综述

全固态锂硒电池正极改性前沿进展综述

刘宗念，李王阳*

（福州大学 物理与信息工程学院，福州 350108）

摘要：传统锂离子电池的能量密度已逼近理论极限，难以满足日益增长的高能量存储需求。基于高能量密度硒正极的全固态锂硒电池（all-solid-state lithium-selenium batteries，ASSLSeBs）凭借高安全性、无穿梭效应等优势，成为极具潜力的替代方案。本文聚焦于ASSLSeBs的硒正极，系统评述其面临的核心挑战与前沿改性策略。针对硒正极存在的Se与Li_2Se电导性差、固–固界面接触不良导致阻抗高等问题，首先深入剖析其成因，为改进方向提供理论依据；继而综述提升复合正极电导性与优化固–固界面接触的最新研究进展；并对各类策略的基本原理、制备技术及性能提升效果进行系统总结与评估；最后展望ASSLSeBs正极研究面临的挑战与未来发展方向。

关键词：全固态电池；锂硒电池；正极改性；硒正极

中图分类号：TM912.9　　**文献标志码：**A

DOI: 10.3724/jfmd.2601013　　CSTR: 32180.14.jfmd.2601013

Review on the frontier progress of cathode modification for all-solid-state lithium-selenium batteries

LIU Zongnian, LI Wangyang*

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract: The energy density of traditional lithium-ion batteries is approaching its theoretical limit, making it difficult to meet the growing demand for high-energy storage. All-solid-state lithium-selenium batteries (ASSLSeBs) with high-energy-density selenium cathodes have emerged as an ideal alternative due to their enhanced safety and absence of the shuttle effect. This article focuses on the selenium cathode in ASSLSeBs, highlighting core challenges and advanced modification strategies. It systematically analyzes the root causes of issues such as the poor electronic conductivity of Se and Li_2Se, as well as the high interfacial impedance resulting from inadequate solid-solid contact, thereby establishing a foundation for identifying viable improvement pathways. Subsequently, the article summarizes recent advances in enhancing the conductivity of composite cathodes and optimizing solid-solid interfacial contact. The fundamental principles, fabrication techniques, and performance enhancement outcomes of various

收稿日期：2026−01−16；　**修订日期：**2026−03−20

基金项目：福建省自然科学基金（No. 2025J01466）

作者简介：刘宗念（2001—），男，硕士研究生，研究方向为为微型储能材料与器件（E-mail: 2395288342@qq.com）

通信作者：李王阳 (1996—)，男，实验师，研究方向为微型储能材料与器件（E-mail: liwyang16@fzu.edu.cn）

strategies are critically evaluated. Finally, key challenges and future research directions for advanced cathode development in ASSLSeBs are discussed.

Key words: all-solid-state battery; lithium-selenium battery; cathode modification; selenium cathode

0 引言

在过去几十年中，锂离子电池技术蓬勃发展，其中嵌入式正极材料（如 $LiFePO_4$）在商用锂离子电池中占据主导地位，不仅支撑了便携式电子设备的持续运行，还推动了电动交通产业的发展，已成为当前应用最广泛、技术最成熟的电化学储能系统，并占据市场主导地位[1-3]。然而，随着社会对能源存储需求的不断提升，基于嵌入式正极的传统锂离子电池已显现出明显局限。例如，$LiFePO_4$ 体系的能量密度约为 170 $Wh·kg^{-1}$，Ni-Co-Mn 三元体系的能量密度约为 300 $Wh·kg^{-1}$，均已接近理论极限，难以满足市场对高能量密度电池的迫切需求[4-6]。因此，开发新型高能量密度储能技术与系统已成为当务之急。

锂硒（Li-Se）电池的理论重量能量密度（1155 $Wh·kg^{-1}$）显著高于传统锂离子电池[7]，使硒成为未来储能器件中极具潜力的候选材料之一。然而，在 Li-Se 电池常用的醚类液态电解质中，会生成可溶性多硒化物 Li_2Se_n（$n\geq4$），此类物质在正负极间往返迁移，导致锂负极持续腐蚀，电池容量不断衰减[8]；而在碳酸酯类液态电解质中，尽管 Li_2Se_n 的溶解受到抑制，却会引发硒离子与溶剂之间的副聚合反应，致使电池界面阻抗随循环次数呈指数增长[9]。此外，液态电解质具有可燃性，且锂枝晶穿透可能诱发热失控风险，这些问题严重制约了锂硒电池的产业化进程[10]。

为此，采用不易燃、高机械强度的固态电解质（solid-state electrolyte, SSE）完全替代液态电解质，构建全固态锂硒电池（all-solid-state lithium-selenium batteries, ASSLSeBs）成为突破液态体系瓶颈的必然选择。SSE 不仅显著提升了电池安全性，其刚性结构还能在物理层面阻断 Li_2Se_n 的迁移通道，彻底消除由液态电解质引起的多硒化物穿梭效应，从而展现出更优异的循环稳定性和库仑效率[11-12]。理想的 SSE 需兼具高离子电导率、宽电化学窗口及良好的界面兼容性等特性[13-14]。目前主流体系可分为硫化物、氧化物、卤化物和聚合物四类，此外还存在通过融合不同 SSE 优势而设计的混合型电解质[15]。不同类型 SSE 的主要特征对比如表 1 所示，可根据具体设计目标选择合适的电解质体系。

表 1 不同类型 SSE 主要特征的比较

Table 1 Comparison of the main features of different types of SSEs

电解质类型	室温离子电导/($S·cm^{-1}$)	氧化稳定性	还原稳定性	界面兼容性
硫化物	$10^{-3}\sim10^{-2}$	较差	一般	良好
氧化物	$10^{-4}\sim10^{-3}$	良好	一般	较差
卤化物	10^{-3}	优秀	较差	良好
聚合物	$10^{-7}\sim10^{-5}$	较差	良好	优秀
混合型	$10^{-4}\sim10^{-3}$	良好	良好	优秀

迄今为止，ASSLSeBs 的机理研究与性能优化已取得显著进展。与现有综述文献不同，本文聚焦于对电池性能影响尤为突出的硒正极方向，系统梳理其所面临的关键难题及相应的改性策略，深入分析正极材料的主要挑战及其成因。同时，着重强调提升反应动力学与维持紧密固–固接触的重要性，全面总结 ASSLSeBs 正极的优化策略，涵盖宿主材料的理性构建、界面稳定性增强以及硒基化合物的分子设计。最后，本文展望了 ASSLSeBs 未来发展的机遇与挑战，为后续研究提供理论参考与方向指引。

1 全固态锂硒电池概述

1.1 工作原理

ASSLSeBs 的核心结构由三部分构成，即锂金属负极、固态电解质以及硒基正极（图 1(a)）。典型充放电电压曲线（图 1(b)）直观揭示了该体系的电化学反应机制[14]。Li 等[16] 通过原位透射电子显微镜对 ASSLSeBs 的反应机制进行了研究。结果表明，在放电过程中，锂金属负极发生氧化反应，向外电路释放电子并生成锂离子（Li^+）；生成的 Li^+

通过固态电解质的离子传导通道迁移至正极侧, 进而与正极活性物质硒发生固–固电化学还原反应, 最终生成硒化锂(Li_2Se)[7]。该还原过程为一步式直接转化, 不生成多硒化物中间相, 这一特征对应于放电曲线中 2.0 V 附近的单一电压平台。该平台即为 Se 向 Li_2Se 转化的特征反应电位, 其化学反应式为:

$$\text{正极: } Se + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2Se \quad (1)$$

$$\text{负极: } 2Li \rightarrow 2Li^+ + 2e^- \quad (2)$$

在充电过程中, 电极反应逆向进行, Li_2Se 发生氧化分解, 重新生成 Se。该氧化过程对应于充电曲线中约 2.3 V 的单一电压平台, 其化学反应式为:

$$\text{正极: } Li_2Se \rightarrow Se + 2Li^+ + 2e^- \quad (3)$$

$$\text{负极: } 2Li^+ + 2e^- \rightarrow 2Li \quad (4)$$

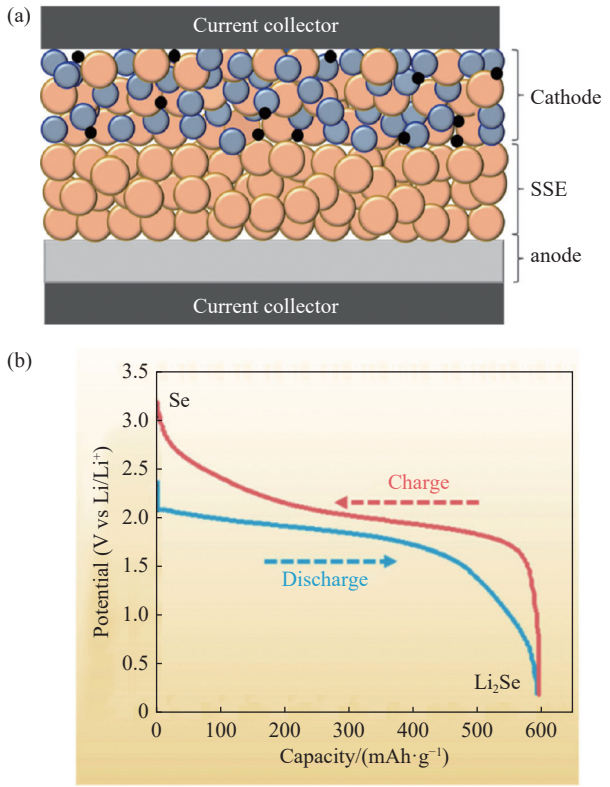


图 1AS SLSeBs 的(a)结构示意图[14] 和(b)充放电电压曲线[14]
Fig. 1AS (a) Schematic structure; (b) charge-discharge voltage profiles of ASSLSeBs[14]

需要指出的是, ASSLSeBs 的反应路径仍存在一定争议。尽管上述一步转化机制已被观测和证实, 但后续研究[17-19] 发现了具有两个放电平台的电压曲线, 并结合理论计算提出反应可能经历 Li_2Se_6 中间产物的逐步锂化过程。这些研究为理解正极在锂化过程中的形貌演变与反应动力学提供了理论支撑。

1.2 正极侧的挑战

尽管 ASSLSeBs 的开发已取得显著进展, 但在高性能正极构建与界面稳定性方面仍面临重大挑战。克服这些挑战对于推动该领域发展及实现 ASSLSeBs 的商业化应用至关重要。

首先是电导性差的问题。虽然硒(1×10^{-5} $S \cdot cm^{-1}$)的电子导电率显著优于硫(5×10^{-30} $S \cdot cm^{-1}$), 但 ASSLSeBs 充放电的最终产物 Se 和 Li_2Se 的电子电导率仍然较低[20-22], 且 Li^+在二者中的传输同样极其缓慢, 导致二者相互转化的反应受到限制, 从而阻碍理论容量的充分发挥[14]。

同时, ASSLSeBs 的界面接触问题亦不可避免。可流动的液态电解质能够充分渗透整个正极, 确保良好的润湿性并通过电极润湿保障离子传输; 而刚性陶瓷等固态电解质与硒正极之间的固–固接触难以实现充分贴合, 此类缺陷导致正极–电解质界面阻抗较高, 进一步限制电子与离子在界面及正极内部的传输, 从而降低 ASSLSeBs 的电化学性能[23-24]。

此外, Se 与 Li_2Se 的相互转化会产生显著体积变化[25]。较大的密度差异(Li_2Se 为 2.92 $g \cdot cm^{-3}$, Se 为 4.79 $g \cdot cm^{-3}$)导致该体积变化幅度可高达 97%[26]。剧烈的膨胀与收缩会引发界面应力, 不仅造成正极与固态电解质分离, 进一步加剧固–固接触问题, 还会导致正极内部活性物质与导电剂、粘结剂等添加剂脱离, 破坏复合材料结构, 从而引起电池容量快速衰减及库仑效率降低[12]。

2 硒正极改性策略

为解决正极面临的电导性差与界面接触问题, 当前对功能化正极的研究逐步形成了三大核心改性方向: 正极–电解质界面改性、宿主构建和硒化物改性。这三大方向分别以优化传输通道、抑制体积膨胀和重构反应机制为主要目标, 同时对其他挑战亦有所改善, 共同构成了 ASSLSeBs 正极性能提升的完整技术体系。

2.1 正极-电解质界面改性

固体间的物理接触缺陷会导致高界面阻抗, 电

解质与电极的化学不相容易引发副反应，而厚电极中离子传输通道的缺失则会限制高载量下的性能发挥。正极–电解质界面改性通过引入电解质材料以匹配正极的化学特性，拓宽电解质的电化学稳定窗口，减少界面副反应与电解质分解。其核心目标在于缓解传统界面相容性差、离子传输阻力大及稳定性不足等问题，同时利用界面相互作用调控反应机制。

通过将固态电解质、活性物质和导电碳材料简单机械混合，是在正极内部构建连续且快速三维电子/离子传输通道的传统方法[27-28]。Li 等[11] 采用混合球磨工艺并引入硫化物电解质，制备了 Se-Li_3PS_4-C（Se-LPS-C）复合正极，通过球磨实现 Se、Li_3PS_4 与导电碳的均匀分散及紧密界面接触（图 2(a)）。该复合正极的界面离子电导率达 1.4×10^{-5} S·cm^{-1}，ASSLSeBs 在 50 mA·g^{-1} 下的容量为 652 mAh·g^{-1}，达到理论值的 96%（图 2(b)）。以此为参照，该团队[17] 进一步引入卤化物电解质，制备出 Se-Li_3HoCl_6-C（Se-LHC-C）复合正极，借助球磨工艺及硒与 Li_3HoCl_6 的良好相容性优化了界面接触。所引入的电解质本身具有宽电化学稳定窗口，通过抑制副反应提升了体系稳定性。ASSLSeBs 在 0.1C 下初始可逆容量达 617 mAh·g^{-1}，750 次循环后仍保持 402 mAh·g^{-1}，每循环容量衰减率仅为 0.047%（图 2(c)）。上述结果证实，混合球磨工艺可有效优化正极分散性、界面接触及电荷传输效率，显著提升电池电化学性能。

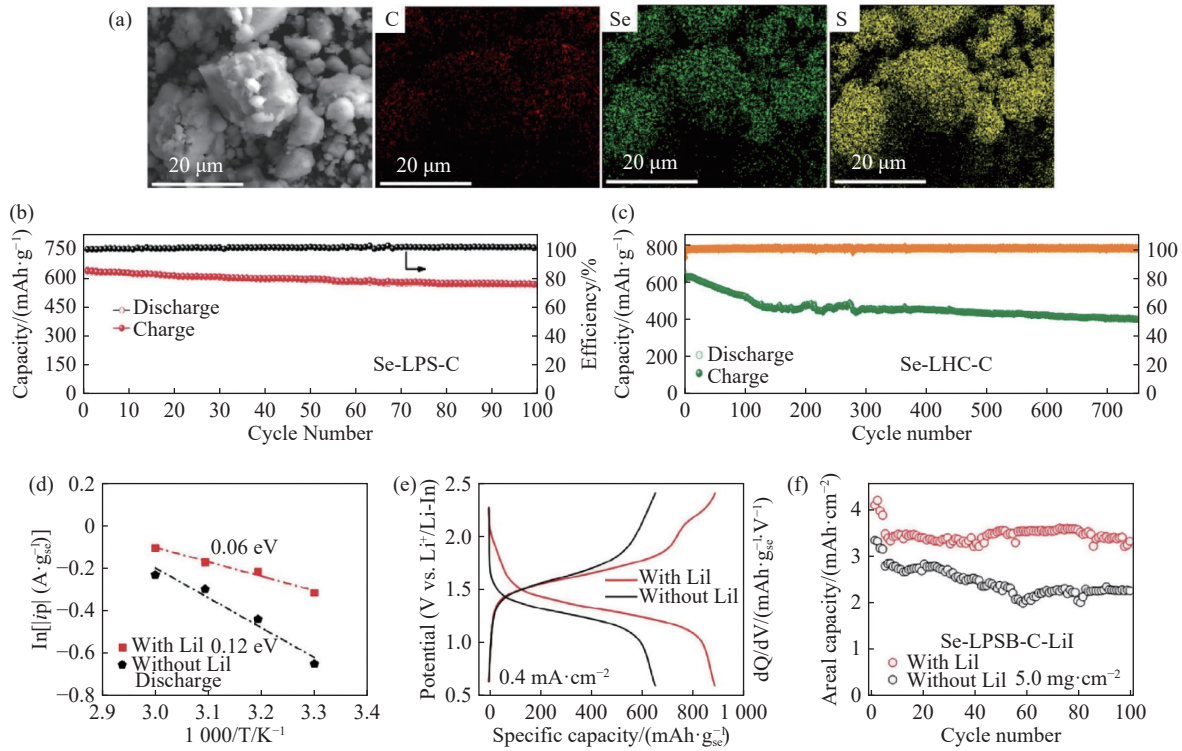


图 2 (a)球磨处理后 Se-LiPS-C 复合材料的 SEM 与 EDX 分布图[11]；(b)50 mA·g^{-1} 下 Se-LiPS-C 电池的循环性能[11]；(c)0.1 C 下 Se-LHC-C 电池的循环性能[17]；(d)放电过程中 Se-LPSB-C-LiI 正极的表观活化能[18]；(e)Se-LPSB-C-LiI 电池的充放电曲线[18]；(f)0.4 mA·cm^{-2} 下 Se-LPSB-C-LiI 电池的循环性能，硒负载量为 5.0 mg·cm^{-2}[18]

Fig. 2 (a) SEM and EDX elemental mapping images of Se-LiP_3S_4-C composite materials after ball milling[11]; (b) cycling performance of Se-LPS-C batteries at 50 mA·g^{-1}[11]; (c) cycling performance of Se-LHC-C batteries at 0.1C[17]; (d) apparent activation energies of the discharge process for Se-LPSB-C-LiI cathodes[18]; (e) charge-discharge curves of Se-LPSB-C-LiI batteries[18]; (f) cycling performance of Se-LPSB-C-LiI batteries at 0.4 mA·cm^{-2} with a Se loading of 5.0 mg·cm^{-2}[18]

在正极中引入特定化学添加剂以调控电极与电解质界面的化学环境，可优化离子传输路径并降低反应能垒。此类添加剂不仅为界面提供催化活性位点以促进氧化还原反应，还能通过化学相互作用改善界面相容性、减少副反应；部分添加剂还可参与氧化还原反应，贡献额外容量。Ge 等[18] 引入

碘化锂(LiI)作为活性添加剂, 结合球磨制备了 Se-Li_6PS_5Br-C-LiI(Se-LPSB-C-LiI)复合正极, 不仅提供催化位点以降低反应能垒、加速转化(图 2(d)), 还强化了 Li^+传输效率(图 2(e)), 并可通过部分氧化还原反应贡献额外容量。直流极化测试表明, 其离子电导率提升近一倍。ASSLSeBs 在 1C 下实现 862 $mAh·g^{-1}$ 的超高可逆容量, 长循环过程中因极化减小及催化剂利用率提高, 容量保持率超过 100%; 在 5.0 $mg·cm^{-2}$ 高负载条件下仍保持优异稳定性(图 2(f))。

添加剂介导的无机保护层构建策略可有效改性正极-电解质界面。该方法通过在电解质中引入特定功能添加剂, 利用其在正极-电解质界面的优先反应, 构建成分可控、结构稳定的界面保护层, 从而实现降低界面阻抗、抑制副反应及缓冲体积应力等多重目标。Lee 等[28] 将二氟磷酸锂(LiDFP)作为添加剂引入聚合物电解质, 因其最高占据分子轨道能量高于电解质体系中其他组分, 在充放电过程中优先于嵌入硒的微孔碳正极(Se@MPC)与电解质界面发生氧化分解, 形成以氟化锂(LiF)和磷酸锂($LiPO_3$)为主的无机界面保护层。该保护层兼具高机械强度与优良锂离子传导性, 不仅有效缓冲了正极的体积膨胀, 还可显著降低界面电荷转移阻抗。改性后的正极-电解质界面在长期循环中保持结构完整性, 界面阻抗在 500 次循环后仍维持稳定。ASSLSeBs 在 2C 高倍率下实现 3000 次循环, 每循环容量衰减率仅为 0.001%。

正极-电解质界面改性的核心思路在于将电解质传统上仅用于隔绝正负极和传导离子的功能拓展至提升正极界面传导效率。早期研究通过球磨将电解质与正极材料混合, 相当于在正极内部构建离子传输通道, 缓解固-固界面传输困难。添加剂则从催化转化与构建保护层两个维度提升界面传导效率。此外, 催化剂引入与界面修饰等改性策略在锂硫体系中亦取得成功应用[29-30]。综上所述, 界面改性需主动设计界面功能。后续研究可聚焦于开发兼具高离子电导率、催化转化能力及体积变化缓冲功能的多功能添加剂。

2.2 宿主构建

宿主构建是 ASSLSeBs 正极改性的核心方向之一, 其核心逻辑在于引入碳基材料, 通过物理结构设计与化学修饰相结合, 同步解决正极体积膨胀显著、导电性差及活性物质团聚脱落三大关键问题。利用碳基材料的高导电性与多孔结构特性, 实现硒的均匀分散与高效负载, 同时构建稳定的电子/离子传输通道, 强化电极结构完整性。

有序介孔碳复合材料(CMK-3)具有限域效应, 并可有效缓解界面体积变化及应变诱导应力。Zhang 等[12] 将硒与 CMK-3 混合球磨, 随后通过熔融扩散使硒均匀注入 CMK-3 介孔内, 制备出 Se/CMK-3 复合材料。结合界面改性, 将 Se/CMK-3 与 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 电解质及导电碳共同混合球磨, 制备流程如图 3(a)所示, 进而构建具有高效电子/离子传输网络的正极。ASSLSeBs 在 0.05C 下经 100 次循环后可逆容量达 488.7 $mAh·g^{-1}$(图 3(b)); 在 0.5C 下循环 200 次, 放电容量仍保持 268.7 $mAh·g^{-1}$。EIS 结果表明, Se/CMK-3 的初始阻抗及循环后阻抗增幅均小于未注入 CMK-3 的对照组, 导电性更优。

碳纳米管(CNT)凭借其一维大通道管状结构、高比表面积与高导电性, 在缓解体积膨胀引起的应力积累及提升电子传导方面展现出显著优势。Lin 等[31] 通过机械球磨与退火工艺成功制备了硒/碳纳米管复合材料(Se/CNT)。TEM 与 EDX 结果证实了硒的有效填充, 实现了物理限域。随后结合界面改性, 将 Se/CNT 复合材料与 $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ 电解质及导电碳球磨混合后压制成复合正极。所组装的 ASSLSeBs 在−20~60 ℃ 宽温域内展现出优异的循环稳定性。

本课题组[19] 首次将垂直石墨烯纳米阵列(VGs)作为导电宿主应用于 ASSLSeBs。由等离子体增强化学气相沉积法制备的 VGs 具有三维互联多孔结构, 在缓解体积膨胀的同时构建了高效电子传输通道。硒通过热蒸发均匀包覆并填充 VGs 孔隙, 制得 VGs-Se 正极, 制备流程如图 3(c)所示。在全薄膜构型下, ASSLSeBs 放电容量为 4.35 $μAh·cm^{-2}$, 1000 次循环后容量保持率达 89%(图 3(d)), 循环后体积膨胀率仅为 23.8%。VGs 的高导电性还优化了电极界面电荷转移动力学, 5000 次循环后电荷转移电阻仅为 154 $Ω·cm^2$, Li^+扩散系数达 $4.51×10^{-13}$ $cm^2·s^{-1}$。

在纯碳载体物理结构基础上, 引入含 N、O 等

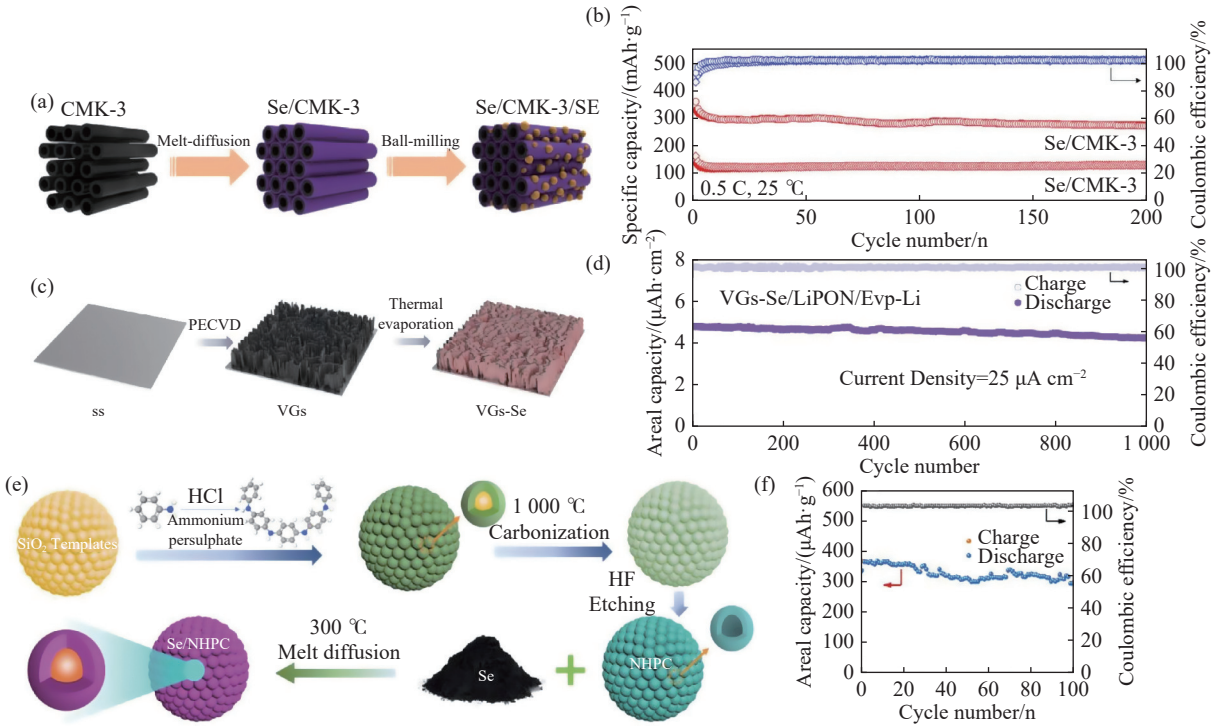


图 3　(a) Se/CMK-3 的制备流程[12]; (b) 0.05 C 下 ASSLSeBs 的循环性能[12]; (c) VGs-Se 的制备流程[19]; (d) 25 μA·cm^{-2} 下 ASSLSeBs 的循环性能[19]; (e) Se/NHPC 的制备流程[32]; (f) 120 mA·g^{-1} 下 ASSLSeBs 的循环性能[32]

Fig. 3 (a) Preparation process of Se/CMK-3[12]; (b) cycling performance of ASSLSeBs at 0.05C[12]; (c) preparation process of VGs-Se[19]; (d) cycling performance of ASSLSeBs at 25 μA·cm^{-2}[19]; (e) preparation process of Se/NHPC[32]; (f) cycling performance of ASSLSeBs at 120 mA·g^{-1}[32]

元素的官能团进行化学修饰，通过物理限域与化学相互作用的协同效应，可进一步提升硒与载体的结合稳定性及电极综合性能。掺杂官能团引入活性位点，与硒原子形成配位、吸附等强化学相互作用，不仅能有效抑制硒在循环过程中的脱落与团聚，还可调控载体表面电子结构，提升导电性与吸附能力；同时，保留的分级多孔结构仍可发挥物理限域作用，缓解体积膨胀。Li 等[32] 以聚苯胺为前驱体、二氧化硅为模板，通过原位组装、碳化及酸蚀工艺制备出纳米球形氮掺杂分级介孔-微孔碳(NHPC)，兼具约 1 nm 的微孔与 10 nm 的介孔结构。随后采用熔融扩散法将硒载入 NHPC 孔隙中，成功合成硒/氮掺杂分级介孔-微孔碳复合材料(Se/NHPC)，制备流程如图 3(e)所示。GITT 测试表明其离子扩散系数为 10^{-14} ~ 10^{-11} cm^2·s^{-1}。所组装的 ASSLSeBs 在 120 mA·g^{-1} 下经 100 次循环后容量保持率为 80.9%(图 3(f))。

He 等[33] 通过酸处理对膨胀石墨进行改性，引入羧基、羟基等含氧官能团及丰富的结构缺陷，所得酸处理膨胀石墨(AcEG)不仅保留了多层蓬松的 3D 交联结构，还可借助缺陷位点实现硒纳米颗粒的牢固锚定与均匀分散。通过气相沉积将硒与 AcEG 反应制得 AcEG@Se，其杨氏模量高达 335.71 N·m^{-1}。结合界面改性，将其与 $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ 电解质球磨压制成正极。该全固态锂硒电池(ASSLSeBs)在 2C 倍率下可稳定循环 4000 次，正极材料活化使容量保持率超过 100%，且在−20~60 ℃ 宽温范围内均维持优异的循环稳定性。

回顾本节实例，碳材料在 3 个维度的差异决定了硒正极的性能：首先是传输维度，高石墨化的碳纳米管(CNT)与垂直石墨烯(VGs)提供快速电子通道，其中后者有序的刚性骨架更有利于维持界面稳定；其次是限域维度，CMK-3 通过介孔实现物理缓冲，而氮掺杂多孔碳(NHPC)进一步从化学角度抑制活性物质流失；最后是力学维度，得益于高弹性模量与层间滑移特性，AcEG 实现了极低的循环应力波动，展现出独特的缓冲机制，显著优于刚性管状结构。这表明，理想的碳宿主需集高导电骨架、

分级孔道锚定与力学缓冲功能于一体, 以协同实现高效电荷传输与界面稳定。除碳基材料外, 具有高比表面积和三维多孔结构的金属有机框架[34]及聚合物基化合物[35]也被开发为新型宿主材料, 并在液态锂硒体系中成功应用, 为 ASSLSeBs 正极宿主的多元化构建提供了重要参考。

宿主构建的核心在于有效缓解体积膨胀问题, 且在适用范围广泛[36-38]的同时, 可结合界面改性从多维度协同优化性能。本文从设计纯碳材料发展至引入官能团的碳宿主, 体现了宿主构建策略的演进: 不仅依赖物理限域缓解体积膨胀, 还可利用官能团与硒之间的相互作用实现额外的化学锚定。此外, 非碳宿主的研究亦日益深入。宿主材料的多样化探索已成为正极改性的重要发展方向。

2.3 硒化物改性

通过硒与其他元素形成新型化合物, 可重构活性材料的电子结构与反应机制, 有望从根源上解决纯硒导电性差、反应动力学迟缓及体积膨胀难以控制等固有缺陷。其本质在于利用元素间的协同效应, 同步优化活性材料的电子导电性、离子传输效率与结构稳定性。

硒硫固溶体以硒与硫形成的均相固溶体(SeS_x, x 为可调比例)为核心, 兼具硒的高导电性与硫的高理论容量优势, 在弥补纯硒容量短板的同时提升硫的电子传输效率, 并可通过调控元素比例实现性能适配。此外, 固溶体结构有助于优化与硫化物电解质的界面兼容性, 降低界面阻抗。2012 年, Abouimrane 等[39]首次将 SeS_2 用作正极材料, 证实其在液态锂硒电池中展现出优于纯硒的电化学性能, 可作为锂离子电池的正极。Li 等[40]提出共熔球磨工艺, 通过 450 ℃ 共熔合成 SeS_x 固溶体(图 4(a)), 再与 Li_3PS_4 电解质及导电碳按比例球磨, 形成含 $PS_{4-x}Se_x^{3-}$界面组分的连续电荷传输网络, 同步提升电子与离子传输效率。SeS_2 基电池在 50 $mA\cdot g^{-1}$ 下的可逆容量超过 889 $mAh\cdot g^{-1}$, 达理论容量的 79%, 50 次循环后容量保持率达 88%。

为进一步揭示 SeS_2 在充放电过程中的具体反应路径, Wang 等[41]结合原位 TEM 与原位拉曼光谱等表征手段开展机理研究。结果表明, 放电过程中 SeS_2 首先形成非晶态 Li_nSeS_2 中间相, 最终分解为相分离的 Li_2Se 与 Li_2S 纳米晶(图 4(b)); 其充电产物并非传统认知中的 SeS_2 可逆再生, 而是相分离的 Se 与 S。该发现修正了对硒硫固溶体体系电化学机理的传统理解。此外, 已有研究将 SeS_2 与界面改性[42]、宿主构建[43]策略相结合, 充分释放其性能潜力, 为硒硫固溶体在高能量密度全固态电池中的实用化提供了有力支撑。

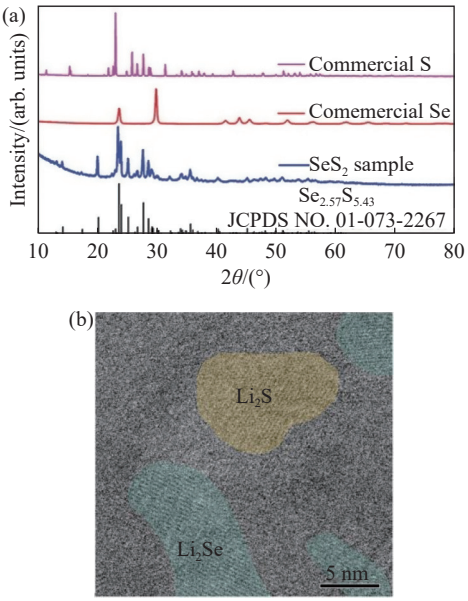


图 4 (a)商用 S、Se 和制备的 SeS_2 的 XRD 图谱[40]; (b)放电产物的高分辨透射电子显微镜图像[41]

Fig. 4 (a) XRD patterns of commercial S, Se, and prepared SeS2[40]; (b) high-resolution TEM image of the discharge products[41]

硒化物改性通过将硒与其他元素结合, 弥补其固有缺陷, 并进一步结合界面改性与宿主结构构建, 多管齐下实现性能提升, 为活性物质的开发提供了新方向, 展现出良好的应用潜力与研究价值, 未来发展前景广阔。

不同改性策略的总结对比如表 2 所示。

3 总结与展望

本文围绕 ASSLSeBs 正极的核心挑战与改性策略展开综述, 针对其电导率低与界面接触不良两大关键问题, 系统归纳了正极-电解质界面改性、宿主结构构建及硒化物改性三大优化路径。其中, 正极-电解质界面改性通过体系优化、功能添加剂引入与保护层构筑, 有效打通电荷传输通道并增强界面相容性; 宿主结构构建主要依托碳基材料的物理

表 2　不同改性的总结

Table 2　Summary of different modifications

改性方向	正极	电解质	电流密度	初始容量	循环次数	容量保持率/%	文献
正极-电解质界面改性	Se-LPS-C	硫化物	50 mA·g^{-1}	652 mAh·g^{-1}	100	90	[11]
	Se-LHC-C	卤化物	0.1C	617 mAh·g^{-1}	750	65	[17]
	Se-LPSB-C-LiI	硫化物	1C	862 mAh·g^{-1}	800	＞100	[18]
			2C	634 mAh·g^{-1}	2000	83	
	Se@MPC	聚合物	2C	293 mAh·g^{-1}	3 000	97	[28]
宿主构建	Se/CMK-3	硫化物	0.05C	528 mAh·g^{-1}	100	93	[12]
			0.5C	296 mAh·g^{-1}	200	91	
	Se/CNT	硫化物	0.5C	866 mAh·g^{-1}	200	27	[31]
			0.5C(60 ℃)	1 026 mAh·g^{-1}	150	37	
			0.3C(−20 ℃)	344 mAh·g^{-1}	200	66	
			1.5C(−20 ℃)	193 mAh·g^{-1}	1 000	34	
	VGs-Se	其他无机	25 μA·cm^{-2}	4.4 μAh·cm^{-2}	1 000	89	[19]
	Se/NHPC	硫化物	120 mA·g^{-1}	387 mAh·g^{-1}	100	81	[32]
	AcEG@Se	硫化物	0.1C	660 mAh·g^{-1}	100	＞100	[33]
			2C	416 mAh·g^{-1}	4 000	＞100	
			1C(60 ℃)	453 mAh·g^{-1}	200	＞100	
			0.1C(0 ℃)	310 mAh·g^{-1}	200	＞100	
			0.1C(−20 ℃)	293 mAh·g^{-1}	200	＞100	
硒化物改性	SeS_2	硫化物	50 mA·g^{-1}	889 mAh·g^{-1}	50	88	[40]
			400 mA·g^{-1}(60 ℃)	1 116 mAh·g^{-1}	100	84	

限域效应及掺杂修饰，协同提升导电性与结构稳定性；硒化物改性则通过重构反应机制，从源头优化电化学性能。

尽管 ASSLSeBs 正极改性已取得显著进展，仍面临若干关键挑战：如何在高硒载量(>10 mg cm^{-2})条件下协同抑制体积膨胀并稳定界面、深入揭示并精准调控正极-固态电解质界面阻抗，以及开发具备实际高能量密度的 ASSLSeBs 体系等。因此，未来研究可聚焦以下三个方向：一是设计兼具高导电性、高机械强度与多级孔结构的新型宿主材料，通过多尺度结构调控缓解体积膨胀；二是深化界面作用机理研究，构建成分与结构精准匹配的界面调控体系，进一步降低界面阻抗；三是拓展硒基化合物的多元组合策略，开发新型硒基活性材料，同步提升比容量与循环稳定性。此外，提高正极活性材料的占比与利用率，并结合低成本、可规模化的制备工艺，实现高能量密度与经济性的协同优化，是推动 ASSLSeBs 从实验室走向实际应用的关键。随着新型材料、界面调控技术与制备工艺的持续突破，ASSLSeBs 有望在电动汽车、便携式电子设备等领域展现广阔应用前景，成为下一代高能储能技术的重要发展方向。

参考文献：

[1] Lai Yunda, Yang Tengjun, Yang Yang, et al. A lithiophilic and conductive interlayer for dendrite-free lithium metal anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142223.

[2] Wang Rui, Sun Bingxin, Xu Diquan, et al. Electrolyte-

dependent mechanism and multifunctional cathode design for Li-Se batteries and beyond[J]. Nano Energy, 2025, 144: 111408.

[3] Feng Junan, Yu Shunxian, Shi Chuan, et al. Advanced cathode designs for high-energy lithium/sodium-selenium battery[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(24): 2422013.

[4] Zuo Xintao, Qiu Yanhui, Zhen Mengmeng, et al. Review on MXenes-based electrocatalysts for high-energy-density lithium-sulfur batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2025, 17: 209.

[5] Sun Chuang, Tang Tingxuan, Zheng Mengting, et al. Synergistic compound additives for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2025, 37(39): 2507006.

[6] Ke Bingyuan, Zhang Congcong, Cheng Shoulin, et al. Tape-casting electrode architecture permits low-temperature manufacturing of all-solid-state thin-film microbatteries[J]. Interdisciplinary Materials, 2024, 3(4): 621-631.

[7] Sun Jinmeng, Du Zhuzhu, Liu Yuhang, et al. State-of-the-art and future challenges in high energy lithium-selenium batteries[J]. Advanced Materials, 2021, 33(10): 2003845.

[8] Cui Yanjie, Abouimrane A, Sun Chengjun, et al. Li-Se battery: absence of lithium polyselenides in carbonate based electrolyte[J]. Chemical Communications, 2014, 50(42): 5576-5579.

[9] Cui Yanjie, Abouimrane A, Lu Jun, et al. (De)lithiation mechanism of Li/SeS_x (x = 0-7) batteries determined by in situ synchrotron X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(21): 8047-8056.

[10] Wang Qian, Wang Hangchao, Wu Jianyang, et al. Advanced electrolyte design for stable lithium metal anode: from liquid to solid[J]. Nano Energy, 2021, 80: 105516.

[11] Li Xiaona, Liang Jianwen, Li Xia, et al. High-performance all-solid-state Li-Se batteries induced by sulfide electrolytes[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(10): 2828-2832.

[12] Zhang Qiang, Cai Liangting, Liu Gaozhan, et al. Selenium-infused ordered mesoporous carbon for room-temperature all-solid-state lithium-selenium batteries with ultrastable cyclability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(14): 16541-16547.

[13] Li Qingyu, Chen Jianchao, Zhang Shuxian, et al. The developments, challenges, and prospects of solid-state Li-Se batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, 65: 103138.

[14] Guo Baiyu, Zhang Liqiang, Tang Yongfu, et al. A review of all-solid-state lithium-selenium batteries[J]. Battery Energy, 2024, 3: 20230041.

[15] Yang Xiaofei, Luo Jing, Sun Xueliang. Towards high-performance solid-state Li-S batteries: from fundamental understanding to engineering design[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(7): 2140-2195.

[16] Li Qianqian, Liu Heguang, Yao Zhenpeng, et al. Electrochemistry of selenium with sodium and lithium: kinetics and reaction mechanism[J]. ACS Nano, 2016, 10(9): 8788-8795.

[17] Li Xiaona, Liang Jianwen, Kim J T, et al. Highly stable halide-electrolyte-based all-solid-state Li-Se batteries[J]. Advanced Materials, 2022, 34(20): 2200856.

[18] Ge Huilin, Huang Dulin, Geng Chuannan, et al. High-capacity, long-life all-solid-state lithium-selenium batteries enabled by lithium iodide active additive[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(6): 2403449.

[19] Zhang Jie, Li Wangyang, Liu Zongnian, et al. All-solid-state thin-film lithium-selenium batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(38): 2503732.

[20] Liu Fanfan, Wang Lifeng, Zhang Zhiwen, et al. A mixed lithium-ion conductive Li_2S/Li_2Se protection layer for stable lithium metal anode[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(23): 2001607.

[21] Koyama Y, Yamada Y, Tanaka I, et al. Evaluation of migration energy of lithium ions in chalcogenides and halides by first principles calculation[J]. Materials Transactions, 2002, 43(7): 1460-1463.

[22] Lee J T, Kim H, Oschatz M, et al. Micro- and mesoporous carbide-derived carbon-selenium cathodes for high-performance lithium selenium batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5: 1400981.

[23] Lou Shuaifeng, Zhang Fang, Fu Chuankai, et al. Interface issues and challenges in all-solid-state batteries: lithium, sodium, and beyond[J]. Advanced Materials, 2021, 33(6): 2000721.

[24] Chen Xiao, Xie Jian, Zhao Xinbing, et al. Electrochemical compatibility of solid-state electrolytes with cathodes and anodes for all-solid-state lithium batteries: a review[J]. Advanced Energy & Sustainability Research, 2021, 2(5): 2000101.

[25] Yan Dong, Yang Huiying, Bai Ying. Tactics to optimize conversion-type metal fluoride/sulfide/oxide cathodes toward advanced lithium metal batteries[J]. Nano Research, 2023,

16(6): 8173-8190.

[26] Gu Xingxing, Tang Tianyu, Liu Xiaoteng, et al. Rechargeable metal batteries based on selenium cathodes: progress, challenges and perspectives[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(19): 11566-11583.

[27] Guo Baiyu, Wang Zaifa, Chen Jingzhao, et al. Cryo-EM revealing the origin of excessive capacity of the Se cathode in sulfide-based all-solid-state Li-Se batteries[J]. ACS Nano, 2022, 16(10): 17414-17423.

[28] Lee J S, Jung H W, Hong T H, et al. Synergistic dual-additive engineering in composite-polymer-electrolyte empowering long-lifespan all-solid-state Li-Se batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(41): 35566-35574.

[29] Yang Dawei, Wang Jiaao, Lou Chenjie, et al. Single-atom catalysts with unsaturated Co-N_2 active sites based on a C_2N 2D-organic framework for efficient sulfur redox reaction[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(5): 2083-2091.

[30] Li Canhuang, Yang Dawei, Yu Jing, et al. Three birds with one stone: multifunctional separators based on SnSe nanosheets enable high-performance Li-, Na- and K-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(29): 2303551.

[31] Lin Jinyan, Chen Shuai, Li Jiayang, et al. Chlorine-rich lithium argyrodites enables superior performances for solid-state Li-Se batteries at wide temperature range[J]. Rare Metals, 2022, 41(12): 4065-4074.

[32] Li Chongxing, Liu Renbo, Zhang Shuxian, et al. Advanced all-solid-state lithium-selenium batteries enabled by selenium-nitrogen doped hierarchic meso-microporous carbon nanospheres composite cathode[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(9): 108083.

[33] He Shuaiyu, Xu Guobao, Yan Zhihao, et al. Adaptive stress response in 2D graphene@Se composite toward ultra-stable all-solid-state lithium-selenium batteries[J]. Advanced Materials, 2025, 37(38): 2507782.

[34] Vallem S, Song S, Oh Y, et al. Sustainable ZIF-67/Mo-MXene-derived nanoarchitecture synthesis: an enhanced durable performance of lithium-selenium batteries[J]. Small Methods, 2024: 2400294.

[35] Guo Jing, Wen Zhaoyin, Wang Qingsong, et al. A conductive selenized polyacrylonitrile cathode material for re-chargeable lithium batteries with long cycle life[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(39): 19815-19821.

[36] Li Canhuang, Yu Jing, Yang Dawei, et al. Balancing electronic spin state via atomically-dispersed heteronuclear Fe-Co pairs for high-performance sodium-sulfur batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(10): 8250-8259.

[37] Bi Wei, Li Canhuang, Yang Dawei, et al. MOF-derived ultrathin carbon nanosheets integrated with telluride nanoparticles: synergistic polysulfide adsorption and catalytic sites for enhanced sulfur redox reactions[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(4): 1929-1940.

[38] Yang Dawei, Han Yanbing, Li Mengyao, et al. Highly conductive quasi-1D hexagonal chalcogenide perovskite $Sr_8Ti_7S_{21}$ with efficient polysulfide regulation in lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(42): 2401577.

[39] Abouimrane A, Dambournet D, Chapman K W, et al. A new class of lithium and sodium rechargeable batteries based on selenium and selenium-sulfur as a positive electrode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(10): 4505-4508.

[40] Li Xiaona, Liang Jianwen, Luo Jing, et al. High-performance Li-SeS_x all-solid-state lithium batteries[J]. Advanced Materials, 2019, 31(17): 1808100.

[41] Wang Zaifa, Guo Baiyu, Yan Jitong, et al. Revealing the electrochemistry of solid-state Li-SeS_2 battery via in-situ transmission electron microscopy[J]. ChemSusChem, 2022, 15(24): e202201827.

[42] Zhou Lei, Tufail M K, Liao Yaozu, et al. Tailored carrier transport path by interpenetrating networks in cathode composite for high performance all-solid-state Li-SeS_2 batteries[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(3): 487-502.

[43] Li Wenyan, Liu Fangchao, Shen Zhongli, et al. High-rate performance all-solid-state Li-SeS_2 battery with selenium sulphide/three-dimensional graphene as cathode material[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021, 16(7): 210759.