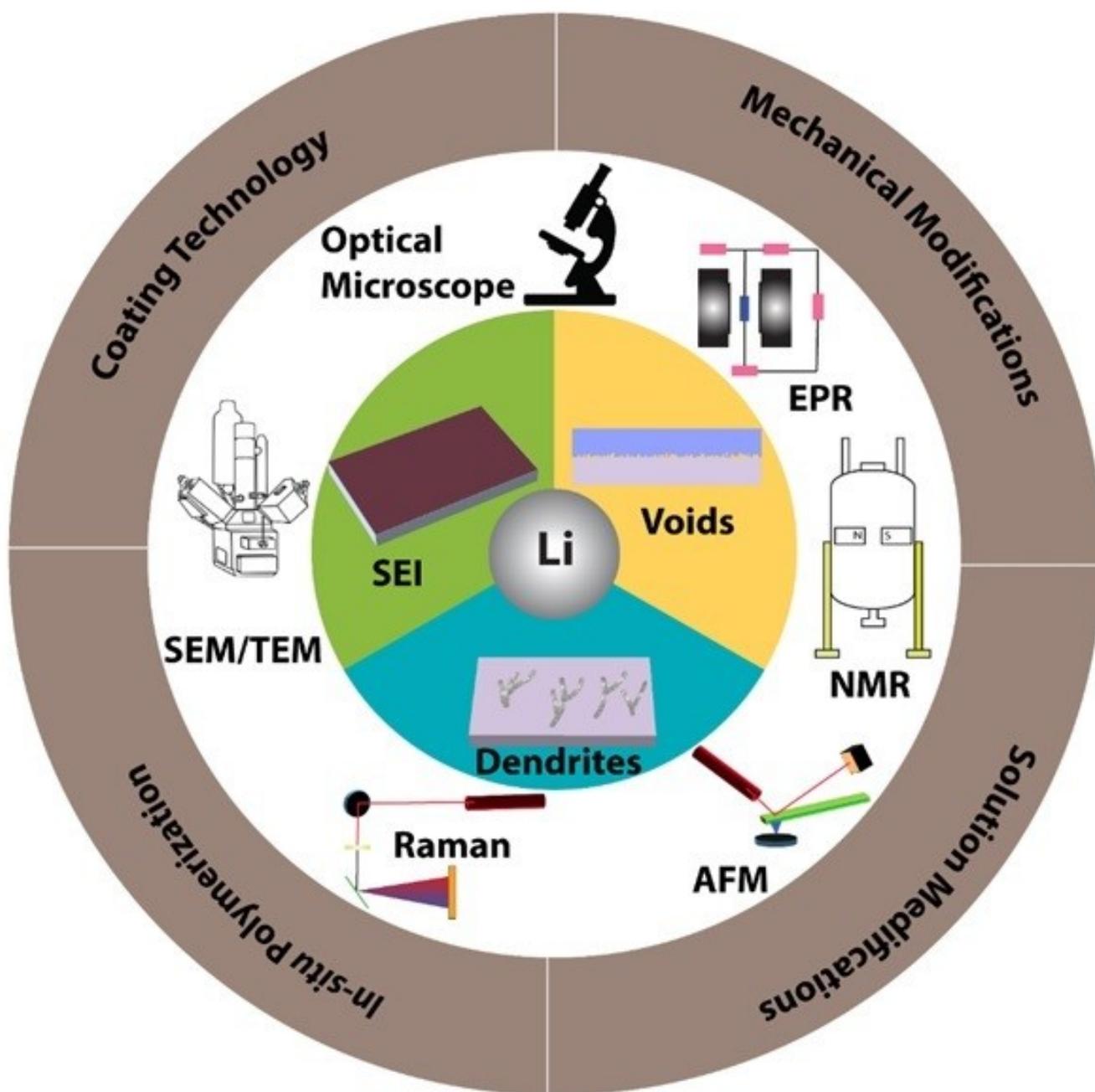


锂金属电池用锂金属阳极的界面改性

拉梅什·库马尔·佩特拉, [a]伊恩·林赛, [a]李建林, * [b]和孟祥波* [a]



锂金属电池 (LMBs) 比锂离子电池 (LIBs) 具有更高的能量密度, 因此为未来的交通电气化提供了巨大的希望。然而, 采用锂金属 (Li) 作为阳极对电池的安全性和性能提出了严重的担忧, 这一阻碍着LMBs的商业化。为此, 人们投入了大量精力来理解潜在的

1. 介绍

锂金属电池 (LMBs) 采用锂 (Li) 金属作为阳极, 比最先进的锂离子电池 (LIBs) 具有更高的能量密度。它们因提高电动汽车 (EV) 的市场份额而受到高度评价。锂金属的理论比容量为 3860 mAh g^{-1} , 明显高于传统石墨阳极的 372 mAh g^{-1} 容量。此外, 与标准氢电极相比, 它具有最低的负电势 $\{E^{\ominus}(\text{Li}^+/\text{Li})\}$ 。所有这些都使锂金属成为理想的阳极。在LMBs中, 阳极的储能机制包括电镀和剥离锂金属, 这与锂离子电池 (LIBs) 中使用插层、合金化或转化反应的其他类型的阳极不同。锂金属的高反应性会随着固体电解质间相 (SEI) 的产生而与几乎所有的液体和固体电解质 (LEs和SEs) 发生严重反应。锂金属在电池中失效的原因有几个: (1) 由于可疑SEI的形成和锂阳极与LEs和SEs之间的不相容性而导致内阻持续增加, (2) 由于枝晶的形成而导致电镀/剥离周期中不可避免的体积变化, (3) 由于不均匀和不可逆的锂电镀/剥离而导致死锂的形成。[2] 所有这些原因在液基LMBs中产生了两个重要问题: SEI的持续形成和随着死锂的增加而不受控制的枝晶形成。这两个因素都导致所有LMBs的循环性降低和库仑效率低。它们都是interface-determined的。采用SEs可以提高LMBs的安全性。然而, SEs也可能遭受类似于LEs的界面问题, 以及Li金属和SE^[3]界面处新的空隙形成。值得注意的是, SE的所有物理和化学性质都与界面稳定性有关, 包括离子电导率、化学稳定性、机械强度和电化学稳定性窗口。[4]为了缓解LMBs中Li阳极的上述问题, Li金属的表面改性仍然是一种广泛使用的策略。[5]

[a] R. K. Petla, I. Lindsey, X. 孟阿肯色大学
机械工程系, 费耶特维尔, AR 72701,
美国电子邮件: xbmeng@uark.edu

[b] J. Li 博士
应用材料部,
Argonne国家实验室, Lemont
, IL 60439, USA E-mail: jianli-
in.li@anl.gov

理论和实验机制以及开发技术解决方案。在这篇综述中, 我们致力于全面回顾锂阳极在液体和固体LMB中的挑战、表征和界面工程。我们期望这项工作将激发新的努力, 并帮助同行研究人员找到LMB商业化的新解决方案。

受LMBs巨大潜力的刺激, 我们对最近的Li阳极研究进行了总结。我们旨在为LMBs的新技术解决方案提供见解。此前, 几篇综述文章侧重于Li金属阳极的不同特定方面, 例如界面并发症,^[6]表征工具,^[7]或缓解技术。^[8]这篇综述全面概述了界面并发症的基本原理、表征工具及其相应的缓解技术。我们首先介绍了界面问题及其对电池性能的意义。然后我们总结了各种微观和光谱表征工具。最后, 我们重点关注报告的通过表面工程方法解决Li阳极界面问题的努力。我们通过对未来研究提供一些展望来结束这篇综述。图1总结了最近的研究, 包括Li金属表面并发症和表征工具, 以及表面并发症缓解技术的设计。

2. 界面并发症

在LMB被认为是一种可靠的技术之前, 它们需要克服重大的界面障碍。一些最困难的挑战是SEI的持续形成、Li//SE界面中空隙的形成以及Li枝晶的生长。这些问题会对电池的库仑效率产生负面影响, 并增加其内部阻抗。

2.1. SEI形成的起源

锂金属中的锂离子比电解质具有更高的水合能和失去电子的趋势 (强还原剂)。因此, 接触的电解质将不可避免地在锂表面还原 (还原分解), 导致SEI的形成。电解质的分解在很大程度上取决于其电化学稳定性, 在充电状态下, 电化学稳定性分别反映为负极和正极的还原和氧化。[9]

电解质的电化学稳定窗口由其溶剂分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 的能级表示。古德纳夫声称, 当电池中电极的氧化还原电位位于电解质电化学窗口之外时, 就会形成SEI层。^[1a,10]然而, 复杂电解质的电化学稳定窗口与其完全不同

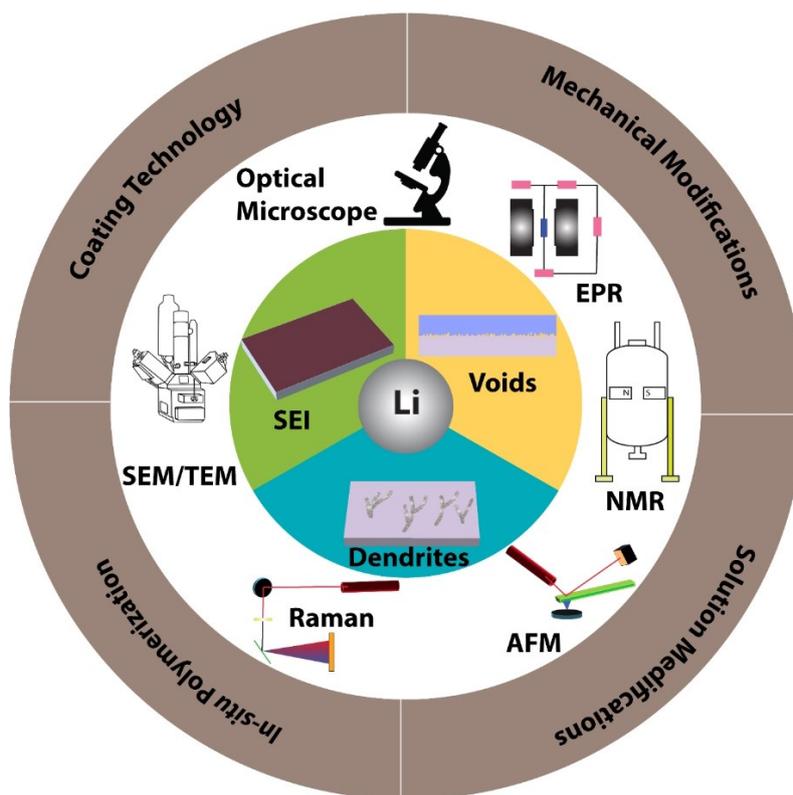


图1. 锂金属阳极问题、高级表征工具和解决这些问题的一般策略的示意图。



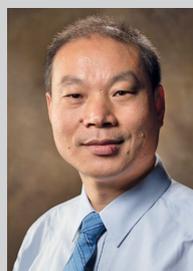
Ramesh Kumar Petla博士是美国阿肯色大学纳米能源实验室的博士后研究员。他于2013年在印度本地治里大学 (Pondicherry University) 完成博士学位, 并在印度维扎格安得拉大学 (Andhra University, Vizag) 获得材料科学理学硕士学位。他的博士研究重点是锂离子电池用过渡金属磷酸锂。他还曾在圭尔夫大学 (加拿大) 担任访问学者。目前他的研究兴趣包括研究用于储能设备的碱金属/电解质界面。



Ian Lindsey先生是美国阿肯色大学机械工程系的学士研究生, 目前的研究兴趣是储能装置用锂/电解质界面的研究。



李建林博士是阿贡国家实验室应用材料部储能和转换部经理。李博士于2001年获得材料化学和电子信息工程双学位, 并于2004年获得材料科学硕士学位。他们都来自中国科学技术大学。他还于2009年获得佛罗里达大学材料科学与工程博士学位。他的研究领域包括材料合成、加工和表征、电极工程、电池制造以及储能和转换的原型设计。



孟翔波博士现任美国阿肯色大学机械工程系副教授。他在加拿大西安大略大学获得机械与材料工程博士学位 (2011年) 和化学与生化工程博士学位 (2008年)。在2016年加入阿肯色大学之前, 他是美国阿贡国家实验室能源系统部研究员 (2012-2016年) 和美国布鲁克海文国家实验室化学系研究员 (2011-2012年)。孟博士的研究重点是开发用于高性能先进电池系统的新型无机、有机和混合纳米材料。

HOMO-LUMO能隙。Pekka等人[11]解释了电解质稳定窗口如何不同于HOMO-LUMO能隙，并与SEI形成相关。基于费米能级概念，电解质的电化学稳定窗口始终低于其HOMO-LUMO能隙。事实上，常见电池溶剂的计算HOMO能量对于碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)分别为-10.51和9.64 eV，而它们相应的海绵氧化电位分别为7.87和7.07 V与绝对真空标度(AVS) (6.14和5.53 V与Li⁺/Li)，^[12]这些值与EC和DMC溶剂的实验氧化值相差太远。在碳酸盐溶剂络合物中加入六氟磷酸锂(LiPF₆)后，电解液会在正极(阴极)表面以较低电位氧化，同时形成氢氟酸(HF)。AVS标尺的理论氧化电位降至6.4-6.6V (5-5.2 V vs. Li⁺/Li)，经过多次步骤后，实验氧化电位仍可低于理论值。因此，复杂电解质的氧化发生在比理论上发生孤立溶剂氧化的能量水平低2 V的情况下。^[13]同样，复杂电解质还原将在高于其在负极(阳极)表面上的实际电压的电压下发生。图2a显示了电解质的HOMO-LUMO能隙和实际电化学稳定性窗口。SEI是由电解质的还原分解形成的薄膜，包括有机溶剂和Li盐的成分，在Li金属表面上。它是一种离子导电但电绝缘的保护膜。

理论上，这种无源层可以理想地允许Li⁺离子的迁移，但阻止任何进一步的电解质分解，从而使LMBs在随后的循环中具有稳定的循环性能。正如广泛讨论的那样，SEI被理解为由许多不同分解产物组成的高度复杂的Li⁺离子导电层。这些分解产物包括无机和有机组分，例如Li₂CO₃、Li₂O、LiCO₂R、LiF和Li醇盐。^[14]图2b说明了在碳酸烷基酯(EC、DMC等)和1,3-二氧杂环烷(DOL)中的Li电极上形成的表面膜。合适的可渗透电极表面确保了相对较低的电极/电解质界面电阻。使用电解质添加剂和高浓度电解质(HCEs)已被证明在稳定形成的SEI分层方面是有效的。^[15]多种添加剂比裸电解质组合物具有更高的还原电压，这些添加剂在其他电解质成分之前在Li表面分解以创建钝化层。^[16]类似地，HCE被提议通过其独特的溶剂化结构来调节界面特性。在HCE中，在形成稳定的阴离子衍生的无机富SEI产物之前，阴离子被牺牲性地还原，由此形成的SEI被认为在离子上更导电。^[17]高Li⁺浓度导致热力学上有利的Li电镀/剥离过程。此外，高浓度的Li盐通过延迟电镀过程中Li离子的耗尽来抑制枝晶的产生。

考虑到它们在安全方面的好处，社会企业被高度认为是解决与社会企业相关问题的理想解决方案

和新电化学的潜力(如硅和Li作为阳极)。然而，由此产生的全固态电池(SSB)也面临严重的界面问题。SE和Li金属之间的刚性接触使得难以实现均匀的界面Li⁺氧化还原过程，导致循环过程中界面电阻增加和电化学性能下降。换句话说，确保SE和Li金属之间良好的润湿性很重要，但是Li金属的高弹性刚性特性导致与SE固体电解质的界面接触不良，导致界面离子输运不令人满意。^[18]SSB中SEI层的组成与采用哪种类型的SE及其电化学稳定性窗口高度相关。有两种常用的SEs类型：聚合物(pSE)和无机固体电解质(iSE)。pSE更灵活，在循环过程中与电极保持更强的连接。与iSE相比，它们可以减少锂金属和SEs之间界面处SEI的形成。然而，由于其窄的电化学稳定性窗口和室温下的低离子电导率，它们的实际应用受到限制。^[1-9]根据其组成，iSE可以进一步分为两种主要类型：硫化物和氧化物。一般来说，基于硫化物的SEs比基于氧化物的SEs具有更高的锂离子电导率。例如，Li₁₀GeP₂S₁₂(LGPS)在室温下具有最高的锂离子电导率之一(12 mS cm⁻¹)，这也超过了大多数L-es。^[20]LGPS柔软且容易变形，从而实现了高度密集的电解质，具有低晶界电阻。AtSSB中硫化物基SE和Li金属之间的界面，已经观察到几种低离子导电相，如Li₂S、Li₃P、Li₁₇Ge₄和多磷酸盐化合物。^[21]此外，大多数硫化物电解质由于其极强的吸湿性，容易与水分反应并释放有毒的H₂S气体。因此，表面涂层是一种广泛使用的策略，以保护Li金属免受不良界面反应(更多细节见第4)^[22]节)在基于氧化物的SE中，几种类型一直在进行深入研究，包括石榴石、钙钛矿、钠超离子导体(NASICON)和锂超离子导体(LISICON)。与硫化物相比，氧化物通常具有较低的离子电导率，但与锂金属阳极具有更好的电化学稳定性。例如，像Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZO)这样的石榴石SEs表现出相对较低的离子电导率(~10⁻⁴ S cm⁻¹)，但与锂金属接触时非常稳定。它们在空气中相对稳定，但在潮湿和二氧化碳气氛下容易随着绝缘碳酸盐层的形成而降解。^[23]钙钛矿型和NASICON型导体与锂元^[24]电解质(如Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃(LAT-P)和Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃(LLTO))的稳定性较差，当与锂金属接触时，很容易还原为Ti²⁺。LISICON型锂导体在室温下离子电导率较差，在高温下可以实现非常高的离子电导率。例如，LiZnGeO₄仅在室温下具有10⁻⁷ S cm⁻¹，在300°C时表现出最高的电导率(0.125 S cm⁻¹)。这是因为移动的Li⁺离子在较低的温度下被困在结构中。^[25]

在空隙形成中的作用。低电流密度将导致大的临界空隙核和缓慢的空隙生长，具有高效的面剥离能力。高电流密度诱导更多的小尺寸空隙核位点。结果，空隙快速生长，导致多孔Li metal。^[29] Yang et al.^[30]使用Li₇P₃S₁₁SE可视化不同剥离条件下的微观空隙缺陷及其形态变化。光学观察和等离子体聚焦离子束扫描电子显微镜 (PFIB-SEM) 方法的示意图来探测空隙形态。此外，他们在剥离反应期间观察到空隙形成过程中极化曲线的变化。赵etal.^[31]提出了一种用于预测SSB电池充放电过程中Li金属电极中空隙演变的机械理论 (图3a)。Li金属上空隙的形成始于Li//SE界面处无法被块状Li金属修复的纳米孔隙的产生。^[32]

许多研究人员证明，合适的堆叠压力和温度可以通过减少SE/Li界面。^[33] Doux等人^[34]处的空隙和非润湿区域来实现均匀的锂电镀和剥离。^[34]报告说，在5 MPa的堆叠压力下，Li/Li6P-S5Cl/Li对称电池成功地循环了1000小时的电镀和剥离，没有任何短路。最初，他们在25 MPa下制造了对称电池，以允许锂蠕变并填充界面上的孔。在测量过程中，压力降低到5 MPa，这足以使锂在循环过程中与电解质良好接触，但还不足以导致锂蠕变通过电解质并诱导电池短路，如在25 MPa下所见。他们展示了堆叠压力如何影响Li金属SSB的短路行为和阻抗值。图3 b显示了堆叠压力如何影响锂金属SSB的短路行为和阻抗值。

需要指出的是，外部堆压可以抑制锂剥离过程中空隙的形成，但也可能由于高机械应力导致更快的电池失效。^[35]在40-0兆帕的高外部压力下，界面电阻可以显著降低到接近0Ωcm²

通过EIS分析估计的Li//LLZO//Li对称电池。^[32]在实践中，电池工程师采用了单面和双面的压敏胶带和压缩垫，以保持结构完整性并保证电池与电池之间粘接的适当压力。

温度是SSB的另一个重要因素。它促进和增强了SE和Li金属中的离子运输，以及通过它们界面的电荷转移。它还改变了Li金属的机械性能 (弹性、塑性和粘性)。^[36]除了增加SE的离子电导率外，升高的温度也对稳定的Li电镀和剥离有积极的影响。升高的温度增加了临界电流密度 (电池因短路而失效的电流密度) 并降低了剥离期间的极化。^[32,37]证明，Li//LLZO//Li对称电池在180°C热处理1小时导致界面电阻降低了40倍，与原始室温相比cell。^[38]在Li金属中，塑性变形速率随温度升高呈指数级增加。^[39]此外，电池温度也有一个临界值，以避免Li金属电极中低变形的孔形成。为了防止空隙的形成，建议选择具有高W_{ad}值的SE材料。然而，在使用W_{ad}值过高的材料时要小心，因为这可能导致在SE晶界形成金属Li枝晶。这是因为这些边界的能量与SEs。^[40]的表面能密切相关。防止Li//SE界面形成空隙的一个成熟有效的方法是选择性地引入具有高W_{ad}的导电夹层。这种技术改变了Li金属的表面，而不会导致SE晶界能量的任何改变。Ilias和他的同事用无损电化学脉冲方法成功地去除了(LALZO)界面形成的孔。后来，系统地证明了Li//Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ (LLZTO) //LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ (NMC622) 全电池。^[41]

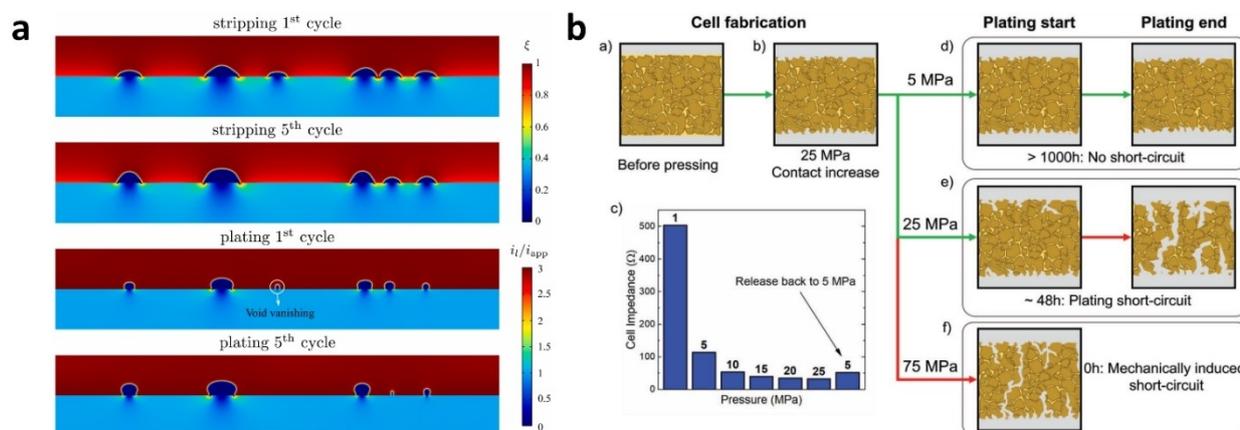


图3. a) 现实条件下锂金属阳极-LLZO电解质系统的数值实验: 几个剥离和电镀循环的空隙演变和电流分布的预测。经参考文献^[31]许可转载, 版权所有2022, 爱思唯尔。b) 堆叠压力对锂金属固态电池短路行为以及对称电池阻抗下降的影响示意图。经参考文献^[34]许可转载, 版权所有2020, 威利。

2.3.枝晶形成

在传统的基于LE的电池中，LE很容易被Li金属还原，并且一旦它们在电池制备过程中接触，就会形成SEI层。[42]然而，SEI在成分上是马赛克的，并且是脆性的。因此，它不能忍受Li金属电极的形状和体积的明显变化。在充电（Li电镀）过程中，SEI层容易破裂。这也可能导致新鲜Li由于新形成的Li而暴露在LE中。新鲜Li反应并消耗LE，恶化CE，并随着SEI厚度的增加而增加电池阻抗。破裂的SEI在Li电镀过程中还提供了一个不均匀的表面，这可以触发表面上的电位差，最终导致枝晶形成和死Li。下面显示的Sand方程表明锂枝晶形成的时间与施加的电流密度成反比。[43]

其中 z_e 是阳离子($z_e = 1$ 对Li⁺)的电荷数， C_0 是体盐浓度， F 是法拉第常数， J 是电流密度。 t_{Li} 和 t_{-} ($= 1 - t_{Li}$)是锂离子和相关阴离子的迁移数。 τ 是Li枝晶开始生长的时间（起始时间）。[44]起始时间会随着电流密度的降低而延迟。[45]Li枝晶的形态随着电流密度的变化而变化。高密度导致苔藓状枝晶的形成，而低密度导致针状枝晶。这些更有可能穿透多孔隔板（孔隙率~40–60%）并接触阴极，导致短路和热失控，即电池组件之间无法控制的放热反应，形成高度易燃的有毒气体。最终，内部电池压力将导致爆炸和点火。[46]这引起了公众对可充电LMB安全问题的关注，推动了更安全、低容量碳阳极材料的开发。这最终

促进了20世纪90年代LIBs的交付。最初，研究人员认为，用SEs代替LEs可以抑制Li枝晶的生长，因为大Li⁺转移数($t_{Li} \sim 1$)和高机械强度。[47]图4a显示了各种固体电解质材料的电化学稳定性范围。如果SEs的锂离子转移数接近1，则可以防止在电流负载期间广泛的局部离子耗尽。因此，SE内部广泛的Li⁺浓度差异不能解释在LEs和pSEs中观察到的不均匀电沉积。[48]有人建议，为了抑制Li从枝晶生长中生长，SEs的理想剪切模量应该比Li金属大两倍（25°C时为4.8 GPa）。然而，在实践中，Li枝晶仍然可以在SEs中生长并导致短路。[49]

在SSB中，SE和Li金属之间的界面产生了一个强烈的耗尽区（空间电荷区），可以阻碍Li的运动。然而，值得注意的是，由于这两种固态材料中Li原子的限制，SE和Li金属之间的界面电阻可能很高。Li原子不能像在液体电解质/电极界面中那样自由地重新定向自己，导致SE和Li金属界面之间的电阻更高。在Li金属和SE的界面，存在许多非润湿（空隙）和润湿区域（如第2.2节所述）。由于这两个区域之间的电位差，枝晶可能首先在润湿区域开始生长。即使对电池施加足够的压力以消除非润湿区域，仍然有机会沿SE晶界生长枝晶。[50]SE晶粒边界处Li⁺扩散速率较高，导致Li枝晶沿晶界优先镀覆，并导致Li枝晶渗透SE。图4b展示了Li枝晶在SE中的生长机制。此外，一些外部因素，如堆叠压力和电流密度，

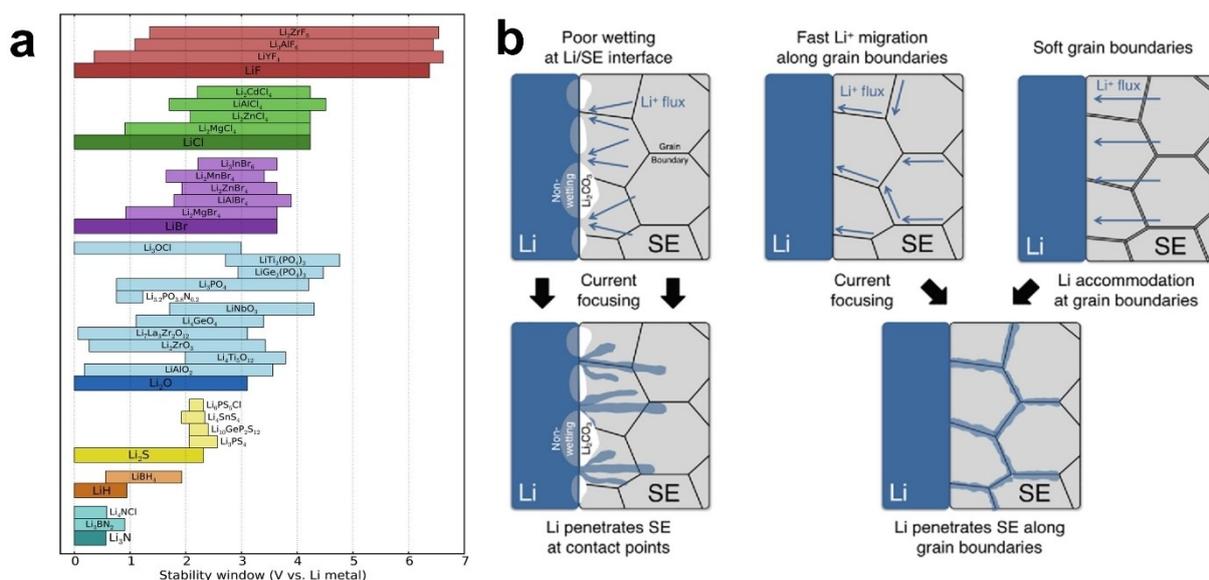


图4. a) 由阴离子分组的各种固体电解质材料的电化学稳定性范围，与相应的二元进行比较。经参考文献[47]许可转载，版权所有2016，美国化学学会。b) 固体电解质中锂枝晶的生长机制。经参考文献[51]许可转载，版权所有2018，美国化学学会。

影响Li枝晶的生长。[51]过高或过低的压力会影响SEs的内部结构，导致SEs内部出现裂缝，从而促进Li枝晶的渗透。[52]因此，提高对SEs内部电荷-载流子相互作用以及固-固界面性质如何影响界面材料的结构和化学成分的理解至关重要。许多关于SEs的研究都集中在将性能与宏观性质（如晶粒性质、离子导电性和晶界效应）相关联。[53]几份关于锂金属和iSEs。^[53-54]之间晶须枝晶形成的报告从研究中可以看出，晶须生长被分配给特定的表面部位和缺陷以及暴露的非抛光晶粒。^[55]此外，锂金属通过低密度陶瓷和晶界区域中互连的孔通过iSE生长。^[56]短路也被发现是由裂缝引发、扩展和SE材料填充裂缝引起的。[57]此外，观察到孤立孔隙中的内部锂镀层。^[58]在组装过程中需要施加很大的压力，以防止高功率SS-LMBs的锂/SE相间形成枝晶和空隙。然而，汽车行业对使用高压制造电池持谨慎态度，因为脆性SEs可能无法忍受，而电池组将产生高成本和重量。因此，降低所需的堆叠压力对于使用SS-LMBs至关重要。为了解决这个问题，研究人员开发了锂金属阳极的新表面改性技术，如第4节所述，它改善了锂//SE之间的界面。

3. 表征技术

充电/放电循环（异位）后锂金属表面的表征具有挑战性，不仅因为锂金属与空气和湿度的高反应性，还因为电解质痕迹的存在。然而，至关重要的是

检查Li金属的表面，以更好地了解Li电镀和剥离的初始阶段，以及随后Li枝晶的生长。此外，钝化Li金属表面的SEI层的存在增加了这项任务的复杂性。SEI层包括不稳定的有机和无机化合物，对正常大气条件下分析过程中使用的入射光束高度敏感。为了避免与空气接触，研究人员使用了原位/操作技术。开发可靠的原位方法可能很困难，需要特殊的电化学电池和探测设备。实施有针对性的措施以确保准确分析至关重要。在本节中，我们广泛总结了使用各种成像技术的Li枝晶生长的进展和扩散机制。我们回顾了成像技术，如光学、电子、扫描探针、中子和基于共振的方法。我们的发现表明，普通光和基于共振的技术具有最小的空间分辨率，而基于中子的方法显示出一些改进。另一方面，电子显微镜方法具有最高的空间分辨率。[59]我们编制了一个表格，以比较观察枝晶生长的各种表征技术的优势和挑战。更多细节见表1。

3.1. 显微技术

3.1.1 原位光学显微镜：

原位光学显微技术已被广泛用于研究锂的沉积行为及其枝晶生长。这种技术很方便，因为它使用简单的密封玻璃池装置，使其成为最首选的成像方法。^[60]通过分析恒电流数据和显微镜观察，人们可以了解锂枝晶的速率

表1。 不同的表征技术及其优势和挑战，以观察枝晶生长。

	表征技术	优势	挑战
1	原位光学显微镜	简单的单元设置。	能见度和气密玻璃窗细胞。
2	透射电子显微镜 (TEM)	准确发现枝晶的性质和化学成分。	使用低蒸气压发光二极管。纳米电池。
3	原位扫描传输电子显微镜 (STEM)	可获得枝晶的性质和化学成分。	使用低蒸气压发光二极管。纳米电池。
4	原位电化学原子力显微镜	精确测量枝晶的尺寸。	测量应在惰性气体中。不粘表面。
5	拉曼散射显微镜	三维受激拉曼散射图像，电极/电解质界面上的锂离子浓度。	上下玻璃窗专用单元格。
6	原位核磁共振谱仪	检测Li枝晶形成以及死Li。	复杂的NMR电池设计。
7	原位磁共振成像 (MRI)	枝晶形成的3D成像。	复杂的细胞设计。
8	电子顺磁共振	精确的表面分析和锂枝晶分布。	异地测量。
9	表面等离子体共振	研究枝晶形成的初始过程。	复杂的SPR电池设计。

生长和表面浓度。枝晶的长度由离子传质控制，并遵循具有枝晶起始时间平方根的线性增长率。这里值得一提的是，表面浓度并不是负责Li枝晶进化的唯一因素。[61]在另一项研究中，Yamaki等人^[62]开发了一个模型，用于在溶解在碳酸亚丙酯（PC）中的高氯酸锂（LiClO₄）的电解质中生长和形成Li枝晶，该模型基于原位光学显微镜对Li箔半电池的观察。他们观察到Li枝晶尖端从左向右移动，并且没有发现尖端形态的变化。在Brissot等人的一项实验中，^[63]在含有聚环氧乙烷-锂双（trifluoromethanesulfonyl）酰亚胺（PEO-LiTFSI）pSE的Li j j Li对称电池中观察到Li枝晶的生长。对称电池在0.2、0.7和1.3 mA cm⁻²的不同电流密度下循环。结果，分别形成了针状枝晶、树状枝晶和灌木状枝晶。研究表明，枝晶倾向于按照Chazalviel扩散模型的投影生长。[64]根据该模型，电流密度的降低可以阻止Li枝晶的形成。作为回报，这可以延长Sand的时间。还观察到枝晶有一个最大长度。任何超出此限制的延伸都会增加由于电解液中的离子流而导致断裂的风险。这可能导致死Li的形成。图5显示了电池设计、实验设置和在不同电流密度（0.2、0.7和1.3 mA cm⁻²）下获得的典型枝晶。

研究人员借助光学显微镜观察了不同LEs和SEs中Li枝晶的不同形貌，这产生了关于SEI形貌及其化学成分对Li^[65]沉积行为的作用的信息。

沙子对枝晶形成的时间。他们使用带有1 M LiPF₆的对称Li拉伸毛细管电池在EC: DMC电解质中，通过光学显微镜观察枝晶生长。通过将沙子的时间与电流密度乘以，该小组计算了每个电池的沙子容量。Wh在不同电流密度下绘制每个电池的电压曲线时，观察到充电低于沙子容量的细胞导致苔藓Li，它不能穿透阳极氧化铝（AAO）膜。另一方面，充电高于沙子容量的细胞产生树枝状Li，它可以渗透AAO膜。

几个研究小组已经证明了电流密度对锂金属阳极电镀行为的影响。他们观察到，更高的密度导致苔藓锂更快地转变为枝晶。萨根等人^[66]的一项此类研究集中在电流密度对锂电镀和剥离的影响上。他们使用玻璃状磷氧氮化锂（LiPON）SE和铜箔工作电极组装了一个固态电池。LiPON//Cu相间是Li电镀的位置。在这个装置中，参考电极和对电极都是锂金属。电池在5、50、250、375和500 μA cm⁻²处循环。该小组使用光学显微镜观察了锂电镀的初始位置、三维生长以及不同电荷密度下锂电镀的变化。分析数据后，该小组发现Li生长在预镀Li区域。这突出了调节初始Li电镀形状以确保稳定的后续电镀和剥离的重要性。这也有助于降低SE/Li界面上的电荷转移电阻。有趣的是，原位光学成像结果表明，高电流密度不会对Li电镀的所有阶段产生不利影响。Sano等人使用了一种用于离子液体电解质的碳酸亚乙烯酯（VC）添加剂来控制SEI层。没有Li沉积物

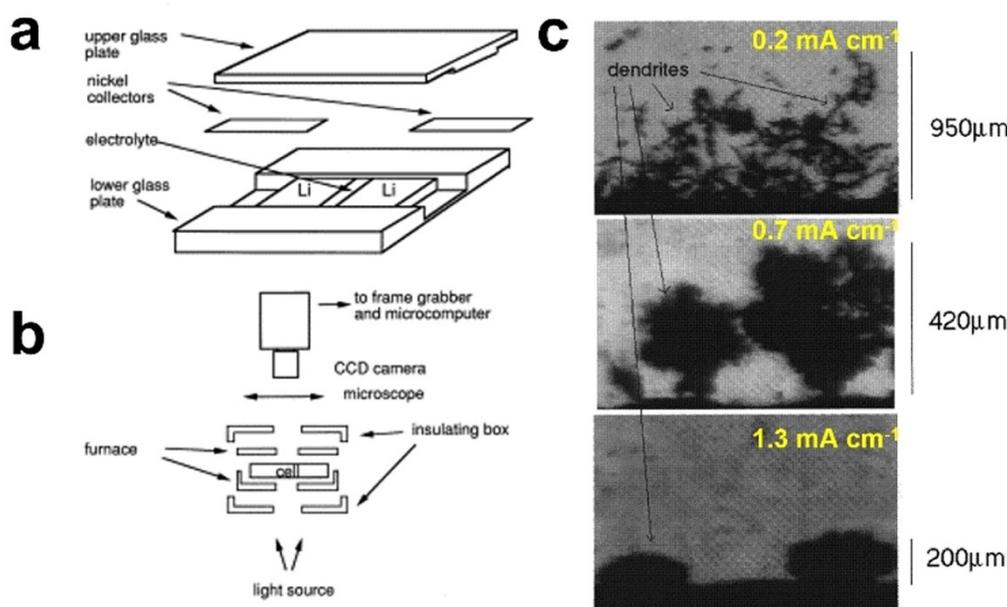


图5。a) 光学显微镜原位细胞和b) 实验装置和c) 在不同电流密度下获得的典型Li枝晶的示意图。经参考文献[63]许可复制，版权所有1998，爱思唯尔。

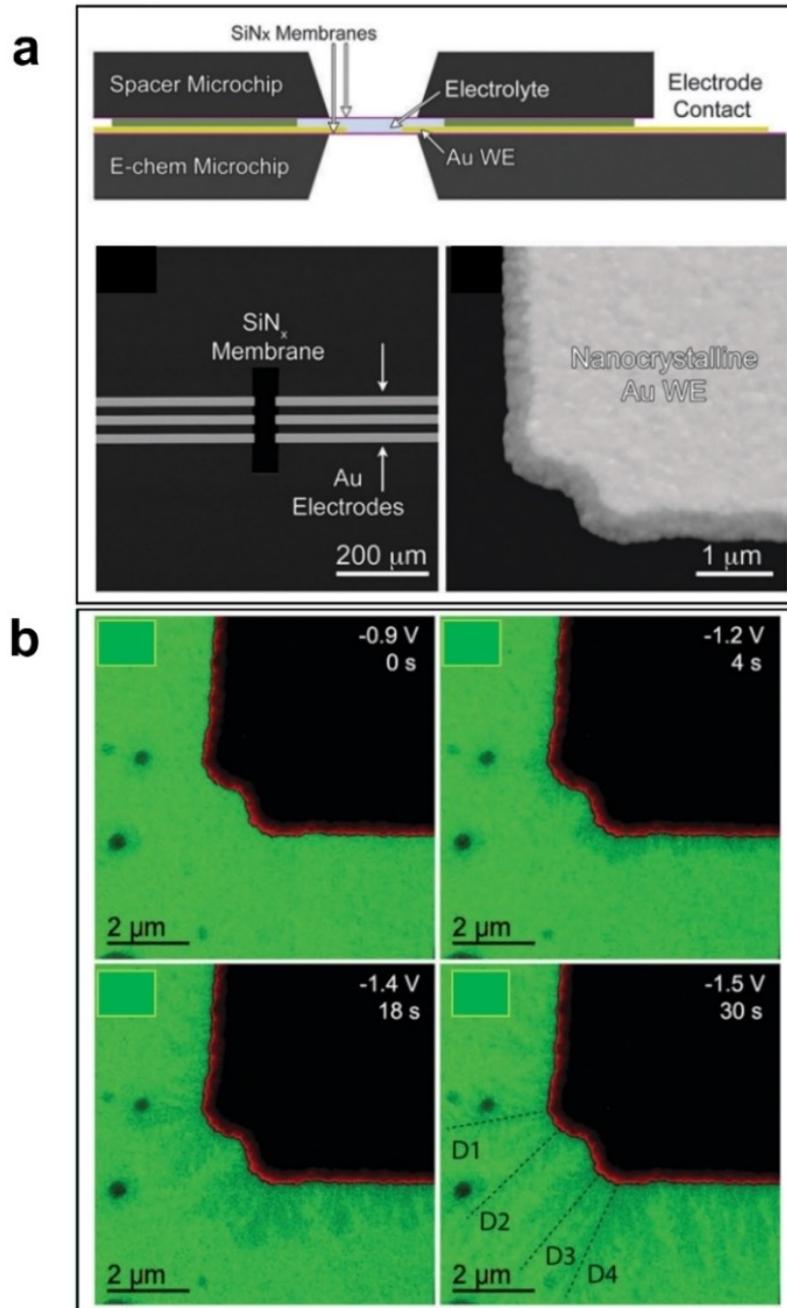


图6. a) 横截面图的示意图，显示了两个微芯片之间电解质的包容，以及电化学微芯片的图像，显示了金电极b) 显示了在时间的电沉积函数期间金WE的枝晶成核和生长。经参考文献[74a]许可转载，版权所有2014，英国皇家化学学会。

光学显微镜等光学显微镜不容易检测到这种间期。此外，已经报道了几种SEs，如LLZO,^[79]LiPON,^[80]LAGP（磷酸铝锆锂），^[81]和LATP。^[82]这些SEs成功地用于原位TEM/STEM细胞中观察枝晶生长。

3.1.3扫描电子显微镜

扫描电子显微镜（SEM）最近被用于LMB研究，以研究Li金属和电解质之间的界面反应。关于Li枝晶演化和生长的原位SEM研究需要在高真空环境下进行特定的电池设计和操作，类似于原位TEM研究。这将电解质选择限制在挥发性较低的离子液体和pSE/iSE。荣等al.^[83]开发了一种带有硅窗的LE电池，用于原位SEM研究。该小组

使用LiTFSI在1,3-二氧杂环烷：1,2-二甲氧基乙烷（DOL：DME）中的电解质，并以Li₂S₈和LiNO₃作为共添加剂，以确定添加剂的dendrite-suppressing效应。使用原位扫描电镜，该小组可以分析电化学循环时枝晶形成的实时图像。枝晶生长、Li剥离和“死”Li被成功地可视化。使用固态LiPON-LATP电解质沉积和剥离时Li的行为由萨根等al.^[54b]通过原位扫描电镜观察。实验在电池上使用两种不同的电流密度进行：50和500 μA cm²。比较所得界面，研究人员发现，在50 μA cm²时，Li零星生长，死Li在每个Li位点形成。在500 μA cm²时，Li生长位点的根很薄，导致孤立或死Li形成，最终降低了细胞的库仑效率。几项研究通过检查Li//SE界面处的Li电镀，研究了不同电流密度和局部细胞压力下SSB中Li枝晶的成核、生长和剥离}

3.1.4原子力显微镜

原位原子力显微镜（AFM）可以精确地映射锂（Li）金属的表面形貌，而不会造成任何损伤。因此，采用它来观察三种不同电解质中的Li电镀形貌，并分析形貌如何随着电流密度和过电位的变化而变化。研究人员发现，更高的电荷密度导致更多的电解质分解，形成初始SEI。高过电位产生更致密和更精细的枝晶形貌。该小组使用AFM确定了枝晶生长的三种模式：优先生长、合并生长和独立生长。^[85] Aurbach^[86]和他的小组在充氩手套箱中使用原位AFM来观察非均匀的Li沉积。AFM技术在绘制电化学反应表面方面是有效的。

3.1.5拉曼散射显微镜

拉曼散射显微镜（RSM）采用两个精确同步的皮秒激光脉冲来可视化电池电解质中的离子运输。Chen et al.^[87]使用四乙二醇二甲醚（TEGDME）和PVdF-HFP凝胶中的双（草酸）硼酸锂（LiBOB）创建了一个可视化电池。他们旨在调查锂离子浓度与不均匀Li沉积之间的关系。通过使用RSM，他们能够识别Li沉积中的三个不同阶段：1）当表面离子没有耗尽时苔藓Li的缓慢沉积，2）部分耗尽期间苔藓Li和枝晶的混合生长，以及3）完全耗尽后的枝晶生长。凭借RSM提供的清晰度，该小组能够在锂离子浓度和Li沉积之间建立明确的联系。观察电池循环期间枝晶和空隙的形成可以通过使用显微镜表征技术来完成。但是，专门的单元设置

这些技术所需要的，它们可能无法准确地复制实际的电池环境和操作条件。开发一种能够紧密模仿真实电池环境和条件的电池设置将非常有利于提高这些技术在未来的有效性。

3.2.光谱工具及其他

3.2.1核磁共振光谱仪

核磁共振（NMR）光谱确定了有机和无机分子的结构。它利用了原子核在磁场存在下的磁响应。在Bhattacharyya et al.,^[88]的一项研究中，核磁共振光谱用于测量Li金属表面沉积反应过程中产生的苔藓Li的数量。当在放电状态下用核磁共振检查Li||硅电池时，没有观察到Li强度的变化，表明Li离子正在向相对电极转移。然而，在对电池充电时，Li金属强度增加，表明由于Li离子在Li金属条上的成核而出现苔藓Li。核磁共振光谱的使用被证明是一种精确的方法来量化枝晶的形成，并在检测时将枝晶的形成量与电池的电化学状态联系起来。^[89]施韦克特}的另一项研究使用原位核磁共振技术观察具有不同电解质的}电池上的枝晶形成。测试的电解质0.5 M LiPF₆在EMIM-TFSA（1-乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲基磺酰基）-酰胺）、EMIM-TFSA：EC（7:3 vol%）、EMIM-TFSA：PC（7:3 vol%）和1 M LiPF₆在EC：DMC（1:1 vol%）中。结果表明，用核磁共振光谱观察到的抑制枝晶形成最有效的电解质是EMIM-TFSA和EMIM-TFSA：PC（7:3 vol%）中的LiPF₆。磁共振成像（MRI）是一种强大的工具，它依赖于高频无线电波来检测原子对磁场的反应。虽然它最常用于医学，但它也可以为研究各个领域材料的科学家提供有价值的见解。Chandrashekar等人^[91]最近使用MRI来精确定位Li枝晶形成的位置，构建了一个小袋电池内部结构的详细三维图像。以确认他们的原位SEM成像结果，展示了MRI在电池研究中的有用性。他们还建议探索不同电化学条件下的枝晶形成。Hott et al.^[92]采取了一种独特的方法，使用MRI通过观察形成的枝晶的电解质周围来定位和观察枝晶生长位置。他们的团队成功地构建了一个Li||Li对称电池，使用1 M LiPF₆在1:1 EC：DMC中的电解质。他们准确地观察了枝晶的“阴影”，以创建电极和中间电解质空间的详细三维图像。他们的结果得到了快速和高精度，展示了核磁共振在材料研究中的力量。电子顺磁共振（EPR）是另一个有价值的工具

用于研究具有不成对电子的材料，利用与NMR类似的概念。Li结构中杂质和无序的浓度严重影响Li EPR信号，导致裸Li金属箔的无特征光谱和枝晶检测的高选择性。[93]归因于Li微结构的峰可用于电子顺磁共振成像（EPRI），通过实施新颖的电池设计，在操作测量期间实现Li枝晶定位监测。EPR成像是一种独特的半定量工具，用于研究和优化电化学电池变量，以实现均匀和非枝晶Li金属沉积。Sathiya et al.^[93]构建了一个以}为阴极，Li金属为阳极，EC: DMC中的LiPF₆为电解质的电池。该团队使用EPR对阴极表面进行成像，并成功观察到有助于阴极高容量的阴离子氧化还原反应。虽然EPR无法提供小于微米尺度的图像，但它被认为将在不久的将来成为电池行业的重要工具。表面等离子共振（SPR）是指由入射光的光和Li金属表面的电子之间的相互作用产生的等离子体现象。因此，光学SPR光谱受到薄金属膜上表面现象的极大影响。Kitta et al.^[94]开发了一种电化学-SPR电池，该电池利用工作电极处的铜网，Li金属作为对电极，PC中的LiPF₆作为电解质。使用SPR，研究人员在最初几个循环期间观察了铜网的表面，并成功检测到薄至0.1 μm的枝晶形成。在Li金属表面形成Li枝晶期间枝晶的形成对于LMBs的安全性和电化学可逆性来说是一个重大问题。SPR可以跟踪由表面粗糙度引起的Li金属/电解质界面处折射率的变化。^[95]如前所述，光谱技术的使用需要专门的电化学电池设置来有效地表征锂金属表面。为了确保准确和精确的读数，这种设置的实施至关重要。因此，研究人员必须精通正确使用这种设备，以便产生可靠的数据。表2显示了检查Li金属表面的微观和光谱方法。

4.减轻界面问题的表面工程

随着界面SEI层的形成，锂金属对任何电解质都具有高度反应性，无论是LEs还是SEs。该层通常以点对点模式形成，导致界面上只有几个点被电化学激活。^[35d]这会导致高的整体电池阻抗，因为电流只流过这些活性点。这种由不均匀接触引起的额外电阻被称为电收缩电阻，它可以加速枝晶生长。[96]枝晶生长速度不仅受到电镀电流密度的影响，还受到四个

附加参数。这些参数包括曲率半径、表面扩散率、表面能和锂金属阳极中可移动颗粒的浓度。^[97]因此，存在各种锂金属表面改性方法，从机械和溶剂技术到涂层技术，旨在改变这些表面特性。这些方法旨在改变表面参数以减少表面并发症。增加锂金属表面积的一种方法是通过机械和溶剂改性。物理气相沉积（PVD）、原子/分子层沉积（ADL/MLD）和原位聚合等沉积技术也可用于提供亚微米薄膜涂层来容纳锂离子。

4.1. 机械修改

改变Li金属阳极的表面结构已被证明是控制Li镀和剥离过程以及抑制LMBs中枝晶生长的有效方法。锂离子的沉积和溶解受到Li阳极材料表面积的显著影响，而结构变化引起的电位差驱动表面扩散，最终导致Li表面更光滑，枝晶生长减少。[98]改变Li阳极表面积有两种策略：1) 对Li金属阳极表面进行图案化，2) 在Li金属阳极表面添加微/纳米结构框架。在这两种策略中，增强的表面积和孔结构以其高机械强度适应Li镀和块状枝晶的形成。本节将涵盖最近关于机械表面修饰的工作，包括添加到Li金属表面以增加长循环寿命的图案化、导电和非导电框架。研究人员研究了各种形状的微米尺寸图案，例如几百微米厚的Li阳极上的方形，^[99]圆柱形，^[100]和金字塔形^[101]。Li阳极的表面图案通过改变电场的分布来调节Li电镀和剥离的过程。在图案化Li阳极表面的较大曲率处，电场的强度更高。因此，对于图案化Li阳极，电场沿Li电镀和剥离发生的孔或孔的边缘呈现出更显著的梯度分布。Li et al.^[100]发现了一种成功的方法，可以使用柔软的中间聚合物印章在Li金属阳极上创建微小的、有组织的孔。通过修饰Li阳极表面，它们减少了极化并改善了Li||Li对称电池的循环性能。使用光学显微镜和SEM观察了表面图案化Li（spLi）上的Li镀/剥离行为。图7a、b描绘了导体表面的电场分布和锂离子流动。spLi金属电极的不同方向视图和Li镀后孔结构中Li填充率的半定量统计分析如图7c-f所示。Quan等人还发现，新沉积在孔顶部边缘的Li与电解液反应，形成富氟化物的SEI膜，如EDS检测和图7g、h所示。此外，

表2.公司	微米收缩	视觉和光谱技术	ES检查Li金属表面。		
分析技术		盐 (溶剂)	电流密度 (m- Acm ²)	结果与观察	参考。
原位光学显微镜		LiClO ₄ (PC)	2	*开发了Li沉积机制的近似。*提议Li枝晶“晶须”从基底生长。	[62]
		PEO-LiTFSI	0.2至1.3	*建立了枝晶生长速度与阴离子漂移速度的关系。	[63]
		LiPF ₆ (EC: DMC)	5	*通过原位观察证实晶须的形成和枝晶从尖端的生长。*尖端生长比基底或基于挤压的生长快。	[65d]
		LiPF ₆ (EC: DMC)	0.01	*提出了苔藓李如何变得孤立，导致死亡李的机制。 *观察到尖端生长和变宽。	[65c]
		LiPF ₆ (EC: DMC) L- iTFSI (DOL: DME)	0.74	*离子运输条件和SEI修饰对枝晶形成的影响。 *针状枝晶生长是锂金属的固有特性。	[65a]
		LiPF ₆ (EC: DMC)	2.6	*发现枝晶生长条件、形态和沙子容量之间的关系。	[44]
		PP13[TFSA] EMI[FSa]	0.15	*测试了VC对PP13和EMI电解质中树枝状生长的影响。* PP13[TFSA]与VC产生非树枝状颗粒。	[67]
		LiTFSI (DOL: DME)	2	*利用锂和多硫化锂的反应来制造稳定和均匀的SEI层。	[68]
		LiClO ₄ (PC)	2	*锂枝晶的热动力学研究。*将枝晶加热至55°C会减少枝晶长度。	[69]
		LiPF ₆ (EC: DMC)	5	*解释了温度对枝晶形态的影响。	[70]
		LiPF ₆ (EC: DMC)	-	*观察到石墨阳极上枝晶和死锂的形成。	[65b]
	立邦SE	0.5	*观察到枝晶在固体电解质中的生长。*锂镀在枝晶形态中起着主要作用。	[66]	
透射电子显微镜 (TEM)		直接接触	-	*测量和分析了锂枝晶形成对SEI层施加的机械应力。	[77b]
		LiPF ₆ (PC)	-	*观察到被富氟SEI覆盖的枝晶的Li剥离。 *Interface-preferred不对称剥离是最死锂地层的结果。	[74c]
		LiPF ₆ (EC: DEC)	1	*室温TEM和低温TEM的比较。*TEM用于枝晶观察。	[73]
		LiPF ₆ (EC: DEC)	100	*使用过的商业电解质可用于原位观察。*观察金阳极的锂化、锂枝晶生长、电解质分解和SEI形成。	[74b]
		LiPF ₆ (EC: DMC)	20	*在Li沉积之前观察到SEI的形成。*沉积在SEI内形成晶体颗粒，可能导致枝晶生长。	[74a]
		LiPF ₆ (PC)	0.1	*使用TEM进行可视化，将电池性能特征 (SEI生长、电沉积中Li的质量) 与纽扣电池进行比较。	[75]
原位扫描透射电子显微镜 (STEM)		液体非质子电解质	1至25	*电流密度对Li枝晶形貌的影响。*电子束可能影响Li的微观结构。	[76]
		LiTFSI (DOL: DME), 含1 wt%LiNO ₃	0.15	*研究了Li ₂ S ₈ 和LiNO ₃ 作为添加剂在电解液中的枝晶抑制作用。	[83]
		立邦SE	0.5	*通过SEM观察LiPON/Cu界面。	[54b]
带E-TEM的原子力显微镜		Li ₂ CO ₃ SE	31	*测试锂枝晶的机械强度。	[77a]
原位电化学原子力显微镜		LiTFSI (DOL: DME) LiPF ₆ (E- C: DMC) LiTFS- I (DOL: DME) 含2重量%LiNO ₃	0.5	*研究了不同电解质中的电压和电流密度效应。*较高的过电位产生精细、致密的枝晶。	[85]
原位原子力显微镜		LiPF ₆ (PC)	-	*观察到不均匀的Li枝晶形貌导致循环能力差。	[86]
拉曼散射显微镜		TEGDME/PVdF-HFP凝 胶电解质中的LiBOB	4.2	*解释了电解液浓度对Li枝晶生长的影响和死Li的检测。	[87]

在Li/Li_{6.05}Ga_{0.25}La₃Zr₂O_{11.8}F_{0.2}固态电解质之间。在另一项研究中,梁et al.^[107]使用机械捏合工艺在锂金属表面制备LiFSI和LiNO₃粉末,以避免直接电解质接触,从而隔离了电镀位点和电解质接触界面,从而实现了Li⁺离子在体相中的扩散和还原。制备的Li_j NMC622电池在0.5 C下130次循环后保留了92.0%的容量。曹et al.^[108]使用了使用原子层沉积(ALD)创建的复杂3D Li离子导电骨架,将Li₃PO₄(LPO)涂在Ni泡沫(LPNF)表面。然后通过低温Li注入有效地在Li金属阳极上构建骨架。最终, Li@LPNF_j LCO完整电池在1 C下的250次循环中表现出80.8%的容量保持率。根据Sun et al.^[109]进行的一项研究,将700 nm厚的铟(In)金属片涂在锂阳极表面,增强了与电解质的寄生反应的化学稳定性,并提高了Li⁺离子在界面层的传输能力。当与NMC 532阴极结合时,这导致了出色的电化学性能。Li-In合金显示出显著的循环稳定性,在0.3°C的速率下经过120次循环后,容量保持在90%。

4.2.液基改性

为了增强循环性能的耐久性并减少枝晶的形成,应用使用溶剂基前驱体的表面涂层至关重要。这种涂层有助于改善均匀的电流分布并稳定界面之间的阻抗。在本节中,我们将对所有使用液体前驱体开发的锂离子电池的有机和无机涂层进行彻底的回顾。[110]例如, Han等人[111]允许氟-

碳酸亚乙酯(FEC)溶剂与Li金属反应,在Li表面形成致密的富氟化锂(LiF)界面保护层。值得一提的是,卤化锂(LiF、LiBr等)具有较浅的Li⁺扩散势垒和较高的界面能,促进了Li⁺的表面扩散,减少了Li枝晶的生长。[112]~120nm的表面层包括ROCO₂Li、Li₂CO₃和LiF。LiF@Li在对称和LiFe-PO₄全电池中表现出显著的稳定性和优异的电化学性能。此外, LiF@Li即使在空气暴露30分钟后仍保持其初始颜色和形态,空气暴露的LiF@Li阳极仍然保留其优越的电化学性能。^[111]其他研究小组报告了LiF基表面改性复合材料与其他无机材料如Li-Ca合金-LiF混合层,^[113]K₃FeF₆,^[114]F-rich油layer,^[115]和人工Li₃Bi-LiF混合相间。^[116]与单个LiF合金层相比,这些混合相间表现出强大的界面机械强度,以抑制循环过程中的Li枝晶生长。Wang et al.^[117]进行的一项研究发现了一种通过整合LiF良好的锂离子电导率和Li₃Sb的低锂离子结合能来改善Li沉积的方法。他们创造了一种超薄LiF-Li₃Sb混合界面层,可以显著抑制枝晶的生长。因此, SbF₃@Li/LLZTO-PEO/LiFePO₄电池在200次循环中以0.2 C的速率提供了稳定的循环,容量保持率为94.5%。在他们的解释中,研究人员强调了原位形成的LiF-Li₃Sb混合界面层如何增强Li的沉积行为。类似地,彭等人^[118]使用AgTFSI和FEC前驱体在Li金属上创建了纳米Ag-LiF混合表面层,显着提高了循环稳定性(图8a)。嵌入Li阳极表面的Ag纳米颗粒允许以低过电位进行均匀的Li电镀/剥离,并且富LiF相间同时实现了高度稳定的SEI层。Ag-LiF装饰Li金属阳极与NMC 111阴极电池在1 C速率下的500次循环中保持了80%以上的容量。

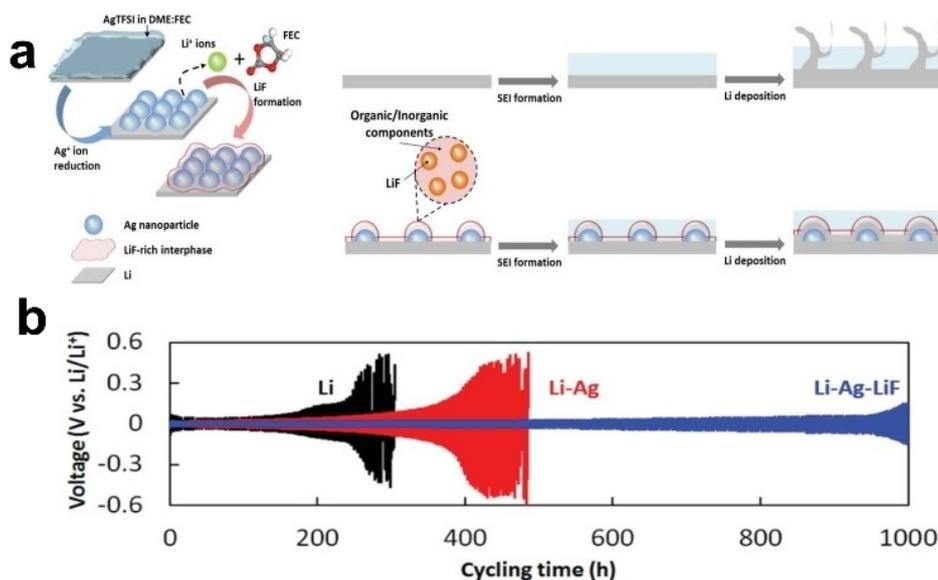


图8. a) Li-Ag-LiF表面的形成以及Li电镀核和SEI的协同控制的示意图。b) Li_j jLi、Li-Ag/Li_j jLi-Ag/Li和Li-Ag-LiF/Li_j jLi-Ag-LiF/Li对称电池的循环稳定性,在0.5 mAcm⁻²的电流密度和容量下获得1 mAcm⁻²。经参考文献[118]许可复制,版权所有2019,威利。

研究人员比较了Li_jLi、Li-Ag-Li_jLi-Ag-Li和Li-Ag-LiF-Li_jLi-Ag-Li对称电池在0.5 mA cm⁻²的电流密度下的循环稳定性,如图8b所示。与LiF一样,氮化锂(Li₃N)也是Li金属保护的优良材料,它具有高达10⁻³ S cm⁻¹的高离子导电性和)的低电子导电性,也对Li金属表现出独特的热力学稳定性。研究人员使用N₂气体作为反应气体在Li金属表面制备Li₃N涂层。[119]

为了提高LMBs的电导率,减少枝晶的形成,王et al.^[120]和他们的团队在Li阳极表面设计了Li₃Sb合金和Li₃N的双层保护层。这是通过Li-Sb合金化和氮化在温和条件下实现的。复合阳极显示出稳定的无枝晶循环性能超过1100小时,即使在10 mA h cm⁻²的高沉积容量下也是如此。同样,通过Ga(NO₃)₃处理Li阳极,形成了由LiN_xO_y(离子导电)、Li₃N和亲锂Ga合金组成的三层双导电固体电解质界面(SEI)。结果表明,该层可以调节Li的沉积,防止枝晶生长,促进锂离子的快速迁移。这显著改善了Li_jLi对称和全固态Li金属电池的电化学性能,这些电池具有修饰的Li金属阳极。^[121]钟等人。允许普鲁士蓝通过在Ar气氛下于300°C加热的热辅助方法与金属Li反应。它产生高离子和电子导电性物质,如Li₃N、金属Fe、Fe₃C和无定形碳。对称电池在3 mA cm⁻²Li₂S下表现出良好的电镀/剥离循环稳定性3000小时,具有高离子导电性的低成本材料)也被用作Li金属的保护层,以改善电极动力学。[123]Chan等)及其团队通过固体蒸汽反应成功地在Li金属上制备了均匀的Li₂S薄膜。Li₂S@Li_jLFP电池表现出良好的速率能力(2°C时为90 mA h g⁻¹)和长循环寿命,150次循环后容量保持率为80%。

Li₃Bi等锂金属合金薄膜具有较低的锂离子扩散能垒,有助于避免Li聚集,以及较高的杨氏模量(Li₃Bi的杨氏模量为22.2 GPa,而Li金属为1.0 GPa)。杨氏模量超过6 GPa的SEI薄膜将能够控制Li枝晶。^[45,125]在费等人。^[126]的一项研究中, Li₃Bi-Li₂O保护层通过浸入BiN₃O₉溶液中应用于Li箔表面。研究人员使用开尔文探针力显微镜(KPFM)和密度泛函理论(DFT)计算来分析Li₃Bi-Li₂O层的结构和电子性质。他们发现,通过BiBr₃和Li金属之间的简单原位反应构建的双功能Li₃Bi-LiBr保护层解决了Li₇P₃S₁₁//Li界面的不稳定问题。该小组成功地观察到Li₃-Bi和LiBi的混合增强了Li扩散并阻止了Li聚集,从而抑制了Li枝晶的生长。他们还观察到LBB-Li//Li₇P₃S₁₁//LiNbO₃@LCO获得的全电池中明显的容量保持增强。^[127]类似地,据报道,几种锂金属合金基SEI降低了表面能和均匀的镀层/汽提反应,如)Li-Sn,^[131]Li-In^[132]和Li-As。^[133]伊清等al.^[113]浸入Li

Ca(BF₄)₂中的金属阳极在1,2-二甲氧基乙烷(DME)中形成Li-Ca复合材料。后来,它分解产生LiF,从而提高了Li⁺的快速传输能力。两者(Li-Ca和LiF)共同工作以实现高性能LMBs。Ho-u等al.^[134]在DOL溶剂中使用0.02 M SiCl₄将Li_xSi合金保护层涂覆在Li金属表面。Li_xSi@Li_jLiFePO₄电池在1 C下400次循环后实现了高倍率性能和更好的容量保持。Chen等al.^[135]沉积了一种拼图式合成硅烷基SEI,合理地提出了在商业碳酸盐基电解质中实现高压LMBs的稳定运行。这种高压Li_jNCM811完整电池中的拼图式合成SEI保护Li在1 C下150次循环后表现出95%容量保持的稳定运行。Li et al.^[136]通过原位多磷酸(PPA)与Li金属及其天然薄膜反应,形成了均匀的人造Li₃PO₄ SEI层。该层具有10 GPa的高杨氏模量,这有助于防止Li金属和电解质之间的不利反应。均匀的Li₃PO₄ SEI层在电解质中和Li₃PO₄@Li||LiFePO₄电池系统的循环过程中表现出出色的稳定性,而无需击穿/修复机制。You et al.^[137]生成了复合保护性富TiO₂层,以改性Li,从而形成无枝晶的Li金属阳极,并实现显著增强的循环稳定性。此外,使用处理过的Li阳极和高负载LCO阴极(~15 mg cm⁻²)的全电池在0.2°C下的150次循环中表现出出色的循环稳定性,高容量保持率为98.1%。

除了单独的有机和无机化合物之外,其他有机-无机杂化人工SEI层是使用溶液方法生产的。例如, Li₂CN₂-C、[138]EB-C-LiTFSI,^[139]PECA-LiNO₃,^[140]和LiF-LiSb@SBR^[141]也用于对Li金属表面进行改性。曹等al.^[142]开发了一种用于Li金属阳极的有机-无机复合SEI,该SEI是由主要由聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)和二氟-(草酸根)硼酸锂(LiDFOB)组成的前体原位聚合形成的。形成的锂化聚合物使合成的SEI与Li阳极保持密切接触,并与形成的LiF具有良好的稳定性。在人工SEI的帮助下, Li||LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811)电池即使在0.5 C下循环500次,容量也超过80 mA h g⁻¹。此外, LiSTFSI、PT-MP和DMPA(一种理想的有机-无机杂化层)的混合物有效地固定了Li并抑制了Li枝晶的生长。组装的改性Li_jLFP电池表现出改进的循环稳定性,在循环2400次循环后实现了81.3%的容量保持和99.8%的库仑效率,在8C。^[143]Wu等人。^[144]及其同事开发了一种由乙基纤维素、氧化石墨烯和磷酸组成的三位一体人工固体电解质界面。他们通过使用四氢呋喃(THF)作为溶剂和骨架涂层方法原位制造Li阳极表面来创建该界面。人工界面已被证明有效地促进Li的均匀沉积,促进Li离子的传输端口,并提高界面稳定性。因此,具有EGPL阳极和LCO阴极的全固态电池在以0.2C的速率循环100次后可以保持其初始容量的94.6%。此外,由纯有机基HfO₂和聚(3,4-ethylenedioxythiophene)制成的保护层:聚(苯乙烯-

磺酸盐)形成在锂金属上,以防止电解液降解,抑制锂枝晶的形成,并确保循环过程中的高机械强度。此外, Hf-P保护层增强了电极的介电性能,提高了其机械强度和锂离子电导率。因此, NMC532阴极在长达300个完整的电池循环中表现出稳定的容量退化。^[145]还开发了一种独特的保护层,该保护层由疏水聚合物制成,由聚二烯丙基二甲基铵(PDDA)和双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(TFSI)结合而成。这些聚合物产生了静电屏蔽,使Li⁺通量在锂阳极表面汇聚,从而形成更均匀的锂电镀。这层还增强了水分稳定性。Li_{ijj}LiFePO₄电池在0.2和0.5下分别提供143.3和136.7 mAh g⁻¹的一致性能,没有任何负面影响。^[146]已经发现Li枝晶的形态受到SEI层成分和离子传质速率的影响。然而,通过基于溶液的方法制成的涂层会随着时间的推移而恶化,原因是循环和厚度不均匀。[147]

4.3. 涂层技术

溅射法是一种众所周知的涂层技术,用于在LMBs中修饰Li金属衬底的表面。这种方法对于导电(Pt, Au, Ag)和非导电}材料的纳米沉积简单快速。通过改变沉积参数可以获得相对紧凑和均匀的层。此外,有必要在精确控制的环境中使用精心设计的溅射靶材-具有高真空,以最大限度地减少沉积过程中的任何污染风险。几位研究人员已经成功地在Li金属表面沉积金属,创造了Li_xM_y合金。由于与纯Li相比,合金的Li扩散系数更高,已被证明可以改善电动力学并减少枝晶生长。^[148]Qu等al.^[149]报道,沉积纳米尺寸的铝(Al)层有助于实现均匀的Li-沉积。具有Li₄Ti₅O₁₂阴极的74 nm Al涂层Li金属电极在400次循环后,在2 C下显示出136 mAh g⁻¹的高可逆放电容量和87.6%的良好库仑效率(CE)。如前所述,溅射在Li金属上的几种金属,如Cu,^[150] Si,^[151] Au,^[152]和Zn^[153]形成了Li金属合金。其中, Li-Zn合金具有 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 的高锂离子扩散系数,这有助于保护Li电极具有更好的动力学行为,即使在大电流密度和更长的循环寿命下也是如此。[154]陶瓷也可以沉积在Li金属表面而不是金属上。Wang et al.^[155]通过设计人造的20 nm厚Al₂O₃-SEI层来稳定Li金属。Li/PEO/Li对称电池中的非晶Al₂O₃薄膜改性Li金属在电流密度为0.1 mA cm⁻²的情况下循环寿命为660 h 考虑到高锂离子导电性的性质后, 范等al.^[156]设计了一个铜网通过磁控管溅射在Li金属表面的所需区域上涂覆LiF有趣的是,他显示了有和没有LiF涂层的枝晶生长Li_{ijj}Li对称电池

在使用LiF涂层Li阳极的循环过程中,几乎没有证据表明枝晶诱导的电压不稳定性和几乎与时间无关的电压平台。LiF涂层Li金属基板上电沉积Li的形貌以及示例和SEM图像如图9所示。不同的溅射技术可用于在Li金属表面沉积单个化合物和多个复合层。由Chang et al.^[157]报道的磁溅射在Li表面沉积ZnO-LiF双功能保护层。ZnO-LiF@Li/LGPS/LCO@LiNbO₃固态全电池在1 C速率下的500次循环中表现出80 mAhg⁻¹的高可逆放电容量。这些结果表明, ZnO和LiF可以协同保护Li/LGPS界面免受Li枝晶和副反应的形成。一些溅射的Li基三元化合物,如},也保护Li表面免受副反应的影响。由于具有更好的硬度、低摩擦系数和化学稳定性等特性, 碳多晶型也被用作Li金属的成功表面改性剂。Arie等人报道,通过真空技术沉积的C₆₀^[160]和类金刚石碳[161]薄膜,可以成为对抗Li表面和电解质之间副反应的被动层。通过溅射, Zhang等人成功地制备了80 nm厚的非晶碳保护层。他们创建的LE对称电池在50次循环后效率超过90%。[162]

PVD的方法,包括磁控管溅射和蒸发,由于其较低的沉积温度和易于控制的加工参数而被广泛使用。然而, PVD技术具有局限性,例如薄膜的粗糙表面和不均匀沉积。^[163]原子层沉积(ALD)技术被引入以克服这些局限性作为下一代涂层技术。在ALD工艺中,化学反应仅发生在衬底表面,导致原子尺度上的逐层涂层生长。此外, ALD具有几个好处,例如精确和轻松的厚度控制、优异的均匀性、高重现性、形成致密和无针孔结构以及较低的沉积温度。[164]ALD因其独特的埃级厚度控制、无针孔保形膜、短反应时间和低于Li熔点(180°C)的低温沉积等特性而非常适合Li金属保护。在电池中,薄ALD涂层已被用于改善金属Li,^[165]非金属阳极,^[166]和阴极的循环性能。[1-67]有趣的是要注意到,为了在不增加电池阻抗的情况下保持高离子电导率,所使用的ALD涂层厚度小于2 nm。然而,一些研究人员发现,厚度小于2 nm的ALD涂层需要足够的厚度来保护Li metal。^[168] Wang^[169]及其同事已经证明了直接在Li金属上的ALD TiO₂保护层的精确厚度控制。100次循环后, 5 nm TiO₂涂层电池显示出更好的倍率性能,与裸锂相比,容量保持率提高了23.3%。5 nm TiO₂ ALD涂层提供了界面保护,同时保持了适合高功率应用的高电极动力学,而不是2和8 nm TiO₂涂层。Alabonia et al.^[170]观察到Li

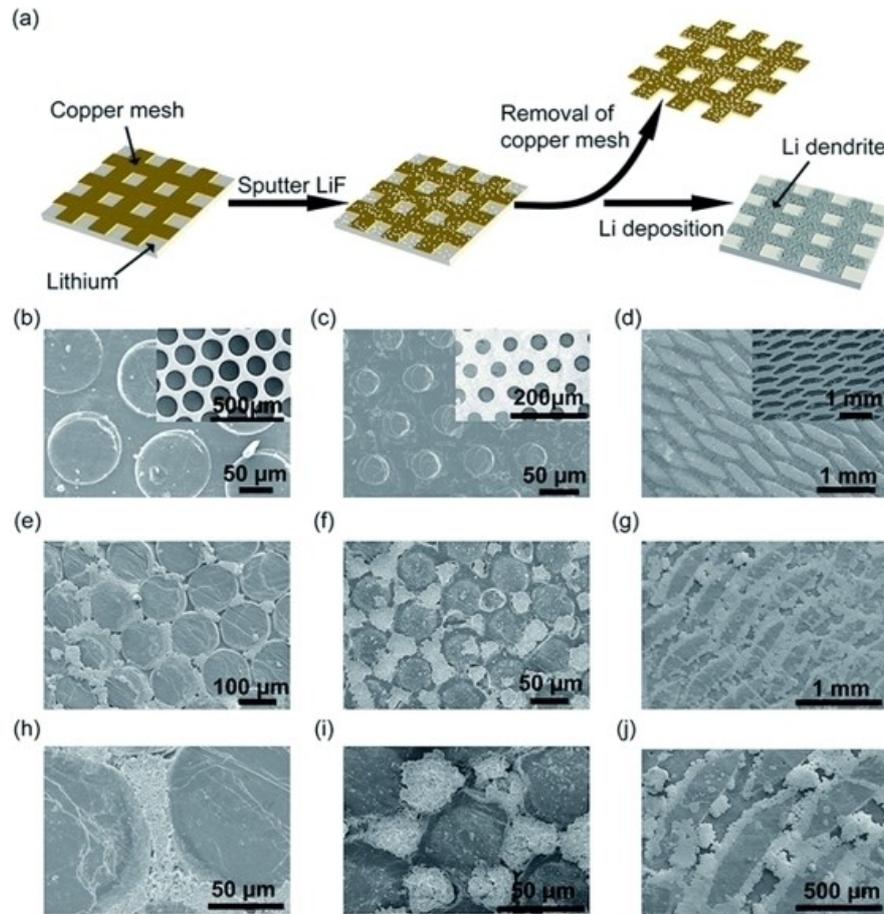


图9. a) 制备图案化LiF涂层Li金属阳极和Li沉积在图案化LiF涂层Li金属阳极上的示意图。b-d) 本研究采用了三种不同的图案化LiF涂层Li阳极, 并通过扫描电镜在面板上揭示了它们的形态。e-g) Li沉积后图案化LiF-涂层Li阳极的扫描电镜图像, 对应于b-d。h-j) Li镀后图案化LiF涂层Li阳极的高倍扫描电镜图像, 对应于面板e-g。经参考文献[156]许可复制, 版权所有2017, 英国皇家化学学会。

使用ALD技术涂覆 ZrO_2 的样品在Li||LTO电池中表现出增强的性能。与未涂覆样品相比, 涂覆样品表现出 157 mAhg^{-1} 的高放电容量。涂覆样品在高电流速率下的改进性能可归因于 ZrO_2 层, 该层具有高介电性能和载流子密度。这反过来又通过其晶体结构促进了高离子扩散。LiPON,^[171]硫化铝锂(Li_xAl_yS),^[172]和}等高分子导电性材料也被采用ALD制成非常薄的薄膜, 以修饰Li金属表面。我们小组已经发表了由甘油锂(LiGL)制成的分子层沉积(MLD)保护膜。MLD和ALD相似, 但MLD使用有机小分子进行有机涂层, 而ALD仅限于无机涂层。我们发现这种均匀涂覆的LiGL聚合物有助于电绝缘和增强保护效果, 从而提高了Li金属阳极的性能我们的Li||Li对称电池在 5 mA cm^{-2} 的电流密度下表现出超过13,600的长循环性。[174]我们通过DFT计算和电化学性能确认了LiGL MLD薄膜的低电导率和高离子导电性。图10a显示了LiGL涂层的电化学循环性

Li||Li对称电池中的Li电极。Li电极在 2 mA cm^{-2} 下平板一次4-8小时后裸露Li和LiGL-60电极的SEM图像如图10b所示。Wang等人^[175]采用MLD在Li金属和 $Li_{10}SnP_2S_{12}SEs$ 之间的界面开发了无机-有机杂化中间层。因此, Li和SEs之间的界面反应被界面上的本质阻断电子转移显著抑制。此外, Li金属上30MLD循环的有机-无机杂化中间层在LCO基SSB中表现出 120 mAhg^{-1} 的高初始容量。

4.4. 表面聚合

通常, pSE通常使用溶液浇注法制备。然而, 这种方法往往导致电极和电解质界面之间接触不良, 特别是在电极质量负载高的电池中。^[176]此外, 浇注的pSE薄膜和电极的残留溶剂之间存在不希望的副反应, 这会由于点对点接触而导致活性材料的利用率低。^[177]另一方面, 通过注入单体原位制备pSE, Li

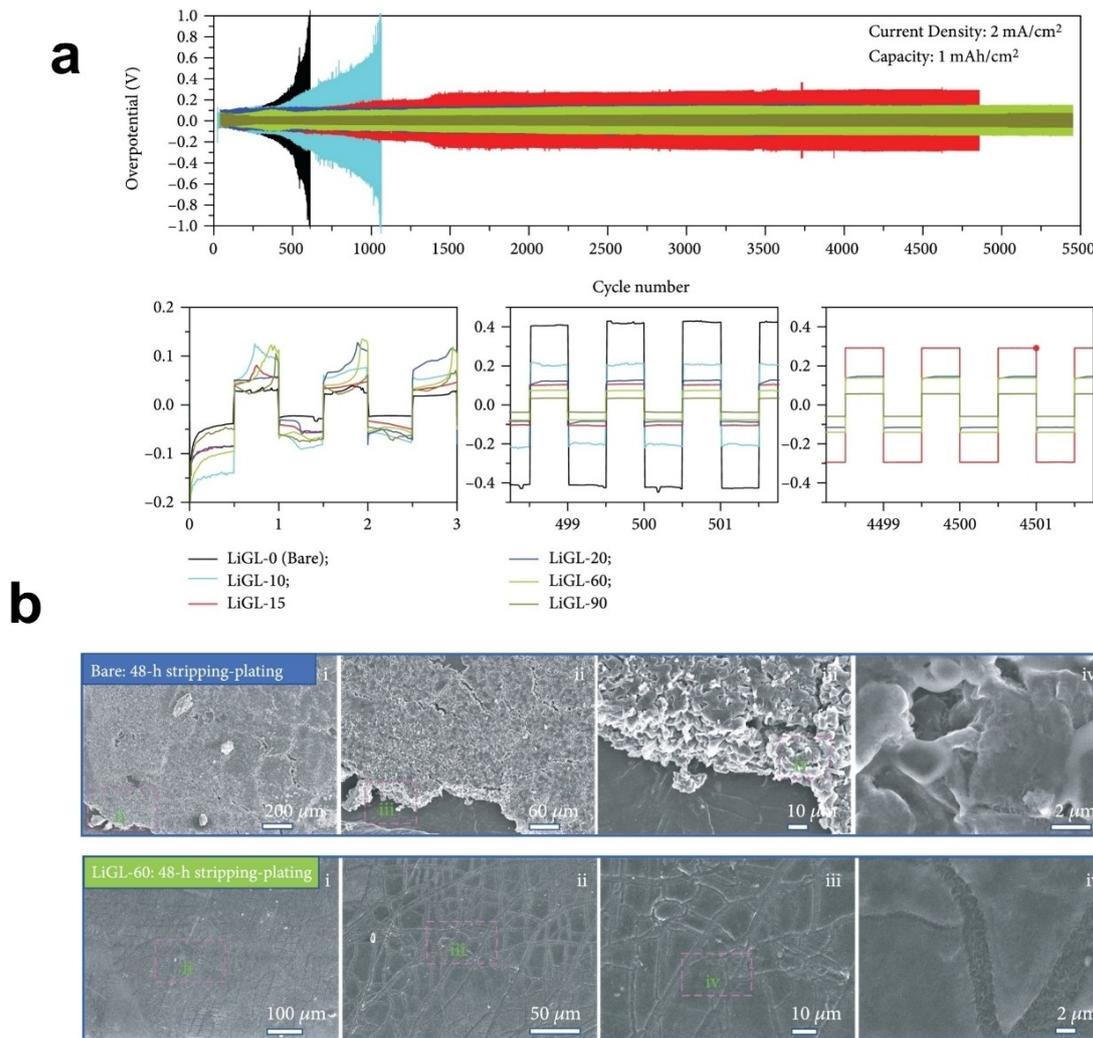


图10. a) 使用LiGL涂层Li电极的对称电池的电化学性能。b) 裸Li电极和LiGL-60电极在2 mAcm²下48小时电镀/剥离循环后的SEM图像。经参考文献[1-74]许可复制，版权所有2021，AAAS。

盐和溶剂可以导致良好的电极/电解质界面接触和锂离子传导的连续途径。[178]已经开发了几种原位聚合策略来抑制枝晶生长。其中包括改性隔膜，[179]固体电解质表面，^[180]和Li阳极表面。^[181] 2021年，沈[182]和他们的团队使用电喷涂和聚合物光聚合技术来改性商用Celgard隔膜的表面。他们添加了壳聚糖、聚环氧乙烷和聚(三乙二醇二甲基丙烯酸酯)的亲石聚合物来创建CTS-PEO-PTEGDMA层。这种亲石环境允许均匀形式的Li沉积，并形成强烈、均匀的SEI层。这阻止了Li枝晶的形成和生长，从而为Li_j/Li对称电池和Li_j/LiFePO₄全电池带来更好的电化学性能和循环寿命。商用分离器，如聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)分离器，是由非极性和疏水性聚烯烃制成的，这些聚烯烃不能很好地与水 and Li^[183]混合，这使得它们难以以可扩展的方式均匀涂覆。过去的研究

然而，通过原位聚合改性锂金属是最有前途的方法之一，因为它具有安全性、稳定性、灵活性和易加工性。很少有锂//电解质界面强化聚合物(例如聚丙烯酸(PAA)、聚二甲硅氧烷(PDMS)、聚脲(PU)和聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PE-AMA)、2-[3-(6-甲基-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)脲基]甲基丙烯酸酯(PEO-UPy))是近年来发展起来的。在原位聚合方法中，碱金属盐和引发剂与单体一起使用。LiTFSI因其高解离常数、热稳定性和抑制氧化分解的能力而常用作Li盐}此外，由有机弹性体盐(LiO-(CH₂O)_n-Li)和无机纳米颗粒盐(LiF, -NSO₂-Li, Li₂O)组成的纳米复合材料，作为保护LGPS的相间物，使其成为高导电性SSE。^[185]由Bae等人al.^[186]领导的研究人员使用聚丙烯腈(PAN)聚合物链中的CN基团来减少

CO基团在碳酸盐溶剂中的反应性。这导致了具有高无机成分的稳定SEI层。原位光学和电子显微镜显示，极性聚合物网络有效地控制了Li枝晶的形成和生长，并有助于稳定Li在对称Li||Li电池和Li||NMC111电池中的电镀/剥离行为。Li||NMC111电池在1 C下450次循环后表现出更好的循环性，容量保持率为94%。图11显示了裸和PAN涂层Li金属阳极的示意图。

使用Li界面良性引发剂对于产生导致高性能LMBs的基本原位聚合反应至关重要。这些引发剂具有在不影响电极电化学反应的情况下引发聚合的重要优势。崔和他的团队使用BF₃催化THF的开环聚合制备了聚THF基pSE。^[187]其他路易斯酸，如LiDFOB、LiPF₆、LiFSI、Al(OTf)₃和AlF₃，已被报道在环境温度下诱导DOL的原位聚合，生产聚DOL基pSEs。^[188] Xie^[189]研究了使用DFT和反应力场(ReaxFF)相结合的DOL的原位聚合过程。该研究的重点是调查与1 M LiPF₆盐的初始反应。结果表明，PF₆⁻阴离子在与Li阳极接触时通过还原反应分解后，分解产物(F和O)形成了SEI的无机部分。分解产生的PF₅也作为DOL聚合的引发剂，产生了类似于聚合物电解质的意想不到的保护作用。LiDFOB^[190]被用作引发剂，用于价格合理且广泛用于基于1,3,5-三氧六环(TXE)和琥珀腈(SN)的pSE制备。这种pSE表现出 $1.14 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的显著离子导电性和4.5 V的宽电化学窗口，对于支持高能Li电池至关重要。Zhang等人^[191]进行了一项研究，以研究不同Li盐催化时的聚合速率，包括LiClO₄、LiTFSI、二氟锂-

(草酸根)硼酸盐(LiDFOB)，以及LiClO₄-LiDFOB的混合物。他们使用 α -溴异丁酰基溴作为表面引发剂，对纤维素进行化学改性。所得到的pSE显示出优异的电化学性能和高热稳定性，即使没有额外的Li盐。研究发现，使用双盐LiClO₄-LiDFOB，显着提高了实验性Li金属电池的循环稳定性，而不会影响离子电导率。当在Li||LFP电池中使用混合Li盐时，在高温(60°C)下，在1 C下实现了99 mAhg⁻¹的放电容量。此外，研究人员^[192]使用路易斯酸催化剂和一种称为辛酸锡(Sn(Oct)₂)的引发剂来诱导己内酯的开环聚合，并在Li金属表面形成可靠的SEI。Sn(Oct)₂被发现具有与Li金属阳极结合的能力，并创建具有出色的抗Li枝晶的Li-Sn合金层。这导致了半固态Li||LFP电池，即使在室温下循环100次，放电容量也高达150 mAhg⁻¹。含有邻苯二酚和丙烯酸基团的LiNO₃电解质添加剂被发现通过原位离子聚合产生稳定的、多功能的SEI。这种各向同性的纳米球能够实现均匀的Li沉积，并防止阳极表面形成枝晶，避免了优选Li生长的趋势。这些优势导致了显着的循环性能，包括高达10 mAcm⁻²的高电流密度，超过8500小时的循环持续时间，即使在60°C^[193]下也能稳定循环。闫和他的团队提出了一种用于LIB电解质系统的自愈电解质和二甲基多硫化物中间体。这些有助于形成坚固的聚合物SEI并抑制枝晶。^[194]通过将高离子导电性Li-Zn合金和PEO聚合物结合创造了一种杂化薄膜。该薄膜有利于保护锂金属阳极，防止锂枝晶在其表面形成。锂锌合金有助于锂离子的快速运输，并均匀分散在整个PEO基体中，以控制电子和锂离子

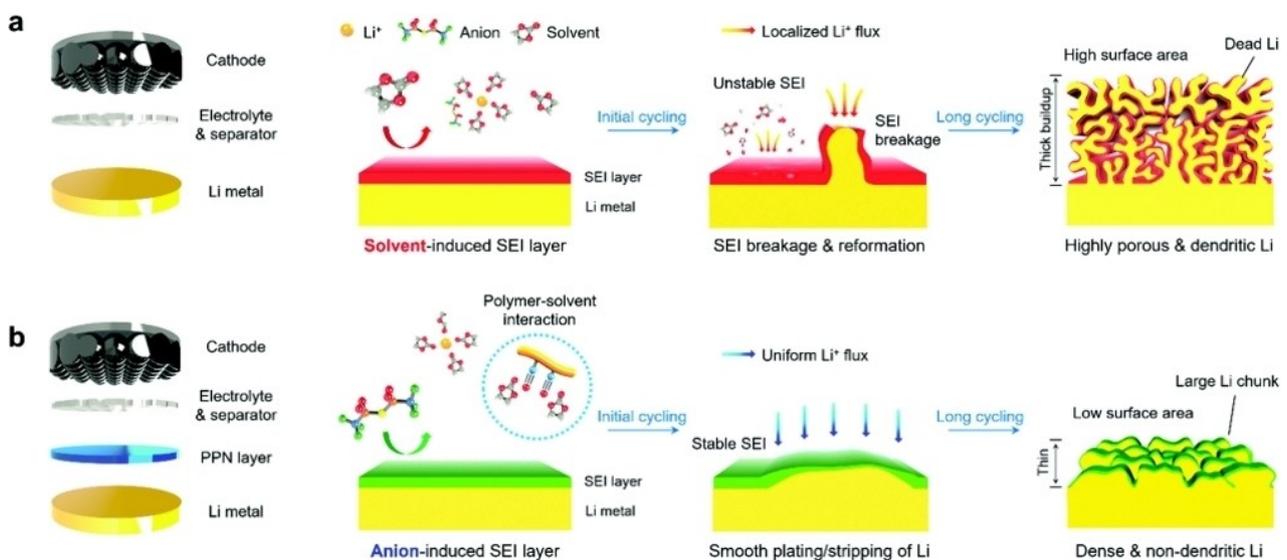


图11. (a) 溶剂在裸锂阳极上诱导SEI层形成的示意图；(b) 极性聚合物网络化 (PPN) 锂金属表面上阴离子诱导的SEI层形成。经参考文献^[186]许可转载，版权所有2019，英国皇家化学学会。

通量分布。此外,灵活的PEO网络最大限度地减少了循环过程中的体积变化。因此,在杂化膜下发生Li沉积,具有Li j j LFP阴极的全电池表现出出色的循环性能。[195]由Huo et al.^[196]领导的一组研究人员开发了一种新型金属有机框架(CMOF),可以帮助稳定离子并确保Li⁺的均匀分布,以形成无枝晶SSB。研究中使用的CMOF用-NH₂基团进行了改性,以通过氢键保护聚合物链中的醚氧,从而将电化学窗口扩展到4.97 V.CMOF通过与电荷载流子的静电相互作用结合离子,并且具有高比表面积的1082 m² g⁻¹,增强离子吸附并导致高Li⁺转移数(τ)为0.72。该团队还测试了由裸LFP和LiFe_{0.15}Mn_{0.85}PO₄阴极制成的SSB,这些SSB在60°C时表现出出色的循环和速率性能。尽管有一些有机引发剂,如用于原位聚合的2,2'-偶氮二(2-氨基丙烷)二盐酸盐(AAPH),^[197]Azodiisobutyronitrile(AIBN)^[198]。这些基于聚醚的pSE通常不稳定,不能在高于4 V的电压下工作。这种限制极大地限制了它们在高压电池中的使用。等离子聚合是一种用于聚合的方法。Moryson等al.^[199]引入了一种等离子聚合技术,使用1,4双(三氟甲基)-苯在等离子体清洁的Li金属上创建人工钝化层。他们使用纳米压痕测试了这种膜的机械性能。他们发现它在电流密度在0.1和1 mA cm⁻²之间时表现出超过300小时的稳定循环行为,过电位低于0.1V。利用¹⁸O₂同位素交换实验,他们估算了室温下Li薄片局部钝化层中的氧扩散系数和室温下等离子体聚合物中氧的扩散系数。等离子体聚合物的层的厚度和扩散系数足以保护Li金属免受氧气的影响至少30分钟。Lu等^[200]还报道了在Li金属阳极上构建稳定的电解碳基杂化(ECH)人工SEI。这是通过在超高电压下电解质溶剂的原位电沉积完成的。纳米结构的碳强化SEI显着提高了离子电导率和机械强度。结果,它使锂离子的均匀扩散,稳定了电解质和Li金属之间的界面,并有效抑制了Li枝晶生长和Li粉碎。具有ECH层的对称电池在5 mA cm⁻²的电流密度和5 mAh cm⁻²的超高电镀容量下,在500小时内表现出稳定的长期循环性能。由NMC811和LFP制成的阴极组装的全电池显示出长期的循环寿命和出色的容量保持能力。对锂金属阳极表面的不同修饰及其对电化学性能的影响见表3。

5.总结与观点

我们的综述侧重于在LMB中使用锂金属作为阳极的挑战,包括SEI、枝晶和空隙形成,

并探索可以缓解这些问题的表面工程技术。目的是强调保护锂金属的最有效策略,包括通过机械、溶液、涂层和原位聚合方法创建保护层。在我们对界面并发症、表面工程方法及其电化学结果的代表性文献的分析中,我们得出以下结论:

- 1) 在传统液体电解质中使用锂金属阳极会导致电解质和锂金属之间的不稳定连接。这种不稳定是因为锂金属的还原电位落在这些电解质的稳定范围之外,导致当锂金属还原电解质时产生SEI。在电镀反应期间,SEI会破裂,不断暴露新鲜锂,并通过消耗电解质降低电池库仑效率。此外,破裂的SEI会导致不均匀的表面,导致枝晶和死锂的形成。
- 2) 广泛的研究已经显示出通过SE消除Li金属阳极表面并发症的前景。然而,重要的是要注意,SE比液体电解质更少的流体,这会使得它们难以正确地润湿Li阳极的表面。这可能导致界面处形成空隙,从而触发全固态电池中的快速失效机制。随着时间的推移,这种空隙积累增加了剩余接触区域(空隙边缘)的局部电流密度,导致有害的Li枝晶生长和Li金属积累。尽管有潜在的好处,但固态电池(SSB)仍然面临限制,因为它们的离子电导率较低,对Li金属的稳定性较差,以及固态电解质和Li电极之间的弱界面。
- 3) 深入了解枝晶的形成和生长对于有效管理液态和固态Li金属电池中的Li枝晶沉积至关重要。由于Li金属的反应性和敏感性,无论是在实验室实验还是在现实世界的电池条件下,检测Li沉积一直是一项挑战。此外,实验条件很容易影响Li的结构和形态。幸运的是,材料表征技术的最新进展以及用于实时成像的先进原位/操作细胞的发展导致了Li枝晶形态、结构和化学特征的更好理解。本文深入探讨了分析Li枝晶沉积行为的原位/操作成像研究的技术方面以及获得的科学知识。我们可以通过使用光学成像、电子显微镜、扫描探针成像、核磁共振和拉曼光谱技术等各种方法来显着增强对Li枝晶行为的理解。
- 4) 为了改进电池的设计,建议用允许离子和电子传导的钝化层填充整个锂金属,钝化层可以延伸到LMBs中的电解质中。随着我们更好地了解锂枝晶如何在LMBs中生长,我们希望看到更多功能和有效的策略来防止它们生长。迄今为止,

表3. 锂金属阳极表面的不同修饰及其对电化学性能的影响。				
修改	材料	单元配置	容量保留/循环性	参考
机械式	80 μ m尺寸图案	Lij jNMC622	在0.3C下200次循环后65%	[99a]
	100 μ m方形凹槽	Li//PEO//LFP	在0.5C下100次循环内91.3%	[99b]
	金字塔型图案	Lij jLMO	在0.5C下第450个周期时为88.7%	[101a]
	50 μ m金字塔型图案, 带有柔性图案印章	Lij jLMO	3C下200次循环后85.2%	[101b]
	圆柱形图案阵列	Lij jLCO	在0.5C下循环700次后55%	[100]
	微针处理锂金属	Lij jLFP	在0.5C下150次循环后85%	[102]
	垂直排列的Cu微通道	Lij jLFP	在0.5C下100次循环后90%	[103]
	沟槽图案和银改性复合锂阳极 (D-Ag@Li)	Lij jLFP	在1C下4000次循环后74.2%	[104]
	聚多巴胺 (PDA) 功能化气相生长碳纳米纤维 (VGCF) / 锂化Nafion (LiNf) 聚合物复合材料 (VGCF@PDA/LiNf) 作为图案化Li金属表面上的保护层	Lij jNCM811	>80%, 在0.1C下循环100次	[102]
	LiFSI和LiNO ₃ 粉末的机械捏合	Lij jNMC622	在0.5C下130次循环后92.0%	[107]
	Li注入 (ALD) 涂覆在Ni泡沫 (LPNF) 表面上的Li ₃ PO ₄ (LPO)	Li@LPNFjLCO	80.8%在1C下超过250个循环	[108]
	丽茵	Li-Inj jNCM 532	在1C下120次循环后90%	[109]
液基改性	FEC衍生的LiF	Lij jLFP	在0.1C下200次循环后90%	[111]
	LiCa-LiF杂化层	Lij jLFP	2C下400次循环后76.07%	[113]
	Li ₃ Bi-LiF涂层	Lij jNMC811	在0.2C下100次循环后79.2%	[116]
	Li ₃ Sb/LiF涂层	Li//PEO//LFP	在0.2C下200次循环后96%	[117]
	Ag-LiF表面改性	Lij jNMC111	在1C下超过500次循环的80%	[118]
	Li ₃ Sb/Li ₃ N涂层	Lij jS@pPAN	在0.1C下循环300次后99.9%	[120]
	Li ₃ N, Li _n O _y 和Li-Ga, 涂层	Lij jLFP	在0.1C下50次循环后97.22%	[121]
	多功能Li ₃ Bi-LiBr保护层	Li//Li ₇ P ₃ S ₁₁ //LCO	0.1 mAcm ⁻² 下50次循环后63.6% ²	[127]
	Li ₃ Bi-Li ₂ O	Lij jLFP	在5C下1200次循环后63.6%	[126]
	Li _x Si合金	Lij jLFP	在1C下400次循环后67%	[134]
	硅烷氧基	Lij jNCM811	在1C下150次循环后95%	[135]
	Li ₃ PO ₄ 涂层	Lij jLFP	在0.5C下200次循环后>95%	[136]
	二氧化钛涂层	Lij jLCO	在0.2C下150次循环后98%	[137]
	聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 和二氟 (草酸) 硼酸锂 (LiDFOB)	Lij jNCM811	在0.5C下循环300次后55%	[142]
	LiSTFSI、PTMP和DMPA在GBL中混合	Lij jLFP	8C下2400次循环后81.3%	[143]
	Ethyl-cellulose-graphene-oxide-phosphoric-acid-改性-锂	Lij jLCO	0.2C下100次循环94.6%	[144]
	HfO ₂ -PODT-PSS层	Lij jNMC532	在0.15C下循环300次后99.8%	[145]
聚二烯丙基二甲基铵 (PDDA)	Lij jNMC811	在0.5C下200次循环后97.5%	[146]	
固体蒸汽	Li ₂ S	Lij jLFP	在2C下150次循环后80%CR	[124]
溅射	氮	Li-Alj jLTO	400次循环后, 2C下87.6%	[149]
	铜	Lij jS	在0.5C下循环300次后99.6%	[150]
	硅	Lij jLFP	在0.5C下110次循环后100%	[151]
	纳米锌	Li//SE//LFP	在1C下100次循环后92%	[153a]
	金锌	Au@Lij jS Zn@Lij jS	细胞提供改进的库仑效率	[152]
	20 nm厚Al ₂ O ₃	Li//PEO-LiTFSI/Li	电池在0.1 mAcm ⁻² 的电流密度下可确保660小时的循环寿命	[155]
	LiF	Lij jLTO	在1C下500次循环后95%	[156]
	ZnO-LiF	Li//LGPS//LCO	在1C下500次循环后>80%	[157]
	Li ₃ PO ₄	Lij jS	在0.5C下200次循环后52%	[158]
	LiAlO ₂	Li//LGPS//LCO	在1C下800次循环后95%	[159]
	无定形碳	Lij jLi	在1 mAcm ⁻² 下50次循环后90%	[162]

表3.续				
修改	材料	单元配置	容量保留/循环性	参考
原子层沉积	Al ₂ O ₃	Lij JS	在1C下100次循环后90%	[168]
	TiO ₂	Lij jNCM622	在0.5C下100次循环后>85%	[169]
	ZrO ₂	Lij jLTO	在8C下100次循环后>80%	[170]
	LiF	Lij jLi	在1 mAcm ² 下超过170次循环的99.5%	[173]
	LiPON	Lij jLi	电池显示稳定的电压分布,即使在2-80个周期。	[171a]
	ALD LiGL	Lij jLi	在1mAcm ² 的面容量下,细胞具有}循环的极长循环能力	[174]
分子层沉积	MLD铝铌	Li/LSPS/LCO	在0.1C下150次循环后90%	[175]
原位聚合	CTS-PEO-PTEGDMA	Lij jLFP	在10C下1000次循环后54%	[182]
	聚丙烯腈 (PAN)	Lij jNMC111	在1C下450次循环后94.0%和在5C下1000次循环后98.7%	[186]
	聚四氢呋喃	Lij jLFP	在0.1C下100次循环后>90%	[187]
	聚(1,3-二氧戊环)	Lij jNMC811	在1C下200次循环后85.2%	[189]
	1,3,5-三恶烷 (TXE) 和琥珀腈 (SN)	Lij jLCO	在0.5C下200次循环后88%	[190]
	聚乙二醇甲醚丙烯酸酯 (PEGMEA)	Li/pSE/LFP	在0.1C下110次循环后92%	[191]
	-己内酯	Lij jLFP	在0.1C下100次循环后93.0%	[192]
	Li@CA-LiNO ₃	Lij jLFP	在0.1C下循环300次后94%	[193]
	LiZn-PEO	Li@LZPjLFP	在0.1C下200次循环后82.2%	[195]
	P@CMOF	Lij jLFP	在1C下循环300次后, 1C下85.4%	[196]
多孔xPCMS-PEGMA纳米填料 Nafion聚合物	Lij jLi	细胞在10 mAcm ² 的超高电流密度下保留2,800小时	[197]	
聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (PEGDMA) 和季戊四醇四丙烯酸酯 (PETEA)	Lij jLFP	在0.5C下500次循环后90%	[198]	
等离子体聚合	1,4双(三氟甲基)苯	Lij jLi	对称电池能够在0.1和1.0 mAcm ² 之间的电流密度下,在低于0.1 V的过电位下稳定循环超过300小时	[199]
电沉积	碳基混合动力	Lij jLi	电池在500 h以上的电流密度下表现出稳定的循环性能 5 mAcm ²	[200]

CR: 容量保持; NMC811: LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂, NMC622: LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂, NMC111: LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ LFP: LiFePO₄; LCO: LiCoO₂; LMO: LiMn₂O₄; LTO: Li₄Ti₅O₁₂; LGPS: Li₁₀GeP₂S₁₂; pSE: 聚合物固体电解质; hSE: 混合固体电解质; LiFSI: 双(氟磺酰)酰亚胺锂; FEC: 碳酸氟乙烯酯。

为了抑制Li枝晶生长,避免电极//电解质界面之间形成空洞,采用了多种改性方法,包括机械方法、溶液方法、涂层技术和表面聚合。这些改性方法使锂金属与电解质之间均匀形成了高模量、优良亲锂性和优异离子导电性的坚固界面。因此,它们将有助于加速高性能LMBs的进步。

为了在商业应用中利用表面工程技术稳定锂阳极表面,必须解决几个障碍。首先,当前表面预处理方法产生的SEI不足以满足LMB的要求。大多数记录在案的SEI由单一成分组成,无法满足LMB的寿命和安全要求。因此,结合多种技术来创建SEI

多成分是必要的。应该探索创新的方法,如基于液相的SEI生产,辅之以均匀沉积技术构建的快速和基于固相的图案化SEI。虽然已经对人工SEI的结构和电池性能之间的关系进行了大量研究,但仍有很多东西需要学习。为了更精确地创建SEI组件和厚度,需要先进的表面工程协议,如基于低成本蒸汽沉积的技术。这将能够建立特定组件的选择规则及其在人工SEI中的适当时空分布,以及通过表面工程进行定向准备。然而,在大型电池的实际应用中实施表面工程带来了几个挑战。其中一个挑战是使从硬币电池到更高形状因子电池的过渡对大规模可行

 186-46-4-1-7
 江
 汉
 大
 学
 图
 书
 馆
 下
 载
 威
 利
 在
 线
 图
 书
 馆
 (11-9/0-1/2-0-2-6)
 查
 看
 索
 引
 和
 条
 件
 (ht-tp-s://o-n-l-i-b-r-a-y-w-i-l-e-y-c-o-m/te-r-m-s-a-n-d-c-o-n-d-i-t-i-o-n-s)在W-i-l-e-y-O-n-l-i-n-e-L-i-b-r-a-r-y上获取使用规则;O-A文章受适用的知识共享许可协议的约束

生产。此外，应开发新的表面工程策略来构建稳定的人造SEI，该SEI可以在具有挑战性的条件下运行，例如低负/正容量比、贫乏电解质、高电流密度和极端温度。

通过整合全面和创新的设计技术，我们可以提高锂金属阳极的亲锂材料的利用率。我们坚定不移的研究承诺将帮助我们克服与LMB相关的障碍，最终释放其未来应用的全部潜力。

致谢

我们感谢美国能源部、科学办公室、基础能源科学办公室的部分支持，奖励号为DE-SC0023439。我们还感谢美国阿肯色州费耶特维尔阿肯色大学财政大臣商业化基金和财政大臣差距基金的财政支持。

利益冲突

没有要声明的冲突。

数据可用性声明

支持本研究结果的数据可应合理要求从相应的作者处获得。

关键词：枝晶·高能量密度·锂金属电池·表面改性·空穴形成

[1]a) J.B.足够好, 能源环境. 科学. 2014,7,14; b) R.Yazami, P.Touzain, J.Power Ssource 1983,9,365. [2]a) J.Pu, C.钟, J.Liu, Z.Wang, D.赵, 能源环境. 科学. 2021,14,3872; b) J.郑, M.S.Kim, Z.Tu, S.Choudhury, T.唐, L.A.Archer, Chem. Soc.Rev.2020,49,2701. [3]a) P.H.L. Notten, F.Roozboom, R.A.H.Niessen, L.Baggetto, Adv.Mater. 2007,19, 4564; b) K.H.Kim, Y.Iriyama, K.Yamamoto, S.Kumazaki, T.Asaka, K.Tanabe, C.A.J.Fisher, T.Hirayama, R.Murugan, Z.Ogumi电源2011,19-6,764. [4]a) J. Schnell, T.Günther, T.Knoche, C.Vieider, L.Köhler, A. Just, M.Keller, S.Passerini, G.Reinhart, J.Power Ssource 2018,382,160; b) M.Du, K.Liao, Q.Lu, Z.Shao, 能源环境. 科学. 2019,12,1780. [5] X. 缪, H.Wang, R.Sun, C.Wang, Z.Zhang, Z.Li, L.In, 能源环境. 科学. 2020,13,3780. [6]a) Y.Han, B.Liu, Z.肖, W.Zhang, X.Wang, G.潘, Y.夏, X.夏, J.Tu, InfoMat 2021,3,155; b) Y.Chen, Y.罗, H.Zhang, C.Qu, H.张, X.李, 小方法2019,3,1800551. [7]a) P.P.Paul, E.J.McShane, A.M.Colclasure, N.Balsara, D.E.Brown, C.曹, B.-R.Chen, P. R.Chinnam, Y.崔, E.J.Dufek, D.P.Finegan, S.Gillard, W.Wong, Z.M.Konoz, R.Kostecki, F.Liu, S.Lubner, R.Prasher, M.B.Preefer, J.Chand, M.-T.F.Rodrigue, M.Schnabel, S.-B.son, V.Srinivasan, H.-G.Steinrück, T.R.Tanim, M.F.Toney, W.Ton, F.Useglio-Viretta, J.旺, M.Yusuf, B. D.McCloskey, J.Nelson Weker, 高级能源材料. 2021, 钟, L.张, Y.张, X.夏, X.王, J.Tu, J.Phys. 化学. C 2021,125,19060. [8]a) S.S.张, ACS Appl. 能源. 母校. 2018,1,910; b) Z.胡, J.李, X.张, Y.朱, 前线. 化学. 2020,8. [9]a) J.B.古德纳夫, Y.金, 化学. 母校. 20-10,22,587; b) M.Gautier, T.J.Carney, A.Grimaud, L.Giordano, N.Pour, H.-H.Chang,

D.P.Fenning, S.F.Lux, O.Paschos, C.Bauer, F.Maglia, S.Lupart, P. Lamp, Y.Shao-Horn, J.Phys. 化学. 莱特. 2015,6,4653. [10]C.Liu, Z.G. Neale, G.曹, Mater. 今天2016,19,109. [11]P.Peljo, H.H.Girault, Energy Environ. 科学. 2018,11,2306. [12]T.A.Barnes, J.W.Kaminski, O.Borodin, T.F.Miller, III, J.Phys. 化学. C 2015,119,3865. [13]L.邢, O.Borodin, Phys. 化学. 物理. 2012,14,12838. [14]D.Aurbach, J.电源2-000,89,206. [15]R.徐, X.-B.程, C.严, X.-Q.张, Y.肖, 赵, 黄, 张, 《2019年事件》, 1,317. [16]李杰, 罗杰, 李, 傅, 朱, 庄, 生态垫. 2023, 5, e12383. [17]Y. Yamada, J.Wang, S.Ko, E.Watanabe, A.Yamada, N. at. 能源2019,4,269. [18]a) A.Neumann, S.Randau, K.Becker-Steinberger, T.Danner, S.Hein, Z.宁, J.Marrow, F.H.Richter, J.Janek, A.Latz, ACS Appl. 母校. 接口2020,12,9277; b) H.-K.田, Y.Qi, J.电化学. Soc.2-017,164, E3512. [19]a) J.Lopez, D.G.Mackanic, Y.崔, Z.包, Nat. 母校. 母校. 2019,4,312; b) Q.周, J.马, S.董, X.李, G.崔, Adv.母校. 20-19,31,1902029. [20]N. Kamaya, K.Homma, Y.Yamakawa, M.Hirayama, R.Kanno, M.Yonemura, T.Kamiyama, Y.Kato, S.Hama, K.Kawamoto, A.Mitsui, Nat. 母校. 2011,10,682. [21]L.E.Camacho-Forero, P.B.Balbue- na, J.Power Ssource 2018,396,782. [22]A.Mauger, C.Julien, A.Paoella, M.阿曼德, K.Zaghib, Mater. 2019,12,1770. [23]Y.Meesala, A.Jena, H. Chang, R.-S.Liu, ACS Energy Lett. 2017,2,2734. [24]X.徐, Z.张, Z. 顾, 固态离子2006,177,2611. [25]K. Takada, J.电源2018,394,74. [26]M.Y- ang, Y.Mo, Angew. 化学. 国际. Ed.2021,60,21494. [27]a) T.Krauskopf, H.Hartmann, W.G.Zeier, J.Janek, ACS Appl. 母校. 接口2019,11,14-463; b) T.Krauskopf, B.Mogwitz, H.Hartmann, D.K.Singh, W.G.Zeier, J.Janek, 高级能源母校. 2020,10,2000945. [28]J.D.Seymour, A.Aguad- ero, J.Mater. 化学. A 2021,9,19901. [29]J.Kasemchainan, S.Zekoll, D.S- pencer Jory, Z.宁, G.O.Hartley, J.Marrow, P.G.Bruce, Nat. 卢, C.-Z. 赵, J.-K.胡, S.孙, H.袁, Z.-H.傅, X.陈, J.-Q.黄, M.欧阳, Q.张, 科- 学. Adv.2022,8, eadd0510. [31]Y.赵, R.王, E.马丁内斯-帕涅达, J.Me- ch. 物理. 固体2022,167,104999. [32]T.克劳斯科普夫, B.莫格维茨, C. 罗森巴赫, W.G.蔡尔, J.Janek, Adv. 能源材料. 2019,9,1902568. [33]a) P.-W.马, S.L.杜达列夫, Phys. 母校. 2019,3,063601; b) M.J.Wa- ng, R.Choudhury, J.Sakamoto, Joule 2019,3,2165; c) C.-C.Li, X.-S.Zha- ng, Y.-H.朱, Y.Zhang, S.辛, L.万, Y.-G.郭, 《2021年能源材料》, 1,1- 00017. [34]J.M.Doux, H.Nguyen, D.H.Tan, A.Banerjee, X.Wang, E.A. Wu, C.Jo, H.Yang, Y.S.孟, Adv.Energy Mater. 2020,10,1903253. [35]a) L.Barroso-Luque, Q.Tu, G.Ceder, J.电子化学. Soc.2020,167,020534; b) X.Zhang, Q.J.Wang, K.L.Harrison, S.A.Roberts, S.J.Harris, C e l l Rep.Phys. 科学. 2020,1,100012; c) J.坂本, Nat. 能源2019,4,827; d) K.Yoon, S.Lee, K.Oh, K.康, Adv. 母校. 2022,34,2104666. [36]a) F.H- an, A.S.Westover, J.岳, X.范, F.王, M.池, D.N.伦纳德, N.J.达德尼, H.王, C.王, 纳特. 能源2019,4,187; b) A.Sharafi, H.M.Meyer, J.Nanda , J.Wolfenstine, J.Sakamoto, J.Power SSource 2016,302,135. [37]M.Wa- ng, J.B.Wolfenstine, J.Sakamoto, 电工. Acta 2019,296,842. [38]G.V.Alex- ander, S.Patra, S.V.Sobhan Raj, M.K.Sugumar, M.M.Ud Din, R.Muruga- n, J.Power Ssource 2018,396,764. [39]W.S.LePage, Y.Chen, E.Kazyak, K.-H.Chen, A.J.Sanchez, A.Poli, E.M.Arruda, M.D.Thouless, N.P.D201- 9,166, A89. [40]G.Li, C.W.Monroe, Phys. 化学. 物理. 2019,2- 1,20354. [41]A.Parejiya, R.Amin, M.B.Dixit, R.Esehli, C.J.Jafta, D.L. Wood, III, I.Belharouak, ACS Energy Lett. 2021年, 6年, 3669年. [42] a) E.佩莱德, J.电化学. Soc.1979,126,2047; b) E.佩莱德, D.Golodnitsk- y, G.Ardel, J.电化学. Soc.1997,144, L208. [43]L.Stolz, G.Homann, M.温特, J.Kasnatschew, Mater. 今天2021年, 44,9. [44]P.白, J.Li, F.R. Brushett, M.Z.Bazant, 能源环境. 科学. 2016,9,3221. [45]C.门[4 6] D. Aurbach, E.Zinigrad, Y.Cohen, H.Teller, 固态离子2002,148,405.

- [111]Y.韩, R.方, C.卢, K.王, J.张, X.夏, X.何, Y.甘, H.黄, W.张, Y.夏, ACS Appl. 母校. 接口2023,15,31543. [112]a) L. C.Merrill, D.M.Long, K.A.Small, K.L.Jungjohann, K.Leung, K.L.Bassett, K.L.Harrison, JPhy. 化学. C 2022,126,17490; b) X.吉, S.侯, P.王, X.何, N.朴, J.陈, X.范, C.王, Adv.母校. 2020,32,2002741; c) Y.卢, S.徐, J.舒, W.I.A.阿拉达特, L.A.阿彻, 电化学. 通信. 2015,51,23. [113]Y.姚, H.杨, J.李, J.合金公司. 2023,960,170788. [114]C.吴, J.胡, Q.杨, M.雷, Y.余, C.赖, C.李, 纳米能源2023,113,108523. [115]Q.杨, J.胡, J.孟, C.李, 能源环境. 科学. 2021,14,3621. [116]Q. Ran, H.赵, J.刘, L.李, Q.胡, J.宋, X.刘, S.Kormarneni, J.能源化学. 2023,83,612. [117]A.Wang, J.Li, M.Y-i, Y.谢, S.Chang, H.史, L.张, M.白, Y.周, Y.赖, Z.张, 储能材料. 2-022,49,246. [118]Z.彭, J.宋, L.怀, H.贾, B.肖, L.邹, G.朱, A. Martinez, S.Roy, V.Murugesan, H.Lee, X.Ren, Q.Li, B.Liu, X.Li, D.Wang, W.徐, J.-G.Zhang, Adv.Energy Mater. 2019,9,1901764. [119]a) Y.L-i, Y.Sun, A.Pei, K.Chen, A.Vailion is, Y.Li, G.郑, J.Sun, Y.崔, ACS Cent. 科学. 2018,4,97; b) M.吴, Z.温, Y.刘, X.王, L.黄, J.电源2011,1-96,8091. [120]S.Wang, J.Chen, H.Lu, Y.Zhang, J.Yang, Y.Nuli, J.Wang, ACS Appl. 能源. 母校. 2021,4,13132. [121]Y.吴, Y.张, Y.刘, J.冯, 能源技术. 2021年, 9,2100087. [122]Y.钟, C.曹, M.O.Tadé, Z.邵, ACS Appl. 母校. 接口2022,14,38786. [123]P.翟, Y.魏, J.肖, W.刘, J.左, X.顾, W.杨, S.崔, B.李, S.杨, Y.龚, 高级. 能源材料. 2020,10,19-03339. [124]H.Chen, A.Pei, D.林, J.谢, A.杨, J.徐, K.林, J.王, H.王, F.石, D.Boyle, Y.崔, 高级. 能源材料. 2019,9,1900858. [125]G.M.Stone, S.A.Mullin, A.A.Teran, D.T.Hallinan, A.M.Minor, A.Hememer, N.P.Balsara, J.电化. Soc.2012,159, A222. [126]F.朱, Z.张, J.顾, J.徐, S.Eitssayeam, Q.徐, P.史, Y.敏, J.胶体界面科学. 2023,650,622. [127]B.赵, Y.史, J.吴, C.邢, Y.刘, W.马, X.刘, Y.江, J.张, J.化学. Eng.20-22,429,132411. [128]S.刘, X.张, R.李, L.高, J.罗, 储能材料. 2018,14,1-43. [129]L.马, M.S.金, L.A.阿彻, 化学. 母校. 2017,29,4181. [130]Z.胡, F.刘, J.高, W.周, H.霍, J.周, L.李, Adv. 功能. 母校. 2020,30,1-907020. [131]Z.江, L.金, Z.韩, W.胡, Z.曾, Y.孙, J.谢, Angew. 化学. 国际. Ed.2019,58,11374.[132]M. An, H.Wang, W.郑, G.Li, S.Liu, X.高, J.Alloys Compd.2023,966,171619.[133]X.梁, Q.庞, I.R.Kochetkov, M.S.Sempere, H.黄, X.孙, L.F.Nazar, Nat.能源2017,2,17119.[134]G.侯, C.Ci, D.Salpekar, Q.Ai, Q.Chen, H.郭, L.Chen, X.Zhang, J.郑, K.Kato, R.Vajta, P.Si, G.Babu, L.Ci, P.M.Ajayan, J.电源2020,448,227547. [1-35]L.Chen, J.赖, Z.李, H.邹, J.杨, K.丁, Y.-P.蔡, Q.郑, Commun. 母校. 2023,4,18. [136]N.-W.李, Y.-X.尹, C. P.杨, Y.-G.郭, 高级. 母校. 2016,28,1853. [137]J.游, H.邓, X.郑, H.燕, L.邓, Y.周, J.李, M.陈, Q.吴, P.张, H.孙, J.徐, ACS Appl. 母校. 接口2022,14,5298. [138]Q.杨, J.胡, Z.姚, J.刘, C.李, 高级. 功能. 母校. 2023,33,2206778. [139]K.李, Y.王, W.贾, S.曲, Z.姚, R.崔, W.邹, F.周, J.李, ACS应用程. 母校. 接口2020,12,2285. [140]Z.胡, S.张, S.董, W.李, H.李, G.崔, L.陈, 化学. 母校. 2017,29,4682. [141]Y.张, G.王, L.唐, J.吴, B.郭, M.朱, C.吴, S.X.寰, M.吴, J.母校. 化学. A 2019,7,25369. [142]W.曹, J.卢, K.周, G.孙, J.郑, Z.耿, H.李, 纳米能源2022,95,106983. [1-43]J.张, Y.钟, S.王, D.韩, M.肖, L.孙, Y.孟, ACS Appl. 能源. 母校. 2021,4,862. [144]Y.吴, X.孙, R.李, C.王, D.宋, Z.杨, J.高, Y.张, T. Ohsaka, F.Matsumoto, F.赵, J.吴, 电化. 通信. 2022,142,1073-77. [145]M.R.Shaik, M.J.Yeo, K.Y.Cho, S.Yoon, J.Alloys Compd. 202-3,939,168703. [146]J.吴, Z.饶, X.刘, Y.沈, C.方, L.袁, Z.李, W.张, X.谢, Y.黄, Adv.母校. 2021,33,2007428. [147]a) K. Nishikawa, H.Nato, M.Kawase, T.Nishida, ECS Trans. 2012,4-1,3; b) K.Nishikawa, T.Mori, T.Nishida, Y.Fukunaka, M.Rosso, J.电. 动. 机. 学. 2011,661,84. [148]R.A.Huggins, J.电源1988,22,341. [149]S. Qu, W.贾, Y.Wang, C.Li, Z.姚, K.Li, Y.Liu, F.周, Z.Wang, J.Li, 电. 子. 芯. 片. Acta 2019,317,120. [150]Q.唐, H.Li, Y.潘, J.张, Y.Chen, Ioni- cs 2019,25,2525. [151]W.唐, X.尹, S.康, Z.陈, B.田, S.L.Teo, X.Wang, X.Chi, K.P.Loh, H.-W.Lee, G.W.郑, Adv.Mater. 2018,30,1801745. [1-52]M.C.Stan, J.Becking, A.Killinikov, B.Wankmiller, J.E.Frerichs, M.RH- ansen, P.Bieker, M.Kolek, M.温特, Mater. 今天2020,39,137. [153]a) N. Delaporte, A.Perea, S.Collin-Martin, M.Léonard, J.Matton, V.Gariepy, H.Demers, D.Clément, E.Rivard, A.Vijh, 电池和超级电池2022,5, e2022-00245; b) J.邓, Y.王, S.曲, Y.刘, W.邹, F.周, A.周, J.李, 电池和超. 级. 电. 池. 2021,4,140. [154]A.Varzi, L.Mattarozzi, S.Cattarin, [155]L.王, L.张, Q.王, W.李, B.吴, W.贾, Y.王, J.李, H.李, 储能材料. 2018,10,1-6. [156]L.范, H.L.庄, L.高, Y.卢, L.A.阿彻, J.马特. 化学. A 2017,5,3483. [157]X.Chang, G.Liu, M.Wu, M.Chang, X.赵, G.Z.Chen, K.L.Fow, X.姚, 电池能源2023,2,20220051. [158]L.Wang, Q.Wang, W.贾, S.Chen, P.高, J.Li, J.J.Power Ssource 2017,342,175. [159]X.Chang, W.Weng, M.Li, M.Wu, G.Z.Chen, K.L.Fow, X.姚, ACS Appl. 母校. 接口2023,15,21179. [160]A.A.Arie, O.M.Vovk, J.O.宋, B.W.Cho, J.K.L- ee, J.电瓷. 2009,23,248. [161]a) Z.G.Lu, C.Y.钟, Diamond Relat. 母校. 2008,17,1871; b) A.A.Arie, J.K.Lee, Diamond Relat. 母校. 2011,2-0,403. [162]Y.J.张, X.Y.刘, W.Q.白, H.唐, S.J.史, X.L.王, C.D.顾, J. P.涂, J.电源2014,266,43. [163]P.C.Wang, Y.T.Shih, M.C.Lin, H.C.Lin, M.J.陈, K.M.林, 薄固体薄膜2010,518,7501. [164]a) K.Art, H.Thepass, M.A.Verhejen, R.L.Puurunen, W.M.M.K©, H.C.M.Knoops, Chem. 母校. 2021,33,5002; b) X.孟, J.母校. 化学. A 2017,5,18326; c) R.L.Puur- unen, 化学. Vap. 沉积2014,20,332. [165]M.Sullivan, P.Tang, X.孟, 分. 子. 2022,27,6170. [166]a) E.Memarzadeh LotFabad, P.Kalisvaart, K.崔, A. Kohandehghan, M.Kupsta, B.Olsen, D.Mitlin, Phys. 化学. 化学. 物. 理. 2013,15,13646; b) L.A.Riley, A.S.Cavanagh, S.M.George, Y.S.[167]a) L.A.Riley, S.Van Ata, A.S.Cavanagh, Y.Yan, S.M.George, P.Liu, A. C.Dillon, S.-H.Lee, J.Power Ssource 2011,196,3317; b) H.Kim, J.T.Lee, D.-C.Lee, A.Magasinski, W.-I.Cho, G.Yushin, Adv.Energy Mater. 2013,3, 1308. [168]A.C.Kozen, C.-F.Lin, A.J.Pearse, M.A.Schroeder, X.Han, L.胡, S.-B.Lee, G.W.Rubloff, M.Noked, ACS Nano 2015,9,5884. [169]M.W- ang, X.成, T.曹, J.Niu, R.Wu, X.Liu, Y.Zhang, J.Alloys Compd. 2021 年, 865年, 158748年. [170]P. K.阿拉博伊纳, S.罗德里格斯, M.Rottmay- er, S.-J.Cho, ACS Appl. 母校. 接口2018,10,32801. [171]a) A.C.Kozen, C.-F.Lin, O.赵, S.B.Lee, G.W.Rubloff, M.Noked, Chem. 母校. 2017,2- 9,6298; b) Y.Wang, S.Klueter, M.Lee, J.云, B.Hoang, E.Kallon, C.Lee, C.F.Lin, G.W.Rubloff, S.B.Lee, A.C.Kozen, 材料进展2022,3,8332. [1-72]Y.曹, X.孟, J.W.埃兰, 化学化学2016,3,858. [173]L.Chen, K.-S.Chen, X.Chen, G.Ramirez, Z.黄, N.R.Geise, H.-G. Steinrück, B.L.Fisher, RS- habbazian-Yassar, M.F.Toney, M.C.Hersam, J.W.Elam, ACS Appl. 母校. 接口2018,10,26972. [174]X.孟, K.C.Lau, H.周, S.K.Ghosh, M.Bena- mara, M.Zou, Energy Mater. 2021年, 2021年. [175]C.Wang, Y.赵, Q.S- un, X.Li, Y.Liu, J.梁, X.Li, X.Lin, R.Li, K.R.Adair, L.Zhang, R.Yan- g, S.Lu, X.Sun, Nano Energy 2018,53,168. [176]a) J.胡, C.赖, K.陈, Q.吴, Y.顾, C.吴, C.李, Nat. 公. 社. 2022,13,7914; b) Z.李, H.张, X. 孙, Y.杨, ACS能源快报. 2020,5,3244. [177]J.-Y.梁, X.-D.张, Y.张, L.- B.黄, M.严, Z.-Z.沈, R.温, J.唐, F.王, J.-L.史, L.-J.万, Y.-G.郭, J. Am. 化学. Soc. 2021,143,16768. [178]a) L.Ma, S.Chen, X.Li, A.Chen, B.董, C.智, Angew. 化学. 国际编辑. 2020,59,23836; b) L.Liu, X.Q- i, S.尹, Q.Zhang, X.Liu, L.Suo, H.Li, L.Chen, Y.-S.胡, ACS能. 源. 快. 报. 2019,4,1650.

18-64-56-4x
20-
2-41-7
从
ht-
tp-
s:
/
c-
h-
m-
i-
c-
h-
e-
n-
g-
E-
u-
r-
o-
p-
e-
o-
n-
l-
i-
n-
e-
l-
i-
b-
r-
a
下
载
江
苏
大
学
威
利
在
线
图
书
馆
r-
y-
w-
i-
l-
e-
y-
c-
o-
m/
d-
o-
i-
1-
0-
1-
0-
0-
2/
c-
s-
c-
2-
0-
2-
4-
0-
2-
8-
1
于
[1-
9/
0/
1/
7-
0-
2-
0-
2-
6]
有
关
使
用
规
则
请
参
阅
威
利
在
线
图
书
馆
的
条
款
和
条
件
(
ht-
tp:
s://
o-
n-
l-
i-
n-
e-
l-
i-
b-
r-
a-
r-
y-
w-
i-
l-
e-
y-
c-
o-
m/
t-
e-
r-
m-
s-
a-
n-
d-
c-
o-
n-
d-
i-
t-
i-
o-
n-
s)
O-
A
文
章
受
威
利
的
C-
r-
e-
a-
t-
i-
v-
e
C-
o-
m
管
理
者
所
许
可

[179]a) H.吴, D.卓, D.孔, Y.崔, Nat. Commun.2014,5,5193; b) D.林, D.卓, Y.刘, Y.崔, J.Am.化学. Soc.2016,138,11044.[180]H.段, Y.-X.尹, Y.史, P.-F.王, X.-D.张, C.-P.杨, J.-L.史, R.温, Y.-G.郭, L.-J.万, J.A-m.化学. Soc.2018,140,82.[181]K.刘, A.裴, H.R.李, B.孔, N.刘, D.林, Y.刘, C.刘, P.-C.许, Z.包, Y.崔, J.Am.化学. Soc.2017,139,4815.[182]L.沈, X.刘, J.董, 张勇, 徐, 赖, 张胜, J.能源化学. 2021,52,262. [183]J.吴, H.曾, X.李, X.向, Y.廖, Z.薛, Y.叶, X.谢, 高级能源材料. 2018, 8,1802430. [184]A. Gupta, E.Kazyak, N.Craig, J.Christensen, N.P.Dasgupta, J.Sakamoto, J.电化学. Soc.2018,165, A2801. [185]Y.高, D.王, Y. C.李, Z.余, T.E.Mallouk, D.王, Angew. 化学. 国际. Ed.2018,57,13608. [186]J.Bae, Y.钱, Y.李, X.周, J.B.古德纳夫, G.余, 能源环境. 科学. 2019,12,3319. [187]S.黄, Z.崔, L.乔, G.徐, J.张, K.唐, X.刘, Q.王, X.周, B.张, G.崔, 电工. Acta 2019,299,820. [188]a) Q. Liu, B. 蔡, S.Li, Q.Yu, F.Lv, F.康, Q.Wang, B.Li, J.Mater. 化学. A 2020,8,7197; b) C.-Z.赵, Q.赵, X.刘, J.郑, S.斯大林, Q.张, L.A.Archer, Adv.Mater. 2020,32,1905629; c) Q.赵, X.刘, S.斯大林, K.汗, L.A.Archer, Nat. 能源2019,4,365; d) Y.Wang, E.Sahadeo, S.B.Lee, A C S Appl. 能源. 母校. 2022年, 5年, 2613年; e) Y.-H. Wang, J.岳, W.-P. Wang, W.-P.Chen, Y.Zhang, Y.-X.尹, X.Zhang, S.新, Y.-G.郭, 母校. 化学. 前. 2021,5,5328. [189]M.谢, Y.吴, Y.刘, P.P.Yu, R.贾, W.A.戈达德, T.程, 母校. 今日能源2021,21,100730. [190]H.吴, B.唐, X.杜, J.张, X.余, Y.王, J.马, Q.周, J.赵, S.董, G.徐, J.张, H.徐, G.崔, L.陈, Adv. 科学. 2020,7,2003370.

[191]Y.张, L.余, J.王, S.李, H.甘, Z.薛, J. Membr. 科学. 2021,626,11-9210. [192]M.Sun, Z.Zeng, L.彭, Z.Han, C.Yu, S.程, J.谢, Mater. 今日能源2021,21,100785. [193]D.罗, L.郑, Z.张, M.李, Z.陈, R.崔, Y.沈, G.李, R.冯, S.张, G.江, L.陈, A.余, X.王, 纳特. 公社. 2021,12,1-86. [194]a) H.Chen, J.Liu, X.周, H.吉, S.Liu, M.Wang, T.钱, C.严, J.Chem. Eng.2021,404,126470; b) J.Liu, T.钱, N.徐, 王, 周, 沈, 严, 储能材料. 2020,24,265. [195]王, 宋, 刘, 邢, 魏, 邹, 李, 物理. 化学. 化学. 物理. 2023,25,124. [196]H.霍, B.吴, T.张, X.郑, L.葛, T.徐, X.郭, X.孙, 储能材料. 2019,18,59. [197]S. Li, J.黄, Y.崔, S.刘, Z.陈, W.黄, C.李, R.刘, R.傅, D.吴, Nat. 纳米技术. 2022,17,613. [1-98]Q.王, X.徐, B.洪, M.白, J.李, Z.张, Y.赖, J.化学. 英. 2022年, 4-28年, 131331年. [199]Y. Moryson, H.Hartmann, S.-K.Otto, X.芳, M.Rohneke, J.Janek, ACS Appl. 能源. 母校. 2023,6,6656. [200]G.卢, J.奈, H.袁, J.王, J.郑, Z.鞠, C.金, Y.王, T.刘, Y.刘, X.陶, ACS Nano 2022,16,9883.

稿件收稿: 2024年2月8日修订稿收稿: 2024年3月28日在线接受稿件: 2024年4月4日在线记录版本: 2024年4月30日