文章编号:1007 - 4252(2024)02 - 0002 - 089　　DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0012

基于氧化物固态电解质的高比能固态锂离子电池开发策略

杨　名[1],吴　燔[1],李王阳[1,*]
(1. 福州大学,福州 350108)

摘要:为满足快速发展的新能源产业与便携设备对高能量密度与高安全性电源的需求,高比能固态锂离子电池的开发成为当下的研究热点。氧化物固态电解质因高离子电导率、宽电压窗口及良好稳定性等诸多优势,被认为是实现高比能锂离子电池制备的极具潜力的固态电解质之一。为进一步提升氧化物固态电解质基固态锂离子电池的能量密度,需减小氧化物固态电解质的厚度并开发高压高容量的正负极材料。本文阐述了薄型氧化物固态电解质面临的主要挑战,从真空薄膜加工技术、湿化学法合成技术及复合电解质策略三方面,总结了薄型氧化物电解质在制造技术层面的最新进展。在电极材料的层面,总结了高比能固态锂电池正负极活性材料的研究现状,并针对其面临的核心问题(高电压、大比容量及高脱锂/嵌锂电位的正负极材料的开发)综述了近年来的一些重要研究成果。最后,对上述研究成果中涉及的先进技术和改进策略进行了总结,并对未来研究方向进行了展望。

关键词:固态锂电池;高能量密度;固态电解质;氧化物;材料设计
中图分类号:TM912　　**文献标志码**:A

Development strategy for high specific energy density solid lithium ion battery based on oxide solid electrolyte

YANG Ming[1], WU Fan[1], LI Wangyang[1,*]
(1. FuZhou University, FuJian, 350108 China)

Abstract: To meet the demand for high energy density and high safety in rapidly developing energy storage devices, the development of high specific energy density solid-state lithium-ion batteries has become a current research hotspot. Oxide solid-state electrolytes are considered one of the most promising solid-state electrolytes for the preparation of high specific energy lithium-ion batteries due to their high ion conductivity, wide voltage window, and great stability. To further enhance the energy density of oxide solid electrolyte based solid-state lithium-ion batteries, it is necessary to simultaneously reduce the thickness of oxide solid electrolyte and develop high-voltage and high-capacity cathode and anode materials. This article elaborates on the main challenges faced by thin oxide solid electrolytes and

收稿日期:2024-02-23;　　**修订日期**:2024-03-11
作者简介:杨　名(199904),硕士研究生,研究方向为微型储能材料与器件(E-mail:yangming311@163.com);
吴　燔(199908),硕士研究生,研究方向锂硫电池硫正极(E-mail:463189082@qq.com)
通信作者:李王阳(1996),博士,实验师,主要研究方向为微型储能材料与器件(Email:liwyang16@fzu.edu.cn)

summarizes the latest progress in the manufacturing of thin oxide electrolytes from three aspects: vacuum thin film processing technology, wet chemical synthesis technology, and composite electrolyte strategy. In terms of electrode materials, this section provides a comprehensive overview of the current research landscape pertaining to high specific energy density solid-state lithium battery cathodes and anodes. It encapsulates important achievements in recent years, addressing the key challenges (the development of cathode and anode materials with high voltage, high specific capacity, and high lithiation/delithiation potential) confronted by these materials. Finally, this section summarised the advanced technologies and improvement strategies inherent in the aforementioned research outcomes, while also forecasting research directions for future investigations.

Key words: Solid-state lithium battery; High energy density; Solid electrolyte; Oxide; Material design

0 引言

目前,基于液体有机电解质的商业化插型锂离子电池技术已经十分接近理论上的最大能量密度[1,2],无法满足快速发展的储能器件对更高能量密度的需求[3]。因此,新型高性能电池的开发势在必行。固态锂电池(Solid state lithium batteries, SSLB)因其高能量密度和高安全性被认为最有前途的储能系统之一[4]。如图 1[5]所示,与聚合物固态电解质(Solid polymer electrolyte,SPEs)、复合电解质(Hybrid electrolytes,SSE)相比,硫化物固态电解质(Sulfide-based solid electrolyte)和氧化物固态电解质(Oxide-based solid electrolyte ,OSE)具有接近液态电解质水平的离子电导率及锂离子迁移数。同时,相较于 SSE,OSE 可以提供相对较宽的电化学稳定窗口,能够满足高压正极(高达 5 V)与锂金属负极匹配要求,从而实现更高的能量密度。因此,OSE 是下一代高比能固态电池的极具前景的材料体系[6,7]。

为实现 OSE 基全固态电池能量密度的进一步提升,关键在于制造工艺优化以及高性能电极材料的开发。因此,本文从 OSE 厚度缩减、高比能正极以及负极材料开发三个方面,针对高比能氧化物基固态锂电池所面临的主要挑战和发展近况进行简要的梳理。

1 氧化物固态电解质

OSE 可以分为晶态和非晶态,常见的晶态氧化物电解质有钙钛矿型、NASICON 型和石榴石型;非晶态有 LiPON 及其部分衍生物,其结构示意图如图 2[8]所示。与其他固态电解质相比,OSE 与硫化物

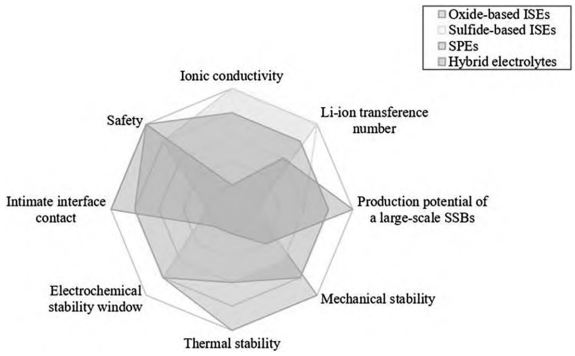

图 1 不同固态电解质的主要特性对比图

Fig. 1 Comparison of main characteristics of different solid electrolytes

固态电解质的电导率可以接近液态电解质的水平(~10^{-2}-10^{-3} S cm^{-1})。但在这两种电解质中,只有氧化物可以提供较宽的电化学稳定窗口,匹配高压正负极材料,从而实现高比能固态锂电池。

而进一步提升 OSE 基固态锂离子电池的能量密度,OSE 的厚度起到决定性的作用。如公式(1)所示:

$$G = \sigma A l^{-1} \quad (1)$$

式中:G 为离子电导,S;σ 为离子电导率,S m^{-1};A 为表面积,cm^2;l 为厚度,μm。由于 OSE 的离子电导与厚度成反比,而内阻又取决于离子电导和电极的电荷转移电阻[9],因此薄的 OSE 不仅可以提高能量密度,更有利于提升倍率性能和功率密度。但 OSE 具有脆性且机械性能较差,厚度的减薄将进一步增大对机械性能的挑战,因此,减小厚度与平衡机械性能成为关键性问题[10]。此外,正极与电解质界面若想实现良好的机械接触和低面电阻率,常需要二者在高温下共烧结,高温直接导致了 OSE 与正

极材料有限的兼容性[11]。目前,采用真空薄膜加工技术成膜、湿法化学成膜与构建复合电解质是解决上述问题的主要策略。

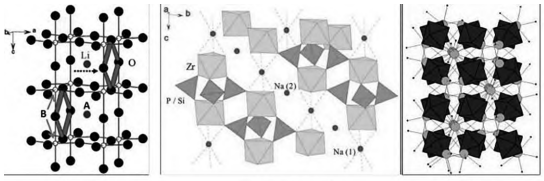

图 2　氧化物固态电解质结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of oxide solid electrolyte

1.1　基于真空的薄膜加工技术

真空薄膜加工技术主要包括物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)和化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD),可以直接制备致密且厚度较小的 OSE。在 PVD 技术中,通常使用两种方法进行沉积:脉冲激光沉积技术(Pulsed laser deposition ,PLD)和溅射。PLD 是通过脉冲激光烧蚀靶材将其汽化并形成等离子体,等离子体在真空或环境气体中经过定向膨胀后到达基底,在基底上形成薄膜。溅射指的是用离子轰击靶材表面,将靶材的原子击出,随后在基材上扩散、成核、生长和凝结[12]。在这个过程中通常能够稳定非平衡相,并形成所需的材料相。例如,利用射频磁控溅射法合成 Li_3PO_4 固体电解质的薄膜能实现超过 1×10^{-6} S cm^{-1} 的相对较高的离子电导率[13]。CVD 技术是指使用蒸气源引发气相中气体物质的化学反应或分解,以沉积薄膜[14]。其优点在于,沉积颗粒的动能通常低于其他基于真空的技术(例如溅射或 PLD),从而减少了生长过程中表面和薄膜的退化。总之,这些真空薄膜加工技术的最主要优点是它们可以实现对厚度和表面粗糙度的高度控制,但高成本与较低的沉积速率是限制其大规模商业化的主要原因。

1.2　湿法化学合成技术

湿法化学合成膜技术包括溶胶-凝胶、喷雾热解、浸涂或旋涂等。该技术在降低制造成本和扩大固态电解质规模方面很有吸引力,不需要昂贵的真空室或高能耗。此外,所合成的固体电解质膜可以加工成亚微米至几微米范围内的厚度。湿法化学技术最具有前景的一点是:在保持组分可溶性基础上仅需要控制前驱体中锂盐的比例,便可轻松控制 OSE 的 Li 浓度[6]。当沉积薄膜中的锂盐过量时,不仅有助于在后热处理过程中稳定所需的快速导电相,而且还可以充当晶界剂,促进致密化并提高薄膜密度[15]。因此,采用湿法化学技术制备 LATP、LLTO 和 LLZO 等常见氧化物电解质材料将成为未来薄型 OSE 的最具潜力制备工艺之一。但该技术面临的主要问题是:对陶瓷成膜干燥过程中反应动力学的控制,及降低沉积和后退火期间裂纹的存在。

1.3　复合电解质策略

聚合物固态电解质表现出良好的弹性和对体积变化的适应性,广泛用于柔性电池。然而,聚合物在环境温度下容易结晶,导致离子电导率有限。此外,界面的热力学不稳定性限制了它们与高压正极材料的兼容性,较差的机械性能不能抑制枝晶生长。OSE 具有可接受的离子导电性、宽的电化学窗口和令人满意的机械强度。而它们的脆性导致较差的机械加工性和较大的接触电阻。因此,将无机填料整合到聚合物中形成复合电解质并实现不同材料的协同效应成为目前针对 OSE 缺陷进行改性的另一种主流方案。无机填料不仅能提高聚合物基体的机械强度,还能起到增塑剂的作用,防止聚合物结晶,提高电解质的离子导电性。填料与聚合物的相互作用增加了电解质的氧化还原稳定性,从而扩宽了电化学窗口。例如,Lu 等[16]由活性 β-环糊精(CD)超分子与自组装 LiTFSI 盐组成的功能性超分子组合(CD-TFSI)作为界面改性剂来包覆 LLZTO 填料(图 3)。由于 β-CD 与 PEO 基体或 LLZTO 之间形成了大量的氢键,因此获得了均匀的分散和紧密的界面接触。在 PEO/LLZTO@ CD-TFSI 复合固态电解质中存在一条新的 Li^+ 传输途径从 PEO 基体到 LLZTO 陶瓷再到 PEO 基体。在 60℃下,电导率从 5.3×10^{-4} S cm^{-1} 增加到 8.7×10^{-4} S cm^{-1},Li^+ 迁移数从 0.38 增加到 0.48,并且电化学稳定窗口扩展到 5.1V。Li/PEO/LLZTO@ CD-TFSI/$LiFePO_4$ 全电池提供了 160.2mAhg^{-1} 的初始放电比容量,200 次循环后的放电容量保持率为 92.5%;Cheng 等[17],通过组成亚 1nm 的无机簇链和有机聚合物链来改善 Li^+ 传输。通过简单的混合溶剂策略,无机簇链在聚合物基体中单分散,其直径小于 1nm 和超细分散状态分别消除了惰性填料内部的 Li^+ 非导电区域和填料团聚,为界面相互作用提供了丰富的表面积。所获得的复合

固态电解质在室温下具有高离子电导率(0.52 mS cm^{-1})、高 Li^+ 转移数(0.62)和更具流动性的 Li^+(50.7%)。组装的 $LiFePO_4$/Li 电池在 0.5 C 和 1C 下分别能够稳定循环 1000 和 700 次。复合电解质策略为设计高能量密度、高安全性的固态锂离子电池提供了一种重要的途径。但是,还有一系列技术难题亟待解决,包括对于有机/无机复合电解质,无机填料和聚合物材料的微观作用机理尚不明确,聚合物基体中难以均匀分散无机颗粒等。

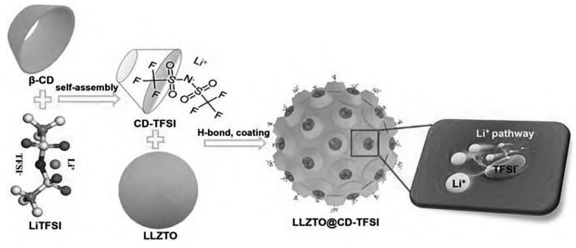

图 3 CD-TFSI 超分子组合改性 LLZTO 的制备工艺流程图

Fig. 3 Process flow chart of preparation of LLZTO modified by CD-TFSI supramolecular combination

因此,针对制备薄型 OSE 中所面临的高温问题和平衡厚度与机械性能问题。真空薄膜加工技术尽管可以实现对厚度和表面粗糙度的高度控制,但成本较高且沉积速率较低;湿法化学合成技术具有较大的商业化前景,但对成膜干燥过程中反应动力学的控制能力较差;复合电解质策略是目前研究较为深入的主流方案,但材料之间的相互作用机理还有待进一步明确。

2 正极材料

OSE 通常比其他种类的电解质(硫化物和聚合物)具有更高的密度,这对于总的能量密度是不利的,因此必须要匹配高压高容量的正负极材料,以满足高能量密度的需求。开发高比能电极材料可总结为三个方面:(1)开发高比容量的正极材料、(2)开发高工作电压的正极材料、(3)提升材料的脱嵌锂电位。

2.1 高比容量正极材料

目前,常见的正极材料主要是以钴酸锂(LCO)、磷酸铁锂(LFP)、锰酸锂(LMO)、镍钴锰酸锂(NCM)和镍钴铝酸锂(NCA)为主。要实现能量密度的提升,开发更高比容量正极材料是最直接有效的策略。以高镍正极材料为例,最初的 NCM 材料中,Ni 和 Co 共同作为活性材料,Mn 维持材料的结构稳定性,因此随着 Ni 含量的不断增加使得三元材料的比容量逐渐提升[18]。如图 4[19],随着 Ni 含量的改变,NCM 的放电比容量、热稳定性和容量保持率也随之而发生变化。此外,硫正极由于其高理论能量密度和天然丰富的硫,在下一代储能系统中拥有巨大的潜力。尽管最近已经取得了很多进展,但较低的实际能量密度仍然是实现其实际应用的关键挑战。由于能量密度在很大程度上取决于其硫正极的面容量,硫含量和硫负载。因此,提高硫正极的面容量是促进硫正极从实验室规模到商业化应用的重要条件之一[20]。

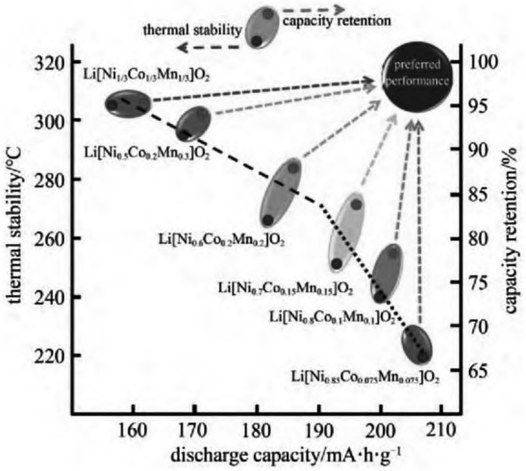

图 4 不同 Ni 含量 NCM 的放电比容量、热稳定性和容量保持率关系图

Fig. 4 Relationship diagram of discharge specific capacity, thermal stability and capacity retention of NCM with different Ni content

2.2 高工作电压正极材料

根据公式(2):

$$w = U\,I\,t\,m^{-1} \tag{2}$$

式中:w 为能量密度,wh kg^{-1};U 为平均放电电压,V;I 为放电电流,A;t 为放电时间,h;m 为电池重量,kg。

高工作电压的正极材料在同比容量下具有更高的能量密度,例如镍锰酸锂尖晶石正极(LNMO)等。因此开发具有高工作电压的正极材料也是提升固态电池能量密度的主要策略之一。Kuwatan 等[21]通过脉冲激光沉积生长制造了带有大于 5V 高工作电压

$LiCoMnO_4$基全固态薄膜电池。初始放电能力为107mAh g^{-1},20 个循环后保持容量为 99.4%。

2.3　提升正极材料的脱嵌锂电位

提升正极材料的脱嵌电位也是 OSE 基固态锂离子电池实现高比能的重要策略之一。以钴酸锂($LiCoO_2$,LCO)为例,当电压从 4.2 V(vs Li/Li^+)到 4.6 V,LCO 的容量将从约 140 mAh g^{-1}增加到约 220 mAh g^{-1}(增幅达 57%)[22]。但 LCO 在高电压下结构不稳定,其主要原因是,在充放电脱嵌锂的过程中,LCO 会从体相和表面的晶体结构与电子结构发生多尺度的结构变化,这直接决定了 LCO 的稳定性与电化学行为[23]。因此提高 LCO 在高电压下脱嵌锂行为过程中结构稳定性是解决上述问题的核心,元素掺杂是目前最有效的研究策略之一。通过掺杂元素来占据 LCO 中 Li、Co、O 的位点,进而调控其高压下的材料稳定结构。表面改性则是通过表面包覆或其他组分改性来实现稳定的 LCO 表面结构[24]。例如,Zhuang 等通过界面稳定和能带结构修饰来强化 LCO 的晶体结构,实现 LCO 在 4.7 V 超高压下的稳定循环。Li 层中镁的梯度分布和镍的均匀掺杂有效地抑制了 LCO 的有害相变,而 LCO 表面均匀的$LiMg_xNi_{1-x}PO_4$涂层稳定了 LCO-电解质界面,提高了氧化还原反应的可逆性。改性后的 LCO 在半电池中以 4.7 V 的电压循环 200 次后容量保持率为 78%,在全电池中以 4.6 V 的电压循环 500 次后容量保持率为 63%[25]。

OSE 与正极的匹配问题可归结为以下三方面问题:①正极材料与电解质接触为“固相-固相”,较差的物理接触进而减弱了界面传荷能力,因此更容易引起较大极化;②在循环过程中的电极应变带来的应力积累,使得电极/电解质界面、电极颗粒间界面的物理接触进一步恶化;③部分正极材料氧化还原所对应的电势与电解质电化学稳定窗口不匹配,界面相的生成带来正极中的锂损失、界面不可逆钝化、电解质表面离子传导失活等问题。

3　负极材料

目前,以石墨为主体的商业化负极的实际容量已经接近其理论比容量(372mAh g^{-1})。进一步的容量提升受到限制。因此,开发高容量的负极材料是提升 OSE 基全固态锂离子电池比能量密度的重要途径之一。这里主要对目前热门的硅基材料、金属锂与过渡金属氧化物等高容量负极材料体系的研究现状进行介绍。

3.1　硅基材料

硅具有极高的理论比容量(可达 4200mAh g^{-1}),低放电电压(约为 0.4V)并且储量丰富,是极具前景的锂电负极材料之一。但硅基材料的缺陷也较为明显,主要是其结构单元常常在循环过程伴随着较大的体积变化(膨胀收缩率约为 300%)[26]。这种往复的体积变化常常使得负极材料产生裂缝和颗粒粉化,导致界面接触变差。且随着破裂粉化的加深,会持续形成 SEI 膜,造成库伦效率的降低与可逆容量的损失[27]。因此针对上述问题,现在主流的研究策略为设计合适的纳米结构。例如将硅基材料纳米化,通过控制硅基材料的纳米尺寸进而使得其更快地释放应力[28]。然而由于纳米硅的粒径较小,团聚现象较为明显常导致嵌锂体积变化增大,且在循环过程中常常具有较大的局部应力。因此纳米硅碳复合材料是解决上述问题的主要策略之一。值得一提的是,在 OSE 基固态电池的体系中,OSE 常具有较高的离子电导率,可以有效促进硅负极极片中离子的扩散,且对于 OSE 来说机械强度较大,一定程度上可以较好地缓解体积变化。Mathar Hamza[29]等通过从层压氧化石墨烯/微尺寸硅膜直接发泡,然后退火,建立高效的 Li^+运输通道,进而提升复合材料优异的电子和离子导电性,并展现出极高的可逆容量(2836mAh g^{-1})。

3.2　锂金属

锂金属因其高理论比容量(3860mAh g^{-1})和低还原电位被许多研究者认为是锂电池的终极材料。但是,导致其发展缓慢的主要原因在于锂枝晶的持续生长。在 OSE 中,锂枝晶可在裂缝处或晶界处生长,引发短路[30]。针对该问题目前主要的研究方向可分为两个方面:(1)构建三维结构(2)在表面构建保护层。例如 Zhu 等[31]利用核径迹技术构建了由三维纳米 Cu 骨架和均匀分布的亲 Li 位点构成的新型三维多空复合结构(图 5),展现出 2000 多小时的长循环寿命与高倍率性能。Xu 等[32]在锂金属阳极上构建了一个由 PVDF-HFP 和 LiF 混合制成

的人工保护层(APL),该保护层具有协同软刚性的特征与锂金属负极有着良好的相容性。由于稳定的界面,实现了无树突和致密的锂沉积,以及循环后界面阻力大大降低,使锂金属电池的循环寿命显著延长。

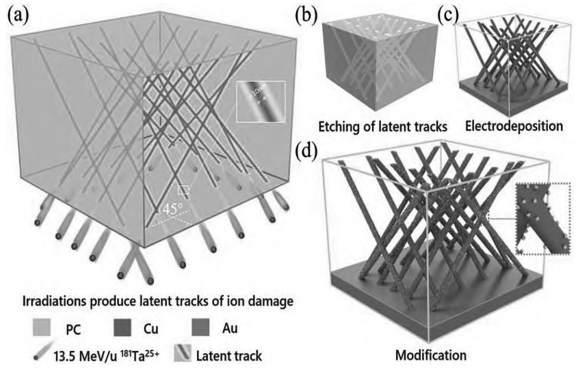

图 5 三维金属基集流器的制备流程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of preparation process of three-dimensional metal base collector

3.3 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物也是较有前景的负极候选材料,具有低成本及高达 700-1200mAh g^{-1} 的理论比容量等优势,但是其在循环过程中的体积变化、电子电导率低的问题是限制其发展的主要原因[33]。因此与硅基材料相似,纳米化、材料复合是其主要的改性策略。

4 总结与展望

本文从电池结构层面,总结了 OSE 基高比能固态电池的主要问题和改进策略。提升固态电池的能量密度,从本质上来讲就是需要更薄的固态电解质和高压高容量的正负极材料。目前,实现薄型 OSE 仍面临挑战:OSE 具有脆性,传统烧结工艺无法平衡厚度与机械性能之间的关系;烧结过程中的高温也限制了与正极材料的兼容性。为此,本文综述了三种主流改进策略的最新进展,包括真空薄膜加工技术、湿法化学成膜技术与复合电解质构建。真空薄膜加工技术可以实现对厚度和表面粗糙度的高度控制,但成本较高且沉积速率较低;湿法化学成膜技术具有较大的商业化前景,但对成膜干燥过程中反应动力学的控制能力较差;复合电解质策略是目前研究较为深入的主流方案,但材料之间的相互作用机理还有待进一步明确。从正负极材料的角度来看,提升能量密度的核心是提高比容量、工作电压及脱嵌锂电位。为此,包括元素掺杂、活性材料纳米化、构筑中间层在内的改性策略已被大量研究,其有效性也已经被一定程度上证明。但是,从总体来看,OSE 基高比能固态电池尚处于发展阶段,进一步的实用化研究仍需从电池结构出发,系统性考量电池各组件间的内在联系并开发综合解决策略。

参考文献:

[1] TRAHEY L, BRUSHETT F R, BALSARA N P, et al. Energy storage emerging: A perspective from the Joint Center for Energy Storage Research [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020, 117(23).

[2] WHITTINGHAM M S. ChemInform Abstract: Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries [J]. ChemInform, 2015, 46.

[3] FAN E, LI L, WANG Z, et al. Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects [J]. Chemical Reviews, 2020.

[4] XIANTAO J, LIANGJING Z, SHUNXIANG L, et al. Ultrathin Metal - Organic Framework: An Emerging Broadband Nonlinear Optical Material for Ultrafast Photonics [J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6: 1800561.

[5] VU T T, CHEON H J, SHIN S Y, et al. Hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries: Challenges, progress, and prospects [J]. Energy Storage Materials, 2023, 61: 102876.

[6] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y. A lithium superionic conductor [J]. Nature materials, 2011, (9): 10.

[7] WANG C, PING W, BAI Q, et al. A general methodto synthesize and sinter bulk ceramics in seconds [J]. Science, 368.

[8] ZHENG F, KOTOBUKI M, SONG S, et al. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2018, 389: 198-213.

[9] WU J, ZHANG X, JU Z, et al. From Fundamental Understanding to Engineering Design of High-Performance Thick Electrodes for Scalable Energy-Storage Systems [J]. Advanced Materials.

[10] LI J, MA C, CHI M, et al. Lithium-Ion Batteries: Solid Electrolyte: the Key for High-Voltage Lithium Batteries (Adv. Energy Mater. 4/2015) [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(4).

[11] SCHMUCH R, WAGNER R, HöRPEL G, et al. Performance and cost of materials for lithium - based rechargeable automotive batteries [J]. Nature Energy, 2018, 3(4): 267-78.

[12] WANG X, YUSHING. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition for advanced lithium ion batteries and supercapacitors [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 47(7): 1889-904.

[13] OHNISHI T, TAKADA K. Sputter-Deposited Amorphous Li3PO4 Solid Electrolyte Films [J]. ACS omega, 2022, 7(24): 21199-206.

[14] PEARSE A, SCHMITT T, SAHADEO E, et al. Three-Dimensional Solid-State Lithium-Ion Batteries Fabricated by Conformal Vapor-Phase Chemistry [J]. Acs Nano, 2018: acsnano.7b08751.

[15] LI Y, CAO Y, GUO X. Influence of lithium oxide additives on densification and ionic conductivity of garnet-type Li6.75La3Zr1.75Ta0.25O12 solid electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2013, 253: 76-80.

[16] LU Z, PENG L, RONG Y, et al. Enhanced Electrochemical Properties and Optimized Li+ Transmission Pathways of PEO/LLZTO-Based Composite Electrolytes Modified by Supramolecular Combination [J]. Energy & Environmental Materials, 2023.

[17] CHENG Y, LIU X, GUO Y, et al. Monodispersed Sub-1 nm Inorganic Cluster Chains in Polymers for Solid Electrolytes with EnhancedLi - Ion Transport [J]. Advanced Materials, 2023, 35(47): 2303226.

[18] LI L, FU L, LI M, et al. B-doped and La4NiLiO8-coated Ni-rich cathode with enhanced structural and interfacial stability for lithium-ion batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71:588-94.

[19] NOH H J, YOUN S, YOON C S, et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[NixCoyMnz]O2 (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries [J]. JOURNAL OF POWER SOURCES, 2013.

[20] WANG M, BAI Z, YANG T, et al. Advances in High Sulfur Loading Cathodes for Practical Lithium-Sulfur Batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12.

[21] KUWATA N, KUDO S, MATSUDA Y, et al. Fabrication of thin-film lithium batteries with 5-V-class LiCoMnO4 cathodes[J]. Solid State Ionics, 2014.

[22] FLORES E, MOZHZHUKHINA N, ASCHAUER U, et al. Operando Monitoring the Insulator-Metal Transition of LiCoO2 [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(19).

[23] JUNBO Z, CHENGWU L, HAIKUO Z, et al. A compact interphase involving a reversible redox couple stabilizes a 4.6 V LiCoO2 cathode [J]. Journal of Materials Chemistry, A Materials for energy and sustainability, 2023.

[24] POPOVICI M I, WALKE A M, BIZINDAVYI J, et al. High-Endurance Ferroelectric (La, Y) and (La, Gd) Co-Doped Hafnium Zirconate Grown by Atomic Layer Deposition [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(4): 1823-31.

[25] ZHANG K, CHEN J, FENG W, et al. Constructing solid electrode-electrolyte interfaces in high-voltage Li| LiCoO2 batteries under dual-additive electrolyte synergistic effect [J]. Journal of Power Sources, 2023.

[26] 习小明, 张君, 涂飞跃, et al. 锂离子电池三维多孔微米硅负极研究进展 [J]. 矿冶工程, 2022, (003): 042.

[27] UXA D, JERLIU B, HüGER E, et al. On the Lithiation Mechanism of Amorphous Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(36).

[28] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, et al. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation [J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1522-31.

[29] HAMZA M, ZHANG S, XU W, et al. Scalable engineering of hierarchical layered micro-sized silicon/graphene hybrids via direct foaming for lithium storage [J]. Nanoscale, 2023, 15(35): 14338-45.

[30] SUN T, LIANG Q, WANG S, et al. Insight into Dendrites Issue in All Solid-State Batteries with Inorganic Electrolyte: Mechanism, Detection and Suppression Strategies [J]. Small, n/a(n/a): 2308297.

[31] ZHU X, CHENG H, LYU S, et al. High-Energy-Heavy-Ion Engineering Low-Tortuosity and High-Porosity 3D Metallic Electrodes for Long-Life Lithium Anodes [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(24).

[32] XU R, ZHANG X Q, CHENG X B, et al. Artificial Soft-Rigid Protective Layer for Dendrite-Free Lithium Metal Anode [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(8).

[33] LI, TIAN, HONGLI, et al. Topotactic Conversion Route to Mesoporous Quasi-Single-Crystalline Co3O4 Nanobelts with Optimizable Electrochemical Performance [J]. Advanced Functional Materials, 2010.