

卤化物基固态电池正极界面问题及其改性策略

黄 卿^{1,2}, 王明坛², 李 峥^{1,2}, 田传进¹, 张 雪²

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001; 2. 清陶(昆山)能源发展集团股份有限公司, 江苏 昆山 215334)

摘 要: 卤化物固态电解质因兼具较高的离子电导率、优异的电化学稳定性及良好的可加工性, 被视为制备高能量密度全固态电池的重要固态电解质材料。然而, 在卤化物基固态电池复合正极中, 固态电解质与正极材料颗粒的界面处仍存在显著的界面接触失效以及界面副反应等问题, 从而恶化了固态电池的动力学性能及循环稳定性。本文系统综述了近年来关于卤化物复合正极中界面研究的相关报道, 对卤化物固态电解质与活性材料间的界面问题进行了系统性的阐述, 并对卤化物复合正极在材料优化、界面修饰等方面的未来发展方向进行了展望。本文旨在为构建高性能卤化物全固态电池提供系统性的科学参考与设计思路。

关键词: 卤化物基固态电池; 正极界面反应; 失效机制; 材料设计; 结构优化

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3300-15

网络出版时间: 2026-01-30



自 20 世纪 90 年代以来, 传统的锂离子电池已广泛应用于消费电子、电动汽车及储能系统^[1]。然而, 液态电解液的易燃特性及高温下的隔膜熔缩等问题导致安全隐患日益凸显, 限制了其在高能量密度储能领域的进一步发展^[2]。相比之下, 全固态电池由于采用不可燃的固态电解质和耐高温的固态电解质膜, 具有高安全性、高能量密度等优势, 被视为下一代电池技术的重要发展方向^[3-4]。

固态电解质主要分为聚合物、氧化物、硫化物和卤化物 4 类, 其中, 卤化物固态电解质在近年来备受关注。这类材料兼具高氧化稳定性、高可加工性和高离子电导率, 能够显著增强复合正极的电化学稳定性和热稳定性, 成了复合正极用固态电解质的首选^[5-6]。在大多数情况下, 卤化物固态电解质的分子式可描述为 Li_aMX_b 三元化合物, 其中 M 代表中心元素, X 为卤素元素(包括 F、Cl、Br 和 I), a

与 b 为化学计量数(其取值由 Li、M 和 X 的电荷平衡与结构配位环境共同决定)。随着卤化物固态电解质中心元素的改变, 其晶体结构、离子传输机制和电化学性能可能会有所不同。因此, 根据中心元素的不同, 卤化物固态电解质可分为二价金属、三价金属、四价金属和非金属中心元素 4 类^[7-8]。典型代表如 Li_3InCl_6 (LIC)、 Li_3YCl_6 (LYC)、 Li_2ZrCl_6 (LZC)、 Li_3ScCl_6 (LSC)等, 其室温离子电导率可达 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 并表现出优良的空气稳定性与可加工性, 成为匹配固态电池复合正极的理想候选材料。此外, 卤化物固态电解质较低的杨氏模量赋予其较好的机械柔性, 有利于在循环过程中保持界面接触稳定。因此, 卤化物固态电池能够兼顾高能量密度与氧化稳定性, 因而展现出了巨大的发展潜力^[9-12]。

然而, 尽管卤化物电解质展现出上述优异的性能, 但在复合正极中仍存在显著的界面问题。首先,

收稿日期: 2025-11-14。 修订日期: 2025-11-26。

基金项目: 国家自然科学基金(52162028); 江西省科技厅自然科学基金(20232ACB204011, 20224BAB204001); 景德镇市陶瓷产业重大攻关项目(2023ZDGG001); 江苏省前沿技术研发项目(BF2024033); 苏州市科技计划项目(ZXL2023236); 低成本卤化物基全固态锂电池关键材料及界面研究(BK20250539)。

第一作者: 黄 卿(1999), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李 峥(1984), 男, 博士, 高级工程师;

田传进(1980), 男, 博士, 副教授;

张 雪(1994), 女, 博士, 高级工程师。

Received date: 2025-11-14. Revised date: 2025-11-26.

First author: HUANG Qing (1999-), male, Master candidate.

E-mail: hq990907@126.com

Correspondent author: LI Zheng (1984-), male, Ph.D., Senior Engineer.

TIAN Chuanjin (1980-) male, Ph.D., Associate Professor.

ZHANG Xue (1994-) female, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: lizheng@jsqingtiao.com; tianchuanjin@jcu.edu.cn; zhangxue@qingtiao.pro

在循环过程中, 由于活性物质的体积变化导致活性物质与固态电解质界面接触失效, 使得界面阻抗持续上升^[13]; 其次, 卤化物电解质在高电势下容易发生卤素氧化, 导致界面处生成电子绝缘的副产物 (LiCl 以及 Cl_2^- 的氧化产物等), 从而阻碍界面锂离子传输^[14,15]; 此外, 固态电解质与正极之间存在明显的能带错配, 容易在界面处形成空间电荷层, 进一步抑制界面离子迁移^[16,17]。

针对上述问题, 目前, 学术界已经提出了多种策略以强化卤化物复合正极中界面处的离子传输稳定性。一方面, 可以通过电解质优化(如阳离子掺杂、阴离子取代、高熵策略、表面包覆等)提升其本征抗氧化能力^[14,18]; 另一方面, 可以借助正极表面修饰(如 LiNbO_3 涂层或原位生成富含 LiF 的正极电解质界面层)有效阻隔活性物质与电解质的

直接接触, 进而抑制界面副反应^[19,20]。此外, 结构设计与加工工艺的协同优化(如合理的组分比例调控、单晶正极设计、干法压实与溶剂层压工艺等), 也可进一步改善复合正极的离子/电子传输网络与界面致密性, 从而显著降低界面阻抗并延长循环寿命^[21,22]。

综上所述, 卤化物固态电池正极界面问题已成为当前全固态电池研究的前沿热点与核心挑战。本文旨在系统梳理近年来该领域的研究进展, 重点讨论了卤化物固态电池正极界面的失效机理, 并详尽阐述了通过材料设计、界面与结构优化实现稳定界面的策略(图 1)。通过上述系统性分析, 本文希望为卤化物固态电池材料优化与产业化发展提供理论基础与研究方向, 为构筑下一代高能量密度固态电池体系提供科学依据。

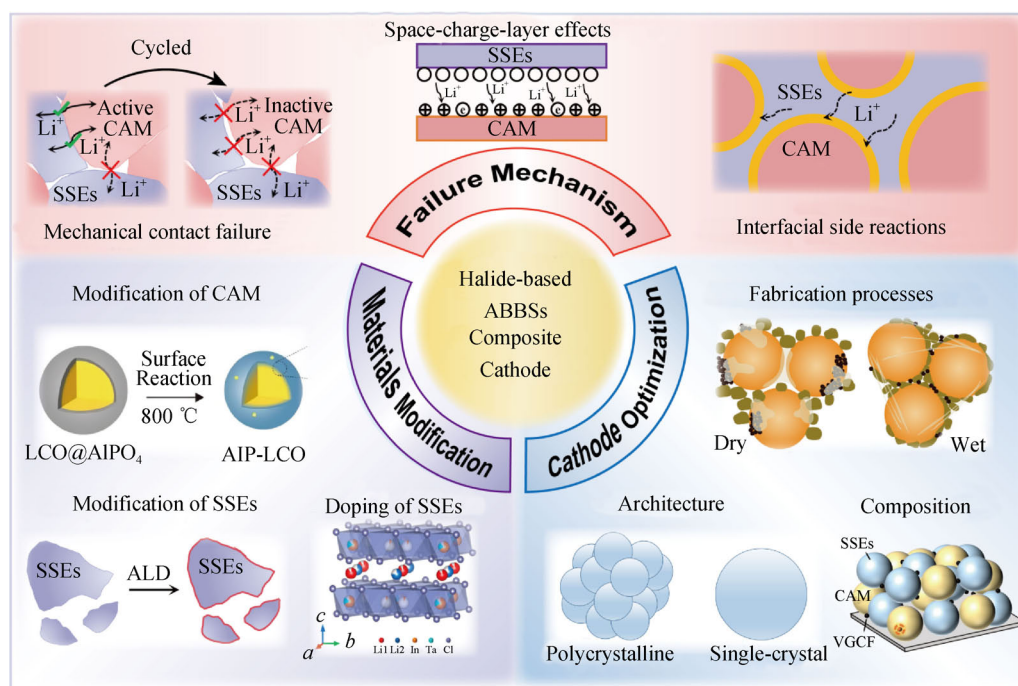


图 1 卤化物基固态电池正极界面问题及其改性策略

Fig. 1 Cathode interfacial challenges and mitigation strategies in halide-based all-solid-state batteries

1 正极材料/电解质界面失效机制

1.1 机械接触失效

在固态电池的复合正极中, 机械接触失效主要源于循环过程中电极材料各向异性的晶格体积变化。这一过程会引发 2 方面的不利影响: 一是电极材料易形成微裂纹或发生颗粒破碎, 甚至会导致初次颗粒内部的 2 次颗粒之间失去紧密连接(图 2a)^[23], 在传统液态锂离子电池中, 电解液能够渗入

这些裂纹并维持离子传输路径的完整性。然而, 在固态电池体系中, 固态电解质无法渗透至颗粒内部, 因此, 裂纹产生后, 失去连接的二次颗粒会丧失电化学活性, 进而导致容量的降低^[24]; 二是体积膨胀与收缩还会导致电极材料与固态电解质之间的界面接触退化, 破坏锂离子传输通道, 从而导致界面处离子传输动力学的降低(图 2b)^[25]。

1.2 空间电荷层效应

空间电荷层效应是固态电解质与电极材料界面

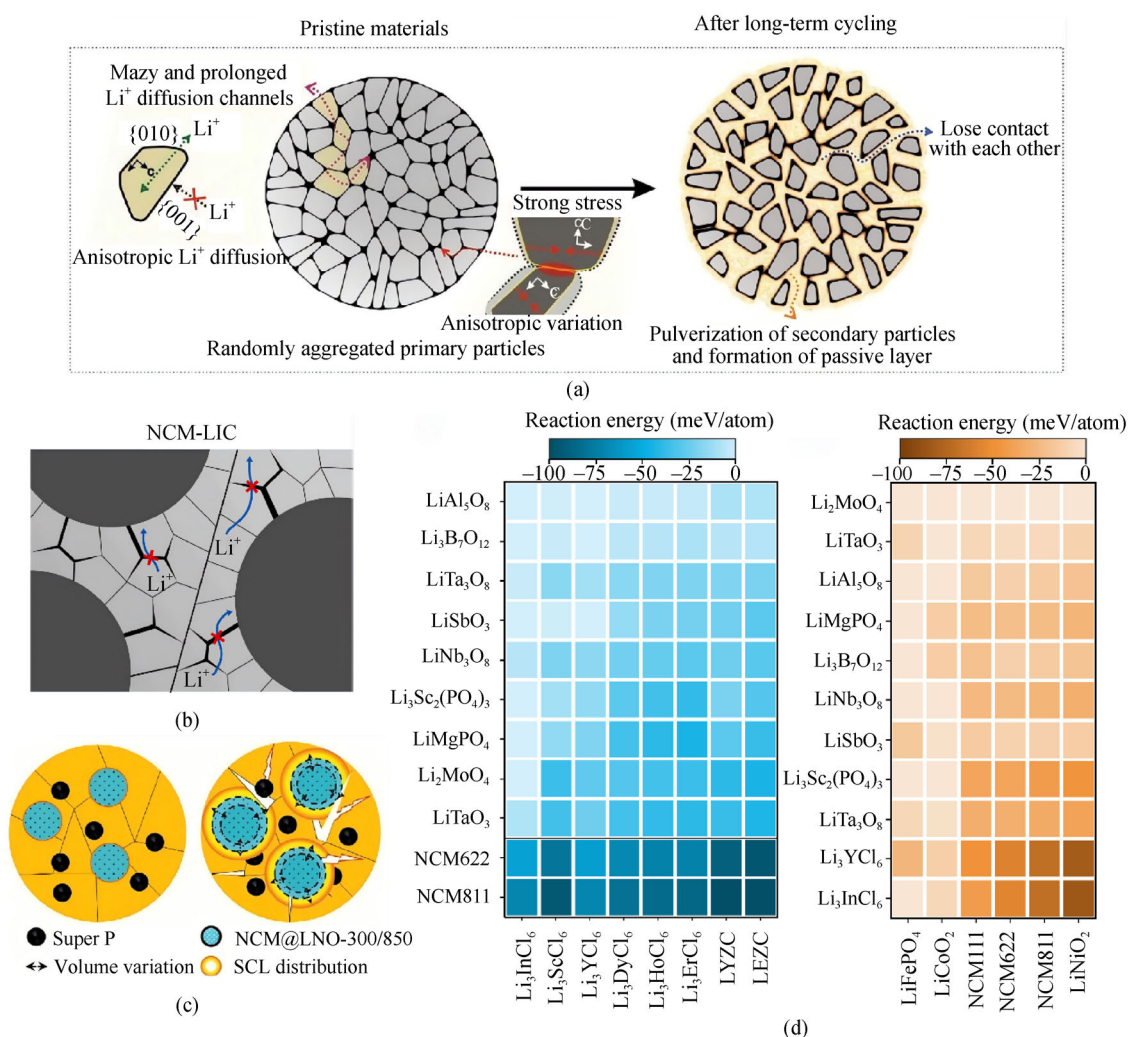


图 2 (a)循环前后 NCM 材料的结构及特征变化示意图^[23]; (b)NCM-LIC 材料随 LIC 固态电解质变化的退化行为示意图^[25]; (c)固态电池正极界面空间电荷层诱导失效机制的示意图^[26]; (d)固态电解质与正极材料、正极材料与涂层材料及固态电解质之间相互反应能的热图^[27]

Fig. 2 (a) Schematic of structural and characteristic changes in NCM materials before and after cycling^[23]; (b) Schematic of degradation behavior of NCM-LIC materials with varying LIC solid-state electrolytes^[25]; (c) Schematic of failure mechanism induced by space charge layer at the solid-state battery cathode interface^[26]; (d) Heatmap of interaction energies between solid-state electrolytes and cathode materials, cathode materials and coating materials, and between solid-state electrolytes^[27]

处普遍存在的现象(图 2c)^[26]。当电极材料与固态电解质接触时,电极较高的电化学势会驱动 Li⁺自电解质一侧迁移至电极一侧,从而在界面形成锂耗竭层,并伴随产生内建电场。该反向电场会抑制 Li⁺的进一步迁移,直至界面达到动态平衡,最终导致电解质侧出现锂耗竭区而电极侧形成锂富集区。其中,电解质侧的锂耗竭层由于缺乏电荷载体而呈现高电阻特性,成为限制 Li⁺传输的主要瓶颈。空间电荷层效应形成过程本质上是由电极与电解质之间化学势差驱动的界面电荷重分布,同时受到界面电场的调控^[28]。理论模型表明,空间电荷层的厚度依赖于两相接触时的化学状态差异,并会随着动态平衡过程而发生变化^[17]。因此,在正极-电解质界面引入功

能性涂层或使用调控手段,可以有效降低空间电荷层厚度,从而提升界面处 Li⁺的快速传输性能。

1.3 界面副反应

复合正极处界面的副反应包括固态电解质与电极材料间的氧化还原反应以及固态电解质本身的电化学氧化反应。固态电解质与电极材料间的氧化还原反应可以通过两者之间的反应能来定量表征(图 2d)^[27]。Chun 等研究表明,不同的卤化物固态电解质与磷酸铁锂(LiFePO₄)和钴酸锂(LiCoO₂)的相互反应能均低于 50 meV·atom⁻¹,说明卤化物与这 2 类正极材料具有良好的界面相容性。然而,卤化物与 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂的反应能可高达 100 meV·atom⁻¹,这将诱发固态电解质分解,导致副相生成、界面阻

抗增加,并最终加速电化学性能退化。固态电解质的化学稳定性可由最低未占据分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO)的能量进行判定。通常情况下,较高的 LUMO 能量意味着更强的耐还原性,而较高的 HOMO 能量则代表更好的抗氧化性。例如, Kochetkov 等^[29]通过紫外光电子能谱直接测出卤化物电解质 LIC 和 $\text{Li}_2\text{Sc}_{1/3}\text{In}_{1/3}\text{Cl}_4$ (LSIC)的 HOMO 能量分别为 8.48 eV 和 8.81 eV,并经过循环伏安测试了对应的氧化电位,结果表明,较高的 HOMO 能量的 LSIC 表现出了更高的氧化稳定性。在固态电池中,当固态电解质的 HOMO 能级高于正极的费米能级时,电子会自发地从电解质迁移至电极,引发电解质的氧化分解^[30-32]。卤化物固态电解质分解后会在界面处生成金属氧化物、金属卤化物等副产物,这些产物共同组成正极电解质界面层(CEI)。在充电过程中,随着 Li^+ 持续脱嵌,电极与电解质之间的电化学势差进一步扩大,从而加剧 CEI 的形成与累积。这种副产物积聚不仅显著增加界面阻抗,抑制离子传输,也会削弱电池的可逆容量与循环寿命。值得注意的是,CEI 的生成同时具有一定的自钝化效应,能够在电极与固态电解质之间形成一层保护屏障,部分抑制持续的副反应。因此,平衡界面稳定性与离子传输效率成了提升固态电池性能的关键。

2 解决策略

针对卤化物固态电解质在正极界面所面临的机械接触失效、空间电荷层效应界面分解等问题,目前研究已提出多种解决思路。从总体上看,这些策略可归纳为固态电解质掺杂、固态电解质表面修饰、正极表面修饰,以及复合正极组分、结构、工艺的优化:一方面,通过电解质本征优化与正极表面改性从而提高界面化学与电化学稳定性,抑制副反应的发生;另一方面,通过复合电极在组成比例、颗粒结构及加工工艺上的优化,实现更优越的离子/电子传输网络与更稳固的界面接触。二者相辅相成,共同推动卤化物固态电池的性能提升。

2.1 固态电解质改性

卤化物电解质在高电压条件下往往会出现卤素氧化、副产物生成等问题,从而导致界面阻抗增加与循环性能衰退。通过电解质改性策略,可以提升界面稳定性,如阳离子掺杂、阴离子取代、混合掺杂、表面包覆等策略,提升材料的本征电化学稳定性,并在循环过程中形成稳定的正极电解质界面层,

以维持固态电池的循环稳定性。

2.1.1 固态电解质掺杂 卤化物电解质在高电压下容易发生卤素氧化分解,并在界面形成副产物,进而阻碍界面处的 Li^+ 传输。目前,已有多种电解质调控策略可提升电解质本征电化学稳定性,减缓其在高电压下的氧化分解。

1) 阴离子调控。电解质的本征电化学稳定性主要由其电化学窗口决定,而卤化物固态电解质的氧化电位主要取决于卤素阴离子的电负性($\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$)^[33, 34],例如, Shen 等^[35]合成的 $\text{Li}_{2.5}\text{ZrCl}_3\text{F}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ (LZCFO)固态电解质结合了 F^- 的热力学高电压稳定性,显著提升了电解质的抗氧化能力(4.87 V),并且 F^- 的引入促进了富 F 正极电解质界面层的形成,有效抑制了正极与电解质间的副反应(图 3a),使用 LZCFO 匹配 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极组装的全固态电池在 0.1 C 下放电比容量达 $207.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,500 次循环后容量保持率为 81.2%。另外, Maas 等^[36]使用 Br 取代制备的 $\text{Li}_3\text{YBr}_{1.5}\text{Cl}_{4.5}$ 在保持高氧化稳定性的同时离子电导率比 Li_3YCl_6 提升了 2 个数量级,平衡了导电性与稳定性之间的矛盾(图 3b),证明了阴离子调控优化是设计高性能固态电解质的有效策略。

2) 阳离子掺杂。阳离子掺杂会改变电解质的能级带隙宽度,最高占据分子轨道能级较低的元素不易失去电子,具有更好的氧化稳定性;而最低未占据分子轨道能级较高的元素不易获得电子,具有更好的还原稳定性。例如, Xu 等^[37]基于功函数理论和原子轨道理论,设计了金属元素为 Yb 和 Zr 的 $\text{Li}_{2.556}\text{Yb}_{0.492}\text{Zr}_{0.492}\text{Cl}_6$, Yb 元素拥有稳定的电子结构,可拓宽电化学窗口,而 Zr 的引入形成稳定的 Zr—Cl 键(键长约 2.3 Å),进一步将氧化电位提升至 4.5 V,可直接匹配高电压正极(图 3c)。类似地, Ye 等^[38]采用高价阳离子(如 Ta^{5+})掺杂 LIC,系统设计了一系列高价锂氯化物化合物,其中 $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ 在 30 °C 条件下离子电导率高达 $4.47 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,电化学氧化起始电压可达 5.13 V(图 3d),这主要归因于高价元素(如 Ta^{5+})的引入增强了晶格的结构稳定性,进而拓宽了电解质的电化学窗口。高压测试(4.6 V)显示,该电解质能有效抑制正极材料的结构退化,证实了正极-电解质界面的稳定性。采用 LCO 正极的电池在 4.6 V 高电压、4 C 倍率、活性物质载量 $7.52 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下循环了 1400 次后,容量保持率超过 70%。此外, Zhou 等^[39]将 $\text{Li}_{2.6}\text{Zr}_{0.4}(\text{Ho}/\text{Lu})_{0.6}\text{Cl}_6$ 固态电解质与 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极进行组合,

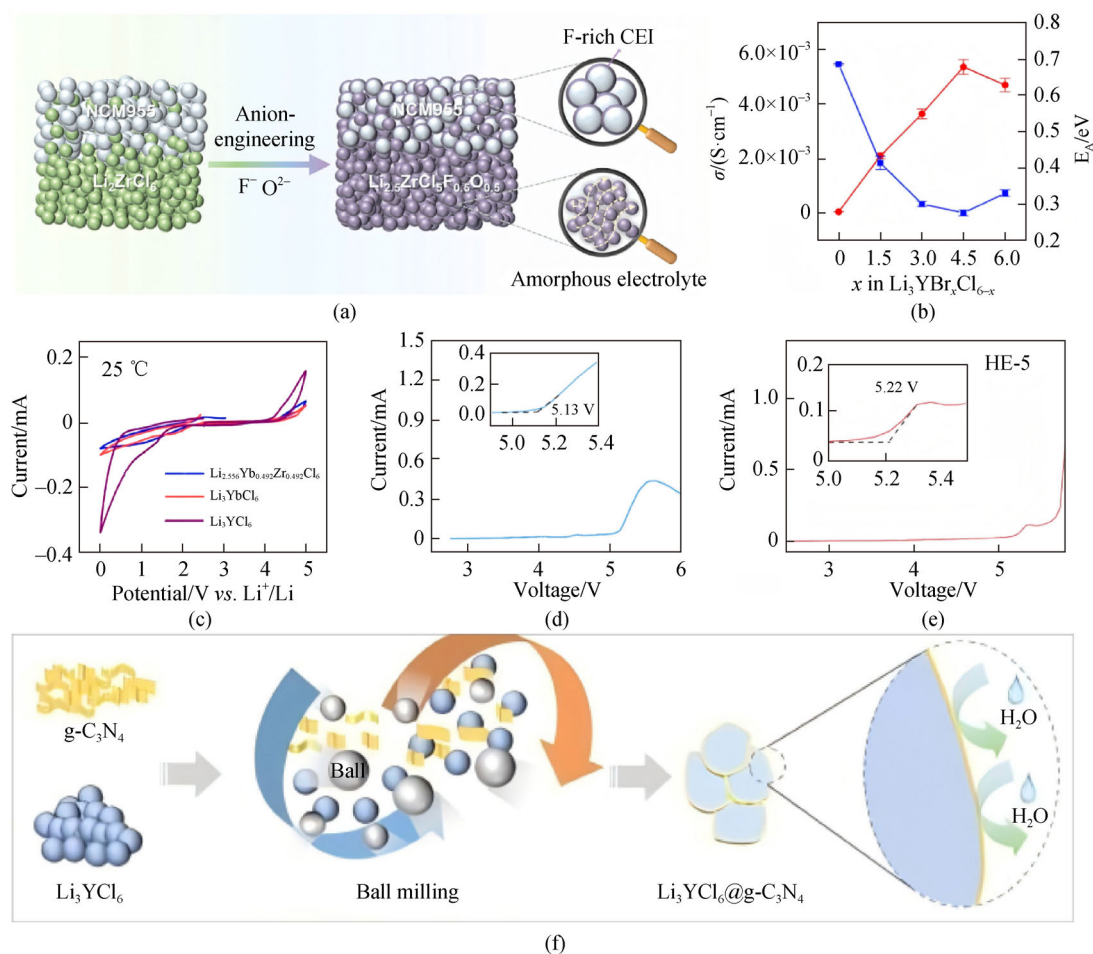


图3 (a)用于全固态电池的高电压稳定卤化物 LZCFO 的示意图^[35]; (b) $\text{Li}_3\text{YBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ 在 30 °C 下的离子电导率及由阿伦尼乌斯关系拟合得到的活化能^[36]; (c) $\text{Li}_{2.556}\text{Yb}_{0.492}\text{Zr}_{0.492}\text{Cl}_6$ 、 Li_3YbCl_6 和 Li_3YCl_6 的循环伏安曲线^[37]; (d) $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ 卤化物固态电解质的线性扫描伏安曲线^[38]; (e) $\text{Li}_{2.2}\text{In}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ 卤化物固态电解质的线性扫描伏安曲线^[40]; (f)通过球磨法用 C_3N_4 包覆 LYC 的示意图^[42]

Fig. 3 (a) Schematic of high voltage stable halide LZCFO for all-solid-state batteries^[35]; (b) Ionic conductivity of $\text{Li}_3\text{YBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ at 30 °C and activation energy fitted from the Arrhenius relation^[36]; (c) Cyclic voltammetry curves of $\text{Li}_{2.556}\text{Yb}_{0.492}\text{Zr}_{0.492}\text{Cl}_6$, Li_3YbCl_6 and Li_3YCl_6 ^[37]; (d) Linear sweep voltammetry curve of $\text{Li}_{2.6}\text{In}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ halide solid-state electrolytes^[38]; (e) Linear sweep voltammetry curve of $\text{Li}_{2.2}\text{In}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ halide solid-state electrolyte^[40]; (f) Schematic of C_3N_4 -coated LYC via ball milling^[42]

结果显示该电解质在 4.3、4.6 V 和 4.8 V 的截止电位下均能形成稳定的 CEI，均展现出更好的界面兼容性和更长的循环稳定性(图 3e)。以上研究表明阳离子掺杂策略能够改善卤化物固态电解质与正极材料的界面兼容性，为开发高能量密度全固态电池拓宽了道路。

3) 高熵卤化物电解质。除了单一元素掺杂外，多元素的掺杂能够平衡多种材料的优势，共同提升电解质的物化性质。Ye 等^[40]研究发现，多元素掺杂 $\text{Li}_{2.2}\text{In}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cl}_6$ 的卤化物固态电解质增加了构型熵，降低了吉布斯自由能，从而稳定了晶体结构，进一步提高了电解质的抗氧化能力，使其在 5.22 V 高压条件下不易氧化分解(图 3e)，表现出优越的稳定性。将其与 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极匹

配构建的全固态电池在 2 C 倍率下循环 400 次后容量保持率达 70%，在 5.5 V 高工作电压下循环 110 次后仍保持 70% 以上，展现出优异的倍率性能和循环性能，验证了高熵卤化物在高电压界面的稳定性。Song 等^[14]研究发现，电解质中的高熵效应会导致局部晶格畸变，限制了氯离子(Cl^-)的振动范围，使其分布更加局域化，这将直接削弱 Cl^- 的氧化动力学，使得 Cl^- 更难被氧化，从而将电解质的电化学稳定窗口从 4.25 V 提升至 4.40 V，且循环后电池正极界面处有害的氯化物产物显著减少，表明界面副反应得到了有效抑制，在固态电池中，高熵固态电解质也展现出更低的界面电荷转移电阻。

2.1.2 固态电解质表面修饰 除电解质本体掺杂优化外，表面包覆也是一种有效提升固态电解质界

面稳定性的策略。通过在电解质表面构建保护层, 可显著增强其对空气的稳定性, 并抑制其在界面处的氧化分解反应。例如, Wang 等^[41]通过粉末原子层沉积技术在卤化物固态电解质 LIC 表面包覆超薄 Al_2O_3 层, 显著提升了其空气稳定性。表征结果显示, Al_2O_3 涂层均匀覆盖于电解质表面且不改变其晶体结构, 但能将材料的吸水速率降低至原始样品的 25%, 并将液化时间延长近 7 倍, 抑制了电解质水解产酸和腐蚀铝集流体的副反应, 为改善卤化物电解质的实际应用稳定性提供了有效策略。类似地, Long 等^[42]采用 C_3N_4 涂层对 Li_3YCl_6 卤化物固态电解质进行表面改性, 显著提升了全固态电池的性能(图 3f)。组装 LCO 正极的全固态电池测试表明, 包覆后的电解质在 0.1 C 倍率下可实现 $142 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量和 98.6% 的初始库伦效率, 且循环 50 次后电压偏移极小, 显著优于未包覆的电池。该策略可通过简单的球磨工艺实现, 为卤化物电解质的实际应用提供了可行方案。

综上, 通过阴离子取代、阳离子掺杂、高熵设计以及表面包覆等策略, 可以有效提升卤化物电解质在正极界面的稳定性, 为构建稳定的正极界面提供了材料优化方向。在此基础上, 卤化物固态电解质的优化可以围绕“成分-能带-界面”三者协同展开: 以阴/阳离子协同调控为抓手, 利用 F/Cl/Br 元

素的梯度与高价金属离子掺杂相结合, 在不牺牲室温离子电导率的前提下提升氧化上限, 并通过高熵多元设计调控能级带隙宽度, 提高构型熵、稳定晶格以及抑制高压氧化, 为高能量密度的固态电池提供更多的界面优化策略。

2.2 正极材料改性

除了优化电解质本身外, 针对正极活性物质表面进行修饰也是缓解界面副反应的关键手段。由于卤化物电解质在高电压条件下仍会发生分解, 与高电压正极直接接触会导致界面副产物的生成从而增加阻抗。通过在正极颗粒表面引入保护层, 可以有效隔绝直接接触、抑制副反应, 同时维持离子传输通路的连续性。

常见的策略是在正极材料表面引入特定的涂层, 使得正极材料在循环过程中保持结构稳定, 并形成化学惰性的缓冲层, 有效降低电解质分解和界面阻抗增加的问题。该类涂层通常具备较高的离子电导率和良好的电子绝缘性, 适合作为界面保护层。例如, Zhang 等^[43]通过表面晶格掺杂策略稳定全固态电池中正极界面, 在 LiCoO_2 (LCO) 表面构建均匀的 AlPO_4 纳米涂层, 并在高温烧结过程中引发 Al^{3+} 扩散进入 LCO 表面晶格, 形成一种阳离子无序的外延层, 同时生成 Li_3PO_4 纳米颗粒(图 4a)。一方面,

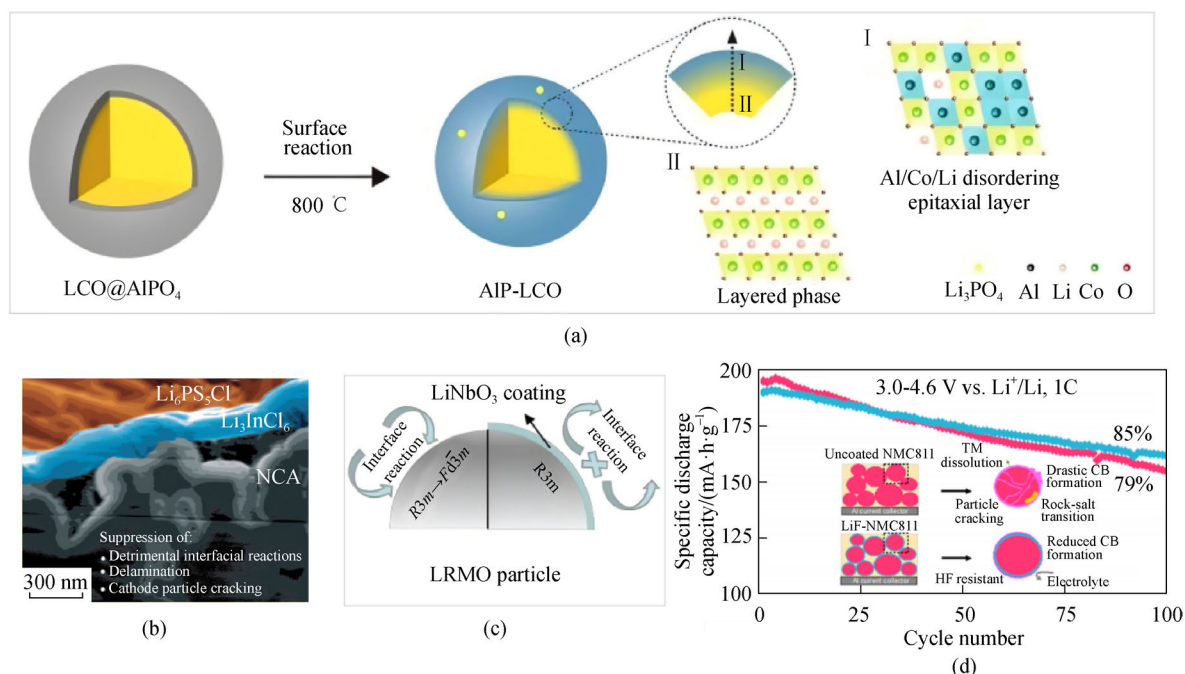


图 4 (a) 通过表面晶格掺杂在 LCO 表面重构示意图^[43]; (b) LIC 在正极材料表面包覆结构示意图^[44]; (c) LiNbO_3 在正极材料表面包覆作用示意图^[20]; (d) LiF 涂层作用机制示意图及其电化学性能结果^[19]

Fig. 4 (a) Schematic of surface lattice doping for reconstruction on the surface of LCO^[43]; (b) Schematic of LIC coating structure on the cathode material surface^[44]; (c) Schematic of LiNbO_3 coating effect on the cathode material surface^[20]; (d) Schematic of LiF coating mechanism and its electrochemical performance^[19]

高了表面锂化学势,可抑制 LIC 电解质的氧化分解;另一方面,其间的 Li_3PO_4 纳米颗粒促进了锂离子传输,缓解循环过程中的机械应力,防止颗粒开裂,显著提升了正极界面的稳定性。类似地, Jin 等^[44]使用 LIC 涂层对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料形成保护作用(图 4b)。通过机械混合在正极颗粒表面形成约 180 nm 厚的 LIC 涂层,并通过飞行时间 2 次离子质谱和原位同步辐射等表征手段验证了该涂层的作用:有效抑制了电解质与正极颗粒之间的界面副反应和正极颗粒开裂。该实验结果表明, LIC 涂层的应用显著提高了电池的初始放电容量(从 $71.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升至 $148.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和循环稳定性(200 次循环后容量保持率为 80.1%)。此外, Zhong 等^[45]在研究 LiNbO_3 包覆的正极材料对界面演化的影响时,通过创新性地搭建操作 XPS 技术平台,实现了对固态电池正极-电解质界面的静电势分布和化学演化的实时、原位监测。在电池的充放电过程中,实时采集 XPS 数据,监测正极和电解质界面区域各元素的化学态和结合能变化,证明了卤化物电解质与正极材料具有更好的界面兼容性。为深入理解界面失效机制和指导界面改性提供了强有力的工具。

综上所述,正极表面修饰通过构筑外加保护层,可有效抑制卤化物电解质-正极界面的副反应并维持正极晶体结构的完整性,从而保证了固态电池的长循环寿命与高电压运行^[46]。在此基础上,未来的表面修饰设计应优先开发高 Li^+ 电导且电子绝缘的超薄保护层,并以“电解质 HOMO—正极费米能级”匹配为原则,构建带隙宽、价带位置较低电子阻隔层(图 4c~图 4d)(如 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SiO_3 、富 LiF 的 CEI,或 LIC/LZC 等卤化物薄层)^[47, 48],以削弱跨界面的电解质氧化。同时,针对循环过程中的体积变化与应力积累,应引入高韧性/应变缓释的弹性涂层以缓和颗粒开裂与界面接触失效,进一步降低界面阻抗并提升复合正极的结构与电化学稳定性。

2.3 复合正极的优化

复合正极的整体结构设计在提升卤化物固态电解质与正极材料的界面稳定性中具有关键作用。复合正极通常由活性物质、固态电解质和导电剂 3 部分组成,其组分比例、颗粒形貌以及加工工艺会共同影响离子与电子的传输通道、界面接触状态及电极的力学稳定性。若组分分布不合理,易导致离子传输受阻或界面极化加剧;若颗粒结构设计不当,则可能在循环过程中引发应力集中和微裂纹;而不恰当的加工工艺则会破坏电解质结构或削弱界面结

合效果。因此,复合正极的优化应围绕“组分匹配-结构调控-工艺工程”3 个维度协同开展,以兼顾离子/电子传输效率、界面稳定性与电极能量密度,实现高性能卤化物全固态电池。

2.3.1 复合正极组分的优化 复合正极的组分比例影响着卤化物固态电池性能,合理的组分分布不仅关系到离子与电子的传输效率,还直接影响界面接触状态及电极整体的能量密度。在固态电池复合正极中,不同组分间的比例需要在电化学性能和能量密度之间取得平衡^[22]。一方面,提高活性物质含量有助于提升电池的能量密度,但若比例过高,则会削弱离子传输通路的连续性,导致电解质颗粒分布不均匀,从而引发界面极化和容量衰减;另一方面,增加电解质含量能够改善离子导通网络,降低界面阻抗,但也会降低活性物质的比例,进而影响能量密度。对于导电剂,虽然有助于形成连续的电子传输网络,但过量导电剂会造成副反应加剧或界面阻抗上升。因此,如何实现三者之间的最优匹配,是复合正极设计的核心问题。

现有理论计算模型表明,在均匀分布的复合正极中,需要考虑固固接触导致的孔隙率的影响,故而活性物质体积分数最佳范围在 60%~70%之间^[49, 50]。同时, Shen 等^[51]实验研究也表明,使用 $\text{Li}_3\text{YBrCl}_5$ 匹配 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 的固态电池,在活性物质中等负载时[65%(质量分数)~70%], 0.1 C 下能发挥 $177 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量,而当活性物质达到高负载时(85%),容量发挥只有 $38 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,电池性能明显下降,说明了活性物质负载量对电池性能有着巨大的影响(图 5a)。此外, Shao 等^[52]研究发现,在采用 $\text{Li}_{2.6}\text{Er}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Cl}_6$ 卤化物固态电解质的全固态电池中,碳添加剂(VGCF)能够显著提升电池性能。在 LiCoO_2 正极中添加 5%的 VGCF 后,电池的初始放电容量从 $125.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升至 $147.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 5b)。这主要得益于 VGCF 在复合正极内部构建了高效的电子导电网络,显著改善了电极的电子传导能力。同时, VGCF 还增强了电池的循环稳定性,在 0.1 C 倍率下循环 100 次后,含有 VGCF 的电池容量保持率达到 80%,远高于不含 VGCF 电池的 72%(图 5c)。通过电化学阻抗谱分析表明,碳添加剂有效降低了电极-电解质界面的电荷转移电阻和界面电阻,从而优化了反应动力学(图 5d)。需要注意的是,过量的碳或高比表面积的碳材料会形成过于广泛的电子导电表面,进而加剧固体电解质的分解,导致副反应增加,最终影响固态电池的性能。例如, Li 等^[53]

为研究电子传输行为及其与界面降解的关联性, 采用原位电化学原子力显微镜结合改进的开尔文探针力显微镜, 通过虚拟接地技术消除电子电化学电位的影响, 直接测量由复合正极各组分间功函数差异驱动产生的接触电流, 该技术能同步获取表面形貌、界面杨氏模量和接触电流分布, 实现纳米尺度界面

电子传输的可视化。该工作首次实现纳米尺度上的可视化, 并定量分析了全固态电池复合正极界面的电子传输行为及其与界面降解的动态关联, 明确了提升界面稳定性的关键是抑制界面过度电子传输, 从而减缓界面降解, 为设计高性能全固态电池提供了重要依据。

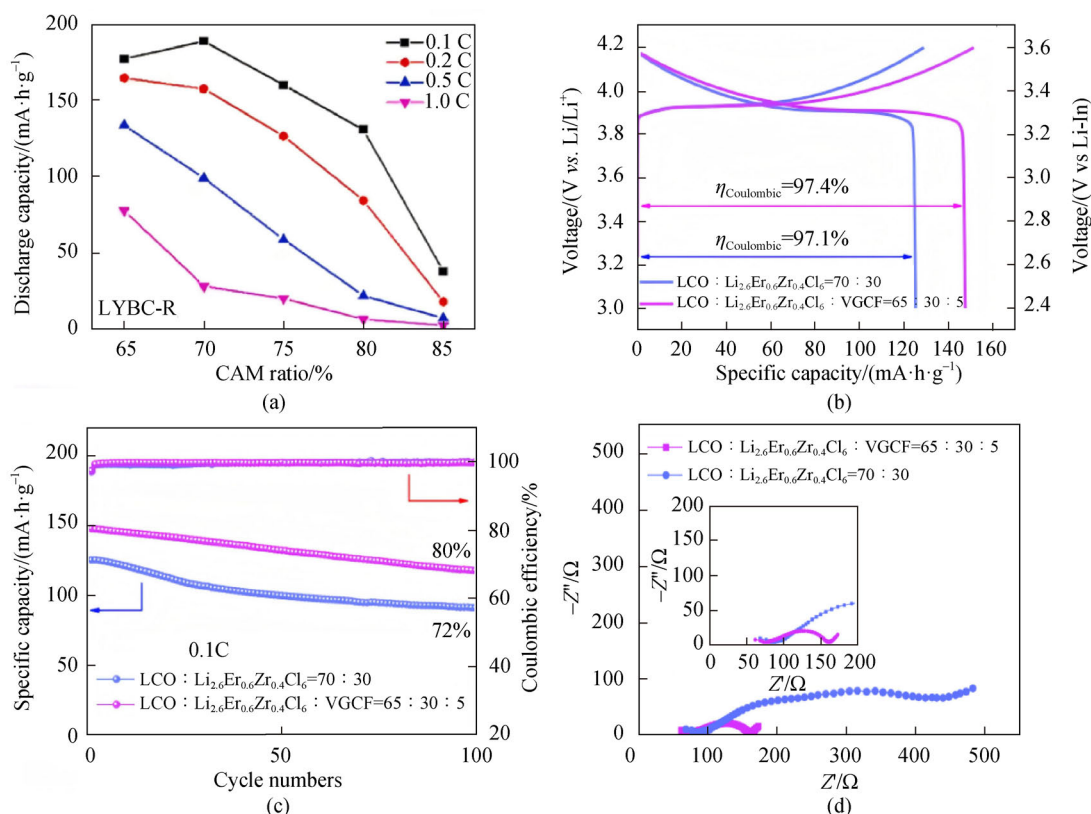


图 5 (a)不同载量的 LIC 基于复合正极总重量绘制的倍率性能折线图^[51]; (b)~(d)含与不含 5% VGCF 的 LCO 全固态电池在 0.1 C 倍率下的(b)初始充放电曲线, (c)循环性能和(d)100 次循环后的电化学阻抗谱^[52]

Fig. 5 (a) Rate performance line chart of LIC with different loadings based on the total weight of the composite cathode^[51]; (b)~(d) Initial charge-discharge curve (b), Cycling performance (c), and Electrochemical impedance spectrum (d) after 100 cycles for LCO all-solid-state batteries with and without 5% VGCF at a 0.1 C rate^[52]

总体而言, 组分优化不仅是一个“比例选择”的问题, 还涉及颗粒匹配、比表面积及分散均匀性的综合考量。未来的研究需要结合实验与模拟, 建立组分比例与电极结构-电化学性能之间的定量关联, 从而为卤化物固态电池的复合正极设计提供更加科学和普适的指导。

2.3.2 复合正极结构的优化 除了组分比例的合理调控外, 复合正极的微观结构设计对提高卤化物固态电池的界面稳定性也至关重要。复合电极中的各种颗粒的尺寸、形貌与接触方式也影响着离子与电子传输通路的连续性以及界面接触的稳定性。

1) 正极活性物质的颗粒形貌对界面接触的影响。传统多晶颗粒在循环过程中由于各向异性膨胀

和收缩, 容易在颗粒内部或接触界面产生微裂纹, 从而造成电解质与正极颗粒的接触退化, 界面阻抗逐步升高。相比之下, 单晶正极颗粒因内部缺陷较少、结构完整性更强, 能够在长循环条件下保持更稳定的界面接触, 故而在卤化物固态电池体系中表现出更优异的循环寿命。Liu 等^[24,54]揭示了多晶与单晶 NCM 正极材料的内部颗粒形貌对电池电化学性能的影响(图 6a)。结果表明, 即便在极低电流密度(0.03 C)和高电压(4.4 V)下, NCM 与 LIC 之间仍会发生明显的接触失效; 但由于颗粒尺寸的不同, 单晶样品的裂隙明显更窄、更短, 而多晶样品的裂隙则更宽、更长。在较高电流倍率(0.1 C)下, 多晶颗粒内部的应变速率更大, 导致一次颗粒间晶界

处出现大量的微裂纹,从而形成离子与电子传导通路隔绝的“死区”。相比之下,虽然单晶在团聚体内部也会出现一定程度的微裂纹,但由于其二次颗

粒中晶粒数量显著少于多晶材料,单个 NCM 晶体仍能与 LIC 保持紧密接触,因此保持着更好的循环稳定性。

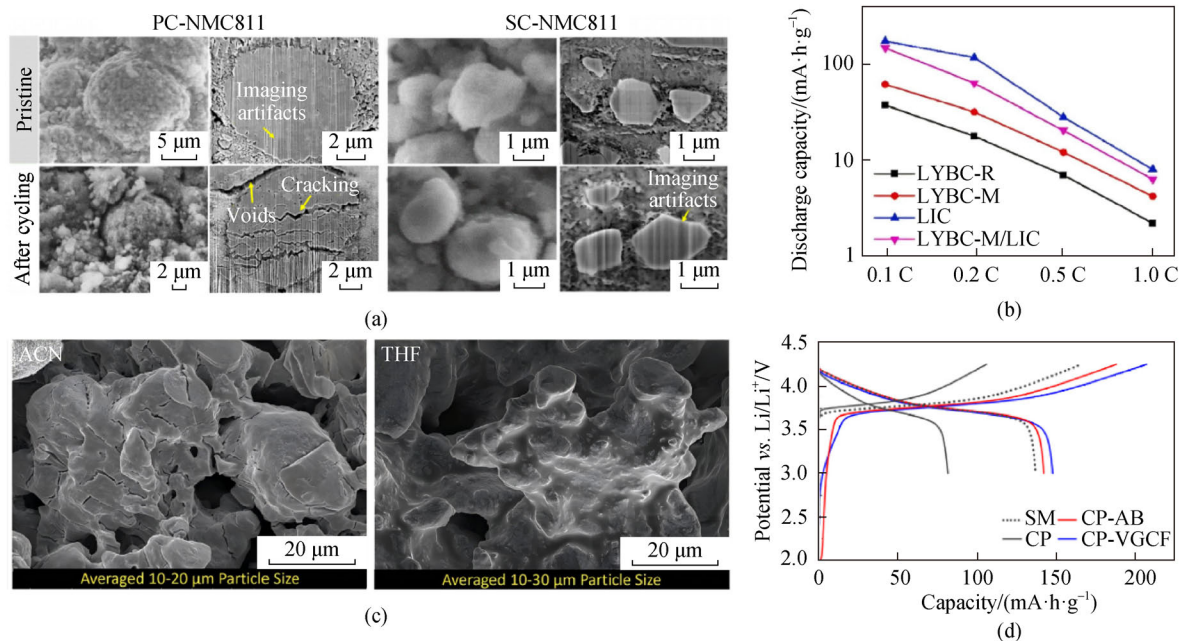


图 6 (a)单晶与多晶正极材料在循环前后的形貌变化的 SEM 照片^[54]; (b)正极活性材料占比 85%时,使用不同粒径卤化物电解质的固态电池的放电容量^[51]; (c)不同溶剂对卤化物固态电解质的微观形貌影响的 SEM 照片^[55]; (d)使用不同导电炭的固态电池 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线^[56]

Fig. 6 (a) Scanning electron microscopy (SEM) images showing morphology changes of single-crystal and polycrystalline cathode materials before and after cycling^[54]; (b) Discharge capacity of solid-state batteries using halide solid-state electrolytes with different particle sizes at a cathode active-material fraction of 85%^[51]; (c) SEM images showing the effects of different solvents on the microstructure of halide solid-state electrolytes^[55]; (d) First charge-discharge curves at 0.1 C for solid-state batteries using different conductive carbons^[56]

2) 电解质颗粒的尺寸与分布对界面稳定性的影响。相对小粒径的卤化物颗粒有助于在正极表面更均匀、更紧密地接触,从而降低局部电流密度和副反应的程度。同时,高度分散的电解质颗粒能够在复合电极内部构建连续的离子传输网络,避免因局部缺陷导致的离子迁移受阻。Shen 等^[51]采用三种卤化物材料研究了不同电解质粒径对电池性能的影响,分别以粗颗粒 Li₃YBrCl₅(LYBC-R, <30 μm)、球磨细化后的 LYBC-M(<5 μm)以及冷冻干燥法制备的纳米级 LIC(<500 nm)作为电解质组装全固态电池。实验表明,在高活性物质负载量(85%)下,纳米级 LIC 因其小尺寸颗粒可形成更均匀的离子传导网络,显著提升高倍率性能,放电容量达 175 mA·h·g⁻¹,而较大颗粒的 LYBC 材料容量急剧下降(图 6b)。类似地, Bonsu 等^[55]研究发现,采用湿化学法可通过调控结晶过程优化电解质的晶粒大小、微应变等(图 6c),从而提升 LIC 的离子电导率和相应的电池的电化学性能。在全固态电池应用中,湿化学法调控的电解质与 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 正极匹配的固态

电池在 0.2 C 倍率下循环 100 次容量保持率达 100%,在 2 C 倍率下循环 1000 次后仍有 85%的容量保持率。

3) 界面微结构的构建方式对电化学性能的影响。传统复合正极界面的点接触在循环过程中难以维持界面接触的稳定,易造成界面阻抗急剧上升;而在复合电极中形成“包覆式”结构可在保持紧密接触的同时有效抑制界面副反应。Hayakawa 等^[57]研究了在全固态电池中通过干法包覆制备具有导电添加剂(CA)的核壳结构复合颗粒对其电化学性能的影响。研究采用乙炔黑(AB)和 VGCF 作为 CA,比较了含 CA 复合颗粒与简单混合样品及无 CA 复合颗粒的性能差异。结果表明,添加 CA 能提高电池容量并降低内阻,但 CA 类型显著影响倍率性能:AB 因粒径小(35 nm)易被嵌入电解质包覆层,形成良好的电子传导路径,使复合颗粒(CP-AB)在高倍率(2 C)下表现最优;而 VGCF 因纤维尺寸大(直径 150 nm,长度约 6 μm),难以嵌入电解质层,多分布于颗粒外部,虽能提升电极整体电导率,却无法有效向活性

物质提供电子电导, 导致倍率性能改善有限。此外, 核壳结构本身通过增大活性物质与电解质的接触界面提升了循环稳定性, CP-AB 在 50 次循环后容量保持率最高(92.9%)。该研究指出, AB 更适合作为复合颗粒的 CA, 因其能协同优化电子/离子传输路径, 实现高容量、高倍率与长循环寿命的平衡。类似地, Kim 等^[56]提出了一种混合碳网络策略, 通过结合碳黑(CB)和碳纳米管(CNTs)作为导电添加剂, 构建协同的离子-电子渗透路径。系统比较了单一 CB、单一 CNT 及两者混合(HC)3 种导电添加剂对正极电化学性能的影响。结果表明, 优化后的 HC 结构(HC 5%, 含 0.5% CNT 和 4.5% CB)在减少添加剂用量的同时, 利用 CNT 构建长程导电骨架、CB 填充短程间隙, 实现了离子与电子传输的平衡。该设计使正极在 1 C 倍率下容量保持率达 73%, 100 次循环后容量保持率达 88%, 且容量发挥($113.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)显著高于单一添加剂的体系(图 6d), 证明了调整界面微结构能够改善固态电池的性能。

综上, 结构优化通过调控正极活性物质和电解质颗粒的形貌、尺寸及分布, 能够显著改善复合电极的界面稳定性与离子/电子传输效率。未来研究可进一步探索单晶正极颗粒与纳米化卤化物电解质的协同设计, 以及梯度结构、核壳结构等新型复合构筑策略, 为制备高能量密度与长循环寿命的卤化物全固态电池提供新的思路。

2.3.3 复合正极制备工艺的优化 在卤化物固态电池的复合正极中, 即便组分比例合理、颗粒结构设计得当, 如果制备工艺不合适, 同样会导致界面接触不良、界面阻抗升高甚至加剧电解质分解。

1) 干法工艺与湿法工艺影响。通过对比无黏结剂手动混合颗粒、湿法电极和干法电极, Lee 等^[58]发现干法电极在剪切力作用下可使固态电解质发生形变, 从而使得活性材料与固态电解质的接触覆盖率达 67.2%, 远高于颗粒电极的 30.6%和湿法电极的 33.3%(图 7a), 并结合电化学测试证明了高覆盖率能有效改善电池的倍率性能和循环稳定性。对

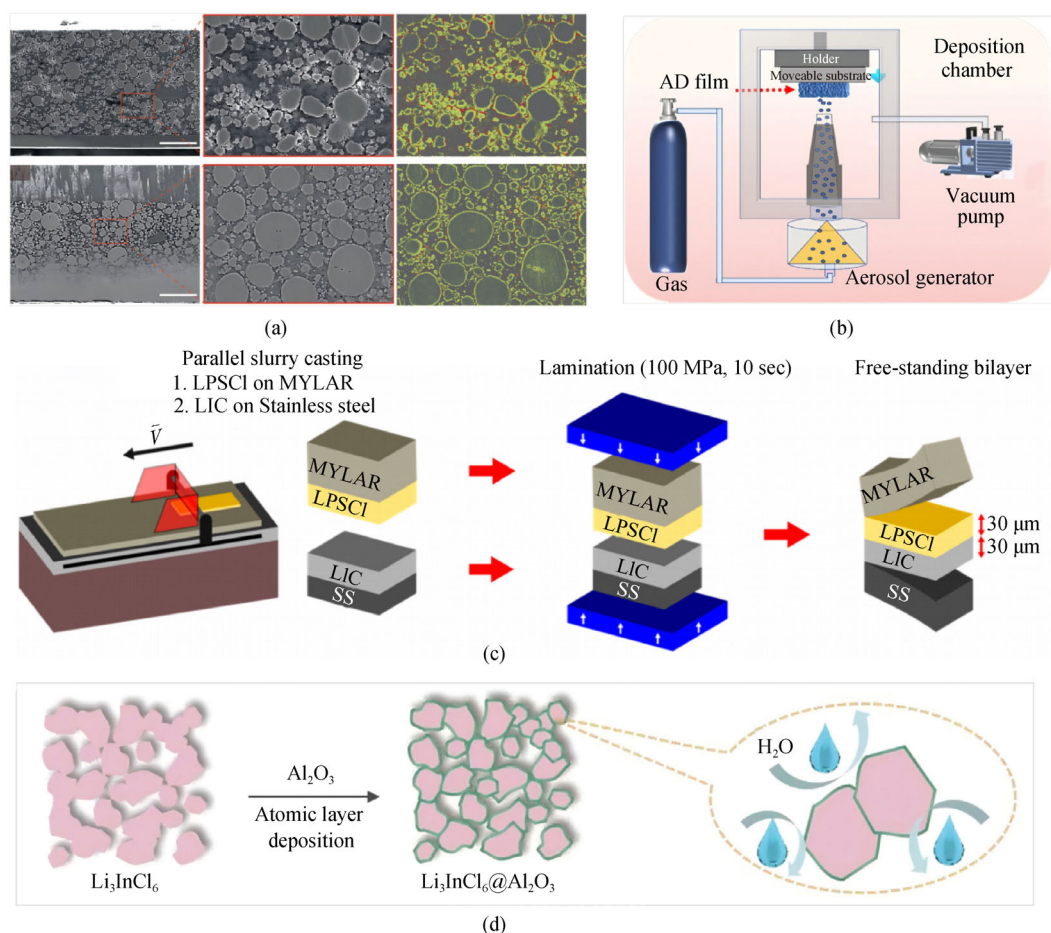


图 7 (a)湿法加工与干法加工电极覆盖率的对比图像^[58]; (b)气溶胶沉积系统结构示意图^[60]; (c)采用浆料涂布与层压复合工艺的制备流程示意图^[61]; (d)采用粉末原子层沉积技术在 LIC 表面包覆 Al_2O_3 的工艺示意图^[62]

Fig. 7 (a) Comparison image of electrode coverage between wet processing and dry processing^[58]; (b) Schematic of the aerosol deposition system structure^[60]; (c) Schematic of the preparation process using slurry coating and lamination composite process^[61]; (d) Schematic of the process for coating Al_2O_3 on the surface of LIC using powder atomic layer deposition technique^[62]

于固态电池复合正极的制备工艺,湿法工艺(如溶剂辅助浆料涂布)通常有利于获得均匀的电极片,但多数卤化物电解质在极性溶剂中容易发生水解或结构坍塌^[59],导致界面阻抗急剧增加。因此,在湿法制备过程中需严格选择低极性、化学惰性的溶剂体系,或开发表面改性或包覆策略以提高溶剂适应性。相较之下,干法工艺避免了溶剂可能对电解质造成的破坏,能够有效保持卤化物电解质的结构与电导率,并在较高的成型压力作用下实现颗粒间的紧密接触。

2) 新型工艺路线。近年来,有研究提出采用溶液-沉积法在正极颗粒表面原位沉积卤化物电解质(图 7b)^[60],可以实现纳米级的均匀覆盖;通过流延-干燥-层压工艺制备复合正极(图 7c)^[61],不仅提升了界面稳定性,也展现出工业化应用潜力。利用气相沉积法制备复合颗粒(图 7d)^[62],则有望在微观尺度上实现更稳定的界面结构。这些新兴工艺为卤化物固态电池的规模化应用提供了新的思路。

总之,工艺优化不仅关乎实验室电池性能能否提升,更直接关系到材料能否实现大规模制造。未来的研究需要结合卤化物电解质的化学稳定性特点,发展绿色、低成本、可扩展的工艺方法,以在保持界面稳定性的同时兼顾产业化需求。

3 结论与展望

卤化物固态电解质凭借其高离子电导率、优越的电化学稳定性以及良好的可加工性,被认为是制备高能量密度固态电池的理想候选材料。然而,在实际应用中,正极界面不稳定仍然是制约其发展的核心瓶颈之一。当前的研究虽已在材料优化、界面工程及结构设计等方面取得重要进展,但仍存在若干亟待解决的科学与工程挑战。

1) 在材料本征稳定性方面,卤化物电解质在高电压条件下的化学与电化学稳定窗口仍有限。阴离子取代、阳离子掺杂以及高熵策略虽可一定程度上扩展稳定范围,但其作用机理及界面电子结构调控规律尚未完全揭示。未来研究应进一步结合实验与理论模拟,从电子态密度、空间电荷层及界面能带对齐等角度建立“化学组成-电子结构-稳定性”之间的定量关联,为界面稳定化的设计提供更科学的准则。

2) 在界面结构构建与演变调控方面,目前工作主要关注电解质改性或正极材料的表面处理,通过电解质分解产生钝化层或正极表面包覆层阻隔电解质与活性物质的直接接触。在此基础上,应当聚焦

于如何通过可控合成实现纳米尺度均匀界面接触,避免副产物与空隙的形成,这是提升电化学稳定性的关键所在。就目前而言,梯度结构、核壳结构及原位生成界面层等策略具有显著潜力,但其在循环过程中的演变机制及相应的力学匹配性仍需深入研究。与此同时,结合单晶正极材料与高稳定性卤化物电解质的复合设计,引入高韧性/应变缓释的弹性涂层等,有望在能量密度与界面稳定性之间实现新的平衡。

3) 在工艺与可制造性方面,卤化物固态电池仍面临规模化制备与环境敏感性问题。多数卤化物电解质对水分和极性溶剂极为敏感,导致传统湿法制备路线适用性低。未来应重点发展低极性或非溶剂体系下的涂布、干法压制及层压等新工艺,探索工艺参数(压力、温度、气氛)对界面结构和性能的影响规律,最终实现性能与可制造性的统一。

4) 在产业化放大方面,卤化物固态电解质在实际应用中仍面临一系列工程与经济层面的关键瓶颈。首先,在成本与资源约束方面,当前生产依赖 In、Y、稀土及高价过渡金属(如 Ta、Hf 等)等元素,以及多步复杂工艺,这不仅抬升了成本,也增加了能耗和设备投入,亟须通过成分设计向廉价、储量相对丰富的元素体系转移,并发展更简便的制备工艺;其次,在环境适应性方面,卤化物电解质对水汽和极性溶剂高度敏感,这对生产制造提出苛刻的环境要求,大幅增加了生产线的建设与运营成本。未来有必要将表面包覆、界面工程与工艺优化结合起来,提升卤化物电解质对有限湿度和工艺波动的耐受性,以更贴近实际生产环境要求。此外,在可制造性与规模化工工艺方面,卤化物复合正极需要与现有锂离子电池成熟的工艺并不兼容,这对材料生产制备、工艺路径以及模组/电芯结构设计都提出了新的要求。因此,未来卤化物全固态电池的研究应在追求高能量密度和界面稳定性的同时,将材料成本、环境适应性和工艺放大等指标纳入统一的评价框架,推动实验室性能工程化、实验成果规模化。

综上所述,卤化物固态电解质在全固态电池领域展现出独特的综合优势,但其正极界面稳定性仍是制约性能提升与应用拓展的关键问题。现如今,卤化物固态电池正极界面研究正处于从“机理揭示”向“可控构筑”和“工程应用”过渡的关键阶段。未来的界面研究应当集中于材料优化、结构与工艺开发 3 方面形成协同突破,为安全高能量密度储能体系的发展提供新契机。通过多重策略融合,有望

在未来成功制备高能量密度、长循环寿命的卤化物全固态电池并实现产业化落地,这不仅将推动固态电池技术的突破,也将为构建更安全、高效的储能体系奠定基础。

参考文献:

- [1] CANO Z P, BANHAM D, YE S Y, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(4): 279–289.
- [2] DEGEN F, WINTER M, BENDIG D, et al. Energy consumption of current and future production of lithium-ion and post lithium-ion battery cells[J]. *Nat Energy*, 2023, 8(11): 1284–1295.
- [3] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16141.
- [4] SUNG J, HEO J, KIM D H, et al. Recent advances in all-solid-state batteries for commercialization[J]. *Mater Chem Front*, 2024, 8(8): 1861–1887.
- [5] BOUGUERN M D, NINGAPPA N G, VISHWESWARIAH K, et al. Comparative advances in sulfide and halide electrolytes for commercialization of all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(2): e13255.
- [6] WANG Q D, ZHOU Y N, WANG X L, et al. Designing lithium halide solid electrolytes[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 1050.
- [7] HUANG L J, ZHANG L, BI J Y, et al. An insight into halide solid-state electrolytes: Progress and modification strategies[J]. *Energy Mater Adv*, 2024, 4: 92.
- [8] YANG S H, KIM S Y, CHEN G Y. Halide superionic conductors for all-solid-state batteries: Effects of synthesis and composition on lithium-ion conductivity[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(5): 2212–2221.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] GAO X W, LIU B Y, HU B K, et al. Solid-state lithium battery cathodes operating at low pressures[J]. *Joule*, 2022, 6(3): 636–646.
- [14] 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: 1481.
- [15] LEE S, KIM Y, PARK C, et al. Interplay of cathode–halide solid electrolyte in enhancing thermal stability of charged cathode material in all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(4): 1369–1380.
- [16] HIKIMA K, SHIMIZU K, KIUCHI H, et al. operando analysis of electronic band structure in an all-solid-state thin-film battery[J]. *Commun Chem*, 2022, 5(1): 52.
- [17] GOLOV A, LIAN J X, CARRASCO J. Interface stability and reaction mechanisms of $\text{Li}(3)\text{YCl}(5)\text{Br}$ with high-voltage cathodes and Li metal anode: Insights from *ab initio* simulations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(42): 57870–57877.
- [18] GANESAN P, SOANS M, ALI CAMBAZ M, et al. Fluorine-substituted halide solid electrolytes with enhanced stability toward the lithium metal[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(32): 38391–38402.
- [19] LLANOS P S, AHALIABADEH Z, MIKKULAINEN V, et al. High voltage cycling stability of LiF-coated NMC811 electrode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(2): 2216–2230.
- [20] LI X H, YE Q, WU Z, et al. High-voltage all-solid-state lithium batteries with Li_3InCl_6 electrolyte and LiNbO_3 coated lithium-rich manganese oxide cathode[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 453: 142361.
- [21] WANG K, YE Q, ZHANG J, et al. Halide electrolyte Li_3InCl_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.
- [22] YE Q, LI X H, ZHANG W K, et al. Slurry-coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ – Li_3InCl_6 composite cathode with enhanced interfacial stability for sulfide-based all-solid-state batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(15): 18878–18888.
- [23] XU X, HUO H, JIAN J Y, et al. Radially oriented single-crystal primary nanosheets enable ultrahigh rate and cycling properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(15): 1803963.
- [24] LIU H W, PARTHASARATHI S K, THI S, et al. A comparative study of polycrystal/single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ in all-solid-state Li-ion batteries with halide-based electrolyte under low stacking pressure[J]. *Energy Technol*, 2023, 11(4): 2370041.
- [25] YUN J, SHIN H R, HOANG T D, et al. Deciphering the critical degradation factors of solid composite electrodes with halide electrolytes: Interfacial reaction versus ionic transport[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 59: 102787.
- [26] CHEN Y, HUANG L, ZHOU D L, et al. Elucidating and minimizing the space-charge layer effect between NCM cathode and $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ for sulfide-based solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(30): 2304443.
- [27] CHUN G H, SHIM J H, YU S. Computational investigation of the interfacial stability of lithium chloride solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(1): 1241–1248.
- [28] WANG L L, XIE R C, CHEN B B, et al. *In-situ* visualization of the space-charge-layer effect on interfacial lithium-ion transport in all-solid-state batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 5889.
- [29] 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.
- [30] LI D F, WANG J C, XU S D, et al. Critical issues in lithium halide solid-state electrolytes: From intrinsic properties, existing challenges to multidimensional regulation strategies[J]. *J Mater Sci Technol*, 2026, 261: 11–28.
- [31] TAN Y, BELTRAN M, KE J Q, et al. Interfacial challenges of halide-based all-solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(13): 2403986.
- [32] LUO Y, RAO Z H, YANG X F, et al. Safety concerns in solid-state lithium batteries: From materials to devices[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(20): 7543–7565.
- [33] TAO B R, ZHONG D L, LI H D, et al. Halide solid-state electrolytes for all-solid-state batteries: Structural design, synthesis, environmental stability, interface optimization and challenges[J]. *Chem Sci*, 2023, 14(33): 8693–8722.

- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] VAN DER MAAS E, ZHAO W X, CHENG Z, et al. Investigation of structure, ionic conductivity, and electrochemical stability of halogen substitution in solid-state ion conductor $\text{Li}_3\text{YBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ [J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127(1): 125–132.
- [37] XU G F, LUO L, LIANG J W, et al. Origin of high electrochemical stability of multi-metal chloride solid electrolytes for high energy all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 92: 106674.
- [38] YE Y, GENG J Z, ZUO D X, et al. High-voltage long-cycling all-solid-state lithium batteries with high-valent-element-doped halide electrolytes[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(28): 18368–18378.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] LONG Z X, SUN J C, ZHANG Y J, et al. Enhancing the moisture stability of halide solid-state electrolytes *via* graphitic carbon nitride coating: A case study on Li_3YCl_6 [J]. *Chem Commun*, 2025, 61(42): 7620–7623.
- [43] ZHANG H S, LEI X C, SU D, et al. Surface lattice modulation enables stable cycling of high-loading all-solid-state batteries at high voltages[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(16): e202400562.
- [44] JIN F, FADILLAH L, NGUYEN H Q, et al. Elucidating the impact of Li_3InCl_6 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ on the electro-chemo-mechanics of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -based solid-state batteries[J]. *Chem Mater*, 2024, 36(12): 6017–6026.
- [45] ZHONG W H, TAO J M, CHEN Y, et al. Unraveling the evolution of Cathode–Solid electrolyte interface using operando X-ray Photoelectron spectroscopy[J]. *Adv Powder Mater*, 2024, 3(3): 100184.
- [46] ZHANG A B, WANG J, YU R Z, et al. Practical application of Li-rich materials in halide all-solid-state batteries and interfacial reactions between cathodes and electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(6): 8190–8199.
- [47] ZHOU Z Z, LUONG H D, GAO B, et al. LiNbO_3 and LiTaO_3 coating effects on the interface of the LiCoO_2 cathode: A DFT study of Li-ion transport[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(32): 42093–42099.
- [48] ZHANG X R, LIU Y L, WANG D X, et al. Surface engineering for high voltage LiCoO_2 in halide all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2025, 524: 146052.
- [49] BIELEFELD A, WEBER D A, JANEK J. Microstructural modeling of composite cathodes for all-solid-state batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(3): 1626–1634.
- [50] BIELEFELD A, WEBER D A, JANEK J. Modeling effective ionic conductivity and binder influence in composite cathodes for all-solid-state batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(11): 12821–12833.
- [51] SHEN F Y, MCGAHAN M, PIETRAS J D, et al. Optimization of catholyte for halide-based all-solid-state batteries[J]. *J Power Sources*, 2025, 640: 236709.
- [52] 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.
- [53] LI R, FAN Y P, LIU X T, et al. Visualizing electron transport and interface evolution of Li_3InCl_6 -based composite cathode for all-solid-state batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2025, 10(6): 2793–2803.
- [54] KIM S Y, CHA H, KOSTECKI R, et al. Composite cathode design for high-energy all-solid-state lithium batteries with long cycle life[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(1): 521–528.
- [55] BONSU J O, BHADRA A, KUNDU D. Wet chemistry route to Li_3InCl_6 : Microstructural control render high ionic conductivity and enhanced all-solid-state battery performance[J]. *Adv Sci*, 2024, 11(34): 2403208.
- [56] KIM K O, PARK S H, CHUN H B, et al. Design and optimization of composite cathodes for solid-state batteries using hybrid carbon networks with facile electronic and ionic percolation pathways[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(30): 36748–36758.
- [57] HAYAKAWA E, NAKAMURA H, OHSAKI S, et al. Design of active-material/solid-electrolyte composite particles with conductive additives for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2023, 555: 232379.
- [58] LEE D, SHIM Y, KIM Y, et al. Shear force effect of the dry process on cathode contact coverage in all-solid-state batteries[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 4763.
- [59] WANG S H, LIANG J N, LI S Y, et al. Solvent stability of halide solid electrolytes towards wet processing[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 72: 103726.
- [60] MEI H X, PICCARDO P, CARRARO G, et al. Thin-film Li_3InCl_6 electrolyte prepared by solution casting method for all-solid-state batteries[J]. *J Energy Storage*, 2023, 72: 108244.
- [61] KIM Y, JUAREZ-YESCAS C, LIAO D W, et al. Thin free-standing sulfide/halide bilayer electrolytes for solid-state batteries using slurry processing and lamination[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(4): 1353–1360.
- [62] WANG X Y, PAREDES CAMACHO R A, XU X Y, et al. Aerosol deposition technology and its applications in batteries[J]. *Nano Mater Sci*, 2024, 6(1): 24–37.

作者贡献声明:

黄 卿: 论文构思、设计研究方法/实验方案/模型算法、撰写初稿、调查研究、数据管理、验证、绘制图表

王明坛: 论文构思、分析/综合数据并推导结论、软件使用、验证

李 峥: 论文构思、提供资源、获取资助、项目管理、审阅与修订

田传进: 论文构思、提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

张 雪: 论文构思、提供资源、项目管理、监督指导、审阅与修订

Cathode Interfacial Challenges and Mitigation Strategies in Halide-Based All-Solid-State Batteries

HUANG Qing^{1,2}, WANG Mingtan², LI Zheng^{1,2}, TIAN Chuanjing¹, ZHANG Xue²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;

2. Qingtao (KunShan) Energy Development Group Co., Ltd., Kunshan 215300, Jiangsu, China)

Extended abstract

Conventional lithium-ion batteries have been widely used in consumer electronics, electric vehicles, and energy storage systems. However, safety concerns such as the flammability of liquid electrolytes and the melting of separators at high temperatures have become increasingly prominent, limiting their further development in high-energy-density energy storage applications. In contrast, all-solid-state batteries (ASSBs), which use non-flammable solid electrolytes and high-temperature-resistant solid electrolyte membranes, offer advantages such as high safety and high energy density, making them a promising direction for next-generation battery technology.

Solid-state electrolytes (SSEs) are broadly classified as polymer, oxide, sulfide, and halide. Among them, halide SSEs have attracted particular interest owing to their combination of high oxidative stability with excellent processability and high Li^+ conductivity, making them ideal for high-energy-density ASSBs. When integrated into composite cathodes, they markedly improve electrochemical and thermal stability, rendering halides a leading choice of solid electrolyte for cathode composites. However, in halide-based composite cathodes, interface failure remains a significant challenge. The volume changes in the active material during cycling cause loss of interfacial contact, leading to rising impedance. Additionally, halide SSEs tend to oxidize at high potentials, generating insulating byproducts that hinder lithium-ion transport. The misalignment of energy bands at the interface also forms space charge layers, suppressing ion migration, which degrades battery performance.

In this review, recent research on the interfaces of halide-based composite cathodes is summarized, highlighting the progress in this field. The failure mechanisms at the cathode interface in halide-based ASSBs are discussed in detail, and strategies for achieving stable interfaces through materials design, interface engineering, and structural optimization are elaborated. On one hand, electrolyte optimization, including cation doping, anion substitution, high-entropy strategies, and surface coatings, can enhance intrinsic oxidative resistance. On the other hand, surface modification of the cathode, such as LiNbO_3 coating or *in-situ* formation of LiF -rich electrolyte interface layers, can effectively block direct contact between the active material and electrolyte, thus suppressing interfacial side reactions. Moreover, the synergistic optimization of structural design and processing techniques (such as controlling component ratios, designing single-crystal cathodes, and employing dry pressing and solvent lamination) can further improve the ion/electron transport network and interfacial compactness of composite cathodes, significantly reducing interface impedance and extending cycling life. Through this systematic analysis, this review aims to provide a theoretical foundation and research direction for the optimization and industrialization of halide-based ASSBs materials, offering scientific guidance for the development of next-generation high-energy-density ASSBs systems.

Summary and prospects Halide SSEs are regarded as ideal candidates for high-energy-density ASSBs owing to their high ionic conductivity, superior electrochemical stability, and good processability. Nevertheless, cathode interfacial instability remains a principal bottleneck in practical applications. Although notable advances have been achieved in materials optimization, interfacial engineering, and structural design, several scientific and engineering challenges remain unresolved.

1) Intrinsic materials stability. Under high-voltage operation, the chemical and electrochemical stability of halide SSEs are still limited. Anion substitution, cation doping, and high-entropy strategies can partially expand these windows, yet their action mechanisms and the governing rules for interfacial electronic-structure modulation are not fully elucidated. Future studies should integrate experiment and theory to establish quantitative links among chemical composition, electronic structure, and stability, considering density of states, space-charge layers, and band alignment at interfaces, to derive design principles for interfacial stabilization.

2) Construction and evolution of interfacial structures. Current efforts focus on electrolyte modification or cathode surface treatments, forming passivating layers from electrolyte decomposition or applying protective coatings to block direct contact between active materials and the electrolyte. Building on this, priority should be given to controllable synthesis that delivers nanoscale, uniform interfacial contact while avoiding byproducts and voids-key to enhancing electrochemical stability. Gradient architectures, core-shell designs, and *in situ*-formed interphases are promising, but their cycling evolution and mechanical matching require deeper investigation. In parallel, combining single-crystal cathodes with highly stable halide SSEs may offer a new balance between energy density and interfacial stability.

3) Processing and manufacturability. Halide-based ASSBs still face challenges in scalable fabrication and environmental sensitivity. Many halide electrolytes are extremely sensitive to moisture and polar solvents, limiting the direct use of conventional wet processes. Priority should be placed on developing coating, dry pressing, and lamination routes in low-polarity or non-solvent

environments, and on mapping how processing parameters (pressure, temperature, atmosphere) affect interfacial structure and performance to unify electrochemical metrics with manufacturability.

In summary, halide SSEs present a compelling suite of advantages for ASSBs, yet cathode interfacial stability remains the key constraint on performance and deployment. Research on halide cathode interfaces is transitioning from mechanistic elucidation to controllable construction and engineering implementation. Future efforts should pursue coordinated advances in materials optimization, structural design, and process development to enable safe, high-energy-density storage. Through the integration of multiple strategies, halide ASSBs hold promise for achieving high energy density, long cycle stability, and industrial viability-advancing ASSBs technology and underpinning safer, more efficient energy-storage systems.

Keywords halide-based all-solid-state batteries; composite cathode; failure mechanisms; interface modification; solid-state electrolytes