

富锂锰基全固态锂电池正极界面研究进展

郭志强¹, 郭现伟¹, 刘世奇¹, 马中强¹, 李 阳¹, 王国庆², 尉海军¹

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124;

2. 北京创能惠通科技有限公司 100176 北京)

摘 要: 全固态锂电池可以实现电池高能量密度和高安全性兼顾, 同时有望提升其循环寿命, 是当前学术研究和产业发展的热点方向。富锂锰基正极材料具有高克容量和低成本等优势, 是高比能全固态锂电池发展的重要方向。采用富锂锰基正极材料构建全固态锂电池, 解决正极材料与固态电解质的固-固界面接触问题, 有助于提升全固态锂电池的电化学性能。本文简述了富锂锰基正极和固态电解质材料的特性, 详述了采用不同固态电解质的富锂锰基全固态锂电池在正极侧面临的界面失效等问题和挑战, 以及构筑稳定界面的研究进展, 并展望了富锂锰基全固态锂电池的正极及界面改性的研究重点和发展方向。

关键词: 全固态锂电池; 固态电解质; 富锂锰基正极材料; 复合正极; 界面改性

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1700-14

网络出版时间: 2025-05-19



锂离子二次电池在电动汽车和大规模电化学储能及消费电子等领域应用广泛。随着人工智能、机器人和电动航空等领域的快速发展, 对电池的能量密度和安全性提出了更高需求^[1]。目前, 锂离子电池大都采用磷酸盐类^[2-3]和三元^[4-5]为正极、碳类材料为负极, 其能量密度即将达到理论极限, 提高锂离子电池能量密度, 使用具有更高克容量的正极材料是重要途径。另外, 当电池使用液态电解液, 在高温、短路或过充工况时会引发起火甚至爆炸事故, 严重威胁着用户的生命和财产安全^[6]。

发展固态锂电池, 特别是全固态锂电池 (ASSLBs), 是解决电池安全问题的关键, 也是推动目前锂电池研究和产业化的重点^[7-14]。但是 ASSLBs 仍面临能量密度低和循环性差等问题, 这与正极材料和固态电解质密切相关。因为限制 ASSLBs 能量密度提升的因素主要集中在正极侧, 特别是正极材料的克容量。与磷酸铁锂和三元等正极材料相比, 富锂锰基正极材料 (LLOs) 的放电比容量可达 300 mA·h/g^[15]。

图 1 为采用不同正极材料的锂电池能量密度及

应用场景。由图 1 可见, 采用 LLOs 开发不同类型的锂电池, 其能量密度最高可达 1000 W·h/kg。进一步, 当材料以过渡金属 Mn 为主且不使用 Co 等元素时, 具有低成本和污染小优点, 可实现电池的电池能量密度提高和降低成本。因此, 使用 LLOs 正极是实现高比能 ASSLBs 发展的重要方向。

在 ASSLBs 中, 正极材料与固态电解质在充放电过程中的固-固界面稳定性, 是影响电池电化学性能的重要因素^[16]。因此, 构建富锂锰基 ASSLBs 的稳定复合正极, 是提升固态电池电化学性能的关键。近年来, 富锂锰基 ASSLBs 研究主要集中在开发高稳定 LLOs, 提升固态电解质的离子电导率和抗氧化能力^[17], 以及设计和优化固态电池结构^[18], 尤其是提高 LLOs 与固态电解质的界面稳定性和相容性等。本文对近年来高比能 LLOs 和固态电解质的研究进展进行简要介绍, 重点揭示 LLOs 的底层结构和性能提升方法, 对基于不同固态电解质的富锂锰基 ASSLBs 的正极构筑、固态电解质与 LLOs 之间的界面问题和改性策略、以及 ASSLBs 的性能提升等方面的研究进展进行总结与评述。

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2024-02-06。

基金项目: 国家自然科学基金项目(U23A20577, 52372168); 国家重点研发计划(2022YFB2404401)。

第一作者: 郭志强(1997), 男, 博士研究生。

通信作者: 郭现伟(1983), 男, 博士, 研究员。

尉海军(1980), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2024-02-06.

First author: GUO Zhiqiang (1997-), male, Doctoral candidate.

E-mail: aujust@qq.com

Correspondent author: GUO Xianwei (1983-), male, Ph. D., Professor.

YU Haijun (1980-), male, Ph. D., Professor.

E-mail: xwguo@bjut.edu.cn; hj-yu@bjut.edu.cn

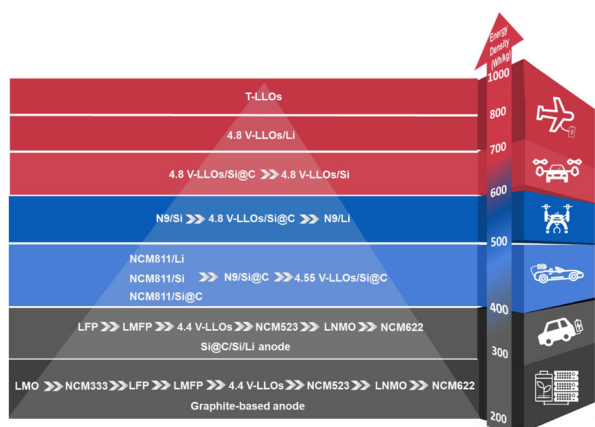


图 1 采用不同正极材料的锂电池能量密度及应用场景^[1]

Fig. 1 Energy density and applications of lithium batteries by using different cathode materials^[1]

1 富锂锰基全固态锂电池

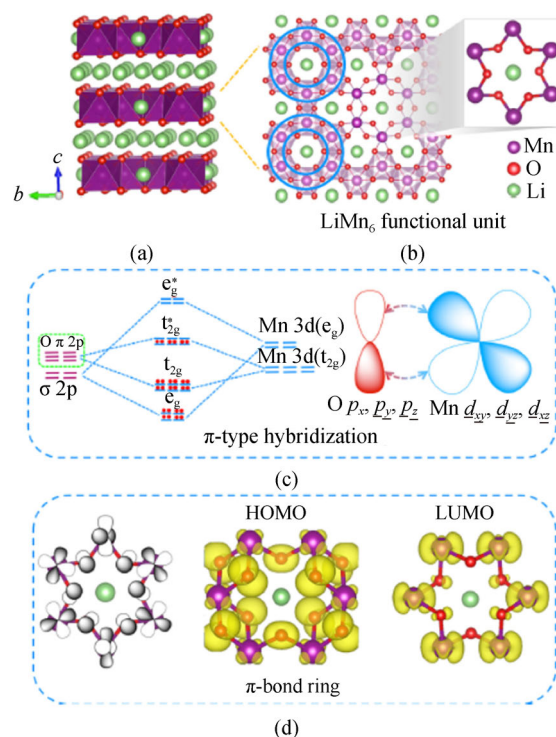
构建富锂锰基 ASSLBs, 涉及的关键材料包括 LLOs 和固态电解质。随着研究的不断推进, 对这 2 类材料的认识也更加深入, 有助于揭示相关反应机理和开发相应的性能提升方法。此部分将简述 LLOs 的结构解析和性能提升的最新进展, 概述固态电解质特性, 以及重点揭示富锂锰基 ASSLBs 在正极侧面临的界面失效等挑战。

1.1 富锂锰基正极材料的特点

深入研究 LLOs 的结构对于理解其高比容量相关的反应机理以及电化学性能至关重要。富锂锰基层状氧化物正极材料(LLOs)的结构通式可表示为: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ ($0 < x < 1$, TM = Mn、Co、Ni 等过渡金属元素), 结构包含 LiTMO_2 层状结构和 Li_2MnO_3 单斜结构^[19]。Yu 等在两相结构的基础上, 利用球差校正透射电子显微镜观察到在颗粒表层^[20]和内部^[21]存在两相原子级的体相内纳米级结构复合, 提出了“双晶畴”概念, 对 LLOs 的结构具有了明确的认识。LLOs 在首次充电到高电压时, 由于 Li_2MnO_3 的活化, 实现了远超传统层状氧化物的容量。对于 LLOs 在充放电过程中超高容量产生的机理长期困扰着人们, 目前, 广泛接受的观点是阴离子氧化还原(OAR)机理^[16, 22-26], O^{2-} 与 O^- 或者 O_2 之间发生可逆转变, 是实现材料容量提升的原因。Ceder 等^[27]通过理论模拟证明: 当形成“Li—O—Li”构型时, O 更容易参与反应, 解释了 OAR 的原因。不可忽视的是, OAR 通常伴随着氧气的释放, 导致 LLOs 结构退化、容量和电压衰减。梯度结构设计^[28-29]、元素掺杂^[29-31]、表面包覆^[32]等方式已经被证明是解决以上问题的有效手段, 但是对于不同

掺杂元素的作用机制了解不够清晰。

最近, Yu 等^[33]不仅利用中子衍射和同步辐射 X 射线衍射技术可视化元素分布并定量识别了掺杂元素的掺杂位点, 并且通过小角 X 射线散射(sXAS)和原位 X 射线衍射(XRD)技术彻底研究了掺杂位点对局部结构的影响。研究表明, 不同分布方式改变了局部 O 的键合结构和随后的 OAR, 从而显著的改善了材料的电化学性能。此外, Yu 等^[34]从底层逻辑出发, 不仅对 LLOs 的底层结构进行了明确的解析, 提出了结构单元对电化学行为的影响机制, 建立“结构—性能”之间的构效关系。同时通过精确的结构调控实现 LLOs 性能的提升。研究表明, Li_2MnO_3 晶畴中每 3 个紧密堆积排列的 LiMn_6 原子环结构单元(见图 2a 和图 2b)共享 1 个 Mn。Mn 通过与同平面的 O 2p 轨道相互作用形成的 π 键(见图 2c), 其中部分分子轨道被 Mn^{4+} 3d 轨道占据, 从而实现对 LiMn_6 动能单元的电化学行为进行调控。 π 键环(见图 2d)作为 1 个集体实体, 积极参与氧化还



(a) π -bond ring formed in the LiMn_6 functional unit. The crystal structure of Li_2MnO_3 . (b) Arrangement of LiMn_6 functional units in the TM layer of Li_2MnO_3 . (c) Left: Molecular orbital diagram for the LiMn_6 functional unit, showing only the molecular orbitals formed by O 2p and Mn 3d in each LiMn_6 hexatomic-ring. Right: Schematic illustration of π -type hybridization between O 2p and neighboring Mn 3d(t_{2g}) orbitals. (d) partial charge density of HOMO and LUMO of π -bond ring formed in the LiMn_6 functional unit

图 2 富锂锰基正极材料结构解析^[35]

Fig. 2 Structure analysis of lithium-rich manganese-based cathode materials^[35]

原反应。LLOs 的容量、电压和结构稳定性由 π 键环的性质共同决定,并证明通过在 LLOs 中去除 Co 结合梯度结构设计维持 π 键环的对称性,可以有效的提升 LLOs 的结构和电化学稳定性,实现对电压衰减的抑制和对氧可逆性的保持^[35]。

1.2 富锂锰基正极材料面临的挑战

尽管 LLOs 具有高比容量、低成本等诸多优势,但是其在电化学充放电过程中仍旧存在诸多问题,例如初始库伦效率低、容量衰减快、倍率性能差、电压衰减以及压实密度低等,严重阻碍了 LLOs 的实际应用。

Yu 等^[36]研究了不同温度下 LLOs 在首次充放电过程中的结构演化,发现表面 Li_2MnO_3 的活化导致材料表面氧的不可逆损失,部分氧会以 O_2 的形式释放,晶格氧的损失会导致过渡金属的迁移,减少了 Li 离子的嵌入位点,从而使得在充电过程中脱出的 Li 离子在放电过程中难以回到原有位点,最终造成不可逆的容量损失,并且使得 LLOs 出现晶格致密化、过渡金属迁移问题,这是 LLOs 首周库伦效率较低的主要原因之一,且这种结构降解在循环过程中会从表面向体相扩散,导致更多的 Li 离子扩散过程受到影响,并引起电压衰减问题^[37]。Khalil 等通过多尺度表征和 DFT 计算表明^[38],由于 LLOs 中 2 种组分(LiTMO_2 和 Li_2MnO_3)之间不均匀的电化学活性导致晶格应力/应变的积累,是材料电压衰减和结构退化的关键原因。

Tarascon 等^[37]认为,由于 Li 离子在不同循环次数后所处的局部环境不用,由此产生的局部结构变化导致平均电压逐渐下降,从而导致 Li 位点能量降低,主要是由于 Li 位上诱发的相干应变产生的畸变引起电压衰减,表明电压衰减与滞后现象之间存在很强的相关性。此外,由于 LLOs 的充电截止电压较高,在较高的电压下,表面不仅存在高氧化态的过渡金属离子,而且还存在晶格氧化形成的 O_2 ,导致表面存在较高的氧化态环境,会导致表面与电解液发生严重的副反应^[39],生成大量的钝化层,这些钝化层包括 LiF 、 Li_2CO_3 等物质,会消耗大量的 Li 离子,进一步加剧不可逆的容量损失。因此,在针对 LLOs 的优化设计方案中,需要将研究重点放在保证晶格氧的可逆反应、稳定正极表面结构,从而减少不可逆的容量损失,提高材料的首周库伦效率。

LLOs 的高比容量特点主要来源于 Li_2MnO_3 组分的活化,但是该组分的电导率较差^[40],且完全依赖阴离子氧化还原反应的过程,相比于阳离子的氧

化还原反应过程较慢,使得 Li 离子的扩散动力学较慢,从而影响了材料的倍率性能。考虑到 LLOs 发生的从表面到体相的结构降解,导致形成的钝化层进一步阻碍了 Li 离子的传输。

以上关于 LLOs 的问题具有相关性和联系性,导致材料在动力学性能和结构稳定性的降低,直接影响实际应用中电池管理系统高效稳定的运行。此外,LLOs 的压实密度较低,也会导致其体积能量密度与钴酸锂和三元高镍材料相比优势不明显。

1.3 固态电解质材料

在 ASSLBs 中,固态电解质不仅起到传输 Li 离子的作用,而且直接隔绝正负极,防止电池短路,是固态电池的关键部件之一。根据有机、无机的区别,可将固态电解质分为聚合物电解质和无机电解质^[41–43]。根据材料不同,主要可分为聚合物、氧化物、硫化物和卤化物体系。

聚合物固态电解质主要是由聚合物基质(例如聚环氧乙烷(PEO)^[44]、聚丙烯腈(PAN)^[45–46])与锂盐(例如 LiClO_4 、 LiPF_6)组合构成。PEO 基电解质是目前比较有代表性的,但其室温离子电导率较低(约为 $10^{-8}\sim 10^{-7} \text{ S/cm}$)^[47]。PAN 基电解质室温下离子电导率和 Li 离子迁移数虽然更高,但容易与 Li 金属发生反应^[26, 48–49]。聚合物固态电解质具有出色的机械稳定性和成膜性,可实现大规模生产。但相对较低的电导率限制其进一步发展,难以支撑整个 ASSLBs 中的物质传输。一些学者通过将不同种类的聚合物、无机和有机增塑剂的组合,可以有效的提高聚合物电解质的室温电导率,改善电极/电解质界面,同时保证电解质的机械强度^[50–52]。

氧化物固态电解质^[53–54]具有良好的稳定性,主要包括 NASICON 型、石榴石型^[55]、非晶类型(如 LiPON^[56])等。氧化物电解质在空气中稳定,即使分解也不会释放有毒气体。但是其离子电导率较低,会限制在全固态电池中的应用,需要通过结构调控,进一步提升氧化物电解质的离子电导率,其电化学窗口虽然较宽,但是电化学稳定平台仍需提高。此外,通过工艺的调整,与正极颗粒的界面相容性仍需提升。

与氧化物电解质的 O^{2-} 相比,硫化物电解质中的 S^{2-} 电负性较低,S 的高极化可有效削弱 O 阴离子与 Li 离子相互作用,拓宽电化学稳定窗口。硫化物电解质韧性更好,复合材料容易实现良好的界面接触^[57–60]。目前,结合“高熵”策略制备的硫化物固态电解质 $\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$ 的电导率

可以到达 32 mS/cm^[61]。硫化固态电解质主要问题是对水和空气极其敏感,加工难度较大。S 在高充电电压下易被氧化,P 和 Ge 容易与负极 Li 金属发生严重的界面反应,生成电阻相的界面层,阻碍锂离子的快速运动。

卤化物固态电解质的研究主要集中在 Li₃InCl₆^[62]、Li₃ErCl₆^[63]、Li₃ScCl₆^[64]和 Li₃HOCl₆^[65]等,这些材料

具有良好的离子电导率、高氧化稳定性和宽电化学窗口优点,与正极复合具有优异的化学和电化学稳定性。目前卤化物固态电解质中存在的问题有:合成过程复杂、成本高、对水分比较敏感、负极界面不稳定等问题。对于卤化物和硫化物电解质,需要通过合适的包覆设计保护电解质颗粒的界面稳定性,并且通过工艺的探索,实现规模化生产。

表 1 不同类型固态电解质的对比^[66]Table 1 Comparison of different solid electrolytes^[66]

Type	Name	Ionic conductivity / S cm ⁻¹		Electrochemical window	Technology maturity	Cost
Polymer	PEO	10 ⁻⁸ –10 ⁻⁷	Lowest	Slightly above	8–9	Low
	PAN	10 ⁻⁵		Liquid		
Oxide	NASICON-type	10 ⁻⁴	Slightly	Much higher than	6–7	Moderate
	Garnet-type	10 ⁻⁴	Lower than	Liquid		
	Amorphous-type	10 ⁻⁶	Halide			
Sulfide	Li ₆ PS ₅ Cl	10 ⁻³	Slightly below liquid	Low	4–6	Highest
Halide	Li ₃ InCl ₆	10 ⁻³	Lower than	Slightly higher	4	High
	Li ₃ ErCl ₆	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁴	Sulfide	Than polymer		

1.4 富锂锰基全固态锂电池面临的挑战

Mohanty 等^[67–68]利用中子粉末衍射研究发现,LLOs 在循环中,四面体中心的 Li 和 Mn 含量增加,部分四面体中心 Mn 会向 Li 层迁移形成尖晶石相,且含量随着循环次数的增加而逐渐增加,尖晶石区域也随之扩大。Yu 等^[69]利用原位 X 射线吸收光谱(XAS)等手段阐明了 LLOs 中晶格 O 参与反应的不稳定性与电压衰减的本质关联。在循环过程中过渡金属离子平均价态持续降低是导致电压衰减的根源,而电极与电解液的副反应加剧了这一现象。LLOs 尽管在固态电池中具有高能量密度、良好的循环稳定性和相对较高的电压平台优势,但是其在实际应用中仍然存在一些挑战。由于 LLOs 中 Li₂MnO₃ 组分的存在,本身离子和电子电导率较低,电荷转移能力较差,充电过程中 2 种组分间反应不同步导致应力应变的积累,对结构造成不可逆损害,甚至引发纳米级相结构的分离,直接导致接触界面失效^[70]。同时较低的电导率限制了材料在高倍率下的性能表现。

此外,在液态电池体系中,LLOs 在循环过程中的体积变化引起的结构降解主要对材料本身造成影响,而在 ASSLBs 中电解质的润湿性低于液态电解液,很难实现电解质和电极之间的完全接触^[71–72]。较小的接触面积以及循环中电极体积变化都会引起界面电阻增加^[73–74],且体积变化的影响可能更加严

重,导致整个电池的失效。在固态电池中,正极与固态电解质之间的界面会发生反应或不相容现象,导致界面不稳定。这种不稳定包括正极侧的表面结构降解,晶格氧的释放,固态电解质表面的降解,以及接触界面的分离等问题。这种不稳定性不仅影响电池的循环寿命,还会带来安全风险。具有单晶形貌的 LLOs 在固态电池中表现出更优异的电化学性能和更稳定的界面接触^[75]。类单晶 LLOs 具有更高的机械强度,可以更好的抑制微裂纹的形成。此外,具有纳米级分散的类单晶 LLOs 可以降低极片制备过程中的孔隙率并提高机械强度。

高电压下,正极表面被氧化的阴离子氧会氧化固态电解质,引起复合电极界面的降解,进一步恶化界面的失效问题。目前在液态电池中已经开发出有效策略解决 O 阴离子的可逆性问题^[76–79],主要是通过近表面诱导惰性成分稳定晶格氧,但是在 ASSLBs 中采用相似的策略会导致正极与电解质之间的 Li 离子传输受阻。此外,复合电极中正极和固态电解质之间形成的空间电荷层(SCL),会导致内阻产生和 Li 非均匀沉积,限制 Li 离子传输,导致枝晶生长^[80–82]。

如何将 LLOs 通过合适的界面工程设计,解决材料的本征离子电导率、提升材料充放电过程中 Li 离子的传输能力,消除阴离子氧在循环过程中的不可逆损失,抑制表面结构的降解,才能真正将 LLOs

在 ASSLBs 中实现稳定运行。

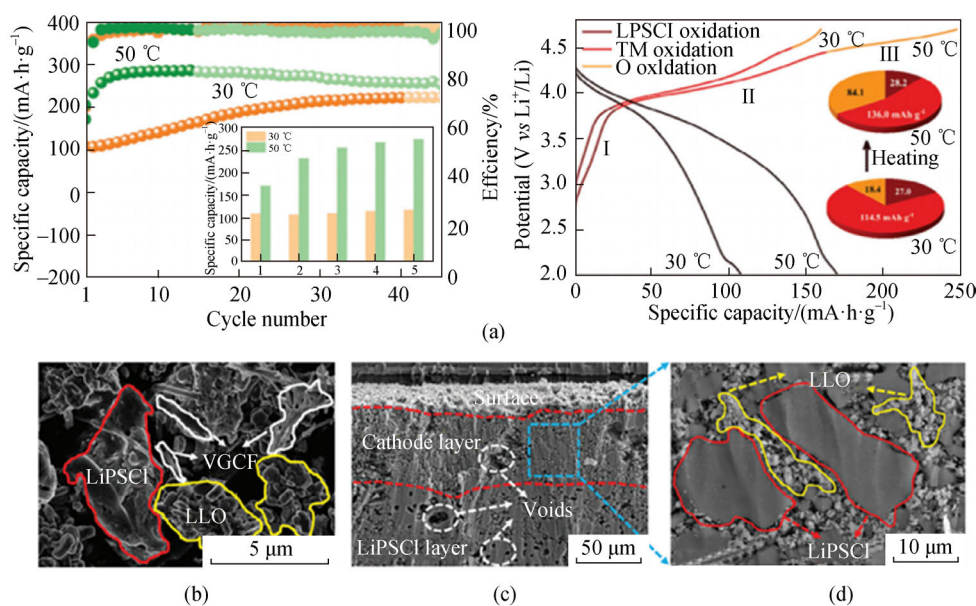
2 富锂锰基全固态锂电池的正极界面研究

富锂锰基 ASSLBs 的正极是由 LLOs 和固态电解质复合而成, 涉及正极材料和电解质选择、正极构筑及界面接触等, 都影响固态电池的电化学性能。目前, 高能富锂锰基 ASSLBs 的研究仍处于起步阶段。研究人员采用 LLOs 正极与不同固态电解质构建 ASSLBs, 探究 LLOs 与固态电解质的界面问题、反应机制和稳定方法, 以提升电池的电化学性能。

2.1 硫化物电解质基全固态电池

Atsushi 等^[83]很早前已经将 Li_2RuO_3 富锂材料应用到硫化物 ASSLBs, 之后 Mn 基材料引起了研究人员的关注。Pan 等^[84]将 Mn 基富锂材料 LLOs 应用到硫化物 ASSLBs 中, 由于 LLOs 较低的离子电导率和电子电导率, 充电过程中 Li_2MnO_3 的活化过程严重受限, 受还原耦合效应的影响, 放电容量也

明显受限。Cui 等^[70]对 LLOs 在硫化物 ASSLBs 中首圈充电过程中层状相和富锂相氧化过程中不同的容量贡献进行了全面分析, 并在之后的研究(见图 3)^[85]中, 利用原位差分相位对比成像扫描透射显微镜(DPC-STEM)直接观察到 LLOs 中 Li_2MnO_3 晶畴与 LiTMO_2 晶畴在晶粒中以及在复合界面不均匀分布的现象, 证明充电过程中纳米级的相分离现象, 是导致 Li_2MnO_3 /电解质界面电阻增大的根本原因, 表明 LLOs 容量受限是由于 O 阴离子的活化动力学倾向于滞后输送, 而不是均匀输送和过渡金属(TM)快速活化, 这种空间异质活化主要是由界面处的载流子传输失败引发, 究其根源是复合正极中 LLOs、碳纤维和 LPSCI 之间的电子/离子传输通道被堵造成的微观结构缺陷造成的。作者通过使用低极性正己烷液相法促进 LLOs 与 LPSCI 均匀分散, 有效提高了固-固接触面的面积, 减少空隙的形成, 该项研究揭示了如何通过构筑稳定致密的接触界面, 实现 LLOs 高容量的发挥。



(a) Cycle performance and corresponding initial charge–discharge curves of LLO-based ASSLBs at 0.1 C (1 C = 250 mA·g⁻¹) within the 2.0–4.7 V at 30 °C and 50 °C, respectively. (b) Typical SEM and the corresponding EDS mappings of pristine composite cathode prepared by the solid phase method (SPM). (c, d) Cross-section SEM images of pristine composite cathode

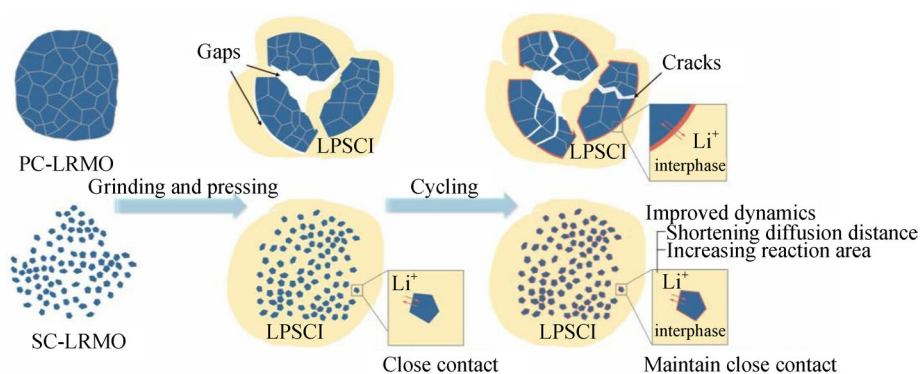
图 3 LLOs 在固态电池中氧活化受限的起因及解决方式^[85]

Fig. 3 Reason and solutions for limited oxygen activation of LLOs in solid-state batteries^[85]

Yang 等^[75]与 Kyu 等^[86]分别通过类单晶 LLOs 和球型二次团聚体 LLOs 对比(见图 4), 证明类单晶形貌有助于与电解质更好的接触, 提高正极的表面利用率, 大幅提升 Li 离子迁移路径。类单晶形貌还利于正极颗粒在充放电过程中均匀的体积变化, 而球型团聚体形貌不仅难以保证正极与电解质的充分

接触, 并且二次颗粒在循环中的不均匀膨胀/收缩会导致固-固接触界面的开裂, 引起整个 ASSLBs 容量和电压衰减。

Yang 等^[75]为了深入了解 LLOs 和硫化物固态电解质之间的界面副反应以及兼容性, 在电化学循环的不同阶段进行表界面 X 射线光电子能谱(XPS)表

图 4 微形状对机械压力的影响的示意图^[75]Fig. 4 Schematic illustration of the effect of micromorphology on mechanical pressure^[75]

征, 在电池循环初期存在一定程度的界面降解, 主要是因为 LLOs 对电解质的氧化。初始循环过程中, 表面产生多硫化物、硫单质以及大量磷酸盐的信号, 这与固态电解质的氧化有关。并且通过观察在充放电时不同阶段中信号的强弱变化证明副产物存在部分可逆性。在第 3 圈循环中观察到副产物的信号明显降低, 作者认为是电池在前几圈循环后动力学显著改善。结合元素分布结果和拉曼测试, 也证明该反应过程主要发生在正极和电解质的界面处。这种表面“钝化”现象产生的钝化层使得复合电极界面处形成电子绝缘层, 阻止了硫化物电解质的进一步分解, 达到稳定界面的效果, 对于稳定界面结构, 保持阴离子 O 的可逆氧化还原, 提升 ASSLBs 整体稳定性是有效的。

Wu 等^[10]通过“表面硫化+体相钌(Ru)掺杂”双策略对 LLOs 进行优化, 改善 LLOs 初始循环过程中 Li_2MnO_3 的活化速度。作者证明微量 Ru 引入, 可以促进 Li 在 Li_2MnO_3 组分中的扩散, 激发 Li_2MnO_3 相的有限活化, 同时 Ru—O 强共价键的参与, 稳定了晶格氧的稳定性, 阻止了硫化物固态电解质进一步电化学氧化而形成界面副反应产物。此外, 通过控制硫化时间, 在正极表面获得了超薄且均匀的表面层, 不仅可以构建稳定的界面以促进正极和电解质界面 Li 离子的传输, 而且可以有效缓解由于界面层电子电导率低引起的 SCL 效应。Kyu 等^[86]也通过“硫化”策略对正极材料表面进行了改性, 实现相似的效果, 证明稳定表面 O 的重要性。

目前, 在硫化物 ASSLBs 中匹配 LLOs 正极的主要改性策略可分为以下 3 种: 1) 通过表面构筑人工涂层, 利用 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 等, 提供稳定的接触界面, 隔绝正极和固态电解质的直接接触, 防止表面副反应的发生; 2) 通过稳定表面阴离子 O, 提升近表面结构的稳定性, 例如亚硫酸根对表面氧的稳

定效果, 以及表面硫化对晶格 O 和表面结构的稳定; 3) 通过复合电极的均匀化混合设计, 构筑致密且稳定的接触界面, 实现正极与固态电解质之间的充分接触, 构筑稳定的离子传输界面。

2.2 卤化物电解质基全固态电池

硫化物 ASSLBs 中, 界面副反应如空间电荷层会在电池首次充电中消耗 Li 离子, 限制正极材料的容量^[10], 而卤化物电解质在避免和正极表面副反应方面具有独特优势。

为了克服传统无碳固态电极中 LLOs 电荷转移动力学较差的问题, 图 5 为“灌注+涂层”修饰的 LLOs 在卤化物 ASSLBs 中的应用^[87]。由图 5 可见, 作者“灌注”适量的碳添加剂, 在复合正极界面建立连续的电子导电传输网络, 并通过原子层沉积技术 (ALD) “涂层”策略在 LLOs 上构建离子导电涂层 Li_3PO_4 , 包覆层有效稳定晶格氧, 最大限度的减少局部结构变化, 抑制 LLOs/SSE 界面降解, 促进了界面 Li 离子传输。在固态电极中引入 5% 的碳添加剂, 放电容量从 $103.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 提高到了 $166.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 这表明采用低电子电导率的正极材料制备固态电极中引入碳添加剂可以建立高效的电子传输网络。其次, 通过离子导电和高电压稳定的 Li_3PO_4 重建 LLOs 的表面和晶界, 不仅抑制了 LLOs 与固态电解质之间的界面副反应, 而且还抑制了 LLOs 从层状相到尖晶石相的相变, 使得 ASSLBs 在 0.1C 下实现 $230.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高放电容量和 431 次的长循环寿命, 对使用低电子电导率和高活性表面正极材料的 ASSLBs 的电化学性能改善提供了重要参考。

Zhang 等^[88]通过原位 XPS 和飞行时间二次离子质谱对 LLOs 与电解质界面的稳定性进行评估, 结合密度泛函理论(DFT)揭示 LLOs 表面 O 的不稳定性是界面降解的驱动力, 是阻碍界面 Li 离子传输的

主要原因。随后,利用非晶态硫酸锂处理,在 LLOs 表面引入硫化物(SO_3^{2-})代替 O(见图 6a),并证明 SO_3^{2-} 参与电荷补偿,通过补偿 O^{2-} 电荷转移到 SO_3^{2-} 来减轻充电过程中表面 O 的过氧化提升界面稳定性,ASSLBs 可表现出优异的长循环稳定性。在此思路下,通过将高压下稳定的立方隧道结构 Li_2WO_4 引入 LLOs 表面^[89]提供稳定的电化学窗口(见图 6b),体相/界面处的 Li_2WO_4 实现了 Li 离子传输能力的提升以及表面氧的稳定。ASSLBs 中的长循环性能表

现出色。最近,作者考虑到 B—O 键的高结合能对阴离子 O 的稳定,通过机械化学和热处理扩散的方式,在 LLOs 中实现 B 掺杂,并原位构筑表面 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 导电网络(见图 6c)^[90]。 B^{3+} 掺杂有效缩短了 TM—O 共价键的键长,防止晶格 O 逃逸; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作为离子网络桥梁,加速 Li_2MnO_3 结构与固态电解质界面的 Li 离子传输,刺激阴离子 O 氧化还原,实现 LLOs 在 ASSLBs 中高度可逆的容量表现和活化的阴离子 O 的氧化还原反应。

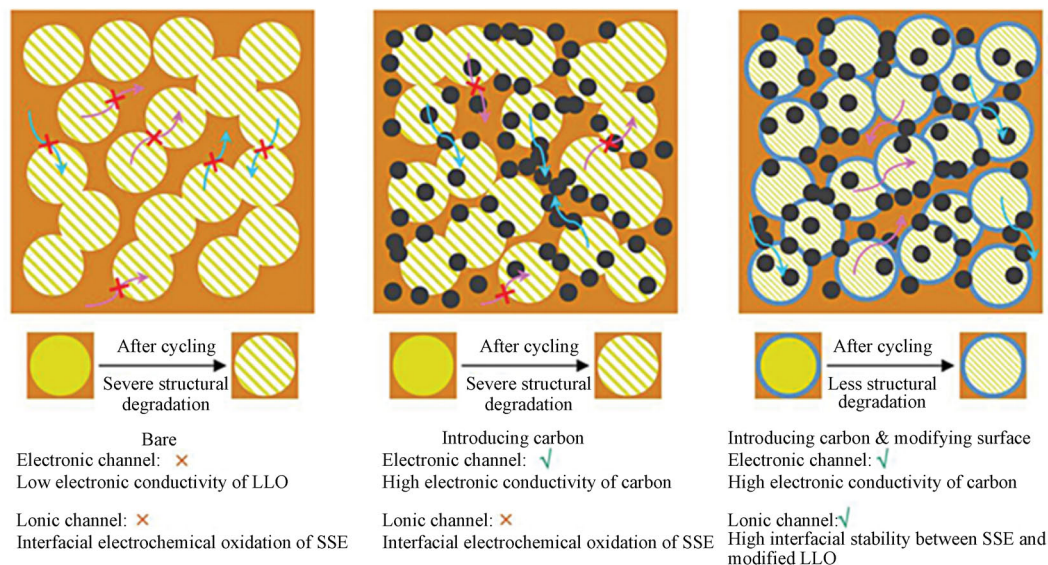
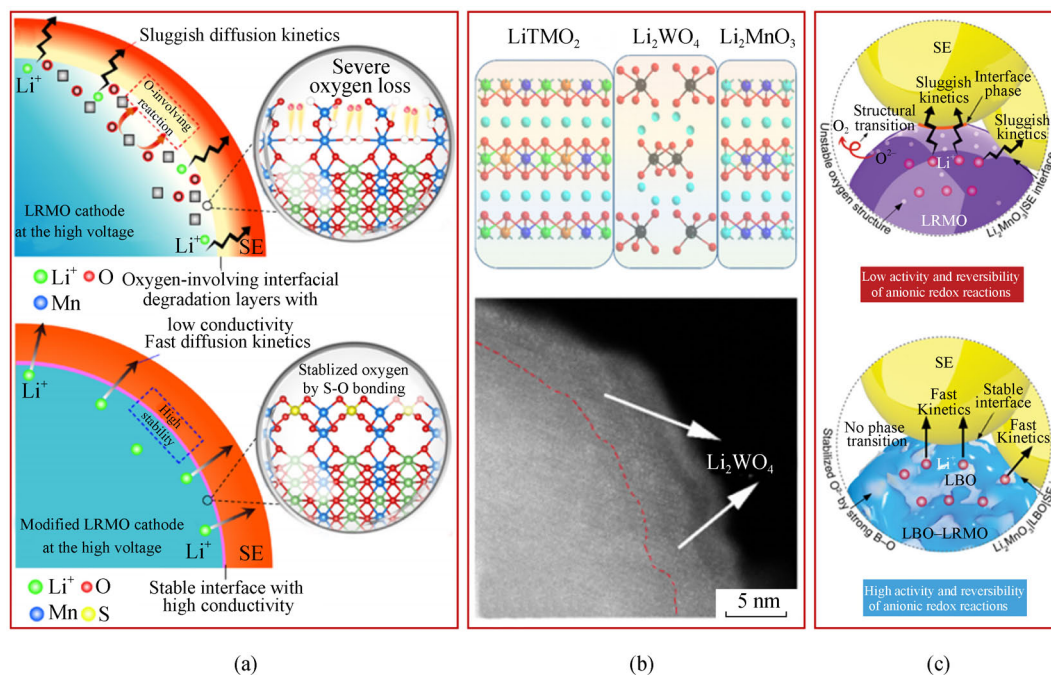


图 5 界面上电子和离子迁移的示意图^[87]

Fig. 5 Schematic illustrations of the electronic and ionic migration at the interface^[87]

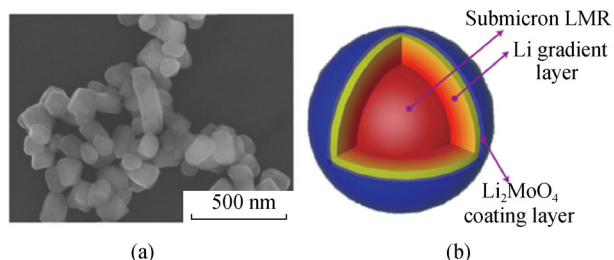


(a) Interfacial manipulation by eliminating O-involving degradation.^[88] (b) Rystal structure diagrams of the 5W&LRMO cathode and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image of the 5W&LRMO cathode nanoparticle^[89]. (c) Schematic comparison of structures and anionic redox reactions of BM-LRMO and LBO-LRMO in ASSBs^[90]

图 6 通过稳定表面 O 提升界面稳定性^[88–90]

Fig. 6 Improvement of interface stability by stabilizing the surface oxygen^[88–90]

除此之外,对 LLOs 的结构调控同样重要。Yu 等^[28]已证明液态电池中“梯度”结构设计有利于提高材料的结构稳定性,并且发现元素的梯度分布有利于促进 Li 离子扩散。ASSLBs 中,Guo 等^[91]通过 LLOs“单晶化”策略,获得分散性更好的类单晶形貌,并通过熔融钼酸盐提取类单晶 LLOs 近表面的 Li 离子(见图 7),使材料近表面形成 Li⁺浓度梯度分布的表面贫锂结构,促进 O 阴离子的氧化还原反应。同时利用表面原位形成的钼酸锂(Li₂MoO₄)包覆层构筑部分“TM—O—TM”配型的化学键,协同策略提升了表界面的结构稳定性,防止 O 逃逸。



(a) Morphology of the submicron single-crystal Li-rich materials. (b) Schematic illustration of the designed multi-functional modification on the surface of submicron single-crystal Li-rich particles

图 7 LLOs 单晶及表面 Li 梯度结构和 Li₂MoO₄ 包覆示意图^[91]
Fig. 7 LLOs with single crystal morphology, and schematic diagram of surface Li gradient structure and Li₂MoO₄ coating^[91]

在卤化物 ASSLBs 中有多种对 LLOs 表面或者是近表面结构调控的方式,例如梯度结构设计策略,杂原子对表面或近表面 O 阴离子稳定性的调控等。除此之外,在卤化物 ASSLBs 中,对 LLOs 材料表面经过 LiNbO₃ 等离子体涂层的“保护”策略同样也是适用的^[92-93]。卤化物 ASSLBs 中对 LLOs 材料界面优化的策略包括:1)通过人工构筑表面稳定的离子导电涂层提升界面 Li 离子的传输和界面结构的稳定性;2)通过引入可形成较强的 TM—O 共价键的 TM 离子稳定表面的阴离子 O,提升可逆容量,稳定近表面或表面结构,提升材料在电池中的稳定性。

2.3 氧化物电解质基全固态电池

在氧化物固态电解质中,石榴石型 Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO)氧化物电解质的离子电导率较高、电化学稳定窗口宽,化学/电化学性质稳定,与高压正极材料匹配有望实现 ASSLBs 更高的工作电位。

Li 等^[94]在全固态薄膜电池中证明 LLOs 在充电时,由于界面之间的不稳定性,复合正极界面会自动产生纳米孔洞,导致严重的阳离子混排、不可逆相变、晶格氧损失等问题,而且纳米孔洞在随后的充放电中会移动,加剧纳米孔洞的出现。研究表明,

ASSLBs 中,保持复合正极界面良好稳定的机械接触是实现电化学稳定性的前提。Yu 等^[95]已经通过精确调控掺杂原子在立方相结构中的占位方式,提升 LLZO 的离子电导率(目前,稳定高导电立方相并提升其离子电导率仍然是当前研究面临的挑战)。

为了解决 LLOs 与氧化物电解质接触不良的问题,通过“共烧结”策略用类单晶 LLOs 与掺杂 LLZO(LLZTO)电解质构筑复合正极^[96],图 8 所示为类单晶 LLOs 与共烧结制备的复合正极以及全固态电池性能。该项工作通过原位高温 X 射线衍射和理论计算证实 LLOs 与电解质在共烧结时会发生界面副反应和离子互扩散,形成非离子传导相。考虑 Li₃BO₃(LBO)添加剂是一种具有低熔点(700 °C)和强润湿性的烧结助剂,可以改善共烧结时的界面接触并提供连续的 Li 离子传输路径^[97]。通过在共烧结过程中引入 LBO 将初始状态下疏松多孔的结构变得致密,实现紧密的界面接触。作者认为,正极材料和电解质之间的紧密接触是由于 LBO 扩散实现的,也有助于 Li 离子的传输。共混烧结制备的复合正极不仅消除了材料之间的晶界,有效抑制电化学循环过程中的体积膨胀和收缩,更好的保证正极颗粒的完整性,而且复合材料通过紧密接触实现良好的 Li 离子传输。通过成分的调控保证正极材料单一相结构,不发生离子互扩散或者二次相的形成。但是由于复合电极中存在刚性的接触界面,循环过程中容易出现裂纹,导致界面接触失效中断 Li 离子传输。此外,在循环中还观察到 Mn 和 La 互扩散现象,作者认为,应该在复合阴极界面构建韧性更好的“软接触”界面,保证循环中的复合电极的稳定接触^[96]。Liu 等^[98]为解决 Li 金属负极 LLZTO 巨大的界面电阻和锂枝晶的问题^[99],实现 LLOs 在 LLZTO 中的应用,设计了一种 3D 泡沫结构 GaN—Li 复合阳极, GaN 具有良好的润湿性,可以实现负极与固态电解

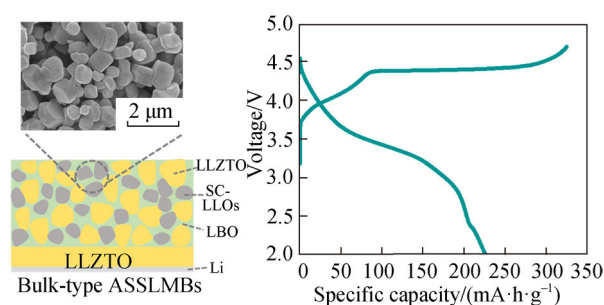


图 8 LLOs 类单晶及共烧结制备复合正极和全固态电池性能^[96]
Fig. 8 LLOs with “single crystal” morphology, the composite cathode prepared by co-sintering, and the electrochemical performances of ASSLBs^[96]

质良好的接触。利用无钴 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 正极和 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 固体氧化物电解质组装的 ASSLBs 电压衰减得到有效缓解, 这项工作中还利用共振非弹性 X 射线(RIXS)全面探究了 ASSLBs 中 LLOs 的阴离子氧化还原反应, 证明在 LLZTO 基 ASSLBs 中, LLOs 中 O 的氧化还原可逆性比液态电池中更加优异。

在氧化物基 ASSLBs 中, LLOs 与电解质之间良好和稳定的机械接触是实现电化学稳定性的前提, 也是关键问题, 这种“机械力学-电化学”耦合效应在其他无机电解质 ASSLBs 中也是需要关注的重点。此外, 如何抑制氧化物正极材料与氧化物电解质颗粒在接触时的元素互扩散的问题; 以及循环中, 正极颗粒体积膨胀引起的界面开裂失效等问题是需要重视的。

2.4 聚合物电解质基全固态电池

不同于无机固态电解质, 聚合物电解质具有良好的柔韧性和强度, 在电池体系中充当支撑骨架, 具有良好的成膜性、膜强度高和宽电化学稳定窗口的特性, 与电极具有较好的界面相容性, 易于加工, 成本低, 具有较好的应用前景^[100]。

Xia 等^[101]利用丙烯腈(AN)、马来酸酐(MA)和碳酸亚乙烯酯(VC)组成的共聚物稳定剂(PVCA), 并将其与偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVfH)混合, 开发出一种新型耐高压聚合物电解质(PVfH-PVCA)。由于腈基、酯基和酸酐基团的综合功能特性, 该体系具有较高的离子导电性和较强的抗氧化潜力。更重要的是, PVCA 中的强极性基团与 PVfH 相互作用, 促进了高密度缠结结构的形成, 从而有效改善了电解质的机械性能, 同时实现较宽的电化学窗口、高离子电导率。与 LLOs 组装的 ASSLBs 可以实现稳定工作(见图 9), 但是该 ASSLBs 的电化学行为没有表现出 LLOs 的特征充放电曲线, 这是由于 LLOs 与聚合物电解质的界面相容性较差造成。

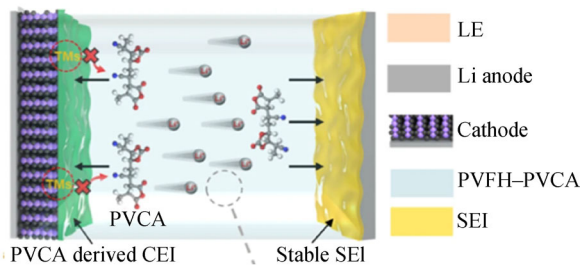
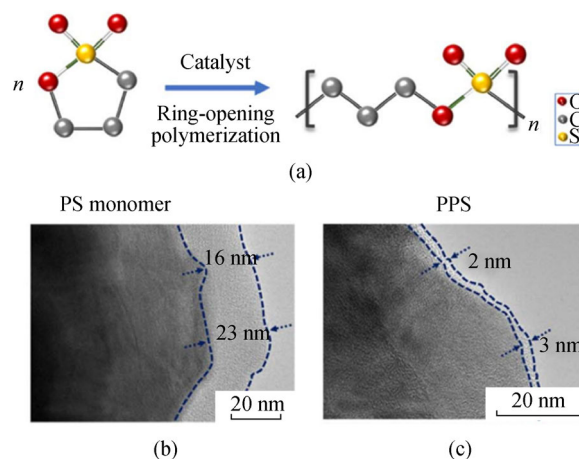


图 9 PVFh-PVCA 抑制正极界面降解以及在负极形成稳定 SEI 的示意图^[102]

Fig. 9 Schematic diagram of inhibiting the degradation of cathode interface and the formation of stable SEI at anode interface by PVFh-PVCA^[102]

Yu 等^[102]通过原位聚合方式, 制备了一种具有链状分子结构的聚丙烯磺酸内酯基电解质(PPS-PE) (见图 10a), 这种电解质具有更宽的电化学稳定窗口和较高的离子迁移数, 可以利用分子间相互作用的氢键抑制锂盐中阴离子的移动。通过 XPS 分析高电压下 PPS-PE 化学成分的变化, 证明电解质具有良好的抗氧化能力, 与高压正极材料具有良好的界面相容性; 通过电化学阻抗谱(EIS)拟合分析、循环伏安法(CV)测试, 发现 PPS-PE 与 Li 金属阳极之间可以实现可逆脱/嵌过程。采用 PPS-PE 与 LLOs 构筑的聚合物基 ASSLBs 具有较高的可逆放电容量和良好的循环稳定性。同时采用透射电子显微镜(TEM)证明添加了二草酸硼酸锂(LiBOB)的 PPS-PE 在 LLOs 循环后表面 CEI 层更薄且均匀(见图 10b 和图 10c 对比)。



(a) Schematic diagram for the formation of PPS with a chain-like structure from the ring-opening polymerization of the PS monomer by $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ catalyzation. (b) CEI on the surface of the cathode in LLOs/PPS-PE/Li batteries after cycling. (c) CEI on the surface of the cathode in LLOs/PPS-PE-LB/Li batteries after cycling.

图 10 PS 单体开环聚合示意图及 LLOs 循环后表面 CEI 结构^[102]
Fig. 10 Schematic diagram of ring-opening polymerization of PS monomer, and the CEI on surface of LLOs after cycling^[102]

在聚合物 ASSLBs 中, 匹配 LLOs 需要重点关注的问题包括如何实现正极和电解质之间的紧密接触, 调节 Li 离子传输, 提升 Li 离子传输的同时, 保证 Li 离子均匀脱嵌。

总之, 采用 LLOs 构建 ASSLBs, 已成为高比能、高安全 ASSLBs 的重要发展方向。图 11 为富锂锰基 ASSLBs 的发展历程, 从结构解析到固态体系的应用尝试, 并通过解析界面反应机制, 构筑固态电解质与 LLOs 正极材料之间的稳定界面接触, 显著提升富锂锰基 ASSLBs 的综合性能, 充分展示了

富锂锰基 ASSLBs 的发展前景。由于固态电解质的种类较多,性能各异,因此构建的富锂锰基 ASSLBs 也有较大差异,相关研究仍处于起步阶段。同时,ASSLBs 的电化学性能仍不能满足应用需求,亟待探寻复合电解质协同设计,通过优化离子传输路径,降低界面阻抗。同时对于 LLOs 在固态电池中的阴离子氧化还原机制的研究需要进一步深入,对于解决界面副反应问题提供方向;对 LLOs 与固态电解质的界面反应机制进行深入分析,探究可行的界面稳定方法,包括体系兼容性的探寻,颗粒体积变化过程中应力对界面稳定性的影响等问题均需认真考虑。接下来将对未来富锂锰基 ASSLBs 的发展提出展望。

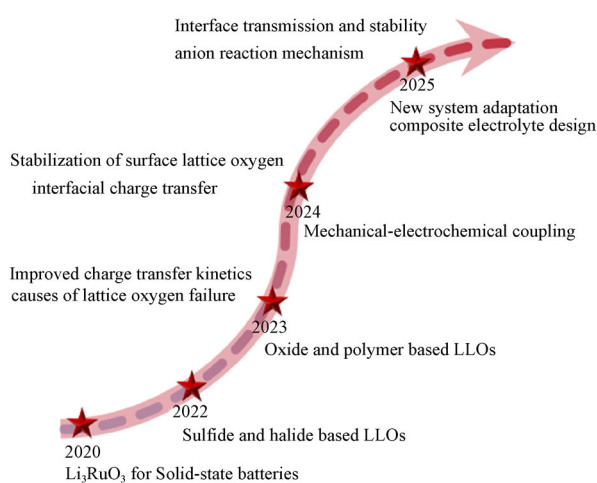


图 11 富锂全固态电池的研究历程

Fig. 11 Research history of Li-rich all-solid-state batteries

3 结论与展望

揭示 LLOs 的结构演变以及固态电解质的失效机制。在富锂锰基 ASSLBs 中,晶格氧是材料容量的提升的关键,也是引发材料界面降解的主要原因。需要结合多种分析手段,揭示充放电过程中 LLOs 发生的晶格氧释放、过渡金属元素迁移以及结构变化机制等。同时,也需要分析不同固态电解质材料与 LLOs 结合时发生的失效过程,包括正极材料在高电压下的活性离子对电解质的影响。

解析 LLOs 与固态电解质的界面反应机制。在富锂锰基 ASSLBs 中,复合正极的构筑对电池性能影响较大。特别是对于无机固态电解质体系,在 ASSLBs 结构中仍有电解质层。因此,需要对复合正极层与固态电解质,以及复合正极内部的 LLOs 与固态电解质材料的界面反应机制进行深入分析,揭示在界面处的离子和电子输运过程,界面相的形

成和演化过程,以及对电池性能的影响,从而指导稳定界面的设计。

优化 LLOs 的形貌和结构。在 ASSLBs 中,LLOs 固有的低电子电导率和离子电导率导致 Li_2MnO_3 组分活化受限,高倍率下容量表现受限,需要通过形貌和结构调控改善材料的本征电导率较低的问题。设计开发类单晶正极材料,提高颗粒分散性,可以增加与固态电解质的界面接触,有利于锂离子快速传输。进一步进行尺寸调控,可以减缓颗粒体积变化,通过与固态电解质的尺寸匹配提高复合正极界面稳定性。此外,对类单晶 LLOs 进行表面改性,可以提高表面结构稳定性,增强与固态电解质的界面接触稳定性,显著提升 ASSLBs 电化学性能。

固态电解质材料改性以构建稳定界面接触。在富锂锰基 ASSLBs 中,界面失效是引起电池失效的根本原因。构建不同电解质体系下的稳定复合材料界面是提高性能的关键手段。针对无机固态电解质材料,通过体相结构掺杂和表面改性等可以在保障高离子电导率的前提下提升抗氧化能力,提高与 LLOs 的界面接触稳定性。对聚合物电解质材料进行功能单元调控,以及引入添加剂等,并采用原位聚合方法构建 LLOs 与聚合物电解质的稳定界面接触,可以构建连续离子传输路径,提升富锂锰基 ASSLBs 的电化学性能。除此之外,设计有机-无机复合固态电解质,进行固-固界面调控,也是提高界面稳定性和提升电化学性能的有效手段。

参考文献:

- [1] DU H Z, ZHANG X, YU H J. Design of high-energy-density lithium batteries: Liquid to all solid state[J]. *eTransportation*, 2025, 23: 100382.
- [2] YAN J, QIAN J, LI Y, et al. Toward sustainable lithium iron phosphate in lithium-ion batteries: Regeneration strategies and their challenges[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(44): 2405055.
- [3] WANG K, WU D J, CHANG C Y, et al. Charging rate effect on overcharge-induced thermal runaway characteristics and gas venting behaviors for commercial lithium iron phosphate batteries[J]. *J Clean Prod*, 2024, 434: 139992.
- [4] LIN R Q, BAK S M, SHIN Y, et al. Hierarchical nickel valence gradient stabilizes high-nickel content layered cathode materials[J]. *Nature Commun*, 2021, 12(1): 2350.
- [5] PARK K J, HWANG J Y, RYU H H, et al. Degradation mechanism of Ni-enriched NCA cathode for lithium batteries: Are microcracks really critical?[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(6): 1394-1400.
- [6] JOSHI T, AZAM S, JUAREZ-ROBLES D, et al. Safety and quality issues of counterfeit lithium-ion cells[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(6): 2831-2839.
- [7] JANEK J, ZEIER W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 230-240.
- [8] SU Y, RONG X H, LI H, et al. High-entropy microdomain interlocking

- polymer electrolytes for advanced all-solid-state battery chemistries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(1): e2209402.
- [9] KALNAUS S, DUDNEY N J, WESTOVER A S, et al. Solid-state batteries: The critical role of mechanics[J]. *Science*, 2023, 381(6664): eabg5998.
- [10] WANG Y, WU D X, CHEN P H, et al. Dual-function modifications for high-stability Li-rich cathode toward sulfide all-solid-state batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(4): 2309822.
- [11] YANG Z D, TANG B, REN D H, et al. Advancing solid-state sodium batteries: Status quo of sulfide-based solid electrolytes[J]. *Mater Today*, 2024, 80: 429–449.
- [12] HE W, GUO W B, WU H L, et al. Challenges and recent advances in high capacity Li-rich cathode materials for high energy density lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(50): e2005937.
- [13] SANTOS É A, BARROS L M S, DE F V PELUSO A F, et al. Trends in ionic liquids and quasi-solid-state electrolytes for Li-S batteries: A review on recent progress and future perspectives[J]. *Chem Eng J*, 2024, 493: 152429.
- [14] MUZAKIR M, MANICKAVASAKAM K, CHENG E J, et al. Inorganic solid electrolytes for all-solid-state lithium/sodium-ion batteries: Recent developments and applications[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(1): 73–135.
- [15] YANG Y L, GAO C, LUO T, et al. Unlocking the potential of Li-rich Mn-based oxides for high-rate rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(52): e2307138.
- [16] TSUKASAKI H, OTOYAMA M, MORI Y, et al. Analysis of structural and thermal stability in the positive electrode for sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 367: 42–48.
- [17] LIN Z Y, GUO X W, ZHANG R, et al. Molecular structure adjustment enhanced anti-oxidation ability of polymer electrolyte for solid-state lithium metal battery[J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107330.
- [18] DING P P, LIN Z Y, GUO X W, et al. Polymer electrolytes and interfaces in solid-state lithium metal batteries[J]. *Mater Today*, 2021, 51: 449–474.
- [19] YU H J, ZHOU H S. High-energy cathode materials ($\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$) for lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(8): 1268–1280.
- [20] YU H J, ISHIKAWA R, SO Y G, et al. Direct atomic-resolution observation of two phases in the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Ang Chem Int Ed*, 2013, 52(23): 5969–5973.
- [21] YU H J, SO Y G, KUWABARA A, et al. Crystalline grain interior configuration affects lithium migration kinetics in Li-rich layered oxide[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(5): 2907–2915.
- [22] ZHANG X, WANG B Y, ZHAO S, et al. Oxygen anionic redox activated high-energy cathodes: Status and prospects[J]. *eTransportation*, 2021, 8: 100118.
- [23] KOGA H, CROGUENNEC L, MÉNÉTRIÉ M, et al. Reversible oxygen participation to the redox processes revealed for $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ [J]. *J Electr Soc*, 2013, 160(6): A786–A792.
- [24] FOIX D, SATHIYA M, MCCALLA E, et al. X-ray photoemission spectroscopy study of cationic and anionic redox processes in high-capacity Li-ion battery layered-oxide electrodes[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(2): 862–874.
- [25] LI X, QIAO Y, GUO S H, et al. Direct visualization of the reversible O^{2-}/O^- redox process in Li-rich cathode materials[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(14): 1705197.
- [26] MCCALLA E, ABAKUMOV A M, SAUBANÈRE M, et al. Visualization of O–O peroxo-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries[J]. *Science*, 2015, 350(6267): 1516–1521.
- [27] SEO D H, LEE J, URBAN A, et al. The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials[J]. *Nature Chem*, 2016, 8(7): 692–697.
- [28] WU T H, ZHANG X, WANG Y Z, et al. Gradient “single-crystal” Li-rich cathode materials for high-stable lithium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(4): 2210154.
- [29] WU T, LIU X, ZHANG X, et al. Full concentration gradient-tailored Li-rich layered oxides for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(2): e2001358.
- [30] WANG E R, XIAO D D, WU T H, et al. Stabilizing oxygen by high-valence element doping for high-performance Li-rich layered oxides[J]. *Battery Energy*, 2023, 2(1): 20220030.
- [31] WANG E R, XIAO D D, WU T H, et al. Al/Ti synergistic doping enhanced cycle stability of Li-rich layered oxides[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(26): 2201744.
- [32] WANG E R, ZHAO Y, XIAO D D, et al. Composite nanostructure construction on the grain surface of Li-rich layered oxides[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(49): e1906070.
- [33] WU T, ZHANG X, LI Y, et al. Quantitative identification of dopant occupation in Li-rich cathodes[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(3): e2408543.
- [34] YANG Y B, ZHANG Z H, LIU S Q, et al. Cation configuration in transition-metal layered oxides[J]. *Matter*, 2022, 5(11): 3869–3882.
- [35] YANG H T, WANG L H, LI Y Q, et al. Co-free gradient lithium-rich cathode for high-energy batteries with optimized cyclability[J]. *Proc Nat Acad Sci Un States Am*, 2024, 121(50): e2412460121.
- [36] YU H J, SO Y G, REN Y, et al. Temperature-sensitive structure evolution of lithium-manganese-rich layered oxides for lithium-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(45): 15279–15289.
- [37] ASSAT G, FOIX D, DELACOURT C, et al. Fundamental interplay between anionic/cationic redox governing the kinetics and thermodynamics of lithium-rich cathodes[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 2219.
- [38] LIU T C, LIU J J, LI L X, et al. Origin of structural degradation in Li-rich layered oxide cathode[J]. *Nature*, 2022, 606(7913): 305–312.
- [39] SUN J M, SHENG C C, CAO X, et al. Restraining oxygen release and suppressing structure distortion in single-crystal Li-rich layered cathode materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(10): 2110295.
- [40] MASSAROTTI V, CAPSONI D, BINI M, et al. Electric and magnetic properties of LiMn_2O_4 - and Li_2MnO_3 -type oxides[J]. *J Solid State Chem*, 1997, 131(1): 94–100.
- [41] 谷林. 石榴石氧化物化学修饰增强聚偏氟乙烯基固态电解质[J]. *物理化学学报*, 2018, 34(4): 331–332.
GU Lin. *Acta Phys Chim Sin*, 2018, 34(4): 331–332.
- [42] 唐菲, 王柳. 聚合物基复合固态电解质填料研究进展[J]. *郑州大学学报(理学版)*, 2024, 56(3): 33–40.
TANG Fei, WANG Liu. *J Zhengzhou Univ Nat Sci Ed*, 2024, 56(3): 33–40.
- [43] 贾婉卿, 孙歌, 姚诗余, 等. 锂离子电池中有机–无机复合固态电解质的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 121–133.
JIA Wanqing, SUN Ge, YAO Shiyu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 121–133.
- [44] LIU L J, WANG T, SUN L, et al. Stable cycling of all-solid-state lithium metal batteries enabled by salt engineering of PEO-based polymer electrolytes[J]. *Energy Envir Mater*, 2024, 7(2): e12580.
- [45] SEO Y, JUNG Y C, PARK M S, et al. Solid polymer electrolyte

- supported by porous polymer membrane for all-solid-state lithium batteries[J]. *J Membr Sci*, 2020, 603: 117995.
- [46] HUANG K X, WANG Y Y, MI H W, et al. BMIM] BF₄-modified PVDF-HFP composite polymer electrolyte for high-performance solid-state lithium metal battery[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(39): 20593–20603.
- [47] 李存璞, 唐红安, 魏子栋. 2019 年清洁能源开发热点回眸[J]. *科技导报*, 2020, 38(1): 125–136.
- LI Cunpu, TANG Hongan, WEI Zidong. *Sci Technol Rev*, 2020, 38(1): 125–136.
- [48] WHBA R, SU'AIT M S, WHBA F, et al. Research progress on polyacrylonitrile-based polymer electrolytes for electrochemical devices: Insight into electrochemical performance[J]. *J Power Sources*, 2024, 606: 234539.
- [49] SEKHON S S, ARORA N, AGNIHOTRY S A. PAN-based gel electrolyte with lithium salts[J]. *Solid State Ion*, 2000, 136: 1201–1204.
- [50] ZHAN X, PANG X K, MAO F Q, et al. Interfacial reconstruction unlocks inherent ionic conductivity of Li-La-Zr-Ta-O garnet in organic polymer electrolyte for durable room-temperature all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(42): 2402509.
- [51] JIANG Y, HONG X Y, HUANG P, et al. Interfacial fusion-enhanced 11 μm -thick gel polymer electrolyte for high-performance lithium metal batteries[J]. *J Energy Chem*, 2024, 98: 58–66.
- [52] XIE K C, SHI L X. Ultrathin PEO based electrolyte for high voltage lithium metal batteries enabled by polymer host-plasticizer interactions[J]. *J Energy Storage*, 2023, 68: 107640.
- [53] 杨辉, 卢文庆. 应用电化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [54] 张鹏, 赖兴强, 沈俊荣, 等. 固态锂电池研究及产业化进展[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(3): 896–904.
- ZHANG Peng, LAI Xingqiang, SHEN Junrong, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2021, 10(3): 896–904.
- [55] OHTA S, SEKI J, YAGI Y, et al. Co-sinterable lithium garnet-type oxide electrolyte with cathode for all-solid-state lithium ion battery[J]. *J Power Sources*, 2014, 265: 40–44.
- [56] LI G Z, LI M S, DONG L, et al. Low energy ion beam assisted deposition of controllable solid state electrolyte LiPON with increased mechanical properties and ionic conductivity[J]. *Int J Hydr Energy*, 2014, 39(30): 17466–17472.
- [57] 刘星. 固态电池有望成为电动汽车的下一个理想动力源 [J]. *电气技术*, 2020(10): T1–T2.
- LIU Xing. *Electrical Technology*, 2020(10): T1–T2.
- [58] 门明阳, 吴敬华, 刘高瞻, 等. 液相法制备硫化物固体电解质及其在全固态锂电池中的应用[J]. *物理化学学报*, 2025, 41(1): 7–28.
- MEN Mingyang, WU Jinghua, LIU Gaozhan, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2025, 41(1): 7–28.
- [59] 刘元凯, 余涛, 郭少华, 等. 高性能硫化物基全固态锂电池设计: 从实验室到实用化[J]. *物理化学学报*, 2023, 39(8): 96–120.
- LIU Yuankai, YU Tao, GUO Shaohua, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2023, 39(8): 96–120.
- [60] 周伟东, 黄秋, 谢晓新, 等. 固态锂电池聚合物电解质研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(6): 1788–1805.
- ZHOU Weidong, HUANG Qiu, XIE Xiaoxin, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2022, 11(6): 1788–1805.
- [61] LI Y X, SONG S B, KIM H, et al. A lithium superionic conductor for millimeter-thick battery electrode[J]. *Science*, 2023, 381(6653): 50–53.
- [62] LI X N, LIANG J W, LUO J, et al. Air-stable Li₃InCl₆ electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(9): 2665–2671.
- [63] SCHLEM R, MUY S, PRINZ N, et al. Mechanochemical synthesis: A tool to tune cation site disorder and ionic transport properties of Li₃MCl₆ (M = Y, Er) superionic conductors[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(6): 1903719.
- [64] LIANG J W, LI X N, WANG S, et al. Site-occupation-tuned superionic Li_xScCl_{3+x} Halide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(15): 7012–7022.
- [65] MUY S, VOSS J, SCHLEM R, et al. High-throughput screening of solid-state Li-ion conductors using lattice-dynamics descriptors[J]. *iScience*, 2019, 16: 270–282.
- [66] 周静颖, 胡晨吉, 郇一蓉, 等. 全固态电池的研究进展与挑战: 以表征技术和理论机制的突破推动全固态电池的原始创新[J]. *中国科学基金*, 2023, 37(2): 199–208.
- ZHOU Jingying, HU Chenji, GAO Yirong, et al. *Bull Natl Nat Sci Found China*, 2023, 37(2): 199–208.
- [67] MOHANTY D, HUQ A, PAYZANT E A, et al. Neutron diffraction and magnetic susceptibility studies on a high-voltage Li_{1.2}Mn_{0.55}Ni_{0.15}Co_{0.10}O₂ lithium ion battery cathode: Insight into the crystal structure[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(20): 4064–4070.
- [68] MOHANTY D, LI J L, ABRAHAM D P, et al. Unraveling the voltage-fade mechanism in high-energy-density lithium-ion batteries: Origin of the tetrahedral cations for spinel conversion[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(21): 6272–6280.
- [69] HU E Y, YU X Q, LIN R Q, et al. Evolution of redox couples in Li- and Mn-rich cathode materials and mitigation of voltage fade by reducing oxygen release[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 690–698.
- [70] YANG Y, HU N F, ZHANG Y H, et al. Origin of the seriously limited anionic redox reaction of Li-rich cathodes in sulfide all-solid-state batteries[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2023, 15(25): 30060–30069.
- [71] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1991–2015.
- [72] YAN M, WANG W P, YIN Y X, et al. Interfacial design for lithium–sulfur batteries: From liquid to solid[J]. *EnergyChem*, 2019, 1(1): 100002.
- [73] YU X W, MANTHIRAM A. Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(3): 527–543.
- [74] FU J L, LI Z, ZHOU X Y, et al. Ion transport in composite polymer electrolytes[J]. *Mater Adv*, 2022, 3(9): 3809–3819.
- [75] WU Y Q, LI C, ZHENG X F, et al. High energy sulfide-based all-solid-state lithium batteries enabled by single-crystal Li-rich cathodes[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(10): 5156–5165.
- [76] CHOI M, HAM G, JIN B S, et al. Ultra-thin Al₂O₃ coating on the acid-treated 0.3Li₂MnO₃·0.7LiMn_{0.60}Ni_{0.25}Co_{0.15}O₂ electrode for Li-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 608: 110–117.
- [77] XIAO B W, WANG B Q, LIU J, et al. Highly stable Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂ enabled by novel atomic layer deposited AlPO₄ coating[J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 120–130.
- [78] ZHANG X D, SHI J L, LIANG J Y, et al. Suppressing surface lattice oxygen release of Li-rich cathode materials via heterostructured spinel Li₄Mn₅O₁₂ coating[J]. *Adv Mater*, 2018: e1801751.
- [79] XU Z, GUO X Z, SONG W J, et al. Sulfur-assisted surface modification of lithium-rich manganese-based oxide toward high anionic redox reversibility[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(1): e2303612.
- [80] KUNDU S, EIN-ELI Y. A review on design considerations in polymer and polymer composite solid-state electrolytes for solid Li batteries[J]. *J Power Sources*, 2023, 553: 232267.

- [81] ZHANG T F, HE W J, ZHANG W, et al. Designing composite solid-state electrolytes for high performance lithium ion or lithium metal batteries[J]. Chem Sci, 2020, 11(33): 8686–8707.
- [82] RICHARDS W D, MIARA L J, WANG Y, et al. Interface stability in solid-state batteries[J]. Chem Mater, 2016, 28(1): 266–273.
- [83] NAGAO K J, NAGATA Y, SAKUDA A, et al. A reversible oxygen redox reaction in bulk-type all-solid-state batteries[J]. Sci Adv, 2020, 6(25): eaax7236.
- [84] DU W B, SHAO Q N, WEI Y Q, et al. High-energy and long-cycling all-solid-state lithium-ion batteries with Li- and Mn-rich layered oxide cathodes and sulfide electrolytes[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(9): 3006–3014.
- [85] HU N F, ZHANG Y H, YANG Y, et al. Unraveling the spatial asynchronous activation mechanism of oxygen redox-involved cathode for high-voltage solid-state batteries[J]. Adv Energy Mater, 2024, 14(13): 2303797.
- [86] SONG G, LEE S, KIM T, et al. Mechano-electrochemical behavior of nanostructured Li- and Mn-rich layered oxides with superior capacity retention and voltage decay for sulfide-based all-solid-state batteries[J]. Adv Energy Mater, 2024, 14(47): 2403374.
- [87] Yu R, Wang C, Duan H, et al. Manipulating Charge-Transfer Kinetics of Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes in Halide All-Solid-State Batteries [J]. Adv Mater, 2023, 35(5): 2207234.
- [88] SUN S, ZHAO C Z, YUAN H, et al. Eliminating interfacial O-involving degradation in Li-rich Mn-based cathodes for all-solid-state lithium batteries[J]. Sci Adv, 2022, 8(47): eadd5189.
- [89] KONG W J, ZHAO C Z, SHEN L, et al. Bulk/interfacial structure design of Li-rich Mn-based cathodes for all-solid-state lithium batteries[J]. J Am Chem Soc, 2024, 146(41): 28190–28200.
- [90] Sun S, Zhao C Z, Liu G Y, et al. Boosting Anionic Redox Reactions of Li-Rich Cathodes through Lattice Oxygen and Li-Ion Kinetics Modulation in Working All-Solid-State Batteries [J]. Adv Mater, 2025, 37(6): 2414195.
- [91] LIU W Z, MENG X H, ZHOU Z Y, et al. Alleviating the sluggish kinetics of all-solid-state batteries via cathode single-crystallization and multi-functional interface modification[J]. J Energy Chem, 2024, 98: 123–133.
- [92] LI X H, YE Q, WU Z, et al. High-voltage all-solid-state lithium batteries with Li_3InCl_6 electrolyte and LiNbO_3 coated lithium-rich manganese oxide cathode[J]. Electrochim Acta, 2023, 453: 142361.
- [93] ZHANG A B, WANG J, YU R Z, et al. Practical application of Li-rich materials in halide all-solid-state batteries and interfacial reactions between cathodes and electrolytes[J]. ACS Appl Mater Inter, 2023, 15(6): 8190–8199.
- [94] LI S, SUN Y P, LI N, et al. Porosity development at Li-rich layered cathodes in all-solid-state battery during *In situ* delithiation[J]. Nano Letters, 2022, 22(12): 4905–4911.
- [95] SUN F R, YANG Y B, ZHAO S, et al. Local Li^+ framework regulation of a garnet-type solid-state electrolyte[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(8): 2835–2844.
- [96] YIN X, LI D Y, HAO L W, et al. A high-energy all-solid-state lithium metal battery with “single-crystal” lithium-rich layered oxides[J]. Chem Commun, 2023, 59(5): 639–642.
- [97] PARK K, YU B C, JUNG J W, et al. Electrochemical nature of the cathode interface for a solid-state lithium-ion battery: Interface between LiCoO_2 and garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Chem Mater, 2016, 28(21): 8051–8059.
- [98] CHEN B T, ZHANG P J, WONG D D, et al. Achieving the high capacity and high stability of Li-rich oxide cathode in garnet-based solid-state battery[J]. Angew Chem Inter Ed, 2024, 63(1): e202315856.
- [99] FANG D B, LI Y L, WANG C Z, et al. Wide-temperature solid-state sodium metal batteries using Na^+ superionic conductor-type solid electrolytes[J]. Energy Storage Mater, 2025, 74: 103973.
- [100] WANG T R, ZHANG R Q, WU Y M, et al. Engineering a flexible and mechanically strong composite electrolyte for solid-state lithium batteries[J]. J Energy Chem, 2020, 46: 187–190.
- [101] WANG H C, YANG Y L, GAO C, et al. An entanglement association polymer electrolyte for Li-metal batteries[J]. Nature Commun, 2024, 15(1): 2500.
- [102] YIN X, ZHAO S, LIN Z Y, et al. A propanesultone-based polymer electrolyte for high-energy solid-state lithium batteries with lithium-rich layered oxides[J]. J Mater Chem A, 2023, 11(35): 19118–19127.

Research Progress on Cathode Interface for All-Solid-State Lithium Batteries Based on Lithium-Rich Manganese-Based Layered Oxides Materials

GUO Zhiqiang¹, GUO Xianwei¹, LIU Shiqi¹, MA Zhongqiang¹, LI Yang¹, WANG Guoqing², YU Haijun¹

(1. College of Materials Sciences and Engineering, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Create Energy & Benefit Future Co., Ltd. Beijing 100176, China)

Extended Abstract

All-solid-state lithium batteries (ASSLBs) emerge as a pivotal direction for next-generation energy storage systems due to their high energy density, intrinsic safety, and extended cycle life. Lithium-rich manganese-based layered oxides (LLOs) with their exceptional specific capacity (*i.e.*, >300 mA·h/g) and cost-effectiveness are regarded as a promising cathode candidate for high-energy-density ASSLBs. However, critical challenges such as poor solid-solid interfacial contact between LLOs and solid electrolytes, irreversible lattice oxygen loss, and interfacial side reactions hinder their practical implementation. This review comprehensively analyzes the structural characteristics of LLOs, the anionic oxygen redox (OAR) mechanism, and interfacial challenges in ASSLBs, while systematically summarizing modification strategies across sulfide-, halide-, oxide-, and polymer-based

solid electrolyte systems.

The high capacity of LLOs primarily originates from OAR, where reversible O^{2-}/O^- redox contributes to extra capacity. However, oxygen release and transition metal (TM) migration lead to voltage decay and structural degradation. To address these issues, gradient doping and surface coating are developed to stabilize lattice oxygen and suppress phase separation. Compared to polycrystalline materials, single-crystal LLOs exhibit superior mechanical stability and interfacial contact, effectively mitigating crack propagation caused by volume changes.

In sulfide-based systems, the space charge layer (SCL) effect and sulfur oxidation at high voltages are the main limiting factors. Strategies such as LLOs surface sulfurization, uniform dispersion by liquid-phase mixing, and functional coatings can effectively reduce the interfacial resistance and enhance the OAR reversibility. For halide electrolytes, the introduction of carbon additives and ion-conductive coatings can establish a continuous conductive transport network. Oxide-based systems benefit from co-sintering LLO with garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and Li_3BO_3 sintering aids to improve interfacial densification, although Mn/La interdiffusion in co-sintering requires further attention. Polymer electrolytes, especially those formed by *in-situ* polymerization of propane sultone-based materials, are able to form a thin and uniform cathode-electrolyte interface (CEI), thereby widening the electrochemical stability window.

A critical finding across these systems is the importance of mechanical-electrochemical coupling at interfaces. "Soft-contact" interfaces with flexible ion-conductive layers are essential to accommodate volume changes. Halide electrolytes have a unique compatibility with LLOs *via* minimizing SCL effects, while sulfide systems demand a precise control of oxidation-prone components to prevent degradation.

Summary and prospects Future research should prioritize advanced characterization techniques to elucidate dynamic structural evolution and interfacial degradation pathways during OAR. Material optimization, such as designing Co-free LLOs with gradient TM distribution and single-crystal morphology, can enhance intrinsic Li^+ /electronic conductivity and structural integrity. Innovations in electrolytes, including hybrid organic-inorganic composites or high-entropy sulfides can balance ionic conductivity (32 mS/cm) and interfacial stability. Scaling up production processes for sulfide/halide electrolytes and addressing their moisture sensitivity are also crucial steps toward commercialization. In summary, interfacial stability remains a cornerstone for high-performance LLOs-based ASSLBs. ASSLBs are poised to achieve energy densities of exceeding 1000 W·h/kg *via* synergizing material design, interface engineering, and mechanistic understanding, paving a way for their application in electric vehicles and grid-scale storage.

Keywords all-solid-state lithium-ion battery; solid electrolytes; lithium-rich manganese-based layered oxides materials; composite cathode; interface modification