

# 无负极锂金属电池的研究进展

张宇昊, 钱涛, 刘杰\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月3日; 录用日期: 2023年12月21日; 发布日期: 2023年12月29日

## 摘要

随着锂离子电池的发展, 其能量密度也已经接近极限。为了克服锂离子电池的理论容量限制, 对于具有高能量密度的锂金属电池的研究被重新提起。然而, 由于锂的高反应活性, 使用过量的锂会增加安全风险, 并降低锂金属电池的能量密度。这种矛盾促使了无负极锂金属电池构型的提出。无负极锂金属电池由于其高能量密度、更安全的制造流程, 已成为一个有希望解决锂金属电池安全问题的候选者。然而, 负极界面上有限的活性材料和界面反应导致其循环寿命差, 阻碍了其实际应用。因此, 寻找合适的策略提高无负极锂金属电池的循环稳定性对于促进高能量密度储能系统的实际应用具有重要意义。

## 关键词

无负极锂金属电池, 循环稳定性, 电解液优化, 添加剂

# Advances on Anode Free Lithium Metal Batteries

Yuhao Zhang, Tao Qian, Jie Liu\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 3<sup>rd</sup>, 2023; accepted: Dec. 21<sup>st</sup>, 2023; published: Dec. 29<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

With the development of lithium ion batteries, the energy density of lithium ion batteries has also approached the limit. In order to overcome the theoretical capacity limitations of lithium ion batteries, the research on lithium metal batteries with high energy density has been revived. However, due to the high reactivity of lithium, using excessive lithium can increase safety risks and reduce the energy density of lithium metal batteries. This contradiction led to the proposal of the

\*通讯作者。

configuration of anode free lithium metal batteries. Due to its higher energy density and safer manufacturing process, the anode free lithium metal battery has become a promising candidate to solve the safety problem of lithium metal battery. However, the limited active materials and interfacial reactions on the anode interface lead to poor cycle life, which hinders its practical application. Therefore, it is of great significance to find suitable strategies to improve the cycle stability of the anode free lithium metal battery for promoting the practical application of the high energy density energy storage system.

## Keywords

Anode Free Lithium Metal Battery, Cycle Stability, Electrolyte Optimization, Additives

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着工业社会的发展,传统化石能源的枯竭和相关的环境问题和气候变化已逐渐成为了人类面临的难题。为了解决这些问题,科学家们尝试用可再生的清洁能源来替代化石能源[1]。然而由于这些新兴能源(风能,太阳能等)在时间和空间上具有不可控性,需要储能系统将能源收集并二次使用[2]。其中,二次可充电电池脱颖而出,成为了主流的储能体系[3]。

作为二次电池的典型,锂离子电池(LIB)于20世纪90年代首次商业化,在便携式设备,电动车和大规模储能等领域引起了人们的关注[4]。由于锂离子电池中石墨负极的插层嵌锂的结构,锂离子电池的进一步发展受到低能量密度的限制。随着锂离子电池的发展,其能量密度也已经接近极限[5]。为了满足日益增长的储能需求,由于锂的较高的理论比容量( $3860 \text{ mA h g}^{-1}$ )和最低的氧化还原电位( $-3.04 \text{ V vs. 标准氢电极}$ ) [6],用锂金属代替锂离子电池中的石墨负极是一种很有前途的策略。理论上,由于锂金属负极的密度远低于石墨负极,与锂离子电池相比,使用锂金属负极的电池的能量密度显著提高[7]。然而,由于锂金属电池的一些固有问题,导致锂金属电池(LMB)的研究仍处于实验室阶段[8]。锂金属在循环过程中的脱锂/嵌锂效率(库仑效率)会低于石墨负极,低库仑效率主要原因是循环过程中锂枝晶的生长、电解质和电极之间的副反应以及死锂的产生[9],这就导致了锂金属电池需要使用额外的过量锂来补偿锂金属电池循环过程中的锂损失。然而,由于锂的高反应性,使用过量的锂会增加安全风险,并降低锂金属电池的能量密度。因此,避免使用过量的锂并确保锂金属电池的性能和安全性对于高效锂金属电池的实际应用至关重要。

无负极锂金属电池构型,作为一种潜在可能性来实现锂金属电池的商业化,是锂电池发展的一个里程碑。无负极锂金属电池通过消除负极活性材料的使用并匹配高压正极将能量密度推到极限。从商用角度来看,由于电池制造过程中不需要锂金属,无负极锂金属电池可以有效简化电池组装并减少材料消耗。虽然大幅改善了锂金属电池安全问题,但无负极锂金属电池距离商业化仍有很长的路要走。由于没有过量的锂补偿锂的消耗,由死锂和副反应造成的活性锂的消耗会导致无负极锂金属电池容量和循环寿命的下降。近年来,人们采用了许多策略来弥补这一缺陷,例如集流体改性,电解液优化,建立人工界面,特殊的循环条件等等。许多改进无负极锂金属电池的策略已经在实验室中证明有效。然而,将有潜力的实验室产物直接转移到实际应用具有一定的挑战性。无负极锂金属电池仍需要进行广泛的研究,通过机理分析、性能研发和实际制造来实现无负极锂金属电池的大规模商业化。

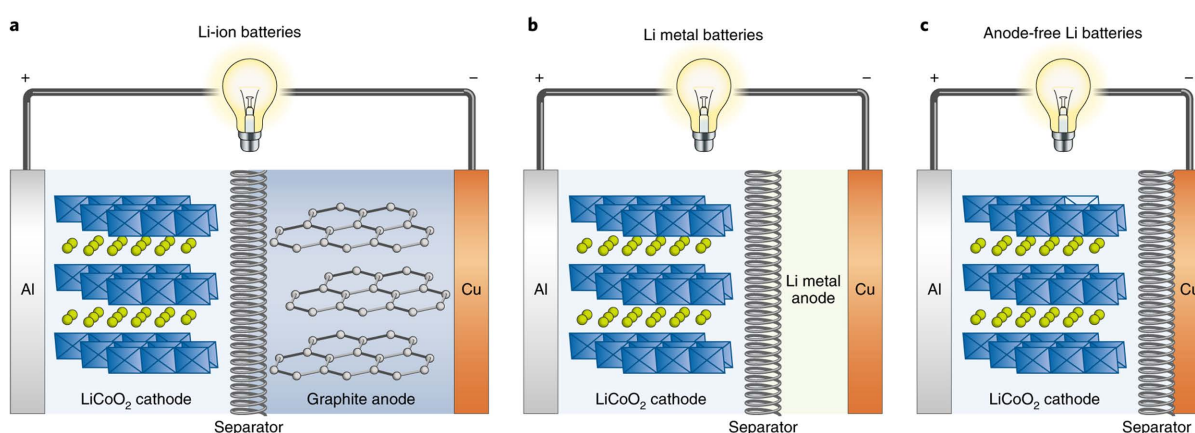
## 2. 无负极锂金属电池的发展历史

1977年,埃克森美孚公司首次将LiAl负极和TiS<sub>2</sub>正极的组成第一款商业化的可充电锂金属电池[10],实现了稳定的1000次循环和较小的容量损失。随后,在1988年,Moli公司使用MoS<sub>2</sub>正极为开发了另一种锂金属电池[11]。然而,这些锂金属电池内部的枝晶生长导致的电池短路和大规模起火使得这批电池被全部召回[11]。20世纪90年代初,索尼公司开发出了使用插层型石墨负极的锂离子电池并成功商业化,可充电锂金属电池的开发暂时停滞。随着锂离子电池在能量密度的持续提升,在锂离子电池中使用石墨负极的低比容量缺点逐渐凸显,由于石墨插层结构的比容量限制,可充电锂离子电池的能量密度几乎达到了极限[12]。近年来,为了克服锂离子电池的理论容量限制,对于具有高能量密度的锂金属电池的研究被重新提起[13]。

随着锂金属电池的深入研究,人们已经能做到使用有限厚度的锂来兼顾能量密度和安全性,锂金属的厚度逐渐减少到几十微米[14]。然而,尽管锂箔的市场价相对偏低,但将其加工成超薄锂箔需要更复杂的制造技术,因此其成本明显高于当前的石墨负极[15]。此外,随着使用锂金属的厚度增加,电池的能量密度会下降[16]。据报道,当使用超过200%的过量锂时,LMB的体积能量密度(687 mA h L<sup>-1</sup>)甚至低于使用石墨负极的锂离子电池(719 mA h L<sup>-1</sup>) [17]。这种矛盾促进了一种新的锂金属电池构型(无负极锂金属电池)的提出[18]

早期对无负极锂金属电池的研究起始于薄膜电池[19],然而因为其有限的容量而缺乏关注。近年来,对锂金属电池的进一步研究发现限制锂的使用量有助于安全性和能量密度的提升。因此,无负极锂金属电池的概念被重新提起。2016年,张继光的团队设计一种新型无负极可充电锂金属电池,并指出了其投入商业化的潜力[20]。随后,Dahn的团队开发了基于一种LiDFOB/LiBF<sub>4</sub>双盐电解液的高性能无负极锂金属软包电池[21]。这种高性能的软包电池代表了无负极锂金属电池实际应用走出了重要的一步。无负极锂金属电池因独特的优点,特别是其高能量密度而引发了学术和商业界的极大兴趣,这一点可以从近年来频繁的专利和出版物中得以证明[22]。

无负极锂金属电池只是一种特殊的锂金属电池构型,并不是真的没有负极,实际工作过程的负极依然为锂金属。无负极锂金属电池由裸的负极集流体(一般为铜)和锂化的正极组成。在电池充电过程中,Li<sup>+</sup>离子从正极脱出并沉积在铜集流体上,形成锂负极。在随后的电池放电过程中,已沉积的锂金属溶解并再次回嵌入正极中[20]。与锂离子电池和锂金属电池的结构与相比(图1),这种电池构型的潜在优势包括:1、无负极锂金属电池重量和厚度显著减小,使得电池体系具有高能量密度,甚至超过锂离子电池;



**Figure 1.** Battery configuration diagram. (a) A typical commercial lithium-ion battery with the structure of Cu|graphite||LiCoO<sub>2</sub>|Al, where Cu and Al are negative and positive collector fluids, respectively. (b) lithium metal batteries with lithium metal anode. (c) An anode free battery with a negative collector in the initial state [23]

**图 1.** 电池构型示意图。(a) 典型的商用锂离子电池,具有Cu|石墨||LiCoO<sub>2</sub>|Al的结构,其中Cu和Al分别是负极和正极集流体。(b) 锂金属电池,石墨负极由锂金属代替。(c) 在初始状态下只有负极集流体的无负极电池[23]

2、由于避免了过量活性锂金属的使用，无负极锂金属电池的安全性得到了显著的提升；3、由于无需使用锂金属负极材料，因此简化了制造流程，同时降低了成本。

### 3. 无负极锂金属电池存在的问题

虽然无负极锂金属电池在能量密度、安全性、和制造成本等方面表现出巨大的潜在优势，但它们在锂可逆性，循环稳定性，容量保持率等方面依然存在问题。

首先，无负极锂金属电池虽然号称“无负极”，但其本质上还是锂金属电池，实际运行过程的负极还是金属锂，并非真的没有负极。因此，无负极锂金属电池面临着一些锂金属电池存在的固有问题(图 2)。

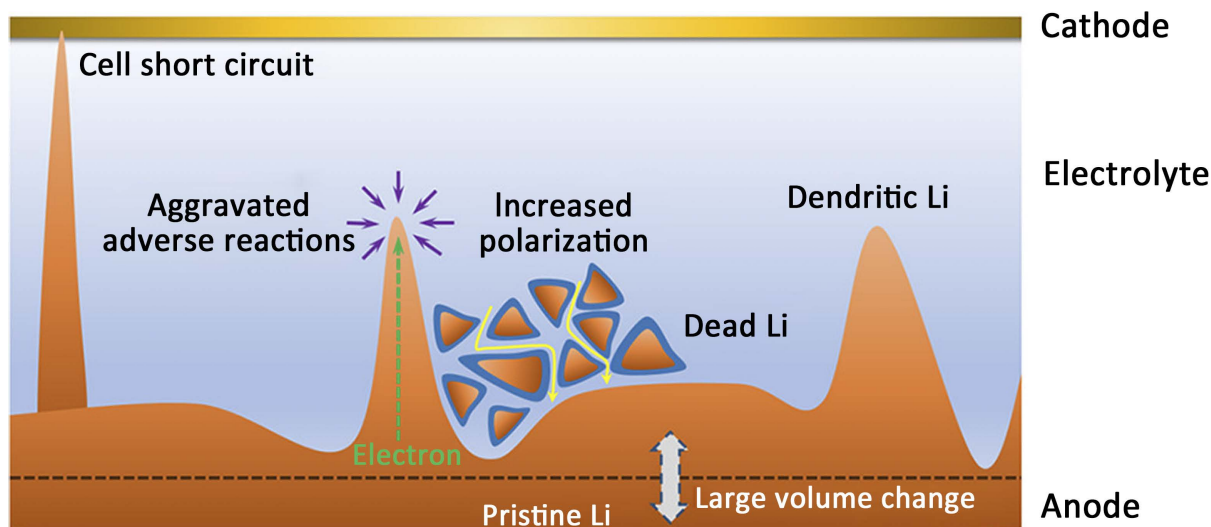


Figure 2. Issues of lithium metal cathode [24]

图 2. 锂金属负极存在的问题[24]

锂金属具有最低的还原电位，且具有极高的化学和电化学反应活性，极易与电解液反应，导致了形成固体电解质界面层(SEI)的形成[25]。理论上，SEI 的形成将锂负极和电解液隔绝开来，避免了持续的电解液和活性锂的消耗，起到了钝化锂负极的作用[26]。但是，在循环过程中锂金属较大的体积变化会对 SEI 施加巨大的应力并导致不均匀的界面和 SEI 的断裂[27]，在断裂处形成新的 SEI，这种反复的 SEI 形成加剧了电解液和活性锂的消耗。

锂金属和 SEI 表面存在的大量缺陷和突起会导致非均匀的电场和锂离子通量，这会影 响锂沉积行为和加速锂枝晶的生长[6] [28]。突起处具有更高的比表面积，锂离子会在此处优先沉积。随后，由于尖端效应，锂离子向这些锂枝晶进一步聚集，这导致了锂枝晶生长的自我增强[29]。锂枝晶生长增大了电解液与沉积锂之间的接触面积，从而增加了副反应的可能并会不可逆地消耗活性锂和电解液。锂枝晶和电解液之间的持续副反应可以进一步加速枝晶生长。此外，虽然无负极锂金属电池的安全性相较有明显提升，但是由于锂枝晶刺穿隔膜导致短路的可能性依然存在[30]。短路通常伴随电池热失控，加之现在依然使用易燃的有机电解液，容易引起电池燃烧和爆炸。

电池内部的死锂的聚集也会使电池性能下降[31]。在锂枝晶形成的同时，锂的溶解可能发生在枝晶根部，剩余的锂枝晶断裂并脱离锂负极并与负极和集流体电子绝缘，然后被 SEI 包裹形成电化学惰性的死锂[32]。死锂一旦形成，就无法自发被还原为活性锂，无法参与到正常的锂沉积/剥离过程，导致活性锂源的损失和容量衰减。

锂金属负极在锂沉积/剥离过程中的体积变化被认为是无限的[32]。由于锂枝晶和多孔结构的存在，

这一问题会变得更加严峻，这些多孔沉积物在锂沉积/剥离过程中促使更多的体积变化并施加额外的应力和应变。这种多孔结构和不均匀沉积会导致大量的死锂聚集和电子扩散路径的增加，造成了电池的阻抗和极化增大，降低体系的效率。

无负极锂金属电池的体系中放大了这些在锂金属电池中的众所周知的问题。由于体系缺乏额外的锂补偿，这就意味着无负极锂金属电池不仅面临与锂金属电池相关的挑战，还面临其他特定问题。

无负极锂金属电池的负极不含任何锂，必须使用处于完全锂化状态的正极材料，所以正极材料的锂含量限制了可用活性锂的量。由于锂化正极是无负极锂金属电池中的唯一锂源，当形成 SEI、枝晶和死锂时，不可避免地会消耗掉有限的锂源。无负极锂金属电池中没有额外的过量锂来弥补不可逆的锂损失，将面临比锂金属电池更严重的低库仑效率和快速容量损失等问题，从而导致循环寿命的缩短。

无负极锂金属电池中的锂成核和生长行为会与常规锂金属电池有所不同。在无负极锂金属电池中，锂直接沉积在负极集流体表面。由于锂在铜上的成核势垒相对较高，需要克服大的成核过电势，可能会导致非均匀的锂沉积[33]。初始的锂沉积行为会影响后续的锂沉积剥离行为，并加速锂枝晶的生长和死锂的聚集，最终降低无负极锂金属电池的库仑效率和循环寿命。

由于锂金属沉积剥离本身的低可逆性，会导致可用活性锂的快速损失。在未改性的铜集流体上的锂沉积则会出现更严重的活性锂的损失。低可逆的锂沉积/剥离导致了低的库仑效率，这与电池的容量保持和循环寿命直接相关。因此，除了解决锂金属电池存在的枝晶死锂等固有问题，提高无负极锂金属电池的循环寿命需要制定促进稳定锂沉积和确保维持有限锂源的策略。

## 4. 无负极锂金属电池性能的改进方法

基于上述对存在问题的分析，合理调控锂离子的沉积/剥离行为、SEI 层的性质、锂枝晶的生长和体积变化，以获得理想的电化学和安全性能。因此，实现无负极锂金属电池概念的关键是：1) 调控并实现均匀、致密的锂沉积/剥离行为，抑制锂枝晶的形成[34] [35]；2) 通过构建稳定的 SEI 层和减少死锂的形成，确保电池整体的高库仑效率[36]。迄今为止，基于上述的关键要点，已经出现了许多优化无负极锂金属电池性能的策略，包括：

1) 电解液优化：以通过适当的溶剂和盐的组合、添加剂、适当的浓度等诱导形成稳定且坚固的 SEI [37] [38] [39] [40]。

2) 集流体改性：负极侧集流体对锂成核行为有显著影响，进而影响锂的生长特性。为了避免锂枝晶的生长导致电池短路，需要有针对性地选择材料和界面设计[41]。

3) 建立人工 SEI：稳定的 SEI 对于高性能无负极锂金属电池至关重要，需要设计具有低成核过电势和均匀锂离子通量分布的人工界面[42]。

4) 有利的条件：循环条件例如充电/放电电流密度和截止电压、温度条件、额外轴向压力和静置等。这些策略都已被报道用来提高库仑效率和延长无负极锂金属电池的循环寿命[43]。

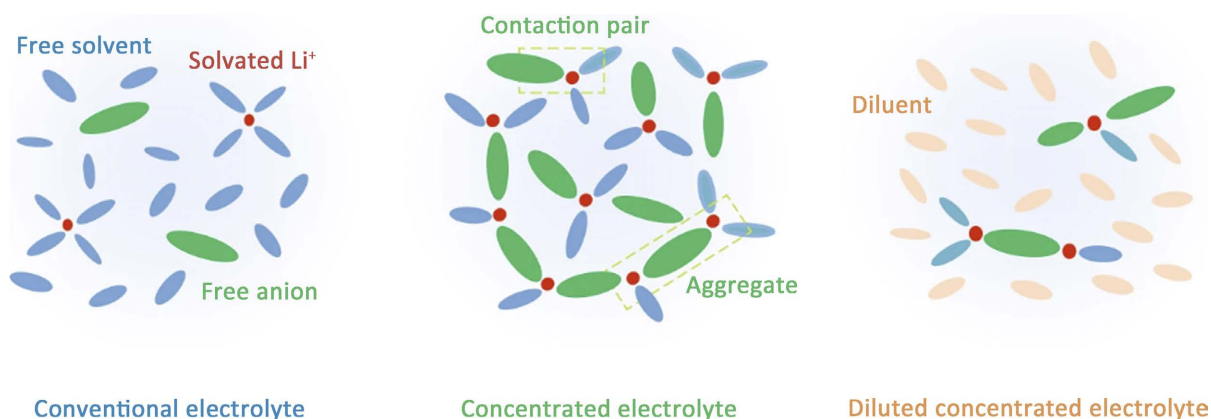
### 4.1. 电解液优化

电解液设计被认为是提升无负极锂金属电池性能的有效策略。电解液的性质直接影响了锂金属成核生长、SEI 界面的性能并进一步决定无负极锂金属电池的电化学窗口、库仑效率和循环稳定性。通常，合适的电解液组分可以减少副反应，抑制锂枝晶的生长，从而实现高性能长寿命的无负极锂金属电池。因此，开发出出色的功能电解液有望加速突破当前技术瓶颈，这对于无负极锂金属电池的发展至关重要。目前，对无负极锂金属电池尝试的新电解液的研究主要集中在优化电解质中溶剂和导电盐的组分、使用功能化添加剂、高盐浓度和设计新的溶剂或盐。

通过电解液的盐-溶剂组合调节电极/电解液界面也被证明在延长无负极锂金属电池的循环寿命方面起着关键作用[44]。重要的是开发一种有前途的溶剂体系和/或优化盐-溶剂组合,因为无负极锂金属电池的循环可逆性主要由锂和常规电解液中的溶剂和盐之间的反应决定。对于锂电池,商用的常规电解液溶剂包括:1) 碳酸酯类:如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。2) 醚类:如二甲醚(DME)、1,3-二氧戊环(DOL)等。常用的锂盐主要包括:六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)等。碳酸酯类和醚类电解液的不同性质导致了它们的应用范围不同[28]。通常,基于碳酸酯的电解液由于其较宽的电化学稳定窗口和低成本而广泛用于商业锂离子电池。然而,由于碳酸酯溶剂与锂金属的不相容,在无负极锂金属电池中使用碳酸酯类电解液的可行性受到严重限制。例如,Woo等人组装了Cu||NCM111(LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)的无负极锂金属电池[45]。在使用传统的碳酸酯类电解质(1.2 M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC)时,电池的可逆容量仅为23%。活性锂的耗尽被证明是锂负极失效的主要原因。醚类电解液稳定了与锂金属的界面接触,从而实现了锂的可逆沉积剥离。对于无负极锂金属电池,醚类电解液(如DME/DOL)因其优异的循环稳定性和抑制枝晶生长而经常被使用。

设计新的溶剂或盐也被视为一种有效的策略[46]。通过模仿来自众所周知的锂金属负极兼容盐LiFSI的氟磺酰基酰亚胺基团,薛等人用一种具有双甲基的氟磺酰亚胺的有机溶剂:二甲基氨基磺酰氟(FSO<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)结合锂盐LiFSI,开发了一种新的“全氟磺酰基”(FFS)电解液[47]。值得注意的是,它能够实现高度可逆的锂沉积剥离,具有优异的初始库仑效率~91%,并且仅在10个循环内快速接近99%。由于形成了理想的电极-电解液界面层,含有FFS电解液的无负极锂金属电池表现出优异的容量保持性,在45次循环后保持其原始容量的50.8%。相比之下,使用1 M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC/DEC(1:1:1)电解液的电池在27次循环后容量迅速降至接近零。Bao等人提出了一种无负极锂金属电池的溶剂设计策略,通过引入二氟甲基单元(-CF<sub>2</sub>-)来制备了一种新的氟化1,4-二甲氧基丁烷(FDMB)溶剂[48]。在将该溶剂与1 M LiFSI盐进一步混合后,开发出具有独特Li-F键和高阴离子含量的电解液。这种电解液表现出与对锂金属负极的良好兼容性(高库仑效率~99.52%,并且在五个循环内快速激活)和耐高压性(~6 V vs. Li<sup>+</sup>/Li)。观察到薄的SEI层(~6 nm)和致密的锂沉积。此外,使用该电解液的无负极Cu||NMC811(LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>)工业软包电池在100次循环后,容量保持率为80%。

电解液浓度会影响其粘度、导电率、耐高电压能力等[49]。适当的浓度对提高无负极锂金属电池的性能至关重要。迄今为止,大多数无负极锂金属电池使用高盐浓度电解液来补偿锂盐消耗,这种提高电解



**Figure 3.** Structure diagram of three kinds of electrolyte: conventional dilute electrolyte, high salt concentration electrolyte and local high salt concentration electrolyte [50]

**图 3.** 三种电解液结构示意图: 常规稀电解液、高盐浓度电解液和局部高盐浓度电解[50]

液中的盐浓度的策略已被证明是实现无枝晶锂负极的有效方法[50]。这种高盐浓度电解液表现出独特的特征，通过调节溶剂和盐的比例可以改变电解液的溶剂化结构(图3)。在高浓度盐溶液中，由于自由溶剂分子的比例非常低，盐-溶剂组合易于将最低未占分子轨道(LUMO)的位置从溶剂主导变为盐主导，涉及SEI反应的溶剂会减少[51]。这可能导致锂盐在铜集电体上的优先还原，导致形成稳定且富含无机成分的SEI，从而提高锂离子沉积的可逆性并减少电解液和活性锂的消耗。

Zhang 等人首次报道了一种新型高盐浓度电解液(4 M LiFSI/DME)应用于无负极锂金属电池(Cu||LiFePO<sub>4</sub>)中，获得了优异的性能[20]。高盐浓度电解液有效地减少了游离溶剂和金属锂之间的副反应，形成了阴离子诱导的稳定SEI。无负极锂金属电池内部的SEI由多种无机组分(LiF, Li<sub>2</sub>S, Li<sub>2</sub>O)组成。SEI中如此大量的含锂无机化合物在循环时提供了高的锂离子电导率和机械稳定性。观察铜箔表面锂沉积物的形态发现，与稀电解液中大量死锂的生成不同，在高浓度电解液沉积的锂金属呈现出更致密的沉积结构。即使在2.0 mA cm<sup>-2</sup>的放电电流密度下，无负极锂金属电池在100次循环后仍表现出令人满意的容量保持率(54%)和高的平均库仑效率(99.8%)。

尽管高盐浓度电解液非常受欢迎，但它也具有高粘度和低离子电导率等问题，这将影响电池性能。同时，高盐浓度电解液增加了电池的成本，限制了其未来的商业化实际应用。通过稀释剂高可以降低高浓度电解液的粘度，增强离子电导率，并保持高盐浓度电解液的溶剂化特性，这种电解液一般被称为局部高盐浓度电解液。Hagos 等人通过使用碳酸氟乙酯(FEC)作为稀释剂来提升高盐浓度电解液(2 M LiPF<sub>6</sub>/EC/DEC(v/v:1/1) + 50% FEC)的性能[52]。FEC作为稀释剂提高了电导率和离子迁移数，并形成了稳定的阴离子衍生固体电解质界面。因此，该电解液显示出2.5~4.5 V的宽电化学稳定性窗口。Cu||NMC111无负极锂金属电池在50次循环内表现出稳定的循环性能，容量保持率为40%。

近年来，考虑到低成本和易于加工，大量的电解液添加剂被用于改善锂电池的性能[53]。它们通常能够诱导产生坚固的SEI以有效抑制电极和电解液之间的副反应。有效的添加剂可以导致均匀的锂离子流，并进一步调节锂金属的沉积/剥离行为。

Saharie 等在1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (v/v 1:1)电解液中引入硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)添加剂，研究其对无负极Cu||NMC111电池性能的影响[54]。图4说明了的KNO<sub>3</sub>添加剂的协同效应，其中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>可以被还原以形成含Li<sub>3</sub>N的致密SEI组分，从而提供更好的导电性。而K<sup>+</sup>可以在锂枝晶的尖端施加静电屏蔽来抑制锂枝晶的生长，从而诱导平滑的锂沉积形貌。添加剂的浓度也会对电池性能产生影响。在0.2 mA cm<sup>-1</sup>电流密度下，使用不同浓度(0 M, 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M)的KNO<sub>3</sub>的Cu||NMC111无负极电池在33次循环时的容量保持率分别为1.61%、5.95%、25.21%和41.03%。

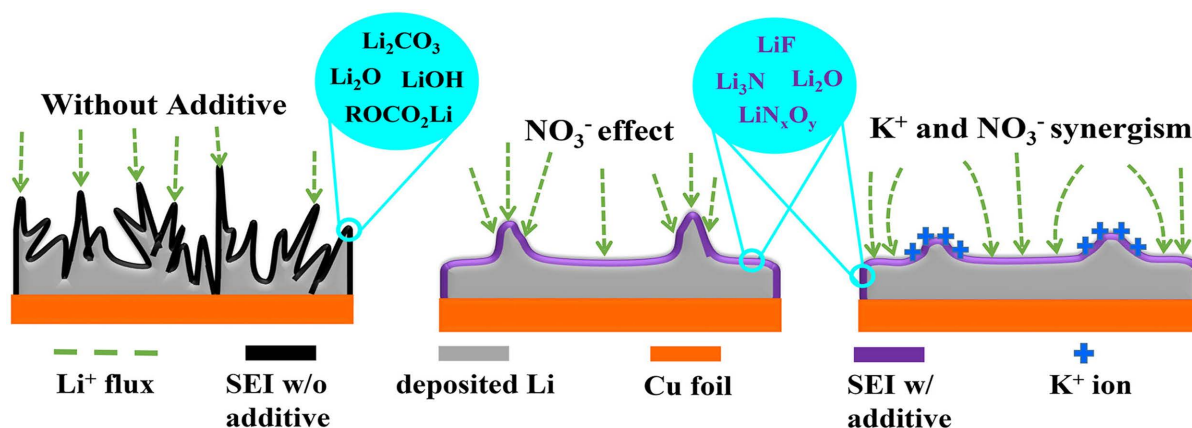


Figure 4. Schematic diagram of synergistic effect of potassium nitrate in anode free lithium metal batteries [54]

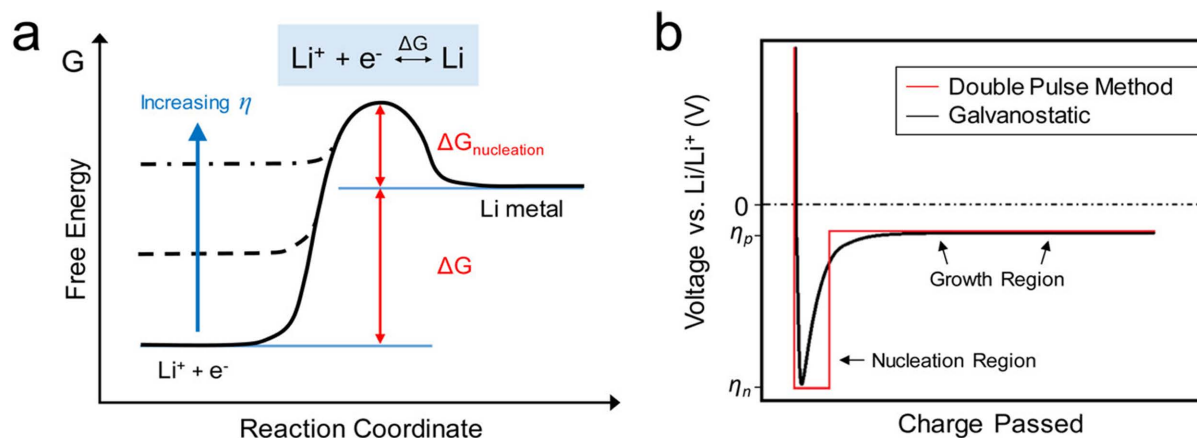
图4. 硝酸钾在无负极锂金属电池中的协同效应示意图[54]

Hagos 等人报道了由  $\text{KPF}_6$  和亚磷酸三(三甲基硅烷基)酯(TMSP)组成的双电解质添加剂策略以确保无负极锂金属电池的稳定循环[55]。 $\text{KPF}_6$  的自修复静电屏蔽效应可以防止锂枝晶的形成,并通过使用 TMSP 使  $\text{LiPF}_6$  与水反应产生的氢氟酸(HF)。在 TMSP 和  $\text{KPF}_6$  的协同作用下,  $\text{Cu}||\text{NMC}$  电池配置的充放电容量、平均库仑效率和容量保持率显著提高。使用双添加剂电解液的无负极锂金属电池在第 20 次循环时保持了其初始容量的 48%,而在没有添加剂的情况下,使用商用电解液的参考电池仅达到 14%。

电解液优化策略由于其生产工艺简单且成本相对较低,在未来最有可能实施。最重要的是,电解液优化策略提高了无负极锂金属电池的电化学性能,且几乎不影响总能量密度。通过协同效应结合现有策略将进一步提高电解液的性能,例如将电解液优化策略与高浓度电解液进行协同,以实现锂的高利用效率。需要设计出与高浓度电解液等新型电解液体系具有协同作用的新型添加剂。

## 4.2. 集流体改性

除电解液外,集流体在影响无负极锂金属电池循环性能方面也起着关键的作用[56]。在无负极锂金属电池中,锂沉积在外来衬底(通常为 Cu)上。这与在锂金属负极表面上的沉积行为不同,因为铜集流体通常具有与锂的较高的成核势垒(图 5(a)),这会导致锂在铜表面的成核过电位的升高(图 5(b)),高成核过电位不利于均匀的锂沉积,并影响后续生长锂的形貌和 SEI 形成。从本质上讲,铜和锂之间的热力学失配和晶格失配对锂离子传输造成了巨大的障碍,锂在铜表面的粘附性差,从而导致铜的疏锂性质[57]。此外,平面铜对锂沉积的表面积也有限。上述这些因素都有利于锂枝晶的形成,并进一步导致无负极锂金属电池的低库仑效率。铜箔的使用源自于锂离子电池的设计,尽管它与商业锂离子电池的石墨负极具有良好的兼容性,但铜的疏锂性质和远高于锂的密度导致其实际上并不适合具有高能量密度的无负极锂金属电池体系。作为无负极锂金属电池的重要组成部分,集流体在优化初始成核条件和调节锂生长形态方面起着至关重要的作用,需要尽可能减少锂成核障碍,以促进锂的均匀成核和生长[58]。因此,在实际应用中,负极集流体的材料的优化设计有助于延长无负极锂金属电池的循环寿命。



**Figure 5.** (a) Schematic diagram of lithium nucleation barrier on copper surface. (b) Schematic diagram of the overpotential of lithium deposition on the copper surface [33]

**图 5.** (a) 锂在铜表面成核势垒的示意图。(b) 锂在铜表面沉积的过电势的示意图[33]

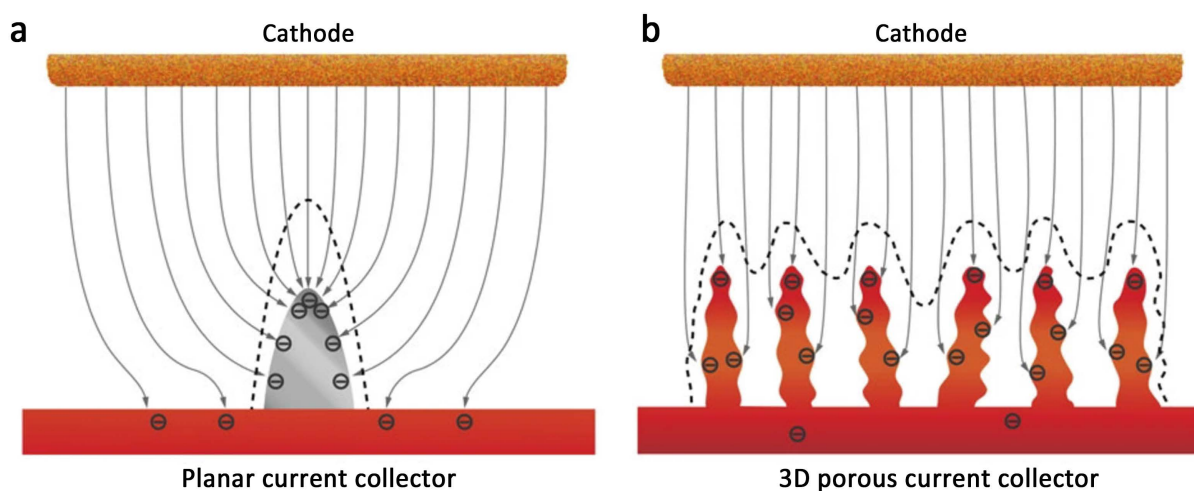
为解决上述问题而开发的一种方法是用亲锂材料对铜集流体进行改性[59]。这些亲锂材料可以有效地降低锂金属的成核过电势,提供与锂金属更好的兼容性[60]。Zhang 等人在 Cu 集流体表面预镀超薄锡层来证明集流体在影响锂循环性能方面的重要性[61]。在最初的锂沉积过程中, Sn-Li 合金首先在 Sn-Cu 合金集流体上原位形成。在这里,得益于 Sn-Cu 合金优异的亲锂性,较低的成核过电势增强了其与沉积锂



的亲密度。因此, Sn-Cu 集流体比纯 Cu 集流体表现出更好的稳定性, 并且无负极锂金属电池 Sn-Cu||LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.10</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 比起使用裸 Cu 集流体的无负极锂金属电池的容量保持率提高近 30% 且具有更高的平均库仑效率。Huang 等人提出了一种无负极锂金属电池, 其中 Li<sub>2</sub>S 作为正极, Au 修饰的 Cu 箔作为负极集流体, 以实现非常高的能量密度[62]。在锂沉积过程中, Au 转变为 Li<sub>x</sub>Au 合金和固溶体, 这避免了 Li 在集流体表面的直接沉积, 显著降低了成核势垒, 并抑制了 Li 枝晶的形成。用电化学方法测量了 Li 在 Cu 和 Au/Cu 衬底上的成核过电势, 结果表明, Cu 衬底上的成核过电势为 36.8 mV, 而 Au/Cu 衬底上的成核过电势几乎为零。观察了无负极锂金属电池 Li<sub>2</sub>S 电池首次充电后在 Cu 和 Au/Cu 衬底上沉积的 Li 的形态。Cu 集流体上沉积的锂金属呈苔藓状且多孔, 而 Au/Cu 集流体上的锂合金更致密且平坦, 厚度更薄, 这证明亲锂的 Au 可以有效改善锂沉积形态。结果, 无负极锂金属电池 Li<sub>2</sub>S||Au/Cu 在 150 次循环中实现了 69.5% 的相对更高初始库仑效率和优异的循环性能, 容量保持率为 53%。无负极锂金属电池 Li<sub>2</sub>S||Au/Cu 的实际能量密度高达 626 W h kg<sup>-1</sup>, 在能量密度方面显示出极大的优势。

此外, 具有特殊纳米结构的集流体(也被视为 3D 集流体)的制造也被证明对实现均匀的锂沉积有效, 从而延长无负极锂金属电池的循环寿命。当锂离子嵌入到 3D 集流体的孔道中, 金属锂可以在稳定沉积在 3D 结构上并从其上剥离, 从而缓解了可能会引起的严重体积膨胀。重要的是, 制造具有更大有效面积的 3D 多孔结构的集流体可以有助于增加可用的成核表面积, 降低局部电流密度, 并重新分布锂离子流, 最终导致均匀沉积而无枝晶生长。

Guo 等报告了一种 3D 铜集流体, 可以有效地将锂容纳于其亚微米骨架中[63]。3D 铜集流体的较大表面积降低了局部电流密度, 抑制了锂枝晶的形成, 这最终实现了比 2D 平面集流体更长的循环寿命、更低的电荷转移电阻和电压滞后。如图 6 所示, 对于 2D 平面铜集流体, 2D 铜集流体上的初始小锂枝晶充当电荷中心, 在枝晶末端积累大量电荷, 从而导致电场分布不均匀。它最终导致电场集中处的较大枝晶生长。然而, 对于具有多孔结构的 3D 多孔铜, 由于大量的电荷中心和成核位点, 电场可以均匀分布。



**Figure 6.** Schematic diagram of electrochemical deposition behavior of lithium metal on (a) planar collector and (b) 3D collector [63]

**图 6.** 锂金属在(a)平面集流体和(b)3D 集流体上的电化学沉积行为示意[63]

Kim 等人通过对商用碳纸的处理制备了一种电子缺陷的多价碳纤维, 作为无负极锂金属电池的集流体[64]。并通过实验和计算分析证明了其双重功能。与无缺陷表面相比, 富缺陷碳纤维由于其电子结构而具有较低的费米能级, 这导致了薄的无缺陷 SEI 层的形成, 并减轻了电解液的分解。这进一步促进了锂的均匀成核和横向生长, 从而形成了致密的锂形貌。电子缺陷的碳集流体在 2.0 mA cm<sup>-2</sup> 和 5.0 mA h cm<sup>-2</sup>

下实现了高度可逆锂沉积/剥离。电子缺陷的引入显著提高了无负极锂金属电池的循环稳定性, 该电池具有高表面积容量, 在贫电解液条件下运行 50 次循环, 容量保持率为 90%。

包括高活性表面积、亲锂性和 3D 多孔结构在内的因素已被证明对集流体的成功设计具有重要意义。然而, 具有高比表面积的 3D 结构可能导致在沉积过程中锂和电解质的反应引起的额外损失。因此, 需要采取策略来平衡锂的性能和利用效率。多孔 3D 集流体的厚度将严重降低能量密度。与 Li 相比, Cu 的密度更高, 也会导致能量密度的下降, 需要仔细选择集流体材料。下表 1 给出了不同的集流体设计提升无负极锂金属电池性能的比较。

**Table 1.** Comparison of different LMBs systems with various designs of current collector or lithium anode  
**表 1.** 不同的集流体设计提升无负极锂金属电池性能的比较

电池体系	电解液	容量保持率	库伦效率	参考文献
Cu@Sn  LiNi <sub>0.85</sub> Co <sub>0.10</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	1 m LiPF <sub>6</sub> FEC/EMC	12% after 80 cycles	97.38%	[58]
Cu <sub>99</sub> Zn  TiS <sub>2</sub>	1 m LiTFSI in DOL/DME	55% after 120 cycles	99.50%	[59]
Cu@Au  Li <sub>2</sub> S	1 m LiTFSI in DOL/DME + 0.75 M LiNO <sub>3</sub>	53% after 150 cycles	99.57%	[60]
Cu@Ag-C  NCM	Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl	89% after 1000 cycles	99.8%	[61]

### 4.3. 人工 SEI

一般来说, 锂金属上自然生成的 SEI 是不可控的, 其结构和组成不均匀[65], 可能具有离子扩散阻碍和较大的界面能, 导致不均匀锂离子传输和锂枝晶的生成。因为天然 SEI 的机械性能较差, 无法适应循环时的体积变化, 难以维持长期循环。相比之下, 在集流体上设计人工界面层不仅可以诱导均匀的 Li 沉积、降低由集流体的不均匀和粗糙表面引起的较大的局部电流密度, 并减少成核势垒, 而且还增强了沉积锂与集流体的亲性和[66]。人工 SEI 可以避免沉积锂与电解液之间的直接接触, 有效地抑制副反应并稳定界面。通过对铜集流体的精确界面调节, 人工界面在改善无负极锂金属电池性能方面发挥了积极作用。因此, 人们设计了各种材料来建立稳定且均匀的人工 SEI 界面。制造人工 SEI 的材料可分为有机材料、无机材料和有机-无机复合材料。

目前已经有一些报道尝试了低成本、易于实施的聚合物涂层来提高无负极锂金属的循环寿命。由于聚合物材料的弹性和柔韧性, 有机涂层在负极体积变化时具有很高的适应性, 此外聚合物的丰富官能团有助于调节锂离子的传输。聚氧化乙烯(PEO)具有电化学稳定性、与锂惰性、高介电常数、调节锂离子扩散的能力等突出特性受到了广泛关注。Hwang 等人通过旋涂法在 Cu 表面引入纳米级的 PEO 膜将其作为人工界面层, 并验证了其在 LFP||Cu 无负极锂金属电池中的实用性[67]。由于 PEO 聚合物链的醚氧基团与锂离子之间存在强烈的相互作用, PEO 层不仅实现了均匀分布的 Li 离子流, 而且避免了金属锂和电解液之间的直接接触。结果, 均匀的锂离子流和 PEO 对沉积锂的保护之间的协同效应导致了无枝晶的 Li 沉积以及高质量的薄 SEI 的形成。在使用具有优化的 PEO 涂层集流体的 LiFePO<sub>4</sub> 无负极锂金属电池在 100 次循环后实现了 49.6% 的容量保持率, 而 Cu||LiFePO<sub>4</sub> 无负极锂金属电池仅保持了 34.7% 的初始容量。Kang 等人采用了一种金属防锈剂苯并三唑(BTA)分子来修饰铜箔表面, 改性的人工 SEI 层使金属锂沉积均匀[68]。将铜箔浸入 BTA 溶液中, BTA 分子的 N 原子可以与 Cu 反应形成不溶性钝化层。BTA 防锈剂的引入不仅形成了人工 SEI, 减少了电解质和电极的接触, 而且由于亲锂的 N 原子, 增强了对锂离子的亲和力。与 Cu 相比, BTA 修饰的铜箔表现出更低的成核过电位、更均匀的锂沉积和更高的库伦效率。结果, 在 0.75 mA cm<sup>-2</sup> 的电流密度下, BTA Cu||LiFePO<sub>4</sub> 无负极锂金属电池在 50 个循环内仍显示出 73.3% 的高容量保持率。

无机材料由于其相对较高的离子传导率和较高的机械强度而被最广泛地用作无负极锂金属电池的人工界面[69]。由于其高机械强度，可以缓解局部过量锂沉积引起的应力集中，保持 SEI 层的稳定性。Tu 等人在 Cu 集流体上沉积超薄的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的人工界面层，作为人工界面，以稳定 Li 沉积[70]。均匀且具有高带隙的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (7 eV)人工 SEI 促进了致密均匀的锂沉积，实现了具有高库仑效率的长期可逆锂循环。 $\text{Cu}@\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{LTO}$  无负极锂金属电池的平均库仑效率(98.9%)高于  $\text{Cu}\|\text{LTO}$  无负极锂金属电池(91%)。Li 等人设计了一种薄层  $\text{Cu}_3\text{N}$  涂层，使锂离子流均匀，并有效抑制了副反应和锂枝晶生长[71]。如图 7 所示，商用铜箔表面通常会有化学杂质，这会改变表面电位。结果，出现了不均匀的锂沉积剥离，导致锂枝晶和“死锂”的生长以及开裂的 SEI。 $\text{Cu}_3\text{N}$  膜可以提供均匀的导电界面。当锂沉积在其上时，首先发生  $\text{Cu}_3\text{N}$  的转化反应，然后形成包含  $\text{Li}_3\text{N}$  和 Cu 纳米颗粒的导电网络。这样的导电网络可[71]以使锂离子流均匀化，因此锂可以均匀地在  $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}$  集流体上沉积。Wondimkun 等人通过使用无粘合剂的超薄旋涂氧化石墨烯(GO)作为人工 SEI，提高了无负极锂金属电池的循环性能[72]。旋涂超薄氧化石墨烯为锂离子扩散提供了许多纳米通道，并通过与碳酸乙烯酯(FEC)添加剂的协同效应实现了均匀的锂沉积。因此，氧化石墨烯涂层为无负极锂金属电池提供了约 98% 的库仑效率，并在 50 次循环后保持了约 44% 的初始容量。然而，在使用裸铜箔的  $\text{Cu}\|\text{NMC}$  无负极锂金属电池仅实现 89% 的 CE，并在 20 次循环后保持其初始容量的 26.9%。

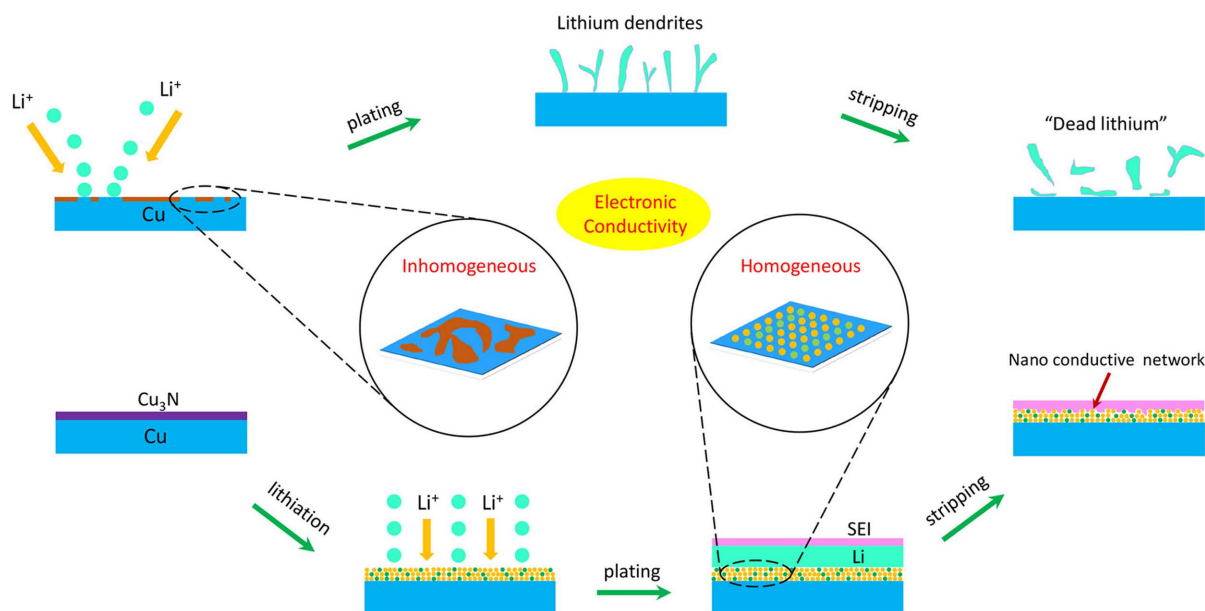


Figure 7. Schematic diagram of deposition/stripping behavior of lithium on copper foil and  $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}$  [71]

图 7. 锂在铜箔和  $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}$  上的沉积/剥离行为示意图[71]

有机-无机复合材料结合了有机材料的高灵活性和无机材料的高离子导电率，为制造坚固稳定的人工界面提供了一种很有前途的方法[73]。Abraha 等人通过电纺丝方法设计了一种新的导电复合膜来改性 Cu 集流体，该界面层由陶瓷电解质  $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$  (LLCZN)、聚偏氟乙烯(PVDF)和  $\text{LiClO}_4$  盐组成[74]。在该人工界面内， $\text{LiClO}_4$  和 LLCZN 的掺入被设计为增强复合材料的锂离子电导率，而 PVDF 聚合物可以提高膜的机械性能。该人工 SEI 不仅有效地促进了均匀的 Li 沉积，抑制了锂枝晶的形成，还诱导了富含  $\text{LiF}/\text{LiCl}$  的 SEI 的形成。因此， $\text{Cu}@\text{LLCZN}/\text{PVDF}\|\text{NMC}$  无负极锂金属电池在 30 次循环后显示出 58.66% 的容量保持率和 97.6% 的平均库仑效率。Zegeye 等人使用了通过旋涂层压法在负极表面上制备了新型 SEI [75]。该人工 SEI 由 PEO 聚合物、LiTFSI 盐和  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  (LLZTO) 填料组成。为了增强界面相容性，将设计良好的 LLZTO/PEO-CPE 层压到正负极表面上，从而最小化了界面电阻。层

压复合电解质还可以提供宽的电化学窗口(4.75 V)、足够的机械强度(5.75 MPa)、优异的热稳定性(420°C)和良好的电极/电解质兼容性。在 55°C 下测试了无负极电池中 Cu||LLZTO/PEO||NCM111 的电化学性能, 全电池显示出  $2.20 \text{ mA h cm}^{-2}$  的初始放电容量, 在  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下 65 次循环后容量保持率为 41.2%, 平均库仑效率为 98.8%。

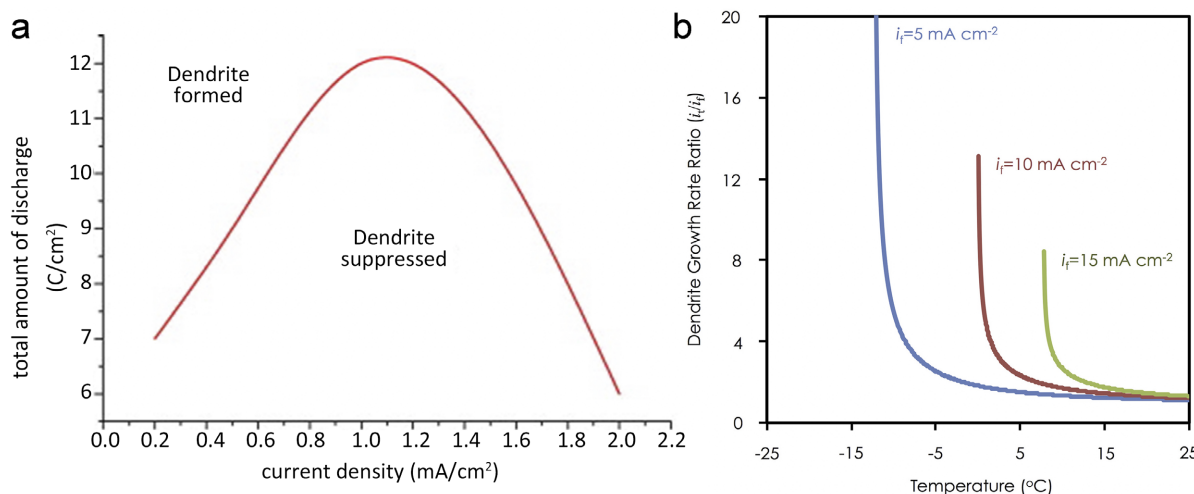
进一步的研究应侧重于促进理解锂离子在人工 SEI 层中的传输机制, 特别是界面处热力学、动力学和电化学过程的综合效应。这将为具有高性能的无负极锂金属电池的设计提供指导。此外, 人工 SEI 的厚度将严重降低能量密度且制造过程会产生的额外成本, 这是必须仔细考虑的。

#### 4.4. 特殊的循环条件

除了上述电解液优化, 集流体改性和人工 SEI 等策略之外, 循环条件(充电和放电电流密度、温度、截止电压和额外压力)等因素将影响 Li 沉积的形貌、SEI 的稳定性, 这也是提高无负极锂金属电池电化学性能的关键。

根据桑德斯时间模型, 局部电流密度对锂离子传质速率对锂沉积行为具有显著影响, 并进一步影响 SEI 层的性质和锂枝晶的生长[76]。Yong 等人提出了锂枝晶生长与放电容量和电流密度之间关系的模型[77]。利用该模型, 可以估计锂负极上是否具有形成枝晶的条件。结果表明, 随着电流密度的增加, 确保不形成枝晶所需的放电容量先增加, 然后减少(图 8(a))。通过低倍率充电来缓慢沉积锂, 可以形成更致密的锂来延长电池寿命, 但很少有研究关注放电倍率对电池寿命的影响。Dahn 等人比较了无负极锂金属电池在对称充放电、不对称快充慢放和不对称慢充快放三种不同充放电循环条件下的性能, 以发现充放电电流密度的变化对电池寿命的影响[78]。结果表明, 充电与放电的相对倍率比绝对电流密度更重要, 并且使用不对称慢充循环是最佳的。

温度也是影响电解液电导率和锂离子扩散扩散系数的关键因素。Akolkar 提出模型并分析了了锂沉积行为与温度的相关性[79]。结果表明, 降低温度会增加锂离子扩散阻力并降低表面膜厚度, 这有利于锂沉积过程中枝晶的形成(图 8(b))。Dahn 等提出了一种初始“热成型”方案, 以提升无负极锂金属电池后续循环的低温性能。在两个初始循环后(40°C), 这种热成型方案对无负极锂金属电池的容量保持率有明显的



**Figure 8.** (a) The relationship between lithium dendrite growth and discharge capacity and current density [77]. (b) The function of the ratio of the current density ( $i_t$ ) of the dendrite tip to the current density ( $i_f$ ) of the flat electrode surface and system temperature

**图 8.** (a) 锂枝晶生长与放电容量和电流密度的关系[77]。(b) 枝晶尖端的电流密度( $i_t$ )与平坦电极表面的电流密度之比( $i_f$ )作为系统温度的函数图

改善。当电池的初始温度从 40°C 降至 20°C 时，电池在同样条件下的容量保持率迅速下降。容量保持率从在无热成型时仅 18 圈的增加到有热成型的 60 圈[80]。前两次热成型循环后的锂形貌远远优于两次初始低温循环后的锂形貌。即使在后续的低温循环后，这种热成型的形貌改善也得以保持。因此，热成型方案仅用两个短循环就可以改善无负极锂金属电池的低温循环性能。

截止电压可以导致显著不同的容量保持。一方面，它与电解液的抗氧化有关。过高的截止电压不仅可能加速电解液的分解，最终降低了容量保留并缩短了循环寿命。另一方面，电压窗口影响负极集流体上锂沉积/剥离的可逆性。Dahn 等人研究了放电截止电压对 Cu||NMC 无负极锂金属电池容量保持的影响[81]。将这些电池的放电截止电压从 3.6 V 改变为 1.25 V 导致了容量保持和库仑效率的显著变化。放电至 3.6 V 的电池显示出较高的初始 CE (>99.8%)，但在 5~10 次循环后迅速下降，并稳定在较低的值(<99%)。这种行为归因于 NMC 正极的不可逆容量，该容量在 3.6 V 放电时未恢复，并作为过量锂留在负极上。这种过量的锂人为地使库仑效率膨胀，直到过量锂被耗尽，真正的电池性能才会被揭示出来。相比之下，由于深度放电的条件，过量的锂从负极中剥离，以增强容量保持，放电到 1.25 V 的电池库仑效率稳定并显示出线性容量衰减。

由于电池内部不可避免的间隙，施加到电池上的压力对电池的性能有非常重要的影响[82]。施加适当的外部机械压力可以保持电池各部分的紧密接触，减小阻抗，并防止电极材料的变形。Meng 等人报道了施加压力在微观尺度上对锂的沉积行为和库仑效率的影响[83]。对 Li||Cu 半电池施加不同的轴向压力，并比较不同电流密度下的锂沉积/剥离行为。在 1 mA cm<sup>-2</sup> 的电流密度下，施加的适当的压力(100 kPa)导致高达 98% 的库仑效率。结果表明，施加适当的堆叠压力可以使初始阶段锂成核均匀致密并且在锂生长阶段强制横向生长，这有助于提高无负极锂金属电池的库仑效率和延长循环寿命。Dahn 等人探讨了额外机械压力对无负极锂金属电池(Cu||NMC)的电化学性能和锂沉积的影响[17]。测试了使用 FEC:DEC 电解液和 FEC:TFEC 电解液的无负极锂金属电池在不同压力下的性能。使用 FEC:DEC 电解液和 FEC:TFEC 电解液的无负极锂金属电池，容量保持率随着外部压力的增加不断提高。相比未施加压力的电池，施加额外压力的无负极锂金属中的沉积锂的形貌显得更加致密。这表明，施加额外压力通常可以改善无负极锂金属电池的循环性能和锂沉积效率。

特殊的循环条件需要尤其考虑实际需求，而不是仅仅停留在实验室阶段。以慢充快放的充电条件为例。使用慢充快放条件的无负极锂金属电池虽然相比使用快充慢放条件的无负极锂金属电池在循环性能和寿命上有显著优势，但市场的实际需求为快充慢放。而所谓的热封装就是一个相对成功的例子，不需要维持恒定的电流密度或压力，仅仅对封装过程进行前处理即可得到稳定性较好的无负极锂金属电池。因此特殊的循环条件要考虑实际应用价值。

## 5. 总结与展望

本文综述了无负极锂金属电池的发展历史、问题以及改进策略。尽管已经取得了很大的进展，但在未来的研究中，应该注意以下问题。1) 通过协同效应将现有策略组合在一起，进一步提高电解质的性能，如优化电解质配方，配合高浓度电解质，实现锂的高利用率。需要设计出与新型电解质体系具有协同作用的新型添加剂。2) 进一步的研究应集中在更好地理解锂离子在人工 SEI 层中的运输机制，特别是界面上热力学、动力学和电化学过程的综合作用。这将为无负极锂金属电池的设计提供指导。3) 高活性表面积、亲锂性和三维多孔结构等因素已被证明对集流器和电极的成功设计具有重要意义。然而，具有高比表面积的 3D 结构会导致锂和电解质在沉积过程中发生反应而导致额外的损失。因此，需要策略来平衡锂的性能和利用效率。4) 正极材料的发展受到副反应和相变的阻碍。因此，需要深入了解它们的起源、反应途径和后果。电解液优化方法由于其简单的生产工艺和相对较低的成本，将最有可能在未来实现。

最重要的是, 电解质优化方法提高了锂金属电池的电化学性能, 几乎不影响总能量密度。人工 SEI 和集流体设计等方法主要集中在阳极上。人工 SEI 和多孔三维集流体的厚度会严重降低能量密度。铜的密度比锂高, 也需要仔细选择材料。人工 SEI 的额外制作和设计集流体电极也将导致高成本。实际上, 构建阴极牺牲层是一种很有前途的方法。阴极牺牲层可以作为预锂化涂层来补偿无阳极锂金属电池中不可逆的锂损失。希望通过先进的表征技术、材料选择、新颖的设计, 逐步解决阻碍锂利用效率提高的问题, 实现高效锂金属电池乃至无阳极锂金属电池的实际应用。

## 基金项目

国家自然科学基金(编号 52071226), 江苏省自然科学基金(编号 BK20220061)。

## 参考文献

- [1] Zou, C., Zhao, Q., Zhang, G. and Xiong, B. (2016) Energy Revolution: From a Fossil Energy Era to a New Energy Era. *Natural Gas Industry B*, **3**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2016.02.001>
- [2] Lu, Y., Chen, H., Wang, L., Yu, Z., Huang, Y., Yu, X., Wang, Y. and Roskilly, A.P. (2021) Energy Storage Driving towards a Clean Energy Future. *Energy Reports*, **7**, 8128-8130. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.02.040>
- [3] Kushnir, D. and Sandén, B.A. (2011) Multi-Level Energy Analysis of Emerging Technologies: A Case Study in New Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Cleaner Production*, **19**, 1405-1416. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.05.006>
- [4] Schmich, R., Wagner, R., Höppl, G., Placke, T. and Winter, M. (2018) Performance and Cost of Materials for Lithium-Based Rechargeable Automotive Batteries. *Nature Energy*, **3**, 267-278. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
- [5] Tarascon J.M. and Armand, M. (2001) Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, **416**, 359-367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [6] Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y. and Zhang, J.G. (2014) Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries. *Energy & Environmental Science*, **7**, 513-537. <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>
- [7] Wang, R., Cui, W., Chu, F. and Wu, F. (2020) Lithium Metal Anodes: Present and Future. *Journal of Energy Chemistry*, **48**, 145-159. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.12.024>
- [8] Ghazi, Z.A., Sun, Z., Sun, C., Qi, F., An, B., Li, F. and Cheng, H.M. (2019) Key Aspects of Lithium Metal Anodes for Lithium Metal Batteries. *Small*, **15**, Article ID: 1900687. <https://doi.org/10.1002/sml.201900687>
- [9] Fang, C., Wang, X. and Meng, Y.S. (2019) Key Issues Hindering a Practical Lithium-Metal Anode. *Trends in Chemistry*, **1**, 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.015>
- [10] Whittingham, M.S. (2004) Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Review*, **104**, 4271-4301. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
- [11] Winter, M., Barnett, B. and Xu, K. (2018) Before Li Ion Batteries. *Chemical Review*, **118**, 11433-11456. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00422>
- [12] Zhamu, A., Chen, G., Liu, C., Neff, D., Fang, Q., Yu, Z., Xiong, W., Wang, Y., Wang, X. and Jang, B.Z. (2012) Reviving Rechargeable Lithium Metal Batteries: Enabling Next-Generation High-Energy and High-Power Cells. *Energy & Environmental Science*, **5**, 5701-5707. <https://doi.org/10.1039/C2EE02911A>
- [13] Lin, D., Liu, Y. and Cui, Y. (2017) Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nature Nanotechnology*, **12**, 194-206. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>
- [14] Chen, H., Yang, Y., Boyle, D.T., Jeong, Y.K., Xu, R., De Vasconcelos, L.S., Huang, Z., Wang, H., Wang, H., Huang, W., Li, H., Wang, J., Gu, H., Matsumoto, R., Motohashi, K., Nakayama, Y., Zhao, K. and Cui, Y. (2021) Free-Standing Ultrathin Lithium Metal-Graphene Oxide Host Foils with Controllable Thickness for Lithium Batteries. *Nature Energy*, **6**, 790-798. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00833-6>
- [15] Schnell, J., Knörzer, H., Imbsweiler, A.J. and Reinhart, G. (2020) Solid versus Liquid—A Bottom-Up Calculation Model to Analyze the Manufacturing Cost of Future High-Energy Batteries. *Energy Technology*, **8**, Article ID: 1901237. <https://doi.org/10.1002/ente.201901237>
- [16] Yao, W., Zou, P., Wang, M., Zhan, H., Kang, F. and Yang, C. (2021) Design Principle, Optimization Strategies, and Future Perspectives of Anode-Free Configurations for High-Energy Rechargeable Metal Batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, **4**, 601-631. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00106-6>

- [17] Louli, A.J., Genovese, M., Weber, R., Hames, S.G., Logan, E.R. and Dahn, J.R. (2019) Exploring the Impact of Mechanical Pressure on the Performance of Anode-Free Lithium Metal Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, A1291-A1299. <https://doi.org/10.1149/2.0091908jes>
- [18] Lin, L., Qin, K., Hu, Y.S., Li, H., Huang, X., Suo, L. and Chen, L. (2022) A Better Choice to Achieve High Volumetric Energy Density: Anode-Free Lithium-Metal Batteries. *Advance Materials*, **34**, e2110323. <https://doi.org/10.1002/adma.202110323>
- [19] Bates, J.B., Dudney, N.J., Gruzalski, G.R., Zuhr, R.A., Choudhury, A., Luck, C.F. and Robertson, J.D. (1993) Fabrication and Characterization of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films and Rechargeable Thin-Film Batteries. *Journal of Power Sources*, **43**, 103-110. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
- [20] Qian, J., Adams, B.D., Zheng, J., Xu, W., Henderson, W.A., Wang, J., Bowden, M.E., Xu, S., Hu, J. and Zhang, J.G. (2016) Anode-Free Rechargeable Lithium Metal Batteries. *Advanced Functional Materials*, **26**, 7094-7102. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602353>
- [21] Weber, R., Genovese, M., Louli, A.J., Hames, S., Martin, C., Hill, I.G. and Dahn, J.R. (2019) Long Cycle Life and Dendrite-Free Lithium Morphology in Anode-Free Lithium Pouch Cells Enabled by a Dual-Salt Liquid Electrolyte. *Nature Energy*, **4**, 683-689. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0428-9>
- [22] Liu, S., Jiao, K. and Yan, J. (2023) Prospective Strategies for Extending Long-Term Cycling Performance of Anode-Free Lithium Metal Batteries. *Energy Storage Materials*, **54**, 689-712. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.11.021>
- [23] Zhang, J.G. (2019) Anode-Less. *Nature Energy*, **4**, 637-638. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0449-4>
- [24] Cheng, X.B., Zhang, R., Zhao, C.Z. and Zhang, Q. (2017) Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *Chemical Review*, **117**, 10403-10473. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115>
- [25] Cheng, X.B., Yan, C., Zhang, X.Q., Liu, H. and Zhang, Q. (2018) Electronic and Ionic Channels in Working Interfaces of Lithium Metal Anodes. *ACS Energy Letters*, **3**, 1564-1570. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00526>
- [26] Hou, Z., Zhang, J., Wang, W., Chen, Q., Li, B. and Li, C. (2020) Towards High-Performance Lithium Metal Anodes via the Modification of Solid Electrolyte Interphases. *Journal of Energy Chemistry*, **45**, 7-17. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.09.028>
- [27] Yang, C., Fu, K., Zhang, Y., Hitz, E. and Hu, L. (2017) Protected Lithium-Metal Anodes in Batteries: From Liquid to Solid. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1701169. <https://doi.org/10.1002/adma.201701169>
- [28] Li, S., Jiang, M., Xie, Y., Xu, H., Jia, J. and Li, J. (2018) Developing High-Performance Lithium Metal Anode in Liquid Electrolytes: Challenges and Progress. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1706375. <https://doi.org/10.1002/adma.201706375>
- [29] Cheng, X.B. and Zhang, Q. (2015) Dendrite-Free Lithium Metal Anodes: Stable Solid Electrolyte Interphases for High-Efficiency Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 7207-7209. <https://doi.org/10.1039/C5TA00689A>
- [30] Pu, J., Li, J., Zhang, K., Zhang, T., Li, C., Ma, H., Zhu, J., Braun, P.V., Lu, J. and Zhang, H. (2019) Conductivity and Lithiophilicity Gradients Guide Lithium Deposition to Mitigate Short Circuits. *Nature Communications*, **10**, Article No. 1896. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09932-1>
- [31] Fang, C., Li, J., Zhang, M., Zhang, Y., Yang, F., Lee, J.Z., Lee, M.H., Alvarado, J., Schroeder, M.A., Yang, Y., Lu, B., Williams, N., Ceja, M., Yang, L., Cai, M., Gu, J., Xu, K., Wang, X. and Meng, Y.S. (2019) Quantifying Inactive Lithium in Lithium Metal Batteries. *Nature*, **572**, 511-515. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1481-z>
- [32] Guan, X., Wang, A., Liu, S., Li, G., Liang, F., Yang, Y.W., Liu, X. and Luo, J. (2018) Controlling Nucleation in Lithium Metal Anodes. *Small*, **14**, Article ID: 1801423. <https://doi.org/10.1002/sml.201801423>
- [33] Pei, A., Zheng, G., Shi, F., Li, Y. and Cui, Y. (2017) Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal. *Nano Letters*, **17**, 1132-1139. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04755>
- [34] Niu, C., Pan, H., Xu, W., Xiao, J., Zhang, J.G., Luo, L., Wang, C., Mei, D., Meng, J., Wang, X., Liu, Z., Mai, L. and Liu, J. (2019) Self-Smoothing Anode for Achieving High-Energy Lithium Metal Batteries under Realistic Conditions. *Nature Nanotechnology*, **14**, 594-601. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0427-9>
- [35] Liu, Y., Xiong, S., Wang, J., Jiao, X., Li, S., Zhang, C., Song, Z. and Song, J. (2019) Dendrite-Free Lithium Metal Anode Enabled by Separator Engineering via Uniform Loading of Lithiophilic Nucleation Sites. *Energy Storage Materials*, **19**, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.015>
- [36] Nanda, S., Bhargava, A. and Manthiram, A. (2020) Anode-Free, Lean-Electrolyte Lithium-Sulfur Batteries Enabled by Tellurium-Stabilized Lithium Deposition. *Joule*, **4**, 1121-1135. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.020>
- [37] Chen, S., Xiang, Y., Zheng, G., Liao, Y., Ren, F., Zheng, Y., He, H., Zheng, B., Liu, X., Xu, N., Luo, M., Zheng, J. and Yang, Y. (2020) High-Efficiency Lithium Metal Anode Enabled by a Concentrated/Fluorinated Ester Electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 27794-27802. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06930>

- [38] Yan, C., Cheng, X.B., Tian, Y., Chen, X., Zhang, X.Q., Li, W.J., Huang, J.Q. and Zhang, Q. (2018) Dual-Layered Film Protected Lithium Metal Anode to Enable Dendrite-Free Lithium Deposition. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1707629. <https://doi.org/10.1002/adma.201707629>
- [39] Qian, J., Henderson, W.A., Xu, W., Bhattacharya, P., Engelhard, M., Borodin, O. and Zhang, J.G. (2015) High Rate and Stable Cycling of Lithium Metal Anode. *Nature Communications*, **6**, Article No. 6362. <https://doi.org/10.1038/ncomms7362>
- [40] Ren, X., Zou, L., Cao, X., Engelhard, M.H., Liu, W., Burton, S.D., Lee, H., Niu, C., Matthews, B.E., Zhu, Z., Wang, C., Arey, B.W., Xiao, J., Liu, J., Zhang, J.G. and Xu, W. (2019) Enabling High-Voltage Lithium-Metal Batteries under Practical Conditions. *Joule*, **3**, 1662-1676. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.05.006>
- [41] Zou, P., Wang, Y., Chiang, S.W., Wang, X., Kang, F. and Yang, C. (2018) Directing Lateral Growth of Lithium Dendrites in Micro-Compartmented Anode Arrays for Safe Lithium Metal Batteries. *Nature Communications*, **9**, Article No. 464. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02888-8>
- [42] Lin, D., Liu, Y., Liang, Z., Lee, H.W., Sun, J., Wang, H., Yan, K., Xie, J. and Cui, Y. (2016) Layered Reduced Graphene Oxide with Nanoscale Interlayer Gaps as a Stable Host for Lithium Metal Anodes. *Nature Nanotechnology*, **11**, 626-632. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.32>
- [43] Shen, K., Wang, Z., Bi, X., Ying, Y., Zhang, D., Jin, C., Hou, G., Cao, H., Wu, L., Zheng, G., Tang, Y., Tao, X. and Lu, J. (2019) Magnetic Field—Suppressed Lithium Dendrite Growth for Stable Lithium-Metal Batteries. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1900260. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900260>
- [44] Wang, H., Yu, Z., Kong, X., Kim, S.C., Boyle, D.T., Qin, J., Bao, Z. and Cui, Y. (2022) Liquid Electrolyte: The Nexus of Practical Lithium Metal Batteries. *Joule*, **6**, 588-616. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.12.018>
- [45] Woo, J.J., Maroni, V.A., Liu, G., Vaughey, J.T., Gosztola, D.J., Amine, K. and Zhang, Z. (2014) Symmetrical Impedance Study on Inactivation Induced Degradation of Lithium Electrodes for Batteries beyond Lithium-Ion. *Journal of the Electrochemical Society*, **161**, A827-A830. <https://doi.org/10.1149/2.089405jes>
- [46] Pham, T.D., Bin Faheem, A., Kim, J., Oh, H.M. and Lee, K.K. (2022) Practical High-Voltage Lithium Metal Batteries Enabled by Tuning the Solvation Structure in Weakly Solvating Electrolyte. *Small*, **18**, Article ID: 2107492. <https://doi.org/10.1002/smll.202107492>
- [47] Xue, W., Shi, Z., Huang, M., Feng, S., Wang, C., Wang, F., Lopez, J., Qiao, B., Xu, G., Zhang, W., Dong, Y., Gao, R., Shao-Horn, Y., Johnson, J.A. and Li, J. (2020) FSI-Inspired Solvent and “Full Fluorosulfonyl” Electrolyte for 4 V Class Lithium-Metal Batteries. *Energy & Environmental Science*, **13**, 212-220. <https://doi.org/10.1039/C9EE02538C>
- [48] Yu, Z., Wang, H., Kong, X., Huang, W., Tsao, Y., Mackanic, D.G., Wang, K., Wang, X., Huang, W., Choudhury, S., Zheng, Y., Amanchukwu, C.V., Hung, S.T., Ma, Y., Lomeli, E.G., Qin, J., Cui, Y. and Bao, Z. (2020) Molecular Design for Electrolyte Solvents Enabling Energy-Dense and Long-Cycling Lithium Metal Batteries. *Nature Energy*, **5**, 526-533. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0634-5>
- [49] Zheng, J., Lochala, J.A., Kwok, A., Deng, Z.D. and Xiao, J. (2017) Research Progress towards Understanding the Unique Interfaces between Concentrated Electrolytes and Electrodes for Energy Storage Applications. *Advanced Science*, **4**, Article ID: 1700032. <https://doi.org/10.1002/adv.201700032>
- [50] Yamada, Y., Wang, J., Ko, S., Watanabe, E. and Yamada, A. (2019) Advances and Issues in Developing Salt-Concentrated Battery Electrolytes. *Nature Energy*, **4**, 269-280. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0336-z>
- [51] Zheng, J., Yan, P., Mei, D., Engelhard, M.H., Cartmell, S.S., Polzin, B.J., Wang, C., Zhang, J.G. and Xu, W. (2016) Highly Stable Operation of Lithium Metal Batteries Enabled by the Formation of a Transient High-Concentration Electrolyte Layer. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article ID: 1502151. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502151>
- [52] Hagos, T.T., Thirumalraj, B., Huang, C.J., Abrha, L.H., Hagos, T.M., Berhe, G.B., Bezabh, H.K., Cherng, J., Chiu, S.F., Su, W.N. and Hwang, B.J. (2019) Locally Concentrated LiPF<sub>6</sub> in a Carbonate-Based Electrolyte with Fluoroethylene Carbonate as a Diluent for Anode-Free Lithium Metal Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 9955-9963. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21052>
- [53] Zhang, H., Eshetu, G.G., Judez, X., Li, C., Rodriguez-Martínez, L.M. and Armand, M. (2018) Electrolyte Additives for Lithium Metal Anodes and Rechargeable Lithium Metal Batteries: Progress and Perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 15002-15027. <https://doi.org/10.1002/anie.201712702>
- [54] Sahalie, N.A., Assegie, A.A., Su, W.N., Wondimkun, Z.T., Jote, B.A., Thirumalraj, B., Huang, C.J., Yang, Y.W. and Hwang, B.J. (2019) Effect of Bifunctional Additive Potassium Nitrate on Performance of Anode Free Lithium Metal Battery in Carbonate Electrolyte. *Journal of Power Sources*, **437**, Article ID: 226912. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226912>
- [55] Hagos, T.M., Berhe, G.B., Hagos, T.T., Bezabh, H.K., Abrha, L.H., Beyene, T.T., Huang, C.J., Yang, Y.W., Su, W.N., Dai, H. and Hwang, B.J. (2019) Dual Electrolyte Additives of Potassium Hexafluorophosphate and Tris (Trimethylsilyl) Phosphite for Anode-Free Lithium Metal Batteries. *Electrochimica Acta*, **316**, 52-59.



- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.061>
- [56] Liu, Y., Gao, D., Xiang, H., Feng, X. and Yu, Y. (2021) Research Progress on Copper-Based Current Collector for Lithium Metal Batteries. *Energy & Fuels*, **35**, 12921-12937. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02008>
- [57] Yan, K., Lu, Z., Lee, H.W., Xiong, F., Hsu, P.C., Li, Y., Zhao, J., Chu, S. and Cui, Y. (2016) Selective Deposition and Stable Encapsulation of Lithium through Heterogeneous Seeded Growth. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16010. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.10>
- [58] Pande, V. and Viswanathan, V. (2019) Computational Screening of Current Collectors for Enabling Anode-Free Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Letters*, **4**, 2952-2959. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02306>
- [59] Lin, L., Suo, L., Hu, Y.S., Li, H., Huang, X. and Chen, L. (2021) Epitaxial Induced Plating Current-Collector Lasting Lifespan of Anode-Free Lithium Metal Battery. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2003709. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003709>
- [60] Wang, X., He, Y., Tu, S., Fu, L., Chen, Z., Liu, S., Cai, Z., Wang, L., He, X. and Sun, Y. (2022) Li Plating on Alloy with Superior Electro-Mechanical Stability for High Energy Density Anode-Free Batteries. *Energy Storage Materials*, **49**, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.04.009>
- [61] Zhang, S.S., Fan, X. and Wang, C. (2017) A Tin-Plated Copper Substrate for Efficient Cycling of Lithium Metal in an Anode-Free Rechargeable Lithium Battery. *Electrochimica Acta*, **258**, 1201-1207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.175>
- [62] Chen, J., Xiang, J., Chen, X., Yuan, L., Li, Z. and Huang, Y. (2020) Li<sub>2</sub>S-Based Anode-Free Full Batteries with Modified Cu Current Collector. *Energy Storage Materials*, **30**, 179-186. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.009>
- [63] Yang, C.P., Yin, Y.X., Zhang, S.F., Li, N.W. and Guo, Y.G. (2015) Accommodating Lithium into 3D Current Collectors with a Submicron Skeleton towards Long-Life Lithium Metal Anodes. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8058. <https://doi.org/10.1038/ncomms9058>
- [64] Kwon, H., Lee, J.H., Roh, Y., Baek, J., Shin, D.J., Yoon, J.K., Ha, H.J., Kim, J.Y. and Kim, H.T. (2021) An Electron-Deficient Carbon Current Collector for Anode-Free Li-Metal Batteries. *Nature Communications*, **12**, Article No. 5537. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25848-1>
- [65] Huang, W., Attia, P.M., Wang, H., Renfrew, S.E., Jin, N., Das, S., Zhang, Z., Boyle, D.T., Li, Y., Bazant, M.Z., Mccloskey, B.D., Chueh, W.C. and Cui, Y. (2019) Evolution of the Solid—Electrolyte Interphase on Carbonaceous Anodes Visualized by Atomic-Resolution Cryogenic Electron Microscopy. *Nano Letters*, **19**, 5140-5148. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01515>
- [66] Tamwattana, O., Park, H., Kim, J., Hwang, I., Yoon, G., Hwang, T.H., Kang, Y.S., Park, J., Meethong, N. and Kang, K. (2021) High-Dielectric Polymer Coating for Uniform Lithium Deposition in Anode-Free Lithium Batteries. *ACS Energy Letters*, **6**, 4416-4425. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c02224>
- [67] Assegie, A.A., Cheng, J.H., Kuo, L.M., Su, W.N. and Hwang, B.J. (2018) Polyethylene Oxide Film Coating Enhances Lithium Cycling Efficiency of an Anode-Free Lithium-Metal Battery. *Nanoscale*, **10**, 6125-6138. <https://doi.org/10.1039/C7NR09058G>
- [68] Kang, T., Zhao, J., Guo, F., Zheng, L., Mao, Y., Wang, C., Zhao, Y., Zhu, J., Qiu, Y., Shen, Y. and Chen, L. (2020) Dendrite-Free Lithium Anodes Enabled by a Commonly Used Copper Antirusting Agent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 8168-8175. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19655>
- [69] Assegie, A.A., Chung, C.C., Tsai, M.C., Su, W.N., Chen, C.W. and Hwang, B.J. (2019) Multilayer-Graphene-Stabilized Lithium Deposition for Anode-Free Lithium-Metal Batteries. *Nanoscale*, **11**, 2710-2720. <https://doi.org/10.1039/C8NR06980H>
- [70] Tu, Z., Zachman, M.J., Choudhury, S., Khan, K.A., Zhao, Q., Kourkoutis, L.F. and Archer, L.A. (2018) Stabilizing Protic and Aprotic Liquid Electrolytes at High-Bandgap Oxide Interphases. *Chemistry of Materials*, **30**, 5655-5662. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01996>
- [71] Li, Q., Pan, H., Li, W., Wang, Y., Wang, J., Zheng, J., Yu, X., Li, H. and Chen, L. (2018) Homogeneous Interface Conductivity for Lithium Dendrite-Free Anode. *ACS Energy Letters*, **3**, 2259-2266. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b01244>
- [72] Wondimkun, Z.T., Beyene, T.T., Weret, M.A., Sahalie, N.A., Huang, C.J., Thirumalraj, B., Jote, B.A., Wang, D., Su, W.N., Wang, C.H., Brunklaus, G., Winter, M. and Hwang, B.J. (2020) Binder-Free Ultra-Thin Graphene Oxide as an Artificial Solid Electrolyte Interphase for Anode-Free Rechargeable Lithium Metal Batteries. *Journal of Power Sources*, **450**, Article ID: 227589. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227589>
- [73] Li, X., Cong, L., Ma, S., Shi, S., Li, Y., Li, S., Chen, S., Zheng, C., Sun, L., Liu, Y. and Xie, H. (2021) Low Resistance and High Stable Solid—Liquid Electrolyte Interphases Enable High-Voltage Solid-State Lithium Metal Batteries. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2010611. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010611>
- [74] Abrha, L.H., Zegeye, T.A., Hagos, T.T., Sutiono, H., Hagos, T.M., Berhe, G.B., Huang, C.J., Jiang, S.K., Su, W.N.,

- Yang, Y.W. and Hwang, B.J. (2019)  $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}@ \text{LiClO}_4$  Composite Film Derived Solid Electrolyte Interphase for Anode-Free Lithium Metal Battery. *Electrochimica Acta*, **325**, Article ID: 134825. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134825>
- [75] Zegeye, T.A., Su, W.N., Fenta, F.W., Zeleke, T.S., Jiang, S.K. and Hwang, B.J. (2020) Ultrathin  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ -Based Composite Solid Electrolytes Laminated on Anode and Cathode Surfaces for Anode-Free Lithium Metal Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 11713-11723. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01714>
- [76] Zhang, R., Cheng, X.B., Zhao, C.Z., Peng, H.J., Shi, J.L., Huang, J.Q., Wang, J., Wei, F. and Zhang, Q. (2016) Conductive Nanostructured Scaffolds Render Low Local Current Density to Inhibit Lithium Dendrite Growth. *Advanced Materials*, **28**, 2155-2162. <https://doi.org/10.1002/adma.201504117>
- [77] Seong, I.W., Hong, C.H., Kim, B.K. and Yoon, W.Y. (2008) The Effects of Current Density and Amount of Discharge on Dendrite Formation in the Lithium Powder Anode Electrode. *Journal of Power Sources*, **178**, 769-773. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.062>
- [78] Louli, A.J., Coon, M., Genovese, M., Degooyer, J., Eldesoky, A. and Dahn, J.R. (2021) Optimizing Cycling Conditions for Anode-Free Lithium Metal Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **168**, Article ID: 020515. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abe089>
- [79] Akolkar, R. (2014) Modeling Dendrite Growth during Lithium Electrodeposition at Sub-Ambient Temperature. *Journal of Power Sources*, **246**, 84-89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.056>
- [80] Genovese, M., Louli, A.J., Weber, R., Martin, C., Taskovic, T. and Dahn, J.R. (2019) Hot Formation for Improved Low Temperature Cycling of Anode-Free Lithium Metal Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, A3342-A3347. <https://doi.org/10.1149/2.0661914jes>
- [81] Genovese, M., Louli, A.J., Weber, R., Hames, S. and Dahn, J.R. (2018) Measuring the Coulombic Efficiency of Lithium Metal Cycling in Anode-Free Lithium Metal Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **165**, A3321-A3325. <https://doi.org/10.1149/2.0641814jes>
- [82] Lu, B., Bao, W., Yao, W., Doux, J.M., Fang, C. and Meng, Y.S. (2022) Editors' Choice—Methods—Pressure Control Apparatus for Lithium Metal Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **169**, Article ID: 070537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac834c>
- [83] Fang, C., Lu, B., Pawar, G., Zhang, M., Cheng, D., Chen, S., Ceja, M., Doux, J.M., Musrock, H., Cai, M., Liaw, B. and Meng, Y.S. (2021) Pressure-Tailored Lithium Deposition and Dissolution in Lithium Metal Batteries. *Nature Energy*, **6**, 987-994. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00917-3>