Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 57–79 *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 57–79 https://energetica.sgu.ru https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-57-79, EDN: KNFQNY

Краткий обзор УДК 544.6:621.355

#### РЕНЕССАНС ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

#### Т. Л. Кулова, А. М. Скундин⊠

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

**Кулова Татьяна** Львовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией, https://orcid.org/0000-0002-5838-804X, tkulova@mail.ru

**Скундин Александр Мордухаевич**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0001-7627-5703, askundin@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены работы последних 15 лет, посвящённые возможности использования металлического лития в аккумуляторах.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, металлический литий, защита поверхности

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**Для цитирования:** *Кулова Т. Л., Скундин А. М.* Ренессанс литиевого электрода // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 57–79. https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-57-79, EDN: KNFQNY

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (СС-ВУ 4.0)

Mini-review

#### **Renaissance of lithium electrode**

#### T. L. Kulova, A. M. Skundin<sup>⊠</sup>

A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS 31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

Tatiana L. Kulova, https://orcid.org/0000-0002-5838-804X, tkulova@mail.ru Alexander M. Skundin, https://orcid.org/0000-0001-7627-5703, askundin@mail.ru

**Abstract.** The publications of the recent 15 years devoted to using lithium metal in rechargeable batteries are analyzed and their short overview is presented.

Keywords: lithium-ion battery, lithium metal, surface protection

**Acknowledgments.** The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

**For citation:** Kulova T. L., Skundin A. M. Renaissance of lithium electrode. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 57–79 (in Russian). https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-57-79, EDN: KNFQNY

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

### ВВЕДЕНИЕ

Успех литий-ионных аккумуляторов был обеспечен отказом от использования металлического лития в качестве активного материала отрицательного электрода в пользу интеркаляционных материалов, в частности графита. Таким образом, стабильное циклирование было достигнуто за счёт заметного снижения возможных удельных характеристик. Действительно, удельная ёмкость графита при обратимом внедрении лития составляет около 370 мА-ч/г против 3860 мА-ч/г для металлического лития. Несмотря на большие успехи, достигнутые в развитии литий-ионных аккумуляторов, в последнее время проявляется большой интерес к возврату к металлическому литию, так что мы наблюдаем определённый ренессанс. На рис. 1 показан рост числа публикаций по механизму осаждения металлического лития и по практическому созданию литиевых обратимых электродов. Можно назвать многочисленные обзорные работы, посвящённые этой проблеме [1-20].



Рис. 1. Динамика публикаций по механизму осаждения металлического лития (1) и по практическому созданию обратимых литиевых электродов (2)

Fig. 1. Growth of the number of publications devoted to fundamentals of lithium deposition (1), and to applied works on lithium electrodes (2)

Основные проблемы, связанные с использованием металлического лития в качестве перезаряжаемого отрицательного электрода, сводятся, как известно, к неконтролируемому дендритообразованию, нестабильной пассивной плёнке (SEI), большим объёмным изменениям при циклировании. Несомненно, дендритообразование представляет наиболее фатальную проблему потому, что оно приводит к инкапсюлированию и потере активного лития.

В последние десятилетия проводились как детальные исследования механизма образования и роста дендритов, так и работы по поиску возможностей избежать дендритообразования и связанных с этим проблем аккумуляторов с металлическим литиевым электродом.

### МЕХАНИЗМ ДЕНДРИТООБРАЗОВАНИЯ

Исследованиям механизма образования и роста литиевых дендритов посвящено несколько обзорных публикаций [21-26]. Многочисленными исследованиями было установлено, что окончательная морфология осаждённой фазы сильно зависит от нуклеации и ранних стадий роста дендритов. Процесс нуклеации лития подчиняется общим закономерностях электрокристаллизации металлов. Для появления зародыша новой фазы необходимы энергетические затраты, связанные с образованием первичного критического кластера из индивидуальных атомов. Для электрокристаллизации эти энергетические затраты выражаются перенапряжением. Морфология и распределение зародышей зависят от многих факторов [24, 27–31], включая плотность тока [22, 32], состав электролита, включая добавки [21, 33, 34], температуру [35, 36], характер подложки [37-40], механические напряжения [41-44].

С ростом перенапряжения в общем размер первичных зародышей уменьшается, а их плотность увеличивается. При осаждении лития в гальваностатических условиях тот же вывод можно сделать для увеличения плотности тока. В работе [21] показано, что с ростом перенапряжения увеличивается кажущийся (измеряемый) коэффициент диффузии лития. Этот факт объяснён тем обстоятельством, что с ростом перенапряжения увеличивается степень растрескивания SEI. В [45] утверждается, что переход от монолитного литиевого электрода к электроду, изготовленному из литиевого порошка (т. е., по сути, резкое снижение истинной плотности тока), практически подавляет дендритообразование. Характер и скорость нуклеации сильно зависят от сродства лития к материалу подложки [13]. В последнее время получила распространение концепция «литиефильности» [46].

## ЛИТИЕФИЛЬНОСТЬ. ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ

Количественно степень литиефильности можно оценивать по некоторым косвенным признакам, в частности по энергии связи с атомами лития [47, 48], перенапряжению нуклеации [8, 37, 49, 50], смачиваемости расплавленным литием [51, 52].

Многие металлы сами по себе характеризуются недостаточной литиефильностью. Например, перенапряжение нуклеации лития на меди превышает 40 мВ [37]. Для повышения литиефильности были предложены разные подходы, в том числе обработка поверхности, придание этой поверхности шероховатости и даже организация различных трёхмерных структур, нанесение различных покрытий.

Например, в работе [53] обрабатывали медную фольгу аммиачной водой, при этом на её поверхности нарастали волокна Cu(OH)<sub>2</sub>, которые после дегидратации и восстановления превращались в массивы медных волокон субмикронных диаметров, образующих пористый «джунгли-подобный» слой (jungle-like layer). На таких подложках литий обратимо осаждался/растворялся без появления дендритов на протяжении 600 часов (120 циклов), тогда как при использовании в тех же условиях необработанной фольги литиевые дендриты привели к короткому замыканию после 90 циклов. Близкие результаты доложены в [54], где поверхностный 3D-слой получали вытравливанием цинка из латунной пластины при обработке смесью HCl и NH<sub>4</sub>Cl. (В определённом смысле это аналогия с получением поверхностных скелетных металлов.) В работе [55] предлагается наносить на подобные 3D медные подложки тонкий слой алюминия (имеющего очень большое сродство к литию). В [56] описаны трёхмерные токоотводы на основе пеномеди, а в [57] – на основе сетки из медной нанопроволоки.

Оригинальный метод создания 3D структур на поверхности медной подложки описан в [58]. На поверхность медной фольги наносится монослой полистирольных микрошариков с углеродным покрытием. После термообработки в инертной атмосфере на поверхности остаётся гексагонально расположенный слой углеродных полусфер, придающий поверхности высокую степень литиефильности.

Поверхностные трёхмерные структуры могут быть изготовлены из разнообразных материалов, в том числе на основе углерода (см., например, обстоятельные обзоры [38, 59, 60]). В работах [51, 61-63] предлагаются покрытия со структурой «строительных лесов» (scaffold) из графена. Аналогичные покрытия из чешуек графена на «строительных лесах» из углеродных нановолокон описаны в [64], а на структурах из графитовых нанотрубок – в [65, 66]. 3D структуры из сферических углеродных гранул в качестве литиефильного покрытия описаны в [67]. Авторы работы [68] предлагают использовать пеноникель с покрытием из графена, авторы [69] – пеноникель с нанесёнными на него наночешуйками ZnO, а авторы [70] – пеноникель с покрытием из SnO<sub>2</sub>. В работе [71] предлагается на пеноникель наносить композит из восстановленного оксида графена и наночастиц золота. Покрытие из такого материала обеспечило более 250 циклов (более 1000 часов) для симметричной Li/Li ячейки без появления дендритов. В [72] предлагается наносить защитное покрытие непсредственно на поверхность лития, обрабатывая его тетраэтоксисиланом.

Литиефильные электроды из пенографита, допированного азотом, описаны в [73].

Литиефильное трёхмерное покрытие по данным [74] состоит из каркаса из углеродного нановолокна, допированного азотом, и наночастиц сплава железа с никелем. В работе [75] такое покрытие состоит из каркаса из трёхмерного графена, покрытого нановолокнами серебра, а в [76] – из углеродной ткани, содержащей нанолисты графена с затравочными частицами золота. Аналогичное покрытие с наночастицами VO<sub>2</sub> описано в [77]. Литиепфильное покрытие из наночастиц  $Al_2O_3$  наносится атомно-слоевым осаждением [78].

В работе [79] предлагается эффективное сочетание материалов с разной степенью литиефильности. Сродство лития к СuO на порядок больше, чем к металлической меди (если судить по перенапряжению нуклеации). В данном случае на подложку из пеноникеля магнетронным напылением наносился слой меди, который затем окислялся с образованием массива нановолокон CuO. Затем такой электрод частично восстанавливали в атмосфере водорода с образованием нановолокон из композита CuO-Cu. На эти нановолокна литий осаждается в виде плотного равномерного тонкого покрытия.

Комбинация материалов с разной степенью литиефильности описана также в [80], где на литиефобный электропроводный графеновый каркас наносилось островковое покрытие из литиефильного порфирина [81]. В работе [82] электропроводный 3D каркас изготовлен из углеродных нановолокон, а литиефильные затравки – из Mo<sub>2</sub>N.

Литиефильность поверхности подложки придают также разнообразные полимерные покрытия, в том числе покрытия из армированных полимерных плёнок [83–88]. В [89] в полимерные покрытия предлагается добавлять диэлектрические нанопорошки (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZrO<sub>2</sub>) и пропитывать их электролитом. В [90] использована комбинация свойств собственно полимерного покрытия и его трёхмерной структуры. Здесь покрытие из поли(Nизопропилакриламида) наносилось в виде густой щётки на медную подложку, что позволило проводить 500 циклов в симметричной Li/Li ячейке без признаков дендритообразования. Покрытие аналогичного типа из полиимида с вертикальными каналами диаметром 350 нм описано в [91].

В работе [92] роль литиефильной 3D структуры на поверхности лития играют массивы из чешуек силоксена (Si<sub>6</sub>O<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), получаемого при взаимодействии CaSi<sub>2</sub> с соляной кислотой. Слой наночешуек CuO непосредственно на поверхности медной подложки также обладает хорошей литиефильностью [93].

Хорошими литиефильными свойствами обладает тонкое покрытие из сплава лития с индием [94]. Такое покрытие образуется *in situ*, если в обычный карбонатный электролит добавляется небольшое количество галогенида индия, в частности InF<sub>3</sub>. Аналогичное нанесение других поверхностных сплавов лития – LiZn, Li<sub>3</sub>Bi и Li<sub>3</sub>As – при добавлении в электролит хлоридов соответствующих металлов описано в [95]. Сходные результаты доложены в [96].

Известно, что замечательными литиефильными свойствами обладает покрытие из нитрида лития  $Li_3N$  [97, 98], которое наносится просто обработкой лития в токе азота. Иногда такое покрытие, обладающее высокой проводимостью по ионам  $Li^+$ , рассматривают как искусственный SEI. Близкими свойствами обладает и покрытие из нитрида бора BN [99]. В [100] было показано, что такие покрытия могут быть заменены на покрытия из наночастиц  $Al_2O_3$ .

В работе [101] литиефильное покрытие состоит из слоя полых графеновых «сморщенных» сфер (wrinkled graphene cages), внутри которых расположены наношарики из золота. При небольших катодных токах литий восстанавливается на этих золотых ядрах с образованием сплавов Li-Au. При дальнейшем катодном процессе этот сплав заполняет все внутреннее пространство графеновых сфер и далее литий осаждается на их внешней поверхности без дендритообразования. В [37] описаны аналогичные покрытия, состоящие из гладких (обычных) углеродных сфер, внутри которых находятся затравочные наночастицы разных литиефильных металлов – золото, серебро, цинк, магний, олово, а в [102] – из восстановленного оксида графена.

Сами по себе литиефильные материалы (металлы) могут использоваться как «затравки» (центры кристаллизации) для осаждения бездендритных литиевых покрытий. Таким металлом является, например, серебро [103], которое может применяться в разных формах. В частности, это могут быть наночастицы собственно серебра на поверхности подложки [104, 105], нанокристаллы серебра на поверхности графенового аэрогеля [106], нановолокна серебра на поверхности лития [107]. В [108] описано аналогичное «затравочное» покрытие из олова.

Интересный принцип придания литиефильности подложкам, в частности, медным, предложен в [109]. Здесь предлагается наносить на поверхность подложки трёхмерную сетку из стекловолокна. За счёт присутствия на поверхности стекловолокна большого количества функциональных групп Si-O, O-H, O-B поверхность подложки приобретает большее сродство к литию. Тот же эффект достигается при замене сетки из стекловолокна на сетку из полиакрилонитрильных нановолокон [110]. Матрицы из полиимидных волокон с покрытием из ZnO описаны в работе [111].

Авторы [112] рекомендуют наносить литиефильное покрытие не на электрод, а на сепаратор со стороны, прилегающей к электроду. Оказалось, что покрытие из частиц оксида магния, покрытых тонким слоем MgO, надёжно защищает от дендритообразования, в особенности в электролитах с добавками фторэтиленкарбоната. Наночешуйки MgO на углеродной ткани как хорошие литиефильные затравки, гарантирующие защиту от дендритов, описаны в [113].

До некоторой степени экзотичным литиефильным покрытием медных подложек являются мембраны яичной скорлупы, обработанные трифторэтанолом [114]. Структура таких мембран, состоящих из белковых волокон, направляет поток ионов лития с образованием множества затравочных центров.

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Природа и концентрация электролита оказывают решающее влияние на процесс дендритообразования. В общем электролиты на основе эфиров (в частности, 1,2-диметоксиэтан) [115] обеспечивают более высокую эффективность циклирования, меньшую поляризацию и подавление дендритообразования, чем карбонатные. Например, в [116] показано, что в 4 М растворе бис-трифторметансульфонилимида лития (LiTFSI) в 1,2-диметоксиэтане симметричная Li/Li ячейка выдержала более 6000 циклов без дендритообразования с кулоновской эффективностью более 99%. Однако эфирные электролиты легче окисляются на положительном электроде.

Зачастую влияние электролита на дендритообразование проявляется СЛОЖНЫМ и непредсказуемым образом. Например, в работе [117] показано, что при циклировании двухэлектродной ячейки с электродами из меди и лития и раствором LiTFSI с добавкой нитрата лития в смеси 1,3-диоксолана с 1,2-диметоксиэтаном при температуре -20°С происходил интенсивный рост дендритов на медном электроде, а кулоновская эффективность циклирования составляла 65% на первом и 27% на втором циклах. При температуре +60°С кулоновская эффективность циклирования превышала 99% на протяжении 50 циклов. В какой-то мере этот эффект связывается с тем, что рост температуры приводит к заметному снижению перенапряжения нуклеации, т. е. к повышению литиефильности.

В [118] было обнаружено, что электролит, состоящий из раствора двух солей – (LiTFSI) и бисфторсульфонилимида лития (LiFSI) – в диоксолане обеспечивает более 120 циклов с кулоновской эффективностью циклирования более 99% и без признаков дендритообразования при использовании электрода из нержавеющей стали. В [119] предлагается другой двухсолевой электролит – раствор дифтороксалатобората и тетрафторбората лития в смеси фторэтиленкарбоната с диэтилкарбонатом.

Оригинальное решение предложено в работе [120]. Здесь в качестве растворителя использован жидкий N,N-диметилтрифторметансульфонамид (DMTMSA). Электролит представляет из себя раствор LiFSI в DMTMSA. Такой электролит обеспечил циклирование литиевого электрода с кулоновской эффективностью более 99.65% в течение 100 циклов. Достоинством этого электролита является также его совместимость с высоковольтовыми положительными электродами.

Неожиданные результаты доложены в [121]. Здесь в качестве электролита использован раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси 1,2-диметоксиэтана с этиленкарбонатом и диметилкарбонатом. Из такого электролита литий осаждается в виде столбчатого покрытия, которое само по себе препятствует образованию дендритов. Нечто похожее описано в [122]. В этой работе показано, что при использовании электролита, состоящего из раствора LiPF<sub>6</sub> в пропиленкарбонате с добавками виниленкарбоната или фторэтиленкарбоната и с небольшой добавкой LiAsF<sub>6</sub>, на поверхности электрода в самом начале катодного процесса образуются затравки сплава  $Li_x As$ , на которых вырастают столбчатые осадки лития без дендритов.

В работе [123] установлено, что добавление LiBr к стандартному раствору LiTFSI в пропиленкарбонате эффективно подавляет дендритообразование, что объяснено внедрением бромида в SEI.

Общепринято, что непременным условием работы любого источника тока с литиевым электродом и апротонным электролитом является тщательное обезвоживание электролита. В этой связи интерес представляют результаты, описанные в [124, 125]. Здесь показано, что небольшие добавки воды в электролит, в частности, в раствор LiPF<sub>6</sub> в пропиленкарбонате, способствуют подавлению дендритообразования при осаждении лития. Этот эффект связывают с тем, что при гидролизе LiPF<sub>6</sub> образуются следовые количества HF, что способствует обогащению SEI фторидом лития.

Несколько неожиданным является предложение использовать электролиты на основе сжиженных газов. В [126] описан электролит, состоящий из раствора LiTFSI в смеси сжиженного фторметана и тетрагидрофурана. Такой электролит обеспечивает прекрасное циклирование лития с кулоновской эффективностью около 99% в диапазоне температур от –60 до +20°C. В [127] описаны аналогичные электролиты на основе сжиженных дифторметана, фторэтана, дифторэтана, тетрафторэтана и фторпропана.

Оригинальный метод подавления дендритообразования при осаждении лития основан на электростатических эффектах двойного электрического слоя. В обычных условиях около выступающих участков поверхности (дендритов) создаётся локальное повышение напряжённости поля (концентрация силовых линий), что приводит к преимущественному направлению туда разряжающихся ионов (Li<sup>+</sup>) и дальнейшему росту дендрита. Если в электролите присутствуют посторонние, не разряжающиеся катионы, в частности, катионы Cs<sup>+</sup>, то они преимущественно сорбируются на поверхности выступающего участка, и этим подавляют рост дендрита [128–131].

Литиевые аккумуляторы используют не только жидкие, но и твёрдые электролиты [132], причём бытует убеждение, что именно контакт металлического лития с твёрдым полимерным или кристаллическим электролитом гарантирует защиту от дендритообразования при циклировании. Обычно говорят о твёрдых керамических (истинно твёрдых) и полимерных (т. е. переохлаждённых жидкостях) электролитах.

Твёрдые полимерные электролиты обычно разделяют на две категории: истинно твёрдые электролиты, в которых собственно полимерная матрица служит сольватирующей средой для литиевой соли; гель-полимерные электролиты, в которых полимерная матрица пропитана апротонным растворителем (пластификатором). Основной недостаток истинно твёрдых электролитов состоит в их недостаточно высокой проводимости (не более  $10^{-5}$  См/см). Кроме того, для всех электролитов число переноса иона лития заметно меньше единицы, что приводит к возникновению концентрационных градиентов по толщине электролита и к повышению концентрационной поляризации. Одна из попыток создания твёрдого полимерного электролита с числом переноса иона лития, близким к единице, описана в [133]. Полимерная матрица такого электролита представляет собой макромолекулу, собранную из чередующихся блоков «поли(стиролтрфторметансульфонилимид лития) – полиэтиленоксид – поли(стиролтрифторметансульфонилимид лития)». К сожалению, удельная электропроводность такого твёрдого электролита явно недостаточна и составляет всего 1.3×  $\times 10^{-5}$  См/см при температуре 60°С.

Предпринимались многочисленные попытки повысить удельную электропроводность полимерных электролитов с проводимостью по ионам Li<sup>+</sup> [134] за счёт подбора полимерной матрицы, введения нанонаполнителей [135], повышения степени диссоциации литиевых солей, перехода к гельполимерным электролитам и др. Так, в [136] описан электролит на основе полиэтиленоксида и LiTFSI с небольшим количеством наночастиц Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, имеющий проводимость по ионам лития  $1.2 \cdot 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре и  $1.2 \cdot 10^{-3}$  См/см при температуре 80°С. В [137] докладывалось о гель-полимерном электролите, в котором матрица из сополимера поливинилиденфторида и гексафторпропилена (P(VDF-HFP)) с нанонаполнителем из композита полиметилметакрилата с ZrO<sub>2</sub> пропитывалась пластификатором – раствором 1.0 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат-этилметилкарбонат. Удельная проводимость такого электролита при комнатной температуре составляла 3.6 · 10<sup>-3</sup> См/см. Твёрдый полимерный электролит, описанный в [138] и основанный на сополимере полиэтиленоксида и этоксилированного триметилпропантриакрилата с использованием LiPF<sub>6</sub> в качестве соли лития характеризовался ионной проводимостью 0.2×  $imes 10^{-3}$  См/см при комнатной температуре. В [139] описан полимерный электролит на основе поперечно-сшитого полиэтиленоксида с LiTFSI, имеющий проводимость более  $0.1 \cdot 10^{-3}$  См/см при комнатной температуре

Особого внимания заслуживают твёрдые полимерные электролиты с литиевой проводимостью на основе нафиона. Такие полимеры содержат в боковой цепи функциональные группы –SO<sub>3</sub>Li вместо групп -SO<sub>3</sub>H. Впервые такие литий-проводящие электролиты были описаны в работах [140-142]. Нафион переводят в литиевую форму методом ионного обмена. Исходный протонированный иономер растворяют в N,N-диметилформамиде, отливают на стекло и получившуюся мембрану обрабатывают водным раствором LiOH. В отличие от обычных протонированных мембран нафион, мембраны в литиевой форме чувствительны к следам воды. Мембраны в литиевой форме используют как гель-полимерные электролиты, причём в качестве пластификатора часто применяют обычные жидкие электролиты или просто растворители (например, смесь этиленкарбоната с пропиленкарбонатом). Такие твёрдые полимерные электролиты имеют ионную проводимость при комнатной температуре около 10<sup>-3</sup> См/см и число переноса иона Li<sup>+</sup>, близкое к 1. В последнее время подобные твёрдые полимерные электролиты получили довольно широкое развитие [143-153].

Твёрдые неорганические электролиты оказались гораздо более востребованными в аккумуляторах с металлическим литием,

чем в классических литий-ионных аккумуляторах. Конечно, принципиальной проблемой твёрдых неорганических электролитов остаётся их недостаточная ионная проводимость при комнатной температуре, что, однако, до некоторой степени окупается возможностью использования очень тонких электролитов (толщиной порядка 1 мкм) в полностью твердотельных аккумуляторах [154]. (Толщина сепаратора в литий-ионных аккумуляторах имеет порядок 20 мкм). Успешное применение твёрдого неорганического электролита в тонкоплёночных полностью твердотельных аккумуляторах с металлическим литием было продемонстрировано в начале 90-х годов прошлого века [155–157], когда был предложен стекловидный (аморфный) фосфор-оксинитрид лития LiPON. LiPON получают обычно радиочастотным магнетронным распылением мишени из фосфата лития в среде азота. Его средний состав может быть выражен приблизительной формулой Li<sub>3.3</sub>PO<sub>3.8</sub>N<sub>0.22</sub>, с некоторой неопределённостью в содержании азота. Предполагается, что введение азота в структуру стекла способствует повышению химической и термической стабильности. LiPON имеет проводимость по ионам лития около 2.3 · 10<sup>-6</sup> См/см при комнатной температуре и число переноса иона лития, равное 1. Напряжение разложения LiPON превышает 5.5 B.

В последние десятилетия масштаб работ по твёрдым неорганическим электролитам всё время расширяется. Можно указать на несколько обстоятельных обзоров [158–167].

В качестве твёрдых электролитов применяются как кристаллические, так и аморфные [168] материалы. Из аморфных (стекловидных) материалов кроме описанного выше LiPON следует упомянуть оксидные [169] и сульфидные [170, 171] стёкла. Кристаллические твёрдые электролиты представлены перовскитными твёрдыми растворами, материалами типа NASICON и LISICON, а также материалами со структурой граната [172–176]. Сульфидные стекла, как правило, обладают большей проводимостью, чем LiPON. Например, электролит состава 76% Li<sub>2</sub>S – 19%  $P_2S_5 - 5\%$  LiI имеет при комнатной температуре проводимость около  $3 \cdot 10^{-3}$  См/см [177, 178].

Из кристаллических твёрдых электролитов в последнее время основное внимание приковано к материалам со структурой граната, имеющих общую формулу  $A_3B_2(XO_4)_3$ , где A = Ca, Mg, Y, La или лантаниды; B = Al, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni или V; X = Si, Ge или Al. Важная особенность материалов со структурой граната состоит в их способности внедрять ионы лития, что способствует повышению ионной проводимости. Но даже с учётом этого обстоятельства проводимость гранатовых материалов не превышает проводимость аморфных сульфидных электролитов.

В обзоре [179] отмечается благотворное влияние допирования разнообразных неорганических электролитов разными галогенидами, которое приводит как к повышению удельной проводимости, так и созданию более качественных SEI. Аналогичные данные приведены в [180].

В обзоре [181] рассматриваются различные «гибридные» (многослойные) электролиты, состоящие из разных комбинаций обычных жидких, полимерных и твёрдых неорганических электролитов. Сделан вывод, что в некоторых случаях использование таких гибридных электролитов может привести к некоторому улучшению характеристик аккумуляторов с металлическим литиевым анодом. Частный случай гибридного электролита, так называемый сэндвичевый электролит, состоящий из внутреннего керамического и двух наружных полимерных слоёв, описан в [182].

Интересный вариант гибридного электролита предложен в [183, 184]. Здесь электролитом является плотный слой полых сфер из SiO<sub>2</sub>, заполненных жидким электролитом. Такой вариант имеет суммарную проводимость, близкую к проводимости жидкого электролита, а для прорастания дендритов – это твёрдый электролит.

## РОЛЬ SEI

В многочисленных работах показано, что характер дендритообразования существенным образом зависит от свойств SEI (см., например, [185–192]. Более того, часто влияние природы электролита на характер дендритообразования связывают с её влиянием на структуру и свойства образующихся SEI. Идеальные SEI должны иметь высокую проводимость по ионам Li<sup>+</sup>, быть тонкими и компактными, обладать механической прочностью. Механизм образования SEI до сих пор является предметом обсуждения и многочисленных исследований.

В [185] отмечается, что фторсодержащие SEI в общем имеют преимущества перед другими. В таких SEI повышено содержание LiF, а границы раздела между кристаллитами LiF благоприятствуют диффузии ионов Li<sup>+</sup> [193, 194]. (В [195] сам по себе LiF предлагался как литиефильное покрытие, причём для его нанесения достаточно кратковременного контакта литиевого электрода с раствором поливинилиденфторида в диметилформамиде). В [196] предлагается использовать электролиты на основе фторсодержащих растворителей (фтораллилэтиленкарбонат, трифторметилэтилкарбонат, октафторэтилпропиловый эфир). В [197] предлагаются электролиты, где в качестве растворителей использованы смеси фторкарбонатов (фторэтиленкарбонат, метил(2,2,2-трифторэтил)карбонат) с такими неполярными растворителями как тетрафтор-1-(2,2,2-трифторэтокси)этан или метоксиперфторбутан. В качестве солей для таких электролитов рекомендуются бисфторсульфонилимид лития (LiFSI) или биспентафторэтансульфонилимид лития (LiBETI). Описанные электролиты не только обеспечивают создание высококачественных SEI, гарантирующих защиту от дендритообразования, но и позволяют эксплуатировать аккумуляторы с сильными окислителями на положительном электроде

(например, LiCoMnO<sub>4</sub>) в широком температурном диапазоне (от -95 до +70°С).

В образовании фторсодержащих SEI большую роль играют различные добавки в электролит, важнейшей из которых является фторэтиленкарбонат [198–203]. В работах [201, 202], в частности, показано, что в присутствии фторэтиленкарбоната образуются многослойные SEI вместо обычных мозаичных. Ещё лучшей, чем фторэтилпенкарбонат, добавкой оказался транс-дифторэтиленкарбонат [204].

Фторсодержащие SEI образуются, в частности, при восстановлении фторсодержащих компонентов электролита, например, анионов бисфторсульфонилимида (FSI<sup>-</sup>). В [205–207] было показано, что процесс восстановления FSI- можно регулировать, изменяя его сольватную оболочку за счёт введения в электролит других ионов, в том числе иона нитрата, благотворное действие которого на снижение дендритообразования на литии хорошо известно из опыта разработки литий-серных аккумуляторов (см. напр., [208-210]). Сольватная оболочка ионов регулируется также при переходе к высококонцентрированным электролитам [211, 212]. Вообще высококонцентрированные электролиты способствуют осаждению бездендритных осадков [213-216], что также связано с изменениями в структуре SEI.

В работе [217] отмечаются положительные свойства SEI, содержащих любой галоген. В этой работе рекомендуется использовать электролиты состава 1М ((1 – -y)LiTFSI + yLiX) в пропиленкарбонате, где y – мольная доля LiX (X = F, Cl, Br, I). Указывается на малую растворимость галогенидов лития в пропиленкарбонате, что обеспечивает создание прочных галогенсодержащих SEI.

Учитывая важную роль SEI в определении характера дендритообразования, во многих работах предлагалось наносить «искусственные» SEI с заранее заданными свойствами [218–227]. Искусственные SEI могут иметь очень простую или довольно сложную структуру. В соответствии

с [218] подложка отрицательного электрода изготавливается из сажи Super P, обработанной фторэтиленекарбонатом. Предполагается, что фторэтилпенкарбонат разлагается с образованием карбоната и фторида лития и некоторых полимерных компонентов, причём эффект от такого искусственного SEI намного больше, чем от простой добавки фторэтиленкарбоната в электролит. По предложению авторов [221], искусственные SEI состоят просто из тонкого слоя фосфата лития Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, который получается обработкой поверхности лития фосфорной кислотой. По данным работы [219], простая обработка поверхности лития фторэтиленкарбонатом приводит к созданию двухслойной защитной плёнки, с внутренним неорганическим слоем (карбонат и фторид лития) и наружным слоем, содержащим органические компоненты (ROCO<sub>2</sub>Li и ROLi). Таким образом, результаты [219] частично согласуются с результатами [221]. В [220] описаны Лэнгмюр-Блоджетт искусственные SEI, состоящие из восстановленного оксида графена, функционализированного фосфорной кислотой, которые наносятся на поверхность литированной медной фольги. По предложению авторов [222], искусственные SEI представляют собой силановое покрытие на литии, которое наносится погружением лития в триметилсилилхлорид или триизопропилсилилхлорид или выдержкой в их парах.

Авторы [223], ориентируясь на опыт разработки литий-серных аккумулятопредлагают наносить искусственров, ные SEI предварительным циклированием литиевого электрода в растворе смеси бис(трифторметансульфонил) имида, нитрата и сульфида лития в смеси 1,3-диоксолана и 1,2-диметоксиэтана. В работе [224] SEI представляет собой покрытие из продукта взаимодействия 1,3,5-трис(4аминофенил)бензола и терефталальдегида, имеющего регулярную нанопористость. В [225] SEI состоит из полимерного покрытия из  $[LiNBH]_n$ , которое образуется непосредственно на поверхности лития за счёт

самополимеризации амидоборана лития, который, в свою очередь получается при взаимодействии поверхности лития с бораном аммония (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>).

Надёжные SEI, предотвращающие дендритообразование, можно получить простой предварительной обработкой поверхности лития электролитами на основе ионных жидкостей, например раствором LiFSI в бисфторсульфонилимиде N-пропил-Nметилпирролидиния [228, 229]

Многофункциональные SEI образуются на поверхности лития при его контакте с раствором AlI<sub>3</sub> в диоксолане [227]. Ионы I<sup>–</sup> инициируют полимеризацию диоксолана, в результате SEI содержат олигомерную составляющую и LiI, а на поверхности лития образуется слой литиефильного сплава Li<sub>x</sub>Al.

К категории «искусственых SEI» можно отнести и монослойные покрытия из 1,3бензолдисульфонилфторида на медных подложках [230]. При осаждении лития в этих монослоях образуются кристаллы LiF, что гарантирует высокое качество SEI.

# «БЕЗАНОДНЫЕ» (ANODE-FREE) АККУМУЛЯТОРЫ

В последнее время приобрели популярность так называемые «безанодные» (anodefree или lithium-free) аккумуляторы, впервые предложенные в 2000 году [231]. Конечно, такие аккумуляторы содержат два электрода. Они собираются в полностью разряженном состоянии, и отрицательный электрод в свежесобранном аккумуляторе состоит только из токоотвода (обычно, медного) и не содержит активного вещества. Литий осаждается на этом токоотводе при первом заряде. Ясно, что полностью разряженный положительный электрод находится при сборке в полностью литированном состоянии. Безанодным аккумуляторам посвящено довольно много обзорных работ [232-239]. Предполагается, что такие аккумуляторы будут характеризоваться повышенными значениями удельной энергии

и удельной мощности, а также упрощением и некоторым удешевлением производства.

Предпринимались различные попытки улучшить характеристики безанодных аккумуляторов, в том числе за счёт оптимизации электролита, введения трёхмерных токоотводов, использования специальных покрытий и т. п. В безанодных аккумуляторах применяются как жидкие, так и твёрдые электролиты, причём последним отдаётся предпочтение. Используются разные положительные электроды, в том числе на основе слоистых многокомпонентных оксидов LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub> (NMC) [119, 240–243] или LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub> (NCA) [244], LiFePO<sub>4</sub> [215, 245]. В качестве электролитов используются растворы LiFSI в диметоксиэтане [240, 241] или LiTFSI в смеси диоксолана с диметоксиэтаном [245], причём часто используются различные добавки в электролит, например дифтороксалатоборат лития (LiDFOB) [241] или LiNO<sub>3</sub> [245]. Пользуются успехом так называемые двухсолевые электролиты, например LiFSI+LiTFSI [246], LiDFOB+LiBF4 [119]. В то же время описаны безанодные аккумуляторы со стандартными карбонатными электролитами [242].

Примером трёхмерных токоотводов могут служить дендритные осадки меди, образующие пористую структуру, в которую литий осаждается без дендритов [247] (аналогично структурам, описанным выше [53, 54]).

Для придания литиефильности токоотводам отрицательных электродов безанодных аккумуляторов предлагалось наносить различные покрытия, например из наночастиц золота [248], оксидов кремния [249] или оксидов меди [241].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдаетопределённый всплеск исследований СЯ и технологических разработок, направленных на воссоздание аккумуляторов с металлическим литиевым электродом (lithiummetal batteries). Все эти работы преследуют цель избежать или резко снизить дендритообразование при катодном осаждении лития из апротонных электролитов. В основном такие работы связаны с созданием литиефильных поверхностей, на которые осаждается литий, и во многих случаях это определяется свойствами SEI. Предлагались разные подходы к повышению литиефильности отрицательных электродов, и в некоторых случаях доложено о длительном циклировании чисто литиевых электродов.

На фоне огромного количества публикаций, посвящённых электрохимическому поведению отдельных электродов, опубликовано не так уж много работ, описывающих полные аккумуляторы с литиевым анодом. В [250] приводится пример прототипа аккумулятора номинальной ёмкостью 1 Ач в мягком корпусе (pouch cell). Положительный электрод в аккумуляторе был изготовлен из LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, и аккумулятор имел удельную энергию 300 Вт⋅ч/кг на протяжении 200 циклов. Прототипы аккумуляторов в мягком корпусе описаны также в [19, 107, 119, 120, 203, 206, 250, 251].

### REFERENCES

1. Xu W., Wang J., Ding F., Chen X., Nasybulin E., Zhangad Y., and Zhang J.-G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 513–537. https://doi.org/10.1039/ C3EE40795K

2. Liu J., Bao Z., Cui Y., Dufek E. J., Goodenough J. B., Khalifah P., Li Q., Liaw B. Y., Liu P., Manthiram A., Meng Y. S., Subramanian V. R., Toney M. F., Viswanathan V. V., Whittingham M. S., Xiao J., Xu W., Yang J., Yang X.-Q., and Zhang J.-G. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 180–186. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0338-x

3. Lin D., Liu Y., and Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature Nanotech.*, 2017, vol. 12, pp. 194–206. https://doi.org/ 10.1038/nnano.2017.16

4. Li Y., Li Y., Zhang L., Tao H., Li Q., Zhang J., and Yang X. Lithiophilicity: The key to efficient lithium metal anodes for lithium batteries. *J. Energy Chem.*,

2023, vol. 77, pp. 123–136. https://doi.org/10.1016/j. jechem.2022.10.026

5. Ghazi Z. A., Sun Z., Sun C., Qi F., An B., Li F., and Cheng H.-M. Key Aspects of Lithium Metal Anodes for Lithium Metal Batteries. *Small*, 2019, vol. 15, article no. 1900687. https://doi.org/10.1002/smll.201900687

6. Wang H., Yu Z., Kong X., Kim S. C., Boyle D. T., Qin J., Bao Z., and Cui Y. Liquid electrolyte: The nexus of practical lithium metal batteries. *Joule*, 2022, vol. 6, pp. 588–616. https://doi.org/10. 1016/j.joule.2021.12.018

7. Wei C., Zhang Y., Tian Y., Tan L., An Y., Qian Y., Xi B., Xiong S., Feng J., Qian Y. Design of safe, long-cycling and high-energy lithium metal anodes in all working conditions: Progress, challenges and perspectives. *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 38, pp. 157–189. https://doi.org/10.1016/j.ensm. 2021.03.006

8. Cheng X.-B., Zhang R., Zhao C.-Z., and Zhang Q. Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, pp. 10403–10473. https://doi.org/10.1021/acs. chemrev.7b00115

9. Guo Y., Li H., and Zhai T. Reviving Lithium-Metal Anodes for Next-Generation High-Energy Batteries. *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, article no. 1700007. https://doi.org/10.1002/adma.201700007

10. Sun Y., Liu N., and Cui Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 2016, vol. 1, article no. 16071. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.71

11. Albertus P., Babinec S., Litzelman S., and Newman A. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, pp. 16–21. https://doi.org/10.1038/s41560-017-0047-2

12. Varzi A., Thanner K., Scipioni R., Lecce D. D., Hassoun J., Dörfler S., Altheus H., Kaskel S., Prehal C., and Freunberger S. A. Current status and future perspectives of lithium metal batteries. *J. Power Sources*, 2020, vol. 480, article no. 228803. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228803

13. Lin D., Liu Y., Pei A., and Cui Y. Nanoscale perspective: Materials designs and understandings in lithium metal anodes. *Nano Res.*, 2017, vol. 10, pp. 4003–4026. https://doi.org/10.1007/s12274-017-1596-1

14. Xu X., Wang S., Hao Wang H., Hu C., Jin Y., Liu J., and Yan H. Recent progresses in the suppression method based on the growth mechanism of lithium dendrite. *J. Energy Chem.*, 2018, vol. 27, pp. 513–527. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.010

15. Zhang X.-Q., Cheng X.-B., and Zhang Q. Advances in Interfaces between Li Metal Anode and Electrolyte. *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 5, article no. 1701097. https://doi.org/10.1002/admi.201701097

16. Mauger A., Armand M., Julien C. M., Zaghib K. Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2017, vol. 353, pp. 333–342. https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.018

17. Li S., Jiang M., Xie Y., Xu H., Jia J., and Li J. Developing High-Performance Lithium Metal Anode in Liquid Electrolytes: Challenges and Progress. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1706375. https://doi.org/10.1002/adma.201706375

18. Li B., Wang Y., and Yang S. A Material Perspective of Rechargeable Metallic Lithium Anodes. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1702296. https://doi.org/10.1002/aenm.201702296

19. Chen S., Niu C., Lee H., Li Q., Yu L., Xu W., Zhang J., Dufek E. J., Whittingham M. S., Meng S., Xiao J., and Liu J. Critical Parameters for Evaluating Coin Cells and Pouch Cells of Rechargeable Li-Metal Batteries. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 1094–1105. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.02.004

20. Rao X., Lou Y., Zhong S., Wang L., Li B., Xiao Y., Peng W., Zhong X., and Huang J. Strategies for Dendrite-Free lithium metal Anodes: A Minireview. *J. Electroanalyt. Chem.*, 2021, vol. 897, article no. 115499. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021. 115499

21. Thirumalraj B., Hagos T. T., Huang C.-J., Teshager M. A., Cheng J.-H., Su W.-N., and Hwang B.-J. Nucleation and Growth Mechanism of Lithium Metal Electroplating. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, pp. 18612–18623. https://doi.org/10.1021/jacs. 9b10195

22. Pei A., Zheng G., Shi F., Li Y., and Cui Y. Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal. *Nano Lett.*, 2017, vol. 17, pp. 1132–1139. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04755

23. Gireaud L., Grugeon S., Laruelle S., Yrieix B., and Tarascon J.-M. Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 1639–1649. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.037

24. Cao W., Li Q., Yu X., and Li H. Controlling Li deposition below the interface. *eScience*, 2022, vol. 2, pp. 47–78. https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.02.002

25. Chen X.-R., Zhao B.-C., Yan C., and Zhang Q. Review on Li Deposition in Working Batteries: From Nucleation to Early Growth. *Adv. Mater.*, 2021, vol. 33, article no. 2004128. https://doi.org/10. 1002/adma.202004128

26. Wang D., Zhang W., Zheng W., Cui X., Rojo T., and Zhang Q. Towards High-Safe Lithium Metal Anodes: Suppressing Lithium Dendrites via Tuning Surface Energy. *Adv. Sci.*, 2017, vol. 4, article no. 1600168. https://doi.org/10.1002/advs.201600168

27. Aurbach D., and Cohen Y. The Application of Atomic Force Microscopy for the Study of Li Deposition Processes. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, pp. 3525–3532. https://doi.org/10.1149/1.1837248

28. Aurbach D., Zinigrad E., Cohen Y., and Teller H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, pp. 405–416. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02) 00080-2

29. Jana A., and García R. E. Lithium dendrite growth mechanisms in liquid electrolytes. *Nano Energy*, 2017, vol. 41, pp. 552–565. https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.056

30. Barai P., Higa K., and Srinivasan V. Lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, pp. 20493–20505. https://doi.org/10. 1039/c7cp03304d

31. Ely D. R., and R. Edwin García R. E. Heterogeneous Nucleation and Growth of Lithium Electrodeposits on Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A662–A668. https://doi.org/10.1149/1.057304jes

32. Hao F., Verma A., Mukherjee P. P. Electrodeposition stability of metal electrodes. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 20, pp. 1–6. https://doi.org/10.1016/ j.ensm.2019.05.004

33. Nishikawa K., Mori T., Nishida T., Fukunaka Y., Rosso M., and Hommae T. *In Situ* Observation of Dendrite Growth of Electrodeposited Li Metal. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. A1212–A1217. https://doi.org/10.1149/1.3486468

34. Zheng J., Engelhard M. H., Mei D., Jiao S., Polzin B. J., Zhang J.-G., and Xu W. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. *Nat. Energy*, 2017, vol. 2, article no. 17012. https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.1

35. Yan K., Wang J., Zhao S., Zhou D., Sun B., Cui Y., and Wang G. Temperature-dependent Nucleation and Growth of Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, pp. 11364– 11368. https://doi.org/10.1002/anie.201905251

36. Akolkar R. Modeling dendrite growth during lithium electrodeposition at sub-ambient temperature. *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 84–89. https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.056

37. Yan K., Lu Z., Lee H.-W., Xiong F., Hsu P.-C., Li Y., Zhao J., Chu S., and Cui Y. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. *Nat. Energy*, 2016, vol. 1, article no. 16010. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.1

38. Pathak R., Chen K., Wu F., Mane A. U., Bugga R. V., Elam J. W., Qiao Q., and Zhou Y. Advanced strategies for the development of porous carbon as a Li host/current collector for lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 41, pp. 448–465. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.06.015

39. Su X., Dogan F., Ilavsky J., Maroni V. A., Gosztola D. J., and Lu W. Mechanisms for Lithium Nucleation and Dendrite Growth in Selected Carbon Allotropes. *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, pp. 6205–6213. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00072

40. Meyerson M. L., Sheavly J. K., Dolocan A., Griffin M. P., Pandit A. H., Rodriguez R., Stephens R. M., Bout D. A. V., Heller A., and Mullins C. B. The effect of local lithium surface chemistry and topography on solid electrolyte interphase composition and dendrite nucleation. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 14882–14894. https://doi.org/10.1039/ c9ta03371h

41. Chandrashekar S., Trease N. M., Chang H. J., Du L.-S., Grey C. P., and Jerschow. A <sup>7</sup>Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium. *Nat. Mater.*, 2012, vol. 11, pp. 311–315. https://doi.org/ 10.1038/nmat3246

42. Wang X., Zeng W., Hong L., Xu W., Yang H., Wang F., Duan H., Tang M., and Jiang H. Stress-driven lithium dendrite growth mechanism and dendrite mitigation by electroplating on soft substrates. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, pp. 227–235. https://doi.org/10.1038/ s41560-018-0104-5

43. Steiger J., Kramer D., and Mönig R. Mechanisms of dendritic growth investigated by *in situ* light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium. *J. Power Sources*, 2014, vol. 261, pp. 112–119. https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.029

44. Bai P., Li J., Brushetta F. R., and Bazant M. Z. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes. *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, pp. 3221–3229. https://doi.org/10.1039/C6EE01674J

45. Kim W.-S., and Yoon W.-Y. Observation of dendritic growth on Li powder anode using optical cell. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 50, pp. 541–545. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.066

46. Wang Y., Tan J., Li Z., Ma L., Liu Z., Ye M., and Shen J. Recent progress on enhancing the Lithio-philicity of hosts for dendrite-free lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 53, pp. 156–182. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.09.006

47. Hu Z., Li Z., Xia Z., Jiang T., Wang G., Sun J., Sun P., Yan C., and Zhang L. PECVD-Derived Graphene Nanowall/Lithium Composite Anodes towards Highly Stable Lithium Metal Batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 22, pp. 29–39. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.020

48. Chen X., Chen X.-R., Hou T.-Z., Li B.-Q., Cheng X.-B., Zhang R., and Zhang Q. Lithiophilicity chemistry of heteroatom-doped carbon to guide uniform lithium nucleation in lithium metal anodes. *Sci. Adv.*, 2019, vol. 5, article no. eaau7728. https://doi.org/10. 1126/sciadv.aau7728

49. Hou Z., Zhang J., Wang W., Chen Q., Li B., and Li C. Towards high-performance lithium metal anodes via the modification of solid electrolyte interphases. *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 45, pp. 7–17. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.09.028

50. Liu S., Xia X., Zhong Y., Deng S., Yao Z., Zhang L., Cheng X.-B., Wang X., Zhang Q., and Tu J. 3D TiC/C Core/Shell Nanowire Skeleton for Dendrite-Free and Long-Life Lithium Metal Anode. *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 8, article no. 1702322. https://doi. org/10.1002/aenm.201702322

51. Zhang R., Chen X.-R., Chen X., Cheng X.-B., Zhang X.-Q., Yan C., and Zhang Q. Lithiophilic Sites

in Doped Graphene Guide Uniform Lithium Nucleation for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, pp. 7764–7768. https://doi.org/ 10.1002/anie.201702099

52. Yue X.-Y., Wang W.-W., Wang Q.-C., Meng J.-K., Zhang Z.-Q., Wu X.-J., Yang X.-Q., and Zhou Y.-N. CoO nanofiber decorated nickel foams as lithium dendrite suppressing host skeletons for high energy lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 14, pp. 335–344. https://doi.org/10.1016/j.ensm. 2018.05.017

53. Yang C.-P., Yin Y.-X., Zhang S.-F., Li N.-W., and Guo Y.-G. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 8058. https://doi.org/10.1038/ncomms9058

54. Yun Q., He Y.-B., Lv W., Zhao Y., Li B., Kang F., and Yang Q.-H. Chemical Dealloying Derived 3D Porous Current Collector for Li Metal Anodes. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 6932–6939. https://doi.org/10.1002/adma.201601409

55. Ye H., Zheng Z.-J., Yao H.-R., Liu S.-C., Zuo T.-T., Wu X.-W., Yin Y.-X., Li N.-W., Gu J.-J., Cao F.-F., and Guo Y.-G. Guiding Uniform Li Plating/Stripping through Lithium–Aluminum Alloying Medium for Long-Life Li Metal Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, pp. 1094–1099. https://doi.org/10.1002/anie.201811955

56. Ke X., Cheng Y., Liu J., Liu L., Wang N., Liu J., Zhi C., Shi Z., and Guo Z. Hierarchically Bicontinuous Porous Copper as Advanced 3D Skeleton for Stable Lithium Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 13552–13561. https://doi.org/ 10.1021/acsami.8b01978

57. Lu L.-L., Ge J., Yang J.-N., Chen S.-M., Yao H., Zhou F., and Yu S.-H. Free-Standing Copper Nanowire Network Current Collector for Improving Lithium Anode Performance. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, pp. 4431–4437. https://doi.org/10.1021/acs. nanolett.6b01581

58. Zheng G., Lee S. W., Liang Z., Lee H.-W., Yan K., Yao H., Wang H., Li W., Chu S., and Cui Y. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, vol. 9, pp. 618–623. https://doi.org/10.1038/nnano.2014.152

59. Pathak R., Zhou Y., and Qiao Q. Recent Advances in Lithiophilic Porous Framework toward Dendrite-Free Lithium Metal Anode. *Appl. Sci.*, 2020, vol. 10, article no. 4185. https://doi.org/10.3390/ app10124185

60. Zhou L., Zhang K., Hu Z., Tao Z., Mai L., Kang Y.-M., Chou S.-L., and Chen J. Recent Developments on and Prospects for Electrode Materials with Hierarchical Structures for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1701415. https://doi.org/10.1002/aenm.201701415

61. Deng W., Zhou X., Fang Q., and Liu Z. Microscale Lithium Metal Stored inside Cellular Graphene Scaffold toward Advanced Metallic Lithium Anodes. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1703152.

62. Zhang R., Cheng X.-B., Zhao C.-Z., Peng H.-J., Shi J.-L., Huang J.-Q., Wang J., Wei F., and Zhang Q. Conductive Nanostructured Scaffolds Render Low Local Current Density to Inhibit Lithium Dendrite Growth. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 2155–2162. https://doi.org/10.1002/adma.201504117

63. Lin K., Xu X., Qin X., Wang S., Han C., Geng H., Li X., Kang F., Chen G., and Li B. Dendrite-free lithium deposition enabled by a vertically aligned graphene pillar architecture. *Carbon*, 2021, vol. 185, pp. 152–160. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09. 001

64. Song Q., Yan H., Liu K., Xie K., Li W., Gai W., Chen G., Li H., Shen C., Fu Q., Zhang S., Zhang L., and Wei B. Vertically Grown Edge-Rich Graphene Nanosheets for Spatial Control of Li Nucleation. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1800564. https://doi.org/10.1002/aenm.201800564

65. Jin S., Sun Z., Guo Y., Qi Z., Guo C., Kong X., Zhu Y., and Ji H. High Areal Capacity and Lithium Utilization in Anodes Made of Covalently Connected Graphite Microtubes. *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, article no. 1700783. https://doi.org/10.1002/ adma.201700783

66. Zhang Y., Liu B., Hitz E., Luo W., Yao Y., Li Y., Dai J., Chen C., Wang Y., Yang C., Li H., and Hu L. A carbon-based 3D current collector with surface protection for Li metal anode. *Nano Res.*, 2017, vol. 10, pp. 1356–1365. https://doi.org/10.1007/s12274-017-1461-2

67. Ye H., Xin S., Yin Y.-X., Li J.-Y., Guo Y.-G., and Wan L.-J. Stable Li Plating/Stripping Electrochemistry Realized by a Hybrid Li Reservoir in Spherical Carbon Granules with 3D Conducting Skeletons. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 5916–5922. https://doi.org/10.1021/jacs.7b01763

68. Xie K., Wei W., Yuan K., Lu W., Guo M., Li Z., Song Q., Liu X., Wang J.-G., and Shen C. Toward Dendrite-Free Lithium Deposition via Structural and Interfacial Synergistic Effects of 3D Graphene@Ni Scaffold. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 26091–26097. https://doi.org/10.1021/acsami.6b09031

69. Zhao F., Zhou X., Deng W., and Liu Z. Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes. *Nano Energy*, 2019, vol. 62, pp. 55–63. https://doi.org/10.1016/j.nanoen. 2019.04.087

70. Xia Y., Jiang Y., Qi Y., Zhang W., Wang Y., Wang S., Liu Y., Sun W., and Zhao X.-Z. 3D stable hosts with controllable lithiophilic architectures for high-rate and high-capacity lithium metal anodes. *J. Power Sources*, 2019, vol. 442, article no. 227214. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227214

71. Zhang Y., Wei C., Sun J., Jian J., Jin C., Lu C., Peng L., Li S., Rümmeli M. H., and Yang R.

Au@rGO modified Ni foam as a stable host for lithium metal anode. *Solid State Ionics*, 2021, vol. 364, article no. 115636. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115636

72. Umeda G. A., Menke E., Richard M., Stamm K. L., Wudl F., and Dunn B. Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 1593–1599. https://doi.org/10. 1039/c0jm02305a

73. Liu L., Yin Y.-X., Li J.-Y., Wang S.-H., Guo Y.-G., and Wan L.-J. Uniform Lithium Nucleation/Growth Induced by Lightweight Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Foams for High-Performance Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1706216. https://doi.org/10.1002/adma.201706216

74. Yu Z., Zhou J., Lv X., Li C., Liu X., Yang S., and Liu Y. Nitrogen-doped porous carbon nanofiber decorated with FeNi alloy for dendritefree high-performance lithium metal anode. *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 925, article no. 166691. https://doi. org/10.1016/j.jallcom.2022.166691

75. Xue P., Liu S., Shi X., Sun C., Lai C., Zhou Y., Sui D., Chen Y., and Liang J. A Hierarchical Silver-Nanowire–Graphene Host Enabling Ultrahigh Rates and Superior Long-Term Cycling of Lithium-Metal Composite Anodes. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1804165. https://doi.org/10.1002/ adma.201804165

76. Xu T., Hou L., Yan C., Hou J., Tian B., Yuan H., Kong D., Wang H., Li X., Wang Y., and Zhang G. Uniform lithium deposition guided by Au nanoparticles in vertical-graphene/carbon-cloth skeleton for dendrite-free and stable lithium metal anode. *Scr. Mater.*, 2023, vol. 229, article no. 115352. https://doi. org/10.1016/j.scriptamat.2023.115352

77. Xu C., Wang H., Liu X., Liu G., Zhang Z., Wu C., and Li J. Lithiophilic vanadium oxide coated three-dimensional carbon network design towards stable lithium metal anode. *J. Power Sources*, 2023, vol. 562, article no. 232778. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour. 2023.232778

78. Kozen A. C., Lin C.-F., Pearse A. J., Schroeder M. A., Han X., Hu L., Lee S.-B., Rubloff G. W., and Noked M. Next-Generation Lithium Metal Anode Engineering via Atomic Layer Deposition. *ACS Nano*, 2015, vol. 9, pp. 5884–5892. https://doi.org/ 10.1021/acsnano.5b02166

79. Wu S., Zhang Z., Lan M., Yang S., Cheng J., Cai J., Shen J., Zhu Y., Zhang K., and Zhang W. Lithiophilic Cu-CuO-Ni Hybrid Structure: Advanced Current Collectors Toward Stable Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1705830. https://doi.org/10.1002/adma.201705830

80. Chen X.-R., Li B.-Q., Zhao C.-X., Zhang R., and Zhang Q. Synergetic Coupling of Lithiophilic Sites and Conductive Scaffolds for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Small Methods*, 2019, vol. 4, article no. 1900177. https://doi.org/10.1002/smtd.201900177

81. Li B.-Q., Zhang S.-Y., Wang B., Xia Z.-J., Tang C., and Zhang Q. A Porphyrin Covalent Organic Framework Cathode for Flexible Zn-Air Batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, pp. 1723–1729. https://doi.org/10.1039/C8EE00977E

82. Luo L., Li J., Asl H. Y., and Manthiram A. A 3D Lithiophilic Mo<sub>2</sub>N-Modified Carbon Nanofiber Architecture for Dendrite-Free Lithium-Metal Anodes in a Full Cell. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article no. 1904537. https://doi.org/10.1002/adma.201904537

83. Gao Y., Zhao Y., Li Y. C., Huang Q., Mallouk T. E., and Wang D. Interfacial Chemistry Regulation via a Skin-Grafting Strategy Enables High-Performance Lithium-Metal Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 15288–15291. https://doi.org/10.1021/jacs.7b06437

84. Tung S.-O., Ho S., Yang M., Zhang R., and A. Kotov N. A. A dendrite-suppressing composite ion conductor from aramid nanofibers. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 6152. https://doi.org/10.1038/ ncomms7152

85. Liu K., Pei A., Lee H. R., Kong B., Liu N., Lin D., Liu Y., Liu C., Hsu P., Bao Z., and Cui Y. Lithium Metal Anodes with an Adaptive "Solid-Liquid" Interfacial Protective Layer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 4815–4820. https://doi.org/10.1021/jacs. 6b13314

86. Choudhury S., Mangal R., Agrawal A., and Archer L. A. A highly reversible room-temperature lithium metal battery based on crosslinked hairy nanoparticles. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 10101. https://doi.org/10.1038/ncomms10101

87. Kong X., Rudnicki P. E., Choudhury S., Bao Z., and Qin J. Dendrite Suppression by a Polymer Coating: A Coarse-Grained Molecular Study. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, article no. 1910138. https://doi.org/10.1002/adfm.201910138

88. Wang D., Liu H., Liu F., Ma G., Yang J., Gu X., Zhou M., and Chen Z. Phase-Separation-Induced Porous Lithiophilic Polymer Coating for High-Efficiency Lithium Metal Batteries. *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, pp. 4757–4764. https://doi.org/10.1021/acs. nanolett.1c01241

89. Jang E. K., Ahn J., Yoon S., and Cho K. Y. High Dielectric, Robust Composite Protective Layer for Dendrite-Free and LiPF6 Degradation-Free Lithium Metal Anode. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, vol. 29, article no. 1905078. https://doi.org/10.1002/adfm.201905078

90. Li N., Ye Q., Zhang K., Yan H., Shen C., Wei B., and Xie K. Normalized Lithium Growth from the Nucleation Stage for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, pp. 18246–18251. https://doi.org/10.1002/anie. 201911267

91. Liu W., Lin D., Pei A., and Cui Y. Stabilizing Lithium Metal Anodes by Uniform Li-Ion Flux Distribution in Nanochannel Confinement. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, pp. 15443–15450. https://doi.org/ 10.1021/jacs.6b08730 92. Long K., Huang S., Wang H., Jin Z., Wang A., Wang Z., Qing P., Liu Z., Chen L., Mei L., and Wang W. High interfacial capacitance enabled stable lithium metal anode for practical lithium metal pouch cells. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 58, pp. 142–154. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.02.039

93. Zhang C., Lv W., Zhou G., Huang Z., Zhang Y., Lyu R., Wu H., Yun Q., Kang F., and Yang Q.-H. Vertically Aligned Lithiophilic CuO Nanosheets on a Cu Collector to Stabilize Lithium Deposition for Lithium Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1703404. https://doi.org/10.1002/aenm.201703404

94. Pang Q., Liang X., Kochetkov I. R., Hartmann P., and Nazar L. F. Stabilizing Lithium Plating by a Biphasic Surface Layer Formed *In Situ. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 130, pp. 9943–9946. https:// doi.org/10.1002/anie.201805456

95. Liang X., Pang Q., Kochetkov I. R., Sempere M. S., Huang H., Sun X., and Nazar L. F. A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode. *Nat. Energy*, 2017, vol. 2, pp. 17119–17124. https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.119

96. Tu Z., Choudhury S., Zachman M. J., Wei S., Zhang K., Kourkoutis L. F., and Archer L. A. Fast ion transport at solid–solid interfaces in hybrid battery anodes. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, pp. 310–316. https://doi.org/10.1038/s41560-018-0096-1

97. Wu M., Wen Z., Liu Y., Wang X., and Huang L. Electrochemical behaviors of a Li<sub>3</sub>N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 8091–8097. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.035

98. Zhang Y. J., Wang W., Tang H., Bai W. Q., Ge X., Wang X. L., Gu C. D., Tu J. P. An *ex-situ* nitridation route to synthesize Li<sub>3</sub>N-modified Li anodes for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 277, pp. 304–311. https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.023

99. Luo W., Zhou L., Fu K., Yang Z., Wan J., Manno M., Yao Y., Zhu H., Yang B., and Hu L. A Thermally Conductive Separator for Stable Li Metal Anodes. *Nano Lett.*, 2015, vol. 15, pp. 6149–6154. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02432

100. Kazyak E., Wood K. N., and Dasgupta N. P. Improved Cycle Life and Stability of Lithium Metal Anodes through Ultrathin Atomic Layer Deposition Surface Treatments. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 6457–6462. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02789

101. Wang H., Li Y., Li Y., Liu Y., Lin D., Zhu C., Chen G., Yang A., Yan K., Chen H., Zhu Y., Li J., Xie J., Xu J., Zhang Z., Vilá R., Pei A., Wang K., and Cui Y. Wrinkled Graphene Cages as Hosts for High-Capacity Li Metal Anodes Shown by Cryogenic Electron Microscopy. *Nano Lett.*, 2019, vol. 19, pp. 1326–1335. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04906

102. Lin D., Liu Y., Liang Z., Lee H.-W., Sun J., Wang H., Yan K., Xie J., and Cui Y. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes. *Nat. Nan-otech.*, 2016, vol. 11, pp. 626–632. https://doi.org/10. 1038/nnano.2016.32

103. Liu Z., Ha S., Liu Y., Wang F., Tao F., Xu B., Yu R., Wang G., Ren F., and Li H. Application of Ag-based materials in high-performance lithium metal anode: A review. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, vol. 133, pp. 165–182. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.015

104. Yang C., Yao Y., He S., Xie H., Hitz E., and Hu L. Ultrafine Silver Nanoparticles for Seeded Lithium Deposition toward Stable Lithium Metal Anode. *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, article no. 1702714. https://doi.org/10.1002/adma.201702714

105. Hou Z., Yu Y., Wang W., Zhao X., Di Q., Chen Q., Chen W., Liu Y., and Quan Z. Lithiophilic Ag Nanoparticle Layer on Cu Current Collector toward Stable Li Metal Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, pp. 8148–8154. https://doi.org/10.1021/ acsami.9b01521

106. Wang X., Pan Z., Wu Y., Xu G., Zheng X., Qiu Y., Liu M., Zhang Y., Li W. Reducing Lithium Deposition Overpotential with Silver Nanocrystals Anchored on Graphene Aerogel. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, pp. 16562–16567. https://doi.org/10.1039/ C8NR04655G

107. Wang H., Hu P., Liu X., Shen Y., Yuan L., Li Z., and Huang Y. Sowing Silver Seeds within Patterned Ditches for Dendrite-Free Lithium Metal Batteries. *Adv. Sci.*, 2021, vol. 8, article no. 2100684. 2100684https://doi.org/10.1002/advs.202100684

108. Zhang S. S., Fan X., and Wang C. A tinplated copper substrate for efficient cycling of lithium metal in an anode-free rechargeable battery. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 258, pp. 1201–1207. https:// doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.175

109. Cheng X.-B., Hou T.-Z., Zhang R., Peng H.-J., Zhao C.-Z., Huang J.-Q., and Zhang Q. Dendrite-Free Lithium Deposition Induced by Uniformly Distributed Lithium Ions for Efficient Lithium Metal Batteries. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 2888– 2895. https://doi.org/10.1002/adma.201506124

110. Liang Z., Zheng G., Liu C., Liu N., Li W., Yan K. Yao H., Hsu P., Chu S., and Cui Y. Polymer Nanofiber-Guided Uniform Lithium Deposition for Battery Electrodes. *Nano Lett.*, 2015, vol. 15, pp. 2910– 2916. https://doi.org/10.1021/nl5046318

111. Liu Y., Lin D., Liang Z., Zhao J., Yan K., and Cui Y. Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode. *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, article no. 10992. https://doi.org/10.1038/ncomms10992

112. Zu C., Li J., Cai B., Qiu J., Zhao Y., Yang Q., Li H., and Yu H. Separators with reactive metal oxide coatings for dendrite-free lithium metal anodes. *J. Power Sources*, 2023, vol. 555, article no. 232336. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232336

113. Liu B., Zhang Y., Pan G., Ai C., Deng S., Liu S., Liu Q., Wang X., Xia X., and Tu J. Ordered lithiophilic sites to regulate Li plating/stripping behavior for superior lithium metal anodes. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 21794–21801. https://doi.org/10.1039/C9TA09502K

114. Ju Z., Nai J., Wang Y., Liu T., Zheng J., Yuan H., Sheng O., Jin C., Zhang W., Jin Z., Tian H., Liu Y., and Tao X. Biomacromolecules enabled dendrite-free lithium metal battery and its origin revealed by cryoelectron microscopy. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, pp. 488–496. https://doi.org/10.1038/ s41467-020-14358-1

115. Ren X., Zou L., Cao X., Engelhard M. H., Liu W., Burton S. D., Lee H., Niu C., Matthews B. E., Zhu Z., Wang C., Arey B. W., Xiao J., Liu J., Zhang J.-G., and Xu W. Enabling High-Voltage Lithium-Metal Batteries under Practical Conditions. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 1662–1676. https://doi.org/10. 1016/j.joule.2019.05.006

116. Qian J., Henderson W. A., Xu W., Bhattacharya P., Engelhard M., Borodin O., and Zhang J.-G. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 6362. https://doi.org/ 10.1038/ncomms7362

117. Wang J., Huang W., Pei A., Li Y., Shi F., Yu X., and Cui Y. Improving cyclability of Li metal batteries at elevated temperatures and its origin revealed by cryo-electron microscopy. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 664–670. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0413-3

118. Miao R., Yang J., Feng X., Jia H., Wang J., and Nuli Y. Novel dual-salts electrolyte solution for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries with high cycle reversibility. *J. Power Sources*, 2014, vol. 271, pp. 291–297. https://dx.doi.org/10.1016/ j.jpowsour.2014.08.011

119. Weber R., Genovese M., Louli A. J., Hames S., Martin C., Hill I. G., and Dahn J. R. Long cycle life and dendrite-free lithium morphology in anodefree lithium pouch cells enabled by a dual-salt liquid electrolyte. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 683–689. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0428-9

120. Xue W., Huang M., Li Y., Zhu Y. G., Gao R., Xiao X., Zhang W., Li S., Xu G., Yu Y., Li P., Lopez J., Yu D., Dong Y., Fan W., Shi Z., Xiong R., Sun C.-J., and Hwa I. Ultra-high-voltage Ni-rich layered cathodes in practical Li metal batteries enabled by a sulfonamidebased electrolyte. *Nat. Energy*, 2021, vol. 6, pp. 495– 505. https://doi.org/10.1038/s41560-021-00792-y

121. Yu H., Zhao J., Ben L., Zhan Y., Wu Y., and Huang X. Dendrite-Free Lithium Deposition with Self-Aligned Columnar Structure in a Carbonate-Ether Mixed Electrolyte. *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, pp. 1296–1302. https://doi.org/10.1021/acsenergylett. 7b00273

122. Ren X., Zhang Y., Engelhard M. H., Li Q., Zhang J., and Xu W. Guided Lithium Metal Deposition and Improved Lithium Coulombic Efficiency through Synergistic Effects of LiAsF<sub>6</sub> and Cyclic Carbonate Additives. *ACS Energy Lett.*, 2018, vol. 3, pp. 14–19. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00982 123. Lu Y., Tu Z., Shu J., and Archer L. A. Stable lithium electrodeposition in salt-reinforced electrolytes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, pp. 413–418. https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.030

124. Qian J., Xu W., Bhattacharya P., Engelhard M., Henderson W. A., Zhang Y., and Zhang J.-G. Dendrite-free Li deposition using traceamounts of water as an electrolyte additive. *Nano Energy*, 2015, vol. 15, pp. 135–144. https://dx.doi.org/10. 1016/j.nanoen.2015.04.009

125. Togasaki N., Momma T., and Osaka T. Enhancement effect of trace H<sub>2</sub>O on the charge-discharge cycling performance of a Li metal anode. *J. Power Sources*, 2014, vol. 261, pp. 23–27. https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.040

126. Yang Y., Davies D. M., Yin Y., Borodin O., Lee J. Z., Fang C., Olguin M., Zhang Y., Sablina E. S., Wang X., Rustomji C. S., and Meng Y. S. High-Efficiency Lithium-Metal Anode Enabled by Liquefied Gas Electrolytes. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 1986–2000. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.008

127. Rustomji C. S., Yang Y., Kim T. K., Mac J., Kim Y. J., Caldwell E., Chung H., and Meng Y. S. Liquefied gas electrolytes for electrochemical energy storage devices. *Science*, 2017, vol. 356. iss. 6345, article no. eaal4263. https://doi.org/10.1126/science.aal4263

128. Kim J.-S., Kim D. W., Jung H. T., and Choi J. W. Controlled Lithium Dendrite Growth by a Synergistic Effect of Multilayered Graphene Coating and an Electrolyte Additive. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 2780–2787. https://doi.org/10.1021/ cm503447u

129. Ding F., Xu W., Graff G. L., Zhang J., Sushko M. L., Chen X., Shao Y., Engelhard M. H., Nie Z., Xiao J., Liu X., Sushko P. V., Liu J., and Zhang J.-G. Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, pp. 4450–4456. https://doi.org/10. 1021/ja312241y

130. Zhang Y., Qian J., Xu W., Russell S. M., Chen X., Nasybulin E., Bhattacharya P., Engelhard M. H., Mei D., Cao R., Ding F., Cresce A. V., Xu K., and Zhang J.-G. Dendrite-Free Lithium Deposition with Self-Aligned Nanorod Structure. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 6889–6896. https://doi.org/10.1021/ nl5039117

131. Stark J. K., Ding Y., and Kohl P. A. Nucleation of Electrodeposited Lithium Metal: Dendritic Growth and the Effect of Co-Deposited Sodium. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. D337–D342. https://doi.org/10.1149/2.028309jes

132. Shen Y., Zhang Y., Han S., Wang J., Peng Z., and Chen L. Unlocking the Energy Capabilities of Lithium Metal Electrode with Solid-State Electrolytes. *Joule*, 2018, vol. 2, pp. 1674–1689. https://doi.org/10. 1016/j.joule.2018.06.021

133. Bouchet R. Maria S., Meziane R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J.-P., Phan T. N. T., Bertin D., Gigmes D., Devaux D., Denoyel R., and Armand M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, pp. 452–457. https://doi.org/ 10.1038/nmat3602

134. Yang Q., Wang A., Luo J., and Tang W. Improving ionic conductivity of polymer-based solid electrolytes for lithium metal batteries. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2022, vol. 43, pp. 202–215. https://doi.org/10.1016/j. cjche.2021.07.008

135. Meng N., Zhu X., and Lian F. Particles in composite polymer electrolyte for solid-state lithium batteries: A review. *Particuology*, 2022, vol. 60, pp. 14–36. https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.04.002

136. Zhao Y., Wu C., Peng G., Chen X., Yao X., Bai Y., Wu F., Chen S., and Xu X. A new solid polymer electrolyte incorporating Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> into a polyethylene oxide matrix for all-solid-state lithium batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 301, pp. 47–53. https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.111

137. Wang Z., Miao C., Xiao W., Zhang Y., Mei P., Yan X., Jiang Y., and Tian M. Effect of different contents of organic-inorganic hybrid particles poly(methyl methacrylate) – ZrO<sub>2</sub> on the properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoroprolene)-based composite gel polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 272, pp. 127–134. https://doi.org/10. 1016/j.electacta.2018.04.040

138. Zeng X.-X., Yin Y.-X., Li N.-W., Du W.-C., Guo Y.-G., and Wan L.-J. Reshaping Lithium Plating/Stripping Behavior via Bifunctional Polymer Electrolyte for Room-Temperature Solid Li Metal Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, pp. 15825–15828. https://doi.org/10.1021/jacs.6b10088

139. Khurana R., Schaefer J. L., Archer L. A., and Coates G. W. Suppression of Lithium Dendrite Growth Using Cross-Linked Polyethylene/Poly(ethylene oxide) Electrolytes: A New Approach for Practical Lithium-Metal Polymer Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, pp. 7395–7402. https://doi.org/10.1021/ ja502133j

140. Liu Y., Cai Z., Tan L., and Li L. Ion exchange membranes as electrolyte for high performance Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 9007–9013. https://doi.org/10.1039/C2EE22753C

141. Liu Y., Tan L., and Li L. Ion exchange membranes as electrolyte to improve high temperature capacity retention of  $LiMn_2O_4$  cathode lithium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, pp. 9858–9860. https://doi.org/10.1039/C2CC34529C

142. Cai Z., Liu Y., Liu S., Li L., and Zhang Y. High performance of lithium-ion polymer battery based on non-aqueous lithiated perfluorinated sulfonic ion-exchange membranes. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 5690–5693. https://doi.org/10.1039/c1ee02708e

143. Lu Y., Tikekar M., Mohanty R., Hendrickson K., Ma L., and Archer L. A. Stable Cycling of Lithium Metal Batteries Using High Transference Number Electrolytes. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, article no. 1402073. https://doi.org/10.1002/ aenm.201402073

144. Pan Q., Smith D. M., Qi H., Wang S., and Li C. Y. Hybrid Electrolytes with Controlled Network Structures for Lithium Metal Batteries. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5995–6001. https://doi.org/10.1002/ adma.201502059

145. Su L., Darling R. M., Gallagher K. G., Xie W., Thelen J. L., Badel A. F., Barton J. L., Cheng K. J., Balsara N. P., Moore J. S., and Brushett F. R. An Investigation of the Ionic Conductivity and Species Crossover of Lithiated Nafion 117 in Nonaqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. A5253–A5262. https://doi.org/10.1149/2. 03211601jes

146. Sanginov E. A., Evshchik E. Yu., Kayumov R. R., and Dobrovol'skii Yu. A. Lithium-Ion Conductivity of the Nafion Membrane Swollen in Organic Solvents. *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, pp. 986– 990. https://doi.org/10.1134/s1023193515100122

147. Sanginov E. A., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Lesnichaya V. A., Karelin A. I., and Dobrovolsky Y. A. Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 300, pp. 26–31. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.017

148. Voropaeva D. Yu., Novikova S. A., Kulova T. L., and Yaroslavtsev A. B. Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotonic solvents. *Ionics*, 2018, vol. 24, pp. 1685–1692. https://doi.org/10.1007/s11581-017-2333-1

149. Voropaeva D. Yu., and Yaroslavtsev A. B. Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries Based on Nafion and N,N-Dimethylacetamide. *Membr. Membr. Technol.*, 2022, vol. 4, pp. 276–279. https://doi.org/10. 1134/S2517751622040102

150. Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Evshchik E. Yu., Sanginov E. A., Popov N. A., Bushkova O. V., and Dobrovolsky Yu. A. Conductivity of Lithium-Conducting Nafion Membranes Plasticized by Binary and Ternary Mixtures in the Sulfolan– Ethylene Carbonate–Diglyme System. *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, pp. 911–920. https://doi.org/ 10.1134/S1023193521060045

151. Istomina A. S., Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Sanginov E. A., Dobrovolsky Y. A., and Bushkova O. V. Li-Nafion Membrane Plasticised with Ethylene Carbonate/Sulfolane: Influence of Mixing Temperature on the Physicochemical Properties. *Polymers*, 2021, vol. 13, article no. 1150. https://doi.org/10.3390/ polym13071150

152. Sanginov E. A., Borisevich S. S., Kayumov R. R., Istomina A. S., Evshchik E. Yu., Reznitskikh O. G., Yaroslavtseva T. V., Melnikova T. I., Dobrovolsky Yu. A., and Bushkova O. V. Lithiated Nafion plasticised by a mixture of ethylene carbonate and sulfolane. *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 373, article no. 137914. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021. 137914

153. Karelin A. I., Kayumov R. R., Sanginov E. A., and Dobrovolsky Yu. A. Structure of Lithium Ion-Conducting Polymer Membranes Based on Nafion Plasticized with Dimethylsulfoxide. *Pet. Chem.*, 2016, vol. 56, pp. 1020–1026. https://doi.org/10.1134/ S0965544116110074

154. Alexander Skundin, Tatiana Kulova, Alexander Rudy, and Alexander Mironenko. *All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries: Materials, Technology, and Diagnostics.* CRC Press, Taylor & Francis Group, 2021. 214 p. ISBN: 9780367086824

155. Bates J. B., Dudney N. J., Gruzalski G. R., Zuhr R. A., Choudhury A., Luck C. F., and Robertson J. D. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics*, 1992, vol. 53– 56, pp. 647–654. https://doi.org/10.1016/0167-2738(92) 90442-R

156. Bates J. B., Dudney N. J., Gruzalski G. R., Zuhr R. A., Choudhury A., Luck C. F., and Robertson J. D. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries *J. Power Sources*, 1993, vol. 43–44, pp. 103– 110. https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y

157. Bates J. B., Dudney N. J., Lubben D. C., Gruzalski G. R., Kwak B. S., Yu X., and Zuhr R. A. Thin-film rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, pp. 58–62. https://doi.org/10. 1016/0378-7753(94)02040-A

158. Lv Q., Jiang Y., Wang B., Chen Y., Jin F., Wu B., Ren H., Zhang N., Xu R., Li Y., Zhang T., Zhou Y., Wang D., Liu H., and Dou S. Suppressing lithium dendrites within inorganic solid-state electrolytes. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, vol. 3, article no. 100706. https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100706

159. Chen L., Ding K., Li K., Li Z., Zhang X., Zheng Q., Cai Y.-P., and Lan Y.-Q. Crystalline Porous Materials-based Solid-State Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *EnergyChem.*, 2022, vol. 4, article no. 100073. https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022. 100073

160. Paul P. P., Chen B.-R., Langevin S. A., Dufek E. J., Weker J. N., and Ko J. S. Interfaces in all solid state Li-metal batteries: A review on instabilities, stabilization strategies, and scalability. *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 45, pp. 969–1001. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.021

161. Das A., Sahu S., Mohapatra M., Verma S., Bhattacharyya A. J., and Basu S. Lithium-ion conductive glass-ceramic electrolytes enable safe and practical Li batteries. *Mater. Today Energy*, 2022, vol. 29, article no. 101118. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022. 101118

162. Krauskopf T., Richter F. H., Zeier W. G., and Janek J. Physicochemical Concepts of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries. *Chem. Rev.*, 2020,

vol. 120, pp. 7745–7794. https://doi.org/10.1021/acs. chemrev.0c00431

163. Hatzell K. B., Chen X. C., Cobb C. L., Dasgupta N. P., Dixit M. B., Marbella L. E., McDowell M. T., Mukherjee P. P., Verma A., Viswanathan V., Westover A. S., and Zeier W. G. Challenges in Lithium Metal Anodes for Solid-State Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, pp. 922–934. https://dx.doi.org/10. 1021/acsenergylett.9b02668

164. Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics.*, 2009, vol. 180, pp. 911–916. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.022

165. Quartarone E., and Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, pp. 2525–2540. https://doi.org/10.1039/C0CS00081G

166. Bachman J. C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S. F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., and Shao-Horn Y. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, pp. 140–162. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563

167. Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., and Kawamoto K. A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, pp. 682–686. https://doi.org/10.1038/nmat3066

168. Minami T., Hayashi A., and Tatsumisago M. Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 2715–2720. https://doi.org/ 10.1016/j.ssi.2006.07.017

169. Thangadurai V., and Weppner W. Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. *Ionics*, 2006, vol. 12, pp. 81–92 https://doi.org/10.1007/s11581-006-0013-7

170. Tatsumisago M., Nagao M., and Hayashi A. Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Asian Ceram. Soc.*, 2013, vol. 1, pp. 17–25. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.03.005

171. Liu D., Zhu W., Feng Z., Guerfi A., Vijh A., and Zaghib K. Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries. *Mat. Sci. Eng. B*, 2016, vol. 213, pp. 169–176. https://doi.org/10.1016/j.mseb. 2016.03.005

172. Wei J., Yang Z., Lu G., Hu X., Li Z., Wang R., and Xu C. Enabling an electron/ion conductive composite lithium anode for solid-state lithiummetal batteries with garnet electrolyte. *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 53, pp. 204–211. https://doi.org/10. 1016/j.ensm.2022.08.041

173. Han X., Gong Y., Fu K., He X., Hitz G. T., Dai J., Pearse A., Liu B., Wang H., Rubloff G., Mo Y., Thangadurai V., Wachsman E. D., and Hu L. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nat. Mater.*, 2017, vol. 16, pp. 572–579. https://doi.org/10.1038/nmat4821

174. Zeier W. G. Structural limitations for optimizing garnet-type solid electrolytes: A perspective. *Dalton Trans.*, 2014, vol. 43, pp. 16133–16138. https:// doi.org/10.1039/C4DT02162B

175. Thangadurai V., Narayanan S., and Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 4714–4727. https://doi.org/10.1039/ C4CS00020J

176. Teng S., Tan J., and Tiwari A. Recent developments in garnet based solid state electrolytes for thin film batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2014, vol. 18, pp. 29–38. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2013.10.002

177. Ujiie S., Hayashi A., and Tatsumisago M. Preparation and ionic conductivity of  $(100-x)(0.8Li_2S \times 0.2P_2S_5)$ ·xLiI glass–ceramic electrolytes. *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, pp. 675–680. https://doi.org/10.1007/s10008-012-1900-7

178. Rangasamy E., Liu Z.,Gobet M., Pilar K., Sahu G., Zhou W., Wu H., Greenbaum S., and Liang C. An Iodide-Based Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>I Superionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, pp. 1384–1387. https://doi. org/10.1021/ja508723m

179. He Y., Chen W., Zhao Y., Li Y., Lv C., Li H., Yang J., Gao Z., and Luo J. Recent developments and progress of halogen elements in enhancing the performance of all-solid-state lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 49, pp. 19–57. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.043

180. Lu Y., Tu Z., and Archer L. A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes. *Nat. Mater.*, 2014, vol. 13, pp. 961–969. https://doi.org/10.1038/nmat4041

181. Keller M., Varzi A., and Passerini S. Hybrid electrolytes for lithium metal batteries. *J. Power Sources*, 2018, vol. 392, pp. 206–225. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.099

182. Zhou W., Wang S., Li Y., Xin S., Manthiram A., and Goodenough J. B. Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, pp. 9385–9388. https://doi.org/10.1021/jacs.6b05341

183. Zhang J., Bai Y., Sun X.-G., Li Y., Guo B., Chen J., Veith G. M., Hensley D. K., Paranthaman M. P., Goodenough J. B., and Dai S. Superior Conductive Solid-like Electrolytes: Nanoconfining Liquids within the Hollow Structures. *Nano Lett.*, 2015, vol. 15, pp. 3398–3402. https://doi.org/10.1021/ acs.nanolett.5b00739

184. Zhou D., Liu R., He Y.-B., Li F., Liu M., Li B., Yang Q.-H., Cai Q., and Kang F. SiO<sub>2</sub> Hollow Nanosphere-Based Composite Solid Electrolyte for Lithium Metal Batteries to Suppress Lithium Dendrite Growth and Enhance Cycle Life. *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 6, article no. 1502214. https://doi.org/10. 1002/aenm.201502214

185. Li T., Zhang X.-Q., Shi P., and Zhang Q. Fluorinated Solid-Electrolyte Interphase in High-Voltage Lithium Metal Batteries. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 2647–2661. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.022

186. Yan C., Li H.-R., Chen X., Zhang X.-Q., Cheng X.-B., Xu R., Huang J.-Q., and Zhang Q. Regulating the Inner Helmholtz Plane for Stable Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, pp. 9422–9429. https://doi. org/10.1021/jacs.9b05029

187. Wu B., Lochala J., Taverne T., and Xiao J. The Interplay between Solid Electrolyte Interface (SEI) and Dendritic Lithium Growth. *Nano Energy*, 2017, vol. 40, pp. 34–41. https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen. 2017.08.005

188. Cao X., Ren X., Zou L., Engelhard M. H., Huang W., Wang H., Matthews B. E., Lee H., Niu C., Arey B. W., Cui Y., Wang C., Xiao J., Liu J., Xu W., and Zhang J. G. Monolithic solid–electrolyte interphases formed in fluorinated orthoformate-based electrolytes minimize Li depletion and pulverization. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 796–805. https://doi.org/10. 1038/s41560-019-0464-5

189. Cheng X.-B., and Zhang Q. Dendrite-free lithium metal anodes: Stable solid electrolyte interphases for high-efficiency batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 7207–7209. https://doi.org/10.1039/C5TA00689A

190. Bieker G., Winter M., and Bieker P. Electrochemical *in situ* investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, pp. 8670–8679. https://doi.org/10. 1039/c4cp05865h

191. Cheng X.-B., Zhang R., Zhao C.-Z., Wei F., Zhang J.-G., and Zhang Q. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Adv. Sci.*, 2016, vol. 3, article no. 1500213. https://doi.org/10. 1002/advs.201500213

192. Cheng X.-B., Zhao C.-Z., Yao Y.-X., Liu H., and Zhang Q. Recent Advances in Energy Chemistry between Solid-State Electrolyte and Safe Lithium-Metal Anodes. *Chem.*, 2019, vol. 5, pp. 74–96. https://doi.org/ 10.1016/j.chempr.2018.12.002

193. Fan X., Chen L., Borodin O., Ji X., Chen J., Hou S., Deng T., Zheng J., Yang C., Liou S., Amine K., Xu K., and Wang C. Non-flammable electrolyte enables Li-metal batteries with aggressive cathode chemistries. *Nat. Nanotechnol.*, 2018, vol. 13, pp. 715–722. https:// doi.org/10.1038/s41565-018-0183-2

194. Suo L., Xue W., Gobet M., Greenbaum S. G., Wang C., Chen Y., Yang W., Lie Y., and Li J. Fluorinedonating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2018, vol. 115, pp. 1156–1161. https://doi.org/10.1073/pnas. 1712895115

195. Lang J., Long Y., Qu J., Luo X., Wei H., Huang K., Zhang H., Qi L., Zhang Q., Li Z., and Wu H. One-pot Solution Coating of High Quality LiF Layer to Stabilize Li Metal Anode. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 16, pp. 85–90. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018. 04.024 196. Zhang Z., Hu L., Wu H., Weng W., Koh M., Redfern P. C., Curtiss L. A., and Amine K. Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 1806–1810. https://doi.org/10.1039/c3ee24414h

197. Fan X., Ji X., Chen L., Chen J., Deng T., Han F., Yue J., Piao N., Wang R., Zhou X., Xiao X., Chen L., and Wang C. All-temperature batteries enabled by fluorinated electrolytes with non-polar solvents. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 882–890. https://doi.org/10. 1038/s41560-019-0474-3

198. Markevich E., Salitra G., Chesneau F., Schmidt M., and Aurbach D. Very Stable Lithium Metal Stripping-Plating at a High Rate and High Areal Capacity in Fluoroethylene Carbonate-Based Organic Electrolyte Solution. *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, pp. 1321–1326. https://doi.org/10.1021/acsenergylett. 7b00300

199. Markevich E., Salitra G., and Aurbach D. Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, pp. 1337–1345. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00163

200. Zhang X.-Q., Cheng X.-B., Chen X., Yan C., and Zhang Q. Fluoroethylene Carbonate Additives to Render Uniform Li Deposits in Lithium Metal Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, vol. 27, article no. 1605989. https://doi.org/10.1002/adfm.201605989

201. Li Y., Huang W., Li Y., Pei A., Boyle D. T., and Cui Y. Correlating Structure and Function of Battery Interphases at Atomic Resolution Using Cryoelectron Microscopy. *Joule*, 2018, vol. 2, pp. 2167–2177. https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.08.004

202. Li Y., Li Y., Pei A., Yan K., Sun Y., Wu C.-L., Joubert L.-M., Chin R., Koh A. L., Yu Y., Perrino J., Butz B., Chu S., and Cui Y. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo– electron microscopy. *Science*, 2017, vol. 358, pp. 506– 510. https://doi.org/10.1126/science.aam6014

203. Park S.-J., Hwang J.-Y., Yoon C. S., Jung H.-G., and Sun Y.-K. Stabilization of Lithium-Metal Batteries Based on the *in Situ* Formation of a Stable Solid Electrolyte Interphase Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 17985–17993. https://doi.org/10.1021/acsami.8b04592

204. Su C.-C., He M., Amine R., Chen Z., Sahore R., Rago N. D., and Amine K. Cyclic Carbonate for Highly Stable Cycling of High Voltage Lithium Metal Batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 17, pp. 284–292. https://doi.org/10.1016/j.ensm. 2018.11.003

205. Zhang X.-Q., Chen X., Hou L.-P., Li B.-Q., Cheng X.-B., Huang J.-Q., and Zhang Q. Regulating Anions in the Solvation Sheath of Lithium Ions for Stable Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2019, vol. 4, pp. 411–416. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02376

206. Zhang X.-Q., Chen X., Cheng X.-B., Li B.-Q., Shen X., Yan C., Huang J.-Q., and Zhang Q. Highly Stable Lithium Metal Batteries Enabled by Regulating the Li<sup>+</sup> Solvation in Nonaqueous Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 57, pp. 5301–5305. https://doi.org/10.1002/anie.201801513

207. Xiao L., Zeng Z., Liu X., Fang Y., Jiang X., Shao Y., Zhuang L., Ai X., Yang H., Cao Y., and Liu J. Stable Li Metal Anode with "Ion-Solvent-Coordinated" Nonflammable Electrolyte for Safe Li Metal Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2019, vol. 4, pp. 483–488. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02527

208. Li W., Yao H., Kai Yan, Zheng G., Liang Z., Chiang Y.-M., and Cui Y. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 7436. https://doi.org/10.1038/ncomms8436

209. Aurbach D., Pollak E., Elazari R., Salitra G., Kelley C. S., and Affinito J. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li– Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A69–A702. https://doi.org/10.1149/1.3148721

210. Xiong S., Xie K., Diao Y., and Hong X. Properties of surface film on lithium anode with LiNO<sub>3</sub> as lithium salt in electrolyte solution for lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, pp. 78–86. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.118

211. Fan X., Chen L., Ji X., Deng T., Hou S., Chen J., Zheng J., Wang F., Jiang J., Xu K., and Wang C. Highly Fluorinated Interphases Enable High-Voltage Li-Metal Batteries. *Chem.*, 2018, vol. 4, pp. 174–185. https://doi.org/10.1016/j.chempr. 2017.10.017

212. Shi P., Zhang L., Xiang H., Liang X., Sun Y., and Xu W. Lithium Difluorophosphate as a Dendrite-Suppressing Additive for Lithium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 22201– 22209. https://doi.org/10.1021/acsami.8b05185

213. Jeong S.-K., Seo H.-Y., Kim D.-H., Han H.-K., Kim J.-G., Lee Y. B., Iriyama Y., Abe T., and Ogumi Z. Suppression of dendritic lithium formation by using concentrated electrolyte solutions. *Electrochem. Commun.*, 2008, vol. 10, pp. 635–638. https://doi.org/ 10.1016/j.elecom.2008.02.006

214. Yu L., Chen S., Lee H., Zhang L., Engelhard M. H., Li Q., Jiao S., Liu J., Xu W., and Zhang J.-G. A Localized High Concentration Electrolyte with Optimized Solvents and LiDFOB Additive for Stable Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2018, vol. 3, pp. 2059–2067. https://doi.org/10.1021/ acsenergylett.8b00935

215. Qian J., Adams B. D., Zheng J., Xu W., Henderson W. A., Wang J., Bowden M. E., Xu S., Hu J., and Zhang J.-G. Anode-Free Rechargeable Lithium Metal Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, pp. 7094– 7102. https://doi.org/10.1002/adfm.201602353

216. Ma Q., Fang Z., Liu P., Ma J., Qi X., Feng W., Nie J., Hu Y.-S., Li H., Huang X., Chen L., and Zhou Z. Improved Cycling Stability of Lithium-Metal Anode with Concentrated Electrolytes Based on Lithium (Fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide. *ChemElectroChem*, 2016, vol. 3, pp. 531– 536. https://dx.doi.org/10.1002/celc.201500520

217. Lu Y., Tu Z., and Archer L. A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes. *Nat. Mater.*, 2014, vol. 13, pp. 961–969. https://doi.org/10.1038/NMAT4041

218. Liu Q.-C., Xu J.-J., Yuan S., Chang Z.-W., Xu D., Yin Y.-B., Li L., Zhong H.-X., Jiang Y.-S., Yan J.-M., and Zhang X.-B. Artificial Protection Film on Lithium Metal Anode toward Long-Cycle-Life Lithium–Oxygen Batteries. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5241–5247. https://doi.org/10.1002/adma. 201501490

219. Yan C., Cheng X.-B., Tian Y., Chen X., Zhang X.-Q., Li W.-J., Huang J.-Q., and Zhang Q. Dual-Layered Film Protected Lithium Metal Anode to Enable Dendrite-Free Lithium Deposition. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1707629. https://doi.org/10. 1002/adma.201707629

220. Kim M. S., Ryu J.-H., Deepika, Lim Y. R., Nah I. W., Lee K.-R., Archer L. A., and Cho W. I. Langmuir–Blodgett artificial solid-electrolyte interphases for practical lithium metal batteries. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, pp. 889–898. https://doi.org/10.1038/ s41560-018-0237-6

221. Li N.-W., Yin Y.-X., Yang C.-P., and Guo Y.-G. An Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Stable Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 1853–1858. https://doi.org/10.1002/adma. 201504526

222. Thompson R. S., Schroeder D. J., López C. M., Neuhold S., and Vaughey J. T. Stabilization of lithium metal anodes using silane-based coatings. *Electrochem. Commun.*, 2011, vol. 13, pp. 1369–1372. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.012

223. Cheng X.-B., Yan C., Chen X., Guan C., Huang J.-Q., Peng H.-J., Zhang R., Yang S.-T., and Zhang Q. Implantable Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Metal Batteries. *Chem.*, 2017, vol. 2, pp. 258– 270. https://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2017.01.003

224. Chen D., Huang S., Zhong L., Wang S., Xiao M., Han D., and Meng Y. *In Situ* Preparation of Thin and Rigid COF Film on Li Anode as Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer Resisting Li Dendrite Puncture. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, article no. 1907717. https://doi.org/10.1002/adfm.201907717

225. Wang Z., Wang Y., Zhang Z., Chen X., Lie W., He Y.-B., Zhou Z., Xia G., and Guo Z. Building Artificial Solid-Electrolyte Interphase with Uniform Intermolecular Ionic Bonds toward Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, article no. 2002414. https://doi.org/10.1002/adfm.202002414

226. Zhai P., Wei Y., Xiao J., Liu W., Zuo J., Gu X., Yang W., Cui S., Li B., Yang S., and Gong Y. *In Situ* Generation of Artificial Solid-Electrolyte Interphases on 3D Conducting Scaffolds for High-Performance Lithium-Metal Anodes. *Adv. Energy*  *Mater.*, 2020, vol. 10, article no. 1903339. https://doi. org/10.1002/aenm.201903339

227. Ma L., Kim M. S., and Archer L. A. Stable Artificial Solid Electrolyte Interphases for Lithium Batteries. *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, pp. 4181–4189. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03687

228. Budi A., Basile A., Opletal G., Hollenkamp A. F., Best A. S., Rees R. J., Bhatt A. I., O'Mullane A. P., and Russo S. P. Study of the Initial Stage of Solid Electrolyte Interphase Formation upon Chemical Reaction of Lithium Metal and N-Methyl-N-Propyl-Pyrrolidinium-Bis(Fluorosulfonyl)Imide. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 19789–19797. https://doi.org/10. 1021/jp304581g

229. Basile A., Bhatt A. I., and O'Mullane A. P. Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries. *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, article no. 11794. https://doi.org/10.1038/ncomms11794

230. Gao Y., Rojas T., Wang K., Liu S., Wang D., Chen T., Wang H., Ngo A. T., and Wang D. Lowtemperature and high-rate-charging lithium metal batteries enabled by an electrochemically active monolayerregulated interface. *Nat. Energy*, 2020, vol. 5, pp. 534– 542. https://doi.org/10.1038/s41560-020-0640-7

231. Neudecker B. J., Dudney N. J., and Bates J. B. "Lithium-Free" Thin-Film Battery with *In Situ* Plated Li Anode. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 517– 523. https://doi.org/10.1149/1.1393226

232. Nanda S., Gupta A., and Manthiram A. Anode-Free Full Cells: A Pathway to High-Energy Density Lithium-Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, article no. 2000804. https://doi.org/10.1002/ aenm.202000804

233. Xie Z., Wu Z., An X., Yue X., Wang J., Abudula A., and Guan G. Anode-free rechargeable lithium metal batteries: Progress and prospects. *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 32, pp. 386–401. https://doi. org/10.1016/j.ensm.2020.07.004

234. Tian Y., An Y., Wei C., Jiang H., Xiong S., Feng J., and Qian Y. Recently advances and perspectives of anode-free rechargeable batteries. *Nano Energy*, 2020, vol. 78, article no. 105344. https://doi.org/10. 1016/j.nanoen.2020.105344

235. Liu S., Jiao K., and Yan J. Prospective strategies for extending long-term cycling performance of anode-free lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 54, pp. 689–712. https://doi.org/10. 1016/j.ensm.2022.11.021

236. Wu B., Chen C., Raijmakers L. H. J., Liu J., Danilov D. L., Eichel R.-A., and Notten P. H. L. Ligrowth and SEI engineering for anode-free Li-metal rechargeable batteries: A review of current advances. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 57, pp. 508–539. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.02.036

237. Jo C.-H., Sohn K.-S., and Myung S.-T. Feasible approaches for anode-free lithium-metal batteries as next generation energy storage systems. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 57, pp. 471–496. https://doi.org/10. 1016/j.ensm.2023.02.040

238. Heubner C., Maletti S., Auer H., Hüttl J., Voigt K., Lohrberg O., Nikolowski K., Partsch M., and Michaelis A. From Lithium-Metal toward Anode-Free Solid-State Batteries: Current Developments, Issues, and Challenges. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, article no. 2106608. https://doi.org/10.1002/ adfm.202106608

239. Tong Z., Bazri B., Hu S.-F., and Liu R. S. Interfacial chemistry in anode-free batteries: Challenges and strategies. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, pp. 7396–7406. https://doi.org/10.1039/d1ta00419k

240. Xia H., Wang Y., and Fu Z. Growing cuprite nanoparticles on copper current collector toward uniform Li deposition for anode-free lithium batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, vol. 617, article no. 156529. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156529

241. Zhang J., Zhang H., Deng L., Yang Y., Tan L., Niu X., Chen Y., Zeng L., Fan X., and Zhu Y. An additive-enabled ether-based electrolyte to realize stable cycling of high-voltage anode-free lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 54, pp. 450– 460. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.10.052

242. Hagos T. M., Berhe G. B., Hagos T. T., Bezabh H. K., Abrha L. H., Beyene T. T., Huang C.-J., Yang Y.-W., Su W.-N., Dai H., and Hwang B.-J. Dual electrolyte additives of potassium hexafluorophosphate and tris(trimethylsilyl) phosphite for anodefree lithium metal batteries. *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 316, pp. 52–59. https://doi.org/10.1016/j.electacta. 2019.05.061

243. Hagos T. T., Su W.-N., Huang C.-J., Thirumalraj B., Chiu S.-F., Abrha L. H., Hagos T. M., Bezabh H. K., Berhe G. B., Tegegne W. A., Cherng J.-Y., Yang Y.-W., and Hwang B.-J. Developing high-voltage carbonate-ether mixed electrolyte via anode-free cell configuration. *J. Power Sources*, 2020, vol. 461, article no. 228053. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020. 228053

244. Wang M. J., Carmona E., Gupta A., Albertus P., and Sakamoto J. Enabling "lithium-free" manufacturing of pure lithium metal solid-state batteries through *in situ* plating. *Nat. Commun.*, 2020,

vol. 11, pp. 5201–5209. https://doi.org/10.1038/s41467-020-19004-4

245. Assegie A. A., Cheng J.-H., Kuo L.-M., Su W.-N., and Hwang B.-J. Polyethylene oxide film coating enhances lithium cycling efficiency of an anodefree lithium-metal battery. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, pp. 6125–6138. https://doi.org/10.1039/C7NR09058G

246. Alvarado J., Schroeder M. A., Pollard T. P., Wang X., Lee J. Z., Zhang M., Wynn T., Ding M., Borodin O., Ying Shirley Meng Y. S., and Xu K. Bisalt Ether Electrolytes: A Pathway Towards Lithium Metal Batteries with Ni-rich Cathodes. *Energy Environ. Sci.*, 2019, vol. 12, pp. 780–794. https://doi.org/10.1039/ C8EE02601G

247. Umh H. N., Park J., Yeo J., Jung S., Nam I., and Yi J. Lithium metal anode on a copper dendritic superstructure. *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 99, pp. 27–31. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.12.015

248. Chen J., Xiang J., Chen X., Yuan L., Li Z., and Huang Y. Li<sub>2</sub>S-Based Anode-Free Full Batteries with Modified Cu Current Collector. *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 30, pp. 179–186. https://doi.org/10. 1016/j.ensm.2020.05.009

249. Chen W., Salvatierra R. V., Ren M., Chen J., Stanford M. G., and Tour J. M. Laser-Induced Silicon Oxide for Anode-Free Lithium Metal Batteries. *Adv. Mater.*, 2020, vol. 32, article no. 2002850. https://doi. org/10.1002/adma.202002850

250. Niu C., Lee H., Chen S., Li Q., Du J., Xu W., Zhang J.-G, Whittingham M. S., Xiao J., and Liu J. High-energy lithium metal pouch cells with limited anode swelling and long stable cycles. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 551–559. https://doi.org/10.1038/ s41560-019-0390-6

251. Chang Z., Yang H., Zhu X., He P., and Zhou H. A stable quasi-solid electrolyte improves the safe operation of highly efficient lithium-metal pouch cells in harsh environments. *Nat. Commun.*, 2022, vol. 13, pp. 1510–1521. https://doi.org/10.1038/s41467-022-29118-6

Поступила в редакцию 22.05.2023; одобрена после рецензирования 09.06.2023; принята к публикации 20.06.2023 The article was submitted 22.05.2023; approved after reviewing 09.06.2023; accepted for publication 20.06.2023