

卤氧化物固态电解质及其全固态电池研究进展

脱凯用^{1,2,3}, 卢普顺^{1,2,3}, 周志民^{1,2}, 梁苏哲^{1,2,3}, 张加旭^{1,2,3}, 胡观泰^{1,2,3}, 王 超^{1,2,3},
刘婷婷^{1,2,3}, 孙一凡^{1,2}, 王长虹^{1,2}, 孙学良^{1,2}

(1. 宁波东方理工大学(暂名), 浙江 宁波 315200; 2. 宁波东方理工高等研究院, 浙江 宁波 315200;
3. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘 要: 全固态电池因其高能量密度、高安全性和长循环寿命等优势被视为下一代电化学储能系统的关键发展方向。设计开发超快离子传导、宽电化学窗口和适宜杨氏模量的固态电解质材料是实现全固态电池实际应用的关键。卤氧化物电解质凭借其高电压正极兼容性、优异机械变形性以及超高室温离子电导率, 成为实现全固态电池实际应用最有希望的固态电解质之一。本文全面综述了用于全固态电池的卤氧化物固态电解质的最新进展, 回顾了卤氧化物电解质的发展历程, 概述了卤氧化物电解质的不同合成路线。特别地, 分析了不同类型卤氧化物电解质的骨架结构, 阐明了金属离子在晶态和非晶卤氧化物中的输运机制。此外, 概述了卤氧化物电解质对锂金属负极和不同正极材料的界面相容性, 并综述了卤氧化物电解质用于低温全固态电池的研究进展。最后, 展望了高性能卤氧化物电解质的设计准则以及其在全固态电池实际应用中的发展方向, 旨在为卤氧化物基全固态电池在能量转换和储存领域的发展提供重要指导。

关键词: 卤氧化物电解质; 合成方法; 离子传导机制; 界面相容性; 全固态电池

中图分类号: TM911 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)06-1435-21

网络出版时间: 2025-05-12



全球新能源革命的持续推进对储能技术提出了更高的要求, 开发高比能、高功率、高安全和长寿命的电化学储能器件对交通电气化和电网级储能的发展具有重要意义^[1-2]。基于有机液态电解质的锂离子电池因其高比能和长寿命等优势, 长期以来主导了便携式电子设备和电动汽车等领域的能量存储^[3-5]。然而, 传统锂离子电池存在的热失控安全隐患以及能量密度瓶颈等问题日渐凸显, 使其无法满足规模化安全电网储能以及高能量密度动力电池的需求^[6-8]。全固态锂电池采用固态离子导体作为电解质具有高能量密度和高安全性的优势, 被认为是电动汽车、电动飞行器的理想电源, 也是中国保持新能源竞争力、发展低空经济以及打造“新质生产力”的关键技术, 被视为是极具应用前景的下一代储能系统的重要发展方向^[9-11]。

固态电解质作为全固态锂电池的核心组成部分, 其离子传导性能、氧化还原稳定性和机械变形性等性质将直接影响全固态电池的综合性能。因此, 设计开发超快离子传导、宽电化学窗口和优异机械变形性的固态电解质是实现全固态锂电池商业化应用的关键^[12-13]。目前所报道的无机固态电解质主要包括氧化物、硫化物和卤化物 3 类电解质。氧化物电解质具有较高的电化学和热稳定性, 但其固有的高机械刚性导致电极与电解质之间较差的界面接触, 容易在电池循环过程出现裂纹或机械失效^[14-16]。硫化物电解质表现出高离子电导率和优异机械变形性, 然而其本征较差的电化学稳定性使其与高电压正极材料不兼容, 而且暴露潮湿空气易产生有毒的硫化氢气体^[17-19]。相比而言, 卤化物电解质一定程度结合了氧化物和硫化物离子导体材料的优势, 表现出

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-01-16。

基金项目: 国家自然科学基金委青年基金(22409103); 中国博士后科学基金第 75 批面上资助(2024M751548); 中国博士后科学基金第 17 批特别资助(2024T170442); 宁波市科技局科创甬江 2035(2024Z040); 合作创新研究团队(W2441017)。

第一作者: 脱凯用(1994), 男, 博士。

通信作者: 王长虹(1989), 男, 博士, 副研究员;

孙学良(1963), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-31. **Revised date:** 2025-01-16.

First author: TUO Kaiyong (1994-), male, Ph.D.

E-mail: tuokaiyong@163.com

Correspondent author: WANG Changhong (1989-), male, Ph.D., Associate Professor.

SUN Xueliang (1963-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cwang@eitech.edu.cn; xsun@eitech.edu.cn

了高氧化稳定性和优异机械变形性而受到广泛关注，目前卤氧化物电解质面临的挑战在于其离子传导性相比硫化物和液态电解质仍有差距亟需进一步提升^[20–22]。

卤氧化物电解质不仅具有高电压氧化稳定性和卓越机械变形性，而且表现出了可与液态电解质相媲美的超高离子电导率($>10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)以及低廉的制备成本^[23–25]，被认为是最有希望实现全固态电池商业化应用的固态电解质之一。首先，卤氧化物电解质骨架结构中氧和卤素离子(如 Cl^- , F^-)具有较高电负性，使其与高电压正极材料匹配时表现出了优异界面兼容性^[26–28]；其次，卤氧化物电解质通常具有丰富非晶相成分以及灵活取向的聚阴离子链，继而使其具有甚至超过硫化物和硫化物的优异机械变形性^[29–30]。同时，合成卤氧化物电解质的含锂/钠氧化物原料相比卤化锂/钠材料具有更加低廉的价格，进而能够有效降低卤氧化物电解质的生产成本以充分促进其商业化应用。此外，卤氧化物电解质中存在的氧桥联多面体骨架可有效扩展 Li^+ 传输通道的尺寸，并且其无定形结构提供了较大自由体积和丰富本征缺陷，因而极大地促进了 Li^+ 在骨架结构中的快速传导^[31–32]。最新研究发现，通过水合物辅助法

能够实现高离子传导卤氧化物电解质的公斤级制备^[33]，证明了卤氧化物电解质是实现全固态电池商业化应用的极具潜力的固态电解质体系。尽管近年来卤氧化物固态电解质研究取得了显著进展，但针对这一领域的系统性综述仍然匮乏。

本文全面综述了用于全固态电池的卤氧化物固态电解质的最新进展，回顾了卤氧化物电解质的发展历程，梳理了卤氧化物电解质的合成路线包括有前景的水合物辅助制备方法。分析了不同类型卤氧化物电解质的骨架结构，重点阐述了金属离子在卤氧化物电解质中的输运机制，尤其是在非晶态卤氧化物骨架结构中的传输特征。此外，概述了卤氧化物电解质对锂金属负极和不同正极材料的界面相容性，并综述了卤氧化物电解质用于低温全固态电池的研究进展。最后，展望了高性能卤氧化物电解质材料的设计准则和合成策略以及其在全固态电池实际应用方面的发展方向，旨在为卤氧化物基全固态电池在能量转换和储存领域的发展提供重要指导。

1 卤氧化物电解质的发展历程

卤氧化物固态电解质的发展时间线以及在不同时间节点取得的重要进展如图 1 所示。早期关于氧

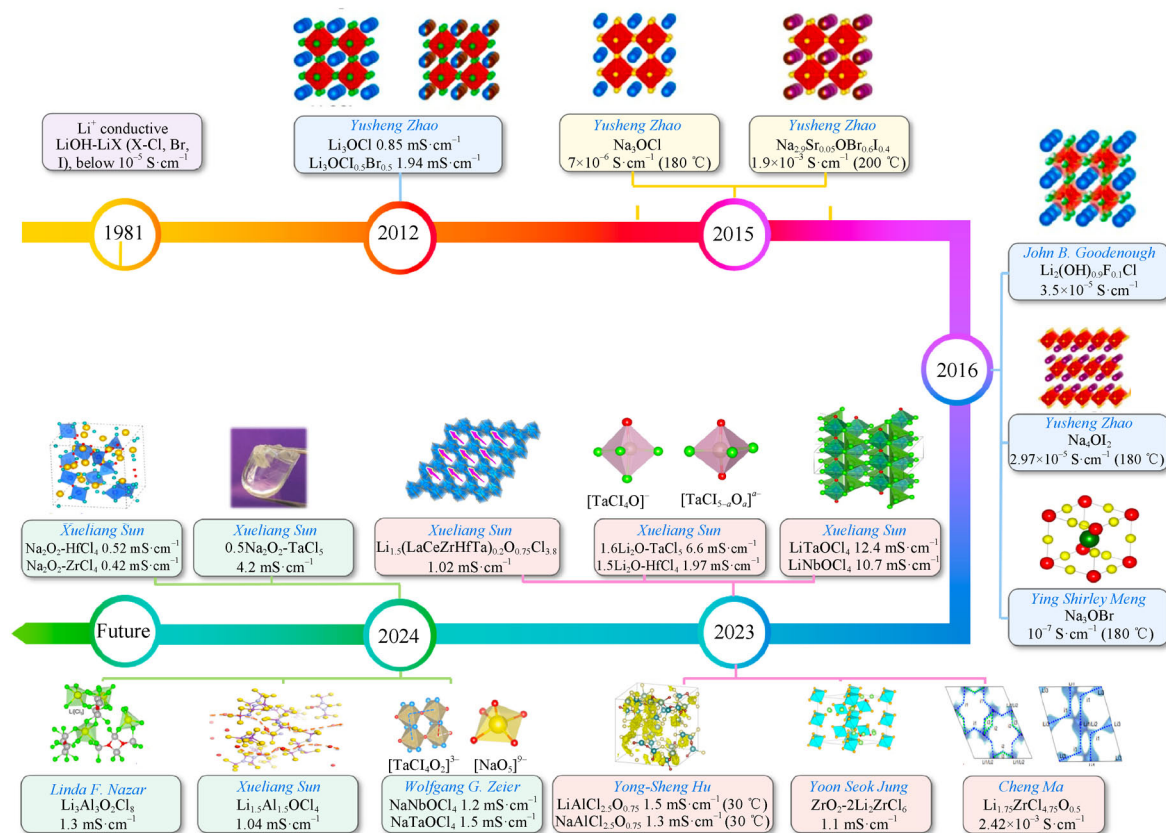


图 1 卤氧化物固态电解质的发展历程

Fig. 1 Brief chronology of the development of oxyhalide solid electrolytes

卤化物电解质的研究主要聚焦于对仅含锂金属元素的卤氧化物导体材料的探索, 包括 Li_2OHX 、 $\text{Li}_{3-x}(\text{OH})_x\text{Cl}$ 以及 Li_3OX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 等^[34-35]。20 世纪 80 年代, Hartwig 等^[34]报道了二元锂盐 LiOH-LiX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的离子传导特性, 相比同时期的氧化物和硫化物固态电解质其室温离子电导率较低($<10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)并未受到广泛关注。2012 年, Zhao 等^[36]合成了富锂反钙钛矿型的 Li_3OCl 和 $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 固态电解质分别具有 $0.85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.94 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率。随后 Lv 等^[37]通过脉冲激光沉积制备了 Li_3OCl 薄膜可表现出与金属锂负极良好的相容性, 但 Li_3OCl 本征较低的氧化稳定性($< 3 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)限制了其在高电压全固态电池的应用。2023 年, Tanaka 等^[23]开发了一类新型金属卤氧化物电解质 LiMOCl_4 ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}$)具有可媲美液态电解质的高室温离子电导率($>10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), 同时表现出了优异的氧化稳定性和机械变形性, 即使在 5 C 高电流密度下基于此类电解质组装的全固态电池也能够表现出高于 80% 的容量保持率。金属卤氧化物电解质在离子电导率和全固态电池性能方面的重大突破, 使其快速受到了储能领域国内外学者的重点关注。

近年来基于不同种类中心金属的卤氧化物电解质被相继开发出来, 相比未引入氧元素的对应卤化物电解质均可表现出不同程度的室温离子电导率提升。Zhang 等^[24]报道了一类非晶态 $x\text{Li}_2\text{O-MCl}_y$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Hf}$)固态电解质具有最高可达 $6.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的室温 Li^+ 电导率, 电解质中存在的氧原子桥接结构诱导了锂位点的广泛畸变进而可促进 Li^+ 的快速传导。值得注意的是, Hu 等^[25]和 Dai 等^[38]分别开发了以地壳高丰裕度过渡金属元素为中心阳离子的 Li-Zr-O-Cl 和 Li/Na-Al-O-Cl 型卤氧化物电解质, 具有优异离子传导性能的同时表现出了明显提升的成本效益, 为卤氧化物电解质的广泛应用提供了重要思路。Wang 等^[33]开发了一种通用且可扩展的水合物辅助合成铝基氯氧化物电解质的路线, 通过低温热处理含有 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的前驱体原料实现了公斤级氧氯化物固态电解质的成功制备; 此方法也适用于 A-M-Al-O-Cl ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$; $\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{Zr}$)固态电解质的制备, 实现最高可达 $5.03 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率。此外, Ma 等^[39]设计合成了与金属锂负极具有优异相容性的 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I-0.5LiOH}$ 氮化物-卤氧化物快离子导体, 具有 $0.52 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的较高室温离子电导率, 结合 Li_3InCl_6 电解质能够实现长

效稳定的全固态锂金属电池的成功构建。

2 卤氧化物固态电解质的合成方法

通过简易操作和低能耗的合成路线制备高离子电导率的卤氧化物电解质是实现其广泛应用的重要基础。相比卤化物固态电解质的合成, 卤氧化物电解质的制备需要在前驱体原料中引入额外氧源, 通常可选择金属盐(如 AOH 、 A_2O 、 A_2O_2 , $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$)和加热易分解的氧化物(如 Sb_2O_5 或 Sb_2O_3)等作为氧源, 合成工艺条件与卤化物电解质的制备过程相似^[26, 38]。早期含锂金属卤氧化物电解质主要通过固相混合烧结方法制备, 需要长时间烧结确保反应的充分发生以及稳定相结构的生成。最近开发的高离子电导率的金属卤氧化物电解质多采用机械球磨和退火等固相法合成, 目前利用液相法和气相法合成卤氧化物电解质的报道相对较少。因此, 下文主要对近年来发展的卤氧化物固态电解质的不同固相合成法进行了归纳总结, 如图 2 所示为不同合成方法制备卤氧化物电解质的示意图。表 1 总结了不同类型卤氧化物电解质的离子/电子电导率和活化能等性能参数以及具体的合成条件。

2.1 机械化学法

通过简单的机械球磨能够合成具有高离子电导率的卤氧化物电解质, 如图 2a 所示, 在制备过程中前驱体与研磨球和罐内壁之间发生强烈的摩擦、碰撞和铣削以促进化学键的断裂进而诱发化学反应的发生^[50-52]。利用高能机械球磨合成的卤氧化物电解质一般为低结晶度或非晶态材料, 具有丰富缺陷结构和较高无序度, 利用此方法能够制备出高离子电导率的 Li/Na-M-O-Cl ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Hf}$ 等)型金属氧氯化物固态电解质。Zhang 等^[30]利用高能机械球磨制备了一系列 $\text{Li}_{2+2x}\text{ZrCl}_4\text{O}_{1+x}$ ($0\leq x\leq 2$)电解质, 发现锆基卤氧化物的离子电导率与其非晶化程度具有强关联性, 具有高非晶态组分含量(89.5%)的 $\text{Li}_3\text{ZrCl}_4\text{O}_{1.5}$ 的离子电导率相比未引入氧的较高结晶度的锆基卤化物提升了一个数量级, 主要归结于非晶化程度的提高促进了锂位点的扭曲从而降低 Li^+ 迁移的能垒。通过调控原料配比和球磨工艺参数, 利用高能机械球磨法同样能够制备非晶态结构的 $1.6\text{Li}_2\text{O-TaCl}_5$ 和 $1.5\text{Li}_2\text{O-HfCl}_5$ 卤氧化物电解质, 分别具有 $6.60 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.97 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高室温离子电导率^[24]。机械化学法同样能够用于 Na^+ 传导卤氧化物电解质的合成, Lin 等^[45]通过机械球磨 Na_2O_2 和 MCl_4 ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}$)成功合成了非晶态的 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4$

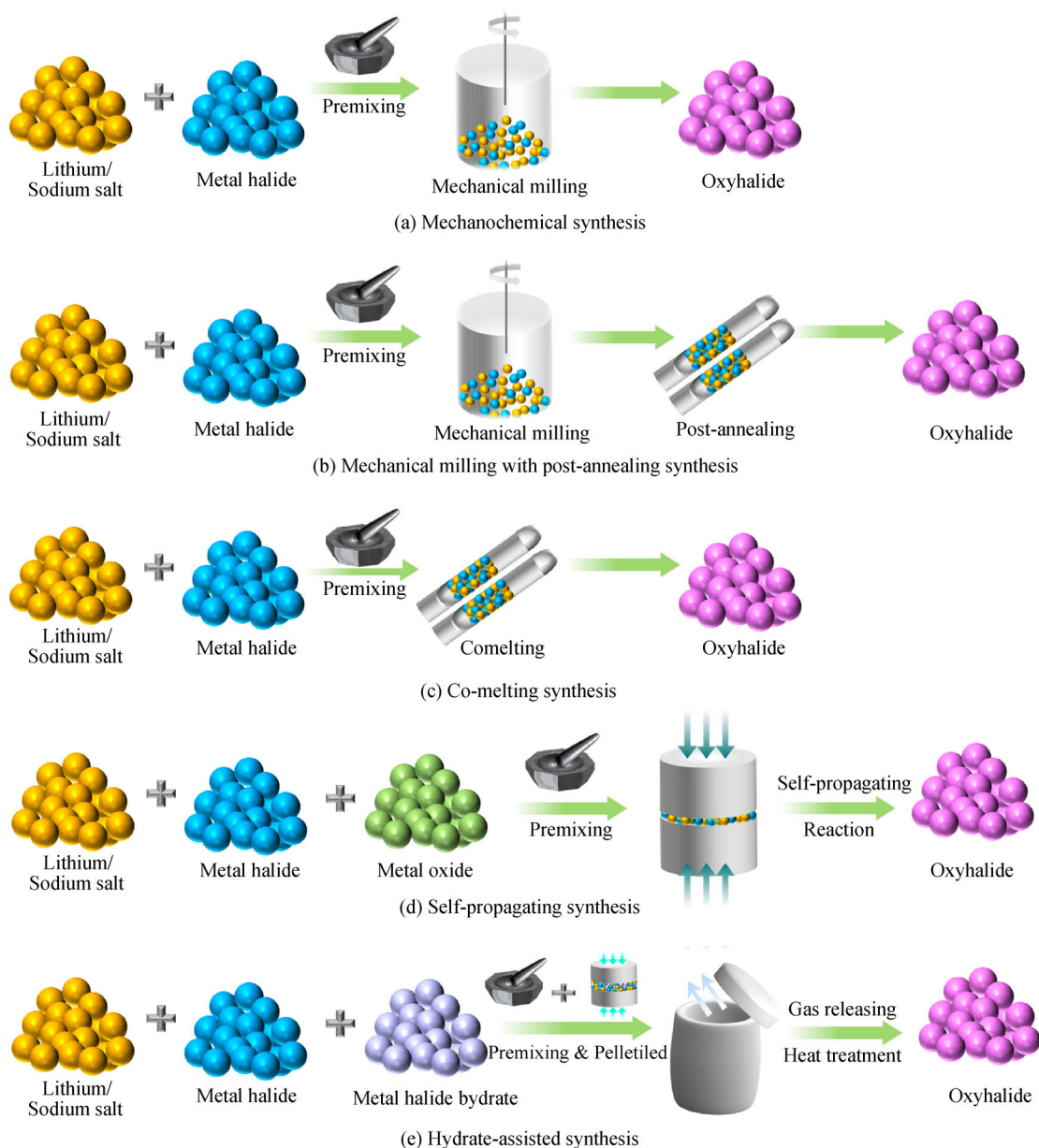


图 2 卤氧化物电解质的不同合成方法

Fig. 2 Schematics of the various synthesis routes of oxyhalide solid electrolytes

表 1 卤氧化物电解质的离子/电子电导率和合成方法

Table 1 Ionic/electronic conductivity and synthesis methods of oxyhalide electrolytes

Oxyhalide	Structure	Ionic conductivity /($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Temperature	Activation energy/eV	Electronic conductivity /($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Starting materials	Synthesis method	Reference
a-LiTaOCl ₄	Amorphous	7.8	25			LiOH, TaCl ₅	Mechanical milling (500 r·min ⁻¹ , 40 h)	[23]
lc-LiNbOCl ₄	Orthorhombic <i>Cmc</i> ₂₁	9.1	25			LiOH, NbCl ₅	Mechanical milling (500 r·min ⁻¹ , 40 h)	[23]
hc-LiTaOCl ₄	Orthorhombic <i>Cmc</i> ₂₁	12.4	25	0.23	6.33×10^{-10}	LiOH, TaCl ₅	Mechanical milling (500 r·min ⁻¹ , 40 h) and then annealed at 300 °C	[23]
hc-LiNbOCl ₄	Orthorhombic <i>Cmc</i> ₂₁	10.7	25	0.24	5.22×10^{-10}	LiOH, NbCl ₅	Mechanical milling (500 r·min ⁻¹ , 40 h) and then annealed at 100 °C	[23]
1.6Li ₂ O-TaCl ₅	Amorphous	6.6	25	0.274		Li ₂ O, TaCl ₅	Mechanical milling (500 r·min ⁻¹ , 10 h)	[24]

(Continued Table 1)

Oxyhalide	Structure	Ionic conductivity ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Temperature	Activation energy/eV	Electronic conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Starting materials	Synthesis method	Reference
$1.5\text{Li}_2\text{O}\text{-HfCl}_4$	Amorphous	1.97	25	0.328		Li_2O , HfCl_4	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 h)	[24]
$\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}$	Composite phase	2.42	25		1.48×10^{-9}	LiCl , Li_2O , ZrCl_4	Mechanical milling (600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 45 h)	[25]
$\text{Li}_3\text{ZrCl}_4\text{O}_{1.5}$	Composite phase	1.35	25	0.294	7.1×10^{-10}	Li_2O , ZrCl_4	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 h)	[30]
$\text{Li}_{1.5}(\text{LaCeZrHfTa})_{0.2}\text{O}_{0.75}\text{Cl}_{3.8}$	$P6_3/m$	1.02	26			Li_2O , LaCl_3 , CeCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4 , TaCl_5	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 2 h)	[40]
$\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}\text{-}0.5\text{LiOH}$	Cm	0.52	25	0.35	2.5×10^{-11}	Li_3N , LiI , LiOH	Mechanical milling (600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 12 h), and then annealed at 300 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}$	[39]
$\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$	Composite phase	1.1	25	0.31		ZrO_2 , LiCl , and ZrCl_4	Mechanical milling (600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 h)	[41]
$\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$	Amorphous	1.5	30	0.32		LiCl , AlCl_3 , Sb_2O_3	Heat treatment at 200 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ and then at 250 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$,	[38]
$\text{LiAl}_{2.25}\text{O}_{1.5}\text{Cl}_{4.75}$	Amorphous	1.2	25	0.487				[42]
$\text{LiAl}_{2.25}\text{O}_{1.5}\text{BrCl}_{3.75}$	Amorphous	1.79	25			LiCl , LiBr , LiI , AlCl_3 , Sb_2O_3	Self-propagating reaction 1–10 min, then heat treatment at 150 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ and at 250 $^{\circ}\text{C}/3\text{h}$	
$\text{LiAl}_{2.25}\text{O}_{1.5}\text{ICl}_{3.75}$	Amorphous	1.07	25					
$\text{Li}_3\text{TaO}_{1.5}\text{Cl}_{4.5}\text{F}_{0.5}$	Amorphous	2.3	25			Li_2O , TaCl_5 , TaF_5	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 h)	[43]
$\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_5\text{F}_{0.5}\text{O}_{0.5}$	Composite phase	1.17	30	0.31		LiCl , Li_2O , ZrCl_4 , ZrF_4	Mechanical milling (450 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 12 h)	[44]
$\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4$	Amorphous	0.52	25	0.36		Na_2O_2 , HfCl_4	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 h)	[45]
$\text{Na}_2\text{O}_2\text{-TaCl}_5$	Amorphous	2	25	0.3		Na_2O_2 , TaCl_5	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 h)	
$\text{Na}_2\text{O}_2\text{-ZrCl}_4$	Amorphous	0.42	25	0.35		Na_2O_2 , ZrCl_4	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 h)	
$0.5\text{Na}_2\text{O}_2\text{-TaCl}_5$	Amorphous	4.62	25	0.3	$\sim 10^{-10}$	Na_2O_2 , TaCl_5	Direct solid-state sintering, 450 $^{\circ}\text{C}/12\text{h}$	[46]
NaNbOCl_4		0.36	25	1.2	6.4×10^{-10}	NaOH , NbCl_5	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, /30 h)	[47]
NaTaOCl_4	Amorphous	0.32	25	1.5	3.2×10^{-10}	NaOH , TaCl_5	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 30 h)	
lc-NaNbOCl_4	$I\text{-}4/m$	0.103	25		1.9×10^{-9}	NaCl_3O , NaCl	Mechanical milling (500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 h)	[48]
NaTaOCl_4							Mechanical milling (600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 h), and then annealed at 100 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$	[49]
$\text{NaAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$	Amorphous	1.1	25	0.31		NaOH , TaCl_5		
$\text{NaAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$	Amorphous	1.3	30	0.36		NaCl , AlCl_3 , Sb_2O_3	Heat treatment at 200 $^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ and then at 250 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$	[38]
$\text{NaAl}_{2.25}\text{O}_{1.5}\text{Cl}_{4.75}$	Amorphous	0.545	25			NaCl , NaBr	Self-propagating reaction 1–10 min, then heat treatment at	[42]
$\text{NaAl}_{2.25}\text{O}_{1.5}\text{BrCl}_{3.75}$	Amorphous	0.304	25			NaI , AlCl_3 , Sb_2O_3	150 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ and at 250 $^{\circ}\text{C}/3\text{h}$	
$\text{NaAl}_{2.25}\text{O}_{1.5}\text{ICl}_{3.75}$	Amorphous	0.21	25					

Note: a is amorphous; lc is low crystallinity; hc is high crystallinity.

和 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-ZrCl}_4$ 卤氧化物电解质, 分别具有 $0.52\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $0.42\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高室温离子电导率。相比同样工艺条件下制备的 Na_2HfCl_6 和 Na_2ZrCl_6 , 钪基和钪基

Na^+ 传导卤氧化物均表现出了明显降低的活化能 (0.36 vs. 0.42 eV, 0.35 vs. 0.42 eV) 以及冷压电解质片中减少的孔隙, 表明高能球磨制备的非晶卤氧化

物相比同类卤化物具有更为快速的离子传输性能以及优异的机械变形性。通过热重分析和不同温度的退火实验发现 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{--HfCl}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{--ZrCl}_4$ 高于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 会发生分解生成 NaCl 和 MO_2 ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}$)，意味着机械化学合成的铅基和锆基卤氧化物的热稳定性不高需进一步提升。总的来说，机械化学法具有操作简单、设备需求少以及无需热处理等优势，适用于合成依赖本征缺陷和非晶相结构实现离子传输的金属卤氧化物电解质。机械化学法的缺点主要表现为合成时间较长，所制备电解质材料热稳定性不高，以及原料易粘附研磨球和罐壁不利于获得高纯均匀相电解质。

2.2 机械球磨结合退火法

机械球磨结合退火能够合成高结晶度的卤氧化物电解质，通常需要先将其前驱体物料进行球磨以获得充分混合以及较低结晶度的材料，然后将其在高温下退火诱导化学反应发生以及提高结晶度来制备卤氧化物离子导体(图 2b)。利用此方法合成的部分卤氧化物电解质能够表现出比仅由机械球磨制备类似物更高的离子电导率，主要包括 Ta 基、Nb 基卤氧化物和氮-卤氧化物固态电解质。Tanaka 等^[23]发现将机械球磨制备的卤氧化物 LiTaOCl_4 和 LiNbOCl_4 分别在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 进行退火处理后能够进一步提升其离子电导率，可从原来机械球磨的 $7.8\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $9.1\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 分别提升至 $12.4\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $10.7\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率。Singh 等^[53]研究了机械球磨和退火法以及不同热处理工艺参数对氧氯化物 LiNbOCl_4 离子传导的影响，发现机械球磨后在不同温度($100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $120\text{ }^\circ\text{C}$)下退火会可有效提升 Nb 基卤氧化物的离子电导率，其中在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h 所制备的 Nb 基卤氧化物表现出比球磨样品($7\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)显著提升的室温离子电导率($10.8\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)，但过高的退火温度(大于 $150\text{ }^\circ\text{C}$)会导致 LiNbOCl_4 的分解产生杂质相 LiCl 。利用机械球磨和随后的退火同样能够合成 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I--xLiOH}$ ($0 < x \leq 0.75$)氮-卤氧化物电解质，其中 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I--0.5LiOH}$ 具有最高的室温离子电导率可达 $0.52\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[39]。相较于机械化学法主要用于制备低结晶度或非晶的亚稳态电解质材料，机械球磨结合退火法则可用于合成具有长程有序结构的高结晶度电解质，能够表现出一定程度增强的热稳定性以及提升的离子电导率尤其是对 Ta 基和 Nb 基卤氧化物电解质。机械球磨结合退火法的缺陷主要体现为后续的退火操作增加了工艺步骤、提高了制备成本，目前该方法适用

范围有限主要适用于以 Ta 和 Nb 等为中心金属的少数卤氧化物电解质的合成。

2.3 共融烧结法

共融烧结被认为是一种工艺简单的合成卤氧化物电解质的方法，通常将手动研磨的粉末原料压片后密封于真空石英管中，然后直接烧结来制备卤氧化物电解质(图 2c)。高温烧结过程中反应物在熔融状态下实现了均匀混合和充分的化学反应以制备目标产物，原材料配比、烧结温度和时间以及冷却速率等工艺参数是合成高纯相卤氧化物电解质的关键因素。Lin 等^[46]通过共融烧结法制备了一系列玻璃态的 $\text{xNa}_2\text{O}_2\text{--TaCl}_5$ 卤氧化物电解质，研究了原料配比、烧结温度和冷却速率等工艺参数对卤氧化物的物相组分和离子传导的影响，发现 Na_2O_2 和 TaCl_5 的摩尔比为 $0.5 : 1.0$ 时可制备出高纯相卤氧化物电解质，其它比例会产生明显的 Na_2O_2 、 NaCl 等杂质相；烧结温度高于 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 时可观察到黄色氯气的生成，这意味着原料在烧结过程中的充分反应。另外，较长的冷却时间会导致结晶相杂质的生成。因此，通过将 Na_2O_2 和 TaCl_5 ($0.5 : 1.0$) 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结并在 3 h 内的快速冷却，成功制备了室温高达 $4.62\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 $0.5\text{Na}_2\text{O}_2\text{--TaCl}_5$ 卤氧化物电解质。Duan 等^[54]将 Li_2O_2 与 AlCl_3 混合、压片后在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空热处理合成了 AlOCl--纳米 LiCl 电解质材料，通过调控锂和铝摩尔比($1.0\sim 2.0$)可将其室温离子电导率提升至 $1.02\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。尽管共融烧结法能够通过简单工艺流程合成卤氧化物固体电解质，但苛刻的真空密封环境对设备提出了更高要求不利于实际应用。另外，宏量制备面临热场分布不均匀以及部分元素挥发严重等问题，这将阻碍高纯相卤氧化物电解质的获得。

2.4 自蔓延法

自蔓延法合成固态电解质是通过原材料自身反应产生的热量来完成目标产物合成的技术，合成过程中反应物之间在短时间内发生自蔓延的高温反应，伴随热量的快速释以维持整个体系的能量持续供给。因此，自蔓延合成法相比机械球磨和烧结等方法具有合成时间短、制备成本低以及易规模化生产等优势。Zhang 等^[42]利用自蔓延法成功制备了一系列 AlOCl--xLiCl 卤氧化物电解质(图 2d)，通过将一定比例的原材料 LiCl 、 AlCl_3 和 Sb_2O_3 简单研磨混合，然后在约 300 MPa 压片即可诱导自蔓延反应的快速发生。反应过程伴随着白烟 SbCl_3 副产物的产生，检测到的反应温度最高可达 $162\text{ }^\circ\text{C}$ ，高于 $\text{AlCl}_3\text{--LiCl}$ 在相图中的共融温度($143\text{ }^\circ\text{C}$)，待反应持

续进行 1~10 min 后通过热处理完全除去 SbCl_3 副产物后可制备出高达 $1.24 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{AlOCl}-2\text{LiCl}$ 电解质。通过类似的合成步骤能够用于多种铝基卤氧化物电解质的合成, 优化原材料组分后所制备的含有 Li^+ 、 Na^+ 、 Ag^+ 等阳离子的铝基卤氧化物电解质均能够表现出超过 $1\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率。理论计算结果表明 TaCl_5 、 ZrCl_4 和 HfCl_4 等氯化物与 Sb_2O_3 的反应焓均为负值, 未来有望通过自蔓延法合成其它具有快速离子传导性质的卤氧化物固态电解质。

2.5 水合物辅助合成法

卤氧化物固态电解质相比卤化物电解质骨架结构中引入了氧组分, 氧通常来源于不同金属盐(如 M_2O 、 M_2O_2 、 MOH , $\text{M}=\text{Li}^+$, Na^+)需要在先驱体中额外引入, 其实金属结晶水合物中存在丰富的氧元素, 若通过金属卤化物的水合物作为原料引入氧组分制备卤氧化物电解质, 在减少含氧金属盐引入的同时可避免使用高成本的无水金属卤化物, 从而能够极大地降低卤氧化物电解质的制备成本。Wang 等^[33]提出了一种普适、可扩展的卤氧化物固态电解质的合成路线(图 2e), 此路线主要基于温和热处理条件下 MCl ($\text{M}=\text{Li}$, Na)、 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和金属氯化物之间的化学反应, 能够实现金属卤氧化物电解质的公斤级合成。在制备 $\text{Li}-\text{Al}-\text{O}-\text{Cl}$ 型固态电解质过程中首先将 LiCl 、 AlCl_3 和 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按照一定摩尔比在研钵中混合, 然后将混合粉末压片后置于玻璃瓶中在 260°C 热处理来诱导铝基卤氧化物的生成。放大合成过程中生成的 HCl 气体可通过 NaOH 与之反应来实现管控。通过利用 NaCl 替代 LiCl 或者采用其它金属氯化物(TaCl_5 、 NbCl_5 、 ZrCl_4 和 HfCl_4)替代 AlCl_3 , 能够成功制备出 $\text{Na}-\text{Al}-\text{O}-\text{Cl}$ 以及 $\text{Li}-\text{Ta}/\text{Nb}/\text{Zr}/\text{Hf}-\text{Al}-\text{O}-\text{Cl}$ 型氧氯化物固体电解质, 其中 $\text{Li}-\text{Ta}-\text{Al}-\text{O}-\text{Cl}$ 具有最高可达 $5.03 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率。

3 卤氧化物固态电解质的骨架结构

卤氧化物固态电解质依据金属元素的不同主要可分为仅含碱金属的 $\text{Li}/\text{Na}-\text{O}/\text{OH}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br 和 I)型固态电解质, 以及含有 2 个及以上金属的 $\text{Li}/\text{Na}-\text{M}-\text{O}-\text{X}$ (M 为金属元素, $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br 和 I)型固态电解质。前者通常具有反钙钛矿骨架结构, 能够表现出对碱金属负极优异的相容性; 后者则主要以低结晶度的晶态和非晶态结构为主, 一般具有良好的氧化稳定性和高离子电导率。由于氧阴离子

与卤素阴离子在价态和离子半径等化学特性方面的差异, 卤化物电解质中氧的引入使得其亚晶格结构和局部配位环境表现出了较大改变。

3.1 反钙钛矿结构

反钙钛矿卤氧化物电解质是通过传统 ABO_3 型钙钛矿材料的结构进行电子反转(即将晶体结构中的阴离子和阳离子位点交换)而制备的快离子导体材料, 其结构中存在丰富的锂/钠(60%, 摩尔分数)故被称为富锂/钠反钙钛矿($\text{LiRAPs}/\text{NaRAPs}$)材料^[57-59]。典型的反钙钛矿 Li_3OX 型固态电解质具有 $Pm\bar{3}m$ 空间群的立方结构, 其中 O^{2-} 占据立方体的中心位置, Li^+ 占据立方体的面心位置且与 O^{2-} 形成了 Li_6O 八面体, 卤素离子则位于立方体的顶点位置(图 3a)^[55]。与钙钛矿材料类似, 反钙钛矿电解质的离子位点容易被取代或掺杂获得具有缺陷结构的衍生材料。 $\text{Li}_2(\text{OH})\text{X}$ 是一类典型的具有缺陷结构的反钙钛矿电解质材料, 其晶体结构中 Li^+ 只占据了 2/3 的锂位点, 因而此类材料存在大量锂空位和无序特征(图 3b)^[56]。Schwering 等^[35]研究了温度对不同锂含量 $\text{Li}_{3-n}(\text{OH}_n)\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br)的晶相结构的影响, 发现温度高于 32°C 此类材料会转变为立方相结构, 材料的相变温度与锂含量有很大关联。由于反钙钛矿材料晶格结构中除了 Li^+/Na^+ 外没有其他高价金属阳离子, 因此赋予了其对锂/钠金属负极的本征界面稳定性。

3.2 $\text{Li}/\text{Na}-\text{M}-\text{O}-\text{X}$ 型晶相结构

金属卤氧化物电解质的晶相结构特征主要取决于中心金属阳离子的种类、离子半径以及排列方式, 中心金属离子与氧、卤素离子的半径比对卤氧化物电解质的空间群结构影响较大。氧阴离子相比单价卤素离子具有较小离子半径而且其在晶体结构中能够与 2 个原子进行键合/配位, 因此氧阴离子的引入对桥联卤氧化物的亚晶格骨架结构具有重要作用。Tanaka 等^[23]制备了较高结晶度的 $\text{LiTa}/\text{NbOCl}_4$ 卤氧化物电解质并分析了其晶相结构, 发现此类卤氧化物电的晶体结构为 $\text{Cmc}2_1$ 空间群的正交晶系。如图 3c 所示, 卤氧化物 LiNbOCl_4 晶体结构内的中心金属离子与 4 个氯和 2 个氧通过六配位形成了 NbO_2Cl_4 八面体, 这些 NbO_2Cl_4 八面体通过共用氧阴离子形成一维八面体链, 邻近的 LiCl_4 四面体与八面体链共同组成 LiNbOCl_4 的晶体结构。相比典型卤化物 Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 骨架结构内 Li^+ 的亚晶格填充率(0.521 和 0.548), 卤氧化物 LiNbOCl_4 的亚晶格填充率显著下降(0.495), 表明 LiNbOCl_4 具有更为

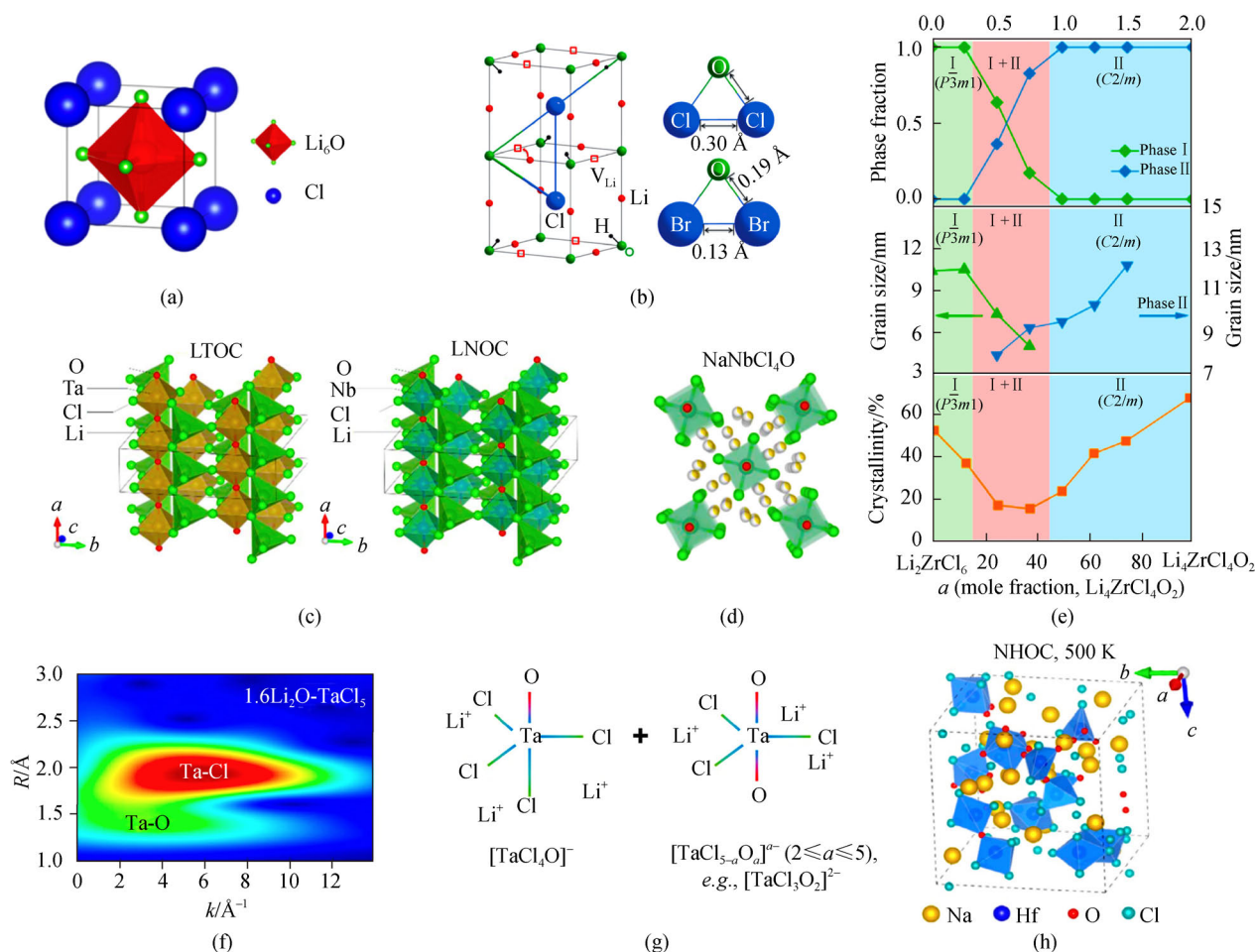


图3 卤氧化物电解质的骨架结构。(a) 反钙钛矿型 Li_3OCl 和(b) Li_2OHCl 电解质的晶体结构^[55–56]；(c) LiMOCl_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) 和(d) NaNbOCl_4 电解质的晶体结构^[23]；(e) $\text{Li}_{2+x}\text{ZrCl}_{6-x}\text{O}_x$ 电解质晶相组分、晶粒尺寸和结晶度随氧含量的变化^[25]；(f) $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 的小波变换-扩展 X 射线吸收精细结构图^[24]；(g) $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 的局域结构图($x = 1.6$ 和 1.8)^[24]；(h) $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{HfCl}_4$ 的局域结构图^[45]

Fig. 3 Framework structure of oxyhalide electrolytes. (a) Crystal structures of anti-perovskite Li_3OCl and (b) Li_2OHCl electrolytes^[55–56]; (c) Crystal structures of LiMOCl_4 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) electrolytes and (d) NaNbOCl_4 ^[23]; (e) Variation of phase fraction, grain sizes and crystallinity of $\text{Li}_{2+x}\text{ZrCl}_{6-x}\text{O}_x$ electrolytes with oxygen content^[25]; (f) Wavelet transform-extended X-ray absorption fine structure spectra of $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ ^[24]; (g) Local structure schematics of $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ ($x = 1.6$ and 1.8)^[24]; (h) Local structure schematic of $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{HfCl}_4$ ^[45]

开放的晶格骨架结构可为 Li^+ 迁移提供较大空间。卤氧化物电解质中氧组分含量对骨架结构和离子传导性质具有显著影响, Kmiec 等^[48]报道了利用 NbCl_3O 和 NaCl 合成的 $\text{NaNbCl}_{6-2x}\text{O}_x$ 电解质, 具有 NaNbCl_6 ($P2_1/c$) 和 NaNbCl_4O ($I4/m$) 的晶相结构(图 3d), 发现氧含量的增加会促进电解质结构中 NbCl_6 有序性沿着 c 轴的降低, 同时使得骨架结构中 $[\text{NbCl}_4\text{O}_{2/2}]$ 之间的 $\text{Nb}-\text{Nb}$ 间距的缩短, 最终可有效提升电解质的 Li^+ 电导率。Hu 等^[25]研究表明在 $\text{Li}_{2+x}\text{ZrCl}_{6-x}\text{O}_x$ 电解质中随着氧引入量的增加会诱导其从空间群为 $P\bar{3}m1$ 的三方相向 $C2/m$ 的单斜相发生转变, 如图 3e 所示, 其中两相共存的锆基卤氧化物具有丰富的

非晶相成分并且表现出了显著提高的 Li^+ 电导率。晶相卤氧化物电解质的结构特征与中心金属离子种类、氧/卤素离子比例以及中心金属与阴离子的键合性质密切相关, 针对基于不同中心金属的卤氧化物电解质, 通过调控氧与卤素阴离子的比例以及采用多晶相共存策略来诱导本征缺陷形成以及调节亚晶格自由体积, 进而构建具有更为开放骨架结构的晶相卤氧化物导体材料, 对设计合成新型超快离子传导的卤氧化物电解质具有重要意义。

3.3 非晶相结构

相比晶态电解质材料, 非晶态卤氧化物电解质由于其独特的类玻璃态骨架结构, 能够提供较大的

自由体积空间和丰富的本征缺陷, 对电解质的组分配比在较大范围内具有高容忍度, 进而有利于实现 Li^+ 在骨架结构中的快速传导。非晶态结构的卤氧化物电解质主要包括中心金属为钽、锆、铪和铝等的卤氧化物导体材料, 通常利用高能球磨法来制备非晶态的锂/钠卤氧化物电解质。Zhang 等^[24]结合 Raman 光谱、X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线吸收光谱(XAS)等表征技术, 研究了非晶态卤氧化物电解质 $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ ($0.8 \leq x \leq 2$) 的局域结构特征。图 3f 为典型非晶态 $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 电解质的小波变换—扩展 X 射线吸收精细结构图, 结果显示通过高能球磨将适量 Li_2O 引入 TaCl_5 会促进 $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ 双八面体分解为 TaCl_5 的三角双锥体, 不同组分配比的非晶态电解质中 Ta 倾向于与 O 和 Cl 进行五配位形成不同氧占比的三角双锥体, 其中氧阴离子被证明是连接以 Ta 为中心的三角双锥体的桥梁。含有较少氧组分的非晶态电解质的局域结构主要是 $[\text{TaCl}_4\text{O}]$ 三角双锥体, 而更多氧的引入会在电解质中形成富氧的 $[\text{TaCl}_{5-a}\text{O}_a]^{a-}$ ($2 \leq a < 5$) 短程结构(图 3g)。因此, Ta 基非晶态卤氧化物电解质的结构主要由氧共享的 $[\text{TaCl}_4\text{O}]$ 和 $[\text{TaCl}_{5-a}\text{O}_a]^{a-}$ ($2 \leq a < 5$) 多面体构成, 其中氧具有较强的形成非晶态结构的能力倾向于成为桥接氧以在短程内连接局域多面体结构。此外, Lin 等^[45]结合模拟和表征结果对 $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{Hf}/\text{ZrCl}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{TaCl}_5$ 非晶态卤氧化物结构特征进行了分析, 发现非晶态 $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{HfCl}_4$ 的短程结构存在 HfCl_4 和不同类型的 $\text{Hf}-\text{O}-\text{Cl}$ 多面体单元包括 HfOCl_5 、 HfO_2Cl_3 、 HfO_3Cl_2 和 HfO_2Cl_5 等(图 3h), 不同单元间存在多种连接方式, 在锆基非晶态电解质中也发现了相似的现象。非晶态 $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{TaCl}_5$ 的局域结构主要存在 $[\text{TaCl}_6]$ 八面体和不同类型的 $\text{Ta}-\text{O}-\text{Cl}$ 多面体, 其结构单元之间的连接主要通过角共享的氧来实现, 多面体间的连接方式相比钪基和锆基卤氧化物更加简单。非晶态卤氧化物电解质基于无序局域结构的离子传输特性, 打破了结晶态电解质中密堆积阴离子框架对载流子迁移的限制, 同时其对不同元素组分在较大范围内可表现出较高容忍度, 因此能够为超快离子传导和不同元素组合配比的新型卤氧电解质的设计合成提供重要思路。总体而言, 中心金属的配位性质、氧组分含量以及中心金属与氧的相互作用对非晶态卤氧化物局域结构环境的影响较大, 主要表现为对非晶结构中多面体间连接方式和多面体畸变程度的作用, 最终影响非晶态卤氧化物电解质的离子运输瓶颈尺寸和迁移能垒。

4 卤氧化物电解质的离子运输机制

相比卤化物电解质长程有序晶相结构内 Li^+ 通过多面体位点之间跳跃实现运输的机理, 卤氧化物电解质大多具有低结晶度或者非晶态结构特征, 因此缺陷化学是主导卤氧化物导体材料骨架结构中离子迁移的重要驱动力。此外, 单价卤素离子 ($r_{\text{Cl}^-} = 167 \text{ pm}$, $r_{\text{Br}^-} = 182 \text{ pm}$ 和 $r_{\text{I}^-} = 202 \text{ pm}$) 相比氧离子 ($r_{\text{O}^{2-}} = 126 \text{ pm}$) 具有较大的离子半径和更低的电荷量, 使得卤素离子与 Li/Na 金属离子间的相互作用较弱, 因此卤氧化物电解质中卤素离子的局部环境和堆积方式对离子电导率具有较大影响。

4.1 晶态卤氧化物电解质的离子运输

富锂/钠反钙钛矿和 Nb 基卤氧化物电解质一般具有较高的结晶度, 通过分析其长程有序的骨架结构特征以及结合模拟计算能够有效阐明其离子运输机理。反钙钛矿电解质虽然具有较高的 Li^+ 浓度, 但由于其晶体结构的高度对称特性, 在无缺陷的完美晶体中 Li^+ 被束缚在位点上且是完全占据的, 因此 Li 空位或者间隙位等缺陷结构通常被用于阐述富锂反钙钛矿的离子运输机制。Frenkel 和 Schottky 缺陷是反钙钛矿电解质中存在的主要特征缺陷, 其中前者主要用于阐明载流子的间隙跳跃机制, 后者则主要用来阐释载流子的空位跳跃机制^[62-64]。研究表明在 Li_3OCl 电解质中 Schottky 缺陷的形成能相比 Frenkel 缺陷较低, 因此 Li^+ 在 Li_3OCl 晶体结构中的迁移主要依赖 Schottky 缺陷主导的空位跳跃机制, 这也适用于富钠反钙钛矿材料^[57-58]。Zhu 等^[65]发现最靠近 Na^+ 的 NaO_6 八面体是富钠反钙钛矿 Na_3OBr 和 Na_4OI_2 晶体结构中 Na^+ 迁移的主要路径, 除了在 Na_4OI_2 结构中 Na^+ 沿 c 轴迁移有 I 的协助外, Na^+ 主要通过邻近氧八面体之间的跳跃实现在骨架中的迁移。Emly 等^[60]报道了 Li_3OCl 晶体结构中存在具有较低迁移能垒的哑铃型 Li^+ 迁移路径(图 4a), 具体而言通过将间隙 Li^+ 迁移至哑铃型间隙通道的相邻位置来实现 Li^+ 运输, 并且 Li^+ 在晶格中的协同跃迁促进了迁移能垒的显著降低。此外, Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I 、 F 及其混合物)型反钙钛矿电解质主要依赖 $-\text{OH}$ 基团的旋转来控制 Li^+ 运输, 通常而言 $-\text{OH}$ 局域特征对此类电解质的相变和离子传输性质具有显著的影响^[61, 66-67]。Wang 等^[61]发现 Li_2OHCl 的晶相结构在高于 38°C 会发生正交相向立方相结构的转变, 并伴随离子电导率由 37°C 的 $0.012 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 显著提升至 39°C 的 $1.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (图 4b)。 Li_2OHCl

晶体结构中 Li^+ 的迁移与 $-\text{OH}$ 基团中的 H 原子呈现协调一致的移动, 其中立方相结构中的 H 原子可以围绕氧自由旋转, 而正交相结构中的 H 原子被限制

在 ac 平面, 因此立方相结构中的 Li^+ 呈现更为容易的迁移(图 4c), 最终使得离子电导率表现出显著提升。

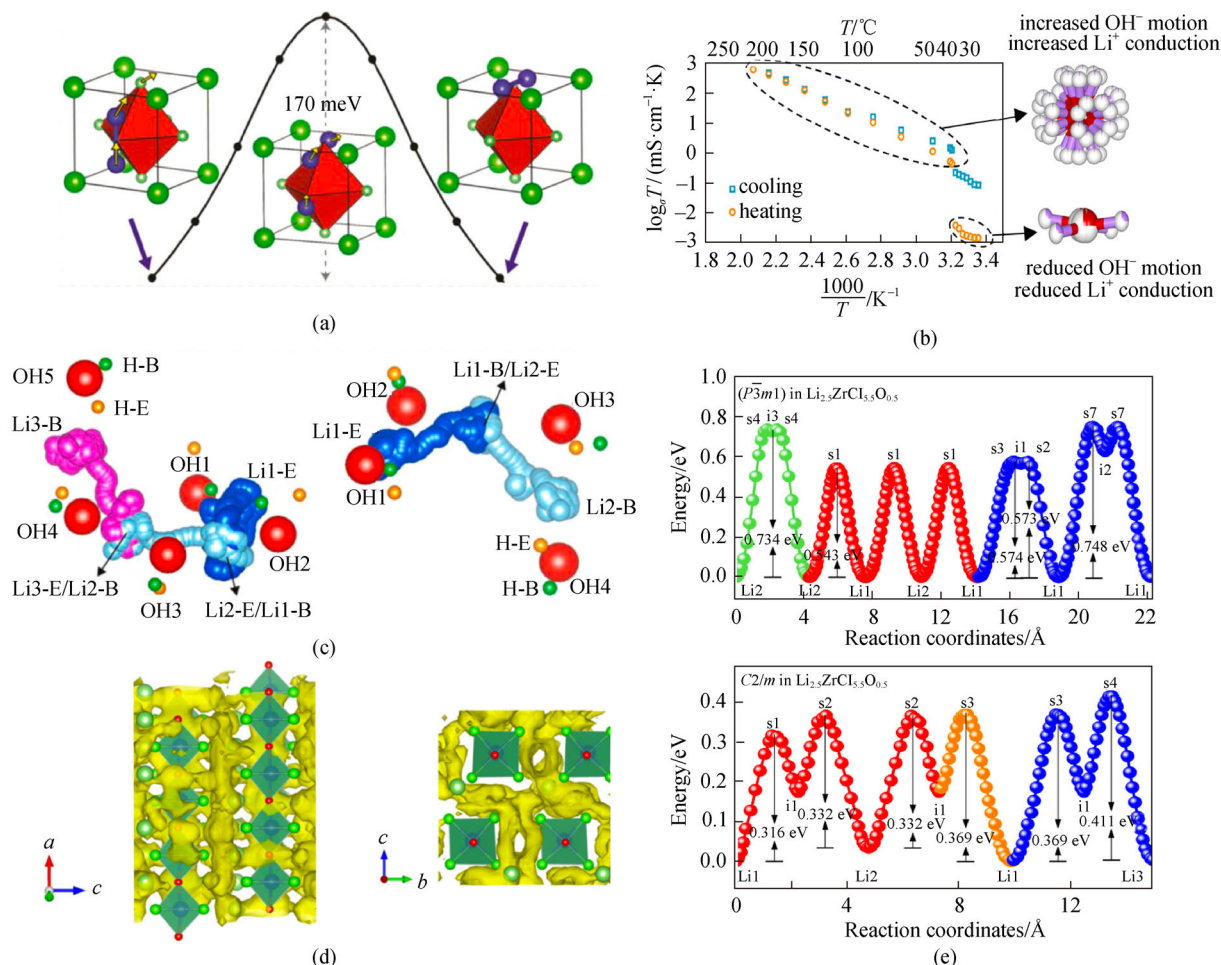


图 4 晶相卤氧化物电解质的离子运输机制。(a) Li_3OCl 晶体结构中具有哑铃型锂间隙位的 Li^+ 迁移路径^[60]; (b) Li_2OHCl 的 Li^+ 迁移与 OH^- 动力学的相关性^[61]; (c) Li^+ 在立方和正交结构 Li_2OHCl 中的协同迁移路径^[61]; (d) LiNbOCl_4 电解质中 Li^+ 等势面与晶体结构的叠加图^[23]; (e) Li^+ 在三方和单斜结构 $\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ 中的迁移路径和能量壁垒^[25]

Fig. 4 Ion-conduction mechanism of crystalline oxyhalide electrolytes. (a) lithium-ion migration pathway with lithium interstitial dumbbell in Li_3OCl ^[60]; (b) the correlation between hydroxyl anions dynamics and lithium-ion conduction in Li_2OHCl ^[61]; (c) Concerted migration of the lithium-ion in cubic and orthorhombic Li_2OHCl ^[61]; (d) Potential iso-surfaces of lithium-ions superimposed on the LiNbOCl_4 crystal structure^[23]; (e) Migration pathway and energy barrier profile of lithium-ion in orthorhombic and monoclinic $\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ ^[25]

Nb 基金属卤氧化物相比传统卤化物电解质在晶体结构上表现出的较大差异, 使得其骨架结构内 Li^+ 的运输路径出现了明显的改变。Tanaka 等^[23]研究了 LiNbOCl_4 卤氧化物晶体结构(空间群为 $\text{Cmc}2_1$)中 Li^+ 的传导路径(图 4d), 通过 AIMD 模拟计算的 Li^+ 在晶体结构中的迁移路径如图中黄色区域所示, 可见 Li^+ 在整个骨架中形成了三维传导路径。 Li^+ 可能的迁移路径并没有扩展至氧离子周围, 表明阴离子骨架传导路径可能仅包括单价的 Cl^- , 其相比 O^{2-} 与 Li^+ 具有较弱的相互作用。 Li^+ 在 LiNbOCl_4 晶体结构中迁移的瓶颈尺寸可达 $1.939 \text{ \AA}$, 显著大于典型卤化

物 Li_3YCl_6 的 $1.253 \text{ \AA}$ 和 Li_3YBr_6 的 $1.122 \text{ \AA}$, 这是其能够表现出高室温离子电导率的重要原因。Singh 等^[53]发现 LiNbOCl_4 晶体结构中一维 NbO_2Cl_4 八面体链在 bc 平面的灵活随机取向能够稳定多个扭曲的锂位点, 进而显著降低 Li^+ 在骨架结构中的迁移能垒。通过 AIMD 计算 27°C 和 327°C 条件下 Li^+ 在 LiNbOCl_4 晶体结构中的迁移路径如图 4d 所示, 发现 bc 平面内 Li^+ 在 NbO_2Cl_4 八面体周围形成了弯曲的扩散路径具有 0.25 eV 的迁移能垒, 同时在 a 轴方向形成平行于 NbO_2Cl_4 八面体链的准一维迁移路径具有 0.14 eV 的迁移能垒, 最终可在晶体结构中

形成高度互联的三维 Li^+ 渗流网络。此外, 相比三方晶相的 Li_2ZrCl_6 卤化物电解质中 Li^+ 相对较高的迁移能垒(0.806 eV), Hu 等^[25]报道了在三方和单斜晶相共存的 $\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ 电解质中 Li^+ 均表现出了迁移能垒的降低(图 4e), 分别为 0.748 eV 和 0.411 eV, 表明引入氧能够促进更为高效的 Li^+ 迁移路径的形成。

4.2 非晶态卤氧化物电解质的离子输运

机械球磨过程中局部和迅速地“热淬”粉末样品会诱导非晶区域的形成, 通过机械化学合成的卤氧化物电解质中非晶组分的产生普遍存在。阐明非晶局部结构与离子传导之间的构效关系, 对设计合成高离子电导率的卤氧化物电解质具有重要意义。非晶态卤氧化物电解质中 O 主要用于构建无定形的骨架结构, Cl 则主要承担了传输 Li^+ 的角色, 源于其具有较大的阴离子半径、较高的极化能力以及与 Li^+ 之间较弱的 Coulombic 作用。Zhang 等^[24]研究了非

晶态 $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 电解质快速传导 Li^+ 的机制, 通过 XPS 对不同组分的非晶态 $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 进行了测试分析(图 5a), 发现在高离子电导率的电解质中 Li^+ 的迁移环境存在丰富的 $\text{Li}\cdots\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}\cdots\text{Li}\cdots\text{Cl}$ 相互作用。Ta 基非晶态电解质中无序且不规则的 $[\text{TaCl}_{5-a}\text{O}_a]^{a-}$ ($1 \leq a < 5$) 多面体的存在有利于形成丰富的 $\text{Li}\cdots\text{Cl}$ 相互作用以及扭曲的 $\text{Li}-\text{Cl}$ 晶格, 同时 $[\text{TaCl}_{5-a}\text{O}_a]^{a-}$ 中存在的 $\text{Ta}-\text{Cl}\cdots\text{Li}$ 不饱和键显示了 Li 和 Cl 之间的弱 Coulombic 作用力, 这些特征结构促进了 Li^+ 在不同位点之间的快速跳跃。此外, Ta 基非晶态电解质中位于多面体桥接位置的氧原子能有效扩大通道尺寸, 使得 Li^+ 的进出变得更加容易, 最终实现了 Li^+ 在非晶态 Ta 基卤氧化物电解质中的快速迁移。

$\text{Li}-\text{Al}-\text{O}-\text{Cl}$ 型玻璃态卤氧化物具有独特的类聚合物粘弹性源于其较低的玻璃态转变温度(T_g), 其

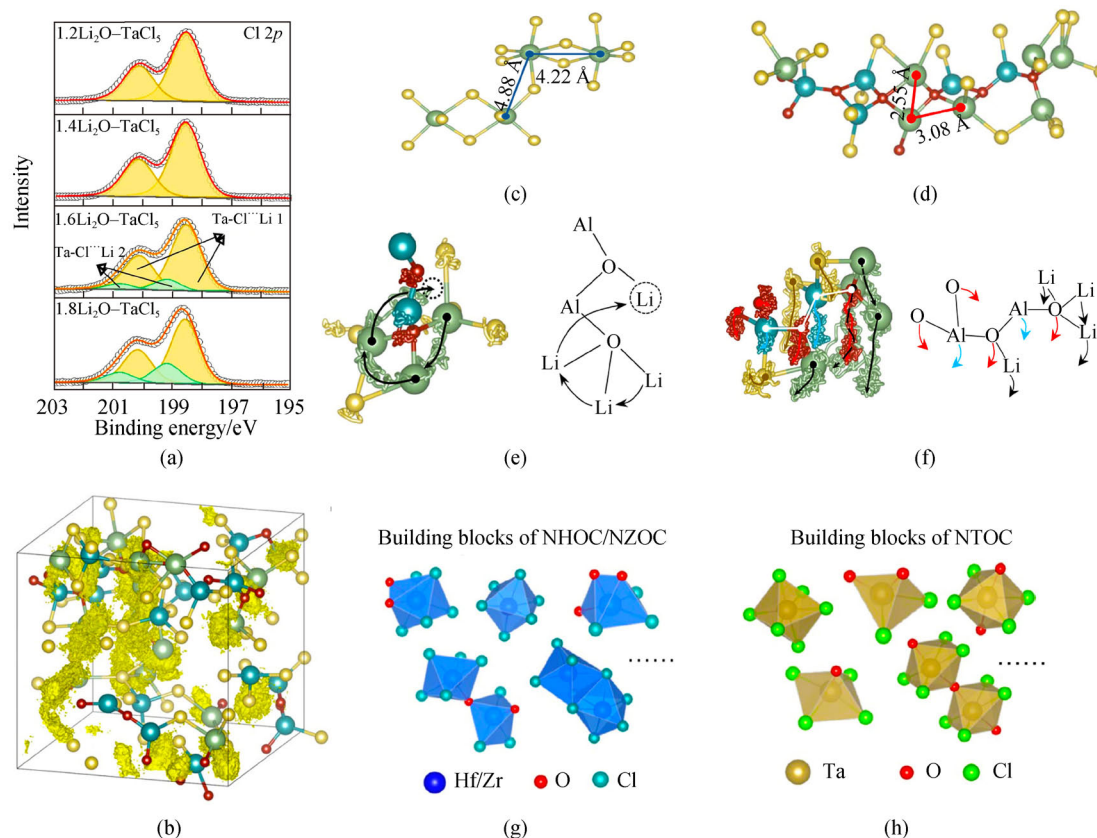


图 5 非晶态卤氧化物电解质的离子输运机制。(a) 非晶态电解质 $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 的 Cl-2p 的 XPS 谱^[24]; (b) $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ 电解质中不同原子位置分布^[38]; (c) LiAlCl_4 和 (d) $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ 电解质的局域结构^[38]; (e) Li^+ 在 $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ 中的跳跃迁移路径示意图^[38]; (f) Li^+ 在 $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ 中跟随摆动 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 链段的迁移路径示意图^[38]; (g) $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{MCl}_4$ ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}$) 和 (h) $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{TaCl}_5$ 电解质中可能存在的多面体结构基元^[45]

Fig. 5 Ion-conduction mechanism of amorphous oxyhalide electrolytes. (a) XPS spectra of Cl-2p in $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ electrolytes^[24]; (b) The atomic position distributions in $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ electrolyte^[38]; (c)–(d) Local structures of LiAlCl_4 and $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ electrolytes^[38]; (e) Schematic diagram of the hopping migration path of Li^+ in $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ ^[38]; (f) Schematic diagram of the migration path of Li^+ in $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ driven by a swinging $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ segment^[38]; (g)–(h) Main possible building blocks in $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{MCl}_4$ ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}$) and $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{TaCl}_5$ electrolytes^[45]

局域结构主要由 Al—O—Al 链段构成, 通过调控 Al 和 Cl 的组分比例能够控制链段的大小。相比其它类型的卤氧化物电解质, Li—Al—O—Cl 型电解质独特的结构特征使其离子输运机制存在较大不同。Dai 等^[38]研究了非晶态 $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ 电解质中 Li^+ 的传导机制, 其结构中不同原子位置的分布如图 5b 所示, 发现在 LiAlCl_4 中引入氧能够缩短 Li—Li 和 Al—Al 原子间的距离(图 5c 和图 5d), 归结于 Al—O—Al 链段结构的生成, 这有效降低了 Li^+ 在骨架结构中的迁移能垒。所制备的玻璃态 $\text{LiAlO}_{0.75}\text{Cl}_{2.5}$ 电解质存在两种离子传输机制, 首先在铝卤氧化物中的 3 个 Li^+ 围绕着同一 O 原子旋转, 如图 5e 所示, Li^+ 在跳跃时会与同一 Al—O—Al 链段上的另一个相邻 O 配位而实现迁移, 这代表了由于跳跃距离较近而发生的 Li^+ 直接跃迁。另外, 由于铝氧化物较低的玻璃态转变温度以及无序的骨架结构, 局部 Al—O—Al 链段正负电荷中心可能无法重叠(形成偶极矩), 如图 5f 所示, 在电场作用下 Al—O—Al 链段会发生自身摆动, 同时驱动周围 Li^+ 和 Cl^- 一起运动而实现载流子迁移。

Na^+ 传导的非晶态卤氧化物电解质的离子输运机制与相应的 Li^+ 导体材料类似, 引入 O 会诱导局域结构发生重排形成扭曲的多面体结构以及产生更为开放的骨架结构, 进而能够有效促进 Na^+ 在骨架结构中的快速传导。Lin 等^[45]报道了多种基于双阴离子骨架的非晶态 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—MCl}_y$ ($\text{M} = \text{Hf}$ 、 Zr 和 Ta) 电解质, 结合表征和模拟计算发现 O 会优先与高价金属离子结合, 在局域环境产生不同配位的 M—O—Cl 多面体。如在 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—HfCl}_4$ 电解质中生成不同类型的多面体单元结构, 包括 HfOCl_5 、 HfO_2Cl_3 、 HfO_3Cl_2 和 HfO_2Cl_5 等(图 5g), 通过桥接氧形成多面体结构有效扩大了 Na^+ 传导的通道尺寸, 进而促进了 Na^+ 在骨架结构中更为容易的迁移。不同中心金属与氧配位形成的局域多面体特征结构的差异, 能够显著影响卤氧化物电解质的离子电导率和热稳定性。对于 Na^+ 占比接近的 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—HfCl}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—ZrCl}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—TaCl}_5$ 电解质, Ta 基卤氧化物局部结构存在更多具有氧共角的多面体单元(图 5h), 使得 Na^+ 周围环境的畸变程度较高, 从而促进了 Na^+ 在非晶态 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—TaCl}_5$ 结构中更快速的迁移。

5 卤氧化物电解质与电极的界面相容性

深入理解卤氧化物电解质和电极材料界面的相

互作用机制, 并开发切实可行的增强界面稳定性的工程调控策略, 对精准调控界面行为以及实现卤氧化物基全固态电池的高能量密度和长循环寿命至关重要。固态电解质与电极的界面问题主要包括物理接触性质和化学/电化学相容性。O 引入诱导了取向无序的聚阴离子链以及准晶态甚至非晶态结构的形成, 灵活取向骨架结构的生成以及无序原子排列削弱的晶格约束增强了卤氧化物的机械变形性, 因此卤氧化物通常能够与电极材料表现出比卤化物更紧密的物理接触。由于卤氧化物具有与卤化物电解质相似的中心金属种类以及较高的卤素离子占比, 使其表现出与卤化物电解质相似的本征电化学稳定性。

5.1 卤氧化物电解质与金属锂的界面相容性

具有高价态中心金属的卤氧化物电解质与较强还原性的金属锂之间会发生氧化还原反应, 导致在电化学循环过程中界面阻抗和过电位的持续增加, 最终使得电池性能严重衰退。卤氧化物电解质的还原稳定性与卤化物电解质类似, 主要取决于电解质高价态中心金属的种类。值得注意的是, 电解质的还原电位也受到阴离子种类和晶体结构的影响。卤氧化物电解质中心金属同时与卤素和氧阴离子成键, 同时 O^{2-} 的引入诱导了电解质中非晶相组分的增加, 这些都有助于卤氧化物电解质还原稳定性的提升。Hu 等^[25]发现虽然 $\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}$ 和 Li_2ZrCl_6 的还原都是由相同的中心金属 Zr 驱动的, 但是前者的还原电位比后者低 0.37 V (1.79 vs. 2.16 V, 图 6a)。 Zr^{4+} 在卤氧化物电解质中不仅与 Cl^- 配位而且还与 O^{2-} 配位, 中心金属与氧的键合通常有利于提升其还原稳定性, 如在氧化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 和 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 结构中锆和氧的键合使其还原电位几乎接近 0 V vs. Li^+/Li ^[68–69], 因此锆基卤氧化物电解质表现出下降的还原电位。此外, 电解质结构中的原子配位会影响其电子态, 在具有丰富非晶相组分的 $\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}$ 中电子态可能会呈现出局域化, 由此减少了电解质骨架结构中电子的迁移和聚集, 从而有效提升了其还原稳定性。尽管如此, $\text{Li}/\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}/\text{Li}$ 对称电池在循环过程中依然呈现出了较大的过电位, 如图 6b 所示, 因此 $\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}$ 与锂金属直接接触仍然会发生副反应导致界面失效。

富锂反钙钛矿型卤氧化物和氮—卤氧化物电解质通常对金属锂具有良好的相容性, 能够作为功能界面层用于稳定金属锂与卤化物或含高价态中心金

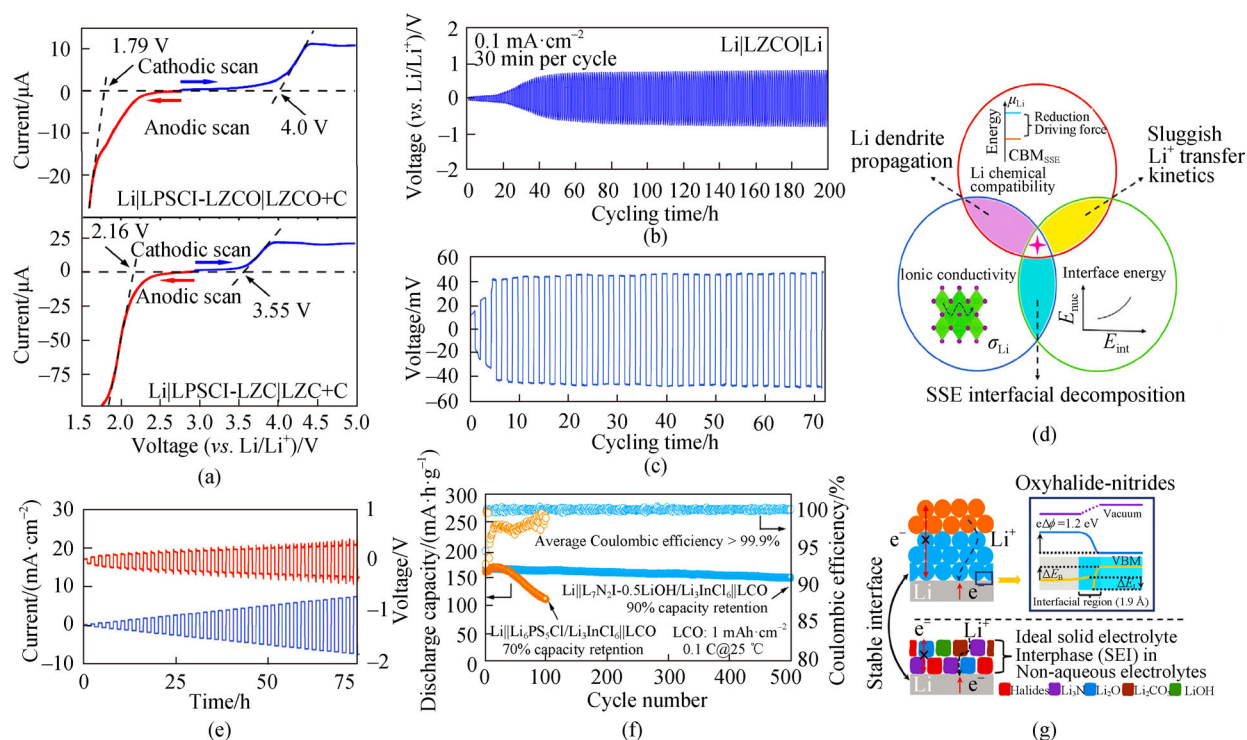


图 6 卤氧化物与金属锂的相容性。(a) $\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ 和 Li_2ZrCl_6 的线性扫描伏安曲线^[25]; (b) $\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ 和 (c) Li_3OCl 膜的锂对称电池循环性能^[25, 37]; (d) 对金属锂稳定的固态电解质的设计原则^[39]; (e) $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}-0.5\text{LiOH}$ 的临界电流密度测试^[39]; (f) $\text{Li}|\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}-0.5\text{LiOH}|\text{Li}_3\text{InCl}_6|\text{LiCoO}_2$ 的循环性能^[39]; (g) 氮-卤氧化物与金属锂的界面稳定性^[39]

Fig. 6 Compatibility of oxyhalides with metallic lithium. (a) LSV curves of $\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ and Li_2ZrCl_6 ^[25]; (b) Cycling performance of $\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ and Li_3OCl film (c) based lithium symmetric cells^[25, 37]; (d) Design principles of solid electrolytes compatible with lithium anode^[39]; (e) Critical current density test for $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}-0.5\text{LiOH}$ ^[39]; (f) Cyclic properties of $\text{Li}|\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}-0.5\text{LiOH}|\text{Li}_3\text{InCl}_6|\text{LiCoO}_2$ ^[39]; (g) Interface stability of oxyhalide-nitride solid electrolytes with lithium anode^[39]

属的氧氯化物电解质。Lv 等^[37]通过激光脉冲沉积制备了 Li_3OCl 薄膜并研究了对称电池 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{OCl}/\text{Li}$ 的循环稳定性(图 6c), 发现 Li_3OCl 接触金属锂后表现出了自稳定性, 可实现锂对称电池的稳定运行, 因此 Li_3OCl 与金属锂具有良好的相容性。为实现较高抑制锂枝晶生长的能力, 固体电解质需同时具备锂化学相容性、快速 Li^+ 传导和高界面能的特性(图 6d)。Ma 等^[39]设计合成了一类完全锂化的 $\text{Li}_x\text{N}_y\text{I}_z-q\text{LiOH}$ (其中 $x=3y+z$, $0 \leq q \leq 0.75$) 氮-卤氧化物以满足上述 3 个要求, 其中制备的 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}-0.5\text{LiOH}$ 具有 $0.52 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高室温离子电导率, 基于其组装的锂对称电池能够实现 500 h 的稳定循环以及高于 $7.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的临界电流密度(图 6e)。利用氮-卤氧化物稳定 Li_3InCl_6 与 Li 金属界面而组装的全固态锂金属电池, 在 0.1 C 循环 500 次后仍具有 90% 的容量保持率(图 6f), 这主要归结于氮-卤氧化物与金属锂接触后生成了能绝缘电子并且传导离子的界面相(图 6g), 主要包括卤化物、 Li_3N 和 Li_2O 等, 从而实现了全固态电池中电极表面长时间稳定的 Li^+ 电镀和剥离。

5.2 卤氧化物电解质与正极材料的界面相容性

金属卤氧化物电解质具有本征较高的氧化稳定性, 源于卤素和氧阴离子的较高电负性以及氧桥连多面体骨架的高稳定性, 因此卤氧化物电解质能够在固态电池中直接匹配未包覆的 4 V 类正极材料。尽管如此, 部分卤氧化物电解质在电化学循环过程中与正极活性材料会发生界面副反应生成界面异质层, 不利于实现卤氧化物基全固态电池的长效稳定。因此, 明晰含有不同过渡金属元素的正极活性材料与卤氧化物电解质在电池循环过程的界面行为, 对于构建热力学和动力学稳定的电极/电解质界面具有重要意义。Zhao 等^[70]研究了 Ta 基卤氧化物(LTOC)电解质与 3 种不同层状正极 LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) 和 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ (NCM83) 的界面相容性, 发现 LTOC 电解质与正极材料的相容性与正极材料中的 Co 含量密切相关。如图 7a 所示, 在 LTOC 与高 Co 含量的 LCO 界面具有动力学活性的 Co 发生扩散与 Ta 反应生成了诸如 Ta_2CoO_6 的非离子传导界面相, 进而导致了电极/电解质界面的逐步失效。在 LTOC 与高 Ni(低 Co)

的 NCM523 或 NCM83 界面, 能够形成类似离子传导的 LiTa_3O_8 和其它孤立的界面自适应降解的产物, 从而有利于界面 Li^+ 的传导和抑制界面副反应的发生。此外, LTOC 电解质与不同正极材料的界面相容性具有显著的温度依赖性, 温度升高会加剧界面

的副反应进而恶化界面稳定性, 最终导致不同正极活性材料组装的全固态电池的长循环稳定性均出现明显下降(图 7b 和图 7c)。因此, 通过降低全固态电池在循环过程中的环境温度, 能够有效提升 LTOC 基全固态电池的电化学性能(图 7d)。

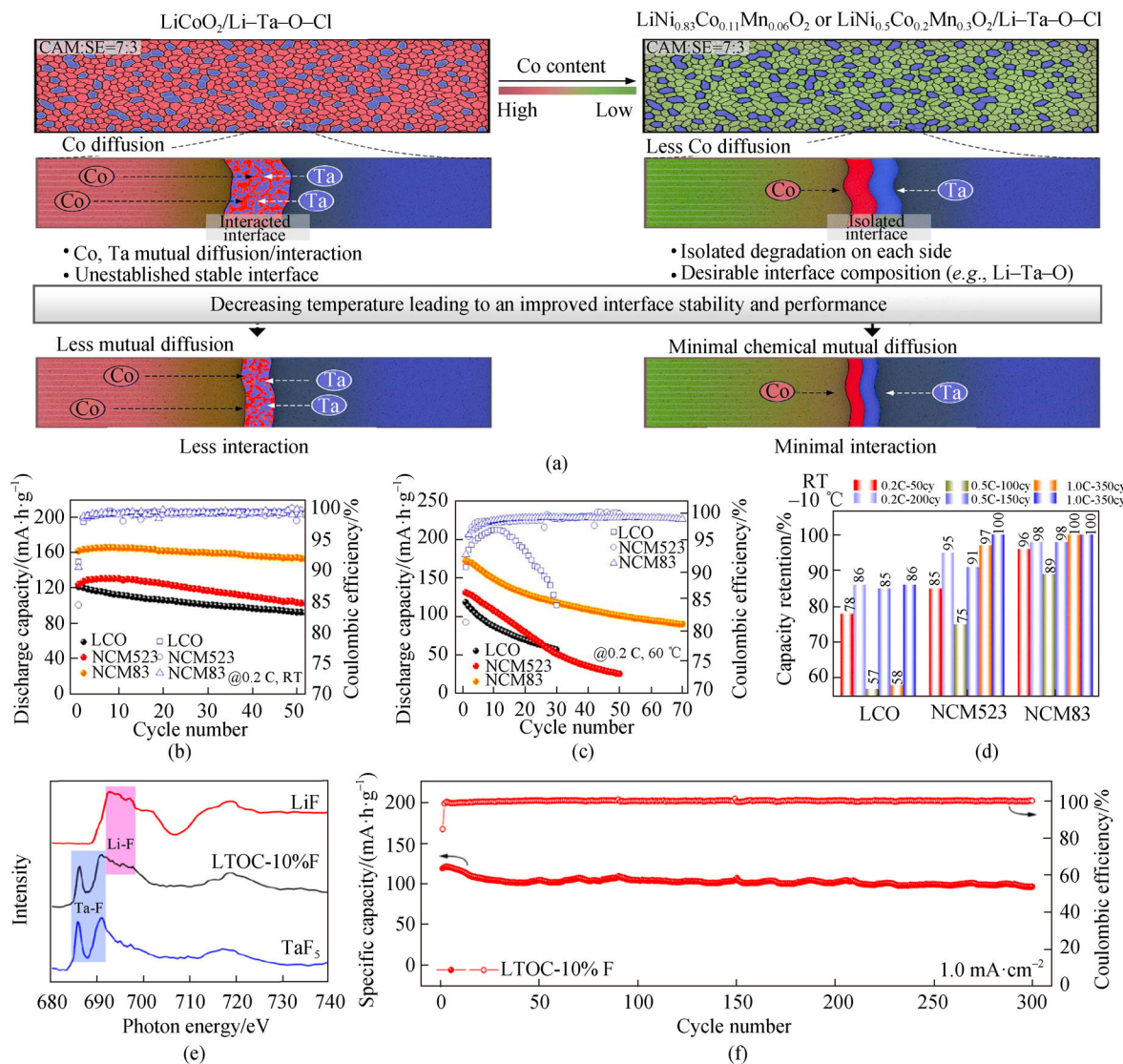


图 7 卤氧化物与正极材料的相容性。(a) Ta 基卤氧化物与不同钴含量正极材料的界面稳定性^[70]; (b)–(d) Ta 基卤氧化物与不同钴含量正极材料匹配后在室温、高温和低温下的全电池性能比较^[70]; (e) LTOC, LiF 和 TaF₅ 的 X 射线吸收谱^[43]; (f) LTOC-10%F 与高压钴酸锂匹配的全固态电池的循环性能^[43]

Fig. 7 Compatibility of oxyhalides with cathode materials. (a) Interfacial stability between tantalum-based oxyhalides and cathode materials with different cobalt contents^[70]; (b)–(d) Comparison of the cell performance at room and low temperature using tantalum-based oxyhalides with different cathode materials^[70]; (e) XAS spectra of the LTOC-10%F SE, LiF, and TaF₅^[43]; (f) Cycling performance of the LCO cathode with LTOC-10%F^[43]

尽管卤氧化物电解质在目前的研究中表现出较高室温离子电导率, 但多数卤氧化物与高电压正极材料(截止电压 ≥ 4.5 V vs. Li^+/Li)匹配时仍会发生持续的氧化分解, 导致全固态电池内阻增加以及电化学性能的迅速衰减。Hussain 等^[71]通过模拟计算发

$\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_{5.5}\text{O}_{0.5}$ 电解质在高于 3.96 V vs. Li^+/Li 时会发生分解生成 ZrCl_4 、 LiCl 和 Cl_2 等副产物。Gao 等^[43]利用线性扫描伏安法测得 LTOC 的氧化起始电位约为 3.9 V vs. Li^+/Li , 进一步将 LTOC 电解质与高电压 LiCoO_2 匹配组装全固态电池并在 2.6~4.5 V vs.

Li^+/Li 电压区间循环时电池性能呈现出了快速衰退趋势, 循环 100 圈后容量保持率就显著下降至 50%。通过向氧氯化物电解质中引入高电负性的 F 能够有效提升其氧化稳定性, 有利于构建高电压正极材料与卤氧化物电解质之间的稳定界面。Gao 等^[43]通过 F 的引入合成了一系列氟化的 Ta 基氧氯化物电解质 ($\text{LTOC}-x\%\text{F}$, $0 \leq x \leq 20$), 其中 $\text{LTOC}-10\%\text{F}$ 不仅具有较高室温离子电导率 ($2.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) 且表现出了优异的氧化稳定性 ($\geq 4.5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$), 归结于引入的 F 随着 Ta—F 和 Li—F 的形成进入了氧氯化物电解质的非晶结构 (图 7e)。LTOC-10%F 直接匹配高电压钴酸锂所组装的全固态电池在 2.6~4.5 V 电压范围内, 能够表现出 $180 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量以及循环 300 次后 81% 的高容量保持率 (图 7f), 这主要源于氟化氧氯化物电解质较高的本征氧化稳定性以及在正极/电解质界面能够原位形成富含 LiF 的稳定界面层。

6 卤氧化物基全固态电池的低温应用

全固态电池目前已在温和温度 ($20\sim 30^\circ\text{C}$) 和高温 ($40\sim 70^\circ\text{C}$) 范围内表现出了优异的电化学性能, 然而暴露在低温环境下电解质体相、电极/电解质界面以及电极内部的缓慢离子迁移动力学导致了其电化

学性能的急剧衰退。全球冬季平均最低温度在零摄氏度以下的区域几乎占陆地总面积的一半, 尤其是在较高纬度地区的温度下降更为明显^[72], 因此低温环境全固态电池性能的快速衰退不利于其在寒冷条件下的实际应用。卤氧化物电解质表现出的可与液态电解质相当的高室温离子电导率, 优异的氧化稳定性以及卓越的机械变形性, 使其成为实现全固态电池的低温实际应用的潜在固态电解质。特别地, 部分非晶卤氧化物电解质的无晶界特征和较低活化能, 有利于实现低温条件下电解质体相和电极/电解质界面的快速离子传输动力学, 以及不同组分界面间较为紧密的固-固接触, 进而为提升全固态电池的低温电化学性能提供了有效途径。

Zhang 等^[24]通过高能球磨制备了非晶态的 $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 和 $1.5\text{Li}_2\text{O}-\text{HfCl}_4$ 电解质分别具有 $6.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.97 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高室温离子电导率, 其中 $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 表现出了较低的活化能为 0.274 eV 。如图 8a 所示, 利用 $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 组装的 LCO 全固态电池在 -10°C 低温运行条件下表现出了 $100.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首圈放电容量和 94.6% 的高库伦效率, 在 0.2 C 长循环 300 次后能够达到 79.2% 的容量保持率。尽管 $1.5\text{Li}_2\text{O}-\text{HfCl}_4$ 在 -10°C 的低温条件下仅具有

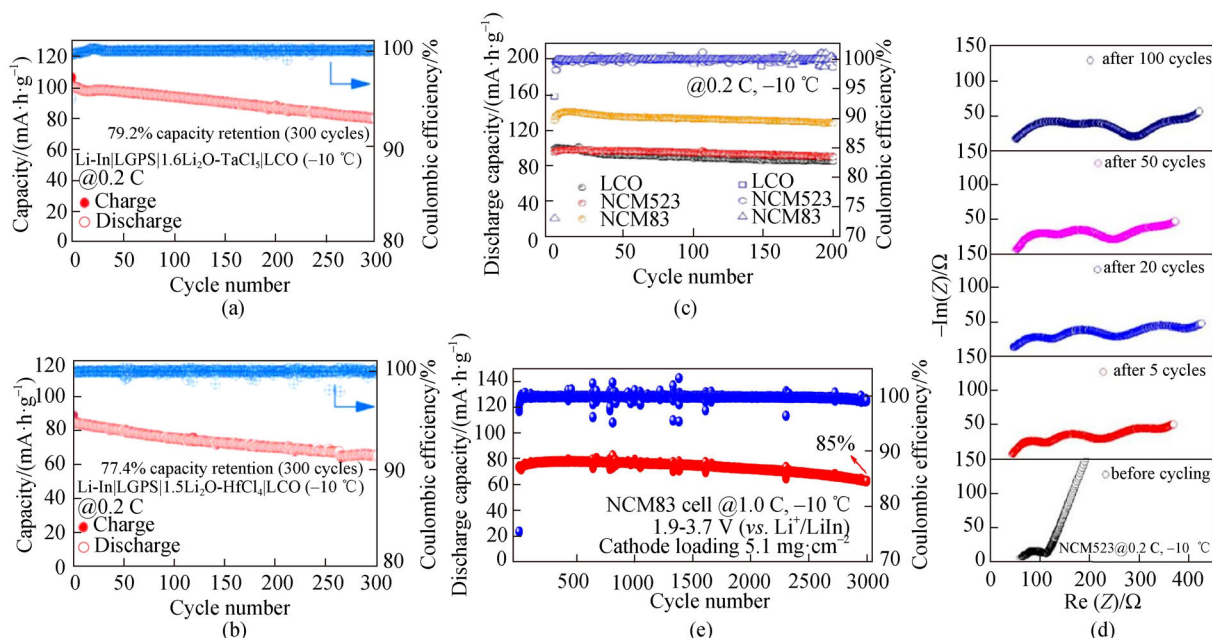


图 8 卤氧化物基全固态电池的低温应用。(a) $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 和 (b) $1.5\text{Li}_2\text{O}-\text{HfCl}_4$ 基全固态电池的低温循环性能^[24]; (c) LTOC 匹配不同正极材料组装全固态电池的低温循环性能和 (d) 不同循环次数下的电化学阻抗谱图^[70]; (e) 利用 LTOC 组装的 NCM83 全固态电池的低温长循环性能^[70]

Fig. 8 Low-temperature applications of oxyhalide-based cells. (a)–(b) Low-temperature cycling performance of the cells using $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ and $1.5\text{Li}_2\text{O}-\text{HfCl}_4$ ^[24]; (c) Low-temperature cycling performance of the cell using LTOC paired with different cathode materials, and (d) electrochemical impedance spectroscopy (EIS) after different cycle numbers^[70]; (e) Long-term low-temperature cycling performance of NCM83 cell assembled with LTOC^[70]

0.34 mS·cm⁻¹ 的离子电导率, 但利用其组装的全固态电池在-10 °C 环境循环 300 次仍具有 77.4% 的容量保持率(图 8b), 证明了非晶态卤氧化物电解质在低温全固态电池应用方面的潜力。Zhao 等^[70]研究了低温和常温环境下 LTOC 与不同 Co 含量的活性正极材料的稳定性, 发现低温条件下利用 LTOC 组装的全固态电池相比常温运行环境均表现出了提升的循环稳定性, 其中 LCO 和 NCM523 全电池在 0.2 C 和-10 °C 条件下循环 200 次后容量保持率分别高达 86% 和 95%(图 8c)。NCM523 全电池在低温条件不同循环次数下的阻抗未明显增加(图 8d), 验证了低温环境 LTOC 与电极材料优异的界面相容性, 这主要归结于低温运行环境能够有效减缓电解质和电极界面的 Co/Ta 相互作用。利用 LTOC 组装的 NCM83 全固态电池在-10 °C 循环 3000 次后, 仍然能够表现出高达 85% 的容量保持率(图 8e), 进一步证明了非晶态卤氧化物能够作为极具前景的固态电解质实现低温环境下全固态电池长效稳定的应用。

7 总结和展望

本文全面回顾了卤氧化物固态电解质的最新进展, 具体综述了卤氧化物电解质的合成路线、骨架结构特征、离子传导机制以及电极/电解质界面兼容性。首先, 简述了卤氧化物电解质的发展历程, 早期主要集中在对锂卤氢氧化物和卤氧反钙钛矿材料的研究, 自超快离子传导的 Ta/Nb 基卤氧化物被报道后多种类型的金属卤氧化物电解质相继被开发出来。其次, 概括了卤氧化物电解质的不同合成路线, 相比机械化学法的长时间高能球磨以及共融烧结法的苛刻退火条件, 新开发的水合物辅助路线更具有实际应用的前景, 源于其缩短的合成时间、低廉的制备成本以及批量化生产的优势。特别地, 分析了卤氧化物电解质的骨架结构以及阐述了不同骨架类型卤氧化物的离子输运机制, O²⁻倾向于参与卤氧化物骨架结构的构筑, 单价卤素离子则关联于 Li⁺/Na⁺ 的迁移; 在非晶态卤氧化物中无序不规则多面体的存在形成了丰富的 Li—Cl 相互作用, 同时氧桥连的多面体结构扩大了通道尺寸, 最终实现了离子在非晶态卤氧化物中的快速迁移。最后, 概述了卤氧化物电解质与金属锂以及层状氧化物正极之间的稳定性, 卤氧化物与三元正极材料的界面稳定性与正极材料中过渡金属钴的含量高度相关, 动力学活性的钴与卤氧化物中心金属会发生副反应导致界面逐步失效。

尽管卤氧化物电解质目前在离子传导性质提升、水合物辅助固相合成以及全固态电池低温应用等方面取得了一定的进步, 但卤氧化物电解质目前仍处于发展的初期阶段, 在电解质实际应用的诸多方面仍然存在挑战。为充分增强卤氧化物基全固态电池在产业化进程中的竞争性, 未来可在以下方面进行深入研究:

1) 宏量制备及粒径控制。湿化学法制备卤氧化物电解质具有易规模化生产、颗粒尺寸形貌可控以及缩短反应时间等诸多优势, 相比传统机械球磨和高温固相烧结方法更容易实现卤氧化物电解质的商业化应用。尽管多种类型的卤化物电解质已通过液相合成法实现了可控制备, 但目前基于湿化学法宏量合成卤氧化物电解质的研究鲜有报道。此外, 卤氧化物电解质的粒径分布对其离子传导和机械性能以及其在电解质薄膜的应用具有重要影响, 精确调控颗粒尺寸分布有助于改善颗粒间的离子传输以及提升电解质薄膜的致密性和力学性能。通过向前驱体溶液中引入优先与金属盐类反应生成稳定中间相的辅剂, 以及设计开发在适宜条件下水合中间相与纯相间能实现可逆转化的卤氧化物电解质, 将为卤氧化物湿化学合成路线的研发提供重要指导。

2) 离子输运机制解析。目前开发的多种卤氧化物电解质表现出低结晶度或非晶态结构特征, 准晶相和丰富无定形结构共存特性致使卤氧化物结构基元的离子输运机制难以解析。通过先进表征技术(同步辐射 X 射线衍射、中子粉末衍射、X 射线吸收近边结构以及固态核磁共振等)分析非晶态卤氧化物的局域结构特征, 包括中心金属配位结构、阴离子无序度、锂位点分布及占有率, 结合仿真模拟计算确立卤氧化物电解质结构特征与离子传导的构效关系, 将有效促进下一代超快离子传导的卤氧化物电解质的设计与开发。

3) 化学稳定性增强。固态电解质的化学稳定性对其全生命周期的各个阶段, 包括合成、储存、运输和实际应用均具有至关重要的影响。卤氧化物电解质相比卤化物额外引入的氧组分并未显著提升其湿空气稳定性, 卤氧化物电解质暴露潮湿空气后会发生不可逆的降解反应, 导致离子电导率的下降以及酸性副产物的生成。此外, 卤氧化物电解质与普遍使用的极性溶剂间仍然存在较强的化学反应, 极大限制了卤氧化物在湿化学工艺中的应用。深入明晰卤氧化物电解质暴露潮湿空气和极性溶剂的降解机理, 能够为开发高耐湿卤氧化物以及与卤氧化物

有良好相容性的溶剂提供理论指导。

4) 热稳定性改善。固体电解质的热稳定性是确保高温条件固态电池长效稳定运行以及提升高功率和高能量密度固态电池能量转换效率的关键因素。机械化学合成的非晶以及低结晶度的卤氧化物电解质骨架中缺乏晶体材料的规整有序结构, 严重削弱了高温环境下卤氧化物电解质对热膨胀和热应力的适应能力, 导致提升温度可能诱导卤氧化物发生结晶、相变、分解以及融化等现象, 从而引起卤氧化物电解质离子传导能力的衰退以及机械性能的改变。卤氧化物通常需要与硫化物配合使用以构建负极界面稳定的全固态电池, 由此引入的卤氧化物/硫化物异质结界面的稳定性将对全固态电池性能产生重要影响, 未来需要进一步明晰卤氧化物与硫化物之间的界面在各种工况条件(如高温、大电流)下的稳定性。此外, 热环境下电极材料与卤氧化物的界面接触可能加速电解质材料的热分解, 以及促进副反应发生进而导致固态电池复合正极的界面失效。因此, 揭示非晶和低结晶度卤氧化物电解质的热失效机制, 并深入分析正极活性材料与卤氧化物的热驱动界面反应过程, 对于控制卤氧化物材料在高温下的热转变行为以及开发新型高热稳定性的卤氧化物电解质具有重要指导意义。

5) 电极/电解质界面兼容性提升。卤氧化物电解质中的高价中心金属离子与碱金属(Li 和 Na)负极间易发生氧化还原反应导致界面失效, 阻碍了卤氧化物电解质在 Li/Na 金属基全固态电池的广泛应用。引入硫化物界面层稳定负极会导致 2 种电解质层间空间电荷层出现进而阻碍离子传输, 而合金负极的使用存在降低全固态电池能量密度的弊端。此外, 卤氧化物电解质可与高 Co 含量的正极材料在电池循环过程发生副反应, 生成非自适应的边界层导致电极/电解质界面的逐步失效。开发具有较低本征还原电位且可与碱金属负极兼容良好的新型超快离子传导卤氧化物电解质, 以及在正极和卤氧化物界面构建自适应稳定钝化层从而抑制副反应发生, 将为高能量密度的卤氧化物基全固态电池的应用提供重要途径。

6) 电解质与电极薄膜制备。发展卤氧化物基柔性超薄电解质膜的制备工艺, 进而构建易批量化制造的高比能软包电芯, 是实现卤氧化物基全固态电池商业化应用的关键途径。流延成型被认为是一种可扩展的策略用于批量制备固态电解质膜和片状电极。由于卤氧化物表现出类似卤化物对常规极性溶

剂较差相容性的特点, 因此开发或筛选对卤氧化物兼容性良好的溶剂和粘结剂以及调控浆料组分配比是未来研究的重要方向, 同时明晰聚合物基质和锂盐占比以及复合正极组分构成对卤氧化物基复合电解质薄膜性能的影响具有重要意义。此外, 通过无溶剂辊压制备自支撑卤氧化物电解质膜和片状电极, 能够有效避免可与卤氧化物发生副反应的极性溶剂使用以及具有工艺流程简单和环境污染减少的优势, 将为卤氧化物基全固态电池的规模化应用提供可行途径。

总的来说, 卤氧化物电解质凭借其高氧化稳定性、优异机械变形性、低廉制备成本以及可与液态电解质相媲美的超高离子电导率, 代表了一类非常有前景的无机固态电解质体系来实现全固态电池的实际应用。目前金属卤氧化物电解质的研究还处于早期发展阶段, 随着全球研究者的持续努力相信会在卤氧化物的批量化合成路线、化学稳定性提升、超薄电解质膜等方面取得重要突破。卤氧化物电解质独特的双阴离子化学特性赋予了其优异的综合性能, 使其成为实现全固态电池商业化应用的最有希望的固态电解质之一, 可以预见, 未来基于卤氧化物电解质的全固态电池将为新能源的储存和转换开辟新机遇!

参考文献:

- [1] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(9): 16141.
- [2] GOODENOUGH J B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 14–18.
- [3] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- [4] XIE J, LU Y C. A retrospective on lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2499.
- [5] SUN C W, LIU J, GONG Y D, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 363–386.
- [6] FAN E S, LI L, WANG Z P, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 7020–7063.
- [7] KWAD E A, HASELRIEDER W, LEITHOFF R, et al. Current status and challenges for automotive battery production technologies[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 290–300.
- [8] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4303–4417.
- [9] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(4): 16103.
- [10] BACHMAN J C, MUY S, GRIMAUD A, et al. Inorganic solid-state

- electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(1): 140–162.
- [11] ZHANG T F, HE W J, ZHANG W, et al. Designing composite solid-state electrolytes for high performance lithium ion or lithium metal batteries[J]. *Chem Sci*, 2020, 11(33): 8686–8707.
- [12] MAUGER A, JULIEN C M, PAOLELLA A, et al. Building better batteries in the solid state: A review[J]. *Materials*, 2019, 12(23): 3892.
- [13] HE B J, ZHANG F, XIN Y, et al. Halogen chemistry of solid electrolytes in all-solid-state batteries[J]. *Nat Rev Chem*, 2023, 7(12): 826–842.
- [14] WANG C W, FU K, KAMMAMPATA S P, et al. Garnet-type solid-state electrolytes: Materials, interfaces, and batteries[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(10): 4257–4300.
- [15] VAN DEN BROEK J, AFYON S, RUPP J L M. Interface-engineered all-solid-state Li-ion batteries based on garnet-type fast Li⁺ conductors[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(19): 1600736.
- [16] CHEN R S, LI Q H, YU X Q, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6820–6877.
- [17] WANG C H, LIANG J W, ZHAO Y, et al. All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide electrolytes: From fundamental research to practical engineering design[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(5): 2577–2619.
- [18] YU C, ZHAO F P, LUO J, et al. Recent development of lithium argyrodite solid-state electrolytes for solid-state batteries: Synthesis, structure, stability and dynamics[J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105858.
- [19] NIKODIMOS Y, HUANG C J, TAKLU B W, et al. Chemical stability of sulfide solid-state electrolytes: Stability toward humid air and compatibility with solvents and binders[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(3): 991–1033.
- [20] 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): ead9516.
- [21] LI X N, LIANG J W, YANG X F, et al. Progress and perspectives on halide lithium conductors for all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(5): 1429–1461.
- [22] TUO K Y, SUN C W, LIU S Q. Recent progress in and perspectives on emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2023, 6(1): 17.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] HU L, WANG J Z, WANG K, 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(1): 3807.
- [26] ISHIGURO Y, UENO K, NISHIMURA S, et al. TaCl₅-glassified ultrafast lithium ion-conductive halide electrolytes for high-performance all-solid-state lithium batteries[J]. *Chem Lett*, 2023, 52(4): 237–241.
- [27] WANG J Z, CHEN F, HU L, et al. Alternate crystal structure achieving ionic conductivity above 1 mS·cm⁻¹ in cost-effective Zr-based chloride solid electrolytes[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(13): 6081–6087.
- [28] LIU Y K, YU T, XU S, et al. Constructing an oxyhalide interface for 4.8 V-tolerant high-nickel cathodes in all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(33): e202403617.
- [29] ADAMS S. Origin of fast Li⁺-ion conductivity in the compressible oxyhalide LiNbOCl₄[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 68: 103359.
- [30] ZHANG S M, ZHAO F P, CHANG L Y, et al. Amorphous oxyhalide matters for achieving lithium superionic conduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(5): 2977–2985.
- [31] PARK K H, KIM S Y, JUNG M, et al. Anion engineering for stabilizing Li interstitial sites in halide solid electrolytes for all-solid-state Li batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(50): 58367–58376.
- [32] CHENG J Y, ZHANG H C, WANG Z X, et al. O²⁻ substituted Li-richened Li₂ZrCl₆ lattice towards superionic conductivity[J]. *J Energy Storage*, 2024, 89: 111700.
- [33] 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.
- [34] HARTWIG P, RABENAU A, WEPPNER W. Lithium hydroxide halides: Phase equilibria and ionic conductivities[J]. *J Less Common Met*, 1981, 78(2): 227–233.
- [35] SCHWERING G, HÖNNERSCHIED A, VAN WÜLLEN PRIV-DOZ DR L, et al. High lithium ionic conductivity in the lithium halide hydrates Li_{3-n}(OHn)Cl (0.83 ≤ n ≤ 2) and Li_{3-n}(OHn)Br (1 ≤ n ≤ 2) at ambient temperatures[J]. *ChemPhysChem*, 2003, 4(4): 343–348.
- [36] ZHAO Y, DAEMEN L L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(36): 15042–15047.
- [37] LÜ X J, HOWARD J W, CHEN A P, et al. Antiperovskite Li₃OCl superionic conductor films for solid-state Li-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2016, 3(3): 1500359.
- [38] DAI T, WU S Y, LU Y X, et al. Inorganic glass electrolytes with polymer-like viscoelasticity[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 1221–1228.
- [39] MA B C, LI R H, ZHU H T, et al. Stable oxyhalide-nitride fast ionic conductors for all-solid-state Li metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(30): 2402324.
- [40] LI X N, XU Y, ZHAO C T, et al. The universal super cation-conductivity in multiple-cation mixed chloride solid-state electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(48): e202306433.

- [41] KWAK H, KIM J S, HAN D, et al. Boosting the interfacial superionic conduction of halide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 2459.
- [42] ZHANG D S, XU Y, WU H, et al. A universal self-propagating synthesis of aluminum-based oxyhalide solid-state electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(27): e202401373.
- [43] GAO Y J, ZHANG S M, ZHAO F P, et al. Fluorinated superionic oxychloride solid electrolytes for high-voltage all-solid-state lithium batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(4): 1735–1742.
- [44] SHEN L, LI J L, KONG W J, et al. Anion-engineering toward high-voltage-stable halide superionic conductors for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2408571.
- [45] LIN X T, ZHANG S M, YANG M H, et al. A family of dual-anion-based sodium superionic conductors for all-solid-state sodium-ion batteries[J]. *Nat Mater*, 2025, 24: 83–91.
- [46] LIN X T, ZHAO Y, WANG C H, et al. A dual anion chemistry-based superionic glass enabling long-cycling all-solid-state sodium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(2): e202314181.
- [47] ZHAO T, SAMANTA B, DE IRUJO-LABALDE X, et al. Sodium metal oxyhalides NaMOCl_4 ($M = \text{Nb, Ta}$) with high ionic conductivities[J]. *ACS Mater Lett*, 2024, 6(8): 3683–3689.
- [48] KMIEC S, RUOFF E, MANTHIRAM A. A new class of oxyhalide solid electrolytes $\text{NaNbCl}_{6-2x}\text{O}_x$ for solid-state sodium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(5): e202416979.
- [49] ZHOU L D, BAZAK J D, LI C, et al. 4 V Na solid state batteries enabled by a scalable sodium metal oxyhalide solid electrolyte[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(8): 4093–4101.
- [50] SCHLEM R, BURMEISTER C F, MICHALOWSKI P, et al. Energy storage materials for solid-state batteries: Design by mechanochemistry[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(30): 2101022.
- [51] SEBTI E, EVANS H A, CHEN H N, et al. Stacking faults assist lithium-ion conduction in a halide-based superionic conductor[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(13): 5795–5811.
- [52] DO J L, FRIŠČIĆ T. Mechanochemistry: A force of synthesis[J]. *ACS Cent Sci*, 2017, 3(1): 13–19.
- [53] SINGH B, WANG Y B, LIU J, et al. Critical role of framework flexibility and disorder in driving high ionic conductivity in LiNbOCl_4 [J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(25): 17158–17169.
- [54] DUAN H, WANG C H, ZHANG X S, et al. Amorphous AlOCl compounds enabling nanocrystalline LiCl with abnormally high ionic conductivity[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(43): 29335–29343.
- [55] DENG Z, RADHAKRISHNAN B, ONG S P. Rational composition optimization of the lithium-rich $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ anti-perovskite superionic conductors[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(10): 3749–3755.
- [56] LI Y T, ZHOU W D, XIN S, et al. Fluorine-doped antiperovskite electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(34): 9965–9968.
- [57] XIA W, ZHAO Y, ZHAO F P, et al. Antiperovskite electrolytes for solid-state batteries[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(3): 3763–3819.
- [58] BI X L, MU W N, MENG J J, et al. Toward high performance all-solid-state lithium or sodium metal batteries: Potential application on Li/Na-rich antiperovskites ($\text{LiRAPs}/\text{NaRAPs}$) electrolyte for energy storage[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 73: 103807.
- [59] ZHENG J, PERRY B, WU Y. Antiperovskite superionic conductors: A critical review[J]. *ACS Mater Au*, 2021, 1(2): 92–106.
- [60] EMLY A, KIOUPAKIS E, VAN DER VEN A. Phase stability and transport mechanisms in antiperovskite Li_3OCl and Li_3OBr superionic conductors[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(23): 4663–4670.
- [61] WANG F, EVANS H A, KIM K, et al. Dynamics of hydroxyl anions promotes lithium ion conduction in antiperovskite Li_2OHCl [J]. *Chem Mater*, 2020, 32(19): 8481–8491.
- [62] FENG Y, WU J G, CHI Q G, et al. Defects and aliovalent doping engineering in electroceramics[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(3): 1710–1787.
- [63] BARBONI D, DE SOUZA R A. The thermodynamics and kinetics of iodine vacancies in the hybrid perovskite methylammonium lead iodide[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(11): 3266–3274.
- [64] CLARKE M J, DAWSON J A, MAYST T J, et al. Atomistic insights into the effects of doping and vacancy clustering on Li-ion conduction in the Li_3OCl antiperovskite solid electrolyte[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(5): 5094–5100.
- [65] ZHU J L, WANG Y G, LI S, et al. Sodium ion transport mechanisms in antiperovskite electrolytes Na_3OBr and Na_4OI_2 : An *in situ* neutron diffraction study[J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(12): 5993–5998.
- [66] HOWARD J, HOOD Z D, HOLZWARTH N A W. Fundamental aspects of the structural and electrolyte properties of Li_2OHCl from simulations and experiment[J]. *Phys Rev Materials*, 2017, 1(7): 075406.
- [67] DAWSON J A, ATTARI T S, CHEN H, et al. Elucidating lithium-ion and proton dynamics in anti-perovskite solid electrolytes[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(10): 2993–3002.
- [68] HAN F D, ZHU Y Z, HE X F, et al. Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(8): 1501590.
- [69] LI Y T, ZHOU W D, CHEN X, et al. Mastering the interface for advanced all-solid-state lithium rechargeable batteries[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113(47): 13313–13317.
- [70] ZHAO F P, ZHANG S M, WANG S, et al. Revealing unprecedented cathode interface behavior in all-solid-state batteries with oxychloride solid electrolytes[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(12): 4055–4063.
- [71] HUSSAIN F, ZHU J L, ZHAO Y S, et al. Exploring superionic conduction in lithium oxyhalide solid electrolytes considering composition and structural factors[J]. *NPJ Comput Mater*, 2024, 10: 148.
- [72] LU P S, ZHOU Z M, XIAO Z X, et al. Materials and chemistry design for low-temperature all-solid-state batteries[J]. *Joule*, 2024, 8(3): 635–657.

Recent Development on Oxyhalide Electrolytes for All-Solid-State Batteries

TUO Kaiyong^{1,2,3}, LU Pushun^{1,2,3}, ZHOU Zhimin^{1,2}, LIANG Suzhe^{1,2,3}, ZHANG Jiaxu^{1,2,3}, HU Guantai^{1,2,3}, WANG Chao^{1,2,3},
LIU tingting^{1,2,3}, SUN Yipeng^{1,2}, WANG Changhong^{1,2}, SUN Xueliang^{1,2}

(1. Eastern Institute of Technology, Ningbo 315200, Zhejiang, China; 2. Eastern Institute for Advanced Study, Ningbo 315200, Zhejiang, China; 3. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Extended abstract

The advancement of the global new energy revolution has placed stringent demands on energy storage technologies, emphasizing the need for high-energy-density and high-power electrochemical devices to enable the grid-scale and public infrastructure energy storage. All-solid-state batteries (ASSBs) exploiting solid ionic conductors as electrolytes offer advantages of high-energy-density, enhanced safety performance and long cycle life, which are considered as a crucial direction for the development of next-generation electrochemical energy storage. Designing and synthesizing solid-state electrolytes (SSEs) with ultrafast ionic conductivity, wide electrochemical windows and excellent mechanical deformability plays a crucial role to realizing the practical application of ASSBs.

To date, various types of inorganic solid electrolytes including oxides and sulfides are extensively investigated, but none of them are successfully combined the advantages of excellent interfacial wettability and outstanding oxidation stability. Oxyhalide SSEs are among the most promising solid electrolytes for the commercialization of ASSBs due to their advantages like good compatibility with high-voltage cathodes, excellent mechanical deformability and remarkable ionic conductivity compared to that of liquid electrolytes. Despite oxyhalide electrolytes use in ASSBs, challenges remain in their practical application, including the scalable preparation, enhancement of humid tolerance and improved compatibility with electrode materials.

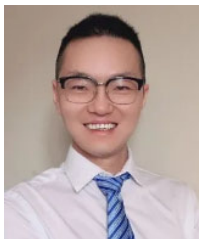
In this review, a critical overview of the development, synthesis, ionic conduction mechanisms and challenges of oxyhalide electrolytes is given. Different synthesis routes of oxyhalide electrolytes including the promising hydrate-assisted synthesis method are summarized in detail. Furthermore, the framework structures of various types of oxyhalide electrolytes are analyzed, and the ionic conduction mechanisms in crystalline and amorphous oxyhalide electrolytes are elucidated. The interfacial compatibility of oxyhalide electrolytes with lithium metal anodes and various cathode materials is highlighted, and the latest progress of oxyhalide electrolytes in low-temperature ASSBs is also represented. Finally, future perspectives on designing high-performance oxyhalide electrolytes and their practical applications in ASSBs are provided, aiming to offer guidance for the advancement of oxyhalide-based ASSBs in energy conversion and storage.

Summary and prospects Metal oxyhalides ionic conductors represent a highly promising class of inorganic solid electrolytes for realizing the commercialization of high-performance ASSBs due to their outstanding electrochemical stability, excellent mechanical deformability, low-cost preparation and high ionic conductivity, compared to that of liquid electrolytes. Despite certain progress is made for the oxyhalide electrolytes in improving ionic conductivity, hydrate-assisted synthesis and low temperature application in ASSBs, some challenges remain for their practical application, including large-scale preparation, improving of moisture instability and enhancing compatibility with electrode materials. The attractive future research directions and prospects are outlined as follows, *i.e.*, (1) Scale-up preparation: The wet-chemistry synthesis offers several advantages for the preparation of oxyhalide electrolytes, including scalable production, effective size control and shortened reaction time. However, reports on synthesizing oxyhalide electrolytes employing the wet-chemistry method remain scarce. By introducing auxiliary agents into the aqueous solution as a coordination agent to preferentially react with metal halides to form stable intermediates, offering a crucial guidance for the development of wet-chemistry synthesis of oxyhalide electrolytes, (2) Revealing ion-conduction mechanism: Advanced characterization techniques, such as synchrotron X-ray diffraction (SXRD), neutron powder diffraction (NPD), X-ray absorption near-edge structure (XANES) and solid-state nuclear magnetic resonance (SSNMR), can be preferentially utilized to deeply analyze the local structure of oxyhalide electrolytes, and combined with simulation and computational modeling to establish the structure-performance relationships of oxyhalide electrolytes, effectively promoting the design and synthesis of next-generation ultrafast ionic conductive oxyhalide electrolytes, (3) Enhancement of chemical stability: The chemical stability of oxyhalide electrolytes exerts a crucial influence on the implementation in their entire life from preparation, storage and transportation to application. An in-depth understanding of the degradation mechanisms of oxyhalide electrolytes when exposed to humid air and polar solvents can provide a significant theoretical guidance for the development of highly moisture-resistant oxyhalides and solvents with a good compatibility towards oxyhalide electrolytes, (4) Improving electrode-electrolyte interface compatibility. The development of highly ionically conductive oxyhalides with a superior reduction stability that are compatible with alkali metal anodes, and the construction of stable passivation layers at cathode-oxyhalide interfaces to suppress side reactions can offer crucial pathways for achieving high-energy-density ASSBs with oxyhalide electrolytes, and (5) Fabrication of electrolyte/electrode film: Tape casting is considered as a scalable strategy for the preparation of ultra-thin electrolyte membrane and electrode sheet. The screening of solvents and binders compatible with oxyhalides and the optimization of slurry component content can be the promising research directions in future due to the limited compatibility of oxyhalides with conventional polar solvents that are similar to those used in halide

electrolytes. In addition, the solvent-free process for preparing self-supporting oxyhalide electrolyte membranes and sheet electrodes presents advantages such as simplified processes and reduced environmental pollution, providing a viable pathway for large-scale applications of oxyhalide electrolytes. The unique dual-anion chemistry of oxyhalide electrolytes grants them outstanding comprehensive performance, positioning them as one of the most promising solid electrolytes for the commercialization of ASSBs. It is foreseeable that ASSBs utilizing oxyhalide electrolytes will unlock new opportunities for the storage and conversion of renewable energy in future.

Keywords oxyhalide electrolytes; synthesis methods; ionic conduction mechanism; interfacial compatibility; all-solid-state batteries

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王长虹, 宁波东方理工大学(暂名)助理教授, 博士生导师。2020 年获得加拿大西安大略大学博士学位, 2022 年获得加拿大最顶级的 Banting 博士后奖金, 于美国马里兰大学和西安大略大学联合开展博士后研究工作; 目前主要从事全固态电池的关键材料与关键技术的研究。已发表 SCI 论文 110 余篇, 其中以第一作者(含共一)和通讯作者在 Nature, Nat. Chem., Nature Chem. Eng., Nature Commun.(2), J. Am. Chem. Soc.(2), Angew. Chem. Int. Ed. (2), Sci. Adv.(2), Joule, Matter, Adv. Mater. (2)等国际权威期刊发表论文 48 篇。论文总引用以超过 11700 余次, 个人 H-index=60。申请中国及国际专利 16 件(授权 7 件)。

连续 4 年入围“全球前 2%顶尖科学家”榜单。曾荣获加拿大最高级 Banting Postdoctoral Fellowship, MITACS Accelerate Scholarship, 2020 年国家优秀自费留学奖学金。入选浙江省海外高层次人才计划。



孙学良, 中国工程院外籍院士、加拿大皇家科学院院士、加拿大工程院院士、宁波东方理工大学(暂名)讲席教授、物质与能源研究院(暂名)院长、Electrochemical Energy Reviews (IF=32)期刊创刊主编。

曾任加拿大西安大略大学教授, 2023 年曾获加拿大西安大略大学“杰出教授奖”、2022 年曾获加拿大安大略省纳米协会“终身成就奖”、2020 年曾获“天津市海河友谊奖”、2019 年曾获加拿大西安大略大学“最高研究成就奖”、2018 年曾获加拿大化学学会“材料化学研究成就奖”、2013 年曾获“加拿大国家资深首席科学家”、2010 年曾获加拿大西安大略省“青年科学家研究奖”。主要从事全固态电池、锂离子电池和

燃料电池基础和应用研究, 近年来在新型卤化物固态电解质及其全固态电芯开发方面做出了一系列原创性成果。在 Nat. Energy、Nat. Mater.、Nat. Nanotechnol.等权威期刊发表论文 650 余篇, 被引用 80000 余次, H 因子 150。曾荣获国际最具权威电池技术奖(全球每年授予 1 人)等荣誉。连续 6 年入选科睿唯安“全球高被引科学家”和“全球前 2%顶尖科学家”榜单。主持或负责各类重大科研项目 50 余项, 获资助约 3.5 亿元人民币, 申请 56 项专利(授权 26 项)。