

固态电池锂离子输运通量研究进展

肖关佑, 任康瑞, 贺艳兵

(清华大学深圳国际研究生院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 随着锂离子电池在消费电子、电动汽车和储能领域的应用迅速扩展, 市场对更高能量密度和更高安全性的电池技术需求不断上升。然而, 传统锂离子电池使用的液态电解质在高电压下易出现稳定性不足、漏液以及枝晶生长导致短路等问题, 限制了其性能和安全性。固态电池凭借固态电解质的引入, 有望缓解上述挑战。近年来, 高离子电导率固态电解质的开发、固-固界面优化以及复合电极材料的研究推动了固态电池的快速发展, 但锂离子在不同相之间传输障碍及界面阻抗等问题仍限制其商业化发展。本综述提出锂离子输运通量作为评估固态电池综合性能的重要指标, 从固态电解质体相离子传输、电极/电解质界面设计、电极内部离子/电子协同网络等角度对提升锂离子输运通量的策略进行综合评述。未来, 需整合材料设计与结构优化, 从固态电池整体系统层面提高其综合性能, 以实现高安全性和高能量密度固态电池的产业化发展。

关键词: 固态电池; 锂离子输运通量; 晶体结构; 固态电解质

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1624-14

网络出版时间: 2025-05-12



近年来锂离子电池的性能不断提高, 促进了消费电子、电动汽车、电化学储能等领域的快速发展, 为国家实现碳达峰、碳中和的目标提供了有力支持^[1-2]。然而, 随着对高能量密度、高功率密度、高安全的下一代电池技术需求的不断增长, 传统锂离子电池的局限性日益凸显^[3]。首先, 传统锂离子电池使用的液态电解质电化学窗口有限, 难以匹配高电压正极, 制约了电池能量密度的提高; 其次, 液态电解质中的有机溶剂存在漏液风险, 近年来电动汽车电池的燃烧爆炸等事故引起了人们对高安全电池技术的关注; 此外, 液态电解质抵御枝晶生长能力弱, 匹配高容量锂金属负极时存在短路风险^[4-6]。相比之下, 固态电池这一新兴技术有潜力解决以上问题, 为下一代电池技术的发展提供了重要指引。固态电池中的固态电解质取代了传统锂离子电池中的隔膜和液态电解质, 避免了漏液, 降低了燃烧风险^[5, 7-9], 已有多种氧化稳定性高的固态电解质被开发出来, 可以匹配高压正极材料来提高能量密度。此外, 与锂金属兼容、高机械性能等特点的固态电解质可用于匹配高容量锂金属负极^[10-12]。

近年来, 固态电池技术已取得显著进展。例如, 在高离子电导率新型固态电解质材料的开发、紧密的固-固界面接触策略、复合电极材料等^[13-15]。然而, 在实际应用中, 固态电池依然面临诸多挑战, 例如在复合固态电解质中, 锂离子在不同相之间传输存在障碍, 传输机理需要进一步明确^[16-17]; 电极和电解质界面接触在循环过程中难以维持, 导致界面阻抗大, 容量发挥差^[18]; 多孔隙的固态正极内部颗粒间离子传输困难, 阻碍了高负载、大倍率性能的发挥, 这些问题使得固态电池在综合性能上仍然难以满足商业化的需求。

目前大量研究往往关注单一性能指标的优化, 例如制备高离子电导率的电解质^[19]、构筑低阻抗的人工界面层^[20]、提高电极中活性物质的量^[21]等。然而, 固态电池的综合性能是多个组分多种因素共同作用的复杂结果, 单一的指标提升往往无法全面满足电池实际应用需求, 需要从整个固态电池系统出发, 结合多种优化策略, 从材料、界面、电池结构等多层次全面提升固态电池的综合性能。

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-02-04。

基金项目: 国家杰出青年科学基金(52325206); 国家自然科学基金联合基金项目(U2001220)。

第一作者: 肖关佑(1999—), 男, 博士研究生;

任康瑞(2001—), 男, 博士研究生。

通信作者: 贺艳兵(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-02-04.

First author: XIAO Guanyou (1999—), male, Doctoral candidate.

REN Kangrui (2001—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 511900742@qq.com; krenneuq@163.com

Correspondent author: HE Yan-Bing (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: he.yanbing@sz.tsinghua.edu.cn

1 锂离子输运通量

为了全面评估固态电池充放电性能,本课题组^[22]提出了一种综合指标:锂离子输运通量(Φ_{Li^+}),以评估固态电池综合性能的发展。 Φ_{Li^+} 描述了电池充放电反应过程中每小时通过电极/电解质界面单位面积的锂离子的物质的量,单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。计算公式为:

$$\Phi_{\text{Li}^+} = \frac{10000C_{\text{area}}}{C_{\text{Li}^+} \cdot M_{\text{Li}^+} \cdot t} \quad (1)$$

其中: C_{area} 为面积比容量,单位为 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$; C_{Li} 为锂金属的理论比容量,即 $3860 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$; M_{Li} 为锂的相对质量,即 $6.941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; t 为充电或放电时间,单位 h。

Φ_{Li^+} 综合考虑了电池的面积比容量和充放电倍率的影响。面积比容量与正极活性物质负载量和厚度直接相关,对电池的能量密度具有重要影响。充放电倍率与电流密度直接相关,对电池的功率密度具有重要影响。面积比容量采用的是实际发挥的容量,其会受到体相离子输运能力、界面电荷输运与转移能力和电极内部离子和电子协同输运能力的共同影响。因此,相比于来自外电路电子输运信息的

倍率和电流密度, Φ_{Li^+} 能更综合准确描述电池内部的实际电化学过程。

本课题组总结了大量固态和液态电池的 Φ_{Li^+} ^[22]。近年来,随着锂离子电池技术的快速进步,又产生了大量新的锂离子输运通量提升方法和高性能电池数据。本文总结了部分近年发表的代表性工作,将其锂离子输运通量等数据汇总于图 1 和表 1。由图 1 可见,使用电解液的锂金属电池在

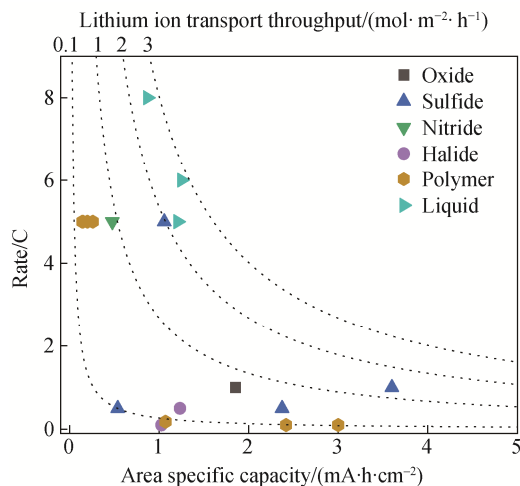


图 1 固态电池锂离子输运通量

Fig. 1 Lithium ion transport throughput in solid-state batteries

表 1 固态电池锂离子输运通量

Table 1 Lithium ion transport throughput in solid-state batteries

Cathode	Anode	Lithium ion transport throughput/($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	Area specific capacity/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rate/C	Electrolyte	References
NMC622	Li	0.692	1.853	1	Oxide	[27]
LiNbO ₃ -coated LiCoO ₂	Li	0.212	22.700	0.025	Sulfide	[25]
LSO@NMC811	Li/LNI-5% CNT	0.443	2.374	0.5	Sulfide	[31]
LiCoO ₂	LiSH46	1.977	1.059	5	Sulfide	[21]
NCM	LiSH46	1.344	3.600	1	Sulfide	[21]
NCM622	LM ₃ G ₅₀	0.101	0.539	0.5	Sulfide	[32]
NCM83	Li	0.893	0.479	5	Nitride	[33]
LiCoO ₂	Li-In	0.038	1.027	0.1	Halide	[34]
LiCoO ₂	Li-In	0.230	1.234	0.5	Halide	[35]
LFP	Li	0.072	1.073	0.18	Polymer	[16]
NCM811	Li	0.281	0.150	5	Polymer	[17]
NCM811	Li	0.485	0.260	5	Polymer	[24]
NCM811	Li	0.267	0.143	5	Polymer	[36]
NCM811	Li	0.090	2.418	0.1	Polymer	[29]
LFP(V-LLTO)	Li	0.112	3.000	0.1	Polymer	[37]
NCM811	Li	0.374	0.200	5	Polymer	[38]
NCM811	Li	2.799	1.250	6	Electrolyte	[23]
LiCoO ₂	Li	2.596	0.870	8	Electrolyte	[39]
NCM811	Li	2.253	1.208	5	Electrolyte	[40]

快充和高负载方面依然处于领先地位,例如在面积比容量为 $1.250 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 6 C ($1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$)倍率下,其 Φ_{Li^+} 达到了 $2.799 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ [23]。在固态电池体系中,聚合物基电解质具有与锂金属良好的相容性和柔性,在面积比容量 $0.260 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 5 C 倍率下, Φ_{Li^+} 能达到 $0.485 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ [24]。硫化物无机固态电解质具有超高的离子电导率,但其对锂金属的稳定性有限,当匹配锂合金负极或硅基复合负极时,能表现优异的电化学性能。如 $1.059 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$, 5 C 倍率下, Φ_{Li^+} 达到了 $1.977 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ [21]。

要提高固态电池的锂离子输运通量,必须从材料设计和结构优化的整体视角出发,同时关注和提升以下 3 个方面:固态电解质体相离子输运能力;电解质/电极界面的离子输运能力;以及厚密电极内部的离子和电子协同输运能力。首先,固态电解质体相离子输运能力直接决定了锂离子输运通量的基础。当前研究已经在多种体系中取得显著进展,采用高熵掺杂[25]、有机无机复合[26]等方法的一些固态电解质已经实现高离子电导率。其次,电解质/电极界面的离子输运是固态电池中的难点,固-固接触通常是面积很小的点接触,且在循环过程中接触退化进一步加剧界面阻抗的增大,采用混合导电层[27]、磁控溅射[28]等方法可以有效改善界面离子输运问题。最后,通过在厚密电极中构筑离子/电子输运网络[29–30]可以提升电极内部活性物质利用率和高负载电极的性能。

2 提升锂离子输运通量的策略

2.1 提升电解质体相离子输运能力

设计高离子电导率的固态电解质可以提高固态电解质体相的离子输运能力,进而推动固态电池锂离子输运通量的提高。在各类固态电解质中,无机固态电解质具有相对较高的离子电导率($>10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),然而大多数无机固态电解质仍然难以与液态电解质的离子电导率($10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)相比[41]。

无机固态电解质的离子传输主要依赖于锂离子通过热振动从一个位置跳跃到另一个位置,形成离子传输路径。离子传输受多种结构因素影响,包括阴离子框架、非锂阳离子排列、锂离子占据位点等。阴离子框架决定了离子迁移的障碍。非锂阳离子也会影响锂离子的扩散路径。引入多种元素构建高熵结构、设计缺乏长程有序性非晶结构、调控合理的空位浓度等方法有助于提高离子电导率[42]。由于锂离子在不同低能量位点之间迁移需要跨越较大的能

量势垒,设计更有利于锂离子传输通路的结构可以提高离子电导率,提高锂离子输运通量[41,43]。基于此,近年来多种提高离子电导率的策略被提出,例如增加晶体的无序程度来提高熵值;构建非晶态/玻璃态无机固态电解质;增加电解质中的空位来促进锂离子输运等。

图 2a 为氧化物无机固态电解质。Zeng 等[43]发现通过高熵策略引入局部化学无序结构可以在位点上创建更宽的能量分布。当相邻位点的分布发生重叠时,锂离子可以更轻易地进行位点间的跳跃。进一步地,当这种具有相似能量的位点形成渗流网络时,加速的长程扩散便得以实现(图 2b)。为了以验证这一观点,3 种氧化物固态电解质 $\text{Li}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf})_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf})_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_3(\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd})_3(\text{Te}, \text{W})_2\text{O}_{12}$ 被合成并测试离子电导率。这 3 种不同结构的高熵无机固态电解质的离子电导率都比单种金属元素的低熵电解质高了几个数量级。值得注意的是,在仅具有一维传输通道的固态电解质中创造这类局部无序结构可能会降低离子电导率,但在二维和三维传输通道结构的固态电解质中,这一高熵策略是广泛有效的。

目前最高离子电导率的固态电解质是一种高熵硫化物固态电解质,其离子电导率达到 $32 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [25]。在维持特定的具有超高离子电导率的晶体结构的前提下,通过多掺杂提高组分复杂性是提高固态电解质离子电导率的有效策略。Li 等[25]在调控了掺杂离子半径、构型熵等多个参数后,合成了锂锆磷硫型结构的高熵硫化物电解质 $\text{Li}_{9.54}[\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}]_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.1}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$,其室温离子电导率为 $32 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,即使是 -10°C 下仍有 $9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 2c)。基于其优异的离子电导率,组装了厚达 $800 \mu\text{m}$,负载达 $245 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的全固态电池,可在 0.025 C ($0.587 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)稳定循环, Φ_{Li^+} 达到了 $0.21 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

卤化物电解质具有良好的高压稳定性和较高的离子电导率。Song 等[34]在 Li_3InCl_6 (LIC)电解质的 In 位点引入 Y、Er、Yb 和 Zr,在保持原有晶体结构框架下,提高了构型熵,引入了局部无序并增大了 Li^+ 和 Cl 的平均距离,进而加速了离子扩散动力学,得到了性能优异的高熵 $\text{Li}_{2.75}\text{Y}_{0.16}\text{Er}_{0.16}\text{Yb}_{0.16}\text{In}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Cl}_6$ (HE-LIC)固态电解质,中子衍射证明 HE-LIC 仍然保持与 LIC 相同的单斜 $C2/m$ 空间群结构。与 LIC 相比,HE-LIC 的室温离子电导更高,活化能更小,在 0.5 C 循环

500 次后, HE-LIC 的电池保持 88.9% 的容量保持率, 显著高于 LIC 的 71.8%。另外, Li 等^[44]合成了一系列多阳离子的 UCl_3 结构卤化物电解质, 其离子电导率显著高于单阳离子框架的样品 (图 2d~图 2e)。

在晶格内部引入局部无序结构的高熵结晶态固态电解质已经获得很多关注, 当局部无序的尺度进一步扩大, 即可得到短程有序长程无序的非晶固态电解质, 或玻璃态固态电解质。这类电解质具有无定形的玻璃态网络, 具有丰富的空位和无晶界阻抗的特点, 是一种有潜力的高离子电导率固态电解质材料。传统的非晶固态电解质有氮氧磷锂化合物

($\text{Li}_{1.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.5}$) 等, 但其室温离子电导率较低 ($10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[45]。Li 等^[44]合成了一系列 Li-Ta-Cl 基非晶固态电解质, 离子电导率高达 $7.16 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。通过机器学习预测、固体核磁、X 射线吸收谱等表征方法证明其含有 LiCl_4^{3-} 、 LiCl_5^{4-} 、 LiCl_6^{5-} 多面体结构和 TaCl_6^- 八面体。由于非晶固态电解质结构在长程上较无序, 对其结构进行确切表征具有较大难度, 使用传统的 X 射线衍射、透射电子显微镜等手段难以获得足够准确的结构信息。对此可以通过同步辐射、对分布函数、ToF-SIMS、理论计算等方法 (图 2f~图 2g) 来分析新型高离子电导率非晶固态电解质的结构^[35]。

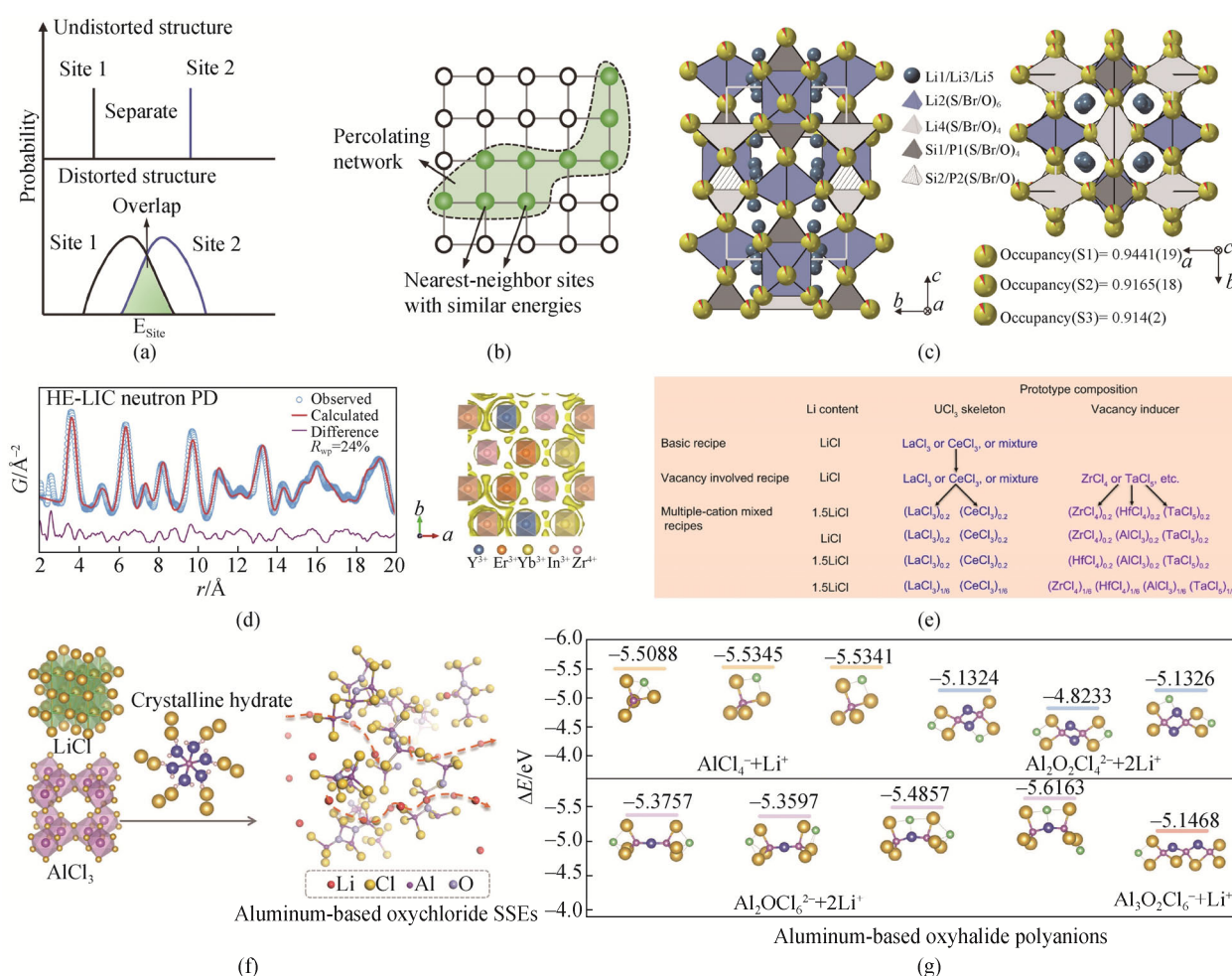


图 2 (a) 局部无序造成相邻位点的能量分布发生重叠^[43]; (b) 局部无序结构中的渗流网络^[43]; (c) 高熵硫化物电解质晶体结构^[25]; (d)~(e) 高熵卤化物电解质结构^[44]; (f)~(g) 非晶卤化物电解质结构^[35]

Fig. 2 (a) Local disorder creating overlapping energy distributions^[43]; (b) Percolation network in a locally disordered structure^[43]; (c) Crystal structure of a high-entropy sulfide electrolyte^[25]; (d)~(e) Structure of a high-entropy halide electrolyte^[44]; (f)~(g) Structure of an amorphous halide electrolyte^[35]

基于锂离子在无机固态电解质中的传输受空位影响的机理, Li 等^[33]开发了一种含有丰富空位的 β 相氮化锂 (vacancy-rich β - Li_3N) 电解质, 其具有

$2.14 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率, 锂金属对称电池的临界电流密度和沉积量分别达到了 $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $7.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。通过同步辐射 X 射线衍射和飞行

时间中子衍射等表征方法, 结合从头算分子动力学模拟, 详细研究了 vacancy-rich β - Li_3N 的晶体结构, 以及空位诱导的超快锂离子迁移机理。组装的 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2/\text{Li}_3\text{InCl}_6/\text{Li}_3\text{YCl}_6/\text{vacancy-rich } \beta\text{-Li}_3\text{N}/\text{Li}$ 全电池在 $3.82 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 负载下具有优异的倍率性能, Φ_{Li^+} 达 $0.89 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 在 $30.31 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 高负载下发挥出了高达 $5.42 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的首圈容量。

相对于无机固态电解质, 聚合物固态电解质具有较好的柔性, 可以与电极界面形成良好的物理接触, 但其较低的室温离子电导率限制了固态电池锂离子输运通量的进一步提高。聚合物基固态电解质的离子传输主要是锂离子通过与聚合物链中的极性基团(如醚氧)形成配位结构进行运动, 离子传输机制包括链内运动、聚合物链段松弛和链间跳跃等。室温下聚合物链段有限的运动能力, 限制了其室温离子电导率的提高^[46]。将高离子电导率的无机固态电解质与柔性的聚合物固态电解质复合有望提高复合电解质的综合性能, 实现更高的固态电池的锂离子输运通量。

Zheng 等^[47]使用 ^6Li 金属和聚环氧乙烷-锂镧锆氧(PEO-LLZO)复合固态电解质组装对称电池并进行循环, 使锂金属中的 ^6Li 和电解质中 ^7Li 的同位素发生置换。发现 LLZO 添加量达到 50%(质量分数)的情况下, LLZO 中的 ^6Li 含量增加了 39%, 而 PEO 和界面处的 ^6Li 增加量较少, 说明在这种情况下复合固态电解质中的无机固态电解质是主要参与离子输运的组分, 并提出输运规律是当 LLZO 形成渗流网络后, 锂离子主要通过 LLZO 体相进行输运, 较少通过 PEO 体相或通过界面进行输运, 这一工作说明将孤立的无机固态电解质填料连接形成渗流网络后, 可以高效利用无机固态电解质的高离子电导率特点, 显著促进复合固态电解质的离子输运能力。与之不同的, Liu 等^[48]发现在不添加大量无机固态电解质填料形成渗流网络的情况下, 高效利用磷酸锆铝锂-聚环氧乙烷(LAGP-PEO)的界面传输功能也可以提高复合固态电解质的离子输运能力, 在仅添加 10%(质量分数) LAGP 时, 通过 ^6Li 魔角旋转固体核磁技术证明 LAGP-PEO 界面提供了接近 50% 的传输贡献, 使室温离子电导率得到明显提高。进一步的, Liu 等^[16]使用二维核磁证明特定离子液体在聚环氧乙烷-锂磷硫氯(PEO-LPSC)复合电解质中可以显著促进有机-无机界面锂离子交换行为(图 3a~图 3c), 并实现了 $2.47 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温离子

电导率。复合固态电解质锂离子输运通量的提升瓶颈主要在于锂离子跨有机-无机界面的挑战。聚合物和无机固态电解质界面处缺少与锂离子配位的醚基氧, 导致锂离子难以跨越界面与无机固态电解质发生交换。在复合固态电解质中引入与 PEO 不混溶的哌啶基离子液体后, 离子液体倾向于在 LPSC 表面富集。通过固体核磁二维交换实验, 证明了这一特殊界面可以显著促进锂离子在有机和无机相之间的交换, 实现了锂离子在有机-无机界面处的快速离子输运。以无机固态电解质作为颗粒或纳米线填料可以有限提高复合固态电解质的离子电导率, 但彼此孤立的无机填料限制了其本征高离子电导率的发挥。为了解决这一问题, 崔光磊团队发展了一系列“刚柔并济”的三相渗流复合结构固态电解质, 创建了无机相、聚合物相和界面相均连续渗流的高效离子传输网络, 一种典型的方法是: 首先制备多孔连续的无机固态电解质三维框架, 如磷酸钛铝锂($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, LATP)^[49]、LPSC^[50]、锂锆磷硫($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)^[51], 再向其中灌注原位聚合前驱体, 最后通过原位聚合得到高离子电导率的三相渗流复合结构固态电解质(图 3d~图 3e)。LPSC 框架的三相渗流复合电解质实现了 $4.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率, 1 C 下 Φ_{Li^+} 为 $0.063 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[50]。

复合固态电解质中有机-无机相的电化学势差异会导致界面处产生空间电荷层, 其类似于电极和电解质界面的空间电荷层, 使得锂离子跨有机-无机界面输运受到抑制。Shi 等^[17]通过混纺和共烧结的工艺制备了并排结构的钛酸钡(BTO)-锂镧钛氧($\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, LLTO)无机纳米线填料, 并与聚偏氟乙烯(PVDF)复合形成高介电复合固态电解质(图 3f 和图 3g)。BTO 在有机-无机界面处削弱空间电荷层, 促进了锂离子通过无机固态电解质填料快速输运, 实现了高达 $8.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率, 5 C 倍率下, Φ_{Li^+} 为 $0.28 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

在复合固态电解质中, 构筑弱配位环境, 可以显著提高锂离子输运通量。Yang 等^[24]提出 PVDF 基固态电解质中, 锂离子和残余溶剂的配位结构与 PVDF 基体存在较强的相互作用, 限制了其离子输运能力。通过引入 2,2,2-三氟乙酰胺构筑弱配位环境(图 3h), 实现了 $7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高室温离子电导率, 形成了更多离子聚集体, 构筑了稳定的电极界面。匹配 NCM811 的锂金属电池实现了 4900 次稳定循环, 5 C 倍率下容量仍能达到约 $130 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, Φ_{Li^+} 达 $0.48 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

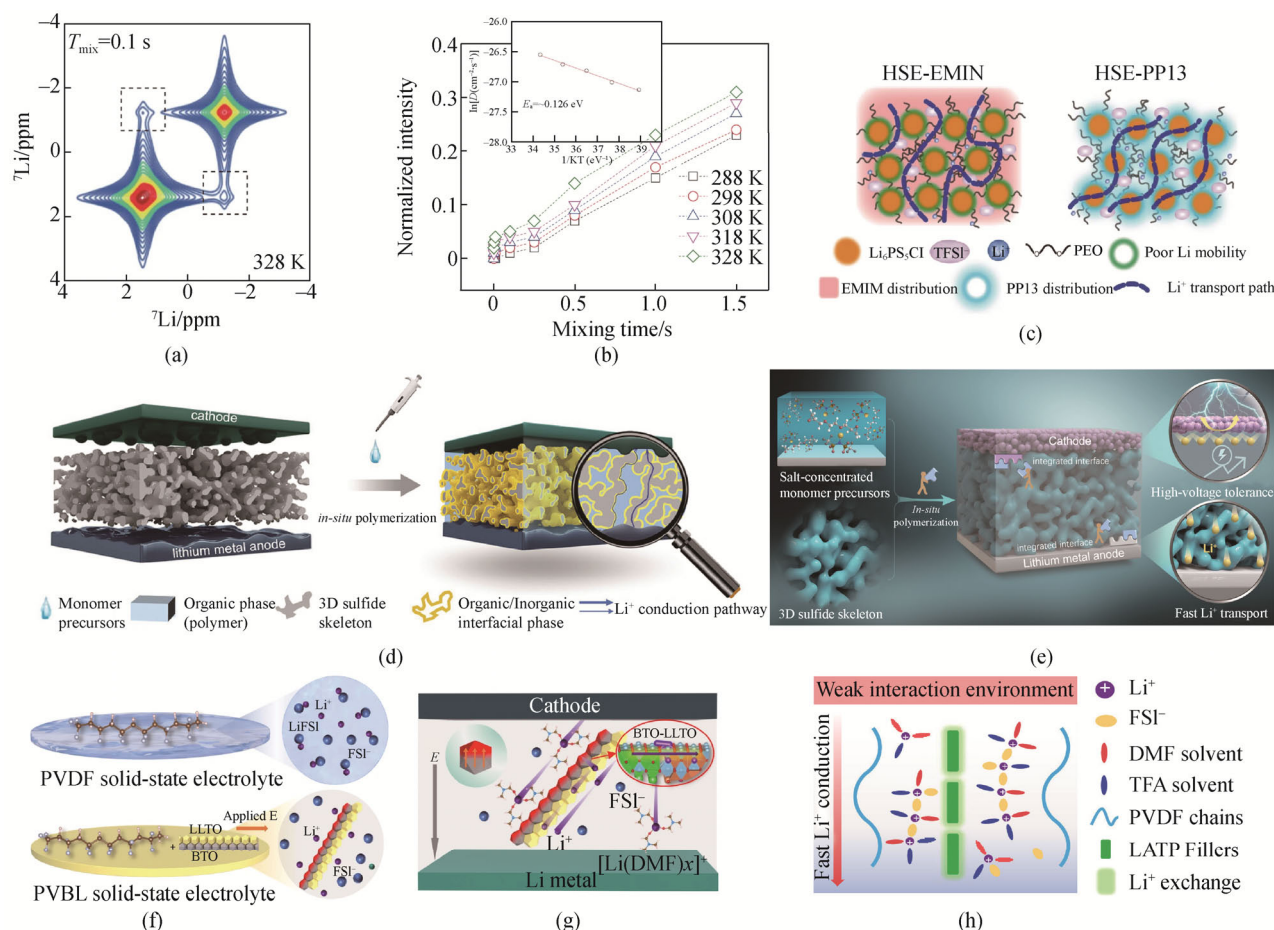


图 3 (a)–(c) 复合电解质中跨相锂离子交换^[16]; (d)–(e) 三相渗流复合电解质^[50–51]; (f)–(g) 介电复合电解质^[17]; (h) 弱作用环境复合电解质^[24]

Fig. 3 (a)–(c) Cross-phase lithium ion exchange in hybrid electrolyte^[16]; (d)–(e) three-phase percolation composite electrolytes^[50–51]; (f)–(g) Dielectric composite electrolyte^[17]; (h) Weak interaction environment in composite electrolyte^[24]

直接将填料构筑成整体连续的三维传输网络并参与离子配位调控可以进一步提高离子电导率。Ma 等^[36]在热处理后的聚丙烯腈(PAN)纤维网上负载了金属有机框架填料(h-PAN@MOF),并将 PVDF 电解质浇筑其中,实现了高达 $1.03 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率。MOF 与残留的 N,N 二甲基甲酰胺(DMF)具有强的相互作用,可以与锂离子竞争配位,削弱了锂离子与 DMF 的相互作用,使得离子输运得到加速, Φ_{Li^+} 约 $0.27 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

发展先进的表征方法可以帮助理解固态电解质的离子输运机制,并为进一步提升锂离子输运通量提供指导。X 射线衍射、中子衍射及其相关技术对固态电解质晶体结构的解析提供了有力工具;飞行时间二次离子质谱和固体核磁为非晶态固态电解质的结构解析提供了新的方法。固体核磁的同位素示踪以及二维交换谱等方法为复合电解质中离子输运路径提供了清晰证明。差分电化学质谱、原位 X 射线光电子

能谱、原位 X 射线衍射、超声成像等方法可以实时监测电池运行过程中的动态界面变化和材料结构变化。另外,从头算分子动力学模拟、第一性原理计算、机器学习和人工智能方法也为固态电解质的离子输运路径、界面反应、材料筛选等研究提供了帮助,有助于固态电解质和固态电池的快速发展^[52–54]。

2.2 提升电解质/电极界面的离子输运能力

锂离子在跨越两相界面时,要克服比体相离子输运更高的能量势垒,这使得相间界面离子输运成为固态电解质传导锂离子的一大挑战。直接改变相互接触的两相成分,引入新的界面适配、离子传导性好的功能化界面层可以充分降低锂离子界面传导阻力,从而提高锂离子传输通量。

一种界面层改性方法是设计多孔化界面层。氧化物基电解质具有优异的机械强度和刚性,这导致与电解质和锂金属负极的点对点接触较差的问题,其不易在大的电流密度下输运锂离子。Alexander

等^[27]开发了一种具有多孔结构的单相混合离子和电子导电 LLZO 基石榴石电解质(MIEC),这种多孔结构有助于通过在表面均匀分布电位来缓解循环过程中 LLZO 上的应力,从而防止可能诱导枝晶形成的局部热点,提高材料大电流密度下的快锂离子传输性能。将多孔结构应用于 Ta 掺杂 LLZO (Ta-LLZ) 致密电解质的两侧,构建了 MIEC-Ta-LLZ-MIEC 3 层膜结构,应用于锂-锂对称电池中,可以得到最高的临界电流密度达到 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 锂金属电镀容量达到 $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Φ_{Li^+} 为 $0.69 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Li 等^[55]利用快速溶剂沸腾法设计了具有孔隙结构的 PEO 基复合电解质(图 4a 和图 4b),发现孔隙结构可以抑制 PEO 链段的结晶,提高界面稳定性,降低密度。通过该方法制备得到的 PEO/Sn/LLZTO 复合电解质在室温下达到 $2.26 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的离子电导率, Φ_{Li^+} 从 $0.027 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 提升为 $0.042 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

在电解质和电极材料之间插入混合导电界面层也是一种常见的改性策略,引入的中间层可以通过较高的离子电导特性促进锂离子的输运,维持良好的界面接触,并且阻止界面副反应阻碍电化学反应过程中的锂的传输。

Wang 等^[31]设计了 2 种多孔疏锂中间层: $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -碳纳米管(CNT)和 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -Mg。在这种混合界面层结构中, $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ 表现出 $3.1 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率和低的电子电导性能, CNT 则具有高疏锂性、高电子电导率和低振实密度,因此借助 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -CNT 的组分调节,可以实现不同离子电子电导率的疏锂界面层,使锂可控在 $\text{Li}/\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -CNT 界面侧发生沉积/剥离,避免锂在中间层的形核生长导致的枝晶问题, $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -5% CNT 的 Φ_{Li^+} 可以达到 $0.44 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。当使用 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -Mg 作为混合界面层离子导体时, Mg 会在活化过程中从中间层向锂负极迁移,形成具有梯度离子电导特征的混合界面层,这可以直接减小传统双层中间界面层厚度带来的高阻抗,使得 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -Mg 仅具有 $18.5 \mu\text{m}$ 的厚度,同时兼具 Φ_{Li^+} 约 $0.36 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。An 等^[38]在 PVDF 基中引入了铌酸钠作为介电填料,从而诱导其在锂负极产生了高离子通量的氟化固体电解质层(图 4c),其锂-锂对称电池在 $3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 可稳定循环 600 h, Φ_{Li^+} 达到 $0.37 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Zheng 等^[56]报道了一种基于原位聚合策略构建的双离子-电子转移界面层。使用 2,2'-联噻吩(BT)作为 PEO 聚合物电解质添加剂,在电流作用下 BT 将迁移到正极侧并发生聚合反应形成聚

噻吩层,从而形成正极侧和负极侧界面厚度不一的导电层,促进 PEO 的界面电阻降低至少 7 倍,在 2 C 倍率下达到 $103 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的克比容量,1000 次循环后的容量保持率达到 94%, $\Phi_{\text{Li}^+}=0.085 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

Liang 等^[57]针对正负极侧不同界面问题特征,在正极侧用 PAN 涂覆在 LATP 表面,在负极侧用 PEO 涂覆,以满足高压正极和锂金属不同的界面需求,其中 $\Phi_{\text{Li}^+}=0.085 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (图 4d 和图 4e), PAN 层可以与 NCM622 实现紧密接触,PEO 层则用来阻止 LATP 还原。

金属锂可以和多种元素形成 Li-M 合金,从而形成不同功能性的高离子电导和良好界面接触的合金化层。这类策略通常会选择使用 Si、Sn、Mg、Bi 等合金化能力强的元素与金属锂形成合金。如使用相关金属卤化物或金属氧化物与锂进行反应,可以形成的锂卤化物、锂氧化物及锂金属合金,其中金属合金作为缓冲层可以促进锂离子的传导,而锂卤化物等物质的疏锂性可以降低固态电解质的电子电导性能,从而实现复合界面优化策略合金化界面层的设计^[58]。

Yan 等^[21]制备了硬碳复合的硅负极,通过在电池组装中和 Li 接触形成稳定的锂硅合金负极,其中硅的烧结导致微米颗粒转变为致密的连续体。在负极中形成一个由塑性可变形的富锂相($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 和 LiC_6)组成的三维离子-电子导电网络,这解决了硅负极实际应用中面临的体积膨胀问题。将负极与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 组装为全电池,可以在 1 C 下循环 5000 圈,在 5 C 下材料 $\Phi_{\text{Li}^+}=1.98 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

LPSC 电解质往往因为极差的亲锂性导致不能与锂负极直接接触, Wan 等^[59]为抑制锂枝晶的生长,在 Li/LPSC 界面处设计了 Mg-Bi 合金中间层,研究发现 $\text{Mg}_{16}\text{Bi}_{84}$ 会在电化学过程中发生 Mg 的迁移,而金属 Li 会参与合金化层的形成,形成多功能 $\text{LiMgS}_x\text{-Li}_3\text{Bi-LiMg}$ 结构,可以在 80°C 以 $6.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 稳定充放电 1798 h,使用氟掺杂三元锂正极(F@NMC811)正极组装的 F@NMC811/LPSC-Mg₁₆Bi₈₄/Li 全电池在 $2.55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1/3 C)下的 Φ_{Li^+} 可以达到约 $0.939 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Zhai 等^[60]在 LLZTO 固态电解质表面使用磁控溅射的方法构建了超薄 Al-Si 界面缓冲层,在与锂负极进行接触时,会生成 Li-Al 和 Li-Si 合金,使得熔融锂在 LLZTO 表面具有良好的润湿性(图 4f),在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下可稳定循环 1500 h。

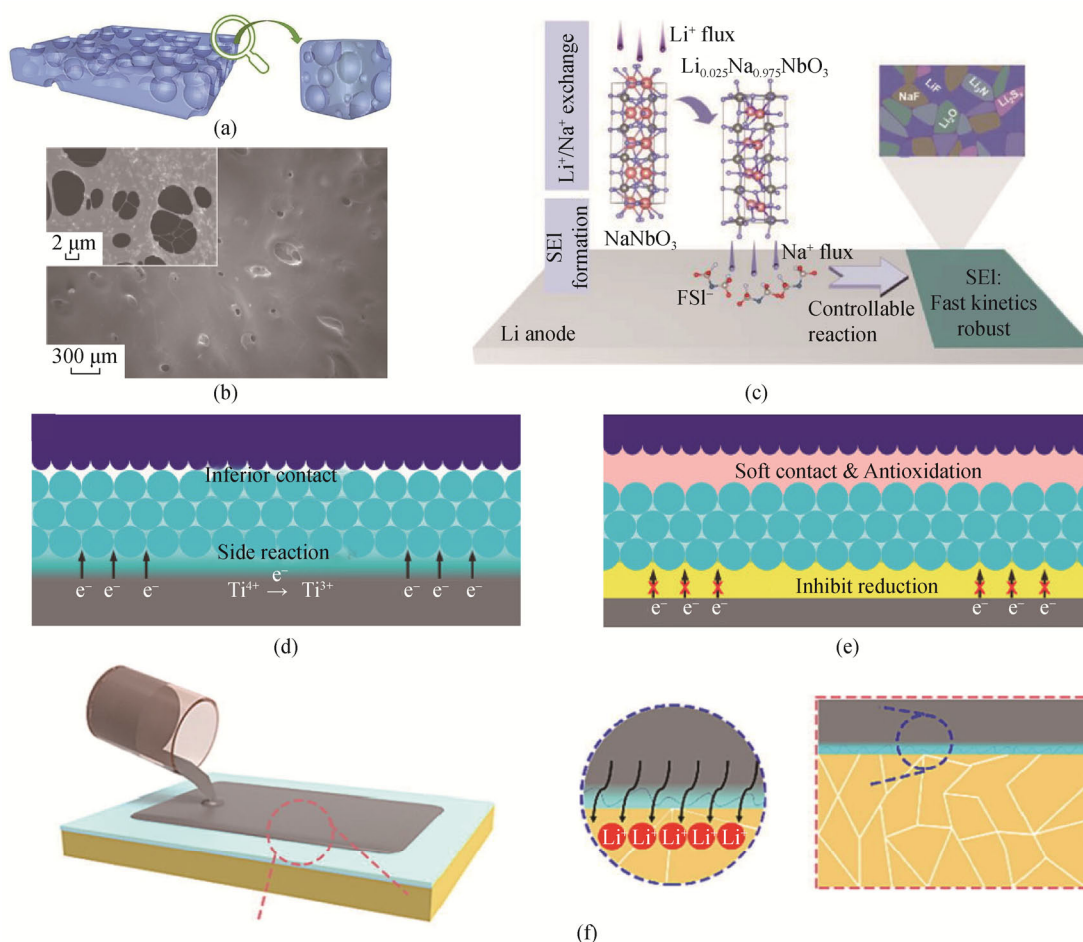


图 4 (a)–(b) 多孔 PEO/LLZTO 电解质的示意图和表面 SEM 图像^[55]; (c) 介电填料诱导导电界面层生成的示意图^[38]; (d)–(e) LATP 固态电解质界面问题图示和正负极侧界面层改性的稳定电解质界面^[57]; (f) Al-Si 合金化界面层设计方法和原理示意^[60]

Fig. 4 (a) Schematic and (b) surface SEM image of porous PEO/LLZTO electrolyte^[55]; (c) Schematic diagram of dielectric filler induced conductive interfacial layer generation^[38]; (d) Schematic illustration of the interfacial problem of LATP solid state electrolyte and (e) stabilized electrolyte interface with modified interfacial layer on the positive and negative side^[57]; (f) Schematic illustration of the design method and principle of Al-Si alloyed interfacial layer^[60]

正极与电解质间的界面稳定性和空间电荷层效应被认为是影响正极侧界面离子输运的主要挑战。因此对于正极/电解质界面的构筑集中于设计接触紧密、低化学反应活性且具备电荷层调控能力的材料^[61]。

Liu 等^[62]使用设计了正极界面层 LiI, 并使用固态 ^6Li 核磁共振表征了 Li 在 Li_2S 正极、LiI 正极界面层和硫化物电解质 LPSC 中的化学环境, 发现 LiI 层可以抑制硫化物电解质的分解, 并且促进了 Li 在多相界面处的扩散。Chen 等^[63]设计了铌酸锂包覆的三元正极(NCM@LNO), 促进了正极与电解质的紧密接触, 组装得到 NCM@LNO-600/LPSC/Li-In 在 0.1 C 下初始容量为 $160.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, Φ_{Li^+} 为 $0.037 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Kong 等^[64]使用了超快速高温烧结技术在 HE-DRXs 和 LLZTO 间形成致密接触层,

$\text{Li}|\text{LLZTO}|\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 固态电池在 $25 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时表现出 $239.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的平均比容量。

总结来说, 至今在电极-电解质界面侧的改性工作已被广泛报道。在后续的设计过程中, 如何平衡界面层在固态电池中的界面稳定性和高离子输运通量将成为重要的研究方向, 这要求对于多孔界面层、Li 负极合金化层和离子电子混合导电界面层等高通量界面层的成分、结构方面的优化从而精细化调节界面层的亲/疏锂性、离子/电子电导和孔隙率等关键指标^[31]。

2.3 提升厚密电极内部离子电子输运能力

厚密电极由于存在较高的面负载(对于 NCM 可达 $30\sim 40 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), 电极内部多个区域间的呈现不

均匀的结构分布(颗粒尺度、孔隙率等), 这导致了复杂的离子-电子输运过程, 从而阻碍了锂离子的输运^[29, 65]。设计厚密电极体相高通量离子输运网络可以提高电极内部的锂离子输运能力, 对于离子传输和反应动力学的优化和能量密度的提升都有重要意义^[66]。

对于锂电池正极材料, 目前锂电中常用的层状氧化物、磷酸铁锂正极都是典型的嵌入式正极, 其中离子电导和电子电导性能显得同等重要。一种通用改性手段是提升锂传输通量构建正极内部的离子-电子混合快速输运网络。Ma 等^[30]使用无机陶瓷 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米线(LZON)和聚合物 PEO 与磷酸铁锂正极材料相混合, 在正极内部构建了“固体-聚合物-固体”的弹性锂离子传输通道, 其中 LZON 对 TFSI^- 的强吸附作用促进了锂盐的解离, 保证了在与正极接触的 PEO 内部存在足量的锂离子, 进一步地锂离子可以沿 LZON 纳米线内部实现高通量的输运, PLL-NCM811/PVDF/Li 电池室温下在 3 C 电流密度下达到 $114.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 2880 次循环后保持率达到 79.8%, Φ_{Li^+} 在 1 C 下为 $0.28 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Liu 等^[29]发现在 PVDF 基电解质中被 N, N-二甲基甲酰胺溶剂化的锂离子($\text{Li}(\text{DMF})_x^+$)会在电化学过程中向正极侧发生扩散, 其扩散深度不足以支撑高负载正极的运行, 在此基础上, 设计出一种碳包覆的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 纳米线材料复合在正极材料中实现高效的锂离子输运网络, 在高负载正极中引入纳米线可以进一步增加锂离子在其中的扩散深度, 从而提高活性电极材料的利用率, 电池在 0.1 C 下的 Φ_{Li^+} 为 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

在正极内部, 由于正极晶体物理形貌的不规则性(颗粒及孔隙等)和添加剂的存在, 导致锂在该非均匀介质中电场驱动下的扩散是曲折前进的(图 5a), 因此构建理想化的固定锂离子传输通路的正极材料有望大幅改善反应动力学性能。Song 等^[66]分别设计了厚密电极中的阵列式离子输运和脉管式离子输运结构(图 5b 和图 5c), 在阵列式结构中聚合物-正极间的离子传导被加速, 但电子传导被阻碍, 导致性能改善不明显, 通过在阵列式正极间引入 PEO 和 CNT 作为导电促进剂, 可以实现锂离子传输网络的再设计, 功率密度达到 $1665.7 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, 应用于磷酸铁锂 $30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的厚电极下, 在 1 C 下依然表现出约 $4.65 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的面容量, Φ_{Li^+} 为 $0.87 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Cheng 等^[37]用 Fe_3O_4 纳米颗粒吸附在 LLTO 纳米线上, 形成磁响应

的 LLTO 纳米线。将磁响应 LLTO 分散在 PEO 混合的正极浆液中, 利用磁场改变纳米线的垂直取向, 实现了高效离子渗透策略。应用于 $20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高负载磷酸铁锂正极时, 在 0.1 C 可达 $3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高面积比容量, Φ_{Li^+} 达到 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Li 等^[67]构建了一体化的离子-电子双载流子导电(DCC)框架, 以降低界面复杂性并减轻界面处的离子和电子传输不平衡。与传统的三相电极相比, 两相全固态正极充分利用了固态材料的特性(图 5d 和图 5e)。这种电子和离子共享的 DCC 传输通道解决了电子-离子传输不平衡问题, 并显著降低了电极中离子传输的曲折度, 曲折因子为 1~4(接近商用电解液 1.5~10.0)。

对于锂负极, 由于锂的扩散能力有限, 锂金属在沉积/剥离过程中会发生体积变化并积累锂空洞, 从而在连续的电化学反应中劣化界面接触状况(图 5f)。Wang 等^[32]将 Li、Mg 和石墨共熔融, 轧制形成了三元复合的锂负极 $\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}$ -50% (质量分数)石墨材料(图 5g), 其中金属 Mg 与 Li 形成合金, 保证了负极与电解质之间的良好接触, 而石墨具备的高电子电导率可以作为快速锂扩散剂提高锂离子的扩散速率, 形成的三元复合负极材料在 $14 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高剥离容量下仍保持稳定的接触, 锂利用率为 85%, 应用该负极在 0.5 C 下 Φ_{Li^+} 达到 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

鉴于电极和电解质之间的界面接触问题, 使用电极电解质直接融合的手段既可以消除界面离子传输阻力, 也解决了界面适配性的问题, 因此很多一体化的电极-电解质设计被报道。Wang 等^[68]设计了 Li_3TiCl_6 氯化物材料, 发现离子电导率达到 $1.04 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 并且有远低于离子电导的电子电导, Wang 等报道了“单 Li_3TiCl_6 ”电池, 该电池的正负极由 Li_3TiCl_6 和作为电子导电剂的炭黑组成, 电解质为 Li_3TiCl_6 , 其中分别利用 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ 氧化还原电对实现可逆储能, 在 $95.2 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 比电流下, 该电池初始比容量达到 $62.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 初始 Coulomb 效率约为 87%, 在 163 次循环时容量保持在 80%, 2500 次循环后容量保持在 50.8%。Song 等^[69]报道了一种 Li_3VCl_6 卤化物电极材料, 该材料对锂金属的氧化还原电位高达 3 V, 并展现出 $80 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高可逆容量, 其离子电导率达到 $0.075 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。因此, 将 Li_3VCl_6 应用于固态电池中, 构建的磷酸铁锂- Li_3VCl_6 混合正极因为电解质具备氧化还原活性的特征, 在 0.1 C 下总容量可达 $217.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 远超磷酸铁锂理论容量, 计算得到 Φ_{Li^+} 达到 $0.062 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

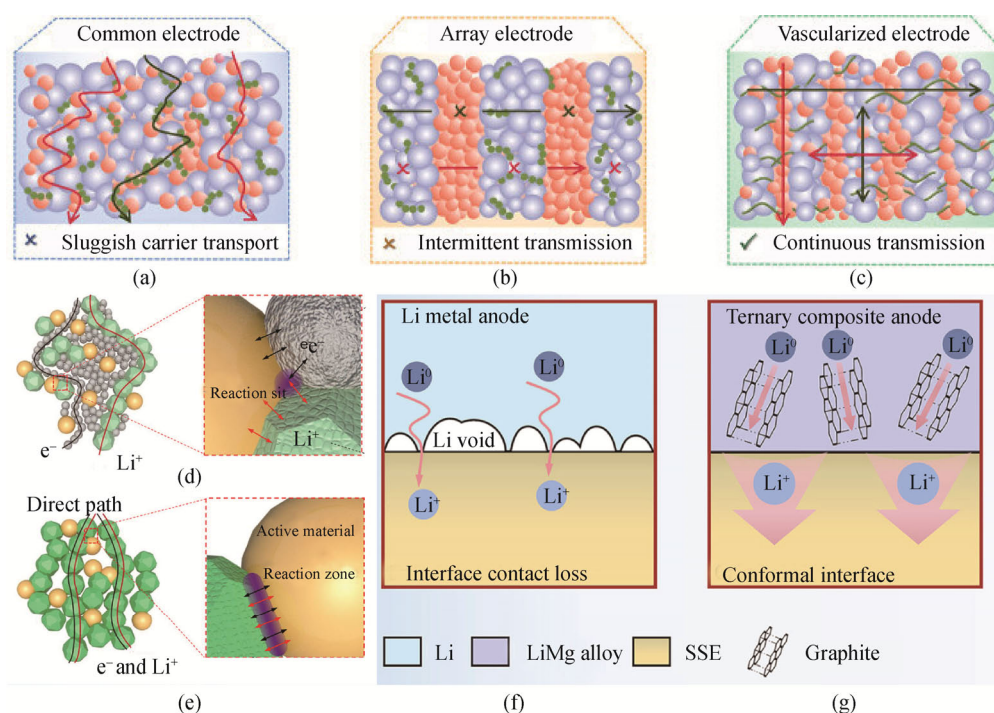


图 5 (a) 常规结构, (b) 阵列式结构和(c) 脉管式结构正极体相中的离子电子传导路径^[66]; (d) 传统正极和(e) 一体化正极的界面电化学反应位点^[67]; (f) 锂负极空位与电解质形成的接触损失; (g) Li-Mg-石墨三元复合的锂负极与电解质形成的稳定界面^[32]

Fig. 5 Ionic electron conduction paths in the anode body phase of (a) conventional, (b) arrayed and (c) pulsed tube structures^[66]; (d) Interfacial electrochemical reaction sites of conventional cathode and (e) integrated cathode^[67]; (f) Contact loss formed by lithium anode vacancies with electrolyte; (g) Stabilized interface formed by Li-Mg-graphite ternary composite of lithium anode with electrolyte^[32]

3 总结与展望

固态电池作为下一代储能技术的核心方向, 因其在安全性和能量密度方面的优势, 正引领锂离子电池技术的革新。固态电解质替代液态电解质, 降低了漏液、枝晶生长等安全隐患, 但其实际应用仍面临诸多挑战, 特别是体相锂离子输运能力、界面阻抗以及厚密电极内部传输问题等。这些问题使得固态电池在能量密度和功率密度难以同时达到理想水平。

为全面评估固态电池的综合性能, “锂离子输运通量”这一概念被提出。锂离子输运通量不仅反映了单位面积内通过电极/电解质界面的锂离子数量, 还综合考虑了面积比容量、充放电倍率等关键参数。相比传统倍率和电流密度指标, 它更能精准描述电池内部的实际电化学过程。通过对现有固态电池和液态电池的锂离子输运通量比较, 发现固态电池的离子输运通量具有液态电池仍有较大的差距, 主要从下列方面进行提升:

1) 提升固态电解质体相离子导电能力。固态电

解质的离子导电性直接决定了锂离子输运通量的基础水平。通过高熵掺杂、引入非晶态结构, 以及增加空位浓度等手段, 可以有效降低离子迁移能垒, 提升离子导电率。例如, 高熵硫化物电解质的开发已将室温离子导电率提升至液态电解质水平。此外, 卤化物电解质因其优异的高压稳定性和较高的离子电导率, 成为近年来研究的热点。

2) 优化电极/电解质界面传输性能。固态电池中的界面阻抗是影响锂离子输运通量的重要因素。固-固接触通常以点接触为主, 导致界面离子传输效率低下。通过引入混合导电层、磁控溅射等技术, 可以显著改善界面接触并降低阻抗。同时, 构建多孔化或功能化的界面层, 能够增强离子在界面的快速传输能力, 从而提升电池的循环稳定性和倍率性能。

3) 构建厚密电极内部的协同传输网络。厚密电极的高负载设计虽然提升了电池的能量密度, 但也加剧了离子与电子的传输不均。通过在电极内部构建离子/电子协同传输网络, 可有效改善传输路径, 减少电荷累积效应, 以提高离子输运通量。例如,

使用导电纳米材料增强正极内部的离子传导,或在负极引入锂合金层以提高锂离子扩散能力,均已证明可显著提高厚电极体系的整体传输效率。

4) 提升锂离子输运的空间分布均匀性。锂离子输运通量的均匀性会影响固态电池的电-化学-机械串扰效应^[70–71]。通过开发固态电解质、正负极界面以及整体结构的改进策略,可以提高锂离子输运通量的均匀性,有助于抑制固态电池的失效,提升固态电池的综合性能。

5) 开发先进的表征技术以深入理解和优化锂离子输运通量。固体核磁共振等非侵入式表征技术可以帮助量化锂离子输运在体相和界面上的输运过程。原位同步辐射 X 射线衍射等原位表征方法能够实时监测锂离子在固态电解质和电极/电解质界面中的传输行为及界面演变过程。这些表征技术有助于分析离子输运机制和界面演变过程,提高固态电池的锂离子输运通量。

6) 理论计算与数值模拟在揭示锂离子输运通量机理中具有重要作用,可用于预测材料的离子电导率、界面稳定性和传输路径,帮助量化和优化固态电解质锂离子输运通量的关键因素,分析固态电池内部复杂的电化学和机械行为。此外,机器学习和人工智能技术为快速筛选高性能固态电解质和电极材料提供了强大工具。这些方法可以结合实验提高材料设计和结构优化的效率,为提高固态电池锂离子输运通量提供重要支持。

未来,固态电池的发展将依赖于材料、界面和结构层面的系统优化。材料层面,亟需开发高导电性、低成本且环境友好的新型固态电解质;界面层面,提升固-固界面的长期稳定性和低阻抗特性至关重要;结构层面,优化厚密电极的离子与电子传输路径,实现更高的锂离子输运通量,兼顾高能量密度与高功率密度。通过多维度的持续创新,固态电池有望在电动汽车、大规模储能等领域实现大规模商业化,助力能源结构转型与碳中和目标的实现。离子输运通量指标的引入,为优化固态电池性能提供了全新的评价体系,也明确了未来提升电池性能的核心方向。

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414: 359–367.
- [2] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy[J]. *Nat Mater*, 2016, 16(1): 16–22.
- [3] ZHAO Q, STALIN S, ZHAO C Z, et al. Designing solid-state

electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 229–252.

- [4] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(4): 16103.
- [5] CHEN R S, LI Q H, YU X Q, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6820–6877.
- [6] WANG Z Y, ZHAO C Z, SUN S, et al. Achieving high-energy and high-safety lithium metal batteries with high-voltage-stable solid electrolytes[J]. *Matter*, 2023, 6(4): 1096–1124.
- [7] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11503–11618.
- [8] ZHENG Y, YAO Y Z, OU J H, et al. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: Fundamentals, key materials and advanced structures[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(23): 8790–8839.
- [9] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- [10] HUO S D, SHENG L, XUE W D, et al. Challenges of polymer electrolyte with wide electrochemical window for high energy solid-state lithium batteries[J]. *InfoMat*, 2023, 5(3): e12394.
- [11] XU L, TANG S, CHENG Y, et al. Interfaces in solid-state lithium batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(10): 1991–2015.
- [12] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(9): 16141.
- [13] SCHWIETERT T K, ARSZELEWSKA V A, WANG C, et al. Clarifying the relationship between redox activity and electrochemical stability in solid electrolytes[J]. *Nat Mater*, 2020, 19(4): 428–435.
- [14] HAN F D, YUE J, CHEN C, et al. Interphase engineering enabled all-ceramic lithium battery[J]. *Joule*, 2018, 2(3): 497–508.
- [15] ZHAO Q, LIU X, STALIN S, et al. Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 365–373.
- [16] LIU M, ZHANG S N, VAN ECK E R H, et al. Improving Li-ion interfacial transport in hybrid solid electrolytes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17(9): 959–967.
- [17] SHI P R, MA J B, LIU M, et al. A dielectric electrolyte composite with high lithium-ion conductivity for high-voltage solid-state lithium metal batteries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18(6): 602–610.
- [18] ZAHIRI B, PATRA A, KIGGINS C, et al. Revealing the role of the cathode-electrolyte interface on solid-state batteries[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(10): 1392–1400.
- [19] YIN Y C, YANG J T, LUO J D, et al. A LaCl_3 -based lithium superionic conductor compatible with lithium metal[J]. *Nature*, 2023, 616(7955): 77–83.
- [20] SHI K, WAN Z P, YANG L, et al. *In situ* construction of an ultra-stable conductive composite interface for high-voltage all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(29): 11784–11788.
- [21] YAN W L, MU Z L, WANG Z X, et al. Hard-carbon-stabilized Li-Si anodes for high-performance all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 800–813.
- [22] YANG K, ZHAO L, AN X F, et al. Determining the role of ion transport throughput in solid-state lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(24): e202302586.
- [23] ZHANG S Q, LI R H, DENG T, et al. Oscillatory solvation chemistry for a 500 Wh kg^{-1} Li-metal pouch cell[J]. *Nat Energy*, 2024, 9: 1285–1296.

- [24] YANG K, MA J B, LI Y H, et al. Weak-interaction environment in a composite electrolyte enabling ultralong-cycling high-voltage solid-state lithium batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2024.
- [25] LI Y X, SONG S B, KIM H, et al. A lithium superionic conductor for millimeter-thick battery electrode[J]. *Science*, 2023, 381(6653): 50–53.
- [26] LI S, ZHANG S Q, SHEN L, et al. Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(5): 1903088.
- [27] ALEXANDER G V, SHI C M, O'NEILL J, et al. Extreme lithium-metal cycling enabled by a mixed ion- and electron-conducting garnet three-dimensional architecture[J]. *Nat Mater*, 2023, 22: 1136–1143.
- [28] HAO X G, ZHAO Q, SU S M, et al. Constructing multifunctional interphase between $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ and Li metal by magnetron sputtering for highly stable solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(34): 1901604.
- [29] LIU Y, AN X F, YANG K, et al. Achieving a high loading of cathode in PVDF-based solid-state battery[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(1): 344–353.
- [30] MA J B, ZHONG G M, SHI P R, et al. Constructing a highly efficient “solid-polymer-solid” elastic ion transport network in cathodes activates the room temperature performance of all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(4): 1503–1511.
- [31] WANG Z Y, XIA J L, JI X, et al. Lithium anode interlayer design for all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2024, 9: 251–262.
- [32] WANG Z X, LU Y, ZHAO C Z, et al. Suppressing Li voids in all-solid-state lithium metal batteries through Li diffusion regulation[J]. *Joule*, 2024, 8(10): 2794–2810.
- [33] LI W H, LI M S, WANG S, et al. Superionic conducting vacancy-rich $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ electrolyte for stable cycling of all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nat Nanotechnol*, 2025, 20: 265–275.
- [34] SONG Z Y, WANG T R, YANG H, et al. Promoting high-voltage stability through local lattice distortion of halide solid electrolytes[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 1481.
- [35] WANG G, ZHANG S, WU H, et al. Oxychloride polyanion clustered solid-state electrolytes via hydrate-assisted synthesis for all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(4): e2410402.
- [36] MA Y T, QIU Y, YANG K, et al. Competitive Li-ion coordination for constructing a three-dimensional transport network to achieve ultra-high ionic conductivity of a composite solid-state electrolyte[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(21): 8274–8283.
- [37] CHENG G Z, SUN H, WANG H R, et al. Efficient ion percolating network for high-performance all-solid-state cathodes[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(21): e2312927.
- [38] AN X F, LIU Y, YANG K, et al. Dielectric filler-induced hybrid interphase enabling robust solid-state Li metal batteries at high areal capacity[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(13): e2311195.
- [39] REN H Y, ZHENG G R, LI Y H, et al. Stabilizing LiCoO_2 at 4.6 V by regulating anti-oxidative solvents[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(20): 7944–7957.
- [40] LIU J J, HAO W, FANG M M, et al. Screening of F-containing electrolyte additives and clarifying their decomposition routes for stable Li metal anodes[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 9356.
- [41] WANG Y, RICHARDS W D, ONG S P, et al. Design principles for solid-state lithium superionic conductors[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(10): 1026–1031.
- [42] JUN K, CHEN Y, WEI G, et al. Diffusion mechanisms of fast lithium-ion conductors[J]. *Nat Rev Mater*, 2024, 9: 887–905.
- [43] ZENG Y, OUYANG B, LIU J, et al. High-entropy mechanism to boost ionic conductivity[J]. *Science*, 2022, 378(6626): 1320–1324.
- [44] LI P X, XU Y, ZHAO P C, et al. The universal super cation-conductivity in multiple-cation mixed chloride solid-state electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(48): e202306433.
- [45] YU X H, BATES J B, JELLISON G E, et al. A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride[J]. *J Electrochem Soc*, 144(2): 524–532.
- [46] LI Z, FU J L, ZHOU X Y, et al. Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(10): e2201718.
- [47] ZHENG J, TANG D M, HU P Y. Lithium ion pathway within $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -polyethylene oxide composite electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(40): 12538–12542.
- [48] LIU M, CHENG Z, GANAPATHY S, et al. Tandem interface and bulk Li-ion transport in a hybrid solid electrolyte with micro-sized active filler[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(9): 2336–2342.
- [49] YAN Y Y, JU J W, DONG S M, et al. *In situ* polymerization permeated three-dimensional Li^+ -percolated porous oxide ceramic framework boosting all solid-state lithium metal battery[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(9): 2003887.
- [50] WANG Y T, JU J W, DONG S M, et al. Facile design of sulfide-based all solid-state lithium metal battery: *In situ* polymerization within self-supported porous argyrodite skeleton[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(28): 2101523.
- [51] JIANG F, WANG Y T, JU J W, et al. Percolated sulfide in salt-concentrated polymer matrices extricating high-voltage all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(25): e2202474.
- [52] TUFAIL M K, ZHAI P B, KHOKAR W, et al. Evaluation of solid electrolytes: Development of conventional and interdisciplinary approaches[J]. *Interdiscip Mater*, 2023, 2(4): 529–568.
- [53] 富忠恒, 陈翔, 姚楠, 等. 固态电解质锂离子输运机制研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2023, 44(5): 11–23.
FU Zhongheng, CHEN Xiang, YAO Nan, et al. *Chem J Chin Univ*, 2023, 44(5): 11–23.
- [54] 李宇航, 韩卓, 安旭飞, 等. 固体核磁共振技术解析固态电池离子输运机制研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(1): 178–192.
LI Yuhang, HAN Zhuo, AN Xufei, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2024, 13(1): 178–192.
- [55] LI X R, LIU S, SHI J, et al. High performance porous poly(ethylene oxide)-based composite solid electrolytes[J]. *Chem Eng J*, 2023, 468: 143795.
- [56] ZHENG J G, SUN C G, WANG Z X, et al. Double ionic-electronic transfer interface layers for all-solid-state lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(34): 18448–18453.
- [57] LIANG J Y, ZENG X X, ZHANG X D, et al. Engineering Janus interfaces of ceramic electrolyte via distinct functional polymers for stable high-voltage Li-metal batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(23): 9165–9169.
- [58] SU H, LI J R, ZHONG Y, et al. A scalable Li–Al–Cl stratified structure for stable all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 4202.
- [59] WAN H L, WANG Z Y, ZHANG W R, et al. Interface design for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nature*, 2023, 623(7988): 739–744.
- [60] ZHAI L, YANG K, JIANG F Y, et al. High-performance solid-state lithium metal batteries achieved by interface modification[J]. *J Energy*

- Chem, 2023, 79: 357–364.
- [61] REN F C, LIANG Z T, ZHAO W G, et al. The nature and suppression strategies of interfacial reactions in all-solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(6): 2579–2590.
- [62] LIU M, WANG C, ZHAO C L, et al. Quantification of the Li-ion diffusion over an interface coating in all-solid-state batteries via NMR measurements[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5943.
- [63] CHEN Y, HUANG L, ZHOU D L, et al. Elucidating and minimizing the space-charge layer effect between NCM cathode and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ for sulfide-based solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(30): 2304443.
- [64] KONG X K, GU R, JIN Z Z, et al. Maximizing interface stability in all-solid-state lithium batteries through entropy stabilization and fast kinetics[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 7247.
- [65] WU J Y, ZHANG X, JU Z Y, et al. From fundamental understanding to engineering design of high-performance thick electrodes for scalable energy-storage systems[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(26): e2101275.
- [66] SONG A M, ZHANG W J, MA L, et al. Decoupling ion-electron transport in thick solid-state battery electrodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(10): 5027–5036.
- [67] LI M Y, PAN H Y, LIU T, et al. All-in-one ionic–electronic dual-carrier conducting framework thickening all-solid-state electrode[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(2): 766–772.
- [68] WANG K, GU Z Q, XI Z W, et al. Li_3TiCl_6 as ionic conductive and compressible positive electrode active material for all-solid-state lithium-based batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1396.
- [69] SONG Z Y, DAI Y M, WANG T R, et al. An active halide catholyte boosts the extra capacity for all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(33): e2405277.
- [70] MA J, ZHANG S, ZHENG Y, et al. Interelectrode talk in solid-state lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(38): e2301892.
- [71] ZHENG Y, ZHANG S, MA J, et al. Codependent failure mechanisms between cathode and anode in solid state lithium metal batteries: Mediated by uneven ion flux[J]. *Sci Bull*, 2023, 68(8): 813–825.

Progress on Lithium-Ion Transport Throughput in Solid-State State Batteries

XIAO Guanyou, REN Kangrui, HE Yanbing

(Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Extended Abstract

The rapid expansion of lithium-ion batteries in consumer electronics, electric vehicles, and energy storage systems escalates a demand for batteries with higher energy density and enhanced safety. However, conventional lithium-ion batteries employing liquid electrolytes are increasingly constrained due to their limited electrochemical stability, susceptibility to leakage, and lithium dendrite formation, which pose risks of short circuits and thermal runaway. Solid-state batteries (SSBs) with solid electrolytes present a promising solution to these challenges, offering a potential for higher safety and energy density.

Recent advancements in SSBs include the development of solid electrolytes with a high ionic conductivity, solid–solid interface optimization, and composite electrode design. Nonetheless, some issues such as lithium-ion transport barriers across phases, interfacial impedance, and the performance limitations of thick electrodes continue to impede the commercial viability of SSBs. To address these multifaceted challenges, a concept of "lithium-ion transport throughput" is proposed as a comprehensive descriptor for evaluating SSB performance. This descriptor quantifies the quantity of lithium ions transported across the electrode/electrolyte interface per unit area over time, considering some factors such as areal capacity and charge/discharge rates.

This review systematically examines strategies to enhance lithium-ion transport throughput from three key perspectives, i.e., bulk ionic transport in solid electrolytes, electrode/electrolyte interface design, and synergistic ionic/electronic transport networks within electrodes. We aim to offer insights into improving the overall performance of SSBs to meet the demands for high safety and energy density in next-generation energy storage systems *via* integrating materials design with structural optimization. In addition, we also conduct quantitative calculations to analyze lithium-ion transport throughput in recently published high-performance SSBs, providing a detailed comparison of various systems. We illustrate how material advancements and interface designs affect overall performance *via* compiling representative data (i.e., areal capacity, charge/discharge rates, and resulting throughput values). These calculations highlight trends and identify strategies that can achieve significant throughput improvements, offering a robust foundation for future optimization efforts.

Summary and Prospects The introduction of lithium-ion transport throughput offers a novel and integrated approach to assess the charging and discharging capabilities of SSBs. Lithium-ion transport throughput provides a holistic understanding of the electrochemical processes within SSBs *via* considering both areal capacity and current density, bridging a gap between theoretical performance and practical application. Future studies should focus on refining this descriptor and employing it as a standard for evaluating SSB performance across various material systems.

The ionic conductivity of solid electrolytes remains a key property of SSB performance. Recent advancements, such as high-entropy doping, amorphous structures, and vacancy engineering, achieve significant improvements in ionic transport. For instance, high-entropy sulfide electrolytes exhibit ionic conductivities, compared to liquid electrolytes. The development of halide electrolytes shows their high voltage stability and ionic conductivities.

Interface impedance is a critical barrier in SSBs. Conventional solid–solid contacts restrict ionic transport efficiency. Innovations

such as mixed-conductive interlayers, magnetron sputtering techniques, and porous or functionalized interface layers demonstrate effectiveness in reducing interface resistance and enhancing long-term stability. Future research should emphasize scalable techniques for interface engineering to ensure compatibility with large-scale production.

High-loading electrode designs are essential for improving energy density, but often face ionic and electronic transport challenges. Constructing electronic and ion dual-transport networks within electrodes has a potential to address these issues. Some strategies such as integrating conductive nanomaterials and designing vertically aligned structures can optimize the utilization of active materials and improve high-rate performance. The integration of lithium alloy layers in anodes also offers an approach to enhance lithium-ion transport and address volume change issues during cycling.

The development of solid-state batteries (SSBs) requires a multidisciplinary approach that combines materials science, interface engineering, and structural design. One key research priority is material innovation, which involves developing solid electrolytes with higher ionic conductivities and lower costs. Another priority is to achieve long-term stability and low impedance at solid-solid interfaces, which can be accomplished through techniques such as surface coating, interfacial buffer layers, and in-situ formation of interfacial layers. Structural optimization is also crucial, as it involves designing thick electrode architectures with optimized ionic and electronic transport pathways. Finally, system-level integration is essential, as it requires attention to thermal management, mechanical integrity, and scalability. Collaborative efforts between academia and industry are vital to accelerate the transition from laboratory-scale innovations to commercial products.

SSBs can overcome current limitations and be widely used in electric vehicles and grid-scale energy storage via addressing the challenges above. The ongoing development of SSB technology is crucial for promoting energy sustainability and reaching global carbon neutrality goals.

Keywords solid-state battery; lithium-ion transport throughput; crystal structure; solid-state electrolyte