



全固态电池卤化物固态电解质研究进展

李宏晓¹, 胡兆兴², 张肖梅², 田瑞雪¹, 卞刘振^{2,3,4}, 安胜利^{1,3,4}

(¹内蒙古科技大学稀土产业学院, ²内蒙古科技大学材料科学与工程学院, ³轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室(内蒙古科技大学), ⁴内蒙古先进陶瓷材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 本文聚焦于卤化物固态电解质这一近年来快速发展且极具潜力的新兴体系, 围绕其材料分类、合成路径及性能优化策略展开系统综述, 旨在为其规模化应用所面临的关键问题提供思路与技术参考。首先, 本文梳理了卤化物固态电解质的发展历程, 归纳了不同结构类型的主要特点, 并比较了其在离子电导率、力学性能及环境稳定性等方面的差异。在合成方法方面, 重点介绍了3类具有实际应用前景的制备工艺, 系统分析了各自的适用条件、工艺特点及局限性。在性能优化策略方面, 本文重点讨论了通过元素掺杂、锂位含量调控以及构建复合电解质等手段提升材料离子电导率与电化学稳定性的效果, 并阐述了其内在作用机制。进一步地, 本文总结了当前卤化物固态电解质在空气敏感性、界面稳定性、成本控制及规模化制备等方面仍面临的瓶颈, 并展望了未来可能的发展方向, 如新型卤化物体系探索、AI辅助材料设计、先进表征技术及理论模拟等。本文旨在通过对现有研究成果的系统梳理与深入分析, 为卤化物固态电解质领域的后续研究提供理论支撑与技术借鉴, 推动其在高安全和高能量密度全固态电池中的实际应用进程。

关键词: 卤化物固态电解质; 离子电导率; 电化学性能; 全固态电池; 稳定性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0970

中图分类号: TM 911.3

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1205-14

Research progress on solid-state halide electrolytes for all-solid-state lithium-ion battery

LI Hongxiao¹, HU Zhaoxing², ZHANG Xiaomei², TIAN Ruixue¹, BIAN Liuzhen^{2,3,4},
AN Shengli^{1,3,4}

(¹School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, ²School of Material Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, ³Key Laboratory of Green Extraction and Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources (Inner Mongolia University of Science and Technology), Ministry of Education, ⁴Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: This study focuses on halide solid electrolytes, an emerging system that has rapidly developed and shows great potential in recent years. It systematically reviews their material classification, synthesis routes, and performance optimization strategies, providing

收稿日期: 2025-10-28; 修改稿日期: 2025-11-18。

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金青年基金资助项目 (2024QN05029), 内蒙古自治区直属高校基本科研业务费资助项目 (2024QNJS018), 2023年度自治区本级事业单位引进高层次人才科研支持 (0701012408)。

第一作者: 李宏晓 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为卤化物固态电解质, E-mail: lihongxiao1021@163.com; 通信作者: 安胜利, 教授, 研究方向为固体氧化物燃料电池, E-mail: san@imust.edu.cn。

引用本文: 李宏晓, 胡兆兴, 张肖梅, 等. 全固态电池卤化物固态电解质研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1205-1218.

Citation: LI Hongxiao, HU Zhaoxing, ZHANG Xiaomei, et al. Research progress on solid-state halide electrolytes for all-solid-state lithium-ion battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1205-1218.

insights and technical references to address key challenges in their large-scale application. First, the development history of halide solid electrolytes is outlined, main characteristics of different structural types are summarized, and differences in their ionic conductivity, mechanical properties, and environmental stability are compared. In terms of synthesis, three preparation methods with practical application prospects are highlighted, with systematic analysis of their applicable conditions, process features, and limitations. For performance optimization, effective approaches to enhance material ionic conductivity and electrochemical stability through element doping, lithium content regulation, and composite electrolyte construction are discussed, along with their underlying mechanisms. Current bottlenecks, including air sensitivity, interface stability, cost control, and scalable production, are summarized. Future directions, such as exploring new halide systems, AI-assisted material design, advanced characterization techniques, and theoretical simulations, are proposed. Through systematic review and in-depth analysis, this review provides theoretical support and technical guidance for further research in the field of halide solid electrolytes, promoting their practical application in high-safety, high-energy-density all-solid-state batteries.

Keywords: halide solid-state electrolytes; ionic conductivity; electrochemical properties; all-solid-state batteries; stability

为满足高比能电动汽车和新能源储能系统对高性能电源的要求, 开发高安全和长寿命的二次电池已经成为行业关键任务^[1]。传统锂离子电池基于有机液态电解质构建其离子传输体系, 存在漏液甚至引发燃烧的安全风险, 严重制约了其发展^[2-3]。因此, 使用高安全固态电解质替代有机电解液的全固态电池成为新的发展趋势^[4-6]。

全固态电池的关键材料是固态电解质, 其性能的优劣直接影响固态电池的性能。硫化物电解质具有接近液态电解质的超高离子电导率($10^{-3}\sim 10^{-2}$ S/cm)和与负极超低界面阻抗, 可实现超长循环性能, 例如 $\text{Li}_{10.35}\text{Ge}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ (LGPS)材料^[7]; 同时该类电解质还具备优异的力学韧性, 可冷压成型。但其空气稳定性差, 与氧气接触会产生剧毒的硫化氢气体^[8-9]。卤化物电解质具有宽电化学窗口和良好化学稳定性, 以石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)为代表的材料虽性能优异, 但其成功部署的关键在于克服严峻的界面挑战^[10]。其机械加工性能差引发的一系列问题, 使其难以直接以固态电解质的身份实现商业应用^[11]。氧化物和硫化物固态电解质的现有问题使其尚难以满足全固态电池的应用要求。

近年来, 卤化物固态电解质因卓越的综合性能成为研究热点, 与硫化物相比, 氯化物在保持超高离子电导率($>10^{-3}$ S/cm)和良好的力学柔性的同时,

避免了硫化物与正极界面反应产生高阻抗层的问题; 与氧化物相比, 氯化物不仅具有相当的宽电化学窗口(5 V), 更凭借其优异的可变形性实现了与电极材料的紧密接触, 有效解决了氧化物刚性界面阻抗大的瓶颈。它结合了硫化物固态电解质良好的机械柔性及氧化物固态电解质良好电化学稳定性等优点, 同时离子电导率高和电化学窗口宽, 与高压正极材料有良好兼容性。特别值得指出的是, 部分氯化物电解质可采用水溶液法合成^[12-13], 这相较于硫化物所需的惰性气氛制备和氧化物的高温烧结工艺, 展现出显著的制造成本优势, 受到广泛的关注。图1比较了3种固态电解质的各种性质, 卤化物固态电解质虽然比硫化物离子电导率低, 但是在稳定性与兼容性方面具有更好表现; 另外与氧化物固态电解质相比, 卤化物固态电解质的离子电导率与兼容性更好, 稳定性略差。综上, 卤化物固态电解质展现出显著的综合优势, 是一种极具发展前景的固态电解质材料。

图2梳理了1930—2025年卤化物电解质的研究进程中的重要节点与发展轨迹。研究人员早在1930年就开始探索简单卤化物材料的离子导电性, 如LiCl和LiBr等^[14]。20世纪60年代末开发了以LiI为固态电解质的薄膜型全固态锂离子电池, 电导率在 10^{-7} S/cm数量级^[15]。20世纪70—80年代, 研究

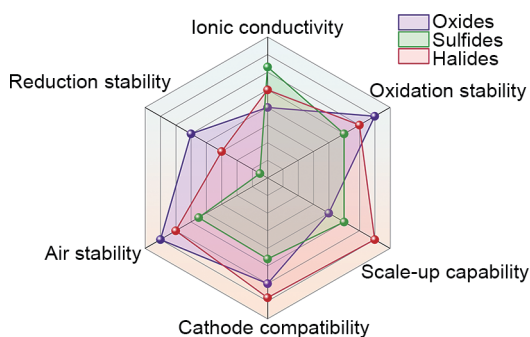


图1 卤化物、硫化物、氧化物固态电解质性能对比^[3,6]
Fig. 1 Performance comparison of halide, sulfide and oxide solid-state electrolytes^[3,6]

人员转向复杂卤化物, 如 LiAlCl_4 ^[16-17]。三元卤化物 $\text{Li}_2\text{Li}_{1.52}\text{Mn}_{1.24}\text{Cl}_4$ 和 Li_2TiCl_4 的出现, 使离子电导率提升到 10^{-5} S/cm 左右, 但整体进展缓慢^[18-19]。直到2018年, Asano 等人^[20]合成了高室温离子电导率的 Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 ($0.03 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-3}$ S/cm)。2019年 Li 等人^[21]用水介导的方式制备出 Li_3InCl_6 (2.04×10^{-3} S/cm), 又用高能球磨加高温退火的方式合成了 Li_3InCl_6 (1.49×10^{-3} S/cm)^[22]。2021年 Wang 等人^[23]报道了低成本 Li_2ZrCl_6 (LZC), 但离子电导率较低 ($0.3 \times 10^{-3} \sim 0.4 \times 10^{-3}$ S/cm)。近两年, Liu 等人^[24]和 Lei 等人^[25]通过掺杂策略提高了 LZC 离子电导率。

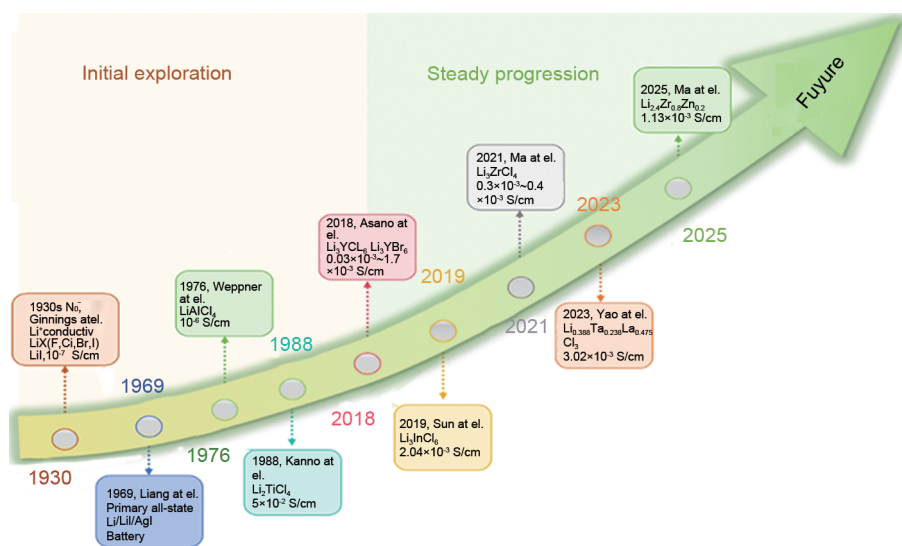


图2 用于全固态锂电池的卤化物电解质的发展史

Fig. 2 A chronology of halide solid state electrolyte (HSSEs) for all solid state lithium battery (ASSLB)

本文主要介绍卤化物固态电解质的研究进展, 包括分类、合成路线、性能优化策略, 系统总结了提高卤化物固态电解质的离子电导率与稳定性策略。最后, 对固态电解质面临的关键挑战和未来发展趋势进行了展望。

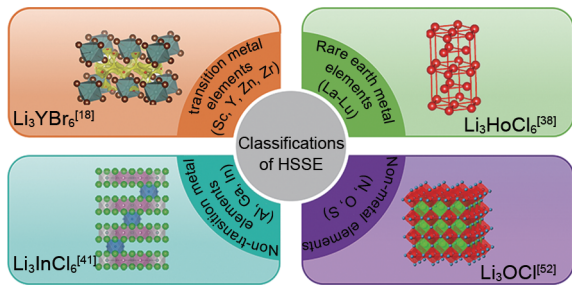
1 卤化物固态电解质概况

常见的金属卤化物电解质通常以 $\text{Li}_a\text{-M-X}_b$ (M 为金属元素, $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 化学式表示^[26]。但 Arumugam 团队^[2,27]将 Li_3OCl 等含有 O、N、P 等非金属作为中心元素的固态电解质归为卤化物固态电解质, 这意味着中心元素既可以是金属元素也可以是非金属元素^[28]。本文根据中心元素 M 在周期表中不同位置将卤化物固态电解质分为 4 类, 如图 3 所示: ①过渡金属元素(Sc, Y, Zn, Zr 等)基卤化物固

态电解质; ②稀土基卤化物固态电解质; ③非过渡族金属元素(Al, In, Ga)基卤化物固态电解质; ④非金属元素(N, O, S 等)基卤化物固态电解质。

1.1 过渡金属元素基卤化物固态电解质

近年来, Li_aMX_b (M 为过渡金属元素, 例如 Sc, Y, Zn, Zr; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的卤化物固态电解质发展迅速。从表 1 可见, 大多数卤化物固态电解质具有 Li_3MX_6 , Li_2MX_6 和 Li_2MX_4 的结构, 其化学式取决于金属元素和卤素原子半径之比对应的配位数。过渡金属元素 Y、Sc 与原子半径最小的卤素离子 F 获得的大多数化合物为 LiMF_4 , 例如 LiScF_4 、 LiYF_4 ^[31-32] 等。由于 F 强电负性对锂离子的强束缚作用, 氟化物固态电解质离子电导率偏低 (小于 10^{-5} S/cm)。Asano 等人^[20]在室温下制备了离子电导率为 $0.03 \times 10^{-3} \sim 0.51 \times 10^{-3}$ S/cm 的 Li_3YCl_6 ($p\bar{3}m1$ 空间群的三方

图3 卤化物固态电解质分类^[12,18,29-30]Fig. 3 Classifications of existing HSSEs^[12,18,29-30]

晶系)和 $0.72 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-3}$ S/cm 的 Li_3YBr_6 (C2/m 空间群的立方晶系)。Liang 等人^[33]发现 Li_3ScCl_6 (C2/m 空间群的立方晶系)具有 3×10^{-3} S/cm 的高电导率。此外,具有橄榄石结构、尖晶石结构、畸变结构和铃木结构的二价与四价的过渡金属(Zn, Fe, Mn, Zr, Hf)离子电导率偏低,结构易发生改变,例如烧结后的 Li_2ZnX_4 (X=Cl, Br, I)由原来的正尖晶石结构变为橄榄石型结构^[34]。虽然此类电解质离子电导率偏低,但近年 Li_2ZrCl_6 ($p\bar{3}m1$ 空间群的密排六方)因低成本和出色的耐湿性引起广泛关注^[23, 35]。

表1 具有第III族元素的卤化物固态电解质电导率与晶体结构

Table 1 Conductivity and crystal structure of HSSE with outer transition metal elements

材料	电导率/(S/cm)	结构	参考文献
LiScF_4	$<10^{-5}$	四方晶系($I4_1/a$)	[31]
LiYF_4	$<10^{-5}$	四方晶系($I4_1/a$)	[36]
Li_3YCl_6	$0.03 \times 10^{-3} \sim 0.51 \times 10^{-3}$	三方晶系($p\bar{3}m1$)	[37]
Li_3YBr_6	$0.72 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-3}$	单斜晶系(C2/m)	[20]
Li_3ScCl_6	29×10^{-3}	单斜晶系(C2/m)	[33]
Li_2ZnCl_4	8×10^{-4} (300℃)	普通尖晶石	[37]
Li_2ZrCl_6	0.4×10^{-3} (25℃)	三方晶系($p\bar{3}m1$)	[23]
Li_2HfCl_6	1.05×10^{-3} (25℃)	三方晶系($p\bar{3}m1$)	[38]

1.2 稀土元素(除 Sc, Y)基卤化物电解质

稀土元素独特的未充满4f电子层结构,使其活泼性仅次于碱金属和碱土金属元素,对卤化物固体电解质离子电导率提升具体促进作用。Yin 等人^[39]将镧系稀土离子与氯离子结构单元称为“三帽三棱柱”九配位亚晶格型晶格(UCl_3)。此晶格存在大尺寸一维孔道,孔道内含有丰富的扭曲八面体位点,为锂离子提供了理想的传输通道,显著促进了锂离子的快速扩散。优化的 $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$ 电解质表现出 3.02×10^{-3} S/cm 的高锂离子电导率。Liang 等

人^[29]发现在 $\text{Li}_{3-3x}\text{M}_{1+x}\text{Cl}_6$ (M=Tb, Dy, Ho, Er, Tm; $0.14 < x < 0.5$) 体系中,随着 x 值增加,晶体结构的对称性显著降低,从三方结构转变为正交结构。由于正交结构中 Li^+ 沿 z 轴扩散能垒更低,所以使得离子电导率显著提升。比如在室温下 $\text{Li}_{2.73}\text{Ho}_{1.09}\text{Cl}_6$ ($x=0.09$) 的离子电导率是 Li_3HoCl_6 的 4 倍,达到了 1.3×10^{-3} S/cm^[40]。稀土元素基卤化物固态电解质电导率及晶体结构如表 2 所示。

表2 稀土元素基(除 Sc, Y)卤化物固态电解质电导率与晶体结构

Table 2 Conductivity and crystal structure of HSSE with internal transition metal elements (rare earth elements)

材料	电导率/(S/cm)	结构	参考文献
$\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.238}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$	3.02×10^{-3}	UCl_3	[39]
Li_3TbCl_6	0.22×10^{-3}	三方晶系($p\bar{3}m1$)	[29]
Li_3DyCl_6	0.12×10^{-3}	三方晶系($p\bar{3}m1$)	[29]
Li_3HoCl_6	0.29×10^{-3}	三方晶系($p\bar{3}m1$)	[29]
Li_3TmCl_6	0.11×10^{-3}	三方晶系($p\bar{3}m1$)	[29]
Li_3ErCl_6	0.09×10^{-3}	三方晶系($p\bar{3}m1$)	[40]

1.3 非过渡金属元素基卤化物电解质

在 20 世纪 70 年代,含有非过渡金属元素 III_A 族(Al, Ga, In)的卤化物固态电解质开始进入研究者视野。因为 Al^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}}=53.5$ pm)和 Ga^{3+} ($r_{\text{Ga}^{3+}}=62$ pm)半径较小,所以只能与半径较大的卤素阴离子形成低配位结构。如 Weppner 等人^[17]发现 LiAlCl_4 在室温下锂离子电导率为 1×10^{-6} S/cm。 LiGaX_3 和 LiGaX_4 (X=F, Cl, Br, I)是 Ga 基卤化物常见的低配位结构,如 LiGaCl_4 ^[41], LiGaI_4 ^[41]和 LiGaBr_4 ^[42]。Tomita 等人^[42]发现由于 Ga^{3+} 的离子半径比 Al^{3+} 要大,所以会引起晶格膨胀和结构变化,使 LiGaBr_4 形成宽敞、低能垒的 Li^+ 迁移通道,在室温下离子电导率高于相应的 Al 盐 (LiAlBr_4)。2019 年 Li 等人^[21]通过水介导法合成的 Li_3InCl_6 室温下的电导率高达 2.04×10^{-3} S/cm,同年又通过机械法和退火法合成 Li_3InCl_6 固态电解质,电导率分别为 0.84×10^{-3} S/cm 和 1.49×10^{-3} S/cm^[22]。具有八面体框架的开放结构的 $[\text{InCl}_6]^{3-}$ 促进了 Li^+ 通过协同跳跃机制在相邻四面体和八面体位点间迁移,降低了 Li 离子的迁移势垒,提高了离子电导率^[43]。非过渡金属元素基卤化物固态电解质电导率

及晶体结构如表3所示。

表3 非过渡金属元素基卤化物固态电解质电导率与晶体结构

Table 3 Conductivity and crystal structure of HSSE with non-transition metal elements

材料	电导率/(S/cm)	结构	参考文献
LiAlCl ₄	1×10 ⁻⁶	单斜晶系(P2 ₁ /c)	[17]
LiAlF ₄	1×10 ⁻⁶	非晶薄膜	[44]
LiGaBr ₄	7×10 ⁻⁶	单斜晶系(P2 ₁ /a)	[42]
Li ₃ InCl ₆	2.04×10 ⁻³	单斜晶系(C2/m)	[21]
Li ₃ InCl ₆	0.84×10 ⁻³ ~1.49×10 ⁻³	单斜晶系(C2/m)	[22]
Li ₃ InCl ₆	6.4×10 ⁻³ (计算值)	—	[45]
Li ₃ InCl _{4.8} F _{1.2}	0.51	单斜晶系(C2/m)	[46]
Li ₃ InBr ₆	1×10 ⁻³	单斜晶系(C2/m)	[47]
LiInI ₄	约10 ⁻⁸	单斜晶系(P2 ₁ /c)	[48]

1.4 非金属元素基卤化物固态电解质

中心元素为非金属元素(N, O, S)的卤化物固态电解质大致可分为3种^[49]。第一种是三元锂-氮-卤素(Li-N-X, X=Cl, Br, I)化合物, 如Li₃Ni₂^[50-52], 电导率相对较低, 约为10⁻⁸~10⁻⁷ S/cm。2023年Li等人^[53]证明了富含空位的Li₉N₂Cl₃具有优异的锂金属兼容性和空气稳定性, 提高了电池的电化学性能; 第二种是具有反钙钛矿结构(Li₃OX, X=Cl, Br)的卤化物固态电解质。Zhao等人^[54]在2012年开发了新型富锂超离子导体Li₃OCl和Li₃OCl_{0.5}Br_{0.5}(0.85×10⁻³ S/cm和1.94×10⁻³ S/cm); 第三种是离子电导率相对较高的含S的固态电解质, 如Li₃SBF₄可达到10⁻² S/cm^[55]。非金属元素基卤化物固态电解质电导率如表4所示。

表4 非金属元素基的卤化物固态电解质电导率

Table 4 Conductivity of HSSE with non-metal elements

材料	电导率/(S/cm)	参考文献
Li ₆ NBr ₃ B ₁₀	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷	[51]
Li ₅ Ni ₂	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷	[52]
Li ₉ N ₂ Cl ₃	0.43×10 ⁻⁴	[56]
Li ₃ OCl	0.85×10 ⁻³	[54]
Li ₃ OCl _{0.5} Br _{0.5}	1.94×10 ⁻³	[54]
Li ₃ SBF ₄	10 ⁻²	[55]

2 卤化物固态电解质的合成方法

卤化物固态电解质的合成方法多种多样, 具体方法取决于目标材料的化学组成、晶体结构以及所需的性能。一般可将卤化物固态电解质的合成方法分为3类: 固相合成法、液相合成法、化学气相合

成法^[30], 具体合成路线如图4所示。



图4 金属氯化物固态电解质合成方法示意图^[30]: (a) 球磨; (b) 共融法; (c) 湿化学合成

Fig. 4 Synthesis methods of HSSE^[30]: (a) High-energy ball milling; (b) comelting; (c) wet-chemistry synthesis

2.1 固态反应方法

在固态反应中常使用高能机械研磨技术一步合成卤化物固态电解质。由于适当的球磨速度和反应时间可以直接提供反应所需能量, 因此无需传统工艺中后续的热处理或二次研磨^[57]。Asano等人^[20]通过500 r/min以上转速球磨50 h, 得到0.51×10⁻³ S/cm和0.72×10⁻³ S/cm离子电导率的Li₃YCl₆和Li₃YBr₆, 如图5(a)所示。对某些卤化物电解质材料来说, 如Li₃ErCl₆和Li₃YCl₆^[58]等, 通过机械化学研磨制备的材料其原始的长程有序晶体结构几乎完全消失, 转变为一种长程无序、短程有序的非晶相固态结构。将高度非晶化的粉末在其晶化温度以上进行短暂的热处理(退火)就可以在短时间内实现结晶。

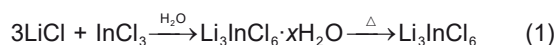
对于Li₃MCl₆(M=Tb-Lu, Y, Sc)和Li₃MBr₆(M=Sm-Lu, Y)这类不能直接一步高能机械研磨的电解质, 需要先进行机械研磨, 然后将尺寸较小和结晶度低的卤化物前驱体压制成颗粒并密封在石英管中, 进行较长时间的退火, 这种方法称为后退火机械研磨。Yu等人^[59]将机械研磨的Li₃YBr₆(0.39×10⁻³ S/cm)在500℃下退火5小时, 得到离子电导率为3.31×10⁻³ S/cm, 比机械研磨产品高出一个数量级, 如图5(b)所示。但部分Li₃MCl₆(M=Y, Er)型材料在烧结时因亚稳态结构向稳态转变, 造成无序结构与阳离子混排消失, 减少Li⁺的扩散路径, 致使离子电导率下降, 如Li₂ZrCl₆^[23]和Li₃ErCl₆^[60]。

由于卤化物电解质对水分极为敏感,因此其固相合成通常需在惰性气氛下完成。常用的固态烧结是将起始材料直接密封在石英(或玻璃)管中,无需精细混合过程。Schlem等人^[61]详细研究了 Li_3YCl_6 [图5(c)]和 Li_3YBr_6 [图5(d)]合成方法对电导率的影响,证明固态烧结法制备的 Li_3YBr_6 离子电导率高于通过机械化学研磨/退火路线制备的电解质离子电导率。

2.2 液相合成法

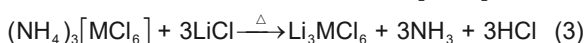
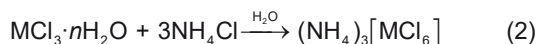
液相合成法的出现为卤化物固态电解质的制备提供了新思路。湿化学合成方法作为一种高效可控的合成策略,已成功应用于各类卤化物材料的制备。根据反应机理的差异,目前主要发展出两种典型的合成策略:水介导合成和铵辅助合成法。

Li等人^[21]用水介导合成的方式成功制备出室温离子电导率高达 $2.04 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的 Li_3InCl_6 ,如图5(e)所示。此方法比球磨烧结法制备的 Li_3InCl_6 ($1.49 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)电导率提升了一倍,而且具有良好的空气稳定性和吸水后的可逆性。这种方法只需将 LiCl 和 InCl_3 溶于水后即可得到白色 $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中间络合物前驱体,然后在真空中热处理除去水分子。



Zhao等人^[62]尝试了规模化生产固态电解质的制备方法,将玻璃纤维浸入化学计量比的 LiCl 和 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的前驱体溶液中,然后在 60°C 和 200°C 下真空干燥4 h,并将制备的复合电解质进一步辊压,以获得致密的 Li_3InCl_6 薄膜,如图5(f)所示。采用辊压法制备的 Li_3InCl_6 薄膜结构致密、力学强度高,在室温下的离子电导率可达 $5.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

Wang等人^[63]进一步通过铵辅助合成的方式,以 NH_4Cl 为配位剂引入 YCl_3 和 LiCl 的水溶液,优先产生 $(\text{NH}_4)_3[\text{YCl}_6]$ 中间体,然后通过低温热处理过程使 NH_4Cl 挥发,同时诱导锂离子进入晶格,最终实现从铵基中间体向锂基固态电解质的转化。得到室温下离子电导率为 $0.345 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的 Li_3YCl_6 ,如图5(g)所示。



Yan等人^[64]采用氨辅助湿化学合成和低温烧结相结合的方法制备了含有3种卤素元素的卤化物电

解质 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_{3.7}\text{F}_{0.3}$,电导率高达 $2.38 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。证明了湿化学法制备高性能卤化物固体电解质的可行性,为大规模制备固体电解质提供了参考。

2.3 化学气相合成法

化学气相合成路线主要用于合成薄膜卤化物,大部分适用于氟化物。Oi等人^[44]通过将 LiF 和 AlF_3 的混合物在1 MPa下蒸发到玻璃衬底上,在室温氮气气氛下测得电导率为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Xie等人^[65]通过热蒸发法在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 正极表面合成一层热力学稳定的 LiAlF_4 界面层,在宽电化学窗口内表现出稳定的循环性能。但是化学气相合成路线仅限于制备电导率较低的氟基卤化物薄膜。

总体而言,目前卤化物固态电解质的合成主要依赖于固相合成法,虽然能够制备出高性能的材料,但对条件要求高。液相法虽然工艺相对简单,但适用的材料体系有限。而化学气相沉积法主要用于氟化物固态电解质的合成,尽管能制备高纯度材料,但成本昂贵。因此,卤化物固态电解质在合成路径上仍存在较大的改进空间。

3 卤化物固态电解质性能优化策略

随着卤化物固态电解质的迅速发展,其离子电导率不足、空气和湿度与界面稳定性差等问题严重制约了其在全固态电池中的实际应用。因此,需要不断寻找策略来提高卤化物固态电解质基电池的性能。

3.1 离子电导率增强策略

离子电导率是全固态电池的核心性能参数,直接决定了电池的倍率性能、能量效率和实际可用性。到目前为止,大部分卤化物固态电解质室温下离子电导率低于 1 mS/cm ,所以需要进一步改善离子电导率,常用方法有阳离子掺杂、阴离子掺杂、双离子掺杂、成分调节、多相复合等方法,都是通过优化微晶结构中的金属和空位位置占据以及载流子浓度来提高离子电导率。

3.1.1 单离子掺杂

常见的单一阳离子掺杂有低价的 Fe^{2+} ^[66]、 Zn^{2+} ^[25]、 Mn^{2+} ^[67]、 Al^{3+} ^[68]与高价的 Ta^{5+} ^[24]、 Nb^{5+} ^[69]、 W^{6+} ^[70]等,都是通过降低 Li^+ 在晶格中的迁移势垒,促进 Li^+ 的迁移来提高离子电导率。具体而言,低价阳离子掺杂以典型的 Al^{3+} 掺杂为例,通过取代晶格

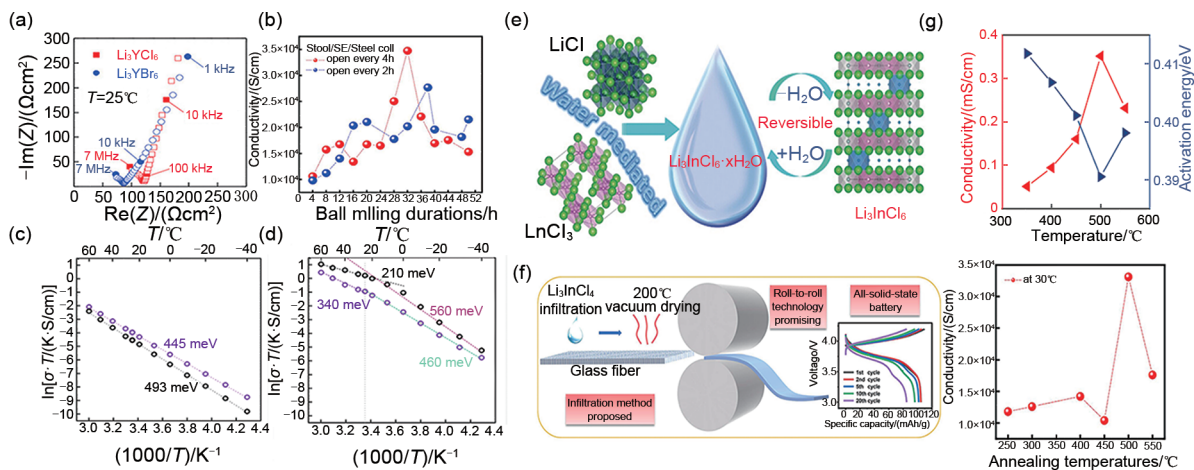


图5 (a) Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 的Nyquist谱图^[20]; (b) Li_3YBr_6 机械研磨与退火的离子电导率示意图^[59]; (c) Li_3YCl_6 和(d) Li_3YBr_6 的机械化学合成样品离子电导率随温度变化的比较^[61]; (e) 水介导合成 Li_3InCl_6 的路线以及水合 $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和脱水的 Li_3InCl_6 之间的可逆相互转化的示意图^[21]; (f) 用于 Li_3InCl_6 /玻璃纤维固体复合电解质膜的溶液渗透合成的示意图, 以及相应的电化学测试曲线^[62]; (g) Li_3YCl_6 离子电导率随温度的变化示意图^[63]

Fig. 5 (a) Nyquist plots of Li_3YCl_6 and Li_3YBr_6 ^[20]; (b) schematic diagram of ionic conductivity of Li_3YBr_6 mechanical grinding and annealing^[59]; comparison of temperature-dependent ionic conductivities of the mechanochemical synthesis with sample of Li_3YCl_6 (c) and Li_3YBr_6 (d)^[61]; (e) illustration of water-mediated synthesis route for Li_3InCl_6 and the reversible interconversion between the hydrated $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and dehydrated Li_3InCl_6 ^[21]; (f) schematic of solution infiltration synthesis for a Li_3InCl_6 /glass-fiber solid-composite electrolyte film, and corresponding electrochemical test curves^[62]; (g) the temperature-dependent RT ionic conductivities and activation energies^[63]

中更高价的阳离子 Zr^{4+} , 来引入额外的 Li^+ 以维持电荷平衡, 从而提高了可迁移锂离子的浓度; 同时引起晶格畸变, 削弱 Li^+ 与晶格骨架的相互作用, 有效降低 Li^+ 迁移势垒, 共同促进 Li^+ 迁移以提高离子电导率^[68]。而高价阳离子掺杂可能会引起晶格膨胀, 直接拓宽锂离子的迁移通道, 降低迁移能垒, 例如Li等人^[70]研究发现 Zr^{4+} 通过影响八面体和四面体间隙的体积实现了离子在(001)和(002)晶面的快速扩散, 获得最佳的离子电导率。另外, Liu等人^[24]通过 Ta^{5+} 的取代提高 Li_2ZrCl_6 离子电导率, 计算结果显示 Ta^{5+} 的五价取代能引起晶格畸变显著降低 Li^+ 在 Li_2ZrCl_6 晶格中的迁移势垒, 促进了 Li^+ 在 Li_2ZrCl_6 晶格中的运输, 所得 $\text{Li}_{1.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$ 室温时的电导率为1.42 mS/cm, 如图6(a)所示。

此外, 单一阴离子掺杂也可改变晶体结构, 提高 Li^+ 扩散。Liu等人^[46]将卤素阴离子Br掺杂到 Li_3YCl_6 获得了 $\text{Li}_3\text{YBr}_x\text{Cl}_{3-x}$, Br的加入诱导了晶体结构转变, 实现了四面体锂占据态与八面体锂占据态共存。随着八面体的空位缺陷浓度升高, 进而触发锂离子协同扩散, 所以其热压粉末的室温离子电导率高达7.2 mS/cm。

3.1.2 双离子掺杂

除单一离子掺杂外, 双离子掺杂可以同时改变 Li^+ 的迁移速率和空位浓度, 显著改善卤化物固态电解质的电导率。Jia等人^[71]研究了 Dy^{3+} 对 Li_2ZrCl_6 的掺杂效应, 同时进行高价 Ta^{5+} 掺杂来调节离子与空位浓度。Zr位上Dy和Ta的双取代改变了Li—Cl键的长度和Li的占据, 从而降低了 Li^+ 的迁移阻力, 将电导率提高到1.67 mS/cm, 如图6(b)所示。另外Wang等人^[72]通过用Hf和F离子共掺杂 Li_3InCl_6 来合成具有更高的刚性结构和更高 Li^+ 空位浓度的 $\text{Li}_{2.98}\text{In}_{0.98}\text{Hf}_{0.02}\text{Cl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$, 如图6(c)所示。

3.1.3 Li位含量调节

除了上述常见的掺杂, 还可以在材料中引入过量的锂源, 通过占据晶格中间隙位或形成有利于离子迁移的特殊结构, 来增加可自由移动的锂离子数量, 从而直接提升锂离子电导率。例如Zhang等人^[73]发现增加 Li^+ 载体浓度对于提高具有低价阳离子(Mg^{2+} 、 Zn^{2+})的 Li_2ZrCl_6 的离子电导率是可行的。随着 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_6$ 中x值的增加, 可实现更高的 Li^+ 浓度、更低的空位浓度。当 $x=0.05$ 时, 室温离子电导率最高为0.62 mS/cm, 证明适量的二价金属将更多

的Li⁺引入到Li_{2+2x}Zr_{1-x}M_xCl₆的晶格中,促进Li⁺迁移,如图6(d)所示。此外Helm等人^[74]在Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl₆中发现八面体扭曲导致晶格体积发生非对称收缩,有利于调节Li⁺载体浓度,从而降低Li⁺的迁移势垒。同时, Li⁺载体浓度和空位占据的调节有利于Li⁺跳跃到晶体结构中的空位来进行离子传输^[75]。

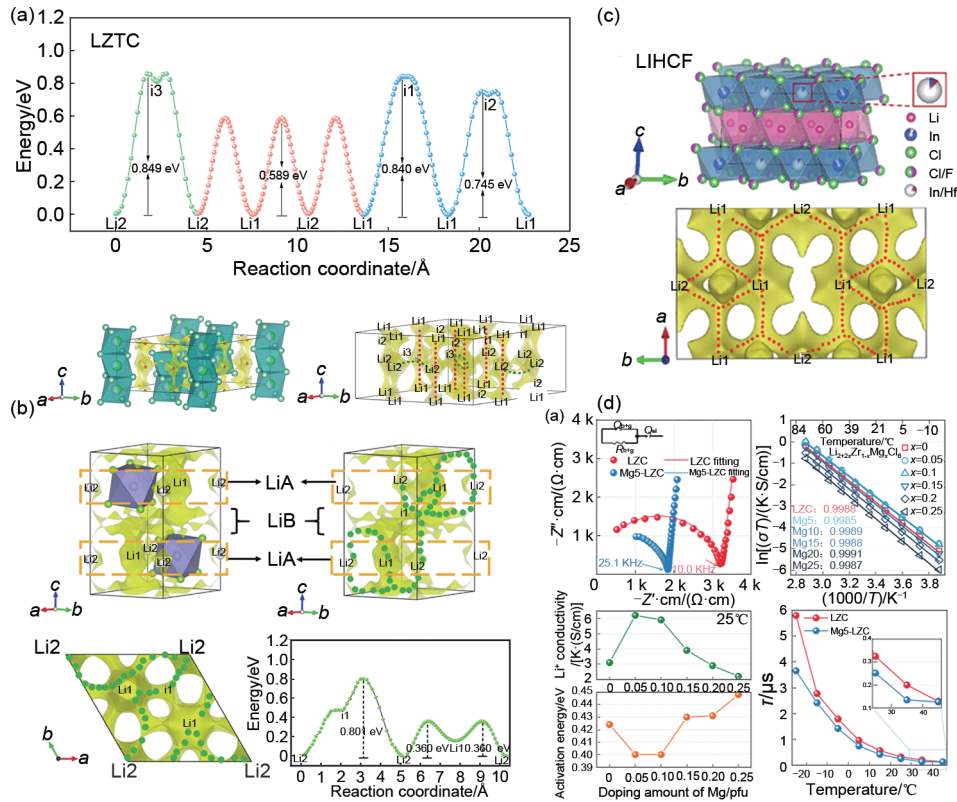


图6 (a) Li_{2.1}Zr_{0.7}Ta_{0.3}Cl₆中迁移途径的能量分布、晶体结构、Li⁺电位图叠加与Li⁺迁移途径^[24];
(b) Li_{2.1}Zr_{0.8}Dy_{0.15}Ta_{0.05}Cl₆中Li⁺迁移的键价位点能量分析^[71];
(c) Li_{2.98}In_{0.98}Hf_{0.02}Cl_{5.6}F_{0.4}中Li⁺迁移的键价位点能量分析^[72];
(d) Li_{2.1}Zr_{0.95}Mg_{0.05}Cl₆的阻抗谱、阿伦尼乌斯曲线图、Li⁺电导率与活化能以及弛豫时间分布^[73]

Fig. 6 (a) Energy distribution, crystal structure, Li⁺ potential map overlay and Li⁺ migration pathway in Li_{2.1}Zr_{0.8}Dy_{0.15}Ta_{0.05}Cl₆^[24]; (b) bond-valence site energy analysis of Li⁺ migration within Li_{2.1}Zr_{0.8}Dy_{0.15}Ta_{0.05}Cl₆^[71]; (c) bond-valence site energy analysis of Li⁺ migration within Li_{2.98}In_{0.98}Hf_{0.02}Cl_{5.6}F_{0.4}^[72]; (d) nyquist plot, Arrhenius plot, Li⁺ conductivity and activation energy, and distribution of relaxation times of Li_{2.1}Zr_{0.95}Mg_{0.05}Cl₆^[73]

3.2 稳定性改善策略

除了提升卤化物固态电解质的离子电导率外,稳定性的改善也是其在全固态电池中实际应用的关键之一,直接关系到全固态电池的安全性和循环寿命。目前关于卤化物固态电解质的稳定性研究主要包括两大类:空气、湿度稳定性和界面稳定性。

3.2.1 空气、湿度稳定性

卤化物固态电解质由于具有强吸湿性,与水反应或被氧气氧化会导致结构破坏和性能下降,因此大多数的卤化物固态电解质的稳定性较差。因此对于空气、湿度稳定性较差的固态电解质,合成过程通常需要在惰性气氛中进行,复杂的合成步骤增加了成本。针对卤化物固态电解质吸水的特点, Li等

人^[21]从合成方法入手,通过水介导合成的Li₃InCl₆表现出高的环境空气耐受性。当Li₃InCl₆暴露于潮湿的空气或直接浸入水中时,会形成H₂O,在脱水过程之后又恢复原始状态,电导率仍然保持不变,如图5(e)所示。以水介导合成的Li₃InCl₆为电解质的全电池首圈库仑效率高达84.2%,在0.1 mA下循环70次后仍保持150 mAh/g,证明其拥有稳定的循环性能。随后Wang等人^[76]在Li₃InCl₆表面通过原子层沉积包覆一层Al₂O₃,包覆后可延缓水解过程和液化时间,提高了其湿度稳定性,如图7(a)所示。Wang等人^[72]将F和Hf离子掺杂到Li₃InCl₆中,得到的Li_{2.98}In_{0.98}Hf_{0.02}Cl_{5.6}F_{0.4}(LIHCF)在空气中暴露24 h后仍能保持优异的倍率性能。空气暴露前的

LIHCF 电解质组装的全电池在 0.5 C 下首次充放电效率为 94.7%，100 次循环后放电比容量保持在 83.6 mAh/g，容量保持率为 78.6%；空气暴露后首次充放电效率为 93.58%，100 次循环后放电比容量保持在 70.02 mAh/g，容量保持率为 71.42%。这些性能指标略低于未加湿的样品，充分表明了该电解质优异的耐湿性。

近年来 Li_2ZrCl_6 因成本低等优点吸引了大批学者研究，但其暴露在湿空气中会发生不可逆的转化过程，应用难度大大增加。Wang 等人^[77] 报道了一种具有高结晶度的新型卤化物固态电解质 ($\text{hc-Li}_{2-x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$) ($0 \leq x \leq 1$)，其在空气中具有良好结构可逆性， $\text{Li}_3\text{InCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水合物的形成使晶格膨胀，降低了 Li^+ 的迁移能垒，并提供可逆的水化、脱水途径，如图 7(b) 所示。空气暴露前后的 $\text{hc-Li}_{2.8}\text{Zr}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Cl}_6$ 组装的全固态电池首圈库仑效率分别为 87.5% 和 85.3%，在 0.2 C 下放电比容量分别达到 174.5 mAh/g 和 169 mAh/g。此外在 1 C 下循环 500 次后容量保持率分别为 74% 和 71%，表现出稳定的循环性能。Liu 等人^[78] 通过气-固反应成功构建了氟化物涂覆的 Li_2ZrCl_6 (LZC)，即 $\text{LiF-ZrF}_4@ \text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ (LFZ@LZC)，在暴露于潮湿空气后仍能保持优异的结构完整性，展现出卓越的空气稳定性，如图 7(c) 所示，通过密度泛函理论计算电解质表面总电子能量可知，LZC 中的 Li 位对水分子具有很高的吸附能，而 LFZ 涂层可以屏蔽水分子攻击，极大地缓解 LZC 对水分子的吸附和随后的水解反应，从而赋予 LFZ@LZC 极高的空气稳定性。 $\text{LiCoO}_2|\text{LZC}| \text{LFZ@LZC}|\text{Li}$ 全固态电池首圈放电比容量为 120.6 mAh/g，库仑效率为 86.3%，100 次循环后仍能保持在 90.8 mAh/g，展现出稳定的循环性能。没有 LFZ@LZC 中间层的全固态电池的初始放电比容量为 102.8 mAh/g，库仑效率较低为 68.7%。此外由于 LZC 和 Li 之间的界面不稳定，使没有中间层的全电池放电比容量迅速下降到 22.3 mAh/g，100 次循环后的容量保持率仅为 21.7%。

除上述方法外，利用有机疏水保护层来提高材料湿度稳定性的策略已在固态电解质中得到了广泛研究，并被证明是有效的。Kim 等人^[79] 通过一种可扩展且简单的气相沉积 (VD) 方法，成功地将超薄 (约 5 nm) 超疏水聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 或氟化聚二甲基硅氧烷 (F-PDMS) 保护层应用到气敏

$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cl}_6$ (LZIC) 表面。疏水涂层使 LZIC 表面能够抵抗水的渗透，具有更好的离子导电性保留率。

3.2.2 界面稳定性

电极-电解质界面稳定性关系到全固态锂电池性能和使用寿命，但固态电解质与正负极材料易发生副反应，因此提高固态电解质与正负极材料的稳定性是解决问题的关键。

对正极材料来说，部分固态电解质在正极界面处会被氧化并形成正极电解质界面层，阻碍 Li^+ 的运输。针对此问题，一些研究者发现卤化物电解质对多数含锂氧化物正极表现出良好的化学兼容性，例如 $\text{Li}_{2+x}\text{Hf}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ 与 LiCoO_2 正极在循环 100 圈后仍保持较高的循环比容量^[13]，如图 7(d) 所示。除此之外 $\text{Li}_{3-x}\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_{3+x}$ ^[80] 和 $\text{Li}_3\text{InCl}_{4.8}\text{F}_{1.2}$ ^[81] 在长循环后比容量也维持在较高水平。此外，许多卤化物固态电解质与高压三元材料 NCM811 等也具有良好的兼容性。因此宽的电化学稳定窗口是固态电解质匹配高电压正极并实现高能量密度全固态锂电池的关键。

对负极材料来说，锂金属虽然拥有极高的理论容量，可作为全固态电池理想的负极材料，但与卤化物电解质不兼容，导致界面反应产物的形成，通常以卤化锂和中心金属元素卤化物的其他中间产物的形式存在。这种反应会对电解质的锂离子导电性和机械完整性造成不利影响，反过来会阻碍锂离子运输，导致内电阻增加^[82]。Wang 等人^[63] 在固态电解质与锂金属之间插入 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 电解质阻隔层，诱导锂金属表面自限制型界面层产生，构建了循环稳定的 $\text{Li}|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{Li}_3\text{YCl}_6|\text{NCM}$ 全固态锂金属电池。但此界面会随着长时间循环时逐渐失效。Li-In 合金的出现可以避免电解质降解，所以组装全固态锂电池大多使用 Li-In 合金而不是裸锂金属作为负极。除此之外，Tang 等人^[83] 发现将阴离子 F^- 掺杂到 Li_2ZrCl_6 得到的双卤素电解质 $\text{Li}_2\text{ZrCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$ ，可提高卤化物对碱金属负极稳定性。

除卤化物与正负极之间的界面问题外，卤化物和缓冲层硫化物之间的界面反应易被忽视。Cao 等人^[84] 在静态老化和电化学老化两种典型操作场景下，全面揭示了在 Li_3InCl_6 (LIC) 和 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSC) 的界面演化，结果表明，LIC|LPSC 界面在任何情况下都是不稳定的。在静态时效条件下，界面反应受扩散控制，主要反应产物导致连续扩散和组织劣化。在电化学老化条件下，界面反应既受扩散控

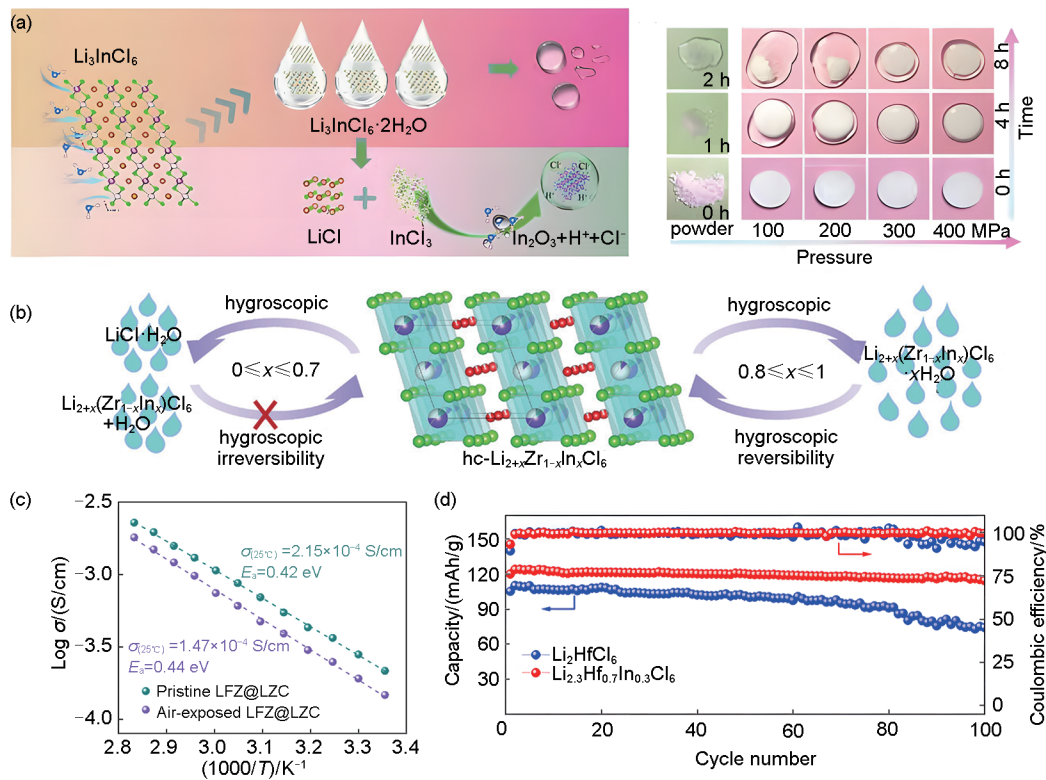


图7 (a) Li_3InCl_6 水解过程示意图与电解质片不同压力下随暴露时间样貌变化^[76]; (b) 高结晶度- $\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 1$)的耐湿度示意图^[77]; (c) 暴露于潮湿空气前后的 $\text{LiF-ZrF}_4@Li_2ZrCl_6$ 电导率变化^[78]; (d) 暴露于空气前后的 Li_2HfCl_6 和 $\text{Li}_{2+x}\text{Hf}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ 全固态电池在0.1 C下的长期循环性能^[13]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the hydrolysis process of Li_3InCl_6 changes with exposure time under different press-fitting pressures of electrolyte tablets^[76]; (b) schematic diagram of the humidity tolerance of the high crystallinity- $\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 1$)^[77]; (c) conductivity of $\text{LiF-ZrF}_4@Li_2ZrCl_6$ before and after exposure to humid air^[78]; (d) long term cycling performance of Li_2HfCl_6 and $\text{Li}_{2+x}\text{Hf}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ ASSBs at 0.1 C^[13]

制, 又受电荷转移控制, 反应产物的增加抑制了扩散并保留了结构。

4 总结与展望

本综述总结了卤化物固态电解质的分类、制备方法与性能优化策略。根据中心元素的不同将卤化物固态电解质分为4大类, 总结了高离子电导率卤化物固态电解质的制备方法: 固相合成法、液相合成法、化学气相合成法等。最后重点介绍了离子电导率与稳定性等性能优化策略, 利用掺杂手段提升固态电解质的离子电导率; 另外从空气、湿度和界面稳定性角度出发, 改善实际应用中电解质稳定性问题, 提出部分卤化物电解质在全固态锂电池未来发展中的挑战。

目前卤化物固态电解质在全固态电池中展现出巨大的应用潜力, 离子电导率高、电化学窗口宽、兼容性好(适配高压正极材料)、化学稳定性好, 是

下一代储能技术的理想选择, 但仍面临一些亟待挑战的挑战。

(1) 离子电导率方面: 目前大多数卤化物固态电解质的离子电导率仍然低于硫化物固态电解质。借助离子浓度的精确调控与阴离子框架的合理设计可实现离子电导率的显著提升。另外, 大多数卤化物固态电解质暴露于潮湿空气中时会发生不可逆降解, 导致电导率急剧下降。需要优化湿化学法来解决空气稳定性差的问题。采用聚合物进行复合或包覆, 利用聚合物本身疏水、柔韧的特性来构建物理屏障, 从而显著改善其空气稳定性。

(2) 界面稳定性方面: 卤化物固态电解质电化学还原性差, 无法与金属锂负极直接匹配, 多使用硫化物和卤化物复合的双层电解质层, 但LiPSCI制作成本较高, 另外密度低也会影响电池能量密度。构筑不同阳离子是卤化物电解质形成梯度界面的关键, 可有效缓解界面应变问题, 提高兼容

性、拓宽电化学窗口。还可以通过在金属锂负极表面原位或非原位构建一层具有高锂离子电导率和良好的机械强度的超薄、稳定的人工界面层，能有效阻止卤化物电解质与负极锂的直接接触，并抑制锂枝晶的穿刺。

(3) 成本与制备方面：部分卤化物固态电解质依赖稀土金属，成本高，难以实现商业化。开发低成本的过渡族金属元素卤化物固态电解质，以在保持离子电导率的同时显著降低材料成本，展现出显著的经济优势。另外推动水溶液法、溶胶-凝胶法等低成本合成路径的工艺成熟与装备开发，实现大规模的电解质制备。

尽管卤化物固态电解质的发展速度相较于其他类型的固态电解质来说相对较慢，也存在较多未解决的问题。随着AI、理论计算与先进表征等新兴技术的深度融合，加速了其研发进程。利用AI可以构建“组成-结构-性能”模型，在海量掺杂方案中快速筛选出具有高离子电导率、优异界面稳定性及低吸湿性的候选材料，极大缩短实验试错周期。同时，基于第一性原理的理论计算可从原子尺度揭示Li⁺的迁移机制、界面副反应路径，为设计高性能、高稳定性的卤化物电解质体系提供理论指导。此外，同步辐射、冷冻电镜等原位、准原位表征技术，能够实时观测卤化物电解质在合成、循环及环境暴露过程中的结构演变与界面退化行为，为精准优化材料与界面提供直观依据。在这些新兴技术的协同推动下，卤化物固态电解质有望解决其面临的各种问题，充分发挥高离子电导率、宽电化学窗口与良好正极兼容性的自身潜力，最终实现大规模商业化应用，从而引领能源存储技术的革命性发展。

参考文献

- [1] GOODENOUGH J B. How we made the Li-ion rechargeable battery[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(3): 204. DOI: 10.1038/s41928-018-0048-6.
- [2] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16103. DOI:10.1038/natrevmats.2016.103.
- [3] 李枫, 程晓斌, 罗锦达, 等. 金属氯化物固态电解质及其全固态电池研究现状与展望[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(1): 193-211. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0821.
- LI F, CHENG X B, LUO J D, et al. Metal chloride solid-state electrolytes and all-solid-state batteries: State-of-the-art developments and perspectives[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(1): 193-211. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0821.
- [4] CHEN R S, LI Q H, YU X Q, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6820-6877.
- [5] WEISS M, SIMON F J, BUSCHE M R, et al. From liquid- to solid-state batteries: Ion transfer kinetics of heteroionic interfaces[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2020, 3(2): 221-238. DOI: 10.1007/s41918-020-00062-7.
- [6] 万峰, 闫迎春, 范壮军. 卤化物固态电解质研究进展与展望[J]. *无机盐工业*, 2024, 56(11): 15-29. DOI: 10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0077.
- WAN F, YAN Y C, FAN Z J. Research progress and prospect of halide solid electrolytes[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56(11): 15-29. DOI:10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0077.
- [7] ZHANG J, JIN J, SHENG O W, et al. Achieving higher critical current density in LGPS-based lithium metal batteries via a synergistic interlayer for physical inhibition and chemical scavenging of lithium dendrites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(44): 60376-60386.
- [8] WU J H, SHEN L, ZHANG Z H, et al. All-solid-state lithium batteries with sulfide electrolytes and oxide cathodes[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2021, 4(1): 101-135. DOI: 10.1007/s41918-020-00081-4.
- [9] MA Z, XUE H G, GUO S P. Recent achievements on sulfide-type solid electrolytes: Crystal structures and electrochemical performance [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(6): 3927-3938. DOI: 10.1007/s10853-017-1827-6.
- [10] WANG L C, WU J X, BAO C S, et al. Interfacial engineering for high-performance garnet-based solid-state lithium batteries[J]. *SusMat*, 2024, 4(1): 72-105. DOI:10.1002/sus2.187.
- [11] HAN F D, ZHU Y Z, HE X F, et al. Electrochemical stability of Li₁₀GeP₂S₁₂ and Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1501590. DOI: 10.1002/aenm.201501590.
- [12] 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 & Environmental Science*, 2020, 13(5): 1429-1461.
- [13] TUO K Y, YIN F S, MI F H, et al. Elucidating the diffusion pathway of lithium ions in superionic halide solid electrolytes Li_{2+x}Hf_{1-x}In_xCl₆ for all-solid-state lithium-metal based batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 87: 12-23. DOI: 10.1016/j.jchem.2023.08.016.
- [14] GINNINGS D C, PHIPPS T E. Temperature-conductance curves of solid salts. III. halides of lithium[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1930, 52(4): 1340-1345.
- [15] LIANG C C, EPSTEIN J, BOYLE G H. A high-voltage, solid-state battery system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1969, 116(10): 1452. DOI:10.1149/1.2411560.
- [16] WEPPNER W, HUGGINS R A. Ionic conductivity of alkali metal chloroaluminates[J]. *Physics Letters A*, 1976, 58(4): 245-248.

- DOI:10.1016/0375-9601(76)90087-6.
- [17] WEPPNER W, HUGGINS R A. Ionic conductivity of solid and liquid LiAlCl_4 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1977, 124(1): 35-38. DOI:10.1149/1.2133238.
- [18] KANNO R, TAKEDA Y, TAKADA K, et al. Ionic conductivity and phase transition of the spinel system $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{1+x}\text{Cl}_4$ (M=Mg, Mn, Cd)[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1984, 131(3): 469-474. DOI:10.1149/1.2115611.
- [19] KANNO R, TAKEDA Y, YAMAMOTO O. Structure, ionic conductivity and phase transformation of double chloride spinels[J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28: 1276-1281. DOI: 10.1016/0167-2738(88)90370-0.
- [20] 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]. *Advanced Materials*, 2018, 30(44): 1803075. DOI:10.1002/adma.201803075.
- [21] LI X N, LIANG J W, CHEN N, et al. Water-mediated synthesis of a superionic halide solid electrolyte[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(46): 16427-16432. DOI: 10.1002/anie.201909805.
- [22] 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 & Environmental Science*, 2019, 12(9): 2665-2671.
- [23] WANG K, REN Q Y, GU Z Q, et al. A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 4410. DOI: 10.1038/s41467-021-24697-2.
- [24] LIU X K, ZHOU Y X, MI F H, et al. Superionic halide solid electrolyte $\text{Li}_{1.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{Cl}_6$ for durable all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 72: 103737. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103737.
- [25] LEI P, WU G, LIU H, et al. Boosting ion conduction and moisture stability through Zn^{2+} substitution of chloride electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(24): 2405760. DOI:10.1002/aenm.202405760.
- [26] 欧慧婷, 郑佳宜, 彭钊雄, 等. 固态电解质的国内外研究进展[J]. *化工设计通讯*, 2024, 50(9): 1-5. DOI: 10.3969/j. issn. 1003-6490.2024.09.001.
- OU H T, ZHENG J Y, PENG Y X, et al. Research progress of solid electrolyte at home and abroad[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2024, 50(9): 1-5. DOI: 10.3969/j. issn.1003-6490.2024.09.001.
- [27] EMLY A, KIOUPAKIS E, VAN DER VEN A. Phase stability and transport mechanisms in antiperovskite Li_3OCl and Li_3OBr superionic conductors[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(23): 4663-4670.
- [28] BACHMAN J C, MUY S, GRIMAUD A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(1): 140-162.
- [29] LIANG J W, VAN DER MAAS E, LUO J, et al. A series of ternary metal chloride superionic conductors for high-performance all-solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(21): 2103921. DOI:10.1002/aenm.202103921.
- [30] 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]. *Science Advances*, 2022, 8(36): eadc9516. DOI: 10.1126/sciadv.adc9516.
- [31] TYAGI A K, KÖHLER J, BALOG P, et al. Syntheses and structures of Li_3ScF_6 and high pressure LiScF_4 , luminescence properties of LiScF_4 , a new phase in the system LiF-ScF_3 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(9): 2620-2625. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.04.038.
- [32] CHOI B, MOON B, SEO H, et al. Dielectric and ionic conduction properties in LiYF_4 single crystals[J]. *Materials & Design*, 2000, 21(6): 567-570. DOI:10.1016/S0261-3069(00)00023-6.
- [33] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7012-7022. DOI:10.1021/jacs.0c00134.
- [34] KUSKE P, SCHÄFER W, LUTZ H D. Neutron diffraction studies on spinel type Li_2ZnCl_4 [J]. *Materials Research Bulletin*, 1988, 23(12): 1805-1808. DOI:10.1016/0025-5408(88)90192-4.
- [35] LI X N, LIANG J W, KIM J T, et al. Highly stable halide-electrolyte-based all-solid-state Li-Se batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(20): 2200856. DOI:10.1002/adma.202200856.
- [36] BOHNSACK A, STENZEL F, ZAJONC A, et al. Ternäre halogenide vom typ A3MX6 . VI [1]. ternäre chloride der selten-erd-elemente mit lithium, Li_3MCl_6 (M=Tb, Lu, Y, Sc): Synthese, kristallstrukturen und ionenbewegung[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1997, 623(7): 1067-1073. DOI: 10.1002/zaac.19976230710.
- [37] LUTZ H D, PFITZNER A, COCKCROFT J K. Structural phase transition and nonstoichiometry of Li_2FeCl_4 -Neutron diffraction studies[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, 107(1): 245-249. DOI:10.1006/jssc.1993.1344.
- [38] 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 Letters*, 2022, 22(6): 2461-2469.
- [39] YIN Y C, YANG J T, LUO J D, et al. A LaCl_3 -based lithium superionic conductor compatible with lithium metal[J]. *Nature*, 2023, 616(7955): 77-83. DOI:10.1038/s41586-023-05899-8.
- [40] SENDEK A, CUBUK E D, ANTONIUK E R, et al. Machine learning-assisted discovery of solid Li-ion conducting materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(2): 342-352.
- [41] HÖNLE W, HETTICH B, SIMON A. Darstellung und kristallstrukturen von LiGaCl_4 und LiGa_4 [preparation and crystal structure of LiGaCl_4 and LiGa_4]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1987, 42(2): 248-250. DOI:10.1515/znb-1987-0222.
- [42] TOMITA Y, OHKI H, YAMADA K, et al. Ionic conductivity and structure of halo complex salts of group 13 elements[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136: 351-355. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00491-4.
- [43] LIU Y S, WANG S, NOLAN A M, et al. Tailoring the cation lattice

- for chloride lithium-ion conductors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(40): 2002356. DOI: 10.1002/aenm.202002356.
- [44] OI T, MIYAUCHI K. Amorphous thin film ionic conductors of $m\text{LiF} \cdot n\text{AlF}_3$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 1981, 16(10): 1281-1289. DOI:10.1016/0025-5408(81)90099-4.
- [45] ZEYGOLIS A, WOOD B C, MEHMEDOVIC Z, et al. Alloying effects on superionic conductivity in lithium indium halides for all-solid-state batteries[J]. *APL Materials*, 2018, 6(4): 047903. DOI: 10.1063/1.5011378.
- [46] LIU Z T, MA S, LIU J, et al. High ionic conductivity achieved in $\text{Li}_3\text{Y}(\text{Br}_3\text{Cl}_3)$ mixed halide solid electrolyte via promoted diffusion pathways and enhanced grain boundary[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(1): 298-304.
- [47] TOMITA Y, FUJII A, OHKI H, et al. New lithium ion conductor Li_3InBr_6 studied by ^7Li NMR[J]. *Chemistry Letters*, 1998, 27(3): 223-224. DOI:10.1246/cl.1998.223.
- [48] TOMITA Y, MATSUSHITA H, KOBAYASHI K, et al. Substitution effect of ionic conductivity in lithium ion conductor, $\text{Li}_3\text{INBR}_{6-x}\text{Cl}_x$ [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(21/22/23/24/25/26): 867-870. DOI:10.1016/j.ssi.2008.02.012.
- [49] 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]. *Advanced Materials*, 2024, 36(3): 2308012. DOI:10.1002/adma.202308012.
- [50] HARTWIG P, WEPPNER W, WICHELHAUS W, et al. Lithium nitride halides—New solid electrolytes with high Li^+ ion conductivity[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1980, 19(1): 74-75. DOI:10.1002/anie.198000741.
- [51] OBAYASHI H, GOTOH A, NAGAI R. Composition dependence of lithium ionic conductivity in lithium nitride-lithium iodide system[J]. *Materials Research Bulletin*, 1981, 16(5): 581-585. DOI:10.1016/0025-5408(81)90124-0.
- [52] WEPPNER W, HARTWIG P, RABENAU A. Consideration of lithium nitride halides as solid electrolytes in practical galvanic cell applications[J]. *Journal of Power Sources*, 1981, 6(3): 251-259. DOI:10.1016/0378-7753(81)80030-4.
- [53] LI W H, LI M S, CHIEN P H, et al. Lithium-compatible and air-stable vacancy-rich $\text{Li}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$ for high-areal capacity, long-cycling all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Science Advances*, 2023, 9(42): eadh4626. DOI:10.1126/sciadv.adh4626.
- [54] ZHAO Y S, DAEMEN L L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 15042-15047.
- [55] FANG H, JENA P. Li-rich antiperovskite superionic conductors based on cluster ions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(42): 11046-11051. DOI:10.1073/pnas.1704086114.
- [56] WANG Q T, LIU D X, MA X F, et al. Cl-doped $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ with enhanced ionic conductivity and lower Li-ion migration barrier[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(19): 22225-22232.
- [57] MUY S, VOSS J, SCHLEM R, et al. High-throughput screening of solid-state Li-ion conductors using lattice-dynamics descriptors[J]. *iScience*, 2019, 16: 270-282. DOI:10.1016/j.isci.2019.05.036.
- [58] 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]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(6): 1903719. DOI:10.1002/aenm.201903719.
- [59] YU C, LI Y, ADAIR K R, et al. Tuning ionic conductivity and electrode compatibility of Li_3YBr_6 for high-performance all solid-state Li batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105097. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105097.
- [60] SCHLEM R, GHIDIU M, CULVER S P, et al. Changing the static and dynamic lattice effects for the improvement of the ionic transport properties within the argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{-}_x\text{Se}_x$ [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 9-18. DOI: 10.1021/acsaem.9b01794.
- [61] SCHLEM R, BANIK A, OHNO S, et al. Insights into the lithium sub-structure of superionic conductors Li_3YCl_6 and Li_3YBr_6 [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(1): 327-337.
- [62] ZHAO B, LU Y F, YUAN B H, et al. Preparation of free-standing Li_3InCl_6 solid electrolytes film with infiltration-method enable roll-to-roll manufacture[J]. *Materials Letters*, 2022, 310: 131463. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131463.
- [63] 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]. *Science Advances*, 2021, 7(37): eabh1896. DOI:10.1126/sciadv.abh1896.
- [64] YAN J, BI L N, SUN T R, et al. Wet chemical synthesis of dianion-doped halide solid-state electrolytes for improved interface stability[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 633: 236424. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.236424.
- [65] XIE J, SENDEK A D, CUBUK E D, et al. Atomic layer deposition of stable LiAlF_4 lithium ion conductive interfacial layer for stable cathode cycling[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 7019-7027.
- [66] FU J M, WANG C H, WANG S, et al. A cost-effective all-in-one halide material for all-solid-state batteries[J]. *Nature*, 2025, 643(8070): 111-118. DOI:10.1038/s41586-025-09153-1.
- [67] 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]. *Journal of Power Sources*, 2024, 602: 234343. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234343.
- [68] GAO K N, BAI F, SUN Z, et al. Aliovalent substitution of Al^{3+} in Li_2ZrCl_6 solid electrolyte towards large-scale application[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 70: 103444. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103444.
- [69] LEI M, LI B, YIN R R, et al. Superior Li-ion transport in $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Cl}_6$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(51): 2410509. DOI:10.1002/adfm.202410509.
- [70] LI C, ZENG Z C, ZHANG W S, et al. Exploring tetra-/penta-/hexavalent ion substitution in yttrium-based halide solid-state electrolytes[J]. *Nano Letters*, 2025, 25(5): 1792-1799.

- [71] JIA Q X, YAO Z J, XIANG J Y, et al. Rare earth metal ion-doped halide solid electrolytes plus Ta⁵⁺ substitution for long cycling all-solid-state batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35 (22): 2426053. DOI:10.1002/adfm.202426053.
- [72] WANG W Z, JING K X, MA H, et al. Simultaneously enhance humidity tolerance and ionic conductivity of halide electrolytes by cation-anion co-doping[J]. *Small*, 2025, 21(21): 2500943. DOI: 10.1002/sml.202500943.
- [73] ZHANG H C, YU Z Z, CHEN H N, et al. Li-richening strategy in Li₂ZrCl₆ lattice towards enhanced ionic conductivity[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 79: 348-356. DOI: 10.1016/j.jchem.2023.01.008.
- [74] HELM B, SCHLEM R, WANKMILLER B, et al. Exploring aliovalent substitutions in the lithium halide superionic conductor Li_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl₆(0≤x≤0.5) [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33 (12): 4773-4782.
- [75] WANG C H, WANG S, LIU X D, et al. New insights into aliovalent substituted halide solid electrolytes for cobalt-free all-solid state batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(11): 5136-5143.
- [76] WANG S H, XU X W, CUI C, et al. Air sensitivity and degradation evolution of halide solid state electrolytes upon exposure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(7): 2108805. DOI: 10.1002/adfm.202108805.
- [77] WANG K, GU Z Q, LIU H X, et al. High-humidity-tolerant chloride solid-state electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(14): 2305394. DOI: 10.1002/advs.202305394.
- [78] LIU H, LI Y, DONG C X, et al. Fluorinated coating stabilizing halide solid electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 104107. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104107.
- [79] KIM K T, WOO J, KIM Y S, et al. Ultrathin superhydrophobic coatings for air-stable inorganic solid electrolytes: Toward dry room application for all-solid-state batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(43): 2301600. DOI: 10.1002/aenm.202301600.
- [80] SHAO Q N, YAN C H, GAO M X, et al. New insights into the effects of Zr substitution and carbon additive on Li_{3-x}Er_{1-x}Zr_xCl₆ halide solid electrolytes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(6): 8095-8105. DOI:10.1021/acsmi.1c25087.
- [81] ZHANG S M, ZHAO F P, WANG S, et al. Advanced high-voltage all-solid-state Li-ion batteries enabled by a dual-halogen solid electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(32): 2100836. DOI:10.1002/aenm.202100836.
- [82] FU J Z, JIN W T, YANG S G, et al. *In-situ* formation of stable interface towards Li-in anode for halide solid-state electrolyte[J]. *Materials Today*, 2025, 90: 143-153. DOI:10.1016/j.mattod.2025.08.038.
- [83] TANG W, XIA W, HUSSAIN F, et al. A dual-halogen electrolyte for protective-layer-free all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 568: 232992. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232992.
- [84] CAO M F, PAN L, WANG Y P, et al. Insight into the interfacial evolutions between halide and sulfide solid electrolytes[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(11): 5336-5344.