

## 卤化物电解质及其界面研究的新进展

邓雨茜, 罗媛媛, 秦梓豪, 杨 勇

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361001)

**摘 要:** 基于固态电解质所发展的全固态电池被认为是最具前景的下一代电化学储能技术之一。近年来, 卤化物固态电解质因其高离子电导率、和正极材料良好的化学、电化学兼容性和可变形性成为研究的热点。尽管卤化物电解质在全固态电池中的应用已取得进展, 但在高效制备、表征和低成本工业化上仍然存在挑战。本文综述了卤化物电解质的分类及结构, 合成方式, 空气稳定性, 机械稳定性及其在正负极界面的研究进展, 并展望未来的发展方向及其需要解决的挑战。

**关键词:** 卤化物固态电解质; 固态锂电池; 空气稳定性; 机械稳定性; 界面稳定性

中图分类号: TM911.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1728-23

网络出版时间: 2025-05-12



随着社会的快速发展, 对大型储能系统, 电动汽车和智能电子设备的需求也不断增长, 开发具有高比能量、高安全性、低成本、长寿命和快充能力的储能技术至关重要<sup>[1]</sup>。其中锂电池系统是最常见的电化学储能技术, 已被运用在当今生活的方方面面, 但采用有机液态电解质的传统锂离子电池存在安全隐患, 有自燃甚至爆炸的风险, 且其能量密度已接近  $300 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$  的理论极限。相比之下, 固态电池采用不易燃烧的固态电解质, 安全性能大大提升, 此外, 其可采用双极堆叠的方式, 在增大输出电压的同时减小封装难度, 且可匹配高压正极和锂金属负极, 有望实现高能量密度的全固态锂金属电池<sup>[2]</sup>。

固态电解质作为离子运输的载体, 并且直接与正极、负极接触的离子导体, 是全固态电池发展的关键材料技术, 为实现电池高能量密度, 高安全性和稳定循环起到至关重要的作用。然而, 在当前的固态电解质中, 尚无一种固态电解质能满足所有被期待的物理化学性质<sup>[3]</sup>。如硫化物固态电解质, 展现出高离子电导率, 甚至超过一些液态电解质, 具有优异的机械性能, 但其糟糕的空气稳定性、与正极材料的氧化稳定性和不可避免的界面反应阻碍了其在全固态锂电池中的应用。氧化物固态电解质

化学稳定, 但需要在高温下处理, 以缓解其严峻的固-固接触问题。对于聚合物固态电解质, 其离子电导率在室温下不具优势, 往往需要高的操作温度或加入液态电解质, 且在高压下易氧化。2018 年前, 卤化物固态电解质能够达到的室温离子电导率不高, 未能受到广泛关注, 但在 2018 年后, 其离子电导率大幅度提高, 在室温下可达到  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 空气稳定性得到改善, 对氧化物正极具有高稳定性, 与硫化物一样具有易变形性, 且有望实现大规模液相合成。虽然卤化物固态电解质还原电位不够低, 大多易与锂负极反应, 且成本较高, 但其在离子电导率、氧化电位、易变形性上展现出的独特优势, 仍使其成为亟待开发的固态电解质。

本文对卤化物固态电解质的分类及结构、合成方法、空气稳定性、机械稳定性和界面稳定性进行了系统的综述, 根据国内外最新研究进展, 对相关实验及其研究方法做简要概述, 基于相关研究成果, 阐明了卤化物电解质的现存问题、机理以及改性方法。

## 1 卤化物固态电解质的分类和结构

卤化物固态电解质一般可写作  $\text{Li-M-X}$ , 其中 M 代表中心元素, X 为卤素元素, 包括 F、Cl、Br、I。

收稿日期: 2025-01-21。 修订日期: 2025-02-17。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22261160570)。

第一作者: 邓雨茜(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 杨 勇(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-21. Revised date: 2025-02-17.

First author: DENG Yuxi (2001—), female, Master candidate.

E-mail: dyx240827@163.com

Correspondent author: YANG Yong (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yyang@xmu.edu.cn

随着卤化物固态电解质中元素的变化,其晶体结构、离子传导机制和电化学性质会发生变化。因此,本文根据卤化物电解质的中心元素,将其分为 5 类,包括以二价金属、三价金属、四价金属、五价金属和非金属元素为中心的卤化物固态电解质。

### 1.1 以二价金属元素为中心的卤化物固态电解质

以二价金属元素(Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Mg、Pb)为中心的卤化物固态电解质主要由 Kanno 等<sup>[4-8]</sup>和 Lutz 等<sup>[9-12]</sup>报道。这些卤化物固态电解分为 4 类,即尖晶石结构、橄榄石结构、扭曲结构和 Suzuki 结构,典型晶体结构如图 1a 所示<sup>[3]</sup>。尖晶石结构是以二价金属元素为中心的卤化物电解质最常见的结构,主要有正尖晶石结构,所有  $\text{Li}^+$  位于八面体位置;反尖晶石结构,一半的  $\text{Li}^+$  位于四面体位置,另一半  $\text{Li}^+$  和二价金属离子位于八面体位置;缺陷反尖晶石结构  $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{1+x}\text{Cl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Cd}$ ),  $\text{M}^{2+}$  部分取代  $\text{Li}^+$  产生空位,从而提供更高的  $\text{Li}^+$  电导率<sup>[5]</sup>。橄榄石结构具有六方最密堆积阴离子框架,  $\text{Li}^+$

位于其间八面体位置,  $\text{M}^{2+}$  位于四面体位置,为高温结构,仅在高温下展现出适中的  $\text{Li}^+$  电导率<sup>[13]</sup>。扭曲结构难以用特定晶体结构描述,包含单斜、正交、岩盐相,八面体位置上  $\text{Li}^+$  和  $\text{M}^{2+}$  的 1:1 有序排列导致了结构的扭曲,这种扭曲显著降低了材料的  $\text{Li}^+$  电导率<sup>[14]</sup>。Suzuki 结构可描述为  $\text{Li}_6\text{MCl}_8$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )<sup>[15]</sup> 和  $\text{Li}_6\text{MBr}_8$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}$ )<sup>[16]</sup>, 是缺陷型  $\text{LiCl}$  固溶体,因八面体位置上存在  $\text{Li}$  空位,离子电导率较  $\text{LiCl}$  提升。 $\text{Li}^+$  可通过结构中四面体和八面体位置进行扩散, Lutz 等<sup>[9]</sup>认为四面体配位的  $\text{Li}^+$  具有比八面体配位的  $\text{Li}^+$  更高的扩散速率,因此相较于  $\text{Li}^+$  仅位于八面体位置的正尖晶石、橄榄石、扭曲和 Suzuki 结构,反尖晶石和缺陷反尖晶石结构展现出更高的离子电导率。但可惜的是,这些材料在室温下的离子电导率较低,仅达到  $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的水平,作为电解质难以满足实际应用。由于氯化物尖晶石结构具有一定离子电导率,且  $\text{Li}^+$  可从晶体中可逆脱嵌,现如今  $\text{Li}_{2-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Cl}_4$  常作为正极活性材料使用<sup>[17]</sup>。

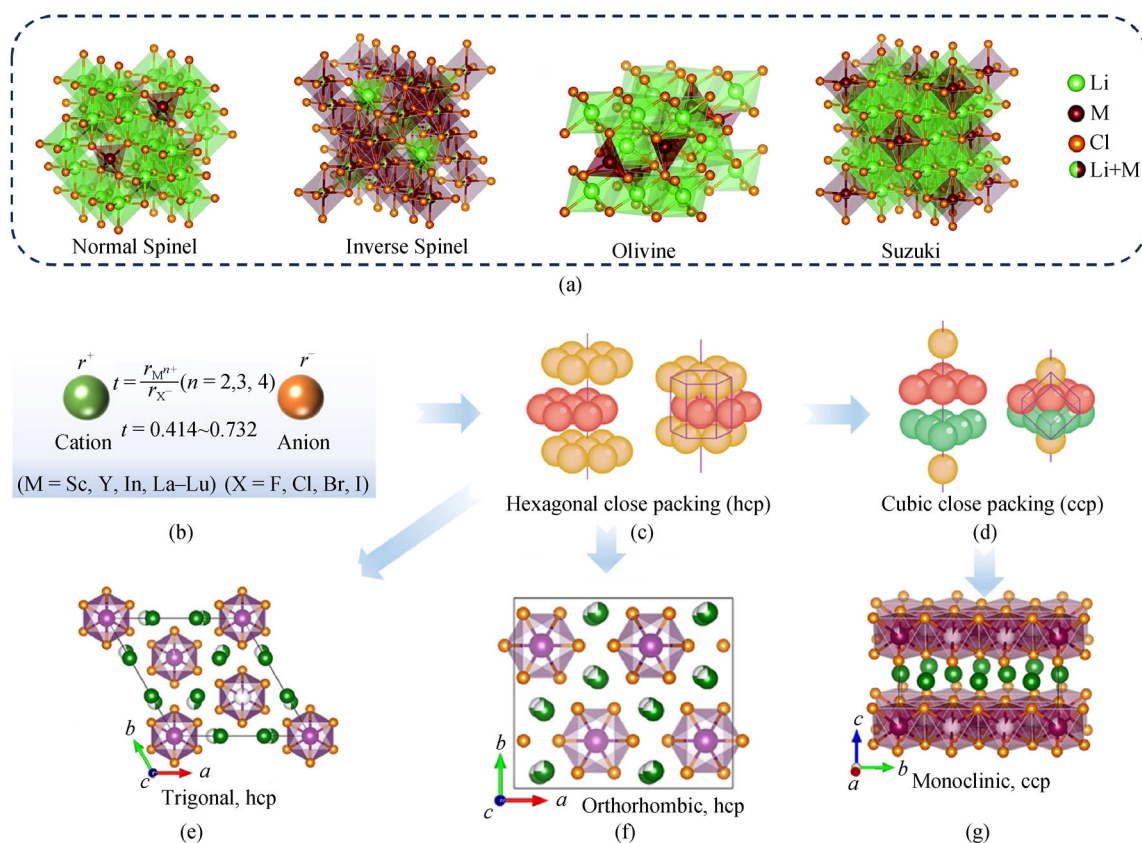


图 1 (a) 以二价金属元素为中心的卤化物固态电解质的代表性结构<sup>[3]</sup>; (b) 阳离子和阴离子半径比<sup>[18]</sup>; (c) 阴离子的六方最密堆积结构<sup>[18]</sup>; (d) 阴离子的立方最密堆积结构<sup>[18]</sup>; (e) 具有 hcp 阴离子框架的三角结构( $P\bar{3}m1$ )<sup>[18]</sup>; (f) 具有 hcp 阴离子框架的正交结构( $Pnma$ )<sup>[18]</sup>; (g) 具有 ccp 阴离子框架的单斜结构( $C2/m$ )<sup>[18]</sup>

Fig. 1 (a) Different structures of halide SSEs with divalent metal elements<sup>[3]</sup>; (b) Crystal radius ratio of cation to anion<sup>[18]</sup>; (c) Hexagonal closest packing of halogen ions<sup>[18]</sup>; (d) Cubic closest packing of halogen ions<sup>[18]</sup>; (e) A trigonal crystal structure ( $P\bar{3}m1$ ) with hcp anion arrangement<sup>[18]</sup>; (f) An orthorhombic crystal structure ( $Pnma$ ) with an hcp anion arrangement<sup>[18]</sup>; (g) A monoclinic crystal structure ( $C2/m$ ) with a ccp anion arrangement<sup>[18]</sup>

## 1.2 以三价金属元素为中心的卤化物固态电解质

虽然卤化物固态电解质的研究历史很长,但与同时代发现的其他类型电解质相比发展缓慢,Asano 等<sup>[19]</sup>取得了重大突破后,不同类型的卤化物固态电解质,尤其是以三价金属元素为中心的电解质迎来了快速发展。如图 1b~图 1g 所示,卤化物电解质的结构取决于金属离子 M 和卤素离子 X 的半径比,根据配位多面体规则,对于 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>和部分 F<sup>-</sup>,其 M<sup>3+</sup>/X<sup>-</sup>半径比在 0.414 和 0.732 之间,形成 MX<sub>6</sub> 的六配位八面体,为 Li<sub>3</sub>MX<sub>6</sub> 型;对于多数 F<sup>-</sup>,其 M<sup>3+</sup>/X<sup>-</sup>大于半径比 0.732,形成 MX<sub>8</sub> 的八配位立方体,为 LiMX<sub>4</sub> 型。Li<sub>3</sub>MCl<sub>6</sub> 为典型的三元卤化物固态电解质,其阴离子结构包括六方最密堆积(hcp)和立方最密堆积(ccp),根据 M<sup>3+</sup>的平均离子半径可进一步分为 3 种构型:第 1 种是三角结构(*P* $\bar{3}$ *m*1),具有 hcp 阴离子框架,离子半径相对较大的 Tb<sup>3+</sup> (92.3 pm)、Dy<sup>3+</sup> (91.2 pm)、Ho<sup>3+</sup> (90.1 pm)、Er<sup>3+</sup> (89.0 pm)和 Tm<sup>3+</sup> (88.0 pm)占据其中八面体间隙;第 2 种是正交结构(*Pnma*),具有 hcp 阴离子框架,离子半径相对较小的 Yb<sup>3+</sup> (86.8 pm)和 Lu<sup>3+</sup> (86.1 pm)占据其中八面体间隙;第 3 种是单斜结构(*C*2/*m*),具有 ccp 阴离子框架,其中八面体间隙被离子半径小于 86.0 pm 的 M<sup>3+</sup>占据,例如 In<sup>3+</sup> (80.0 pm)和 Sc<sup>3+</sup> (74.5 pm)。

Asano 等<sup>[19]</sup>通过简单的球磨法合成了具有高室温离子电导率、电化学稳定性、化学稳定性和可变形性的钇卤化物 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 和 Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub>,室温离子电导率分别为 0.51 mS·cm<sup>-1</sup> 和 0.72 mS·cm<sup>-1</sup>,突破了长久以来卤化物固态电解质的离子传输瓶颈(图 2a)。将 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 和未包覆的 LCO 制备复合正极,以 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> (LYC)和 Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub> (LYB)作电解质,LiIn 作负极,Coulombic 效率分别达 94.8%和 94.2%,展现出高度稳定性。LYC 和 LYB 分别是典型的 hcp 和 ccp 结构,Y<sup>3+</sup>和 Li<sup>+</sup>处于八面体位点。LYC 中 Li<sup>+</sup>通过 *ab* 面的 O–T–O 途径和 *c* 轴方向的 O–O 途径扩散,LYB 中 Li<sup>+</sup>在三维路径中通过 O–T–O 途径扩散(图 2b)。经退火处理后,LYC 的离子电导率下降,LYB 的离子电导率上升,这源自于 LYC 中 *c* 轴上阳离子距离太近,导致部分邻近 Y<sup>3+</sup>的空位受阻,在结晶度较低时部分结构失序,反而使这些空位得以利用;而对于 LYB,结晶度升高使具有更完整的 3D 导电网络。这表明对于 hcp 结构的电解质,直接球磨得到的电解质离子电导率高,直接或后续的烧结有可能使其离子电导率下降;对于 ccp 结构的电解质,

烧结法得到的电解质离子电导率更高。Wang 等<sup>[20]</sup>佐证了这一点,第一性原理计算证实在 LYC 中 Li 和 Y 的交换能垒仅有 0.8 eV,由于相近的离子半径和局部八面体结构,容易在材料的合成和退火过程中形成反位缺陷,破坏 Li<sup>+</sup>的最佳迁移路径。

结构是设计超离子导体的关键,是决定离子电导率的主要因素。基于先前的研究结果,具有 ccp 结构的 LYB、Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> 和高温相 Li<sub>3</sub>InBr<sub>6</sub> 卤化物电解质具有更高的离子电导率,为 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>,而 hcp 结构的 LYC 和 Li<sub>3</sub>ErCl<sub>6</sub> 展现出相对低 10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup> S·cm<sup>-1</sup> 的离子电导率<sup>[19, 21–23]</sup>,且氯基卤化物具有 4 V 的电化学窗口,因此 Liang 等<sup>[24]</sup>基于共熔策略合成了 Li<sub>x</sub>ScCl<sub>x+3</sub>(图 2c)。在 Li<sub>x</sub>ScCl<sub>x+3</sub> 中,Sc 始终以 ScCl<sub>6</sub> 八面体结构存在,当调控 *x*,晶体保持单斜的 ccp 结构,仅位点占据发生变化,表明卤化物固态电解质的结构可调。当 *x* = 3 时,Li<sup>+</sup>浓度、空位浓度和 Sc 阻塞效应达到平衡, Li<sub>3</sub>ScCl<sub>6</sub> 展现出最高的离子电导率, 3.02 mS·cm<sup>-1</sup>。除了这些典型的结构外,Zhou 等<sup>[25]</sup>报道了具有无序尖晶石结构的 Li<sub>2</sub>Sc<sub>2/3</sub>Cl<sub>4</sub>, Li<sup>+</sup>在四面体间隙和八面体间隙中无序分布,面共享的八面体和四面体形成 3D Li<sup>+</sup>传导路径,室温离子电导率达 1.5 mS·cm<sup>-1</sup> (图 2d)。Fu 等<sup>[26]</sup>提出了一种传导 Li<sup>+</sup>的 SmCl<sub>3</sub> 晶格,具有属于 *P*6<sub>3</sub>/*m* 的 UCl<sub>3</sub> 型结构(图 2e)。Sm 与 9 个 Cl 配位,形成[SmCl<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>三棱柱,共边[SmCl<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>多面体沿着 *c* 轴方向围绕八面体空隙组成的 1D 通道。SmCl<sub>3</sub> 框架可以与卤化物连接,获得载流子,而不改变基础结构,当其与 LiCl 连接,实现了超过 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> 的 Li<sup>+</sup>电导率。

卤化物固态电解质展示出优秀的结构可调控能力,这为开辟具有优化性能的新型电解质提供了基础,其中元素掺杂是提高卤化物电解质离子电导率最常见的方法之一。例如,Liu 等<sup>[27]</sup>用 Br<sup>-</sup>取代 Li<sub>3</sub>MCl<sub>6</sub> (M = Y, Er),实现 Li 的四面体–八面体混合分布, Li 占据四面体位置产生更多八面体空位,在 *ab* 平面上,除了 *a* 轴方向的 O–T–O 路径,八面体空位连接平行的一维链,形成二维扩散网络(图 2f)。在尖晶石结构中,Zhou 等<sup>[28]</sup>报导了 In 掺杂的 Li<sub>2</sub>In<sub>x</sub>Sc<sub>0.666-x</sub>Cl<sub>4</sub>, 当 *x* = 1/3 时,室温离子电导率为 2.03 mS·cm<sup>-1</sup>,其结构与 Li<sub>2</sub>Sc<sub>2/3</sub>Cl<sub>4</sub> 相似,但占据情况不同,共边的 Li<sub>4</sub>/Sc<sub>1</sub>/In 八面体构成刚性骨架,其余的 Li<sup>+</sup>分散在晶格内其它八面体和四面体位置上, 3D 路径上的低占有率(0.2~0.3)促进了 Li<sup>+</sup>的迁移。UCl<sub>3</sub> 结构中仅存在一维通道容易发生通道阻塞,导致离子扩散率低,因此 Yin 等<sup>[29]</sup>通过 Ta<sup>5+</sup>掺

杂引入 La 空位, 使 1D 通道相互连接, 构建三维 3D  $\text{Li}^+$  扩散通道,  $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$  在室温下展现出  $3.02 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  的高离子电导率。Li 等<sup>[30]</sup>以  $\text{UCl}_3$  型结构为主体, 合成了具有高离子电导率的多阳离子混合氯化物, 归因于固有的一维通道和无定形部分或界面内可能的传导, 和普通  $\text{LiCl-LiCl}$  电解质

相比, 室温离子电导率提高了 4 个数量级。近年来, 高熵材料因其可调控的化学组成和独特的性能广泛应用于各个领域。在固态电解质中引入高熵策略, 通过化学无序和局部晶格畸变, 能够有效提升离子电导率, 如  $\text{Li}_{2.9}\text{In}_{0.75}\text{Zr}_{0.1}\text{Sc}_{0.05}\text{Er}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Cl}_6$ <sup>[31]</sup> 和  $\text{Li}_{2.75}\text{Y}_{0.16}\text{Er}_{0.16}\text{Yb}_{0.16}\text{In}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Cl}_6$ <sup>[32]</sup>。

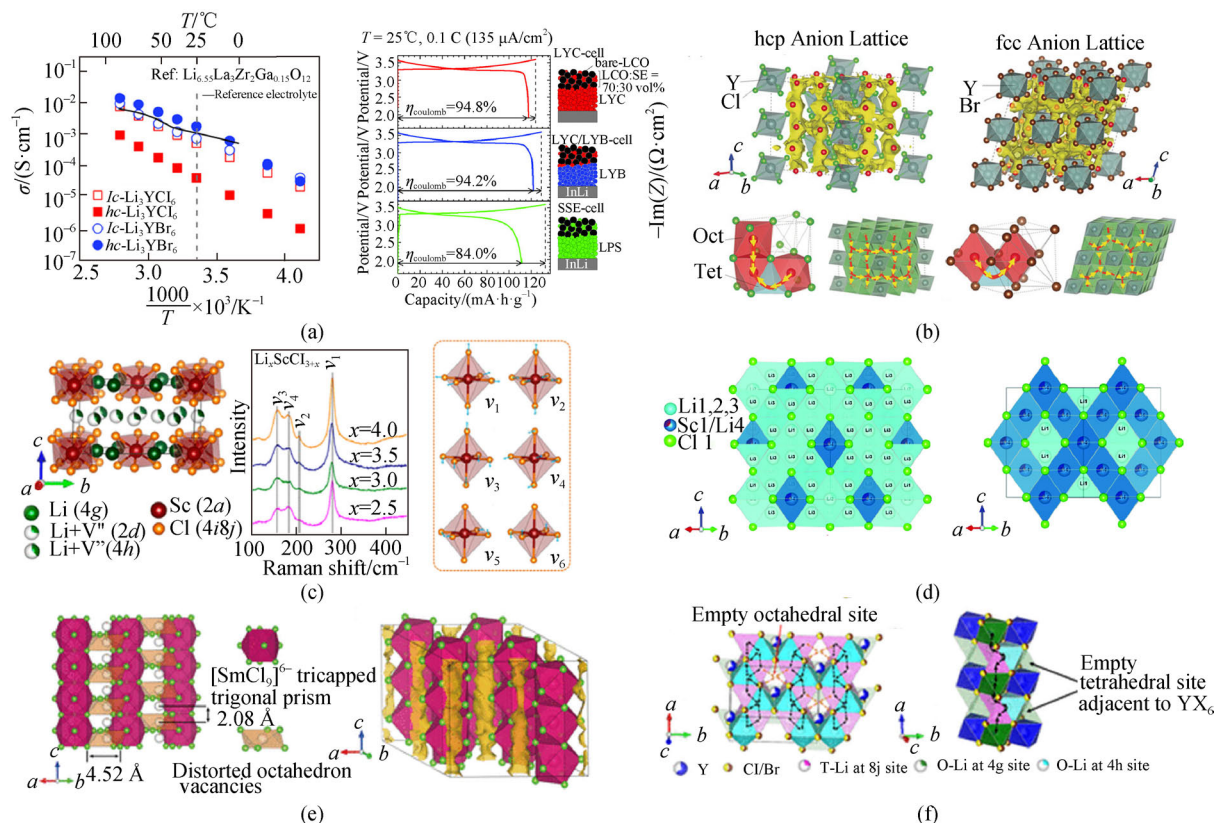


图 2 (a)  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  的离子电导率和电化学性能<sup>[19]</sup>; (b)  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  的晶体结构和锂离子传输路径<sup>[20]</sup>; (c)  $\text{Li}_x\text{ScCl}_{x+3}$  的晶体结构和 Raman 谱<sup>[24]</sup>; (d)  $\text{Li}_2\text{Sc}_{2/3}\text{Cl}_4$  的晶体结构<sup>[25]</sup>; (e)  $\text{SmCl}_3$  框架中锂离子扩散路径<sup>[26]</sup>; (f)  $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$  沿  $ab$  平面和  $c$  轴方向的锂离子扩散路径<sup>[27]</sup>

Fig. 2 (a) Arrhenius conductivity plots and electrochemical properties of  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  and  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ <sup>[19]</sup>; (b) Crystal structures and lithium ion transport pathways of  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  and  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ <sup>[20]</sup>; (c) Crystal Structure and Raman Spectroscopy of  $\text{Li}_x\text{ScCl}_{x+3}$ <sup>[24]</sup>; (d) Crystal structure of  $\text{Li}_2\text{Sc}_{2/3}\text{Cl}_4$ <sup>[25]</sup>; (e) A Lithium ion diffusion pathway in  $\text{SmCl}_3$  framework<sup>[26]</sup>; (f) Lithium ion diffusion pathway of  $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$  along the  $ab$  plane and  $c$ -axis direction<sup>[27]</sup>

### 1.3 以四价金属元素为中心的卤化物固态电解质

在  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$  体系中, 同时具有正三价态和合适大小的元素仅有 Y、Tb、Lu、Sc 和 In, 这些元素的高昂成本和价态要求限制了卤化物电解质在多个方面的探索。在四价元素中,  $\text{Zr}^{4+}$  (72.0 pm) 和  $\text{Hf}^{4+}$  (71.0 pm) 具有较大的离子半径, 有望作为  $\text{Li}_2\text{MCl}_6$  的中心元素。基于成本上的考量, Wang 等<sup>[33]</sup>使用便宜的  $\text{ZrCl}_4$  合成了具有湿度稳定性和良好离子电导率的卤化物电解质  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  (LZC)。只在 25 °C 下研磨的  $\alpha$ -LZC 和在 350 °C 下退火 5 h 的  $\beta$ -LZC 分别展现出  $8.08 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  和  $5.81 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的室温离子电导率, 这与 Asano 等<sup>[19]</sup>的工作中  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  经

退火后离子电导率下降一致。LZC 在高温下发生相转变,  $\alpha$ -LZC 具有与 LYC 相似的空间群( $P\bar{3}m1$ ), 而  $\beta$ -LZC 具有和 LYB 相似的空间群( $C2/m$ ), 主要区别在于  $\text{Zr}^{4+}$  半径较小导致更小的晶格参数和位点占用率不同。基于键价位能(BVSE)的分析结果如图 3a 所示, 对  $\alpha$ -LZC,  $c$  轴方向上的[Li1-Li2-Li1]路径和  $ab$  平面上的[Li1-i1-Li1-i2-Li1]和[Li2-i3-Li2]路径连接构成迁移势垒为 0.803 eV 的三维传输网络, 对  $\beta$ -LZC,  $ab$  平面上的传导路径的能垒为 0.809 eV, 但由于 Zr 的阻塞作用, 层间跃迁的能垒高达 2.987 eV, 但 BVSE 的分析结果是 Zr 阻塞作用的平均结果, 实际上 Zr 并不占据所有的位点。若层间跃迁存在,

$\beta$ -LZC 则拥有更快捷的通道, 若不存在, 则  $\beta$ -LZC 的有效能垒为 0.809 eV。 $\alpha$ -LZC 的离子电导率比  $\beta$ -LZC 高 2 个数量级, 其相近的能垒并不合理, 故  $\alpha$ -LZC 的高离子电导率可能源自于其非周期特征, 如缺陷、表面结构、颗粒尺寸、应变和非晶相等。Li 等<sup>[34]</sup>基于神经网络势函数原子模拟结合实验试错法探索了  $\text{Li}_2\text{MCl}_6$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) 的新型层状结构(图 3b)。层状结构由边共享的  $\text{LiCl}_6^{5-}$  和  $\text{ZrCl}_6^{2-}$  八面体组成,  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  中理想层状结构和 Zr 缺陷层状结构混合排列, Zr 缺陷层状结构可表示为富 Zr 层 A 和贫 Zr 层 B, 由于  $\text{Zr}^{4+}$  的高价态和较小的离子半径引起的强 Coulombic 作用, 共边的 Zr 八面体不可能稳定存在, 结构中仅包含共边的 Li 八面体–Li 八面体和 Li 八面体–Zr 八面体。

异价阳离子取代卤化物电解质中心阳离子, 不

仅可以调整  $\text{Li}^+$  的分布和浓度、改变局部结构以提升离子电导率, 若使用高丰度元素进行取代还可降低成本, 因此四价金属离子常用于掺杂<sup>[35–38]</sup>。Park 等<sup>[36]</sup>用  $\text{Zr}^{4+}$  取代  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$  ( $\text{M}=\text{Y}, \text{Er}$ ) 中的 M, 随着取代程度增大, 金属的平均离子半径减小, 导致了晶体从三角结构到正交结构的转变(图 3c 和图 3d)。晶体结构分为 I 相、II 相和 III 相, 由 I 相转变为 II 相涉及金属离子的重排, 由 II 相变为 III 相经历了 M/Zr 八面体的倾斜, 这种结构变化使得除了本征的 2 种锂八面体位点外, 还引入了新的锂四面体位点 Li3, 该位点的引入是离子电导提高的原因。BVSE 分析表示 III 相中存在亚稳态八面体位点, 在  $ab$  面上  $\text{Li}^+$  通过  $\text{Li3-Oct-Li3-Li2}$  路径沿  $b$  轴传输, 该 1D 通道与  $ac$  平面上的  $\text{Li2-Li3-Li1}$  相连形成 3D 导电网络。

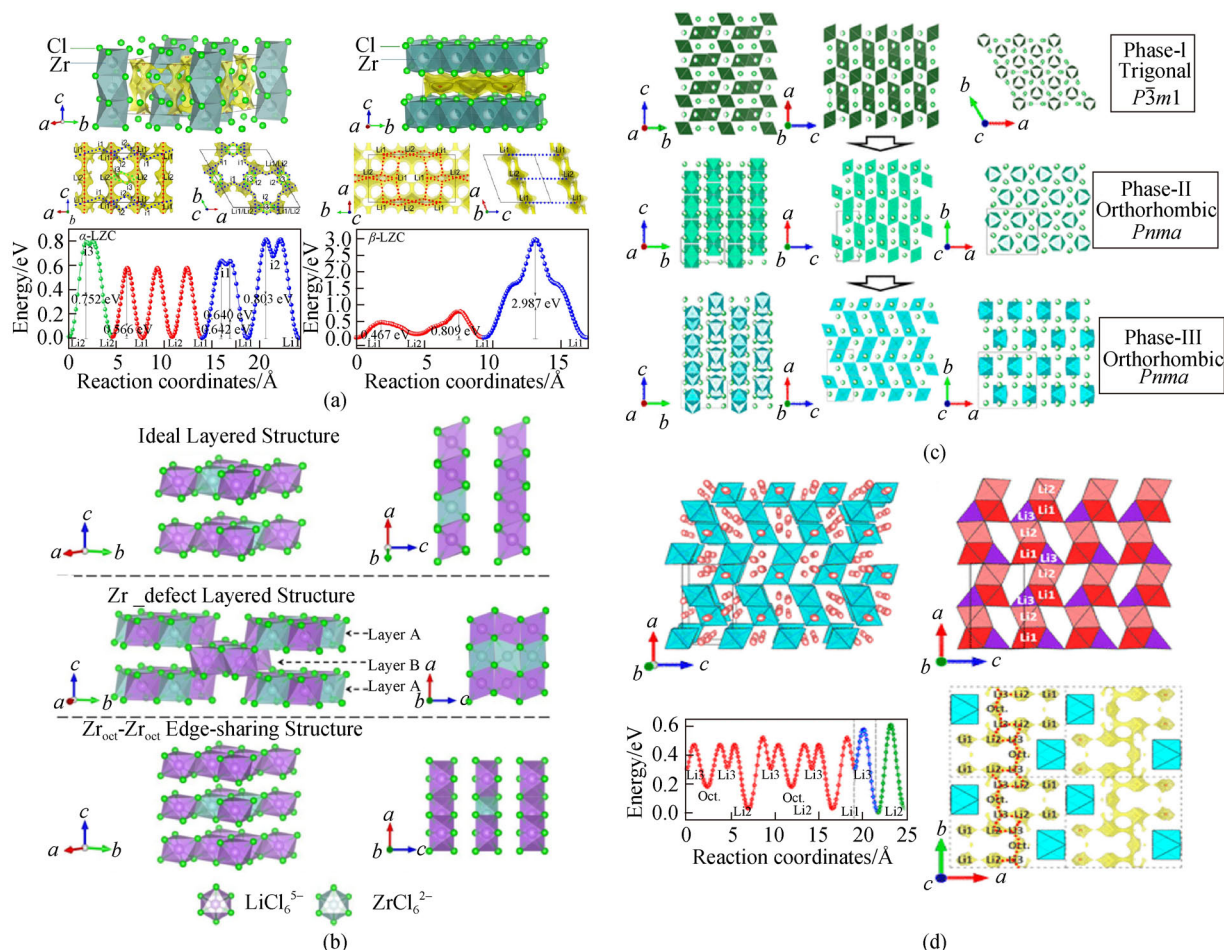


图 3 (a)  $\alpha$ -LZC 和  $\beta$ -LZC 的晶体结构和迁移能垒<sup>[33]</sup>; (b) LZC 的理想层状结构, Zr 缺陷层状结构和共边  $\text{ZrOct-LiOct}$  的不稳定层状结构<sup>[34]</sup>; (c) Zr 取代  $\text{Li}_3\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  ( $\text{M}=\text{Er}, \text{Y}$ ) 的晶体结构演变<sup>[36]</sup>; (d)  $\text{Li}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$  (III 相) 的 BVSE 模型和锂离子扩散路径<sup>[36]</sup>

Fig. 3 (a) Crystal Structure and Migration Barrier of  $\alpha$ -LZC and  $\beta$ -LZC<sup>[33]</sup>; (b) Crystal structure of novel Ideal Layered LZC, Zr-defect Layered LZC and unstable layered LZC with edgesharing  $\text{ZrOct-LiOct}$  obtained by SSW-NN results<sup>[34]</sup>; (c) Crystal structure evolution of Zr substituted  $\text{Li}_3\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  ( $\text{M}=\text{Er}, \text{Y}$ )<sup>[36]</sup>; (d) BVSE model and lithium ion diffusion pathway of  $\text{Li}_{2.5}\text{Er}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$  (III phase)<sup>[36]</sup>

#### 1.4 以五价金属元素为中心的卤化物固态电解质

非晶态固态电解质具有出色的机械韧性, 并且由于载流子与其支撑基质高度解耦而具有快速离子传导能力, 因此吸引了广泛关注<sup>[39-42]</sup>。Ishiguro 的研究团队介绍了一种玻璃态卤化物固态电解质  $\text{LiTaCl}_6$ , 其在室温具有超过  $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  的超高离子电导率<sup>[43]</sup>。 $\text{TaCl}_5$  能够玻璃化许多简单的锂盐( $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$ ), 200 h 的高能球磨结合低温退火, 可产生一系列玻璃相锂离子超导体  $\text{LiTaCl}_5\text{-X}$  ( $\text{X} = \text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ ), 具有  $4.37 \sim 10.95 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  的高室温离子电导率。 $\text{Li}$  等<sup>[44]</sup>通过模拟、固态  $^7\text{Li}$  核磁共振、X 射线吸收谱和低温透射电子显微镜, 揭示了非晶态  $\text{Li-Ta-Cl}$  由共享 1 个边或角的  $\text{LiCl}_4^{3-}$ 、 $\text{LiCl}_5^{4-}$ 、 $\text{LiCl}_6^{5-}$  多面体和  $\text{TaCl}_6^{6-}$  八面体组成,  $\text{Ta}$  位于  $\text{Cl}$  的八面体间隙中,  $\text{Li}$  分布在八面体、四面体间隙和四棱锥中。分子动力学模拟解释了  $\text{Li}^+$  可能的 3 条迁移路

径, 分别为在  $\text{Li-Ta-Cl}$  层间扩散、层内扩散和垂直于  $\text{Li-Ta-Cl}$  扩散(图 4a)。日本松下公司 Tanaka 团队<sup>[45]</sup>计算发现并实验合成了  $\text{LiNbOCl}_4$  和  $\text{LiTaOCl}_4$ , 其结构属于正交  $\text{Cmc}2_1$  空间群, 由角氧共享的  $\text{NbO}_2\text{Cl}_4$  八面体一维链和位于这些链之间的  $\text{LiCl}_4$  四面体组成。从头算分子动力学(AIMD)模拟的锂离子传导路径遍布整个结构形成 3D 传导网络, 由于  $\text{Li}^+$  和  $\text{O}^{2-}$  的强相互作用, 传导路径的阴离子框架只含  $\text{Cl}$ , 其更大的  $\text{Li}^+$  扩散瓶颈尺寸被认为是该结构更高  $\text{Li}^+$  电导率的来源(图 4b)。Zhang 等<sup>[46]</sup>研究发现  $x\text{Li}_2\text{O-MCl}_y$  非晶态固体电解质中具有丰富末端氯的氧连接阴离子网络对快速  $\text{Li}^+$  传导起重要作用。非晶  $x\text{Li}_2\text{O-TaCl}_5$  中不规则的  $[\text{TaCl}_{5-a}\text{O}_a]^{a-}$  ( $1 \leq a < 5$ ) 排列形成丰富的  $\text{Li-Cl}$  相互作用和扭曲的  $\text{Li-Cl}$  亚晶格, 扭曲的  $\text{Li}$  位点导致低  $\text{Li}^+$  迁移能垒(图 4c)。总之, 以五价金属元素为中心的非晶态卤化物电解质因其超高离子电导率在近两年成为研究的热点。

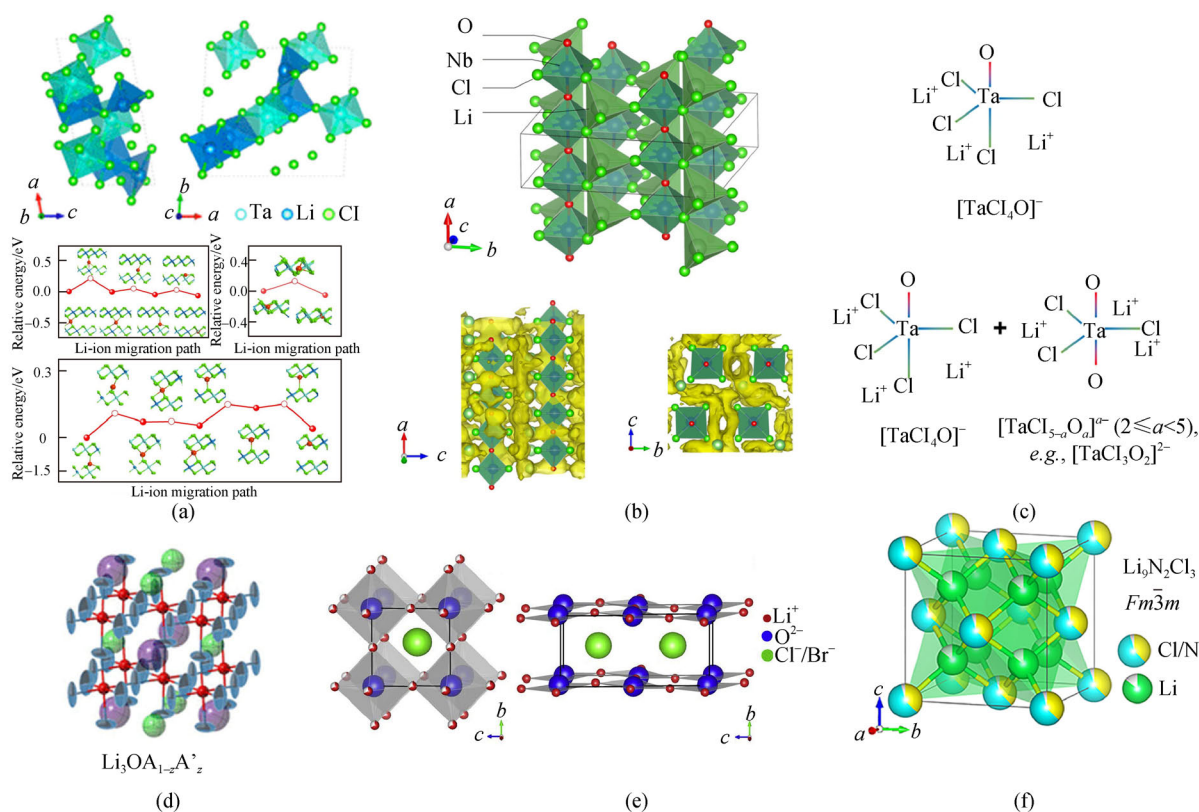


图 4 (a)  $\text{LiTaCl}_6$  的局部晶体结构<sup>[44]</sup>; (b)  $\text{LiNbOCl}_4$  的晶体结构和  $\text{Li}^+$  概率密度图<sup>[45]</sup>; (c)  $x\text{Li}_2\text{O-TaCl}_5$  的配位情况和几何形状 ( $x = 1.2, 1.4$ )<sup>[46]</sup>; (d)  $\text{Li}_3\text{OX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 的晶体结构<sup>[47]</sup>; (e) 立方晶系  $\text{Li}_2\text{OHX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 和正交晶系  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  的晶体结构<sup>[48]</sup>; (f)  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$  的晶体结构<sup>[49]</sup>

Fig. 4 (a) Local Crystal Structure of  $\text{LiTaCl}_6$ <sup>[44]</sup>; (b) Crystal structure of the  $\text{LiNbOCl}_4$  and the  $\text{Li}$ -ion probability density map<sup>[45]</sup>; (c) The schematics of the local structures in superionic  $x\text{Li}_2\text{O-TaCl}_5$  amorphous SEs ( $x = 1.2, 1.4$ )<sup>[46]</sup>; (d) Crystal structures of  $\text{Li}_3\text{OX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[47]</sup>; (e) Crystal structures of cubic  $\text{Li}_2\text{OHX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) and orthorhombic  $\text{Li}_2\text{OHCl}$ <sup>[48]</sup>; (f) Crystal structures of  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ <sup>[49]</sup>

1.5 以非金属元素为中心的卤化物固态电解质

典型的以非金属元素为中心的卤化物固态电解质有  $\text{Li-O-X}$ <sup>[47, 50–52]</sup>、 $\text{Li-OH-X}$ <sup>[48, 53–54]</sup>和  $\text{Li-N-X}$ <sup>[49]</sup>。Zhao 等<sup>[47]</sup>设计提出了富锂反钙钛矿锂离子导体  $\text{Li}_3\text{OX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )， $\text{Li}^+$ 取代传统钙钛矿体系中阴离子，占据八面体顶点， $\text{O}^{2-}$ 位于八面体中心，卤素离子  $\text{X}^-$ 位于十二面体中心(图 4d)。  $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  展现出  $1.94 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  的最高室温离子电导率，较大的  $\text{Br}^-$ 和较小的  $\text{Cl}^-$ 在十二面体位置交替出现，使晶胞体积增大，同时拉直八面体的倾斜，形成扭曲程度较小的钙钛矿结构。然而后续研究发现  $\text{Li}_3\text{OX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )的高电导率不是由于离子传导而是材料潮解后形成的

$\text{LiCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  的电子电导率<sup>[54]</sup>。  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  和  $\text{Li}_2\text{OHBr}$  同样是反钙钛矿结构化合物， $\text{Li}_2\text{OHBr}$  为立方结构， $\text{Li}_2\text{OHCl}$  在室温下为正交结构，高温下转变为立方结构<sup>[55]</sup>。立方结构具有更高的锂离子电导率，空间群为  $Pm\bar{3}m$ ，正交结构为扭曲的反钙钛矿结构，空间群为  $Pmc2_1$ ，其中  $\text{OH}^-$ 与  $\text{Li}^+$ 以正方形平面配位，具有高度各向异性和二维性(图 4e)<sup>[48]</sup>。Li 等<sup>[49]</sup>报道了富含空位的  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$  电解质，由于固有的无序晶格结构和空位的存在， $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$  具有  $0.043 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  的离子电导率。如图 4f 所示， $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$  具有立方对称性( $Fm\bar{3}m$ )的缺陷反萤石结构， $\text{Li}^+$ 占据四面体结构， $\text{N}^{3-}$ 和  $\text{Cl}^-$ 随机占据  $\text{Li}(\text{N/Cl})_4$  四面体的顶点位置。

表 1 卤化物固态电解质的锂离子电导率和结构  
Table 1 Lithium ion conductivity and structure of halide solid electrolytes

| Material                                                                                                     | Conductivity/( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )                                                 | Structure                          | References |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------|
| $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$                                                                                   | $2.0\times 10^{-4}$ at 280 $^{\circ}\text{C}$                                                  | spinel                             | [56]       |
| $\text{Li}_2\text{CdCl}_4$                                                                                   | $1.2\times 10^{-1}$ at 300 $^{\circ}\text{C}$<br>$6.2\times 10^{-1}$ at 400 $^{\circ}\text{C}$ | Inverse spinel                     | [12]       |
| $\text{Li}_2\text{MnCl}_4$                                                                                   | $5.0\times 10^{-2}$ at 300 $^{\circ}\text{C}$                                                  | Inverse spinel                     | [12]       |
| $\text{Li}_{1.52}\text{Mn}_{1.24}\text{Cl}_4$                                                                | $1.5\times 10^{-5}$ at 25 $^{\circ}\text{C}$                                                   | Deficient inverse spinel           | [5]        |
| $\text{Li}_{1.9}\text{Cd}_{1.05}\text{Cl}_4$                                                                 | $3.9\times 10^{-1}$ at 400 $^{\circ}\text{C}$                                                  | Deficient inverse spinel           | [5]        |
| $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$                                                                                   | $3.3\times 10^{-4}$ at 200 $^{\circ}\text{C}$                                                  | Olivine                            | [9]        |
| $\text{Li}_2\text{CrCl}_4$                                                                                   | $6.3\times 10^{-2}$ at 400 $^{\circ}\text{C}$                                                  | Distorted monoclinic               | [14]       |
| $\text{Li}_6\text{FeCl}_8$                                                                                   | $1.4\times 10^{-1}$ at 500 $^{\circ}\text{C}$                                                  | Suzuki                             | [15]       |
| $\text{Li}_6\text{CoCl}_8$                                                                                   | $1.5\times 10^{-1}$ at 500 $^{\circ}\text{C}$                                                  | Suzuki                             | [15]       |
| $\text{Li}_6\text{NiCl}_8$                                                                                   | $6.9\times 10^{-2}$ at 500 $^{\circ}\text{C}$                                                  | Suzuki                             | [15]       |
| $\text{Li}_3\text{YCl}_6$                                                                                    | $5.1\times 10^{-4}$ at RT                                                                      | Trigonal ( $P\bar{3}m1$ )          | [19]       |
| $\text{Li}_3\text{YBr}_6$                                                                                    | $7.2\times 10^{-4}$ at RT                                                                      | Monoclinic ( $C2/m$ )              | [19]       |
| $\text{Li}_3\text{ScCl}_6$                                                                                   | $3.02\times 10^{-3}$ at RT                                                                     | Monoclinic ( $C2/m$ )              | [24]       |
| $\text{Li}_2\text{Sc}_{2/3}\text{Cl}_4$                                                                      | $1.5\times 10^{-3}$ at RT                                                                      | Disordered spinel ( $Fd\bar{3}m$ ) | [25]       |
| $\text{BM-SmCl}_3\cdot 0.5\text{LiCl}$                                                                       | $1.2\times 10^{-4}$ at 30 $^{\circ}\text{C}$                                                   | $\text{UCl}_3$ -type ( $P6_3/m$ )  | [26]       |
| $\text{Li}_3\text{Y}(\text{Br}_3\text{Cl}_3)$                                                                | $1.6\times 10^{-3}$ at RT                                                                      | Trigonal & Monoclinic              | [27]       |
| $\text{Li}_2\text{In}_x\text{Sc}_{0.666-x}\text{Cl}_4$                                                       | $2.03\times 10^{-3}$ at RT                                                                     | Disordered spinel ( $Fd\bar{3}m$ ) | [28]       |
| $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$                                             | $3.02\times 10^{-3}$ at 30 $^{\circ}\text{C}$                                                  | $\text{UCl}_3$ -type ( $P6_3/m$ )  | [29]       |
| $\text{Li}_{2.9}\text{In}_{0.75}\text{Zr}_{0.1}\text{Sc}_{0.05}\text{Er}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Cl}_6$   | $(2.18\pm 0.06)\times 10^{-3}$ at RT                                                           | Monoclinic ( $C2/m$ )              | [31]       |
| $\text{Li}_{2.75}\text{Y}_{0.16}\text{Er}_{0.16}\text{Yb}_{0.16}\text{In}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Cl}_6$ | $1.171\times 10^{-3}$ at RT                                                                    | Monoclinic ( $C2/m$ )              | [32]       |
| $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$                                                                                   | $8.08\times 10^{-4}$ at RT                                                                     | Trigonal ( $P\bar{3}m1$ )          | [33]       |
| $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$                                                                                   | $5.81\times 10^{-6}$ at RT                                                                     | Monoclinic ( $C2/m$ )              | [33]       |
| $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$                                                                                   | $1.0\times 10^{-3}$ at 30 $^{\circ}\text{C}$                                                   | Layered ( $P\bar{3}1c$ )           | [34]       |
| $\text{Li}_2\text{HfCl}_6$                                                                                   | $0.5\times 10^{-3}$ at 30 $^{\circ}\text{C}$                                                   | Layered ( $P2/m$ )                 | [34]       |
| $\text{LiTaCl}_6$                                                                                            | $10.95\times 10^{-3}$ at RT                                                                    | Amorphous                          | [43]       |
| $\text{LiTaCl}_6$                                                                                            | $6.05\times 10^{-3}$ at RT                                                                     | Amorphous                          | [44]       |
| $\text{LiNbOCl}_4$                                                                                           | $1.04\times 10^{-2}$ at RT                                                                     | Orthorhombic ( $Cmc2_1$ )          | [45]       |
| $\text{LiTaOCl}_4$                                                                                           | $1.24\times 10^{-2}$ at RT                                                                     | Orthorhombic ( $Cmc2_1$ )          | [45]       |
| $1.6\text{Li}_2\text{O-TaCl}_5$                                                                              | $6.6\times 10^{-3}$ at RT                                                                      | Amorphous                          | [46]       |
| $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$                                                                 | $1.94\times 10^{-3}$ at RT                                                                     | Cubic ( $Pm\bar{3}m$ )             | [47]       |
| $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$                                                                           | $4.3\times 10^{-5}$ at RT                                                                      | Cubic ( $Fm\bar{3}m$ )             | [49]       |

RT is room temperature.

## 2 卤化物电解质的合成方法

简单、经济、环保的合成路线是推动卤化物固态电解质工业化的关键, 目前主要通过固相、液相和气相合成卤化物电解质, 合成方式显著影响电解质的结构和离子电导率。

### 2.1 固相合成

固相合成是合成卤化物固态电解质最常用的方式, 可进一步分为高温烧结、球磨和球磨后烧结 3 种。烧结指将前驱体直接放入石英管或安瓿, 无精细的混合过程, 但这往往需要长时间烧结以达到完全反应, 若在烧结前进行球磨, 可有效缩短烧结时间。然而石英管和安瓿的使用限制了大规模应用。通过直接高能球磨可获得结晶度较低的卤化物电解质, 且该方法获得的非晶态卤化物电解质往往具更高的离子电导率, 这与球磨产生的微观结构变化和非周期因素有关<sup>[19-20, 43]</sup>。但电解质的产量受限于球磨罐尺寸, 颗粒在球磨罐内的聚集也会导致产物的不均匀性。固相合成中的操作条件和工艺参数对卤

化物电解质的晶格结构、结晶度和离子电导率有很大的影响。

本节主要从高温烧结造成的相转变<sup>[27, 33, 38, 57-58]</sup>和微观结构<sup>[23, 59-64]</sup>变化讨论固相合成方式对卤化物固态电解质的影响。在前面的章节中已提到  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  在高温下发生相转变<sup>[33]</sup>, 仅通过球磨合成的  $\alpha$ -LZC 为具有 hcp 阴离子框架的三角结构, 而经  $350^\circ\text{C}$  退火后  $\beta$ -LZC 为具有 ccp 阴离子框架的单斜结构, 原位中子衍射揭示升温至  $277^\circ\text{C}$  后  $\alpha$ -LZC 开始转变为  $\beta$ -LZC (图 5a)。此外, Park 等<sup>[38]</sup>通过机械研磨结合后退火路线成功合成了  $\text{Li}_3\text{YbCl}_6$ , 但在  $400^\circ\text{C}$  下退火时材料为三角结构( $P3m1$ ), 而在  $500^\circ\text{C}$  下退火为正交结构( $Pnma$ ), 且三角结构展现出比正交结构更高的离子电导率。球磨合成的  $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$  为 LYC 和 LYB 的混合相, 但在  $80\sim 120^\circ\text{C}$  逐渐转变为单一的 LYB 相<sup>[27]</sup>, 这些结果说明三角结构的卤化物电解质为亚稳态, 通过高温处理或长时间的加热转变为更加稳定的单斜或正交结构。

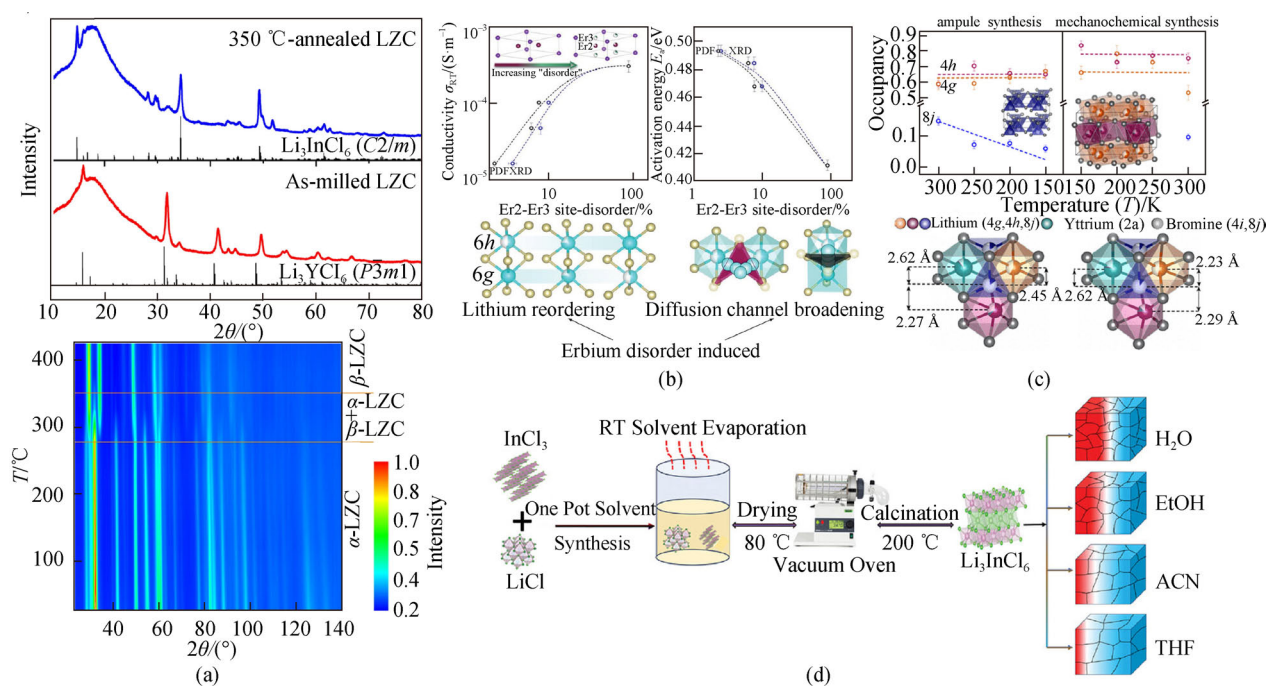


图 5 (a)  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  的 XRD 谱和相变<sup>[33]</sup>; (b) 随着 Er2-Er3 位点无序性增加, 离子电导率和活化能垒的变化, 以及 Er 无序造成的 Li 重排和扩散瓶颈拓宽的示意图<sup>[23]</sup>; (c) 安瓿合成和球磨合成的  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  中锂在多面体位点的占用率和相邻四面体-八面体位置的距离<sup>[62]</sup>; (d)  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  湿化学合成示意图<sup>[72]</sup>

Fig. 5 (a) XRD spectra and phase transition of  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ <sup>[33]</sup>; (b) Evolution of the ionic conductivity and the activation barrier with increasing Er2-Er3 site disorder and schematic diagram of Li rearrangement and diffusion bottleneck widening caused by Er disorder<sup>[23]</sup>; (c) The occupancy rate of lithium in polyhedral sites and the distance between adjacent tetrahedral-octahedral positions in  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  synthesized by ampoule synthesis and ball milling synthesis<sup>[62]</sup>; (d) Schematic diagram of wet chemical synthesis of  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ <sup>[72]</sup>

高温烧结除了会造成相转变外,更多情况下调控晶体微观结构从而影响离子电导率。Schlem 等<sup>[23]</sup>研究了合成对局部结构的影响以及由此产生的离子传输特性,球磨合成的  $\text{Li}_3\text{ErCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  呈现非晶化特征,可分别在 1 min 和 5 min 的退火时间内结晶。随退火时间增长 Er2–Er3 的无序程度下降,且该位点的无序化会导致强烈的局部扭曲,从而影响锂离子的占位及其扩散的瓶颈,而对于三角构型的卤化物电解质,这种影响有利于锂离子扩散(图 5b)。具有单斜结构的  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  通过球磨合成时室温离子电导率较低,Yu 等<sup>[65]</sup>通过 500 °C 的后退火使离子电导率提升至  $3.31 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,退火前后 Y 具有相似的局部结构,但 AN- $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  的晶格振动增加,Li 从一个位置跳到另一个位置的速率增大,从而产生了更高的  $\text{Li}^+$  迁移率。Schlem 等<sup>[62]</sup>发现相对安甬合成,球磨合成的  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  中 Li 在四面体位置的占据率低,这是因为由于无序度较高,临近八面体位置中  $\text{Y}^{3+}$  占用更多,混合 Li–Y 八面体和 Li 四面体之间的距离变短,强烈的静电相互作用将  $\text{Li}^+$  从四面体位置推出,这不利于 3D 导电网络的形成(图 5c)。

## 2.2 液相合成

液相合成具有易于大规模生产,简化合成工序,缩短反应时间,降低反应温度、易于颗粒形貌控制和适用于材料包覆等优点,仅适用于部分卤化物固态电解质,主要分为水介导和溶液辅助合成<sup>[22, 66–72]</sup>。

采用环保且经济高效的水介导方法合成具有高离子电导率和耐湿性的卤化物电解质被认为是实现卤化物固态电解质商业化应用最具前景的策略之一。Li 等<sup>[22]</sup>通过液相合成了卤化物锂超离子导体  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ , 展现出  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的室温  $\text{Li}^+$  电导率,将  $\text{LiCl}$  和  $\text{InCl}_3$  前驱体以 3 : 1 的比例溶解在水中,将水蒸发后得到卤化铟水合物  $\text{Li}_3\text{InCl}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,在真空下 200 °C 加热 4 h 得到  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ ,其晶体结构属于  $C2/m$  单斜相, $\text{Li}^+$  和  $\text{In}^{3+}$  占据八面体位点,空位占据部位 4g 位点和所有 2a 位点,2a 位点的空位具有更好的稳定性,这或是液相合成的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  较球磨具有更高的离子电导率的原因。将该电解质与 NCM811 匹配,初始 Coulombic 效率为 84.2%,循环 70 圈可保持  $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的可逆容量,展现出良好的倍率性能,这表明  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和 NCM811 具有优秀的稳定性。且  $\text{Li}_3\text{InCl}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的脱水/水合过程是可逆的,具有优异的湿度稳定性和可还原的离子电导率。Bonsu 等<sup>[72]</sup>从质子( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EtOH}$ )和非质子(CAN、THF)溶剂中合成了  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ (图 5d)。

在 THF 介导的合成过程中,形成的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  晶体尺寸大、形态团聚,晶界贡献和微应变最小。由于晶界减少, $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  在暴露于潮湿环境时的降解程度也最小。得益于出色的界面接触和稳定性,用 THF 合成的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  组装的基于 NMC622 的全固态锂电池显示出优异的电化学性能,在 0.2 C 倍率下循环 100 次后,容量保持率为 100%。氨辅助湿化学合成由 Wang 等<sup>[68]</sup>提出,旨在获得合成卤化物固态电解质的通用方法,该方法通过形成  $(\text{NH}_4)_3[\text{MCl}_6]$  中间体来抑制  $\text{MCl}_3$  的水解,在随后的热分解中获得稳定的卤化物电解质。湿化学法合成的卤化物电解质的粒径小于固相合成所得,小尺寸效应会引起材料的局部微应变,研究发现这种微应变引起的局部结构变化可能有利于具有 hcp 阴离子框架的卤化物电解质(即  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{ErCl}_6$ )中沿  $ab$  平面的  $\text{Li}^+$  传输,而不利具有 ccp 阴离子框架的卤化物电解质(即  $\text{Li}_3\text{ScCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ )中  $c$  轴方向  $\text{Li}^+$  的扩散。

## 2.3 气相合成

气相合成主要用于薄膜氟化物电解质的制备。Mäntymäki 等<sup>[73]</sup>使用  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{TiF}_4$  作为前驱体,通过原子层沉积技术制备  $\text{AlF}_3$  薄膜,然后将其暴露于锂前驱体蒸汽中发生转化反应成功制备了  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 。Xie 等<sup>[74]</sup>使用  $\text{LiF}$  ( $\text{LiOtBu}$  和  $\text{TiF}_4$ )和  $\text{AlF}_3$  ( $\text{AlCl}_3$  和  $\text{TiF}_4$ )的原子层沉积作为子循环,交替重复以制备  $\text{LiAlF}_4$  非晶态薄膜,其离子电导率为  $(3.5\pm 0.5)\times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。由于  $\text{LiAlF}_4$  薄膜具有高稳定性和可接受的离子电导率,将其沉积在极片上,具有  $\text{LiAlF}_4$  涂层的 NMC811 电极在 300 次循环后维持高于  $140 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的容量。

综合来看,固相合成技术成熟但规模化难,液相法在成本和量产上有优势,但需要解决适用性和稳定性问题,气相法则适用于特定高性能需求,但成本高。表 2 从技术成熟度、成本、规模化潜力、材料性能和未来发展方向比较了这 3 种合成方式。液相合成法因成本低、易规模化,有望成为商业化的主流路线,但受限于水解敏感性和适用性局限,未来应开发更多普适性的湿化学策略以及提升其耐湿性;固相合成在短期内仍为重要补充,其优势在于可通过机械化学法或高温固相烧结直接合成卤化物电解质,已发展了许多改性策略,但其能耗过大,且难以实现高均匀性的大规模生产,目前仍为实验室方法,未来应持续提高材料性能并结合自动化设备优化工艺;气相合成则需在特定高附加值领域寻求突破,如高压电池包覆层,未来应开发低成本的薄膜制备技术。

表 2 卤化物固态电解质合成方式的商业化角度对比

Table 2 Commercial comparison of synthesis methods for halide solid electrolytes

| Assessment Perspective | Solid-State Synthesis                         | Liquid-Phase Synthesis                     | Vapor-Phase Synthesis            |
|------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|
| Technical Maturity     | High (Mainstream in labs)                     | Moderate (Gradual industrialization)       | Low (Application-specific)       |
| Cost                   | Medium                                        | Low                                        | High                             |
| Scalability            | Moderate                                      | High                                       | Low                              |
| Material Performance   | High ionic conductivity, uneven particle size | High uniformity, moisture-sensitive        | High purity, thickness-limited   |
| Future Focus           | Process automation & performance optimization | Enhanced versatility & moisture resistance | Low-cost thin-film breakthroughs |

### 3 卤化物固态电解质的空气稳定性

空气稳定性被视为固态电解质一项关键的性能指标,会显著影响其从合成、储存、运输到应用的整个周期,低的空气稳定性使操作复杂化,大大增加应用成本。卤化物固态电解质通常由卤化物盐合成,而卤化物盐具有吸湿性,导致卤化物电解质在合成及保存过程中都易收到水分的影响劣化,因此深入了解卤化物固态电解质的空气稳定性、降解机理和改性方式对其商业化具有重要意义。

通过水介导合成的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  具有一定的耐湿性<sup>[75]</sup>,但  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的耐湿性是指在 3%~5% 的相对湿度内吸水形成  $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,可通过脱水恢复为  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的能力,且随暴露时间增长,离子电导率快速下降。此外, Wang 等<sup>[33]</sup>合成的  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  暴露在相对湿度 5% 的环境中 24 h 未发生结构的劣化,离子电导率也维持最初的水平,表现出优秀的空气稳定性。相对于硫化物固态电解质,卤化物电解质通常具有良好的干燥空气稳定性,  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  的差示扫描量热法中未观察到放热峰和吸热峰,表明其即使在高温下也不与  $\text{O}_2$  发生反应<sup>[19]</sup>。

但当卤化物电解质暴露在潮湿空气中时极易吸水变质, Wang 等<sup>[76]</sup>以  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  为例,系统研究了卤化物类电解质的空气敏感性问题。 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的吸湿速率要大于  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ,这是因为  $\text{In}^{3+}$  的离子半径小于  $\text{Y}^{3+}$ ,极化增强,潮解更强,而原料  $\text{InCl}_3$  的水溶性也比  $\text{YCl}_3$  大,且卤化物固态电解质空气稳定性还和电解质与空气接触的面积有关。 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  短时间暴露空气中生成  $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,长时间暴露后表面生成吸附水,进一步吸水并水解为  $\text{LiCl}$  和  $\text{InCl}_3$ ,并部分氧化形成  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,同时造成 Al 集流体的腐蚀(图 6a)。尽管  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  在相对湿度 5% 的环境中稳定,但是与中国等亚热带地区 30%~70% 的相对湿度相比,其可承受的湿度太低, Luo 等<sup>[77]</sup>揭示了  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  暴露在空气中时首先分解为  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ ,这些副反应产物在长

时间的暴露后演变为  $\text{LiCl}(\text{H}_2\text{O})$  和  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,而且空气暴露的卤化物电解质不能通过加热恢复到原本的  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ ,只剩下  $\text{LiCl}$  和  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 。Usami 等<sup>[78]</sup>研究了大气湿度对卤化物固态电解质气体析出的影响,在湿度受控的环境中,  $\text{H}_2\text{O}$  物理吸附在  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  表面,而进入  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  内部,  $\text{Cl}^-$  被  $\text{OH}^-$  部分取代(图 6b)。 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  中  $\text{HCl}$  析出起始温度( $\sim 100^\circ\text{C}$ )低于  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ ( $\sim 220^\circ\text{C}$ ),表明  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  具有优异的气体析出耐受性。然而在湿度较高的环境中,  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  上水分不能通过表面吸附保留,还会促进分解反应。

提高卤化物固态电解质空气稳定性的改性方式为表面包覆和结构调控。疏水性涂层能够有效防止  $\text{H}_2\text{O}$  直接与电解质接触,能够对卤化物固态电解质的空气稳定性进行显著的改善。Wang 等<sup>[76]</sup>通过原子层沉积在  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  表面涂覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,具有高保形性、致密性和均匀性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜完全覆盖  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  表面,形成纳米级厚度的物理屏障,有效阻隔空气中的水分和氧气与  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  直接接触,显著提高了  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的空气稳定性,如图 6c 所示。Kim 等<sup>[79]</sup>使用可扩展的直接气相沉积方法,超薄( $\sim 5\text{ nm}$ )超疏水聚二甲基硅氧烷保护层成功地应用于固态电解质,可有效抑制电解质的降解,同时涂覆后的电解质可通过真空加热有效恢复  $\text{Li}^+$  电导率。由于  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  具有可逆吸附、脱出结晶水的能力,常在卤化物电解质中掺杂  $\text{In}^{3+}$ ,提高其空气稳定性,如 Li 等<sup>[80]</sup>合成了  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ ,当  $\text{In}^{3+}$  含量足够高时,由于水合中间体的形成,  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  对湿度的耐受性大大提高(图 6d)。Luo 等<sup>[78]</sup>同样将  $\text{In}$  掺杂到  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ ,空气稳定性得到提高,并且当  $\text{In}$  掺杂含量足够高( $x=0.8$ )时,暴露后加热,晶体结构可以几乎完全恢复到原始状态。 $\text{F}$  掺杂同样能提高卤化物电解质的空气稳定性<sup>[81-83]</sup>,如 Chen 等<sup>[81]</sup>研究表明在相同的暴露条件下  $\text{Li}_3\text{InCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$  的吸水率降至  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的  $\frac{1}{3}$ ,暴露 5 h 后离子电导率的下降明显缓解(图 6e)。此外,优

化工艺调控电解质微观形貌,如通过 THF 湿化学合成的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  呈现出高度团聚的形态和大的结晶尺寸<sup>[72]</sup>,或提高压实密度<sup>[76]</sup>,减少固气界面的接触面积,可在一定程度上抑制卤化物固态电解质的潮解。

在提高卤化物固态电解质空气稳定性的方法中,原子层沉积技术因涂层的高致密性和化学钝化作用,能有效隔绝水氧渗透并抑制副反应,成为实验室和高端应用中效果最优的选择;然而其高昂成

本和复杂工艺限制了规模化应用。相比之下,元素掺杂和湿化学合成法通过优化材料本征结构或简化合成流程,兼具低成本、工艺兼容性强等优势,更适合大规模生产需求。但当前卤化物固态电解质的空气稳定性仍是一项挑战,现有改性策略虽有一定提升,但仍不能满足工业化生产需求,未来应通过复合策略、连续化工艺改进以及材料创新,进一步平衡性能与成本。

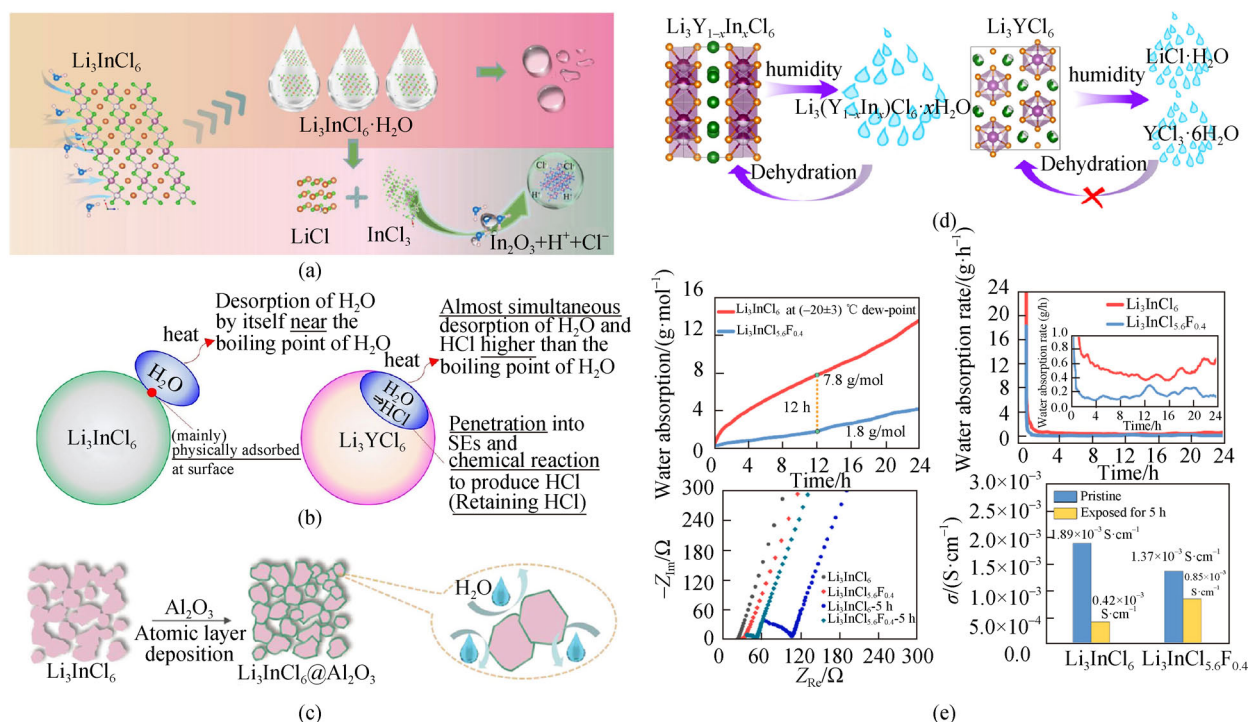


图 6 (a) 空气中  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的降解机制示意图<sup>[76]</sup>; (b)  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  在相对湿度较低时和  $\text{H}_2\text{O}$  的结合方式<sup>[78]</sup>; (c) 原子层沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  增强空气稳定性<sup>[76]</sup>; (d)  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的空气稳定性<sup>[80]</sup>; (e)  $\text{Li}_3\text{InCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$  和  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  空气稳定性表征<sup>[81]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic diagram of degradation mechanism of  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  in air<sup>[76]</sup>; (b) Schematic diagram showing the form in which the  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  and  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  retains moisture from the atmosphere<sup>[78]</sup>; (c) Atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coated  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  enhances air stability<sup>[76]</sup>; (d) Air Stability of  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  and  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ <sup>[80]</sup>; (e) Air Stability Characterization of  $\text{Li}_3\text{InCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$  and  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ <sup>[81]</sup>

## 4 卤化物固态电解质的机械稳定性

全固态电池使用无机固态电解质,不仅需要良好的电化学性能,还需要优秀的力学性能。固态电解质需要具有足够的机械强度来抵抗  $\text{Li}$  枝晶的生长,同时还要具有足够的柔韧性和延展性,以适应电极的体积膨胀,避免裂纹或裂缝的扩展<sup>[84–85]</sup>。Kim 等<sup>[86]</sup>研究发现  $\text{Li}_3\text{MX}_6$  具有相对较低的体积模量可以改善与阴极的接触,从而降低界面电阻。同时,  $\text{Li}_3\text{MX}_6$  的剪切模量高于 8.5 GPa,高于金属锂的 2 倍,有利于抑制锂枝晶的生长<sup>[86–87]</sup>(图 7a)。虽然卤化物电解质的机械性能相对较优,但是仍有不足及

可发展的空间。例如,卤化物电解质的 Young's 模量不够大,导致其抗变形能力较弱<sup>[87]</sup>。同时卤化物的体积模量与剪切模量的比值也不大,说明其延性不够好,形成的微裂纹和断裂更多,难以实现更紧密的界面接触<sup>[85, 87–88]</sup>。

体相改性是改善卤化物固态电解质性能的一个常见方法,对于提升机械稳定性也发挥了重要作用。Dai 等<sup>[88]</sup>通过向四氯铝酸盐中添加高含量的氧来替代氯合成了粘弹性无机玻璃电解质  $\text{MAiCl}_{4-2x}\text{O}_x$  (MACO,  $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ,  $0.5 < x < 1$ )。这些电解质借助桥氧打破  $\text{MAiCl}_4$  的晶体结构生成具有  $\text{Al-O-Al}$  网络的 MACO。  $\text{LiAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$  (LACO75)具有低于室温的

玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $-16.8^\circ\text{C}$ , 使它具有类似有机聚合物的粘弹性, 在准静态压缩加载下表现出高度可变形性( $>77.8\%$ ), 并显示出 $4\times 10^{-4}\%\cdot\text{s}^{-1}$ 的粘弹性蠕变率, 能够在无需额外堆叠压力的情况下实现优异的界面机械兼容性(图 7b)。此外, 低熔点特性可以促进液态 MACO 完全渗透电极的曲折多孔结构, 大大提高了电解质和正极颗粒之间的粘附力。Hu 等<sup>[91]</sup>通过异价  $\text{O}^{2-}$  掺杂  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  合成了一种氯氧化物固态电解质( $\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}$ ), 300 MPa 冷压成型后表面均匀致密, 几乎无裂缝和孔隙, 相对密度高达 94.2%, 具有很高的可压缩性(图 7c)。

Zhang 等<sup>[90]</sup>揭示了通过典型球磨方法合成的  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  具有高非晶化程度, 并通过氧掺杂, 进一步调控了锆基卤化物固态电解质的非晶化(非晶态含量: 69.1%~89.5%)。高非晶态的  $\text{Li}_3\text{ZrCl}_4\text{O}_{1.5}$  除了具有高锂离子传导率, 其还具有光滑致密的表面, 具有高可变形性。除此之外, 含 Ta 或 Hf 等高价金属阳离子的卤化物固态电解质通常也是非晶态的, 比如  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{MCl}_y$  ( $\text{M}=\text{Ta}$  或  $\text{Hf}$ ,  $0.8\leq x\leq 2$ ,  $y=5$  或  $4$ )<sup>[46]</sup>、 $\text{NaTaCl}_6$ <sup>[41]</sup>、 $\text{LiTaCl}_6$ <sup>[43]</sup>等, 不仅具有卓越的离子导电率, 而且与正极复合时展现出优越的机械变形能力。

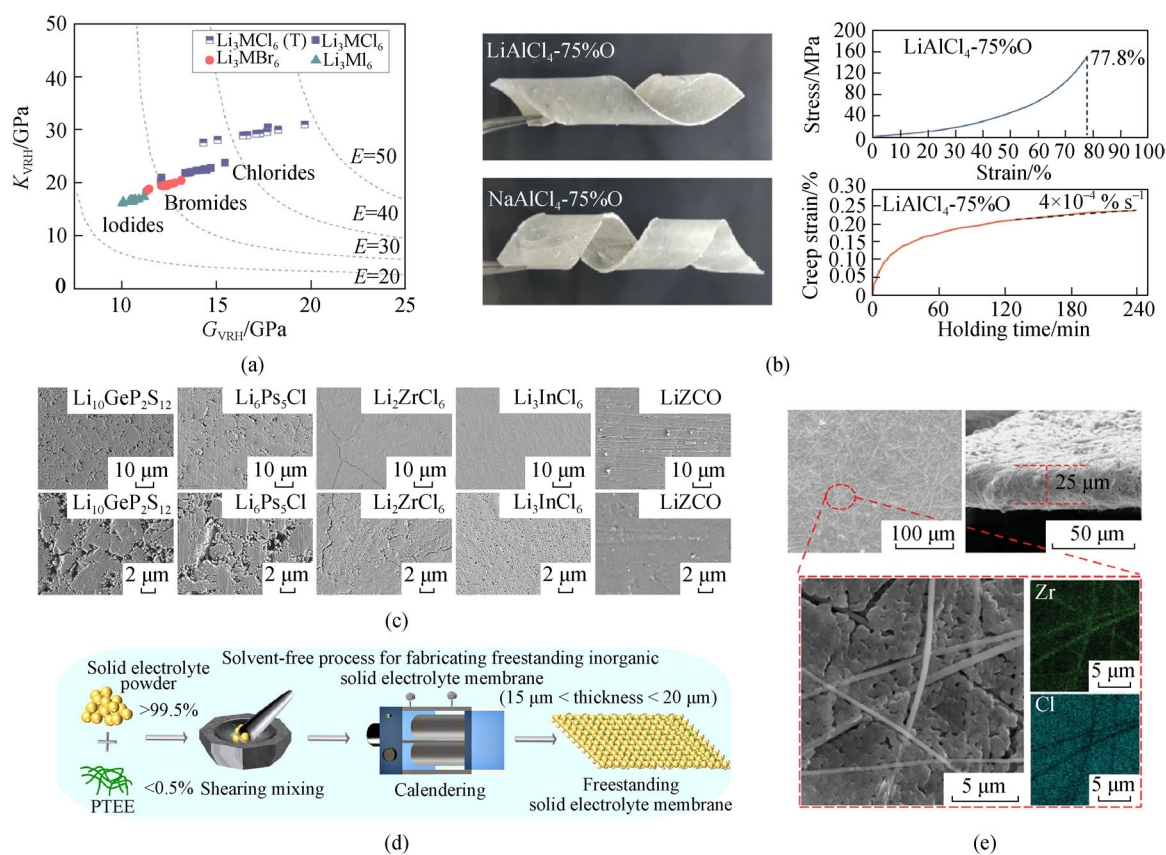


图 7 (a) 计算了卤化锂( $\text{Li}_3\text{MX}_6$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  和  $\text{I}$ )的体积模量( $K_{\text{VRH}}$ ), 剪切模量( $G_{\text{VRH}}$ )和 Young's 模量( $E$ )<sup>[86]</sup>; (b) 通过轧制工艺获得的 MACO75 薄膜( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ), 及 LACO75 在  $30^\circ\text{C}$  下以  $10^{-4}\%\cdot\text{s}^{-1}$  的应变速率进行准静态压缩加载的应力-应变曲线和在  $60^\circ\text{C}$  下施加 0.1 MPa 负载的 LACO75 的蠕变曲线<sup>[88]</sup>; (c)  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和  $\text{LiZrCl}_6$  冷压后的 SEM 图像<sup>[89]</sup>; (d) 制备复合电解质薄膜的示意图<sup>[95]</sup>; (e)  $\text{Li}_3\text{InCl}_6/\text{ZrO}_2$  全无机卤化物固态电解膜的 SEM 照片<sup>[96]</sup>

Fig. 7 (a) Calculated the bulk modulus ( $K_{\text{VRH}}$ ), shear modulus ( $G_{\text{VRH}}$ ), and Young's modulus ( $E$ ) of lithium halides ( $\text{Li}_3\text{MX}_6$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ , and  $\text{I}$ )<sup>[86]</sup>; (b) Winding membranes of MACO75 ( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ) obtained by the rolling process, the stress-strain curve of LACO75 under quasi-static loading by compression with a strain rate of  $10^{-4}\%\cdot\text{s}^{-1}$  at  $30^\circ\text{C}$  and creeping curve of LACO75 under an applied load of 0.1 MPa at  $60^\circ\text{C}$ <sup>[88]</sup>; (c) SEM image of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  and  $\text{LiZrCl}_6$  after cold pressing<sup>[89]</sup>; (d) Schematic of the fabrication process for thin SE membranes<sup>[95]</sup>; (e) SEM image of  $\text{Li}_3\text{InCl}_6/\text{ZrO}_2$  inorganic solid electrolyte membranes<sup>[96]</sup>

实验室中常使用粉末压制法制备卤化物电解质薄膜, 由于卤化物电解质较优的机械柔性, 可以通

过冷压直接成型, 工艺简单、成本较低, 但其扩大为工业化生产时面临诸多挑战。由于刚性无机粉末

之间的结合力较差, 为了保持电解质层的机械完整性和正负极之间的分离, 厚而重的固态电解质层会极大地牺牲电池的能量密度。根据 Li 等<sup>[3]</sup>的计算, 当电解质膜的厚度从 100  $\mu\text{m}$  降低至 30  $\mu\text{m}$ , NCM811/Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>/Li 袋状电池的质量能量密度从 257.15  $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  提升至 378.56  $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 体积能量密度从 542.25  $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$  提升至 783.54  $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然而通过粉末压制法制备超薄无机固态电解质膜(<30  $\mu\text{m}$ )具有挑战性, 需要通过材料创新, 如粘弹性无机玻璃 MACO<sup>[88]</sup>, 展现出通过轨压生产薄片的可行性。除此之外, 可通过高效沉积技术来制备超薄电解质膜。

相较于粉末压制法, 将卤化物电解质与粘结剂复合形成有机-无机复合膜更有利于卤化物电解质的大规模生产应用。使用基于溶剂的技术如浆料涂覆法或溶液浇铸工艺制备正极, 补偿颗粒化形式的不良机械性能, 同时使用结合无机固态电解质和聚合物的柔性复合固体电解质, 可提高全固态电池的机械柔韧性 with 电化学性能<sup>[91–94]</sup>。Wang 等<sup>[92]</sup>将 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>、4 种粘合剂(乙基纤维素、聚甲基丙烯酸甲酯、丁苯橡胶、丁腈橡胶)和导电炭黑分散在甲苯溶剂中制成涂料来制备含不同量的粘合剂的正极, 含有 2%(质量分数)粘结剂的正极显示出最小的阻抗。但卤化物电解质和极性溶剂之间的剧烈反应严重限制了浆料制造过程中常见有机溶剂的应用, 因此常使用非极性或低极性溶剂, 如苯甲醚、甲苯、对二甲苯、庚烷等, 进而又限制了聚合物材料的选择<sup>[75]</sup>。且溶剂的蒸发需要大量的能源, 因此 Wang 等<sup>[95]</sup>报道了一种无溶剂方法, 将聚氟乙烯纤维化用于交织无机固态电解质, 如图 7d 所示, 通过滚压形成 15~20  $\mu\text{m}$  的弹性薄膜, 复合后 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> 仍展现出 1.0  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  的高离子电导率。此外, 基于已有的 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> 湿化学合成工艺, Wang 等<sup>[96]</sup>将 ZrO<sub>2</sub> 骨架浸泡到 LiCl 和 InCl<sub>3</sub> 的混合溶液, 成功制备了如图 7e 所示的 25  $\mu\text{m}$  的全无机卤化物固态电解膜, 且由于 ZrO<sub>2</sub> 骨架的支撑, 在跌落试验中该膜展现出优异的机械性能。

由于卤化物固态电解质的大颗粒尺寸, 导致卤化物固态电解质与电极材料之间产生不良接触, 难以达到最佳的相容性<sup>[66, 71, 97]</sup>。目前, Ma 等<sup>[71]</sup>通过改进的冷冻干燥方法来制造粒径较小的 FD200 (Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>)电解质。FD200 LIC 中 80.77%的粒径介于 0~200 nm 范围内, 没有 FD200 LIC 颗粒的尺寸超过 600 nm。较小的粒径和均匀的粒径分布降低了电解质层界面的粗糙度, 从而有效减小了界面之间的接

触间隙。此外, 它还可以极大地改善正极复合材料中的传输动力学, 并构筑更均匀的电流分布网络, 从而极大地抑制了界面电化学-机械应力耦合效应对全固态锂电池造成的损害。

## 5 卤化物固态电解质界面稳定性

作为直接和正负极接触的组分, 了解卤化物固态电解质的电化学稳定性及其在界面处的反应, 对实现卤化物基全固态电池的高能量密度和长循环性能至关重要。本节对卤化物固态电解质在正负极的稳定性展开讨论。

### 5.1 正极界面稳定性

对于高压正极, 卤化物电解质是目前最具前景的电解质之一。卤化物电解质的氧化电位主要取决于卤素阴离子(I<sup>-</sup><Br<sup>-</sup><Cl<sup>-</sup><<F<sup>-</sup>), 尤其是 Cl 基和 F 基卤化物电解质, 其高电负性使其在电池操作电压下不易被氧化, Wang 等<sup>[20]</sup>计算了一系列 Li-M-X 的热力学电化学窗口, 相对于硫化物电解质, 卤化物电解质具有更宽的电化学窗口, 其中 Cl 基电解质和 F 基电解质的氧化电位分别大于 4 V 和 6 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>), 可匹配 4 V 基氧化物正极(图 8a)。Kim 等<sup>[86]</sup>计算表明大多卤化物电解质与正极具有低的反应能, 表明其良好的化学稳定性, Li<sub>3</sub>MCl<sub>6</sub>、Li<sub>3</sub>MBr<sub>6</sub> 和 Li<sub>3</sub>MI<sub>6</sub> 分别表现出 6.2、5.1 eV 和 3.8 eV 的平均带隙, Cl 基和 Br 基电解质较大的带隙使其具有低电子电导率, 再加上较低的 Young's 模量, 因此相较于硫化物电解质, 卤化物电解质可以直接与高压正极活性材料混合, 无需额外的保护涂层(图 8b~图 8d)。

Asano 等<sup>[19]</sup>开创性的工作中, Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 在没有任何额外涂层的情况下成功与 LCO 正极匹配, 展现出高达 94% 的首圈 Coulombic 效率, 而使用硫化物电解质的参考电池 Coulombic 效率仅为 84%, 且 LYC/正极的界面阻抗远远小于 LPS/正极的界面阻抗, 证明了卤化物固态电解质在正极界面稳定性的优势。Zhou 等<sup>[28]</sup>使用 Li<sub>2</sub>In<sub>1/3</sub>Sc<sub>1/3</sub>Cl<sub>4</sub> 作为正极侧电解质和未包覆的正极活性材料(CAM)验证并分析卤化物电解质的正极界面稳定性, 以 NCM85 为正极的全固态电池显示出长循环寿命, 在高电流密度(3.36  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 3 C)下超过 3000 次循环具有 80% 的容量保持率, 在 4.8 V 的电位下同样表现出优异的电化学性能。电化学交流阻抗测试显示充电至 4.3 V 的 NCM85 全固态电池循环 160 圈后内阻没有增加。将电池充电至 4.8 V 并保持较长时间进行加速老化测试, 漏电流在 30 h 内下降到小于 1  $\mu\text{A}$ , 电池在老化后保持正常循

环, 以及放电后的低阻抗表明即使在 4.8 V 的电压下 NCM85 和  $\text{Li}_2\text{In}_{1/3}\text{Sc}_{1/3}\text{Cl}_4$  之间存在稳定的界面,

证实了  $\text{Li}_2\text{In}_{1/3}\text{Sc}_{1/3}\text{Cl}_4$  与未包覆氧化物 CAMs 具有高氧化稳定性和化学相容性(图 8e 和图 8f)。

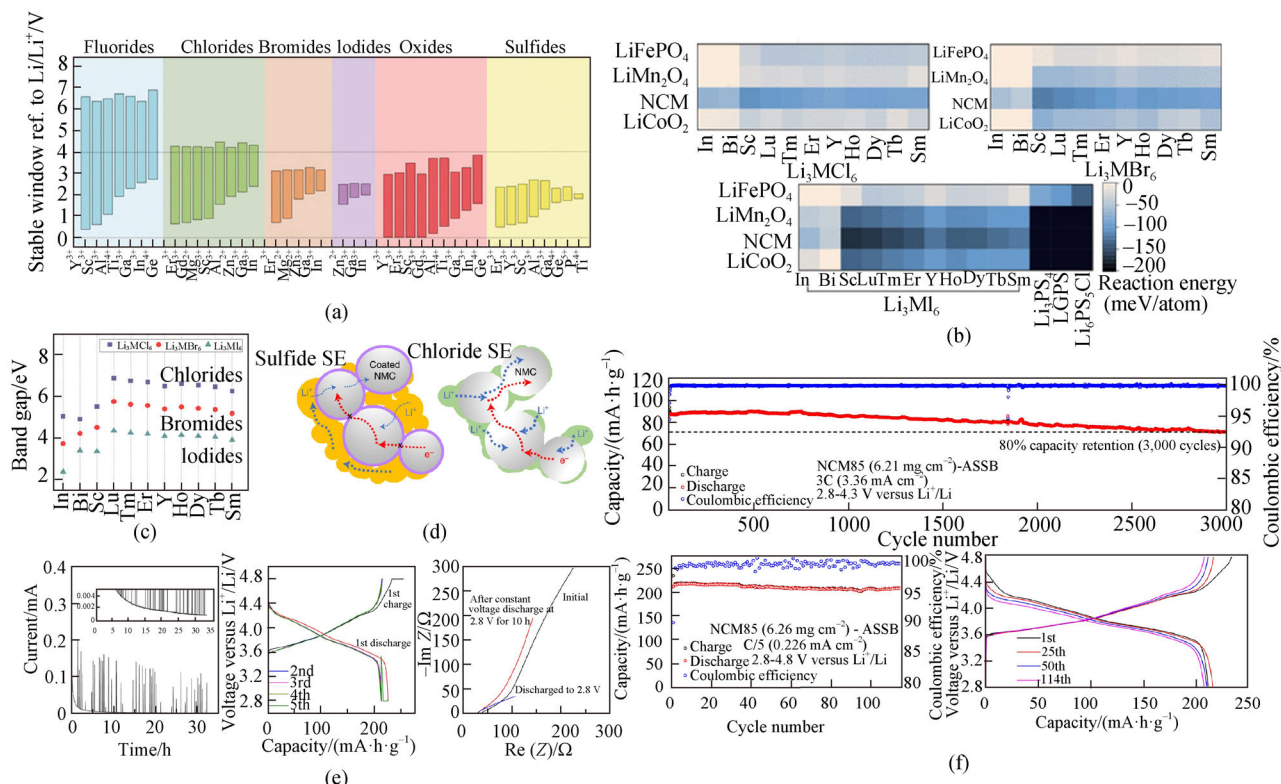


图 8 (a) Li-M-X 三元氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氧化物和硫化物的热力学电化学窗口<sup>[20]</sup>; (b) 三元卤化物电解质和硫化物电解质与 4 种正极材料(LFP、LMO、NCM 和 LCO)之间的反应能图<sup>[86]</sup>; (c)  $\text{Li}_3\text{MX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  和  $\text{I}$ )的带隙<sup>[86]</sup>; (d) 硫化物复合正极和卤化物复合正极中离子和电子传导渗透示意图<sup>[28]</sup>; (e) NCM85 和  $\text{Li}_2\text{In}_{1/3}\text{Sc}_{1/3}\text{Cl}_4$  在 4.8 V 电压下的漏电流测试, 充放电曲线和阻抗谱<sup>[28]</sup>; (f) NCM85 和  $\text{Li}_2\text{In}_{1/3}\text{Sc}_{1/3}\text{Cl}_4$  的长循环和高压电化学性能<sup>[28]</sup>

Fig. 8 (a) Thermo-electrochemical windows of Li-M-X ternary fluorides, chloride, bromides, iodides, oxides, and sulfides<sup>[20]</sup>; (b) Reaction energy diagrams between ternary halide electrolytes and sulfide electrolytes with four positive electrode materials (LFP, LMO, NCM, and LCO)<sup>[86]</sup>; (c) Band gap of  $\text{Li}_3\text{MX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  and  $\text{I}$ )<sup>[86]</sup>; (d) Schematic diagram of ion and electron conduction permeation in sulfide composite positive electrode and halide composite positive electrode<sup>[28]</sup>; (e) Leakage current test, charge discharge curve, and impedance spectrum of NCM85 and  $\text{Li}_2\text{In}_{1/3}\text{Sc}_{1/3}\text{Cl}_4$  at 4.8 V<sup>[28]</sup>; (f) Long cycle and high-voltage electrochemical performance of NCM85 and  $\text{Li}_2\text{In}_{1/3}\text{Sc}_{1/3}\text{Cl}_4$ <sup>[28]</sup>

尽管卤化物电解质具有优异的正极界面稳定性, 但具有高离子电导率的 Cl 基电解质仍存在 4.2 V 的氧化电位限制, 研究其在高压下的正极界面演变可为设计高能量密度的全固态电池提供理论基础。Kochetkov 等<sup>[98]</sup>比较  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ (LIC)、 $\text{Li}_2\text{Sc}_{1/3}\text{In}_{1/3}\text{Cl}_4$ (LSIC)和  $\text{Li}_{5/2}\text{Y}_{1/2}\text{Zr}_{1/2}\text{Cl}_6$ (LYZC)的界面稳定性, 如图 9a 所示, 在 4.1 V 下界面都保持稳定, 在 4.3 V 下由于  $\text{ZrO}_4$  钝化层的形成, LYZC 在测试初即有高阻抗, 但阻抗增长较慢, LIC 则因其氧化电位相对较低, 出现快速的阻抗增长, 4.6 V 时, 因电解质的加速分解以及高荷电状态下较低的锂迁移速率, 阻抗增长, 而 LYZC 异常的快速增长源自高压下高镍材料的释氧, 其界面分解产物有利于

含氧物种的扩散。飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)显示 LIC 循环前后  $\text{InCl}_3^-$  片段增多, 表明 LIC 在高压下的电化学不稳定性, 以及 LYZC 循环前后  $\text{ClO}^-$  片段的增多, 表明 LYZC 与 NCM85 的化学不稳定性。而 LSIC 的稳定性来自于其相对较高的氧化电位以及极低的电子电导率。缓慢的动力学或界面钝化可扩宽固态电解质在实际应用中的电化学窗口。组装 5.2 V 下  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和 LCO 的全固态电池, Wang 等<sup>[99]</sup>观察到当充电到 4.2 V 时, 正极界面阻抗骤升, 随后阻抗增长速度变缓, 表明 LIC 的分解是自限制的过程, 其界面产物有利于电池可在高于 LIC 实际电化学窗口的电压下稳定循环, 4.6 V 的高电压下 0.1 C 循环 100 圈容量保持

率为 74.6%。提高 ASSLBs 的能量/功率密度的一个有效方法是采用成本可控的超高镍三元正极材料, 并提高充电截止电压以稳定输出更高的容量, 这对电极-电解质界面化学/电化学稳定性提出了严苛要求, Li 等<sup>[100]</sup>同样观察到在高截止电压 ( $\geq 4.3$  V) 下, S-NCM92 所释放的高活性品格氧会迅速分解  $\text{Li}_2\text{TaCl}_7$ , 形成 Ta-Cl-O 物种, 阻碍  $\text{Li}^+$  传导。

Zhao 等<sup>[101]</sup>提出对于锂钽氧氯化物(LTOC)快离子导体, Ta/Co 元素扩散是 LTOC/LCO 界面失效的主要原因, 通过降低工作温度, 这种界面反应活性得到了缓解。使用低钴高镍 NCM 正极反而实现了动力学稳定的界面, LTOC/NCM83 界面在热力学上虽然是不稳定的, 但通过形成功能化的界面钝化层, 如 Li-Ta-O 化合物, 抑制了进一步分解(图 9b)。

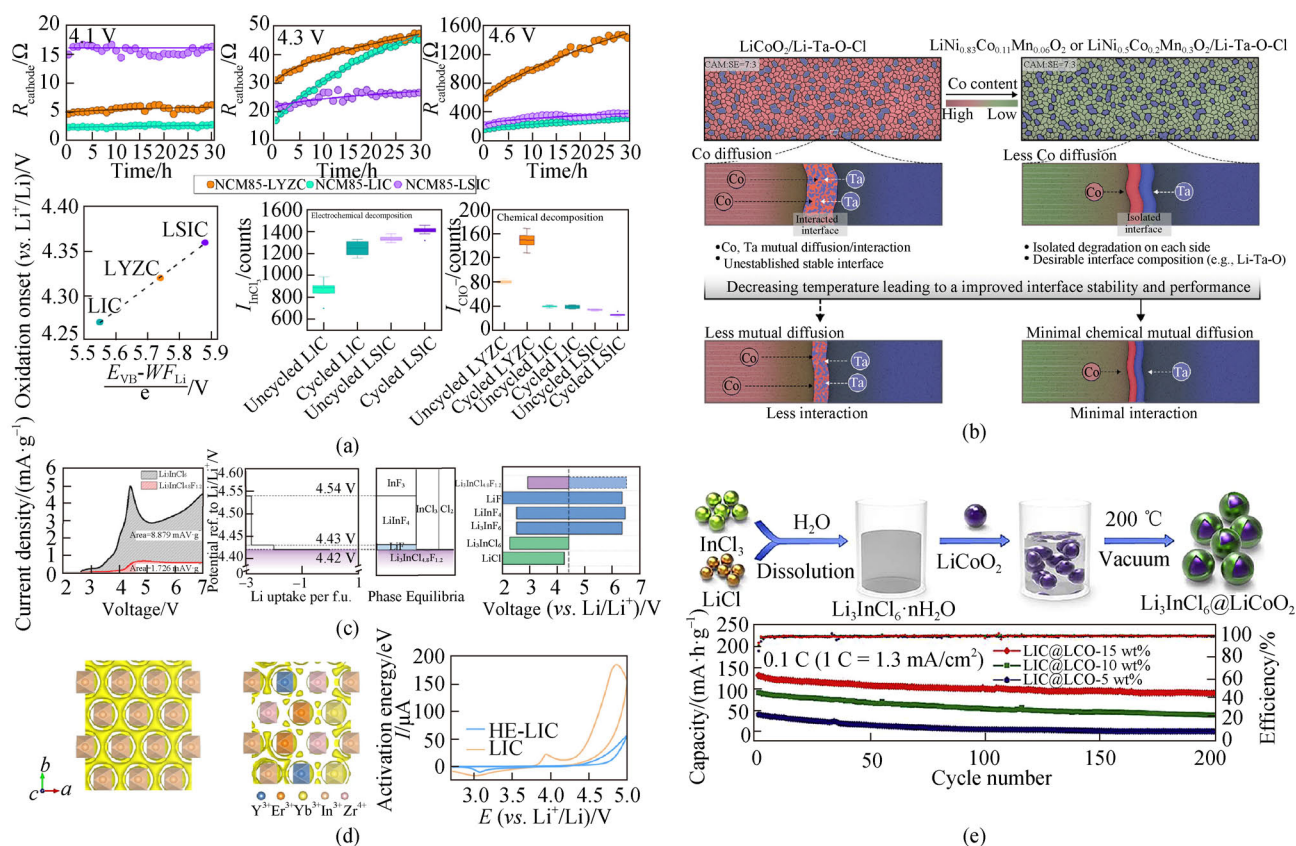


图 9 (a) NCM85-LYZC, NCM85-LIC, NCM85-LSIC 电池保持在 4.1 V、4.3 V、4.6 V 时正极界面阻抗变化, LIC、LYZC、LSIC 的氧化起始电位和循环前后  $\text{InCl}_3^-$ 、 $\text{ClO}^-$  片段的强度<sup>[98]</sup>; (b) LTOC/CAM 随温度变化的界面形成情况<sup>[101]</sup>; (c)  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{InCl}_4.8\text{F}_{1.2}$  的 LSV 曲线,  $\text{Li}_3\text{InCl}_4.8\text{F}_{1.2}$  在不同电位的相平衡图和计算出的  $\text{Li}_3\text{InCl}_4.8\text{F}_{1.2}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiInF}_4$ 、 $\text{In}_3\text{InF}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和  $\text{LiCl}$  的热力学电化学稳定窗口<sup>[102]</sup>; (d) LIC 和 HE-LIC 的  $\text{Cl}^-$  概率等值面和 LSV 曲线<sup>[32]</sup>; (e) LIC@LCO 的原位合成示意图和不同包覆质量的电化学性能<sup>[66]</sup>

Fig. 9 (a) Evolution of  $R_{\text{cathode}}$  of NCM85-LYZC, NCM85-LIC, NCM85-LSIC cells during the aging at 4.1, 4.3 and 4.6 V, the oxidation initiation potential of LIC, LYZC, and LSIC, and the intensity of  $\text{InCl}_3^-$  and  $\text{ClO}^-$  fragments before and after cycling<sup>[98]</sup>; (b) Interface formation of LTOC/CAM with temperature variation<sup>[101]</sup>; (c) LSV curves of  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  and  $\text{Li}_3\text{InCl}_4.8\text{F}_{1.2}$ , phase equilibrium diagrams of  $\text{Li}_3\text{InCl}_4.8\text{F}_{1.2}$  at different potentials, and calculated thermodynamic and electrochemical stability windows of  $\text{Li}_3\text{InCl}_4.8\text{F}_{1.2}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiInF}_4$ ,  $\text{In}_3\text{InF}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ , and  $\text{LiCl}$ <sup>[102]</sup>; (d)  $\text{Cl}^-$  probability isosurfaces and LSV curves of LIC and HE-LIC<sup>[32]</sup>; (e) LIC@LCO Schematic diagram of in-situ synthesis and electrochemical performance of different coating qualities<sup>[66]</sup>

进一步提高卤化物电解质正极界面稳定性的方法主要为元素掺杂, 进一步拓宽卤化物电解质的热力学电化学窗口或原位形成稳定正极-电解质界面层(CEI); 通过结构调控, 如降低电解质 Young's 模

量和粒径, 或实现卤化物电解质在正极材料表面包覆, 改善复合正极中的固固接触。氟化被认为是进一步提高卤化物电解质氧化电位的有效策略。如图 9c 中, 虽然氟掺杂  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  在 4.3 V 处出现氧化

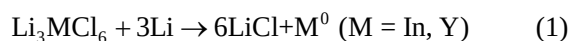
电流,但一直保持稳定至 7 V,该恒定的小电流可能是由于电极上建立的钝化界面引起的非 Faraday 电流。 $\text{Li}_3\text{InCl}_4.8\text{F}_{1.2}(\text{LICF})$ 的本征电位取决于  $\text{Cl}^-$ 的氧化电位,但实际电位由原位生成的钝化界面主导。电解质发生氧化,产生具有宽的电化学窗口  $\text{LiF}$ 、 $\text{LiInF}_4$ 和 $\text{InF}_3$ ,从而扩展 LICF 的本征氧化极限电位。将 LICF 和裸露的  $\text{LiCoO}_2$  结合,可在 4.8 V 的高电压下稳定循环<sup>[105]</sup>,这表明原位形成的富含  $\text{LiF}$  的钝化层有效抑制了正极/电解质界面的副反应。高熵材料中多元素共存导致的晶格畸变可实现传统材料没有的特殊物理化学性质, Song 等<sup>[32]</sup>成功制备了高熵  $\text{Li}_{2.75}\text{Y}_{0.16}\text{Er}_{0.16}\text{Yb}_{0.16}\text{In}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Cl}_6(\text{HE-LIC})$ ,发现高熵构型导致的局部晶格畸变,可有效阻碍了  $\text{Cl}^-$ 氧化动力学,从而提高了电解质的高压稳定性(图 9d)。基于可通过液相合成的方式制备卤化物电解质, Wang 等<sup>[66]</sup>在 CAM 表面原位生长  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  界面合成包覆正极  $\text{Li}_3\text{InCl}_6@\text{LiCoO}_2$ ,成功实现了卤化物电解质与 CAM 之间的强界面接触,  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和  $\text{LiCoO}_2$  之间的界面电阻低( $5.3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ),质量能量密度高达  $512 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通过 X 射线光电子能谱和密度泛函数理论计算,发现 LIC 和 LCO 之间  $\text{Cl}$ 、 $\text{O}$  的强界面作用,有效地促进了 LIC 在 LCO 表面均匀保形生长,从而获得了高达  $131.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的高首圈放电容量和 92.7% 的首圈 Coulombic 效率(图 9e)。为了解决硫化物电解质在正极界面长期存在的问题,卤化物电解质常用于正极侧避免硫化物电解质与正极活性材料直接接触。Zhou 等<sup>[103]</sup>将  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6(\text{LZF})$  涂覆在 LCO 表面, LZF 电化学稳定窗口宽,与  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}(\text{LPSCl})$  及其电子绝缘分解产物之间的反应能极小,使 LZF 保护层在长期循环过程中稳定存在,可以保护 LCO/LPSCl 界面的离子传输,降低 LPSCl 化学分解和 LCO 结构降解的影响。

## 5.2 负极界面稳定性

卤化物固态电解质与 Li 金属的不稳定性主要取决于卤化物中过渡金属元素。Wang 等<sup>[20]</sup>基于零价金属的形成,计算了含有不同金属元素的卤化物固态电解质与 Li 金属的起始反应电压,发现第 3 族金属的反应电压在 0.41~0.92 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 之间,而第 13 族金属的反应电压则在 1.06~2.38 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 之间,卤化物固态电解质与 Li 金属具有较高的电势差使其直接与 Li 金属或 Li 合金负极接触时极其不稳定。高电阻界面严重阻碍  $\text{Li}^+$  的扩散,且固态电解质的降解会导致界面结构的破坏,诱导 Li 枝晶的生长,因此构筑界面缓冲层、优化设计卤化物电解质

结构、开发 Li 合金负极是稳定卤化物电解质/负极界面的必要策略。

Fu 等<sup>[104]</sup>通过检测界面反应产物的摩尔比和性质,研究了 2 种代表性的卤化物电解质  $\text{Li}_3\text{YX}_6$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ )与锂负极的作用。如图 10a 所示,电解质与金属 Li 接触后形成非自限的界面相,不断反应至锂消耗完全,电解质被 Li 还原为  $\text{LiX}$  和 Y,其中金属 Y 是电子导体,  $\text{LiX}$  是离子导体,形成混合离子/电子导体,  $\text{Li}^+$  和 Li 金属上的电子通过该导体传递至未反应的卤化物电解质中,生成新的  $\text{LiX}$  和 Y。Riegger 等<sup>[105]</sup>通过金属锂溅射沉积和原位 X 射线光电子能谱、阻抗谱研究了  $\text{Li}_3\text{MCl}_6$  ( $\text{M}=\text{In}$ 、 $\text{Y}$ )与锂负极的作用,得到了相同的反应方程式(1)。对于基于  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的对称电池,界面阻抗谱随时间显著增加,表明卤化物电解质与锂金属负极界面相的持续增长(图 10b)。



因此,卤化物电解质与锂金属负极的不稳定可归因于卤化物中心阳离子的高还原电位和  $\text{LiX}/\text{M}$  混合离子/电子导体的形成。稳定卤化物固态电解质负极界面的常用策略包括构筑负极界面缓冲层,原位生成电解质界面层(SEI),人工构筑 SEI 和电解质结构设计。

如  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  和  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  是最常用的卤化物固态电解质的负极界面缓冲层,其中 Riegger 等<sup>[105]</sup>的研究表明  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  间的电阻几乎可以忽略。通过构筑  $\text{Li}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}_3\text{YCl}_6/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}$  对称电池,通过缓冲层与锂金属反应生成自限 SEI,抑制界面反应的连续发生,实现了长达 500 h 的稳定循环(图 10c)<sup>[68]</sup>。然而 Rosenbach 等<sup>[107]</sup>通过聚焦离子束扫描电子显微镜(FIB-SEM)和 TOF-SIMS 检测到卤化物/硫化物界面富含钨硫化物,直观的看到  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  的化学不兼容性。Samanta 等<sup>[106]</sup>的工作表明卤化物电解质和  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  的化学反应性与卤化物电解质的中心金属元素有关,  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  和  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  与  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  的反应性很高,而  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{ScCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{ErCl}_6$  是稳定的(图 10d)。针对卤化物电解质和硫化物电解质存在的不兼容的问题, Koc 等<sup>[108]</sup>在  $\text{Li}_3\text{InCl}_6/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  双电解质层间通过 ALD 额外引入 1 层致密的  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  薄膜,以抑制这类界面不兼容问题并实现更加稳定的电池循环性能。Kwak 等<sup>[109]</sup>制备了氟掺杂  $\text{ZrO}_2\text{-Li}_2\text{ZrCl}_6$  卤化物纳米电解质作为复合正极中电解质,相较于 LZC 与  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  的相容性提升。

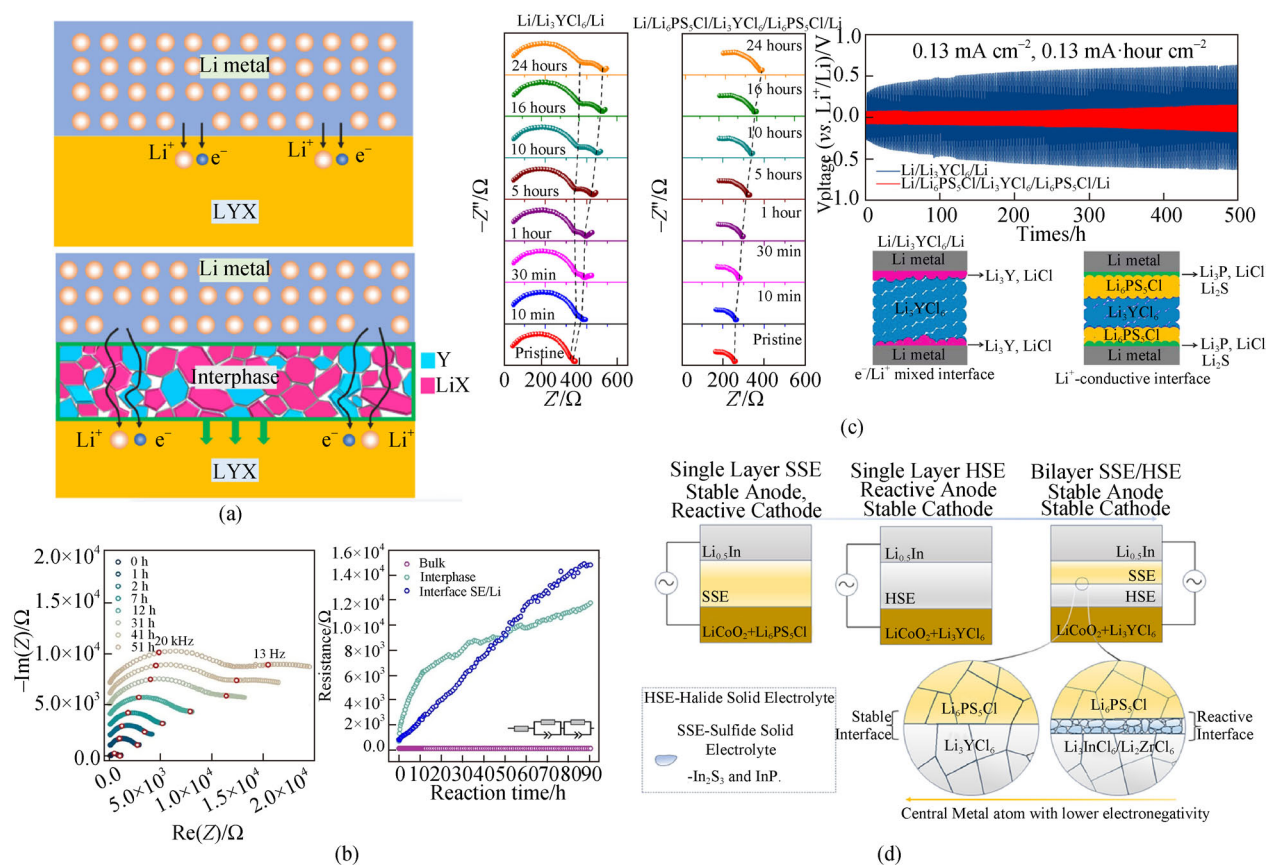


图 10 (a) Li/Li<sub>3</sub>YX<sub>6</sub> 界面的失效机理<sup>[104]</sup>; (b) Li/Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>/Li 随时间的阻抗变化<sup>[105]</sup>; (c) Li/Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>/Li 随时间的阻抗变化, 电化学性能和界面示意图<sup>[68]</sup>; (d) 单层和双层电解质电池结构的示意图, 及其优缺点<sup>[106]</sup>

Fig. 10 (a) Failure mechanism of Li/Li<sub>3</sub>YX<sub>6</sub> interface<sup>[104]</sup>; (b) Impedance variation of Li/Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>/Li over time<sup>[105]</sup>; (c) Impedance changes, electrochemical properties, and interface schematic of Li/Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>/Li over time<sup>[68]</sup>; (d) Schematic diagram of single-layer and double-layer electrolyte battery structures, and their advantages and disadvantages<sup>[106]</sup>

原位或人工界面层是稳定卤化物电解质与锂金属负极界面的常用策略, 界面层应满足: 1) 对卤化物电解质和锂金属良好的化学稳定性; 2) 高的离子导电性和电子绝缘性; 3) 适当的机械强度。Yu 等<sup>[110]</sup>采用氟掺杂策略成功制备了 Li<sub>3</sub>YBr<sub>5.7</sub>F<sub>0.3</sub>, 虽然其离子电导率较 LYB (2.1 mS·cm<sup>-1</sup>) 略有下降为 1.8 mS·cm<sup>-1</sup>, 但线性扫描伏安 (LSV) 分析表明其具有比 LYB (2 V) 低的还原起始电位 (1 V), 并具有较低的电流密度, 对称电池测试显示该材料具有比 LYB 更好的对 Li 金属稳定性 (图 11a)。氟化物与锂金属接触形成的产物能更好地填补位于电解质/负极界面上的空位和缺陷, 形成更加致密的中间层, 保护卤化物不被锂金属还原, 从而使电池以较小的极化保持稳定的循环。Li<sub>3</sub>N 具有高离子电导率 (室温下大于 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>)、与锂亲和力好、低电子电导率等特性, 在防止锂枝晶形成方面具有突出作用。Xu 等<sup>[111]</sup>使用 β-Li<sub>3</sub>N 作为界面修饰层来提高 Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> 与 Li 的界面稳定性。在对界面层进行修饰后, 锂对称电池的界面阻抗显著降低, 循环稳定性

大大提高, 临界电流密度提高了近一倍, 100 μm 的 β-Li<sub>3</sub>N 界面有效提高了 Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> 与锂之间的界面稳定性 (图 11b)。

通过合理的结构设计也可以获得对 Li 金属稳定的卤化物电解质。Li 等<sup>[34]</sup>设计合成的新型层状 Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> 的 (001) 晶面与 Li (111) 晶面的晶格匹配度较高, 界面处的 Zr 部分还原, 形成 Li<sup>+</sup> 导通而电子绝缘层 (LiCl-film), 有效阻碍 Zr 的进一步还原, 从而实现优异的界面热力学兼容。Yin 等<sup>[29]</sup>报道的 UCl<sub>3</sub> 型电解质 Li<sub>0.388</sub>Ta<sub>0.238</sub>La<sub>0.475</sub>Cl<sub>3</sub> 与 Li<sup>+</sup> 金属接触时形成梯度钝化层, 且由于其致密纳米晶特性, Li|SE 界面保持致密接触 (图 11c)。Li 等<sup>[49]</sup>报道的 Li<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> 在热力学上对 Li<sup>+</sup> 金属兼容, 实现了高达 10 mA·cm<sup>-2</sup> 的临界电流密度和 10 mA·h·cm<sup>-2</sup> 的临界 Li<sup>+</sup> 剥离/沉积容量, 并在 1.0 mA·cm<sup>-2</sup> 和 1.0 mA·h·cm<sup>-2</sup> 循环条件下成功完成超过 2000 周期的稳定循环 (图 11d)。其他以非金属元素为中心的卤化物电解质也具有较好的负极界面稳定性, 如 Li<sub>3</sub>OCl<sup>[50-51]</sup>, Li<sub>2</sub>OHCl<sup>[53]</sup>。碘化物具有较软的 Li 亚晶格和较低的还原电位, 这

使得碘化物固态电解质具有潜在的高离子电导率和固有的抗还原稳定性。由图 11e 可见, Zhang 等<sup>[112]</sup>

通过电化学表征结合界面分子动力学模拟, 证明了  $\text{Li}_4\text{YI}_7$  具有良好的  $\text{Li}^+$  金属相容性。

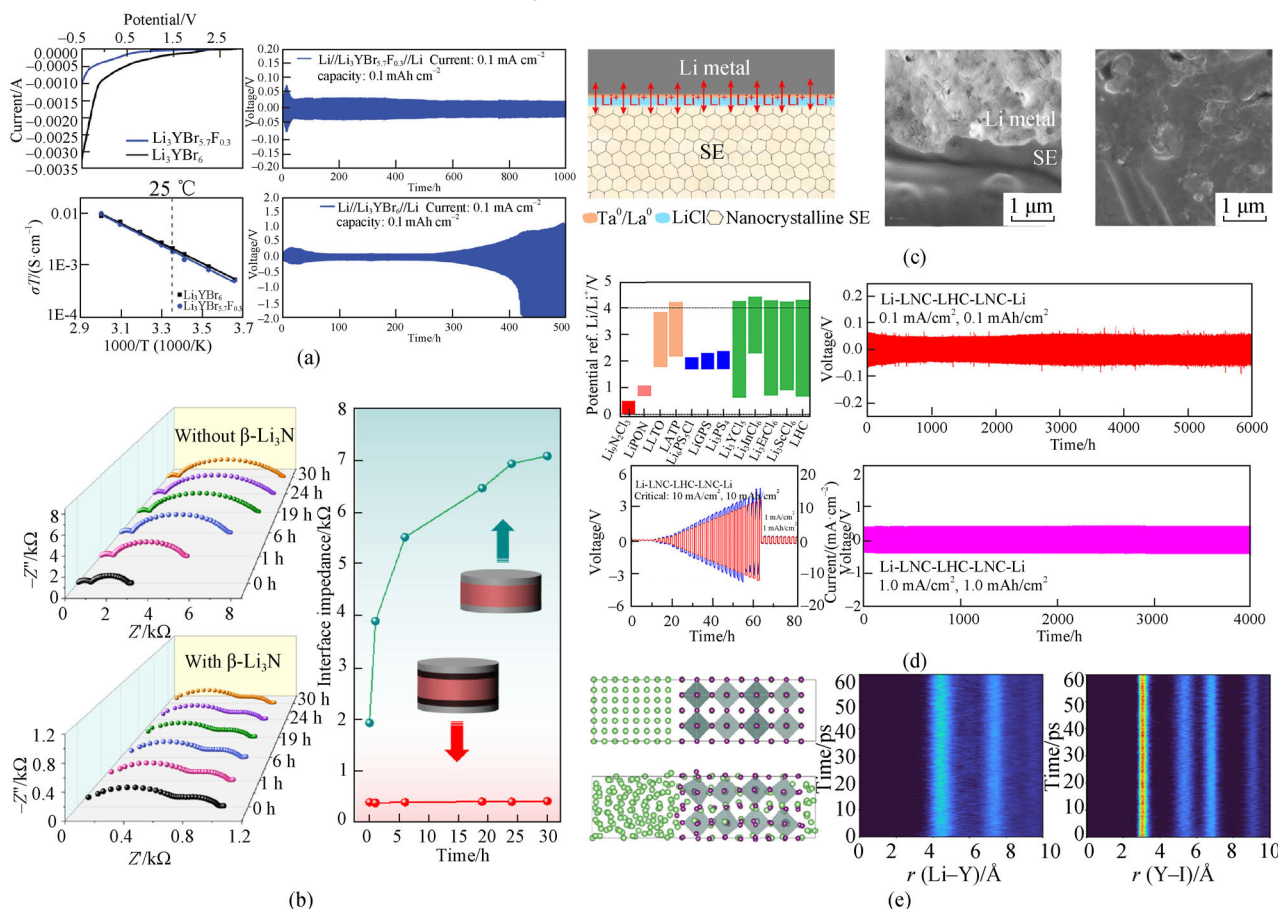


图 11 (a)  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_{5.7}\text{F}_{0.3}$  的 LSV 曲线和锂对称电池性能对比<sup>[110]</sup>; (b) 有无  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  修饰层的  $\text{Li}|\text{LZC}|\text{Li}$  的界面阻抗变化<sup>[111]</sup>; (c)  $\text{Li}/\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$  界面生成的梯度结构界面层示意图, 循环 50 h 后  $\text{Li}/\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$  截面和  $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$  表面的 SEM 图像<sup>[29]</sup>; (d)  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$  和其他常见固态电解质的热力学本征电化学窗口及  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$  的临界电流密度和锂对称电池性能<sup>[49]</sup>; (e) 400 K 下 AIMD 模拟的  $\text{Li}|\text{Li}_4\text{YI}_7$  界面, 以及相应  $\text{Li-Y}$  和  $\text{Y-I}$  对的径向分布函数<sup>[112]</sup>

Fig. 11 (a) Comparison of LSV curves and lithium symmetric battery performance between  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  and  $\text{Li}_3\text{YBr}_{5.7}\text{F}_{0.3}$ <sup>[110]</sup>; (b) Interfacial Impedance Comparison of  $\text{Li}|\text{LZC}|\text{Li}$  Cells With and Without  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  Interlayer<sup>[111]</sup>; (c) Schematic diagram of gradient structure interface layer generated at  $\text{Li}/\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$  interface, SEM images of  $\text{Li}/\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$  cross-section and  $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$  surface after 50 hours of cycling<sup>[29]</sup>; (d) Thermodynamic Intrinsic Electrochemical Windows of  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$  and Other Common Solid Electrolytes, Critical Current Density of  $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ , and Lithium Symmetric Battery Performance<sup>[49]</sup>; (e)  $\text{Li}|\text{Li}_4\text{YI}_7$  interface simulated by AIMD at 400 K, and corresponding radial distribution functions of  $\text{Li-Y}$  and  $\text{Y-I}$  pairs<sup>[112]</sup>

## 6 总结和展望

综述了卤化物固态电解质的关键特性, 涵盖其基本结构、合成方法、空气稳定性、机械稳定性以及正负极界面的稳定性。首先, 依据中心元素的不同, 系统梳理了各类卤化物电解质的结构特征及其锂离子传导机制。其次, 总结了固相、液相和气相合成卤化物电解质的过程及其对结构的影响。再次, 从空气稳定性、机械稳定性两个方面概述了当前卤化物电解质性能改善研究的进展。最后, 聚焦于卤

化物电解质的界面稳定性问题, 介绍了卤化物固态电解质在界面兼容性方面的表现、潜在的衰减机制以及相应的改性策略。

自 2018 年卤化物固态电解质成为固态电池领域研究的热点, 目前已经取得了显著的进步并展现出巨大的应用潜力, 但仍需进一步的优化其综合性能以确保其实际应用的可行性。为了进一步研发高性能的卤化物基全固态电池, 必须采取多元化的方法并综合应用。在此背景下, 归纳了卤化物基全固态电池未来研究中几个值得重点关注的方面: 1) 电

导率。调控材料中锂离子、锂空位的浓度及其合理占位是提升锂离子电导率的有效策略，非晶态卤化物电解质展现出  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的超高离子电导率；此外降低电子电导率可在动力学上拓宽卤化物电解质应用的电化学窗口，因此，建立电导率和卤化物电解质结构的关联性对设计合成具有指导性作用；2) 成本。受限于贵价金属元素的使用，卤化物电解质的实际应用成本较高，需探索以高丰度、低成本为中心元素的卤化物电解质，或使用高性价比的  $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等对现有电解质进行掺杂，同时高熵卤化物电解质灵活的元素选择为卤化物电解质对单一关键元素或稀土元素的依赖提供了一个有希望的解决方案；3) 合成方式。传统的固相合成难以实现批量化大规模生产，目前卤化物电解质  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的液相合成已商业化。然而，该方法仅限于少数不会水解的体系，因此需要开发新的合成方法，同时需注意到气相合成在制备功能性卤化物电解质薄膜上的重要作用；4) 空气稳定性。卤化物电解质暴露在空气中后潮解，且其吸水后产生的酸性物质极易腐蚀集流体，增强固态电解质的空气稳定性可极大缩减其应用推广的成本，然而当前仅有部分卤化物电解质可在低露点条件下维持结构稳定。利用软硬酸碱理论对卤化物电解质进行掺杂或设计具有本征空气稳定性的新型电解质是解决该方法；5) 材料的力学性能。与硫化物电解质相比，卤化物电解质的力学特性(如黏弹性、韧性)仍有待提高，可否通过掺杂改性或者表面修饰的办法改变其体相与界面力学性能应该是值得探索的方向；6) 电极兼容性。固态电池中界面失效是电化学–化学–力学耦合的结果，具有高离子电导率的氯化物电解质的氧化电位逐渐不再满足人们对高压体系的追求，解析超高压下卤化物电解质/正极界面的演变及构筑稳定的界面，是实现更高能量密度电池的关键。除此之外，电解质/活性材料粒径比、电解质机械强度以及薄膜制备时溶剂的选择、与粘结剂的兼容性，都是值得关注的问题，需建立不同卤化物电解质–溶剂–粘结剂体系之间相互作用的基本理解以及其选择标准。相对于正极侧，负极侧的问题更加严峻，通过设计热力学稳定的电解质或构筑原位、人工界面缓冲层，目前已取得了一些进展，但真正实现全固态锂金属电池的实际应用还需要广大科研人员的共同努力。除此之外，卤化物基全固态电池的产业化还存在一些难题：1) 产业化成本高，生产设备需定制化改造，如干法电极工艺和真空环境要求推高初期投资；2) 专

利壁垒与市场竞争：日本在固态电池领域布局早，尤其硫化物路线专利密集，可能对卤化物技术形成间接壁垒；3) 配套体系不完善：高功率充电需求对电网和充电桩提出挑战，以及散热技术尚未突破，固态电池在高功率快充下热管理难度高于液态电池。

总之，卤化物电解质无疑已展现出诸多显著优势，但其在全固态电池体系中的实际应用上仍面临着诸多挑战。为了克服这些障碍，未来的研发，不仅需要尽快实现高稳定、性价比高的高离子电导卤化物电解质的批量化生产，也需要考虑结合卤化物优势的复合电解质体系的研究；同时在研究中应注重运用先进表征技术系统研究材料的构效关系、界面特性等，指导开发出具有高安全性、高能量密度及其长循环寿命的全固态电池，从而推动全固态电池技术的商业化进程，满足日益增长的清洁能源需求。

#### 参考文献:

- [1] JANEK J, ZEIER W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 230–240.
- [2] WANG M J, KAZYAK E, DASGUPTA N P, et al. Transitioning solid-state batteries from lab to market: Linking electro-chemo-mechanics with practical considerations[J]. *Joule*, 2021, 5(6): 1371–1390.
- [3] 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.
- [4] KANNO R, TAKEDA Y, TAKADA K, et al. Phase diagram and ionic conductivity of the lithium chloride-iron(II) chloride system[J]. *Solid State Ion*, 1983, 9: 153–156.
- [5] KANNO R, TAKEDA Y, TAKADA K, et al. Ionic conductivity and phase transition of the spinel system  $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{1+x}\text{Cl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cd}$ )[J]. *J Electrochem Soc*, 131(3): 469–474.
- [6] KANNO R, TAKEDA Y, TAKAHASHI A, et al. Structure, ionic conductivity, and phase transformation in new polymorphs of the double chloride spinel,  $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ [J]. *J Solid State Chem*, 1988, 72(2): 363–375.
- [7] KANNO R, TAKEDA Y, TAKAHASHI A, et al. New double chloride in the  $\text{LiCl}_2\text{CoCl}_2$  system: I. preparation, crystal structure, phase transformation, and ionic conductivity of  $\text{Li}_6\text{CoCl}_8$ [J]. *J Solid State Chem*, 1987, 71(1): 189–195.
- [8] KANNO R, TAKEDA Y, YAMAMOTO O. Ionic conductivity of solid lithium ion conductors with the spinel structure:  $\text{Li}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}$ )[J]. *Mater Res Bull*, 1981, 16(8): 999–1005.
- [9] LUTZ H, WUSSOW K, KUSKE P. Ionic conductivity, structural, IR and Raman spectroscopic data of olivine,  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$ , and  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  type lithium and sodium chlorides  $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$  and  $\text{Na}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ )[J]. *Z Naturforsch B*, 1988, 42: 1379–1386.
- [10] LUTZ H D, PFITZNER A, COCKCROFT J K. Structural phase transition and nonstoichiometry of  $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ : Neutron diffraction studies[J]. *J Solid State Chem*, 1993, 107(1): 245–249.
- [11] LUTZ H D, SCHMIDT W, HAEUSELER H. Zur kenntnis der chlorid-spinelle  $\text{Li}_2\text{MgCl}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CdCl}_4$ [J]. *Zeitschrift*

- Anorg Allge Chemie, 1979, 453(1): 121–126.
- [12] LUTZ H D, SCHMIDT W, HAEUSELER H. Chloride spinels: A new group of solid lithium electrolytes[J]. *J Phys Chem Solids*, 1981, 42(4): 287–289.
- [13] PFITZNER A, CROCKCROFT J K, SOLINAS I, et al. Neue halogenozinkate(II)  $MZnX_4$  ( $M^I = Li, Na$ ;  $X = Cl, Br$ ) mit olivinstruktur[J]. *Zeitschrift Anorg Allge Chemie*, 1993, 619(6): 993–998.
- [14] KANNO R, TAKEDA Y, YAMAMOTO O. Structure, ionic conductivity and phase transformation of double chloride spinels[J]. *Solid State Ion*, 1988, 28: 1276–1281.
- [15] LUTZ H D, KUSKE P, WUSSOW K. Neue lithiumchlorid-suzukiphasen:  $Li_6MCl_8$  ( $M = Fe, Co, Ni$ )[J]. *Zeitschrift Anorg Allge Chemie*, 1987, 553(10): 172–178.
- [16] SCHNEIDER M, KUSKE P, LUTZ H D. Kristallstrukturen von  $Li_6MgBr_8$  und  $Li_2MgBr_4$ /crystal structure of  $Li_6MgBr_8$  and  $Li_2MgBr_4$ [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1993, 48: 1–6.
- [17] KAJIYAMA A, TAKADA K, INADA T, et al. Electrochemical deintercalation of lithium ions from lithium iron chloride spinel[J]. *Solid State Ion*, 2002, 152: 295–302.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] WANG S, BAI Q, NOLAN A M, et al. Lithium chlorides and bromides as promising solid-state chemistries for fast ion conductors with good electrochemical stability[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(24): 8039–8043.
- [21] YAMADA K, KUMANO K, OKUDA T. Lithium superionic conductors  $Li_3InBr_6$  and  $LiInBr_4$  studied by  $^7Li$ ,  $^{115}In$  NMR[J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(19–25): 1691–1695.
- [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] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] LIU Z T, MA S, LIU J, et al. High ionic conductivity achieved in  $Li_3Y(Br_3Cl_3)$  mixed halide solid electrolyte via promoted diffusion pathways and enhanced grain boundary[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(1): 298–304.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] LI D Y, YU D F, ZHANG G W, et al. High configuration entropy promises electrochemical stability of chloride electrolytes for high-energy, long-life all-solid-state batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(7): e202419735.
- [32] SONG Z Y, WANG T R, YANG H, et al. Promoting high-voltage stability through local lattice distortion of halide solid electrolytes[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 1481.
- [33] 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.
- [34] LI F, CHENG X B, LU L L, et al. Stable all-solid-state lithium metal batteries enabled by machine learning simulation designed halide electrolytes[J]. *Nano Lett*, 2022, 22(6): 2461–2469.
- [35] PARK D, PARK H, LEE Y, et al. Theoretical design of lithium chloride superionic conductors for all-solid-state high-voltage lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(31): 34806–34814.
- [36] PARK K H, KAUP K, ASSOUD A, et al. High-voltage superionic halide solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(2): 533–539.
- [37] 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.
- [38] PARK J, HAN D, KWAK H, et al. Heat treatment protocol for modulating ionic conductivity via structural evolution of  $Li_{3-x}Yb_{1-x}M_xCl_6$  ( $M = Hf^{4+}, Zr^{4+}$ ) new halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 130630.
- [39] SOUQUET J L. Ionic transport in amorphous solid electrolytes[J]. *Annu Rev Mater Sci*, 1981, 11: 211–231.
- [40] ANGELL C. Mobile ions in amorphous solids[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 43: 693–717.
- [41] HU Y, FU J M, XU J B, et al. Superionic amorphous  $NaTaCl_6$  halide electrolyte for highly reversible all-solid-state Na-ion batteries[J]. *Matter*, 2024, 7(3): 1018–1034.
- [42] CHAUPATNAIK A, ROUSSE G, PEREZ A J, et al. Synthesis, structure, and electrochemistry of crystallized layered chlorides,  $LiMCl_6$  ( $M = Ta/Nb$ )[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(45): 2402555.
- [43] 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.
- [44] LI F, CHENG X B, LU G X, et al. Amorphous chloride solid electrolytes with high Li-ion conductivity for stable cycling of all-solid-state high-nickel cathodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(50): 27774–27787.
- [45] TANAKA Y, UENO K, MIZUNO K, et al. New oxyhalide solid electrolytes with high lithium ionic conductivity  $>10\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  for all-solid-state batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(13): e202217581.
- [46] 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.
- [47] ZHAO Y S, DAEMEN L L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(36): 15042–15047.
- [48] KOEDTRUAD A, PATINO M A, ICHIKAWA N, et al. Crystal structures and ionic conductivity in  $Li_2OHX$  ( $X = Cl, Br$ ) antiperovskites[J]. *J Solid State Chem*, 2020, 286: 121263.
- [49] LI W H, LI M S, CHIEN P H, et al. Lithium-compatible and air-stable vacancy-rich  $Li_9N_2Cl_3$  for high-areal capacity, long-cycling

- all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(42): eadh4626.
- [50] LÜ X J, WU G, HOWARD J W, et al. Li-rich anti-perovskite  $\text{Li}_3\text{OCl}$  films with enhanced ionic conductivity[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(78): 11520–11522.
- [51] LÜ X J, HOWARD J W, CHEN A P, et al. Antiperovskite  $\text{Li}_3\text{OCl}$  superionic conductor films for solid-state Li-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2016, 3(3): 1500359.
- [52] ZHU J L, LI S, ZHANG Y, et al. Enhanced ionic conductivity with  $\text{Li}_7\text{O}_2\text{Br}_3$  phase in  $\text{Li}_3\text{OBr}$  anti-perovskite solid electrolyte[J]. 2016, 109(10): 101904.
- [53] HOOD Z D, WANG H, SAMUTHIRA PANDIAN A, et al.  $\text{Li}_2\text{OHCl}$  crystalline electrolyte for stable metallic lithium anodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(6): 1768–1771.
- [54] HANGHOFFER I, REDHAMMER G J, ROHDE S, et al. Untangling the structure and dynamics of lithium-rich anti-perovskites envisaged as solid electrolytes for batteries[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(22): 8134–8144.
- [55] SONG A Y, XIAO Y R, TURCHENIUK K, et al. Protons enhance conductivities in lithium halide hydroxide/lithium oxyhalide solid electrolytes by forming rotating hydroxy groups[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(3): 1700971.
- [56] KANNO R, TAKEDA Y, MORI M, et al. Ionic conductivity and structure of double chloride  $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$  in the  $\text{LiCl}$ – $\text{ZnCl}_2$  system[J]. *Chem Lett*, 1989, 18(2): 223–226.
- [57] 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.
- [58] ITO H, SHITARA K, WANG Y M, et al. Kinetically stabilized cation arrangement in  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  superionic conductor during solid-state reaction[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(15): e2101413.
- [59] LI X N, LIANG J W, LUO J, et al. Air-stable  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(9): 2665–2671.
- [60] SCHLEM R, BERNGES T, LI C, et al. Lattice dynamical approach for finding the lithium superionic conductor  $\text{Li}_3\text{ErI}_6$ [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(4): 3684–3691.
- [61] GOMBOTZ M, WILKENING H M R. Fast Li ion dynamics in the mechanosynthesized nanostructured form of the solid electrolyte  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(2): 743–755.
- [62] SCHLEM R, BANIK A, OHNO S, et al. Insights into the lithium sub-structure of superionic conductors  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  and  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ [J]. *Chem Mater*, 2021, 33(1): 327–337.
- [63] 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.
- [64] SHAO Q N, YAN C H, GAO M X, et al. New insights into the effects of Zr substitution and carbon additive on  $\text{Li}_{3-x}\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$  halide solid electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(6): 8095–8105.
- [65] YU C, LI Y, ADAIR K R, et al. Tuning ionic conductivity and electrode compatibility of  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  for high-performance all solid-state Li batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105097.
- [66] WANG C H, LIANG J W, JIANG M, et al. Interface-assisted *in situ* growth of halide electrolytes eliminating interfacial challenges of all-inorganic solid-state batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 76: 105015.
- [67] SHI X M, ZENG Z C, SUN M Z, et al. Fast Li-ion conductor of  $\text{Li}_3\text{HoBr}_6$  for stable all-solid-state lithium-sulfur battery[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(21): 9325–9331.
- [68] WANG C H, LIANG J W, LUO J, et al. A universal wet-chemistry synthesis of solid-state halide electrolytes for all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(37): eabh1896.
- [69] LIU H W, LIN C C, CHANG P Y, et al. Reducing oxy-contaminations for enhanced Li-ion conductivity of halide-based solid electrolyte in water-mediated synthesis[J]. *J Solid State Electrochem*, 2022, 26(9): 2089–2096.
- [70] LUO X M, CAI D, WANG X L, et al. A novel ethanol-mediated synthesis of superionic halide electrolytes for high-voltage all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(26): 29844–29855.
- [71] MA T H, WANG Z X, WU D X, et al. High-area-capacity and long-cycle-life all-solid-state battery enabled by freeze drying technology[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(5): 2142–2152.
- [72] BONSU J O, BHADRA A, KUNDU D P. Wet chemistry route to  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ : Microstructural control render high ionic conductivity and enhanced all-solid-state battery performance[J]. *Adv Sci*, 2024, 11(34): e2403208.
- [73] MÄNTYMÄKI M, MIZOHATA K, HEIKKILÄ M J, et al. Studies on  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  thin film deposition utilizing conversion reactions of thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 636: 26–33.
- [74] XIE J, SENDEK A D, CUBUK E D, et al. Atomic layer deposition of stable  $\text{LiAlF}_4$  lithium ion conductive interfacial layer for stable cathode cycling[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 7019–7027.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] LUO X M, HU X Y, ZHONG Y, et al. Degradation evolution for  $\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$  electrolytes in humid air and enhanced air stability via effective indium substitution[J]. *Small*, 2024, 20(10): 2306736.
- [78] USAMI T, TANIBATA N, TAKEDA H, et al. Influence of atmospheric moisture on the gas evolution tolerance of halide solid electrolytes[J]. *J Solid State Electrochem*, 2024, 28(12): 4427–4436.
- [79] KIM K T, WOO J, KIM Y S, et al. Ultrathin superhydrophobic coatings for air-stable inorganic solid electrolytes: Toward dry room application for all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(43): 2301600.
- [80] LI X N, LIANG J W, ADAIR K R, et al. Origin of superionic  $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  halide solid electrolytes with high humidity tolerance[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(6): 4384–4392.
- [81] CHEN X, JIA Z Q, LV H M, et al. Improved stability against moisture and lithium metal by doping F into  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ [J]. *J Power Sources*, 2022, 545: 231939.
- [82] TANG W, XIA W, HUSSAIN F, et al. A dual-halogen electrolyte for protective-layer-free all-solid-state lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2023, 568: 232992.
- [83] WANG Q T, MA X F, LIU Q, et al. Fluorine-doped  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  to enhance ionic conductivity and air stability[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 969: 172479.
- [84] PAPAKYRIAKOU M, LU M, LIU Y, et al. Mechanical behavior of inorganic lithium-conducting solid electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2021, 516: 230672.
- [85] KE X Y, WANG Y, REN G F, et al. Towards rational mechanical design of inorganic solid electrolytes for all-solid-state lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 26: 313–324.
- [86] KIM K, PARK D, JUNG H G, et al. Material design strategy for halide solid electrolytes  $\text{Li}_3\text{MX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$ ) for all-solid-state high-voltage Li-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(10): 3669–3677.
- [87] REN Y, SUN C J, LIU J J, et al. Effect of the mechanical strength on the ion transport in a transition metal lithium halide electrolyte: First-

- principle calculations[J]. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104570.
- [88] DAI T, WU S Y, LU Y X, et al. Inorganic glass electrolytes with polymer-like viscoelasticity[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 1221–1228.
- [89] 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.
- [90] ZHANG S, ZHAO F, CHANG L Y, et al. Amorphous oxyhalide matters for achieving lithium superionic conduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(5): 2977–2985.
- [91] LEE K, KIM S, PARK J, et al. Selection of binder and solvent for solution-processed all-solid-state battery[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(9): A2075–A2081.
- [92] WANG K, YE Q, ZHANG J, et al. Halide electrolyte  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ -based all-solid-state lithium batteries with slurry-coated  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  composite cathode: Effect of binders[J]. *Front Mater*, 2021, 8: 727617.
- [93] TAN D H S, BANERJEE A, DENG Z, et al. Enabling thin and flexible solid-state composite electrolytes by the scalable solution process[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(9): 6542–6550.
- [94] 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.
- [95] WANG C H, YU R Z, DUAN H, et al. Solvent-free approach for interweaving freestanding and ultrathin inorganic solid electrolyte membranes[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(1): 410–416.
- [96] WANG S H, LIAO Y Q, LI S Y, et al. Ultrathin all-inorganic halide solid-state electrolyte membranes for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(6): 2303641.
- [97] LI L, YAO J M, XU R N, et al. Highly stable and encapsulation-microstructural cathode derived by self-pressurization behavior in Na-halides-based all-solid-state batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103016.
- [98] KOCHETKOV I, ZUO T T, RUESS R, et al. Different interfacial reactivity of lithium metal chloride electrolytes with high voltage cathodes determines solid-state battery performance[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(9): 3933–3944.
- [99] WANG Z, TAN J W, JIA Z H, et al. Deciphering chemical/electrochemical compatibility of  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  in 5.2 V high-voltage  $\text{LiCoO}_2$  all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(9): 4485–4492.
- [100] LI F, WU Y C, CHENG X B, et al. Unraveling the interfacial compatibility of ultrahigh nickel cathodes and chloride solid electrolyte for stable all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(12): 4187–4195.
- [101] 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.
- [102] ZHANG S M, ZHAO F P, WANG S, et al. Advanced high-voltage all-solid-state Li-ion batteries enabled by a dual-halogen solid electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(32): 2100836.
- [103] ZHOU X, CHANG C Y, YU D F, et al.  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  protective layer enabled high-voltage  $\text{LiCoO}_2$  positive electrode in sulfide all-solid-state batteries[J]. *Nat Commun*, 2025, 16: 112.
- [104] FU Y Y, MA C. Interplay between  $\text{Li}_3\text{YX}_6$  (X = Cl or Br) solid electrolytes and the Li metal anode[J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(6): 1378–1385.
- [105] 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.
- [106] SAMANTA S, BERA S, BISWAS R K, et al. Ionocovalency of the central metal halide bond-dependent chemical compatibility of halide solid electrolytes with  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ [J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(8): 3683–3693.
- [107] ROSENBAACH 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.
- [108] KOÇ T, HALLOT M, QUEMIN E, et al. Toward optimization of the chemical/electrochemical compatibility of halide solid electrolytes in all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(9): 2979–2987.
- [109] 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.
- [110] 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.
- [111] XU X W, DU G F, CUI C, et al. Stabilizing the halide solid electrolyte to lithium by a  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  interfacial layer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(35): 39951–39958.
- [112] ZHANG S M, ZHAO F P, SU H, et al. Cubic iodide  $\text{Li}_x\text{YI}_{3+x}$  superionic conductors through defect manipulation for all-solid-state Li batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(12): e202316360.

## Research Progress on Halide Electrolytes and Their Interfaces

DENG Yuxi, LUO Yuanyuan, QIN Zihao, YANG Yong

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

### Extended Abstract

The global transition toward renewable energy and electrified transportation has intensified the demand for advanced energy storage systems with high energy density, intrinsic safety, and long-term durability. Conventional lithium-ion batteries (LIBs) in the market face critical limitations, i.e., organic liquid electrolytes are flammable, posing significant safety risks (i.e., thermal runaway and combustion), and their energy density is approaching theoretical limits (i.e.,  $\sim 300 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). These shortcomings hinder their applicability in emerging technologies such as electric vehicles (EVs), grid-scale storage, and high-power portable electronics. All-solid-state batteries (ASSBs), which replace liquid electrolytes with solid-state electrolytes (SSEs), offer a revolutionary solution. SSEs eliminate flammability risks, enable the use of lithium metal anodes (i.e., theoretical capacity of  $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ), and facilitate compact cell designs through bipolar stacking. Among SSE candidates, halide-based electrolytes emerge as a game-changing material

class due to their unique advantages like ultrahigh ionic conductivity, high voltage compatibility, mechanical adaptability, and scalable synthesis. The urgency to develop halide SSEs is further underscored due to the growing need for safe, high-energy-density batteries in critical applications. This article provides a comprehensive and updated review of the classification, structure, synthesis methods, air stability, mechanical stability, and applications of halide electrolytes at both cathode and anode interfaces.

Structural design is pivotal in developing superionic conductors as it serves as a primary determinant of ionic conductivity. Effective strategies to enhance lithium-ion conductivity include regulating the concentration and rational occupation of lithium ions and lithium vacancies within the electrolyte. Halide-based electrolytes exhibit an exceptional structural tunability, providing a foundation for designing novel electrolytes with optimized properties. Among these strategies, elemental doping stands out as one of the most common approaches to improve ionic conductivity in halide electrolytes. In recent years, high-entropy materials, characterized by their adjustable chemical compositions and unique properties, indicate widespread applications in various fields. Introducing high-entropy strategies into SSEs can effectively boost ionic conductivity through chemical disorder and local lattice distortions, while reducing reliance on rare-earth elements. In addition, amorphous SSEs have attracted much attention due to their outstanding mechanical flexibility and rapid ion transport capabilities, which arise from the decoupling of charge carriers from the supporting matrix. This review also highlights the synthesis methods for halide-based electrolytes. Simple, cost-effective, and environmentally friendly synthetic routes are crucial for advancing the industrialization of these materials. The existing approaches primarily involve solid-state, liquid-phase, and vapor-phase synthesis techniques, each of which significantly affects the resulting electrolyte structure and ionic conductivity.

Air stability is crucial for SSEs, impacting their entire lifecycle from synthesis to application. Halide-based electrolytes, derived from hygroscopic halide salts, are prone to moisture-induced degradation during synthesis and storage. To enhance their air stability, some methods like surface coating and structural modification are employed. For instance, creating physical barriers, superhydrophobic membranes, or doping with  $\text{In}^{3+}$  can significantly improve moisture resistance. In ASSBs, inorganic SSEs must have good electrochemical properties and excellent mechanical properties. Bulk modification as a common approach to improving halide-based electrolytes performance also boosts mechanical stability. For instance,  $\text{O}^{2-}$  doping can disrupt the crystal structure of electrolyte, making it more ductile. In addition, adjusting the particle size of halide-based electrolytes and combining them with binders to form organic-inorganic composite membranes can also enhance their mechanical properties.

As a component in direct contact with the positive and negative electrodes, understanding the electrochemical stability and interfacial reactions of halide SSEs is crucial for achieving high-energy-density and long-cycle-life halide-based ASSBs. For high-voltage cathodes, halide SSEs are among the most promising. The oxidation potential of halide SSEs mainly depends on the halogen anion, especially for chlorine- and fluorine-based halides, whose high electronegativity prevents oxidation at battery operating voltages. To further enhance the cathode interface stability of halide SSEs, element doping can broaden the thermodynamic electrochemical window or form a stable cathode-electrolyte interphase (CEI) *in-situ*. Structural control, like reducing the SSE's Young's modulus and particle size or coating the SSE on the cathode material surface to improve solid-to-solid contact in composite cathodes, is also effective. The instability of halide SSEs with metal lithium mainly stems from the transition metals in the halide. The high potential difference between halide SSEs and lithium metal makes direct contact with lithium or lithium alloy anodes extremely unstable. This leads to high-resistance interfacial layers that impede  $\text{Li}^+$  diffusion and cause SSE degradation, triggering lithium dendrite growth. To stabilize the halide SSE/anode interface, constructing interfacial buffer layers, optimizing SSE structure, and developing lithium alloy anodes are essential strategies.

**Summary and Prospects** Although halide electrolytes demonstrate remarkable advantages, their practical implementation in ASSBs systems still faces significant challenges. To overcome these barriers, future research must prioritize the large-scale production of highly stable, cost-effective halide electrolytes with superior ionic conductivity, while exploring composite electrolyte architectures that synergistically combine the strengths of halides with complementary materials. Advanced characterization techniques should be systematically employed to elucidate structure-property relationships and interfacial dynamics, guiding the rational design of batteries with enhanced safety, ultrahigh energy density, and extended cycle life. These efforts will accelerate the commercialization of ASSBs technologies, addressing the growing demands for clean energy solutions in electric mobility, grid storage, and next-generation electronics.

**Keywords** halide solid electrolyte; solid-state lithium batteries; air stability; mechanical stability; interface stability