

编者按

20 世纪 70 年代以来, 固态离子学学科因锂电池、固态电池等高效储能器件的需求而发展. 我国固态离子学研究由中国科学院物理研究所 (以下简称“物理所”) 团队率先开展, 物理所陈立泉 1976 年赴德国马克斯·普朗克固体研究所访问, 发表了其在固态离子学方面的第一篇研究成果 (参考文献 [1]). 1978 年 8 月 20 日, 陈立泉回国后开始组织团队开展固态离子学的研究. 1980 年 4 月, 国际固态离子学期刊 *Solid State Ionics* 创刊, 诺贝尔奖得主美国科学家 Stanley Whittingham 担任首任主编, 陈立泉代表中国入选首任编委. 1980 年 10 月 9 日, 陈立泉作为会议主席, 中国科学技术大学俞文海和物理所薛荣坚作为会议副主席, 在黄山举办了我国第 1 届快离子导体学术讨论会 (后来这个系列会议改名为“全国固态离子学会议”, 迄今已举办 22 届), 凝聚了我国第一批固态离子学方面的科研人员. 1981 年, 陈立泉在物理所正式创建了固态离子学实验室 (图 A, 目前实验室名称为固态离子学与二次电池实验室). 1982 年, 实验室被《人民日报》评价为“一个在科学上团结拼搏的集体” (图 A). 在这之后, 物理所团队研究了聚合物电解质、材料离子输运、界面反应、纳米尺寸效应等电池领域核心科学问题, 相关成果获得国际高度评价. 1998 年荣获 ISI 经典引用论文奖 (图 B), 陈立泉被亚洲固态离子学会官方网站评价为“固态离子学奠基人”之一 (图 C), 并在多个国际学术组织中任职, 使我国固态离子学研究较早跻身国际前列. 物理所团队后期在推动中国早期锂离子电池技术的积累、固态离子学向纳米离子学的深化拓展, 推动新一代关键电池材料、固态电池、钠离子电池的发展等方面, 做出了重要贡献.

陈立泉团队早期的工作主要发表于《物理学报》, 其中, 1980 年发表的两个工作最具代表性 (参考文献 [2,3]), 一方面将固态离子学相关研究推向了定量化与深层化, 另一方面, 为关键材料的设计与研究开发提供了理论依据. 2026 年 7 月 8 日, 陈立泉获得 2025 年度国家最高科学技术奖, 编辑部特邀请陈立泉团队撰写此文, 回顾研究实践, 展望未来发展, 希望我国的固态离子学研究再启新程, 更上层楼.

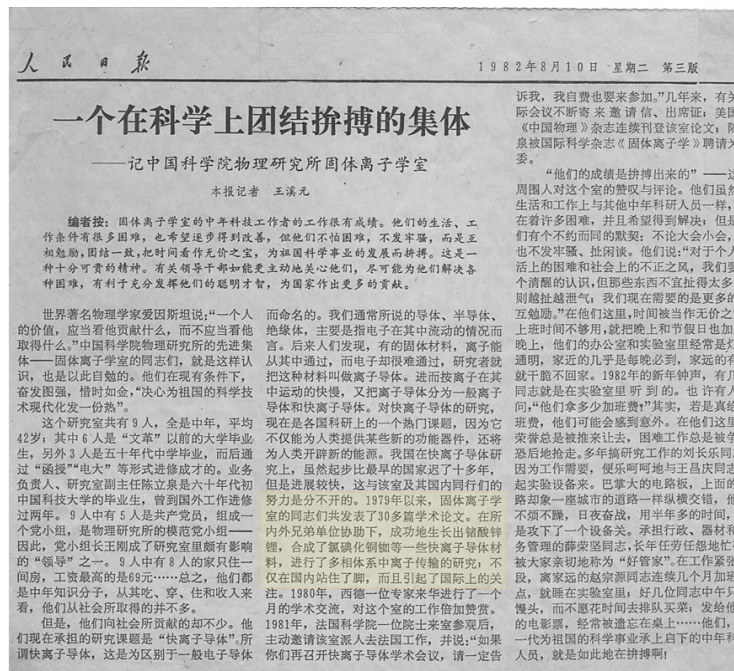
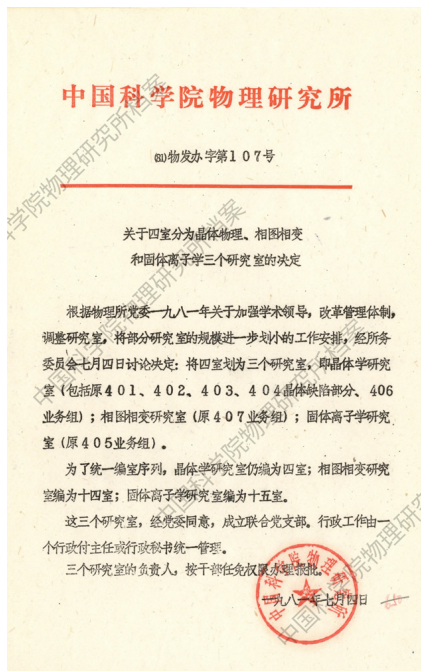
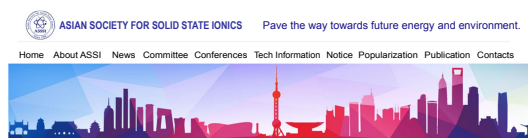


图 A 1981 年物理所创建固态离子学实验室及 1982 年《人民日报》关于固体离子学实验室的报道

Fig. A. In 1981, the solid-state ionics laboratory was established officially at the Institute of Physics, and in 1982, the People's Daily reported on the solid-state ionics laboratory.



图 B 1998 年团队成果荣获 ISI (1981—1998) 经典引用论文
Fig. B. In 1998, the team's achievements were awarded as the ISI Classic Citation Paper (1981—1998).



SOLID STATE IONICS IN ASIA

Even though these biennial conference series are mostly attended by the scientists from the Asian region, consistently we have been having participation from our distinguished colleagues from Europe and USA as well. To name a few participants, **the founding fathers of Solid State Ionics** like Paul Hagemuller from France, Greg Farrington from USA, Bruno Scrosati from Italy, Brian Steele from UK, Osamu Yamamoto from Japan, Suresh Chandra from India, **Chen Lianquan from China**, Detlef Brinkmann from Switzerland, Werner Wepner from Germany and many others participated in this series of conferences. Being actively involved in ASSSI in various capacities.

图 C 亚洲固态离子学会官方网站对陈立泉研究员的评价
Fig. C. Evaluation of Professor Chen Lianquan on the official website of the Asian Society for Solid State Ionics.

特邀综述

中国固态离子学研究历程及展望*

——中国科学院物理研究所研究实践

陈立泉[†] 黄学杰 王兆翔 胡勇胜 李泓

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2026 年 5 月 24 日收到; 2026 年 6 月 30 日收到修改稿)

固态离子学是研究固体中离子的输运、存储与反应规律的核心学科, 为现代锂离子电池、固态电池及燃料电池等技术发展提供了核心支撑, 更承载着材料、物理与化学交叉创新的重要使命。固态离子学主要研究固态电解质材料、离子/电子混合导体材料以及各类离子器件等。中国科学院物理研究所团队自 1978 年在我国率先开展锂电池相关基础研究与技术攻关, 开创了我国固态离子学研究新领域, 组织召开国内第 1 届快离子导体学术会议, 推动成立中国硅酸盐学会固态离子学分会, 凝聚起国内最早一批固态离子学研究群体。物理所团队在固态离子学基础理论、锂电池关键材料、固态电池、钠离子电池等下一代电池技术领域取得多项创新成果。本文重点介绍了物理所团队在固态离子学基础科学及推动电池技术发展方面的研究实践。

关键词: 固态离子学, 锂离子电池, 固态电池, 钠离子电池, 固态电解质

DOI: 10.7498/aps.75.20260746

CSTR: 32037.14.aps.75.20260746

1 引言

20 世纪 80 年代初中国科学院就率先将锂电池的基础研究作为重大课题给予了大力支持。中国科学院物理研究所 (以下简称“物理所”) 团队先后

牵头承担中国科学院“六五”重点学科“固体离子学”, 以及“七五”“八五”快离子导体和全固态金属锂电池研究等重大项目, 从基础理论、关键材料到原型器件逐步发展。1987 年启动的国家“863”计划又将锂电池作为一个专题, 全国有 11 个单位作为

* 国家自然科学基金 (批准号: 52521001) 资助的课题。

[†] 通信作者。E-mail: lqchen@iphy.ac.cn

子课题承担单位参加了研究工作, 包括北京有色金属研究总院 (现已更名为中国有研科技集团有限公司)、中国科学院长春应用化学研究所、北京科技大学、中国科学院成都有机化学研究所 (现已更名为中国科学院成都有机化学有限公司)、复旦大学、天津 18 所、天津大学、成都科技大学等, 后来这些团队成为我国锂离子电池早期研制的骨干力量, 形成了一个新兴产业群体. 相关研究为我国现在的锂离子电池的研究开发做了早期的知识和技术储备, 起到了开拓性作用, 更重要的是做了人才储备. 特别是, 1995 年物理所电池团队开始由黄学杰负责, 他带领团队继续开展固态离子学和锂离子电池研究, 同时推动了北京星恒电源有限公司以及后续的苏州星恒电源有限公司的创办及发展. 国家“863”计划对于锂离子电池在中国的研究开展功不可没, 但是, 国家在“八五”期间 (1991—1995 年), 对锂电池的资助总体相对较弱. 恰恰在这一阶段, 日本在 1990 年研制出基于液态电解质的锂离子电池, 并在 1991 年在全球率先实现商业化并投放市场. 国内各单位都到处寻找资金支持, 进行跟踪研究. 陈立泉 1993 年从日本访学回国后, 将课题组研究方向的重心开始转到更容易规模量产的液态电解质锂离子电池. 物理所于 1995 年完成了液态电解质体系锂离子电池的实验室研制并通过了技术鉴定. 之后, “863”计划把锂离子电池列为“九五”

(1996—2000 年) 课题, 物理所是主要承担单位. 1998 年物理所建成了锂离子电池中试生产线, 以解决规模化生产中的各种科学问题、技术问题和工程问题. 1998 年 12 月份完成了中试实验, 依靠自己的技术, 以国内设备和原材料为主建成了年产 20 万只锂离子电池中试生产线. 为了实现产业化, 成立了北京星恒电源有限公司. 1999 年该公司完成了增资扩股, 标志着从基础研究到产业化的实质性转化. 公司的广播级摄像机电池当时在国内电视台广泛使用, 深受用户欢迎, 还支持了中央电视台国庆阅兵式拍摄.

2 固态离子学学科及锂电池关键材料与技术

固态离子学是研究固体中离子传导与反应规律及其应用的学科, 是锂电池、固态电池及燃料电池领域的重要基础学科之一. 1978 年, 陈立泉在德国马克斯·普朗克固体研究所工作期间, 首次发现一维银离子导电现象, 离子沿晶体中一维线性通道高效输运, 突破了以二维、三维通道为主的认知, 为离子导体设计开辟了全新思路 (图 1(a))^[1]. 1980 年, 物理所通过铬酸锌锂单晶的各向异性离子电导率测定, 证实载流子浓度是离子电导率的关键决定因素. 这一工作将固态离子学相关研究推向了量化

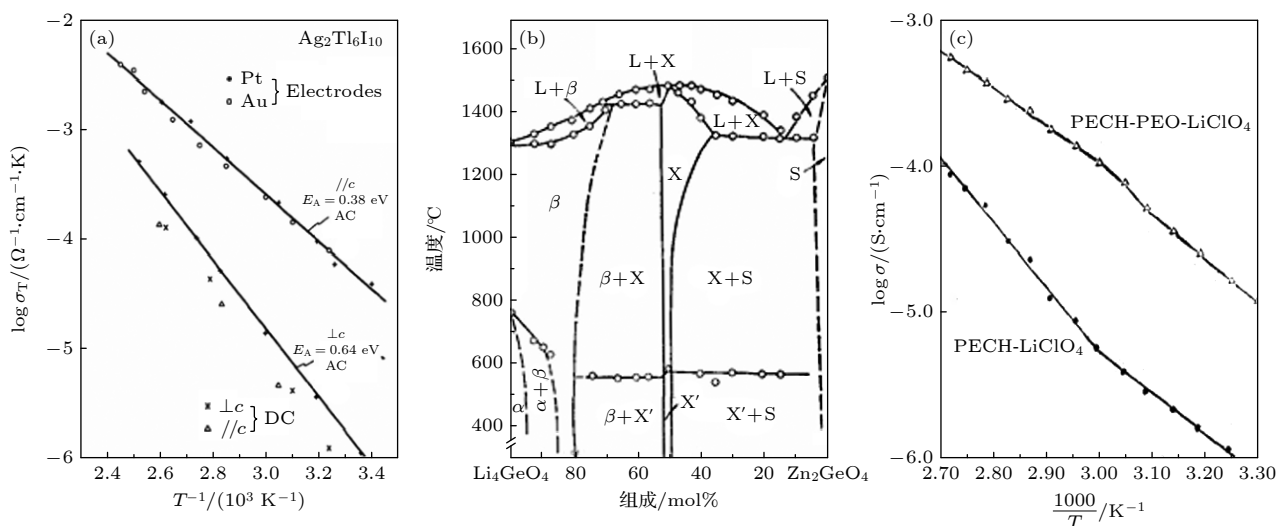


图 1 固态电解质材料研究列举 (a) $\text{Ag}_2\text{Tl}_6\text{I}_{10}$ 单晶的离子电导率和电子电导率^[1]; (b) Li_4GeO_4 - Zn_2GeO_4 赝二元系相图^[3]; (c) PECH-LiClO_4 和 PECH-PEO-LiClO_4 电导率与温度的关系^[4]

Fig. 1. List of solid-state electrolyte studies: (a) Ionic and electronic conductivity of $\text{Ag}_2\text{Tl}_6\text{I}_{10}$ single crystal^[1]; (b) Li_4GeO_4 - Zn_2GeO_4 pseudo binary phase diagram^[3]; (c) the relationship between conductivity and temperature for PECH-LiClO_4 and PECH-PEO-LiClO_4 ^[4].

与深化[2]。同年,该团队在国际上率先完成了经典离子导体锗酸锌锂($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$)的相图研究,阐明 Zn_2GeO_4 稳定了 Li_4GeO_4 的高温相至室温相的机制,建立了相平衡、相变、缺陷化学与离子电导率的内在关联(图1(b)),为关键材料的设计与开发提供了理论依据[3]。

1987年,物理所将研究领域从无机晶体拓展至聚环氧乙烷/聚环氧氯丙烷基聚合物电解质(PEO/PECH),揭示了极性基团浓度、离子尺寸对电导率的影响(图1(c)),推动了化学、物理、材料等多学科交叉融合[4]。同期,中国科学院上海硅酸盐研究所开发了高离子电导率的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷,用于钠硫电池[5]。中国科学技术大学团队系统研究了 Ag^+ , Cu^+ 等一价离子在非晶态快离子导体中的迁移行为[6,7]。南京大学的冯端团队[8]对离子晶体中的缺陷-导电关联性进行了深入分析,提出双极扩散机制导致了空间电荷场。天津大学首次系统研究聚苯胺在全固态聚合物锂电池中的性能,发现聚苯胺的容量受限于 ClO_4^- 抗衡离子在电极内部的固相扩散过程,并指出了提升性能的关键在于改善离子在固态电极中的扩散动力学,为后续的实用化研究奠定了基础[9]。中国科学院上海硅酸盐研究所发现电导率与晶胞体积直接相关,通过离子取代成功开发出新型锂离子导体 $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$,在300℃时电率达 $5.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,可与当时已知最好的锂离子导体 Li_3N 和LISICON相媲美[10]。国内各单位在固态离子学方面的基础研究成果,为中国研究团队持续开展电池研究提供了关键的理论支撑与人才储备。

1988—1991年,在“863”计划的支持下,物理所研制出第一块全固态金属锂电池[11]。1995年,基于对离子输运和电导率基础科学问题研究突破,物理所研制出室温全固态二次电池,将电池材料集成为可充放电的储能器件,并系统评估了电解质的离子电导率、正极材料的比容量、电池的充放电循环性能(图2)和自放电特性[12]。该成果实现了从基础研究到器件的跨越,为我国锂电池产业的早期发展奠定了科学、技术和人才基础。在“863”计划支持下,物理所开展了方形锂离子电池和相关材料的性能研究。方形锂离子电池后来成了市场主流产品。20世纪90年代末期,小型方型电池是手机、笔记本电脑的主要型号。后来,北京星恒电源有限公司进一步增资发展成为苏州星恒电源有限公司,

逐步开展针对电动自行车与电动汽车的动力电池研究。目前在两轮车动力电池市场,星恒电源的产品在国内市场占有率处于第一位。

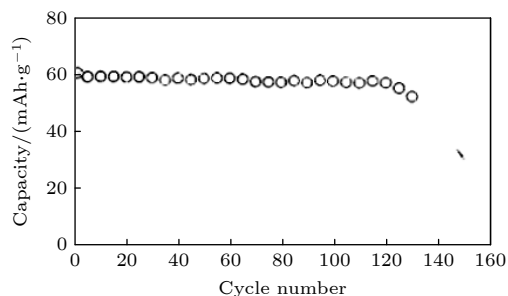


图2 Li/PAN-EC-BL-SL-LiClO₄/Li_{1+x}V₃O₈室温全固态二次金属锂电池的电化学循环性能[12]

Fig. 2. Electrochemical cycling performance of Li/PAN-EC-BL-SL-LiClO₄/Li_{1+x}V₃O₈ room temperature all solid state secondary battery[12].

2.1 锂电池关键正极材料

电池材料是电池性能突破的核心。2001年,物理所采用共沉淀法在 LiCoO_2 颗粒表面包覆非晶 Al_2O_3 [13]。表面修饰层的引入未改变 LiCoO_2 的体相结构,但显著提升了4.5 V高压下循环稳定性,循环20次后的容量保持率从60%提升至97%以上(图3)。该成果是固态离子学中典型的材料/电

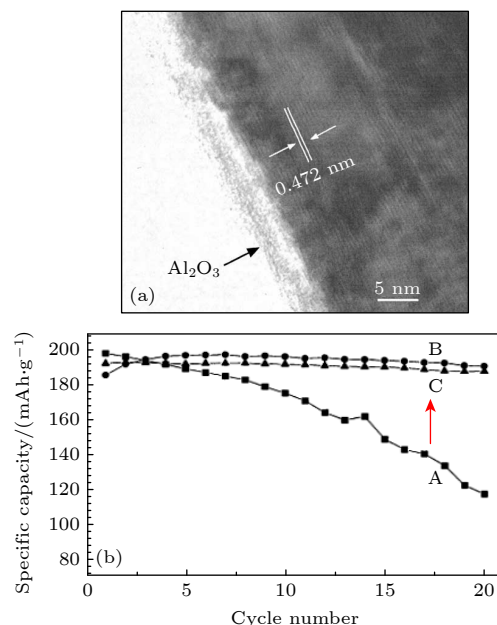


图3 2001年物理所提出纳米氧化铝包覆钴酸锂抑制氧析出并改善高电压循环寿命[13]

Fig. 3. In 2001, the Institute of Physics proposed the use of nano alumina coated on lithium cobalt oxide to suppress oxygen evolution and improve cycle life at high voltage[13].

解质界面调控相关的界面科学研究之作, 后继突破关键技术, 形成了相关专利^[14], 并成功突破国外知识产权壁垒, 为我国消费电子电池产业发展提供了关键技术支撑。

2004 年, 物理所团队通过第一性原理计算和从头算分子动力学模拟^[15], 揭示了 LiFePO_4 中锂离子沿 c 轴一维扩散特性 (图 4(a)), 并发现该一维扩散通道对掺杂离子或空位等点缺陷极其敏感, 通道被占据或堵塞会严重阻碍离子传输. 尽管高价阳离子掺杂可显著提升电子电导, 但电池的倍率性能并未同步提升. 为此, 团队提出了 Fe 位 Na 掺杂策略 (图 4(b))^[16], 在提高电子电导率 7 个数量级的同时, 不影响离子传导. 该工作是固态离子学中离子输运研究的经典范例. 同年申请的磷酸铁锂铁位钠掺杂专利^[17] 突破了国外知识产权壁垒, 成功促成相关国外专利在中国被宣告无效, 为我国磷酸铁锂产业发展构筑了自主可控的知识产权屏障, 有力支撑了磷酸铁锂在新能源汽车及储能领域主导地

位的形成与巩固。

2018 年, 物理所在国际上首次提出了超薄氧化物固态电解覆盖高容量正极材料的新思路 (图 5)^[18]. 该技术通过溶胶结合固相低温颗粒融合法, 在 LiCoO_2 正极颗粒表面包覆了连续、致密的厚度小于 20 nm 的超薄 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 层, 原位构筑了离子/电子混合导电网络. 该包覆层显著提升了 LiCoO_2 在 4.5 V 高压下的循环稳定性, 且在聚环氧乙烷 (PEO) 基全固态电池验证中, 有效抑制了 PEO 在高电压下的氧化分解, 使容量保持率从 35% 提升至 93.2%. 与 2001 年提出的 Al_2O_3 包覆不同, LATP 作为固态电解质材料, 既能物理隔离电极与电解液, 又不显著增大界面离子传导阻抗. 这项工作将表面包覆技术提升至“超薄固态电解质膜”的层面, 体现了“离子导电包覆层”的设计思想, 是固态离子学中降低界面阻抗的经典案例^[18]. 进一步研究发现, LATP 包覆层在低温二烧后通过互扩散可以形成混合离子导体^[18]. 目前

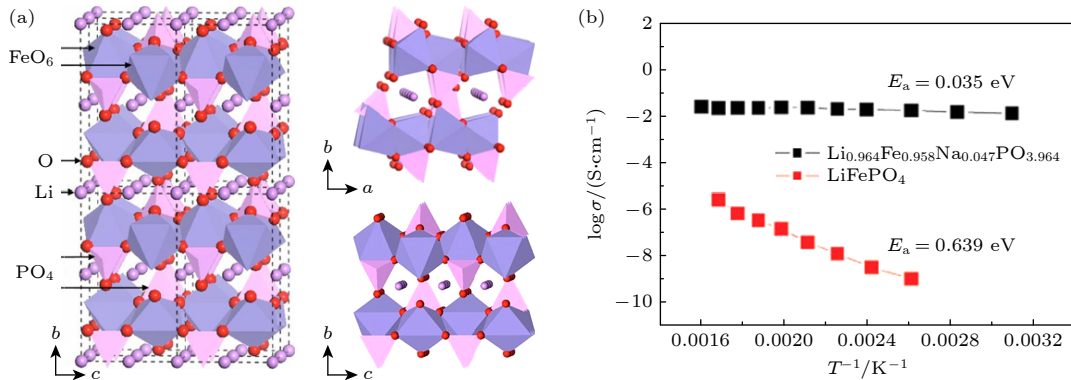


图 4 (a) LiFePO_4 沿不同轴的晶体结构及可能的空间扩散隧道^[15]; (b) 使用 Fe 位 Na 掺杂提升电子电导率^[16]

Fig. 4. (a) Crystal structure of LiFePO_4 along different axes and possible spatial diffusion tunnels^[15]; (b) using Na doping on Fe site to enhance electronic conductivity^[16].

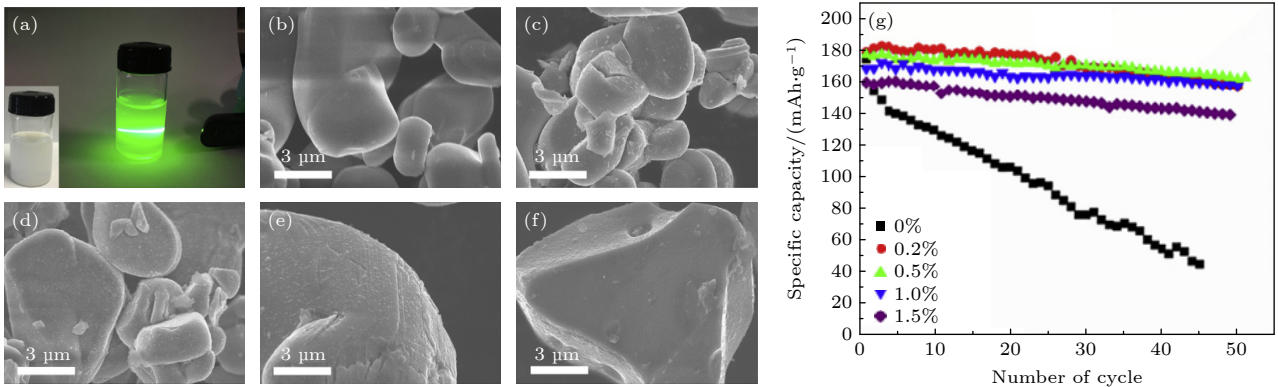


图 5 2018 年物理所提出超薄纳米固态电解质覆盖高容量正极材料技术^[18]

Fig. 5. In 2018, the Institute of Physics proposed the technology of ultra-thin nano solid electrolyte coating on high-capacity positive electrode materials^[18].

这一正极材料的处理方法已广泛应用于层状氧化物、尖晶石氧化物等多种正极材料体系. 该技术满足了液态和固态电池对高比能、高安全、长寿命、耐高温氧化物正极材料的需求, 目前已与龙头企业合作, 推动大规模产业化.

2.2 锂电池关键负极材料

传统锂离子电池的石墨负极材料理论比容量为 372 mAh/g, 为了提升锂离子电池的能量密度, 需要发展具有更高容量的负极材料. 1996—1998 年, 物理所团队系统研究了纳米 SnO_2 作为锂离子电池负极的电化学行为, 发现其首次放电比容量高达 1400 mAh/g, 可逆比容量约 600 mAh/g (图 6)^[19], 远超石墨的 372 mAh/g. 且与传统锂离子电池电极材料嵌入-脱出的工作机制不同, 该材料通过转化-合金化复合反应机制储锂, 研究借助非原位 X 射线衍射仪和拉曼光谱等手段予以证实. 高分辨透射电子显微镜观察直接证实了 SnO 负极

可逆反应的本质: 嵌锂过程中通过转换反应形成了纳米尺寸 Li-Sn 合金相均匀分散于无定形 Li_2O 基体中的微观结构 (图 6)^[20]. 这一发现首次揭示了锂离子电池中的局域化纳米尺寸效应. 基于此研究, 我们系统分析了可与锂发生合金化反应的元素及材料体系, 发现 Si 的理论储锂容量最高, 且资源丰富, 环境友好. 借鉴 SnO 研究中揭示的纳米尺寸效应可逆储锂机制, 物理所于 1997 年在国际上首次提出将纳米硅作为锂电池负极材料, 并申请了全球首个纳米硅负极专利^[21]. 1999 年, 物理所发表了国际上首篇纳米硅碳复合负极材料的科技论文^[22], 报道其可逆比容量高达 1700 mAh/g. 该材料通过将平均粒径 78 nm 的硅粉与碳黑均匀混合, 利用纳米颗粒的绝对体积变化小、颗粒不容易开裂的特点, 同时碳黑兼具导电剂与分散介质的功能 (图 7). 研究进一步表明, 纳米化是解决硅负极体积膨胀与粉化等结构失效的关键. 这一发现所揭示的纳米尺寸效应对合金型负极可逆性起到了决定性作用,

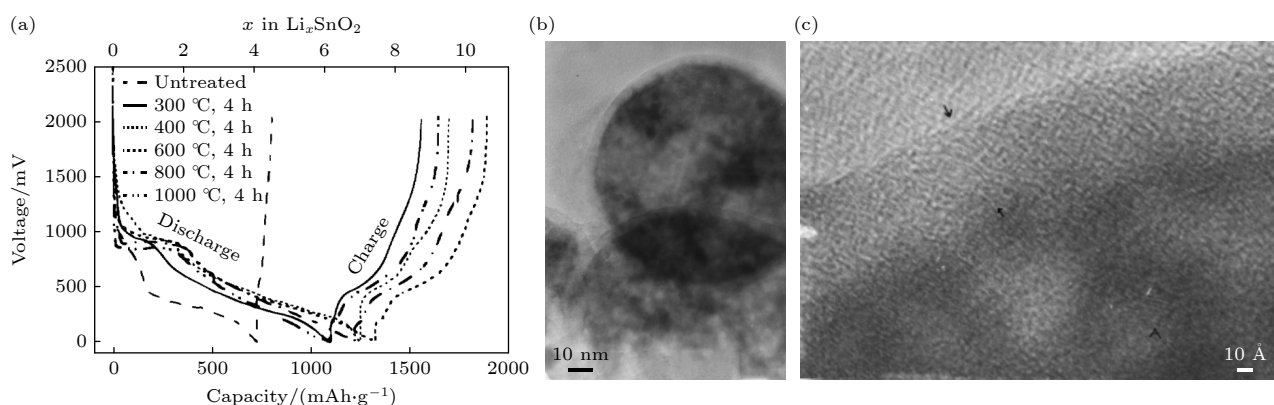


图 6 不同热处理温度下制备的 SnO_2 组装的 Li/SnO_2 电池的首次充放电曲线及 SnO 电极的高分辨透射电子显微镜图^[19,20]

Fig. 6. First charge-discharge curves of SnO_2 prepared at different heat treatment temperatures assembled in Li/SnO_2 batteries and HRTEM images of SnO electrodes^[19,20].

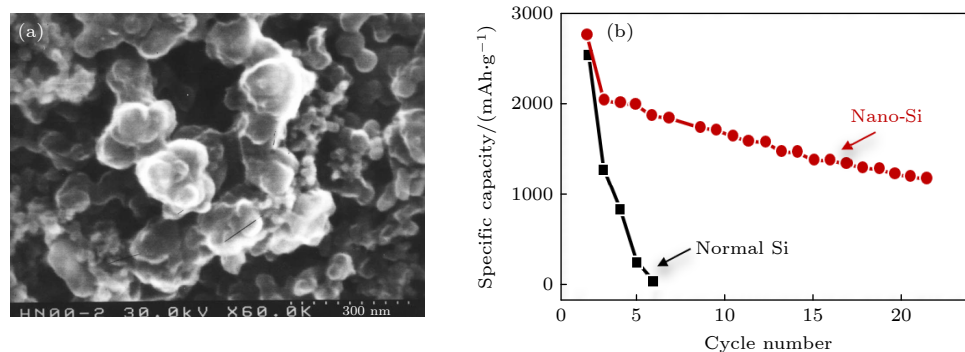


图 7 纳米硅负极的形貌及其与常规微米硅负极的循环性能对比^[22]

Fig. 7. Morphology of nano silicon negative electrode and comparison of its cycling performance with conventional micro silicon negative electrode^[22].

为后期纳米硅碳负极材料的产业化奠定了科学基础. 此后, 经过近 30 年的持续研发^[23-26], 团队先后发展了“元宵”“鱼皮花生”“火龙果”等纳微复合结构硅碳负极材料^[27-29], 2005 年还提出了气相硅烷沉积法的专利^[30], 攻克了纳米硅粒径细化、均匀分散、表面副反应抑制及界面膜稳定性等关键技术难题. 上述系列工作也构成了固态离子学中纳米离子学研究方向的代表性成果.

在中国科学院战略先导专项 (变革性纳米产业技术聚焦专项, 2013—2018) 的支持下, 根据“目标清、可考核、用得上、有影响”的指导思想, 物理所团队逐步提高纳米硅碳负极材料的技术成熟度, 并在 2017 年将纳米硅碳复合材料技术转化, 推动成立了溧阳天目先导电池材料科技有限公司 (简称天目先导). 通过物理所和天目先导持续联合攻关, 先后授权了 60 余项中国发明专利及 10 项 PCT 授权专利^[31-35]. 目前该材料实现了万吨级规模化生产, 开发的纳米硅碳负极材料可逆比容量超 2000 mAh/g, 纳米硅的晶粒粒径控制在 2 nm 以下, 纳米硅碳复合负极颗粒实现了球形化, 首次库仑效率提高到 90% 以上, 循环性超过了 1000 次, 已经成为多家世界龙头企业的主要供应商. 纳米硅碳负极材料是迄今唯一由中国学者率先在国际上提出, 并拥有完整自主知识产权的锂离子电池核心材料. 其发展推动了使用 30 多年的石墨负极向高容量纳米硅碳负极的升级换代, 对于提升消费电子电池、小动力和动力电池的能量密度, 保障我国锂电池在高能量密度领域的全球领先地位起到了关键作用. 未来,

物理所团队将继续与企业合作, 围绕超长循环寿命、超低膨胀、超高功率、高安全等方向, 深入开展高容量纳米硅碳负极材料的研究与开发, 进一步推动更高掺硅量乃至 100% 的纳米硅碳负极材料在消费电子、动力及储能等领域的广泛应用.

2.3 “原位固态化”固态电池技术

固态电池采用不易燃烧的固态电解质, 有望同时实现电池高能量密度、高安全、长寿命和低成本, 是全球公认的下一代电池技术, 核心瓶颈为固-固界面接触差、离子传输阻力大、规模量产困难等.

2015 年, 物理所团队利用硅纳米锥阵列模型电极, 研究了硅负极表面固态电解质层 (SEI) 原位生长过程, 发现其表面可以原位生成较厚的 SEI 层, 并揭示了 SEI 膜的厚度演化规律 (图 8)^[26]. 在 0.1 C 低倍率循环 25 次后, SEI 膜的厚度可达 5 μm , 突破了传统认知的 SEI 膜受限电子隧穿尺度 (约 2 nm) 的限制, 为纳米硅电极无法实现自限制界面反应提供了直接实验依据, 也为后续纳米硅碳复合、表面包覆等关键界面调控技术的突破奠定了科学理论基础. 这一现象的另外一个重要启示: 通过合理设计电解液配方, 在电化学反应驱动下, 将液态电解质转化为离子导电的固态电解质, 并使其化学键合于负极表面. 由此形成的固态电解质相与电极之间可保持牢固的固-固界面接触.

受此现象启发, 自 2016 年开始, 物理所提出了“原位固态化”固态电池技术路线, 并形成系统方案^[18,36-43]. 该路线在极片浆料和电芯电解液中添加

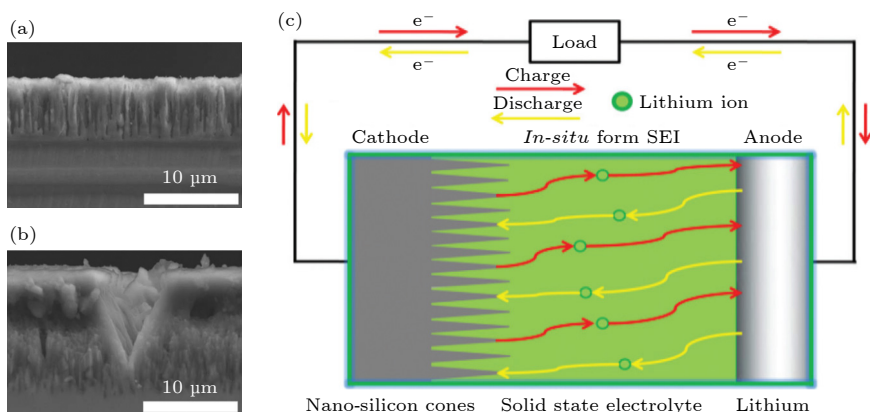


图 8 基于模型电极发现的硅负极表面固态电解质膜 (SEI) 原位生长现象, 物理所提出了电解液原位转化构建固态电解质层的固态电池策略^[26]

Fig. 8. The Institute of Physics used model electrodes to discover the electrochemical *in-situ* growth of solid electrolyte layers on the surface of silicon negative electrodes, and based on this, they proposed a schematic diagram of solid-state batteries using *in-situ* conversion from liquid electrolyte to solid electrolytes^[26].

可聚合单体、引发剂、锂盐和纳米氧化物固态电解质颗粒,通过在极片制造和电芯化成过程中的原位热引发聚合、光引发聚合和电化学反应固化(SEI/CEI),将电极浆料或注入到电芯中的电解液固化成为聚合物-无机复合的固态电解质(也有简称为氧聚电解质).事实上,单一电解质策略存在明显不足:纯的聚合物电解质,不耐氧化,离子电导率低,且与电极材料的直接物理混合,难以实现大面积原子尺度的良好固固接触;仅靠原位产生的SEI/CEI,无法解决电极颗粒之间的离子传导;仅在电极内混合无机电解质相则弹性不足,难以适应正负极颗粒充放电过程时的显著体积膨胀收缩,界面接触差,往往需要借助较大外部压力维持固固接触.相比之下,原位固态化则可以实现固态电解质相与正负极颗粒表面大面积、原子尺度的键合.在正负极颗粒膨胀收缩时,有望持续保持原子级接触,从而形成连续的离子通道.

聚合物-无机复合电解质以及原位固态化技术是逐步迭代发展的.最初,我们通过在聚丙烯(PP)隔膜上涂覆锂离子导体 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP),开发了LAGP-PP新型复合隔膜.研究发现,在循环过程中电解液分解会在LAGP颗粒表面原位生长出致密的SEI膜,最终形成“SEI-LAGP-PP”复合结构(图9)^[36].该结构在室温下的离子电导率可达 $1.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ^[36],且能够有效抑制锂枝晶生长.这一策略颠覆了传统将无机填料混入聚合物基质的做法,其创新之处在于:在惰性隔膜上涂覆活性无机离子导体,利用电化学循环原位构建SEI来填充颗粒间隙,从而形成连续的离子传导路径.同时,该策略将固-固界面从电极表面拓展到了隔膜/电解质层面,使其特别适合于混合固液电解质电池体系.

基于2016年物理所提出的“原位固态化”相关技术,我们实现了技术转化,推动成立了北京卫蓝新能源科技有限公司.通过物理所和卫蓝新能源的长期协作、联合开发,从2020年起,在全球率先实现混合固液电池的规模量产,并陆续在无人机、电动汽车、电动船舶、储能等领域实现商业化应用.2022年与2025年,卫蓝新能源开发的MWh和100 MWh混合固液储能电池系统先后两次入选国家能源局首台(套)重大技术装备名单,并在源网荷侧广泛使用.2023年6月,其量产的固态动力电池能量密度达 360 Wh/kg ,为同期国际量产动力电池最高水平,搭载于蔚来汽车多款车型,可实现单次续航超1000公里.2024年,根据中国电池工业协会及中关村储能联盟的统计,卫蓝新能源生产的混合固液动力和储能电池市场占有率位居国内第一.在此基础上形成了不同于日本、韩国等以硫化物作为电解质的固态电池技术路线,形成了“中国方案”.

目前物理所围绕“原位固态化”技术路线已经形成了四代技术体系,正从混合固液的三代电池向第四代全固态电池稳步推进.其中,混合固液电池前两代电池已经量产,并在不断迭代优化,在多个领域应用.基于原位固态化技术的第四代全固态电池已经进入中试阶段.相对于其他技术路线,该方案在产业化方面具备显著优势:材料供应链完善、装备和工艺兼容现有大多数设备、生产制造环境不苛刻、不产生有毒有害气体、原材料和制造成本低.目前,在进一步优化材料体系、完善成套装备和工艺的基础上,有望在未来两年实现规模化量产.此外,原位固态化系统解决方案还可以拓展应用于钠离子电池体系.

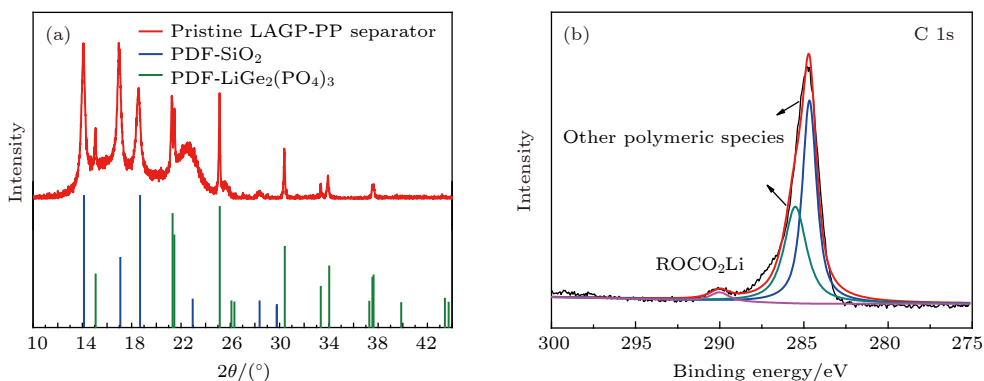


图9 循环前LAGP-PP新型复合隔膜的XRD图谱及循环后在其表面生成了聚合物^[36]

Fig. 9. XRD pattern of LAGP-PP novel composite membrane before cycling and the formation of polymer on its surface after cycling^[36].

2.4 钠离子电池技术

钠离子电池因其资源丰富,是与锂电池协同发展的重要战略支撑技术. 2011 年,物理所前瞻布局钠离子电池的基础研究,持续开发适合应用的正极、负极及电解质材料,并持续探究材料中的构效关系. 特别指出的是,2020 年,团队通过将 Na_xMO_2 中过渡金属 (或其他掺杂元素) 的加权平均离子势和钠的加权平均离子势对氧阴离子势进行归一化,引入了“阳离子势 (Φ_{cation})”参数. 该参数用于描述阳离子的电子云密度和极化程度,可反映层状氧化物中碱金属层 (O-Na-O) 和过渡金属层 (O-M-O) 之间的相互作用^[44]. 通过对大量数据的分析,发现 Φ_{cation} 与钠含量的协同作用可以清晰区分 P2 型和 O3 型相区 (图 10). 基于此,团队通过调控阳离子势合成出了富钠 O3- $\text{Na}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 和高钠 P2- $\text{Na}_{5/6}[\text{Li}_{5/18}\text{Mn}_{13/18}]\text{O}_2$ 两种纯相层状氧化物正极材料,二者均表现出较高的储钠容量. 该工作将离子极化、电荷分布、层间静电排斥等影响结构的关键因素浓缩为“阳离子势”这一单一参数,为加速材料开发提供了重要指导. 2024 年,团队结合使用原位环境气氛透射电镜、同位素标记法等先进表征方法,并结合阳离子势分析,系统解耦了不同气体与钠离子层状氧化物正极材料的相互作用,阐明了

材料的劣化路径 (图 11), 明确了影响材料空气稳定性的本征因素,并提出了合理的材料改性设计原则^[45]. 上述系列成果为固态离子学中研究离子在固体中的存储行为与稳定性提供了典型范例.

2017 年,物理所将钠离子电池相关技术转化,推动孵化成立了中科海钠科技有限公司. 通过物理所和中科海钠联合攻关,建成了万吨级材料生产线与 GWh 电芯生产线. 其研制的钠离子储能系统两次入选国家能源局首台 (套) 重大技术装备,并获评“2024 年能源行业十大科技创新成果”. 目前钠离子电池在储能领域以及重卡领域获得应用示范. 与此同时,物理所也正在推动钠离子电池从液态到混合固液、再到全固态电池的迭代发展.

锂/钠电池协同并进,不断迭代升级,优势互补,将共同支撑我国先进电池技术的可持续发展,不断提升核心竞争力,满足新兴支柱产业和未来产业的战略需求.

3 总结与展望

全球能源转型的深入推进与国家“双碳”战略的全面实施,对先进电池技术提出了高比能、高安全、长寿命、低成本的核心发展要求. 固态离子学作为二次电池领域的核心基础学科,为电池技术迭

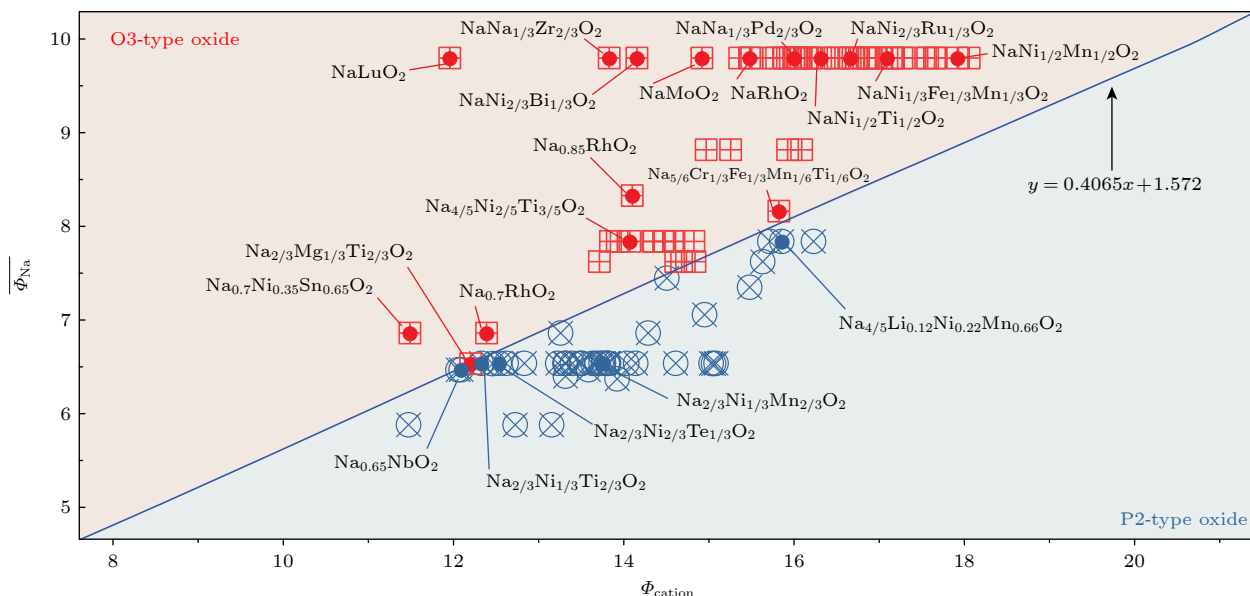
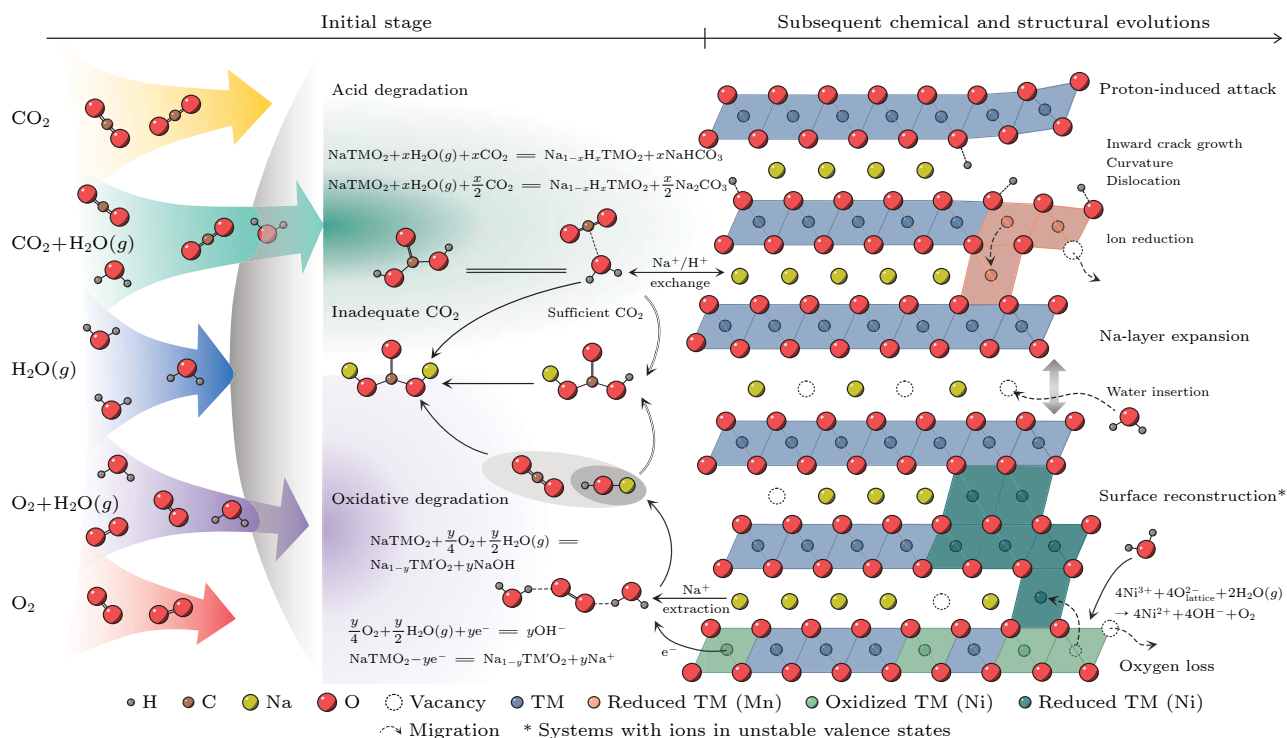


图 10 具有不同钠含量、不同过渡金属氧化态和组成的 P2 型和 O3 型钠离子层状氧化物在以阳离子势为横坐标, 钠的加权平均离子势为纵坐标的直角坐标系中的分布图^[44]

Fig. 10. Distribution of P2 and O3 sodium ion layered oxides with different sodium contents, transition metal oxidation states, and compositions in a Cartesian coordinate system with cation potential as the horizontal axis and weighted average ion potential of sodium as the vertical axis^[44].

图 11 O3 型钠离子层状氧化物正极材料在空气中的劣化机制^[45]Fig. 11. Degradation mechanism of O3 type sodium ion layered oxide cathode material in air^[45].

代与产业升级提供了关键理论支撑与技术源头. 物理所团队历经五十年持续深耕与系统性创新, 推动固态离子学研究实现了多层次跨越发展: 研究体系从最初的体相离子输运机理基础解析, 逐步延伸至电极/电解质界面精准构筑与性能调控, 再深化至多场耦合下电池动态失效机制探究及材料-器件正向理性设计. 由此, 团队构建了涵盖“基础科学研究-应用技术突破-产业化落地”的完整自主创新链条, 与平台企业、专精特新企业、龙头企业形成了分工明确的协同创新格局. 上述工作持续践行了中国科学院作为原始创新策源地、国家战略科技力量的使命担当.

依托固态离子学的理论突破与技术积淀, 传统锂电池性能边界不断被突破, 有力驱动储能器件向更高效、更安全、更稳定及适应极端环境的方向发展, 为交通运输电动化转型、高端装备智能化升级及能源体系清洁化发展提供了核心技术保障. 目前, 我国已在高等院校、科研院所、行业企业中形成了较为完整的固态离子学研究团队, 在锂离子电池、钠离子电池、固态电池、燃料电池、传感器、原子开关等领域取得了全球瞩目的科研成果. 特别是在推动固态离子学基础研究成果向产业化转化方面, 已形成显著优势, 为先进电池科技创新、产业

自主创新与全球竞争力提升奠定了坚实基础.

在未来, 随着能源结构深度变革与未来产业的不断拓展, 固态离子学研究将面临更高要求. 后续仍需聚焦固态离子学前沿基础科学问题, 重点深化以下几方面研究: 凝聚态物质中离子在原子尺度、纳米尺度和微米尺度下的微观输运行为; 热、电、力多场耦合下离子的输运特性和材料的力学、热学特性演化; 界面与空间电荷层在电池不同状态和工况下的动态演化及其与离子输运的关联关系; 离子输运与储存对材料声、光、电、磁、热等物理和化学性质的影响. 在此基础上, 持续完善材料-器件一体化正向设计理论体系, 并进一步探究极端环境条件下的储能器件及其相关联的固态离子学问题.

此外, 固态离子学与生命科学、信息科学、能源科学的深度交叉融合, 将进一步拓展其研究范畴, 催生能源信息一体化器件、能源结构一体化器件、具有新陈代谢功能的类生命体的储能器件等新型器件, 并孕育新的交叉科学领域. 同时, 基础研究成果的进步, 将加速技术的迭代升级以及向产业化的高效转化. 中国“十五五”规划明确的六大新兴产业和六大未来产业, 对先进电池提出了更高的要求, 迫切需要科学工作者攻克规模化应用中的关键基础科学与技术瓶颈. 凭借我国在基础研究创新与产业链协同方面的持续积累, 物理所团队将与

我国其他高等院校、科研院所和企业的研发力量紧密协同,持续巩固我国在全球先进电池领域的技术和产业领先优势,助力能源绿色低碳转型,为“双碳”目标实现,贡献更强的科技力量,共同打造原始科技创新策源地,推动科技强国目标的实现。

参考文献

- [1] Chen L C, Rabenau A, Weppner W 1978 *Appl. Phys.* **17** 233
- [2] Chen L Q, Wang C Q, Wang L Z, Xiao C L, Bi J Q 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 661 (in Chinese) [陈立泉, 王昌庆, 王连忠, 肖超亮, 毕建清 1980 物理学报 **29** 661]
- [3] Tang D S, Che G C, Chen L Q 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 1497 (in Chinese) [唐棣生, 车广灿, 陈立泉 1980 物理学报 **29** 1497]
- [4] Chen L Q, Liu J, Wang C Y, He Y K, Chen Z S, Liu Y P 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 60 (in Chinese) [陈立泉, 柳俊, 王超英, 何元康, 陈竹生, 刘永平 1987 物理学报 **36** 60]
- [5] Li X T, Yu B Q 1980 *Physics* **9** 1 (in Chinese) [李香庭, 余柏钦 1980 物理 **9** 1]
- [6] Yang Y, Hou J G, Yu W H 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 561 (in Chinese) [杨原, 侯建国, 俞文海 1990 物理学报 **39** 561]
- [7] Ding Y, Wu K Y, Yu W H 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 1087 (in Chinese) [丁屹, 吴昆裕, 俞文海 1987 物理学报 **36** 1087]
- [8] Chen J, Hong J F, Zhou Q, Wang W S, Min N B, Feng D 1988 *J. Synthetic Cryst.* **Z1** 189 (in Chinese) [陈峻, 洪静芬, 邹群, 王文山, 闵乃本, 冯端 1988 人工晶体 **Z1** 189]
- [9] Yang L S, Shan Z Q, Liu Y D 1990 *Solid State Ion.* **40-41** 967
- [10] Lin Z X, Li S C, Tian S B, Yu H J 1984 *Sci. China Ser. A.* **27** 889
- [11] National Science Library, Chinese Academy of Sciences 2025 *China's First All Solid State Lithium-Ion Battery, the First A-Type Lithium-Ion Battery and the First 18650 Type Lithium-Ion Battery Pilot Production Line: Sci-Tech Novelty Search Report CX20250883GX* (Beijing: National Science Library, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [中国科学院文献情报中心 2025 中国首块全固态金属锂电池、首块 A 型锂离子电池及首条 18650 型锂离子电池中试生产线科技查新报告: CX20250883GX (北京: 中国科学院文献情报中心)]
- [12] Huang B Y, Xue R J, Chen L Q, Wang F S 1995 *J. Power Sources* **54** 276
- [13] Liu L J, Wang Z X, Li H, Chen L Q, Huang X J 2002 *Solid State Ion.* **152-153** 341
- [14] Wang Z X, Liu L J, Chen L Q, Huang X J 2001 China Patent ZL01134448.2 (in Chinese) [王兆翔, 刘立君, 陈立泉, 黄学杰 2001 中国专利 ZL01134448.2]
- [15] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev.* **B 69** 104303
- [16] Li H, Wang Z X, Chen L Q, Huang X J 2009 *Adv. Mater.* **21** 4593
- [17] Li H, Huang X J 2004 China Patent ZL200410101618.3 (in Chinese) [李泓, 黄学杰 2004 中国专利 ZL200410101618.3]
- [18] Yang Q, Huang J, Li Y J, Wang Y, Qiu J L, Zhang J N, Yu H G, Yu X Q, Li H, Chen L Q 2018 *J. Power Sources* **388** 65
- [19] Liu W F, Huang X J, Wang Z X, Li H, Chen L Q 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 59
- [20] Li H, Huang X J, Chen L Q 1998 *Electrochem. Solid-State Lett.* **1** 241
- [21] Li H, Chen L Q, Huang X J 1997 China Patent ZL97112460.4 (in Chinese) [李泓, 陈立泉, 黄学杰 1997 中国专利 ZL97112460.4]
- [22] Li H, Huang X J, Chen L Q, Wu Z G, Liang Y 1999 *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** 547
- [23] Shu J, Li H, Yang R Z, Shi Y, Huang X J 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 51
- [24] He Y, Yu X Q, Li G, Wang R, Li H, Wang Y L, Gao H J, Huang X J 2012 *J. Power Sources* **216** 131
- [25] Luo F, Liu B N, Zheng J Y, Chu G, Zhong K F, Li H, Huang X J, Chen L Q 2015 *J. Electrochem. Soc.* **162** A2509
- [26] Luo F, Chu G, Xi X X, Liu B N, Zheng J Y, Li J J, Li H, Gu C Z, Chen L Q 2015 *Nanoscale* **7** 7651
- [27] Li H, Hu J, Huang X J, Chen L Q 2004 China Patent ZL200410030990.x (in Chinese) [李泓, 胡进, 黄学杰, 陈立泉 2004 中国专利 ZL200410030990.x]
- [28] Li H, Huang X J 2005 China Patent ZL200510082822.x (in Chinese) [李泓, 黄学杰 2005 中国专利 ZL200510082822.x]
- [29] Luo F, Liu B N, Li H 2019 China Patent ZL201910977360.X (in Chinese) [罗飞, 刘柏男, 李泓 2019 中国专利 ZL201910977360.X]
- [30] Shu J, Li H, Huang X J 2005 China Patent ZL200510083859.4 (in Chinese) [舒杰, 李泓, 黄学杰 2005 中国专利 ZL200510083859.4]
- [31] Liu B N, Luo F, Li H 2019 China Patent ZL201910977358.2 (in Chinese) [刘柏男, 罗飞, 李泓 2019 中国专利 ZL201910977358.2]
- [32] Pan M J, Liu B N, Luo F 2020 China Patent ZL202010345495.7 (in Chinese) [潘明军, 刘柏男, 罗飞 2020 中国专利 ZL202010345495.7]
- [33] Ying Y Y, Liu B N, Luo F, Li H 2020 China Patent ZL202011031911.2 (in Chinese) [殷营营, 刘柏男, 罗飞, 李泓 2020 中国专利 ZL202011031911.2]
- [34] Shao J, Ying Y Y, Liu B N, Luo F 2022 China Patent ZL202211633601.7 (in Chinese) [邵金, 殷营营, 刘柏男, 罗飞 2022 中国专利 ZL202211633601.7]
- [35] Fu J, Wang S, Ying Y Y, Liu B N 2024 China Patent ZL202411533624.X (in Chinese) [付洁, 王朔, 殷营营, 刘柏男 2024 中国专利 ZL202411533624.X]
- [36] Wu J Y, Ling S G, Yang Q, Li H, Xu X X, Chen L Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 078204
- [37] Wu J Y, Ling S G, Li H, Chen L Q, Xu X X, Huang Z 2016 China Patent ZL201610214376.1 (in Chinese) [吴娇杨, 凌仕刚, 李泓, 陈立泉, 许晓雄, 黄祯 2016 中国专利 ZL201610214376.1]
- [38] Wang J Y, Chen, R S, Yang L F, Zan M W, Chen P H, Li Y, Li W J, Yu H G, Yu X Q, Huang X J, Chen L Q, Li H 2022 *Adv. Mater.* **34** 2200655
- [39] Chen R S, Nolan Adelaide M, Lu J Z, Wang J Y, Yu X Q, Mo Y F, Chen L Q, Huang X J, Li H 2020 *Joule* **4** 812
- [40] Geng Z, Huang Y L, Sun G C, Chen R S, Cao W Z, Zheng J Y, Li H 2022 *Nano Energy* **91** 106679
- [41] Li H 2023 *Next Energy* **1** 100007
- [42] Li H, Chen L Q 2024 *Eng. China* **26** 19 (in Chinese) [李泓, 陈立泉 2024 中国工程科学 **26** 19]
- [43] Feng S H, Huang Y L, Xu X L, Jiao S C, Pan H Y, Cao B W, Yang H Y, Gao M, Yu X Q, Li H 2026 *Energy Storage Mater.* **84** 104846
- [44] Zhao C L, Wang Q D, Yao Z P, Wang J L, Benjamín S L, Ding F X, Qi X G, Lu Y X, Bai X D, Li B H, Li H, Alán A G, Huang X J, Claude D, Marnix W, Chen L Q, Hu Y S 2020 *Science* **370** 708
- [45] Yang Y, Wang Z F, Du C C, Wang B W, Li X Y, Wu S Y, Li X W, Zhang X, Wang X B, Niu Y S, Ding F X, Rong X H, Lu Y X, Zhang N, Xu J P, Xiao R J, Zhang Q H, Wang X F, Yin W, Zhao J M, Chen L Q, Huang J Y, Hu Y S 2024 *Science* **385** 744

INVITED REVIEW

Development history and prospects of solid-state ionics in China^{*}

—A historical exploration experience from Institute of Physics, CAS

CHEN Liquan[†] HUANG Xuejie WANG Zhaoxiang
HU Yongsheng LI Hong

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 24 May 2026; revised manuscript received 30 June 2026)

Abstract

Solid-state ionics is the core discipline that deals with the transport, storage, and reactions of ions in solids. It serves as the scientific foundation for modern lithium-ion batteries, solid-state batteries, fuel cells, and related technologies, and represents a cutting-edge interdisciplinary frontier where materials, physics, and chemistry converge. Research in solid-state ionics encompasses solid electrolyte materials, mixed ionic-electronic conductors, and more. The Solid-State Ionics and Secondary Batteries Research Group at the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, took the lead in China in 1978 in initiating fundamental research and technological breakthroughs on lithium batteries, thereby opening up a new field of solid-state ionics research in the country. The group organized the first national conference on fast ion conductors, promoted the establishment of the Solid-State Ionics Division of the Chinese Ceramic Society, and brought together the earliest community of solid-state ionics researchers in China. The group has achieved a series of systematic innovations in fundamental theories of solid-state ionics, key materials for lithium batteries, solid-state batteries, sodium-ion batteries, and other next-generation battery technologies. The fundamental science of solid-state ionics runs through the entire process of battery materials and technology research, laying a deep scientific foundation for China's lithium battery industry to advance from catching up to leading, and from basic research to engineering applications.

Keywords: solid state ionics, lithium-ion batteries, solid-state batteries, sodium ion batteries, solid-state electrolyte

DOI: [10.7498/aps.75.20260746](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260746)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260746](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260746)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52521001).

[†] Corresponding author. E-mail: lqchen@iphy.ac.cn

中国固态离子学研究历程及展望

陈立泉 黄学杰 王兆翔 胡勇胜 李泓

Development history and prospects of solid-state ionics in China

CHEN Liquan HUANG Xuejie WANG Zhaoxiang HU Yongsheng LI Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 150710 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260746

CSTR: 32037.14.aps.75.20260746

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260746>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全固态锂离子电池内部热输运研究前沿

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

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

Al含量对 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ 固态电解质表面稳定性、电子结构及Li离子输运性质的影响

Effects of Al content on stability, electronic structure, and Li-ion diffusion properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ surface

物理学报. 2025, 74(8): 088201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250016>

富锂正极材料在全固态锂电池中的研究进展

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

物理学报. 2023, 72(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230258>

固态电解质电池锂枝晶生长机械应力-热力学相场模拟研究

Mechanical stress-thermodynamic phase-field simulation of lithium dendrite growth in solid electrolyte battery

物理学报. 2023, 72(22): 220201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230824>

大语言模型在电池科研全流程应用的测评与无机固态电解质综合数据库构建

Evaluation of the application of large language models in the entire process of battery research and development of a comprehensive database for inorganic solid electrolyte

物理学报. 2025, 74(16): 160701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250572>

基于多物理场耦合下固态电池死锂的相场法研究

Phase-field modeling of dead lithium in solid-state batteries via multiphysics coupling

物理学报. 2025, 74(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251073>