

锂金属负极保护的研究进展

沈晓魏^{1,2}, 晏成林², 钱涛^{1,2*}

¹南通大学, 江苏 南通

²苏州大学, 江苏 苏州

Email: *qiantao@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月5日; 录用日期: 2021年8月7日; 发布日期: 2021年8月18日

摘要

随着先进的便携式电子产品、电动汽车、电网储能系统和航天等技术的飞速发展, 传统锂离子电池的内在局限性限制了它们在未来巨大能源需求面前的进一步应用。金属锂因其具有高的比容量(3861 mA·h·g⁻¹)、最低的电化学势(-3.04 V相对于标准氢电极)和较小的密度(0.534 g·cm⁻³), 一直被认为是用于下一代高比能可充电池负极材料中的“圣杯”。但是金属锂负极所存在的固有问题几十年来一直阻碍着它的实际应用, 主要包括锂枝晶的形成穿刺隔膜所引起的短路, 循环过程中无限的体积变化带来的断路现象, 以及不稳定的固态电解质界面膜(SEI)造成的性能衰减、效率低下等问题。更严重的是, 这些问题在电池实际工作过程中会相互交织影响, 导致锂金属电池性能进一步恶化。而以上问题与锂金属负极界面息息相关, 基于此, 本文对锂金属负极保护设计及研究进展进行了详细的概述。

关键词

锂金属负极, 锂枝晶, 稳定性

Research Progress of Lithium Metal Anode Protection

Xiaowei Shen^{1,2}, Chenglin Yan², Tao Qian^{1,2*}

¹Nantong University, Nantong Jiangsu

²Soochow University, Suzhou Jiangsu

Email: *qiantao@ntu.edu.cn

Received: Jul. 5th, 2021; accepted: Aug. 7th, 2021; published: Aug. 18th, 2021

Abstract

With the rapid development of advanced portable electronic products, electric vehicles, power grid energy storage systems and aerospace technology, the inherent limitations of traditional

*通讯作者。

文章引用: 沈晓魏, 沈晓魏, 钱涛. 锂金属负极保护的研究进展[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 166-183.

DOI: 10.12677/nanotechnology.2021.113020

lithium ion battery limit their further application in the face of huge energy demand in the future. Metallic lithium has always been considered as the “Holy Grail” anode material for the high-specific-energy rechargeable battery due to the high specific capacity ($3861 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), the lowest electrochemical potential (-3.04 V vs. the standard hydrogen electrode), and the lower density ($0.534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Unfortunately, the inherent problems of lithium metal anodes restraint their practical application for decades, mainly including short circuits caused by the formation of lithium dendrites, open circuits caused by infinite volume changes during cycling, and unstable solid-electrolyte interphase (SEI) layer resulting in performance degradation and low efficiency. More seriously, in the actual working process of the battery, these problems, which are closely related with lithium metal anode interfaces, will interweave and affect each other, resulting in further deterioration of the performance of battery. Herein, the design and research progress of lithium metal anode protection are summarized in detail in this paper.

Keywords

Lithium Metal, Lithium Dendrites, Stability

Copyright © 2021 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

能源是人类生存与发展的基石，能源存储技术的革新推动着人类文明的持续发展。如今，电池作为现代社会一种重要的能源储存工具，在社会的所有运作部门中几乎无处不在，目前全球电池市场值已经超 1000 亿美元，到 2027 年预计将突破 1354.3 亿美元。到目前为止，已有几种可充电电池系统被开发用于商业市场，如铅酸电池、氧化还原液流电池、镍镉电池、镍金属氢化物电池和锂离子电池(LIBs) [1] [2] [3] [4]。高端通信终端，长寿命电子设备，电动汽车，航空航天和储能电网等高能耗技术进入快速发展阶段，对充电电池的能量密度和功率密度提出了更高的要求。从安全性和寿命等角度考虑，传统的“摇椅式”锂离子电池是目前最合适的选择，并已经占据巨大的储能市场，但是因为其内在的局限性，而且经过三十年的不断优化调整各个部件，包括电极材料，隔膜，电解液，集流体等，锂离子电池体系的能量密度已经接近其理论值，却依然远低于预期的能量水平，已经难以满足当代社会对能源存储的需求[5] [6] [7]。

造成这种情况的最主要的一个原因就是，在电池循环过程中，单离子嵌入反应机制导致正极容量严重受限，以石墨为负极，无论是层状的 LiCoO_2 ，富锂或者富镍 LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$, 等)，掺杂尖晶石 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cr}, \text{V}$, 等)，还是橄榄石 LiFePO_4 为正极的锂离子电池，都难以实现高于 $250 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度[8]。这种情况无疑促进了正极材料的发展，比如拥有极高理论容量的硫(S，理论容量为 $1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和氧气(O_2)正极的应用有望突破当前瓶颈，进一步提高可充电电池的能量密度[9]。但是，这类不含锂的正极材料必须与含锂的负极材料匹配才能投入实际使用[10]。因此，锂金属(Li)本身是 S 和 O_2 正极的最理想负极材料，自 19 世纪 70 年代，锂金属电池(LMBs)诞生以来，一直被视为储能界的“圣杯”，因为金属锂具有高的比容量($3861 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、最低的电化学势(-3.04 V 相对于标准氢电极)和较小的密度($0.534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)，与现在的锂离子电池相比，锂金属电池具有更广阔的应用前景[11] [12] [13] [14]。

2. 锂金属负极概述

锂金属负极因其极低的电化学电势和高的理论容量一直被认为是最具有潜力的负极材料。但是，金属锂负极的应用还受制于许多问题，如图 1 所示，可以总结为以下几点： Li^+ 不可控沉积引发锂枝晶的生长，锂金属具有高活性并会在充放电过程中产生巨大的体积变化，以及连续的副反应导致不稳定的固态电解质界面膜(SEI)的生成，这些都将引起锂负极界面的不稳定，并且这些因素会相互纠缠互相影响，使得锂金属电池性能衰减并存在巨大的安全隐患。要解决锂负极所面临的这些巨大挑战，首先需要了解这些问题的产生的根源和他们之间的相互关系：

1) 枝晶的生长和电池短路

枝晶生长问题一直是锂负极的一大关键性挑战。实际上，枝晶的形成在金属电镀中非常常见，尤其是在大电流下沉积时。根据之前的报道，通过原位观察对称锂金属电池的脱嵌锂过程，研究者得出了一个可以解释枝晶成核生长的基本机制：在电镀过程中，两电极之间的电解液溶液中存在阳离子浓度梯度。在电极处采用简单的双极扩散方程来检测离子浓度的变化，方程如下[15] [16] [17]：

$$\frac{\partial C}{\partial x}(x) = \frac{J\mu_a}{eD(\mu_a + \mu_{\text{Li}^+})} \quad (1)$$

J 是有效电极的电流密度， D 是双极扩散系数， e 是电荷， μ_a 和 μ_{Li^+} 是阴离子和 Li^+ 的迁移率。如果 $dC/dx < 2C_0/L$ (L 和 C_0 分别为内电极距离和初始浓度)，负极处的离子浓度保持稳定状态，浓度梯度和静电电位值不变。在这种情况下， Li^+ 会均匀沉积。一旦 $dC/dx > 2C_0/L$ ，如图 1(a)所示，电极处的离子浓度下降到零，电位最终将在“Sand’s time”即 τ 时突增；

$$\tau = \pi D \frac{e^2 C_0^2 (\mu_a + \mu_{\text{Li}^+})^2}{4J^2 \mu_a^2} \quad (2)$$

$$t_a \approx 1 - t_{\text{Li}^+} = \frac{\mu_a}{\mu_a + \mu_{\text{Li}^+}} \quad (3)$$

t_a 和 t_{Li^+} 分别代表阴离子和 Li^+ 的迁移数，很明显， dC/dx 与有效电流密度成正比。在大电流密度情况下，阴离子和 Li^+ 会表现出不同行为，从而负极会带过多的正电荷，这将会产生了一个大的电场并导致了枝晶的形成，并以阴离子离开负极的速度增长($v = -\mu_a E$)，其中， E 为电场， τ 为锂枝晶开始生长的时间。该模型为今后的研究奠定了坚实的基础，并在该模型的启发下锂金属电池领域出现了大量令人印象深刻的工作[18] [19]。如图 1(b)所示，锂沉积过程是一个两步过程，初始反应是生长具有苔藓形态的根系，随后是枝晶状的顶端生长。电池在不同沉积电流密度下的电压响应表明，较高的电流密度可以导致枝晶更早开始形成。因此，这将意味着锂金属电池在大电流下实现高性能面临着非常大的挑战。另外，枝晶成核时间与总沉积容量成反比，将这一确定的阈值定义为“Sand’s capacity”($C_{\text{sand}} = J\tau_{\text{sand}}$)。当超过这个临界值，将会形成枝晶形貌并穿透多孔隔膜导致电池短路，这一结果解释了为什么当总锂沉积容量增加时，电池性能会下降。更严重的是，这种短路通常伴随着电池的热失控，在某些情况下，它甚至会引起自燃和爆炸[20] [21] [22]。此外，与表面平坦的锂负极相比，棘状结构的锂枝晶具有更大的比表面积，这无疑增加了副反应发生的可能性。这些副反应不仅会消耗金属锂，同时也会消耗电解质，而且无容量存储增益。同时，当一些新鲜的枝晶与电解质反应时，会破坏已生长的枝晶结构，因为副反应产物绝缘，会取代原来的枝晶的电接触点。这些被包裹的枝晶与基底分离，产生所谓的“死锂”，导致活性物质的损失[23] [24] (图 1(d))。以上问题最终都会降低电池的库仑效率(CE)和循环寿命。

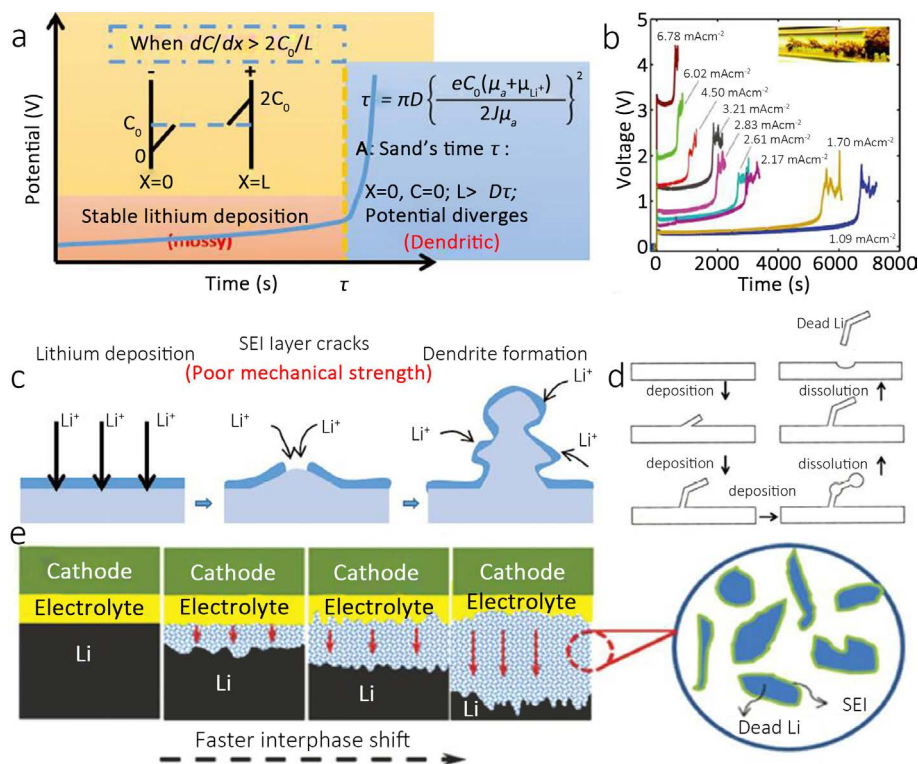


Figure 1. (a) Classical mathematical model for time-dependent lithium deposition. It is observed that the morphology undergoes a transformation from mossy to dendritic near “Sand’s time” [15]; (b) Voltage responses of capillary cells at various deposition current-densities (inset: representative optical images of lithium deposits) are in accordance with the previous mathematical model; (c) SEI model dealing with the effect of mechanical properties of the SEI layer on lithium deposition behavior. Once a pinhole forms inside the brittle SEI layer, lithium deposition will be locally enhanced, followed by dendrite nucleation and growth [25]; (d) Dead-lithium formation. During dissolution, some of the active lithium particles underneath lose electrons and dissolve into the electrolytes, leading to detachment of lithium whiskers above; (e) Anode pulverization owing to the fast inward movement of the interface between dead lithium and active lithium

图 1. (a) 与时间相关的锂沉积的经典数学模型。观察到，在“Sand’s time”前后，其形态发生了由苔藓状向树枝状的转变[15]；(b) 毛细管电池在不同沉积电流密度下的电压响应(插图：具有代表性的锂沉积光学图)，与前面的数学模型相吻合；(c) SEI 层的力学性能对锂沉积行为的影响的模型。一旦脆性 SEI 层内部形成针孔，锂沉积会局部增强，随后就是枝晶的成核和生长[25]；(d) 死锂的形成。下面的一些活性锂失去电子并溶解到电解质中，导致上面的锂须脱落进而形成死锂[23]。 (e) 死锂和活性锂之间的界面不断向内腐蚀推进，导致负极最终粉化

2) 高锂金属活性和不稳定的 SEI

长期循环性能是电池的关键性能之一。但因锂的高活性，金属锂负极几乎可以与所有电解质发生反应，所以锂金属电池难以具备良好的长期循环稳定性。当裸露的金属锂与电解液接触时，会立即发生氧化还原反应[25]。SEI 层于 1979 年被 Peled 命名[26]，是在锂金属负极和电解液界面瞬间形成的电子绝缘层[27]，主要包含电解质的不溶和部分可溶性还原产物。SEI 层的具体化学成分视电解质种类而定，但它们的结构基本相似：含锂的无机物成分主要有 Li_2O ， Li_3N ， LiF ， LiOH ，和 Li_2CO_3 ；来自电解质的有机成分主要有： ROCO_2Li ， ROLi ，和 RCOO_2Li ，其中 R 是与溶剂有关的有机基团[28] [29]。SEI 层的厚度从几到几百个纳米不等，对电池的安全性、储能性和循环寿命起着至关重要的作用。根据 Peled 提出的 SEI 模型，一次或二次碱金属(或碱土金属)电池在非水电解质中，只有在 SEI 存在的情况下才能正常工作，

因为这种不溶性的界面层可以阻止负极的溶解或腐蚀。因此,理想的 SEI 层应具有电子绝缘性、良好的离子导电性、高机械强度、低的电解质中的溶解度以及宽的温度/电压稳定性。但是,普通的 SEI 层,即在电极表面形成的原生 SEI 层,主要成分是无机锂盐,难以达到上述理想要求,其机械强度差,在应力作用下很容易开裂破碎,并在充放电时, Li^+ 的反复脱嵌过程中, SEI 的破坏程度会进一步恶化[30]。一旦 SEI 层破裂,层下的新鲜的锂金属就会重新暴露在电解质中,这些新鲜锂会成为优先沉积的位点。然后锂离子向这些“热点”扩散,并在附近聚集,最终形成锂枝晶。因此在没有外力约束的情况下, SEI 层会反复破裂、重建,这过程不可逆地消耗锂金属和电解质。更糟糕的是, SEI 膜的不断产生会导致电解质彻底耗尽,缩短电池的循环寿命。如图 1(c)所示。所以,维持 SEI 层的完整性和均质性,以减轻局部增强的锂金属沉积是势在必行的。

3) 无限的体积变化和电池断路

电池断路的现象总是被忽视,而且缺乏足够的研究。但实际上,它往往发生在枝晶形成所造成的短路之前。这种电池故障通常与电池高内阻和负极内部循环时的无限体积膨胀有关。电解液和金属锂之间无休止的副反应会引起负极金属界面快速向内移,如图 1(e)所示。具体来说,负极上表面被 SEI 层覆盖,而下面的活性锂金属溶解到电解液中。在随后的循环过程中,负极结构变得松散多孔,电解质可以轻易渗透,继而在内部继续和金属锂反应,因此,负极的整体界面会内塌陷,伴随着整个负极内部不可逆的腐蚀。根据以往报道,结果表明,随着外加电流密度的增加,电池的容量损失、SEI 层厚度和内阻都会急剧增加,所以电池最终形成的是断路而不是短路。整个负极充满了无活性的死锂,里面的液体电解质也几乎被耗尽。此外,锂离子以单个粒子的形式在负极沉积,由于没有特定的宿主来捕获和接受这些活性锂沉积,不均匀的锂沉积也都将导致电极表面和隔膜接触分离,内应力变化和电池断路等一系列问题[31]。

以上的三类问题是目前锂金属负极所面临的主要挑战,且每一个都很难解决。在实际循环过程中,这些问题会交织互相影响,使情况进一步恶化。基于以上锂负极失效机制,我们可以推断出合理控制锂沉积行为, SEI 层的性能,负极活性和体积变化可以有效提高锂金属电池的安全性和电化学稳定性。一般来说,均匀的锂离子通量、兼具机械刚性和柔性的完整 SEI 层、具有理想保护层的锂负极等都是可望而不可及的。不过到目前为止,经过几十年的研究,研究人员在锂负极应用这一方面取得了许多令人印象深刻的巨大成就。

3. 锂金属负极的研究进展

近几十年来,随着材料检测和表征新方法的快速发展,研究人员对锂负极的认识越来越深入。为了提高锂负极的安全性和稳定性,研究人员设计了许多策略对其进行优化改进,从锂负极本身到界面以及电解质等,主要方法可总结为复合锂负极设计,锂负极结构优化,电解液优化,界面优化和固态锂金属电池等[32]。

3.1. 复合型锂金属负极设计

一些具有高能量密度的合金型材料(Li_xM , $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Al}$ 等)也会被用来代替纯锂箔作为负极材料。硅具有很高的理论容量,高达 $4200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,与锂形成合金时锂的比例可以高达 4.4 (Li_xSi , x 最高为 4.4),所以锂硅合金作为负极材料引起了广泛的研究者的兴趣[33]。Hagen 等人[34]通过预锂化硅微米线阵列,将 Li_xSi 作为锂硫电池的负极。这一负极可以有效解决枝晶生长问题,在 200 圈的循环周期内没有观察到锂枝晶的形成。然而,由于 Li_xSi 电极的脱嵌锂电位高于纯锂负极,因此使用 Li_xSi 负极的锂硫电池的平均放电电压低于纯锂负极所组装的电池。同样的现象在锂空气电池中也会出现。Zhou 等人[36]

在氩气氛下,将硅和锂的按化学计量混合物球磨制得 Li_xSi 粉末,随后该粉末被直接用作锂空气电池的负极。第一次循环的放电曲线在 2.38 V 时出现平台,比纯锂负极的锂空气电池放电平台要低。不过,这种类型的锂空气电池能量密度依然可以达到 $678 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,比传统锂离子电池的能量密度高得多。全锂化铝合金(Li_9Al_4)当被用于锂空气电池负极时能释放出 2235 mA h g^{-1} 的容量。由 Li_9Al_4 合金制成的负极还可以使充放电循环之间的电压间隙变小,提高往返效率,因为在这种合金负极上产生的 SEI 膜稳定性高,可以缓解氧气或空气对负极的腐蚀[36]。

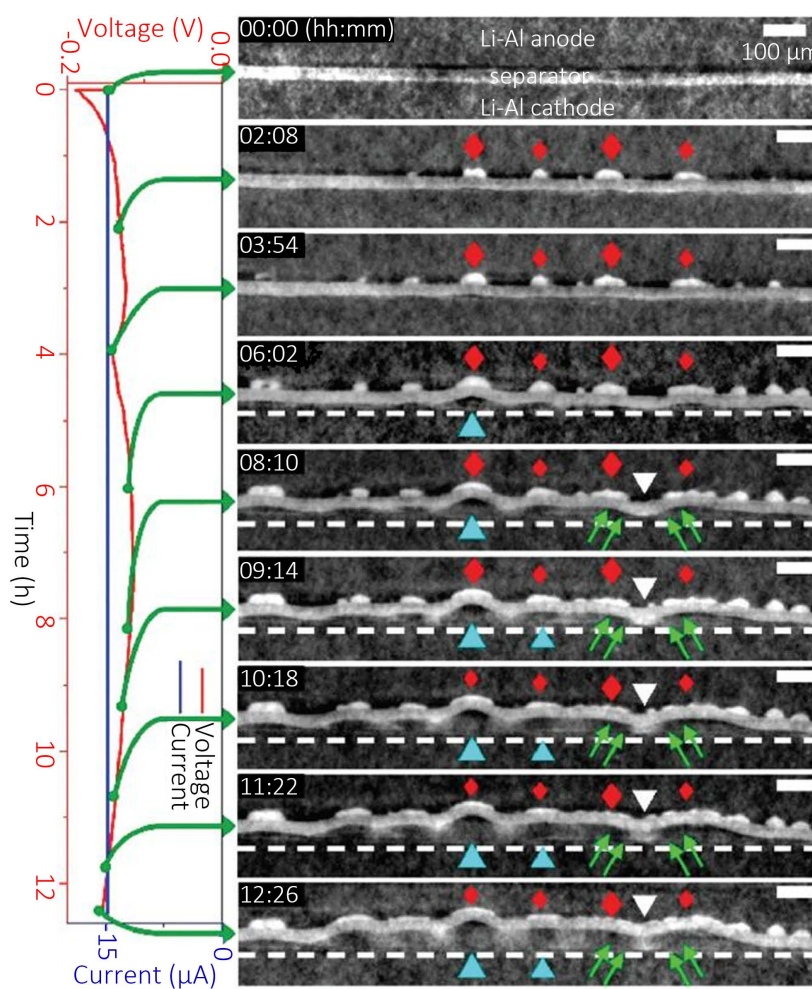


Figure 2. In operando X-ray tomography characterization of Li-Al symmetrical batteries: the electrochemical curve is shown on the left and morphological changes on the right [37]

图 2. 锂铝对称电池的原位 X 射线层析成像表征: 左图为电化学曲线, 右图为负极形貌变化[37]

近年来,为了全面了解合金的电镀/剥离过程,研究人员利用原位 X 射线断层摄影技术直观地展示了锂铝合金表面的嵌锂和脱锂行为[37],图 2 展示了锂铝合金(Li-Al)对称电池第一次电沉积过程中界面形貌的动态演变。在电化学循环前,锂铝合金与隔膜之间界面平坦。开始嵌锂后锂铝表面出现球形凸起,表明锂开始成核(淡蓝色三角所示),并随着电化学过程推进逐渐变大,引起隔膜变形凸起。此外,如绿色箭头所示,两个单独的突起可以合作将变形的隔膜拉直。上述结果表明,锂铝合金的镀锂过程是一个非均相成核过程。虽然采用合金等复合电极替代锂负极是防止枝晶形成和提高负极稳定性的合理策略,但它

会限制电池的比能量。另外,合金型负极材料在充放电过程中仍会出现与纯锂金属类似的体积变化,这种波动会引起电极的机械退化,造成容量保留不良,缩短循环寿命。由于锂基化合物很难维持更长的使用寿命,使锂保持在金属状态的策略可能更符合更高能量密度的要求。

3.2. 锂金属负极结构优化

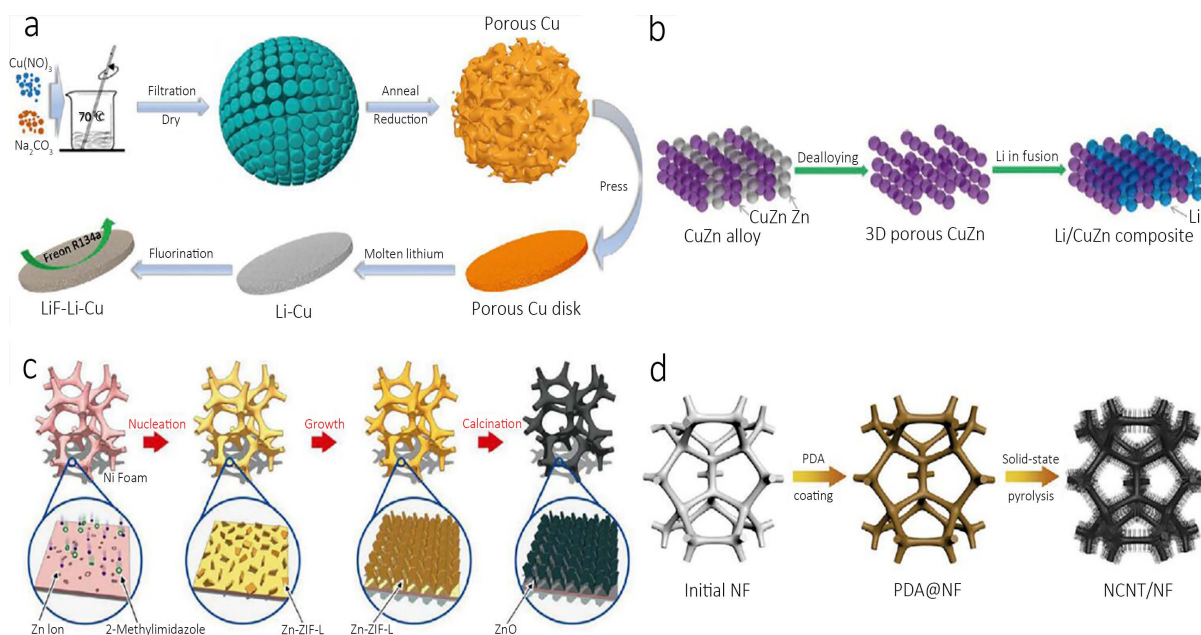


Figure 3. (a) Schematic illustration of the fabrication of LiF-Li-Cu composite anodes [47]; (b) The structure evolution from CuZn alloy to 3D porous CuZn, and finally to Li/CuZn composite [48]; (c) Schematic diagram of the synthetic procedure of LZNF [49]; (d) Schematic illustration of the fabrication procedures of the hierarchical N-doped CNTs/Ni Foam scaffold (denoted as NCNT/NF) [50]

图 3. (a) 三维 LiF-Li-Cu 复合负极制备示意图[47]; (b) CuZn 合金演变为三维多孔 CuZn, 最后演变为 Li/CuZn 复合材料示意图[48]; (c) ZnO 包覆的 3D 集流体合成工艺示意图[49]; (d) N 型碳纳米管/镍泡沫框架(简称 NCNT/NF)的制备过程示意图[50]

另一种规避锂金属负极固有问题的策略是利用三维结构(3D)多孔集流体来适应锂电镀/剥离过程中的无限体积变化。人们普遍认为,放电/充电过程中产生的电流对锂枝晶的形成和生长有显著的影响,较低的电流密度可以导致相对均匀的沉积和稳定的循环性能,而较高的电流密度会引起枝晶的生长[38]。所以通过增大负极的比表面积,即使在宏观电流密度较高的情况下,微观有效电流也能充分减小。因此,用多孔电极代替平面锂片可以显著降低电流密度[39]。此外,电解液与电极之间接触面积增大可以均匀化锂离子通量,适应形貌演变,有望实现一种高功率的无枝晶电池[40]。3D 多孔金属基底,如 Cu [41], Ni [42], Ti [43]等都非常适合用于锂金属的集流体,因为这些金属储量丰富,导电性高,电化学稳定性好。但是,基于这些三维金属基底的锂金属负极,由于在锂沉积过程中 Cu、Ni、Ti 的亲锂性较弱,所以循环性能较差。为了解决这一关键性问题,研究人员采用各种方法,如纳米结晶和表面涂层等来提高这些金属基底的亲锂性。到目前为止,多种纳米尺度的金属框架,如脱合金成分纳米多孔[44],氢气泡动态模板制备的三维纳米多孔铜[45],具有双孔结构的 3D 铜集流体[46]等等都被开发用于锂金属负极。纳米多孔表面提供了大量的纳米级突起尖端,可有效提高三维金属框架的亲 Li 性,如图 3(a)所示[47]。在三维金属表面涂覆亲锂材料,形成稳定的锂基合金和锂基聚合物是提高锂金属负极电化学性能的另一种有效策略。如图 3(b)和(c)所示,因其优越的亲锂性, Zn, Sn, Cu_xO 和 ZnO 通常被用作与金属锂直接化学反应制备

锂基合金的涂层介质[48] [49]。所形成的锂基合金具有明显高于纯金属锂的强度和模量,能有效抑制锂枝晶的生长。此外,由于锂基合金具有较高的电子导电性和离子导电性,所以锂基合金在镀锂过程中提供了均匀的形核位点,使得锂金属可以均匀沉积在 3D 金属框架上。在 3D 集流体上还可以应用其它涂层材料,如异原子掺杂的碳[50],因为其存在缺陷,也展现了出较高的锂亲和性,同样可以达到引导锂均匀沉积抑制锂枝晶生长的目的(图 3(d))。

3.3. 锂金属负极界面优化

SEI 层在锂离子电池中起着至关重要的作用,它通过物理阻挡负极与电解质之间的直接接触,扩大了有机电解质的稳定窗口。如果电极表面可以形成稳定的 SEI,低反应电位的负极材料如石墨、硅和锡可以用来提高电池的电压窗口和能量密度。为了获得对 SEI 的基本认识,人们广泛地利用界面化学来探究 SEI 的组成、厚度、电化学性能和反应机理,这有利于 SEI 的设计和优化。然而,在锂金属电池循环过程中锂枝晶的产生和负极的无限体积变化令 SEI 层不断破裂,将新鲜的锂金属暴露在液体电解液中,然后产生更多的 SEI。针对这一问题,人们开始广泛研究人工 SEI 层作为负极表面保护层来代替原生 SEI。均匀、高离子导电、化学和机械稳定的保护层被认为是一种有效减缓锂金属负极枝晶不可控生长和无限体积变化的方法[51]。

理论研究表明,SEI 的内在均匀一致性对抑制枝晶具有重要作用。基本的一致性和不断的修复重建维持完整的 SEI 层对在实际情况中实现 SEI 可持续保护锂金属负极有至关重要的意义[52]。具体来说就是合理结合富 LiF 的和富 LiN_xO_y 的 SEI, LiF 和 LiN_xO_y 是经过多年研究总结出的能在温和条件下有效保护锂金属负极的保护层,因此提出了设计可持续的富含氟氮的 SEI 层(FN-SEI)这一界面改性策略。如图 4(a)所示,由高负载的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)正极($4.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$),超薄锂金属负极($33 \mu\text{m}$),贫电解液($6.1 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$)组装的 Li|NCM523 电池。FN-SEI 组分中以 LiF、 LiN_xO_y 、 Li_2O 为主的非均质晶界适当,垂直空间分布清晰,可以引导锂沉积均匀快速。因此, FN-SEI 应用在实用型 Li|NCM523 电池中能够在 150 次循环后的容量保留率为 83%,而原生 SEI 保护的电池同样的容量保持率只能维持 4 圈(图 4(b))。充分考虑到 SEI 机械强度、锂离子扩散速率和结构均匀性的因素, Li 等人[53]设计了一种由高机械强度的 MnO_2 纳米片和高离子电导率的聚环氧乙烷(PEO)复合而成的人工 SEI,示意图展示在图 4(c)中。而 Xu 等人[54]将聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)(PVDF-HFP)和 LiF 粒子合理混合制备人工界面层(APL)保护锂金属负极,如图 4(d)所示,通过应用 APL 保护的 Li|LFP 全电池 CE 高,且循环寿命是纯锂负极电池寿命的 2.5 倍。

总的来说,SEI 的存在使得锂的沉积过程完全不同于其他金属(如 Cu, Cr, Fe, Au, Ag)在电镀工业中的应用,所以 SEI 修饰成为调节锂形核和沉积不可或缺且很有前景的一大策略。

3.4. 电解液优化

尽管界面改性和多孔集流体在提高锂金属电池的安全性和循环寿命方面取得了巨大成功,但实现高库仑效率(>99.2%)和长循环寿命(>1000 次循环)锂金属负极仍面临着巨大的挑战。为了进一步提高锂金属电池的性能,研究人员在新有机电解液体系方面投入了大量的精力,因为电解液不仅是电池不可或缺的关键部分,而且在锂金属电池中对 SEI 层的形成中起着至关重要的作用。SEI 由电解液的分解产物组成,因此电解液的成分和含量决定了 SEI 层的性能。为了切实提高锂金属电池的沉积/剥离的库仑效率,均匀稳定的 SEI 层是必不可少的。一个稳定和坚固的 SEI 层有助于锂的均匀沉积,并减缓锂枝晶的生长。到目前为止,已经设计和合成了各种新电解液体系来调控 SEI 层的性能,提高锂金属电池效率。

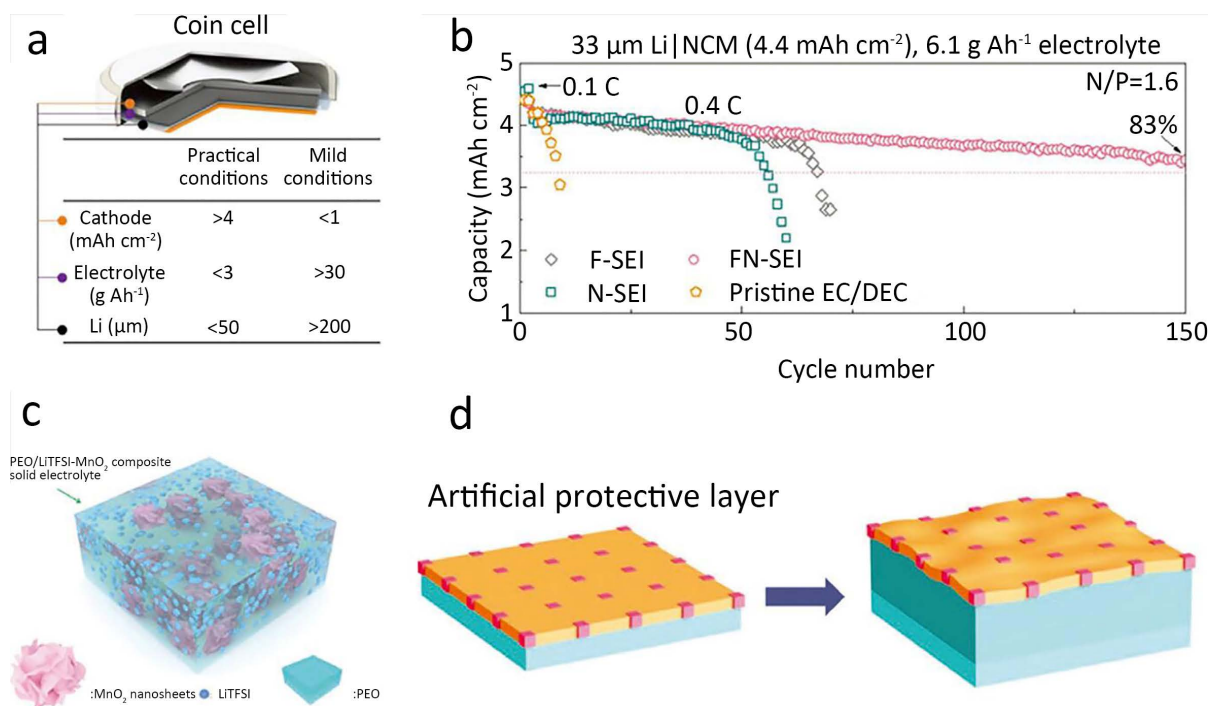


Figure 4. (a) Comparison between practical and mild conditions in a coin cell; (b) Cycling performance of Li|NCM523 full cells with different SEIs at 0.4 C after two cycles at 0.1 C [52]; (c) Scheme of the artificial SEI composed of a PEO/LiTFSI/MnO₂ [53]; (d) Schematic diagram of Li deposition behavior with APL which is conformal and mechanically strong to prevent Li dendrite growth [54]

图 4. (a) 实际条件和温和条件下扣式电池的比较; (b) 具有不同的 SEI 层的 Li|NCM523 全电池在 0.1 C (1 C = 280 mA·g⁻¹) 的电流密度下循环两圈后在 0.4 C 的电化学性能比较[52]; (c) 由 PEO/LiTFSI/MnO₂ 组成的 SEI 示意图[53]; (d) APL 对锂枝晶生长具有较强的机械抑制作用的示意图[54]

LiF 具有最大的带隙能量和最宽的电化学稳定窗口, 是 SEI 的关键组成成分。迄今为止, 氟乙烯碳酸酯(FEC)已广泛应用于电解液中形成稳定高 LiF 含量的 SEI 层, SEI 层的性质决定了界面电荷转移方式, SEI 层内晶粒的不均匀分布会破坏锂金属表面的形貌, 导致锂离子输运缓慢。为了探究锂负极表面不同结构 SEI 层形成机制, Gui 等人[55]利用冷冻电子显微镜实时监测循环过程中 Li 的溶解和沉积过程。在含或不含 FEC 溶剂的电解液中锂枝晶的冷冻电镜成像和原理图如图 5(a)和图 5(b)所示。不含 FEC 的电解液分解产物不均匀分布在 SEI 中, 形成了晶相和非晶相的镶嵌的结构。当锂剥离后, 表面就出现了锯齿形形貌, 这无疑会加剧锂负极性能衰退的速度。此外, 锂金属从集流体上脱落会形成被 SEI 包裹的失活的死锂, 这同样会降低锂金属电池的容量和 CE。相比之下, 在添加了 10 vol% FEC 的 EC/DEC 电解液中, 锂金属能在多层 SEI 中均匀沉积。从图上可以看出, 所形成的 SEI 的非晶相顶部晶相离子均匀分布, 同时死锂产生量只有 EC/DEC 电解液中的三分之一。FEC 添加剂有利于形成良好的多层 SEI 纳米结构, 使晶粒分布均匀, 引导锂金属均匀电镀/剥离。

富含 LiF 的 SEI 层一直是研究的热点。氟化电解液分解形成的 SEI 就具有很高 LiF 含量, 稳定性和机械强度都能得到很好的优化和提高。Fan 等人[56]发明了一种不易燃的氟化电解液用于锂金属电池, 即 1 M LiPF₆ 溶解在氟代碳酸乙烯酯/3,3,3-三氟甲基碳酸酯/1,1,2,2-四氟乙烯-2,2,2-三氟醚 (FEC:FEMC:HFE, 质量比为 2:6:2)。这种低浓度氟化电解液可使镀锂/剥离的库仑效率达到 99.2% 的同时减缓负极表面枝晶的成核生长(如图 5(c)和(d))。更重要的是, 图 5(e)所示, 高电压正极材料如 5 V 的 LiCoPO₄ 正极, 富 Ni 的 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 正极与这种氟化电解液匹配使用, 电池库伦效率可以分别高达 99.81% 和 99.93%, 在 2.0 mA·h·cm⁻² 的面积容量下循环 1000 圈后电池容量保持率达 93%, 这在高比能锂

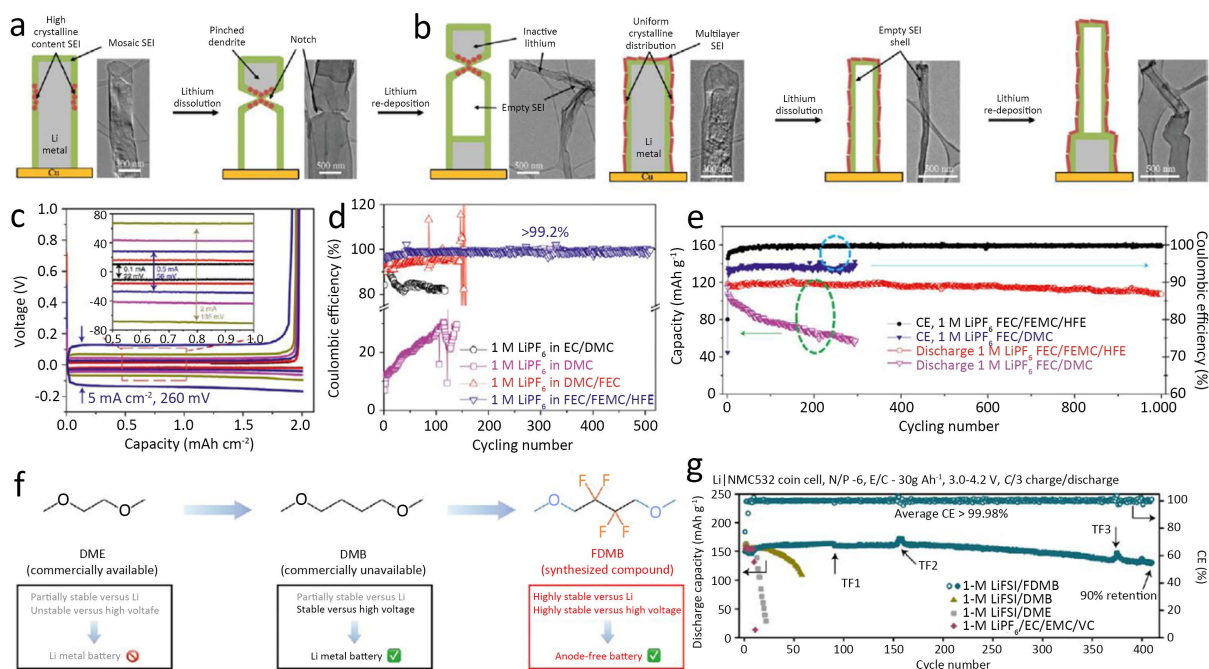


Figure 5. (a) Cryo-EM image and schematic of a typical Li metal dendrite formed in EC/DEC electrolyte; (b) Cryo-EM image and schematic of a typical Li metal dendrite formed in EC/DEC electrolyte with 10 vol% FEC additive [55]; (c) Polarization profiles for Li plating/stripping in 1 M LiPF₆ FEC/FEMC/HFE at different current densities; (d) Li plating/stripping Coulombic efficiency in different electrolytes at 0.2 mA·cm⁻². Capacity: 1 mA·h·cm⁻² [56]; (e) Cycling stability of Li||LCP cells using FEC/DMC and 1 M LiPF₆ FEC/FEMC/HFE electrolyte when cycled at 1C; (f) Design scheme and molecular structures of three liquids studied in this work; (g) Li metal full battery performance (50 μm Li) at room temperature [57]

图 5. (a) EC/DEC 电解液中形成的典型 Li 金属枝晶的冷冻电子显微镜图和示意图; (b) 在添加了 10 vol% FEC 的 EC/DEC 电解液中形成的 Li 枝晶的低温电子显微镜图像和示意图[55]; (c) 在 1 M LiPF₆ FEC/FEMC/HFE 电解液中不同电流密度下沉积/剥离 Li 的极化曲线; (d) 在不同的电解液中 0.2 mA·cm⁻² 的电流密度和 1 mA·h·cm⁻² 的容量下 Li 沉积/剥离的库伦效率[56]; (e) Li||LCP 电池使用 1 M LiPF₆ FEC/DMC 和 1 M LiPF₆ FEC/FEMC/HFE 电解液的循环稳定性; (f) 三种溶剂的设计方案和分子结构示意图; (g) 室温下 Li 金属全电池的电化学性能(50 μm Li) [57]

金属电池体系中具有巨大的应用前景。以上电池性能的成功提升无疑主要归功于从氟化电解液分解形成的几个纳米厚的氟化 SEI 层。另一种应用在锂金属电池中独特的氟化电解液所用的溶剂示意图如图 5(f), Yu 等人[57]将二甲醚(DME)烷基链扩展形成 1, 4-二甲氧基丁烷(DMB), 然后在 DMB 分子上引入氟取代氢生成氟代 1, 4-二甲氧基丁烷(FDMB)用作新型氟化电解液溶剂。1 M LiFSI 溶于 FDMB 配成电解液用于锂金属电池, 电化学稳定窗口可达 6 V, 库伦效率约为 99.52%, 这是因为 FDMB 独特的 Li-F 共价键和所形成的溶剂壳具有高的阴离子/溶剂比。以 NMC532 为正极, 金属锂负极组装的全电池循环 420 圈后容量保持率为 90%, 库伦效率为 99.98% (图 5(g)) [58]。以上结果证明了 LiPF₆/LiFSI 和氟化溶剂的能成功协同共同作用形成稳定的富 LiF 的 SEI 层, 实现高性能和无枝晶的锂金属电池。

除了富 LiF 的 SEI 层外, Al₂O₃ 层也被认为是稳定锂负极界面的理想保护层。Wan 等人[59]提出了一种利用 AlCl₃ 作为电解液添加剂来实现稳定 SEI 层的方法, 从而抑制锂枝晶的生长。在图 6(a)中, 碳酸盐电解质中的水优先与 Al³⁺ 离子反应形成 Al(OH)₃。纳米 Al(OH)₃ 可以进一步吸附其他 Al³⁺ 离子, 生成带正电荷的胶体粒子(PCCPs)。PCCPs 之间的电荷排斥力和空间位阻迫使 Li⁺ 沉积在相邻区域。在外加电压作用下, 这些粒子最终在锂金属表面形成致密的 SEI 层。在无 AlCl₃ 添加剂和有 AlCl₃ 添加剂的 1 M LiPF₆ EC/DMC/DEC 电解液中, 分别用 Li|Cu 电池进行了库伦效率测试。结果表明(图 6(b)), 有 AlCl₃ 添加剂时电池的 CE 从一开始的 75% 经过几圈循环后提高到 99% 并稳定循环 150 圈, 证明形成的 SEI 层能有效提高负极的稳定性。Zhang 等人[60]报道了另一种电解液添加剂用于保护锂负极。将锂负极在双三氟甲磺酰

亚胺锂(LiTFSI, 1.0 M)-LiNO₃(5.0 wt%)-Li₂S₅(0.02 M)-1,3-二氧戊环(DOL)/1,2-二甲氧基乙烷(DME)三元盐电解液中预循环,产生致密稳定的SEI层来保护Li金属负极。预循环后的负极和LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂(NCM)正极匹配组装电池性能得到明显提升(图6(c)),这个方法为高比能锂金属电池负极原位构建SEI层提供新思路。

为了充分利用有机化合物和电化学稳定的无机盐的优势,Archer等人[61]用相互交联的低聚物合成了一种有机/无机混合的SEI层。四氯化硅(SiCl₄)作为交联剂引入碳酸丙烯酯(PC)基电解液中,形成SEI的示意图和普通电解液中SEI生成示意图在图6(d)中。SiCl₄在PC溶剂中有很高的溶解度,而且能参与电解液的分解反应生成Si交联的OC(O)OR有机层。使用LiPF₆+SiCl₄/PC电解液的对称Li金属电池能形成均匀的SEI层(图6(e)),与在普通LiPF₆/PC电解液中形成的SEI相比具有更高的交换电流密度。在3 mA·cm⁻²

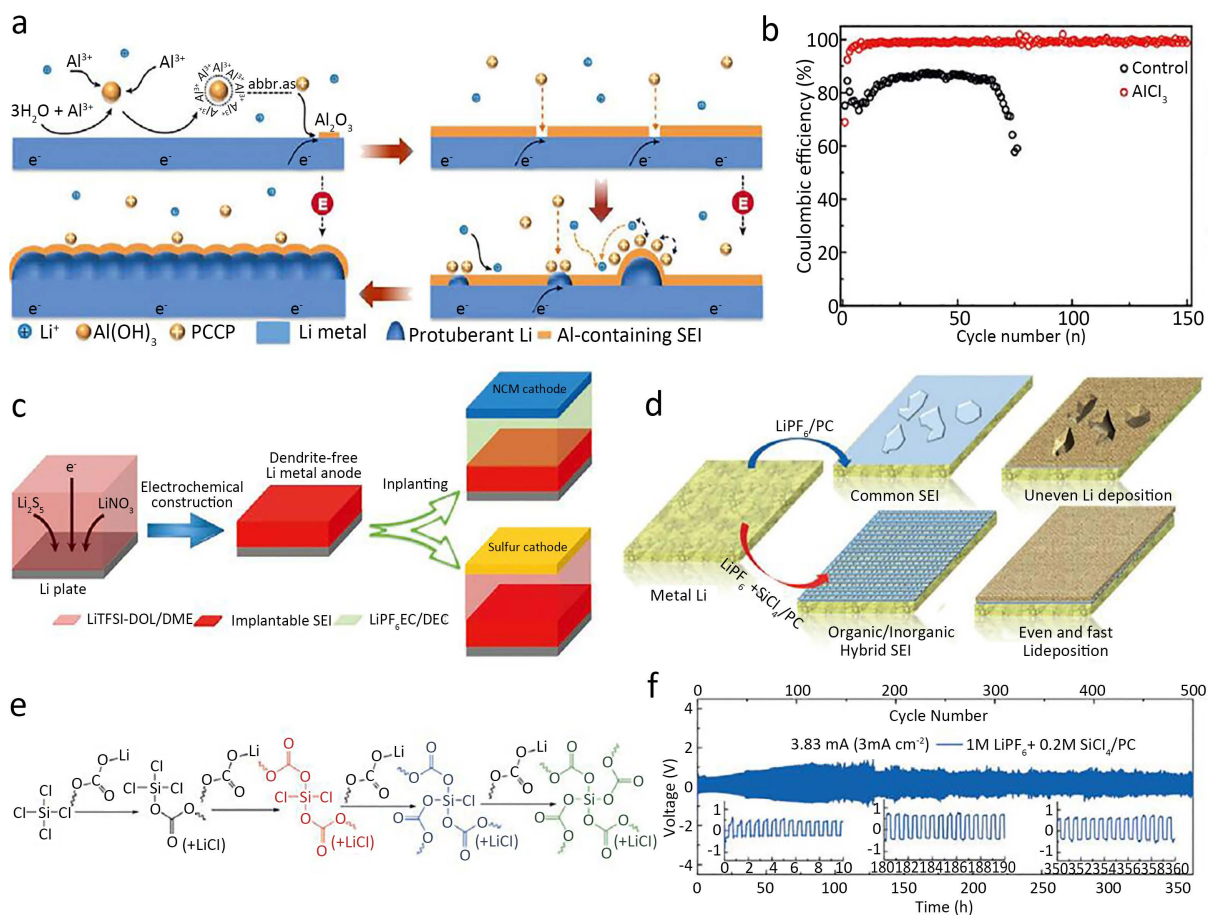


Figure 6. (a) Schematic diagrams showing the Li plating process in the electrolyte with AlCl₃ additive; (b) Coulombic efficiency comparison of Li plating/stripping process in 1.0 m LiPF₆ (EC/DMC/DEC) electrolytes with and without AlCl₃ additive [59]; (c) Ex situ SEI construction on the Li plate by electrochemical methods in 1.0 m LiTFSI-DOL/DME electrolyte with 0.02 m Li₂S₅-5.0 wt% LiNO₃ hybrid additives and its applications in Li-S and Li-NCM batteries [59]; (d) Schematic diagram of the SEI formation process and Li deposition in spontaneously formed and SiCl₄ cross-linked SEI; (e) Proposed chemical reaction scheme illustrating the SEI formation process and Li deposition in spontaneously formed and SiCl₄ cross-linked SEI; (f) Voltage response from 1/3 h discharge and 1/3 h charge cycles at 3 mA·cm⁻². The insets are zoomed-in segments of the voltage profiles [61]

图 6. (a) 添加了 AlCl₃ 的电解液中镀锂过程示意图; (b) 1 M LiPF₆ EC/DMC/DEC 电解液中有和没有 AlCl₃ 添加剂时锂电镀/剥离的 CE 性能的比较[59]; (c) 1 M LiTFSI DOL/DME 电解液中添加 0.02 M Li₂S₅-5.0 wt% LiNO₃ 混合添加剂用于 Li-S 和 Li-NCM 电池在锂金属负极表面电化学原位构建 SEI 层[59]; (d) 自发形成的和添加了 SiCl₄ 交联剂所形成 SEI 示意图以及锂沉积示意图; (e) SiCl₄ 交联反应形成的 SEI 的化学过程原理图; (f) 在 3 mA·cm⁻² 电流密度下 1/3 h 放电 1/3 h 充电的电压相应曲线图[61]

的电流密度下 Li|Li 对称电池能稳定循环达 500 圈，图 6(f)所示，电压与时间的关系图证明即使在长期循环后，电池依然能维持稳定的过电压，表明所生成的 SEI 层和无枝晶锂金属负极有很高的稳定性。所以，通过构建高离子电导的有机硅混合 SEI 层保护锂负极可以引导锂金属负极均匀可逆脱嵌。

3.5. 固态电解质

除了对电解液进行优化改进外，使用固态电解质(SSEs)也是解决锂金属负极固有问题的另一种可行策略。SSEs 一般具有较高的机械强度和较高的 Li^+ 迁移数，所以能够阻止锂枝晶的生长。使用 SSEs 的电池还可以避免使用液体电解液时存在的一些安全问题，如电解液泄漏、化学稳定性差、极易燃等。此外，如在锂硫或锂空气电池中出现的可溶性放电中间体(多硫化物， O_2^-)所引起的穿梭效应问题也能完全避免。为了保证固态锂电池的电化学性能，固态电解质需要具备以下几个特性：电子绝缘性，低离子比面积电阻，高热稳定性和安全性，强韧的机械强度，与锂负极的电化学相容性，以及两电极间低界面阻抗。到目前为止，锂电池中使用的固体电解质材料主要分为无机固体电解质和聚合物固体电解质两大类。

1) 无机固态电解质

目前相关报道中应用的无机固体电解质是由大量无定形或晶相的无机氧化物和非氧化物组成。它们大致可分为三类：氧化物电解质、硫化物电解质和卤化物电解质。具体而言，锂离子电池的 SSEs 包括以下几种，如图 7(a-c)所示，橄榄石型(NASICON-type): $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) [62], $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ti}_{1+y}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) [63], 和 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Si}_x\text{P}_{5(3-0.8x)}\text{O}_{12}$ [63]; 石榴石型(Garnet-type): $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) [64]和 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) [65]; 钙钛矿型(Perovskite-type): $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) [66], LISICON 型: $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, 锂磷氮氧化物(LiPON) [67], $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ [68], $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{SiS}_2$ [69], $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [70], $\text{Li}_{5.7}\text{PS}_{4.7}\text{Cl}_{1.3}$ [71], $\text{Li}_{6+x}\text{M}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) [72], Li_3OCl [73], Li_3YI_6 [74], $\text{Li}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ [75], 和 Li_3InCl_6 [76]。

虽然这几类固态电解质已经取得了重大进展，但这些电解质的低离子导电性和大的界面电阻也给锂基电池带来了新的问题。为了克服这些艰巨的问题，研究人员已经研究出几项解决措施。其中元素掺杂

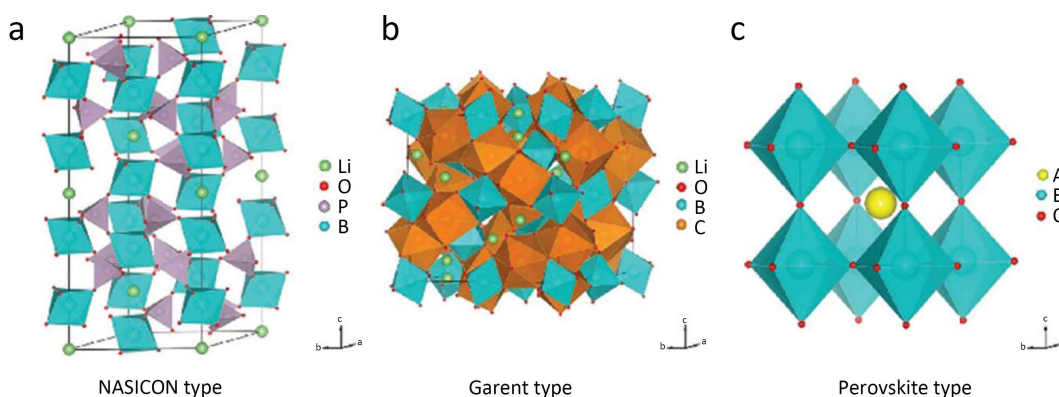


Figure 7. Schematic structures of (a) NASICON type [62], (b) garnet type [64], and (c) perovskite type. NASICON-type materials generally have the $\text{LiB}_2(\text{PO}_4)_3$ formula [66], where the B site is occupied by Ge, Zr, or Ti. Garnet-type materials generally have the $\text{Li}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ formula; here, Li^+ is an eight-coordination cation, B is a four-coordination cation, and C is a six-coordination cation. In perovskite-type structures, Li and La occupy the A sites and Ti occupies the B sites

图 7. (a) NASICON 型[62], (b) 石榴石型[64], 和(c) 钙钛矿型固态电解质结构示意图[66]。NASICON 型材料一般有 $\text{LiB}_2(\text{PO}_4)_3$ 分子式，B 位点可以被 Ge, Zr 或者 Ti 代替。石榴石型分子式为 $\text{Li}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$, Li^+ 是八配位的阳离子，B 是四配位的阴离子，C 是六配位的阴离子。在钙钛矿型结构中，Li 和 La 占据 A 位点，Ti 占据 B 位点

是提高无机固体电解质离子电导的有效途径。譬如,为了提高 NASICON 型 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (LZP)的离子电导, Y^{3+} 离子用来掺杂进电解质中获得菱形结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LYZP) ($0.1 \leq x \leq 0.2$), 将该电解质的 Li^+ 电导率提升了一个数量级[77]。类似地, Liu 等人[78]通过掺杂 Ga 设计了一种新的石榴石型结构的 $\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LGLZO), 室温离子电导率从 $5.43 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 显著提高到 $1.28 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2) 固态聚合物电解质

电解质是目前使用最广泛的聚合物电解质[79], 但由于它室温离子电导率很低(约 $10^{-6}\sim 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 所以只能在高温下工作。PEO 的高结晶度限制了离子转移, 是其低离子电导率的主要原因。共混是降低聚合物结晶度的一种有效方法, 被广泛应用于提高 SPEs 的离子电导率。Yuan 等人[80]将聚丙烯腈(PAN)与 PEO 共混制备 PEO-PAN 共聚物。所获得的 SPEs 透明且有柔性, 将室温离子电导率提高到 $3.74 \times 10^{-5}\sim 6.79 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围区间。除了有机添加剂外, 无机填料也是常用方法之一。一般地, 这些填充物分为两大类: 有活性的和无活性的。活性填料主要为无机固体电解质, 能够参与导锂。无活性填料则不参与 Li^+ 传导。Lin 等人[81]通过正硅酸四乙酯(TEOS)原位水解的方式将超细 SiO_2 均匀分散在 PEO 及 SPEs 中, 如图 8 所示, 在制备过程中, TEOS 滴加到 PEO 水溶液中。随着水解反应进行, SiO_2 纳米球(直径约 12 nm)在 PEO 链周边形成。均匀分散的 SiO_2 极大地抑制了 PEO 的结晶, 显著地促进聚合物的分段运动, 提高离子电导率。

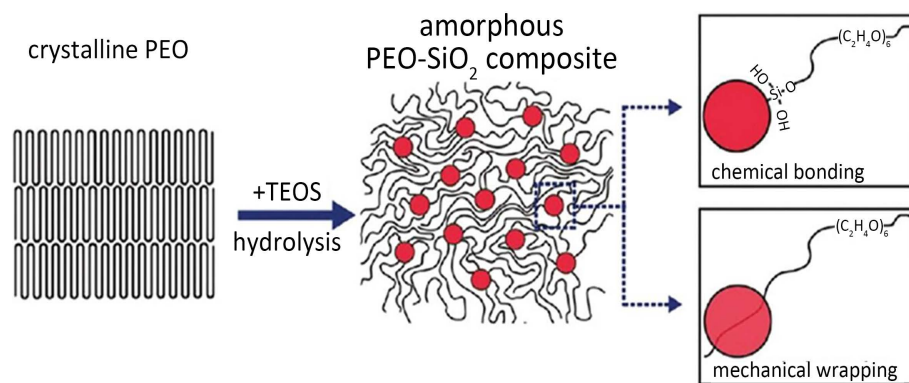


Figure 8. Schematics showing the procedure of making PEO-SiO₂ composite SPEs via in situ hydrolysis and interaction mechanisms among the PEO chains and SiO₂ [81]

图 8. 正硅酸四乙酯原位水解制备 PEO-SiO₂ 复合 SPEs 的过程示意图, 以及 PEO 链和 SiO₂ 交联机制示意图[81]

4. 结论

总的来说, 早在 40 多年前研究人员就开始尝试开发实用型锂金属负极, 但是基于锂金属锂负极的可充电电池实际上只投入使用了很短的时间。而且不幸的是, 随后由于锂枝晶生长而发生的一系列爆炸事故最终终止了锂负极在电池中进一步的实际应用。因此, 对可循环锂金属负极的追求随着锂离子电池的繁荣发展休眠了近 30 年。近十年来随着研究者们对清洁和可持续能源的广泛探索, 以及现在社会发展对储能需求的急剧提高, 使锂金属负极的研究重新焕发了生机。但是, 到目前为止, 锂金属负极的实用化进程依然存在许多问题需要解决, 其中锂金属负极的安全性和稳定性是现在所面临的巨大挑战, 亟待开发更有效的金属负极保护策略推进锂金属负极的实用化进程。

致 谢

感谢国家自然科学基金和江苏省自然科学基金的资助。

基金项目

国家自然科学基金(51622208), 江苏省自然科学基金(BK20150338)。

参考文献

- [1] Goodenough, J.B. (2015) Energy Storage Materials: A Perspective. *Energy Storage Materials*, **1**, 158-161. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.07.001>
- [2] Armand, M. and Tarascon, J.M. (2008) Building Better Batteries. *Nature*, **451**, 652-657. <https://doi.org/10.1038/451652a>
- [3] Ding, Y., Zhang, C., Zhang, L., Zhou, Y. and Yu, G. (2019) Pathways to Widespread Applications: Development of Redox Flow Batteries Based on New Chemistries. *Chem*, **5**, 1964-1987. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.010>
- [4] Zhang, C., Zhang, L., Ding, Y., Peng, S., Guo, S., Zhao, Y., He, G. and Yu, G. (2018) Progress and Prospects of Next-Generation Redox Flow Batteries. *Energy Storage Materials*, **15**, 324-350. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.06.008>
- [5] Grand, L., Paillard, E., Hassoun, J., Park, J.B., Lee, Y.J., Sun, Y.K., Passerini, S. and Scorsati, B. (2015) The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical Reality? *Advanced Materials*, **27**, 784-800. <https://doi.org/10.1002/adma.201403064>
- [6] Goodenough, J.B. and Park, K.S. (2013) The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 1167-1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
- [7] Zhang, X.Q., Zhao, C.Z., Huang, J.K. and Zhang, Q. (2018) Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries. *Engineering*, **4**, 831-847. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.10.008>
- [8] Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T. and Gleb, Y. (2015) Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today*, **18**, 252-264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [9] Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J. and Tarascon, J.M. (2012) Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage. *Nature Materials*, **11**, 19-29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>
- [10] Cao, R., Xu, W., Lv, D., Xiao, J. and Zhang, J.G. (2015) Anodes for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1402273. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402273>
- [11] Shi, P., Li, T., Zhang, R., Shen, X., Cheng, X.B., Xu, R., Huang, J.Q., Chen, X.R., Liu, H. and Zhang, Q. (2019) Lithiophilic LiC₆ Layers on Carbon Hosts Enabling Stable Li Metal Anode in Working Batteries. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1807131. <https://doi.org/10.1002/adma.201807131>
- [12] Albertus, P., Babinec, S., Litzelman, S. and Newman, A. (2018) Status and Challenges in Enabling the Lithium Metal Electrode for High-Energy and Low-Cost Rechargeable Batteries. *Nature Energy*, **3**, 16-21. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0047-2>
- [13] Yan, C., Li, H.R., Chen, X., Zhang, X.Q., Cheng, X.B., Xu, R., Huang, J.Q. and Zhang, Q. (2019) Regulating the Inner Helmholtz Plane for Stable Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anodes. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 9422-9429. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05029>
- [14] Wang, X., Tan, Y., Shen, G. and Zhang, S. (2020) Recent Progress in Fluorinated Electrolytes for Improving the Performance of Li-S Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **41**, 149-170. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.010>
- [15] Brissot, C., Rossom, M., Chazalviel, J.N. and Lascaud, S. (1999) Dendritic Growth Mechanisms in Lithium/Polymer Cells. *Journal of Power Sources*, **81**, 925-929. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00242-0)
- [16] Sand, H.J. (1901) On the Concentration at the Electrodes in a Solution, with Special Reference to the Liberation of Hydrogen by Electrolysis of a Mixture of Copper Sulphate and Sulphuric Acid. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1**, 45-79. <https://doi.org/10.1080/14786440109462590>
- [17] Chazalviel, J.N. (1990) Electrochemical Aspects of the Generation of Ramified Metallic Electrodeposits. *Physical Review A*, **42**, 7355-7367. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.7355>
- [18] Chang, H.J., Llott, A.J., Trease, N.M., Mohammadi, M., Jerschow, A. and Grey, C.P. (2015) Correlating Microstructural Lithium Metal Growth with Electrolyte Salt Depletion in Lithium Batteries Using ⁷Li MRI. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 15209-15216. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09385>
- [19] Bai, P., Li, J., Brushett, F.R. and Bazant, M.Z. (2016) Transition of Lithium Growth Mechanisms in Liquid Electrolytes. *Energy & Environmental Science*, **9**, 3221-3229. <https://doi.org/10.1039/C6EE01674J>
- [20] Harry, K.J., Hallinan, D.T., Parkinson, D.Y., MacDowell, A.A. and Balsara, N.P. (2014) Detection of Subsurface Structures Underneath Dendrites Formed on Cycled Lithium Metal Electrodes. *Nature Materials*, **13**, 69-73. <https://doi.org/10.1038/nmat3793>

- [21] Dornbusch, D.A., Hilton, R., Lohman, S.D. and Suppes, G.J. (2014) Experimental Validation of the Elimination of Dendrite Short-Circuit Failure in Secondary Lithium-Metal Convection Cell Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, Article No. A262. <https://doi.org/10.1149/2.0021503jes>
- [22] Dusastre, V. (2010) Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group. World Scientific, Singapore. <https://doi.org/10.1142/7848>
- [23] Chen, K.H., Wood, K.N., Kazyak, E., Lepage, W.S., Davis, A.L., Sanchez, A.J. and Dasgupta, N.P. (2017) Dead Lithium: Mass Transport Effects on Voltage, Capacity, and Failure of Lithium Metal Anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 11671-11681. <https://doi.org/10.1039/C7TA00371D>
- [24] Sun, F., Zielke, L., Markötter, H., Hilger, A., Zhou, D., Moroni, R., Zengerle, R., Thiele, S., Banhart, J. and Manke, I. (2016) Morphological Evolution of Electrochemically Plated/Stripped Lithium Microstructures Investigated by Synchrotron X-ray Phase Contrast Tomography. *ACS Nano*, **10**, 7990-7997. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03939>
- [25] Aurbach, D., Talyosefa, Y., Markovskya, B., Markevicha, E., Zinigrada, E., Asrafa, L., Gnanaraja, J.S. and Kimb, H.J. (2004) Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-Ion Batteries: A Review. *Electrochimica Acta*, **50**, 247-254. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.090>
- [26] Peled, E. (1979) The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems-The Solid Electrolyte Interphase Model. *Journal of the Electrochemical Society*, **126**, 2047-2051. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>
- [27] Dey, A. (1970) Film Formation on Lithium Anode in Propylene Carbonate. *Journal of the Electrochemical Society*, **117**, Article No. 08534.
- [28] Cheng, X.B., Zhang, R., Zhao, C.Z., Wei, F., Zhang, J.G. and Zhang Q. (2016) A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Advanced Science*, **3**, Article ID: 1500213. <https://doi.org/10.1002/advs.201500213>
- [29] Cohen, Y.S., Cohen, Y. and Aurbach, D. (2000) Micromorphological Studies of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions Using *in Situ* Atomic Force Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 12282-12291. <https://doi.org/10.1021/jp002526b>
- [30] Shi, S., Lu, P., Liu, Z., Qi, Y., Hector, L.G., Li, H. and Harris, S.J. (2012) Direct Calculation of Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Interphase. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 15476-15487. <https://doi.org/10.1021/ja305366r>
- [31] Lu, D., Shao, Y., Lozano, T., Bennett, W.D., Graff, D.L., Polzin, B., Zhang, J., Engelhard, M.H., Saenz, N.T., Henderson, W.A., Bhattacharya, P., Liu, J. and Xiao, J. (2015) Failure Mechanism for Fast-Charged Lithium Metal Batteries with Liquid Electrolytes. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1400993. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400993>
- [32] Zhang, X., Yang, Y. and Zhou, Z. (2020) Towards Practical Lithium-Metal Anodes. *Chemical Society Reviews*, **49**, 3040-3071. <https://doi.org/10.1039/C9CS00838A>
- [33] Hirshberg, D., Sharon, D., Llave, E.D.L., Afri, M., Frimer, A.A., Kwak, W.J., Sun, Y.K. and Aurbach, D. (2017) Feasibility of Full (Li-Ion)-O₂ Cells Comprised of Hard Carbon Anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 4352-4361. <https://doi.org/10.1021/acssami.6b10974>
- [34] Hagen, M., Quiroga-González, E., Dörfler, S., Fahrner, G., Tübke, J., Hoffmann, M.J., Althues, H., Speck, R., Krampfert, M., Kaskel, S. and Föll, H. (2014) Studies on Preventing Li Dendrite Formation in Li-S Batteries by Using Pre-Lithiated Si Microwire Anodes. *Journal of Power Sources*, **248**, 1058-1066. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.144>
- [35] Wu, S., Zhu, K., Tang, J., Liao, K., Bai, S., Yi, J., Yamauchi, Y., Ishida, M. and Zhou, H. (2016) A Long-Life Lithium Ion Oxygen Battery Based on Commercial Silicon Particles as the Anode. *Energy & Environmental Science*, **9**, 3262-3271. <https://doi.org/10.1039/C6EE01512C>
- [36] Guo, Z.Y., Dong, X.L., Wang, Y.G. and Xia, Y.Y. (2015) A Lithium Air Battery with a Lithiated Al-Carbon Anode. *Chemical Communications*, **51**, 676-678. <https://doi.org/10.1039/C4CC07315K>
- [37] Sun, F., Zhou, D., He, X., Osenberg, M., Dong, K., Chen, L.B., Mei, S.L., Hilger, A., Markötter, H., Lu, Y., Dong, S.M., Marathe, S., Rau, C., Hou, X., Stan, M.C., Winter, M., Dominko, R. and Manke, I. (2019) Morphological Reversibility of Modified Li-Based Anodes for Next-Generation Batteries. *ACS Energy Letters*, **5**, 152-161. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02424>
- [38] Zhang, R., Cheng, X.B., Zhao, C.Z., Peng, H.J., Shi, J.L., Huang, J.Q., Wang, J.F., 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>
- [39] Yang, C.P., Yin, Y.X., Zhang, S.F., Li, N.W. and Gou, 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>

- [40] Xu, W., Wang, J., 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>
- [41] Yun, J., Park, B., Won, E., Choi, S., Kang, H., Kim, J., Park, M. and Lee, J. (2020) Bottom-Up Lithium Growth Triggered by Interfacial Activity Gradient on Porous Framework for Lithium-Me. *ACS Energy Letters*, **5**, 3108-3114. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c01619>
- [42] Zhu, J., Chen, J., Luo, Y., Sun, S., Qin, L., Xu, H., Zhang, P., Zhang, W., Tian, W. and Sun, Z. (2019) Lithiophilic Metallic Nitrides Modified Nickel Foam by Plasma for Stable Lithium Metal Anode. *Energy Storage Materials*, **23**, 539-546. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.005>
- [43] Zhang, X., Wang, A., Lv, R. and Luo, J. (2019) A Corrosion-Resistant Current Collector for Lithium Metal Anodes. *Energy Storage Materials*, **18**, 199-204. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.017>
- [44] Yun, Q., He, Y., Lv, W., Zhao, Y., Li, B., Kang, F. and Yang, Q. (2016) Chemical Dealloying Derived 3D Porous Current Collector for Li Metal Anodes. *Advanced Materials*, **28**, 6932-6939. <https://doi.org/10.1002/adma.201601409>
- [45] Qiu, H., Tang, T., Asif, M., Huang, X. and Hou, Y. (2019) 3D Porous Cu Current Collectors Derived by Hydrogen Bubble Dynamic Template for Enhanced Li Metal Anode Performance. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1808468. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808468>
- [46] Wang, L.-M., Tang, Z.-F., Lin, J., He, X.-D., Chen, C.-S. and Chen, C.-H. (2019) A 3D Cu Current Collector with a Biporous Structure Derived by a Phase Inversion Tape Casting Method for Stable Li Metal Anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 17376-17385. <https://doi.org/10.1039/C9TA05357C>
- [47] Qin, K., Baucom, J., Liu, D., Shi, W., Zhao, N. and Lu, Y. (2020) A Powder Metallurgic Approach toward High-Performance Lithium Metal Anodes. *Small*, **16**, Article ID: 2000794. <https://doi.org/10.1002/sml.202000794>
- [48] Chi, S.-S., Wang, Q.R., Han, B., Luo, C., Jiang, Y.D., Wang, J., Wang, C.Y., Yu, Y. and Deng, Y.H. (2020) Lithiophilic Zn Sites in Porous CuZn Alloy Induced Uniform Li Nucleation and Dendrite-Free Li Metal Deposition. *Nano Letters*, **20**, 2724-2732. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00352>
- [49] Zhao, F., Zhou, X., Deng, W. and Liu, Z. (2019) Entrapping Lithium Deposition in Lithiophilic Reservoir Constructed by Vertically Aligned ZnO Nanosheets for Dendrite-Free Li Metal Anodes. *Nano Energy*, **62**, 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.087>
- [50] Zhang, Z., Wang, J., Yan, X., Zhang, S., Yang, W., Zhuang, Z. and Han, W. (2020) *In-Situ* Growth of Hierarchical N-Doped CNTs/Ni Foam Scaffold for Dendrite-Free Lithium Metal Anode. *Energy Storage Materials*, **29**, 332-340. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.04.022>
- [51] Liu, F., Wang, L., Zhang, Z., Shi, P., Feng, Y., Yao, Y., Ye, S., Wang, H., Wu, X. and Yu, Y. (2020) A Mixed Lithium-Ion Conductive Li₂S/Li₂Se Protection Layer for Stable Lithium Metal Anode. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 2001607. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001607>
- [52] Zhang, X.-Q., Li, T., Li, B.-Q., Zhang, R., Shi, P., Yan, C., Huang, J.-Q. and Zhang, Q. (2020) A Sustainable Solid Electrolyte Interphase for High-Energy-Density Lithium Metal Batteries under Practical Conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 3252-3257. <https://doi.org/10.1002/anie.201911724>
- [53] Li, Y., Sun, Z., Liu, D., Gao, Y., Wang, Y., Bu, H., Li, M., Zhang, Y., Gao, G. and Ding, S. (2020) A Composite Solid Polymer Electrolyte Incorporating MnO₂ Nanosheets with Reinforced Mechanical Properties and Electrochemical Stability for Lithium Metal Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 2021-2032. <https://doi.org/10.1039/C9TA11542K>
- [54] Xu, R., Zhang, X., Cheng, X., Peng, H., Zhao, C., Yan, C. and Huang, J. (2018) Artificial Soft-Rigid Protective Layer for Dendrite-Free Lithium Metal Anode. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1705838. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705838>
- [55] Li, Y., Huang, W., Li, Y., Pei, A., Boyle, D. and Cui, Y. (2018) Correlating Structure and Function of Battery Interphases at Atomic Resolution Using Cryoelectron Microscopy. *Joule*, **2**, 2167-2177. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.08.004>
- [56] Fan, X., Chen, L., Borodin, O., Ji, X., Chen, J., Hou, S., Deng, T., Zheng, J., Yang, C., Liou, S., Amine, K., Xu, K. and Wang, C. (2018) Non-Flammable Electrolyte Enables Li-Metal Batteries with Aggressive Cathode Chemistries. *Nature Nanotechnology*, **13**, 715-722. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0183-2>
- [57] Yu, Z., Wang, H., Kong, X., Huang, W., Tsao, Y., Mackanic, D., Wang, K., Wang, X., Huang, W., Choudhury, S., Zheng, Y., Amanchukwu, C., Hung, S., Ma, Y., Lomeli, E., 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>
- [58] Liu, S., Ji, X., Yue, J., Hou, S., Wang, P., Cui, C., Chen, J., Shao, B., Li, J., Han, F., Tu, J. and Wang, C. (2020) High Interfacial-Energy Interphase Promoting Safe Lithium Metal Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 2438-2447. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11750>

- [59] Ye, H., Yin, Y.-X., Zhang, S.-F., Shi, Y., Liu, L., Zeng, X.-X., Wen, R., Guo, Y.-G. and Wan, L.-J. (2017) Synergism of Al-Containing Solid Electrolyte Interphase Layer and Al-Based Colloidal Particles for Stable Lithium Anode. *Nano Energy*, **36**, 411-417. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.056>
- [60] Cheng, X.-B., Yan, C., Chen, X., Guan, C., Huang, J.-Q., Peng, H.-J., Zhang, R., Yang, S.-T. and Zhang, Q. (2017) Implantable Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Metal Batteries. *Chem*, **2**, 258-270. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.01.003>
- [61] Zhao, Q., Tu, Z., Wei, S., Zhang, K., Choudhury, S., Liu, X. and Archer, P. (2018) Building Organic/Inorganic Hybrid Interphases for Fast Interfacial Transport in Rechargeable Metal Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 992-996. <https://doi.org/10.1002/anie.201711598>
- [62] Kitaura, H. and Zhou, H. (2015) All-Solid-State Lithium-Oxygen Battery with High Safety in Wide Ambient Temperature Range. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 13271. <https://doi.org/10.1038/srep13271>
- [63] DeWees, R. and Wang, H. (2019) Synthesis and Properties of NaSICON-Type LATP and LAGP Solid Electrolytes. *ChemSusChem*, **12**, 3713-3725. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900725>
- [64] Canepa, P., Dawson, J., Gautam, G., Statham, J., Parker, S. and Islam, M. (2018) Particle Morphology and Lithium Segregation to Surfaces of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte. *Chemistry of Materials*, **30**, 3019-3027. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00649>
- [65] Xie, H., Li, C., Kan, W., Avdeev, M., Zhu, C., Zhao, Z., Chu, X., Mu, D. and Wu, F. (2019) Consolidating the Grain Boundary of the Garnet Electrolyte LLZTO with Li_3BO_3 for High-Performance $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ Hybrid Solid Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 20633-20639. <https://doi.org/10.1039/C9TA03263K>
- [66] Chen, M., Huang, C., Li, Y., Jiang, S., Zeng, P., Chen, G., Shu, H., Liu, H., Li, Z. and Wang, X. (2019) Perovskite-Type $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$ as an Effective Polysulfide Promoter for Stable Lithium-Sulfur Batteries in Lean Electrolyte Conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 10293-10302. <https://doi.org/10.1039/C9TA01500K>
- [67] 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)
- [68] Tatsumisago, M., Takano, R., Tadanaga, K. and Hayashi, A. (2014) Preparation of $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ Glass-Ceramic Electrolytes for All-Oxide Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, **270**, 603-607. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.061>
- [69] Kennedy, J.H. (1989) Ionically Conductive Glasses Based on SiS_2 . *Materials Chemistry and Physics*, **23**, 29-50. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90015-1)
- [70] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K. and Mitsui, A. (2011) A Lithium Superionic Conductor. *Nature Materials*, **10**, 682-686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>
- [71] Yu, C., Li, Y., Willans, M., Zhao, Y., Adair, K., Zhao, F., Li, W., Deng, S., Liang, J., Banis, M., Li, R., Huang, H., Zhang, L., Yang, R., Lu, S., Huang, Y. and Sun, X. (2020) Superionic Conductivity in Lithium Argyrodite Solid-State Electrolyte by Controlled Cl-Doping. *Nano Energy*, **69**, Article ID: 104396. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104396>
- [72] Zhou, L., Assoud, A., Zhang, Q., Wu, X. and Nazar, L. (2019) New Family of Argyrodite Thioantimonate Lithium Superionic Conductors. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 19002-19013. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08357>
- [73] Zhao, Y. and Daemen, L. (2012) Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 15042-15047. <https://doi.org/10.1021/ja305709z>
- [74] Asano, T., Sakai, A., Ouchi, S., Sakaida, M., Miyazaki, A. and Hasegawa, S. (2018) Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1803075. <https://doi.org/10.1002/adma.201803075>
- [75] Park, K.-H., Kaup, K., Assoud, A., Zhang, Q., Wu, X.H. and Nazar, L.F. (2020) High-Voltage Superionic Halide Solid Electrolytes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, **5**, 533-539. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02599>
- [76] Li, X., Liang, J., Luo, J., Banis, M., Wang, C., Li, W., Deng, S., Yu, C., Zhao, F., Hu, Y., Sham, T.-K., Zhang, L., Zhao, S., Lu, S., Huang, H., Li, R., Adair, K. and Sun, X. (2019) Air-Stable Li_3InCl_6 Electrolyte with High Voltage Compatibility for All-Solid-State Batteries. *Energy & Environmental Science*, **12**, 2665-2671. <https://doi.org/10.1039/C9EE02311A>
- [77] Li, Y., Liu, M., Liu, K. and Wang, C. (2013) High Li^+ Conduction in NASICON-Type $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ at Room Temperature. *Journal of Power Sources*, **240**, 50-53. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.175>
- [78] Lu, Y., Meng, X., Alonso, J., Fernandez-Diaz, M. and Sun, C. (2019) Effects of Fluorine Doping on Structural and

-
- Electrochemical Properties of $\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 2042-2049. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17656>
- [79] Fenton, D.E. (1973) Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(Ethylene Oxide). *Polymer*, **14**, 589. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8)
- [80] Yuan, F., Chen, H.-Z., Yang, H.-Y., Li, H.-Y. and Wang, M. (2005) PAN-PEO Solid Polymer Electrolytes with High Ionic Conductivity. *Materials Chemistry and Physics*, **89**, 390-394. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.09.032>
- [81] Lin, D., Liu, W., Liu, Y., Lee, H.R., Hsu, P.-H., Liu, K. and Cui, Y. (2016) High Ionic Conductivity of Composite Solid Polymer Electrolyte via *in Situ* Synthesis of Monodispersed SiO_2 Nanospheres in Poly(Ethylene Oxide). *Nano Letters*, **16**, 459-465. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04117>