机理的理解,为进一步研究锂枝晶生长提供了新的视角。此外,Li等¹⁰²提高电流密度(大于 $9\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),利用焦耳热诱导锂在电极表面迁移,平整表面枝晶,取得很好的效果。这也进一步说明枝晶沉积是多种因素复杂作用的结果,需要整体分析。Lin等¹⁰³报道了锂在异质导电表面上的快速腐蚀现象,并对相关机理进行研究,利用Kirkendall效应来解释、描述腐蚀现象,同时实验观察到该机制也倾向于引起枝晶生长。

实际中,为金属电极构建特殊的基体框架是调控锂离子成核的动力学行为、抑制锂枝晶生长的重要方法。DFT有助于揭示其机理,为合理设计金属电极提供方向。

与Li-S和Li-O电池的正极类似,碳材料可以参与组成负金属电极框架,诱导锂成核,其中,石墨烯以其独特的组织结构和导电性能,引起人们注意。但完整的石墨烯材料(PG)对锂的亲合力相对较弱,需要进行修饰、改造。Zhang等¹⁶将氮掺杂石墨烯(NG)作为基体材料进行研究。亲锂的含氮的官能团(如吡啶和吡咯氮)能够诱导锂成核,实现均匀沉积。实验结果表明,使用NG的金属负极,在循环过程中无枝晶产生并且具有较高的库伦效率。Wang等¹⁰⁴向石墨烯中引入硫原子,使PG转变为硫掺杂石墨烯(SG),研究其上的锂成核过程。通过第一性原理模拟发现,SG中掺杂的硫原子可以在大范围内提高基体材料对锂的吸附能力(图7a-c)。对于多个锂原子在SG上的吸附行为,理论上硫原子可以在锂的初始沉积过程中提供有五个成核位点,从而抑制锂的不均匀沉积(图7d-e)。实验验

证了由此设计的锂电极具有极低的超电势(5.5 mV)和很高的面积容量($3\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$)。此外,Zhai等¹⁰⁵合成出金属掺杂石墨烯,将其作为基体材料,以调节锂成核沉积,并利用DFT研究其中机理。引入到NG上的金属原子不仅可以以适中的强度梯度增加金属原子位点周围局部区域的锂吸附能力,而且还可以通过与N和C以特殊的配位形式提高整个材料的结构稳定性。Yi等¹⁰⁶报道了一种通过激光处理石墨烯(LIG),调节锂形核沉积动力学特性的方法。与普通的铜箔相比,LIG材料存在大量的缺陷和杂原子,大大降低了锂的成核势垒;同时,理论计算表明,在锂的异相成核过程中,缺陷是成核中心。使用该材料的锂电池具有极高的库伦效率和稳定性。这一工作凸显了成核动力学在锂电极稳定性中的重要作用。

除二维石墨烯材料以外,碳纤维布也被用作锂金属负极的基体材料,在控制锂均匀沉积方向效果显著¹⁰⁷。Ye等¹⁰⁸向碳纤维布上引入 RuO_2 金属氧化物颗粒,以提高碳纤维布的亲锂能力。DFT计算结果表明,由于碱金属与Ru的反应产物和锂离子间存在较高结合能,可诱导锂离子在碳纤维周围均匀地沉积。Liu等¹⁰⁹、Yue等¹¹⁰分别利用 Co_3O_4 、 ZnO 修饰碳纤维布,并结合理论计算和实验证明其在提高基体亲锂性和促进锂均匀沉积方面的作用。

多孔金属基体材料在机械强度、结构稳定性以及电导率等方面具有先天优势,近年来,在抑制锂金属体积膨胀、枝晶生长方面取得很好的成果¹¹¹⁻¹¹⁶。商用的泡沫镍材料因其比表面积较低和疏锂的特性,难以投入实际应用,Ke等¹¹⁷通过电沉积锂化的方式将亲锂的 AuLi_3 颗粒均匀地覆盖在在泡沫镍骨架上,使基体材料表现出亲锂的特性。由DFT计算发现, AuLi_3 显著降低锂的成核能垒并增强了锂沉积的均匀性,从而有效抑制锂枝晶在泡沫镍空隙内的生长。Lu等¹¹⁸在具有石墨碳氮化合物($\text{g-C}_3\text{H}_4$)涂层的泡沫镍(图8d-e)上实现了锂的均匀成核沉积。DFT计算和实验结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上的三均三嗪单元在空间形成微弱的负电场,对锂离子有很强的捕获能力(图8a-c),大大降低了形核的超电势(图8f); $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的高含氮量使得材料表面存在大量均匀分布的锂成核位点,从而诱导锂的均匀沉积。基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Ni}$ 泡沫的锂金属负极表现出极佳的电化学性能:电池在300次循环后库伦效率仍达98%,寿命长达900 h。

值得注意的是,Fan等¹¹⁹对锂离子在不同过渡金属掺杂铜集流体表面成核机制进行了理论研

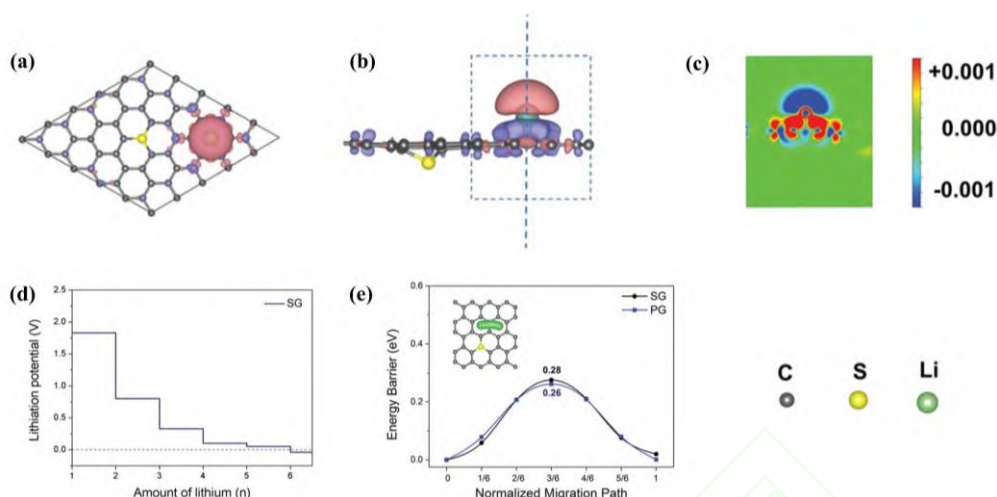


图7 吸附了一个Li原子的SG的电荷密度差的(a)俯视图和(b)侧视图,紫色和粉红色区域代表电荷累积和损失区域;(c)(b)中蓝色虚线处的平面上电荷密度差的截面轮廓,等值面值设置为 $0.001 e \text{ \AA}^{-3}$; (d)锂电势随SG上Li原子的数量而变化;(e)吸附的Li原子沿着SG路径扩散的能量变化,插图显示SG上的Li扩散途径¹⁰⁴

Fig. 7 (a) The top view and (b) the side view of the charge density differences of SG with one Li atom adsorbed, the violet and pink areas represent the charge accumulate and loss regions; (c) cross-section profile of the charge density difference at the plane across the blue dashed line in (b); the isosurface value is set to $0.001 e \text{ \AA}^{-3}$; (d) the lithiation potentials changing with the number of Li adatoms at the SG; (e) the energy variations with the adsorbed Li atom diffusing along the pathway on SG, inset image indicates the Li diffusion pathway on S-doped graphene¹⁰⁴.

Adapted with permission from Ref. 104, copyright 2019, John Wiley and Sons publisher.

究。首先,选择Zn、Ag、Au和Sn作为铜集流体表面的金属掺杂原子,研究金属掺杂铜表面与锂金属离子的相互作用关系;然后,通过第一性原理计算,从热力学性质和动力学性质两个方面探讨了锂离子在这些金属掺杂铜表面上的沉积成核机理。计算模拟结果表明,掺杂不同金属原子会引入吸附能梯度变化的沉积位点,提升锂金属离子的扩散性能和离子电导率。在不同的掺杂金属原子中,锌原子和银原子掺杂的铜表面可以改善锂离子的吸附和扩散性能。锂离子沉积的梯度吸附能和动力学扩散特性都对锂离子的初始成核过程产生影响。在设计锂金属无枝晶结构时应重点考虑这一点,这种掺杂的方法中,不需要使用超高表面积的多孔材料,且简单易行。该从理论角度指导了实验,进行了理论的筛选工作。关于Ag和Zn掺杂铜集流体表面的理论计算结果,均陆续得到相关实验验证¹²⁰。

此外,还可以利用纳米金刚石与锂离子共沉积反应,调节充电过程中锂的沉积行为,进而稳定锂金属电极¹²¹。与常规的铜材料相比,纳米金刚石在锂沉积过程中表现出亲锂的特性,降低了锂均匀生长的扩散势垒,从而为锂|锂对称电池稳定循环创造条件。基于第一性原理的计算方法有助于揭示这一现象背后的机理。纳米金刚石(110)晶面

和Cu(111)晶面因具有最低表面能,被用于模拟锂的吸附和扩散过程(图9a)。由于过程中电子大量迁移,纳米金刚石对锂离子具有高达3.51 eV的结合能(比铜高出1 eV左右)(图9b)。此外,在锂金属及SEI的各种组分(Li_2O 、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiF 等)中,锂离子在纳米金刚石表面具有最低的扩散势垒,这能够诱导锂的快速扩散、均匀沉积,从而避免枝晶的产生(图9c, d)。

利用界面能可以在热力学上抑制枝晶生长,这是电极设计时值得关注的。Liu等¹²²设计了一种Li + 11% (w) Sr合金负极,该合金电极在氟化电解质中可以形成富含 SrF_2 的SEI。DFT计算模拟和实验表征证明,富含 SrF_2 的SEI与锂金属的界面能较大并且机械强度高,能够促进锂金属横向沉积,抑制枝晶生长,维持SEI的稳定性。该工作通过调节锂金属负极组成设计SEI,并利用界面能抑制枝晶生长,为研究提供了新的思路。Liu等¹²⁰通过磁控溅射铜锌合金的方法在铜箔集流体表面引入均匀的原子级锌缺陷。由于锂金属可以首先与锌形成固溶体,这使得锂与集流体间的沉积界面能大幅降低,从而诱导锂金属在其表面均匀沉积。实验证明该锂金属电极性能得到明显改善。该工作为利用界面能抑制枝晶生长,提供了新的视角。Zhang等¹²³利用氧化锌和碳纳米管构建出对锂的亲疏性

具有梯度的保护层。其中, 底层表现亲理性, 与锂金属紧密接触, 促进SEI均匀形成; 顶层表现疏锂

性, 并具有较高的机械性能和多孔结构, 抑制枝晶生长, 促进锂离子扩散。该工作具有创新性。

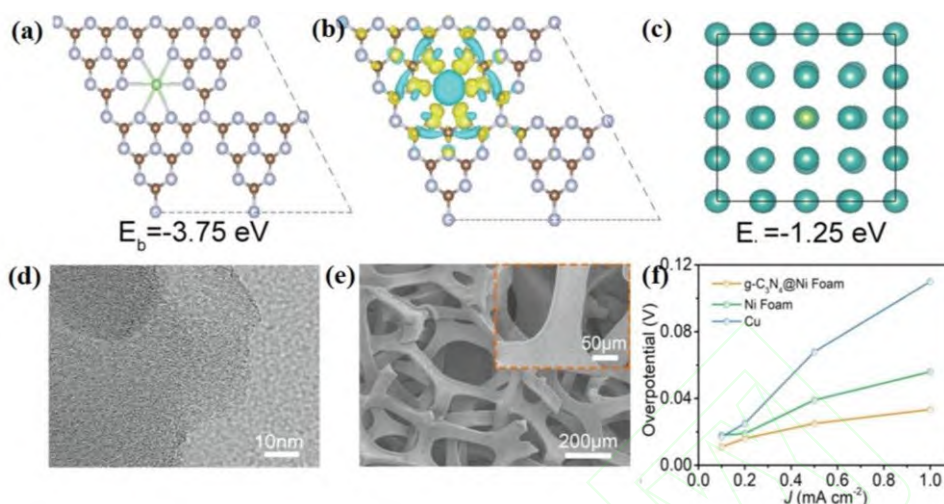


图 8 (a)用于计算吸附在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上的 Li^+ 的结合能的晶体模型; (b)相应的电荷密度差(棕色、紫色和绿色的球分别代表碳原子、氮原子和锂原子; 黄色和浅蓝色区域分别代表正电荷差和负电荷差); (c)用于计算吸附在 Ni 上的 Li^+ 的结合能的晶体模型(蓝色和绿色的球分别代表镍原子和锂原子); (d) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)图像; (e) $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Ni}$ 泡沫的 SEM 图像; (f)在不同电流密度下, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Ni}$ 泡沫、Ni 泡沫和 Cu 电极上的 Li 成核超电势¹¹⁸

Fig. 8 (a) Crystal models for calculating the binding energy of a Li^+ adsorbed on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and (b) the corresponding charge density difference (brown, purple, and green balls represent carbon atoms, nitrogen atoms, and Li atoms, respectively; yellow and light blue areas represent positive and negative charge differences, respectively); (c) crystal models for calculating the binding energy of a Li^+ adsorbed on Ni (blue and green balls represent nickel atoms and Li atoms, respectively); (d) high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) image of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (e) SEM image of the $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Ni}$ foam; (f) Li nucleation overpotentials on $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{@Ni}$ foam, Ni foam, and Cu electrodes at different current densities, the nucleation overpotential is defined as the difference between the sharp tip voltage and the later stable mass transfer-controlled overpotential¹¹⁸.

Adapted with permission from Ref. 118, copyright 2019, John Wiley and Sons publisher.

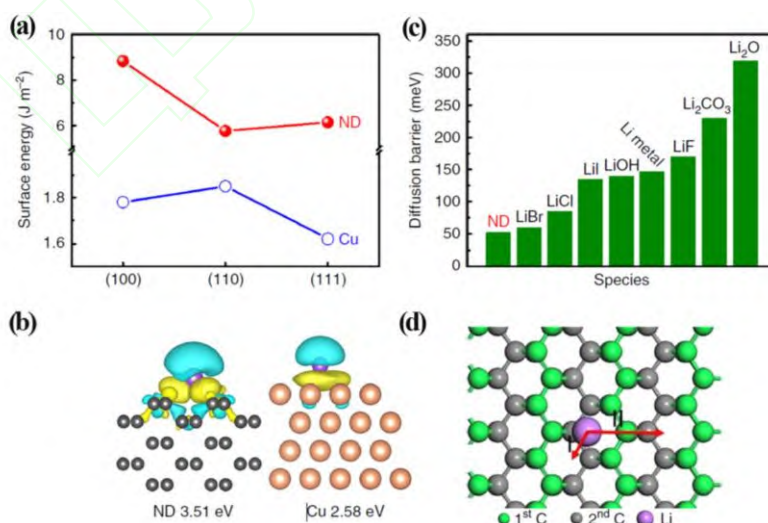


图 9 第一性原理计算描述纳米金刚石表面上锂离子电镀过程¹²¹

Fig. 9 First-principles calculations to describe Li ion plating behavior on nanodiamond surface¹²¹.

- (a) Surface energies of low index facets for nanodiamond and Cu. (b) Differences of charge density for Li on nanodiamond (110) and Cu(111) surfaces. (c) Diffusion barrier of Li on different surfaces. (d) The most stable adsorption sites and diffusion paths for Li on nanodiamond (110) surface simulations.

Adapted with permission from Ref. 121, copyright 2017, Springer Nature publisher.

6 固体电解质

近年来, 应用固态电解质 (Solid state electrolytes, SSEs) 的全固态锂电池以高能量密度、高稳定性安全性等优点引起人们关注。SSEs 可以从根本上解决常规有机电解液易分解、金属电极表面不平整等问题, 减少许多安全隐患, 并大幅提高电池的能量密度; 但是依然存在界面传输阻碍大, 枝晶生长难以控制, 以及工作电流低等问题, 其中以离子导电性问题最为突出^{84,124-128}, 有必要对此进行计算模拟, 研究传输机制和传输速率。该部分将综述计算模拟在SSEs中传输现象的应用, 并重点关注SSEs与锂电极间的相互作用, 利用计算模拟的方法, 对机理进行阐明, 指导新型SSEs的设计和优化。

由于SSEs存在上述问题, 深入认识SSEs中离子的传输机制显得尤为重要。分子动力学(MD)方法可以很好地模拟锂离子在SSEs中的扩散过程, 是研究锂离子扩散行为的有效工具。扩散系数是研究锂离子扩散行为中的关键因素, 根据Arrhenius定律, 锂离子的扩散系数

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (16)$$

(其中 D_0 为系数, E_a 为锂离子扩散能垒, k_B 为玻尔兹曼常数)。利用MD方法, 可以计算锂离子在不同组分不同状态下的扩散系数, 并根据Nernst-Einstein方程得到离子电导率。Fang等¹²⁹用团簇离子代替基本离子, 获得新的锂离子超导体 Li_3SBF_4 和 $\text{Li}_3\text{S}(\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, 利用MD方法分别计算材料的锂离子电导率。他们发现, Li_3SBF_4 的室温离子电导率估计值为 $0.1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 扩散能垒低至 0.210 eV , 具有低形成能、高熔点, 以及足够的机械性能, 与之结构类似的 $\text{Li}_3\text{S}(\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 的混合相则具有约 $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率和 0.176 eV 的扩散能垒。该工作表明团簇离子可以有效提高离子电导率, 为设计高离子电导率的SSEs提供了思路。Wang等¹³⁰利用材料基因组方法对反钙钛矿 Li_3AX 进行系统研究, 其中使用MD方法评估相关化合物的锂离子传输能力, 计算其扩散系数。研究发现, Li_6OSI_2 的空位传输和间隙传输的扩散能垒分别为 0.26 和 0.22 eV , 室温下离子电导率分别为 1.03 和 $5.0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 均优于 Li_3OCl (室温下离子电导率分别为 0.12 和 $0.1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)。锂离子的传输路径等相关机理研究也是MD方法在锂离子传输行为研究中的重要应用之一。Wang等¹³¹利用MD方法对石榴石型固态电解质 $\text{Li}_5\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 中锂的局部结构和动力学进行研究, 从统计意义上分析锂在四面体间

隙、八面体间隙, 以及三角形瓶颈中的分布位置和动力学行为, 并指出其传输机理受温度等环境条件影响很大。Smith等¹³²利用MD方法对典型的玻璃态固态电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 中锂离子的传输进行研究, 发现 PS_4^{3-} 阴离子的定向运动与锂离子的协同运动共同影响锂离子的传输机制。其中阴离子以旋转的方式与锂离子协同运动, 被称为“明轮效应”, 有利于室温下离子的迁移。他们通过分析锂离子传输与空间、时间、振动以及能量的关联性, 证实了明轮效应对锂离子传输的贡献。该工作揭示了玻璃态SSEs中锂离子传输的具体细节。缺陷及晶界的存在会破坏SSEs晶体结构的周期性, 进而影响锂离子的扩散行为。之前, 科研工作者对SSEs晶体结构中缺陷的研究主要关注在点缺陷和晶界上, Zhu等¹³³发现了一种可以显著影响离子传输的非周期特征, 将其命名为“单原子层陷阱(SALT)”。SALT表现为单原子层二维缺陷导致的封闭环形, 并在固态电解质 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ 中大量存在。根据MD方法计算模拟发现, 锂离子不能在SALT中迁移, 这意味着SALT包含的部分无法参与离子迁移过程, 严重降低总电导率。该工作加深了人们对SSEs中非周期特征的认识。

计算模拟也被用于SSEs的优化设计。Xu等¹³⁴通过构建阴离子亚晶格模型, 利用DFT研究了阴离子电荷和晶格体积对面心立方(fcc)阴离子亚晶格中锂离子占据形式和迁移活化能, 并由此提出利用该模型设计、优化超离子导体的一般原则。该工作为高通量计算筛选锂离子超导体提供了理论指导。Lee等¹³⁵利用无过量锂的银-碳纳米复合负极和硫化物固态电解质构建出高性能锂金属电池, 并证明了复合负极在调节锂金属沉积、促进界面稳定方面的作用。这些工作都极大地丰富了人们对SSEs的认识, 为进一步构建高性能SSEs奠定了基础。

SSEs与锂金属电极的界面在保障全固态锂电池的稳定和高效中十分重要, 其中, 锂枝晶生长并且传输阻力大一直是需要解决的关键问题¹¹²⁻¹¹⁶。利用DFT等计算模拟的方法, 可以深入揭示相关机理, 指导全固态锂电池的设计和优化; 此外, 高通量计算和机器学习等方法可以高效筛选材料, 大大降低研发周期, 有望成为材料科学新的研究方式。这里将主要围绕电极界面, 以无机固态电解质(ICEs)和有机聚合物固态电解质(SPEs)两类主要的SSEs, 从界面上的锂枝晶生长和离子导电性两方面, 进行综述。

ICEs虽然具有较高的机械强度, 但由于其中

存在晶界等缺陷, 锂枝晶仍会产生, 严重情况下可导致两电极短路、器件损坏。Mo等¹³⁶将实验与理论相结合, 阐明了在具有代表性的 LiBH_4SSE 电池中枝晶的形成原因, 并对 LiF 抑制枝晶生长的机理进行研究。实验表明, 锂离子在扩散过程中遇到电子, 在 SSE 的晶界/孔隙中还原为零价态, 不断累积, 最终导致短路(图10e); 而将不易传输电子的 LiF 填入 SSE 的晶界/孔隙, 可以有效抑制这一过程(图10f)。理论计算进一步证实这一机理并揭示其相关细节。根据DFT计算锂与 LiBH_4 、 LiF 以及 $\text{LiBH}_{4-x}\text{F}_x$ 之间的形成能(图10a-d), 可知其形成能均为正值且 Li/LiF 的形成能约为 Li/LiBH_4 的三倍, 这意味着锂在其表面更难以形核, 而 $\text{Li/LiBH}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ 的形成能有待提升。通过 LiF 填充的方法, 电池的临界电流密度大大提高(原 LiBH_4 的235%), 可逆容量得到改善($\text{TiS}_2|\text{LiBH}_4\text{-LiF}|\text{Li}$, 137 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。Han等¹³⁷利用计时原位中子深剖技术检测 SSE 中锂离子浓度在充电过程中的动态变化, 揭示锂枝晶的形成机制。通过对 LiPON 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 和非晶 Li_3PS_4 这三种常见、具有代表性的 SSEs 进行了研究, 发现在 LiPON 中难以观测到锂离子的浓度变化, 而在LLZO和 Li_3PS_4 中观测到锂离子的大量沉积。研究表明, LLZO和 Li_3PS_4 的高电子电导率是锂枝晶生长的主要原因, 降低 SSE 的电子电导率而非提高其离子电导率是全固态锂电池的设计关键。这些工作深入探究了界面上锂枝晶的生长机理, 并探究了抑制枝晶生长的方法, 为构建稳定全固态锂电池奠定基础。

锂金属电极与 SSE 间巨大的界面电阻一直是限制全固态锂电池发展的重要因素, 过高的界面电阻会导致锂金属电池的过度极化。Duan等¹³⁸为此制作出锂-石墨复合电极, 并将其熔融覆盖于石榴型固态电解质 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 的表面, 两者紧密接触, 界面阻碍降至11 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。实验结果表明, 石墨可能在锂与LLZTO紧密接触中起促进作用, 而利用第一性原理计算发现, Li-C 复合材料与LLZTO的反应能量为每原子-20至-100 meV , 容易反应, 而纯 Li 和LLZTO显示出较差的反应性质, 从而证实了石墨对反应的促进作用。此外Huang等¹³⁹将锂和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 反应, 由此制备的锂电极也对石榴石 SSE 表现出很好的润湿特性, 从而降低界面阻碍, 提高临界电流密度。

除上述 ICEs 以外, 一些有机聚合物¹¹⁶, 如广泛使用的聚环氧乙烷(PEO), 也可以作为 SSE , 参与组成全固态锂电池。这些有机聚合物固态电解质(SPEs)可以表现出与 ICEs 不同的性质, 例如更低的

界面阻碍、更好的柔韧性, 同时也易被尖锐的锂枝晶破坏^{140,141}。因此, 控制枝晶生长对 SPEs 而言更为重要, 而且需要从不同于 ICEs 的角度考虑。Yan等¹⁴²通过 Mg_3N_2 层修饰PEO, 使锂离子/电子分布均匀并提高机械强度, 抑制枝晶产生。实验发现, 其中的 Mg_3N_2 会参与转变为可以快速传输离子的 Li_3N 和具有良好导电性的 Mg , 形成离子/电子混合中间层(MIECI), 从而促进锂离子/电子均匀分布。COMSOL仿真和XPS表征证明了MIECI的调节作用。此外, Li等¹⁴³向PEO中引入 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, 在降低界面阻力, 提高界面稳定性方面取得很好的结果; Wan等¹⁴⁴向多孔聚酰亚胺(PI)膜中填充PEO/LiTFSI复合物制备聚合物-聚合物固态电解质, 使电池具备优异的循环性能, 并且可以承受弯曲、切割和针刺等极端状态; Zhao等¹⁴⁵利用含铝阳离子在电池内部引发醚分子开环聚合来制备 SPE , 发现与锂电池的各组件接触良好, 表现出高离子电导率($> 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)、低界面阻抗、均匀沉积和高库仑效率($> 98\%$, 300次循环)。

许多科研工作者将机器学习应用于加快研发高性能 SSEs 。Sendek等¹⁴⁶首先从大量含锂固体中筛选出稳定、电子电导率低及廉价的一万多份样本, 应用机器学习对其关于离子电导率分类, 以帮助确定可快速导通锂离子的结构, 从而将样本归结为21种具有潜在应用价值的结构, 其中多数未曾经过实验检验。该工作还发现, 对离子电导率的预测需要综合多因素建立复杂的预测模型。Zhang等¹⁴⁷在材料数据较少的情况下, 利用机器学习成功区分了室温下传导锂离子的良性材料和不良材料, 进而筛选出16种室温离子电导率高于 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的固态锂离子导体, 部分甚至超过了 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。新发现的固态锂离子导体具有完全不同于已知导体的结构和组成。Kahle等¹⁴⁸、He等¹⁴⁹将DFT和MD与高通量计算相结合, 对锂离子良性导体进行计算模拟和筛选, 取得很好结果。这些工作对应用机器学习、高通量计算筛选指定性能的材料有重要的指导意义。Harada等¹⁵⁰利用人工智能研究 SSE 最优掺杂剂的种类和浓度。研究者们通过向固态电解质材料NASICON型磷酸锆锂掺杂钙离子和钪离子, 制备了47种样品材料, 评估发现锂离子电导率对成分的依赖十分复杂, 仅依靠经验和直觉来寻找最佳成分十分困难。为此, 他们利用贝叶斯优化方法进行实验寻找最优结果, 确认仅需1/3的样品数据即可以高于99.9%的概率找到最优解。该工作可以启发应用机器学习对 SSEs 成分进行优化设计。

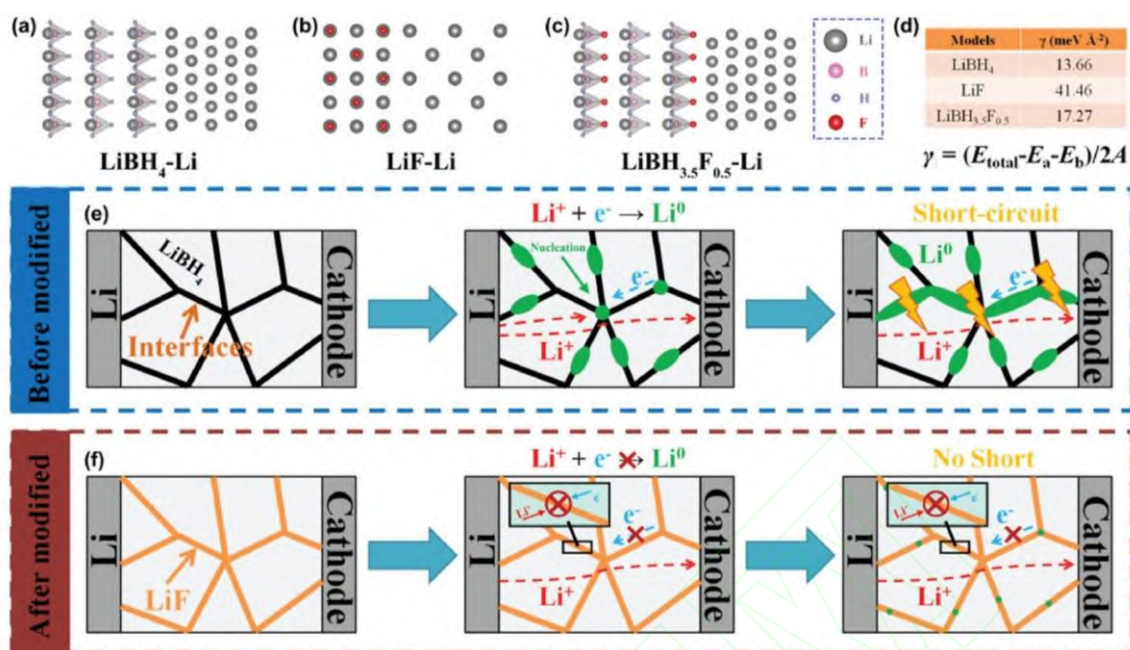


图 10 (a) LiBH₄-Li、(b) LiF-Li 和(c) LiBH_{3.5}F_{0.5}-Li 的结构；(d)根据 DFT 计算得出的形成能；

(e)未修饰的 SSE 中锂枝晶生长机制；(f)使用 LiF 修饰后的 SSE 中锂枝晶生长得到抑制¹³⁶

Fig. 10 The structure of (a) LiBH₄-Li, (b) LiF-Li, and (c) LiBH_{3.5}F_{0.5}-Li; (d) formation energy of different models calculated by DFT. Schematic diagram of (e) Li dendrite formation in solid electrolyte before modified and (f) Li dendrite suppression mechanism in modified electrolyte system¹³⁶.

Adapted with permission from Ref. 136, copyright 2019, John Wiley and Sons publisher.

7 潜在研究方向

目前，理论模拟在锂电领域取得了极大进展，为认识电解液与金属电极的界面反应、改进 SEI、构建复合电极材料提供了许多新的见解。但由于各方面困难，许多基础的、重要的问题仍未解决：一方面，一些基础问题，如锂的不均匀沉积、界面反应，在理论层面仍没有探索清楚，实验观测结果也有待在原子水平上揭示背后的机理；另一方面，人们虽然已经开发出许多有效方法以抑制锂枝晶生长，特别是引入新型框架材料和界面材料，但只有更深入地认识这类材料，才能够合理地设计负极。

该领域的潜在研究方向如下：

(1)开发更适用的计算模拟方法。对于复杂的锂化界面，过渡态理论和分子动力学方法都面临着许多问题，故急需寻找更加适用于锂电的方法。可以将其他锂电池系统的模拟方法应用于金属负极的研究。例如 Chan 等¹⁵¹基于第一性原理，开发出一种关于锂插入移除的算法，用于模拟晶体硅中锂化和脱锂过程。这一工作在动力学层面为后续深入研究锂离子的生长、成核机制提供了启发性思路。锂枝晶在无缺陷界面上的生长特性，

也可以新算法的设计有所启发，解决锂动态生长的相关问题。

(2)结合先进表征技术。应用先进实验表征技术可以验证计算模拟结果、启发新的计算模拟方法，是未来深入研究的重要方式。He 等¹⁵²通过将原子力显微镜的悬臂耦合到环境透射电子显微镜中的固体开孔装置中，可以直接观测锂枝晶的形核生长；Yuki 等¹⁵³利用透射电子显微镜和机器学习，开发出了可在纳米水平实时观察块状和薄膜状全固态电池内部的锂离子运动的技术，以此研究充放电过程中锂离子的扩散。这些先进观测技术的结果有助于认识机理，为计算模拟提供思路。

(3)深入研究锂成核沉积机理。在锂离子沉积过程中，枝晶的形成是一个自发的热力学过程。为控制锂金属电极的表面形态，抑制锂枝晶生长，应深入研究影响锂成核动力学过程和沉积形态的关键因素。目前，Jana 等¹⁵⁴基于扩散热力学和电沉积动力学，对不同条件下锂离子沉积情况进行计算模拟，提出 3 种生长机制和 6 种枝晶形态，与实验相符，形成一套完整的体系。已提出的“锂键”，也影响着电解质中的含锂团簇和溶剂化结构以及锂在电极表面的沉积¹⁵⁵，或许可以为相关机理研究提供思路。

(4)合理设计锂电电极。实验反复证明, 合理设计界面是保护金属阳极最有效的方法之一, 目前已相继发现不同类型的界面材料。例如, Tu等¹⁵⁶通过在锂金属电极上沉积电化学活泼的金属(如Sn、In或Si)来制备混合型电极, 使电极材料具有良好的循环性能; Gao等¹⁵⁷在分子级别上设计SEI, 材料表现出优异的钝化性质、均质性和机械强度。超分子橡胶也可应用于设计具有自修复能力的人工SEI¹⁵⁸。这类高粘弹性、可自愈材料可以防止SEI产生缝隙或针孔, 促进锂离子的均匀沉积, 但带来离子电导率下降。这或许是设计人工SEI的新思路。除此之外, 为锂金属负极构建稳定的基体框架也是一个方向。对此, 理想的基体表面对锂离子应具有较高的亲和能力, 而基体也应具有足够的强度和传导性能。到目前为止, 人们已经设计了各种较为合适的基体框架。例如类珊瑚银包覆的碳纤维基体¹⁵⁹、三维泡沫镍基体¹⁶⁰、LiAlF₄¹⁶¹和SiO_x¹⁶²等等。

(5)综合优化电池系统。复杂的界面反应以及成核沉积等现象说明, 锂电池系统中的多种因素, 以复杂的关系和效应, 共同影响着锂负极的工作性能。因此, 有必要采用新方法来实现整体优化。例如, 锂化过程会极大地影响基体材料的结构和性能, 这就要求对基体材料的结构进行识别。进一步, 利用结构预测的方法, 将锂离子迁移能力和抑制枝晶能力作为关键指标, 系统地研究相关问题, 从而在未来实现对基体材料的理论优化。目前, 有研究结果表明锂金属负极的厚度等设计参数对电池的循环寿命和能量密度有复杂的关系^{163,164}, Severson等⁴³也利用机器学习方法对锂电池的循环寿命进行预测, 揭示系统中复杂的非线性关系。这意味着, 为设计合理高效的锂电池, 需要将电池的各要素综合考虑。机器学习可以作为解决上述问题的有力工具。

References

- (1) Xu, W.; Wang, J.; Ding, F.; Chen, X.; Nasybulin, E.; Zhang, Y.; Zhang, J. G. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 513. doi: 10.1039/C3EE40795K
- (2) Lang, J.; Qi, L.; Luo, Y.; Wu, H. *Energy Storage Mater.* **2017**, *7*, 115. doi: 10.1016/j.ensm.2017.01.006
- (3) Harry, K. J.; Hallinan, D. T.; Parkinson, D. Y.; MacDowell, A. A.; Balsara, N. P. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 69. doi: 10.1038/nmat3793
- (4) Zheng, G.; Lee, S. W.; Liang, Z.; Lee, H. W.; Yan, K.; Yao, H.; Wang, H.; Li, W.; Chu, S.; Cui, Y. *Nat. Nanotech.* **2014**, *9*, 618. doi: 10.1038/nnano.2014.152
- (5) Cheng, X. B.; Hou, T. Z.; Zhang, R.; Peng, H. J.; Zhao, C. Z.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2888. doi: 10.1002/adma.201506124
- (6) Cheng, X. B.; Yan, C.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Yang, S. T.; Zhang, Q. *Energy Storage Mater.* **2018**, *10*, 199. doi: 10.1016/j.ensm.2017.03.008
- (7) Gao, Y.; Yi, R.; Li, Y. C.; Song, J.; Chen, S.; Huang, Q.; Mallouk, T. E.; Wang, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17359. doi: 10.1021/jacs.7b07584
- (8) Tu, Z.; Choudhury, S.; Zachman, M. J.; Wei, S.; Zhang, K.; Kourkoutis, L. F.; Archer, L. A. *Joule* **2017**, *1*, 394. doi: 10.1016/j.joule.2017.06.002
- (9) Li, N. W.; Shi, Y.; Yin, Y. X.; Zeng, X. X.; Li, J. Y.; Li, C. J.; Wan, L. J.; Wen, R.; Guo, Y. G. *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1521. doi: 10.1002/ange.201710806
- (10) Zhang, X. Q.; Cheng, X. B.; Chen, X.; Yan, C.; Zhang, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1605989. doi: 10.1002/adfm.201605989
- (11) Zhao, C. Z.; Cheng, X. B.; Zhang, R.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Ran, R.; Huang, Z. H.; Wei, F.; Zhang, Q. *Energy Storage Mater.* **2016**, *3*, 77. doi: 10.1016/j.ensm.2016.01.007
- (12) Ma, Y.; Zhou, Z.; Li, C.; Wang, L.; Wang, Y.; Cheng, X.; Zuo, P.; Du, C.; Huo, H.; Gao, Y.; et al. *Energy Storage Mater.* **2018**, *11*, 197. doi: 10.1016/j.ensm.2017.10.015
- (13) Chen, N.; Dai, Y.; Xing, Y.; Wang, L.; Guo, C.; Chen, R.; Guo, S.; Wu, F. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1660. doi: 10.1039/C7EE00988G
- (14) Cheng, X. B.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Zhang, R.; Zhao, C. Z.; Zhang, Q. *ACS Nano* **2015**, *9*, 6373. doi: 10.1021/acsnano.5b01990
- (15) Zhang, R.; Cheng, X. B.; Zhao, C. Z.; Peng, H. J.; Shi, J. L.; Huang, J. Q.; Wang, J.; Wei, F.; Zhang, Q. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2155. doi: 10.1002/adma.201504117
- (16) Zhang, R.; Chen, X. R.; Chen, X.; Cheng, X. B.; Zhang, X. Q.; Yan, C.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7764. doi: 10.1002/anie.201702099
- (17) Yang, C.; Yao, Y.; He, S.; Xie, H.; Hitz, E.; Hu, L. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702714. doi: 10.1002/adma.201702714
- (18) Zhao, J.; Zhou, G.; Yan, K.; Xie, J.; Li, Y.; Liao, L.; Jin, Y.; Liu, K.; Hsu, P. C.; Wang, J.; et al. *Nat. Nanotech.* **2017**, *12*, 993. doi: 10.1038/nnano.2017.129
- (19) Liu, L.; Yin, Y. X.; Li, J. Y.; Li, N. W.; Zeng, X. X.; Ye, H.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. *Joule* **2017**, *1*, 563. doi: 10.1016/j.joule.2017.06.004
- (20) Fan, Y.; Chen, X.; Legut, D.; Zhang, Q. *Energy Storage Mater.* **2019**, *16*, 169. doi: 10.1016/j.ensm.2018.05.007
- (21) Shi, S.; Gao, J.; Liu, Y.; Zhao, Y.; Wu, Q.; Ju, W.; Ouyang, C.; Xiao, R. *Chinese Phys. B* **2016**, *25*, 018212.

- doi: 10.1088/1674-1056/25/1/018212
- (22) Islam, M. S.; Fisher, C. A. *J. Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 185.
doi: 10.1039/C3CS60199D
- (23) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- (24) Thomas, L. H. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542.
doi: 10.1017/S0305004100011683
- (25) Iddir, H.; Benedek, R. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 2407.
doi: 10.1021/cm403256a
- (26) Zhou, F.; Cococcioni, M.; Kang, K.; Ceder, G. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 1144. doi: 10.1016/j.elecom.2004.09.007
- (27) Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457.
doi: 10.1002/andp.19273892002
- (28) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
doi: 10.1103/PhysRevB.33.8822
- (29) Perdew, J. P.; Yue, W. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800.
doi: 10.1103/PhysRevB.33.8800
- (30) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244
- (31) Garcia-Lastra, J. M.; Myrdal, J. S. G.; Christensen, R.; Thygesen, K. S.; Vegge, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 5568.
doi: 10.1021/jp3107809
- (32) Heyd, J.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 1187.
doi: 10.1063/1.1760074
- (33) Zhuang, Y.; Zou, Z.; Lu, B.; Li, Y.; Wang, D.; Avdeev, M.; Shi, S. *Chinese Phys. B* **2020**, 29, 068202. doi: 10.1088/1674-1056/ab943c
- (34) Mo, Y.; Ong, S. P.; Ceder, G. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 15.
doi: 10.1021/cm203303y
- (35) Song, B.; Yang, J.; Zhao, J.; Fang, H. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1379. doi: 10.1039/c0ee00473a
- (36) Tachikawa, H.; Shimizu, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20445.
doi: 10.1021/jp0616031
- (37) Henkelman, G.; Jónsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9978.
doi: 10.1063/1.1323224
- (38) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. *J. Phys. Chem.* **2000**, 113, 9901. doi: 10.1063/1.1329672
- (39) Xiong, Z.; Shi, S.; Ouyang, C.; Lei, M.; Hu, L.; Ji, Y.; Wang, Z.; Chen, L. *Phys. Lett. A* **2005**, 337, 247.
doi: 10.1016/j.physleta.2005.01.041
- (40) Curtarolo, S.; Setyawan, W.; Hart, G. L. W.; Jahnatek, M.; Chepulskii, R. V.; Taylor, R. H.; Wang, S.; Xue, J.; Yang, K.; Levy, O.; et al. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, 58, 218.
doi: 10.1016/j.commatsci.2012.02.005
- (41) Zhu, W.; Xu, Y.; Ni, J.; Hu, G.; Wang, X.; Zhang, W. *Mater. Sci. Eng. B* **2020**, 252, 114474. doi: 10.1016/j.mseb.2019.114474
- (42) Correa-Baena, J. P.; Hippalgaonkar, K.; van Duren, J.; Jaffer, S.; Chandrasekhar, V. R.; Stevanovic, V.; Wadia, C.; Guha, S.; Buonassisi, T. *Joule* **2018**, 2, 1410. doi: 10.1016/j.joule.2018.05.009
- (43) Severson, K. A.; Attia, P. M.; Jin, N.; Perkins, N.; Jiang, B.; Yang, Z.; Chen, M. H.; Aykol, M.; Herring, P. K.; Fraggedakis, D.; et al. *Nat. Energy* **2019**, 4, 383. doi: 10.1038/s41560-019-0356-8
- (44) Chen, X.; Hou, T. Z.; Li, B.; Yan, C.; Zhu, L.; Guan, C.; Cheng, X. B.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. *Energy Storage Mater.* **2017**, 8, 194. doi: 10.1016/j.ensm.2017.01.003
- (45) Camacho-Forero, L. E.; Balbuena, P. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 30861. doi: 10.1039/C7CP06485C
- (46) Qian, J.; Henderson, W. A.; Xu, W.; Bhattacharya, P.; Engelhard, M.; Borodin, O.; Zhang, J. G. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6362.
doi: 10.1038/ncomms7362
- (47) Tian, H.; Seh, Z. W.; Yan, K.; Fu, Z.; Tang, P.; Lu, Y.; Zhang, R.; Legut, D.; Cui, Y.; Zhang, Q. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1602528.
doi: 10.1002/aenm.201602528
- (48) Leung, K.; Leenheer, A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 10234.
doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01643
- (49) Liu, Z.; Qi, Y.; Lin, Y. X.; Chen, L.; Lu, P.; Chen, L. Q. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, A592. doi: 10.1149/2.0151605jes
- (50) Zhang, Q.; Pan, J.; Lu, P.; Liu, Z.; Verbrugge, M. W.; Sheldon, B. W.; Cheng, Y. T.; Qi, Y.; Xiao, X. *Nano Lett.* **2016**, 16, 2011.
doi: 10.1021/acs.nanolett.5b05283
- (51) Pan, J.; Zhang, Q.; Xiao, X.; Cheng, Y. T.; Qi, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 5687. doi: 10.1021/acsami.5b12030
- (52) Zhukovskii, Yu. F.; Kotomin, E. A.; Balaya, P.; Maier, J. *Solid State Sci.* **2008**, 10, 491. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.030
- (53) Panahian Jand, S.; Kaghazchi, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **2014**, 26, 262001. doi: 10.1088/0953-8984/26/26/262001
- (54) Simeone, F. C.; Kolb, D. M.; Venkatachalam, S.; Jacob, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8903. doi: 10.1002/anie.200702868
- (55) Xiao, J. *Science* **2019**, 366, 426. doi: 10.1126/science.aay8672
- (56) Jie, Y.; Ren, X.; Cao, R.; Cai, W.; Jiao, S. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 1910777. doi: 10.1002/adfm.201910777
- (57) Wong, D. H. C.; Vitale, A.; Devaux, D.; Taylor, A.; Pandya, A. A.; Hallinan, D. T.; Thelen, J. L.; Mecham, S. J.; Lux, S. F.; Lapidés, A. M.; et al. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 597. doi: 10.1021/cm504228a
- (58) Amanchukwu, C. V.; Yu, Z.; Kong, X.; Qin, J.; Cui, Y.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 7393. doi: 10.1021/jacs.9b11056
- (59) Martinez de la Hoz, J. M.; Leung, K.; Balbuena, P. B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 13457. doi: 10.1021/am404365r
- (60) Martínez de la Hoz, J. M.; Balbuena, P. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 17091. doi: 10.1039/C4CP01948B
- (61) Ma, Y.; Martinez de la Hoz, J. M.; Angarita, I.; Berrio-Sanchez, J. M.; Benitez, L.; Seminario, J. M.; Son, S. B.; Lee, S. H.; George, S. M.; Ban, C.; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 11948.

- doi: 10.1021/acsami.5b01917
- (62) Soto, F. A.; Ma, Y.; Martinez de la Hoz, J. M.; Seminario, J. M.; Balbuena, P. B. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 7990. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03358
- (63) Peng, Z.; Cao, X.; Gao, P.; Jia, H.; Ren, X.; Roy, S.; Li, Z.; Zhu, Y.; Xie, W.; Liu, D.; *et al.* *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2001285. doi: 10.1002/adfm.202001285
- (64) Kim, K.; Hwang, D.; Kim, S.; Park, S. O.; Cha, H.; Lee, Y.; Cho, J.; Kwak, S. K.; Choi, N. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 2000012. doi: 10.1002/aenm.202000012
- (65) Berhaut, C. L.; Lemordant, D.; Porion, P.; Timperman, L.; Schmidt, G.; Anouti, M. *RSC Adv.* **2019**, 9, 4599. doi: 10.1039/C8RA08430K
- (66) Camacho-Forero, L. E.; Smith, T. W.; Bertolini, S.; Balbuena, P. B. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 26828. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08254
- (67) Camacho-Forero, L. E.; Smith, T. W.; Balbuena, P. B. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 182. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b10774
- (68) Zhang, X. Q.; Chen, X.; Cheng, X. B.; Li, B. Q.; Shen, X.; Yan, C.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 5301. doi: 10.1002/anie.201801513
- (69) Chen, X.; Shen, X.; Li, B.; Peng, H.; Cheng, X.; Li, B.; Zhang, X.; Huang, J.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 734. doi: 10.1002/anie.201711552
- (70) Wang, J.; Huang, W.; Pei, A.; Li, Y.; Shi, F.; Yu, X.; Cui, Y. *Nat. Energy* **2019**, 4, 664. doi: 10.1038/s41560-019-0413-3
- (71) Gao, Y.; Rojas, T.; Wang, K.; Liu, S.; Wang, D.; Chen, T.; Wang, H.; Ngo, A. T.; Wang, D. *Nat. Energy* **2020**, 5, 534. doi: 10.1038/s41560-020-0640-7
- (72) Wang, S.; Qu, J.; Wu, F.; Yan, K.; Zhang, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 8366. doi: 10.1021/acsami.9b23251
- (73) Cheng, X. B.; Yan, C.; Huang, J. Q.; Li, P.; Zhu, L.; Zhao, L.; Zhang, Y.; Zhu, W.; Yang, S. T.; Zhang, Q. *Energy Storage Mater.* **2017**, 6, 18. doi: 10.1016/j.ensm.2016.09.003
- (74) Cheng, X. B.; Yan, C.; Chen, X.; Guan, C.; Huang, J. Q.; Peng, H. J.; Zhang, R.; Yang, S. T.; Zhang, Q. *Chem* **2017**, 2, 258. doi: 10.1016/j.chempr.2017.01.003
- (75) Liu, Z.; Bertolini, S.; Balbuena, P. B.; Mukherjee, P. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 4700. doi: 10.1021/acsami.5b11803
- (76) Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 2047. doi: 10.1149/1.2128859
- (77) Yan, C.; Cheng, X. B.; Zhao, C. Z.; Huang, J. Q.; Yang, S. T.; Zhang, Q. *J. Phys. Chem. Solids* **2016**, 327, 212. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.056
- (78) Cheng, X. B.; Zhang, R.; Zhao, C. Z.; Wei, F.; Zhang, J. G.; Zhang, Q. *Adv. Sci.* **2016**, 3, 1500213. doi: 10.1002/advs.201500213
- (79) Shi, S.; Lu, P.; Liu, Z.; Qi, Y.; Hector, L. G.; Li, H.; Harris, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15476. doi: 10.1021/ja305366r
- (80) Lu, P.; Harris, S. J. *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 1035. doi: 10.1016/j.elecom.2011.06.026
- (81) Shi, S.; Qi, Y.; Li, H.; Hector, L. G. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 8579. doi: 10.1021/jp310591u
- (82) Li, Y.; Leung, K.; Qi, Y. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 2363. doi: 10.1021/acs.accounts.6b00363
- (83) Lin, Y. X.; Liu, Z.; Leung, K.; Chen, L. Q.; Lu, P.; Qi, Y. *J. Power Sources* **2016**, 309, 221. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.078
- (84) Zhou, Y.; Su, M.; Yu, X.; Zhang, Y.; Wang, J. G.; Ren, X.; Cao, R.; Xu, W.; Baer, D. R.; Du, Y.; *et al.* *Nat. Nanotech.* **2020**, 15, 224. doi: 10.1038/s41565-019-0618-4
- (85) Kim, S. P.; Duin, A. C. T. van; Shenoy, V. B. *J. Power Sources* **2011**, 196, 8590. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.061
- (86) Ren, Y.; Qi, Z.; Zhang, C.; Yang, S.; Ma, X.; Liu, X.; Tan, X.; Sun, S.; Cao, Y. *Comput. Mater. Sci.* **2020**, 176, 109535. doi: 10.1016/j.commatsci.2020.109535
- (87) Zhu, J.; Li, P.; Chen, X.; Legut, D.; Fan, Y.; Zhang, R.; Lu, Y.; Cheng, X.; Zhang, Q. *Energy Storage Mater.* **2019**, 16, 426. doi: 10.1016/j.ensm.2018.06.023
- (88) Chen, H.; Pei, A.; Lin, D.; Xie, J.; Yang, A.; Xu, J.; Lin, K.; Wang, J.; Wang, H.; Shi, F.; *et al.* *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1900858. doi: 10.1002/aenm.201900858
- (89) Liu, F.; Wang, L.; Zhang, Z.; Shi, P.; Feng, Y.; Yao, Y.; Ye, S.; Wang, H.; Wu, X.; Yu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2001607. doi: 10.1002/adfm.202001607
- (90) Chen, S.; Dai, F.; Cai, M. *ACS Energy Lett.* **2020**, 3140. doi: 10.1021/acsenenergylett.0c01545
- (91) Hu, M.; Ma, Q.; Yuan, Y.; Pan, Y.; Chen, M.; Zhang, Y.; Long, D. *Chem. Eng. J.* **2020**, 388, 124258. doi: 10.1016/j.cej.2020.124258
- (92) Lv, X.; Lei, T.; Wang, B.; Chen, W.; Jiao, Y.; Hu, Y.; Yan, Y.; Huang, J.; Chu, J.; Yan, C.; *et al.* *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1901800. doi: 10.1002/aenm.201901800
- (93) Lei, T.; Chen, W.; Lv, W.; Huang, J.; Zhu, J.; Chu, J.; Yan, C.; Wu, C.; Yan, Y.; He, W.; *et al.* *Joule* **2018**, 2, 2091. doi: 10.1016/j.joule.2018.07.022
- (94) Moorthy, B.; Kwon, S.; Kim, J. H.; Ragupathy, P.; Lee, H. M.; Kim, D. K. *Nanoscale Horiz.* **2019**, 4, 214. doi: 10.1039/C8NH00172C
- (95) Ding, F.; Xu, W.; Graff, G. L.; Zhang, J.; Sushko, M. L.; Chen, X.; Shao, Y.; Engelhard, M. H.; Nie, Z.; Xiao, J.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4450. doi: 10.1021/ja312241y
- (96) Chazalviel, J. N. *Phys. Rev. A* **1990**, 42, 7355. doi: 10.1103/PhysRevA.42.7355
- (97) Brissot, C.; Rosso, M.; Chazalviel, J. N.; Lascaud, S. *J. Power Sources* **1999**, 81–82, 925. doi: 10.1016/S0378-7753(98)00242-0
- (98) Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. *Nature Nanotech.* **2017**, 12, 194. doi: 10.1038/nnano.2017.16

- (99) Ely, D. R.; García, R. E. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A662.
doi: 10.1149/1.057304jes
- (100) Okajima, Y.; Shibuta, Y.; Suzuki, T. *Comput. Mater. Sci.* **2010**, *50*, 118. doi: 10.1016/j.commatsci.2010.07.015
- (101) Li, Q.; Tan, S.; Li, L.; Lu, Y.; He, Y. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701246.
doi: 10.1126/sciadv.1701246
- (102) Li, L.; Basu, S.; Wang, Y.; Chen, Z.; Hundekar, P.; Wang, B.; Shi, J.; Shi, Y.; Narayanan, S.; Koratkar, N. *Science* **2018**, *359*, 1513.
doi: 10.1126/science.aap8787
- (103) Lin, D.; Liu, Y.; Li, Y.; Li, Y.; Pei, A.; Xie, J.; Huang, W.; Cui, Y. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 382. doi: 10.1038/s41557-018-0203-8
- (104) Wang, T.; Zhai, P.; Legut, D.; Wang, L.; Liu, X.; Li, B.; Dong, C.; Fan, Y.; Gong, Y.; Zhang, Q. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1804000.
doi: 10.1002/aenm.201804000
- (105) Zhai, P.; Wang, T.; Yang, W.; Cui, S.; Zhang, P.; Nie, A.; Zhang, Q.; Gong, Y. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1804019.
doi: 10.1002/aenm.201804019
- (106) Yi, J.; Chen, J.; Yang, Z.; Dai, Y.; Li, W.; Cui, J.; Ciucci, F.; Lu, Z.; Yang, C. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901796.
doi: 10.1002/aenm.201901796
- (107) Liu, F.; Xu, R.; Hu, Z.; Ye, S.; Zeng, S.; Yao, Y.; Li, S.; Yu, Y. *Small* **2019**, *15*, 1803734. doi: 10.1002/smll.201803734
- (108) Ye, S.; Liu, F.; Xu, R.; Yao, Y.; Zhou, X.; Feng, Y.; Cheng, X.; Yu, Y. *Small* **2019**, *15*, 1903725. doi: 10.1002/smll.201903725
- (109) Liu, F.; Jin, Z.; Hu, Z.; Zhang, Z.; Liu, W.; Yu, Y. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1057. doi: 10.1002/asia.201901668
- (110) Yue, X. Y.; Bao, J.; Yang, S. Y.; Luo, R. J.; Wang, Q. C.; Wu, X. J.; Shadike, Z.; Yang, X. Q.; Zhou, Y. N. *Nano Energy* **2020**, *71*, 104614. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104614
- (111) Qiu, H.; Tang, T.; Asif, M.; Huang, X.; Hou, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808468. doi: 10.1002/adfm.201808468
- (112) Wang, L. M.; Tang, Z. F.; Lin, J.; He, X. D.; Chen, C. S.; Chen, C. H. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 17376.
doi: 10.1039/C9TA05357C
- (113) Zhou, Y.; Zhao, K.; Han, Y.; Sun, Z.; Zhang, H.; Xu, L.; Ma, Y.; Chen, Y. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5712.
doi: 10.1039/C8TA12064A
- (114) Li, P.; Dong, X.; Li, C.; Liu, J.; Liu, Y.; Feng, W.; Wang, C.; Wang, Y.; Xia, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2093.
doi: 10.1002/anie.201813905
- (115) Yue, X. Y.; Wang, W. W.; Wang, Q. C.; Meng, J. K.; Wang, X. X.; Song, Y.; Fu, Z. W.; Wu, X. J.; Zhou, Y. N. *Energy Storage Mater.* **2019**, *21*, 180. doi: 10.1016/j.ensm.2018.12.007
- (116) Zhang, M.; Xiang, L.; Galluzzi, M.; Jiang, C.; Zhang, S.; Li, J.; Tang, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900826.
doi: 10.1002/adma.201900826
- (117) Ke, X.; Liang, Y.; Ou, L.; Liu, H.; Chen, Y.; Wu, W.; Cheng, Y.; Guo, Z.; Lai, Y.; Liu, P.; *et al.* *Energy Storage Mater.* **2019**, *23*, 547.
doi: 10.1016/j.ensm.2019.04.003
- (118) Lu, Z.; Liang, Q.; Wang, B.; Tao, Y.; Zhao, Y.; Lv, W.; Liu, D.; Zhang, C.; Weng, Z.; Liang, J.; *et al.* *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803186. doi: 10.1002/aenm.201803186
- (119) Fan, Y.; Wang, T.; Legut, D.; Zhang, Q. *J. Energ. Chem.* **2019**, *39*, 160. doi: 10.1016/j.jechem.2019.01.021
- (120) Liu, S.; Zhang, X.; Li, R.; Gao, L.; Luo, J. *Energy Storage Mater.* **2018**, *14*, 143. doi: 10.1016/j.ensm.2018.03.004
- (121) Cheng, X. B.; Zhao, M. Q.; Chen, C.; Pentecost, A.; Maleski, K.; Mathis, T.; Zhang, X. Q.; Zhang, Q.; Jiang, J.; Gogotsi, Y. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 336. doi: 10.1038/s41467-017-00519-2
- (122) Liu, S.; Ji, X.; Yue, J.; Hou, S.; Wang, P.; Cui, C.; Chen, J.; Shao, B.; Li, J.; Han, F.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2438.
doi: 10.1021/jacs.9b11750
- (123) Zhang, H.; Liao, X.; Guan, Y.; Xiang, Y.; Li, M.; Zhang, W.; Zhu, X.; Ming, H.; Lu, L.; Qiu, J.; *et al.* *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3729.
doi: 10.1038/s41467-018-06126-z
- (124) Cheng, X. B.; Zhao, C. Z.; Yao, Y. X.; Liu, H.; Zhang, Q. *Chem* **2019**, *5*, 74. doi: 10.1016/j.chempr.2018.12.002
- (125) Lou, S.; Zhang, F.; Fu, C.; Chen, M.; Ma, Y.; Yin, G.; Wang, J. *Adv. Mater.* **2020**, 2000721. doi: 10.1002/adma.202000721
- (126) Weber, R.; Genovese, M.; Louli, A. J.; Hames, S.; Martin, C.; Hill, I. G.; Dahn, J. R. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 683.
doi: 10.1038/s41560-019-0428-9
- (127) Famprikis, T.; Canepa, P.; Dawson, J. A.; Islam, M. S.; Masquelier, C. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1278. doi: 10.1038/s41563-019-0431-3
- (128) Tan, D. H. S.; Banerjee, A.; Chen, Z.; Meng, Y. S. *Nat. Nanotech.* **2020**, *15*, 170. doi: 10.1038/s41565-020-0657-x
- (129) Fang, H.; Jena, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2017**, *114*, 11046.
doi: 10.1073/pnas.1704086114
- (130) Wang, Z.; Xu, H.; Xuan, M.; Shao, G. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 73. doi: 10.1039/C7TA08698A
- (131) Wang, Y.; Klenk, M.; Page, K.; Lai, W. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5613. doi: 10.1021/cm502133c
- (132) Smith, J. G.; Siegel, D. J. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1483.
doi: 10.1038/s41467-020-15245-5
- (133) Zhu, F.; Islam, M. S.; Zhou, L.; Gu, Z.; Liu, T.; Wang, X.; Luo, J.; Nan, C. W.; Mo, Y.; Ma, C. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1828.
doi: 10.1038/s41467-020-15544-x
- (134) Xu, Z.; Chen, X.; Chen, R.; Li, X.; Zhu, H. *NPJ Comput. Mater.* **2020**, *6*, 47. doi: 10.1038/s41524-020-0324-7
- (135) Lee, Y. G.; Fujiki, S.; Jung, C.; Suzuki, N.; Yashiro, N.; Omoda, R.; Ko, D. S.; Shiratsuchi, T.; Sugimoto, T.; Ryu, S.; *et al.* *Nat. Energy* **2020**, *5*, 299. doi: 10.1038/s41560-020-0575-z

- (136) Mo, F.; Ruan, J.; Sun, S.; Lian, Z.; Yang, S.; Yue, X.; Song, Y.; Zhou, Y.; Fang, F.; Sun, G.; *et al. Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902123. doi: 10.1002/aenm.201902123
- (137) Han, F.; Westover, A. S.; Yue, J.; Fan, X.; Wang, F.; Chi, M.; Leonard, D. N.; Dudney, N. J.; Wang, H.; Wang, C. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 187. doi: 10.1038/s41560-018-0312-z
- (138) Duan, J.; Wu, W.; Nolan, A. M.; Wang, T.; Wen, J.; Hu, C.; Mo, Y.; Luo, W.; Huang, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807243. doi: 10.1002/adma.201807243
- (139) Huang, Y.; Chen, B.; Duan, J.; Yang, F.; Wang, T.; Wang, Z.; Yang, W.; Hu, C.; Luo, W.; Huang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3699. doi: 10.1002/anie.201914417
- (140) Duan, H.; Yin, Y. X.; Shi, Y.; Wang, P. F.; Zhang, X. D.; Yang, C. P.; Shi, J. L.; Wen, R.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 82. doi: 10.1021/jacs.7b10864
- (141) Fergus, J. W. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4554. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.076
- (142) Yan, M.; Liang, J.; Zuo, T.; Yin, Y.; Xin, S.; Tan, S.; Guo, Y.; Wan, L. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908047. doi: 10.1002/adfm.201908047
- (143) Li, X.; Wang, D.; Wang, H.; Yan, H.; Gong, Z.; Yang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 22745. doi: 10.1021/acsami.9b05212
- (144) Wan, J.; Xie, J.; Kong, X.; Liu, Z.; Liu, K.; Shi, F.; Pei, A.; Chen, H.; Chen, W.; Chen, J.; *et al. Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 705. doi: 10.1038/s41565-019-0465-3
- (145) Zhao, Q.; Liu, X.; Stalin, S.; Khan, K.; Archer, L. A. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 365. doi: 10.1038/s41560-019-0349-7
- (146) Sendek, A. D.; Yang, Q.; Cubuk, E. D.; Duerloo, K. A. N.; Cui, Y.; Reed, E. J. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 306. doi: 10.1039/C6EE02697D
- (147) Zhang, Y.; He, X.; Chen, Z.; Bai, Q.; Nolan, A. M.; Roberts, C. A.; Banerjee, D.; Matsunaga, T.; Mo, Y.; Ling, C. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5260. doi: 10.1038/s41467-019-13214-1
- (148) Kahle, L.; Marcolongo, A.; Marzari, N. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 928. doi: 10.1039/C9EE02457C
- (149) He, X.; Bai, Q.; Liu, Y.; Nolan, A. M.; Ling, C.; Mo, Y. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902078. doi: 10.1002/aenm.201902078
- (150) Harada, M.; Takeda, H.; Suzuki, S.; Nakano, K.; Tanibata, N.; Nakayama, M.; Karasuyama, M.; Takeuchi, I. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 15103. doi: 10.1039/D0TA04441E
- (151) Chan, M. K. Y.; Wolverton, C.; Greeley, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14362. doi: 10.1021/ja301766z
- (152) He, Y.; Ren, X.; Xu, Y.; Engelhard, M. H.; Li, X.; Xiao, J.; Liu, J.; Zhang, J. G.; Xu, W.; Wang, C. *Nature Nanotech.* **2019**, *14*, 1042. doi: 10.1038/s41565-019-0558-z
- (153) Nomura, Y.; Yamamoto, K.; Fujii, M.; Hirayama, T.; Igaki, E.; Saitoh, K. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2824. doi: 10.1038/s41467-020-16622-w
- (154) Jana, A.; Woo, S. I.; Vikrant, K. S. N.; Garcia, R. E. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 3595. doi: 10.1039/C9EE01864F
- (155) Chen, X.; Bai, Y.; Zhao, C.; Shen, X.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11192. doi: 10.1002/anie.201915623
- (156) Tu, Z.; Choudhury, S.; Zachman, M. J.; Wei, S.; Zhang, K.; Kourkoutis, L. F.; Archer, L. A. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 310. doi: 10.1038/s41560-018-0096-1
- (157) Gao, Y.; Yan, Z.; Gray, J. L.; He, X.; Wang, D.; Chen, T.; Huang, Q.; Li, Y. C.; Wang, H.; Kim, S. H.; *et al. Nat. Mater.* **2019**, *18*, 384. doi: 10.1038/s41563-019-0305-8
- (158) Zheng, G.; Wang, C.; Pei, A.; Lopez, J.; Shi, F.; Chen, Z.; Sendek, A. D.; Lee, H. W.; Lu, Z.; Schneider, H.; *et al. ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1247. doi: 10.1021/acsenenergylett.6b00456
- (159) Zhang, R.; Chen, X.; Shen, X.; Zhang, X. Q.; Chen, X. R.; Cheng, X. B.; Yan, C.; Zhao, C. Z.; Zhang, Q. *Joule* **2018**, *2*, 764. doi: 10.1016/j.joule.2018.02.001
- (160) Chi, S. S.; Liu, Y.; Song, W. L.; Fan, L. Z.; Zhang, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1700348. doi: 10.1002/adfm.201700348
- (161) Wang, H.; Lin, D.; Liu, Y.; Li, Y.; Cui, Y. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701301. doi: 10.1126/sciadv.1701301
- (162) Zhao, J.; Lee, H. W.; Sun, J.; Yan, K.; Liu, Y.; Liu, W.; Lu, Z.; Lin, D.; Zhou, G.; Cui, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 7408. doi: 10.1073/pnas.1603810113
- (163) Liu, J.; Bao, Z.; Cui, Y.; Dufek, E. J.; Goodenough, J. B.; Khalifah, P.; Li, Q.; Liaw, B. Y.; Liu, P.; Manthiram, A.; *et al. Nat. Energy* **2019**, *4*, 180. doi: 10.1038/s41560-019-0338-x
- (164) Park, S. H.; King, P. J.; Tian, R.; Boland, C. S.; Coelho, J.; Zhang, C.; McBean, P.; McEvoy, N.; Kremer, M. P.; Daly, D.; *et al. Nat. Energy* **2019**, *4*, 560. doi: 10.1038/s41560-019-0398-y