

热点点评



锂电池百篇论文点评(2025.12.28—2026.01.28)

郑博文¹, 孙蓓蓓¹, 岑官骏¹, 乔荣涵¹, 郝峻丰¹, 张新新¹, 刘长洋¹, 谷宇皓¹, 田孟羽²,
金 周², 詹元杰², 闫 勇², 贲留斌^{1,2}, 俞海龙¹, 刘燕燕¹, 周 洪³, 黄学杰^{1,2}

(¹中国科学院物理研究所, 北京 100190; ²松山湖材料实验室, 广东 东莞 523890; ³中国科学院武汉文献情报中心, 湖北 武汉 430071)

摘 要: 本文是一篇近两个月的锂电池文献评述, 以“lithium”和“batter*”为关键词检索了Web of Science从2025年12月28日至2026年1月28日上线的锂电池研究论文, 共有6522篇, 选择其中100篇加以评论。层状正极材料的研究集中在高镍三元材料、钴酸锂和富锂相材料, 改进方法有表面包覆、合成条件及前驱体优化等。负极材料的研究集中在硅颗粒的包覆和金属锂负极的界面层方面。固态电解质方面研究了硫化物固态电解质、氧化物固态电解质、聚合物与氧化物固体电解质复合材料的制备和性能关系。液态电解液相关工作包括适应高电压正极材料, 提升电池安全性及金属锂负极循环性能、石墨负极电池性能提升的添加剂与溶剂等。关于固态电池, 界面涂层、双层电解质结构、锂界面枝晶及副反应抑制的相关论文有多篇, 电池技术研究还包括液态锂硫电池正极设计等。表征分析涉及正极材料循环中的结构变化、电池热失控、硫化物电解质的电化学与化学稳定性等方面。理论模拟方面重点关注了电解液组分优化、电池老化性能和热失控行为预测等。

关键词: 锂电池; 正极材料; 负极材料; 电解质; 电池技术

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0193

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 03-1134-21

Reviews of selected 100 recent papers for lithium batteries (Dec. 28, 2025 to Jan. 28, 2026)

ZHENG Bowen¹, SUN Qiangfu¹, CEN Guanjun¹, QIAO Ronghan¹, HAO Junfeng¹,
ZHANG Xinxin¹, LIU Changyang¹, GU Yuhao¹, TIAN Mengyu², JIN Zhou², ZHAN Yuanjie²,
YAN Yong², BEN Liubin^{1,2}, YU Hailong¹, LIU Yanyan¹, ZHOU Hong³, HUANG Xuejie^{1,2}

(¹Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ²Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523890, Guangdong, China; ³National Science Library (Wuhan), Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, Hubei, China)

Abstract: This bimonthly review paper summarizes 100 recent research articles on lithium batteries, selected from 6522 publications retrieved via Web of Science between Dec 28, 2025 and Jan 28, 2026 using keywords "lithium" and "batter*". Layered cathode materials, including high-nickel ternary layered oxides, LiNiO₂, LiCoO₂, and Li-rich oxides have been improved by surface coating and optimizing the precursors and synthesis conditions. Research on silicon based anode materials focus on the surface coating techniques and

收稿日期: 2026-03-08。

第一作者: 郑博文 (2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向为固态电池, E-mail: zhengbowen24@mails.ucas.ac.cn; 通信作者: 黄学杰, 研究员, 研究方向为锂二次电池及关键材料, E-mail: xjhuang@iphy.ac.cn。

引用本文: 郑博文, 孙蓓蓓, 岑官骏, 等. 锂电池百篇论文点评(2025.12.28—2026.01.28)[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(3): 1134-1154.

Citation: ZHENG Bowen, SUN Qiangfu, CEN Guanjun, et al. Reviews of selected 100 recent papers for lithium batteries (Dec. 28, 2025 to Jan. 28, 2026)[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(3): 1134-1154.

design of composite material, while the interfacial phase growth analyses of metallic lithium anodes were well down. Sulfide, oxide, and polymer-ceramic composite solid-state electrolytes were widely investigated and the influences of preparations on properties. Liquid electrolyte with new additives/solvents were proposed for enhancing its compatibility with high-voltage cathode, the safety of battery, and the performances of lithium and graphite anodes. For all-solid-state batteries, large attentions were drawn to the interface coating design, bilayer electrolyte architectures, and to suppress lithium dendrites and side reactions. Cathode design for liquid lithium-sulfur battery was also studied. Characterizations on the structural evolution in cathode materials during cycling, the thermal runaway behavior of batteries, and electrochemical/chemical stability of sulfide electrolytes were presented. Theoretical works include the optimization of electrolyte components, the prediction of aging and modeling of the thermal runaway behaviours of Li-ion batteries.

Keywords: lithium batteries; cathode material; anode material; solid state electrolyte; battery technology

基于2025年12月28日至2026年1月28日发表的锂电池文献,采用BERTopic主题模型对其摘要文本进行分析,构建锂电池论文的研究主题图,展示该领域研究的全局态势,如图1(a)所示。每个点代表一篇论文,点之间的距离反映了论文在主题上的相似度,而不同颜色则代表不同的研究主题。近期研究成果主要集中在22个主要主题,形成了明显的集群,高镍正极、电解液、聚合物电解质、锂硫电池、硅负极等关键材料和组件的研究主题集中在图的右半部分,电池性能预测、热安全等电池管理相关主题主要分布在左半部分。选择其中100篇加以评论,在主题图中以蓝色点标记,如图1(b)

所示,广泛覆盖了高镍正极、电解液、固态电解质、热失控等多个关键主题。图1(c)进一步展示了主要研究机构的近期研究动向。

1 正极材料

1.1 层状氧化物正极材料

Huang等^[1]推出了一种低镍正极材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.57}\text{Mn}_{0.31}\text{Co}_{0.07})\text{O}_2$ 。该材料采用径向相集成设计,在显著降低镍使用量(质量分数<0.6)的同时,实现了高比容量(215 mAh/g),且其循环稳定性(400次循环后容量保持率约为97%)显著优于传统的811高镍正极。X射线和电子显微镜分析表明,该正极展现

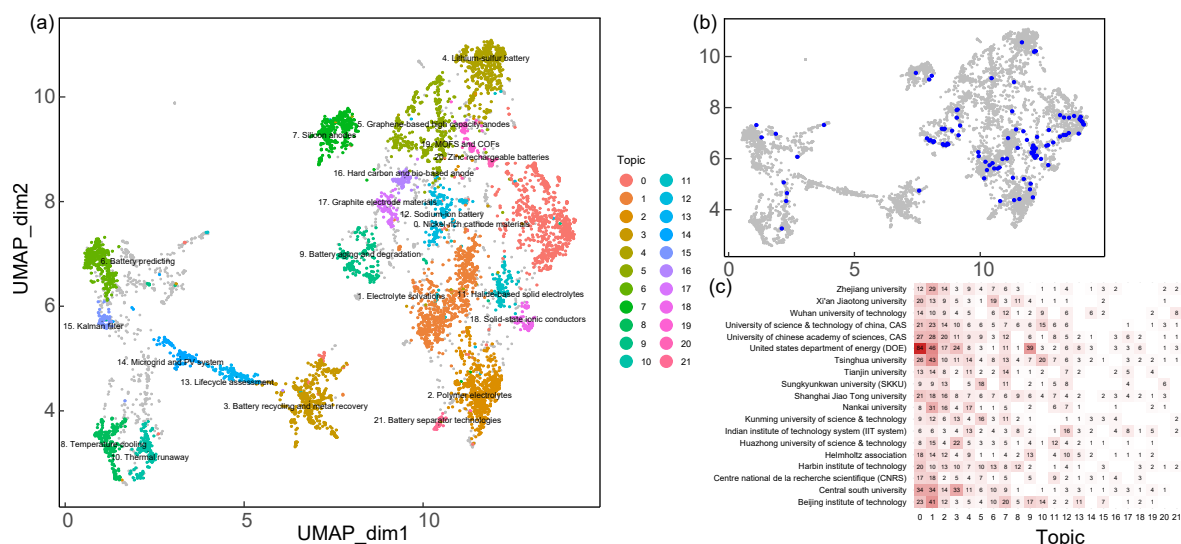


图1 锂电池论文的研究主题分布 (2025.12.28—2026.1.28)

Fig. 1 The distribution of research topics in lithium battery papers (2025.12.28—2026.1.28)

出了高度可逆的氧阴离子氧化还原反应,这得益于其结构稳定的表面,并最大限度地减少了不可逆的相变。即使在严苛条件下,这种结构也能显著减轻晶格应变并提高机械稳定性。**Lee**等^[2]通过电化学方法在成分简单的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中诱导产生了永久保留在体相中的局部乱序,从而抑制了 c 轴坍塌。利用富锂高镍氧化物中不可逆的氧化反应,在保留长程层状结构的同时,激活了阳离子亚晶格的局部乱序化。通过改变初始的锂过量程度,获得了阳离子乱序度可调的锂化学计量比过渡金属氧化物。当占据锂位点的过渡金属离子(TMLi)浓度达到12%或更高时, c 轴晶格参数在脱嵌锂过程中几乎保持不变。这降低了化学应变,维护了微观结构的完整性,并延长了电池的循环寿命。所得材料表现出高比容量、长循环稳定性、极小的电压滞后以及微乎其微的电压衰减。**Tong**等^[3]针对超高镍正极材料在结构稳定性与离子传输动力学之间难以兼顾的关键瓶颈,提出了一种基于亚单晶结构的协同优化策略。传统多晶二次颗粒易在一次晶粒界面产生应力集中并诱发微裂纹,从而加剧电解液侵蚀和表面副反应;而单晶颗粒虽具有较高结构完整性,却因锂离子扩散路径较长及表面重构问题而限制其循环稳定性与倍率性能。为解决上述矛盾,选用粒径约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 单晶颗粒,并通过 Li_3BO_3 在晶界处实现粘结构筑二次结构,在保持单晶力学稳定性的同时显著缩短颗粒内部 Li^+ 扩散距离,并在晶界形成快速离子传输通道。该黏结层还有效减少电解液与活性材料的直接接触,抑制晶粒相变与表面重构,从而实现结构稳定性、界面稳定性与动力学性能的协同提升。电化学测试表明,在石墨全电池体系中以 1 C 充放电循环800次后,材料在室温和 60°C 条件下的容量保持率分别接近90%和82%,显示出优异的高温循环稳定性。总体而言,该亚单晶-晶界黏结结构为超高镍正极在离子传输效率与机械完整性之间建立新的平衡机制,为其高能量密度与长寿命应用提供了一条具有工程可行性的结构设计新路径。

Wang等^[4]围绕富镍层状氧化物正极在循环过程中因化学失稳与机械损伤耦合所引发的容量衰减与界面退化问题,系统阐明了高价Nb掺杂对电化学性能协同提升的作用机制。通过引入 Nb^{5+} 实现机械-化学耦合调控,材料首先在微观结构上表现出

类似陶瓷与合金体系中的“晶粒细化效应”,即二次颗粒晶粒尺寸减小且晶界稳定性增强,使 NCM811-0.5Nb 在深度脱锂状态下能够有效耗散晶格应变,抑制氧损失并避免循环诱发的颗粒开裂。同时,Nb掺杂在相变过程中稳定单斜相结构,并在循环后促进高稳定性尖晶石孪晶界的形成,从而降低 Li^+ 迁移能垒并提升可逆比容量与倍率性能。在界面与化学稳定性方面,强Nb—O键合进一步抑制氧释放及过渡金属/Li反位缺陷的产生,减缓岩盐相生成。综合而言,该工作从结构力学稳定、相变调控及界面化学抑制三个层面揭示了Nb掺杂实现容量与循环寿命同步提升的内在机理,突出了基于机械-化学协同调控策略在提升富镍层状正极能量密度与长期稳定性方面的显著潜力。**Xu**等^[5]提出了一种可实现公斤级规模制备的低温熔融渗透-分散合成策略。通过引入低熔点 $\text{LiOH-Li}_2\text{SO}_4$ 共晶盐,显著改善反应过程中的传质与传热均匀性,并在二次颗粒晶界处形成渗透抑制颗粒长大,使洗涤后获得尺寸更小的单晶颗粒;同时较高的锂化学势有效降低 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,并促使少量Li掺入过渡金属层。在高荷电状态下,Ni向锂层迁移并形成局域超晶格结构,通过强Ni层间超交换作用产生“支柱效应”,从而稳定深度脱锂结构并促进可逆 $\text{H}_2\text{-H}_3$ 相变;而在放电末期,Li掺杂通过削弱静电排斥降低Li扩散能垒,提升扩散系数并缓解动力学限制。得益于原子尺度结构调控与宏观形貌优化的协同作用,所得N90-SC材料实现 227.7 mAh/g 的高比容量和94.8%的初始库仑效率,软包全电池初始效率达93.3%,循环500次后容量保持率仍为88.2%。**Yao**等^[6]提出了一种由主体层状相与少量岩盐相在同一氧晶格中协同构成的复合结构锂镍酸盐正极设计。不同于传统单一层状结构,该复合体系通过拓扑生长形成的相间互锁结构有效缓解了充放电过程中的化学-力学耦合退化,使电池能够在高达 4.8 V (vs. Li/Li^+)的高电压下稳定运行,并在 2 C 条件下循环1000次后仍保持约88%的容量保持率,展现出优异的高电压与长寿命性能。同时,研究揭示Li-Ni-O体系中存在的混溶隙可在烧结过程中实现成分与结构的动力学调节,从而为高能量密度无钴正极的结构可设计性提供新的理论依据。**Zhang**等^[7]提出一种晶格内键合相结构的单晶 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (IBP-SC92)设计,在保持单晶结构完整性的同时显著缩短扩散路径,

实现结构稳定性与快速离子传输的协同优化。多尺度高分辨衍射与成像结果表明, 该稳固结构能够有效缓解晶格应变、抑制晶内裂纹形成并避免不可逆相变, 从而几乎消除循环过程中的电化学衰减。得益于上述结构优势, IBP-SC92 在半电池中循环 100 次后容量保持率接近 100%, 在全电池中循环 1000 次后仍保持 94.5% 的容量, 展现出卓越的长循环稳定性。

Park 等^[9]聚焦于高压零应变中锰 ($40\% \leq \text{Mn} < 60\%$) 层状正极材料, 以准有序结构的 QO-NCM451045 为研究对象, 通过调整锰钴比、优化煅烧条件和前驱体形貌, 探究了准有序结构的形成机制, 发现高锰钴比(大于 4:1)、径向排列的棒状一次颗粒以及适宜的煅烧温度是形成该结构的关键因素, 这种结构能有效抑制晶格各向异性应变、消除临界各向异性转变点(CATP), 进而提升材料的结构稳定性; 电化学测试表明, QO-NCM451045 在 4.6 V 高压下循环时, 展现出 223 mAh/g 的高放电容量和 98.0% 的 100 次循环容量保持率, 同时兼具优异的热稳定性, 相比传统富镍、中镍和富锂锰基正极材料, 在能量密度、循环稳定性和成本效益上更具优势。Sun 等^[9]针对超高镍层状正极($x \geq 0.9$) 在循环过程中易发生结构退化及传统致密二次颗粒对 Li^+ 迁移形成限制等关键瓶颈, 从前驱体原位生长调控出发, 构建了一种具有间隙结构并伴随薄层表面岩盐相的超高镍正极材料(G-Ni91)。相较于传统致密结构样品(D-Ni91), 该材料在初始容量、循环稳定性、倍率性能、高电压运行及高温条件下均表现出全面提升。多尺度表征结果表明, 更小的一次颗粒尺寸、颗粒间隙结构以及更低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 反位缺陷共同促进了 Li^+ 传输动力学; 同时, 均匀的一次颗粒分布与稳定的薄层表面岩盐相有效缓解结构劣化并增强循环稳定性。Sun 等^[10]通过原子级精确的 ALD 技术, 成功构建了高离子电导的 LAOC 涂层, 解决了 LCO 正极在高电压/高倍率下的界面失效难题。机理研究表明, 涂层通过提升界面离子电导、形成薄且稳定及 LiF 含量高的 CEI 层, 加上抑制正极结构畸变等多重作用, 显著提升了电池的循环稳定性与倍率性能。在 LCO 正极表面构建非晶态 LAOC 涂层(厚度约 3 nm), 将 LCO 的界面离子电导率从 $1.785 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 提升至 $2.823 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, 增幅近一个数量级。改性后的 LCO@LAOC 在 5 C 倍

率下循环 500 次容量保持率达 86.4%, 在 4.6 V 高电压下循环 100 次容量保持率超 98%, 显著优于未涂层及氧化物涂层样品。涂层亦适用于高电压 LCO (HVLCO) 及富镍正极(NCM83), 展现良好普适性。

1.2 其他正极材料

Ohno 等^[11]针对全固态电池(ASSBs)通常需要高堆叠压力以维持界面接触的工程瓶颈, 提出了一种基于近零体积变化正极材料 $\text{Li}_{\frac{8}{7}}\text{Ti}_{\frac{2}{7}}\text{V}_{\frac{4}{7}}\text{O}_2$ (LTVO) 的解决方案。通过系统优化固相合成参数(降低煅烧温度至 700℃并配合温和球磨)及开发可扩展的液相合成法, 成功制备了具有高比表面积且表面氧化最小化的纳米级 LTVO, 有效克服了该材料动力学缓慢的问题。实验结果表明, 得益于 LTVO 充放电过程中的零应变特性以及固态电解质对钒溶解的物理阻隔, 所组装的硫化物全固态电池在小于 0.5 MPa 的极低堆叠压力下即可实现约 220 mAh/g 的高可逆容量与卓越的循环稳定性(270 圈保持率 90%)。Zhang 等^[12]通过多尺度表征和模拟, 首次在非晶正极 a-LVOF 中揭示了低电压 O-O 形式氧化还原机制。这一发现突破了传统晶体正极的局限, 展示了非晶材料在实现高容量、高稳定性方面的优势。通过电化学锂插入过程, 将晶体 $\text{LiVO}_{3-x}\text{F}_x$ (C2/c 结构) 转化为非晶态 a-LVOF, 避免了晶体材料的长期退化问题。传统正极多为八面体配位, 而 a-LVOF 以 VO_4 四面体为单位, 形成随机分布的无序结构, 促进了离子传输和结构灵活性。通过 X 射线衍射(XRD)、共振非弹性 X 射线散射(RIXS)、从头算分子动力学(AIMD)等手段, 首次揭示了非晶正极中的 O-O 氧化还原路径。在 4.1 V 中等电压下实现 O-O 二聚体形成, 而非传统 OR 的高电压氧空穴机制, 这降低了反应能垒, 提高了可逆性。a-LVOF 在 2.0~4.8 V 电压范围内实现 230 mAh/g 容量, 100 次循环后容量保持率超过 80%, 且电压衰减可忽略。

2 负极材料

2.1 硅基负极材料

Li 等^[13]报道了一种利用尖端效应增强全固态锂离子电池硅碳负极界面电荷传输的策略。通过构建径向垂直石墨烯包裹硅纳米颗粒并引入内部空隙的复合负极(RVG@Si-V), 其石墨烯尖端结构在界面处产生局部电场增强, 促进电荷富集与锂离子迁

移。该尖端效应同时引导形成薄而富含LiF的固态电解质界面层,降低界面阻抗。电化学测试表明,RVG@Si-V 负极在5 A/g 下容量达940.9 mAh/g,优于平面石墨烯对照样品,且在3 A/g 循环500次后容量保持率为76.6%。

2.2 金属锂负极材料

Jeong 等^[14]采用库仑滴定时间分析(CTTA)系统研究了Ag、Al、Si、Ge 等合金负极薄膜与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质的界面相生长行为。结果表明,合金负极的界面相生长速率显著低于纯锂金属,400 小时后其平均界面厚度不足纯锂的一半。界面生长受堆压与合金材料力学性能共同调控:高堆压下纯锂易发生不均匀的三维界面生长,而合金负极则呈现更均匀的二维生长模式。Al 表现出最低的界面生长速率。飞行时间二次离子质谱证实合金负极界面更薄、更均匀。该研究定量揭示了合金负极在提升硫化物固态电池界面化学稳定性方面的优势。

2.3 其他负极材料

Guan 等^[15]系统研究了石墨负极在硫化物全固态锂离子电池中倍率性能受限的机制,发现锂化石墨与硫化物电解质界面反应及缺陷诱导的副反应是限制快充性能的关键因素。为解决此问题,研究采用溶胶-凝胶法制备了铌酸锂包覆的球形天然石墨负极。该改性负极与硫化物电解质形成稳定的电化学界面,显著抑制了副反应和电子泄漏。组装的 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{LNO@SNG}$ 全电池在低堆压(≤ 5 MPa)、高倍率(达12C)及高正极负载(30.57 mg/cm^2)下均表现出优异循环稳定性,在 4 mA/cm^2 (6 C) 下循环600 次后容量保持率达96.5%。Liu 等^[16]设计了一种由In、Sn、Bi 元素构成的三元合金负极($\text{In}_{0.38}\text{Sn}_{0.33}\text{Bi}_{0.29}$),用于快充型全固态锂电池。该合金通过构建晶体/非晶复合的混合离子-电子导体连续网络,在锂化/脱锂过程中经历多步可逆相变(如生成 Li_3Bi 、非晶 Li-In/Sn 相等),有效缓解应力、抑制裂纹扩展与锂枝晶生长,展现出高比容量(约 724 mAh/g)、高临界电流密度(150 mA/cm^2)以及优异的离子电导率($>1 \text{ mS/cm}$)。基于 LiCoO_2 的全电池在5 C 快充下仍保持 203.1 Wh/kg 的高能量密度,1300 次循环容量保持率达87.5%,并已通过大尺寸软包电池验证。Shen 等^[17]提出了一种基于电-机械介导的固态电池

负极材料,通过复合工程引入Sb 作为辅助材料,以提升电极的性能。 $\text{Sb/Li}_x\text{Sb}$ 能够同时作为电子和锂离子导体,形成贯穿的电荷传输网络,从而增强P/Sb 复合电极的反应动力学,提升其快充能力。此外, $\text{Sb/Li}_x\text{Sb}$ 具有低体积膨胀和机械刚性,能够有效限制P/Li₃P 的体积变化并抑制电极中的微裂纹形成,从而缓解电化学-机械退化。P/Sb 阳极在30C、 90 mA/cm^2 的极端电流密度下,其比容量可达 340 mAh/g ,并在10000 次循环后容量保持率为64.0%。当与 53.5 mg/cm^2 高载量的 LiCoO_2 阴极配合使用时,P/Sb 阳极的面容量在0.2 C 下为 6.4 mAh/cm^2 ,且在800 次循环后还能保持90.0% 的容量。该研究利用XANES 和NMR 等手段,揭示通过引入Sb 作为电导介质,不仅提升了电荷传输效率,还有效防止了锂枝晶的形成。

3 电解质及添加剂

3.1 固态电解质

Yang 等^[18]研究了一种基于阳离子聚合的超快热响应电解质,以解决锂金属电池在高温下因隔膜熔毁引发的热失控安全问题。该电解质以三甘醇二乙烯基醚(TEGDVE)为单体,利用 LiPF_6 作为引发剂,在接近隔膜熔点($100\sim 150^\circ\text{C}$ 可调)的温度下,可在数秒内完成液-固相变。这种快速形成的固体聚合物网络能有效阻止内短路并隔绝热量传播。研究表明,该智能电解质不仅具有本征阻燃性,还能使 $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$ 软包电池在 90°C 下稳定循环,并在安时级电芯中完全抑制热失控。Duan 等^[19]针对聚合物电解质中 Li^+ 与聚合物链强配位导致脱溶剂能垒高、离子迁移缓慢的瓶颈,提出一种方向性“力学平衡”(mechanical balance, MB) 设计策略。通过构建氟化石墨烯/沸石咪唑酯骨架-8(FG/ZIF-8) 定向排列支架,并原位聚合1,3-二氧戊环(DOL),形成各向异性MB 通道。其中ZIF-8 的Lewis 酸性位点锚定TFSI⁻ 阴离子簇,其对 Li^+ 的吸引力(F_1) 与聚醚链醚氧配位力(F_2) 实现动态平衡,显著削弱 Li^+ -聚合物相互作用(DFT 计算显示 Li^+ 吸附能从 -1.61 eV 降至 -0.45 eV)。该体系实现近无摩擦短程 Li^+ 传输,室温离子电导率达 1.2 mS/cm , Li^+ 迁移数高达0.71。基于此的 $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ 电池在4C 下循环3500 次容量保持率81%,8C 倍率容量达 97.7 mAh/g ,并兼容高电压NCM523 及软包电池。Zhang 等^[20]提出了一

种由双分子亲核取代反应辅助的电解质还原策略，该策略能够提升电解质的还原电位，从而实现钝化型或非钝化型富氟化锂(LiF)正极-电解质界面的构建。光谱学研究表明，这些界面的钝化行为由亚硫酸酯类溶剂还原产物的扩散能力以及参与反应的氟硼酸根阴离子类型共同决定。基于这一原理，开发出的电解质既能提升一次电池(原电池)的能量与功率，也能延长二次电池(可充电电池)的循环寿命。

Wang等^[21]提出了一种基于Cu⁺/Li⁺卤化物固态电解质的全固态锂-铜电池(ASSLCB)。该研究通过机械球磨法合成了Cu_xZrCl_{4+x}(1≤x≤3)系列电解质，其中CZC表现出优异的Cu⁺电导率(约14 mS/cm⁺)。通过复合铜纳米粉末与CZC，制备了性能优良的正极材料，使ASSLCB在电流密度为62.5 mA/g时，可逆比容量达到360 mAh/g，在50次循环中保持104 mAh/g的比容量。研究发现，CZC和LZC之间可能形成双离子导体Li_{2-x}Cu_xZrCl₆，通过Cl⁻空位迁移实现Li⁺和Cu⁺的互换反应。这种双离子协同传输机制不仅提高了离子迁移率，还有助于电解质结构的动态稳定，并防止锂枝晶的生长，有效解决了铜离子迁移和沉积的问题，同时提升了电池的长期循环性能和安全性。Li等^[22]报道了一种新型多阴离子混合态卤化物固态电解质Li₃YCl_{6-2x}Br_xI_x(0≤x≤1)。通过Br和I部分取代Cl⁻，构建阴离子混合态，有效软化晶格、引入局部结构畸变，显著提升锂离子传导性能。最优组分(x=0.6)在室温下离子电导率达1.98 mS/cm，活化能仅为0.257 eV。I⁻的引入在锂金属界面原位形成自限制的LiI钝化层，增强界面稳定性。基于该电解质的全固态电池展现出优异倍率性能(最高10C)和长循环稳定性，在2C下循环1000次容量保持率达93.7%。Wang等^[23]报道了一种碘取代的卤化物固体电解质Li₂ZrCl_{6-x}I_x(x=0~3)，旨在通过高极化性碘离子(I⁻)提升其对锂金属的还原稳定性。碘取代增强了中心阳离子(Zr⁴⁺)的共价键合，有效抑制了其还原倾向。其中，Li₂ZrCl₄I₂表现出优异的电化学性能：Li/Li₂ZrCl₄I₂/Li对称电池在0.2 mA/cm²下可稳定循环超过6000小时，临界电流密度高达6 mA/cm²。XPS与ToF-SIMS表征表明，该电解质与锂金属接触后原位形成了由LiI和LiCl组成的钝化界面层，有效稳定了界面并抑制了电解质持续分解。

Ito等^[24]提出了一种基于晶格匹配的复合固体电

解质系统，通过氟化处理稳定Li₂OHCl的立方相，并开发了压力辅助熔融浸渍工艺，成功实现了室温全固态锂离子电池。反钙钛矿Li₂OHCl与钙钛矿Li_{0.31}La_{0.56}TiO₃(LLTO)的复合电解质系统，二者晶格失配率仅0.8%，形成热力学稳定界面。通过氟部分取代氯(Li₂OHCl_{1-x}F_x)，稳定高温立方相，并将晶格参数从3.911 Å收缩至3.9025 Å，进一步降低界面能。利用Li₂OHCl_{1-x}F_x的低熔点特性，实现电解质对传统锂离子电池电极的低温渗透，避免高温烧结。分子动力学模拟揭示复合界面处锂离子扩散系数提升，室温离子电导率达3.3×10⁻⁶ S/cm。这种晶格匹配的复合电解质系统可以显著提高全固态电池的性能，降低了制造成本。其在333 K下循环100次后仍保持92%的容量保持率，表明该技术具有良好的实用潜力。Son等^[25]通过开发LiCl-4LTF氟化物固体电解质，实现了>5 V的高电压操作和35.3 mAh/cm²的超高面积容量。通过机械化学法合成xLiCl-(1-x)Li₂TiF₆系列，优化组分LiCl-4Li₂TiF₆室温离子电导率达1.7×10⁻⁵ S/cm，较纯Li₂TiF₆(5.8×10⁻⁸ S/cm)提升近300倍，且稳定窗口>5.5 V。LiCl-4Li₂TiF₆作为正极包覆层，使LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄在5.3 V下循环500次容量保持率75.2%，面积容量达35.3 mAh/cm²。实现了从2.3 V到5.3 V的宽电压范围操作，使正极材料的全部容量得以利用。结合同步辐射X射线分析(XRD、XAS、PDF)和理论计算，阐明Cl掺杂提升Li⁺电导率的机制——增加载流子浓度并扩大离子迁移通道。该策略适用于LiCoMnO₄、LiFe_{0.5}Mn_{1.5}O₄等多种高压正极，并演示了软包电池和超厚电极(1.8 mm)的可行性。Lan等^[26]通过堆叠和卷对卷压力技术，设计出一种具有连续垂直取向路径的超离子复合电解质。该电解质采用层状垂直取向的Li_{0.3}Cd_{0.85}PS₃纳米片建立超离子传导路径，并填充聚氧化乙烯(PEO)以确保柔韧性，从而实现了离子传导与力学性能的兼顾。在25℃下，该电解质的离子电导率高达10.2 mS/cm，且展现出优异的空气稳定性，在潮湿空气中暴露7天后电导率保持在9.8 mS/cm。电化学测试表明，基于该电解质的Li||LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂扣式电池在组装压力< 0.5 MPa下，在600次循环后容量保持率为92%；同时，该设计在无压力(< 0.1 MPa)的Li||LiFePO₄软包电池中也展现了良好的应用潜力。

Wu等^[27]通过双卤素占据和Ta⁵⁺取代，设计出

Argyrodite型电解质 $\text{Li}_{5.5}\text{P}_{0.94}\text{Ta}_{0.06}\text{S}_{4.5}\text{Cl}_{0.75}\text{Br}_{0.75}$, 通过双卤素(Cl/Br)占据和 Ta^{5+} 取代, 同时解决高离子电导率和界面稳定性问题。实现了同时与高镍正极和锂金属负极兼容的单电解质全固态电池。该电解质室温(30℃)下达到 12 mS/cm 的超高室温离子电导率, 并展现出独特的自钝化界面稳定性。受铝在浓硫酸中钝化现象的启发, 提出了“自牺牲钝化”策略, 通过调控电解质成分使其在与电极反应时原位生成稳定的界面层, 从而拓宽其实际电化学稳定窗口。在 0.2C 下 200 次循环后保持 100% 容量, 在 0.5C 下 1200 次循环后保持 81% 容量。在高负载 (30 mg/cm²) 和 N/P=1.8 条件下, 150 次循环后保持 81% 容量; 10 cm×6 cm 软包电池在 200 次循环后保持 96.4% 容量。Zhang 等^[28]针对硫化物固态电解质因高纯 Li_2S 前驱体成本高昂(约 732 USD/kg)而难以规模化应用的瓶颈, 开发了一种无溶剂复分解法绿色合成高纯 Li_2S 。以廉价 LiOH 与硫脲[(NH_2)₂CS]为原料, 在 800℃ 下通过三步反应: 硫脲热解生成 $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{NCN}/\text{NH}_3$, CS_2 硫化 LiOH 生成 $\text{Li}_2\text{S}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, H_2NCN 与 H_2O 水热裂解为 CO_2/NH_3 , 最终仅释放 CO_2 和 NH_3 气体副产物。该设计避免了液相复分解中 NaCl 残留导致的 ΔG_{mix} 限制, 实现 Li_2S 单相产物(纯度>99.8%), 电子电导率低至 1.71×10^{-28} S/cm。工艺可放大至 100 g/批次, 产率 95.4%。以此 Li_2S 制备的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 和 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (LPSCI) 电解质, 材料成本分别降低 27.5% 和 92.9%。Kim 等^[29]阐明了二价阴离子驱动的框架调节机制, 通过在 Zr 基卤化物中引入氧或硫替代提升离子电导率。研究发现, $0.8\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrCl}_4$ 和 $0.8\text{Li}_2\text{S}-\text{ZrCl}_4$ 在 25℃ 下的电导率分别达到 1.78 mS/cm 和 1.01 mS/cm。计算表明, 二价阴离子引起晶格畸变并使锂位点不稳定, 拓宽了传导通道并使势能面平坦化。还通过同步辐射分析精确表征了其 hcp 或 ccp 晶格结构的变化。Hussain 等^[30]通过电子结构修饰设计了锂兼容的卤化物超离子导体 Li_4YbCl_6 。用 Yb^{2+} 替代传统的低价阳离子, 该材料展现出对锂金属负极优异的稳定性, 具备超过 7 eV 的超宽带隙和 4.25 V 的宽电化学窗口。其室温离子电导率为 0.15 mS/cm, 通过阴离子替代可进一步提升至 1 mS/cm。

Du 等^[31]通过引入梯度分布的 $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 异质结填料, 制备了一种具有梯度内建电场

的复合电解质。该异质结利用晶格失配产生的内建电场促进锂盐解离并构建连续传导路径, 使室温离子电导率提升至 0.83 mS/cm, 锂离子迁移数达到 0.81。在外部电场诱导下, 带电 LTO 颗粒定向重排形成的梯度结构在靠近锂负极侧具有高模量, 可有效抑制锂枝晶生长; 而在正极侧则保持低填料量以确保柔韧性和抗氧化性。实验表明, $\text{Li}|\text{Li}$ 对称电池在 1 mA/cm² 条件下可稳定循环超过 1000 h, 所组装的 $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ 全固态电池在 5C 倍率下循环 5000 次后容量保持率仍达 94.6%。Xia 等^[32]利用电解质结构工程和相分离法制备的 PVDF-HFP 多孔支架, 开发出一种厚度仅为 7.8 μm 的超薄聚碳酸酯基电解质(UPCE)。通过引入 1-氟-4-(1-甲基乙烯基)苯(FMB)链段, 利用氟原子和苯环与 Li^+ 的弱相互作用削弱了 Li^+ -聚合物之间的溶剂化作用, 促进了 Li^+ 的快速传输并诱导形成富含 LiF 的稳定界面层。该 UPCE 在 25℃ 下表现出 0.48 mS/cm 的离子电导率和 11.5 mA/cm² 的超高临界电流密度。基于此电解质的锂对称电池可实现超过 6000 h 的超长循环; $\text{Li}|\text{LiCoO}_2$ 电池在 4.5 V 高电压下稳定循环 1500 次, 且软包电池实现了 495 Wh/kg 的高能量密度。Lian 等^[33]提出了一种通过晶面工程构建超稳定固态电解质界面(SEI)的新策略, 设计合成了三种不同形貌的 MIL-96 金属有机框架材料(HPC、HPBC、HBC), 系统研究了晶面暴露对聚氧化乙烯(PEO)基复合电解质性能的影响。HBC 的(101)晶面具有更大的孔径和丰富的活性位点, 能与双三氟甲磺酰亚胺阴离子(TFSI⁻)形成强晶面耦合作用, 从而产生三重效应: 抑制还原反应、锚定界面副产物、调控分子轨道能级防止电解质分解。基于此构建的 CPE-HBC 电解质展现出优异性能: 离子电导率达 0.33 mS/cm(60℃)、电化学窗口拓宽至 4.9 V、 Li^+ 迁移数提升至 0.56。组装的 $\text{Li}|\text{CPE-HBC}|\text{Li}$ 对称电池实现 8000 小时超长循环, $\text{LiFePO}_4|\text{CPE-HBC}|\text{Li}$ 电池在 5C 高倍率下循环 300 圈后容量保持率达 85.5%。软包电池在弯折、切割等极端条件下仍能稳定供电 LED。

Su 等^[34]提出了一种通过原子层沉积(ALD)技术在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI) 电解质表面构建超薄锂-磷-硫(LPS)界面层的创新策略, 以解决全固态锂电池(ASSLBs)的界面难题。制备了 40~50 nm 厚的无定形 LPS 涂层, 显著改善了电解质的综合性能: 离

子电导率从3.0提升至3.9 mS/cm, 电子电导率降低, 且机械模量从7.88 GPa降至1.55~3.13 GPa。这种较软的涂层能填充压片后的空隙, 提高致密化程度。电化学测试表明, LPS@LPSCI电解质与高电压NCM811正极和锂金属负极均表现出优异兼容性。组装的全固态锂金属电池在60℃、51.9 mg/cm²高负载条件下实现了10.6 mAh/cm²的高面容量, 并在1.5 mA/cm²高电流密度下稳定循环。Zhang等^[35]提出了一种O/Cl双阴离子策略, 通过高浓度氧掺杂解决卤化物与硫化物固态电解质之间的界面兼容性问题。以铅基卤化物为模型, 成功合成了富氧的Li₄ZrCl₄O₂, 其离子电导率达1.71 mS/cm, 显著优于无氧的Li₂ZrCl₆(0.4 mS/cm)。理论计算和实验表征表明, 氧掺杂将卤化物与Li₆PS₅Cl的界面反应能从91 meV/atom降至21 meV/atom。电化学循环后, Li₄ZrCl₄O₂与硫化物界面形成致密的Li₃PO₄富集层, 有效抑制了副反应, 降低了界面阻抗。对称电池测试显示, Li₄ZrCl₄O₂/Li₆PS₅Cl界面可稳定循环超过950小时, 而无氧对照组在950小时后过电位增至0.1 V。全电池性能方面, 采用高载量LiCoO₂正极(19.3 mg/cm²)的电池实现了2.8 mAh/cm²的高面容量, 400次循环后容量保持率达83%。该策略还适用于Hf、Ta等其他卤化物体系, 与多种硫化物电解质(Li₁₀GeP₂S₁₂、Li₃PS₄等)均表现出良好兼容性。Xu等^[36]揭示了一种利用纳米级表面异质掺杂来从根本上改变脆性固态电解质(LLZO)锂侵入力学机制的策略。研究通过对3 nm银涂层进行热退火, 诱导Ag⁺/Li⁺离子交换, 使Ag⁺扩散至LLZO次表面及晶界处。这种掺杂并非旨在改善润湿性或电子导电性, 而是利用大半径Ag⁺引入显著的残余压应力, 将材料表面的断裂致裂力提升了5倍。在原位微探针实验中, 这种化学-机械增韧效应使改性后的LLZO即使在3 GPa的极端接触应力下, 仍表现出卓越的缺陷耐受性, 其失效时的锂电镀面积扩大了4倍以上。Huang等^[37]通过第一性原理建模, 设计卤化物电解质Li₂(Cr_{0.33}Y_{0.67})_{0.67}(Cl_{0.875}Br_{0.125})₄。通过Cr替代1/3的Y并进行Br掺杂, 稳定了尖晶石相, 使其室温离子电导率达0.738 mS/cm, 是原始材料的7倍。该电解质与高压LiCoO₂正极配对展现出优异的倍率性能和稳定的界面。

3.2 其他电解质添加剂

Leopold等^[38]新开发的无全氟和多氟烷基物质

(PFAS)电解质配方, 包含二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)以及经济高效的有机碳酸酯溶剂碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC), 能够实现LNMO||SiGr电池化学的稳定运行。在添加4%(质量分数)LiDFOB的情况下, 恒电流循环寿命可从145次循环提升至245次循环(提升69%)。LiDFOB通过清除锂醇盐, 有效抑制了有机碳酸酯基电解质中常见的酯交换反应, 并减少了过渡金属(TM)的溶解。Zhang等^[39]通过加速电解液的脱氟动力学来原位生成超薄SEI, 以减少SEI形成过程中电解液和锂库存的消耗, 从而提高锂金属电池循环寿命。该超薄SEI在二甲氧基(二甲基)硅烷(DMDMS)基电解液中生成。与常规电解液中分散的接触离子对相比, DMDMS具有极高的锂盐溶解度和较弱的溶剂化能力, 有利于在电解液中形成联合聚集体。这些联合聚集体表现出快速的脱氟速率, 从而在锂金属表面诱导出均匀且致密的成核位点。这些致密的成核位点同时生长并随后相互接触。这一过程迅速钝化了暴露的阳极表面, 促进了超薄SEI的形成。采用该超薄SEI的原型软包电池(能量密度≥500 Wh/kg)实现了190次循环, 并可在-30℃下工作, 能量保持率达66%。Lai等^[40]设计并合成了一种具有本征石墨钝化能力的新型六元环状磷酸酯(HTP)作为电解质溶剂。引入常规的三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯(FTEP)作为共溶剂, 通过HTP与FTEP之间的溶剂-溶剂相互作用来调控电解质溶剂化结构, 这促进了Li⁺的去溶剂化, 并有助于形成高度坚固的无机-聚合物复合正极电解质界面(CEI)/固态电解质界面(SEI)。由此得到的低浓度全磷酸酯溶剂电解质不仅展现出宽电位窗口、不可测量的高闪点、优异的不可燃性和热稳定性, 而且使得4.5 V石墨||LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂(NMC811)全电池能够在高达100℃的极端温度下稳定运行, 并通过了各种严格的安全测试。Li等^[41]通过构建高锂离子导电性、亲锂梯度正极电解质界面(CEI), 开发了一种用于Li||LiNi_{0.94}Co_{0.05}Mn_{0.01}O₂(NCM94)电池的高压、宽温、阻燃电解质, 该电池具有优异的循环性能。这种CEI从外到内表现出C—F含量逐渐减少, LiF和LiB₂O₃含量梯度增加, 有效抑制了NCM94正极的结构退化。凭借优异的CEI, Li||NCM94电池展现出卓越的循环稳定性和宽温度适用性(-40~60℃)。该电池在4.8 V下循环200次后容量保持率为87%,

在60℃和-40℃下分别能提供其室温容量的112%和56%。此外,所构建的7.6 Ah软包电池可循环145次,能量密度达541 Wh/kg。Wang等^[42]在磷酸三乙酯基高浓度电解质中引入电化学惰性且弱配位的二氯烷烃稀释剂,提出了一种阻燃电解质,研究了不同碳链长度的二氯烷烃稀释剂对电解质中Li⁺溶剂化结构、氧化还原行为以及锂金属界面化学的影响。结果表明,1,3-二氯丙烷表现出良好的电化学惰性、弱配位能力和宽液体温度范围(-99~120℃),被选为电解质中的理想稀释剂,可在电极上形成坚固的阴离子衍生的富含无机物的电极-电解质界面,并改善Li⁺传输/去溶剂化能力。采用50 μm锂负极和LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O₂(NCM83, 5.6 mAh/cm²)正极的实用软包电池在25℃、0.1C充电/0.2 C放电条件下,经过100次循环后仍表现出稳定的循环性能,容量保持率高达94.1%,并在-60~60℃的宽温范围内展现出良好的应用潜力。

Meng等^[43]通过设计一种全氯化溶剂电解质(CSE),研究了其在提升锂离子电池安全性与循环稳定性方面的应用。该电解质以二甘醇双(2-氯乙基)醚(DGC)为主溶剂,并引入氯代碳酸乙烯酯(CIEC)作为成膜助剂,同时优化LiFSI盐浓度。研究表明,该策略有效解决了氯化醚电解质因LiCl-rich SEI溶解导致的负极兼容性差和铝集流体腐蚀问题,形成了富含LiF/LiCl的稳定界面。所开发的CSE兼具不可燃性、高热稳定性和优异的电化学性能,使石墨|LFP全电池在1000次循环后容量保持率达84%,并在热、电、机械滥用条件下展现出卓越的安全性。Man等^[44]设计一种三乙基磷酸酯(TEP)基局部高浓度电解质(LHCE),通过分子调控苯甲醚稀释剂的配位能力和还原化学性质,从而同时克服高浓度电解质和传统LHCEs的热力学和动力学限制。优化的对甲基苯甲醚(pMA)稀释剂通过H^{δ+}—O^{δ-}氢键相互作用调节Li-TEP配位并促进阴离子进入初级溶剂化鞘层,而Li⁺与pMA之间较弱的离子-偶极相互作用促进了pMA参与界面反应并保留了阳离子跳跃传输机制。该策略产生了坚固的LiF/Li₂O富集界面相并加速了反应动力学,使锂金属在650次循环中实现了98.7%的高平均库仑效率,以及超过1600小时的超长寿命。当与2.5 mAh/cm²的硫化聚丙烯腈(SPAN)正极配对用于LMBs时,电池表现出超过600次循环的延长寿命,

平均容量衰减仅为每循环0.03%。

Peng等^[45]以硝酸四乙铵(TEANO₃)和二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBOP)作为电解质添加剂,研究对钴酸锂/锂金属电池性能的影响。LiDFBOP增强了界面稳定性和致密性,而TEANO₃则促进Li⁺传输并抑制LiDFBOP的过度分解。TEANO₃和LiDFBOP的协同效应建立了坚固、高离子导电性的固态电解质界面(SEI)和正极-电解质界面(CEI),该界面富含P和N的无机化合物(包括LiN_xO_y和P-O/P-F物种),从而能够在4.5 V的高截止电压下实现致密的锂沉积和LCO的稳定循环。优化后的电解质使得Li||LCO全电池即使在使用高质量负载LCO正极(3.5 mAh/cm²)和有限锂(N/P = 2)的情况下,仍能保持84%的高容量保持率。Tang等^[46]引入了非氟化烯丙基醚(AE)电解质。利用邻位基团参与(NGP)效应,该电解质形成了准弱溶剂化结构,同时保持了相对较低的去溶剂化能量。NGP效应还诱导了亲锂性,促进了FSI阴离子在锂金属表面的分解。这一过程生成了由富LiF外层和富Li₂O内层组成的双层SEI,有效抑制了进一步的电解质分解,防止了SEI增厚,并促进了快速的Li⁺扩散。因此,单盐、单溶剂的2 mol/L LiFSI/AE电解质在宽温度范围(-40~60℃)内表现出无枝晶的锂沉积形态和较高的锂沉积/剥离库仑效率(CEs)。采用AE电解质的50 μm Li||3.5 mAh/cm²硫化聚丙烯腈(SPAN)全电池(负极与正极容量比, N/P = 2.9)在25℃下循环150次后仍能保持93.1%的初始容量。此外, Li||SPAN全电池在-40℃下表现出490 mAh/g的比容量,保持了室温容量的78%。同时,该全电池在60℃下也能可逆运行100次循环。Li||SPAN软包电池表现出良好的循环稳定性,在60℃、25℃和-40℃下循环100次后容量保持率分别为94.8%、92.4%和72.7%。Li等^[47]以三乙基硅基三氟甲磺酸酯(TESOTf)和三(三甲基硅氧基)硼烷(TMSB)作为电解质添加剂,研究对LNMO电池性能的影响。通过原位技术和理论模拟结果表明TMSB能够固定电解质中的游离PF₆⁻离子,而TESOTf优先消耗痕量水,从而改变PF₆⁻的水解反应路径,减少阴极处的副反应。电化学测试表明,添加少量TESOTf和TMSB能显著提升Li-LNMO电池的倍率性能(10 C下为85.2 mAh/g)、循环稳定性(5C下循环500次)和高温性能(60℃, 5C下循环300次)。一个包含这

些添加剂的实用型 3 Ah Li-LNMO 软包电池在实际条件下(正极负载 20 mg/cm², 锂负极厚度 20 μm, 电解液用量 2 g/Ah)实现了稳定循环, 能量密度超过 300 Wh/kg。Shen 等^[48]提出含有氟、磷酸酯和苯基的二乙基[4-(三氟甲基)苄基]磷酸酯(DBP)作为电解质添加剂, 用于同时修饰 LIBs 的正极和负极。DBP 的优先分解有助于形成机械坚固且离子导电的 EEIs。DBP 衍生的正极电解质界面相(CEI)能够抑制过渡金属离子溶解和阳离子无序。此外, DBP 表现出多种功能益处, 包括加速 Li⁺传输、清除自由基以及抑制 LiPF₆ 的水解。使用优化的 DBP 添加剂, Li||NCM622 电池在苛刻条件下[例如高温(60℃)、低温(-10℃)和高截止电压(4.6 V 和 4.8 V)]实现了优异的性能。此外, Li||Li 对称电池在 0.5 mA/cm²/0.5 mAh/cm² 下稳定循环超过 450 小时。

4 电池技术

4.1 固态电池

Kwon 等^[49]报道了一种用于锂金属电池的原位光聚合氟化弹性体保护层(F-PPL), 旨在通过调控疏溶剂性以提升界面稳定性与电化学性能。该保护层由氟化单体与 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ 填料复合而成, 兼具适宜的离子电导率、力学韧性和附着力。其中基于六氟丁基丙烯酸酯的 H-PPL 表现出最优的综合性能: 离子电导率 0.20 mS/cm、拉伸率 300%、附着力 5.1 N/m, 能有效抑制电解液渗透与锂枝晶生长。采用 H-PPL 涂层的 Li/NCM811 全电池在 250 次循环后容量保持率达 87.8%, 显著优于未涂层体系(67.6%)。研究证实该保护层通过促进形成富含 LiF 的稳定固体电解质界面(SEI), 实现了锂金属电池长循环稳定性的显著提升。Chen 等^[50]首次开发了一种近非晶态 Li_{1.26}Mg_{0.12}Zr_{1.86}(PO₄)₃(LMZP)涂层, 用于保护纳米级 FeF₂(n-FeF₂)和微米级 FeF₃(m-FeF₃)正极材料。这种涂层具有优异的黏弹性和高离子电导率, 能有效抑制界面副反应并维持良好的物理接触。LMZP 涂层兼具高离子电导率和粘弹性, 能有效抑制正极与硫化物电解质的副反应, 维持界面稳定性。实现了全固态电池的卓越性能: 在锂钢负极下, n-FeF₂@LMZP 正极循环 600 次后容量保持 310 mAh/g, 面积容量达 2 mAh/cm²; m-FeF₃@LMZP 循环 700 次后容量为 301 mAh/g, 面积容量达 3.1 mAh/cm²。使用锂金属负极时, 即便

在低堆叠压力(10 MPa)下仍保持高容量。Liu 等^[51]提出了一种基于 Li₂S 的阴极牺牲剂(CSAs), 即 Li₂S-LiI (简称 LSI), 采用球磨法将 Li₂S 和 LiI 按不同质量比合成。LSI 提供了 1020.5 mAh/g 的高实用容量, 并且在不改变阴极的锂嵌入行为的情况下分解。当与无锂 In 或 Si 阳极结合到全固态电池(ASSB)中时, LSI 有效地补偿了初始形成过程中不可逆的锂损失, 并减轻了界面副反应造成的持续锂耗尽。当加 2.4% 的 LSI 到 Ni 正极时, 无锂负极电池可以实现与含有锂的负极相似的初始放电容量, 并在 100 次循环后保持 83.5% 的容量保持率。对于硅负极, LSI 将初始放电容量从 167.3 mAh/g 增加到 194.0 mAh/g、容量保持率从 46.5% 提升至 54.1%。研究还评估了 LSI 在低堆压下的阴极兼容性, 通过测试 Li-In|Ni83 半电池发现, 在低压条件下 LSI 仍能有效释放锂, 并保持阴极结构稳定。He 等^[52]针对全固态锂金属电池中锂枝晶生长及界面不稳定的问题, 提出了一种通过锂盐添加剂在硫化物固态电解质表面原位构建预制固态电解质界面(PSEI)的策略。采用二氟草酸硼酸锂(LiODFB)作为添加剂, 与 Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} 电解质通过球磨发生自发固-固反应, 形成了一层兼具外层有机-无机杂化和内层富无机相(含 LiF、LiBO₂ 和 Li_xPO_yF_z)的双功能 PSEI。该界面层能有效抑制枝晶、降低电解质电子电导率、缓解镀锂/剥离过程中的机械退化, 并维持紧密的界面接触。基于此, Li-Li 对称电池实现了 2.4 mA/cm² 的临界电流密度, 并在 0.2 mA/cm² 下稳定循环超过 3500 小时。组装的 Li|NCM811 全电池在 0.5 C 下循环 310 次后容量保持率达 80%, 并能在 4.5 V 下稳定工作。

Yang 等^[53]提出了一种双界面主导的阴极结构, 用于增强全固态锂硫电池(ASSLBs)中硫的快速氧化还原反应和界面稳定性。通过设计具有特定结构的碳骨架, 使得硫与碳和固态电解质(SEs)形成双重界面, 而减少碳与 SEs 的不良界面。具体来说, 该结构通过纳米级工程调控碳、硫、SEs 间的关系, 促进了 Li⁺和 e⁻的双重传输路径, 有效加速了硫的氧化还原动力学, 并抑制 SEs 分解。优化后的 ASSLBs 在 0.2 C 条件下展现出 1111 mAh/g 的高初始容量, 硫负载量为 5 mg/cm², 并在 100 次循环后仍保持 1234 mAh/g (93.3%) 的容量保持率。性能提升主要源于双界面结构对硫的均匀分散和体积

变化的缓冲,以及对不良界面的抑制,从而降低了电阻并提升了电化学反应效率。Kong等^[54]通过高熵混合离子电子导体(HE-O-MIEC),在正极中建立均匀的电子和离子传输网络。HE-O-MIEC具有高电子电导率(1150 S/cm)、高 Li^+ 电导率(2.3×10^{-4} S/cm)和优异界面兼容性方面的优势。O-MIEC通过本征高氧化态过渡金属($\text{Co}^{3+}/^{4+}$)实现抗氧化性,保证在高电压充放电过程中电子导电不衰减。5种A位阳离子(La, Pr, Nd, Sr, Ba)与Li共掺杂于钙钛矿A位,成功合成单相 $\text{Li}_{1/6-x}(\text{LaPrNdSrBa})_{1/6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (HE-O-MIEC)。高熵显著提高了Li在A位的溶解度(Li含量从La-Sr掺杂的0.05提升至0.09),并降低了 Li^+ 迁移活化能($0.488\text{ eV} \rightarrow 0.417\text{ eV}$)。无需有机电解质或额外压力,在 30°C 下实现115 mAh/g初始放电容量,500次循环后保持83%容量。基于HE-O-MIEC的全固态锂电池能够在室温下稳定循环。Wang等^[55]通过创新性的全卤化物双层电解质设计,成功解决了卤化物固态电解质与锂金属的兼容性问题。LTLC界面层提供了稳定的锂/电解质界面,LZC体层保障了离子传输与经济性,使全固态电池在直接使用锂金属的同时兼顾高性能与低成本。以低成本 Li_2ZrCl_6 (LZC)为体层,锂稳定型 $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$ (LTLC)为阳极界面层,通过冷压形成紧密结合的双层结构。LTLC与LZC同属卤化物体系,避免了硫化物/卤化物界面的副反应,同时LTLC的自身限域反应特性抑制了锂金属腐蚀。双层电解质使锂对称电池稳定循环超过2500小时,全电池在0.33 C下循环70次后容量保持率>70%,库仑效率近100%。

4.2 锂空/锂硫

Li等^[56]针对全固态锂硫电池(ASSLSBs)中电极/电解质界面离子传输缓慢、硫转化动力学迟滞及循环稳定性差的难题,提出一种通过电位调制原位构筑的动力学增强梯度调制层(KEGML)。在S/KB复合材料表面预引入 P_2S_5 前驱相,通过初始放电至0 V(vs. $\text{Li}^+/\text{Li-In}$)触发其与 Li^+ 反应,形成以 Li_3PS_4 为主体的径向梯度KEGML。该层兼具离子导通与界面稳定功能,一方面均匀化 Li^+ 流,提升界面接触;另一方面阻隔碳与硫化物固态电解质(LPSCI)直接接触,抑制副反应。在5 MPa堆叠压力下,KEGML使正极|电解质界面离子电导率从初始的 0.032 mS/cm^2 提升至200次循环后的 0.248 mS/cm^2 ,

显著改善界面动力学。基于此,电池实现1578.9 mAh/g的高比容量(基于硫质量)和99.9%的容量保持率(循环约1.5年)。即使在 $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ 宽温域、5 MPa压力下,电池仍稳定运行,面容量达 13 mAh/cm^2 。Huang等^[57]通过精心设计的二苯基硫属化合物介体策略,成功解决了全固态电池中 Li_2S 正极的高激活电压难题。DPDTe作为最优介体,将充电电压降至2.4 V,利用率提升至82.6%,并实现360次稳定循环。提出并验证二苯基类硫化物(diphenyl chalcogenides)作为氧化还原媒介(redox mediators)用于 Li_2S 正极:通过化学修饰,将 Li_2S 的活化电压降至2.4 V,与硫化物电解质的电化学窗口完美匹配。其使 Li_2S 的初始充电容量达到963.1 mAh/g, Li_2S 利用率达到82.6%,远高于其他媒介物。通过多种表征手段,证实了DPDTe在球磨过程中与 Li_2S 反应生成 PhTeLi 和 PhTeSLi ,这些物质的锂解离能显著低于 Li_2S ,从而优先被脱锂,产生自由基,降低 Li_2S 的解离能。 LS_2Te_2 正极在 0.2 mA/cm^2 电流密度下循环360次后,平均面容量仍达 0.9 mAh/cm^2 ,且无明显容量衰减。Luo等^[58]利用磁控溅射技术在碳纤维隔膜上原位构建具有金属-绝缘体界面的 $\text{W}_2\text{N-WO}_3$ 异质结,以加速锂硫电池中多硫化物的氧化还原动力学。该异质结产生的内建电场促进了电子转移并增强了催化转化能力。实验表明,该隔膜使锂硫电池在1.0 C下比容量达1028 mAh/g,5.0 C下循环1450次仍保持稳定,软包电池在弯曲条件下亦表现出良好的机械完整性。

4.3 其他电池技术

Cisneros等^[59]针对传统厚电极因黏结剂引入及离子传输受限导致能量密度与倍率性能不足的难题,采用无黏结剂直写成型(robotcasting)技术制备超厚 LiFePO_4 (LFP)陶瓷电极。开发水基剪切稀化墨水,通过调控固含量(LFP-GO体系达60.7%)打印出具有蜂窝状宏孔结构的 $800\text{ }\mu\text{m}$ 厚电极(面载量约 20 mg/cm^2)。引入3%氧化石墨烯(GO)后,经 800°C 烧结获得还原石墨烯网络,使电极维氏硬度提升50%[达 $(380 \pm 50)\text{ MPa}$],电子电导率提高一个数量级(至约 10^{-1} S/cm)。在CR2032扣式电池中(对电极为厚LTO),LFP-GO电极在0.04 C下实现 11 mAh/cm^2 的高面容量(对应 21 mWh/cm^2),显著优于纯LFP(约 8 mAh/cm^2)。Wang等^[60]通过构建

CLCO(草酸锂)与脱锂态LFP(即 FePO_4)之间的微电偶腐蚀体系,研究了在低电压下(3.5 V)实现同步预锂化的可行性。该方法巧妙利用 FePO_4 (3.5 V)与CLCO(热力学平衡电位3.0 V)之间的电位差,通过优化CLCO纳米颗粒尺寸(约100 nm)与电极辊压工艺(40%压延率)来增强界面接触,从而驱动CLCO在LFP的充电平台同步分解,释放锂离子。结果表明,该策略成功将CLCO的分解电位从4.8 V降至3.5 V,不仅提供了28.11 mAh/g的补锂容量,其副产物 CO_2 还能稳定SEI并改善倍率性能。最终,预锂化全电池的初始容量提升22.2%,800次循环后容量保持率达70.01%,显著优于对照组。

5 电池表征、电池模型和测量技术

Chen等^[61]探究了 LiNiO_2 (LNO)正极在卤化物基全固态锂金属电池(ASSLMB)中的实际应用潜力。乙醇介导原位重结晶工艺制备了 $\text{LNO-Li}_3\text{InCl}_6$ (LIC)复合正极膜,在55℃、低堆叠压力(约2 MPa)和高容量(>200 mAh/g)条件下评估电池性能。与液态电解质电池相比,LNO-LIC全固态电池展现出显著增强的循环稳定性。通过同步辐射原位X射线吸收谱、衍射和显微技术,揭示了三种关键衰减机制:LNO晶体结构无序化、颗粒开裂和LNO-LIC界面副反应。其中,晶体结构无序化是主导机制,且强烈依赖于截止电压(4.1 V为临界阈值),而开裂和界面副反应对电压敏感性较低。LNO颗粒在4.1 V时达到最大晶格畸变和体积膨胀(直径增加3.1%),导致内部裂纹形成。LIC电解质在高电压下保持稳定,但界面副反应仍会发生。Wang等^[62]针对单晶富镍层状正极(SC-NMC)在失效机理认知上的关键争议展开系统分析。相较于传统多晶富镍材料(PC-NMC)因体积变化导致的晶间开裂问题,单晶结构虽有效避免长程裂纹,但其结构稳定性的主导机制并不能简单沿用多晶体系中“各向同性体积变化”的失效判据。通过多尺度诊断表征与颗粒尺度化学-力学耦合分析,揭示了电池运行过程中单晶材料存在独特的纳米级应变演化行为,表明其结构退化主要源于动力学驱动反应非均一性所诱导的多维晶格畸变及逐步失活的化学相,而非传统体积膨胀主导机制。在此基础上,研究重新界定了钴与锰在单晶体系中的作用:不同于其在多晶材料中可能带来的负面影响,钴通过降低扩展扩散路径上的局部

应变显著提升单晶材料的循环寿命,而锰则加剧机械退化过程。Li等^[63]针对厚电极中反应不均匀性通常归因于传输动力学缓慢的认知局限,揭示了电极材料热力学性质(即开路电位OCP对荷电状态SOC的依赖性)对反应分布的决定性作用。采用微区X射线荧光成像结合近边吸收谱($\mu\text{XRF-XANES}$),直接观测到在相同孔隙率(约41%)、迂曲度(约3.8)和厚度(约140 μm)下, LiFePO_4 (LFP)厚电极在1C放电时沿厚度方向产生高达0.8的SOC梯度,而 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC)电极梯度仅0.17。该差异源于LFP在两相区OCP斜率极小($\Delta U_{\text{eq}} \approx 0.014 \text{ V}$),而NMC呈固溶行为、OCP斜率大($\Delta U_{\text{eq}} \approx 1.03 \text{ V}$)。作者提出无量纲“反应均匀性数” $\lambda = 2\kappa_{\text{eff}}\Delta U_{\text{eq}}/(\text{IL})$,实验验证 $\lambda > 1$ 时反应趋于均匀。得益于更均匀的反应分布,NMC厚电极展现出更高活性物质利用率及更慢容量衰减(1C下67次循环保持80%,而LFP仅36次)。Ren等^[64]通过原位同步辐射X射线衍射和热分析等手段,对比研究了 O_2 型和 O_3 型富锂锰基氧化物正极材料在不同脱锂状态下的热分解机制与热稳定性差异,发现 O_2 型材料因ABAC氧层堆叠方式,热失效遵循“亚稳态 O_2 相→中间 O_3 型层状相→尖晶石相”的两步路径,中间 O_3 相的形成会延缓尖晶石相的生成,而 O_3 型材料则直接从层状相转变为尖晶石相;尽管两种材料本征稳定性存在显著差异,但在电解液体系中表现出相似的热释放行为,这表明界面反应是热失控初期的主导因素,同时 O_3 型材料具有更高的初始释氧温度,在氧主导的反应中更具安全优势。Šedajová等^[65]针对层状 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)正极中锂离子扩散行为认知不足的问题,突破传统分析模型对颗粒尺寸分布、嵌脱锂动力学及颗粒间相互作用的简化假设,系统揭示了具有八面体形貌颗粒中各向异性的锂离子传输特征。通过在充电-静置协议下引入电荷光度法(CP)表征手段,研究观察到不同晶面之间存在显著差异的离子迁移行为,并结合有限元模拟进一步证实颗粒间“通信效应”在整体传输动力学中的关键作用,这一机制在以往研究中长期被低估。实验与计算的协同分析不仅深化了对NMC正极中锂离子扩散路径与速率控制机制的理解。

Sun等^[66]聚焦嵌入型电极在循环过程中普遍存在的化学-力学耦合退化问题,利用多种原位显微表征手段系统追踪电化学刺激下的应变演化与颗粒

团簇重排行为。结果表明,在循环早期阶段,应变主要产生于颗粒间电荷转移与氧化还原反应过程中,其根源在于化学嵌脱锂过程与物理晶粒运动之间的异步耦合与解耦。这种相互作用进一步诱发非均一氧化还原活性、局域电荷再平衡以及跨尺度传播的应变级联效应,并在由化学-力学相互作用构成的异步网络中不断放大。研究揭示了集体颗粒动力学与分层应变传递在决定嵌入型正极形变与结构退化中的主导作用。Dai等^[67]研究了单晶NCM正极与NASICON型LATP固态电解质在高温共烧结过程中的化学不兼容性问题。选取了三种不同镍含量的单晶NCM材料(NCM523、NCM622、NCM811),通过热重分析、XRD、拉曼光谱、XPS和TEM等表征手段,深入揭示了共烧结过程中的退化机制。共烧结过程中NCM与LATP之间因 Li^+ 浓度差导致 Li^+ 从NCM向LATP迁移,造成NCM脱锂。脱锂后的NCM在高温下热力学不稳定,发生过渡金属离子迁移、氧释放和相变(层状 $\rightarrow$ 尖晶石 $\rightarrow$ 岩盐结构),同时伴随元素互扩散和LATP中 Ti^{4+} 还原。镍含量越高,NCM退化越严重,因为 Ni^{2+} 迁移能垒更低且氧空位形成能更小。NCM811在400℃共烧结后容量损失约50%,而NCM523/622仅损失约10 mAh/g。Liu等^[68]通过原位X射线光电子能谱(*operando* XPS)技术,系统解析了硫化物与卤化物固态电解质之间的界面稳定性及离子传输机制。对比研究了 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSC)、 Li_3InCl_6 (LIC)和 $\text{Li}_{1.75}\text{ZrO}_{0.5}\text{Cl}_{4.75}$ (LZOC)三种电解质组合。LPSC与LIC之间存在较大的静电势差,阻碍了 Li^+ 迁移,导致LIC分解为 InCl_3 和 LiCl ,造成电池失效;而LZOC与LPSC之间的静电势差则促进 Li^+ 扩散,即使LPSC发生分解,界面仍能保持稳定。此外,LZOC与 LiCoO_2 (LCO)正极形成富氧界面相,展现出更优的界面稳定性。电化学测试表明,LCO-LZOC-VGCF/LPSC/Li-In电池在70 mA/g电流密度下循环性能显著优于含LIC的电池,且 Li^+ 扩散系数更高($2.78 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ vs. $7.27 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)。Forslund等^[69]揭示了掺杂过渡金属在锂离子电池阳极材料中的扩散现象。利用 μ 子自旋弛豫(μ +SR)技术,对铌掺杂的锐钛矿型二氧化钛($\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$)及其锂化相进行了微观动力学研究。传统观点认为,在锂离子电池中仅有碱金属离子(如 Li^+)是移动物种,而过渡金属掺杂剂是结构稳定的。然而,该研究发现铌离子在室温

下即可发生扩散,其激活能约为14.85 meV,远低于锂离子的53.1 meV。这一发现挑战了化学掺杂提升电池性能的传统认知,表明过渡金属的迁移可能影响电池的长期稳定性和性能。铌可能通过与钛直接交换位置而非间隙/空位机制进行扩散,这与锂离子的扩散路径不同。Zhang等^[70]采用三电极电池配置,系统探究了硫化物固态电池中两种常用负极($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与In/InLi合金)的界面动力学及其对循环性能的影响。通过长期(>1500 h)原位监测电极电位并结合弛豫时间分布(DRT)分析,发现In/InLi负极在脱锂末期呈现显著且非线性的过电位增长与电荷转移电阻上升,归因于界面附近锂浓度梯度与微观结构演变。相比之下,LTO负极表现出更对称、稳定的极化行为。研究揭示传统双电极测试可能因正负极信号重叠而高估正极衰减,凸显了三电极体系在精准解析界面动力学与评估电池失效机制中的必要性。

Wang等^[71]系统评估了铜(Cu)与不锈钢(SS)集流体表面自发形成的钝化层(如 CuO 、 Cr_2O_3)对硫化物基全固态无负极电池界面稳定性及锂沉积行为的影响。结果表明,Cu集流体界面电阻更低,锂沉积更均匀稳定。原位X射线吸收谱与理论计算证实,界面处硫化物电解质与表面氧化物反应生成磷酸盐(PO_4^{3-})与硫酸盐(SO_4^{2-})物种,SS界面还存在过渡金属氯化物的可逆形成。基于此,通过在Cu集流体构建工硫化物界面,显著提升了锂沉积/剥离效率。Gauthier等^[72]探讨了在不同盐浓度(0.4 mol/L、0.8 mol/L、1.2 mol/L)和不同化成温度(20℃、30℃、40℃)下,锂离子电池中固态电解质界面(SEI)的形成和性质。该方法以最低温度和最低盐浓度为重点,被用作形成加速副反应测试(FAST),以评估不同溶剂混合物和添加剂对负极钝化的影响,使用微分容量中观察到的线性碳酸酯或腈的还原速率作为SEI性能指标。含有碳酸亚乙烯酯和硫酸乙烯酯混合物的电解质表现出优异的钝化性能,而氟代碳酸乙烯酯与碳酸甲乙酯体积比为3:7的混合物被证明是最有效的钝化剂。此外,低黏度溶剂乙酸甲酯显著降低了化成过程中负极处EMC的还原,导致负极厚度不可逆增加较小,这可能是由于溶剂共嵌入石墨的减少。Qu等^[73]聚焦富镍NMC正极在快充工况下的结构退化问题,系统揭示了快速充电循环对NMC811材料多尺度失效行为的影响

机制。结果表明,长期快充会在纳米至微米尺度诱发显著裂纹萌生与扩展,且裂纹由颗粒内部向表面快速传播,加速电解液渗入并在颗粒内部形成阴极电解质界面(CEI),从而强化界面副反应。基于锂浓度梯度提出的疲劳开裂机制被认为是裂纹产生的根本驱动力;同时,电子能量损失谱与X射线衍射结果直接证明快充后材料内部发生不可逆失锂与层状结构畸变,这是容量衰减的重要来源。此外,颗粒内部还出现过渡金属/Li阳离子混排现象,进一步削弱结构稳定性与电化学性能。总体而言,该工作从裂纹演化、界面反应与体相结构退化的耦合角度阐明了富镍正极在快充条件下的失效本质。AlsaÇ等^[74]研究固态电池中转换型正极材料的电化学-机械耦合机制,在统一的实验条件($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质, 20 MPa 初始堆叠压力)下,比较了S、 FeS_2 和 FeF_3 三种典型转换型正极的电化学行为与实时堆叠压力演化规律。实时压力监测与关联分析:利用定制化的恒体积电池装置,实时监测充放电过程中的堆叠压力变化,并将压力演化与微分容量曲线(dQ/dV)相关联,揭示了材料特异性反应路径与机械应力产生的内在联系。多尺度机理揭示:结合同步辐射X射线吸收谱(XAS)和介观尺度动力学模型,从原子局域结构演变到电极尺度物种分布,全方位阐明了不同转换反应机制对压力演化和循环稳定性的影响机制。Chen等^[75]系统研究了硅碳负极与四种硫化物固态电解质的热失效机制。研究发现,相比于液态电解质,硫化物电解质在 350°C 以下与硅碳负极无明显放热反应,热稳定性更优;但温度超过 350°C 后会发生剧烈放热反应,生成 Li_2S 、 P_2S_x 和 PO_x 等产物,且放热量更高。基于正、负极复合材料的反应机理,提出了NCM|硫化物电解质|Si/C全固态电池的三阶段热失效机制:热失控始于正极释氧及其与电解质的反应,随后正极分解产物与电解质发生固-固反应,最终硅碳负极参与复杂放热链式反应,导致电池热失效。

Wang等^[76]针对高能量密度电池热失控(TR)主因长期不明的难题,揭示锂氧化反应($\text{LOR: } 4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$)是引发灾难性TR的最关键机制,并系统对比了不同电解质对此反应的调控能力。发现在传统碳酸酯电解液中(如1 mol/L LiPF_6 in EC/DEC)虽可燃,但在正极释氧初期即可通过溶剂分子的氧化分解反应(如 $\text{EC} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ + 其他含氧有机

物)有效消耗 O_2 ,该过程放热较低(约 470 kJ/mol O_2),从而阻断 O_2 向负极扩散;而不可燃离子液体(如 $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$)和固态电解质(LPSCI、LLZO)因化学惰性或存在微裂纹,无法与 O_2 反应,导致 O_2 直接接触金属锂并触发高放热LOR($\Delta H = 4.3 \times 10^7 \text{ J/kg}$)。在0.35 MPa堆叠压力下,后两类体系燃烧热高达 75.7 J/cm^2 (以 $20 \mu\text{m Li}$ 计),是碳酸酯体系(27.1 J/cm^2)的2.8倍,且起火温度更低(约 200°C)。该工作颠覆“不可燃即安全”的认知,提出安全电解质应具备高效 O_2 捕获能力且反应放热低于 230 kJ/mol O_2 。Zhong等^[77]应用了包括低温透射电子显微镜、原位拉曼光谱和气相色谱在内的多种表征技术,以揭示在化成过程中不同电流密度下形成的SEI层的纳米结构、形成途径和稳定性。结果表明,快速形成的SEI层具有更多结晶无机成分、尺寸更小(5 C下为 4.4 nm ,而0.2 C下为 8.0 nm)、堆叠密度更高(33%对12%)、更薄(约 7 nm 对 18 nm)以及更快的 Li^+ 扩散。使用这种预形成的SEI层, LiFePO_4 ||石墨电池在1 C倍率下循环400次后的容量保持率从65%显著提高到98%。Amo等^[78]研究了使用应变片监测18650型锂离子电池在循环过程中的几何变化,重点评估其在锂沉积条件下追踪电池老化的能力。通过显微CT成像确保应变片在不同电池上粘贴位置的一致性,并评估了卷芯位置和壳体接触对测量信号的影响。结果表明,应变信号的符号和幅度强烈依赖卷芯与壳体之间的间隙分布,这突显了制造工艺变异性的影响。在 0°C 和1 C倍率循环的加速老化测试中,即使未预先通过CT引导优化来寻找可测量的膨胀点。老化后的固态 7Li NMR 分析证实了在上述循环条件下存在锂沉积。在所有电池中均一致观察到应变信号的不可逆基线偏移,并且该偏移与放电容量衰减相关。Tian等^[79]构建一个基于实时红外视频的两阶段诊断框架,研究了密集排列锂离子电池包在相互遮挡条件下的热故障精准定位问题。该方法利用旋转摄像头获取多视角热成像视频,第一阶段采用基于DETR的检测器进行粗略目标识别与跟踪,第二阶段则结合3D非相干区域检测器与点四叉树结构对分割掩码边界进行精细调整。在Ansys Fluent仿真生成的数据集上验证表明,该系统能有效克服单视角遮挡,实现端到端的故障电池单元定位,取得了0.78 mAP和8.0 FPS的优异性能,为高密度电池包的早期热失控预警提

供了一种高效、鲁棒的新范式。Wen等^[80]研究了LiFePO₄/石墨电池在25~65℃下长达12个月的日历老化行为及其内在机制。通过结合质谱滴定(MST)、核磁共振(NMR)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)等先进定量表征技术,系统解析了活性锂损失(LLI)、SEI演化与电解液分解之间的协同作用。研究发现,LLI是日历老化的主要失效模式,且高温显著加速了添加剂VC及锂盐阴离子(PF₆⁻、FSI⁻)的分解,导致SEI层增厚、不均匀且富含无机物,进而恶化界面动力学。

Li等^[81]系统性地阐述了堆叠压力在电池中的关键作用,特别是其在固态电池中的电化学-机械耦合效应。首次量化分析了锂离子电池、液态锂离子电池和固态锂离子电池中堆叠压力的分布范围,揭示了其跨越数个数量级的差异(从鸡的重量级到大象的重量级)。将堆叠压力的影响归纳为四个distinct阶段:初始操作启动阶段、性能优化阶段、稳定平台阶段和失效阶段,并阐明了各阶段的主导机制。通过实时压力监测和微分分析(如dP/dQ),建立了堆叠压力与电化学行为(如锂沉积、空隙形成)的动态关联,类比于电磁耦合关系。提出了CSP模型,用于确定不同电池体系的最佳压力窗口。Li等^[82]系统探究了一款能量密度为360 Wh/kg、采用富镍正极与氧化硅@石墨负极的软包电池在100%~130%荷电状态(SOC)区间的过充电行为。通过拆解100%、110%和130% SOC的软包电池,并对其正负极和隔膜进行系统分析,发现电池的主要失效机制为负极的界面与结构退化,具体包括石墨表面的锂沉积、氧化硅颗粒的体积膨胀与裂纹扩展,以及固体电解质界面(SEI)膜的持续重构;而富镍正极溶出的镍离子与释放的氧物种,会进一步加剧上述退化过程。研究显示电极间的交互反应严重影响正、负极的稳定性,引发显著的相变、电解液持续分解与有害气体释放,最终加速全电池失效。Liu等^[83]深入剖析了商用18650 LiFePO₄/石墨电池在快充条件下的失效机理。研究明确指出,LFP正极结构在快充下保持稳定,容量衰减的根源在于石墨负极界面的恶化。该工作揭示了降解机制的空间异质性与倍率依赖性:在4 C倍率下,电池内部,特别是中心区域的热积累驱动了SEI膜的过度生长和严重的锂金属析出,导致不可逆的锂库存损失;而在6 C超高倍率下,动力学限制和极化导

致充电过程过早终止,失效主要表现为石墨边缘的SEI增厚及部分活性锂滞留在负极内部无法脱出。

Cunha等^[84]提出了一种基于原位FIB沉积Pt的新方法,用于提升电池电极多孔结构的三维成像对比度。该方法通过在电极孔隙中沉积Pt,显著增强了孔隙与碳-粘结剂混合物之间的图像对比度,从而提高了对电极微结构的识别准确率。与传统方法相比,该技术将孔隙识别的置信度由约50%提升至超过90%,并且使得体积分数等关键参数的计算更加精确。此外,通过MC模拟验证,该方法在5 μm深度内均能实现良好的电子穿透。Renais等^[85]通过整合原位超声、同步辐射XRD及纳米膨胀技术,对商用石墨||NMC811电池的电化学动力学进行了多维度的解耦分析。研究证实,在电池充电过程中,超声飞行时间(ToF)的减少主要由石墨负极杨氏模量的显著增加所驱动,这一力学效应覆盖了由体积膨胀导致的信号延迟。然而,在80% SOC以上的高电压区间,NMC811正极的H₂→H₃相变会对声学信号产生可识别的调制。此外,静置期间的ToF波动被证实主要源于热弛豫而非结构弛豫。该工作确立了超声技术作为非侵入式工具在监测电池内部机械与结构演变方面的有效性。Nie等^[86]通过开发一种原位、无损的拉曼气体检测系统,研究了LiFePO₄(LFP)软包电池在化成及高压循环过程中的产气行为。该系统利用闭路循环和铂涂层毛细管,在不破坏电池内部环境的前提下,实现了对CH₄、C₂H₄、CO和CO₂等多种气体的实时、高精度监测。研究发现,在4.6 V截止电压下,总产气量显著增加,表明4.6 V是LFP电池的一个关键降解阈值。此外,CH₄的析出与电流剧烈波动同步,暗示其可能引发局部瞬态不稳定。Kalyk等^[87]以Li₆PS₅Br为基础,评估了样品处理、接触方式及电池设置对硫化物电解质离子电导率测定的影响。研究发现,等静压压力、电极接触材料如金、铂溅射或铝箔,以及电化学阻抗谱的测量条件如扰动幅度和频率范围分析均显著干扰电导率的提取结果。实验表明,随成型压力从160 MPa增至320 MPa,样品相对密度提升至93%左右,对应室温电导率从0.52 mS/cm升至1.09 mS/cm。该研究强调了建立标准化测试协议的必要性,并提出了一套全面评估固体电解质离子传输性能的方法论,以确保不同实验室间数据的可比性。Mao等^[88]针对锂离子

子电池电极状态监测中参比电极(EPS)寿命短于电池寿命的痛点,通过机理分析与材料结构设计提出了系统性解决方案。首先确定了交变电场驱动的局部锂溶解/沉积是导致传统Li-EPS粉化失效的根本原因。为此,设计了基于LTO的嵌入型EPS,将失效模式从不可逆的活性材料损失转变为可逆的锂离子损失。通过建立基于主电极相变热力学特征的信号漂移校正算法及原位二次激活策略,该系统实现了超过1800次循环的精准电极电位监测,是现有技术的6倍以上。Lee等^[89]通过采用X射线计算机断层扫描(X-ray CT)获取真实电极结构,提出了一种新的3D模拟方法用于全固态锂离子电池(ASSLBs)的性能分析。此方法能够更精确地再现电极内部锂扩散的梯度现象,尤其在高C率下表现突出。与传统的伪二维(P2D)模拟相比,3D模拟在锂离子扩散特性上展现了更高的准确性和可靠性,其性能数据表明,当AM粒子直径为6 μm时,3D模拟的放电容量比P2D模拟更高,显示出更高的锂扩散效率。研究发现,小尺寸AM粒子能够有效提升电池容量,而大尺寸AM粒子则会导致锂离子在表面积累,抑制内部扩散。

Pollok等^[90]提出了一种基于磁显微镜技术的多模式方法,用于原位观察电池在充放电过程中的电荷和离子流动及反应机制。这一方法包括三种模式:第一种通过正极的磁变化来成像氧化还原反应;第二种利用奥斯特磁场所形成的磁场来检测移动电荷;第三种通过对负极活性离子转化为顺磁性金属的过程进行空间分辨成像。与传统的宏观磁性表征手段不同,此方法实现了纳米级的空间分辨率和在室温下的高灵敏度检测。通过有限元模拟,该研究展示了Li|LLZO|Li_xCoO₂固态电池在充放电过程中磁场的变化,揭示了反应动力学中新的不均匀性现象,并强调了磁性方法在理解电池性能和退化机制中的独特优势。Hu等^[91]提出了一种结合机器学习力场(MLFF)与电荷平衡(QEq)方法的恒电位框架,用以研究锂金属-电解质界面的枝晶形成机制。该方法通过动态调整原子电荷,维持电极上的恒定电势,为模拟锂电沉积/溶解过程提供了准确且高效的工具。在模拟过程中,观察到无机固态电解质界面(SEI)中锂的非均匀沉积引发枝晶成核,这一现象通过将SEI无机成分中锂原子的局部聚集与非均匀沉积相关联得以解释。实验表明,使用该方法

可以实现对锂沉积过程更精确的微观洞察,提升了锂枝晶成核过程中锂离子传输的均匀性,从而减轻了枝晶导致的安全问题。此方法所获得的电池体系在充放电循环中表现出了更高的库仑效率,如在500 ps的MD模拟中,显示出锂沉积/溶解效率提升约18%,并且在延长电池寿命方面亦有显著改善,这归因于抑制了枝晶的非均匀生长,从而降低了内部短路的风险。Anchietta等^[92]提出了一种基于同步辐射的动态原位化学成像方法,能够以微米分辨率实时监测ASSB中的化学和结构变化。与传统的XRD方法相比,该研究提供了更高的空间分辨率和更精确的定量分析能力,揭示了Li-rich NCM在充电期间,在纳米级颗粒尺度上,锂离子在正极材料中表现出非均匀的扩散行为,表明锂离子的扩散速率在材料的不同区域存在差异。这种现象可能导致颗粒内部的应力积累,特别是在充电阶段,锂的脱嵌从表面开始,逐渐向核心扩散。由于水残留的影响,发现了LYC与LiCl与YCl₂(H₂O)₆Cl的可逆转化与Li₂S不可逆溶解和LiOH副产物形成。此外发现Li-rich NCM在4.5 V以上区域几乎没有结构变化,与预期的氧化行为不同,这表明还有其他相参与氧化过程。这一新见解可能有助于优化电极设计和提高电池性能。Tang等^[93]提出了一种用于材料成像的伪三维模型P3T-Net,将3D迁移任务分解为两个2D视角来处理,以解决3D图像处理中的领域转移与规模限制问题。P3T-Net通过引入语义一致性损失和跨领域对抗损失,提升了图像分割的准确性和一致性,并有效修复了扫描轴对齐问题,从而提高图像质量。此外,该模型在锂离子电池正极材料的纳米CT图像上表现出色,将扫描时间减少至3小时,同时保持了较高的分割精度。通过将非同域图像转换为一致域,P3T-Net显著降低了人为偏见对电池性能评估的影响,并确保了有效扩散系数与目标域一致,误差小于300%。此外,该模型在保持图像质量的前提下,大幅缩短了扫描时间,从而提升了实验室级微CT扫描的容量。Nguyen等^[94]提出了一个用于SSB的原位X-射线方法,该方法能够同时控制堆叠压力和温度,实现多模式表征。这通过扫描微束XRD、XRD-XAS同步技术以及实验室XRD装置,解决了传统方法无法在真实操作条件下研究SSB的结构、电子和机械耦合的难题,并揭示了压力和温度对反应机制及相稳定性的深远

影响。使用 NMC811/LCO 复合阴极、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质和 Li-In 合金阳极进行实验, 结果表明在 85 MPa 恒定堆叠压力下, 首次循环效率为 71.4%, 显示出 Li 动力学缓慢和界面降解问题。此外, 通过 XRD 和 XAS 同步分析, 研究团队发现 Ni 的氧化状态主导了电化学反应, 而在充电时 c 轴参数非单调变化, 反映出层状氧化物在高压下的结构失稳。Jacquet 等^[95]提出了一种新型的原位 2D μ XRD 微成像技术, 用于实时研究全固态电池中所有组件的晶体结构和取向变化。该技术能够精确地表征锂浓度分布和晶体取向, 具有更高的空间分辨率和小于 5 min 的扫描时间的快速实时监测能力。结果表明 LiCoO_2 正极材料在脱锂过程中表现出不同的晶格参数变化趋势, 致密 LiCoO_2 正极的快速脱锂不受扩散的限制, 而全嵌锂受到电极表面形成的绝缘相限制。此外, Li 浓度在电极中的分布表明, 在充电过程中, Li 浓度梯度逐渐形成, 存在“瞬时”“不稳定”和“稳定”的晶粒现象, 揭示了晶界和微结构对锂离子传输具有显著影响。Chu 等^[96]提出了一种基于衍射的原位纳米尺度表征方法, 用于研究全固态锂电池(ASSLB)中锂离子在固态电解质(SSE)晶格中的动态行为以及复合阴极中不均匀的锂离子扩散现象。通过 SXRD 观察到, 在 Li_3InCl_6 (LIC) 晶体的特定布拉格面[如(020)和(11-1)]出现的衍射角度偏移, 反映了 Li^+ 在晶格中的嵌入与脱嵌过程, LIC 衍射角的三阶段演变揭示了不断演变的 Li^+ 扩散动力学和潜在机制。XND 绘制了单个 Li_3InCl_6 颗粒内纳米尺度的不均匀 Li^+ 分布和扩散, 揭示了高结晶度区域中促进的 Li^+ 传导及其作为穿过 SSE/CAM 界面的途径的作用, 并且最负应变的区域被证明不太容易受到 Li^+ 插入的影响, 高瞬态充电速率是不可逆 Li^+ 扩散的罪魁祸首, 而不是整体充电深度。Zuo 等^[97]提出了一种原位光学电化学表征方法, 用于理解有机单晶电池中反应耦合的离子格罗特豪斯传输机制。通过利用有机材料的电化学响应光学特性, 直接观察到 Li^+/Na^+ 的扩散具有各向异性, 主要沿着 [100] 晶格方向传播, 与分子 π - π 堆叠方向一致。同时表明 1D 格罗特豪斯型离子传输机制能够抑制无序自扩散和扩散迟滞, 从而在晶格中形成稳定的浓度梯度。得益于自由基链的对齐, 使得电子迁移和电荷转移更加顺畅, 从而提升了有机电极材料的电化学性能, Li^+ 扩散系数可达 10 cm/s。如在高倍率

200C 下仍可保持 40 mAh/g 的容量, 这与常规认为需要纳米级结构以实现高倍率性能的观点形成鲜明对比, 揭示了单晶材料在有机电池中具有巨大应用潜力。

6 理论计算、界面反应及其他

Ji 等^[98]提出了一种名为物理信息电池建模网络的创新框架, 旨在解决电池老化预测和机理诊断中的泛化难题。该框架巧妙地将电化学动力学解耦为快速(<10 s)和慢速(10~500 s)两个时间尺度的双神经网络, 并引入物理信息 Kolmogorov-Arnold 网络以增强非线性表达和可解释性。通过整合物理先验与数据驱动学习, PIBMN 不仅实现了跨电池化学体系(LFP, NCM, NCA)和规格的通用性, 还能在仅有少量化成数据的情况下, 精准提取内部物理参数。该模型成功实现了从实验室 GITT 测试到真实工况驾驶循环的无缝迁移, 并显著提升了早期寿命预测的准确性, 为电池制造中的在线质量控制和全生命周期管理提供了低成本、高保真的解决方案。Li 等^[99]通过结合极端高温冲击实验与三维共轭传热-热失控(TR)耦合数值模拟, 研究了 NCM523 和 LFP 锂离子电池在火焰冲击下的热失控特性。该方法利用实验数据验证并校准仿真模型, 进而生成大量涵盖不同荷电状态(SOC)和热源距离的虚拟数据。在此基础上, 构建了融合 CNN、注意力机制与 LSTM/BiLSTM/GRU 的数据驱动模型, 用于高精度预测 TR 温度演化。研究表明, 所提框架能有效补偿实验数据不足, 实现快速、高保真的 TR 温度预测, 其中 BiLSTM 模型表现最优, 平均绝对百分比误差(MAPE)低于 5%。Gu 等^[100]采用主动学习策略, 通过协调关键组分分配比来优化多组分电解质配方, 旨在提升基于商用石墨负极和 NCM811 正极的 LIBs 的快充能力。结果表明, 仅经过两次迭代就筛选出了一个优化良好的配方。富含接触离子对(CIPs)的平衡溶剂化环境以及经过微调的添加剂协同优化了 Li^+ 的界面传输行为, 并有效提升了快充性能。软包电池在 4C 充电倍率下可保持超过 90% 的容量。

参考文献

- [1] HUANG W Y, ZHUO Z Q, DAI A, et al. Low-nickel cathode chemistry for sustainable and high-energy lithium-ion batteries[J].

- Nature Sustainability, 2026, 9(2): 317-327. DOI:10.1038/s41893-025-01704-8.
- [2] LEE J, JIANG Z L, LIANG N B, et al. Eliminating lattice collapse in dopant-free $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes *via* electrochemically induced partial cation disorder[J]. Nature Energy, 2026, 11(1): 87-97. DOI:10.1038/s41560-025-01910-w.
- [3] TONG Q L, TONG H, LIANG C L, et al. Sub-single-crystal and grain-boundary bonding strategy for superior battery stability[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(35): 2502841. DOI: 10.1002/aenm.202502841.
- [4] WANG B, LI K, XU G, et al. Mechanically and chemically co-robust Ni-rich cathodes with ultrahigh capacity and prolonged cycle life[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(30): e202502725. DOI:10.1002/anie.202502725.
- [5] XU Z W, WANG Z X, MENG W, et al. Alleviating the kinetic hindrance of Ni-rich single-crystal cathode materials driven by local structural realignment[J]. ACS Nano, 2025, 19(33): 30087-30099.
- [6] YAO J Y, LIU S Z, ZHANG W J, et al. Topotaxially grown composite cathodes for cobalt-free high-energy long-life Li-ion batteries[J]. Nature Communications, 2025, 16: 10199. DOI: 10.1038/s41467-025-63258-9.
- [7] ZHANG Q M, WANG J, CHU Y Q, et al. Intralattice-bonded phase-engineered ultrahigh-Ni single-crystalline cathodes suppress strain evolution[J]. Nature Energy, 2025, 10(8): 1001-1012. DOI:10.1038/s41560-025-01827-4.
- [8] PARK G T, LEE J W, KIM M G, et al. High-voltage zero-strain mid-Mn layered cathode[J]. ACS Energy Letters, 2026, 11(2): 2059-2067. DOI:10.1021/acseenergylett.5c03855.
- [9] SUN Y S, LI C C, CHEN J, et al. *In situ* crystal structure growth and control for enhancing comprehensive performance in ultra-high nickel-layered lithium cathodes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65(1): e13466. DOI: 10.1002/anie.202513466.
- [10] SUN Y P, MA J J, YAO X Z, et al. Atomic level fabrication of oxychloride interface for high-rate and high-voltage lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65(11): e17806. DOI:10.1002/anie.202517806.
- [11] OHNO T, UGATA Y, YABUUCHI N. Efficient synthesis strategy of near-zero volume change materials for all-solid-state batteries operable under minimal stack pressure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2026, 14(1): 385-393.
- [12] ZHANG K, YANG T H, CHEN T, et al. An amorphous Li-V-O-F cathode with tetrahedral coordination and O-O formal redox at low voltage[J]. Nature Materials, 2025, 24(10): 1600-1607. DOI: 10.1038/s41563-025-02293-9.
- [13] LI Z W, ZHANG R, YU P L, et al. Tip effect-driven charge transport enhancement in silicon-carbon anodes for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(47): e04241. DOI:10.1002/aenm.202504241.
- [14] JEONG W J, NELSON D L, WANG C C, et al. Tracking interphase growth at alloy anode interfaces in sulfide solid-state batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2026, 148(1): 581-592. DOI:10.1021/jacs.5c15251.
- [15] GUAN F Y, WU Y D, SUN X M, et al. Surface-modified graphite anodes for high-rate long-cycling in sulfide all-solid-state batteries[J]. ACS Nano, 2025, 19(35): 31407-31416.
- [16] LIU T, SUN Y L, WANG Y T, et al. Architected continuum mixed ionic and electronic conducting alloy negative electrode for fast-charging all-solid-state lithium batteries[J]. Nature Communications, 2026, 17: 706. DOI:10.1038/s41467-025-67352-w.
- [17] SHEN K E, YAO X H, SONG H M, et al. All-solid-state batteries stabilized with electro-mechano-mediated phosphorus anodes[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(15): 7568-7578.
- [18] YANG C, HU W X, ZHENG M T, et al. Ultrafast thermo-responsive electrolyte for enhanced safety in lithium metal batteries[J]. Nature Energy, 2025, 10(12): 1493-1502. DOI: 10.1038/s41560-025-01905-7.
- [19] DUAN S, LU Z T, ZHENG Y, et al. Directionally aligned "mechanical balance" design enables near-frictionless Li^+ transport in polymer electrolytes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2026, 148(3): 2972-2984.
- [20] ZHANG X Y, BAI P X, POLLARD T P, et al. Electrolyte reduction on cathodes to enhance the performance of high-energy batteries[J]. Nature Chemistry, 2026, 18(2): 418-427. DOI: 10.1038/s41557-025-02009-1.
- [21] WANG Y Y, WANG L M, YAN X L, et al. An all-solid-state Li-Cu battery *via* cuprous/lithium-ion halide solid electrolyte[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65(1): e18966. DOI:10.1002/anie.202518966.
- [22] LI C, ZHANG W S, SHI X M, et al. Multianion synergism boosts high-performance all-solid-state lithium batteries[J]. ACS Nano, 2026, 20(1): 405-420. DOI:10.1021/acsnano.5c12987.
- [23] WANG S, ZHOU Y Q, HUANG X, et al. An iodide-chloride solid electrolyte compatible with lithium metal for all-solid-state lithium batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(31): 44430-44439.
- [24] ITO D, KUWATA N, TAKEMOTO S, et al. Lattice-matched antiperovskite-perovskite system toward all-solid-state batteries[J]. Nature Communications, 2025, 16: 7372. DOI: 10.1038/s41467-025-62860-1.
- [25] SON J P, PARK J, KIM H Y, et al. Five-volt-class high-capacity all-solid-state lithium batteries[J]. Nature Energy, 2025, 10(11): 1334-1346. DOI:10.1038/s41560-025-01865-y.
- [26] LAN X X, LI Z, ZHAO C, et al. Superionic composite electrolytes with continuously perpendicular-aligned pathways for pressureless all-solid-state lithium batteries[J]. Nature Nanotechnology, 2026: 1-9. DOI:10.1038/s41565-025-02106-9.
- [27] WU X, LIANG L X, DU B X, et al. High-conductivity argyrodite electrolyte with self-passivating stability for single-electrolyte all-solid-state lithium batteries[J]. Angewandte Chemie, 2026, 138(4): e23225. DOI:10.1002/ange.202523225.
- [28] ZHANG Y, GAO L, ZHENG H R, et al. Advancing sulfide solid electrolytes *via* green Li_2S synthesis[J]. Nature Communications,

- 2025, 16: 9981. DOI:10.1038/s41467-025-64924-8.
- [29] KIM J S, HAN D, CHOE J, et al. Divalent anion-driven framework regulation in Zr-based halide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 10678. DOI: 10.1038/s41467-025-65702-2.
- [30] HUSSAIN F, ZHAO C L, JIN H L, et al. Lithium-compatible halide superionic conductors[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2025, 16(46): 12104-12112.
- [31] DU L Y, TANG C K, XIAO Y Y, et al. Gradient-heterojunction in solid electrolytes for fast-charging dendrite-free solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(10): e19284. DOI:10.1002/adma.202519284.
- [32] XIA S X, ZHANG X F, JIANG Z Y, et al. Ultrathin polymer electrolyte with fast ion transport and stable interface for practical solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(38): 2510376. DOI:10.1002/adma.202510376.
- [33] LIAN H M, LIU C, XIONG D Y, et al. Engineering ultra-stable solid electrolyte interphase via strong crystal face coupling for high-rate solid lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026: DOI:10.1002/adfm.202530233.
- [34] SU Y, DENG Y X, LUO Y, et al. Ultra-thin lithium-phosphorus-sulfur (LPS) interfacial electrolyte layer for all-solid-state lithium metal battery with high-rate and high-areal-capacity performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(49): e09820. DOI: 10.1002/adfm.202509820.
- [35] ZHANG H C, YU P C, CUI Z A, et al. Enhancing compatibility of halide with sulfide-electrolytes via high oxygen incorporation for robust solid-state batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(52): e10497. DOI:10.1002/adfm.202510497.
- [36] XU X, CUI T, MCCONOHY G, et al. Heterogeneous doping via nanoscale coating impacts the mechanics of Li intrusion in brittle solid electrolytes[J]. *Nature Materials*, 2026: 1-8. DOI: 10.1038/s41563-025-02465-7.
- [37] HUANG Y Y, YU Y R, WANG Z, et al. Rational design and realization of more sustainable spinel-like halides as fast ionic conductor for high-voltage all solid-state batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 518: 164755. DOI: 10.1016/j.cej.2025.164755.
- [38] LEOPOLD M, LÜRENBAUM C, BRAKE T, et al. PFAS free organic carbonate-based electrolyte formulation for LNMO||SiGr cell chemistry[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(2): e05133. DOI:10.1002/aenm.202505133.
- [39] ZHANG Q K, LI Y, YU P P, et al. Accelerated defluorination kinetics for an ultrathin solid-electrolyte interphase in durable lithium metal batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(7): 6915-6925. DOI:10.1021/jacs.5c16009.
- [40] LAI J W, ZENG X Y, YAO Y X, et al. A low-concentration all-phosphate electrolyte for high-voltage and high-safety lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(10): e21034. DOI: 10.1002/adma.202521034.
- [41] LI C, LI Y, SU T, et al. Wide-temperature, high-voltage, flame-retardant electrolyte for 4.8 V Li||NCM94 batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(34): e202509744. DOI:10.1002/anie.202509744.
- [42] WANG Z C, TU H F, MA X D, et al. Flame-retardant electrolytes with electrochemically-inert and weakly coordinating dichloroalkane diluents for practical lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 10188. DOI:10.1038/s41467-025-65138-8.
- [43] MENG Y F, HAN R, WANG Y, et al. Chlorinated-solvent-based electrolyte for safe and stable lithium battery chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(1): e16987. DOI:10.1002/anie.202516987.
- [44] MAN Q Y, MU Y B, YANG L, et al. Electron push-pull engineering enables sustainable, anti-corrosive, and nonflammable phosphate electrolytes for long-lifespan lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2026, 19(3): 969-981.
- [45] PENG Y, CHEN J W, LIU G P, et al. Highly adaptable electrode-electrolyte interphases constructed by dual-additive-optimized electrolyte for 4.5 V lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(31): 2501489. DOI: 10.1002/adfm.202501489.
- [46] TANG J M, WEI Z X, WU J X, et al. Neighboring alkenyl group participated ether-based electrolyte for wide-temperature lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 7917. DOI: 10.1038/s41467-025-63262-z.
- [47] LI L, YANG T, REN K X, et al. Silyl additives-driven synergistic inhibition engineering enables 4.9 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ batteries beyond 300 Wh kg⁻¹[J]. *Materials Today*, 2025, 90: 249-257. DOI: 10.1016/j.mattod.2025.09.022.
- [48] SHEN C Q, YANG P, FU C X, et al. Multifunctional electrolyte additive toward moisture-tolerant, high voltage (4.8 V) and wide temperature (- 10 to 60 °C) adaptable lithium-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2026, 16(1): e02893. DOI: 10.1002/aenm.202502893.
- [49] KWON S H, JO H, HAN J, et al. Fluorinated elastomeric protective layers with controlled solvophobic properties for lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2026, 11(2): 2290-2300. DOI:10.1021/acsenenergylett.5c04250.
- [50] CHEN J Y, ZHANG X D, WU F X, et al. High performance sulfide all-solid-state batteries enabled by Li_{1.26}Mg_{0.12}Zr_{1.86}(PO₄)₃ coating of iron fluoride cathodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(30): 24578-24589.
- [51] LIU R L, LU G Z, CHEN Y L, et al. Li₂S-LiI as a cathode sacrificial agent for high-performance Li-free anode all-solid-state batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 84: 104814. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104814.
- [52] HE Z Y, LIU Y W, LIU Y K, et al. Hybrid coating on sulfide electrolytes via lithium salts additive for stable all-solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(37): 33523-33533. DOI:10.1021/acsnano.5c10768.
- [53] YANG Z, ZHANG Y X, LIU Y H, et al. Dual-interface-dominant cathode architectures enabling fast sulfur redox and stable interfaces in all-solid-state Li-S batteries[J]. *Advanced Functional*

- Materials, 2026: DOI:10.1002/adfm.202526598.
- [54] KONG X K, JIN Z Z, CHEN L W, et al. A high-entropy mixed ionic and electronic conductor for accelerating the cathode dynamics in all solid-state lithium metal batteries[J]. Science Advances, 2025, 11(46): eadw4710. DOI:10.1126/sciadv.adw4710.
- [55] WANG S H, LU H Y, DU G F, et al. An all-halide solid-state electrolyte capable for direct use with lithium metal anode in high energy batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2026, 115: 538-545. DOI:10.1016/j.jechem.2025.12.002.
- [56] LI H, CUI L M, WU F L, et al. Kinetically-enhanced gradient modulator layer enables wide-temperature ultralong-life all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(32): 2501259. DOI:10.1002/aenm.202501259.
- [57] HUANG C X, FAN J S, SUN W X, et al. Li_2S cathode mediated by diphenyl chalcogenides in all-solid-state batteries[J]. Small Methods, 2025, 9(11): e01077. DOI:10.1002/smt.202501077.
- [58] LUO J, YANG M Y, MU Y H, et al. Accelerating polysulfide redox kinetics *via* the metal-insulator interface in a binder-free separator for long-life lithium-sulfur batteries[J]. ACS Nano, 2025, 19(51): 42951-42963. DOI:10.1021/acsnano.5c17793.
- [59] MARTÍNEZ-CISNEROS C S, RAMÍREZ C, MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ D, et al. High-area capacity and binder-free thick-ceramic LFP electrodes manufactured by robocasting for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2025, 657: 238170. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.238170.
- [60] WANG L F, HAN P, ZHANG L, et al. Synchronous pre-lithiation at 3.5 V from lithium oxalate *via* micro-galvanic cells in LiFePO_4 batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 525: 169937. DOI:10.1016/j.cej.2025.169937.
- [61] CHEN H, LIU H W, LU Y C, et al. Realizing practical use of LiNiO_2 cathode in halide-based all-solid-state lithium metal batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 519: 165314. DOI:10.1016/j.cej.2025.165314.
- [62] WANG J, LIU T C, HUANG W Y, et al. Nanoscopic strain evolution in single-crystal battery positive electrodes[J]. Nature Nanotechnology, 2026, 21(2): 229-239. DOI:10.1038/s41565-025-02079-9.
- [63] LI Z Y, WANG F, GAO Y, et al. Probing the effect of electrode thermodynamics on reaction heterogeneity in thick battery electrodes[J]. Advanced Materials, 2025, 37(33): 2502299. DOI: 10.1002/adma.202502299.
- [64] REN M H, JIAO S C, ZHAO Y J, et al. Thermal decomposition mechanisms and inherent stability differences between O_2^- and O_3^- lithium-rich manganese-based oxide cathodes[J]. Advanced Functional Materials, 2025: DOI:10.1002/adfm.202530009.
- [65] ŠEDAJOVÁ V, HORWITZ G, HAN J, et al. Interparticle communication and lithium dynamics in faceted nickel-rich NMC cathodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2026, 148(4): 4097-4109. DOI:10.1021/jacs.5c15171.
- [66] SUN T X, QIAN G N, FANG R Q, et al. Electrode strain dynamics in layered intercalation battery cathodes[J]. Science, 2025, 390(6779): 1272-1277. DOI:10.1126/science.aea2763.
- [67] DAI P P, LIAO J H, LI J Y, et al. Structural instability of NCM-LATP composite cathode during co-sintering[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(31): 2421775. DOI: 10.1002/adfm.202421775.
- [68] LIU Z C, TAO J M, JIANG H, et al. Deciphering interfacial stability of sulfide and halide-based electrolytes *via* operando X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Nano Letters, 2025, 25(11): 4605-4612.
- [69] FORSLUND O K, CAVALLO C, CEDERVALL J, et al. Deciphering transition metal diffusion in anode battery materials: A study on Nb diffusion in $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ [J]. Carbon Energy, 2025, 7(8): e70017. DOI:10.1002/cey2.70017.
- [70] ZHANG R Z, KONDRÁKOV A, JANEK J, et al. Interfacial anode kinetics and its influence on cycling performance of sulfide solid-state batteries[J]. ACS Nano, 2026, 20(1): 1225-1237. DOI: 10.1021/acsnano.5c17276.
- [71] WANG Y J, JOSE B, YUAN Y, et al. Revealing the neglected role of passivation layers of current collectors for solid-state anode-free batteries[J]. Advanced Materials, 2025, 37(47): e13090. DOI: 10.1002/adma.202513090.
- [72] GAUTHIER R, LIN H Y, CHEN H T, et al. Formation accelerated side-reactions test: A technique to study anode passivation during lithium-ion cell formation[J]. Chemistry of Materials, 2025, 37(22): 9057-9071.
- [73] QU J Y, XIE Z, BICKET I C, et al. Insights into fast-charge-induced cracking and bulk structural deterioration of Ni-rich layered cathodes for lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2025, 19(37): 33202-33211.
- [74] ALSAÇ E P, SHARMA A K, YOON S G, et al. Linking pressure to electrochemical evolution in solid-state conversion cathode composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2026, 18(1): 1626-1640. DOI:10.1021/acsaami.5c20956.
- [75] CHEN L, RUI X Y, REN D S, et al. Thermal failure mechanism of sulfide-based all-solid-state battery with Si-based anode[J]. Advanced Energy Materials, 2026: DOI:10.1002/aenm.202505623.
- [76] WANG C Y, QIN K Q, GE S H, et al. Metrics for evaluating safe electrolytes in energy-dense lithium batteries[J]. Nature Energy, 2025, 10(11): 1382-1390. DOI:10.1038/s41560-025-01887-6.
- [77] ZHONG C, ZHU J C, LI X Y, et al. Rapidly-formed interphase facilitating fast-charging lithium-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2025, 10(9): 4627-4635.
- [78] GUTIÉRREZ AMO R, HERRÁN Á, ARCELUS O, et al. Strain variability at precise measuring point on 18650 Li-ion cylindrical cells and its use in degradation prediction under lithium plating condition[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 146: 120125. DOI: 10.1016/j.est.2025.120125.
- [79] TIAN L Y, DONG C Y, QI H Q, et al. Live-stream infrared perception for lithium-ion battery thermal diagnosis[J]. iScience, 2025, 28(12): 113774. DOI:10.1016/j.isci.2025.113774.
- [80] WEN F M, PENG Y F, DING M F, et al. Calendar aging of LiFePO_4 /graphite batteries: Quantitative analysis of synergistic effects of SEI evolution and electrolyte decomposition[J]. ACS

- Energy Letters, 2026, 11(1): 489-497. DOI: 10.1021/acsenergylett.5c02954.
- [81] LI Q Y, LIU H, YE Y S, et al. The critical importance of stack pressure in batteries[J]. Nature Energy, 2025, 10(9): 1064-1073. DOI:10.1038/s41560-025-01820-x.
- [82] LI S W, WANG Y, ZHOU A X, et al. Decoupling the failure mechanism of 360 Wh kg⁻¹ lithium-ion pouch cell during overcharging[J]. Advanced Materials, 2026, 38(9): e18298. DOI: 10.1002/adma.202518298.
- [83] LIU A, LI W K, HAN B, et al. Unveiling the graphite electrolyte interphase evolution under fast charging conditions in commercial cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(50): 68650-68660. DOI:10.1021/acsami.5c17267.
- [84] CUNHA J, ÇAHA I, DEEPAK F L, et al. 3D tomography of porous battery electrodes with *in-situ* contrast enhancement[J]. Energy Storage Materials, 2026, 84: 104828. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104828.
- [85] RENAIS C, MERCIER-GUYON B, WASYLOWSKI D, et al. Exploring electrochemical dynamics in graphite||LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ cells *via* operando ultrasound and multiprobe approaches[J]. Nature Communications, 2025, 16: 7774. DOI: 10.1038/s41467-025-62935-z.
- [86] NIE Q L, YANG D X, CHENG M G, et al. *In situ* non-destructive Raman detection of gas evolution in LiFePO₄ pouch cell[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 148: 120283. DOI: 10.1016/j.est.2025.120283.
- [87] KALYK F, PESCARA L, DRÜSCHLER M, et al. Toward robust ionic conductivity determination of sulfide-based solid electrolytes for solid-state batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(4): e09479. DOI:10.1002/adfm.202509479.
- [88] MAO S Y, WANG Y, LU Y, et al. Full-lifecycle monitoring of electrode states in lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025: DOI:10.1002/adfm.202526132.
- [89] LEE K, YANAGI K, ARASHI T, et al. 3D simulation of all-solid-state batteries with real electrode structures derived from X-ray computed tomography[J]. Journal of Power Sources, 2025, 654: 237821. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.237821.
- [90] POLLOK S, KHOSHKALAM M, GHAFARI-TABRIZI F, et al. Magnetic microscopy for operando imaging of battery dynamics [J]. Nature Communications, 2025, 16: 8303. DOI: 10.1038/s41467-025-63409-y.
- [91] HU T P, HUANG H C, ZHOU G B, et al. Observation of dendrite formation at Li metal-electrolyte interface by a machine-learning enhanced constant potential framework[J]. Nature Communications, 2025, 16: 7379. DOI:10.1038/s41467-025-62824-5.
- [92] GONÇALVES ANCHIETA C, LELOTTE B, VIGNESH RAMASAMY H, et al. Unveiling physical and chemical changes in all-solid-state battery: An operando synchrotron chemical imaging study[J]. Small Methods, 2026, 10(3): e01793. DOI: 10.1002/smt.202501793.
- [93] TANG K N, ARMSTRONG R T, MOSTAGHIMI P, et al. Scaling deep learning for material imaging with a pseudo 3D model for domain transfer[J]. Nature Communications, 2025, 16: 11293. DOI:10.1038/s41467-025-66449-6.
- [94] NGUYEN H Q, TODT J, STOIAN D, et al. Pressure-aware operando X-ray methods reveal true mechanistic pathways in solid-state batteries[J]. ACS Energy Letters, 2026, 11(2): 1761-1768. DOI:10.1021/acsenergylett.5c03296.
- [95] JACQUET Q, CELE J, CASIEZ L, et al. operando microimaging of crystal structure and orientation in all components of all-solid-state-batteries[J]. Nature Communications, 2025, 16: 11524. DOI: 10.1038/s41467-025-66306-6.
- [96] CHU P J, HUANG J Y, LIU Y S, et al. Diffraction-enabled operando nanoscale tracking of Li-ion dynamics of solid electrolyte and inhomogeneous diffusion in composite cathode[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65(10): e20281. DOI:10.1002/anie.202520281.
- [97] ZUO Z C, CHENG S J, LI L, et al. Visualizing and understanding the reaction-coupled ion grotthuss transport in single-crystal organic battery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2026, 65(9): e19541. DOI:10.1002/anie.202519541.
- [98] JI S L, YUAN J, ZHANG B J, et al. Continuous physics-informed learning expedited battery mechanism decoupling[J]. Advanced Science, 2026, 13(1): e06772. DOI:10.1002/advs.202506772.
- [99] LI X Y, ZHAO S, WEI X Y, et al. Thermal runaway temperature prediction of lithium-ion battery under extreme high-temperature shock using experimental and virtual data[J]. Advanced Science, 2025, 12(46): e11359. DOI:10.1002/advs.202511359.
- [100] GU M Y, LIU D P, ZHANG K H, et al. Active learning guided optimization of multi-component electrolytes for fast-charging lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2026: DOI:10.1002/adfm.202530857.