第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200664

综 合 评 述

固态锂电池中的界面优化

许晓伟，王书豪，赵英鹤，李会巧

(华中科技大学材料科学与工程学院，材料成形与模具技术国家重点实验室，武汉 430074)

摘 要：全固态锂电池由于高安全性、高能量密度、宽电化学窗口受到研究者的关注，但是在实际应用中也存在一些问题，如固态电解质和电极材料之间为刚性接触，界面电阻大；锂金属较为活泼，与电解质接触易发生副反应导致界面不稳定；硫化物固态电解质对空气不稳定，生产成本高等。综述了电极材料与氧化物固态电解质、硫化物固态电解质、聚合物固态电解质的界面问题，对界面优化策略进行介绍和讨论，为以后解决全固态锂电池界面问题提供参考。

关键词：氧化物固态电解质；硫化物固态电解质；聚合物固态电解质；界面优化
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1466–19
网络出版时间：2021–06–25

Interface Optimization in Solid-State Lithium Batteries

XU Xiaowei, *WANG Shuhao*, *Zhao Yinghe*, *LI Huiqiao*
(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: All-solid-state lithium batteries become popular due to their high energy density, high safety, and wide electrochemical window. However, there are also some problems in the practical applications, such as the rigid contact between solid electrolyte and electrode material, side reactions occurring readily in contact with electrolyte because of active lithium metal causing the interface to be unstable, sulfide solid electrolyte being unstable to air and high production costs. This review summarized some research work on the interface between electrode material and oxide solid electrolyte, sulfide solid electrolyte, and polymer solid electrolyte, analyzed the interface problems, and discussed the interface optimization strategies to solve the interface problems of all solid-state lithium batteries in the future.

Keywords: oxide solid electrolyte; sulfide solid electrolyte; polymer solid electrolyte; interface optimization

锂离子电池从商用化至今已经占据很大市场，从手机电脑等信息家电到电动汽车等大型能源设备，应用领域非常广泛。随着时代发展，市场对电池能量密度提出了更高要求，且传统锂离子电池使用可燃有机电解液存在易燃等安全问题[1]，以发展安全固态电池是一个必然的趋势，由此而来的是要开发多样化的固态电解质。固态电解质不易燃，且固态电解质自身就有一定的机械强度，可以在一定程度上抑制锂枝晶的生长。目前为止，研究较多的固态电解质有 3 类[2]：氧化物固态电解质、硫化物固态电解质、聚合物固态电解质。氧化物固态电解质离子导电率适中，剪切模量高，电化学窗口宽，对空气稳定，但是部分氧化物与电极接触时会发生副反应[3]；硫化物固态电解质因其高电导率(如 $Li_{10}GeP_2S_{12}$，离子电导率达到了 10^{-2} S/cm，甚至超越了液态电解液[4])而广受研究者的关注，但

收稿日期：2020–09–01。　修改日期：2020–10–22。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(52072138)；国家研究重点与计划专项(2018YFE0206900)；2019 湖北省创新群体(2019CFA002)。
第一作者：许晓伟(1996—)，男，硕士研究生；
王书豪(1996—)，男，博士研究生。
通信作者：赵英鹤(1989—)，男，博士，副教授；
李会巧(1980—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–09–01.　**Revised date:** 2020–10–22.
First authors: XU Xiaowei(1996–), male, Master candidate;
WANG Shuhao (1996–), male, Doctoral candidate
E-mail: xuuxiaowei@hust.edu.cn; wangshuhao@hust.edu.cn.
Correspondent authors: ZHAO Yinghe (1989–), male, Ph.D., Associate Professor;
LI Huiqiao (1980–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: hqli@hust.edu.cn; zhaoyh@hust.edu.cn.

是空气环境中易生成有毒的 H_2S 气体，此外，电化学/化学稳定性、与电极材料的兼容性、成本等方面也存在挑战[5]；聚合物固态电解质质量轻，易形成弹性良好的薄膜，但是其离子电导率低、机械性能差，不能匹配高压正极材料[6]。固态电解质要想在电池中走向商业化，还存在 2 个瓶颈：1) 离子电导率；2) 固态电解质与电极的界面问题。在离子电导率方面，大部分固态电解质室温离子电导率可达 10^{-3} S/cm，相比液体电解质 10^{-2} S/cm 较低[7]；固态电解质与电极之间的固–固界面主要是：1) 物理接触，电极和电解质之间为点接触，容易产生裂缝和气孔，限制界面处锂离子传输；2) 化学接触，界面处的 (电)化学副反应导致固–固界面稳定性降低，增大界面阻抗[8]。所以要在固态电解质和电极之间建立一个紧密且稳定的界面是推动固态电池走向商业化的关键步骤。综述了近些年来氧化物固态电解质，硫化物固态电解质以及聚合物固态电解质与正、负极材料之间的界面优化工作，总结了这 3 类固态电解质与正极、锂负极的界面问题以及相应解决策略。氧化物固态电解质对正极主要是润湿性差，固–固接触界面电阻大，常在正极与电解质界面处引入界面层或加入液体电解质，提高电解质对正极的润湿性，降低界面电阻；硫化物固态电解质对正极主要是会产生空间电荷层，研究者常在界面处引入界面层，缓解正极与电解质的电势差，抑制空间电荷层的形成[9]，同时界面层的引入还可以抑制正极与电解质的界面副反应[10]以及元素扩散[11]；聚合物固态电解质对正极主要是易被氧化分解，一方面可以在界面处引入界面层，另一方面是对聚合物电解质进行改性[12]，提高其电化学窗口上限。而在负极侧，锂的枝晶生长以及对电解质的强还原性在 3 类固态电解质中都存在。通过在界面处引入人工界面层，可以阻止电解质与锂负极之间可能发生的(电)化学副反应[13]，或均匀化界面处的电流密度从而抑制锂枝晶的产生[14]。不同固态电解质与正、负极的界面问题及优化策略总结如图 1。

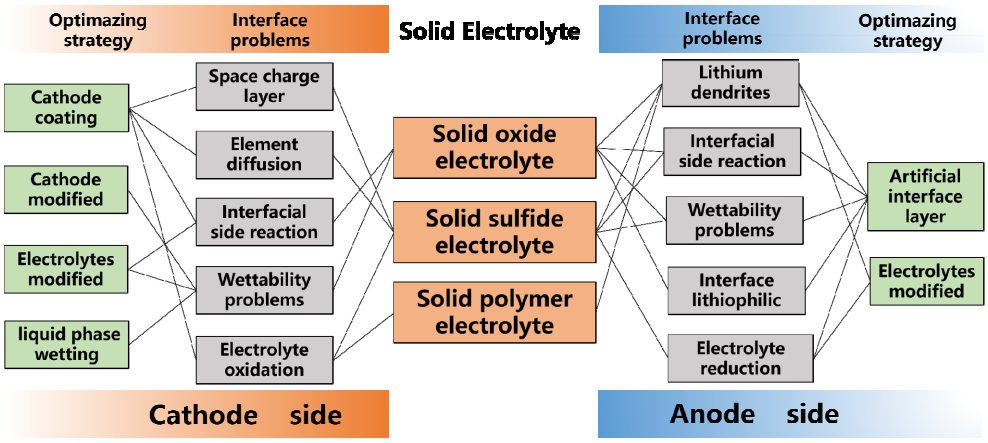


图 1　3 类典型的固态电解质在正极和负极侧的界面问题及其对应的优化策略

Fig. 1　Interface problem and optimization strategy of solid state electrolyte to cathode and anode

1　氧化物固态电解质界面优化

与硫化物固态电解质、聚合物固态电解质相比，氧化物固态电解质有着独特的性能：适中离子电导率(室温下接近 10^{-3} S/cm)、能够与高电压正极匹配、空气稳定性好、毒性低、生产成本低等[15]。然而，相比其他固态电解质，氧化物固态电解质硬度较高，与电极材料之间为点对点的刚性接触，界面电阻大；熔融锂在氧化物固态电解质表面接触角较大，电解质表现为疏锂性；同时，金属锂为活泼金属，与氧化物固态电解质直接接触易发生电解质的还原，界面接触的不均匀性也易造成锂枝晶生长，进而导致电池结构破坏。针对电极材料与固态电解质界面问题，研究者提出许多界面优化策略[16–19]。

1.1　正极侧界面的优化

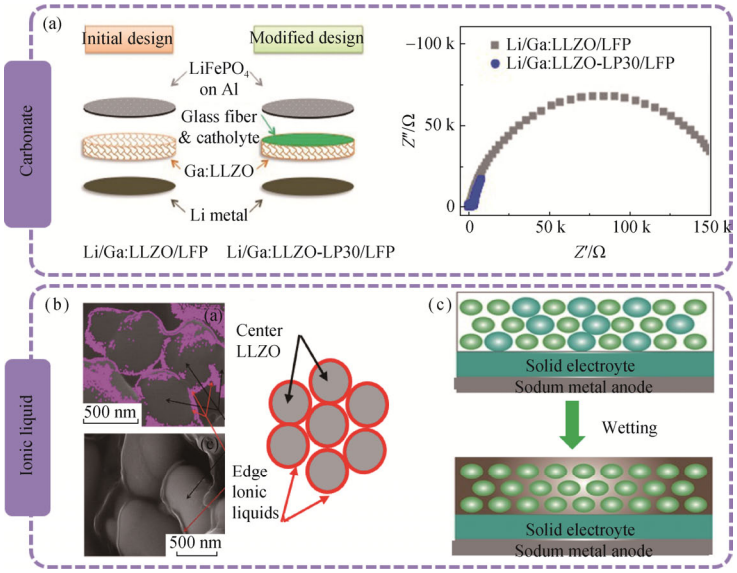
氧化物固态电解质与正极的界面问题主要是弱的界面接触。未来的锂电池发展趋势是全固态锂电池，针对正极侧的界面问题，研究者采用液体电解质对界面润湿从而改善界面接触[20]；或者利用刚柔结合的理念，在界面处引入 1 层较软的界面层，可以有效抑制界面反应和元素互扩散，实现电解质与正极的紧密接触，提高固态电池电化学性能[21]。

1.1.1　液相润湿界面　　利用高离子电导率的液体电解质润湿正极侧界面，使点对点的不连续固/固接触转换为更好的面式接触，降低界面电阻，最常用的润湿剂是碳酸盐类电解液。Aguesse 等[22]使用 LP30 (碳酸乙

烯酯(EC):碳酸二甲酯(DMC)中添加 40 μL 的 1mol/L $LiPF_6$)作为润湿剂实现界面改性，并组装全电池($Li/Li_{6.55}Ga_{0.15}La_3Zr_2O_{12}/LiFePO_4$)，一个正极侧添加 LP30，另一个不添加 LP30，电化学阻抗如图 2a 所示，LP30 具有良好的润湿性，改善正极侧界面接触，促进界面处离子转移，界面电阻显著降低。Xu 等[23]发现液体电解质(LE)会与石榴石固态电解质 $Li_7La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$(LLZTO)反应，从抑制石榴石固态电解质表面的 Li^+/H^+交换方面来对 LE 进行改性，在 LE 中添加 *n*-BuLi，组装电池测试，在 100 μA/cm^2 和 200 μA/cm^2 电流下可以循环 400 圈，其中 *n*-BuLi 的作用是抑制 Li^+/H^+交换，并锂化石榴石固态电解质和 LE 界面，促进界面处锂离子的迁移。Wang 等[15]对 LE 的用量进行控制从而证明正极不完全润湿是导致大的界面电阻的原因。碳酸盐的液体电解质成本低、通用性好，但是对强氧化/还原性电极化学稳定性差，循环时损耗严重，缩短电池循环寿命[20,23]，因此稳定性更好的离子液体受到研究者关注。

离子液体离子电导率高、热稳定性好、不易挥发、不易燃以及对电极和固态电解质稳定，是界面润湿的理想候选材料[20,24–26]。Kim 等[26]设计了一种新型的混合电解质，其组成为 80%(质量分数)的陶瓷电解质($Li_7La_3Zr_2O_{12}$，LLZO)和 20%的离子液体 ILE(锂盐双(三氟甲磺酰基)酰亚胺和 N-丁基-N-甲基吡咯烷双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐组成)。混合电解质的透射扫描电子显微镜分析结果如图 2b 所示，ILE 均匀分布在 LLZO 陶瓷颗粒周围，改善电极和固态电解质之间的界面电阻，提升了无机固态电解质和电极之间的锂离子传输。Gao 等[25]采用丁二腈与钠盐络合的塑晶电解质渗透到正极材料中，改善界面接触从而获得更多的离子传输路径(图 2c)。Huo 等[27]用无锂盐的聚环氧乙烷(PEO)和 LLZTO 颗粒混合，1.8 μL/cm^2 的[BMIM]TF_2N 润湿复合固态电解质。实验结果表明有离子液体润湿的复合固态电解质降低了电极与电解质之间的界面阻抗，其电导率比无润湿的高 1 个数量级，离子液体的存在促进 LLZTO 中 Li^+的大量释放，改善了界面处的离子传输[27]。

由于高流动性的液体电解质润湿界面，使界面点–点弱接触扩展为更好的面接触，从而有效地改善电极与电解质的界面接触，促进锂离子运输，减小界面电阻，但是添加液体电解质又会在电池系统中引入电极/液体电解质、固态电解质/液体电解质界面，造成更加复杂的副反应，此外电池长循环过程中有限的液体电解质不断被消耗，造成界面接触变差，界面电阻增加，循环性能下降。如果添加过多的有机易燃液体电解质又会带来安全隐患，另外还要考虑固液界面处的固有能垒以及离子液体的高成本。因此，未来界面润湿的研究方向应该是利用大数据筛选合适的电解液；增加液体电解液的相容性，构建在电池整个生命周期都有效运行的界面；提高电池的安全性及降低液体电解质的成本等[19–20]。



LLZO is $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

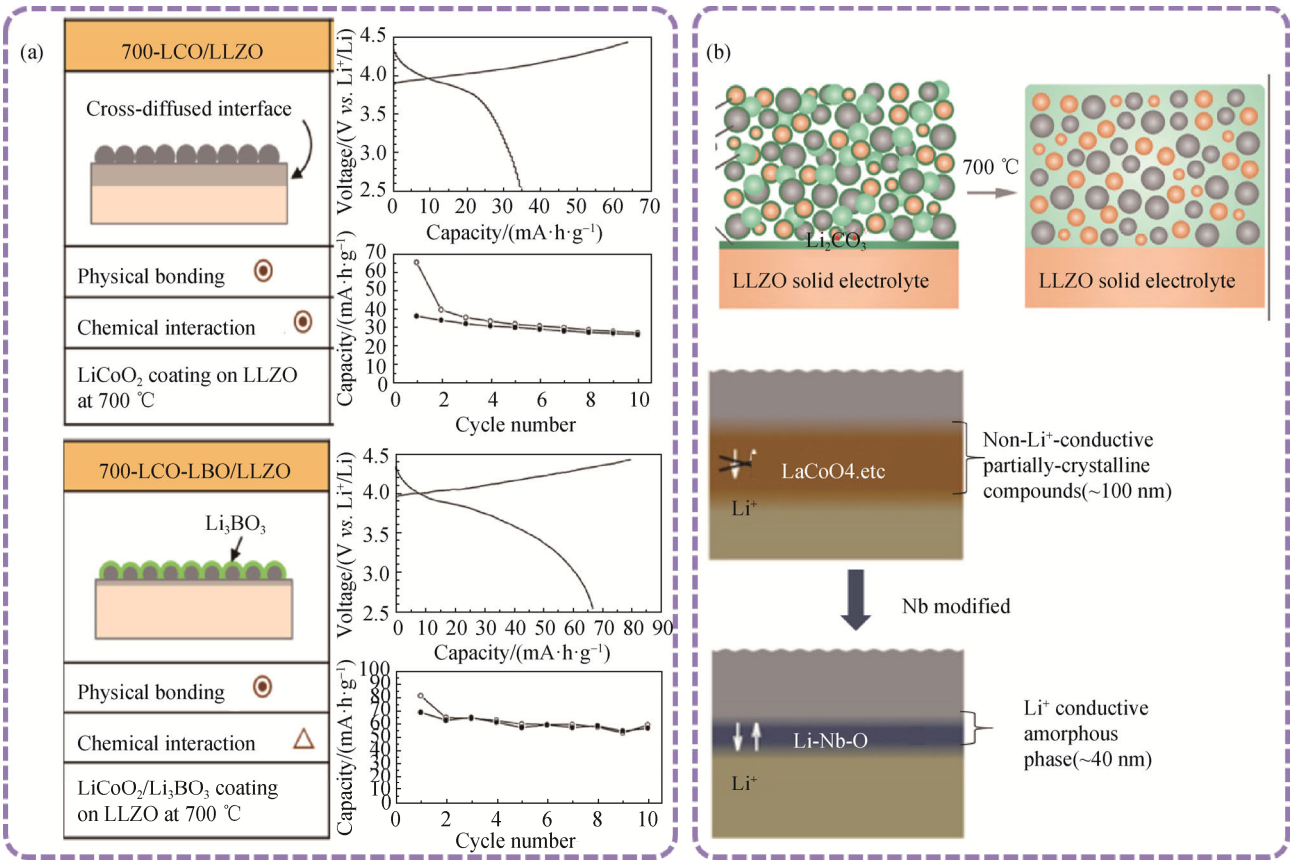
(a) Schematic diagram of battery assembly and impedance test before and after LP30 wetting [22](b) Transmission scanning electron microscope image of ionic liquid evenly distributed around LLZO particles [26];(c) Schematic diagram of solid sodium battery before and after wetting [25]

图 2 正极侧界面润湿

Fig. 2 Wetting of the cathode electrode interface

1.1.2　添加界面层　　固态锂电池的电化学性能和界面电阻受电极与电解质间的界面接触的影响，固相制造工艺中需使用助烧结剂形成具有高黏附性、多晶粉末紧密接触的界面。Li_3BO_3(LBO)的熔点低(约 700 ℃)，是锂离子导体，熔化后可在界面处充当黏结材料，做正极和固态电解质之间界面层[28–29]，如图 3a 所示。为确认 $LiCoO_2$(LCO)和 LLZO 之间 LBO 界面层的作用，Park 等[29]组装 Li/LLZO/LCO–LBO 半电池，实验证明循环中半电池容量保持率良好，LBO 可以改善界面处电化学反应、稳定正极侧界面。Han 等[30]发现 LBO 对 LCO 和 LLZO 的润湿性差，LCO 和 LLZO 不能完全分开，发生副反应。利用 $Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O_3$ 和 Li_2CO_3 反应形成 $Li_{2.3-x}C_{0.7+x}B_{0.3-x}O_3$(LCBO)固溶体降低 LLZO/LCO 界面电阻(图 3b)，实现界面稳定，改善界面接触。

石榴石固态电解质 LLZO 在与正极 $LiCoO_2$ 接触时可发生相互扩散，从而增强电极和电解质之间的结合力，但是最终的相互扩散层会增加界面电阻。Kato 等[31]提出在电极/电解质界面中原位形成非晶层来降低界面电阻。在 LLZO 上沉积铌(Nb)金属层，通过热处理在界面处自发形成导锂非晶层，使得界面电阻从 2 600 Ω·cm^2 降低到 150 Ω·cm^2，其原理如图 3c 所示。



(a) Interface contact diagram and performance test before and after adding LBO [29]; (b) Schematic diagram of surface Li_2CO_3 removal after $Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O_3$ modification [30]; (c) Schematic diagram of the formation of lithium-conducting mesophase at the interface of Nb modified LCO/LLZO [31]

图 3　界面层添加改善正极与固态电解质界面接触

Fig. 3　Interface layer is added to improve the interface contact between the cathode and the solid electrolyte

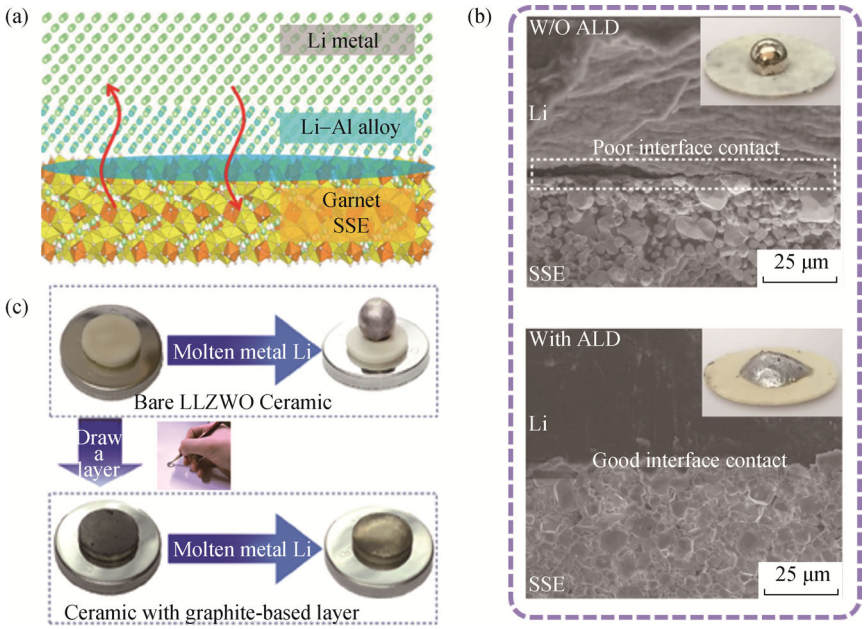
1.2　负极侧界面的优化

锂金属因其自身突出性能被认为是实现高能量密度电池的关键材料，其拥有低的电化学位(–3.04 V 相比于标准氢电极)，低的密度(0.53 g/cm)以及高的理论容量(3 860 mA·h/g)[32]，可用于全固态电池负极。研究表明，熔融金属锂在氧化物固态电解质表面接触角较大，电解质对金属锂负极表现为明显疏锂性。此外，金属锂较活泼，对氧化物电解质有强的还原性，二者接触时易发生副反应，造成锂枝晶生长及电池结构的破坏。目前研究者大多采用添加界面层来改进负极侧界面问题。

1.2.1　增加亲锂界面　　第一性原理计算表明，绝

大多数固态电解质材料对于金属锂在热力学上不稳定。但是，在所有的固态电解质中氧化物石榴石型对锂的还原电位最低，热力学上相对稳定，可与金属锂负极的电位匹配[33]。研究表明，石榴石型固态电解质对金属锂表现出良好的化学、电化学稳定性，但是金属锂与无机陶瓷之间疏锂性导致弱的物理接触，进而导致较大的界面电阻和不均匀的电流分布。

为改善固态电解质与金属锂负极之间的界面接触，添加亲锂性界面层是常见的方法[34]。固态电解质 LLZO 中铝(Al)的存在可以在室温下稳定高导电立方相，Fu 等[35]在石榴石固态电解质表面沉积 20 nm 的 Al 涂层，在界面处形成锂铝合金，石榴石界面亲锂性增加，改善与锂负极的界面物理接触，有利于离子传输，降低界面电阻(图 4a)；采用原子沉积在固态电解质表面沉积超薄 Al_2O_3 层，界面微观形貌如图 4b，实验和计算结果表明，该氧化物涂层能够改善石榴石界面疏锂性；通过加热与金属锂形成的热锂化 Al_2O_3 具有锂离子导电性，可以实现锂负极和石榴石电解质之间有效的锂离子传输；同时涂层也可以抑制加工过程中石榴石表面杂质(如 Li_2CO_3)的形成[36]。除了 Al 及其氧化物涂层外，使用 ZnO 涂层也可有效改善石榴石固态电解质的疏锂性[37]。相比复杂的原子沉积技术，Shao 等[38]采用铅笔绘制石墨基软界面的方法增强石榴石固态电解质与金属锂之间的界面连接，简单有效(图 4c)。实验分析和理论计算均表明：石墨基界面层和金属锂反应形成锂离子和电子导电性良好的界面，同时与其他界面材料相比，石墨提供了柔软的界面，具有更好的延展性和可压缩性。界面改进后，对称电池阻抗显著降低，组装的全电池具有出色的倍率性能和长循环性能。此外，界面处可以添加硅层改善界面接触、降低界面电阻[39]；也可以选择金属锗、银等，与锂负极形成亲锂合金界面层，改善界面之间刚性接触，降低界面电阻[40–42]。



SSE is solid state electrolyte ; LLZWO is $Li_7La_3Zr_{2-x}W_xO_{12}$; ALD is atomic layer deposition.

(a) Al-modified Li/SSE interface forms a Li-Al alloy layer [35]; (b) SEM image of Li/SSE interface before and after Al_2O_3 modifies the Li/SSE interface [36]; (c) Pencil drawing graphite soft interface method is simple and convenient to add a lithiophilic interface[38].

图 4 负极侧增加亲锂界面，改善界面接触

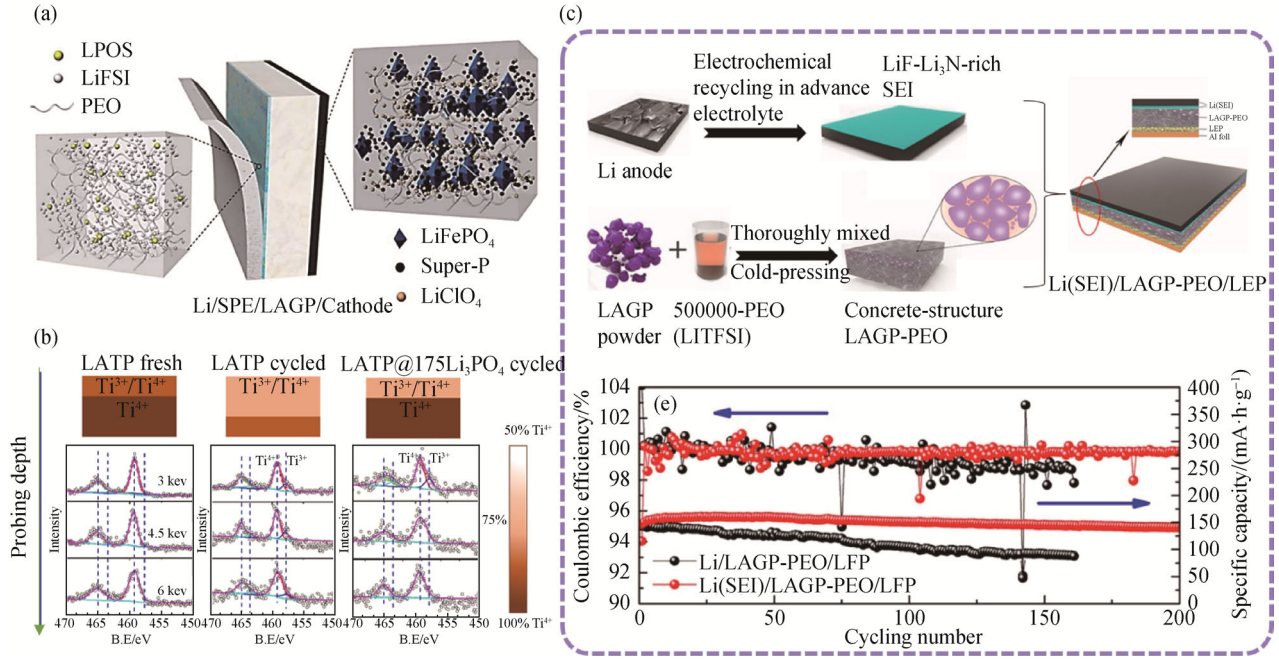
Fig. 4 Increasing the lithiophilic interface on the anode side to improve the interface contact

1.2.2 构建多功能界面层 从聚合物到无机固态电解质基电池均可观察到使用固态电解质的 Li 对称电池循环过程中表现出电阻增加的现象。电阻的增加可以归因于锂/固态电解质界面中间相的生长[16]，为避免中间相的出现需要构建多功能界面层。

NASICON 型固态电解质由于其高的离子电导率、空气稳定性好、制造成本低而受到研究者的关注。高能量密度的全固态电池需要与锂负极匹配，$Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$(LATP)、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP)循环过程会与金属锂负极发生副反应，$Ti^{4+}$、$Ge^{4+}$自发还原到低价态并与锂形成高电子电导率的混合导电相(MCI)，从而造成锂枝晶的生长及电池结构的

破坏[43–44]。为避免副反应的发生，提高界面稳定性、降低界面电阻，需要在固态电解质与锂负极之间添加一层低电子电导率的多功能层。固态电解质与锂负极之间的接触为刚性接触，在界面层添加聚合物电解质可以改善界面接触，阻止界面副反应。Zhang 等[45]在界面处添加 PEO 基的复合固态电解质，如图 5a，被 PEO 基聚合物覆盖的 NASICON 型离子导体兼具无机电解质和有机电解质的优点，修饰后的固态电解质与锂负极有优异的相容性。除了添加聚合物基电解质外，引入人工固体电解质界面膜(SEI)也是一种有效的方法。Liu 等[46]使用 Li_3PO_4 作为人工 SEI 层，可以增强 LATP 和金属锂之间的稳定性，Li 对称电池测试表明界面稳定性显著改善。组装全电池经过 50 次循环后，容量保持率达到 95.2%，远高于未处理样品的容量保持率。Liu 等[47]通过高能 X 射线光电子能谱(HE-XPS)测试证明，Li_3PO_4 层能阻止 LATP 副反应的发生，如图 5b。同时比较添加 Al_2O_3 层和 Li_3PO_4 层的性能优劣，实验结果表明原子沉积 Al_2O_3 层有着更好的性能，致密的 Al_2O_3 层可以防止 Li 渗透和 Ti 还原，从而稳定 LATP/Li 界面，Al_2O_3 层在循环中可转变为 Li–Al–O 导电层，促进锂离子传输，从而降低界面电阻。Hou 等[43]综合有机、无机 2 种方法，在锂负极上添加 LiF–Li_3N 无机层，LAGP 与 PEO 复合(LAGP-PEO)，对称电池 Li|LAGP-PEO|Li 在 0.05 mA·cm^{-2} 电流密度下极化小，并且在 50 ℃能循环近 400 h。全电池组装如图 5c，200 圈循环后 Coulomb 效率为 96%。

越来越多的研究表明，固态电解质并不能完全抑制锂枝晶，石榴石型固态电解质对金属锂稳定，但在循环过程中锂枝晶会沿晶界和缺陷部分生长，导致电池循环性能下降。Wu 等[48]通过抛光将 Si 纳米颗粒填充到石榴石型 LLZO 电解质表面的空隙和缺陷中。沉积过程中原位形成 Li—Si 合金消耗锂枝晶，剥离过程中又能可逆的转化为活性锂，分布不均的纳米硅能有效的抑制锂枝晶。但合金层的电子电导率不能满足理想 SEI 要求。Fu[49]等通过 LLZO 颗粒上的 MoS_2 可逆转化反应构建了一个“软”中间层，如图 6。在低电流密度下，Li 与 MoS_2 反应生成稳定的 Li_2S/Mo 层，当电流密度增大时，MoS_2 能与更多的锂枝晶反应，使得中间层变厚，施加反向电流时厚的中间层又会恢复到初始值，这种具有相对缓慢的动力学的中间层的局部生长可以主动调节电流的分布和锂的沉积，从而有效抑制锂枝晶。



LPOS is 75% Li_2S-24%-P_2S_5-1% P_2O_5(in mass fraction); SPE is PEO-based solid polymer electrolyte; SEI is solid electrolyte interphase; LFP is $LiFePO_4$.

(a) Sketch map of all solid-state lithium battery after PEO modification [45]; (b) HE-XPS spectrum of Ti 2p of original LATP, without and with Li_3PO_4[47]; (c) Schematic diagram of LiF-Li_3N inorganic layer deposited on lithium anode and full battery performance after modification [43].

图 5　负极侧构筑多功能界面

Fig. 5　Constructing a multifunctional interface on the anode

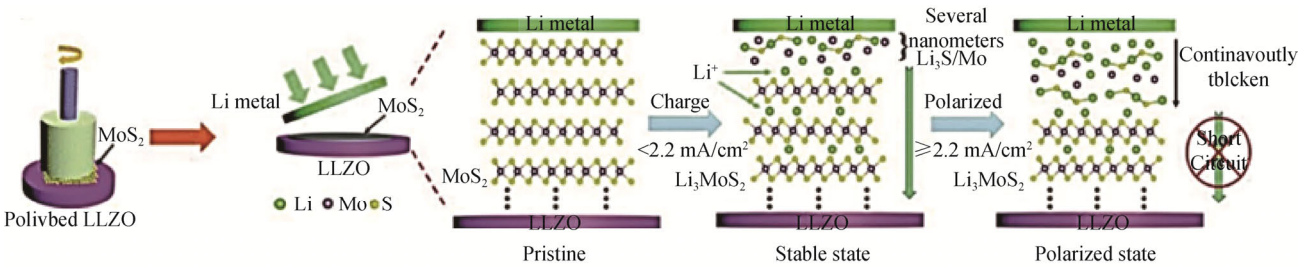
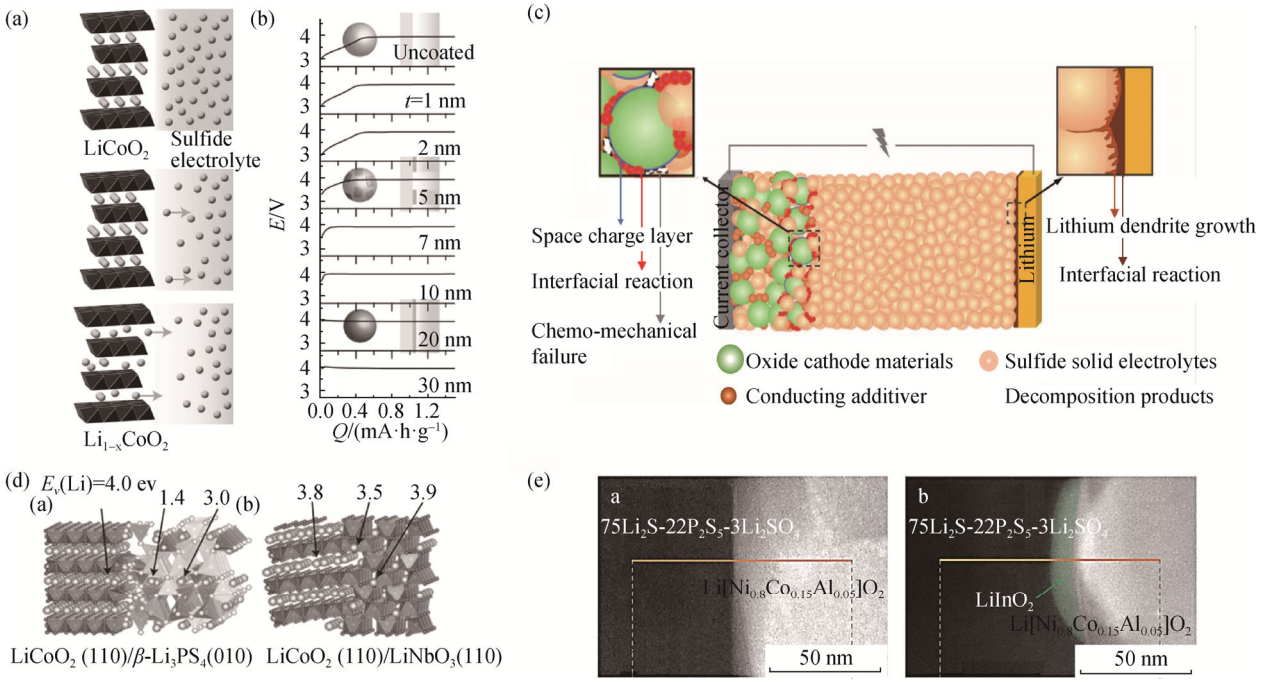


图 6 人工 SEI:MoS_2 涂层和防止枝晶渗透的机制[49]

Fig. 6 Artificial SEI: MoS_2 coating and mechanism to prevent dendrite penetration [49]

2 硫化物固态电解质界面优化

硫化物电解质具有很广阔的应用前景，已经开发出来的有 LGPS 系列，$Li_2S{\cdot}P_2S_5$，Li_6PSX(X=Cl，Br，I)等，室温离子电导率最高可以达到 10^{-2} S/cm[4]，且其相对于氧化物固态电解质有更好的柔韧性，易于加工，但是由于其有限的电化学窗口，使得其与电极之间的界面存在很大的问题。当硫化物电解质与高电位的氧化物正极接触时，锂离子在高电化学势的驱动下，从电解质向电极迁移，由于硫化物电解质高的离子电导率和弱的分子相互作用，界面处的锂离子浓度迅速下降，产生空间电荷层(SCL，或称为锂离子耗尽层)[9]，图 7a 为 $LiCoO_2$ 与硫化物电解质之间 SCL 形成的机理。空间电荷层表现为电池初次充电曲线开始的电位斜率曲线，斜率曲线越长说明空间电荷层越严重，研究者常采用界面涂覆方法来抑制空间电荷层，Ohta 等[50]采用在 $LiCoO_2$ 表面包覆 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的方法来抑制空间电荷层，当涂层的厚度越厚时，抑制空间电荷层的效果越好，表现为开始斜率曲线越短，如图 7b 所示[9]。其次是界面



Q is quantity.

(a) Mechanism diagram of the formation of the space charge layer at the interface between $LiCoO_2$ and the sulfide electrolyte[9]; (b) The performance graph of the space charge layer on the initial charging curve[9]; (c) The schematic diagram of the interface problem between the sulfide electrolyte and the electrode[52]; (d) The mechanism diagram of the $LiNbO_3$ coating alleviating the space charge layer between the electrode and the sulfide electrolyte [9]; (e) HAADF-STEM&EDX diagram used to characterize the diffusion of elements at the interface between the electrode and the solid state electrolyte [11].

图 7 硫化物固态电解质在正极和负极侧的界面问题

Fig. 7 The interface problems of sulfide solid electrolyte on the anode and cathode

副反应，无论是正极侧还是负极侧都会发生副反应：一方面会导致电极或电解质结构的破坏以及活性材料利用率的降低，另一方面反应的产物在界面累积，阻碍锂离子迁移，导致电流分布不均匀，并进一步引起锂枝晶的产生。最后界面的机械化学失效，是由界面副反应，界面元素扩散以及电极/电解质体积膨胀等引起的集成效应(图 7c)[51−52]。因此，界面问题是限制硫化物固态电池应用的一个关键因素，也一直在解决其界面的研究路途中不断前进。

当锂金属负极与硫化物电解质接触时会存在 2 个问题：1) 相容性问题，锂金属与硫化物电解质接触时会发生难以避免的副反应，部分反应产物的高电子电导率以及其在界面处的生长会造成界面的高电阻，Wenzel 等[53−54]利用原位 X 射线光电子能谱(XPS)技术对比了 Li/$Li_7P_3S_{11}$ 和 Li/$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 的界面，发现在 Li//$Li_7P_3S_{11}$ 的界面处会生成一层较为稳定的 SEI(Li_2S 和 Li_3P)，吴敬华等[55]研究 Li 与 Li_6PS_5Cl 也会产生类似较为稳定的界面。Li/$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 界面处 SEI 的高电子电导率会导致 SEI 的快速生长从而导致大的界面电阻；2) 锂枝晶问题，虽然固态电解质在一定程度上可以阻止锂枝晶的生长，但是依然存在着锂枝晶刺穿电解质的问题。

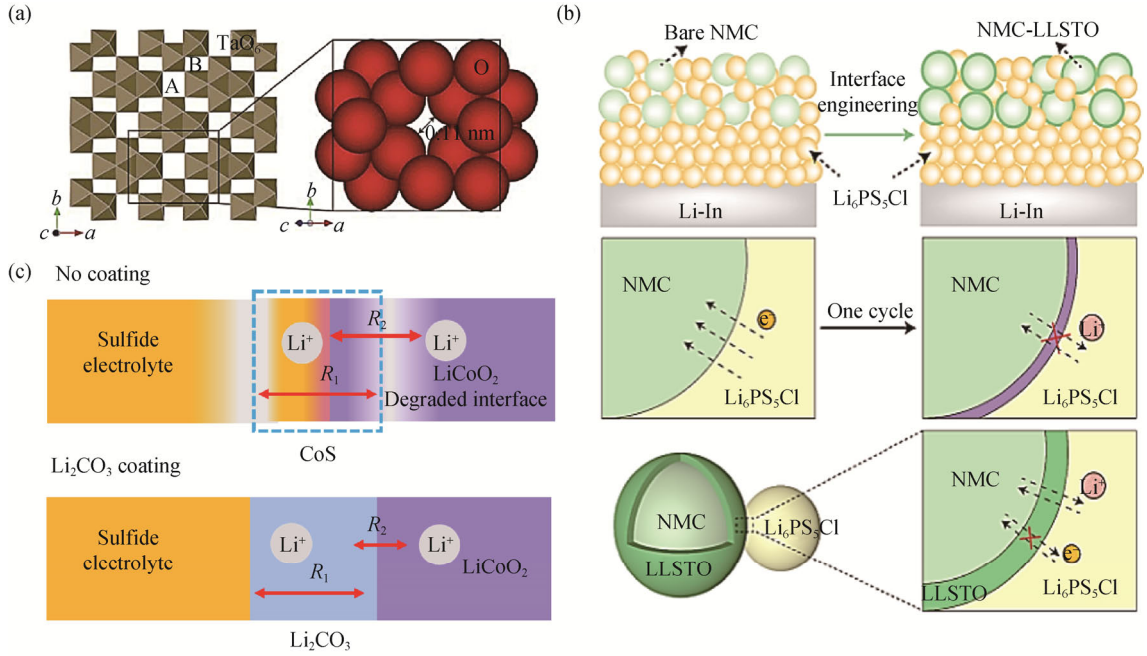
2.1　正极侧的界面优化

2.1.1　正极涂层　　针对硫化物电解质与正极之间的界面问题，研究者给出了很多的解决方案，其中研究得比较多的是在正极表面添加涂层。而涂层材料多采用氧化物材料，氧化物涂层的引入产生了两个界面，一个是由电化学位相近的组成的界面，另一个是由电子绝缘涂层和高离子电导率电解质组成的界面，界面层的引入首先避免了电极与电解质的直接接触，从而避免了二者之间可能发生的化学/电化学反应，其次缓解了二者之间的电位差，有效抑制了空间电荷层的形成，Takada 等[9]采用计算的方法证明了在 $LiCoO_2$ 和硫化物电解质之间引入 $LiNbO_3$ 的机理(图 7d)。此外，界面层的引入可有效抑制界面处元素的扩散(主要是 P，S 元素，可能还有 Co)，研究者们常采用高角度环形暗场–扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM)辅助能谱分析(EDX)观察界面处元素分布情况从而评估抑制元素扩散的情况(图 7e)[11]。现在研究比较多的氧化物涂层有 Li_2SiO_3[56]、$LiNbO_3$[57]、$Li_4Ti_5O_{12}$[50]等，Ohta 等[50]采用溶胶–凝胶法在 $LiCoO_2$ 上制备 $Li_4Ti_5O_{12}$ 层然后与 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ (LGPS)电解质匹配，有效地抑制了空间电荷层，并降低了界面电阻，但是这种材料会有 1 个不匹配问题存在于电位斜率和电极阻抗之间，涂层的厚度不能满足抑制空间电荷层和降低电极电阻同时效果最佳的要求[9]，其中有 1 个解决方案便是发展二维材料涂层，其中氧化物纳米片是 1 种非常重要的二维材料。由于涂层 1 个很重要的性能要求便是锂离子高传导性，但是绝大多数的纳米片并不具有允许锂离子通过的入口，而 TaO_3 是 1 个特列，其厚度可以达到 1 nm，具有宽的带隙和网状结构，其开口大小几乎与锂离子大小一致，结构图见图 8a，同时达到电子绝缘和传导锂离子的要求，Xu 等[58]采用 TaO_3 包覆 $LiCoO_2$ 与 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ (LGPS)匹配，包覆后电极/电解质的界面电阻降低了 2 个数量级。

在正极表面添加涂层不仅可以发挥抑制空间电荷层的作用，而且高离子电导率涂层还可以在抑制界面副反应的同时不影响电池的倍率性能。Cao 等[59]利用原位 Raman 光谱探究了 Li_6PS_5Cl 电解质与 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$(NMC)正极之间的界面失效机理，并通过湿法化学法在 NMC 的表面包覆了一层无定型的 $Li_{0.35}La_{0.5}Sr_{0.05}TiO_3$(LLSTO)薄层来稳定二者之间的界面，包覆结构示意图见图 8b。无 LLSTO 包覆的 NMC 与 Li_6PS_5Cl 接触时会使电解质氧化分解，在界面处形成导离子性差的产物，这层惰性导离子层会导致大的容量损失和缓慢的界面动力学，在包覆之后，LLSTO 具有良好的导离子性和电子绝缘性，可以避免 NMC 和 Li_6PS_5Cl 直接接触，进而得到稳定的界面以及增强的反应动力学。除了导 Li^+ 的金属氧化物涂层，Kim 等[10]采用 Li_2CO_3 包覆 $LiCoO_2$ 与 $78Li_2S{\cdot}22P_2S_5$ 匹配，降低了界面处电荷转移电阻，见图 8c。Li_2CO_3 在传统锂离子电池中是一种不利于电池运行的产物，但是却在全固态电池中发挥了较好作用，这为研究者在涂层材料的选择上提供了新的思路。

2.1.2　调节正极或电解质组分　　除了在正极和电解质之间引入界面层的方法，还有就是从电极和电解质自身出发，对它们进行改性，调节其结构或组成成分，从而改善界面的性质。Zhang 等[60]通过球磨法制备了 LiBr 掺杂的 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)，掺杂之后的结构示意图见图 9a。对其成分进行分析，发现 LGPS 与 Li_6PS_5Br 共存，在掺杂 LiBr 后，复合电解质虽然离子电导率和活化势没有发生明显变化，但是室温界面电阻以及界面相容性大大改善。LiBr 相较于 LiF 和 LiI 在 LGPS 中的溶解度更好，LiBr 溶于 LGPS 中使得固溶体作为界面保护层，且 LiBr 自身熔点低的特点使得其在复合电解质中作为有效

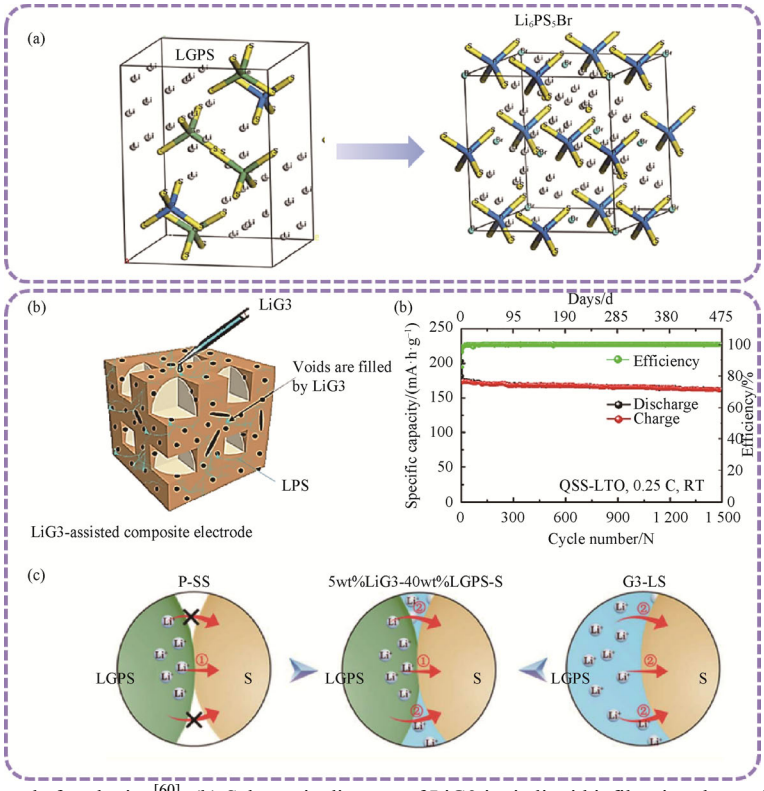
的黏结剂，可以提高接触面积和为电极/电解质界面提供良好的润湿性。从微观角度进行分析，Br^-比S^{2-}半径大，取代后会造成较大的晶格畸变，从而扩大锂离子的传输通道，提升电池性能。



(a) Schematic diagram of TaO_3 nanosheet structure[58]; (b) The mechanism diagram of LLSTO coated NMC cathode electrode to improve the interface[59]; (c) Schematic diagram of reducing the interface charge transfer resistance by depositing Li_2CO_3 on $LiCoO_2$[10].

图 8 正极表面添加涂层进行界面改性

Fig. 8 Adding coating on the surface of the positive electrode to modify the interface



(a) Structure of LGPS before and after doping[60]; (b) Schematic diagram of LiG3 ionic liquid infiltrating the positive electrode to improve the wettability of the interface and the corresponding full battery cycle performance diagram[61]; (c) Sketch map of the migration path of Li+ at the cathode/electrolyte interface in different Li-S systems[62].

图 9 调节正极或硫化物固态电解质组分进行正极侧界面改性

Fig. 9 Adjusting the cathode or sulfide solid state electrolyte composition to modify the cathode side interface

正极侧界面优化的策略多集中在正极表面包覆或者直接在界面处引入人工界面层，对正极自身进行改性的比较少，正极改性多集中在制备复合电极方面。Cao 等[61]采用向正极材料中加入离子液体的方式，提升了电池性能，见图 9b。液相法制备复合电极($Li_4Ti_5O_{12}$)时的溶剂蒸发过程会在电极中留下很多孔隙，作者利用典型的毛细作用将[Li(triglyme)]$^+$[TFSI]$^-$(LiG3)填充进这些空隙，正极/电解质界面的电荷转移电阻从 357 Ω降低到 70 Ω。除了氧化物正极以外，用于与硫化物电解质匹配最多的便是硫正极了。固态 Li—S 电池相对于传统的液态 Li—S 电池虽然在一定程度上消除了硫化物穿梭效应，并抑制锂枝晶的产生，但是由于一方面其固–固界面应力/应变大导致其差的界面稳定性，另一方面由于硫自身及其放电产物 Li_2S 都具有较差的离子和电子导电性，导致反应动力学过程缓慢，活性物质利用率低，因此一个很重要的改善界面性能的方法便是设计制备复合硫正极。Cao 等[62]采用向 S 和 $Li_{10}GeP_2S_{12}$(LGPS)复合电极(P-SS)中加入 5%(质量分数)的离子液体 LiG3(LiTFSI+无水三甲醇二甲醚(G3)→LiG3)来改善反应动力学，见图 9c。相较于没有添加 LiG3 的 P—SS 来说，5% LiG3~40% LGPS—S 的电荷转移电阻稍高，但是在 10 个循环之后，P-SS 的电荷转移电阻从 50 Ω增大到 300 Ω，而 5% LiG3~40% LGPS—S 的却没有变化。对于 P—SS 系统，发生的是固–固单相氧化还原反应，而加入了 5%的 LiG3 后，则变成了固–液双相氧化还原反应，改善了电化学动力学。

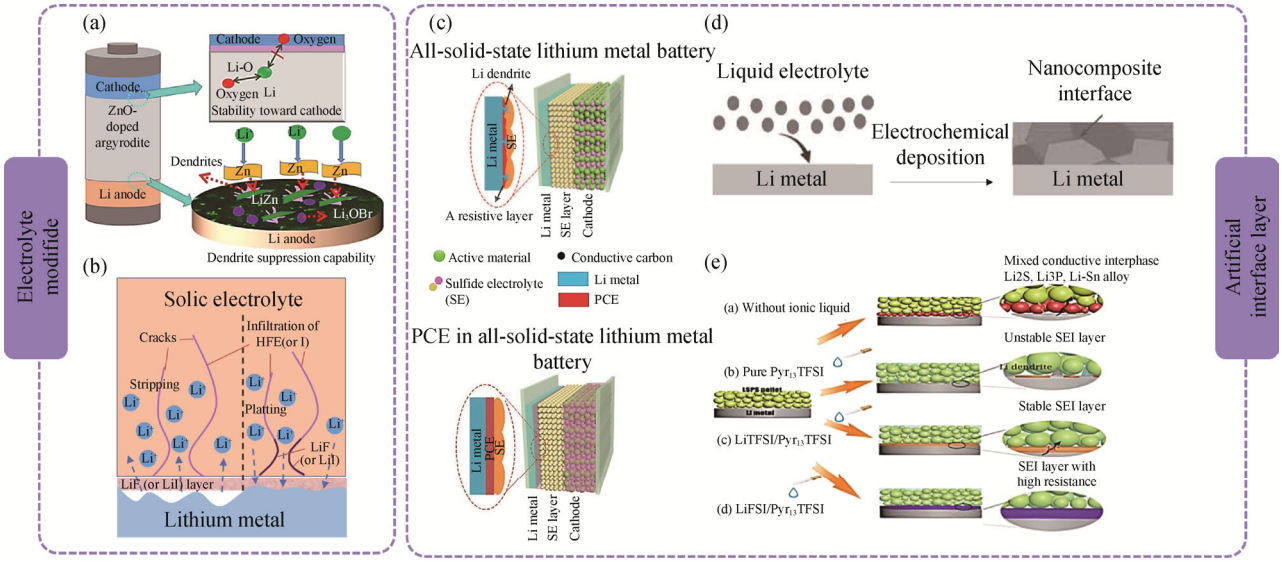
2.2　负极侧的界面优化

负极侧的界面问题主要是由锂金属与硫化物电解质之间的界面副反应以及锂枝晶的生成，硫化物电解质如 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 与锂金属接触会在界面处生成 Li_2S、Li_3P 以及 Li—Ge 合金[32]，前面 2 种产物虽然电子绝缘，但是离子导电率远小于电解质自身的电导率，而 Li—Ge 合金具有电子导电性，会导致电子传输到电解质中引起电解质的进一步降解。目前，解决负极与硫化物固态电解质的界面问题主要是构建一个电子绝缘和离子导电的界面层，一方面阻止锂金属和电解质的直接接触从而避免副反应的发生；另一方面促进锂离子的均匀沉积，从而避免枝晶的生成。因此要构建这样的一个界面层，一是通过电解质改性，影响界面层的性能，这个方法在改善电解质性能的同时能改善界面，且不会引入新的界面；二是在界面处添加人工界面层，简单有效，但需要考虑引入新的界面以及电池循环过程中出现界面层剥落的可能。

2.2.1　调节电解质组分　　调节电解质组分常见方法是掺杂改性，Chen 等[63]向 Li_6PS_5Br 中掺杂 ZnO，如图 10a，Zn 的掺杂会和 Li 在界面处生成高导电的 LiZn 及 Li_3OBr，从而控制 Li 的形核和生长，抑制锂枝晶的生长，O 的掺入会提高电解质的空气稳定性，但会导致离子电导率降低，这部分离子导电率会由 Zn 掺杂补偿。卤化物(如 LiI)也是电解质掺杂改性中常见的掺杂材料，Suyama 等[64]向 Li_3PS_4 中加入 LiI 可以抑制电解质与 Li 之间的副反应(Li_3PS_4+8Li→4Li_2S+Li_3P)，这些副反应产物会导致大的体积膨胀(~150%)和枝晶生成；Han 等[65]向 Li_2S·P_2S_5 加入 LiI，提高了 Li 原子的迁移率，促进了界面的 Li 沉积，提高了临界电流密度和电解质对 Li 的循环性能。Zhao 等[66]在 Li_6PS_5Cl 基体中掺入一定质量分数的 LiF，F 元素替代 Cl 元素，使得电解质在与锂负极接触时会生成一个高度氟化，且具有自修复性质的界面层，锂对称电池在 6.37 mA/cm^2 的电流密度下可以稳定循环 250 h。除掺杂改性外，还可向电解质中加入离子液体改善与 Li 接触的稳定性，Xu 等[67]向 $Li_7P_3S_{11}$ 中加入甲氧基全氟丁烷(HFE)抑制锂枝晶在电解质中生长，如图 10b，同时在 Li 金属上通过 HFE 作用，原位生成一层 LiF，使界面电阻从 127.4 Ω/cm^2 降低到 48.4 Ω/cm^2，且使用处理过的电解质，Li 对称电池可以循环 200 圈不产生枝晶。

2.2.2　构筑人工界面层　　除了电解质改性，用于界面优化最多的是人工构建界面层，可以有效避免电解质与锂金属接触，降低界面电阻和抑制锂枝晶。Kato 等[14]在 Li_2S·P_2S_5 与 Li 之间引入 1 层 Au 薄膜，不仅使得 Li 表面形貌在循环后变得均匀平坦，而且提高了 Li 在循环中的利用率，Li 之所以在没有界面保护时，利用率会下降是因为循环过程中，Li 与电解质之间的界面层会有空洞的衍生，导致电流的不均匀，从而引起 Li 沉积溶解的不均匀，Li 表面形貌变得粗糙导致 Li 金属的利用率下降。但是这种方法一是涂层材料的成本较高，二是工艺较为复杂。Wang 等[68]采用直接将 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)浸入固态塑晶电解质 PCE[5%(摩尔分数) LiTFSI+琥珀腈(SN)→PCE)]中得到双面包覆的 LGPS(PCE–LGPS–PCE)，如图 10c，发现电解质的室温离子电导率几乎没有下降，Li 对称电池的循环性能大幅度提高，在相同测试条件下循环 50 圈后，Li/LGPS/Li 的过电

位达到 750 mV，而 Li/PCE—LGPS—PCE/Li 的过电位仅为 40 mV。上述采用的改性方法均是将制备好的界面层人工引入锂与电解质之间，因此存在的问题就是界面层与电极和电解质的接触紧密性问题，一个好的解决方法是在电极或电解质上原位形成一个界面层，改善界面层与电极和电解质的接触，Gao 等[13]采用 1 种有机无机锂盐纳米复合物(有机锂盐 LiO—$(CH_2O)_n$—Li^+无机盐 LiF，—NSO_2—Li，Li_2O)作为中间相来稳定界面，这种纳米复合界面相是通过在 Li 负极上原位电化学还原液态电解液形成，如图 10d，这种电化学控制的形成过程可以使得复合界面层有对 Li 很好的化学和电化学稳定性，使用 Li 对称电池进行循环测试，发现在经过 500 h 后，没有原位界面层保护的 LGPS 颗粒破裂严重，而经过原位界面层保护的 LGPS 颗粒在循环 2 000 h 后仍保持着完整的形状，可以看到在界面处原位形成的纳米复合界面相发挥了很好的保护作用。相似的 Zheng 等[69]研究不同的离子液体在 $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 与 Li 之间形成 SEI 的保护效果，如图 10e，发现在界面处加入 1.5 mol/L LiTFSI/ N-丙基-N-甲基吡咯烷双(三氟甲磺酰)酰亚胺($Pyr_{13}TFSI$)可以形成稳定的固态电解质相，使得 Li 对称电池的界面电阻从 1 960 Ω 降低到 250 Ω，在 0.115 mA/cm^2 的电流密度下即使过电位会稍微增加，但是依然可以稳定循环 350 h。



(a) Schematic diagram of the mechanism of doping ZnO in Li_6PS_5Br to suppress lithium dendrites[63]; (b) The mechanism diagram of inhibiting the growth of lithium dendrites by adding HFE to $Li_7P_3S_{11}$[67]; (c) Schematic diagram of an all-solid-state battery protected by PCE[68]; (d) Schematic diagram of ionic liquid *in situ* forming a stable interface layer on Li anode [13]; (e) Sketch map of the generation of SEI between $Li_{10}SnP_2S_{12}$ and Li anode by different ionic liquids[69].

图 10 硫化物固态电解质在负极侧界面改性策略

Fig. 10 Modification strategy of sulfide solid state electrolyte at the anode side interface

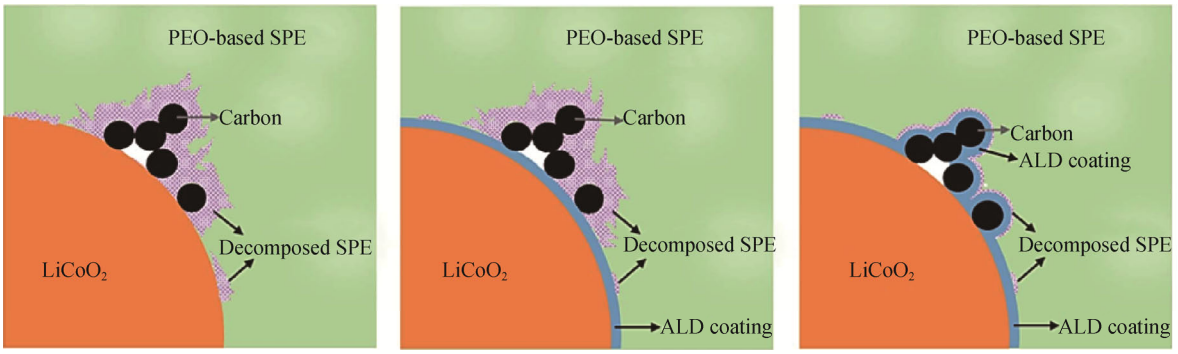
3 聚合物固态电解质

聚合物固态电解质作为固态电解质种类中非常重要的一类，具有质量轻，柔韧性好，良好可加工性和强抗体积变化能力，使得其可规模化生产以及构筑超薄固态电解质，但是由于其有限的电化学窗口，当与高压正极(如 $LiCoO_2$)匹配时易发生分解，且聚合物固态电解质一个显著的缺点是室温离子电导率低，与锂负极匹配时在界面处容易导致锂的沉积/剥离不均匀[70]，进而导致锂枝晶。在解决与正极接触的界面问题时，主要考虑提升电解质的电化学窗口上限，使得其在与高压正极匹配时可以稳定存在；而在锂负极侧，主要考虑的问题是：1) 提高聚合物电解质的机械强度；2) 提升电解质与电极接触界面的紧密性和均匀性，从而得到均匀的电流分布，抑制锂枝晶的同时不增大电池的界面电阻。

3.1 正极侧的界面优化

3.1.1 添加正极涂层 无论是氧化物还是硫化物固态电解质，正极表面覆盖涂层都是对界面改善行之有效的方法，在聚合物固态电解质(SPE)中，正极表面涂层也发挥显著作用。Yang 等[71]在 $LiCoO_2$ 颗粒上沉积 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$(LATP)，对 $LiCoO_2$—LATP/PEO 基电解质进行循环测试，在充电截至电压为

4.5 V 时，循环 50 圈后容量可以保持 93.2%，$LiCoO_2$(LCO)表面的 LATP 抑制了 PEO 在高压下氧化降解，除了 LATP 涂层外，还有 Al_2O_3[72]，Li_3PO_4[73]等涂层都能发挥相似的作用。在对 LCO 正极表面添加涂层的研究中，研究者常常只注意到避免 LCO 活性颗粒与聚合物电解质直接接触，忽略正极材料中导电碳对聚合物电解质的影响，Liang 等[74]最近以 PEO 基固态电解质为例研究了导电碳对电解质的影响，发现导电碳会加速 SPE 的降解，损害电池性能。Liang 等采用原子层沉积(ALD)在整个电极片上沉积 1 层均匀的薄 $LiTaO_3$ 层，如图 11，与仅 LCO 活性颗粒表面添加涂层以及无涂层保护的 LCO 正极进行对比，发现后两者在循环中发生明显的极化和严重容量衰减，这可能是由于 PEO 基 SPE 在高压下的严重分解增加界面电阻，无涂层的 LCO 与 SPE 的界面电阻从第 10 个循环的 1 338 Ω增加到第 30 个循环的 2 891 Ω，而涂敷 $LiTaO_3$ 的 LCO 在第 30 个循环后稳定在 920 Ω 左右。

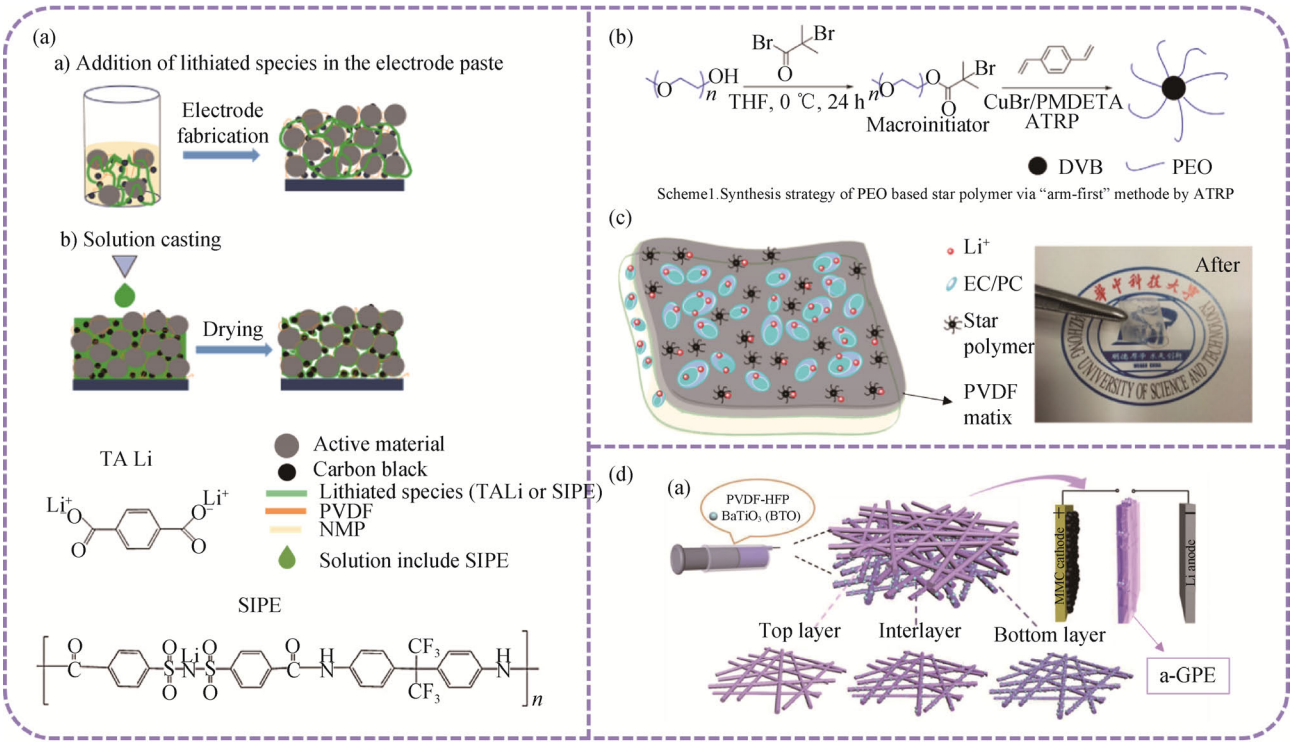


(a) Bare cathode/SPE interface　(b) Particles coating cathode/SPE interface　(c) Electrode coating cathode/SPE interface

图 11　$LiCoO_2$ 活性颗粒以及导电碳表面沉积 $LiTaO_3$ 层保护聚合物电解质示意图[74]

Fig. 11　Sketch map of depositing a $LiTaO_3$ layer on the surface of $LiCoO_2$ and carbon to protect the polymer electrolyte[74]

3.1.2　调节正极或电解质组分　　除了正极表面添加涂层外，还可从正极或聚合物电解质本身出发，通过提升材料自身性能而改善界面。Kristina 等[75]研究向 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NMC111)正极加入锂化对苯二甲酸(TA Li)或单一导电聚合物(SIPE–PVDF–HFP)对电池性能的影响，如图 12a，锂化物的选择一方面含锂量要比 SIPE 高，另一方面是根据其在溶胀溶液中(作者用的是碳酸乙烯酯 EC 和碳酸丙烯酯 PC 的混合溶液)的溶解性来决定，不然所选择的锂化物在循环过程中可能会从正极中脱出。通过聚合物溶液的滴涂/旋涂，在使导电聚合物与电极活性材料颗粒紧密接触的同时，减小了内孔体积。由于涂层 SIPE 溶液的溶剂蒸发，产生的正极仍然是多孔，但这是必要的，因为准固态 SIPE 传输溶剂化的 Li 物种，需要穿透孔隙以实现复合正极内的有效电荷传输。溶液法向正极中加入(TA 3Li)将放电比容量从 38 mA·h/g 增加到 91 mA·h/g，在 1 C 的测试条件下，通过滴涂或旋涂法向正极中加入 SIPE，可以将电池的放电比容量增加到 113 mA·h/g，可见所采取的策略是有效的。对于聚合物电解质改性的研究相对来说比较多，Deng 等[12]采用相转变技术制备了一种基于聚偏氟乙烯(PVDF)和聚环氧乙烷(PEO)星型聚合物(如图 12b)的微孔聚合物电解质(MPE)，如图 12c，MPE 不仅具有高的室温离子电导率 3.0×10^{-3} S/cm，而且电化学稳定窗口可以达到 5.0 V 以上。PVDF 有较强的吸电子基团 C–F，以及高的介电常数ε=8.4，有效促进了锂盐的溶解，且 PVDF 良好的柔韧性和耐腐蚀性为电池性能提供了保障，$LiFePO_4$/Li 电池在 0.1 C 的测试条件下有 150 mA·h/g 的初始充放电容量。对于电解质改性，现在的研究往往只是针对某一侧(正极或负极)，而 Zhu 等[76]提出了 1 种具有梯度结构的多功能不对称凝胶聚合物电解质(a-GPE)，如图 12d，可以同时满足对正极和负极的界面相容性。聚偏氟乙烯–六氟丙烯(PVDF–HFP)纳米纤维膜以 PVDF–HFP 为主体，添加 $BaTiO_3$(BTO)，其含量随膜厚的变化而逐渐变化。该设计综合考虑了离子导电性、锂离子迁移数、电化学稳定窗口和力学性能，使 a-GPE 内部锂离子通量平稳稳定。值得注意的是，不含 BTO 的 PVDF–HFP 的一面对锂金属可以实现均匀的锂沉积/剥离，而富 BTO 的 PVDF–HFP 的一面由于极化作用对锂离子迁移动力学的影响，尤其是在高压下，与正极接触可以产正极钝化层(CEI)保护膜，有效地稳定界面。因此，可以实现基于 α-GPE 的 4.5 V 的 $Li_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$/Li 电池，且在 5 C 的测试条件下循环 200 圈后容量可以保持 70%。



PMDETA is N,N,N',N",N"-pentamethyldiethylenetriamine; ATRP is atom transfer radicalpolymerization; NMP is N-methyl-2-pyrrolidone.

(a) Sketch map of adding Lithium Terephthalate (TA Li) or a single conductive polymer (SIPE-PVDF-HFP) to the NMC111 cathode electrode to improve the interface between the cathode and the electrolyte [75]; (b) Schematic diagram of the synthesis process of PEO-based star polymer [12]; (c) Sketch map of the electrolyte MPE, a composite of PVDF and PEO star polymer [12]; (d) Schematic diagram of assembling asymmetric gel polymer electrolyte (a-GPE) to simultaneously improve the interface of electrolyte to anode and cathode electrodes[76]

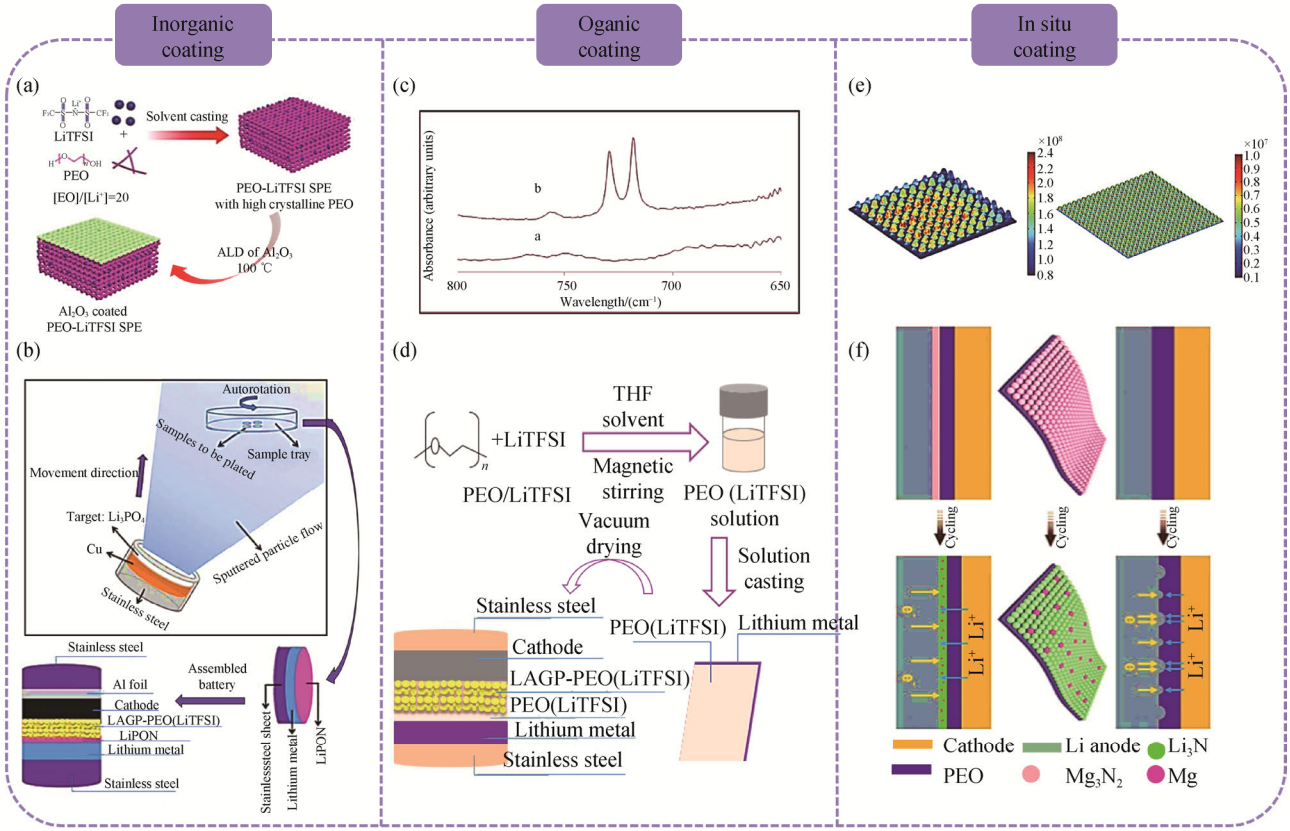
图 12 调节正极或者聚合物固态电解质组分进行正极侧界面改性

Fig. 12 Adjusting the cathode or polymer solid electrolyte components to modify the cathode side interface

3.2 负极侧的界面优化

3.2.1 添加负极涂层 界面添加人工保护层无论在正极侧还是负极侧都是一个有效的界面优化方法，Al_2O_3 涂层不仅在正极侧界面处发挥着良好的保护作用[72]，在负极侧依然可以作为一个选择，Fan 等[77]采用在聚合物固态电解质 SPE 上双面 ALD 沉积 Al_2O_3 层，如图 13a，不仅抑制了聚合物固态电解质(SPE)中多硫化锂中间产物的"穿梭效应"，还解决了金属锂阳极与 SPE 之间的低界面相容性的问题，促进了 SPE 在 Li-S 电池中的应用。无机保护层除了可以用 Al_2O_3，还可以用 LiPON，Wang 等[78]还研究了 LiPON 修饰 Li 负极表面对电解质/电极界面的影响，如图 13b，由于 LiPON 中的 Li—O 键的电子云密度和 LAGP 中的很接近，这使得 LiPON 膜与 LAGP—PEO 电解质紧密接触，所以 LiPON 中间层能同时满足对电解质和对电极的接触稳定性。除了无机保护层，有机聚合物也常被用来作为界面保护层，Brown 等[79]在 PEO–b–PE 二嵌段共聚物上通过溶液浇铸法制备一层 PEO 聚合物电解质，得到一个复合杂化电解质膜，不仅改善了 PEO 基聚合物电解质与锂金属接触的界面，而离子电导率相比标准 PEO 聚合物电解质提高近 3 个数量级，图 13c 为 PEO 和 PEO–b–PE 的 XRD 谱。Wang 等[80]采用 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP)和聚氧化乙烯(PEO)复合作为电解质，还在 Li 负极上沉积一层厚度约为 100 nm 的 PEO–LiTFSI，作为连接 LATP 和 Li 的桥梁，避免了二者直接接触，如图 13d。除了直接在界面处引入制备好的界面层，还有一种策略便是利用电池循环中物质在界面处的反应原位形成一个界面保护层，Yan 等[81]采用一种低成本但不牺牲能量密度的方法—用 Mg_3N_2 层修饰 PEO，使电解质/锂金属界面处的离子/电子均匀分布，同时提高电解质的机械强度，如图 13f，Mg_3N_2 层在电池循环的过程中会原位转化为快离子导体 Li_3N 和电子导体 Mg，Li_3N 对锂金属具有优异的稳定性，可以实现界面处 Li^+的快速转移，并降低 Li^+的浓度梯度。Mg 的形成有利于电流密度的均匀分布，导致均匀的锂电镀/剥离行为，抑制了锂枝晶的生成，这个原位形成的混合离

子/电子导电层(MIECI)发挥了很好的界面优化作用。Li/PEO/Li 对称电池在 0.2、0.2 mA·h/cm^2 的测试条件下循环大概 400 h 时极化电压急剧增加，而 Li/PEO–Mg_3N_2/Li 对称电池可以稳定循环 1 500 h 不发生极化电压增加和内部短路。最近 Wu 等[82]也研究了聚合物电解质与锂金属的界面优化，他们利用黑磷(BP)和聚乙二醇甲醚丙烯酸酯(CPE)混合作为电解质，循环过程中，金属锂与黑磷反应，通过飞行二次离子质谱(TOF–SIMS)证明在锂/聚合物电解质原位生成 Li_3P，如图 13e，Li_3P 的形成大大减小了界面阻抗，由 98 Ω/cm^2 降低到 19 Ω/cm^2，同时提升了电解质和锂的润湿性，在恒流循环中，对称 Li 电池的电流即使提升到 0.7 mA/cm^2 也没有发生短路，这种原位形成层对锂枝晶有很好的抑制效果。作者进一步利用有限元模拟的方法，对无 Li_3P 保护层和有 Li_3P 保护层的锂进行了模拟，看锂表面的界面电势的分布情况，模拟结果表明，锂金属与 BP 粉末的反应增加了 Li/CPEs–5BP 的界面接触。



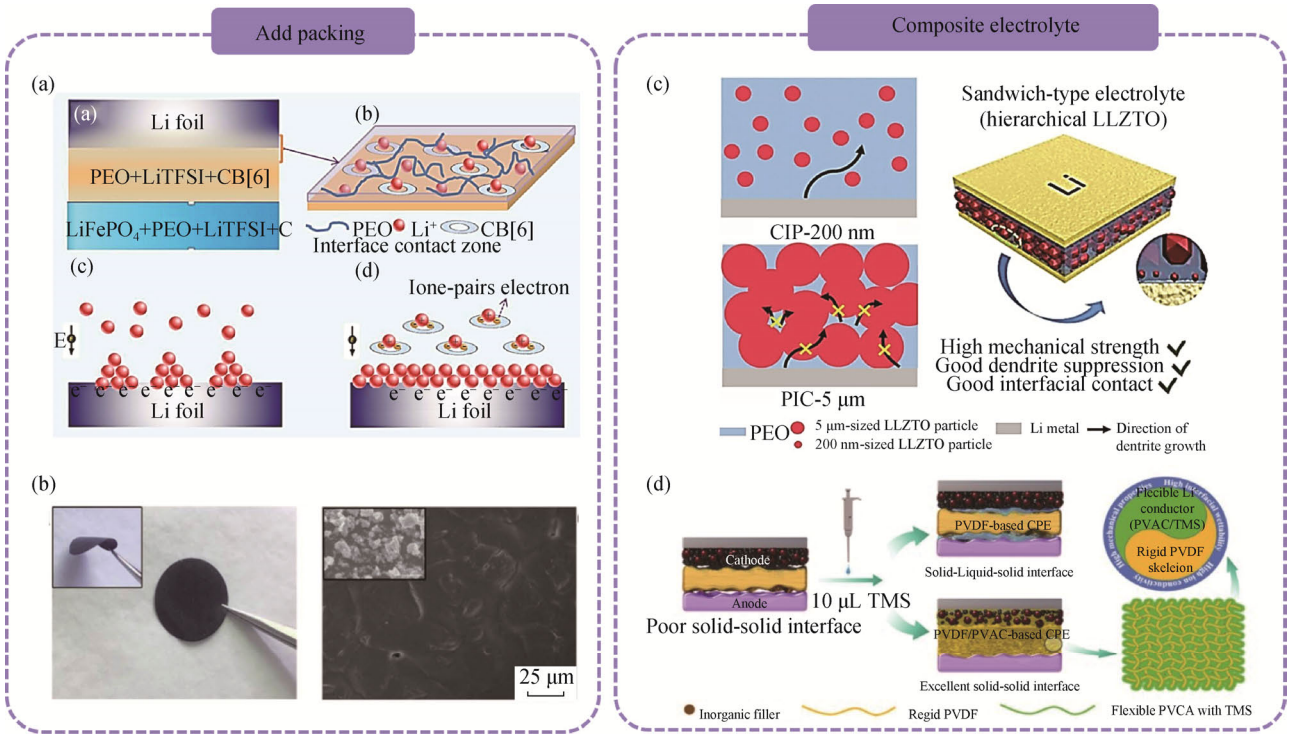
(a) Schematic diagram of polymer solid electrolyte SPE preparation and double-sided ALD deposition of Al_2O_3 layer[77]; (b) Sketch map of LiPON modified Li anode surface[78]; (c) XRD of PEO and PEO-b-PE hybrid films[79]; (d) Schematic diagram of the PEO-LiTFSI deposition process on the Li anode[80]; (e) The TOF-SIMS diagram of the lithium/polymer electrolyte interface[82]; (f) Sketch map of Mg_3N_2 layer modified polyethylene oxide electrolyte to homogenize the distribution of Li^+/e^- at the interface[81].

图 13　聚合物固态电解质负极侧添加涂层进行界面改性

Fig. 13　Adding a coating on the anode of the polymer solid electrolyte to modify the interface

3.2.2　加入填料和制备复合电解质　　在设计合成聚合物电解质时，电解质自身的性能至关重要，同时也可考虑是否通过控制电解质某种成分参数，改善电解质和锂负极的界面性能。通过向聚合物电解质中添加某种填料或者是制备复合聚合物固态电解质，可以发挥组分单体的协同作用。早在 2000 年时，Li 等[83]研究了不同的填料加入到聚合物体系中对于界面的影响，界面电阻很大一部分来自于加入填料的性质以及填料在聚合物基底中的浓度，所以填料的选择和量的严格控制尤为重要，Chen 等[84]向 PEO–LiTFSI 中加入一种有机笼型分子填料 CB[6](35%，质量分数)，如图 14a，由于 CB[6]具有孤对电子，可以和过量的锂离子络合，有利于调节离子浓度平衡，促进锂均匀的沉积和剥离，锂对称电池在 0.3 mA·cm^2，在 55 ℃可以稳定循环 400 h。Yuan 等[85]在 PEO–LiTFSI 电解质中加入一定量的多钒酸锂 LVC 得到混合电解质 PPE，如图 14b，LVC 的加入一方面显著改善了电极与电解质的界面相容性、扩大了电解质的电化学窗口(>5 V *vs*

Li^+/Li)，另一方面由于其刚性团簇结构为复合固态电解质提供了良好的机械坚固网络，抑制了锂枝晶的形成，锂对称电池在 0.1 mA/cm^2，40 ℃下可以稳定循环 1 300 h 以上。由此可以看出向聚合物基质中加入合适的填料可以起到很好的抑制锂枝晶生长、改善电解质与锂负极的界面稳定性。



(a) Schematic diagram of organic cage molecular filler CB[6] improving the interface stability between electrolyte and lithium anode[84]; (b) Macro morphology and SEM image of LVC with lithium polyvanadate added to PEO-LiTFSI electrolyte[85]; (c) Schematic diagram of the growth of lithium dendrites in CIP-200 nm and PIC-5 μm, and schematic diagram of the sandwich-structured composite electrolyte[86]; (d) Schematic diagram of the composite solid-state electrolyte PVDF/PVCA/LLZTO and TMSTMS selects wetting[87].

图 14 负极侧向聚合物固态电解质中加入填料或者制备复合固态电解质进行界面改性

Fig.14 Adding fillers to the polymer solid electrolyte or preparing a composite solid electrolyte for interface modification on the anode

在制备复合聚合物固态电解质时，需要考虑该选择什么样的组分复合，复合后能发挥什么样的协同作用，并通过实验来验证。Huo 等[86]开发出一种“ceramic in polymer”层和“polymer in ceramic”层复合的三明治结构的复合固态电解质(图 14c)，中间层“polymer in ceramic”中固态电解质颗粒含量高，粒径大，提供较高的机械强度，能够抑制锂枝晶的生长，而两侧的“ceramic in polymer”层中聚合物电解质含量较高，提供好的柔性，电解质与锂负极有良好的界面接触，降低界面电阻。Yu 等[87]设计刚柔并济的电解质 PVDF/聚乙酸乙烯酯(PVCA)/LLZTO，并用低可燃性和高黏性添加剂四亚甲基砜(TMS)选择性润湿复合聚合物电解质中柔性部分 PVCA，且不与刚性部分反应，如图 14d，TMS 与 PVCA 的选择性结合使 PVCA 在 PVDF 骨架上形成三维连续结构，且这种分子间相互作用促进了锂离子导电性和电解质/电极界面润湿性，TMS 的加入使 PVDF/PVCA 基电解质的体相电阻从 10^4 Ω降低到 10 Ω，分解电压从 4.75 V 增加到 4.85 V。

4 总结与展望

综述了 3 类典型固态电解质与正极和锂负极之间界面存在的主要问题，并回顾了近几年在这 3 类固态电解质界面工程的研究进展。氧化物固态电解质具有优良的空气稳定性，对于制备环境要求不严苛，但是它与正极和锂负极之间是刚性接触，界面电阻大，正极界面处大的界面阻抗导致电池倍率性能差，甚至电池可能不运行，常采用界面液相润湿和添加界面层来提高电解质与电极间的接触。界面液相润湿可以缓解电极与固态电解质间的不良接触，但电池长循环过程中液体电解质会不断消耗从而导致界面接触变差，而原位生长一个稳定的界面是解决电极与固态电解质间的不良接触问题的发展趋势。负极界面处由于锂离子分布不均匀会导致枝

晶的产生，虽然氧化物固态电解质具有一定的机械强度，但无法有效阻止枝晶在电解质晶界处生长，常见的策略是在负极界面处直接引入人工界面层，使锂离子分布均匀的同时改善界面接触。添加界面层是一个有效措施，但在实际应用中需要考虑该界面层的引入是否会引起其他的副反应。是否类似于液态电池负极侧会形成 SEI 一样，在固态电池负极侧原位形成稳定的界面层。硫化物固态电解质相比于氧化物固态电解质虽然空气稳定性差一些，但是却具有高的室温离子电导率以及较宽的电化学稳定窗口，其与 $LiCoO_2$ 等高压正极接触时，接触性好于氧化物固态电解质，但是却存在空间电荷层以及元素扩散等典型问题，除了添加界面层缓解正极与硫化物电解质之间的电压差以抑制空间电荷层的形成，还可以掺杂调节电解质的组分，制备表面钝化层等提高硫化物固态电解质的稳定性[5]。在正极界面处引入界面层不仅方法简单，且效果显著，抑制空间电荷层形成的同时也能很好的阻止界面处的元素扩散，相比于电解质自身改性而言，研发难度小，作用明显，但是在大电流和长循环条件下很难保证界面层一直保持结构性能稳定，所以未来应该研究在极端测试条件下的界面层保护。在与锂负极接触时，依然存在着锂枝晶问题，界面副反应问题，直接的方法是添加对电解质和锂负极均稳定的界面层，界面层要求是离子电导率高，电子绝缘，不会明显增大界面电阻，这也是构筑人工界面层的劣势，引入新的界面，导致界面电阻增大；而电解质改性则可以避免这个问题，添加适量对锂负极稳定的元素，同时提高电解质自身的性能。构筑人工界面层适用性广，方法简便，效果明显，所以未来很长一段时间中都会采用这种方法来应对与锂负极匹配的界面问题。聚合物固态电解质柔韧性非常好，易于规模生产，但是离子电导率低，与高压正极接触易被氧化，解决策略一方面是引入界面层，避免聚合物电解质与高压正极接触，一方面调节电解质组分提高其电化学窗口上限。当与锂负极接触时其机械强度低，难以抑制锂枝晶生长，因此要考虑锂离子的形核均匀生长，同时提高聚合物电解质自身的机械强度。结合聚合物电解质自身柔、软、薄，电化学窗口上限低的特点，我们认为界面层的添加是必不可少的，同时要考虑对电解质自身改性(改变电解质成分、与无机固态电解质复合等)，提高自身离子电导率的同时抑制锂枝晶在电解质中的生长。虽然在界面处理上取得了非常大的进展，但要实现全固态电池的商业化应用，不仅需要有高性能的固态电解质(离子电导率高，热稳定性好，可规模化制备等)，还需要有高性能的正负极与之匹配。现在主要正极材料有氧化物正极($LiCoO_2$，$LiFePO_4$，$LiMn_2O_4$)、三元正极材料($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$(NCM)，$LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$(NCA))等，正极材料的商业化要求与电解质良好的相容性，界面电阻小；本身容量大，放电电压平台高，安全性高，成本低[88–89]。负极材料目前有锂金属及其合金负极，硅负极等，在使用中要求要与电解质有良好的相容性，充放电过程中结构稳定，安全易制备[90]。未来对正负极材料的研究主要集中在：1) 电极材料及其界面进行改性，改善电极材料与固态电解质的相容性；2) 加快电极材料的迭代，研发新型电极材料。

在此对固态电解质发展提出几点展望：1) 发展新固态电解质。这方面可以结合高通量计算技术及第一性原理计算，加快新型电解质的研发[91–92]。目前没有一种固态电解质能达到大规模商业化应用的要求，所以要在发展已有的固态电解质的同时开发新型固态电解质，如最近研究热点新型卤化物固态电解质是优秀的候选材料，其自身较软，离子电导率在 10^{-3} S/cm 以上，但存在对锂不稳定的问题，需要科研工作者去解决[93–94]。2) 发展界面表征技术。任何的界面处理策略都是建立在对界面理解的基础上，唯有对界面现象和内在机理了解得更深入时，才能对症下药，设计出优良的解决方案[3]；3) 固态电解质与电极直接接触界面不稳定仍是挑战。因此要对电极材料及其界面进行改性或开发与固态电解质相容性好的新的电极材料。

易燃的有机电解液仍然占据了锂离子电池的绝大市场，但是发展高安全性的锂电池是必然的，采用安全性高的固态电解质是未来的发展方向。目前，技术较为成熟、有望实现商业化的包括硫化物固态电解质、聚合物固态电解质以及氧化物固态电解质，硫化物固态电解质离子电导率高，柔性好，限制其商业化的缺点是空气稳定性差，容易产生 H_2S 有毒气体，就对生产设备和环境提出了严格的要求，所以未来的重点是改善其空气稳定性，降低生产成本；聚合物固态电解质商业化的最大优势是具有良好的柔软性，易于规模化生产，但是其离子电导率低，对水分极其敏感，未来其研究重点是如何提高离子电导率以及配套生产设备和优化生产工艺；氧化物固态电解质空气稳定，硬度高，但是其离子电导率不高，与正负极接触不够紧密，所以未来氧化物固

态电解质亟待解决的问题一是对电解质改性提高离子电导率，二是对正负极界面进行改性，提升电池性能。

参考文献:

[1] QUARTARONE E, MUSTARELLI P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(5): 2525–2540.

[2] NIE K, HONG Y, QIU J, et al. Interfaces between cathode and electrolyte in solid state lithium batteries: Challenges and perspectives[J]. Front Chem, 2018, 6: 616.

[3] WANG D, ZHU C, FU Y, et al. Interfaces in garnet-based all-solid-state lithium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2020: 2001318.

[4] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. Nat Mater, 2011, 10(9): 682–686.

[5] 刘丽露, 吴凡, 李泓, 等. 硫化物固态电解质电化学稳定性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1367–1385.
LIU Lilu，WU Fan，LI Hong，et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1367–1385.

[6] CHEN L, LI Y, LI S-P, et al. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”[J]. Nano Energy, 2018, 46: 176–184.

[7] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. Nat Energy, 2016, 1(4): 16030.

[8] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 21-34.
CHENG Long, CHI Shangsen, DONG Yuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 21–34.

[9] TAKADA K, OHTA N, TATEYAMA Y. Recent progress in interfacial nanoarchitectonics in solid-state batteries[J]. J Inorg Organomet Polym Mater, 2014, 25(2): 205–213.

[10] KIM J, KIM M, NOH S, et al. Enhanced electrochemical performance of surface modified $LiCoO_2$ for all-solid-state lithium batteries[J]. Ceram Int, 2016, 42(2): 2140–2146.

[11] KWAK H W, PARK Y J. Cathode coating using $LiInO_2$-LiI composite for stable sulfide-based all-solid-state batteries[J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 8099.

[12] DENG F, WANG X, HE D, et al. Microporous polymer electrolyte based on PVDF/PEO star polymer blends for lithium ion batteries[J]. J Membr Sci, 2015, 491: 82–89.

[13] GAO Y, WANG D, LI Y C, et al. Salt-based Organic-inorganic nanocomposites: towards a stable lithium metal/$Li_{10}GeP_2S_{12}$ solid electrolyte interface[J]. Angew Chem, Int Ed, 2018, 57(41): 13608–13612.

[14] KATO A, HAYASHI A, TATSUMISAGO M. Enhancing utilization of lithium metal electrodes in all-solid-state batteries by interface modification with gold thin films[J]. J Power Sources, 2016, 309: 27–32.

[15] WANG C, SUN Q, LIU Y, et al. Boosting the performance of lithium batteries with solid-liquid hybrid electrolytes: Interfacial properties and effects of liquid electrolytes[J]. Nano Energy, 2018, 48: 35–43.

[16] CHEN R, LI Q, YU X, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. Chem Rev, 2019, 120(14): 6820–6877.

[17] DAI J, YANG C, WANG C, et al. Interface engineering for garnet-based solid-state lithium-metal batteries: Materials, structures, and characterization[J]. Adv Mater, 2018, 30(48): e1802068.

[18] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. Joule, 2018, 2(10): 1991–2015.

[19] ZHAO Y, ZHENG K, SUN X. Addressing interfacial issues in liquid-based and solid-state batteries by atomic and molecular layer deposition[J]. Joule, 2018, 2(12): 2583–2604.

[20] ZHAO C-Z, ZHAO B-C, YAN C, et al. Liquid phase therapy to solid electrolyte–electrode interface in solid-state Li metal batteries: A review[J]. Energy Stor Mater, 2020, 24: 75–84.

[21] 郭现伟, 郝良威, 王永涛, 等. 石榴石型全固态锂离子电池复合正极研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1423–1433.
GUO Xianwei, HAO Liangwei, WANG Yongtao, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1423–1433.

[22] AGUESSE F, MANALASTAS W, BUANNIC L, et al. Investigating the dendritic growth during full cell cycling of garnet electrolyte in direct contact with Li metal[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(4): 3808–3816.

[23] XU B, DUAN H, LIU H, et al. Stabilization of garnet/liquid electrolyte interface using superbase additives for hybrid Li batteries[J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(25): 21077–21082.

[24] ZHANG Z, ZHANG Q, SHI J, et al. A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(4): 1601196.

[25] GAO H, XUE L, XIN S, et al. A plastic-crystal electrolyte interphase for all-solid-state sodium batteries[J]. Angew Chem, Int Ed, 2017, 56(20): 5541–5545.

[26] KIM H W, MANIKANDAN P, LIM Y J, et al. Hybrid solid electrolyte with the combination of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ceramic and ionic liquid for high voltage pseudo-solid-state Li-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(43): 17025–17032.

[27] HUO H, ZHAO N, SUN J, et al. Composite electrolytes of polyethylene oxides/garnets interfacially wetted by ionic liquid for room-temperature solid-state lithium battery[J]. J Power Sources, 2017, 372: 1–7.

[28] OHTA S, KOMAGATA S, SEKI J, et al. All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen-printing[J]. J Power Sources, 2013, 238: 53–56.

[29] PARK K, YU B C, JUNG J W, et al. Electrochemical nature of the cathode interface for a solid-state lithium-ion battery: Interface between $LiCoO_2$ and garnet-$Li_7La_3Zr_2O_{12}$[J]. Chem Mater, 2016, 28(21): 8051–8059.

[30] HAN F, YUE J, CHEN C, et al. Interphase engineering enabled all-ceramic lithium battery[J]. Joule, 2018, 2(3): 497–508.

[31] KATO T, HAMANAKA T, YAMAMOTO K, et al. *In-situ* $Li_7La_3Zr_2O_{12}/LiCoO_2$ interface modification for advanced all-solid-state battery[J]. J Power Sources, 2014, 260: 292–298.

[32] LI Y, CHEN X, DOLOCAN A, et al. Garnet electrolyte with an ultralow interfacial resistance for Li-metal batteries[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(20): 6448–6455.

[33] ZHU Y, HE X, MO Y. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(42): 23685–23693.

[34] LUNTZ A C, VOSS J, REUTER K. Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries[J]. J Phys Chem Lett, 2015, 6(22): 4599–4604.

[35] FU K K, GONG Y, LIU B, et al. Toward garnet electrolyte–based Li metal batteries: An ultrathin, highly effective, artificial solid-state

electrolyte/metallic Li interface[J]. Sci Adv, 2017, 3(4): e1601659.

[36] HAN X, GONG Y, FU K K, et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries[J]. Nat Mater, 2017, 16(5): 572–579.

[37] WANG C, GONG Y, LIU B, et al. Conformal, nanoscale ZnO surface modification of garnet-based solid-state electrolyte for lithium metal anodes[J]. Nano Lett, 2017, 17(1): 565–571.

[38] SHAO Y, WANG H, GONG Z, et al. Drawing a soft interface: An effective interfacial modification strategy for garnet-type solid-state Li batteries[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(6): 1212–1218.

[39] LUO W, GONG Y, ZHU Y, et al. Transition from superlithiophobicity to superlithiophilicity of garnet solid-state electrolyte[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(37): 12258–12262.

[40] LOU J, WANG G, XIA Y, et al. Achieving efficient and stable interface between metallic lithium and garnet-type solid electrolyte through a thin indium tin oxide interlayer[J]. J Power Sources, 2020, 448: 227440.

[41] FENG W, DONG X, LI P, et al. Interfacial modification of Li/Garnet electrolyte by a lithiophilic and breathing interlayer[J]. J Power Sources, 2019, 419: 91–98.

[42] LUO W, GONG Y, ZHU Y, et al. Reducing interfacial resistance between garnet-structured solid-state electrolyte and Li-metal anode by a germanium layer[J]. Adv Mater, 2017, 29(22): 1606042.

[43] HOU G, MA X, SUN Q, et al. Lithium dendrite suppression and enhanced interfacial compatibility enabled by an *ex situ* SEI on Li anode for LAGP-based all-solid-state batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(22): 18610–18618.

[44] HAO X, ZHAO Q, SU S, et al. Constructing multifunctional interphase between $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ and Li metal by magnetron sputtering for highly stable solid-state lithium metal batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(34): 1901604.

[45] ZHANG Z, ZHAO Y, CHEN S, et al. An advanced construction strategy of all-solid-state lithium batteries with excellent interfacial compatibility and ultralong cycle life[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(32): 16984–16993.

[46] LIU J, LIU T, PU Y, et al. Facile synthesis of NASICON-type $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ solid electrolyte and its application for enhanced cyclic performance in lithium ion batteries through the introduction of an artificial Li_3PO_4 SEI layer[J]. RSC Adv, 2017, 7(74): 46545–46552.

[47] LIU Y, SUN Q, ZHAO Y, et al. Stabilizing the Interface of NASICON solid electrolyte against Li metal with atomic layer deposition[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(37): 31240–31248.

[48] WU B, WANG S, LOCHALA J, et al. The role of the solid electrolyte interphase layer in preventing Li dendrite growth in solid-state batteries[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(7): 1803–1810.

[49] FU J, YU P, ZHANG N, et al. *In situ* formation of a bifunctional interlayer enabled by a conversion reaction to initiatively prevent lithium dendrites in a garnet solid electrolyte[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(4): 1404–1412.

[50] OHTA N, TAKADA K, ZHANG L, et al. Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification[J]. Adv Mater, 2006, 18(17): 2226–2229.

[51] CHENG X B, ZHAO C Z, YAO Y X, et al. Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anodes[J]. Chem, 2019, 5(1): 74–96.

[52] ZHANG J, ZHENG C, LI L, et al. Unraveling the intra and intercycle interfacial evolution of Li_6PS_5Cl-based all-solid-state lithium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(4): 1903311.

[53] WENZEL S, RANDAU S, LEICHTWEIß T, et al. Direct observation of the interfacial instability of the fast ionic conductor $Li_{10}GeP_2S_{12}$ at the lithium metal anode[J]. Chem Mater, 2016, 28(7): 2400–2407.

[54] WENZEL S, WEBER D A, LEICHTWEISS T, et al. Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline $Li_7P_3S_{11}$ solid electrolyte[J]. Solid State Ionics, 2016, 286: 24–33.

[55] 吴敬华, 姚霞银. 基于硫化物固体电解质全固态锂电池界面特性研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 501–514.
WU Jinghua, YAO Xiayin. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(2): 501–514.

[56] SAKUDA A, HAYASHI A, TATSUMISAGO M. Interfacial observation between $LiCoO_2$ electrode and Li_2S−P_2S_5 solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy[J]. Chem Mater, 2010, 22(3): 949–956.

[57] OHTA N, TAKADA K, SAKAGUCHI I, et al. $LiNbO_3$-coated $LiCoO_2$ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(7): 1486–1490.

[58] XU X, TAKADA K, FUKUDA K, et al. Tantalum oxide nanomesh as self-standing one nanometre thick electrolyte[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(9): 3509–3512.

[59] CAO D, ZHANG Y, NOLAN A M, et al. Stable Thiophosphate-based all-solid-state lithium batteries through conformally interfacial nanocoating[J]. Nano Lett, 2020, 20(3): 1483–1490.

[60] ZHANG H, LI X, HAO S, et al. Inducing interfacial progress based on a new sulfide-based composite electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 325: 134943.

[61] CAO Y, LOU S, SUN Z, et al. Solvate ionic liquid boosting favorable interfaces kinetics to achieve the excellent performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ anodes in $Li_{10}GeP_2S_{12}$ based solid-state batteries[J]. Chem Eng J, 2020, 382: 123046.

[62] CAO Y, ZUO P, LOU S, et al. A quasi-solid-state Li–S battery with high energy density, superior stability and safety[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(11): 6533–6542.

[63] CHEN T, ZHANG L, ZHANG Z, et al. Argyrodite solid electrolyte with a stable interface and superior dendrite suppression capability realized by ZnO Co-doping[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(43): 40808–40816.

[64] SUYAMA M, KATO A, SAKUDA A, et al. Lithium dissolution/deposition behavior with Li_3PS_4-LiI electrolyte for all-solid-state batteries operating at high temperatures[J]. Electrochim Acta, 2018, 286: 158–162.

[65] HAN F, YUE J, ZHU X, et al. Suppressing Li hendrite jormation in Li_2S-P_2S_5 solid electrolyte by LiI incorporation[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(18): 1703644.

[66] ZHAO F, SUN Q, YU C, et al. Ultrastable anode interface achieved by fluorinating electrolytes for all-solid-state Li metal batteries[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(4): 1035–1043.

[67] XU R, HAN F, JI X, et al. Interface engineering of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Nano Energy, 2018, 53: 958–966.

[68] WANG C, ADAIR K R, LIANG J, et al. Solid-state plastic crystal electrolytes: Effective protection interlayers for sulfide-based all-solid-state lithium metal batteries[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(26): 1900392.

[69] ZHENG B, ZHU J, WANG H, et al. Stabilizing $Li_{10}SnP_2S_{12}$/Li

interface *via* an *in situ* formed solid electrolyte interphase layer[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(30): 25473–25482.

[70] 彭翔, 黄楷, 孙志杰, 等. 聚合物复合固体电解质材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(3): 191–199+190.
PENG Xiang, HUANG Kai, SUN Zhijie, et al. Rare Met Lett (in Chinese), 2020, 39(3): 191–199+190.

[71] YANG Q, HUANG J, LI Y, et al. Surface-protected $LiCoO_2$ with ultrathin solid oxide electrolyte film for high-voltage lithium ion batteries and lithium polymer batteries[J]. J Power Sources, 2018, 388: 65–70.

[72] MIYASHIRO H, KOBAYASHI Y, SEKI S, et al. Fabrication of all-solid-state lithium polymer secondary batteries using Al_2O_3-coated $LiCoO_2$[J]. Chem Mater, 2005, 17(23): 5603–5605.

[73] SEKI S, KOBAYASHI Y, MIYASHIRO H, et al. Fabrication of high-voltage, high-capacity all-solid-state lithium polymer secondary batteries by application of the polymer electrolyte/inorganic electrolyte composite concept[J]. Chem Mater, 2005, 17(8): 2041–2045.

[74] LIANG J, SUN Y, ZHAO Y, et al. Engineering the conductive carbon/PEO interface to stabilize solid polymer electrolytes for all-solid-state high voltage $LiCoO_2$ batteries[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(5): 2769–2776.

[75] BORZUTZKI K, WINTER M, BRUNKLAUS G. Improving the NMC111｜polymer electrolyte interface by cathode composition and processing[J]. J Electrochem Soc, 2020, 167: 070546.

[76] ZHU M, WU J, LIU B, et al. Multifunctional polymer electrolyte improving stability of electrode-electrolyte interface in lithium metal battery under high voltage[J]. J Membr Sci, 2019, 588: 117194.

[77] FAN Z, DING B, ZHANG T, et al. Solid/solid interfacial architecturing of solid polymer electrolyte-based all-solid-state lithium-sulfur batteries by atomic layer deposition[J]. Small, 2019, 15(46): e1903952.

[78] WANG C, BAI G, YANG Y, et al. Dendrite-free all-solid-state lithium batteries with lithium phosphorous oxynitride-modified lithium metal anode and composite solid electrolytes[J]. Nano Res, 2018, 12(1): 217–223.

[79] BROWN N R, MAKKAPATI T, TEETERS D. Stabilization of the polymer electrolyte/lithium metal electrode interface with increased ion conduction using PEO polymer/low molecular weight PE-b-PEO diblock copolymer composite bi-layer films[J]. Solid State Ionics, 2016, 288: 207–212.

[80] WANG C, YANG Y, LIU X, et al. Suppression of lithium dendrite formation by using LAGP-PEO (LiTFSI) composite solid electrolyte and lithium metal anode modified by PEO (LiTFSI) in all-solid-state lithium batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(15): 13694–13702.

[81] YAN M, LIANG J Y, ZUO T T, et al. Stabilizing polymer-lithium interface in a rechargeable solid battery[J]. Adv Funct Mater, 2019, 30(6): 1908047.

[82] WU N, LI Y, DOLOCAN A, et al. *In situ* formation of Li_3P layer enables fast Li^+ nonduction across Li/solid polymer electrolyte interface[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(22): 2000831.

[83] LI Q, SUN H Y, TAKEDA Y, et al. Interface properties between a lithium metal electrode and a poly(ethylene oxide) based composite polymer electrolyte[J]. J Power Sources, 2000, 94(2): 201–205.

[84] CHEN L, LIU Y, FAN L-Z. Enhanced interface stability of polymer electrolytes using organic cage-type Cucurbit[6]uril for lithium metal batteries[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164: A1834–A1840.

[85] YUAN X, SUN C, DUAN J-N, et al. A polyoxometalate-based polymer electrolyte with an improved electrode interface and ion conductivity for high-safety all-solid-state batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(26): 15924–15932.

[86] HUO H, CHEN Y, LUO J, et al. Rational design of hierarchical “ceramic-in-polymer” and “polymer-in-ceramic” electrolytes for dendrite-free solid-state batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(17): 1804004.

[87] YU X, WANG L, MA J, et al. Selectively wetted rigid-flexible coupling polymer electrolyte enabling superior stability and compatibility of high-voltage lithium metal batteries[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(18): 1903939.

[88] KOU Z Y, MIAO C, MEI P, et al. Enhancing the cycling stability of all-solid-state lithium-ion batteries assembled with $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ solid electrolytes prepared from precursor solutions with appropriate pH values[J]. Ceram Int, 2020, 46(7): 9629–9636.

[89] WANG L, WU Z, ZOU J, et al. Li-free cathode materials for high energy density lithium batteries[J]. Joule, 2019, 3(9): 2086–2102.

[90] XIA S, WU X, ZHANG Z, et al. Practical challenges and future perspectives of all-solid-state lithium-metal batteries[J]. Chem, 2019, 5(4): 753–785.

[91] 赵旭东, 范丽珍. 第一性原理计算在固态电解质研究中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1396–1403.
ZHAO Xudong, Fang Lizhen. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1396–1403.

[92] 凌仕刚, 高健, 褚赓, 等. 高通量计算在锂电池材料筛选中的应用[J]. 中国材料进展, 2015, 34(4): 272–281+288.
LING Shigang, GAO Jian, CHU Geng, et al. Rare Met Lett (in Chinese), 2015, 34(4): 272–281+288.

[93] LI X, LIANG J, LUO J, et al. Air-stable Li_3InCl_6 electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(9): 2665–2671.

[94] ASANO T, SAKAI A, OUCHI S, et al. Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(44): 1803075.