



无机固态电解质中的晶格动力学行为

官朝红^{1,2†}, 蔡任宇^{1†}, 余湛¹, 符予成¹, 欧阳润昕¹, 朱虹^{1,2*}

1. 上海交通大学密西根学院, 上海 200240

2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: hong.zhu@sjtu.edu.cn

2025-05-19 收稿, 2025-08-27 修回, 2025-10-05 接受, 2025-11-04 网络版发表

国家自然科学基金(523B2106, 52573251)资助

摘要 固态电解质作为全固态电池的核心组件, 其性能对电池的整体表现具有决定性影响。尽管硫化物、氧化物、卤化物等无机固态电解质体系的研究已取得显著进展, 但基于晶体静态结构因子的传统调控策略, 仍难以实现离子电导率与稳定性的协同优化。晶格动力学理论通过解析晶格振动特性, 从原子尺度揭示离子扩散性能与结构稳定性的微观机制, 为突破这一瓶颈提供了新的视角。本文系统梳理了基于晶格动力学的无机固态电解质离子传导机理及稳定性研究进展, 并总结了相应的材料设计策略。在离子传导方面, 重点探讨了晶格软化、旋转动力学、Meyer-Neldel规则、非简谐效应以及关键声子模式等机制对离子扩散性能的调控作用。在稳定性方面, 分析了声子带中心及非简谐性等参数对电化学稳定性、热稳定性及热导率的影响规律。本文旨在归纳基于晶格动力学的固态电解质多性能协同设计的研究现状与局限性, 并展望未来结合实验表征与机器学习加速的材料模拟仿真的研究方向, 为高性能固态电解质的设计与优化提供理论指导和创新思路。

关键词 固态电解质, 离子输运, 晶格动力学, 热稳定性

在全球能源结构转型与碳中和战略的双重驱动下, 电化学储能以其便捷、高效的能量转换与存储特性, 已成为消费电子、大规模储能与动力电池的重要支柱。然而, 目前商用锂离子电池受限于液态电解质的低热力学稳定性和石墨负极的理论容量瓶颈, 难以满足未来高能量密度、高安全性的储能需求。通过将液态电解质替换为固态电解质, 并引入锂金属负极构建全固态电池系统, 有望从根本上推动储能技术向高比能、高安全的方向发展^[1,2]。常见的固态电解质包括以氧化物、硫化物、卤化物为代表的无机固态电解质, 以聚氯乙烯、聚环氧乙烷为代表的聚合物固态电解质, 聚合物和陶瓷材料混合的复合固态电解质等^[3]。与液态电解质相比, 固态电解质中离子间较强的相互作用力, 往往导致更高的离子迁移能垒和更低的离子电导率,

从而限制全固态电池的效能^[1]。

围绕无机固态电解质离子传导机理, 研究者们通过静态结构因子调控提升室温离子电导率, 例如, 通过掺杂来改变固态电解质的扩散通道、多面体畸变等静态特征^[4-8], 降低迁移能垒。当前静态因子调控虽已取得重要进展, 但仍面临以下瓶颈: 一方面, 静态因子调控呈现显著的体系依赖性, 各参数耦合程度高, 对解析构效关系与性能协同优化提出巨大挑战; 另一方面, 实验中静态因子调控少有案例接近液态电解质的离子电导率。

作为全固态电池的核心, 固态电解质不仅需要高室温离子电导率(~ 10 mS/cm), 更需要高稳定性。其中, 高电导率能够降低电池阻抗, 提高正极材料利用率, 提升能量密度、充放电效率及输出功率, 以满足高功率

引用格式: 官朝红, 蔡任宇, 余湛, 等. 无机固态电解质中的晶格动力学行为. 科学通报, 2026, 71: 2152–2170

Guan C, Cai R, Yu Z, et al. Lattice dynamics in inorganic solid state electrolytes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 2152–2170, doi: 10.1360/CSB-2025-0696

设备的需求。然而, 高离子电导率固态电解质材料往往伴随化学稳定性劣化或力学失稳^[9]。如何实现二者的协同提升是全固态电池研究的核心科学问题之一。近年来, 随着实验表征、计算模拟技术以及人工智能方法的发展, 研究者逐渐意识到: 相较于传统静态因子调控, 晶格动力学接近离子扩散本质, 通过声子工程或能独辟蹊径加速超离子导体的设计研发, 突破无机固态电解质材料离子电导率瓶颈。

因此, 本文首先梳理了固态电解质中离子输运理论, 简要概述晶格动力学性质的实验和理论模拟研究方法。重点介绍基于晶格动力学的离子导电机理研究进展, 包括晶格软化、旋转动力学、Meyer-Neldel规则、非简谐效应、关键声子模式等。同时, 本文总结了晶格动力学行为对无机固态电解质的电化学和热稳定性影响的最新研究, 讨论实现离子传导与稳定性协同突破的晶格动力学机制。最后探讨了基于晶格动力学的固态电池研究领域所面临的挑战及未来潜在的研究方向。

1 无机固态电解质中离子输运理论

无机固态电解质的离子扩散系数(D)和离子电导率(σ)是评估离子输运性能的核心参数。其中, 扩散系数作为微观动力学参数, 表征离子扩散能力, 即单位浓度梯度下的离子通量; 而离子电导率则作为宏观输运性能指标, 反映材料整体的离子导电能力。从微观动力学视角分析, 在固态晶格中, 离子的迁移过程通常遵循活化跳跃机制^[10], 即离子需克服相邻晶格位点间的吉布斯自由能垒(ΔG_m)以实现定向迁移, ΔG_m 由离子迁移焓变(ΔH_m)以及迁移熵变(ΔS_m)共同决定。其中, 对于缺陷度高的超离子导体其缺陷形成焓可以忽略, 迁移焓变 ΔH_m 则与活化能 E_a 等价, 根据随机行走理论模型^[11], 扩散系数 D 可以通过爱因斯坦-斯莫鲁霍夫斯基关系式(Einstein-Smoluchowski relation)进行定义:

$$D = a\lambda^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) = a\lambda^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right), \quad (1)$$

其中, λ 为离子跳跃距离, v_0 为尝试频率, a 为几何因子, 与扩散过程所考虑的维度数目有关。运用分子动力学模拟, 通过追踪离子运动轨迹并计算均方位移(mean square displacement, MSD)随时间的变化, 可以直接计算离子扩散系数:

$$D = \frac{a}{Nt} \sum_{i=1}^N [r_i(t+t_0) - r_i(t_0)]^2, \quad (2)$$

其中, $r_i(t+t_0)$ 表示第 i 个原子在时刻 $t+t_0$ 相对于初始位置 $r_i(t_0)$ 的位移, N 为扩散原子总数。除此以外, 还可以通过基于速度自相关函数的Green-Kubo方程计算离子扩散系数:

$$D = \frac{2a}{N} \int_0^\infty \sum_{i=0}^N \langle v_i(0) \cdot v_i(t) \rangle dt, \quad (3)$$

上式为Green-Kubo公式, 其中 a 为几何因子, N 为扩散离子数, $v_i(0)$ 和 $v_i(t)$ 为扩散离子 i 在初始时刻和 t 时刻的速率, $\langle v_i(0) \cdot v_i(t) \rangle$ 为速度自相关函数。通过分子动力学模拟得到原子速度信息, 使用Green-Kubo公式对速度自相关函数在长时间区间进行积分即可计算离子扩散系数^[12-14]。

目前, 针对固态电解质离子输运性能改进主要基于式(1)所体现的离子传导影响因子, 通过静态结构因子调控策略, 改变扩散通道、扩散瓶颈、阴离子框架、多面体畸变以及晶格体积等, 调节迁移活化能, 实现离子迁移率的优化。基于材料的静态结构因子, 可采用几何分析与键价法联用^[8,15,16]及键价-Ewald方法^[17,18]计算势能面分布, 进而推断离子传导路径与扩散能垒。此外, 还可通过对晶体结构进行拓扑分析, 将离子迁移路径抽象为晶格气体模型, 并借助动力学蒙特卡罗模拟与静态逾渗分析(kinetic Monte Carlo simulation and static Percolation analysis, KMC), 计算晶格中有效移动离子浓度, 从而获得扩散系数^[19]。针对无机-聚合物复合固体电解质, 可基于有效介质理论(effective medium theory, EMT)和随机电阻模型(random resistance model, RRM)建立逾渗传导模型, 以预测体系的离子电导率^[20-22]。在机器学习辅助预测方面, 可构建晶体结构描述符预测锂离子扩散活化能。例如, 涵盖组分、结构、传导路径、离子分布、离子半径与电负性等信息的基于晶体结构的分层编码(hierarchically encoding crystal structure-based, HECS)描述符, 已被用于立方相锂银硫化物中扩散活化能的预测^[23]。施思齐团队^[24]总结静态结构因子调控方向: (1) 改变离子输运迁移路径的方向性与空间维度以促进离子扩散; (2) 通过骨架无序、瓶颈尺寸以及势能梯度的调节降低扩散能垒; (3) 调控骨架刚度与扩散鞍点数量减少离子输运过渡态。

基于静态结构因子调控的设计策略虽能提升电解质室温离子电导率, 但性能提升存在理论瓶颈, 结构依

赖性显著. 相较而言, 晶格动力学更能直接影响离子扩散, 离子电导率与扩散系数所依赖的离子跳跃频率、振动幅度、尝试频率、迁移熵以及迁移焓等参数本质上受晶格动力学影响. 近年来, 关于离子输运性能的晶格动力学研究已取得重要进展, 晶格软化、旋转动力学、非简谐效应、特征声子模式激发、Meyer-Neldel 规则等工作, 将在第三部分详细介绍.

2 晶格动力学研究方法

晶格动力学描述了原子的集体振动行为, 本章将重点介绍当前用于研究无机固态电解质晶格动力学性质的实验表征和理论模拟研究方法.

2.1 实验研究方法

研究晶格动力学的实验表征方法主要包括中子散射、振动光谱和脉冲回波技术.

2.1.1 中子散射谱

如图1(a)所示, 中子与样品作用过程中能量转移较大时(非弹性散射区域), 对应于特定频率的原子振动模式(即声子模式), 可用于研究晶格的振动行为; 而能量转移接近零时(准弹性散射区域), 主要反映离子扩散等较慢的动力学过程. 理解这两种不同时间尺度的动力学过程有助于揭示离子在电解质中的微观输运机制. 针对固态电解质的研究, 常用的中子散射谱主要包括非弹性中子散射(inelastic neutron scattering, INS)和准弹性中子散射(quasielastic neutron scattering, QENS). INS测量的是中子与材料之间发生较大能量交换的过程, 能够探测宽能量范围内整个布里渊区的特定声子振动模式(如声学光学支), 适用于分析声子频率与寿命、模式特征及其与离子输运的关系, 如图1(a)所示^[25]. 在无机固态电解质中, 非简谐效应导致声子谱线发生频率偏移、谱峰展宽以及声子寿命缩短(即声子击穿现象)^[26], 通过测量温度变化时这些谱线特征的改变, 可以定量分析声子频率和寿命对温度的敏感性, 进而明确非简谐声子相互作用的强度, 并识别与离子迁移直接相关的声子模式. QENS专注于研究能量转移极小($\sim \mu\text{eV}$)的散射过程, 适合探测固态电解质中的离子扩散动力学. QENS谱表现为弹性峰周围的展宽, 如图1(a)所示, 这种展宽直接关联到离子的局域运动和长程扩散.

2.1.2 振动光谱

如图1(b)所示, 拉曼光谱是一种非弹性光散射技

术, 当单色激光入射到样品上时, 光子与声子发生相互作用, 导致散射光的频率发生轻微位移, 即拉曼频移, 该频移对应于材料中特定振动模式的能量. 它主要探测布里渊区中心处($Q \approx 0$)的光学声子模式, 对结构对称性敏感, 可用于识别特征声子峰、研究非简谐效应、相变以及局域结构和相互作用. 红外光谱则通过光的吸收激发那些引起偶极矩变化的振动模式, 也主要响应布里渊区中心的光学声子. 由于拉曼与红外具有不同的选择定则, 两者常被联合使用, 以获得更全面的光学声子信息. 在 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 中, 原位拉曼光谱结果表明, 两个特定的光学声子模式 B_1 模(226 cm^{-1})和 A_1 模(263 cm^{-1})分别在 $\langle 010 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 晶向上与 Li^+ 的迁移耦合, 主导了离子扩散行为. 特别地, B_1 模在523 K以上显著软化并消失, A_1 模则在更高温下持续展宽衰减, 显示出显著的非简谐效应, 并促进 Li^+ 的迁移^[27].

2.1.3 脉冲回波技术

声波在晶格中的传播速率取决于原子键的刚性, 通过测量纵波和横波速度, 能够推算晶格的德拜频率和弹性模量^[28]. 脉冲回波技术可以通过探测超声波在材料中的传播速度和衰减, 间接反映晶格中声学声子的特性^[29], 其原理如图1(c)所示. 在固态电解质的晶格动力学研究中, 脉冲回波技术被用于评估材料的力学强度与晶格软化程度. 一方面, 测得的弹性模量和德拜频率反映了晶格整体的刚性与平均振动行为, 可作为判断晶格软化程度的指标. 另一方面, 该技术还能评估固态电解质的机械稳定性, 通常具有较高剪切模量的固态电解质有望更好地抑制枝晶生成. 例如, Kraft等人^[30]通过脉冲回波技术测定 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)快离子导体的声速, 量化不同卤素取代时晶格软化和德拜频率的变化. 结果表明, 晶格软化对离子传导有显著影响: 更软的晶格降低了离子迁移的激活能垒, 但同时也降低了离子迁移的指前因子, 对此在3.1和3.3节中有更详细的讨论.

表1综合对比了中子散射、振动光谱和脉冲回波技术在晶格动力学研究中的适用范围、测试时间、空间与能量分辨率、实验条件以及可获得的性能参数等方面的优缺点, 旨在为不同研究需求下的实验方法选择提供参考依据.

2.2 计算模拟方法

计算模拟方法为深入理解实验现象、预测材料性质提供了理论支撑. 对声子相关性能的计算模拟主要

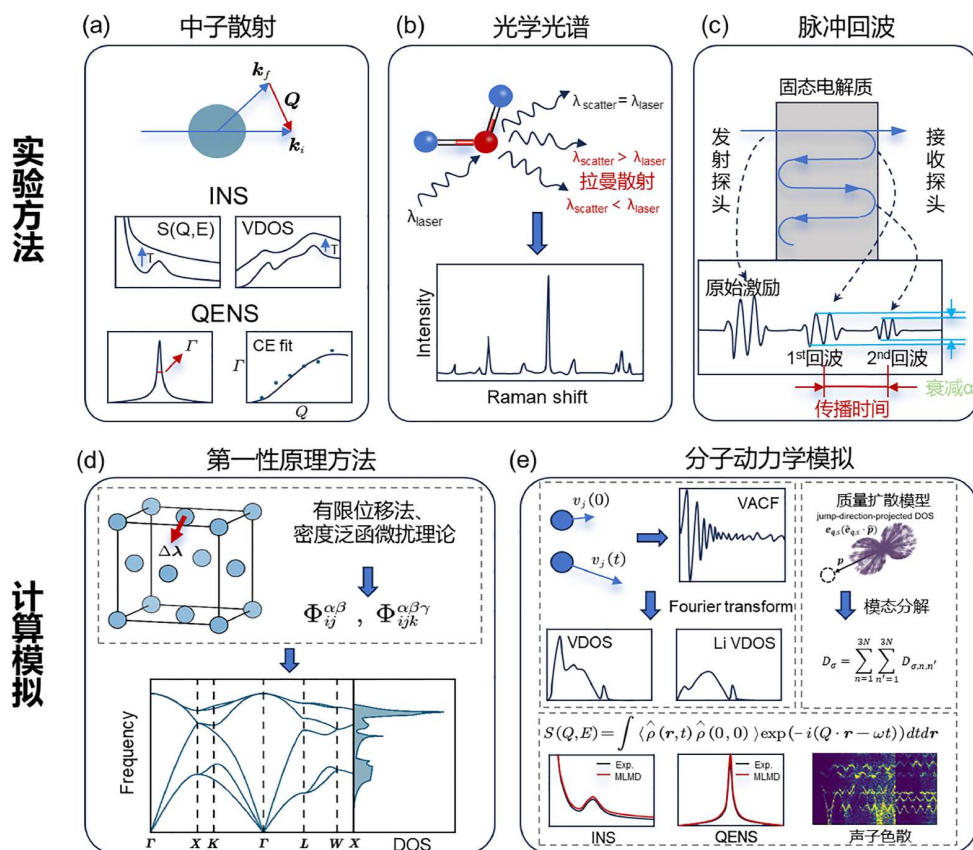


图1 (网络版彩色)常用的晶格动力学研究方法示意图。(a) 中子散射谱; (b) 振动光谱(以拉曼光谱为例); (c) 脉冲回波技术; (d) 第一性原理方法; (e) 分子动力学模拟

Figure 1 (Color online) Schematic of common research methods to study lattice dynamics. (a) Neutron scattering; (b) vibrational spectroscopy (e.g., Raman spectroscopy); (c) pulse-echo technique; (d) first-principles methods; (e) molecular dynamics methods

表1 晶格动力学实验研究方法的优缺点比较

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of experimental research methods in lattice dynamics

表征方式	优点	缺点
非弹性中子散射谱	可直接测量晶格振动谱; 对轻元素敏感, 适于锂等元素测定; 能量范围广, 测量频率高	样品尺寸较大; 能量分辨率有限; 测量耗时长; 动量分辨率低, 无法直接观测慢速扩散
准弹性中子散射谱	对离子扩散敏感, 可定量获得扩散系数与跳跃速率; 能量分辨率高, 适合慢扩散过程研究	中子源通量有限, 测量时间长; 因借助模型假设, 引入拟合不确定性
红外光谱	高分辨率; 测试快速; 无拉曼光谱中的荧光背景干扰	测量区域在布里渊区中心, 仅限红外活性模式; 波长较长, 空间分辨率较低
拉曼光谱	高分辨率; 测试快速; 样品形貌要求低, 可极端温度下测量	测量范围在布里渊区中心, 仅能测量拉曼活性光学支
脉冲回波	可直接测定材料模量, 表征晶格刚性	样品需尺寸适宜且样品界面粗糙度对测量结果影响显著

分为第一性原理方法和分子动力学方法。基于量子力学框架的第一性原理方法为分析晶格动力学特性提供了理论基础, 其核心在于构建动力学矩阵并求解声子本征方程, 从而得到声子的相关信息。而分子动力学方法能够直接模拟原子在实空间的动态行为, 包含了非简谐效应和原子扩散过程, 并通过对随时间变化的原

子位置、速度、受力、能量的分析处理得到声子信息。

2.2.1 第一性原理方法

通过构建描述原子振动的本征动力学方程并求解, 可在任意波矢 q 处获得各声子模式的本征向量和频率^[31]。常用有限位移法和密度泛函微扰理论以构建动力学矩阵。如图1(d)所示, 有限位移法通过对超胞体系

的原子施加微小位移后,使用密度泛函理论计算位移体系的总能量,在原子平衡位置附近进行泰勒展开,其势能可表达为^[32]:

$$U = U_0 + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \right) \vec{r}_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j} \right) \vec{r}_i \vec{r}_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j \partial \vec{r}_k} \right) \vec{r}_i \vec{r}_j \vec{r}_k + \dots, \quad (4)$$

其中, U_0 是平衡势能, 势能的一阶微分代表原子间作用力, 势能的二阶微分代表力常数, 更高阶的微分项为非简谐效应的贡献. 能量对原子位移的一阶导数对应于原子受力, 二阶导数则定义了二阶力常数矩阵, 并可以用于构建动力学矩阵, 进而求解本征方程. 密度泛函微扰理论基于静态密度泛函理论基础, 在倒空间中计算施加的微扰引起的电子密度变化. 其可直接计算任意波矢 q 点的声子频率, 而无需构建超胞模型. 密度泛函微扰理论同时可扩展计算电声耦合、介电张量等衍生性质, 但考虑非简谐效应时, 需要三阶及以上力常数, 仍需结合有限位移法^[33,34].

原子振动本征方程的解可以用于构建声子色散关系(声子谱), 对声子谱的分析可以获得包括声速、德拜频率、声子带中心等反应晶格动力学特性的参数. 例如, 在声子谱中, 选择声学支在布里渊区中心(Γ 点)附近的线性色散关系, 即可拟合斜率得到声速. 德拜频率是德拜模型中的声子截止频率, 可由前述声子谱拟合斜率所得的声速进行计算^[30]. 声子带中心(ω_{av})是声子态密度加权的平均声子频率:

$$\omega_{av} = \frac{\int_0^\infty \omega \times g(\omega) d\omega}{\int_0^\infty g(\omega) d\omega}, \quad (5)$$

其中, $g(\omega)$ 是声子态密度, 可通过声子色散关系获得(也可结合分子动力学模拟方法提取, 相关方法将在下文详细说明), 相关计算软件包括VASP^[35]、CP2K^[36]、phonopy^[37]等.

2.2.2 分子动力学方法

在晶格动力学研究中, 分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟通过计算速度自相关函数(velocity autocorrelation function, VACF), 并结合傅里叶变换, 可得到声子振动态密度(vibrational density of states, VDOS), 从而系统表征原子振动特征(如非简谐效应、峰形展宽和频移等(图1(e)), 如下式所示^[38]:

$$g_j(\omega) = \int \frac{\langle v_j(t) v_j(0) \rangle}{\langle v_j(0) v_j(0) \rangle} e^{i\omega t} dt, \quad (6)$$

$$g(\omega) = \sum_j g_j(\omega), \quad (7)$$

其中, $g_j(\omega)$ 代表元素 j 对总振动态密度的贡献, $g(\omega)$ 是体系的总振动态密度, v_j 是元素 j 中某原子在时间 t 时的速度.

通过分子动力学模拟, 可以直接模拟中子散射实验(如INS和QENS)测得的能量和动量分辨的光谱. 如图1(e)所示. 为了验证分子动力学模拟与中子散射实验结果之间的一致性, 需开展系统的对比分析. 例如对于非弹性中子散射, 可以比较特定温度和布里渊区内动态结构因子($S(Q, E)$)的实验与模拟值^[39]; 对于准弹性中子散射, 可以比较给定温度及动量转移条件下, QENS散射强度实验值与模拟值^[40]. 另外, 亦可对比基于INS与QENS谱图拟合得到的与离子扩散性能相关的参数, 如跳跃距离、离子扩散系数及离子平均跃迁时间(即离子停留时间)^[41].

需要注意的是, 根据Olivier团队^[41]的研究, 以1 fs为步长、总时长为1 ns的 $2 \times 10 \times 10$ 超胞大小的10400个原子体系的分子动力学模拟可获得动量分辨率达 $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 、能量分辨率为1 μeV 的QENS谱图, 该模拟能够有效反映非谐效应引起的衍射峰宽化与软化现象. 为了达到QENS所需要的 μeV 级别的能量分辨率, 通常需要进行纳秒尺度的模拟, 或者为了模拟INS得到高分辨率声子色散关系, 需要沿着指定方向进行一二十倍的扩胞, 第一性原理分子动力学模拟显然无法模拟如此大的时间尺度和空间尺度. 近年来, 机器学习分子动力学(machine learning molecular dynamics, MLMD)弥补了这个缺点, 该方法结合了机器学习力场与传统分子动力学, 能够在保持第一性原理精度的同时显著降低计算成本. 相比传统DFT方法, MLMD提供了数量级的加速, 使得大尺度长时间的动力学模拟成为可能, 进而可精确计算动态结构因子 $S(Q, E)$, 为深入理解固态电解质中包括离子扩散、晶格振动及非简谐耦合在内的复杂动力学行为提供了强大的计算工具^[31].

为了深入理解离子扩散行为与微观振动模式之间的内在联系, 并量化不同振动模式对扩散系数的贡献, 还可以采用质量扩散模型分析(mass diffusivity modal analysis, MDMA)方法处理分子动力学结果^[42]. MDMA方法的示意图如图1(e)所示, 该方法基于涨落-耗散定

理的扩散率定义,并结合了热输运研究中的模态分解方法.利用MDMA方法,可以基于原子速度的模态贡献对扩散系数(D)进行模态分解:

$$D = \sum_{n=1}^{3N} \sum_{n'=1}^{3N} D_{n,n'}, \quad (8)$$

其中, N 为结构中扩散原子总数, $D_{n,n'}$ 表示本征振动模式对的相互作用对扩散率的贡献,其数值可通过振动模式对原子 i 的速度矢量计算得出:

$$D_{n,n'} = \frac{1}{3} \int_0^\infty \left\langle \sum_{i=1}^N v_{i,n}(\tau) \sum_{i'=1}^N v_{i',n'}(0) \right\rangle d\tau, \quad (9)$$

$$v_{i,n} = \frac{\sum_{i=1}^N (\sqrt{m_i} e_{i,n}^* \cdot v_i)}{\sqrt{m_i}} e_{i,n}, \quad (10)$$

其中, e_{in} 与 $e_{i,n}^*$ 分别为振动模式 n 的本征向量及其共轭向量, v_i 为原子 i 的速度.非对角项 $D_{n,n'}(n \neq n')$ 表征非简谐声子模式对扩散率的贡献,而对角项 $D_{n,n'}(n = n')$ 则反映了简谐声子模式对扩散率的贡献.

3 基于晶格动力学的离子导电机理

3.1 晶格软化

在离子导体中,声子平均速度的降低被称为晶格软化或是声子软化,该现象通常伴随着弹性模量的降低和声子频率的整体下降.为量化晶格软化,常用平均声速、德拜频率以及声子带中心等参数,声速越低、德拜频率越小、声子带中心越低对应的晶格往往越软.晶格软化使势能面更加平缓,从而导致离子振幅增大、迁移能垒降低,进而促进离子传输.从迁移离子位移角度解释:假设所有迁移离子具有相同的频率 ω ,根据晶格动力学可得到离子位移 u 与 ω 的关系:

$$\langle |u|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m\omega^2}. \quad (11)$$

可见晶格软化引起的声子频率的降低会提高迁移离子的振幅,使离子更容易克服能垒并实现跃迁^[43].从迁移能垒的角度:晶格软化会降低迁移离子与晶格骨架原子之间的键强,使势能面趋于平坦,迁移能垒亦随之降低^[44].

Kraft等人^[30]使用晶格软化策略对 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)固态电解质实施离子传导性能调控,发现随着 Cl 被极化率更高的 Br 替代,锂离子的迁移能垒 E_a 不断降低. Bernges等人^[45]在 $\text{Li}_6\text{PS}_{5-x}\text{Se}_x\text{Br}$ 中观察到当 S 逐步

被 Se 替代时,德拜频率逐渐降低,佐证了高极化率阴离子诱导晶格软化的机制,该变化同时显著降低了锂离子迁移能垒.后续晶格软化策略也被应用于多种固态电解质的离子电导率优化研究中,如图2(a)所示^[46,47],在 $\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{Li}_6\text{PS}_{5-x}\text{Se}_x\text{I}$ 体系中,以更易极化的 Se 代替 S ,可同时降低德拜频率和迁移能垒.如图2(b)所示,类似规律也在多种硫化物和卤化物电解质中得到验证.

作为另一种晶格软化的度量方式,声子带中心可综合考虑德拜频率所忽略的光学声子模式贡献.如图2(c)所示,在 LiSICON 和橄榄石型固态电解质中,活化能随声子带中心的降低而降低^[48]. Linda团队^[49]通过中子衍射研究了 LiNbOCl_4 电解质内部的离子输运机制,发现该材料声子带中心的显著软化是其呈现超高温离子电导率(约为 11 mS/cm)的本质原因.近年来,声子带中心作为晶格软化的描述符,也被用于无机固态电解质的高通量筛选和机器学习研究中,发现了如 Li_3ErCl_6 、 MgSe_2 等材料^[50,51].

尽管上述研究表明声子带中心与离子迁移存在一定关联,但其普适性近年来也受到质疑.然而多个研究工作均指出声子带中心与能垒的相关性并不普适,甚至在部分体系中呈现负相关^[52-54].此外,声子带中心包含了所有声子模式的贡献,但近年来有研究指出离子传导更依赖于特定关键声子模式的贡献^[55,56],因此未来研究需进一步解析其贡献与调控方式.

3.2 旋转动力学

研究表明,旋转相(rotor phase)普遍存在于多种简单无机盐体系中.这些材料含有聚阴离子基团(例如 $[\text{BH}_4]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 等),虽然每个基团的质心受到晶格约束而相对稳定,但随着温度升高,基团会发生旋转运动.在这类固态电解质中,聚阴离子表现出显著的旋转动力学特性,其促进离子迁移的机制可通过“桨轮效应”(paddle-wheel mechanism)等理论来解释^[57].硫酸锂(Li_2SO_4)是首个被发现具有高温旋转动力学特性的无机材料,其高温相离子电导率的显著提升与这一特性密切相关^[58].与之形成鲜明对比的是,六方晶系的硫酸钠(Na_2SO_4)由于缺乏旋转相,因此未表现出类似的高温快离子传导特性^[59].此外,磷酸盐中发现了 PO_4^{3-} 阴离子的旋转现象^[60].锂基和钠基硼氢化物及其衍生物(如 LiBH_4)作为桨轮效应在固态电解质领域的典型材料而备受关注(图3(a))^[61,62].2007年,Orimo团队^[63]首次

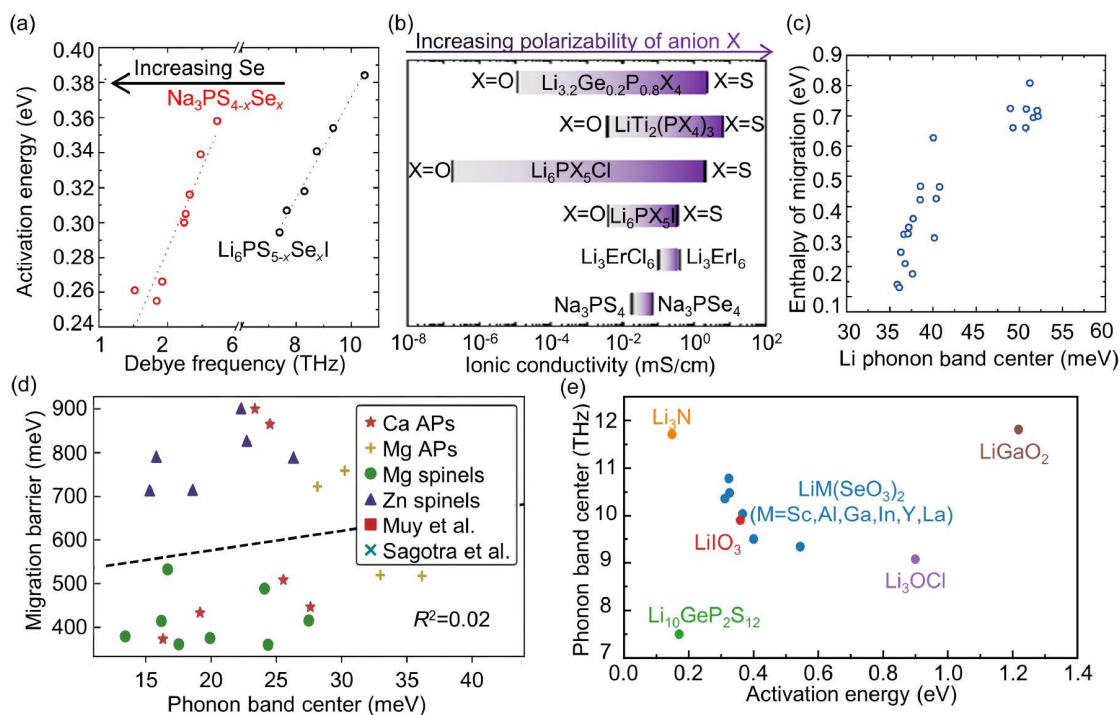


图 2 (网络版彩色)晶格软化与离子运输的关联示意图。(a) 在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 和 $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{Se}$ 中将S替换成极化更强的Se, 德拜频率和迁移能垒同时降低^[55];(b) 多种固态电解质中应用极化率更高的阴离子实现晶格软化和电导率提升^[48];(c) 在LISICON和橄榄石型固态电解质中, 迁移焓与声子带中心显示线性相关性^[48];(d) 在24种固态电解质中, 离子迁移能垒与声子带中心不存在线性关系^[52];(e) $\text{LiM}(\text{SeO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)和其他五种固态电解质中声子带中心和激活能的关系^[53,54]

Figure 2 (Color online) Illustration of the relationship between lattice softening and ionic transport. (a) In $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ and $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{Se}$, substituting S with more polarizable Se leads to simultaneous reductions in Debye frequency and migration energy barrier^[55]. (b) The strategy of employing more polarizable anions in various solid electrolytes to achieve lattice softening and enhance ionic conductivity^[48]. (c) In LISICON and olivine-type solid electrolytes, the linear correlation between migration enthalpy and phonon band center^[48]. (d) For 24 solid electrolytes, no linear correlation is observed between the Li^+ migration barrier and the phonon band center^[52]. (e) Correlation between phonon band center and activation energy in $\text{LiM}(\text{SeO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) and five other solid electrolytes^[53,54]

报道了 LiBH_4 的锂离子传导特性, 其在室温下的离子电导率约为 10^{-5} S/cm, 而在相变温度($T_{\text{trans}}=390$ K)以上可实现 10^{-3} S/cm量级的离子电导率。因此, 为增强低温下的柴轮效应, 研究者通过合成复合氢化物 $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ 、 $\text{Li}_3(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_2$ 以及 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$, 利用阴离子团簇的结构重排促进锂离子的重新分布^[64~66], 在313 K时电导率可达6.4 mS/cm。类似地, $\text{Na}_2(\text{NH}_2)\text{BH}_4$ 和 $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}(\text{NH}_2)_{0.5}$ 中出现阴离子团簇旋转被归因于氮元素孤对电子的取向调整^[67]。针对四氢硼酸盐在高温/高电压下的稳定性局限, 通过材料设计可提升锂基和钠基硼氢化物及其衍生物的室温电导率并降低旋转相变温度^[68~70], 未来仍需借助先进表征手段与计算模拟方法, 系统研究聚阴离子基团对晶格动力学参量的影响, 以有效调控旋转相并提高阳离子迁移性能。此外, 2019年, Linda团队^[71]首次在NASICON型固态电解质 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PnX}_{12}$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{Sb}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$)体系中观测到聚

阴离子多面体(PS_4 、 PSe_4)旋转现象(图3(b)), 其与钠离子之间的强耦合作用揭示了“柴轮效应”在NASICON型固态电解质中的适用性。类似的 PS_4 多面体旋转动力学在 Li_3PS_4 基材料体系中也广泛报道^[72~74], 研究表明此类多面体的旋转模式与锂离子迁移过程存在时间及空间上的强关联性(图3(c))。

朱虹团队^[75]以质子化反钙钛矿体系为例(Li_2OHCl 、 $\text{Li}_2(\text{OH})_{0.9}\text{Br}_{0.1}\text{Cl}$ 和 $\text{Li}_2\text{OHCl}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$), 通过低频振动耦合以及阴离子旋转速度分析, 阐述了反钙钛矿结构体系中柴轮效应对离子电导率的促进作用(图3(d))。通过向反钙钛矿晶格框架中引入阴离子基团以进一步探索具备阴离子旋转动力学的反钙钛矿成分空间(图3(e)), 结合晶体结构预测与高通量计算, 筛选出系列兼具高稳定性与高离子电导率的新型团簇基反钙钛矿结构^[76]。其中 Li_3BrSO_4 表现出明显的三维扩散性能、高室温离子电导率(10.91 mS/cm)以及低离子扩散能垒(0.22 eV)。

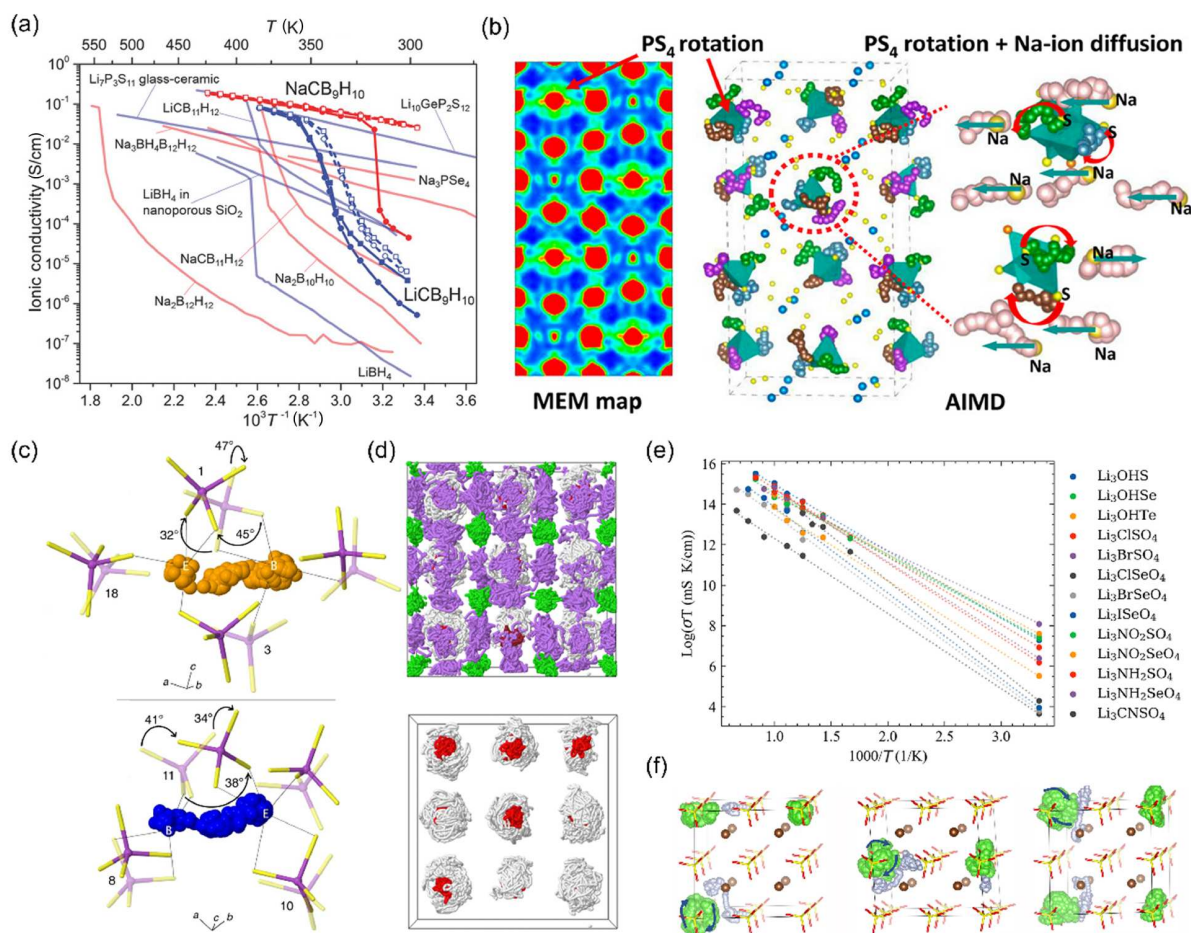


图 3 (网络版彩色)“桨轮效应”在离子传导机制中的研究应用。(a) 硼氢化物及其衍生物的离子电导率随温度关系图^[62]；(b) $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 中子粉末衍射及其分子动力学模拟轨迹^[71]；(c) Li_3PS_4 体系中 Li^+ 迁移及 PS_4 四面体旋转耦合示意图^[73]；(d) Li_2OHCl 反钙钛矿体系中 Li/O 离子迁移轨迹^[75]；(e) 团簇基反钙钛矿结构阿伦尼乌斯关系^[76]；(f) Li_3BrSO_4 体系锂迁移事件及其近邻团簇分子旋转轨迹^[76]

Figure 3 (Color online) Application of paddle-wheel effect in the investigation of ionic conduction mechanism. (a) Temperature dependence of ionic conductivity in borohydrides and their derivatives^[62]; (b) neutron powder diffraction and molecular dynamics simulation trajectories in $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ ^[71]; (c) schematic illustration of the coupling between Li^+ migration and PS_4 tetrahedral rotation in the Li_3PS_4 system^[73]; (d) Li/O ion migration pathways in the anti-perovskite Li_2OHCl system^[75]; (e) Arrhenius relationship of cluster-based anti-perovskite structures^[76]; (f) Li^+ migration events and local cluster molecular rotation trajectories in the Li_3BrSO_4 system^[76]

值得关注的是，该材料中 SO_4^{2-} 单元的动态旋转行为与锂离子迁移表现出强烈的时空耦合特性，印证了桨轮效应在优化离子传输动力学中的重要作用(图3(f))。为验证桨轮效应在钠基固态电解质中的普适性，朱虹团队^[77]进一步将研究体系拓展至钠离子导体领域，设计出三种稳定且高离子电导率的新型反钙钛矿钠离子固态电解质材料(Na_3BrSO_4 、 Na_3ClSO_4 、 $\text{Na}_3\text{BrSeO}_4$)，其室温离子电导率分别为39.05、9.38、2.3 mS/cm。相比于 Na_3ClSO_4 和 $\text{Na}_3\text{BrSeO}_4$ ， Na_3BrSO_4 表现出最强的阴离子旋转与阳离子迁移的耦合，因此具有最低的扩散能垒与最高的离子电导率。

然而，桨轮效应的严格定义及其存在性仍有争议^[78,79]，核心在于对桨轮效应的物理定义尚未统一，部分研究将小幅度振动纳入广义协同机制，而另一些研究严格限定为大角度刚性旋转的动量传递。因此，桨轮效应对离子扩散的作用机制还需进一步研究，但不置可否的是聚阴离子旋转动力学确实是提升超离子传导特性的有效策略之一。

3.3 Meyer-Neldel规则

1937年，Meyer和Neldel^[80]在研究半导体材料电子电导率时首次发现，电导率指前因子的对数与活化能

之间呈现线性关系. 随后, 该规则在多种离子导体中被验证. 以离子扩散系数为例, Meyer-Neldel规则可表述为

$$\ln D_0 = \alpha + \beta E_a, \quad (12)$$

其中, α 和 β 为材料相关常数. 前述的研究发现活化能 E_a 的升高大多会引起扩散系数指前因子 D_0 上升, 从而补偿高能垒对于扩散系数 D 的抑制作用, 所以Meyer-Neldel规则也被称为补偿效应. 针对Meyer-Neldel规则的物理起源, Yelon^[81]提出的多激发模型认为: 体系通过激发多个声子获取越过活化能垒所需能量, 其中的迁移熵 ΔS_m 和 E_a 成正比:

$$\frac{\Delta S_m}{k_B} \approx \frac{E_a}{E_E} \ln N_0 = \frac{E_a}{\Delta_0}, \quad (13)$$

其中, Δ_0 被称为Meyer-Neldel能^[82], N_0 代表体系中的所有声子总数. 由此可以推出指前因子 D_0 与 E_a 的依赖关系:

$$\ln D_0 = \ln D_{00} - \frac{G_f(T)}{2\Delta_0} + \frac{E_a}{\Delta_0}, \quad (14)$$

其中, $G_f(T)$ 为温度 T 时的缺陷形成吉布斯自由能. 通过拟合 E_a 与 $\ln D_0$ 的斜率与截距可反推材料 Δ_0 与缺陷形成吉布斯自由能 $G_f(T)$, Δ_0 可以反映实际体系的声子平均能量. 如图4(a)所示的不同结构材料($\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$)拟合得到的 Δ_0 与声子带中心能量范围相近, 表明材料本身的晶格动力学性质会影响 D_0 - E_a 的定量关系, 造成不同结构的材料 E_a 与 $\ln D_0$ 的斜率与截距不同^[47].

典型离子导体例如LISICON型^[47,86,87]、NASICON型^[88,89]、石榴石型^[90,91]等体系表现出明显的Meyer-Neldel规则, 如图4(b)所示. 在材料结构相同或相近时, E_a 与 D_0 多呈正相关关系; 但不同结构的材料, 由于晶体结构和晶格动力学性质的差异(如离子扩散路径、晶格软化程度、库仑作用强度等), 会极大程度减弱 E_a 和 D_0 间的相关性. 例如, 虽然LISICON型 $x\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $y\text{Li}_3\text{VO}_4$ - $z\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 体系的 E_a 和 D_0 都遵循Meyer-Neldel规则^[47], 异价取代诱导本征锂空位的材料相较于无空位体系呈现更高的 D_0 和更低的 E_a .

Meyer-Neldel规则的补偿效应表明, 需要协同优化 E_a 和 D_0 , 以更好地提升离子电导率. Kim等人^[92]发现在具有普鲁士蓝类似物(Prussian Blue analogue, PBA)开放式框架结构的固态电解质, 当过渡金属Mn、Fe、Co、Ni、Cu分别与氮原子配位时, 会引起不同程度的晶格膨胀, 影响 Na^+ 与框架的相互作用从而改变离子电导率. 其中, Mn-PBA虽有较高的活化能, 但凭借较高的

D_0 表现出最高的离子电导率(9.1×10^{-2} mS/cm). Devi等人^[93]研究发现石榴石型固态电解质 $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Ga}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的活化能整体随Ga含量增加而降低, $x=0.4$ 的活化能(0.28 eV)与 $x=0.5$, 0.6相当, 但更高的 D_0 提升了离子电导率. 这些研究表明, 需要协同优化 E_a 和 D_0 才能高效提高离子电导率. 研究人员提出临界参数 Δ_0 与 $k_B T$ 的相对大小决定电导率优化方向^[94,95]: 当 $\Delta_0 > k_B T$ 时降低活化能可提升电导率; 反之则需适度提高活化能.

值得注意的是, 有研究指出通过调控晶体结构和晶格动力学性质可以突破Meyer-Neldel规则, 实现 E_a 与 D_0 的负相关关系, 以便于最大程度优化离子电导率. 例如Gelin等人^[84]在非晶固体中发现CuZr、a-Si遵循Meyer-Neldel规则, 而 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 和LJ(Lennard-Jones模型体系)却违背了Meyer-Neldel规则, 如图4(c)所示. 振动态密度(VDOS)的进一步分析表明, 随着能垒上升, 过渡态高频区和低频区会出现不同的频移效果, 高频区的硬化引起迁移熵的减小, 而低频区的软化则引起迁移熵的增大. 因此, 当VDOS在高频区的熵减小幅度大于低频区的熵增加幅度时, 能垒的增加引起熵的降低, 从而突破Meyer-Neldel规则. Chen等人^[85]在反钙钛矿型材料 $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 中也发现了类似的反MN规则现象, 即 E_a 与 D_0 呈现出负相关的关系(如图4(d)所示), 其本质源于活化能上升时迁移熵的减小效应, 这种迁移熵的降低抵消了尝试频率和跳跃距离对离子迁移的积极作用. 具体而言, 该体系中迁移熵随活化能增加而减小的现象可归因于锂离子扩散路径上局域结构畸变度的变化: 初始态和过渡态的结构畸变分别导致锂离子振动频率的减小和增大, 这种振动频率的变化最终导致了迁移熵的降低. 与此同时, 也有研究者提出结构中聚阴离子旋转自由度的增加会使锂离子的扩散路径长度和尝试频率发生明显变化, 从而呈现反Meyer-Neldel规则^[96]. 基于晶格动力学视角, 通过定向设计晶体初始态与过渡态的晶格动力学特性, 或能开发突破Meyer-Neldel规则活化能补偿效应的无机固态电解质体系, 为新一代超离子导体研究开辟新的研究思路.

3.4 非简谐效应

非简谐效应是指原子振动行为偏离简谐近似的现象. 在有限温度下, 声子因高阶势能项($\geq$ 三阶)产生相互作用, 导致频移与展宽(有限寿命), 这是非简谐性的直接表现, 进而影响输运与热性质. 由于非简谐效应的贡献, 超离子导体具有原子位移振幅大, 势能面平坦的特

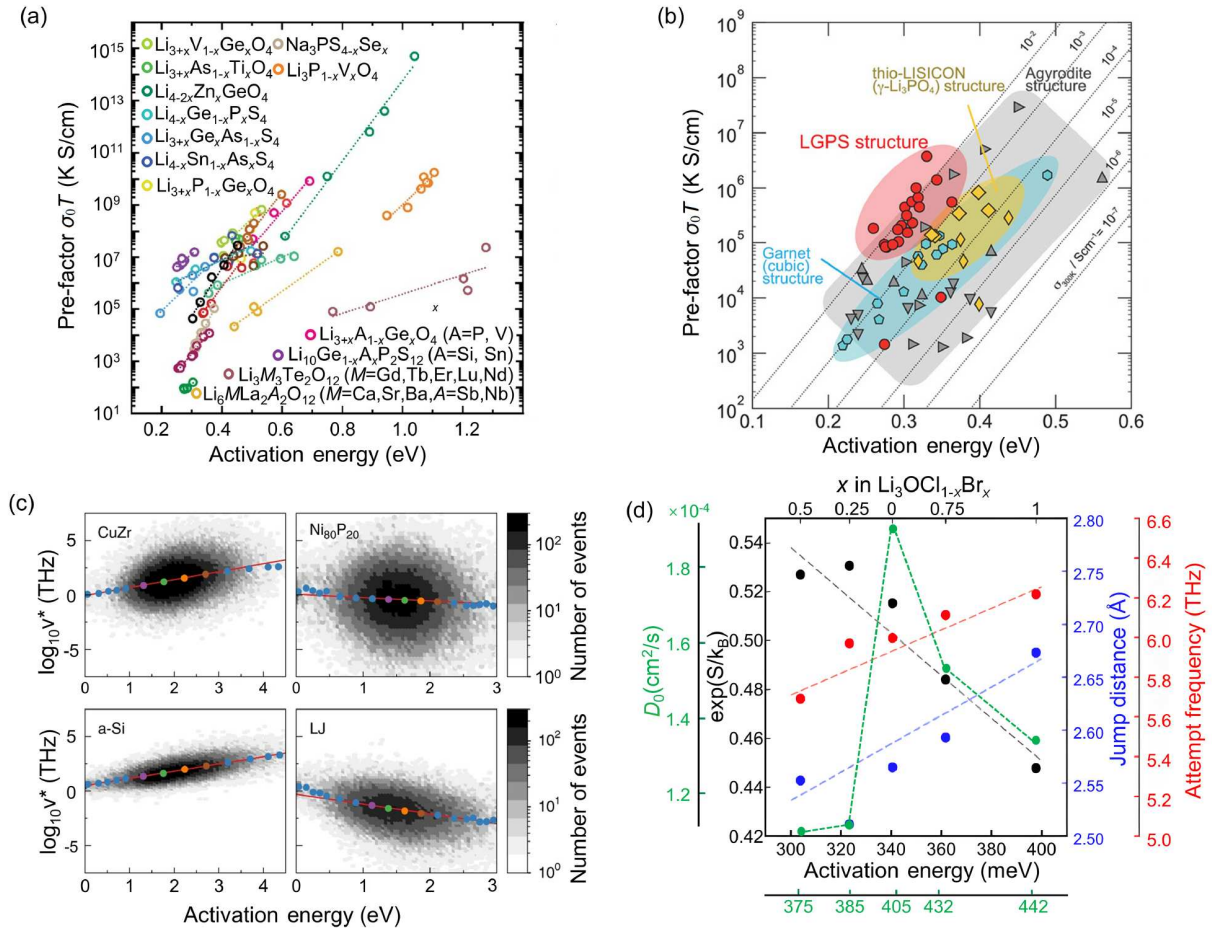


图 4 (网络版彩色)不同材料中的Meyer-Neldel规则. (a) 多种固溶体固态电解质的 $\sigma_0 T$ 与 E_a 的关系^[48]; (b) 不同类型固态电解质的 $\sigma_0 T$ 与 E_a 的关系^[83]; (c) CuZr、a-Si遵循Meyer-Neldel规则, 而 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 和LJ违背Meyer-Neldel规则^[84]; (d) $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 体系中跳跃距离、尝试频率、迁移熵等随 E_a 的变化^[85]

Figure 4 (Color online) The Meyer-Neldel rule in diverse materials. (a) Relationship between $\sigma_0 T$ and E_a for various solid solution solid electrolytes^[48]; (b) relationship between $\sigma_0 T$ and E_a for different types of solid electrolytes^[83]; (c) CuZr and a-Si obey the Meyer-Neldel rule, while $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ and LJ violate the Meyer-Neldel rule^[84]; (d) variation of hopping distance, attempt frequency, and migration entropy with E_a in the $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ system^[85]

点^[38]因此为准确描述此类材料的离子输运行为, 需充分考虑非简谐效应带来的影响, 如图5(a)所示^[97].

早在1979年, $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 已显示强非简谐热振动与离子迁移降低相关^[98]. 近期研究显示, $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 在678 K时会发生声子模式击穿的现象, 声子击穿代表声子谱线显著变宽, 原本清晰的声子色散关系模糊化或完全消失的现象, 声子寿命明显缩短, 源于强烈的非简谐作用破坏了长程相干振动, 导致离子不再局限于特定晶格位置, 宏观上表现为离子扩散系数的急剧增加^[99]. 进一步对 $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ 的MLMD研究表明, 温度诱导的非简谐性可降低局域空位形成能并连通三维迁移网络^[100].

此外, 近来的研究指出, 非简谐振动可动态调节迁

移瓶颈并促进扩散. 例如, Na_3PS_4 中由 PS_4 摆动激发的低能非简谐模可动态拓宽扩散通道并降低Na扩散能垒^[38]. 在 Li_3YCl_6 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 中, 框架阴离子与迁移离子协同振动并外移, 以放宽扩散通道并降低能垒(图5(b), (c))^[40,56]. 值得注意的是, Li_3YCl_6 的长波声学模主要表现为软化与展宽而非完全击穿, 但仍可与柔性阴离子骨架耦合以实现跳跃扩散. 更广泛地, 多种离子导体(如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 AgCrSe_2 、 CuCrSe_2 、 Cu_7PSe_6 、 Li_3N)中也观察到声子选择性软化与展宽现象(图5(d)), 部分低频声学模进入过阻尼态^[40,101~105]. 这种现象与超离子相变过程中离子亚晶格的局域结构无序化密切相关, 是非简谐效应在超离子导体中的极端表现, 有助于在维持

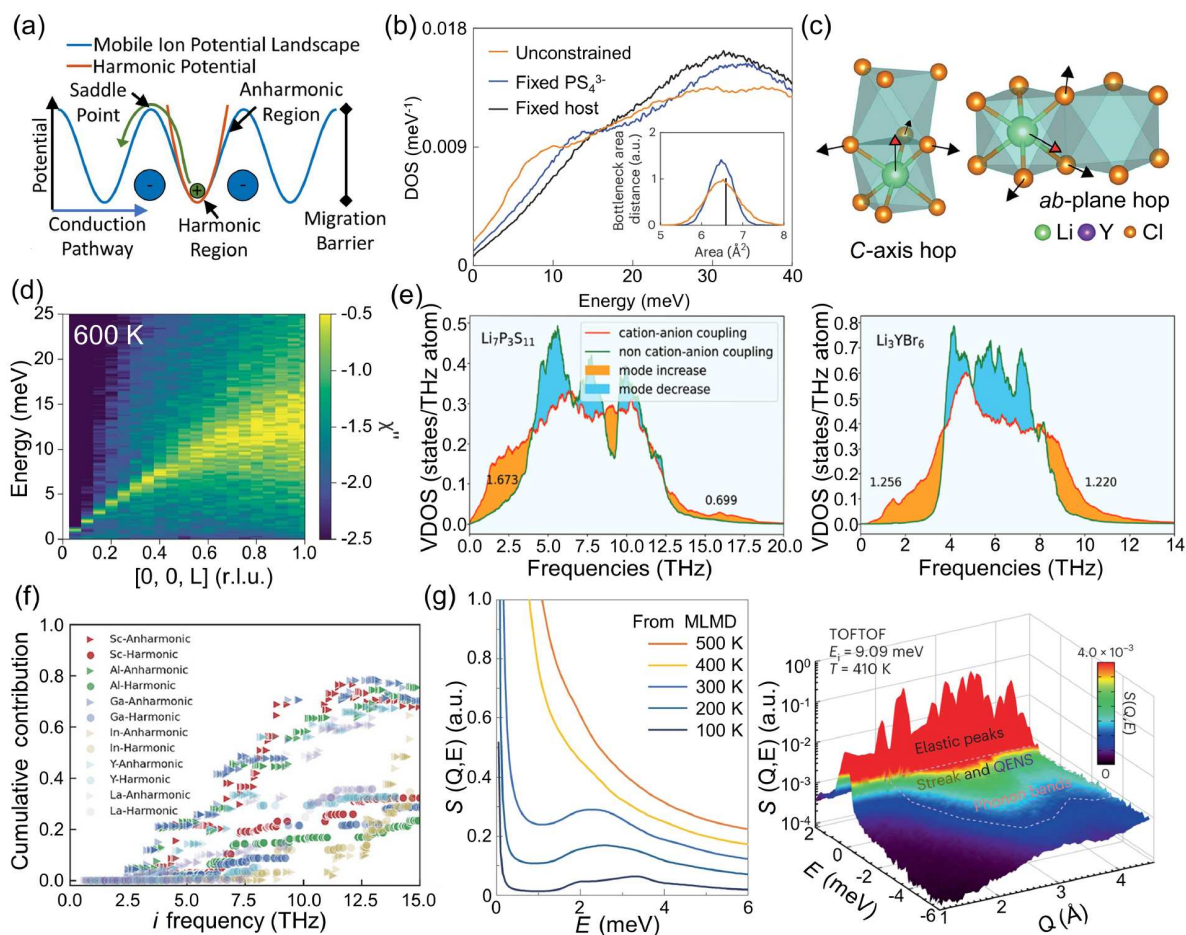


图 5 (网络版彩色)非简谐效应在离子扩散中的应用. (a) 迁移离子在势能面中跨越势垒进行跳跃^[97]; (b) $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 中Li的VDOS, 小图为扩散瓶颈大小^[40]; (c) 锂离子通过扩散瓶颈时Cl原子的运动情况^[56]; (d) 600 K下 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的纵向声学声子的色散关系^[40]; (e) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 和 Li_3YBr_6 在300 K下Li的VDOS^[106]; (f) 非简谐和简谐声子模式对 $\text{LiM}(\text{SeO}_3)_2$ 中离子跳跃所需归一化能量的累积贡献^[54]; (g) 左图为 Ag_8SnSe_6 通过MLMD模拟的 $S(Q, E)$, 右图为 Ag_8SnSe_6 在410 K时 $S(Q, E)$ 的三维谱图^[39]

Figure 5 (Color online) The role of anharmonic effects in ionic diffusion. (a) Migrating ions overcoming energy barriers on a potential energy surface^[97]; (b) VDOS of Li ions in $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, with the small figure illustrating the bottleneck size^[40]; (c) motion of Cl atoms when Li ions pass through bottlenecks^[56]; (d) dispersion relations of longitudinal acoustic phonons in $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ at 600 K^[40]; (e) Li-ion VDOS for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ and Li_3YBr_6 at 300 K^[106]; (f) cumulative contributions of anharmonic and harmonic phonon modes to the normalized energy required for ion hopping in $\text{LiM}(\text{SeO}_3)_2$ ^[54]; (g) left: $S(Q, E)$ from MLMD simulations of Ag_8SnSe_6 ; right: three-dimensional spectrum of $S(Q, E)$ for Ag_8SnSe_6 at 410 K^[39]

晶格整体刚性的同时创建柔性的局域离子输运通道, 从而显著促进离子快速扩散.

振动模式之间的耦合对扩散至关重要. 在典型硫化物($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$)中, 锂离子的低频振动模式与聚阴离子的高频伸缩或弯曲模式之间存在显著的非简谐耦合关系, 导致锂振动模式向低频方向重新分布, 使更多锂振动模式集中于沿扩散通道方向的低频区, 从而降低扩散势垒. 相对地, 卤化物(Li_3YBr_6 和 Li_3ErCl_6)中该耦合导致的锂振动频率重新分布更为对称, 低频锂振动模式与高频阴离子振动模

式的耦合强度较弱, 因而提升有限(图5(e))^[106]. 最近, 朱虹团队^[54]的研究发现 $\text{LiM}(\text{SeO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)具有较低的扩散势垒, MDMA分析结果显示这些材料的低扩散势垒主要归功于低频非简谐声子(不同声子模式对之间的相互作用)的贡献(图5(f)).

材料的非简谐性受其结构特征、温度和化学成分等多种因素共同影响. 例如, 非晶材料因平均自由程受限而呈现显著的非简谐效应和超低热导^[107]. 升温通常增强非简谐并触发超离子转变, 例如 Ag_8SnSe_6 中, 升温诱发声子软化与展宽并在超离子转变温度以上呈过阻

尼特征, 指向超离子转变, 如图5(g)所示^[39]. 阴离子和阳离子的大小、电荷以及相互作用强度也显著影响非简谐效应的强度和特性. 例如, Na_3FY ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 中随Y变重虽晶格更软, 但布里渊区M-R方向的低能声子模式却呈现出非简谐效应减弱的趋势且扩散系数反而下降^[108], 这一发现挑战了软晶格促进离子扩散的常规认识, 说明不同体系中化学环境对非简谐效应的作用并不统一, 仍需要进一步深入研究.

综上, 非简谐低能声子模式是优化扩散通道与势垒的核心杠杆. 围绕晶体结构和化学组分进行非简谐效应的精准设计, 亟需实验-计算协同以定量拆解其对离子扩散的具体贡献, 从而为高性能固态电解质的理性设计提供依据.

3.5 关键声子模式

研究特定频率声子对离子运输的作用, 有助于厘清固态电解质的微观迁移机制, 并为高性能材料设计提供依据. 传统观点认为, 离子传导主要依赖于整体热激发(温度), 其过程通常遵循阿伦尼乌斯关系, 即通过提高温度增加所有声子模式的能量分布, 从而促进离子跨越迁移势垒. 然而, 近年工作显示并非所有声子模式对离子迁移的贡献相当, 少数与迁移路径强

耦合的关键声子起主导作用. 例如, 在钙钛矿结构 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO) 中(图6(a), (b)), 低于6 THz的 TiO_6 八面体摆动模式对锂离子迁移的贡献超过40%, 且通过太赫兹激光选择性激发这些模式可将阻抗降低一个数量级, 显著提升离子电导率^[109]. 此外, 朱虹团队^[54]的研究发现 $\text{LiM}(\text{SeO}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{and La}$) 体系中的离子电导率表现出与传统软声子带中心理论相反的趋势, 并指出这类结构中存在三种不同的氧原子环境, 根据金属-氧多面体与锂-氧多面体的连接方式, 可分为边缘共享氧原子(O_e)、角共享氧原子(O_c)以及非锂键合氧原子(O_n). 图6(c), (d)表明, O_e 原子主导的声子模式对锂扩散的贡献超过了70%, 且锂离子迁移能垒与 O_e 特征声子的平均频率呈现出线性相关性. 因此, 通过这些关键声子的调控或软化, 可优化离子输运性能.

类似地, 在Ge掺杂的 Li_3PO_4 中, 8~20 THz范围内的特定高频声子被识别为影响锂离子扩散的关键模式^[42]. 分子动力学模拟表明, 仅激发其中不到10%的声子模式, 即可在不改变材料的整体温度的情况下显著提升扩散系数. 这一现象表明, 离子迁移动力学不仅受整体温度影响, 也高度依赖于少数关键声子模式的定向能量传递.

因此, “声子选择性激发”为材料设计开辟了新路

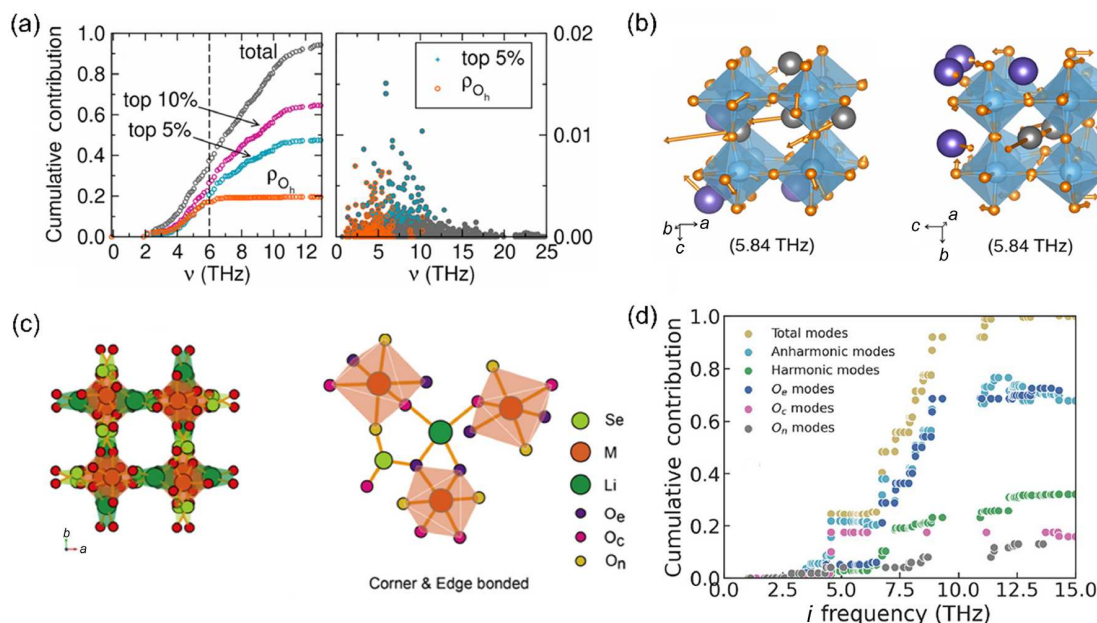


图6 (网络版彩色)关键声子模式促进离子扩散. (a) 声子模式对离子跳跃所需归一化能量的累积贡献及独立贡献^[109]; (b) 与锂离子跳跃相耦合的特征声子模式^[109]; (c) $\text{LiM}(\text{SeO}_3)_2$ 的结构示意图^[54]; (d) $\text{LiSc}(\text{SeO}_3)_2$ 中各类声子模式对离子跳跃所需归一化能量的累积贡献^[54]

Figure 6 (Color online) Critical phonon modes enhance ionic diffusion. (a) Cumulative and individual contributions of phonon modes to the normalized energy required for ion hopping^[109]. (b) Characteristic phonon modes coupled to lithium-ion hopping^[109]. (c) Structural schematic of $\text{LiM}(\text{SeO}_3)_2$ ^[54]. (d) Cumulative contributions of various phonon modes to the normalized energy required for ion hopping in $\text{LiSc}(\text{SeO}_3)_2$ ^[54]

径——例如通过化学修饰或结构调控增强特定声子活性,或利用光/电激励手段直接操控声子态以优化离子传导性能.总的来说,尽管目前对特定声子模式调控的关注力度仍比较有限,但研究特定频率声子的影响,可以深化对离子输运中声子-离子耦合机制的理解,为开发高性能固态电解质提供理论依据与技术手段.

4 晶格动力学-稳定性关系

晶格动力学通过调控声子态密度、声子带中心与非简谐性,不仅直接影响离子传导,也对电化学与热稳定性有重要影响,为材料稳定性调控提供新的视角.

锂离子的低频振动往往可以促进离子扩散^[47],但可能以牺牲稳定性为代价.以LISICON为例,使用S取代O可显著软化锂相关声子并降低势垒.但硫的取代也

导致阴离子声子带中心大幅下移,从而引起电解质氧化电位的降低(图7(a))^[110]. Yang Shao-Horn团队^[50]指出,这一相关性可从动力学理解:阴离子带中心下移降低其迁移势垒,从而加速晶格扩散与分解^[110].另一种解释认为,更高声子能量、更刚性的晶格对应的成键共价性更弱,阴离子p带中心距离价带顶更远,更难失去电子,引起氧化电位更高.例如从 Li_3PO_4 到 Li_3PS_4 ,阴离子带中心软化约30 meV,伴随着氧化电位从约4 V降至约2.5 V.因此,阴离子声子带中心可作为锂离子导体电化学氧化稳定性的重要描述符.基于该描述符, Yang Shao-Horn团队^[50]筛选出了兼具高离子电导与高氧化电位的材料(如 $\text{LiCs}_2\text{YCl}_6$ 、 Li_3ErBr_6).

非简谐效应作为晶格动力学的另一关键因素,对固态电解质的热力学行为同样具有重要的影响.例如,

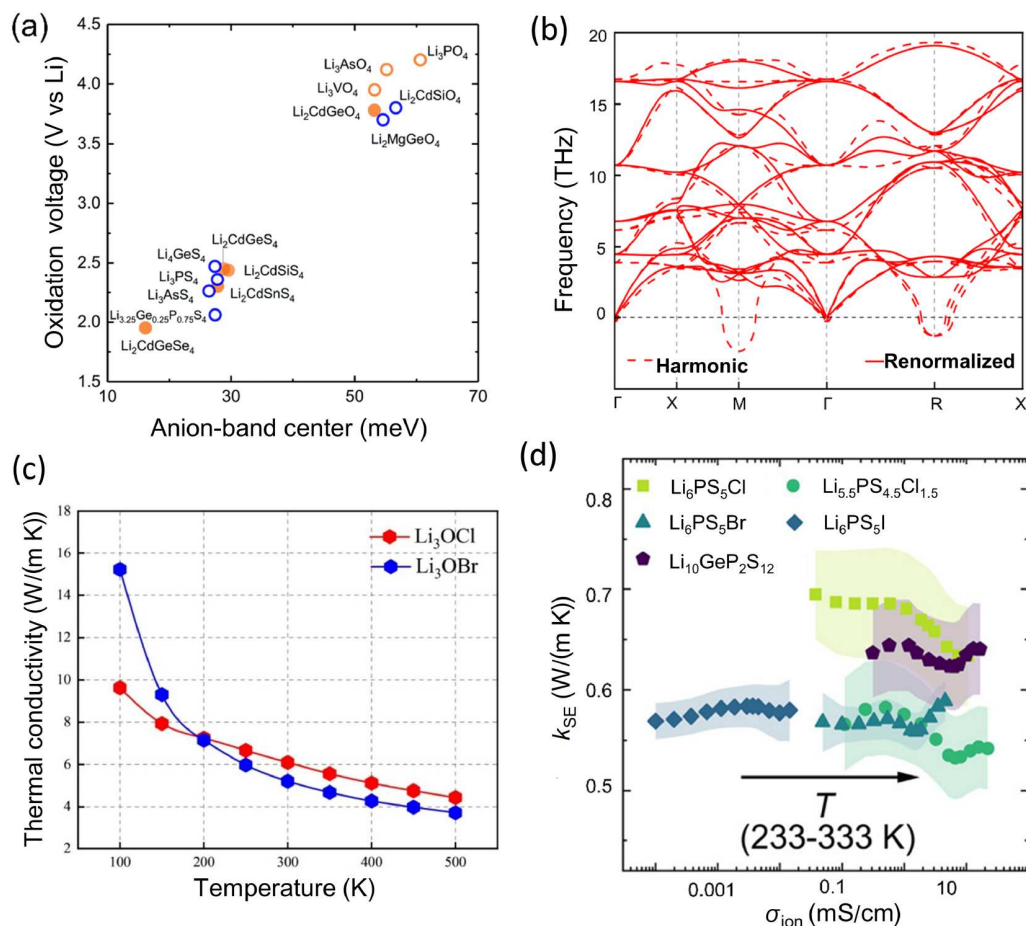


图7 (网络版彩色)晶格动力学固态电解质稳定性的影响. (a) LISICON型材料氧化电位-阴离子声子带中心关系^[110], (b) Li_3OCl 电解质声子谱^[112], (c) 不同温度下 Li_3OCl 和 Li_3OBr 的热导率比较^[112]; (d) 固态电解质离子电导率及热导率对比^[113]

Figure 7 (Color online) Impact of lattice dynamics on solid-state electrolyte stability. (a) Relationship between oxidation potentials and anion phonon band centers for LISICON-type materials^[110]. (b) Phonon spectrum of Li_3OCl electrolyte^[112]. (c) Thermal conductivity of Li_3OCl and Li_3OBr with the change of temperature^[112]. (d) Comparison of ionic conductivity and thermal conductivity for various solid-state electrolytes^[113]

反钙钛矿 Li_3OCl 在谐波近似下存在虚频, 预示结构失稳, 但通过分子动力学模拟与非简谐修正发现, 其在室温下实际表现为亚稳态(图7(b)). 这种非简谐性源于轻质Cl原子与刚性Li-O骨架的耦合振动, 导致声子间强相互作用. 类似的非简谐促进稳定性效应也在多种电解质体系中报道, 如 Na_3OCl ^[111]、 Na_3PX_4 (X=S, Se)^[38]、 Na_3FX (X=S, Se, Te)^[108]等.

非简谐性显著影响固态电解质的热膨胀与热导率. 多数固态电解质的热导率普遍低于 1 W/mK ^[114], 如 Li_3PS_4 仅约 0.5 W/mK ^[115]. 开发兼具高离子电导率和高热导率的材料对电池热管理至关重要. 以反钙钛矿为例, Li_3OCl 较 Li_3OBr 呈更强非简谐性与更平坦势能面, 导致更高的热膨胀系数; 两者的热导率随温度出现交叉, 表明非简谐散射对声子输运具有显著的温度依赖(图7(c))^[112]. 需要强调的是, 离子电导率与热导率之间并无必然关联, 尽管快离子导体 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的室温热导率低至 0.6 与 0.4 W/mK (图7(d)), 但对 Ag^+ 快离子导体的系统比较显示两者不呈现明确相关关系^[113]. 在传热机理上, 许多快离子导体(如非晶体系)更接近由扩散子主导, 而非纯粹声子气体的模式(即强非简谐振动与高密度重叠的光学模促成扩散型传热)^[113]. 相应地, 热导率对温度的依赖呈现异常, 例如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 随温度升高热导率增大, 而 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 在 400 K 以下热导率几乎不随温度变化, 显著偏离了声子气体或扩散子输运模型预期的温度依赖行为. 该行为可由“声子气体+扩散子”的双通道模型解释, 即两通道对热导的贡献随温度变化方向相反并部分抵消; 类似现象亦见于银基硫银锗矿离子导体^[113]. 这一发现强调了复杂晶体结构及非简谐性振动对热输运机制的关键影响, 为理解快离子导体的热-电耦合行为提供了新视角.

5 总结与展望

全固态电池的关键在于实现固态电解质的多性能协同优化. 传统以静态晶体结构与几何通道为主的设计难以兼顾离子导电性与稳定性; 晶格动力学从原子尺度揭示离子扩散与稳定性的耦合机理, 为协同设计提供路径. 本文概述了相关实验表征(中子散射、光学光谱、超声回波)与计算方法(第一性原理、分子动力

学与谱图模拟), 梳理了代表性进展与局限. 固态电解质的晶格动力学研究表明, 在离子传导方面, 通过晶格软化、旋转动力学、Meyer-Neldel规则、非简谐效应、关键声子模式等晶格动力学机制可以对离子扩散性能进行调控; 在稳定性方面, 声子带中心及非简谐性等参数会对固态电解质电化学稳定性、热稳定性及热导率产生协同影响. 总而言之, 当前基于晶格动力学的固态电解质研究处于快速发展阶段, 仍有许多问题值得进一步探讨和研究:

(1) 固态电解质稳定性的晶格动力学影响机制. 稳定性(如热力学稳定性、化学/电化学稳定性等)作为固态电解质关键性能之一, 其优化改进方法及机理认识多从键强、带隙等角度出发. 目前, 虽有少量工作涉及固态电解质热力学稳定性及电化学稳定性与晶格动力学之间的联系, 但非简谐效应对材料稳定性的影响以及材料的结构相变、分解倾向的关键声子模式仍需进一步探索. 未来需结合实验与计算, 明确与固态电解质稳定性相关的晶格动力学因子, 并提出相应的稳定性调控措施.

(2) 固态电解质/电极界面离子扩散和稳定性的晶格动力学影响机制. 固态电解质/电极界面存在的高阻抗和锂沉积的不均匀性限制了电池的倍率性能和使用寿命, 提高界面稳定性和界面离子传导是研究的关键. 后续的研究可围绕电解质/电极界面的晶格动力学特性进行研究, 从原子尺度分析界面离子电导率及稳定性的晶格动力学特征, 以实现电解质界面性能的进一步提升.

(3) 人工智能加速基于晶格动力学调控的多性能协同固态电解质设计. 机器学习方法可以通过建立晶格动力学性质-固态电解质性能指标的机器学习模型, 在固态电解质的数据库中进行高通量筛选, 从而加速性能优异材料的发现与设计. 同时, 结合机器学习与分子动力学力场的机器学习势函数, 能够在保持第一性原理精度的同时显著降低分子动力学的计算成本, 拓展模拟计算的时间与空间尺度, 例如矩张量势、深度学习势, 在更大时间与空间尺度上研究锂离子输运机制, 并突破原有模拟方法在固态电解质晶界和界面研究中的局限性.

参考文献

- 1 Zhang X, Cheng S, Fu C, et al. Advancements and challenges in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium

- batteries. *Nano-Micro Lett*, 2025, 17: 2
- 2 Wang S, La Monaca A, Demopoulos G P. Composite solid-state electrolytes for all solid-state lithium batteries: progress, challenges and outlook. *Energy Adv*, 2025, 4: 11–36
 - 3 Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16103
 - 4 Fu Z, Chen X, Zhang Q. Review on the lithium transport mechanism in solid-state battery materials. *WIREs Comput Mol Sci*, 2022, 13: 1621
 - 5 Tufail M K, Zhai P, Jia M, et al. Design of solid electrolytes with fast ion transport: computation-driven and practical approaches. *Energy Mater Adv*, 2023, 4: 0015
 - 6 Yang H, Wu N. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: a review. *Energy Sci Eng*, 2022, 10: 1643–1671
 - 7 Jeon T, Jung S C. High conductivity enabled by concerted Li ion diffusion in $\text{Li}_3\text{Y}(\text{Br}_3\text{Cl}_3)$ solid electrolytes for all-solid-state batteries. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 4334–4344
 - 8 Culver S P, Squires A G, Minafra N, et al. Evidence for a solid-electrolyte inductive effect in the superionic conductor $\text{Li}_{10}\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2\text{S}_{12}$. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 21210–21219
 - 9 Culver S P, Koerver R, Zeier W G, et al. On the functionality of coatings for cathode active materials in thiophosphate-based all-solid-state batteries. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900626
 - 10 Tilley R J D. Defects and diffusion. In: Tilley R J D, ed. *Defects in Solids*. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2008. 205–250
 - 11 Mehrer H. Random walk theory and atomic jump process. In: Mehrer H, ed. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Heidelberg: Springer, 2007. 55–67
 - 12 Kubo R, Yokota M, Nakajima S. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. II. Response to thermal disturbance. *J Phys Soc Jpn*, 1957, 12: 1203–1211
 - 13 Green M S. Comment on a paper of Mori on time-correlation expressions for transport properties. *Phys Rev*, 1960, 119: 829–830
 - 14 Gigli L, Tisi D, Grasselli F, et al. Mechanism of charge transport in lithium thiophosphate. *Chem Mater*, 2024, 36: 1482–1496
 - 15 Pan L, Zhang L, Ye A, et al. Revisiting the ionic diffusion mechanism in Li_3PS_4 via the joint usage of geometrical analysis and bond valence method. *J Materiomics*, 2019, 5: 688–695
 - 16 He B, Mi P, Ye A, et al. A highly efficient and informative method to identify ion transport networks in fast ion conductors. *Acta Mater*, 2021, 203: 116490
 - 17 Shi W, He B, Pu B, et al. Software for evaluating long-range electrostatic interactions based on the Ewald summation and its application to electrochemical energy storage materials. *J Phys Chem A*, 2022, 126: 5222–5230
 - 18 Ren Y, Liu B, He B, et al. Portraying the ionic transport and stability window of solid electrolytes by incorporating bond valence-Ewald with dynamically determined decomposition methods. *Appl Phys Lett*, 2022, 121: 173904
 - 19 Pu B, Zou Z, Liu J, et al. Direct calculation of effective mobile ion concentration in lithium superionic conductors. *npj Comput Mater*, 2025, 11: 37
 - 20 Ding Y, He B, Wang D, et al. Software for evaluating ionic conductivity of inorganic–polymer composite solid electrolytes. *Energy Mater Adv*, 2023, 4: 0041
 - 21 Zou Z, Li Y, Lu Z, et al. Mobile ions in composite solids. *Chem Rev*, 2020, 120: 4169–4221
 - 22 Li Y, Zhao Y, Cui Y, et al. Screening polyethylene oxide-based composite polymer electrolytes via combining effective medium theory and Halpin-Tsai model. *Comput Mater Sci*, 2018, 144: 338–344
 - 23 Zhao Q, Zhang L, He B, et al. Identifying descriptors for Li^+ conduction in cubic Li-argyrodites via hierarchically encoding crystal structure and inferring causality. *Energy Storage Mater*, 2021, 40: 386–393
 - 24 Ren Y, Zou Z Y, Zhao Q, et al. Brief overview of microscopic physical image of ion transport in electrolytes. *Acta Phys Sin*, 2020, 69: 226601
 - 25 Mittal R, Zbiri M, Rols S, et al. Effects of magnetic doping and temperature dependence of phonon dynamics in $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ compounds ($x = 0, 0.06$, and 0.12). *Phys Rev B*, 2009, 79: 214514
 - 26 Califano S. Phonon lifetimes in molecular crystals. In: Demtröder W, Inguscio M, eds. *Applied Laser Spectroscopy*. Boston, MA: Springer, 1990. 269–292
 - 27 Hu Q, Fang L, Ma S, et al. Observation of specific optical phonon modes dominating Li ion diffusion in $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ceramic. *Ceramics Int*, 2021, 47: 17980–17985
 - 28 Weber D A, Senyshyn A, Weldert K S, et al. Structural insights and 3D diffusion pathways within the lithium superionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. *Chem Mater*, 2016, 28: 5905–5915
 - 29 Hillier J K. Pacific seamount volcanism in space and time. *Geophys J Int*, 2007, 168: 877–889
 - 30 Kraft M A, Culver S P, Calderon M, et al. Influence of lattice polarizability on the ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10909–10918

- 31 Han B, Okabe R, Chottrattanapituk A, et al. AI-powered exploration of molecular vibrations, phonons, and spectroscopy. *Digital Discov*, 2025, 4: 584–624
- 32 Bao H, Chen J, Gu X, et al. A review of simulation methods in micro/nanoscale heat conduction. *ES Energy Environ*, 2018, 1: 16–55
- 33 Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Mater*, 2015, 108: 1–5
- 34 Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev Mod Phys*, 2001, 73: 515–562
- 35 Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558–561
- 36 Kühne T D, Iannuzzi M, Del Ben M, et al. CP2K: an electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: efficient and accurate electronic structure calculations. *J Chem Phys*, 2020, 152: 194103
- 37 Togo A, Chaput L, Tadano T, et al. Implementation strategies in phonopy and phono3py. *J Phys-Condens Matter*, 2023, 35: 353001
- 38 Gupta M K, Ding J, Osti N C, et al. Fast Na diffusion and anharmonic phonon dynamics in superionic Na₃PS₄. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 6554–6563
- 39 Ren Q, Gupta M K, Jin M, et al. Extreme phonon anharmonicity underpins superionic diffusion and ultralow thermal conductivity in argyrodite Ag₈SnSe₆. *Nat Mater*, 2023, 22: 999–1006
- 40 Ding J, Gupta M K, Rosenbach C, et al. Liquid-like dynamics in a solid-state lithium electrolyte. *Nat Phys*, 2025, 21: 118–125
- 41 Gupta M K, Ding J, Lin H M, et al. Investigation of low-energy lattice dynamics and their role in superionic Na diffusion and ultralow thermal conductivity of Na₃PSe₄ as a solid-state electrolyte. *Chem Mater*, 2024, 36: 11377–11392
- 42 Gordiz K, Muy S, Zeier W G, et al. Enhancement of ion diffusion by targeted phonon excitation. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2: 100431
- 43 Krauskopf T, Muy S, Culver S P, et al. Comparing the descriptors for investigating the influence of lattice dynamics on ionic transport using the superionic conductor Na₃PS_{4-x}Se_x. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 14464–14473
- 44 Schlem R, Ghidui M, Culver S P, et al. Changing the static and dynamic lattice effects for the improvement of the ionic transport properties within the argyrodite Li₆PS_{5-x}Se_xI. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 9–18
- 45 Bernges T, Culver S P, Minafra N, et al. Competing structural influences in the Li superionic conducting argyrodites Li₆PS_{5-x}Se_xBr (0 ≤ x ≤ 1) upon Se substitution. *Inorg Chem*, 2018, 57: 13920–13928
- 46 Kanno R, Murayama M. Lithium ionic conductor thio-LISICON: the Li₂S-GeS₂-P₂S₅ system. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A742
- 47 Muy S, Bachman J C, Chang H H, et al. Lithium conductivity and Meyer-Neldel rule in Li₃PO₄-Li₃VO₄-Li₄GeO₄ lithium superionic conductors. *Chem Mater*, 2018, 30: 5573–5582
- 48 Muy S, Schlem R, Shao-Horn Y, et al. Phonon-ion interactions: designing ion mobility based on lattice dynamics. *Adv Energy Mater*, 2020, 11: 2002787
- 49 Singh B, Wang Y, Liu J, et al. Critical role of framework flexibility and disorder in driving high ionic conductivity in LiNbOCl₄. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 17158–17169
- 50 Muy S, Voss J, Schlem R, et al. High-throughput screening of solid-state Li-ion conductors using lattice-dynamics descriptors. *iScience*, 2019, 16: 270–282
- 51 Jaafreh R, Kim J G, Hamad K. Utilizing machine learning and phonon density of states for innovative approaches to design and optimize high-performance solid-state Mg-ion electrolytes. *J Power Sources*, 2024, 606: 234575
- 52 Greene S M, Siegel D J. Assessing correlations between phonon features and cation migration barriers in multivalent solid electrolytes. *Chem Mater*, 2024, 36: 7476–7486
- 53 Sagotra A K, Chu D, Cazorla C. Influence of lattice dynamics on lithium-ion conductivity: a first-principles study. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 035405
- 54 Ouyang R, Yang Y, Guan C, et al. Phonon-lithium ion interactions: a case study of LiM(SeO₃)₂ (M = Al, Ga, In, Sc, Y, and La). *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: acsami.4c09985
- 55 Krauskopf T, Pompe C, Kraft M A, et al. Influence of lattice dynamics on Na⁺ transport in the solid electrolyte Na₃PS_{4-x}Se_x. *Chem Mater*, 2017, 29: 8859–8869
- 56 Ahammed B, Ertekin E. Configurational disorder, strong anharmonicity, and coupled host dynamics lead to superionic transport in Li₃YCl₆ (LYC). *Adv Mater*, 2024, 36: 2310537
- 57 Zhang Z, Nazar L F. Exploiting the paddle-wheel mechanism for the design of fast ion conductors. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 389–405
- 58 Aronsson R, Jansson B, Knappe H E G, et al. Fast ion conductors with rotating sulphate ions. *Le Journal de Physique Colloques*, 1980, 41: C6–C35
- 59 Cohen M H, Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses. *J Chem Phys*, 1959, 31: 1164–1169
- 60 Wiench D M, Jansen M. Über Na₃PO₄: Versuche zur reindarstellung, kristallstruktur der hochtemperaturform. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2004, 461: 101–108
- 61 Ley M B, Jepsen L H, Lee Y S, et al. Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives. *Mater Today*, 2014, 17: 122–128

- 62 Tang W S, Matsuo M, Wu H, et al. Liquid-like ionic conduction in solid lithium and sodium monocarba-*closo*-decaborates near or at room temperature. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502237
- 63 Matsuo M, Nakamori Y, Orimo S, et al. Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 224103
- 64 Yan Y, Kühnel R, Remhof A, et al. A lithium amide-borohydride solid-state electrolyte with lithium-ion conductivities comparable to liquid electrolytes. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700294
- 65 Wu H, Zhou W, Udovic T J, et al. Structures and crystal chemistry of Li_2BNH_6 and $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$. *Chem Mater*, 2008, 20: 1245–1247
- 66 Chater P A, David W I F, Johnson S R, et al. Synthesis and crystal structure of $\text{Li}_4\text{BH}_4(\text{NH}_2)_3$. *Chem Commun*, 2006, 23: 2439
- 67 Srivastava K, Menéndez Muñiz C, Adhikary T, et al. Lone-pair driven Na-ion diffusion leading to highly conductive $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ phases. *ACS Appl Energy Mater*, 2025, 8: 2126–2134
- 68 Udovic T J, Matsuo M, Tang W S, et al. Exceptional superionic conductivity in disordered sodium decahydro-*closo*-decaborate. *Adv Mater*, 2014, 26: 7622–7626
- 69 Udovic T J, Matsuo M, Unemoto A, et al. Sodium superionic conduction in $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. *Chem Commun*, 2014, 50: 3750–3752
- 70 Tang W S, Unemoto A, Zhou W, et al. Unparalleled lithium and sodium superionic conduction in solid electrolytes with large monovalent cage-like anions. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3637–3645
- 71 Zhang Z, Roy P N, Li H, et al. Coupled cation–anion dynamics enhances cation mobility in room-temperature superionic solid-state electrolytes. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19360–19372
- 72 Forrester F N, Quirk J A, Famprakis T, et al. Disentangling cation and anion dynamics in Li_3PS_4 solid electrolytes. *Chem Mater*, 2022, 34: 10561–10571
- 73 Smith J G, Siegel D J. Low-temperature paddlewheel effect in glassy solid electrolytes. *Nat Commun*, 2020, 11: 1483
- 74 Zhang Z, Li H, Kaup K, et al. Targeting superionic conductivity by turning on anion rotation at room temperature in fast ion conductors. *Matter*, 2020, 2: 1667–1684
- 75 Guan C, Yang Y, Ouyang R, et al. Enhanced ionic conductivity of protonated antiperovskites *via* tuning lattice and rotational dynamics. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 6157–6167
- 76 Guan C, Yang Y, Ouyang R, et al. Unlocking the chemical space in anti-perovskite conductors by incorporating anion rotation dynamics. *Energy Storage Mater*, 2023, 62: 102936
- 77 Yang Y, Guan C, Ouyang R, et al. Harvest the polyanion rotation in sodium superionic conductors? *Chem Mater*, 2024, 36: 3776–3785
- 78 Xu Z, Lin Y, Xia Y, et al. Machine learning molecular dynamics simulations unraveling No paddle-wheel effect in $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ solid-state electrolyte at room temperature. *J Power Sources*, 2025, 637: 236591
- 79 Gao Y, Zhang S, Zhao F, et al. Fluorinated superionic oxychloride solid electrolytes for high-voltage all-solid-state lithium batteries. *ACS Energy Lett*, 2024, 9: 1735–1742
- 80 Meyer W. Elektronenleitung in Festen Chemischen Verbindungen. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 1944, 50: 274–290
- 81 Yelon A, Movaghar B, Branz H M. Origin and consequences of the compensation (Meyer-Neldel) law. *Phys Rev B*, 1992, 46: 12244–12250
- 82 Du P, Zhu H, Braun A, et al. Entropy and isokinetic temperature in fast ion transport. *Adv Sci*, 2024, 11: 2305065
- 83 Kato Y, Hori S, Kanno R. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type superionic conductors: synthesis, structure, and ionic transportation. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002153
- 84 Gelin S, Champagne-Ruel A, Mousseau N. Enthalpy-entropy compensation of atomic diffusion originates from softening of low frequency phonons. *Nat Commun*, 2020, 11: 3977
- 85 Chen R, Xu Z, Lin Y, et al. Influence of structural distortion and lattice dynamics on Li-ion diffusion in $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ superionic conductors. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 2107–2114
- 86 Bruce P G, West A R. Ionic conductivity of LISICON solid solutions, $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$. *J Solid State Chem*, 1982, 44: 354–365
- 87 Rodger A. Li^+ ion conducting γ solid solutions in the systems $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{--Li}_3\text{YO}_4$: X=Si, Ge, Ti; Y=P, As, V; $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{--LiZO}_2$: Z=Al, Ga, Cr and $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_2\text{CaGeO}_4$. *Solid State Ion*, 1985, 15: 185–198
- 88 Martínez-Juárez A. Ionic conductivity of NASICON-type $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$: a reexamination. *Solid State Ion*, 1996, 91: 295–301
- 89 Tarte P. Vibrational spectroscopy and solid state chemistry. *Solid State Ion*, 1990, 42: 177–196
- 90 Gao Y, Li N, Wu Y, et al. Rethinking the design of ionic conductors using Meyer–Neldel–conductivity plot. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100325
- 91 Palakkathodi Kammampata S, Yamada H, Ito T, et al. The activation entropy for ionic conduction and critical current density for Li charge transfer in novel garnet-type $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.9}\text{A}_{0.1}\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (A = Ca, Sr, Ba) solid electrolytes. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 2581–2590
- 92 Kim T, Hyeok Ahn S, Song Y, et al. Prussian blue-type sodium-ion conducting solid electrolytes for all solid-state batteries. *Angew Chem Int Ed*,

- 2023, 62: e202309852
- 93 Devi P, Gupta A, Rohilla V, et al. Influence of Ga on the structure and electrical properties of $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Ga}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-type solid electrolytes. *J Electron Mater*, 2025, 54: 3534–3544
 - 94 Zhang Y, Gao T, Yu J, et al. Mn dopant $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ with enhanced ionic conductivity for quasi-solid-state sodium–metal battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 10722–10731
 - 95 Jun K J, Wei G, Yang X, et al. Exploring the soft cradle effect and ionic transport mechanisms in the LiMXCl_4 superionic conductor family. *Matter*, 2025, 8: 102001
 - 96 Bian J, Ling S, Deng B, et al. Ternary rotational polyanion coupling enables fast Li ion dynamics in tetrafluoroborate ion doped antiperovskite Li_2OHCl solid electrolyte. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202400144
 - 97 Brenner T M, Gehrman C, Korobko R, et al. Anharmonic host-lattice dynamics enable fast ion conduction in superionic AgI. *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 115402
 - 98 Schulz H, Thiemann K H. Defect structure of the ionic conductor lithium nitride (Li_3N). *Acta Cryst A*, 1979, 35: 309–314
 - 99 Krenzer G, Kim C E, Tolborg K, et al. Anharmonic lattice dynamics of superionic lithium nitride. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 2295–2304
 - 100 Krenzer G, Klarbring J, Tolborg K, et al. Nature of the superionic phase transition of lithium nitride from machine learning force fields. *Chem Mater*, 2023, 35: 6133–6140
 - 101 Hanus R, Gurunathan R, Lindsay L, et al. Thermal transport in defective and disordered materials. *Appl Phys Rev*, 2021, 8: 031311
 - 102 Wang C, Chen Y. Highly selective phonon diffusive scattering in superionic layered AgCrSe_2 . *npj Comput Mater*, 2020, 6: 26
 - 103 Gupta M K, Ding J, Bansal D, et al. Strongly anharmonic phonons and their role in superionic diffusion and ultralow thermal conductivity of Cu_7PSe_6 . *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2200596
 - 104 Ding J, Niedziela J L, Bansal D, et al. Anharmonic lattice dynamics and superionic transition in AgCrSe_2 . *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 3930–3937
 - 105 Niedziela J L, Bansal D, May A F, et al. Selective breakdown of phonon quasiparticles across superionic transition in CuCrSe_2 . *Nat Phys*, 2019, 15: 73–78
 - 106 Xu Z, Chen X, Zhu H, et al. Anharmonic cation–anion coupling dynamics assisted lithium-ion diffusion in sulfide solid electrolytes. *Adv Mater*, 2022, 34: 2207411
 - 107 Allen P B, Feldman J L, Fabian J, et al. Diffusons, locons and propagons: character of atomic vibrations in amorphous Si. *Philos Mag B*, 1999, 79: 1715–1731
 - 108 Gupta M K, Kumar S, Mittal R, et al. Soft-phonon anharmonicity, floppy modes, and Na diffusion in Na_3FY ($Y = \text{S, Se, Te}$): *ab initio* and machine-learned molecular dynamics simulations. *Phys Rev B*, 2022, 106: 014311
 - 109 Pham K H, Gordiz K, Michelsen J M, et al. Correlated terahertz phonon-ion interactions dominate ion conduction in solid electrolyte $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. arXiv, 2023: 2305.01632
 - 110 Muy S, Bachman J C, Giordano L, et al. Tuning mobility and stability of lithium ion conductors based on lattice dynamics. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 850–859
 - 111 Pham T L, Choi W I, Shafique A, et al. Structural-stability study of antiperovskite Na_3OCl for Na-rich solid electrolyte. *Phys Rev Appl*, 2023, 19: 034004
 - 112 Lin C, Zhang L, Dong Y. Lattice dynamics of lithium anti-perovskite solid-state electrolytes Li_3OX ($X = \text{Cl, Br}$): an insight into thermal management from first-principles study. *J Energy Storage*, 2024, 101: 113795
 - 113 Böger T, Bernges T, Li Y, et al. Thermal conductivities of lithium-ion-conducting solid electrolytes. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6: 10704–10712
 - 114 Agne M T, Böger T, Bernges T, et al. Importance of thermal transport for the design of solid-state battery materials. *PRX Energy*, 2022, 1: 031002
 - 115 Cheng Z, Zahiri B, Ji X, et al. Good solid-state electrolytes have low, glass-like thermal conductivity. *Small*, 2021, 17: 2101693

Summary for “无机固态电解质中的晶格动力学行为”

Lattice dynamics in inorganic solid state electrolytes

Chaohong Guan^{1,2†}, Renyu Cai^{1†}, Zhan Yu¹, Yucheng Fu¹, Runxin Ouyang¹ & Hong Zhu^{1,2*}¹ University of Michigan-Shanghai Jiao Tong University Joint Institute, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China² School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: hong.zhu@sjtu.edu.cn

As the enabling component of all-solid-state batteries, inorganic solid-state electrolytes govern both energy and safety metrics. However, widely studied families such as sulfides, oxides, and halides still face a fundamental challenge: structure-based, static descriptors often improve one figure of merit at the expense of another, making it difficult to simultaneously maximize room-temperature ionic conductivity and chemical, electrochemical, and thermal stability. Because ion transport is a thermally activated process emerging from collective atomic vibrations, a lattice dynamics perspective that resolves phonon dispersions, lifetimes, and anharmonic couplings offers a direct atomistic route to rational design. In this review, we summarize the recent progress in understanding ion transport mechanisms and stability in inorganic solid electrolytes from the perspective of lattice dynamics and offer actionable design implications. We first outline experimental and computational toolkits that access dynamics across time and length scales, including inelastic and quasi-elastic neutron scattering to probe phonon spectra and jump diffusion, Raman/infrared spectroscopy, pulse-echo ultrasonics to capture optical modes and elastic stiffness, first-principles phonon calculations for harmonic descriptors, and molecular dynamics augmented by machine-learned interatomic potentials for large-scale, long-term simulations and spectral reconstructions. We then discuss the transport mechanisms revealed by these approaches and how vibrational attributes reshape the migration landscape. Lattice softening, achieved with more polarizable anions or flexible frameworks, flattens the potential-energy surface, amplifies cation vibrational amplitudes, and lowers saddle-point barriers. However, instances where global softening fails to predict conductivity motivate mode-resolved descriptors beyond a single band-center metric. The rotational dynamics of polyanions couple to cation motion via two pathways: rare, large-angle rotor-like events and far more prevalent small-amplitude local reconfigurations of coordinating units. The latter continuously relaxes bottlenecks and reduces transition-state energies at operating temperatures, rationalizing why rotation can aid diffusion in some chemistries yet appear ineffective in others. The Meyer-Neldel rule interplay between the activation energy and the pre-factor reflects variations in the vibrational entropy and attempt frequency along the reaction coordinate, and tailoring the relative weight of high- versus low-frequency modes in the transition state enables either leveraging compensation to sustain conductivity or deliberately breaking it to boost pre-factors as barriers are lowered. In parallel, strong anharmonicity, manifested as phonon softening, linewidth broadening, and selective quasiparticle breakdown, dynamically modulates bottlenecks and induces liquid-like sublattice responses that facilitate rapid hopping while preserving overall crystallinity. Finally, a small number of critical phonon modes, often low-frequency framework tilts or specific optical modes at the Brillouin zone center, have been shown to dominate hopping events and can be selectively activated by chemical or external stimuli. We further connect the lattice dynamics descriptors to stability. The anion phonon band center correlates with the oxidation potential in many chemistries, whereas intrinsic anharmonicity can stabilize phases that are harmonically unstable and simultaneously depress thermal conductivity, thereby shaping heat management. Vibrational spectra help decouple ionic and thermal transport and rationalize anomalous temperature trends in thermal conductivity across representative electrolytes. Drawing on these threads, we propose a coherent framework linking phonon characteristics to both conductivity and stability, offering practical guidelines for chemical and structural selection across inorganic solid-state electrolytes. We also underscore the importance of electrode-electrolyte interfaces and the opportunities offered from a lattice dynamics perspective. By consolidating concepts, tools, and case studies, this review reframes solid-electrolyte design around lattice dynamics and charts routes for multi-property optimization in next-generation all-solid-state batteries.

solid-state electrolyte, ionic transport, lattice dynamics, thermal stabilitydoi: [10.1360/CSB-2025-0696](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0696)