

卤化物固态电解质研究进展

齐 绩¹, 钟国彬², 杨国威¹, 刘 昊², 王昱杰², 怡 勇¹

(1. 深圳供电局有限公司, 广东省源网荷储互动协同技术重点实验室, 广东 深圳 518000;

2. 广东新型储能国家研究院有限公司, 广州 510080)

摘 要: 全固态锂电池(ASSLB)凭借其优异的安全性和高能量密度, 正在成为大规模储能系统和电动汽车应用中的关键技术。固态电解质的研究是推动这一技术发展的核心, 尤其是卤化物电解质, 因其出色的离子导电性、优异的电化学稳定性及良好的机械性能而受到广泛关注。本文详细概述了卤化物电解质的分类, 探讨了其离子传导机制以及合成方法, 较为深入地阐述了一些改进策略。最后, 展望了未来卤化物电解质材料在全固态锂电池应用中的发展前景, 并为后续研究提供了方向性指导。

关键词: 卤化物固态电解质; 结构; 传输机制; 合成路径; 改性

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)05-1869-12

网络出版时间: 2026-04-23



随着对大型储能系统、电动汽车和智能设备需求的不断增长, 开发具有高能量密度、快速充电性能和长循环寿命的可充电电池已变得极为关键^[1, 2]。尽管锂离子电池目前在市场上占据主导地位, 但其使用的有机液态电解质存在易燃性和较低的能量密度, 这些问题导致了热失控的潜在风险^[1, 3-5], 限制了其进一步应用。而相比之下, 全固态锂电池为这一挑战提供了一个极具潜力的解决方案, 特别是在安全性方面。固体电解质不仅替代了易燃液体, 显著提升了热稳定性, 还由于其更宽的电化学稳定窗口^[6, 7], 使得高压正极材料的使用成为可能。

固态电解质的种类繁多, 包括聚合物、氧化物、硫化物和卤化物等。聚合物固态电解质具有良好的柔韧性和加工性能, 但其离子电导率相对较低^[8], 难以满足高性能电池的需求。氧化物固态电解质具有较高的离子电导率和良好的化学稳定性, 但其制备工艺复杂, 成本较高^[9-11], 且与电极材料的界面相容性较差。硫化物固态电解质则具有较高的离子导电性和良好的机械特性, 但其对空气敏感, 容易与空气中的水分发生反应, 导致材料降解和离子导电性下降。

卤化物固态电解质因其独特的物理和化学性质而逐渐成为研究热点。卤化物固态电解质具有较高的离子电导率, 通常在 10^{-3} ~ 10^{-4} S·cm⁻¹ 之间, 接近某些液态电解质的水平。同时, 卤化物固态电解质具有宽电化学窗口, 通常在 3.0~5.0 V 之间^[12-15], 能够满足高电压电池体系的需求。此外, 卤化物固态电解质还具有良好的机械性能和热稳定性, 使其在实际应用中具有较大的优势。近年来, 许多学者在卤化物固态电解质领域取得了重要进展。例如, Wang 等^[16]和 Oi 等^[17]报道了一种基于 Li₃InCl₆ 的卤化物固态电解质, 其室温离子电导率为 2.04×10^{-3} S·cm⁻¹, 并且具有良好的稳定性。此外, 他们还通过掺杂和复合等手段进一步优化了材料的性能。然而, 卤化物固态电解质在实际应用中仍面临一些挑战, 需要进一步深入研究和解决^[18-22]。

卤化物固态电解质作为一种新型的高性能电池材料, 成为全固态电池的有前途的候选者, 具有广阔的应用前景和研究价值。目前, 对卤化物固态电解质的研究仍处于早期阶段。对它们的传导机制的理解仍然有限, 并且有进一步增强其离子电导率的巨大潜力。综上, 本文将从卤化物固态电解质的分

收稿日期: 2025-05-27。 修订日期: 2025-06-28。

基金项目: 中国南方电网有限责任公司科技项目(090000KC23090018)。

第一作者: 齐 绩(1987—), 男, 学士, 工程师。

通信作者: 怡 勇(1984—), 男, 博士, 正高级工程师。

Received date: 2025-05-27. Revised date: 2025-06-28.

First author: QI Ji (1987—), male, Bachelor, Engineer.

E-mail: qiji9064@126.com

Correspondent author: YI Yong (1984—), male, Ph.D., Professorate Senior Engineer.

E-mail: yiyongshanxi@126.com

类、离子传输机制、合成方法、性能优化策略等方面进行综述。最后, 本文总结了卤化物固态电解质研究的当前挑战, 并提出了未来潜在的研究方向, 为正在进行的研究提供了有价值的见解。总之, 该综述强调了固态电池中卤化物电解质的前景和挑战性, 旨在提供一个全面、系统的卤化物固态电解质研究现状的概览, 为相关领域的研究人员提供参考和启示, 推动卤化物固态电解质的研究和应用向纵深发展。

1 卤化物固态电解质的分类

卤化物固态电解质通常遵循 Li_aMX_b 通式(M 为金属阳离子, X 为卤素阴离子), 其晶体结构的形成本质上源于不同半径离子的静电效应, 这使得结构高度依赖于离子的半径和极性。卤素阴离子半径(F^- 半径为 122 pm; Cl^- 半径为 167 pm; Br^- 半径为 182 pm; I^- 半径为 202 pm)与 Li^+ 半径(四面体配位为 73 pm, 八面体配位为 90 pm)及过渡金属阳离子半径(M^{3+} 半径为 88~118 pm)^[23]存在显著尺寸差异。基于离子堆积理论^[24], 只有当阳离子与阴离子达到紧密接触时才能形成热力学稳定构型。鉴于该领域研究的迅猛发展, 本文提出基于中心金属原子价态的分类体系: 1) 二价金属基电解质; 2) 三价金属基电解质; 3) 四价金属基电解质。

1.1 二价金属基电解质

含有二价金属元素的卤化物固态电解质主要包括 Li_2MX_4 和 Li_6MX_8 两类, 其中 M 代表二价金属元素(如 V、Cr、Mn、Zn 等)。这些电解质可分为四种结构类型: 橄榄石、尖晶石、扭曲型和铃木结构。二价金属基电解质的优点在于它们通常具有较高的离子导电性和较强的热稳定性, 适合高温应用, 并且在电化学稳定性方面表现良好^[25]。然而, 它们也存在较低的机械强度、可能发生溶解的风险, 以及界面稳定性较差等问题, 这限制了它们在高电流密度下的使用。

早期, Van 等^[26]合成了典型的尖晶石结构 Li_2MgCl_4 , 该化合物由共享边缘(Mg_1/Li_2) Cl_6 八面体构成, Li_1 填充了共享角的四面体位点, 且 Li^+ 和 M^{2+} 阳离子在八面体位置上分布无序。随后, Solinas 等^[27]合成了具有尖晶石结构的 Li_2ZnCl_4 , 其中所有 Li^+ 都可以在八面体位点中找到, 且在高温时 Li_2ZnCl_4 具有橄榄石型结构。之后, Kanno 等^[28]制备了新的氯化物电解质 Li_2MCl_4 ($M=\text{Cr}$ 、 Co 、 Fe), 其中 Li_2CrCl_4 具有扭曲的尖晶石结构, 归因于 Li^+

和 Cr^{2+} 在八面体位置上呈 1:1 的有序排列分布。此外, 通过对扭曲尖晶石 Li_2MCl_4 ($M=\text{Cr}$ 、 Co 、 Fe)和立方尖晶石 Li_2MCl_4 ($M=\text{Mg}$ 、 Ti 、 Mn 、 Fe 、 Cd)进行离子电导率测量, 表明扭曲结构导致离子电导率显著下降。通过调整结构内的空位和 Li^+ 浓度, 二价金属卤化物电解质的离子电导率可得到一定程度的提升, 尽管其离子电导率仍较低(最高为 $5.9\times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[29], 因此, 提升其离子电导率成为当前的研究热点。

1.2 三价金属基电解质

含有三价金属元素的卤化物固态电解质, 通常以化学式 Li_3MX_6 或 LiMX_4 表示, 是目前研究最广泛的卤化物电解质类型, 这些化合物的特点是由 MX_4^- 四面体与 LiX_6^{5-} 八面体相连构成的结构。三价金属基电解质在低温下通常能够展现出较高的离子导电性, 并且具有较好的电化学稳定性, 能支持较高的工作电压^[30–32]。它们的结构稳定性较强, 适合在较宽的温度范围内使用。然而, 三价金属基电解质的缺点也很明显, 包括较差的热稳定性以及界面不稳定, 这些问题需要在实际应用中进一步解决。

Liu 等^[33]报道了以 Li_3MF_6 ($M=\text{Al}$ 、 Ga 、 In)为代表的氟化物固态电解质, 鉴于氟元素的稳定性, 以及与不易变价的金属阳离子结合, Li_3ScF_6 和 Li_3AlF_6 分别呈现极高的氧化电位(6.38 V/6.48 V vs. Li/Li^+), 在与高压正极材料配合时, 具有优异的界面稳定性。随后, Asano 等^[34]合成了 Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 2 种不同卤素的固态电解质, 其离子电导率分别为 $0.51\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.7\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 较之前研究的卤化物固态电解质提升了 2~3 个数量级^[17, 35, 36], 推动了锂电卤化物的进一步研究。之后, Liang 等^[37]发现了一系列基于立方密堆积阴离子亚晶格的 $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$ ($x=2.5, 3.0, 3.5$ 和 4.0)固态电解质, 系统地研究了 x 值对结构和 Li^+ 扩散率的影响。当 $x=3$ 时, Li_3ScCl_6 电解质通过平衡 Li^+ 载流子和空位, 以消除 Sc 阻挡效应, 表现出高达 $3\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的离子电导率。此外, 近年来的研究还探索了尖晶石结构。Zhou 等^[38]通过调节三价金属阳离子分布, 首次制备了三价金属尖晶石结构的 $\text{Li}_2\text{Sc}_{2/3}\text{Cl}_4$ 。这一新型结构包含新的 Li 位点, 并与传统的二价金属尖晶石结构不同。 $\text{Li}_2\text{Sc}_{2/3}\text{Cl}_4$ 的结构由 $(\text{Sc}_1/\text{Li}_4)\text{Cl}_6$ 共享边缘八面体组成, 尽管共享位点中的 Sc 可能引起 Li^+ 传输受阻, 但该结构依然支持 Li^+ 通过其他共享边缘八面体和四面体扩散, 展现出广泛且互联的 Li^+ 扩散通道。

1.3 四价金属基电解质

含有四价金属元素的卤化物电解质，通常以 Li_2MCl_6 形式存在，其中 Li_2ZrCl_6 是最具代表性的化合物。四价金属基电解质具有较高的电化学稳定性和良好的热稳定性，能够在高温和高电压下长期稳定工作^[39]。此外，它们与电极材料之间的界面稳定性较好，能够减少界面阻抗，提升电池效率。然而，这类电解质也存在较低的离子导电性和较高的合成成本，尤其是 Hf 等金属的使用，使其在商业化应用中面临挑战。

Kwak 等^[20]首次报道了 Li_2ZrCl_6 在三角晶系中的 $\alpha\text{-Li}_2\text{ZrCl}_6$ 结构和单斜晶系中的 $\beta\text{-Li}_2\text{ZrCl}_6$ 结构。Wang 等^[35]合成了一种经济高效的氯化物固体电

质 Li_2ZrCl_6 。其原材料成本比其他氯化物固体电解质低几个数量级，同时实现了 Li_2ZrCl_6 的高离子导电率(室温下 $0.81\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和优异的可变形性。此外，Yao 等^[21]利用随机表面游走全局优化方法结合全局神经网络，预测了 Hf 作为另一种四价金属元素，具有新颖的层状结构，并能实现超快的离子传输与界面稳定性。进一步采用机械化学法合成了 Li_2HfCl_6 ，其离子电导率在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $0.5\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，表现与 Li_2ZrCl_6 相当。 Li_2ZrCl_6 和 Li_2HfCl_6 具有相似的物理化学性质，包括相同的电荷(+4)、相似的离子半径(72 pm 和 71 pm)及电负性(1.4 和 1.3)^[40, 41]。最后，本文总结了部分卤化物固态电解质的晶体结构和离子电导率，如表 1 所示。

表 1 卤化物固态电解质的晶体结构和离子电导率

Table 1 The crystal structure and ionic conductivity of halide solid electrolytes

Halide solid electrolyte	Crystal structure	Room temperature ionic conductivity/($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Reference
Li_2ZnCl_4	Spinel	1.00×10^{-6} (200 $^\circ\text{C}$)	[28]
Li_2FeCl_4	Distorted triclinic crystal system	1.00×10^{-3} (200 $^\circ\text{C}$)	[28]
Li_2MgCl_4	Inverse Spinel		[26]
Li_3InCl_6	Monoclinic	8.40×10^{-4}	[42]
Li_3InCl_6	Monoclinic	1.49×10^{-3}	[42]
Li_3InCl_6	Monoclinic	2.04×10^{-3}	[19]
Li_3YCl_6	Trigonal crystal system	0.51×10^{-3}	[34]
Li_3ScCl_6	Monoclinic	1.98×10^{-3}	[37]
Li_2ZrCl_6	Trigonal crystal system	8.01×10^{-4}	[35]
Li_2ZrCl_6	Monoclinic	5.81×10^{-6}	[35]
Li_2HfCl_6	Monoclinic	0.50×10^{-3} (30 $^\circ\text{C}$)	[21]
Li_3YBr_6	Monoclinic	1.70×10^{-3}	[34]
$\text{Li}_2\text{Sc}_{2/3}\text{Cl}_4$	Spinel	1.50×10^{-3}	[38]
$\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_6$	Trigonal crystal system	9.80×10^{-3}	[20]
$\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$	Monoclinic	2.00×10^{-3}	[43]
$\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$	Cubic crystal system	1.10×10^{-3}	[44]
$\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$	Cube	9.40×10^{-3}	[45]
$\text{BM-SmCl}_3\cdot 0.5\text{LiCl}$	Amorphous	1.00×10^{-4}	[36]
LiAlF_4	Amorphous	1.00×10^{-6}	[17]

2 卤化物固态电解质的离子传输机制

在固态电解质体系中，晶格位点的排布对 Li^+ 传输动力学具有决定性影响。Asano 等^[34]通过键能位点能量(BVSE)方法^[46]系统揭示了立方密堆积(ccp)与六方密堆积(hcp)结构的输运特性差异：在 ccp 框架中(如 Li_3YBr_6)， Li^+ 通过三维各向同性网络进行协同传输，其动态过程涉及四面体(Tet)与八面体(Oct)位点的交替跃迁(图 1a， $\text{Oct}1\rightarrow[\text{Tet}1/\text{Tet}2]\rightarrow\text{Oct}2$ 路径)；而在 hcp 结构中(如 Li_3YCl_6)， Li^+ 呈现轴向扩散各向异性特征，沿 c 轴形成一维快速扩散通道，并通过 ab 基面中的 Tet 位点连接，最终构成了三维迁移网络。对比研究发现，尖晶石卤化物存在独特

的共平面协同迁移机制，如图 1b 所示， $\text{Li}1\text{--Li}2\text{--Li}3$ 通过共享八面体-四面体界面形成连续传导路径。尤其值得注意的是，当 Li^+ 发生双位点协同占据时，晶格将向缺陷尖晶石相转变，该结构重构可使离子电导率提升。

在固态电解质中，锂离子的传导机制主要通过空位或缺陷实现迁移。这是最常见的离子迁移机制。对于某些固态电解质(例如氧化物或卤化物电解质)，离子的迁移主要依赖于材料中的特定导电通道。例如，某些氯化物或硫化物材料可能在特定的晶格方向上存在高导电性路径。此外，一些固态电解质在表面附近可能会形成不同的电荷密度或局部缺陷，从而影响离子的迁移特性。例如，固态电

质的表面可能会形成一些活性区域, 帮助离子进行迁移。Li 等^[47]的研究揭示了在引入高价元素 Zr^{4+}/Hf^{4+} 后, $Li_{2.375}Sc_{0.375}M_{0.625}Cl_6$ ($M = Zr, Hf$) 晶格结构表现出显著的各向异性膨胀或收缩, 进而扩大了 c 轴方向上的离子传输面积并缩短了离子跃迁距离, 从而增强了材料的离子导电性, 并促使材料的离子输运趋向各向同性。与此同时, 通过调控材料的载流子和空位浓度, 成功激活了锂离子之间的协同作用。Pan 等^[48]通过固相烧结方法, 合成了 Li_xMgCl_{2+x} 系列固溶体($Li_2MgCl_4-LiMgCl_3$), 并通过分析发现 Li^+ 的空位主要集中在 Li1 位置, 显示出该位置对离子导电性有显著影响。通过对不同 x 值阶段的分析(图 1 c), 研究表明, 在初期阶段($1.6 \leq x \leq 2.0$) 离子导电率随着 Li1 位置的德拜-沃勒因子(DWF)和 Li1—Cl 键长的增大而上升; 在中期阶段($1.4 \leq x \leq 1.6$), DWF 和空位浓度的增加对离子输运的促进作用更为明显, 而晶胞参数的变化对导电性的负面影响被克服; 在最后阶段($1.0 \leq x \leq 1.4$), 所有晶体学参数的变化限制了 Li^+ 的输运, 导致离子导电率降低。进一步的键价位能(BVSE)分析表明, Li^+ 更倾向于沿三维 Li1—Li1 路径迁移。Shen 等^[49]则通过阴离子工程(引入 F/O^{2-})构建了高压稳定的铅基卤化物超离子导体($Li_{2.5}ZrCl_5F_{0.5}O_{0.5}$, LZCFO)。F 的引入不仅优化了卤化物电解质的热力学稳定性, 提升了其在高压下的电化学极限电位(达到 4.87 V vs. Li/Li^+), 而且 F 还能够抑制固态电解质(SE)的氧化, 从而提高了材料的稳定性。 O^{2-} 的引入则显著提升了卤化物电解质的无定型度, 并创造了大量无序的局部结构, 打破了传统晶相结构中阴离子框架对锂离子传输的限制, 促进了 Li^+ 的快速迁移。在 30 °C 下, 该材料实现了 $1.17 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 的离子导率, 且其活化能仅为 0.31 eV。Ye 等^[50]采用固体核磁共振(NMR)来探测局部原子环境和 Li^+ 动力学, 与 Li_3InCl_6 固态电解质相比, $Li_{2.2}In_{0.2}Sc_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Cl_6$ (HE-5)表现出显著增加的 ^7Li 信号强度, 这归因于不同阳离子掺杂引入的增强结构无序。这种畸变通过产生更广泛的能量有利途径分布来促进更快的 Li^+ 迁移, 从而提高 HE-5 的离子电导率。NMR 结果进一步揭示了 Li1 和 i2 位点之间的明显交换, 表明位点交换意味着无序的存在不仅破坏了晶格的规律性, 而且还通过提供更有利的能量跳跃位点来促进 Li^+ 迁移。因此, 结构无序有助于在高熵材料中观察到的离子电导率的提高, 因为它增强了 Li^+ 在电解质基质中的迁移率。

近些年研究证实, 非晶态卤化物固态电解质体系展现出独特的传输特性革新潜力。Jung 等^[51]采用机械化学工艺制备 $LiCl-GaF_3$ 非晶-晶态复合电解质, 该材料兼具高室温延展性、低玻璃化转变温度 ($-60\text{ }^{\circ}C$) 及优异离子传输性能 ($3.7 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$), 其性能提升源于界面非晶相形成的渗透式传导网络。此外, Fu 等^[36]进一步构建了新型沸石类卤化物框架, 其 $[SmCl_9]^{6-}$ 多面体构建的一维离子通道, 可实现 Li^+ 定向传输。进一步的研究表明, 该框架可适配 LiF 、 $LiBr$ 等多源锂载体。深入研究发现^[22], UCl_3 型异质结构电解质通过配位场重构实现性能突破: 高配位框架 $[MCl_9]^{6-}$ 诱导低配位框架 $[TaCl_6]^{3-}$ 发生非晶化转变, 该过程显著提高了目标组分的离子电导率, 并有助于建立离散 UCl_3 型框架粒子之间的联系, 从而实现宏观卤化物固态电解质中快速的长程传导, 见图 1e。

Wu 等^[52]采用交换核磁共振谱学分析 Li^+ 通过固态电解质- Li_2CO_3 界面的传输。随着混合时间的变化, 可以揭示不同位点之间的 Li^+ 交换动态。在 $AlOCl-2LiCl$ (LAOC)- Li_2CO_3 材料中, ^7Li 交换核磁共振波谱的对角线信号表现出 4 个不同的信号, 分别对应于一维魔角旋转核磁共振谱(1D MAS NMR)实验中的 Li1、Li2、Li3 和 Li6。在 200 ms 内, 发现了不仅来自 Li1 和 Li2, 还包含 Li2 和 Li3 的非对角线信号, 而该信号在纯 LAOC 中是不存在的。这表明 Li_2CO_3 的引入促进了 LAOC 中 2 个非晶相之间的自发 Li^+ 交换。总体而言, Li_2CO_3 显著增加了非晶相之间以及非晶相和晶相之间的锂交换。此外, Yang 等^[53]在 11~50 ps 的从头算分子动力学(AIMD)模拟中, 计算 Li^+ 迁移比例及其附近的局部环境。结果发现, Cl 在 $LiAlO_xCl_{4-2x}$ ($0.5 < x < 1$) 结构的 AlO_mCl_{4-m} ($m = 1, 2, 3, 4$) 四面体内的旋转促进了 Li^+ 的传输。与 AlO_2Cl_2 四面体、 AlO_3Cl 四面体和 AlO_4 四面体相比, $AlCl_4$ 四面体和 $AlOCl_3$ 四面体上稳定 O 原子的比例较小, 对连接到同一 Al 原子的 Cl 旋转的抑制作用也较小。当 $AlCl_4$ 四面体和 $AlOCl_3$ 四面体的比例较高时, 可以极大地促进 Li^+ 的运动。因此, 在无定形 LAOC 中, 在相同的 Li 和 Al 浓度下, O/Cl 比越低(Cl 原子越多), Li^+ 传输越强烈, 预期的 Li^+ 电导率越高。

尽管非晶体系展现出显著优势, 其传导机制仍存在关键科学问题: 动态结构弛豫对局域势阱分布的影响、非晶-晶相界面电荷补偿机制等亟待深入研究。

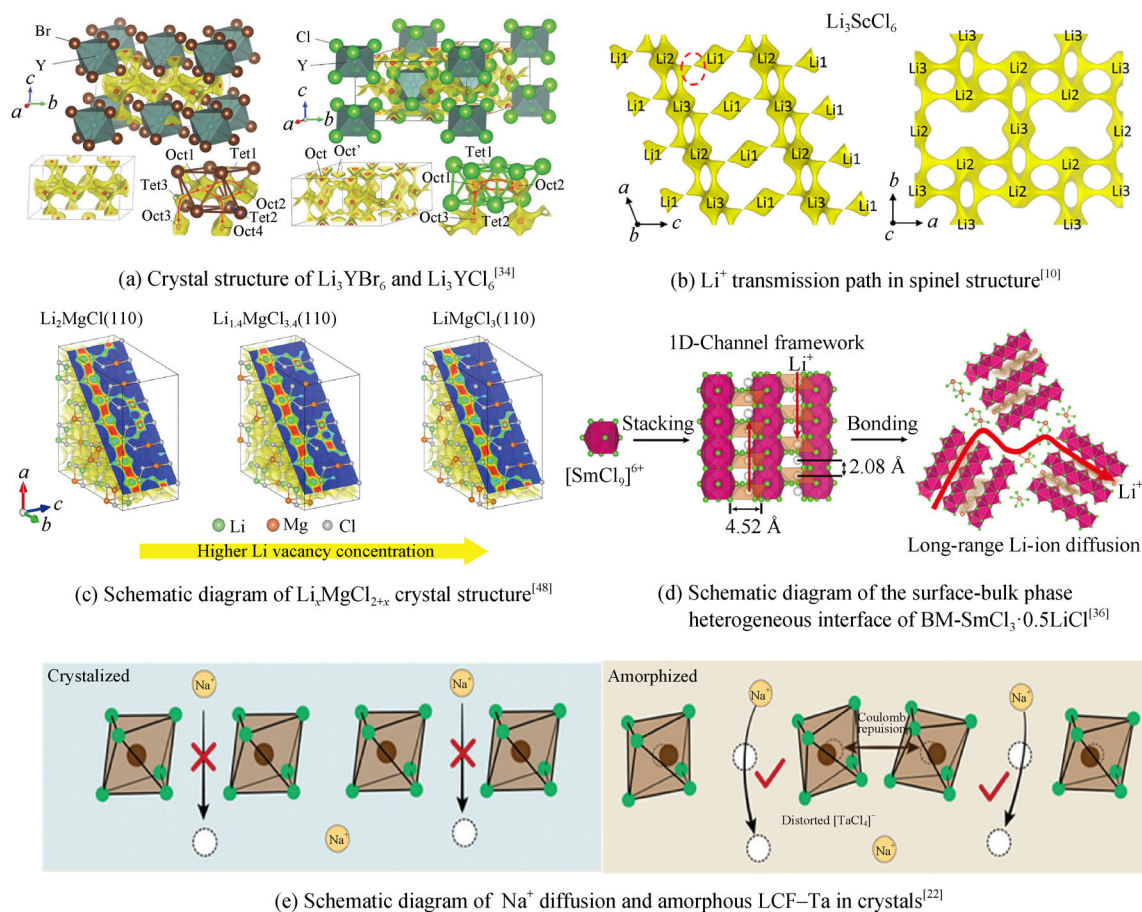


图 1 不同固态电解质材料的晶体结构及离子传输机制

Fig. 1 Different solid-state electrolyte materials: crystal structures and ion transport mechanisms

3 卤化物固态电解质的合成方法

卤化物固态电解质因其卓越的电化学性能与较高的化学稳定性, 已成为固态电池研究领域的重要课题。为了提升卤化物固态电解质的离子导电性、界面稳定性及整体电池性能, 选择合适的合成方法至关重要。目前, 卤化物固态电解质的常用合成方法包括固相合成法和液相合成法。不同的合成方法不仅直接影响卤化物固态电解质的结构特性, 还在实际应用中发挥着重要作用, 决定了其综合性能。

3.1 固相合成法

固相合成法凭借工艺简捷、成本效益显著等特点, 已成为卤化物固态电解质规模化制备的主流技术^[54, 55]。早在 1997 年, Bohnsack 等^[56]在 650 °C 通过 LiCl 和 MCl_3 ($\text{M}=\text{Tb} \sim \text{Yb}$ 、 Sc) 反应, 成功制备 Li_3LnCl_6 ($\text{Ln}=\text{Tb}$ 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm) 系列晶体。随后, Kim 等^[57]以 Li_3YbCl_6 为模型, 研究了不同退火温度和烧结时间对电解质晶体结构和离子电导率的影响, 在 350 °C 时, 离子电导率为 $0.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

的三方晶系 Li_3YbCl_6 , 但其离子电导率一直难以提高。直至 Asano 等^[34]引入机械化学合成方式, 通过高能球磨诱导 LiX-MX_3 固相反应, 实现 Li_3YCl_6 ($5.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 与 Li_3YBr_6 ($1.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的突破性制备。该工艺优势体现在两方面: 1) 球磨过程产生的局部热效应促进固相扩散动力学; 2) 非平衡态合成条件易形成亚稳相结构。Sebti 等^[58]通过透射电镜表征证实, 机械化学法制备的 Li_3YCl_6 中存在堆叠缺陷密度(图 2a 和图 2b), 这些缺陷层产生低势垒迁移通道, 促进了锂离子传输。此外, Hu 等^[59]进一步拓展此策略, 制备非晶态 NaTaCl_6 (室温下具有前所未有的 $4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率), 其独特聚八面体网络结构使 Na-Cl 键结合能降低, 实现快速离子传输。

3.2 液相合成法

液相合成法是另一种卤化物固态电解质合成方法, 通过将卤化物前驱体溶解于溶剂中, 经过反应、沉淀或溶剂蒸发等步骤, 得到固态电解质材料。该方法具有较高的灵活性, 能缩短反应时间、降低

反应温度,并能通过调整溶剂种类和反应条件来控制产品的形态与均匀性。Li 等^[19]用水作为溶剂成功合成了 Li_3InCl_6 电解质。如图 2c 和图 2d 所示,将 LiCl 与 InCl_3 按 3:1 的摩尔比溶解于去离子水中,经过干燥与热处理后,得到的 Li_3InCl_6 在室温下表现出 $2.04 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率。迄今为止,仅 Li_3InCl_6 能通过水溶液合成,而其他卤化物固态电解质在水解过程中会遭遇不可逆的分解。此外, Wang 等^[60]通过引入 NH_4^+ 形成 $(\text{NH}_4)_3[\text{MCl}_6]$ 类中间体稳定金属卤化物(图 2e 和图 2f),通过热重分析和差示扫描量热法(TGA–DSC)分析,发现中间

体 $(\text{NH}_4)_3[\text{YCl}_6] \cdot 3\text{LiCl}$ 复合材料可在 400°C 左右完全分解。因此,通过这种方法成功合成了多种卤化物固态电解质,如 Li_3ScCl_6 、 Li_3ErCl_6 、 Li_3YBr_6 等,其室温离子电导率分别为 1.25×10^{-3} 、 4.07×10^{-5} 、 $1.08 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

目前,卤化物固态电解质的合成方法各有优势与局限,固相法适用于大规模生产且成本较低,而液相法则具有较高的灵活性与较短的反应时间。随着研究的不断深入,未来卤化物固态电解质的合成方法将更加多样化,并且有望在商业化生产中实现更大规模的优化与应用。

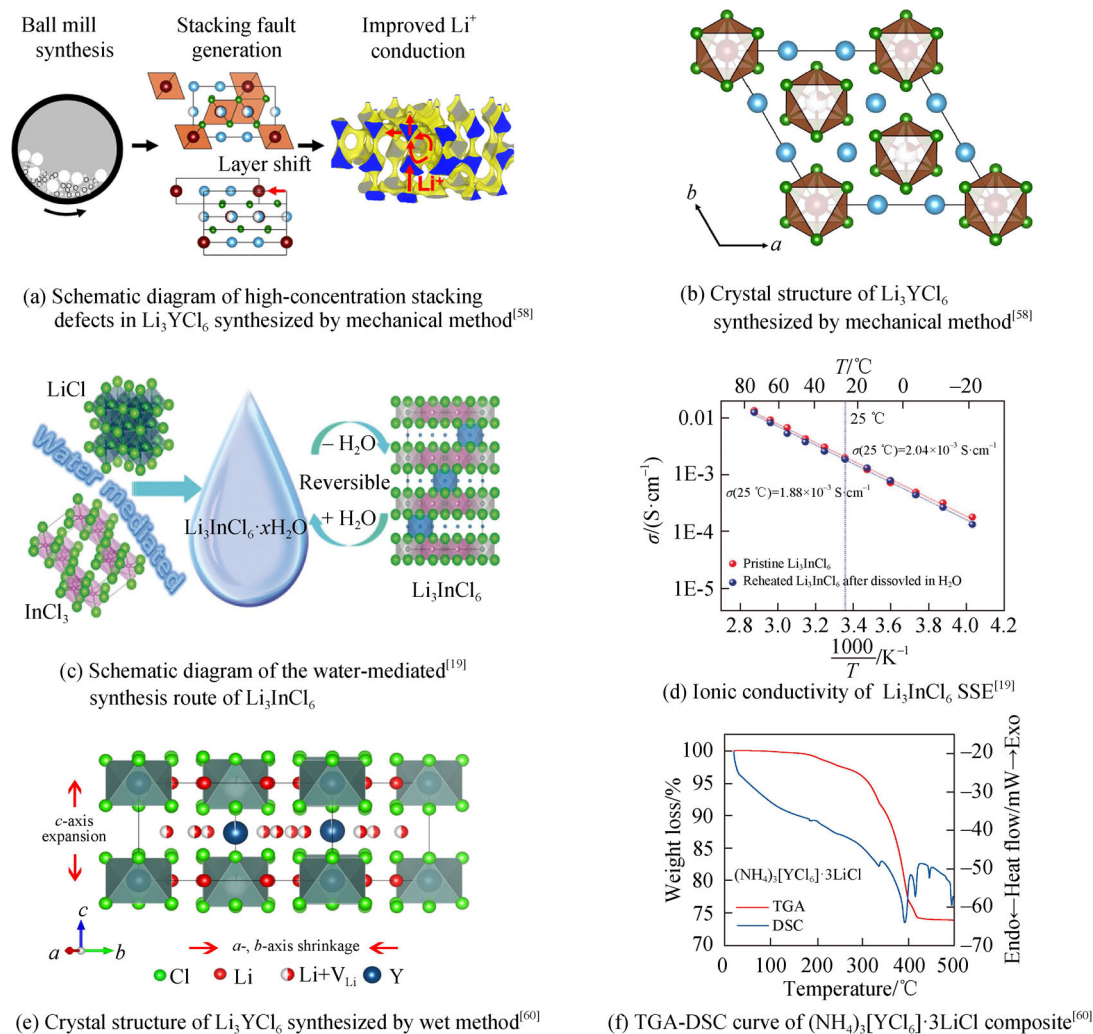


图2 不同路径(机械化学法、水介导合成法)制备的氯化物固态电解质的结构与性能
Fig. 2 Structure and performance of halide solid-state electrolytes synthesized via different routes

4 卤化物固态电解质的改性策略

卤化物固态电解质因其优异的电化学性能,成为固态电池研究中的重要材料。然而,尽管其潜力

巨大,卤化物固态电解质在实际应用中仍面临着诸如离子导电性低、界面稳定性差等挑战。为了提升其整体性能,研究者们提出了多种优化策略,包括化学掺杂和复合电解质设计等。这些策略不仅有助

于提高卤化物固态电解质的离子导电性, 还能改善其与电极的界面稳定性, 推动锂离子固态电池技术的进一步发展。

4.1 化学掺杂

化学掺杂是一种常见的性能提升手段, 通过在卤化物固态电解质中引入少量外来元素或化合物, 能够有效改变晶格结构, 进而改善离子导电性。例如, 掺入稀土金属元素(如 La、Y 等)可以显著提高 Li^+ 的迁移速率, 同时提升电解质的高温稳定性。Zhou 等^[38]研究了 In 掺杂对锂混合金属氯尖晶石 $\text{Li}_2\text{In}_x\text{Sc}_{0.6-x}\text{Cl}_6$ 的影响, 结果发现, In 掺阳极离子导电率为 $2.03 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这一性能增强被认为是由于掺杂后尖晶石结构中 Li^+ 分布的无序性增加, 导致在八面体位点形成额外空位, 从而加速了 Li^+ 的迁移。此外, Wan 等^[61]则通过用过渡金属元素(如 Sr、Sc、La、Zr)部分取代 Y, 研究了其对 Li_3YCl_6 电解质电化学稳定性与传输性能的影响。研究发现, 特别是用具有较大离子半径的 La 替代

Y 后, Li^+ 传输的活化能降低, 电解质的离子导电率显著提高。这一现象主要归因于较大离子半径的过渡金属元素有效扩展了 Li^+ 的扩散通道。同样, Park 等^[62]通过用 Zr^{4+} 取代 Y^{3+} 和 Er^{3+} , 成功合成了系列 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}, x = 0 \sim 0.6$) 化合物, 研究发现, $\text{Li}_{3-x}\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 在 $x=0.367$ 时, 最高离子导电率可达 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 3a)。这一导电性增强的机制主要归因于引入 Zr^{4+} 后, 晶格中形成了额外的四面体 Li 位点和空位, 同时通过计算 BVSE^[46] 发现最有利的迁移途径是沿(001)方向的 $[\text{Li1}-\text{Li2}-\text{Li1}]$ 链(红色标记)。此外, Li^+ 也可以沿其他路径(如 $[\text{Li1}-\text{i1}-\text{Li1}-\text{i2}-\text{Li1}]$ 和 $[\text{Li2}-\text{i3}-\text{Li2}]$)迁移, 如图 3b 所示, 从而促进了三维 Li^+ 传输网络的形成, 进而提高了离子导电性。Helm 等^[63]探讨了 Zr^{4+} 取代 In^{3+} 对 Li_3InCl_6 的影响, 结果表明, Zr^{4+} 掺杂使 $\text{Li}_3\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 的离子导电率从 $0.47 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升至 $1.25 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这一效应的产生, 主要得益于 Zr^{4+} 的掺入, 既增加了锂四面体位点, 又引入

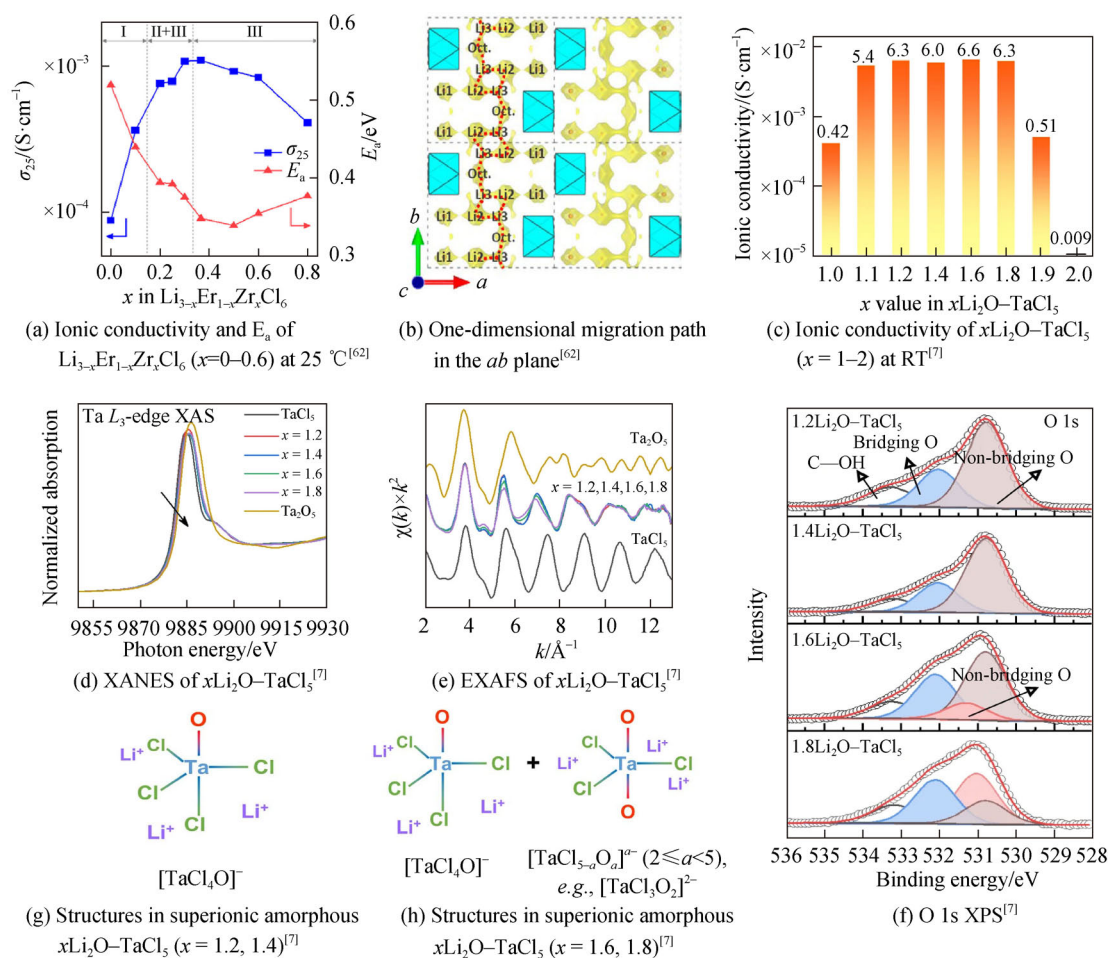


图 3 $\text{Li}_{3-x}\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 和 $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 固态电解质的电化学性能及局域结构

Fig. 3 Electrochemical properties and local structure of $\text{Li}_{3-x}\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ and $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ solid electrolytes

了空位, 且 ZrCl_6^{2-} 八面体的形成促进了 Li^+ 的三维传输路径。

在阴离子掺杂方面, 研究表明, 非晶态固体电解质展现出了与传统晶态电解质不同的优势, 尤其是在离子导电性方面。Zhang 等^[7]通过氧掺杂制备了一系列氯氧无定形固体电解质($x\text{Li}_2\text{O}-\text{MCl}_y$, $\text{M} = \text{Ta}$ 或 Hf), 并报告了其在 25°C 下 $1.6\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 的离子电导率高达 $6.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 3c), 这一数值在非晶固体电解质中具有领先地位。如图 3d 和图 3e 所示, $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ ($x = 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$) 的 X 射线吸收边结构(XANES)光谱与 TaCl_5 具有相似的特征, 且 $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ 在 $\text{Ta } L_3$ 边缘的吸收边能在 9883 (Ta_2O_5)~9882 (TaCl_5) eV 之间, 这是由于添加 Li_2O 时 TaCl_5 被氧化所致。此外, 其高离子导电性归因于其独特的结构, 氧连接的阴离子网络有效促进了 Li^+ 的快速传导(图 3f~图 3h)。类似地, Hu 等^[64]将 Li_2O 引入 Li_2ZrCl_6 中, 成功合成了氯氧固体电解质 $\text{Li}_{1.75}\text{ZrCl}_{4.75}\text{O}_{0.5}$, 并发现, 经过同构价掺杂引入氧元素后, $\text{Li}_4\text{ZrCl}_4\text{O}_2$ 的新晶相形成, 导致了晶粒尺寸的显著减小以及材料的结晶度显著降低, 超过 80% 的样品表现出无定形结构。这一转变显著增强了离子导电性, 最佳样品在 25°C 下的离子电导率达到了 $2.42 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由于无定形材料缺乏长程有序结构, 其离子传导路径更不规则, 从而降低了离子传导的活化能, 提高了离子迁移的效率。

4.2 复合电解质设计

复合电解质设计已成为固态电池领域的关键研究方向, 尤其是在提高电解质性能方面取得了显著进展。复合电解质通常由 2 种或多种材料组合而成, 能够利用各单一材料的优势, 克服其不足, 从而显著提升电池的综合性能^[65]。以卤化物固态电解质为例, 通常通过将卤化物与其他类型的电解质(如氧化物、硫化物等)结合, 以优化离子导电性并增强界面稳定性。例如, Luo 等^[66]提出了一种无溶剂交联工艺, 通过三甲基铝蒸气脉冲与聚环丁烷羧基末端基团反应, 在 Li_3InCl_6 (LIC) 表面形成了一层交联的聚丁烷氧化物固体聚合物电解质($x\text{PBO SPE}$)薄膜。此方法显著改善了 LIC 的锂金属相容性, 形成的约 $2 \mu\text{m}$ 厚的 $x\text{PBO SPE}$ 薄膜有效保护了 LIC 表面。电导率测试表明, $x\text{PBO SPE}@LIC$ 复合电解质在室温下具有 $0.62 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率, 且其激活能为 0.350 eV 。更重要的是, 经过 200 h 高电流密度和容量负载循环后, $x\text{PBO SPE}@LIC$ 复合电解质显示出卓越的循环稳定性,

未出现锂枝晶生长或界面失效等问题, 表现出优异的电池性能。

此外, 复合化设计也可通过将卤化物电解质与无机固态电解质结合来提高离子导电性和机械强度。Nie 等^[18]采用液体辅助冷烧结技术, 将氧化物基 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 与卤化物基 Li_3InCl_6 结合, 成功制备出一种高性能的复合固态电解质。通过该工艺, LATP 与 LIC 的结合有效降低了界面电阻, 减少了离子传输过程中的能量损耗。这种复合电解质在室温下表现出 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率, 组装的对称电池在 55°C ($0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下展示了 1600 h 的稳定剥离和镀覆过程, 在 100°C ($1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下展示了 1200 h 的稳定循环, 显示出优异的高温稳定性。Kwak 等^[14]则提出了一种基于纳米复合材料的设计策略, 以增强其离子导电性和与硫化物 SE 的兼容性。如图 4a 所示, 使用 Li_2O 作为氧源的机械化学反应产生 $(\text{HNSE})\text{ZrO}_2-(\text{ACl})-\text{A}_2\text{ZrCl}_6$ ($\text{A} = \text{Li}$ 或 Na), 其中大面积界面被渗滤的网络纳米结构(图 4b)。尽管 HNSE 中存在离子绝缘 ZrO_2 相, 但离子传输通道加宽和界面处局部 Li 含量增加, 如图 4c 所示, 超离子传导增强了 Li^+ 和 Na^+ 卤化物 SE 的离子电导率, 其在 30°C 时, Li 基和 Na 基的离子电导率分别为 $0.40 \times 10^{-3} \sim 1.30 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $0.011 \times 10^{-3} \sim 0.110 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 4d)。与最先进的 Li_2ZrCl_6 相比, 氟化 $\text{ZrO}_2-2\text{Li}_2\text{ZrCl}_5\text{F}$ 显示出改进的高压稳定性和与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 和层状锂过渡金属氧化物基正极的界面兼容性, 而不会对 Li^+ 导电性产生不利影响。如图 4e 所示, $\text{Li}_2\text{ZrCl}_5\text{F}$ 的氧化电位 ($4.274 \text{ V vs. Li/Li}^+$) 略低于 Li_2ZrCl_6 ($4.307 \text{ V vs. Li/Li}^+$), 但理想的 F 基钝化界面材料(如 Li_2ZrF_6 和 Li_3ZrF_9) 的形成可以大幅增加其氧化电位, 从而兼容更高电压的正极材料。此外, 组装的全固态锂离子电池在 30°C 和 $82.0 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的循环性能如图 4f 所示, 300 圈后的放电容量达到 $125 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率为 94.5%, 远优于 $\text{ZrO}_2\text{-LZC}$ 和 Li_2ZrCl_6 。

化学掺杂不仅通过引入不同元素来改变卤化物电解质的晶格结构, 还能有效提升其离子导电性。复合电解质的设计通过优化不同材料的组合, 能够有效提升固态电池的离子导电性、界面稳定性及机械性能。综上, 通过合适的掺杂策略, 可以显著改善卤化物固态电解质的性能, 推动其在固态电池中的应用发展, 并为未来高性能电池的研发奠定了坚实的基础。

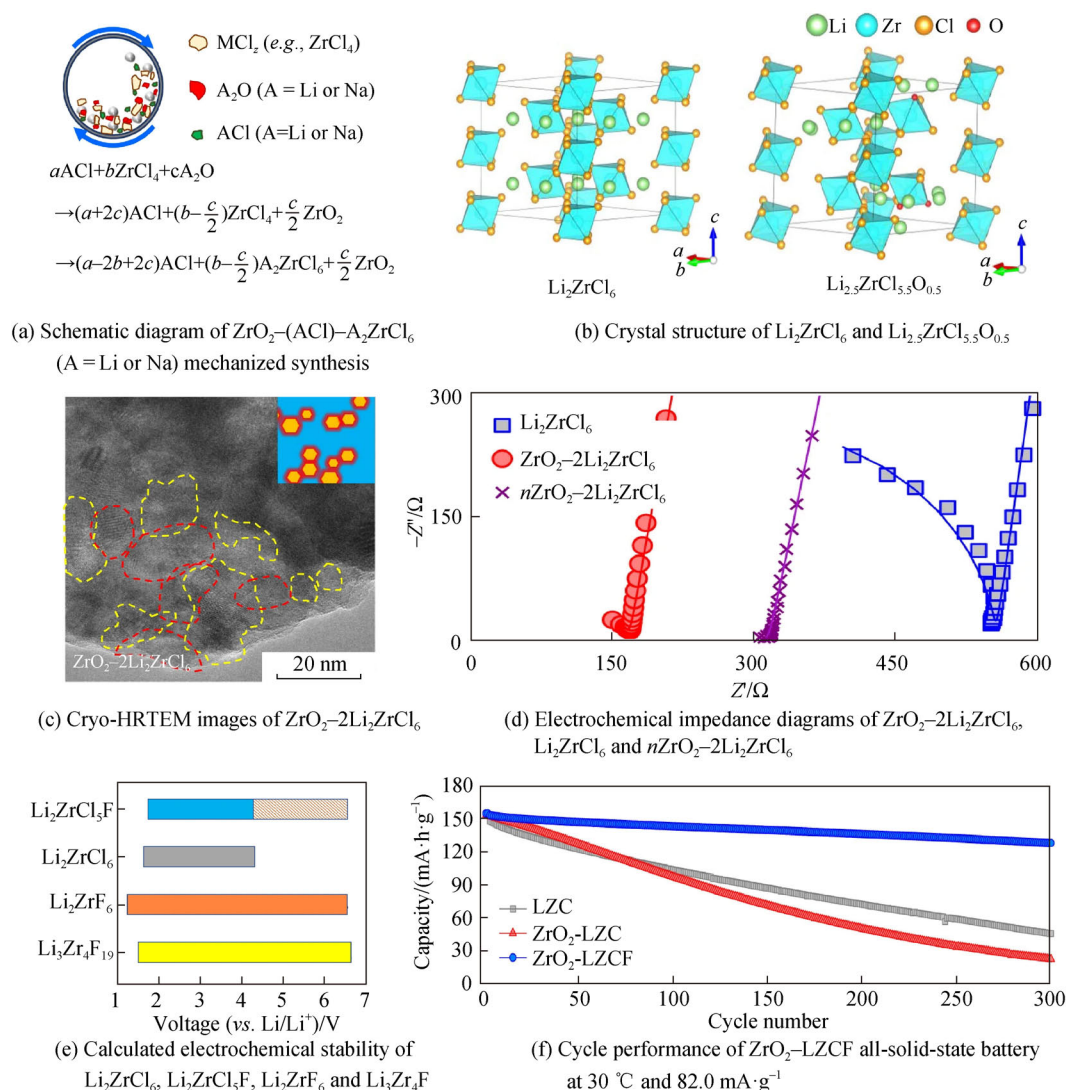


图 4 ZrO_2 基复合卤化物固态电解质的合成示意图、晶体结构、界面特征、电化学性能及全固态电池循环性能^[14]

Fig. 4 Synthesis, structure, interface, electrochemical properties, and full-cell performance of ZrO_2 -based composite halide solid electrolytes^[14]

5 总结与展望

卤化物固态电解质因其卓越的离子导电性、电化学稳定性和机械性能,已成为全固态锂电池中备受关注的材料之一,被视为提升电池性能和推动商业化应用的候选者。本文全面探讨了卤化物固态电解质的特性和应用,首先对其种类进行了系统分类,接着深入分析了卤化物固态电解质的离子传输机制,这一机制是决定其导电性能的核心因素。通过对电解质结构的优化以及离子通道的调控,有望显著提高其离子电导率。进一步地,本文还讨论了卤化物固态电解质的合成方法。为进一步增强卤化物固态电解质的综合性能,研究者们采用了多种改性技术。这些方法通常依赖于与其他材料的协同

作用,如聚合物掺杂、纳米材料复合或表面修饰等手段,以提升电解质的机械强度和界面稳定性。这些策略不仅能够维持电解质的高离子导电性,还能显著提升其在实际应用中的性能。

尽管卤化物基固态电解质在研究中取得了显著进展,但在实际应用中仍面临着若干挑战,特别是在综合性能的优化方面。首先,提升氟化物基电解质的离子导电性仍然是一个亟待解决的问题。近年来的计算模拟研究表明,氟化物电解质具有优异的电化学稳定性窗口,这使得其在高压正极应用中具有巨大的潜力,为此,开发具有更高离子导电性的氟化物基固态电解质成为了研究的重点。其次,卤化物基电解质的电化学稳定性仍然是限制其广泛应用的主要瓶颈。较低电位的中心金属阳离子在与

锂金属负极接触时可能发生还原反应, 导致界面不稳定和循环性能下降。为此, 构建稳定的人工固态电解质界面(SEI)层成为提高电化学稳定性的有效策略。通过优化 SEI 层的组成和结构, 能够有效减缓锂金属负极的副反应, 从而延长电池的使用寿命并提高安全性。

总而言之, 卤化物固态电解质凭借其优异的离子导电性、电化学稳定性和良好的机械性能, 展示了作为全固态锂电池中关键材料的巨大潜力。尽管面临着离子导电性、电化学稳定性等方面的挑战, 但随着研究的深入, 卤化物固态电解质的性能有望得到显著提升。未来, 卤化物固态电解质将在推动固态锂电池技术的商用化进程中发挥重要作用, 推动固态储能系统的革新, 进而改变未来的能源存储和使用方式。

参考文献:

- MINAMI T, HAYASHI A, TATSUMISAGO M. Preparation and characterization of lithium ion-conducting oxysulfide glasses[J]. *Solid State Ion*, 2000, 136: 1015–1023.
- SUN Y K. Promising all-solid-state batteries for future electric vehicles[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(10): 3221–3223.
- ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652–657.
- DRESSELHAUS M S, THOMAS I L. Alternative energy technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 332–337.
- JOSEPH C, BOURSON P, FONTANA M D. Amorphous to crystalline transformation in Ta_2O_5 studied by Raman spectroscopy[J]. *J Raman Spectrosc*, 2012, 43(8): 1146–1150.
- 杨守猛, 唐仪, 陈馨, 等. 固态钠电池有机-无机复合固态电解质的离子输运与界面调控[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(4): 895–909.
- YANG Shoumeng, TANG Yi, CHEN Xin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(4): 895–909.
- 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: 3780.
- HUGLEN R, POULSEN F W, MAMANTOV G, et al. Characterization of tantalum pentachloride containing melts by Raman spectroscopy[J]. *Inorg Chem*, 1979, 18(9): 2551–2555.
- 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.
- G. Sun, Z. Song, Y. Dai. Redox-Active Halide Catholytes for Solid-State Lithium Batteries[J]. *Adv Sci*, 2025, 12(47): e14215.
- 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.
- DUFFNER F, KRONEMEYER N, TÜBKE J, et al. Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure[J]. *Nat Energy*, 2021, 6(2): 123–134.
- NANDA S, GUPTA A, MANTHIRAM A. Anode-free full cells: A pathway to high-energy density lithium-metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(2): 2000804.
- 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: 2459.
- LIU G Z, YANG J, WU J H, et al. Inorganic sodium solid electrolytes: Structure design, interface engineering and application[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(37): 2311475.
- WANG H, LI Y X, TANG Y, et al. Electrochemically stable $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ halide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(4): 5504–5511.
- OI T, MIYAUCHI K. Amorphous thin film ionic conductors of mLiF.nAlF_3 [J]. *Mater Res Bull*, 1981, 16(10): 1281–1289.
- NIE B, WANG T W, LEE S W, et al. Cold sintering halide-in-oxide composite solid-state electrolytes with enhanced ionic conductivity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(49): 67635–67641.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- LIANG J W, LI X N, ADAIR K R, et al. Metal halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54(4): 1023–1033.
- LUO J D, ZHANG Y X, CHENG X B, et al. Halide superionic conductors with non-close-packed anion frameworks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(17): e202400424.
- YU Y R, HUANG Y Y, XU Z B, et al. A high-voltage solid state electrolyte based on spinel-like chloride made of low-cost and abundant resources[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(24): 2315512.
- VAN LOON C J J, DE JONG J. Some chlorides with the inverse spinel structure[J]. *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 1975, 31(10): 2549–2550.
- SOLINAS I, LUTZ H D. Nonceramic preparation techniques for ternary halides AB_2X_4 with $\text{A} = \text{Mg, Mn, Zn}$; $\text{B} = \text{Li, Na}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$ [J]. *J Solid State Chem*, 1995, 117(1): 34–38.
- KANNO R, TAKEDA Y, YAMAMOTO O. Structure, ionic conductivity and phase transformation of double chloride spinels[J]. *Solid State Ion*, 1988, 28: 1276–1281.
- KANNO R, TAKEDA Y, YAMAMOTO O. Ionic conductivity of solid lithium ion conductors with the spinel structure: Li_2MCl_4 ($\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Cd}$)[J]. *Mater Res Bull*, 1981, 16(8): 999–1005.
- SONG Z Y, DAI Y M, WANG T R, et al. An active halide catholyte boosts the extra capacity for all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(33): 2405277.
- SUN T R, WANG Q H, LIAO J X, et al. Rational design for the potential substitute of sulfide in halide-based all solid-state lithium metal batteries[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2025, 679: 798–808.
- LI B, XIAN L, PENG J, et al. Improving the stability of Li_3HoBr_6 on metallic lithium by using a double-halogen strategy[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7(9): 3550–3557.
- LIU J, WANG S, QIE Y, et al. Identifying lithium fluorides for promising solid-state electrolyte and coating material of high-voltage cathode[J]. *Mater Today Energy*, 2021, 21: 100719.
- 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): 1803075.
- [35] 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: 4410.
- [36] 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.
- [37] LIANG J W, LI X N, WANG S, et al. Site-occupation-tuned superionic $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$ Halide solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(15): 7012–7022.
- [38] ZHOU L D, ZUO T T, LI C, et al. $\text{Li}_{3-x}\text{Zr}_x(\text{Ho/Lu})_{1-x}\text{Cl}_6$ solid electrolytes enable ultrahigh-loading solid-state batteries with a prelithiated Si anode[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(7): 3102–3111.
- [39] JEON H J, SUBRAMANIAN Y, RYU K S. Variation of electrochemical performance of Li_2ZrCl_6 halide solid electrolyte with Mn substitution for all-solid-state batteries[J]. *J Power Sources*, 2024, 602: 234343.
- [40] PAULING L. The nature of the chemical bond. iv. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms[J]. *J Am Chem Soc*, 1932, 54(9): 3570–3582.
- [41] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Cryst A*, 1976, 32(5): 751–767.
- [42] LI X N, LIANG J W, LUO J, et al. Air-stable Li_3InCl_6 electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(9): 2665–2671.
- [43] 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.
- [44] PARK J, HAN D, KWAK H, et al. Heat treatment protocol for modulating ionic conductivity via structural evolution of $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_6$ ($\text{M} = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$) new halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 130630.
- [45] ADELI P, BAZAK J D, PARK K H, et al. Boosting solid-state diffusivity and conductivity in lithium superionic argyrodites by halide substitution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(26): 8681–8686.
- [46] 4NISHITANI Y, ADAMS S, ICHIKAWA K, et al. Evaluation of magnesium ion migration in inorganic oxides by the bond valence site energy method[J]. *Solid State Ion*, 2018, 315: 111–115.
- [47] LI R, LU P S, LIANG X M, et al. Superionic conductivity invoked by enhanced correlation migration in lithium halides solid electrolytes[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(3): 1043–1052.
- [48] PAN J Y, GAO L, ZHANG X Y, et al. Exploring the underlying correlation between the structure and ionic conductivity in halide spinel solid-state electrolytes with neutron diffraction[J]. *Inorg Chem*, 2024, 63(7): 3418–3427.
- [49] SHEN L, LI J L, KONG W J, et al. Anion-engineering toward high-voltage-stable halide superionic conductors for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2408571.
- [50] YE Y, GU Z, GENG J Z, et al. Advanced high-entropy halide solid electrolytes enabling high-voltage, long-cycling all-solid-state batteries[J]. *Nano Lett*, 2025, 25(10): 3747–3755.
- [51] JUNG S K, GWON H, YOON G, et al. Pliable lithium superionic conductor for all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(5): 2006–2015.
- [52] WU H, QU J, YAN X L, et al. Revealing the underlying role of Li_2CO_3 in enhancing performance of oxyhalide-based solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(33): 2502067.
- [53] YANG Q F, XU J, FU X, et al. Atomic insight into Li^+ ion transport in amorphous electrolytes $\text{Li}_x\text{AlO}_y\text{Cl}_{3+x-2y}$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$, $0.25 \leq y \leq 0.75$)[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(3): 2309–2315.
- [54] JUNG J Y, JEONG H, KIM Y J, et al. Hierarchically coated halide layers: Enhancing the performance at composite cathode interfaces in solid-state Li–metal batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(21): 12405–12411.
- [55] SHI J T, YAO Z J, XIANG J Y, et al. High-conductivity Li_2ZrCl_6 electrolytes via an optimized two-step ball-milling method for all-solid-state lithium–metal batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2024, 12(5): 2009–2017.
- [56] BOHNSACK A, STENZEL F, ZAJONC A, et al. Ternäre halogenide vom typ A_3MX_6 . VI [1]. ternäre chloride der Selten-erd-elemente mit lithium, Li_3MCl_6 ($\text{M} = \text{Tb}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$): Synthese, kristallstrukturen und ionenbewegung[J]. *Zeitschrift Anorg Allge Chemie*, 1997, 623(7): 1067–1073.
- [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] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] WAN T H, CIUCCI F. Ab initio study of the defect chemistry and substitutional strategies for highly conductive Li_3YX_6 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, and I) electrolyte for the application of solid-state batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(8): 7930–7941.
- [62] 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.
- [63] HELM B, SCHLEM R, WANKMILLER B, et al. Exploring aliovalent substitutions in the lithium halide superionic conductor $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$)[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(12): 4773–4782.
- [64] 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: 3807.
- [65] CHEN J J, WANG Y, LIN Y K, et al. Scalable slurry-casting fabrication of ultrathin, flexible, and high-voltage halide-based composite solid-state electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Next Energy*, 2024, 4: 100120.
- [66] LUO J, SUN Q, LIANG J W, et al. Rapidly *in situ* cross-linked poly (butylene oxide) electrolyte interface enabling halide-based all-solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(9): 3676–3684.

作者贡献声明:

怡 勇、齐 绩、杨国威: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文
齐 绩、钟国彬、杨国威: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写
钟国彬、王昱杰: 完善论文框架、修订论文
刘 昊、王昱杰: 实验测试、参与数据分析

Research Progress on Halide Solid Electrolytes

QI Ji¹, ZHONG Guobin², YANG Guowei¹, LIU Hao², WANG Yujie², YI Yong¹

(1. Shenzhen Power Supply Co., Ltd, Guangdong Provincial Key Laboratory of Source-Grid-Load-Storage Interactive Collaborative Technology, Shenzhen 518000, Guangdong, China; 2. National Institute of Guangdong Advanced Energy Storage, Guangzhou 510080, China)

Extended Abstract

With the growing demand for large-scale energy storage systems, electric vehicles, and smart devices, the development of rechargeable batteries with a high energy density, a fast-charging capability, and a long cycle life becomes critically important. Although the existing lithium-ion batteries dominate the market, the organic liquid electrolytes used are flammable and pose a risk of thermal runaway, restricting their further application. In contrast, all-solid-state lithium batteries offer a highly promising solution to this challenge. To replace flammable liquid electrolytes with solid-state electrolytes (SSEs), all-solid-state lithium batteries significantly enhance thermal stability and enable the use of high-voltage cathode materials to increase energy density due to the wider electrochemical stability window of SSEs. Among the various solid-state electrolyte materials, halide solid-state electrolytes (HSSEs) have attracted much attention due to their unique combination of properties. They typically exhibit a high ionic conductivity, reaching $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature, which is comparable to some liquid electrolytes and sulfides. Furthermore, they possess a wide electrochemical window (*i.e.*, 3.0–5.0 V vs. Li^+/Li), making them compatible with high-voltage cathode materials, and demonstrate a good mechanical deformability, which facilitates an intimate solid-solid interfacial contact. This review summarizes the key progress in understanding HSSEs, focusing on their classification, ion transport mechanisms, synthesis methods, and performance optimization strategies, while also outlining the current challenges and future directions.

Firstly, for material systems, researchers propose a classification system based on the valence state of the central metal ion, dividing halide electrolytes into three categories, *i.e.*, 1) divalent metal-based electrolytes (*e.g.*, Li_2MX_4), which typically exhibit spinel-type structures but generally suffer from low ionic conductivity ($<10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 2) trivalent metal-based electrolytes (*e.g.*, Li_3MX_6), the most widely studied class, whose conductivity is highly sensitive to crystal structure and lithium-ion/vacancy distribution, and 3) tetravalent metal-based electrolytes (*e.g.*, Li_2MCl_6 , $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), represented by Li_2ZrCl_6 ($0.81\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), which combine good stability and cost-effectiveness, showing a great potential for practical application. In terms of ion transport mechanisms, research reveals the decisive influence of the anion framework on lithium-ion diffusion behavior. Cation doping (*e.g.*, introducing Zr^{4+} , In^{3+}) introduces additional lithium sites and vacancies, thereby reducing migration barriers and constructing interconnected three-dimensional diffusion networks. Anion doping also proves highly effective, *i.e.*, oxygen doping can induce amorphization, creating a more disordered local structure that facilitates rapid lithium-ion hopping, as seen in the superionic amorphous $x\text{Li}_2\text{O}-\text{TaCl}_5$ system, which achieves an ionic conductivity of $6.6\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; fluorine doping can form stable, passivating interfacial layers, thereby enhancing high-voltage stability. The existing research on amorphous halide electrolytes emerges as a new frontier. These materials can possess lower activation energies and more efficient percolative ion transport due to their lack of long-range order. To further enhance the comprehensive performance of halide electrolytes, researchers also develop various modification strategies. Chemical doping, which modulates the lattice structure and defect chemistry by introducing heteroatoms, becomes a primary approach of improving ionic conductivity. Composite electrolyte design achieves synergistic effects *via* combining halide electrolytes with other materials.

Summary and Prospects HSSEs emerge as a highly promising material for next-generation all-solid-state lithium batteries. Their unique combination of high ionic conductivity, wide electrochemical window, and good mechanical properties makes them key materials for achieving high energy density and safe energy storage. Significant progress is made in understanding the classification of crystalline and amorphous halide materials, elucidating their ion transport mechanisms, and developing diverse synthesis and modification strategies to tailor their properties.

Despite this significant progress, several challenges are addressed to fully realize their potential. 1) Improving the ionic conductivity of fluoride-based electrolytes: Although fluorides offer the advantage of high-voltage stability, their ionic conductivity remains rather low. Future research must focus on overcoming this bottleneck through novel structural design, doping strategies, or the development of amorphous fluoride phases; 2) Enhancing electrochemical stability against lithium metal anodes: When halide solid-state electrolytes come into contact with lithium metal anodes, their metal cations are susceptible to reduction, leading to interfacial instability and capacity decay. Therefore, the rational design of stable artificial solid-electrolyte interphase layers that can both protect the electrolyte from reduction and ensure smooth lithium-ion transport is crucial; 3) Deepening the understanding of amorphous transport mechanisms: Although amorphous halides exhibit a superior conductivity, the fundamental principles governing ion transport in these disordered structures are not yet fully understood. Advanced characterization techniques and theoretical simulations are needed to elucidate the roles of dynamic structural relaxation and local chemical environments; and 4) Developing scalable and sustainable synthesis methods: Moving beyond laboratory-scale synthesis to develop cost-effective, environmentally friendly, and scalable production methods is key to commercialization. This includes exploring and optimizing water-based or solvent-based synthesis routes for a wider range of materials. The focused research will pave a way for the practical application of halide solid-state electrolytes. Their successful integration into all-solid-state lithium batteries holds a potential to revolutionize energy storage, providing safer, more powerful, and longer-lasting batteries for a wide range of applications, from consumer electronics to electric vehicles and grid-scale energy storage.

Keywords halide solid electrolyte; structure; transmission mechanism; synthesis path; modification