

综述

## 富锂正极材料在全固态锂电池中的研究进展\*

杨源<sup>1)2)</sup> 胡乃方<sup>2)</sup> 金永成<sup>1)†</sup> 马君<sup>2)‡</sup> 崔光磊<sup>2)††</sup>

1) (中国海洋大学材料科学与工程学院, 青岛 266100)

2) (中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛储能产业技术研究院, 青岛 266101)

(2023年2月22日收到; 2023年3月24日收到修改稿)

开发高能量密度、长循环寿命、低成本和高安全性的全固态锂电池是发展下一代锂离子电池的重要方向之一。富锂层状氧化物正极材料由于阴阳离子协同参与氧化还原反应, 可以提供更高的放电比容量 ( $>250$  mAh/g) 和能量密度 ( $>900$  Wh/kg), 将其应用于全固态锂电池中有望推动锂离子电池能量密度突破 500 Wh/kg 的中长期目标。然而, 富锂正极材料的电子导电性差、阴离子氧的不可逆氧化还原反应以及循环中的结构相变, 导致该材料在电化学循环过程中存在初始库仑效率低、循环稳定性差和电压衰退等问题。此外, 富锂正极材料的工作电压较高 ( $> 4.5$  V *vs.* Li/Li<sup>+</sup>), 使正极/电解质之间不仅面临常规的界面化学反应, 释放的氧还会加剧界面的电化学反应, 对正极/电解质的界面稳定性提出了更高的要求。因此, 富锂正极材料的本征特性和富锂正极/电解质间严重的界面反应极大限制了富锂正极材料在全固态锂电池中的应用。本文首先详细阐述了富锂正极材料在全固态锂电池中的失效机制, 其次综述了近年来富锂正极材料在不同固态电解质体系下的研究进展, 最后总结和展望了富锂全固态锂电池未来的研究重点和发展方向。

**关键词:** 富锂正极材料, 全固态锂电池, 固态电解质, 界面反应**PACS:** 88.80.F-, 88.80.ff, 82.47.Aa, 82.45.Gj**DOI:** 10.7498/aps.72.20230258

## 1 引言

锂离子电池的快速商业化应用促进了新一代电化学储能技术的创新发展, 尤其是以新能源汽车为主的动力电池已经成为当前研发重点<sup>[1,2]</sup>。随着新能源汽车市场规模持续增长, 其对锂离子电池在能量密度、循环寿命、安全性能和成本方面提出了更高的要求。目前商用锂离子电池仍以有机电解液的液态锂电池为主, 不仅能量密度提升接近上限, 如以高镍三元正极和硅碳负极的组合难以满足 350 Wh/kg 以上的高能量密度发展目标, 而且有机电解液易泄露、易腐蚀、易燃烧等特性也导致液

态锂电池存在严重的安全隐患<sup>[3,4]</sup>。与液态锂电池相比, 采用固态电解质的全固态锂电池 (all-solid-state lithium battery, ASSLB) 具有高安全性、高能量密度、长寿命等优点, 有望解决目前液态锂电池存在的上述问题, 是实现 2025 年单体电池能量密度达到 500 Wh/kg 目标的关键技术之一<sup>[5,6]</sup>。

目前, 正极材料仍然是决定全固态锂电池能量密度的关键因素。因此, 选择更高容量的正极材料对于提高全固态锂电池的能量密度至关重要<sup>[7,8]</sup>。富锂锰基层状氧化物正极材料  $(1-x)\text{LiTMO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ ,  $TM = \text{Ni, Co, Mn}$ ) 的阴离子和阳离子可以在高工作电压下协同参与氧化还原反应, 能提供高放电比容量 ( $> 250$  mAh/g) 和能量

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52172245, 21975274)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2020KE032, ZR2022QB166) 和青岛市博士后应用基金 (批准号: Y63302190F) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: [jinyongcheng@ouc.edu.cn](mailto:jinyongcheng@ouc.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [majun@qibebt.ac.cn](mailto:majun@qibebt.ac.cn)

†† 通信作者. E-mail: [cuiql@qibebt.ac.cn](mailto:cuiql@qibebt.ac.cn)

密度 ( $> 900 \text{ Wh/kg}$ ), 并且还具有热稳定性更高、原料成本低等优点<sup>[9,10]</sup>. 此外, 通过取代  $\text{Li}_2\text{TMO}_3$  ( $\text{TM} = \text{Ti}^{[11]}, \text{Zr}^{[12]}, \text{Ir}^{[13]}, \text{Ru}^{[14]}$ ) 中的  $\text{TM}$  元素, 也可以获得不同类型的高容量富锂层状氧化物正极材料. 近年来, 富锂正极材料的研究主要集中在探究阴离子氧化还原机制, 解决容量衰退、电压衰减、结构相变问题和开发新型富锂层状氧化物等方面<sup>[15-17]</sup>. 然而, 液态锂电池固有的液-固界面特性仍难以解决富锂正极材料中过渡金属溶解、氧释放以及从层状结构到尖晶石结构的相变等问题, 而这些棘手的问题有望在全固态锂电池中得到抑制, 这将有利于提高电池的长循环寿命. 目前, 虽然富锂全固态锂电池仍处于起步阶段 (发展历程如图 1 所示), 并且存在动力学差、界面反应、结构不可逆等问题, 但是其具有极高的研究价值和长远的发展潜力, 将成为全固态锂电池领域的研究热点之一.

为了深入了解富锂正极材料在开发高能量密度全固态锂电池上的技术优势和研究难点, 本文将详细阐述富锂正极材料在全固态锂电池中的失效原因, 综述近年来富锂正极材料在多种固态电解质体系下的研究进展, 最后总结和展望未来富锂全固态锂电池的研究重点和发展方向.

## 2 富锂正极材料在全固态锂电池中的失效机制

富锂正极材料在全固态锂电池中的失效由富锂正极材料的本征因素和全固态锂电池中的界面反应以及机械稳定性决定. 首先, 富锂正极材料的电荷转移动力学差. 区别于常规正极材料 (如钴酸锂和富镍三元正极材料, 电子电导率  $\approx 10^{-5} \text{ S/cm}$ ), 富锂正极材料由于其费米能级位于中间带隙, 表现出较低电子电导率 ( $\sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ ) 使其无法在固

态复合正极中进行正常电子传导, 如图 2(a) 所示<sup>[31]</sup>. 因此, 富锂固态复合正极中对于正极材料本征电子传导能力的调控和高通量电子传输网络的构建是决定富锂全固态锂电池容量发挥的关键. 为了克服富锂固态复合正极较差的电荷转移动力学, Yu 等<sup>[21]</sup> 在富锂固态复合正极中加入 5% 的乙炔黑 (acetylene black, AB) 导电添加剂以构建有效的电子传输网络, 如图 2(b) 所示. 加入 AB 导电添加剂后的固态复合正极电子电导率从  $1.20 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  增至  $4.09 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ , 首次充放电曲线之间的过电位降低, 首次放电比容量在  $0.1 \text{ C}$  ( $1 \text{ C} = 200 \text{ mA/g}$ ) 下从  $103.7 \text{ mAh/g}$  提升至  $166.9 \text{ mAh/g}$ . 然而, 过量的导电碳添加剂会导致固态电解质在高工作电压下发生显著分解, 加剧正极/电解质界面反应. 因此, 需要合理控制导电添加剂的含量、种类和分布, 以减小对固态电解质的不利影响<sup>[32,33]</sup>.

第二, 电极/电解质间严重的界面副反应. 富锂正极材料和固态电解质之间的界面反应是一个不可避免的问题, 特别是在高工作电压下 ( $> 4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ). 这不仅是因为富锂正极材料的高工作电压超过了大多数固态电解质的电压窗口, 还因为其高电压下阴离子氧化还原可能会产生的低电子密度物种或氧气将导致正极/电解质界面严重降解, 使固态复合正极内锂离子传输受限, 如图 2(a) 所示. 目前, 研究者们对于全固态锂电池中富锂正极材料氧释放而导致的界面问题仍存在争议. 尽管 Hikima 等<sup>[29]</sup> 证明在全固态薄膜电池中致密的固体界面可以避免液态锂电池中的电解液分解、锰离子溶解和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的氧析出等问题, 有助于稳定  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  正极的表面结构, 但目前多数研究结果仍认为高压正极材料在全固态锂电池中会发生氧释放导致界面降解, 并且需要通过正极材料界面

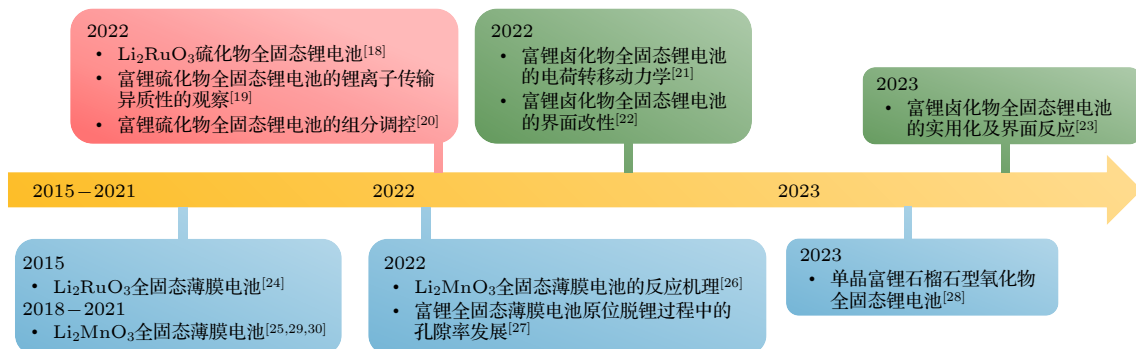


图 1 富锂正极材料在全固态锂电池中的发展历史概览<sup>[18-30]</sup>

Fig. 1. Development history of lithium-rich cathodes in all-solid-state lithium batteries<sup>[18-30]</sup>.

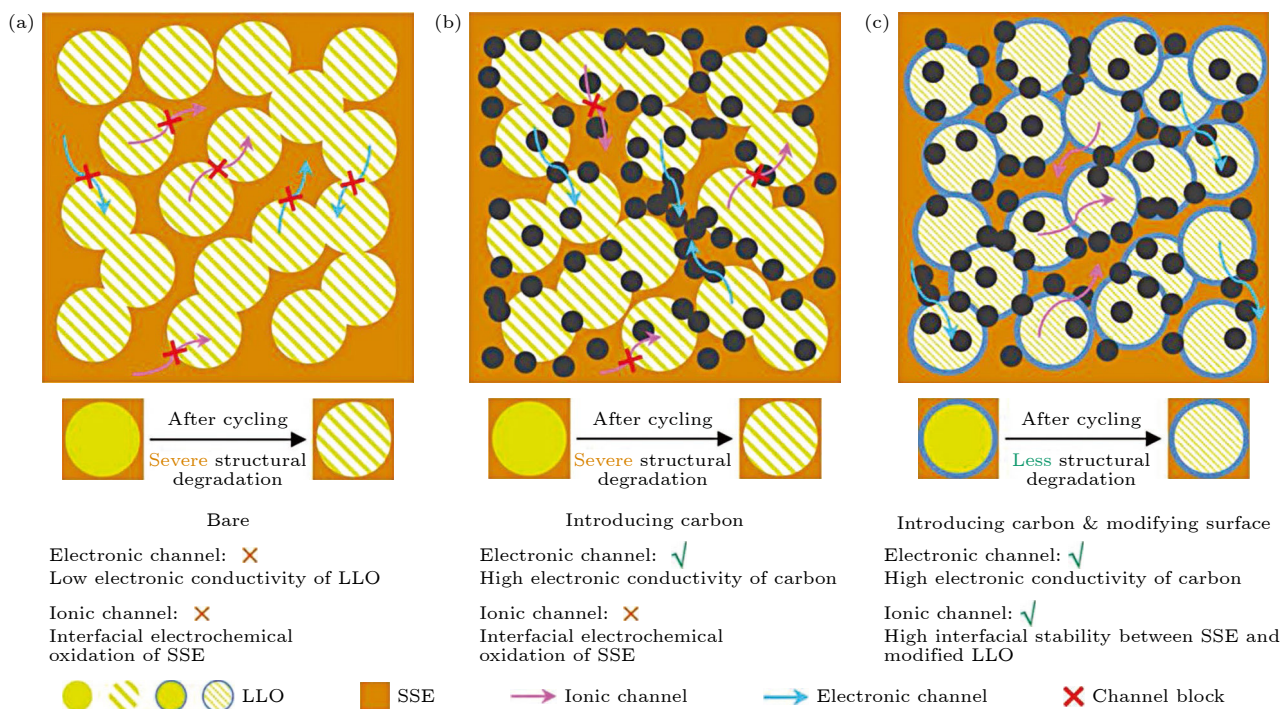


图 2 富锂固态复合正极界面电子和离子迁移的示意图<sup>[21]</sup> (a) 传统的无碳富锂固态复合正极; (b) 含碳富锂固态复合正极; (c) 具有改性富锂正极的含碳固态复合电极

Fig. 2. Schematic illustrations of the electronic and ionic migration at the interface of Li-rich composite cathode<sup>[21]</sup>: (a) Conventional carbon-free Li-rich solid-state composite cathode; (b) carbon-containing Li-rich solid-state composite cathode; (c) carbon-containing solid-state composite cathode with modified Li-rich cathode materials.

改性以提高正极/电解质界面的稳定性, 如图 2(c) 所示<sup>[34,35]</sup>. 因此, 富锂正极材料的界面问题在不同电解质体系中情况可能存在差异, 需要对不同电解质体系下的界面反应机制和原理进行进一步研究.

第三, 电化学-机械力学失效. 不可逆的晶格氧损失将不可避免地加速结构畸变, 使得循环过程中不利的层状结构向尖晶石结构转变, 表现为严重的电压衰减和容量衰减<sup>[36,37]</sup>, 最终导致富锂全固态锂电池失效. 近期有研究表明<sup>[38,39]</sup>, 晶格氧损失会导致层状氧化物正极出现应力应变畸变, 进而诱发孔洞和裂纹, 而且正极材料的体积变化和界面反应会导致正极/电解质的力学失效. 因此, 富锂正极材料中氧的氧化还原反应不可逆性以及相变导致的体积变化, 有可能使富锂全固态锂电池存在更严重的电化学-机械力学失效, 但该研究目前仍处于初始阶段, 所以相关报道较少.

### 3 富锂全固态锂电池研究进展

当前固态电解质体系可分为聚合物固态电解质和无机固态电解质. 以聚环氧乙烷 (polyethylene oxide, PEO) 为代表的聚合物固态电解质具

有高可塑性、易加工等优点, 但室温锂离子电导率低 ( $10^{-8}$ — $10^{-6}$  S/cm) 且需要高温运行等问题导致其在富锂全固态锂电池应用上存在较大的瓶颈<sup>[40]</sup>. 无机固态电解质, 如以  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  为代表的硫化物固态电解质<sup>[41]</sup>, 以  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  为代表的卤化物固态电解质<sup>[42]</sup> 和以钙钛矿型  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$  (LLTO)、石榴石型  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO)、NASICON 型  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP)、掺氮磷酸锂 (LiPON) 为代表的氧化物固态电解质<sup>[43]</sup>. 无机固态电解质通常具有较高的室温锂离子电导率 ( $10^{-4}$ — $10^{-2}$  S/cm) 和宽电压窗口, 为高电压正极材料应用于固态电池提供了可能. 目前富锂正极材料在全固态锂电池中的应用主要集中在硫化物、卤化物和氧化物固态电解质体系, 本节将对以上无机固态电解质体系中的富锂全固态锂电池研究进行介绍, 典型的富锂全固态锂电池电化学性能如表 1 所示.

#### 3.1 富锂硫化物全固态锂电池

硫化物固态电解质室温电导率可达到  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  S/cm, 接近甚至超过液态电解质, 同时热稳定性高、机械性能好. 自从 Kamaya 等<sup>[44–46]</sup> 探索出

表 1 典型的富锂全固态锂电池电化学性能  
Table 1. Representative of reported lithium-rich cathode all-solid-state lithium batteries.

类型	电池结构	测试条件	放电比容量/ (mAh·g <sup>-1</sup> )	容量保持率	文献
硫化物	Li <sub>2</sub> RuO <sub>3</sub> -Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl-AB  Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub>   Li-In	60 °C, 2.0—4.3 V (1 C = 200 mA/g)	220, 0.1 C 210, 1 C (after 10 activation cycles, 0.05 C)	90%—1 C, 1000 cycles	[18]
	Li <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.13</sub> Co <sub>0.13</sub> Mn <sub>0.54</sub> O <sub>2</sub> - Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl- conductive  Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl  Li-In	30 °C, 2.0—4.7 V (1 C = 250 mA/g)	110.4, 0.1 C	—	[19]
	Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl LiNbO <sub>3</sub> -coated Li <sub>1.18</sub> Ni <sub>0.21</sub> Co <sub>0.15</sub> Mn <sub>0.45</sub> O <sub>2</sub> -Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl-VGCF  Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl   Li-In	27 °C, 2.0—4.8 V (1 C = 200 mA/g)	~170, 0.1 C ~160, 0.5 C	83%—0.5 C, 1000 cycles	[20]
卤化物	Li <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -coated Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.54</sub> Co <sub>0.13</sub> Ni <sub>0.13</sub> O <sub>2</sub> - Li <sub>3</sub> InCl <sub>4.8</sub> F <sub>1.2</sub> -CN Li <sub>3</sub> InCl <sub>4.8</sub> F <sub>1.2</sub> - Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl Li-In	30 °C, 2.3—4.6 V (1 C = 200 mA/g)	248, 0.1 C 130, 1 C	81.2%—1 C, 300 cycles	[22]
	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -coated Li <sub>1.17</sub> Mn <sub>0.55</sub> Ni <sub>0.24</sub> Co <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> - Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> -AB Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> - Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl In	25 °C, 2.0—4.8 V (1 C = 200 mA/g)	230.7, 0.1 C ~200, 0.2 C	87.9%—0.2 C, 100 cycles	[21]
	LiNbO <sub>3</sub> -coated Li <sub>1.15</sub> Mn <sub>0.53</sub> Ni <sub>0.265</sub> Co <sub>0.055</sub> O <sub>2</sub> - Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub>  Li <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub>  Li-In	25 °C, 2—4.8 V (1 C = 200 mA/g)	221, 0.1 C	49%—0.1 C, 100 cycles	[23]
氧化物	Li <sub>2</sub> RuO <sub>3</sub>  Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  Li	30 °C, 3—4.0 V (0.1 C=1.67 mA/cm <sup>2</sup> )	101.4, 0.1 C	99%—0.1 C, 30 cycles	[24]
	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>  Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  Li	30 °C, 2—4.8 V (0.2 C = 1.17 μA/cm <sup>2</sup> )	180, 0.2 C	99%—0.2 C, 100 cycles	[25]
	Li <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.567</sub> Ni <sub>0.167</sub> Co <sub>0.067</sub> O <sub>2</sub> -Ta-doped Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> -Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  Ta-doped Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub>  Li	80 °C, 2—4.7 V (1 C = 200 mA/g)	226, 0.05 C	80%—0.05 C, 30 cycles	[28]

一系列高离子电导率的硫化物固态电解质以来, 基于层状氧化物正极和硫化物固态电解质的全固态锂电池已经得到广泛研究, 但是将富锂正极材料应用于硫化物全固态锂电池的研究尚未得到足够的关注, 这可能是因为富锂正极/硫化物电解质界面不仅存在界面副反应、空间电荷层和元素互扩散等共性问题, 而且富锂正极材料自身的反应动力学差、循环寿命短和反应机制不清晰等问题, 让富锂硫化物全固态锂电池的基础研究和实用化举步维艰. 近期富锂硫化物全固态锂电池的研究在界面反应机制、活化机制方面取得了重要进展, 不仅改变了以往对富锂硫化物全固态锂电池性能衰减的认知, 而且为解决富锂硫化物全固态锂电池的失效问题提供了解决思路.

2022 年, Wu 等 [18] 首次报道了一种高度稳定的 Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> 正极硫化物全固态锂电池 Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl-AB| Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>| Li-In, 在 60 °C, 0.05 C(1 C = 200 mA/g, 后文如无特殊说明, 均按此比例换算) 下可逆比容量高达 257 mAh/g, 并且在 1 C 倍率 1000 次循环后具有 90% 的容量保持率, 其电化学性能的提高归因于稳定的正极/电解质界面和可逆的阴离子氧化还原活性. 硫化物固态电解质分解所产生副产物 (如多硫化物、磷酸盐、硫酸盐和

亚硫酸盐) 的组成和含量在多次循环后逐渐稳定, 使得 Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> 和 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 在界面处形成的电子绝缘层对硫化物电解质的进一步电化学氧化进行钝化, 从而达到稳定界面的作用. 此外, 如图 3(a) 所示, O-K 边缘的共振非弹性 X 射线散射的映射图 (mapping of resonant inelastic X-ray scattering, mRIXs) 显示氧化 O 的特征在初始循环 (活化过程) 中不存在, 但是在第 11 次充电状态开始出现, 并持续保持了 600 个循环, 证明了 Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> 的可逆氧化还原活性在 600 次循环后仍然保持良好, 这有利于充分利用可逆地阴离子氧化还原反应并有效地缓解电压衰减, 从而实现优异的长循环稳定性.

富锂正极材料的组分构成决定其本征特性, 其中锰元素提高结构稳定性和材料安全性, 镍元素提高材料能量密度, 钴元素提高材料导电性和结构稳定性 [47]. 在液态电池中, 目前普遍以高镍或无钴作为发展目标 [48,49]. 而在固态电池中, 由于电子传输阻力较大, 仍需要一定量的钴以提升材料的电子导电性. 基于对富锂正极材料本征特性的探究, Du 等 [20] 通过调整 0.5LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33+x</sub>Mn<sub>0.33-x</sub>O<sub>2</sub>·0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3-y</sub>LiNiO<sub>2</sub> (LRCox-yLN, 0 ≤ x ≤ 0.33, 0 < y ≤ 0.1) 中 Co 和 LiNiO<sub>2</sub> 含量对材料本征离子、电子电导率以

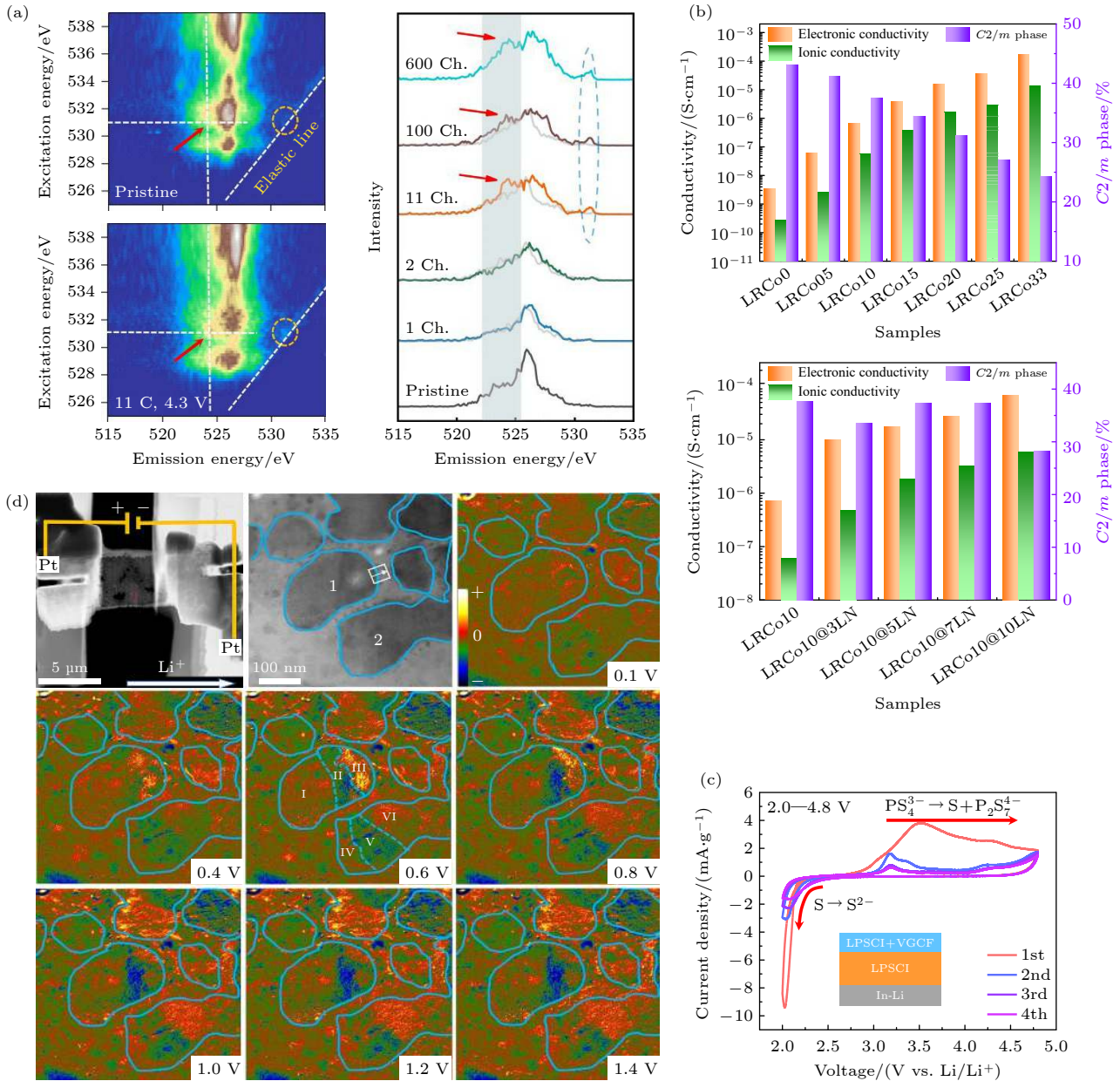


图3 富锂硫化物全固态锂电池 (a) 原始和第11次充电状态下LRO的O-K mRIXS图谱(红色箭头和黄色圆圈表示阴离子氧氧化还原的特征),在531 eV激发能量下提取的LRO在完全充电状态和相应放电状态(浅灰色图)下的RIXS图谱(红色箭头和蓝色线圈中的强度对应于在充电状态下由氧氧化还原反应触发的氧化氧)<sup>[18]</sup>; (b) LRCox和LRCo10@yLN正极的电子电导率,离子电导率和C2/m相含量<sup>[20]</sup>; (c) (LPSCI+VGCF)|LPSCI|Li-In电池在2.0—4.8 V (*vs.* Li/Li<sup>+</sup>), 0.1 mV/s下初始4个循环期间的CV曲线; (d) Pt|LLO|LPSCI|Pt的原位加电装置图和原位电荷密度分布<sup>[19]</sup>

Fig. 3. Lithium-rich cathode sulfide ASSLB: (a) O-K mRIXS of LRO at the pristine and upon 11<sup>th</sup> charge states (the red arrows and the yellow circle indicated the features of anionic oxygen redox), and RIXs spectra extracted at 531 eV excitation energy of LRO in the fully charged states and corresponding discharges states (light gray plot) (the intensity in the red arrow and the blue coil corresponds to the oxidized oxygen triggered by oxygen redox reaction at the charged state)<sup>[18]</sup>; (b) electronic conductivity, ionic conductivity and C2/m phase content of LRCox and LRCo10@yLN cathodes<sup>[20]</sup>; (c) CV curves of the (LPSCI+VGCF)|LPSCI|Li-In cell during the initial four cycles between 2.0 and 4.8 V *vs.* Li/Li<sup>+</sup> at 0.1 mV/s; (d) *in-situ* power-up installation diagram and *in-situ* charge-density-distribution characterization of Pt|LLO|LPSCI|Pt<sup>[19]</sup>.

及C/2m相含量进行调控.随着Co和LiNiO<sub>2</sub>含量增大,C/2m相含量降低,材料本征离子、电子电导率显著增强.其中,LRCo10-10LN的电子和离子电导率( $1.82 \times 10^{-5}$  S/cm,  $7.36 \times 10^{-5}$  S/cm)相

比LRCo0( $3.44 \times 10^{-9}$  S/cm,  $2.65 \times 10^{-10}$  S/cm)增大了4个数量级,如图3(b)所示.以LRCo10-10LN组装出的富锂硫化物全固态锂电池LRCo10-10LN-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl-VGCF|Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl|Li-In在0.1 C下可提供

约 170 mAh/g 的初始放电比容量和 215 mAh/g 的可逆比容量, 而 LRCoO 初始比容量仅有 130 mAh/g. 此外, Du 等<sup>[20]</sup>还证明了  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  电解质可以在 2.0—4.8 V 宽电压区间可逆地进行氧化还原, 如图 3(c) 所示. 这有利于保持有效的界面电荷转移通道, 获得远优于液态锂电池的循环稳定性 (1000 次循环容量保持率 83%). 该研究表明, 宽电压区间下循环的富锂正极材料对于匹配硫化物全固态电解质具有优势, 全固态锂电池体系下富锂正极材料过渡金属溶解、氧释放以及从层状到尖晶石状相的相变将被极大抑制.

在以上两个工作中, 可注意到富锂硫化物全固态锂电池都存在首次充放电“活化”不良和长循环过程中的“活化”步骤, 具体表现为首次放电容量低、库仑效率差以及初始循环阶段容量逐渐增长, 但论文均未对上述“活化”不良现象进行详细解释. 针对富锂正极材料在全固态锂电池中“活化”不良的问题, Liu 等<sup>[19]</sup>首次使用原位差分相位对比成像扫描透射显微镜 (differential phase contrast imaging in scanning transmission electron microscopy, DPC-STEM) 研究了  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  (LLO) 在硫化物全固态锂电池中的初始活化机制. DPC-STEM 结果证实了 LLO 中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相和  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  相的共存, 并且随着偏置电压升高, 在 LLO 晶粒中和 LLO/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  界面上观察到电荷密度的不均匀分布现象, 表明锂离子输运过程受到阻碍, 如图 3(d) 所示. 因此,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  在第一次充电期间的严重活化受限可能归因于 LLO 中的纳米级两相分离, 阻碍了锂离子通过其颗粒的传输, 并导致  $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  之间的高界面阻抗. 这项研究从富锂正极材料的内在结构和非均相锂离子传输动力学出发, 为解决富锂硫化物固态电池中的基础“活化”问题和充分释放硫化物全固态锂电池中富锂正极材料的高能量密度提供了新的思路.

### 3.2 富锂卤化物全固态锂电池

卤化物固态电解质由于其宽电化学窗口 ( $>4.0$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 和室温下相对较高的离子电导率 ( $\sim 10^{-3}$  S/cm), 与高电压正极材料具有更好的兼容性. 与硫化物固态电解质相比, 卤化物固态电解质在空气稳定性和界面稳定性上具有独特的优势, 这使得富锂正极材料在卤化物全固态锂电池中应用成为可

能. 但是, 在电池工作过程中, 晶格氧释放和表面氧的氧化作用, 仍然严重破坏了富锂正极/卤化物电解质的界面稳定性, 需要采取表面修饰的措施加以保护, 如  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  等<sup>[50–52]</sup>.

Yu 等<sup>[21]</sup>首次报道了  $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  (LLO) 在卤化物全固态电池中的应用, 除了加入导电碳添加剂以外, 还采用注入涂层策略在 LLO 的晶界和表面上构建具有高氧化稳定性和快离子导电的界面层  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (LPO), 如图 4(a) 所示. 该界面层可以有效地稳定 LLO 的晶格氧, 最大限度地减少局部结构退化, 抑制 LLO/LPO 界面降解, 并促进界面锂离子的传输. 与 LLO 相比, 具有 LPO 涂层的 LLO 在 0.1 C 下的放电比容量从 166.9 mAh/g 提高至 230.7 mAh/g, 0.2 C 倍率 100 次循环的容量保持率也从 69.1% 提高至 87.9%, 表明富锂正极材料的表面化学重建可以增强正极/卤化物电解质界面的稳定性. Zhang 等<sup>[23]</sup>进一步揭示了  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.53}\text{Ni}_{0.265}\text{Co}_{0.055}\text{O}_2$  (LRM) 和  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之间的界面反应机制为: 高电压下 LRM 的晶格氧  $\text{O}^{2-}$  转变为具有强氧化性的  $\text{O}_2^{2-}$ , 并与  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  在界面反应形成  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 导致界面阻抗急剧升高. 此外, 晶格氧的释放使 LRM 发生从层状相到岩盐相的不可逆结构相变, 导致锂离子传输受到阻碍. 为了解决以上问题, 使用  $\text{LiNbO}_3$  (LNO) 离子导电涂层材料对 LRM 进行表面化学改性, 如图 4(b) 所示. 该界面层对正极/电解质界面起保护作用, 显著抑制了晶格氧  $\text{O}_2^{2-}$  与  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  之间的界面副反应, 防止  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  在循环过程中进一步氧化分解. 具有 LNO 涂层的 LRM 可在 0.1 C 下获得 221 mAh/g 的高放电比容量和 100 次的良好循环寿命. Zhang 等<sup>[22]</sup>揭示了  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$  (LRMO) 的表面氧不稳定性是界面内降解的驱动力, 其严重阻碍了界面锂离子的传输, 并引发电池快速失效. 通过将 LRMO 与  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  球磨, 使亚硫酸盐 ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) 代替表面氧进行电荷补偿, 即以稳定的聚阴离子取代弱键合的表面氧, 可以在充电过程中将  $\text{O}^{2-}$  的电荷补偿转移到  $\text{SO}_3^{2-}$  来防止表面氧的过度氧化, 如图 4(c) 所示. S-LRMO 在 0.1 C 倍率的放电比容量从 146 mAh/g 提高至 248 mAh/g, 并在 1 C 倍率具有优异的长期循环稳定性 (81.2%, 300 次循环).

以上研究表明, 富锂正极材料由晶格氧释放和表面氧氧化而导致的严重界面问题可以通过正极材料表面改性 (如  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$  和  $\text{SO}_3^{2-}$ ) 的

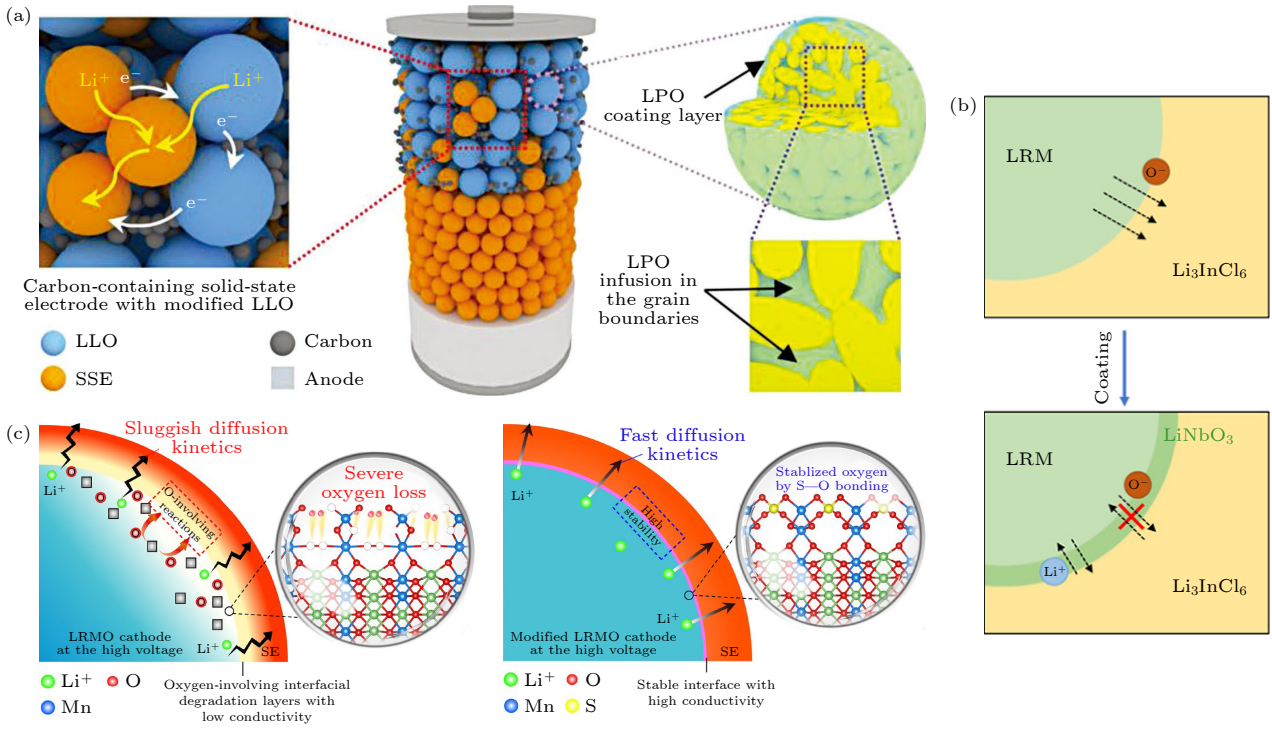


图 4 富锂卤化物全固态锂电池 (a) 由碳添加剂和 LPO 包覆的 LLO 组成全固态锂电池示意图<sup>[21]</sup>; (b) 采用 LNO 离子导电涂层材料对 LRM 进行表面化学修饰<sup>[23]</sup>; (c) 通过 S—O 键以稳定 LRMO/SE 界面<sup>[22]</sup>

Fig. 4. Lithium-rich cathode halide ASSLB: (a) Schematic illustration of ASSLB consisting of carbon additives and coated-LPO LLO<sup>[21]</sup>; (b) surface chemistry modification of LRM with an ionic conductive coating material of LNO<sup>[23]</sup>; (c) stabilization of LRMO/SE interface by S—O bonding<sup>[22]</sup>.

方式进行改善. 因此, 已经在其他高电压正极材料中得到成功验证的界面改性策略也将适用于构建稳定的富锂正极/卤化物电解质界面.

### 3.3 富锂氧化物全固态锂电池

氧化物固态电解质化学稳定性高、电化学氧化电位高、室温离子电导率可达到  $10^{-6}$ — $10^{-3}$  S/cm, 但其较差的界面接触导致界面电阻较高<sup>[53]</sup>. 富锂正极材料在氧化物固态电池中的应用主要在晶态电解质 (如钙钛矿型、NASICON 型、石榴石型、LISICON 型) 和非晶态电解质 (如 LiPON) 体系中进行.

Zheng 等<sup>[24]</sup> 最初通过脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 构建了由外延 Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>(001) 薄膜正极和非晶 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 电解质组成的固态界面, 说明富锂层状氧化物是高容量全固态薄膜电池的理想正极材料. 在此基础上, 在全固态薄电池中测试了外延 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>(001) 薄膜正极<sup>[29]</sup>, 在 0.2 C 倍率 5 次循环后获得 270 mAh/g 的高放电比容量和 100 次循环后 99% 的容量保持率. 对于 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 全固态薄膜电池在初始循环过程中的容量激活现

象, Hikima 等<sup>[26]</sup> 通过硬 XPS (hard X-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES) 技术观测了电池运行期间 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的电子结构变化, 发现 O 1s 峰在第一次充电的早期分裂, 表明生成了参与氧化还原反应的低价 O 物种, 并且其浓度随着充放电过程而发生可逆变化, 如图 5(a) 所示. Hikima 等<sup>[26]</sup> 的系列工作证明了富锂正极材料在全固态薄膜电池中的优势 (如防止电解质分解、过渡金属离子溶解和氧析出), 并且其理想的电池结构有利于对正极/电解质界面进行进一步表征. Li 等<sup>[27]</sup> 通过原位 TEM 装置研究了无钴富锂 Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>(LNMO) 正极/LiPON 电解质界面特征, 以及脱锂时 LNMO 的动态微观结构演变. 由于正极和电解质之间的化学不稳定性, 纳米孔在 LNMO/LiPON 界面自发产生, 此外, 自发化学反应也会导致严重的阳离子混合、相变、氧损失和过渡金属离子还原. 而纳米孔隙在脱锂过程中出现, 其形成和生长伴随着缺陷的形成、移动和消失, 进一步脱锂会促进纳米孔隙向 LNMO 颗粒内部的生长, 如图 5(b) 所示. 这说明富锂全固态锂电池中也存在电化学-机械力学耦合失效问题, 但是这方面的研究还比较少, 因此,

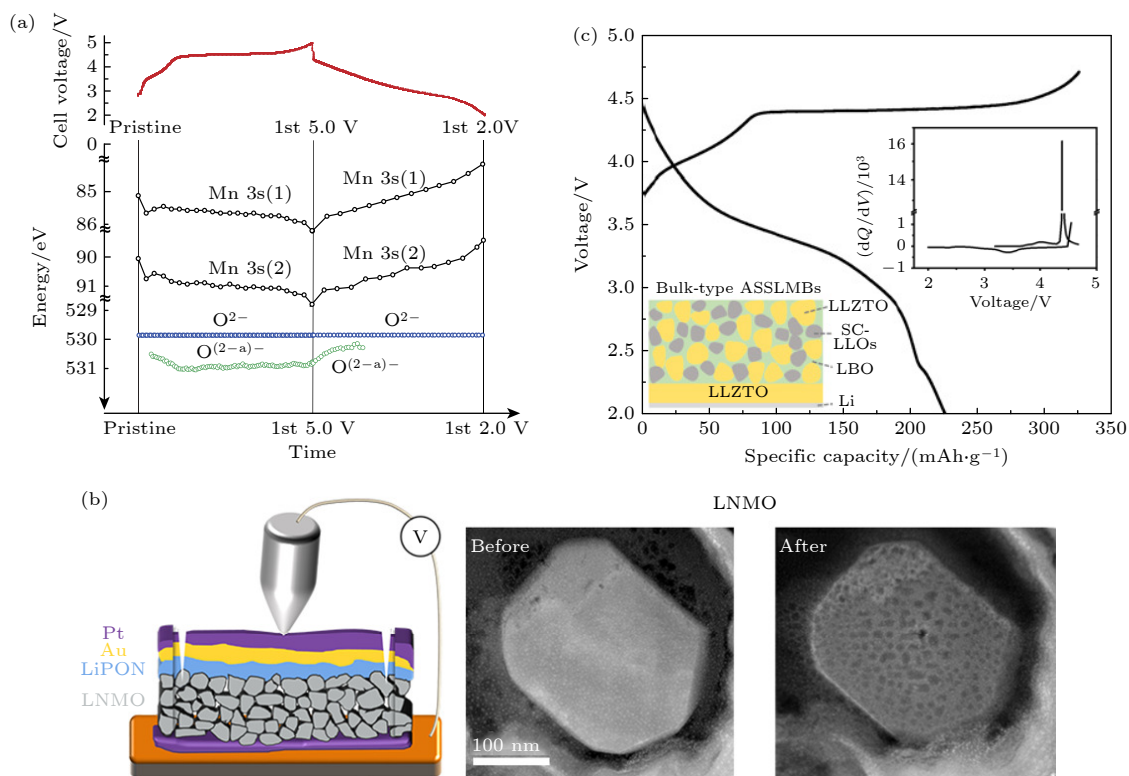


图 5 富锂氧化物全固态锂电池 (a) 第一次充放电期间  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (LASGTP) 基板上  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  原位 HAXPES 光谱的 O 1s 和 Mn 3s 峰值偏移<sup>[26]</sup>; (b) 原位实验装置示意图和脱锂前后 LNMO 颗粒的 HAADF-STEM 图像<sup>[27]</sup>; (c) 单晶富锂石榴石型氧化物全固态锂电池的结构示意图及其在 0.05 C 和 80 °C 条件下的初始充放电曲线以及相应的  $dQ/dV$  曲线<sup>[28]</sup>

Fig. 5. Lithium-rich cathode oxide ASSLB: (a) O 1s and Mn 3s peak shifts in the *in situ* hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) spectra of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  on  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (LASGTP) substrates during the first charge/discharge<sup>[26]</sup>; (b) schematic of the *in situ* experimental setup and HAADF-STEM images of other LNMO particle before and after delithiation<sup>[27]</sup>; (c) structural schematic of a single-crystal lithium garnet-rich oxide all-solid-state lithium battery and its initial charge/discharge curves at 0.05 C, 80 °C and the corresponding  $dQ/dV$  curves<sup>[28]</sup>.

在未来的研究中应该从正极/电解质界面微观结构出发, 建立界面结构与电化学性能之间的构效关系, 进一步阐述富锂全固态锂电池的失效机制。

为解决富锂正极材料与氧化物固态电解质接触不良、内阻高以及极化大导致的难以正常工作的问题, Yin 等<sup>[28]</sup> 首次将单晶富锂正极材料应用于石榴石型氧化物全固态锂电池, 通过共烧结工艺制备了具有紧密结构的 LLZTO 基富锂复合正极. 与多晶富锂正极材料相比, 单晶富锂正极材料通过消除晶界和降低粒径, 可有效地抑制电化学循环过程中的体积变化和晶界微裂纹的形成, 并保持正极结构的机械完整性, 有利于提高全固态锂电池的电化学性能<sup>[54–56]</sup>. 因此, 这种紧密复合正极结构不仅能够提供足够的离子传输路径, 还提高了活性物质的利用率. 以该复合正极组装成的氧化物全固态锂电池在 0.05 C 倍率 80 °C 下具有 226 mAh/g 的初始放电比容量, 并在数十次循环后展现出良好的容量

保持率, 如图 5(c) 所示. 这项工作为解决固态复合正极中较差的固-固接触提供了一种新思路和方法, 然而其性能和工作温度相比硫化物和卤化物体系中的富锂全固态锂电池还有较大提升空间, 仍需进行改进以达到高能量密度固态锂电池的性能和工艺要求.

#### 4 结论和展望

近年来, 富锂正极材料在全固态锂电池中的应用已经在硫化物、卤化物、氧化物电解质体系下进行了初步探究, 并且在复合正极制备方式、界面反应机制与活化机制等方面取得了重要的进展. 调控正极材料组分、构建复合正极内高通量的锂离子与电子传输网络以及设计稳定的正极材料/固态电解质界面等策略已被证明在解决富锂全固态锂电池失效问题上有显著作用.

然而, 富锂正极材料较差的电荷转移动力学、

高工作电压下阴离子氧化还原反应造成的晶格氧损失和结构转变而导致的正极/电解质界面恶化以及电化学-机械力学失效等关键问题, 仍制约着富锂全固态锂电池的实用化进程, 需要对失效机制和改进措施继续深入研究. 因此, 对于未来富锂全固态锂电池的开发和研究需要从以下方面开展.

1) 研究富锂全固态锂电池的失效机制. 结合理论和实验研究, 深入剖析富锂正极材料在全固态锂电池中的析氧机制以及其对正极/电解质界面造成的影响, 论证析氧过程导致的潜在产气行为, 阐明固态电池内部的化学、电化学串扰机制及其对负极/电解质界面造成的影响, 这将为开发高性能富锂正极材料以及推动富锂全固态锂电池商业化进程奠定研究基础.

2) 优化并设计适用于全固态锂电池的富锂正极材料. 基于全固态复合正极中对于正极材料导电性、力学特性、化学稳定性的需要, 通过正极材料成分、结构调整, 比如元素掺杂、包覆改性、晶粒分布和粒径控制, 开发高性能全固态锂电池用富锂正极材料, 并建立材料结构和富锂全固态锂电池电化性能之间的构效关系.

3) 开发与富锂正极材料高度匹配的固态电解质. 具有较宽的电化学窗口和高离子电导率的固态电解质是匹配高工作电压 ( $> 4.5$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 富锂正极材料的关键. 因此固态电解质需在导电性、机械性能、化学与电化学稳定性等方面继续开展研究, 从而为高电压正极材料在全固态锂电池中的应用提供理论和应用基础.

4) 开发成熟的固态复合正极制备工艺. 通过稳定、高效固态复合正极制备工艺, 以构建有效、均匀的离子和电子通路, 并进一步提高活性物质比例, 充分发挥富锂正极材料在全固态锂电池中的性能.

富锂全固态锂电池是实现高能量密度和高安全性能全固态电池的有效途径. 本综述详细阐述了富锂正极材料在全固态锂电池中的失效机制, 并综述了近年来富锂正极材料在硫化物、卤化物、氧化物固态电解质体系下的研究进展. 通过对上述问题的不断突破能够为富锂正极材料在全固态锂电池中的研究开辟道路, 进而推动富锂全固态锂电池的跨域式发展, 实现高能量密度固态电池商业化.

## 参考文献

- [1] Li M, Lu J, Chen Z W, Amine K 2017 *Adv. Mater.* **30** 1063
- [2] Manthiram A 2017 *ACS Cent. Sci.* **3** 1063
- [3] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [4] Tan S J, Wang W P, Tian Y F, Xin S, Guo Y G 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2105253
- [5] Chen J, Wu J W, Wang X D, Zhou A A, Yang Z L 2021 *Energy Stor. Mater.* **35** 70
- [6] Chen L K, Huang Y F, Ma J B, Ling H J, Kang F Y, He Y B 2020 *Energy Fuels* **34** 13456
- [7] Xu J J, Cai X Y, Cai S M, Shao Y X, Hu C, Lu S R, Ding S J 2022 *Energy Environ. Mater.* **0** e12450
- [8] Li W D, Song B H, Manthiram A 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 3006
- [9] Zuo W H, Luo M Z, Liu X S, Wu J, Liu H D, Li J, Winter M, Fu R Q, Yang W L, Yang Y 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 4450
- [10] He W, Guo W B, Wu H L, Lin L, Liu Q, Han X, Xie Q S, Liu P F, Zheng H F, Wang L S, Yu X Q, Peng D L 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005937
- [11] Kim J-S, Johnson C S, Vaughney J T, Thackeray M M, Hackney S A, Yoon W, Grey C P 2004 *Chem. Mater.* **16** 1996
- [12] Hodeau J L, Marezio M, Santoro A, Roth R S 1982 *J. Solid State Chem.* **45** 170
- [13] Pearce P E, Perez A J, Rousse G, Saubanere M, Batuk D, Foix D, McCalla E, Abakumov A M, Van Tendeloo G, Doublet M L, Tarascon J M 2017 *Nat. Mater.* **16** 580
- [14] Lyu Y C, Hu E Y, Xiao D D, Wang Y, Yu X Q, Xu G L, Ehrlich S N, Amine K, Gu L, Yang X Q, Li H 2017 *Chem. Mater.* **29** 9053
- [15] Zhao S Q, Yan K, Zhang J Q, Sun B, Wang G X 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 2208
- [16] Liu T C, Liu J J, Li L X, Yu L, Diao J C, Zhou T, Li S N, Dai A, Zhao W G, Xu S Y, Ren Y, Wang L G, Wu T P, Qi R, Xiao Y G, Zheng J X, Cha W, Harder R, Robinson I, Wen J G, Lu J, Pan F, Amine K 2022 *Nature* **606** 305
- [17] Aditya Narayan S, Anand Kumar S, Kyung-Wan N 2022 *Matter* **5** 2587
- [18] Wu Y Q, Zhou K, Ren F C, Ha Y, Liang Z T, Zheng X F, Wang Z Y, Yang W, Zhang M J, Luo M Z, Battaglia C, Yang W L, Zhu L Y, Gong Z L, Yang Y 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 3470
- [19] Liu B W, Hu N F, Li C, Ma J, Zhang J W, Yang Y, Sun D Y, Yin B X, Cui G L 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202209626
- [20] Du W B, Shao Q N, Wei Y Q, Yan C H, Gao P P, Lin Y Z, Jiang Y Z, Liu Y F, Yu X B, Gao M X, Sun W P, Pan H G 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 3006
- [21] Yu R Z, Wang C H, Duan H, Jiang M, Zhang A B, Fraser A, Zuo J X, Wu Y L, Sun Y P, Zhao Y, Liang J W, Fu J M, Deng S X, Ren Z M, Li G H, Huang H, Li R Y, Chen N, Wang J T, Li X F, Singh C V, Sun X L 2022 *Adv. Mater.* **35** 2370029
- [22] Sun S, Zhao C Z, Yuan H, Fu Z H, Chen X, Lu Y, Li Y F, Hu J K, Dong J, Huang J Q, Ouyang M, Zhang Q 2022 *Sci. Adv.* **8** eadd5189
- [23] Zhang A B, Wang J, Yu R Z, Zhuo H X, Wang C H, Ren Z M, Wang J T 2023 *ACS Appl. Mater. Inter.* **15** 8190
- [24] Zheng Y, Hirayama M, Taminato S, Lee S, Oshima Y, Takayanagi K, Suzuki K, Kanno R 2015 *J. Power Sources* **300** 413
- [25] Sugawara Y, Taminato S, Hirayama T, Hirayama M, Kanno

- R, Ukyo Y, Ikuhara Y 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A55
- [26] Hikima K, Shimizu K, Kiuchi H, Hinuma Y, Suzuki K, Hirayama M, Matsubara E, Kanno R 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 236
- [27] Li S, Sun Y P, Li N, Tong W, Sun X L, Black C T, Hwang S 2022 *Nano Lett.* **22** 4905
- [28] Yin X, Li D Y, Hao L W, Wang Y Z, Wang Y T, Guo X W, Zhao S, Wang B Y, Wu L Q, Yu H J 2023 *Chem. Commun.* **59** 639
- [29] Hikima K, Suzuki K, Taminato S, Hirayama M, Yasuno S, Kanno R 2019 *Chem. Lett.* **48** 192
- [30] Hikima K, Hinuma Y, Shimizu K, Suzuki K, Taminato S, Hirayama M, Masuda T, Tamura K, Kanno R 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 7650
- [31] Gao M X, Yan C H, Shao Q N, Chen J, Zhang C Y, Chen G R, Jiang Y Z, Zhu T J, Sun W P, Liu Y F, Gao M X, Pan H G 2021 *Small* **17** 2008132
- [32] Xue J P, Jiang C H, Pan B X, Zou Z M 2019 *J. Electroanal. Chem.* **850** 113419
- [33] Karina A, Mirco R, Andrey V, Bastian B, Xiaofei Y, Tobias P, Martin W, Markus B 2022 *J. Power Sources* **552** 232252
- [34] Kobayashi S, Watanabe H, Kato T, Mizuno F, Kuwabara A 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 39459
- [35] Liu X S, Cheng Y, Su Y, Ren F C, Zhao J, Liang Z T, Zheng B Z, Shi J W, Zhou K, Xiang Y X, Zheng J M, Wang M-S, Huang J Y, Shao M H, Yang Y 2023 *Energy Stor. Mater.* **54** 713
- [36] Yuan S H, Zhang H Z, Song D W, Ma Y, Shi X X, Li C L, Zhang L Q 2022 *Chem. Eng. J.* **439** 135677
- [37] Cui S L, Wang Y Y, Liu S, Li G R, Gao X P 2019 *Electrochim. Acta* **328** 135109
- [38] Zhou T, Yu X R, Li F, Zhang J W, Liu B W, Wang L L, Yang Y, Hu Z W, Ma J, Li C, Cui G L 2022 *Energy Stor. Mater.* **55** 691
- [39] Sun X W, Wang L L, Ma J, Yu X R, Zhang S, Zhou X H, Cui G L 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 17674
- [40] Ding P, Lin Z, Guo X W, Wu L Q, Wang Y Z, Guo H, Li L, Yu H J 2021 *Mater. Today* **51** 449
- [41] Zhang Q, Cao D X, Ma Y, Natan A, Aurora P, Zhu H L 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901131
- [42] Nikodimos Y, Su W N, Hwang B 2022 *Adv. Energy Mater.* **13** 2202854
- [43] Sakakura M, Mitsuishi K, Okumura T, Ishigaki N, Iriyama Y 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 48547
- [44] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 *Nat. Mater.* **10** 682
- [45] Seino Y, Ota T, Takada K, Hayashi A, Tatsumisago M 2013 *Energy Environ. Sci.* **7** 627
- [46] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 *Nat. Energy* **1** 16030
- [47] Whitfield P, Davidson I, Cranswick L, Swainson I, Stephens P 2005 *Solid State Ionics* **176** 463
- [48] Shi J L, Xiao D D, Ge M, Yu X, Chu Y, Huang X, Zhang X D, Yin Y X, Yang X Q, Guo Y G, Gu L, Wan L J 2018 *Adv. Mater.* **30** 201705575
- [49] Song D P, Yang Z W, Zhao Q, Sun X L, Wu Y, Zhang Y, Gao J, Wang C, Yang L, Ohsaka T, Matsumoto F, Wu J F 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 12264
- [50] Lee J S, Park Y J 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 38333
- [51] Ohta N, Takada K, Zhang L, Ma R, Osada M, Sasaki T 2006 *Adv. Mater.* **18** 2226
- [52] Walther F, Strauss F, Wu X, Mogwitz B, Hertle J, Sann J, Rohnke M, Brezesinski T, Janek J 2021 *Chem. Mater.* **33** 2110
- [53] Kim K J, Balaish M, Wadaguchi M, Kong L, Rupp J L M 2020 *Adv. Energy Mater.* **11** 2002689
- [54] Fan X M, Hu G R, Zhang B, Ou X, Zhang J F, Zhao W G, Jia H P, Zou L F, Li P, Yang Y 2020 *Nano Energy* **70** 104450
- [55] Fan Z Z, Xiang J Y, Yu Q, Wu X Z, Li M, Wang X L, Xia X H, Tu J P 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 726
- [56] Li X L, Peng W X, Tian R Z, Song D W, Wang Z Y, Zhang H Z, Zhu L Y, Zhang L Q 2020 *Electrochim. Acta* **363** 137185

## REVIEW

# Research advance of lithium-rich cathode materials in all-solid-state lithium batteries\*

Yang Yuan<sup>1)2)</sup> Hu Nai-Fang<sup>2)</sup> Jin Yong-Cheng<sup>1)†</sup>Ma Jun<sup>2)‡</sup> Cui Guang-Lei<sup>2)††</sup>1) (*Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*)2) (*Qingdao Industrial Energy Storage Research Institute, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China*)

( Received 22 February 2023; revised manuscript received 24 March 2023 )

## Abstract

The development of all-solid-state lithium batteries with high energy density, long cycle life, low cost and high safety is one of the important directions for the developing next-generation lithium-ion batteries. Lithium-rich cathode materials have been widely used in liquid lithium batteries for their higher discharge specific capacity ( $> 250$  mAh/g) and energy density ( $> 900$  Wh/kg), high thermal stability and low raw material cost. With the rapid development of high-performance lithium-rich cathode materials and solid-state electrolytes in all-solid-state lithium batteries, the application of lithium-rich cathode materials in all-solid-state lithium batteries is expected to make a breakthrough toward the target of 500 Wh/kg energy density of lithium-ion batteries. In this review, first, we elaborate the failure mechanism of lithium-rich cathode materials in all-solid-state lithium batteries. The poor electronic conductivity, irreversible redox reaction of anionic oxygen and structure transformation during the electrochemical cycling of lithium-rich cathode materials result in the low initial coulomb efficiency, poor cycling stability and voltage decay. In addition, the high operating voltage of lithium-rich cathode materials ( $> 4.5$  V *vs.* Li/Li<sup>+</sup>) triggers off not only the conventional interfacial chemical reactions between anode and electrolyte, but also the release of oxygen, aggravating the interfacial electrochemical reactions, which reduces the stability of the cathode/electrolyte interface. Therefore, the intrinsic characteristics of lithium-rich cathode materials and the severe interfacial reaction of lithium-rich cathode/electrolyte greatly limit the application of lithium-rich cathode materials in all-solid-state lithium batteries. Then, we review the research progress of lithium-rich cathode materials in various solid-state electrolyte systems in recent years. The higher room temperature ionic conductivity and wider voltage window of inorganic solid-state electrolytes provide opportunities for the application of lithium-rich cathode materials in all-solid-state lithium batteries. At present, the application of lithium-rich cathode materials in all-solid-state lithium batteries is explored on the basis of sulfide, halide and oxide solid-state electrolyte systems, and important progress has been made in the studies of composite cathode preparation methods, interfacial reaction mechanisms and activation mechanisms. Finally, we summarize the current research hotspot of lithium-rich cathode all-solid-state lithium batteries and propose several strategies for their future studies, such as the regulation of cathode material components, the construction of lithium ion and electron transport pathways within the composite cathode, and the interfacial modification of cathode materials that have been shown to have significant effects in solving the failure problem.

**Keywords:** Li-rich cathode, all-solid-state lithium battery, solid electrolyte, interface reaction

**PACS:** 88.80.F-, 88.80.ff, 82.47.Aa, 82.45.Gj

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230258

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52172245, 21975274), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant Nos. ZR2020KE032, ZR2022QB166), and the Foundation of Postdoctoral Application Program of Qingdao, China (Grant No. Y63302190F).

† Corresponding author. E-mail: [jinyongcheng@ouc.edu.cn](mailto:jinyongcheng@ouc.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [majun@qibebt.ac.cn](mailto:majun@qibebt.ac.cn)

†† Corresponding author. E-mail: [cuiogl@qibebt.ac.cn](mailto:cuiogl@qibebt.ac.cn)

## 富锂正极材料在全固态锂电池中的研究进展

杨源 胡乃方 金永成 马君 崔光磊

### Research advance of lithium-rich cathode materials in all-solid-state lithium batteries

Yang Yuan Hu Nai-Fang Jin Yong-Cheng Ma Jun Cui Guang-Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 118801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230258

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230258>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略

Anode interface in all-solid-state lithium-metal batteries: Challenges and strategies

物理学报. 2020, 69(22): 228805 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201218>

#### 原位表征技术在全固态锂电池中的应用

Application of *in-situ* characterization techniques in all-solid-state lithium batteries

物理学报. 2021, 70(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210531>

#### 锂磷氧氮(LiPON)固态电解质与Li负极界面特性

Properties of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) solid electrolyte – Li anode interfaces

物理学报. 2021, 70(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202214>

#### 金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征

Mechanism, strategies, and characterizations of Li plating in solid state batteries

物理学报. 2020, 69(22): 228204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201293>

#### 硫化物固态电解质材料界面及其表征的研究进展

Advance in interface and characterizations of sulfide solid electrolyte materials

物理学报. 2020, 69(22): 228803 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201581>

#### 全固态锂离子电池内部热输运研究前沿

Frontiers of investigation on thermal transport in all-solid-state lithium-ion battery

物理学报. 2022, 71(2): 026501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211887>