

固态钠电池卤化物电解质研究进展

黄慧娟, 杨 海, 姚 雨, 余 彦

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要: 固态钠电池具有高安全性和丰富的钠资源优势, 已成为下一代储能技术的研究热点。其中, 固态电解质是固态钠电池的核心材料之一, 对电池的综合性能具有决定性作用。在各类固态电解质中, 卤化物固态电解质(因其高离子电导率、宽电化学窗口和良好的可变形性等优势, 被认为是最具前景的电解质材料之一。然而, 其在材料制备、界面稳定性等方面仍面临诸多挑战。本文聚焦卤化物电解质, 系统综述了其在固态钠电池中的最新研究进展, 重点探讨了其晶体结构、离子传输机制、合成方法以及界面稳定性策略。同时, 对卤化物电解质在固态钠电池中的未来应用前景进行了展望。

关键词: 固态钠电池; 卤化物电解质; 离子电导率; 界面改性; 电化学稳定性

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1561-16

网络出版时间: 2025-05-14



在“双碳”目标的引领下, 中国积极推动可再生能源(如水电、风电、光伏发电)的规模化应用。能源生态系统的变革使得开发低成本、高能量密度的储能器件变得尤为迫切^[1-3]。锂离子电池(LIB)作为高效的储能器件, 已在消费产品和工业系统中得到广泛应用。然而, 锂资源的短缺及其分布不均(地壳丰度仅为 20 mg/kg)阻碍了其在大规模储能领域的进一步发展^[4-6]。此外, 商用有机液态电解液在使用过程中可能产生大量气体、导致电池存在鼓包、燃烧甚至爆炸等安全性问题。因此, 亟需开发低成本、高比能、高安全性的新型二次电池^[7]。全固态钠离子电池(ASSSB)具有钠资源丰富、价格低廉、安全性高等优势, 在储能系统和电动汽车领域展现出显著的成本和资源优势, 受到研究者的广泛关注^[8-9]。

固态电解质(SSE)是固态钠电池中的核心部件^[10], 其结构特性(如组成、成分分布、离子电导率、亲钠性等)是影响循环过程中电荷传输动力学和界

面稳定性的关键因素^[11]。理想的固态钠电池电解质应具备以下特性: 1) 高离子电导率和离子迁移数; 2) 良好的化学稳定性; 3) 宽电压窗口; 4) 高机械性能^[8, 12]。近年来, 钠离子固态电解质研究取得了显著进展, 包括聚合物固态电解质^[13]、氧化物固态电解质^[14-15]、硫化物固态电解质^[16]、硼氢化物固态电解质^[17]和卤化物固态电解质^[18], 其中, 卤化物固态电解质(HSSE)因 Na^+ 与 Cl^-/Br^- 的 Coulombic 相互作用较其与 $\text{O}^{2-}/\text{S}^{2-}$ 的作用力弱, 呈现较低的迁移能垒, 展现出快速的离子动力学(理论上 Na^+ 电导率可达 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)^[19-20]。此外, 热力学分析表明, 与 S^{2-} 相比, 卤化物阴离子具有更高的氧化极限, 这使得卤化物具有更宽的电化学稳定窗口, 并且与正极活性材料界面相容性更好^[21]。进一步, 氯化物比硫化物具有更好的水分稳定性^[22]。因此, 卤化物固态电解质在结构、物理化学和成分等方面提供了更佳选择, 有利于推动全固态钠电池的发展。

收稿日期: 2025-02-04。 修订日期: 2025-03-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51925207, 52394170, 52394171, U24A2067, 52472261, U23A20579, 52402322, 52102321); 中国博士后科学基金(GZB20230697); 中国科学技术大学青年基金(WK2060000065); 辽宁滨海实验室(LBLF-2023-03); 中国科学院 变革性洁净能源技术与示范 战略性先导科技专项(XDA0400202); 中央高校基本科研业务费专项资金(20720220010)。

第一作者: 黄慧娟(1996—), 女, 博士

通信作者: 余 彦(1979—), 女, 博士, 教授

Received date: 2025-02-04. Revised date: 2025-03-18.

First author: HUANG Huijuan (1996—), female, Ph.D.

E-mail: hjhuang@ustc.edu.cn

Correspondent author: YU Yan (1979—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: yanyumse@ustc.edu.cn

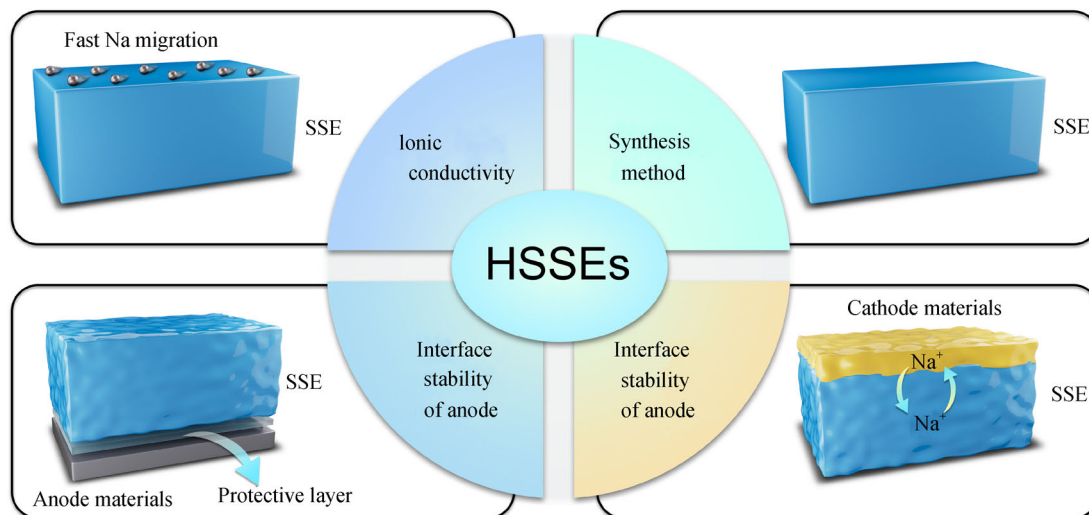


图 1 卤化物固态电解质的主要问题

Fig. 1 Major issues with halide solid-state electrolytes

Asano 等^[23]于 2018 年发现了 Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 具有高锂离子电导率($1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$), 并指出锂基卤化物电解质能够同时实现快速的离子传输、良好的高氧化电位稳定性以及易加工的特性。然而, 与锂基卤化物电解质相比, 钠基 HSSE 的开发仍面临诸多挑战。由于 Na^+ 半径比 Li^+ 大(Na^+ : $1.02 \text{ \AA}$, Li^+ : $0.76 \text{ \AA}$), Na^+ 与一价阴离子之间的库仑相互作用较 Li^+ 更强, 迁移势垒较 Li^+ 更高。因此, 与锂基 HSSE 相比, 钠基 HSSE 的离子电导率普遍更低^[24–25]。近年来, 多种钠基卤化物电解质(通式为 Na_nMX_m , $\text{M}=\text{Sc}$ 、 In 、 Y 、 Yb 、 Er 、 Hf 、 Ho 、 Dy 、 Al 、 Zr , $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I)已被成功合成。为进一步提升钠基 HSSE 的离子电导率, 研究者采用了异价掺杂、原位包覆、增加缺陷位点等策略。但是, 目前钠电池卤化物固态电解质的电导率与实际应用需求之间仍存在较大差距, 且电解质与正负极之间界面不稳定的问题尚未解决, 亟需进一步改进。

因此, 本文总结了钠基 HSSE 的最新进展, 如图 1 所示, 包括材料晶体结构的设计策略、离子传输机制和合成方法。进一步, 讨论了钠基 HSSE 的界面改性策略及其与正负极活性材料之间的相容性问题。最后, 提出了钠基卤化物固态电解质的攻关方向, 并对未来钠基卤化物电解质的实际应用进行了展望。

1 卤化物晶体结构与离子传输机制

在锂基 HSSE 中, Li-M-X 三元卤化物具有 2 种卤素阴离子亚晶格结构: 立方密堆积(ccp)和六方

密堆积(hcp), 每种阴离子亚晶格都可以细分为 2 种空间群晶体结构: ccp 阴离子亚晶格包含立方 $Fd\bar{3}m$ 和单斜 $C2/m$, hcp 阴离子亚晶格包含三方 $P\bar{3}m1$ 和斜方 $Pnma$ ^[26]。钠基 HSSE 与锂基 HSSE 在晶体结构和离子传输机制方面都存在较多相似之处。根据离子堆积定律, 卤化物 SSE 的结构只有当阳离子和阴离子彼此紧密接触时才会稳定。钠基 HSSE 晶体结构是在 NaX 结构的基础上, 通过掺杂 M 元素和形成空位而得到的。因此, 钠基卤化物电解质的通式为 Na_nMX_m (M 为金属元素, $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 和 I)^[27], 其中 m 、 n 值和钠基卤化物的晶体结构都随着 M 元素的价态变化而改变^[28]。根据金属元素类型的不同, 钠基 HSSE 通常可以分为 3 类: 1) 金属元素为第 3、4 副族元素($\text{M}=\text{Sc}$ 、 Y 、 La-Lu 、 Zr 、 Hf); 2) 金属元素为第 5 副族元素($\text{M}=\text{Nb}$ 、 Ta); 3) 金属元素为第 3 主族元素($\text{M}=\text{Al}$ 、 Ga 、 In)。

1.1 基于第 3、4 副族元素的钠基 HSSE

所有实验报道的 Na_nMX_m (M 代表第 3、4 副族元素: Sc 、 Y 、 La-Lu 、 Zr 、 Hf)的化学式、电导率和晶体结构总结为表 1。考虑到异价掺杂或多相复合的 HSSE 通常含有不同族元素, 本文以未掺杂的主体材料为依据进行总结。

如表 1 所示, Na_nMX_m 中的卤族元素几乎全部为氯元素, 这与锂基 HSSE 中氟化物、氯化物、溴化物皆有报道的情况不同。这是由于钠和第 3、4 副族金属元素的半径较大, 根据离子堆积定律, 只有与半径相对较大的阴离子卤化物元素配位才能形成稳定结构。 Na_nMX_m 主要有 3 种结构: 单斜($P2_1/n$ 、

表 1 含有第 3、4 副族元素的钠基 HSSE (Sc、Y、La-Lu、Zr、Hf)
Table 1 Na-Based HSSEs with subgroup 3, 4 elements (Sc, Y, La-Lu, Zr, Hf)

Material	Ionic conductivity(RT)/(S·cm ⁻¹)	Space group	Crystalline	Ref.
Na ₃ YCl ₆	1.4×10 ⁻⁷	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	[29]
Na ₃ YCl ₆	-(Slow cooled)	<i>R</i> $\bar{3}$	Trigonal	[30]
	1.6×10 ⁻¹¹ (Quenched)	Mainly <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	
	1.6×10 ⁻¹¹ (Twice ball milled)	Mainly <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	
Na _{2.25} Y _{0.25} Zr _{0.75} Cl ₆	9.5×10 ⁻⁶ (Slow cooled)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	[30]
	1.3×10 ⁻⁵ (Quenched)			
	6.6×10 ⁻⁵ (Twice ball milled)			
Na _{2.25-<i>x</i>} Y _{0.25} Zr _{0.75} Cl _{6-<i>x</i>} (1.375≤ <i>x</i> ≤2.000)	4.0×10 ⁻⁴ (<i>x</i> =1.625)	Amorphous		[18]
Na ₂ ZrCl ₆	2.6×10 ⁻⁵	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	Trigonal	[29]
Na ₂ ZrCl ₆	6.5×10 ⁻⁷	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	Trigonal	[31]
ZrO ₂ -Na ₂ ZrCl _{6-<i>x</i>} (1.0≤ <i>x</i> ≤1.5)	2.1×10 ⁻⁵ (<i>x</i> =1)	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	Trigonal	[28]
Na _{1-<i>x</i>} La _{1-<i>x</i>} Zr _{<i>x</i>} Cl ₄ (0≤ <i>x</i> ≤0.4)	2.9×10 ⁻⁴ (<i>x</i> =0.3)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i>	Hexagonal	[32]
Na _{0.75} Sm _{1.75} Cl ₆ ·NaTaCl ₆	2.7×10 ⁻³	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> ·Amorphous	Hexagonal	[33]
Na _{0.75} La _{1.75} Cl ₆ ·NaTaCl ₆	1.8×10 ⁻³	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> ·Amorphous	Hexagonal	[33]
Na _{3-<i>x</i>} Er _{1-<i>x</i>} Zr _{<i>x</i>} Cl ₆ (0≤ <i>x</i> ≤1)	4.0×10 ⁻⁵ (<i>x</i> =0.6)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	[31]
Na _{3-<i>x</i>} Yb _{1-<i>x</i>} Zr _{<i>x</i>} Cl ₆ (0.5≤ <i>x</i> ≤1)	6.6×10 ⁻⁵ (<i>x</i> =0.75)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclinic	[34]

*P*2₁/*c*)结构, 包括 NaYCl₆、Na_{3-*x*}Er_{1-*x*}Zr_{*x*}Cl₆ 等^[29-31]; 三方(*P* $\bar{3}$ *m*1)结构, 包括 Na₂ZrCl₆ 等^[29, 31]; 六方(*P*6₃/*m*)结构, 包括 Na_{1-*x*}La_{1-*x*}Zr_{*x*}Cl₄、Na_{0.75}Sm_{1.75}Cl₆、Na_{0.75}La_{1.75}Cl₆ 等^[32-33]。在这 3 种结构中, 单斜结构基于立方密堆积(ccp)阴离子排列, 三方和六方结构基于六方密堆积(hcp)阴离子排列。从离子半径较小的 Yb、Y 元素(Yb³⁺、Y³⁺的离子半径分别为 100 pm 和 104 pm)到较大的 Sm、La 元素(Sm³⁺、La³⁺的离子半径分别为 110 pm 和 117 pm), 阴离子亚晶格从 ccp 转变为 hcp 结构。由此可见, 含有较小半径金属阳离子的 HSSE 才能形成 ccp 结构的阴离子亚晶格^[26]。然而, 尽管 Zr⁴⁺的离子半径仅为 86 pm, Na₂ZrCl₆ 却形成了 hcp 结构的亚晶格^[29], 这种反常的现象与 Li₂ZrCl₆ 形成 ccp 亚晶格不同^[35], 这归因于钠离子较大的离子尺寸改变了其晶体结构和离子堆积方式。

许多研究表明, HSSE 的晶体结构, 尤其是阴离子亚晶格, 对 HSSE 的离子电导率和传输机制有显著影响。如表 1 中的 Na₂ZrCl₆ 和 Na₃ErCl₆ 分别属于三方和单斜晶系, 其阴离子亚晶格分别为 hcp 和 ccp 结构, 因此 Na₂ZrCl₆ 和 Na₃ErCl₆ 的传输机制各有不同。

Na₂ZrCl₆ 属于三方晶系的 *P* $\bar{3}$ *m*1 空间群, 如图 2a 所示, 每个晶胞由 3 个 ZrCl₆²⁻八面体和 6 个 Na 原子构成。八面体配位的 Zr 位于 Wyckoff 1a、1b 和 2d 位置, 1 个 ZrCl₆²⁻八面体位于 *ab* 平面 *z*=0 处, 其他八面体位于 *z*≈0.5 处。Na 与卤离子形成

稍微扭曲的八面体, 位于 Wyckoff 6g 和 6i 位置^[36]。*z*=0 处的 ZrCl₆²⁻八面体被 6 个 Na⁺包围, 在 *ab* 平面上构建了蜂窝状晶格, 并与另一个八面体至少共享一条边^[31, 37]。如图 2b 所示, ZrCl₆²⁻形成了 hcp 阴离子亚晶格, 因此存在沿 *c* 轴的 1D 八面体-八面体(oct-oct)传输路径(图 2c)^[31]。这些 1D 的 *c* 轴通道通过 *ab* 平面中扩散率较慢的四面体间隙位点连接, Na⁺跨越阴离子三角瓶颈的共面八面体位点之间跳跃, 形成了各向异性的八面体-八面体-四面体-八面体(oct-oct-tet-oct)3D 扩散网络, 如图 2g 所示^[38]。虽然三方晶系通常具有较高的对称性, 但是三方晶系 HSSE 的离子迁移通道并不均匀, 这是可能因为在没有额外缺陷或掺杂的情况下, 三方晶系的离子传导会受到晶格中离子通道和空隙的限制^[39]。如表 1 中的三方晶系 HSSE 的离子电导率通常处于 10⁻⁵ S/cm 的水平, 需要引入掺杂或空位等缺陷, 进一步提高离子电导率。

六方晶系与三方晶系 HSSE 同属于 hcp 阴离子亚晶格, 但是六方晶系通常具有层状结构(如石墨状的排列), 这些层之间的间隙为离子迁移提供了理想的通道。钠离子在层状结构中能够更容易地进行“跳跃”式的迁移, 形成高效的离子传导通道, 掺杂或空位等缺陷还可以进一步提高离子电导率^[40]。如表 1 所示, 六方晶系 HSSE 的离子电导率可以提升到 10⁻³ S/cm 的较高水平。

Na₃ErCl₆ 属于具有单斜晶系空间群(*P*2₁/*n*)的扭曲冰晶石型结构(图 2d)。Na 形成 2 个不同的 NaCl₆⁵⁻

八面体(Wyckoff 2b)位点和棱柱(Wyckoff 4e)位点, 每个 NaCl_6^{5-} 棱柱通过边缘或角共享排列与另一个 NaCl_6^{5-} 八面体连接, ErCl_6^{3-} 八面体与 NaCl_6^{5-} 棱柱共享边缘。如图 2e 所示, ErCl_6^{3-} 八面体框架位于晶胞角上以及体心位置, 其中 Er 占据 Wyckoff 2a 位置。 Na_3ErCl_6 中的阴离子亚晶格属于体心立方(ccp)结构(图 2f), 其中, Na^+ 通过四面体间隙位点在相邻八面体位点之间跳跃, 形成了八面体-四面体-八面体(oct-tet-oct) 3D 各向同性扩散网络, 如图 2h 所示^[31]。这表明, 在较低对称性的单斜晶系中, 晶格结构更复杂, Na^+ 的迁移通道较为曲折, 导电性相对较低。不过, 单斜晶系材料在掺杂或通过调节结构缺陷的情况下, 离子电导率可以得到一定程度的改善^[41]。缺陷和空位可能为钠离子提供额外的迁移路径。因此在表 1 中, 未引入掺杂的单斜晶系 HSSE 的离子电导率低至 10^{-11} S/cm, 而掺杂后的离子电导率提升

至 10^{-5} S/cm。

此外, Fu 等^[33]报道了高配位型(配位数 > 6) $\text{Na}_{0.75}\text{Sm}_{1.75}\text{Cl}_6$ 和低配位型 NaTaCl_6 (配位数 ≤ 6) 机械混合后形成的异质型 HSSE, 实现了 2.7×10^{-3} S/cm 的高离子电导率。 $\text{Na}_{0.75}\text{Sm}_{1.75}\text{Cl}_6$ 的一维扩散由于多晶之间的晶格不匹配而阻碍了宏观渗流, 而 NaTaCl_6 中 3D 扩散网络的形成需要克服大量的活化能垒, 导致二者在室温下的 Na^+ 电导率较低。而 Fu 等利用高配位和低配位卤化物框架之间的协同效应, 实现晶体区、非晶区以及它们之间的异质界面快速长程 Na^+ 传导(图 2i)^[33]。Wu 等^[29]通过分子动力学模拟, 首次在钠卤化物导体 $\text{Na}_{3-x}\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 中观察到 $\text{YCl}_6^{3-}/\text{ZrCl}_6^{2-}$ 八面体旋转致使大量 Cl^- 运动, 从而诱导了快速的宏观 3D Na^+ 扩散, 而不依赖阴离子亚晶格, 这表明, 通过卤素化学和结构设计, 有望开发出具有更高离子电导率的 HSSE 材料。

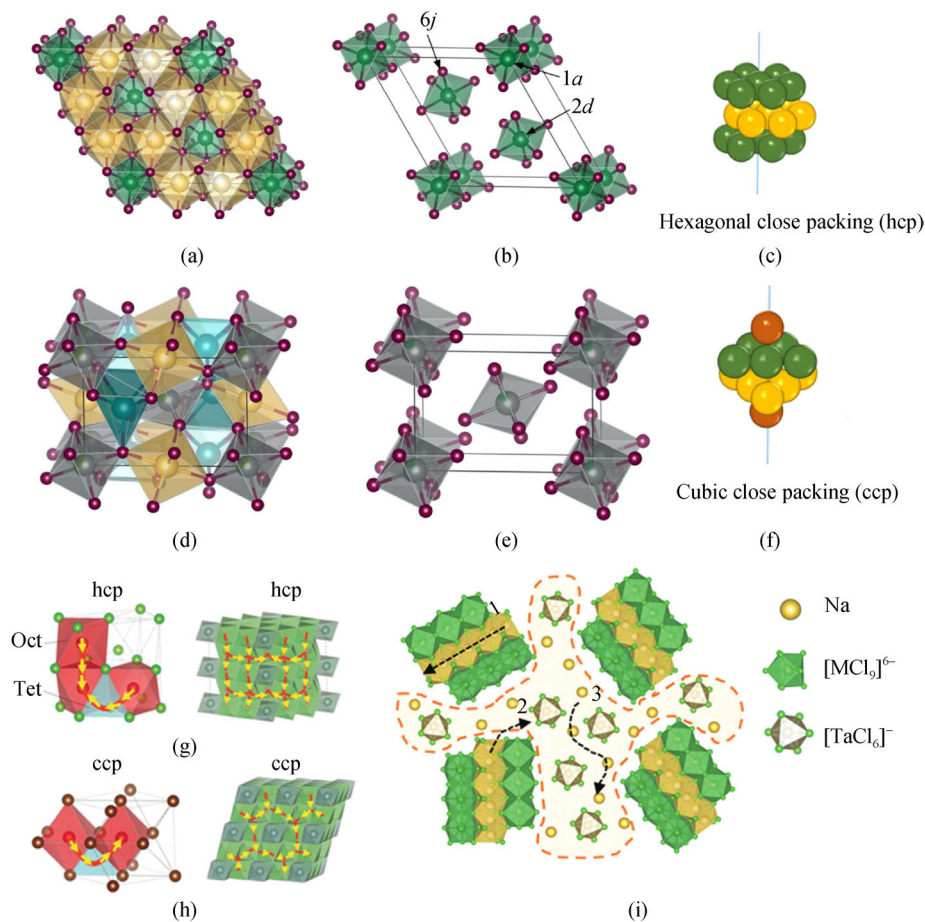


图 2 (a) Na_2ZrCl_6 的晶体结构^[31]; (b) ZrCl_6^{2-} 八面体结构^[31]; (c) 卤素阴离子亚晶格六方密堆积(hcp)示意图^[42]; (d) Na_3ErCl_6 的晶体结构^[31]; (e) ErCl_6^{3-} 八面体结构^[31]; (f) 卤素阴离子亚晶格立方密堆积(ccp)示意图^[42]; (g) hcp 亚晶格和(h) ccp 亚晶格中离子迁移路径图^[43]; (i) 异质卤化物复合材料的示意图^[33]

Fig. 2 (a) Crystal structure of Na_2ZrCl_6 ^[31]; (b) ZrCl_6^{2-} octahedral structure^[31]; (c) Schematic diagram of halogen anion sublattice hexagonal close packing (hcp)^[42]; (d) Crystal structure of Na_3ErCl_6 ^[31]; (e) ErCl_6^{3-} octahedral structure^[31]; (f) schematic diagram of halogen anion sublattice cubic close packing (ccp)^[42]; (g) hcp sublattice and (h) ccp sublattice ion migration path diagram^[43]; (i) Schematic diagram of heterogeneous halide composite materials^[33]

1.2 基于第 5 副族元素的钠基 HSSE

所有实验报道的 Na_nMX_m (其中 M 代表第 5 副族元素: Nb、Ta) 的化学式、电导率和晶体结构总结为表 2。与上一小节类似, 针对异价掺杂或多相复合的情况, 本文以未掺杂的主体材料为依据进行总结。

表 2 含有第 5 副族元素的钠基 HSSE(Nb、Ta)

Table 2 Na-Based HSSEs with subgroup 5 elements (Nb, Ta)

Material	Ionic conductivity (RT)/(S·cm ⁻¹)	Space group	Crystalline	Ref
NaTaCl ₆	6.2×10^{-5}	$P2_1/c$	Monoclinic	[44]
NaTaCl ₄ O	1.5×10^{-3}	Amorphous		[44]
NaTaCl ₄ O	1.2×10^{-3}	Amorphous		[45]
$\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6 (0 \leq x \leq 1)$	$1.0 \times 10^{-4} (x=0.1)$	$P2_1/c$	Monoclinic	[46]
NaNbCl ₆	2.0×10^{-6}	$P2_1/c$	Monoclinic	[27]
NaNbCl ₄ O	1.0×10^{-4}	$I4/m$	Tetragonal	[27]
NaNbCl ₄ O	1.2×10^{-3}	Amorphous		[44]
$\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6 (0 \leq x \leq 1)$	$2.3 \times 10^{-5} (x=0.5)$	$P2_1/c$	Monoclinic	[46]

如表 2 所示, 已报道的 Na_nMX_m (M=Nb, Ta) 均为氯化物和氯氧化物, 分为单斜相($P2_1/c$)(图 3a)、四方相($I4/m$)(图 3b)和非晶相(图 3c) 3 种, 其中单斜相($P2_1/c$)基于立方密堆积(ccp)阴离子排列; 而四方

相($I4/m$)的 NaNbCl_4O 中的阴离子亚晶格呈现一种平行于 c 轴的特殊($\text{NbCl}_4\text{O}_{2/2}$)_∞聚阴离子链^[27, 47]。

单斜相($P2_1/c$) HSSE 的阴离子亚晶格为体心立方(ccp)结构, 因此 Na^+ 通过阴离子亚晶格的八面体-四面体-八面体(oct-tet-oct)三维(3D)各向同性网络进行扩散^[44]; 对于四方相($I4/m$)的 NaNbCl_4O , 传输方式尚未见报道, 或许可以参考相同空间群的 LiNbCl_4O 的模拟扩散结果^[47]。中心金属元素为 Nb 和 Ta 的锂基 HSSE 报道较少, 且绝大部分都为非晶相^[48-49], 这是因为 TaCl_5 具有使锂盐玻璃化的能力^[50]。非晶相卤化物固态电解质中, 原子或离子的排列没有长程有序性, 虽然短程结构(如局部原子排列)可能保持一定的规则性, 但整体缺乏周期性。无序的晶格排列能够避免晶体中的晶界和缺陷, 提供更连续的离子迁移通道^[51]。因此, 表 2 显示, 同种 HSSE 材料中, 非晶相的离子电导率普遍比结晶相高 1 个数量级。这是因为在非晶相中, 缺乏晶格的局部约束, 离子的运动不易受到晶格缺陷和晶界的阻碍; 且非晶带来的额外的钠离子占据位点作为钠离子传输过程中的快速交换位点, 能够促进钠离子传输。Zhao 等^[52]认为通过对分布函数分析, 金属位点的无序性是机械化学研磨后离子电导率显著增强的关键。

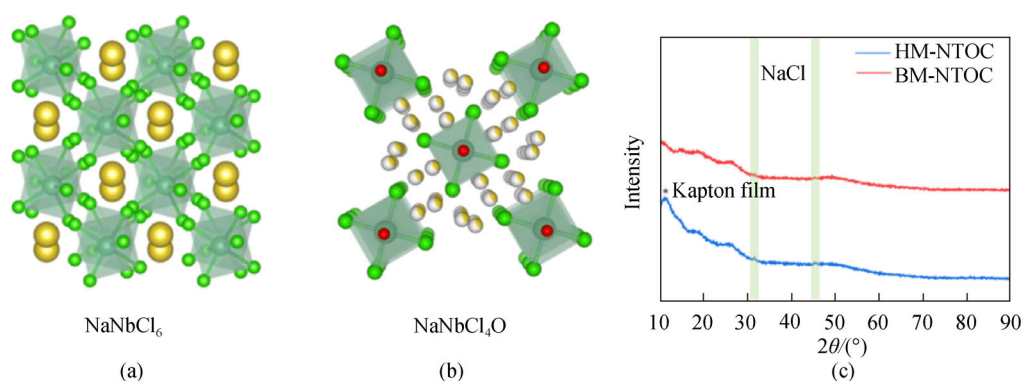


图 3 (a)NaNbCl₆ 的晶体结构^[27]; (b)NaNbCl₄O 的晶体结构^[27]; (c)非晶态 NaTaCl₄O 的 XRD 谱^[45]

Fig. 3 (a)Crystal structure of NaNbCl₆^[27]; (b)Crystal structure of NaNbCl₄O^[27]; (c)XRD spectrum of amorphous NaTaCl₄O^[45]

1.3 基于第 3 主族元素的钠基 HSSE

所有实验报道的 Na_nMX_m (其中 M 代表第 3 主族元素: Al、Ga、In) 的化学式、电导率和晶体结构总结为表 3。同样地, 针对异价掺杂或多相复合的情况, 本文以未掺杂的主体材料为依据进行总结。

表 3 中, 当中心金属元素为 In 时, 能够以较高的配位数与氯元素配位(如 $\text{Na}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ^[53])。由于

Al^{3+} (Al^{3+} 的离子半径为 67.5 pm) 和 Ga^{3+} (Ga^{3+} 的离子半径为 76 pm) 的离子半径相对 In^{3+} (In^{3+} 的离子半径为 94 pm) 较小, $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ 与半径较大的卤化物阴离子只能形成低配位结构(如 NaAlCl_4 ^[58]), 而与半径较小的 F 才能形成更高的六配位结构(如 Na_3GaF_6 ^[57])。 Na_nMX_m 主要有 3 种结构: 单斜($P2_1/n$)结构, 包括 $\text{Na}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 、 Na_3GaF_6 等^[53, 57]; 斜方($P2_12_12_1$)结

表 3 含有第 3 主族元素的钠基 HSSE (Al、Ga、In)

Table 3 Na-Based HSSEs with main group 3 elements (Al, Ga, In)

Material	Ionic conductivity (RT)/(S·cm ⁻¹)	Space group	Crystalline	Ref
Na _{3-x} In _{1-x} Zr _x Cl ₆ (0.1≤x≤0.9)	1.0×10 ⁻⁵ (x=0.9)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	[53]
Na ₃ InCl _{6-x} Br _x (0≤x≤2.000)	3×10 ⁻⁸ (x=1.25, Ball milled) 1.5×10 ⁻⁸ (x=1.5, Annealed)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Ball milled) <i>P</i> 3̄1 <i>c</i> (Annealed)	Trigonal	[54]
Na _{2+x} Zr _{1-x} In _x Cl ₆ (0≤x≤1)	6.5×10 ⁻⁶ (x=0.5)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	[55]
Na ₃ GaF ₆	1.0×10 ⁻⁴	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	[56]
Na ₃ GaF ₆	2.45×10 ⁻⁵	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinic	[57]
NaAlCl ₄	5.5×10 ⁻⁶	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Orthorhombic	[58]
NaAlCl ₄	3.9×10 ⁻⁶	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Orthorhombic	[59]
NaAlCl _{2.5} O _{0.75}	1.3×10 ⁻⁴	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Orthorhombic	[58]

构, 包括 NaAlCl₄ 等^[59]; 三方 (*P*3̄1*c*) 结构, 包括退火后的 Na₃InCl_{4.5}Br_{1.5}^[54]。在这 3 种结构中, 单斜结构基于立方密堆积(ccp)阴离子排列, 而三方和斜方结构基于六方密堆积(hcp)阴离子排列。与 LiAlCl₄ 形成 ccp 结构不同, NaAlCl₄ 形成了 hcp 阴离子亚晶格, 这是由于钠离子较大的半径改变了其离子堆积

方式^[60]。

Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl₆ 和 Na₃GaF₆ 属于 *P*2₁/*n* 空间群。如图 4a 所示, *P*2₁/*n* 结构是一种严重扭曲的双钙钛矿结构(A2BB'C6: A=Na1, B=Na2, B'=M³⁺, C=Cl), Na 处于 2 个不同的晶体位点: Na(1) (Wyckoff 4e) 和 Na(2) (Wyckoff 2d)^[46]。整个结构可以视为一个三维框架, 其中 Na(1)F₆ 八面体和 MF₆ 八面体通过顶点共享的方式共同构建了框架, Na(2)离子位于框架中^[56]。

Zhao 等^[54]将单斜相的 Na₃InCl_{6-x}Br_x 在 200 °C 下退火 2h 后, 得到三方相 *P*3̄1*c* 结构的 Na₃InCl_{6-x}Br_x(图 4b 和图 4c)。该结构由 2 个 In³⁺(Wyckoff 2d)、6 个 Na⁺(Wyckoff 4f 和 2a)和 12 个 Cl⁻/Br⁻(Wyckoff 12i) 组成。与单斜相不同, 在三方相中, 所有的阳离子均与卤素离子形成八面体配位结构。NaCl_{6-x}Br_x⁵⁻ 八面体(Wyckoff 2a)位于沿晶胞 *c* 轴的边缘, 与另一种 NaCl_{6-x}Br_x⁵⁻ 八面体 (Wyckoff 4f) 共享角并与 InCl_{6-x}Br_x³⁻ 八面体共享边缘, 而在 Wyckoff 4f 位点的 Na 八面体和 In 八面体共享三角面。

NaAlCl₄ 的晶体结构为 *P*2₁2₁2₁。Al³⁺位于四面体位点, 形成相互隔离的 AlCl₄ 四面体, 由于 Al³⁺ 的离子半径较小(67.5 pm), 因此未形成 MCl₆³⁻ 的八面体结构。Na⁺位于 NaAlCl₄ 中的 2 个不同棱柱位点^[59]。

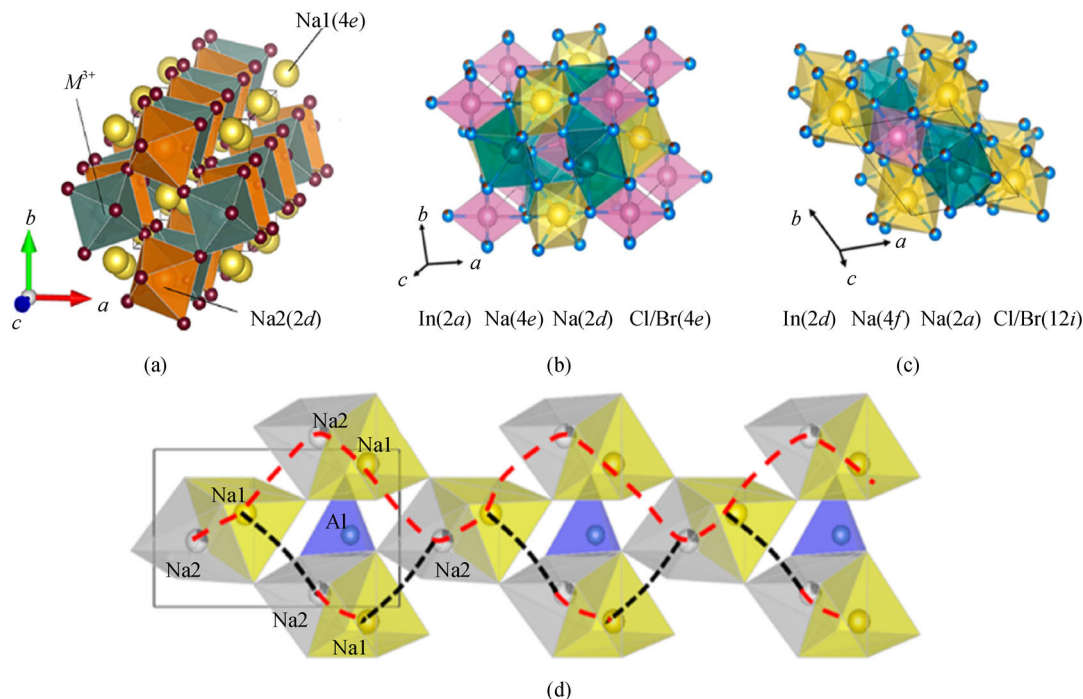


图 4 (a) 单斜(*P*2₁/*n*)HSSE 的晶体结构^[46]; (b) 球磨合成的 Na₃InCl_{6-x}Br_x 结构^[54]; (c) 退火合成的 Na₃InCl_{6-x}Br_x 结构^[54]; (d) NaAlCl₄ 晶体中的离子扩散机制^[59]

Fig. 4 (a) Crystal structure of monoclinic (*P*2₁/*n*) HSSE^[46]; (b) Na₃InCl_{6-x}Br_x structure synthesized by ball milling^[54]; (c) Na₃InCl_{6-x}Br_x structure synthesized by annealing^[54]; (d) Ion diffusion mechanism in NaAlCl₄ crystal^[59]

单斜结构的 $\text{Na}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 和 Na_3GaF_6 等材料的离子扩散机制与其他 ccp 阴离子亚晶格的 HSSE 相同, Na^+ 通过三维各向同性网络进行扩散。 NaF_6 八面体和 MF_6 八面体以共顶点方式互连并形成 3D 连续扩散网络, Na^+ 通过 Tet 位点跳跃到其他八面体位点^[57]。

三方结构的 $\text{Na}_3\text{InCl}_{6-x}\text{Br}_x$ 和斜方结构的 NaAlCl_4 遵循 hcp 阴离子亚晶格中的离子扩散机制(图 4d)。离子扩散具有各向异性, 具有快速 c 轴一维(1D)扩散通道。其中 Na^+ 在相邻的共享面八面体位点之间跳跃。这些 1D 的 c 轴通道通过四面体(Tet)间隙位点在 ab 平面上连接, 形成各向异性三维(3D)扩散网络^[59]。此外, Wu 等^[29]通过分子动力学模拟, 在钠卤化物导体中首次观察到 $\text{YCl}_6^{3-}/\text{ZrCl}_6^{2-}$ 八面体旋转所相对应的大量 Cl⁻ 运动, 这一现象不依赖于阴离子亚晶格, 可诱导快速的宏观三维 Na^+ 扩散。

综上所述, 钠基 HSSE 的晶体结构与离子迁移机制密切相关, 且受到 Na 含量和阴离子亚晶格等因素的显著影响, 因此这些因素在决定整体离子电导率方面起着关键作用^[46, 61]。Liu 等^[62]针对金属卤化物进行第一性原理计算, 得出结论: 低阳离子浓度和稀疏的阳离子分布是提高卤化物 SSE 离子电导率的关键因素。此外, 调整亚晶格的缺陷和无序性也是进一步提高卤化物 SSE 离子电导率的有效策略^[19, 51]。研究者们还需要在卤素阴离子框架中探索新的离子传输机制, 例如阴离子旋转效应^[30]和异质结构协同迁移^[33]。

2 合成方法

根据上一节对 HSSE 晶体结构的分类, 合成方法对其晶体结构, 特别是结构的无序度和金属元素分布, 有着重要影响, 这些因素显著影响了 HSSE 的离子电导率^[8]。为了实现卤化物固态电解质的大规模应用, 研究者们探索了多种合成途径, 包括机械化学合成、固态退火法和湿化学合成^[63], 其中, 固态反应和机械化学方法已被广泛用于合成卤化物钠基 SSE^[64-65]。机械化学合成, 如高能球磨技术, 能够制备出粒度均匀的非晶态或低结晶度的卤化物固态电解质, 并且通过后续热处理还可以进一步改善其结晶状态^[65]。固态退火法是将 2 种原料密封在容器中并在特定温度下加热, 依据相图形成所需的固溶体, 这种方法特别适合于制备大尺寸的晶体^[55]。此外, 研究者仍在不断探索更加经济且易于扩展的

合成策略, 以进一步推动卤化物固态电解质的大规模应用。

2.1 机械合成法

研究者通常通过机械化学法合成非平衡的介稳态化合物^[53]。通过机械化学合成, 电解质中产生大量结构无序的界面区域、局部变形和缺陷结构。因此, 通过高能球磨等机械方法将 Na^+ 卤化物的粉末物质研磨至非常细的粒度, 可以得到非晶态或准晶态的固态电解质。通过这种方法制备的无序结构材料通常具有较好的离子导电性。如单斜型 NaTaCl_6 氯化物电解质(NTC), 其二维特性和高度扭曲的晶体结构使得长程有序结构在高能球磨过程中容易受到破坏, 在球磨时间延长后完全非晶化^[51]。如图 5a 所示, 球磨 40 h 的 NTC 显示出更宽、更弱的特征峰, 表明其非晶化程度更高。高非晶化程度提高了其离子电导率, 因此, 经过 40 h 的球磨后, NTC 的离子电导率从最初的 $6 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ 提高到 $4 \times 10^{-3} \text{ S/m}$, 形态从白色松散粉末演变到浅灰色致密粉末, 最终形成深色松散粘性粉末(图 5b)。此外, 通过退火处理, NTC 的离子电导率下降, 说明高能球磨过程中形成的无定形物质在促进 NTC 中 Na^+ 传导方面发挥着至关重要的作用。除了改变球磨时间, 通过在球磨工艺中调节成分, 也可以实现具有高 Na^+ 电导率的纳米晶或非晶 SSE 的制备。如图 5c 所示, Zhao 等^[52]改变球磨合成 $\text{Na}_{2.25-x}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{6-x}$ 时 NaCl 的投料比例, 获得的非晶 SSE 的离子电导率均高于 $1 \times 10^{-4} \text{ S/m}$, 当 $x=1.625$ 时, 展现出 $4 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ 的最高电导率^[18]。然而, 当改变球磨过程中金属元素的比例时, 如 $\text{Na}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ (图 5d), 室温离子电导率随 x 值增加持续上升, 这表明引入超出晶胞尺度的非晶型结构变化才能够提升离子电导率。此外, 二次球磨工艺和球磨前驱体的粒径也会对最终合成的卤化物 SSE 的物相和离子迁移能力产生影响。例如, Sebt 等^[30]指出二次球磨 Na_2ZrCl_6 后更倾向于产生 $P2_1/n$ 多晶型物, 而原本存在的 $P\bar{3}m1$ 结构无序化程度显著增加。这表明当进行第二次球磨时, 会产生额外的 Na 局部环境, 通过额外 Zr 位点的数量或产生堆垛层错, 使阳离子晶格更无序(图 5e)。Ruoff 等^[58]指出, 在 $\text{NaAlCl}_{4-2y}\text{O}_y$ 的球磨合成过程中, Al_2O_3 的粒径越小, 颗粒表面上铝-氧的四配位结构越多, 越容易形成高导电卤氧化物界面相(图 5f)。

综上所述, 机械合成法通过机械力在常温或较低温度下进行, 能够引入局部应力和缺陷, 适合制

备非晶态或准晶态的固态电解质。此外, 通过调整机械合成法的合成时间、投料比例、投料形貌等工

艺参数, 可以有效改变钠基 HSSE 的物相, 从而实现其离子电导率的调控。

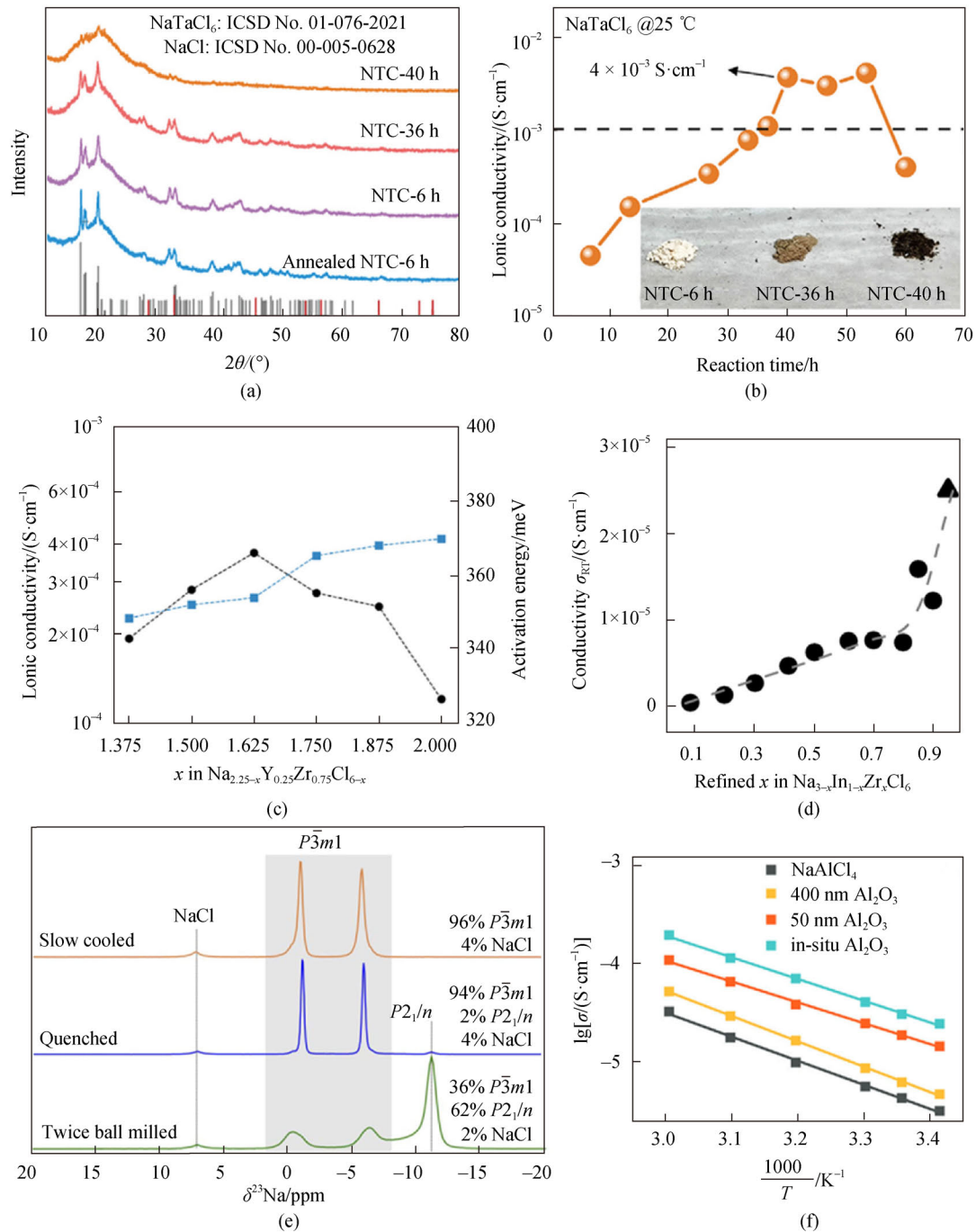


图5 (a) 各种球磨 NTC 和退火 NTC 的 XRD 谱^[51]; (b) 在室温下获得的 NTC 离子电导率与机械化学反应时间之间的关系(插图: 具有不同反应时间的 NTC 粉末)^[51]; (c) 各种 $Na_{2.25-x}Y_{0.25}Zr_{0.75}Cl_{6-x}$ ($1.375 \leq x \leq 2$) 的室温离子电导率和活化能的比较^[18]; (d) 球磨 $Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$ 系列的室温离子电导率^[52]; (e) 2 次球磨、淬火和缓慢冷却 Na_2ZrCl_6 的 ^{23}Na ss-NMR 谱^[30]; (f) 不同粒径 Al_2O_3 合成的 $NaAlCl_{4-2y}O_y$ 离子电导率测量^[58]

Fig. 5 (a) XRD patterns of various ball-milled NTCs and annealed NTCs^[51]; (b) relationship between NTC ionic conductivity and mechanochemical reaction time obtained at room temperature (inset: NTC powders with different reaction times)^[51]; (c) Various $Na_{2.25-x}Y_{0.25}Zr_{0.75}Cl_{6-x}$ ($1.375 \leq x \leq 2$) Comparison of room temperature ion conductivity and activation energy^[18]; (d) Room temperature ion conductivity of ball-milled $Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$ series^[52]; (e) ^{23}Na ss-NMR spectrum of Na_2ZrCl_6 after two ball milling, quenching and slow cooling^[30]; (f) Measurement of ion conductivity of $NaAlCl_{4-2y}O_y$ synthesized from Al_2O_3 with different particle sizes^[58]

2.2 固态退火法

在固态电解质的合成过程中, 退火处理不仅可以提高结晶度, 而且能够改变电解质的离子电导率和晶体结构。Park 等^[59]通过球磨制备 100 °C 和 200 °C 退火的 NaAlCl_4 具有单斜结构(图 6a), Al^{3+} 位于四面体位点, 形成相互隔离的 AlCl_4^- 四面体(图 6b), Na^+ 位于 BM-NaAlCl_4 中 2 个不同的棱柱位点, 分别表示为“Na1”和“Na2”位点(图 6c)。XRD 的精修结果表明, 球磨制备的 NaAlCl_4 中 Na^+ 占据 Na2 位点, 而 200 °C 退火制备的样品(HT200-NaAlCl_4)没有占据 Na2 位点(图 6d), 且 HT200-NaAlCl_4 的结晶度显著增加, 这是由于 NaAlCl_4 熔体的再结晶。尽管结晶度得到改善, 但离子电导率急剧下降了 10 倍(图 6e)。因此, 为了获得预期的离子电导率, 在机

械化学合成卤化物 SSEs 时, 需要考虑退火的必要性并合理选择退火温度^[45]。

Zhao 等^[55]指出, 330 °C 和 200 °C 退火的 $\text{Na}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ 在掺入钨后, 结构、活化能、 Na^+ /空位比的变化趋势类似, 但是室温离子电导率的变化并不相同。如图 6f~图 6i 所示, 200 °C 时电导率在 $x=0.5$ 时达到峰值, 而 300 °C 时电导率则随 x 递增。这是由于未占据的 Wyckoff 2b 空位位点在 Na^+ 扩散的过程中发挥着重要作用, 而且退火产生的结晶度变化也会影响材料整体的电导率。因此, 烧结温度、结晶度和空位比例在固体电解质的传输性能方面都发挥着重要的调节作用。固态退火法通过高温加热促进反应和结晶, 适合制备高纯度和高结晶度的材料。

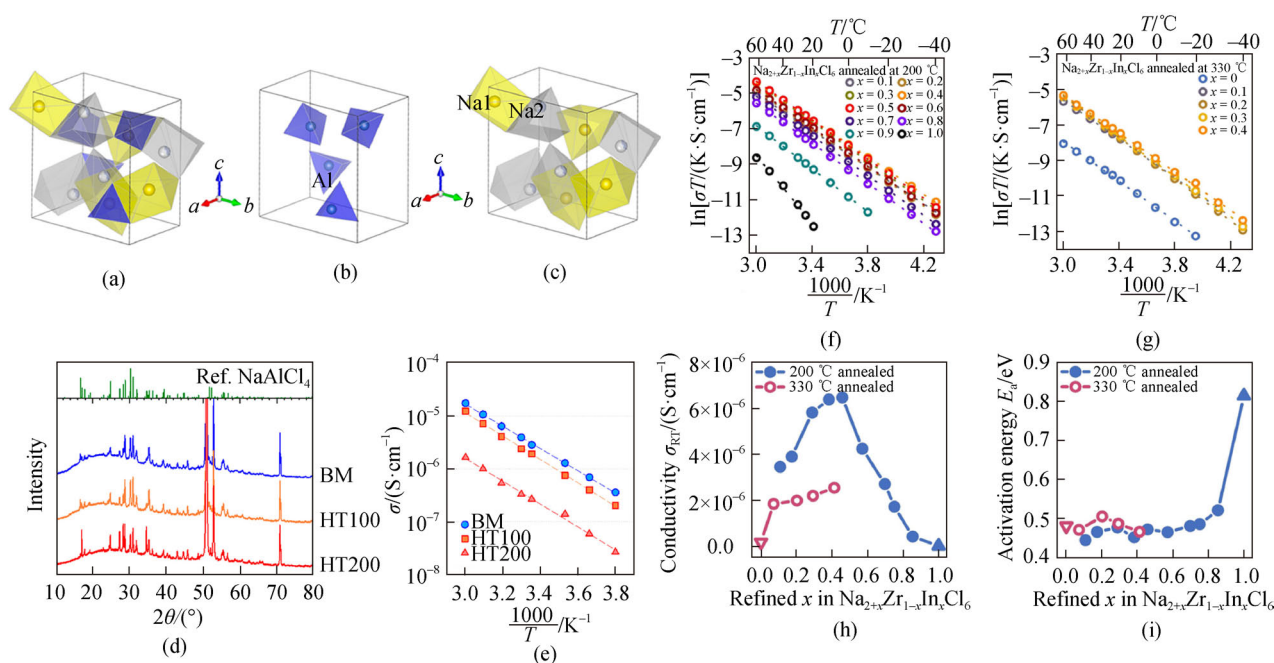


图 6 (a) NaAlCl_4 的晶体结构以及晶胞的轮廓^[59]; 相应的晶体结构由(b) AlCl_4^- 和(c) NaCl_6^{5-} 组成^[59]; (d) XRD 谱和(e) Na^+ 电导率的 Arrhenius 图^[59]; 在(f) 200 °C 和(g) 330 °C 退火的 $\text{Na}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ 的温度相关阻抗绘制 Arrhenius 图^[55]; 在 200 °C 和 330 °C 退火的 $\text{Na}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ 的(h)离子电导率和(i)活化能^[55]

Fig. 6 (a) Crystal structure of NaAlCl_4 and outline of the unit cell^[59]; The corresponding crystal structure consists of (b) AlCl_4^- and (c) NaCl_6^{5-} ^[59]; (d) XRD pattern and (e) Arrhenius diagram of Na^+ conductivity^[59]; at (f) 200 °C and (g) 330 °C annealed $\text{Na}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ Temperature-dependent impedance plotting Arrhenius plot of $\text{Na}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ ^[55]; (h) ionic conductivity and (i) activation energy of $\text{Na}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ annealed at 200 °C and 330 °C^[55]

2.3 湿化学法合成

与机械化学法和共熔合成法相比, 湿化学法合成能够避免长时间的高能球磨或高温热处理, 更为高效且省时。因此, 湿化学法合成有望成为高效、低成本生产卤化物 SSEs 的重要途径^[66]。Yu 等^[57]使用水热法合成了一种 Na_3GaF_6 和具有柔韧性和低

熔点的氯化物型熔盐 NaCl-1.1AlCl_3 组成的氟化物固态电解质异质结构, 实现了氟化物和氯化物的优势互补。

目前, 通过湿化学法合成钠基 HSSE 的报道较少, 但是通过湿化学法合成锂基 HSSE 已被广泛报道。基于合成锂基 HSSE 的湿化学法合成工艺, 合

成钠基 HSSE 需要考虑溶剂与合成前驱体的浸润性和干燥方法对粒径的影响 2 个方面^[66–67]。与前 2 种方法相比,湿化学合成对设备要求较低,原材料成本较低,能耗较少。因此有望成为大规模制备卤化物固态电解质的通用方法。

综上所述,目前钠基 HSSE 的合成主要基于较为耗时的机械研磨和高温退火方法。其中机械研磨法更易合成低结晶度的产物,而高温退火法可以实现产位物相的转变。最近,液相合成方法也逐渐成为合成钠基 HSSE 的路线之一,但这种合成路线受限于前驱体的物理特性。因此,未来的研究不仅应关注高离子电导率的 HSSE,还应探索更加高效的卤化物 SSE 合成路线。

3 界面改性

随着卤化物 SSE 的快速发展,已经制备出一系列具有高室温离子电导率的卤化物,其中部分材料的离子电导率甚至超过了 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。卤化物 SSE 的整体反应动力学不仅由离子电导率决定,还受界面电阻的影响。卤化物 SSE,尤其是氯化物,通常比硫化物和氧化物 SSE 具有更宽的电化学稳定性窗口,具有实现更高能量密度全固态钠离子电池的潜力。然而,与其他无机 SSE 一样,卤化物电解质也需要克服与电极材料的界面问题,包括界面离子迁移速率慢、界面副反应多、界面应力大等问题。这些界面问题由多种原因引起,例如界面接触不良、体积变化引发的界面应力,以及电解质和电极材料之间的化学反应导致的不稳定问题。本文将上述问题分为正极界面问题和负极界面问题,并分别探讨针对这两者的解决策略。

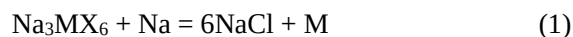
3.1 卤化物 SSE 和正极的界面稳定性

卤化物 SSE 具有较宽的热力学本征电化学窗口,因此卤化物与大部分正极材料相容度极高,无需任何保护涂层^[68]。以氯化物为例,如图 7a 所示,几乎所有氯化物电解质的氧化电位都高达约 3.8 V,表明其具有良好的抗氧化稳定性,能够完全覆盖正极材料的工作电压窗口,与氧化电位较低的硫化物 SE 相比具有显著优势(例如, Na_3PS_4 为 2.49 V, Na_3SbS_4 为 2.35 V)^[21]。Qie 等^[68]计算了 HSSE 与五种正极材料(NaCrO_2 、 NaCoO_2 、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_3)_2\text{F}_3$)之间的反应能。如图 7b~图 7d 所示,正极材料与 HSSE 的反应能仅为 0.05~0.1 eV,显著低于硫化物 SSE,表明 HSSE 与正极材料之间具有良好化学稳定性和相容性^[68–69]。然

而,仍有少数正极材料与 HSSE 的相容性不理想。如 NCM111 与溴化物之间的化学反应能远高于其他 3 种正极材料,因此在使用 NCM111 作为正极材料时,可能会出现较多的界面副反应,从而影响界面离子迁移并加速固态钠电池的容量衰减(图 7e)^[70]。涂层是解决 SSE 界面问题的常用策略。Yu 等^[56]报道了富钠异质结构氟化物 SE, $\text{Na}_3\text{GaF}_6\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-NaCl(NGFOC-G)}$, 该材料具有单晶开放式框架结构内的 Na_3GaF_6 , 以及梯度型 Ga_2O_3 和 NaCl 的复合界面修饰层,展现出优异的空气稳定性和高电化学氧化稳定性,实现了 10^{-4} S/cm 的高离子电导率,并实现了高度可逆的 Na^+ 脱/嵌行为及良好的界面稳定性。

3.2 卤化物 SSE 和负极的界面稳定性

与正极界面不同,卤化物 SE 表现出较差的电化学还原稳定性。如式(1)所示,当与钠金属直接接触时,卤化物 SSE 会产生大量界面反应,从而导致 SSE 分解^[44, 71]。因此,Na 和 SSE 之间的固-固界面仍然是开发固态钠金属电池的重大挑战。



其中: M 为金属元素, X=F、Cl、Br 和 I。

解决此问题的最常见策略是:与 Na-Sn 合金匹配;在金属钠/电解质界面引入稳定保护层或者钝化层,以防止电解质在电池运行中产生分解^[36]。将钠与另一种合金相(例如 Sn)合金化,能够改变原子环境并调整表面能,因此,经过表面能调整的均质 Na 合金使 SSE 表面从疏钠变为亲钠,从而表现出更好的润湿性^[45]。Oh 等^[72]通过高温熔融法将 Sn 粉末与熔融 Na 混合形成了二元 Na-Sn 合金。如图 8a 所示,调节不同的 Na:Sn 重量比(x:1)形成 Na_xSn 样品(例如 Na_7Sn 、 Na_5Sn 和 Na_3Sn),然而,由于相的添加,金属合金的理论容量,如 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ (理论容量 $847 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), Na_7Sn ($1097 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)、 Na_5Sn ($1074 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), 和 Na_3Sn ($1028 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), 均略低于金属 Na($1166 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)^[72]。图 8b 展示了复合合金负极和 NZSP 的润湿状态。高含钠复合材料表现出更好的润湿性,表明 NZSP 和高含钠复合材料之间的表面张力较低。这几种合金负极材料的电位分布在 0.05 V 和 0.1~0.8 V 之间(图 8c),在脱合金化过程中, Na_xSn 表现出比金属 Na 更大的耗尽时间(t_0),表明 Na_xSn 具有更快的扩散动力学。根据式(2)所示^[72]:

$$\frac{1}{\sqrt{t_0}} = \frac{2}{\sqrt{D_{\text{eff}} \cdot \pi \cdot c_0 \cdot F}} \cdot i \quad (2)$$

其中: D_{eff} 为有效扩散系数; c_0 为负极材料中初始

钠浓度($42.19 \text{ mmol cm}^{-3}$); F 为 Faraday 常数($\approx 96.485 \text{ C mmol}^{-1}$)^[72]。

图 8d 计算了 $t_0^{-0.5}$ 和电流密度(i)的线性关系。较高的 D_{eff} 值表明电极具有更快的 Na 扩散动力学,

能够有效补充所产生的空位,从而维持紧密的界面。例如, Na_5Sn 在电极中具有最高的 D_{eff} 值,表明在脱钠过程中界面处的形态变化最小,能够在脱合金过程中消耗更多的 Na^[72]。

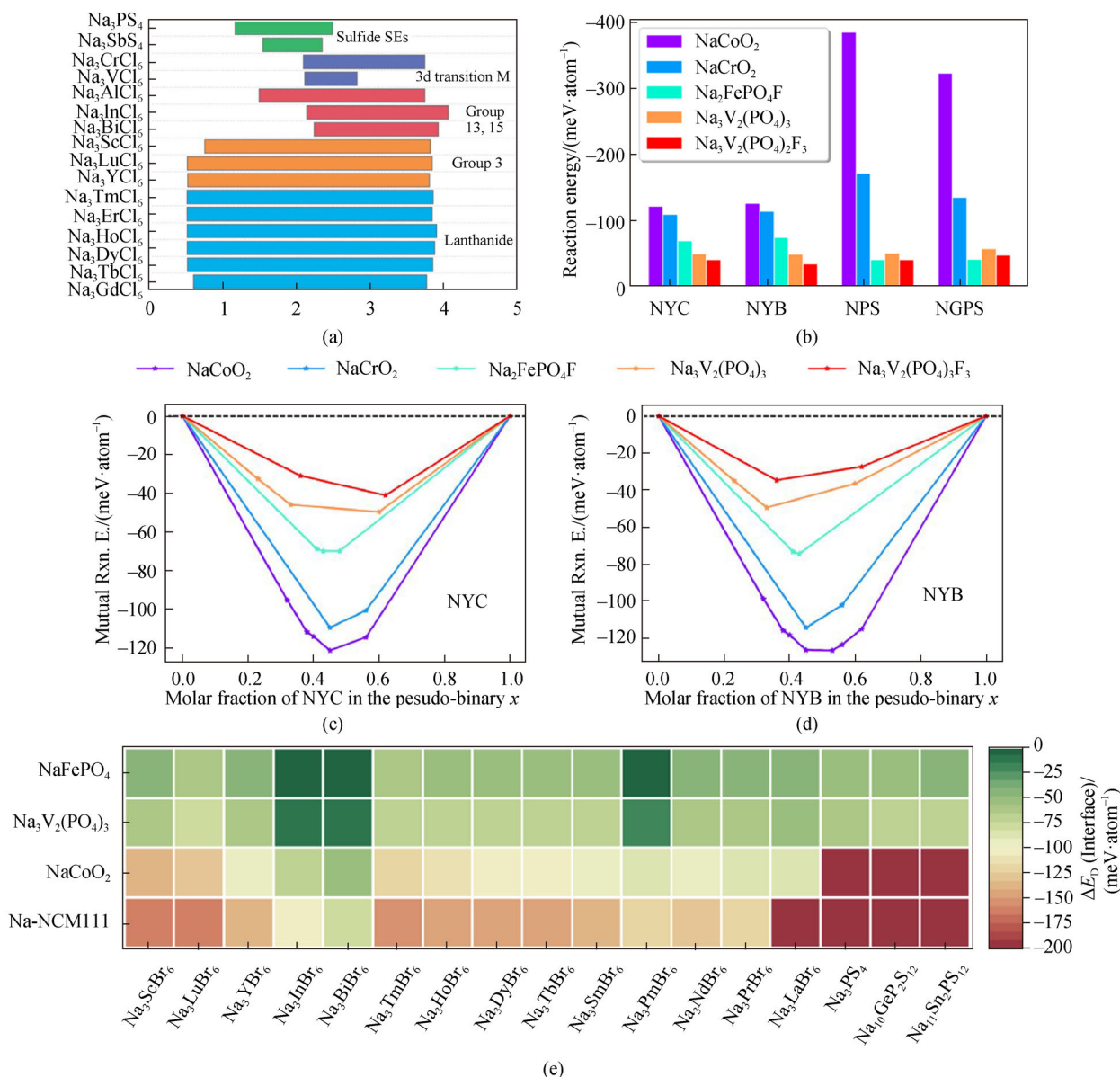


图 7 (a) 氯化物 SSE(Na_3MCl_6)和硫化物 SSE(Na_3PS_4 和 Na_3SbS_4)的电化学稳定性窗口^[21]; (b) SE-正极界面的反应能,包括 Na_3YCl_6 (NYC)、 Na_3YBr_6 (NYB)、 Na_3PS_4 (NPS)和 $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (NGPS)^[21]; (c) Na_3YCl_6 和(d) Na_3YBr_6 的反应能计算图^[68]; (e) 溴化物 SSE(Na_3MBr_6)和 3 种硫化物 SSE 与 4 种典型正极之间的反应能^[70]

Fig. 7 (a) Electrochemical stability window of chloride SSE (Na_3MCl_6) and sulfide SSE (Na_3PS_4 and Na_3SbS_4)^[21]; (b) reaction energy of SE-cathode interface, including Na_3YCl_6 (NYC), Na_3YBr_6 (NYB), Na_3PS_4 (NPS) and $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (NGPS)^[21]; (c) reaction energy calculation diagram of Na_3YCl_6 and (d) Na_3YBr_6 ^[68]; (e) reaction energy between bromide SSE (Na_3MBr_6) and three sulfide SSE and four typical cathodes^[70]

此外,利用 Na_3PS_4 ^[33]或者 $\text{Na}_3\text{PS}_{3.85}\text{O}_{0.15}$ ^[58]和合金之间的自限反应,可以将卤化物 SSE 和合金之间的离子/电子混合界面转化为离子传导界

面,从而防止卤化物 SSE 分解。因此,使用双层固体电解质(卤化物+硫化物)可以提高卤化物 ASSB 中合金负极的稳定性并实现更好的循环稳

定性(图 8e)^[73]。此外, Yu 等^[57]利用低熔点氯化物共晶混合物 NaCl-1.1AlCl₃ 构建了由 NaAlCl₄ 组成的熔盐界面层, 用于修饰 Na₃GaF₆ 电解质, 有效

软化了 Na₃GaF₆ 的边缘并修复了晶间空隙, 降低了钠离子迁移能垒, 提高了 Na⁺ 迁移动力学(图 8f 和图 8g)。

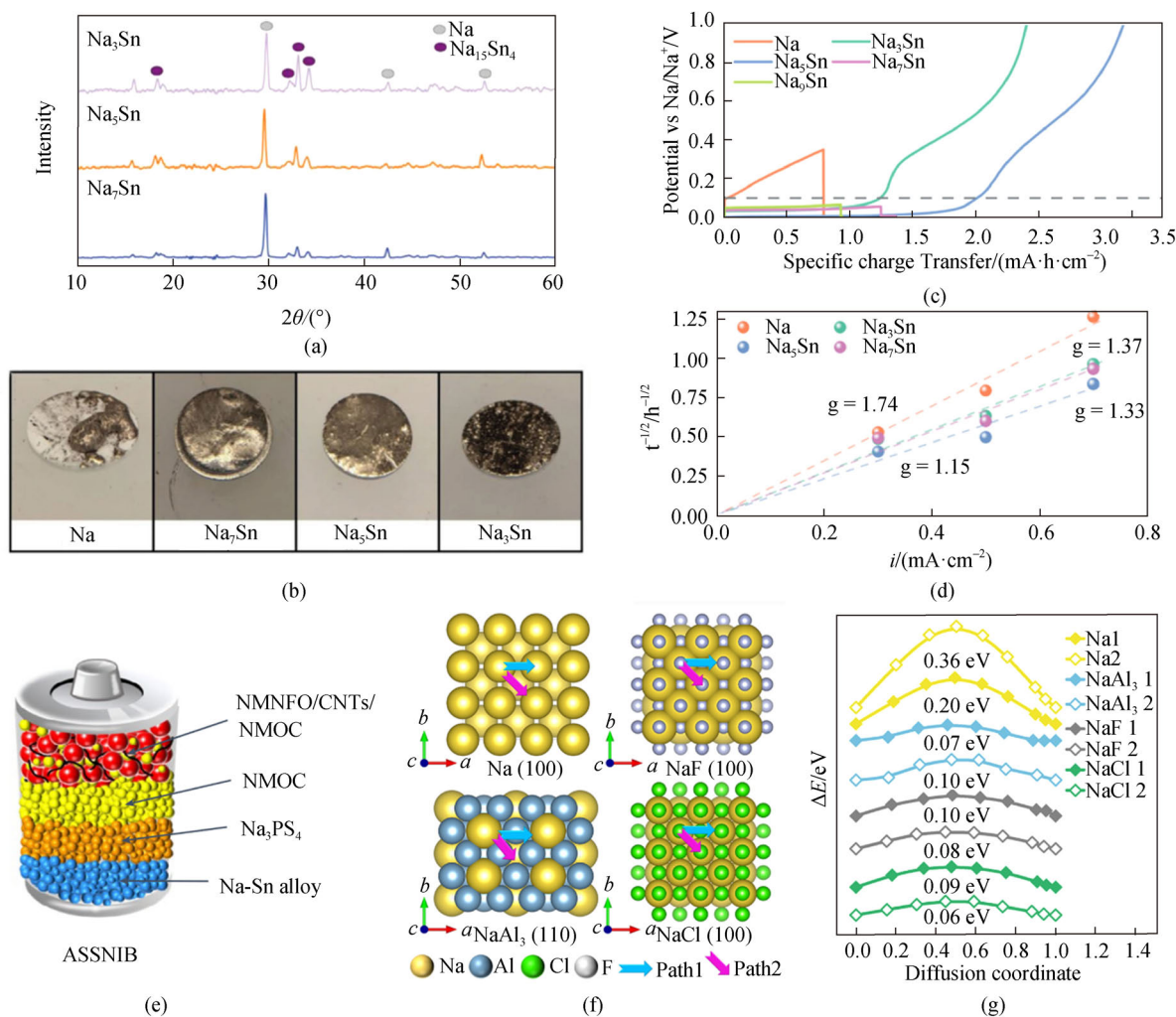


图 8 (a) 不同 Na_xSn 的 XRD 谱^[72]; (b) NZSP 上 Na_xSn 的光学图像^[72]; (c) 对称电池在 0.5 mA·cm⁻² 下的电位响应^[72]; (d) 脱钠电流和耗尽时间的关系($t_0^{-1/2}$ vs. i)^[72]; (e) 基于 Na₃PS₄ 中间层的固态电池示意图^[73]; (f) Na⁺ 在 Na、NaCl、NaAl₃ 和 NaF 表面上沿 2 条不同路径迁移的俯视图^[57]; (g) Na⁺ 扩散相应的能垒^[57]

Fig. 8 (a) XRD spectra of different Na_xSn^[72]; (b) Optical image of Na_xSn on NZSP^[72]; (c) Potential response of symmetrical cell at 0.5 mA·cm⁻²^[72]; (d) Relationship between desodium current and depletion time ($t_0^{-1/2}$ vs. i)^[72]; (e) Schematic diagram of solid-state battery based on Na₃PS₄ intermediate layer^[73]; (f) Na⁺ in Top view of Na, NaCl, NaAl₃ and NaF migration along two different paths on the surface^[57]; (g) Corresponding energy barriers for Na⁺ diffusion^[57]

4 结论

在当前能源转型和可持续发展的大背景下, 固态钠电池凭借其高安全性、低成本和资源丰富等优势, 成为下一代储能技术的有力候选者。固态电解质作为固态钠电池的核心材料之一, 对电池的整体性能起着决定性作用。卤化物固态电解质因较高的离子电导率、优异的机械性能和良好的界面相容性, 被视为实现高性能固态钠电池的关键材料。本文全面综述了钠基卤化物固态电解质的晶体结构、离子

传输机制、合成方法, 并深入探讨了其界面稳定性问题, 同时分析了卤化物电解质的主要挑战, 并对其未来研究方向和发展前景进行了展望。

1) 离子电导率提升: 卤化物固态电解质的离子电导率由晶粒电导率和晶界电导率两个关键因素决定。通过精确的离子取代、调控钠离子浓度和优化传输路径, 可以有效提高晶粒电导率; 同时, 提升材料纯度、增加密度和减少杂质相及晶界缺陷, 有助于增强晶界电导率。目前, 钠基卤化物固态电解质的室温离子电导率已达到较高水平, 部分材料甚

至超过了 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ ，但对离子迁移机制的深入研究仍显不足。未来，借助分子动力学模拟和同步辐射等先进手段，深入探究离子迁移机制，将是提升卤化物固态电解质性能的关键。

2) 界面改性策略：卤化物固态电解质的界面改性主要涉及正极/电解质和钠负极/电解质 2 个界面。正极侧的改性重点在于优化界面接触，常用方法是构筑界面涂层。钠负极侧则需同时解决界面接触和润湿性问题，并抑制钠枝晶生长。例如，通过高温熔融法形成的 Na-Sn 合金，可改善电解质与钠负极的兼容性，提升润湿性。此外，利用 Na_3PS_4 或 $\text{Na}_3\text{PS}_{3.85}\text{O}_{0.15}$ 与合金的自限反应，可将混合界面转化为离子传导界面，防止电解质分解。未来的研究应继续聚焦于开发更高效的界面改性策略，以实现固态钠电池性能的全面提升。

3) 应用前景与挑战：卤化物固态电解质在室温钠硫电池、钠空气电池等新兴储能领域展现出巨大的应用潜力。其高离子电导率和良好的界面稳定性，可显著提高室温钠硫电池的循环寿命和能量密度；其宽电化学窗口和优异的空气稳定性，能有效防止钠空气电池中的副反应，提升放电深度和循环稳定性。尽管前景广阔，但卤化物固态电解质在实际应用中仍面临诸多挑战，如界面稳定性不足、离子电导率有待进一步提高等。未来的研究应继续聚焦于这些关键问题，通过技术创新和深入研究，推动卤化物固态电解质在实际储能系统中的广泛应用。

综上所述，卤化物固态电解质在固态钠电池中的应用前景广阔，但实现其大规模应用仍需克服诸多技术难题，包括离子扩散动力学和异质界面稳定性等问题。通过研究者不断的技术创新和深入研究，卤化物固态电解质有望在未来的能源存储领域中发挥更加重要的作用，为实现可持续能源供应提供有力支持。

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359–367.
- [2] WU F X, MAIER J, YU Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(5): 1569–1614.
- [3] PENG J, LI H, CHEN L Q, et al. Application of liquid metal electrodes in electrochemical energy storage[J]. *Precis Chem*, 2023, 1(8): 452–467.
- [4] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11636–11682.
- [5] LI S T, DU X S, LIU Z Y, et al. Size effects of atomically precise gold nanoclusters in catalysis[J]. *Precis Chem*, 2023, 1(1): 14–28.
- [6] CAO B, DU M J, GUO Z R, et al. The future of carbon anodes for lithium-ion batteries: The rational regulation of graphite interphase[J]. *Carbon Future*, 2024, 1(3): 9200017.
- [7] LI Y, WU F, LI Y, et al. Multilevel gradient-ordered silicon anode with unprecedented sodium storage[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(7): e2310270.
- [8] HUANG J W, WU K, XU G, et al. Recent progress and strategic perspectives of inorganic solid electrolytes: Fundamentals, modifications, and applications in sodium metal batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(15): 4933–4995.
- [9] MA Q L, ORTMANN T, YANG A K, et al. Enhancing the dendrite tolerance of NaSiCON electrolytes by suppressing edge growth of Na electrode along ceramic surface[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(40): 2201680.
- [10] CHEN Y, LUN Z Y, ZHAO X Y, et al. Unlocking Li superionic conductivity in face-centred cubic oxides via face-sharing configurations[J]. *Nat Mater*, 2024, 23(4): 535–542.
- [11] 余启鹏, 刘琦, 王自强, 等. 全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略[J]. *物理学报*, 2020, 69(22): 205–223.
YU Qipeng, LIU Qi, WANG Ziqiang, et al. *Acta Phys Sin*, 2020, 69(22): 205–223.
- [12] ZHENG Y, YAO Y Z, OU J H, et al. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: Fundamentals, key materials and advanced structures[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(23): 8790–8839.
- [13] WANG X E, ZHANG C, SAWCZYK M, et al. Ultra-stable all-solid-state sodium metal batteries enabled by perfluoropolyether-based electrolytes[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(9): 1057–1065.
- [14] TIAN W Y, LI Z P, MIAO L C, et al. Composite quasi-solid-state electrolytes with organic-inorganic interface engineering for fast ion transport in dendrite-free sodium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(13): 2308586.
- [15] YANG A K, YAO K, SCHALLER M, et al. Enhanced room-temperature Na^+ ionic conductivity in $\text{Na}_{4.92}\text{Y}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{Si}_4\text{O}_{12}$ [J]. *eScience*, 2023, 3(6): 100175.
- [16] HAYASHI A, NOI K, SAKUDA A, et al. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries[J]. *Nat Commun*, 2012, 3: 856.
- [17] CUAN J, ZHOU Y, ZHOU T F, et al. Borohydride-scaffolded Li/Na/Mg fast ionic conductors for promising solid-state electrolytes[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(1): e1803533.
- [18] RIDLEY P, NGUYEN L H B, SEBTI E, et al. Amorphous and nanocrystalline halide solid electrolytes with enhanced sodium-ion conductivity[J]. *Matter*, 2024, 7(2): 485–499.
- [19] XU J, WANG Y Q, WU S Y, et al. New halide-based sodium-ion conductors $\text{Na}_3\text{Y}_2\text{Cl}_9$ inversely designed by building block construction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(17): 21086–21096.
- [20] YANG Y X, YANG S M, XUE X, et al. Inorganic all-solid-state sodium batteries: Electrolyte designing and interface engineering[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(1): 2308332.
- [21] PARK D, KIM K, CHUN G H, et al. Materials design of sodium chloride solid electrolytes Na_3MCl_6 for all-solid-state sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(40): 23037–23045.
- [22] WANG C H, LIANG J W, KIM J T, et al. Prospects of halide-based all-solid-state batteries: From material design to practical application[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(36): eadc9516.
- [23] 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.

- [24] HEO G, SOON A, LEE T. Data-mining fluoride-based solid-state electrolytes for monovalent metal batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(40): 27409–27420.
- [25] ZULUETA Y A, PHAM-HO M P, NGUYEN M T. Assessing the feasibility of Na_6MgCl_8 as a material for all-solid-state sodium ion batteries: A theoretical approach[J]. *J Phys Chem Solids*, 2024, 188: 111916.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] PARK J, HAN D, SON J P, et al. Extending the electrochemical window of Na^+ halide nanocomposite solid electrolytes for 5 V-class all-solid-state Na-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(5): 2222–2230.
- [29] WU E A, BANERJEE S, TANG H M, et al. A stable cathode-solid electrolyte composite for high-voltage, long-cycle-life solid-state sodium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1256.
- [30] SEBTI E, QI J, RICHARDSON P M, et al. Synthetic control of structure and conduction properties in $\text{Na}-\text{Y}-\text{Zr}-\text{Cl}$ solid electrolytes[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(40): 21565–21578.
- [31] SCHLEM R, BANIK A, ECKARDT M, et al. $\text{Na}_{3-x}\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$: A halide-based fast sodium-ion conductor with vacancy-driven ionic transport[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(10): 10164–10173.
- [32] FU C Y, LI Y F, XU W J, et al. LaCl_3 -based sodium halide solid electrolytes with high ionic conductivity for all-solid-state batteries[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 4315.
- [33] FU J M, WANG S, WU D J, et al. Halide heterogeneous structure boosting ionic diffusion and high-voltage stability of sodium superionic conductors[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(3): 2308012.
- [34] 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.
- [35] KWAK H, HAN D, SON J P, et al. Li^+ conduction in aliovalent-substituted monoclinic Li_2ZrCl_6 for all-solid-state batteries: $\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_6$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Sc}$)[J]. *Chem Eng J*, 2022, 437: 135413.
- [36] KWAK H, LYOO J, PARK J, et al. Na_2ZrCl_6 enabling highly stable 3 V all-solid-state Na-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 37: 47–54.
- [37] 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 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}$) superionic conductors[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(6): 1903719.
- [38] WANG S, FU J M, LIU Y S, et al. Design principles for sodium superionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 7615.
- [39] KIM K, PARK D, JUNG H G, et al. Material design strategy for halide solid electrolytes Li_3MX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) for all-solid-state high-voltage Li-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(10): 3669–3677.
- [40] NIKODIMOS Y, SU W N, HWANG B J. Halide solid-state electrolytes: Stability and application for high voltage all-solid-state Li batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(3): 2202854.
- [41] WANG Q D, ZHOU Y N, WANG X L, et al. Designing lithium halide solid electrolytes[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 1050.
- [42] NIE X H, HU J L, LI C L. Halide-based solid electrolytes: The history, progress, and challenges[J]. *Interdiscip Mater*, 2023, 2(3): 365–389.
- [43] 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.
- [44] ZHAO T, SAMANTA B, DE IRUJO-LABALDE X M, et al. Sodium metal oxyhalides NaMOCl_4 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) with high ionic conductivities[J]. *ACS Mater Lett*, 2024, 6(8): 3683–3689.
- [45] 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.
- [46] HUANG Z, YOSHIDA S, AKAMATSU H, et al. NaMCl_6 ($\text{M} = \text{Nb}$ and Ta): A new class of sodium-conducting halide-based solid electrolytes[J]. *ACS Mater Lett*, 2024, 6(5): 1732–1738.
- [47] ADAMS S. Origin of fast Li^+ -ion conductivity in the compressible oxyhalide LiNbOCl_4 [J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 68: 103359.
- [48] CHAUPATNAIK A, ROUSSE G, PEREZ A J, et al. Synthesis, structure, and electrochemistry of crystallized layered chlorides, LiMCl_6 ($\text{M} = \text{Ta/Nb}$)[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(45): 2402555.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] ZHAO T, SOBOLEV A N, MARTINEZ DE IRUJO LABALDE X, et al. On the influence of the coherence length on the ionic conductivity in mechanochemically synthesized sodium-conducting halides, $\text{Na}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ [J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(12): 7015–7024.
- [53] OKADA Y, KIMURA T, MOTOHASHI K, et al. Mechanochemical synthesis and characterization of $\text{Na}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ solid electrolyte[J]. *Electrochemistry*, 2023, 91(7): 077009.
- [54] ZHAO T, KRAFT M A, ZEIER W G. Synthesis-controlled polymorphism and anion solubility in the sodium-ion conductor $\text{Na}_3\text{InCl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 2$)[J]. *Inorg Chem*, 2023, 62(30): 11737–11745.
- [55] ZHAO T, SOBOLEV A N, SCHLEM R, et al. Synthesis-controlled cation solubility in solid sodium ion conductors $\text{Na}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(8): 4334–4341.
- [56] YU Q J, HU J L, NIE X H, et al. Liquid metal mediated heterostructure fluoride solid electrolytes of high conductivity and air stability for sustainable Na metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2024.
- [57] YU Q J, XU Y, HU J L, et al. Heterostructured fluoride-based solid electrolytes engineered by grain boundary softening and bonding for sustainable Na metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 73: 103795.
- [58] RUOFF E, KMIEC S, MANTHIRAM A. Enhanced interfacial conduction in low-cost NaAlCl_4 composite solid electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(37): 2402091.
- [59] PARK J, SON J P, KO W, et al. NaAlCl_4 : New halide solid electrolyte for 3 V stable cost-effective all-solid-state Na-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(10): 3293–3301.
- [60] WEPPNER W, HUGGINS R A. Ionic conductivity of solid and liquid

- LiAlCl₄[J]. J Electrochem Soc, 124(1): 35–38.
- [61] ZULUETA Y A, FERNÁNDEZ-GAMBOA J R, PHUNG T V B, et al. Unraveling fundamental characteristics of Na₂Mg₃Cl₈ as a solid-state electrolyte for Na-ion batteries[J]. RSC Adv, 2024, 14(45): 33619–33628.
- [62] LIU Y S, WANG S, NOLAN A M, et al. Tailoring the cation lattice for chloride lithium-ion conductors[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(40): 2002356.
- [63] 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.
- [64] OH J A S, HE L C, CHUA B, et al. Inorganic sodium solid-state electrolyte and interface with sodium metal for room-temperature metal solid-state batteries[J]. Energy Storage Mater, 2021, 34: 28–44.
- [65] KWAK H, WANG S, PARK J, et al. Emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries: Design, synthesis, and practical applications[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(5): 1776–1805.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] QIE Y, WANG S, FU S J, et al. Yttrium-sodium halides as promising solid-state electrolytes with high ionic conductivity and stability for Na-ion batteries[J]. J Phys Chem Lett, 2020, 11(9): 3376–3383.
- [69] GOODWIN L E, ZIEGLER M, TILL P, et al. Halide and sulfide electrolytes in cathode composites for sodium all-solid-state batteries and their stability[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2024, 16(15): 19792–19805.
- [70] LI R, XU K Q, LIU K N, et al. Computational screening of Na₃MBr₆ compounds as sodium solid electrolytes[J]. Chem Mater, 2022, 34(18): 8356–8365.
- [71] HUSSAIN F, YU P C, ZHU J L, et al. Theoretical prediction of spinel Na₂In_xSc_{0.666-x}Cl₄ and rock-salt Na₃In_{1-x}Sc_xCl₆ superionic conductors for all-solid-state sodium-ion batteries[J]. Adv. Theory Simul., 2023, 6(1): 2200569.
- [72] OH J A S, SUN J G, GOH M, et al. A robust solid–solid interface using sodium–tin alloy modified metallic sodium anode paving way for all-solid-state battery[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(32): 2101228.
- [73] 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.

Progress on Halide Solid Electrolytes in All-Solid-State Sodium Batteries

HUANG Huijuan, YANG Hai, YAO Yu, YU Yan

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Extended Abstract

All-solid-state sodium batteries (ASSSBs) emerge as a highly promising next-generation energy storage technology due to their inherent high safety, abundant sodium resources, and potential for cost-effective production. A central to the performance of these batteries is solid electrolyte (SSE) that has a pivotal role in determining the overall electrochemical performance. Among various SSE candidates, halide solid electrolytes (HSSEs) have attracted much attention due to their high ionic conductivity, wide electrochemical window and good deformability. These characteristics make HSSEs particularly suitable for high-energy-density applications, where conventional liquid electrolytes often fall short due to safety concerns and limited voltage windows.

The crystal structures of halide SSEs are intricately linked to their ion transport mechanisms and electrochemical performance. These structures can be broadly classified based on the metal elements incorporated and the arrangement of halide ions. For instance, sodium-based halide SSEs can be categorized into three main types, *i.e.*, those with subgroup 3 and 4 elements (*i.e.*, Sc, Y, La–Lu, Zr, Hf), subgroup 5 elements (*i.e.*, Nb, Ta), and subgroup 3 main group elements (*i.e.*, Al, Ga, In). Each category exhibits distinct structural characteristics and corresponding ionic conductivities. For instance, Na₃YCl₆, which belongs to the subgroup 3 and 4 elements category, is reported to have an ionic conductivity of 1.4×10^{-7} S/cm at room temperature and a monoclinic crystal structure. In contrast, NaTaCl₆ as a member of the subgroup 5 elements category has an ionic conductivity of 6.2×10^{-5} S/cm and a monoclinic structure. These structural differences can affect the ion transport mechanisms and overall electrochemical performance of SSEs.

The synthesis methods of halide SSEs play a crucial role in determining their structural and electrochemical properties. Common synthesis methods include mechanical milling, solid-state annealing, and wet chemical synthesis. Mechanical milling, especially high-energy ball milling, can introduce structural disorder and defects, which enhance the ionic conductivity of SSEs. For instance, ball-milled NaTaCl₆ (NTC) exhibits a higher ionic conductivity of 4×10^{-3} S/m, compared to its as-synthesized form. Solid-state annealing can improve the crystallinity and phase purity of SSEs, but it may also lead to a decrease in ionic conductivity due to the reduction of structural defects. Wet chemical synthesis offers a more scalable and energy-efficient approach, but it requires careful control of the synthesis parameters to achieve the desired crystal structure and ionic conductivity.

Interface stability between SSEs and the electrodes is another critical issue that needs to be addressed for the practical application of ASSSBs. Halide SSEs generally exhibit good chemical stability and compatibility with cathode materials due to their wide electrochemical window and high oxidation resistance. However, the interface between SSEs and sodium metal anode remains a challenge. The poor electrochemical reduction stability of halide SSEs can lead to severe interfacial reactions and degradation when in direct contact with sodium metal. To mitigate this issue, various strategies are proposed, such as alloying sodium with other metals (*i.e.*, Sn) to form a more stable interface, using protective coatings to prevent direct contact between SSEs and sodium, and employing

composite electrolytes to enhance the overall stability of the interface.

In addition, the scalability and reproducibility of halide SSEs are also critical factors for their practical application. The existing synthesis methods often involve complex procedures and high-energy inputs, which limit the large-scale production of these materials. It is essential for the commercialization of halide SSEs to develop cost-effective and scalable synthesis routes. Moreover, the long-term stability and reliability of ASSSBs incorporating halide SSEs need to be thoroughly evaluated under various operating conditions (*i.e.*, temperature, cycling rate and environmental factor).

Summary and Prospects Halide solid-state electrolytes (HSSEs) are poised to revolutionize all-solid-state sodium batteries (ASSSBs) due to their exceptional ionic conductivity (*i.e.*, often surpassing 10^{-3} S/cm), broad electrochemical stability windows (*i.e.*, up to 6 V vs. Na⁺/Na), and mechanical flexibility, which enable dense electrode-electrolyte integration and mitigate dendrite growth. However, their practical implementation faces multifaceted challenges. Crystal structure optimization is required to balance ionic transport and thermodynamic stability, particularly in systems like Na₃YCl₆ or Na₂ZrCl₆, where lattice defects and anion/cation disorder impede performance. Synthesis methods such as mechanochemical milling or solvent-based routes need refinement to reduce impurities and ensure reproducibility. Electrode-electrolyte interface instability, driven by chemical incompatibility or volumetric changes during cycling, remains a critical bottleneck for long-term cycling. Scalable production techniques should bridge a gap between lab-scale innovations and industrial manufacturing. Future research should prioritize structure-property relationship studies using computational tools like density functional theory (DFT) to design HSSEs with tailored ion migration pathways, coupled with advanced in-situ characterization (*i.e.*, synchrotron X-ray tomography or cryo-electron microscopy) to probe dynamic interfacial degradation mechanisms. Simultaneously, innovative material engineering strategies, such as inorganic-polymer composites (*i.e.*, HSSE-PEO hybrids) to enhance interfacial adhesion or novel dual-phase electrolytes to suppress side reactions can address stability and conductivity trade-offs. The development of low-cost synthesis routes (*i.e.*, aqueous precursor processing or scalable sintering) and rigorous evaluation of HSSEs under extreme temperatures, high current densities, and a prolonged cycling will be pivotal for commercialization. In addition, interface optimization *via* atomic-layer-deposited protective coatings or 3D nanostructured electrodes can also minimize interfacial resistance and improve charge transfer kinetics. With rapid advancements in material discovery, machine learning-driven design, and interdisciplinary collaboration, HSSEs become a threshold of practical application, having ASSSBs with unparalleled energy density (*i.e.*, >400 Wh/kg), inherent safety, and cycle lifetimes exceeding 5000 cycles. The field trajectory indicates that resolving these challenges could have sodium-based solid-state batteries as mainstream solutions for grid storage and electric vehicles, marking a paradigm shift in sustainable energy storage.

Keywords sodium ion batteries; halide solid electrolytes; ion conductivity; interfacial modification; electrochemical stability