



二氧化锰修饰氮掺杂碳管球的制备及其在锂金属电池中的应用

江永明,李梦成,范淑玲,叶方敏

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要:为解决锂金属作为负极因锂枝晶生长而造成电池的安全隐患,以及锂枝晶脱落产生死锂而使电池性能变差的问题,采用水热法,通过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和高锰酸钾反应,制备了二氧化锰(MnO_2)修饰氮掺杂碳管球(NCNT@ MnO_2 球),对其微观形貌和结构进行了表征;将NCNT@ MnO_2 球作为存储锂的基底并通过电化学沉积制备了锂金属复合负极,并对该复合负极组装的对称电池、全电池进行了循环稳定性和倍率性能分析。结果表明:氧、锰、氮元素均匀分布在NCNT@ MnO_2 球上,并形成有效亲锂梯度结构;在 1.0 mA/cm^2 的电流密度下, $\text{Li} \parallel \text{Li}$ 对称电池能稳定循环300 h,表明 MnO_2 和氮的修饰有利于锂的均匀沉积和稳定界面,并减少死锂的产生;全电池在 5.0 C 倍率下恒流充放电,比容量达 117 mAh/g ,大大超过无任何修饰的碳纳米管(CNT)所组装电池的比容量(仅 65 mAh/g);在 1.0 C 电流密度下的长循环测试中,使用NCNT@ MnO_2 球复合负极的全电池初始容量高达 153 mAh/g ,并可稳定工作500次循环,平均库伦效率超过99.3%。该研究制备的NCNT@ MnO_2 球可以有效地保护锂金属负极,是延长锂金属电池寿命、提高电池比容量与库伦效率的可行策略。

关键词: 锂金属电池;锂金属复合负极;循环寿命;高比容量; MnO_2 修饰

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)01-0052-08

引文格式:江永明,李梦成,范淑玲,等. 二氧化锰修饰氮掺杂碳管球的制备及其在锂金属电池中的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(1):52-59.

Reference Format: JIANG Yongming, LI Mengcheng, FAN Shuling, et al. Preparation of an NCNT@ MnO_2 sphere and its application in lithium metal batteries[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(1): 52-59.

Preparation of an NCNT@ MnO_2 sphere and its application in lithium metal batteries

JIANG Yongming, LI Mengcheng, FAN Shuling, YE Fangmin

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To solve the issues of battery safety hazards caused by the growth of lithium dendrites on lithium metal anode, and the decaying performance of batteries due to the dead lithium generated by dendrite shedding, a MnO_2 decorated NCNT sphere (denoted as NCNT@ MnO_2 sphere) was prepared by the reaction of polyvinylpyrrolidone (PVP) and potassium permanganate (KMnO_4) via a hydrothermal method, and its micro-topography and structure were characterized. Also, with the NCNT@ MnO_2 sphere as a matrix storing lithium, a lithium metal composite anode (LMCA) was fabricated by electrochemical deposition, and the cycle stability and rate performance of symmetric cells and full cells based on as-fabricated LMCA were tested. The results showed that the elements of oxygen (O), manganese (Mn) and nitrogen (N) were uniformly distributed on the NCNT@ MnO_2 sphere and an effective lipophilic gradient structure was formed. At a current density of 1.0 mA/cm^2 , the $\text{Li} \parallel \text{Li}$ symmetric cell could last 300 h stably, indicating that the decoration with MnO_2 and N was conducive to the uniform deposition of lithium

收稿日期: 2024-02-27 网络出版日期: 2024-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(22379160)

作者简介: 江永明(1999—),男,浙江衢州人,硕士研究生,主要从事锂离子电池方面的研究。

通信作者: 叶方敏, E-mail: fmye2018@zstu.edu.cn

and the stabilization of the interface, and reduction of dead lithium. At a high rate of 5.0 C, the full cell could deliver a high specific capacity of 117 mAh/g, much larger than that of the pure carbon nano tube (CNT) without any decoration (only 65 mAh/g). In the long-cycling test at a current density of 1.0 C, the initial capacity of the full battery with NCNT@MnO₂ sphere as composite anode was up to 153 mAh/g, and the cell could work for 500 cycles with an average coulomb efficiency of over 99.3%. The as-fabricated NCNT@MnO₂ sphere in this work can effectively protect the lithium metal anode, which provides a feasible strategy to extend lifespan, increase specific capacity and coulomb efficiency of lithium metal batteries.

Key words: lithium metal battery; lithium metal composite anode; cycling lifetime; high specific capacity; MnO₂ decorated

0 引言

目前,锂电池因为安全性能好、可回收、循环寿命长等特点,被广泛应用于各行各业;但传统锂电池中的石墨负极理论容量仅有 372 mAh/g,已经无法满足社会发展对储能器件日益增长的高能量密度需求^[1-2]。锂金属负极具有极高的理论比容量(3860 mAh/g)和极低的电化学还原势(-3.04 V)^[3-4],因此,锂金属负极是取代石墨负极,并作为下一代高容量与高电压锂电池负极的最佳选择。然而使用锂金属负极会带来许多问题^[5],如锂金属的性质十分活泼,极易与电解液发生副反应,生成固态电解质界面(Solid electrolyte interphases, SEI),SEI 会反复地破裂再生,造成容量损失和阻抗增加;锂金属不平整的表面会导致电荷不均匀分布,锂离子优先在电荷分布较多的区域进行沉积,引起锂枝晶的生长,不断生长的锂枝晶则会刺穿隔膜引发电池短路^[6];同时锂枝晶的高比表面积部分会发生脱落,脱落的部分被绝缘的 SEI 包裹而形成死锂,死锂的产生会使电池容量下降,影响电池的循环寿命^[7-8]。针对上述问题,研究者们从锂金属负极出发,提出了一系列负极改性方法。Kim 等^[9]报道了一种用 Li_{1.5}Al_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ 固态电解质和银(Ag)纳米粒子包裹的氮掺杂碳双壳空心球(Ag@NC@LAZP)作为锂负极基底材料,构建的锂金属电池循环寿命超过 450 个循环,库伦效率为 98.2%。Zhang 等^[10]报道了一种亲锂还原氧化石墨烯包覆的铜/尼龙复合材料,以此作为锂金属负极基底,构建的全电池在 100 个循环后仍具有 88.8% 的容量保持率。以上锂金属负极改性方法虽然提高了锂电池的循环性能,但库伦效率较低,且仍然无法避免电池中死锂的产生和负极体积膨胀^[11-14]。

PVP 是一种化学工业中广泛使用的高分子表面活性剂,通过自组装效应,PVP 在溶液中能形成

中空的高分子 PVP 小球^[15-16],即活性剂稳定胶粒。本文利用 PVP 的自组装效应,将氮掺杂碳管(NCNT)催化形成 NCNT 球,并通过水热法,经 PVP 和高锰酸钾原位反应得到了亲锂物质(MnO₂)与离子导通元素(氮),使其均匀分布于三维碳导电骨架主体 NCNT@MnO₂ 球上。NCNT@MnO₂ 球的孔隙和内表面能诱导锂金属均匀沉积,亲锂物质与离子导通元素有利于锂金属均匀沉积。因此 NCNT@MnO₂ 球能有效抑制死锂和锂枝晶,并提高电池库伦效率与循环寿命。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

材料与试剂:聚乙烯吡咯烷酮 PVP($M_w = 58000$)、氮掺杂碳纳米管(NCNT)、无水乙醇、高锰酸钾(KMnO₄)和碳纳米管(CNT)均从上海麦克林生化科技有限公司购买;LiFePO₄(LFP)粉末购自深圳科晶科技有限公司;隔膜(celgard 2500)由美国 celgard 公司提供;黏结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)(HSV900)购自法国阿科玛;乙炔黑由苏州晟尔诺科技有限公司提供;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、锂片和电解液(1 mol/L 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)溶于乙二醇二甲醚(DME)/1,3-二氧戊环(DOL)(体积比 1:1)添加 1%质量比的 LiNO₃)均购自苏州多多化学科技有限公司。

仪器:LW92-Ⅲ型细胞粉碎机(上海利闻科学仪器有限公司)、SHZ-DⅢ型循环水式多用真空泵(上海力辰邦西仪器科技有限公司)、手套箱(苏州威格气体纯化科技股份有限公司)、T07 型纽扣电池切片(深圳市科晶智达科技有限公司)、MRX-YP180 型手动压片机(深圳市铭锐祥自动化设备有限公司)、MSK-110 型纽扣电池封口机(深圳市科晶智达科技有限公司)、S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立有限公司)、D8 Discover 型 X 射线粉末

衍射仪(德国布鲁克公司)、CHI760E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)和CT2001A型电池测试系统(武汉蓝电电子股份有限公司)。

1.2 正极的制备

LFP正极极片由LFP粉末、黏结剂PVDF和乙炔黑按8:1:1的质量比组成,每次制备的正极总质量共10 g。具体制备过程如下:首先将1 g PVDF分散到19 g NMP溶剂中,并在25℃下使用磁力搅拌器持续搅拌6 h,直至PVDF完全溶解,得到质量分数为5%的PVDF溶液;将9 g混合均匀的LFP和乙炔黑加入已制备好的5% PVDF的NMP溶液中得到浆料,继续搅拌12 h,直至浆料混合均匀。接着用刮刀将浆料均匀涂布在铝箔上,然后放入的60℃烘箱中真空干燥24 h。最后,对干燥的涂有LFP的铝箔进行裁剪,得到直径为10 mm的圆片,每个正极片负载的LFP面密度为2.0~3.0 mg/cm²。

1.3 NCNT@MnO₂球复合负极材料的制备

称取100 mg的NCNT,与100 mL去离子水在150 mL容积的烧杯中搅拌混合均匀,并加入1 g PVP,继续搅拌至溶液完全澄清;使用超声波细胞粉碎机,以300 W的功率超声粉碎45 min,将NCNT与PVP混合均匀并使NCNT充分分散,NCNT在PVP催化下自组装形成NCNT球。然后利用水浴法(70℃)加热,并加入90 mg KMnO₄于有NCNT球的烧杯中并缓慢搅拌10 min,使PVP与KMnO₄充分反应得到新的悬浊液。使用真空抽滤悬浊液并用去离子水反复洗涤,而后在室温下干燥1 h,最终得到NCNT@MnO₂球。将干燥后的NCNT@MnO₂球与5% PVDF的NMP溶液按照9:20的质量比混合,并在室温下搅拌12 h得到浆料,然后使用200 μm刮刀将搅拌所得浆料在铜箔上匀速缓慢涂布,并在60℃烘箱中真空干燥24 h;将干燥的极片切成直径为12 mm的圆片,每个极片负载的复合NCNT@MnO₂材料面密度为2.0~2.5 mg/cm²。

1.4 纽扣电池的装配

使用LIR2025电池组件,在水氧含量极低(H₂O含量≤1.0 μg/L, O₂含量≤1.0 μg/L)且充满氩气的手套箱里组装电池,电池组装按正极壳、正极片、隔膜、电解液、负极片、钢片、弹簧片和负极壳的顺序自下而上堆放组装电池,每个电池添加的电解液量均为80 μL,且电池的封装压力为10 kg/cm²。以复合负极片与锂片作为对电极,用压片机将其封装为半电池,通过原位电化学沉积,制备了面

容量为3.0 mAh/cm²锂金属的复合负极。利用这种方法制备的锂金属复合负极分别组装Li||Li对称电池和LFP全电池。

1.5 材料的表征及电池电化学性能测试

使用扫描电子显微镜在高压为3 kV的条件下观察高倍放大的NCNT@MnO₂球的表面形貌,在大于9.5 kV的高电压下记录氮、锰、氧元素分布图。

在电化学工作站上进行全电池阻抗谱测试,设置交流振幅5 mV,频率为0.1~10⁶ Hz。使用蓝电测试系统对Li||Li对称电池和LFP全电池进行循环测试。半电池在0.1 mA/cm²的电流密度下循环3圈,并在1.0 mA/cm²的电流密度下进行长循环测试。Li||Li对称电池在1.0 mA/cm²的电流密度下进行测试,沉积的面容量为1.0 mAh/cm²,对称倍率则分别以0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mA/cm²和8.0 mA/cm²的电流密度进行10个循环,随后以1.0 mA/cm²的电流密度进行长循环。LFP全电池在0.1 C的倍率下进行预循环3圈,而后在1.0 C的倍率下进行长循环测试,全电池倍率测试分别以0.2、0.5、1.0、2.0 C和5.0 C的电流倍率进行5个循环,测试电压均设置为2~4 V,电压高于5 V则报警停止运行。

2 结果与讨论

2.1 NCNT@MnO₂球锂金属负极改性机理

NCNT@MnO₂球锂金属负极中掺杂了亲锂物质,而亲锂物质的亲锂性与锂成核势垒大小呈负相关。在亲锂物质MnO₂中,锰元素的存在,有利于锰、氧形成局部偶极子,进一步增强亲锂性能^[17]。以氧化物作为亲锂物质的研究已经被广泛认可,氧化物还具有较宽的电化学窗口,与锂电池电解液有电化学稳定性较强的优势^[18]。均匀分布的亲锂物质则能够使得锂金属电池在循环过程中沉积与剥离锂的过程更加平稳与均衡,并确保锂沉积在NCNT@MnO₂球的碳管上。图1为锂金属复合负极改性原理示意图。由图1(a)—(b)可知:成核势垒取决于成核半径、接触角、框架组分等因素,本质上锂负极框架体系的结合能大小,与锂的电负性差起了决定性作用。氮元素与锂金属反应可以形成稳定且具有高离子电导率的Li₃N,能够在电池沉积过程中保证锂离子的传输,适应更大的充电电流密度,形成稳定致密且厚度适宜的SEI膜,该SEI膜能阻止锂金属与电解液的接触,减少活性物质的损失,保持高的电池容量与库伦效率。因此氮元素的掺杂有利于增

加电池循环寿命,减少电解液的损失,保证电池低阻抗与电化学性能的稳定。CNT 具有一维纳米材料的结构特点,比表面积大^[19],能有效地把氮与 MnO_2 均匀吸附在其表面;而球状的碳管有效利用了内部空间

来沉积并储存锂金属,以减少锂金属与电解液发生的副反应。以上材料改性方法促进了锂离子的均匀沉积,抑制死锂产生与锂枝晶的生长,实现对锂金属负极的保护,提高锂金属电池性能和循环寿命。

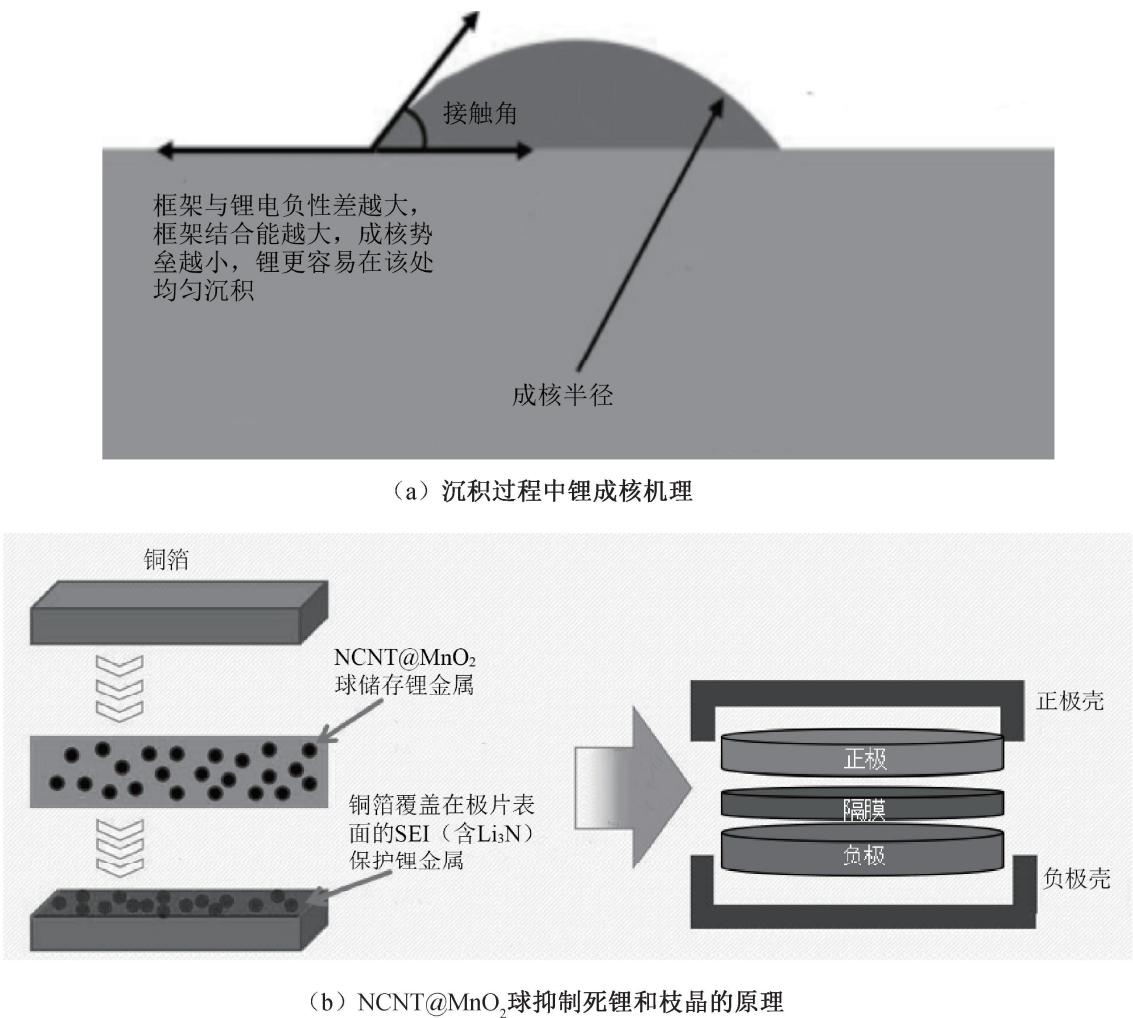


图 1 锂金属复合负极改性原理示意图

2.2 材料表征与分析

图 2 为纯 CNT 与 NCNT@MnO₂ 球的扫描电镜图。从图 2(a)可以观察到,纯 CNT 结构整体呈现疏松多孔状;高倍放大的扫描电镜(图 2(b))显示,长短不一的纯 CNT 相互黏附,形成分散性较差的一个整体;从图 2(c)可以观察到,经过 PVP 处理并分散后的 NCNT 团聚成一个个分散的球体,直径大于 3 μm ;通过图 2(d)可以看出, MnO_2 颗粒均匀地分布在 NCNT 上,构成了较分散的球形导电框架。

为进一步证实 MnO_2 和氮元素附着与分布的均匀性,对 NCNT@MnO₂ 球进行 EDS 元素分布 mapping 测试,结果如图 3 所示。从图 3(a)—(c)可以观察到锰、氧、氮元素都均匀分散在 NCNT@MnO₂ 球上,实现了 NCNT@MnO₂ 球复合负极材料的有效制备。

为了验证水热反应在 NCNT 上生成的产物为 MnO_2 ,对 NCNT@MnO₂ 球材料进行了 X 射线衍

射测试,并结合标准 PDF 卡片对比,结果由图 4 所示。图 4 显示:纯 CNT 与 NCNT@MnO₂ 球中均含有的 CNT 在 26.4° 出现了(002)晶面的衍射峰,因为峰的强度与材料的含量成正相关,所以纯 CNT 在此处有更强的衍射峰^[20]。而 NCNT@MnO₂ 球在 37.3° 、 42.5° 、 55.8° 和 67.8° 的范围内出现了对应 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的特征峰,表明水热反应的终产物为 MnO_2 ,与文献报道的结果一致^[21-22]。进一步对 NCNT@MnO₂ 球进行 EDS 元素占比测试,结果显示碳元素占 77.3%,氮的元素占 2.6%,锰元素占 13.4%、氧元素占 7.8%,与合成过程中添加的 NCNT 与 KMnO_4 的相对用量一致。

2.3 对称电池循环稳定性测试与分析

在 1.0 mAh/cm² 面容量、1.0 mA/cm² 的电流密度下进行循环沉积和剥离锂,测试 Li || Li 对称电池的电流电压曲线,结果如图 5 所示。从图 5(a)可见:使用 NCNT@MnO₂ 球复合负极的对称电池稳

定工作超过 300 h, 电池过电压始终比使用纯 CNT 复合负极的对称电池低, 且电压波动更小; 使用纯 CNT 复合负极的电池在循环 100 h 后电压出现剧烈波动, 在 230 h 超过限阈并停止运行。图 5(b) 显示: 使用 NCNT@MnO₂ 球复合负极的对称电池的电压曲线持续保持稳定和较低的极化电压, 并能适应大的电流密度, 在以高电流密度 8 mA/cm² 循环

之后, 重新以 1.0 mA/cm² 的电流密度循环, 电池整体依旧呈现出较低的过电压, 并持续稳定循环 200 h 以上。图 5(c)—(d) 表明: 循环 105 h 后 NCNT@MnO₂ 球的对称电池过电压保持在 10 mV, 过电压的值比循环 45 h 后的更低。综上所述, NCNT@MnO₂ 球复合负极能有效提升对称电池的界面稳定性, 并降低电池过电压与界面阻抗。

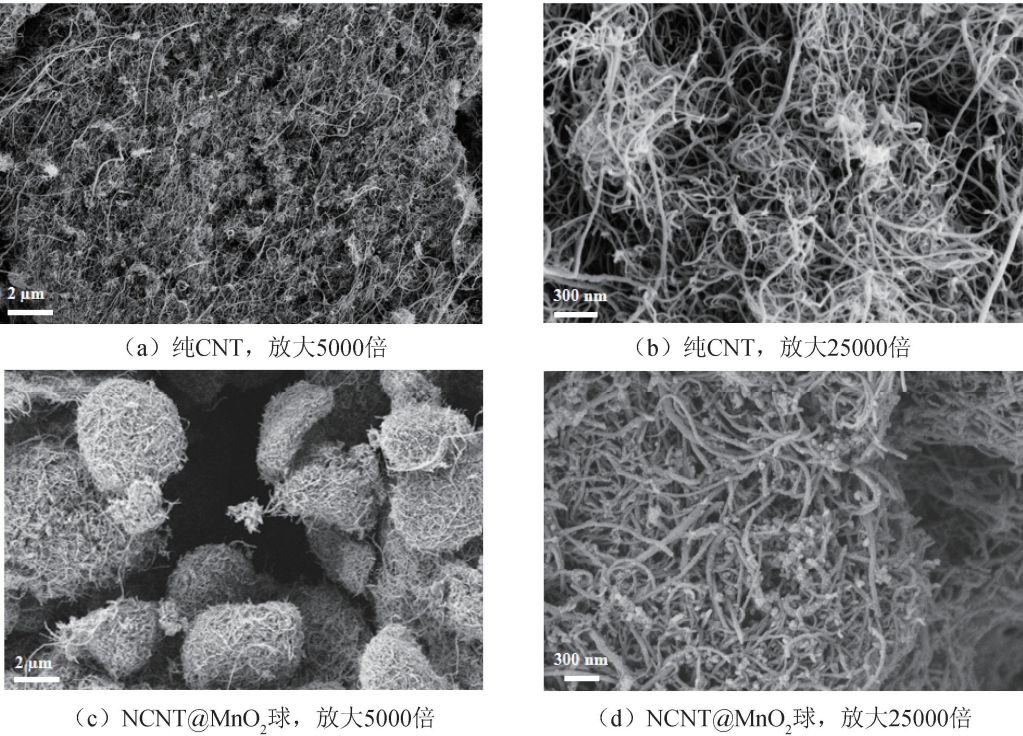


图 2 纯 CNT 与 NCNT@MnO₂ 球的扫描电镜图

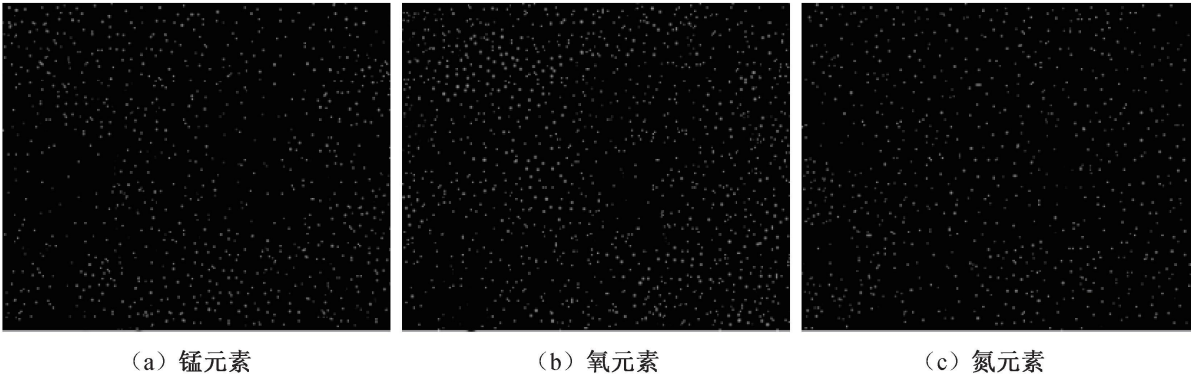


图 3 锰、氧、氮元素在 NCNT@MnO₂ 球上的 mapping 图

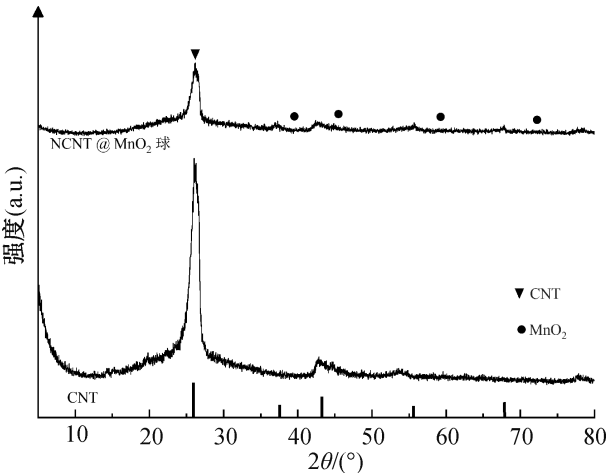


图 4 NCNT@MnO₂ 球的 X 射线衍射图

对循环后的负极极片进行扫描电镜表征, 结果如图 6 所示。从图 6(a) 和图 6(c) 可见: 在循环 50 圈后的纯 CNT 负极表面, 锂的沉积在空间上存在不均匀性, 并在扫描电镜下呈现亮白色, 该物质即为死锂^[23]。死锂堆叠成疏松的大体积块状, 且有大量 CNT 裸露。图 6(b) 和图 6(d) 显示: 在循环 50 圈后的 NCNT@MnO₂ 球负极表面, 锂金属仍然厚薄均匀且致密地附着在 NCNT@MnO₂ 球上, 所有锂金属联合成为一个导电整体, 不产生任何死锂与锂枝晶。图 6(e) 显示: 循环 300 圈后的纯 CNT 的负极截面厚度超过了 300 μm, 这大部分都是死锂堆叠产

生的死锂层带来的体积膨胀。综上所述, 纯 CNT 对于锂金属没有保护作用并且无法诱导锂均匀沉积

积, NCNT@MnO₂ 球能有效促进锂均匀沉积, 抑制锂枝晶与死锂的产生, 并减少体积膨胀。

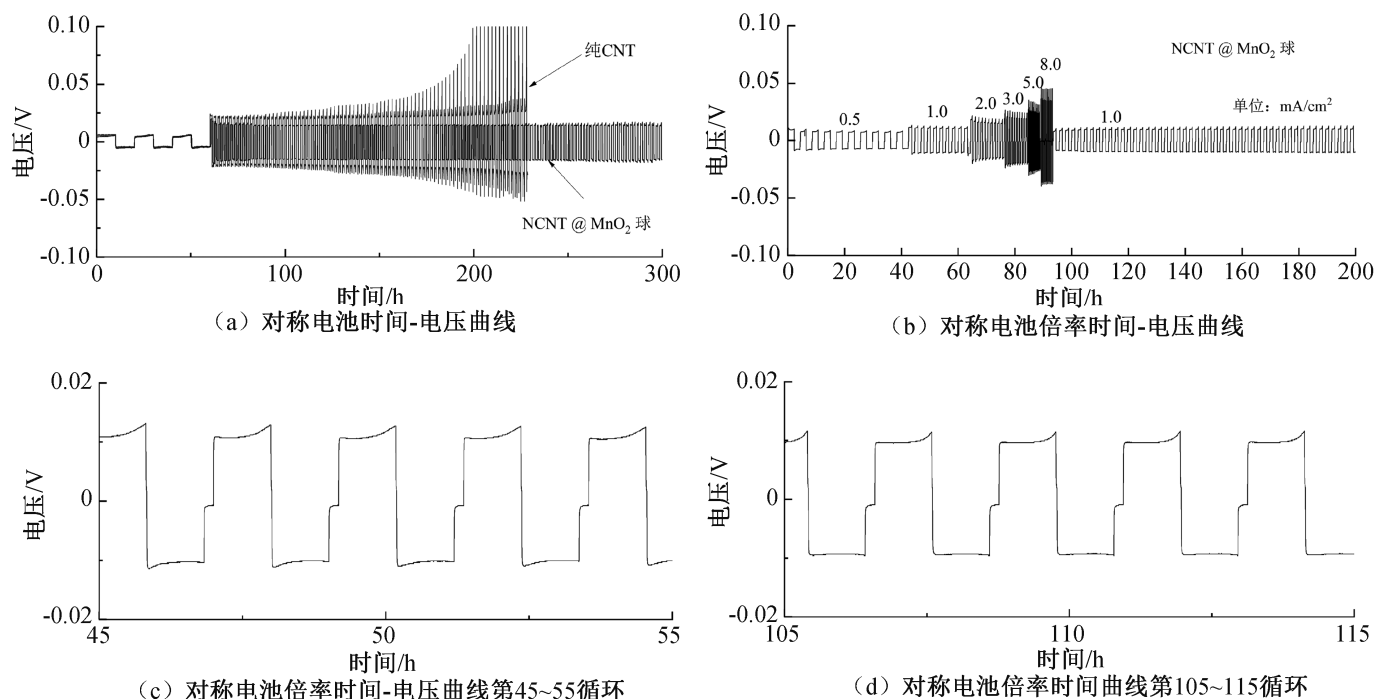
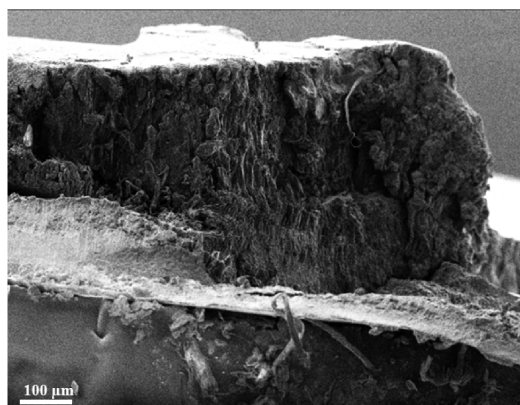
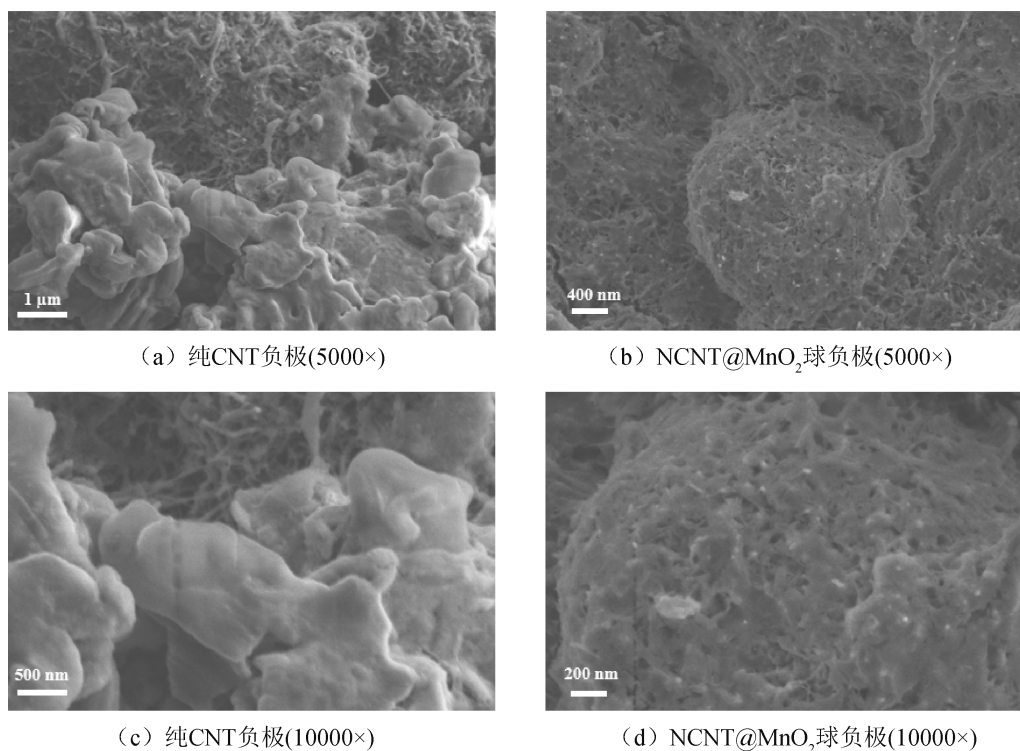


图 5 NCNT@MnO₂ 球与纯 CNT 对称电池循环曲线与 NCNT@MnO₂ 球对称倍率电池循环曲线及放大图



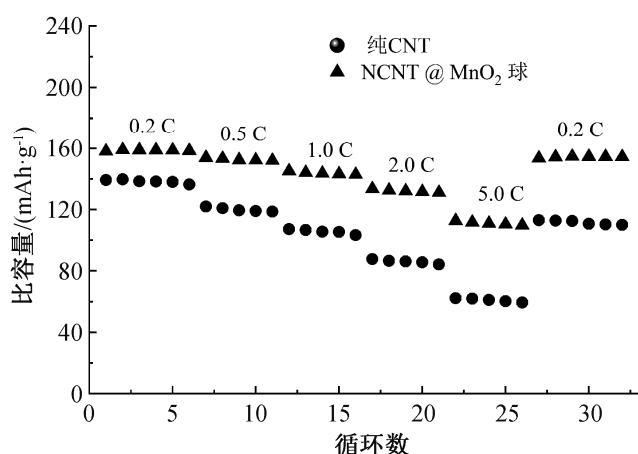
(e) 纯CNT负极循环300圈死锂层堆积截面图

图 6 纯 CNT 负极及 NCNT@MnO₂ 球负极循环后的负极表面与无保护负极死锂层堆积截面的扫描电镜图

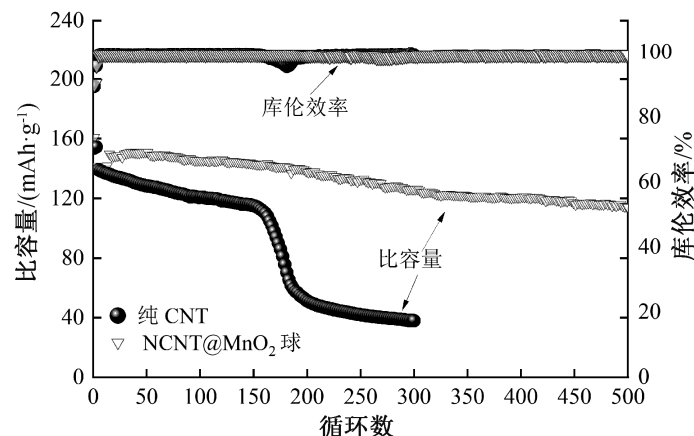
2.4 全电池循环性能测试与分析

纯 CNT 和 NCNT@MnO₂ 球全电池性能对比如图 7(a)和图 7(c)所示。图 7(a)和图 7(c)显示: NCNT@MnO₂ 球全电池在各倍率条件下的比容量均远高于纯 CNT 对照组,并且在 0.2 C 倍率下比容量高达 157 mAh/g,倍率增加到 5.0 C 后比容量保持 117 mAh/g 的比容量;经过高倍率循环重新回到 0.2 C 后,比容量仍有 155 mAh/g,接近初始测试容量;在 1.0 C 下的长循环测试中,NCNT@MnO₂ 球全电池库伦效率基本稳定在 99.3%,而纯 CNT 全电池库伦效率在循环中出现了很大波动:NCNT@MnO₂ 球全电池的初始容量可达 153 mAh/g,高于对照组的初始比容量(140 mAh/g),并稳定循环了

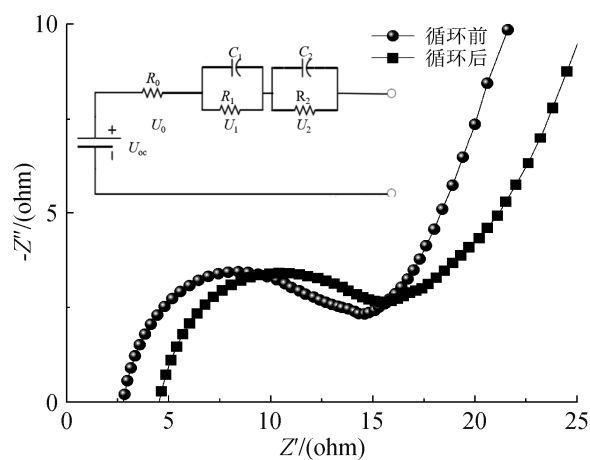
超过 500 圈。在循环第 200 圈时,NCNT@MnO₂ 球全电池比容量为 138 mAh/g,容量保持率为 90%,而对照组纯 CNT 全电池的容量保持率仅为 35%;NCNT@MnO₂ 球全电池在循环 100 圈前后的全电池阻抗测试曲线与电池阻抗等效电路图如图 7(b)所示,该电池循环前后的界面阻抗分别为 12.2 Ω 和 12.4 Ω ,循环前后阻抗变化不大。从图 7(d)可见:NCNT@MnO₂ 球全电池在 2.0 C 倍率以下有宽的充放电平台,即比容量增加相同的大小,电压变化小。结果表明 NCNT@MnO₂ 球能有效解决锂金属电池中存在的死锂和锂枝晶问题,并在全电池的使用中提高电池比容量与循环寿命,降低界面阻抗,从而提高电池的循环可逆性,具有广阔的发展前景。



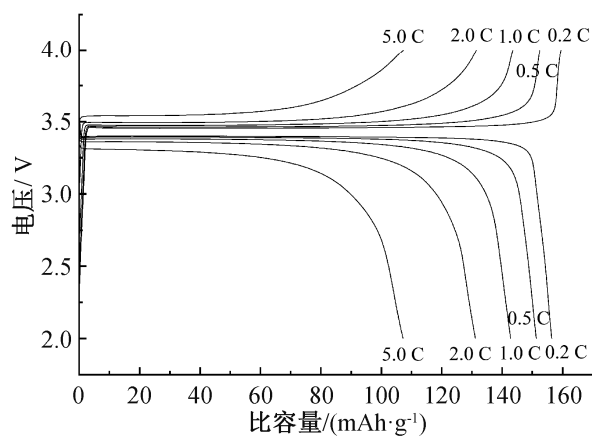
(a) 倍率性能



(c) 1.0 C 下循环性能



(b) NCNT@MnO₂球全电池的交流阻抗图



(d) NCNT@MnO₂球全电池的充放电曲线

图 7 NCNT@MnO₂ 球全电池和纯 CNT 全电池循环、倍率性能曲线,NCNT@MnO₂ 球全电池交流阻抗图与充放电曲线

3 结 论

本文采用利用 PVP 的自组装效应与水热法将 MnO₂ 包覆在 NCNT 球上,成功制备 NCNT@MnO₂ 球,将其涂布在铜箔上作为基底并沉积锂构建锂金属复合负极,得到具体结论如下:

a) NCNT@MnO₂ 球降低了锂金属负极与电解液之间的界面极化,提高了对称电池的循环稳定性和可逆性,电池在 1.0 mA/cm² 电流密度下以

15 mV 电压稳定循环 300 h,并在高电流密度 (8.0 mA/cm²) 下可以稳定运行。

b) NCNT@MnO₂ 球制备的复合负极组装的全电池表现出好的倍率性能,5.0 C 下比容量为 117 mAh/g,并具有良好的循环可逆性、较高比容量与容量保持率。

c) NCNT@MnO₂ 球改性的 LFP 全电池的长循环性能优异,拥有 153 mAh/g 初始容量,且平均库伦效率稳定在 99.3% 以上,循环 400 圈后容量为

80%, 大于国家锂离子充电电池使用寿命标准(300 圈), 并且可以持续运行超过 500 个循环且性能优异, 具有巨大的应用前景。

综上可知, NCNT@MnO₂ 球作为负极能大大改善锂金属电池的循环性能、电池的稳定性与其寿命, 同时具有出色高倍率性能, 材料制备工艺简单, 原材料成本低, 因此 NCNT@MnO₂ 球在制备锂金属复合负极产业化道路中具有不可忽视应用前景。

参考文献:

- [1] Cao Y L, Li M, Lu J, et al. Bridging the academic and industrial metrics for next-generation practical batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(3): 200-207.
- [2] Liu J, Bao Z, Cui Y N, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4: 180-186.
- [3] Li L, Basu S, Wang Y P, et al. Self-heating-induced healing of lithium dendrites[J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1513-1516.
- [4] Liu Y D, Liu Q, Xin L, et al. Making Li-metal electrodes rechargeable by controlling the dendrite growth direction[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(7): 17083.
- [5] Zachman M J, Tu Z Y, Choudhury S, et al. Cryo-STEM mapping of solid-liquid interfaces and dendrites in lithium-metal batteries[J]. *Nature*, 2018, 560(7718): 345-349.
- [6] 梁杰铭, 罗政, 闫钰, 等. 面向可充电电池的锂金属负极的枝晶生长: 理论基础、影响因素和抑制方法[J]. *材料导报*, 2018, 32(11): 1779-1786.
- [7] Hsieh Y C, Leißing M, Nowak S, et al. Quantification of dead lithium via in situ nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, 1(8): 100139.
- [8] Sun F, Manke I. Differentiating and quantifying dead lithium[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(23): 5787-5789.
- [9] Kim M, Lee S, Park D, et al. Tuning lithiophilic sites of Ag-embedded N-doped carbon hollow spheres via intentional blocking strategy for ultrastable Li metal anode in rechargeable batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(5): 1785-1796.
- [10] Zhang S P, Ma Y, Zhao Y X, et al. Lightweight and flexible 3D ERGO@Cu/PA mesh current collector of Li metal battery for dendrite suppression[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(5): 3289-3297.
- [11] Yang X X, Peng Y, Hou J, et al. A review for modified Li composite anode: Principle, preparation and challenge[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1): 1610-1624.
- [12] Le T, Liang Q H, Chen M, et al. A triple-gradient host for long cycling lithium metal anodes at ultrahigh current density[J]. *Small*, 2020, 16(30): 3-11.
- [13] Chen X, Chen X R, Hou T Z, et al. Lithiophilicity chemistry of heteroatom-doped carbon to guide uniform lithium nucleation in lithium metal anodes[J]. *Science Advances*, 2019, 5(2): eaau7728.
- [14] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(3): 2-15.
- [15] Wang X L, Li G, Li J D, et al. Structural and chemical synergistic encapsulation of polysulfides enables ultralong-life lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(8): 2533-2538.
- [16] Li W Y, Zheng G Y, Yang Y, et al. High-performance hollow sulfur nanostructured battery cathode through a scalable, room temperature, one-step, bottom-up approach[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(18): 7148-7153.
- [17] Deng W, Yin X, Bao W, et al. Quantification of reversible and irreversible lithium in practical lithium-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(11): 1031-1041.
- [18] Yu B Z, Tao T, Mateti S, et al. Nanoflake arrays of lithiophilic metal oxides for the ultra-stable anodes of lithium-metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(36): 1803023.
- [19] 袁丁, 肖潭. 碳纳米管增强复合材料的界面作用与尺寸效应[C]//中国力学学会物理力学专业委员会. 第十三届全国物理力学学术会议论文摘要集. 广州: 广东石油化工学院建筑工程学院, 2014: 77.
- [20] 马艾丽, 何晓红, 郭莹, 等. 碳纳米管改性涂层复合材料的制备设计及性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2023, 32(9): 16-20.
- [21] 夏熙, 刘玲. 纳米电极材料制备及其电化学性能研究(Ⅲ): 微乳法制备纳米 MnO₂ 及其性能[J]. *电池*, 1998, 28(4): 147-151.
- [22] 郭学益, 刘海涵, 李栋等. 二氧化锰晶型转变研究[J]. *矿冶工程*, 2007, 27(1): 50-53.
- [23] 迟婷婷. 扫描电子显微镜对样品的要求及其制备[J]. *中国计量*, 2015(8): 83.

(责任编辑: 张会巍)