

锂离子电池固态电解质界面改性及其界面稳定性与性能调控研究

周彬

景德镇艺术职业大学

DOI:10.32629/etd.v7i6.21022

[摘要] 锂离子电池因能量密度高、循环寿命长,故已经成为新能源储能及动力电池领域最主流、最重要的储能器件。但毋庸讳言,传统液态电解质体系存在电解液泄漏、热稳定性差、锂枝晶生长失控等诸种安全隐患,因此限制了其在高能量密度场景中的应用,也促使固态电解质替代液态电解质成为下一代锂离子电池发展的明确方向。更重要的是,固态电解质界面(SEI)作为电极与电解质之间的功能性界面层,其微观结构、化学组成、力学性能及离子传输特性都直接决定了电池界面阻抗、循环稳定性及倍率性能。而目前固固界面接触不良、界面副反应剧烈、SEI层结构无序易破裂、锂枝晶沿界面缺陷生长,仍然是阻碍固态锂离子电池实际应用的四大核心难题。

[关键词] 锂离子电池; 固态电解质; 固态电解质界面; 界面改性; 稳定性调控; 锂枝晶

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A

Research on interface modification, interface stability, and performance regulation of solid-state electrolyte in lithium-based batteries

Bin Zhou

Jingdezhen Vocational University of Art

[Abstract] Lithium-based batteries have become the most mainstream and important energy storage devices in the fields of new energy energy storage and power batteries due to their high energy density and long cycle life. However, it is undeniable that the traditional liquid electrolyte system has various safety hazards such as electrolyte leakage, poor thermal stability, and uncontrolled growth of lithium dendrites. This has limited its application in high energy density scenarios and has prompted the substitution of solid electrolytes for liquid electrolytes as the clear direction for the development of the next generation of lithium-based batteries. More importantly, the solid-electrolyte interface (SEI), as a functional interface layer between the electrode and the electrolyte, its microstructure, chemical composition, mechanical properties, and ionic transport characteristics directly determine the battery interface impedance, cycle stability, and rate performance. Therefore, at present, poor solid-solid interface contact, intense interface side reactions, disordered SEI layer structure prone to rupture, and lithium dendrite growth along interface defects are still the four core problems hindering the practical application of solid-state lithium-based batteries.

[key word] Lithium-based battery; Solid electrolyte; Solid electrolyte interface; Interface modification; Stability regulation; Lithium dendrite

1 引言

由于新能源汽车、大规模储能以及便携式电子设备都迅猛发展,故市场对储能电池的能量密度、安全性及使用寿命都提出了更高的要求。而传统液态锂离子电池虽然离子电导率高、界面浸润性好,但是电解液易燃易挥发、高压下易分解,金属锂负极易形成锂枝晶,因此其能量密度提高受到极大限制。

由于全固态锂离子电池用固态电解质代替液态电解液,因此从根源上解决了安全问题,又有利于匹配高能电极材料,故其理

论能量密度已达 $500\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上,被公认为下一代储能的核心路线。固态电解质可合理地划分为无机、聚合物及复合三类,各类有各自优劣,而复合电解质目前为研究主流^[1]。

固态电解质界面(SEI)是决定电池性能的根本因素,其原位生成之后有理想的电子绝缘、锂离子导通双重特性,但是固体体系界面又常出现应力集中、离子传输受阻的问题,因此SEI层容易产生缺陷,锂枝晶也易生长,二者都会直接恶化电池性能。故而界面改性是当前研究热点,本文从界面改性、稳定性及性能调

控诸方面予以系统、严谨的讨论。

2 锂离子电池固态电解质界面的基本特性及失效机制

2.1 锂离子电池固态电解质界面的基本特性

固态电解质界面是电极(即锂金属负极)与固态电解质接触以后充放电初期由电化学还原、化学反应原位形成的钝化层,因此可以十分自然、合理地被视为一种具有多层异质结构的复合薄膜。由此也顺理成章地引出理想SEI膜的四项明确而严谨的要求:第一是良好的电子绝缘性,能阻断电子隧穿,从而抑制电极与电解质之间的副反应,第二是高的锂离子电导率,有利于锂离子在界面快速迁移,第三是结构致密、均匀无孔洞,能可靠地隔绝电解液/电解质与电极的直接接触,第四是优良的力学柔韧性,能适应电极充放电时的体积变化,避免应力开裂。

与液态电池相比,固态体系中所形成的SEI膜结构有十分清楚、明确的差别:由于液态电解液流动性极好,能充分浸润电极表面,故液态体系中形成的SEI膜一般为薄而均匀的薄膜,而固态电解质无流动性,固固界面又存在大量微米及纳米尺度的孔隙及接触间隙,因此固态体系中的SEI膜易在界面缺陷处富集,形成局部过厚、组分不均的结构。更具体地说,SEI膜内层以无机相(LiF、Li₂O、Li₃N等)为主,外层以有机聚合物相为主,整体呈典型的马赛克状无序结构,锂离子传输路径曲折,故固态体系的界面阻抗远高于液态体系^[2]。

2.2 界面稳定性失效的核心机制

由于固态电解质及电极都为刚性固体,且表面有不可避免的粗糙度,故二者不能实现原子级的直接接触,因此界面必然存在大量微米及纳米尺度的孔隙,锂离子传输受阻,局部电流密度分布不均。更严重的是,充放电过程中金属锂脱嵌会造成负极体积的膨胀、收缩,正极材料也会发生晶格畸变,两者都会产生应力,而刚性的固态电解质又不能很好地缓冲此类体积变化,故SEI层反复承受拉压应力,遂产生微裂纹及孔隙。此时电解质直接与新鲜锂金属反应,SEI层不断增厚,界面阻抗持续增大,最终自然导致界面稳定性彻底失效^[3]。

由于目前主流无机固态电解质(石榴石型、硫化物型、NASICON型)从热力学角度就与金属锂不相容,故容易发生还原反应,产生电子导电的副产物,从而破坏SEI膜的电子绝缘性,而聚合物电解质在高电压、高温下又极易发生氧化分解,其产生的有机副产物会在界面堆积,直接降低界面处的离子电导率^[4]。因此长期循环中两类材料都会因相应的副反应持续消耗锂源及电解质,SEI层从致密钝化层逐渐变为疏松多孔的劣化层,电池容量因而不可逆地衰减^[5]。

由于界面处存在孔隙、裂纹、晶界等缺陷,故其天然地成为电子传导的优先通道,因此锂离子会优先在这些缺陷处沉积,形成锂枝晶。而固态电解质若力学强度不够,锂枝晶就有可能直接刺穿电解质层,引起电池短路。即便未刺穿电解质层,锂枝晶也会破坏SEI膜的完整性,诱发界面副反应,从而形成“枝晶生长—界面破坏—副反应加剧—阻抗上升”的恶性循环,这也是目前固态锂金属电池失效最直接、最根本的原因^[6]。

由于无序、多孔的SEI层中离子传导相分布极不均匀,故无机绝缘相富集的部分本身就会阻断锂离子的传输,而长期循环中SEI层又反复发生破损、再生,内部结构日趋碎片化,锂离子传输路径不断断裂,因此电池的倍率性能急剧变差,快充能力彻底丧失^[7]。

3 锂离子电池固态电解质界面主要改性策略

由于目前对固态锂离子电池界面失效问题的改性方式可十分自然、妥帖地归纳为无机改性、有机聚合物改性、无机有机复合改性及原位精准调控四类,故其基本思路都是优化SEI层的组分、形貌及力学性能。

无机改性的本质是引入金属氟化物、金属氧化物等纳米材料,在电极或电解质表面构筑富含LiF、Li₂O的致密SEI层,由此提高界面硬度、化学稳定性及离子传输能力,而LiF综合性能尤为突出,能极为有效地抑制锂枝晶生长。因此常用的无机改性材料有AlF₃、SnF₂、ZnO等:包覆AlF₃时可采用磁控溅射或液相涂覆方法,使其与锂反应形成梯度合金界面,既提高亲锂性,又自然阻隔副反应,相比之下,ZnO可用作缓冲层填充界面孔隙,直接降低接触阻抗。不过也毋庸讳言,无机改性所得材料力学强度高,但脆性大、柔韧性差,长期循环易开裂,故单独使用时需加以注意。

以PEO、PVDF、离子液体等柔性材料构建有机聚合物改性的界面缓冲层,能十分自然、合理地改善固固接触,缓冲体积应力,因此PEO基聚合物有利于加快锂离子传输,交联凝胶聚合物可形成弹性网络而防止SEI层开裂,离子液体可用来构筑复合钝化层,十分适配高压正极体系。但毋庸讳言,此种方法所得聚合物耐热性差,离子电导率尚低,长期使用时易发生溶胀失效^[8]。

无机有机复合改性整合两类材料的优势是目前最有应用前景的方案:把LiF、TiO₂等无机填料分散于柔性聚合物基体中,由此形成刚性柔性协同结构,刚性相抑制枝晶、提高稳定性,柔性相缓冲应力、改善界面接触,因而能十分自然、合理地设计SEI层的梯度结构。具体而言,PEOLiF复合层有利于提高离子电导率并抑制副反应,氟化聚合物SnO₂复合层形成外层抑枝晶、内层缓冲应力的明确梯度结构,故所形成的SEI从无序马赛克结构转变为有序梯度结构,真正弥补了单一改性的不足^[9]。

原位精准调控方法从锂盐种类、电解质配比、充放电条件诸方面系统、有层次地控制SEI层的形成:用FSI⁻、ODFB⁻等含氟锂盐原位构筑富LiF致密层,再合理调节锂盐比例以形成梯度导电结构,继而借助压力、温度、电场或共价有机框架催化阴离子定向分解,实现锂离子均匀沉积。由于原位改性不需要额外包覆,故工艺简单、成本低廉,界面结合力强、稳定性优异,因此是目前固态电池界面调控最有前景的方向^[10]。

4 界面改性对锂离子电池电化学性能的调控规律

界面改性最明确、最直接的作用就是降低界面阻抗:未改性固态电池中固固界面接触不良,SEI结构疏松多孔,故其界面阻抗高达几千Ω·cm⁻²,而经无机有机复合改性之后,界面孔隙被充分填充,SEI层致密均匀,离子传输通道畅通,因此阻抗可降

至数百 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。更难得的是, 富LiF改性界面把离子电导率提高了1~2个数量级, 从而使电池在0.5~2C倍率下都能稳定充放电, 倍率性能有极大提升。

由于稳定的改性SEI层能抑制界面副反应, 故有利于抑制活性锂的损耗, 从而大大提高容量保持率。未改性锂金属对称电池一般循环100h就短路失效, 而用 AlF_3 及复合聚合物对其进行改性以后, 可稳定循环1000h以上, 极化极小。因此所组装的全电池循环500圈后容量保持率仍可达80%以上, 大大超过未改性电池的40%~50%。根本原因就在于梯度复合SEI层能很好地抵抗应力开裂。

由于临界电流密度能十分自然、可靠地反映电池抗枝晶能力, 因此可以很清楚地看到, 未改性体系的临界电流密度低于 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而合理改性之后可提高至 $3 \sim 6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。其机理是刚性LiF相物理阻隔、电场调控抑制锂枝晶, 柔性层缓释应力, 原位改性有利于锂均匀沉积。

由于改性后的SEI能很好地阻隔高压正极与电解质直接接触, 故能抑制金属溶解, 因此其电化学窗口拓宽到4.5V以上, 而所形成的复合界面又适配50~50℃宽温环境, 高低温性能都十分优异, 因而大大拓展了固态电池的应用范围。

5 现阶段界面改性存在的问题与未来研究展望

5.1 现存主要问题

由于目前固态电解质界面改性还存在十分明确、彼此关联的两个重大不足: 第一是改性层长期稳定性差, 包覆层在循环应力下易脱落, 原位SEI层在高电流工况下易破坏, 故不能直接满足大功率储能的要求, 第二是规模化制备困难, 高精度改性技术成本高、效率低, 而低成本方法又常导致涂层不均、稳定性重复性差的问题。

同时, 由于目前对界面失效微观机理的研究缺乏对SEI动态演变、离子传输过程的原位观测, 故理论基础十分薄弱, 而所用改性层与电极、电解质的相容性不佳, 易引起新的副反应, 因此改性效果受严重限制。

5.2 未来研究方向

由于可以设计内层柔性、外层刚性的梯度复合界面来实现应力缓冲、锂枝晶抑制两者的协同, 故宜引入自修复组分使破损SEI层原位再生, 从而保证电池长期循环的稳定性。对原位聚合、锂盐分解等无包覆改性技术加以优化, 使工艺简化、界面结合力提高, 再开发液相浸渍、静电纺丝等低成本规模化方法, 由此自然、合理地突破产业化瓶颈。用原位透射电镜、XPS等表征方法跟踪SEI动态演变过程, 厘清界面失效机理, 再辅以DFT理论计算分析离子传输、副反应及锂沉积规律, 由此自然、合理地导出改性思路。由于开展了正负极电解质双界面同步改性, 又成功地构建了一体化稳定界面, 故能很好地满足高能量、大功率、宽温域应用的需求, 因此有利于固态锂离子电池在新能源汽车、储能领域产业化。

6 结论

固态电解质界面(SEI)是固态锂离子电池性能提升的根本瓶颈, 固固界面接触不良、界面副反应剧烈、SEI层结构无序、锂枝晶生长, 都是导致界面稳定性失效的直接原因。因此无机、有机、无机有机复合及原位精准调控四类改性策略被系统、合理地用来优化SEI层的组分、形貌及离子传输性能, 从而降低界面阻抗, 抑制锂枝晶, 提高电池循环稳定性及倍率性能。其中复合界面层及原位调控技术兼顾改性效果与制备可行性, 故为目前最有前景的方向。

由于目前界面改性存在长期稳定性差、规模化制备困难、失效机理尚不清楚诸问题, 因此今后宜从梯度自修复界面构建、低成本原位改性两方面入手, 突破界面稳定性的瓶颈, 方能切实推进固态锂离子电池产业化, 也才能为新能源储能及动力电池发展打下可靠基础。

[基金项目]

2025年度江西省教育厅科学技术研究项目“Li电池固态电解质界面修饰及其性能研究”。(项目编号: GJJ2504701)。

[参考文献]

- [1]孙学良, 李晓娜. 全固态锂金属电池界面稳定性研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2025, 55(02): 231-246.
- [2]丁书江, 于伟. 聚合物基固态电解质界面调控技术研究[J]. ACS Nano, 2026, 20(01): 1241-136.
- [3]王丹丹, 吴新阳, 任永鹏. 固态电解质与电极界面优化策略综述[J]. Nanoscale Advances, 2025, 7(15): 4535-4552.
- [4]陆俊, 闵宇霖. 阴离子调控构建双层稳定SEI提升高压锂离子电池性能[J]. Nature Communications, 2026, 17(03): 1528.
- [5]邢丽丹, 石榴石型固态电解质界面失效机制与改性策略[J]. Advanced Materials, 2025, 37(22): 2408972.
- [6]吴军雄. 硫化物全固态锂金属电池负极界面优化策略[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2026, 43(01): 113.
- [7]王鸣生. 固态电池界面孔洞演变规律与抑制机制[J]. Science Advances, 2025, 11(10): 3217.
- [8]刘嘉祥, 赵金保. 锂负极SEI膜从马赛克型到异质结型的结构转变[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(47): 15421-15430.
- [9]张宁, 李刚. 无机有机复合界面层调控固态锂金属电池性能[J]. 物理化学学报, 2023, 39(05): 221-1017.
- [10]潘锋, 杨卢奕. 固态电池界面载流子传输与结构调控[J]. Acta Materialia, 2024, 258: 118729.

作者简介:

周彬(1989—), 男, 汉族, 江西省上饶市人, 毕业院校: 景德镇陶瓷大学, 毕业专业: 材料科学与工程, 硕士研究生, 职称: 讲师, 研究方向: 材料学。