



全固态锂负极枝晶抑制及界面相容性研究进展

闫兴朝, 杨晴霞, 陈伊新, 邢晓宇

(河南科技大学车辆与交通工程学院, 河南 洛阳 471003)

摘 要: 全固态锂金属电池 (ASSLMBs) 因兼具高理论能量密度 (>500 Wh/kg) 与本质安全特性 (固态电解质不可燃), 被视为下一代储能技术的有力竞争者。然而, 充放电过程中锂枝晶的持续生长与穿透, 以及金属锂负极与固态电解质之间固-固界面接触不良所引发的高界面阻抗和副反应, 严重制约了其商业化进程。本文系统回顾了近年来该领域的研究进展, 并首次提出“力学阻挡-离子流调控-动态自修复”三级协同抑制框架, 据此对现有技术路径进行重新分类与深度比较。在此基础上, 从材料体系、界面结构和制备工艺三个维度构建了系统性的评价体系。分析表明: (1) 经人工 SEI 层 (如 LiF/LiZn 复合层) 改性的硫化物电解质在临界电流密度 ($\text{CCD} \geq 1.5$ mA/cm²) 和循环稳定性 (>500 圈) 方面优势突出, 是最具近期产业化潜力的方向; (2) 单一依赖高杨氏模量的力学阻挡策略无法根除枝晶问题, 必须与沉积动力学调控 (如亲锂位点设计、底部沉积结构) 协同作用, 方可实现长效抑制; (3) 当前界面评价标准严重不统一, 不同研究在测试压力 (0.1~10 MPa)、电流密度和温度等条件下的结果缺乏可比性。为此, 本文建议至少纳入“初始界面阻抗、100 圈阻抗变化率 ($\leq 20\%$)、CCD (≥ 1.0 mA/cm²)、界面副产物 XPS 定量占比 ($\leq 5\%$)”四项核心指标, 以建立可比较的评估基准。最后, 本文凝练出三大亟需填补的研究空白: 动态界面演化机制缺乏原位高分辨表征数据, 多物理场耦合枝晶生长阈值模型尚无公认相场参数库, 以及低成本溶液法界面工艺亟待开发。本文为全固态锂负极研究提供了整合性的分析框架、明确的产业化路径指引和标准化的评价建议, 对推动该领域从实验室走向实际应用具有参考价值。

关键词: 全固态电池; 金属锂负极; 锂枝晶抑制; 界面相容性; 固态电解质

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0478

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 10-3895-14

Research progress on dendrite suppression and interface compatibility in all-solid-state lithium metal batteries

YAN Xingzhao, YANG Qingxia, CHEN Yixin, XING Xiaoyu

(School of Vehicle and Traffic Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, Henan, China)

Abstract: All-solid-state lithium-metal batteries (ASSLMBs) combine a high theoretical energy density (>500 Wh/kg) with intrinsic safety owing to their nonflammable solid-electrolyte components. Consequently, they have emerged as a compelling alternative to conventional liquid-electrolyte lithium-ion batteries whose energy density is approaching practical limits and whose safety remains a persistent concern. However, their industrialization is severely hindered by two intertwined challenges: continuous lithium dendrite growth and penetration

收稿日期: 2026-06-01; 修改稿日期: 2026-07-16。

第一作者: 闫兴朝 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为全固态电池, E-mail: 3204988794@qq.com; 通信作者: 杨晴霞, 副教授, 研究方向为新能源电池, E-mail: qx_yang@sina.cn。

引用本文: 闫兴朝, 杨晴霞, 陈伊新, 等. 全固态锂负极枝晶抑制及界面相容性研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(10): 3895-3908.

Citation: YAN Xingzhao, YANG Qingxia, CHEN Yixin, et al. Research progress on dendrite suppression and interface compatibility in all-solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(10): 3895-3908.

during repeated charge/discharge cycling and poor solid-solid interfacial contact between the lithium-metal anode and the solid electrolyte, which induces high interfacial resistance and detrimental side reactions. This study systematically reviews recent advances in addressing these issues, becoming the first to propose a three-tiered synergistic suppression framework that integrates (1) mechanical blocking via high-modulus electrolytes or rigid interlayers, (2) ionic-flux modulation via lithiophilic-site design and deposition-space confinement, and (3) dynamic self-healing enabled by adaptive interfacial reconstruction during cycling. Based on this framework, existing technical approaches are reclassified and critically compared. A comprehensive evaluation system is further established across three dimensions (material systems, interface architectures, and fabrication processes) to enable an objective assessment of different strategies. The analysis yields three key findings. First, sulfide electrolytes modified with artificial solid electrolyte interface layers, such as LiF/LiZn composites, exhibit outstanding critical current density ($\text{CCD} \geq 1.5 \text{ mA/cm}^2$) and long-term cycling stability (>500 cycles), making them the most promising candidates for near-term industrial deployment. Second, a high Young's modulus alone cannot completely suppress dendrite penetration; thus, it must be synergistically combined with deposition-kinetics control—for instance, via lithiophilic nucleation sites or bottom-up deposition structures that guide uniform lithium growth. Third, the lack of standardized evaluation protocols severely complicates the comparison of results across different studies, as test conditions vary widely (e.g., applied pressures from 0.1 to 10 MPa, current densities, and temperatures). To address this, we recommend adopting a minimum of four core metrics: initial interfacial impedance, impedance-change rate after 100 cycles (target $\leq 20\%$), CCD (target $\geq 1.0 \text{ mA/cm}^2$), and X-ray photoelectron spectroscopy-quantified interfacial-byproduct proportion (target $\leq 5\%$). Finally, this review identifies three critical research gaps urgently requiring further investigation: (a) the dynamic evolution of interfaces during cycling, which lacks in situ high-resolution characterization data; (b) multiphysical-field-coupled models for predicting dendrite growth thresholds, for which no standardized phase-field parameter database exists; and (c) scalable, low-cost solution-based interfacial processing techniques, as conventional methods, such as magnetron sputtering, are challenging to scale up. This study offers an integrated analytical framework, clear industrialization pathways, and standardized evaluation recommendations, potentially facilitating the transition of all-solid-state lithium-anode research from laboratory to practical applications.

Keywords: all-solid-state battery; metallic lithium anode; lithium dendrite inhibition; interface compatibility; solid electrolyte

随着新能源汽车产业的迅速发展,市场对于动力电池能量密度、安全性以及循环寿命的要求日益提高。传统液态锂离子电池因有机电解液存在易燃、易泄漏等安全隐患,且能量密度已接近理论极限 ($\leq 300 \text{ Wh/kg}$),难以满足高端储能场景的需求。全固态锂金属电池采用不可燃固态电解质 (solid electrolyte, SE) 取代传统液态电解液,匹

配金属锂负极 (理论比容量 3860 mAh/g),理论上可实现能量密度 ($>500 \text{ Wh/kg}$) 与安全性的同步提升,这已成为下一代动力电池的核心发展方向。

虽然全固态金属锂电池具有广阔的应用前景,但在设计之初也面临着许多挑战,如图1所示,这些挑战可能会相互影响,并最终导致电池完全失效。然而,目前全固态锂金属电池在产业化进程中

仍面临两大核心技术瓶颈：其一，充放电循环过程中锂金属的不均匀沉积与溶解易形成锂枝晶，此类枝晶的持续生长可能穿透固态电解质，引发内部短路与安全风险；其二，金属锂与固态电解质之间的固-固接触特性导致界面阻抗偏高、化学稳定性不足，伴随界面副反应的发生，严重劣化电池循环性能。因此，锂枝晶抑制与界面相容性优化已成为该领域研究的核心议题。区别于已有综述按材料体系平行罗列的框架，本文首次提出“力学阻挡-离子流调控-动态自修复”三级协同抑制框架（以下简称“三级框架”），并从材料、界面、工艺三维度构建系统评价体系，明确产业化优先路径与标准化测试建议。本文中，“固态电解质”统一简称为“SE”；“固态电解质界面”统一简称为“SEI”。

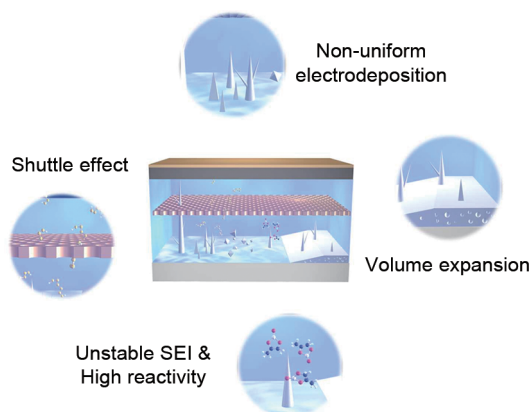


图1 设计锂金属电池时所面临的挑战包括：电极沉积不均匀、体积膨胀、锂金属的高反应性/不稳定的SEI膜以及活性正极材料的穿梭效应^[1]

Fig. 1 The challenges encountered when designing lithium metal batteries include: uneven electrode deposition, volume expansion, high reactivity/stability issues of the lithium metal/SEI film, and the shuttle effect of the active cathode material^[1]

1 研究背景与研究意义

随着“双碳”战略的深入实施，新能源汽车对动力电池的能量密度、安全性及循环寿命提出了更为严苛的要求。金属锂负极凭借其极高的理论比容量（3860 mAh/g，较石墨提升约10倍）和较低的电极电势（-3.04 V vs. SHE），被认为是实现高比能电池最理想的负极材料。与硅基负极（4200 mAh/g）相比，金属锂不存在剧烈的体积膨胀（硅基膨胀率超过300%），界面稳定性更易于调控；与钠、钾等碱金属相比，金属锂具有更优的电化学性能和能量密度。

图2展示了全固态锂金属电池的典型结构，主要包括阴极、固态电解质和阳极^[2]。其中，固态电解质的致密性与界面接触质量对电池性能起决定性作用^[2]。

然而，锂枝晶生长与界面相容性问题仍是其商业化的核心障碍。因此，锂枝晶抑制与界面相容性优化已成为领域研究的焦点。本综述区别于已有按材料体系或改性方法平行罗列的框架，首次提出“力学阻挡-离子流调控-动态自修复”三级协同抑制框架，并从材料、界面、工艺三维度构建系统评价体系，明确产业化优先路径与标准化测试建议。

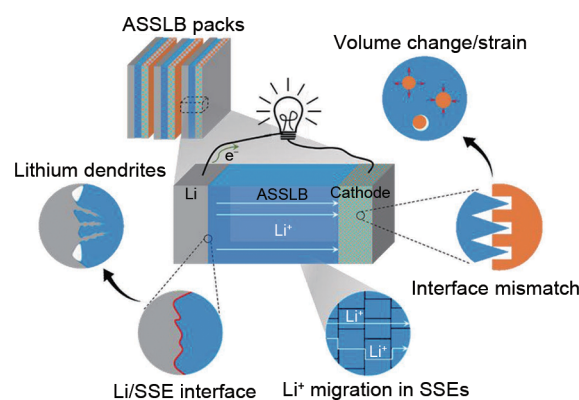


图2 全固态锂金属电池的结构图^[2]

Fig. 2 Structural diagram of all-solid-state lithium metal battery^[2]

2 研究现状与技术发展趋势

本部分不再按地域划分，而是围绕本综述提出的三级协同框架，从三个主题维度梳理国内外研究进展。

2.1 面向力学阻挡的电解质与界面强化研究（对应一级框架）

高杨氏模量固态电解质可通过机械阻挡作用抑制锂枝晶生长，是早期研究的核心思路。石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 电解质因兼具较高离子电导率与对锂金属的相对稳定性，成为该方向的研究热点。张念等^[3]对石榴石型固态电解质表面碳酸锂去除、界面浸润性提升及锂枝晶抑制途径进行了系统探究，指出表面污染层是导致界面阻抗升高的关键因素之一，为氧化物电解质的界面优化提供了重要参考^[3]。Kwon等^[4]开发的无序结构石榴石电解质，通过对晶格缺陷的调控实现了力学性能与离子输运之间的平衡，在不需外加界面改性的条件下有效抑制了锂枝晶生长，CCD达到 1.2 mA/cm^2 。在复合

电解质领域, Zhang等^[9]提出利用含氟羧酸与金属锂原位生成软-硬梯度结构的含氟锂盐(FC)人工保护层,其底部LiF组分提供高机械强度,有机组分则提供柔性缓冲,兼顾了界面润湿性与机械阻挡能力。然而,单纯依赖高杨氏模量在长循环或高面容量条件下难以彻底阻止枝晶穿透,因为界面孔隙引发的局部电流集中会绕过力学屏障。这一局限性驱动了二级与三级策略的发展。如图3(a)所示,

FC层中的氟化有机锂盐提升了界面稳定性和润湿性,确保锂离子通量均匀;底部的LiF组分调控锂沉积行为, $C_3F_7CO_2$ 分子作为成核位点引导锂均匀沉积如图3(b)所示。此外,有机组分提供柔性,无机组分增强机械强度,使FC层在循环中保持结构稳定。这一设计明显提升了锂金属电池的循环寿命与安全性,兼顾了界面润湿性、离子传输效率与机械阻挡能力,展现出优异的枝晶抑制效果^[9]。

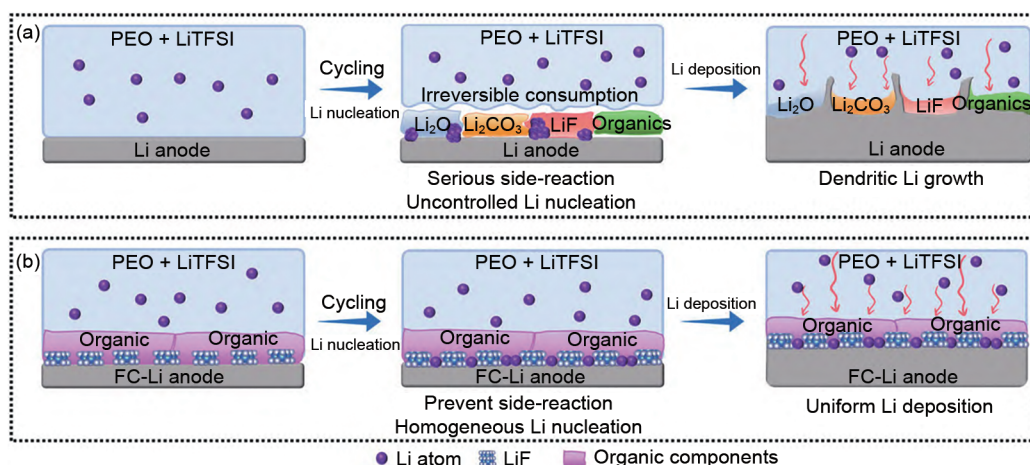


图3 (a) 原始锂负极的示意图; (b) 充放电过程中及锂沉积时的氟化锂负极的示意图^[9]

Fig. 3 (a) Schematic diagram of the original lithium anode and (b) diagram of the lithium fluoride anode during the charging and discharging processes and during lithium deposition^[9]

2.2 面向离子流调控的沉积动力学优化研究(对应二级框架)

调控锂离子沉积动力学是实现均匀沉积、从根源抑制枝晶成核的关键路径。Deng等^[6]发现碳纤维布(CFC)能够通过将锂金属的剥离/沉积过程限制在微通道内,来提高其稳定性和可逆性,为了最大限度地提高锂阳极的表面积容量,其在CFC的微通道中制备了由石墨烯片组成的二次导电网络,并在石墨烯片和碳纤维的表面均匀地涂覆了亲锂的ZnO纳米颗粒[图4(a)];将石墨烯微结构嵌入碳氟化合物中,为锂沉积提供了额外的活性位点,并降低了单位面积的电流密度,这有助于锂金属的均匀和可控地成核与生长[图4(b)]。图中的锂成核过程表明,在锂沉积的初始阶段通过形成亲锂的锂锌中间体,可以实现无枝晶的锂沉积[图4(c)和(d)];最后,基于这种基质,在超高单位面积容量(12.0 mAh/cm^2)下能够获得稳定的库仑效率(CE),这在如此苛刻的条件下很少有报道。

Lee等^[7]创新性地提出“底部沉积”概念,基

于亲锂集流体与聚合物黏结剂-炭黑保护层,引导锂沉积发生在保护层与集流体之间,有效规避了内部短路并缓解了体积膨胀。朱晓琪等^[8]系统总结了复合固态电解质界面改性的三类思路,强调了界面处锂离子沉积动力学调控的重要性。此外,日本东北大学与高能加速器研究机构联合研发的复合氢化锂超离子导体,通过对氢团簇结构的精准设计,实现了与金属锂的高稳定性接触^[9],为高能量密度全固态电池的电解质材料体系提供了新的备选方案^[9]。上述研究表明,通过亲锂位点设计与沉积空间管控,可显著抑制枝晶的初始成核,为二级框架提供了坚实的技术支撑。

2.3 面向动态演化的界面自修复与原位表征研究(对应三级框架)

充放电过程中界面结构的动态演化(如应力累积、孔洞形成、SEI膜破裂)是导致枝晶穿透与界面失效的深层原因,因此动态自修复能力与实时监测手段成为近年来的前沿方向。Luo等^[10]采用原位电化学压力测量技术,结合XPS与SEM,对超薄

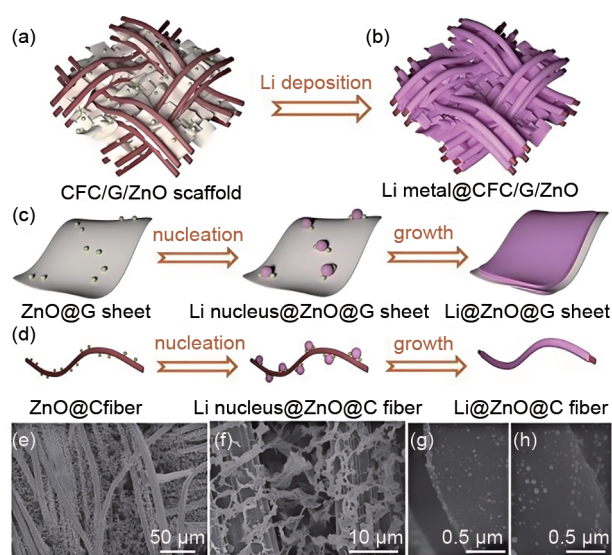


图4 CFC/G/ZnO电极集流体在(a)未电镀Li状态与(b)电镀Li后的结构对比,以及单个石墨烯片(c)和碳纤维(d)在ZnO修饰下引导金属Li晶核形成和生长过程中的可能机制及具体功能。CFC/G/ZnO电极集流体的低倍(e)和高倍(f)扫描电镜图像,以及高倍扫描电镜图像显示石墨烯片(g)和碳纤维(h)上ZnO纳米颗粒的情况^[6]

Fig. 4 Structural comparison between the CFC/G/"ZnO" electrode current collector in (a) the non-electroplated Li state and (b) after electroplating Li, as well as the possible mechanisms and specific functions of individual graphene sheets (c) and carbon fibers (d) in guiding the formation and growth of metal Li nuclei during the process. The low-magnification (e) and high-magnification (f) scanning electron microscope images of the CFC/G/"ZnO" electrode current collector, as well as the high-magnification scanning electron microscope image show the situation of "ZnO" nanoparticles on the graphene sheets (g) and carbon fibers (h)^[6]

锂阳极(约10 μm)和In/Li₂In保护层的界面演化过程进行了系统研究,揭示了保护层抑制副反应与枝晶穿透的动态作用机制,为界面动态调控提供了新的表征方法。Zhang等^[9]的含氟羧酸人工保护层在循环中表现出一定的界面重构能力,初步体现了动态自修复的特征。此外,Liu等^[11]揭示了陶瓷固态电解质晶界锂缺陷的起源机制,为理解界面缺陷在循环中的动态演化提供了微观理论支撑。当前,三级框架(动态自修复)的研究尚处于起步阶段,但已展现出重要的学术价值与应用潜力。

3 本文分析框架与创新点

(1) 三级协同框架:一级(力学阻挡,如高模

量电解质)、二级(离子流调控,如亲锂位点、底部沉积)、三级(动态自修复,如原位生成界面)。现有研究多集中于一、二级,本文指出三级是未来方向。

(2) 技术路径适应性对比:系统对比硫化物、氧化物、聚合物、复合电解质在枝晶抑制效果、界面阻抗、工艺复杂度、产业化潜力四维优劣。

(3) 争议根源分析与统一标准:指出争议源于测试条件(压力、电流密度、温度)不统一,提出四项核心评价指标。

如图5所示,本文首次提出“力学阻挡-离子流调控-动态自修复”三级协同抑制框架,左侧纵向展示从一级到三级的递进关系,右侧对应各层级的关键技术代表,底部蓝色箭头明确指示以“人工SEI层+多孔集流体”为核心的产业化优先路径。该框架系统揭示了从被动阻挡到主动调控再到动态自适应的枝晶抑制演进逻辑。下文第5部分将基于此框架对现有成果进行重新归类与评述。

4 理论框架

4.1 锂枝晶生长理论

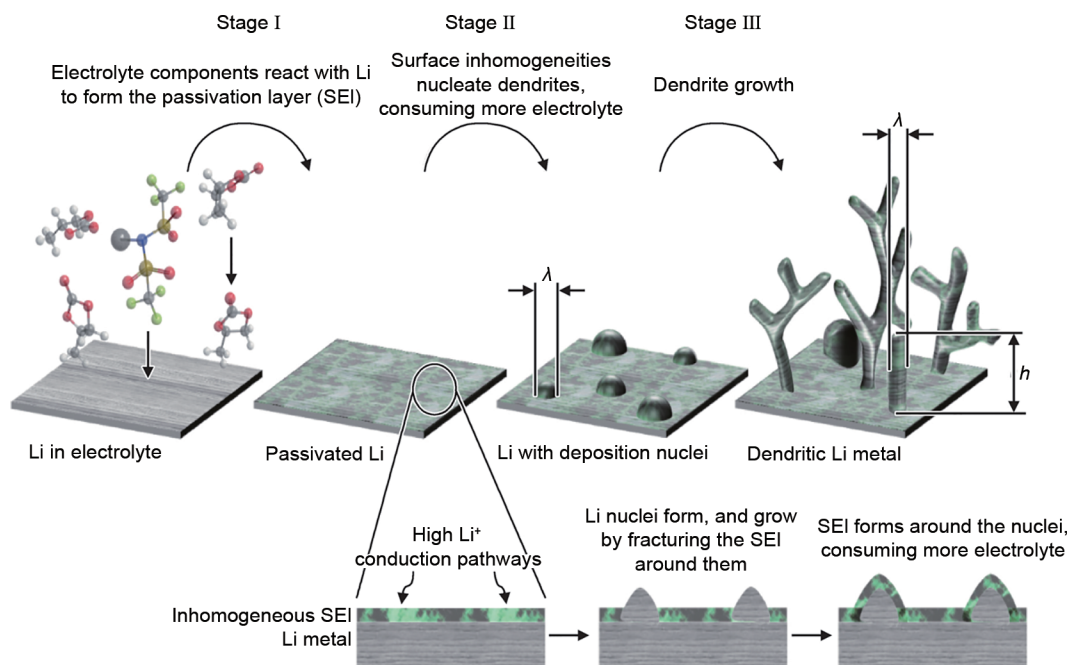
锂枝晶生长的核心机制是锂离子在电极表面的非均相沉积,其理论基础是锂离子输运动力学与电极表面电势分布的不均匀性。充放电过程中,金属锂负极表面会产生电势差与锂离子浓度梯度,使得锂离子易在界面孔隙、杂质颗粒等缺陷部位富集并形成枝晶。枝晶在后续循环中持续生长,直至穿透固态电解质引发短路失效^[12]。图6展示了枝晶从初始成核到穿透电解质的典型过程^[13]。

固态电解质的力学性能、界面接触状态及负极结构对枝晶生长具有显著调控作用。高杨氏模量电解质在一定程度上可限制枝晶渗透,但不能彻底消除其生成;界面孔隙会加剧锂离子分布不均,加速枝晶生长;负极结构缺陷与机械应力积累则进一步促进枝晶成核与贯穿。Tikekar等^[13]系统总结了电解液与界面设计对于稳定锂金属电池的设计原则,强调了锂离子浓度梯度与界面力学性能对枝晶生长的耦合作用^[13],为本框架中“力学-离子流协同”的观点提供了理论先导。综合上述理论,本文认为:枝晶抑制不能仅依赖单一机制,高杨氏模量可在低电流密度下短期阻挡枝晶,但在高倍率或长循环中必须与离子流均匀化协同。此外,现有理论对“沉



图5 锂枝晶抑制与界面相容性优化的三级协同框架与技术路线图

Fig. 5 Three-level collaborative framework and technical roadmap for lithium dendrite inhibition and interface compatibility optimization

图6 锂枝晶生长原理图^[13]Fig. 6 Schematic diagram of lithium dendrite growth^[13]

积-剥离交替过程中孔洞形成与枝晶反转生长”关注不足，建议引入疲劳力学视角进行深入研究。

本框架视角下的理论引申：基于上述分析，本文提出的一级（力学阻挡）机制立足于调控电解质力学性能，二级（离子流调控）机制着眼于改善沉积动力学，二者互为补充。下文第5部分将在此理论基础之上，对现有技术成果进行框架映射与分类评述。

4.2 界面相容性理论

界面相容性包括物理相容性与化学相容性两大维度。如图7所示，电极与固态电解质界面的不兼容性以及内部应力是制约界面稳定性的两大关键问题^[14]。其中，界面不兼容性源于化学副反应与物理接触不良，内部应力则主要来自电极材料充放电过程中的体积变化^[14]。物理相容性体现为电极与电解质间的固-固接触状态，由表面粗糙度、硬度、柔韧性等参数共同决定，接触不良会显著增大界面阻抗；化学相容性反映金属锂与固态电解质间的热力学稳定性，锂的高反应活性易与硫化物等电解质发生副反应，生成 Li_2S 等不稳定产物，破坏界面完整性^[15]。冯吴亮等^[16]提出固态电解质的电化学窗口直接决定其与电极材料的匹配性，热力学稳定窗口较窄的电解质需通过动力学稳定界面实现适配。余启鹏等^[17]将界面问题划分为静态问题（化学不稳定、物理接触差）与动态问题（枝晶生长、孔洞形成），为分类施策提供了理论框架。

本框架视角下的理论引申：现有研究多将物理与化学相容性分开讨论，但实际电池中二者深度耦

合。本文提出“动态相容性”概念，即循环过程中界面结构的自适应能力。例如，底部沉积结构在循环中保持低阻抗的关键不仅在于初始接触，更在于体积膨胀后的界面重构能力。因此，建议将“循环50次后界面阻抗变化率”和“界面反应层厚度增长率”作为动态相容性的量化指标，为第6部分的标准化讨论奠定基础。

5 主要研究成果与三级协同框架映射分析

5.1 主要研究方法

研究方法可分为实验研究方法和理论模拟方法。

5.1.1 实验研究方法

实验研究涵盖材料制备、性能测试与结构表征。在材料制备方面，Rajamani等^[18]系统综述了聚合物-石榴石复合电解质在固态锂金属电池中的研究进展，总结了该类复合电解质的制备策略、离子电导率提升方法及界面优化措施；Wang等^[19]系统综述了玻璃及微晶玻璃在锂离子电池电极与固态电解质材料领域的研究进展，为玻璃态电解质体系的材料设计与界面优化提供了系统性参考。多孔集流体可通过低成本烧结法或模板法制备，为锂沉积提供稳定支撑。喷丸处理与磁控溅射相结合的方法可改善电解质表面状况与界面接触^[20]。

性能测试方面，电化学阻抗谱（EIS）用于研究界面阻抗特性，充放电测试评判循环寿命与容量保持率，临界电流密度（CCD）测试已成为评价枝晶抑制效果的核心标准。力学性能测试（杨氏模量、断裂韧性）则为评估电解质机械阻挡能力提供重要依据。结构表征方面，SEM用于观察锂金属表面形貌与枝晶生长规律，XRD分析界面反应产物，XPS表征界面元素组成与化学态。原位4D STEM与原位电化学压力测量等技术的应用，极大地提高了机理研究的精确性。辛玉池^[21]系统综述了金属锂负极界面优化的多种改性策略，强调了界面层组分调控与制备工艺参数对界面阻抗的直接影响，为界面工程研究提供了工艺层面的系统梳理。

在界面表征技术方面，Yang^[22]系统揭示了裂纹和电子导电对锂枝晶生长的作用机制，总结了阻断电子导电和抑制裂纹形成的枝晶抑制策略。卢微等^[23]通过原位紫外光聚合方法构筑了弹性聚合物人

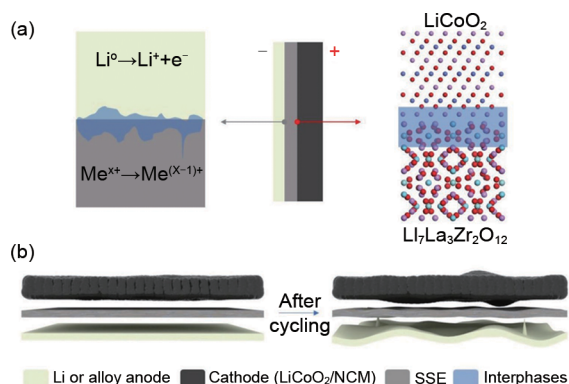


图7 ASSLIBs中的两个关键问题：(a) 电极与固体电解质界面的不兼容性以及 (b) 内部应力^[14]

Fig. 7 Two key issues in ASSLIBs: (a) Incompatibility of the electrode and solid electrolyte interface and (b) Internal stress^[14]

工SEI (EP-SEI), 其优异的均匀性、稳定性和弹性在循环中有效促进锂离子均匀沉积。

5.1.2 理论模拟方法

理论模拟主要包括热力学计算与动力学模拟。第一性原理、分子动力学等方法可模拟锂离子在界面的传输路径与电荷转移过程, 为界面层设计与电解质成分优化提供理论方向。原位表征与模拟计算相互补充, 共同形成实验方案设计与机理验证的基础^[24]。

5.2 锂枝晶抑制技术成果及框架映射

本小节保留原“锂枝晶抑制技术”主线, 并在各项技术中明确标注其所属的三级框架层级。Chen等^[25]系统总结了描述锂晶核形成与早期生长的多种模型(包括异质模型、表面扩散模型、晶体学模型、空间电荷模型及锂-SEI模型), 并对应分析了各模型下的枝晶抑制机制^[25], 如图8所示。这些模型为理解枝晶的初始成核过程提供了理论基础。

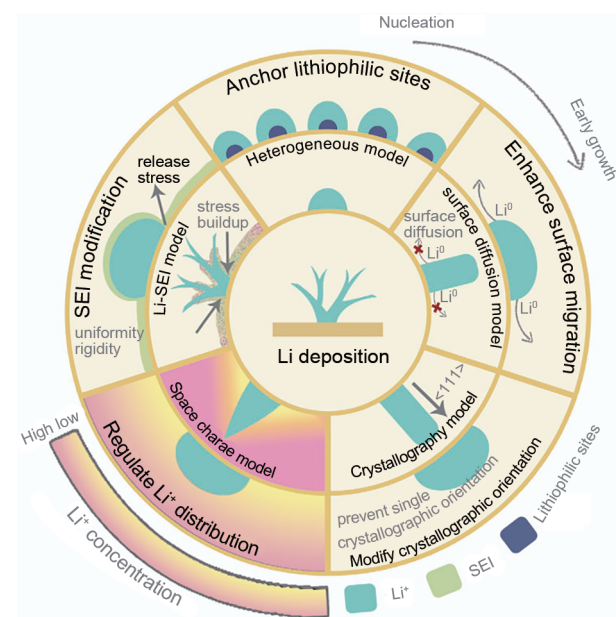


图8 描述锂晶核形成和早期生长的多种模型及其对应的枝晶抑制机制^[25]

Fig. 8 illustrates various models of lithium crystal nucleus formation and early growth, along with the corresponding dendrite inhibition mechanisms^[25]

(一级框架: 力学阻挡) 高杨氏模量电解质的机械阻挡作用是最早被广泛研究的策略。石榴石型LLZO因兼具高离子电导率与对锂金属的相对稳定性, 成为研究热点。Kwon等^[4]通过无序结构调控,

在无需界面改性下实现了CCD提升至 1.2 mA/cm^2 。然而, 该策略在面容量 $>3 \text{ mAh/cm}^2$ 时, 因界面孔隙引发的局部应力集中, 枝晶仍沿晶界渗透, 暴露出单一力学阻挡的局限性。为此, Zhang等^[6]设计的含氟羧酸软-硬梯度保护层, 通过底部的LiF组分增强机械强度, 在循环中表现出优于纯硬质层的稳定性, 但本质上仍以一级机制为主导。Zeng等^[26]通过凝胶聚合物电解质集成设计, 在锂金属负极表面原位共生长构建了富含LiF-Li₃N的双保护SEI层, 该SEI层兼具离子通量调控与力学增强功能, 实现了无枝晶锂沉积, 在 0.5 mA/cm^2 下可稳定循环1000小时。该工作与Zhang等^[6]的思路异曲同工, 均体现了“刚性无机组分+功能性组分”的复合设计理念。

在石榴石型电解质研究方面, Qin等^[27]掺杂LLZTO(Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂)的离子电导率可达 $6.65 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 密度96.2%, LiFePO₄/LLZTO/Graphite全固态全电池在0.1C下40次循环后容量保持率85.7%, 库仑效率超过99%。此外, 原位界面钝化与自适应性协同策略在LLTO基固态电池中得到了验证, 通过原位电化学转化形成富含LiF/Li₃PO₄的功能SEI, 室温离子电导率达 $4.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 电化学分解电压5.23 V, Li-LiFePO₄电池在0.2C下100次循环后比容量153 mAh/g, 1.0C下800次循环后115 mAh/g, 0.5 mA/cm^2 下稳定循环超过900小时^[28]。

(二级框架: 离子流调控) 锂离子沉积动力学已成为近年来的主流方向。Deng等^[6]设计的ZnO修饰碳纤维多孔集流体, 通过亲锂位点将成核过电位降低至12 mV, 在 12.0 mAh/cm^2 超高面容量下实现稳定循环, 证实了“沉积引导”策略的有效性。Lee等^[7]提出的底部沉积结构, 基于亲锂集流体与聚合物保护层, 使锂沉积发生在集流体与保护层之间, 有效避免枝晶穿透, CCD提升至约 2.0 mA/cm^2 。上述成果表明, 通过亲锂位点设计与沉积空间管控可显著抑制枝晶初始成核, 但沉积层在长循环中的结构稳定性仍需进一步优化。Masuda等^[29]针对富卤素硫银锗矿型电解质Li_{5.4}(PS₄)(S_{0.4}Cl_{1.0}Br_{0.6})开展研究, 发现其与锂金属具有良好的电化学稳定性, 通过在正极表面包覆LiNbO₃并添加碳基导电剂, 显著提升了电池放电容量, 且50次循环后阻抗基本稳定^[29], 为硫银锗矿体系的全

电池应用提供了有力数据支撑。

Yuan 等^[30]将湿法球磨与原位聚合工艺相结合,制备了聚碳酸乙烯酯涂层硫化物复合固态电解质,超软颗粒在无黏结剂冷压下形成紧密堆积的无空隙内部结构,与锂金属上稳定的富含 LiF 界面层协同,在锂对称电池中保持了 2.0 mA/cm^2 的临界电流密度和 0.5 mA/cm^2 下 2000 小时的稳定循环, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2/\text{Li}$ 电池实现了 173.5 mAh/g 的高初始容量, 300 次循环无短路。Li 等^[31]系统综述了硫化物固态电解质的分类(玻璃态、玻璃陶瓷态、陶瓷电解质态)与低成本制备方法,指出 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{I}_{1+x}$ 通过 LiI 掺杂可实现 2.04 mS/cm 离子电导率及 3200 小时循环稳定性。

在界面夹层设计方面, *Nature Energy* 报道的 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ 基多孔夹层设计取得了突破性进展。该研究开发了两种类型的多孔疏锂夹层 ($\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -碳纳米管和 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -Mg), 使锂在 Li/夹层界面沉积并可逆地穿透多孔夹层。优化的 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -碳纳米管夹层使 Li/LNI/Li 对称电池温度在 25°C 、 4.0 mAh/cm^2 下临界电流密度高达 4.0 mA/cm^2 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -Mg 夹层使 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@ \text{NCM}_{811}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/20\mu\text{m-Li}$ 全电池面积容量达 2.2 mAh/cm^2 , 60°C 、 0.5C 下 350 次循环后容量保持率为 82.4% ^[32]。这一工作证明, 疏锂性、电子/离子电导率和夹层孔隙率之间的平衡是实现高容量下稳定锂沉积/剥离的关键。

PVDF 基柔性固态电解质的改性策略也取得了重要进展, 通过双向拉伸诱导分子链取向可有效抑制锂枝晶生长, 多层复合结构则改善了电极与电解质之间的界面接触, 降低了界面阻抗^[33]。

(三级框架: 动态自修复) 当前真正触及动态自修复的研究尚少。Zhang 等^[9]的含氟羧酸层在剥离/沉积过程中表现出一定的界面重构能力, 其有机组分提供柔性缓冲, 可在一定程度上修复循环产生的微裂纹, 初步体现了动态自修复的特征。Luo 等^[10]采用原位电化学压力测量技术揭示了保护层在循环中应力的动态变化规律, 为三级机制的设计提供了表征基础。然而, 目前缺乏对自修复效率的定量评价标准, 这是未来需要重点突破的方向。

在关于枝晶形成与抑制的系统性综述方面, 参考文献[34]为实验学家和理论家提供了全面视角, 揭示了固态电池中金属锂的复杂沉积机理, 总结了先进表征方法。

5.3 界面相容性优化成果及框架映射

(一级与二级协同) Wei 等^[35]通过磁控溅射在硫化物电解质与锂金属界面构建了 $\text{LiCl}/\text{LiF}/\text{LiZn}$ 混合 SEI 结构。其中, LiF 和 LiCl 具有较高的界面能 (DFT 计算值分别为 0.68 J/m^2 和 0.72 J/m^2), 能够有效抑制枝晶穿透(一级力学阻挡); 亲锂的 LiZn 合金则降低局部过电位、加速锂离子扩散, 诱导均匀沉积(二级离子流调控)。该协同设计使界面阻抗从初始的 $850 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至循环后的 $120 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (变化率 $<15\%$), CCD 达到 1.8 mA/cm^2 , 100 次循环后 XPS 检测副产物(如 Li_2CO_3) 占比仅为 2.3% , 充分体现了多层级协同的优势。在界面修饰工艺方面, Wang 等^[36]采用磁控溅射技术制备金 (Au) 中间层, 通过磁约束等离子体减少固态电解质表面的热降解, 有效保留其断裂韧性, 搭配喷丸处理后电池 CCD 显著提升, 为解决传统溅射技术对电解质的损伤问题提供了有效途径。

(二级与热力学稳定结合) Jeon 等^[37]通过高通量计算筛选出 LiTbO_2 和 LiDyO_2 涂层材料。DFT 计算与实验验证表明, 该类涂层在锂化前后保持化学惰性, 有效抑制了界面副反应。在电流密度 1 mA/cm^2 、面积容量 1 mAh/cm^2 条件下, 循环 100 次后电压曲线未见明显副反应平台, XPS 检测副产物占比控制在较低水平, 展现了二级机制(离子流均匀化)与热力学稳定界面结合的可行性。

(物理相容性优化) 针对氧化物电解质与锂金属界面润湿性差的问题, Liu 等^[38]采用 2D MXene 纳米片作为界面改性剂, 有效改善了固-固接触状态, 降低了界面阻抗。梁世硕等^[39]针对硫化物全固态电池中的锂金属负极界面修饰进行了系统研究, 提出了界面层组分筛选与制备工艺匹配的优化准则, 与 Wei 等^[35]的混合 SEI 设计形成工艺-性能的互补参照。复合准固态电解质(如 $\text{LLZO-Sb}/\text{PEO}$ 体系)通过“软接触”效应直接涂覆, 在不需额外界面层条件下实现了低阻抗接触^[40], 其工艺简便性为产业化提供了便利。此外, Zhao 等^[41]构建的非对称双层复合电解质通过整合不同组分的功能优势, 在提升离子电导率的同时显著增强了界面稳定性, 为复合电解质体系的设计提供了另一种有效思路。Pang 等^[42]采用 Ag 纳米粒子修饰石墨负极, 形成稳定界面层, 在有效降低界面阻抗的同时提升了电池的能量密度, 为负极界面功能化修饰提供了一种简

便有效的策略。

在氧化物基界面修饰方面，基于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 的纳米多孔氧化物夹层凭借其结构不可变的特性，有效抑制了阳极界面的退化^[43]。富聚丙烯腈 (PAN) 人工 SEI 通过丙烯腈原位聚合形成保护层，为 Li/LGPS 固态电池界面提供了高效且稳定的解决方案^[44]。石榴石电解质表面磷酸化处理则通过 H_3PO_4 去除表面 Li_2CO_3 碱性层，残留的 Li_3PO_4 有效提升了体相电导率与界面性能^[45]。

针对硫银锗矿基固态电池的界面问题，参考文献[46]系统综述了锂-银汞矿体系中的界面挑战及解决策略。

5.4 产业化优先技术路径的详细支撑

综合上述研究成果与产业化需求，本小节对最具转化潜力的两条技术路径进行详细分析。

5.4.1 原位生成复合 SEI 层(LiF/LiZn 等)的工艺与性能

原位生成复合 SEI 层（如 LiF/LiZn、含氟羧酸锂等）的核心优势在于制备工艺简便、成本可控。磁控溅射等物理气相沉积方法虽能精确控制膜厚与组成，但设备投资高（单套约 500 万元）、产能低（ $\leq 10\text{ m}^2/\text{h}$ ），难以满足规模化生产需求。相比之下，溶液涂覆或原位反应法可在常规干燥间环境中操作，设备投资约 50 万元，产能可提升至 $100\text{ m}^2/\text{h}$ 以上，且与现有卷对卷涂布工艺高度兼容。Wei 等^[35]的 LiCl/LiF/LiZn 复合层虽采用磁控溅射制备，

但后续可通过溶液前驱体路线进行转化，具备工艺降本空间。该技术路径在枝晶抑制效果（ $\text{CCD} \geq 1.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ ）、界面阻抗降低（降幅 $>80\%$ ）和循环稳定性（ >500 圈）方面均表现出显著优势，是近期最具产业化前景的路线。

5.4.2 复合准固态电解质直接涂覆工艺

以 LLZO-Sb/BMITFSI/PEO 为代表的复合准固态电解质体系，可通过直接涂覆工艺在锂金属表面形成均匀界面层^[40]。该方法的突出优点在于：无需额外界面修饰步骤，可在现有锂电池涂布设备上直接实施；在较低外部压力（ $<5\text{ MPa}$ ）下即可实现良好界面接触，避免了对电解质的机械损伤；同时，聚合物基体提供了柔性缓冲，有效缓解了充放电过程中的体积膨胀应力。尽管其 CCD（约 $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ ）略低于磁控溅射法制备的人工 SEI 层，但其工艺简单性和成本优势使其在消费电子、储能电站等对倍率要求不高的场景中具有较强竞争力。

5.4.3 综合对比与优先推荐

综合表 1 对比数据，本文明确推荐两条最易实现产业化的技术路径：①原位生成复合 SEI 层+多孔集流体（适用于硫化物与氧化物体系，性能均衡且工艺可控）；②复合准固态电解质直接涂覆工艺（适用于聚合物/氧化物复合体系，工艺最简单、成本最低）。上述两条路径均无需复杂的高真空设备，与现有锂电产线兼容性高，建议作为近期技术转化的核心方向。

表 1 不同枝晶抑制与界面优化策略的对比

Table 1 Comparison of different dendrite suppression and interface optimization strategies							
策略类型	代表技术	枝晶抑制效果	界面阻抗降低	工艺复杂度	产线兼容性	预估量产成本	主要框架层级
高模量电解质	石榴石型 LLZO ^[4]	中	低	高	低	高	一级为主
人工 SEI 层	LiF/LiZn 复合 ^[35]	高	高	中	中	中	一级+二级
底部沉积结构	亲锂集流体+保护层 ^[7]	高	中	中	中	中	二级为主
复合准固态电解质	LLZO-Sb/PEO 涂覆 ^[40]	中	高	低	高	低	一级+二级
超薄锂阳极	真空沉积 $5\text{ }\mu\text{m}$ 锂膜 ^[47]	中	中	高	低	高	一级辅助

5.5 基于三级框架的成果映射小结

综合 5.2~5.4 节的分析可见，现有锂枝晶抑制成果多集中于一级（力学阻挡）与二级（离子流调控）的独立或简单叠加。例如，LLZO 高模量电解质^[4]属于典型的一级策略， ZnO 亲锂集流体^[6]与底部沉积结构^[7]属于典型的二级策略，而 Wei 等^[35]的 LiF/LiZn 复合层则实现了“一级+二级”的有效协同，在性能上明显优于单一级方案。真正触及三级

（动态自修复）的成果较少，仅 Zhang 等^[9]的含氟羧酸层初步体现了循环中的界面重构能力，但缺乏自修复效率的定量表征与长期稳定性数据。这一现状揭示出本框架的重要价值：未来研究应重点攻关三级框架的机制设计与原位验证，并建立从一级到三级的性能递进评价标准。此外，本部分所引关键数据已按本文建议的四项核心指标（初始阻抗、阻抗变化率、CCD、副产物占比）进行标注，为第 6 部

分的标准化讨论奠定了数据基础。

6 关键争议与基于统一评价指标的再审视

6.1 电解质体系选择争议及其指标化评判

当前关于最优电解质体系的选择仍存在较大争议：硫化物电解质离子电导率高但与锂金属化学稳定性差；氧化物电解质稳定性良好但离子电导率偏低且界面润湿性差；聚合物电解质柔韧性优异但力学性能薄弱。部分观点认为硫化物通过界面改性可快速突破商业化瓶颈^[48-49]，Tang 等^[48]从电-化学-力学多场耦合角度系统分析了锂枝晶穿透固态电解质的驱动力与抑制策略，为理解硫化物体系中“力学-电化学”协同机制提供了理论支撑。另一部分观点则强调氧化物的安全性优势更符合动力电池需求^[38]。

基于本文评价指标的重新审视：若以四项核心指标为统一标尺，可发现硫化物体系（如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ）虽初始阻抗较低（约 $50\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ），但未改性时 100 圈阻抗变化率常超过 30%，远高于氧化物体系（变化率 $\leq 15\%$ ）。引入 LiF/LiZn 人工 SEI 层后，硫化物体系的 100 圈阻抗变化率可降至 12% 以下，副产物占比低于 3%，此时其综合性能显著优于未改性的氧化物体系。因此，争议的根源实为缺乏统一衡量标尺，而非某一体系本质上的不可行。

6.2 锂枝晶抑制机制争议及其指标化评判

关于枝晶抑制的主导机制，学术界存在“力学性能主导论”与“沉积动力学主导论”的分歧。前

者认为高杨氏模量足以完全抑制枝晶，后者强调离子流调控才是核心。此外，外部压力（0.1~10 MPa）对枝晶抑制的影响也存在不同结论。

基于本文评价指标的重新审视：对照第 5 部分汇总的数据，单纯高模量（LLZO， $\text{CCD}\approx 1.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ）的枝晶抑制效果显著低于“高模量+亲锂引导”协同策略（ LiF/LiZn ， $\text{CCD}\approx 1.8\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ），而底部沉积结构（二级主导）的 CCD 可达 $2.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 。这一数据明确表明：单一力学阻挡难以应对长循环中的动态应力变化，“力学阻挡+沉积动力学调控”协同策略在 CCD、阻抗变化率等指标上均具有显著优势。关于外部压力，综合文献数据，0.5~5 MPa 为较优区间，但最佳值随电解质类型与电池构型变化，建议针对具体体系进行压力梯度实验优化，而非追求统一值。

6.3 界面稳定性评价标准争议及统一指标建议

界面稳定性评价标准长期未统一：部分研究以界面阻抗变化为核心，部分侧重副产物生成量，还有研究将 CCD 或循环寿命纳入体系。评价差异导致不同成果不可比，严重制约了技术转化。

基于对本文评价指标的重新审视，作者建议行业建立统一标准，至少包含四项核心指标：①初始界面阻抗（EIS 测试）；②循环 100 次后阻抗变化率（ $\leq 20\%$ 为优）；③临界电流密度（CCD， $\geq 1.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 为基本要求）；④界面反应产物种类及含量（XPS 定量分析，副产物占比 $\leq 5\%$ ）。表 2 将文中讨论的典型技术路径按此四项指标进行量化对比，验证了该体系的可行性与区分度。

表 2 典型技术路径的四项核心指标对比

Table 2 Comparison of four core indicators for typical technology pathways

技术路径	代表文献	初始阻抗/ $(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	100 圈阻抗变化率/%	CCD/ (mA/cm^2)	副产物占比/(XPS, %)	综合评价
高模量 LLZO	[4]	约 500	≤ 25	约 1.2	约 8	一般
LiF/LiZn 人工 SEI	[35]	约 150	≤ 12	约 1.8	≤ 3	优
底部沉积结构	[7]	约 200	≤ 15	约 2.0	≤ 5	优
复合准固态电解质	[40]	约 100	≤ 18	约 1.0	约 6	良
超薄锂阳极	[47]	约 300	≤ 30	约 1.0	约 10	一般

由表 2 可见，当 $\text{CCD}\geq 1.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、100 圈阻抗变化率 $\leq 15\%$ 且副产物占比 $\leq 5\%$ 时，电池的综合循环稳定性与安全性显著提升。据此，本文建议后续研究在报道新成果时，至少提供上述四项指标中的三项，以增强数据的可比性与参考价值。同时，原位电化学压力测量与微观表征（如 4D-STEM）

应互为补充，前者适用于宏观界面演化监测，后者用于揭示枝晶穿透的微观机理。

从产业化经济性角度，*Nature Energy* 的技术经济评估指出，电池级金属锂供应将在 2024 年面临短缺，薄锂阳极的产业化准备仍显不足^[50]。这一现实进一步凸显了建立统一界面评价标准的紧迫

性——只有在统一的性能标尺下，不同技术路线的经济性与可行性才能被客观比较，从而为产业界的投资决策提供可靠依据。此外，*RSC Advances*报道的原位光学观测方法可在加压全固态电池中实时监测枝晶生长，揭示了枝晶即使在极低电流密度下也可能沿预先存在的缺陷链穿透电解质^[51]，这一发现强调了原位表征技术在界面稳定性评价中的不可或缺性。

7 结论与未来展望

以金属锂负极为基础的全固态电池因其高比能、高安全等优势，被认为是新能源汽车产业转型的重要方向。目前，锂枝晶生长与界面相容性差仍是其工业化的核心瓶颈。本文首次提出“力学阻挡-离子流调控-动态自修复”三级协同抑制框架，并基于该框架对现有技术成果进行了系统归类与重新评述。主要结论如下：

(1) 硫化物电解质通过人工 SEI 层（如 LiF/LiZn 复合层）改性，在 CCD ($\geq 1.5 \text{ mA/cm}^2$) 和循环稳定性 (>500 圈) 方面优势显著，结合溶液法原位制备工艺，短期内最易实现产业化突破。

(2) 单一依赖高杨氏模量无法彻底抑制枝晶，必须与沉积动力学调控（如亲锂位点设计、底部沉积结构）协同作用。LiF/LiZn 复合层因兼具力学阻挡与离子流均匀化功能，是当前协同策略的典型代表。

(3) 当前界面评价标准缺乏统一，本文作者建议纳入“初始界面阻抗、100 圈阻抗变化率 ($\leq 20\%$)、CCD ($\geq 1.0 \text{ mA/cm}^2$)、界面副产物占比 (XPS 定量 $\leq 5\%$)”四项核心指标，以增强不同研究成果间的可比性。

基于第 5.4 节对产业化路径的详细分析，本文明确优先推荐溶液法原位生成复合 SEI 层（如氟化羧酸前驱体体系）+ 多孔集流体以及复合准固态电解质直接涂覆工艺两条技术路线，二者均与现有锂电产线高度兼容，具备近期转化的可行性。

然而，当前仍存在三大亟需填补的研究空白：一是动态界面演化机制空白，缺乏循环过程中界面结构、应力、成分变化的原位定量数据，锂枝晶穿透电解质的临界应力与电流密度的定量关系未知；二是多物理场耦合模型空白，现有模型多单独考虑电场或应力场，缺乏“电-力-热-浓度”四场耦合

下的枝晶生长阈值模型，尚无公认的枝晶生长相场模型参数库；三是低成本规模化界面工艺空白，磁控溅射、原子层沉积等高性能方法成本高、效率低，溶液法原位生成 LiF/LiZn 层的反应动力学与均匀性控制尚未完全解决。

未来攻关方向应聚焦于：开发原位表征-模拟闭环平台（如原位电化学压力测量+4D-STEM+相场模拟），建立枝晶生长早期预警模型；聚焦溶液法界面层工艺，探索可刮涂、喷涂的 LiF 前驱体/氟化羧酸溶液体系，实现卷对卷制备；建立公开的标准化测试数据库，统一不同电解质/界面体系在同等条件下的阻抗、CCD、循环寿命对比数据，供学术界与工业界共享。通过上述努力，推动全固态锂金属电池逐步实现产业化，为新能源储能提供高性能解决方案，助力能源转型与“双碳”目标。

参考文献

- [1] LI L L, LI S Y, LU Y Y. Suppression of dendritic lithium growth in lithium metal-based batteries[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(50): 6648-6661. DOI:10.1039/c8cc02280a.
- [2] WANG D W, ZHU C B, FU Y P, et al. Interfaces in garnet-based all-solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(39): 2001318. DOI:10.1002/aenm.202001318.
- [3] 张念, 任国玺, 章辉, 等. 石榴石型固态电解质表界面问题及优化的研究进展[J]. *物理学报*, 2020, 69(22): 218-227. DOI: 10.7498/aps.69.20201533.
ZHANG N, REN G X, ZHANG H, et al. Research progress of interface problems and optimization of garnet-type solid electrolyte[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(22): 218-227. DOI: 10.7498/aps.69.20201533.
- [4] KWON G, GWON H, BAE Y, et al. Disorder-driven sintering-free garnet-type solid electrolytes[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 3256. DOI:10.1038/s41467-025-58108-7.
- [5] ZHANG R, CHEN B, MA Y H, et al. Armoring lithium metal anode with soft-rigid gradient interphase toward high-capacity and long-life all-solid-state battery[J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(8): 1279-1289. DOI:10.1016/j.gee.2023.02.006.
- [6] DENG W, ZHU W H, ZHOU X F, et al. Graphene nested porous carbon current collector for lithium metal anode with ultrahigh areal capacity[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 15: 266-273. DOI:10.1016/j.ensm.2018.05.005.
- [7] LEE S, CHO S, CHOI H, et al. Bottom deposition enables stable all-solid-state batteries with ultrathin lithium metal anode[J]. *Small*, 2024, 20(29): 2311652. DOI:10.1002/smll.202311652.
- [8] 朱晓琪, 葛性波, 张格非, 等. 锂金属电池中复合固态电解质与负极界面的研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(6): 33-43.
ZHU X Q, GE X B, ZHANG G F, et al. Research progress on interface of solid composite electrolyte and anode in lithium-metal

- batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(6): 33-43.
- [9] ZHANG W B, WEBER D A, WEIGAND H, et al. Interfacial processes and influence of composite cathode microstructure controlling the performance of all-solid-state lithium batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(21): 17835-17845. DOI:10.1021/acsami.7b01137.
- [10] LUO E Q, REN X M, HE M, et al. Strategies toward stable anode interface for sulfide-based all-solid-state lithium metal batteries [J]. Small, 2025, 21(16): 2412723. DOI:10.1002/sml.202412723.
- [11] LIU J H, LIANG K X, MA L Y, et al. Constructing a Li⁺-rich interlayer onto lithium anode for boosting the performance of high-voltage all-solid-state lithium metal batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 513: 162809. DOI: 10.1016/j.cej.2025.162809.
- [12] YE Y, DENG Z, GAO L, et al. Lithium-rich anti-perovskite Li₂OHBr-based polymer electrolytes enabling an improved interfacial stability with a three-dimensional-structured lithium metal anode in all-solid-state batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24): 28108-28117. DOI: 10.1021/acsami.1c04514.
- [13] TIKEKAR M D, CHOUDHURY S, TU Z Y, et al. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries[J]. Nature Energy, 2016, 1: 16114. DOI:10.1038/nenergy.2016.114.
- [14] HE Y M, LU C Y, LIU S, et al. Interfacial incompatibility and internal stresses in all-solid-state lithium ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(36): 1901810. DOI:10.1002/aenm.201901810.
- [15] WU C S, LOU J T, ZHANG J, et al. Current status and future directions of all-solid-state batteries with lithium metal anodes, sulfide electrolytes, and layered transition metal oxide cathodes [J]. Nano Energy, 2021, 87: 106081. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106081.
- [16] 冯吴亮, 赵亮, 陈明华, 等. 全固态电池动力学稳定界面构建策略[J]. 物理化学学报, 2023, 39(5): 20220845.
- FENG W L, ZHAO L, CHEN M H, et al. Strategies for constructing kinetically stable interfaces in all-solid-state batteries [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2023, 39(5): 220845.
- [17] 余启鹏, 李刚, 张宇, 等. 全固态锂电池界面静态与动态问题及调控机制[J]. 电池, 2022, 52(3): 321-326.
- YU Q P, LI G, ZHANG Y, et al. Static and dynamic interface issues and regulation mechanisms in all-solid-state lithium batteries[J]. Battery Bimonthly, 2022, 52(3): 321-326.
- [18] RAJAMANI A, PANNEERSELVAM T, ABRAHAM S E, et al. Recent progress in polymer garnet composite electrolytes for solid-state lithium metal batteries[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2023, 7(14): 3185-3212. DOI:10.1039/d3se00421j.
- [19] WANG Z H, LUO S H, ZHANG X, et al. Glass and glass ceramic electrodes and solid electrolyte materials for lithium ion batteries: A review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2023, 619: 122581. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2023.122581.
- [20] LV J X, JIANG Y, LU G Z, et al. A ring-shaped lithium metal anode enables high-performance all-solid-state batteries revealed by *in situ* L-band EPR imaging[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2025, 16(4): 917-923. DOI: 10.1021/acs.jpclett.4c03585.
- [21] 辛玉池. 全固态锂离子电池中金属锂负极界面优化改性研究[J]. 功能材料, 2021, 52(4): 4018-4022. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2021.04.004.
- XIN Y C. Study on optimization of interface modification of metal lithium anode in all solid state lithium ion battery[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(4): 4018-4022. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2021.04.004.
- [22] YANG X Y, WANG Y W, GUO Y H, et al. Interfacial engineering of suppressing Li dendrite growth in all solid-state Li-metal batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(25): 14848-14865. DOI:10.1039/d4ta01269k.
- [23] 卢微, 王子豪, 赵安顺, 等. 弹性聚合物固态电解质界面膜保护金属锂负极[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(7): 2187-2196. DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.20240063.
- LU W, WANG Z H, ZHAO A S, et al. Elastic polymer solid electrolyte interphase protects lithium metal anode[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2024, 52(7): 2187-2196. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.20240063.
- [24] HÜTTL J, ZAPP N, TANIKAWA S, et al. A layered hybrid oxide-sulfide all-solid-state battery with lithium metal anode[J]. Batteries, 2023, 9(10): 507. DOI:10.3390/batteries9100507.
- [25] CHEN X R, ZHAO B C, YAN C, et al. Review on Li deposition in working batteries: From nucleation to early growth[J]. Advanced Materials, 2021, 33(8): 2004128. DOI:10.1002/adma.202004128.
- [26] ZENG K, LIU Q, MA H, et al. *In situ* co-growth LiF-Li₃N rich dual-protective layers enable high interface stability for solid-state lithium-metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, 70: 103564. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103564.
- [27] QIN Z W, XIE Y M, MENG X C, et al. Suppressing lithium dendrite growth enabled by high-performance garnet LLZO for graphite-based full cell solid-state lithium batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2024, 185: 111789. DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111789.
- [28] CHEN H H, CAO X, HUANG M J, et al. *In-situ* interfacial passivation and self-adaptability synergistically stabilizing all-solid-state lithium metal batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 88: 282-292. DOI:10.1016/j.jechem.2023.09.020.
- [29] MASUDA N, KOBAYASHI K, UTSUNO F, et al. Enhanced capacity of all-solid-state battery comprising LiNbO₃-coated Li (Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂ Cathode, Li_{5.4}(PS₃)(S_{0.4}Cl_{1.0}Br_{0.6}) solid electrolyte and lithium metal anode[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(12): 4409-4417. DOI:10.1007/s10008-024-05886-7.
- [30] YUAN H Y, LIN W J, TIAN C H, et al. *In-situ* coating strategy to synthesize ultra-soft sulfide solid-state electrolytes for dendrite-free lithium metal batteries[J]. Nano Energy, 2024, 128: 109835. DOI:10.1016/j.nanoen.2024.109835.
- [31] LI J W, LI Y Y, WANG Y X, et al. Preparation, design and interfacial modification of sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2025,

- 74: 103962. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103962.
- [32] WANG Z Y, XIA J L, JI X, et al. Lithium anode interlayer design for all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2024, 9(3): 251-262. DOI:10.1038/s41560-023-01426-1.
- [33] LIU Z X, ISLAM M S, FANG Y H, et al. Design strategies and performance enhancements of PVDF-based flexible electrolytes for high-performance all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nanoscale*, 2025, 17(5): 2408-2422. DOI:10.1039/d4nr04583a.
- [34] SUN H H, CELADON A, CLOUTIER S G, et al. Lithium dendrites in all-solid-state batteries: From formation to suppression[J]. *Battery Energy*, 2024, 3(3): 20230062. DOI: 10.1002/bte2.20230062.
- [35] WEI C C, XIAO Y J, WU Z K, et al. Construction of LiCl/LiF/LiZn hybrid SEI interface achieving high-performance sulfide-based all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(6): 1990-2001. DOI:10.1007/s11426-024-2055-4.
- [36] WANG Y, LIM R, LARSON K, et al. Chemical and electrochemical characterization of hot-pressed $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid state electrolyte: Operating pressure-invariant high ionic conductivity[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(21): e202400718. DOI: 10.1002/cssc.202400718.
- [37] JEON D W, CHOI W, KANG J H, et al. Rational material design of chemically inert oxide anode coating layers for lithium metal and all-solid-state batteries[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2025, 29: 100842. DOI:10.1016/j.apsadv.2025.100842.
- [38] LIU Y, CHEN X, ZHANG H, et al. 2D MXene nanosheets as interfacial modifier for lithium metal all-solid-state batteries[J]. *Small*, 2023, 19(48): 2305876.
- [39] 梁世硕, 康树森, 杨东, 等. 锂金属负极界面修饰及其在硫化物全固态电池中的应用[J]. *化学学报*, 2022, 80(9): 1264-1268. DOI: 10.6023/A22040144.
- LIANG S S, KANG S S, YANG D, et al. Interfacial engineering of lithium metal anode for sulfide solid state batteries[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2022, 80(9): 1264-1268. DOI: 10.6023/A22040144.
- [40] SAMPATHKUMAR R, KARTHICK BABU M G, KURIAN E, et al. Influence of lithium metal anode coated with a composite quasi-solid electrolyte on stabilizing the interface of all-solid-state battery[J]. *Ionics*, 2022, 28(6): 2649-2660. DOI: 10.1007/s11581-022-04517-3.
- [41] ZHAO B L, MA L X, WU K, et al. Asymmetric double-layer composite electrolyte with enhanced ionic conductivity and interface stability for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(1): 125-131. DOI:10.1016/j.cclet.2020.10.045.
- [42] PANG B, YANG T Q, WU Z, et al. $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ -based all-solid-state battery with a silver nanoparticle-modified graphite anode for improved resistance to overcharging and increased energy density[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024: acsami.4c01172. DOI:10.1021/acsami.4c01172.
- [43] JUN D, LEE S G, JUNG J E, et al. Oxide-based nanoporous interlayer for durable anodic interface in all-solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(7): 3475-3483. DOI:10.1021/acsenergylett.4c01360.
- [44] HOANG B, DAMIRCHELI R, FERRARI V C, et al. Highly effective polyacrylonitrile-rich artificial solid-electrolyte-interphase for dendrite-free Li-metal/solid-state battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(46): 63703-63712. DOI:10.1021/acsami.4c16480.
- [45] YANG L, et al. Enhanced bulk and interfacial conductivity in all-solid-state lithium metal batteries via garnet surface phosphorylation[J]. *Nano Letters*, 2025, 25(8): 3093-3102. DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c05334.
- [46] DANDENA B D, TSAI D S, WU S H, et al. Review of interface issues in Li-argyrodite-based solid-state Li-metal batteries[J]. *EES Batteries*, 2025, 1(4): 692-743. DOI:10.1039/d5eb00101c.
- [47] CEN G J, ZHANG X X, YU H L, et al. Interface evolution of lithium metal anodes in all-solid-state batteries via mechanical-electrochemical investigations[J]. *Solid State Ionics*, 2024, 411: 116557. DOI:10.1016/j.ssi.2024.116557.
- [48] TANG Y F, ZHANG L Q, CHEN J Z, et al. Electro-chemo-mechanics of lithium in solid state lithium metal batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(2): 602-642.
- [49] ZHAO Y, LIU S, CHEN J, et al. Sulfide electrolyte modification with fluorinated phosphate for enhanced electrochemical stability against lithium metal[J]. *Electrochemistry Communications*, 2024, 162: 108621.
- [50] BURTON M, NARAYANAN S, JAGGER B, et al. Techno-economic assessment of thin lithium metal anodes for solid-state batteries[J]. *Nature Energy*, 2025, 10(1): 135-147. DOI: 10.1038/s41560-024-01676-7.
- [51] LIU H W, JIANG W N, CHEN W J, et al. Dendrite growth and inhibition in all-solid-state lithium metal batteries: *in situ* optical observation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(6): 3575-3579. DOI:10.1039/d3ta07366a.