

热点点评

## 锂电池百篇论文点评 (2019.06.01—2019.07.31)

田 丰, 起文斌, 张 华, 金 周, 季洪祥, 田孟羽, 武泽达, 詹元杰, 黄留斌,  
俞海龙, 刘燕燕, 黄学杰

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘 要:** 该文是一篇近两个月的锂电池文献评述, 以“lithium”和“batter\*”为关键词检索了 Web of Science 从 2019 年 6 月 1 日至 2019 年 7 月 31 日上线的锂电池研究论文, 共有 3486 篇, 选择其中 100 篇加以评论。正极材料主要研究了层状三元材料和钴酸锂材料的掺杂表面包覆对其性能的改善作用。硅基负极材料和金属锂负极侧重于设计三维结构、表面修饰和使用功能电解液添加剂来提高循环性能和库仑效率。固体电解质研究集中在硫化物、含卤素的硫化物和聚合物, 电解液侧重于研究提高正极表面 CEI 稳定性的和抑制正极溶解的过渡金属离子对负极 SEI 稳定性影响的功能添加剂。固态电池的研究主要为固态锂电池和锂离子电池正负极的复合电极设计。锂硫电池的研究重点在于正极的催化活性研究和负极界面的稳定性研究。原位分析偏重于锂离子和固态锂二次电池的失效机制分析。还有少数几篇涉及理论计算和电池回收。

**关键词:** 锂电池; 正极材料; 负极材料; 电解质; 电池技术

doi: 10.12028/j.issn.2095-4239.2019.0180

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2019) 05-941-13

## Reviews of selected 100 recent papers for lithium batteries (Jun. 1, 2019 to Jul. 31, 2019)

TIAN Feng, QI Wenbin, ZHANG Hua, JIN Zhou, JI Hongxiang, TIAN Mengyu, WU Yida, ZHAN Yuanjie,  
BEN Liubin, YU Hailong, LIU Yanyan, HUANG Xuejie  
(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** This bimonthly review paper highlights 100 recent published papers on lithium batteries. We searched the Web of Science and found 3486 papers online from Jun. 1, 2019 to Jul. 31, 2019. 100 of them were selected to be highlighted. Layered oxide including Ni-rich oxides and lithium cobalt oxide are still under extensive investigations for studying the influences of doping and coating on their cycling performances. Large efforts were devoted to improve the cycling performance and coulombic efficiency of Si based and metallic lithium anode by optimizing their 3D electrode structure, surface and electrolyte. Sulfide, halide containing sulfide and polymer based solid state electrolyte are drawn large attentions. Additives are added to liquid electrolyte to form stable CEI and reduce the effects of the dissolved transition metal ions from the cathode to SEI at the anode. The studies of solid state battery are focus on the designs of composite electrode and 3D structure for both cathode and anode, so as to the Li-S battery. In-situ ex-situ technologies are used to analyze the fading mechanism of Li-ion battery and solid state lithium battery. There are few papers related to theoretical calculations and recycling of lithium ion batteries, too.

**Key words:** lithium batteries; cathode material; anode material; electrolyte; battery technology

收稿日期: 2019-08-04。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFB0104100)。

第一作者: 田丰 (1995—), 男, 博士研究生, 研究方向为固态锂离子电池

池正极材料, E-mail: fengtiannnn@163.com; 联系人: 黄学杰, 研究员, 研究方向为锂离子电池相关性能及材料, E-mail: xjhuang@jiphy.ac.cn。

## 1 正极材料

### 1.1 层状氧化物正极材料

AHN等<sup>[1]</sup>研究了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) 正极材料在高温下循环过程中NCM811容量衰减的影响因素。对于初始NCM811颗粒, 在充放电过程中 $c$ 轴长度的改变是微裂纹形成和扩展的主要因素。而这样大量微裂纹的产生导致大量新的活性表面暴露, 从而在新形成的表面处出现电解液分解、副产物沉积以及过渡金属的溶解, 是NCM811正极材料循环中容量衰减的主要原因, 该工作表明富镍NCM材料颗粒间的强度和结构稳定性需进一步提高。BESLI等<sup>[2]</sup>考虑到对于锂离子电池正极, 复杂的化学-热学-机械的相互作用会导致正极活性材料结构分解从而使得电池性能衰退这一情况, 对化学脱锂的 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) 颗粒在从25 °C到450 °C加热下的热分解、颗粒破裂和氧气释放进行了系统地研究。结果发现, 在加热过程中Ni的氧化态不断降低, 且NCA晶格经历热诱导的相变, 氧气从中释放; 同时氧气的释放导致在被分析的颗粒中许多中孔的产生, 这些中孔则会显著地影响电极的化学和力学性能。此外, 高温下颗粒间与颗粒内的破碎也是NCA正极退化的原因。BIASI等<sup>[3]</sup>考虑到对于 $\text{LiNiO}_2$ , 在高电荷状态下从H2到H3的相转变被广泛认为对其结构稳定性有最不利的影响, 通过恒电流循环、原位X-ray衍射以及原位压力与气体分析研究了 $\text{LiNiO}_2$ 的多级相变过程以及相应影响。结果表明, 在H2到H3的转变中,  $c$ 轴晶格参数发生最显著地改变, 导致了 $\text{LiNiO}_2$ 中大的机械应力, 对于电化学稳定性,  $\text{LiNiO}_2$ 在H3范围内遭受严重影响。另外, 在充放电过程中观察到氧气的析出, 且发现与H2和H3相的存在有关。CHENG等<sup>[4]</sup>采用二次包覆加高温处理方式来实现对高镍三元正极材料(811)更严密的保护。第一次ALD包覆 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (LPO) 之后, 通过高温烧结, 使得包覆层向内扩散到一次颗粒之间的晶界中, 然后再进行第二次ALD包覆就得到晶界和表面同时有锂离子导体的材料, 提升了材料的循环性能。通过对循环后的颗粒截面和表面结构进行观察, 发现长循环后一次颗粒之间几乎没有裂纹和孔洞, 且表面仍为层状结构, 说明副反应没有发生。PARK等<sup>[5]</sup>研究了不同镍含量的高镍三元正极材料的容量衰减与颗粒裂纹之间的关系。

随着镍含量的增加, 材料的比容量能够显著增加, 但是循环稳定性随之下降。通过对不同放电深度循环后的颗粒进行观察, 发现裂纹程度与循环性能有很强的相关性, 这是因为裂纹处的四价镍会与电解液反应。同样是60%的放电深度, 在高电压和低电压段循环也会有不同的性能, 这是因为高电压下循环结构中的应力无法得到释放。BUCHNER等<sup>[6]</sup>调查了在超真空条件下EC和薄膜 $\text{LiCoO}_2$ 及 $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ 模型正极的相互作用。应用XPS/UPS和SXPS方法, 在80 K下EC分子吸附在薄膜 $\text{LiCoO}_2$ 及 $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ 上, 单层多层都有, 类似于吸附在原始的/锂化的HOPG上。温度升高时, 一个猜想是锂可能表现为络合阳离子 $\text{Li}^+(\text{EC})_n$  (在表面上(>170 K)), 加热到220 K和250 K时, 吸收EC的量显著降低, 产物被认为是碳酸锂、烷基碳酸锂等, 到了室温, 一层几乎不含EC的分解产物出现在 $\text{LiCoO}_2$ 及 $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ 表面上, 它被认为是SEI膜形成的初始阶段。GAUTHIER等<sup>[7]</sup>研究了不包含导电添加剂和黏结剂的钴酸锂正极界面膜的变化, 结果表明在4.1 V的时候锂盐开始分解, 同时观察到 $\text{LiF}$ 和 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 的产生, DFT的计算表明在高电压下, EC分子会解离, 进而吸附在 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 表面并产生含有羟基基团的酸性氧化物, 这也与核磁中观测到的HF和 $\text{PF}_2\text{O}_2$ 信号一致。LIU等<sup>[8]</sup>利用La和Al对钴酸锂前驱体进行了共掺杂, 通过后续煅烧得到了La和Al共掺杂的正极材料, 发现La能够增加 $c$ 轴的距离, Al能够有效稳定结构, 抑制相变。经过改性后的钴酸锂在4.5 V的高电压下循环50周容量保持率高达96%。MAO等<sup>[9]</sup>发现对于NMC622来说, 在高电压下NMC622二次颗粒中过渡金属的氧化态分布不均匀, 表面原子由于和电解液发生氧化还原反应, 生成过渡金属化合价较低的岩盐相, 体相中某些区域孤立区域失活将会导致其一直处于高氧化态, 提出可以通过表面改性和形貌设计来消除这种不均匀性。

### 1.2 尖晶石正极材料

ÇAPRAZ等<sup>[10]</sup>研究了对于 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) 复合正极, 使用Au表面包覆对于其嵌入诱导应变变化的影响。结果发现, 在更高的扫描速率下, Au包覆的LMO电极的膨胀远小于未包覆的LMO电极, 应变演化的预测是基于复合电极的弹性性能和LMO颗粒中嵌入诱导的晶体结构变化。

## 2 负极材料

### 2.1 硅基负极材料

SHEN等<sup>[11]</sup>使用化学气相沉积技术 (iCVD) 将聚 (1,3,5,7-四乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷) (pV4D4) 沉积在硅薄膜电极。含25 nm的pV4D4的硅薄膜电极的首周库容效率提高了12.9%, 100周的容量保持率也提高了。红外和X射线光电子能谱分析表明pV4D4能减缓电解质还原, 改变SEI组分, 促进LiF的形成。CHO等<sup>[12]</sup>针对硅基合金负极在循环过程中的粉化问题, 合成制备了羧甲基纤维素钠-g-聚丙烯酸 (CMC-g-PAA) 作为黏合剂与纳米硅混合涂布, 并通过一步热处理使部分黏合剂发生原位碳化, 形成三维导电碳结构, 该方法对于高体积应变材料电极设计具有一定帮助。HAN等<sup>[13]</sup>合成了含有 $\text{Li}_7\text{Si}_3$ 组分的结晶硅化锂 (LS), 并研究了锂化硅负极与聚氯乙烯 (PVDF) 和锂化丙烯酸 (LiPAA) 两种典型黏结剂之间的直接化学反应。固体核磁共振 (NMR) 和拉曼表征实验表明, LiPAA黏结剂对LS具有较好的化学稳定性。相反, PVDF黏结剂更容易与LS反应, 导致大量的Li损失。13C NMR显示C—H键和C—C PVDF主链容易受到影响, 而19F MAS NMR显示C—F键相对稳定。JUNG等<sup>[14]</sup>通过酯化反应, 在商用纳米硅粉和线性聚合物黏合剂之间形成共价键。选择由—COOH基团组成的聚丙烯酸为黏结剂, 用特定溶液处理Si, 使Si表面生成丰富的一OH基团, 并使用次磷酸钠作为催化剂。合成出的电极在1000 mA/g电流密度下循环1500周后仍有1500 mA·h/g的容量。WANG等<sup>[15]</sup>研究了硅纳米管在脱嵌锂过程中膨胀和断裂行为, 并证明了其与晶体取向、内半径、壁厚和厚径比等因素有关。实验和模拟结果表明, 纳米管的内孔比外孔的膨胀要小得多, 晶体硅纳米管的断裂比和最大环向应力与壁厚和内径呈正相关, 它们产生的最优的厚度-外半径比约为2/3, 临界直径达到700 nm。WANG等<sup>[16]</sup>制备了一种 $\text{Si}@\text{C/rGO}$ 复合负极材料, 该材料具有较强的聚醚酰亚胺“电子桥”。聚醚酰亚胺作为导电基体与硅纳米粒子之间的电子桥梁和交联剂, 形成了碳纳米管壳层和可控界面键。该结构有效地提供了更多的电子通道, 减轻了结构的坍塌,  $\text{Si}@\text{C/rGO}$ 复合负极材料100次循环后的可逆容量高达2048.7 mA·h/g。在5 °C时, 库仑效率接近99.8%, 500周以上的循环平均容量损失低至

0.103%。

### 2.2 金属锂等负极材料

CAO等<sup>[17]</sup>使用滚压方法制备了Li-Cu线阵列负极, 通过周期性的Li-Cu分布, 调节界面离子和电子分布实现金属锂枝晶生长抑制。负极面容量可达到50 mA·h/cm<sup>2</sup>, 并可在20 mA·h/cm<sup>2</sup>电流密度下进行循环2000 h。DENG等<sup>[18]</sup>针对金属锂负极界面SEI稳定性较差的问题, 制备了一种单离子LiBAMB-PETMP人造SEI聚合物层, 借助BAMB阴离子基团在负极界面形成3D网络结构, 提升了金属锂界面稳定性, 对称电池可在8 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下循环992 h不产生枝晶。NIU等<sup>[19]</sup>开发了一种自整平的Li-C负极材料, 对多孔的、界面—NH基修饰的3D碳纤维布界面和内部熔渗金属锂, 在后续循环中金属锂由于电场分布原因更倾向于生长在碳纤维间, 从而消除金属锂枝晶。所组装的金属锂电池比能量达到350~380 W·h/kg范围, 循环寿命优于200次。ZHAI等<sup>[20]</sup>采用过渡金属元素和氮元素掺杂缺陷石墨烯调节金属锂的成核位点, 通过M-N<sub>x</sub>-C局域晶格存在结构改善金属锂沉积均匀性, 所制备的4 mA·h/cm<sup>2</sup>负极极片经过250次循环, 库仑效率达98.45%。CHEN等<sup>[21]</sup>利用锂金属和硫蒸汽的反应在锂金属表面生成了一层硫化锂保护膜。实验和计算模拟表明, 硫化锂保护膜在电池循环过程中成功起到了保护作用, 提高了电池的性能。通过硫化锂保护层的修饰后, 锂金属在5 mA·h/cm<sup>2</sup>的高面容量下实现了稳定的无枝晶循环。此外, 具有有限锂的Li-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>电池实现了900周的稳定循环。LECCE等<sup>[22]</sup>为探索纳米尺度的氧化铜作为转化型负极在锂离子电池中实际应用的可能性, 结合电化学测试和非原位X射线纳米计算机断层扫描 (nano-CT) 对纳米CuO负极进行了研究。结果表明, 该电极发生转化反应, 可以表现出从500 mA·h/g到超过600 mA·h/g的比容量, 三维nano-CT成像表明存在大量的CuO颗粒重组以及Li离子传导薄膜的沉积。此外, 将该负极与 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 正极组装成全电池, 表现出425 W·h/kg的能量密度。LIANG等<sup>[23]</sup>通过P<sub>4</sub>S<sub>16</sub>与Li在NMP中原位、自限制的反应设计形成了Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> (LPS) 固态电解质保护层, 用以稳定Li金属负极。由于Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>其高的离子传导率和低的电化学活性, LPS层不仅能限制Li与电解液间的副反应、均匀Li离子向负极的沉积, 而且可以稳定SEI层, 抑制Li枝晶生长。稳定后的Li金属负极在对称

电池、Li-S电池以及Li-LiCoO<sub>2</sub>电池中实现了长周期循环以及高倍率性能。BETZ等<sup>[24]</sup>研究含过渡金属元素的正极对锂金属负极的影响。分别研究了LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>和LiFePO<sub>4</sub>三种正极材料对锂金属负极形貌的影响。通过X射线光电子能谱、能量色散X射线光谱和全反射X射线荧光分析,认为沉积在锂负极和溶解于电解液中的过渡金属元素会对锂金属负极的形貌造成较大差异。同时通过在电解液中加入Mn盐来模拟验证过渡金属溶解对负极形貌的影响。SHI等<sup>[25]</sup>以氟磺酰基异氰酸酯(FI)作为石墨负极的成膜剂,FI具有较高的还原电位[2.8 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li)],在碳酸酯溶剂分解前,预先在石墨负极的表面形成导电的SEI层,该SEI层有一层厚的无机内层,可以抑制外层的有机外层。含2%FI的石墨显示出了优异的倍率性能和低温性能(0 °C和-20 °C)。GU等<sup>[26]</sup>针对未来固态电池对高质量金属锂界面需求,使用醚类电解液结合LiTFSI和LiFSI,通过电化学抛光方法把金属锂界面抛光至纳米级别平整,并形成有限的界面SEI。抛光后界面SEI应具有良好的稳定性抑制金属锂界面在后续电池组装过程中的钝化。LIU等<sup>[27]</sup>使用喷雾淬火法在熔融金属锂表面形成混合有机组分和无机LiF-Li<sub>3</sub>N的人造SEI,该SEI有效地抑制金属锂枝晶形成,在10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下循环200次不生长枝晶,库仑效率维持98.15%。NAN等<sup>[28]</sup>使用含有I<sub>2</sub>分子的CS<sub>2</sub>溶液处理金属锂,在原位形成Li<sub>2</sub>S-LiI-C复合无机人造SEI。通过提升界面离子电导率和电子电导率抑制枝晶产生,同时LiI在界面可一定程度修补SEI缺口,提升金属锂负极长循环过程中的稳定性。ARIYOSHI等<sup>[29]</sup>通过氢还原合成的Li [Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>] O<sub>4</sub> (LTO)显示出电子传导性,在没有导电添加剂的情况下检查颗粒电极时,该产品表现出优于原始LTO的倍率能力。结果证实,这种表现出电子传导性的LTO在氧化还原反应期间能够在颗粒电极中保持电子传导路径,从而使得氧化和还原反应倍率性能提高。SHEN等<sup>[30]</sup>提出了一种向锂金属负极施加磁场的新方法,利用MHD效应可以有效地促进锂离子的传质和均匀分布,从而抑制枝晶生长,并获得均匀和致密的锂沉积。结果表明,磁场内的锂金属电极在对称电池中表现出优异的循环和速率性能,用锂金属作为负极,商业LiFePO<sub>4</sub>作为正极的全电池在磁场内性能得到改善。FANG等<sup>[31]</sup>合成了一种球形碳锆纳米颗粒负极材料。这种结

构为电子传输和Li<sup>+</sup>扩散提供了自由通道,在原位电化学膨胀仪的监测下,含有这种材料的电极的厚度变化是有限且可逆的,这证实了这种电极具有良好的机械完整性,因此,其在0.1 C的倍率下有1310 mA·h/g可逆容量。采用这种合金负极材料与正极材料LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>制成全电池可提供250 W·h/kg的比能量。KUWATA等<sup>[32]</sup>研究了铋复合电极作为锂离子电池负极的电化学性能。发现使用传统的碳酸盐电解液,25个循环后,电极仅保持了理论容量的10%。在初始的15个循环中,电极库仑效率较差,小于90%。而铋复合电极在添加了LiBH<sub>4</sub>的四氢呋喃电解液中表现出良好的循环性能,即使经过50次循环,电极仍能保持98%的可逆容量。在LiBH<sub>4</sub>电解液中循环的铋电极与在碳酸盐电解液中循环的铋电极相比,铋粒子相对较大。同时原位傅里叶变换红外光谱研究证实,碳酸盐基电解质形成的钝化层小于0.7 V/Li,而LiBH<sub>4</sub>电解质电极表面不钝化。

### 3 固态电解质和电解液添加剂

#### 3.1 固态电解质

ALDALUR等<sup>[33]</sup>针对目前聚合物电解质可燃和离子迁移率低的问题,制备了一种非晶化聚醚-磺酸亚胺聚合物电解质,70 °C电导率达到6.6×10<sup>-4</sup> S/cm,并在LiFePO<sub>4</sub>|Li电池中验证具有良好的循环稳定性。ASANO等<sup>[34]</sup>提出了一类新型卤化锂固体电解质材料Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>和Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub>,研究指出这类材料具有高锂离子电导率、高形变能力以及高化学和电化学稳定性。在没有附加晶粒间电阻或晶界电阻的情况下,粉末于冷压时的室温锂离子电导率超过1 mS/cm。以未包覆的LiCoO<sub>2</sub>作为正极材料所组装的块状全固态电池首周库仑效率高达94%,10周后超过99.9%,并且循环100周后容量保持98.0%。MARBELLA等<sup>[35]</sup>用<sup>7</sup>Li核磁共振化学位移成像和电子显微镜等对石榴石型固体电解质Li<sub>6.5</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>中Li的微观结构生长进行了研究,跟踪了恒电流循环过程中Li微观结构生长的早期阶段,包括从电极表面Li的形成到对称电池中连接两个电极的Li枝晶的生长,并将这些变化与循环过程中的电压曲线和阻抗测量进行相互关联,成功观察到锂沉积和脱离过程中的界面转变,并指出锂沉积和剥离的非均匀性。BURCHARDT-TOFAUTE等<sup>[36]</sup>提出了以聚醚砜(PES)为骨架,低聚全氟聚醚(PFPE)为侧链的新型接枝共聚物

PFEG2ES和PFEG3ES的合成。由于该物质良好的热稳定性和完全非晶态特性,有望成为电池中固态和非易燃电解质。ADELI等<sup>[37]</sup>报道了一种富含卤素的硫银锗矿类固体电解质 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ ,通过结合电化学阻抗、中子衍射以及核磁共振进行研究,表明,提高 $\text{C}^{\text{I}}/\text{S}^{2-}$ 比例对锂离子在晶格中的扩散具有重要的影响,通过单价的 $\text{C}^{\text{I}}$ 取代二价的 $\text{S}^{2-}$ ,无序位点和锂空位增多,同时减弱了运动锂离子同周围骨架的相互作用,因此可使锂离子扩散系数得到提高。冷压下,固溶体系的极限相 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 在298 K时的离子电导率为 $(9.4 \pm 0.1) \text{ mS/cm}$  [烧结时为 $(12.0 \pm 0.2) \text{ mS/cm}$ ]。相同条件下比 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 高四倍,与亚稳相超离子导体 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 相当。FITZHUGH等<sup>[38]</sup>研究了陶瓷-硫化物固体电解质中电化学稳定性的差异问题,研究表明是由于陶瓷硫化物对机械诱导稳定性的敏感性。例如,陶瓷-硫化物微观结构的微小变化显示出引起电化学稳定性的显著差异,构建了一个严格的理论框架,以便能够模拟广义约束机制的这种机械诱导稳定性。KIM等<sup>[39]</sup>研究了丙烯酸酯基凝胶聚合物电解质对锂离子电池倍率的影响,发现这种电解质通过降低电极表面的锂离子活性,进而有效地降低电极表面的浓差极化,提高准固态或固态电池的倍率。NGUYEN等<sup>[40]</sup>合成了半交联聚合物网络PEO基的电解质,这种电解质电化学稳定性窗口高达5 V,与钴酸锂和金属锂组成的全电池在常温下能够循环,但是由于该电解质与集流体副反应剧烈,导致组装成的电池容量衰减迅速,通过后续对集流体进行碳包覆,能够有效解决这一问题。

### 3.2 其他电解质 / 添加剂

DU等<sup>[41]</sup>对比了 $\text{LiPF}_6$ 和 $\text{LiFSI}$ 两种锂盐在三元(NCM811)正极中的快充表现。对纯电解液的测试表明, $\text{LiFSI}$ 的电解液能够得到更高的电导率和锂离子迁移数。而在扣式电池中, $\text{LiFSI}$ 的加入可能循环更长时间且锂枝晶生成数量更少,这表明 $\text{LiFSI}$ 是碳酸酯类电解液中相比于 $\text{LiPF}_6$ 更适合快充的锂盐。PARK等<sup>[42]</sup>以叠氮基三甲基硅烷(TSA)为添加剂加入到FEC基电解液中,通过TSA与FEC的协同作用,在锂负极的表面形成富含 $\text{Li-F}$ 、 $\text{SiO}_x$ 和 $\text{Li}_x\text{N}$ 的导电固体电解质层,提高锂沉积和剥离的反应动力学,形成密实平整的锂层。WU等<sup>[43]</sup>以4-丙基-1,3,2-二噁唑啉吩-2,2-二氧化物(PDTD)作为 $\text{LiCoO}_2$ /石墨全电池的电解液添加剂,PDTD可以同溶解于电解液中的Co

离子形成强配位,同时在正负极表面形成稳定的固体电解质膜,在负极中Co和PDTD以络合物形式存在,缓解了Co对负极SEI膜的催化分解,在4.45 V下, $\text{LiCoO}_2$ /石墨全电池显示了较好的性能。DENG等<sup>[44]</sup>以苯磺酰乙腈(PSPAN)作为4.4 V  $\text{LiCoO}_2$ /石墨全电池的电解液添加剂,PSPAN相比溶剂更易分解,会在电极的表面形成含 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 和 $\text{LiF}$ 小颗粒的电解质膜,这些成分有助于改善锂离子的传输路线。加入1% PSPAN后, $\text{Li/LiCoO}_2$ 半电池的100周容量保持率从66.34%提升至91.84%。JIA等<sup>[45]</sup>使用不溶性的配位体2,2'-双吡啶-4,4'-二羧酸二锂盐( $\text{Li}_2\text{BP}_y$ ),作为电解液添加剂,该锂盐是一种路易斯碱,可用于稳定 $\text{LiPF}_6$ ,同时可通过与过渡金属离子的络合作用抑制过渡金属离子迁移至负极。JANSSEN等<sup>[46]</sup>以六氟丁烷-2,3-二醇硼酸盐(R1S)作为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /石墨全电池的电解液添加剂,该添加剂可以在石墨负极的表面形成有效的SEI膜,减少形成SEI膜消耗的活性锂,提高电池容量,同时可在正极的表面形成稳定的CEI膜,提高电池的电化学性能。HALL等<sup>[47]</sup>研究快充锂离子电池的共溶剂,主要从黏度、介电常数和DFT计算电化学稳定窗口出发进行选择,以 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y]\text{O}_2$ /石墨全电池进行筛选,得到了5个候选共溶剂,分别为甲酸甲酯(MF)、甲酸乙酯(EF)、丙腈(PN)、异丁腈(iBN)和二甲酰胺(DMF),其中MF具有较好的电导率和循环性能,PN可用于-40 °C的低温应用。CHEN等<sup>[48]</sup>以三(三甲基硅烷基)硼酸(TMSB)为聚偏氟乙烯-共六氟丙烯[P(VdF-HFP)]凝胶电解质的添加剂,研究高温下对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 半电池电化学性能的影响。在55 °C下,含TMSB添加剂电池的230周容量保持率由原来的75%提升至86%。TMSB会在正极的表面形成稳固的固体电解质膜,抑制凝胶电解质中液态成分的分解,并保护正极的结构稳定性。AGOSTINI等<sup>[49]</sup>以离子液体(Py1,4TFSI)作为电解液添加剂,提高Li-S电池的循环寿命。通过调控离子液体的添加量,可获得稳定的SEI膜和不易燃的电解液。以离子液体为添加剂时,高硫质量负载( $4 \text{ mg/cm}^2$ )极片可显示出 $600 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的稳定容量,且循环寿命是 $\text{LiNO}_3$ 作为添加剂时的2倍。HAN等<sup>[50]</sup>研究以己二腈(ADN)作为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM)电解液的添加剂。线性扫描伏安法(LSV)显示含ADN的电解液具有更高的氧化电位[大于6.2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) ]。含0.5% ADN的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /

石墨全电池具有循环性能提升, 120周的容量保持率由原来的67.96%提升至85.2%。ADN可形成稳定的固体电解质膜, 抑制电解质的进一步分解和过渡金属离子的溶解, 从而稳定了电极/电解质界面。HUANG等<sup>[51]</sup>以硼酸三丁酯(TBB)作为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 半电池的电解液添加剂, 含0.5%TBB的高温和高倍率性能均得到了提升, 55℃下, 50周后比容量由原来的36.6 mA·h/g提升至99.4 mA·h/g, 在3 C的倍率下, 比容量由原来的84 mA·h/g提升至96 mA·h/g。TBB会在正极的表面形成薄且稳定的电解质膜, 抑制电解质的氧化分解和过渡金属Ni及Mn的溶解。LIU等<sup>[52]</sup>研发含多种功能添加剂的具有-40~60℃的宽温度范围的电解液。该电解液可提高电池在-40℃下的放电容量, 提高25℃下的循环稳定性, 在1 C/1 C下1 A·h软包电池1000周的容量保持率高达85%以上, 在60℃下的循环性能也得到了提高。多种功能添加剂可协同在正负极表面形成高导电、均匀和密实的固体电解质膜。CHOUDHURY等<sup>[53]</sup>通过在乙二醇二甲醚- $\text{LiNO}_3$ 电解液中添加质子化的链转移溶剂可中止醚类溶剂在金属锂负极界面的无限制聚合, 并抑制在正负极界面无限制的副反应。使用含有 $(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O})_3\text{PO}$ 的乙二醇二甲醚- $\text{LiNO}_3$ 并少量添加LiBOB的电解液制备的NCM | Li电池中实现了200次循环, 库仑效率>98%。BYEON等<sup>[54]</sup>发现 $\text{LiFePO}_4$ 和 $\text{LiCoO}_2$ 在水系电解液浸泡的过程中表面的磷元素和钴元素将会溶解在水系电解液中, 对于 $\text{LiFePO}_4$ , 磷元素的溶解速度受到温度变化的影响, 对于 $\text{LiCoO}_2$ , 钴元素的溶解将会导致表面的钴元素占据 $\text{LiCoO}_2$ 层状结构的四面体位置。TORNHEIM等<sup>[55]</sup>研究了由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和石墨所组成全电池中的cross-talk现象, 结果表明使用氟化电解液能在石墨表面形成更加稳固的SEI, 将上述具有稳定SEI的石墨用到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池中循环, 整个电池具有更小的阻抗增加。可将这种现象归因为氟化电解液在负极形成的SEI能够减少负极的副反应产物, 进而减少电池中的cross-talk现象。

## 4 电池技术

### 4.1 固态电池

ZHOU等<sup>[56]</sup>使用硅藻土(高Si含量)作为金属锂负极3D模板, 通过金属锂熔渗入内部孔洞并于Si发生合金反应, 使用这种材料制备的全固

态电池展现出1000 h循环寿命, 0.5 C倍率下500次循环每次循环容量损失仅为0.04%, 并支持5 C倍率充放电。KWAK等<sup>[57]</sup>用 $\text{LiInO}_2$ 和 $\text{LiInO}_2\text{-LiI}$ 材料作为包覆剂对硫化物电解质基全固态电池的氧化物正极材料进行了表面修饰, 成功降低了界面反应, 防止了S和P离子从硫化物电解质扩散到正极, 电池的性能得到了显著提高。相对于原始材料和 $\text{LiInO}_2$ 包覆的正极,  $\text{LiInO}_2\text{-LiI}$ 包覆的正极获得了更好的倍率性能和更低的阻抗。KIM等<sup>[58]</sup>考虑到从实用角度出发研究片状电极的重要性以及对于Si负极在全固态电池中的研究十分缺少, 使用均匀的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 乙醇溶液作为固态电解质, 浸润传统的锂离子电池电极, 制备了片状的Si复合电极, 并且系统地研究了Si颗粒的尺寸、聚合物黏结剂的种类对循环中施加不同外加压力的全固态电池电化学性能的影响。结果表明, 由于液化的固态电解质形成的紧密离子接触,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 浸润的Si电极较传统的干燥粉末混合电极, 表现出更高的容量, 且在20 MPa下, 使用微米尺寸Si颗粒以及聚偏二氟乙烯黏结剂的Si电极仅表现出十分微小的性能衰减。采用LPSCl浸润的LCO和微米硅电极, 制备的全固态LCO/Si全电池成功表现出338 W·h/kg的高能量密度。LAPTEV等<sup>[59]</sup>提出并测试了高压辅助烧结用于全固态锂电池的半电池, 半电池包括LLZO电解质层和混合正极层。混合正极由用作储能材料的钴酸锂(LCO)和用作离子导体的LLZO组成, 使用由TZM钼合金制成的工具在675℃的温度下施加440 MPa的高压, 确保材料的稳定性。烧结半电池的平均相对密度约为95%, 将半电池与锂负极组装并进行电化学测试。将结果与在相同温度下但在50 MPa的较低压力和较低密度(约78%)的石墨工具中烧结的半电池的性能进行比较, 在高压下烧结的半电池显示出两倍大的表面存储容量。NAGAO等<sup>[60]</sup>将高延展性和高离子导电性的 $90\text{Li}_3\text{BO}_3\cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ 作为氧化物电解质, 并将金属Li作为负极提高了固态电池的能量密度, 发现该体系具有高电化学稳定性, 使用通过热压技术合成的相对密度为99%的致密电解质体的对称电池显示出Li溶解和沉积反应的优异循环性能, 该全电池作为二次电池能在100℃下运行。MIYAZAKI等<sup>[61]</sup>研究了粉末锡作为全固态锂电池负极材料的性能, 改善了以往在基于液态电解质的锂离子电池中循环性能差的性能, 应用于全固态锂电池, 实现了在电池100个循环后还保持600 mA·h/g的容量。此

外, 在循环过程中, 锡和电解质的混合自发变得致密起来, 因此锡负极更可能被应用于全固态电池。

#### 4.2 锂硫及其他电池技术

CHANG等<sup>[62]</sup>使用修饰的三维结构碳纤维布作为正负极集流体, 制备了一种高利用率的Li-S电池, 负极锂含量仅过量一倍。Li-S电池面容量达到 $3\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ , 比能量和能量密度分别达到 $288\text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 和 $360\text{ W}\cdot\text{h}/\text{L}$ , 实现了库仑效率 $>99.82\%$ , 260次循环。CHENG等<sup>[63]</sup>使用了基于e-己内酰胺/乙酰胺的电解质, 并将它应用于锂硫电池。该电解质能够溶解电池中所有的硫化物和多硫化物, 因此使用该电解质可以缓解锂硫电池中体积膨胀、不可控沉积、电压极化等问题。应用该电解质的锂硫电池实现了 $1360\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的能量密度, 以及在 $0.1\text{ C}$ 条件下经过40个循环仍保留 $94.8\%$ 的能量密度。LUO等<sup>[64]</sup>在Li-S电池设计方面, 采用高度无序的尖晶石Ni-Co氧化物双壳微球(NCO-HS), 其由有缺陷的尖晶石 $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-x}$ 组成, 作为多功能硫基体材料。原位构建的阳离子和阴离子缺陷赋予NCO-HS显著增强的电子传导性和优异的多硫化物吸附性, 同时, 纳米结构提供了丰富的活动界面并减少了离子扩散途径。归因于这些协同特性硫复合电极可实现高达 $5\text{ C}$ 的优异倍率性能, 在高硫负荷下, 具有800次循环的循环稳定性和 $6.3\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的良好面积容量。YANG等<sup>[65]</sup>研究了石墨中的卤素转化-嵌入化学, 其产生的复合电极容量为 $243\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 相对于 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 平均电位为 $4.2\text{ V}$ 。通过与钝化石墨连接, 制备了一个 $4\text{ V}$ 的锂离子水溶液全电池, 具有 $460\text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的能量密度和约 $100\%$ 的库仑效率。实验表征和建模将这种高比容量归因于密集填充的I级石墨插层化合物 $\text{C}_{3.5}[\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}]$ , 其可在双盐电解质水中可逆地形成。该阴离子转换-插层机理结合了转化反应的高能量密度、插层机制的优异可逆性以及水性电池改进的安全性。BERGER等<sup>[66]</sup>为了进一步理解锂硫电池的机理, 对充电过程中硫化锂正极同多种含硫氧化产物(如 $\text{S}_8$ 和多硫化物)之间的化学反应进行了研究, 指出各种产物(尤其是可溶解产物)同硫化锂的化学反应对硫化锂在低过电势下的氧化具有重要的作用。通过使用全氟磺酸锂离子交换膜有效地分离电池的正负极, 证实了可溶性中间体的生成对负极的不利影响。在没有锂离子交换膜的情况下, 多硫化物中间体可以通过隔膜扩散, 在负极表面发生反应, 而交换膜的加入使得中间体可以在正极侧积累, 促进了硫化锂的氧化。

NGUYEN等<sup>[67]</sup>以硫和二乙烯基苯的共聚物poly(S-co-DVB)作为正极, 碳纤维作为隔膜, 预锂化的硬碳(Li-HC)作为负极制备了具有优越倍率性能和高安全性的锂硫电池。该电池体系有效解决了多硫化物溶解和锂枝晶生长造成的性能衰减和安全问题, 电池的倍率性能和循环稳定性都有显著的提升。此外, 硫共聚物正极具有超过 $90\%$ (质量百分数)的硫含量, 而预锂化的硬碳负极很好地被固体电解质界面层钝化, 抑制了多硫化物的沉积。FAN等<sup>[68]</sup>提出可以通过二苯基二硒醚(PDSe)的诱导效应降低硫化锂的充电过电位, PDSe的Se-Se键在与硫化锂接触时会断裂, 硒和锂之间的相互吸引减弱了Li-S键, 促进了锂电池中硫化锂的氧化。REN等<sup>[69]</sup>设计了保护多孔锂负极的两个简单的自发反应步骤。首先, 熔融锂和含硫碳纳米纤维之间的反应形成了具有锂外壳和碳芯的纤维网络。其次, 通过锂与溶解于五硫化磷的三氟化铋之间的自发反应, 在多孔锂电极表面包覆铋合金与氟化锂的复合材料。这种经过保护的多孔锂负极可以使硫负载量高达 $10.2\text{ mg}/\text{cm}^2$ 的锂硫电池在 $6.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下稳定循环200周。YANG等<sup>[70]</sup>提出通过一种非晶态硫化钴催化剂( $\text{CoS}_3$ ), 可以降低 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 的解离能, 促进锂硫电池中 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 到 $\text{Li}_2\text{S}$ 的电化学转化。在高负载硫正极中( $3\sim 10\text{ mg}/\text{cm}^2$ ), 相对于不含 $\text{CoS}_3$ 的硫电极, 含有 $\text{CoS}_3$ 催化剂时, 放电产物中 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 的比值从 $1/1.63$ 增加到 $5.60/1$ , 硫的利用率提高了 $20\%$ (相当于容量提高了 $335\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ )。KWACK等<sup>[71]</sup>制造了超高含硫( $16\text{ mg}/\text{cm}^2$ )、高含硫( $64\%$ )无裂纹硫电极, 通过在硫正极浆液的顶部引入多孔支架, 可以防止铸件在干燥过程中由于表皮体积收缩较低而产生裂纹。这样产出的硫电极在经过长循环后表现出高容量 $10.3\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 和 $473\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$ , 表明在高硫含量时无裂纹结构可以使氧化还原反应更均一, 这样的正极可以减少电解液的吸收, 为设计能量密度高的锂硫电池提供了一条有效的途径。PEI等<sup>[72]</sup>通过用蛋黄-壳结构的N掺杂多孔碳纳米片改性商业金属泡沫来制造三维多孔集流体, 通过结构的合理设计, 该集流体能够生成无枝晶的Li负极, 具有更高的库仑效率和寿命, 使C/S正极稳定性显著增强(1400次循环后容量保持率为 $78.1\%$ )。制备了具有 $82\%\text{ Li}$ 利用率的高面积容量( $9.84\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ )Li-S全电池, 具有高能量密度。CHEVRIER等<sup>[73]</sup>研究硅基锂离子电池正负极的副反应及其相互影响。

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  (NMC622)/石墨-Si全电池的性能比相同条件下的 $\text{LiCoO}_2$ 基电池的电化学性能更好。将充电截止电压从4.25 V提升至4.35 V后, NMC622/石墨-Si全电池显示出了更好的电化学性能。在 $\text{LiCoO}_2$ 正极中加入8%高比面积的NMC622后, Si基电池的循环和效率均得到了提高。猜测是由于正极的副反应产生的 $\text{CO}_2$ , 提高了Si基负极的稳定性(未得到验证)。在此基础上, 以FEC为添加剂时, 可进一步提高电池的电化学性能。PARK等<sup>[74]</sup>发现用一系列锂离子存储材料(硅、石墨等)形成的隔离复合网络碳纳米管能通过强化复合从而抑制机械不稳定性, 允许制备达到800  $\mu\text{m}$ 厚度的有优良表现的电极, 这种复合电极的电导率达到 $1 \times 10^4 \text{ S/m}$ , 且具有低的电荷转移阻抗, 允许快的电荷传递及近乎理论的比容量, 对厚电极也是如此。厚电极及比容量的配合使得负极和正极面容量分别达到了45  $\text{mA}\cdot\text{h/cm}$ 和30  $\text{mA}\cdot\text{h/cm}$ 。优化后的正负极装成电池面容量达到29  $\text{mA}\cdot\text{h/cm}$ , 质量/体积比容量达 $(480 \text{ W}\cdot\text{h/kg}) / (1600 \text{ W}\cdot\text{h/L})$ 。

## 5 电池表征、电池模型和测量技术

GENOVESE等<sup>[75]</sup>用超高精密充电器(UHPC)对高电压NMC532||Cu无负极电池包进行了研究。研究表明, 截止电压从3.6 V降到1.25 V时, 电池的容量保持能力和库仑效率(CE)会受到显著影响。放电截止电压为3.6 V时, 电池显示出较高的初始CE(>99.8%), 在5~10周后迅速下降, 并稳定在一个较低的值(<99%)。而放电截止电压为1.25 V时, 电池呈现出CE < 99%下容量的线性衰减。这种不同截止电压下的差异源于NMC正极存在的不可逆容量在放电至3.6 V时无法恢复, 在负极上保留了过量的锂, 因此在前几周表现出更高的库仑效率, 直到耗尽为止。KIM等<sup>[76]</sup>开发了原位俄歇电子显微镜和光谱技术, 对基于硫银锗矿固态电解质的全固态电池中不同的现象进行了实时的研究, 观察了其充放电过程中Li金属负极由于Li的嵌入与脱出导致的体积膨胀与收缩。结果发现, 充放电循环中Li向Li金属负极的迁移强烈依赖于所施加的外加压力大小, 而对样品均匀地加压是实现稳定充放电过程的关键性因素。WALTHER等<sup>[77]</sup>考虑到在全固态电池中正负极与固态电解质间的界面衰减问题仍是需要解决的关键问题, 以及为了证明飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)可用于全固态电池中界面组成与形貌的表

征, 结合由ToF-SIMS得到的局域组成信息以及补充的X-ray光电子能谱测量, 表征和可视化了全固态电池中 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 复合正极的衰减机制。结果表明, 硫酸盐和磷酸盐对于固体电解质界面膜(SEI)的形成起着重要作用, 而过渡金属氯化物、磷化物以及硫化物的作用几乎可以忽略。此外, 该工作首次基于ToF-SIMS分析得到的化学成分信息展现了SEI层的局域结构和形貌。MARASCHKY等<sup>[78]</sup>设计实验研究了锂电化学沉积过程中枝晶的开始生长时间, 发现在某个时间点之前, 电流贡献是SEI生长, 之后开始枝晶生长此时电流达到最大值。提出了一个模型来解释这种现象, 具体来说: 开始阶段, SEI生长, 随着其厚度增加, 为了保持锂的化学势梯度, Li和SEI界面处的Li浓度开始降低; 当其变成零, 大部分地方无法沉积只有锂表面不平整的地方才能进行沉积, 且会进一步长大。这表明, 对SEI的厚度和锂含量进行调控是抑制锂枝晶生成的关键。TANIM等<sup>[79]</sup>确定了几种Gr/NMC532锂离子软包电池6 C及6 C以上工作受限的问题。研究表明正极材料中活性物质的损失尤其是二次粒子破裂是实现电池快充必要解决的问题, 并且观测到正负极在充电速率超过运输限制时, 退化现象将加重。研究还表明, 在电池中不均一性(如成分、孔、曲度等)应格外注意, 这些不均一性可能在锂沉积过程中起到催化剂的作用, 进而降低电池的循环寿命。JAFTA等<sup>[80]</sup>设计了一种可以使用原位小角中子衍射的电池。通过小角中子衍射实验方法, 发现了富锂还原产物在4 mol/L电解液体系的微孔中形成电位更高, 而在中孔表面富锂盐在被碳质产物取代之前迅速形成, 得出对于中孔和微孔以及浓缩和稀释电解质, 钝化层的形成过程是不同的。该实验还证明了小角中子衍射在提供电化学过程中的微观结构信息是一个有力的工具。THOMPSON等<sup>[81]</sup>研究 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /石墨在55  $^\circ\text{C}$ 下和不同充电截止电位(4.1 V、4.2 V、4.3 V和4.4 V)循环750周的电池情况。采用离心法提取电池中的电解质, 并用气相色谱/质谱法测定溶剂的变化, 用电感耦合等离子体质谱法测定电解质中盐的变化, 同时使用微X射线荧光定量检测从正极侧转移至负极的过渡金属含量。LIU等<sup>[82]</sup>使用中子深度剖面方法研究了金属锂在含有 $\text{LiNO}_3$ 添加剂的电解质中沉积溶解特性, 通过识别界面元素梯度变化分布, 研究了凝胶和电解液中添加 $\text{LiNO}_3$ 后SEI的形成厚度、成

分和演化规律。NIU等<sup>[83]</sup>制备并研究了自制的一款300 W·h/kg金属锂软包电池负极失效机制,发现在循环过程中由于软包电池中较少的电解液导致枝晶形成率高于扣式电池,同时粉化形成“死锂”和电解液消耗都对电池的可逆循环性能造成较大影响。而当给软包电池提供较小的压力或使用三维金属锂负极,均能抑制“死锂”积累并有效提升电池循环寿命。ALMAR等<sup>[84]</sup>从两个高功率和两个高能量商业锂离子电池中提取出4个正极材料,使用聚焦离子束扫描电子显微镜(FIB-SEM)成像对它们进行分析,并通过充足的3D分析技术对活性材料相、炭黑黏结剂相和多孔相的体积分数、表面积、粒度分布以及弯曲度进行了定量评估。特别强调了亚微尺寸(而又高度团聚)的炭黑黏结剂相三维分布的分析,采用双组分有机硅树脂进行真空渗透,在体素尺寸为30~50 nm,炭黑黏结剂和孔隙相给出灰度对比,以描述轮廓。该工作给出了用于高功率和高能量应用的正极材料的微结构特征,并且提供了不同化学组成的商业电极的完整参数。DONG等<sup>[85]</sup>针对由于缺乏可行的原位表征技术而造成基本电化学沉积机理的理解仍很有限,使用同步辐射X射线断层成像技术对Li/隔膜以及Li/碳基体间区域的Li沉积进行了无损可视化。结果表明,当增长电流密度时更高浓度的广泛分布沉积位点被观察到,此外,在常用的聚烯烃隔膜处沉积的Li的三维形貌和分布首次被原位地可视化,并且在多孔碳基体内的Li沉积空间分布也被可视化和量化。该工作促进了对Li电化学沉积行为的理解。TIPPENS等<sup>[86]</sup>考虑到对于固态电解质与锂金属电极间界面的结构/化学/机械演化与电化学性能间的关联,目前仍未有很好的理解,使用原位X-射线计算机断层扫描表征了电化学循环过程中 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)固态电解质由于中间相生长而造成的机械损坏的演化。中间相的生长伴随体积膨胀使得材料破裂,而循环过程中破裂的程度被发现是造成阻抗增加的主要原因(相比中间相本身的电阻),此外,发现裂纹开始于Li与LAGP界面的边缘,这与计算模拟的一致。该工作研究的中间相生长所产生的机械化学影响对于设计稳固界面有所帮助。YU等<sup>[87]</sup>针对由于对复杂的Li沉积机理有限地理解而限制了Li金属负极广泛应用这一情况,采用同步辐射X射线成像方法,在电池实际工作条件下原位地可视化了Li沉积与脱离的演化,提供了Li沉积过程中形貌演化的详细

情况。系统地研究了关键的电池工作参数(包括锂盐浓度、电流密度、不同电解质和添加剂等)对Li沉积/脱离的影响,结果发现,这些参数会显著地影响Li的沉积机理,导致不同形貌Li的形成。MAHANKALI等<sup>[88]</sup>采用原位原子力显微镜-电化学扫描的方法研究了锂硫电池正极与LPS的反应。在正极表面发现两种区域,其中导电区域可以发生可逆的电化学反应,而绝缘的 $\text{Li}_2\text{S}$ 颗粒则不能,且会与LPS反应,进一步的生成更多绝缘物质。这些物质不但自身无法提供容量,还会阻挡其他可以提供容量部分的电子电导,从而导致整体容量的降低。NI等<sup>[89]</sup>对单层石墨烯的储锂进行了原位的拉曼和红外观测,发现溶剂和溶质分子会聚集并还原生成后续稳定的SEI膜,而随后的锂离子吸附和解吸附则会造成石墨烯中的缺陷。计算机模拟了锂在其中沉积的电位、压力和导电性等行为,这些结果能够解释纳米碳负极中的低库仑效率问题。HUANG等<sup>[90]</sup>使用低温透射电子显微镜(cryo-TEM)在炭黑负电极上对SEI膜成像,并跟踪其在循环过程中的演变。发现在多次循环时演变成两种不同的SEI膜:①紧凑的SEI膜,具有高浓度的无机组分,能有效地钝化负极;②扩展的SEI膜,跨越数百纳米,主要由碳酸烷基酯组成。这些独特的SEI膜形态的同时出现凸显了SEI有效钝化的必要性,因为大面积扩展的SEI膜增长会对锂离子传输产生负面影响,导致容量损失,并可能加速电池故障。PRON等<sup>[91]</sup>基于SEI的形成提出了一个电化学老化模型,该模型能够解释电池的电化学衰减以及由于SEI形成造成的容量损失,该模型的创新意义在于利用电化学阻抗谱能够判断和矫正该模型的有效性。GRISSA等<sup>[92]</sup>用XPS研究了PVDF对 $\text{LiFePO}_4$ 和三元NMC电极循环的影响,结果表明PVDF在循环过程中将会逐步和正极材料发生反应生成LiF,最终导致电池的失效。DONG等<sup>[93]</sup>用同步X射线成像技术研究了电池循环过程中硅电极的内部微观结构变化。研究发现,硅颗粒在脱嵌锂过程中尺寸发生了变化,这种变化是可以量化的。结果表明,断裂粒子的体积变化与其初始尺寸有关,并在很大程度上取决于周围电子导电网络和内部界面化学环境的变化。VANPEENE等<sup>[94]</sup>利用同步加速器X射线断层成像技术,通过适当的三维成像分析,可视化了它们的膨胀和收缩、体块裂纹和与集电体界面脱黏的动力学过程,分别观察了硅负极普通和三维网络结构的黏结剂中充

放电过程,发现三维网络结构的黏结剂能够限制电极的宏观变形,减少复合材料中宏观裂纹的形成,还能防止从集电体上脱层。OKAMOTO等<sup>[95]</sup>利用高角分辨暗场成像对P4332相镍锰酸锂的<sup>[100]</sup>面进行了观测,通过对比不同位置的衬度变化,有效地区分了Mn原子和Ni原子。TAN等<sup>[96]</sup>使用原位技术研究有机磷酸盐电解质(OPEs)中锂的沉积以及Li/OPEs的界面化学。结果显示OPEs与锂金属的不相容的原因是界面不均匀和电阻性高。通过氮化界面的方法来改善这个问题,可实现Li循环稳定性>300 h,无枝晶形成。

## 6 理论计算、界面反应及其它

FITZHUGH等<sup>[97]</sup>采用高通量计算方法对超过六万种材料进行了筛选,测试他们在硫化物正负极作为界面层的稳定性,对正极和负极分别筛选出了2000多种和1000多种材料。通过对稳定材料的特征进行考察,发现阴离子的选择至关重要。还分别从氧化物、硫化物、氟化物中选择了一些代表性材料进行实验验证。这表明,改进后的高通量平台对于固态电池的设计具有很好的指导意义。ARANDA等<sup>[98]</sup>采用第一性原理分子动力学模拟方法研究了固态电解质 $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ 与金属锂的界面性质。在开路电压下,界面处没有反应生成新的物质,但是电解质一侧的N原子和Cl原子会吸引Li并与之配对,且这两种原子的吸引能力有差别。为了模拟充电态,在空间中加入一个电场,与之前的结果类似,但是此时金属锂一侧的结构会发生较大变化和重排。研究中对金属锂采用(001)晶面,而电解质则分别尝试了(001)和(002)晶面。INTAN等<sup>[99]</sup>用第一性原理计算了镍锰酸锂表面过渡金属溶解问题,结果表明表面质子攻击氧空位缺陷,强的电解质吸附能力将会导致过渡金属更容易溶解在电解液中,提出了可以利用电解液的吸收能来预测过渡金属在电解液中的溶解能力。SHI等<sup>[100]</sup>提出了一种常压下熔融盐方法回收三元正极材料。将容量衰减接近一半的材料放入锂过量的锂盐中,调控温度和气体氛围,就能实现材料含锂量的回升,且其微观结构和各项性能指标都能恢复到衰减之前的水平。通过适当地修改实验参数,同样的方法也能用于其他常见的锂离子电池材料的回收。

## 参考文献

- [1] AHN Y K, JO Y N, CHO W, et al. Mechanism of capacity fading in the  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Energies*, 2019, 12(9): doi: 10.1039/C2TA00678B.
- [2] BESLI M M, SHUKLA A K, WEI C, et al. Thermally-driven mesopore formation and oxygen release in delithiated NCA cathode particles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(20): 12593-12603.
- [3] DE BIASI L, SCHIELE A, ROCA-AYATS M, et al. Phase transformation behavior and stability of  $\text{LiNiO}_2$  cathode material for Li-ion batteries obtained from insitu gas analysis and operando X-ray diffraction[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(10): 2240-2250.
- [4] CHENG X, ZHENG J, LU J, et al. Realizing superior cycling stability of Ni-rich layered cathode by combination of grain boundary engineering and surface coating[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 30-37.
- [5] PARK K J, HWANG J Y, RYU H H, et al. Degradation mechanism of Ni-enriched nca cathode for lithium batteries: Are microcracks really critical?[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1394-1400.
- [6] BUCHNER F, FINGERLE M, KIM J, et al. Interaction of ultrathin films of ethylene carbonate with oxidized and reduced lithium cobalt oxide—A model study of the cathode|electrolyte interface in Li-ion batteries[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(3): doi: 10.1002/admi.201801650.
- [7] GAUTHIER M, KARAYAYLALI P, GIORDANO L, et al. Probing surface chemistry changes using  $\text{LiCoO}_2$ -only electrodes in Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(7): A1377-A1387.
- [8] LIU Q, SU X, LEI D, et al. Approaching the capacity limit of lithium cobalt oxide in lithium ion batteries via lanthanum and aluminium doping[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(11): 936-943.
- [9] MAO Y, WANG X, XIA S, et al. High-voltage charging-induced strain, heterogeneity, and micro-cracks in secondary particles of a nickel-rich layered cathode material[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(18): doi: 10.1002/adfm.201900247.
- [10] CAPRAZ O O, RAJPUT S, BASSETT K L, et al. Controlling expansion in lithium manganese oxide composite electrodes via surface modification[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(12): A2357-A2362.
- [11] SHEN B H, WANG S, TENHAEFF W E. Ultrathin conformal polycyclosiloxane films to improve silicon cycling stability[J]. *Science Advances*, 2019, 5(7): doi: 10.1126/sciadv.aaw4856.
- [12] CHO H, KIM K, PARK C M, et al. Partially carbonized poly (acrylic acid) grafted to carboxymethyl cellulose as an advanced binder for Si anode in Li-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2019, 10(2): 131-138.
- [13] HAN B, PIERNAS-MUNOZ Z J, DOGAN F, et al. Probing the reaction between PVDF and  $\text{LiPAA}$  vs  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ : Investigation of binder stability for Si anodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(12): A2396-A2402.
- [14] JUNG C H, KIM K H, HONG S H. Stable silicon anode for lithium-ion batteries through covalent bond formation with a binder via esterification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b03866.
- [15] WANG C, WEN J, LUO F, et al. Anisotropic expansion and size-

- dependent fracture of silicon nanotubes during lithiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(25): 15113-15122.
- [16] WANG G, WEN Z, CUI L, et al. Sandwich-type Si@C/rGO composite stabilized by polyetherimide-derived interface with efficient lithium storage and high rate performance[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(10): A2096-A2104.
- [17] CAO Z, LI B, YANG S. Dendrite-free lithium anodes with ultra-deep stripping and plating properties based on vertically oriented lithium-copper-lithium arrays[J]. *Advanced Materials*, 2019, doi: 10.1002/adma.201901310; doi: 10.1002/adma.201901310.
- [18] DENG K, HAN D, REN S, et al. Single-ion conducting artificial solid electrolyte interphase layers for dendrite-free and highly stable lithium metal anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(21): 13113-13119.
- [19] NIU C, PAN H, XU W, et al. Self-smoothing anode for achieving high-energy lithium metal batteries under realistic conditions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(6): 594-601.
- [20] ZHAI P, WANG T, YANG W, et al. Uniform lithium deposition assisted by single-atom doping toward high-performance lithium metal anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(18): doi: 10.1002/aenm.201804019.
- [21] CHEN H, PEI A, LIN D, et al. Uniform high ionic conducting lithium sulfide protection layer for stable lithium metal anode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(22): doi: 10.1002/aenm.201900858.
- [22] DI LECCE D, LEVCHENKO S, IACOVIELLO F, et al. X-ray nano-computed tomography of electrochemical conversion in lithium-ion battery[J]. *ChemSusChem*, 2019, doi: 10.1002/cssc.201901123.
- [23] LIANG J, LI X, ZHAO Y, et al. In situ  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  solid-state electrolyte protection layers for superior long-life and high-rate lithium-metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(45): doi: 10.1002/adma.201804684.
- [24] BETZ J, BRINKMANN J P, NOELLE R, et al. Cross talk between transition metal cathode and Li metal anode: Unraveling its influence on the deposition/dissolution behavior and morphology of lithium[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(21): doi: 10.1002/aenm.201900574.
- [25] SHI J, EHTESHAMI N, MA J, et al. Improving the graphite/electrolyte interface in lithium-ion battery for fast charging and low temperature operation: Fluorosulfonyl isocyanate as electrolyte additive[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 429: 67-74.
- [26] GU Y, WANG W W, HE J W, et al. Electrochemical polishing of lithium metal surface for highly demanding solid-electrolyte interphase[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(1): 181-188.
- [27] LIU S, XIA X, DENG S, et al. In situ solid electrolyte interphase from spray quenching on molten Li: A new way to construct high-performance lithium-metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(3): doi: 10.1002/adma.201806470.
- [28] NAN Y, LI S, ZHU M, et al. Endowing lithium metal surface with self-healing property via in-situ gas-solid reaction for high-performance lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b07942.
- [29] ARIYOSHI K, INO T, YAMADA Y. Rate capability of carbon-free lithium titanium oxide electrodes related to formation of electronic conduction paths observed by color change[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 430: 150-156.
- [30] SHEN K, WANG Z, BI X, et al. Magnetic field-suppressed lithium dendrite growth for stable lithium-metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(20): doi: 10.1002/aenm.201900260.
- [31] FANG S, SHEN L, LI S, et al. Alloying reaction confinement enables high-capacity and stable anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b04495.
- [32] KUWATA H, MATSUI M, SONOKI H, et al. Improved cycling performance of intermetallic anode by minimized SEI layer formation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(7): A1486-A1491.
- [33] ALDALUR I, MARTINEZ-IBANEZ M, KRZTON-MAZIOPA A, et al. Flowable polymer electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 423: 218-226.
- [34] ASANO T, SAKAI A, OUCHI S, et al. Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(44): doi: 10.1002/adma.201803075.
- [35] MARBELLA L E, ZEKOLL S, KASEMCHAINAN J, et al.  $\text{Li-}^7\text{NMR}$  chemical shift imaging to detect microstructural growth of lithium in all-solid-state batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(8): 2762-2769.
- [36] BURCHARDT-TOFAUTE H, THELAKKAT M. The effect of fluorination on chain transfer reactions in the radical polymerization of oligo ethylene glycol ethenesulfonate monomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(30): 4172-4186.
- [37] ADELI P, BAZAK J D, PARK K H, et al. Boosting solid-state diffusivity and conductivity in lithium superionic argyrodites by halide substitution[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(26): 8681-8686.
- [38] FITZHUGH W, WU F, YE L, et al. Strain-stabilized ceramic-sulfide electrolytes[J]. *Small*, 2019, doi: 10.1002/sml.201901470.
- [39] KIM D H, HWANG S, CHO J J, et al. Toward fast operation of lithium batteries: Ion activity as the factor to determine the concentration polarization[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1265-1270.
- [40] TIEN MANH N, SUK J, KANG Y. Semi-interpenetrating solid polymer electrolyte for  $\text{LiCoO}_2$ -based lithium polymer batteries operated at room temperature[J]. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2019, 10(2): 250-255.
- [41] DU Z J, WOOD D L, BELHAROUAK I. Enabling fast charging of high energy density Li-ion cells with high lithium ion transport electrolytes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 103: 109-113.
- [42] PARK S J, HWANG J Y, SUN Y K. Trimethylsilyl azide ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{Si}$ ): A highly efficient additive for tailoring fluoroethylene carbonate (FEC) based electrolytes for Li-metal batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(22): 13441-13448.
- [43] WU S, LIN Y, XING L, et al. Stabilizing  $\text{LiCoO}_2$ /graphite at high voltages with an electrolyte additive[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17940-17951.

- [44] DENG X, ZUO X, LIANG H, et al. (Phenylsulfonyl)acetonitrile as a high-voltage electrolyte additive to form a sulfide solid electrolyte interface film to improve the performance of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(19): 12161-12168.
- [45] JIA H, BILLMANN B, ONISHI H, et al.  $\text{LiPF}_6$  stabilizer and transition-metal cation scavenger: A bifunctional bipyridine-based ligand for lithium-ion battery application[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(11): 4025-4033.
- [46] JANSSEN P, KASNATSCHKEW J, STREIPERT B, et al. Fluorinated electrolyte compound as a bi-functional interphase additive for both, anodes and cathodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(14): A3525-A3530.
- [47] HALL D S, ELDESOKY A, LOGAN E R, et al. Exploring classes of co-solvents for fast-charging lithium-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(10): A2365-A2373.
- [48] CHEN F, LIAO Y, LI M, et al. Enhancement in cycling stability of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$  cell under high temperature in gel polymer electrolyte system by tris(trimethylsilyl) borate additive[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 327: 1-10.
- [49] AGOSTINI M, SADD M, XIONG S, et al. Designing a safe electrolyte enabling long-life Li/S batteries[J]. *ChemSusChem*, 2019, doi: 10.1002/cssc.201901770.
- [50] HAN S, ZHANG H, FAN C, et al. 1,4-Dicyanobutane as a film-forming additive for high-voltage in lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 337: 63-69.
- [51] HUANG T, ZHENG X, PAN Y, et al. Effect of tributyl borate on electrochemical performance at an elevated temperature of high-voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b07126.
- [52] LIU B, LI Q, ENGELHARD M H, et al. Constructing robust electrode/electrolyte interphases to enable wide temperature applications of lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24): 21496-21505.
- [53] CHOUDHURY S, TU Z, NIJAMUDHEEN A, et al. Stabilizing polymer electrolytes in high-voltage lithium batteries[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: doi: 10.1038/s41467-019-11015-0.
- [54] BYEON P, BAE H B, CHUNG H S, et al. Atomic-scale observation of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  dissolution behavior in aqueous solutions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(45): doi: 10.1002/adfm.201804564.
- [55] TORNHEIM A, SAHORE R, HE M, et al. Preformed anodes for high-voltage lithium-ion battery performance: Fluorinated electrolytes, crosstalk, and the origins of impedance rise[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(14): A3360-A3368.
- [56] ZHOU F, LI Z, LU Y Y, et al. Diatomite derived hierarchical hybrid anode for high performance all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: doi: 10.1038/s41467-019-10473-w.
- [57] KWAK H W, PARK Y J. Cathode coating using  $\text{LiInO}_2\text{-LiI}$  composite for stable sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: doi: 10.1038/s41598-019-44629-x.
- [58] KIM D H, LEE H A, SONG Y B, et al. Sheet-type  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -infiltrated Si anodes fabricated by solution process for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 426: 143-150.
- [59] LAPTEV A M, ZHENG H, BRAM M, et al. High-pressure field assisted sintering of half-cell for all-solid-state battery[J]. *Materials Letters*, 2019, 247: 155-158.
- [60] NAGAO K, SUYAMA M, KATO A, et al. Highly stable  $\text{Li/Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$  interface and application to bulk type all-solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(5): 3042-3048.
- [61] MIYAZAKI R, HIHARA T. Charge-discharge performances of Sn powder as a high capacity anode for all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 427: 15-20.
- [62] CHANG J, SHANG J, SUN Y, et al. Flexible and stable high-energy lithium-sulfur full batteries with only 100% oversized lithium[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: doi: 10.1038/s41467-018-06879-7.
- [63] CHENG Q, XU W, QIN S, et al. Full dissolution of the whole lithium sulfide family ( $\text{Li}_2\text{S}_8$  to  $\text{Li}_2\text{S}$ ) in a safe eutectic solvent for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(17): 5557-5561.
- [64] LUO D, LI G, DENG Y P, et al. Synergistic engineering of defects and architecture in binary metal chalcogenide toward fast and reliable lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(18): doi: 10.1002/aenm.201900228.
- [65] YANG C, CHEN J, JI X, et al. Aqueous Li-ion battery enabled by halogen conversion-intercalation chemistry in graphite[J]. *Nature*, 2019, 569(7755): 245-250.
- [66] BERGER A, FREIBERG A T S, SIEBEL A, et al. The importance of chemical reactions in the charging process of lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(7): A1288-A1296.
- [67] DAN THIEN N, HOEFLING A, YEE M, et al. Enabling high-rate and safe lithium ion-sulfur batteries by effective combination of sulfur-copolymer cathode and hard-carbon anode[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(2): 480-486.
- [68] FAN Q, LI B, SI Y, et al. Lowering the charge overpotential of  $\text{Li}_2\text{S}$  via the inductive effect of phenyl diselenide in Li-S batteries[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(53): 7655-7658.
- [69] REN Y X, ZENG L, JIANG H R, et al. Rational design of spontaneous reactions for protecting porous lithium electrodes in lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): doi: 10.1038/s41467-019-11168-y.
- [70] YANG X, GAO X, SUN Q, et al. Promoting the transformation of  $\text{Li}_2\text{S}_2$  to  $\text{Li}_2\text{S}$ : Significantly increasing utilization of active materials for high-sulfur-loading Li-S batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(25): doi: 10.1002/adma.201901220.
- [71] KWACK H, LEE J, JO W, et al. Rational design of highly packed, crack-free sulfur electrodes by scaffold-supported drying for ultrahigh-sulfur-loaded lithium sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b08006.
- [72] PEI F, FU A, YE W, et al. Robust lithium metal anodes realized by lithiophilic 3D porous current collectors for constructing high-energy lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 8337-8346.

- [73] CHEVRIER V L, KRAUSE L J, JENSEN L D, et al. Design of positive electrodes for Li-ion full cells with silicon[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(13): A2968-A2977.
- [74] PARK S H, KING P J, TIAN R, et al. High areal capacity battery electrodes enabled by segregated nanotube networks[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(7): 560-567.
- [75] GENOVESE M, LOULI A J, WEBER R, et al. Measuring the coulombic efficiency of lithium metal cycling in anode-free lithium metal batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(14): A3321-A3325.
- [76] KIM S H, KIM K, CHOI H, et al. In situ observation of lithium metal plating in a sulfur-based solid electrolyte for all-solid-state batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(22): 13650-13657.
- [77] WALTHER F, KOERVER R, FUCHS T, et al. Visualization of the interfacial decomposition of composite cathodes in argyrodite-based all-solid-state batteries using time-of-flight secondary-ion mass spectrometry[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(10): 3745-3755.
- [78] MARASCHKY A, AKOLKAR R. Mechanism explaining the onset time of dendritic lithium electrodeposition via considerations of the  $\text{Li}^+$  transport within the solid electrolyte interphase[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(14): D696-D703.
- [79] TANIM T R, DUFEK E J, EVANS M, et al. Extreme fast charge challenges for lithium-ion battery: Variability and positive electrode issues[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(10): A1926-A1938.
- [80] JAFTA C J, SUN X G, VEITH G M, et al. Probing microstructure and electrolyte concentration dependent cell chemistry via operando small angle neutron scattering[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(6): 1866-1877.
- [81] THOMPSON L M, STONE W, ELDESOKY A, et al. Quantifying changes to the electrolyte and negative electrode in aged NMC532/graphite lithium-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(11): A2732-A2740.
- [82] LIU M, CHENG Z, QIAN K, et al. Efficient Li-metal plating/stripping in carbonate electrolytes using a  $\text{LiNO}_3$ -gel polymer electrolyte, monitored by operando neutron depth profiling[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(12): 4564-4574.
- [83] NIU C, LEE H, CHEN S, et al. High-energy lithium metal pouch cells with limited anode swelling and long stable cycles[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(7): 551-559.
- [84] ALMAR L, JOOS J, WEBER A, et al. Microstructural feature analysis of commercial Li-ion battery cathodes by focused ion beam tomography[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 427: 1-14.
- [85] DONG K, OSENBERG M, SUN F, et al. Non-destructive characterization of lithium deposition at the Li/separator and Li/carbon matrix interregion by synchrotron X-ray tomography[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 11-19.
- [86] TIPPENS J, MIERS J C, AFSHAR A, et al. Visualizing chemomechanical degradation of a solid-state battery electrolyte[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1475-1483.
- [87] YU S H, HUANG X, BROCK J D, et al. Regulating key variables and visualizing lithium dendrite growth: An operando X-ray study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(21): 8441-8449.
- [88] MAHANKALI K, THANGAVEL N K, ARAVA L M R. In situ electrochemical mapping of lithium-sulfur battery interfaces using AFM-SECM[J]. *Nano Letters*, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b01636.
- [89] NI K, WANG X, TAO Z, et al. In operando probing of lithium-ion storage on single-layer graphene[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(23): doi: 10.1002/adma.201808091.
- [90] HUANG W, ATTIA P M, WANG H, et al. Evolution of the solid-electrolyte interphase on carbonaceous anodes visualized by atomic-resolution cryogenic electron microscopy[J]. *Nano Letters*, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b01515.
- [91] PRON V G, VERSACI D, AMICI J, et al. Electrochemical characterization and solid electrolyte interface modeling of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -graphite cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(10): A2255-A2263.
- [92] GRISSA R, ABRAMOVA A, TAMBIO S J, et al. Thermomechanical polymer binder reactivity with positive active materials for Li metal polymer and Li-Ion batteries: An XPS and XPS imaging study[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(20): 18368-18376.
- [93] DONG K, MARKOETTER H, SUN F, et al. In situ and operando tracking of microstructure and volume evolution of silicon electrodes by using synchrotron X-ray imaging[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(1): 261-269.
- [94] VANPEENE V, VILLANOVA J, KING A, et al. Dynamics of the morphological degradation of Si-based anodes for Li-ion batteries characterized by in situ synchrotron X-ray tomography[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(18): doi: 10.1002/aenm.201803947.
- [95] OKAMOTO R, HAYASHI K, MATSUMOTO S, et al. Direct observation of Mn and Ni ordering in  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  using atomic resolution scanning transmission electron microscopy[J]. *Microscopy*, 2018, 67(5): 280-285.
- [96] TAN S J, YUE J, HU X C, et al. Nitriding-interface-regulated lithium plating enables flame-retardant electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(23): 7802-7807.
- [97] FITZHUGH W, WU F, YE L, et al. A high-throughput search for functionally stable interfaces in sulfide solid-state lithium ion conductors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(21): doi: 10.1002/aenm.201900807.
- [98] GALVEZ-ARANDA D E, SEMINARIO J M. Ab initio study of the interface of the solid-state electrolyte  $\text{Li}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$  with a Li-metal electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(10): A2048-A2057.
- [99] INTAN N N, KLYUKIN K, ALEXANDROV V. Ab initio modeling of transition metal dissolution from the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(22): 20110-20116.
- [100] SHI Y, ZHANG M, MENG Y S, et al. Ambient-pressure relithiation of degraded  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) via eutectic solutions for direct regeneration of lithium-ion battery cathodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(20): 10.1002/aenm.201900454.