

无负极锂金属电池的研究进展

方晓亮^{1,2*}, 王翠渺³, 刘书畅⁴, 叶文涛³, 崔景芹⁴,
王超志^{5*}, 陈伟平^{1,2}, 张鹏^{1,2}, 张力^{3*}

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 嘉庚创新实验室, 福建 厦门 361104; 3. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005;
4. 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005; 5. 香港城市大学材料科学与工程系, 香港 999077)

摘要: [背景] 锂化的正极与负极集流体组配构建的无负极锂金属电池, 能够大幅减少锂用量, 是下一代低成本、高能量密度二次电池体系的重要研究方向。然而, 在首圈充电过程中, 负极集流体表面原位沉积的锂金属与电解液发生副反应, 形成不稳定的固体电解质界面, 导致有限活性锂的不可逆损失和电池性能的快速衰减。[进展] 降低活性锂的消耗、提高锂金属沉积/剥离的可逆性是负极锂金属电池的关键挑战。目前, 通过高容量正极材料预锂化结合现有电池制造工艺, 设计适用于软包电池双盐电解液的体系, 以及开发面向全固态电池的 Ag-C 负极等研究进展, 推动了无负极锂金属电池的快速发展。[展望] 无负极锂金属电池的性能指标距离商业化应用仍有显著差距。实验室的扣式电池到实用级软包电池的测试流程与参数需要标准化。利用多模态和原位表征技术来厘清锂沉积/剥离过程与界面形成机理, 并结合人工智能技术建立工况下的可靠模型和修正训练, 将有助于推动无负极锂金属电池内部复杂问题的快速、精准解析。

关键词: 无负极锂金属电池; 固体电解质界面; 集流体; 电解质; 原位表征

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0015-16

Research progress of anode-free lithium metal batteries

FANG Xiaoliang^{1,2*}, WANG Cuimiao³, LIU Shuchang⁴, YE Wentao³, CUI Jingqin⁴,
WANG Chaozhi^{5*}, CHEN Weiping^{1,2}, ZHANG Peng^{1,2}, ZHANG Li^{3*}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. Tan Kah Kee Innovation Laboratory, Xiamen 361104, China;
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 4. Pen-Tung Sah Institute of
Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 5. Department of Materials
Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract: [Background] The lithium metal anode, with almost the highest theoretical capacity (3 860 mAh/g) and the lowest redox potential (-3.04 V vs standard hydrogen electrode), presents great potentials for next-generation high-energy-density rechargeable battery systems. However, fabricating lithium metal anode requires a complicated and costly process. More importantly, lithium metal anode is prone to react with the electrolyte due to lithium's high reactivity, forming a non-stable solid electrolyte interface (SEI) film of inhomogeneous composition and structure. Hence, anode-free lithium metal batteries (LMBs) constructed by direct matching lithiated cathode with an anode current collector can significantly reduce lithium usage and simplify anode fabrication. Without lithium foil, anode-free LMBs exhibit lower battery mass and thickness, reduced cost, and improved energy density and battery safety, thereby receiving extensive attention. [Progress] Anode-free LMBs still face significant challenges in terms of reversibility, capacity retention and cycling stability. The working principle of the anode-free design is that, during the initial charging process, lithium metal is deposited *in-situ* on the surface of the anode current collector and then stripped during the subsequent discharging process. This

收稿日期: 2024-06-15 录用日期: 2024-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(92161107, 92372101)

* 通信作者: x. l. fang@xmu.edu.cn(方晓亮); zhangli81@xmu.edu.cn(张力); chaozhi90@gmail.com(王超志)

引文格式: 方晓亮, 王翠渺, 刘书畅, 等. 无负极锂金属电池的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 15-30.

Citation: FANG X L, WANG C M, LIU S C, et al. Research progress of anode-free lithium metal batteries[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 15-30. (in Chinese)



deposition/stripping process is repeated in later cycles. Unfortunately, the deposition is difficult to control and the deposited lithium film also simultaneously reacts with the electrolyte, leading to irreversible loss of finite active lithium and rapid degradation of battery performances. Therefore, improving the reversibility of lithium metal deposition/stripping and reducing the consumption of active lithium are the two major challenges for anode-free LMBs. Several strategies have been proposed and investigated: 1) Combining prelithiation of high-capacity cathode materials with the existing battery manufacturing process to build anode-free LMBs. The cathode active material provides active lithium for the whole system as the lithium source, so developing high-capacity and high-loading cathode is essential to improve the cycling stability of anode-free LMBs. 2) Successfully applying dual-salt electrolyte systems in anode-free lithium metal pouch cells. The function of synergizing organic and inorganic components in dual-salt electrolyte to build a stable interface has been confirmed with excellent battery performance even under high current density and low electrolyte/anode capacity ratio conditions. 3) Developing Ag-C anode current collector for all-solid-state batteries of excellent cycling stability. Regulating lithiophilic sites on the current collector effectively refines the lithium deposition behavior, significantly boosting the battery safety and extending the battery life. These advances have greatly promoted the development of anode-free LMBs. In this paper, we summarize the state-of-art progress of anode-free LMBs from the aspects of anode collector, electrolyte, battery test standardization and characterization techniques. [Perspective] There remains a significant gap between the performance of anode-free LMBs and the requirements for commercial application. 1) To narrow the gap, researchers could aim to improve SEI stability in anode-free LMBs by modifying the current collector surface and regulating the SEI composition. Given that commercial metal collectors are becoming thinner and lighter, the challenges lie in ensuring sufficient mechanical strength of the foil to withstand processing and performing surface modification to enhance the affinity of commercial collectors for lithium metal. 2) SEI film composed of desired molecular structure and elemental distribution, with both fast ionic conduction and high stability, is possible to standardize battery test parameters for comparability of results from different studies. 3) It is also necessary to facilitate a smooth and practical transition from coin-type batteries in research laboratories to utility-grade pouch cells. This transition requires the development of advanced characterization technologies for rapid and accurate diagnostics of problems in anode-free LMBs. Incorporating multi-mode, *in-situ* techniques helps to gain real time data with high spatial, energy and temporal resolution. In addition, artificial intelligence technology should be implemented to identify useful data, establish reliable models, and carry out comprehensive training under complex working conditions. These efforts can ultimately promote the development of anode-free LMBs.

Keywords: anode-free lithium metal battery; solid electrolyte interface; current collector; electrolyte; *in-situ* characterization

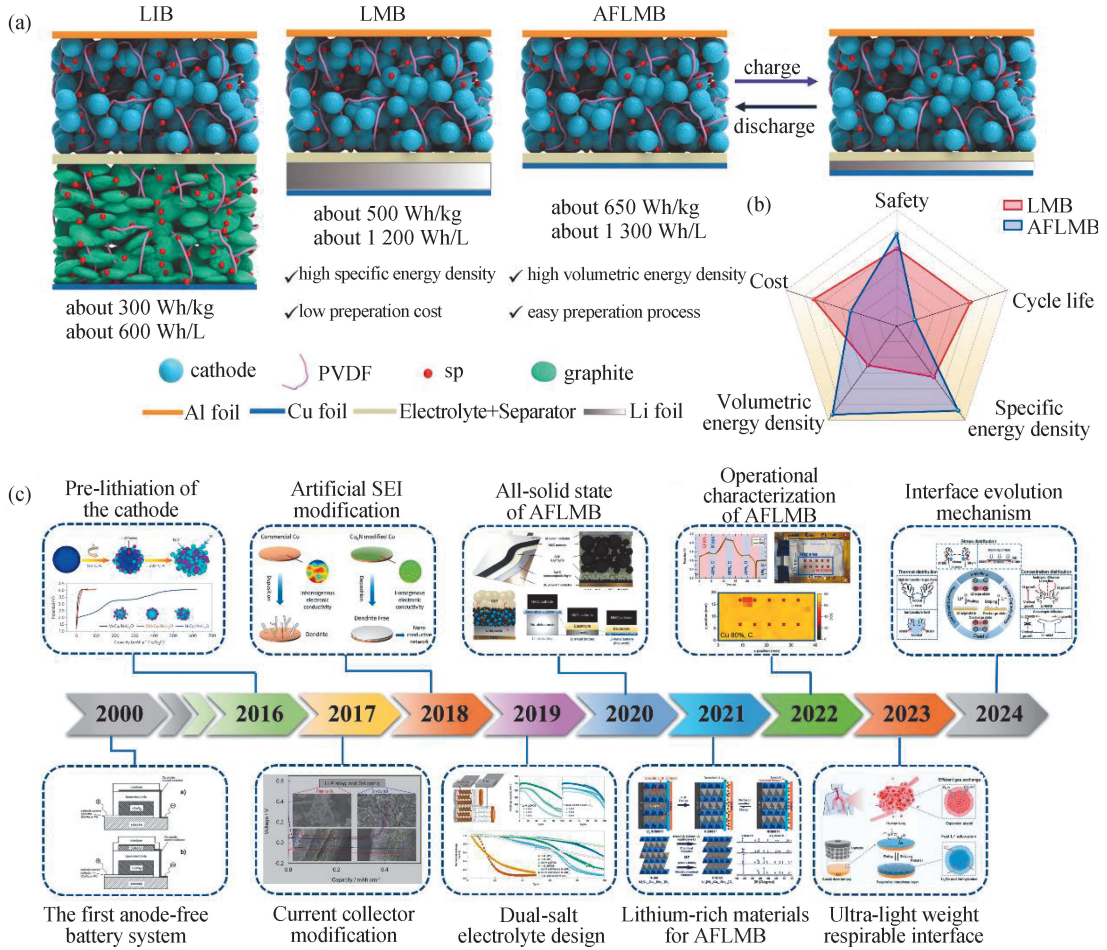
自 20 世纪 90 年代以来,使用石墨负极的锂离子电池(LIB)在商业化方面取得了巨大成功,被广泛应用于便携式电子设备和交通运输领域^[1]. 经过 30 多年的发展,商业化 LIB 的能量密度已接近理论极限^[2-3],难以满足消费者们日益增长的需求. 采用具有高理论容量(3 860 mAh/g)和低氧化还原电位(-3.04 V vs 标准氢电极)优势的锂金属负极替代商用石墨负极受到研究者的广泛关注^[4-5],被认为是构建下一代高能量密度锂金属电池(LMB)体系的重要选择. 然而,锂金属具有高反应活性,容易与电解液发生副反应形成组成和结构不均匀的固体电解质界面(SEI),导致锂离子传输不均匀并加剧锂枝晶的生长;在循环过程中,锂枝晶的产生会导致 SEI 层持续破裂与动态重构,并不断消耗活性锂和电解液,从而降低库伦效率和加速容量衰减,严重制约了 LMB 的实际应用^[6-8]. 目前采用商业化锂金属片作为负极(大多厚度 $\geq 200 \mu\text{m}$),会显著削弱 LMB 在能量密度与制作成本方面的优势;而使用与正极容量匹配的超薄锂箔(厚度 $< 15 \mu\text{m}$)却难以通过传统加工减薄的方法获得^[1,9].

Neudecker 等^[10]最早在 2000 年提出“无锂”薄膜电池,以期减少对锂金属的依赖,但由于其循环稳定性差而缺乏关注. 近年来,研究者们提出使用锂化的正极直接与负极集流体组配构建无负极 LMB(AFLMB),其在首次充电过程中,来自正极的锂离子在负极集流体上原位沉积生成锂金属负极,并参与后续的电化学反应^[11-12]. 由于负极的锂金属完全由正极提供,AFLMB 具有突出的理论优势:1) 电池的质量和厚度显著降低,相比于 LMB(约 500 Wh/kg,约 1 200 Wh/L)有着高质量能量密度(约 650 Wh/kg)和体积能量密度(约 1 300 Wh/L);2) 锂金属的需求显著减少,能简化制备流程并降低电池成本. 据报道,目前锂箔市场交易价格为每千克 300~400 美元,若将其加工成超薄锂箔,价格可能超过每千克 1 000 美元^[13-14]. 因此,AFLMB 引起了学界和工业界的高度关注. 从高容量正极材料预锂化结合现有电池制造工艺构建 AFLMB^[15],到面向 AFLMB 的双盐电解液体系,再到适用于全固态 AFLMB 的 Ag-C 负极^[16],一些重要的基础研究成果推动了 AFLMB 的快速发展. 上述 LIB、LMB、AFLMB

的性能比较及 AFLMB 发展进程如图 1 所示。

与 LMB 相比,AFLMB 在可逆性、容量保持率和循环寿命等方面仍面临挑战^[12]。首先,AFLMB 的负极本质上还是锂金属,枝晶生长、SEI 不稳定等问题依然存在。其次,正极材料作为唯一锂源,当生成 SEI 和“死锂”时,活性锂不可避免地被消耗,显著缩短了 AFLMB 的循环寿命。特别是在高正极载量、高电流密度和低电解

液/正极容量比(E/C 比)条件下^[27],锂沉积的不均匀性和电解液副反应变得难以控制^[28]。AFLMB 需要在首圈充放电过程中最大限度减少锂的消耗,并形成超薄、稳定且高效的 SEI 来诱导均匀的锂金属沉积/剥离行为。因此,本文从集流体改性、电解液设计、测试条件以及原位表征技术等角度对 AFLMB 性能提升展开分析,并对未来 AFLMB 的研究进行展望。



PVDF. 聚偏二氟乙烯; sp. 导电炭黑。

图 1 LIB、LMB 和 AFLMB 的对比^[17-19] (a), LMB 和 AFLMB 的优缺点对比^[20] (b), AFLMB 发展进程概况^[10,15-16,21-26] (c)

Fig. 1 Comparison of LIB, LMB and AFLMB^[17-19] (a), pros and cons of LMB vs AFLMB^[20] (b), overview of the AFLMB development process^[10,15-16,21-26] (c)

1 集流体改性设计

在 AFLMB 中,负极集流体的表面性质直接影响锂的沉积形态和 SEI 的稳定性。商业化 Cu 箔集流体表面以 Cu(111)晶面为主,然而研究表明金属锂更倾向于沉积在 Cu(110)和 Cu(100)晶面上^[29];使用商业化 Cu 箔作为负极集流体往往表现出较高的成核过电

势,易出现不均匀的锂沉积行为^[30-31]。因此集流体可通过引入亲锂位点进行改性,降低锂沉积的成核过电势^[31]。此外,构建具有高比表面积的三维(3D)多孔结构的集流体能够降低局部电流密度,从而有效减缓锂枝晶的形成^[32]。

1.1 亲锂位点调控

对 Cu 基集流体进行改性有利于改善锂金属沉积行为^[33],特别是利用锂金属的合金化反应能够显著降

低成核势垒,从而提升 AFLMB 的循环性能^[31]. 密度泛函理论(DFT)计算表明,低成核过电势和弱表面扩散势垒有利于锂在集流体上的横向生长,使锂沉积更加均匀^[34-37]. Zhang 等^[24]的研究表明:在 Sn-Cu 合金基底上进行锂沉积有利于原位形成 Li-Sn 合金. 由于其良好的亲锂性和较低成核势垒,Sn-Cu 合金集流体能够明显提高锂金属层的附着力;相较于传统的 Cu 集流体,使用 Sn-Cu 合金集流体的 AFLMB 在 0.5 mA/cm² 的电流密度下,其容量保持率提高近 30%. Li 等^[38]通过硫基金属有机框架(MOF)浸渍 Ag 纳米颗粒(AgNPs)来改性 Cu 集流体. 极性的巯基官能团与亲锂的 AgNPs 可促进锂离子的均匀扩散并降低成核势垒,因此有效抑制了锂枝晶的生长^[38]. Lee 等^[16]面向全固态 AFLMB 开发了一种 Ag-C 负极集流体,Ag 首先在 Ag-C 复合层中形成 Li-Ag 合金,部分 Ag 移动至集流体并与锂金属形成固溶体,有效调节了锂沉积行为;所制备的 AFLMB 表现出高能量密度(>900 Wh/L)、稳定库仑效率(99.8%)和长循环寿命(1 000 次).

1.2 多孔结构改性

具有 3D 多孔结构的集流体能够增加可用的锂沉积表面、降低局部电流密度,从而缓解锂枝晶形成^[9,39-40]. Yang 等^[41]在 Cu 箔表面合成垂直排列的 3D Cu₂S 纳米片,这些原位生成的 Cu₂S 在首次放电过程中与沉积的锂反应,在锂表面形成一层富含 Li₂S 的稳定 SEI,能够实现光滑致密的锂沉积. Abdulahad 等^[42]通过物理气相沉积法在 Cu 箔上直接生长 Ge 纳米线(Ge-NW),并在锂沉积过程中形成 Li₁₅Ge₄合金相,从而在锂沉积/剥离过程展现出低成核势垒和高库仑效率. 此外, Li 等^[43]将 CuCl 涂覆在纳米微压技术制备的多孔 Cu 箔上, CuCl 在初始锂化过程中原位生成具有浓度梯度的 LiCl 新型 SEI 层,还原得到的 Cu 纳米颗粒直接附着在集流体上充当成核位点,有利于锂金属的均匀沉积. 近年来,具有高比表面积、良好电子电导率以及可调控孔隙结构的 3D 碳基集流体在 AFLMB 研究中也得到广泛应用^[32]. Kwon 等^[44]设计了一种多孔碳集流体,其中空位缺陷会促进形成均匀的 SEI 和实现致密的锂沉积. Huang 等^[45]设计合成了嵌有亲锂 Mo₂C 簇的碳纳米纤维(Mo₂C@CNF). 由于亲锂 Mo₂C 簇可有效地降低成核势垒,过渡金属化合物 Mo₂C 能够催化富含 LiF 的 SEI 形成,同时 3D 导电框架可有效降低局部电流密度,从而显著提升所制备 AFLMB 的性能.

不同集流体上锂沉积成核过电势及不同改性设计下锂成核和锂沉积过程如图 2 所示.

值得注意的是,虽设计富含亲锂成核位点和高比表面积的负极集流体能促进锂均匀沉积,但现有研究仍面临以下问题:1) 高比表面积的改性集流体会提升形成 SEI 过程中的活性锂消耗;2) 集流体改性未从本质上改变 SEI 的组成,SEI 的不稳定性仍会诱导锂枝晶生长. 因此,集流体的比表面积需要合理调控,同时还需要合理设计电解质以优化 SEI 的组分,形成薄且稳定的 SEI.

2 电解液设计

减少 SEI 形成过程中活性锂的消耗、提高锂的沉积/剥离效率,是提升 AFLMB 性能的关键,因此调控 SEI 的组成和结构尤为重要. 这需要在 SEI 的有机和无机组分之间找到平衡点,既要利用有机组分低的离子扩散能垒,又要充分发挥无机组分在结构和机械稳定性方面的优势. 由于 SEI 主要源自电解液分解产物,所以选择合适的溶剂、锂盐和电解液添加剂,并通过电解液浓度控制等方法理性设计电解液,在 AFLMB 领域受到高度关注^[47].

2.1 溶剂优化

不同溶剂对锂盐的溶剂化作用、锂离子的传输性能以及与锂金属的反应性明显不同. 常用电解液的溶剂一般分为醚类和酯类. 其中,醚类溶剂与锂金属电极的相容性更好,有利于锂金属的可逆沉积和剥离^[48-49]. 然而,易燃和不耐高压的缺点限制了醚类电解液的实际应用. 相比之下,碳酸酯类电解液凭借宽的电化学窗口(>4.5 V vs Li/Li⁺)和低成本,被广泛应用于 LIB^[50];然而 Pei 等^[51]的研究指出,在碳酸酯电解液中, Cu 基集流体不利于锂的均匀沉积和稳定 SEI 的形成,导致 AFLMB 的库仑效率和循环稳定性下降. 因此,设计和选择更加有效的溶剂体系成为 AFLMB 电解液研究的重要方向. Yu 等^[52]设计了一系列氟化 1,2-二乙氧基乙烷作为电解液溶剂,研究表明氟原子官能化的 1,2-二乙氧基乙烷上的部分氟化极性基团—CHF₂在离子传导和氧化稳定性方面表现优异,改良后的 1.2 mol/L LiFSI/氟化 1,2-二乙氧基乙烷电解液可同时实现高离子迁移率、低成核势垒以及高首圈库仑效率;同时,由于氟化官能团的引入,该电解液也克服了醚类电解液电化学窗口低的问题,将电化学窗口拓展至 4.3 V(vs Li/Li⁺). Mao 等^[53]通过引入氟化线性羧酸酯(3,3,3-三氟丙酸乙酯)制备弱溶剂化的电解液,利用阴离子在界面富集诱导锂离子在 Cu 集流体表面形成致密规整的沉积锂,并匹配 4.6 V

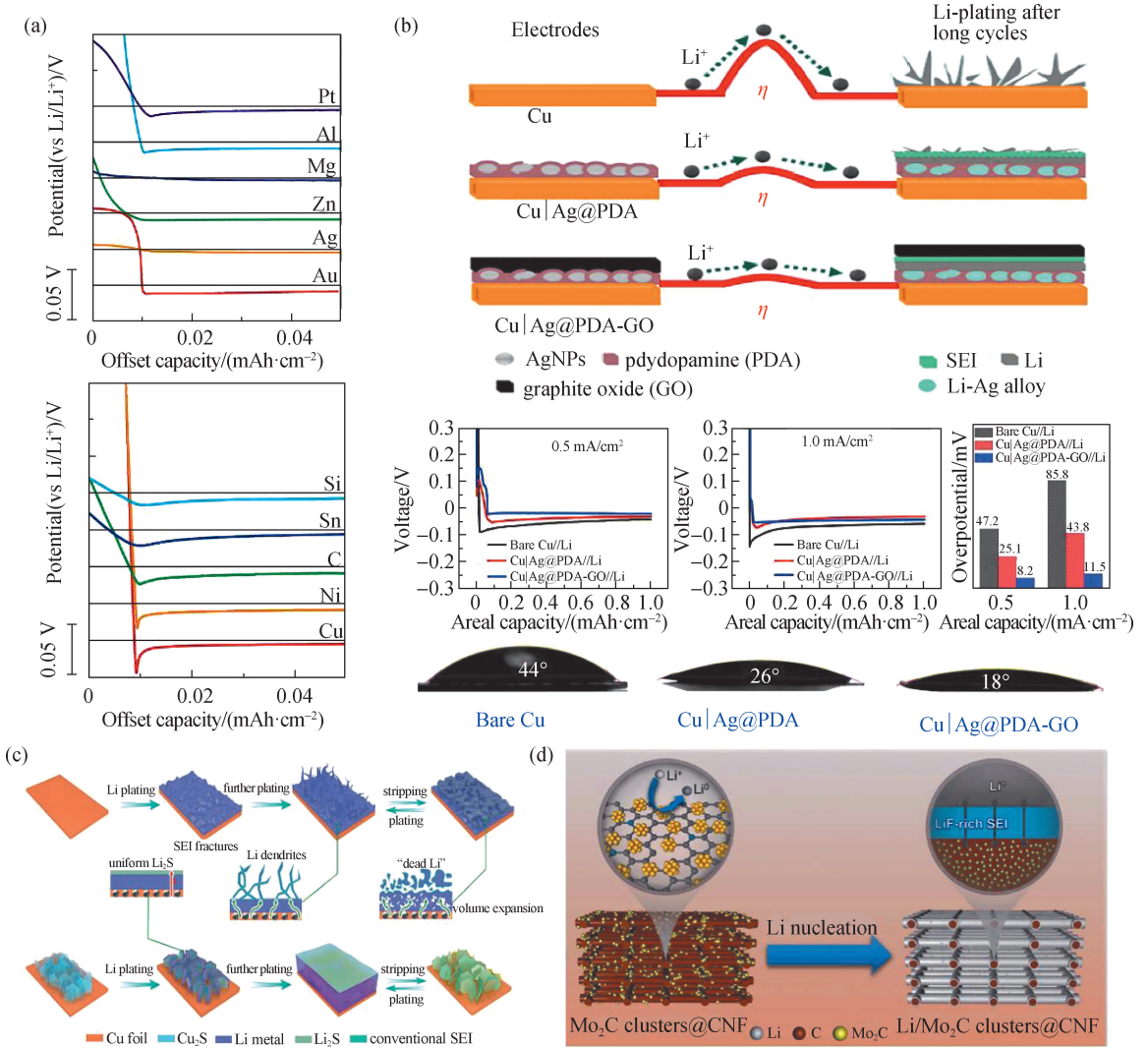


图 2 不同集流体上锂沉积成核过电势^[31] (a), 裸 Cu、Cu|Ag@PDA、Cu|Ag@PDA-GO 上的锂成核和锂沉积行为示意图以及成核过电势和接触角对比^[46] (b), Cu 集流体上原位合成 3D Cu₂S 纳米片示意图^[41] (c), Mo₂C@CNF 上的锂成核示意图^[45] (d)

Fig. 2 Overpotential during lithium deposition on various collectors^[31] (a), schematic of lithium nucleation and deposition behavior of bare Cu, Cu|Ag@PDA, Cu|Ag@PDA-GO and comparison of nucleation overpotential and contact angle^[46] (b), schematic of *in-situ* synthesis of 3D Cu₂S nanosheets on Cu collector^[41] (c), schematic of Li nucleation on Mo₂C@CNF^[45] (d)

高压 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811) 正极, 实现了工业级无负极软包的稳定循环。

2.2 锂盐设计

不同锂盐由于阴离子配体不同, 其在电解液中的溶剂化结构、溶解性以及形成的 SEI 组分存在差异, 最终影响锂离子的传输和沉积行为^[54]。因此, 通过设计锂盐组分, 结合不同锂盐的特性构建稳定 SEI 是提高 AFLMB 性能的有效策略^[55]。Louli 等^[56]提出了一种二氟草酸硼酸锂和四氟硼酸锂 (LiDFOB & LiBF₄) 双盐碳酸酯类电解液; 研究发现 LiDFOB 和 LiBF₄ 有利于诱导锂离子在负极侧形成更加平滑的柱状锂沉积形

貌, 可以显著提升 AFLMB 的循环性能; 此外, 该电解液体系不可燃, 可以提高 AFLMB 在实际应用中的安全性。Zhang 等^[57]进一步扩展了电解液的设计思路: 在传统醚类电解液中引入微量的 LiDFOB (0.02 mol/L)。这种添加剂不仅利于在锂金属负极侧诱导生成富含 Li₃N 和 LiF 的 SEI, 还可在正极侧辅助形成更加稳定且致密的正极-电解液界面 (CEI); 采用该电解液的 Cu|NCM811 无负极电池在循环 50 圈后仍保持 95% 的初始容量。不同锂盐间的相互作用也会因双盐的比例变化而对锂金属的沉积产生影响。Beyene 等^[58]通过探究发现 0.9 mol/L LiTFSI 和 0.3 mol/L LiDFOB 的

氟碳酸乙烯酯(FEC)/1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)(体积比2:3)溶液构成的双盐体系更有利于形成稳定的负极界面,从而实现高压无负极电池稳定循环. Kang 等^[59]发现 LiFSI 和 LiNO_3 相互作用时可以有效减少 LiNO_3 在电解液中的团聚现象,实现含高浓度 LiNO_3 的双盐电解液,从而更有效地诱导锂离子沉积.

2.3 浓度调控

在商业化电解液中,AFLMB 在首圈充电/放电循环中会失去 75% 的可逆容量,并在循环 10 圈后容量迅速衰减^[60]. 原因在于形成的 SEI 中存在稳定性差的低聚物,导致界面处发生连续的副反应,使 SEI 膜厚度不断增加并产生大量锂枝晶和“死锂”^[61],造成 AFLMB 快速失效^[62]. 大量研究表明提高电解液中锂盐浓度可以有效抑制锂枝晶的生长,从而提高电池循环稳定性^[63]. 在高浓度电解液体系中,富含 LiF 、 Li_2O 和 Li_2S 等无机组分的 SEI 具有更高的离子电导率和机械强度,使得高浓度电解液体系中 AFLMB 的平均库仑效率可达 99% 以上,并在循环 50 圈后仍保持 60% 的可逆容量^[22]. 通过对高浓度电解液的分析,Hosaka 等^[64]和 Qian 等^[65]研究发现,当电解液中锂盐浓度(≥ 3 mol/L)明显高于传统电解液(1 mol/L)时,游离的溶剂分子浓度明显低于锂盐-溶剂配合物,电解液中溶剂和锂盐的最低未占据分子轨道(LUMO)位置发生偏移,导致锂盐中的阴离子优先反应,在生成稳定的 SEI 和 CEI 同时释放更多的 Li^+ . 然而,高浓度电解液也面临着黏度高、浸润性低和流动性差等问题. 因此,Efaw 等^[66]通过向高浓度电解液中加入不溶锂盐的稀释剂,在降低电解液整体黏度的同时保留了高浓度电解液的结构和性质,获得局部高浓度电解液. Hagos 等^[67]将稳定的 FEC 作为稀释剂加入 LiPF_6 高浓电解液体系中,在降低电解液浓度的同时构建稳定且富含无机氟的 SEI,从而实现 AFLMB 在 4.5 V 的高电压条件下达到循环 50 圈后 40% 容量保持率的优异性能.

2.4 添加剂选择

使用电解液添加剂是改善电池性能最经济有效的策略. 研究发现,大多数电解液添加剂可以在电池循环时与电解液反应生成更加稳定的 SEI 和 CEI,减少电解液与正负极间的副反应,从而提升 AFLMB 的循环性能^[68]. Wu 等^[69]将 LiAsF_6 和 FEC 作为电解液添加剂加入商用碳酸酯类电解液[1 mol/L 六氟磷酸锂-碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯, 1 mol/L

LiPF_6 -EC/DEC/DMC(体积比 1:1:1)]中,实现 Cu || NCM523 全电池在循环 50 圈后仍有 75% 的高容量保持率和 98% 的平均效率;原位拉曼光谱等技术表征证明 LiAsF_6 和少量(质量分数 2%)FEC 的加入可以在正负极侧形成富含 F 元素的 CEI 和 SEI,有效抑制电解液在界面处发生的反应. Rodriguez 等^[70]发现,相较于 LiFSI, LiNO_3 在电解液中更易形成溶剂化结构且成本更低廉,因此当用 1 mol/L LiNO_3 代替 3 mol/L LiFSI 制备 LiNO_3 -LiFSI 电解液时,AFLMB 的 SEI 更稳定,能明显提升电池的循环容量保持率. 此外,Xu 等^[71]证明使用氟化碳点作为添加剂引入体系能够促进连续传输通道的形成,提高了锂离子传输效率,并且其原位氟化的性质有利于 LiF 界面的形成. 除无机型电解液添加剂外,有机组分的加入也是构建多功能 SEI、提高 AFLMB 性能的有效策略,如:Zhang 等^[72]通过引入三氧杂环己烷原位构筑双层无机-有机 SEI; Meng 等^[73]将丁氧基环三磷腈加入醚类电解液中,在形成高度稳定 SEI 的同时,克服了醚类电解液易燃和高压不稳定等问题. 此外, CsNO_3 ^[74]和 KNO_3 ^[75]等非锂配位化合物也能通过还原 NO_3^- 生成含 Li_3N 的致密 SEI.

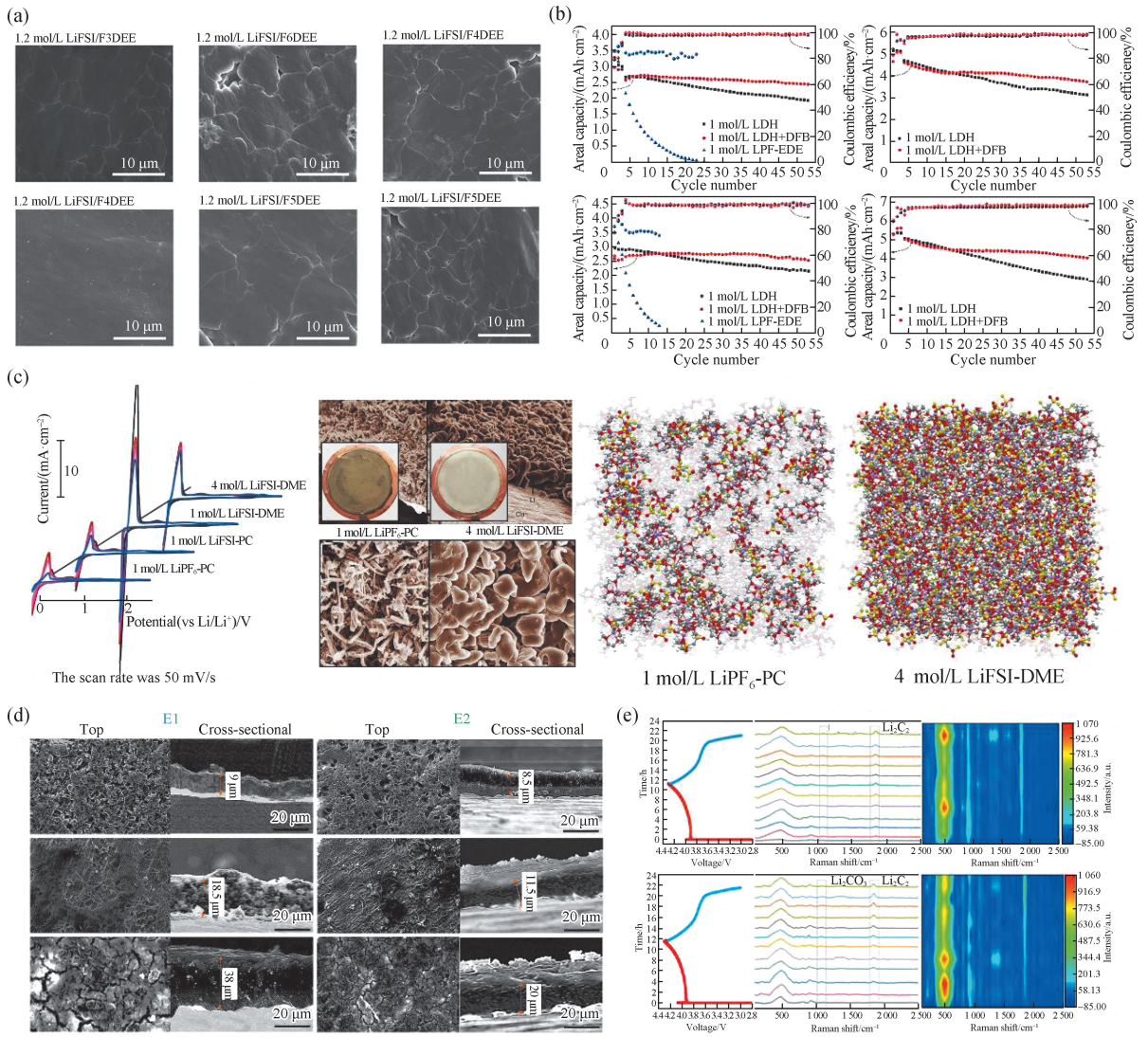
综上所述,电解液的组分、浓度和添加剂对于 AFLMB 的 SEI 组成结构和锂沉积行为至关重要(图 3). 目前研究主要集中于以下几个方面:1) 改良电解液溶剂体系,提高电解液与锂金属的相容性、稳定性和安全性;2) 优化锂盐/电解液组分配比,兼顾离子传输性能和电化学稳定性;3) 调控 SEI 和 CEI 中的 Li_3N 、 LiF 等组分,开发更多能形成高机械强度和高原子电导率 SEI 和 CEI 的电解液添加剂. 表 1 总结了 AFLMB 电解液在过去几年取得的研究进展,不难发现,适用于高电流密度工况下电解液体系的开发仍是未来 AFLMB 研究的一个重要方向.

3 测试条件优化

AFLMB 的循环稳定性受多种因素影响,除电池内部的部件组成外,还有外部测试条件,如电流密度、机械压力和截止电压等. 这些外部因素通过影响固-固界面、固-液界面,进而影响电池的循环性能. 因此,研究测试条件对于提高 AFLMB 的锂金属沉积效率和形成稳定 SEI 均有重要意义.

3.1 电流密度选择

缓慢充电过程有利于形成更加致密的锂沉积形貌,能延长 AFLMB 寿命. Dahn 团队将对称充放电、



(a)为溶剂优化,F3DEE表示1,1,1-三氟-2-乙氧基乙烷,F4DEE表示1,2-双(1,1,2,2-四氟乙氧基)乙烷,F5DEE表示1,1,1-三氟-2-(2,2-二氟乙氧基)乙烷,F6DEE表示1,1,1-三氟-2-(2,2,2-三氟乙氧基)乙烷;(b)为锂盐设计,LDH表示LiFSI溶于DME/HFE-347[双(氟磺酰基)亚胺锂溶于二甲氧基乙烷和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚],DFB表示LiDFOB(二氟草酸硼酸锂),LPF表示LiPF₆(六氟磷酸锂),EDE表示EC/DMC/EMC(碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯/碳酸甲乙酯);(c)为浓度调控,DME表示乙二醇二甲醚,PC表示聚碳酸酯;(d)和(e)为添加剂选择,E1表示LiPF₆溶于V(EC):V(DEC):V(DMC)=1:1:1的混合溶剂,E2表示LiPF₆溶于V(EC):V(DEC):V(DMC)=1:1:1的混合溶剂,添加2%(质量分数)LiAsF₆和FEC.

图 3 在不同电解液溶剂中沉积的锂金属的表面形貌^[52] (a),Cu || NCM811 AFLMB在不同锂盐组分中的电化学性能^[57] (b),锂金属在不同电解液中沉积/剥离的循环伏安图,扫描电镜图像(SEM)和分子动力学仿真计算^[65] (c),在E1和E2两种电解液中沉积的锂金属SEM图^[69] (d),采用不同电解质的Li || Cu电池在首圈循环中的原位拉曼光谱^[69] (e)
Fig. 3 Surface morphologies of lithium metal deposited in different electrolyte solvents^[52] (a),electrochemical performance of Cu || NCM811 AFLMB in different lithium salt fractions^[57] (b),cyclic voltammograms,scanning electron microscope (SEM) images and molecular dynamic simulation calculations of lithium metal deposition/stripping in different electrolytes^[65] (c), SEM images of lithium metal deposited in two electrolytes E1 and E2^[69] (d),*in-situ* Raman spectra of Li || Cu batteries with different electrolytes in the initial cycle^[69] (e)

表 1 AFLMBs 的比较
Tab. 1 Comparison of AFLMBs

阴极	电解质	截止电压/V	电流密度/C	放电容量	容量保持率/(圈数)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ^[16]	$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$	2.5~4.25	0.5, 0.5	146 mAh/g	89(1 000)
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ^[44]	1 mol/L LiPF_6 , 溶剂 EC/DEC, 添加 10% (质量分数)FEC 和 1% (质量分数)VC	2.7~4.3	0.48	3.68 mAh/cm ²	90(50)
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ^[46]	1 mol/L LiPF_6 , 溶剂 EC/DEC, 添加 5% (质量分数)FEC	2.5~4.5	0.2	2.25 mAh/cm ²	71(40)
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ^[76]	1 mol/L LiPF_6 , 溶剂 FEC/DEC (体积比 1:1)	2.7~4.3	1,3	168.2 mAh/g	99.82(200)
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ^[77]	1 mol/L LiPF_6 , 溶剂 FEC/TFEC (体积比 1:2)	1.25~4.5	0.2, 0.5	3 mAh/cm ²	54.75(60)
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ^[78]	1 mol/L LiPF_6 , 溶剂 EC/EMC/FEC (质量比 3:6:1)	3.2~4.2	0.5	0.8 mAh/cm ²	>85(120)
LiFePO_4 ^[38]	1 mol/L LiPF_6 , 溶剂 EC/DMC (体积比 1:1), 添加 5% (质量分数)FEC	2.4~3.8	1	159.8 mAh/g	99.3(1 000)
LiFePO_4 ^[41]	1 mol/L LiTFSI , 溶剂 DME/DOL (体积比 1:1), 添加 2% (质量分数) LiNO_3	2.3~3.9	0.1, 0.3	3 mAh/cm ²	40(200)
LiFePO_4 ^[79]	3 mol/L LiTFSI , 溶剂 DME/DOL (体积比 1:1)	2.5~4.2	1	129.9 mAh/g	72(200)
LiFePO_4 ^[80]	1 mol/L LiTFSI , 溶剂 DME/DOL, 添加 2% (质量分数) LiNO_3	3.0~3.8	0.2	127 mAh/g	30(200)
LiFePO_4 ^[81]	1 mol/L LiPF_6 + 0.02 mol/L LiNO_3 , 溶剂 EC/DMC, 添加 5% (质量分数)VC	2.0~4.0	1,3	125 mAh/g	49(100)
LiFePO_4 ^[82]	1 mol/L LiTFSI , 溶剂 DME/DOL (体积比 5:5)	2.6~4.3	1,3	1.85 mAh	约 64.86(50)
LiFePO_4 ^[83]	1 mol/L LiTFSI , 溶剂 DME/DOL (体积比 1:1), 添加 2% (质量分数) LiNO_3	3.0~3.8	0.2, 0.3	约 1.6 mAh/cm ²	60.66(100)
Li_2S ^[84]	1 mol/L LiTFSI , 溶剂 DME/DOL, 添加 1% (质量分数) LiNO_3	1.7~2.8	0.1	697.5 mAh/g	56(180)

注: VC. 碳酸亚乙烯酯; TFEC. 氟代碳酸乙烯酯; DOL. 1,3-二氧戊环.

不对称快速充电(AFC)和不对称慢速充电(ASC)3种不同充放电电流密度测试进行了比较分析^[85];其中对称充放电条件下的电池展现出倍率和性能之间良好的相关性,高倍率时电池性能差,低倍率时性能优异;相比之下,高电流密度导致低库伦效率和不均匀沉积,因此采用 AFC 的 AFLMB 电池出现快速衰减;而采用 ASC 的电池表现出更好的容量保持率,表明温和的锂沉积速率有利于延长电池寿命,但这会影响电池在实际应用中的需求,因此需要探索充放电的平衡点以提高电池综合性能.

3.2 截止电压调控

截止电压是影响 AFLMB 循环稳定性的另一重要参数.高充电截止电压可能会加剧甚至引发新的锂

金属与界面组分的副反应以及正极材料性能衰退,而低放电截止电压则会限制电池能量密度的提升. Dahn 团队通过测试不同截止电压,研究了单盐 LiDFOB 电解液和双盐 $\text{LiDFOB}\&\text{-LiBF}_4$ 电解液的差异^[24];由于 LiDFOB 的氧化稳定性差,其在高于 4.3 V 电压循环时产生大量气体;当引入 LiBF_4 后, $\text{LiDFOB}\&\text{-LiBF}_4$ 在充电至 4.3 V 时仅产生较少的气体.随后,他们进一步探究了双盐电解液在不同截止电压对锂形貌的影响^[86].当放电至大部分锂被剥离(3.6 V)时,锂颗粒仍能在初始循环中均匀堆积;然而完全放电(1.2 V)后,集流体中剩余的“死锂”和不稳定 SEI 会导致后续不均匀的锂沉积^[56].他们还发现限制放电深度能延长 AFLMB 的循环寿命^[85];当放电至 3 V 时有 90%的锂

被剥离, AFLMB 循环容量迅速下降; 而放电至 4.05 V 时每圈循环仅有 23% 的锂被剥离, 虽然电池的初始能量密度大幅降低, 但是循环寿命显著提升。

3.3 机械压力选择

电池容量的损失常归因于锂枝晶生长、“死锂”积累与电解液分解。一般来说, 机械压力可以从物理上抑制枝晶生长, 从而保持更平坦、更低比表面积的锂形态^[13]。Loui 等^[56]研究发现增加机械压力可以实现双盐电池循环性能的提升。Lin 等^[87]通过 SEM 和核磁共振谱(NMR)研究了压力对枝晶行为和“死锂”的影响: 在低压力(0.1 MPa)条件下, 锂金属沉积出现细长树枝状形貌, 锂金属表面呈疏松多孔结构; 过高压力(>0.8 MPa)会导致锂金属断裂, 并在断裂处极易形成枝晶和“死锂”; 在适当压力(0.5 MPa)时, 沉积的锂金属表面光滑致密。NMR 测试显示, 在 0.5 MPa 下几乎没有残留的“死锂”, 而其他压力下均存在“死锂”信号。此外, Liu 等^[88]研究外部压力、SEI 组成结构和锂金属沉积/剥离行为之间的相互关系发现: 较低的压力会诱导富含有机物的 SEI 形成和宏观上不均匀的多孔锂沉积产物; 更高的压力能促进富含氟的 SEI 和均匀、致密的锂沉积层形成。

图 4 展示了上述不同测试条件优化下 AFLMB 的循环性能及形貌。

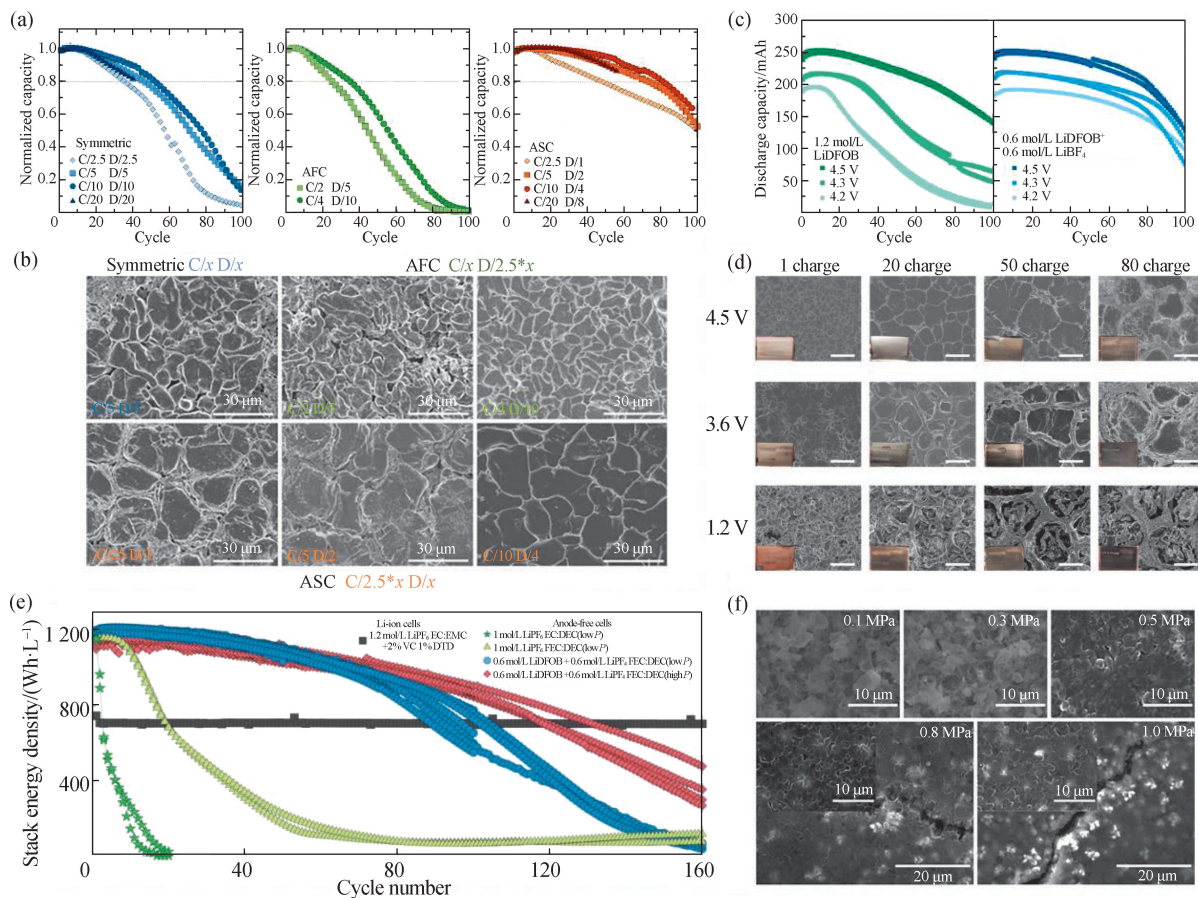
改变充放电速率、截止电压和机械压力能够提升 AFLMB 的循环稳定性, 然而有限的锂源和电解液在循环过程中仍会不断被消耗, 致使 AFLMB 突然出现容量快速衰减。此外, 不稳定的正极也可能加速 AFLMB 容量衰减, 因此可以考虑以下优化策略: 1) 调控充放电截止电压窗口, 在电池的循环寿命和能量密度之间做出合理取舍; 2) 引入额外的锂源添加剂(如 Li_6CoO_4 、 Li_2CuO_2 等)或使用富锂正极材料(如 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等)以补偿首圈不可逆 Li 损耗^[60]; 3) 优化压力, 对于不同电池体系选择合适的测试压力会有助于提升 AFLMB 的循环稳定性。

然而在实际应用中, 如何得到在快充慢放、深度放电和低温环境下电池循环寿命仍保持良好的体系, 是对 AFLMB 未来更接近产业化发展的挑战。值得注意的是, AFLMB 软包电池会面临严重的体积膨胀问题, 这主要来源于 AFLMB 负极处原位沉积的锂金属体积膨胀以及锂金属与电解液反应引起的产气问题。软包电池由于正负极载量和电解液用量高, 在充放电过程中气体产生量也显著高于扣式电池^[54]; 因此, 负极锂沉积/剥离导致的体积膨胀问题可构建具有特定结构或比表面积可控的集流体, 通过增加可用的锂沉

积表面, 实现均匀致密的锂沉积。新型电解液设计如高浓度电解液、氟化电解液甚至全氟化电解液一定程度上能减少界面副反应和气体的产生^[62]。此外, 在组装软包电池时, 可预留出适宜的体积用于电池产气, 并对软包电池的测试压力、极片载量和电解液产/排气工艺进行标准化以增强 AFLMB 的应用和循环寿命的可比性。

4 原位表征技术

锂沉积行为观测和 SEI 组成结构解析对理解 AFLMB 性能衰退机制和发展有效改进策略至关重要。通过对不同充放电状态 $\text{Li} \parallel \text{Cu}$ 半电池或 AFLMB 进行拆解, 并利用 SEM 或双束聚焦离子 SEM(FIB-SEM)可以观测锂金属沉积/剥离行为; 同时, 结合 X 射线光电子能谱(XPS)深度剖析技术和使用飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)还能进一步定性、定量分析 SEI 的组成与空间分布情况。这些表征技术有效地推动了 AFLMB 研究的快速发展。然而, 这类非原位表征方法在样品转移过程中仍会受到环境因素的影响, 很难对 AFLMB 内部电极-电解液界面演变过程进行跟踪表征。因此, 原位表征技术近年来在 AFLMB 研究中获得了重视。例如, 原位光学显微镜可以观察金属锂的形貌演化和空间生长; 原位原子力显微镜(AFM)可以实时监测负极界面处 SEI 的力学性能变化并收集力的分布信息, 从而获得具有纳米级分辨率的表面形貌、结构和粗糙度信息, 确定界面的力学和电学性能; 原位拉曼光谱研究可辅助解析电极材料的结构特性、相变机制、应力演化、锂离子浓度和 SEI 的形成^[89-90]。Shen 等^[91]利用原位光学显微镜观察到锂枝晶的动态变化。在沉积初始阶段, 由于不均匀的 SEI 影响, 出现局部沉积“热点”, 导致不同位置的成核速率存在明显差异, 在形成簇状枝晶的同时抑制周围离散锂的生长。锂被剥离后在电解液中留下灰色暗网格, 后续发展成大面积“死锂”^[92]。原位光学显微镜中观测到锂金属显著膨胀或收缩意味着 SEI 层需具备高弹性和良好稳定性以适应锂金属的形变。使用原位 3D AFM 测试技术跟踪锂表面膨胀和收缩的变化过程, 可以揭示 SEI 界面机械性能的增强以有效抵抗锂沉积/剥离产生的应力^[93]。此外, 电解液中盐对 SEI 机械性能的影响也可通过原位 AFM 技术进行诠释^[94], 如 LiFSI 的添加有利于富 LiF 刚性 SEI 的形成, 为稳定锂金属表面提供了保护。通过设计纽扣原位电池, Fang 等^[95]对 $\text{Cu} \parallel \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电池的充放电



(a)和(b)为电流密度选择;(c)和(d)为截止电压选择;(e)和(f)为机械压力选择,DTD, 硫酸乙烯酯。

图 4 采用不同测试条件的 AFLMB 循环性能:对称充放电测试、AFC 测试和 ASC 测试^[85] (a);快速和慢速充放电倍率测试后的锂金属形态(b);采用不同电解液的 AFLMB 在不同充电截止电压下的循环性能^[24] (c);不同放电截止电压的锂金属形貌:完全锂沉积(4.5 V)、部分锂剥离(3.6 V)和完全锂剥离(1.2 V)^[56] (d);采用不同电解液的 AFLMB 在不同测试压力下的循环性能^[56] (e);不同压力下首次沉积的锂金属表面形貌^[87] (f)

Fig. 4 AFLMB cycling performance under different test conditions:symmetric charge/discharge test,AFC test and ASC test^[85] (a); lithium metal morphologies after fast and slow charge/discharge multiplier tests (b);cycling performance of AFLMB with different electrolytes at different charging cut-off voltages^[24] (c);lithium metal morphologies at different discharge cut-off voltages:fully lithium deposited (4.5 V),partially lithium stripped (3.6 V),and fully lithium stripped (1.2 V)^[56] (d); cycling performance of AFLMB with different electrolytes at different test pressures^[56] (e); surface morphologies of lithium metal deposited under different pressures^[87] (f)

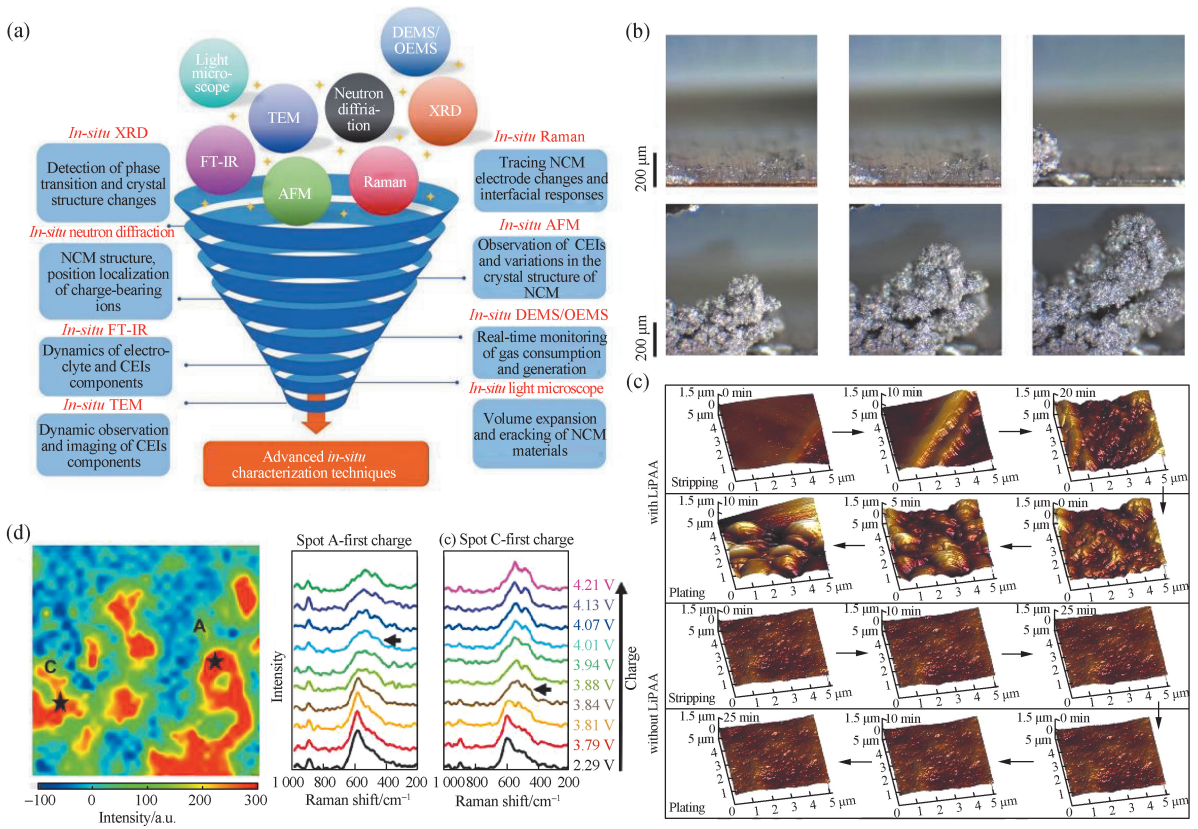
过程进行原位拉曼光谱观测,发现定位的两点在不同电压下发生了位移,这一差异证实了剥离过程的不均匀性;观测后续的充电过程发现过度脱锂区域受到的频率持续降低,也证明 AFLMB 的正极材料在初始循环中存在过度脱锂时,在随后循环中会导致持续的过度脱锂.上述原位表征技术应用于 AFLMB 研究的实例总结于图 5.

AFLMB 的负极集流体-SEI 界面具有高度的复杂性和动态性,厘清该界面的微观层面问题是理解 AFLMB 性能衰退机制的重要基础.虽然目前已有多种非原位/原位的表征技术用于 AFLMB 研究,但是

发展具有高空间分辨、高能量分辨和高时间分辨能力的多谱学联用技术和原位实验方法,以解析负极集流体-SEI 界面组成结构及动态演变行为,仍是未来研究的重点.在实际应用中,对无负极纽扣电池的影响因素在软包电池中的影响是完全不同的,进一步发展先进原位表征技术对软包电池的失效机制分析非常必要.

5 总结与展望

AFLMB 是开发高能量密度和低成本二次电池的重要研究体系,但 AFLMB 面临着锂消耗、枝晶生长



XRD, X 射线衍射; TEM, 透射电子显微镜; FT-IR, 傅里叶变换红外光谱; DEMS, 微分电化学质谱; OEMS, 原位电化学质谱。

图 5 原位表征技术的测试内容^[96] (a), 原位光学显微镜观察的锂沉积/剥离过程^[91] (b), 使用/不使用聚丙烯酸锂 (LiPAA) 的沉积锂演化的 AFM 图像^[93] (c), 两定位点的空间强度图和对应点在首圈充电过程的拉曼光谱^[95] (d)

Fig. 5 Test contents of *in-situ* characterization techniques^[96] (a), lithium deposition/stripping process observed with *in-situ* optical microscopy^[91] (b), AFM images of deposited Li evolution with/without LiPAA^[93] (c), spatial intensity maps of the two localized points and Raman spectra of the corresponding points during the initial charging process^[95] (d)

和 SEI 不稳定等问题, 因此研究者们提出通过集流体改性、电解液设计和测试条件优化等方面来改善 AFLMB 的电化学性能。总体来说, 构建高性能 AFLMB 最重要的是尽量减少锂在首圈充放电过程中的消耗, 并形成薄且稳定的 SEI 来诱导高度可逆的锂金属沉积/剥离行为。然而, 目前 AFLMB 的性能指标距离商业化应用还有显著差距; 针对 AFLMB 面临的问题, 未来研究中可以考虑以下几方面:

1) 优化锂金属沉积界面。从 AFLMB 的结构来看, 首圈充电过程中锂金属在负极集流体-隔膜之间原位形成, 因此对集流体表面进行改性仍是未来 AFLMB 研究的一个重要基础。随着在集流体表面沉积致密超薄无机功能层、修饰有机高分子或单分子功能层、生长超薄 MOF 层和组装超薄 2D 材料功能层等策略的深入研究, 有望在减少电解液与锂金属副反应的同时构建相对稳定的 SEI, 进而大幅提升 AFLMB

的循环性能。此外, 考虑到商业金属集流体正不断朝轻薄化发展, 其表面改性加工的难度将不断提升, 因此负极集流体侧的隔膜表面修饰也是值得进一步探索的方向。

2) 调控 SEI 的组分与结构。开发薄而稳定的 SEI 层、尽可能减少活性锂的消耗是目前 AFLMB 面临的关键问题。在锂的还原电位下, 电解液中几乎所有组分都是不稳定的, 这意味着 SEI 组分的形成涉及多个复杂反应, 因此可以借助 DFT 计算预测电解质的分解顺序, 从而了解 SEI 的主要组分, 根据组分的特定性质进行调控^[97]。此外, 还可从分子结构、元素组成入手, 设计兼具快离子传导和高稳定性的 SEI^[98]。构建新型梯度复合 SEI, 结合无机和有机组分的优势, 同时实现无机相和有机相之间界面能垒的降低, 也是可利用的策略之一^[43]。

3) 推动标准化测试。目前对于实验室扣式电池的

测试条件研究相对全面和详细,但实际放大后的软包电池仍存在测试压力标准不统一、极片载量差异大、电解液产气/排气工艺不完善等一系列问题。电池的测试条件离实际应用还存在差距,如在慢充快放循环条件下,AFLMB在稳定性和寿命上有明显优势,但实际需求为快充慢放。实验室的测试条件应向实际应用靠近而非单纯追求性能。因此,在软包电池的实验中需要精确注明各项参数,如正极材料负载量、电解液用量及测试压力、循环条件等,以增强不同研究之间的可比性。

4) 发展原位表征方法。通过发展具有高空间分辨、高能量分辨和高时间分辨能力的多谱学联用技术和原位实验方法,以解析负极集流体-SEI界面组成结构及动态演变行为。同时,AFLMB的特殊结构也为一些原位表征技术提供了良好的研究对象。例如,具有高时空分辨能力的电化学原位液相TEM可以用于原位观测Cu表面的锂沉积/剥离行为和SEI的组成与空间分布,有助于理解不同电解液体系中AFLMB的负极集流体-SEI界面^[99]。此外,近年来逐渐被研究者们重视的“工况”条件下的表征也将是AFLMB研究未来的重要发展方向^[91,100]。

5) 结合人工智能(AI)技术。大数据时代,与AI技术的发展结合有望极大推动二次电池的设计和发展。AI技术不仅可以从数据中自动学习、筛选目标结果和解决电池中复杂的非线性问题,还可以模拟电池内部条件可视化监督电池老化问题,并对特定体系的电池材料和电解液等进行筛选,这将为未来的AFLMB研究创造更多切入点。如AI/机器学习(ML)工具的帮助减少了传统方法的实验试错成本,节省重复实验的时间,为研究人员提供可充电电池设计和性能优化的预测。ML能利用计算机的高计算和存储能力,结合理论和大量实验数据建立材料“结构-功能”相关性^[101],快速预测未知材料的性质和性能,可为实验提供有力指导。选择电解液添加剂比例、正负极容量比和循环次数作为输入参数,使用神经网络模型预测电池容量,能有效帮助研究人员找到性能优异的电解液成分^[102]。此外,利用AI技术能发展视觉检测算法来研究电池表面缺陷、钝化和穿刺等问题^[103],还可实现可视化电池内部微观结构演变过程^[104]。然而,目前AI技术仍处于起步阶段,还需建立多工况下的理想模型,通过ML反馈修正训练,并结合理论计算与高通量谱学计算的方法,有望推动电池内部复杂的电化学和界面问题的快速、精准解析^[100]。

参考文献:

- [1] CAO J Q, SHI Y S, GAO A S, et al. Hierarchical Li electrochemistry using alloy-type anode for high-energy-density Li metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2024,15(1):1354.
- [2] ZHANG C F, CHOU S L, GUO Z P, et al. Beyond lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024,34(5):2308001.
- [3] YANG Q Y, YU Z, LI Y, et al. Understanding and modifications on lithium deposition in lithium metal batteries[J]. *Rare Metals*, 2022,41(8):2800-2818.
- [4] LIU B, ZHANG J G, XU W. Advancing lithium metal batteries[J]. *Joule*, 2018,2(5):833-845.
- [5] WANG Q Y, LIU B, SHEN Y H, et al. Confronting the challenges in lithium anodes for lithium metal batteries[J]. *Advanced Science*, 2021,8(17):2101111.
- [6] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review[J]. *Chemical Reviews*, 2017,117(15):10403-10473.
- [7] ADAMS B D, ZHENG J M, REN X D, et al. Accurate determination of coulombic efficiency for lithium metal anodes and lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018,8(7):1702097.
- [8] TANG W H, MA J Y, ZHANG X Q, et al. Interfacial strategies towards highly stable Li-metal anode of liquid-based Li-metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025,64:103084.
- [9] CHEN H, YANG Y F, BOYLE D T, et al. Free-standing ultrathin lithium metal-graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries[J]. *Nature Energy*, 2021,6(8):790-798.
- [10] NEUDECKER B J, DUDNEY N J, BATES J B. "Lithium-free" thin-film battery with *in situ* plated Li anode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000,147(2):517-523.
- [11] WANG D, QIU J, INUI N, et al. Between promise and practice: a comparative look at the energy density of Li metal-free batteries and Li metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023,8(12):5248-5252.
- [12] NANDA S, GUPTA A, MANTHIRAM A. Anode-free full cells: a pathway to high-energy density lithium-metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021,11(2):2000804.
- [13] XIE Z K, WU Z J, AN X W, et al. Anode-free rechargeable lithium metal batteries: progress and prospects[J]. *Energy Storage Materials*, 2020,32:386-401.
- [14] SCHNELL J, KNÖRZER H, IMBSWEILER A J, et al.

- Solid versus liquid; a bottom-up calculation model to analyze the manufacturing cost of future high-energy batteries[J]. 2020,8(3):1901237.
- [15] SUN Y M, LEE H W, SEH Z W, et al. High-capacity battery cathode prelithiation to offset initial lithium loss [J]. *Nature Energy*, 2016,1(1):15008.
- [16] LEE Y G, FUJIKI S, JUNG C, et al. High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes[J]. *Nature Energy*, 2020(5):290-308.
- [17] HEUBNER C, MALETTI S, AUER H, et al. From lithium-metal toward anode-free solid-state batteries: current developments, issues, and challenges [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021,31(51):2106608.
- [18] WU B L, CHEN C G, RAIJMAKERS L H J, et al. Li-growth and SEI engineering for anode-free Li-metal rechargeable batteries: a review of current advances[J]. *Energy Storage Materials*, 2023,57:508-539.
- [19] MOLAIYAN P, ABDOLLAHIFAR M, BOZ B, et al. Optimizing current collector interfaces for efficient "anode-free" lithium metal batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024,34(6):2311301.
- [20] LIU S J, JIAO K J, YAN J H. Prospective strategies for extending long-term cycling performance of anode-free lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023,54:689-712.
- [21] LI Q, PAN H Y, LI W J, et al. Homogeneous interface conductivity for lithium dendrite-free anode [J]. *ACS Energy Letters*, 2018,3(9):2259-2266.
- [22] WEBER R, GENOVESE M, LOULI A J, et al. Long cycle life and dendrite-free lithium morphology in anode-free lithium pouch cells enabled by a dual-salt liquid electrolyte[J]. *Nature Energy*, 2019,4(8):683-689.
- [23] LIN L, QIN K, HU Y S, et al. A better choice to achieve high volumetric energy density: anode-free lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022,34(23):2110323.
- [24] ZHANG S S, FAN X L, WANG C S. A tin-plated copper substrate for efficient cycling of lithium metal in an anode-free rechargeable lithium battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2017,258:1201-1207.
- [25] MA C W, LI R L, LI C L, et al. Interface evolution mechanism of anode free lithium metal batteries under phase field interaction [J]. *Energy Storage Materials*, 2024,67:103306.
- [26] WANG Y, QU Z T, GENG S T, et al. Anode-free lithium metal batteries based on an ultrathin and respirable interphase layer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023,62(27):2304978.
- [27] YANG P, GAO X W, TIAN X L, et al. Upgrading traditional organic electrolytes toward future lithium metal batteries: a hierarchical nano-SiO₂-supported gel polymer electrolyte [J]. *ACS Energy Letters*, 2020,5(5):1681-1688.
- [28] PARK S H, JUN D, LEE G H, et al. Toward high-performance anodeless batteries based on controlled lithium metal deposition: a review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021,9(26):14656-14681.
- [29] LAI G, JIAO J, FANG C, et al. The mechanism of Li deposition on the Cu substrates in the anode-free Li metal batteries [J]. *Small*, 2023,19(3):e2205416.
- [30] FU A, WANG C Z, PENG J, et al. Lithiophilic and antioxidative copper current collectors for highly stable lithium metal batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021,31(15):2009805.
- [31] YAN K, LU Z D, LEE H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth [J]. *Nature Energy*, 2016,1(3):16010.
- [32] XIA S X, YANG C W, JIANG Z Y, et al. Towards practical lithium metal batteries with composite scaffolded lithium metal: an overview [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023,6(6):198.
- [33] LIU Y C, GAO D, XIANG H F, et al. Research progress on copper-based current collector for lithium metal batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2021,35(16):12921-12937.
- [34] LI B Q, CHEN X R, CHEN X, et al. Favorable lithium nucleation on lithiophilic framework porphyrin for dendrite-free lithium metal anodes [J]. *Research*, 2019,2019:4608940.
- [35] LÜ T Y, LUO F Q, WANG Z, et al. Bifunctional lithiophilic carbon fibers with hierarchical structure for high-energy lithium metal batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,466:143357.
- [36] WANG L M, BAN X K, JIN Z Z, et al. *In situ* coating of a lithiophilic interphase on a biporous Cu scaffold with vertical microchannels for dendrite-free Li metal batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021,9:13642-13652.
- [37] WANG Y Y, GUO Y, ZHONG J, et al. *In situ* formation of lithiophilic Li₂₂Sn₅ alloy and high Li-ion conductive Li₂S/Li₂Se via metal chalcogenide SnSSe for dendrite-free Li metal anodes [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022,73:339-347.
- [38] LI X J, SU Y H, QIN Y Z, et al. Spatially confined silver nanoparticles in mercapto metal-organic frameworks to compartmentalize Li deposition toward anode-free lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023,35

- (39):e2303489.
- [39] ZHAO H, LEI D N, HE Y B, et al. Compact 3D copper with uniform porous structure derived by electrochemical dealloying as dendrite-free lithium metal anode current collector[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(19): 1800266.
- [40] LI D D, CHEN B, HU H H, et al. Constructing 3D porous current collectors for stable and dendrite-free lithium metal anodes[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(5): 2200010.
- [41] YANG Z, LIU W, CHEN Q, et al. Ultrasoother and dense lithium deposition toward high-performance lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(15): e2210130.
- [42] ABDULAHAD S, ADEGOKE T E, RYAN K M, et al. Cu current collector with binder-free lithiophilic nanowire coating for high energy density lithium metal batteries [J]. *Small*, 2023, 19(20): e2207902.
- [43] LI Z Q, HUANG X L, KONG L, et al. Gradient nano-recipes to guide lithium deposition in a tunable reservoir for anode-free batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 40-47.
- [44] KWON H, LEE J H, ROH Y, et al. An electron-deficient carbon current collector for anode-free Li-metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 5537.
- [45] HUANG A M, WU Y H, HUANG H J, et al. Lithiophilic Mo₂C clusters-embedded carbon nanofibers for high energy density lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(36): 2303111.
- [46] WONDIMKUN Z T, TEGEGNE W A, SHI-KAI J, et al. Highly-lithiophilic Ag@PDA-GO film to suppress dendrite formation on Cu substrate in anode-free lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 35: 334-344.
- [47] HORSTMANN B, SHI J Y, AMINE R, et al. Strategies towards enabling lithium metal in batteries: interphases and electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(10): 5289-5314.
- [48] NING J R, DUAN K J, WANG K, et al. Boosting practical high voltage lithium metal batteries by butyronitrile in ether electrolytes via coordination, hydrolysis of C and relatively mild concentration strategy [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 290-299.
- [49] LIN D C, LIU Y Y, CUI Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3): 194-206.
- [50] LI S, JIANG M, XIE Y, et al. Developing high-performance lithium metal anode in liquid electrolytes: challenges and progress [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): e1706375.
- [51] PEI A, ZHENG G, SHI F, et al. Nanoscale nucleation and growth of electrodeposited lithium metal[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(2): 1132-1139.
- [52] YU Z A, RUDNICKI P E, ZHANG Z W, et al. Rational solvent molecule tuning for high-performance lithium metal battery electrolytes [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(1): 94-106.
- [53] MAO M L, JI X, WANG Q Y, et al. Anion-enrichment interface enables high-voltage anode-free lithium metal batteries [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1082.
- [54] DONG L W, ZHONG S J, ZHANG S H, et al. Toward practical anode-free lithium pouch batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(12): 5605-5632.
- [55] TIAN Y, AN Y L, WEI C L, et al. Recent advances and perspectives of anode-free rechargeable batteries [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105344.
- [56] LOULI A J, ELDESOKY A, WEBER R, et al. Diagnosing and correcting anode-free cell failure via electrolyte and morphological analysis [J]. *Nature Energy*, 2020, 5: 693-702.
- [57] ZHANG J W, ZHANG H K, DENG L Q, et al. An additive-enabled ether-based electrolyte to realize stable cycling of high-voltage anode-free lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 450-460.
- [58] BEYENE T T, SU W N, HWANG B J. Dilute dual-salt electrolyte for successful passivation of *in-situ* deposited Li anode and permit effective cycling of high voltage anode free batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 542: 231752.
- [59] KANG D W, MOON J, CHOI H Y, et al. Stable cycling and uniform lithium deposition in anode-free lithium-metal batteries enabled by a high-concentration dual-salt electrolyte with high LiNO₃ content [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 490: 229504.
- [60] LIN L D, QIN K, ZHANG Q H, et al. Li-rich Li₂[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ for anode-free lithium metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(15): 8289-8296.
- [61] ZHANG Y H, LIU J, LI Y F, et al. Reactivating the dead lithium by redox shuttle to promote the efficient utilization of lithium for anode free lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(40): 2301332.
- [62] WANG Q, LU T T, XIAO Y B, et al. Leap of Li metal anodes from coin cells to pouch cells: challenges and

- progress[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2023, 6(1):22.
- [63] YAMADA Y, WANG J H, KO S, et al. Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4):269-280.
- [64] HOSAKA T, KUBOTA K, KOJIMA H, et al. Highly concentrated electrolyte solutions for 4 V class potassium-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(60):8387-8390.
- [65] QIAN J F, HENDERSON W A, XU W, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1):6362.
- [66] EFAW C M, WU Q S, GAO N, et al. Localized high-concentration electrolytes get more localized through micelle-like structures [J]. *Nature Materials*, 2023, 22(12):1531-1539.
- [67] HAGOS T T, THIRUMALRAJ B, HUANG C J, et al. Locally concentrated LiPF_6 in a carbonate-based electrolyte with fluoroethylene carbonate as a diluent for anode-free lithium metal batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10):9955-9963.
- [68] YANG T X, FAN W Z, WANG C Y, et al. 2,3,4,5,6-pentafluorophenyl methanesulfonate as a versatile electrolyte additive matches $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /graphite batteries working in a wide-temperature range [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(37):31735-31744.
- [69] WU B L, CHEN C G, DANILOV D L, et al. Dual additives for stabilizing Li deposition and SEI formation in anode-free Li-metal batteries [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2024, 7(3):12642.
- [70] RODRIGUEZ R, EDISON R A, STEPHENS R M, et al. Separator-free and concentrated LiNO_3 electrolyte cells enable uniform lithium electrodeposition [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7):3999-4006.
- [71] XU L Q, LI S, TU H Y, et al. Molecular engineering of highly fluorinated carbon dots: tailoring Li^+ dynamics and interfacial fluorination for stable solid lithium batteries [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(21):22082-22094.
- [72] ZHANG Q K, ZHANG X Q, WAN J, et al. Homogeneous and mechanically stable solid-electrolyte interphase enabled by trioxane-modulated electrolytes for lithium metal batteries [J]. *Nature Energy*, 2023, 8(7):725-735.
- [73] MENG Y F, ZHOU D, LIU R L, et al. Designing phosphazene-derivative electrolyte matrices to enable high-voltage lithium metal batteries for extreme working conditions [J]. *Nature Energy*, 2023, 8(9):1023-1033.
- [74] RAHMAN M M, TAN S, YANG Y, et al. An inorganic-rich but LiF-free interphase for fast charging and long cycle life lithium metal batteries [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1):8414.
- [75] SAHALIE N A, ASSEGIE A A, SU W N, et al. Effect of bifunctional additive potassium nitrate on performance of anode free lithium metal battery in carbonate electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 437:226912.
- [76] DONG L, ZHONG S, YUAN B, et al. Reconstruction of solid electrolyte interphase with SrI_2 reactivates dead Li for durable anode-free Li-metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(23):202301073.
- [77] GENOVESE M, LOULI A J, WEBER R, et al. Measuring the coulombic efficiency of lithium metal cycling in anode-free lithium metal batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(14):A3321.
- [78] ZHANG S S, FAN X L, WANG C S. An *in-situ* enabled lithium metal battery by plating lithium on a copper current collector [J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 89:23-26.
- [79] PYO S, PYU S, GONG Y J, et al. Lithiophilic wetting agent inducing interfacial fluorination for long-lifespan anode-free lithium metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(4):2203573.
- [80] ASSEGIE A A, CHENG J H, KUO L M, et al. Polyethylene oxide film coating enhances lithium cycling efficiency of an anode-free lithium-metal battery [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(13):6125-6138.
- [81] LIU H D, YUE X J, XING X, et al. A scalable 3D lithium metal anode [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16:505-511.
- [82] SHIN W, MANTHIRAM A. Fast and simple Ag/Cu ion exchange on Cu foil for anode-free lithium-metal batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(15):17454-17460.
- [83] LI N R, JIA T Q, LIU Y R, et al. Super-three-dimensional lithiophilic Cu-based current collector for anode-free lithium metal battery [J]. *Materials Today Energy*, 2023, 36:101341.
- [84] CHENG H, GAO C, CAI N, et al. Ag coated 3D-Cu foam as a lithiophilic current collector for enabling Li_2S -based anode-free batteries [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(30):3708-3711.
- [85] LOULI A J, COON M, GENOVESE M, et al. Optimizing cycling conditions for anode-free lithium metal cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(2):020515.
- [86] LOULI A J, ELDESOKY A, WEBER R, et al. Diagno-

- sing and correcting anode-free cell failure via electrolyte and morphological analysis[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(9):693-702.
- [87] LIN X, SHEN Y, YU Y, et al. *In situ* NMR verification for stacking pressure-induced lithium deposition and dead lithium in anode-free lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(14):2303918.
- [88] LIU W, LUO Y T, HU Y H, et al. Interrelation between external pressure, SEI structure, and electrodeposition morphology in an anode-free lithium metal battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(5):2302261.
- [89] BADDOUR-HADJEAN R, PEREIRA-RAMOS J P. Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(3):1278-1319.
- [90] HARKS P P R M L, MULDER F M, NOTTEN P H L. *In situ* methods for Li-ion battery research: a review of recent developments[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288:92-105.
- [91] SHEN X, ZHANG R, WANG S H, et al. The dynamic evolution of aggregated lithium dendrites in lithium metal batteries[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 37:137-143.
- [92] SHI Y, WAN J, LIU G X, et al. Interfacial evolution of lithium dendrites and their solid electrolyte interphase shells of quasi-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(41):18120-18125.
- [93] LI N W, SHI Y, YIN Y X, et al. A flexible solid electrolyte interphase layer for long-life lithium metal anodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(6):1505-1509.
- [94] WANG M Q, HUAI L Y, HU G H, et al. Effect of LiFSI concentrations to form thickness- and modulus-controlled SEI layers on lithium metal anodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(18):9825-9834.
- [95] FANG S Y, YAN M, HAMERS R J. Cell design and image analysis for *in situ* Raman mapping of inhomogeneous state-of-charge profiles in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 352:18-25.
- [96] LÜ H Z, ZHU X Q, MEI J, et al. Recent progress of *in situ* characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ cathodes for lithium metal batteries: a mini review[J]. *Nano Research*, 2024, 17(3):1384-1401.
- [97] ZHAO Q, STALIN S, ARCHER L A. Stabilizing metal battery anodes through the design of solid electrolyte interphases[J]. *Joule*, 2021, 5(5):1119-1142.
- [98] WANG C Z, ZHENG Y, CHEN Z N, et al. Robust anode-free sodium metal batteries enabled by artificial sodium formate interface[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(22):2204125.
- [99] ZHOU S Y, SHI J, LIU S G, et al. Visualizing interfacial collective reaction behaviour of Li-S batteries[J]. *Nature*, 2023, 621(7977):75-81.
- [100] QIAO Y, HU R, GU Y, et al. Exploring new generation of characterization approaches for energy electrochemistry: from operando to artificial intelligence[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2024, 54(3):338-352.
- [101] XU G S, JIANG M X, LI J L, et al. Machine learning-accelerated discovery and design of electrode materials and electrolytes for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 72:103710.
- [102] DUONG V M, TRAN T N, GARG A, et al. Machine learning technique-based data-driven model of exploring effects of electrolyte additives on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /graphite cell[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42:103012.
- [103] CHEN Y G, SHU Y F, LI X M, et al. Research on detection algorithm of lithium battery surface defects based on embedded machine vision[J]. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 2021, 41(3):4327-4335.
- [104] ZHENG L, ZHANG S Q, HUANG H, et al. Artificial intelligence-driven rechargeable batteries in multiple fields of development and application towards energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73:108926.

(责任编辑:徐婷婷)