

# NASICON 型陶瓷固态电池的电化学电位界面调控

李勇锋<sup>1,2</sup>, 顾玉萍<sup>2,3,4</sup>, 师广照<sup>2,3,4</sup>, 胡九林<sup>2,3,4</sup>, 雷萌<sup>2,3,4</sup>,  
彭晖<sup>1,5</sup>, 曾宇平<sup>2,3</sup>, 李驰麟<sup>2,3,4</sup>

(1. 华东师范大学 物理与电子科学学院, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 201899; 3. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049; 4. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 上海 201899; 5. 山西大学 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

**摘要:**  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) 是一种 NASICON 型固态电解质, 其离子电导率高、化学稳定性优良、剪切模量 (40~60 GPa) 高。然而含四价钛离子的 LATP 在与锂金属负极接触时和循环过程中容易发生还原反应, 进而导致电解质结构降解, 并在电解质中引入电子电导。为了提高 LATP 的化学和电化学稳定性, 本研究对 LATP 固态电解质表面进行了普鲁士蓝(PB)界面层的改性, 优化了电解质与负极之间的接触。引入具有丰富开框架锂离子扩散通道的 PB 作为电解质-负极界面的混合导电改性层, 具有如下优点。(1) 锂化后 PB 层的本征电导率得到提升, 可以加速界面层电子向负极的均化传输。(2) 锂化过程中 PB 中间层的亲锂性增强, 从而使电化学过程中 LATP 与锂金属之间的界面接触更加紧密。(3) 锂化后 PB 仍然保持三维骨架结构, 有利于实现界面处锂离子通量的均质化效应, 从而提升锂沉积/剥离过程的稳定性。(4) 具有金属有机框架(MOF)结构的 PB 可以保证循环过程中界面的机械稳定性, 并减小锂负极的体积变化。(5) PB 结构在锂化后不发生坍塌, 不易出现相分离, 不会形成额外的相边界或相缝隙, 有利于集成锂离子流和电子流。(6) 更为独特的是, PB 的氧化还原电位高于界面两侧的锂金属和 LATP, 有利于在 Li-LATP 之间形成能垒, 阻隔电子传输, 防止 LATP 的还原降解。改进后的固态电池具有良好的循环稳定性和动力学性能。在  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下, PB 改性的 Li/Li 对称固态电池可稳定循环 800 h。PB 改性的 Li/LiFePO<sub>4</sub> 固态电池在  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下循环 160 圈后, 容量仍接近  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。改性的 Li/FeF<sub>3</sub> 固态电池在  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下可以保持高的库仑效率, 表明 PB 改性对电化学循环过程中产生的体积变化具有较好的容忍性。

**关键词:** 固态电解质; 界面改性; NASICON 型陶瓷; 普鲁士蓝; 固态锂电池

中图分类号: O614 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1201-11

## Interface Regulation of Electrochemical Potential in NASICON-type Ceramic Solid-state Batteries

LI Yongfeng<sup>1,2</sup>, GU Yuping<sup>2,3,4</sup>, SHI Guangzhao<sup>2,3,4</sup>, HU Jiulin<sup>2,3,4</sup>, LEI Meng<sup>2,3,4</sup>,  
PENG Hui<sup>1,5</sup>, ZENG Yuping<sup>2,3</sup>, LI Chilin<sup>2,3,4</sup>

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute

收稿日期: 2024-12-16; 收到修改稿日期: 2025-03-07; 网络出版日期: 2025-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(52372249)

National Natural Science Foundation of China (52372249)

作者简介: 李勇锋(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 51254700112@stu.ecnu.edu.cn

LI Yongfeng (1999-), male, Master candidate. E-mail: 51254700112@stu.ecnu.edu.cn

通信作者: 李驰麟, 研究员. E-mail: chilinli@mail.sic.ac.cn; 彭晖, 教授. E-mail: hpeng@ee.ecnu.edu.cn

LI Chilin, professor. E-mail: chilinli@mail.sic.ac.cn; PENG Hui, professor. E-mail: hpeng@ee.ecnu.edu.cn

of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 5. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:**  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP), one of the NASICON-type solid-state electrolytes, possesses a high ionic conductivity, excellent chemical stability, and high shear modulus (40–60 GPa). However, the tetravalent titanium ion in LATP is particularly prone to undergo reduction reaction with lithium metal during cycling, leading to the structure degradation and electron introduction in LATP electrolyte. In order to maintain the chemical and electrochemical stability of LATP, this work modified the surface of LATP solid electrolyte with a Prussian blue (PB) interfacial layer to optimize the contact between electrolyte and anode. Using PB with abundant open-frame lithium ion diffusion channels as the mixed conductive modification layer has several advantages. (1) Intrinsic conductivity of PB layer is enhanced after lithiation, accelerating homogenized transmission of electrons from the interfacial layer to the negative electrode. (2) Lithiation process is accompanied by enhancing lithium affinity of PB intermediate layer, which enables the interface contact between LATP and lithium metal to be closer during the electrochemical process. (3) Lithiated PB still maintains a three-dimensional skeleton structure, which is conducive to the homogenization effect of lithium ion flux at interface, thereby promoting stabilization of lithium deposition/stripping process. (4) The PB with metal-organic framework (MOF) structure is conducive to ensuring the mechanical stability of interface during cycling and reducing volume change of lithium negative electrode. (5) The PB structure does not collapse after lithiation, not easy to cause phase separation and additional phase boundaries or phase gaps, which is conducive to the integration of lithium ion flow and electron flow. (6) More uniquely, redox potential of PB is higher than those of lithium metal and LATP on both sides of the PB interface, conducive to the formation of an electron transport barrier between Li and LATP, and prevents the reduction and degradation of LATP. The improved solid-state battery has good cycling stability and kinetic performance. At a current density of  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , the PB-modified Li/Li symmetric solid-state cell can achieve a stable cycle of 800 h. After 160 cycles at a current density of  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , the capacity of PB-modified Li/LiFePO<sub>4</sub> solid-state battery is still close to  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . The modified Li/FeF<sub>3</sub> solid-state battery can be operated at  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  with the preservation of a high Coulombic efficiency, indicating that the PB modification has good tolerance to the volume change generated during electrochemical cycling.

**Key words:** solid-state electrolyte; interface modification; NASICON-type ceramic; Prussian blue; solid-state lithium battery

锂金属不仅具有高理论比容量( $3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 而且有低还原电位( $-3.04 \text{ V}$ , 相对于标准氢电极), 是一种极具潜力的高能量密度锂电池负极材料<sup>[1]</sup>。采用液态电解质的锂金属电池在循环过程中, 由于锂离子沉积和剥离不均匀, 特别容易在锂金属负极表面形成锂枝晶或“死锂”, 造成电池的库仑效率降低, 影响电池寿命。负极的锂枝晶有一定强度, 可穿破隔膜、与正极接触, 从而使电池短路失效而无法使用。甚至有可能引发有机电解液与正极活性物质之间的析氧反应, 释放热量, 引起爆炸。这些问题严重限制了锂金属电池的应用与发展<sup>[2-4]</sup>。

固态电解质<sup>[5]</sup>在充放电过程中不仅可以替代液

态电解质导通锂离子, 还可以替代隔膜使正负极分开。与基于电解液的锂金属电池相比, 全固态锂金属电池具有多项优势<sup>[6-10]</sup>。(1)高安全性。固态电解质中没有有机电解液, 完全避免了液态挥发和自燃现象, 且固态电解质热失控的起始温度高, 更为安全可靠<sup>[11]</sup>。(2)高能量密度。固态电解质有一定的强度和韧性, 可以在很大程度上抑制锂枝晶生长, 从而避免其与正极活性物质接触。并且固态电解质有较宽的电化学窗口, 可以匹配能量密度更高的正极材料。(3)循环稳定性。固态电解质不像液体一样具有流动性, 不存在固态电解质界面(SEI)层反复生长和脱落的过程, 这在一定程度上抑制了过渡金属溶

解, 有利于提升循环性能。因此, 全固态锂金属电池的潜力巨大, 是下一代高能量密度锂电池最有前景的发展方向<sup>[12-13]</sup>。

但固态电解质的离子电导率通常比液态电解质低一个至两个数量级, 目前可以通过改进合成方法或者掺杂以提升材料的离子电导率, 也可对电解质界面进行改性以形成稳定的界面层<sup>[14-18]</sup>。NASICON 型结构化合物  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) 是目前固态电解质材料中离子电导率最高的化合物之一(室温下  $>10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )。然而, LATP 与锂金属接触后会产生自发反应, 进而引发一系列复杂的界面问题。

(1) 反应会将电解质中的  $\text{Ti}^{4+}$  还原成  $\text{Ti}^{3+}$ , 导致电解质表面生成大量还原产物, 并可能引起结构坍塌, 使电解质失活, 从而增加界面电子导电性, 带来潜在风险。(2) LATP 表面的副反应产物可能会阻碍锂离子传导, 导致电池在循环过程中容量急剧衰减<sup>[19-24]</sup>。为了解决这些界面问题, 研究人员提出了多种针对 LATP 固态电解质的界面改性策略。(1) 在 LATP 表面修饰聚合物薄膜, 以避免界面还原反应。(2) 构筑混合导电缓冲层, 如氧化锌、氧化铝等。Zheng 等<sup>[25]</sup>在 LATP 与金属锂接触界面引入了聚偏二氟乙烯-六氟丙烯+四甘醇二甲醚(PVDF-HFP+TEGDME)作为界面保护层, 可以有效阻止副反应, 降低界面阻抗, 同时 TEGDME 可以拓宽界面改性层的电化学窗口, 提高其离子电导率。Huang 等<sup>[26]</sup>采用旋涂法在 LATP 表面构建了一层  $\text{MoS}_2$ , 成功阻止 LATP 与金属锂之间的还原反应, 并在 LATP 表面原位形成  $\text{Li}_2\text{S-Mo}$  混合导电层, 大大提高了  $\text{Li}^+$  的迁移能力。然而, 传统的聚合物层和原位构建的混合导电层存在丰富的孔隙和颗粒边界, 易导致电荷传输不均匀和电荷流中断, 不利于电池的循环性能, 容易造成锂负极体积膨胀甚至出现“死锂”的情况。因此, 集成电子/离子电导率, 开发新型框架改进层, 对于实现高度稳定的 Li/LATP 界面具有重要意义<sup>[27-29]</sup>。

PB 又称铁氰化物(如  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ), 是一种典型的 MOF 材料, 其结构和化学性质相当稳定。PB 结构中的  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  空位可以为碱金属离子提供传输通道, 使其具有离子电导率; 配体结构中的  $\text{C}\equiv\text{N}$  为典型的  $\text{sp}$  杂化键, 具有可观的电子电导率<sup>[30]</sup>。本工作在 LATP 表面植入 PB 薄层, 并利用锂化技术将 PB 转化为混合导电夹层, 其具有如下优点<sup>[31]</sup>。

(1) 锂化后 PB 层的本征电导率增强, 随着电场分布的均匀化, 可以加速界面层电子向负极的均化传输。(2) 锂化过程可以增强 PB 混合导电夹层的亲锂性, 从而使电化学过程中 LATP 与锂金属之间的界面接触更加紧密。(3) 锂化后 PB 仍然保持了三维骨

架结构, 内部具有丰富、快速的锂离子传输通道, 有利于实现界面处锂离子通量的均质化效应, 从而提高锂沉积/剥离过程的稳定性。(4) 具有 MOF 结构的 PB 有利于提高循环过程中界面的机械稳定性, 并减小锂负极的体积变化。(5) PB 结构在锂化后不会坍塌, 不会出现相分离以及由此造成的额外的相边界或相缝隙, 有利于集成锂离子流和电子流。(6) 更为独特的是, PB 的氧化还原电位高于界面两侧的锂金属和 LATP, 有利于在 Li-LATP 之间形成能垒, 阻隔电子传输, 防止 LATP 还原降解。因此, 本研究主要改善 LATP 电解质和锂金属负极之间的 PB 界面, 以增强界面相容性和稳定性, 从而延长固态对称电池和全电池的循环寿命。

## 1 实验方法

### 1.1 NASICON 型固态电解质 LATP 的制备

采用两步固相法制备 LATP 固态电解质片。将 2.4085 g  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、0.6118 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5.4309 g  $\text{TiO}_2$  和 132.0563 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  与乙醇混合, 以 300 r/min 的转速球磨 12 h, 混合均匀。氧化锆球、粉末与乙醇的质量比为 3 : 1 : 0.6。原料干燥后在 900 °C 马弗炉中预烧 10 h, 取出后继续球磨 12 h。干燥后的母粉以 5% (质量分数) 聚乙烯醇(PVA)水溶液(固体总质量与液体质量比为 3 : 7)为黏结剂压成  $\phi 10 \text{ mm}$  的圆片, 在 900 °C 热处理 10 h。最终得到的 LATP 电解质圆片直径约 8 mm, 厚度约 0.8 mm。

### 1.2 PB 的制备

将 2 mmol 的  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和 1 mL 质量分数 37% 的盐酸溶于 100 mL 去离子水中, 在 60 °C 剧烈搅拌 4 h, 得到 PB 纳米立方体。经过滤收集, 用水和乙醇洗涤 3 次, 在 100 °C 真空烘箱中干燥 24 h。

### 1.3 PB 改性 LATP 电解质和界面润湿剂的制备

称取 50 mg 充分研磨的 PB 粉末, 并使用手术刀将其均匀涂覆在 LATP 表面, 记为 PB@LATP。1.435 g 双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂( $\text{LiTFSI}$ )和 5 mL 1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酰亚胺盐([EMIM]TFSI)在室温下搅拌 24 h, 配制得到  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  离子液体(IL), 用作界面润湿剂。

### 1.4 固态 $\text{LiFePO}_4/\text{FeF}_3$ 电极片的制备

将质量比为 60 : 12 : 20 : 8 的正极活性物质( $\text{LiFePO}_4$  或  $\text{FeF}_3$ )、Super P、聚环氧乙烷(PEO)以及  $\text{LiTFSI}$  在研钵中研磨均匀, 以  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂(固体总质量与 DMF 质量比为 3 : 7)剧烈搅拌 12 h 得到均匀黏稠的正极浆料, 并均匀涂

覆于涂碳铝箔上。这些操作均在充满 Ar 气且水氧含量均低于  $10^{-7} \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  的手套箱中进行。涂好的正极片在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  真空中干燥 12 h 后切成  $\phi 6\text{ mm}$  的圆片, 活性物质载量约为  $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

### 1.5 电化学性能测试

所有电池均在充满 Ar 气且水氧含量均低于  $10^{-7} \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  的手套箱中组装。将固态电解质陶瓷片组装在世伟洛克电池中, 测试离子电导率和活化能等性能。

在固态电解质两边镀上银膜, 通过 Solartron 电化学工作站(1260-1296)测试固态电解质在不同的温度下的交流阻抗谱图, 扫描频率  $0.1\text{ Hz}\sim 10\text{ MHz}$ , 偏压  $10\text{ mV}$ 。固态电解质的离子电导率通过公式(1)计算:

$$\sigma = \frac{d}{RS} \quad (1)$$

其中,  $\sigma$  是离子电导率( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ );  $d$  是固态电解质的厚度( $\text{cm}$ );  $R$  是交流阻抗的半圆电阻数值( $\Omega$ );  $S$  是电解质的面积( $\text{cm}^2$ )。

通过测试不同温度下的电池阻抗, 根据阿伦尼乌斯方程(式(2))计算变温活化能( $E_a$ ):

$$\ln \frac{T}{R'} = \ln C - \frac{E_a}{kT} \quad (2)$$

其中,  $T$  是热力学温度( $\text{K}$ ),  $R'$  是界面阻抗( $\Omega$ ),  $C$  是指前因子常数,  $k$  是玻尔兹曼常数( $1.38\times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ )。

为了表征电化学循环过程中 PB 的界面性质演化, 组装锂对称电池并测试其在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下不同循环圈数后的阻抗。

**对称电池的组装与测试** 使用厚度 $\sim 400\text{ }\mu\text{m}$  的锂箔为锂对称电池的两侧电极。首先将锂箔冲成  $\phi 7\text{ mm}$  的圆片, LATP 固态电解质和锂负极接触的一面涂覆 PB, 双面均滴加  $5\text{ }\mu\text{L}$  界面润湿剂, 以泡沫镍作为集流体, 使用 CR2032 型电池壳, 加压至  $25\text{ MPa}$  组装扣式电池( $\text{Li}/\text{IL}@\text{PB}@\text{LATP}/\text{Li}$ )。对比组电池的 LATP 电解质未采用 PB 进行界面改性, 并分为滴加界面润湿剂( $\text{Li}/\text{IL}@\text{LATP}/\text{Li}$ )和未滴加界面润湿剂( $\text{Li}@\text{LATP}/\text{Li}$ )两种, 其余条件保持一致。

**全电池的组装与测试** 以  $\text{LiFePO}_4$  或  $\text{FeF}_3$  极片作为正极,  $\phi 7\text{ mm}$  的锂片作为负极, 对 LATP 固态电解质进行 PB 界面改性。组装时, 在 LATP 的正负极侧均滴加界面润湿剂, 并将 PB 界面改性层正对负极, 选用 CR2032 型电池壳, 加压至  $25\text{ MPa}$  组装扣式电池。采用 LAND-CT2001A 电池测试系统在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱内对所有的扣式电池进行恒电流充放电测试。

### 1.6 物性表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, D8, Bruker)分析合成的 LATP 的晶体结构。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Magellan 400)收集二次电子成像, 分析样品的表面和断面形貌。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCAlab-250Xi, Thermo Fisher)分析样品表面组分。通过阿基米德排水法测试样品的致密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NASICON 型固态电解质 LATP 的物化性能

通过 XRD 分析 LATP 的物相组成, 图 1(a)中 LATP 的衍射峰与斜方晶系  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (PDF#35-0754)完全匹配, 无杂峰出现, 说明此方法合成的 LATP 为纯相。烧结得到纯白色 LATP 电解质圆片, 其致密度高达 92%。LATP 的断面 SEM 照片(图 1(b, c))中, LATP 的厚度为  $1.38\text{ mm}$ , 内部晶粒直径为  $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ , 且呈现出不规则的块状。晶粒之间未观察到明显气孔, 侧面证明其具有较高的致密度。图 1(d)是 LATP 在  $30\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  的交流阻抗谱图, 阻抗可以看作由电容和电阻的串并联构成的电路。所有曲线都由一个不规整的半圆和一条扩散斜线构成, 高频区不规整的半圆对应晶界阻抗, 低频区的斜线对应扩散阻抗。通过拟合计算得到固态电解质 LATP 在  $60$  和  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  的离子电导率分别为  $7.34\times 10^{-4}$  和  $1.12\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。通过降温阻抗测试结果和阿伦尼乌斯公式得到了阿伦尼乌斯图谱(图 1(e)), 拟合得到 LATP 的活化能为  $0.411\text{ eV}$ 。

### 2.2 PB 的表征和作用机制

在电化学循环过程中, NASICON 型固态电解质 LATP 中的  $\text{Ti}^{4+}$  容易与锂金属发生反应, 还原为  $\text{Ti}^{3+}$ 。生成的还原产物具有电子和离子的混合导电性, 会持续推动还原反应, 从而导致电解质结构坍塌和失活。图 2(a)为 LATP 的还原反应及其潜在副产物的示意图, 如  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{P}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等。PB 是一种具有 MOF 结构的金属配合物, 孔隙大, 具有锂离子传输通道, 且结构稳定, 不易坍塌, 可以保证循环过程中界面的机械稳定性。其高氧化还原电位可以保证 PB 在循环过程中作为界面阻断层防止 LATP 与锂金属之间的电子转移, 从而抑制  $\text{Ti}^{4+}$  还原反应, 快速而均匀的锂离子传输通道使得锂金属可以均匀沉积与剥离(图 2(b))。图 2(c)是 PB 的 XRD 图谱, 与标准 PDF#01-0239 相匹配, 且无杂峰, 说明成功合成了 PB。图 2(d)是 PB 界面层对锂离子流和电子流

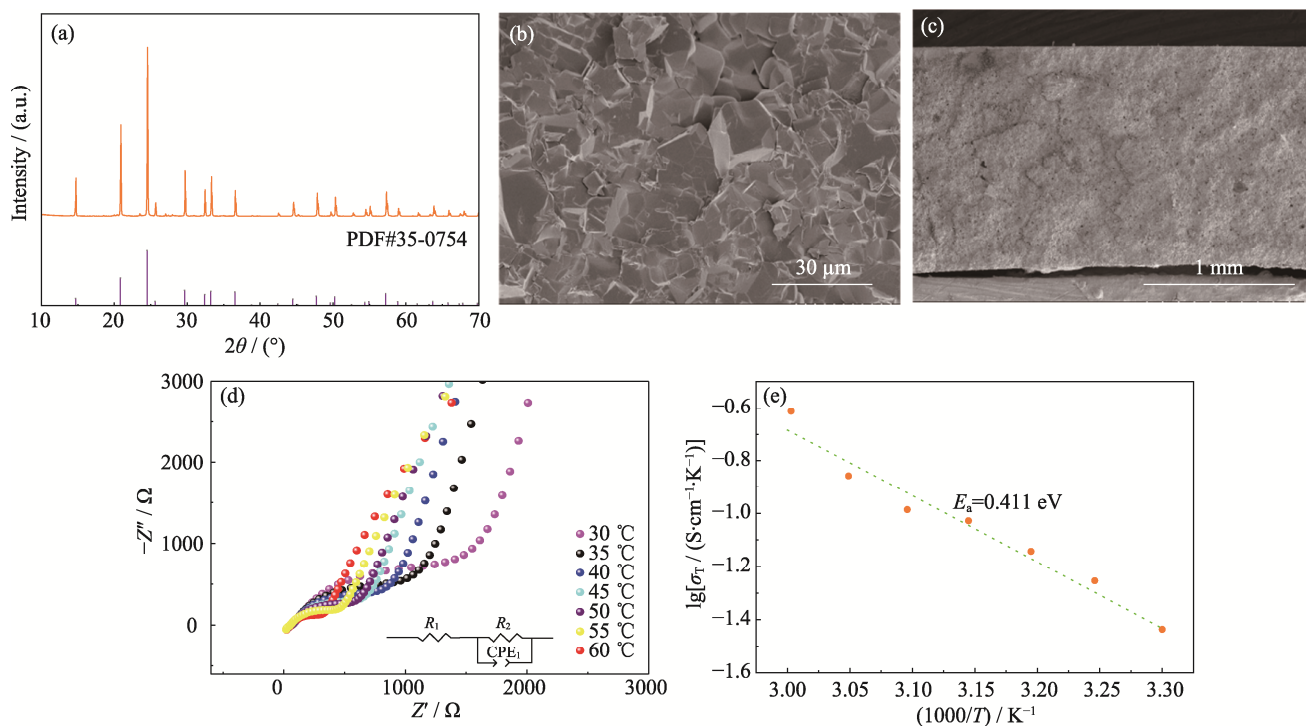


图 1 LATP 的基本特性

Fig. 1 Basic characteristics of LATP

(a) XRD pattern of LATP; (b, c) Cross-sectional SEM images of LATP electrolyte; (d) AC impedance spectra of LATP at different temperatures and corresponding equivalent circuit; (e) Arrhenius plots based on LATP ionic conductivities

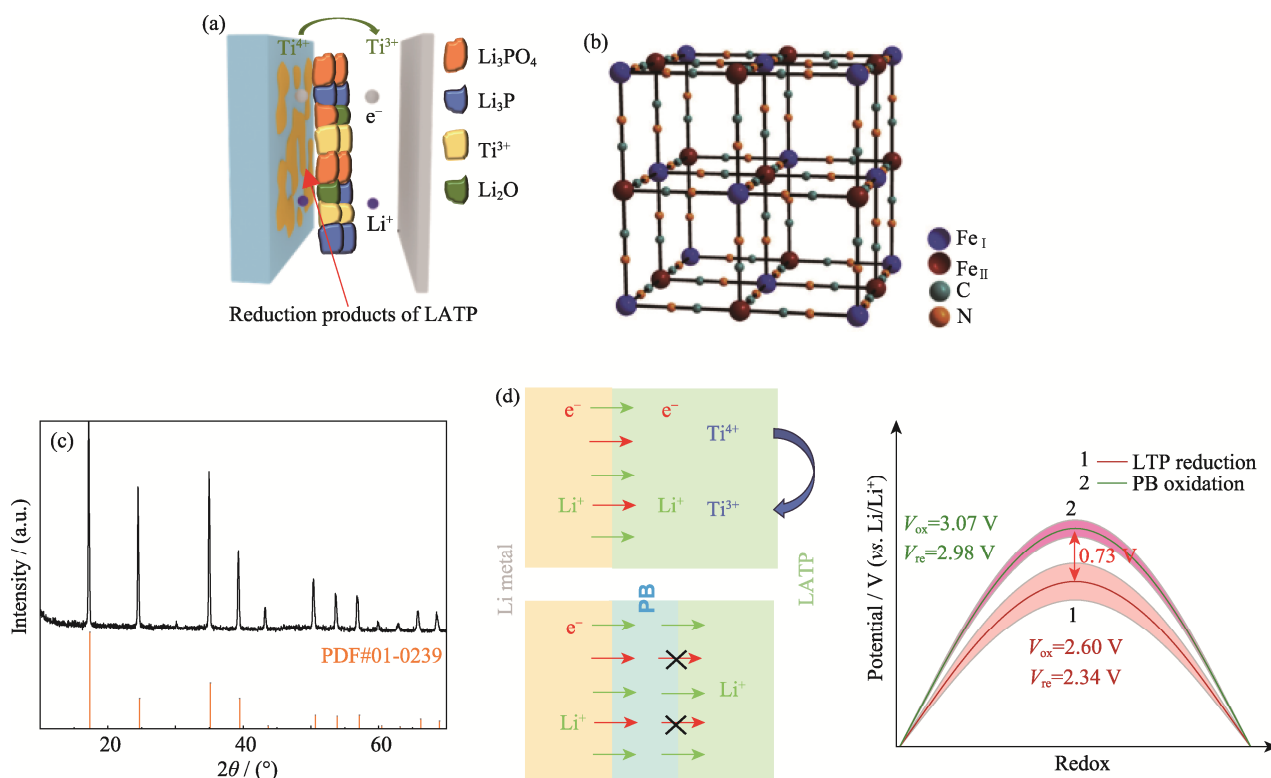


图 2 PB 基本特征及其改性机理

Fig. 2 Basic characteristics of PB and its modification mechanism

(a) Schematic diagram of LATP interface reaction and corresponding products; (b) Schematic diagram of PB structure; (c) XRD pattern of PB; (d) Modulation mechanism of PB interface on Li-ion and electron flux

的调控机制, 图中深色阴影部分是 PB 锂化前后的氧化还原电势范围, 浅色阴影部分是  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP,

作为 LATP 的简化模型) 锂化前后的氧化还原电势范围。锂离子可以沿着从 Li 到 PB 再到 LATP 的方向

流动,但是 PB 的氧化电势( $V_{ox}=3.07$  V)高于 LTP 的还原电势( $V_{re}=2.34$  V),因此 PB 被 Li 金属还原后,无法氧化失去电子,导致 PB 不能继续还原 LTP 中的  $Ti^{4+}$ ,阻挡了电子从 PB 到 LATP 的流动。所以 PB 作为 Li 和 LATP 之间的界面层,在过滤锂离子流的同时阻挡了电子流通过,从而抑制了 LATP 的还原降解,保证了 LATP 基对称电池和全电池的循环稳定性。

### 2.3 PB 界面改性对 Li-Li 对称电池性能的影响

将 Li 金属和固态电解质 LATP 组装成 Li-Li 对称电池, PB 改性层涂覆在固态电解质表面,且两面都用 IL 界面润湿剂浸润,组装成的 Li-Li 对称电池如图 3(a) 所示。图 3(b, c) 为 Li/LATP/Li、Li/IL@LATP/Li 和 Li/IL@PB@LATP/Li 对称电池在  $0.05$  和  $0.1$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的电压随循环时间变化的曲线。为了比较 PB 改性的效果,同时组装了 Li/IL@LATP/Li 和 Li/LATP/Li 对称电池作为对比。图 3(b) 中, Li/LATP/Li 对称电池一开始有很大极化,且在循环  $150$  h 左右迅速失效。这是由于 LATP 与金属 Li 之间的接触不佳,循环过程中 LATP 中的  $Ti^{4+}$  被 Li 还原且引发了大量副反应,导致界面相容性极差,不利于电池稳定性。而用 IL 浸润的 Li/IL@LATP/Li 对称电池,循环稳定性有一定改善,一开始极化小,但是  $350$  h 后

极化达到将近  $3$  V。虽然 IL 对界面改性有一定的作用,但 IL 的用量很少,在循环过程中不断被消耗,因此对称电池的极化逐渐增大。而且消耗 IL 会劣化界面接触,同时增加锂金属和 LATP 直接接触的概率,导致界面副反应加剧。

Li/IL@PB@LATP/Li 对称电池在循环过程中的极化极小,可以稳定循环至  $800$  h。然而,随着循环时间的延长,极化略有增加,这可能是 IL 逐渐被消耗所致。当电流密度增大至  $0.1$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,如图 3(c) 所示, Li/LATP/Li 对称电池在约  $25$  h 时迅速失效,而 Li/IL@LATP/Li 对称电池在约  $250$  h 时因极化过大而失效。然而,经过 PB 改性的 Li/IL@PB@LATP/Li 对称电池在  $300$  h 内保持了稳定循环且极化较小。如图 S1 和图 S2 所示, Li/IL@PB@LATP/Li 对称电池的前 30 圈电压曲线中,在  $0.05$  和  $0.1$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下,其单边极化逐渐稳定在  $60$  和  $140$  mV。电池的前 4 圈极化逐渐减小,这对应于初始界面的激活过程。前 4 圈循环形成了稳定的离子导电通道和 SEI 层,因此之后的循环过程中极化电压保持稳定。图 3(d) 为 Li/IL@PB@LATP/Li 对称电池在不同电流密度下的锂金属沉积和剥离循环的电压曲线。当电流密度为  $0.025$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,单边极化小于  $50$  mV。当电流

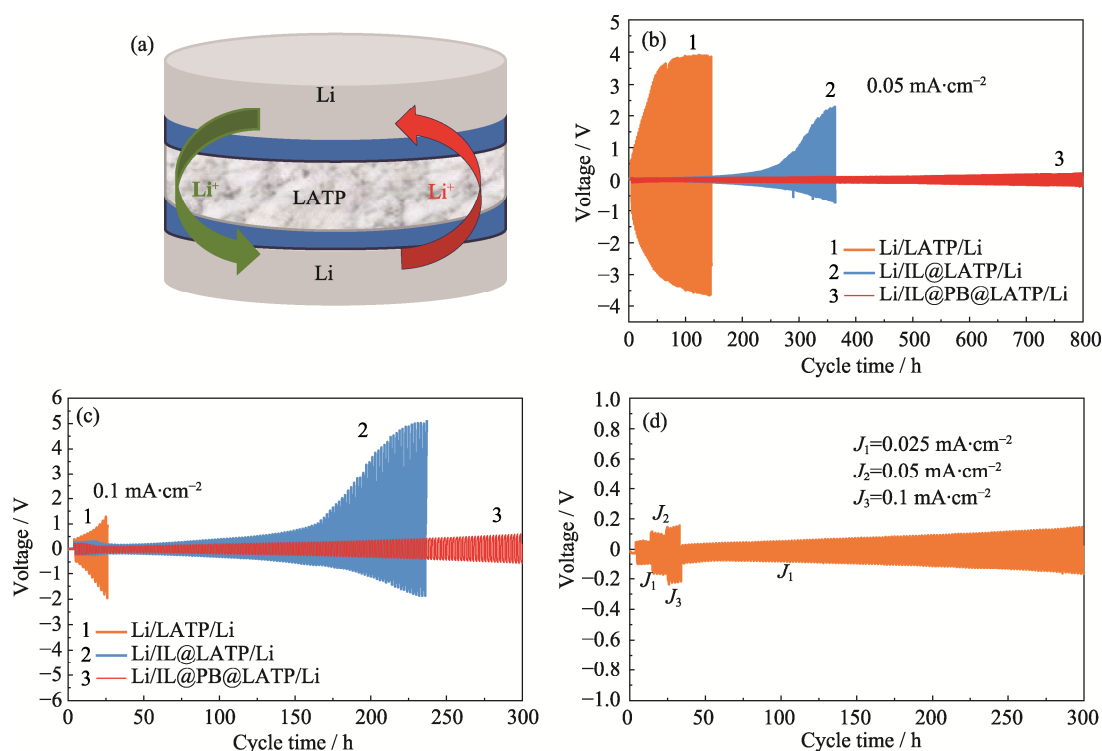


图 3 对称电池的结构示意图及其电化学性能

Fig. 3 Schematic and electrochemical performance of symmetric cells

(a) Schematic diagram of assembly of Li-Li symmetric cell; (b, c) Li plating and stripping voltage curves of symmetric cells of Li/LATP/Li, Li/IL@LATP/Li, and Li/IL@PB@LATP/Li at current densities of (b)  $0.05$  and (c)  $0.1$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (d) Li plating and stripping voltage curves of symmetric cell of Li/IL@PB@LATP/Li at different current densities

密度增加到  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 极化增加至  $100 \text{ mV}$ 。当电流密度进一步增加到  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 极化也只有  $150 \text{ mV}$ 。当电流密度又下降到  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 电池极化也下降到低于  $50 \text{ mV}$ , 且可稳定循环  $300 \text{ h}$ 。这说明表面 PB 改性后的 Li-Li 对称电池具有低极化的倍率性能。总结来说, PB 改性后的 LATP 界面降低了对称电池的极化, 并显著延长了循环时间。

为了进一步揭示 PB 界面改性前后的阻抗性能, 计算了对应对称电池基于界面阻抗的活化能(简称为界面活化能)随循环时间的变化, 如图 4 所示。随着循环时间的延长, 对称电池 Li/LATP/Li 的界面活化能相应减小, 但是其极化迅速增大, 表明电子传导造成了活化能减小。另一方面, 随着初始阶段循环时间延长, 被 IL 润湿的对称电池 Li/IL@LATP/Li 的界面活化能有所减小, 这是因为 IL 的润湿使 LATP 表面与金属锂之间的有效接触面积显著增大, 可实现更有效的界面离子传导。但是, 随着循环时间继续延长, IL 会持续消耗, 在界面上引起钝化副反应, 产生的还原产物会阻碍离子传导, 导致界面活化能增大。然而, 基于 PB 改性 LATP 的对称电池的界面活化能相对稳定, 这说明 PB 可以传导离子, 整个循环过程中界面传输长期由离子主导, 同时通过电化学反应电位调控阻碍了电子的传导。PB 的亲锂性也改善了 LATP 与金属 Li 之间的界面亲密性, 因此电池性能明显提高。

## 2.4 PB 改性对 LFP 和 $\text{FeF}_3$ 基全电池性能的影响

通过磷酸铁锂和氟化铁全电池(Li//LFP 和 Li// $\text{FeF}_3$ )验证 PB 改性对电化学性能的影响, 图 5(a) 为电池结构。图 5(b~d)分别为 Li/LATP/LFP、Li/IL@LATP/LFP、Li/IL@PB@LATP/LFP 全电池在  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下的充放电曲线。图 5(b) 中, Li/LATP/LFP 全电池展现出较低的放电比容量和容量保留率, 其首圈放电比容量仅为  $92.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,

仅经过 30 次循环, 放电比容量就下降至  $27.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这主要归因于以下两点: (1) Li 金属与 LATP 直接接触导致  $\text{Ti}^{4+}$  发生还原反应; (2) 电极-电解质界面的接触面积不足, 导致  $\text{Li}^+$  的传输位点较少。为了进一步研究 IL 作为界面润湿剂对全电池电化学性能的影响, 组装了 Li/IL@LATP/LFP 全电池, 并在相同电流密度下进行循环测试。如图 5(c)所示, 电池的充放电比容量有所提高, 首圈放电比容量达到  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 但容量快速衰减, 在循环 100 圈后, 放电比容量下降到  $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明 IL 主要通过增大电极与电解质界面的接触面积和提供离子传输通道来改善性能, 但无法有效阻止电子传导。相比之下, Li/IL@PB@LATP/LFP 全电池的性能显著提升。如图 5(d)所示, 该电池不仅具有更高的充放电比容量, 而且容量保持率也显著提高。经过 100 次循环后, 放电比容量仍接近  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 没有明显的容量损失。值得注意的是, 电池的充放电比容量已超过了 LFP 的理论比容量( $172 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 这主要是因为界面储锂可逆, 而且 LATP 固态电解质和 LFP 正极界面之间的副反应可逆。图 5(e)为 Li/IL@PB@LATP/LFP 全电池在  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下的电化学循环性能, 全电池在循环 160 圈后放电比容量仍接近  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率高达 99%。此外, 本研究在更高的电流密度( $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )下组装了 Li/IL@LATP/LFP 和 Li/IL@PB@LATP/LFP 全电池, 其循环性能如图 5(f)所示。经过 PB 改性后的电池在 200 圈循环后, 放电比容量仍保持在  $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 且平均库仑效率依旧高达 99%。相比之下, 仅有 IL 润湿 LATP 的电池的容量快速衰减。图 5(g)为 Li/IL@PB@LATP/LFP 全电池在不同电流密度下的首圈充放电曲线。在更高电流密度  $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下, 电池首圈放电比容量仍然高达  $176 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。转换反应型  $\text{FeF}_3$  正极具有理论能量密度高( $850 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,

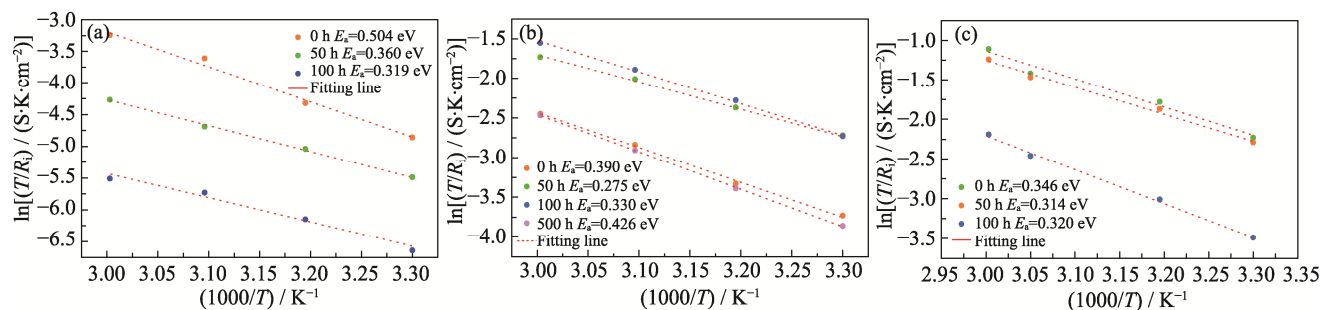


图 4 基于不同温度下对称电池(a) Li/LATP/Li、(b) Li/IL@LATP/Li 和(c) Li/IL@PB@LATP/Li 循环不同时间后界面电阻的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 4 Arrhenius curves based on interface resistances at different temperatures for symmetric cells of (a) Li/LATP/Li, (b) Li/IL@LATP/Li, and (c) Li/IL@PB@LATP/Li after different cycling time

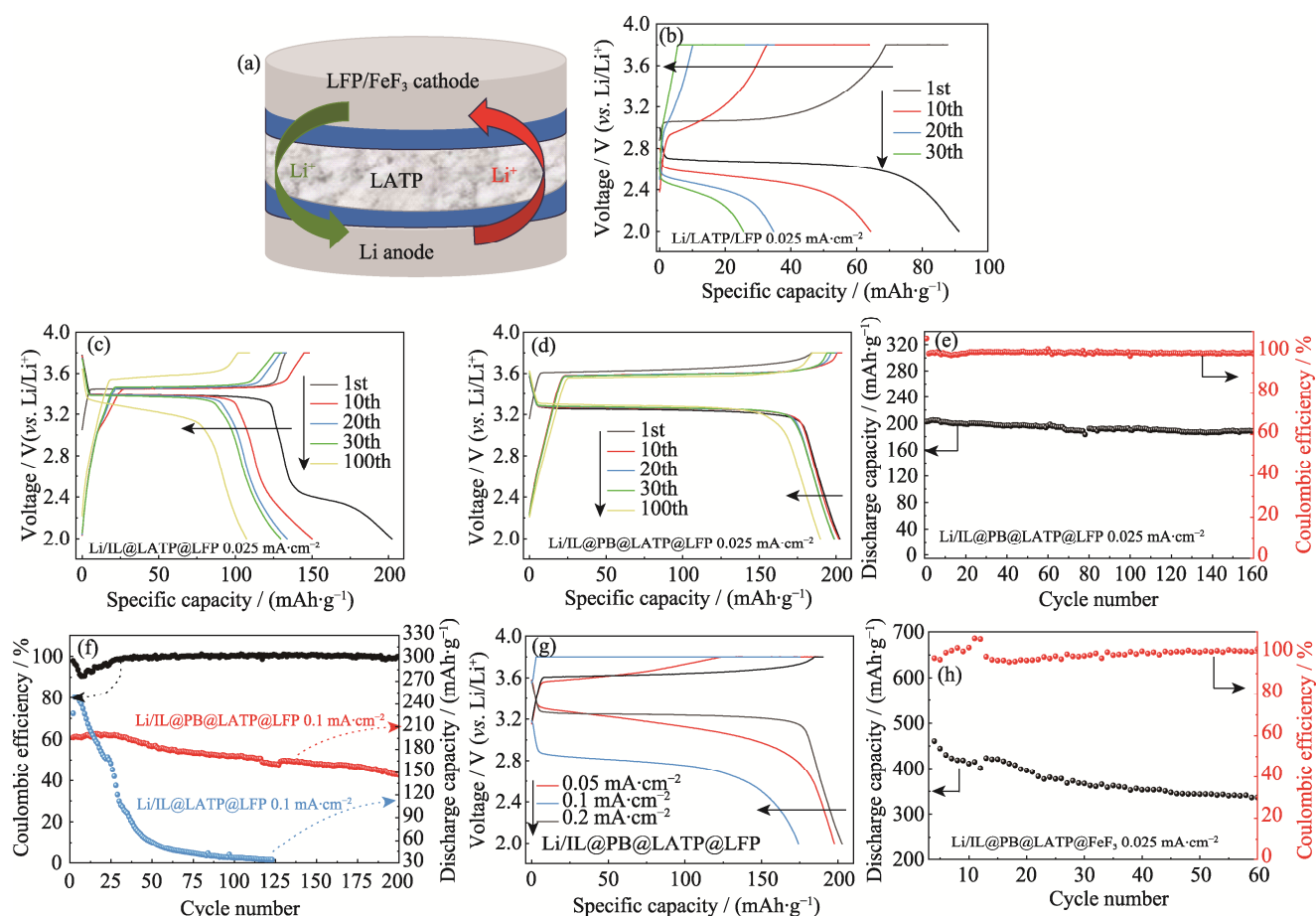


图 5 Li//LFP 和 Li//FeF<sub>3</sub> 全电池的结构示意图和不同条件下的电化学性能

Fig. 5 Schematic diagram of structure and electrochemical performance of Li//LFP and Li//FeF<sub>3</sub> full cells under different conditions

(a) Schematic diagram of Li//LFP or Li//FeF<sub>3</sub> full cell; (b-d) Charging-discharging curves of (b) Li/LATP/LFP, (c) Li/IL@LATP/LFP, and (d) Li/IL@PB@LATP/LFP full cells at different cycle stages under a current density of 0.025 mA·cm<sup>-2</sup>; (e) Cycling performance of Li/IL@PB@LATP/LFP full cell at a current density of 0.025 mA·cm<sup>-2</sup>; (f) Cycling performance of Li/IL@LATP/LFP and Li/IL@PB@LATP/LFP full cells at a current density of 0.1 mA·cm<sup>-2</sup>, and Coulombic efficiency of Li/IL@PB@LATP/LFP; (g) Initial charging-discharging curves of Li/IL@PB@LATP/LFP cell at different current densities; (h) Cycling performance of Li/IL@PB@LATP/FeF<sub>3</sub> full cell at 0.025 mA·cm<sup>-2</sup>

1400 Wh·L<sup>-1</sup>)和资源优势的优点,然而在电化学循环过程中正极界面处会发生体积变化,因此在固态电池构架中维持氟化铁锂电池的转换反应循环稳定性仍然是一个重大挑战<sup>[32-33]</sup>。为进一步体现 PB 改性对循环过程中正极侧体积变化的抑制作用,使用 FeF<sub>3</sub> 正极组装了全电池。图 5(h)为 Li/IL@PB@LATP/FeF<sub>3</sub> 全电池在 0.025 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下的长循环性能,经过 60 次循环后,电池的放电比容量仍高于 300 mAh·g<sup>-1</sup>。高模量的 LATP 具有刚性本质,FeF<sub>3</sub> 正极在循环过程中产生的体积变化会被坚硬的电解质和外部电池壳的压力限制在正极中,不会出现基于电解液的电池中正极结构分离、电子/离子迁移动力学衰减等问题,从而确保 FeF<sub>3</sub> 正极在固体电池中稳定运行。

## 2.5 PB 改性对界面形貌的影响

图 6(a)为 PB@LATP 的断面 SEM 照片, PB 层的厚度在 1 μm 左右。PB 层均匀地贴附在 LATP 陶瓷

片材表面,在 PB 和 LATP 之间没有显著的缝隙, PB 作为保形包覆层有利于 Li<sup>+</sup> 的界面传输。如图 S3 所示, PB 刮涂在白色的 LATP 陶瓷片表面,分布均匀,呈蓝色。均匀分布的 PB 粉末源于其优异的黏附性能,因此简单的多次小心刮涂即可达到较好效果。Li/IL@PB@LATP/LFP 全电池循环 50 圈后,其 LATP 表面形貌如图 6(b)所示, LATP 电解质表面有颗粒状凸起,但总体比较平坦,表明 Li 的沉积和剥离分布均匀。循环过程中 PB 在电流作用下发生“电化学融合现象”,大大降低了界面阻抗。循环后 PB@LATP 的断面形貌如图 6(c)所示, PB 的厚度基本不变,其内部颗粒保持紧密连接,结合 IL 浸润,界面层即使在长期循环后仍然可以对 LATP 进行保形包覆。另外, PB 的开框架结构稳定,在锂化过程中具有宽的固溶反应区间,不易发生转换反应而形成相分离。这些因素有利于提升锂离子流的均匀性,

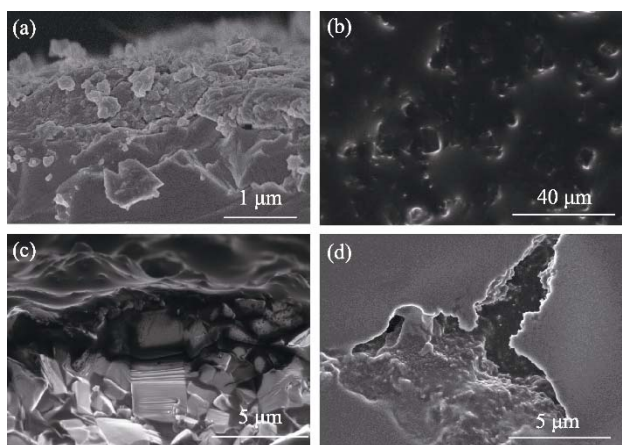


图 6 不同条件下 PB@LATP 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of PB@LATP under different conditions  
(a) Cross-sectional SEM image of PB-modified solid electrolyte LATP;  
(b) Surface and (c) cross-sectional SEM images of LATP for Li/IL@PB@LATP/LFP full cell after 50 cycles at a current density of  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  
(d) SEM image of LATP surface from Li/IL@LATP/LFP full cell after 50 cycles at a current density of  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

抑制界面锂枝晶生长, 限制电池极化的增大。图 6(d) 为 Li/IL@LATP/LFP 全电池在循环 50 圈后的表面形貌, 陶瓷 LATP 表面出现了微米级的破裂和大孔, 且深度也达到微米量级。这不利于 Li 和 LATP 接触, 破坏了锂离子流的均匀分布, 也容易导致电子泄漏,

进而引起 LATP 还原。LATP 的还原降解会进一步导致电解质表面劣化和动态塌陷, 造成多孔和松散的表面形貌。

## 2.6 PB 改性对界面成分的影响

Li/IL@PB@LATP/Li 对称电池在  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下循环 50 圈后, 通过 XPS 观察 LATP 表面的元素分布和成键情况(图 7)。在 C1s XPS 谱图中 285.0、286.8 和 293.0 eV 处的峰分别对应 C-C、C-OR 和 C-F, 均来自修饰 IL 的组分, C-F 峰也可以在 F1s XPS 谱图中找到<sup>[34-35]</sup>。在 F1s XPS 谱图中 685.2 eV 处的峰对应 Li-F/Fe-F, Li1s XPS 谱图中 55.9 eV 处的峰对应 Li-F, 证明材料中存在 LiF<sup>[35]</sup>, 其能带隙大(13.6 eV)、电化学窗口宽( $\sim 6.4 \text{ V}$  (vs. Li/Li<sup>+</sup>)), 可以抑制锂枝晶。Li1s XPS 谱图中 54.9 eV 的峰对应 Li-N/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 与 N1s 和 O1s XPS 谱图相对应, 这些组分有利于锂离子传输和对界面的物理保护, 可以抑制 LATP 与锂金属反应, 保证了固态电解质在循环过程中的稳定性。N1s XPS 谱图中的咪唑氮(Imidazole-N)也来自于 IL 残留<sup>[28]</sup>。PB 颗粒和 IL 浸润的协同作用使得从 XPS 谱图中无法探测到 Ti 组分, 间接证明了界面层厚度足以隔绝 Li 和 LATP 的接触。

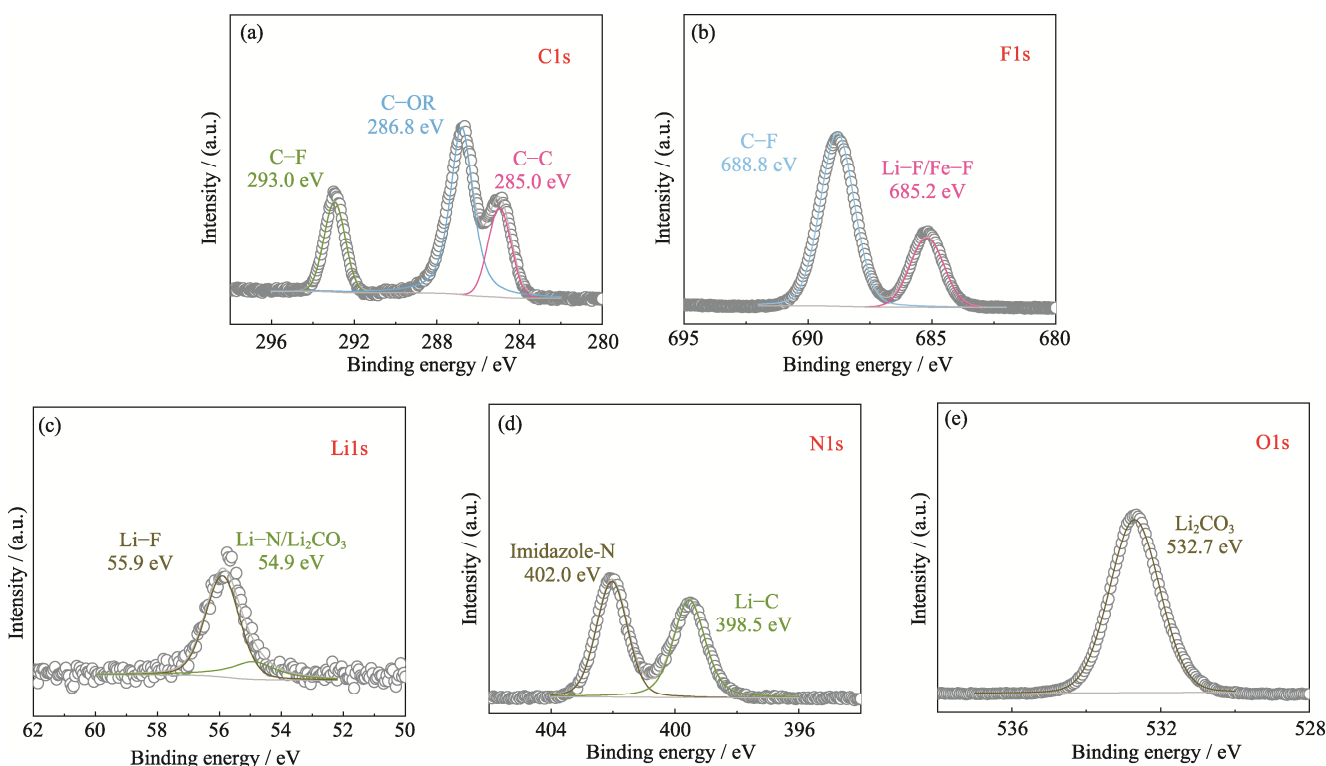


图 7 Li/IL@PB@LATP/Li 对称电池在  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下循环 50 圈后 LATP 表面的 XPS 谱图  
Fig. 7 XPS spectra of LATP surface of symmetric cell Li/IL@PB@LATP/Li after 50 cycles at  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

(a) C1s; (b) F1s; (c) Li1s; (d) N1s; (e) O1s

### 3 结论

本研究利用 PB 改性 NASICON 型固态电解质 LATP, 用刮涂法将 PB 反复刮到 LATP 表面, 使其与 Li 金属有着良好的接触, 改善了负极与电解质之间的界面, 大大增强了固态锂金属电池的循环稳定性。本研究得到以下结论:

(1) PB 有着丰富的锂离子传输通道, 在电化学循环过程中, 有利于锂离子均匀地流入或流出锂金属负极, 但是其高反应电位可以阻止电子从负极端流入电解质界面, 抑制 LATP 中的  $\text{Ti}^{4+}$  发生还原反应生成  $\text{Ti}^{3+}$ , 从而防止 LATP 的结构坍塌, 避免电极材料失活。

(2) PB 改性的 LATP/Li/IL@PB@LATP/LFP 全电池在  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下循环 50 圈后, 其表面形貌和涂层厚度依旧保持完好。相比之下, 未改性的 LATP 电解质则在电化学循环过程中出现结构坍塌现象, 同时在界面上沉积了大量副反应产物, 严重影响了循环性能。

(3) PB 的开框架结构稳定, 在锂化过程中具有宽的固溶反应区间, 不易发生转换反应而形成相分离, 因此界面接触性保持良好, 可以稳定地保持全电池和对称电池的电化学循环性能。Li/Li 对称电池在  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下可以稳定循环 800 h, 且极化很小。Li/IL@PB@LATP/LFP 全电池在  $0.025 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下循环 160 圈后, 容量还有  $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均库仑效率高达 99%, 容量衰减极小, 循环稳定性好。在  $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  高电流密度下, 首圈放电容量也有  $176 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(4) 经过 PB 改性的固态 Li// $\text{FeF}_3$  全电池在循环过程中对转换反应电极的体积变化具有一定包容性。这项研究为实现高性能 NASICON 型固态电解质组装的固态锂电池提供了方案。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240518> 查看。

### 参考文献:

- [1] LIU B, ZHANG J G, XU W. Advancing lithium metal batteries. *Joule*, 2018, **2**(5): 833.
- [2] LI C, CHEN K, ZHOU X, *et al.* Electrochemically driven conversion reaction in fluoride electrodes for energy storage devices. *npj Computational Materials*, 2018, **4**: 22.
- [3] YU Y, LAI C, LEI M, *et al.* Dual strategies of mild C-F scissoring fluorination and local high-concentration electrolyte to enable reversible Li-Fe-F conversion batteries. *Materials Horizons*, 2024, **11**: 2169.
- [4] GU Y, HU J, LEI M, *et al.* Electrochemical activation of ordered mesoporous solid electrolyte interphases to enable ultra-stable lithium metal batteries. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(4): 2302174.
- [5] WU H, HU J, YU S, *et al.* Heterostructure conductive interface and melt-penetration-bonding process to afford all-solid-state Li- $\text{FeF}_3$  garnet batteries with high cathode loading. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**(2): 923.
- [6] LEE Y, FUJIKI S, JUNG C, *et al.* High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes. *Nature Energy*, 2020, **5**: 299.
- [7] NIE X, LEI M, HU J, *et al.* Boosting Li-ion conductivity of fluoride solid electrolyte by low-temperature molten salt ablation and particle boundary doping. *ACS Nano*, 2024, **18**(43): 30099.
- [8] HU J, LEI M, ZHU C, *et al.* Highly conductive doped fluoride solid electrolytes with solidified ionic liquid to enable reversible  $\text{FeF}_3$  conversion solid state batteries. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(41): 2314044.
- [9] XIAO Y, WANG Y, BO S, *et al.* Understanding interface stability in solid-state batteries. *Nature Reviews Materials*, 2020, **5**: 105.
- [10] YU Q, HU J, NIE X, *et al.* Liquid metal mediated heterostructure fluoride solid electrolytes of high conductivity and air stability for sustainable Na metal batteries. *ACS Nano*, 2024, **18**(7): 5790.
- [11] CHEN R, LI Q, YU X, *et al.* Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(14): 6820.
- [12] YU Q, XU Y, HU J, *et al.* Heterostructured fluoride-based solid electrolytes engineered by grain boundary softening and bonding for sustainable Na metal batteries. *Energy Storage Materials*, 2024, **73**: 103795.
- [13] LIU Y, LEI M, LAI C, *et al.* Enable high reversibility of Fe/Cu based fluoride conversion batteries via interfacial gas release and detergency of garnet electrolytes. *Materials Today*, 2022, **61**: 65.
- [14] LIU Y, MENG J, LEI M, *et al.* Alloyable viscous fluid for interface welding of garnet electrolyte to enable highly reversible fluoride conversion solid state batteries. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(4): 2208013.
- [15] ZHANG Y, MENG J, CHEN K, *et al.* Garnet-based solid-state lithium fluoride conversion batteries benefiting from eutectic interlayer of superior wettability. *ACS Energy Letters*, 2020, **5**(4): 1167.
- [16] ZHANG Y, MENG J, CHEN K, *et al.* Behind the candelabra: a facile flame vapor deposition method for interfacial engineering of garnet electrolyte to enable ultralong cycling solid-state Li- $\text{FeF}_3$  conversion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(30): 33729.
- [17] ZENG Y, ZHANG Y, HU J, *et al.* Garnet-based solid state batteries benefiting from anionic/electronic mixed conductive interface constructed by lithiation of porous  $\text{FeS}_2$ . *APL Energy*, 2024, **2**: 026104.
- [18] LEI M, WU X, LIU Y, *et al.* Polymer electrolytes reinforced by 2D fluorinated filler for all-solid-state Li-Fe-F conversion-type lithium metal batteries. *Nano Research*, 2023, **16**: 8469.
- [19] AONO H, SUGIMOTO E, SADAOKA Y, *et al.* Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate ( $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$  and  $\text{La}$ ) systems. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, **136**(2): 590.
- [20] ZHANG Z, SHAO Y, LOTSCH B V, *et al.* New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**: 1945.

- [21] ZHANG B, TAN R, YANG L, *et al.* Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes. *Energy Storage Materials*, 2018, **10**: 139.
- [22] YANG Q, LI C. Li metal batteries and solid state batteries benefiting from halogen-based strategies. *Energy Storage Materials*, 2018, **14**: 100.
- [23] HARTMANN P, LEICHTWEISS T, BUSCHE M R, *et al.* Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117(41)**: 21064.
- [24] WANG S, XU H, LI W, *et al.* Interfacial chemistry in solid-state batteries: formation of interphase and its consequences. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(1)**: 250.
- [25] ZHENG F, SONG Z, LI H, *et al.* Distinct functional Janus interfaces for dendrite-free  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -based lithium metal batteries. *Electrochimica Acta*, 2022, **436**: 141395.
- [26] HUANG C, LI Z, DUAN S, *et al.* Improving the stability of NASICON-type electrolyte with Li metal anode by interfacial modification. *Journal of Power Sources*, 2022, **536**: 231491.
- [27] GU Y, HU J, LAI C, *et al.* NASICON-based solid state Li-fluoride conversion batteries enabled by constructing a fluorine-rich trap for  $\text{Ti}^{4+}$ . *Advanced Energy Materials*, 2023, **13(12)**: 2203679.
- [28] LEI M, FAN S, YU Y, *et al.* NASICON-based solid state Li-Fe-F conversion batteries enabled by multi-interface-compatible sericin protein buffer layer. *Energy Storage Materials*, 2022, **47**: 551.
- [29] WU C, HU J, YANG Q, *et al.* Open framework perovskite derivate SEI with fluorinated heterogeneous nanodomains for practical Li-metal pouch cells. *Nano Energy*, 2023, **113**: 108523.
- [30] PAOLELLA A, FAURE C, TIMOSHEVSKII V, *et al.* A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**: 18919.
- [31] ZHANG B, ZHANG Y, LEI M, *et al.* Lithiation-induced conductivity modulation in Prussian blue interlayer for stable Li/garnet solid-state batteries. *Applied Physics Letters*, 2023, **122(3)**: 033901.
- [32] CHEN K, QIU W, LEI M, *et al.* Manipulating cation-anion coordination in fire-retardant electrolytes to enable high-areal-capacity fluoride conversion batteries. *Matter*, 2024, **7(11)**: 3907.
- [33] CHEN K, LEI M, YAO Z, *et al.* Construction of solid-liquid fluorine transport channel to enable highly reversible conversion cathodes. *Science Advances*, 2021, **7(45)**: abj1491.
- [34] WU X, ZHENG Y, LI W, *et al.* Solid electrolytes reinforced by infinite coordination polymer nano-network for dendrite-free lithium metal batteries. *Energy Storage Materials*, 2023, **41**: 436.
- [35] HU J, LAI C, CHEN K, *et al.* Dual fluorination of polymer electrolyte and conversion-type cathode for high-capacity all-solid-state lithium metal batteries. *Nature Communications*, 2022, **13**: 7914.

补充材料:

## NASICON 型陶瓷固态电池的电化学电位界面调控

李勇锋<sup>1,2</sup>, 顾玉萍<sup>2,3,4</sup>, 师广照<sup>2,3,4</sup>, 胡九林<sup>2,3,4</sup>, 雷萌<sup>2,3,4</sup>,  
彭晖<sup>1,5</sup>, 曾宇平<sup>2,3</sup>, 李驰麟<sup>2,3,4</sup>

(1. 华东师范大学 物理与电子科学学院, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 201899; 3. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049; 4. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 上海 201899; 5. 山西大学 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

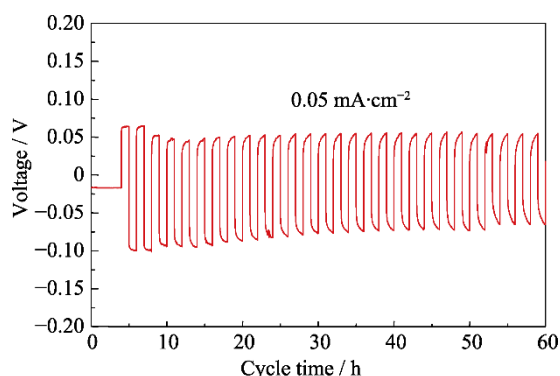


图 S1 对称电池 Li/IL@PB@LATP/Li 在  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下的锂金属沉积和剥离循环的电压曲线

Fig. S1 Li plating and stripping voltage curves of symmetric cell of Li/IL@PB@LATP/Li at a current density of  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

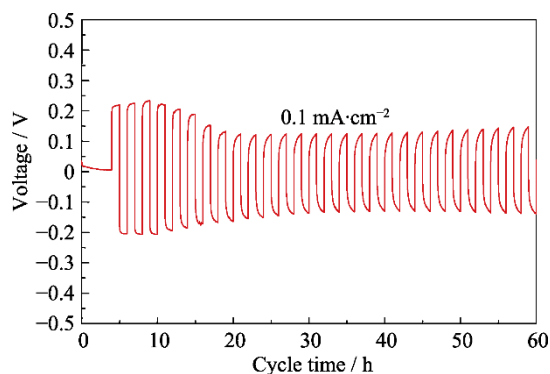


图 S2 Li/IL@PB@LATP/Li 对称电池在  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下的锂金属沉积和剥离循环的电压曲线

Fig. S2 Li plating and stripping voltage curves of symmetric cell of Li/IL@PB@LATP/Li at a current density of  $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

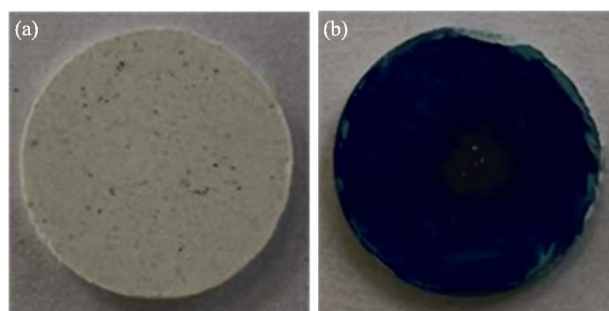


图 S3 (a) LATP 电解质陶瓷片表面照片和(b) PB 刮涂在 LATP 后的照片

Fig. S3 Photo comparison of LATP ceramic electrolyte surface before (a) and after (b) coating with PB