

## 浅析电解质中离子运输的微观物理图像

任元 邹喆义 赵倩 王达 喻嘉 施思齐

### Brief overview of microscopic physical image of ion transport in electrolytes

Ren Yuan Zou Zhe-Yi Zhao Qian Wang Da Yu Jia Shi Si-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 226601 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201519

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201519>

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

可拉伸超级电容器的研究进展:电极、电解质和器件

Stretchable supercapacitors: Electrodes, electrolytes, and devices

物理学报. 2020, 69(17): 178801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200881>

流延法制备高锂离子电导 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 固态电解质及其环氧树脂改性

$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  high lithium ion conducting solid electrolyte prepared by tape casting and modified with epoxy resin

物理学报. 2017, 66(18): 188201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.188201>

无锂助熔剂 $\text{B}_2\text{O}_3$ 对 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 固体电解质离子电导率的影响

Effect of lithium-free flux  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the ion conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte

物理学报. 2017, 66(20): 208201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.208201>

玉米淀粉固态电解质质子\电子杂化突触晶体管

Corn starch solid electrolyte gated proton/electron hybrid synaptic transistor

物理学报. 2017, 66(16): 168501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.168501>

$\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ 共掺杂对 $\text{CeO}_2$ 基电解质性能影响的密度泛函理论+U计算

DFT+U calculation of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  co-doping effect on performance of  $\text{CeO}_2$ -based electrolyte

物理学报. 2018, 67(8): 088202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172748>

专题：固态电池中的物理问题

## 浅析电解质中离子运输的微观物理图像\*

任元<sup>1)2)</sup> 邹喆义<sup>3)</sup> 赵倩<sup>4)</sup> 王达<sup>1)</sup> 喻嘉<sup>4)</sup> 施思齐<sup>1)4)†</sup>

1) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

2) (内蒙古科技大学机械工程学院, 包头 014010)

3) (湘潭大学材料科学与工程学院, 湘潭 411105)

4) (上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444)

(2020年9月11日收到; 2020年11月9日收到修改稿)

解析离子在电解质中的运输特征所表现出的微观物理图像, 对于调控离子传导行为具有重要的指导意义. 本文系统总结了离子在液态、有机聚合物和无机固态电解质中的离子运输物理图像及其影响因素, 通过分析各种运输物理模型并比较三类电解质中的离子运输机制, 提炼出勾勒离子运输物理图像的相关描述因子. 运输介质的物理形态从连续流体到柔性载体再到刚性骨架的演变过程中, 离子运输图像由各类电解质的固有属性与外部条件共同刻画, 其中介质无序性占据主导作用. 揭示电解质结构和离子电导率及运输过程等动力学行为之间的科学规律, 有利于发展基于离子运输微观物理图像的传导离子动力学性能调控方法.

关键词: 离子运输, 电解质, 微观物理图像

PACS: 66.10.Ed, 66.30.Dn, 66.10.-X, 82.45.Gj

DOI: 10.7498/aps.69.20201519

## 1 引言

扩散指物质通过原子或分子的热运动进行位置迁移, 其速度在气体、液体、固体中依次变慢. 扩散在许多科学与工程问题中起着关键作用, 例如: 离子运输、中子传输、反应物聚集等的速度均受扩散限制<sup>[1]</sup>. 在研究中通常“扩散”是指一种宏观的物理现象, “运输”是离子主动或被动地在介质中运动的特性, “迁移”被用来描述离子的具体运动形式, 离子在介质中的运动过程常被描述为“传导”. 对扩散深入了解, 需获取有关离子位置及其在介质中移动方式等信息. 准确地利用离子扩散的信息可以获得快速的扩散路径, 进而提高介质的离子电导率. 由离子扩散信息所描述的运输图像对于物质传输

和离子传导至关重要<sup>[1]</sup>.

作为电池体系得以正常工作的关键步骤之一, 离子运输的快慢对其循环性能、充放电速率等指标具有重要影响<sup>[2,3]</sup>. 为满足高能量密度电池体系的需求, 各类新型电极材料被提出, 设计与之相适应的电解质迫在眉睫. 显然, 由运输图像决定离子电导率的电解质对电池性能起着关键作用<sup>[3-7]</sup>. 为获取刻画电解质中离子运输微观物理图像的描述因子, 可从电解质的宏观物理形态入手划分为独立又交叉的三类: 液态电解质、聚合物基电解质、无机固态电解质. 图1总结了可供锂离子或钠离子运输的各类电解质: 从基于连续流体的液态电解质逐渐过渡为柔性载体性质的聚合物基电解质, 再演化到刚性骨架的无机固态电解质. 尽管物理形态是一种连续的演化过程, 但该过程中离子运输的微观图像表达却各具特征<sup>[8,9]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11874254, 51702170, 51802187, 51622207)、上海市青年科技英才扬帆计划 (批准号: 18YF1408700) 和内蒙古自然科学基金 (批准号: 2020MS05036) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sqshi@shu.edu.cn

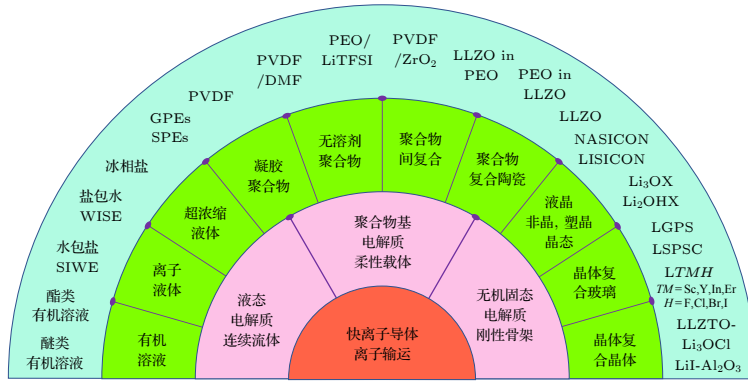


图 1 可供离子运输的电解质, 包括: 液态电解质、聚合物基固态电解质、无机固态电解质以及复合固态电解质

Fig. 1. The electrolytes for ion transport: liquid electrolyte, polymer-based solid electrolyte, inorganic solid electrolyte and composite solid electrolyte.

电解质由液态到固态的演变中, 跨电解液的离子传输方式可以整体上描述为介质与结构方式两种 (vehicular versus structural ion motions)<sup>[10]</sup>. 常规液态电解质溶剂化离子与溶剂化鞘同时运输, 而固态电解质则是溶剂化位点被固定, 运输离子则通过耦合-解离过程或者频繁交换可移动的溶剂分子跃迁, 这是液态与固态条件的两种极端运输形式. 一般情况下两类离子运输方式可以并行, 随着电解质浓度的变化, 离子运输逐渐由介质主导转变为结构主导, 极端实例即为拥有高机械强度的固态电解质<sup>[10]</sup>. 固态电解质作为电池固态化的关键技术, 相应的离子运输特性以及界面问题尤为关键<sup>[2]</sup>. 无论是柔性聚合物电解质还是无机固态电解质, 与正负极接触界面离子运输均为研究焦点, 其中固-固点接触会阻碍离子传输路径, 由此变化的离子运输微观图像对全固态电池体系的性能影响更大. 因此, 为保证较高的离子电导率与避免界面问题, 可以设计基于两种或多种无机电解质的复合电解质, 可提供多种离子运输机制<sup>[8,11]</sup>.

从具体的离子输运动力学过程角度看, 液态电解质离子运输过程中离子的溶剂化与去溶剂化是主导过程, 聚合物固态电解质主要以配位传递运输离子. 当介质趋于骨架化后离子则趋于独立化运动, 且运输离子与介质间的相互作用也会发生变化. 骨架达到一定刚度, 无机固体电解质中的离子运输开始趋于通道化运动模式, 其中运输离子与骨架离子间相互作用成为离子运输图像的重要因子. 因此在无机固体电解质中, 离子间相互作用带来的离子迁移各向异性对离子输运动力学有重要影响.

## 2 离子运输机制

### 2.1 离子运输理论计算模型

离子运输特性的表现形式, 通常以离子电导率、离子迁移数、扩散系数以及离子迁移扩散能垒等物理量组成图像描述因子. 连续性流体、柔性聚合物载体以及刚性骨架电解质的离子电导率的计算, 通常基于 Fick 定律 (Fick 第一定律), 即通过搭建盐在水中扩散的理论模型, 建立盐扩散流量与其在水中的浓度梯度间正比关系, 并定义为扩散系数. 扩散系数包括: 自扩散系数、缺陷扩散系数、化学扩散系数等. 自扩散系数表示离子布朗运动的活跃性, 采用同位素测定法可获得同位素扩散系数, 但通常略小于离子自扩散系数; 缺陷扩散系数由缺陷跃迁活化能决定, 描述自扩散系数的活化能由缺陷形成能和缺陷跃迁能组成; 化学扩散系数用于描述具有可支配扩散的固相反应速率, 例如  $\text{Li}^+$  嵌入  $\text{TiS}_2$  中的扩散现象. 为描述离子扩散连续性位移函数随时间变化的动态过程, Fick 扩散方程 (Fick 第二定律) 进一步被提出. 在较复杂的运输体系中, 离子扩散浓度随时间变化值与其浓度梯度的一次微分的比例系数被定义为互扩散系数, 其影响因素较多, 包括温度、压力、组分间相互作用等. Fick 定律由 (1) 式表述<sup>[12-14]</sup>:

$$j_i = -D_i \nabla c_i, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c_i), \quad (1)$$

其中  $j$  为离子扩散流量 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ );  $D_i$  为离子扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $c_i$  为离子扩散浓度 (离子/ $\text{cm}^3$ );  $\frac{\partial c_i}{\partial t}$  为浓度梯度.

对于玻璃化转变温度以上的离子液体电解质、

有机溶液电解质、凝胶聚合物电解质、聚合物固态电解质等, 离子输运行为通常采用 Vogel Tamman Fulcher (VTF) 理论模型 (2) 表述<sup>[15]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{T - T_0}\right), \quad (2)$$

其中  $\sigma_0$  为与载流子数量相关的频率因子;  $E_\alpha$  为离子输运的活化能;  $T$  为工作温度;  $T_0$  为平衡玻璃转移温度 ( $T_0 = T_g - 50$ ,  $T_g$  为玻璃化转变温度)。

对于玻璃转化温度以下的非晶聚合物电解质, 离子输运行为采用 Arrhenius 模型 (3) 表述<sup>[16]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{k_B T}\right), \quad (3)$$

其中  $k$  为玻尔兹曼常数, 其余参数与 (2) 式中表述一致。

无机固态电解质中离子输运通常基于离子跃迁模型描述, 相关的结构因子与离子电导率可以用与离子导体基本跃迁相关的参数表示. 结构描述因子通常受到晶格体积、离子运输瓶颈尺寸、配位、骨架无序、骨架畸变、缺陷以及晶格动力学等因素的影响, 同时因子之间也存在相互制约关系. 离子跃迁模型由 (4) 式表述<sup>[1,17]</sup>:

$$\sigma = \frac{1}{b} \frac{f}{H_R} \frac{cq^2}{k_B T} a^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (4)$$

其中  $b$  为几何结构因子 (一维迁移  $b = 2$ , 二维迁移  $b = 4$ , 三维迁移  $b = 6$ );  $c$  为运输离子浓度;  $q$  为运输离子电荷;  $a$  为跳跃距离;  $v_0$  为尝试跳跃频率;  $T$  为绝对温度;  $f$  为相关因子, 通过示踪扩散系数与随机扩散系数比值描述单离子自相关性<sup>[1,9,18]</sup>;  $H_R$  为 Haven 比, 通过离子导体中中程扩散系数与示踪扩散系数比值描述多离子互相关性<sup>[9,19]</sup>;  $\Delta S$  为迁移熵,  $\Delta H$  为活化能, 均对离子电导率有影响<sup>[20]</sup>. 扩散方程的建立对于通过理论计算方法研究离子输运至关重要, 并被广泛应用. 2012 年 Shi<sup>[21]</sup> 构建了基于 Fick 定律的多离子协同运输扩散方程, 并应用于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  扩散机制的研究中。

如图 2 所示, 离子输运的微观物理图像的刻画受到迁移路径、扩散能垒、过渡态以及运动方式四种关键因素的交叉影响, 同时各成像描述因子进一步衍生出更为具体的诸多勾勒元素. 实现快离子传导的必要条件包括: 1) 离子输运迁移路径多样化, 通过路径从平面迁移到空间扩散以实现各向异性; 2) 通过骨架无序、瓶颈尺寸以及势能梯度的调节使得扩散能垒趋于降低; 3) 依靠骨架刚度与扩散鞍点数量的调控减少离子输运过渡态的数量; 4) 离子运动方式的多样化所诱导的不同运输机制对物

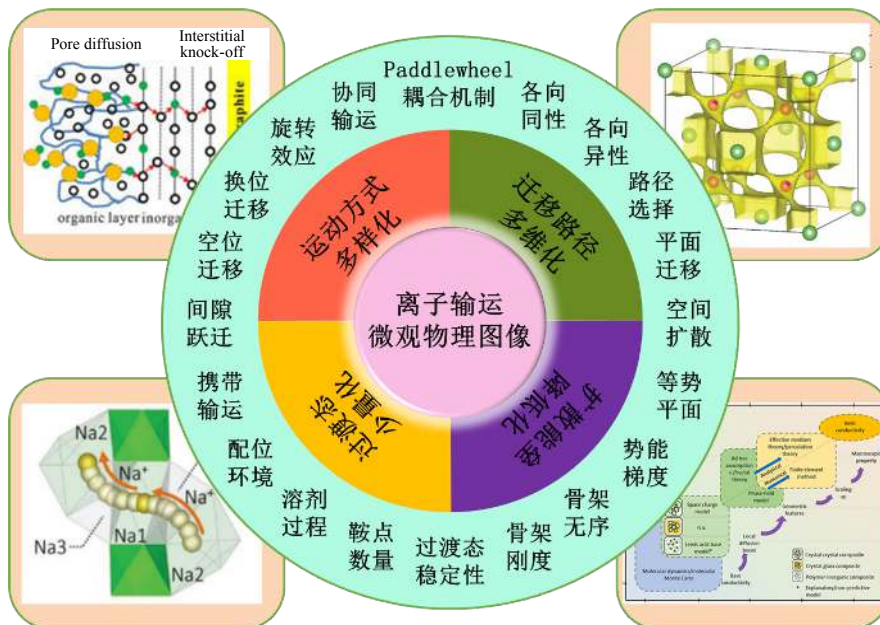


图 2 影响离子输运微观物理图像的因素包括运输机制与描述因子. 如: 左上角 knock-off 离子输运<sup>[21]</sup>; 右上角: BVSE 方法描述离子输运通道<sup>[22]</sup>; 左下角: NASICON 中多离子协同输运<sup>[23]</sup>; 复合结构电解质离子输运<sup>[8]</sup>

Fig. 2. The factors affecting the microscopic physical image of ion transport: transport mechanism and description factors. For example: knock-off ion transport<sup>[21]</sup>, BVSE method based ion transport channel description<sup>[22]</sup>, multi-ion coordinated transport in NASICON<sup>[23]</sup>, mobile ion in composite solids<sup>[8]</sup>.

理图像的影响更为重要. 高层次的离子输运图像描述因子之间互相牵制, 底层的勾勒元素之间相互影响, 以及描述因子与勾勒元素之间跨级交叉作用, 共同刻画出离子输运的微观物理图像<sup>[20]</sup>. 除电解质本质属性的影响, 电解质在电池体系中所处环境对离子输运的影响不容忽视. 例如: 电解质与正负极间的电位不同, 导致载流子浓度不同, 进而影响离子输运图像<sup>[21]</sup>.

## 2.2 电解质中离子输运机制

离子在电解质中的输运图像描述因子与传导介质的物理属性直接相关. 从属于连续流体的液态电解质, 到拥有柔性载体的聚合物基电解质, 再到具备刚性骨架的无机固体电解质, 电解质的特性决定了其输运机制. 在液态电解质中, 离子溶剂化之后基于连续流体中梯度浓度进行的传导表现为携带输运机制. 在聚合物基电解质中, 离子基于可动柔性链段的配位进行传导, 表现为配位间传递输运机制. 在无机固体电解质中, 离子基于刚性骨架所搭建的离子输运通道进行传导, 可分为晶体内离子迁移和相间界面处离子输运. 根据离子迁移与扩散的表现形式, 晶体内离子传导可进一步分为单离子间隙输运机制与多离子协同输运机制.

### 2.2.1 液态电解质溶剂携带离子输运

锂离子在液体电解质中的输运依靠溶剂化  $\text{Li}^+$  在体相电解质中的扩散, 输运环境随其迁移过程不断变化, 即输运图像表现为长程无序特性. 电解质中的锂离子并非独立迁移, 而是被极性有机溶剂溶剂化, 即借助锂盐溶解产生离子与溶剂之间的结合能来克服锂盐中的晶格能, 从而实现迁移. 在浓度较低的电解液中离子被溶剂分子包围, 被完全隔离的锂离子和阴离子实现快速输运<sup>[3,24,25]</sup>. 例如, 研究者研究纳米  $\text{LiFePO}_4$  与水溶液电解质接触后形成的“Janus”固液界面, 此界面同时具有类似于体相与溶剂化锂离子的结构, 有利于锂离子在界面

附近的输运<sup>[26]</sup>. 携带式离子输运伴随着溶剂化与去溶剂化动力学过程, 它们共同描述了离子输运微观图像 (如图 3 所示).

在液态电解质中, 离子载流子数 ( $n$ ) 与盐的溶解和解离成比例, 离子迁移率 ( $m$ ) 与电解液的粘度 ( $h$ ) 相关. 这两个关联参数是影响离子传输性能的主要因数, 并共同描绘了液态电解质离子输运微观物理图像. 这种关系也适用于离子运动通过溶剂化与周围环境 (即溶剂分子) 高度耦合的体系. 该体系的极端情况即为固态聚合物电解质, 可视为非水电解质的大分子状态. 在这种强耦合电解质体系中, 若没有溶剂化离子的聚合物链段的协同运动, 离子输运将无法进行. 离子与溶剂间的偶联将随着盐浓度的增加而不断增强. 离子输运图像更依赖于溶剂分子的本质属性<sup>[10,27]</sup>.

### 2.2.2 聚合物中链段配位间离子传递输运

传导离子在聚合物中的直观输运图像由链段的移动与配位的传递共同刻画<sup>[28–30]</sup>. 离子在具有配位的可动聚合物链段的“簇拥”下传递运动, 即表现为配位间同步传递输运机制 (如图 4 所示).

聚合物中的离子输运包括溶剂化盐的溶解、阳离子与极性基团的配位、离子的链段间传递等过程. 聚合物中的快速阳离子输运通常需要聚合物链段具备高可动性, 其在非晶态状态下更有利实现. 在低温下, 聚合物处于结晶或半结晶态; 当温度升高至  $T_g$  时, 结晶聚合物的一部分变为无定形态; 继续提升至熔化温度 ( $T_m$ ) 时, 大部分变得无序并且聚合物熔化.  $\text{Li}^+$  的传输主要依赖于聚合物无定形区链段的可动性, 因此电池工作温度应高于  $T_g$ .  $\text{Li}^+$  在聚合物电解质中的具体传输机制为:  $\text{Li}^+$  与聚合物链段上的极性基团配位, 并在电场驱动下随着链段的运动从一个配位点传输到下一个配位点. 同时,  $\text{Li}^+$  也有可能通过聚合物电解质中的特殊晶体结构进行传导, 譬如 PEO- $\text{LiAsF}_6$  中成对的 PEO 链折叠在一起形成圆柱形隧道,  $\text{Li}^+$  与醚氧键配合

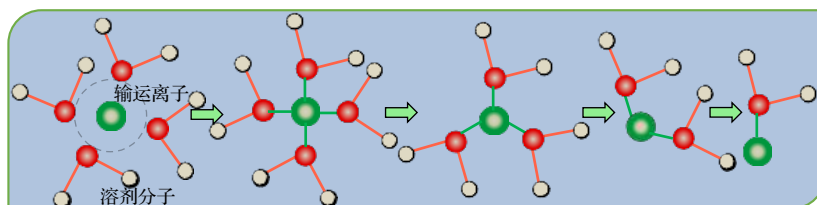


图 3 液态电解质溶剂化与去溶剂化动力学过程中携带式离子输运方式示意图

Fig. 3. The schematic diagram of portable ion transport in the kinetic process of solvation and desolvation of liquid electrolyte.

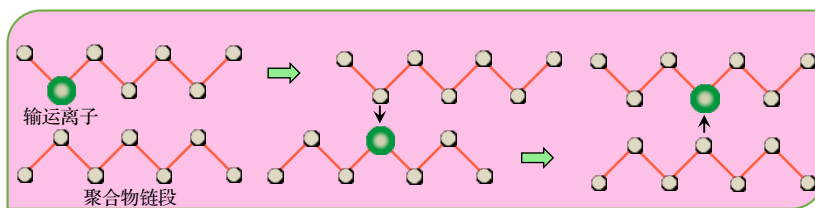


图 4 有机聚合物基固态电解质中离子在配位之间传递运输方式示意图

Fig. 4. The schematic diagram of ion transport between coordination in the organic polymer-based solid electrolyte.

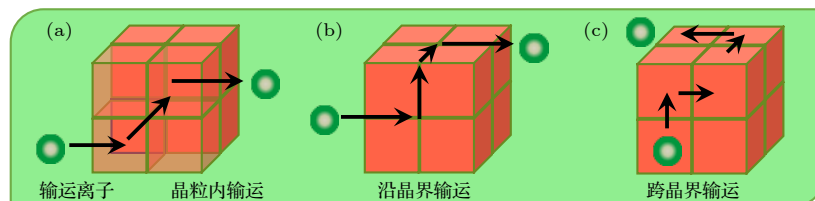


图 5 无机固态电解质中离子运输方式: (a) 传导离子在晶体内运输方式示意图; (b) 传导离子沿晶界运输方式示意图; (c) 传导离子跨晶界运输方式示意图

Fig. 5. The ion transport in the inorganic solid electrolytes: (a) The ion transport in the bulk; (b) the ion transport along the grain boundaries; (c) the ion transport across the grain boundaries.

后沿着圆柱形隧道进行传输<sup>[28]</sup>. 因此, 研究普遍认为离子运输只发生在聚合物电解质的非晶态相, 而结晶阶段则存在于具有独特离子电导率-温度关系的不同区域.

对于复合固态电解质, 其离子传导机制主要包括离子在基体中的传输、在分散相中的传输以及在介于基体与分散相之间的中间相中的传输. 由于中间相具有较严重的结构不匹配性及较强的化学势梯度, 因此其结构会发生较大的变化, 界相结构与基体和分散相均具有显著差异, 导致离子运输微观物理图像不统一, 从而深刻影响离子电导率. 一般来说, 基体的离子传导对复合固态电解质整体离子电导率至关重要, 而分散相的加入可能改变基体的相稳定性及其微观结构, 两者共同决定了整体离子导电性. 这种现象通常发生在聚合物基复合固态电解质, 在晶体基复合固态电解质也会出现. 前者的离子运输高度依赖于聚合物的微观结构<sup>[7,31]</sup>.

### 2.2.3 无机固态电解质中离子通道运输

无机固态电解质中离子运输特征与液体电解质和聚合物电解质均有所不同. 由于无机固态电解质骨架具有一定的刚性, 其运输图像具有一定的机械特性, 从而离子运输图像可由电解质的本质属性直接勾勒. 尽管目前暂未完全了解无机固态电解质中的离子迁移机理, 从物质结构角度大致可分为两类: 晶体中离子运输和相间界面离子运输 (如图 5

所示)<sup>[8,32,33]</sup>. 根据不同界面扩散的物理模型, 界面离子运输通常分为: 离子沿晶界运输与离子跨晶界运输 (如图 5(b) 和图 5(c) 所示)<sup>[34]</sup>. 界面效应的离子运输特性可改善锂负极与固体电解质界面阻抗, 以及可提高锂负极表面固体电解质界面 (SEI) 中离子运输效能. Pan 等人<sup>[35]</sup> 通过 LiF/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 界面缺陷形成的空间电荷效应耗尽电子载流子而提高离子载流子积累的方式搭建可供离子运输的人工 SEI. Ren 等人<sup>[36]</sup> 通过第一性原理计算已证实 LiF-SEI 的界面区域的变化对离子扩散能垒影响较小. Li 等人<sup>[37]</sup> 为了减小固体电解质与锂金属负极之间的界面阻抗, 在两者之间引入 LiF 作为过渡界面, 有效利用界面相快速运输锂离子性能来降低固-固界面阻抗.

#### 1) 无机固态电解质中间隙运输

离子运输发生在具有固定形式的晶格中, 离子在晶格中占位决定其势能, 而离子在迁移过程中发生的势能变化决定其活化能与迁移路径. 传导离子可以在体相固态电解质中沿相邻位点跳跃, 即运输离子克服瓶颈限制使骨架畸变从而实现间隙扩散 (如图 6(a) 所示); 或在选择运输通道的过程中优先找寻晶体中相邻的空位或缺陷位置进行空位运输 (如图 6(b), 其中方形表示空位). 由于离子通过跃迁的方式在骨架离子的相互作用驱动下在相邻位点间迁移<sup>[38-40]</sup>, 因此离子运输图像的描述因子更

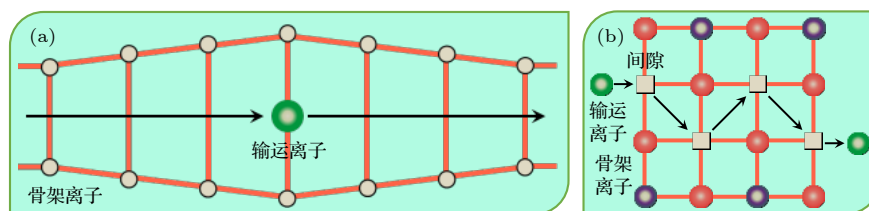


图 6 无机固态电解质中晶体内离子间隙扩散运输方式: (a) 离子直接在间隙中迁移示意图; (b) 离子在空位之间迁移示意图  
Fig. 6. The ion interstitial diffusion transport in the inorganic solid electrolytes: (a) The interstitial ion transport; (b) the vacant ion transport.

侧重于传导介质的结构形式, 而运输过程的能垒可为刻画物理图像提供定量信息.

## 2) 无机固态电解质中离子换位协同运输

对于无机固态电解质中离子协同运输机制的研究, 2012年, 我们<sup>[21]</sup>首次阐明间隙  $\text{Li}^+$  在主要成分为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的固体电解质界面膜 (SEI) 中的 Knock-off (间隙  $\text{Li}^+$  和晶格  $\text{Li}^+$  协同交换位置) 协同运输机理. 2017年, Mo 等人指出处在高低能位离子之间的强库仑相互作用 [类似于势能的相互转化] 是离子协同运输的关键, 可降低离子迁移势垒<sup>[41]</sup>. 在多离子协同跃迁中, 各个离子所处的位置能量不尽相同. 当相邻离子一起运动时, 高能量位置的离子向下运动, 部分抵消低能量位置离子向上运动的能垒. 因此在多个离子的共同运动下, 协同跃迁表现出更低的能垒 (如图 7 所示). 在不同的无机固态电解质 (Thio-LISICON  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{14}\text{P}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16-6x}\text{O}_x$ , NASICON 等) 中, 通过离子协同传输机制描述其运输特性, 目的在于提高离子电导率<sup>[23,42-45]</sup>. 最近, 我们开发了一套“配位多面体”方法分析离子协同跳跃的程序对协同程度量化进行刻画, 藉此首次揭示单斜  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  结构中的 Na5 位置, 高能态的 Na5 位点作为交叉位点使离子得以快速运输,  $\text{Na}^+$  离子传导主要通过多离子的协同跳跃机制发生,  $\text{Na}^+$  离子浓度的增加导致库仑排斥力增加, 并

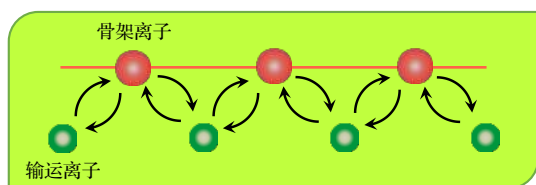


图 7 无机固态电解质中运输离子与骨架离子换位协同运输示意图

Fig. 7. The concerted and coordinated diffusion of transport ion and skeleton ion in the inorganic solid electrolytes.

激活更多的协同运输<sup>[45]</sup>. 实现离子协同运输程度的量化刻画对于指导新型高导电性固态电解质材料的设计与改性有着重要意义.

协同运输机制适用于骨架几何形状突出的离子导体, 其本质为间隙离子与骨架离子之间以及运输离子之间的相互作用改变了离子迁移方式, 降低了运输能垒. 早期被提出的“Knock-off”机制<sup>[21]</sup>, 以及“concerted migration”机制<sup>[41]</sup>, “cooperative”机制<sup>[42]</sup>, “collective”机制<sup>[43]</sup>, “Interstitialcy”机制<sup>[44]</sup>, “correlated migration”机制<sup>[23,45]</sup> 均为针对协同运输所提出的相关描述. 然而, 对于骨架几何形状并不突出的离子导体, 其输运行为更适合“Grotthuss”机制<sup>[46]</sup>. 在离子协同运输过程中存在多种协同运动方式, 例如: 同种离子间协同 (如  $\text{Li}^+$ - $\text{Li}^+$  或  $\text{Na}^+$ - $\text{Na}^+$ <sup>[23,45]</sup>)、异种同价离子间协同 (如  $\text{Li}^+$ - $\text{Na}^+$ <sup>[47]</sup>)、我们最近提出的异种异价离子间协同 (如  $\text{Na}^+$ - $\text{Zn}^{2+}$ <sup>[48]</sup>) 及异种电荷离子协同 (如 Co 离子与 O 离子<sup>[49]</sup>). 协同运输过程中又存在同种离子与不同离子分别沿同一方向与不同方向的协同运动方式均影响离子运输的物理图像<sup>[48]</sup>. 在同种离子协同运输过程中, “协同离子”与“运输离子”分别占据高低能位后通过库仑作用力互相推动协同运动, 运动势能进行互补降低系统总激活能<sup>[23,45]</sup>. “协同离子”与“运输离子”的占位与浓度决定了局域平衡构型的形成, 增加低能垒协同运动, 使得协同跳跃率升高, 进而提高了扩散系数. 由此, 协同跳跃率可定量描述协同运输程度<sup>[23,45]</sup>. 正是基于储能材料中也会存在异种异价迁移离子协同运输的方式, 我们率先发现 NASICON 结构  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  作为锌离子电池电极在  $\text{Zn}^{2+}$  脱嵌过程中可通过  $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$  离子协同运输“激活”M1 位置的方式, 实现良好的电池充放电循环性能<sup>[48]</sup>. 需要指出的是, 尽管离子的换位协同运输机理在计算上被提出广泛存在于各类无机固体电解质中, 但要

实现实验上的直接观测还是一个挑战.

### 3 离子输运微观物理图像表达

#### 3.1 液态电解质离子输运

液态电解液具有较高的离子电导率、较宽的电化学窗口、较高的稳定性,与正负极的物理接触良好,因此广泛应用于各类电池体系.液态电解质通常由溶剂分子、阴离子以及溶剂化的锂离子组成,并且遵循典型的“溶剂化离子”电解液模型,因此,可将其定义为“Li<sup>+</sup>溶剂化的电解液”.整体来看,离子输运与去溶剂化动力学过程同步进行.由于锂离子嵌入电极与其去溶剂化同步进行,如果参与溶剂化的溶剂分子之间存在作用力,那么去溶剂化分子的电荷并非均匀分布,因此具有较高反应活性.这些高能态溶剂分子在电极表面的稳定性差,容易发生界面副反应导致电化学稳定窗口变窄<sup>[50]</sup>.因此,离子输运与去溶剂化共存的过程将对电池的容量和循环寿命产生不利影响.

另一方面,电解质研究的主要目的之一提高电导率和锂离子迁移数<sup>[51,52]</sup>.Li盐(如:LiPF<sub>6</sub>)解离为阳离子(Li<sup>+</sup>)和阴离子(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)的能力与溶剂的介电常数密切相关,通常介电常数越高溶剂化能力越强<sup>[53]</sup>.锂离子被溶剂分子完全包围发生溶剂化可以减少阴离子的影响.而较大阴离子可以促进负电荷较好分布,有利于防止离子配对,因此对电导率和溶解度较为有利<sup>[54]</sup>.此外,低粘度也有助于离子输运速度的提高<sup>[55]</sup>.为满足电池系统的正常工作,电解质的室温电导率通常至少需达到10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup><sup>[56]</sup>.综上所述,因涉及较多影响因素(如黏度,盐浓度,溶剂化,离子缔合和离子与溶剂的相互作用),液态电解质中的离子迁移机理仍难以直观理解.

##### 3.1.1 液化气电解液离子输运

液态电解质的研究过程中,一系列有效手段被陆续提出.譬如,研究者针对液化气电解液,通过添加共溶剂提高了液态电解质中锂盐溶解性,快速溶解的锂盐提高了锂离子的迁移率,明显改善离子电导率<sup>[57]</sup>.发现液化气电解液的团聚程度随温度变化明显, Li<sup>+</sup>自由离子浓度随温度降低而增加,且具有较快的扩散速度,对电解质中离子输运起到促进作用,而TFSI自由离子浓度在各温度都趋近于无.因此液化气电解液具有极高的低温导电性

(2.8 mS·cm<sup>-1</sup>, -60 °C)和高Li<sup>+</sup>迁移数( $t_{Li^+} \approx 0.79$ ).

##### 3.1.2 溶剂化电解质离子输运

高浓度“盐包水”电解质可以提供较宽的电化学稳定性窗口,但是由于缺乏满足水溶性条件的锂盐,通常基质只能选择有毒且成本高的有机酰亚胺.为此, Lukatskaya等<sup>[58]</sup>提出混合阳离子法,即利用高溶解度的乙酸钾,实现锂和乙酸钾的共晶混合物中水与阳离子摩尔比为1.3的“盐包水”状态.由共享的水分子组成阳离子溶剂化结构中,阴离子以配体形式存在.该盐包水混合阳离子溶剂化结构中水-水氢键的破坏和强离子相互作用协同完成离子输运行为,且乙酸钾基高浓度电解质可以提供与酰亚胺基电解质相同的扩展电压范围优势.

另一类有希望的液态电解质材料是离子液体.作为室温熔融盐<sup>[59]</sup>,它们具有一系列独特优势,如不燃性、低蒸气压、高热稳定性、高电化学稳定性、低毒和高离子含量<sup>[60-62]</sup>.然而,离子液体的粘度比常用的有机液体电解质高一到两个数量级,以至于其离子电导率低三到四个数量级<sup>[61]</sup>.Zhang等人<sup>[63]</sup>在含LiFSI的醚类(DME)电解液中加入一定量的LiNO<sub>3</sub>,通过可自分解的LiNO<sub>3</sub>对FSI阴离子调控,使其完全分解,从而使得锂离子在含有大量LiSO<sub>x</sub>, LiF和LiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>的SEI中均匀快速传输.由此,研究者基于对LiNO<sub>3</sub>调控溶剂化层中阴离子策略设计出锂金属电池中含LiClO<sub>4</sub>的电解液<sup>[63]</sup>.

针对电解液基于去溶剂化的输运过程中出现的溶剂分解、电化学稳定窗口窄、电解质与电极界面不稳定等现象,在保证离子电导率的基础上,Chang等<sup>[64]</sup>将锂离子的去溶剂化过程从高反应活性的电极表面提前转移到稳定且绝缘的金属有机框架(MOF)孔道内(2.9 Å),获得了一种特殊的“Li<sup>+</sup>去溶剂化(醚基)电解液”.该液态电解液仅由非活性的“冷冻状”溶剂分子(“frozen-like” DME)和由去溶剂化后的锂离子与阴离子构成的类晶体状盐溶质(“crystal-like” salt)组成.基于此电解质的电池在充放电过程中,仅有裸锂离子嵌入电极材料表面,因而抑制高能态的溶剂分子与高反应活性的电极表面直接接触,避免常规液态电解液的固有缺陷.

在稀溶液中, LiTFSI离子对主要通过介质机理移动.超浓缩溶液可能会破坏介质的主导地位,导致重复的离子缔合-解离过程,从而转化为结构



扩散. 但是, 对于阴离子相对较大的情况, 环丁砜 (SL) 溶剂在  $-\text{SO}_2$  基团中具有两个间隔很近的溶剂化氧 (如图 8 所示), 从而使  $\text{Li}^+$  能够以与移动 SL 分子大小相同的时间尺度交换.  $\text{Li}^+$  和溶剂在盐溶液中 ( $\text{SL}/\text{Li} = 8.33$ ) 进行扩散, 在超浓缩盐溶液中 ( $\text{SL}/\text{Li} = 2.56$ ),  $\text{Li}^+$  扩散比 SL 扩散更为突出<sup>[10]</sup>. 在超高盐浓度溶液中的离子运输机制接近固态电解质中离子传导方式, 运输离子与溶剂分子重复成键与断键过程跳跃迁移<sup>[65,66]</sup>.

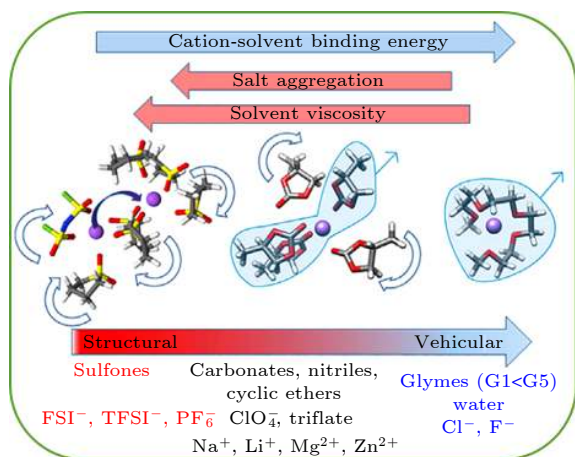


图 8 电解质中主导离子运输微观物理图像的因素由结构主导作用到介质主导作用的演变过程<sup>[10]</sup>

Fig. 8. The evolution process between structural and vehicular effect the microscopic physical image of the contribution to the ion transport in the electrolytes<sup>[10]</sup>.

### 3.1.3 固态冰电解质离子运输

通过研究固态冰中离子传导行为, 研究者发现了低温固态电解质离子运输特性<sup>[67]</sup>. 采用快速冷却法将硫酸盐、硝酸盐、氯化物的水溶液转变为多种固态冰材料后, 能够传导不同的金属离子 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ 等). 其中, 溶解  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  的冰系固态电解质在  $-9.2\text{ }^\circ\text{C}$  下的锂离子电导率达到  $6.4 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 以溶解  $1\text{ mol/L}$   $\text{CuSO}_4$  的冰为模型进行第一性原理计算, 发现存在 2 条可供  $\text{Cu}^{2+}$  在冰晶体结构中运输的路径, 其扩散势垒分别为  $0.35$  和  $0.44\text{ eV}$ . 通过交流阻抗谱 (EIS)、直流电沉积、冷冻透射电镜 (cryo-TEM) 等实验手段, 证明这类固态冰材料的晶格中存在金属离子缺陷, 因此能够在外部电场的驱动下进行离子迁移. 利用快速冷却相变过程保存溶液中的离子并具备传输能力, 这一简单易行的方法可扩展至有机溶液、水凝胶等体系, 也可通过使用不同的金属盐扩充传输

离子种类. 此外, 冰系固态电解质能够在较低温度下工作, 这为低温电化学器件的设计提供了新的发展思路. 譬如在约  $-8\text{ }^\circ\text{C}$  时, 研究发现各种硫酸盐的离子电导率高达  $10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 其中  $\text{Li}^+$  和其他碱性离子的迁移通过冰晶格的离子跳跃机制实现.

## 3.2 聚合物基电解质离子运输

聚合物电解质具有一定机械强度, 且可较好匹配正负极以形成较低阻抗界面, 同时大大提高了电池体系的安全性, 因而被广泛关注. Fenton 等<sup>[68]</sup> 最早发现聚环氧乙烷 (PEO) 与碱金属钠盐络合物具有离子导电性; Armand 等<sup>[69]</sup> 率先将聚合物电解质应用于电池体系, 由此开创了新型聚合物电解质的设计与离子运输机制的研究方向. 聚合物电解质 (胶凝聚合物和无溶剂聚合物) 的离子导电机理与无机晶体材料和液体型电解质的离子运输机制大不相同. 在无溶剂的聚合物电解质中仅在  $T_g$  之上显示出快速离子传导. 因此, 低  $T_g$  聚合物如 PEO (聚环氧乙烷,  $T_g$  约为  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ — $57\text{ }^\circ\text{C}$ ) 已成为无溶剂电解质的重要聚合物主体, 无定形化研究可以增加其离子电导率. 由于低分子量溶剂在聚合物中的扩散以及聚合物链段的运动, 胶凝聚合物显示出比无溶剂聚合物更快的离子传导能力<sup>[29]</sup>.

### 3.2.1 骨架结构聚合物基电解质

为降低固态电解质与电极间界面阻抗的影响, 通常聚合物基电解质多以具有柔性结构且与电极较好界面接触的聚丙烯腈 (PAN) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等为基体. 以 PAN 或 PMMA 等为基体吸附有机增塑剂形成的凝胶聚合物电解质 (GPE) 中的离子运输主要依赖液态增塑剂<sup>[70]</sup>. 而在以 PAN 为支撑骨架的塑晶基固态电解质中形成运输网络为离子扩散提供了快速通道<sup>[71]</sup>. 通过枝接在聚合物骨架上的阴离子形成单离子聚合物电解质减少阴离子的迁移来提高  $\text{Li}^+$  迁移数, 是提高聚合物基电解质离子电导率的较优选择. 但是,  $\text{Li}^+$  反而受到被固定的阴离子基团较强的牵制作用<sup>[72]</sup>. 为获得较理想的离子电导率, 研究者通过调整搭建特殊结构的聚合物基电解质来调控其中的离子运输模式, 如交联网络结构与复合结构聚合物基电解质.

### 3.2.2 交联结构聚合物基电解质

Yu 等<sup>[73]</sup> 搭建了三类离子传导方式的物理模

型: 动态单离子传导、非动态单离子传导、非动态非单离子传导. 并设计了三种化学结构类似的聚合物电解质, 通过离子输运特性系统地研究了 SEI 性质对于金属锂电池特性的影响: 基于  $\text{AlO}_4$  四面体阴离子和  $\text{Li}^+$  的交联网络 Al-FTEG; 基于  $\text{BO}_4$  四面体阴离子和  $\text{Li}^+$  的交联网络 B-FTEG; 基于  $\text{SiO}_4$  四面体的共价交联网络 Si-FTEG. 在离子输运过程中, 阴离子不仅作为交联中心, 而且成为锂离子的对离子, 还能通过化学键的相对强弱来调控宏观的动态流动性.  $\text{Li}^+$  离子离开某一个阴离子中心之后, 会被氟代配位链上的 F 基团暂时稳定, 形成输运中间体从而跃迁到下一个阴离子中心.

具有较高离子电导率的醚类电解质高电压环境易受氧化导致不稳定, 不利于匹配高能量密度高压正极材料. 为实现单一电解质中高离子电导率与高氧化稳定性的统一, 研究者提出一种新型氟化醚聚合物电解质, 即通过氟化核心与醚“端基”共价键合的共同作用实现离子输运<sup>[74]</sup>. 同时, 通过模块化的方式改变醚基的长度和类型以及氟化链段的长度, 发现具有较长的醚基团和较短的氟化链段时, 离子电导率高达  $2.7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $30^\circ\text{C}$ ), 同时氧化电压高达 5.6 V. 随着醚段的增加和氟段的缩短, 氟化醚中的离子电导率会进一步增加.

基于常规聚环氧乙烷 (PEO) 的固态聚合物电解质往往离子电导率和迁移率较低, 因此研究者引入交联的聚四氢呋喃 ( $x\text{PTHF}$ ) 以构筑松散配位的高性能聚合物电解质 ( $x\text{PTHF}_{10}$ )<sup>[75]</sup>. 与常用的  $x\text{PEO}$  体系相比,  $x\text{PTHF}$  体系具有 0.53 的高转移数, 良好的电化学稳定性和更高的离子电导率. 此外,  $x\text{PTHF}_{10}$  在  $234^\circ\text{C}$  下表现出良好的热稳定性, 并在全固态磷酸铁锂电池中展现出优异性能, 在  $70^\circ\text{C}$  和 1C 倍率下的电池比容量达到  $162 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 通过分子添加剂 (例如 DMF 和 PC) 可进一步调节  $\text{Li}^+$  配位环境以改善离子输运, 譬如  $x\text{PTHF}_5\text{DMF}$  2:1 基固态聚合物电解质的室温离子电导率可以达到  $1.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

固态电解质的另一方面挑战在于机械性能和离子电导率的协调匹配. 研究者针对性地设计了一种具有双共价和动态氢键交联的弹性锂离子导体, 在拥有高机械弹性的同时保证了室温离子电导率. 其中聚环氧丙烷弹性体 (ePPO) 通过静电共价键的组合提供弹性, 酰胺基团之间的动态氢键可消除应力<sup>[76]</sup>. 聚醚胺前驱体转化为氢键合酰胺后, PPO

主链形成无定形域而不是由 PEO 形成结晶域. 同时通过线性二胺增加交联的分子量, 降低材料的机械模量, 并使纯聚合物的应变能明显提升. 应用该电解质的 Li/LiFePO<sub>4</sub> 电池在室温下能够以  $152 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高阴极容量运行 300 次, 且对机械冲击展现出良好的耐受性. 这种双交联设计不仅为固态电解质提供了强大的机械弹性, 同时达到当前聚合物基电解质离子电导率的最好水平. 沿着协调聚合物的离子电导率与机械强度的思路, 研究者进一步发展出一种超分子锂离子导体<sup>[77]</sup>. 低  $T_g$  的聚醚主链单元保证了室温下达到  $(1.2 \pm 0.21) \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的高离子电导率; 同时高机械强度来源于动态键耦合的 2-脲基-4-嘧啶酮 (UPy) 主链单元, 韧性达  $(29.3 \pm 1.4) \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ . 具有一定柔性的聚合物电解质易通过调控配位环境优化离子传递的模式. 在聚合物基固态电解质中构建交联网络可以为离子输运提供快速扩散通道, 有效提高电解质的离子电导率.

### 3.2.3 复合结构聚合物基电解质

为进一步提高聚合物电解质的机械强度, 复合固态聚合物电解质被发展出来. 复合固态电解质具有坚固、不易燃的主体, 并采用具有垂直排列纳米通道的固态聚合物电解质填料. 高模量主体可以抑制枝晶渗透, 而对齐的通道增强固态聚合物电解质填料的离子导电性可以较好地描述离子输运微观物理图像. 复合电解质的超薄特征和主体-填料性能使得全电池具有极大的柔韧性、低电解质电阻和潜在的高能量密度. 基于此思路, 研究者采用高模量的纳米多孔聚酰亚胺 (PI) 主体和 PEO/锂双(三氟甲磺酰基)酰亚胺 (LiTFSI) 聚合物电解质进行复合设计, 所获得的 PI/PEO/LiTFSI 固体电解质中的超薄多孔 PI 基质厚度为  $8.6 \mu\text{m}$ <sup>[78]</sup>. 相应的全固态电池的能量密度 ( $246 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 与液体电解质电池相当. 而垂直通道的设计可显著提高离子电导率,  $30^\circ\text{C}$  时为  $2.3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 同时具有液态流动性与晶体有序性的纳米结构复合聚合物基离子导体常被称为液晶电解质, 其较好的离子输运性能被广泛关注. 由于离子型与非离子型液晶分子复合在电解质中形成特殊的介晶纳米结构, 在所形成柱状相、近晶相及双连续立方相的结构中存在 1D, 2D, 3D 离子快速输运通道<sup>[79-81]</sup>.

复合固态电解质的研究过程存在从“聚合物中

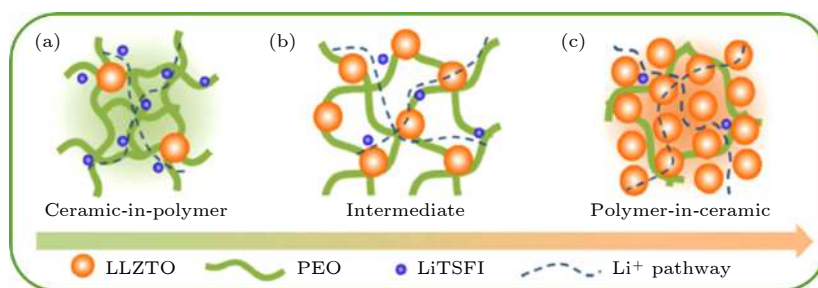


图9 “聚合物陶瓷”和“陶瓷聚合物”电解质系统中可能的离子传输机制<sup>[82]</sup>

Fig. 9. The schematic diagram of possible ion transport mechanisms in "ceramic-in-polymer" and "polymer-in-ceramic" electrolyte system<sup>[82]</sup>.

的陶瓷”到“陶瓷中的聚合物”模型的演变,即物理形态从柔性载体向刚性骨架固态电解质的转变(如图9所示).具体地说,PEO聚合物基体与负极的键合可以改善电解质和电极的接触,有利于固/固界面相容性.LLZTO提供的 $\text{Li}^+$ 传输通道有助于增强 $\text{Li}^+$ 传导能力<sup>[82,83]</sup>.具有PEO链段的刚性LLZTO颗粒可提供机械坚固且稳定的框架,以抑制锂枝晶生长.而且LLZTO与锂金属的稳定化学和电化学性能使电解质/锂界面达到稳定状态.研究者将含有PVDF和LLZTO的分级多孔复合固态电解质涂覆在商品化聚丙烯隔膜上形成复合隔膜电解质.其中,PVDF与LLZTO之间的相互作用在界面上形成的连续锂离子通道诱导来自聚丙烯隔膜的不均匀锂离子流重新分布<sup>[84]</sup>,从而促进离子输运.

### 3.3 无机固态电解质离子输运

多数由离子键和共价键形成的固体中并不存在明显的离子输运.在高温条件下晶体缺陷浓度增大,离子才表现出迁移行为,具有相对可观的离子电导率.然而,被称为固体电解质或快离子导体的固体中离子较容易迁移,通常要求较高的室温离子电导率( $10^{-3}$ — $10^1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),较低的活化能( $0$ — $0.5 \text{ eV}$ )<sup>[85,86]</sup>.尽管在早期的研究中将离子电导率接近(或在某种情况下超过)熔盐和电解质溶液的一类固体材料定义为固体电解质<sup>[85,86]</sup>;但随着其在能源、冶金和化工等领域有着越来越广泛的应用,仅能传导离子而对电子绝缘的(衍生)固态物质均被称为固体电解质.因为这类具有特殊晶体结构的固体中存在可供离子输运的开放隧道或开放层,结构中的阳离子或阴离子并非限制在特定晶格位置,而是可在结构中自由迁移.因此,固体电解质在结构和性质上介于具有规整三维结构且离子不可移动

的正常晶态固体与无规则结构且离子可移动的液体电解质之间.

固态电解质与液态电解质相比具有许多优势,包括设计简单、自然密封、耐冲击和振动、耐压力和温度变化、更宽的电化学稳定性和更好的安全性.然而,这类材料仍然受限于相对较低的离子电导率.无机固态电解质中的空间有序晶态陶瓷相与长程无序非晶玻璃态离子输运微观物理图像主导因素更取决于介质的通道特性及输运环境各离子间作用力.如前所述,无机结晶化合物中的离子传导是由于流动离子在周围电势中的能量有利位置之间跳跃导致的,而周围离子的运动仅为移动离子提供了通过晶体框架中的通道移动的活化能,因此离子电导率一般较低.

#### 3.3.1 氧化物型固态电解质

##### 1) 石榴石型固态电解质

石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)固态电解质因具有高离子电导率( $10^{-4}$ — $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、对锂金属的良好稳定性、较宽的电化学窗口以及相对环境友好性,自2007年发现以来便被认为是固态电池最有前途的电解质之一<sup>[87]</sup>.Wang等<sup>[11]</sup>和Du等<sup>[88]</sup>全面论述了石榴石型固态电解质材料和相应固态电池的发展历程,其中石榴石型氧化物锂离子(LZZO)格外受到关注.整体来看,石榴石型氧化物离子电导率介于硫化物和聚合物之间.研究发现,室温离子电导率达到 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的陶瓷片的厚度需要小于 $500 \mu\text{m}$ ,室温离子电导率达到 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的柔性膜厚度则需小于 $50 \mu\text{m}$ .研究者针对 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中的离子迁移过程采用传统粉末衍射结合最大熵法(MEM)进行描述,揭示了结构中存在一个连续的三维移动通道,即锂离子通过 $24d$ - $96g$ - $48g$ - $96h$ - $24d$ 路径在结构中迁移<sup>[9, 89]</sup>

对 LLZO 在正负极界面处的输运进详细分析, 发现 Li 与 LLZO 界面输运需要高离子相融性中间层复合正极与 LLZO 陶瓷片之间则需要高离子电子共导通的相融性中间层相关的离子输运微观图像描述尤为重要<sup>[90]</sup>.

### 2) NASICON 型固态电解质

$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) 由  $\text{PO}_4(\text{SiO}_4)$  四面体和  $\text{ZrO}_6$  八面体通过共角相连组成结构框架, 可兼具固体电解质和电极功能, 因此该框架结构的化合物被统称为 NASICON (antrium super-ionic conductors)<sup>[91,92]</sup>. 其中,  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  在 1976 年被 Hong<sup>[91]</sup> 和 Goodenough 等<sup>[93]</sup> 首次提出, 其作为  $\text{Na}^+$  固态电解质在 300 °C 时的离子电导率达到  $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 掺杂结构  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{PO}_{12}$  的室温  $\text{Na}^+$  离子电导率也已提高到  $3.4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[94]</sup>. 由于通过用  $\text{Li}^+$  取代  $\text{Na}^+$  并在 Zr 位进行掺杂等改性方法, 可以得到具有较高离子电导率的锂离子固态电解质 (如  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , 室温  $\text{Li}^+$  离子电导率可达  $7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[95]</sup>).

NASICON 结构化合物中具有较多的传导离子可占据位置, 传导离子在这些晶格位、间隙位或晶格-间隙位之间涉及到多个离子的协同输运, 因此可能具有更低的输运势垒. Lin 等<sup>[96]</sup> 认为  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  体系中用 Si 取代 P, 会增加  $\text{Na}^+$  浓度, 而后增加的  $\text{Na}^+$  会填充在 Na2 位. 由于 Na1 位全占据, 位于 Na2 位的  $\text{Na}^+$  将会与位于 Na1 位的  $\text{Na}^+$  采取协同方式输运, 即位于 Na2 位的  $\text{Na}^+$  跃迁至 Na1 位, 同时由于静电排斥作用, 位于 Na1 位的  $\text{Na}^+$  将跳至下一 Na2 空位, 依次循环实现离子传输. He 等<sup>[41]</sup> 也发现  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  体系中,  $\text{Li}^+$  通过协同输运的方式可以降低势垒. 相似地,  $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) 中由温度或传导离子浓度等因素影响产生的间隙位  $M$  离子将以协同方式进行输运, 以实现  $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) 的快离子传输<sup>[97]</sup>.

### 3) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固态电解质

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  一直被用作高温固体电解质, 但由于离子电导率极高的优势也可在接近室温条件下工作<sup>[98,99]</sup>. 以  $\text{Na}^+$  离子或其他碱金属离子为载流子的  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  可在较低的温度下表现出较高的离子电导率 ( $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )<sup>[100]</sup>, 接近液态电解质水平. 在  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  中,  $\text{Na}^+$  离子在 Na-O 层状亚晶格的二维通道中迁移. 为了改善  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  中离子输运图像,

研究者希望制备具有三维通道结构的化合物, 从而使  $\text{Na}^+$  离子输运图像表现为各向同性. 从  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构来看,  $\text{Na}^+$  离子在其中的扩散在垂直于  $c$  轴的二维空间发生, 并未在平行于  $c$  轴的方向通过密堆积的氧层运动,  $\text{Li}^+$  离子的扩散方式与  $\text{Na}^+$  离子相同. 室温下  $\text{Na}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  可实现与 Na 金属的低界面电阻, 使短路临界电流密度提高到  $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[101]</sup>. 在  $\text{Na}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  中, 钠氧层具有一定厚度 (约  $4.76 \text{ \AA}$ ), 因此受输运阳离子的尺寸效应影响明显: 若输运阳离子太小 (如  $\text{Li}^+$  离子), 其将位于 Na-O 层的一侧, 从而受静电引力影响导致迁移能较大; 若输运阳离子较大 ( $\text{Na}^+$  离子), 上下两层电子云斥力使其保持在中间位置, 迁移时无需附加能量, 即具有较低的活化能和较高的电导率; 若输运离子更大 (如  $\text{K}^+$  离子), 其受到上下氧层的斥力更大, 迁移所需较高活化能, 所以扩散系数与电导率反而较低.

### 3.3.2 硫化物型固态电解质

硫化物固体电解质  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 的离子电导率接近甚至高于液态电解质的离子电导率, 其中文献报道的 LGPS 离子电导率可达  $2.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[102]</sup> 和  $12.0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[103]</sup>,  $\text{LiSiPSCl}$  的离子电导率甚至可达到  $25.0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[104]</sup>. 因此, 硫化物固态电解质在实现全固态电池方面被寄予厚望.

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 是第一个被报道室温锂离子电导率超过液态电解质水平的固态电解质材料 ( $12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )<sup>[103]</sup>. LGPS 空间群为  $P4_2/nmc$ , 属于四方晶系. 由四面体构型的  $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$  和八面体构型的  $\text{LiS}_6$  组成结构框架,  $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$  与  $\text{LiS}_6$  共边, 沿  $c$  轴形成一维链, 一维链与链之间通过四面体构型的  $\text{PS}_4$  与八面体构型的  $\text{LiS}_6$  共顶角互连接. 相应的一维离子输运通道由四面体构型  $\text{LiS}_4$  中的 16h 和 8f 位点形成, 其中共边连接成一维四面体链, 链与链之间通过四面体  $\text{LiS}_4$  共顶角连接. 研究发现, 锂在 16h 和 8f 位置的热振动表现出高度的各向异性, 锂从 16h 和 8f 位置分别向 2 个 16h 位置之间和 16h 与 8f 位置之间的间隙位置迁移. 这表明沿  $c$  轴存在一维传导通路, 且进一步发现锂离子沿传导通路的占位分布均匀. 因此, 硫化物无机电解质离子输运的微观物理图像表现出了超离子导体的特征<sup>[105]</sup>. 硫化物无机固体电解质中离子输运所表现出的各向异性物理图像, 与其

相似的输运图像在聚合物固体电解质中也出现<sup>[73]</sup>. 但是, 前者主要提高了电解质的离子电导率, 后者则改善了 SEI 的生长模式, 进而减少枝晶生长.

研究者基于硫化物固体电解质, 提出了在固体电解质中引入多种共存阴离子, 并设计了氧硫化物固体电解质 LiAlSO 材料. 通过基于晶体结构预测方法的高通量计算, 确定了该材料的晶体结构, 并研究了其热力学稳定性、动力学稳定性和离子输运性质. 计算结果显示该化合物在  $a$  轴方向具有很低的锂离子迁移势垒, 属于快离子导体. 通过 BVpath 程序计算解析 LiAlSO 中的锂离子输运通道, 发现  $\text{Li}^+$  沿  $a$  方向由间隙离子与晶格位离子协同运动的迁移过程,  $\text{Li}^+$  沿  $a$  轴方向空位迁移过程, 以及  $\text{Li}^+$  沿  $c$  方向间隙离子迁移过程共同组成离子输运微观物理图像<sup>[106]</sup>.

通过研究聚阴离子在以  $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$  基和  $\alpha\text{-Na}_3\text{PO}_4$  基的无机塑晶电解质和  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) 电解质中的旋转运动效应, 发现较大尺寸聚阴离子的取代虽扩大了骨架晶格, 但抑制了聚阴离子的旋转运动, 导致离子电导率下降; 而在以聚阴离子的旋转运动为主导效应的  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Se}$ ) 电解质的离子电导率被提高<sup>[20]</sup>. 关键在于如何有效激活聚阴离子旋转效应. 含可旋转聚阴离子的固态材料 (例如  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ) 由于具有独特的传输行为而构成一类特殊的离子导体, 其中旋转的聚阴离子可促进相转变为无序相, 并显著提高阳离子电导率. 研究者曾通过高氢配位氢化物激活聚阴离子旋转效应, 将含有  $\text{MoH}_{39}$  结构的复杂过渡金属氢化物  $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$  的室温离子电导率提高到  $7.9 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[107]</sup>. 对于玻璃态电解质  $75 \text{ Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ , 锂离子迁移表现为协同输运与

$\text{PS}_4^{3-}$  阴离子旋转效应动态耦合的“paddlewheel”机制. 对于复杂阴离子且原子结构不具有远程共价网络的玻璃电解质, 通过促进“paddlewheel”动力学来增强低温下的阳离子迁移率也是一种较好的策略<sup>[108]</sup>.

### 3.3.3 卤化物型固态电解质

金属卤化锂固态电解质  $\text{Li}_3\text{TMH}_6$  ( $\text{TM} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Sc}, \text{In}, \dots, \text{Ha} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) 具有高室温离子电导率 ( $>10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、宽电化学稳定窗口以及与氧化物正极良好的兼容性等诸多优势, 因而在全固态锂电池领域备受关注<sup>[109]</sup>.

Asano 团队<sup>[110]</sup> 提出  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  (LYC) 和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  (LYB) 金属卤化锂固态电解质中锂离子输运路径, 如图 10(a) 所示. 晶体中 Y 与卤素元素组成稳定八面体结构, 同时  $\text{Y}^{3+}$  离子可以提供正离子空位, 因此有利于锂离子传导. Wang 等<sup>[111]</sup> 进一步发现 LYC 和 LYB 中, hcp 和 fcc 阴离子晶格中  $\text{Li}^+$  的扩散路径为低势垒空位点在八面体位点间跃迁. 传导离子的扩散在 fcc 的 LYB 中表现为各向同性, 而在 hcp 的 LYC 一维  $c$ -通道中受缺陷影响表现为各向异性 (如图 10(b)). 因此  $\text{Li}^+$  可在低迁移能垒的卤素元素阴离子亚晶格中快速传导 ( $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 且无需激活主晶体中锂离子, 展现了良好输运特性. Schlem 等<sup>[112]</sup> 研究  $\text{Li}_3\text{ErCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  的结构和输运行为, 发现 Er/Y 被无序地排列到新位置的晶体结构中导致阳离子缺陷的出现, 可以极大地改善离子传输性能 (如图 10(c)), 即无序度的增加导致活化能的降低和离子电导率的提高. 对于  $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$ , 发现  $x$  值增加导致锂离子浓度增加、晶体中空位浓度下降, 因此 Sc 对传导离子的阻隔效

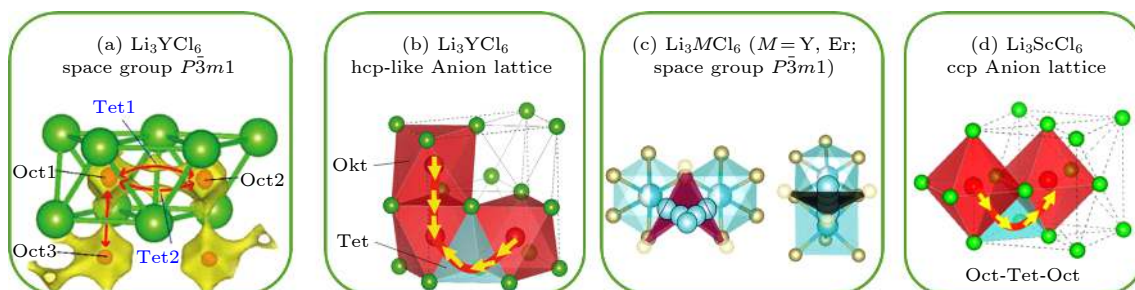


图 10 传导离子在 LTMH ( $\text{Li}_3\text{TMCl}_6$ ) 中输运特性 (a)  $\text{Li}^+$  在  $P\bar{3}m1$   $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  中输运路径<sup>[110]</sup>; (b)  $\text{Li}^+$  在 hcp 阴离子晶格  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  中输运路径<sup>[111]</sup>; (c)  $\text{Li}^+$  在  $\text{Li}_3\text{ErCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  中的输运行为<sup>[112]</sup>; (d)  $\text{Li}^+$  在 ccp 阴离子晶格  $\text{Li}_3\text{ScCl}_6$  中输运路径<sup>[113]</sup>

Fig. 10. Transport characteristics of conductive ions in LTMH ( $\text{Li}_3\text{TMCl}_6$ ): (a) The ion transport in  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  with space group  $P\bar{3}m1$ <sup>[110]</sup>; (b) the ion transport in  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  with hcp-like Anion lattice<sup>[111]</sup>; (c) the ion transport in  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$  ( $M = \text{Y}, \text{Er}$ ) with space group  $P\bar{3}m1$ <sup>[112]</sup>; (d) the ion transport in  $\text{Li}_3\text{ScCl}_6$  with ccp Anion lattice<sup>[113]</sup>.

应减小,从而增强了锂离子迁移调节能力.整体上, $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$  固态电解质的离子电导率取决于晶体中  $\text{Li}^+$  浓度和总空位浓度<sup>[113]</sup>. 基于此运输机制的 ccp 阴离子堆积结构的  $\text{Li}_3\text{ScCl}_6$  固态电解质,其锂离子迁移路径如图 10(d) 所示.

基于多离子协同运输特性, Nazar 团队<sup>[114]</sup> 对过渡金属卤化锂  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$  ( $M = \text{Y}, \text{Er}$ ) 进行 Zr 掺杂制得  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  固体电解质, 室温离子电导率  $1.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 且能够在高电压下稳定工作. Zr 对  $M$  的部分进行置换使得晶体结构发生三斜到正交的相变, 而置换导致的新  $\text{Li}$  3 位点在改变体系能量分布中起着重要作用, 在此过程中  $\text{Li}^+$  与  $\text{Cl}^-$  产生弱相互作用而有利于离子电导率. 同时, 锂位引入的空位也提高了离子电导率.

液态、聚合物以及无机固态电解质之间离子运输形式由含运输离子溶剂化分子在梯度场中运动逐渐演变为聚合物链段运动与配位传递共同运输离子, 最后演化为具有一定刚性骨架通道传导离子迁移 (如图 11 所示). 离子运动形式从间接的被动运输逐渐转变为直接的主动迁移. 然而, 在无机固态电解质中多离子协同效应与溶剂分子或聚合物链段协调离子运输有一定相似之处. 同时, 电解质中无序化现象也是离子运输的主要影响因素, 运输过程中与离子相互作用的介质由运动状态逐渐变为静止状态, 相互作用的介质由分子变为配位再到骨架离子. 虽无机固态电解质实现骨架通道形式, 但离子占位的无序性影响其离子电导率. 电解质的发展正在趋于通过离子运输微观物理图像的准确描述来优化其中协同效应与有序无序之间的关系, 进而演变出利于离子运输的合理结构.

电解质中离子运输微观物理图像的描述可清晰表达离子的动力学行为, 其对电池的循环性能至

关重要. 2016 年, 以物理、材料和化学等交叉学科融合的视角, 我们系统总结了第一性原理计算、分子动力学、相场模拟、有限元分析和机器学习等多尺度计算方法应用于锂离子电池材料及器件的研究现状, 并指出实验和计算手段相结合有利于全方位呈现电子/离子运输的微观物理图像<sup>[117]</sup>. 对于电解质固有离子运输特性已获得较清晰的描述, 但是界面离子运输较为复杂, 单一固态电解质中的晶界、复合固态电解质中的界面、以及电解质与电极间界面离子运输特性均为重要研究问题.

针对复合固态电解质中离子运输, 我们从各个时空尺度上剖析了复合固态电解质中相-相界面的离子传输机制, 提炼出了多尺度下锂离子传输机制, 并搭建了复合固态电解质的跨尺度理论设计框架<sup>[8]</sup>. 对于电解质与电极间界面离子运输的研究中, 相对于液体电解质与电极间具有较好的润湿性, 固态电解质与电极间固-固接触界面离子运输微观物理图像的描述更为复杂<sup>[118]</sup>. 采用实验方法表征离子运输图像的技术较多, 如固态磁共振成像、核磁共振技术、扫描电镜、透射电镜、中子深度剖析技术、光学显微镜等. 在对固态电池中离子运输过程中固-固界面结构和化学变化的图像表征技术的总结中, Lou 等<sup>[119]</sup> 重点分析了 3D 电极与固态电解质间界面中孔隙率和弯曲度所描述的有效离子传输行为. 通过电极的三维重构准确获取微观参数, 多维成像技术描述离子传输路径.

## 4 总结与展望

为清晰勾勒电解质中离子运输物理图像, 本文系统分析了不同物理形态电解质相关的离子运输理论模型、运输机制以及运输实践案例. 从电解质

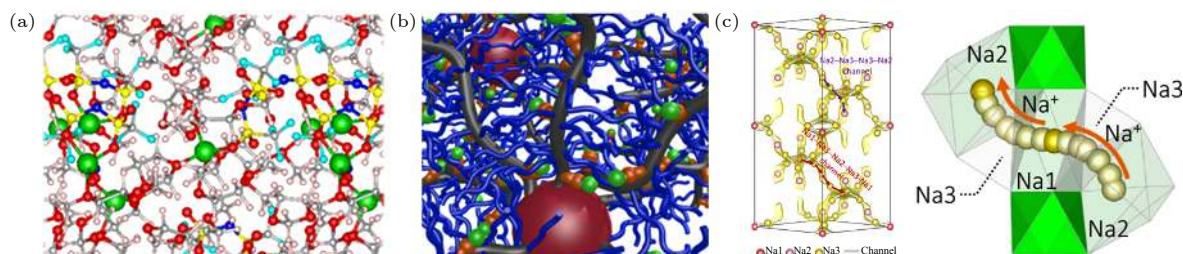


图 11 液态、聚合物以及无机固态电解质离子运输形式 (a) 液态电解质中溶剂分子协调离子运输<sup>[115]</sup>; (b) 聚合物基电解质中链段运动与离子运输<sup>[116]</sup>; (c) 具有骨架通道 NASICON 中多离子协同运输<sup>[23]</sup>

Fig. 11. Transport form of ion in the liquid, organic polymer and inorganic solid electrolytes: (a)  $\text{Li}^+$  coordination in electrolyte<sup>[115]</sup>; (b) Ion coordinated transport in the single-ion solid-state polymer electrolytes<sup>[116]</sup>; (c) Concerted migration of multi-ion in NASICON with framework channels<sup>[23]</sup>.

的有序化程度审视, 无论是液态电解质还是柔性聚合物电解质均表现为在无序状态的介质中运输离子. 无机固态电解质虽晶体结构表现为有序物理空间构型, 但是离子运输过程中骨架离子的占位又表现出了无序状态. 因此各电解质中刻画离子运输图像的本征因素均表现为无序传导. 如: 在研究 Zn 离子嵌入和脱出  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  的过程中发现, Zn 离子的嵌入激活了 M1 位置的 Na 离子, Zn 离子在  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  中倾向于与 M1 位 Na 离子协同迁移, 由此形成  $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$  混占现象 [48].

由液态到固态, 在克服离子传导率降低趋势的过程中, 目标是在无机固态电解质中实现类似液态电解质中的运输图像. 从运输模式的角度进行分析, 相较于电子的有序传导和超导现象, 离子运输未来的发展是否也会演化为有序传导并实现离子超导值得深入探究. 而有序化程度并非离子运输成像描述的唯一因子, 为此应充分利用众多描述因子获得成像机制. 并且从离子运输物理图像逆向出发, 深入研究并提出相应的传导模型与运输机制, 进一步建立离子运输物理图像与离子传导率的定量关系. 基于此, 我们已搭建由材料物化参数计算程序、高通量计算任务管理系统和材料数据库组成的固体电解质高通量筛选平台 (SPSE). 该平台由微观结构几何分析 (CAVD)、键价和 (BVSE) 计算、融合几何方法与键价和计算的离子运输通道分析、多精度融合算法、离子运输描述因子计算、结构匹配、热力学相图构建等组成 [120–122], 并成功部署在国家超级计算广州中心且已对外开放供科研人员使用.

目前, 基于 SPSE 平台已完成多种阳离子与阴离子无机化合物的运输特性数据库的搭建 [22]. 该离子运输图像描述方法已在固体电解质  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  和  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  晶体结构及其离子运输特性的研究中较好应用 [123, 124]. SPSE 平台通过快速预测迁移离子最小能量路径与自动生成的过渡态来避免人工干预, 实现离子运输高通量计算. 进一步, 通过深度剖析 CAVD 与 BVSE 离子运输微观物理图像中所得移动离子浓度与位点数差异, 及迁移路径是否涉及未被占用间隙位点等信息, 亦可预测基本的运输机制. 对于复合电解质可采用基于有效介质理论 (EMT) 和 Halpin-Tsai 模型的离子运输微观物理图像刻画方法, 耦合机械性能与离子运输特性以及固体电解质的致密度等因素, 高效筛选复合固态聚合物电

质 (CSE) [125], 进而改善其离子电导率. 由于复合固态电解质是由不同相组成的离子导体, 为此, 我们通过多尺度探索离子迁移动力学提炼出其离子运输图像, 以审视设计新型 CSE 的一般策略 [8].

在电解质的研究中, 通过调控离子运输微观物理图像的描述因子来改善离子运输特性必将成为设计具有较好性能的电解质的理论依据. 对于离子运输微观图像起决定性作用的物理本质: 晶格动力学、空间电荷层等的挖掘, 以及多尺度离子运输的配合关系与物理属性均为极具挑战的课题 [126]. 此外, 离子运输图像也会受到外载荷作用的影响. 例如, 高压会诱导材料的结构发生相变, 进而影响离子运输的微观物理图像 [127]. 目前来看, 使固态电解质的离子运输特性达到液体电解质的水平是未来固态电解质的主要发展方向之一. 通过多尺度理论仿真计算电解质的电化学窗口稳定性和与正极材料的相容性 [128], 以及分析离子运输行为预测离子电导率 [129], 或计算预测同二元系传导性质相反的离子运输特性 [130, 131] 等均已成为该领域的重要途径. 同时, 融合专家领域知识的数据驱动离子运输微观图像研究, 也是未来的方向之一 [132–134]. 电解质中离子运输微观物理图像的清晰描绘为其合理匹配整个电池系统提供科学依据, 并为提高电池的整体性能奠定基础.

## 参考文献

- [1] Mehrer H 2007 *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion- Controlled Processes* (Springer: Berlin, Heidelberg) pp27–36
- [2] Chen R S, Li Q H, Yu X Q, Chen L Q, Li H 2020 *Chem. Rev.* **120** 6820
- [3] Xu K 2004 *Chem. Rev.* **104** 4303
- [4] Xu K, Lam Y, Zhang S S, Jow T R, Curtis T B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 7411
- [5] Xu K 2014 *Chem. Rev.* **114** 11503
- [6] Winter M, Barnett B, Xu K 2018 *Chem. Rev.* **118** 11433
- [7] Li M, Wang C S, Chen Z W, Xu K, Lu J 2020 *Chem. Rev.* **120** 6783
- [8] Zou Z Y, Li Y J, Lu Z H, Wang D, Cui Y H, Guo B K, Li Y J, Liang X M, Feng J W, Li H, Nan C W, Armand M, Chen L Q, Xu K, Shi S Q 2020 *Chem. Rev.* **120** 4169
- [9] Gao Y R, Nolan A M, Du P, Wu Y F, Yang C, Chen Q L, Mo Y F, Bo S H 2020 *Chem. Rev.* **120** 5954
- [10] Borodin O, Self J L, Persson K A, Wang C S, Xu K 2020 *Joule* **4** 69
- [11] Wang C W, Fu K, Kammampata S P, McOwen D W, Samson A J, Zhang L, Hitz G T, Nolan A M, Wachsman E D, Mo Y F, Thangadurai V, Hu L B 2020 *Chem. Rev.* **120** 4257
- [12] Fick A 1855 *Annalen der Physik und Chemie* **94** 59

- [13] Park M, Zhang X C, Chung M, Less G B, Sastry A M 2010 *J. Power Sources* **195** 7904
- [14] Wilkinson DS 2000 *Mass Transport in Solid and Fluids* (Cambridge: Cambridge University Press) pp47–50
- [15] Aziz S B, Woo T J, Kadir M F Z, Ahmed H M 2018 *J. Sci.-Adv. Mater. Dev.* **3** 1
- [16] Quartarone E, Mustarelli P 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 2525
- [17] Catlow C R A 1983 *Solid State Ionics* **8** 89
- [18] Vargas-Barbosa N M, Roling B 2020 *ChemElectroChem* **7** 367
- [19] Le Claire A 1970 *In Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion Controlled Processes* (Heidelberg: Springer) p10
- [20] Zhao Q, Pan L, Li Y J, Chen L Q, Shi S Q 2018 *Rare Met.* **37** 497
- [21] Shi S Q, Lu P, Liu Z Y, Qi Y, Hector Jr. L G, Li H, Harris S J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 15476
- [22] Zhang L W, He B, Zhao Q, Zou Z Y, Chi S T, Mi P H, Ye A J, Li Y J, Wang D, Avdeev M, Adams S, Shi S Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2003087
- [23] Zou Z Y, Ma N Y, Wang A P, Ran Y B, Song T, Jiao Y, Liu J P, Zhou H, Shi W, He B, Wang D, Li Y J, Avdeev M, Shi S Q 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2001486
- [24] Cresce A v W, Xu K 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A337
- [25] Xu K 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** A162
- [26] Zheng J X, Hou Y Y, Duan Y D, Song X H, Wei Y, Liu T C, Hu J T, Guo H, Zhuo Z Q, Liu L L, Chang Z, Wang X W, Zhrebetskyy D, Fang Y Y, Lin Y, Xu K, Wang L W, Wu Y P, Pan F 2015 *Nano Lett.* **15** 6102
- [27] Ratner M A, Shriver D F 1988 *Chem. Rev.* **88** 109
- [28] MacGlashan G S, Andreev Y G, Bruce P G 1999 *Nature* **398** 792
- [29] Xue Z, He D, Xie X 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 19218
- [30] Chen L K, Hu Y, Ma J B, Huang Y F, Yu J, He Y B, Kang F Y 2020 *Chem Industry And Engineering* **37** 2 (in Chinese) [陈立坤, 胡懿, 马家宾, 黄妍斐, 俞静, 贺艳兵, 康飞宇 2020 化学工业与工程 **37** 2]
- [31] Meyer W H 1998 *Adv. Mater.* **10** 439
- [32] Adachi G Y, Imanaka N, Aono H 1996 *Adv. Mater.* **8** 127
- [33] Fleig J 2003 *Solid State Ionics* **161** 279
- [34] Wang S F, Chen L Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018202
- [35] Pan J, Zhang Q L, Xiao X C, Cheng Y T, Qi Y 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 5687
- [36] Ren Y, Qi Z H, Zhang C, Yang S B, Ma X Y, Liu X J, Tan X, Sun S Y, Cao Y N 2020 *Comput. Mater. Sci.* **176** 109535
- [37] Li Y T, Xu B Y, Xu H H, Duan H N, Lü X J, Xin S, Zhou W D, Xue L G, Fu G T, Manthiram A, Goodenough J B 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 753
- [38] Wert C 1950 *Phys. Rev.* **79** 601
- [39] Vineyard G 1957 *J. Phys. Chem. Sol.* **3** 121
- [40] Funke K 1993 *Prog. Solid State Chem.* **22** 111
- [41] He X F, Zhu Y Z, Mo Y F 2017 *Nat. Commun.* **8** 15893
- [42] Zhang B K, Yang L Y, Wang L W, Pan F 2019 *Nano Energy* **62** 844
- [43] de Klerk N J J, van der Maas E, Wagemaker M 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 3230
- [44] Zhu Z, Chu I H, Deng Z, Ong S P 2015 *Chem. Mater.* **27** 8318
- [45] Zhang Z Z, Zou Z Y, Kaup K, Xiao R J, Shi S Q, Avdeev M, Hu Y S, Wang D, He B, Li H, Huang X J, Nazar L F, Chen L Q 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1902373
- [46] Agmon N 1995 *Chem. Phys. Lett.* **244** 456
- [47] Lang B, Ziebarth B, Elsässer C 2015 *Chem. Mater.* **27** 5040
- [48] Hu P, Zou Z Y, Sun X W, Wang D, Ma J, Kong Q Y, Xiao D D, Gu L, Zhou X H, Zhao J W, Dong S M, He B, Avdeev M, Shi S Q, Cui G L, Chen L Q 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907526
- [49] Li J, Guan M X, Nan P F, Wang J, Ge B H, Qiao K M, Zhang H R, Liang W H, Hao J Z, Zhou H B, Shen F R, Liang F X, Zhang C, Liu M, Meng S, Zhu T, X Hu F, Wu T, Guo J D, Sun J R, Shen B G 2020 *Nano Energy* **78** 105215
- [50] Yamada Y, Wang J, Ko S, Watanabe E, Yamada A 2019 *Nat. Energy* **4** 269
- [51] Geoffroy I, Willmann P, Mesfar K, Carré B, Lemordant D 2000 *Electrochim. Acta* **45** 2019
- [52] Ding M S, Jow T R 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** A620
- [53] Blint R J 1995 *J. Electrochem. Soc.* **142** 696
- [54] Chagnes A, Carré B, Willmann P, Lemordant D 2002 *J. Power Sources* **109** 203
- [55] Hayamizu K, Aihara Y 2004 *Electrochim. Acta* **49** 3397
- [56] Brodd R J, Huang W, Akridge J R 2000 *Macromol. Symp.* **159** 229
- [57] Yang Y Y C, Davies D M, Yin Y J, Borodin O, Lee J Z, Fang C C, Olguin M, Zhang Y H, Sablina E S, Wang X F, Rustomji C S, Meng Y S 2019 *Joule* **3** 1
- [58] Lukatskaya M R, Feldblyum J I, Mackanic D G, Lissel F, Michels D L, Cui Y, Bao Z N 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 2876
- [59] Ohno H 2005 *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* (Wiley Interscience) pp1–3
- [60] Webber A, Blomgren G E 2002 *Advances in Lithium-Ion Batteries* (Kluwer: Academic/Plenum Publishers) pp185–232
- [61] Lee J S, Bae J Y, Lee H, Quan N D, Kim H S, Kim H 2004 *J. Ind. Eng. Chem.* **10** 1086
- [62] Ishikawa M, Sugimoto T, Kikuta M, Ishiko E, Kono M 2006 *J. Power Sources* **162** 658
- [63] Zhang X Q, Chen X, Hou L P, Li B Q, Cheng X B, Huang J Q, Zhang Q 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 411
- [64] Chang Z, Qiao Y, Deng H, Yang H J, He P, Zhou H S 2020 *Joule* **4** 1
- [65] Suo L M, Hu Y S, Li H, Armand M, Chen L Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 1481
- [66] Suo L M, Fang Z, Hu Y S, Chen L Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 016101
- [67] Guo Z L, Wang T S, Wei H H, Long Y Z, Yang C, Wang D, Lang J L, Huang K, Hussain N, Song C X, Guan B, Ge B H, Zhang Q F, Wu H 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **131** 12699
- [68] Fenton D E, Parker J M, Wright P V 1973 *Polymer* **14** 589
- [69] Armand M B, Chabagno J M, Duclot M J 1979 *Fast Ion Transport in Solids* (New York: Elsevier) p131
- [70] Cho Y G, Hwang C, Cheong D S, Kim Y S, Song H K 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804909
- [71] Zhou D, He Y B, Liu R L, Liu M, Du H D, Li B H, Cai Q, Yang Q H, Kang F Y 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500353
- [72] Bouchet R, Maria S, Mezziane R, Aboulaich A, Lienafa L, Bonnet J-P, Phan T N T, Bertin D, Gignes D, Devaux D, Denoyel R, Armand M 2013 *Nat. Mater.* **12** 452
- [73] Yu Z, Mackanic D G, Michaels W, Lee M, Pei A, Feng D W, Zhang Q H, Tsao Y C, Amanchukwu C V, Yan X Z, Wang H S, Chen S C, Liu K, Kang J H, Qin J, Cui Y, Bao Z N 2019 *Joule* **3** 2761
- [74] Amanchukwu C, Yu Z, Kong X, Qin J, Cui Y, Bao Z N 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 7393
- [75] Mackanic D G, Michaels W, Lee M, Feng D W, Lopez J, Qin J, Cui Y, Bao Z N 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800703



- [76] Lopez J, Sun Y M, Mackanic D G, Lee M, Foudesh A M, Song M S, Cui Y, Z N Bao 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804142
- [77] Mackanic D G, Yan X Z, Zhang Q H, Matsuhisa N J, Yu Z, Jiang Y W, Manika T, Lopez J, Yan H P, Liu K, Chen X D, Cui Y, Bao Z N 2019 *Nat. Commun.* **10** 5384
- [78] Wan J Y, Xie J, Kong X, Liu Z, Liu K, Shi F F, Pei A, Chen H, Chen W, Chen J, Zhang X K, Zong L Q, Wang J Y, Chen L Q, Qin J, Cui Y 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 705
- [79] Kato T, Yoshio M, Ichikawa T, Soberats B, Ohno H, Funahashi M 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17001
- [80] Kimura K, M Hirao, Yokoyama M 1991 *J. Mater. Chem.* **1** 293
- [81] Li X T, Zhang L C, Zhang H R, Zhang B T, Cui G L 2020 *Energy Storage Sci. Technol.* **9** 1595 (in Chinese) [李昕桐, 张霖琛, 张焕瑞, 张波涛, 崔光磊 2020 储能科学与技术 **9** 1595]
- [82] Chen L, Li Y T, Li S P, Fan L Z, Nan C W, Goodenough J B 2018 *Nano Energy* **46** 176
- [83] Zhao N, Li Y Q, Zhang J X, Di Z F, Guo X X 2016 *Energy Storage Sci. Technol.* **5** 754 (in Chinese) [赵宁, 李亿秋, 张静娴, 狄增峰, 郭向欣 2016 储能科学与技术 **5** 754]
- [84] Huo H Y, Li X N, Chen Y, Liang J N, Deng S X, Gao X J, Kieran Doyle-Davis, Li R Y, Guo X X, Shen Y, Nan C W, Sun X L 2020 *Energy Storage Mater.* **29** 361
- [85] Li Z X, Guo Z K, Sun C W, Li S C, Chen K G, Tian S B, Yan D S 1983 *Fast ion conductor (solid electrolyte) basis, material, application* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) pp1-4 (in Chinese) [林祖纘, 郭祝崑, 孙成文, 李世椿, 陈昆刚, 田顺宝, 严东生 1983 快离子导体(固体电解质)基础、材料、应用(上海: 上海科学技术出版社) 第1-4页]
- [86] Salamon M B (translated by Wang G Liu C L, Proof by Chen L Q) 1984 *Physics of Superionic Conductors* (Beijing: Science Press) pp1-4 (in Chinese) [萨拉蒙 M B 著 (王刚 刘长乐译, 陈立泉校) 1984 快离子导体物理(北京: 科学出版社) 第1-4页]
- [87] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 7778
- [88] Du F M, Zhao N, Li Y Q, Chen C, Liu Z W, Guo X X 2015 *J. Power Sources* **300** 24
- [89] Jalem R, Yamamoto Y, Shiiba H, Nakayama M, Munakata H, Kasuga T, Kanamura K 2013 *Chem. Mater.* **25** 425
- [90] Zhao N, Khokhar W, Bi Z J, Shi C, Guo X X, Fan L Z, Nan C W 2019 *Joule* **3** 1190
- [91] Hong H Y P 1976 *Mater. Res. Bull.* **11** 173
- [92] Hong Y P, Kafalas J A, Bayard M 1978 *Mater. Res. Bull.* **13** 757
- [93] Goodenough J B, Hong H Y P, Kafalas J A 1976 *Mater. Res. Bull.* **11** 203
- [94] Zhang Z Z, Zhang Q H, Shi J N, Chu Y S, Yu X Q, Xu K Q, Ge M Y, Yan H F, Li W J, Gu L, Hu Y S, Li H, Yang X Q, Chen L Q, Huang X J 2016 *Adv. Energy Mater.* **7** 1601196
- [95] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 1023
- [96] Lin Z, Li S, Tian S, Yu H 1984 *Sci. Sin. (Ser. A)* **27** 889
- [97] Lu X, Wang S H, Xiao R J, Shi S Q, Li H, Chen L Q 2017 *Nano Energy* **41** 626
- [98] Bay M C, Wang M, Grissa R, Heinz M V F, Sakamoto J, Battaglia C 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902899
- [99] Lei D, He Y B H, Huang, Yuan Y, Zhong G, Zhao Q, Hao X, Zhang D, Lai C, Zhang S 2019 *Nat. Commun.* **10** 4244
- [100] Sudworth J L 1984 *J. Power Sources* **11** 143
- [101] Jolly D S, Ning Z, Darnbrough J E, Kasemchainan J, Hartley G O, Adamson P, Armstrong D E J, Marrow J, Bruce P G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 678
- [102] Kanno R, Murayama M 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A742
- [103] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 *Nat. Mater.* **10** 682
- [104] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 *Nat. Energy* **1** 16030
- [105] Liu L L, Wu F, Li H, Chen L Q 2019 *J. Chin. Ceram. Soc.* **47** 1367 (in Chinese) [刘丽露, 吴凡, 李泓, 陈立泉 2019 硅酸盐学报 **47** 1367]
- [106] Wang X L, Xiao R J, Li H, Chen L Q 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 195901
- [107] Takagi S, Ikeshoji T, Sato T, Orimo S 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 173901
- [108] Smith J G, Siegel D J 2020 *Nat. Commun.* **11** 1483
- [109] Li X N, Liang J W, Yang X F, Adair K R, Wang C S, Zhao F P, Sun X L 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1429
- [110] Asano T, Sakai A, Onuchi S, Sakaida M, Miyazaki A, Hasegawa S 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803075
- [111] Wang S, Bai Q, Nolan A M, Liu Y S, Gong S, Sun Q, Mo Y F 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 8039
- [112] Schlem R, Muiy S, Prinz N, Banik A, Horn Y, Zobel M, Zeier W 2019 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903719
- [113] Liang J W, Li X N, Wang S, Adair K R, Li W H, Zhao Y, Wang C H, Hu Y F, Zhang L, Zhao S Q, Lu S G, Huang H, Li R Y, Mo Y F, Sun X L 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 7012
- [114] Park K, Kaup K, Assoud A, Zhang Q, Wu X, Nazar L 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 533
- [115] Ming J, Cao Z, Wahyudi W, Li M L, Kumar P, Wu Y Q, Hwang J Y, Hedhili M N, Cavallo L, Sun Y K, Li L J 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 335
- [116] Rolland J, Poggi E, Vlad A, Gohy J F 2015 *Polymer* **68** 344
- [117] Shi S Q, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W W, Ouyang C Y, Xiao R J 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018212
- [118] Gao J, Zhao Y S, Shi S Q, Li H 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018211
- [119] Lou S F, Yu Z J, Liu Q S, Wang H, Chen M, Wang J J 2020 *Chem.* **6** 1
- [120] He B, Chi S T, Ye A J, Mi P H, Zhang L W, Pu B W, Zou Z Y, Ran Y B, Zhao Q, Wang D, Zhang W Q, Zhao J T, Adams S, Avdeev M, Shi S Q 2020 *Sci. Data* **7** 151
- [121] He B, Ye A J, Chi S T, Mi P H, Ran Y B, Zhang L W, Zou X X, Pu B W, Zhao Q, Zou Z Y, Wang D, Zhang W Q, Zhao J T, Avdeev M, Shi S Q 2020 *Sci. Data* **7** 153
- [122] He B, Mi P H, Ye A J, Chi S T, Jiao Y, Zhang L W, Pu B W, Zou Z Y, Zhang W Q, Avdeev M, Adams S, Zhao J T, Shi S Q 2021 *Acta Mater.* **203** 116490 (SPSE 平台 <https://matgen.nscg-gz.cn/solidElectrolyte/>)
- [123] Pan L, Zhang L W, Ye A J, Chi S T, Zou Z Y, He B, Chen L L, Zhao Q, Wang D, Shi S Q 2019 *J. Materiomics* **5** 688
- [124] Yang Y H, Wu Q, Cui Y H, Chen Y C, Shi S Q, Wang R Z, Yan H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 25229
- [125] Li Y J, Zhao Y, Cui Y H, Zou Z Y, Wang D, Shi S Q 2018 *Comput. Mater. Sci.* **144** 338
- [126] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 *Nat. Mater.* **18** 1278
- [127] Huang Y W, He Y, Sheng H, Lu X, Dong H N, Samanta S, Dong H L, Li X F, Kim D Y, Mao H K, Liu Y Z, Li H P, Li H, Wang L 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 239
- [128] Zhang T F, Wang Y M, Song T, Miyaoka H, Shinzato K, Miyaoka H, Ichikawa T, Shi S Q, Zhang X G, Isobe S, Hashimoto N, Kojima Y 2018 *Joule* **2** 1

- [129] Lu X, Wang S H, Xiao R J, Shi S Q, Li H, Chen L Q 2017 *Nano Energy* **41** 626
- [130] Shi S Q, Xu L F, Ouyang C Y, Wang Z X, Chen L Q 2006 *Ionics* **12** 343
- [131] Liu F C, Shadike Z, Wang X F, Shi S Q, Zhou Y N, Chen G Y, Yang X Q, Weng L H, Zhao J T, Fu Z W 2016 *Inorg. Chem.* **55** 6504
- [132] Liu Y, Zhao T L, Ju W W, Shi S Q 2017 *J. Materiomics* **3** 159
- [133] Liu Y, Guo B R, Zou X X, Li Y J, Shi S Q 2020 *Energy Storage Mater.* **31** 434
- [134] Zhang G, Wang Q, Sha L T, Li Y J, Wang D, Shi S Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226401 (in Chinese) [张更, 王巧, 沙立婷, 李亚捷, 王达, 施思齐 2020 物理学报 **69** 226401]

SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

## Brief overview of microscopic physical image of ion transport in electrolytes\*

Ren Yuan<sup>1)2)</sup> Zou Zhe-Yi<sup>3)</sup> Zhao Qian<sup>4)</sup> Wang Da<sup>1)</sup>  
Yu Jia<sup>4)</sup> Shi Si-Qi<sup>1)4)†</sup>

1) (*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China*)

4) (*Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

( Received 11 September 2020; revised manuscript received 9 November 2020 )

### Abstract

Analyzing the microscopic physical image of the ion transport characteristics has important guiding significance for improving the ion conduction behavior in the electrolytes. In this article, we summarize the factors influencing the physical images of ion transport in liquid, organic polymer and inorganic solid electrolytes. The descriptive factors relating to the ion transport physical image are refined by analyzing various transport physical models and comparing the ion transport mechanisms in the three types of electrolytes. In the evolution of the physical state from continuous fluid to flexible carrier to rigid framework, the ion transport image is characterized by the inherent properties of various electrolytes and external conditions, in which the disorder of the medium plays a dominant role. Revealing the relationships between the electrolyte structure and dynamic behaviors with the ion conductivity and transport process is conducive to the development of the method of controlling the dynamic performance of conducting ion based on the microphysical image of ion transport.

**Keywords:** ion transport, electrolytes, microscopic physical image

**PACS:** 66.10.Ed, 66.30.Dn, 66.10.-X, 82.45.Gj

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201519

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874254, 51702170, 51802187, 51622207), the Sailing Program of Shanghai, China (Grant No. 18YF1408700), and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2020MS05036).

† Corresponding author. E-mail: sqshi@shu.edu.cn