



硫化物基固态锂金属电池负极界面工程的研究进展

魏君¹, 陈楠^{1,2*}, 陈人杰^{1,2,3,4*}

1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081

2. 北京理工大学前沿技术研究院, 济南 250300

3. 北京理工大学(珠海)广东省高安全储能系统及智慧微网创新团队, 珠海 519088

4. 北京电动汽车协同创新中心, 北京 100081

* 联系人, E-mail: chennc@bit.edu.cn; chenrj@bit.edu.cn

2024-12-29 收稿, 2025-03-19 修回, 2025-04-15 接受, 2025-04-29 网络版发表

国家重点研发计划(2022YFB2502102)、国家自然科学基金(52272185)、北京市杰出青年学者(BJJWZYJH01201910007023)和北京市自然科学基金小米创新联合基金(L223012)资助

摘要 硫化物基固态锂金属电池因其高能量密度和良好的安全性, 成为下一代电池研究的热点. 然而, 硫化物固态电解质与锂金属负极界面处的副反应、锂枝晶生长以及差的界面接触问题, 导致电化学性能下降和安全风险增加, 阻碍了硫化物固态锂金属电池的发展. 本文讨论了硫化物固态电解质与锂金属负极界面存在的问题, 系统梳理了负极界面失效的主要机制, 包括电子失效、化学与电化学失效、机械失效以及电化学-机械力学耦合失效. 在此基础上, 详细总结了针对界面问题的优化策略与最新研究进展, 包括界面修饰层的构建、锂合金负极和电解质的改性. 通过评估各类策略的实际效果与应用前景, 本文提出了未来硫化物基固态锂金属电池界面工程研究的重点方向, 以期为其相关研究提供更加全面的参考.

关键词 固态锂金属电池, 硫化物固态电解质, 锂金属负极, 界面稳定性

随着全球能源需求的增长和对可持续能源存储技术的迫切需求, 基于高理论比容量锂金属负极(3860 mAh g^{-1})的固态锂金属电池, 已成为电池技术研究的热点之一^[1,2]. 相比传统液态电池, 固态电池能够显著减少由液态电解质引发的安全隐患, 例如热失控、燃烧以及电解液泄漏等问题^[3,4]. 在固态电池的构成中, 固态电解质起着核心作用, 既提供离子导电性, 又保障电池的整体性能. 目前, 固态电解质主要分为三大类: 氧化物、硫化物和聚合物固态电解质. 其中, 硫化物固态电解质(SSEs)因其高离子电导率($> 1 \text{ mS cm}^{-1}$)和优良的机械柔性, 受到人们广泛关注^[5,6].

SSEs可分为玻璃态、玻璃-陶瓷态和陶瓷这几类, 其中陶瓷态的SSEs又可分为硫代锂快离子导体(Thio-LISICON)和锂硫银锗矿型. 玻璃态的SSEs具有无定形

的结构, 由于其有效消除了晶界电阻而表现出较高的离子电导率. 玻璃-陶瓷态的电解质是通过对玻璃态电解质热处理得到的, 其具有晶体结构和无定形成分, 此类电解质包括 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ ^[7]. Thio-LISICON电解质是通过硫取代LISICON中的氧得到的, 这些材料通常具有共价键相连的多面体框架结构, 具有超高的离子电导率($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$). $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 是锂硫银锗矿型SSEs的典型代表, 其具有高的离子电导率($1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)引起了富卤化物锂硫银锗矿型电解质的研究热潮^[8]. 然而, 硫化物基固态锂金属电池(ASLMBs)在实际应用中仍面临诸多挑战. SSEs与高活性的锂金属负极界面存在显著的不稳定性, 具体表现为界面副反应、锂枝晶生长和差的界面接触, 导致电池循环性能快速衰减并增加安全风险, 阻碍了其商业化进程^[9]. 在此之前,

引用格式: 魏君, 陈楠, 陈人杰. 硫化物基固态锂金属电池负极界面工程的研究进展. 科学通报

Wei J, Chen N, Chen R. Research progress in interfacial engineering of anodes for sulfide-based solid-state lithium metal batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: [10.1360/TB-2024-1392](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1392)

已经有几篇综述详细阐述了锂金属与SSEs界面存在的问题,并总结了界面改进策略^[10,11]。但是,其对于负极界面失效的内在机制仍然缺乏系统和详细的讨论。

基于以上背景,本文系统综述了ASSLMBs中SSEs与锂金属负极界面存在的核心问题,从电子失效、化学与电化学失效、机械失效以及电化学-机械力学耦合失效等几个方面系统分析了ASSLMBs负极界面失效的内在机制,并且总结了近年来在界面工程方面的研究进展,包括界面修饰层的构建、锂合金负极和电解质的改性。与现有综述文章相比,本文进一步强调了界面失效机制的多维度分析,并结合最新研究成果提出了未来研究的方向和挑战。通过对界面失效机制的分析和改性策略的系统评估,本文旨在为推动硫化物基固态锂金属电池未来的研究提供有价值的思路和见解(图1)。

1 界面存在的问题

1.1 界面化学副反应

金属锂具有较高的费米能级,其价带电子容易被激发或转移到其他能量较低的能级,使得其电子容易转移,表现出高还原性^[12,13]。硫化物(如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)与

金属锂直接接触会发生不可逆的化学反应,硫化物中的S和P原子具有较低的电负性,容易接受电子发生还原反应,形成更稳定的化合物(如 Li_2S 和 Li_3P)。然而,这些产物通常是离子绝缘体,导致界面电阻显著增加,严重影响电池性能。

1.2 界面电化学副反应

SSEs的电化学稳定性窗口(ESW)是界面稳定性的关键参数。Sylvain等人^[14]使用 $\text{Li|BM-Li}_6\text{PS}_5\text{X|}$ 不锈钢电池测试了一系列 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)硫化物固态电解质,发现其在0.5~7 V范围内具有良好的稳定性。然而,研究人员通过第一性原理计算表明,硫化物固态电解质的电化学窗口远小于实验结果^[15](图2(a))。这一差异主要归因于电解质与电极间的不良接触降低了反应动力学,导致实验敏感性下降^[16]。

SSEs窄的ESW使得其在锂金属负极容易发生分解。生成的固体电解质界面层(SEI)在一定程度上起到钝化作用,但其成分复杂,性能受具体电解质种类影响^[11]。理想的SEI应该具备高热稳定性,高离子电导率和低电子电导率。然而,SSEs与锂金属反应生成了成分复杂的SEI(图2(b)),其中包括较为稳定的无机成分(如 Li_3P 和 LiCl)以及离子电导率较低的有机成分,还可能生成高电子电导的 Li-M ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}$)合金相^[17]。这种离子-电子混合导体界面可能导致电解质的持续分解,使得SEI不断增厚,显著提高锂金属界面的阻抗。

1.3 锂枝晶的生长

锂枝晶的生长是锂金属电池安全隐患的主要来源,也是其商业化面临的核心挑战之一^[18]。在充电过程中,锂离子从电解质中脱溶剂化,并在负极表面还原成金属锂。金属锂表面普遍存在着微观缺陷,会因其几何尖端效应引发局部电场集中,这种增强的电场会显著降低 Li^+ 还原反应的活化能垒,从而驱动 Li^+ 优先在缺陷处沉积^[19]。这种优先沉积会形成微小的凸起或突起,在循环过程中进一步增强局部电场,导致更多的锂离子叠加沉积,逐步形成树状或枝状结构^[20]。

理论上,SSEs相较于液态电解质可以更好地抑制锂枝晶生长,但在许多研究中仍然发现了大量锂枝晶的生成。这是由于SSEs与电极之间局部不紧密的接触,使得锂金属界面和电解质之间出现空隙(图2(c)),并且高的压力会导致电解质出现裂痕^[21]。以上原因使得锂枝晶的生长在硫化物固态电池中仍然无法完全避免。

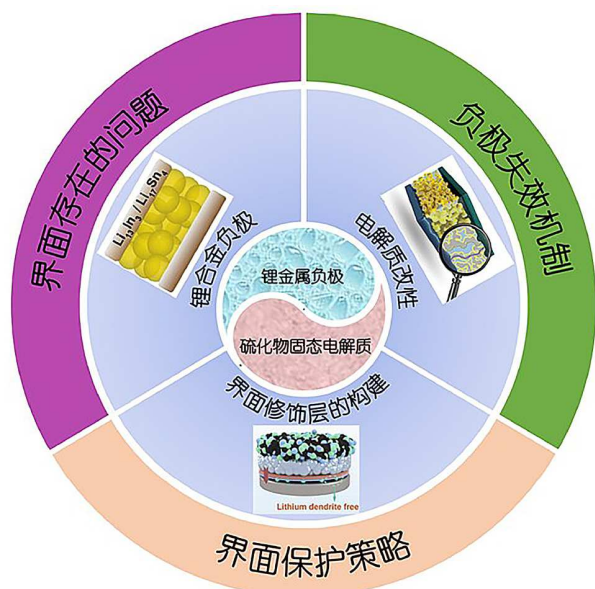


图1 (网络版彩色)硫化物基固态锂金属电池界面存在的问题、负极失效机制及界面改性策略

Figure 1 (Color online) Interfacial challenges, anode failure mechanisms, and interfacial modification strategies in sulfide-based solid-state lithium metal batteries

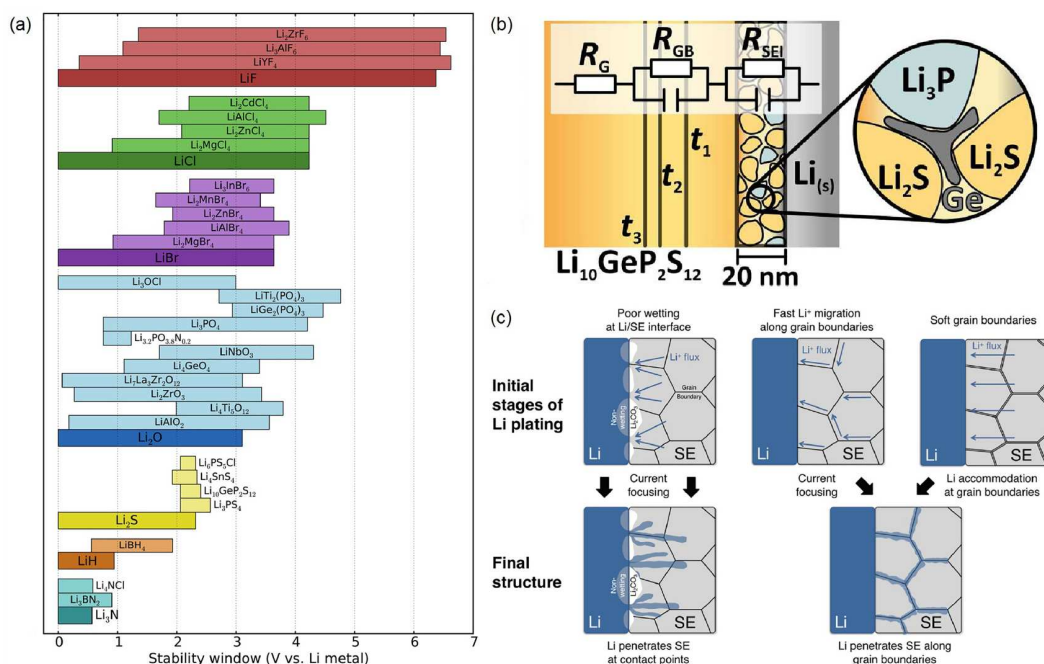


图2 (网络版彩色)硫化物固态电解质/锂金属负极之间存在的问题。(a) 各种电解质材料的电化学稳定性窗口^[15]；(b) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 电解质与锂金属反应生成的界面相示意图^[17]；(c) 固态电解质中锂金属的非均匀沉积^[21]

Figure 2 (Color online) Challenges at the interface between sulfide-based solid electrolytes and lithium metal anodes. (a) Electrochemical stability windows of various electrolyte materials^[15]; (b) schematic illustration of interfacial phases formed between the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ electrolyte and lithium metal^[17]; (c) non-uniform lithium deposition within solid electrolytes^[21]

1.4 差的界面接触

在ASSLMBs中, 锂离子的插入和脱嵌过程中会引发锂金属负极的显著体积变化。在多次循环后, 锂金属的膨胀率甚至可能超过20%, 这导致硫化物固态电解质与锂金属负极之间界面接触不良^[10]。

相比之下, 在传统液态锂金属电池中, 电极表面能够被液态电解质充分润湿, 从而形成良好的电极-电解质接触。而在ASSLMBs中, 由于固态电极与SSEs之间主要是点对点接触, 这种接触模式对界面稳定性提出了更高的要求。锂金属负极的体积膨胀进一步加剧了界面接触的恶化, 导致离子传输效率显著下降, 界面阻抗显著增加。此外, 不良的界面接触还会引起锂金属的不均匀沉积, 进一步影响电池性能和循环寿命^[22]。

2 硫化物基固态锂金属电池负极失效机制

2.1 电子失效

在ASSLMBs循环过程中, 锂金属沿固态电解质晶界或结构缺陷生长形成锂枝晶。在压力和锂金属体积

膨胀的作用下, 锂枝晶的断裂会生成“死锂”, 其是导致ASSLMBs电子失效的关键问题之一。死锂的生成主要是由于与集流体的物理断开, 从而中断了电子传导路径^[23]。锂沉积物被SEI包裹后失去与集流体的接触, 导致电子通路的阻断(图3(a))。在ASSLMBs中, 死锂的电子和离子传输功能受到限制, 导致电池的库伦效率降低, 并加速性能衰退。

2.2 化学与电化学失效

锂金属具有高的反应活性, 而SSEs(如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 体系)中P-S键也并不稳定。因此, 当锂金属与SSEs接触时容易发生化学反应。研究人员利用分子动力学模拟, 证明了硫化物固态电解质与锂金属之间的化学反应^[24]。结果表明, 弱的P-S键导致 $\text{LiLi}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 界面快速分解, 生成物的离子电导率远低于 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, 从而导致界面离子电导率的恶化, 循环寿命降低(图3(b))。此外, SSEs与锂金属在电池循环过程中还会发生电化学反应。由于SSEs具有较窄的电化学窗口, 其在锂金属负极上还原时生成成分复杂的界面。这种亚稳态界面热力学不稳定, 不能很好地防止副反应的持续发生, 最终导致电池

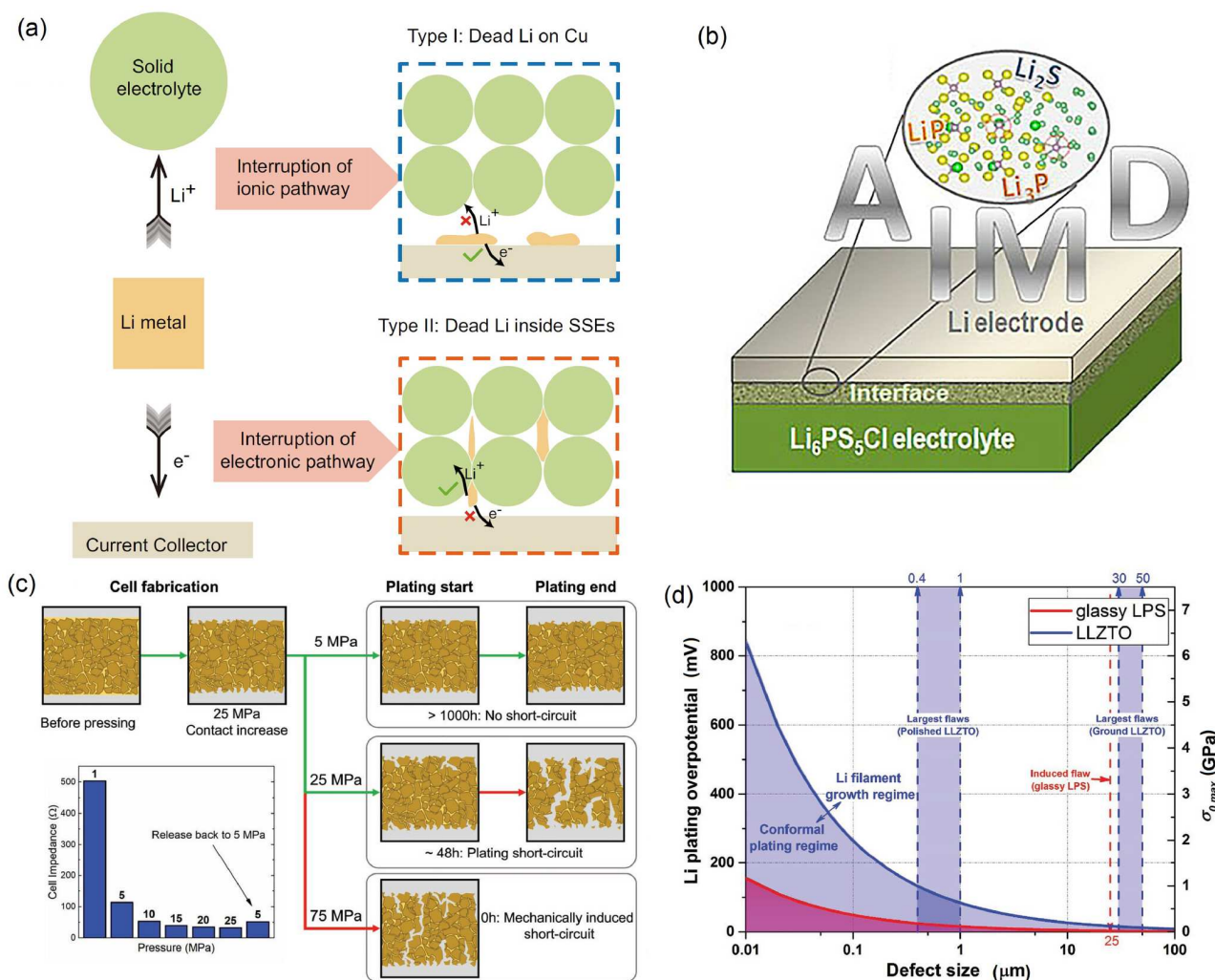


图3 (网络版彩色)硫化物基固态锂金属电池负极失效机制。(a) 硫化物固态电解质中死锂的形成示意图^[23]；(b) Li₆PS₅Cl固态电解质界面反应示意图^[24]；(c) 机械压力对硫化物固态锂金属电池短路的影响^[25]；(d) 锂沉积过电位和裂纹扩展应力对缺陷尺寸的平方根反比关系^[26]

Figure 3 (Color online) Failure mechanisms of sulfide-based solid-state lithium metal battery anodes. (a) Schematic illustration of dead lithium formation in sulfide solid electrolytes^[23]; (b) schematic representation of interfacial reactions involving the Li₆PS₅Cl solid electrolyte^[24]; (c) influence of mechanical pressure on short-circuiting in sulfide-based solid-state lithium metal batteries^[25]; (d) inverse square root dependence of Li plating overpotential and crack-extension stress on defect size^[26]

的化学和电化学失效。

2.3 机械失效

SSEs与锂金属之间的接触是点对点的固/固接触, 这给锂金属界面和SSEs的离子传导带来了挑战^[10]。为了增加SSEs和锂金属界面的接触位点, 通常会施加高的机械压力。但是, 在高压下锂金属和SSEs会产生裂痕或形变, 使得界面结构变得更加复杂。

Doux等人^[25]从压力的角度研究了锂金属在Li₆PS₅Cl电解质中的失效机制(图3(c))。实验显示, 锂金

属的屈服应力约为 0.8 MPa, 远低于SSEs约30 MPa的杨氏模量。因此, 在SSEs出现裂纹之前, 锂金属已发生了形变。在25 MPa的压力下, 锂金属沿SSEs晶粒缓慢蠕变并形成锂枝晶, 导致短路; 而在75 MPa压力下, 锂金属在Li₆PS₅Cl裂纹处剧烈变形, 最终因机械诱导短路失效。

2.4 电化学-机械力学耦合失效

电化学-机械力学耦合失效主要源于SSEs界面缺陷(Griffith缺陷)。为揭示锂枝晶在SSEs中的生长机制,

研究人员构建了描述锂填充裂纹扩展的电化学-机械模型。研究发现, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 和 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 等固态电解质表面普遍存在缺陷^[26]。在充放电循环中, 这些界面缺陷逐步被锂填充, 随后的锂沉积进一步推动裂纹向固态电解质内部扩展, 提供更多的空间以容纳锂, 从而加剧裂纹传播并最终导致短路。此外, 锂枝晶的穿透行为与固态电解质的结构和表面形貌密切相关。脆性固态电解质中的预存缺陷在高电流密度下会成为锂枝晶渗透的通道。锂金属沉积于裂纹尖端, 在局部过电位与应力的共同驱动下促进裂纹扩展, 从而引发短路。

3 界面保护策略

3.1 界面修饰层的构建

锂金属和SSEs之间存在着严重的副反应、枝晶生长和接触不良等问题, 严重影响了ASSLMBs的循环稳定性。因此, 在锂金属和SSEs之间构建稳定的界面修饰层成为提升电池性能的关键^[27~29]。理想的界面修饰层

应该具备良好的热力学稳定性、高离子电导率和足够的机械强度^[30]。

3.1.1 非原位修饰层

为了抑制界面的副反应, 研究人员在理论计算和实验上对修饰层的构建做出了大量研究。例如, Pan等人^[31]通过第一性原理计算, 从2316种已知的层状化合物中筛选出28种潜在的保护层材料(图4(a))。这些材料能够有效阻止锂金属与SSEs之间的电子转移, 从而抑制枝晶生长。在实验方面, Zhao等人^[32]利用电化学惰性且电子绝缘的GCN(石墨氮化碳)层在锂负极与LPSC之间构建稳定的界面, 显著减少了与SSEs接触时的界面反应(图4(b))。研究表明, GCN中的氮源调节锂离子分布, 促进均匀的锂沉积与剥离, 从而抑制枝晶生成, 显著提升Li-GCN负极在对称电池和固态Li-SPAN电池中的性能。此外, 有机-无机复合的界面层有望在抑制副反应和增加界面接触方面发挥共同作用。研究人员开发了一种基于薄石墨膜和聚四氟乙烯的复合膜用于稳定Li-Li₁₀GeP₂S₁₂界面^[33](图4(c))。该复合膜在300 h

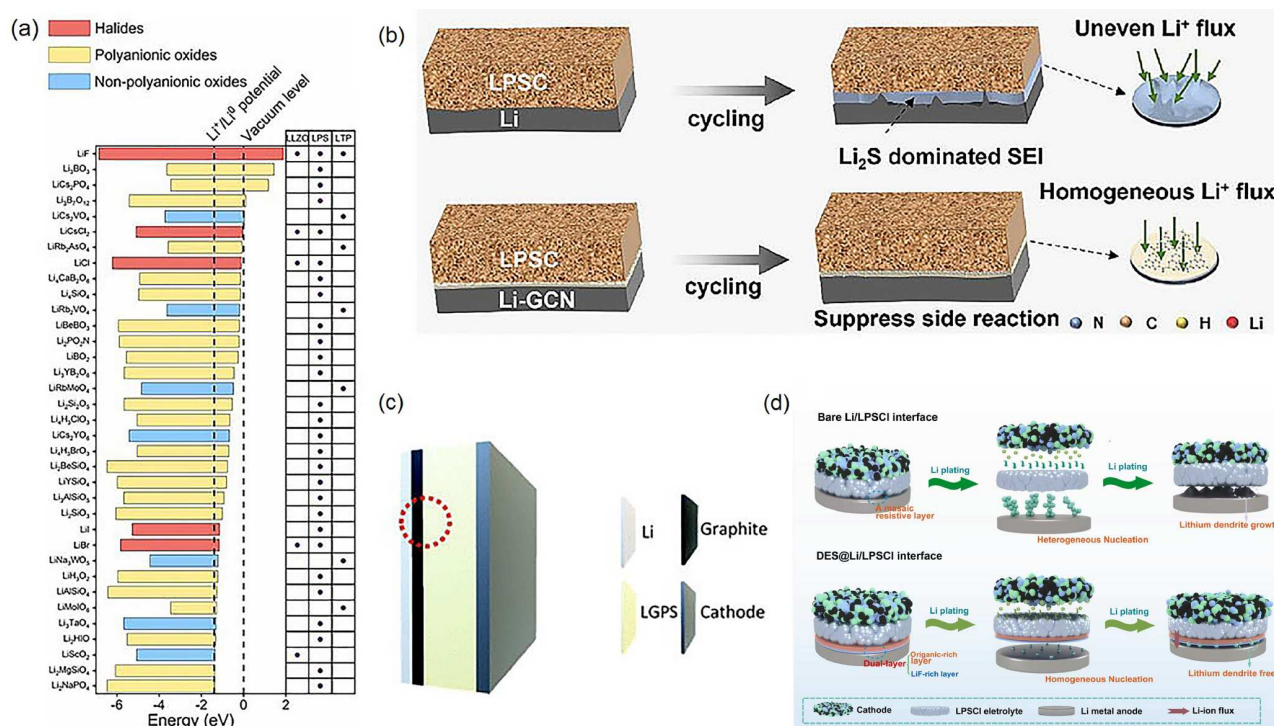


图4 (网络版彩色)硫化物基固态锂金属电池负极界面修饰层的构建。(a) 适用于硫化物固态电解质界面层的DFT计算^[31]; (b) Li和Li-GCN在 $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$ 固态电解质中的演化示意图^[32]; (c) 基于薄石墨膜和聚四氟乙烯复合膜的示意图^[33]; (d) DES界面抑制锂枝晶的机理示意图^[36]

Figure 4 (Color online) Construction of interfacial modification layers for sulfide-based solid-state lithium metal battery anodes. (a) DFT calculations for interfacial layers suitable for sulfide solid electrolytes^[31]; (b) schematic illustration of the evolution of Li and Li-GCN within the $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$ solid electrolyte^[32]; (c) schematic diagram of thin graphite film and PTFE composite membranes^[33]; (d) schematic representation of the mechanism by which DES interfaces suppress lithium dendrite growth^[36]

的循环后仍保持致密的层状结构, 组装的Li/LiCoO₂电池经过100次循环后容量仍为至100 mAh g⁻¹.

3.1.2 原位修饰层

相较于非原位修饰层, 原位修饰层可进一步提升界面接触性能. 研究人员在Li/LPS界面滴加6 mol L⁻¹ LiFSI(双氟磺酰亚胺锂)/DME(乙二醇二甲醚)电解液, 经120℃加热生成富含LiF的SEI^[34]. 该SEI可有效抑制锂枝晶对SSEs的渗透, 同时LiF的高电化学稳定性阻止了锂金属与SSEs的副反应, 使电池库仑效率从88%提升至98%. 此外, Zhang等人^[35]在Li/Li₇P₃S₁₁界面构筑了富含LiCl和Li-Ga合金的SEI, 由于其高界面能和电子绝缘性, 能有效抑制锂枝晶生长和界面副反应. 同时, 研究人员利用有机氟化物(BASF₃)在Li/Li₆PS₅Cl界面制备了有机/无机双层结构的界面层(Li@DES). 上层的有机成分增强了界面接触性, 富含LiF的下层结构因其高界面能, 显著减缓了锂枝晶的生长^[36](图4(d)).

3.2 锂合金负极

锂合金负极在ASSLMBs研究中占据重要地位. 相较于纯锂金属负极, 锂合金负极可有效缓冲锂沉积/剥离过程中的体积波动, 通过降低界面应力抑制固-固接触失效. 同时其独特的结构有助于抑制锂枝晶的生长

并提升电化学性能^[37,38].

Kundu等人^[39]探讨了Li-In和Li-Sn合金在不同化学计量比下对于SSEs的基础电化学-化学-机械行为(图5(a)). Li-Sn和Li-In合金能够有效促进锂的均匀沉积, 并在电池运行期间维持稳定的界面接触. 得益于合金的稳定界面化学-机械特性, Li₁₃In₃和Li₁₇Sn₄合金可实现无锂枝晶的循环, 运行时间达1000 h. 此外, Park等人^[40]制备了Li-Ag合金负极, 并通过电化学反应在其表面构建含Li₂O、LiF和Li₃N的SEI(图5(b)). 采用Li-Ag合金的对称电池在0.6 mA cm⁻²电流密度下实现了超过2000 h的稳定循环. 研究人员采用Li-Al合金作为负极^[41], 有效确保了其与Li₁₀GeP₂S₁₂(LGPS)固态电解质的良好兼容性(图5(c)). 通过原位X射线衍射(XRD)技术深入分析铝的锂化过程, 揭示其经历了一种伴随适度体积变化的双相反应机制. 这种适宜的工作电位和温和的体积变化显著提升了Li-Al合金在LGPS中的稳定性. 基于该负极的全固态锂硫电池在200次循环后容量保持率高达93.29%. 为了更好地适应体积变化和提高界面的稳定性, Zhu等人^[42]通过机械压制的方法制备了富氧多孔Li-Al合金负极(图5(d)). 氧原子与LPSC反应形成稳定SEI, 多孔结构则在保持完整性的同时适应体积变化, 使对称电池实现5000 h超长循环寿命.

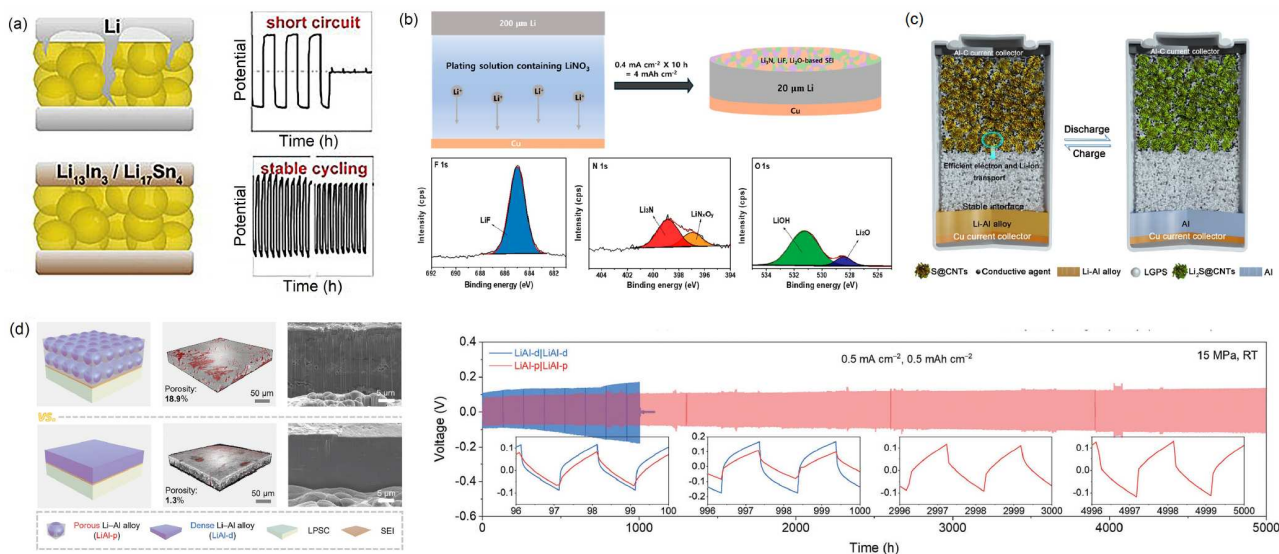


图 5 (网络版彩色)硫化物基固态锂金属电池锂合金负极的构建. (a) Li-In和Li-Sn合金抑制锂枝晶生长的示意图及对应的电池循环性能^[39]; (b) 在铜集流器上镀锂的示意图及XPS光谱分析^[40]; (c) 以Li-Al合金为负极的硫化物固态电池原理图^[41]; (d) 多孔Li-Al合金负极的构建及对称电池的循环性能^[42]

Figure 5 (Color online) Construction of lithium alloy anodes for sulfide-based solid-state lithium metal batteries. (a) Schematic illustration of lithium dendrite suppression by Li-In and Li-Sn alloys, along with corresponding cycling performance^[39]; (b) schematic representation of lithium plating on a copper current collector and the corresponding XPS spectral analysis^[40]; (c) diagram of a sulfide-based solid-state battery using a Li-Al alloy anode^[41]; (d) construction of a porous Li-Al alloy anode and its cycling performance in symmetric cells^[42]

3.3 电解质的改性

除了锂金属界面的修饰,对SSEs进行包覆、掺杂以及复合也能够有效提升锂金属和SSEs之间的界面稳定性。由于硫化物电解质在与锂金属或锂合金负极接触时可能发生界面副反应、形成高阻抗界面层,甚至诱导锂枝晶生长,从而影响电池的循环寿命和安全性。通过对电解质改性,可优化SSEs的化学稳定性,降低与负极的副反应速率,同时调控界面层的离子输运特性,从而抑制枝晶形成并提升电池的长循环性能^[43,44]。

3.3.1 表面包覆

研究人员使用聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯(PEG-MEA)为单体,在三维 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 骨架中原位聚合,制备了聚合物包覆的硫化物电解质^[45]。研究发现,聚合物中的醚氧链段与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 中的P相互作用,降低了聚合物的最高占据分子轨道(HOMO)能级,从而扩宽复合电解质的电化学窗口。基于 LiCoO_2 正极组装的电池在0.2 C下表现出 133 mAh g^{-1} 的高容量及优异的循环寿命(图6(a))。除了有机聚合物外,无机物也被广泛用于SSEs的表面修饰。Li等人^[46]通过溶液合成法成功制备了氧化石墨烯(GO)与 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (LPS)的复合固态电解质。GO有效保护LPS并引导锂金属均匀沉积。组装的 $\text{Li}/1\% \text{ GO}@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{Li}$ 对称电池在 0.1 mA cm^{-2} 电流密度下实现了

超过300次的稳定循环。

3.3.2 元素掺杂

元素掺杂已被证明是提升SSEs离子电导率,稳定其与锂负极界面的一种有效策略^[47-50]。通过调节SSEs中的空位密度和局部结构无序性,掺杂可以降低活化能并提高 Li^+ 的扩散速率。此外,某些掺杂元素能够形成稳定的界面保护层,有效抑制电解质的分解并改善锂沉积的均匀性。

Liu等人^[51]通过机械合金化方法合成了高I含量的玻璃-陶瓷电解质 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{I}_{1+x}$, I的引入显著提升了 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 的锂离子电导率(图6(b))。 $\text{Li}_{5.6}\text{PS}_{4.6}\text{I}_{1.4}$ 组装的锂对称电池在 0.2 mA cm^{-2} 电流密度下展现出超过3200 h的优异性能。Song等人^[47]通过Si掺杂合成了 $\text{Li}_{5.6}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{S}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ (Cl16-Si02)电解质, Si掺杂使晶格中的Cl进入亚稳态,与Li原位生成了LiCl保护性壳层,从而抑制锂枝晶生长和电解质分解。 $\text{Li}|\text{Cl16-Si02}|\text{Li}$ 对称电池在 1 mA cm^{-2} 下稳定循环了1000次。多元素掺杂的高熵SSEs因其高度非均匀性和多元性受到广泛关注。Li等人^[52]成功合成了一系列富含卤素的 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_x\text{Br}_{1.5-x}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)电解质。通过多种高精度表征手段揭示了阴离子无序分布如何调控锂离子扩散,并且证明了提高构型熵能够显著增强材料的离子电导率。 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.7}$ 表现出卓越的室温离子电导率(22.7 mS cm^{-1}),并在全

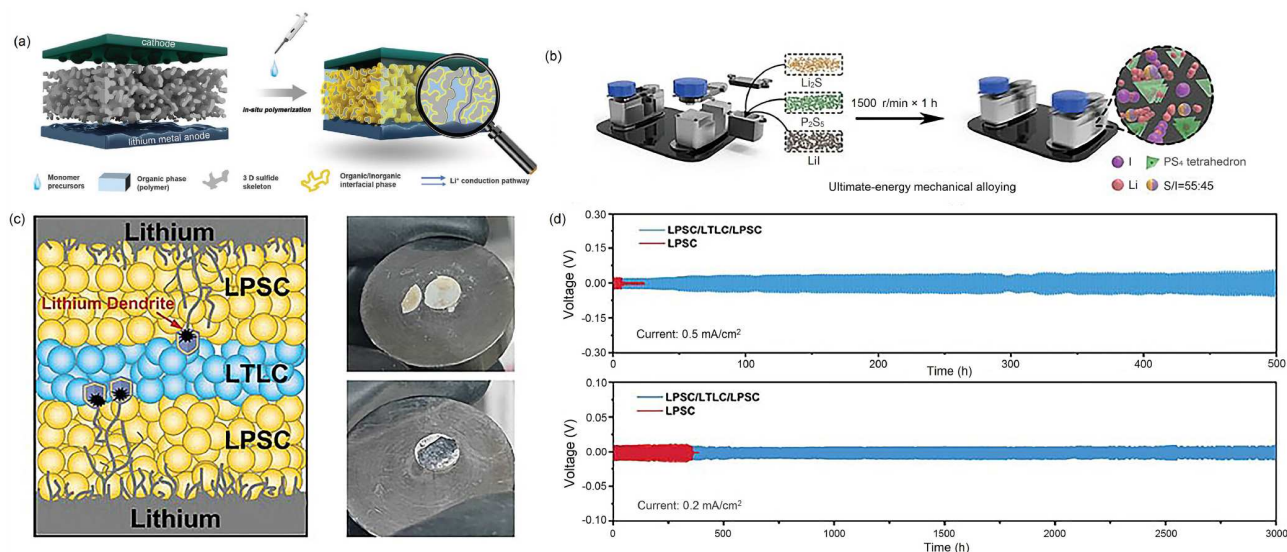


图6 (网络版彩色)硫化物固态电解质的改性策略。(a) 三维硫化物骨架的原位集成固态电池示意图^[45];(b) 超高能机械合金化法合成 $\text{LPSI}_{1+x}\text{-gc}$ 电解质的示意图^[51];(c) LTLC抑制锂枝晶生长的示意图以及循环前后LTLC层的光学图像^[59];(d) 不同面电流下对称电池的循环性能^[59]

Figure 6 (Color online) Modification strategies for sulfide-based solid electrolytes. (a) Schematic illustration of an *in situ* integrated solid-state battery with a 3D sulfide framework^[45]; (b) schematic representation of the synthesis of $\text{LPSI}_{1+x}\text{-gc}$ solid electrolytes via ultra-high-energy mechanical alloying^[51]; (c) schematic illustration of lithium dendrite suppression by LTLC layer, accompanied by optical images of the LTLC layer before and after cycling^[59]; (d) cycling performance of symmetric cells under different current densities^[59]

固态电池中实现了超过700次循环的稳定运行。

3.3.3 电解质复合

使用有机聚合物与SSEs进行复合,可以制备超薄且高柔韧性的固态电解质膜^[53-57]。Hu等人^[58]采用热压构建了热塑性聚酰胺(TPA)黏结剂的低黏性黏流态渗透网络,并与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSC)结合制备了超薄的LPSC复合薄膜(CSF)。这种无溶剂制备方法支持厚 $\text{LiNi}_{0.83}\text{-Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 正极的构建,并通过与CSF紧密结合实现集成电池的构建。该集成式ASSLMBs展现了卓越的性能。Xu等人^[59]将 $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$ (LTLC)电解质与LPSC复合,构建了一种三层复合电解质LPSC/LTLC/LPSC(图6(c))。LTLC中间层够与Li反应,生成钽(Ta)、镧(La)和LiCl来抑制锂枝晶的生长。相比单一LPSC电解质,这种复合结构在 0.5 mA cm^{-2} 循环电流密度下,其寿命延长了70倍(图6(d))。

4 总结与展望

ASSLMBs作为高理论比容量锂金属负极与高离子电导率SSEs结合的前沿储能技术,展现了良好的应用前景。然而,锂金属与SSEs界面的不稳定性仍是制约其实际应用的核心难题。本研究讨论了ASSLMBs负极界面存在的问题,从电子失效、化学与电化学失效、机械失效以及化学-机械力学耦合失效等多维度系统分析了ASSLMBs负极界面的失效机制,并总结了近年来在界面修饰层的构建、锂合金负极的设计和电解质的改性方面的重要进展,为进一步解决SSEs与锂金属之间的界面问题提供了思路和见解。表S1总结了近年来硫化物固态锂金属电池的界面工程策略与电池性能,目前的界面工程策略主要是引入稳定性

强且离子电导率高的无机物或有机物,减少SSEs与锂金属的直接接触。无机界面层(如 Li_3N 、 LiF)可降低界面反应,但往往存在脆性大、机械适应性差的问题;有机界面层(如聚合物修饰)具备良好的界面接触性,但离子电导率相对较低。为了解决ASSLMBs负极界面不稳定性问题,在未来研究过程中需要关注以下几个方面:

(1) 界面失效机制的深入研究。针对锂金属与SSEs界面复杂的多场耦条件下的失效行为进行深入探讨,研究正极副产物串扰失效和综合耦合失效对界面稳定性的影响。分析界面失效机制在不同测试条件(如电流密度、温度)下的差异性,为界面工程的进一步优化提供更精准的指导。

(2) 原位表征技术联用系统。利用原位原子力显微镜-拉曼光谱联用系统(AFM-Raman)关联界面力学性能演变与化学副反应路径。结合冷冻透射电镜(Cryo-TEM)与电子能量损失谱(EELS)实现锂沉积界面结构演化与成分分布的同步解析。

(3) 人工智能技术在新材料制备中的应用。通过构建多物理场耦合的大数据平台,结合高通量计算,对材料进行快速筛选和优化。利用深度学习预测材料的合成路径及其与锂金属的相容性,实现材料的智能设计和智能制造。

(4) 界面改性策略的深入研究。在未来,界面设计应向多功能复合界面层发展,通过纳米结构调控、功能梯度设计、离子-电子协同调控等策略,兼顾界面稳定性与锂离子传导动力学匹配,探索智能适配的界面涂层材料,提升界面的自修复能力,从而提升电池的循环寿命和安全性。

参考文献

- 1 Xia S, Wu X, Zhang Z, et al. Practical challenges and future perspectives of all-solid-state lithium-metal batteries. *Chem*, 2019, 5: 753–785
- 2 Li W X, Li X P, Li Y W, et al. Understanding and modifying strategies for lithium metal anodesolid electrolyte interphase (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 1298–1314 [李宛峡, 李新鹏, 陈亚威, 等. 锂金属负极固体电解质界面膜的理解与改性策略. 科学通报. 2024, 69: 1298–1314]
- 3 Xie H, Feng J, Zhao H. Lithium metal batteries with all-solid/full-liquid configurations. *Energy Storage Mater*, 2023, 61: 102918
- 4 Liu J, Yuan H, Liu H, et al. Unlocking the failure mechanism of solid state lithium metal batteries. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2100748
- 5 Wang C, Liang J, Zhao Y, et al. All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide electrolytes: from fundamental research to practical engineering design. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 2577–2619
- 6 Lee H, Oh P, Kim J, et al. Advances and prospects of sulfide all-solid-state lithium batteries via one-to-one comparison with conventional liquid lithium ion batteries. *Adv Mater*, 2019, 31: 1900376
- 7 Li J, Luo J, Li X, et al. Li metal anode interface in sulfide-based all-solid-state Li batteries. *EcoMat*, 2023, 5: e12383
- 8 Ma J, Chen B, Wang L, et al. Progress and prospect on failure mechanisms of solid-state lithium batteries. *J Power Sources*, 2018, 392: 94–115
- 9 Liu H, Liang Y, Wang C, et al. Priority and prospect of sulfide-based solid-electrolyte membrane. *Adv Mater*, 2023, 35: 2206013

- 10 Wang J C, Wang P F, Yi T F. Challenges and optimization strategies at the interface between sulfide solid electrolyte and lithium anode. *Energy Storage Mater*, 2023, 62: 102958
- 11 Ren D, Lu L, Hua R, et al. Challenges and opportunities of practical sulfide-based all-solid-state batteries. *eTransportation*, 2023, 18: 100272
- 12 Wu J, Liu S, Han F, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes. *Adv Mater*, 2021, 33: 2000751
- 13 Wang Q, Zhao C, Wang S, et al. Clarifying the relationship between the lithium deposition coverage and microstructure in lithium metal batteries. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 21961–21971
- 14 Boulineau S, Courty M, Tarascon J M, et al. Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application. *Solid State Ion*, 2012, 221: 1–5
- 15 Richards W D, Miara L J, Wang Y, et al. Interface stability in solid-state batteries. *Chem Mater*, 2016, 28: 266–273
- 16 Han F, Zhu Y, He X, et al. Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501590
- 17 Wenzel S, Randau S, Leichtweiß T, et al. Direct observation of the interfacial instability of the fast ionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ at the lithium metal anode. *Chem Mater*, 2016, 28: 2400–2407
- 18 Xiao J. How lithium dendrites form in liquid batteries. *Science*, 2019, 366: 426–427
- 19 Zhang S, Hu B, Geng Z, et al. Influence of contouring the lithium metal/solid electrolyte interface on the critical current for dendrites. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 1448–1456
- 20 Jana A, Woo S I, Vikrant K S N, et al. Electrochemomechanics of lithium dendrite growth. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3595–3607
- 21 Yu S, Siegel D J. Grain boundary softening: a potential mechanism for lithium metal penetration through stiff solid electrolytes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 38151–38158
- 22 Wu Z, Li X, Zheng C, et al. Interfaces in sulfide solid electrolyte-based all-solid-state lithium batteries: characterization, mechanism and strategy. *Electrochem Energy Rev*, 2023, 6: 10
- 23 Sy S K H, Chan D C W, Chan R C H, et al. Author Correction: an optofluidic platform for interrogating chemosensory behavior and brainwide neural representation in larval zebrafish. *Nat Commun*, 2023, 14: 2599
- 24 Cheng T, Merinov B V, Morozov S, et al. Quantum mechanics reactive dynamics study of solid Li-electrode/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -electrolyte interface. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1454–1459
- 25 Doux J, Nguyen H, Tan D H S, et al. Stack pressure considerations for room-temperature all-solid-state lithium metal batteries. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903253
- 26 Porz L, Swamy T, Sheldon B W, et al. Mechanism of lithium metal penetration through inorganic solid electrolytes. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701003
- 27 Peng J, Wu D, Jiang Z, et al. Stable interface between sulfide solid electrolyte and room-temperature liquid lithium anode. *ACS Nano*, 2023, 17: 12706–12722
- 28 Wei C, Liu C, Xiao Y, et al. SnF_2 -induced multifunctional interface-stabilized $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ -based all-solid-state lithium metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2314306
- 29 Braks L, Zhang J S, Forster A, et al. Interfacial stabilization by prelithiated trithiocyanuric acid as an organic additive in sulfide-based all-solid-state lithium metal batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2024, 63: e202408238
- 30 Peng J, Wu D, Lu P, et al. High-safety, wide-temperature-range, low-external-pressure and dendrite-free lithium battery with sulfide solid electrolyte. *Energy Storage Mater*, 2023, 54: 430–439
- 31 Li S, Chen Z, Zhang W, et al. High-throughput screening of protective layers to stabilize the electrolyte-anode interface in solid-state Li-metal batteries. *Nano Energy*, 2022, 102: 107640
- 32 Zhao Y, Lu H, Kong X, et al. Graphitic carbon nitride stabilized the lithium anode/sulfide electrolyte interface for all-solid-state lithium-sulfur battery. *Chem Eng J*, 2024, 489: 150887
- 33 Su Y, Ye L, Fitzhugh W, et al. A more stable lithium anode by mechanical constriction for solid state batteries. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 908–916
- 34 Fan X, Ji X, Han F, et al. Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery. *Sci Adv*, 2018, 4: eaau9245
- 35 Shi Y, Hu L, Li Q, et al. An optimizing hybrid interface architecture for unleashing the potential of sulfide-based all-solid-state battery. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103009
- 36 Shi Y, Li Q, Hu X, et al. A tailored dual-layer electronic shielding interface enables highly stable and dendrite-free solid-state lithium metal batteries. *Nano Energy*, 2024, 120: 109150
- 37 Wang Z, Mu Z, Ma T, et al. *In situ* formed Li_3N networks by soft carbon- Si_3N_4 for superior all-solid-state lithium-metal batteries. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2400003
- 38 Jeong W J, Wang C, Yoon S G, et al. Electrochemical behavior of elemental alloy anodes in solid-state batteries. *ACS Energy Lett*, 2024, 9: 2554–2563

- 39 Hänsel C, Singh B, Kiwic D, et al. Favorable interfacial chemomechanics enables stable cycling of high-Li-content Li-In/Sn anodes in sulfide electrolyte-based solid-state batteries. *Chem Mater*, 2021, 33: 6029–6040
- 40 Park Y E, Oh M K, Sim H T, et al. Rationally designed Li–Ag alloy with *in-situ*-formed solid electrolyte interphase for all-solid-state lithium batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 39460–39469
- 41 Pan H, Zhang M, Cheng Z, et al. Carbon-free and binder-free Li–Al alloy anode enabling an all-solid-state Li–S battery with high energy and stability. *Sci Adv*, 2022, 8: eabn4372
- 42 Zhu J, Luo J, Li J, et al. A porous Li–Al alloy anode toward high-performance sulfide-based all-solid-state lithium batteries. *Adv Mater*, 2024, 36: 2407128
- 43 Jin Y, He Q, Liu G, et al. Fluorinated $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ enables stable all-solid-state lithium batteries. *Adv Mater*, 2023, 35: 2211047
- 44 Zhang N, He Q, Zhang L, et al. Homogeneous fluorine doping toward highly conductive and stable $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries. *Adv Mater*, 2024, 36: 2408903
- 45 Wang Y, Ju J, Dong S, et al. Facile design of sulfide-based all solid-state lithium metal battery: *in situ* polymerization within self-supported porous argyrodite skeleton. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2101523
- 46 Li J, Li Y, Cheng J, et al. A graphene oxide coated sulfide-based solid electrolyte for dendrite-free lithium metal batteries. *Carbon*, 2021, 177: 52–59
- 47 Song R, Yao J, Xu R, et al. Metastable decomposition realizing dendrite-free solid-state Li metal batteries. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2203631
- 48 Jiang Z, Liu Y, Peng H, et al. Enhanced air stability and interfacial compatibility of Li-argyrodite sulfide electrolyte triggered by CuBr co-substitution for all-solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater*, 2023, 56: 300–309
- 49 Yan H, Yao J, Ye Z, et al. Al–F co-doping towards enhanced electrolyte-electrodes interface properties for halide and sulfide solid electrolytes. *Chin Chem Lett*, 2025, 36: 109568
- 50 Zeng D, Yao J, Zhang L, et al. Promoting favorable interfacial properties in lithium-based batteries using chlorine-rich sulfide inorganic solid-state electrolytes. *Nat Commun*, 2022, 13: 1909
- 51 Liu Y, Peng H, Su H, et al. Ultrafast synthesis of I-rich lithium argyrodite glass–ceramic electrolyte with high ionic conductivity. *Adv Mater*, 2022, 34: 2107346
- 52 Li S H, Lin J, Schaller M, et al. High-entropy lithium argyrodite solid electrolytes enabling stable all-solid-state batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202314155
- 53 Liu S, Zhou L, Zhong T, et al. Sulfide/polymer composite solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2403602
- 54 Oh K S, Lee J E, Lee Y H, et al. Elucidating ion transport phenomena in sulfide/polymer composite electrolytes for practical solid-state batteries. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15: 416–432
- 55 Ren Y, Cui Z, Bhargava A, et al. A self-healable sulfide/polymer composite electrolyte for long-life, low-lithium-excess lithium-metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2106680
- 56 Yuan H, Tian C, Song M, et al. Revealing the specific role of sulfide and nano-alumina in composite solid-state electrolytes for performance-reinforced ether-nitrile copolymers. *J Energy Chem*, 2024, 91: 628–636
- 57 Lee Y J, Hong S B, Lee H J, et al. Flexible and thin sulfide-based solid electrolyte sheet with Li^+ -ion conductive polymer network for all-solid-state lithium-ion batteries. *Chem Eng J*, 2023, 477: 146983
- 58 Hu L, Ren Y, Wang C, et al. Fusion bonding technique for solvent-free fabrication of all-solid-state battery with ultrathin sulfide electrolyte. *Adv Mater*, 2024, 36: 2401909
- 59 Xu S, Cheng X, Yang S, et al. Performance enhancement of the $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -based solid-state batteries by scavenging lithium dendrites with LaCl_3 -based electrolyte. *Adv Mater*, 2024, 36: 2310356

补充材料

表S1 硫化物基固态锂金属电池循环性能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “硫化物基固态锂金属电池负极界面工程的研究进展”

Research progress in interfacial engineering of anodes for sulfide-based solid-state lithium metal batteries

Jun Wei¹, Nan Chen^{1,2*} & Renjie Chen^{1,2,3,4*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

² Advanced Technology Research Institute, Beijing Institute of Technology, Jinan 250300, China

³ Innovative Research Team in High-Safety Energy Storage System and Smart Microgrids of Guangdong Province, Beijing Institute of Technology (Zhuhai), Zhuhai 519088, China

⁴ Collaborative Innovation Center of Electric Vehicles in Beijing, Beijing 100081, China

* Corresponding authors, E-mail: chenn@bit.edu.cn; chenrj@bit.edu.cn

As global energy demand continues to rise, there is an urgent need for sustainable and high-performance energy storage solutions. All-solid-state lithium metal batteries (ASSLMBs) have attracted significant attention due to their high energy density and improved safety compared to conventional liquid-based batteries. By replacing flammable liquid electrolytes with solid alternatives, ASSLMBs address critical safety concerns such as thermal runaway, combustion, and electrolyte leakage, making them strong candidates for next-generation energy storage systems. Among the core components of ASSLMBs, the solid electrolyte plays a crucial role in ensuring ionic conductivity and overall battery performance. Solid electrolytes are generally classified into three types: oxide-based, sulfide-based (SSEs), and polymer-based. Of these, sulfide-based electrolytes have emerged as particularly promising due to their high ionic conductivity and mechanical flexibility, which are considered key attributes for achieving high energy density and long cycling life. Despite their advantages, SSEs face serious interfacial challenges when paired with lithium metal anodes. These include severe side reactions, lithium dendrite formation, and poor interfacial contact, all of which hinder practical application and large-scale deployment. To overcome these obstacles, extensive research has focused on enhancing the stability of the lithium/SSE interface through various strategies. These include constructing protective interlayers, designing composite anodes to suppress dendrite growth, and tuning the chemical and structural properties of SSEs for better compatibility with lithium metal. Although notable progress has been made, fully resolving interfacial issues requires a deeper understanding of the fundamental failure mechanisms, which include electronic, chemical, electrochemical, and electro-chemo-mechanical breakdowns.

This review provides a comprehensive and systematic analysis of the interfacial instability challenges between sulfide-based solid electrolytes and lithium metal anodes. It elucidates fundamental failure mechanisms and highlights recent advances in interfacial engineering, such as the development of artificial solid electrolyte interphases (SEI), the use of lithium alloy anodes, and the design of chemically and mechanically optimized SSEs. The role of theoretical modeling is also emphasized as a vital tool for uncovering the dynamic evolution of the interface and guiding material design. Future research directions are proposed, with an emphasis on in-depth multiscale investigations into interfacial failures, the development of advanced in situ characterization techniques, and the integration of artificial intelligence in material discovery. Additionally, the exploration of adaptive interfacial coatings holds promise for significantly enhancing battery stability and safety.

In conclusion, this review underscores the critical significance of resolving the interfacial instability in sulfide-based ASSLMBs as it is key to unlocking their full potential. This review sheds light on recent developments of the sulfide-based ASSLMBs and provides a comprehensive understanding of the progress made in overcoming these challenges. Thus, this comprehension offers valuable insights and practical means for advancing ASSLMBs technology toward the adoption of safer, more efficient energy storage technologies.

solid-state lithium metal battery, sulfide-based solid electrolyte, lithium metal anode, interfacial stability

doi: [10.1360/TB-2024-1392](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1392)