

Research
Green Chemical Engineering—Review

下一代锂电池在能源化学工程方面的研究进展

张学强^a, 赵辰孜^a, 黄佳琦^b, 张强^{a,*}

^a Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

^b Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 October 2018

Revised 29 October 2018

Accepted 30 October 2018

Available online 16 November 2018

关键词

锂离子电池
锂硫电池
锂空电池
锂金属
固态电池
电池化学
电解质

摘要

锂离子电池 (LIB) 对当今人们的生活产生了深远的影响。然而由于插层化学本质上的限制, 锂离子电池的能量密度已接近理论上限, 难以满足人们在多方面日益增长的储能需求, 如便携式电子设备、电动汽车和大规模储能。因此, 下一代锂 (Li) 电池正在广泛研究中。其中, 采用金属锂作为负极, 插层或转化型材料作为正极的下一代锂电池是最受关注的体系, 因其具有高能量密度和巨大的商业化潜力。近年来, 随着材料和反应机理方面研究的深入以及技术手段的进步, 锂电池取得了不断的发展。本文从下一代锂电池的电解液/电解质的设计出发, 从能源化学工程的角度梳理锂离子电池、锂硫电池和锂空电池中的关键科学问题和研究进展, 并阐述下一代锂电池未来的发展方向。下一代锂电池有望促进人类文明的可持续发展。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

自1991年索尼公司首次商业化锂离子电池 (LIB) 以来[1], 它已成为我们生活中不可或缺的储能设备, 特别是在电动汽车和便携式电子设备中, 锂离子电池逐渐占据主要市场。27年以来, 锂离子电池的能量密度快速增长, 在电芯级别上已达到 $260 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $700 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ [2,3]。为了满足迅速增长的储能需求, 如便携式电子设备、电动汽车和大规模储能, 人们需要更高能量密度的电池。然而由于插层化学本质上的限制[4,5], 锂离子电池的能量密度已接近理论极限, 仅靠改进锂离子电池工艺很难取得能量密度上的突破。因此, 迫切需要新的解决方案。

为了避免插层化学的瓶颈, 使电池更好地应用于储能设备中, 电池化学与能源化学工程的创新至关重要[6–10]。锂离子电池的插层化学是单电子反应, 在电化学反应中, 锂 (Li) 离子在正极和负极之间来回穿梭[11]。正极和负极都是高度可逆的材料, 在嵌入和脱出的过程中, 材料晶体结构的变化小。插层正极材料的理论比容量最高大约为 $250 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ [11–13], 如层状 LiCoO_2 (LCO)、尖晶石型 LiMn_2O_4 (LMO)、不同化学计量比的层状 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)、层状 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 和橄榄石型 LiFePO_4 (LFP) 等。插层负极材料, 如石墨, 具有 $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量[12]。通常, 电池的能量密度根据电极的比容量和工作电压估算, 因此

* Corresponding author.

E-mail address: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn (Q. Zhang).

插层电极有限的比容量阻碍了锂离子电池能量密度的提升。

不同于插层电极，转化型电极在嵌入和脱出锂离子的过程中发生化学键的断裂和生成，并且每生成1 mol 放电产物可以转移多于1 mol的电子。因此，与插层电极相比，转化型电极有更高的比容量和能量密度[14]。转化型正极，如硫和氧，比容量大于 $1600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ [15]；转化型负极材料，如金属锂，比石墨负极的比容量高出10倍以上。在电池中使用转化型电极可以显著提升能量密度，如锂硫和锂空电池的理论能量密度高达 $2600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $3500 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，远高于当今锂离子电池的能量密度[15]。

实际上，转化型电极在二次电池中的应用出现在插层电极材料之前。然而转化型材料存在循环寿命短、体积变化大、安全性差以及电极反应可逆性差的固有问題[14,16]，严重阻碍其实际应用。尽管如此，近20年来，得益于纳米技术、计算模拟和先进表征手段的不断进步，转化型电极已经取得了巨大的进展。

在众多潜在的电池化学反应研究中，锂金属电池受到广泛的关注（图1），因为锂金属具有极高的理论比容量（ $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ）和最低的还原电极电位（ -3.040 V ，相对于标准氢电极）[17]。当锂金属作为负极，匹配高比容量插层或转化型正极时，锂电池可以提供高能量密度，并且优于其他电池体系。其中，锂离子电池（锂金属匹配插层正极材料）、锂硫电池和锂空电池最受关注，并且这3种电池体系都已取得明显的进展。另外，在界面相的形成过程、电极反应机理以及电解液等方面的理解逐步加深，能够支撑下一代锂电池进一步发展。此外，能源化学工程的进步为电池研究提供强有力的支持，包括概念验证、中试生产等。

电解液/电解质是电池化学中重要的组成部分[18]。目前使用的电解液/电解质可分为两类：液态电解液和固态电解质。由于液态电解液具有高离子电导率，同时相对易于获得，所以最初对电池的研究源于液态电解液。然而液态电解液的某些固有缺点限制了这类电池的进一步发展，如电解液易燃、易挥发的特性严重威胁电池安全。为了解决安全问题，固态电解质应运而生。然而固态电解质的电导率较低，难以满足商业电池对电解质的需求；此外，电极和固态电解质之间巨大的界面阻抗也是关键问题。近年来，由于新材料和新技术的出现，液态电解液和固态电解质也取得了巨大的进步，推动了下一代电池的研究。

本文主要总结了下一代锂电池中的挑战和研究进展，其他电池化学体系（如水性锂离子电池[19–21]、硅负极[22,23]、钠电池[24–26]和液流电池[27]）可参考其他文章，本文不再赘述。本文首先对液态电解液和固态电解质的类型和特点进行归纳和比较，为获得下一代锂电池合适的电解质提供参考；另外对现有液态电解液和固态电解质的优缺点进行综述。此外，从能源化学工程的角度回顾了3种发展空间最大的下一代锂电池所面临的挑战和研究进展，包括锂离子、锂硫和锂空电池。最后，对下一代锂电池发展的前景进行了展望。

2. 电解液 / 电解质的选择

电解液/电解质是电池体系中不可或缺的组成部分。电解液/电解质构建了电池内部的离子通路，与外部电子通路一同构成封闭的回路。电解液/电解质的体相离子电导率，以及电解液/电解质与电极之间离子、电子通道的连通性[28]共同决定了电池的内部阻力。因此无

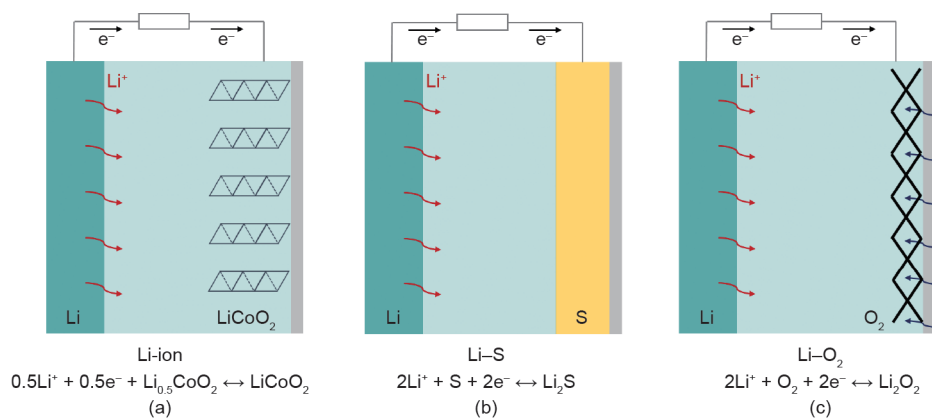


图1. 非水相电解液锂离子、锂硫和锂空电池的示意图。

论是液态电解液还是固态电解质，提高电解质的体相离子导率，改善电解液/电解质与电极的接触面积以及接触方式非常重要。此外，电解液/电解质对电极稳定性也是实际应用的必要条件[29]。

在下一代二次锂电池中，上述3个前提应当同时满足。然而，使用最新的转化型电极也带来了新的挑战。虽然液态和固态电解液/电解质各有特点，但都不能完全满足所有的要求。哪种电解质最适合下一代锂电池？接下来简要探讨这个问题。

2.1. 液态电解液

液态电解液主要由非水溶剂、锂盐和其他添加剂组成[30]。液态电解液的优势在于高离子电导率，以及电解液与多孔电极良好的接触：离子电导率在室温下高达 $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；界面具有高效互通的离子通道[31–34]。因此，目前大多数电池都使用液态电解液，包括商用电池以及处于实验室探索中的下一代锂电池[35]。液态电解液的发展可参考其他相关文章[18,30,34,36,37]。

液态电解液在锂离子电池中的成功归因于其能在正负极表面形成稳定的固液界面膜（SEI），可以阻止副反应，保障电池稳定循环[30,38]。然而，在采用转化型电极的下一代锂电池中，由于充放电过程中电极体积发生巨大变化，固液界面膜不再稳定，严重限制了金属锂电池的寿命，甚至威胁到电池安全[39]。不均匀、不稳定的固液界面膜会诱发锂枝晶的生长，枝晶进而刺破隔膜，导致电池短路和热失控。此外，电极反应中的中间产物也会带来很大问题。在锂硫电池中，多硫化物溶解并在电解液中扩散，进一步威胁本就脆弱的固液界面膜，并且容易导致电池过充[40]。在锂空电池中，放电中间产物，氧自由基 $\text{O}^{\cdot-}$ 可以与电解液反应，损害整个电池系统的稳定性[41]。

因此，对于特定的电池体系，电解液体系应当在反复实验和理论模拟的指导下选择。在选择电解液时，应当充分考虑电解液的电化学窗口、化学稳定性、润湿性和成本等因素。

常用的电解液有两种：酯类电解液（主要用于锂离子电池）和醚类电解液（主要用于锂硫和锂空电池）。对锂离子电池而言，由于其采用了4 V或5 V级的正极，电解液应当具有耐高压的特点。酯类电解液的电化学窗口大于4.3 V，高于醚类电解液的窗口（小于3.5 V）。因此，锂离子电池中采用的是酯类电解液而非醚类电解液。而对于锂硫和锂空电池，电压通常小于3.5 V，但

多硫化物和氧自由基会与酯类溶剂反应，对电解液造成不可逆转的破坏。因此在锂硫和锂空电池中，一般采用化学稳定的醚类电解液。综上所述，在选用电解液时应当充分考虑不同电解液的特点。

下一代锂电池要求电解液/电解质具有高安全和环境友好的特点。然而液态电解液固有的缺点，如易燃性、易挥发性、易泄露性和有限的电化学窗口，严重阻碍其在下一代锂电池中的应用。

为克服液态电解液的弊端，使其适配于下一代锂电池，学术界和工业界已做出很多探索，并取得很大的进展。通过调控电解液配方，包括溶剂、锂盐和添加剂，从而稳定固液界面膜，抑制放电中间产物的溶解和扩散，提高电化学窗口，提高电解液的阻燃性。新的电解液配方不断涌现，如高盐电解液[42–44]和氟化电解液[45,46]。尽管已经取得了重大进展，但电解液/电解质的性能依旧远没有达到实际应用的要求，在电解液方面仍需进一步探索。

2.2. 固态电解质

作为液态电解液的替代品，固态电解质受到广泛的关注[10,47–49]。固态电解质可以克服液态电解液易燃、易挥发、易泄露的缺点。此外，固态电解质具有液态电解液不具备的机械性能，可以抑制枝晶的穿刺。在固态锂硫电池中，多硫化物不能溶解，因此液态电池中普遍存在的“穿梭效应”在固态电池中可以避免。但是需要注意的是，在使用固态电池中，硫正极的充放电机理也会发生改变。在锂空电池中，由于反应活性降低，固态电解质对 $\text{O}^{\cdot-}$ 的稳定性可以增强。固态电解质理论计算的电化学窗口一般大于5 V，比液态电解液的电化学窗口更宽[50,51]。但当固态电解质应用在实际电池体系中时，它的电化学窗口可能会显著降低。例如，由于电极中导电碳的作用，硫化物固态电解质会加速分解[52]。

固态电解质一般可以分为两类：聚合物固态电解质和无机固态电解质[53]。由于离子输运机理的差异，通常来说，室温下固态电解质的离子电导率比液态电解质低。聚合物固态电解质室温下的离子电导率是 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，无机固态电解质室温离子电导率是 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [10]。对于固态电解质，除了要关注本征离子电导率，电解质的厚度同样十分重要。如果固态电解质太厚，固态电池的内阻将远高于使用液态电解液的电池内阻[54]。

在过去的30多年里，固态电解质的离子导率显著提

升。所以，未来固态电解质在实际应用中的最大障碍将不是体相离子电导率，而是固态电解质与电极之间的界面[55,56]。电池中的电极通常是多孔固体，因此固态电解质与电极之间是“点对点”方式的接触。相比电解液对电极材料的“润湿”接触，固态电解质界面接触差。因此，固态电池的界面阻抗非常大，严重影响电池的性能。聚合物固态电解质由于接触面积相对大，其界面阻抗比无机电解质小。然而为了实用化，固态电解质的界面阻抗必须进一步降低。近年来，人们提出多种降低界面阻抗的方法，包括界面原位化成固液界面膜[57,58]、电解质表面修饰[59–63]等。但是，这些方法在界面动态变化时和长时间循环条件下是否依旧有效，还有待进一步研究。

对于特定的电池化学体系，选择固态电解质时，必须考虑每种固态电解质的特点。聚合物电解质电化学窗口有限，通常应用在4 V级电池，如匹配 LiFePO_4 正极的电池。

无机固态电解质可以分为氧化物、硫化物和氢化物等几种类型。氧化物固态电解质具有较高的化学和电化学稳定性，以及较高机械强度和较高的氧化电位，可以用在匹配高压正极（大于4 V）的电池中。但是氧化物电解质较脆，且大规模生产的成本高。硫化物电解质具有电导率高、机械强度高、可塑性强、晶界阻抗小的特点。然而，硫化物不耐氧化、对水敏感、与正极材料的相容性差。因此，对固态电解质的合理选择应当基于对每种电解质类型的全面了解，包括每种电解质的优点和局限性。

固态电解质有一些固有的缺点：生产成本高、生产技术复杂，难以大规模生产；此外，固态电解质如暴露在潮湿的空气中或与水接触，其表面会发生副反应[64,65]，改变电解质原本的特性，因此固态电解质的生产和保存条件较为严苛；大多数固态电解质都与金属锂反应，生成复杂的分解产物，这使得锂金属负极的界面问题更加复杂[66,67]。至于正极侧是否会发生反应，还需要进一步的研究。

综上所述，在对固态电解质的研究中，机遇与挑战并存。一方面，固态电解质有望解决下一代锂电池中的重大问题，如锂枝晶和多硫化物的“穿梭效应”。但另一方面，多相离子传输、界面结构和组分、电池界面的动态演变过程、表面稳定性、材料加工成本以及与现有电池组装制造的兼容性都是固态电解质研究亟待解决的问题。

3. 锂金属电池

下一代锂电池具有较高的能量密度，因为锂金属具有极高的理论比容量（ $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ）和最低的还原电极电位（ -3.040 V ，相对于标准氢电极）。因此，锂金属电池被认为是最有希望的下一代电池而受到广泛关注。

锂金属电池的研究始于20世纪50年代。Moli Energy公司曾销售过锂金属电池，然而由于电池经常起火的缘故而惨遭失败。锂电池起火通常是由枝晶生长所致，这一问题至今仍然阻碍着锂金属电池的实际应用。近年来，随着纳米技术、计算模拟和先进表征技术的发展，人们对锂枝晶形成和生长的基础理解不断加深，保护金属锂负极的策略应运而生。金属锂负极可以与插层正极或转化型正极匹配组装成全电池，正如前文所述，锂离子、锂硫、锂空电池是锂金属电池的3个代表。实际条件下，这几种电池的能量密度可超过 $300 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，甚至可达到 $500 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。另外，几种先进的液态电解液和固态电解质已经在实验室中被证明可与这些电池匹配，为下一代锂电池的发展提供了更多的可能性。

如前文所述，采用转化型电极时不可避免地会遇到体积变化大、电极反应可逆性差和复杂的界面问题等挑战。此外，由于采用了不同的转化型正极，锂离子、锂硫和锂空电池还各自存在亟待解决的问题。锂离子电池[6,7,39,68]、锂硫电池[40,69,70]和锂空电池[41,71,72]各自存在的具体问题和相应的解决方案在最近一些文章中已有详尽评述。本文将针对这3类电池总结其关键科学和技术问题、研究历史和研究进展，旨在为下一代锂电池的发展提供参考。

3.1. 锂离子电池

本文探讨的锂离子电池与目前商业化的锂离子电池不同，前者采用金属锂负极替换传统石墨负极，匹配的正极有层状LCO、尖晶石型LMO、不同化学计量比的层状NMC、层状NCA或橄榄石型LFP电极。负极发生转化反应，正极发生插层反应。与商业锂离子电池相比，金属锂电池可以通过减少负极质量和提高正极活性材料的用量来提高电池能量密度。金属锂的还原电极电位比石墨低0.2 V，这对能量密度的提升也有一定的贡献。与锂硫和锂空电池相比，锂离子电池的问题较少，因为插层正极比转化型正极更稳定，所以锂离子电池或许会是最早在实际应用方面有重大突破的电池体系。然而，

机遇与挑战并存，目前锂离子电池必须解决的问题主要来自金属锂负极、电解质和界面。

金属锂负极由于还原电极电位低，几乎可以和任何电解液反应，其反应产物构成了负极表面的固态界面膜，Peled[73]在1979年首次将其命名为固液界面膜。生成的SEI在组成和空间上不均匀，而且易碎。SEI首先诱导锂在其底部不均匀沉积，随后通过正反馈过程最终形成锂枝晶[32]。在反复充放电过程中，锂枝晶导致库伦效率低、电解液消耗、SEI破裂和大量死锂生成[74]。更重要的是，锂枝晶会刺破隔膜并与正极接触，导致短路甚至起火(图2)[6]。因此，锂枝晶对电池的的稳定循环具有显著的不利影响。均匀稳定的SEI能抑制甚至避免锂枝晶的形成和生长，是电池实际应用必要条件。

自20世纪50年代以来，人们对锂枝晶的形成、生长规律及抑制手段进行了大量的探索[7,39]。只有从根本上了解锂枝晶的形成和生长规律，才能制定抑制它的有效策略。借助先进的表征工具，如电子显微镜分析[75,76]、谱学分析[77,78]、电化学分析[79–82]和同位素标记[83,84]，SEI的组分和结构逐渐被揭示。SEI由无机物(Li_2O 、 Li_2CO_3 和 LiF 等)和有机物(ROLi、

ROCO_2Li 和 RCOOLi 等)组成[图3(a)][73]。现在SEI的结构一般认为是马赛克模型和多层模型[85]。最近，Cui等利用冷冻电镜最大限度地保留原始SEI，从而探究SEI的组分和结构[76,86]。他们在不同的电解液中分别观察到马赛克结构和多层结构。在含有氟代碳酸乙烯酯(FEC)的电解液中，可以在锂金属负极观察到表面有序的多层SEI，这有利于金属锂均匀脱出，降低循环过程中金属锂的消耗。马赛克结构和多层结构最大的区别在于SEI内部颗粒的分布[图3(b)][86]。Cui等观察到在酯类电解液中，锂枝晶更倾向于沿 $\langle 111 \rangle$ 面生长，即形成单晶纳米线。除了实验观测，计算模拟也有助于理解金属锂沉积和电解液分解行为[87]。Chazalviel和Brissot等通过建模模拟将锂枝晶的生长与电解液浓度梯度关联[88,89]。在大电流下，负极表面离子浓度降为零的时间称为Sand's time。从Sand's time起，锂枝晶开始生长。但是需要注意，已报道的模型都是在特定条件下得到的，在应用到实际体系中时，每个模型都有其自身的局限性。

随着对枝晶形成和生长的认识不断加深，人们提出许多抑制枝晶的策略，主要有原位SEI化成、人工保护层和结构锂负极[7,90]。

原位SEI化成是通过调节电解液的组分实现，即调整溶剂[45,91]、锂盐[92–94]和添加剂[95–100]，从而改善SEI的均匀性和稳定性。在电解液中，锂离子被溶剂、阴离子和添加剂溶剂化，形成具有特定结构和组分的溶剂化层[101]。锂离子的溶剂化层对SEI的组分和结构有显著的影响。与自由溶剂分子和阴离子相比，溶剂化层中的溶剂分子和阴离子更易与金属锂反应，其分解产物在SEI中占主导地位。溶剂化层中的溶剂也具有选择性，

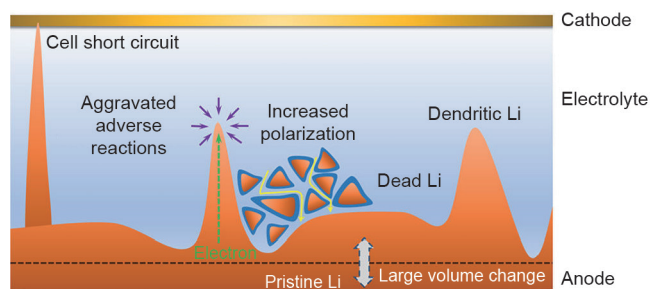


图2. 二次锂电池金属锂负极的挑战 (Reproduced from Ref. [6] with permission of American Chemical Society, © 2017).

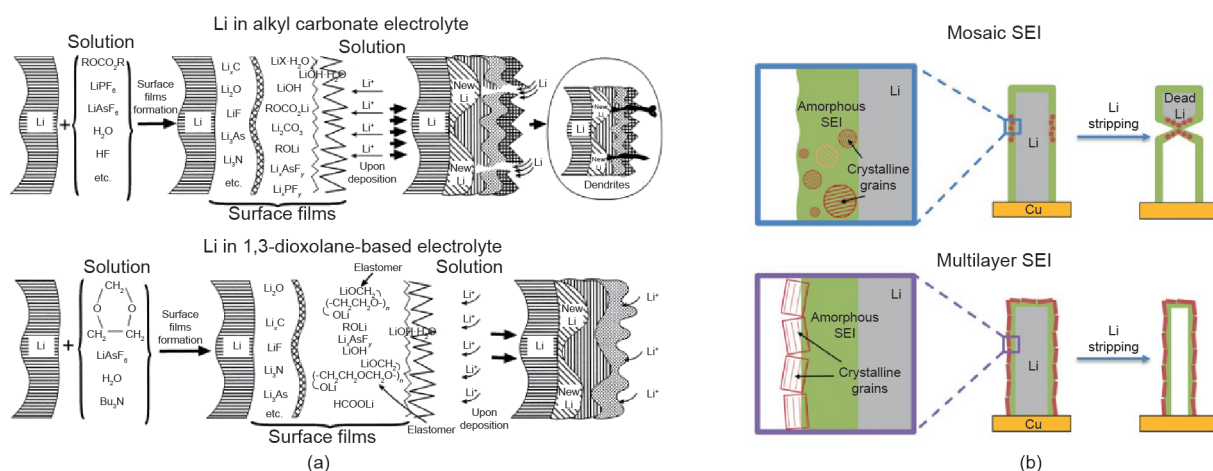


图3. (a) 碳酸酯和1,3-二氧戊环基电解液中，锂金属负极表面SEI形成示意图 (Reproduced from Ref. [73] with permission of Elsevier, © 2000); (b) 马赛克和多层SEI纳米结构示意图及其对锂脱出行为的影响 (Reproduced from Ref. [86] with permission of Elsevier, © 2018)。

与线型碳酸酯溶剂分子相比，环状碳酸酯溶剂分子更容易进入溶剂化层中，进而影响之后形成的SEI[图4 (a)] [102]。即使同时在溶剂化层内，溶剂分子的反应也有选择性，例如相比于碳酸乙烯酯 (EC)，FEC更优先与金属锂反应[103]。此外，溶剂化层内的锂盐和添加剂同样会显著影响SEI的均匀性和稳定性。最近，Zhang等证明通过同时调节溶剂化层中的溶剂和阴离子，可初步实现均匀锂沉积和稳定循环[104,105]。在溶剂化层中引入

FEC和 LiNO_3 有助于提高SEI中 LiF 和 $\text{Li}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 的含量，从而促进SEI中锂离子扩散和均匀沉积[图4 (b)]。此外，锂离子浓度也会对溶剂化层产生影响[42,46,93,106]。随着锂离子浓度的增加，自由溶剂分子和阴离子逐渐被溶剂化。在高盐电解液中，阴离子的分解产物在SEI中占主导地位，决定了SEI的均匀性和稳定性。据Zhang等的报道[93]， $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 溶解在乙二醇二甲醚 (DME) 中配成的高盐电解液可以有效提

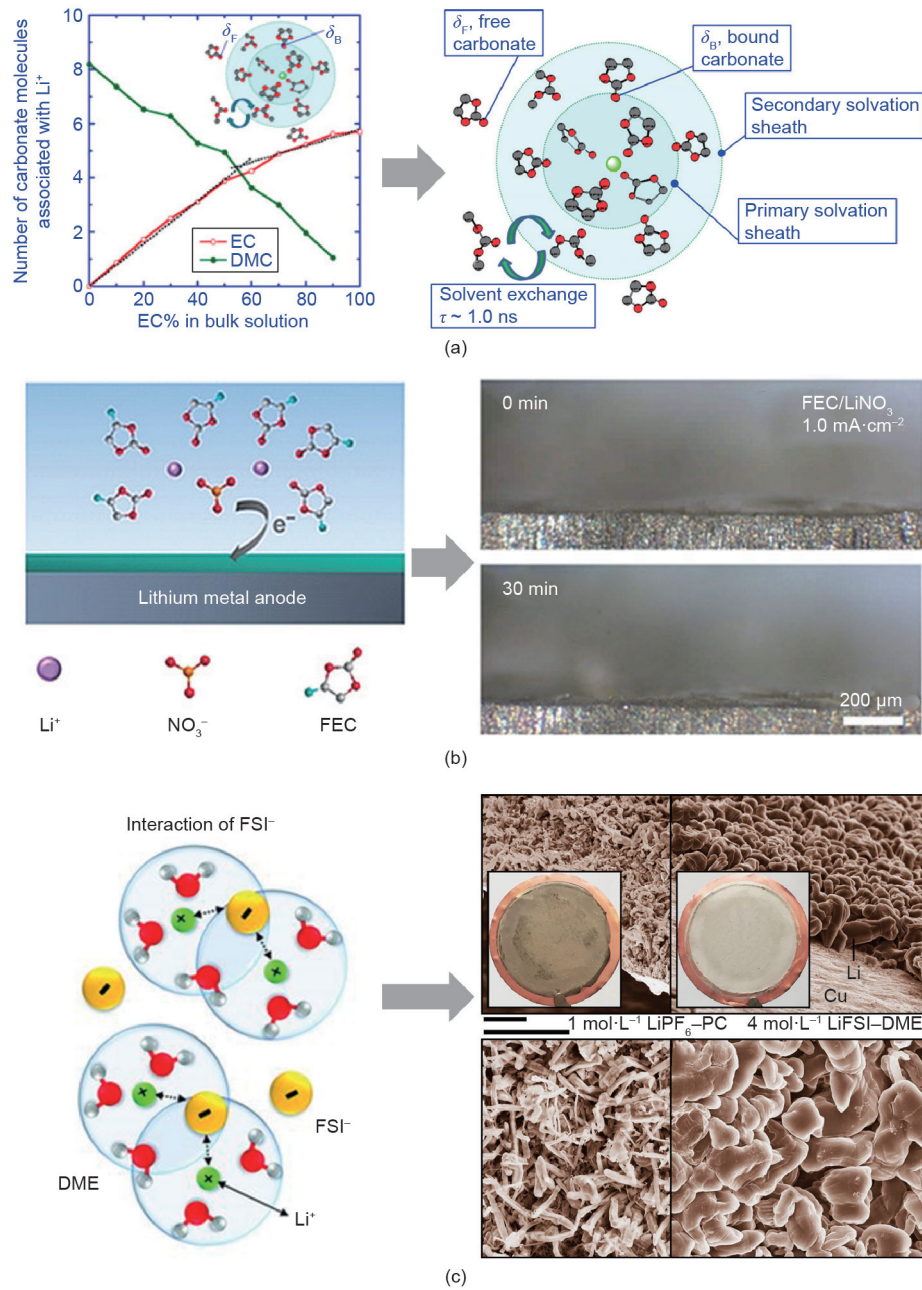


图4. (a)非水相电解液中锂离子溶剂化层结构示意图，以及随EC含量的提升溶剂化层结构的变化，DMC：碳酸二甲酯(Reproduced from Ref. [102] with permission of American Chemical Society, ©2013)；(b) FEC与 LiNO_3 同时存在时锂离子溶剂化层结构示意图，以及相应的锂沉积过程原位光学照片 (Reproduced from Ref. [104] with permission of Wiley, ©2018)；(c) 高盐电解液溶剂化层结构及相应的锂沉积形貌 (比例尺， $10 \mu\text{m}$)，PC：碳酸丙烯酯 (Reproduced from Ref. [94] with permission of American Association for the Advancement of Science, ©2015, and from Ref. [93] with permission of the authors under the terms of the CC-BY 4.0 license, ©2015)。

升库伦效率，诱导锂均匀沉积[图4 (c)] [94]。

人工保护层的存在是为了阻挡枝晶生长，其需要满足3个条件：高机械强度、均匀的锂离子通量和低界面阻抗[7]。目前来说，碳材料[107–109]、聚合物[110–113]和无机物[114–118]是较为理想的人工保护层材料。碳材料可以作为人工保护层，主要因为其机械强度高、导电性好、化学和电化学稳定、结构可调控等优点。Cui等设计了一种相互连接的中空碳纳米球构筑的人工保护层，可以避免枝晶刺穿并防止SEI破裂[119]。该碳保护层还调节了锂离子沉积形貌，形成柱状锂沉积[图5 (a)]。聚合物具有柔性、可控性和多样性的特点，也是人工保护层理想的材料之一。为适应金属锂极高的反应活性，聚合物必须具有较高的化学和电化学稳定性。Guo、Wen等设计了一种柔性、智能的锂化聚丙烯酸 (LiPAA) 涂层，通过自调节作用容纳锂循环过程中的体积变化[图5 (b)] [120]。LiPAA具有高弹性和高稳定性，可显著减少副反应，提升电池安全性。无机材料，包括无机固态电解质，由于其高机械强度，同样可以作为人工保护层材料。然而，无机物通常质脆，材料加工过程复杂。因此，无机物和聚合物的组合，构筑刚柔并济的人工保护层是另一个选择[121]。Huang等最近提出一种以聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物作为“柔性部分”，LiF作为“刚性部分”的刚柔并济的人工保护层

[图5(c)] [122]。该保护层能够抑制锂枝晶，防止“死锂”随机漂浮，形成稳定的界面，保障电池的长效稳定循环。复合固态电解质也可用于抑制锂电池中枝晶生长[123]，通过固定阴离子，可提高锂离子迁移数[124]，从而均匀化锂离子流，实现金属锂的均匀沉积。复合固态电解质在全电池中也展现出良好的循环稳定性。

构筑结构负极是抑制金属锂枝晶的另一种方法[125–129]。因为结构负极具有巨大的表面积、多孔性和互联通性等特点[130]，所以结构负极可以显著降低真实电流密度，这也是结构负极最大的优势所在。根据上述的Sand's time模型，较低的电流密度有较大的Sand's time，因此较低的真实电流密度延缓了枝晶形成。为了进一步诱导锂离子在结构负极内均匀沉积，“亲锂位点”的概念最近被提出。例如，ZnO [131,132]、Si [133]、氮(N)-掺杂石墨烯[134]和MgO[135]均具有亲锂性。采用N-掺杂石墨烯作为结构负极可调控锂成核，抑制枝晶形成(图6) [134]。N-掺杂石墨烯中的吡啶氮和吡咯氮亲锂性强，可诱导锂成核，进而调控锂均匀沉积。

上述讨论回顾了金属锂负极的挑战，并总结了可能的解决策略。除了锂金属负极，高比容量的正极也存在挑战。尽管富镍和富锂正极材料已被合成，但其稳定性大多欠佳，因为其晶体结构和界面相具有不可逆的变化，如 Li^+ 和 Ni^+ 混排、内部裂纹和高反应活性的界面

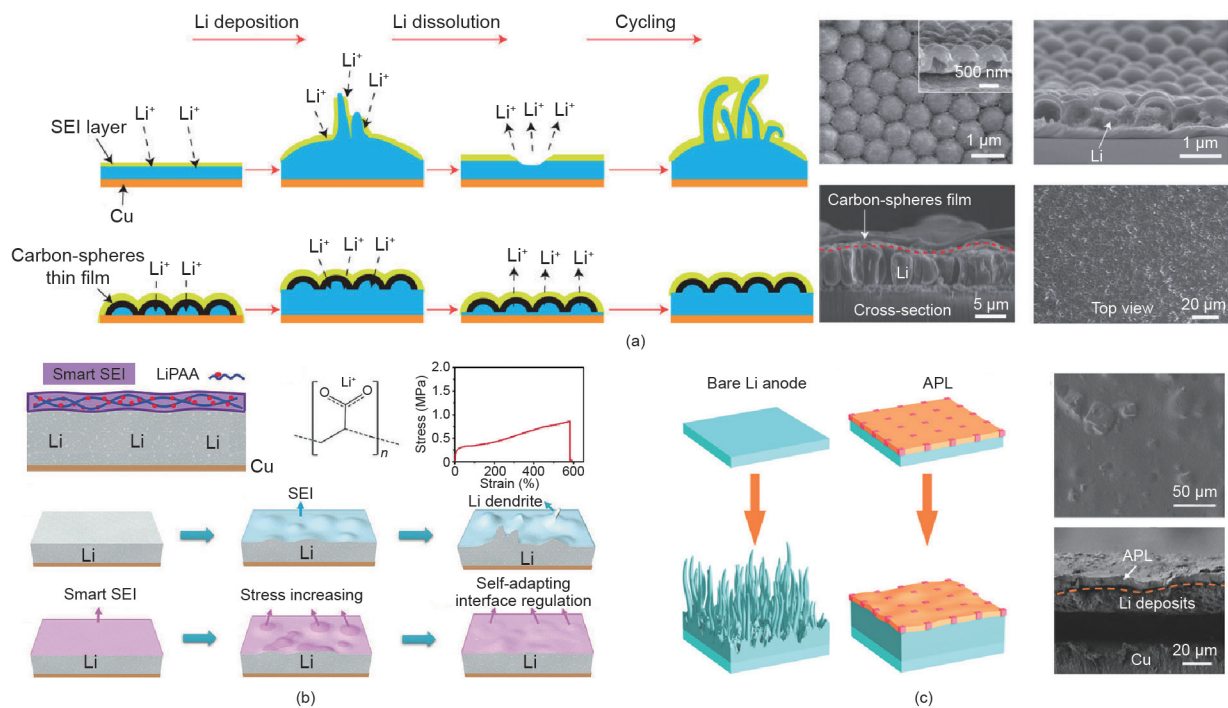


图5. (a) 中空碳纳米球作为人造保护层，保护金属锂负极(蓝) (Reproduced from Ref. [119] with permission of Nature Publishing Group, © 2014); (b) 自调节、柔性保护层抑制金属锂枝晶，插图：LiPAA的化学结构和压力-应力曲线 (Reproduced from Ref. [120] with permission of Wiley, © 2017); (c) 刚柔并济的人造保护层阻止锂枝晶生长，APL：人工保护层 (Reproduced from Ref. [122] with permission of Wiley, © 2018)。

[136,137]。此外,过渡金属元素溶出也会破坏SEI结构。为利用更大的比容量,电池必然需要充电到4.5 V甚至5 V以上,这对于正极的稳定性是个挑战[138,139]。与此同时,锂金属电池要匹配能够同时耐受高还原性和高氧化性的电解液。

综上所述,锂离子电池挑战主要来自锂金属负极,许多应对锂枝晶的策略在实验室中获得初步的验证。在实际应用方面具有潜力的、能提高锂负极利用率的相关进展见表1 [45,91,93,104,112,140–143]。未来,电解液设计与结构负极结合是很有前景的探索方向。为更贴近实际应用,锂离子电池应当在电解液苛刻的条件下评测,如在软包电池中。不可否认,锂离子电池要成为下一代电池,仍有很长的路要走。

3.2. 锂硫电池

锂硫电池由锂负极和硫正极组成[图1 (b)],利用硫和锂的多电子电化学反应提供较高的能量密度。在醚类电解液中,锂硫电池放电过程有2.3 V和2.1 V两个平台,高平台对应 S_8 向 Li_2S_4 的转化,低平台对应 Li_2S_4 向 Li_2S 的转化[图7 (a)] [40,70],最终放电产物是 Li_2S 。在随后充电过程中, Li_2S 经历多硫化锂中间体,重新转化为 S_8 。硫和锂都是轻质元素,理论比容量分别为 $1672 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,因此锂硫电池的理论

能量密度高达 $2600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ [15,69]。即使考虑到电池其他非活性部分的重量,估算的电池能量密度依然高达 $400 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上。此外,硫储量丰富,价格低廉。所以,锂硫电池具有较强的成本优势,促使其成为未来极具竞争力的清洁储能体系[144,145]。与锂空电池不同,锂硫电池是在封闭的系统中工作,可以防止组分暴露时的爆炸风险。锂硫电池的高能量密度、低原料成本和相对高的安全性使其成为下一代电池体系的理想选择。

然而,锂硫电池中仍然存在很多亟待解决的问题[图7 (b)] [69]。一般来说,为充分发挥锂硫电池多电子反应的潜力,电池的正极材料由硫组成。其实无论是多硫化物还是 Li_2S_2/Li_2S 都可以作为起始电极材料。无论起始材料如何,第一个循环之后的电化学特征都与单质硫作为起始电极材料相同[69]。硫及其放电产物本征的电导率是阻碍其应用最大的障碍之一(Li_2S 在室温下约为 $10^{-30} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。循环过程中明显的结构和形貌变化导致硫和放电中间产物与集流体接触不良。多硫化物可溶于醚类电解液,溶解的多硫化物在循环过程中穿梭于正极和负极之间,与金属锂和硫正极发生化学反应,形成内部的化学反应回路,从而造成活性物质损耗、循环寿命变差和库伦效率降低的问题。

锂硫电池早在20世纪60年代就被提出了。然而由于当时锂硫电池比容量低,容量衰减快,相关的研究迟滞

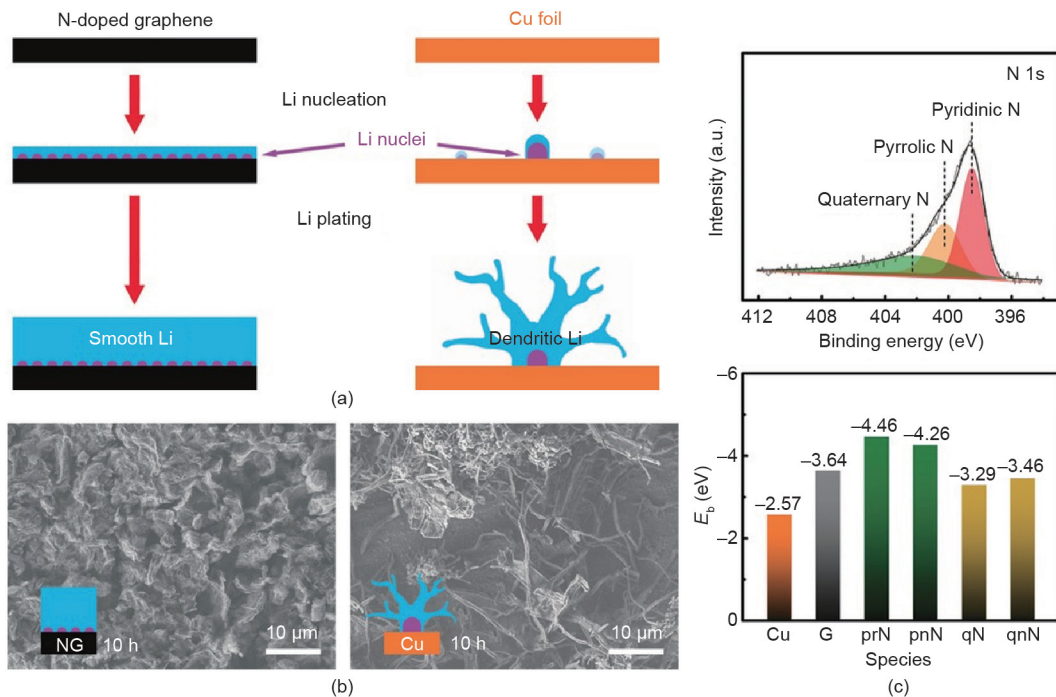


图6. (a) N-掺杂石墨烯(NG)和铜箔基底上的锂成核生长过程示意图。(b) NG和铜箔上锂沉积形貌。(c) 不同化学环境下氮与锂结合能(E_b), G: 石墨烯; prN: 吡咯氮; pnN: 吡啶氮; qN: 边缘石墨氮; qnN: 内部石墨氮 (Reproduced from Ref. [134] with permission of Wiley, ©2017)。

表1 液态电解液中提升锂铜半电池库伦效率相关进展

Label	Category	Strategy	Coulombic efficiency	Electrolyte	Year & Ref.
1	Electrolyte	High concentration electrolyte	98.4% ($4.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 1000 cycles)	$4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiFSI in DME	2015[93]
2	Electrolyte	Dual-salts electrolyte with $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF ₆	—	$0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI + $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiBOB + $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF ₆ in EC/EMC	2017[140]
3	Electrolyte	FEC co-solvent	98.5% ($0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 40 cycles)	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF ₆ in FEC/DMC	2017[91]
4	Electrolyte	FEC co-solvent with LiNO ₃	—	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF ₆ + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiNO ₃ in FEC/DMC/DME	2018[104]
5	Electrolyte	Fluorinated solvent	99.2% ($0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 500 cycles)	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF ₆ FEC/FEMC/HFE	2018[45]
6	Structured anode	N-doped graphitic carbon foams	99.6% ($2.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $4.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 300 cycles)	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI in DOL/DME with 2% Li ₃ N ₃ O ₃	2018[141]
7	Artificial coating	PDMS film with nano-pores	98.2% ($1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 100 cycles)	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI in DOL/DME	2016[112]
8	Artificial coating	Cu ₃ N + SBR composite artificial SEI	97.4% ($1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 100 cycles)	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF ₆ in EC/DEC with 10% FEC	2017[142]
9	Artificial coating	3D glass fiber cloth	98% ($0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 90 cycles)	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI in DOL/DME with 2% LiNO ₃	2016[143]

LiTFSI: Li bis(trifluoromethane sulfonyl)imide; LiBOB: Li bis(oxalato)borate; EMC: ethyl methyl carbonate; FEMC: fluoroethyl methyl carbonate; HFE: 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2',2',2'-trifluoroethyl ether; DOL: 1,3-dioxolane; PDMS: poly(dimethylsiloxane); SBR: styrene butadiene rubber; DEC: diethyl carbonate.

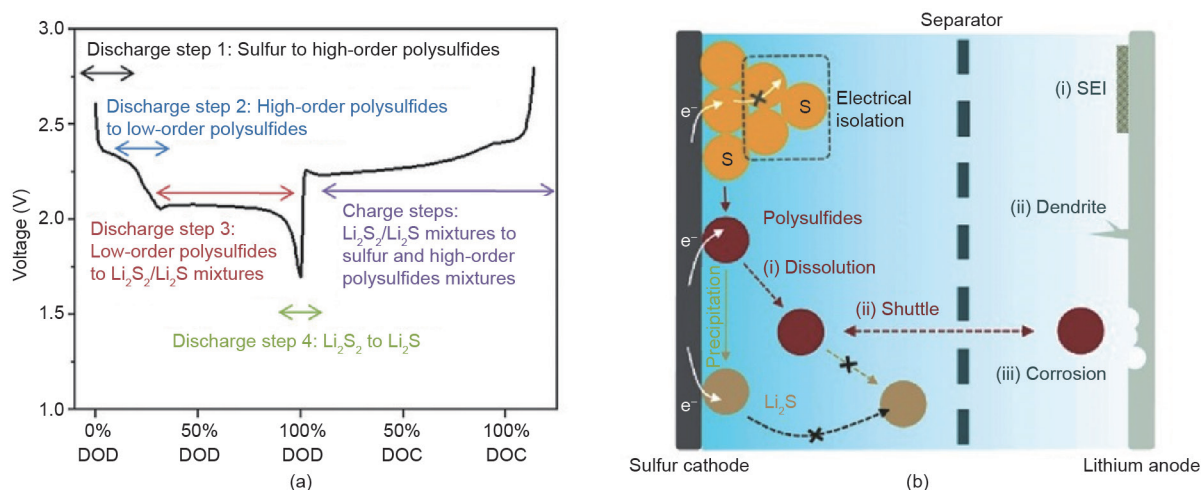


图7. (a) 锂硫电池中放电平台及其电化学反应, DOD: 放电深度; DOC: 充电深度 (Reproduced from Ref. [70] with permission of Wiley, ©2018). (b) 锂硫电池中存在的问题 (Reproduced from Ref. [69] with permission of Wiley, ©2017).

不前。Nazar等在2009年报道了一种高度有序的介孔碳材料 (CMK-3) 用以封装单质硫[图8 (a)] [146]。多孔导电的碳材料可以把硫精准地限制在导电骨架结构中, 从而显著提升了锂硫电池比容量。

如今, 抑制“穿梭效应”和提高硫载量策略主要有: ①采用多孔碳及石墨烯[147,148]、碳纳米管 (CNT) [147,149,150]、中空碳[151,152]或纳米碳复合物[153]等多孔导电碳骨架封装单质硫; ②在硫颗粒、正极和隔膜表面引入物理或化学中间层, 抑制

多硫化物扩散[154,155]。

对多孔导电骨架的研究首先集中在非极性材料, 随后逐渐开始研究极性骨架材料。非极性骨架材料主要是各种碳材料。多孔导电碳材料可以提高复合硫正极的电子电导率, 从而提高硫利用率, 实现更高的比容量。因此, 该领域中的两个主要研究方向是设计和调控碳材料的孔结构以及电子电导率。

孔结构设计方面, 通过优化孔的尺寸、形状、拓扑结构以及各种孔之间的组合可以更好地封装单质硫, 抑

制多硫化物溶解。Archer等采用200 nm中空碳球封装单质硫[152]。中空结构的物理限域作用可减少活性物质的损失，还可以减少S和Li₂S之间体积变化带来的副反应。一般来说，中空结构导电骨架比开放结构导电骨架更能提升锂硫电池的性能。

电导率方面，相对少量CNT、石墨烯及其复合物的加入就可以显著提升倍率性能和比容量[156]。Zhang等理性构筑了一种石墨烯/CNT@多孔碳的纳米复合物作为导电骨架[图8 (b)] [153]。CNT和石墨烯提高电子导率，容纳活性材料的体积变化，而多孔碳则作为纳米反应器，提供充足的空间封装单质硫和限制多硫化物。上述碳材料也可以用作隔膜表面的修饰材料，起到拦截和再活化多硫化物的作用。

为克服碳材料的弱极性的缺点，极性导电骨架的概念被提出，其可增强与多硫化物的结合、抑制“穿梭效应”，从而提高硫的利用率。这些材料可以分为4类：①含N/O/S元素的聚合物，如聚苯胺[157]、聚吡咯[158]、聚乙二醇[159]；②N/O/S元素掺杂的碳材料，如掺氮石墨烯[160]、含氮的多级结构碳材料[161–163]

和含氮的有机框架材料[164]；③过渡金属化合物，如硫化物[165]、氧化物[166,167]、磷化物[168]和碳化物[169]；以及④有机无机杂化材料，如金属有机框架材料(MOF)[170]。与非极性导电骨架相比，极性导电骨架可以提高电池循环稳定性。Zhang等提出一种兼具极性和导电性的碳化钛材料，加速硫正极的反应动力学进程，同时促进多硫化物中间体的液液转化以及Li₂S成核与生长的液固转化[图9 (a)] [171]。这项工作说明了导电性对于极性导电骨架的重要性，也进一步指导了锂硫电池中正极导电骨架的设计。同时，锂键概念的提出以及计算模拟为指导正极材料理性设计提供了基础的理解[172,174]。

然而，导电骨架不能完全封装单质硫，这不可避免地导致了多硫化物向负极扩散。为了进一步限制多硫化物的扩散，活化利用多硫化物，出现了带有中间层的新结构形式的锂硫电池。中间层位于正极表面或是隔膜表面，目的是调控静电相互作用、化学作用甚至是电导率。中间层或隔膜方面近期的研究进展如下：①防止多硫化物向负极扩散，抑制“穿梭效应”；②再活化“死硫”

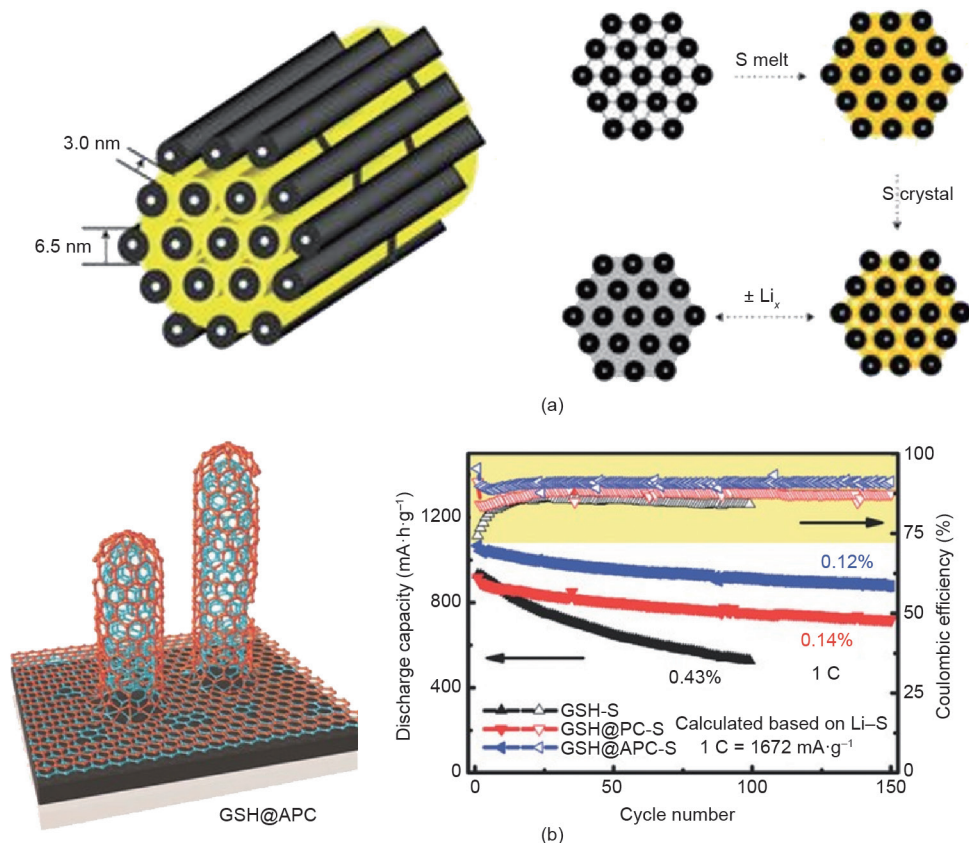
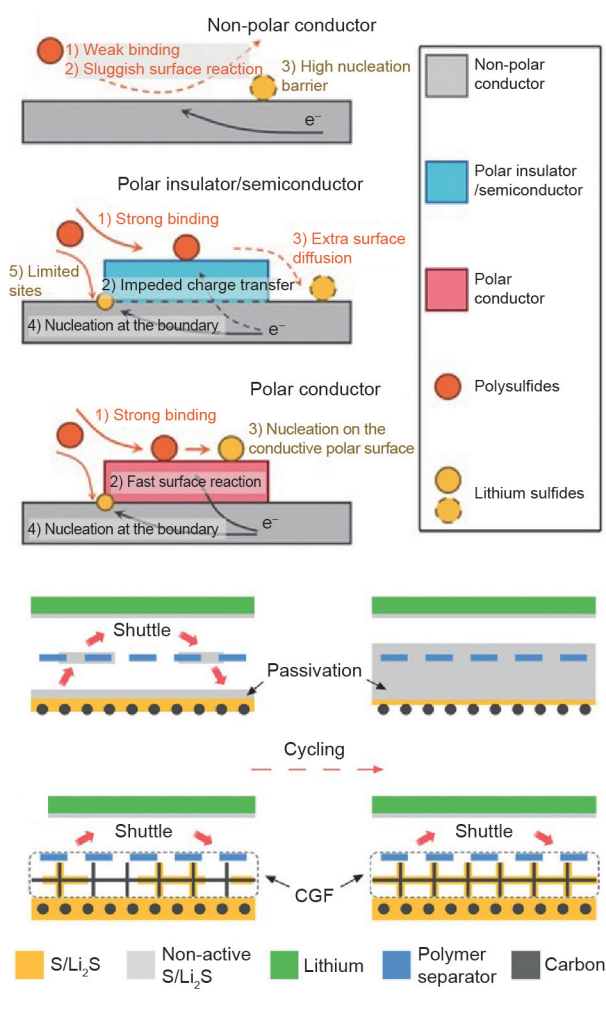


图8. (a) 硫(黄色)限域于碳材料中互联互通的介孔结构示意图, 复合正极制备以及随后与金属锂匹配的充放电表现 (Reproduced from Ref. [146] with permission of Nature Publishing Group, © 2009)。 (b) 石墨烯/碳纳米管(CNT)@多孔碳复合材料纳米结构示意图及其循环表现, GSH: 石墨烯和单壁CNT杂化物; PC: 热解碳; APC: 活化热解碳 (Reproduced from Ref. [153] with permission of Wiley, ©2014)。

使其转化为可利用的含硫物质。聚合物[154,175,176]、碳材料[177–179]、氧化物[180,181]以及其他杂化物[148]，已经被用作不同类型的功能性隔膜以提升电池的性能。不过，这些方法会阻碍锂离子扩散，进而影响电池的倍率性能。Manthiram等报道了多壁CNT中间层作为“伪集流体”，降低电荷输运阻力，阻挡多硫化物[177]。多壁CNT中间层具有本征的柔性，可以适应充放电过程中的体积变化，从而具有较高的比容量和优异的电池稳定性。这项工作揭示了新的电池结构设计能有效提升锂硫电池的性能，开创了锂硫电池新的研究领域——中间层。之后，一种Janus隔膜被设计出以促进硫的利用。Janus隔膜面向正极的一面是涂覆介孔多孔石墨烯框架(CGF)/聚丙烯(PP)层[图9(b)][155]。其中，多孔PP层可以防止短路，同时CGF紧贴硫正极以起到活化含硫组分的作用。



上述策略大多是在低载硫量下验证的(小于 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)，较低载硫量的锂硫电池相比当今的锂离子电池并没有优势，甚至会低于锂离子电池的能量密度。对锂硫电池的实际应用而言，高载硫量势在必行(大于 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)。但是在高载硫下，上述策略是否有效仍无定论，还需进一步探索。

另外，溶解的多硫化物也会破坏锂负极表面的SEI，形成新的钝化层从而增加界面阻抗[182]。虽然 LiNO_3 能有效保护锂负极[183]，但随着循环次数的增加，其保护效果会逐渐降低。因此，仍需提出新的针对锂硫电池的锂负极保护策略。

除了新材料研究，关于复杂的多电子相转变反应机理的研究也很重要，这将为锂硫电池的研究提供新的机遇。最近提出的氧化还原调节剂和反应促进剂[184–186]就是基于化学转化而提出的新策略。其目的是提升锂硫

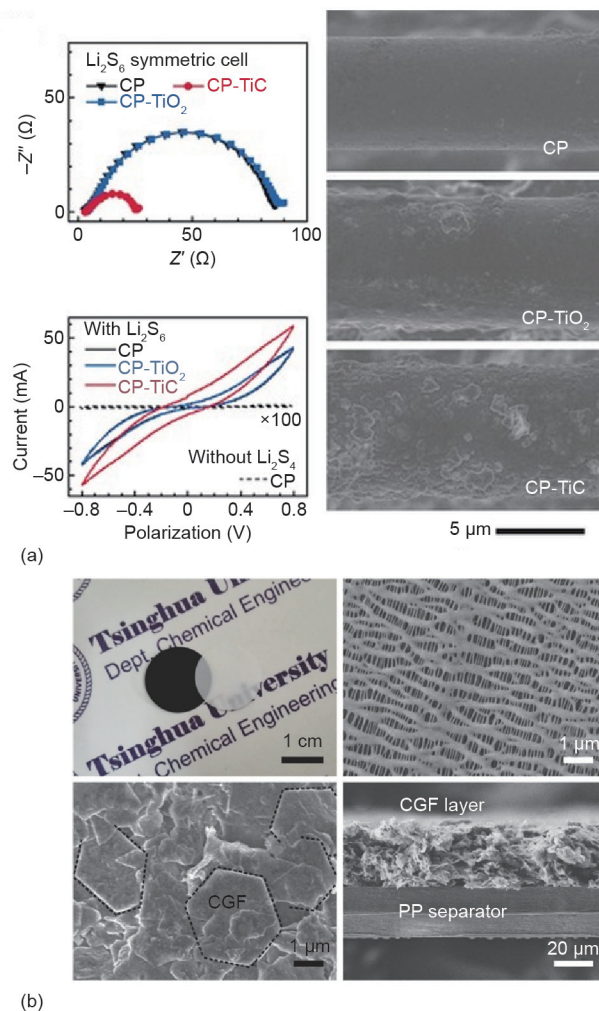


图9. (a) 极性导电骨架增强吸附与电荷转移机理示意图；采用极性骨架的 Li_2S_6 对称电池电化学阻抗图谱(EIS)和循环伏安法(CV)图； Li_2S_6 在不同表面成核的扫描电子显微镜(SEM)图；CP：碳纤维纸(Reproduced from Ref. [171] with permission of Wiley, ©2016)。 (b) 原始PP隔膜、单面含多孔石墨烯骨架的Janus隔膜抑制穿梭效应机理的示意图；原始PP隔膜及Janus隔膜的SEM图及光学照片(Reproduced from Ref. [155] with permission of Wiley, ©2016)。

电池在实用化条件下（电解液量少、载量高）的性能。在实用的锂硫电池中，除了提升硫的载量外，过量的金属锂以及液硫比也需要降低[187]，因此会出现新的挑战。不过，必须要解决这些问题，才能实现锂硫电池的商业化。

3.3. 锂空电池

锂空电池使用锂金属负极匹配氧气正极（目前还不是自然的空气）。锂空电池由Blurton和Sammells于1979年首次提出[188]；随后由Abraham和Jiang在20世纪90年代中期验证了锂空电池可充放电性[189]。他们采用碳材料作为氧正极的基底、金属锂作为负极，与聚偏氟乙烯（PVDF）凝胶电解质组装成锂空电池。2006年，Bruce等证明了 Li_2O_2 可作为放电产物进行可逆的充放电反应，他们的体系是有机电解液并采用了 MnO_2 催化剂[190]。此后，锂空电池在研发方面取得了长足的发展，因此被认为是下一代锂电池中较有潜力的发展方向。锂空电池一般有4种电解液/电解质：有机系、水系、全固态和水/非水系复合电解质。其中，有机系锂空电池最受关注。因为水系电解液分解电压低，而固体电解质的离子导率又太低[71]，所以这节主要关注有机系锂空电池。在有机系锂空电池中，氧气经过反应： $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ （2.96，相对于标准氢电极）转化为 Li_2O_2 [191]。由于氧还原反应（ORR）和氧析出反应（OER）之间的差异，电荷

过程不是完全可逆的，充放电平台之间巨大的过电势（0.70 V左右）是很好的证明。考虑到氧气的质量，非水系锂空电池的理论能量密度约为 $3500 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ [15]。氧正极主要由基底、催化剂和黏结剂组成。氧气在其中作为活性物质，基底提供反应位点并承载催化剂，甚至基底可催化可逆的氧气电化学反应[192]。基底材料主要是炭黑[193]、石墨烯[194]或CNT[195]。根据Bruce等先前的报道，催化剂可以加速反应动力学进程，对于锂空电池是至关重要的[190]。金属氧化物或者金属是常用的催化剂类型，如金（Au）[196]。由于氧气可以轻易地从空气中分离，锂空电池的成本有望大大低于锂离子电池。因为锂空电池在开放的体系中工作，所以还需要选择性透过膜防止其他气体、水和空气中的杂质渗透。

尽管锂空电池在能量密度上有明显的优势，但它在科学和技术上仍具有相当复杂的问题（图10）[71]。这些问题主要来自正极氧气复杂的化学特性以及锂金属负极极高的反应活性。

- 倍率性能差。氧气的扩散和溶解本征的动力学缓慢是瓶颈。放电产物 Li_2O_2 不溶于液态电解质，容易堵塞基底，阻碍反应进程。
- 充电过电位大。放电和充电反应分别对应ORR和OER，所以需要高催化活性的双功能催化剂。
- 电解液和碳材料的分解。放电中间产物氧自由基

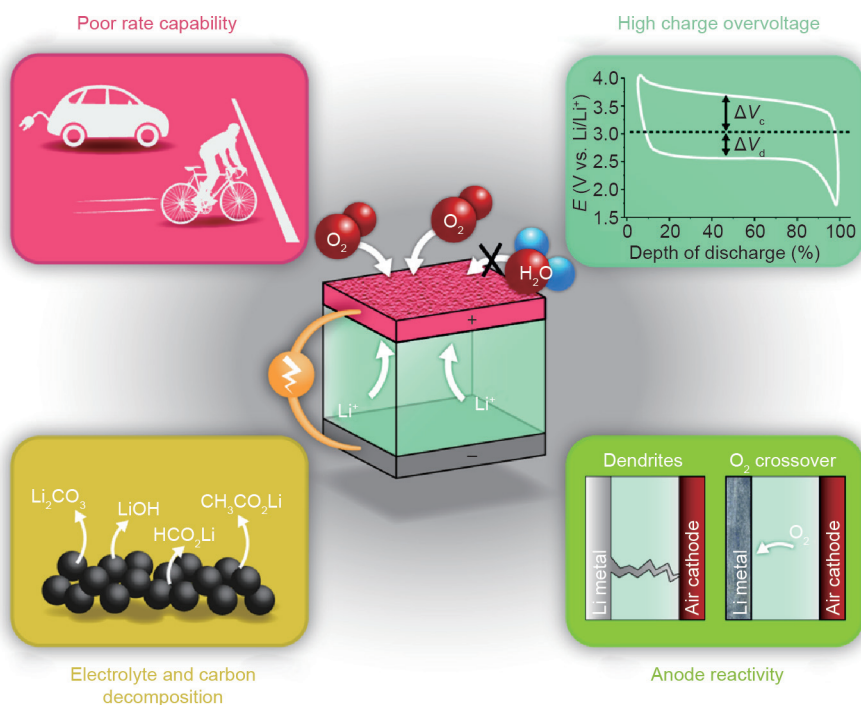


图10. 锂空电池的挑战（Reproduced from Ref. [71] with permission of Wiley, ©2016）。

倾向与有机电解液反应，甚至通过亲核反应腐蚀基底，造成电解液和碳基底严重的腐蚀现象。

- 锂负极高反应活性。

因此锂空电池还处在起步阶段，其发展比锂离子和锂硫电池更具挑战。

为解决上述问题，国内外学者针对基底、催化剂和电解质做出大量的探索。关于电解液，许多研究表明电解液的稳定性是非水系锂空电池的关键[197]，因此寻找在富氧环境下能够稳定的电解液是当今的研究重点。酯类电解液非常不稳定，因为带负电的含氧中间体可以催化其反应。醚类电解液对含氧中间体稳定，但是长循环下的电化学稳定性仍存疑。二甲基亚砜（DMSO）和四乙二醇二甲醚（TEGDME）是目前锂空电池中常用的溶剂。除溶剂外，锂盐和添加剂对电池循环稳定性更加重要。LiPF₆、LiNO₃、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂C₂F₅)₂和LiN(SO₂CF₃)₂可以用在锂空电池中[198–200]。阴离子的重要性近来渐渐被意识到，这为提高电池稳定性提供了新的空间[201]。添加剂通常是可以从热力学上降低OER过程过电位的氧化还原调节剂，或可提高氧气溶解度阴离子受体。阴离子受体包括强路易斯酸或氟化物，如三（五氟苯基）硼烷（TPFPB）[202]、甲基九氟丁醚（MFE）[203]。氧化还原调节剂有2,5-二叔丁基-1,4-苯醌（DBBQ）[图11（a）][204]和四硫富瓦烯（TTF）[205]。Bruce等采用DBBQ促进Li₂O₂溶解在低电子给体数（DN数）电解液中，提高放电表现[204]。其他关于离子液体和固态电解质在锂空电池中应用的相关研究也在进行[206]。

基底和催化剂可以降低过电势，提高能量转化效率，提升倍率性能以及提高自稳定性。碳材料的导电性好、表面积大、孔体积大、材料成本低，是基底的主要选择[207,208]。碳材料中的缺陷也可以催化OER过程[209]。多孔碳用于基底材料也有相关报道，如Super P [210]、Ketjenblack [211]和Vulcan carbon [212]。通过设计新的碳材料结构可以进一步提升锂空电池的性能，如孔体积、多孔结构、有序孔道结构等。Xia、Wang等证明有序介孔结构能促进电子转移和锂离子扩散过程[图11(b)][213]。大孔周围存在有序的介孔孔道，从而为Li₂O₂的形成和分解以及O₂的扩散提供充足空间。

催化剂可以加强ORR和OER过程的反应动力学，不过这能否提高电池表现仍有待研究。锂空电池的催化剂主要是金属或金属氧化物。MnO₂具有良好的ORR活性，

Bruce等仔细研究了MnO₂晶体结构和形貌对电池性能的影响[214]。氧化铈和氧化钒具有很好的OER活性，也很受关注。一些金属，如铂、钯、金或其合金也可以用作催化剂。Yang等采用PtAu纳米颗粒同时提升ORR和OER的反应动力学，双功能PtAu催化剂可以提高能量转换效率，降低过电势[196]。此后，金属用作锂空电池催化剂的研究大大增加。

尽管目前已有很多应对不同问题的策略，但锂空电池仍处在起步阶段。在许多已发表论文中，锂空电池的循环寿命和容量还远不能达到实际应用的要求。长远来看，增强正极内化学与电化学反应机理的基本认识至关重要。锂空电池实用化之路道阻且艰，不过仍富有希望。

4. 结论与展望

电池体系的创新极大促进和改善着人类对能源的利用方式和效率。能源化学工程的进步则使得电池体系的创新成为可能，进而实现二次电池的商业化。锂离子电池就是电池体系创新与能源化学工程相结合的典范。目前，由于太阳能和风能捕集技术的进步，新一代可再生、清洁的绿色能源更加经济易得。然而，间歇性可再生能源必须与储能技术相结合才能更好地被利用。无论是现在还是将来，储能技术的突破必将带来众多领域的可持续发展，如信息、生命和材料等产业。因此，下一代锂电池广受期待，并在广泛研究中。

本文简述了锂离子、锂硫和锂空电池的电池化学、目前的挑战以及近年来在能源化学工程方面的进展，为下一代锂电池的发展提供了参考。但目前的策略还不能完全解决这些电池面临的挑战，能源化学工程需要在以下方面有更深刻的认识和进一步的发展：

（1）离子输运机理。虽然已有的表征工具和方法可以用来研究离子的溶剂和脱溶剂化、界面形成反应以及多相离子输运机理，但目前对固-固和固-液界面的认识还比较模糊。相关研究还要继续深入，应考虑到电场的影响以及多相界面的复杂性。因此，多尺度的理论和实验是必要的，这将提供新的理解和指导。如密度泛函理论、分子动力学模拟、球差校正电镜和同步辐射技术，这些手段和技术的应用必将开辟新的路径。

（2）金属锂的稳定界面。锂金属负极是高比能体系不可或缺的一部分。理解和调控金属锂界面是实现锂负极应用的关键。引入氟化界面有望保护金属锂负

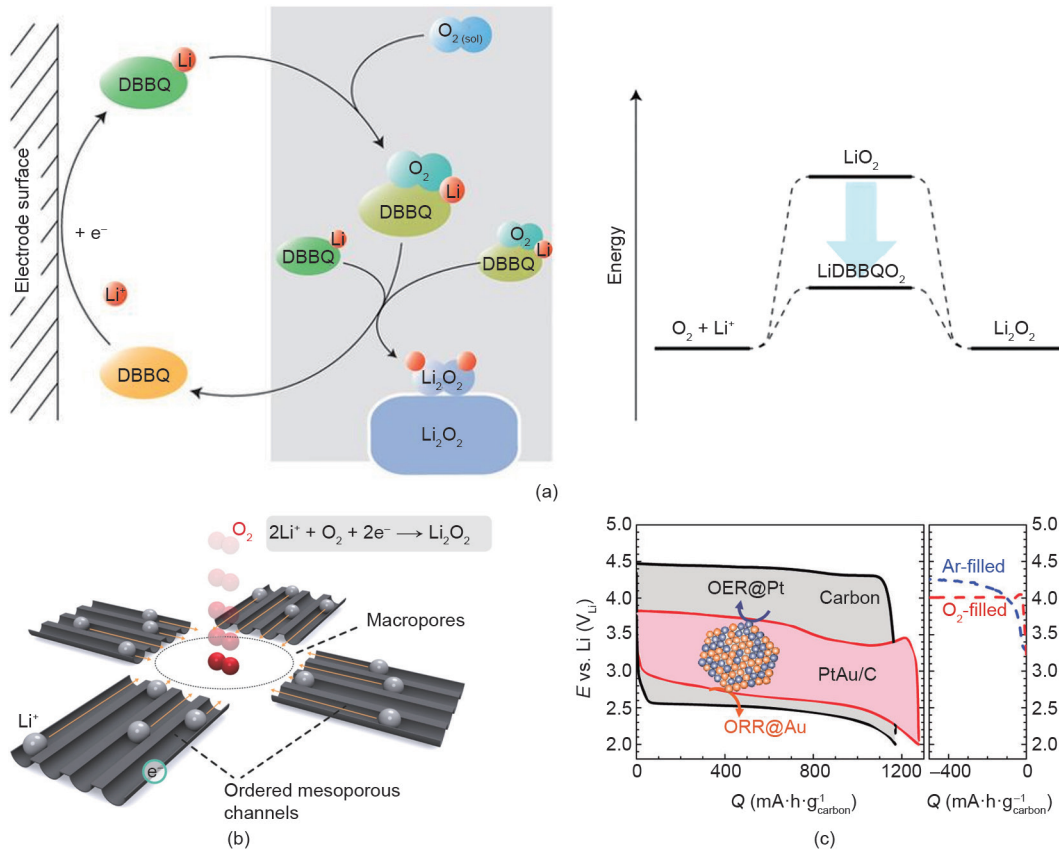


图11. (a) 放电过程反应机理示意图, 以及DBBQ对反应过程的影响 (Reproduced from Ref. [204] with permission of Nature Publishing Group, ©2016); (b) 有序多级介孔/大孔碳催化作用及其对 $\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2$ 转化的作用 (Reproduced from Ref. [213] with permission of Wiley, ©2015); (c) 碳材料以及PtAu/C在第3圈的充/放电平台 (Reproduced from Ref. [196] with permission of American Chemical Society, ©2010)。

极, 但如何精准地调控固液界面膜的组分和结构, 而不仅仅局限于含氟相界面, 是进一步提高锂电池库伦效率的关键。只有在大电流 ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、大容量 (大于 $6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$) 条件下, 实现高库伦效率 (70%~90%), 锂负极的实际应用才有可能。此外, 引入结构负极也是一种有效的方法。在结构负极中, 在相互连通的离子和电子通道中实现精准和均匀的锂沉积是追求的目标。

(3) 正极界面。全电池中正极和电解质的界面非常重要, 但目前缺乏重视。界面处离子和电子的输运以及界面反应是关键问题。如何在3D多相体系中构筑稳定的离子和电子通道, 如何容纳体积变化, 以及如何承受大电流仍是挑战。采用CNT、石墨烯及其复合物可以很好地构筑电子传输网络。在离子通道方面, 固态电解质、液态电解液和界面是关键, 离子输运阻力大, 是电池构筑难点。在正极方面, LiNbO_3 被认为能有效抑制正极空间电荷层; 在负极方面, 尤其是在固态电池中, 引入成膜剂生成SEI确保电解质与电极良好的接触是新兴的研究方向。

(4) 全电池匹配性。正极、负极和电解质良好的匹配性有助于全电池稳定循环。匹配正负极的时候, 应当仔细考虑电极的体积变化、反应放热以及不同放电深度下不均匀的离子和电流分布。化学工程可以提供更有效的优化电池各种参数的方法。

(5) 电池安全性。电池在电流密度不均匀或是短路的情况下容易引发热失控。这种情况下, SEI分解、隔膜融化收缩会引起进一步的短路而使温度升高。随后正极材料分解, 释放出大量的热量, 导致火灾甚至爆炸。为提高电池安全性, 初始材料设计、热稳定的SEI和隔膜以及合适的电流密度十分重要。此外, 电池管理系统也很重要。化学工程中的系统工程可以帮助电池管理系统设计。

(6) 智能电动汽车中的电池应用。智能电动汽车的普及需要进一步优化电池和材料, 以适应电动汽车的供电行为和使用特点。自加热技术是新的研究方向, 其可以保持电池温度恒定以满足电池不同的工作条件。

(7) 大规模储能中的电池应用。电池在大规模储能

系统中的应用，机遇与挑战并存。考虑到储能的成本和资源的丰富性，有机正极材料和金属钠负极是大规模储能中较有吸引力的材料。

(8) 新体系下一代电池的普及。下一代电池的普及需要在商业模式、供应和回收链等方面进行创新。新的商业模式为下一代电池的发展提供坚实后盾，如经济支持、新工具和劳动力支持。资源供应与电池回收工业也需要建立。有效利用资源和回收废电池是下一代电池可持续发展的必要条件，政策的引导和市场的推动将在其中发挥重要作用。

近20年来，锂离子、锂硫和锂空电池取得了长足的进步。然而目前为止，还没有一种理想的设计能让电池在各种条件下都有理想的表现。日益先进的表征工具、计算机科学、纳米技术以及精密仪器为电池的进一步发展提供了新机遇。此外，相关科学和技术的调研也需要持续投入。当下正是发展下一代锂电池以应对全球挑战的好时机。正如前文所述，锂电池发展中的难题正逐渐被解决。通过不懈的努力，下一代锂电池必将成为未来的基石，并促进人类文明的可持续发展。

致谢

本文由国家重点研发计划(2016YFA0202500、2016YFA0200102)、国家自然科学基金(21676160、21776019和21825501)和清华大学自主科研项目资助。感谢李博权、程新兵、彭翊杰、陈翔和闫崇的讨论和帮助。

Compliance with ethics guidelines

Xue-Qiang Zhang, Chen-Zi Zhao, Jia-Qi Huang, and Qiang Zhang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 2001;414(6861):359–67.
- [2] Schmuck R, Wagner R, Hörpel G, Placke T, Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat Energy* 2018;3(4):267–78.
- [3] Marom R, Amalraj SF, Leifer N, Jacob D, Aurbach D. A review of advanced and practical lithium battery materials. *J Mater Chem* 2011;21(27):9938–54.
- [4] Zu CX, Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy Environ Sci* 2011;4(8):2614–24.
- [5] Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ Sci* 2011;4(9):3243–62.
- [6] Cheng XB, Zhang R, Zhao CZ, Zhang Q. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chem Rev* 2017;117(15):10403–73.
- [7] Zhang XQ, Cheng XB, Zhang Q. Advances in interfaces between Li metal anode and electrolyte. *Adv Mater Interfaces* 2018;5(2):1701097.
- [8] Yoo HD, Markevich E, Salitra G, Sharon D, Aurbach D. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Mater Today* 2014;17(3):110–21.
- [9] Zhao Y, Ding Y, Li Y, Peng L, Byon HR, Goodenough JB, et al. A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage. *Chem Soc Rev* 2015;44(22):7968–96.
- [10] Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat Rev Mater* 2017;2(4):16103.
- [11] Whittingham MS. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev* 2004;104(10):4271–301.
- [12] Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater Today* 2015;18(5):252–64.
- [13] Huang H, Yin SC, Nazar LF. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates. *Electrochem Solid-State Lett* 2001;4(10):A170–2.
- [14] Wu F, Yushin G. Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci* 2017;10(2):435–59.
- [15] Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nat Mater* 2011;11(1):19–29.
- [16] Obrovac MN, Chevrier VL. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chem Rev* 2014;114(23):11444–502.
- [17] Kim H, Jeong G, Kim YU, Kim JH, Park CM, Sohn HJ. Metallic anodes for next generation secondary batteries. *Chem Soc Rev* 2013;42(23):9011–34.
- [18] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem Rev* 2014;114(23):11503–618.
- [19] Eftekhari A. High-energy aqueous lithium batteries. *Adv Energy Mater* 2018;8(24):1801156.
- [20] Yang C, Chen J, Qing T, Fan X, Sun W, von Cresce A, et al. 4.0 V aqueous Li-ion batteries. *Joule* 2017;1(1):122–32.
- [21] Bin D, Wen Y, Wang Y, Xia Y. The development in aqueous lithium-ion batteries. *J Energy Chem* 2018;27(6):1521–35.
- [22] Jin Y, Zhu B, Lu Z, Liu N, Zhu J. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery. *Adv Energy Mater* 2017;7(23):1700715.
- [23] Li P, Zhao G, Zheng X, Xu X, Yao C, Sun W, et al. Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications. *Energy Storage Mater*. In press.
- [24] Hwang JY, Myung ST, Sun YK. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem Soc Rev* 2017;46(12):3529–614.
- [25] Lu Y, Li L, Zhang Q, Niu Z, Chen J. Electrolyte and interface engineering for solid-state sodium batteries. *Joule* 2018;2(9):1747–70.
- [26] Zhao C, Lu Y, Yue J, Pan D, Qi Y, Hu YS, et al. Advanced Na metal anodes. *J Energy Chem* 2018;27(6):1584–96.
- [27] Zhang C, Zhang L, Ding Y, Peng S, Guo X, Zhao Y, et al. Progress and prospects of next-generation redox flow batteries. *Energy Storage Mater* 2018;15:324–50.
- [28] Cheng XB, Yan C, Zhang XQ, Liu H, Zhang Q. Electronic and ionic channels in working interfaces of lithium metal anodes. *ACS Energy Lett* 2018;3(7):1564–70.
- [29] Goodenough JB, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem Mater* 2010;22(3):587–603.
- [30] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev* 2004;104(10):4303–418.
- [31] Wang L, Ye Y, Chen N, Huang Y, Li L, Wu F, et al. Development and challenges of functional electrolytes for high-performance lithium–sulfur batteries. *Adv Funct Mater* 2018;28(38):1800919.
- [32] Tikekar MD, Choudhury S, Tu Z, Archer LA. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium–metal batteries. *Nat Energy* 2016;1(9):16114.
- [33] Younesi R, Veith GM, Johansson P, Edström K, Vegge T. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O₂, and Li–S. *Energy Environ Sci* 2015;8(7):1905–22.
- [34] Yamada Y, Yamada A. Review—superconcentrated electrolytes for lithium batteries. *J Electrochem Soc* 2015;162(14):A2406–23.
- [35] Zhang X, Cheng X, Zhang Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: a review. *J Energy Chem* 2016;25(6):967–84.
- [36] Aurbach D, Talyosef Y, Markovsky B, Markevich E, Zinigrad E, Asraf L, et al. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochim Acta* 2004;50(2–3):247–54.
- [37] Zhang S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2006;162(2):1379–94.
- [38] Verma P, Maire P, Novák P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 2010;55(22):6332–41.
- [39] Xu W, Wang J, Ding F, Chen X, Nasybutin E, Zhang Y, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ Sci* 2014;7(2):513–37.
- [40] Manthiram A, Fu Y, Chung SH, Zu C, Su YS. Rechargeable lithium–sulfur batteries. *Chem Rev* 2014;114(23):11751–87.
- [41] Christensen J, Albertus P, Sanchez-Carrera RS, Lohmann T, Kozinsky B, Liedtke

- R, et al. A critical review of Li/Air batteries. *J Electrochem Soc* 2012;159(2):R1–30.
- [42] Suo L, Hu YS, Li H, Armand M, Chen L. A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat Commun* 2013;4(1):1481.
- [43] Yamada Y, Furukawa K, Sodeyama K, Kikuchi K, Yaegashi M, Tateyama Y, et al. Unusual stability of acetonitrile-based superconcentrated electrolytes for fast-charging lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc* 2014;136(13):5039–46.
- [44] Chen S, Zheng J, Mei D, Han KS, Engelhard MH, Zhao W, et al. High-voltage lithium–metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes. *Adv Mater* 2018;30(21):1706102.
- [45] Fan X, Chen L, Borodin O, Ji X, Chen J, Hou S, et al. Non-flammable electrolyte enables Li–metal batteries with aggressive cathode chemistries. *Nat Nanotechnol* 2018;13(8):715–22.
- [46] Suo L, Xue W, Gobet M, Greenbaum SG, Wang C, Chen Y, et al. Fluorine-donating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries. *Proc Natl Acad Sci USA* 2018;115(6):1156–61.
- [47] Zhang ZZ, Shao YJ, Lotsch B, Hu YS, Li H, Janek J, et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy Environ Sci* 2018;11(8):1945–76.
- [48] Takada K. Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries. *J Power Sources* 2018;394:74–85.
- [49] Yue L, Ma J, Zhang J, Zhao J, Dong S, Liu Z, et al. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Mater* 2016;5:139–64.
- [50] Zhu Y, He X, Mo Y. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(42):23685–93.
- [51] Han F, Zhu Y, He X, Mo Y, Wang C. Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes. *Adv Energy Mater* 2016;6(8):1501590.
- [52] Zhang W, Leichtweiß T, Culver SP, Koerver R, Das D, Weber DA, et al. The detrimental effects of carbon additives in $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -based solid-state batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(41):35888–96.
- [53] Goodenough JB, Singh P. Review—solid electrolytes in rechargeable electrochemical cells. *J Electrochem Soc* 2015;162(14):A2387–92.
- [54] Luntz AC, Voss J, Reuter K. Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries. *J Phys Chem Lett* 2015;6(22):4599–604.
- [55] Kerman K, Luntz A, Viswanathan V, Chiang YM, Chen Z. Review—practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries. *J Electrochem Soc* 2017;164(7):A1731–44.
- [56] Han X, Gong Y, Fu KK, He X, Hitz GT, Dai J, et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nat Mater* 2017;16(5):572–9.
- [57] Wu J, Ling S, Yang Q, Li H, Xu X, Chen L. Forming solid electrolyte interphase *in situ* in an ionic conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_3)_2$ -polypropylene (PP) based separator for Li-ion batteries. *Chin Phys B* 2016;25(7):078204.
- [58] Li Y, Zhou W, Chen X, Lü X, Cui Z, Xin S, et al. Mastering the interface for advanced all-solid-state lithium rechargeable batteries. *Proc Natl Acad Sci USA* 2016;113(47):13313–7.
- [59] Luo W, Gong Y, Zhu Y, Fu KK, Dai J, Lacey SD, et al. Transition from superlithiophobicity to superlithiophilicity of Garnet solid-state electrolyte. *J Am Chem Soc* 2016;138(37):12258–62.
- [60] Zhang W, Richter FH, Culver SP, Leichtweiß T, Lozano JG, Dietrich C, et al. Degradation mechanisms at the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{LiCoO}_2$ cathode interface in an all-solid-state lithium-ion battery. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(26):22226–36.
- [61] Wu B, Wang S, Lochala J, Desrochers D, Liu B, Zhang W, et al. The role of solid electrolyte interphase layer in preventing Li dendrite growth in solid-state batteries. *Energy Environ Sci* 2018;11(7):1803–10.
- [62] Li Y, Chen X, Dolocan A, Cui Z, Xin S, Xue L, et al. Garnet electrolyte with an ultralow interfacial resistance for Li–metal batteries. *J Am Chem Soc* 2018;140(20):6448–55.
- [63] Dai J, Yang C, Wang C, Pastel G, Hu L. Interface engineering for Garnet-based solid-state lithium–metal batteries: materials, structures, and characterization. *Adv Mater* 2018;30:1802068.
- [64] Li Y, Han JT, Vogel SC, Wang CA. The reaction of $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ with water. *Solid State Ion* 2015;269:57–61.
- [65] Li Y, Xu B, Xu H, Duan H, Lü X, Xin S, et al. Hybrid polymer/garnet electrolyte with a small interfacial resistance for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(3):753–6.
- [66] Camacho-Forero LE, Balbuena PB. Exploring interfacial stability of solid-state electrolytes at the lithium–metal anode surface. *J Power Sources* 2018;396:782–90.
- [67] Hofstetter K, Samson AJ, Narayanan S, Thangadurai V. Present understanding of the stability of Li-stuffed garnets with moisture, carbon dioxide, and metallic lithium. *J Power Sources* 2018;390:297–312.
- [68] Lang J, Qi L, Luo Y, Wu H. High performance lithium metal anode: progress and prospects. *Energy Storage Mater* 2017;7:115–29.
- [69] Peng HJ, Huang JQ, Cheng XB, Zhang Q. Review on high-loading and high-energy lithium–sulfur batteries. *Adv Energy Mater* 2017;7(24):1700260.
- [70] Chung SH, Chang CH, Manthiram A. Progress on the critical parameters for lithium–sulfur batteries to be practically viable. *Adv Funct Mater* 2018;28(28):1801188.
- [71] Grande L, Paillard E, Hassoun J, Park JB, Lee YJ, Sun YK, et al. The lithium/air battery: still an emerging system or a practical reality? *Adv Mater* 2015;27(5):784–800.
- [72] Ma L, Yu T, Tzoganakis E, Amine K, Wu T, Chen Z, et al. Fundamental understanding and material challenges in rechargeable nonaqueous Li-O_2 batteries: recent progress and perspective. *Adv Energy Mater* 2018;8(22):1800348.
- [73] Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *J Electrochem Soc* 1979;126(12):2047–51.
- [74] Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat Nanotechnol* 2017;12(3):194–206.
- [75] Wood KN, Kazyak E, Chadwick AF, Chen KH, Zhang JG, Thornton K, et al. Dendrites and pits: untangling the complex behavior of lithium metal anodes through operando video microscopy. *ACS Cent Sci* 2016;2(11):790–801.
- [76] Li Y, Li Y, Pei A, Yan K, Sun Y, Wu CL, et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy. *Science* 2017;358(6362):506–10.
- [77] Goren E, Chusid O, Aurbach D. The application of *in situ* FTIR spectroscopy to the study of surface films formed on lithium and noble metals at low potentials in Li battery electrolytes. *J Electrochem Soc* 1991;138(5):L6–9.
- [78] Odziemkowski M, Krell M, Irish DE. A Raman microprobe *in situ* and *ex situ* study of film formation at lithium/organic electrolyte interfaces. *J Electrochem Soc* 1992;139(11):3052–63.
- [79] Aurbach D, Moshkovich M. A study of lithium deposition-dissolution processes in a few selected electrolyte solutions by electrochemical quartz crystal microbalance. *J Electrochem Soc* 1998;145(8):2629–39.
- [80] Smaran KS, Shibata S, Omachi A, Ohama A, Tomizawa E, Kondo T. Anion-dependent potential precycling effects on lithium deposition/dissolution reaction studied by an electrochemical quartz crystal microbalance. *J Phys Chem Lett* 2017;8(20):5203–8.
- [81] Shpigel N, Levi MD, Sigalov S, Daikhin L, Aurbach D. *In situ* real-time mechanical and morphological characterization of electrodes for electrochemical energy storage and conversion by electrochemical quartz crystal microbalance with dissipation monitoring. *Acc Chem Res* 2018;51(1):69–79.
- [82] Wood KN, Noked M, Dasgupta NP. Lithium metal anodes: toward an improved understanding of coupled morphological, electrochemical, and mechanical behavior. *ACS Energy Lett* 2017;2(3):664–72.
- [83] Chandrashekar S, Trease NM, Chang HJ, Du LS, Grey CP, Jerschow A. ^7Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium. *Nat Mater* 2012;11(4):311–5.
- [84] Liu Z, Lu P, Zhang Q, Xiao X, Qi Y, Chen LQ. A bottom-up formation mechanism of solid electrolyte interphase revealed by isotope-assisted time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *J Phys Chem Lett* 2018;9(18):5508–14.
- [85] Cheng X, Zhang R, Zhao C, Wei F, Zhang J, Zhang Q. A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode. *Adv Sci* 2016;3(3):1500213.
- [86] Li Y, Huang W, Li Y, Pei A, Boyle DT, Cui Y. Correlating structure and function of battery interphases at atomic resolution using cryoelectron microscopy. *Joule* 2018;2(10):2167–77.
- [87] Chen X, Shen X, Li B, Peng H, Cheng X, Li B, et al. Ion-solvent complexes promote gas evolution from electrolytes on a sodium metal anode. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(3):734–7.
- [88] Chazalviel J. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. *Phys Rev A* 1990;42(12):7355–67.
- [89] Brissot C, Rosso M, Chazalviel JN, Baudry P, Lascaud S. *In situ* study of dendritic growth in lithium/PEO–salt/lithium cells. *Electrochim Acta* 1998;43(10–11):1569–74.
- [90] Zhang R, Li N, Cheng X, Yin Y, Zhang Q, Guo Y. Advanced micro/nanostructures for lithium metal anodes. *Adv Sci* 2017;4(3):1600445.
- [91] Markevich E, Salitra G, Chesneau F, Schmidt M, Aurbach D. Very stable lithium metal stripping–plating at a high rate and high areal capacity in fluoroethylene carbonate-based organic electrolyte solution. *ACS Energy Lett* 2017;2(6):1321–6.
- [92] Shkrob IA, Marin TW, Zhu Y, Abraham DP. Why bis(fluorosulfonyl)imide is a “magic anion” for electrochemistry. *J Phys Chem C* 2014;118(34):19661–71.
- [93] Qian J, Henderson WA, Xu W, Bhattacharya P, Engelhard M, Borodin O, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat Commun* 2015;6(1):6362.
- [94] Suo L, Borodin O, Gao T, Olguin M, Ho J, Fan X, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* 2015;350(6263):938–43.
- [95] Zhao C, Cheng X, Zhang R, Peng H, Huang J, Ran R, et al. Li_2S_5 -based ternary-salt electrolyte for robust lithium metal anode. *Energy Storage Mater* 2016;3:77–84.
- [96] Ding F, Xu W, Graff GL, Zhang J, Sushko ML, Chen X, et al. Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *J Am Chem Soc* 2013;135(11):4450–6.
- [97] Yan C, Cheng X, Yao Y, Shen X, Li B, Li W, et al. An armored mixed conductor interphase on a dendrite-free lithium–metal anode. *Adv Mater* 2018;30:1804461.
- [98] Qian J, Xu W, Bhattacharya P, Engelhard M, Henderson WA, Zhang Y, et al. Dendrite-free Li deposition using trace-amounts of water as an electrolyte additive. *Nano Energy* 2015;15:135–44.
- [99] Yan C, Cheng X, Zhao C, Huang J, Yang S, Zhang Q. Lithium metal protection through *in-situ* formed solid electrolyte interphase in lithium–sulfur batteries: the role of polysulfides on lithium anode. *J Power Sources* 2016;327:212–20.
- [100] Cheng X, Zhao M, Chen C, Pentecost A, Maleski K, Mathis T, et al. Nanodiamonds suppress the growth of lithium dendrites. *Nat Commun*

- 2017;8(1):336.
- [101] Huang F, Ma G, Wen Z, Jin J, Xu S, Zhang J. Enhancing metallic lithium battery performance by tuning the electrolyte solution structure. *J Mater Chem A* 2018;6(4):1612–20.
- [102] Bogle X, Vazquez R, Greenbaum S, Cresce A, Xu K. Understanding Li^+ -solvent interaction in nonaqueous carbonate electrolytes with ^{17}O NMR. *J Phys Chem Lett* 2013;4(10):1664–8.
- [103] Zhang X, Cheng X, Chen X, Yan C, Zhang Q. Fluoroethylene carbonate additives to render uniform Li deposits in lithium metal batteries. *Adv Funct Mater* 2017;27(10):1605989.
- [104] Zhang X, Chen X, Cheng X, Li B, Shen X, Yan C, et al. Highly stable lithium metal batteries enabled by regulating the solvation of lithium ions in nonaqueous electrolytes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(19):5301–5.
- [105] Yan C, Yao Y, Chen X, Cheng X, Zhang X, Huang J, et al. Lithium nitrate solvation chemistry in carbonate electrolyte sustains high-voltage lithium metal batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(43):14055–9.
- [106] Suo L, Oh D, Lin Y, Zhuo Z, Borodin O, Gao T, et al. How solid-electrolyte interphase forms in aqueous electrolytes. *J Am Chem Soc* 2017;139(51):18670–80.
- [107] Liu Y, Liu Q, Xin L, Liu Y, Yang F, Stach EA, et al. Making Li-metal electrodes rechargeable by controlling the dendrite growth direction. *Nat Energy* 2017;2(7):17083.
- [108] Ye H, Xin S, Yin Y, Li J, Guo Y, Wan L. Stable Li plating/stripping electrochemistry realized by a hybrid Li reservoir in spherical carbon granules with 3D conducting skeletons. *J Am Chem Soc* 2017;139(16):5916–22.
- [109] Cheng X, Peng H, Huang J, Zhang R, Zhao C, Zhang Q. Dual-phase lithium metal anode containing a polysulfide-induced solid electrolyte interphase and nanostructured graphene framework for lithium-sulfur batteries. *ACS Nano* 2015;9(6):6373–82.
- [110] Liu K, Pei A, Lee HR, Kong B, Liu N, Lin D, et al. Lithium metal anodes with an adaptive “solid-liquid” interfacial protective layer. *J Am Chem Soc* 2017;139(13):4815–20.
- [111] Lu Q, He Y, Yu Q, Li B, Kaneti YV, Yao Y, et al. Dendrite-free, high-rate, long-life lithium metal batteries with a 3D cross-linked network polymer electrolyte. *Adv Mater* 2017;29(13):1604460.
- [112] Zhu B, Jin Y, Hu X, Zheng Q, Zhang S, Wang Q, et al. Poly(dimethylsiloxane) thin film as a stable interfacial layer for high-performance lithium-metal battery anodes. *Adv Mater* 2017;29(2):1603755.
- [113] Hu Z, Zhang S, Dong S, Li W, Li H, Cui G, et al. Poly(ethyl α -cyanoacrylate)-based artificial solid electrolyte interphase layer for enhanced interface stability of Li metal anodes. *Chem Mater* 2017;29(11):4682–9.
- [114] Jing H, Kong L, Liu S, Li G, Gao X. Protected lithium anode with porous Al_2O_3 layer for lithium-sulfur battery. *J Mater Chem A* 2015;3(23):12213–9.
- [115] Liang X, Pang Q, Kochetkov IR, Sempere MS, Huang H, Sun X, et al. A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode. *Nat Energy* 2017;2(9):17119.
- [116] Liu W, Li W, Zhuo D, Zheng G, Lu Z, Liu K, et al. Core-shell nanoparticle coating as an interfacial layer for dendrite-free lithium metal anodes. *ACS Cent Sci* 2017;3(2):135–40.
- [117] Tu Z, Zachman MJ, Choudhury S, Khan KA, Zhao Q, Kourkoutis LF, et al. Stabilizing protic and aprotic liquid electrolytes at high-bandgap oxide interphases. *Chem Mater* 2018;30(16):5655–62.
- [118] Zhang X, Chen X, Xu R, Cheng X, Peng H, Zhang R, et al. Columnar lithium metal anodes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(45):14207–11.
- [119] Zheng G, Lee SW, Liang Z, Lee HW, Yan K, Yao H, et al. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nat Nanotechnol* 2014;9(8):618–23.
- [120] Li NW, Shi Y, Yin Y, Zeng X, Li J, Li C, et al. A flexible solid electrolyte interphase layer for long-life lithium metal anodes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(6):1505–9.
- [121] Zhao Q, Tu Z, Wei S, Zhang K, Choudhury S, Liu X, et al. Building organic/inorganic hybrid interphases for fast interfacial transport in rechargeable metal batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2018;57(4):992–6.
- [122] Xu R, Zhang X, Cheng X, Peng H, Zhao C, Yan C, et al. Artificial soft-rigid protective layer for dendrite-free lithium-metal anode. *Adv Funct Mater* 2018;28(8):1705838.
- [123] Wang X, Zhang Y, Zhang X, Liu T, Lin Y, Li L, et al. Lithium-salt-rich PEO/ $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ interpenetrating composite electrolyte with three-dimensional ceramic nano-backbone for all-solid-state lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(29):24791–8.
- [124] Zhao C, Zhang X, Cheng X, Zhang R, Xu R, Chen P, et al. An anion-immobilized composite electrolyte for dendrite-free lithium metal anodes. *Proc Natl Acad Sci USA* 2017;114(42):11069–74.
- [125] Zhang R, Cheng X, Zhao C, Peng H, Shi J, Huang J, et al. Conductive nanostructured scaffolds render low local current density to inhibit lithium dendrite growth. *Adv Mater* 2016;28(11):2155–62.
- [126] Yang C, Yin Y, Zhang S, Li N, Guo Y. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes. *Nat Commun* 2015;6(1):8058.
- [127] Yun Q, He Y, Lv W, Zhao Y, Li B, Kang F, et al. Chemical dealloying derived 3D porous current collector for Li metal anodes. *Adv Mater* 2016;28(32):6932–9.
- [128] Fan L, Li S, Liu L, Zhang W, Gao L, Fu Y, et al. Enabling stable lithium metal anode via 3D inorganic skeleton with superlithiophilic interphase. *Adv Energy Mater* 2018;8:1802350.
- [129] Cui J, Zhan T, Zhang K, Chen D. The recent advances in constructing designed electrode in lithium metal batteries. *Chin Chem Lett* 2017;28(12):2171–9.
- [130] Lu L, Zhang Y, Pan Z, Yao H, Zhou F, Yu S. Lithiophilic Cu-Ni core-shell nanowire network as a stable host for improving lithium anode performance. *Energy Storage Mater* 2017;9:31–8.
- [131] Liu Y, Lin D, Liang Z, Zhao J, Yan K, Cui Y. Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode. *Nat Commun* 2016;7:10992.
- [132] Jin C, Sheng O, Luo J, Yuan H, Fang C, Zhang W, et al. 3D lithium metal embedded within lithiophilic porous matrix for stable lithium metal batteries. *Nano Energy* 2017;37:177–86.
- [133] Liang Z, Lin D, Zhao J, Lu Z, Liu Y, Liu C, et al. Composite lithium metal anode by melt infusion of lithium into a 3D conducting scaffold with lithiophilic coating. *Proc Natl Acad Sci USA* 2016;113(11):2862–7.
- [134] Zhang R, Chen X, Chen X, Cheng X, Zhang X, Yan C, et al. Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(27):7764–8.
- [135] Jin C, Sheng O, Lu Y, Luo J, Yuan H, Zhang W, et al. Metal oxide nanoparticles induced step-edge nucleation of stable Li metal anode working under an ultrahigh current density of 15 mA cm^{-2} . *Nano Energy* 2018;45:203–9.
- [136] Schipper F, Erickson EM, Erk C, Shin JY, Chesneau FF, Aurbach D. Review—recent advances and remaining challenges for lithium ion battery cathodes: I. nickel-rich, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$. *J Electrochem Soc* 2017;164(1):A6220–8.
- [137] Nayak PK, Erickson EM, Schipper F, Penki TR, Munichandraiah N, Adelhelm P, et al. Review on challenges and recent advances in the electrochemical performance of high capacity Li- and Mn-rich cathode materials for Li-ion batteries. *Adv Energy Mater* 2018;8(8):1702397.
- [138] Huang Q, Ma L, Liu A, Ma X, Li J, Wang J, et al. The reactivity of charged positive $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})_2\text{O}_2$ electrodes with electrolyte at elevated temperatures using accelerating rate calorimetry. *J Power Sources* 2018;390:78–86.
- [139] Yan C, Xu Y, Xia J, Gong C, Chen K. $\text{Tris}(\text{trimethylsilyl})\text{ borate}$ as an electrolyte additive for high-voltage lithium-ion batteries using $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode. *J Energy Chem* 2016;25(4):659–66.
- [140] Zheng J, Engelhard MH, Mei D, Jiao S, Polzin BJ, Zhang JG, et al. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. *Nat Energy* 2017;2(3):17012.
- [141] Liu L, Yin Y, Li J, Wang S, Guo Y, Wan L. Uniform lithium nucleation/growth induced by lightweight nitrogen-doped graphitic carbon foams for high-performance lithium metal anodes. *Adv Mater* 2018;30(10):1706216.
- [142] Liu Y, Lin D, Yuen P, Liu K, Xie J, Dauskardt RH, et al. An artificial solid electrolyte interphase with high Li-ion conductivity, mechanical strength, and flexibility for stable lithium metal anodes. *Adv Mater* 2017;29(10):1605531.
- [143] Cheng XB, Hou TZ, Zhang R, Peng HJ, Zhao CZ, Huang JQ, et al. Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries. *Adv Mater* 2016;28(15):2888–95.
- [144] Davis LA. Clean energy perspective. *Engineering* 2017;3(6):782.
- [145] Zhang Y. Clean energy: opportunities and challenges. *Engineering* 2017;3(4):431.
- [146] Ji X, Lee KT, Nazar LF. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat Mater* 2009;8(6):500–6.
- [147] Zhao M, Zhang Q, Huang J, Tian G, Nie J, Peng H, et al. Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium-sulphur batteries. *Nat Commun* 2014;5(1):3410.
- [148] Li H, Sun L, Zhang Y, Tan T, Wang G, Bakenov Z. Enhanced cycle performance of Li/S battery with the reduced graphene oxide/activated carbon functional interlayer. *J Energy Chem* 2017;26(6):1276–81.
- [149] Cheng X, Huang J, Zhang Q, Peng H, Zhao M, Wei F. Aligned carbon nanotube/sulfur composite cathodes with high sulfur content for lithium-sulfur batteries. *Nano Energy* 2014;4:65–72.
- [150] Hu G, Sun Z, Shi C, Fang R, Chen J, Hou P, et al. A sulfur-rich copolymer@CNT hybrid cathode with dual-confinement of polysulfides for high-performance lithium-sulfur batteries. *Adv Mater* 2017;29(11):29.
- [151] Li Z, Wu H, Lou X. Rational designs and engineering of hollow micro/nanostructures as sulfur hosts for advanced lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci* 2016;9:3061.
- [152] Jayaprakash N, Shen J, Moganty SS, Corona A, Archer LA. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2011;50(26):5904–8.
- [153] Peng H, Huang J, Zhao M, Zhang Q, Cheng X, Liu X, et al. Nanoarchitected graphene/CNT@porous carbon with extraordinary electrical conductivity and interconnected micro/mesopores for lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater* 2014;24(19):2772–81.
- [154] Huang J, Zhuang T, Zhang Q, Peng H, Chen C, Wei F. Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium-sulfur batteries. *ACS Nano* 2015;9(3):3002–11.
- [155] Peng H, Wang D, Huang J, Cheng X, Yuan Z, Wei F, et al. Janus separator of polypropylene-supported cellular graphene framework for sulfur cathodes with high utilization in lithium-sulfur batteries. *Adv Sci* 2015;3(1):1500268.
- [156] Fang R, Chen K, Yin L, Sun Z, Li F, Cheng H. The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithium-sulfur batteries. *Adv Mater* 2018;30:1800863.
- [157] Xiao L, Cao Y, Xiao J, Schwenzler B, Engelhard MH, Saraf LV, et al. A soft approach to encapsulate sulfur: polyaniline nanotubes for lithium-sulfur batteries with long cycle life. *Adv Mater* 2012;24(9):1176–81.
- [158] Ma G, Wen Z, Jin J, Lu Y, Rui K, Wu X, et al. Enhanced performance of lithium sulfur battery with polypyrrole warped mesoporous carbon/sulfur composite.

- J Power Sources 2014;254:353–9.
- [159] Chung SH, Manthiram A. A polyethylene glycol-supported microporous carbon coating as a polysulfide trap for utilizing pure sulfur cathodes in lithium–sulfur batteries. *Adv Mater* 2014;26(43):7352–7.
- [160] Liu S, Hong X, Li Y, Xu J, Zheng C, Xie K. A nanoporous nitrogen-doped graphene for high performance lithium sulfur batteries. *Chin Chem Lett* 2017;28(2):412–6.
- [161] Zhou G, Paek E, Hwang GS, Manthiram A. Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge. *Nat Commun* 2015;6:7760.
- [162] Zhang H, Zhao Z, Liu Y, Liang J, Hou Y, Zhang Z, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from metal-organic aerogel for high performance lithium–sulfur batteries. *J Energy Chem* 2017;26(6):1282–90.
- [163] Ai W, Zhou W, Du Z, Chen Y, Sun Z, Wu C, et al. Nitrogen and phosphorus codoped hierarchically porous carbon as an efficient sulfur host for Li–S batteries. *Energy Storage Mater* 2017;6:112–8.
- [164] Li BQ, Zhang SY, Kong L, Peng HJ, Zhang Q. Porphyrin organic framework hollow spheres and their applications in lithium–sulfur batteries. *Adv Mater* 2018;30(23):1707483.
- [165] Seh ZW, Yu JH, Li W, Hsu PC, Wang H, Sun Y, et al. Two-dimensional layered transition metal disulfides for effective encapsulation of high-capacity lithium sulphide cathodes. *Nat Commun* 2014;5:5017.
- [166] Wei Seh Z, Li W, Cha JJ, Zheng G, Yang Y, McDowell MT, et al. Sulphur–TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium–sulfur batteries. *Nat Commun* 2013;4:1331.
- [167] Li Z, Zhang N, Sun Y, Ke H, Cheng H. Application of diatomite as an effective polysulfides adsorbent for lithium–sulfur batteries. *J Energy Chem* 2017;26(6):1267–75.
- [168] Li L, Chen L, Mukherjee S, Gao J, Sun H, Liu Z, et al. Phosphorene as a polysulfide immobilizer and catalyst in high-performance lithium–sulfur batteries. *Adv Mater* 2017;29(2):1602734.
- [169] Fang R, Zhao S, Sun Z, Wang DW, Amal R, Wang S, et al. Polysulfide immobilization and conversion on a conductive polar MoC@MoO₃ material for lithium–sulfur batteries. *Energy Storage Mater* 2018;10:56–61.
- [170] Chen K, Sun Z, Fang R, Shi Y, Cheng HM, Li F. Metal–organic frameworks (MOFs)-derived nitrogen-doped porous carbon anchored on graphene with multifunctional effects for lithium–sulfur batteries. *Adv Funct Mater* 2018;28(38):1707592.
- [171] Peng HJ, Zhang G, Chen X, Zhang ZW, Xu WT, Huang JQ, et al. Enhanced electrochemical kinetics on conductive polar mediators for lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(42):12990–5.
- [172] Hou TZ, Xu WT, Chen X, Peng HJ, Huang JQ, Zhang Q. Lithium bond chemistry in lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2017;56(28):8178–82.
- [173] Chen X, Hou T, Persson KA, Zhang Q. Combining theory and experiment in lithium–sulfur batteries: current progress and future perspectives. *Mater Today*. In press.
- [174] Chen X, Peng HJ, Zhang R, Hou TZ, Huang JQ, Li B, et al. An analogous periodic law for strong anchoring of polysulfides on polar hosts in lithium sulfur batteries: S- or Li-binding on first-row transition-metal sulfides? *ACS Energy Lett* 2017;2(4):795–801.
- [175] Jin Z, Xie K, Hong X, Hu Z, Liu X. Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells. *J Power Sources* 2012;218:163–7.
- [176] Freitag A, Langklotz U, Rost A, Stamm M, Ionov L. Ionically conductive polymer/ceramic separator for lithium–sulfur batteries. *Energy Storage Mater* 2017;9:105–11.
- [177] Chung SH, Manthiram A. Bifunctional separator with a light-weight carbon-coating for dynamically and statically stable lithium–sulfur batteries. *Adv Funct Mater* 2014;24(33):5299–306.
- [178] Tang X, Sun Z, Yang H, Fang H, Wei F, Cheng HM, et al. Electrochemical process of sulfur in carbon materials from electrode thickness to interlayer. *J Energy Chem*. In press.
- [179] Qin JL, Peng HJ, Huang JQ, Zhang XQ, Kong L, Xie J, et al. Solvent-engineered scalable production of polysulfide-blocking shields to enhance practical lithium–sulfur batteries. *Small Methods* 2018;2(8):1800100.
- [180] Zhang ZY, Lai YQ, Zhang ZA, Zhang K, Li J. Al₂O₃-coated porous separator for enhanced electrochemical performance of lithium sulfur batteries. *Electrochim Acta* 2014;129:55–61.
- [181] Xu R, Sun Y, Wang Y, Huang J, Zhang Q. Two-dimensional vermiculite separator for lithium sulfur batteries. *Chin Chem Lett* 2017;28(12):2235–8.
- [182] Cheng XB, Yan C, Huang JQ, Li P, Zhu L, Zhao L, et al. The gap between long lifespan Li–S coin and pouch cells: the importance of lithium metal anode protection. *Energy Storage Mater* 2017;6:18–25.
- [183] Aurbach D, Pollak E, Elazari R, Salitra G, Kelley CS, Affinito J. On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li–sulfur batteries. *J Electrochem Soc* 2009;156(8):A694–702.
- [184] Yuan Z, Peng HJ, Hou TZ, Huang JQ, Chen CM, Wang DW, et al. Powering lithium–sulfur battery performance by propelling polysulfide redox at sulfiphilic hosts. *Nano Lett* 2016;16(1):519–27.
- [185] Kong L, Chen X, Li BQ, Peng HJ, Huang JQ, Xie J, et al. A bifunctional perovskite promoter for polysulfide regulation toward stable lithium–sulfur batteries. *Adv Mater* 2018;30(2):1705219.
- [186] Zhang ZW, Peng HJ, Zhao M, Huang JQ. Heterogeneous/homogeneous mediators for high-energy-density lithium–sulfur batteries: progress and prospects. *Adv Funct Mater* 2018;28(38):1707536.
- [187] Fang R, Zhao S, Sun Z, Wang DW, Cheng HM, Li F. More reliable lithium–sulfur batteries: status, solutions and prospects. *Adv Mater* 2017;29(48):1606823.
- [188] Blurton KF, Sammells AF. Metal/air batteries: their status and potential—a review. *J Power Sources* 1979;4(4):263–79.
- [189] Abraham KM, Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *J Electrochem Soc* 1996;143(1):1–5.
- [190] Ogasawara T, Débart A, Holzappel M, Novák P, Bruce PG. Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries. *J Am Chem Soc* 2006;128(4):1390–3.
- [191] Feng N, He P, Zhou H. Critical challenges in rechargeable aprotic Li–O₂ batteries. *Adv Energy Mater* 2016;6(9):1502303.
- [192] Tu Y, Deng D, Bao X. Nanocarbons and their hybrids as catalysts for non-aqueous lithium–oxygen batteries. *J Energy Chem* 2016;25(6):957–66.
- [193] Yang Y, Sun Q, Li YS, Li H, Fu ZW. Nanostructured diamond like carbon thin film electrodes for lithium air batteries. *J Electrochem Soc* 2011;158(10):B1211–6.
- [194] Wang Y, Zhou H. To draw an air electrode of a Li–air battery by pencil. *Energy Environ Sci* 2011;4(5):1704–7.
- [195] Li Y, Wang J, Li X, Liu J, Geng D, Yang J, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes as cathode for lithium–air batteries. *Electrochem Commun* 2011;13(7):668–72.
- [196] Lu YC, Xu Z, Gasteiger HA, Chen S, Hamad-Schifferli K, Shao-Horn Y. Platinum-gold nanoparticles: a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium–air batteries. *J Am Chem Soc* 2010;132(35):12170–1.
- [197] Lu J, Li L, Park JB, Sun YK, Wu F, Amine K. Aprotic and aqueous Li–O₂ batteries. *Chem Rev* 2014;114(11):5611–40.
- [198] Walker W, Giordani V, Uddin J, Bryantsev VS, Chase GV, Addison D. A rechargeable Li–O₂ battery using a lithium nitrate/*N,N*-dimethylacetamide electrolyte. *J Am Chem Soc* 2013;135(6):2076–9.
- [199] Veith GM, Nanda J, Delmau LH, Dudney NJ. Influence of lithium salts on the discharge chemistry of Li–air cells. *J Phys Chem Lett* 2012;3(10):1242–7.
- [200] Nasybulin E, Xu W, Engelhard MH, Nie Z, Burton SD, Cosimbescu L, et al. Effects of electrolyte salts on the performance of Li–O₂ batteries. *J Phys Chem C* 2013;117(6):2635–45.
- [201] Gunasekara I, Mukerjee S, Plichta EJ, Hendrickson MA, Abraham KM. A study of the influence of lithium salt anions on oxygen reduction reactions in Li–air batteries. *J Electrochem Soc* 2015;162(6):A1055–66.
- [202] Xie B, Lee HS, Li H, Yang XQ, McBreen J, Chen LQ. New electrolytes using Li₂O or Li₂O₂ oxides and tris(pentafluorophenyl) borane as boron based anion receptor for lithium batteries. *Electrochem Commun* 2008;10(8):1195–7.
- [203] Zhang SS, Read J. Partially fluorinated solvent as a co-solvent for the non-aqueous electrolyte of Li/air battery. *J Power Sources* 2011;196(5):2867–70.
- [204] Gao X, Chen Y, Johnson L, Bruce PG. Promoting solution phase discharge in Li–O₂ batteries containing weakly solvating electrolyte solutions. *Nat Mater* 2016;15(8):882–8. Erratum in: *Nat Mater* 2016;15(8):918.
- [205] Chen Y, Freunberger SA, Peng Z, Fontaine O, Bruce PG. Charging a Li–O₂ battery using a redox mediator. *Nat Chem* 2013;5(6):489–94.
- [206] Li Y, Wang X, Dong S, Chen X, Cui G. Recent advances in non-aqueous electrolyte for rechargeable Li–O₂ batteries. *Adv Energy Mater* 2016;6(18):1600751.
- [207] Chen W, Gong YF, Liu JH. Recent advances in electrocatalysts for non-aqueous Li–O₂ batteries. *Chin Chem Lett* 2017;28(4):709–18.
- [208] Tang C, Titirici MM, Zhang Q. A review of nanocarbons in energy electrocatalysis: multifunctional substrates and highly active sites. *J Energy Chem* 2017;26(6):1077–93.
- [209] Lu J, Lei Y, Lau KC, Luo X, Du P, Wen J, et al. A nanostructured cathode architecture for low charge overpotential in lithium–oxygen batteries. *Nat Commun* 2013;4:2383. Corrigendum in: *Nat Commun* 2014;5:3290.
- [210] Cheng H, Scott K. Carbon-supported manganese oxide nanocatalysts for rechargeable lithium–air batteries. *J Power Sources* 2010;195(5):1370–4.
- [211] Xiao J, Wang D, Xu W, Wang D, Williford RE, Liu J, et al. Optimization of air electrode for Li/air batteries. *J Electrochem Soc* 2010;157(4):A487–92.
- [212] Lu YC, Gasteiger HA, Crumlin E, McGuire R, Shao-Horn Y. Electrocatalytic activity studies of select metal surfaces and implications in Li–air batteries. *J Electrochem Soc* 2010;157(9):A1016–25.
- [213] Guo Z, Zhou D, Dong X, Qiu Z, Wang Y, Xia Y. Ordered hierarchical mesoporous/macroporous carbon: a high-performance catalyst for rechargeable Li–O₂ batteries. *Adv Mater* 2013;25(39):5668–72.
- [214] Débart A, Paterson AJ, Bao J, Bruce PG. Alpha-MnO₂ nanowires: a catalyst for the O₂ electrode in rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed Engl* 2008;47(24):4521–4.