



原位表征技术在电池界面演化机制研究中的应用

冀昱辰, 杨卢奕, 林 海, 潘 锋

(北京大学深圳研究生院新材料学院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 在二次电池中, 电极/电解液界面的演化行为对电池的性能和稳定性起着至关重要的作用。本文从工作机理出发, 详细综述了几种具有代表性的先进原位表征技术, 包括原位原子力显微镜、原位三维激光共聚焦显微镜、电化学石英晶体天平、电化学微分质谱、原位拉曼光谱、原位傅里叶变换红外光谱, 并且基于二次电池界面演化体系, 本文将其划分为从液相到固相的电极/电解液界面中间相演化、沉积型金属负极的电沉积过程与金属-气体电池的三相界面演化, 以及从固相到液相的固体组分电化学分解与固体组分溶解, 列举了多种原位先进表征手段在这些复杂体系研究中联合应用的实例, 展示了多模态界面原位表征技术在不同尺度下的立体分析能力。这些原位表征技术的联用不仅能够提供对电极/电解液界面在实际电池运行条件下动态演化过程的深入理解, 还可以揭示影响电池性能和稳定性的关键因素。本文还讨论了当前研究中面临的挑战和取得的进展, 并提出了对未来研究的展望。原位界面表征技术的应用与发展将有助于深入理解电池界面演化机制, 提升电池性能和稳定性, 推动新型电池技术的进步。

关键词: 原位表征; 二次电池; 电化学过程; 界面演化机制

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0743

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2025) 02-740-15

Applications of in-situ characterization techniques in studying battery interfacial evolution mechanisms

Ji Yuchen, YANG Luyi, LIN Hai, PAN Feng

(School of Advanced Materials, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: In secondary batteries, the evolution of electrode/electrolyte interfaces plays a crucial role in battery performance and stability. In this study, we review several advanced representative in-situ characterization techniques based on their working mechanisms, including atomic force microscopy, three-dimensional laser confocal microscopy, electrochemical quartz crystal microbalance, electrochemical differential mass spectrometry, Raman spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. Based on the evolution of interfaces in secondary batteries, we categorize these phenomena into the evolution of intermediate phases at the electrode/electrolyte interface from liquid to solid, the electrodeposition process of deposition-type metal anodes, and the evolution of the three-phase interface in metal-gas batteries, as well as the electrochemical decomposition and

收稿日期: 2024-08-07; 修改稿日期: 2024-08-20。

基金项目: 电动汽车动力电池与材料国际联合研究中心项目 (2015B01015), 广东省新能源材料设计与计算重点实验 (2017B030301013), 深圳市新能源基因组制备与测试重点实验室项目 (ZDSYS201707281026184)。

第一作者: 冀昱辰 (1997—), 男, 博士, 研究方向为二次电池电解液/电极界面演化机理研究及原位表征, E-mail: yuchenji@pku.edu.cn; 通信作者: 林海, 高级工程师, 研究方向为新能源材料及器件的测评和产业应用, E-mail: linhai@pkusz.edu.cn; 潘锋, 讲席教授, 研究方向为结构化学和材料基因的探索、电池和催化材料结构与性能及应用, E-mail: panfeng@pkusz.edu.cn。

引用本文: 冀昱辰, 杨卢奕, 林海, 等. 原位表征技术在电池界面演化机制研究中的应用[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(2): 740-754.

Citation: Ji Yuchen, YANG Luyi, LIN Hai, et al. Applications of in-situ characterization techniques in studying battery interfacial evolution mechanisms[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(2): 740-754.

dissolution of solid components from solid to liquid. Several examples of applying these advanced in-situ characterization techniques to complex systems are provided in this work, demonstrating the multi-scale, three-dimensional analytical capabilities of multi-modal in-situ interface characterization. The combined use of these techniques not only offers a deeper understanding of the dynamic evolution of electrode/electrolyte interfaces under actual battery operating conditions but also reveals key factors that affect battery performance and stability. We also discuss the challenges and progress in current research and propose future research directions. The applications and development of in-situ interface characterization techniques will contribute to a deeper understanding of interface evolution mechanisms, improving battery performance and stability, and promoting advancements in battery technologies.

Keywords: in-situ characterization; secondary batteries; electrochemical processes; interfacial evolution mechanisms

随着能源需求的不断增长, 开发新型电池技术以满足日益增加的动力、消费以及储能需求变得尤为重要^[1-2]。为了实现具有高比能量密度的二次电池, 提高二次电池的工作电压以及开发具有新型工作机制的电池系统成为提升能量密度的关键^[3-7], 然而这也给电解液与电极之间的界面稳定性带来了新的挑战^[8-9]。以传统的锂离子电池为例, 其工作原理是通过锂离子在层状过渡金属氧化物正极和石墨负极材料之间的可逆嵌入与脱出, 实现所谓的“摇椅电池”机制, 从而贡献容量^[1]。锂离子的传递依赖于电解液这一液体环境, 因此离子的嵌入脱出在电解液与电极的界面处发生。可以说, 该固液界面是所有电化学反应的起因, 直接决定了电池的容量和正常工作能力^[10]。同时, 电池的失效通常也是从界面开始的, 因此理解并探究二次电池的电解液/电极界面演化现象在电池体系中具有极其重要的意义。

然而, 电池界面的研究却充满了挑战, 通常伴随着非常复杂的界面电化学反应^[9,11-12]。电解液成分复杂, 与电极材料之间相互作用, 导致多种电化学反应同时进行并耦合在一起, 生成一系列产物^[13]。更为复杂的是, 电池系统几乎是一个“黑箱”, 传统的非原位测试方法需要在电池循环结束后将电池拆解, 并将待测电极从电解液环境中取出, 经历一系列清洗、晾干等操作。这一系列操作可能会破坏脆弱的界面分解产物, 导致检测结果与实际情况存在偏差。另一方面, 界面的演化是一个动态过程, 事后分析的非原位表征只能对最终状态进行静态测试, 无法揭示界面在实际电池工况下的演化机制^[4]。因此, 开发新的原位表征技术, 以实时、准确地观察电池界面的动态演化, 对于深入理解和优化电池

性能具有重要意义。

1 原位界面表征方法的建立

为了更深入地研究电池界面的反应机制, 开发出一系列跨尺度和多模态的原位表征方法, 以便实时探测电池在充/放电过程中的界面演化行为是必要的^[4, 14]。界面演化过程伴随着不同尺度与模态的信号变化, 每种信号都需要特定的原位表征手段进行测试, 如表 1 所示, 本文介绍了多种具有代表性的原位表征手段及其对应的测试信息。得益于电池体系中的原位反应是电化学驱动的, 通过电位将表征信息进行相互对应, 联合使用多种原位表征方法可以获得界面演化过程的立体信息。将这些多模态与跨尺度的信息进行综合分析, 可以协同揭示复杂的界面演化机制^[4, 14]。

表 1 本文介绍的原位界面表征测试方法列表

Table 1 List of in-situ interface characterization techniques introduced in this review

名称	测试信息
原位原子力显微镜	纳米尺度形貌分析/杨氏模量/黏着力
原位三维激光共聚焦显微镜	微米尺度形貌分析
电化学石英晶体天平	纳克级别质量称量
电化学微分质谱	气体分析
原位拉曼光谱	成分解析
原位傅里叶变换红外光谱	成分解析

1.1 原位原子力显微镜

对于界面演化而言, 对演化产物形貌进行直接的观测是非常重要的。这种观测可以直接探究反应是否进行, 以及反应所发生的电位和动力学过程。例如, 电池体系中固体电解质中间相(SEI)的形成、

锂金属负极成核过程等,通常界面上的细微反应都发生在纳米尺度下。原子力显微镜(AFM)作为传统的纳米尺度形貌检测仪器,在垂直方向上的精确度甚至可以达到0.1 nm,因此在界面检测方面具有不可替代的优势^[15-16]。

AFM的工作原理是基于探针与样品表面原子之间的相互作用。AFM使用一个非常尖的探针,该探针安装在一个柔性悬臂上。当探针接近样品表面时,表面原子和探针之间的相互作用力会导致悬臂发生偏转。通过激光束和光电探测器测量悬臂的偏转角度,可以获得表面形貌的高度信息^[15-16]。此过程的垂直分辨率甚至可以达到0.1 nm,使AFM成为观测纳米尺度界面演化的重要工具。此外,AFM可以在空气、液体等各种环境下进行测试,因此可以比较方便地应用于电池体系在电解液环境下的原位测试改装,装置示意图如图1所示。原位AFM适用于研究界面的演化过程,如表面生成的新相,包括锂金属的成核与SEI的生成等,原位AFM都具有更高的检测精度^[15]。除此之外,通过原位AFM还可以采集探针在靠近样品表面以及压入过程中反馈的力曲线,探测样品的力学信息,如黏着力与杨氏模量等力学性能参数。重要界面产物的硬度(杨氏模量)对界面稳定性起到了重要作用,例如,具有较高硬度的SEI层对锂、钠金属负极的枝晶生长起到抑制作用^[4, 17]。因此,原位AFM不仅可以直接观察界面形貌的演化,还可以阶段性地探测表面力学性质的演化,从更多角度揭示界面演化机制,这些综合的信息有助于深入理解电池界面的反应机制,为优化电池性能提供了重要的指导。

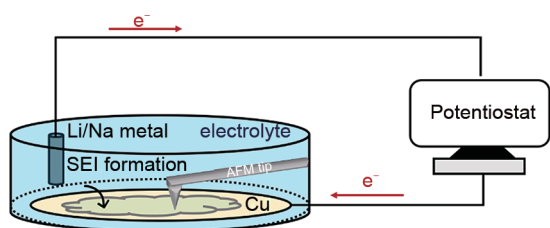


图1 原位原子力显微镜装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of in-situ AFM setup

1.2 原位三维激光共聚焦显微镜

基于原子力显微镜(AFM)的工作原理,AFM在纵向上的检测范围是纳米尺度。然而当反应物超过微米尺度时,例如锂、钠等沉积型金属负极的枝晶在电解液中持续生长,通常达到数微米甚至数十微

米,此时对于超出量程的情况原位AFM探测手段将不再合适。因此,亟须开发一种微米尺度的原位形貌探测工具,以便与原位AFM的表征进行互补联用。在这种情况下,光学显微镜的观测范围恰好适合,原位光学显微镜常常被用作沉积型金属负极枝晶生长的观测手段^[18]。

然而,传统光学显微镜仅基于光学信号的捕捉,容易受到电解液信号的干扰,因此很难清晰地成像。而且,随着电极体积的持续膨胀,枝晶的上表面将不再聚焦在光学显微镜的焦平面处,导致测试过程中出现虚焦现象,很难实时观测到真实的界面形貌演化行为。基于此,发展基于原位三维激光共聚焦显微镜是一种有效的解决方案。激光共聚焦显微镜的工作原理是利用激光光源,通过一系列光学元件将光聚焦到样品的特定平面,并通过检测反馈的激光信号来生成样品的图像。其主要优势在于可以精确控制焦平面,并通过逐层扫描来构建样品的三维图像^[4, 19]。

具体来说,激光共聚焦显微镜可以在原位测试过程中实时调整对焦状态。即使沉积型金属负极发生体积膨胀导致样品不在原本的聚焦平面处,自动化激光扫描也能实时进行聚焦调整,得到清晰的沉积形貌图。另一方面,利用激光扫描技术对枝晶表面进行空间扫描,通过对激光数据进行处理进行三维重构,得到金属沉积的三维立体形貌数据。这种三维成像能力有助于更全面地了解枝晶的生长过程和界面演化机制^[4]。激光共聚焦显微镜的这些特性不仅克服了传统光学显微镜的局限性,还能提供清晰的、实时的三维形貌信息,为研究沉积型金属负极枝晶的生长过程和界面演化机制提供了强有力的工具。通过与原位AFM结合使用,可以从纳米到微米尺度全面理解电池界面的复杂演化过程。

1.3 电化学石英晶体天平

在二次电池中,当离子发生嵌入或脱出,以及电解液中的组分在电极表面发生电化学反应生成固体产物时,会发生质量的变化。由于界面生成物的质量较小,通常是纳克级别,因此很难通过传统的质量测量方法捕捉到。然而,质量的信息对于电化学界面反应的机理揭示起着重要作用。通过测量质量,并利用电化学工作站实时监测电荷转移库仑量,将质量对电荷进行微分,可以得到电化学特定反应阶段的“单位电荷转移质量变化”(mass

accumulation per molar electron transferring, MPE)。对于任何一个液相反应物到固相生成物的界面反应, 理论上的MPE值都是一定的, 因此, 可以将实验测得的MPE值与推测的电化学方程式理论值进行对比, 从而从机理层面揭示界面演化的具体过程^[14]。

考虑到检测MPE值所需要的纳克级别的准确质量探测精度与电化学驱动模块两个必要因素, 电化学石英晶体微天平(electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)可以完美实现这两个方面的精准测量。EQCM是基于石英晶体微天平(QCM)添加电化学驱动模块发展而来的界面表征仪器。QCM的原理是利用了石英晶体的逆压电效应, 对石英晶体施加交变电场使其产生周期性振动, 并对其谐振频率进行探测。基于1959年G. Sauerbrey的发现, 在晶体表面镀上一层薄膜会导致晶体振动减弱, 推导出了Sauerbrey方程, 即在均匀刚性地

附着于QCM的电极表面条件下, 谐振频率的变化与外加质量成正比, 因此可以通过检测频率的变化进而推导出质量的变化^[12]。

EQCM基于QCM的工作原理添加电化学工作站进行拓展, 如图2所示。EQCM的基本组成包括石英晶体芯片、振荡器和电化学工作站。石英晶体芯片作为传感器和系统的工作电极, 在测量过程中以谐振频率振荡。通常, 芯片由AT切割的薄石英晶体片和溅射在石英片两侧的金属层(如Au, Pt, Cu等)组成。在测试时可以选择裸露的芯片或者采用电极材料对芯片进行修饰并进行测试^[12]。这种组合不仅允许实时测量电极表面的质量变化, 还可以同步进行电化学测试, 提供详细的界面反应机制信息, 进一步推导出反应过程中的界面演化行为。这种方法为研究电化学反应机制和优化电池性能提供了强有力的工具。

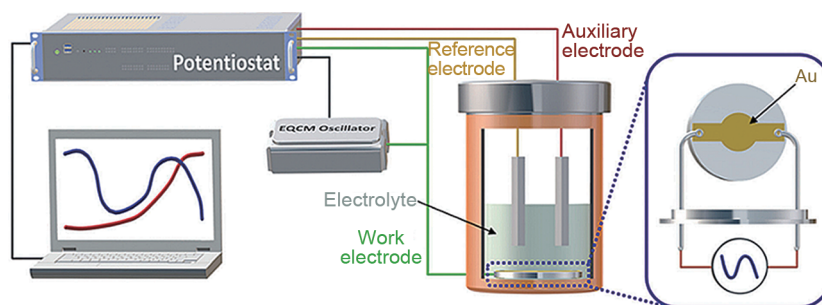


图2 电化学石英晶体天平的组成及原位装置搭建示意图

Fig. 2 Schematic diagram of EQCM setup

1.4 电化学微分质谱

对于电池的界面反应, 尤其是涉及电解液分解生成固相产物的复杂反应(例如SEI的演化), 通常伴随着气体产物的生成, 而这些气体产物对于界面反应机理的解析会提供重要的线索。例如对于相同MPE值的两个特定反应, 可以进一步通过产生气体的不同进行甄别^[14]。电化学质谱(electrochemical mass spectroscopy, EMS)于1971年首次被报道用于电化学反应过程中的气体检测, 通过真空系统将电化学反应中产生的气体通过压力差输运进质谱系统进行检测^[20]。

然而, 对于电池体系而言, 电化学在不同电位下的电化学反应是阶段性的, 因此需要更加灵敏且实时地监测电化学反应过程中的气体产生情况。相比于电化学质谱, 电化学微分质谱(differential electrochemical mass spectrometry, DEMS)具有

更高的灵敏度和更快的响应速度, 被广泛应用于电池体系的电化学反应过程中气体产物的检测。DEMS的工作原理是在电化学测试过程中, 电池体系中所产生的气体产物通过一个微孔进入质谱仪的真空系统。该微孔通常由一个透气膜和一个流体控制系统组成, 确保气体能顺利进入质谱仪而不干扰电化学反应。进入质谱仪的气体在真空系统中被离子化, 并根据质荷比(m/z)进行分离和检测。DEMS的快速响应能力和高灵敏度使其能够在不同电位下实时监测电化学反应过程中的气体产生情况, 提供详细的气体演化数据。

通过DEMS, 可以同步记录电化学反应过程中不同电位下的气体生成量和种类, 这种同步测量可以帮助确认界面反应的具体化学过程。例如, 在SEI层的形成过程中, 不同电解液成分可能导致不同的气体副产物, 通过DEMS的检测可以确定这些

差异,进而优化电解液配方以提高电池的稳定性和性能。通过 DEMS,还可以探究在高电压下正极材料的产气情况等,并进一步剖析界面反应机制^[17]。

1.5 原位拉曼光谱

拉曼光谱是一种强有力的研究物质结构和组成的手段。当物质受到激发光(通常是激光)照射时,分子的振动和旋转与激光相互作用,导致入射光的部分能量以不同的频率散射出去。这种散射光的频率与入射光的频率相比有所偏移,该现象被称为拉曼散射。拉曼光谱通过测量拉曼散射光的频率偏移和强度来提供物质的结构和组成信息。不同的分子振动模式对应不同的频率偏移,因此拉曼光谱可以用来确定分子的化学键类型、功能团和晶格结构等信息^[21]。

在电池界面演化测量体系中,通过将拉曼光谱与专用的电化学池进行联用,组成原位测量的拉曼光谱系统,可以探测在电池充放电工况下的界面组分演化信息。例如,在 SEI 生长阶段可以实时监测电解液的分解情况以及生成产物的组分信息,为复杂的界面反应提供直接的测量手段^[4]。同样,拉曼光谱对正、负极界面的材料信息也具有一定的探测能力。这种原位拉曼光谱的测量方式如图 3 所示,通过电化学池和拉曼光谱仪的联用,实现了对电池界面反应的实时监测。

值得一提的是,通常拉曼光谱的信号相较于其他谱学表征手段(如红外光谱)较弱。在电池体系中,尤其是 SEI 的演化过程中,SEI 生成组分的量本身就比较小,因此增加了拉曼信号的探测难度。基于此,科学家发展了表面增强拉曼技术(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)来增强微弱的拉曼信号^[22]。SERS 通常采用纳米 Ag 或 Au 颗粒分散在待测样品表面,通过金属表面上的局部电场增强和电荷转移效应,使吸附在金属表面的分子拉曼散射显著增强。然而,Ag 与 Au 本身通常具有一定催化效果,引入这些金属会改变界面反应体系。对此,可以采用壳隔离纳米粒子增强拉曼光谱(shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS)的方法,即在金或银表面包覆一层惰性层(如 SiO₂ 等),不但保留了纳米 Ag 与 Au 的表面增强效果,同时将催化位点用包覆层钝化,防止对原本的电化学界面反应体系产生影响^[23]。原位拉曼光谱技术,尤其是结合原位 SERS 或 SHINERS 技术,为电池界面反应的研究提供了

强有力的工具,能够实时监测并解析电解液分解和新产物生成过程中的化学组分变化,为揭示复杂的界面反应机制提供了重要信息^[22]。

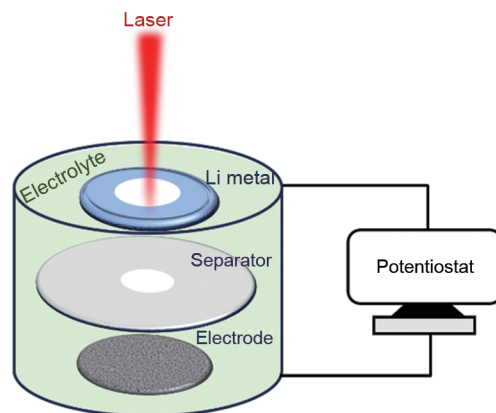


图3 原位拉曼光谱示意图

Fig. 3 Schematic diagram of in-situ Raman setup

1.6 原位傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱(FTIR)与拉曼光谱均为用于检测物质组分的谱学表征方法,且各自在功能上可以互补和相互印证。红外光谱的工作原理是基于分子的振动和旋转与红外光的相互作用。不同的化学键和功能团对应不同的红外光吸收频率,因此红外光谱能够提供样品分子的结构和成分信息。与拉曼光谱相比,红外光谱在分子振动模式引起的光吸收方面通常具有更高的光强,这使其在低浓度样品的检测中表现出更高的灵敏度,在成分检测中发挥着重要作用。

红外光谱仪的检测模式可以分为透射模式、反射模式以及衰减全反射模式(attenuated total reflection, ATR)。在 ATR 模式下,样品被放置在一个高折射率的晶体(如金刚石)表面上,然后从晶体的一侧入射红外光,如图 4 所示。由于光在晶体和样品之间发生全反射,样品表面附近形成了一个被称为“全反射界面”的区域。在这种情况下,部分光会被样品吸收、散射或反射,从而获取样品的光谱信息并推测其成分。ATR 模式适用于各种形态的样品,无论是液体还是固体,都能够直接放置在 ATR 晶体表面进行测试,这使 ATR 模式特别适合于原位检测系统的搭建。

通过对 ATR 晶体底座进行模具设计,可以开发出原位衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(in-situ ATR-FTIR),用于对电解液和电极界面的演化机理进行揭示。这种原位 FTIR 技术能够实时监测电池系统中的界面反应过程,提供有关电解液分解和生成产物的详细

信息,对理解和优化电池性能具有重要的意义^[24]。

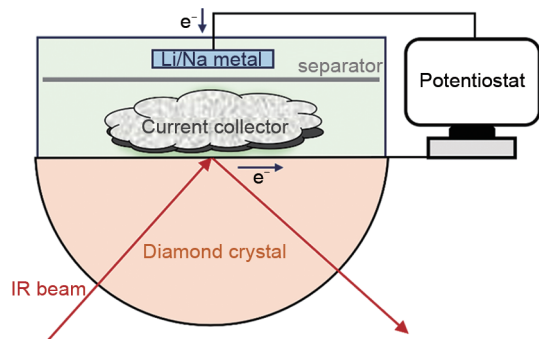


图4 原位傅里叶变换红外光谱装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of in-situ FTIR setup

2 电池界面结构演化的多模态原位协同表征

二次电池的电极/电解液界面演化反应十分复杂,包含了多种复杂演化过程与机制,但大体可以依据状态将其区分为两类:从液相组分生成固相产物,以及从固相组分转化为液态产物。这两类界面演化过程对于电池性能和稳定性至关重要。为了深入理解这些过程,应用多模态原位协同表征技术,实时、精确地监测和解析界面反应的细节,如图5所示。

2.1 液相到固相的界面演化

在界面处,液态电解液在得失电子后会发生一系列电化学过程,最终转化为固态产物。具体而言,这些过程可以分为以下几类:电极/电解液中间相的生成与演化、沉积型金属负极从液态离子向固态金属的沉积过程,以及在有气体参与下三相界面的成核过程。原位界面表征技术能够从不同尺度和不同模态对这些机理进行深入揭示,提供全面的理解和分析。

2.1.1 电极/电解液界面中间相的演化

在电池系统中,电极与电解液之间的界面反应是决定电池性能和寿命的关键因素之一。电解液在电极表面发生的直接分解反应,会以固态产物的形

式附着在电极表面,形成一层薄膜。在负极,这些产物通常被称为固体电解质中间相(solid electrolyte interphase, SEI)^[25-26];在正极,则被称为正极电解质中间相(cathode electrolyte interphase, CEI)^[2]。理想的中间相应当具备以下特性:作为一层钝化层有效隔绝电子,抑制电解液的持续分解;同时具备良好的离子导电性和机械稳定性,以确保离子的顺利传输并维持界面的稳定。这些特性能够有效防止电解液的进一步降解,减少活性材料的剥落,并在充放电过程中延缓电池性能的退化^[13]。

然而,电池体系中的界面中间相仍然是极为复杂且具有挑战性的研究对象之一^[14]。首先,界面中间相主要由电解液分解产物组成,这些产物包括多种有机物和无机物,成分复杂且彼此混杂在一起,增加了揭示其组分及空间分布的难度。其次,界面中间相的形成与演化过程通常是瞬间发生的,其演化机制难以捕捉和解析。此外,界面中间相通常非常不稳定且脆弱,进行非原位表征时对电池电极进行拆解、清洗等操作很难保证所检测的界面中间相信息与真实电池内部体系的一致性^[27-28]。因此,传统的非原位表征手段在事后分析中无法深入揭示复杂的中间相演化机制。为了克服这些挑战,需要开发并联合应用多种界面原位表征手段,以深入揭示复杂的界面中间相演化机制。

石墨负极上的SEI层在锂离子电池中发挥着至关重要的作用,尤其是在抑制溶剂共嵌方面,理想的SEI层能够有效阻止溶剂分子嵌入石墨层间,从而避免电极材料的膨胀和结构破坏^[29-30]。尽管SEI的重要性被广泛认可,但其具体的形成和演化机制却一直并不明确。为了解决这一问题,Liu等^[14]联合应用了原位AFM、EQCM以及DEMS等多种原位表征技术,如图6(a)~(c)所示,从多个维度联合揭示了石墨SEI生长与演化的全过程。3种原位表征技术联合确定了SEI形成的5个独特的化学或电

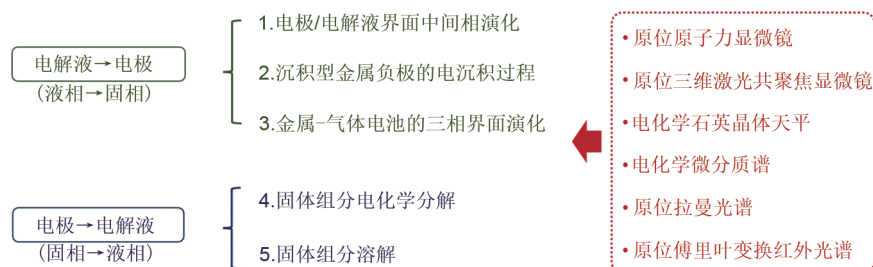


图5 二次电池的界面演化体系划分

Fig. 5 Classification of interface evolution systems in secondary batteries

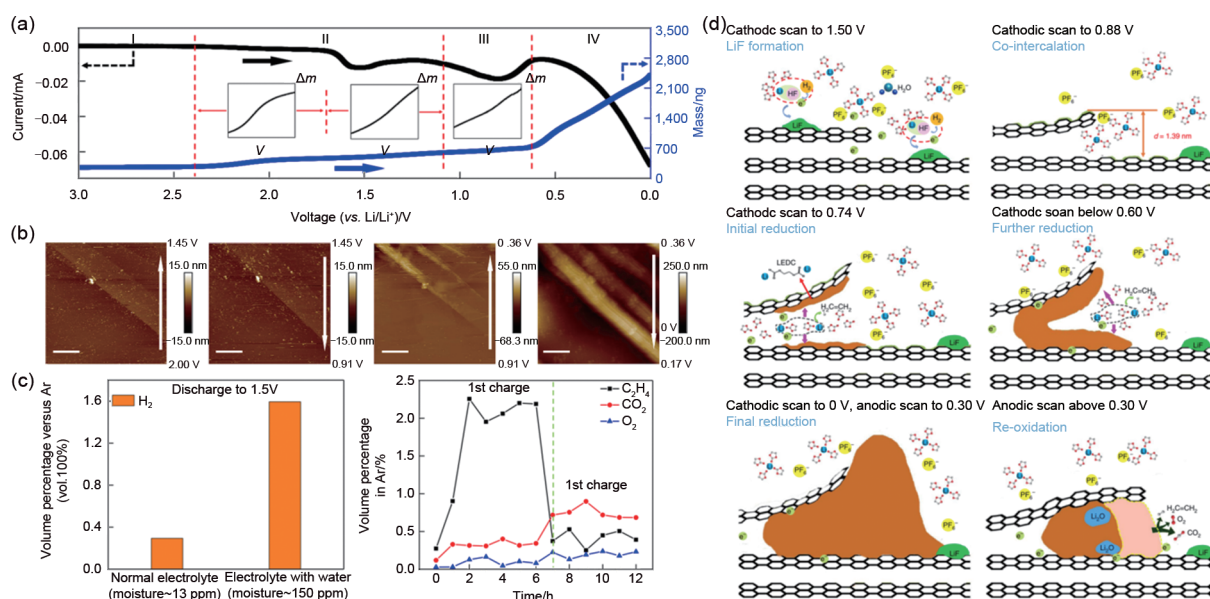


图6 (a) 石墨负极SEI生成过程中EQCM测量质量变化; (b) 原位AFM观察形貌演化; (c) DEMS测量气体生成的数据; (d) 石墨负极SEI生成过程示意图

Fig. 6 (a) Mass changes measured by EQCM during SEI formation on the graphite anode; (b) Morphological evolution observed by in-situ AFM; (c) Gas generation data measured by DEMS; (d) Schematic illustration of SEI formation on the graphite anode

化学过程,如图6(d)所示(电位相对于 Li/Li^+): ①在1.5 V时形成LiF; ②在0.88 V时溶剂化的锂离子共嵌入; ③在0.74 V时EC的初步还原; ④在较低电位时EC主要还原; ⑤EC还原产生的碳酸锂烷基酯在0.3 V以上的阳极扫描过程中部分重新氧化。此外,研究还揭示了SEI的再氧化能力依赖于循环状态:新形成的SEI在充电过程中容易消失,但在经过长时间循环后的电极上则更难被氧化。这些发现促进了对SEI层形成机制及其在抑制溶剂共嵌中的作用的深入理解。

对于锂、钠金属等沉积型负极,能否构筑一层坚固且稳定的SEI对电池的电化学性能起着不可替代的重要作用^[31-33]。具有良好机械强度的SEI可以在锂/钠金属沉积过程中提供一定的限域作用,抑制不均匀沉积以及枝晶的生长。同时,具有一定化学稳定性的SEI可以在电解液环境中稳定存在并钝化金属负极表面,抑制电解液分解的副反应进行^[34-35]。Ji等^[4]将多种原位表征技术相互补充共同揭示钠金属负极不同电位下SEI演化的全过程以及SEI不稳定机制,如图7所示。通过原位三维激光共聚焦显微镜对宏观钠枝晶的形貌演化的观察,以及利用EQCM对溶解过程的监测,对不同电解液中形成的SEI不稳定性进行了定量分析与评估。通过原位AFM,确定了SEI的形成

过程存在两个重要的阶段,即钝化阶段和生长阶段。通过原位拉曼光谱与DEMS,进一步发现钝化阶段缺乏有效的钝化层将导致后续的生长阶段发生严重的电解液分解和成分溶解。最后,结合非原位表征对终态的SEI的分析,证明在没有钝化作用的情况下,有机和无机组分趋于形成均匀的空间分布,表现出高溶解性并缺乏足够的机械支撑。相比之下,由于预先形成的钝化层,SEI形成了有机/无机物在垂直维度的上下分布分层结构,表现出更高的SEI稳定性。

在石墨和金属型负极中,多种原位表征技术的联用对界面研究展现出巨大的应用潜力。对于硅基负极(如硅单质、硅碳以及 SiO_x 等材料),由于体积膨胀问题的严重性,构建稳定的SEI显得尤为重要^[1]。原位电化学界面表征方法同样能够提供重要的指导,对机理的理解和改性具有重要意义^[36]。另一方面,CEI的演化同样不容忽视。随着截止电压的不断提升,为了提高能量密度,界面的不稳定性不断增加,CEI的稳定性对正极性能和稳定性起着关键作用^[37]。正极的CEI演化伴随着电极与电解液之间的相互作用、正极材料结构的演变,以及过渡金属向电解液中的溶出等多种复杂的界面演化现象^[38]。原位表征手段在揭示这些复杂的界面演化机制方面,展现了巨大的潜力^[39]。

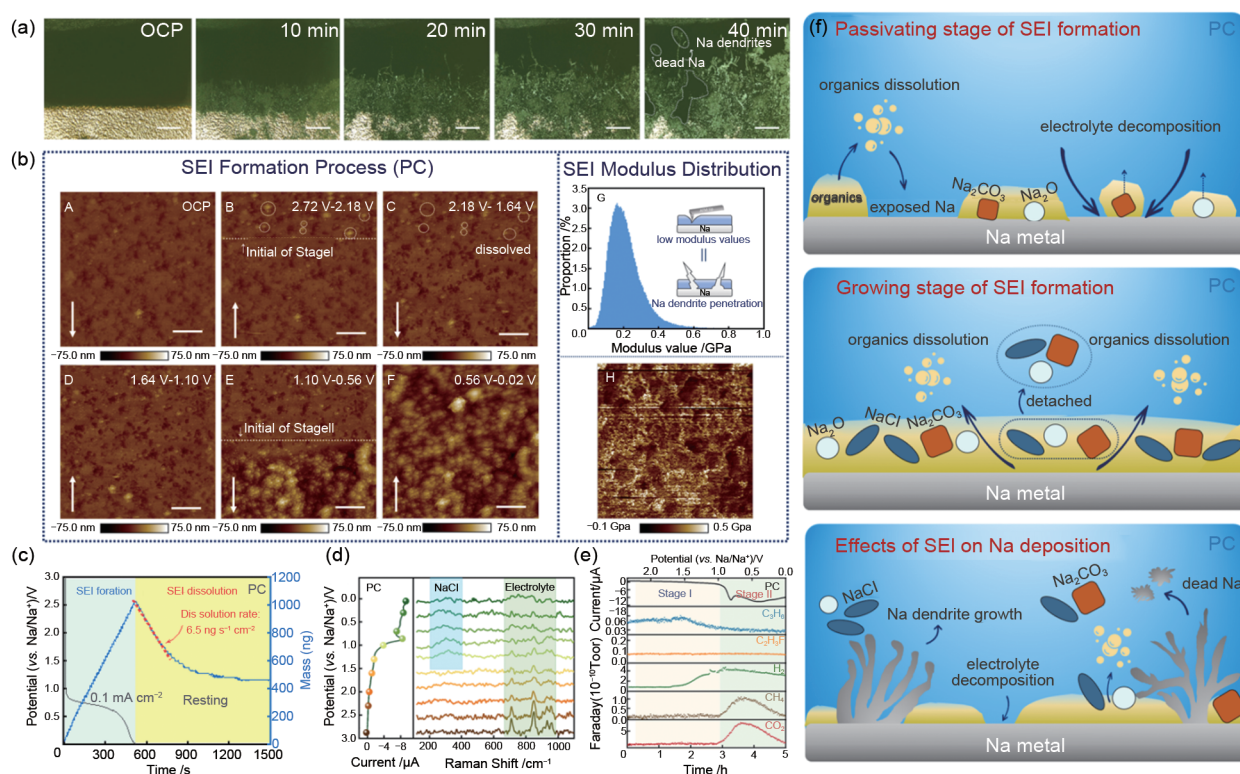


图7 (a) 原位三维激光共聚焦显微镜测量钠枝晶生长情况；(b) 钠金属负极SEI生成过程中原位AFM观察形貌演化；(c) EQCM测量质量增加与溶解行为；(d) 原位拉曼光谱探测成分演化；(e) DEMS测量气体产生情况；(f) 钠金属负极SEI生成过程及失效机理示意图

Fig. 7 (a) In-situ three-dimensional laser confocal microscopy measurement of sodium dendrite growth; (b) Morphological evolution observed by *in-situ* AFM during SEI formation on the sodium metal anode; (c) Mass increase and dissolution behavior measured by EQCM; (d) Composition evolution detected by *in-situ* Raman spectroscopy; (e) Gas generation measured by DEMS; (f) Schematic illustration of SEI formation and failure mechanism on the sodium metal anode

2.1.2 沉积型金属负极的电沉积过程

界面处的SEI演化决定了电池的稳定性，但并不直接贡献于电池的能量存储。然而，一些界面上的电化学反应确实会直接贡献于电池的容量，例如离子向电极表面电沉积为金属单质的过程，即沉积型金属负极^[1]。沉积型金属负极，包括有机电解液体系下的锂/钠金属负极以及水系电解液体系下的锌金属负极等^[4, 19, 26]，都具有显著的优势与潜力，然而金属负极在使用过程中也面临着独特的挑战。与其他传统的负极材料不同的是，在有阳离子宿主的负极材料体相中(如石墨、硅、钛酸锂等)，阳离子是有固定的嵌入位点的，因此整个材料是在可控的范围内发生体积变化或结构演化^[1]。而相对地，沉积型金属负极没有任何离子宿主，其工作原理是液态中的金属离子在固/液界面处得到电子转变为金属单质，沉积到电极表面^[1]。这个过程是完全随机的，导致沉积型金属负极具有不可控

的沉积形貌与体积变化，形成包括锂枝晶在内的各种可能的形态。枝晶的形成会引发电解液的持续分解，导致可逆性差等性能衰减，甚至刺穿隔膜，引起安全隐患^[26]。

因此，研究界面演化机理并进行界面优化，对于提升沉积型金属负极的性能和安全性至关重要。探索有效的策略来控制沉积型金属负极的沉积形貌，防止枝晶生长，优化界面结构，可以显著改善电池的稳定性 and 延长使用寿命。这需要多种先进的表征技术相结合，以深入理解和控制金属负极在充放电过程中的行为和演化。Liu等^[19]联合应用了原位原子力显微镜与原位三维激光共聚焦显微镜，分别从纳米尺度与微米尺度观察了锌金属负极的成核与生长情况，揭示了通过使用乙二醇单甲醚(EGME)分子来操控锌的成核和生长过程机制，如图8所示。研究表明，EGME与 Zn^{2+} 形成配合物，适度增加了成核的驱动力，得到超细锌纳米晶粒成

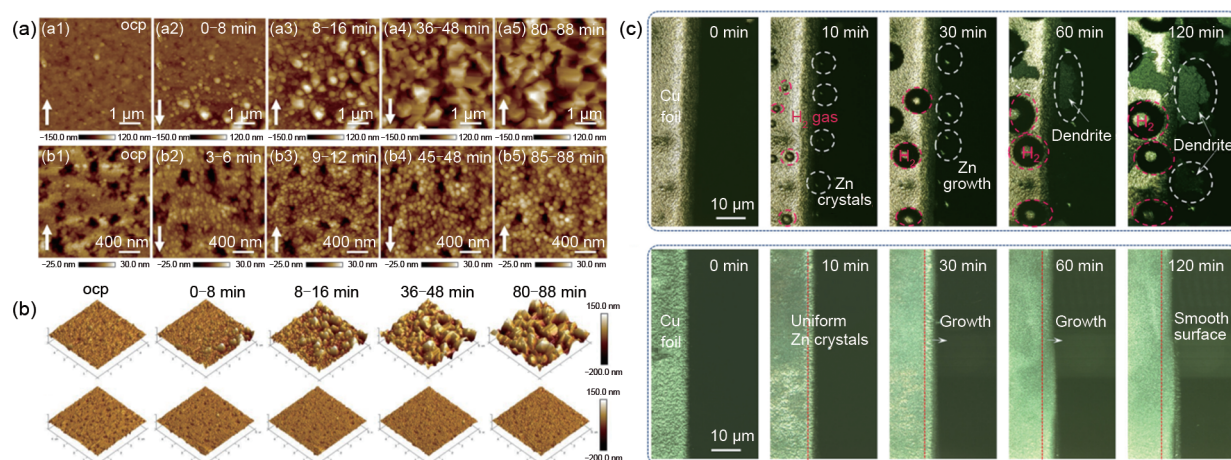


图8 (a) (b) 锌负极沉积过程中原位AFM测试结果; (c) 原位三维激光共聚焦显微镜测量锌枝晶生长情况^[19]
 Fig. 8 (a) (b) *In-situ* AFM results during zinc anode deposition; (c) *In-situ* three-dimensional laser confocal microscopy measurement of zinc dendrite growth^[19]

核行为, 从而进一步优化了锌金属负极的沉积形貌, 抑制枝晶的形成。需要注意的是, 有机体系中的沉积型负极与水系负极不同, 通常伴随着有机溶剂的分解, 这也促成了SEI的形成^[34-35]。在利用原位表征方法研究该体系时, 需要避免混淆金属沉积过程与SEI生长过程, 通常可以通过电位控制来实现二者的区分, 例如Ji等^[4]在研究金属负极SEI生长过程中, 将电位截止至相比于对电极电位0 V以上, 使得SEI生长但避免金属沉积, 该方法有效简化了复杂的界面反应体系并深入揭示其演化机制。

2.1.3 金属-气体电池的三相界面演化

在二次电池的电极/电解液固液界面处, 电化学反应同样可能涉及气相组分的引入, 从而进一步增加了界面的复杂性。金属-气体电池, 作为一种新型的能源存储技术, 其工作原理依赖于氧气或二氧化碳等气体与电解液中的其他成分进行电化学反应。气体电池的关键特性在于氧气或二氧化碳等气体通过溶解在电解液中参与电化学反应, 在充放电过程中发生界面成核现象。这一过程涉及气体与电解液中的反应物生成固相产物, 这些固相产物的形成和演化对于电池的性能具有重要影响^[40-41]。

以锂-氧气电池为例, 锂离子直接与氧气反应, 主要生成固体锂过氧化物(Li_2O_2)和其他在电解液中不溶解的锂-氧化合物。充电过程则涉及这些固体产物的氧化还原反应, 分解为锂离子进而释放氧气^[42-43]。然而, 气体电池的成核过程涉及液体、固体以及气体的三相界面, 其界面的反应机制更加复杂, 包括充放电过程中具体反应产物的生成、电解液的稳

定性以及生成的化合物种类等。因此, 亟须联合应用多种界面表征手段解释复杂界面演化机制。

电极材料的催化效果对气体电池的成核过程及其逆过程具有重要作用, 是气体电池不可或缺的一部分^[45]。Wang等^[42]针对锂-二氧化碳电池催化剂的筛选, 设计了一种多功能的芯片上电化学测试平台, 结合了原位AFM、原位拉曼光谱以及原位傅里叶变换红外光谱等多种界面表征技术, 如图9所示。这个原位测试平台能够同时进行催化剂筛选和反应产物化学成分及形态演化的原位分析。这项研究评估了6种不同的金属纳米颗粒催化剂, 发现基于铂的锂-二氧化碳电池表现出低的过电位(约0.55 V)。通过原位电化学拉曼光谱和原子力显微镜, 研究了锂-二氧化碳电池的反应路径和可逆性, 并辅以理论计算进行支持。这种多模态芯片上的原位监测平台在其他系统中也具有巨大的应用潜力, 例如金属-空气电池、电催化剂、燃料电池和光电化学系统等, 为快速催化剂筛选、机制研究和实际应用开发开辟了新的路径。

电解液的改性对气体电池的工作机制同样会产生较大的影响。Yang等^[44]联合应用原位AFM、EQCM、原位激光粒度仪等多种界面表征手段, 联合揭示电解液中加入HeptVBr₂添加剂对钠-氧气电池的成核机制的影响。如图10所示, 通过原位AFM的形貌观测、EQCM的质量监测以及对电解液中粒径的实时探测, 作者直观地证明了氧化还原介质将电子传递到电解液中, 使得NaO₂在溶液相中形成, 而不是在靠近电极表面的有限区域内形

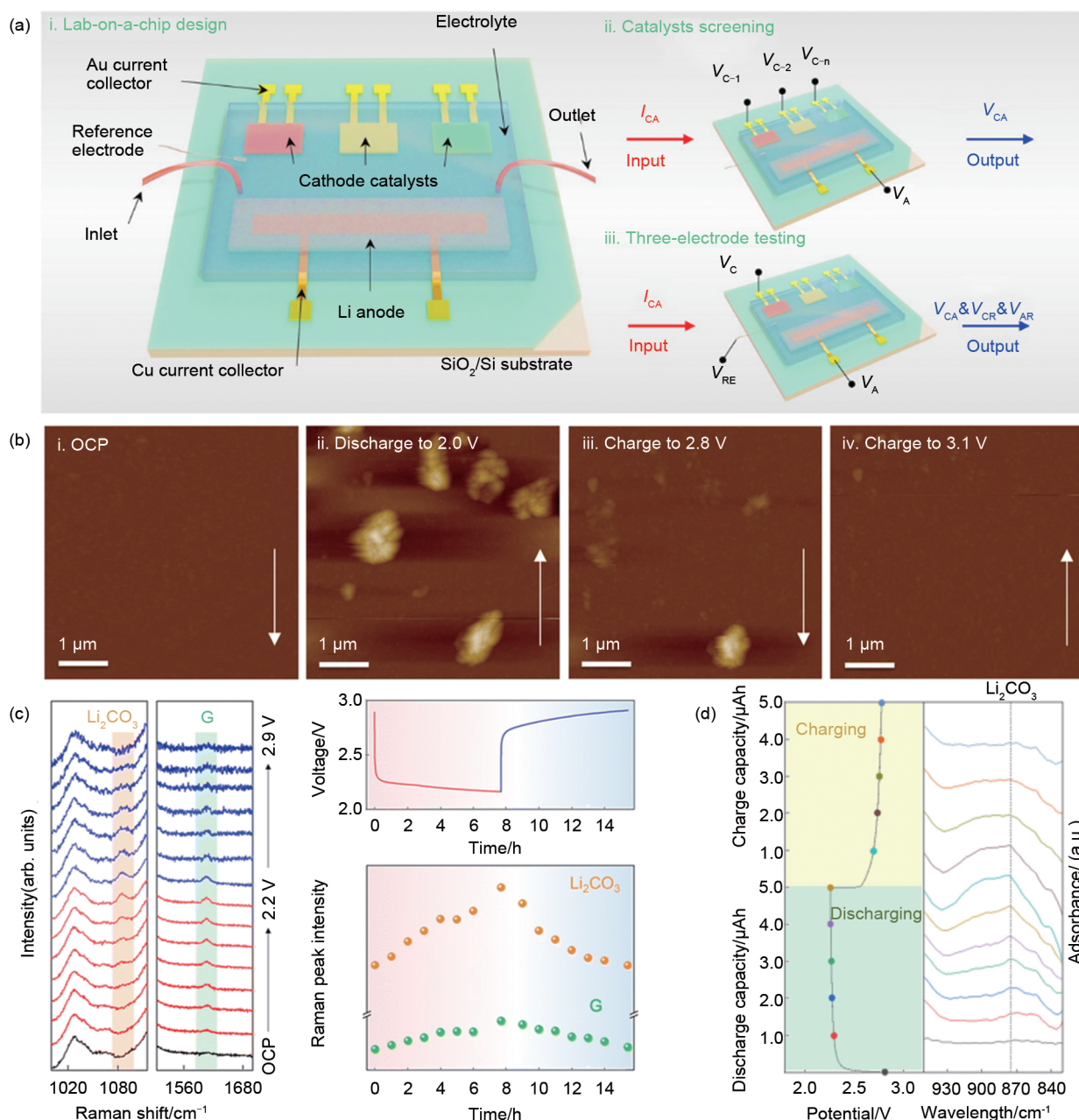


图9 (a) 原位芯片上测试平台装置示意图; (b)~(d) 铂基底上锂-二氧化碳电池放电与充电过程中的原位AFM观测形貌演化、原位拉曼以及原位傅里叶变换红外光谱测试结果^[42]

Fig. 9 (a) Schematic diagram of the in-situ on-chip testing platform; (b)~(d) during discharge and charge of lithium-oxygen battery on platinum substrate, the *in-situ* AFM observation of morphology evolution *in-situ* Raman and *in-situ* FTIR results^[42]

成，为理解钠-氧气电池的界面演化机制提供了新的研究方法见解。

2.2 固相到液相的界面演化

在电极与电解液的固液界面处，一系列电化学反应可能导致固态组分向液态进行转化，这个演化过程主要包括从固相物质转化为液相的电化学分解过程以及固相组分的溶解行为。这一类的界面演化

不仅会影响电池的性能和稳定性，还与界面反应的复杂性密切相关。因此，深入理解固相到液相的界面演化过程对于优化电池设计和提升能量密度具有重要意义。

2.2.1 固相组分电化学分解

在电池体系中，电极中的部分固相物质会经历电化学的分解过程。例如，为了提升全电池的库仑效

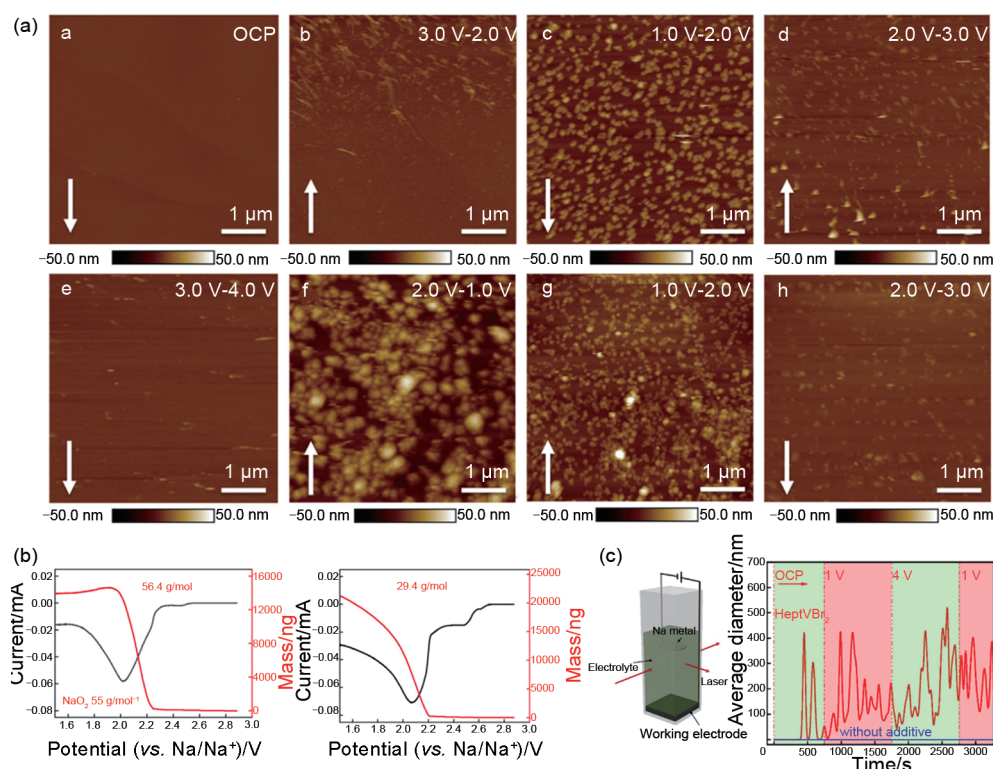


图 10 (a)~(c) 电解液中加入 HeptVBr₂ 添加剂的钠-氧气的原位 AFM、EQCM 以及原位激光粒度仪测量结果^[44]
 Fig. 10 (a)~(c) *In-situ* AFM EQCM and *in-situ* laser particle size analyzer measurements of a sodium-oxygen battery with HeptVBr₂ additive^[44]

率, 引入补锂或补钠的化合物, 通过在充电过程中对化合物的固态组分进行氧化分解生成锂离子或钠离子, 实现对全电池库仑效率的补充^[46]。此外, 还包括研究气体电池中固相组分的分解机制, 例如过氧化物或碳酸盐等固相组分在充电过程中的分解行为^[41, 43]。理解这些固相组分的分解过程对于优化电池性能和界面稳定性而言至关重要, 但这也伴随着复杂的固液界面演化机制, 因此同样需要采用多种原位表征技术来联合揭示固相组分在界面的分解作用机制。

Huang 等^[46]联合应用了原位 AFM、EQCM、DEMS 和原位拉曼光谱等多种表征技术, 提出了一种钴酸锂正极材料对碳酸钠固体颗粒的新型嵌入式氧化还原媒介催化分解机制, 如图 11 所示。研究发现, 在充电过程中, 钴酸锂首先发生电化学脱锂, 形成欠锂状态的钴酸锂结构 Li_{1-x}CoO₂。该材料与碳酸钠接触后, 碳酸钠发生化学分解, 使得碳酸钠中的钠离子化学嵌入钴酸锂颗粒内部, 形成 Na_yLi_{1-x}CoO₂。随后, 该结构再次被电化学氧

化, 使得阳离子脱出, 从而再次导致碳酸钠中钠离子化学嵌入, 这样的循环过程最终导致碳酸钠的完全分解。这种新型的氧化还原媒介机制使氧化还原中心分散到整个 LiCoO₂ 的体相中, 确保了最大数量的活性反应位点。基于对界面固相电化学分解机制的理解, 该新型催化机制成功应用于全电池 P2-相正极材料的钠补偿以及钠-二氧化碳电池的催化。

2.2.2 固相组分溶解

在二次电池中, 电极中的部分固相组分会经历溶解过程。例如, 在锂硫电池中, 硫正极在放电过程中会生成多硫化锂, 并溶解于电解液中。理解和控制这些固相组分的溶解过程对于优化电池性能和界面稳定性至关重要^[47]。Chen 等^[48]采用了 EQCM 技术结合紫外可见光光谱测量, 直观地研究了通过采用一种新型黏结剂(C-PF)对多硫化锂溶解的抑制行为。如图 12 所示, 这种新型黏结剂相比于传统的 PVDF 黏结剂能够有效吸附和固定多硫化锂, 显

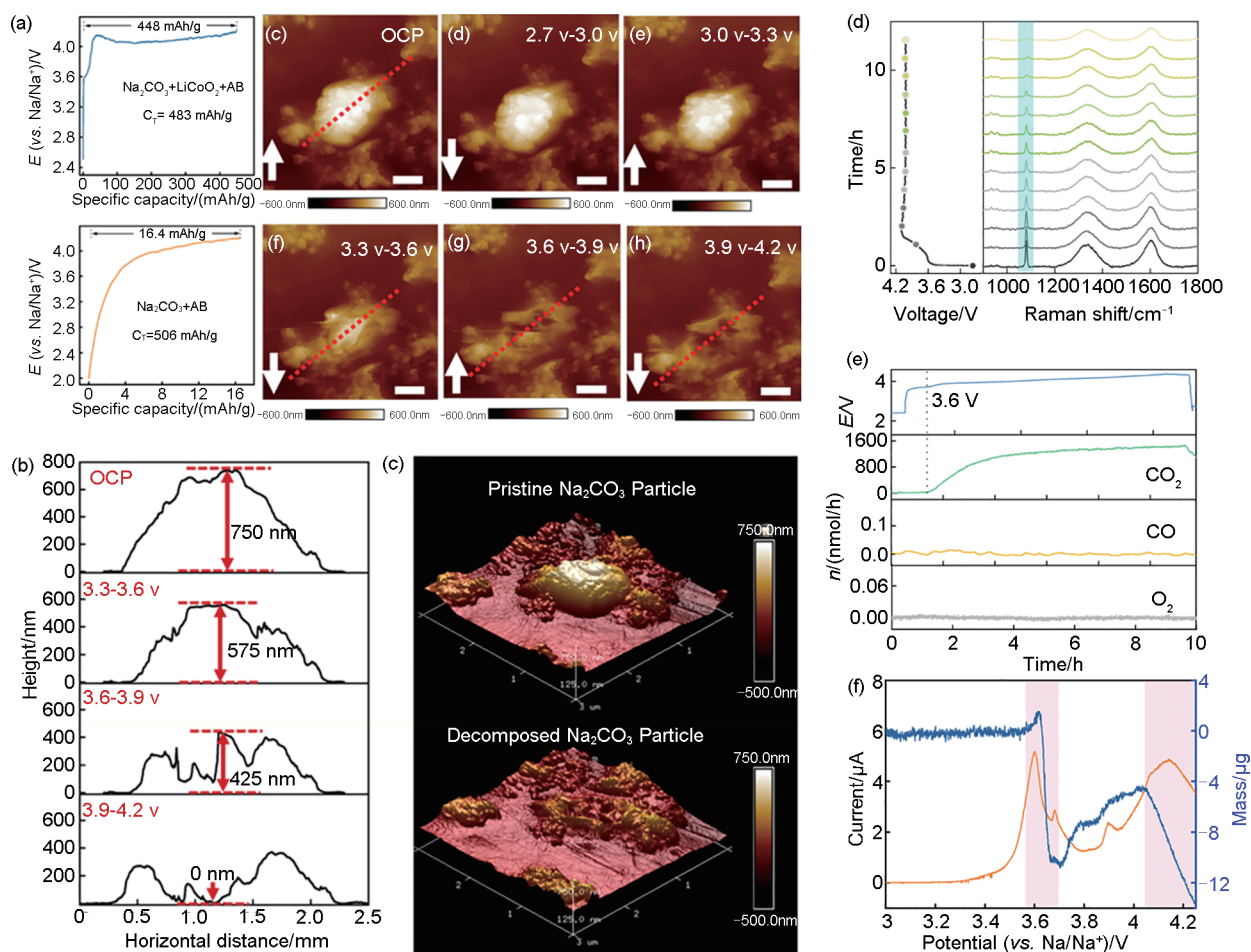


图 11 (a)~(c) 原位 AFM 观测碳酸钠颗粒分解的形貌变化；(d)~(f) 碳酸钠分解过程中的原位拉曼、DEMS 以及 EQCM 的测量结果^[46]

Fig. 11 (a)~(c) *In-situ* AFM observations of the morphological changes of Na_2CO_3 particles during decomposition; (d)~(f) *In-situ* Raman spectroscopy DEMS and EQCM measuring results during the Na_2CO_3 decomposition process^[46]

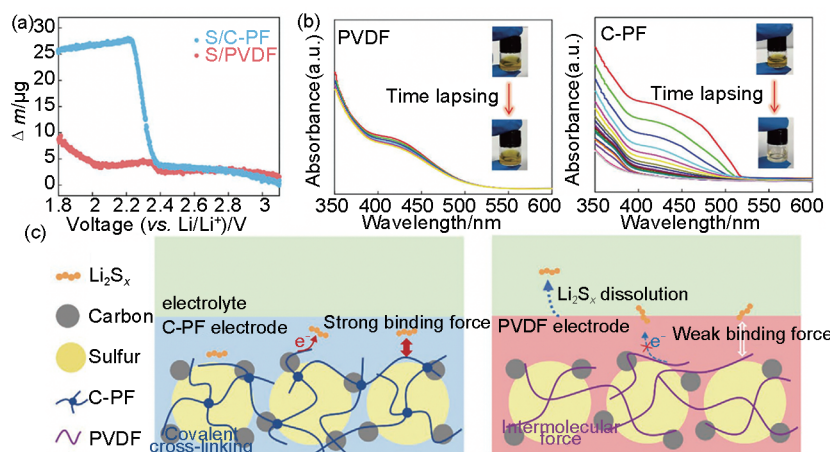


图 12 (a) EQCM 称量锂硫电池放电过程中质量变化情况；(b) 紫外可见光谱测量黏结剂对多硫化锂的吸附行为；(c) 黏结剂作用于抑制多硫化锂溶解的示意图^[48]

Fig. 12 (a) EQCM measurement of mass changes during the discharge process of a Li-S battery; (b) UV-visible spectroscopy showing the adsorption behavior of the binder on lithium polysulfides; (c) Schematic diagram illustrating the binder's mechanism in suppressing the dissolution of lithium polysulfides^[48]

著抑制多硫化锂溶解并向电解液中扩散,从而有效地提高了电池的性能和稳定性。

3 总结与展望

综上所述,电极/电解液界面演化行为在决定电池性能和寿命方面起着至关重要的作用,理解这些界面的形成、演化和稳定机制对于开发高性能储能系统而言至关重要。本综述强调了先进的原位表征技术在揭示复杂界面过程和指导设计更稳定的界面中的重要性,还探讨了如何开发与应用先进的界面表征技术以揭示并理解复杂的界面演化机制,并通过在二次电池经典的界面演化体系中多模态的界面原位表征技术的联合应用实例加以说明。

基于界面演化现象与原位表征技术的应用,本文提出以下展望:首先,在界面研究方法上,目前的原位测试方法仍然与真实体系下的电池界面演化存在偏差,包括装置存在一定的内在极化,以及待测电极与真实电池界面存在差异,因此需要对装置进行进一步优化,以模拟真实电池界面演化过程,例如向真实的软包电池中引入传感器的策略等,包括对光学和声学信号的捕捉,从而实现对电池的实时监测^[49-51]。其次,仍需进一步开发多维度与多尺度的原位界面测试方法,并考虑如何将多种方法更好地联用,在单次测量或同一电池内部获取多种信息,从而提高效率和数据的可信度,例如通过原子力显微镜测量界面形貌演化的同时,结合拉曼光谱和红外光谱等谱学方法对组分进行实时监测,从而获得立体化的信息,进而加速对界面演化机制的研究。最后,将多尺度的模拟计算与实验观察相结合将增强我们对界面形成和演化的理解^[52],从而更精确地控制界面特性。多尺度建模可以从原子尺度到宏观尺度模拟界面行为并预测其在不同操作条件下的表现,与实验结果相辅相成,为设计更优化的电极和电解液界面提供理论指导。

参考文献

- [1] LU J, CHEN Z W, PAN F, et al. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(1): 35-53. DOI: 10.1007/s41918-018-0001-4.
- [2] CHEN S M, ZHENG G R, YAO X M, et al. Constructing matching cathode-anode interphases with improved chemo-mechanical stability for high-energy batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(8): 6600-6611. DOI:10.1021/acsnano.3c12823.
- [3] LIU T C, YU L, LIU J J, et al. Understanding Co roles towards developing co-free Ni-rich cathodes for rechargeable batteries[J]. *Nature Energy*, 2021, 6: 277-286. DOI: 10.1038/s41560-021-00776-y.
- [4] JI Y C, QIU J M, ZHAO W G, et al. *In situ* probing the origin of interfacial instability of Na metal anode[J]. *Chem*, 2023, 9(10): 2943-2955. DOI:10.1016/j.chempr.2023.06.002.
- [5] LI J W, JI Y C, SONG H R, et al. Insights into the interfacial degradation of high-voltage all-solid-state lithium batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 191. DOI: 10.1007/s40820-022-00936-z.
- [6] XUE S D, CHEN S M, FU Y D, et al. Revealing the role of active fillers in Li-ion conduction of composite solid electrolytes[J]. *Small*, 2023, 19(46): 2305326. DOI:10.1002/smll.202305326.
- [7] YANG K, YANG L Y, WANG Z J, et al. Constructing a highly efficient aligned conductive network to facilitate depolarized high-areal-capacity electrodes in Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(22): 2100601. DOI:10.1002/aenm.202100601.
- [8] HUANG W Y, LI J Y, ZHAO Q H, et al. Mechanochemically robust LiCoO₂ with ultrahigh capacity and prolonged cyclability[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(32): 2405519. DOI: 10.1002/adma.202405519.
- [9] YAO X M, CHEN S M, WANG C H, et al. Interface welding via thermal pulse sintering to enable 4.6 V solid-state batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(10): 2303422. DOI: 10.1002/aenm.202303422.
- [10] HUANG Y X, JI Y C, ZHENG G R, et al. Tailored interphases construction for enhanced Si anode and Ni-rich cathode performance in lithium-ion batteries[J]. *CCS Chemistry*, 2025, 7(2): 429-439. DOI:10.31635/ccschem.024.202404120.
- [11] WANG Z Q, TAN R, WANG H B, et al. A metal-organic-framework-based electrolyte with nanowetted interfaces for high-energy-density solid-state lithium battery[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(2): 1704436. DOI:10.1002/adma.201704436.
- [12] JI Y C, YIN Z W, YANG Z Z, et al. From bulk to interface: Electrochemical phenomena and mechanism studies in batteries via electrochemical quartz crystal microbalance[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(19): 10743-10763. DOI: 10.1039/d1cs00629k.
- [13] QIAN G Y, LI Y W, CHEN H B, et al. Revealing the aging process of solid electrolyte interphase on SiO_x anode[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 6048. DOI: 10.1038/s41467-023-41867-6.
- [14] LIU T C, LIN L P, BI X X, et al. *In situ* quantification of interphasial chemistry in Li-ion battery[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(1): 50-56. DOI:10.1038/s41565-018-0284-y.
- [15] JIA L L, JI Y C, YANG K, et al. Interface reconstruction study by functional scanning probe microscope in Li-ion battery research [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2020, 39(2): 200-205. DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2749.
- [16] CHEN Y J, ZHANG M J, YUAN S, et al. Insight into interfaces and junction of polycrystalline silicon solar cells by kelvin probe

- force microscopy[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 303-312. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.045.
- [17] LIU P, YANG L Y, XIAO B W, et al. Revealing lithium battery gas generation for safer practical applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(47): 2208586. DOI: 10.1002/adfm.202208586.
- [18] LI S Y, ZHANG W D, WU Q, et al. Synergistic dual-additive electrolyte enables practical lithium-metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35): 14935-14941. DOI:10.1002/anie.202004853.
- [19] LIU M Q, YAO L, JI Y C, et al. Nanoscale ultrafine zinc metal anodes for high stability aqueous zinc ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(2): 541-549. DOI: 10.1021/acs.nanolett.2c03919.
- [20] BRUCKENSTEIN S, GADDE R R. Use of a porous electrode for *in situ* mass spectrometric determination of volatile electrode reaction products[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1971, 93(3): 793-794. DOI:10.1021/ja00732a049.
- [21] ZHANG B D, WANG L L, WANG X T, et al. Sustained releasing superoxo scavenger for tailoring the electrode-electrolyte interface on Li-rich cathode[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 53: 492-504. DOI:10.1016/j.ensm.2022.09.032.
- [22] WANG Y H, ZHENG S S, YANG W M, et al. *In situ* Raman spectroscopy reveals the structure and dissociation of interfacial water[J]. *Nature*, 2021, 600(7887): 81-85. DOI: 10.1038/s41586-021-04068-z.
- [23] GU Y, TANG S, YI J, et al. Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopic strategies for characterization of the solid – electrolyte interphase: Opportunities and challenges [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(28): 13466-13477. DOI:10.1021/acs.jpcc.3c02954.
- [24] ZHANG Y R, KATAYAMA Y, TATARA R, et al. Revealing electrolyte oxidation via carbonate dehydrogenation on Ni-based oxides in Li-ion batteries by *in situ* Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 183-199. DOI:10.1039/C9EE02543J.
- [25] HU J T, JI Y C, ZHENG G R, et al. Influence of electrolyte structural evolution on battery applications: Cationic aggregation from dilute to high concentration[J]. *Aggregate*, 2022, 3(1): e153. DOI:10.1002/agt2.153.
- [26] XIANG J W, YANG L Y, YUAN L X, et al. Alkali-metal anodes: From lab to market[J]. *Joule*, 2019, 3(10): 2334-2363. DOI: 10.1016/j.joule.2019.07.027.
- [27] CAO X, XU Y B, ZOU L F, et al. Stability of solid electrolyte interphases and calendar life of lithium metal batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(4): 1548-1559. DOI:10.1039/D2EE03557J.
- [28] FENG G X, JIA H, SHI Y P, et al. Imaging solid-electrolyte interphase dynamics using operando reflection interference microscopy[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(7): 780-789. DOI:10.1038/s41565-023-01316-3.
- [29] WANG Y C, JI Y C, YIN Z W, et al. Tuning rate-limiting factors for graphite anodes in fast-charging Li-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(29): 2401515. DOI: 10.1002/adfm.202401515.
- [30] TU S B, ZHANG B, ZHANG Y, et al. Fast-charging capability of graphite-based lithium-ion batteries enabled by Li_3P -based crystalline solid-electrolyte interphase[J]. *Nature Energy*, 2023, 8: 1365-1374. DOI:10.1038/s41560-023-01387-5.
- [31] BAO C Y, WANG B, LIU P, et al. Solid electrolyte interphases on sodium metal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(52): 2004891. DOI:10.1002/adfm.202004891.
- [32] WU H P, JIA H, WANG C M, et al. Recent progress in understanding solid electrolyte interphase on lithium metal anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(5): 2003092. DOI:10.1002/aenm.202003092.
- [33] ZHAO Q, STALIN S, ARCHER L A. Stabilizing metal battery anodes through the design of solid electrolyte interphases[J]. *Joule*, 2021, 5(5): 1119-1142. DOI:10.1016/j.joule.2021.03.024.
- [34] ZHANG J G, XU W, XIAO J, et al. Lithium metal anodes with nonaqueous electrolytes[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(24): 13312-13348. DOI:10.1021/acs.chemrev.0c00275.
- [35] WANG Z X, SUN Z H, LI J, et al. Insights into the deposition chemistry of Li ions in nonaqueous electrolyte for stable Li anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(5): 3178-3210. DOI:10.1039/d0cs01017k.
- [36] LIU X R, DENG X, LIU R R, et al. Single nanowire electrode electrochemistry of silicon anode by *in situ* atomic force microscopy: Solid electrolyte interphase growth and mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20317-20323. DOI:10.1021/am505847s.
- [37] TAN S, SHADIKE Z, LI J Z, et al. Additive engineering for robust interphases to stabilize high-Ni layered structures at ultra-high voltage of 4.8 V[J]. *Nature Energy*, 2022, 7: 484-494. DOI: 10.1038/s41560-022-01020-x.
- [38] WAN H L, XU J J, WANG C S. Designing electrolytes and interphases for high-energy lithium batteries[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2024, 8(1): 30-44. DOI:10.1038/s41570-023-00557-z.
- [39] CHEN Y, YU Q, XU G G, et al. *In situ* observation of the insulator-to-metal transition and nonequilibrium phase transition for $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ films with preferred (003) orientation nanorods[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33043-33053. DOI: 10.1021/acsami.9b11140.
- [40] GUO C, ZHANG F L, HAN X, et al. Intrinsic descriptor guided noble metal cathode design for Li- CO_2 battery[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(33): 2302325. DOI:10.1002/adma.202302325.
- [41] XING Y, YANG Y, LI D H, et al. Crumpled Ir nanosheets fully covered on porous carbon nanofibers for long-life rechargeable lithium- CO_2 batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(51): 1803124. DOI:10.1002/adma.201803124.
- [42] WANG M M, YANG K, JI Y C, et al. Developing highly reversible Li- CO_2 batteries: From on-chip exploration to practical application [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(9): 3960-3967. DOI:10.1039/D3EE00794D.

- [43] MA L, YU T W, TZOGANAKIS E, et al. Fundamental understanding and material challenges in rechargeable nonaqueous Li-O₂ batteries: Recent progress and perspective[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(22): 1800348. DOI:10.1002/aenm.201800348.
- [44] YANG K, LI Y W, JIA L L, et al. Atomic/nano-scale *in situ* probing the shuttling effect of redox mediator in Na-O₂ batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 56: 438-443. DOI:10.1016/j.jechem.2020.08.025.
- [45] LU B Y, CHEN B, WANG D S, et al. Engineering the interfacial orientation of MoS₂/Co₉S₈ bidirectional catalysts with highly exposed active sites for reversible Li-CO₂ batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2023, 120(6): e2216933120. DOI: 10.1073/pnas.2216933120.
- [46] HUANG W Y, QIU J M, JI Y C, et al. Exploiting cation intercalating chemistry to catalyze conversion-type reactions in batteries[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(6): 5570-5578. DOI: 10.1021/acsnano.2c11029.
- [47] SHAO Q J, ZHU S D, CHEN J. A review on lithium-sulfur batteries: Challenge, development, and perspective[J]. *Nano Research*, 2023, 16(6): 8097-8138. DOI: 10.1007/s12274-022-5227-0.
- [48] CHEN S M, SONG Z B, JI Y C, et al. Suppressing polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries via a multifunctional conductive binder[J]. *Small Methods*, 2021, 5(10): 2100839. DOI: 10.1002/smt.202100839.
- [49] HUANG J Q, BOLES S T, TARASCON J M. Sensing as the key to battery lifetime and sustainability[J]. *Nature Sustainability*, 2022, 5: 194-204. DOI:10.1038/s41893-022-00859-y.
- [50] HAN G C, YAN J Z, GUO Z, et al. A review on various optical fibre sensing methods for batteries[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 150: 111514. DOI:10.1016/j.rser.2021.111514.
- [51] DAY R P, XIA J, PETIBON R, et al. Differential thermal analysis of Li-ion cells as an effective probe of liquid electrolyte evolution during aging[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): A2577-A2581. DOI:10.1149/2.0181514jes.
- [52] ZHANG W T, WENG M Y, ZHANG M Z, et al. Revealing morphology evolution of lithium dendrites by large-scale simulation based on machine learning force field[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(4): 2202892. DOI:10.1002/aenm.202202892.