



异质电解质层中锂枝晶生长行为原位观测分析研究

张芷豪, 安国博, 张 扬, 樊倩霄, 张文堤, 王文卓, 刘 凯, 李美成
(华北电力大学新能源学院, 北京 102206)

摘 要: 硫化物固态电解质是高比能全固态电池的重要候选材料, 但锂枝晶穿透引发的短路仍是限制其实用化的关键问题。现有研究表明, 在 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (LPSC) 中引入 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 中间层能够延缓枝晶贯穿现象的发生, 不过关于其作用过程及界面调控机制的直接实验揭示仍然不足。本研究构建了可透光的超薄 LPSC|LGPS 双拼微电池, 实现了对枝晶跨硫化物异质界面生长的同步光学-电化学追踪。结果表明, 锂枝晶在 LPSC 中易沿单一优势路径持续生长; 当其到达 LPSC|LGPS 界面后, 其持续前向生长转变为界面停滞并沿界面扩展, 同时伴随通路等效电阻升高。进一步研究表明, 当优势枝晶前沿接触 LGPS 后, 界面反应引起的局部高阻产物的累积会分走原本集中于该枝晶尖端的电流, 削弱其持续向前生长的优势, 并在多沉积点条件下促使电流向其他低阻通路转移, 从而形成被动负反馈式电流再分配。该研究为 LGPS 中间层抑制枝晶贯穿提供了直接的原位观测证据, 并揭示了其可能依赖于界面反应诱导的局部增阻和尖端电流分流协同作用的调控机制, 为硫化物固态电解质中间层设计和枝晶抑制提供了新的认识。

关键词: 硫化物固态电解质; 锂枝晶; 原位光学表征; LPSC|LGPS 异质界面; 电流再分配

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0292

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 08-2953-10

In-situ observation and analysis of lithium dendrite growth behavior in heterogeneous electrolyte layers

ZHANG Zhihao, AN Guobo, ZHANG Yang, FAN Qianxiao, ZHANG Wendi, WANG Wenzhuo,
LIU Kai, LI Meicheng

(School of New Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Sulfide solid-state electrolytes are promising candidates for high-specific-energy all-solid-state batteries; however, short circuits caused by lithium dendrite penetration remain a critical barrier to practical application. Previous studies have shown that incorporating a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) interlayer within $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (LPSC) can delay dendrite propagation, but direct experimental clarification of the dynamic process and interfacial regulation mechanism is still insufficient. In this work, a light-transmissive ultrathin LPSC-LGPS bilayer microbattery was constructed to enable synchronous optical-electrochemical tracking of lithium dendrite growth across heterogeneous sulfide interfaces. The results show that lithium dendrites tend to propagate along a single dominant pathway within LPSC. Upon reaching the LPSC-LGPS interface, continuous forward growth is replaced by interfacial stagnation and lateral

收稿日期: 2026-04-03; 修改稿日期: 2026-05-18。

基金项目: 北京市自然科学基金 (26JL001)。

第一作者: 张芷豪 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为硫化物固态电解质, E-mail: 13372885177@163.com; 通信作者: 李美成, 教授, 研究方向为锂/钠离子电池及储能技术, E-mail: mcli@ncepu.edu.cn。

引用本文: 张芷豪, 安国博, 张扬, 等. 异质电解质层中锂枝晶生长行为原位观测分析研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(8): 2953-2962.

Citation: ZHANG Zhihao, AN Guobo, ZHANG Yang, et al. *In-situ* observation and analysis of lithium dendrite growth behavior in heterogeneous electrolyte layers[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(8): 2953-2962.

spreading, accompanied by increasing equivalent pathway resistance. Further investigation reveals that when the leading dendrite front contacts LGPS, the progressive accumulation of high-resistance decomposition products induced by interfacial reactions diverts the current originally concentrated at the dendrite tip. This weakens its kinetic advantage for continued forward growth and promotes current redistribution toward alternative low-resistance pathways under multisite deposition conditions, thereby establishing a passive negative-feedback current redistribution mechanism. This study provides direct *in situ* observational evidence for the suppression of dendrite penetration by LGPS interlayers and reveals a regulation mechanism that may depend on the synergistic interplay between reaction-induced local resistance buildup and tip current shunting, offering new insights into functional interlayer design and dendrite mitigation strategies for sulfide-based solid-state electrolytes.

Keywords: sulfide solid-state electrolyte; lithium dendrite; *in situ* optical characterization; LPSC|LGPS heterogeneous interface; current competition

全固态电池以固态电解质取代液态电解液, 在提升能量密度的同时从根本上消除了热失控与泄漏风险, 被视为下一代电化学储能系统的重要技术方向^[1-4]。在多类固态电解质中, 硫化物体系兼具接近液态电解液的室温离子电导率^[5]与优良的冷压成型特性^[6], 在工程化制造层面具有突出优势。然而, 锂枝晶穿透引发的内短路, 是制约其实用化的关键瓶颈之一^[7]。

其中, 硫银锗矿型电解质 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (以下简称 LPSC)^[8-9] 力学可加工性与界面相容性均较为良好^[10], 是目前研究最为集中的硫化物固态电解质之一; $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (以下简称 LGPS) 以超过 12 mS/cm 的室温离子电导率位居硫化物体系前列^[11]。将两者结合的三明治结构 (Li/LPSC|LGPS|LPSC/Li) 由 Ye 和 Li^[12] 于 2021 年发表于 *Nature*: 在 7 MPa 堆叠压力下, 对称电池可承受 20 mA/cm² 而不短路, 稳定循环超过 1800 次, 而纯 LGPS 组通常约 20 次后失效。作者以“膨胀螺钉效应”解释这一结果: 少量锂渗入 LGPS 后, 分解产物体积膨胀填充孔隙, 同时 Li_3P 、 Li_2S 高阻抗特性在已有裂纹处形成阻抗屏障, 力学封堵与电化学屏障协同抑制枝晶继续侵入。然而, 上述机制的提出主要依托宏观电化学表征与截面分析, LPSC|LGPS 界面处枝晶的动态行为以及多热点竞争下电流分配的演化规律, 至今仍缺乏连续、直接的原位观测证据^[12]。

在实际电池的锂/电解质界面处, 表面粗糙度、非均匀堆叠压力以及剥离过程中持续积累的空隙, 共同导致固-固接触被局限在若干离散点上, 形成

局部电流密度远高于宏观平均值的“电流热点”^[13]。热点处的优先形核与定向穿透是枝晶短路的直接物理根源^[14]。此外, 当剥离电流超过临界值时, 空隙的持续积累不断压缩有效接触面积, 在后续沉积阶段进一步加剧热点程度^[13-14]。明确上述机制分别在 LPSC 与 LGPS 中如何作用、异质界面又如何介入热点驱动下的竞争过程, 是理解三明治结构抑枝晶机理的核心问题。

原位可视化技术是直接解析固态电池中枝晶动力学的有效途径。在石榴石型氧化物电解质 (LLZO) 体系中, 原位光学显微表征已实现了锂穿透形貌与传播速率的实时追踪^[15], 并建立了枝晶生长速率与电流密度之间的定量关系^[16]。但 LLZO 为高温烧结致密陶瓷, 其力学性质、微观结构和界面化学与冷压成型的硫化物体系存在本质差异, 上述结论难以直接外推至硫化物体系。更重要的是, 上述原位工作均以单一电解质为研究对象^[15-16], 枝晶在其中的生长本质上是单一介质中的传输与沉积过程。而在异质电解质体系中, 枝晶跨越界面时可能触发与单一电解质中截然不同的响应, 包括界面反应引起的局部阻抗突变及其对多热点通路间电流分配的干预, 这些过程至今缺乏直接的原位观测证据。硫化物电解质的原位可视化进展明显滞后, 其根本障碍来自两个叠加的材料本征特性: 其一, 环境敏感性极强, LPSC 在约 50% RH 条件下数小时内即可释放逾 200 $\mu\text{L/L}$ 的 H_2S , 可用的稳定测量窗口极为有限^[17]; 其二, 冷压成型后的 LPSC 本征不透明, 适用于 LLZO 的光学可视化方案难以直接移

植。X射线与中子断层扫描(XCT)虽可提供非破坏性三维信息,但其空间-时间分辨率无法平衡,制约了对亚10 μm 枝晶微结构快速演化的追踪能力;透射电子显微镜虽具备高空间分辨率,但束损伤效应限制了其在实时动态观测中的应用^[18-19]。近期Jin等^[20]将LPSC分散于透明聚合物基体中制备复合电解质,借助聚合物连续相的透光性实现了原位观测,但聚合物相的引入改变了离子传输网络与力学边界条件,且观测对象仍为单一电解质组分中的枝晶穿透,无法反映纯硫化物异质界面处的本征枝晶响应。本课题组前期已开发了一套基于可透光超薄双拼电解质片体的原位透射光学观测方案,并在不同硫化物材料组合中验证了其可行性^[21]。然而,枝晶在LPSC|LGPS这一具有明确工程应用背景的异质界面处如何演化,以及多热点条件下界面反应如何介入通路间的电流竞争,至今仍缺乏系统的原位实验证据。

针对上述空白,本研究在氩气手套箱内采用一步冷压工艺制备了总厚度不超过400 μm 的可透光超薄LPSC|LGPS双拼电解质片,将两种材料及其异质界面同时纳入光学视野,实现了枝晶形貌演化与电化学信号的同步记录,在严格统一的制备与测试条件下构建了内部对照体系。通过准对称微电池、单热点微电池与双热点竞争微电池三组实验,本研究依次考察了LPSC与LGPS中锂枝晶形貌及其电化学响应的差异、枝晶抵达LPSC|LGPS异质界面后的行为演化,以及在多热点条件下两条枝晶通路之间的电流竞争与再分配过程。结果表明,锂枝晶在LPSC中沿单一优势路径呈清晰线状定向推进,而进入LGPS后迅速转变为弥散堆积形貌,并伴随等效电阻的反常上升,指向界面分解反应引入了额外的电阻增量。在单热点实验中,优势枝晶抵达LPSC|LGPS界面后纵向穿透停止,沉积方向转为沿界面横向扩展,呈现出显著的界面钉扎效应。双热点竞争实验进一步揭示,优势通路枝晶在LPSC区域内电流份额持续攀升至约65%,而当其率先接触LGPS后,界面反应导致的局部等效电阻积累使该通路电流份额回落至约55%,劣势通路随之重新激活,表现出被动负反馈式的电流再分配行为。所得结果有望为理解LPSC|LGPS三明治结构延缓短路失效的物理过程提供新的界面尺度的原位实验参考,并为硫化物固态电解质功能中间层的设

计与枝晶抑制策略提供机制层面的启示。

1 实验部分

1.1 LPSC|LGPS异质电解质片体制备

实验选用两种商用硫化物固态电解质: $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (LPSC)和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)。全部微电池装配操作均在充氩手套箱内完成(H_2O 、 O_2 均 $<0.01 \mu\text{L/L}$)。

电解质片体制备时,先将一片铜箔竖置于10 mm圆柱模具中央作为物理隔断,左右两侧分别填入预称量的LPSC和LGPS粉末,轻微振动后手动按压使两侧粉层基本平整。确认铺粉均匀后抽出铜箔,对整体粉末一步单轴加压成型(450 MPa, 3 min),所得片体左半区为LPSC,右半区为LGPS。通过调整加压压力与粉末克重,将片体总厚度控制在400 μm 以下,厚度若超出此范围,背景光场将因散射损耗过大而过暗,无法形成足够的光学对比度;厚度过小则机械强度不足,片体在装配过程中容易脆裂。在450 MPa单轴冷压条件下,LPSC侧相对密度约为85%,LGPS侧约为93%。

如图1(a)所示,透射光下观察表明,LPSC侧呈灰白色半透明,LGPS侧呈黄色半透明,两区之间的界面以一条笔直暗色边界的形式出现,光镜尺度下未见明显粉末互混,说明该工艺可以制备出相区清晰的异质片体。同一片体的两个半区在后续压制、装配和测试过程中经历完全一致的外部条件,因此两侧枝晶行为的差异可以直接归因于LPSC与LGPS本征物性的不同,构成天然的“内部对照体系”,有效消除了不同批次独立压片带来的系统误差。需要指出,此处的片体厚度($<400 \mu\text{m}$)指光透过方向(垂直于片体大面)的尺寸,而非锂离子传输方向的距离。枝晶沿片体平面内从沉积侧向锂源侧生长,传输路径长度为毫米量级,与片体厚度方向正交。因此,该厚度参数仅决定光学透过率,不直接影响枝晶的电化学生长条件。

1.2 原位光学平台与微电池构型

1.2.1 平台整体配置

整套原位透射光学观测平台搭建于手套箱内部,采用背光-样品-物镜的同轴配置[图1(b)]。LED光源经漫射板均匀化后从片体背面入射;样品与光源之间放置5 mm直径的圆形遮光孔,将照明范围限制在观测区域,以抑制绕过样品的杂光对图

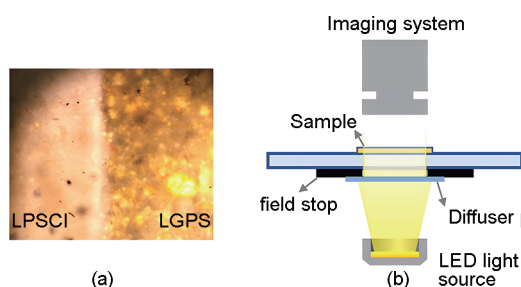


图1 (a) LPSC|LGPS双拼异质电解质片体的透射光学显微镜照片; (b) 平台整体配置示意图
Fig. 1 (a) Optical transmission microscopy image of the LPSC|LGPS bilayer heterogeneous electrolyte pellet; (b) Schematic illustration of the overall setup configuration

像信背比的干扰。透射光由长工作距离物镜 ($1.5\times$) 收集, 经 2000 万像素 CMOS 相机 (像元尺寸 $1.4\ \mu\text{m}\times 1.4\ \mu\text{m}$) 以 30 帧/s 连续记录。实验前以标准载物台测微尺对图像进行空间标定, 确定像素与实际长度的换算系数。电化学工作站通过引线与微电池两端相连, 实现恒流充电与电压的同步采集。所有

充电过程均在常温下进行。

1.2.2 准对称电池构型微电池(构型一)

如图2(a)所示, 构型一以上下两块玻璃片构成一体化夹具, 整体参照锂对称电池的堆叠方式设计。上方玻璃片上集成铜集流体及两侧锂源电极: 沉积侧为狭长锂条, 剥离侧为面积较大的锂箔, 后者通过降低局部电流密度来减缓界面空洞积累, 使电压-时间曲线更集中地反映沉积侧的界面演化。下方玻璃片承载 LPSC|LGPS 片体, 并配备可调节移机构用于样品定位。组装时上下玻璃片经弹簧夹施加适度法向压力, 使锂电极与电解质两侧大面形成稳定的面接触。本研究称其为准对称, 是因为沉积侧与剥离侧的锂源几何尺寸不同, 以抑制剥离侧空洞积累对电压曲线的干扰。

该构型的核心优势在于接触方式与实际锂对称电池基本一致, 可以一定程度上还原该条件下的枝晶生长行为。除早期形核过程外, 锂源的放电电压稳定, 可以观察枝晶生长过程中的电信号。

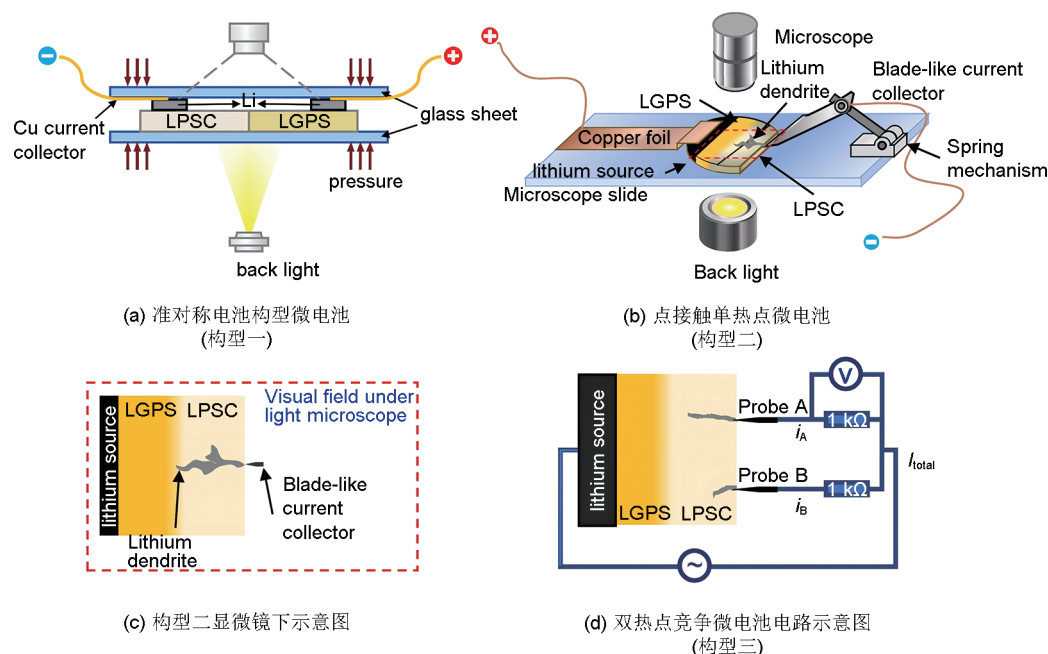


图2 装置示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of the device

1.2.3 点接触单热点微电池(构型二)

构型二的整体装置如图2(b)所示。载玻片作为底座承载 LPSC|LGPS 电解质片体, 锂源固定于片体一侧大面作为离子供给端, 一次性不锈钢手术刀片 (11号) 的刀尖经弹簧机构加载后抵压于电解质

的侧切面, 作为唯一的阳极集流体, 形成几何上高度局域化的点接触沉积位点。背光源从下方入射, 显微镜从上方采集透射图像, 枝晶在电解质内的生长过程得以在光学视野中实时记录[图2(c)]。

刀尖的高曲率造成局部电场集中, 将成核位置

锁定在可预期的固定点，既保证枝晶从形核起即完整暴露在光学视野中，又将沉积行为限制为单一通路的枝晶生长，排除了大面积界面上多点随机沉积的干扰，使单条枝晶在恒定电流下的完整生长过程得以连续追踪。

锂源选用 NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) 粉末压制层而非锂金属箔。锂金属箔需要较大的堆叠压力才能维持与电解质之间的稳定接触；NCM811 粉末层经压合后与电解质接触状态良好，所需堆叠压力远低于锂箔，规避了片体破裂的风险。由于 NCM811 的脱锂极化可能叠加在电压信号中，构型二的结果讨论仅基于光学形貌演化，未将电压曲线纳入论证。构型三中两条沉积通路共享同一 NCM811 锂源，其极化贡献在支路电流比中自然抵消。制备时将 5 mg NCM811 粉末限定在电解质靠边缘的条形区域，以 100 MPa 压合 1 min，使锂源区与观测区空间分离。

1.2.4 双沉积点竞争微电池(构型三)

构型三专为研究多沉积点之间的电流竞争机制而设计，核心思路是在同一双拼电解质片体内同时引入两个独立的枝晶生长通路，通过分支路采样实时追踪两条枝晶生长过程中的电流再分配行为，如图 2(d)所示，NCM811 粉末压制层作为锂源，贴合在 LPSC/LGPS 双拼片体的 LGPS 侧大面；两支刀片（探针 A 与探针 B）分别经弹簧机构加载后，从 LPSC 侧切面插入，形成两个空间独立的点接触沉积位点，刀尖间距约 1 mm。该间距足以保证两条

枝晶在各自通路内独立生长，避免两者在电解质体相内横向交汇而提前形成导通，确保支路电流的独立采样在实验全程有效。装配时需保证 NCM811 正极面、LPSC/LGPS 异质界面与两支刀尖所在侧切面三者基本平行，以确保两条枝晶通路的长度近似相等，避免因几何路径差异造成支路间初始等效电阻失衡。

两路并联在同一总恒流 I_{total} 下充电，各支路串联 1000 Ω 采样电阻，通过实时监测 A 通路电阻两端电压降可以换算瞬时支路电流 i_A 。较大的基线电阻还起到延缓电流再分配速率的作用，延缓电流集中的速度。在 $i_A + i_B = I_{\text{total}}$ 的约束下，仅需记录一路电阻电压降即可同时测量两路完整电流时序。

2 结果与讨论

2.1 准对称电池：枝晶形貌差异与 LGPS 侧副反应特征

图 3(a)给出了准对称微电池充电过程中的代表性时序图像。两种电解质中的枝晶形貌存在显著差异。在 LPSC 区域内，枝晶阴影宽度基本恒定、轮廓清晰，沿电场方向近直线推进，横向几乎没有可见扩展[图 3(a)ii, 114 s]。进入 LGPS 区域后，阴影迅速转变为边缘模糊、形状不规则的弥散斑块，聚集在靠近界面的带状区域，无法识别出清晰的前沿或主干方向[图 3(a)ii、v, 160 s、267 s]。两条分支越界后均呈现这一特征，说明形貌转变是 LGPS 材料的本征响应，而非某一路径的偶发现象。

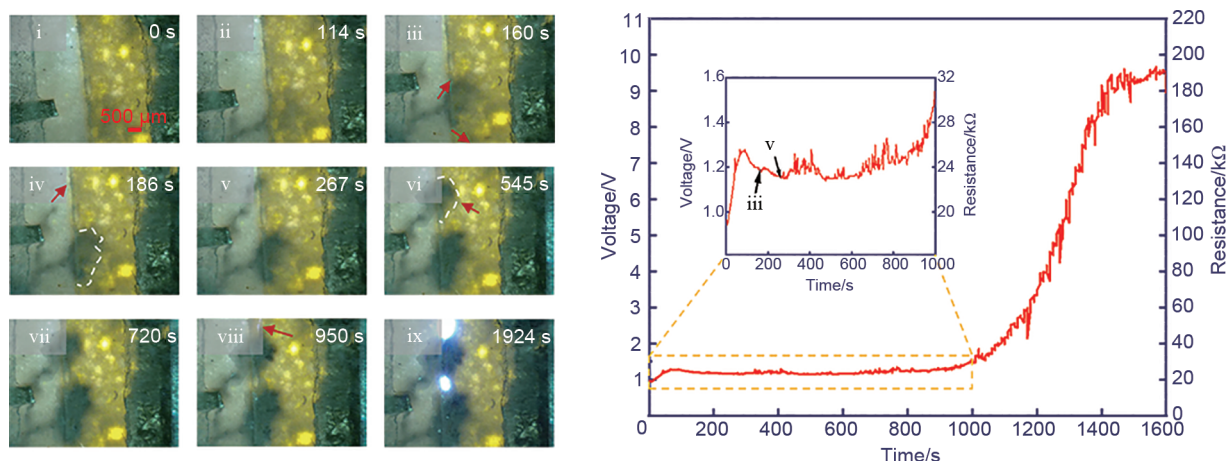


图 3 准对称微电池充电过程中的时序光学图像 (a) 与电压、有效电阻-时间曲线 (b)

Fig. 3 Sequential optical images (a) and voltage, equivalent resistance-time curve (b) of the quasi-symmetric microcell during charging

电压、电阻-时间曲线对上述形貌差异提供了独立的电化学证据。在恒流充电条件下,体系等效电阻可由欧姆定律直接提取: $R(t)=V(t)/I$,图3(b)右轴给出了对应的 $R(t)$ 曲线。枝晶在LPSC内生长时,离子传输路径随穿透推进持续缩短,等效电阻下降,电压本应随之走低。160 s时下方分支越界进入LGPS,穿透路径的缩短效应仍然存在,但等效电阻并未延续下降趋势,而是在短暂下探后迅速回升[图3(a)iii, 160 s]。267 s时上方分支越界,同样出现电压快速抬升的现象[图3(a)v, 267 s]。这一“路径持续缩短而等效电阻反常上升”的定量矛盾,表明LGPS区域内产生了额外的电阻增量。可以推断,枝晶进入LGPS后随即触发副反应,产物快速积累,其引发的通路等效电阻上升速率足以抵消并超越路径缩短带来的等效电阻下降,两者叠加才产生了这一先下降后抬升的电压特征^[22]。这也是LGPS侧弥散沉积形貌与LPSC侧清晰枝晶形貌在成因上本质不同的直接证据。

两条分支均越界后(267 s之后),等效电阻整体持续缓升,并在其上叠加出锯齿状振荡尖峰[图3(b)]。这一振荡可以理解为LGPS区域内局部电流的动态重分配:某一沉积位点的副反应产物积累至足够程度后,该处局部等效电阻升高,局部电流向相邻尚未饱和的位点转移,诱发该位点的短暂快速沉积;新位点随即重复相同的积累-饱和-转移循环,在光学图像上表现为枝晶阴影在界面附近不同位置的交替活跃,在等效电阻曲线上对应每一次局部下降(新通路激活、等效电阻短暂降低)与随后回升(新通路副反应积累、等效电阻再次升高)的周期性切换。这种副反应驱动的局部电流自发转移,在构型二的路径重启现象中同样有迹可循,并在第2.3节双热点实验中得到了电路层面的直接验证。

为从化学成分层面验证上述推断,本研究对Li/LGPS界面进行了XPS表征。以Li/LGPS/Li大对称电池循环后的LGPS界面区域为测试样品,原始LGPS粉末为对照。如图4所示,S 2p精细谱中,循环后样品在约160 eV处出现了原始LGPS中不存在的低结合能组分,对应 Li_2S 的特征结合能;P 2p精细谱中,循环后在约126 eV处检测到归属于 Li_3P 的还原态P信号。上述结果直接证实LGPS与锂接触后发生分解反应,生成了电子与离子电导率

均极低的 Li_2S 和 Li_3P ^[22],其在界面区域的累积构成了导致等效电阻反常上升的额外阻抗源。

2.2 单热点构型:优势枝晶形成、界面钉扎与电解质开裂

准对称电池实验中,锂条与电解质的整个接触面均可成为形核位点,而金属锂本体恰好覆盖了这一区域,形核及早期生长过程无法被光镜直接记录。构型二以刀尖点接触取代锂条面接触,将形核点锁定在刀尖高曲率处的单一接触点,使枝晶从形核起即完整暴露在视野中。

如图5(a)i、ii所示,充电初期,枝晶分支从刀尖起始,沿电场方向在LPSC内对称延伸。198 s时枝晶生长出现失稳:两条路径存在细微的初始差异,率先生长的路径有效穿透长度更长,离子传输路径随之缩短,等效电阻下降,从而吸引更多电流、进一步加速生长;另一路径则因电流被抢占而逐渐停滞。这一正反馈持续放大,至198 s后上方路径已明显占据优势,下方路径阴影基本不再推进,这种正反馈机制使得上方枝晶生长速度远远快于下方。本研究将这个速度较快的枝晶分支称为“优势枝晶”。

至489 s[图5(a)iv],优势枝晶抵达LPSC|LGPS界面,生长形态随即发生显著变化:纵向推进减缓直至停止,枝晶被“钉扎”在了界面区域。阴影转而沿界面向两侧横向铺展,在界面附近逐渐形成宽度远大于原始枝晶主干的横向堆积带。原始形核区域仅为刀尖接触点附近的微米级范围,而堆积带的横向延伸范围可达数千微米,两者面积的悬殊对比直接说明:界面对枝晶纵向穿透的阻力足够强,迫使绝大部分锂沉积从纵向通道转向横向积聚。1370 s时LGPS侧阴影进一步加深,同时首次捕获到电解质开裂特征[图5(a)v]。裂口位置与LPSC|LGPS材料界面基本重合,这符合由体积不匹配导致应力集中、进而促使界面区域优先生裂的过程:副反应生成物体积与原始LGPS不同,局部体积变化在界面附近产生应力集中,使得界面本身成为裂纹优先萌生和扩展的薄弱位置。此后阴影以弥散扩展为主,间歇性出现短暂的指向性延伸后又回归弥散状态,两种模式循环交替,与准对称实验中的振荡生长现象相互印证。

2324 s,电解质出现整体性贯穿裂纹,2412 s此前停滞的下方路径重新启动并向前生长,至2953 s已延伸至视野边缘以外[图5(a)vi]。5125 s

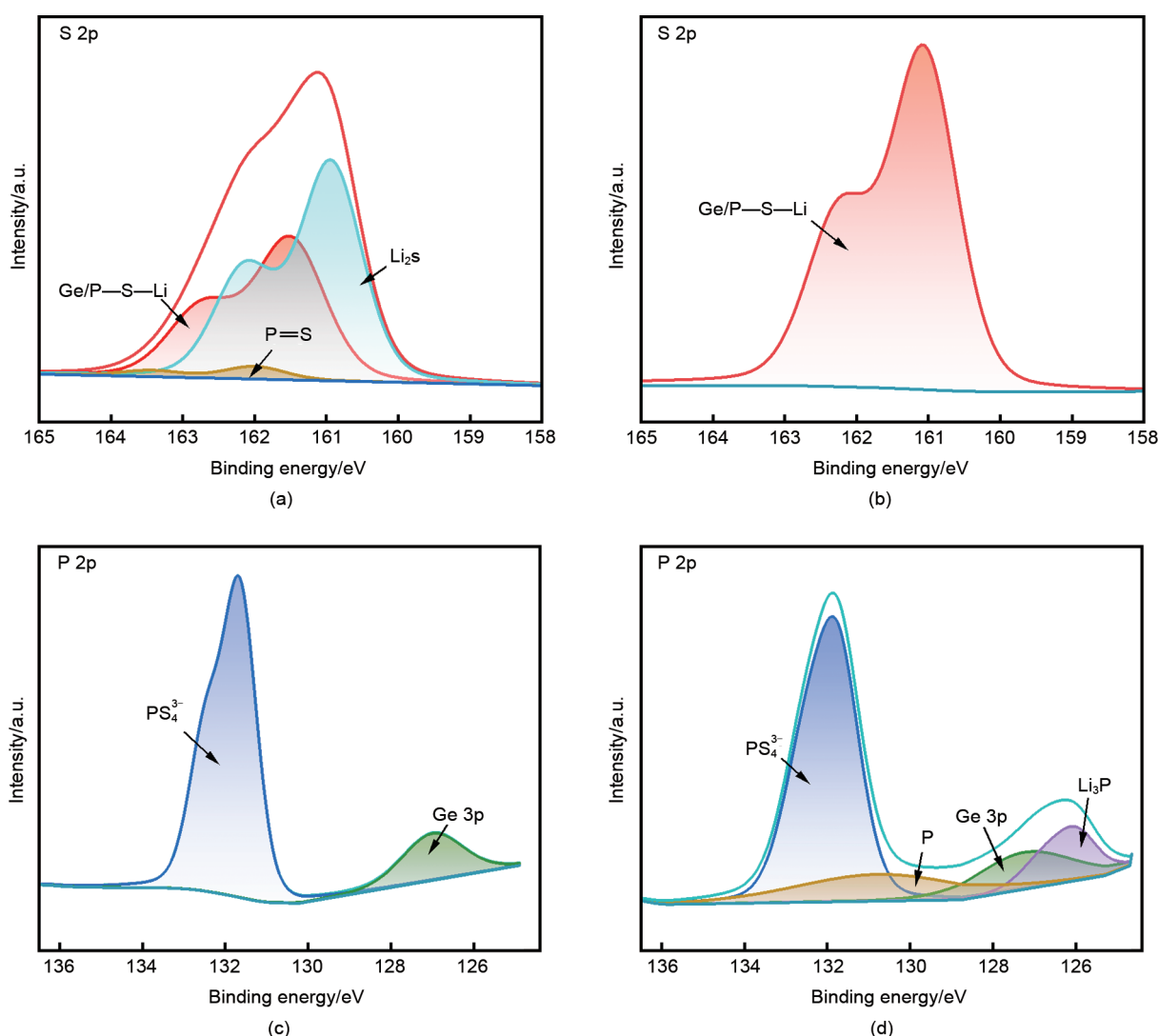


图 4 原始 LGPS 与循环后 Li/LGPS 界面区域的 XPS 精细谱对比: (a) 原始 LGPS 的 S 2p 谱; (b) 循环后 Li/LGPS 界面的 S 2p 谱; (c) 原始 LGPS 的 P 2p 谱; (d) 循环后 Li/LGPS 界面的 P 2p 谱

Fig. 4 Comparative XPS high-resolution spectra of pristine LGPS and the cycled Li/LGPS interface: (a) S 2p spectrum of pristine LGPS; (b) S 2p spectrum of the cycled Li/LGPS interface; (c) P 2p spectrum of pristine LGPS; (d) P 2p spectrum of the cycled Li/LGPS interface

时裂缝扩宽导致背光从裂口直射入镜头, 实验终止。下方路径枝晶的重启与 2.1 节准对称实验中观察到的上方枝晶重新生长过程一致。实验结束后大视野拼接图像显示, LGPS 区域留有覆盖范围远超单一枝晶路径的宽幅深色堆积物与贯穿裂缝[图 5 (b)], 是枝晶反复停滞、重启、寻路的累积痕迹。这一单通路体系中自发出现的枝晶生长转移现象, 结合枝晶进入 LGPS 后带来的过电势上升, 预示着在多热点体系中, LGPS 副反应的积累可能对枝晶间的电流竞争产生系统性干预, 这一推断将在第 2.3 节中通过双热点构型直接验证。

2.3 双热点构型: LPSC|LGPS 界面对电流竞争的负反馈调节

在前述单热点微电池实验中, 可以观察到: 优势枝晶抵达 LPSC|LGPS 异质界面并发生停滞, 原本几近冻结的劣势枝晶随之意外重新启动。这一现象暗示界面处的副反应导致的通路等效电阻变化可能触发了路径间的电流再分配, 但其详细过程与背后的机制尚不明确。为此, 本节设计了双沉积点竞争微电池实验, 通过同步追踪两条枝晶的生长形貌与分支电流比值, 对上述电流竞争与再分配过程进行系统分析。构型三在同一双拼片体上引入两个

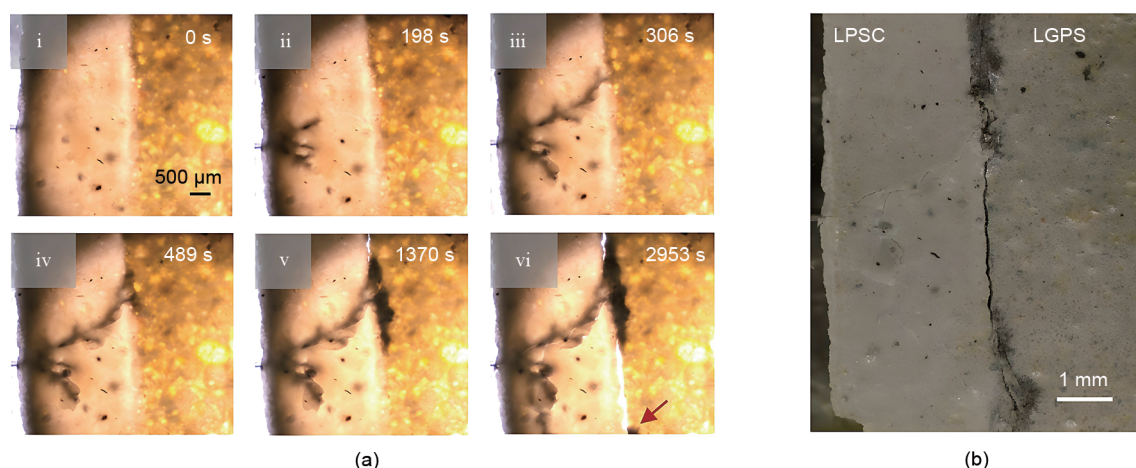


图5 点接触单热点微电池充电过程中的时序光学图像 (a) 与实验结束后大视野拼接图 (b)

Fig. 5 Time-sequenced optical images of the point-contact single hot-spot microcell during the charging process; (b) Large-area stitched image obtained after the experiment

独立的点接触沉积位点，通过分支路采样实时追踪两条枝晶之间的电流再分配。将下方刀尖对应路径记为A路，上方记为B路。实验在恒流模式下进行，总电流 I_{total} 始终保持不变，用 i_A 与 I_{total} 的比值作为电流集中的评价指标， i_A/I_{total} 约偏离50%，说明电流愈发向分支中的一个集中。

图6为充电过程前1000 s的节选片段。可以看到，充电初期 i_A/I_{total} 约为53%，可视为初始阶段A、B两通路的等效电阻就有一定的差异。随着枝晶生长，微小的差异被快速放大：电流迅速向A路集中，至200 s时 i_A/I_{total} 已达到峰值约65%。这一过程源于通路等效电阻-通路电流正反馈：A路枝晶拥有更大的电流因此枝晶生长更快，传输路径缩短、

等效电阻下降，吸引更多电流，进一步加速生长，两路之间的初始微小差异被持续放大。至447 s前 i_A/I_{total} 稳定在峰值约65%。与此对应，200 s时A路方向已出现明显的多条分支阴影，而B路在187 s时生长几乎完全停滞[图6(a)ii]。这一阶段两条路径均处于LPSC区域内，正反馈机制与第2.2节单热点实验中的路径竞争规律完全一致，LPSC|LGPS异质界面尚未介入。

447 s时序图[图6(a)iv]中，A路枝晶已穿越LPSC|LGPS界面进入LGPS区域，纵向延伸停止，阴影转为横向增宽，与2.1和2.2节描述的枝晶形态一致。与此同时，如图6(b)所示， i_A/I_{total} 从稳定的65%开始回落，至824 s降至约55%；B路因获得

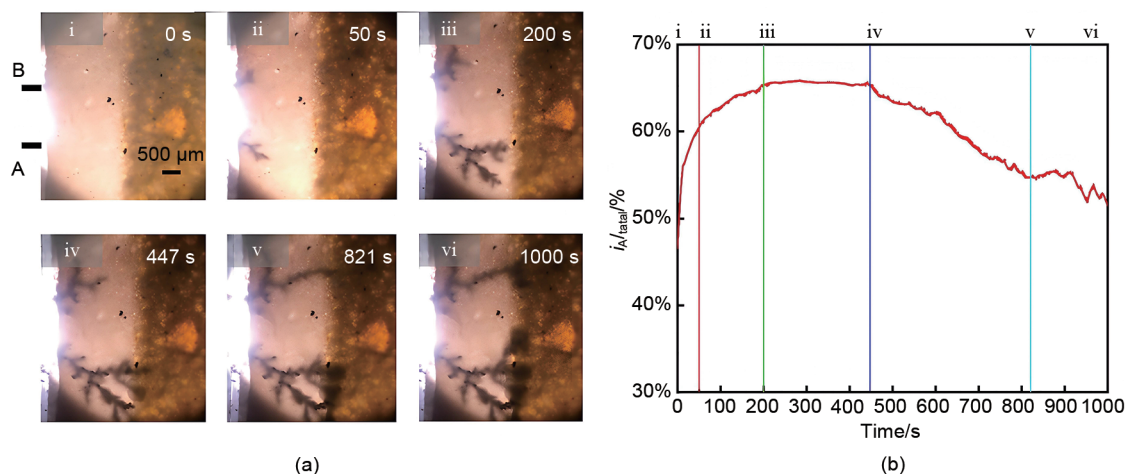


图6 双热点竞争微电池充电过程中的时序光学图像 (a) 与支路电流比 i_A/I_{total} 随时间的演化曲线 (b)

Fig. 6 Sequential optical images (a) and time evolution of the branch current ratio i_A/I_{total} (b) for the dual hot-spot competition microcell during charging

更多电流而重新启动, 阴影开始在 LPSC 内向界面方向延伸。这一阶段 B 路尚未触及 LGPS, 而 i_A/I_{total} 已明显从峰值回落并伴随 B 路重启, 说明电流开始从 A 路向 B 路转移。结合 2.1 节中枝晶进入 LGPS 后等效电阻反常上升[图 3(b)]以及 2.1、2.2 节中弥散沉积形貌的特征, 更合理的解释是: A 路枝晶与 LGPS 接触后触发界面分解反应, 副反应产物在局部逐步累积, 使 A 路等效电阻随时间升高, 在恒流约束下电流自然向等效电阻相对较低的 B 路分流。构型一的 $R(t)$ 曲线已独立证明枝晶越界后体系等效电阻出现反常增加, 本节 i_A/I_{total} 的回落则是同一电阻增加效应在多路径体系中引发电流再分配的直接电路层面体现。劣势枝晶在优势枝晶到达界面后重新启动的现象, 也与 2.1 节、2.2 节的观察一致。

综合两个阶段可以梳理出一条完整的竞争演变过程: 两条枝晶均处于 LPSC 内时, 等效电阻-电流正反馈持续放大路径间的微小差异, i_A/I_{total} 单调攀升至约 65%, B 路几乎停滞; A 路率先进入 LGPS 后, 等效电阻的积累打断了这一正反馈, i_A/I_{total} 从 65% 回落至约 55%, B 路得以重启。从电路视角看, LPSC|LGPS 异质界面在这里更像是一种被动调节元件, 而非单纯的物理阻挡: 率先进入 LGPS 的通路因界面分解而逐步增加等效电阻, 在恒流约束下电流被动转向其他仍处于 LPSC 的通路, 使原本单调增强的“正反馈电流集中”转变为趋向再平衡的“负反馈电流再分配”过程。该现象为理解三明治结构在工程实践中延缓短路失效提供了一个电路层面的支持性视角, 与已有关于 Li/LGPS 界面高阻 SEI 形成及等效电阻随时间增加的研究相呼应。

上述被动负反馈机制可与已有的力学抑制框架形成互补。Ye 与 Li^[12]提出的“膨胀螺钉效应”从力学维度阐释了 LGPS 中间层的枝晶抑制作用: 分解产物体积膨胀填充孔隙并封堵裂纹。Li^[23]进一步将其发展为动态电压稳定性理论, 引入有效约束应力 $\sigma_{\text{eff}} = \sigma + \sigma_k$, 以统合变量 σ_k 将反应前沿的离子钝化、界面能势垒等非纯力学局部效应纳入同一框架, 描述了纳米尺度单点分解的自限制物理。本研究的原位观测则在更大的空间尺度上揭示了该局部自限制效应的系统性后果: 在多热点恒流并联条件下, 率先接触 LGPS 的通路因局部增阻而被动释放电流至其他通路, 形成系统层面的负反馈再分配。值得注意的是, 本研究微电池堆叠压力远低于标准全固态

电池测试条件, 力学约束效应被显著削弱, 但上述电流再分配现象仍可清晰观测, 表明界面反应诱导的电化学增阻效应可独立于外部力学约束发挥作用。在实际电池中, 力学封堵与电化学增阻两种机制预期协同抑制枝晶贯穿。

需要指出, 本研究微电池构型在堆叠压力、电极接触几何(点接触与大面积均匀接触)等方面与实际全固态电池存在差异, 所得的枝晶生长速率等半定量参数不宜直接外推。然而, 三种构型均一致呈现了枝晶跨越 LPSC|LGPS 界面后的形貌突变、等效电阻反常上升与电流再分配行为, 这一跨构型的稳健性表明上述现象源于 LPSC|LGPS 的本征界面反应特性, 而非某一特定构型的伪迹。

3 结 论

本研究利用可透光的 LPSC|LGPS 双拼微电池实现了对枝晶跨异质界面生长的同步光学-电化学信号追踪。结果表明, 锂枝晶在 LPSC 中呈清晰线状定向推进; 进入 LGPS 后迅速转变为弥散堆积形貌, 并伴随电压反常升高。这一形貌突变可能源于锂枝晶与 LGPS 发生了反应。优先生长出来的枝晶到达 LPSC|LGPS 界面后纵向穿透停止, 沉积方向转为沿界面横向扩展。在双热点竞争实验中, 优势枝晶通路电流份额在 LPSC 区域内占比 65%; 优势枝晶接触 LGPS 后, 界面反应引起的局部等效电阻积累使其电流份额回落至约 55%, 劣势通路随之重新激活, 优势枝晶向前穿透过程被抑制。LPSC|LGPS 异质界面由此在多热点体系中呈现出被动负反馈式电流再分配行为。这一工作为硫化物固态电解质内部枝晶穿透抑制策略提供了机制指导并给出了直接光学证据。

参 考 文 献

- [1] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. Nature Energy, 2016, 1: 16141. DOI:10.1038/nenergy.2016.141.
- [2] FAMPRIKIS T, CANEPA P, DAWSON J A, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries[J]. Nature Materials, 2019, 18(12): 1278-1291. DOI:10.1038/s41563-019-0431-3.
- [3] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2: 16103. DOI:10.1038/natrevmats.2016.103.
- [4] CHEN J W, LUO B, CHEN Q S, et al. Localized electrons enhanced ion transport for ultrafast electrochemical energy storage[J]. Advanced Materials, 2020, 32(14): 1905578. DOI:

- 10.1002/adma.201905578.
- [5] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16030. DOI:10.1038/nenergy.2016.30.
- [6] SEINO Y, OTA T, TAKADA K, et al. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(2): 627-631. DOI:10.1039/c3ee41655k.
- [7] XIAO Y H, WANG Y, BO S H, et al. Understanding interface stability in solid-state batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(2): 105-126. DOI:10.1038/s41578-019-0157-5.
- [8] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(4): 755-758. DOI:10.1002/anie.200703900.
- [9] KRAFT M A, CULVER S P, CALDERON M, et al. Influence of lattice polarizability on the ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(31): 10909-10918.
- [10] JIANG Z L, YANG J, LIU C, et al. Insights on Bi-O dual-doped $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ electrolyte with enhanced electrochemical properties for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 128: 109926. DOI:10.1016/j.nanoen.2024.109926.
- [11] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(9): 682-686. DOI: 10.1038/nmat3066.
- [12] YE L H, LI X. A dynamic stability design strategy for lithium metal solid state batteries[J]. *Nature*, 2021, 593(7858): 218-222. DOI: 10.1038/s41586-021-03486-3.
- [13] BARAI P, FUCHS T, TREVISANELLO E, et al. Study of void formation at the lithium|solid electrolyte interface[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(5): 2245-2258. DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c01708.
- [14] PORZ L, SWAMY T, SHELTON B W, et al. Mechanism of lithium metal penetration through inorganic solid electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1701003. DOI:10.1002/aenm.201701003.
- [15] KAZYAK E, GARCIA-MENDEZ R, LEPAGE W S, et al. Li penetration in ceramic solid electrolytes: Operando microscopy analysis of morphology, propagation, and reversibility[J]. *Matter*, 2020, 2(4): 1025-1048. DOI:10.1016/j.matt.2020.02.008.
- [16] WANG D W, PENG K Y, FU Y P, et al. Kinetics of lithium dendrite growth in garnet-type solid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 487: 229421. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229421.
- [17] 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 Letters*, 2024, 9(4): 1844-1852. DOI: 10.1021/acsenenergylett.4c00500.
- [18] PENG X X, TU Q S, ZHANG Y Q, et al. Unraveling Li growth kinetics in solid electrolytes due to electron beam charging[J]. *Science Advances*, 2023, 9(17): eabq3285. DOI:10.1126/sciadv.abq3285.
- [19] CHENG D Y, HONG J, et al. *In situ* TEM characterization of battery materials[J]. *Chemical Reviews*, 2025, 125(4): 1840-1896. DOI:10.1021/acs.chemrev.4c00507.
- [20] JIN X Y, HUANG D, MIAO Q S, et al. operando optical microscopy for visualization of dendrite growth in an argyrodite LPSCl-polymer composite electrolyte[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(4): 1953-1957.
- [21] 樊倩霄. 硫化物固态电池锂枝晶抑制机制及电池性能研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2025.
- FAN Q X. Study on lithium dendrite inhibition mechanism and battery performance of sulfide solid-state batteries[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2025.
- [22] 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]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(7): 2400-2407. DOI:10.1021/acs.chemmater.6b00610.
- [23] LI X. Design principles for interface reaction in all-solid-state batteries[J]. *MRS Bulletin*, 2023, 48(12): 1230-1238. DOI: 10.1557/s43577-023-00626-0.