

储能材料中离子迁移行为与界面反应机制

陈曦

齐鲁工业大学, 山东 济南 250353

[摘要] 离子迁移和界面反应是影响电化学储能材料倍率性能、循环寿命及安全性的两个关键过程。充放电过程中, 载流离子需要经历电解质迁移、界面传输、电荷转移和电极内部扩散, 界面区域还会发生电解质分解、钝化膜生成及局部结构重构。传输速率与界面反应相互制约, 易形成浓差极化、阻抗增长和非均匀离子沉积。本文分析不同介质中的离子迁移特征及 SEI、CEI 和固-固界面的反应机制, 并从结构设计、界面修饰和电解质调控方面提出改善思路, 为高倍率和长寿命储能材料设计提供依据。

[关键词] 储能材料; 离子迁移; 界面反应; 界面膜; 传输动力学

DOI: 10. 64635/ja. 2026. 1468

中图分类号: TM911

文献标识码: A

Ion Migration Behavior and Interfacial Reaction Mechanisms in Energy Storage Materials

Chen Xi

Qilu University of Technology, Jinan, Shandong 250353, China

Abstract: Ion migration and interfacial reactions are two key processes affecting the rate performance, cycle life, and safety of electrochemical energy storage materials. During charging and discharging, charge-carrying ions undergo electrolyte migration, interfacial transport, charge transfer, and internal diffusion within electrodes. Meanwhile, electrolyte decomposition, passivation film formation, and local structural reconstruction occur in the interfacial region. Transport rate and interfacial reactions restrict each other, easily leading to concentration polarization, impedance growth, and non-uniform ion deposition. This paper analyzes the characteristics of ion migration in different media and the reaction mechanisms of SEI, CEI, and solid-solid interfaces, and proposes improvement strategies from the perspectives of structural design, interfacial modification, and electrolyte regulation, providing a basis for the design of high-rate and long-life energy storage materials.

Keywords: energy storage materials; ion migration; interfacial reaction; interfacial film; transport kinetics

引言

电化学储能材料通过离子在正极、电解质和负极之间的可逆迁移实现化学能与电能转换。材料比容量决定理论储能上限, 离子能否快速、均匀地到达反应位置, 则直接影响容量利用率、充放电速率和循环稳定性。锂离子、钠离子及其他载流离子的运动并不是单一扩散过程, 而是由电解质传输、电极表面富集或贫化、界面跨越、电荷转移和固相扩散等环节连续组成。任何环节形成较高能垒, 都会产生附加极化并降低实际输出能力。

界面是离子由一种物相进入另一种物相的必经区域。液态锂离子电池负极表面通常形成固体电解质界面膜, 即 SEI, 高电位正极表面可形成正极电解质界面膜, 即 CEI。这些界面层能够抑制电解质持续分解, 也会增加离子跨界面传输阻力。全固态电池中虽然取消了易燃液态电解质, 但电极与固体电解质之间存在接触不足、空间电荷、界面化学反应和应力失配等新

的问题。固态体系的界面阻抗常来源于不良物理接触、寄生反应及空间电荷层, 其变化能够明显限制锂离子的跨界面迁移。因此, 理解储能材料性能不能只关注电极主体结构。离子迁移与界面反应构成连续的动力学体系, 材料内部快速扩散只有与低阻抗、稳定的界面相匹配, 才能转化为实际电化学性能。

1 储能材料中的离子迁移基础

1.1 电解质中的离子传输

电解质承担正负极之间的离子传导, 同时阻隔电子直接通过。液态电解质中, 锂盐解离形成载流离子, 离子在浓度梯度和电场共同作用下发生扩散与迁移。溶剂介电性质、黏度、盐浓度以及离子溶剂化结构都会改变其传输速度。浓度过低时载流离子数量不足, 浓度过高又可能形成离子对或聚集体, 增加有效迁移阻力。

固态电解质中的传输机制更依赖晶体结构和缺陷状态。空位、间隙位点及相互连通的晶格通道共

同决定离子迁移路径。以 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 为代表的硫化物固态电解质具有较高室温离子电导率，Kamaya 等报道其电导率约为 $12\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，已经达到部分液态电解质的数量级^[1]。石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 通过适当掺杂稳定立方相后，室温离子电导率可接近 $1\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

聚合物电解质则表现出不同机制。以聚氧化乙烯为代表的体系中， Li^+ 与醚氧发生配位，其迁移与高分子链段运动密切相关。聚氧化乙烯室温结晶程度较高，限制链段运动，典型室温离子电导率约为 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，通过加入无机填料或增塑剂后可明显改善。

表 1 典型储能材料相关离子传输参数

材料或体系	代表性参数	数值范围或典型值	主要限制因素
LGPS 硫化物固态电解质	室温 Li^+ 电导率	约 $1.2 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	界面化学稳定性
掺杂 LLZO 固态电解质	室温 Li^+ 电导率	可接近 $1 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	固—固接触及界面阻抗
常规 PEO 基聚合物电解质	室温离子电导率	约 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	高结晶度和链段运动受限
石墨负极	Li^+ 固相扩散系数	约 $10^{-11} \sim 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	层间扩散各向异性及结构缺陷

表中数据说明，高电解质电导率并不等于整个电池具有相同传输能力。离子进入电极后还需完成较慢的固相扩散，界面阻抗又可能进一步降低有效迁移速度。

1.2 电极材料内部的固相扩散

载流离子到达电极表面后，需要进入晶格、层间或孔道结构完成储能。不同材料具有不同扩散维度和迁移能垒。石墨主要依靠 Li^+ 在碳层之间嵌入和脱出，层状结构提供相对明确的传输通道，但扩散具有明显各向异性。天然石墨界面和体相中的 Li^+ 传质速度直接影响快速充电与低温性能，结构缺陷、颗粒尺寸及表面状态都会改变实际动力学^[4]。

电极颗粒尺寸减小能够缩短固相扩散长度，高孔隙率能够增加电解液浸润面积，但二者并非越高越好。颗粒过小会增加比表面积并引起更多界面副反应，过高孔隙率又会降低材料压实密度。材料结构设计需要在迁移距离、活性界面面积与副反应之间取得平衡。

缺陷工程也具有双重作用。适量空位、掺杂和晶界可以形成新的离子迁移位点并降低扩散能垒，过多缺陷则可能破坏晶格稳定性，引起不可逆相变或局部反应增强。因此，改善离子迁移不是单纯增加缺陷，而是构建连续且稳定的低能垒通道。

2 电极—电解质界面的离子传输与反应

2.1 界面跨越与电荷转移

离子从电解质进入电极需要跨越相界面。液态体系中，溶剂化 Li^+ 首先靠近电极表面，部分或全部脱去溶剂化壳层，随后穿过界面膜并参与电子转移，最后进入电极主体。这些步骤具有不同时间尺度，其中

去溶剂化和界面膜穿越可能成为快速充放电条件下的重要限制环节。

界面阻抗并非固定值。温度降低会减慢去溶剂化过程，界面膜持续增厚也会延长迁移路径。高倍率充电时，如果 Li^+ 进入石墨内部的速度低于表面供给速度，负极表面的局部电位可能下降并诱发金属锂析出。析锂不仅损失可循环锂，还可能形成枝晶并提高安全风险。

电荷转移与浓度场相互影响。电极表面反应过快而体相扩散不足时，表面附近离子浓度迅速变化，形成更强浓差极化。由此可见，提高界面反应速率必须同时改善电极内部传输，否则局部“快反应”反而可能加剧不均匀性。

2.2 SEI 和 CEI 的形成及演化

SEI 是液态锂电体系中最典型的界面反应产物。负极电位下降至电解质热力学稳定窗口之外时，部分溶剂和锂盐发生还原分解，并在电极表面形成含无机物和有机物的复合界面层。理想 SEI 应具有较高 Li^+ 传导能力、较低电子导电性以及足够的机械稳定性，由此阻止电解质持续还原^[2]。

SEI 形成会消耗活性锂和电解质，因此首次循环通常存在不可逆容量损失。循环过程中，如果电极发生明显体积变化，原有 SEI 可能破裂并暴露新鲜表面，随后发生再次分解和膜层修复。持续“破裂—再生”会不断消耗活性物质并提高阻抗。

高电位正极存在类似的 CEI 形成过程。正极材料表面可能与电解质发生氧化反应，产生界面膜和气体副产物。稳定 CEI 能够减缓过渡金属溶解和电解质继

续氧化, 而不均匀或高阻抗界面层则会降低 Li^+ 迁移效率。SEI 和 CEI 稳定性已经成为提升锂离子电池循环性能和能量密度的重要界面因素。

2.3 固态储能体系中的界面反应特征

全固态电池的界面问题与液态体系存在明显差异。固体电解质不能像液体一样自动填充颗粒间隙, 电极体积变化容易造成固—固界面脱离, 实际接触面积下降后局部电流密度升高。

化学稳定性同样重要。部分硫化物电解质与高电压正极或锂金属直接接触时会发生分解, 形成新的界面积。如果产物具有电子绝缘和离子导电特征, 可能形成一定自钝化作用; 若反应层同时具有较低离子电导率, 则界面阻抗会持续上升。固态电池中的界面因而同时具有物理接触和化学反应双重属性^[3]。

此外, 空间电荷层可能改变界面附近的离子浓度分布。不同材料化学势存在差异时, 载流离子在界面附近重新分布, 局部形成离子贫化区, 增加跨界面积迁移阻力。当前针对硫化物全固态电池的研究已将不良接触、寄生反应、空间电荷及电化学—机械耦合作用视为界面 Li^+ 动力学的重要限制。

3 离子迁移与界面反应的耦合限制

3.1 浓差极化和界面阻抗累积

电池处于低倍率、接近平衡状态时, 离子迁移具有较充足的时间完成。倍率提高后, 电解质传输、界面反应和固相扩散之间的速度差异被放大。电极附近离子被快速消耗而补充不及时, 会出现浓度梯度, 并产生浓差极化。

界面膜增长进一步增加这一效应。SEI、CEI 或固态界面反应层增厚后, 离子迁移路径增加, 其有效扩散和迁移速率下降。界面电阻提高又会产生更大的局部过电位, 过电位反过来加快部分副反应, 形成阻抗增长与界面劣化相互强化的循环。

因此, 储能体系性能下降不能简单归因于材料老化。电极主体容量仍可能存在, 但过大的迁移阻力会导致有限时间内无法充分嵌入或脱出, 从而表现为可用容量降低。

3.2 结构变化对迁移通道的影响

离子反复嵌入和脱出会引起晶格参数变化。部分高容量电极材料具有更明显体积变化, 循环后可能产生颗粒裂纹、粉化及电接触损失。新裂纹一方面能够缩短局部扩散距离, 另一方面会形成新的电解质接触表面并诱发副反应。

界面机械变化在固态体系中更加突出。固体电解

质与活性材料的弹性模量、热膨胀和体积响应存在差异, 循环应力可引起接触界面开裂。局部脱离会迫使离子通过剩余接触区域集中传输, 进一步提高局部电流密度。因此, 材料机械稳定性也是离子迁移问题的一部分。

3.3 高倍率运行下的非均匀沉积

高倍率充电条件下, 离子迁移和界面反应不均匀容易诱发局部沉积。锂金属负极中, 表面电场、界面阻抗和离子浓度稍有差异, 就可能造成特定位置优先沉积。凸起区域进一步增强局部电场, 形成正反馈并推动枝晶生长。

石墨负极快速充电同样可能出现表面析锂。相关研究认为, Li^+ 传输迟缓、界面不稳定和锂析出是限制石墨快速充电性能的重要因素。因此, 提高充电电流不能只提升电解液电导率, 还应同步降低 SEI 阻抗、缩短体相扩散距离, 并保持电极内部反应分布均匀。

4 离子传输与界面稳定性的协同调控

4.1 材料结构与迁移通道优化

改善离子动力学首先需要降低体相迁移能垒。对于晶态电极和固态电解质, 可以通过元素掺杂、缺陷调控及晶相设计改变载流离子占位和扩散通道。对于层状材料, 应改善离子进入颗粒内部的路径并缩短有效扩散距离。合理控制颗粒尺寸、孔道结构和电极厚度, 可以减少宏观传质与微观扩散之间的不匹配。

导离子网络还应具有连续性。复合电极中仅提高某一种组分的离子电导率并不充分, 如果固体电解质与活性材料分布不连续, 局部区域仍可能成为传输瓶颈。构建贯通的离子通道和电子通道, 同时保持二者在反应界面充分接触, 是提高厚电极利用率的重要条件。

材料结构设计还应考虑循环过程中的稳定性。能够在初始状态提供快速通道的结构, 如果在反复嵌脱离子后坍塌, 其动力学优势难以长期保持。因此, 需要把迁移通道设计与晶格稳定、机械完整性共同评价。

4.2 界面层构筑及电解质调控

界面调控的目标不是完全阻止界面反应, 而是使不可避免的初始反应尽快形成稳定、离子可通过而电子难以通过的界面层。液态体系可以利用成膜添加剂改变 SEI 和 CEI 组成, 使界面富含机械稳定性和离子传导性能较好的无机组分, 并减少后续电解质持续分解。

人工界面层提供了另一种思路。在锂金属、硅负极或高电压正极表面预先构筑薄层, 可以隔离高反应性材料, 均匀离子通量并缓冲体积变化。界面层厚度

需要严格控制，过薄难以实现完整覆盖，过厚又会增加迁移距离和阻抗。

固态体系则需要同时改善化学稳定性和物理接触。表面包覆、中间缓冲层、界面浸润处理以及局部原位固化均可降低固-固接触阻抗。近年来，固态界面调控重点集中在提高 Li^+ 迁移能力、降低界面能垒、引入功能中间层和构建稳定界面结构。

最终的优化目标应由单一“高离子电导率”转向全电池尺度的低传输阻力。体相快速迁移、低阻抗界面、稳定界面膜和均匀电流分布相互配合，才能真正提高高倍率条件下的可逆容量和循环寿命。

5 结语

储能材料中的离子迁移与界面反应构成相互耦合的连续过程。离子需要依次完成电解质迁移、界面跨越、电荷转移和固相扩散，界面区域同时伴随电解质分解、钝化膜生成、空间电荷变化以及机械接触重构。高电导率电解质能够降低体相传输阻力，却无法单独解决界面失稳和电极内部扩散迟缓问题；稳定界面膜能够抑制副反应，如果离子通量过低，同样会限制倍率性能。

储能材料设计需要由单项参数优化转向传输与反

应协同控制。通过晶体结构、缺陷和孔道调节构建连续离子通道，通过电解质组成和人工界面层控制界面化学，并结合材料机械稳定性维持长期接触，可降低浓差极化和局部电流集中。离子迁移动力学与界面反应机制的进一步解析，将为高能量密度、快速充放电和长循环储能体系的发展提供重要材料基础。

[参考文献]

- [1] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 682-686.
- [2] Peled E, Menkin S. Review—SEI: Past, Present and Future[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1703-A1719.
- [3] Banerjee A, Wang X, Fang C, Wu E A, Meng Y S. Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6878-6933.
- [4] Zhao Y, Fu Y, Meng Y, et al. Challenges and strategies of lithium-ion mass transfer in natural graphite anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148047.