

辐照技术对锂/钠离子电池主材的影响及性能提升

龙译文¹ 侯敏¹ 张凯² 颜伟² 姚毅¹ 吴国忠²

¹(上海瑞浦青创新能源有限公司 上海 201206)

²(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 锂/钠离子电池因其合适的能量、功率密度以及优异的长期循环和存储稳定性,作为主要储能器件被广泛研究,该类电池主要由正极、负极、隔膜、电解液组成,每种材料都对电池的电性能起着决定性作用。本文综述了射线辐照对 4 大主材的影响及潜在应用,重点阐述了辐照技术在正极缺陷、负极合成、缺陷与表面修饰,隔膜合成、非接枝改性与功能化接枝,聚合物固态电解质合成、改性与原位固化等方面的研究应用现状,并探讨了辐照技术在各主材的应用前景,辐照技术可以显著提升电池材料的电性能和可靠性,可能成为一种很有前途的电池性能改善手段。本文还总结和分析了全电池辐照与失效关系,有助于理解电池技术在极端环境下的辐射效应。

关键词 锂/钠离子电池, 辐照合成与缺陷, 功能化接枝, 原位固化, 辐照损伤

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0077

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0077

引用该文:

龙译文, 侯敏, 张凯, 等. 辐照技术对锂/钠离子电池主材的影响及性能提升[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2025, 43(1): 010101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0077.

LONG Yiwen, HOU Min, ZHANG Kai, *et al.* Impact of irradiation technology on the key materials of lithium/sodium-ion batteries and enhancement of performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2025, 43(1): 010101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0077.



Impact of irradiation technology on the key materials of lithium/sodium-ion batteries and enhancement of performance

LONG Yiwen¹ HOU Min¹ ZHANG Kai² YAN Wei² YAO Yi¹ WU Guozhong²

¹(Shanghai Ruipu Youth Innovation Energy Co., Ltd, Shanghai 201206, China)

²(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT Lithium-ion and sodium-ion batteries have attracted extensive research interest as key energy storage solutions, owing to their favorable energy and power densities coupled with remarkable long-term cycling

第一作者: 龙译文,男,1996年5月出生,2021年6月于湘潭大学获硕士学位,目前任职上海瑞浦青创新能源有限公司资深研发工程师,主要从事磷酸盐正极材料与体系开发

通信作者: 吴国忠,博士,研究员, E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn; 姚毅,博士,研发高级经理, E-mail: wangb1@chinarept.com

收稿日期: 初稿 2024-09-24; 修回 2024-10-20

First author: LONG Yiwen (male) was born in May 1996, and obtained his master's degree from Xiangtan University in June 2021. Now he is a senior R&D engineer at Shanghai Ruipu Youth Innovation Energy Co., Ltd, focusing on phosphate cathode materials and system development

Corresponding author: WU Guozhong, doctoral degree, professor, E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn; YAO Yi, doctoral degree, R&D senior manager, E-mail: wangb1@chinarept.com

Received 24 September 2024; accepted 20 October 2024

and storage stability. These batteries are primarily composed of four parts: cathode, anode, diaphragm, and electrolyte, each of which plays a decisive role in the electrical performance of the batteries. This paper comprehensively reviews the impacts and potential applications of radiation exposure on the four primary components of these batteries, focusing on the current status of research and application of irradiation technology with respect to cathode defects, anode synthesis, defects and surface modification, diaphragm synthesis, non-grafting modification and functionalized grafting, polymer solid electrolyte synthesis, and modification and *in-situ* curing. Furthermore, it discusses the prospects for the application of irradiation technology in the various main materials, Irradiation technology can significantly improve the battery material's electrical performance and reliability, and it may become a promising means of battery performance improvement. Furthermore, this paper delves into the relationship between radiation exposure and potential failures in full batteries, thereby providing insights into the implications of radiation effects on battery technology under extreme operating conditions.

KEYWORDS Lithium/sodium ion batteries, Irradiation synthesis and defects, Functional grafting, *In-situ* curing, Radiation damage

CLC TL13

随着化石燃料的短缺以及人们对环境污染的日益关注,能源利用方式迎来了重大改变,如风电、水电、光伏发电以及潮汐发电等无污染绿色电能逐步替代化石燃料发电。但由于清洁能源一般都分布在偏远地区且难以输送到电网,因此,利用储能器件使清洁能源可以随意调配是一种使用清洁能源的有效手段。锂/钠离子电池由于其高能量密度、高功率密度以及优异的长期循环和存储性能等特点被广泛应用于清洁能源的储能器件^[1-3]。电池储能器件通过将清洁能源产生的电能转化为化学能得以储存,这些电化学反应主要发生在电极上,并与电解液中的离子传输过程协同进行,同时利用隔膜在物理上分隔正负极,有效防止内部短路,它们共同构成了可充放电池的循环系统。因此,探索电池4大主材的性能提升是进一步发展高性能电池储能器件的首要任务,研究人员通过合理设计和优化,并可控地合成具有不同成分、形态、尺寸的正负极电极材料、隔膜以及电解液,从而建立良好的结构-性能关系^[4]。

辐照按产生方式主要分为放射性核素辐射源(^{60}Co 、 ^{137}Cs 等)、机器源(X射线机器、电子加速器)以及反应堆,用于研究辐照对材料改性的主要是前两种。辐照具有加工速度快、流量大、效率高、一致性好、环保等优点^[5]。近年来,辐照技术已被证明是一种强有力的工具,可以在低热预算的情况下,可控地赋予锂/钠离子正、负极电极材料结构优点^[6-7],并且在隔膜合成、非接枝改性与功能化接枝^[8]以及聚合物固态电解质改性与原位固化^[9]

等领域发挥着重要的作用(如图1)。尽管辐照技术在电池材料方向的应用有部分进展,该领域仍处于起步阶段,缺乏深入研究和广泛关注。另外,特殊辐照场景(如太空环境、核电站周围)也需要利用锂/钠离子电池充当储能装置,锂/钠离子电池的耐辐射效应评估也相当重要。本文对辐照技术在电池中的应用和研究现状以及全电池辐照与失效进行综述,并对该研究方向的发展趋势进行展望。

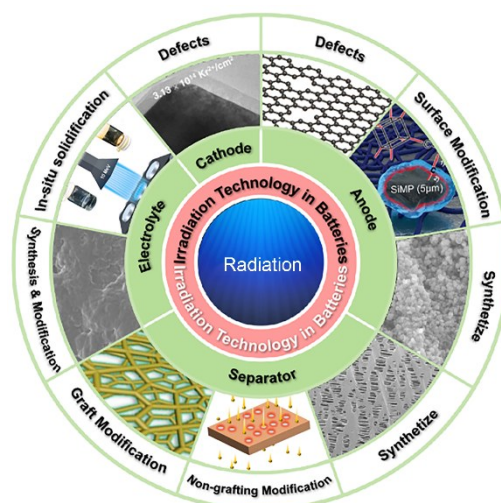


图1 辐照技术在电池中的应用
Fig.1 Irradiation technology in batteries

1 辐照技术与电池正极材料

在锂/钠离子电池中,正极材料是活性离子的主要载体,在充/放电过程中通过化学反应实现锂/钠离子的储存和释放。锂/钠离子电池正极材料主

要包括过渡金属氧化物、过渡金属磷酸盐以及过渡金属普鲁士蓝类化合物等，其中，过渡金属氧化物因其较高的能量密度和循环性能，在锂/钠离子电池中运用广泛。正极材料的性能是电池电化学性能的决定性因素，直接决定电池的能量密度^[10]、安全性^[11]、使用寿命^[12]及倍率性能^[13]等。因此，科研人员越来越重视高能辐照诱导改性金属氧化物正极材料的研究方向。

1.1 电池正极材料辐照缺陷

晶体缺陷在金属氧化物的化学性质、光学吸收、催化性能和电磁性能等方面起着至关重要的作用^[14]。高能离子辐照和电子束辐照均可以造成金属氧化物正极中缺陷的生成与结构的演变，而这些演变可以在特定的材料中提高电化学性能^[15]。例如，Rahman等^[14]通过高能氮离子辐照技术，对LiNiO₂和Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂层状正极材料进行辐照，利用透射电子显微镜(TEM)对其产生缺陷和微观结构的演变过程进行计算和观察，发现在离子辐照过程中，材料中形成了大量的缺陷簇和位错环。并且本文还深入探讨了吸收剂量和环境温度对氧化物正极材料的缺陷产生的相关性：

(1)观察到非晶区域的面积随着吸收剂量而增加(图2)，从TEM图像中可以看出，对于Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂材料，在室温下，吸收剂量由 $1.88 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ 增加到 $3.13 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ ，非晶区域明显增加，当吸收剂量增加到 $6.25 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ 时，Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂材料观察不到晶格平面的斑点，材料完全非晶化。而对于LiNiO₂材料，在室温下，吸收剂量由 $1.25 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ 增加到 $3.13 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ ，对材料的影响表现出同样的规律，LiNiO₂材料的非晶区域逐渐增加，不同点在于当吸收剂量增加到 $6.25 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ 时，LiNiO₂材料并未出现完全的非晶化，说明LiNiO₂材料具有更好的抗辐照能力。造成这种现象的主要原因可能是由于在焦磷酸盐(A₂B₂O₇)结构中，A、B阳离子的反位缺陷对的形成能与耐辐射性成反比，并且A和B阳离子的离子半径差异越小，反位缺陷形成能越低，Li⁺和Ni³⁺的离子半径差异较Na⁺和Fe³⁺/Mn⁴⁺离子半径差异小，因此，LiNiO₂材料具有更好的抗辐照能力。另外，笔者还指出LiNiO₂和Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂两种材料的非晶层形成原因不同，

LiNiO₂表面的透明非晶层是由TEM柱内的电子捕获了微量碳而形成的碳层，而Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂表面的非晶层是材料本征结构从晶态到非晶态的转变。

(2)层状材料完全非晶化的临界剂量明显依赖于温度，并随温度升高而增加，在高温200℃下，吸收剂量到达 $6.25 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ 时，Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂未出现完全非晶化，说明高温使得材料抗非晶能力明显增加，而在低温-173℃下，吸收剂量仅 $1.25 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ 便可以使得Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂材料完全非晶化。另外，Rahman等^[14]还通过理论计算解释了辐照损伤行为，并提出反位缺陷形成能量作为预测复杂氧化物辐射耐受性的指标。该研究提供了适应极端辐照环境的电池材料的设计思路和理解层状氧化物中基本缺陷动力学的关键见解。

近年来，国内外科学家们不仅研究了辐照技术对材料结构与性质的影响，还研究了辐照技术对电池正极材料的电化学性能的影响。研究者们发现高能离子辐照可引起可充电电池的阴极(层状过渡金属氧化物)材料形成缺陷，这种缺陷可以抑制锂离子电池正极材料(如LiMn₂O₄(LMO))的Jahn-Teller畸变。古巴哈瓦那大学材料科学与技术研究所的Rodríguez等^[16]利用吸收剂量为630 kGy的⁶⁰Co γ射线辐照微米级和纳米级LiMn₂O₄颗粒，诱导产生部分和完全边缘位错，并通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)及核磁共振⁷Li-RMN(MAS)表征方法观察到锂离子在位错中的环境及配位情况发生改变，在 602×10^{-6} 处可以观察到一个额外的小频带，其与靠近主信号的边带重叠，该能带可以归因于在空的16c八面体位置中存在Li⁺离子或在尖晶石中靠近晶格中缺陷位置的Li⁺离子。这些位错和导致Mn-O距离增加、MnO₆八面体畸变的缺陷，都可以明显使Jahn-Teller畸变得得到缓解，从而提高电池材料性能。Rodríguez等^[17]还利用HRTEM对⁶⁰Co γ射线辐照吸收剂量为630 kGy的商业LiMn₂O₄颗粒进行表征，证明了⁶⁰Co γ射线辐照诱导Mn离子在肖克利部分出现位错缺陷，结合晶格的对称性，计算得到Mn离子在肖克利部分位错和层错中处于扭曲的48f四面体位置，改变了与Jahn-Teller效应相关的热力学大小，这些缺陷区抑制了Jahn-Teller效应的区域。由于焓变减小，电极极化减小，辐照后样品的电位下降比未辐照样品小42 mV，从而可以获得更高的储能容量。

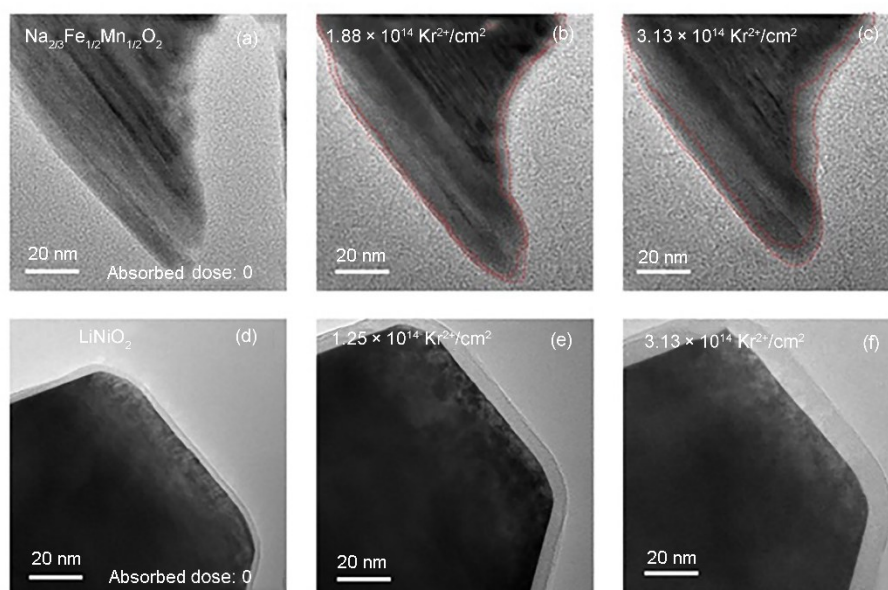


图2 (a) $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 辐照前的TEM图像;室温下, $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 在 $1.88 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ (b) 和 $3.13 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ (c) 吸收剂量时的TEM图像;(b~c)中的红色虚线表示在室温下无定形层在辐照后的生长情况;(d) LiNiO_2 辐照前的TEM图像;室温下, LiNiO_2 在 (e) $1.25 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ 和 (f) $3.13 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ 吸收剂量时的TEM图像;所有刻度线的长度均为 20 nm [14] (彩色见网络版)

Fig 2 (a) TEM image of $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ before irradiation; TEM images of $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ at the fluence of $1.88 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ (b), and $3.13 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ (c) at room temperature; the red dashed lines in (b~c) indicate the growth of the amorphous layer upon irradiation; (d) TEM image of LiNiO_2 before irradiation; TEM images of LiNiO_2 at the fluence of $1.25 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ (e), and $3.13 \times 10^{14} \text{ Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ (f) at room temperature; all the scale bars correspond to a length of 20 nm [14] (color online)

1.2 辐照技术在电池正极材料上的应用前景

高能离子辐照由于其能量高、穿透能力强、能够给电池中的过渡金属氧化物正极材料带来辐照损伤、晶体结构破坏从而引入缺陷。例如主流的锂/钠离子正极材料有 LiFePO_4 (LFP)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、 LiCoO_2 (LCO)、 LiNiO_2 以及 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 等, 高能辐照在材料中引入的反位缺陷通常会造成阳离子混排, 降低正极材料活性, 影响材料大电流充放电性能。但对于一些 Mn 系正极材料, 利用辐照可控的制造缺陷也可带来提高材料电性能的正向结果, 如 §1.1 所述 Rodríguez 等 [17] 研究辐照对 LiMn_2O_4 材料的影响, 可以利用反位缺陷有效降低其 Jahn-Teller 畸变效应, 从而提高动力学性能, 降低极化, 1C 倍率到 5C 倍率的克容量损失从 22 mAh/g 降低到 16 mAh/g 。因此, 现阶段研究表明, 利用辐照缺陷改性 Mn 系正极材料是一种有效的手段, 并且由于 Mn 系材料价格低及有着较高的氧化还原电位的优势 [18-19], Mn 元素是下一代锂离子电池正极材料的重要组成部分。例如, LiFePO_4 ($\sim 3.2 \text{ V}$) 可升级为电压更高的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($\sim 3.7 \text{ V}$) 及镍钴锰酸锂 ($\sim 220 \text{ mAh/g}$)

三元材料可升级为拥有更高克容量的富锂锰基 ($\sim 260 \text{ mAh/g}$) 材料。但是, 由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变效应, 这些材料尚存在倍率性低、稳定性差等不足, 目前来看, 正极材料厂商难以用常规手段 (掺杂、包覆、粒径调整) 改性新型 Mn 系材料的这些不足, 而辐照技术不同于市场上改善材料的常规手段, 可以有效减少 Mn 系材料 Jahn-Teller 畸变效应, 在不增加工艺加工难度的情况下, 提升其倍率和稳定性能。

2 辐照技术与电池负极材料

负极材料在锂/钠离子电池中主要对正极释放出的锂/钠离子进行可逆的吸收/释放, 并承担外部电路接收/释放电子的功能。根据材料类型, 负极材料大致可以分为碳材料和非碳材料两大类。碳材料如石墨 [20]、硬碳 [21] 均是目前市场上最成熟的锂/钠离子电池负极材料。而非碳材料主要以锡基材料 [22]、硅基材料 [23]、钛酸锂 [24] 等材料为主。随着锂/钠离子电池技术的不断发展, 负极材料也在不断创新和优化。现已有很多科学家将辐照技术引入负极材料改性中 [25], 以进一步提升其性能。

2.1 电池负极材料的辐照缺陷

辐照技术拥有能量高、穿透性强、速度快、环境友好以及可在室温下引发化学反应的优点,被认为是一种清洁和可扩展的方法来改变碳材料的纳米结构和性能。碳材料辐射效应的研究有着悠久历史,因为石墨作为碳材料最早被运用于核反应堆的控制棒,并有大量关于石墨的辐照效应的研究,以延长反应堆寿命,帮助反应堆更好运行^[25]。随着碳材料运用广度的增加,国内外研究学者也开始研究辐照对碳材料的性能影响,进一步探讨其应用在电池负极材料上的可行性。例如,北京大学薛建明团队^[26],通过系统的离子辐照实验和分子动力学模拟,研究了离子辐照诱导二氧化硅负载石墨烯缺陷形成的机制。研究发现,重离子与石墨烯的碳原子之间直接核碰撞过程可以产生缺陷,当重离子电子能量损失超过2.2 keV/nm的阈值时,石墨烯中将会有缺陷产生。而对于石墨材料的缺陷随辐照时间的演变研究,Zhou等^[27]通过高温分子动力学和蒙特卡罗模拟揭示了缺陷演化的长时间尺度动力学机制,深入研究了石墨在辐射环境下的点缺陷扩散行为。研究发现,石墨中的空位和间隙原子能形成稳定的双空位、三空位结构和层间链状、环状结构,进一步形成可移动的小片层,如果空位和间隙原子同时存在,会重组形成更大的缺陷团簇(Dienes缺陷)。此外,他们还探讨了辐射石墨碰撞级联的模拟方法,开发了反作用力势场(ReaxFF)以更精确模拟缺陷结构和转变的能量壁垒。对于石墨烯中的点缺陷和缺陷团簇的动力学演化,利用ReaxFF势函数等技术揭示了其长期动态演化机制,为理解石墨烯缺陷的快速扩散等现象提供了新的视角。在硬碳(HC)电池材料的应用研究领域, Li等^[28]将硬碳(HC)材料用140 kGy(剂量率为2.7 kGy/h)的⁶⁰Co辐射源照射,之后以SnP₃和辐照改性HC为原料,采用球磨法制备了SnP₃@HC复合材料。此外,还将辐照改性与N和F掺杂改性的HC材料作对比,通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS),观察到高能 γ 射线辐照硬碳材料后,在硬碳上引入大量的“自掺杂”缺陷,并且丰富的表面缺陷带来细化孔隙结构。这些材料结构的改变可以扩展硬碳的层间距离,增加外部离子的储存位点,提高电池容量,并且具有较强的钠离子和电子吸附能力,促进反

应动力学,增强电化学相变,优化电极材料的结构灵活性和稳定性。最近,中国有色金属(桂林)地矿有限责任公司的Qin等^[29]提出大电流脉冲电子束(HCPEB)辐照对天然石墨进行改性策略,在石墨颗粒原位转化为自支撑石墨烯纳米片的过程中,HCPEB辐照产生的高温导致了“Stone Wales”和双空位缺陷的结构缺陷的形成,这种结构使电极材料具有更大的比表面积,增加了锂存储位置,并使锂离子能够在多个方向上嵌入和脱嵌,可缩短锂离子的传输距离,增加锂离子的扩散速度,提升电极的倍率性能。同时石墨烯纳米片具有良好的结构延展性和更大的层间距,能有效缓解锂离子插层和脱嵌引起的结构应力,抑制了材料的碎裂,最终使电极具有优异的循环稳定性。除辐照改性运用于电池负极碳材料外,越来越多的辐照改性新型负极材料也受到研究人员的关注,例如Lee等^[30]通过氮离子辐照技术处理锡酸羟化物纳米粒子(Sn₆O₄OH₄ NPs),结合XPS、电子顺磁共振(ESR)以及拉曼光谱(Raman)等表征,发现氮离子辐照给材料提供了丰富的缺陷位,包括注入的N⁺(N间隙和取代)和氧空位(Vos),提升了材料的导电性和离子传输性能,锂离子存储能力得到显著优化,实现了在快速充放电条件下高能量密度和长循环寿命的目标。Cheng等^[31]针对电子束辐照对钠离子电池负极材料Na₂Ti₃O₇产生的影响进行了深入研究,通过高角度环形暗场扫描投射电子显微镜(HAADF-STEM)以及积分差分相位对比度(iDPC-STEM)技术揭示了其非晶化现象和相变路径,在HAADF-STEM图中,电子束照射剂量率为 $4.7 \times 10^6 \text{ e}^-/(\text{nm}^2 \cdot \text{s})$ 时,Na₂Ti₃O₇层间距沿 a 轴方向由0.84 nm缩短至0.76 nm,符合Na₂Ti₆O₁₃的结构,而在其周围,观察到Ti(O)块之间的距离沿着 a 轴进一步减小的区域,层间距减小到0.66 nm,符合Na₂Ti₁₂O₂₅的结构。同时,研究者利用iDPC-STEM可以观察到“缺失”的Na和O原子,因此,电子束辐照会导致Na₂Ti₃O₇由富Na向贫Na转变,并发生完全非晶化,此研究加深了对Na₂Ti₃O₇结构稳定性的认识,为层状电极材料的结构演化甚至离子运输机制提供了新的见解。

2.2 电池负极材料的辐照表面修饰(非缺陷)

辐照除了可以在负极相关材料的体相中制造缺陷外,还可诱导高分子链之间发生交联。随着对电池负极材料的要求逐步提升,越来越多的新

型负极也出现在研究人员的视野中,但这些负极往往有着高性能的同时也有常规技术难以解决的问题。例如高容量硅(Si)负极材料便在电池先进材料中占有一席之地,然而,其结构不稳定性(体积膨胀约300%)仍然是其实际应用的一个重要障碍,特别是对于较大的硅颗粒。Je等^[32]通过电子束辐照原位制备了一种聚合物电解质(GPE)包覆的Si微米粒子(SiMP)。这种聚合物电解质以8个丙烯酸酯中心的甲基丙烯酰基多面体低聚倍半硅氧烷作为交联剂,丙烯酸酯化合物作为先驱体材料,

另外还添加了可增强GPE的柔韧性和物理特性的氰乙基聚乙烯醇(PVA-CN),该聚合物电解质能在显著提高离子导电性的同时具有很好的机械性能,从而减少SiMP的膨胀。为使GPE与SiMP更好结合,研究者利用含有氟(F)杂原子的碳层包覆在Si表面,再利用特定的电子束能量照射,氟化碳层中的C-F键发生断裂,形成的碳自由基可以与核SiMP形成共价键,同时与外部GPE发生交联(图3)。

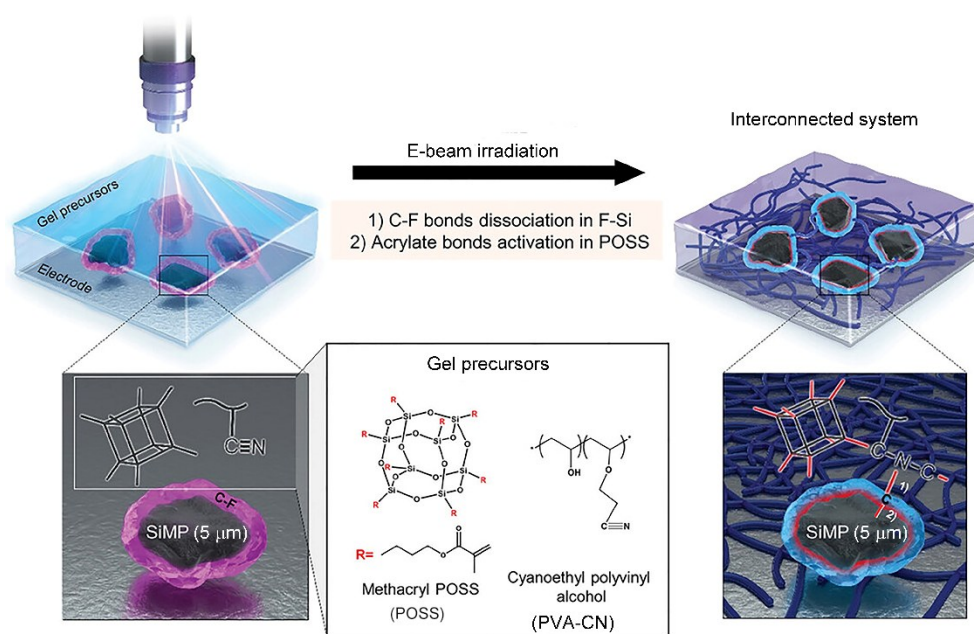


图3 原位形成电子束诱导共价键及硅微粒阳极与多功能凝胶聚合物电解质整合的示意图^[32]
Fig.3 Schematic illustration for *in-situ* formation of electron beam-induced covalent linkage integrating silicon microparticle anode with multifunctional gel polymer electrolyte^[32]

这种由辐照引发的表面修饰的Si负极能在充放电过程中保持颗粒完整性,提供可靠的物理支撑,增强结构稳定性,进而表现出优异的循环性能,为实现稳定和高能量密度的硅微粒阳极提供了一种简单且经济有效的方法。Seok等^[33]为解决Si负极膨胀问题,通过一种控制多脉冲闪光辐照的超快处理策略,使Si负极材料内部引起温和的、相对均匀的温度升高,使得极片中黏合剂缩合(交联)、残余溶剂蒸发并与Si纳米颗粒在连接处的轻微融合,产生孔隙和结构连通性,从而防止体积膨胀,保护结构稳定性。同时在辐照退火过程中, Si负极表面黏结剂发生碳化,起到Si表面修饰作用,增强整体电导率,提高Si阳极的倍率性能。Jo等^[34]通过 γ 射线辐照交联氧化石墨烯(GO)-聚二胺-聚乙烯亚胺(PDA-PEI)复合材料,以增强GO作

为锂离子电池负极材料的稳定性。研究发现,通过化学修饰将GO片层与PDA-PEI交联剂进行交联,使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析确认了交联键的形成。还研究了不同吸收剂量的 γ 射线辐照对PDA-PEI在GO片层之间交联效果的影响,通过X射线光电子能谱(XPS)分析发现,随吸收剂量增加,GO的C-O峰逐渐减小,表明 γ 射线辐照有助于形成交联的GO-PDA-PEI结构。当50 kGy的 γ 射线辐照后,电化学性能测试结果显示,表面修饰的GO的储锂容量大大提高。另外,辐照在锂空气电池负极科琴黑(KB)的表面改性也有研究报道,Fukushima等^[35]使用真空紫外线(VUV)照射商业化的KB,发现其表面的COOH和OH基团的比例增加,由疏水性变为亲水性,充放电容量较原始KB有所降低,但循环性能显著改善。另外,不添加

任何有机物而直接对介质辐照也能带来有积极影响的表面改性效果。Kwamman等^[7]通过直接 γ 射线辐照活性碳表面,发现在不同介质中辐照可以引起活性碳表面官能团的增加,包括羟基、羧基和酮基等;此外, γ 射线辐照还可以提高活性碳的石墨化程度。这些辐射效应可以提高活性碳作为电极材料的克容量和循环稳定性。

2.3 电池负极材料的辐照合成

由于辐照能够提供较高的能量,因此能诱导化学反应,如交联、环化和成键。Lee等^[36]采用电子束辐照(EBI)法制备了聚丙烯腈(PAN)衍生的多孔炭微珠作为锂离子电池负极材料。与传统的热稳定工艺相比,电子注入稳定PAN的条件相对温和、能耗低、时间短,是一种有效稳定的制备PAN方法,且有着较高的可逆克容量(387 mAh/g)。Ahn等^[37]研究了电子束辐照对TiO₂纳米颗粒合成及其作为锂离子电池负极材料的电化学性能的影响。电子束辐照可以使TiO₂纳米颗粒具有较大的比表面积和较小的晶粒尺寸,这些特性有助于提高TiO₂纳米颗粒作为锂离子电池负极材料的电化学性能。Guo等^[38]通过热混合和⁶⁰Co γ 辐照处理制备了磷掺杂的Si纳米颗粒,与未经 γ 辐照处理的磷掺杂Si相比,样品的倍率性能得到了显著改善。这种性能改善归因于 γ 辐照可以促进磷掺杂进入Si晶格,从而提高Si的电导率。因此,辐照可以作为一种新型合成技术制备理想的锂离子电池负极材料。

2.4 辐照技术在电池负极材料上的应用前景

现主流商用锂/钠离子负极材料为石墨(Gr)和硬碳(HC),商业的碳负极材料主要改善方法有粒度(包括颗粒复配)、掺杂、表面改性等,根据不同需求提升碳负极的能量密度、长期循环和倍率性能^[3,39]。随着低空领域(如无人机)的能量密度(500 Wh/kg)需求、动力电池市场上的快充(4.2C)需求以及储能场上的长期循环(12 000周80%容量保持率)等需求逐步增加,普通的改善方法逐渐难以覆盖负极性能需求。而高能辐照是一种强有力的改善手段,可以在不改变材料一次粒径大小的情况下改变材料的本征结构,从而达到提升负极碳材料性能的目的。正如§2.1所描述,作为碳材料的Gr和HC通常在适当剂量的高能离子辐照下能够获得“自掺杂”缺陷,这些缺陷可以有效增加锂/钠

离子的存储位点,提升锂/钠离子在材料内部的传输能力,进而提升负极材料能量密度、长期循环稳定性和倍率性能。由于能量密度要求的推进,更高克容量的硅基(Si)材料(~3 500 mAh/g,相较于石墨负极材料380 mAh/g高出约10倍)也被商业化应用,而Si负极也面临急需解决的体积膨胀问题(约300%,高出石墨负极10倍),材料体积膨胀会使得极片厚度的整体增加,影响电芯的整体设计,甚至会引起电芯鼓胀最终导致安全事故的发生。科研人员提出的解决方案通常是用一定的Gr负极混掺Si负极来改善其体积膨胀问题,但随着Gr负极比例增加,无法避免克容量的下降。另外一种解决方案便是在Si负极表面包覆具有一定力学强度的有机聚合物电解质,而对于有机聚合电解质的调控,高能辐照技术往往是一种高效且环保的手段。综上所述,辐照技术是应用于商用负极(Gr、HC、Si)材料改性有效的新型手段。

3 辐照技术与电池隔膜

锂/钠离子电池隔膜主要作用是使电池的正、负极分隔开来,防止两极接触而短路,同时允许电解质离子通过。通常对其力学性能、离子透过性能、化学与电化学稳定性、保液能力、厚度以及基材重量有较高要求^[40-41]。目前,商用锂离子电池隔膜材料主要采用聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)微孔膜。PE微孔膜以湿法生产为主^[42],PP微孔膜以干法生产为主^[43]。随着锂离子电池技术的不断发展,市场对隔膜材料的要求也越来越高,锂离子电池隔膜材料朝着更薄、更稳定的方向发展,以满足高能量密度、高安全性以及长循环寿命等需求。辐照技术因其灵活、高效的特点,高能电子辐照和重离子辐照技术等,在隔膜合成、非接枝改性以及功能化接枝上有着广阔的应用前景,可以显著改善电池隔膜的耐高温性能、孔径分布以及电解液润湿性等关键性能,从而提升锂离子电池的整体性能和安全性。

3.1 电池隔膜的辐照合成

隔膜常规的制备方法一般是通过将液态烷烃或一些小分子物质与聚烯烃树脂混合、加热熔融后再挤压、拉伸成型。电离辐照在常温下不需要添加任何自由基引发剂便可导致纤维素降解,利用电离辐射特性,Kanbua等^[44]以磺化纤维素、聚酯嵌段酰胺(PEBAX)和聚乙二醇二丙烯酸酯

(PEGDA)为原料,采用 γ 辐照法制备复合隔膜。首先,利用不同剂量的 γ 辐照氧化微晶纤维素(MCC),通过红外光谱来分析纤维素氧化程度,随着吸收剂量的增加,对应波长为 $1\,718\text{ cm}^{-1}$ (羰基)与 $2\,892\text{ cm}^{-1}$ (脂肪族)的强度增加,且最佳吸收剂量为 300 kGy 。随后使用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 300 kGy γ 射线辐照的微晶纤维素(MCC)进行磺化处理,其羰基转变为磺酸基。最后将磺化纤维素、PEBAX与PEGDA三者按一定比例混合,并利用 20 kGy 剂量的 γ 射线辐照,成功合成出磺化纤维素/PEBAX/PEGDA复合隔膜,此隔膜在复合了磺化纤维素后,电解质吸收能力显著提升。这项研究通过优化吸收剂量和复合材料配方,成功制备了一种PEBAX/PEGDA中加质量百分数为2.0%的磺化纤维素隔膜,该隔膜具有优异孔隙率(64.0%)和电解质吸收能力(37.5%),并且热稳定性能优异,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下收缩率小于10%,辐照技术为高性能能量存储设备提供了新的隔膜合成方法。

3.2 电池隔膜的辐照改性(非接枝反应)

随着电池技术的发展,隔膜作为其关键组件之一,其性能的增强越来越受研究者的关注。电子束辐照是一种有效的隔膜改性方法,能够引发聚合物分子链的主链和侧链变化、交联以及分子链重排,同时在含氧环境中促进自由基和激发态氧分子的生成。Jia等^[45]利用电子束辐照改性方法对氧化铝-聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯/聚酰亚胺复合隔膜进行改性,电子束辐照提高了隔膜材料的交联度,进而提高了隔膜材料的热稳定性和机械性能,有利于隔膜在充放电循环中保持稳定的结构,确保电池在快速充电状态下不容易失效,避免容量快速衰减,从而延长电池循环寿命。在吸收剂量为 140 kGy 和 160 kGy 条件下合成的复合隔膜,通过1 500次循环后,电池的比容量保持率仍在80%以上,值得注意的是,在热稳定性的对比中,普通的PP隔膜在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下暴露1 h,严重收缩,并且 160 kGy 辐照改性隔膜收缩明显小于未进行辐照处理的改性隔膜。这进一步证实了辐照处理对提高隔膜性能的有效性。Sheng等^[46]利用不同剂量的 γ 射线辐照激活聚乙烯(PE)隔膜,发现吸收剂量为 20 kGy 时,可以在保持机械强度的同时提高PE隔膜的电化学性能,通过全反射傅里叶变换红外光谱(FTIR-ATR)表征结果分析,这种特性可能是由于 γ 射线辐照可以在聚合物表面增加极性基

团所产生,从而改善PE隔膜的表面性质。合适的吸收剂量可以改性有机聚合物表面官能团,让其功能化作用达到更优异的效果,如果吸收剂量过高,会让有机聚合物断链和氧化降解。

但研究者们也同样利用高剂量辐照特性在纳米孔膜制备领域提出了离子径迹刻蚀(ITE)技术,这种方法主要依赖于快速重离子辐照和化学蚀刻工艺的结合。Chen等^[47]利用ITE技术制备了具有优异电解液润湿性和高锂离子传输性能的离子径迹刻蚀聚对苯二甲酸乙二醇酯(ITE-PET)隔膜,并在 ^{129}Xe 离子吸收剂量范围为 $(7\sim70)\times10^9\text{ ions/cm}^2$ 时,得到通道直径为 $70\sim200\text{ nm}$ 的ITE PET隔膜均具有合适的充放电特性和良好的循环性能,ITE-PET隔膜的吸收剂量为 $7\times10^8\text{ ions/cm}^2$,平均通道尺寸为 167 nm (图4),表现出最好的性能。

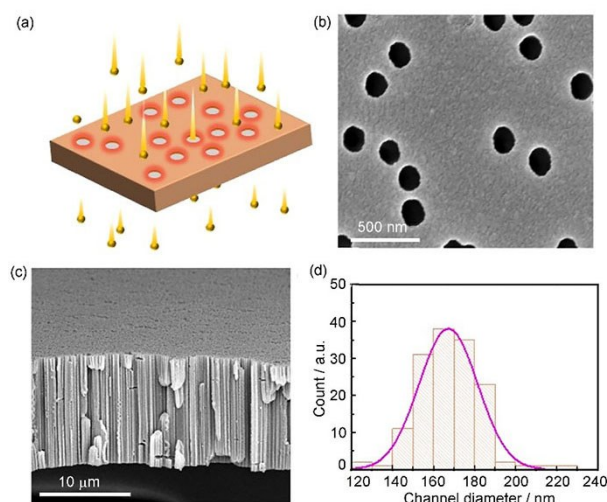


图4 聚苯二甲酸乙二醇酯隔膜的离子径迹刻蚀(ITE):(a)显示离子轨道蚀刻膜的设计原理的示意图;(b)ITE PET膜的SEM图像,平均通道尺寸为 167 nm ,吸收剂量为 $7\times10^8\text{ ions/cm}^2$; (c)ITE PET膜横截面的SEM图像;(d)ITE PET隔板在 $150\sim190\text{ nm}$ 范围内的通道尺寸分布图^[47]

Fig.4 Ion trail etching (ITE) of polyethylene terephthalate diaphragms: (a) schematic illustration showing the design principles of the ion-track etched membranes; (b) SEM image of the ITE PET membrane. The average channel size is 167 nm and the absorbed dose is $7\times10^8\text{ ions/cm}^2$; (c) SEM image of the ITE PET membrane cross-section; (d) channel size distribution of the ITE PET separators in the range of $150\sim190\text{ nm}$ ^[47]

同时研究者对比了普通PP隔膜和ITE-PET隔膜从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的形态变化,普通PP隔膜在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下基本完全溶解,而ITE-PET隔膜在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍保持原始形状,收缩率小于3%,有着较好的热稳定性能。

3.3 电池隔膜的辐照功能化接枝

隔膜功能化接枝是在不改变隔膜特性的前提下, 实现隔膜功能化最有效的方法。现有大部分改进隔膜的方法是利用功能化涂层, 然而, 涂层厚度增加往往伴随着孔道结构改变, 孔道结构改变一般会影响离子的传输路径, 因此, 在不改变隔膜厚度的情况下, 科研工作者通过 γ 射线辐射接枝技术在隔膜表面引入功能化官能团, 从而提升隔膜性能。Ma等^[48]在10 kGy的 γ 射线辐照的条件下, 将含缺电子基团的硼烷分子4,4,5,5-四甲基-2-乙烯基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷接枝在聚烯烃隔膜的表面和孔中(图5)。通过电化学测试和密度泛函理论(DFT)计算, 硼烷分子会吸引富电子物种, 增加锂离子的迁移数, 从而促进了锂离子的电化学反应, 降低了高倍率下的浓差极化, 表现出更好的循环稳定性。Zhao等^[49]首次提出了利用电子束辐照将聚丙烯酸(PAA)接枝到聚丙烯(PP)隔膜

上的方法, 通过接触角、应力-应变以及热重测试, 观察到PAA接枝改性可以显著改善PP隔膜对电解液的吸收能力, 提高机械强度和热稳定性。此外, 通过分析不同电流密度下铜集流体表面沉积金属Na的扫描电子显微镜(SEM)图像, 发现接枝改性后隔膜还能够抑制Na金属的枝晶生长, 提高循环稳定性, 为Na金属电池的应用提供了潜在的解决方案。Sheng等^[50]使用 γ 射线辐照活化PE隔膜后, 再利用紫外光诱导成功将极性单体甲基丙烯酸甲酯(MA)接枝到PE隔膜的表面, 由于极性官能团对电解液有着较好的亲和力, 隔膜与溶剂作用增强, 有利于锂离子的脱离溶剂, 接枝后的隔膜有着更高的锂离子迁移数。PE-g-MA隔膜的活化能为52.1 kJ/mol, 低于原始PE隔膜的56.5 kJ/mol, 这证实了锂离子更容易在充满电解液的电极/PE-g-MA隔膜界面上迁移。因此, 被极性基团修饰的PE隔膜有望应用于高功率储能器件。

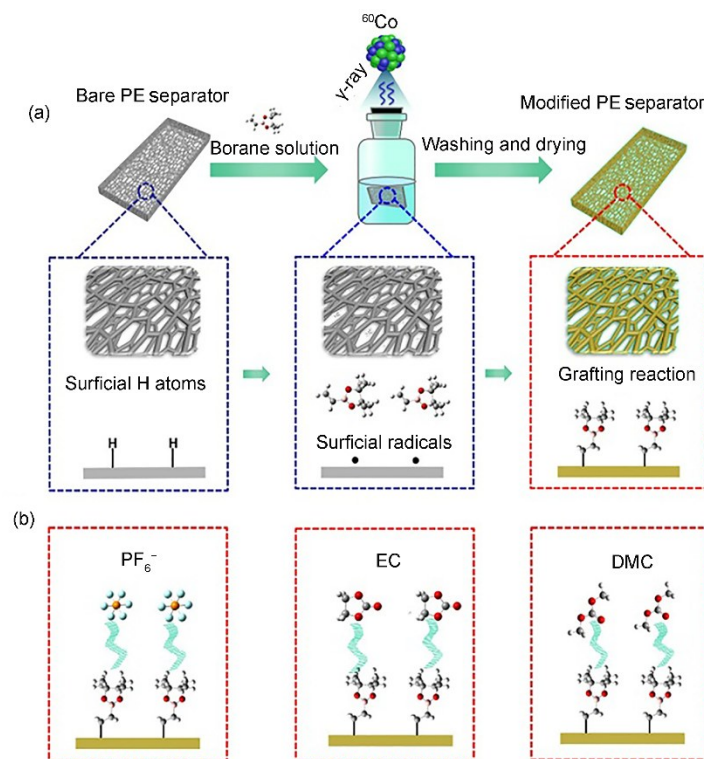


图5 PE隔膜辐照接枝改性:(a)用 γ -射线共辐照接枝法将硼烷分子引入聚乙烯隔膜聚合物链的过程;(b)硼烷分子与电解液中各种物种之间的相互作用^[48]

Fig.5 PE diaphragm irradiation graft modification: (a) process of introducing a borane molecule into the polymer chain of PE separators by the γ -ray co-irradiation grafting process; (b) interaction between a borane molecule and various species in the electrolyte^[48]

3.4 辐照技术在电池隔膜上的应用前景

对于商用液态锂/钠离子电池而言, 隔膜在其

中起到防止正负极短路的关键作用, 商用隔膜的评判标准一般包含化学稳定性、厚度、孔隙率、

孔径、透气度、机械强度、吸液和保液特性、热收缩、闭孔特性以及成本等多个维度。综合考虑液态锂/钠离子电池的能量密度、倍率、安全以及成本,聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)微孔聚合物是被广泛应用于市场的隔膜基膜,随着更高性能的液态锂/钠离子电池的推出,隔膜的各方面性能要求也越来越严苛,隔膜厂商一般会使用改善孔隙度、调整厚度、复合陶瓷层(如 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等)以及表面改性等方法来满足市场性能需求,其中表面改性的方法也衍生出采用 γ 射线辐照、电子束辐照和高能离子体辐照来处理隔膜的表面。正如§3.2所述, Sheng 等^[50]利用高能辐照在聚合物表面增加极性基团,从而改善隔膜的表面性质,循环稳定性和倍率性能均有较大的提升。虽然这些处理可以改善电解液亲和力,但高能辐射可以从原始膜表面穿透几纳米深,将降低聚烯烃薄膜的拉伸和穿刺强度^[51]。因此,控制吸收剂量和反应时间对于在不影响隔膜固有孔隙度的情况下实现合理的表面性质改善至关重要。另一方面,辐照应用于聚合物隔膜接枝改性也逐步被研究者们所重视,如§3.3所述, Ma 等^[48]利用辐照接枝改性PE隔膜,大幅提升了隔膜的电解液亲和性能,进而提升了装配改性隔膜后电池的电性能,大电流10C倍率下放电克容量由80 mAh/g提升至100 mAh/g,5C倍率下的循环性能也有大幅提升。综上所述,辐照技术在锂/钠离子电池隔膜上的应用已经较为成熟,相较于常规涂覆改性手段而言,在不改变隔膜厚度的情况下,提升隔膜对电解液的亲和性能,避免了因隔膜厚度增大而降低锂/钠离子电池的体积能量密度和功率性能。因此,辐照技术在改善锂/钠离子电池隔膜性能上有着广阔的应用前景,同时也需要更多辐照改性隔膜的探索并应用于不同场景中,如高倍率、长循环以及宽温领域的高性能锂/钠离子电池。

4 辐照与固态聚合物电解质

随着锂/钠离子电池在电动汽车、储能系统、可穿戴设备及3C数码产品等市场的快速发展,对高性能、高安全性、长寿命电池的需求日益增加。液态电池的性能逐渐不能满足市场的需求,固态电池凭借其较高的能量密度以及安全性能优势,为相关产业的发展提供有力支撑^[52]。固态电解质是指只传导离子不导电子的固体材料,它通常具有较高的熔点和一定的机械强度,并且拥有导离

子结构,同时也能够隔绝电子起到正负极之间的隔板作用。固态电解质根据其化学物质组成和结构特点可以分为多种类型,如氧化物^[53]、硫化物^[54]、聚合物^[55]和复合固态电解质^[56],其中,聚合物固态电解质具有机械性能优良、热稳定性好、封装密度高、电化学性能优异、安全性高和环保效益显著等优势,这些优势使得聚合物固态电解质在固态电池领域具有广泛的应用前景和发展潜力。近年来,科研工作者们将高能辐照技术引入聚合物固态电解质的合成与改性策略中,通过合理的辐照处理,可以制备出具有优异性能的聚合物固态电解质薄膜,同时利用原位固态化技术来解决固态电解质与电极材料的界面接触问题,在原位固态化中辐照技术也是不可缺少的一部分。

4.1 聚合物电解质薄膜辐照合成与改性

聚合物固态电解质由于其优异的机械性能、阻燃性且结构可调,被研究人员广泛关注^[57],但未经改性的聚合物电解质离子电导率较低,因此,优化聚合物固态电解质薄膜的合成与改性过程,从而提高其离子电导率,是其走向应用的重要一环。表1介绍了国内外研究者用不同合成原料(聚合物种类和锂盐占比)以及不同辐照条件合成的聚合物固态电解质薄膜,并分析这些聚合物电解质薄膜电化学性能。聚合物固态电解质薄膜合成与改性过程中通常伴随着聚合物交联和无机填料物性变化的过程,而辐照技术可以激发这些过程,因此,辐照技术被广泛应用于合成与改性聚合物固态电解质薄膜上。Zhou 等^[57]用乙烯基官能化笼型低聚倍半硅氧烷(POSS)和聚乙烯(PEO)为原料,通过紫外诱导交联技术合成了一种改性的聚合物电解质薄膜,与不含有交联结构的电解质组装的电池相比,该电池更稳定,经过42次循环后仍保持较高的容量保持率。Sutton 等^[58]提出一种通过调控紫外光固化交联固体聚合物电解质薄膜的性质,从而实现对锂电池性能的调控的方法。以聚乙二醇、2-羟基乙酸乙酯、丙烯酸正丁酯为基体,双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)或单离子聚甲基丙烯酸酯为锂源,通过改变聚合物网络的结构和交联度,可以调节电解质的离子传导性能、热稳定性和力学性能,从而优化聚合物固态电池的性能。Kalybekkyzy 等^[59]使用紫外光聚合含乙二醇单元的低聚物和端基改性(丙烯酸末端基团)的聚二甲硅氧烷(PDMS),制备了交联的固态电解质薄膜,

可以降低聚乙二醇链的结晶度，从而获得具有优异柔韧性和机械性能的透明电解质薄膜，且该电解质薄膜具有高离子导电性和优异的电化学稳定性，可应用于高压锂离子电池。韩国研究者 Kim 等^[60]提出了优化紫外光固化固态聚合物电解质薄膜中的离子传导路径的方法，通过添加不同比例的聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)改善三甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯(ETPTA)基固态电解质薄膜，提供优异的离子路径，PVDF-HFP作为一种离子溶剂化的凝胶电解质，使紫外光固化固态聚合物电解质薄膜的表面更光滑，晶界更少，这提高了其与电极的兼容性。Mendes-Felipe 等^[61]研究了紫外光聚合聚氨酯丙烯酸酯(PUA)与不同含量的双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)盐的复合材料，并评估了这些复合材料作为聚合物固态电解质薄膜在锂离子电池中的应用性能。研究发现，LiTFSI的引入改变了紫外光固化过程中的光聚合速率，将纯PUA样品的转化度从100%降低到最高LiTFSI含量(30%)的78%，并且LiTFSI的添加还导致了更粗糙和更多缺陷的微观结构，这种结构优化了离子电导率，提供了光固化聚合物固态电解质薄膜应用于锂离子电池的新思路。Wang

等^[62]通过紫外辐射交联双键聚酰亚胺、4-苯磺酰亚胺和交联剂四羟基乙烯基四硫醋酸酯，形成了聚酰亚胺(DPI-SIGPE)的聚合物网络结构，同时将阴离子作为聚合物链的一部分。DPI-SIGPE表现出良好的导离子性能，在30 °C下具有高锂离子导电率(2.7×10^{-4} S/cm)，900 h的循环测试显示，DPI-SIGPE对锂沉积具有良好的均匀性，此外，DPI-SIGPE具有优异的尺寸热稳定性，在200 °C下无明显热收缩。深圳大学黄妍斐团队^[63]在真空中用5 MeV电子对聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)(PVDF-TrFE)进行电子束辐照，当吸收剂量为560 kGy时，可以使PVDF-TrFE具有较高的介电常数和全反式构象，固态电解质表现出良好的离子导电性能和循环性能。除了UV辐照合成固态聚合物电解质薄膜外， γ 射线辐照也被研究并应用于固态电解质薄膜改性，如Kim等^[64]将纳米氧化石墨烯在50 kGy ^{60}Co γ 射线照射下，制备了超薄且高度分散的氧化石墨烯纳米片，并将其用于制备具有更均匀结构的凝胶聚合物电解质薄膜，这种设计的固态电解质薄膜具有高电解质吸收性和良好的多孔结构，能够在严苛的充放电条件下实现优越且稳定的电化学性能。

表1 辐照合成与改性的聚合物电解质薄膜
Table 1 Polymer electrolyte films synthesised and modified by irradiation

聚合物种类 Polymer type	锂盐占比 Lithium salt mass ratio / %	辐照条件 Conditions of irradiation	离子电导率 Ionic conductivity / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	稳定性 Stability	参考文献 Ref.
PEO/POSS/PEGDA	—	UV 10 min	8.6×10^{-4} @20 °C	>320 h @60 °C 0.3 mA·cm ⁻²	[57]
PHEA/PEG	25	UV 1 min	0.2×10^{-4} @70 °C	>200 h @70 °C 0.02 mA·cm ⁻²	[58]
PDMS/PEGDA/ETPTA	—	UV 1 min	1.75×10^{-6} @RT	>90 h @60 °C 0.2 mA·cm ⁻²	[59]
PUA	30	UV 1 min, 30 s	3.2×10^{-3} @RT	/	[61]
DPI/ PTMP/ DMAP	—	UV 5 min	2.7×10^{-4} @30 °C	>900 h @ 0.1 mA cm ⁻²	[62]
P(VDF-TrFE)	50	EB 560 kGy	1.6×10^{-4} @25 °C	>3 000 h @25 °C 0.1 mA cm ⁻²	[63]

注: PEO=聚环氧乙烷, POSS=笼型聚倍半硅氧烷, PEGDA=聚乙二醇二丙烯酸酯, PHEA=聚丙烯酸-2-羟乙基酯, PEG=聚乙二醇, PDMS=聚二甲基硅氧烷, ETPTA=乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, PUA=丙烯酸聚氨酯, DPI=双键聚酰亚胺, PTMP=季戊四醇四-3-巯基丙酸酯, DMAP=4-二甲氨基吡啶, P(VDF-TrFE)=聚(偏氟乙烯-三氟乙烯), UV=紫外辐射, EB=电子束辐照。

Note: PEO=polyethylene oxide, POSS=polyhedral oligomeric silsesquioxane, PEGDA=poly (ethylene glycol) diacrylate, PHEA=poly(2-hydroxyethyl) acrylate, PEG = polyethylene glycol, PDMS=poly(dimethylsiloxane), ETPTA=trimethylolpropane ethoxylate triacrylate, PUA=polyurethane acrylate, DPI=double-bond polyimide, PTMP=pentaerythritol tetra-3-mercaptopropionate, DMAP=2, 2-dihydroxymethylpropionic acid, P(VDF-TrFE)=poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene), UV=ultraviolet radiation, EB=electron beam radiation.

4.2 辐照与聚合物电解质原位固化

固态电解质合成方法分为原位和非原位合成，

非原位合成即上述所介绍的利用辐照制备聚合物固态电解质薄膜，再将固态电解质薄膜与正负极

组装成完整的电池。然而,这种方法在实际应用方面受到限制,难以实现内部活性材料与电解质薄膜的紧密接触,从而界面接触电阻较高,阻碍固态电池产业化发展^[65]。为解决界面接触电阻问题,大量的研究者开始研究原位固态化技术,利用高能辐射加工技术在内部正负极活性材料原位固化一层固态电解质。例如Park等^[66]在没有任何引发剂或热处理的情况下,以碳酸亚乙烯酯(VC)单体、2-丙烯酸酐乙酯(CEA)共聚单体、二季戊四醇五/六丙烯酸酯(DPTPHA)交联剂以及商业液态电解液为原料,通过10 MeV的电子束辐照处理,可以在电极内部形成交联的聚乙烯碳酸酯-丙烯酸酯(PVCEA)凝胶聚合物电解质,并且在16 kGy的吸收剂量下制造的PVCEA凝胶聚合物电解质电池有着较液态电解液(LE)电池更好的倍率性能和长期循环性能(图6)。厦门大学赵金保团队^[67]通过 γ 射线辐照实现原位固化的 LiCoO_2 (LCO)/ $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)-聚碳酸亚乙烯酯(PVC)/Li 电池,通过差示扫描量热法(DSC)、FTIR 以及核磁共振

氢谱(HNMR)分析结果表明,VC成功聚合成PVC电解质,并通过SEM技术观察到电解质与电极具有良好的界面相容性。该聚合物固态电池表现出良好的稳定性,在25 °C/0.2 C 电流密度下稳定工作,100次循环后保持92.4%的保持率。Shaji等^[68]开发出双重引发剂体系,包括光引发剂2-羟基-2-甲基苯丙酮(HMPP)和热引发剂过氧化苯甲酸叔丁酯双(Luperox P)体系,在聚合物前体溶液中进行光聚合反应。双重引发剂体系可以显著提高交联速度缩短反应时间,并实现高效的交联反应,此技术可以实现原位聚合制备出更高倍率性能的锂金属固态电池。Choi等^[69]利用高能电子束辐照实现了一步法制备多层叠式锂离子电池,在制备过程中,电解质以丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯为交联剂,并加入液态电解液,在优化吸收剂量15 kGy下,电子束辐照可以同时穿透并原位固化七个电池,且通过辐照处理原位固态化制备的电池与传统液态电池具有相似的稳定性能。

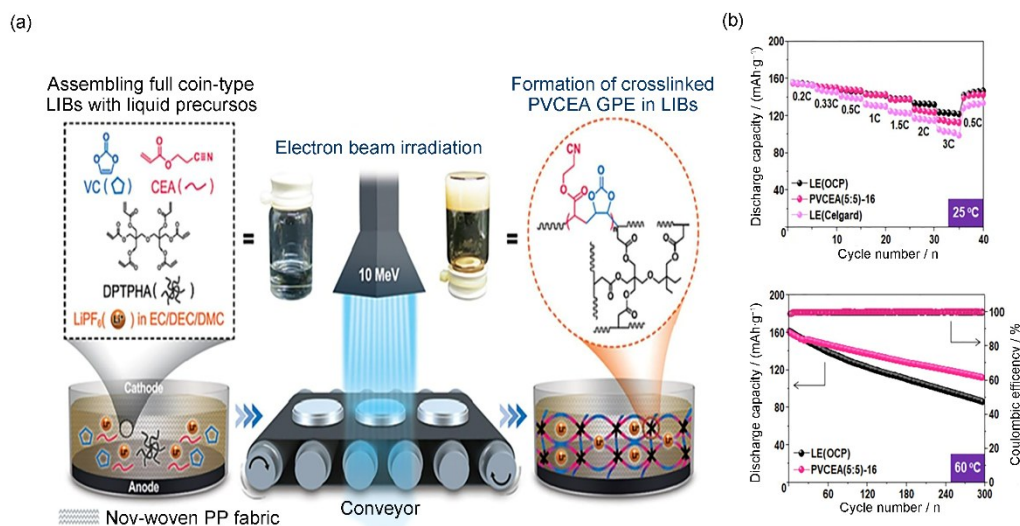


图6 PVCEA凝胶聚合物电解质电池原位固化方法与性能参数:(a)电子束照射原位制造-基于交联PVCEA固态电解质的电池示意图;(b)PVCEA固态电解质电池与液态电解质无纺布隔膜(LE(OCP))以及液态电解质聚丙烯隔膜(LE(Celgard))电池25 °C倍率性能对比图;(c)PVCEA固态电解质电池与液态电解质(LE)-无纺布隔膜(OCP)电池60 °C循环性能对比图^[66]

Fig.6 PVCEA gel polymer electrolyte battery *in-situ* curing method and performance parameters: (a) schematic diagram of electron beam irradiation *in-situ* fabrication of a battery based on crosslinked PVCEA solid electrolyte; (b) comparative 25 °C rate capability performance plots for PVCEA solid electrolyte batteries, liquid electrolyte non-woven diaphragm (LE(OCP)) and liquid electrolyte polypropylene diaphragm (LE (Celgard)) batteries; (c) comparison of 60 °C cycling performance for PVCEA solid electrolyte batteries and liquid electrolyte non-woven diaphragm (LE(OCP)) batteries^[66]

4.3 辐照技术在聚合物电解质的应用前景

随着锂/钠离子电池技术的逐步成熟,能量密度要求也逐步提升,在商用方形锂离子电池中,由磷酸铁锂(LFP)体系单体电池约180~200 Wh/kg

(续航约400~600 km)的能量密度提升至220~280 Wh/kg(续航约800~1 000 km)能量密度的镍钴锰酸锂(NCM)体系电池,进一步发展到低空领域时,300 Wh/kg能量密度以下的电池体系达不到续航能力的需求。因此,在更高能量密度应用场景

的推动下,全固态电池体系配合高能量密度正负极材料逐步列入各大电池厂商的产品发展路线图上。在众多固态电解质类型中,聚合物固态电解质由于其生产工艺与主流电池厂商的液态电池生产线较为兼容、与活性材料界面接触好且成本较为低廉约0.58元/Wh(硫化物约1.34元/Wh、氧化物约1.23元/Wh),得到了广泛的研究。但由于纯聚合物电解质离子电导率较低($\sim 10^{-4}$ S/cm),并且高电压窗口运行不稳定^[51],未能达到商用电池的性能标准。为了满足电池性能指标,研究人员将硫化物或者氧化物添加到聚合物电解质中,形成复合聚合物电解质是目前解决聚合物电解质离子电导和稳定性问题的一种有效的方法,然而这种方法不可避免的造成电解质成本的提升。因此,如§4.1所述,辐照技术作为改善聚合物性质、提升电池性能的常用手段,在聚合物固态电解质展现出巨大应用前景。另外,随着大量研究者对聚合物固态电池的深入研究,聚合物固态电池的装配方法也衍生出众多种类,例如固态电解质薄膜直接装配法、浇铸法^[70]以及原位固态化法等。其中原位固态化法能够使得活性材料与固态电解质最紧密的结合,有效的提供离子传输界面,有着较好的应用前景。辐照交联技术作为原位固态化法制备固态电池最常用的手段,有着高效均匀且环保的优点,使用辐照交联能够将聚合物快速原位聚合,大大提高生产效率。综上所述,辐照技术能够有效地推动聚合物电解质领域的发展,但如今聚合物固态电解质仍面临着较多问题需要解决,如离子电导率较低,界面不稳定等问题,需要更多的研究者关注到辐照技术应用于聚合物固态电解质的研究中来。

5 全电池辐照与失效

锂/钠离子全电池辐照与失效是一个复杂且多因素影响的领域,涉及电池的内部化学反应、外部环境条件以及电池使用方式等多个方面。锂/钠离子全电池辐照主要指的是电池或其组成部分受到高能粒子(如中子、带电粒子或电磁波)的照射,这可能导致电池材料内部产生缺陷,进而影响电池的电性能和安全性^[1]。随着特殊场景(如太空探索、核设施等存在辐射的场景)越来越多地运用锂/钠离子电池作为储能器件,为了保障电池的性能和安全性,科研工作者们对电池的辐照效应进行

深入研究。因此,本综述也总结并分析了高能辐照对全电池性能的多方面影响,旨在为推动电池技术在极端环境下的应用与发展提供有力支持。

西北工业大学纳米能源材料研究中心谢科予团队^[1]研究了20 kGy γ 辐射对常见的LiFePO₄(LFP)、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811)以及LiCoO₂(LCO)三种不同体系的锂金属电池的影响,并揭示了电解液、正极活性材料和黏结剂是导致锂金属电池在 γ 辐射下电化学性能劣化的主要原因(图7)。研究者观察到 γ 辐射使电解液中溶剂分子电离,这促进了LiPF₆的分解,同时黏结剂分子链的断裂和交联削弱了黏结剂的结合能力,导致电极开裂和活性材料利用率降低。此外,电极界面的恶化加速了电池正极的退化,引发正极活性材料中的阳离子混排,增加了电池的极化。除了影响电池的材料本征性能外,同时发现辐照使得锂金属负极界面恶化,导致锂金属本征性能退化,进一步加速了锂金属电池的失效。法国研究者Caillon-Caravanier等^[71]研究了 γ 射线对锂离子电池电解液的影响, γ 射线对电解液中的碳酸亚乙烯酯(VC)和六氟磷酸锂(LiPF₆)有较大影响,而对四氟硼酸锂(LiBF₄)没有明显变化。在含有VC的样品中,辐照后观察到悬浮液中白色固体的形成,这是由于VC在二甲基碳酸酞胺(DMC)中的低溶解度导致聚碳酸酯等聚合物的生成。此外,辐照还导致LiPF₆电解液的降解。因此,在有辐射的太空环境中的电池电解液使用LiBF₄代替LiPF₆,并使用其他不可聚合的添加剂来提高固体电解质界面的传输性能是有效的抗辐射的方法。在理论计算的研究上,湘潭大学的Ma等^[72]通过建立电化学-辐照塑性模型,深入研究了高能辐照对全电池性能的影响及其失效机制,还讨论了辐照和温度对材料弹性模量的影响,并给出了相应的经验公式。美国俄亥俄州州立大学Anne团队^[73]研究了电离辐射对锂离子电池电解液的影响,观察发现,在电池受到 γ 辐射剂量高达27 kGy的情况下,电池电解液会出现可见的变色现象,且颜色加深程度与辐射剂量正相关。通过FTIR分析,发现DMC组分在辐射后发生显著化学结构变化,尤其是甲基(-CH₃)基团的振动减弱,表明DMC对 γ 辐射较为敏感。相比之下,碳酸乙烯酯(EC)和LiPF₆在辐射后变化不大。同时还观察到 γ 射线可以离子化空气和电解液

中的水,产生自由基,从而催化电解液的分解。另外, Anne 团队还深度考察了不同剂量的 γ 射线源对商用 LiFePO_4 正极材料的影响^[74], LiFePO_4 阴极在被辐射后,晶格间距发生变化,但晶粒尺寸未显著变化,高剂量 98 kGy 辐射后的 LiFePO_4 在放电过程中电阻显著增加(高达对照组的 2~3 倍)。美国加州 Surampudi 团队^[75]研究了索尼/AEA/ComDev 18650 型锂离子电池在高强度辐射环境下的性能变化。通过在不同辐射剂量率和累计剂量下对电池进行放电性能、电化学阻抗谱(EIS)测试及循环性能测试,发现电池在高达 180 kGy 的累计辐射剂量下仍能保持良好的容量保持率和循环稳

定性,但辐射会导致电池的容量损失和阻抗增加。研究表明,锂离子电池在较高辐射环境下具有较好的耐受性,适用于需要高辐射耐受性的应用场景。Samin 等^[76]研究了辐射对锂离子电池中 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极的影响。通过密度泛函理论(DFT)计算,模拟不同点缺陷(锂空位和氧空位)来模拟辐射损伤,研究了辐射损伤对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构稳定性、导电性和插层电位的影响。研究发现,氧空位的引入对材料的结构和电子性能有显著变化,导致材料插层电势降低并且由绝缘体向金属的转变,影响电池性能,而锂空位的引入则能够提升电池的放电容量。

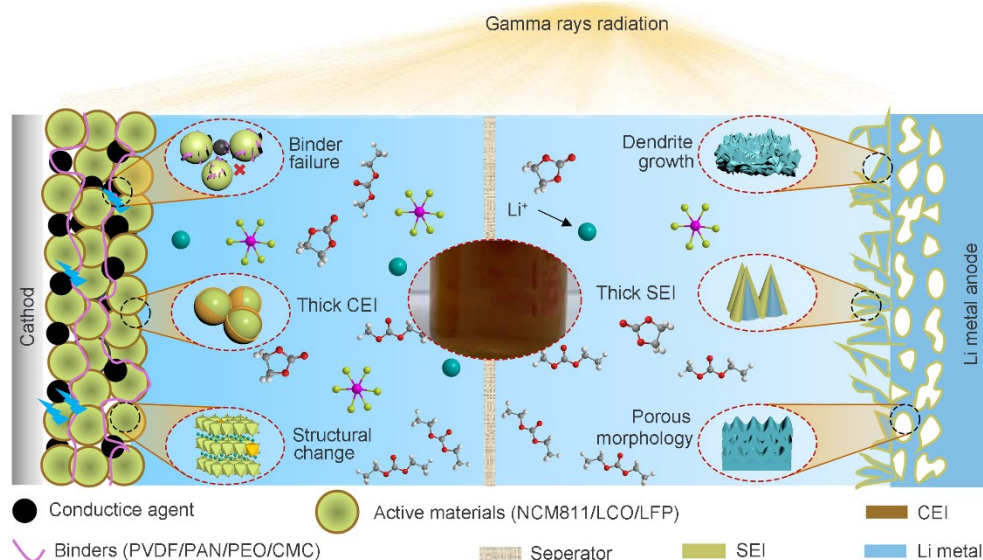


图7 金属锂电池在 γ 辐射下的劣化机理^[1]
Fig.7 Deterioration mechanism of Li metal batteries under gamma radiation^[1]

6 结论与展望

随着辐照技术在锂/钠离子电池领域的应用日益增长,研究者们开展了大量高能辐照技术改善和影响电池材料性能的工作。辐照技术凭借其能量高、穿透力强、均一性好、成本可控及绿色环保的优点,成功地在锂/钠离子电池上表现出良好应用前景,我们综合分析了现有的研究论文,对辐照技术在锂/钠离子电池的正极、负极、隔膜、电解质材料上的应用做出总结(表2)。在正极材料中,高能辐照能够精准地调控材料的分子结构和相组成,尤其对于Mn系正极材料而言通过引入适量的反位缺陷,能够减缓Jahn-Teller效应,减少材料的极化,提升离子扩散能力,优化其充放电过程中的相变行为,减少容量衰减,提高循环稳定

性。但对于商业运用较成熟的钴酸锂、镍钴锰酸锂和磷酸铁锂材料,辐照技术造成材料的反位缺陷可能会降低材料的性能,这种正极材料的辐照损伤也需要科研人员的进一步研究和验证。负极材料主要分为碳材料负极和硅基负极,在碳材料负极中,高能辐照通过打断化学键、重组分子结构,为碳负极材料赋予了新的性能。在目前的研究来看,合适的吸收剂量可以提供稳定的缺陷提高碳材料的储锂容量和循环稳定性,还可能改善其与电解液的兼容性,减少副反应的发生。此外,在硅基负极中,辐照技术能实现硅基负极材料的聚合物包覆改性,提高材料的表面稳定性和安全性。而对于氧化物负极材料,辐照技术还能优化其合成路径,降低成本并提高产品质量。另外,

以聚合物为主体的隔膜和固态电解质也是电池的重要组成部分，其直接影响电池性能的整体表现。高能辐照通过引发聚合物基体的断链、交联等反应，改善了聚合物隔膜和固态电解质的物理、化学性能，如机械强度、热稳定性、离子导电性等。这些性能的提升有助于减少电池内阻、提高能量密度和安全性。尤其是在固态电解质领域，辐照技术为解决固态电池面临的界面电阻大、离子迁移率低等问题提供了新的优化思路。然而，辐照技术除了作为一个技术手段来改善电池中各部分

材料外，在含有辐射的场景中使用电池时，高能辐照对电池的影响也需要被研究人员所重视，为理解辐射环境下电池的失效机制提供理论支持。综上所述，高能辐照通过与锂/钠离子电池材料中的原子、分子相互作用，能够引发材料本征结构的一系列物理、化学变化，改变锂/钠离子电池材料的性能，最终应用于高性能或特殊使用场景的电池产品中。将辐照技术与电池这两个蓬勃发展的领域合理结合可以为电池产业的发展带来新的机遇和挑战。

表2 辐照技术在锂/钠离子电池的正极、负极、隔膜、电解质材料上的应用总结
Table 2 Summary of the application of irradiation technology on cathode, anode, diaphragm and electrolyte materials for lithium/sodium ion batteries

电池组件 Battery component	类型 Types	总结 Summaries
正极 Cathode	LiNiO ₂	高能辐照会带来晶体结构损伤,最常见的便是阳离子混排,阳离子混排使得材料极化增加,进一步使得电化学性能变差。暂时不可预见其商业应用价值,但对于抗辐射材料有着较好的研究价值
	LiCoO ₂	
	LiFePO ₄	
	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	High-energy irradiation causes damage to the crystal structure, most commonly through cation mixing, which, in turn, enhances the polarization of the material, leading to further deterioration of its electrochemical properties. At present, the commercial application value of the effects of high-energy irradiation on crystal structures remains unpredictable, but they offer significant research potential for the development of radiation-resistant materials
	Na _{2/3} Fe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	
	LiMn ₂ O ₄	高能辐照同样会使 Mn 系材料阳离子混排,但科研工作者利用这些阳离子混排可以减轻 Mn 系材料的 Jahn-Teller 畸变效应,提升电化学性能。由于价格和电压平台的优势,下一代新型材料多为 Mn 系材料。因此,辐照技术在 Mn 系正极材料上表现出可观的应用前景 High-energy irradiation also causes cationic mixing in Mn-based materials, but researchers can use this cationic mixing to mitigate the Jahn-Teller aberration effect of Mn-based materials and improve electrochemical performance. Due to the advantages of price and voltage platforms, the next generation of materials is mostly Mn-based. Therefore, the irradiation technology in Mn-based cathode materials shows considerable prospects for its application
负极 Anodal	Graphite(Gr)	在碳材料负极中,高能辐照能给碳材料带来“自掺杂”缺陷和表面修饰官能团,这些缺陷和官能团一般有利于提升负极材料与电解液的亲和能力并且有利于锂离子传输,增加电化学性能。在硅基负极中,研究人员主要利用高能辐照可交联有机聚合物的特性,创造一个固态电解质保护层,这可以减少硅基负极的膨胀,辐照技术在锂/钠离子电池负极上的应用有着可观的研究价值和商用价值 In carbon anodes, high-energy irradiation introduces "self-doping" defects and surface-modified functional groups to carbon materials. These alterations enhance the affinity between anode materials and electrolytes, facilitating lithium-ion transport and subsequently boosting electrochemical performance. For silicon-based anodes, researchers have predominantly employed high-energy irradiation to cross-link organic polymers, forming a solid electrolyte protective layer that effectively minimizes the swelling of silicon-based anodes. The application of irradiation technology to lithium/sodium-ion battery anodes possesses significant research and commercial potential, offering a promising avenue for advancing battery technology
	Hard- Carbon(HC)	
	Si-based anode	

续表

电池组件 Battery component	类型 Types	总结 Summaries
	Li metal	在锂金属负极中,高能辐照会使得锂金属电极界面恶化,进一步加速锂金属电池的失效。因此,锂金属负极的抗辐射效应具有一定的研究价值 In lithium-metal anodes, high-energy irradiation can deteriorate the lithium-metal electrode interface, further accelerating the failure of lithium-metal batteries. Consequently, enhancing the radiation-resistant properties of lithium-metal anodes holds considerable research value
隔膜 Separator	Polypropylene (PP) Polyethylene (PE)	对于聚合物PE、PP隔膜而言,科研工作者们主要利用高能辐照对其表面改性,这些改性包括官能团改性以及接枝,在不增加厚度的情况下有效增加其与电解液的亲和性能,辐照改性隔膜技术在科研与商业领域已经相对成熟 For polymer diaphragms such as PE and PP, researchers primarily utilize high-energy irradiation for surface modification, including functional group modification and grafting. This technique effectively enhances the affinity of the diaphragms with the electrolyte without increasing their thickness. Irradiation-modified diaphragm technology has reached a relatively mature stage in both scientific research and commercial applications
电解质 Electrolytes	固态 Solid	高能辐照利用于聚合固态电解质的合成与改性有着很强的灵活性,在聚合物电解质还不能达到可利用的离子电导率时,有着很广阔的研究前景。另外,辐照原位聚合工艺方法更是有着良好的商业应用前景 The use of high-energy irradiation in the synthesis and modification of polymerized solid electrolytes offers great flexibility and holds immense promise for research, particularly when the polymer electrolyte has yet to achieve usable ionic conductivity. Furthermore, the irradiation-induced <i>in-situ</i> polymerization process shows promising prospects for commercial applications
	液态 Liquid	液态电解液溶剂主要以碳酸酯为主,高能辐照会促进电解液中溶剂分子的电离以及LiPF ₆ 的分解,最终导致液态电解液失效。研究抗辐照溶剂和锂盐对于液态电解液有着重要的价值 The liquid electrolyte solvent is primarily based on carbonates, and high-energy irradiation promotes the ionization of solvent molecules within the electrolyte, accelerating the decomposition of LiPF ₆ , which ultimately leads to the failure of the liquid electrolyte. Therefore, the study of anti-irradiation solvents and lithium salts holds great value for liquid electrolytes

作者贡献声明 龙译文进行了文献搜集以及论文框架构思并撰写初稿;侯敏和姚毅给予关键性数据指导以及论文框架制定;张凯和颜伟进行了论文初稿校订并提供理论支持;吴国忠对论文进行了最后的审阅和定稿。所有作者均已对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

1 Gao Y L, Qiao F H, Hou W P, *et al.* Radiation effects on lithium metal batteries[J]. The Innovation, 2023, 4(4): 100468. DOI: 10.1016/j.xinn.2023.100468.

2 Wang Y K, Lu J, Dai W Q, *et al.* On the practicability of the solid-state electrochemical pre-sodiation technique on

hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(40): 2403841. DOI: 10.1002/adfm.202403841.

3 刘通, 杨瑰婷, 毕辉, 等. 高能量密度高功率密度兼顾型锂离子电池研究现状与展望[J/OL]. 储能科学与技术, (2024-08-13) [2024-08-19]. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0611>.

LIU Tong, YANG Guiting, Bi Hui, *et al.* Recent progress of high-energy and high-power lithium-ion batteries[J/OL]. Energy Storage Science and Technology, (2024-08-13) [2024-08-19]. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0611>.

4 Wang Z Y, Du Z J, Wang L Q, *et al.* Disordered materials for high-performance lithium-ion batteries: a review[J].

- Nano Energy, 2024, **121**: 109250. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.109250.
- 5 Abou Elmaaty T, Okubayashi S, Elsisi H, *et al.* Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review [J]. Journal of Polymer Research, 2022, **29**(4): 117. DOI: 10.1007/s10965-022-02952-4.
- 6 Zdorovets M V, Kozlovskiy A L, Fadeev M S, *et al.* The effect of electron irradiation on the structure and properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles as cathode material [J]. Ceramics International, 2020, **46**(9): 13580-13587. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.143.
- 7 Kwamman T, Anantachaisilp S, Limmeechokchai P, *et al.* Enhancements of surface functional groups and degree of graphitization in gamma irradiated activated carbon as an electrode material[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, **195**: 110062. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2022.110062.
- 8 Huang X Z, He R, Li M, *et al.* Functionalized separator for next-generation batteries[J]. Materials Today, 2020, **41**: 143-155. DOI: 10.1016/j.mattod.2020.07.015.
- 9 Jeon Y M, Kim S, Lee M, *et al.* Polymer-clay nanocomposite solid-state electrolyte with selective cation transport boosting and retarded lithium dendrite formation[J]. Advanced Energy Materials, 2020, **10**(47): 2003114. DOI: 10.1002/aenm.202003114.
- 10 Chu B B, Guo Y J, Shi J L, *et al.* Cobalt in high-energy-density layered cathode materials for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2022, **544**: 231873. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231873.
- 11 冯振华, 邱祥云, 张涛, 等. 全固态锂电池热安全性研究进展 [J]. 精细化工, 2024, **41**(5): 960-970. DOI: 10.13550/j.jxhg.20230445.
FENG Zhenhua, QIU Xiangyun, ZHANG Tao, *et al.* Research progress on thermal safety of all solid-state lithium batteries[J]. Fine Chemicals, 2024, **41**(5): 960-970. DOI: 10.13550/j.jxhg.20230445.
- 12 Lei T X, Cao B, Fu W B, *et al.* A Li-rich layered oxide cathode with remarkable capacity and prolonged cycle life[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **490**: 151522. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151522.
- 13 Huang J P, Zhong P C, Ha Y, *et al.* Non-topotactic reactions enable high rate capability in Li-rich cathode materials[J]. Nature Energy, 2021, **6**: 706-714. DOI: 10.1038/s41560-021-00817-6.
- 14 Rahman M M, Chen W Y, Mu L Q, *et al.* Defect and structural evolution under high-energy ion irradiation informs battery materials design for extreme environments[J]. Nature Communications, 2020, **11**(1): 4548. DOI: 10.1038/s41467-020-18345-4.
- 15 He X Y, Shen J X, Zhang B, *et al.* Surface Li⁺/Ni²⁺ antisite defects construction for achieving high-voltage stable single-crystal Ni-rich cathode by anion/cation co-doping[J]. Advanced Functional Materials, 2024, **34**(36): 2401300. DOI: 10.1002/adfm.202401300.
- 16 Rodríguez R A, Pérez-Cappe E L, Laffita Y M, *et al.* Structural defects in LiMn₂O₄ induced by gamma radiation and its influence on the Jahn-Teller effect[J]. Solid State Ionics, 2018, **324**: 77-86. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.06.007.
- 17 Rodríguez R A, Mohallem N D S, Santos M A, *et al.* Unveiling the role of Mn-interstitial defect and particle size on the Jahn-Teller distortion of the LiMn₂O₄ cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2021, **490**: 229519. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229519.
- 18 李超群, 田宗平, 曹健, 等. 锰系材料在电池工业上的应用分析 [J]. 电源技术, 2018, **42**(12): 1915-1917. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2018.12.045.
LI Chaoqun, TIAN Zongping, CAO Jian, *et al.* Analysis on the application of manganese series materials in battery industry[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2018, **42**(12): 1915-1917. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2018.12.045.
- 19 蒋见昊. 层型锰系氧化物在钠离子电池正极材料中的应用 [D]. 成都: 成都大学, 2023. DOI: 10.27917/d.cnki.gcxdy.2023.000446.
JIANG Jianhao. Application of layered manganese oxides in cathode materials of sodium ion batteries[D]. Chengdu: Chengdu University, 2023. DOI: 10.27917/d.cnki.gcxdy.2023.000446.
- 20 Zhao W B, Zhao C H, Wu H, *et al.* Progress, challenge and perspective of graphite-based anode materials for lithium batteries: a review[J]. Journal of Energy Storage, 2024, **81**: 110409. DOI: 10.1016/j.est.2023.110409.
- 21 Fan X Y, Kong X R, Zhang P T, *et al.* Research progress on hard carbon materials in advanced sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, **69**: 103386. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103386.
- 22 Liu H, Wang S Z, Zhao J N, *et al.* Sn-based anode materials for lithium-ion batteries: From mechanism to modification[J]. Journal of Energy Storage, 2024, **80**: 109862. DOI: 10.1016/j.est.2023.109862.
- 23 Ahad S A, Kennedy T, Geaney H. Si nanowires: from

- model system to practical Li-ion anode material and beyond[J]. ACS Energy Letters, 2024, **9**(4): 1548-1561. DOI: 10.1021/acsenerylett.4c00262.
- 24 Zhou J, Fu Y Z, Zhang T F. A cost-effective production route of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ resisting unsettled market and subsequent application in the Li-ion capacitor[J]. Small Structures, 2024, **5**(4): 2300377. DOI: 10.1002/ssr.202300377.
 - 25 Laudone G M, Gribble C M, Matthews G P. Characterisation of the porous structure of Gilsocarbon graphite using pycnometry, cyclic porosimetry and void-network modeling[J]. Carbon, 2014, **73**: 61-70. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.037.
 - 26 Li W S, Wang X W, Zhang X T, *et al.* Mechanism of the defect formation in supported graphene by energetic heavy ion irradiation: the substrate effect[J]. Scientific Reports, 2015, **5**: 9935. DOI: 10.1038/srep09935.
 - 27 Zhou Y, Jolley K, Phillips R, *et al.* Modelling defect evolution in irradiated graphite[J]. Carbon, 2019, **154**: 192-202. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.092.
 - 28 Li N, Wang Y, Liu L S, *et al.* "Self-doping" defect engineering in SnP_3 @gamma-irradiated hard carbon anode for rechargeable sodium storage[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, **592**: 279-290. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.02.060.
 - 29 Qin H Q, Mo Z Z, Lu J, *et al.* Ultrafast transformation of natural graphite into self-supporting graphene as superior anode materials for lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2024, **216**: 118559. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118559.
 - 30 Lee J, Cheon S, Heo J, *et al.* Nitrogen-ion-irradiated defective tin oxyhydroxide nanoparticle anode for ultrafast and highly stable lithium-ion storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **486**: 150454. DOI: 10.1016/j.cej.2024.150454.
 - 31 Cheng L X, Shen Y L, Nan P F, *et al.* Anisotropic amorphization and phase transition in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anode caused by electron beam irradiation[J]. Small, 2024, **20** (6): 2305655. DOI: 10.1002/smll.202305655.
 - 32 Je M, Son H B, Han Y J, *et al.* Formulating electron beam-induced covalent linkages for stable and high-energy-density silicon microparticle anode[J]. Advanced Science, 2024, **11**(12): e2305298. DOI: 10.1002/adv.202305298.
 - 33 Seok J Y, Kim S, Yang I, *et al.* Strategically controlled flash irradiation on silicon anode for enhancing cycling stability and rate capability toward high-performance lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, **13**(13): 15205-15215. DOI: 10.1021/acsami.0c22983.
 - 34 Jo K I, Kim H, Jeong H S, *et al.* Gamma-ray irradiated graphene nanosheets/polydopamine hybrids as a superior anode material for lithium-ion batteries[J]. Carbon Letters, 2022, **32**(1): 305-312. DOI: 10.1007/s42823-021-00308-4.
 - 35 Fukushima K, Lee S Y, Tanaka K, *et al.* Effect of surface modification for carbon cathode materials on charge-discharge performance of Li-air batteries[J]. Materials, 2022, **15**(9): 3270. DOI: 10.3390/ma15093270.
 - 36 Lee B M, Umirov N, Lee J Y, *et al.* Facile fabrication of polyacrylonitrile-derived porous carbon beads via electron beam irradiation as anode materials for Li-ion batteries[J]. International Journal of Energy Research, 2021, **45**(6): 9530-9540. DOI: 10.1002/er.6479.
 - 37 Ahn J H, Eom J Y, Kim J H, *et al.* Synthesis of TiO_2 nanoparticles induced by electron beam irradiation and their electrochemical performance as anode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2015, **6**(3): 75-80. DOI: 10.33961/jecst.2015.6.3.75.
 - 38 Guo C, Qian C F, Li M, *et al.* Gamma-ray radiation on P-doped Si nanoparticles towards the Li^+ -storage performances[J]. International Journal of Energy Research, 2020, **44**(9): 7855-7859. DOI: 10.1002/er.5438.
 - 39 张钊, 何重阳, 汪涛, 等. 锂离子电池长循环石墨负极研究进展[J]. 电池, 2024, **54**(3): 417-421. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2024.03.026.
 - ZHANG Zhao, HE Chongyang, WANG Tao, *et al.* Research progress in long-cycle graphite anode of Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2024, **54**(3): 417-421. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2024.03.026.
 - 40 Yuan M Q, Liu K. Rational design on separators and liquid electrolytes for safer lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, **43**: 58-70. DOI: 10.1016/j.jechem.2019.08.008.
 - 41 Xue Z X, Zhu D Y, Shan M H, *et al.* Functional separator materials of sodium-ion batteries: Grand challenges and industry perspectives[J]. Nano Today, 2024, **55**: 102175. DOI: 10.1016/j.nantod.2024.102175.
 - 42 Ding L, Zhang D X, Wu T, *et al.* The influence of multiple stimulations on the unusual delamination phenomenon of a Li-ion battery separator prepared by a wet process[J]. Industrial & Engineering Chemistry

- Research, 2020, **59**: 4568-4579. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00089.
- 43 Zhang D X, Ding L, Wu T, *et al.* Facile preparation of a lithium-ion battery separator with thermal shutdown function based on polypropylene/polyethylene microsphere composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, **60**(50): 18530-18539. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c04271.
- 44 Kanbua C, Rattanawongwiboon T, Khamlue R, *et al.* Green synthesis of sulfonated cellulose/polyether block amide/polyethylene glycol diacrylate (SC/PEBAX/PEGDA) composite membrane by gamma radiation and sulfonation techniques for battery application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, **248**: 125844. DOI: 10.1016/j.ijbiomac. 2023. 125844.
- 45 Jia S J, Yang S, Pan Y, *et al.* Boehmite-PVDF-CTFE/F-PI composite separator irradiated by electron beam for high-rate lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2024, **704**: 122827. DOI: 10.1016/j. memsci. 2024.122827.
- 46 Sheng L, Zhang Y, Xie X, *et al.* Polyethylene separator activated by γ -ray irradiation for improving lithium-based battery performance[J]. Journal of Materials Science, 2021, **56**(36): 20026-20036. DOI: 10.1007/s10853-021-06543-4.
- 47 Chen L J, Gui X Y, Zhang Q Z, *et al.* Direct fabrication of PET-based thermotolerant separators for lithium-ion batteries with ion irradiation technology[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**(51): 59422-59431. DOI: 10.1021/acsami.3c13519.
- 48 Ma H S, Liu J X, Hua H M, *et al.* Facile fabrication of functionalized separators for lithium-ion batteries with ionic conduction path modifications via the γ -ray co-irradiation grafting process[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, **13**(23): 27663-27673. DOI: 10.1021/acsami.1c06460.
- 49 Zhao Y B, Zhan J J, Liu X, *et al.* Stable anode/separator interface enabled by graft modification of polypropylene separator via electron beam irradiation technique toward high-performance sodium metal batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, **670**: 246-257. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.05.095.
- 50 Sheng L, Song L, Gong H, *et al.* Polyethylene separator grafting with polar monomer for enhancing the lithium-ion transport property[J]. Journal of Power Sources, 2020, **479**: 228812. DOI: 10.1016/j. jpowsour. 2020. 228812.
- 51 Lingappan N, Lee W, Passerini S, *et al.* A comprehensive review of separator membranes in lithium-ion batteries [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, **187**: 113726. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113726.
- 52 Wu D X, Chen L Q, Li H, *et al.* Solid-state lithium batteries-from fundamental research to industrial progress [J]. Progress in Materials Science, 2023, **139**: 101182. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101182.
- 53 Wang Q J, Bai N N, Wang Y Q, *et al.* Optimization and progress of interface construction of ceramic oxide solid-state electrolytes in Li-metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, **71**: 103589. DOI: 10.1016/j. ensm. 2024.103589.
- 54 Asano S, Hata J I, Watanabe K, *et al.* Formation processes of a solid electrolyte interphase at a silicon/sulfide electrolyte interface in a model all-solid-state Li-ion battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(6): 7189-7199. DOI: 10.1021/acsami.3c16862.
- 55 Zou S H, Yang Y, Wang J R, *et al.* *In situ* polymerization of solid-state polymer electrolytes for lithium metal batteries: a review[J]. Energy & Environmental Science, 2024, **17**(13): 4426-4460. DOI: 10.1039/D4EE00822G.
- 56 Wang X, Huang S P, Peng Y T, *et al.* Research progress on the composite methods of composite electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. ChemSusChem, 2024, **17** (14): e202301262. DOI: 10.1002/cssc.202301262.
- 57 Zhou B, Jiang J N, Zhang F F, *et al.* Crosslinked poly (ethylene oxide) -based membrane electrolyte consisting of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocages for all-solid-state lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, **449**: 227541. DOI: 10.1016/j. jpowsour. 2019.227541.
- 58 Sutton P, Airoidi M, Porcarelli L, *et al.* Tuning the properties of a UV-polymerized, cross-linked solid polymer electrolyte for lithium batteries[J]. Polymers, 2020, **12**(3): 595. DOI: 10.3390/polym12030595.
- 59 Kalybekkyzy S, Kopzhassar A F, Kahraman M V, *et al.* Fabrication of UV-crosslinked flexible solid polymer electrolyte with PDMS for Li-ion batteries[J]. Polymers, 2020, **13**(1): 15. DOI: 10.3390/polym13010015.
- 60 Kim J I, Choi Y G, Ahn Y, *et al.* Optimized ion-conductive pathway in UV-cured solid polymer electrolytes for all-solid lithium/sodium ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2021, **619**: 118771. DOI:

- 10.1016/j.memsci.2020.118771.
- 61 Mendes-Felipe C, Barbosa J C, Gonçalves R, *et al.* Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide blended in polyurethane acrylate photocurable solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, **62**: 485-496. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.01.030.
 - 62 Wang P H, Wang L Y, Liang X X, *et al.* Single-ion gel polymer electrolyte based on *in situ* UV irradiation cross-linked polyimide complexed with PEO for lithium-ion batteries[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, **44**(10): e2200865. DOI: 10.1002/marc.202200865.
 - 63 Dai C, Stadler F J, Li Z M, *et al.* E-beam irradiation of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) induces high dielectric constant and all-*trans* conformation for highly ionic conductive solid-state electrolytes[J]. Energy Materials and Devices, 2023, **1**(2): 9370016. DOI: 10.26599/emd.2023.9370016.
 - 64 Kim J I, Cho J S, Wang D H, *et al.* Highly dispersible graphene oxide nanoflakes in pseudo-gel-polymer porous separators for boosting ion transportation[J]. Carbon, 2020, **166**: 427-435. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.05.003.
 - 65 Dong H X, Jin J, Wu M F, *et al.* *In-situ* formed decrystallized interphase enabled high performance all-in-one all-solid-state batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **488**: 150438. DOI: 10.1016/j.cej.2024.150438.
 - 66 Park S, Sohn J Y, Hwang I T, *et al.* *In-situ* preparation of gel polymer electrolytes in a fully-assembled lithium ion battery through deeply-penetrating high-energy electron beam irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **452**: 139339. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139339.
 - 67 Chen Z Q, Yang X Y, Pei N B, *et al.* *In situ* solidification by γ -ray irradiation process for integrated solid-state lithium battery[J]. Batteries, 2023, **9**(5): 255. DOI: 10.3390/batteries9050255.
 - 68 Shaji I, Diddens D, Winter M, *et al.* Mechanistically novel frontal-inspired *in situ* photopolymerization: an efficient Electrode|Electrolyte interface engineering method for high energy lithium metal polymer batteries [J]. Energy & Environmental Materials, 2023, **6**(6): e12469. DOI: 10.1002/ceem.12469.
 - 69 Choi E Y, Son H B, Kang M, *et al.* One-pot production of multiple stacked lithium-ion batteries with gel polymer electrolyte through high-energy electron beam irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **470**: 143903. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143903.
 - 70 张林森, 郑银坤, 邵蕴铮, 等. 浇铸法制备的PEO基偏铝酸锂复合固态电解质[J]. 电池, 2020, **50**(2): 114-117. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2020.02.003.
ZHANG Linsen, ZHENG Yinkun, SHAO Yunzheng, *et al.* PEO-based lithium aluminate composite solid electrolyte prepared by casting method[J]. Battery Bimonthly, 2020, **50**(2): 114-117. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2020.02.003.
 - 71 Caillon-Caravanier M, Jones J, Anouti M, *et al.* Gamma ray degradation of electrolytes containing alkylcarbonate solvents and a lithium salt[J]. Journal of Power Sources, 2010, **195**(2): 614-620. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.07.015.
 - 72 Ma Z S, Wu H, Wang Y, *et al.* An electrochemical-irradiated plasticity model for metallic electrodes in lithium-ion batteries[J]. International Journal of Plasticity, 2017, **88**: 188-203. DOI: 10.1016/j.ijplas.2016.10.009.
 - 73 Tan C T, Leung K Y, Liu D X, *et al.* Gamma radiation effects on Li-ion battery electrolyte in neutron depth profiling for lithium quantification[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, **305**(2): 675-680. DOI: 10.1007/s10967-015-4006-8.
 - 74 Tan C T, Lyons D J, Pan K, *et al.* Radiation effects on the electrode and electrolyte of a lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2016, **318**: 242-250. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.015.
 - 75 Ratnakumar B V, Smart M C, Whiccanack L D, *et al.* Behavior of Li-ion cells in high-intensity radiation environments[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, **152**(2): A357. DOI: 10.1149/1.1848212.
 - 76 Samin A, Kurth M, Cao L. Ab initio study of radiation effects on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode used in lithium-ion batteries[J]. AIP Advances, 2015, **5**: 047110. DOI: 10.1063/1.4917308.