第 53 卷第 6 期　　硅 酸 盐 学 报　　Vol. 53，No. 6
2025 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2025
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250783

综 合 评 述

高电极相容性的氯化物基超离子导体

杨张弛[1]，姚宏斌[1,2]，殷逸臣[1,2]，罗锦达[1]

(1. 中国科学技术大学化学与材料科学学院，合肥 230026；2. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心，合肥 230026)

摘　要：相对于传统商用锂离子电池，使用不易燃无机固体电解质的全固态锂电池可在实现高电压和大容量的同时确保电池的安全性。为实现全固态锂电池在室温条件下的稳定循环，开发具有良好电极相容性的超离子导体作为无机固体电解质材料显得至关重要。2018 年，采用 Li_3YCl_6 快离子导体作为电解质的 InLi/$LiCoO_2$ 全固态锂电池在无需任何额外界面修饰情况下即可实现室温下的稳定循环，这使得氯化物基固体电解质材料重新引起关注，并在近几年得到飞速发展。本文首先强调了良好的正极相容性是氯化物基超离子导体最具吸引力的优势，同时指出传统氯化物基电解质在负极侧的界面不稳定性来源于易被还原的中心金属元素，并提出了通过非密堆积型阴离子亚晶格实现氯化物基超离子导体更快、更低势垒的离子传导设计思路。最后，总结了近几年氯化物基固体电解质材料的研究进展，并讨论了在其大规模应用之前仍需解决的问题。

关键词：氯化物基固体电解质；超离子导体；电极相容性；非密堆积结构
中图分类号：TQ152　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2025)06–1751–13
网络出版时间：2025–05–19

选用能提供更高输出电压和更大容量的电极材料组合可以提升锂电池的能量密度，但同时也会加剧由易燃易爆的有机电解液引起的安全担忧。因此，为了兼顾能量密度和安全性，需要使用不易燃的固体电解质替代商用锂离子电池使用的有机电解质[1–2]，构建全固态锂电池。作为全固态锂电池中最关键的组成部分，固体电解质直接决定着电池的性能发挥。因此，实现长寿命、高比能的全固态锂电池，需要具备高室温离子电导率、宽电化学窗口和良好界面接触的固体电解质[3]。目前，主流的固体电解质，包括硫化物[4–5]、聚合物[6–7]和氧化物[8–9]，均无法同时满足这些要求。

相比于二价硫离子和氧离子，单价氯阴离子与锂阳离子之间的静电作用更弱，因此，在氯化物基无机固体电解质材料中更有利于离子的快速迁移。更吸引人的是，金属—氯键较低的键能和氯离子的高电负性赋予了氯化物基固体电解质较好的形变性和高的抗氧化能力。因此，氯化物非常适合于开发高正极相容性的超离子导体。2018 年，日本松下公司的 Tetsuya Asano 等开发了 Li_3YCl_6 无机固体电解质并实现了无包覆 $LiCoO_2$ 正极在室温下的稳定循环[10]，这使得氯化物基固体电解质重新引起了人们的关注。随后，一系列具有 $Li_xM_yCl_n$(M 代表非锂金属元素)[10–20]化学通式的氯化物基锂离子导体(如 Li_3InCl_6、Li_3ScCl_6 和 Li_2ZrCl_6 等)相继出现。2022 年，加拿大滑铁卢大学的 Linda F. Nazar 团队利用 $Li_2In_{1/3}Sc_{1/3}Cl_4$ 匹配高镍正极 NCM85 实现了循环寿命超过 3000 圈和充电电位高达 4.8 V 的全固态锂电池[21]，进一步证实了氯化物基固体电解质应用于长循环、高能量密度全固态锂电池的巨大潜力。

本文基于近几年来氯化物基超离子导体在开发与应用中的一系列进展，从锂离子电导率和电极相容性的角度讨论了它们相比于其它类型固体电解质的优势和面临的问题，并提出非密堆积型阴离子亚晶格的结构设计和合理的框架元素选择是实现更快离子传导和更稳定电极界面的潜在策略。此外，

收稿日期：2024–12–07。　修订日期：2025–02–02。
基金项目：国家自然科学基金(22475235，22325505，22305236)；安徽省科技创新攻坚计划项目(202423h08050005)。
第一作者：杨张弛(2004—)，男，本科。
姚宏斌(1983—)，男，博士，教授。
通信作者：殷逸臣(1995—)，男，博士，教授。

Received date: 2024–12–07.　**Revised date:** 2025–02–02.
First author: YANG Zhangchi (2004–), male, Undergraduate.
YAO Hongbin(1983–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: yangzhangchi@mail.ustc.edu.cn
yhb@ustc.edu.c
Correspondent author: YIN Yichen(1995–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: artist@ustc.edu.cn

还指出了目前由氯化物本身物化特性引起的问题与挑战，比如气氛敏感性和负极不稳定性等。本文聚焦氯化物基固体电解质体系，在系统梳理其进展和局限性的同时，深入剖析了氯化物基固体电解质在实用化过程中仍面临的挑战，以期激发相关领域更为深入的研究和创新，进而有效推动氯化物基固体电解质的持续发展及其在全固态锂电池中的应用。

1 正极相容性

得益于金属—氯键较低的键能和氯离子的高电负性，氯化物基固体电解质通常具有良好可形变性和高抗氧化能力(体现在循环过后与正极较好的接触性[21]以及 CV 测试结果中高压下无明显氧化电流[22])，从而表现出优良的正极相容性。

2018 年，日本松下公司的 Asano 等报道了使用 Li_3YCl_6 匹配无包覆 $LiCoO_2$ 正极的全固态锂电池，实现了 94.58%的首圈库伦效率[10]；而复合正极中使用硫化物电解质 Li_2S–P_2S_5 的全固态锂电池仅展现出 84%的首圈库伦效率(见图 1a)。显然，相较于硫化物，氯化物在正极界面稳定性方面的优势更为突出。自此之后，一系列氯化物基固体电解质 $Li_xM_yCl_n$，包括 Li_3InCl_6、Li_3ScCl_6 和 Li_2ZrCl_6 等，相继被合成出来，并实现了无包覆的 4 V 级层状氧化物正极在室温下的稳定循环[13–15]。

截至 2022 年，氯化物基全固态锂电池的循环寿命仅为 100 圈左右，且充电截止电位多为 4.2 V，然而商业化锂离子电池也能较轻松地达到此性能水平。这表明氯化物基全固态锂电池在循环寿命与充电截止电位方面仍面临较大的提升空间与竞争压力，亟待进一步突破与优化，以增强其应用潜力与市场竞争力。

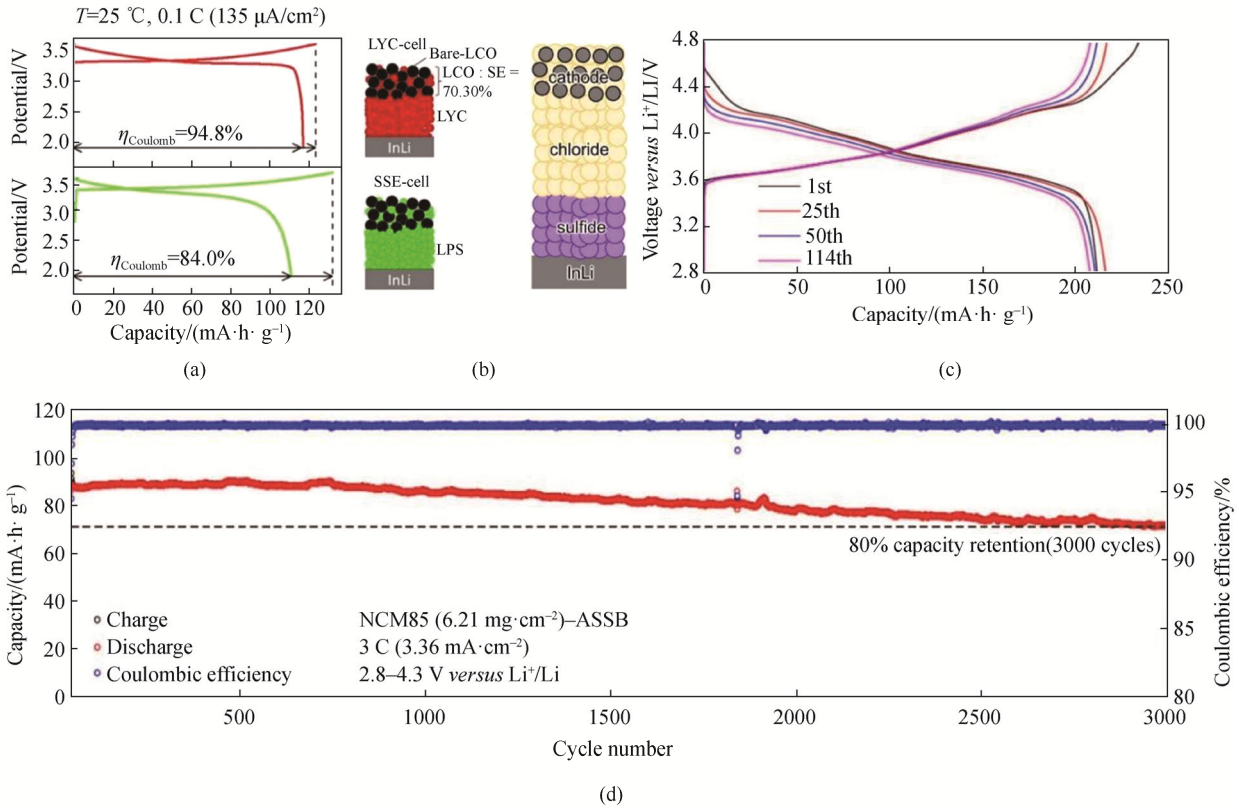


图 1 氯化物基固体电解质的高电压正极相容性 (a)$LiCoO_2$ 正极分别匹配 Li_3YCl_6 和 Li_2S–P_2S_5 的首圈库伦效率对比[10]。(b)基于氯化物基固体电解质的全固态锂离子电池典型内部结构，其中，包含了负极端的硫化物固体电解质缓冲层。(c)匹配 $Li_2In_{1/3}Sc_{1/3}Cl_4$ 的 NCM85 高镍正极以 4.8 V 为充电截止电位的电压曲线[23]。(d)以 3 C 电流密度循环时匹配 $Li_2In_{1/3}Sc_{1/3}Cl_4$ 的 NCM85 锂离子电池的超长循环寿命[23]

Fig. 1 High-voltage cathode compatibility of chloride SE. (a) Comparison of first cycle Coulombic efficiency of $LiCoO_2$ when paired with Li_3YCl_6 or Li_2S-P_2S_5[10]. (b) Typical inner structure of chloride SE-based ASSLBs, containing sulfide SE as a buffer layer at the anode side. (c) When charged to 4.8 V *vs.* Li^+/Li, voltage curve of high-nickel cathode NCM85 enabled by $Li_2In_{1/3}Sc_{1/3}Cl_4$[23]. (d) Ultralong cycling of the NCM85 ASSLB at a 3 C rate enabled by $Li_2In_{1/3}Sc_{1/3}Cl_4$[23]

相比于最初 Li_3YCl_6 基全固态锂电池的内部结构(见图 1a)，硫化物固体电解质缓冲层(如 Li_6PS_5Cl)逐渐被采用，以隔离氯化物基固体电解质和负极的界面副反应，从而提升循环稳定性(见图 1b 和表 1)。得益于多年的体系开发以及电池组装工艺的进步，2022 年，Nazar 团队报道的 $Li_2In_{1/3}Sc_{1/3}Cl_4$ 可匹配未包覆的高镍正极 NCM85 实现 4.8 V 的超高截止电位(见图 1c)和超过 3000 圈的超长循环寿命(见图 1d)[23]。除了结晶态的氯化物基固体电解质，日本 Protonmater 公司的 Ishiguro 等采用无定形 $LiTaCl_6$ 匹配裸露的 NCM91 正极也能达到相似的高截止电位和长循环寿命[24]。

这些报道进一步显示了氯化物基固体电解质在耐受高镍正极超高工作电位和实现正极超长循环寿命方面的巨大潜力，也展现出了相较于商业化电解液的巨大优势。但是姚宏斌课题组在 2024 年发现，在全固态锂电池中，超高镍正极(如 NCM92)与氯化物电解质也会发生由电化学分解和物理接触失效引起的界面恶化。在高截止电压(4.8 V)条件下，正极/电解质界面阻抗显著增加，导致电池极化增大，容量快速衰减。同时，界面物理接触逐渐丧失，并伴随高压下活性氧的释放，以及金属氧化物、氧氯化物副产物和微裂纹的生成。这些副产物和裂纹严重影响了电解质/正极界面处的稳定性和锂离子传输效率，使得电池性能快速下降[25]。

表 1　氯化物基固体电解质基全固态锂电池循环性能的总结[10,13–15,23–24]

Table 1　Summary of cycling performances of ASSLBs enabled by chloride SEs[10,13–15,23–24]

Electrolyte	Type	Anode buffer layer	Cathode	Voltage/V vs Li^+/Li	Cell performances	year	ref
Li_3YCl_6	InLi alloy	N/A	LCO	2.5–4.2	~0.7 mA·h cm^{-2} 0.1 C, 100 cycles 98% retention	2018	[10]
Li_3InCl_6	InLi alloy	$Li_{10}GeP_2S_{12}$	LCO	2.5–4.2	~1.3 mA·h cm^{-2} 0.1 C, 100 cycles 74.8% retention	2019	[13]
Li_3ScCl_6	InLi alloy	N/A	LCO	2.5–4.2	~0.9 mA·h cm^{-2} 0.1 C,160 cycles 2.8% retention	2020	[14]
Li_2ZrCl_6	InLi alloy	Li_6PS_5Cl	LCO	2.5–4.2	~0.65 mA·h cm^{-2} 0.5 C, 100 cycles ~87.7 % retention	2021	[15]
$Li_2In_{1/3}Sc_{1/3}Cl_4$	InLi alloy	$Li_{6.7}Si_{0.7}Sb_{0.3}S_5I$	NCM85	2.8–4.3	~0.55 mA·h cm^{-2} 3 C,3000 cycles 80% retention	2022	[23]
				2.8–4.8	~1.3 mA·h cm^{-2} 0.2 C,110 cycles 95% retention	2022	[23]
$LiTaCl_6$	InLi alloy	$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}$	NCM91	2.7–4.3	1.33 mA·h cm^{-2} 2 C, 2500 cycles 96.1 % retention	2023	[24]
				2.5–4.8	7.27 mA·h cm^{-2} 0.3 C.200 cycles 90.5 % retention	2023	[24]

2　负极稳定性

尽管氯化物基固体电解质具有出色的正极相容性，但应用固体电解质的另一个主要目的是用锂金属负极替代商业化石墨负极，从而在保证安全性的前提下实现更高的能量密度[25–26]。但 $Li_xM_yCl_n$ 型传统氯化物基固体电解质在匹配常用锂电池负极材料(包括 InLi 合金和锂金属)时界面不稳定[27]。例如，$Li/Li_2ZrCl_6/Li$ 对称电池在 0.5 m·A/cm^2 的电流密度下，经过 85 h 循环后就呈现出快速增长的、超过 2.5 V 的内部极化(见图 2a)[28]。此外，Li_2ZrCl_6 固体电解质表面在接触锂金属之后变黑(见图 2b)，说明存在剧烈的界面副反应。

德国吉森大学的 Janek 课题组研究了氯化物基固体电解质 Li_3InCl_6 和锂金属之间的界面反应过程[28]。根据原位 X-射线光电子能谱(XPS)分析结果，发现 Li_3InCl_6 中的中心金属元素 In^{3+}在接触锂金属负极后容易被还原成金属态 In^0，因此形成了一种离子/

电子混合导体的中间层。LiCl 的产生以及固体电解质的分解使这种逐渐增厚的中间层锂离子传导性能很差(见图 2c)，进而导致 Li/Li_2ZrCl_6/Li 对称电池在 90 h 的循环中展现出逐渐增加的界面电阻(见图 2d 和图 2e)，表明存在不断恶化的固体电解质/锂负极界面。

即使 InLi 合金负极具有比金属锂负极更高的电位(0.6 V*vs.* Li^+/Li)，也只有很少一部分氯化物基固体电解质能耐受与 InLi 合金的直接接触(比如 Li_3YCl_6 和 Li_3ScCl_6)[10,14]，所以，通常需要用缓冲层(比如 Li_6PS_5Cl)来隔绝剧烈的界面副反应[23–24]。但这一策略会极大地增加全电池的重量，降低其能量密度，并使电池的组装过程复杂化。

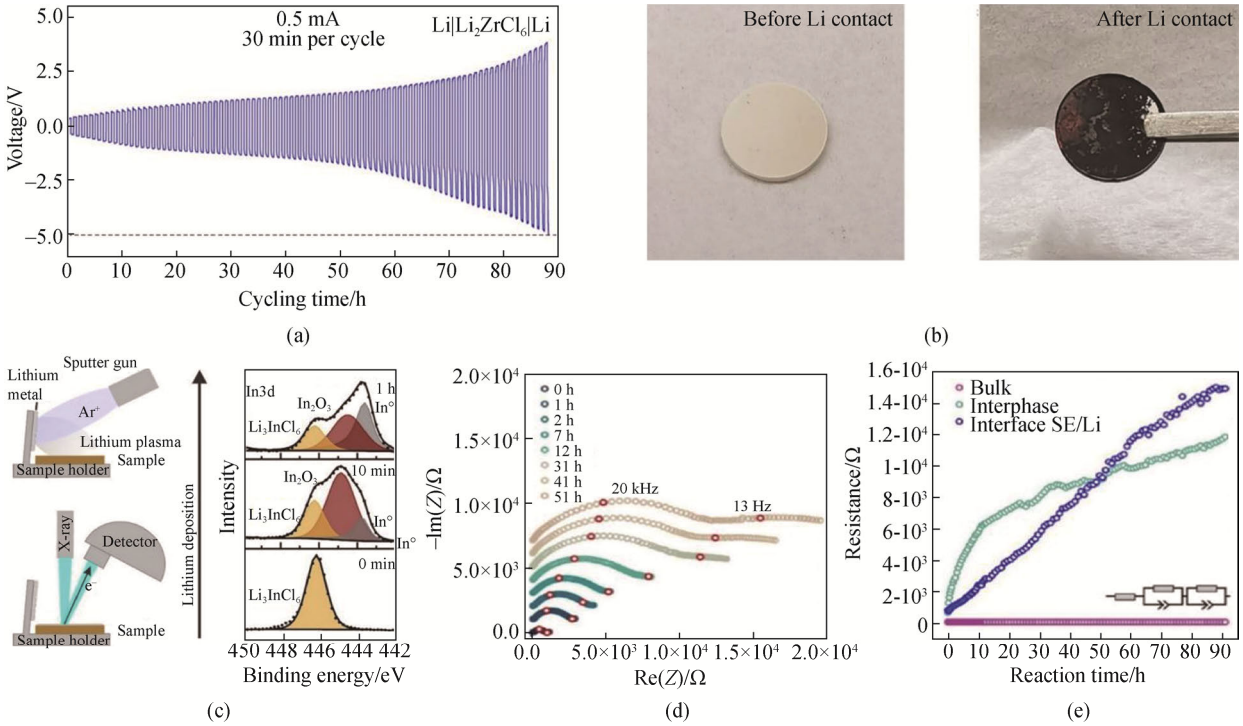


图2 氯化物基固体电解质对金属锂负极的界面不稳定性 (a)0.5 mA 条件下 Li/Li_2ZrCl_6/Li 对称电池的恒流循环曲线(每个沉积/脱出循环 30 min[29]。(b)Li_2ZrCl_6 片在接触锂金属 240 h 前后的照片[29]。(c)Li_3InCl_6 与金属锂接触的过程中，In3d 的 XPS 谱[28]。(d–e)Li|Li_3InCl_6|Li 对称电池的阻抗响应随时间变化曲线(d)，以及不同反应时间的电阻随时间变化曲线(e)[28]

Fig. 2 Interface instability of chloride SEs towards lithium metal anode (a) Galvanostatic cycling profiles of the symmetric Li/Li_2ZrCl_6/Li cell at 0.5 mA (30 min per plating/stripping cycle)[29]. (b) Photographs of Li_2ZrCl_6 before (left) and after (right) the contact with lithium for 240 h[29]. (c) Schematic illustration of lithium metal deposition on SE with an argon sputter gun and subsequent X-ray photoelectron spectroscopy (left). X-ray photoelectron In-3d spectra during lithium deposition on Li_3InCl_6. Intensity of lines representing pristine Li_3InCl_6 decrease with time indicating coverage of the SE by the growing interphase[28]. (d–e) Temporal evolution of the impedance response of a symmetric Li|Li_3InCl_6|Li cell, stacked without rescaling and shifted by 1 kΩ for each spectrum (d), and temporal evolution of the resistances of the different reaction times(e)[28]

正如前面所讨论的，固体电解质/负极界面失效的主要原因是由中心金属元素还原引起的固体电解质的持续分解。因此，应该选择更耐还原的低电负性元素来构建锂离子传导框架。2023 年，姚宏斌课题组发现 La 具备 1.1 的低电负性，显著低于常用中心金属元素(如 In(电负性 1.78)和 Ta(电负性 1.5))。因此，$LaCl_3$ 基固体电解质理论上具有更好的负极界面稳定性[30–31]。在循环 50 h 后，$Li_{0.388}Ta_{0.238}La_{0.475}Cl_3$ 固体电解质表面的 SEM 照片结果表明，界面平整致密，没有枝晶形成[30]。$LaCl_3$ 基电解质 $Li_{0.388}Ta_{0.238}La_{0.475}Cl_3$ 在对称电池中匹配金属锂循环 50 h 后，XPS 结果显示只有一小部分 La(表面仅 8.4%，随深度递减)被还原成金属态 La^0(见图 3a)。低还原比例使得中间相具有超低的电子电导，减缓了进一步加剧的界面反应。该电池展现出超过 5000 h 的超长循环寿命，而且电压曲线非常平稳，反映了在电解质和锂金属界面稳定的锂沉积/脱出过程(见图 3b)。

此外，孙学良团队也提出了一种氟化界面策略来实现更好的负极稳定性[32]。根据 F 的 1s 谱(见

图 3c)可以看出，循环过程中，$Li_3YBr_{5.7}F_{0.3}$ 在金属锂表面产生的 LiF 和 YF_x 起到了对固体电解质的保护作用，坚固的富氟层显著减缓了还原反应进程并抑制了固体电解质的降解。因此，相比于没有氟化界面的 Li/Li_3YBr_6/Li 电池产生的巨大极化(1 V)，$Li_3YBr_{5.7}F_{0.3}$ 对称电池展现出更为平稳的电压曲线，且实现了超过 1000 h 的长循环寿命(见图 3d)。

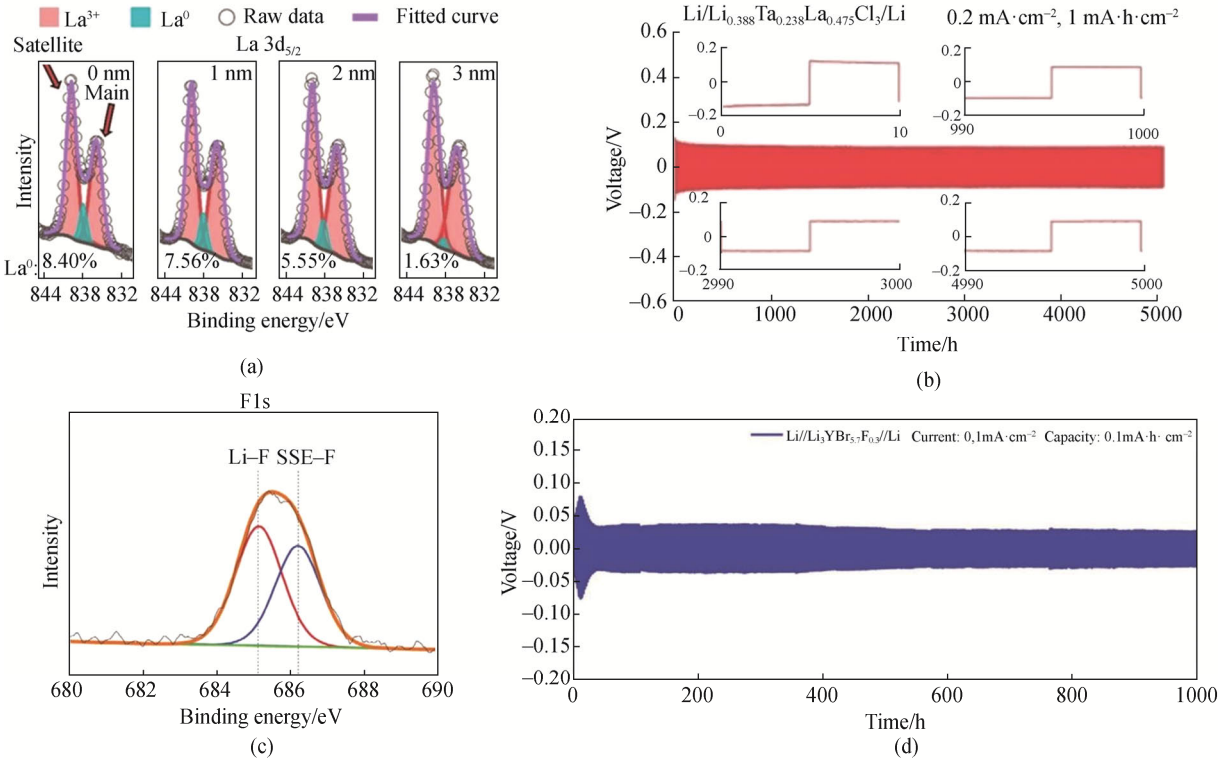


图 3　与锂金属负极界面更稳定的氯化物基固体电解质(a)50 h 循环后，不同深度下 $Li_{0.388}Ta_{0.238}La_{0.475}Cl_3$ 固体电解质界面 La $3d_{5/2}$ 的 XPS 谱[29]。(b)30 ℃时 Li/$Li_{0.388}Ta_{0.238}La_{0.475}Cl_3$/Li 对称电池在电流密度 0.2 mA/cm^2 和面容量 1 mAh/cm^2 下循环的电压曲线。(c)Li/$Li_3YBr_{5.7}F_{0.3}$/Li 界面 F 1s 的 XPS 谱[31]。(d)Li/$Li_3YBr_{5.7}F_{0.3}$/Li 对称电池在电流密度 0.1 mA/cm^2 和面容量 0.1 mA/cm^2 下循环时的电压曲线[31]

Fig. 3　Chloride SEs with more stable interface towards lithium metal anode (a) Depth-dependent La $3d_{5/2}$ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of the interface of $Li_{0.388}Ta_{0.238}La_{0.475}Cl_3$ SE after 50 h of cycling[29]. (b) Voltage profile of a Li/$Li_{0.388}Ta_{0.238}La_{0.475}Cl_3$/Li symmetric cell cycled under a current density of 0.2 mA/cm^2 and areal capacity of 1 mAh/cm^2 at 30 ℃. Insets: corresponding magnified voltage profiles indicate steady Li plating/stripping voltages[29]. (c) XPS spectra of F 1s at the Li/$Li_3YBr_{5.7}F_{0.3}$ interface[31]. (d) Li/$Li_3YBr_{5.7}F_{0.3}$/Li symmetric cells at 0.1 mA/cm^2 with the capacity of 0.1 mAh/cm^2[31]

3　离子电导率

虽然传统的 $Li_xM_yCl_n$ 型氯化物基固体电解质具有良好的正极相容性，但是它们的离子电导率一般在 1 mS/cm 左右(图 4)[10–13,16,20,30,33–35]，明显低于硫化物(超过 10 mS/cm，甚至可以达到 32 mS/cm)[4–5,35]和有机电解液(约等于 10 mS/cm)[36–37]。低的离子电导率会在两个方面限制氯化物基固体电解质在全固态锂电池中的应用：一是在实际电池制造成膜过程中，粘结剂的添加会导致电解质连续传导网络的部分中断，进而会不可避免地阻碍离子电导。因此，固体电解质本身就需要具备高的离子电导率，以减轻充放电过程的极化效应；二是低的离子电导率无法保障锂离子在复合正极中的高效传输，使得正极材料在实际电池中无法充分释放容量，尤其限制了其在厚电极、高倍率(如>4 mA·h/cm^2 面容量，>3 C 充电倍率)下的容量发挥。因此，提升氯化物基固体电解质的室温离子电导率十分重要。

3.1　从密堆积到非密堆积阴离子晶格

对于结晶态的氯化物基固体电解质，离子电导率主要受锂离子在晶格中的扩散路径影响，而该路径直接由晶体结构决定。在氯化物基固体电解质中，阳离子与阴离子的半径比(r^+/r^-)一般在 0.22 到 0.50 之间，所以中心阳离子的配位数通常为 4 或 6(见表 2)。传统氯化物基固体电解质大多拥有相似的密堆

积阴离子亚晶格，即立方最密堆积(ccp)或者六方最密堆积(hcp)，这 2 种结构分别决定了 2 种不同的离子传导路径[38]。在 hcp 阴离子亚晶格中(如 Li_3YCl_6，见图 5a)，锂离子扩散是各向异性的，沿着 c 轴方向有一维扩散通道，锂离子在相邻的共面八面体位点之间迁移，这些八面体位点由 *ab* 平面通过四面体间隙位点连接[10]。而在 ccp 阴离子亚晶格(如 Li_3ScCl_6，见图 5b)中，因存在一个三维的各向同性离子传导网络，所以，锂离子沿着八面体–四面体–八面体路径迁移[14]。

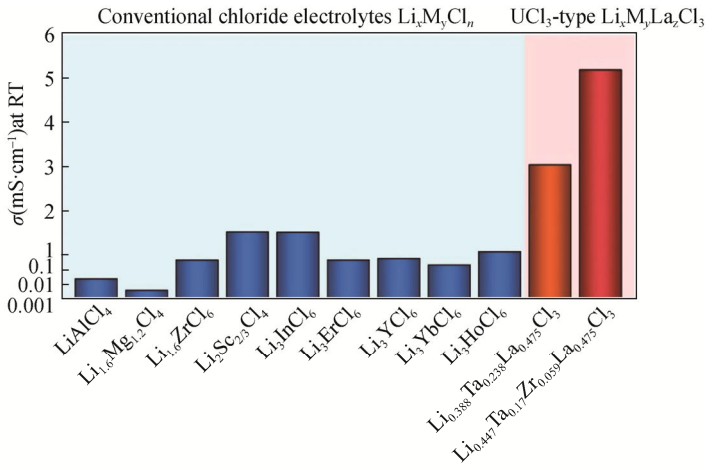


图 4 近年来报道的晶态氯化物基固体电解质室温离子电导率比较[10–13,16,20,30,33–35]

Fig. 4 Comparison of room temperature ionic conductivity of crystalline chloride SEs[10–13,16,20,30,33–35]

表 2 典型氯化物基固体电解质的中心阳离子和配位结构信息[10–13,16,19,30,33–35]

Table 2 Structural information of some typical chloride SEs[10–13,16,19,30,33–35]

Electrolyte	$LiAlCl_4$	Li_2MgCl_4	Li_2ZrCl_6	$Li_2Sc_{2/3}Cl_4$	Li_3InCl_6	Li_3ErCl_6	Li_3YCl_6	Li_3HoCl_6	UCl_3-type
Central cation	Al	Mg	Zr	Sc	In	Er	Y	Ho	Ln: La–Gd
Ionic Radius/pm	39	72	72	74.5	80	89	90	90.1	110.7–121.6
r^+/r^-	0.22	0.40	0.40	0.41	0.44	0.49	0.50	0.50	0.61–0.67
Structrual unit	Tetrahedron [$AlCl_4$]				Octahedron [MCl_6]				Tricapped trigonal Prism[$LnCl_9$]
Coordination number	4				6				9
Packing style	ccp			Close packing		hcp			Non-close packing

相比于–2 价氧离子，–1 价氯离子与锂离子之间表现出更弱的静电相互作用，因此，氯化物基固体电解质通常能达到超过 1 mS/cm 的良好室温离子电导率。然而，传统氯化物基固体电解质的密堆积型阴离子亚晶格结构却限制了锂离子传导率的进一步提升。这种结构剩余的空位不足，使其离子传导相比于非密堆积的硫化物基超离子导体(比如 LGPS 型电解质离子电导率>10 mS/cm，能垒约为 0.2 eV)[4–5]具有更高的传导能垒(> 0.3 eV)。因此，为了提升氯化物基固体电解质的锂离子电导率，发展新型非密堆积阴离子亚晶格作为锂离子传导框架是一个值得关注的方向。

2021 年，姚宏斌课题组提出了基于镧系金属氯化物晶格 $LnCl_3$(Ln 代表轻镧系元素，如 La、Ce、Sm)的 UCl_3 型单价离子(Na^+、Li^+、K^+、Ag^+、Cu^+)超离子导体的概念[30]，并发现含有大尺寸中心阳离子(如 La^{3+}，半径 122 pm)和九配位结构单元[$LaCl_9$]的 $LaCl_3$ 晶体具有非密堆积阴离子亚晶格[29]，这与传统 $Li_xM_yCl_n$ 所共有的密堆积方式截然不同。La 空位连通了 *c* 轴方向平行的大尺寸一维通道(见图 5c)，使得锂离子从原先的只能沿 *c* 轴方向迁移变成了 3 位联通的传导模式，理论上极大地提升了离子电导率。根据 AIMD 模拟，$LaCl_3$ 基超离子导体可以达到超过 10 mS/cm 的离子电导率。实验上进

一步证实了该体系的锂离子电导率可以达到 5 mS/cm，锂离子迁移能垒小于 0.2 eV，明显优于传统氯化物基固体电解质 $Li_xM_yCl_n$(见图 4)。这项工作启发了后续基于 UCl_3 型非密堆积亚晶格的固体电解质实现超快离子传导的更多体系设计和更深入的研究[39–40]。

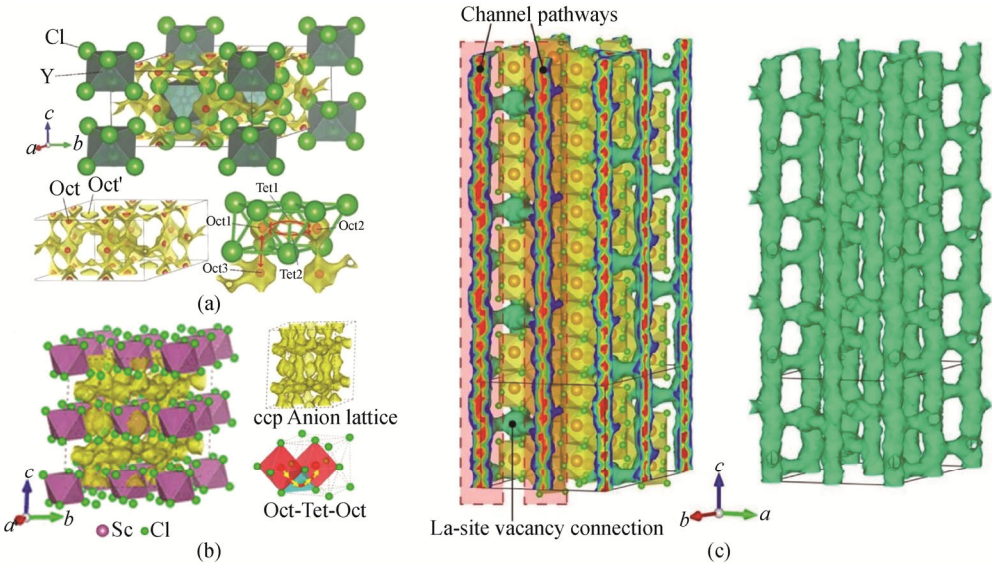


图 5　锂离子在一些典型氯化物基固体电解质中的迁移路径 (a)键价位能(BVSE)计算方法得出的 Li_3YCl_6 晶格中的锂离子势能图[10]。(b)通过从头算分子动力学(AIMD)模拟得到的 Li_3ScCl_6 晶格中的锂离子概率密度等值面[14]。(c)AIMD 模拟得到的含镧空位的 $LaCl_3$ 晶格中的锂离子概率密度等值面[27]

Fig. 5　Migration paths of lithium ions in some typical chloride SEs (a) Calculated bond valence site energy (BVSE) method-based lithium-ion potential map in the Li_3YCl_6 lattice[10]. (b) The Li^+ probability density marked by yellow isosurfaces from ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations in the Li_3ScCl_6 structure[14]. (c) Li^+ probability density, represented by green isosurfaces from AIMD simulations in the vacancy-contained $LaCl_3$ lattice[29]

3.2　新型非密堆积亚晶格的阴离子取代

尽管希望借助非密堆积阴离子亚晶格实现更快的锂离子传导，但晶体数据库的检索结果表明，这种结构特征仅存在于极少数含锂的金属氯化物中；另一种常用的提升离子电导率的方法是通过异价阳离子掺杂调整载流子和空位浓度。高价阳离子的引入会产生锂离子和原中心金属离子的空位缺陷，从而优化载流子和空位浓度的相对比例，提升电导率。但这种方法通常无法彻底改变中心金属离子的成键性质和配位方式。所以，对于单一阴离子的传统氯化物固体电解质 $Li_xM_yCl_n$，难以通过阳离子掺杂来改变阴离子堆积方式。

2023 年，松下公司的 Tanaka 团队报道了新型金属氯氧化物材料 $LiNbOCl_4$，该材料具有非密堆积阴离子亚晶格，锂离子传导框架由共氧顶点的 NbO_2Cl_4 八面体构成[41]，这种结构具有更开放的晶格框架，能为锂离子提供更大的迁移空间(图 6a)。根据开源的 Zeo++软件计算，$LiNbOCl_4$ 中的锂离子扩散瓶颈尺寸为 1.939 Å，明显大于 Li_3YCl_6(1.253 Å)和 Li_3YBr_6(1.122 Å)的。所以，$LiNbOCl_4$ 拥有的极高室温锂离子电导率(超过 10 mS/cm)，优于传统氯化物基固体电解质，甚至能与硫化物固体电解质媲美(图 6b)。$LiNbOCl_4$ 所呈现出的高室温离子电导率能保障在高电流密度下正极中的高效离子传导，使得 $LiNbOCl_4$ 基全固态锂电池在 5 C 的高倍率下容量保持率仍有 80%，远高于基于低离子电导率 Li_3YCl_6 固体电解质构建的电池(仅有 30%)。

此外，氯化物基固体电解质还能通过无定形化来实现超快锂离子传导。日本 Protonmater 公司的 Ishiguro 等[24]发现，含有不同阴离子的锂盐(LiF、LiCl、LiBr、LiI、Li_2O、LiOH、Li_2O_2 和 Li_2S)能通过 $TaCl_5$ 掺杂形成室温下高达 10.95 mS/cm(如 $LiTaCl_6$)离子电导率的无定形态固体电解质 $LiTaCl_5X_{n^-}$ $1/n(X^{n-}$ = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, O^{2-}, OH^-, O^{2-}, $S^{2-})$[24]。虽然氟离子具有强库伦作用力而被认为对锂离子传导不利，但氟离子掺杂的 $LiTaCl_5F$ 仍具有 4.37 mS/cm 的较高室温离子电导率。这种性质使它能够用于具有高面载量(7.31 mA·h/cm^2)和高充电电压(相对 Li^+/Li, 4.8 V)的正极，并表现出高达 93.06% 的首圈库伦效率(见图 6d)。

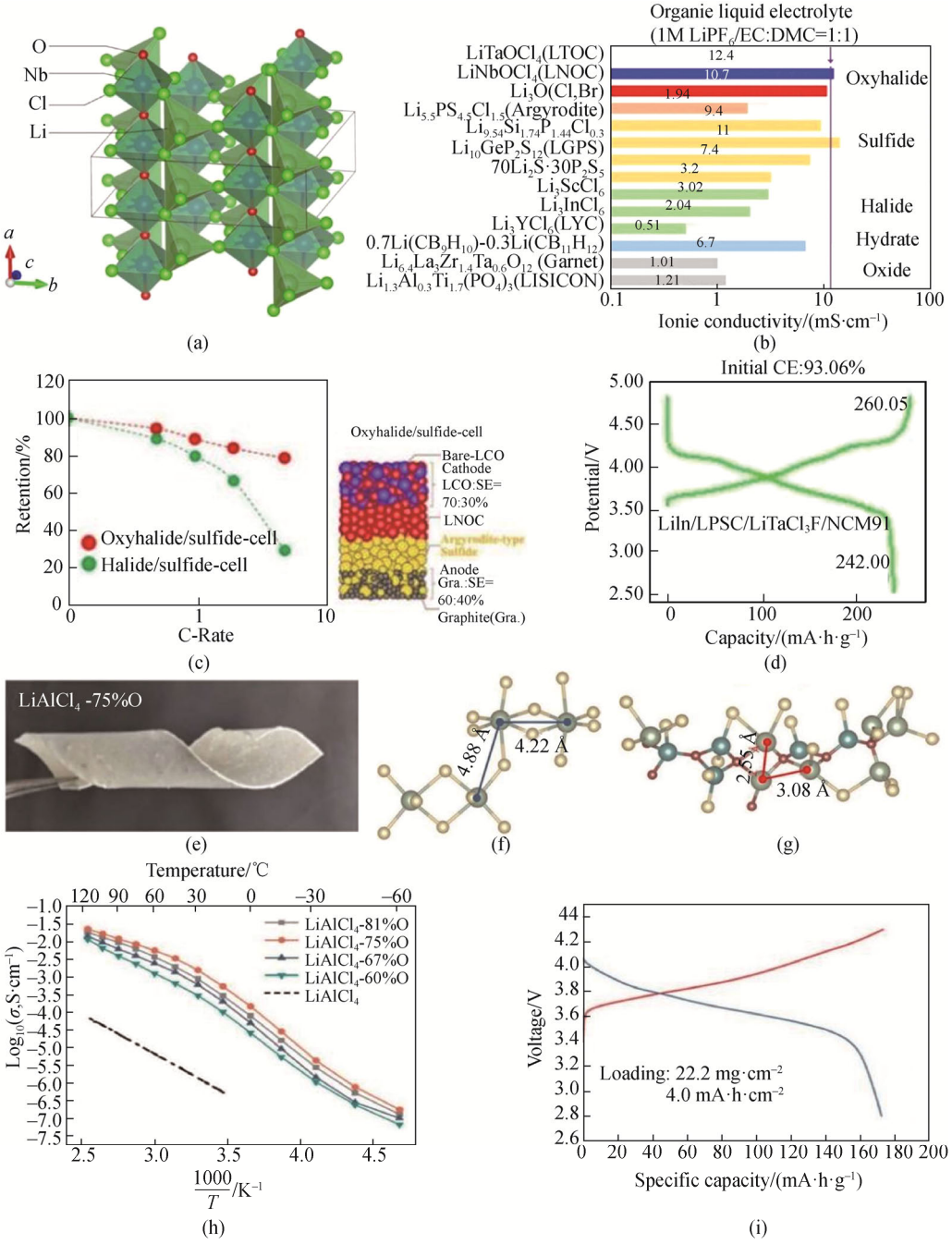


图 6 阴离子取代策略提升氯化物基固体电解质性能(a)$LiNbOCl_4$ 的晶体结构[41]。(b)$LiNbOCl_4$(蓝色条)和一些报道过的锂离子固体电解质的室温离子电导率对比[41]。(c)$LiNbOCl_4$/硫化物全电池和 Li_3YCl_6/硫化物全电池的不同充放电倍率相对于 0.1 C 的相对放电容量对比[41]，同时给出了电池的内部结构示意图。(d)以 LiIn 合金为负极，$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}$ 为夹层，NCM91 为正极，$LiTaCl_5F$ 为电解质的全固态电池的首圈充放电曲线[24]。(e)通过卷曲工艺得到的 $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ 弯曲膜[42]。(f-g)$LiAlCl_4$(f)和 $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$(g)中具有最短锂离子传导距离的结构碎片[42]。(h)$LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ 和 $LiAlCl_4$ 锂离子电导率随温度变化的 Arrhenius 曲线[42]。(i)采用厚正极和 $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ 固体电解质的 NCM622 电池的第 3 圈充放电电压曲线[42]

Fig. 6 Anion replacement for improving the performances of chloride SEs. (a) Crystal structure of the $LiNbOCl_4$ [41]. (b) Comparison of ionic conductivities between the $LiNbOCl_4$ (blue bar) and several reported Li-ion-SEs measured at room temperature [41]. (c) Relative discharge capacities of different C-rates with respect to 0.1 C of the oxyhalide/sulfide-full-cell and halide/sulfide-full-cell with Li_3YCl_6 for comparison[41]. Schematic cell structure is illustrated as well. (d) Charge-discharge curves at the initial cycle of the ASSB (4.8 V *versus* Li^+/Li) using LiIn as the anode, $Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}$ as the interlayer, NCM91 as the cathode and $LiTaCl_5F$ as the electrolyte [24]. (e) Winding membranes of $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ obtained by the rolling process [42]. (f–g) Microstructural fragments with the shortest Li^+ transition distances of $LiAlCl_4$ (f) and $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ (g) [42]. (h) Temperature-dependent conductivity (σ) of $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ and $LiAlCl_4$ [42]. (i) Voltage profiles at 3rd cycle of the NCM622 cell with thick cathodes enabled by $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ [42]

除了高室温离子电导率外，将氯化物基固体电解质的部分氯通过氧取代，还能赋予其独特的形态和力学性能。中科院物理研究所的胡勇胜课题组报道了一种具有聚合物黏弹性的 $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$(见图 6e)[42]。在这种结构中，O 和 Cl 的比例能保证 Al–O–Al 合适的尺寸，并且未连接氧的$[AlCl_x]^{3-x}$ 阴离子团可以起到增塑剂的作用。O 能将 $LiAlCl_4$ 中 Li^+的迁移距离从 4.22 Å 和 4.88 Å 极大地缩短到 $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ 中的 2.55 Å 和 3.08 Å(见图 6f 和图 6g)，进而将离子电导率从 1.2×10^{-3} mS/cm 提高到 1.52 mS/cm(见图 6h)。最吸引人的是，$LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ 与正极之间具有比传统氯化物基电解质更好的接触，这源自其良好的易形变性能和高效渗入电极的能力。即使在很低压力下(<0.1 MPa)，由该材料和 NCM622 厚电极(活性物质负载量 22.2 mg/cm^2，见图 6i)组成的电池也能在 4.3 V 充电截止电压下稳定循环 100 圈。

4　工艺多样性

目前，在实验室中氯化物基固体电解质的主流合成工艺仍然是机械球磨法，然而这种方法由于能耗较高、单次产量小、批次一致性差、对设备要求严格，难以运用于大规模生产。因此，开发适用于水相合成法及其他常用工业生产工艺的体系，对于氯化物基固体电解质和全固态锂电池的商业化、规模化生产尤为重要。2019 年，孙学良团队报道了一种基于 Li_3InCl_6 的简单且可扩展的水介导合成路线[22]。2024 年，清陶公司的郝旭霞团队报道了一种水介导合成的铁离子掺杂 $LaCl_3$ 基固体电解质[44]。该团队运用溶液反应再烘干的方法，合成出一种具有 0.741 mS/cm 离子电导率的 $Li_{0.5}Fe_{0.25}La_{0.58}Cl_3$ 材料。虽然用该种方法合成出的电解质在离子电导率方面相比传统机械球磨法合成的 $LaCl_3$ 基电解质仍有差距，但是提供了一种廉价、便捷和易规模化的合成思路。此外，孙学良团队在同年又报道了一种水合物 $AlCl_3\cdot6H_2O$ 辅助的公斤级合成氯氧化物固体电解质 $Li_{a/6}Al_{(b+1)/6}OCl_{(a+3b-9)/6}$ 的策略。该材料在 30℃下离子电导率可以达到 1 mS/cm，并且中心元素 Al 可用 Ta、Nb、Zr 和 Hf 代替，极大地拓展了此种合成方法的适用范围[45]。

5　总结与展望

本文主要从电极相容性和离子电导率的角度讨论了氯化物基固体电解质的优点、存在的局限性和常用的改性策略。图 7 中的年度进展总结可以帮助更好地理解氯化物基固体电解质近年来的发展，并启发对其更深入的研究和指明未来的发展方向：2018 年，因为未包覆的 4 V 级 $LiCoO_2$ 正极匹配 Li_3YCl_6 固体电解质实现了室温下的稳定循环，氯化物基固体电解质在多年无人问津后重新引起人们的关注[10]。之后，在 2019 年，孙学良团队报道了一种基于 Li_3InCl_6 的简单且可扩展的水介导合成路线[22]，该路线可以解决传统机械方法耗时的问题。为了系统深入地探索锂含量对结构和离子扩散的影响，孙学良团队于 2020 年对 Li_xScCl_{3+x} 进行了 AIMD 模拟[14]。上述氯化物基固体电解质，包括 Li_3YCl_6、Li_3InCl_6 和 Li_3ScCl_6，均使用了昂贵且低丰度的金属元素，这将导致高制备成本和可持续性问题。2021 年，Jung 等合成了以廉价 Zr 为中心元素的 Li_2ZrCl_6[11,15]。截至当时，氯化物基固体电解质能与 4 V 级别正极匹配并稳定充放电循环 100 圈左右。2022 年，Nazar 课题组用 $Li_2In_{1/3}Sc_{1/3}Cl_4$ 电解质和高镍正极 NCM85 匹配，将电池的循环寿命极大地提升到 3000 圈，进一步说明了氯化物基固体电解质可实现全固态锂电池超长工作时间的巨大潜力[21]。2023 年，通过筛选大体积中心阳离子(如 $LaCl_3$ 基固体电解质[28])或部分阴离子取代(如 $LiNbOCl_4$[40])，姚宏斌课题组和日本松下公司的 Tanaka 等相继发现了不同于传统氯化物基固体电解质的非密堆积型氯(氧)化物具有更快的离子传导(>10 mS/cm)和更低的迁移势垒(<0.2 eV)。此外，更多具有独特物化性质的新型氯化物基固体电解质被不断发现。例如，胡勇胜团队发现 $LiAlCl_{2.5}O_{0.75}$ 具有类似聚合物的黏弹性，该特性使其应用于低压堆叠和厚正极成为了可能[41]。2024 年，本课题组通过第一性原理计算模拟结合实验验证，系统地分析了卤化物超离子导体的晶体结构特征和独特传导机制，提出拥有大瓶颈尺寸和局部扭曲位点的非密堆积结构作为新型卤化物超离子导体的筛选原则[42]。

虽然氯化物基固体电解质方面已经取得了很大进展，一些棘手的问题仍未被解决。一是负极界面稳定性。即使姚宏斌课题组报道的 $LaCl_3$ 基固体电解质和加拿大西安大略大学孙学良团队报道的 $Li_3YBr_{5.7}F_{0.3}$ 固体电解质能让全固态锂金属电池在没有额外界面修饰的情况下循环[28,30]，但界面稳定性机制尚未被彻底阐明。而且，100 圈左右的循环寿命和 1 mA·h/cm^2 的容量还满足不了实际应用的需求。因此，需要更深入地认识界面演化，并通过构建人工界面层等方式进一步提升负极界面稳定性。

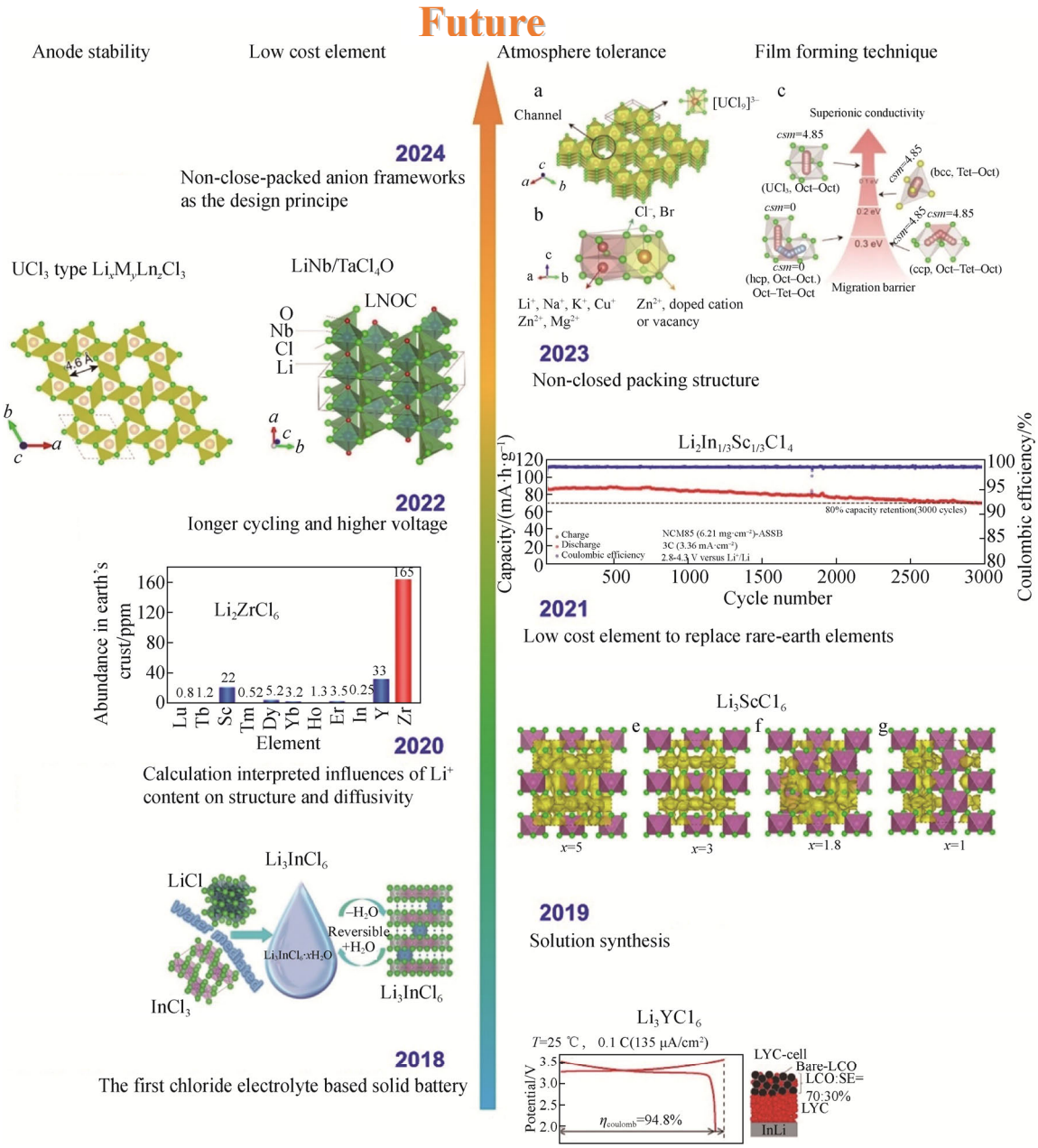


图 7 氯化物基固体电解质的发展历史和待解决问题[10–11,14–15,32,43,52–53]

Fig. 7 Development history and challenges to be addressed of chloride SEs[10–11,14–15,32,43,52–53]

二是尽管有团队报道过廉价的 Zr 基氯化物固体电解质[11,15,45]，但像 In、Ta、Sc 这样稀有且昂贵的元素仍然被大量用于合成高性能氯化物基固体电解质。从可持续性和大规模生产的因素进行分析，选用像 Mg、Ca、Al 这样廉价且高丰度的元素来构建离子传导网络，并同时保障高的离子电导率和好的电极相容性十分重要[41]。三是由于氯化物基固体电解质容易与水反应或结合[5]，其气氛耐受性需要得到改善，以降低干房中加工、储存和全固态锂电池在组装过程中的性能衰减。这一问题可借鉴硫化物固体电解质的表面分子工程策略，通过采用长链烷基硫醇、脂肪酸盐等有机修饰层来提升氯化物材料包括耐湿性能在内的表界面稳定性[46–47]。四是虽然硫化物电解质 Li_6PS_5Cl 可以隔绝氯化物电解质和负极之间的副反应，但某些氯化物固体电解质(如 Li_3InCl_6 和 Li_2ZrCl_6)与 Li_6PS_5Cl 之间也存在着很高的界面反应活性，会对全电池总阻抗的增加有贡献[48–49]，因此，在设计氯化物基全固态电池的内部结构时，也要考虑电解质层之间的界面相容性。

在人工智能助力科研发展的背景下，相应的卤

化物材料筛选方法也逐渐被采用。2022 年，姚宏斌课题组通过神经网络势函数(NNP)和随机表面行走(SSW)方法，高效预测 Li–Zr/Hf–Cl 体系的能量分布，加速材料筛选，成功预测出 2 种新型层状氯化物固体电解质 Li_2ZrCl_6与 Li_2HfCl_6[50]，为新型氯化物固体电解质材料的研发路线提供了新范式。

总而言之，通过利用氯化物基固体电解质的固有优势(如耐氧化性和可变形性)，同时克服其弊端(如负极不稳定性和气氛敏感性)，将加速推动氯化物基固体电解质从实验室研究走向实际应用[51]。

参考文献:

[1] FAMPRIKIS T, CANEPA P, DAWSON J A, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries[J]. Nat Mater, 2019, 18(12): 1278–1291.

[2] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. Nat Rev Mater, 2017, 2(4): 16103.

[3] TAN D H S, BANERJEE A, CHEN Z, et al. From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries[J]. Nat Nanotechnol, 2020, 15(3): 170–180.

[4] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. Nat Mater, 2011, 10(9): 682–686.

[5] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. Nat Energy, 2016, 1(4): 16030.

[6] CROCE F, APPETECCHI G B, PERSI L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Nature, 1998, 394: 456–458.

[7] MANUEL STEPHAN A, NAHM K S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Polymer, 2006, 47(16): 5952–5964.

[8] HAN X G, GONG Y H, FU K K, et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries[J]. Nat Mater, 2017, 16(5): 572–579.

[9] LUO W, GONG Y H, ZHU Y Z, et al. Transition from superlithiophobicity to superlithiophilicity of garnet solid-state electrolyte[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(37): 12258–12262.

[10] ASANO T, SAKAI A, OUCHI S, et al. Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(44): e1803075.

[11] KWAK H, HAN D, LYOO J, et al. New cost-effective halide solid electrolytes for all-solid-state batteries: Mechanochemically prepared Fe^{3+}-substituted Li_2ZrCl_6[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(12): 2003190.

[12] LI X N, LIANG J W, KIM J T, et al. Highly stable halide-electrolyte-based all-solid-state Li–Se batteries[J]. Adv Mater, 2022, 34(20): e2200856.

[13] LI X N, LIANG J W, LUO J, et al. Air-stable Li_3InCl_6 electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(9): 2665–2671.

[14] LIANG J W, LI X N, WANG S, et al. Site-occupation-tuned superionic Li_xScCl_{3+x}Halide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(15): 7012–7022.

[15] LV H, LI Z Y, Ma C, et al. A cost-effective, ionically conductive and compressible oxychloride solid-state electrolyte for stable all-solid-state lithium-based batteries[J]. Nat Commun, 2023, 14:3807.

[16] KANNO R, TAKEDA Y, TAKADA K, et al. Phase transition and ionic conductivity of the spinel system $Li_{2-2x}M_{1+x}Cl_4$ (M = Mg, Mn, Cd)[J]. J Electrochem Soc, 131(3): 469–474.

[17] TANIBATA N, TAKIMOTO S, NAKANO K, et al. Metastable chloride solid electrolyte with high formability for rechargeable all-solid-state lithium metal batteries[J]. ACS Mater Lett, 2020, 2(8): 880–886.

[18] PARK J, HAN D, KWAK H, et al. Heat treatment protocol for modulating ionic conductivity *via* structural evolution of $Li_{3-x}Yb_{1-x}MxCl6$ (M = Hf^{4+}, Zr^{4+}) new halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. Chem Eng J, 2021, 425: 130630.

[19] SCHLEM R, MUY S, PRINZ N, et al. Mechanochemical synthesis: A tool to tune cation site disorder and ionic transport properties of Li_3MCl_6 (M = Y, Er) superionic conductors[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(6): 1903719.

[20] ZHOU L D, KWOK C Y, SHYAMSUNDER A, et al. A new halospinel superionic conductor for high-voltage all solid state lithium batteries[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(7): 2056–2063.

[21] ZHANG A B, WANG J, WANG J T, et al. Practical application of Li-Rich materials in halide all-solid-state batteries and interfacial reactions between cathodes and electrolytes[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 8190−8199.

[22] LI X N, LIANG J W, CHEN N, et al. Water-mediated synthesis of a superionic halide solid electrolyte[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(46): 16427–16432.

[23] ZHOU L D, ZUO T T, KWOK C Y, et al. High areal capacity, long cycle life 4 V ceramic all-solid-state Li-ion batteries enabled by chloride solid electrolytes[J]. Nat Energy, 2022, 7: 83–93.

[24] ISHIGURO Y, UENO K, NISHIMURA S, et al. $TaCl_5$-glassified ultrafast lithium ion-conductive halide electrolytes for high-performance all-solid-state lithium batteries[J]. Chem Lett, 2023, 52(4): 237–241.

[25] WU Y C, LI F, CHENG X B, et al. Interface degradation of $LaCl_3$-based solid electrolytes coupled with ultrahigh-nickel cathodes[J]. Nano Lett, 2024, 24(49): 15540–15546.

[26] SCHNELL J, GÜNTHER T, KNOCHE T, et al. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries–paving the way to large-scale production[J]. J Power Sources, 2018, 382: 160–175.

[27] CHENG X B, ZHAO C Z, YAO Y X, et al. Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anodes[J]. Chem, 2019, 5(1): 74–96.

[28] RIEGGER L M, SCHLEM R, SANN J, et al. Lithium-metal anode instability of the superionic halide solid electrolytes and the implications for solid-state batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(12): 6718–6723.

[29] WANG K, REN Q Y, GU Z Q, et al. A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries[J]. Nat Commun, 2021, 12(1): 4410.

[30] YIN Y C, YANG J T, LUO J D, et al. A $LaCl_3$-based lithium superionic conductor compatible with lithium metal[J]. Nature, 2023, 616(7955): 77–83.

[31] 姚宏斌, 殷逸臣, 杨竞天, 等. 基于 UCl_3 型晶格的框架导体、制备方法及应用[P]. CN113772729B. 2022.09.09.

[32] YU T W, LIANG J W, LUO L, et al. Superionic fluorinated halide solid electrolytes for highly stable Li-metal in all-solid-state Li batteries[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(36): 2101915.

[33] FLORES-GONZÁLEZ N, MINAFRA N, DEWALD G, et al. Mechanochemical synthesis and structure of lithium

tetrahaloaluminates, $LiAlX_4$ (X = Cl, Br, I): A family of Li-ion conducting ternary halides[J]. ACS Mater Lett, 2021, 3(5): 652–657.
[34] KIM S Y, KAUP K, PARK K H, et al. Lithium ytterbium-based halide solid electrolytes for high voltage all-solid-state batteries[J]. ACS Mater Lett, 2021, 3(7): 930–938.
[35] MUY S, VOSS J, SCHLEM R, et al. High-throughput screening of solid-state Li-ion conductors using lattice-dynamics descriptors[J]. iScience, 2019, 16: 270–282.
[36] STALLWORTH P E, FONTANELLA J J, WINTERSGILL M C, et al. NMR, DSC and high pressure electrical conductivity studies of liquid and hybrid electrolytes[J]. J Power Sources, 1999, 81: 739–747.
[37] SARUWATARI H, KUBOKI T, KISHI T, et al. Imidazolium ionic liquids containing LiBOB electrolyte for lithium battery[J]. J Power Sources, 2010, 195(5): 1495–1499.
[38] WANG C H, LIANG J W, KIM J T, et al. Prospects of halide-based all-solid-state batteries: From material design to practical application[J]. Sci Adv, 2022, 8(36): eadc9516.
[39] FU J M, WANG S, LIANG J W, et al. Superionic conducting halide frameworks enabled by interface-bonded halides[J]. J Am Chem Soc, 2023, 145(4): 2183–2194.
[40] ZHAO N, GUO X X. A new family of halide electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Sci Bull, 2023, 68(15): 1598–1599.
[41] TANAKA Y, UENO K, MIZUNO K, et al. New oxyhalide solid electrolytes with high lithium ionic conductivity >10 mS cm^{-1} for all-solid-state batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(13): e202217581.
[42] DAI T, WU S Y, LU Y X, et al. Inorganic glass electrolytes with polymer-like viscoelasticity[J]. Nat Energy, 2023, 8: 1221–1228.
[43] LUO J D, ZHANG Y X, CHENG X B, et al. Halide superionic conductors with non-close-packed anion frameworks[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(17): e202400424.
[44] CHEN K, HAO X X, JIANG M, et al. Water-mediated synthesis of cost-effective Fe^{3+} substituted $LaCl_3$-based halide solid-state electrolyte[J]. J Alloys Compd, 2024, 997: 174945.
[45] WANG G Z, ZHANG S M, WU H, et al. Oxychloride polyanion clustered solid-state electrolytes *via* hydrate-assisted synthesis for all-solid-state batteries[J]. Adv Mater, 2025, 37(4): e2410402.
[46] LIU M C, HONG J J, SEBTI E, et al. Surface molecular engineering to enable processing of sulfide solid electrolytes in humid ambient air[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 213.
[47] HUANG Y Y, ZHOU L D, LI C, et al. Waxing bare high-voltage cathode surfaces to enable sulfide solid-state batteries[J]. ACS Energy Lett, 2023, 8(11): 4949–4956.
[48] ROSENBACH C, WALTHER F, RUHL J, et al. Visualizing the chemical incompatibility of halide and sulfide-based electrolytes in solid-state batteries[J]. Adv Energy Mater, 2023, 13(6): 2203673.
[49] SAMANTA S, BERA S, BISWAS R K, et al. Ionocovalency of the central metal halide bond-dependent chemical compatibility of halide solid electrolytes with Li_6PS_5Cl[J]. ACS Energy Lett, 2024, 9(8): 3683–3693.
[50] LI F, CHENG X B, YAO H B, et al. Stable all-solid-state lithium metal batteries enabled by machine learning simulation designed halide electrolytes[J]. Nano Lett, 2022, 22, 2461−2469.
[51] KWAK H, WANG S, PARK J, et al. Emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries: Design, synthesis, and practical applications[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(5): 1776–1805.
[52] ZHANG S M, ZHAO F P, CHEN J T, et al. A family of oxychloride amorphous solid electrolytes for long-cycling all-solid-state lithium batteries[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 3780.
[53] WANG S H, XU X W, CUI C, et al. Air sensitivity and degradation evolution of halide solid state electrolytes upon exposure[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(7): 2108805.

Chloride-Based Superionic Conductors with High Electrode Compatibility

YANG Zhangchi[1], *YAO Hongbin*[1,2], *YIN Yichen*[1,2], *LUO Jinda*[1]
(1. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2. Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Extended Abstract

Compared to conventional commercial lithium-ion batteries, all-solid-state lithium batteries (ASSLBs) with inflammable inorganic solid electrolytes (SEs) can elevate energy density *via* choosing the combination of high output voltage and electrodes with a high capacity (*i.e.,* high-nickel ternary cathode and lithium metal anode) and ensure safety. It is crucial to use solid electrolytes with a good electrode compatibility and a high ion conductivity to realize stable cycling at room temperature. Chloride SEs have been developed rapidly in recent years since their preparation in 2018 due to the success of Li_3YCl_6-based InLi/$LiCoO_2$ ASSLBs without extra interface modifications. This review highlights the excellent cathode compatibility of chloride SEs, which is the most attractive advantage of these SEs. This review also discusses that the easy reduction of central elements causes an unstable interface towards an anode. For the design of chloride SEs, the non-closed packing anion sublattice to enable faster ion transport with a lower migration barrier is described. Finally, this review summarizes the typical annual progress of chloride SEs in the past five years and discusses some challenges to be addressed for the future large-scale application of chloride SEs.

Summary and prospects The advances and limitations of chloride SEs from electrode compatibility and ionic conductivity perspectives are analyzed. To better understand recent development of chloride SEs and inspire further explorations and improvements, a typical annual progress is summarized. Chloride SEs were brought back into the spotlight in 2018 due to the stable cycling of uncoated 4 V class cathode $LiCoO_2$ enabled by Li_3YCl_6 at room temperature. In 2019, a facile and scalable water-mediated

synthetic route based on Li_3InCl_6 was developed to overcome the shortcomings of traditional time-consuming mechanical methods. AIMD simulations on $LiScCl_{3+x}$ is carried out to systematically explore the influence of lithium content on the structure and Li^+ diffusivity. Note that the above-mentioned chloride SEs (i.e., Li_3YCl_6, Li_3InCl_6 and Li_xScCl_{3+x}) all use expensive and low-abundance rare-earth elements, which cause high cost and sustainability concerns. Cost-effective Li_2ZrCl_6 with cheap Zr as a central element is developed. As a breakthrough to the close packing anion sublattice of conventional chloride SEs in 2023, a non-close packing style for superionic conduction was realized *via* selecting large central cation, *i.e.*, $LaCl_3$-based SE, or employing partial anion replacement, *i.e.*, $LiNbOCl_4$. The non-close packing anion sublattice with more distorted sites for a low ion migration barrier can theoretically or experimentally realize a high room-temperature ionic conductivity of over 10 mS/cm, compared to those sulfide superionic conductors.

Although a remarkable progress is made on chloride SEs, several crucial challenges have yet to be resolved. The first is still the insufficient interface stability towards the anode. $LaCl_3$-based SE and $Li_3YBr_{5.7}F_{0.3}$ can enable the cycling of all-solid-state lithium metal battery without extra interface modifications. The interface stabilization mechanisms are still not thoroughly identified. Meanwhile, the 100 cycles and capacity of around 1 $mA·h/cm^2$ are insufficient to meet the demand of practical applications. A deeper understanding of interface evolution, accompanied by an artificial interfacial layer to enhance anode interface stability, is needed. The second is that rare and expensive elements like In, Ta, and Sc are still mostly used for high-performance chloride SEs despite Zr-based chloride SEs. It is important for sustainability perspectives and large-scale production to apply cheap and high-abundance elements like Mg, Ca, Al to construct an ion conductive framework and ensure high ionic conductivity and electrode compatibility. The third is that the atmosphere tolerance of chloride SEs needs enhancement to restrain the ionic conductivity loss during ASSLB fabrication due to their easy reaction or combination with water. It is anticipated that chloride SEs can be pushed from laboratory study towards practical applications *via* taking the intrinsic advantages of chloride SEs and overcoming their shortcomings.

Keywords　chloride solid electrolyte; super ionic conductor; electrode compatibility; non-close-packed structure