

基于硫化物全固态锂离子电池混合正极的研究进展

杨立鹏^{1,2}, 顾宇阳^{1,2}, 田十字^{1,2}, 杨晓光^{1,2}

(¹北京理工大学电动车辆国家工程研究中心, 北京 100081; ²北京理工大学深圳汽车研究院, 广东 深圳 518118)

摘要: 硫化物全固态电池 (ASSBs) 因其能量密度高、安全性好, 而成为最具前景的下一代电池技术之一。然而其电化学性能仍不尽如人意, 特别是在高压正极、高质量负载条件下, 混合正极内部存在固-固界面副反应的问题, 并引发包括空间电荷层、体积膨胀、电子/离子传输等一系列问题, 进而影响全固态电池性能。本文概述了目前对硫化物电池混合正极改性的研究现状, 总结了材料表面改性 (界面工程)、电解质改性 (材料工程)、电极掺杂改性 (部件工程) 以及电极结构工程的相关发展现状及应用优势, 并为下一步基于硫化物电解质的全固态锂电池混合正极的研发方向提出了建议。

关键词: 硫化物全固态电池; 混合正极; 界面工程; 材料工程; 部件工程; 电极结构工程

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 04-1621-29

Recent advances in composite cathodes for sulfide-based all-solid-state lithium-ion batteries

YANG Lipeng^{1,2}, GU Yuyang^{1,2}, TIAN Shiyu^{1,2}, YANG Xiaoguang^{1,2}

(¹National Engineering Research Center of Electric Vehicles, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; ²Shenzhen Automotive Research Institute, Beijing Institute of Technology, Shenzhen 518118, Guangdong, China)

Abstract: All-solid-state sulfide batteries (ASSBs) have become one of the most promising next-generation battery technologies due to their high energy density and good safety. However, their electrochemical performance still falls short of expectations, particularly under high-voltage cathodes and high-mass-loading conditions. Issues such as side reactions at solid-solid interfaces within the composite cathode can lead to problems including space charge layer formation, volume expansion, and hindered electron/ion transport, thereby compromising the overall performance of ASSBs. This article provides an overview of the current research progress on modifying composite cathodes in sulfide-based ASSBs. It summarizes recent advances in material surface modification (interface engineering), electrolyte optimization (material engineering), electrode doping and modification (component engineering), and electrode structural engineering, highlighting their respective advantages and applications. Furthermore, it offers guidance for future research directions in the development of composite cathodes for sulfide-based all-solid-state lithium batteries.

Keywords: sulfide all-solid-state batteries; composite cathode; interface engineering; material engineering; component engineering; electrode structural engineering

收稿日期: 2025-09-30 修回日期: 2025-12-18

通信作者: 杨晓光 (1987—), 男, 博士, 教授, xgyang@bit.edu.cn

第一作者: 杨立鹏 (1990—), 男, 博士研究生, lpyang@bit.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52277212); 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2024A1515010264)

引用本文: 杨立鹏, 顾宇阳, 田十字, 杨晓光. 基于硫化物全固态锂离子电池混合正极的研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(4): 1621–1649

Citation: YANG Lipeng, GU Yuyang, TIAN Shiyu, YANG Xiaoguang. Recent advances in composite cathodes for sulfide-based all-solid-state lithium-ion batteries[J]. CIESC Journal, 2026, 77(4): 1621–1649

引 言

随着新能源产业的快速发展,动力电池在电动汽车和储能系统中的需求日益增长^[1]。传统液态锂离子电池虽然已经实现了大规模商业化,但其能量密度、安全性和循环寿命仍难以满足未来的需求^[2-3]。全固态锂离子电池(all-solid-state lithium-ion batteries, ASSLBs)因其使用不可燃的固态电解质而具备优异的安全性,并有望通过引入锂金属负极进一步显著提升能量密度,因而被广泛认为是下一代储能器件的核心候选技术^[1,4-5]。其中,硫化物固态电解质以其较高的室温离子电导率(约 10^{-3} S/cm)、优良的柔韧性和与电极良好的接触特性而受到广泛关注^[6]。尽管硫化物电解质在界面适配性方面具有一定优势,其与高压、高容量正极材料在实际应用中仍然面临诸多挑战^[7-8]。

在硫化物全固态锂离子电池体系中,混合正极通常由活性材料(如高镍层状氧化物、富锂锰基材料、硫化化合物等)、固态电解质以及导电剂组成。这一多相复合体系在实现离子和电子双通道传输的同时,也引入了复杂的界面化学与物理问题,导致电化学性能受限^[9]。具体而言,混合正极在循环过程中普遍存在以下几类问题(图1)。(1)界面副反应^[4]:硫化物电解质在高电压下容易与高镍层状氧化物等正极活性材料发生不可逆副反应,生成电化学惰性产物(如硫化物、氧化物及磷酸盐等),不仅消耗可逆容量,还形成阻抗层,严重降低界面稳定性。(2)空间电荷层效应^[10]:由于正极活性材料与硫化物电解质之间存在功函数和化学势差异,易在界面处形成空间电荷层,导致界面处锂离子迁移受到阻碍,从而加剧极化、降低离子电导率。(3)体积膨胀与机械接触失效^[11]:高容量正极材料在嵌锂/脱锂

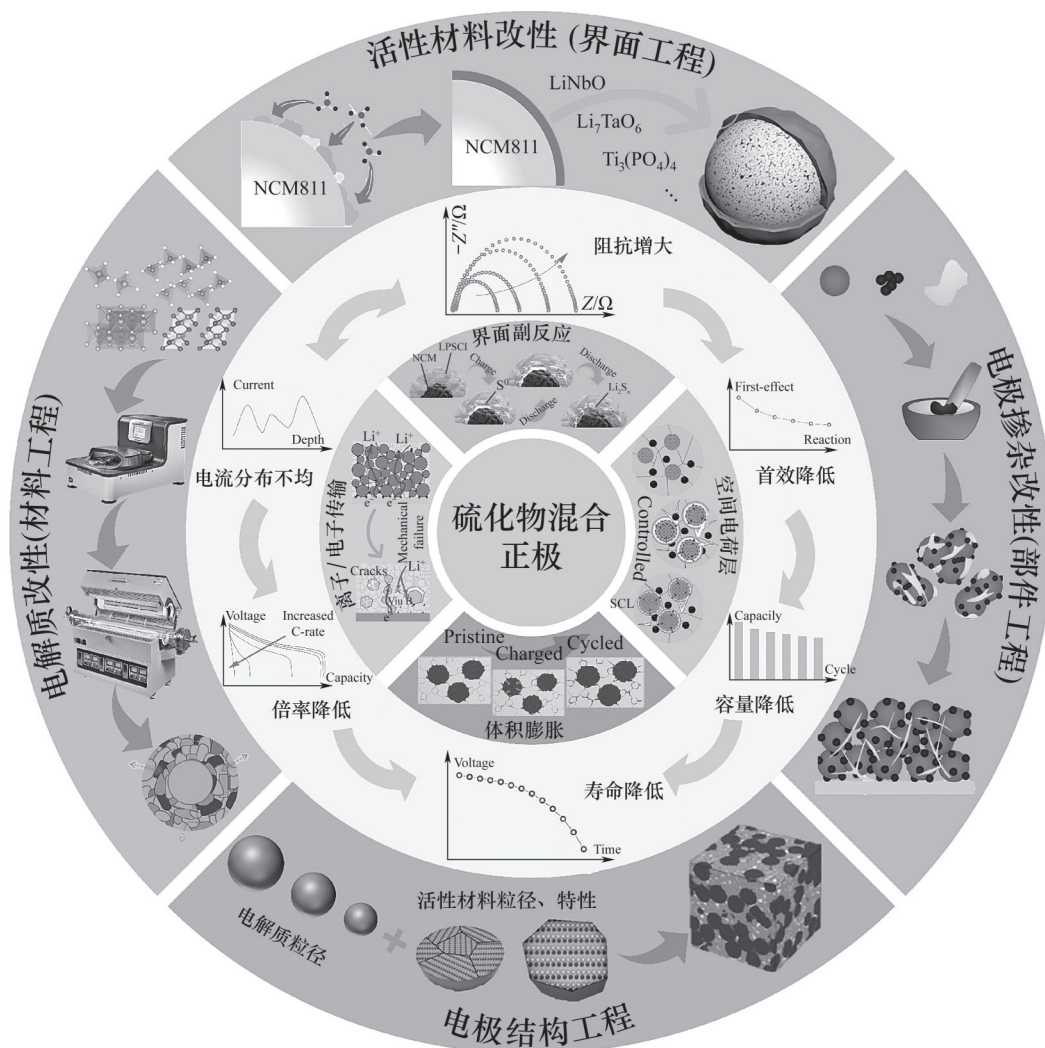


图1 硫化物全固态电池混合正极中的各种问题以及改性策略

Fig.1 Issues and modification strategies in the composite cathode of sulfide-based all-solid-state batteries

过程中往往伴随显著的体积变化,导致与硫化物电解质的接触致密性降低,形成孔洞与裂纹,进一步降低了电化学性能,并加剧界面不稳定性。(4)离子/电子传输问题^[12]:混合正极内部离子与电子传输路径不均匀,易造成局部电流分布失衡,导致部分活性物质利用不足,同时,导电网络与离子传输网络的协同传输不足会使整体阻抗增大。上述问题最终导致全固态电池表现出首效降低、可逆容量衰减、倍率性能不佳以及循环寿命缩短等一系列不良结果,极大限制了其大规模应用。

为解决这些问题,近年来研究者围绕混合正极体系开展了大量优化工作,主要包括以下几个方面。(1)活性材料表面包覆改性(界面工程)^[13]:通过在高电压正极颗粒表面构筑稳定的人工界面层(如氧化物、氟化物、磷酸盐涂层等),可以有效抑制正极与硫化物电解质的直接接触,减少副反应并降低界面阻抗。同时,部分离子导电涂层还能促进锂离子在界面处的迁移,改善动力学性能。(2)电解质改性策略(材料工程)^[14]:通过元素掺杂、阴离子取代或复合聚合物/硫化物等方式提升硫化物电解质的电化学稳定性与力学强度,从而延缓界面分解,增强其与高电压正极的适配性。部分研究还探索在硫化物电解质中引入界面缓冲组分以改善与正极的相容性。(3)电极掺杂改性(部件工程)^[15]:通过在混合正极制备过程中引入稳定的导电聚合物、锂盐、离子液体等材料,原位反应生成稳定的界面层,改善其结构稳定性与电化学稳定性,减缓活性材料/硫化物电解质之间的界面副反应,提升循环寿命。(4)电极结构设计(结构工程)^[16]:通过调控混合正极内部活性材料、电解质与导电剂的比例、粒径和分布等,构建三维连续离子-电子传输网络,实现电流的均匀分布,降低局部极化。同时,采用微纳结构调控和多尺度复合策略^[17],有助于缓解体积效应和应力集中。

本文围绕硫化物全固态锂离子电池中混合正极面临的诸多瓶颈,首先对近些年来通过材料改性、电解质优化与电极工程化设计等策略取得的积极进展进行总结与回顾;其次讨论混合正极在多尺度协同作用机制与界面演化规律的探索;分类总结活性材料改性(界面工程)、电解质改性(材料工程)、电极掺杂改性(部件工程)和电极结构工程对混合正极性能改善的成效;最后对混合正极优化改性提升电池稳定性的方法进行总结与展望。

1 活性材料界面改性(界面工程)优化混合正极

界面工程作为硫化物混合正极核心优化手段之一,通过正极活性材料表面改性实现活性材料与电解质界面的稳定性。一方面,构筑稳定的界面层^[18-23](如 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 、 LiAlO_2 等)能有效隔绝副反应,缓解空间电荷层形成,并提升锂离子在界面的迁移效率;另一方面,离子导电型界面层可兼顾化学稳定性与传输性能,显著改善电极/电解质界面的动力学行为^[13,24-26]。同时,纳米化包覆、原子层沉积及复合涂层等先进技术进一步增强了界面层的致密性与均匀性,从而提升了电极结构稳定性与电池循环寿命。表1总结了不同涂层改性类型、机理以及优缺点。

1.1 活性材料表面包覆改性研究

高能量密度全固态电池源于高比能正极材料,在硫化物全固态电池中,混合正极由活性材料、硫化物电解质以及导电剂组成,因硫化物电解质氧化还原活性高,导致电极内部存在复杂的界面问题。通过活性材料表面改性(界面工程)策略可以有效改善界面问题,本文总结了近些年来关于活性材料表面涂层改性的相关报道,包括涂层材料、改性活性材料种类、涂层工艺以及优化电池性能的效果。在硫化物全固态电池发展早期,科研人员对活性材料的改性主要集中在 $\text{LCO}(\text{LiCoO}_2)$ 体系上。Ohta等^[27]通过喷雾涂覆法在 LCO 颗粒表面均匀包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,制备了不同厚度(1~30 nm)的样品,使界面电阻从 910Ω 降至 44Ω ,降低了约95%。在 5 mA/cm^2 下,包覆样品容量保持率达64%,而未包覆样品仅4%,即使在 $10 \text{ mA/cm}^2(0.88 \text{ A/g})$ 的高电流密度下,仍能提供 44 mAh/g 的容量,通过构建纳米尺度界面,有效增强了固态锂电池的倍率性能[图2(a)]。Sakuda等^[28]采用溶胶-凝胶法在 LCO 颗粒表面包覆 Li_2SiO_3 或 SiO_2 ,结果显示 Li_2SiO_3 包覆样品初始放电容量达 130 mAh/g ,远高于未包覆的 90 mAh/g ,平均放电电压也从 3.7 V (未包覆)提升至 4.0 V (Li_2SiO_3 包覆)。在 4.6 V 高电压下,未包覆样品界面电阻为 1700Ω ,而 Li_2SiO_3 包覆样品降至 750Ω ,降幅超过50%,50次循环后, Li_2SiO_3 包覆样品容量保持 110 mAh/g ,而未包覆样品仅 60 mAh/g ,显著提升了全固态电池在高电压下的电化学性能[图2(b)]。随着涂层改性技术的发展,传统包覆层(如 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

表 1 活性材料界面改性种类、机理以及优缺点

改性策略/ 涂层类型	典型代表	核心机理	优点	局限性	文献
传统氧化物 涂层	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2SiO_3 , LiNbO_3	在活性材料与硫化物电解 质之间构筑物理屏障, 抑制副反应	工艺相对成熟;有效降低界面阻 抗;提升循环稳定性与倍率性 能	涂层离子电导率不足;高 电压稳定性有限;难以 完全解决体积变化导致 的机械接触失效	[27-28]
先进功能涂层	$\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$, Li_7TaO_6 , Li_3PO_4	不仅提供物理隔离,更注 重涂层材料本身的高离 子电导率、结构稳定或 界面亲和性	更高的锂离子传输性能;更好 的高电压稳定性;部分涂层(如 Li_7TaO_6)可同时实现体相掺 杂,协同改性	合成工艺更复杂,对厚度 与均匀性控制要求高; 成本可能较高	[29-34]
非氧化物/ 梯度涂层	DLC(类金刚石碳), $\text{Li-Ta-O-F, Li}_3\text{P}_{1+x}\text{O}_4\text{S}_{4x}$	构建热力学更稳定的界 面,或形成成分/性能渐 变的梯度结构,以完美 匹配两侧材料	化学/电化学稳定性,从根本 上抑制副反应;梯度层能实现 应力缓冲和离子传输的平滑 过渡;部分涂层(如氟化物)具 有优异的高压稳定性	制备工艺复杂,难以大规 模应用(如原子层沉 积);非氧化物涂层的离 子电导率需精细调控	[9,35-36]

等)虽有一定效果,但在界面亲和性、离子/电子电导率平衡、结构稳定性等方面仍存在局限。Mao等^[29]通过碳和 Li_2CO_3 调控LCO与 TiO_2 的高温固相反应,成功在LCO表面生成约1.5 nm厚的LCTO层,该层具有尖晶石结构、高锂离子扩散系数($D_{\text{Li}^+} = 8.22 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)和低电子电导率($2.5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$)的特性。EIS显示LCTO@LCO的界面电阻仅为 $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$,远低于未包覆LCO的 $8363 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。LCTO@LCO在0.1C下初始容量为140 mAh/g,200次循环后仍保持116 mAh/g(82.9%容量保持率),未包覆LCO仅98 mAh/g初始容量,100次循环后只剩22.4%[图2(c)]。在4.5 V高截止电压下,LCTO@LCO的初始容量达180 mAh/g,100次循环后仍有132 mAh/g(73.3%保持率),未包覆LCO的初始容量仅为86 mAh/g,100次后只剩19.9%,显著提升了硫化物基全固态锂电池的界面稳定性和电化学性能。

在硫化物全固态电池后续的研究发展中,人们更多地关注NCA($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)活性材料的涂层改性。Seino等^[30]采用醇盐溶液喷涂法在高镍正极材料NCA表面形成超薄的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 涂层,未涂层NCA在10 mA/cm²电流密度下放电容量约为70 mAh/g,5 nm $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 涂层NCA在相同条件下容量提升至110 mAh/g, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 涂层可有效提升NCA在硫化物全固态电池中的倍率性能和界面稳定性。Ito等^[31-33]分别用 $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和类金刚石碳(DLC)作为保护层应用于NCA界面改性,共同瞄准硫化物全固态电池中正极/电解质的界面不兼容这一核心挑战,该问题导致高阻抗、副反应和性能衰

退。从“治标”(包覆缓冲层)向“治本”(追求绝对惰性)和“溯源”(清除污染源)不断深化。采用传统氧化物涂层,旨在提供一个动力学更优的界面,用全新非氧化物材料,旨在构建一个热力学更稳定的界面,着眼于材料本体,从源头上减少引发副反应的起始物。优化后的全固态电池倍率性能提升至10 mA/cm²,放电比容量为110 mAh/g,阻抗降低了约50%,循环100圈后容量保持率高达91%。

随着全固态电池的发展以及对能量密度的追求,高镍三元正极材料成为更好的选择。但除了混合正极中界面副反应问题,高镍含量正极材料在充放电过程中易发生相变(如层状相-尖晶石相-岩盐相),伴随体积膨胀/收缩,导致正极内部固固界面接触失效,降低电池的循环寿命。Shi等^[34]通过一步烧结法,将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Ta_2O_5 与NCM811($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)前体混合,同步实现表面 Li_7TaO_6 涂层和体相Ta掺杂。0.1C初始容量高达203.02 mAh/g,首圈库仑效率达到85.42%,在1C下循环5650次,容量保持率为61.1%[图3(a)]。该研究提出的新型 Li_7TaO_6 包覆及Ta掺杂协同策略改善了硫化物全固态锂电池中的界面问题,实现了超长的循环稳定性。Liang等^[9]在NCM811颗粒表面进行原子层沉积 Li_3PO_4 ,随后在原位硫化形成梯度 $\text{Li}_3\text{P}_{1+x}\text{O}_4\text{S}_{4x}$ 包覆层。 $\text{Li}_3\text{P}_{1+x}\text{O}_4\text{S}_{4x}$ 包覆层可以提高NCM811与硫化物之间的稳定性,并抑制NCM811在循环过程中晶界层状到尖晶石转变的结构退化。结果显示未包覆的NCM811的初始充放电容量分别为187.7和126.4 mAh/g,初始库仑效率为67.3%;LPO-NCM811的初

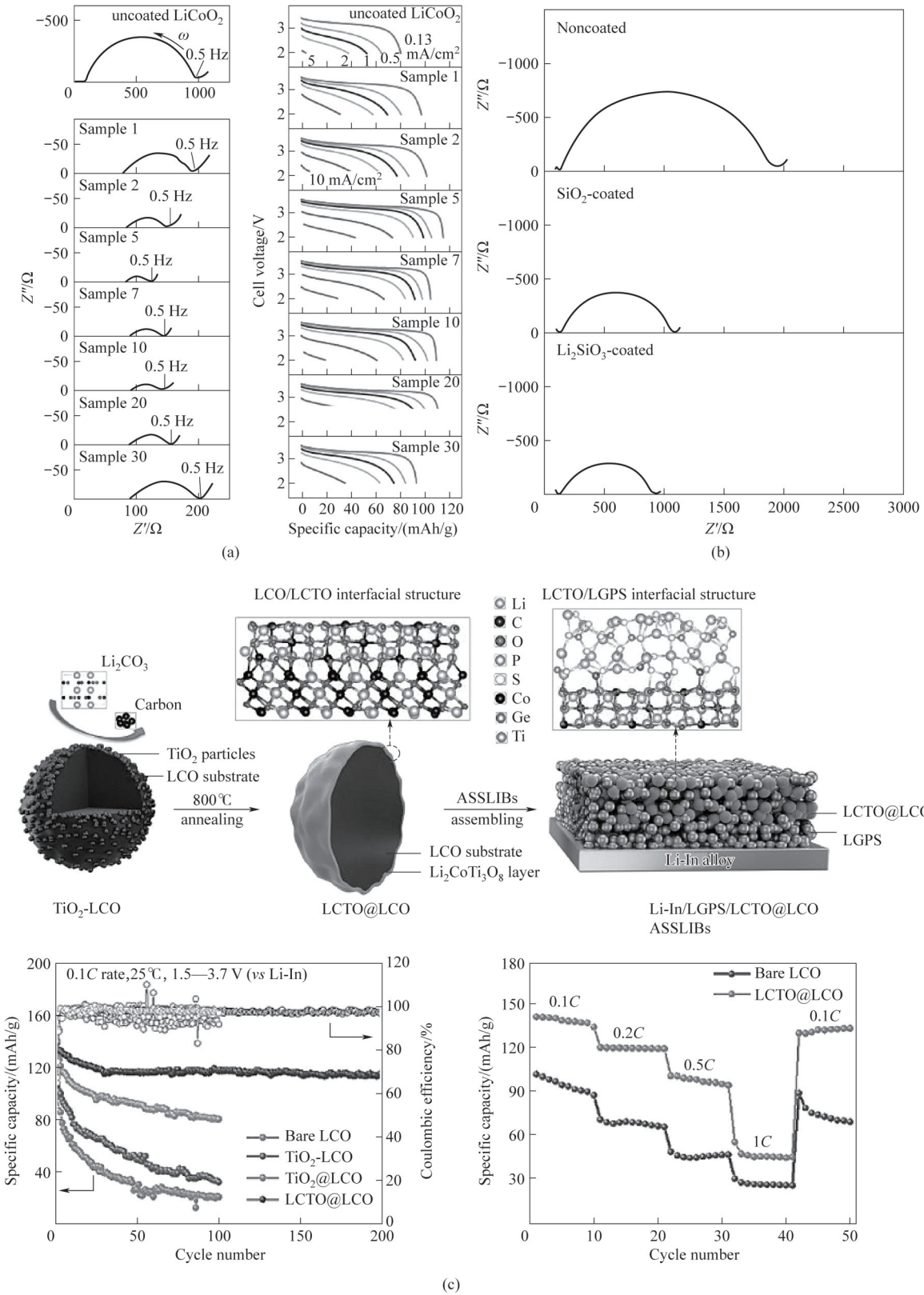
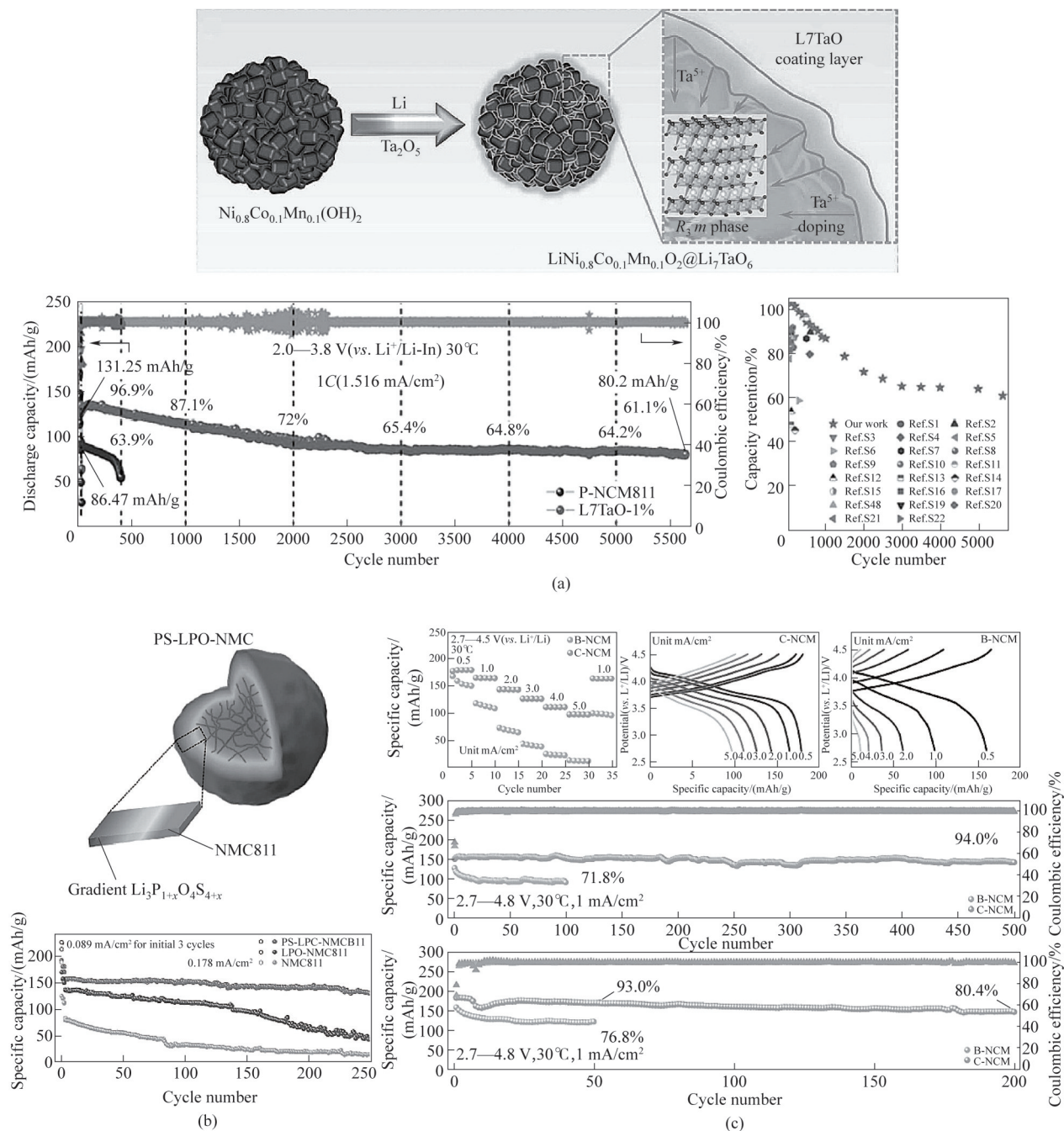


图2 (a) 铜锂/钴酸锂电池的阻抗(Z)和充放电曲线^[27]; (b) 无涂层、 SiO_2 涂层和 Li_2SiO_3 涂层钴酸锂全固态电池在第一次充电至4.6 V后的阻抗曲线(vs Li)^[28]; (c) LCO内核上原位形成LCTO涂层的流程示意图以及改性后电池循环与倍率性能^[29]

Fig.2 (a) Impedance (Z) and charge–discharge curves of an In–Li/LCO battery^[27]; (b) Impedance curves of uncoated, SiO_2 -coated, and Li_2SiO_3 -coated LCO all–solid–state batteries after the first charge to 4.6V (vs Li)^[28]; (c) Schematic diagram of the *in-situ* formation process of an LCTO coating on the LCO core, and the cycling and rate performance of the modified battery^[29]

始充放电容量分别提高到 216.7 和 171.4 mAh/g (79.1% 库仑效率); 原位硫化后的 PS-LPO-NMC811 的比容量进一步提高到 228.5 mAh/g 和 194.7 mAh/g (库仑效率为 85.2%) [图 3(b)]。该涂层不仅提高了活性材料与硫化物电解质的稳定性, 并有效地抑制了活性材料相转变带来的结构老化问题。高镍正极材料兼具高压特性, 随着截止电压的升高, 其能量密度将进一步提高, 但对应的挑战更加严峻。Liu 等^[35]通过简单有效的原位气-固反应将高镍正极表面的残碱转化为兼具高电压稳定性和优异离子传输性能的 Li-Ta-O-F 电解质包覆层, 从而使得全固

态电池在 4.8 V 的高截止电压下稳定工作。使用 Li-Ta-O-F 电解质包覆的 NCM811 正极 (C-NCM) 组装的固态电池在 4.5 V 截止电压, 30°C、1 mA/cm² 的条件下循环 500 圈后的保持率为 94%。此外, 固态电池在 4.8 V 的高截止电压, 30°C、1 mA/cm² 的条件下循环 200 圈后的保持率为 80.4% [图 3(c)]。这表明该策略有效地提高了高镍材料在高压下的循环稳定性。Li 等^[36]提出了一种表面重构方法, 将 NCM811 颗粒表面的残留锂化合物转化为均匀的 Li₃VO₄ 涂层 (LVONCM)。得益于抑制的界面副反应和增强的高截止电压下的结构稳定性, 采用 LVONCM 的全固态



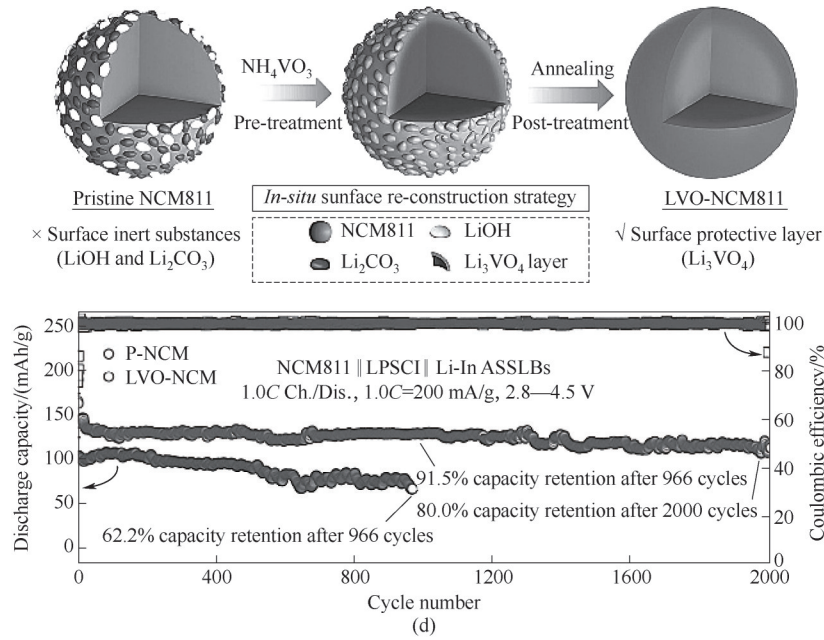


图3 (a) L_7TaO_6 包覆 NCM811 合成示意图、PNCM811 和 $L_7TaO_6-1%$ (质量分数) 在 1C 下的长循环曲线^[34]; (b) NCM811 初级粒子与离子导电和梯度锂梯度 $Li_3P_{1-x}O_4S_{4x}$ 涂层示意图及电池循环性能^[9]; (c) ASSB 的倍率性能以及高压循环性能^[35]; (d) NCM811 表面重建过程示意图以及高压循环性能^[36]

Fig.3 (a) Schematic diagram of the L_7TaO_6 -coated NCM811 synthesis process and long-term cycling curves of pristine NCM811 and $L_7TaO_6-1%$ (mass) at 1C^[34]; (b) Schematic diagram of an NCM811 primary particle with an ion-conductive gradient $Li_3P_{1-x}O_4S_{4x}$ coating, and the corresponding battery cycling performance^[9]; (c) Rate capability and high-voltage cycling performance of the ASSB^[35]; (d) Schematic diagram of the surface reconstruction process of NCM811 and its high-voltage cycling performance^[36]

电池在 4.5 V 下展现出卓越的循环稳定性, 经过 2000 次循环后, 容量保持率为 80.0%。即使在 270 d 的循环时长后, 容量保持率仍高达 86.24%[图 3(d)]。

1.2 活性材料表面改性机理

如前文所述, 通过活性材料表面包覆改性硫化

物混合正极的稳定性已取得了可观的效果。但不同涂层改性的机理不尽相同, 通过对其工作机制进行深入的了解, 对后续不同改性策略进行协同配合具有指导作用。表 2 归纳了多种功能涂层的作用机制及实现效果与优势。

表 2 不同功能涂层的作用机理及实现效果

Table 2 Mechanisms and implementation effects of different functional coatings

核心功能	涂层材料	作用机理	实现效果	文献
稳定界面 & 抑制副反应	Li_2ZrF_6 (LZF) 非晶/纳米晶涂层	热力学稳定以及抑制界面降解	保护层功能更持久, 从根本上消除了界面相互作用的动力学障碍, 实现了超长循环寿命	[38]
	离子-电子混合导电层 (In-cPAN)	配位稳定; 动态稳定界面	通过化学键合实现界面强化, 并构建动态稳定的电极/电解质界面, 显著抑制副反应	[41]
提供快速锂离子传输路径	$Li_{1.175}Nb_{0.645}Ti_{0.4}O_3$ (LNTO) 涂层	原位形成离子导体	不仅降低了初始界面电阻, 更在循环过程中构建稳定的高速离子通道, 大幅提升倍率性能	[37]
	铁电体 ($GdCl_4$) 涂层	构建内建电场	通过电学机制而非传统的化学/物理机制, 为界面离子传输提供全新驱动力, 突破动力学瓶颈	[39]
表面重构 (受害为利)	Li_3VO_4 (LVO) 涂层	原位转化	清除了表面残锂这一副反应“引发剂”; 构建了能抑制副反应和结构滑移的稳定界面层	[36]
	Li-Ta-O-F 电解质涂层		将有害物质转化为有益功能层, 工艺简单, 为高电压下稳定工作提供了关键界面保障	[35]
多机制协同	LNTO 涂层	协同: 离子传输+界面稳定	通过多种元素的不同作用, 协同实现了界面的全面稳定与动力学优化	[37]
	TNO 包覆+Ti 掺杂	协同: 物理隔绝+体相锚定	实现了从“界面”到“体相”的协同增强, 是应对高电压、高镍正极复杂挑战的典范策略	[40]

He 等^[37]在 LCO 的表面构建了均匀的约 5 nm 的 $\text{Li}_{1.175}\text{Nb}_{0.645}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ (LNTO) 涂层。受益于更好的 Li^+ 导电性和化学稳定性, LNTO@LCO 在 ≥ 4.5 V 的电化学活化后实现了元素偏析, 引发了 Ti 向 LCO 界面扩散, Ti 倾向于与晶格 O 形成结合, 从而避免了结晶裂解的产生。同时, 位于 LNTO@LCO/ $\text{Li}_{3.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 与硫化物电解质界面的 Nb 大大抑制了副反应和界面电阻。先进的 HRTEM、DPC-STEM 和相应的分析证实, 界面稳定尖晶石相的形成成为正极界面提供了稳定和快速的界面 Li^+ 传导途径。因此, ASSLB 在正极界面上建立了一个持久而优越的离子传导路径。这项工作作为正极/SSE 的界面设计提供了一条简单而有力的道路, 同时也揭示了典型的氧化物/硫化物界面, 如 LNO@LCO/SSE 的界面降解机制[图 4(a)]。Zhou 等^[38]提出了一种在 LiCoO_2 表面涂覆 Li_2ZrF_6

(LZF) 保护层的方法, 以解决硫化物全固态锂离子电池中正极材料与固态电解质界面的长期挑战。LZF 涂层厚度为 6~13 nm, 其中一些纳米晶簇嵌入在非晶基质中, LZF 与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 之间的热力学相互反应能量极小, 且其分解产物不导电, 使 LZF 保护层在长期循环过程中保持稳定。相比之下, 常用的 LiNbO_3 (LNO) 材料由于转变为混合导电中间层而过早失去功能, 从而消除了 LiCoO_2 与固态电解质之间相互作用的动力学障碍。因此, 与 LNO 相比, LZF 保护层在减少不利副产物的积累以及缓解 LiCoO_2 表面重构方面更为有效[图 4(b)]。Li 等^[39]通过简单的溶剂蒸发法制备了一种 GClO_4 分子铁电体包覆 LiCoO_2 正极材料。铁电包覆层具有单畴的、垂直于正极颗粒表面向上的极化状态, 这直接关系到铁电内建电场的有效构建和作用发挥, 即影响正极/电解质界面的锂

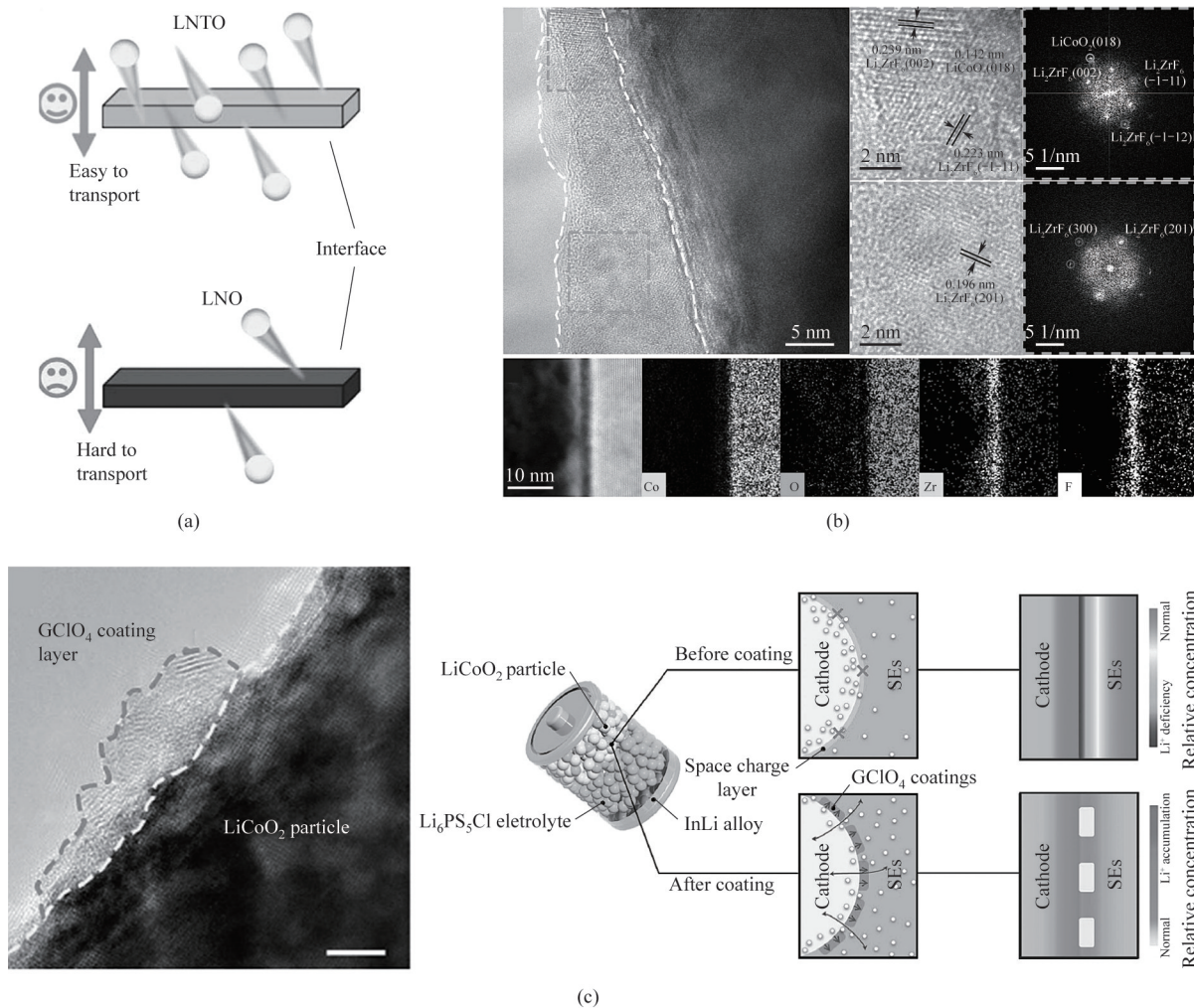


图 4 (a) 离子通过 LNO 和 LNTO 夹层的离子传输示意图^[37]; (b) LZF-LCO 的结构 SEM 和 EDS 谱图^[38]; (c) GClO_4 包覆结构及全固态电池的示意图^[39]

Fig.4 (a) Illustration of ion transport through LNO and LNTO interlayers at the interface^[37]; (b) SEM and EDS mapping of the LZF-LCO structure^[38]; (c) Schematic diagram of the GClO_4 coating structure and the all-solid-state battery^[39]

离子传输行为。结合有限元和第一性原理计算,证实铁电材料与正极材料之间的晶胞失配诱使铁电包覆层产生了挠曲电效应[一种由机械应变梯度(非均匀应变)诱导电极化的机电耦合现象]。进而得到了特殊的铁电极化状态[图 4(c)],提升 $\text{LiCoO}_2/\text{LSPCL}$ 界面的稳定性。该工作提出了正极和电解质之间铁电内置电场的构建机制,为铁电材料增强锂电池性能的研究提供了理论指导。

综上所述,LCO 包覆改性的作用机制多样且高效,主要围绕稳定界面、抑制副反应、提供快速锂离子传输路径三大目标展开。不同材料的包覆层通过化学(元素扩散、形成新相)、物理(构建惰性屏障)或电学(构建内置电场)等不同机制来实现这些目标,为解决高能量密度全固态电池的界面难题提供了多种有效的设计思路。

针对高镍正极材料,Li 等^[36]提出了一种表面重构策略,通过构建 Li_3VO_4 (LVO) 改性的高镍正极材料,实现了在硫化物基全固态电池中稳定的循环性能。利用原位 DRT 分析、XPS 测量和 TEM 技术等手段,深入研究了 LVO 层对界面稳定性的增强作用。表面重构的 LVO 层被证明能够有效抑制正极与电解质界面处的不良化学/电化学副反应,同时缓解结

构退化现象(如滑移),增强 NCM 表面的结构完整性,从而改善界面动力学[图 5(a)]。Sun 等^[40]成功合成了具有表面 TiNb_2O_7 包覆和体相 Ti 掺杂的单晶 NCM 正极材料(DC-TNO@SCNCM)。裸 SCNCM 和 LGPS 的界面不稳定,在高电压下电化学循环过程中,由于 SCNCM 的电子导电性和硫化物 SSE 固有的窄电化学窗口,界面降解严重。高氧化电位导致晶格氧损失和氧空位的产生,进一步氧化 SSE 并形成含氧的亚硫和含磷物质;分解产物严重阻碍了界面处的离子传输,从而影响了 ASSBs 的性能。DC-TNO@SCNCM 显著增强的电化学性能可归因于两个方面:(1)具有热力学/电化学稳定性和电子绝缘性的均匀 TNO 涂层可以避免 SSE 分解;(2)在 SCNCM 中掺 Ti 以形成强 Ti—O 键可以有效地稳定晶格氧并防止在界面处形成含氧物质[图 5(b)]。Zheng 等^[41]通过原位聚合及环化热处理工艺,在 NCM811 表面构建了连续均匀的离子-电子混合导电 In-cPAN 改性层。改性层中 PAN 的极性氰基官能团与过渡金属离子间的配位作用,不仅强化了涂层与基体的界面结合强度,更有效稳定了材料的晶体结构,显著抑制了电极/电解质界面的副反应;同时构建的离子/电子双连续传输通道和动态稳定的

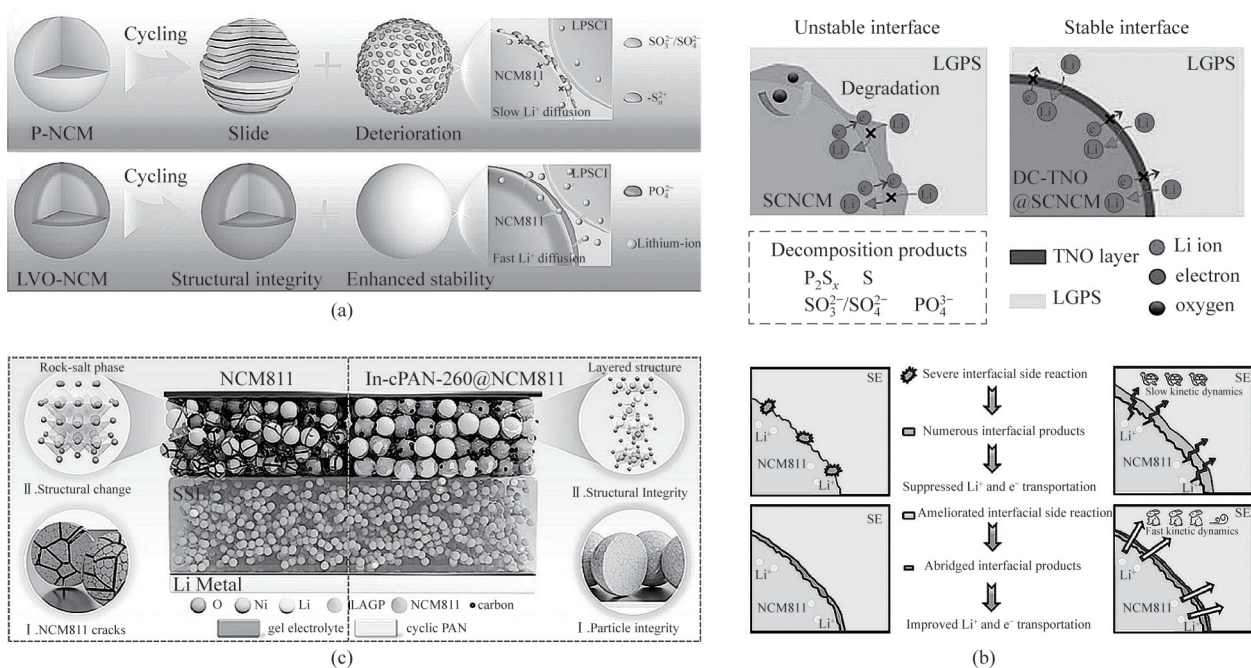


图5 (a) P-NCM 和 LVO-NCM 在循环过程中的结构演变示意图^[36];(b) SCNCM 的界面失效机制示意图和 DC-TNO@SCNCM 的协同改性功能机制示意图^[40];(c) 多尺度 Li||NCM811 和 Li||In-cPAN@NCM811 固态电池模型示意图^[41]

Fig.5 (a) Schematic diagram of the structural evolution of P-NCM and LVO-NCM during cycling^[36]; (b) Schematic diagram of the interfacial failure mechanism of SCNCM and the synergistic modification mechanism of DC-TNO@SCNCM^[40]; (c) Schematic diagram of multi-scale models for Li||NCM811 and Li||In-cPAN@NCM811 all-solid-state batteries^[41]

电极/电解质界面,使正极内电荷转移速率显著提升[图 5(c)]。提出的界面工程策略,实现了从配位作用到应力调控的多级协同优化,为开发兼具高安全性、宽温域适应性和优异循环稳定性的固态锂电池体系提供了创新思路。

综上,理想的高镍正极包覆层不再是单一的惰性隔离层,而是一个多功能集成界面。它同时扮演着隔离剂、稳定剂和传导优化剂的角色。通过多机制协同,共同实现了高镍正极在硫化物全固态电池中界面稳定性和电化学性能的突破。

2 硫化物电解质改性(材料工程)优化混合正极

硫化物电解质具有与液态电解质相匹敌的电导率,但其电化学窗口较窄(<3 V)^[42-44],在正极-电解质界面或是混合正极内部会发生分解,生成副产物,阻碍离子、电子的传输。通过对硫化物电解质进行改性(材料工程),包括掺杂、表面包覆等策略,可以有效提高其在正极中的稳定性。本文总结了近年来对硫化物电解质改性所做工作的相关报道(表 3)。

2.1 元素掺杂

硫化物电解质掺杂改性是通过在晶格中替换

特定的元素或引入缺陷以改变电解质内部的晶体结构,从而提高其性能表现。掺杂改性的关键在于元素和配比的选取,根据掺杂元素的差异,电解质的电导率、化学稳定性以及机械强度均可能有所不同。Dong 等^[45]在电解质制备过程中加入 LiF 以替代 LiCl[图 6(a)],将电解质的实际电化学窗口从 2.4 V 提高到 3.5 V;同时维持较高的离子电导率(3.3 mS/cm),含 F 电解质会原位形成富氟界面层(如 LiF、CoF_x等),有效抑制 SSE 分解和界面副反应。采用超高负载 LCO(203.8 mg/cm²)正极搭配 Si 负极,实现 25.7 mAh/cm²的超高面容量的全固态电池。Kim 等^[46]使用 XeF₂作为固态氟化剂,在 60℃下进行无溶剂干法处理,实现了硫化物电解质表面可控的氟化层,形成约 37.3 nm 厚的均匀氟化层,包含 LiF、LiCl、P₂S₅等物质,并伴随 F 元素对 Cl 元素的部分晶格取代,离子电导率仍然保留了 82.8%(2.4 mS/cm)[图 6(b)]。氟化后电解质显著提高了界面稳定性,极化减小。组装的 NCM1LiIn 电池可以发挥 186.9 mAh/g 的容量,使用未改性电解质的电池放电容量只有 173.6 mAh/g。Luan 等^[47]在电解质制备过程中加入 Li₃N 制备了氮掺杂硫化物电解质 Li_{3.55}PS_{4.45}N_{0.05}Cl_{1.5},其表现出对空气更高的稳定性,对称 Li/Li 电池具有

表 3 电解质改性策略、机理及优缺点

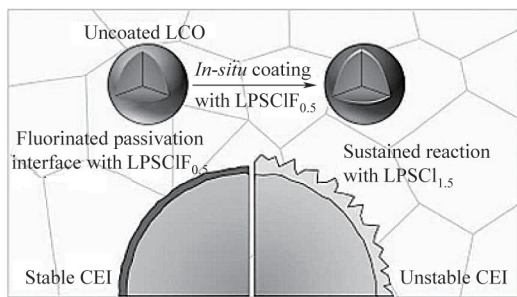
Table 3 Electrolyte modification strategies, mechanisms, and advantages/disadvantages

电解质改性策略	核心机理	优点	局限性	文献
单元素掺杂	在电解质晶格内部引入不同的单种元素,改变晶格体积和化学环境,构建富氟界面,增强空气/水稳定性等	工艺路线相对简单,易与现有球磨/固相合成放大;可以在保持较高离子电导率的前提下同时提高界面稳定性和空气稳定性;适合针对特定失效机理进行“定向设计”	掺杂量和占位(阳/阴离子位)存在较窄窗口;含 Ag 等贵/稀元素时成本和资源可持续性受到限制;掺杂多为体相调控,对高度不均匀的界面/颗粒接触问题缓解有限	[45-48]
多元素掺杂	引入多种不同元素进入电解质晶格,调整电解质晶格结构,协同提高电解质电导率、稳定性等	多种元素可分工协作,实现电导率、界面稳定性、空气稳定性和力学性能的多目标优化	双掺杂的掺杂量比例优化困难	[49-55]
无机物表面包覆	在硫化物电解质颗粒表面沉积无机薄层,构建电子绝缘/离子导电的界面缓冲层	不改变电解质主体相结构,对体相影响小;可在成膜之后整体包覆,兼容多种硫化物体系;适配高压	工艺复杂度和成本较高;涂层厚度与均匀性窗口窄;部分氧化物/氟化物涂层本身与硫化物存在热力学反应风险	[56,58]
有机物表面包覆	利用有机分子在电解质表面形成致密吸附层,外侧提供疏水有机链段,内侧与硫化物牢固结合;同时可在分子结构中引入含 Li ⁺ 亲和基团,保证界面附近的离子传导能力	可显著改善硫化物在潮湿空气中的稳定性;有机层柔性好,能够缓冲压实及循环过程中的应力集中;制备工艺适合复杂形状与大面积电解质膜	需要选择与硫化物化学惰性的溶剂和前体;有机层本身的电化学窗口相对有限,在高电压/高温下可能分解;若亲离子基团设计不当,会明显降低界面 Li ⁺ 传导	[57]
聚合物共混	构建“硫化物刚性骨架+聚合物柔性网络”的双连续结构;硫化物提供高速 Li ⁺ 传导主通道,聚合物填充孔隙,提高膜的柔性和韧性,减小界面接触电阻	兼具较高 σ(10 ⁻³ ~10 ⁻⁴ S/cm)与优异机械顺应性,易实现自由支撑薄膜,适配卷绕/叠片工艺	制备工艺中所使用的溶剂等应与硫化物电解质相适宜;聚合物需要对正极及电解质稳定,以获得稳定界面	[59-60]

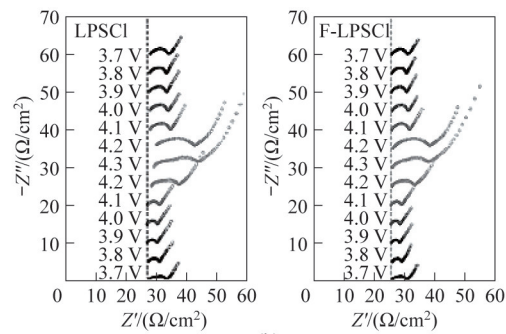
1.3 mA/cm²的临界电流密度。全固态 Li/Li_{5.55}PS_{4.45}N_{0.05}Cl_{1.5}/NMC 电池在 0.1C 条件下放电比容量达到 180.4 mAh/g。除了使用非金属元素掺杂,还可以使用金属元素掺杂。Wu 等^[48]通过简单球磨热处理的方式,在 LPSCl 制备过程中加入 Ag₂S, 得到 Ag 掺杂的 LPSCl, 不仅提高了电导率(9.6 mS/cm), 还显著抑制了锂枝晶和界面副反应[图 6(c)]. 在 LiInLi_{5.45}Ag_{0.05}PS_{4.5}Cl|NMC622 电池中, 0.5C 下初始放电容量为 172.6 mAh/g, 100 次循环后容量保持率为 98.8%。

除了单元素掺杂改性外,多元素(≥2种)协同掺杂改性同样具有可观的效果。Yu 等^[49]在电解质制备原料中加入 Li₂AlO₂, 使用 Al、O 双元素部分取代 P⁵⁺、S²⁻合成了 Li_{3.08}Al_{0.04}P_{0.96}S_{3.92}O_{0.08}, 形成了更稳定的结构单元。通过计算发现, POS₃ 单元的水解反应能 >0, 意味着其对水更稳定, 可以在室温下抵抗水解 25 min[图 6(d)]; 同时其具有高达 3.27 mS/cm 的电导率, 是未改性电解质的 6.8 倍, 活化能低至 19.3 kJ/mol。在 Li-In 作为负极、镍酸锂包覆 NCA 作为正极, 且负载为 10 mg/cm² 的情况下, 300 次循环后容量保持率为 90.57%。掺杂改性除了可以提高电解质的化学稳定性, 还可以提高电解质的离子电导率。

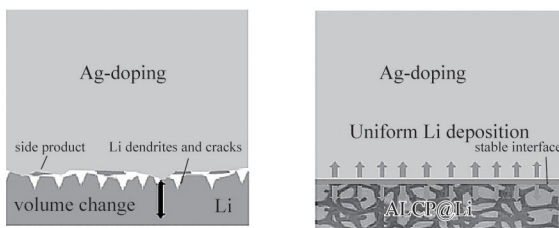
Choi 等^[50]成功合成了 Ge、Cl 双掺杂的 LGPS, 化学式为 Li_{10.3}Ge_{1.6}P_{1.4}S_{11.7}Cl_{0.3}, 室温下离子电导率达到 12.4 mS/cm。Ge 由于其较低的氧化态, 促进了锂间隙原子的形成, 增强了协同跳跃机制, 即多个相邻的锂离子协同迁移, 降低了扩散能垒。而 Cl 更高的电负性导致 GeS₄ 四面体扭曲形成 GeS₃Cl, 这种不对称结构增强了四面体基元的旋转和平移运动, 四面体基元的运动会像桨轮一样“带动”附近的锂离子迁移[图 6(e)]. 组装的全固态电池 NCM811|Li-In 在 0.1C 下放电容量提升了 23% (从 137 mAh/g 增至 169 mAh/g), 并展现了优异的循环和倍率性能。Li 等^[51]在电解质制备过程中, 将 LiCl 和 P₂S₅ 部分替换为 CuBr₂, 制备了 Li_{5.8}P_{0.9}Cu_{0.1}S_{4.5}Cl_{1.3}Br_{0.2}。Br 优先占据 4a/4d Wyckoff 位点, 增加阴离子无序度, 促进 Li⁺ 迁移。Cu 取代 P 形成 Cu-S 键, 增强结构稳定性, 降低水解反应活性。该电解质在氯苯中浸泡 24 h 后, 离子电导率仍保持在 1 mS/cm。使用该电解质组装的对锂电池在 0.2 mA/cm² 下稳定循环超过 3000 h, 全电池在 0.2C 下可以稳定循环 400 圈[图 6(f)]. Cai 等^[52]通过机械球磨、退火制备了 Si、O、Br 三元掺杂的 Li_{5.55}Si_{0.05}P_{0.95}S_{4.4}Cl_{0.75}Br_{0.75}O_{0.1}, 室温离子电导率为 7.5



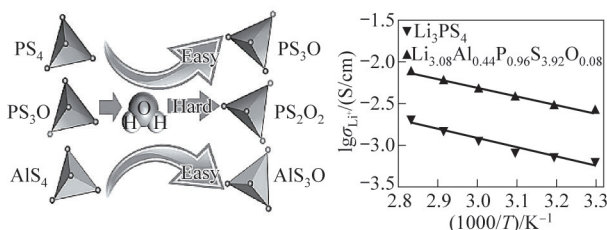
(a)



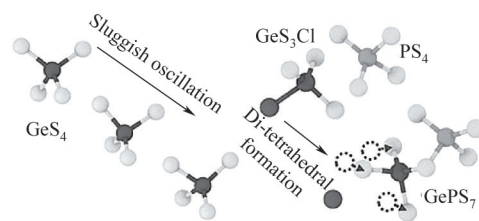
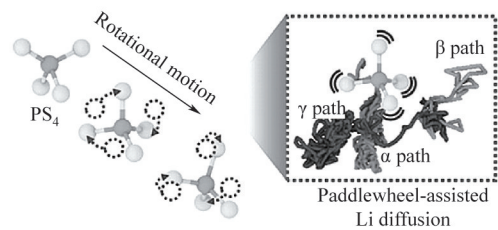
(b)



(c)



(d)



(e)

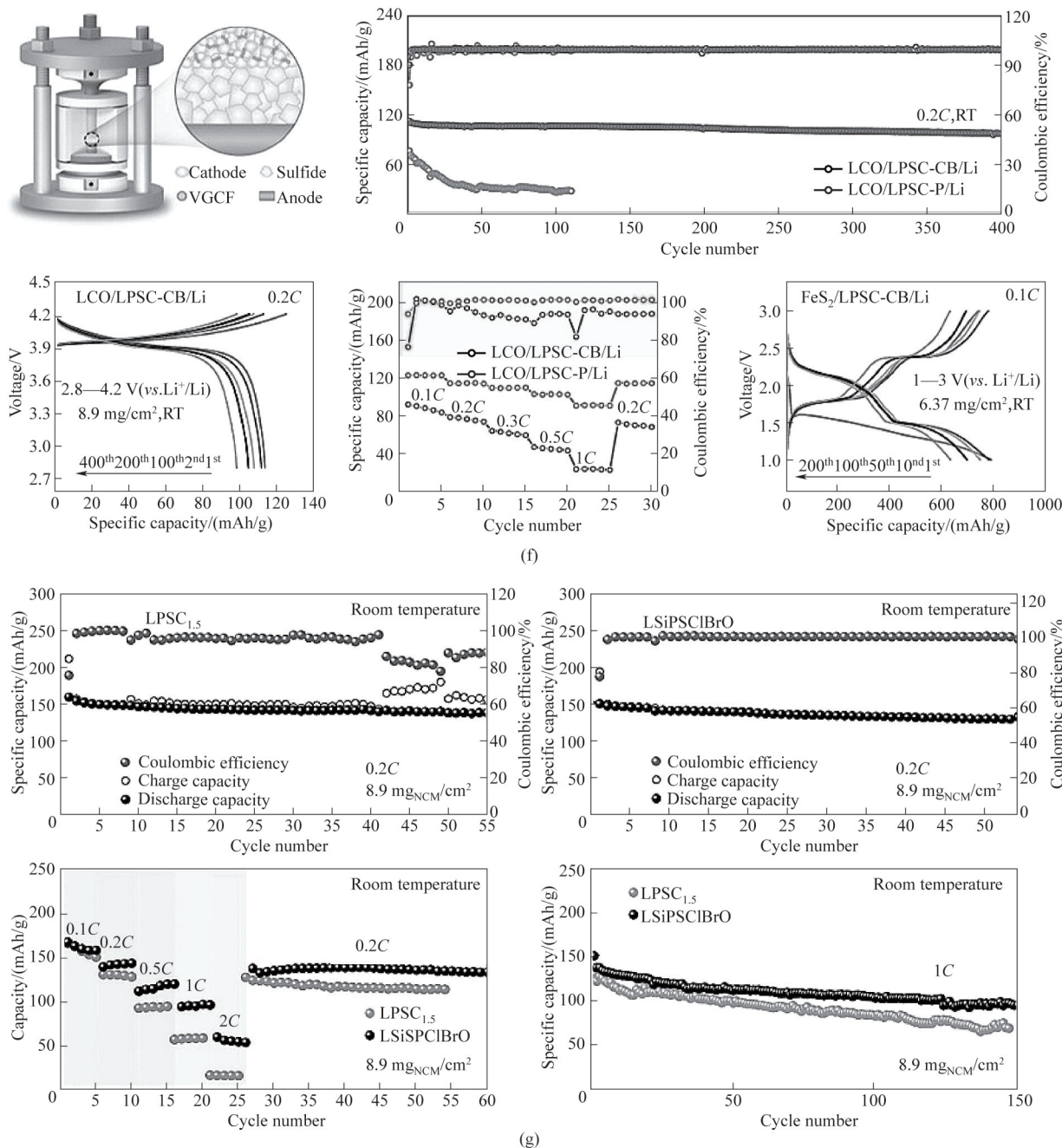


图 6 (a) LiF 替代 LiCl 改性 LSPC1 的机理示意图^[45]以及(b)阻抗图^[46];(c) Ag 掺杂的 LSPC1 示意图^[48];(d) Li₂AlO₂ 改性硫化物电解质的机理与性能图^[49];(e) Ge、Cl 双掺杂的 LGPS 提升离子跃迁能力^[50];(f) Li_{5.8}P_{0.9}Cu_{0.1}S_{4.5}Cl_{1.3}Br_{0.2} 全固态电池性能^[51];(g) Li-In/

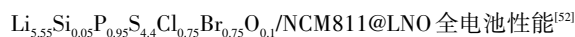


Fig.6 (a) Schematic diagram of the mechanism for modifying LSPC1 with LiF as a substitute for LiCl^[45]and (b) the corresponding impedance plot^[46];(c) Schematic diagram of Ag-doped LSPC1^[48];(d) Mechanism and performance plots of Li₂AlO₂-modified sulfide electrolyte^[49];(e) Enhanced ion migration capability achieved by co-doping LGPS with Ge and Cl^[50];(f) Performance of the Li_{5.8}P_{0.9}Cu_{0.1}S_{4.5}Cl_{1.3}Br_{0.2} all-solid-state battery^[51];(g) Performance of the Li-In/ Li_{5.55}Si_{0.05}P_{0.95}S_{4.4}Cl_{0.75}Br_{0.75}O_{0.1}/NCM811@LNO full cell^[52]

mS/cm, 活化能降低至 0.237 eV (Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} 为 0.246 eV)。由于其构型熵增加和晶格无序性提升,其对空气更稳定。O²⁻ 替代 S²⁻ 形成更稳定的 P—O 键,抑制 H₂S 生成。临界电流密度 (CCD) 达 1.67 mA/cm² (Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} 仅为 0.288 mA/cm²), 表明其抑制锂枝晶

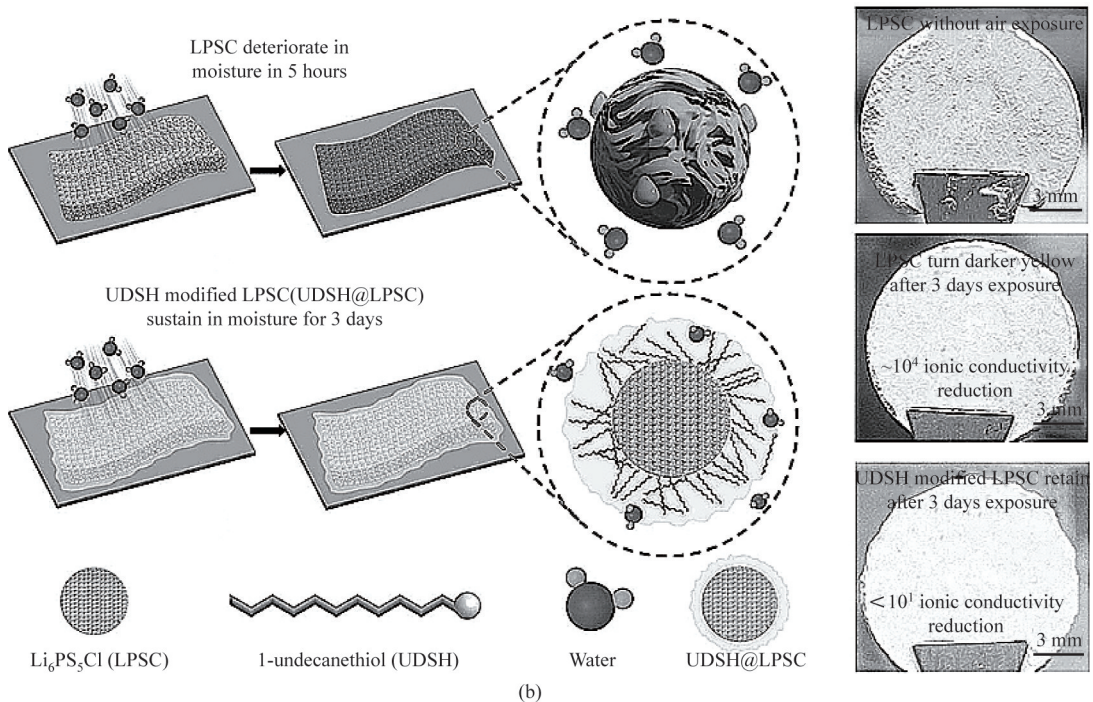
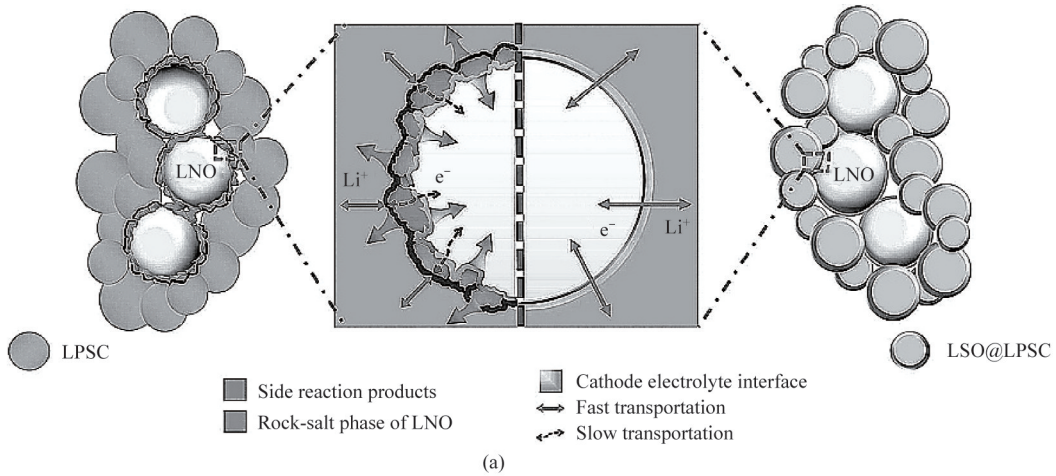
的能力显著增强。Li-In/Li_{5.55}Si_{0.05}P_{0.95}S_{4.4}Cl_{0.75}Br_{0.75}O_{0.1}/NCM811@LNO 全电池在 0.2C 下初始放电容量为 148.0 mAh/g, 50 次循环后容量保持率为 88.1% [图 6 (g)]。除此之外, 还有使用 Ge 掺杂^[53], Sn、N 双掺杂^[54] 及 Bi、O 双掺杂^[55] 等相关的研究, 需要进一步探究其

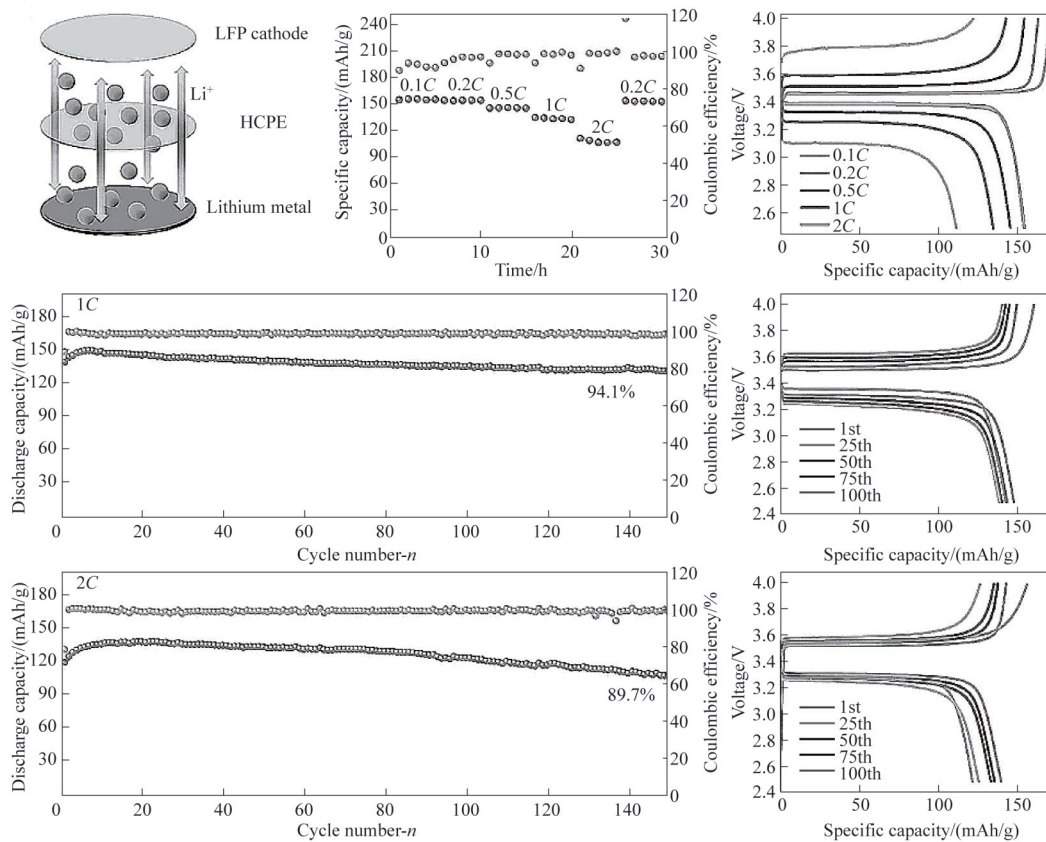
中的改性机理,寻找更合适的元素,提高改性效果,降低成本。

2.2 表面包覆

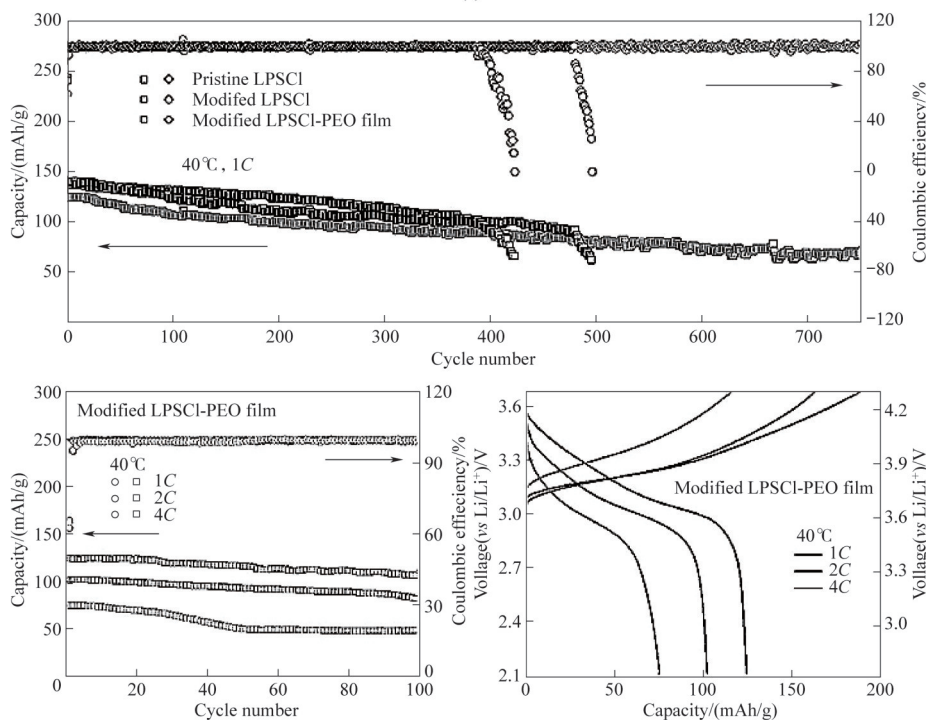
除了对电解质进行掺杂改性外,在电解质颗粒表面构建包覆层也可以在不牺牲电解质电导率的情况下,提高电解质的化学稳定性。He 等^[56]通过球磨法在 $\text{Li}_{5.6}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ (LPSCl) 表面构建 Li_2SO_4 (LSO) 致密保护层,阻止 LNO 对 LPSCl 的氧化侵蚀,有效抑制 LPSCl 与 LNO 的化学副反应[图 7(a)]。电池在 4.6 V 截止电压的情况下,循环 140 次后容量保持率为 95%,展示出出色高压稳定性;并且在 21 mg/cm^2 的高正极负载,0.1C 下放电比容量达 216 mAh/g (3.1 mAh/cm^2)。Liu 等^[57]将长链烷基硫醇(1-undecanethiol, UDSH)和硫化物固态电解质(如

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, LPSCl) 进行行星混合,再去掉多余的 UDSH[图 7(b)]。得到包覆改性的硫化物能够在潮湿空气(33% RH)中稳定保存长达 2 d,离子电导率仍保持在 1 mS/cm 以上。源于 UDSH 能形成 S—S 键,稳定吸附在 LPSCl 表面,合适长度的烷基链朝外形成疏水层。UDSH@LPSCl 经 1 d 暴露后 CCD 仍为 0.6 mA/cm^2 ,未修饰的 LPSCl 降至 0.3 mA/cm^2 。Luo 等^[58]采用 ALD 技术,以叔丁醇锂、磷酸三甲酯和 H_2S 为原料,经过 200°C 处理,成功在 LPSCl 电解质颗粒表面合成了非晶态的 LPS (Li_3PS_4) 薄膜。LPS 涂层降低了界面电子电导,抑制了 LPSCl 的不可逆氧化。LPS@LPSCl 的氧化产物更多是可逆的中间态(—P—Sn—P—和 S—S 键),在放电时能被还原回 PS_4^{3-} ,从而贡献额外的可逆容量;同时非晶态 LPS 与





(c)



(d)

图 7 (a) LSO 保护层作用机制^[56]; (b) UDSH@LPSC 复合电解质制备工艺^[57]; (c) HCPE 电解质体系全固态电池性能^[59]; (d) 改性 LPSCI-PEO 与未改性 LPSCI 电解质全固态电池性能对比^[60]

Fig.7 (a) Mechanism of the protective layer of LSO^[56]; (b) Preparation process of the UDSH@LPSC composite electrolyte^[57]; (c) Performance of the all-solid-state battery using the HCPE electrolyte system^[59]; (d) Performance comparison of all-solid-state batteries using modified LPSCI-PEO versus unmodified LPSCI electrolyte^[60]

锂金属形成稳定的界面,抑制了副反应。在0.1C、30°C下,改性电池的首次放电比容量达198.7 mAh/g,优于未改性电池的187.8 mAh/g,实现了整体(正极/电解质/负极)优化,而非仅针对单一界面。

2.3 聚合物共混

将硫化物电解质和聚合物掺混制备混合硫化物固态电解质可以提高电解质膜的柔性,改善固固界面接触,降低电解质膜的孔隙率。Zhang等^[59]使用PTFE作为黏结剂,通过干法辊压制备多孔 $\text{Li}_{5.6}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ (LPSCl)框架。采用含6 mol/L LiTFSI的FEC/ETPTA体系,通过UV固化原位填充多孔框架,形成高浓度复合聚合物电解质(HCPE),具有 5.46×10^{-4} S/cm的离子电导率(高于纯凝胶电解质)。高浓度复合电解质可以增强锂金属与硫化物的化学/电化学稳定性,提供连续离子通道,提升离子迁移数,缓解浓度极化,抑制锂枝晶的生长。LFP全电池在1C下循环150次容量保持率为94.1%,2C循环150次保持率为89.7%[图7(c)]。Luo等^[60]通过将LPSCl粉末在氧气气氛中进行处理,能够在电解质表面引入氧元素,提高界面稳定性;并在组分中引入5%(质量分数)的PEO,改善了电解质的力学性能。柔性复合电解质能够降低界面阻抗,保持良好的离子电导率;同时还适用于高负载正极,在4.46 mAh/cm²的高负载下,60°C时能够稳定运行1000圈,容量保持率达74%[图7(d)]。

3 电极掺杂改性(部件工程)优化混合正极

混合正极内部不可或缺的三大组分包括活性材料、导电剂和固态电解质,由于固固接触存在致密度低^[61-64]的问题,且三相界面副反应明显,往往导致全固态电池性能差。通过在电极制备过程中掺杂聚合物、锂盐或者离子液体等,可以有效地改善电极内部结构,构建稳固界面,抑制副反应,提高电极稳定性。本文总结了近年来硫化物全固态电池中使用不同材料掺混改性混合正极的相关进展。

3.1 锂盐掺杂改性混合正极

在电极材料中加入锂盐,通过控制锂盐分解为需要的界面产物,可以有效提高电池的界面稳定性。Wu等^[65]成功地将液态电池添加剂 LiPO_2F_2 引入固态电池中。在电池循环过程中, LiPO_2F_2 在正极界面原位分解,形成一层富含LiF、 Li_3PO_4 和 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 的稳定且离子导通的保护性层[图8(a)]。既能物理隔

绝NCM与LPSCl的直接接触,抑制副反应,其组分(LiF, Li_3PO_4)又能促进锂离子传输,改善动力学。在0.5C下循环600周后,LPSC@3% LiPO_2F_2 基电池仍能保持85.5%的容量,展现出卓越的长循环性能。类似地, Kim等^[66]使用 LiPO_2F_2 与硫化物电解质($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)形成双峰结构,填充颗粒间孔隙,实现电极致密化,使电极的体积容量和体积能量密度显著提高[图8(b)]。在初始化过程中, LiPO_2F_2 在正极材料(如NCM811)表面分解形成富含LiF和 Li_xPF_y 的保护层,以抑制电解质氧化降解。电池在60°C、0.1C下循环100圈后容量保持率为96.4%。除了使用 LiPO_2F_2 之外, Wang等^[67]通过高能球磨将LiDFOB与LPSCl混合, LiDFOB在制备过程中原位分解。副产物层是有机无机复合层,具有一定的力学性能和化学稳定性,在正极界面处能够缓解体积变化,抑制正极内部界面副反应。改性后的电池在0.1C下放电容量达183 mAh/g, 2C下仍保持138 mAh/g的容量,且在1C下循环1500次后容量保持率为89.3%;即使正极负载量为35.7 mg/cm²(面容量超过6 mAh/cm²), 0.3C下200次循环后仍能保持85%的容量[图8(c)]。

3.2 聚合物掺杂改性混合正极

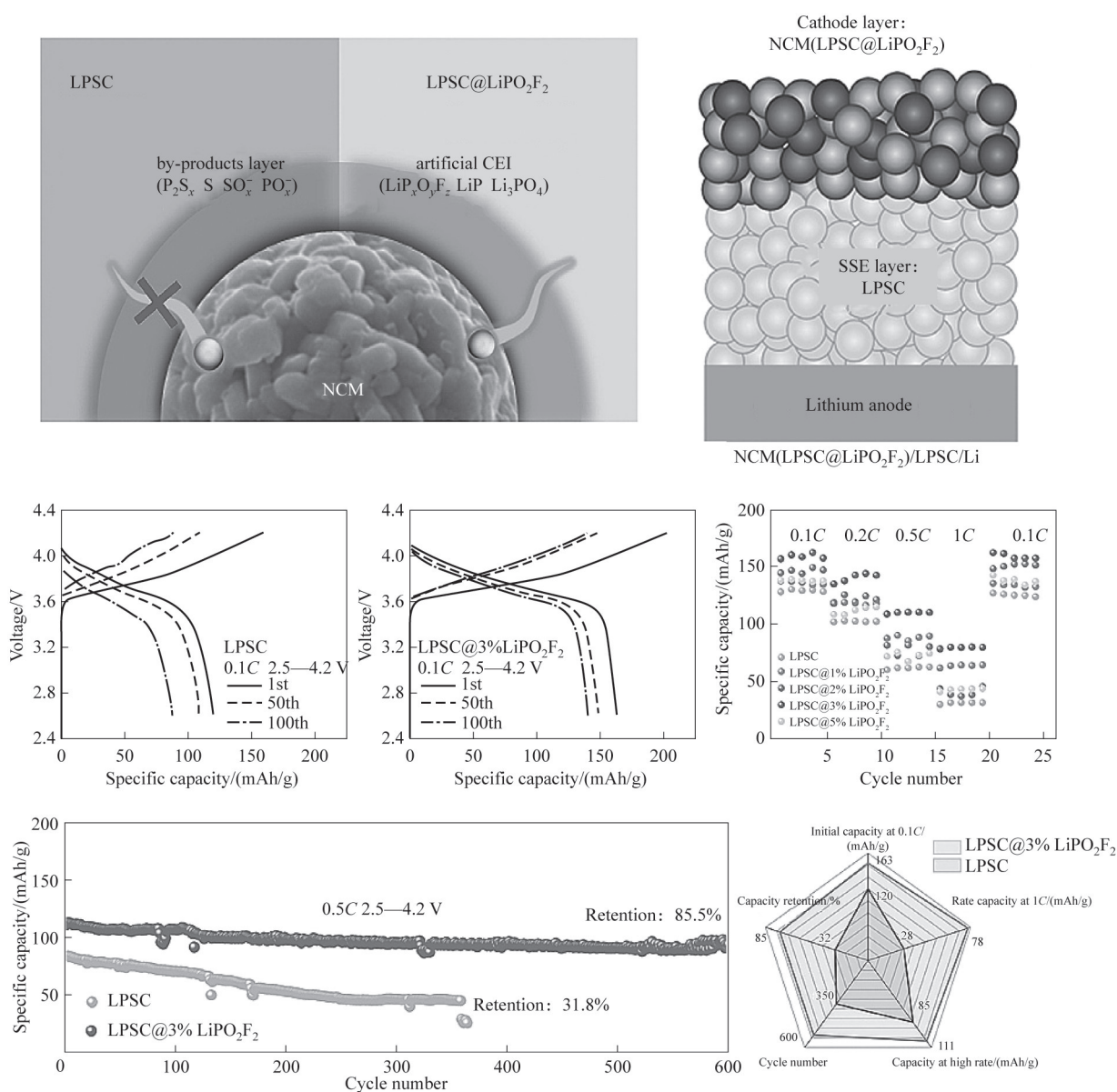
导电聚合物填充混合正极,可以有效提高电极内部的结构致密性、稳定性和电导率,然而聚合物如何有效添加进正极内部仍具有挑战性。原因在于黏附力强的聚合物具有较高的极性,只溶解在极性溶剂中,而极性溶剂与硫化物电解质不稳定^[68-69]。Kim等^[70]使用聚碳酸丙烯酯基离子导电聚合物(PPC-ICP)作为正极中的多功能添加剂,其具有比PEO更高的电化学氧化稳定性。它在活性物质(NCA)和硫化物电解质(LPSCl)之间形成了一层化学和电化学稳定的缓冲层。该聚合物凭借其优异柔韧性,能有效填充固-固接触界面的孔隙,维持离子通路,缓解充放电过程中正极材料的体积变化,保持界面紧密接触。改性后的全固态电池在0.3C下,初始放电比容量为162 mAh/g, 100圈后仍然有120 mAh/g的放电比容量,而PEO组别初始放电容量只有125 mAh/g。Hong等^[71]使用一种锂离子导电聚合物[PTFE与全氟(3-氧杂-4-戊烯磺酸)锂盐共聚物]作为干法正极的黏结剂,兼具高离子电导率(1.6×10^{-5} S/cm),优异黏结性能和均匀分布能力;提供连续的Li⁺传导路径和强黏结力[图9(a)],与硫化物电解质具有良好的相容性,有效抑制循环过程中的

界面接触损失和副反应。搭配 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极的固态电池在 0.5C 下循环 300 次后容量保持率达 90%，远高于 PTFE (24%) 和无黏结剂体系。Kim 等^[72]为了在正极材料中加入聚合物黏结剂而不牺牲对电解质的稳定性，通过共溶剂策略(低极性的二溴甲烷与高极性的丁酸己酯)实现 NBR 和 LiTFSI 的共溶解 [图 9(b)]，作为正极新型聚合物电解质(DPE)型导电黏结剂。使用 DPE 制备 NCM 正极的全固态电池在 30°C 下表现出更高容量 (163 mAh/g vs 147 mAh/g) 和初始库仑效率 (78.9% vs 70.4%)。除了使用现有聚合物，Hong 等^[73]合成了新型嵌段聚合物[聚(乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)]，其在低极性溶剂(丁酸丁酯)中溶解性好，且对正极组分

(活性物质、固体电解质、导电碳)具有极强的黏结力。在高面载量 (32.2 mg/cm^2)、0.2C 下初始容量为 191.1 mAh/g (面容量 6.15 mAh/cm^2)，循环 100 圈容量保持率为 83.2%。甚至无负极软包全电池(面容量 4.43 mAh/cm^2)体系中，4 MPa 堆叠压力，60°C、0.2C 下初始库仑效率达到 88.2%，循环 100 圈后容量保持率为 88.9%，体积能量密度达到 778.0 Wh/L [图 9(c)]。

3.3 离子液体掺杂改性的混合正极

固态电池相较于液态电池，缺乏电解液的润湿，电极内部接触不充分，导致阻抗大、循环稳定性差等问题。通过在混合正极内部加入与硫化物体系稳定的液体可以有效提高正极内部的接触性，已



(a)

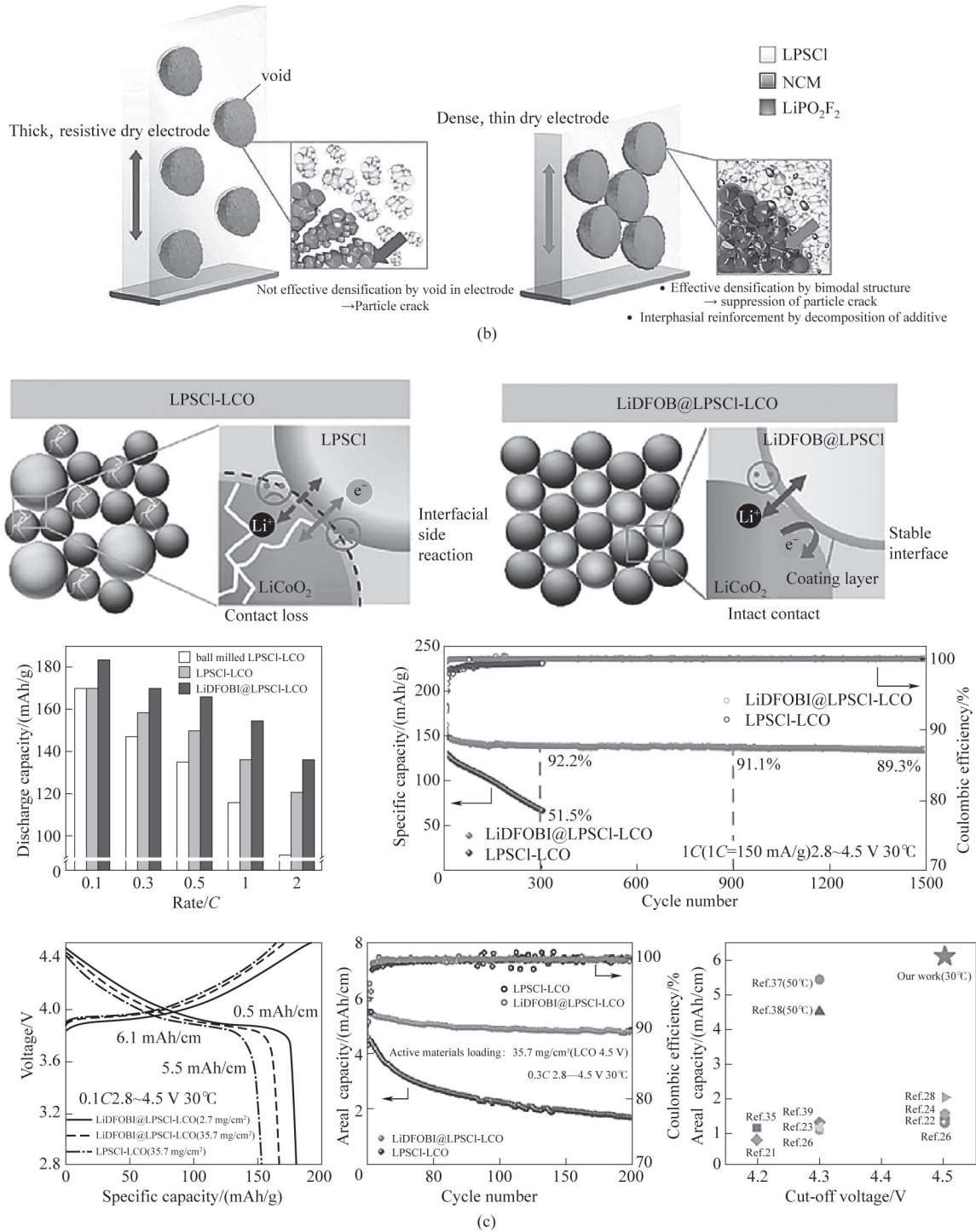


图8 (a) LiPO_2F_2 在正极侧的作用机制及全固态电池性能^[65]; (b) 掺杂 LiPO_2F_2 提升电极的致密性^[66]; (c) LiDFOB 掺杂改性正极的作用机制以及全固态电池性能^[67]

Fig.8 (a) Mechanism of LiPO_2F_2 at the cathode interface and the corresponding all-solid-state battery performance^[65]; (b) Enhanced electrode compactness through LiPO_2F_2 doping^[66]; (c) Modification mechanism of LiDFOB doping on the cathode and the performance of the all-solid-state battery^[67]

有研究报道利用离子液体改性硫化物电池体系^[15,74-75]。Kim等^[76]使用离子液体 $[\text{Py}_{14}][\text{TFSI}]$ (N -甲基- N -丁基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺)作为孔隙填充剂,通过湿法涂覆在LGPS表面,构建致密电极结

构, $[\text{Py}_{14}][\text{TFSI}]$ 填充孔隙后,显著提升了电极内部的离子传输效率,降低了界面阻抗。离子液体填充的电池在0.05C下放电比容量达168 mAh/g,接近压片电极(178 mAh/g),远高于原始电极(85 mAh/g)。

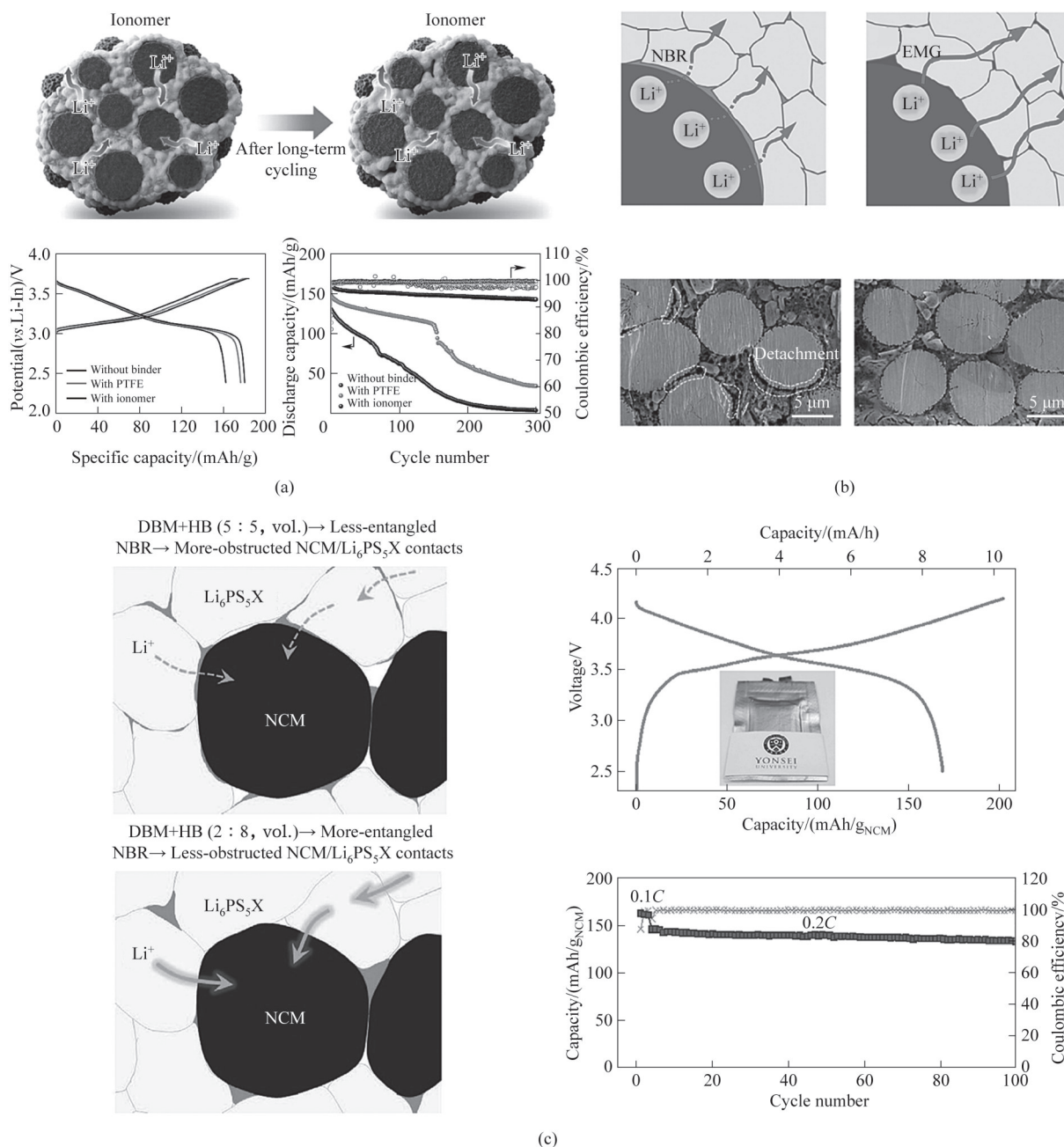


图 9 (a) 导电黏结剂 PPC-ICP 提升电极离子传输示意图及全固态电池性能^[71]; (b) 共溶 NBR 和 LiTFSI 黏结剂提升电极离子传输示意图及全固态电池性能^[72]; (c) 黏结剂提升电极离子传输及致密性^[73]

Fig.9 (a) Schematic diagram of the conductive binder PPC-ICP enhancing ion transport in the electrode and the corresponding all-solid-state battery performance^[71]; (b) Schematic diagram of the co-dissolved NBR and LiTFSI binder improving electrode ion transport and the corresponding all-solid-state battery performance^[72]; (c) Enhancement of electrode ion transport and compactness by the binder^[73]

4 电极结构工程优化混合正极

高能量密度硫化物基全固态电池需要匹配高载量正极,厚电极下的性能取决于三类“可度量”的结构效应。(1)双连续传输:有效离子/电子电导($\sigma_i^{\text{eff}}/\sigma_e^{\text{eff}}$)与各自迂曲度(τ_{SE}/τ_c);(2)有效界面:CAM-SE (cathode active material-solid electrolyte)的真实接触

面积与其电荷转移阻抗;(3)力学稳定性:循环应变下的颗粒/网络完整性与堆压需求。其能否在高载量电极的条件下,维持离子-电子双渗流、抑制界面副反应并经受住电池在循环过程中产生的力学扰动,很大程度上取决于复合正极结构层级上的设计。对于复合正极来说,结构工程的独特价值在于在不改变材料体系的前提下,通过粒径/形貌/结构

表4 结构工程改性机理及实现效果

Table 4 Modification mechanisms and implementation effects of structural engineering

结构工程方向	针对问题	核心机理	实现效果	文献
活性材料粒径调控	厚电极下活性物质未充分活化、CAM-SE接触失效	将CAM粒径与SE粒径匹配,在高体积分数CAM条件下形成离子连续相,减小电子输运距离,实现离子/电子双渗流	通过调控NCM和LPS颗粒尺寸并改变CAM含量,在70%的CAM含量下实现150 mAh/g初始放电比容量	[77-78]
活性材料形貌工程	循环过程中产生应力集中,二次颗粒易开裂	通过采用小尺寸单晶或定向柱状一次颗粒,缩短Li ⁺ 扩散路径,减少晶界阻力和应力集中	通过使用小尺寸单晶NCM811,在35.67 mg/cm ² 的高质量负载下,在2.72~4.40 V电压范围内循环500次后稳定性为100%	[63,79-80]
固态电解质粒径/级配	离子通道中断、离子迂曲度高,厚电极极化严重	使用更小粒径甚至分级SE填充CAM颗粒间的孔隙,降低离子路径的迂曲度 τ_{SE} ,提升有效离子电导 σ_i^{eff}	通过双步研磨工艺控制电解质粒径,在0.6C的倍率下,初始放电容量可达179 mAh/g,过电势为60 mV	[16,81-83]
导电剂与导电网络设计	低碳含量下复合正极内部电子网络不连续	通过控制结晶度、采用合适导电剂碳材料搭建长程电子通路,实现电子渗流	室温下,使用rGO的全固态电池循环100圈容量保持率为97%,库仑效率为99.8%,电池在60°C,1C下循环1000圈容量保持率约为100%	[87-89]
导电剂界面层设计	传统碳材料触发严重的电解质界面副反应,导致阻抗上升	在导电剂表面引入导电聚合物,提供电子通路,阻隔碳与电解质的直接接触,抑制副反应	将PEDOT半导体界面层引入导电剂表面,在1C下仍可输出超过100 mAh/g(较未改性提升约10倍)	[90]
组分分配比/结构设计	高CAM体积分数、厚电极下离子/电子通路失衡	通过传输线模型、电阻网络、梯度设计等方法寻找使 σ_i^{eff} 与 σ_e^{eff} 相当的CAM/SE/碳体积分窗口,避免单一通道成为瓶颈	通过纵向梯度分层设计的电池在3.22 mA/cm ² 下放电比容量为(49±10) mAh/g,显著优于等组分电极	[91-96]
堆压-微结构协同与力学稳定性设计	堆叠压力与实际工况矛盾	通过多物理场建模以及实验验证,研究复合正极中堆压对微结构、接触面积、反应分布的影响,提出“临界堆压”窗口	在理论“临界堆压”17 MPa下,单晶NMC532在0.1C下初始放电容量为146.94 mAh/g,接近理论容量	[97]

调控,以最小的材料代价对传输与界面动力学进行改善。基于此,本节从活性材料粒径与形貌、电解质粒径与级配、导电剂种类与设计以及复合正极组分分配比与结构设计四个方面对电极结构工程进行综述,如表4所示。

4.1 活性材料粒径、形貌

在硫化物固态电池混合正极中,活性材料的粒径与形貌不仅决定单颗粒的扩散路径与力学响应,还会通过改变其与硫化物电解质及导电剂的接触面积与接触质量,重塑离子/电子双通道的连通性与界面属性。Strauss等^[77]在NCM622/ β -Li₃PS₄体系中系统考察了二次颗粒粒径对ASSB性能的影响[图10(a)]。当活性材料颗粒(d_{50})由4.0 μ m增至15.6 μ m时,初始可充容量由162 mAh/g降至84 mAh/g,源于大颗粒更易因电子贯通不足而失活。电导测试进一步表明,复合正极的有效电子电导随颗粒增大由约 10^{-3} S/cm降至约 10^{-6} S/cm,而离子电导近似不受影响,此发现为后续的粒径选择提供了依据。但是,粒径一味地缩小带来的界面活化并非无代价——比表面积增大的同时加速副反应与界面失稳。Dewald等^[78]以FeS₂正极为对象,在Li₆PS₅Cl基全

固态电池中评估了10~35 nm级纳米颗粒。当粒径减小至约9.7 nm时,可利用容量与倍率性能显著提升(初始放电达760 mAh/g),归因于更高的界面接触与更短的Li⁺扩散路径[图10(b)]。但更小颗粒伴随更快的容量衰减,源于较大比表面积诱发的副反应与界面接触失效,凸显活性材料在纳米尺度下形貌优化与副反应之间的权衡。

在明确粒径效应后,形貌工程进一步决定“有效扩散路径”与“缺陷触发”之间协同作用的效果,因而成为另一个研究热点。Wang等^[79]以单晶NMC532(d_{50} ≈3.8 μ m)对比多晶样品,在引入LNT0界面层以消除副反应后,测得Li⁺扩散系数提高6~14倍。相应地,电池初始放电比容量提升至156.4 mAh/g,循环150圈后仍具有94.5 mAh/g的放电比容量,并在1.3 mA/cm²下输出82 mAh/g(多晶仅2.1 mAh/g)的放电比容量[图10(c)]。结果表明,减少晶内/晶间障碍的单晶形貌可显著缓解固相扩散限制。Tian等^[80]进一步制备了小粒径单晶NCM811(约1 μ m),并通过表面原位预锂化形成约5 nm的非晶Li₂O层以稳定硫化物界面;在35.67 mg/cm²的高载量与7.13 mA/cm²的大电流下,全固态电池在4.5 V截

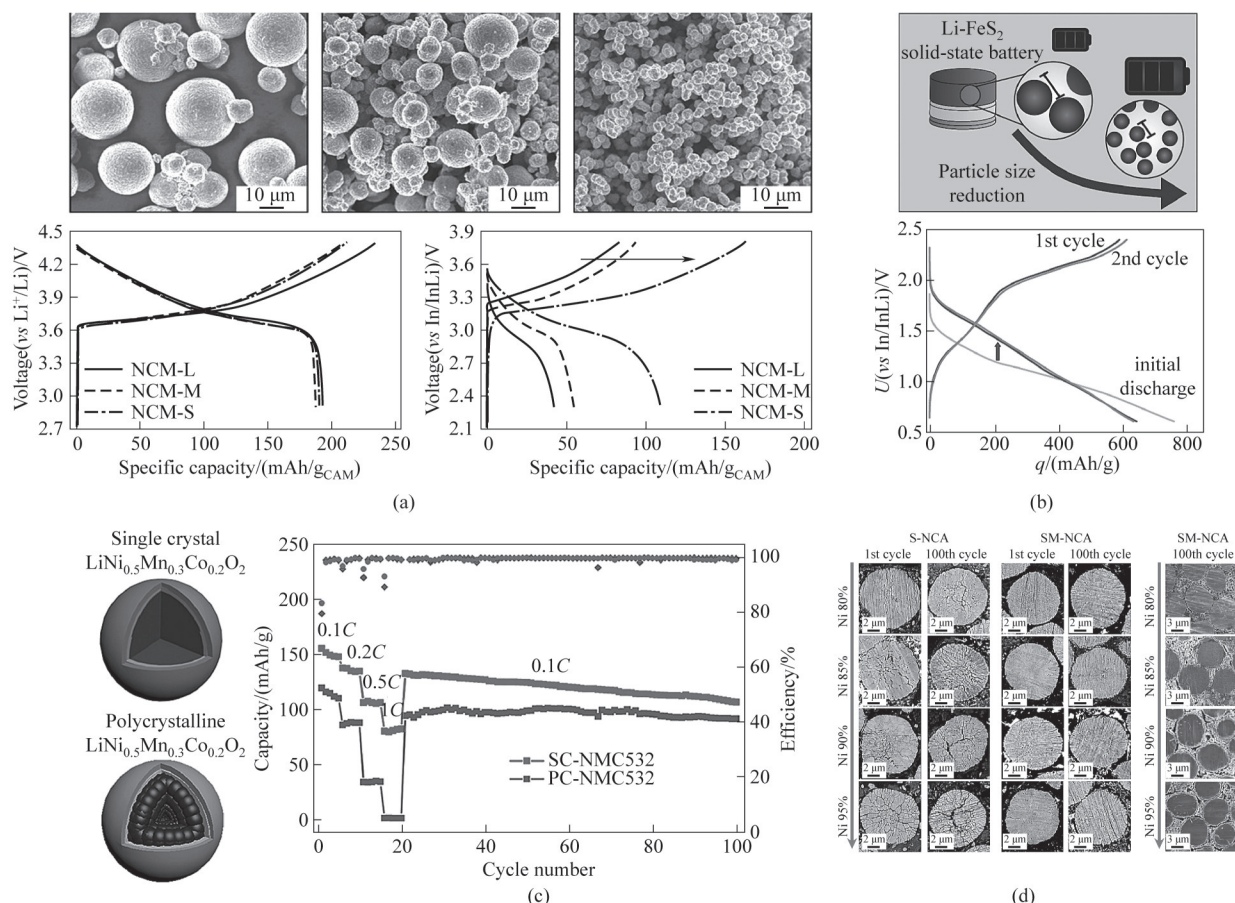


图 10 (a) 不同粒径 NCM622 全固态电池的性能^[77]; (b) 不同 FeS₂ 粒径对全固态电池性能的影响^[78]; (c) 单晶和多晶 NCM532 体系全固态电池性能^[79]; (d) S-NCA 和 SM-NCA 在 100 圈循环后的 SEM 图^[63]

Fig.10 (a) Performance of all-solid-state batteries using NCM622 with different particle sizes^[77]; (b) Effect of FeS₂ particle size on the performance of all-solid-state batteries^[78]; (c) Performance comparison of all-solid-state batteries based on single-crystal and polycrystalline NCM532 systems^[79]; (d) SEM images of S-NCA and SM-NCA after 100 cycles^[63]

止电压下循环 200 圈均实现 100% 容量保持率,且显著抑制颗粒开裂与接触失效。结果表明,减小单晶粒径并构筑稳定界面层可在高电压与高倍率条件下同步提升结构完整性与反应均匀性。此外,定向形貌工程可响应形变并缓解内裂纹,进一步把失效模式从颗粒内转移到可工程化的界面。Park 等^[63]通过少量 Nb 掺杂并配合表面硼酸盐包覆,使富镍 NCA 的一次颗粒由多面体转变为径向取向的柱状形貌(宽度 ≤ 300 nm、长度为 0.4~1 μm),粒径分布收敛、取向度提升。该形貌工程在循环中有效分散各向异性应变,显著抑制二次颗粒内微裂纹及其导致的内粒失连,提升复合正极的有效连通性与反应均匀性[图 10(d)]。由此在高 Ni 体系与高载量干法电极条件下获得更高的容量保持率与更长的寿命,失效主因由界面副反应与内裂纹转移为 CAM-SE 脱黏,进一步验证了粒径/形貌工程对 ASSB 正极性能的主导作用。

上述策略改善了 CAM 侧的粒径与形貌,要将其转化为跨电极厚度的稳定反应,需要同步优化 SE 的粒径与级配,确保离子网络的覆盖度与低 τ_{SE} 。

4.2 电解质粒径、级配

在混合正极中,硫化物电解质与活性材料的粒径通过协同作用,共同决定活性颗粒表面的覆盖度、离子传输网络的有效连通性与曲折度。以粒径比 $d_{\text{AM}}/d_{\text{SE}}$ 为核心指标,Shi 等^[16]结合离散元压实建模与 NMC/LPS 体系实验,提出以 AM/SE (active material/solid electrolyte) 粒径比为导向的设计原则。在高载量条件下,当 SE 粒径明显小于 AM ($\lambda \geq 2$) 时,可显著提高 AM 的有效活化分数 (θ_{CAM})。采用 1.5~3.0 μm 的硫化物电解质搭配 12 μm 的 NCM,可在 $f_{\text{CAM}}=80\%$ (质量分数) 下实现近乎完全活化[图 11 (a)],并将正极体积分数推至 50%,兼顾能量密度与可制造性。基于结构-传输的普适规律,Sharma 等^[81]建立了依据 AM/SE 粒径配对预测弯曲度的相关公

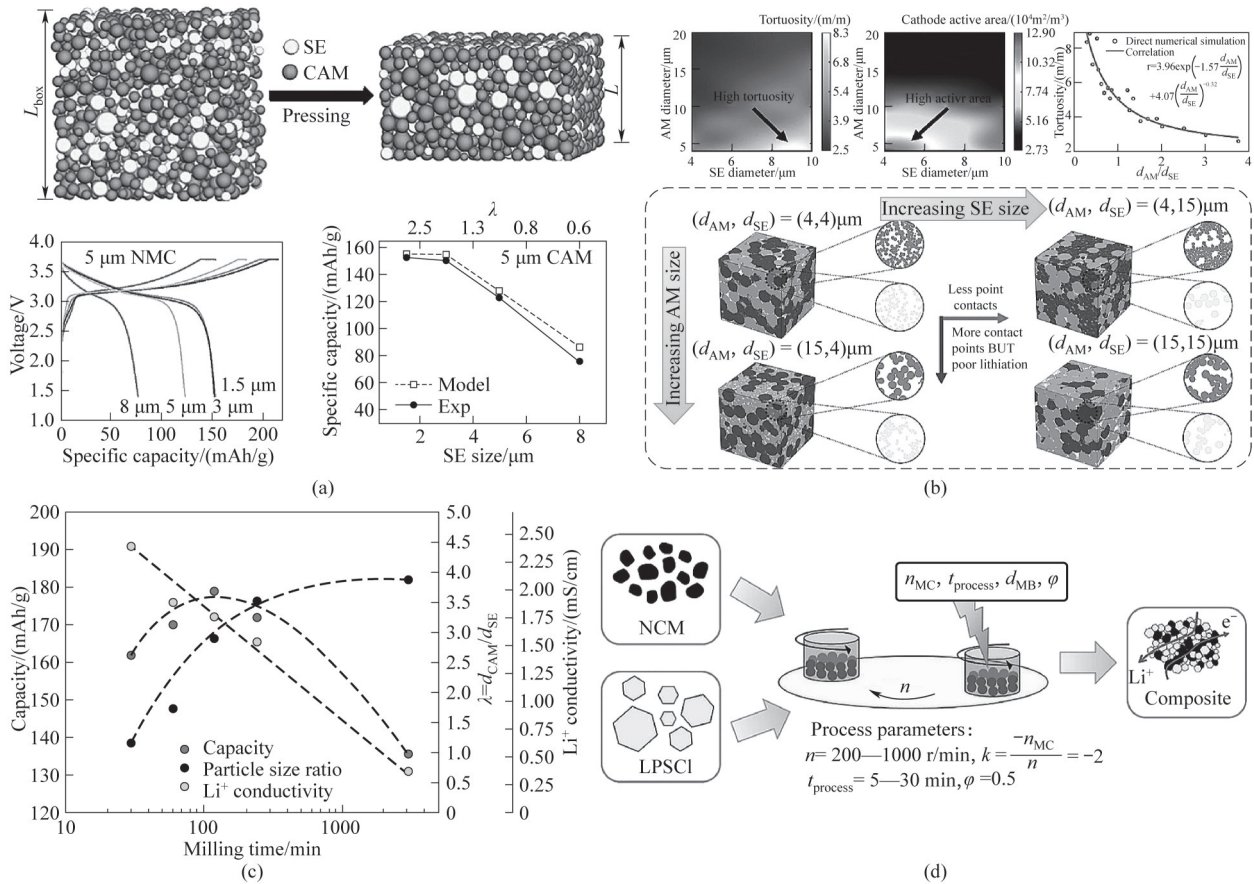


图 11 (a) 5 μm NCM 匹配不同粒径电解质的性能^[16]; (b) d_{AM}/d_{SE} 粒径匹配影响参数^[81]; (c) d_{CAM}/d_{SE} 与电池放电容量、电导率关系^[82]; (d) 高能球磨参数对电极致密度的影响^[83]

Fig. 11 (a) Performance of 5 μm NCM paired with solid-state electrolytes of different particle sizes^[16]; (b) Parameters showing the influence of d_{AM}/d_{SE} particle size matching^[81]; (c) Relationship between d_{CAM}/d_{SE} and battery discharge capacity/conductivity^[82]; (d) Effect of high-energy ball milling parameters on electrode density^[83]

式,并给出“小 SE 粒径有助于显著降低离子弯曲度”的定量证据(例如,在 AM 粒径固定为 4 μm 时,将 SE 由 10 μm 降至 4 μm,可使弯曲度由约 8.13 降至约 4.49),该结论与 Shi 等^[16]的 λ 准则相一致[图 11(b)]。

在加工工艺方面,Cronau 等^[82]通过“高能干磨+低能湿磨”细化 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 粒径,进一步表明“小而均匀”的 SE 能显著降低电池极化并提升容量。但过度细化会因晶格缺陷导致本征离子电导下降,从而抵消收益。当 SE 平均粒径降至约 1 μm,且与 AM 形成的 $d_{AM}/d_{SE} \approx 2.5$ 时,电池在 0.6C 下首圈放电比容量可达 179 mAh/g,过电位约 60 mV;若继续延长湿磨时间,SE 电导由约 1.73 mS/cm 下降至约 0.36 mS/cm,倍率性能随之恶化[图 11(c)]。Frankenberg 等^[83]同样指出,干法球磨中过高的能量会导致 SE 过度细化与电化学劣化。应在不过度损伤 SE 性能的前提下控制能量,构建“细 SE 嵌填-粗 AM 骨架”的复合正极结构,从而显著降低孔隙率并提升有效离子电导与

电池容量[图 11(d)]。

4.3 导电剂种类、设计

通过活性材料与电解质的协同调控,离子渗流通道得到优化。而电子渗流通道很大程度上取决于导电剂的使用,导电剂在混合正极中的形态与空间分布对反应均匀性起决定性作用^[84-85]。在导电材料的本征特性方面,Choi 等^[86]在 NCM811/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 混合正极中系统对比了炭黑、碳纳米管与碳纳米纤维不同导电剂[图 12(a)]对电池性能的影响。他们指出,高结晶度、长尺度通道的碳纳米纤维在相同配方下更易构建有效的电子渗流网络。电池在 0.05C 初始放电比容量达到 191.78 mAh/g,初始库仑效率为 85.98%,并在 0.5C 循环 50 圈后保持 83.9% 的容量,显著优于炭黑与碳纳米管的性能。阻抗与 dQ/dV 分析表明,碳纳米纤维混合电极在循环后保持更低的界面电荷转移阻抗与更小的相变电位漂移;相较之下,炭黑/碳纳米管因与硫化物电解质副反应更

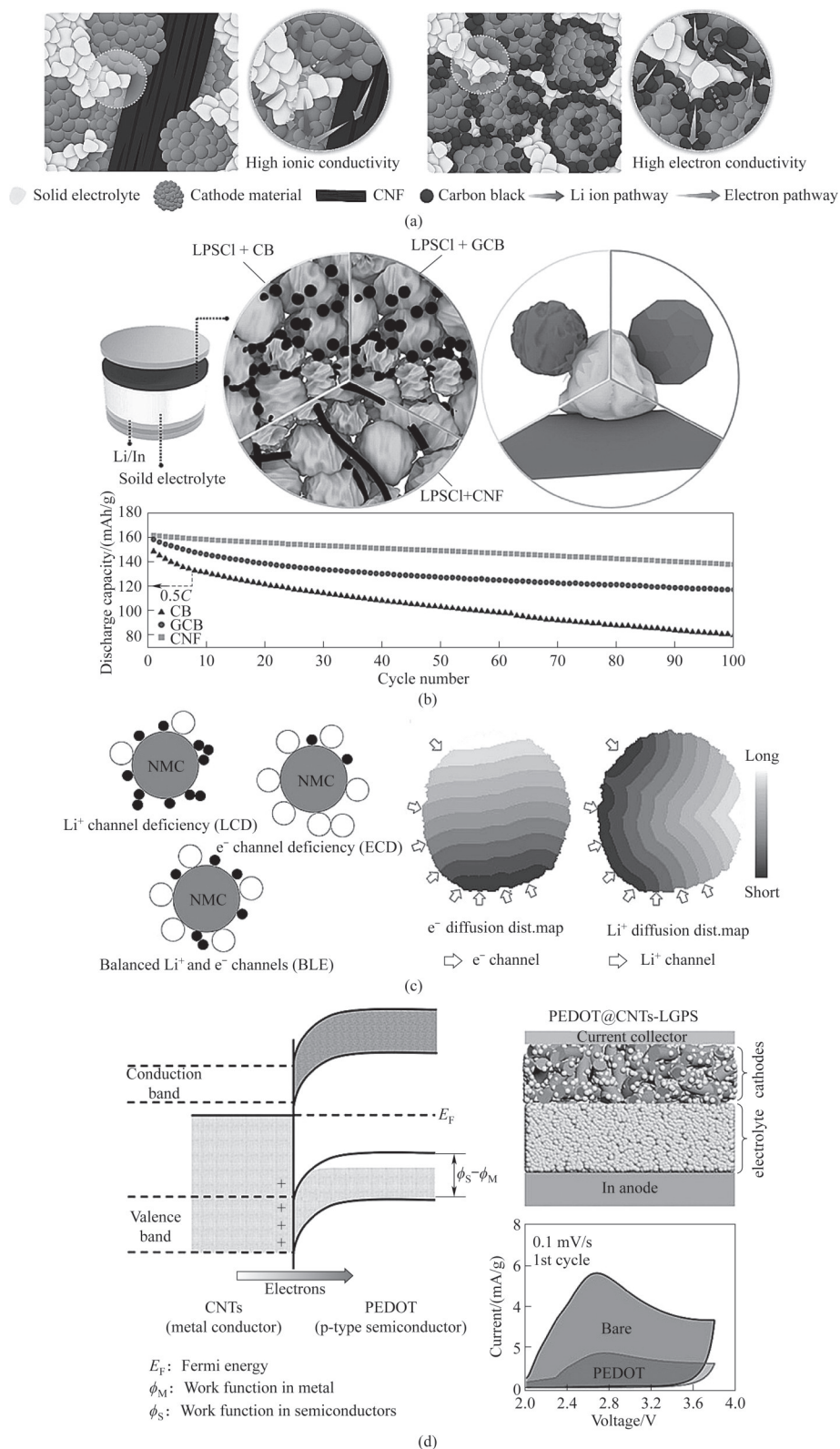


图 12 (a) 不同导电剂混合电极结构示意图^[86]; (b) 不同导电剂电极内部示意图及全固态电池性能对比^[87]; (c) 电子/离子传输连续性示意图及退化分析图^[89]; (d) 半导体 PEDOT 界面层降低界面阻抗示意图^[90]

Fig.12 (a) Schematic diagram of composite electrode structures with different conductive agents^[86]; (b) Internal schematic of electrodes with different conductive agents and corresponding all-solid-state battery performance comparison^[87]; (c) Schematic of electron/ion transport continuity and corresponding degradation analysis^[89]; (d) Schematic illustrating the reduction of interfacial resistance by a semiconducting PEDOT interlayer^[90]

强、极化上升而导致性能退化。由此可得,在硫化物混合正极中优先采用高结晶度、长通路的纤维类碳,以在低添加量下兼顾低极化与界面稳定,为导电剂类型选择提供依据。与此相呼应, Kim 等^[87]在保持形貌与比表面积近似不变的前提下,比较了炭黑(CB)、石墨化炭黑(GCB)与碳纳米纤维(CNF),发现仅提升炭的结晶度即可显著抑制LPSCl分解并改善电池倍率与寿命。由CB构建的全固态电池在0.1C/1.0C放电比容量为165/98 mAh/g, GCB电池为171/120 mAh/g, 而CNF电池进一步达到180/136 mAh/g; 0.5C循环100圈容量保持率分别为54%(CB)、74%(GCB)与85%(CNF)[图12(b)]。XRD/Raman/XPS表征显示,低结晶度碳的缺陷与官能团更易诱发SE分解,因而“高结晶度优先”的选择原则具有普适性。新型导电剂的开发对于硫化物电池体系具有更重要的意义, Bhadra 等^[88]使用还原氧化石墨烯(rGO)作为混合正极的导电剂,在碳-电解质界面(CnEI)原位形成薄而稳定的硫酸盐/磷酸盐层,抑制多硫化物生成。若使用Super-P作为导电剂,则会导致严重的多硫化物和硫代硫酸盐生成,引发持续的界面降解。室温下,使用rGO的全固态电池循环100圈容量保持率为97%,库仑效率为99.8%;在60°C、1C下循环1000圈容量保持率约为100%,循环2000圈容量保持率超过90%。

仅有“能导电”并不足以保证反应均匀性,电子网络必须与离子通路实现空间协同。Deng 等^[89]构建了Li⁺通道不足/电子通道不足/两者平衡的对照电极(NMC811@LNO/Li₆PS₃Cl/碳纤维)。通过多尺度同步辐射谱-显微手段证明:Li⁺-e⁻通道失衡会在一次与二次颗粒尺度上诱发显著电荷极化与结构退化,当电极内部电子通道稀缺时,电池高倍率下的电压滞后与容量劣化更为突出[图12(c)]。进一步的三维纳米断层成像与扩散距离建模表明,均匀且成对的Li⁺/e⁻接触最有利于反应均匀性;同时,小颗粒更易受到电子通道接触不足的影响,强调需协同优化导电剂含量与空间分布。

混合正极中的导电剂必须在低体积分数下实现贯通,同时尽量避免在碳/硫化物固态电解质(SE)界面诱发副反应。以炭黑、碳纳米管、碳纤维为代表的传统导电剂虽易形成渗流网络,但会降低LGPS、LPSCl等硫化物的氧化稳定性。Deng 等^[90]通过在NMC811与碳纳米管表面引入可控厚度(2~10 nm,最优约5 nm)的PEDOT半导体界面层,延缓

LGPS的氧化起始电位并显著降低阳极峰电流,从而抑制碳/硫化物电解质界面副反应,降低混合正极三相界面阻抗与极化[图12(d)]。优化后的电池在1C下仍可输出超过100 mAh/g(较未改性提升约10倍)的比容量,并保持更高的平均放电电压与最佳的循环稳定性,凸显导电聚合物在硫化物混合正极中的界面稳定化与倍率增强作用,为导电剂的选择提供新的思路。

4.4 混合正极组分配比与结构设计

混合正极的组分配比需要在“电子渗流、离子渗流与有效反应界面”三者之间寻找平衡。以NCM/Li₆PS₃Cl为模型, Minnman 等^[91]用阻抗-传输线模型反演出有效离子/电子电导与迂曲度随配比演化的关系[图13(a)]:当活性物质(CAM)体积分数由25%提升至61%时,电子电导上升而离子电导显著下降,离子迂曲度可跃迁至约10³并导致电池1C容量骤降;在约42%(体积分数)CAM离子/电子两条通路取得较佳平衡,电池容量出现峰值。进一步地, Kaiser 等^[92]在LTO/Li₇P₂S₈I/碳混合电极中用两种独立方法一致评估了离子传输弯曲度-SE体积分数的函数,拟合得到Bruggeman指数 $\alpha \approx 5.6 \sim 5.7$ 。当SE体积分数偏低时,离子通道收缩效应急剧增强。由此推得工程阈值 $\epsilon_{SE} \approx 0.4$,且SE本征电导 $\geq 5 \times 10^{-10}$ mS/cm时,复合正极的有效Li⁺电导可达约10⁻⁴ S/cm,功率密度与液态体系相当。若能在低 ϵ_{SE} 区间削弱收缩效应(例如通过界面或微结构优化),电池性能仍有进一步提升的空间。Ketter 等^[93]为了将复合正极配比与工艺结合,构建了电阻网络模型[图13(b)]。将混合正极中AM/SE/导电剂三相及其接触随机性映射为等效网络,定量预测有效离子/电子/热导率与渗流阈值,给出随体积分数、粒径与接触概率变化的设计指引,从而为配比与级配优化提供可计算谱图。

为了使模型可以得到实验验证, Siroma 等^[94]建立了含电子支路的传输线模型,并提出“电子-电子连接”阻抗测试结构,可同时准确反演混合电极的有效离子/电子传导。当电子电阻与离子电阻同量级时,传统的“离子-电子连接”会系统性低估离子电导。而新方法通过高/低频极限电阻即可分离两相导电,进而为确定活性物质/电解质/导电剂比例提供定量依据。该方法学为组分配比导致的双连续传输失配提供了判据与表征手段。

除此之外,实现厚电极最大的制约来自跨厚度

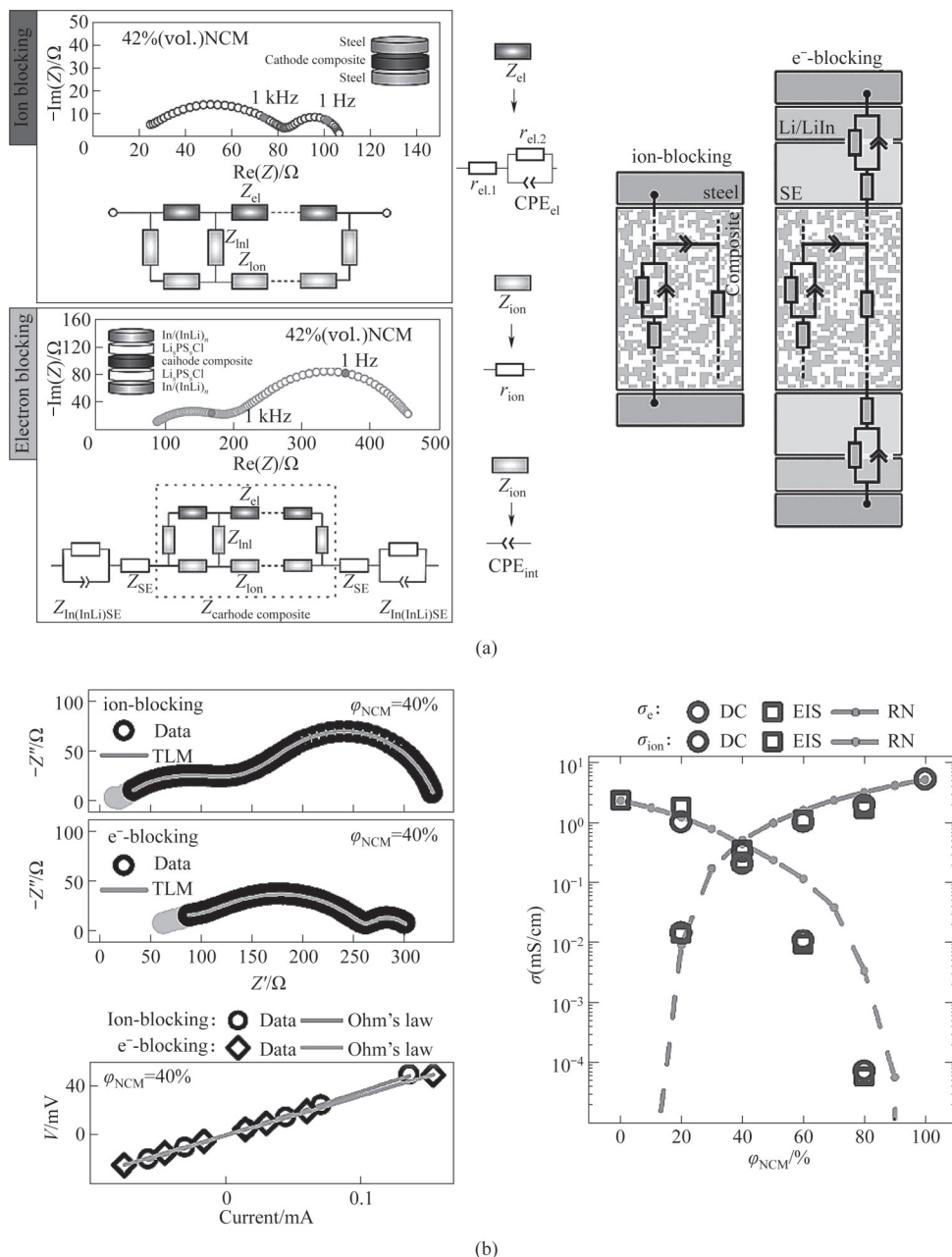


图 13 (a) 阻抗-传输线模型^[91]; (b) 电阻网络模型^[93]
 Fig.13 (a) Impedance-transmission line model^[91]; (b) Resistance network model^[93]

方向的接触连续性与纵向电荷转移。Kroll等^[95]基于片式混合正极的三相重构与传输线分析,明确CAM-SE界面电荷转移为主导的阻抗项;同时量化出SE相弯曲度随空隙与颗粒尺度增大而上升(例如LPSCI的 $\tau_{SE} \approx 3.70$ 高于 β -LPS的 $\tau_{SE} \approx 1.79$),据此给出“减空隙、细而致密的SE网络”以稳定纵向传输的设计起点[图14(a)]。在此基础上,通过纵向梯度分层设计可进一步削弱极化与跨厚度不均。Schlautmann等^[96]将NCM83:LPSCI设计为隔膜侧富SE、集流体侧富CAM的三层梯度(60:40/70:30/80:

20, 面容量恒定 6.4 mAh/cm^2) [图14(b)]。电池在 3.22 mA/cm^2 下放电比容量为 $(49 \pm 10) \text{ mAh/g}$,显著优于等组分与反向梯度电极,并伴随更小的 τ 与电极反应指数,验证了“离子通道靠近隔膜、电子通道靠近集流体”的层级结构。

混合电极层结构优化需要与堆叠压力协同设定,以平衡电池性能。Naik等^[97]通过实验-模型耦合提出临界堆压概念[图14(c)],堆压不足会放大传输-反应不均,而减小AM粒径可降低对高堆压的敏感性,从而在工业相关厚度下确定更窄且可实现的压

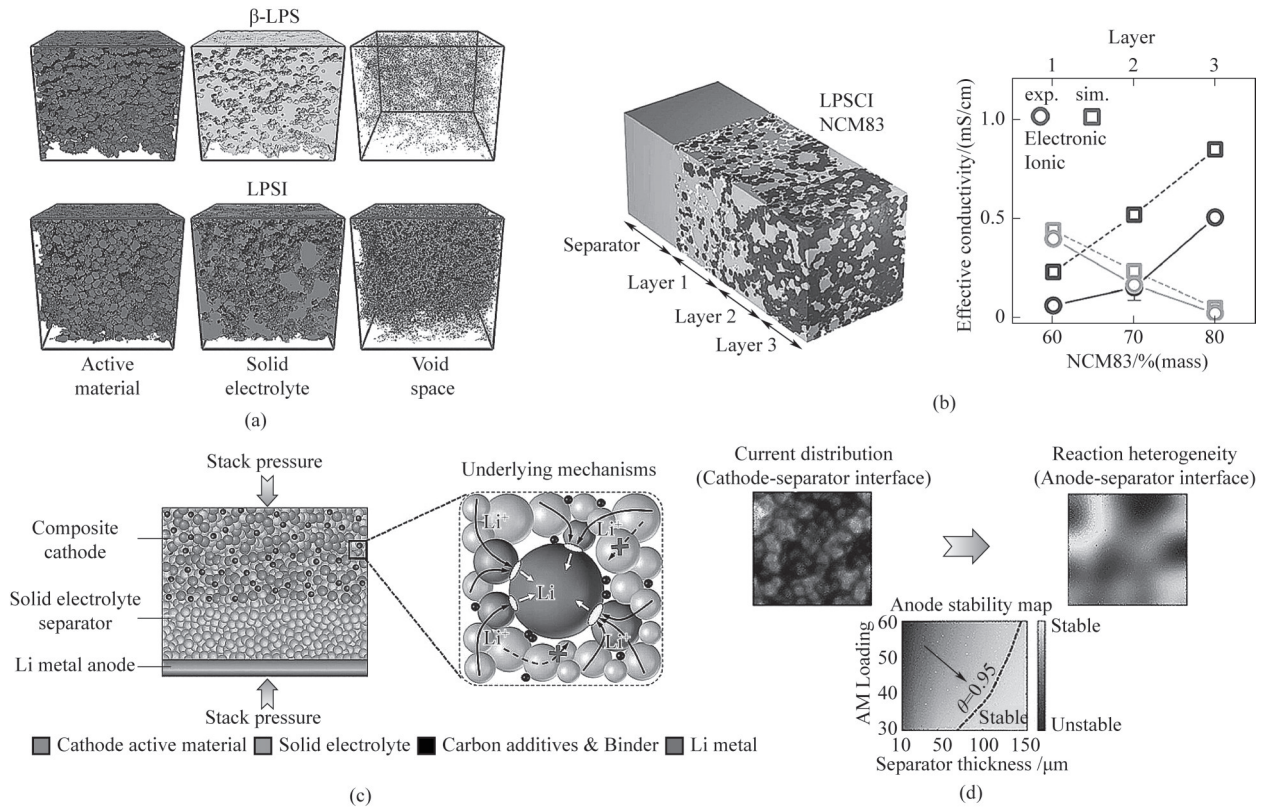


图 14 (a) 混合电极内部各组分分布^[95]; (b) 三层梯度示意图及组分含量与性能关系^[96]; (c) 临界堆压对电池内部的影响示意图^[97]; (d) 隔膜厚度-正极架构的协同路线示意图^[98]

Fig.14 (a) Distribution of components within the composite electrode^[95]; (b) Schematic of the three-layer gradient structure and the relationship between component content and performance^[96]; (c) Schematic illustrating the effect of critical stack pressure on the battery interior^[97]; (d) Schematic of the synergistic approach between separator thickness and cathode architecture^[98]

力区间。其前期工作^[98]给出隔膜厚度-正极架构的协同路线[图 14(d)],在保持反应均匀与负极稳定的前提下,可将隔膜由约 150 μm 降至 75 μm ,这把电芯层级能量密度的约束回溯到电极层结构与覆盖度的控制上。

5 总结与展望

硫化物基全固态锂离子电池因其卓越的室温离子电导率,与电极材料良好的界面润湿性以及相对温和的制备工艺,被广泛认为是突破现有液态锂离子电池在能量密度与安全性上瓶颈的关键技术。然而,其商业化进程,尤其在核心的混合正极体系中,正面临着严峻的多相界面挑战。在该体系中,活性材料、硫化物固态电解质与导电碳剂构成了一个复杂且不稳定的三相界面,由此引发了一系列连锁问题:其一,化学/电化学副反应,如高电压层状氧化物正极与硫化物电解质接触时,会诱发电解质分解,形成绝缘性的 Li_2S 、 P_2S_n 等界面层;其二,空间电

荷层效应,由于锂离子化学势的差异, Li^+ 在界面处发生重分布,导致局部离子传输势垒增高;其三,机械失配问题,电极在循环过程中的体积变化会破坏固-固接触,产生微裂纹,导致离子传输路径中断。这些因素共同作用,最终表现为电池宏观性能的衰减:初始库仑效率低下、容量快速衰退、倍率性能不佳以及循环寿命缩短。

为应对上述挑战,研究者们已发展出多元化的改性策略。表面涂层技术(如构建 LiNbO_3 、 Li_2TiO_3 等快离子导体包覆层)能有效隔绝正极材料与电解质的直接接触,从源头上抑制副反应。电解质本体改性(如通过元素替换形成 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x}$ 等新型硫化物电解质)旨在拓宽其电化学稳定窗口。电极体相掺杂(如 Al^{3+} 、 Ti^+ 掺杂)可增强活性材料的结构稳定性,抑制相变。电极结构工程(如构筑梯度电极或三维双连续离子/电子网络)则致力于优化传输动力学与机械应力分布。然而,当前研究多聚焦于“单点突破”,而实际电池体系中的失效模式是并发与耦合的。例如,一个优异的包覆层可能无法缓解循环过

程中的体积膨胀应力;电解质的本体优化也无助于解决固-固接触失效问题。因此,未来的研究范式亟须从“单一策略”向“多策略协同设计”转变。这意味着需要将不同改性手段进行有机整合,以期实现“1+1>2”的协同效应。例如,“表面涂层”与“体相掺杂”协同:在颗粒表面进行钝化包覆的同时,在体相进行晶格调控,可实现“界面-体相”一体化的稳定性提升。“电解质改性”与“结构设计”协同:将具有更高稳定性的电解质与优化的电极微观结构相结合,可同步解决化学相容性与离子传输连续性问题。“理论模拟”与“原位表征”协同:利用人工智能进行高通量材料筛选,并结合原位电镜、同步辐射等先进表征手段动态观测界面演化,将为精准、高效的协同设计提供理论依据与实验验证。

未来,硫化物全固态电池混合正极的研究将呈现三大趋势:第一,功能一体化,开发兼具离子导电、电子绝缘、界面钝化和机械缓冲功能的下一代复合正极材料;第二,工艺实用化,探索如干法电极制备、超高速烧结等与现有产业兼容的低成本、可规模化制造技术;第三,设计体系化,通过深度融合实验与计算,建立从原子尺度的界面反应机理到宏观尺度的电极结构性能的完整知识图谱与设计准则。

参考文献

- [1] Xia S X, Wu X S, Zhang Z C, et al. Practical challenges and future perspectives of all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Chem*, 2019, **5**(4): 753-785.
- [2] Wang Q D, Zhao C L, Yao Z P, et al. Entropy-driven liquid electrolytes for lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, **35**(17): 2210677.
- [3] Zhu G R, Zhang Q, Liu Q S, et al. Non-flammable solvent-free liquid polymer electrolyte for lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, **14**: 4617.
- [4] Liang Z T, Xiao Y, Wang K J, et al. Enabling stable and high areal capacity solid state battery with Ni-rich cathode *via* failure mechanism study[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, **63**: 102987.
- [5] Deng S X, Sun Q, Li M S, et al. Insight into cathode surface to boost the performance of solid-state batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, **35**: 661-668.
- [6] Nikodimos Y, Huang C J, Taklu B W, et al. Chemical stability of sulfide solid-state electrolytes: stability toward humid air and compatibility with solvents and binders[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(3): 991-1033.
- [7] Zhang J X, Fu J M, Lu P S, et al. Challenges and strategies of low-pressure all-solid-state batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, **37**(6): 2413499.
- [8] Huo S D, Sheng L, Xue W D, et al. Challenges of stable ion pathways in cathode electrode for all-solid-state lithium batteries: a review[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(15): 2204343.
- [9] Liang J W, Zhu Y M, Li X N, et al. A gradient oxy-thiophosphate-coated Ni-rich layered oxide cathode for stable all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, **14**: 146.
- [10] Chen Y, Huang L, Zhou D L, et al. Elucidating and minimizing the space-charge layer effect between NCM cathode and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ for sulfide-based solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(30): 2304443.
- [11] Ren D S, Lu L G, Hua R, et al. Challenges and opportunities of practical sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *eTransportation*, 2023, **18**: 100272.
- [12] Wu Y J, Zhang Z Q, Zhang Q G, et al. Industrialization challenges for sulfide-based all solid state battery[J]. *eTransportation*, 2024, **22**: 100371.
- [13] Wan H L, Wang Z Y, Zhang W R, et al. Interface design for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nature*, 2023, **623**(7988): 739-744.
- [14] Lai C, Shu C Y, Li W, et al. Stabilizing a lithium metal battery by an *in situ* Li_2S -modified interfacial layer *via* amorphous-sulfide composite solid electrolyte[J]. *Nano Letters*, 2020, **20**(11): 8273-8281.
- [15] Oh D Y, Nam Y J, Park K H, et al. Excellent compatibility of solvate ionic liquids with sulfide solid electrolytes: toward favorable ionic contacts in bulk-type all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(22): 1500865.
- [16] Shi T, Tu Q S, Tian Y S, et al. High active material loading in all-solid-state battery electrode *via* particle size optimization[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**: 1902881.
- [17] Kim J Y, Kim J, Kang S H, et al. Efficient cell design and fabrication of concentration-gradient composite electrodes for high-power and high-energy-density all-solid-state batteries[J]. *ETRI Journal*, 2020, **42**(1): 129-137.
- [18] Yang S Y, Shadike Z, Wang W W, et al. An ultrathin solid-state electrolyte film coated on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ electrode surface for enhanced performance of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, **45**: 1165-1174.
- [19] Ohta N, Takada K, Sakaguchi I, et al. LiNbO_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(7): 1486-1490.
- [20] Peng L F, Ren H T, Zhang J Z, et al. LiNbO_3 -coated $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ and chlorine-rich argyrodite enabling high-performance solid-state batteries under different temperatures[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, **43**: 53-61.
- [21] Li X L, Jin L B, Song D W, et al. LiNbO_3 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode with high discharge capacity and rate performance for all-solid-state lithium battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **40**: 39-45.
- [22] Liu C J, Yi Z C, Wan J X, et al. Nb^{5+} ions doping and Li_3PO_4 artificial layer synergetic strategy to strengthen structure, stabilize interface, and promote ions migration for high-performance Ni-rich cathode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **503**: 158633.
- [23] Okada K, Machida N, Naito M, et al. Preparation and electrochemical properties of LiAlO_2 -coated $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ for all-solid-state batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2014, **255**: 120-127.

- [24] Xu Z H, Wang X H, Wang Z Y, et al. Interface problems, modification strategies and prospects of Ni-rich layered oxide cathode materials in all-solid-state lithium batteries with sulfide electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, **571**: 233079.
- [25] Ruess R, Schweidler S, Hemmelmann H, et al. Influence of NCM particle cracking on kinetics of lithium-ion batteries with liquid or solid electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, **167**(10): 100532.
- [26] Jangid M K, Cho T H, Ma T, et al. Eliminating chemo-mechanical degradation of lithium solid-state battery cathodes during >4.5 V cycling using amorphous Nb₂O₅ coatings[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 10233.
- [27] Ohta N, Takada K, Zhang L, et al. Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification[J]. *Advanced Materials*, 2006, **18**(17): 2226–2229.
- [28] Sakuda A, Kitaura H, Hayashi A, et al. All-solid-state lithium secondary batteries with oxide-coated LiCoO₂ electrode and Li₂S–P₂S₅ electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **189**(1): 527–530.
- [29] Mao J J, Iocozzia J, Huang J Y, et al. Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(4): 772–799.
- [30] Seino Y, Ota T, Takada K. High rate capabilities of all-solid-state lithium secondary batteries using Li₄Ti₅O₁₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and a sulfide-based solid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(15): 6488–6492.
- [31] Ito S, Fujiki S, Yamada T, et al. A rocking chair type all-solid-state lithium ion battery adopting Li₂O–ZrO₂ coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and a sulfide based electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **248**: 943–950.
- [32] Visbal H, Fujiki S, Aihara Y, et al. The influence of the carbonate species on LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ surfaces for all-solid-state lithium ion battery performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **269**: 396–402.
- [33] Visbal H, Aihara Y, Ito S, et al. The effect of diamond-like carbon coating on LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ particles for all solid-state lithium-ion batteries based on Li₂S–P₂S₅ glass-ceramics[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, **314**: 85–92.
- [34] Shi J, Ma Z H, Han K, et al. Coupling novel Li₇TaO₆ surface buffering with bulk Ta-doping to achieve long-life sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(40): 21336–21348.
- [35] Liu Y K, Yu T, Xu S, et al. Constructing an oxyhalide interface for 4.8 V-tolerant high-nickel cathodes in all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, **136**(33): e202403617.
- [36] Li Y Y, Li J W, Zeng Z, et al. Surface-reconstructed high-nickel cathodes for ultrastable 4.5 V tolerant sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, **10**(5): 2203–2211.
- [37] He W, Ahmad N, Sun S R, et al. Microscopic segregation dominated nano-interlayer boosts 4.5 V cyclability and rate performance for sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(3): 2203703.
- [38] Zhou X, Chang C Y, Yu D F, et al. Li₂ZrF₆ protective layer enabled high-voltage LiCoO₂ positive electrode in sulfide all-solid-state batteries[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 112.
- [39] Li W R, Zhang S, Zheng W J, et al. Self-polarized organic-inorganic hybrid ferroelectric cathode coatings assisted high performance all-solid-state lithium battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(27): 2300791.
- [40] Sun N, Song Y J, Liu Q S, et al. Surface-to-bulk synergistic modification of single crystal cathode enables stable cycling of sulfide-based all-solid-state batteries at 4.4 V[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(29): 2200682.
- [41] Zheng J Y, Jiang H L, Xu X Y, et al. *In situ* partial-cyclized polymerized acrylonitrile-coated NCM811 cathode for high-temperature ≥ 100°C stable solid-state lithium metal batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2025, **17**: 195.
- [42] Schwietert T K, Arszewska V A, Wang C, et al. Clarifying the relationship between redox activity and electrochemical stability in solid electrolytes[J]. *Nature Materials*, 2020, **19**(4): 428–435.
- [43] Binninger T, Marcolongo A, Mottet M, et al. Comparison of computational methods for the electrochemical stability window of solid-state electrolyte materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(3): 1347–1359.
- [44] Zhu Y Z, He X F, Mo Y F. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(42): 23685–23693.
- [45] Dong C, Bi Z H, Li R, et al. Fluorine-doped argyrodite sulfide electrolyte enables commercial LiCoO₂ use for 4.6 V high-voltage all-solid-state batteries[J]. *National Science Review*, 2025, **12**(7): nwaf217.
- [46] Kim K T, Kim J S, Baek K H, et al. Surface fluorination shielding of sulfide solid electrolytes for enhanced electrochemical stability in all-solid-state batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, **37**(35): 2416816.
- [47] Luan Z Y, Ren P F, Wang X F, et al. Nitrogen doped sulfide solid electrolytes with enhanced air stability and lithium metal compatibility[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, **21**(5): 3370–3377.
- [48] Wu Z K, Yu C, Wei C C, et al. Ag-modification argyrodite electrolytes enable high-performance for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **466**: 143304.
- [49] Yu P W, Ahmad N, Yang J, et al. Dual-doping for enhancing chemical stability of functional anionic units in sulfide for high-performance all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **86**: 382–390.
- [50] Choi Y S, Jeong J, Lee Y, et al. Li-ion transport mechanisms in Ge/Cl dual-doped Li₁₀GeP₂S₁₂ solid electrolytes: synergistic insights from experimental structural characterization and machine-learning-assisted atomistic modeling[J]. *Carbon Energy*, 2024, **6**(10): e594.
- [51] Li Y, Wu G, Fan X M, et al. Engineering high-performance argyrodite sulfide electrolytes *via* metal halide doping for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, **77**: 104221.
- [52] Cai C L, Zhu K J, Rao Y, et al. Ternary doping enhances the moisture and electrochemical stability of Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} solid-state electrolyte[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*,

- 2025, **36**(9): 545.
- [53] Lee Y, Jeong J, Lee H J, et al. Lithium argyrodite sulfide electrolytes with high ionic conductivity and air stability for all-solid-state Li-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2022, **7**(1): 171–179.
- [54] Zeng K, Li X B, Zhao C, et al. Experimental and theoretical insights into synergistic Sn–N co-doping enhancing air stability and interfacial compatibility of $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries[J]. Small, 2025, **21**(39): e07465.
- [55] Jiang Z L, Yang J, Liu C, et al. Insights on Bi–O dual-doped $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ electrolyte with enhanced electrochemical properties for all-solid-state lithium metal batteries[J]. Nano Energy, 2024, **128**: 109926.
- [56] He Z Y, Yang W J, Shi Y, et al. Enhanced electrochemical stability of sulfide electrolytes with surface modification for high-performance LiNiO_2 based all-solid-state lithium batteries[J]. Small, 2025, **21**(30): 2503053.
- [57] Liu M C, Hong J J, Sebti E, et al. Surface molecular engineering to enable processing of sulfide solid electrolytes in humid ambient air [J]. Nature Communications, 2025, **16**: 213.
- [58] Luo M, Wang C H, Duan Y, et al. Surface coating enabling sulfide solid electrolytes with excellent air stability and lithium compatibility [J]. Energy & Environmental Materials, 2024, **7**(6): e12753.
- [59] Zhang J, Bao C S, Jin J, et al. Improve the internal and interface stability of sulfide-based composite electrolytes through high concentration electrolyte and continuous Li^+ conductive frameworks [J]. Small Methods, 2026, **10**(2): 2500179.
- [60] Luo S T, Wang Z Y, Fan A R, et al. A high energy and power all-solid-state lithium battery enabled by modified sulfide electrolyte film[J]. Journal of Power Sources, 2021, **485**: 229325.
- [61] Janek J, Zeier W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. Nature Energy, 2023, **8**(3): 230–240.
- [62] Koerver R, Zhang W B, de Biasi L, et al. Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials—on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2018, **11**(8): 2142–2158.
- [63] Park N Y, Lee H U, Yu T Y, et al. High-energy, long-life Ni-rich cathode materials with columnar structures for all-solid-state batteries[J]. Nature Energy, 2025, **10**(4): 479–489.
- [64] Krauskopf T, Richter F H, Zeier W G, et al. Physicochemical concepts of the lithium metal anode in solid-state batteries[J]. Chemical Reviews, 2020, **120**(15): 7745–7794.
- [65] Wu Z, Du L M, Yang T Q, et al. Lithium difluorophosphate additive engineering enabling stable cathodic interface for high-performance sulfide-based all-solid-state lithium battery[J]. Energy & Environmental Materials, 2025, **8**(4): e12871.
- [66] Kim H S, Jung J Y, Kim K, et al. Functionalized electrode additive for simultaneously reinforcing chemo-mechanical properties of millimeter-thick dry-electrode for high-energy all-solid-state batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2024, **14**(14): 2303965.
- [67] Wang K J, Liang Z T, Weng S T, et al. Surface engineering strategy enables 4.5 V sulfide-based all-solid-state batteries with high cathode loading and long cycle life[J]. ACS Energy Letters, 2023, **8**(8): 3450–3459.
- [68] Lee K, Lee J, Choi S, et al. Thiol-ene click reaction for fine polarity tuning of polymeric binders in solution-processed all-solid-state batteries[J]. ACS Energy Letters, 2019, **4**(1): 94–101.
- [69] Lee J, Lee K, Lee T, et al. *In situ* deprotection of polymeric binders for solution-processible sulfide-based all-solid-state batteries[J]. Advanced Materials, 2020, **32**(37): 2001702.
- [70] Kim J, Choi W, Hwang S J, et al. Incorporation of ionic conductive polymers into sulfide electrolyte-based solid-state batteries to enhance electrochemical stability and cycle life[J]. Energy & Environmental Materials, 2024, **7**(6): e12776.
- [71] Hong S B, Lee Y J, Kim U H, et al. All-solid-state lithium batteries: Li^+ -conducting ionomer binder for dry-processed composite cathodes[J]. ACS Energy Letters, 2022, **7**(3): 1092–1100.
- [72] Kim K T, Oh D Y, Jun S, et al. Tailoring slurries using cosolvents and Li salt targeting practical all-solid-state batteries employing sulfide solid electrolytes[J]. Advanced Energy Materials, 2021, **11**(17): 2003766.
- [73] Hong S B, Jang Y R, Kim H, et al. Wet-processable binder in composite cathode for high energy density all-solid-state lithium batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2024, **14**(35): 2400802.
- [74] Hwang J, Matsumoto K, Chen C Y, et al. Pseudo-solid-state electrolytes utilizing the ionic liquid family for rechargeable batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2021, **14**(11): 5834–5863.
- [75] Jeong S, Ho V C, Kwon O, et al. High-stability room temperature ionic liquids: enabling efficient charge transfer in solid-state batteries by minimizing interfacial resistance[J]. Energy Materials, 2023, **3**(6): 300048.
- [76] Kim K, Park J, Jeong G, et al. Rational design of a composite electrode to realize a high-performance all-solid-state battery[J]. ChemSusChem, 2019, **12**(12): 2637–2643.
- [77] Strauss F, Bartsch T, de Biasi L, et al. Impact of cathode material particle size on the capacity of bulk-type all-solid-state batteries [J]. ACS Energy Letters, 2018, **3**(4): 992–996.
- [78] Dewald G F, Liaqat Z, Lange M A, et al. Influence of iron sulfide nanoparticle sizes in solid-state batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, **60**(33): 17952–17956.
- [79] Wang C H, Yu R Z, Hwang S, et al. Single crystal cathodes enabling high-performance all-solid-state lithium-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2020, **30**: 98–103.
- [80] Tian R Z, Wang Z Y, Liao J G, et al. High-voltage stability of small-size single crystal Ni-rich layered cathode for sulfide-based all-solid-state lithium battery at 4.5 V[J]. Advanced Energy Materials, 2023, **13**(26): 2300850.
- [81] Sharma A K, Vishnugopi B S, Ayyaswamy A, et al. Co-design of active material and solid electrolyte particulate phases in solid-state battery composite electrodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, **17**(35): 49520–49532.
- [82] Cronau M, Duchardt M, Szabo M, et al. Ionic conductivity *versus* particle size of ball-milled sulfide-based solid electrolytes: strategy towards optimized composite cathode performance in all-solid-state batteries[J]. Batteries & Supercaps, 2022, **5**(6): e202200041.
- [83] Frankenberg F, Heck C A, Kissel M, et al. Tailoring composite microstructure through milling for dry-processed sulfide-based

- solid-state battery cathodes[J]. *Small*, 2025, **21**(41): e07279.
- [84] Kim H S, Park S, Kang S, et al. Accelerated degradation of all-solid-state batteries induced through volumetric occupation of the carbon additive in the solid electrolyte domain[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(49): 2409318.
- [85] Tan D H S, Chen Y T, Yang H D, et al. Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes[J]. *Science*, 2021, **373**(6562): 1494–1499.
- [86] Choi J H, Choi S, Embleton T J, et al. Analysis of Ni-rich cathode composite electrode performance according to the conductive additive distribution for application in sulfide all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Batteries*, 2023, **9**(12): 590.
- [87] Kim J, Choi W, Jeon Y P, et al. Importance of crystallinity in conductive additives for improving electrochemical performance of sulfide-based solid-state batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, **658**: 238306.
- [88] Bhadra A, Brunisholz M, Bonsu J O, et al. Carbon mediated *in situ* cathode interface stabilization for high rate and highly stable operation of all-solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, **15**(14): 2570072.
- [89] Deng S M, Wang Y X, Sun T X, et al. Impacts of the conductive networks on solid-state battery operation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(39): e202511534.
- [90] Deng S X, Sun Y P, Li X, et al. Eliminating the detrimental effects of conductive agents in sulfide-based solid-state batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, **5**(4): 1243–1251.
- [91] Minnmann P, Quillman L, Burkhardt S, et al. Editors' choice: quantifying the impact of charge transport bottlenecks in composite cathodes of all-solid-state batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**(4): 040537.
- [92] Kaiser N, Spannenberger S, Schmitt M, et al. Ion transport limitations in all-solid-state lithium battery electrodes containing a sulfide-based electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, **396**: 175–181.
- [93] Ketter L, Greb N, Berges T, et al. Using resistor network models to predict the transport properties of solid-state battery composites [J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 1411.
- [94] Siroma Z, Sato T, Takeuchi T, et al. AC impedance analysis of ionic and electronic conductivities in electrode mixture layers for an all-solid-state lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, **316**: 215–223.
- [95] Kroll M, Duchardt M, Karstens S L, et al. Sheet-type all-solid-state batteries with sulfidic electrolytes: analysis of kinetic limitations based on a cathode morphology study[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, **505**: 230064.
- [96] Schlautmann E, Drews J, Ketter L, et al. Graded cathode design for enhanced performance of sulfide-based solid-state batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2025, **10**(4): 1664–1670.
- [97] Naik K G, Jangid M K, Vishnugopi B S, et al. Interrogating the role of stack pressure in transport-reaction interaction in the solid-state battery cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, **15**(10): 2403360.
- [98] Naik K G, Chatterjee D, Mukherjee P P. Solid electrolyte-cathode interface dictates reaction heterogeneity and anode stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(40): 45308–45319.