



层状/橄榄石混合正极材料的研究进展:从机制协同到性能增强

朱瑾^{1,2}, 张小颂^{2,3}, 左秀霞^{2,4}, 易金¹, 刘小瑜¹, 夏永高^{2,3,4}

(¹上海大学理学院, 上海 200444; ²中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; ³中国科学院大学材料科学与光电工程中心, 北京 100049; ⁴宁波工程学院新能源学院, 浙江 宁波 315336)

摘要: 正极材料是决定锂离子电池性能上限的核心组分, 但单一正极材料难以兼顾储能电池对能量密度、循环寿命、成本、安全性以及环境适应性等的多维度需求。层状/橄榄石混合正极材料通过复合高能量密度的层状氧化物与高安全性、长循环寿命的橄榄石磷酸盐材料, 在保留各组分固有优势的基础上实现性能互补, 成为突破这一技术瓶颈的有效策略。本文系统综述了层状/橄榄石混合正极材料的研究进展。首先简单介绍层状和橄榄石材料各自的晶体结构特征和电化学行为特点, 重点探讨两类材料在颗粒尺寸匹配与电压平台兼容性方面的关键问题。其次, 简单概述了层状/橄榄石混合正极材料的发展历程, 并总结了混合正极的两种主要制备方式。进一步地, 从界面稳定、结构强化与动力学优化三个层面揭示混合体系的协同作用机制, 阐明该类材料在抑制界面副反应、缓解有害相变以及提升电化学反应动力学等方面的核心作用。上述三类机制相互关联、互为支撑, 共同构筑协同增强效应, 从而实现混合体系综合性能的协同提升。最后, 结合当前储能技术的发展趋势, 展望该类材料在大规模储能及固态电池等新型电池体系中的发展潜力, 并梳理其深化研究方向和未来发展需求, 以期为下一代高性能储能电池的发展提供材料支撑与理论参考。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 层状/橄榄石混合; 协同作用机制

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0230

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-17

Research progress of layered/olivine blended cathodes materials: from mechanism synergy to performance enhancement

ZHU Jin^{1,2}, ZHANG Xiaosong^{2,3}, ZUO Xiuxia^{2,4}, YI Jin¹, LIU Xiaoyu¹, XIA Yonggao^{2,3,4}

(¹College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China; ²Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; ³Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ⁴School of New Energy, Ningbo University of Technology, Ningbo 315336, Zhejiang, China)

Abstract: Cathode material is the core component that determines the upper limit of the performance of lithium-ion batteries. However, a single cathode material is difficult to meet the multi-dimensional requirements of energy storage batteries for energy density, cycle life, cost, safety, and environmental adaptability. The layered/olivine blended cathode materials, by

收稿日期: 2026-03-23; 修改稿日期: 2026-04-15。

基金项目: 高稳定锰基复合正极材料开发与工程化(国家重点研发计划)(2022YFB2404401)。

第一作者: 朱瑾(2001—), 女, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池, E-mail: zhuji@nimte.ac.cn; 通信作者: 张小颂, 助理研究员, 研究方向为锂离子电池, E-mail: zhangxiaosong@nimte.ac.cn; 刘小瑜, 副教授, 研究方向为锂离子电池, E-mail: xiaoyuli@shu.edu.cn。

引用本文: 朱瑾, 张小颂, 左秀霞, 等. 层状/橄榄石混合正极材料的研究进展:从机制协同到性能增强[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-17.

Citation: ZHU Jin, ZHANG Xiaosong, ZUO Xiuxia, et al. Research progress of layered/olivine blended cathodes materials: from mechanism synergy to performance enhancement[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-17.

combining the high energy density layered oxides with the high safety and long cycle life olivine phosphate materials, achieve performance complementarity while retaining the inherent advantages of each component, thus becoming an effective strategy to break through this technical bottleneck. This paper provides a systematic review of the research progress of layered/olivine blended cathode materials. Firstly, the crystal structure characteristics and respective electrochemical behavior feature of the layered oxides and olivine phosphates are briefly summarized. Based on this, the key issues of particle size matching and voltage platform compatibility when these two types of materials are combined are particularly analyzed. What's more, the development history and two typical preparation strategies of layered/olivine blended cathode materials are briefly reviewed. Furthermore, the synergistic mechanism of the blended system is revealed from three aspects: interface stability, structural reinforcement, and kinetic optimization. The core contributions of this strategy in inhibiting interface side reactions, alleviating harmful phase transitions, and enhancing the kinetics of electrochemical reactions are specifically explained. Specifically, the olivine component helps to regulate and stabilize the interfacial behavior of layered materials through physical isolation and interface modulation across contact interfaces, active regions, and film-forming layers. Relying on their own rigid polyanion framework structure, they realize multi-dimensional structural strengthening of the blended system from the atomic scale, grain scale and even electrode scale. At the same time, by forming a kinetic synergistic complementarity effect with the layered materials, they significantly optimize the electrochemical reaction kinetic performance of the electrode from the three dimensions of structural basis, thermodynamic equilibrium and dynamic process. It should be pointed out that the above three types of mechanisms do not exist in isolation but form an organic whole through mutual coupling and feedback regulation, jointly constructing a multi-scale synergistic enhancement effect, thereby significantly improving the comprehensive electrochemical performance of the blended system. Finally, based on the current development trend of energy storage technologies, the potential development of this type of material in large-scale energy storage and new battery systems such as solid-state batteries is discussed, and the in-depth research directions and future development requirements are summarized, with the aim of providing both material support and theoretical guidance for the development of the next-generation of high-performance energy storage batteries.

Keywords: lithium-ion batteries; cathode materials; layered/olivine blended; synergistic functional mechanisms

锂离子电池凭借其高能量/功率密度、长循环寿命与高能量转换效率，在众多储能技术中脱颖而出^[1-2]。在储能领域快速发展所带来的多元化应用需求驱动下，锂离子电池正面临着能量密度进一步提升、循环寿命延长、成本降低、安全性增强以及环境适应性拓宽等多维度的性能升级要求^[3]。正极材料作为决定电池性能上限的核心组分，其优化与创新是突破储能电池技术瓶颈的关键^[4]。

当前主流正极材料可依据晶体结构主要分为层状氧化物、尖晶石氧化物与橄榄石磷酸盐三大类，这些材料在电化学性能上各具特点。其中，以钴酸锂、三元材料和富锂层状氧化物为代表的层状氧化物材料，凭借过渡金属价态可调性与高电压特性，展现出优异的能量密度，是高比能电池的首选材料，但其本征结构不稳定性与热失控风险在高电压、高温工况下尤为突出^[5-8]。而以磷酸铁锂及其衍

生物磷酸锰铁锂为代表的橄榄石磷酸盐材料，则因稳固的P-O共价键与聚阴离子框架，具备优异的循环稳定性与热安全性，但其能量密度瓶颈与低温性能短板同样制约其在储能系统中的广泛应用^[9-10]。

面对传统单一正极材料固有的性能边界难以全面覆盖储能系统综合需求的挑战，通过合理设计不同材料的组合方式与比例，在保留各组分固有优势的基础上实现性能互补，混合正极材料策略已被证实是提升电池整体性能的有效途径^[11-12]。由层状与橄榄石材料组成的混合正极材料，既能发挥层状材料的高能量密度优势以满足储能容量需求，又能借助橄榄石材料优异的循环稳定性与热安全性缓解层状材料的固有缺陷，最终实现电池综合性能的提升^[13]。这一策略不仅调和了不同材料间的性能矛盾，还通过多种功能协同，为设计兼具高能量、长寿命与高安全的储能电池提供了新思路。

本综述系统梳理了层状/橄榄石混合正极材料的研究进展及其发展前景。开篇分别阐述了层状和橄榄石正极材料的结构特征与电化学特性，并指出二者在物理尺寸与电压平台具有良好的兼容性，通过混合可实现优势互补与性能协同提升。随后，简单介绍了层状/橄榄石混合正极材料的发展历程，并总结了混合正极的两种主要制备方法，对比研究了不同方法的优缺点。在此基础上，重点讨论混合体系实现性能增强的作用机制，包括界面稳定、结构强化及动力学优化等方面。最后，结合实际应用需求，展望该类混合材料在储能与新型电池领域的发展潜力。本文旨在系统归纳层状/橄榄石混合正极材料的关键优势与应用前景，为下一代高性能储能电池的材料设计提供参考。

1 层状、橄榄石及混合材料的性能

1.1 层状材料的特性

层状氧化物正极材料（通式为 LiTMO_2 ，TM= Ni、Co、Mn等）的晶体结构属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型，空间群为 $R\bar{3}m$ 。其晶格结构以氧原子构成的立方密堆积阵列为骨架，氧原子占据6c位点，锂原子与过渡金属（TM）原子分别有序排列于3a和3b位点，并与氧原子配位形成共边的 LiO_6 和 TMO_6 八面体。这些八面体沿斜六方(111)方向连续交替堆叠，构成O-Li-O-TM的特征层状框架^[14]。这一结构为锂离子提供了二维传输通道，使其可沿垂直于c轴的

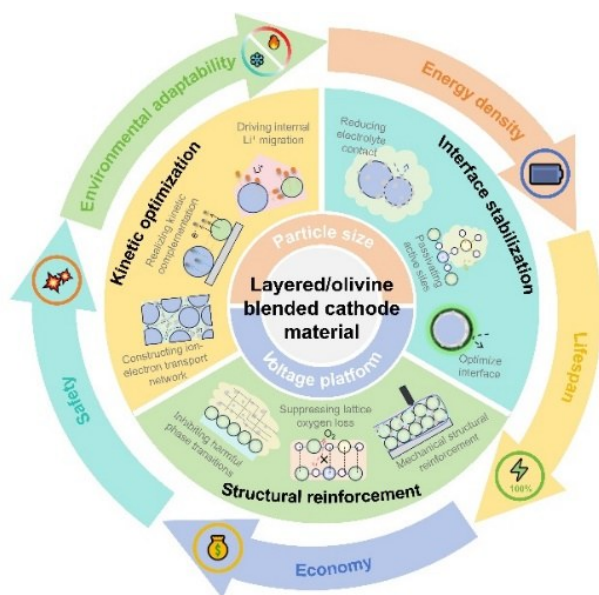


图1 层状/橄榄石混合正极材料的功能机制示意图
Fig. 1 Schematic diagram of functional mechanisms in layered/olivine blended cathode materials

方向快速嵌入与脱出，为优异的电化学动力学性能奠定结构基础^[15]。但锂层和过渡金属层仅通过氧原子连接，层间作用力较弱，导致材料在深度脱锂或高电压工况下结构稳定性下降，易发生晶格滑移与相变^[16]。

在电化学行为上，层状材料的氧化还原反应主要依赖于过渡金属离子的价态变化，如 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 等。其电压平台呈现典型的斜坡式特征，随锂含量变化连续倾斜，无明显平坦区间，这一现象直接体现了材料内部的固溶体反应机制^[16]。根据不同组分与结构特征，层状材料可进一步分为以下几类：钴酸锂（ LiCoO_2 ，LCO）作为单元层状材料的代表，仅依赖单一过渡金属离子的氧化还原反应提供容量，通过调控截止电压可提升可逆容量^[17]；三元材料（ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ，NCM或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ，NCA）通过引入镍、锰等过渡金属元素部分替代钴，兼具多离子反应特性，并通过精准调控元素比例可实现材料综合性能的优化^[18]；富锂层状氧化物（ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ ，LLOs）是在层状晶粒基础上原位复合斜晶相 Li_2MnO_3 形成的复合层状材料，在高电压条件下会激活 Li_2MnO_3 中晶格氧的氧化还原反应，提供额外容量补充^[19]。得益于高工作电压与多电子转移特性，层状材料具有卓越的能量密度，是高比能电池

体系中的核心正极材料。

1.2 橄榄石材料的特性

橄榄石磷酸盐正极材料（通式为 LiTMPO_4 ， $\text{TM}=\text{Fe}、\text{Mn}$ 等）具有典型的正交晶系 Pnma 空间群结构。其晶体框架由 PO_4 四面体与 TMO_6 八面体通过共用氧原子有序连接，构成稳固的三维聚阴离子网络，锂离子则占据晶格中由氧原子配位构成的畸变八面体间隙。这一结构赋予材料极高的稳定性，刚性的 PO_4 四面体构筑了稳固的框架支撑， P-O 键的强共价特性有效抑制了晶格氧的析出与过渡金属离子的迁移，使得材料即便在深度脱锂或高温环境下，依然能保持晶体结构的完整性。但这种结构也带来了动力学上的局限性，即锂离子扩散具有强各向异性，被限制在沿 b 轴方向的一维通道内，且强 P-O 键对电子传导的阻碍作用，导致材料动力学性能较差^[9,14]。

在电化学行为上，橄榄石材料呈现出典型的平坦电压平台，这源于其特有的两相反应机制：充放电过程中， LiTMPO_4 与 TMPO_4 两相共存，电位由过渡金属离子氧化还原对的吉布斯自由能决定^[20]。最具代表性的材料是磷酸铁锂（ LiFePO_4 ，LFP），其 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对对应于 $\sim 3.4 \text{ V}$ （vs. Li^+/Li ）的单平坦电压平台^[21]。在此基础上发展得到的磷酸锰铁锂（ $\text{LiMnFe}_{1-x}\text{PO}_4$ ，LMFP），通过对 Fe 位进行部分 Mn 掺杂，引入 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原对（ $\sim 4.1 \text{ V}$ ），形成双平坦电压平台，并可通过调控 Mn/Fe 比例实现电压平台与容量的协同优化^[9]。平坦的电压平台使电池在充放电过程中能量输出稳定，配合优异的结构稳定性，赋予橄榄石材料长循环寿命与高安全性的核心优势。

1.3 层状/橄榄石混合材料的特性

设计高性能混合正极材料时，需要考虑不同材料在物理特性与电化学行为上的差异性及其协同机制。其中，层状和橄榄石材料在颗粒尺寸和电压平台方面展示出很好的互补性与兼容性。

尽管层状与橄榄石材料在颗粒尺寸与密度上存在显著差异，但在混合体系中，这种差异可以转化为有利于电极结构优化的颗粒级配效应。通常，商业化层状材料的颗粒尺寸分布在 $5\text{-}20 \mu\text{m}$ 范围内，而橄榄石材料的颗粒尺寸则可控制在 $0.5\text{-}2 \mu\text{m}$ ，甚至达到纳米级^[22-25]。如图 2b 所示，小尺寸的橄榄石颗粒能够有效填充层状材料堆积形成的间隙，从而

降低电极孔隙率，提升电极的压实密度与体积能量密度。此外，小尺寸橄榄石颗粒有助于增大与导电剂的接触面积（图 2c），并在电极与集流体界面处形成大量接触点，显著提高界面接触密度，降低接触电阻。这种颗粒级配结构还能进一步优化电极内部的孔隙分布，降低离子传输通道的曲折度（图 2d），为锂离子快速迁移提供结构基础^[26]。

电压平台的匹配是实现混合体系能量密度协同提升的关键。层状材料的常规工作电压区间主要集中在 $3.0\text{-}4.5 \text{ V}$ ^[27-30]，而橄榄石材料的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 转化对应的高电位平台（ $\sim 4.1 \text{ V}$ ）可有效衔接层状材料的主放电区间，协同贡献容量； $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 转化对应的低电位平台（ 3.4 V ）可在层状材料动力学受限的低荷电状态（SOC）区间承担主要放电作用，从而拓宽混合体系的功率输出范围（图 2e-f）。此外，橄榄石材料的平坦电压平台与层状材料的斜坡式电压平台形成互补，使混合体系在全 SOC 范围内保持更平稳的充放电曲线，从而提升整体能量输出效率^[31]。

层状材料凭借高电压平台与多电子转移特性，可实现较高的能量密度；而橄榄石材料则依托其稳定的聚阴离子网络结构，展现出优异的热稳定性与长循环寿命，以及原料成本低廉与环境友好的优势。因两种材料在电化学性能上的高度互补性，通过复合使用，可有效解决单一材料高能量密度与高稳定性难以兼得的问题，使混合材料体系能更好满足储能电池在容量、寿命与安全性等方面的综合性能需求。

2 层状/橄榄石混合正极材料的发展概况

2.1 层状/橄榄石混合正极材料的发展历程

层状/橄榄石混合正极材料的发展，标志着锂离子电池正极体系从单一材料向性能互补、结构协同方向的演化。2000 年，Wilson Greatbatch 公司^[40]首次通过专利提出层状氧化物共混思路，将 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 进行复配，实现高倍率性能和高比容量的平衡，成为混合正极领域的开创性工作。2001 年，Numata 等人^[12]的研究进一步证实，层状 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 和尖晶石 LiMn_2O_4 共混可抑制锰溶出并提升高温稳定性，拓展了混合正极的功能边界。2006 年，Valence 公司^[41]通过专利系统构

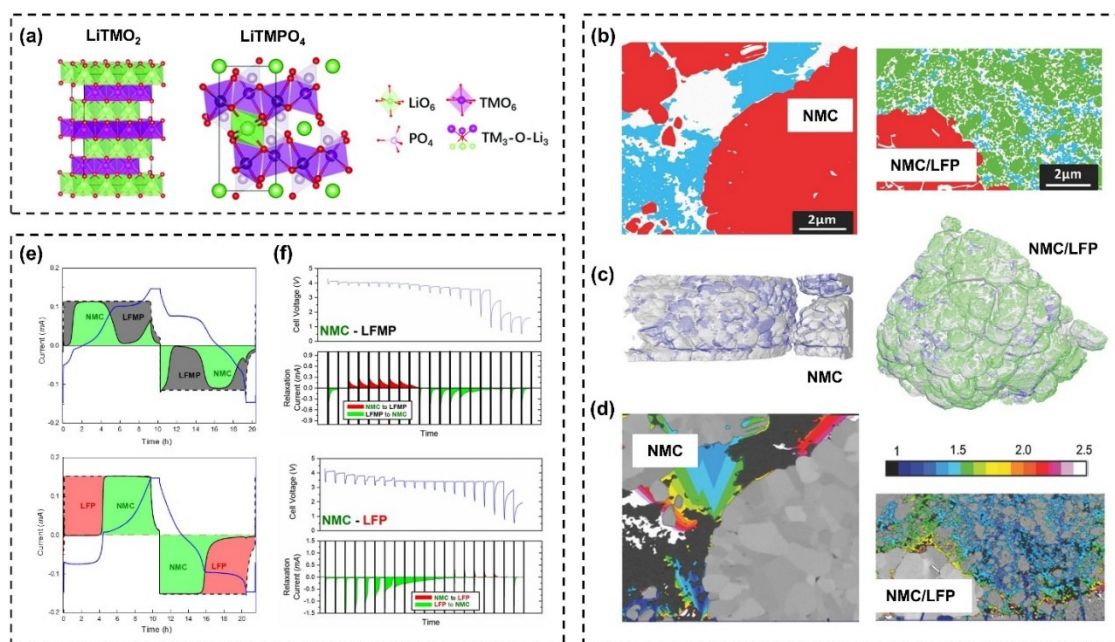


图2 层状和橄榄石材料的互补性与兼容性。(a) 层状与橄榄石正极材料的主要结构与基团^[16]；(b) NMC与NMC/LFP电极的二维聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM)重构图(NMC颗粒为红色，LFP颗粒为绿色，导电炭黑+粘结剂混合物为蓝色，孔隙为白色)；(c) NMC颗粒的三维FIB-SEM重构图，其中显示与LFP接触的NMC表面积(绿色区域)、导电炭黑+粘结剂混合物(蓝色区域)及孔隙(灰色区域)；(d) NMC与NMC/LFP电极微观曲折度因子 T_v 的二维示意图^[26]；(e) 采用混合体系测试时，所选材料组合的电压曲线(蓝色线)与电荷分布(阴影区域)；(f) 脉冲放电测试曲线，上图为电压-时间曲线，下图为弛豫电流曲线，颜色根据锂离子流动方向区分^[31]

Fig. 2 Complementarity and compatibility of layered and olivine materials. (a) The major structural groups of layered and olivine cathode materials^[16]. (b) 2D focused ion beam-scanning electron microscopy (FIB-SEM) reconstructed views of NMC and NMC/LFP electrodes (NMC particles are red, LFP particles are green, the conductive carbon + binder mixture is blue, and the porosity is white). (c) 3D FIB-SEM reconstructed views of the NMC particles with the NMC surface area in contact with LFP (green zone), the conductive carbon + binder mixture (blue zone) and porosity (gray zone). (d) 2D representation of microscale tortuosity factor T_v for NMC and NMC/LFP^[26]. (e) Voltage profiles (Blue Lines) and charge distribution (shaded areas) in the combinations of the selected materials when tested using the decoupled blend setup. (f) Pulsed discharge protocol showing the voltage vs time (top) as well as the relaxation current (bottom), color coded depending on the lithium flow direction^[31]

建了包含层状氧化物和橄榄石磷酸盐的多元混合体系，首次明确将 LiFePO_4 类橄榄石材料与层状材料复合。受早期正极材料体系和产业化程度的限制，这一时期混合正极的研究主要集中在层状/尖晶石混合体系，重点解决容量、倍率和结构稳定性的协同问题。

层状/橄榄石混合正极的实验研究也始于2006年。Wang等人^[42]首次采用橄榄石LFP包覆层状LCO，证实LFP可显著抑制高温下Co溶出，提升材料循环稳定性与结构完整性，同时LFP本身作为活性正极参与储能。2008年，Whitacre等人^[43]系统考察了LFP与LLOs或LCO材料复合时的电极结构设计对电池倍率性能和极化行为的影响，发现

LFP可作为低阻抗通道改善层状材料动力学不足的问题，从而验证了层状/橄榄石混合策略的可行性。2011年，Gallagher等人^[44]针对高能量密度与高脉冲功率难以兼顾的矛盾，从电化学动力学机制出发，揭示了LLOs与LFP复配后，LFP可在低荷电状态下作为低阻抗快速通道，承担大部分脉冲电流，显著改善体系脉冲功率和动态响应特性。该研究从机理层面阐明了层状/橄榄石混合体系的协同原理，推动层状/橄榄石混合正极的研究从经验性配比探索正式转向电化学机制指导下的理性定向设计，为后续高性能混合正极的开发提供了关键理论支撑。

随着LFP实现大规模产业化并凭借其低成本优

表1 层状/橄榄石单一材料与混合材料的关键性能指标对比

Table 1 Composition of key performance indicators between single-component layered/olivine materials and their blended materials

正极材料		放电比容量 (mAh/g ⁻¹)	容量保持率 (%)	高倍率比容量 (mAh/g ⁻¹)	热稳定性	文献
组分 1	组分 2					
LFP	-	139.6 @ 4.0 V	~100 (0.5C, 100)	77.6 @ 5 C	热重 273.7℃ 存在吸热峰	[32]
	5% LCO	139.4 @ 4.0 V	~100 (0.5C, 100)	89.5 @ 5 C	热重吸热峰消失	
LCO	-	181.7 @ 4.5 V	56.8 (0.2C, 200)	-	-	[33]
	12% LFP	177.9 @ 4.5 V	77.2 (0.2C, 200)	-	-	
LCO	-	211 @ 4.65 V	~41 (1C, 400)	-	55℃/100 圈失效， 氧释放温度 241.5℃	[34]
	10% LMFP	203 @ 4.65 V	~68 (1C, 400)	-	55℃/100 圈容量保持 84.1%， 氧释放温度 268.6℃	
NCM	-	187.4 @ 4.3 V	97.2 (1C, 100)	132 @ 5 C	55℃/100 圈容量保持 61.8%， 热重放热峰为 224.0、258.8℃	[35]
	10% LFP	183.1 @ 4.3 V	97.3 (1C, 100)	129 @ 5 C	55℃/100 圈容量保持 92.6%，热重放热峰为 236.6、261.4℃	
NCM	-	174.4 @ 4.3 V	64.6 (0.2C, 200)	~120 @ 10 C	热重放热峰为 260℃， 释放热量为 416.8 J·g ⁻¹	[36]
	30% LMFP	160.2 @ 4.3 V	83.8 (0.2C, 200)	~110 @ 10 C	热重放热峰为 271℃， 释放热量为 344.8 J·g ⁻¹	
NCA	-	205.6 @ 4.5 V	73.3 (1C, 200)	~160 @ 10 C	热重起始分解温度为 200℃	[37]
	25% LMFP	196.4 @ 4.5 V	88.9 (1C, 200)	~150 @ 10 C	热重起始分解温度为 231℃	
LLOs	-	227.5 @ 4.6 V	67.4 (1C, 270)	69.3 @ 10 C	55℃/300 圈容量保持 4.9%	[38]
	50% LFP	211.3 @ 4.6 V	92.9 (1C, 400)	118.7 @ 10 C	55℃/300 圈容量保持 46.2%	
LLOs	-	231 @ 4.6 V	52.8 (1C, 500)	45 @ 10 C	55℃/100 圈容量保持 48.4%	[39]
	20% LMFP	221 @ 4.6 V	81.6 (1C, 500)	83 @ 10 C	55℃/100 圈容量保持 85.7%	

势获得广泛应用，其长循环、高安全和高热稳定的优势进一步凸显，层状/橄榄石混合正极由此进入快速发展阶段。尤其是近年来发展态势良好的三元层状材料，其与橄榄石磷酸盐的混合体系成为研究热点。同时，随着先进表征技术的不断升级和对正极材料结构机理研究的持续深化，对层状/橄榄石混合正极的作用机制认知也日益深入。结合图3所示的层状/橄榄石混合正极材料相关论文的发表趋势，可以看出，混合正极的发展在很大程度上依托于单一正极材料的演进方向。当前，三元材料虽能量密度优势突出，但其安全性与成本问题仍是核心瓶颈；而橄榄石材料安全性高且成本低，但能量密度偏低。层状/橄榄石混合正极正是通过二者优势互补，在性能与安全之间寻求平衡，从而实现了其在产业上的发展。可以预见，随着高镍、富锂等高能量密度正极材料的持续突破，以及干法电极、固态电解质等新工艺的不断成熟，层状/橄榄石混合正极将在下一代高比能、高安全锂离子电池中扮演更加关键的角色。

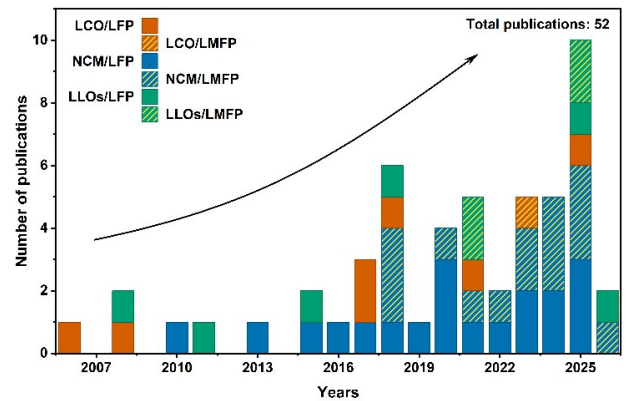


图3 层状/橄榄石混合正极材料相关论文发表量

Fig. 3 Number of publications on layered/olivine blended cathode materials

2.2 层状/橄榄石混合正极的制备方法

混合正极通常指由多种活性材料均匀混合而成的电极。根据混合策略的不同，混合正极的制备方法主要可分为两种：浆料直接混合制备电极，以及先制备混合材料再制备电极。

第一种方法是将层状和橄榄石等活性材料，与

导电剂、粘结剂等组分直接分散于溶剂中制成浆料，再涂布于集流体上形成混合正极。因其工艺简便、无需对材料进行额外预处理，目前多数研究采用这种方法制备混合正极^[45-48]。此类方法中，橄榄石材料可从电极结构层面改善混合电极性能，小粒径橄榄石颗粒能够填充颗粒间隙，使电极结构更致密，并有利于粘结剂均匀分散。但由于层状和橄榄石材料的粒径、密度和表面性质存在显著差异，易导致浆料流变行为复杂、黏度升高，增加混浆和均匀涂布的难度。同时，在干燥过程中易发生颗粒偏析和局部团聚，影响电极结构一致性和电化学稳定性^[49-50]。因此，对于直接浆料混合策略，工艺相对简便，但仍需调控正极浆料成分，以实现最佳的流变特性和电化学性能。

第二种方法是将层状和橄榄石材料预处理为整体性混合材料，再通过浆料混合制备电极。复合方式包括机械球磨混合、高速混合、超声混合等物理手段^[38,51-52]，部分研究还会进一步通过烧结等方式实现界面强化^[53-54]，获得两相结合更紧密的混合材料。此类方法中，橄榄石材料通常作为层状材料的外层保护相，两者接触充分，能更好发挥性能协同作用。同时，结构稳定的橄榄石外层能稳定界面，抑制对层状材料的不利影响。但这种方法需要增加额外的工艺步骤，且各项工艺参数需进行系统优化。例如，采用机械球磨或高速等混合方法时，需合理控制转速和时间等参数，以确保不同正极材料之间实现强均匀结合，同时不会造成颗粒破损；而采用烧结方法强化界面时，还需考虑层状氧化物和橄榄石磷酸盐烧结气氛等条件不匹配的问题。因此，对于先制备混合正极策略，两相结合紧密，协同性能发挥良好，但工艺设计和过程控制要求更高，需要保证两相良好复合的同时避免对材料结构造成损伤。

近期有研究针对 NCM 和 LFP 混合体系，系统对比了 LFP 浆料共混和 LFP 表面包覆两类方法对电池性能和产气行为的影响^[55]。结果表明，两种方式均能有效抑制 NCM 在循环过程中的氧气释放和电解液副反应，从而提升电池循环稳定性和抑制电压衰减。然而，这两种方法在作用机制和效率上存在明显差异。表面包覆通过在 NCM 颗粒表面构建连续均匀的 LFP 保护层，直接阻隔电解液的接触，产气抑制和电压衰减控制效果更优，且仅需极低的

LFP 用量即可实现高效保护。而浆料共混则需要较高的 LFP 用量才能获得相近的保护效果，且 LFP 以独立活性材料形式参与电化学反应，导致容量损失较大，但不易引发材料相变，在适当用量下仍能有效降低产气并提升循环稳定性。

综上所述，混合正极策略在带来显著性能提升的同时，也带来了制备工艺复杂性的明显增加。在实际应用中，混合策略的选择应综合考虑材料体系、性能目标和工艺条件。

3 层状/橄榄石混合正极材料的作用机制

层状/橄榄石混合正极材料性能的协同提升，可从界面稳定、结构强化和动力学优化这三个维度揭示其作用机制。

3.1 界面稳定作用

作为电化学反应的核心场所，电池界面的性质直接决定了层状材料的循环稳定性。在层状/橄榄石混合正极体系中，橄榄石材料可通过物理阻隔与界面调控等方式，有效稳定层状材料的界面行为。

物理屏蔽是一种抑制界面副反应的直接且有效的途径。如图 4a 的 SEM 图像所示，纯 NCM622 电极呈现典型的多孔结构，活性颗粒表面大部分暴露于电解液中，仅有少量颗粒被导电剂和粘结剂覆盖，容易引发电解液分解等界面副反应。而在 LMFP-NCM622 混合电极中，粒径较小的 LMFP 颗粒填充在 NCM622 颗粒间的孔隙之中，通过形成紧密的颗粒接触，一定程度上阻隔了 NCM 材料与电解液的直接接触^[56]。除孔隙填充外，均匀分布的纳米级橄榄石颗粒还能在层状材料表面形成物理包覆层（图 4b），进一步减少层状材料与电解液的接触，从而抑制电解液分解。此外，这种物理隔离也有助于降低界面放热反应与热量的局部积累。实验表明，采用混合电极的软包电池在热失控起始温度（ T_c ）和自热时间间隔（ Δt ）上均有显著提升（图 4c），表明其热稳定性得到明显改善^[57]。

化学吸附效应通过靶向掩蔽层状材料的活性位点，从原子层面实现界面稳定。第一性原理（DFT）计算表明（图 4d），LFP 中的 PO_4^{3-} 优先吸附于 NCM622 表面的过渡金属位点，并形成稳定的化学键合^[58]。这种靶向吸附作用不仅稳定了过渡金属离子的配位环境，有效抑制其与电解液发生界面

副反应, 还能减少过渡金属溶出及其在负极的沉积, 使负极侧的界面膜保持稳定 (图 4e-f) [58-59]。此外, 层状材料在深度脱锂状态下表面反应活性显著升高, 易催化电解液分解产生 HF 等酸性物质, 特别是在 LLOs 等高电压材料中, 此类反应更剧烈。如果将 LFP 作为 LLOs 的包覆层, 橄榄石材料的表面碱性可有效中和 HF, 抑制由酸诱导的 Mn^{3+} 歧化生成可溶性 Mn^{2+} , 减少过渡金属离子溶出。这一化学保护机制与物理屏蔽效应形成互补, 即便物理包覆不完全, 界面局部化学环境仍保持温和, 能有效维持材料表面结构的完整性 [60-62]。在此基础上, 通过界面重构形成的稳定正极-电解质界面 (CEI) 进一步强化了界面稳定性。研究表明, 层状/橄榄石混合正极表面形成的 CEI 具有独特的组成与结构特征。X 射线光电子能谱 (XPS) 深度剖析显示 (图 4g), 混合正极表面的 LiF 含量显著更高, 且随溅射深度增加呈梯度分布; 而纯 NCM613 正极表面的 LiF 仅富集于最表层。DFT 计算进一步显示, LiF 在 LMFP(010) 表面的吸附能比在 NCM613(010) 表面更负, 表明无机 LiF 与橄榄石 LMFP 之间存在更强的界面相互作用。这种梯度分布的富 LiF 界面膜兼具高机械强度与良好离子导电性, 有效抑制电解液的持续分解, 为电极界面提供持久保护 (图 3h) [63]。

综上所述, 层状/橄榄石混合正极中, 橄榄石材料通过多维度协同作用显著提升了界面稳定性: 在接触界面层面, 物理隔离减少电解液侵蚀; 在活性界面层面, 化学吸附钝化活性位点; 在成膜界面层面, 界面重构优化 CEI 特性。三者共同作用, 有效抑制层状材料的界面副反应, 赋予混合正极优异的长循环可靠性。

3.2 结构强化作用

层状材料在高电压充放电、长期循环或机械应力作用下, 易发生晶格畸变、不可逆相转变与涂层脱落等问题, 严重制约电池的循环寿命与安全性能。而橄榄石材料则凭借其刚性的聚阴离子骨架结构, 可从原子尺度、晶粒尺度甚至电极尺度对混合体系进行多维度结构强化, 有效抑制上述劣化行为。

抑制有害相变是混合结构在原子尺度实现强化的核心机制之一。橄榄石材料具有刚性的聚阴离子骨架, 在循环过程中自身配位结构保持稳定, 可作

为混合体系的结构支撑, 显著抑制层状材料的不可逆结构演化 [64]。以 NCM811 材料为例, 其在充放电过程中会经历 H1-M-H2-H3 的系列相变, 其中 4.2 V 左右的 H2-H3 相变伴随 c 轴晶格参数的剧烈收缩与膨胀, 是晶格应变累积和微裂纹产生的主要诱因, 易导致结构坍塌, 造成容量损失和电压衰减 (图 5a) [65-67]。图 5b 的原位 X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 引入 10% LFP 后, NCM811 的 c 轴晶格参数变化显著减小, H2-H3 相变的不可逆性得到有效抑制, 层状结构的完整性得以更好保持 [67]。对于 LCO 材料, LFP 的引入可减缓其层状结构向尖晶石结构的转变, 抑制由锂缺失引发的 Co_3O_4 等副产物生成, 从而缓解不可逆容量损失的持续加剧 [39]。高温会进一步加剧层状结构向尖晶石相或岩盐相的不可逆转变。通过对荷电态 LLOs 及其混合材料升温至 600℃ 过程中的相变行为进行研究, 发现 LLOs 正极在约 550℃ 时即形成岩盐相, 而混合正极中岩盐相的出现被推迟至 600℃, 进一步证实了混合正极的结构强化作用 [54]。

抑制晶格氧损失是混合结构在晶粒尺度提升热稳定性的关键。晶格氧析出易在热量积累条件下触发热失控, 严重威胁电池安全 [68]。研究表明, LCO (010) 与 LFMP (110) 界面具有较低的界面附着能, 氧原子在界面处形成连续的氧亚晶格结构; LCO 表面的氧原子与 LFMP 表面的 Mn、Fe、Li 原子形成强化学键合, 显著提升了氧析出反应所需要的活化能 (图 5c)。XRD 结合质谱 (MS) 分析表明 (图 5d), 与纯 LCO 相比, 混合材料的 O_2 释放起始温度显著提高, 且 O_2 析出量显著减少, 证实了混合结构对不可逆晶格氧损失的有效抑制, 从而延缓了热失控触发进程 [34]。

力学结构强化是混合体系在电极尺度提升安全性的重要途径 [69]。纯 NCM811 电极中, PVDF 粘结剂分布集中、不均匀且不连续, 导致电极内聚强度与粘附强度不足。引入 LFP 纳米颗粒后, 大尺寸 NCM 颗粒被小尺寸 LFP 和粘结剂均匀包裹, 粘结剂分布更为均匀连续。纳米压痕测试及划痕测试表明 (图 5e-f), BNL 混合电极的杨氏模量与硬度更高, 内聚强度与粘附强度均得到提升。力学性能的优化直接重构了失效行为: BNL 电极在机械损伤过程中呈现 AI 箔优先断裂而涂层保持包覆的失效模式, 避免了纯 NCM811 电极因涂层优先剥落导致 AI

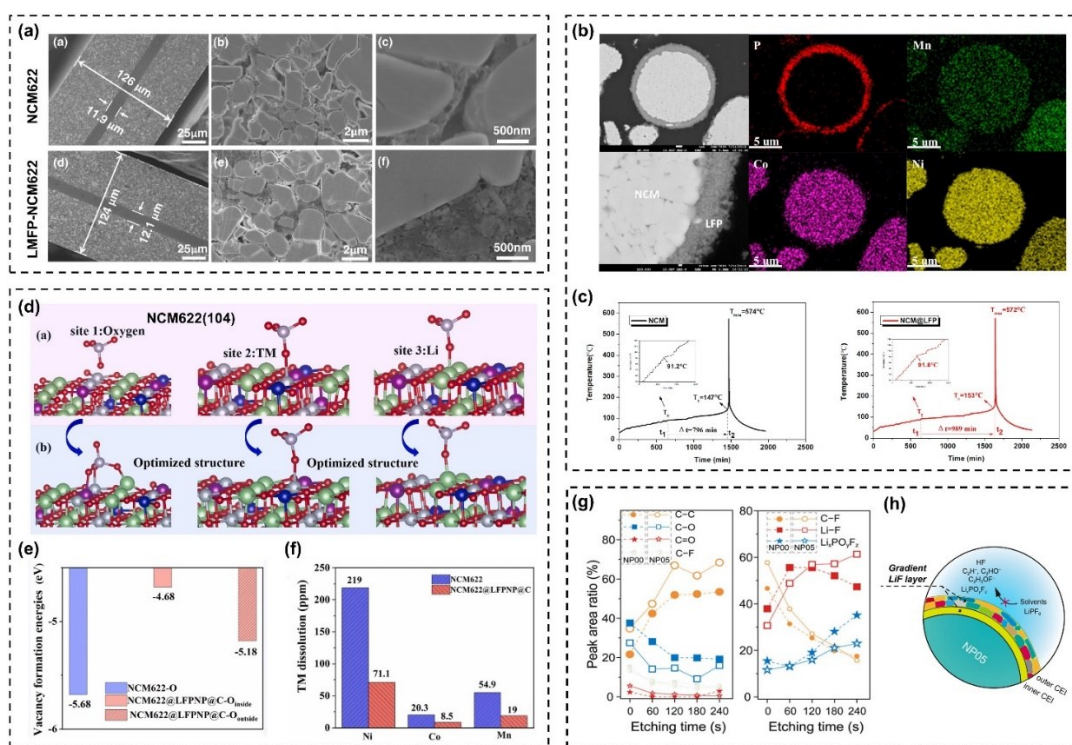


图4 层状/橄榄石混合正极材料的界面稳定作用。(a) 新鲜NCM正极的横截面SEM图像^[56]；(b) NCM@LFP的横截面SEM与X射线能谱(EDS)面分布；(c) 充电至4.2 V的18650全电池热失控曲线^[57]；(d) PO₄³⁻在NCM622(104)表面的三种可能吸附位点；(e) 不同表面的氧空位形成能；(f) 1000次循环后负极上检测到的过渡金属元素含量^[58]；(g) 根据C 1s和F 1s XPS结果计算得到的化学相互作用浓度变化；(h) 循环后NP05混合电极界面的CEI形成机理示意图^[63]

Fig. 4 Interface stabilization effect of layered/olivine blended cathode materials. (a) Cross section SEM images of the fresh NCM cathodes^[56]. (b) Cross-sectional SEM and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) mapping of NCM@LFP. (c) Thermal runaway curves of 18650 full cells charged to 4.2 V^[57]. (d) Three possible sites for PO₄³⁻ adsorption on NCM622(104) surface. (e) The oxygen vacancy formation energy of different surfaces. (f) The TM elements are detected on the anode after 1000 cycles^[58]. (g) Concentration variation of the chemical interaction calculated in C 1s and F 1s XPS spectra. (h) Schematic illustration of the CEI film formation on NP05 blended electrode interface after cycling^[63]

箔暴露的危险内短路路径，从而在针刺测试下不发生热失控（图5g-h）^[70-71]。

综上所述，层状/橄榄石混合结构通过界面晶格匹配抑制有害相变、强化学键合稳定晶格氧、优化粘结剂分布增强力学完整性，分别从原子尺度、晶粒尺度与电极尺度强化了层状材料的结构稳定性，为发展兼具高能量密度、长循环寿命与高安全性的储能电池提供了可靠的材料设计策略。

3.3 动力学优化作用

层状材料在高倍率充放电、长循环或低SOC区间易出现锂离子扩散迟缓、电荷转移阻抗激增等动力学问题，严重制约电池的功率输出与能量效率。通过与橄榄石材料的动力学协同互补，可有效优化混合正极的动力学性能，拓宽其高功率应用窗口。

构建高效的离子-电子传输网络是混合电极实现快速电荷传输的结构基础。图6a-b的X射线计算机断层扫描(XCT)三维分析结果表明，混合电极中，纳米LMFP颗粒均匀填充于NCM大颗粒间隙，使混合电极孔隙结构发生显著演变：从少量分散的大孔转变为大量均匀分布的小孔，且孔隙通道更趋圆形，孔隙形状因子提高。这种优化的孔隙结构构建了贯穿整个电极的自由流动、均匀分布的锂离子传输通道，为电解液的均匀渗透与锂离子的快速输运提供了结构基础。此外，碳包覆橄榄石颗粒具有优异的电解液润湿性，能进一步确保电解液在电极内部的均匀分布（图6c）^[72]。

橄榄石材料的平坦电压平台与稳健结构可发挥动力学缓冲作用，缓解层状材料的极化与电压衰减。在高倍率或低SOC区间，层状材料因锂离子

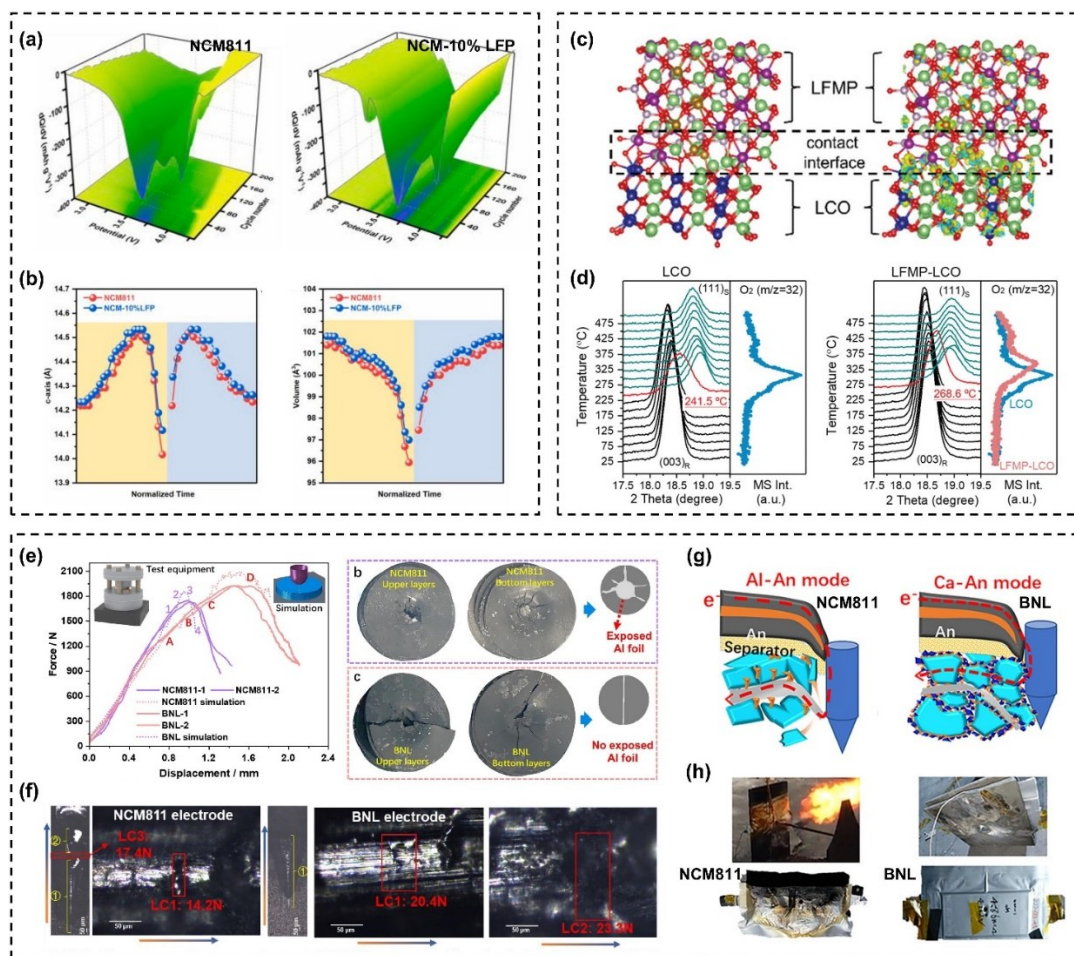


图5 层状/橄榄石混合正极材料的结构强化作用。(a) NCM811与NCM-10% LFP循环过程中的放电微分容量(dQ/dV)曲线;(b) NCM811与NCM-10% LFP的c轴晶格参数与单胞体积变化^[67];(c) LCO (010)/LFMP (110)界面的界面结构模拟与电荷密度差图;(d) 脱锂态LCO与LFMP-LCO正极在加热至500℃过程中收集的XRD图谱及O₂的MS信号^[34];(e) 正极压痕测试的实验结果与模拟;(f) 划痕测试后两种正极表面划痕轨迹的显微照片;(g) 电池针刺过程的模拟与示意图;(h) 针刺后电池的实物照片^[70]

Fig. 5 Structural reinforcement effect of layered/olivine blended cathode materials. (a) Discharged differential capacity (dQ/dV) plots during cycling for NCM811 and NCM-10 %LFP. (b) The corresponding c-axis lattice parameters and unit cell volume variations^[67]. (c) Simulation of the interfacial structure and charge density difference maps at the LCO (010)/LFMP (110) interface. (d) XRD patterns and MS signals of O₂ collected from LCO and LFMP-LCO cathodes in delithiated states during heating to 500℃^[34]. (e) Experimental results and simulation of indentation tests of the cathodes. (f) Microscopic pictures of the scratch tracks on the two cathodes after the scratch test. (g) Simulation and schematic of the cell during nail penetration. (h) Photographs of batteries after inserting the nail^[70]

扩散系数急剧下降而动力学受限, 电荷转移阻抗显著升高。此时, 橄榄石材料仍能保持稳定的动力学活性, 承担主要电荷传输任务, 避免电压骤降, 有效拓宽混合电极的工作窗口^[39]。混合脉冲功率特性测试证实, Ni80-30LMFP混合电极的脉冲放电能力显著提升, 在5C和10C脉冲下其直流内阻尖峰几乎完全消除(图6d)。缓冲作用还体现在弛豫阶段(图6e), 由于两类材料具有不同的平衡电位,

电流中断后锂离子在材料间自发迁移直至体系达到热力学平衡, 有助于缓解电极内部的荷电状态不均与应力集中^[73]。

自电荷行为是混合体系中由材料间电势差驱动的锂离子自发移动的独特电化学现象, 能为混合电极的性能增强提供额外驱动力。研究表明, 充电末期, LMFP脱出的部分Li⁺会优先嵌入邻近的NCM, 稳定了NCM的贫锂界面, 抑制了副反应的发生。

放电末期，NCM因锂空位减少而动力学受限，锂离子优先嵌入LMFP，而后再在电化学势差驱动下迅速转移至邻近的缺锂态NCM，使NCM在低SOC区获得额外的容量补充（图6f）^[72]。图6g的dQ/dV分析表明，随着循环进行，混合电极中对应于内部锂离子转移的P2峰强度逐渐增大，说明自电荷行为在循环过程中持续发挥作用。且随着层状材料退化程度的加深，两相间的电化学势差增大，自电荷

行为不断增强，从而有效减缓了容量衰减速率^[74]。

综上所述，层状/橄榄石混合材料通过构建高效的离子-电子传输网络奠定动力学结构基础、发挥缓冲效应实现动力学互补、利用自电荷行为驱动内部锂离子转移以补偿容量衰减，分别从结构基础、热力学平衡与动态过程三个维度优化了电极的动力学性能，使混合体系在高倍率、长循环等苛刻情况下展现出优异的综合电化学性能。

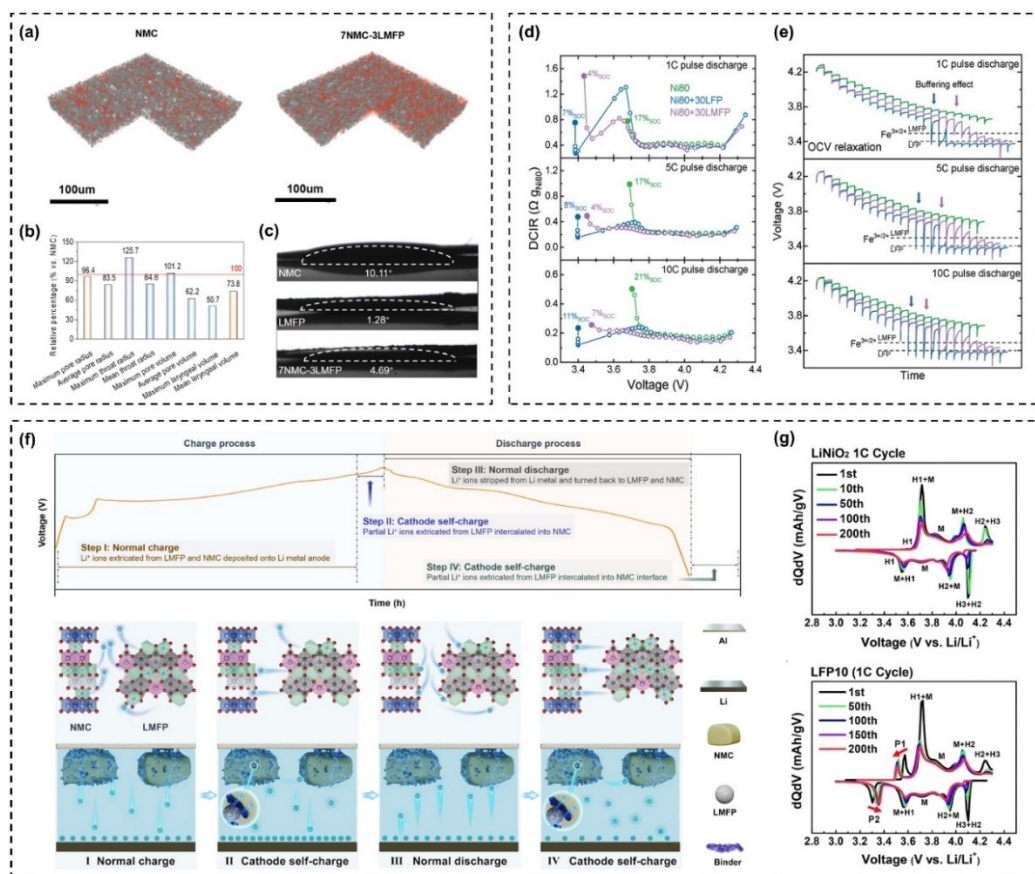


图6 层状/橄榄石混合正极材料的动力学优化作用。(a) 基于XCT数据的NCM与7NCM-3LMFP正极三维表征（深灰色：NCM/7NCM-3LMFP颗粒、炭黑及粘结剂，橙色：孔隙）；(b) 孔隙结构的定量分析结果；(c) 原始NCM、原始LMFP及7NCM-3LMFP的电解液接触角^[72]；(d) 混合正极的直流内阻（DCIR）随电压与放电倍率的变化曲线；(e) 混合正极的开路电压（OCV）弛豫行为随放电倍率的变化曲线^[73]；(f) 7NCM-3LMFP混合正极在充放电过程中正极自充电行为示意图^[72]；(g) 1C倍率下200次循环稳定性测试的dQ/dV曲线^[74]

Fig. 6 Kinetic optimization effect of layered/olivine blended cathode materials. (a) 3D characterizations of NCM and 7NCM-3LMFP cathode based upon XCT data (dark grey: NCM/7NCM-3LMFP particle, carbon black, and binder; orange: pore). (b) Quantitative evaluation results of pore structure. (c) Electrolyte contact angles of pristine NCM, pristine LMFP and 7NCM-3LMFP^[72]. (d) Direct current internal resistance (DCIR) of the blend cathodes as a function of voltage and discharge rates. (e) Open-circuit voltage relaxation behavior of the blend cathodes as a function of discharge rates^[73]. (f) Schematic illustration for cathode self-charge behavior of 7NCM-3LMFP blended cathode upon charge and discharge^[72]. (g) dQ/dV curves during 200 cycles of the retention test at 1C^[74]

本章从界面稳定、结构强化和动力学优化三个维度系统阐述了层状/橄榄石混合材料的功能机制。

需要强调的是，这三类机制并非孤立存在，而是在混合体系中相互关联、互为支撑，共同构筑了协同

增强效应。具体而言,界面稳定为基体材料构筑稳定的电化学界面,通过抑制副反应与过渡金属溶出,不仅为结构强化提供了免受侵蚀的基体环境,也为动力学传输保留了畅通的锂离子通道,成为协同体系的基础保障。结构强化通过晶格锚定与相变抑制,为动力学传输保障了完整的晶格框架与稳定的电极结构,同时从源头上减少了活性位点的暴露与劣化,反向助力界面稳定性的维持,构成协同体系的核心支撑。动力学优化则通过构建高效的离子-电子传输网络与锂离子转移机制,降低了电极极化与局部应力,从热力学与动力学双重层面减少了副反应驱动力,从而在动态过程中反哺界面稳定与结构强化,成为协同体系的活力来源。这三重机制在混合体系中形成递进式协同关系:界面稳定为结构强化与动力学优化创造前提,结构强化为动力学传输与界面维持提供保障,动力学优化则在动态过程中不断强化界面与结构的稳定性。三者相互交织、循环增强,共同构筑了混合材料优异的循环稳定性、热安全性与电化学综合性能。深刻理解这一多维协同机制,对于高性能混合正极的设计与界面工程具有重要的理论指导意义。

当然,混合材料在发挥协同优势、显著提升电池性能的同时,其在长循环过程中组分间匹配性的演化也会诱发新型失效机制。层状材料和橄榄石材料在充放电过程中的体积形变、结构相变和界面反应动力学存在显著差异,由此产生的界面应力易导致颗粒接触失效、导电网络破损,甚至活性物质脱落。此外,不同材料的老化速率也不同,例如,LMFP在 ≥ 4.5 V的高电压下循环时,电荷转移阻抗会急剧增加,材料表面的碳层发生氧化损失,并伴随结构非晶化。当其中一种活性物质提前失效,会破坏混合正极内部的荷电平衡,导致局部过充或过放,从而加速整体性能衰减。同时,层状材料溶出的过渡金属离子可能迁移至橄榄石材料表面,阻塞离子通道或催化电解液分解,形成交叉污染,进一步削弱协同界面的稳定性。在高电压共混体系中,如将LFP与LLOs共混并充电至4.8 V,还可能引发LFP过充、电解液氧化分解等安全性问题,进一步制约电池性能^[43,75]。因此,为实现混合正极的协同优势并推动其实际应用,有必要系统研究长循环过程中组分间匹配性的演化规律,并发展界面稳定化、结构一体化和失效抑制策略。

4 层状/橄榄石混合正极材料的发展潜力

4.1 大规模储能

锂离子电池正面临着高能量密度、长循环寿命、低成本、高安全性与宽环境适应性等多维度储能需求^[76]。层状/橄榄石混合正极凭借其独特的协同机制,在规模化储能领域展现出显著的应用潜力。当前,层状/橄榄石混合体系主要遵循层状材料为性能主体、橄榄石材料为功能辅助的设计逻辑:层状材料提供高比容量与高工作电压,橄榄石材料则发挥辅助保护和电化学补充作用。二者协同使混合材料体系在保持较高能量密度的同时,实现了综合性能的全面提升。

成本优化是混合材料面向规模化储能的核心竞争力^[77]。由于主体材料为层状材料,混合体系的成本主要受限于层状材料的选择。锂锰基层状氧化物因其成本优势、环境友好性及电化学潜力,更符合先进规模储能技术的发展需求^[4]。尤其是具有极高理论比容量的富锂锰基氧化物(LLOs),是下一代高能量密度储能系统的热门候选材料^[78]。但当前研究的混合材料体系仍以三元层状材料为主,橄榄石材料与LLOs的混合研究尚不充分。因此,设计橄榄石材料与LLOs等极具价格优势的混合体系是值得深入探索的发展方向,有望在保持高能量密度的同时,进一步提升成本优势。

当然,橄榄石材料的引入本身即可降低混合材料的成本,其比例越高,正极材料成本下降越明显。但与此同时,层状材料的减少也会导致能量密度等性能的降低,导致体积成本增加。因此,通过组分比例调控实现性能与成本的平衡至关重要。不同储能系统对能量密度的要求存在差异,未来可通过实验设计与模型仿真,系统研究不同层状材料、橄榄石材料及其组成比例所对应的电极性能参数,有助于为特定储能场景提供高性价比的材料选择方案。

环境适应性是混合材料面向复杂工况的关键性能。得益于橄榄石材料的辅助作用,混合材料在高温下的循环性能与安全性已得到显著提升。但是目前的研究多集中于高温性能,混合材料的低温性能研究尚显不足。橄榄石材料的一维离子通道与刚性骨架在低温下难以适应晶格收缩与动力学衰退,导

致性能衰减严重^[79]；而层状材料的二维扩散通道使锂离子在低温下仍能保持相对较高的扩散效率^[80]。受混合体系自电荷行为的启发，一个值得探索的科学问题是：低温下混合体系是否存在该行为？若低温下两类材料存在显著的电势差，橄榄石材料中的 Li^+ 能否在电势差驱动下部分迁移至层状材料，借助其二维扩散通道优化传输效率？这一机制若得以证实，将为提升混合材料的低温性能提供新的设计思路，助力实现宽环境适应性的储能电池。

4.2 新型电池体系

层状/橄榄石混合正极的协同机制不仅在传统锂离子电池中展现出显著优势，更有望在下一代新型电池体系中发挥关键作用。

固态电池是层状/橄榄石混合材料极具应用潜力的重要方向之一。当前，固态电池面临的核心挑战主要集中于电极与固态电解质之间的界面接触问题，如固-固界面的阻抗较高、循环过程中体积变化引发的界面失配等，均会对电池性能造成不利影响^[81]。近期研究表明，通过混合大尺寸多晶与小尺寸单晶层状材料，可显著优化电极微观结构与理化性能，实现孔隙率降低、离子电导率提升与机械稳定性增强^[82]。基于这一思路，层状/橄榄石混合材料有望成为高性能固态电池正极材料的理想候选。具体而言，层状材料和橄榄石材料之间的颗粒级配效应可优化电极的孔隙结构，构建高效的离子-电子网络增强动力学性能；同时，其界面稳定与结构强化作用可保障循环过程中的界面接触与结构完整性。这些协同效应为开发兼具高能量密度与长循环稳定性的全固态电池提供了新的材料设计思路。

层状/橄榄石混合正极材料已在大规模储能领域展现出高比能、低成本与高安全性的综合竞争力，同时其在固态电池等新型电池体系中的应用潜力也日益受到关注。面向未来，该领域的研究需在以下几方面持续深化：一是进一步揭示混合体系多尺度协同机制的本质规律，建立组分-结构-性能之间的定量关联；二是拓展材料体系边界，重点探索富锂锰基氧化物与橄榄石磷酸盐的新型复合设计；三是针对极端工况下的性能衰减问题，开发针对性的界面调控与动力学优化策略；四是面向多样化的应用场景，系统评估材料适配性与工程化可行性。上述方向的突破，将为混合材料在下一代高性能储能电池中的规模化应用奠定基础。

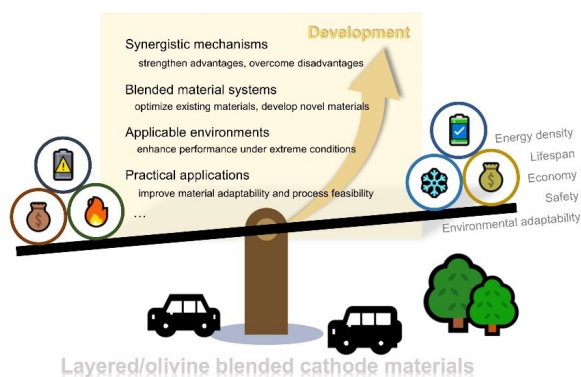


图7 层状/橄榄石混合正极材料的发展需求
Fig. 7 Development requirements for layered/olivine blended cathode materials

5 结论与展望

层状/橄榄石混合正极材料通过将高能量密度的层状氧化物材料与高安全、长循环寿命的橄榄石磷酸盐材料进行合理复合，充分发挥二者在结构与电化学性能上的互补优势，成为突破单一正极材料性能瓶颈的高效策略。

本文围绕层状/橄榄石混合体系，对其相容性基础、制备方法与功能机制展开讨论。研究表明，二者在颗粒级配与电压窗口上的匹配优势，可同步提升电极压实密度、能量转化效率及全荷电状态下的功率保持能力。不同制备方法虽使混合正极的作用机制各有侧重，但都能有效抑制副反应并提升电池循环性能。进一步研究表明，混合体系通过界面稳定、结构强化和动力学优化三大维度的协同机制，有效抑制界面劣化、缓解材料结构崩塌、提升电化学反应动力学特性，从而推动混合正极在高比能、长寿命、高安全储能器件中的应用边界不断拓展。

凭借其结构与性能上的综合优势，层状/橄榄石混合正极不仅在大规模储能领域具有显著的应用潜力，在固态电池等下一代电池体系中也显示出广阔的发展空间。未来，通过开发性能更为优异的基础材料、精准构筑材料界面结构、优化组分比例以及创新制备工艺，有望进一步推动该类混合正极材料的实用化进程，为高性能储能电池的发展提供关键材料支撑。

参考文献

- [1] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage

- for the grid: a battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935. DOI: 10.1126/science.1212741.
- [2] LUO X, WANG J, DOONER M, et al. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation[J]. *Applied Energy*, 2015, 137: 511-536. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081.
 - [3] ZHANG X, LIU S, WANG B, et al. Mn-based cathode materials for rechargeable batteries[J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(1): 87-105. DOI: 10.1007/s11426-023-1706-8.
 - [4] SONG J, WANG H, ZUO Y, et al. Building better full manganese-based cathode materials for next-generation lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2023, 6(1): 20. DOI: 10.1007/s41918-023-00184-8.
 - [5] KESHARI N, DEWANGAN T, BASU K, et al. Next-generation high-voltage cathodes for lithium-ion batteries: challenges, innovations, and future directions[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2025, 9(10): e00543. DOI: 10.1002/adsu.202500543.
 - [6] ZHANG S S. Problems and their origins of Ni-rich layered oxide cathode materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 247-254. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.08.013.
 - [7] ZHANG C, JIANG W, HE W, et al. Heteroepitaxial interface of layered cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 37: 161-189. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.02.009.
 - [8] SHURTZ R C, HEWSON J C. Review—materials science predictions of thermal runaway in layered metal-oxide cathodes: a review of thermodynamics[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(9): 090543. DOI: 10.1149/1945-7111/ab8fd9.
 - [9] KHAN A, AL RASHID H, ROY P K, et al. Challenges and the way to improve lithium-ion battery technology for next-generation energy storage[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2025, 8(6): e70088. DOI: 10.1002/eem2.70088.
 - [10] SHARMA M, ALHOLAISSI A A, ALSHAHRANI M D, et al. Advances in lithium-ion batteries: graphene anodes and lithium iron phosphate cathodes[J]. *Ionics*, 2025, 31(12): 12523-12544. DOI: 10.1007/s11581-025-06798-w.
 - [11] HEUBNER C, LIEBMANN T, SCHNEIDER M, et al. Recent insights into the electrochemical behavior of blended lithium insertion cathodes: A review[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 745-760. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.165.
 - [12] NUMATA T, AMEMIYA C, KUMEUCHI T, et al. Advantages of blending $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ into $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 358-360. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00753-4.
 - [13] WEN L, SHI Y, YE L W, et al. Progress of lithium manganese iron phosphate in blended cathode materials[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2025, 164: 100952. DOI: 10.1016/j.mser.2025.100952.
 - [14] MOHAMED N, ALLAM N K. Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(37): 21662-21685. DOI: 10.1039/D0RA03314F.
 - [15] KHALID R, SHAH A, JAVED M, et al. Progress and obstacles in electrode materials for lithium-ion batteries: a journey towards enhanced energy storage efficiency[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(20): 15951-15998. DOI: 10.1039/D5RA02042E.
 - [16] YANG L, YANG K, ZHENG J, et al. Harnessing the surface structure to enable high-performance cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(14): 4667-4680. DOI: 10.1039/D0CS00137F.
 - [17] YANG Q, HUANG J, LI Y, et al. Surface-protected LiCoO_2 with ultrathin solid oxide electrolyte film for high-voltage lithium ion batteries and lithium polymer batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 388: 65-70. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.076.
 - [18] CHEN Y, SONG S, ZHANG X, et al. The challenges, solutions and development of high energy Ni-rich NCM/NCA LiB cathode materials[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1347(1): 012012. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012012.
 - [19] YAO Y, ZHANG Z, ZHENG Y, et al. Recent advances in coating strategies for lithium-rich manganese-based layered oxide cathodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 134: 118132. DOI: 10.1016/j.est.2025.118132.
 - [20] YAMADA A, KUDO Y, LIU K Y. Reaction mechanism of the olivine-type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$) [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(7): A747-A754. DOI: 10.1149/1.1375167.
 - [21] LIU X, WANG Y J, BARBIELLINI B, et al. Why LiFePO_4 is a safe battery electrode: coulomb repulsion induced electron-state reshuffling upon lithiation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(39): 26369-26377. DOI: 10.1039/C5CP04739K.
 - [22] ANANSUKSAWAT N, SANGSANIT T, PREMLUEM S, et al. How uniform particle size of NMC90 boosts lithium ion mobility for faster charging and discharging in a cylindrical lithium ion battery cell[J]. *Chemical Science*, 2024, 15(6): 2026-2036. DOI: 10.1039/D3SC05698H.
 - [23] ZHANG J, QIAO J, SUN K, et al. Balancing particle properties for practical lithium-ion batteries[J]. *Particuology*, 2022, 61: 18-29. DOI: 10.1016/j.partic.2021.05.006.
 - [24] LIU J, CHEN S, KONG D, et al. Interaction between LMFP and NCMA and its effect on blending cathode-based cells[J]. *Energies*, 2024, 17(4): 808. DOI: 10.3390/en17040808.
 - [25] LING J, KARUPPIAH C, KRISHNAN S G, et al. Phosphate polyanion materials as high-voltage lithium-ion battery cathode: a review[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(13): 10428-10450. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01102.
 - [26] BESNARD N, ETIEMBLE A, DOUILLARD T, et al. Multiscale morphological and electrical characterization of charge transport limitations to the power performance of positive electrode blends for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(8): 1602239. DOI: 10.1002/aenm.201602239.
 - [27] HUANG J, YANG Y, LIU Y, et al. Lithium hexamethyldisilazide endows $\text{Li}|\text{NCM811}$ battery with superior performance[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 33. s40820-022-00998-z. DOI:

- 10.1007/s40820-022-00998-z.
- [28] WANG J, WEI J, LIANG D, et al. Dual-coating strategy enhances high-voltage capacity and cycling stability of Ni-rich NCM811 cathodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2026, 546: 147755. DOI: 10.1016/j.electacta.2025.147755.
- [29] LIN C, LI J, YIN Z, et al. Structural understanding for high-voltage stabilization of lithium cobalt oxide[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(6): 2307404. DOI: 10.1002/adma.202307404.
- [30] ZHENG J, MYEONG S, CHO W, et al. Li- and Mn-Rich cathode materials: challenges to commercialization[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(6): 1601284. DOI: 10.1002/aenm.201601284.
- [31] CHATZOGIANNAKIS D, ARSZELEWSKA V, CABELGUEN P E, et al. Understanding charge transfer dynamics in blended positive electrodes for Li-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 69: 103414. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103414.
- [32] KIM H S, KONG M, KIM K, et al. Electrochemical characteristics of $\text{LiFePO}_4/\text{LiCoO}_2$ mixed electrode for Li secondary battery[J]. *Journal of Electroceramics*, 2009, 23(2): 219-224. DOI: 10.1007/s10832-007-9403-0.
- [33] ZHANG H, LI X, LIU W, et al. Olivine LiFePO_4 as an additive into LiCoO_2 electrodes for LIBs to improve high-voltage performances [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159188. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159188.
- [34] YAN Y, ZHENG Y, ZHANG H, et al. Blending layered cathode with olivine: an economic strategy for enhancing the structural and thermal stability of 4.65 V LiCoO_2 [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(43): 2304496. DOI: 10.1002/adfm.202304496.
- [35] YOU L, TANG J, WU Q, et al. LiFePO_4 -coated $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries with enhanced cycling performance at elevated temperatures and high voltages[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(62): 37916-37922. DOI: 10.1039/D0RA07764J.
- [36] ZHANG X, HOU M, TAMIRATE A G, et al. Carbon coated nano-sized $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ porous microsphere cathode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 448: 227438. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227438.
- [37] ZHANG B, XIE X, PENG Z, et al. Synthesis of flexible $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ microsphere and its synergetic effects with blended $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 541: 231671. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231671.
- [38] WEI H X, LUO Y H, HUANG Y D, et al. Li-rich Mn-based/lithium iron phosphate composite cathode material with excellent electrochemical performance enabled by cooperative shunting mechanism[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(11): 7497-7507. DOI: 10.1021/acsam.5c00818.
- [39] HAN C, WU J, LI S, et al. Suppressing the voltage decay of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials enabled by $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ for long-cycling lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 364: 115629. DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115629.
- [40] LEISING R A, TAKEUCHI E S. Mixed cathode material for high energy density electrochemical cells: EP0999604A1[P]. 2000-05-10.
- [41] BARKER J, SAIDI Y, KELLEY T E. Electrodes comprising mixed active particles: US7041239B2[P]. 2006-05-09.
- [42] WANG H, ZHANG W D, ZHU L Y, et al. Effect of LiFePO_4 coating on electrochemical performance of LiCoO_2 at high temperature [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178(1): 131-136. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.10.028.
- [43] WHITACRE J F, ZAGHIB K, WEST W C, et al. Dual active material composite cathode structures for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): 528-536. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.076.
- [44] GALLAGHER K G, KANG S H, PARK S U, et al. $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ blended with LiFePO_4 to achieve high energy density and pulse power capability[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9702-9707. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.054.
- [45] PARK T J, KANG S H, KIM C, et al. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ blended cathode for lithium ion batteries[J]. *Chemistry Letters*, 2013, 42(10): 1320-1322. DOI: 10.1246/cl.130542.
- [46] YUE M, AIKEN C, DESHMUKH J, et al. Improved elevated temperature performance of $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ cell by blending NMC640 in cathode[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2023, 170(11): 110532. DOI: 10.1149/1945-7111/ad0bab.
- [47] HEUBNER C, LIEBMANN T, LÄMMEL C, et al. Internal dynamics of blended Li-insertion electrodes[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 20: 101-108. DOI: 10.1016/j.est.2018.09.003.
- [48] ALLAHYARI E, GHORBANZADEH M, RIAHIFAR R, et al. Electrochemical performance of NCM/LFP/Al composite cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(5): 055503. DOI: 10.1088/2053-1591/aac0c7.
- [49] DAWKINS J I G, PAN Y, GHAVIDEL M Z, et al. Exploring the synergistic effects of dual-layer electrodes for high power Li-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2023, 10(21): e202300279. DOI: 10.1002/celec.202300279.
- [50] BISHT A, DIXIT M, ESSEHLI R, et al. Assessing the coating implications of slurry formulations in NCMA and LFMP blend cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 640: 236734. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.236734.
- [51] ZHAO X, AN L, SUN J, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2\text{-LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ mixture with both excellent electrochemical performance and low cost as cathode material for power lithium ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(2): A142. DOI: 10.1149/2.0431802jes.
- [52] KIM S B, LEE K J, CHOI W J, et al. Preparation and cycle performance at high temperature for $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ coated with LiFePO_4 [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14(6): 919-922. DOI: 10.1007/s10008-009-0873-7.
- [53] ZHENG F, YANG C, XIONG X, et al. Nanoscale surface modification of lithium-rich layered-oxide composite cathodes for suppressing voltage fade[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(44): 13250-13254. DOI: 10.1002/ange.201506408.
- [54] LIU S, WANG Y, XIAO D, et al. Mn-based layered/olivine

- composite-structure cathode for long-life lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 76: 104151. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104151.
- [55] NA S, PARK C, PARK K. LiFePO₄ (LFP) coating and blending on Li_{1.05}(Ni_{0.88}Co_{0.08}Mn_{0.04})O₂ (Ni-rich NCM): a strategy for reduced gas generation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1031: 180771. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.180771.
- [56] HONG Z, DONG H, HAN S, et al. Nail penetration-safe LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ pouch cells enabled by LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄ cathode safety additive[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 512: 230505. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230505.
- [57] ZHONG Z, CHEN L, ZHU C, et al. Nano LiFePO₄ coated Ni rich composite as cathode for lithium ion batteries with high thermal ability and excellent cycling performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 464: 228235. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228235.
- [58] HU Q, HE Y, REN D, et al. Targeted masking enables stable cycling of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ at 4.6V[J]. *Nano Energy*, 2022, 96: 107123. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107123.
- [59] SIM R, SU L, DOLOCAN A, et al. Delineating the impact of transition - metal crossover on solid - electrolyte interphase formation with ion mass spectrometry[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(14): 2311573. DOI: 10.1002/adma.202311573.
- [60] YANG J, PARK S, LEE S, et al. High-voltage deprotonation of layered-type materials as a newly identified cause of electrode degradation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(6): 3018-3027. DOI: 10.1039/D2TA07496F.
- [61] ALAGIA V E, MOHANAKUMAR S, DUTTS M H G, et al. Influence of anions on the formation of a passivating Fe-rich interfacial layer during olivine dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2025, 403: 152-165. DOI: 10.1016/j.gca.2025.06.012.
- [62] KIM E, KIM J H, CHANG J H, et al. Decoupling activation from passivation in high-rate Li-rich Mn-based layered oxides through the construction of a conductive LiFePO₄ island architecture[J]. *Journal of Power Sources*, 2026, 671: 239599. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2026.239599.
- [63] TIAN S, LIU S, DU H, et al. Layered/olivine composite structure-induced stable gradient interfacial chemistry toward high-temperature lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(46): 32065-32076. DOI: 10.1021/acsnano.4c10454.
- [64] ANDERSSON A. Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130(1-2): 41-52. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00311-8.
- [65] KUO L Y, GUILLON O, KAGHAZCHI P. Origin of structural phase transitions in Ni-rich Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ with lithiation/delithiation: a first-principles study[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(22): 7437-7446. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c07675.
- [66] LIU H, WOLFMAN M, KARKI K, et al. Intergranular cracking as a major cause of long-term capacity fading of layered cathodes[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3452-3457. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00379.
- [67] LIU J, DONG J, WANG M, et al. Redox-active stabilizer-enhanced structural and thermal stability of Ni-rich cathodes via an economical blending strategy[J]. *eTransportation*, 2025, 24: 100428. DOI: 10.1016/j.etrans.2025.100428.
- [68] ZHANG H, LIU H, PIPER L F J, et al. Oxygen loss in layered oxide cathodes for Li-ion batteries: mechanisms, effects, and mitigation[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(6): 5641-5681. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00327.
- [69] ZHU L, YAN T F, JIA D, et al. LiFePO₄-coated LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials with improved high voltage electrochemical performance and enhanced safety for lithium ion pouch cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(3): A5437-A5444. DOI: 10.1149/2.0651903jes.
- [70] ZHANG Z, QU Y, LI Y, et al. Mechanical regulation of Ni-rich cathode to "the golden mean" towards safe Li-ion batteries during nail penetration[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 73: 103802. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103802.
- [71] ABAZA A, FERRARI S, WONG H K, et al. Experimental study of internal and external short circuits of commercial automotive pouch lithium-ion cells[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 16: 211-217. DOI: 10.1016/j.est.2018.01.015.
- [72] WEI H, WANG H, LIU L, et al. Ion-electron synergistic effect and cathode self-charge behavior of hybrid cathode[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 86: 104920. DOI: 10.1016/j.ensm.2026.104920.
- [73] LEE S, SCANLAN K, REED S, et al. Cost-effective layered oxide - olivine blend cathodes for high-rate pulse power lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(5): 2403002. DOI: 10.1002/aenm.202403002.
- [74] KANG M, OH S, AHN K, et al. Unlocking the potential of internal Li-ion transfer in Ni-rich cathodes blended with LiFePO₄ to address first cycle irreversible capacity loss and degradation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(16): 7950-7966. DOI: 10.1039/D5EE00404G.
- [75] PARK Y J, HAN J, KIM H, et al. Parasitic high-voltage effects on the degradation of LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄ cathodes in Li-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2026, 38(1): 351-361. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5c02532.
- [76] ZHU Z, JIANG T, ALI M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(22): 16610-16751. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00289.
- [77] CAO W, ZHANG J, LI H. Batteries with high theoretical energy densities[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 26: 46-55. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.12.024.
- [78] HUANG Q, LIU J, CHEN X, et al. Recent progress and challenges of Li-rich Mn-based cathode materials for solid-state lithium - ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(5): 2410006. DOI: 10.1002/adma.202410006.
- [79] TRIPOLITI E K, DOBSON D P, FORTES A D, et al. Structure and thermal expansion of end-member olivines I: crystal and magnetic structure, thermal expansion, and spontaneous

- magnetostriction of synthetic fayalite, Fe_2SiO_4 , determined by high-resolution neutron powder diffraction[J]. *Mineralogical Magazine*, 2023, 87(6): 789-806. DOI: 10.1180/mgm.2023.66.
- [80] LIU G, LI S, MEI J, et al. New insights into low temperature properties of Li-rich layered cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 353: 51-57. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.004.
- [81] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1991-2015. DOI: 10.1016/j.joule.2018.07.009.
- [82] OH H, JEONG U, CHOI J, et al. Bimodal composite cathodes advancing the chemo-mechanical integrity and kinetics for all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2026, 11(2): 2103-2114. DOI: 10.1021/acsenergylett.5c03923.