

硫化物基全固态电池难点与挑战

段 羿, 肖尊球, 任逸伦, 王建涛

(国联汽车动力电池研究院有限责任公司, 北京 101407)

摘 要: 全固态电池凭借高能量密度和卓越的安全性等潜在优势, 成为极具发展前景的下一代电池体系。在采用各种固态电解质的全固态电池中, 硫化物基全固态电池因硫化物固态电解质具有高的离子电导率、良好的机械加工性能而日益受到关注。日本、韩国等国家在硫化物基固态电池研发与产业化方面布局较早, 中国在一些关键材料和工程工艺方面还存在一定差距。本文聚焦于国内外硫化物基全固态电池的基础科学问题及工程化难点与挑战, 提出发展方向及措施建议, 旨在助力中国硫化物基全固态电池的开发及工程化。

关键词: 全固态电池; 硫化物电解质; 界面; 工程化工艺

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1414-21

网络出版时间: 2025-05-12



过去十年在电动汽车、消费电子设备和储能系统不断发展的驱动下, 锂离子电池取得了飞速发展^[1]。然而, 传统高能量密度锂离子电池存在一定的安全隐患^[2]。全固态电池因其具有高性能、高安全性等特点而受到了广泛关注^[3-5]。然而固-固界面的有效接触及离子传输是实现全固态电池产品设计的关键问题。固态电解质作为全固态电池中的核心材料, 目前行业中主要可分为 4 类: 氧化物固态电解质^[6-7]、硫化物固态电解质^[8-9]、卤化物固态电解质^[10-11]和聚合物固态电解质^[12-13], 其中, 硫化物固态电解质因其可媲美液态电解质的离子电导率及较好的机械加工性能而被认为是最可能解决全固态电池问题的固态电解质。尽管这些年硫化物基全固态电池已经取得一些进展, 但是目前规模化生产硫化物基全固态电池仍鲜有报道。中国科学技术协会在 2021 年和 2022 年连续 2 年把全固态电池作为十大工程技术难题之一, 要实现硫化物固态电池的工程化应用推广, 仍需解决其基础科学问题及工程化难题。基于此, 本文综述了硫化物基全固态电池的关键材料问题、正负极界面问题等基础科学问题, 硫化物固态电解质规模化制备、电解质膜制备工艺及全固态电池组

装成型等工程化难点与挑战(图 1), 并展望了硫化物基全固态电池的发展方向。

1 硫化物基全固态电池基础科学问题研究进展

目前硫化物基全固态电池的基础科学问题主要可分为 3 个部分: 1) 硫化物固态电解质存在的问题, 主要集中在 2 个关键方面, 即离子电导率的进一步提升以及稳定性的优化, 本文主要综述硫化物固态电解质稳定性相关进展, 包括电化学稳定性、湿度稳定性及热稳定性等问题及相应改性策略; 2) 电解质与正极之间的界面问题, 包括有效接触界面的构筑、界面能级匹配和元素稳定性等挑战及解决方法; 3) 电解质与负极之间的问题, 包括界面不稳定、界面副反应和锂枝晶生长等问题及提升手段。

1.1 硫化物固态电解质稳定性问题及改性策略

硫化物电解质稳定性是全固态电池实现高性能和高安全性的核心基础。稳定性决定了电池在极端环境和长时间运行中的可靠性, 直接影响电池的能量密度、循环寿命和安全性。电解质稳定性确保电解质能够在高电压或宽电化学窗口下运行, 关系到

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-01-16。

基金项目: 北京市自然科学基金(JQ22028); 青年拔尖人才支持计划(SQ2022QB02427); 北京市自然科学基金联合基金(L245007)。

第一作者: 段 羿(1997—), 男, 博士。

通信作者: 王建涛(1983—), 男, 博士, 教授级高级工程师。

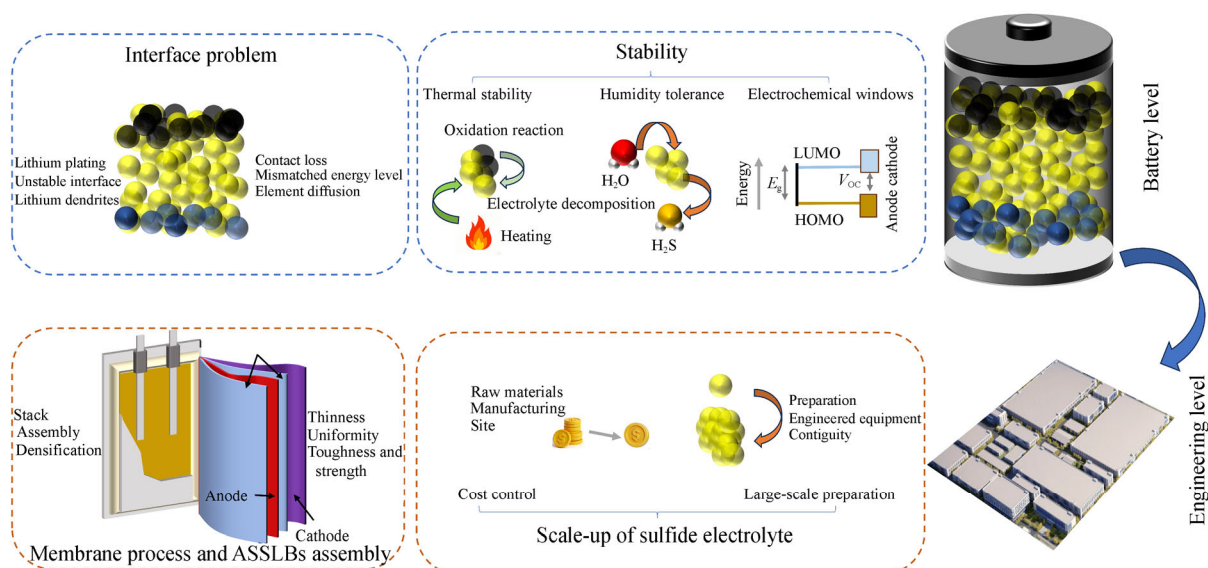
Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-01-16.

First author: DUAN Yi (1997—), male, Ph.D.

E-mail: dy2280127060@163.com

Correspondent author: WANG Jiantao (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiantaowang2002@126.com



Note: E_g is energy separation; V_{oc} is electrochemical window.

图 1 硫化物基全固态电池的难点及挑战
Fig. 1 Challenges and difficulties of sulfide-based all-solid-state batteries

电解质在电池循环过程中的可靠性。因此,电解质的稳定性不仅是性能的关键保障,更是大规模商业化应用的基础。然而,目前硫化物固态电解质的稳定性问题仍未完全解决。在电化学稳定性方面,固态电解质与电极材料的能级匹配差异可能导致界面不稳定,进而限制电池的电压范围;湿度稳定性不足导致材料必须在严格干燥的条件下操作,限制了工业化进程;而热稳定性问题则使得硫化物基全固态电池在热滥用或极端情况下仍存在热失控风险。

1.1.1 电化学稳定性 电化学稳定性能够确保固态电解质在高电压或宽电化学窗口下长时间工作,然而电解质的电化学电位与正负极材料的电化学电位不匹配时易引发氧化或还原反应,导致材料分解,影响电池性能和寿命。在电池运行过程中,随着电压的变化,硫化物固态电解质的最低未占据分子轨道(LUMO)低于负极的电化学电位时将被部分还原。同理,当其最高已占分子轨道(HOMO)电化学电位高于正极材料电化学电位时电解质将发生部分氧化反应,这是固态电解质不稳定本身的根本原因^[14]。因此对于固态电解质,通常使用电化学窗口代表其电化学稳定性。例如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI) 在超过其电化学窗口下工作时易被氧化成 Li_3PS_4 、S 和 LiCl 或者被还原成 P、 Li_2S 和 LiCl ^[15]。基于固态电解质是新颖的材料,目前测试方法尚不统一,这导致了测试结果的不同。在早期,电化学窗口是通过循环伏安法对 Li/固态电解质/Li 阻塞电极(Pt、Au 等贵金属)电池测试得到的。在这种测试条件下,硫化物固态

电解质表现出较宽的电化学窗口, Li_3PS_4 、LPSCI 等典型的硫化物固态电解质即使在 5 V 以上也未能观测到明显反应峰^[16-18]。然而在实际应用过程中这些硫化物固态电解质并未表现出相应的性能,这表明按照传统方式表征硫化物固态电解质的电化学窗口是不准确的。这是因为硫化物固态电解质/阻塞电极的接触较差,因此电解质自身分解缓慢且远小于 Li 的溶解-沉积峰,从而导致硫化物固态电解质自身分解产生的氧化还原电位难以被观测^[19]。Han 等^[20]通过在阻塞电极/电解质之间插入碳纳米管/电解质复合层以增强阻塞电极/电解质的界面接触,从而增强硫化物固态电解质自身分解产生的氧化还原信号。此外在测试过程中电压范围应避免包含 0 V 以减少 Li 的溶解-沉积峰的影响,其实验结果表明 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的电化学窗口仅为 1.7~2.1 V。

Zhu 等^[21]通过第一性原理计算了不同体系固态电解质的电化学窗口,其结果如图 2 所示。显然,目前主流硫化物固态电解质的电化学窗口均在 1.7~2.1 V。基于上述情况,目前主要有 2 种方法提升材料的电化学窗口: 1) 通过正负极材料的表面包覆提升电解质材料的应用电化学窗口, Fitzhugh 等^[22]通过高通量计算了超过 3000 种包覆材料,其中含 S、Se 元素的包覆材料有利于电解质在高电压下保持稳定(2~4 V), 含 I、P、N 元素的包覆材料则利于电解质在低电压下保持稳定(0~1.5 V); 2) 通过元素掺杂提升电解质材料的本征电化学窗口,通过 O、F 等元素的掺杂可导致电解质材料在分解时的界面产

物如 LiF 、 Li_2O 会阻止电解质的进一步分解，从而提升其电化学窗口。

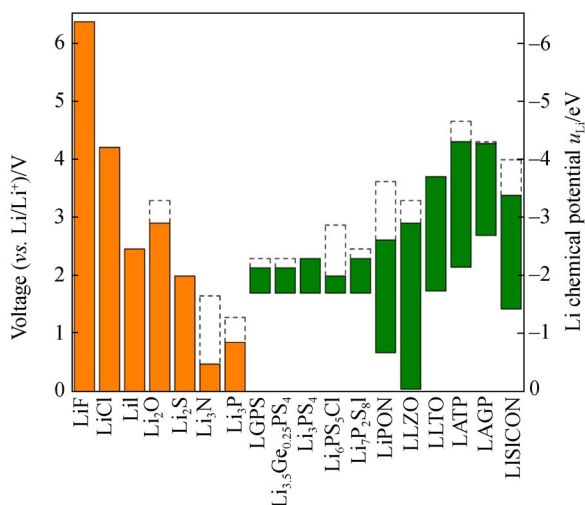


图2 固态电解质和一些其它材料的电化学窗口^[21]

Fig. 2 Electrochemical windows of solid-state electrolytes and some other materials^[21]

1.1.2 湿度稳定性 湿度稳定性决定了硫化物固态电解质在实际操作和环境中的可靠性，但其在湿空气中易分解生成 H_2S 气体，增加操作成本并限制应用场景。由于硫化物固态电解质在湿空气中易分解变质并产生有毒的 H_2S 气体，因此所有与硫化物固态电解质相关的操作与使用均需要在手套箱或者

$-40\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥间中进行，这显著增加其使用成本与工程化难度。目前关于硫化物固态电解质的湿度稳定性差主要有 2 种解释：1) 软硬酸碱理论，软碱和软酸的 HOMO 表现出较高的能量，LUMO 表现出较低的能量，因此其能量差异较小，有利于电子迁移，从而形成低能杂化轨道和强共价键。相反，硬碱和硬酸的 HOMO 能量较低，LUMO 能量较高。二者能差较大，不利于电子迁移，因此它们更倾向于电离，从而诱导 Coulomb 相互作用并形成强离子键。硬化学物质和软化学物质的结合通常会引起弱离子键并导致不稳定的产物^[23]，因此在硫化物固态电解质中的硬酸 P^{5+} 易与硬碱 O^{2-} 结合导致电解质中 S 位点被 O 取代，而软酸 S^{2-} 易与 H^+ 结合生成 H_2S 气体。2) 通过第一性原理计算不同硫化物固态电解质的水解反应能，结果如图 3a 所示，常见硫化物固态电解质均具有较低的水解反应能，意味着它们容易在空气中水解^[24]。此外，如图 3b 所示，Zhang 等^[25]通过密度泛函理论(DFT)计算模拟了 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 水解反应过程，吸附的水分子首先在电解质表面分解成 H^+ 与 OH^- ，其中 H^+ 与 PS_4/GeS_4 四面体上的 S 原子反应形成 $\text{H}-\text{S}$ 键， OH^- 可进一步分解为 O^{2-} 和 H^+ 。随后 H^+ 与 $\text{H}-\text{S}$ 反应生成 H_2S 气体， O^{2-} 取代 PS_4/GeS_4 中 S 原子形成 $\text{PS}_3\text{O}/\text{GeS}_3\text{O}$ 四面体。尽管目前硫化物湿度稳定性研究已有一定进展，但是由于表征手段的局限性，其深层机制尚

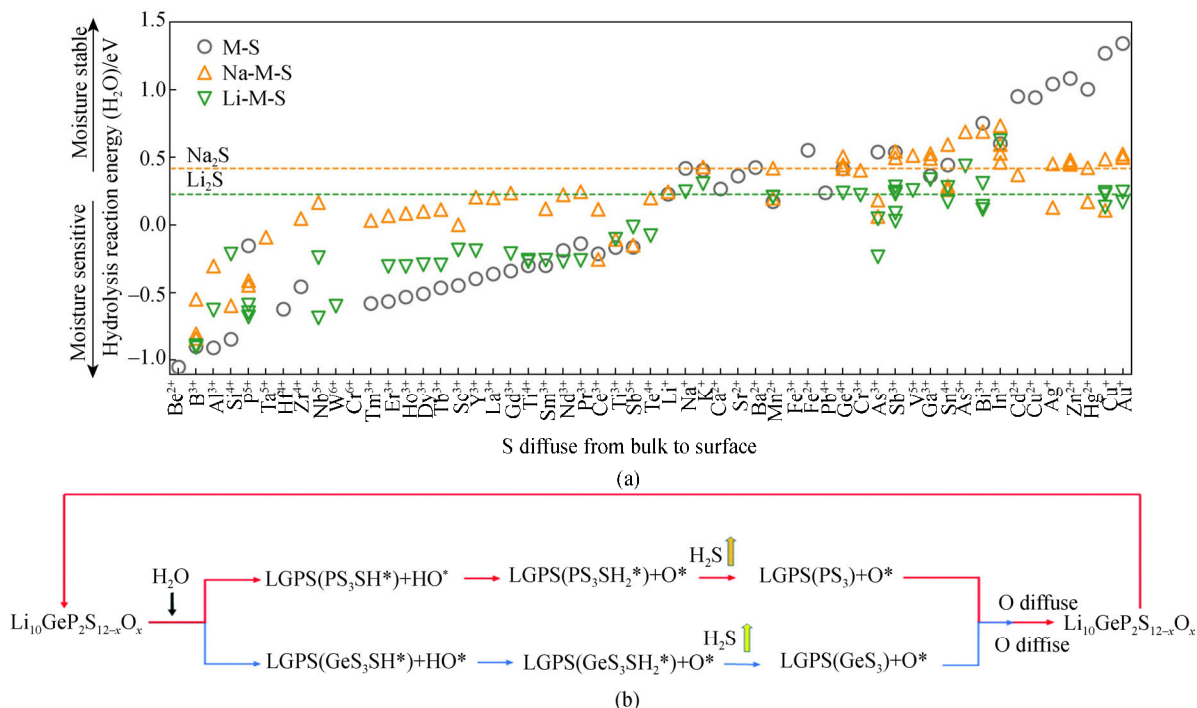


图3 (a) 不同硫化物固态电解质的水解反应能^[24]; (b) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和水的反应路径图^[25]

Fig. 3 (a) Hydrolysis reaction energies of different sulfide solid electrolytes^[24]; (b) Reaction pathway diagram of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and water^[25]

未得到很好的阐释。目前硫化物固态电解质湿度稳定性的提升主要有 2 种手段: 1) 通过元素掺杂(如 Sn、Sb、Bi、O 等元素)^[26-28]取代易与水反应的元素 P、S 从而提升硫化物固态电解质的本征湿度稳定性。本团队的 Liang 等^[29]通过 Sb 元素掺杂提升 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 体系的湿度稳定性, 在同样暴露条件下, 未改性样品的 H_2S 释放量约为 $0.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 而改性后电解质材料的 H_2S 释放量则未达仪器检出限。Choi 等^[30]通过 Al-Sb-O 三元素掺杂使硫化物固态电解质在潮湿环境暴露时的 H_2S 排放减少了 78%。然而, 元素的过度取代会导致硫化物固态电解质的结构变化, 从而降低其离子电导率。2) 对硫化物固态电解质进行表面处理以提升其湿度稳定性。Jin 等^[31]通过 HF 气体对 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 进行表面处理, 生成的疏水 LiF 层隔绝了电解质材料与水的直接接触, 同样空气暴露情况下初始样品的 H_2S 释放量约为处理后样品 H_2S 释放量的 4.4 倍。尽管上述方法能较好的提升硫化物固态电解质的空气稳定性, 但

这往往也导致了离子电导率的降低, 因此需要平衡硫化物固态电解质的空气稳定性和离子电导性。

1.1.3 热稳定性 热稳定性直接关系到硫化物基全固态电池在热滥用或极端条件下的安全性, 但硫化物固态电解质与电极材料间复杂的热分解反应增加了热失控风险。高安全性是使用硫化物固态电解质取代易燃电解液的硫化物基全固态电池的固有优势。然而近期的研究表明硫化物基全固态电池同样存在热失控的风险, 热稳定性成为硫化物基全固态电池的新问题, 但是目前相关研究较少^[32]。硫化物基全固态电池热稳定性的研究主要集中在 3 个方面, 分别是硫化物固态电解质自身的热稳定性、硫化物固态电解质/氧化物正极热稳定性和硫化物固态电解质/Li 负极热稳定性。Wang 等^[32]定义了一个新的热力学参数 Th' , 该参数考虑了晶体结构、构型、键能、键数和修正因子等因素, 并以此预测晶体硫化物固态电解质的自身的热稳定性, 图 4a 为掺杂元素对 Li_3PS_4 体系固态电解质热稳定性的影响,

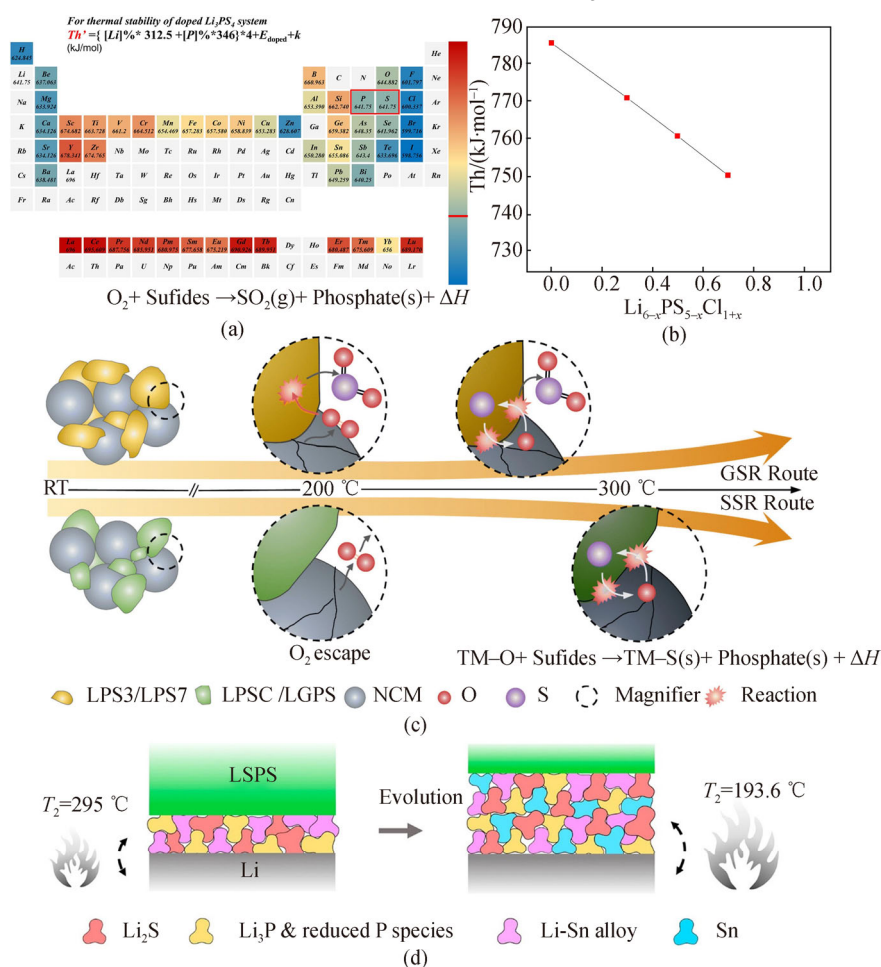


图 4 (a) 不同元素掺杂 Li_3PS_4 的 Th' 值^[32]; (b) $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ 的 Th' 值^[33]; (c) 硫化物固态电解质/正极的 2 种失效机制^[34]; (d) $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}$ 的界面演化^[36]

Fig. 4 (a) Th' values of Li_3PS_4 doped with different elements^[32]; (b) Th' values of $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ ^[33]; (c) Two failure mechanisms of sulfide solid electrolyte/cathode^[34]; (d) Interface evolution of $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}$ ^[36]

通过 Cu、Sn、O 等元素掺杂能有效提升其热稳定性。本团队通过此模型计算了 Cl 含量对 LPSCI 固态电解质热稳定性的影响,结果表明尽管 Cl 掺杂能较好的提升材料电化学性能,但是显著降低其热力学参数并缩减其纯相合成窗口,如图 4b 所示^[33]。Rui 等^[34]提出了硫化物固态电解质与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)正极在高温失效的 2 种机制(图 4c): 1) Li_3PS_4 和 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 在 200 °C 时与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极分解产生的 O_2 反应从而释放大量的热与 H_2S 气体; 2) 硫化物固态电解质(LPSCI 和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) 在 300 °C 时直接与活性物质的分解产物发生反应放热。基于此, Wang 等^[35]提出对正极材料表面进行包覆和通过真空设备除去加热过程中产生的 O_2 这 2 种策略以提升硫化物固态电解质/氧化物正极的热稳定性。Mukherjee 等^[36]研究了电解质/Li 界面层对硫化物基全固态电池热稳定性的影响,如图 4d 所示,结果表面含 Sn 元素的硫化物固态电解质即使电池循环前也会发生热失控,且放热量随电池循环次数的增加而增加,这可能与界面层形成的 Li-Sn 合金有关。

1.2 硫化物电解质与正极材料之间界面的挑战及解决方法

硫化物电解质与正极界面在全固态电池中扮演着至关重要的角色,因为其直接影响电池的循环性能和稳定性。硫化物电解质与正极之间的良好接触能够有效传递离子,确保电池在充放电过程中稳定高效地运行。然而,由于硫化物电解质和正极之间为固固接触,二者之间往往存在着一定的匹配问题,硫化物电解质与正极界面面临着多种挑战。

1.2.1 硫化物与正极材料之间界面的挑战

在硫化物与正极的界面中,首要挑战是构筑有效接触界面。硫化物电解质质地柔软,初始接触良好,然而电池循环时正极体积变化却难以避免,这使得界面接触难以长久维持。界面能级匹配同样是一大挑战。硫化物电解质与正极材料存在能级差,这种不一致会引发界面化学/电化学反应。此外,界面元素稳定性也是不容忽视的挑战。当异质材料接触时,元素的相互扩散难以避免,同时,2 种具有显著不同锂化学势的离子导体接触时会形成空间电荷层。

1) 构筑有效接触界面

在硫化物与正极的界面中,构筑有效接触界面极为关键。良好的接触界面是保障电池高效运行的基础,它直接关联着离子与电子在界面处的顺畅传输。然而,构筑有效接触界面却面临着诸多挑战。硫化物电解质本身质地柔软,初始时能够与正极达

成良好的接触状态。但在电池循环进程中,正极材料必然会经历体积变化,这一变化使得硫化物电解质与正极活性颗粒之间的界面接触难以维持有效性,进而导致界面电阻增大以及容量出现损失^[37]。Zhang 等^[38]通过原位监测以 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 为固态电解质, LiCoO_2 为正极的固态电池,观察到电池循环过程中的体积膨胀和压力积累,导致正极材料与硫化物电解质之间的分层,进而促进了复合电极内裂纹的形成,增加了离子和电子传导路径的曲折性。这种分层减少了硫化物固态电解质与正极活性颗粒之间的界面接触,导致固态电池内阻增加,降低了电池性能^[39]。进一步地, Ruess 等^[40]通过 SEM 观察到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在充放电循环后内部出现裂纹,这些裂纹导致电池容量急剧下降,即使在低倍率循环下也会出现明显的容量衰减。Koerver 等^[41]的研究也支持了这一观点,NCM811 和硫化物固态电解质之间在循环后出现间隙,如图 5a 所示,导致接触恶化,这归因于 NCM811 的体积变化。正极颗粒的体积变化导致硫化物固态电解质与正极颗粒之间的接触减少,进一步增加界面电阻和容量损失,这种现象是由于正极材料在循环过程中的各向异性体积变化,导致微裂纹的产生和传播,这些微裂纹引发界面接触失效,阻碍 Li^+ 扩散,导致容量衰减乃至电池失效。

2) 界面能级匹配

在全固态电池体系中,合适的界面能级匹配能够确保硫化物电解质与正极材料之间的相互作用处于稳定且可控的状态,实现长周期的界面稳定性。然而界面能级匹配成为了硫化物电解质与正极材料之间界面面临的一大挑战,硫化物电解质与正极材料存在能级差,这种能级匹配不一致将引发界面化学/电化学反应而影响电池性能。反应的发生取决于固态电解质的电化学窗口和正极材料的化学势^[42]。HOMO 和 LUMO 之间的能量差,称为带隙,直接决定了电解质的电化学稳定性窗口^[43]。硫化物电解质由于其较窄的导带,具有相对较窄的电化学窗口,在高电压下具有较强的反应活性。Jung 等^[44]发现 NCM 正极和 LPSCI 电解质接触后发生化学反应,导致硫化物固态电解质的分解, Jung 等使用 XPS 和 ToF-SIMS 比较了老化 40 h 前后的正极颗粒,发现 NCM 表面附着有 Li_2S 、 LiP_xCl_y 和 LiCl 等分解产物,电池阻抗也随着老化时间而增大,表明 NCM 和 LPSCI 电解质之间的化学反应。Zhu 等^[21]使用第一性原理计算

了硫化物电解质的电化学窗口和分解产物, 这项研究揭示了分解产物在界面的钝化机制, 并量化了硫化物电解质拓宽的电化学窗口。导电碳作为电子导体有助于提高复合正极材料的电子导电性, 但可能导致电解质的分解, 随着电池循环, 分解产物在碳材料表面积累, 导致电池阻抗增加和容量迅速衰减^[45]。电解质与正极材料之间也会同时存在化学/电化学副反应, 双重影响导致电池性能衰减。Li 等^[46]发现, 在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 界面之间发生化学副反应, 随着时间的推移逐渐恶化, 增加电池阻抗, Raman 谱出现 1441 cm^{-1} 的杂峰。此外, 在经过 200 次充放电循环后, 这个 1441 cm^{-1} 的 Raman 峰还从许多区域中观察到, 表明发生了相同的化学/电化学反应, 如图 5b 所示。循环后电池阻抗大幅增加, 性能衰减更加严重, 归因于电化学/化学副反应的双重影响。

3) 界面元素稳定性

在硫化物与正极材料的界面中, 稳定的界面元

素状态能够确保硫化物电解质与正极材料之间的界面结构完整性和功能性的持续性, 避免因过度扩散导致新相生成而引起的界面阻抗增加, 防止因电荷层异常变化而引发的高界面阻抗。然而, 界面元素稳定性却是硫化物电解质与正极界面面临的严峻挑战。首先, 当异质材料接触时, 通常会发生元素的相互扩散, 元素扩散的程度取决于扩散组分的相互溶解度和扩散系数^[47]。在充放电过程中, 硫化物固态电解质与正极材料之间发生元素互扩散, 导致新相的形成, 从而增加界面阻抗并恶化固态电池的循环性能。Haruyama 等^[48]应用密度泛函理论计算, 研究了 LiCoO_2 (LCO) 正极与 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 相遇时 Co 和 P 之间的能量交换。结果表明, Co 和 P 在界面处的离子交换涉及的能量低于 -1 eV , 如图 5c 所示, 表明元素会自动扩散, 导致电子绝缘的副产物产生, 从而增加界面阻抗。Sakuda 等^[49]通过 STEM 分析, 注意到在 LCO 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 的界面层中 Co、S 和 P 的同时存在, 验证了 LCO 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 之间元素迁移

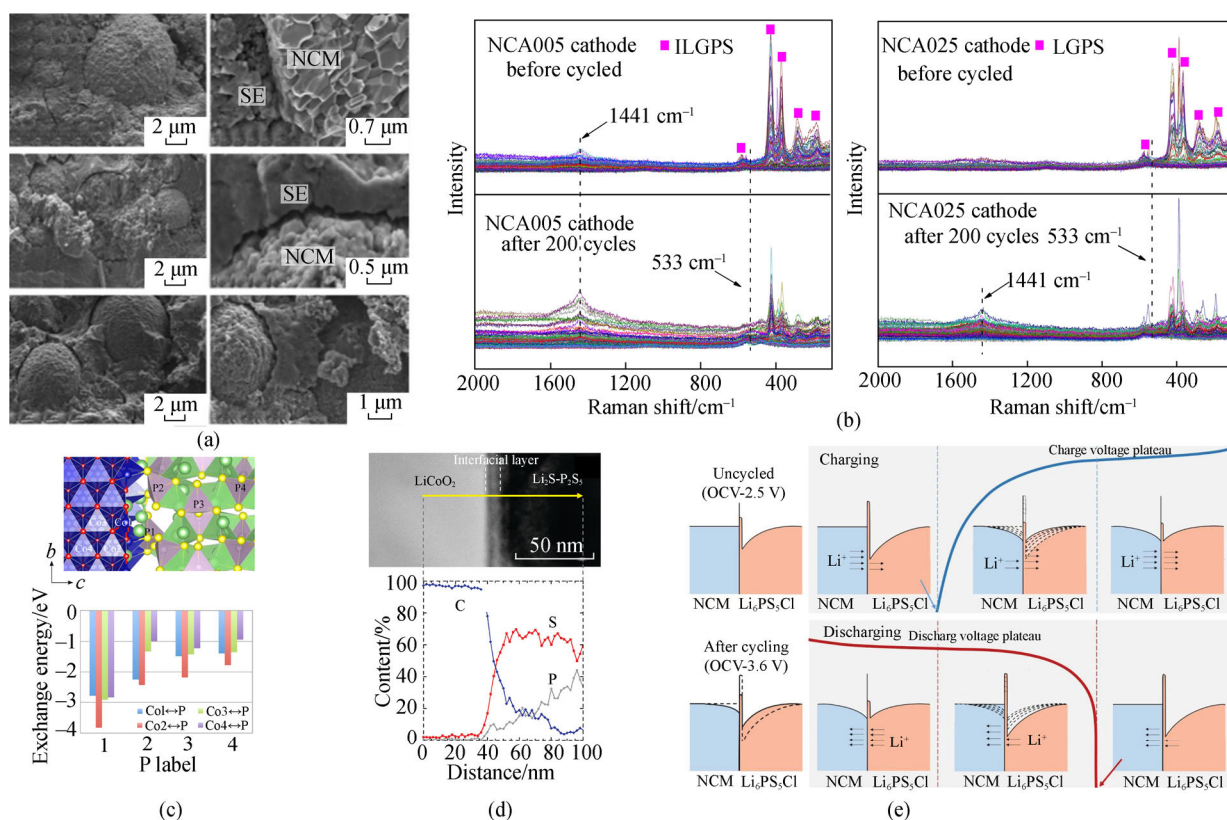


图 5 (a) 循环前后 NCM811 和 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 的扫描电镜照片^[40]; (b) NCA 和 LGPS 循环前后的 Raman 谱^[46]; (c) LCO(110)/LPS(010) 界面的结构及相应的 $\text{Co} \leftrightarrow \text{P}$ 交换的能量^[48]; (d) $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 界面的 HAADF-STEM 照片和 EDX 线剖面^[49]; (e) 电池循环前后 NCM811/LPSCI 界面处锂离子浓度和锂离子迁移的示意图^[53]

Fig. 5 (a) Scanning electron microscope images of NCM811 and $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ before and after cycling^[40]; (b) Raman spectra of NCA and LGPS before and after cycling^[46]; (c) Structure of the LCO(110)/LPS(010) interface and the corresponding $\text{Co} \leftrightarrow \text{P}$ exchange energy^[48]; (d) HAADF-STEM image and EDX line profile of the $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ interface^[49]; (e) Schematic of lithium ion concentration and migration at the NCM811/LPSCI interface before and after battery cycling^[53]

的发生。Co 元素的扩散尤为显著,即使在界面外 50 nm 处也能检测到 Co 元素,如图 5d 所示。此外,当 2 种具有显著差异 Li 化学势的离子导体接触时,会在它们之间的界面形成空间电荷层,这会引起高界面阻抗,严重影响全固态锂电池的高倍率充放电能力^[50]。氧化物正极与硫化物电解质接触时, Li^+ 会从硫化物电解质移动到氧化物正极。由于氧化物正极是离子电子混合导体,而硫化物电解质是离子导体,电子可以消除正极侧的 Li^+ ,使 Li^+ 继续从硫化物侧扩散,进一步形成空间电荷层,这促进了内部电场的形成,阻碍了 Li^+ 的传输,导致界面阻抗过高,影响全电池的电化学性能^[51]。Haruyama 等^[52]使用密度泛函理论模拟了硫化物电解质与正极材料之间的空间电荷层,从理论上阐明了空间电荷层的特征。Zhang 等^[53]采用原位 EIS 和非原位 XPS 深入研究了 NCM811/LPSCI/Li 电池的正极界面的演变机制,发现空间电荷层对界面阻抗的变化有显著影响。充电开始后,由于界面电荷层的扩散势垒,NCM811 中的 Li^+ 难以通过界面并积累在 NCM811 侧,导致界面阻抗增加。随着充电的进一步进行,NCM811 中的 Li^+ 逐渐迁移到 LPSCI 区域补充贫 Li 层,在充电平台期 Li^+ 迁移达到动态平衡,界面阻抗降低,放电过程中的变化相反,且相对可逆,如图 5e 所示。

1.2.2 硫化物与正极界面问题的解决方法 为了攻克上述挑战,研究人员提出了一系列解决方法:在微观结构设计方面,减小复合材料的颗粒尺寸,以及设计浓度梯度结构;在正极材料表面涂覆电化学稳定的缓冲层;通过电解质成分调控改善固态电解质的固有稳定性;此外,还有如引入粘结剂等其他方法。这些解决方法为提升硫化物电解质与正极界面稳定性提供了重要的思路 and 方向。

1) 微观结构设计

研究人员发现微观结构设计能够构筑有效接触界面。研究表明,复合材料的粒度显著影响复合正极的微观结构和电化学性能^[54]。具体来说,减小颗粒尺寸可以缩短 Li^+ 的传输路径,从而显著增强倍率能力。Strauss 等^[55]发现,较小颗粒尺寸的活性材料与较大的相比展现出更优越的电化学性能。Hong 等^[56]在 LPSCI 基固态电池中测试了不同晶粒尺寸的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (NCM) 材料,发现小尺寸、单晶 NCM 展现出最佳的电化学和循环性能。小颗粒单晶 NCM 只有部分微裂纹,并且与硫化物固态电解质的整体接触性能良好,而大颗粒多晶 NCM 不仅内部

有许多裂纹,而且与电解质之间的界面处存在很大的空隙,导致界面阻抗高。通过 3D 数字孪生建模技术, Hong 等^[56]还发现较小颗粒有助于减少正极中的空隙,为 Li^+ 提供高速传输网络,如图 6a 所示,此外设计浓度梯度结构可以稳定基体层状结构,减少体积变化,进而有助于提高全电池的循环稳定性。Jung 等^[57]制备了具有径向定向棒状颗粒结构的 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}\text{O}$ (FCG75) 浓度梯度正极材料,并与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ (NCA80) 进行比较,发现 FCG75 能适应循环过程中的体积变化,并保持结构机械完整性,而随机取向的 NCA80 颗粒即使在电池循环初期,其结构也容易发生严重的崩解。

2) 正极表面包覆

除了微观结构设计,正极表面包覆是一种多维的解决方案,能够形成有效接触界面和改善界面能级匹配。在正极材料表面包覆电化学稳定的缓冲层,可以作为桥梁,减轻电解质和正极之间的锂化学势差异,并显著扩展电化学窗口和改善界面稳定性^[21]。研究人员探索了 2 类主要的涂层用于固态电池应用:氧化物涂层和聚阴离子氧化物涂层。传统的氧化物涂层,如 Li_2O ^[58]、 LiNbO_3 ^[59]、 Li_7TaO_6 ^[60] 和 Li_2ZrO_3 ^[61],由于其氧键合特性与氧化物正极相似,表现出良好的化学兼容性,减轻了界面反应;聚阴离子氧化物涂层,如 Li_3PO_4 ^[62]、 LiSiO_3 ^[63] 等,由于非金属阳离子与聚阴离子的氧之间的共价键合,具有内在的更高的氧化极限^[64],有效地保护其免受氧化,从而增强了氧化稳定性。Shi 等^[58]通过在 NCM811 表面涂覆 Li_2O 层,有效地解决了 LPSCI 硫化物固态电解质和 NCM811 之间的界面问题。实验结果表明,NCM811@ Li_2O -5/LPSCI/Li-In 电池在 1 C 下表现出良好的循环稳定性,高达 2584 次循环,容量保持率为 81.47%,如图 6b 所示。包覆在 NCM811 的 Li_2O 不仅提高了界面稳定性,还增强了界面的 Li^+ 传输。Sakuda 等^[63]展示了通过在 LCO 上应用 Li_2SiO_3 和 SiO_2 涂层,增强了 LCO/80 Li_2S -20 P_2S_5 /In 电池的电化学性能。带有 SiO_2 涂层和 Li_2SiO_3 涂层的 LCO 电池显示出初始充电容量分别增加了 40 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 60 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。使用 SiO_2 涂层的 LCO,固态电池在高电压区域表现出显著增强的电化学性能。与没有涂层的界面相比, Li_2SiO_3 涂层的存在导致了 Co 扩散的减少,从而防止了对电池的潜在损害。此外,核壳结构是一种更复杂的表面涂层设计策略,通常由 1 个功能性的“核”材料和 1 个增强性能的“壳”材料组成。选择合

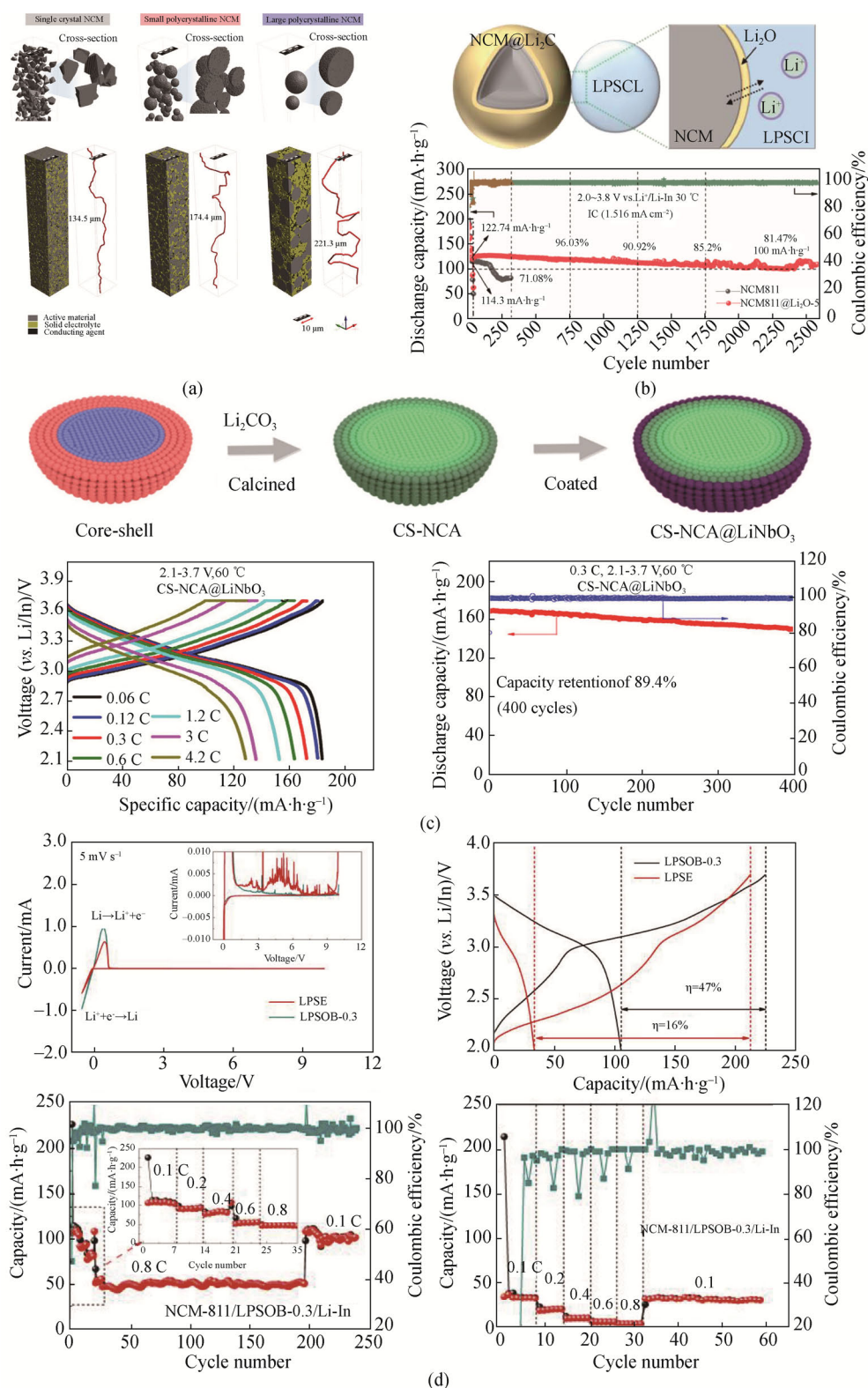


图 6 (a) 小颗粒单晶/小颗粒多晶/大颗粒多晶 NCM 正极的 3D 数字孪生建模和锂渗流途径计算值^[56]; (b) NCM811@Li₂O/LPSCI 示意图及电池 1.0C 的长循环性能^[58]; (c) 核壳双缓冲层结构 CS-NCA@LiNbO₃ 的示意图和电池性能^[67]; (d) LPSB 和 LPSOB-0.3 电解质的循环伏安图和组装电池的性能对比^[67]

Fig. 6 (a) 3D digital twin modeling of small particle single-crystal/small particle polycrystal/large particle polycrystal NCM cathodes and calculated lithium infiltration pathways^[56]; (b) Schematic of NCM811@Li₂O/LPSCI and long-cycle performance of the 1.0C battery^[58]; (c) Schematic of the core-shell double-buffer layer structure CS-NCA@LiNbO₃ and battery performance^[67]; (d) Cyclic voltammetry of LPSB and LPSOB-0.3 electrolytes and performance comparison of assembled batteries^[67]

适的壳材料和厚度可以优化 Li^+ 传输, 同时保持优异的电子导电性^[65]。核材料, 如 LCO、NCM 等, 提供高能量密度和优异电化学性能。壳材料通常具有保护性能、改善的热稳定性和防止电解质在界面处分解的功能。Li 等^[66]针对硫化物基全固态电池设计了核壳结构的 NCA (CS-NCA) 正极材料, 其中富镍核材料 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 可提供高容量, 富铝壳材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ 作为第 1 缓冲层可以在富镍核上提供完整的包覆, 在核壳型 CS-NCA 粒子上涂覆 1 层薄的非活性 LiNbO_3 层作为第 2 缓冲层以增加界面稳定性, 结果表明: LiNbO_3 涂覆的 CS-NCA@ LiNbO_3 (CS-NCA) 正极在 60 °C 下表现出高放电容量(0.06 C 时为 $184.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)、出色的首圈 Coulombic 效率(90.2%, 0.06 C)、出色的倍率性能(4.2 C 时为 $130 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)和循环性能(0.3 C 下 400 次循环后容量保持率为 89.4%), 如图 6c 所示。

3) 匹配电解质成分调控

除了正极包覆, 研究人员也通过电解质成分调控来改善固态电解质的固有稳定性^[67]。最常采用的策略是氧离子替代, 其与氧化物正极的晶格失配较少, 并且氧化物的电化学稳定性更高。此外, 硫化物电解质中的硫原子被氧原子替代可以抑制氧化物正极向硫化物电解质的氧扩散^[67]。Ohtomo 等^[68]通过球磨制备了 $7\text{Li}_2\text{O}-68\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 电解质, 并发现与使用 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 电解质的全固态锂电池相比, 得到的 $7\text{Li}_2\text{O}-68\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 电解质可以有效地抑制元素扩散和副反应, 减少界面阻抗增长和容量衰减。除了二元硫化物电解质, LPSCI 电解质也已被广泛研究以改善与氧化物正极的界面稳定性。Xu 等^[69]研究了包括 LPSCI、部分氧替代 $\text{Li}_6\text{PO}_4\text{SCI}$ 和完全氧替代 $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Cl}$ 在内的 $\text{Li}_6\text{PA}_5\text{Cl}$ 电解质的电化学稳定性, 并基于理论模拟进行了研究, 结果表明: $\text{Li}_6\text{PO}_4\text{SCI}$ 电解质具有 0~2.62 V 的宽电化学窗口, $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Cl}$ 电解质具有 0~3.49 V 的更宽电化学窗口, 而 LPSCI 电解质的电化学窗口较窄, 仅为 0.49 V(1.70~2.19 V), 表明硫被氧替代可以显著改善硫银锗矿型硫化物的电化学稳定性窗口, 并抑制高正极电势下的界面反应。Zhang 等^[70]还研究了氧替代的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_{4.7}\text{O}_{0.3}\text{Br}$, 使用 $\text{Li}_6\text{PS}_{4.7}\text{O}_{0.3}\text{Br}$ 作为电解质和 NCM811 作为正极的全固态锂电池实现了 $108.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.1 C) 和 $47.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.8 C) 的放电容量, 与使用 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 作为电解质的全固态锂电池相比, 呈现出更高的电化学性能, 如图 6d 所示, $\text{Li}_6\text{PS}_{4.7}\text{O}_{0.3}\text{Br}$ 基全固态电池增强的循环和倍率性能

归因于空间电荷层效应和界面反应的抑制。

4) 其他方法

在探索正极界面问题解决的过程中, 研究人员也考虑了其他方法。研究人员在硫化物固态电解质中引入粘结剂以改善界面问题^[71]。目前, 粘结剂主要通过湿化学和干化学方法引入复合正极。湿化学方法将电解质和聚合物等材料溶解在溶剂中, 通过溶剂蒸发实现各组分之间的密切接触。干化学方法通常将聚合物粉末与复合正极材料在研钵中均匀混合。

1.3 硫化物固态电解质与负极匹配问题及提升手段

硫化物固态电解质与负极的匹配问题至关重要, 因为它直接影响电池的电化学性能。良好的界面接触能够减少界面阻抗, 优化离子传导, 提升电池的效率和充放电速率。不匹配的材料可能导致界面反应、析锂、机械不稳定等问题, 影响电池的长周期使用 and 安全性。石墨负极因其优异的可逆性在全固态电池中占据重要地位, 但由于 Li^+ 扩散路径长和快充时 Li 沉积问题, 限制了其应用。硅基负极具有较高的理论比容量, 与硫化物固态电解质结合能提升性能, 但面临体积膨胀和界面不稳定等问题。Li 金属负极虽有超高理论容量, 但其低电化学电位容易与硫化物固态电解质反应, 生成副产物并引发 Li 枝晶生长, 导致电池失效。因此, 研究硫化物固态电解质与负极匹配问题及提升手段, 对于推动全固态电池从实验室到工程应用具有重要意义。

1.3.1 石墨负极 在硫化物基全固态电池中, 石墨凭借其优异的电导性、较低的电位和较少的体积膨胀而受到关注。然而, 石墨负极的充放电过程中, 特别是在高电流条件下, 可能导致极化过大和 Li 沉积, 从而引发容量衰减、短路甚至热失控问题。尽管石墨负极的理论容量和能量密度不及某些新兴材料, 如 Si 或 Li 金属, 但其在实际应用中的稳定性和安全性, 使其在全固态电池领域仍然具有重要的应用前景。在硫化物基全固态电池中, 石墨凭借其出色的电导性、成熟的技术、较低的电位以及较少的体积膨胀, 成为与硫化物固态电解质配合的理想选择之一。然而, 由于石墨中 Li^+ 的扩散路径较长, 其不适合用于快速充电^[72]。在高电流条件下, 过度的极化可能导致 Li 在石墨表面沉积, 形成“死锂”, 与电解质反应后进一步加剧容量衰减, 甚至引发短路或热失控问题。此外, 固态电解质与石墨电极之间的接触不良可能加重这一问题。

为了解决这一限制, 已有大量研究致力于改善

Li^+ 的插层行为, 尽量避免 Li 在电极表面的沉积, 以减少不可逆容量损失^[73-74]。Yang 等^[75]通过在石墨表面直接涂覆 Li 沉积电位下稳定的 LiI, 并探究其对硫化物固态电解质及电化学性能的影响。实验结果表明: 锂化过程开始后, 未涂层石墨颗粒周围的 Li_3PS_4 开始分解; 然而, 涂覆 LiI 涂层的石墨负极周围的 Li_3PS_4 分解受到抑制, 如图 7a 所示。电化学测试结果表明: 未涂覆 LiI 的石墨复合材料放电容量为 $248 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 而含 5% (质量分数) LiI 的复合材料则显示出较高的放电容量, 约为 $348 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而,

需要注意的是, 尽管 LiI 能够在石墨与硫化物固态电解质之间构建平滑的 Li^+ 传输路径, 但 LiI 本身的离子导电性较低, 一定程度增加了电池的界面阻抗, 难以满足 4 C 快充的需求。针对这一问题, Kazyak 等^[76]通过原子层沉积技术将单离子导电固态电解质 ($\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$) 涂覆在石墨电极上, 成功形成固体电解质界面 (SEI), 显著降低了界面阻抗并延长了电池循环寿命, 如图 7b 所示。该技术在 4 C 充电条件下保持 80% 容量 (500 次循环), 为实现不发生锂沉积的快速充电提供了新思路, 同时保持了能量密度。

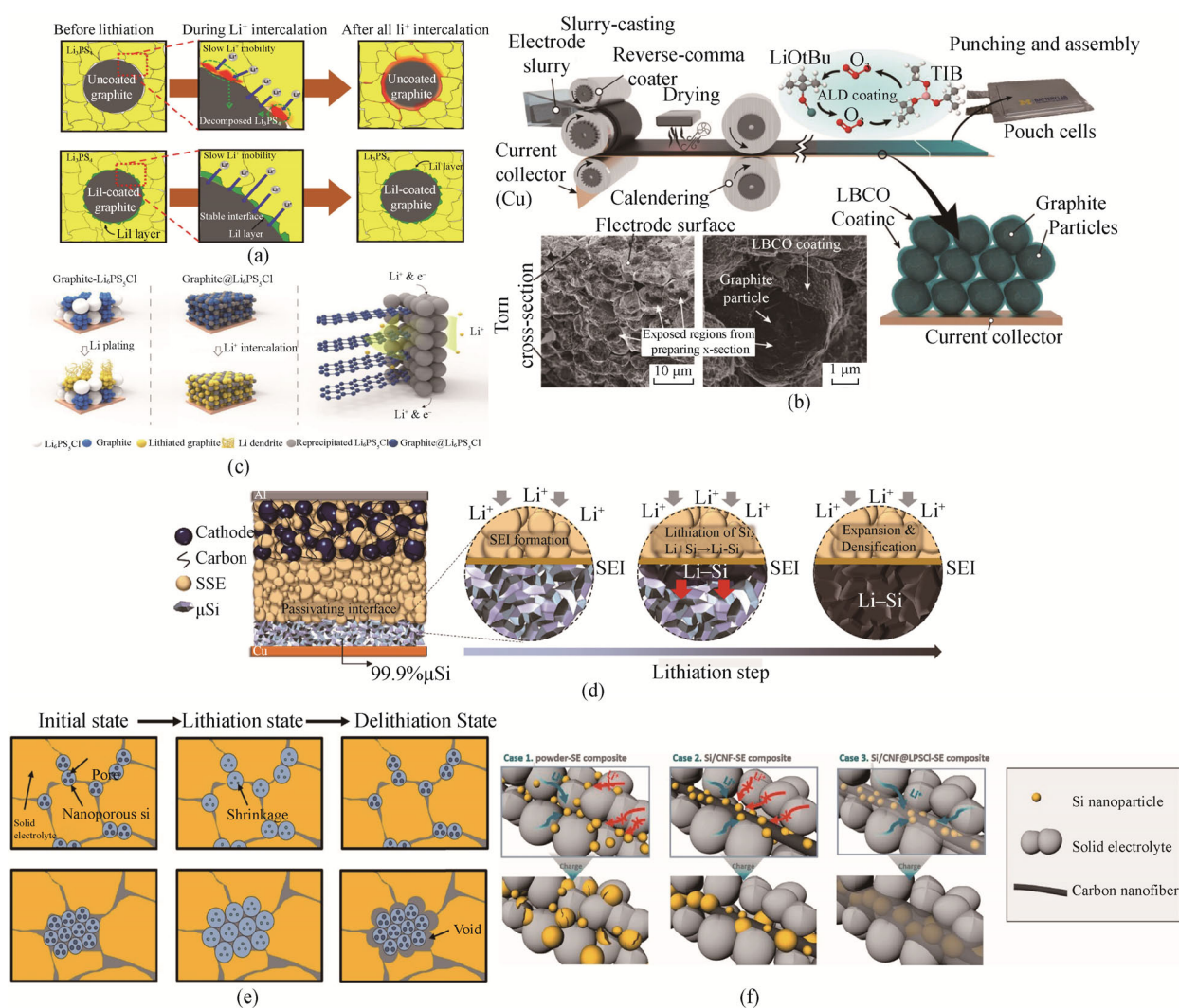


图 7 (a) LiI 涂层对石墨表面的影响示意图^[75]; (b) 用于石墨电极的 LBCO ALD 涂层制备方法示意图和 LBCO 涂层石墨电极截面的 SEM 照片^[76]; (c) 石墨- $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$ 的镀锂、石墨@ $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$ 的 Li^+ 插层过程以及电子-离子导电混合再沉淀 $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$ 的示意图^[79]; (d) 全固态电池中的 99.9% (质量分数) μSi 电极示意图^[86]; (e) 纳米多孔硅负极在弹性和塑性 SE 中的结构演变示意图^[87]; (f) 纳米硅粒子与纳米碳纤维和固态电解质的复合材料^[88]

Fig. 7 (a) Schematic of the effect of LiI coating on the graphite surface^[75]; (b) Schematic of the LBCO ALD coating preparation method for graphite electrodes and SEM image of the LBCO-coated graphite electrode cross-section^[76]; (c) Schematic of lithium plating on graphite, Li^+ intercalation process of graphite@ $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$, and electronic-ion conductive mixed re-precipitation of $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$ ^[79]; (d) Schematic of 99.9% (mass fraction) μSi electrode in all-solid-state batteries^[86]; (e) Schematic of the structural evolution of nanoporous silicon anode in elastic and plastic solid-state electrolyte^[87]; (f) Composite material of nano-silicon particles with nano-carbon fibers and solid-state electrolyte^[88]

除了对固态电解质和石墨负极界面进行改性外, 构建复合电极是另一种有效的方法。全固态电池的复合电极中添加固态电解质, 这不仅扩大了电解质与电极活性材料之间的接触面积, 还在电极内部建立了 Li^+ 通道^[77–78]。Zhang 等^[79]提出了一种溶剂辅助工艺, 构建了核壳结构石墨@LPSCI, 如图 7c 所示, 研究表明: 核壳结构的石墨@LPSCI 具有低电压滞后和更快的相变速度, 加速了在较高充电电流密度下 Li^+ 在石墨中的插层过程; 在高充电电流密度 ($4.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 或高面积容量 ($12.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下, 甚至在全固态软包电池 ($61.6 \text{ mA} \cdot \text{h}$, $2.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$) 取得了良好的表现; 此外, 优化电极导电添加剂来构建良好的导电网络, 也能够提升石墨负极的循环性能。Calpa 等^[80]研究了将碳添加剂(乙炔黑, 和 LPSCI 涂层石墨质量比为 0.5%、1% 和 2%)添加到 LPSCI 涂层石墨中, 以形成负极中有利的电子导电路径, 使用 LPSCI 涂层石墨和碳添加剂(质量比为 100:1)构建的全固态半电池在 C/8 的倍率下, 在 25 °C 和 100 °C 下分别表现出 $335 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量。

1.3.2 硅基负极 与能量密度有限的石墨负极相比, 硅具有极高的理论比容量^[81], 能够显著提高全固态电池的能量密度, 但在充放电过程中, 硅的体积变化会破坏电极结构, 增加界面阻抗, 影响电池的循环性能。例如, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 的理论比容量可达 $3579 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 这意味着采用 Si 负极可以显著提高硫化物基全固态电池的能量密度, 从而满足对高能量密度电池的需求。同时, 硫化物固态电解质与 Si 负极的结合具有显著优势, 如优异的离子导电性以及较宽的电化学稳定窗口, 展示了良好的应用前景^[82–83]。然而, 尽管硅负极在能量密度方面具有巨大潜力, 仍存在一些技术难题。硅在充放电过程中会经历大约 300% 的体积膨胀, 这导致颗粒破裂并破坏电极表面的 SEI 层, 导致电解质与负极之间的接触变差, 界面电阻增大, 甚至可能使电解质层破裂。此外, 硅与硫化物固态电解质的界面不稳定、离子和电子传导受限等问题, 也限制了其在全固态电池中的应用。因此, 解决这些挑战是硅负极技术进一步发展的关键。

纳米硅(n-Si)因其尺寸小所具备的独特表面和尺寸效应, 在 Li 化过程中可有效缓冲硅材料脱嵌 Li 时的巨大体积变化, 提供更短的 Li^+ 扩散路径, 从而有助于提高电池的循环稳定性和倍率性能^[84]。Dunlap 等^[85]研究了 Si/C 复合负极中粒径的效应,

比较了不同粒径的 Si 颗粒与软 C 基体混合的效果, 含有 n-Si 的复合负极展示了更好的循环稳定性, 这归因于其内部裂纹较少, 且在循环后更好地保持了电子接触。而微米硅($\mu\text{-Si}$)因较好的界面稳定性使其应用同样具有潜力。Tan 等^[86]利用硫化物固态电解质的界面钝化特性, 实现 99.9%(质量分数) $\mu\text{-Si}$ 负极稳定运行, $\mu\text{-Si}$ 颗粒在固态电池中离子与电子传导佳, Li^+ 扩散系数高。Li 化时电极致密化, 脱 Li 后形成含空隙大颗粒, 多次循环后结构稳定, 如图 7d 所示, 全电池测试表明, 室温至 80 °C 及高面积容量下性能优异。

为进一步提高硅负极的循环稳定性, 合理的设计至关重要。通过制备复合电极, 将电解质与硅结合, 能在保持两者良好接触的同时构建电极内部连续的离子通道。Okuno 等^[87]制备的具有不同分散性的纳米多孔硅复合负极, 如图 7e 所示, 经球磨处理后 Si 颗粒均匀分散, 在膨胀与收缩过程中孔隙均匀分布, 确保了与固态电解质的最佳接触, 显著提高了循环稳定性。Kim 等^[88]提出的 Si/碳纳米纤维(CNF)@LPSCI 复合材料更是将硅纳米颗粒嵌入 CNF 中并包覆 LPSCI 固态电解质, 合成示意图如图 7f 所示, 既有助于应变释放又提供了更稳健的电子传导路径, 同时固态电解质的致密涂层增强了界面稳定性, 改善了电化学性能。此外, 表面改性也是提升 Si 负极性能的有效手段, 本课题组采用原位液相涂覆锂聚丙烯酸酯(LiPAA)聚合物的创新方法^[89], 该研究利用 LiPAA 兼具离子-电子导电性、稳定性与粘附性优势, 以不同浓度涂覆硅颗粒制成电极片, 经测试 1.0% (质量分数) LiPAA 效果佳, 显著提升了全固态电池的初始放电容量、Coulombic 效率、倍率性能及循环稳定性。

1.3.3 金属锂负极 锂金属负极因其理论容量高达 $3860 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 与固态电解质结合使用, 不仅能提升液态锂金属电池的安全性, 还能实现更高的能量密度^[90–91]。然而, Li 金属具有极低的电化学电位, 容易与硫化物固态电解质发生化学反应, 在界面处生成 Li_2S 、 Li_3P 等副产物^[50, 92]。这些副产物不仅增加界面电阻, 阻碍 Li^+ 的传输, 还会导致界面层不断增厚, 进而降低电池的性能。锂枝晶的生长是导致硫化物固态电池失效的另一关键因素^[93–95]。通常固态电解质被认为可以有效抑制 Li 枝晶的生长(根据 Newman 模型)^[96], 然而, 现有的研究表明, Li 枝晶的生长依然会引起固态电池的失效。尽管 Li 枝晶的生长机制尚未完全明晰, 但它们通常在高电流密度

下沿晶粒边界或晶体缺陷处生长^[97]。

构建人工 SEI 层是应对界面问题最为常见的策略之一^[98]。Davis 等^[99]通过原子层沉积技术在固态电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 表面沉积 Al_2O_3 中间层, 如图 8a 所示, 研究了人工 SEI 对固态电解质的电化学、化学和机械降解的影响, 研究表明: 人工 SEI 层能够通过改变固态电解质界面的化学性质和形态, 有效延缓 $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 界面的降解。Zhang 等^[100]提出了一种界面重构策略, 原位制备改性 LiH_2PO_4 保护层, 覆盖在锂负极表面, 合成示意图如图 8b 所示, 以解决 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 与锂金属之间的化学稳定性问题, 尤其是混合离子-电子反应物向 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 内

部迁移以及界面反应动力学缓慢的问题, 实验结果表明: 引入人工 SEI 层的 Li 金属与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的稳定性显著提高, 且在对称电池的循环测试中, 在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 极化电压在 $\pm 0.05 \text{ V}$ 范围内稳定超过 950 h。同时组装的全固态电池展示了优异的性能, 初始可逆放电容量为 $131.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 500 次循环后为 $113.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 86.7%。此外, 一些研究表明掺杂电解质也能够电解质/电极界面上形成稳定且具有电绝缘性的 SEI 层, 从而有效保护硫化物电解质。Zeng 等^[101]研究了不同 Cl 含量的硫化物固态电解质($\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$, $x = 0.6, 1.0, 1.3, 1.45, 1.6$), 研究发现: Cl 的分布对电解

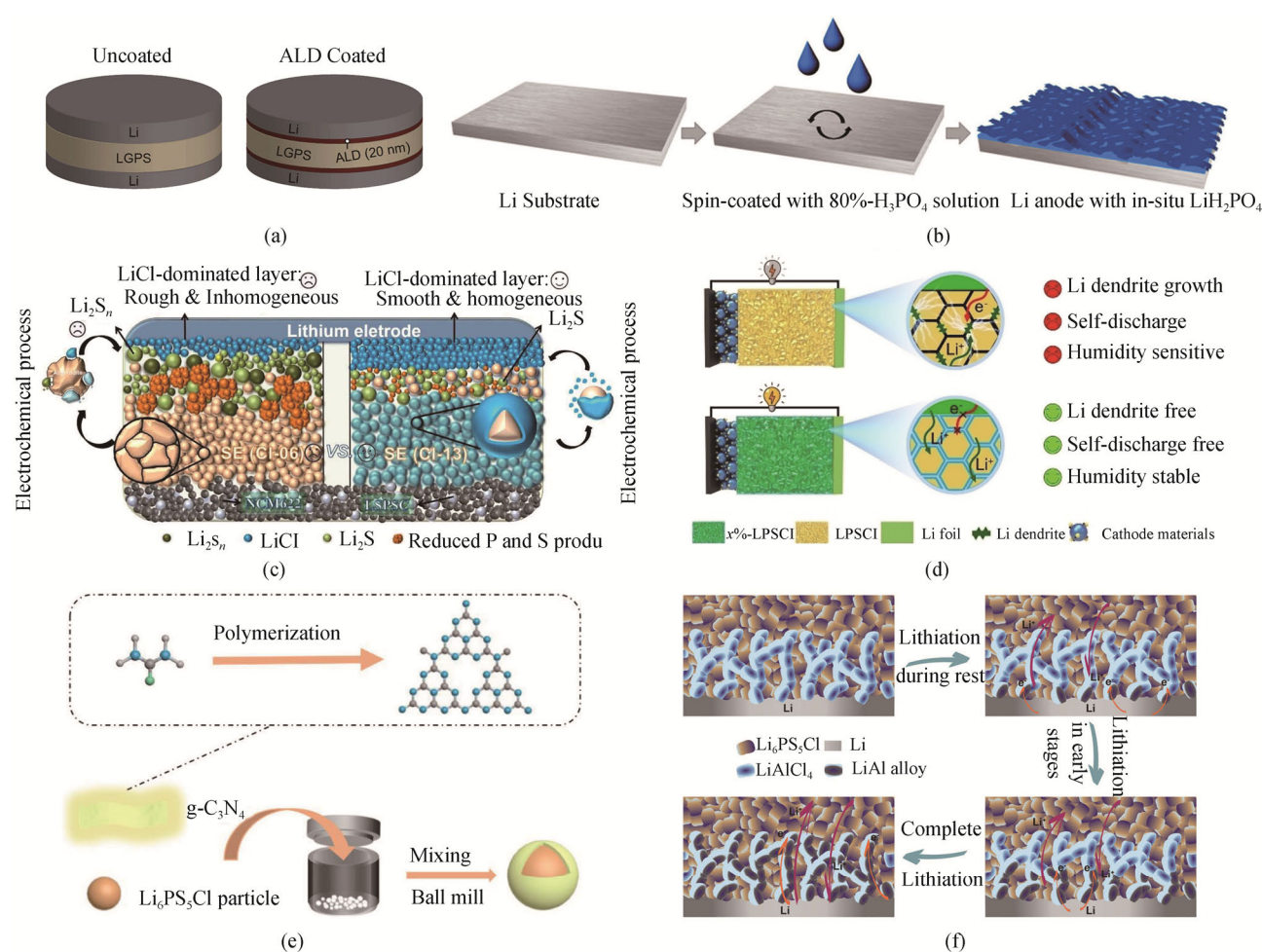


图 8 (a) 涂层和 ALD 涂层锂-锂对称电池示意图^[99]; (b) 原位 LiH_2PO_4 保护层制备过程示意图^[100]; (c) 富 Cl(Cl-13)与贫 Cl(Cl-06)硫银锗型电解质相比的优势以及 Li|SE 分化界面的形成示意图^[101]; (d) 以 LPSCI 和 x-LPSCI 为电解质的 ASSLBs 及其在抑制锂枝晶、抑制自放电和防潮方面的不同性能示意图^[102]; (e) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ 固态电解质制备的示意图^[103]; (f) 卤化物电解质逐渐与金属锂发生反应, 在休止过程中完成锂化过程的示意图^[104]

Fig. 8 (a) Schematic of coating and ALD-coated lithium-lithium symmetric cell^[99]; (b) Schematic of the in-situ LiH_2PO_4 protective layer preparation process^[100]; (c) Advantages of Cl-rich (Cl-13) versus Cl-poor (Cl-06) sulfide-silver-germanium-type electrolyte and the formation of Li|solid-state electrolyte differentiation interface^[101]; (d) Schematic of ASSLBs with LPSCI and x-LPSCI as electrolytes and their different performance in inhibiting lithium dendrites, suppressing self-discharge, and preventing moisture^[102]; (e) Schematic of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ solid-state electrolyte preparation^[103]; (f) Schematic of halide electrolyte gradually reacting with metallic lithium to complete the lithiation process during rest periods^[104]

质/Li 界面的演变具有重要影响,尤其在微观结构、相间组成和形貌方面;对于 Cl 含量适中的固态电解质($x = 1.3$), Cl 原子位于固态电解质颗粒的表面,形成相互连接的 LiCl 纳米颗粒,进而构建了一个基于 LiCl 的框架结构(图 8c);这种特殊的微观结构促进了 Cl 在电化学循环过程中向电解质/Li 界面的迁移,从而有利于形成富含 LiCl 的 SEI 层,显著改善了电池的循环性能。针对硫化物电解质在全固态锂电池中锂枝晶生长和自放电问题,本课题组提出了晶界电子绝缘策略^[102],通过使用聚乙二醇二甲醚(PEGDME)固态聚合物电解质修饰 LPSCI 晶界,DFT 计算显示未修饰时, Li 与 LPSCI 界面电子转移不受阻,导致 Li 枝晶生长;而晶界电子绝缘策略通过 PEGDME 在 Li/PEGDME 界面与本体之间形成能垒,阻止电子迁移并优先在界面沉积 Li,显著抑制 Li 枝晶生长,如图 8d 所示。该策略使 Li/Li 对称电池的循环寿命延长超过 30 倍, Li/LiCoO₂ 全电池自放电率降低 3 倍,循环稳定性和倍率性能得到显著提升。此外,本课题组在 LPSCI 表面涂覆了约 5 nm 厚的 g-C₃N₄ 薄膜,如图 8e 所示^[103],该涂层不仅降低了 LPSCI 的电子导电性,还通过促进 Li/LPSCI 界面处 Li₃N 的原位形成,显著提高了界面稳定性。因此,采用 g-C₃N₄ 涂覆 LPSCI 的 Li/Li 对称电池在 0.2 mA·d·cm⁻² 电流密度下能够稳定循环超过 1000 h。构建三维 Li 金属负极也是解决枝晶问题的有效策略。本课题组通过卤化物固态电解质与 Li 金属之间的自发化学反应,如图 8f 所示,原位构建了全固态 Li 金属电池的三维 Li 负极^[104],该三维结构维持了良好的硫化物固态电解质作为连续的电子和 Li⁺传输通道,有助于载流子的均匀分布。亲 Li 的 Li 合金调控 Li 沉积行为,实现了均匀的 Li 成核和沉积。无论是 Li/Li 对称电池还是全电池,在高电流密度下均展现出优异的电化学性能,通过这些界面工程与材料优化策略,全固态锂电池的性能有了显著提升,特别是在循环稳定性和倍率性能方面。

2 硫化物基全固态电池工程化难点及挑战

硫化物基全固态电池由基础科研转向工程化应用的过程中仍存在许多难点及挑战,其中如何大规模制备硫化物固态电解质并控制成本、如何制造超薄且一致性强的电解质膜、如何设计和组装致密化电极和高堆叠密度的全固态电池是电池工程化的重要评价标准。基于此,本章分别介绍了硫化物固态

电解质大规模制备方法及成本控制、电解质膜制备工艺和硫化物基全固态电池组装及堆叠方式等问题的难点与挑战。

2.1 硫化物固态电解质的大规模制备及成本控制

硫化物固态电解质的大规模生产是硫化物基全固态电池产业化的基础,其难点一方面在于材料键价作用弱、稳定性差、易发生副反应导致的一致性差;另一方面在于工程化装备少,对场地的要求高导致难以控制成本。目前主要有 2 种方法进行硫化物固态电解质的大规模生产,分别是高温固相法和液相法。高温固相法可制备高离子电导率的硫化物固态电解质材料。通过调整保温温度可调控产物种类,以 Li₃PS₄ 为例,保温温度在 300 °C 以下时可制备 γ -Li₃PS₄, 300~473 °C 时产物为 β -Li₃PS₄, 473 °C 以上时产物为 α -Li₃PS₄^[105–106]。通过调整淬火还可以调控硫银锗矿固态电解质的 S²⁻/Cl⁻ 无序度从而调控电解质材料的离子电导率^[107]。但是更高的时间成本、能耗及无法控制粒径是其面临的主要挑战。液相法可以制备均匀且小粒径的电解质颗粒,还能探索亚稳相固态电解质的合成^[108]。然而由于溶剂残留,液相法制得的硫化物固态电解质离子电导率较高温固相法低。有机溶剂还可能与电解质反应并污染环境,这对设备、后续处理提出了更高的要求。总的来说,2 种方法均能制备百吨级硫化物固态电解质且各有利弊,如高温固相法适用于制备高纯度、高离子电导率的硫化物固态电解质材料,但需考虑其粒径不均匀的问题,液相法适用于制备均一性强、粒度小的硫化物固态电解质材料,但需考虑其产物离子电导率低、有机溶剂对环境影响等问题,因此需要根据实际需求选择对应的方法。除了合成方法之外,单次制备所需时间、单次制备量和产品统一性同样十分重要,因此还需要保证生产设备的连续性、进料量的准确性、生产设备的密封性,这对稳定、大量的制备硫化物固态电解质有着重要影响。

原材料成本、制造加工成本、苛刻的环境及条件是影响硫化物固态电解质商业化的重要影响因素。目前每吨硫化物固态电解质的成本偏高^[3],其主要来源于昂贵的原材料成本,因此降低制备硫化物固态电解质原材料价格是其工程化的必经之路。硫化物固态电解质的主要原料有 Li₂S、P₂S₅ 和 LiCl,其中 Li₂S 在原料中的质量分数占比 30% 以上。据报道 Li₂S 的成本约为 \$650 kg⁻¹,这表明即使不考虑其它材料成本硫化物固态电解质成本也达到 \$195 kg⁻¹,远高于硫化物固态电解质实际应用的门槛^[109–110]。高

纯度 Li_2S 的制备涉及复杂的工艺及气氛保护, 成本较高。规模化生产的 Li_2S 成本仅需高纯 Li_2S 的 1/10 左右, 但这不满足制备硫化物固态电解质对 Li_2S 的纯度要求。基于此, 需要对 Li_2S 的生产工艺进行一定改进。Smith 等^[111]通过 Na_2S 和 LiCl 的置换反应制备 Li_2S , 使用此 Li_2S 为原料制备的 LPSCI 的离子电导率可达 $4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此外, 随着硫化物基全固态电池的发展, Li_2S 的市场需求和生产规模将逐步扩大, 这将有助于进一步降低 Li_2S 生产成本。除了降低 Li_2S 的生产成本以外, 使用廉价的 Li_2O 作为原料以降低硫化物固态电解质的成本也是可行的。Li 等^[110]制备的 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{7.5}\text{O}_{3.5}$ 硫化物固态电解质的成本仅为 $\$14.42 \text{ kg}^{-1}$, 远低于其他硫化物固态电解质的原

料成本(约为 $\$195 \text{ kg}^{-1}$)^[112]。

2.2 电解质膜制备工艺

电解质膜制备工艺对于固态电池的性能至关重要, 目前电池的大规模制备需要使用电解质膜来进行组装, 膜的厚度、韧性、强度和一致性直接影响电池的电化学性能发挥和长循环稳定性。电解质膜制备工艺的难度体现在对膜的多项性能要求上。膜需要具备超薄的特性, 在追求薄度的同时, 不能牺牲膜的韧性与强度, 韧性可有效应对体积变化带来的应力, 防止膜出现破裂等损坏, 强度则确保膜在复杂应力下保持结构完整。此外, 膜还需保证厚度、成分和微观结构的一致性。表 1 是几种典型的硫化物电解质膜的相关研究进展。

表 1 硫化物电解质膜的研究进展
Table 1 Research progress of sulfide electrolyte membranes

Sulfide electrolyte	Binder	Ionic conductivity at room temperature $/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	Thickness of electrolyte membrane $/\mu\text{m}$	References
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Poly(butylmethacrylate) (PBMA)	0.86	40	[113]
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Ethyl cellulose	1.65	47	[114]
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Thermoplastic polyamide (TPA)	2.1	25	[115]
$\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	8.4	30	[116]
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	0.36	100	[117]
$\text{Li}_{9.88}\text{GeP}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{S}_{11.88}\text{Cl}_{0.12}$	Poly(methyl methacrylate)/n-butylacrylate [p(MMA/nBA)]	1.9	8	[118]

Note: Ion conductivity results are for reference only, as different methods are used for testing the ionic conductivity of the electrolyte membrane.

电解质膜制备工艺包括湿法制膜和干法制膜, 各有优劣势。湿法制膜具有高效率、低成本、改善固-固接触等优势, 但存在溶剂问题、环境影响、界面副反应等诸多棘手问题; 干法制膜作为无溶剂的制膜技术, 具有成本更低、利于生产薄电解质膜、保持硫化物电解质结构完整、减少粘结剂使用等优点, 但同样面临混料均匀性、超薄膜制备、聚四氟乙烯(PTFE)转化为烯碳等挑战。这些问题限制了电解质膜制备工艺的广泛应用与大规模生产。

1) 湿法制膜

湿法制膜是一种利用极性溶剂、粘结剂和正极活性物质或电解质配成均匀溶液, 再通过蒸发溶剂得到电解质膜的方法。湿法制膜具有以下特点: 高效率, 极性溶剂的使用可以缩短电解质的分散时间; 降低成本, 不需要大型机械混料设备, 降低生产能耗; 改善固固接触, 电解质浆料可以填充膜的空隙, 提升电解质的强度。

尽管湿法制膜具有上述优势, 但也面临一些挑战: 化学兼容性问题, 现有湿法制膜常使用 N-甲基吡咯烷酮、乙腈、四氢呋喃等极性溶剂, 这些溶剂

可能会对硫化物电解质造成亲核攻击, 导致电解质离子电导率下降^[119-120], 因此需要选择合适的溶剂和电解质材料, 以确保它们之间的化学兼容性; 环境影响, 湿法制膜过程中使用的有机溶剂不做适当处理会对环境造成伤害, 而溶剂的处理会增加生产成本; 界面副反应, 湿法制备的电解质膜可能在界面处发生副反应, 影响电池性能, 这要求在制备过程中严格控制条件, 以减少界面副反应的发生。

针对上述问题, 研究人员采取了多种策略, 如使用非极性溶剂、引入凝胶聚合物层等, 以改善湿法制膜的效果。例如, Liu 等^[121]利用 3-氯丙基三甲氧基硅烷作为溶剂, 聚环氧乙烷作为粘结剂, 与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 配成电解质浆料, 注入到尼龙骨架中制备了薄电解质膜。Cao 等^[114]通过自支撑成膜的方法, 以甲苯作为溶剂, 乙基纤维素作为粘结剂, 制备了兼具高模量和超薄特性的固态电解质膜, 组装的固态电池表现出优异的电池性能。

2) 干法制膜

干法制膜是一种无溶剂的制膜技术, 通过粘结剂和电解质混合, 利用机械方法压制成膜。干法制

膜具有以下优点：成本更低，不需要溶剂及溶剂蒸发设备，进一步降低成本；有利于生产薄电解质膜，通过控制压力等条件，实现无裂纹的薄电解质膜的生产；保持硫化物电解质结构完整，避免了有机溶剂对硫化物电解质结构的破坏；减少粘结剂使用，减轻粘结剂对离子传导的阻碍作用，改善电子、 Li^+ 的传输^[122]。

然而，干法制膜也存在一些挑战：粘结剂的选择，常用的 PTFE 粘结剂传输 Li^+ 能力差，且无法保证活性材料、固态电解质和导电碳之间有足够的界面粘附；混料均匀性问题，干法工艺中，实现电解质和粘结剂的均匀混合是一个挑战，必须确保混合物中 PTFE 原纤维的均匀分布，同时避免损坏活性材料颗粒；超薄制备存在技术瓶颈，现阶段干法工艺的优势集中于 100~300 μm 的厚度范围，而湿法电极则在更薄的制备需求上具备成熟优势；界面粘附问题，PTFE 在电化学还原作用下可能转化为烯碳，形成混合导电界面，可能导致枝晶的生长。

为了解决这些问题，研究人员尝试对 PTFE 进行改性，或寻找新的粘结剂。例如，Hong 等^[123]在 PTFE 中引入聚(四氟乙烯-共-全氟(3-氧代-4-戊烯磺酸))锂盐离子交联聚合物，提高了粘结剂的离子传输性能。Li 等^[124]提出利用基底来调节丁苯橡胶的分散性，制备出具有高离子电导率的电解质膜。

2.3 硫化物基全固态电池的组装

为了实现全固态电池的工程化，组装和堆叠方式的设计至关重要。全固态电池的大规模生产主要有 2 种组装方式：自支撑组装和正极支撑组装^[4]，在自支撑组装过程中，片状正极、负极和固态电解质膜通过浆料浇铸、电解质溶液渗透或干法成膜各自制备，这些都需进行压延处理以减少孔隙率并确保有效的 Li^+ 传输^[125]，将切割至设计尺寸的 3 个层叠加在一起，随后进行压制以增强界面接触，最后进行焊接和封装；另一种是正极支撑组装，在这种方案中，电解质浆料直接铸造到片状正极的表面^[126]，片状负极或 Li 箔附着在正极-电解质层的表面，然后将原型电池切割并压制。

在自支撑和正极支撑型组装中，压延或堆叠过程是最具挑战性的工艺^[127]。与 Li^+ 电池的传统堆叠方式(单层片材堆叠和 Z 形折叠)相似，全固态电池也可以采用这些方法，尤其是在软包电池形态下^[128–130]。对于全固态电池的堆叠，单层片材堆叠和 Z 形折叠方法被广泛探索。单层片材叠方法是将正极、固态电解质膜、负极一层一层地堆叠起来，类似于三

治结构，先放置正极片，然后覆盖固态电解质片，再放上负极片，这样一层一层地堆叠起来组装电池。每层的正、负极和电解质是相互平行的，是一种比较规整的平面堆叠方式。单层片材堆叠工艺简单，适用于单层或双层软包电池。但如果在堆叠过程中有杂质混入或者界面贴合不紧密，会增加界面阻抗，影响电池的充放电性能。例如，在实际生产中，即使是微小的颗粒夹在电极和电解质之间，也可能导致局部接触不良。Z 形折叠是以一定宽度的正极、固态电解质和负极材料为基础，采用类似折纸中 Z 形折叠的方式进行堆叠。例如，从一端开始，先将正极折叠一段，然后覆盖固态电解质折叠一段，接着是负极折叠一段，如此反复，形成类似手风琴形状的结构。这种堆叠方式能够更有效地利用空间，尤其是在垂直方向上增加电极有效面积，来提高电池的能量密度。但复杂的制造工艺需要高精度的设备和严格的工艺控制，这会增加生产成本，生产效率相对较低，不利于大规模生产。此外，采用商业化的 Z 堆叠工具能够提高堆叠过程的自动化和精度，但也需要考虑固态电解质薄膜的机械强度，可能需要对线张力进行优化，或使用聚合物支撑来提高薄膜的强度。全固态电池还提供了采用串联(双极)堆叠设计的独特选项。串联堆叠可以减少无效材料组件(如电极片和内部接线)的使用，有可能增加整体的堆积密度和模块级能量密度。同时，串联堆叠还具有输出电压高，能在不增加体积情况下提升电压、内部电流分布均匀、一定程度上简化电池管理系统。但是其双极电极制造难度高、热管理要求严格、热产生和传递复杂、易局部过热。

在全固态电池的堆叠过程中，致密化是一个关键步骤，目的是减少电池内的孔隙率并增强电极与固态电解质之间的接触。常见的致密化方法包括连续线压制、单轴面压制和等静压^[131–133]。线压制(或辊压)是最常见的致密化方法，尤其适用于 Li^+ 电池的生产，因其具备较高的通量和易于扩展性。然而，对于全固态电池而言，所需的致密化压力远高于 Li^+ 电池，通常需要超过 300 MPa 的压力，这可能会导致固态电解质和电极层的不均匀性，甚至发生裂纹。因此，单轴压制通常用于致密化全固态电池，尤其是在软包封装过程中。尽管单轴压制在实验室规模下表现良好，但其处理大面积电池时，所需的吨级压力会随着电池面积的增大而线性增加，导致对更大液压压机的需求。为了克服这一问题，可以使用等静压技术(包括冷等静压、温等静压和热等静压)，

这种方法适用于任何尺寸的全固态电池,可以在所有方向上均匀施加超高压,以致密化全固态电池。然而,等静压相对较高的成本和较长的加工时间限制了其在全固态电池大规模生产中的应用。

总结来说,全固态电池的工程化和大规模生产面临着复杂的组装和堆叠挑战。通过合理的工艺选择和对现有设备的适应性改进,可以有效降低生产成本并提高生产效率。然而,不同组装方式和致密化技术的实施仍需在保证高性能的同时,解决成本和制造难度等问题。未来的研究将进一步优化这些工艺,为全固态电池的大规模工程化奠定基础。

3 结论与展望

针对硫化物基全固态电池目前所存在的问题,从提升硫化物固态电解质自身的稳定性和改善硫化物固态电解质/正负极界面的接触与副反应问题等方面综述了硫化物基全固态电池的基础科学问题。随后,概述了硫化物固态电解质的大规模制备、电解质膜制备工艺及全固态电池的组装等角度的工程化难点与挑战。基于本文,未来硫化物基全固态电池的发展方向可集中在以下几点:

1) 材料创新与优化

硫化物电解质的稳定性问题是当前技术发展的瓶颈。为此,未来的材料创新应从多个维度进行,包括多元掺杂体系的开发和表面包覆技术的优化。基于目前硫化物固态电解质较高的离子电导率,后续应更关注湿度稳定性和界面稳定性。随着大数据分析技术的进步,可以更精确地识别出影响材料性能的关键因素,并通过数据迭代优化材料配方,进一步提高电池的综合性能。

2) 界面工程

硫化物电解质与电极之间的界面问题是影响全固态电池性能的关键。未来研究可以结合先进的表征技术,如原位 TEM、XPS 等,深入解析电池在充放电过程中的界面演变机制。通过对初始界面和动态界面的深入研究,揭示界面层的变化规律和物质传输机制,为实现更加稳定的界面提供理论依据。同时,研究如何在动态过程中保持界面的稳定性,提出创新的界面调控策略,以有效提升电池的循环性能和安全性。此外,应力管理也是界面工程中的一个重要方面,电极与电解质之间的应力会影响电池的界面稳定性和电化学性能。通过新型表面涂层可以防止直接物理接触,缓冲正极材料和电解质之间的应力积累。未来的研究方向还包括开发新的界

面合成技术,如原子层沉积技术和分子层沉积技术,以达到更均匀的形貌控制和性能调控。通过这些方法,可以更好地控制电极与电解质之间的应力,从而提升全固态电池的整体性能。

3) 工艺优化与规模化制备

目前硫化物固态电解质应用的工艺难点在于其湿度稳定性差,采用自动化等手段缩短其暴露时间。硫化物基全固态电池可通过自动化制膜设备、精准堆叠工艺和高效压实技术的引入,降低生产成本、提高生产效率。为了实现稳定的批量制备,优化生产过程的稳定性,进一步提升电池的性能一致性和可靠性。

4) 全固态电池结构设计

全固态电池的性能不仅受电解质影响,电池的整体结构设计同样至关重要。围绕硫化物电解质与高性能正负极材料的搭配,未来的电池设计应着重优化电池的内部结构,以提升电池的能量密度和功率密度。尤其是针对高能量密度和高安全特性的需求,应用高比能的正负极材料,同时避免边缘短路等安全隐患。此外,通过优化电池的热管理系统和结构稳定性,可以进一步提高电池的使用寿命和工作效率,为未来的应用奠定坚实基础。

5) 标准化和产学研

随着全固态电池蓬勃发展,在能量密度、充放电速度、循环寿命等关键指标上,需要制定统一的产品标准。此外,建立全面、科学的测试标准,涵盖电池的容量、内阻、循环稳定性、安全性等多个方面,是推动全固态电池商业化的关键一步。从基础研究到工程化应用的整个产业链,都需建立完善的技术标准与质量控制体系。随着全固态电池技术的不断进步,新的材料和界面设计层出不穷,加快知识产权布局,能够有效保护企业和科研机构创新成果。产品标准、测试标准、技术标准和质量体系完善,亟需产学研合作的推动。通过产学研合作,可以实现资源共享、优势互补,加速全固态电池技术的研发和产业化进程。

综上所述,硫化物基全固态电池的未来发展充满机遇与挑战。随着材料科学、界面工程、工艺优化及电池结构设计等领域的不断突破,硫化物基全固态电池将在电动汽车、储能系统等领域展现出巨大的应用潜力。未来的研究与发展需要学术界、产业界及政策制定者的通力合作,共同推动全固态电池技术的革新与商业化应用,实现高能量密度、高安全性电池的全面普及,助力全球能源转型与可持续发展。

参考文献:

- [1] FRITH J T, LACEY M J, ULISSI U. A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 420.
- [2] FENG X N, REN D S, HE X M, et al. Mitigating thermal runaway of lithium-ion batteries[J]. *Joule*, 2020, 4(4): 743–770.
- [3] 史冬梅, 王晶. 中国、日本、韩国电池技术和产业发展战略态势分析[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(2): 615–628.
SHI Dongmei, WANG Jing. *Energy Storage Sci Technol*, 2023, 12(2): 615–628.
- [4] REN D S, LU L G, HUA R, et al. Challenges and opportunities of practical sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *eTransportation*, 2023, 18: 100272.
- [5] WU D X, WU F. Toward better batteries: Solid-state battery roadmap 2035+[J]. *eTransportation*, 2023, 16: 100224.
- [6] LEE T, QI J, GADRE C A, et al. Atomic-scale origin of the low grain-boundary resistance in perovskite solid electrolyte $\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4375}\text{Ta}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ [J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1940.
- [7] WOO S, KANG B. Superior compatibilities of a LISICON-type oxide solid electrolyte enable high energy density all-solid-state batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(43): 23185–23194.
- [8] NIKODIMOS Y, JIANG S K, HUANG S J, et al. Moisture robustness of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ argyrodite sulfide solid electrolyte improved by nano-level treatment with lewis acid additives[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(4): 1844–1852.
- [9] 胡江奎, 袁洪, 赵辰孜, 等. 柔性硫化物固态电解质研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 110–120.
HU Jiangkui, YUAN Hong, ZHAO Chenzi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 110–120.
- [10] LI D X, LIANG D J, CHEN D N, et al. Water-mediated synthesis of a superionic halide solid electrolyte[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(46): 16427–16432.
- [11] LIANG J W, LI X N, WANG S, et al. Site-occupation-tuned superionic $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$ Halide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(15): 7012–7022.
- [12] LI Z, FU J L, ZHOU X Y, et al. Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(10): e2201718.
- [13] SU Y, RONG X H, GAO A, et al. Rational design of a topological polymeric solid electrolyte for high-performance all-solid-state alkali metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 4181.
- [14] SUN Z T, LIU M Y, ZHU Y, et al. Issues concerning interfaces with inorganic solid electrolytes in all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Sustainability*, 2022, 14(15): 9090.
- [15] SCHWIETERT T K, ARSZELEWSKA V A, WANG C, et al. Clarifying the relationship between redox activity and electrochemical stability in solid electrolytes[J]. *Nat Mater*, 2020, 19(4): 428–435.
- [16] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- [17] BOULINEAU S, COURTY M, TARASCON J M, et al. Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application[J]. *Solid State Ion*, 2012, 221: 1–5.
- [18] LIU Z C, FU W J, PAYZANT E A, et al. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(3): 975–978.
- [19] 黄晓, 吴林斌, 黄祯, 等. 锂离子固体电解质研究中的电化学测试方法[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(2): 479–500.
HUANG Xiao, WU Linbin, HUANG Zhen, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9(2): 479–500.
- [20] 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.
- [21] ZHU Y Z, HE X F, MO Y F. 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.
- [22] FITZHUGH W, WU F, YE L H, et al. A high-throughput search for functionally stable interfaces in sulfide solid-state lithium ion conductors[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(21): 1900807.
- [23] KLOPMAN G. Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 1968, 90(2): 223–234.
- [24] ZHU Y Z, MO Y F. Materials design principles for air-stable lithium/sodium solid electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(40): 17472–17476.
- [25] ZHANG J, HUANG L, GU X. Failure mechanism of solid-state electrolyte $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ in a moist atmosphere: A first-principles study[J]. *Mater Adv*, 2022, 3(7): 3143–3150.
- [26] LIU H, ZHU Q S, WANG C, et al. High air stability and excellent Li metal compatibility of argyrodite-based electrolyte enabling superior all-solid-state Li metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(32): 2203858.
- [27] LI G Y, WU S P, ZHENG H P, et al. Sn-O dual-substituted chlorine-rich argyrodite electrolyte with enhanced moisture and electrochemical stability[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(11): 2211805.
- [28] WEI C C, YU C, WANG R, et al. Sb and O dual doping of Chlorine-rich lithium argyrodite to improve air stability and lithium compatibility for all-solid-state batteries[J]. *J Power Sources*, 2023, 559: 232659.
- [29] LIANG J W, CHEN N, LI X N, et al. $\text{Li}_{10}\text{Ge}(\text{P}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{S}_{12}$ lithium-ion conductors with enhanced atmospheric stability[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(6): 2664–2672.
- [30] CHOI Y J, HWANG Y J, KIM S I, et al. Triple-doped argyrodite sulfide electrolyte with improved air stability and lithium compatibility for all-solid-state Li-metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 497: 154426.
- [31] JIN Y M, HE Q S, LIU G Z, et al. Fluorinated $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ enables stable all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(19): 2211047.
- [32] WANG S, WU Y J, LI H, et al. Improving thermal stability of sulfide solid electrolytes: An intrinsic theoretical paradigm[J]. *InfoMat*, 2022, 4(8): e12316.
- [33] DUAN Y, QI X P, BAI X T, et al. The higher the better? Thermal stability and electrochemical properties of Cl-rich lithium argyrodite solid state electrolyte[J]. *J Energy Storage*, 2024, 101: 113723.
- [34] RUI X Y, REN D S, LIU X, et al. Distinct thermal runaway mechanisms of sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(8): 3552–3563.
- [35] WANG S, WU Y J, MA T H, et al. Thermal stability between sulfide solid electrolytes and oxide cathode[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 16158–16176.
- [36] VISHNUGOPI B S, HASAN M T, ZHOU H W, et al. Interphases and electrode crosstalk dictate the thermal stability of solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(1): 398–407.
- [37] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1991–2015.
- [38] ZHANG W B, SCHRÖDER D, ARLT T, et al. (Electro)chemical expansion during cycling: Monitoring the pressure changes in operating solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(20): 9929–9936.
- [39] YU T Y, LEE H U, LEE J W, et al. Limitation of Ni-rich layered cathodes in all-solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(45): 24629–24636.

- [40] RUESS R, SCHWEIDLER S, HEMMELMANN H, et al. Influence of NCM particle cracking on kinetics of lithium-ion batteries with liquid or solid electrolyte[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(10): 100532.
- [41] KOERVER R, AYGUN I, LEICHTWEIB T, et al. Capacity fade in solid-state batteries: Interphase formation and chemomechanical processes in nickel-rich layered oxide cathodes and lithium thiophosphate solid electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(13): 5574–5582.
- [42] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(4): 1167–1176.
- [43] BAEK S W, HONMA I, KIM J, et al. Solidified inorganic-organic hybrid electrolyte for all solid state flexible lithium battery[J]. *J Power Sources*, 2017, 343: 22–29.
- [44] JUNG S K, GWON H, LEE S S, et al. Understanding the effects of chemical reactions at the cathode–electrolyte interface in sulfide based all-solid-state batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(40): 22967–22976.
- [45] NIE K H, HONG Y S, QIU J L, et al. Interfaces between cathode and electrolyte in solid state lithium batteries: Challenges and perspectives[J]. *Front Chem*, 2018, 6: 616.
- [46] LI X L, GUAN H L, MA Z J, et al. In/ex-situ Raman spectra combined with EIS for observing interface reactions between Ni-rich layered oxide cathode and sulfide electrolyte[J]. *J Energy Chem*, 2020, 48: 195–202.
- [47] NOMURA Y, YAMAMOTO K. Advanced characterization techniques for sulfide-based solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(13): 2203883.
- [48] HARUYAMA J, SODEYAMA K, TATEYAMA Y. Cation mixing properties toward co diffusion at the LiCoO₂ cathode/sulfide electrolyte interface in a solid-state battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(1): 286–292.
- [49] SAKUDA A, HAYASHI A, TATSUMISAGO M. Interfacial observation between LiCoO₂ electrode and Li₂S–P₂S₅ solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 949–956.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] HARUYAMA J, SODEYAMA K, HAN L Y, et al. Space–charge layer effect at interface between oxide cathode and sulfide electrolyte in all-solid-state lithium-ion battery[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(14): 4248–4255.
- [53] ZHANG J, ZHENG C, LI L J, et al. Unraveling the intra and intercycle interfacial evolution of Li₆PS₅Cl-based all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(4): 1903311.
- [54] BIELEFELD A, WEBER D A, JANEK J. Microstructural modeling of composite cathodes for all-solid-state batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(3): 1626–1634.
- [55] STRAUSS F, BARTSCH T, DE BIASI L, et al. Impact of cathode material particle size on the capacity of bulk-type all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(4): 992–996.
- [56] HONG S B, LEE Y J, LEE H J, et al. Exploring the cathode active materials for sulfide-based all-solid-state lithium batteries with high energy density[J]. *Small*, 2024, 20(9): e2304747.
- [57] JUNG S H, KIM U H, KIM J H, et al. Ni-rich layered cathode materials with electrochemo-mechanically compliant microstructures for all-solid-state Li batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(6): 1903360.
- [58] SHI J, LI P, HAN K, et al. High-rate and durable sulfide-based all-solid-state lithium battery with *in situ* Li₂O buffering[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 306–316.
- [59] LI X L, JIN L B, SONG D W, et al. LiNbO₃-coated LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode with high discharge capacity and rate performance for all-solid-state lithium battery[J]. *J Energy Chem*, 2020, 40: 39–45.
- [60] SHI J, MA Z H, HAN K, et al. Coupling novel Li₇TaO₆ surface buffering with bulk Ta-doping to achieve long-life sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(40): 21336–21348.
- [61] SONG B H, LI W D, OH S M, et al. Long-life nickel-rich layered oxide cathodes with a uniform Li₂ZrO₃ surface coating for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(11): 9718–9725.
- [62] SHI J, MA Z H, WU D, et al. Low-cost BPO₄ *in situ* synthetic Li₃PO₄ coating and B/P-doping to boost 4.8 V cyclability for sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *Small*, 2024, 20(13): e2307030.
- [63] SAKUDA A, KITaura H, HAYASHI A, et al. All-solid-state lithium secondary batteries with oxide-coated LiCoO₂ electrode and Li₂S–P₂S₅ electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 527–530.
- [64] XIAO Y H, MIARA L J, WANG Y, et al. Computational screening of cathode coatings for solid-state batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1252–1275.
- [65] LIN Z, LIU Z C, DUDNEY N J, et al. Lithium superionic sulfide cathode for all-solid lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2829–2833.
- [66] LI X L, LIANG M, SHENG J, et al. Constructing double buffer layers to boost electrochemical performances of NCA cathode for ASSLB[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 18: 100–106.
- [67] WU J H, SHEN L, ZHANG Z H, et al. All-solid-state lithium batteries with sulfide electrolytes and oxide cathodes[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2021, 4(1): 101–135.
- [68] OHTOMO T, HAYASHI A, TATSUMISAGO M, et al. All-solid-state batteries with Li₂O–Li₂S–P₂S₅ glass electrolytes synthesized by two-step mechanical milling[J]. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17(10): 2551–2557.
- [69] XU H J, YU Y R, WANG Z, et al. A theoretical approach to address interfacial problems in all-solid-state lithium ion batteries: Tuning materials chemistry for electrolyte and buffer coatings based on Li₆PS₅Cl hali-chalcogenides[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(10): 5239–5247.
- [70] ZHANG Z X, ZHANG L, YAN X L, et al. All-in-one improvement toward Li₆PS₅Br-based solid electrolytes triggered by compositional tune[J]. *J Power Sources*, 2019, 410: 162–170.
- [71] ZHANG J, ZHENG C, LOU J T, et al. Poly(ethylene oxide) reinforced Li₆PS₅Cl composite solid electrolyte for all-solid-state lithium battery: Enhanced electrochemical performance, mechanical property and interfacial stability[J]. *J Power Sources*, 2019, 412: 78–85.
- [72] LI S Q, WANG K, ZHANG G F, et al. Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: Current status and perspectives[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(23): 2200796.
- [73] ZHAO L, DING B C, QIN X Y, et al. Revisiting the roles of natural graphite in ongoing lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(18): e2106704.
- [74] ZHANG H, YANG Y, REN D S, et al. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 147–170.
- [75] YANG S, YAMAMOTO K, MEI X H, et al. High rate capability from a graphite anode through surface modification with lithium iodide for all-solid-state batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(1): 667–673.
- [76] KAZYAK E, CHEN K H, CHEN Y X, et al. Enabling 4C fast charging

- of lithium-ion batteries by coating graphite with a solid-state electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(1): 2102618.
- [77] HÖLTSCHE L, JUD F, BORCA C, et al. Study of graphite cycling in sulfide solid electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(11): 110558.
- [78] MARESCA G, TSURUMAKI D A, SUZUKI D N, et al. Improvement of graphite interfacial stability in all-solid-state cells adopting sulfide glassy electrolytes[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(4): 689–696.
- [79] ZHANG Z H, WANG J, JIN Y M, et al. Insights on lithium plating behavior in graphite-based all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 54: 845–853.
- [80] CALPA M, ROSERO-NAVARRO N C, MIURA A, et al. Argyrodite solid electrolyte-coated graphite as anode material for all-solid-state batteries[J]. *J Sol Gel Sci Technol*, 2022, 101(1): 8–15.
- [81] JIN Y, ZHU B, LU Z D, et al. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(23): 1700715.
- [82] ZHANG Z P, GAO L, SUN X B, et al. Matching strategy between sulfide solid electrolyte and various anodes: Electrolyte modification, interface engineering and electrode structure design[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 69: 103422.
- [83] SUN Q, ZENG G F, XU X, et al. Are sulfide-based solid-state electrolytes the best pair for Si anodes in Li-ion batteries? (adv. energy mater. 40/2024)[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(40): 2470176.
- [84] RANA M, RUDEL Y, HEUER P, et al. Toward achieving high areal capacity in silicon-based solid-state battery anodes: What influences the rate-performance?[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(7): 3196–3203.
- [85] DUNLAP N A, KIM S, JEONG J J, et al. Simple and inexpensive coal-tar-pitch derived Si-C anode composite for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Solid State Ion*, 2018, 324: 207–217.
- [86] TAN D H S, CHEN Y T, YANG H D, et al. Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes[J]. *Science*, 2021, 373(6562): 1494–1499.
- [87] OKUNO R, YAMAMOTO M, KATO A, et al. Stable cyclability caused by highly dispersed nanoporous Si composite anodes with sulfide-based solid electrolyte[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(14): 140522.
- [88] KIM J, KIM C, JANG I, et al. Si nanoparticles embedded in carbon nanofiber sheathed with $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ as an anode material for all-solid-state batteries[J]. *J Power Sources*, 2021, 510: 230425.
- [89] YU Z X, HE D Y, ZHAO X Y, et al. Improving the performance of silicon-based negative electrodes in all-solid-state batteries by *in situ* coating with lithium polyacrylate polymers[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(47): 64691–64701.
- [90] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nat Mater*, 2011, 11(1): 19–29.
- [91] WANG C H, LIANG J W, ZHAO Y, et al. All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide electrolytes: From fundamental research to practical engineering design[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(5): 2577–2619.
- [92] WENZEL S, RANDAU S, LEICHTWEIß T, et al. Direct observation of the interfacial instability of the fast ionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ at the lithium metal anode[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(7): 2400–2407.
- [93] HAN F D, YUE J, ZHU X Y, et al. Suppressing Li dendrite formation in $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte by LiI incorporation[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(18): 1703644.
- [94] 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.
- [95] PORZ L, SWAMY T, SHELDON B W, et al. Mechanism of lithium metal penetration through inorganic solid electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(20): 1701003.
- [96] MONROE C, NEWMAN J. The effect of interfacial deformation on electrodeposition kinetics[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(6): A880.
- [97] DUAN Y, BAI X T, YU T W, et al. Research progress and prospect in typical sulfide solid-state electrolytes[J]. *J Energy Storage*, 2022, 55: 105382.
- [98] LIANG Y H, LIU H, WANG G X, et al. Challenges, interface engineering, and processing strategies toward practical sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *InfoMat*, 2022, 4(5): e12292.
- [99] DAVIS A L, GARCIA-MENDEZ R, WOOD K N, et al. Electro-chemo-mechanical evolution of sulfide solid electrolyte/Li metal interfaces: *Operando* analysis and ALD interlayer effects[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(13): 6291–6302.
- [100] ZHANG Z H, CHEN S J, YANG J, et al. Interface re-engineering of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ electrolyte and lithium anode for all-solid-state lithium batteries with ultralong cycle life[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(3): 2556–2565.
- [101] ZENG D W, YAO J M, ZHANG L, et al. Promoting favorable interfacial properties in lithium-based batteries using chlorine-rich sulfide inorganic solid-state electrolytes[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 1909.
- [102] YANG X F, GAO X J, JIANG M, et al. Grain boundary electronic insulation for high-performance all-solid-state lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(5): e202215680.
- [103] LUO M, WANG C H, DUAN Y, et al. Surface coating enabling sulfide solid electrolytes with excellent air stability and lithium compatibility[J]. *Energy Environ Mater*, 2024, 7(6): e12753.
- [104] DUAN H, WANG C H, YU R Z, et al. *In situ* constructed 3D lithium anodes for long-cycling all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(24): 2300815.
- [105] HOMMA K, YONEMURA M, KOBAYASHI T, et al. Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li_3PS_4 [J]. *Solid State Ion*, 2011, 182(1): 53–58.
- [106] KAUP K, ZHOU L D, HUQ A, et al. Impact of the Li substructure on the diffusion pathways in alpha and beta Li_3PS_4 : An *in situ* high temperature neutron diffraction study[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(25): 12446–12456.
- [107] GAUTAM A, GHIDIU M, SUARD E, et al. On the lithium distribution in halide superionic argyrodites by halide incorporation in $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(7): 7309–7315.
- [108] HIKIMA K, YAMAMOTO T, PHUC N H H, et al. Improved ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ solid electrolytes synthesized by liquid-phase synthesis[J]. *Solid State Ion*, 2020, 354: 115403.
- [109] WANG K, REN Q Y, GU Z Q, et al. A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 4410.
- [110] LI H, LIN Q S, WANG J Z, et al. A cost-effective sulfide solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{7.5}\text{O}_{3.5}$ with low density and excellent anode compatibility[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(37): e202407892.
- [111] SMITH W H, VASELABADI S A, WOLDEN C A. Argyrodite superionic conductors fabricated from metathesis-derived Li_2S [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(4): 4029–4035.
- [112] HU L, WANG J Z, WANG K, et al. A cost-effective, ionically conductive and compressible oxychloride solid-state electrolyte for stable all-solid-state lithium-based batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 3807.
- [113] CHEN Y T, DUQUESNOY M, TAN D H S, et al. Fabrication of high-quality thin solid-state electrolyte films assisted by machine learning[J]. *ACS Energy Lett*, 2021: 1639–1648.
- [114] CAO D X, LI Q, SUN X, et al. Amphiphathic binder integrating

- ultrathin and highly ion-conductive sulfide membrane for cell-level high-energy-density all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(52): e2105505.
- [115] HU L, REN Y L, WANG C W, et al. Fusion bonding technique for solvent-free fabrication of all-solid-state battery with ultrathin sulfide electrolyte[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(29): e2401909.
- [116] ZHANG Z H, WU L P, ZHOU D, et al. Flexible sulfide electrolyte thin membrane with ultrahigh ionic conductivity for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(12): 5233–5239.
- [117] JIANG T L, HE P G, LIANG Y H, et al. All-dry synthesis of self-supporting thin $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ membrane and interface engineering for solid state lithium metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 421: 129965.
- [118] ZHAO X L, XIANG P, WU J H, et al. Toluene tolerated $\text{Li}_{9.88}\text{GeP}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{S}_{11.88}\text{Cl}_{0.12}$ solid electrolyte toward ultrathin membranes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(1): 227–234.
- [119] TAN D H S, BANERJEE A, CHEN Z, et al. From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15(3): 170–180.
- [120] ZHU G L, ZHAO C Z, PENG H J, et al. A self-limited free-standing sulfide electrolyte thin film for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(32): 2101985.
- [121] LIU H, HE P G, WANG G X, et al. Thin, flexible sulfide-based electrolyte film and its interface engineering for high performance solid-state lithium metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132991.
- [122] JIANG T L, HE P G, WANG G X, et al. Solvent-free synthesis of thin, flexible, nonflammable garnet-based composite solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(12): 1903376.
- [123] HONG S B, LEE Y J, KIM U H, et al. All-solid-state lithium batteries: Li^+ -conducting ionomer binder for dry-processed composite cathodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(3): 1092–1100.
- [124] LI Y X, WU Y J, MA T H, et al. Long-life sulfide all-solid-state battery enabled by substrate-modulated dry-process binder[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(37): 2201732.
- [125] HIPPAUF F, SCHUMM B, DOERFLER S, et al. Overcoming binder limitations of sheet-type solid-state cathodes using a solvent-free dry-film approach[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 21: 390–398.
- [126] ATES T, KELLER M, KULISCH J, et al. Development of an all-solid-state lithium battery by slurry-coating procedures using a sulfidic electrolyte[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 17: 204–210.
- [127] TAN D H S, MENG Y S, JANG J. Scaling up high-energy-density sulfidic solid-state batteries: A lab-to-pilot perspective[J]. *Joule*, 2022, 6(8): 1755–1769.
- [128] KURFER J, WESTERMEIER M, TAMMER C, et al. Production of large-area lithium-ion cells—Preconditioning, cell stacking and quality assurance[J]. *CIRP Ann*, 2012, 61(1): 1–4.
- [129] WANG C H, YU R Z, DUAN H, et al. Solvent-free approach for interweaving freestanding and ultrathin inorganic solid electrolyte membranes[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(1): 410–416.
- [130] LEE Y G, FUJIKI S, JUNG C, et al. High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes[J]. *Nat Energy*, 2020, 5: 299–308.
- [131] YOKOTA M, MATSUNAGA T. Effect of roll press on consolidation and electric/ionic-path formation of electrodes for all-solid-state battery[J]. *J Power Sources Adv*, 2021, 12: 100078.
- [132] YERSAK T A, HAO F, KANG C, et al. Consolidation of composite cathodes with NCM and sulfide solid-state electrolytes by hot pressing for all-solid-state Li metal batteries[J]. *J Solid State Electrochem*, 2022, 26(3): 709–718.
- [133] DIXIT M, BEAMER C, AMIN R, et al. The role of isostatic pressing in large-scale production of solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(11): 3936–3946.

Challenges of Sulfide-Based All-Solid-State Batteries

DUAN Yi, XIAO Zunqiu, REN Yilun, WANG Jiantao

(China Automotive Battery Research Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Extended abstract

All-solid-state batteries (ASSBs) emerge as a promising next-generation energy storage technology due to their potential for high energy density and enhanced safety. Among the various types of solid electrolytes, sulfide solid electrolytes have attracted much attention due to their high ionic conductivity and excellent mechanical properties. Despite these advantages, the development and industrialization of sulfide-based ASSBs face numerous scientific and engineering challenges. This review focuses on the fundamental scientific issues and engineering difficulties associated with sulfide-based ASSBs, and proposes future directions and recommendations to advance their development and commercialization.

The rapid growth of electric vehicles, consumer electronics, and energy storage systems has driven the development of lithium-ion batteries. However, conventional lithium-ion batteries with a high energy density pose safety risks due to the use of flammable liquid electrolytes. ASSBs, which replace liquid electrolytes with solid electrolytes, offer a safer alternative with a potential for higher energy density. Sulfide solid electrolytes, in particular, exhibit ionic conductivities, compared to those of liquid electrolytes, making them a leading candidate for ASSBs. Despite significant progress, several challenges remain. Sulfide solid electrolytes face issues related to electrochemical stability, humidity sensitivity, and thermal stability. The interfaces between sulfide electrolytes and electrodes (*i.e.*, both cathode and anode) are critical for the battery performance, but are prone to poor contact, chemical reactions, and lithium dendrite growth. These issues hinder the practical application of sulfide-based ASSBs.

The stability of sulfide solid electrolytes is crucial for the performance and safety of ASSBs. Electrochemical stability ensures that the electrolyte can operate in a wide voltage range without decomposing. However, sulfide electrolytes often exhibit narrow electrochemical windows, leading to decomposition at high voltages. Humidity stability is another concern, as sulfide electrolytes tend to react with moisture, producing toxic H_2S gas. Thermal stability is also critical, as sulfide electrolytes can undergo thermal decomposition, increasing the risk of thermal runaway. The interfaces between sulfide electrolytes and electrodes are a major

bottleneck in ASSBs development. The solid-solid contact between the electrolyte and electrodes often leads to a poor ion transport and an increased interfacial resistance. In addition, chemical reactions at the interface can also degrade battery performance over time. For instance, the interface between sulfide electrolytes and high-voltage cathodes can lead to the formation of high resistance interface layers, reducing battery efficiency. The compatibility of sulfide electrolytes with different anode materials, such as graphite, silicon, and lithium metal, is another critical issue. Graphite anodes suffer from lithium plating at high currents. Silicon anodes offer a high capacity but experience significant volume changes during cycling, leading to mechanical instability. Lithium metal anodes with their high theoretical capacity are prone to dendrite growth and interfacial reactions with sulfide electrolytes.

The large-scale production of sulfide electrolytes is essential for the commercialization of ASSBs. However, the synthesis of sulfide electrolytes is complex and requires a precise control of reaction conditions. High-temperature solid-state methods and liquid-phase synthesis are the two main approaches, each with its own advantages and challenges. Cost control is also a significant factor, as the raw materials for sulfide electrolytes, particularly Li_2S , are expensive. The fabrication of thin, uniform, and mechanically robust electrolyte membranes is crucial for ASSB performance. Wet and dry processing methods are commonly used, but each has limitations. Wet processing can lead to solvent-induced degradation of the electrolyte, while dry processing faces challenges in achieving uniform mixing and thin film formation. The assembly of ASSBs involves stacking multiple layers of electrodes and electrolyte membranes. Ensuring a good contact between these layers is critical for battery performance. However, the solid nature of the components makes it challenging to achieve uniform pressure distribution during stacking, leading to increased interfacial resistance.

Summary and Prospects The development of sulfide-based ASSBs holds a great promise for the future of energy storage. However, significant challenges remain in terms of material stability, interface engineering, and large-scale production. Future research should focus on, i.e., 1) material innovation: Developing new sulfide electrolytes with improved stability and compatibility with high-voltage cathodes and lithium metal anodes, 2) interface engineering: Optimizing the interfaces between sulfide electrolytes and electrodes to enhance ion transport and reduce interfacial resistance, 3) process optimization: Improving the scalability and cost-effectiveness of sulfide electrolyte production and battery assembly processes, 4) battery design: The future design of all-solid-state batteries should focus on optimizing the internal structure via pairing high-performance cathode and anode materials with sulfide electrolytes to enhance energy density, power density, and safety, while improving thermal management and structural stability to extend lifespan and operational efficiency, and 5) standardization and collaboration: Establishing industry standards and fostering collaboration between academia, industry, and policymakers to accelerate the commercialization of ASSBs.

Sulfide-based ASSBs can achieve their full potential, offering high energy density, enhanced safety, and long cycle life for different applications from electric vehicles to grid storage.

Keywords all-solid-state batteries; sulfide electrolyte; interface; engineering process

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王建涛，正高级工程师，2011 年 7 月毕业于中国科学院理化技术研究所，获工学博士学位。现任国家动力电池创新中心副主任、博士生导师，国家有色金属新能源材料制品工程技术研究中心副主任。长期从事高性能电池及材料的应用基础研究、技术创新与成果转化。主持和承担国家和省部级项目 30 余项；获国内外授权专利 80 余项，发表 SCI 论文 80 多篇，获省部级奖 10 余项；享受国务院政府特殊津贴、入选国家高层次人才特支计划、荣获北京市杰出青年等国家和省部级称号。



段羿，2025 年 1 月毕业于北京有色金属研究总院，获博士学位，研究方向为硫化物固态电解质掺杂改性研究。所在课题组研究方向包括：硅基材料、富锂锰基材料、高镍材料、固态电解质材料及高安全高比能电池安全、低温及长寿命共性技术开发工作，形成多项技术成果转化，有效支撑国家动力电池创新中心的锂电升级工程，关键产品技术实现在国防军工行业验证，为国防事业的发展贡献力量。