

锂电池液固电解质负极界面特性比较及改进策略

朱浩天¹, 张硕卿¹, 张海阔¹, 马宝琛¹, 陈 龙^{1,2}, 李如宏^{1,2}, 范修林¹

(1. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310058; 2. 浙江大学杭州国际科创中心, 杭州 311215)

摘 要: 随着高性能锂电池需求的增加, 电解质的设计及其界面调控成为提升电池性能的关键因素, 其中, 电解质界面性质密切影响电池的性能。液态电解质中的固体电解质界面相在充放电过程中容易发生变化, 进而影响电池的库仑效率和循环稳定性; 某些固态电解质具有理论上较好的安全性而受到广泛关注, 但相比液态电解质, 其面临更复杂的界面稳定性、离子/电子导电性以及离子流均匀性等挑战。固态电解质与液态电解质在界面特性上的显著差异, 导致两者在锂枝晶生长、界面阻抗、离子迁移等方面的表现大相径庭。本文重点分析液态与固态电解质负极界面的特性差异及目前的研究进展, 并提出优化电解质界面稳定性与离子流均匀性的改进策略, 期望为未来新型高安全锂电池的设计提供理论指导与实践方向。

关键词: 液态电解质; 固态电解质; 负极界面; 固体电解质界面相; 离子流

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1714-14

网络出版时间: 2025-05-16



锂电池作为一种重要的能量存储设备, 已广泛应用于 3C 电子产品、动力汽车以及可再生能源等的储能系统。随着科学技术的发展, 人们对高性能锂电池的需求不断增加, 进一步提升锂电池的综合性能是当前科学研究的重点之一^[1-3]。锂电池电化学性能与电解质类型及其界面性质密切相关^[4-6]。在电解质的体相中, 电解质分子和离子均匀分布形成球对称的离子云。然而, 当电解质与电极接触时, 这种对称性被打破, 界面成为电解质和电极产生相互作用的关键区域。在电解质与电极的交界处, 电化学反应和化学反应都发生在这个微小的区域内。尽管界面区域的厚度只有几纳米, 但界面的物化性质直接影响电池的工作效率和使用寿命, 并对电池的电化学反应速率和可逆性产生重要影响^[7-8]。因此, 调控优化电解质界面成为提升锂电池性能的关键策略之一。

液态电解质在锂电池中的应用广泛, 但也存在一些显著问题制约着锂电池的能量密度和安全性的

进一步提升。其关键因素在于固体电解质界面相 (SEI) 的物化性质, 其中, SEI 的化学组分和几何形貌对电池性能至关重要。SEI 过厚或不均匀, 将会增加内阻并减缓离子流动效率, 从而降低 Coulombic 效率 (CE), 影响电池的可逆性和循环稳定性^[9]。因此, 调控 SEI 的形成和稳定性, 确保其良好的离子导电性和均匀性, 是液态电解质面临的重大挑战之一。与液态电解质相比, 部分固态电解质理论上具备优异的安全性而受到关注^[10-11]。2020 年, 中国发布的《新能源汽车产业发展规划(2021—2035 年)》, 提出加强固态电池研发和产业化进程的要求, 首次将固态电池上升到国家战略层面。然而, 固态电解质与电极材料之间的固固界面本征稳定性较差, 会导致较高的界面阻抗, 限制离子快速迁移, 并影响电池充放电效率^[12-13]。此外, 固态电解质中的离子流传输面临速率缓慢和分布不均的问题, 进一步影响电池的安全性能, 目前测试得到的固态电池的安全性甚至比液态的还要差^[14-17]。因此, 界面性质

收稿日期: 2024-12-26。 修订日期: 2025-01-06。

基金项目: 浙江省重点研发计划(2023C01128); 国家自然科学基金(U21A2081); 国家重点研发计划(2022YFE0206300); 浙江省自然科学基金(LR23B030002); 中央高校基本科研基金(226-2024-00075); 浙江大学“百人计划”。

第一作者: 朱浩天(2001—), 男, 博士研究生。

通信作者: 范修林(1984—), 男, 博士, 研究员;

李如宏(1992—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-12-26. Revised date: 2025-01-06.

First author: ZHU Haotian (2001—), male, Doctoral candidate.

E-mail: zhuhaotian@zju.edu.cn

Correspondent author: FAN Xiulin (1984—), male, Ph.D., Professor.

LI Ruhong (1992—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xlfan@zju.edu.cn; ruhong@zju.edu.cn

不同是导致液态电池与固态电池性能差异的主要原因。在液态电解质中, SEI 的形成对界面稳定性通常起到有利反馈调控机制, 能够有效抑制枝晶的生长, 实现锂离子均匀沉积, 延长电池的使用寿命并提高其安全性^[18-20](见图 1a)。而在固态电解质中, 由于较高的界面阻抗和局部电流密度的集中, 通常形成不利反馈机制, 局部高离子电导率促使枝晶加速生长, 易导致电池短路和失效(见图 1b), 这就是为何目前测试的固态电池的锂金属沉积的极限电流密度大多小于液态极限电流密度的原因^[21-23]。无论是液态还是固态电解质, 优化电解质与电极界面稳定性和离子流均匀性, 进而提升其整体性能, 是提升电池技术的核心策略之一。

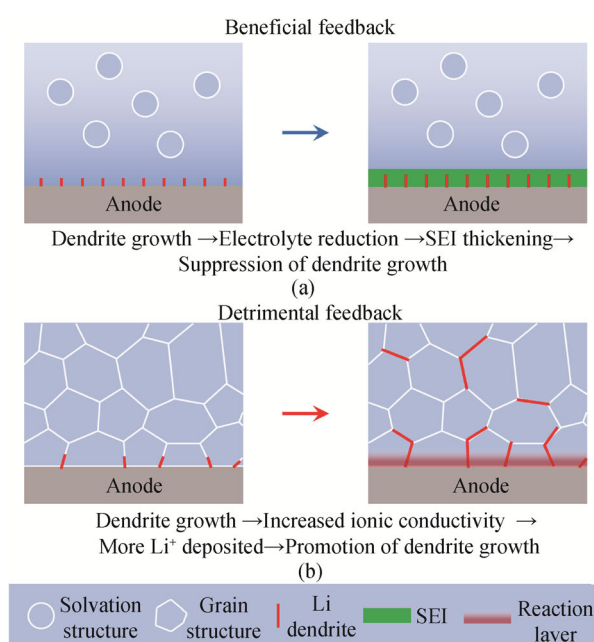


图 1 液态电解质(a)与固态电解质(b)的负极界面表现差异
Fig. 1 Differences in anode interfacial behavior between the liquid electrolyte (a) and the solid-state electrolyte (b) form beneficial and detrimental feedback mechanisms, respectively

在这一背景下, 本文将重点讨论液态与固态电解质界面特性差异, 通过深入分析界面物化性质及其对离子流传输行为的影响, 探索潜在的界面改性策略, 以进一步提升锂电池整体电化学尤其是安全性。

1 液态电解质界面调控

液态电解质是现有广泛商用化的电解质体系, 它通常由有机溶剂、无机锂盐及添加剂组成, 有机溶剂具有较好的锂盐溶解性和在较宽的电化学窗口

保持稳定, 为锂盐的解离提供了良好的介质环境。液态电解质/电极的界面调控能够促使离子流均匀传输和生成理想 SEI, 尤其是在高电流密度下, 界面上离子迁移的稳定性直接关系到电池的电化学性能和安全性。

1.1 固液界面性质对离子流的影响

液态电解质的界面调控在锂电池性能和安全性中扮演着至关重要的角色, 特别是在负极一侧。商用负极石墨嵌锂电位偏低, 如果界面阻抗偏大, 在快充或低温充电时容易引起锂金属沉积。锂金属负极界面的锂离子沉积则更加容易, 锂离子在界面处直接被还原生成锂金属。锂离子沉积过程中, 锂枝晶的生长是影响电池稳定性和效率的核心问题之一。在充电过程中, 锂离子通过电解质迁移至负极, 并被还原形成金属锂。理想状态下, 锂应均匀沉积在电极表面。然而, 在高电流密度下或离子流分布不均匀时, 锂沉积往往呈现出枝晶生长模式, 这不仅会降低电池的 Coulombic 效率, 还能刺穿隔膜, 造成短路, 甚至引发电池起火或爆炸等安全事故。

为了深入理解锂枝晶的生长机制, 研究人员提出相关数学模型来描述其生长过程。其中, Sand's time 理论是经典且广泛应用的模型之一, 用于解释电解液中金属电沉积形貌的演变机制, 在一定条件下适用于锂电池不同电解质体系的研究^[24-26], 该理论指出, 枝晶生长的起始时间与电流密度、电解质中的离子迁移率等因素密切相关。根据 Sand's time 理论, 枝晶的初期生长主要受到界面电流密度的影响, 而电解质的浓度和离子迁移数则决定了金属离子在电极表面的沉积方式。在此过程中, 如果电解质的离子电导率较高, 离子迁移更快速均匀, 有助于实现金属离子在电极上的均匀沉积, 从而抑制枝晶的生长; 反之, 较低的电导率会导致离子迁移速度减缓, 局部电流密度增加, 进一步加速枝晶的生长。

基于 Sand's time 理论, 多项研究提出了优化界面锂沉积以抑制枝晶的重要策略^[27-29]。Bai 等^[30]将 Sand's time 理论应用于锂金属沉积研究中, 通过原位表征直观验证了锂金属电池中枝晶锂的形成机制, 并提出了安全可充电金属电池的设计约束条件。在不同电流密度的测试显示, 锂的生长主要呈现出 3 种不同的模式: 根部生长的晶须、表面生长的晶簇和尖端生长的枝晶。同时, 当电流密度超过系统极限电流密度的 30%(约 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 锂的沉积行为由根部均匀生长转变为尖端枝晶生长^[31]。Lee 等^[32]基于前期的理论研究, 通过玻璃毛细管电池, 探讨

了通道几何形状对电解质浓度极化和枝晶起始生长过程的影响,发现电极表面盐浓度完全耗尽的特征时间(即 Sand's time)与通道壁的曲率在轴向方向上呈非线性依赖关系,正偏的 Sand's time 标度指

数表明电解质中存在汇聚的穿透区域,而负偏指数则表明可以避免枝晶形成。所以,电流密度及离子流均匀性是影响界面不同形态枝晶生长的重要因素(见图 2)。

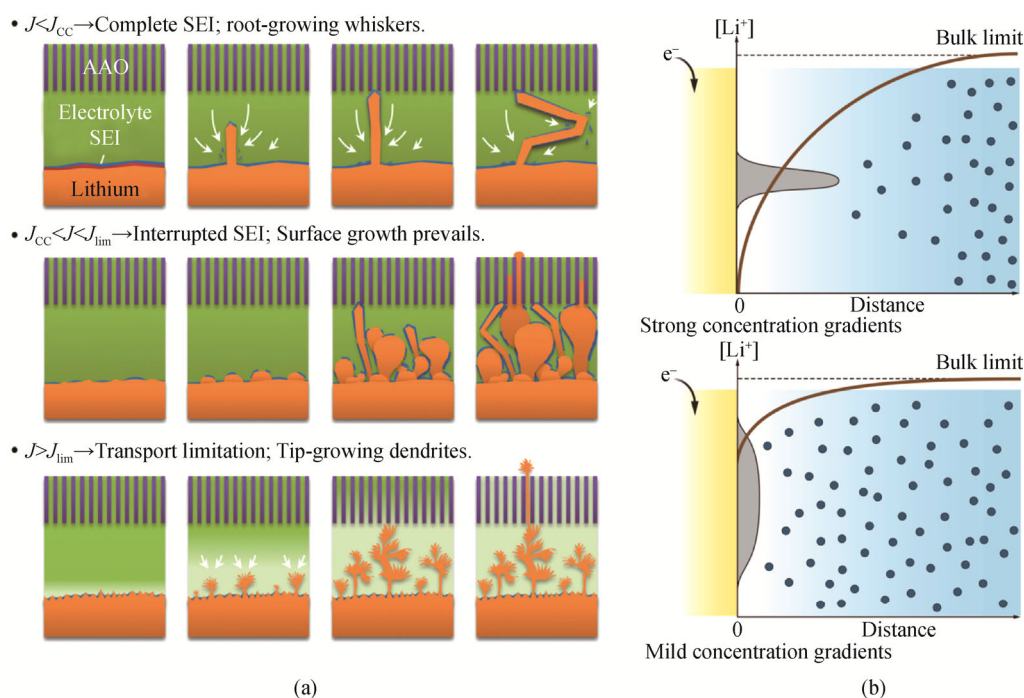


图 2 电极界面锂枝晶生长的不同模式及其影响因素(a)电极界面锂枝晶生长模式与临界电流密度关系^[31]; (b)锂离子浓度梯度对电极界面锂金属生长形态的影响^[33]

Fig. 2 Different modes of lithium dendrite growth at the electrode interface and their influence factors (a) Lithium dendrite growth pattern at the electrode interface in relation to critical current density^[31]; (b) Effect of lithium ion concentration gradient on lithium metal growth morphology at the electrode interface^[33]

锂枝晶的生长不仅取决于电解质的性质,还与电解质界面生成的 SEI 的特性密切相关。SEI 是液态电解质与电极表面之间的第一道屏障,允许锂离子传输并阻挡电子,从而防止电解质进一步分解并确保电化学反应的稳定进行。理想的 SEI 应具备良好的离子导电性,极低的电子导电性和成分均匀性,以有效抑制锂枝晶的生长^[33–34]。然而,过厚或不均匀 SEI 可能导致电池界面阻抗增加,离子传输受限,从而加剧枝晶的生长。因此,优化 SEI 的物理性质是液态电解质界面调控的关键目标。

1979 年,Peled^[35]首次提出了 SEI 概念,认为它是一种具有电子绝缘性和离子导电性的钝化层,能够有效保护锂金属负极。随后,Peled 等^[36]和 Aurbach 等^[37]进一步扩展了 SEI 的成分及结构模型,揭示了其复杂的化学构成。近年来,随着电子显微镜技术的发展,研究人员能够更加深入直观的解析 SEI 的微观结构。例如,Cresce 等^[38]采用了原位电化学原子力显微镜(AFM)技术,系统地研究了 SEI

形成的动态过程,揭示了 SEI 的平面结构及其组成异质性。Li 等^[39]利用冷冻电子显微镜(cryo-EM)技术,解析了 SEI 的详细结构,发现其随电解质成分的不同而变化呈现马赛克或层状结构。

尽管上述理论模型和表征方法加深了人们对 SEI 的理解,但电极界面反应中生成复杂 SEI 结构的过程仍诸多未知,且 SEI 结构与性能之间的定量关系尚不明确。这些不确定性使得 SEI 的优化设计仍然依赖试错方法。由于 SEI 的重要性,研究领域一直在寻求新的方法来调控锂离子电池在循环过程中原位形成的 SEI(称为“体内”设计),或者通过在电极上构建人工 SEI 涂层(称为“体外”设计)。

体内 SEI 的优化设计通常通过添加功能性添加剂来实现。目前,多种电解质添加剂,包括 FEC、VC、DTD、MMDS、PS 和锂盐等,这些添加剂可促进 SEI 形成具有热力学稳定性和高离子导电性的成分(LiF 、 Li_3N 、 Li_xSO_y 或 Li_3P)^[40–44]。例如,Zheng 等^[45]通过在 LiTFSI–LiBOB 双盐和碳酸酯溶剂的电

解液中加入 0.05 M 的 LiPF_6 , 促进了一个富含聚碳酸酯成分的坚固的 SEI 的形成。该结构能够有效地将孤立的、失效的死锂重新与锂金属主体连接起来, 从而有效抑制锂枝晶的形成并显著提升电池的循环稳定性。Liu 等^[46]研究了 LiNO_3 添加剂对 SEI 双层结构的影响, 发现其致密的无机壳层不仅能够有效地保护锂金属表面, 还可优化离子流的均匀化分布。Liu 等^[47]研究了一系列具有不同 F/C 摩尔比的氟化添加剂, 发现六氟戊二酸酐(F_{6-0})在常规碳酸酯基电解液中展现出最佳性能, 其分解与 LiNO_3 协同作用, 形成富含 LiF 的 SEI, 有效抑制枝晶生长(见图 3a)。

体外构建旨在通过原位或人工手段在循环前形成具有稳定结构的 SEI, 以避免其形成过程中的不可控性。使用反应性气体对锂金属进行处理(N_2 、 O_2 、 CO_2 、 F_2 和 SO_2), 可在电极表面形成具有可控结构、电子和弹性特性的钝化层^[48]。此外, 原子层沉积(ALD)和分子层沉积(MLD)也被用于制备具有

精准厚度和成分分布的涂层, 以有效防止电解液与负极直接接触^[49-51]。上述策略可以在组分分布和厚度等方面实现人工 SEI 的精准调控, 显示出巨大的应用前景。近期, 一些新的用于调控生成人工 SEI 的方法得到了报道。Liu 等^[52]通过在 Al_2O_3 涂层隔膜上引入含高密度极性羧基的自组装单分子层(SAMs), 通过提供强偶极矩来促进锂盐阴离子碳氟键的裂解反应, 从而生成富含 LiF 纳米晶体的 SEI, 能够有效促进锂离子的迁移能力并抑制枝晶生长。通过原子级可视化和光谱分析, 研究揭示了这一机制并证明了 SEI 中 LiF 纳米晶体的存在, 这显著改善了锂金属电池在高负载正极、有限锂源和贫电解质等严苛条件下的循环性能。Tu 等^[53]在石墨表面构建了超薄硫桥接磷层, 该层经过充放电循环中原位转化为富含 Li_3P 的 SEI, 降低锂离子的脱溶剂化能垒并提高 SEI 的离子导电性, 展示出卓越快速充电能力(见图 3b)。

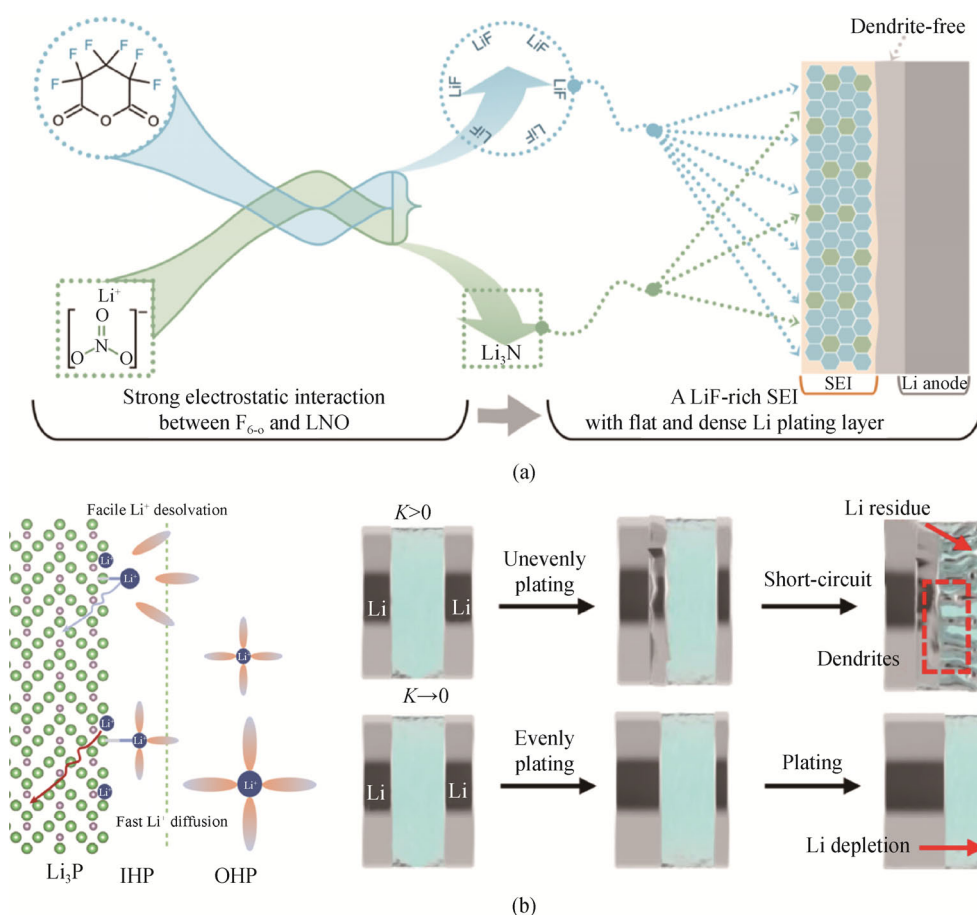


图 3 液态电解质界面改性研究(a) F_{6-0} 与 LiNO_3 添加剂协同作用形成富含 LiF 的 SEI 实现均匀锂沉积^[47]; (b)富含 Li_3P 的人工 SEI 实现界面快速的锂离子脱溶剂化^[53]; (c)定义参数 k (由 SEI 中锂离子迁移率决定)来描述锂离子的界面均匀性^[56]

Fig. 3 Liquid electrolyte interface modification studies (a) F_{6-0} and LiNO_3 additives synergize to form LiF -rich SEI to achieve uniform lithium deposition^[47]; (b) Li_3P -rich artificial SEI to achieve fast lithium ion desolvation at the interface^[53]; and (c) Parameter k (determined by the lithium ion mobility in the SEI) is defined to describe the interfacial homogeneity of the lithium ion^[56]

SEI 调控的本质在于优化界面离子流特性以实现更高性能的锂金属沉积。一些研究人员重点关注界面处离子流的调控以实现更高性能的锂电池。Ding 等^[54]在低浓度酯基电解液中引入阳离子添加剂,通过在锂金属生长尖端周围形成正电静电屏障,迫使锂沉积更均匀地扩展至邻近区域,从而抑制枝晶的形成。Liu 等^[55]采用高纵横比垂直纳米通道的聚酰亚胺涂层,调节界面处离子流的分布,使锂金属在电极表面以光滑、颗粒状的形式沉积,而非典型的细长枝晶生长。Zhang 等^[56]通过设计含双卤素(氟和氯)化合物的 SEI,揭示了容量损失与电流密度之间的线性关系,并通过斜率 k (由 SEI 成分的锂离子迁移率决定)来描述锂离子在 SEI 中分布的均匀性,实现了锂离子在界面中的均匀分布,从而抑制界面枝晶生长(见图 3c)。

1.2 体相溶剂化结构对离子流的影响

在液态电解质中,锂离子的溶剂化结构直接影响离子的迁移速度和分布,从而显著影响电池的整体性能和效率。溶剂化结构的调控不仅决定离子的传输特性,同时也影响界面 SEI 的成分和稳定性,从而优化电解质与电极之间的离子流动。因此,通过调控溶剂化结构来优化体相和界面相离子流的均匀性,已成为液态电解质电池性能与安全性的关键策略之一。

传统低浓酯基电解液在界面表现上未能满足所有需求,研究人员发现通过采用高浓策略,显著提升了电池界面稳定性。Qian 等^[57]提出,使用乙二醇二乙醚(DME)和 LiFSI 组成的高浓电解液,显著增强溶剂对锂离子的配位作用,进而提升了界面锂金属沉积的均匀性和稳定性,有效抑制锂枝晶的生长。Wang 等^[58]发现,由碳酸二甲酯(DMC)溶剂与 5.5 mol/L LiFSI 组成的高浓电解液(HCE)能够显著改善石墨负极的电化学性能。Fan 等^[59]则通过将 LiFSI 浓度提升至近饱和,成功地改善了锂金属负极的电化学稳定性并有效抑制了锂枝晶的形成。Chen 等^[60]进一步系统地研究了不同浓度 LiFSI–DME 电解液中溶剂化结构、SEI 和锂沉积形貌之间的关系,发现在高浓电解质中,阴离子主导的溶剂化结构能够使阴离子在负极优先分解,从而形成富含无机成分的无定型 SEI 层,促进均匀颗粒状锂的形成。与此相对的,在低浓度电解质中溶剂主导的溶剂化结构导致溶剂分解过程加剧,形成富集有机组分的马赛克状 SEI,易引发锂枝晶生长(见图 4a)。这一现象的本质是以 LiF 为代表的系列无机物组分优异的隔绝电子

电导的特性及优异的力学特性^[61–62]。

为了进一步改善高浓电解液的浸润性等缺点,研究人员将一系列不溶盐的低极性溶剂作为稀释剂引入到高浓电解液体系中,形成局部高浓电解液(LHCE)^[63–67]。通过稀释 HCE,能够降低电解液的整体盐浓度,降低黏度,提高离子电导率,同时保留 HCE 中的高浓度盐–溶剂团簇的特性,进而改善电池性能。Chen 等^[65]将 1.2 mol/L LiFSI 溶解在 DMC 和“惰性”的 2,2,2-三氟乙醚(BTFE)溶剂中(1:2 摩尔比),首次提出 LHCE 概念,在锂金属电池中实现了无枝晶生长的电池循环。Fan 等^[68]在 4.2 M LiFSI–FEC–FEMC 电解液中引入 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚(D2),成功构建 1.28 mol/L LiFSI–FEC/FEMC–D2 电解液,其中非极性溶剂 D2 有效调控了锂离子与溶剂之间的作用力,在负极表面构建稳定的富含 LiF 的 SEI 膜,从而确保电池在全温域下正常运行。Zhang 等^[69]提出了一个新的介电调控策略,引入 1,1,1,3,3-五氟丁烷(PFB)配成 1.02LiFSI–1DME–2PFB 电解液,调整溶剂化结构所处的介电环境,从而调节界面处离子对的分布,实现紧凑且富含无机成分的 SEI,实现了能量密度为 500 W·h·kg⁻¹ 的锂金属电池(图 4b)。

近年来,通过分子设计调节分子/分子以及分子/离子相互作用,以优化溶剂化结构,成为研究的热点。Holoubek 等^[70]引入与锂离子相互作用较弱的二乙醚(DEE)溶剂分子,降低了锂离子脱溶剂化能,同时使电解液在低浓度盐条件下实现了富含阴离子的溶剂化结构,显著提升低温下的充放电效率和锂金属的沉积行为。Yu 等^[71–72]设计了一系列氟化溶剂分子,优化形成单盐单溶剂的电解液配方,构建了具有独特 Li–F 键合和富阴离子的溶剂化结构,表现出快速均匀的锂沉积行为和良好的 Coulombic 效率。Lu 等^[73]通过设计小尺寸溶剂分子实现了小体积溶剂化结构,基于“配体通道促进传输”机制,成功提升了溶剂化结构脱溶剂化能力,实现了离子流的超快传输以及界面均匀 SEI 形成(见图 4c)。

一些新型调节溶剂化结构的策略也引起了广泛关注。Kim 等^[74]通过增加溶剂种类构建了“高熵电解质”,通过增强电解质的溶剂化熵来优化离子导电性,同时保持电极界面的电化学稳定性。电解质中较小的离子簇有助于提高离子扩散性,从而缓解高倍率循环中的浓度梯度,促进锂金属的均匀沉积并避免枝晶生长等问题。Ma 等^[75]通过设计非典型氢键($F^{\delta-}-H^{\delta+}$ 或 $H^{\delta+}-O^{\delta-}$)效应诱导的“分子对接”型电解液,首次实现

锂盐在隐性溶剂中从不溶(<0.001 mol/L)到溶解(>1 mol/L)的质变, 形成锂离子与隐性溶剂的动态配

位的溶剂化结构, 并显著降低界面脱溶剂化能垒, 提高离子流在界面的均匀性(图 4d)。

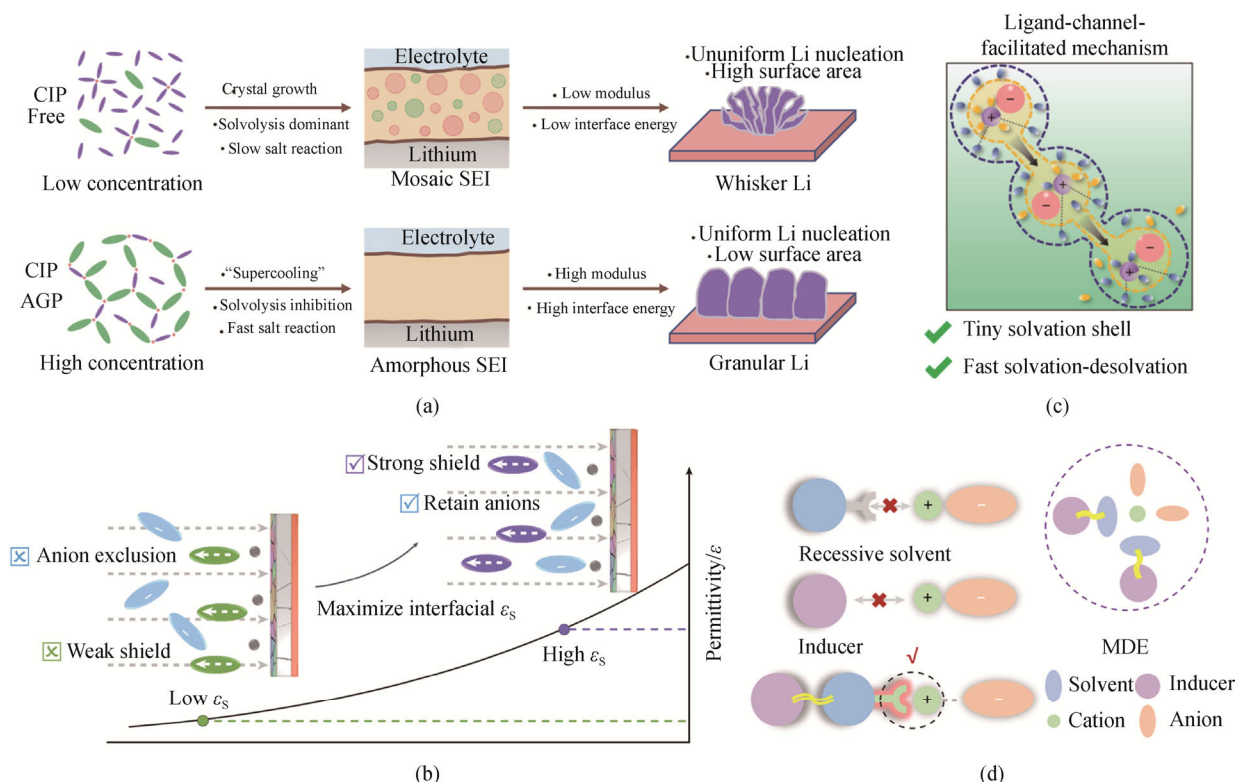


图 4 液态电解质相优化研究(a)低/高浓电解质溶剂化结构对界面 SEI 和枝晶生长的影响^[60]; (b)不同介电环境对界面溶剂化结构的影响^[69]; (c)配体通道促进传输机制实现锂离子的快速传输^[73]; (d)分子对接机制电解液设计原理^[75]

Fig. 4 Liquid electrolyte bulk phase optimization studies (a) Effect of solvation structure of low/high-concentration electrolyte on interfacial SEI and dendrite growth^[60]; (b) Effect of various permittivity environments on interfacial solvation structure^[69]; (c) Ligand-channel-facilitated transport mechanism to achieve fast lithium-ion transport^[73]; and (d) Design principle of electrolyte by molecular docking mechanism^[75]

2 固态电解质界面调控

随着对更高能量密度和安全性电池需求的不断增加, 固态电池近年成为研究的热点。固态电池本质上是用固态电解质取代液态电池中的电解液和隔膜。构建高性能固态电解质的核心要求与液态电解质相似, 需要具备高电导率、良好的化学稳定性以及宽电化学窗口。然而, 固态电解质在应用中面临一些固有的挑战。传统液态电解质在室温下的离子电导率约为 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而无论是聚合物、氧化物还是硫化物材料体系, 大多数固态电解质的电导率难以达到该数量级。此外, 液态电解质在电极界面呈现固/液接触, 具有良好的界面润湿性, 界面阻抗较低; 而固态电解质的固/固接触, 由于点接触导致的电解质/电极的实际接触面积较小, 刚性界面接触紧密性差, 导致界面阻抗较高, 从而阻碍锂离子在界面处的传输。这种不均匀的离子流不仅限制了电

池性能, 还能促进锂枝晶的生长。因此, 优化固态电解质的离子流均匀性对于提升固态电池的性能至关重要。

2.1 固固界面结构对离子流的影响

固态电解质的化学、电化学及机械特性直接影响界面锂枝晶的形成, 以及锂枝晶在固态电解质/电极界面和固态电解质内部的生长行为^[76]。界面离子流的不均匀通常受到电解质的化学稳定性和本征界面能的影响, 这些因素直接决定了离子界面处传输、沉积方式以及锂枝晶的生长行为^[77]。因此, 界面改性已成为调控离子流的均匀性、抑制锂枝晶生长和提升电池循环性能及安全性的关键策略。

设计人工 SEI 是一种重要的界面改性方法, 通过在负极表面构建一层稳定面接触的保护膜, 可以有效抑制枝晶的生长并改善电池的循环稳定性和安全性。例如, Sun 等^[78]通过磁控溅射方法在电极

表面制备了具有 LiF 和锂磷氧氮(LiPON)异质结构的复合层,该复合层既具有高离子导电性,又具备优异的抗裂纹韧性,改善电池的离子流控制,增强了界面稳定性并抑制锂枝晶生长,从而显著提高无负极锂金属电池的循环寿命。Fan 等^[79]通过原位形成富含 LiF 的 SEI(见图 5a),构建了高界面能、低电子导电性的界面结构,有效整平界面离子流,从而防止了锂枝晶向固态电解质的穿透,并将临界电流密度从未处理的 $0.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升至 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上。

在固态电解质和锂金属之间引入保护性中间层也是一种高效的界面改性策略。Ji 等^[80]将 $\text{Li}_3\text{N-LiF}$ 复合材料涂覆在 Li_3PS_4 固态电解质上作为锂金属和固态电解质之间的中间层,有效抑制了固态电解质的界面分解,同时促进界面离子流的均匀传输。Ma 等^[81]开发了高离子电导率、锂金属侧高兼容性的卤氮化物固态电解质 $\text{Li}_x\text{N}_y\text{I}_z\text{-qLiOH}$ 。这种化学稳定的卤氮化物快离子导体本身具有高界面能,能够实现类 SEI 的界面钝化效果,并最大限度实现界面离子流的均匀传输,进一步提高固态电解质的临界电流密度,以及全固态锂金属电池的界面兼容性。Ye 等^[82]提出了一种新型固态电池设计,通过采用层级化界面稳定性结构来有效防止锂枝晶渗透,在正负电极界面与不稳定电解质层中加

入较稳定电解质层,形成稳定的(电)化学保护界面,同时当电解质材料出现裂纹时,动态生成的降解产物会填充裂纹并被约束住,这种动态生成的导电路径优化了离子流的迁移,从而有效抑制锂枝晶的生长。Wan 等^[83]提出了一种创新的多层间隔设计,在锂负极与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质之间加入 $\text{Mg}_{16}\text{Bi}_{84}$ 中间层。在电池充放电过程中, $\text{Mg}_{16}\text{Bi}_{84}$ 中间层会迁移到锂金属负极,转化为一个多功能的 $\text{LiMgS}_x\text{-Li}_3\text{Bi-LiMg}$ 三层结构,实现了电极界面接触的改善,均匀化界面处离子流的传输,从而有效地控制充放电过程中界面锂金属的脱镀过程,抑制枝晶的形成(见图 5b)。

压力控制是改善固态电解质与电极界面接触均匀性的重要方法,能够显著优化界面离子流。Kasemchainan 等^[84]研究了堆压对全固态锂金属电池中锂离子流的影响,强调了堆压不仅影响电池的结构和稳定性,还显著影响锂金属的补充机制、锂金属与电解质的界面特性以及临界电流密度。在较低堆压下,锂金属扩散速度较慢,导致离子流难以有效恢复,从而使电解质和锂金属界面处的局部电流密度升高,促使枝晶形成。而在较高堆压下,由于蠕变机制的作用,离子流的补充变得更加均匀和有效,从而降低了局部电流密度的波动,抑制了锂枝晶的形成(见图 5c)。

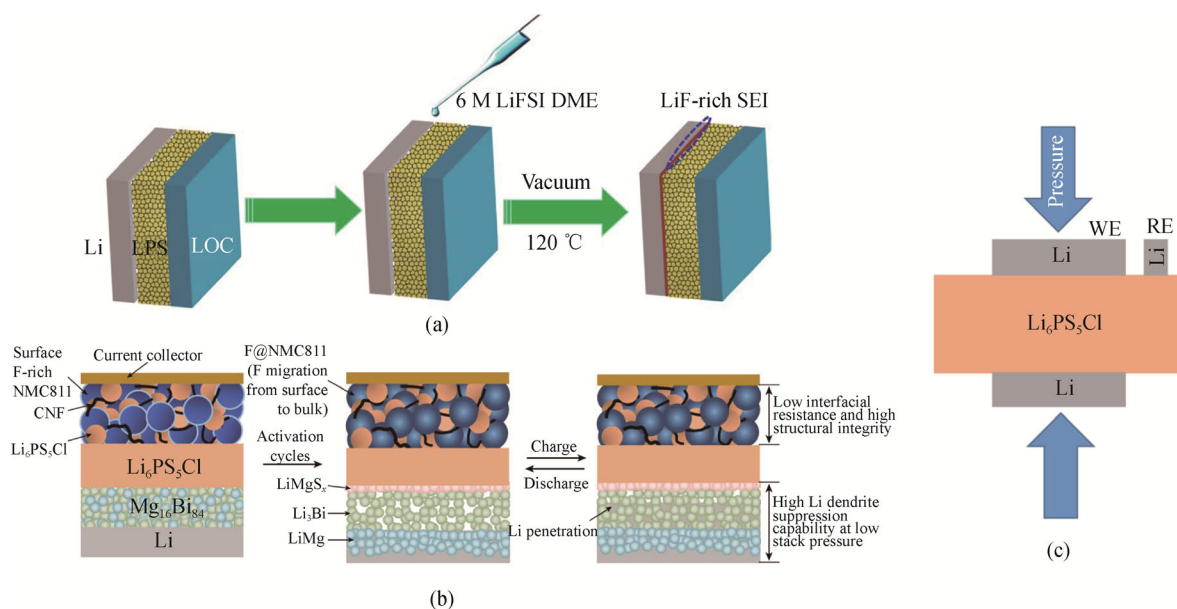


图 5 固态电解质界面改性研究(a)固态电解质界面富含 LiF 的人工 SEI 原位形成步骤^[79]; (b)固态电解质 $\text{Mg}_{16}\text{Bi}_{84}$ 保护中间层在电池充放电过程的演化作用^[83]; (c)测试堆压对固态电解质性能影响的三电极示意图^[84]

Fig. 5 Solid-state electrolyte interface modification studies (a) *In situ* formation steps of LiF-rich artificial SEI at the solid-state electrolyte interface^[79]; (b) Role of the solid-state electrolyte $\text{Mg}_{16}\text{Bi}_{84}$ protective interlayer in the evolution of battery charging and discharging process^[83]; and (c) Three-electrode schematic for testing the effect of stack pressure on solid-state electrolyte performance^[84]

2.2 体相晶体结构对离子流的影响

固态电解质的晶相内部通常具有较高的离子导电性, 而晶相边界则常常伴随有较多的晶格缺陷和空位, 这些缺陷直接影响离子的迁移过程。晶相的结构和排列方式决定了离子流的传导路径和迁移速率^[85]。通过调控晶相的微观结构或化学成分, 可以设计出具有特定离子导流路径的固态电解质, 从而提高离子传输效率, 并进一步影响界面离子流的特性。

微观结构和拓扑因素通常决定了一种固态电解质能否成为快离子导体, 因此, 结构设计是调控体相离子流均匀程度的直接策略。Jun 等^[86]在研究氧化物固态电解质中的快离子导电性时, 揭示了晶体结构框架中角共享连接对促进锂离子迁移的关键作用, 发现角共享框架可以引发锂离子环境的显著扭曲, 并减弱锂离子与非锂阳离子之间的相互作用,

从而降低锂离子迁移的能垒。基于此设计原则, 该团队验证了 $\text{LiGa}(\text{SeO}_3)_2$ 固态电解质中晶体结构对锂离子流动路径和迁移速率的优化。Yin 等^[87]提出了一种基于 LaCl_3 的锂快离子导体, 与其他电解质晶相(如 Li_3MCl_6 , $\text{M} = \text{Y, In, Sc, Ho}$)相比, LaCl_3 具有较大的一维通道, 能够促进快速的离子传输。这些通道通过 Ta 掺杂形成的 La 空位互相连接, 从而形成三维锂离子迁移网络, 进一步增强了离子传输。优化形成的 $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$ 在 30°C 实现了 $3.02 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高离子导电性, 同时与锂金属负极表现出优异的界面兼容性。Yu 等^[88]通过建立阳离子排列与锂离子扩散动力学之间的关联提出一种提高卤化物固态电解质中离子导电性的创新策略, 设计引入了 $\text{Li}_3\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Cl}_6$ 固态电解质, 其中扩展的离子扩散网络和增大的层间空间, 增强了离子导电性(见图 6a)。

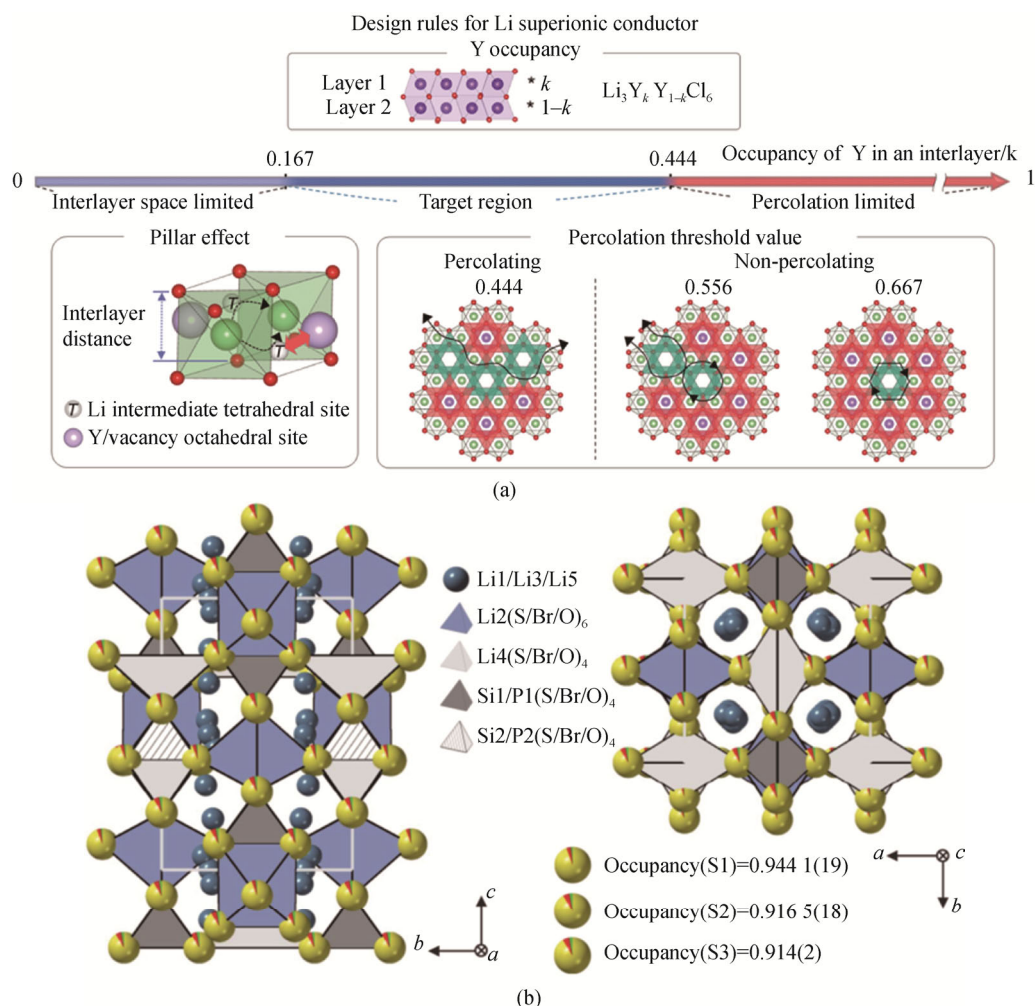


图 6 固态电解质体相优化研究(a)基于阳离子排列的快离子导体设计准则, 通过调控层间空间和离子扩散网络决定离子扩散性质^[88]; (b)具有高熵特性的 LSiPSBrO 晶体结构示意图^[90]

Fig. 6 Solid-state electrolyte bulk phase optimization studies (a) Design rules of superionic conductor based on cation arrangement, which determines the ion diffusion properties by regulating the interlayer space and ion diffusion network^[88]; (b) Schematic of the crystal structure of LSiPSBrO with high entropy properties^[90]

固态电解质的性能受到其晶相结构特征的影响,特别是晶格中的离子迁移通道和层间距等因素决定了离子流的扩散路径和动力学。然而,除了结构特性外,化学设计策略在优化离子流性质方面同样发挥着重要作用。调控掺杂元素类型、调节金属离子配位环境、优化电解质化学成分等手段,可以在不改变整体结构框架的前提下,改善材料的离子导电性能。Zeng 等^[89]讨论了高熵金属阳离子混合物在提高固态电解质离子导电性方面的潜力,通过高熵策略引入局部畸变,形成重叠的位点能量分布,从而使得碱金属离子能够在低活化能条件下进行渗流,显著提高了固态电解质的离子导电性,优化离子流分布。Li 等^[90]基于高熵固态电解质优化策略,通过引入多种化学元素成分,增加固态电解质的化学多样性,从而消除离子迁移的障碍。基于此,该团队设计了一系列具有高熵特性的固态电解质 $\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{1-\delta}\text{M}_{\delta}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}(\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}; 0 \leq \delta \leq 1)(\text{LSiPSBrO})$,通过在硅基固态电解质中引入化学替代元素(如 Ge 和 Sn)以及不同程度的化学替代(δ 的变化),调控了离子迁移路径和能垒,显著提高了电解质的离子导电性,加强界面的兼容性(见图 6b)。

3 固态电解质设计策略

本文已综述了现有液态与固态电解质界面性质及界面调控策略研究进展,而电解质性能的综合提升关键在于电池离子流的调控。相较于液态电解质,固态电解质在离子流均匀性方面存在一些固有挑战:晶界的各向异性导致界面处的离子/电子导电性明显与晶相内部不同,从而诱发枝晶不均匀生长;体相缺陷微扰也会诱导枝晶的不均匀生长,这种不良反馈机制不仅增加了固态电解质的界面阻抗,还能导致软短路等问题,从而显著影响电池性能。固态电解质内部离子流的不均匀性主要源于晶界和缺陷处锂离子的还原反应,这些区域容易形成软短路^[91–92];另外,固态电解质/电极界面离子流的不均匀性与电解质的热力学稳定性和本征界面能密切相关,这些因素共同决定了界面处的离子传输效率、沉积行为以及锂枝晶的生长^[93–94]。

不同体系中固态电解质与电极界面接触后,会出现 3 种不同的界面情况^[79]。对于热力学稳定界面,固态电解质与电极之间保持稳定的接触,不发生副反应,然而存在低离子导电性和低稳定窗口的问题。此时,可通过调节电解质组分或引入中间层界面结构,提高离子流传输性,增强界面的稳定性^[95]。对

于一种热力学不稳定界面,类似液态电解质中的 SEI,固态电解质与电极接触后发生副反应,生成的界面具有较高的离子导电性及较低电子导电性。这种情况下,优化界面反应动力学、增强离子导电通道,可以进一步提高界面稳定性和离子流的均匀性^[96]。对于另一种热力学不稳定界面,界面具有较高的电子导电性,但离子导电性较低,可能导致离子流受阻。此时,通过调节固态电解质的组成以提高离子导电性,添加保护中间层或优化电极材料的表面特性,有助于增强界面离子导电性,同时抑制不稳定界面的形成,提高电池整体离子流均匀性^[97–98]。

基于此,设计新型固态电解质时,需要从解决体相不均匀性和界面不均匀性的问题出发,逐步发展到体相和界面都能保持均匀的设计,从而改善电解质界面的离子流均匀性以及反馈机制。可以将现有电解质体系进行统一量化,涵盖从无机全固态电解质的不利反馈极端到液态电解质的有利反馈极端。为了减少固态电解质的不利反馈并提升离子流均匀性,聚合物电解质以及固液复合电解质体系可能在一定程度上满足了这个要求,即提高了电解质体相的各项同性程度以及界面状态的一致性。

聚合物固态电解质通常具有更好的柔性和可调性,这使得其在电池运行过程中能够更好地适应体积变化的情况,有效地缓解固态电解质与电极之间的接触不均匀,增强界面离子流的传输^[99]。聚合物电解质体系的高离子迁移率还来自于其“溶剂化”特性。许多聚合物电解质具有较强的溶剂化能力,能够稳定溶解并传递锂离子^[100]。这一特性能够有效降低固态电解质中的锂离子迁移能垒,提高离子的传导效率,这些特点使聚合物固态电解质的界面正反馈能力得到一定程度降低。

固液复合电解质体系是将固态电解质与液态电解质相结合,旨在改善固态电解质与电极材料之间的离子流分布^[101]。固态电解质的粒度分布往往不均匀,这就造成了空隙、异质的界面接触以及高界面阻抗。引入液态电解质,将大幅优化固态电解质颗粒与电极材料之间的离子连通性。液态电解质还可以改善固态电解质体相内部的离子流动性。通过增加电解质体系的总体离子导电性,液态电解质有助于在固态电解质内部建立更加均匀的离子导电网络,从而降低整体的离子迁移能垒,优化电池的整体性能。研究表明,在很多固液复合电解质体系中,几乎所有的离子电导的来源都来源于液态或固液复合的界面,而非固态电解质^[102–103]。所以,固液复

合电解质体系界面可以形成类似于液态电解质的负反馈能力, 同时保留了固态电解质的力学特征。

根据优化离子流这一设计准则, 设计体相绝对非晶且界面有效均匀的固态电解质体系是固态电解质的理想形态(见图 7)。这样的设计方案能够克服现有固态电解质体系中存在的结构不均匀性、界面接触不良以及离子迁移困难等问题^[104]。体相绝对非晶的固态电解质具有无序结构, 能够提供更多的自由度供离子迁移, 避免了晶界、缺陷等结构因素对离子流的不利影响。同时, 非晶态材料通常具有各向同性的离子导电通道, 有助于提升离子迁移速率。

最终能够实现体相中类似液态的离子流的绝对均匀。在此基础上, 界面有效均匀的设计则要求电解质与电极之间的接触要具备高度的一致性和稳定性, 以确保离子在界面处能够实现快速均匀传导。这不仅能够提高电池的效率, 还能有效减少由于界面不均匀导致的电池性能衰退, 例如锂枝晶生长、界面阻抗增加等问题。通过优化界面材料的化学稳定性、界面能以及离子流动性, 可以确保电解质在整个电池周期内保持高效的离子传输能力, 同时降低界面处阻抗。但如果要实现这 2 种理想的情况, 是非常困难的, 无论从科学角度还是工程角度。

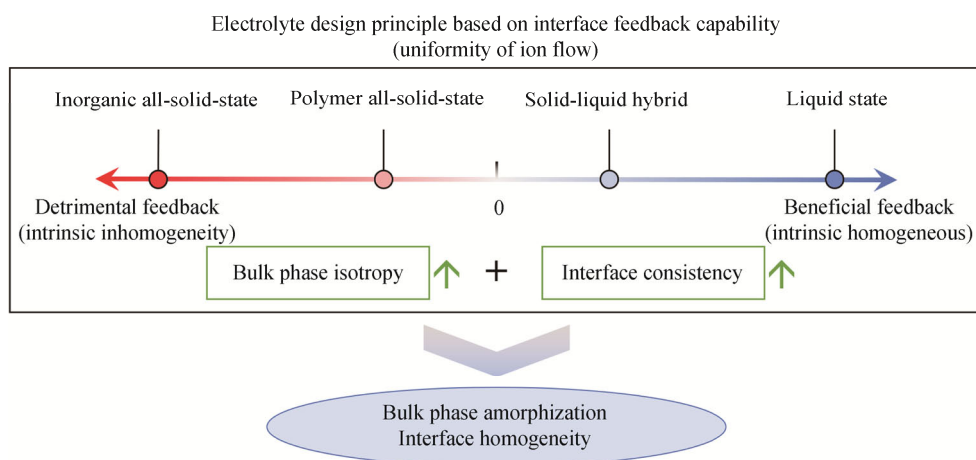


图 7 基于界面反馈能力(离子流均匀性)的电解质设计准则

Fig. 7 Electrolyte design principle based on interface feedback capability (uniformity of ion flow)

4 总结与展望

固态电解质与液态电解质在许多方面存在显著差异, 尤其是在离子导电性和界面稳定性上。液态电解质由于其流动性较好, 可以快速响应离子流动, 但面临易燃性和界面副反应的问题, 从而影响电池安全性。固态电解质因其理论上的较高安全性而备受关注, 然而, 其在实际应用仍受到多种因素的制约, 尤其是在室温下体相成分的不均匀导致的离子电导的不均匀和电极界面的不稳定性。此外, 由于固态材料的机械刚性, 界面接触不良和应力积累等问题在循环过程中会进一步恶化, 导致电池性能下降、循环寿命缩短, 这些因素严重制约了其在实际应用中的表现。

在此背景下, 离子流的均匀性成为电池性能稳定循环的关键因素。无论是液态还是固态电解质, 优化电解质和电极之间的离子流动性, 是提升电池效率和延长使用寿命的前提。基于离子流

调控的设计策略能够有效改善电解质的离子导电性, 通过微观结构的优化、界面工程以及复合电解质体系的创新, 提升离子迁移率, 减少界面阻抗, 以增强界面有利反馈能力, 进一步提高电池的循环性能和稳定性。

随着机器学习与大数据技术的快速发展, 它们已逐渐成为材料开发和优化的有效工具。在电解质设计方面, 基于大数据分析的机器学习方法能够加速新型材料的发现与优化。例如, 机器学习可以帮助识别影响离子导电性的关键微观结构特征, 并预测不同电解质在特定条件下的性能表现, 从而为新型电解质材料的设计提供更为精确的指导。

综上所述, 固态和液态电解质各有其本征特点, 但在实际应用中, 离子流的均匀性始终是确保电池稳定工作和高效能量转化的关键。未来, 随着电池技术的不断发展, 电解质的性能优化将不仅限于提升其本身的离子流性质, 还应扩展到全电池体系的系统性优化。特别是在商用电池的应用中, 电池的

安全性要求极为严苛,失效率需要降低到极低水平。例如,宁德时代提出实现“电池单体失效率达到十亿分之一”的目标,体现了未来电池技术对安全性的高度要求。为了突破这一目标,提升电解质的离子流动性和界面稳定性将是实现高安全性、长寿命电池技术的关键路径,同时机器学习与大数据分析的结合将为电解质的优化与电池性能的提升提供新的突破点,为下一代高性能电池系统的商业化奠定坚实基础。

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359–367.
- [2] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- [3] SCHMUCH R, WAGNER R, HÖRPEL G, et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(4): 267–278.
- [4] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11503–11618.
- [5] YU X W, MANTHIRAM A. Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(3): 527–543.
- [6] MENG Y S, SRINIVASAN V, XU K. Designing better electrolytes[J]. *Science*, 2022, 378(6624): eabq3750.
- [7] XU B K. Electrolytes, interfaces and interphases: fundamentals and applications in batteries[M]. London, UK: Royal Society of Chemistry, 2023.
- [8] XU K. Interfaces and interphases in batteries[J]. *J Power Sources*, 2023, 559: 232652.
- [9] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(15): 10403–10473.
- [10] ZHAO Q, STALIN S, ZHAO C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(3): 229–252.
- [11] GUO Y, WU S C, HE Y B, et al. Solid-state lithium batteries: Safety and prospects[J]. *eScience*, 2022, 2(2): 138–163.
- [12] CHEN R S, LI Q H, YU X Q, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6820–6877.
- [13] CUI L F, ZHANG S, JU J W, et al. A cathode homogenization strategy for enabling long-cycle-life all-solid-state lithium batteries[J]. *Nat Energy*, 2024, 9(9): 1084–1094.
- [14] LI M, WANG C S, CHEN Z W, et al. New concepts in electrolytes[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6783–6819.
- [15] WANG L L, XIE R C, CHEN B B, et al. *In-situ* visualization of the space-charge-layer effect on interfacial lithium-ion transport in all-solid-state batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 5889.
- [16] GE S H, SASAKI T, GUPTA N, et al. Quantification of lithium battery fires in internal short circuit[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(12): 5747–5755.
- [17] DONG S W, SHENG L, WANG L, et al. Challenges and prospects of all-solid-state electrodes for solid-state lithium batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(49): 2304371.
- [18] YANG H C, LI J, SUN Z H, et al. Reliable liquid electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 113–129.
- [19] LI S, JIANG M W, XIE Y, et al. Developing high-performance lithium metal anode in liquid electrolytes: Challenges and progress[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(17): e1706375.
- [20] WANG Q S, JIANG L H, YU Y, et al. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 93–114.
- [21] LU Y, ZHAO C Z, YUAN H, et al. Critical current density in solid-state lithium metal batteries: Mechanism, influences, and strategies[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(18): 2009925.
- [22] SARKAR S, THANGADURAI V. Critical current densities for high-performance all-solid-state Li-metal batteries: Fundamentals, mechanisms, interfaces, materials, and applications[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(4): 1492–1527.
- [23] YOON K, LEE S, OH K, et al. Challenges and strategies towards practically feasible solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(4): e2104666.
- [24] CHAZALVIEL J. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits[J]. *Phys Rev A*, 1990, 42(12): 7355–7367.
- [25] ROSSO M, GOBRON T, BRISSOT C, et al. Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells[J]. *J Power Sources*, 2001, 97: 804–806.
- [26] STOLZ L, HOMANN G, WINTER M, et al. The Sand equation and its enormous practical relevance for solid-state lithium metal batteries[J]. *Mater Today*, 2021, 44: 9–14.
- [27] BOYLE D T, LI Y Z, PEI A, et al. Resolving current-dependent regimes of electroplating mechanisms for fast charging lithium metal anodes[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(20): 8224–8232.
- [28] MISTRY A, FEAR C, CARTER R, et al. Electrolyte confinement alters lithium electrodeposition[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(1): 156–162.
- [29] CHANG H J, ILOTT A J, TREASE N M, et al. Correlating microstructural lithium metal growth with electrolyte salt depletion in lithium batteries using ^7Li MRI[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(48): 15209–15216.
- [30] BAI P, LI J, BRUSHETT F R, et al. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(10): 3221–3229.
- [31] BAI P, GUO J Z, WANG M, et al. Interactions between lithium growths and nanoporous ceramic separators[J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2434–2449.
- [32] LEE Y, MA B Y, BAI P. Concentration polarization and metal dendrite initiation in isolated electrolyte microchannels[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(10): 3504–3513.
- [33] XIAO J. How lithium dendrites form in liquid batteries[J]. *Science*, 2019, 366(6464): 426–427.
- [34] WANG A P, KADAM S, LI H, et al. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries[J]. *NPJ Comput Mater*, 2018, 4(1): 15.
- [35] PELED E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems: The solid electrolyte interphase model[J]. *J Electrochem Soc*, 126(12): 2047–2051.
- [36] PELED E, GOLODNITSKY D, ARDEL G. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 144(8): L208–L210.
- [37] AURBACH D, MARKOVSKY B, LEVI M D, et al. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries[J]. *J Power Sources*, 1999, 81: 95–111.

- [38] CRESCE A V, RUSSELL S M, BAKER D R, et al. *In situ* and quantitative characterization of solid electrolyte interphases[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(3): 1405–1412.
- [39] LI Y Z, HUANG W, LI Y B, et al. Correlating structure and function of battery interphases at atomic resolution using cryoelectron microscopy[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 2167–2177.
- [40] ZHANG X Q, CHENG X B, CHEN X, et al. Fluoroethylene carbonate additives to render uniform Li deposits in lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(10): 1605989.
- [41] LI W Y, YAO H B, YAN K, et al. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 7436.
- [42] ZHAO Q, LU Y Y, ZHU Z Q, et al. Rechargeable lithium-iodine batteries with iodine/nanoporous carbon cathode[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(9): 5982–5987.
- [43] GUO J, WEN Z Y, WU M F, et al. Vinylene carbonate–LiNO₃: A hybrid additive in carbonic ester electrolytes for SEI modification on Li metal anode[J]. *Electrochem Commun*, 2015, 51: 59–63.
- [44] SHI F F, PEI A, VAILIONIS A, et al. Strong texturing of lithium metal in batteries[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114(46): 12138–12143.
- [45] ZHENG J M, ENGELHARD M H, MEI D H, et al. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(3): 17012.
- [46] LIU Y Y, LIN D C, LI Y Z, et al. Solubility-mediated sustained release enabling nitrate additive in carbonate electrolytes for stable lithium metal anode[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 3656.
- [47] LIU J J, HAO W, FANG M M, et al. Screening of F-containing electrolyte additives and clarifying their decomposition routes for stable Li metal anodes[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 9356.
- [48] KOCH S L, MORGAN B J, PASSERINI S, et al. Density functional theory screening of gas-treatment strategies for stabilization of high energy-density lithium metal anodes[J]. *J Power Sources*, 2015, 296: 150–161.
- [49] ZHAO Q, STALIN S, ARCHER L A. Stabilizing metal battery anodes through the design of solid electrolyte interphases[J]. *Joule*, 2021, 5(5): 1119–1142.
- [50] CHEN L, CONNELL J G, NIE A M, et al. Lithium metal protected by atomic layer deposition metal oxide for high performance anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(24): 12297–12309.
- [51] SUN Y P, ZHAO Y, WANG J W, et al. A novel organic “polyurea” thin film for ultralong-life lithium-metal anodes *via* molecular-layer deposition[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(4): 1806541.
- [52] LIU Y J, TAO X Y, WANG Y, et al. Self-assembled monolayers direct a LiF-rich interphase toward long-life lithium metal batteries[J]. *Science*, 2022, 375(6582): 739–745.
- [53] TU S B, ZHANG B, ZHANG Y, et al. Fast-charging capability of graphite-based lithium-ion batteries enabled by Li₃P-based crystalline solid–electrolyte interphase[J]. *Nat Energy*, 2023, 8(12): 1365–1374.
- [54] DING F, XU W, GRAFF G L, et al. Dendrite-free lithium deposition *via* self-healing electrostatic shield mechanism[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(11): 4450–4456.
- [55] LIU W, LIN D C, PEI A, et al. Stabilizing lithium metal anodes by uniform Li-ion flux distribution in nanochannel confinement[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(47): 15443–15450.
- [56] ZHANG S Q, LI R H, HU N, et al. Tackling realistic Li⁺ flux for high-energy lithium metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 5431.
- [57] QIAN J F, HENDERSON W A, XU W, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 6362.
- [58] WANG J H, YAMADA Y, SODEYAMA K, et al. Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 12032.
- [59] FAN X L, CHEN L, JI X, et al. Highly fluorinated interphases enable high-voltage Li-metal batteries[J]. *Chem*, 2018, 4(1): 174–185.
- [60] CHEN Y W, LI M H, LIU Y, et al. Origin of dendrite-free lithium deposition in concentrated electrolytes[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 2655.
- [61] TAN J, MATZ J, DONG P, et al. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(16): 2100046.
- [62] ZHANG Q L, PAN J, LU P, et al. Synergetic effects of inorganic components in solid electrolyte interphase on high cycle efficiency of lithium ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(3): 2011–2016.
- [63] REN X D, CHEN S R, LEE H, et al. Localized high-concentration sulfone electrolytes for high-efficiency lithium-metal batteries[J]. *Chem*, 2018, 4(8): 1877–1892.
- [64] REN X D, ZOU L F, JIAO S H, et al. High-concentration ether electrolytes for stable high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(4): 896–902.
- [65] CHEN S R, ZHENG J M, MEI D H, et al. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(21): e1706102.
- [66] CHEN S R, ZHENG J M, YU L, et al. High-efficiency lithium metal batteries with fire-retardant electrolytes[J]. *Joule*, 2018, 2(8): 1548–1558.
- [67] CAO X, REN X D, ZOU L F, et al. Monolithic solid–electrolyte interphases formed in fluorinated orthoformate-based electrolytes minimize Li depletion and pulverization[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(9): 796–805.
- [68] FAN X L, JI X, CHEN L, et al. All-temperature batteries enabled by fluorinated electrolytes with non-polar solvents[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(10): 882–890.
- [69] ZHANG S Q, LI R H, DENG T, et al. Oscillatory solvation chemistry for a 500 W·h·kg^{−1} Li-metal pouch cell[J]. *Nat Energy*, 2024, 9(10): 1285–1296.
- [70] HOLOUBEK J, LIU H D, WU Z H, et al. Tailoring electrolyte solvation for Li metal batteries cycled at ultra-low temperature[J]. *Nat Energy*, 2021, 6(3): 303–313.
- [71] YU Z A, WANG H S, KONG X, et al. Molecular design for electrolyte solvents enabling energy-dense and long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2020, 5(7): 526–533.
- [72] YU Z A, RUDNICKI P E, ZHANG Z W, et al. Rational solvent molecule tuning for high-performance lithium metal battery electrolytes[J]. *Nat Energy*, 2022, 7(1): 94–106.
- [73] LU D, LI R H, RAHMAN M M, et al. Ligand-channel-enabled ultrafast Li-ion conduction[J]. *Nature*, 2024, 627(8002): 101–107.
- [74] KIM S C, WANG J Y, XU R, et al. High-entropy electrolytes for practical lithium metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2023, 8(8): 814–826.
- [75] MA B C, ZHANG H K, LI R H, et al. Molecular-docking electrolytes enable high-voltage lithium battery chemistries[J]. *Nat Chem*, 2024, 16(9): 1427–1435.
- [76] WAN H L, XU J J, WANG C S. Designing electrolytes and interphases for high-energy lithium batteries[J]. *Nat Rev Chem*, 2024, 8(1): 30–44.

- [77] BANERJEE A, WANG X F, FANG C C, et al. Interfaces and interphases in all-solid-state batteries with inorganic solid electrolytes[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6878–6933.
- [78] SUN J R, ZHANG S, LI J D, et al. Robust transport: An artificial solid electrolyte interphase design for anode-free lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(20): e2209404.
- [79] FAN X L, JI X, HAN F D, et al. Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(12): eaau9245.
- [80] JI X, HOU S, WANG P F, et al. Solid-state electrolyte design for lithium dendrite suppression[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(46): e2002741.
- [81] MA B C, LI R H, ZHU H T, et al. Stable oxyhalide-nitride fast ionic conductors for all-solid-state Li metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(30): 2402324.
- [82] YE L H, LI X. A dynamic stability design strategy for lithium metal solid state batteries[J]. *Nature*, 2021, 593(7858): 218–222.
- [83] WAN H L, WANG Z Y, ZHANG W R, et al. Interface design for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nature*, 2023, 623(7988): 739–744.
- [84] KASEMCHAINAN J, ZEKOLL S, SPENCER JOLLY D, et al. Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(10): 1105–1111.
- [85] JUN K, CHEN Y, WEI G, et al. Diffusion mechanisms of fast lithium-ion conductors[J]. *Nat Rev Mater*, 2024, 9(12): 887–905.
- [86] JUN K, SUN Y Z, XIAO Y H, et al. Lithium superionic conductors with corner-sharing frameworks[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(8): 924–931.
- [87] YIN Y C, YANG J T, LUO J D, et al. A LaCl_3 -based lithium superionic conductor compatible with lithium metal[J]. *Nature*, 2023, 616(7955): 77–83.
- [88] YU S, NOH J, KIM B, et al. Design of a trigonal halide superionic conductor by regulating cation order-disorder[J]. *Science*, 2023, 382(6670): 573–579.
- [89] ZENG Y, OUYANG B, LIU J, et al. High-entropy mechanism to boost ionic conductivity[J]. *Science*, 2022, 378(6626): 1320–1324.
- [90] LI Y X, SONG S B, KIM H, et al. A lithium superionic conductor for millimeter-thick battery electrode[J]. *Science*, 2023, 381(6653): 50–53.
- [91] WANG C H, DENG T, FAN X L, et al. Identifying soft breakdown in all-solid-state lithium battery[J]. *Joule*, 2022, 6(8): 1770–1781.
- [92] COUNIHAN M J, CHAVAN K S, BARAI P, et al. The phantom menace of dynamic soft-shorts in solid-state battery research[J]. *Joule*, 2024, 8(1): 64–90.
- [93] XIAO Y H, WANG Y, BO S H, et al. Understanding interface stability in solid-state batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(2): 105–126.
- [94] YAN W L, MU Z L, WANG Z X, et al. Hard-carbon-stabilized Li–Si anodes for high-performance all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Nat Energy*, 2023, 8(8): 800–813.
- [95] RICHARDS W D, MIARA L J, WANG Y, et al. Interface stability in solid-state batteries[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(1): 266–273.
- [96] WENZEL S, LEICHTWEISS T, KRÜGER D, et al. Interphase formation on lithium solid electrolytes: An *in situ* approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy[J]. *Solid State Ion*, 2015, 278: 98–105.
- [97] WANG S, BAI Q, NOLAN A M, et al. Lithium chlorides and bromides as promising solid-state chemistries for fast ion conductors with good electrochemical stability[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(24): 8039–8043.
- [98] HAN F D, ZHU Y Z, HE X F, 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[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(8): 1501590.
- [99] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(4): 16103.
- [100] SHI P R, MA J B, LIU M, et al. A dielectric electrolyte composite with high lithium-ion conductivity for high-voltage solid-state lithium metal batteries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18(6): 602–610.
- [101] HUO H Y, JANEK J. Solid-state batteries: From ‘all-solid’ to ‘almost-solid’[J]. *Natl Sci Rev*, 2023, 10(6): nwad098.
- [102] BUSCHE M R, DROSSEL T, LEICHTWEISS T, et al. Dynamic formation of a solid-liquid electrolyte interphase and its consequences for hybrid-battery concepts[J]. *Nat Chem*, 2016, 8(5): 426–434.
- [103] YU X W, MANTHIRAM A. Electrode-electrolyte interfaces in lithium-sulfur batteries with liquid or inorganic solid electrolytes[J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50(11): 2653–2660.
- [104] DAI T, WU S Y, LU Y X, et al. Inorganic glass electrolytes with polymer-like viscoelasticity[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 1221–1228.

Liquid and Solid-State Li Electrolyte Anode Interface Properties Comparison and Enhancement Strategies

ZHU Haotian¹, ZHANG Shuoqing¹, ZHANG Haikuo¹, MA Baochen¹, CHEN Long^{1,2}, LI Ruhong^{1,2}, FAN Xiulin¹

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. ZJU-Hangzhou Global Scientific and Technological Innovation Center, Hangzhou 311215, China)

Extended Abstract

With the rapid advancement of electric vehicles, energy storage systems, and consumer electronics, a demand for high-performance lithium-ion batteries (LIBs) is escalating. The electrolyte plays a pivotal role in affecting the battery performance, safety, and longevity. Liquid electrolytes, which are widely used in commercial LIBs, offer high ionic conductivity and ease of processing. However, solid electrolyte interphase (SEI) formed in liquid electrolyte systems degrades during repeated charge–discharge cycles, increasing impedance, reducing the Coulombic efficiency, and compromising cycling stability. In contrast, solid-state electrolytes, known for their potential to enhance battery safety, face some challenges such as lower ion conductivity, poor mechanical properties, and difficulties in maintaining stable electrode interfaces under operational conditions.

The electrolyte-electrode interface, particularly at anode, is crucial for lithium battery performance. Lithium dendrite growth is a

primary concern as it can cause short circuits and battery failure. In liquid electrolyte systems, dendrite formation is accelerated by uneven ion flow, SEI instability, and excessive current density. Solid-state electrolytes, while promising in terms of theoretical safety, also face some challenges, i.e., slower ion conductivity at room temperature and poor interface stability with lithium metal anodes. A better understanding of these differences is crucial for advancing electrolyte design.

One of the key challenges for liquid electrolytes is to control SEI formation. The chemical composition and morphology of the SEI directly impact the battery performance. A thick or uneven SEI layer increases internal resistance and slows ion flow, thereby reducing the Coulombic efficiency and cycle stability. In solid-state systems, the solid-solid interface between the electrolyte and electrode material leads to a high interfacial resistance, restricting ion migration and affecting charge-discharge efficiency. Ion transport in solid-state electrolytes is also more uneven and slower, further compromising safety. While SEI formation in liquid electrolytes can suppress dendrite growth and promote uniform lithium deposition, solid-state electrolytes tend to exhibit a higher interfacial resistance, which accelerates dendrite growth and leads to short circuits. These distinct interface properties are the main cause of the performance gap between liquid and solid-state batteries.

Optimizing interface stability and ion flow uniformity in both liquid and solid-state electrolytes is essential for improving battery technology. In this review, the characteristics of the anode interface in both systems are compared, with a focus on lithium dendrite growth mechanisms. Some factors like ion conductivity, electrode-electrolyte interactions, and interface stability that affect electrochemical performance are mentioned. This review also analyzes strategies to optimize electrolyte interface stability and ion flow uniformity in both liquid-state and solid-state systems. Electrolyte design strategies based on ion flow regulation to enhance ion conductivity, reduce interfacial resistance, and ensure more uniform ion distribution are proposed. These strategies include the development of advanced electrolyte materials, interface engineering to improve ion transport, and the use of hybrid systems that combine the advantages of both liquid and solid electrolytes.

Summary and prospects Solid-state and liquid-state electrolytes exhibit significant differences, particularly in ionic conductivity and interface stability. While liquid electrolytes with their higher fluidity can quickly respond to ion flow, they face some challenges such as flammability and side reactions at the interface, which compromise battery safety. Solid-state electrolytes with their theoretically higher safety have attracted significant attention, but their practical application is limited due to the problems such as bulk inhomogeneity leading to uneven ionic conductivity and unstable electrode interfaces. Moreover, the mechanical rigidity of solid materials results in poor interface contact and stress accumulation during cycling, which further degrades battery performance and reduces cycle life. Achieving uniform ion flow is crucial for the stable cycling and optimal performance of batteries. Optimizing the ion mobility between the electrolyte and electrode is essential for improving efficiency and extending cycle life, regardless of whether the electrolyte is solid or liquid. Design strategies based on ion flow regulation can enhance electrolyte ionic conductivity *via* optimizing microstructure, advancing interface engineering, and developing composite electrolyte systems. These strategies improve ion mobility, reduce interface impedance, and enhance the beneficial feedback of the interface, leading to better cycling performance and stability. In addition, the rapid growth of machine learning and big data technologies also presents a transformative opportunity for novel electrolyte materials development. Moving forward, as battery technology progresses, electrolyte optimization will focus on improving the ionic conductivity of the electrolytes themselves and optimizing the entire battery system. In commercial applications, reducing failure rates to minimal levels is essential where safety standards are extremely stringent. To meet this, enhancing the ion flow and interface stability of electrolytes will be crucial for developing high-safety, long-lifetime batteries. Moreover, integrating machine learning and big data into electrolyte optimization will drive breakthroughs in battery performance, supporting the commercialization of next-generation high-performance batteries.

Keywords liquid electrolyte; solid-state electrolyte; anode interface; solid electrolyte interphase; ion flow