

**Electronic supplementary information**

**First Principles Study on Electrochemical and Chemical Stability of the Solid Electrolyte-Electrode Interfaces in All-Solid-State Li-ion Batteries**

Yizhou Zhu<sup>1</sup>, Xingfeng He<sup>1</sup>, Yifei Mo<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering,

<sup>2</sup> University of Maryland Energy Research Center,

University of Maryland, College Park, MD 20742

\* Email: [yfmo@umd.edu](mailto:yfmo@umd.edu)

**Table S1.** Calculated phase equilibria for the LiPON solid electrolyte materials at applied potential.

(a)  $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$

Potential $\phi$ ref to $\text{Li}/\text{Li}^+$ (V)	$\mu_{\text{Li}}$ ref to Li metal (eV)	$\Delta n_{\text{Li}}$ per formula	Phase equilibria
0.01	-0.01	8	$\text{Li}_3\text{N}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$
0.61	-0.61	7.72	$\text{Li}_7\text{PN}_4$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$
0.68	-0.68	7.44	$\text{LiPN}_2$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$
0.69	-0.69	6.88	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$
		0	$\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$
1.07	-1.07	-0.01	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{LiN}_3$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$
1.67	-1.67	-0.01	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{N}_2$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$
2.60	-2.60	-0.42	$\text{N}_2$ , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$
3.58	-3.58	-0.80	$\text{N}_2$ , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{LiNO}_3$
3.66	-3.66	-0.88	$\text{N}_2$ , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{NO}_2$
3.71	-3.71	-0.98	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{LiPO}_3$ , $\text{NO}_2$
3.77	-3.77	-1.12	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , $\text{LiPO}_3$ , $\text{LiNO}_3$
4.33	-4.33	-1.74	$\text{LiPO}_3$ , $\text{O}_2$ , $\text{LiNO}_3$
4.82	-4.82	-1.88	$\text{LiPO}_3$ , $\text{O}_2$ , $\text{N}_2\text{O}_5$
4.99	-4.99	-2.88	$\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{O}_2$ , $\text{N}_2\text{O}_5$

(b)  $\text{Li}_{2.98}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$

Potential $\phi$ ref to $\text{Li}/\text{Li}^+$ (V)	$\mu_{\text{Li}}$ ref to Li metal (eV)	$\Delta n_{\text{Li}}$ per formula	Phase equilibria
0.01	-0.01	8	$\text{Li}_3\text{N}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$
0.61	-0.61	7.08	$\text{Li}_7\text{PN}_4$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$
0.68	-0.68	6.16	$\text{LiPN}_2$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$
0.69	-0.69	4.32	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$
		0	$\text{Li}_{2.98}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$
1.07	-1.07	-0.29	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{LiN}_3$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$
1.67	-1.67	-0.33	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{N}_2$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$
2.60	-2.60	-0.98	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{N}_2$ , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
2.63	-2.63	-1.09	$\text{P}_3\text{N}_5$ , $\text{N}_2$ , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
2.75	-2.75	-1.10	$\text{P}_4\text{ON}_6$ , $\text{N}_2$ , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
2.77	-2.77	-1.38	$\text{LiPO}_3$ , $\text{N}_2$ , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
3.71	-3.71	-1.98	$\text{LiPO}_3$ , $\text{NO}_2$ , $\text{N}_2$
4.38	-4.38	-2.98	$\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{NO}_2$ , $\text{N}_2$

**Table S2.** Phase equilibria and decomposition energies of the SE-LCO and SE-L<sub>0.5</sub>CO interfaces.

a) LGPS

$C_{\text{Electrode}}$	$x$	Phase equilibria	$\Delta E_{\text{D,mutual}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{\text{D,total}}$ (meV/atom)
LCO	0.06	CoO, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> , Li <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub>	-82	-83
	0.159	Co, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> , Li <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub>	-210	-213
	0.163	Co, Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	-213	-216
	0.35	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	-314	-321
	0.42	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	-340	-349
	0.44	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-339	-348
	0.52	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	-329	-339
	0.59	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	-319	-331
L <sub>0.5</sub> CO	0.61	CoS <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	-313	-325
	0.0510	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LCO, Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-230	-262
	0.0513	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LCO, Li <sub>2</sub> CoGeO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-231	-263
	0.088	CoO, LCO, Li <sub>2</sub> CoGeO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-314	-346
	0.090	CoO, LCO, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	-317	-349
	0.10	CoO, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> , Li <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub>	-328	-360
	0.13	Co, CoO, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	-360	-391
	0.14	Co, CoO, Li <sub>2</sub> CoGeO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-370	-401
	0.31	Co, Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> CoGeO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-467	-496
	0.37	Co, Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	-492	-520
	0.397	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	-498	-526
	0.404	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>	-499	-527
	0.43	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-492	-519
0.50	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	-462	-489	
0.59	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	-428	-453	
0.64	CoS <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> S, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	-398	-423	

b)  $\text{Li}_3\text{PS}_4$

$C_{\text{Electrode}}$	$x$	Phase equilibria	$\Delta E_{\text{D,mutual}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{\text{D,total}}$ (meV/atom)
LCO	0.06	CoO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , $\text{Li}_6\text{CoO}_4$	-90	-90
	0.15	Co, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , $\text{Li}_6\text{CoO}_4$	-233	-233
	0.16	Co, $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-237	-237
	0.34	$\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-368	-368
	0.41	$\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-405	-405
	0.48	$\text{Co}_3\text{S}_4$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-405	-405
	0.50	$\text{CoS}_2$ , $\text{Co}_3\text{S}_4$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-401	-401
$\text{L}_{0.5}\text{CO}$	0.05	$\text{Co}_3\text{O}_4$ , LCO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-238	-269
	0.09	CoO, LCO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-331	-361
	0.10	CoO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , $\text{Li}_6\text{CoO}_4$	-344	-374
	0.12	Co, CoO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-380	-409
	0.36	Co, $\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-552	-573
	0.387	$\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-562	-582
	0.394	$\text{Co}_9\text{S}_8$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-564	-584
	0.47	$\text{Co}_3\text{S}_4$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-543	-560
	0.53	$\text{CoS}_2$ , $\text{Co}_3\text{S}_4$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-518	-534

c)  $\text{LiPON}_{0.14}$

$C_{\text{Electrode}}$	$x$	Phase equilibria	$\Delta E_{\text{D,mutual}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{\text{D,total}}$ (meV/atom)
LCO	0.93	CoN, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_5\text{CoO}_4$	-35	-35
	0.931	$\text{N}_2$ , CoN, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_6\text{CoO}_4$	-35	-35
	0.933	CoN, $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-35	-35
	0.935	CoN, $\text{Co}_2\text{N}$ , $\text{LiN}_3$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-34	-34
	0.96	$\text{Co}_2\text{N}$ , $\text{LiN}_3$ , $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-21	-21
	0.98	Co, $\text{LiN}_3$ , $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-11	-11
	$\text{L}_{0.5}\text{CO}$	0.59	$\text{Co}_3\text{O}_4$ , LCO, $\text{LiNO}_3$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-65
0.80		$\text{N}_2$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , LCO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-62	-69
0.88		$\text{N}_2$ , CoO, LCO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-56	-60
0.90		$\text{N}_2$ , CoN, CoO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-53	-56
0.94		$\text{N}_2$ , CoN, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{LiCoPO}_4$	-42	-44
0.95		$\text{N}_2$ , CoN, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-38	-40
0.987		$\text{N}_2$ , CoN, $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-12	-12
0.988		CoN, $\text{LiN}_3$ , $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-11	-11
0.991		$\text{Co}_2\text{N}$ , $\text{LiN}_3$ , $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-8	-8
0.993		Co, $\text{LiN}_3$ , $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$	-7	-7

d) LiPON<sub>0.46</sub>

$C_{\text{Electrode}}$	$x$	Phase equilibria	$\Delta E_{\text{D,mutual}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{\text{D,total}}$ (meV/atom)
LCO	0.77	CoN, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>5</sub> CoO <sub>4</sub>	-96	-96
	0.79	N <sub>2</sub> , CoN, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub>	-98	-98
	0.81	CoN, Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-99	-99
	0.82	Co <sub>2</sub> N, LiN <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-95	-95
	0.83	Co, LiN <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-91	-91
L <sub>0.5</sub> CO	0.30	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LCO, LiNO <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-117	-140
	0.52	N <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LCO, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-148	-164
	0.62	N <sub>2</sub> , CoO, LCO, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-154	-167
	0.77	N <sub>2</sub> , CoN, LCO, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-144	-152
	0.838	N <sub>2</sub> , CoN, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>5</sub> CoO <sub>4</sub>	-138	-143
	0.843	N <sub>2</sub> , CoN, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub>	-138	-143
	0.849	N <sub>2</sub> , CoN, Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-136	-141
	0.851	CoN, LiN <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-136	-141
	0.857	Co <sub>2</sub> N, LiN <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-131	-136
0.863	Co, LiN <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-126	-131	

## e) LLZO

$C_{\text{Electrode}}$	$x$	Phase equilibria	$\Delta E_{\text{D,mutual}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{\text{D,total}}$ (meV/atom)
LCO	0.96	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Li <sub>5</sub> CoO <sub>4</sub>	-1	-8
L <sub>0.5</sub> CO	0.47	O <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>7</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-39	-60
	0.49	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Li <sub>7</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-38	-58
	0.87	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Li <sub>7</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Li <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-14	-24
	0.93	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>7</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Li <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Li <sub>8</sub> CoO <sub>6</sub>	-8	-17
	0.98	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Li <sub>8</sub> CoO <sub>6</sub> , Li <sub>5</sub> CoO <sub>4</sub>	-3	-11

## f) LLTO

$C_{\text{Electrode}}$	$x$	Phase equilibria	$\Delta E_{\text{D,mutual}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{\text{D,total}}$ (meV/atom)
LCO	0.64	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , L <sub>0.5</sub> CO	-0.5	-44
	0.98	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , L <sub>0.5</sub> CO, Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-0.04	-67
L <sub>0.5</sub> CO	-	LLTO, L <sub>0.5</sub> CO (stable)	0	-

## g) LATP

$C_{\text{Electrode}}$	$x$	Phase equilibria	$\Delta E_{\text{D,mutual}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{\text{D,total}}$ (meV/atom)
LCO	0.25	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , L <sub>0.5</sub> CO, Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	-41	-48
	0.29	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , L <sub>0.5</sub> CO, Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	-48	-56
	0.32	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> , LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , L <sub>0.5</sub> CO	-53	-62
	0.35	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , L <sub>0.5</sub> CO	-53	-63
	0.52	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub> , LiTiPO <sub>5</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , L <sub>0.5</sub> CO	-41	-56
L <sub>0.5</sub> CO	-	LATP, L <sub>0.5</sub> CO (stable)	0	-

**Table S3.** Phase equilibria and decomposition energies for the SE-LCO interfaces under applied potential.

Interface	Applied voltage $\phi$ (V)	Phase equilibria under $\phi$ and at $x = x_m(\phi)$	$\Delta E_{D,\min,\text{mutual}}^{\text{open}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{D,\min,\text{total}}^{\text{open}}$ (meV/atom)
LGPS-LCO	2.00 – 2.14	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	[-540, -519]	[-546, -525]
	2.14 – 2.45	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> ,	[-556, -543]	[-604, -551]
	2.45 – 2.62	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> Ge <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	[-547, -542]	[-645, -611]
	2.62 – 2.90	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , GeO <sub>2</sub>	[-542, -536]	[-683, -632]
	2.90 – 3.00	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , LiCoPO <sub>4</sub> , GeO <sub>2</sub>	[-541, -536]	[-696, -675]
	3.00 – 3.14	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , LiCoPO <sub>4</sub> , GeO <sub>2</sub>	[-551, -542]	[-764, -728]
	3.14 – 3.20	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>	[-557, -552]	[-773, -759]
	3.20 – 3.32	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , CoSO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>	[-583, -559]	[-787, -744]
	3.32 – 5.00	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , CoSO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>	[-696, -588]	[-1269, -767]
LLTO-LCO	2.00 – 2.58	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> , CoO	[-73, -21]	[-130, -71]
	2.58 – 2.63	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[-19, -18]	[-63, -62]
	2.63 – 3.34	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[-17, -1]	[-71, -54]
	3.34 – 3.71	LLTO, L <sub>0.5</sub> CO	0	[-152, -68]
	3.71 – 4.10	La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , TiO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , L <sub>0.5</sub> CO	0	[-68, -9]
	4.10 – 5.00	La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , TiO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CoO <sub>2</sub>	0	[-113, -9]
LATP-LCO	2.00 – 2.27	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , LiAlO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , Co	[-282, -223]	[-326, -242]
	2.27 – 2.37	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> CoO <sub>8</sub> , Co	[-213, -193]	[-233, -213]
	2.37 – 2.53	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> CoO <sub>8</sub> , CoO	[-189, -168]	[-205, -184]
	2.53 – 2.88	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub> , TiCoO <sub>3</sub> , CoO	[-165, -121]	[-182, -138]
	2.88 – 3.14	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub> , Ti <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[-118, -101]	[-133, -116]
	3.14 – 3.40	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> CoO <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[-99, -81]	[-116, -101]
	3.40 – 3.59	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , TiO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[-78, -54]	[-109, -85]
	3.59 – 3.94	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[-51, -8]	[-82, -38]
	3.94 – 4.00	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub> , LiTiPO <sub>5</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[-5, -2]	[-35, -32]
	4.00 – 4.10	LATP, L <sub>0.5</sub> CO	0	[-32, -32]
	4.10 – 4.22	LATP, CoO <sub>2</sub>	0	[-47, -32]
	4.22 – 4.53	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub> , LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	[-2, 0]	[-38, -30]
4.53 – 5.00	LATP, L <sub>0.5</sub> CO	0	[-113, 52]	
LiPON <sub>0.46</sub> -LCO	2.00 - 2.33	N <sub>2</sub> , CoN, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	[-124, -124]	[-191, -173]
	2.33 - 2.87	N <sub>2</sub> , CoO, Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	[-137, -118]	[-233, -182]
	2.87 - 3.20	N <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	[-116, -103]	[-260, -220]
	3.20 - 3.43	LiNO <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	[-114, -103]	[-245, -193]
	3.43 - 3.57	LiNO <sub>3</sub> , LiCoPO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	[-123, -112]	[-359, -327]
	3.57 - 3.72	LiNO <sub>3</sub> , LiCoPO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[-137, -126]	[-392, -359]
	3.72 - 4.18	LiNO <sub>3</sub> , LiCoPO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[-145, -137]	[-523, -404]
	4.18 - 4.23	LiNO <sub>3</sub> , CoPO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[-148, -146]	[-540, -529]
	4.23 - 4.48	LiNO <sub>3</sub> , CoPO <sub>4</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[-160, -149]	[-639, -548]
	4.48 - 4.54	LiNO <sub>3</sub> , CoPO <sub>4</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[-154, -153]	[-663, -647]
	4.54 - 4.60	LiCo(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , CoPO <sub>4</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[-152, -152]	[-715, -697]
	4.60 - 5.00	Co(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , CoPO <sub>4</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[-152, -152]	[-918, -739]

**Table S4.** The phase equilibria and decomposition energies of the coating layer interfaces with  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  or LLZO.

$C_{\text{SE}}$	$C_{\text{coating}}$	$x_m$	Phase equilibria at minimum interfacial reaction energy	$\Delta E_{\text{D,min,mutual}}$ (meV/atom)	$\Delta E_{\text{D,min,total}}$ (meV/atom)
$\text{Li}_3\text{PS}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.53	$\text{TiS}_2, \text{Li}_3\text{PO}_4, \text{Li}_4\text{TiS}_4$	-80	-80
	$\text{LiNbO}_3$	0.54	$\text{S}, \text{Li}_2\text{S}, \text{Li}_3\text{PO}_4, \text{Li}_{5/7}\text{NbS}_2$	-155	-155
	$\text{LiTaO}_3$	0.54	$\text{S}, \text{Li}_2\text{S}, \text{Li}_3\text{PO}_4, \text{Li}_{4/3}\text{Ta}_2\text{S}_4$	-49	-49
	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	0.25	$\text{Li}_2\text{S}, \text{Li}_3\text{PO}_4, \text{SiO}_2$	-19	-19
	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	/	$\text{Li}_3\text{PS}_4, \text{Li}_3\text{PO}_4$	0	0
LLZO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.46	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7, \text{La}_2\text{TiO}_5, \text{Li}_2\text{TiO}_3$	-75	-78
	$\text{LiNbO}_3$	0.62	$\text{LaNbO}_4, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7, \text{Li}_3\text{NbO}_4$	-76	-79
	$\text{LiTaO}_3$	0.54	$\text{La}_3\text{NbO}_7, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7, \text{Li}_3\text{TaO}_4$	-68	-72
	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	0.53	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Li}_4\text{SiO}_4$	-29	-32
	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	/	LLZO, $\text{Li}_3\text{PO}_4$	0	-

**Figure S1.** Calculated  $\Delta E_{\text{D,mutual}}$  of a)  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ -coating layer interfaces and b) LLZO-coating layer interfaces

