

钠氯化物固态电解质研究进展

彭德招^{1,2}, 李瑞^{1,2}, 王文鸿^{1,2}, 王梓瑞^{1,2}, 章志珍^{1,2}

(1. 中山大学·深圳 材料学院, 深圳 518107; 2. 中山大学 材料学院, 广州 510006)

摘要: 钠离子电池具有成本低廉、钠资源丰富等优势, 是锂离子电池的潜在替代技术。开发兼具高离子电导率与宽电化学窗口的钠离子固态电解质对推动钠离子固态电池的发展与应用具有重要意义。在诸多固态电解质中, 氯化物电解质因具有高离子电导率、高氧化电位以及良好的塑性, 近年来受到广泛关注。本文系统梳理了钠氯化物固态电解质的发展脉络, 重点总结了固态电解质元素组成、晶体结构与离子电导率之间的内在关联, 并阐述了通过阳/阴离子掺杂、非晶化及异质结构复合等策略调控电解质离子输运性质的作用机制。此外, 本文讨论了钠氯化物固态电解质的电化学稳定性及其与正极材料的化学/电化学兼容性, 总结了其与钠金属负极的界面失效机制, 并简要概述了钠氯化物全固态电池的研究进展。最后, 本文凝练了氯化物全固态钠离子电池在实际应用中面临的关键挑战, 并对未来研究方向进行展望, 为该类材料在能源转换与储存领域中的实际应用提供指导。

关键词: 固态电解质; 离子电导率; 氯化物; 离子迁移; 固态电池; 综述

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0409-12

Research Progress on Sodium Chloride Solid Electrolytes

PENG Dezha^{1,2}, LI Rui^{1,2}, WANG Wenhong^{1,2}, WANG Zirui^{1,2}, ZHANG Zhizhen^{1,2}

(1. School of Materials, Shenzhen Campus of Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China; 2. School of Materials, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Sodium-ion batteries are widely considered a promising alternative to lithium-ion batteries owing to their low cost and the abundance of sodium resources. Advances in development and application of all-solid-state sodium-ion batteries (ASSBs) critically depend on the availability of solid electrolytes that combine high ionic conductivity with wide electrochemical stability window. Among various solid electrolytes, chloride solid electrolytes have attracted considerable attention in recent years due to their high ionic conductivity, high oxidation potential and favorable deformability. This review provides a comprehensive overview of development of sodium chloride solid electrolytes, emphasizing interplay of chemical composition, crystal structure and ionic conductivity, and further examining how modification approaches, including cation/anion doping, amorphization and heterostructure

收稿日期: 2025-07-19; 收到修改稿日期: 2025-09-17; 网络出版日期: 2025-10-17

基金项目: 深圳市优秀科技创新人才培养项目(RCYX20221008092929074); 广东省科技计划项目(2023B0909060004); 深圳市面上项目(JCYJ20220530150200001); 广东省“珠江人才计划”青年拔尖人才项目(2021QN02L210); 国家自然科学基金区域创新发展联合项目(U22A20439)
Shenzhen Science and Technology Program (RCYX20221008092929074); Guangdong S&T Program (2023B0909060004); Shenzhen Fundamental Research Program (JCYJ20220530150200001); Guangdong Pearl River Talent Program (2021QN02L210); National Natural Science Foundation of China (U22A20439)

作者简介: 彭德招(1999-), 男, 博士研究生. E-mail: pengdzh5@mail2.sysu.edu.cn

PENG Dezha^{1,2}, male, PhD candidate. E-mail: pengdzh5@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 章志珍, 副教授. E-mail: zhangzhzh28@mail.sysu.edu.cn

ZHANG Zhizhen, associate professor. E-mail: zhangzhzh28@mail.sysu.edu.cn

engineering, govern their ionic transport behavior. In addition, this review also evaluates the electrochemical stability of sodium chloride solid electrolytes, and their chemical and electrochemical compatibility with common cathode materials, which are crucial for enabling practical cell configurations. The interfacial degradation mechanisms that arise at the interface with sodium metal anode are also analyzed, and recent advances in chloride-based ASSBs are concisely reviewed. Finally, key challenges that hinder practical deployment of chloride-based ASSBs are highlighted, and prospective research directions are proposed, which are expected to provide valuable insights to guide future application of chloride solid electrolytes in energy conversion and storage technologies.

Key words: solid electrolyte; ionic conductivity; chloride; ion transport; solid-state battery; review

随着全球能源结构加速向清洁化、低碳化方向转型,发展兼具高安全性与高能量密度的储能技术,已成为实现“双碳”战略目标的关键技术路径之一^[1-2]。钠离子电池因钠资源储量丰富(地壳丰度约 2.74%,约为锂的 420 倍)、成本低廉,且电化学储能机制与锂离子电池相似,是面向大规模储能场景的潜在技术^[3-7]。然而,传统液态钠离子电池的电解液存在漏液、燃烧等安全隐患,且钠金属在充放电过程中易形成枝晶,引发短路风险,难以满足储能系统对电池高本征安全性的严苛要求^[8]。采用不可燃、热稳定性高的无机固态电解质(SSEs)替代传统有机液态电解液,有望显著提升电池安全性。同时,筛选电化学窗口宽的固态电解质材料,可以整合高能量密度的高电压正极材料以及金属钠负极,从而显著提升电池的能量密度^[9-11]。近年来,钠离子固态电池逐步成为储能领域的热点研究技术,受到了学术界和产业界的广泛关注^[12]。

目前,钠离子固态电解质主要包括氧化物、硫化物和卤化物三类。其中,氧化物固态电解质的室温离子电导率适中,表现出良好的化学与电化学稳定性^[13-16]。但其刚性大,难以与电极形成紧密的界面接触,需添加有机电解液或离子液体作为界面润湿剂,以降低界面电荷转移电阻^[17]。硫化物固态电解质具有高离子电导率与低杨氏模量,且质地柔软,采用冷压工艺即可实现与电极的紧密接触及较低的界面电阻^[18-19]。然而,硫化物固态电解质的电化学窗口相对较窄(1.7~2.6 V),与正极材料接触时易被氧化;且其在湿空气中极易发生水解反应,导致电导率下降并释放有毒的 H_2S 气体,增加了材料的储运成本和环境风险^[20-22]。

2018 年,Asano 等^[23]首次报道了卤化物固态电解质, Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 的室温离子电导率分别高达 0.5 和 1.7 mS/cm,因此钠卤化物固态电解质逐渐受到关注。目前,钠卤化物固态电解质的研究主要集中在氯化物材料^[24]。相较于 O^{2-} 离子, Cl^- 离子具

有更大的离子半径,因而与 Na^+ 之间的库仑作用更弱,有助于提升 Na^+ 迁移速率^[25-26]。此外,氯化物固态电解质展现出类似硫化物固态电解质的柔性特征,有助于形成紧密的电极/电解质界面^[27-29]。同时,由于 Cl^- 电负性较高,氯化物固态电解质还具备良好的氧化稳定性,可兼容高电压正极。目前,已陆续报道了多种钠氯化物固态电解质,包括 Na_2ZrCl_6 ^[30]、 $Na_{3-x}M_{1-x}Zr_xCl_6$ ($M=Er, In, Y, Cr$)^[31-35]、 Na_xZrCl_{4+x} ^[36]、 $NaTaCl_6$ ^[37]、 $NaMOCl_4$ ($M=Ta, Nb$)^[38]、 $Na_2O_2 \cdot MCl_x$ ($M=Hf, Zr, Ta$)^[39-40]、 $ZrO_2(-NaCl)-Na_2ZrCl_6$ ^[41]等。基于上述钠氯化物固态电解质的全固态电池不仅在首圈充放电中展现出较高的库仑效率,而且表现出良好的长循环稳定性,凸显出钠氯化物固态电解质在高性能钠离子固态电池中的应用潜力。

本文系统回顾了钠氯化物固态电解质的发展历程(图 1),重点梳理了不同结构、不同组成的氯化物电解质的离子电导率及电化学稳定性,以及其与不同电极材料之间的化学兼容性,分析了其在全固态电池中的应用。最后,归纳了当前钠氯化物固态电解质研究存在的主要问题,并展望了高性能钠氯化物固态电解质材料与固态电池的未来发展方向。

1 钠离子氯化物电解质研究现状

20 世纪中期,研究者已开发出一系列新型钠氯化物材料,并解析了相应的晶体结构。然而,受限于当时的材料制备技术,且钠氯化物材料的离子传输性能并未受到关注,相关材料在此后较长时间内缺乏系统的深入研究。直到近年来锂氯化物固态电解质材料成功应用于固态电池领域,钠氯化物固态电解质的研究才重新受到广泛关注。

目前,钠氯化物固态电解质的研究主要集中在开发新型结构体系、研究离子传输机制以及优化离子电导率。已报道的钠氯化物固态电解质包括

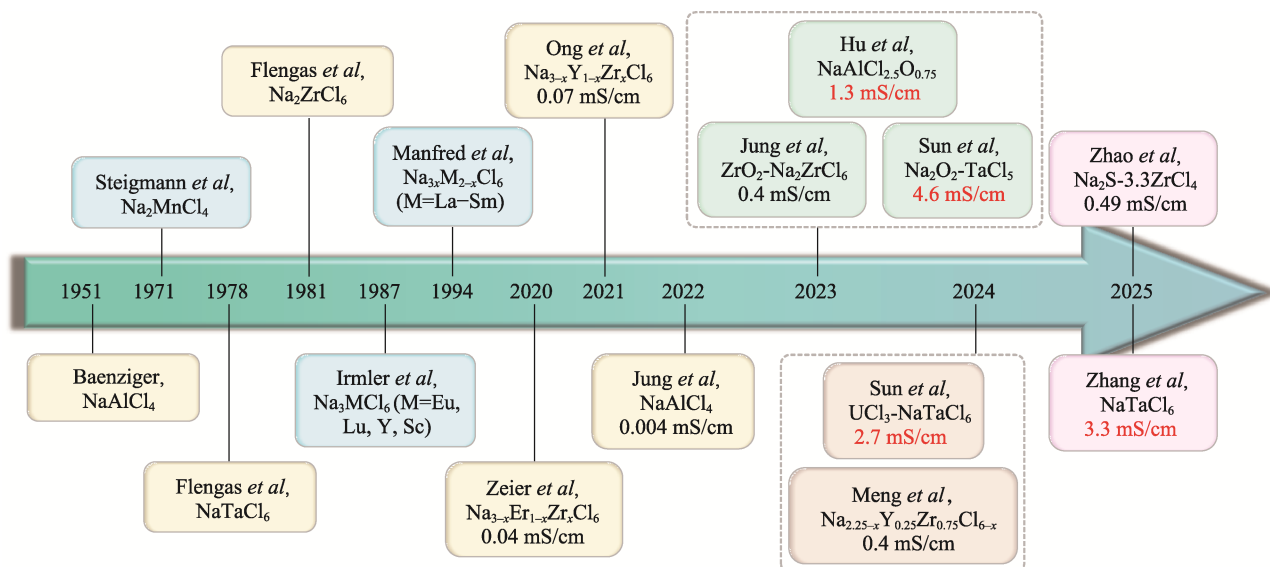


图1 钠氯化物固态电解质材料的发展历程

Fig. 1 Development timeline of sodium chloride solid electrolytes

NaMCl_4 、 Na_2MCl_4 、 NaMCl_6 、 Na_2MCl_6 、 Na_3MCl_6 、 UCl_3 等(典型结构如图 2 所示)。以下将分别介绍不同结构钠氯化物固态电解质的研究进展。

1.1 NaMCl_4 型固态电解质

NaMCl_4 型固态电解质的基本骨架由 $[\text{MCl}_4]$ 四面体结构单元组成, 其中 M 为三价中心金属离子(如 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 等)。早在 1951 年, Baenziger^[42]通过熔融法合成了 NaAlCl_4 , 并通过 X 射线衍射(XRD)确定其晶体结构属于 $\text{P2}_12_12_1$ 空间群(图 2(a))。该结构中, Al^{3+} 与 Cl^- 形成 $[\text{AlCl}_4]$ 四面体结构单元, Na^+ 则占据 $[\text{AlCl}_4]$ 四面体之间的间隙位点, 形成具有潜在三维离子扩散网络的骨架结构。

2022 年, Park 等^[43]采用高能球磨法制备出 NaAlCl_4 电解质, 但该材料的室温离子电导率仅为 $3.9 \times 10^{-3} \text{ mS/cm}$ 。Hafner 等^[44]结合第一性原理计算,

预测了不同阳离子取代 NaAlCl_4 中 Na^+ 或 Al^{3+} 位点后材料的结构稳定性, 结果表明采用 K^+ 和 Ag^+ 取代部分 Na^+ , 以及通过 Zn^{2+} 和 Ga^{3+} 取代部分 Al^{3+} , 有望获得热力学稳定结构, 为该材料的性能优化提供了理论支持。

1.2 Na_2MCl_4 型固态电解质

Na_2MCl_4 型固态电解质的基本骨架由 $[\text{MCl}_6]$ 八面体结构单元组成, Na^+ 分布在 $[\text{MCl}_6]$ 八面体之间的空隙位点。根据中心金属离子 M^{2+} 的不同, Na_2MCl_4 型材料通常表现为三种典型结构: 橄榄石型(Pnma , 图 2(b))、 Sr_2PbO_4 型(Pbam 或者 Pba2)和 Na_2CuF_4 型($\text{P2}_1/\text{c}$)。1971 年, Goodyear 等^[45]采用共熔融法合成了 Na_2MnCl_4 材料, 并确定其晶体结构属于 Sr_2PbO_4 型。随后, Van Loon 等^[46-47]和 Lutz 等^[48]相继合成了多种 Na_2MCl_4 化合物($\text{X}=\text{Co}$ 、 Zn 、 Mg 、

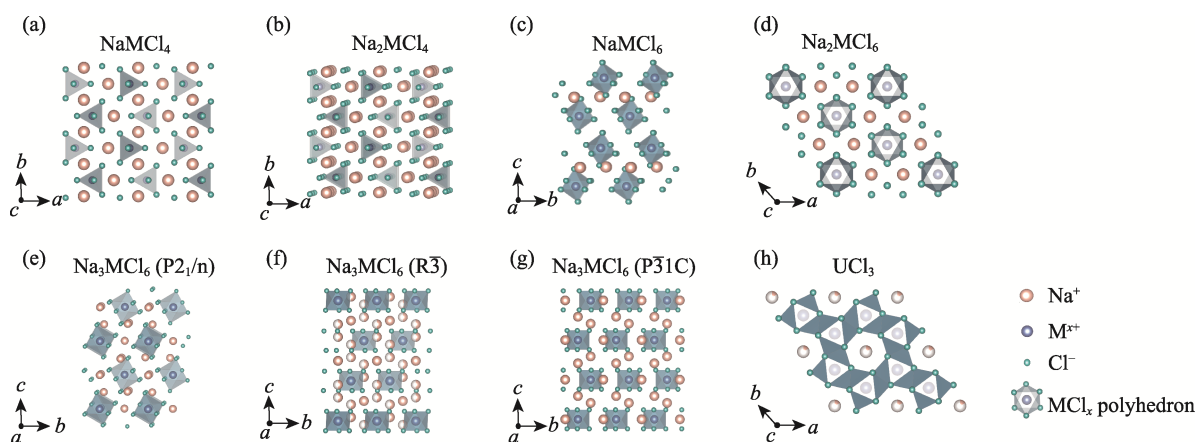


图2 不同类型钠氯化物固态电解质的晶体结构

Fig. 2 Crystal structures of different sodium chloride solid electrolytes

(a) NaMCl_4 ; (b) Na_2MCl_4 ; (c) NaMCl_6 ; (d) Na_2MCl_6 ; (e) Na_3MCl_6 ($\text{P2}_1/\text{n}$); (f) Na_3MCl_6 ($\text{R}\bar{3}$); (g) Na_3MCl_6 ($\text{P}\bar{3}1\text{c}$); (h) UCl_3

Ti、Mn、Fe、Cd、Cr)。但研究表明,即便在高达 300 °C 的条件下,这些材料的离子电导率均低于 0.1 mS/cm,远不能满足实际应用需求。

近年来,研究者尝试通过元素掺杂的方法改善 Na_2MCl_6 型材料的离子导电性能,但提升效果有限。例如,2025 年,Guo 等^[49]通过 Al^{3+} 掺杂制备了 $\text{Na}_{1+x}\text{Zn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Cl}_4$ 材料,确定了掺杂比例低于 Zn 位点 33% 时,材料仍保留 Pnma 橄榄石型结构。而进一步提高 Al 掺杂量, NaAlCl_4 相开始析出。固体核磁共振谱和理论计算表明, Al^{3+} 掺杂提高了空位浓度和阳离子无序度,有利于 Na^+ 迁移。当 $x=0.625$ 时,离子电导率达到最高,室温下为 1.5×10^{-2} mS/cm,相比于 Na_2ZnCl_4 提高了近 5 倍。

1.3 NaMCl_6 型固态电解质

NaMCl_6 型固态电解质以 $[\text{MCl}_6]$ 八面体为基本结构单元,其中 M 为 +5 价金属离子,如 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 。1978 年, Sadoway 等^[50]和 Henke^[51]通过熔融法合成了 NaTaCl_6 和 NaNbCl_6 ,并确定其晶体结构为单斜 $\text{P2}_1/\text{n}$ 相(图 2(c))。但与 NaMCl_4 和 Na_2MCl_4 类似,熔融法制备的 NaTaCl_6 与 NaNbCl_6 的室温离子电导率同样较低,分别为 3×10^{-3} 和 5×10^{-2} mS/cm,这限制了其在室温全固态电池中的应用。

近期, Li 等^[52]通过机械球磨法制备了 NaTaCl_6 纳米晶,其室温离子电导率高达 3.3 mS/cm(图 3(a)),和 Hu 等^[37]的报道一致。值得注意的是,相同球磨条件下, NaNbCl_6 难以达到和 NaTaCl_6 相同的非晶程度,离子电导率也远低于 NaTaCl_6 。对此,该团队通过密度泛函理论计算与声子谱分析进行了深入研究,指出 NaTaCl_6 较低的机械强度及更软的声子特性是其更易非晶化的关键。键价能计算、从头算分子动力学(AIMD)模拟结果显示,两种材料离子输运性质的显著差异源于不同的 $[\text{MCl}_6]$ 聚阴离子动力学。 $[\text{TaCl}_6]$ 聚阴离子较 $[\text{NbCl}_6]$ 更容易发生旋转运动,

有利于瞬时拓宽 Na^+ 迁移瓶颈,从而促进近邻离子的快速扩散(图 3(b, c))。此外,基于机器学习的室温分子动力学模拟进一步揭示,机械球磨引入的 $[\text{MCl}_6]$ 取向无序是激活阴离子旋转、实现高钠离子电导率的关键。该研究首次报道了卤化物电解质中的 paddle-wheel 机制,强调了阴离子动力学调控对实现高离子电导率钠卤化物电解质的重要意义。

1.4 Na_2MCl_6 型固态电解质

Na_2MCl_6 型材料中 Cl^- 按六方密排结构排列, M^{4+} (如 Zr^{4+} 、 Hf^{4+}) 占据 1/6 的八面体间隙, Na^+ 则分布在四面体间隙位点(图 2(d))。1981 年, Kipouros 等^[53]通过蒸发 ZrCl_4 和 HfCl_4 , 与 NaCl 反应分别合成出 Na_2ZrCl_6 和 Na_2HfCl_6 ,并证实两种材料均属于三方晶系 $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ 。2023 年, Kwak 等^[30]通过机械球磨法合成了 Na_2ZrCl_6 ,并测得其室温离子电导率为 1.8×10^{-2} mS/cm。球磨制备的 Na_2ZrCl_6 经热处理后,结晶度提升,材料的室温离子电导率下降至 6.9×10^{-5} mS/cm,表明 Na_2ZrCl_6 的离子传输性质与其非晶化程度或局域结构缺陷浓度有关^[32]。

得益于锆元素的低成本优势, Na_2ZrCl_6 在固态钠离子电池中展现出良好的应用前景。然而,室温离子电导率较低仍是限制其应用的主要瓶颈。为此,研究者尝试通过掺杂异价元素优化 Na_2ZrCl_6 材料的离子电导率,但实验效果不佳。如 Zhao 等^[31, 54]在 Na_2ZrCl_6 中引入 In 元素,合成了一系列 $\text{Na}_{2+x}\text{In}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Cl}_6$ 材料。在固溶范围内, $\text{Na}_{2+x}\text{In}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Cl}_6$ 表现为单斜 $\text{P2}_1/\text{n}$ 相,其中 $\text{Na}_{2.5}\text{In}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 的室温离子电导率为 6.5×10^{-2} mS/cm。

为进一步提高 Na_2ZrCl_6 材料的氧化电位, Zhou 等^[55]提出以 NaF 替代合成原料中的 NaCl ,制备出 $2\text{NaF} \cdot \text{ZrCl}_4$ 材料。与 Na_2ZrCl_6 呈三方 $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ 空间群结构不同, $2\text{NaF} \cdot \text{ZrCl}_4$ 的 XRD 图谱中仅出现 NaF 的

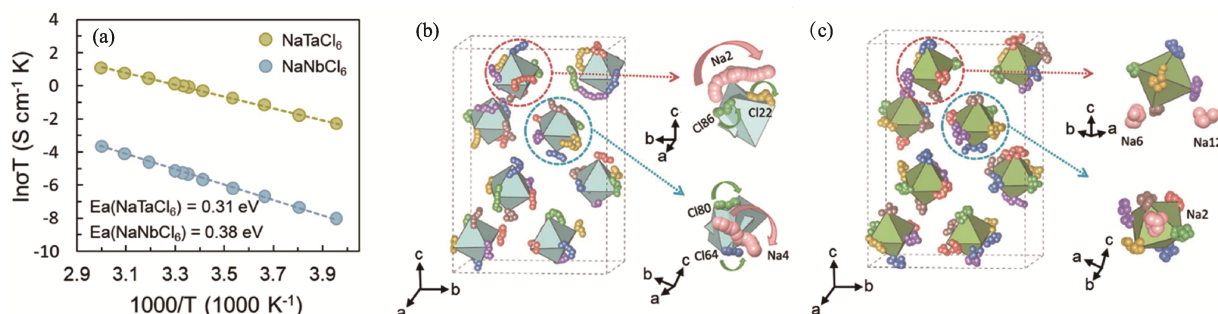


图 3 NaMCl_6 型固态电解质的离子输运性质^[52]

Fig. 3 Ion transport properties of NaMCl_6 solid electrolytes^[52]

(a) Arrhenius plots of NaTaCl_6 and NaNbCl_6 ; (b, c) Atomic trajectories of Na and Cl atoms from *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations for (b) NaTaCl_6 and (c) NaNbCl_6

衍射峰, 表明 $2\text{NaF}\cdot\text{ZrCl}_4$ 含有非晶态组分。非晶区域高度无序的 Na^+ 局部环境有利于降低 Na^+ 迁移能垒, 从而将室温离子电导率提升至 0.24 mS/cm 。

1.5 Na_3MCl_6 型固态电解质

20 世纪中后期, 研究者通过熔融法成功制备出多种 Na_3MCl_6 型材料。根据 M^{3+} 的不同, Na_3MCl_6 材料可形成单斜 $\text{P}2_1/n$ (图 2(e))、三方 $\text{R}\bar{3}$ (图 2(f)) 和三方 $\text{P}\bar{3}1c$ (图 2(g)) 结构。2021 年, Park 等^[56] 基于密度泛函理论预测了含有不同 M^{3+} 的 26 种 Na_3MCl_6 材料的稳定相。计算结果表明, 当 M^{3+} 阳离子半径大于 90 pm 时(包括 Y、Bi、Er、Ho、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm、Pm、Nd、Pr、Ce 和 La), 倾向于形成三方 $\text{R}\bar{3}$ 结构; 当 M^{3+} 阳离子半径为 $65\sim 90\text{ pm}$ 时(包括 V、Fe、Ti、Sc、Lu、Yb 和 Tm), 倾向于形成单斜 $\text{P}2_1/n$ 结构; 当 M^{3+} 阳离子半径小于 65 pm 时(包括 Al、Ga、In、Tl、Cr), 则更易形成三方 $\text{P}\bar{3}1c$ 结构。键价理论计算进一步表明, 单斜 $\text{P}2_1/n$ 相中存在八面体-棱柱体(Oct.-Prism)以及经由四面体位点(Oct.-Tet.-Prism)的 Na^+ 迁移通道, 而三方 $\text{P}\bar{3}1c$ 相和三方 $\text{R}\bar{3}$ 相则表现出沿 z 轴的 Oct.-Oct. 一维迁移路径以及经由四面体间隙的 Oct.-Tet.-Oct. 三维迁移路径。在电化学稳定性方面, Yu 等^[57] 预测大多数 Na_3MCl_6 的氧化电位约为 3.8 V , 远高于硫化物电解质材料(Na_3PS_4 为 2.49 V , Na_3SbS_4 为 2.35 V), 表明

Na_3MCl_6 具有优异的氧化稳定性。

然而, 通过机械球磨法制备 Na_3MX_6 材料时, 其室温离子电导率普遍较低(约 10^{-5} mS/cm), 难以应用于全固态电池^[31-32, 58]。近年来, 研究者尝试采用异价元素掺杂策略来提升材料离子电导率。例如, Schlem 等^[34] 在 Na_3ErCl_6 中引入 Zr^{4+} , 提高晶格中钠离子空位浓度, 制备的 $\text{Na}_{2.4}\text{Er}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Cl}_6$ 室温离子电导率达到 0.04 mS/cm 。Wu 等^[35] 在 Na_3YCl_6 体系中掺杂 Zr^{4+} , 制备的 $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6$ 室温离子电导率为 0.06 mS/cm 。

2024 年, Ridley 等^[59] 通过降低 $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6$ 中 Na^+ 和 Cl^- 的含量, 合成了多种玻璃-陶瓷态 $\text{Na}_{2.25-x}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{6-x}$ ($1.375 \leq x \leq 2$) 材料(图 4(a))。当 $x=1.625$ 时, $\text{Na}_{0.625}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{4.375}$ 的室温离子电导率达到 0.4 mS/cm , 是 $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6$ 的 10 倍。透射电子显微镜照片和选区电子衍射花样(图 4(b, c))证明 $\text{Na}_{0.625}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{4.375}$ 材料为晶相与非晶相的混合相。因此, $\text{Na}_{0.625}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{4.375}$ 的局域非晶化结构与增加的 Na^+ 空位浓度共同提高了材料的离子电导率。Wu 等^[36] 同样探讨了调控 $\text{Na}_x\text{ZrCl}_{4+x}$ 中 Na^+ 和 Cl^- 的含量对材料结构及离子传输性能的影响, 指出 Na^+ 载流子浓度和空位浓度是影响钠氯化物室温离子电导率的重要因素(图 4(d-f))。键价理论计算(图 4(g, h))进一步证明 $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_{4.5}$ 具有远低于 Na_2ZrCl_6 的离子迁移能垒, 表明 $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_{4.5}$

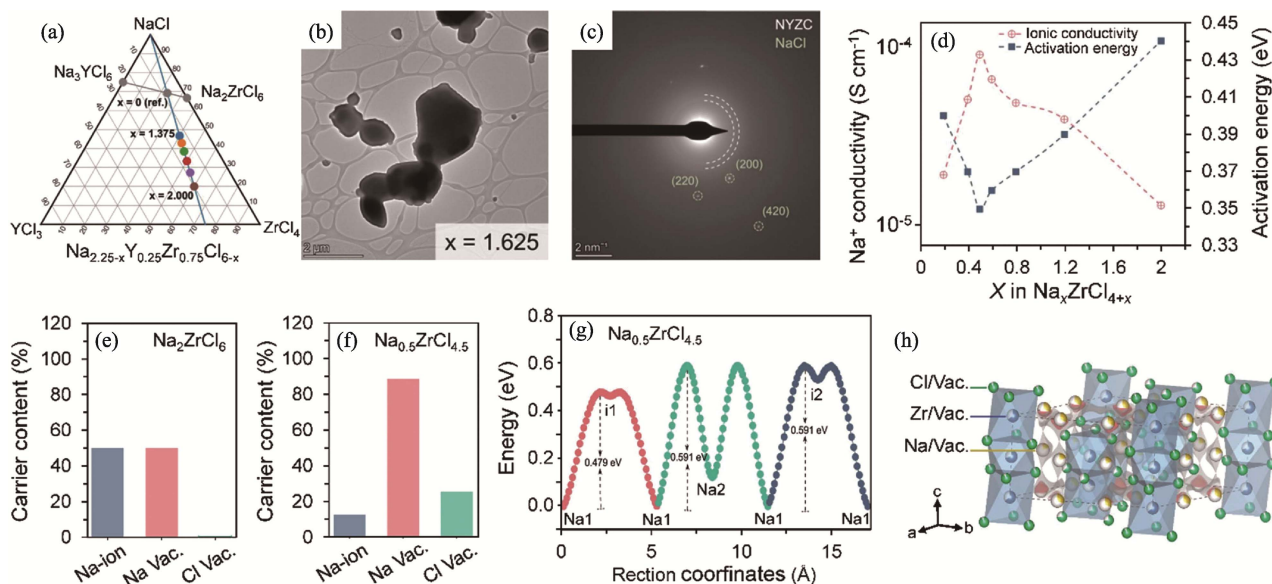


图 4 $\text{Na}_{3-x}\text{MCl}_{6-x}/\text{Na}_{2-x}\text{MCl}_{6-x}$ 型固态电解质的相图、离子输运性质及结构^[36, 59]

Fig. 4 Phase diagram, ion transport properties and structures of $\text{Na}_{3-x}\text{MCl}_{6-x}/\text{Na}_{2-x}\text{MCl}_{6-x}$ solid electrolytes^[36, 59]
(a) Phase diagram of $\text{NaCl}\text{-YCl}_3\text{-ZrCl}_4$ ^[59]; (b) Transmission electron microscope image of $\text{Na}_{0.625}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{4.375}$ ^[59]; (c) Selected area electron diffraction pattern of $\text{Na}_{0.625}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{4.375}$ ^[59]; (d) Ionic conductivity and activation energy of $\text{Na}_x\text{ZrCl}_{4+x}$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$ ^[36]; (e, f) Na^+ and vacancy contents in (e) Na_2ZrCl_6 and (f) $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_{4.5}$ ^[36]; (g) Energy profiles along the Na^+ transport pathways in $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_{4.5}$ ^[36]; (h) Crystal structure of $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_{4.5}$ ^[36]

具有更快的离子迁移动力学。基于此, 该团队成功合成了 $\text{Na}_x\text{ZrCl}_{4+x}$ 、 $\text{Na}_x\text{Er}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Cl}_{3.6+x}$ 和 $\text{Na}_x\text{Yb}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{3.75+x}$ 等非整比化合物, 这些化合物的离子电导率均显著提高。值得注意的是, 这类非整比化合物的非晶化程度远高于化学计量比化合物。和 $\text{Na}_{2.25-x}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_{6-x}$ 系列非整比化合物类似, 非化学计量比导致的非晶化程度提升可能也有利于提高离子电导率。

1.6 UCl_3 型固态电解质

UCl_3 型材料属于六方晶体结构($\text{P6}_3/\text{m}$), 该结构由 $[\text{MCl}_9]$ 三棱柱单元沿 c 轴堆叠排列, 形成规则的一维离子通道(图 2(h)), 为 Na^+ 离子的快速迁移提供了可能的路径。研究表明, UCl_3 型结构中离子迁移势垒比传统的密排阴离子框架(hcp 型、ccp 型和 bcc 型)低 5 倍左右^[60], 凸显了该类非密堆积结构在形成高离子电导率的钠氯化物固态电解质中的潜力。

UCl_3 型钠氯化物材料的研究可追溯至 1994 年, Liessner 等^[61]合成了 $\text{Na}_{3x}\text{M}_{2-x}\text{Cl}_6$ ($\text{M}=\text{La}\sim\text{Sm}$) 和 NaM_2Cl_6 ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Sm}$) 材料, 并通过结构解析确定其属于 UCl_3 型六方结构。随后, 该团队通过异价元素掺杂, 制备出多种 $\text{A}^{\text{I}}(\text{B}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}})\text{X}_6$ 材料, 如 $\text{Na}(\text{SrSm})\text{Cl}_6$ 和 $\text{Na}(\text{BaLa})\text{Br}_6$, 并测得其室温离子电导率分别为 0.03 和 0.11 mS/cm ^[62]。

2024 年, Fu 等^[63]通过机械球磨法制备出 NaLaCl_4 材料, 其结构同属于 $\text{P6}_3/\text{m}$ 空间群。然而, 尽管结构中存在 Na^+ 迁移通道, 但该材料 Na^+ 扩散能垒过高, 室温离子电导率仅为 10^{-6} mS/cm , 难以满足固态电池的应用需求。为此, 该团队提出通过在 La^{3+} 位点引入离子半径更小的 Zr^{4+} , 并结合机械球磨引入无序化结构和晶格缺陷, 以降低 Na^+ 迁移能垒。优化后得到 $\text{Na}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{Cl}_4$ 材料, 其室温离子电导率显著提升至 0.29 mS/cm 。此外, Luo 等^[60]同样合成 UCl_3 型的 $\text{NaCl-LaCl}_3-0.5\text{TaCl}_5$ 固态电

质材料, 该材料具有优异的钠离子传输性能, 在室温下表现出高达 3.63 mS/cm 的离子电导率。

1.7 氧氯化物电解质

除上述阳离子掺杂、非晶化等策略外, 研究者还通过引入氧元素来构建氧氯化物固态电解质体系, 期望在保持氯化物柔性优势的同时, 提高材料的离子电导率。氧氯化物电解质通常由 O^{2-} 与 Cl^- 共配位于中心金属阳离子, 形成多样化的 $[\text{MO}_x\text{Cl}_y]$ 多面体结构骨架。引入 O^{2-} 可以形成 $\text{M}-\text{O}$ 等强键, 增强局域结构稳定性, 提高材料的化学稳定性。另一方面, 改变 O^{2-} 与 Cl^- 的比例可有效调节金属配位环境与电荷分布, 进而影响 Na^+ 扩散能垒。

Dai 等^[64]以 Sb_2O_3 、 NaCl 和 AlCl_3 为原料, 在 250 $^\circ\text{C}$ 下热处理, 并通过 SbCl_3 副产物挥发, 合成了非晶态 $\text{NaAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ 材料, 其室温离子电导率高达 1.3 mS/cm 。氧作为桥梁连接孤立的 Al 原子, 形成 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 链段或网络结构。熔融过程中强 $\text{Al}-\text{O}$ 键难以断裂, 在后续的冷凝过程中可以限制原子重排, 从而形成非晶态 $\text{NaAlCl}_{2.5}\text{O}_{0.75}$ 材料。该材料表现出类似于聚合物电解质的柔性机械性能, 可以实现无压钠基固态电池的制备。

Lin 等^[39-40]以 Na_2O_2 、 HfCl_4 为原材料制备了非晶态 $x\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4$ 电解质, 其室温离子电导率可达 0.5 mS/cm (图 5(a))。扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)测试(图 5(b))和 AIMD 模拟(图 5(c))表明, 非晶态的 $0.5\text{Na}_2\text{O}_2\text{-TaCl}_5$ 主要由 HfCl_6 八面体、 HfO_xCl_y 多面体及其通过角共享氧连接的低聚 Hf 中心多面体组成, 同时 Na^+ 离子分布高度无序。该结构具有开放的骨架结构与较大的自由体积, 可以削弱 Cl^- 与 Na^+ 的相互作用, 从而降低 Na^+ 迁移能垒, 提升材料离子电导率。Zhao 等^[38]以 NaOH 和 $\text{NbCl}_5/\text{TaCl}_5$ 为原材料, 通过机械球磨法合成了氧掺杂的玻璃-陶瓷相材料 NaMOC_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$), 其室

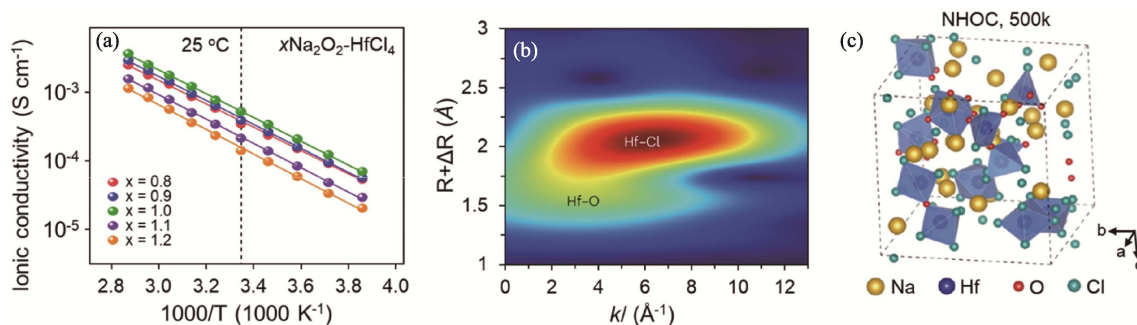


图 5 $x\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4$ 型固态电解质的离子输运性质及结构^[39]

Fig. 5 Ion transport property and structure of $x\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4$ solid electrolytes^[39]

(a) Arrhenius plots of $x\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4$; (b) Wavelet-transformed EXAFS contour plots of $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4$ at $\text{Hf L}_{3\text{-edge}}$ ^[39]; (c) AIMD-generated structure of amorphous $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4$ at 500 K^[39]

温离子电导率分别达到 1.2 和 1.5 mS/cm。Motohashi 等^[65]采用类似工艺合成非化学计量比的 $\text{Na}_{1+5x}\text{TaCl}_{6-5x}\text{O}_{5x}$ 电解质, 其中 $\text{Na}_{2.25}\text{TaCl}_{4.75}\text{O}_{1.25}$ 的室温离子电导率高达 2.5 mS/cm。此外, Zhou 等^[66]通过研磨混合 NaOH 和 TaCl_5 , 并在 100 °C 低温热处理, 成功制备了玻璃-陶瓷态的 NaTaOCl_4 , 其室温离子电导率达到 1.1 mS/cm。该合成方法无需高能球磨, 工艺简便, 易于批量制备。

1.8 复合电解质

异质结构复合电解质是指将两种或多种不同晶体结构的材料进行物理复合或界面重构, 形成具有快速离子传输能力的界面相, 显著提升材料离子电导率。该方法已广泛应用于多种固态电解质体系, 如晶态-晶态材料 $\text{LiI} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[67]、晶态-非晶态材料 $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$ ^[68]等。基于上述策略, Kwak 等^[41]以 Na_2O 、NaCl 和 ZrCl_4 为原材料, 通过机械球磨法制备出 $\text{ZrO}_2(-\text{NaCl})-\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$ 复合固态电解质材料, 其室温离子电导率为 0.4 mS/cm。遗憾的是, 该工作未深入研究 $\text{ZrO}_2(-\text{NaCl})-\text{Na}_2\text{ZrCl}_6$ 结构。但该团队对其类似材料氯化物 $\text{ZrO}_2(-\text{LiCl})-\text{Li}_2\text{ZrCl}_6$ 进行了结构分析。固体核磁共振谱和 X 射线吸收精细结构谱图表明 ZrO_2 和 Li_2ZrCl_6 在界面处存在阴离子交换行为, 生成新的界面相 $\text{Li}_2\text{ZrCl}_{6-x}\text{O}_x$ 。理论模拟进一步表明 $\text{Li}_2\text{ZrCl}_{6-x}\text{O}_x$ 具有低的 Na^+ 迁移能垒, 有利于提升材料的室温离子电导率。随后, 该团队^[41]进一步开发了含有 ZrO_2 纳米颗粒的 $\text{ZrO}_2-2\text{Na}_2\text{ZrCl}_5\text{F}$ 复合固态电解质, 其室温离子电导率为 2×10^{-2} mS/cm, 且具有优异的电化学氧化稳定性, 氧化电位高达 5 V。此外, 该团队还将 SnCl_4 、 SiCl_4 等材料与 Na_2ZrCl_6 电解质复合, 成功合成出多种高离子电导率的复合电解质材料^[41]。

Fu 等^[69]提出复合两种具有不同中心金属-卤素配位结构的钠氯化物固态电解质。例如, 将 9 配位

的 UCl_3 材料与 6 配位的 Na_2ZrCl_6 、 NaTaCl_6 等材料复合, 构建异质结构复合固态电解质, 可显著提高材料的离子电导率。其中, $0.62\text{Na}_{0.75}\text{Sm}_{1.75}\text{Cl}_6-0.38\text{NaTaCl}_6$ 和 $0.57\text{Na}_{0.75}\text{La}_{1.75}\text{Cl}_6-0.43\text{NaTaCl}_6$ 复合电解质的室温离子电导率分别达到 2.7 和 1.8 mS/cm (图 6(a))。透射电子显微镜照片(图 6(b, c))和对分布函数分析结果显示, 复合固态电解质中 UCl_3 组分保持晶体结构不变, NaTaCl_6 材料非晶化, 形成晶态-非晶态-晶态的 Na^+ 传输网络。此外, Yu 等^[70]以多孔 AlF_3 和 NaCl 为原料, 通过机械球磨法制备了异质结构的 $\text{NaCl}-\text{AlF}_3$ 固态电解质。该材料中 NaCl 与 AlF_3 纳米颗粒高度分散, 并在球磨过程中生成缺陷相及非晶态 Na-F 和 Al-Cl 组分。 Na^+ 在异质界面快速迁移, 使材料的室温离子电导率提升至 0.1 mS/cm。

阳离子掺杂、阴离子掺杂、非晶化及异质结构复合等策略已广泛应用于钠氯化物固态电解质的开发与改性。阳离子掺杂一方面可以调控晶体中的载流子及空位浓度, 另一方面可以调节晶格局域结构, 拓宽离子迁移通道, 降低扩散能垒, 从而提升 Na^+ 的迁移速率, 但大多数晶态钠氯化物在阳离子掺杂后仍表现出较低的离子电导率。与之不同, O^{2-} 阴离子掺杂通常引发局域非晶化, 显著提升 Na^+ 的迁移速率。 F^- 阴离子掺杂可提升材料的氧化电位, 但 F^- - Na^+ 相互作用过强, 不利于 Na^+ 的快速迁移。非晶化策略通过破坏晶格有序性, 降低 Na^+ 迁移能垒, 从而显著提高离子电导率。异质结构复合则利用界面相的快速离子传输能力。与阳离子掺杂制备的晶态材料不同, 非晶化及异质结构复合通过局域结构非晶化提高材料的离子电导率, 实现 Na^+ 在体相及界面的快速迁移。基于非晶化及异质结构复合策略, 研究人员已开发出多种室温电导率超过 1 mS/cm 的钠氯化物固态电解质材料。然而, 非晶化使得局域结构以及离子传输机制的解析变得更加复杂。

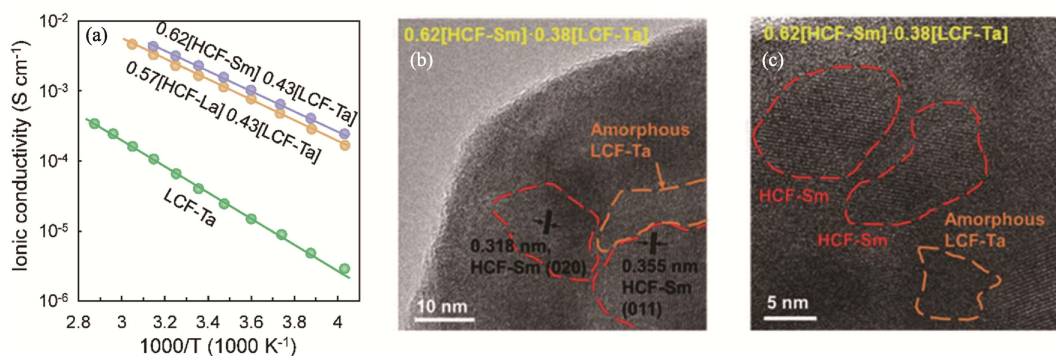


图 6 $x\text{UCl}_3-(1-x)\text{NaTaCl}_6$ 型固态电解质的离子输运性质及结构^[69]

Fig. 6 Ion transport property and structure of $x\text{UCl}_3-(1-x)\text{NaTaCl}_6$ solid electrolytes^[69]

(a) Arrhenius plots of $0.62\text{Na}_{0.75}\text{Sm}_{1.75}\text{Cl}_6-0.38\text{NaTaCl}_6$ and $0.57\text{Na}_{0.75}\text{La}_{1.75}\text{Cl}_6-0.43\text{NaTaCl}_6$;

(b, c) Transmission electron microscope images of $0.62\text{Na}_{0.75}\text{Sm}_{1.75}\text{Cl}_6-0.38\text{NaTaCl}_6$

2 钠氯化物全固态电池界面研究

理想的固态电解质材料不仅需要具备高的离子电导率, 还应具有良好的电化学稳定性。Qie 等^[71]基于密度泛函理论系统评估了 Na-M-X(M 为阳离子, X 为 F、Cl、Br、I、O 或 S)三元化合物的电化学稳定窗口。如图 7(a)所示, 所有钠氯化物固态电解质的氧化电位均超过 3 V, 显著高于硫化物与氧化物固态电解质。实验结果进一步表明, $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6$ 、 NaAlCl_4 、 $\text{Na}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_4$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Na}_2\text{ZrCl}_5\text{F}$ 的氧化电位分别达到 3.8^[35]、4.0^[43]、4.1^[58]和 5 V^[72]。

钠氯化物固态电解质的高氧化电位使其可以匹配高电压正极材料, 进而构建高能量密度的全固态电池。然而, 其与正极材料之间的化学稳定性也是影响电池性能的关键因素之一。Qie 等^[71]计算了 Na_3YCl_6 、 Na_3YBr_6 及硫化物固态电解质与高电压正极材料之间的反应能(图 7(b))。结果表明, 相较于硫化物固态电解质, 氯化物固态电解质与 NaCoO_2 和 NaCrO_2 正极材料的反应能更低, 表明界面更稳定。此外, 钠氯化物固态电解质与聚阴离子型正极材料如 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (NFPF)、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVPF) 和

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)也展现出良好的界面兼容性。Wu 等^[36]同样计算了 $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_{4.5}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_4\text{F}_{0.5}$ 电解质与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极的反应能, 反应能较低表明两种氯化物固态电解质与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极具有良好的化学兼容性(图 7(c))。

Lin 等^[39-40]通过 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线吸收近边结构谱等表征手段, 证实 $\text{Na}_2\text{HfOCl}_4$ 、 NaTaOCl_4 电解质与 $\text{Na}_{0.85}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料之间未发生副反应, 具有良好的界面化学稳定性。Goodwin 等^[73]采用交流阻抗谱、飞行时间-二次离子质谱及光电子能谱等方法系统研究了 $\text{Na}_{2.4}\text{Er}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Cl}_6$ 与 $\text{Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料之间的界面行为。结果表明, 循环后界面发生副反应, 生成一定量的 Fe_xCl_y 副产物。然而, 与使用 Na_3SbS_4 电解质的电池性能对比发现, 含有 $\text{Na}_{2.4}\text{Er}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Cl}_6$ 电解质层的全固态电池表现出更优秀的循环稳定性, 表明 $\text{Na}_{2.4}\text{Er}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Cl}_6$ 与 $\text{Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料之间的界面稳定性显著高于硫化物电解质与正极材料。因此, 钠氯化物固态电解质不仅具备优异的氧化稳定性, 在匹配高电压正极材料的同时也表现出良好的界面稳定性, 在高能量密度钠离子固态电池中展现出极大的应用潜力。

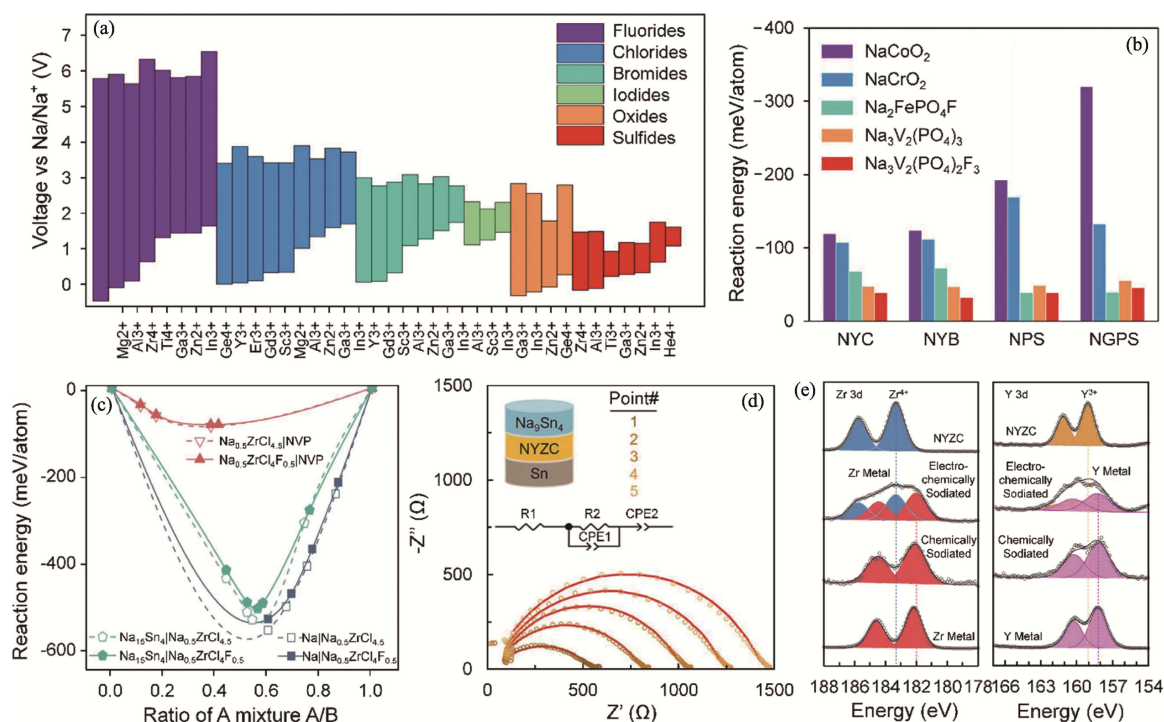


图 7 钠氯化物固态电解质的电化学稳定性及其与电极材料的兼容性^[36, 71, 74]

Fig. 7 Electrochemical stability of sodium chloride solid electrolytes and their compatibilities with electrode materials^[36, 71, 74]
 (a) Calculated electrochemical stability windows of Na-M-X ternary compounds, including fluorides, chlorides, bromides, iodides, oxides, and sulfides^[71]; (b) Calculated reaction energies between different cathodes and solid electrolytes for Na_3YCl_6 (NYC), Na_3YBr_6 (NYB), Na_3PS_4 (NPS), and $\text{Na}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (NGPS)^[71]; (c) Calculated reaction energies between $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_{4.5}$, $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_4\text{F}_{0.5}$ solid electrolytes and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) cathode, Na anode and $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ anode^[36]; (d) Impedance evolution of $\text{Na}_9\text{Sn}_4|\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6|\text{Na}$ cells with the time increasing^[74]; (e) Zr3d and Y3d XPS spectra of $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6$ obtained from $\text{Na}_9\text{Sn}_4|\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6|\text{Na}$ cells after charging and discharging^[74]

尽管钠氯化物固态电解质在正极侧表现出良好的化学及电化学稳定性, 但其在负极侧的还原稳定性仍面临挑战。Wu 等^[36]通过第一性原理计算发现, $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_{4.5}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{ZrCl}_4\text{F}_{0.5}$ 与 Na 或 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 负极接触时, 反应能较高, 极易发生副反应(图 7(c))。Deysheer 等^[74]对充放电循环后的 $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6|\text{Na}_9\text{Sn}_4$ 界面进行了深入分析。交流阻抗谱结果表明 $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6$ 与 Na_9Sn_4 的界面阻抗较大, 并随着时间延长迅速增加(图 7(d)), 表明界面处持续发生副反应。XPS 测试(图 7(e))进一步证实 $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6$ 在负极侧被还原为金属态 Zr 和 Y, 导致界面失效。

3 钠氯化物全固态电池性能研究

钠氯化物固态电解质因氧化稳定性良好, 与多种高电压正极材料具有较好的化学兼容性。然而其

还原稳定性较差, 导致无法与金属钠或钠合金负极直接接触。因此, 在实际电池设计中, 通常采用硫化物或硼氢化物固态电解质等作为负极缓冲层, 以构建稳定的全固态电池(图 8(a))^[36]。得益于钠氯化物固态电解质与正极材料之间的稳定界面, 以及与负极缓冲层之间的良好相容性, 目前已有多种钠氯化物全固态电池展现出良好的循环稳定性和倍率性能。

在众多正极材料中, NaCrO_2 具有适中的氧化还原电位(约 3.0 V (vs. Na/Na^+))与较好的结构稳定性, 可与大部分已报道的钠氯化物固态电解质材料兼容, 成为常用的正极材料之一^[75]。Ridley 等^[59]构建了以 $\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6$ 为电解质, NaCrO_2 为正极的全固态电池, 在 0.1C 倍率电流下具有 120 mAh/g 的放电比容量(电压范围为 1.7~3.4 V (vs. Na/Na^+))。该电池在 0.3C 倍率电流下循环 500 圈后容量保持率为 83%(图 8(b)), 表现出良好的循环稳定性。Fu 等^[63]以 NaCrO_2 为正极, 选用 $\text{Na}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_4$ 为电解质,

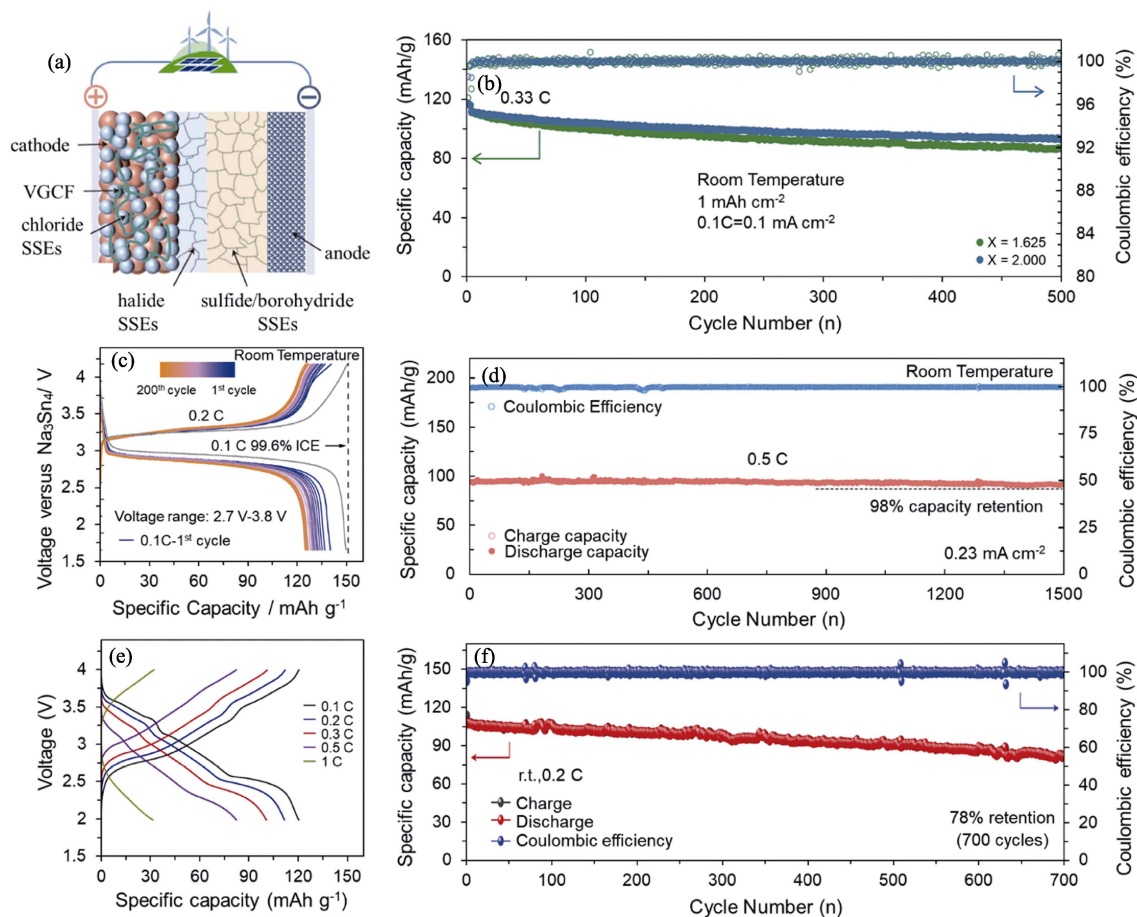


图 8 氯化物全固态钠离子电池的电化学性能^[36-37, 39, 59]

Fig. 8 Electrochemical performance of chloride all-solid-state sodium-ion batteries^[36-37, 39, 59]

(a) Schematic illustration of halide-based all-solid-state battery^[36]; (b) Long cycling profiles of $\text{NaCrO}_2|\text{Na}_{2.25}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Cl}_6|\text{Na}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}|\text{Na}_9\text{Sn}_4$ cells^[59]; (c) Charge-discharge curves of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3|\text{NaTaCl}_6|\text{Na}_3\text{PS}_4|\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ cells during cycling^[37]; (d) Long cycling profiles of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3|\text{NaTaCl}_6|\text{Na}_3\text{PS}_4|\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ cells^[37]; (e) Charge-discharge curves of $\text{Na}_{0.85}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2|\text{Na}_2\text{O}_2\text{-HfCl}_4|\text{Na}_3\text{PS}_4|\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ cells with different rate currents^[39] and corresponding (f) long cycling profiles^[39]

构建的全固态电池在 0.1C 倍率电流下放电比容量为 123 mAh/g(电压范围为 2.0~3.4 V (vs. Na/Na⁺)), 在 0.3C 倍率电流下循环 70 圈后容量保持率为 88%。

Na₃V₂(PO₄)₃ 因在脱嵌锂过程中具有体积膨胀小、结构稳定等优点, 组装的全固态电池常表现出良好的循环稳定性^[76]。例如, Hu 等^[37]采用非晶态 NaTaCl₆ 作为电解质, 构建的 Na₃V₂(PO₄)₃ 全固态电池在 2.5~4.0 V (vs. Na/Na⁺) 电压、0.1C 和 0.2C 倍率电流下分别表现出 110.6 和 102.5 mAh/g 的放电比容量(图 8(c)), 并且在 0.5C 倍率电流下循环 1500 圈后容量保持率高达 98%(图 8(d))。

为进一步提升电池的能量密度, 研究者将层状氧化物正极材料(Na_{0.85}Mn_{0.5}Ni_{0.4}Fe_{0.1}O₂ 等)应用在钠氯化物全固态电池中。Lin 等^[39]采用 Na₂O₂-HfCl₄ 作为电解质, 组装的 Na_{0.85}Mn_{0.5}Ni_{0.4}Fe_{0.1}O₂ 全固态电池在 0.1C 倍率电流下的初始放电比容量为 125.5 mAh/g(电压范围为 2.0~4.0 V (vs. Na/Na⁺))(图 8(e)), 且在 0.2C 倍率电流下循环 700 圈后容量保持率为 78%(图 8(f)), 表现出良好的综合性能。Dong 等^[77]采用 Na₂S-1.3ZrCl₄ 作为电解质, 组装的全固态电池在 0.1C 倍率电流下放电比容量为 120 mAh/g(电压范围为 2.0~4.0 V (vs. Na/Na⁺)), 且在 0.1C 倍率电流下循环 600 圈后容量保持率为 77%。

4 总结与展望

钠氯化物固态电解质因良好的机械性能以及优异的氧化稳定性, 近年来受到广泛关注。本文系统回顾了钠氯化物固态电解质的发展历程、晶体结构类型、离子电导率、化学及电化学稳定性以及其在全固态钠离子电池中的研究进展。通过分析和归纳近年来的研究结果, 可得出以下几点主要结论。

(1) 阳离子掺杂和 O²⁻ 离子掺杂可通过调控载流子/空位浓度及晶格局域结构, 有效降低离子迁移势垒, 从而提升 Na⁺ 的迁移速率。该策略是开发具有高室温离子电导率的钠氯化物材料的重要途径之一。

(2) 钠氯化物固态电解质具有良好的氧化稳定性, 并与高电压正极材料表现出化学兼容性, 可用于构建高能量密度全固态钠离子电池。但其还原稳定性较差, 难以直接匹配金属钠或钠合金负极, 需引入中间缓冲层以抑制界面反应。

尽管当前钠氯化物固态电解质在离子电导率方面已取得显著进展, 但在实际应用中仍面临诸多挑战, 亟需解决以下几个关键问题。

(1) 开发低成本、高性能的钠氯化物固态电解质

目前, 高电导率的钠氯化物固态电解质多为含 Ta、Nb 等稀有金属的玻璃态或玻璃-陶瓷材料, 虽具备优异的离子传输性能, 但成本高昂且资源有限, 制约了其规模化应用。未来亟需以地壳丰度高、价格低廉的 Al、Zr 等元素替代昂贵的中心金属离子, 开发兼具高离子电导率与低成本优势的钠氯化物固态电解质。然而, NaAlCl₄ 和 Na₂ZrCl₆ 的离子电导率较低, 有待通过非晶化调控和异质结构复合等策略进一步提升, 以实现离子传导性能的突破。同时, 利用 Al、Zr 等高丰度元素的氧化物、氢氧化物或水合氯化物作为金属前驱体, 并以 NaCl 或含氯有机物等廉价氯源为原料, 低成本制备钠氯化物固态电解质。

(2) 提升钠氯化物固态电解质的湿空气稳定性

多数钠氯化物固态电解质暴露于潮湿空气时易发生水解反应, 生成腐蚀性气体(如 HCl), 导致结构降解和性能衰退。深入揭示其在潮湿环境中的分解机制, 并通过材料组分优化、表面包覆等方式提升其湿空气稳定性, 是推动钠氯化物固态电解质实际应用的重要步骤。其中, 通过在电解质中引入 F 元素, 利用强 M^{x+}-F 离子键替换易与水发生软硬酸碱反应的 M^{x+}-Cl 键, 可以有效提高钠氯化物固态电解质的湿空气稳定性^[70]。此外, 还可以借鉴硫化物固态电解质疏水膜的优化工艺^[78], 在钠氯化物固态电解质表面包覆疏水有机层, 有效提高材料的湿空气稳定性。

(3) 实现钠氯化物固态电解质的批量制备

当前高性能钠氯化物固态电解质多数依赖高能球磨法制备, 存在能耗高、产率低等问题。液相法在工艺控制和产能等方面具有较好的灵活性, 有望实现卤化物电解质的批量制备。未来需深入研究钠氯化物材料与溶剂间的化学稳定性, 探索低成本、高产率、普适性强的液相合成方法。

(4) 制备高性能钠氯化物固态电解质薄膜

当前以冷压方式制备的电解质膜普遍存在厚度大、柔韧性差、与电极接触不良等问题, 需借助高压维持界面稳定性, 这制约了其在柔性可集成电池中的应用。发展干法成膜工艺, 借助黏结剂或复合聚合物辅助成膜, 构建具备良好机械性能与界面相容性的无机/有机复合电解质薄膜, 是实现钠氯化物固态电解质规模化应用的关键技术之一。

参考文献:

- [1] GOODENOUGH J B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**(5): 1053.

- [2] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.*, 2009, **22**(3): 587.
- [3] XU J, CAI X, CAI S, *et al.* High-energy lithium-ion batteries: recent progress and a promising future in applications. *Energy Environ. Mater.*, 2023, **6**(5): 35.
- [4] GAO Y L, PAN Z H, SUN J G, *et al.* High-energy batteries: beyond lithium-ion and their long road to commercialisation. *Nano-Micro Lett.*, 2022, **14**(1): 94.
- [5] VAALMA C, BUCHHOLZ D, WEIL M, *et al.* A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nat. Rev. Mater.*, 2018, **3**(4): 3443.
- [6] KUNDU D, TALAIE E, DUFFORT V, *et al.* The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**(11): 3431.
- [7] HAYASHI A, NOI K, SAKUDA A, *et al.* Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nat. Commun.*, 2012, **3**: 856.
- [8] CHE H, CHEN S, XIE Y, *et al.* Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10**(5): 1075.
- [9] SUN B, XIONG P, MAITRA U, *et al.* Design strategies to enable the efficient use of sodium metal anodes in high-energy batteries. *Adv. Mater.*, 2019, **32**(18): 1903891.
- [10] ZHANG X, LI L, FAN E, *et al.* Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(19): 7239.
- [11] YAO X, HUANG B, YIN J, *et al.* All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: review of fundamental science. *Chin. Phys. B*, 2016, **25**(1): 018802.
- [12] HIRSH H S, LI Y, TAN D H S, *et al.* Sodium-ion batteries paving the way for grid energy storage. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**(32): 2001274.
- [13] SAND S C, RUPP J L M, YILDIZ B. A critical review on Li-ion transport, chemistry and structure of ceramic-polymer composite electrolytes for solid state batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 2025, **54**(1): 178.
- [14] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development. *Nat. Energy*, 2016, **1**: 24.
- [15] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**(4): 16103.
- [16] CHEN R, LI Q, YU X, *et al.* Approaching practically accessible solid-state batteries: stability issues related to solid electrolytes and interfaces. *Chem. Rev.*, 2020, **120**(14): 6820.
- [17] YU T, YANG X, YANG R, *et al.* Progress and perspectives on typical inorganic solid-state electrolytes. *J. Alloys Compd.*, 2021, **885**: 161013.
- [18] LU P, XIA Y, SUN G, *et al.* Realizing long-cycling all-solid-state Li-In||TiS₂ batteries using Li_{6-x}M_xAs_{1-x}S₅I (M=Si, Sn) sulfide solid electrolytes. *Nat. Commun.*, 2023, **14**: 4077.
- [19] KATO Y, HORI S, SAITO T, *et al.* High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy*, 2016, **1**(4): 16030.
- [20] NIE X, HU J, LI C. Halide-based solid electrolytes: the history, progress, and challenges. *Interdiscip. Mater.*, 2023, **2**(3): 365.
- [21] WANG C, LIANG J, KIM J T, *et al.* Prospects of halide-based all-solid-state batteries: from material design to practical application. *Sci. Adv.*, 2022, **8**(36): eadc9516.
- [22] WANG Q, ZHOU Y, WANG X, *et al.* Designing lithium halide solid electrolytes. *Nat. Commun.*, 2024, **15**(1): 1050.
- [23] ASANO T, SAKAI A, OUCHI S, *et al.* Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(44): e1803075.
- [24] WEI Z, NAZAR L F, JANEK J. Emerging halide solid electrolytes for sodium solid-state batteries: structure, conductivity, paradigm of applications. *Batteries Supercaps*, 2024, **7**(7): e202400005.
- [25] LI X N, LIANG J W, YANG X F, *et al.* Progress and perspectives on halide lithium conductors for all-solid-state lithium batteries. *Energy. Environ. Sci.*, 2020, **13**(5): 1429.
- [26] TUO K, SUN C W, LIU S Q. Recent progress in and perspectives on emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries. *Electrochem. Energy Rev.*, 2023, **6**(1): 17.
- [27] HUANG L J, ZHANG L, BI J Y, *et al.* An insight into halide solid-state electrolytes: progress and modification strategies. *Energy Mater. Adv.*, 2024, **5**: 35632.
- [28] LIANG J, LI X, ADAIR K R, *et al.* Metal halide superionic conductors for all-solid-state batteries. *Acc. Chem. Res.*, 2021, **54**(4): 1023.
- [29] KWAK H, WANG S, PARK J, *et al.* Emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries: design, synthesis, and practical applications. *ACS Energy Lett.*, 2022, **7**(5): 1776.
- [30] KWAK H, LYOO J, PARK J, *et al.* Na₂ZrCl₆ enabling highly stable 3 V all-solid-state Na-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2023, **37**: 47.
- [31] ZHAO T, SOBOLEV A N, SCHLEM R, *et al.* Synthesis-controlled cation solubility in solid sodium ion conductors Na_{2+x}Zr_{1-x}In_xCl₆. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, **6**(8): 4334.
- [32] SEBTI E, QI J, RICHARDSON P M, *et al.* Synthetic control of structure and conduction properties in Na-Y-Zr-Cl solid electrolytes. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**(40): 21565.
- [33] STEINER H J, LUTZ H D. Neue schnelle ionenleiter vom Typ M^I₃M^{III}Cl₆ (M^I=Li, Na, Ag; M^{III}=In, Y). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1992, **613**(7): 26.
- [34] SCHLEM R, BANIK A, ECKARDT M, *et al.* Na_{3-x}Er_{1-x}Zr_xCl₆—a halide-based fast sodium-ion conductor with vacancy-driven ionic transport. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**(10): 10164.
- [35] WU E A, BANERJEE S, TANG H, *et al.* A stable cathode-solid electrolyte composite for high-voltage, long-cycle-life solid-state sodium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 2021, **12**: 1256.
- [36] WU M, LIU X, LIU H, *et al.* Fluorinated amorphous halides with improved ionic conduction and stability for all-solid-state sodium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 2025, **16**: 2808.
- [37] HU Y, FU J, XU J, *et al.* Superionic amorphous NaTaCl₆ halide electrolyte for highly reversible all-solid-state Na-ion batteries. *Matter*, 2024, **7**(3): 1018.
- [38] ZHAO T, SAMANTA B, DE IRUJO-LABALDE X M, *et al.* Sodium metal oxyhalides NaMOCl₄ (M=Nb, Ta) with high ionic conductivities. *ACS Mater. Lett.*, 2024, **6**(8): 3683.
- [39] LIN X, ZHANG S, YANG M, *et al.* A family of dual-anion-based sodium superionic conductors for all-solid-state sodium-ion batteries. *Nat. Mater.*, 2024, **24**(1): 83.
- [40] LIN X, ZHAO Y, WANG C, *et al.* A dual anion chemistry-based superionic glass enabling long-cycling all-solid-state sodium-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **13**: e202314181.
- [41] KWAK H, KIM J S, HAN D, *et al.* Boosting the interfacial superionic conduction of halide solid electrolytes for all-solid-state batteries. *Nat. Commun.*, 2023, **14**: 2459.
- [42] BAENZIGER N C. The crystal structure of NaAlCl₄. *Acta Cryst.*, 1951, **4**(3): 216.
- [43] PARK J, SON J P, KO W, *et al.* NaAlCl₄: new halide solid electrolyte for 3 V stable cost-effective all-solid-state Na-ion batteries. *ACS Energy Lett.*, 2022, **7**(10): 3293.
- [44] HAFNER M, BIANCHINI M. Exploring cationic substitutions in the solid electrolyte NaAlCl₄ with density functional theory. *J.*

- Phys. Chem. C*, 2024, **128**(47): 19978.
- [45] GOODYEAR J, ALI S A D, STEIGMANN G A. The crystal structure of Na_2MnCl_4 . *Acta Cryst.*, 1971, **B27**(8): 1672.
- [46] VAN LOON C J J, IJDO D J W. The crystal structure of Na_6MnCl_8 and $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cl}_8$ and some isostructural compounds. *Acta Cryst.*, 1975, **B31**(3): 770.
- [47] VAN LOON C J J, VISSER D. Chlorides with the chrysoberyl structure: Na_2CoCl_4 and Na_2ZnCl_4 . *Acta Cryst.*, 1977, **B33**(1): 188.
- [48] LUTZ H D, WUSSOW K, KUSKE P. Ionic conductivity, structural, IR and Raman spectroscopic data of olivine, Sr_2PbO_4 , and Na_2CuF_4 type lithium and sodium chlorides Li_2ZnCl_4 and Na_2MCl_4 (M = Mg, Ti, Cr, Mn, Co, Zn, Cd). *Z Naturforsch.*, 1987, **42b**(11): 1379.
- [49] GUO H, HAFNER M, GRUNINGER H, *et al.* Structure and ionic conductivity of halide solid electrolytes based on NaAlCl_4 and Na_2ZnCl_4 . *Adv. Sci.*, 2025, **12**(30): e07224.
- [50] SADOWAY D R, FLENGAS S N. The synthesis and properties of the hexachloroniobates and hexachlorotantalates of Na, K, Rb, and Cs. *Can. J. Chem.*, 1978, **56**(15): 2013.
- [51] HENKE H. Zur kristallchemischen einordnung von NaSbCl_6 , NaNbCl_6 und NaTaCl_6 . *Z. Krist.-Cryst. Mater.*, 1992, **198**(1/2): 1.
- [52] LI R, XU K Q, WEN S H, *et al.* A sodium superionic chloride electrolyte driven by paddle wheel mechanism for solid state batteries. *Nat. Commun.*, 2025, **16**: 6633.
- [53] KIPOUROS G J, FLENGAS S N. Equilibrium decomposition pressures of the compounds Na_2ZrCl_6 and Na_2HfCl_6 . *Can. J. Chem.*, 1981, **59**(6): 990.
- [54] ZHAO T, SOBOLEV A N, DE IRUJO LABALDE X M, *et al.* On the influence of the coherence length on the ionic conductivity in mechanochemically synthesized sodium-conducting halides, $\text{Na}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**(12): 7015.
- [55] ZHOU L, ZHANG S, LI W, *et al.* Amorphous-nanocrystalline fluorinated halide electrolytes with high ionic conductivity and high-voltage stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, **147**(18): 15136.
- [56] PARK D, KIM K, CHUN G H, *et al.* Materials design of sodium chloride solid electrolytes Na_3MCl_6 for all-solid-state sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**(40): 23037.
- [57] YU S, KIM K, WOOD B C, *et al.* Structural design strategies for superionic sodium halide solid electrolytes. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**(45): 24301.
- [58] NIU X, DOU X, FU C, *et al.* Sodium halide solid state electrolyte of Na_3YBr_6 with low activation energy. *RSC Adv.*, 2024, **14**(21): 14716.
- [59] RIDLEY P, NGUYEN L H B, SEBTI E, *et al.* Amorphous and nanocrystalline halide solid electrolytes with enhanced sodium-ion conductivity. *Matter*, 2024, **7**(2): 485.
- [60] LUO J D, ZHANG Y, CHENG X, *et al.* Halide superionic conductors with non-close-packed anion frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**(17): e202400424.
- [61] LISSNER F, KRÄMER K, SCHLEID T, *et al.* Die chloride $\text{Na}_{3x}\text{M}_{2-x}\text{Cl}_6$ (M=La, Sm) and NaM_2Cl_6 (M=Nd, Sm): derivate des UCl_3 -Typs. Synthese, kristallstruktur und röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, **620**(3): 444.
- [62] WICKLEDER M S, MEYER G. Neue derivate des UCl_3 -typs: die chloride and bromide $\text{A}(\text{SrSm})\text{Cl}_6$, $\text{A}(\text{SrEu})\text{Cl}_6$ und $\text{A}(\text{BaLa})\text{X}_6$ (A=Na, Ag; X=Cl, Br). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, **624**(10): 1577.
- [63] FU C, LI Y, XU W, *et al.* LaCl_3 -based sodium halide solid electrolytes with high ionic conductivity for all-solid-state batteries. *Nat. Commun.*, 2024, **15**: 5646.
- [64] DAI T, WU S Y, LU Y X, *et al.* Inorganic glass electrolytes with polymer-like viscoelasticity. *Nat. Energy*, 2023, **8**(11): 1221.
- [65] MOTOHASHI K, TSUKASAKI H, MORI S, *et al.* Fast sodium-ion conducting amorphous oxychloride embedding nanoparticles. *Chem. Mater.*, 2024, **36**(19): 9914.
- [66] ZHOU L, BAZAK J D, LI C, *et al.* 4 V Na solid state batteries enabled by a scalable sodium metal oxyhalide solid electrolyte. *ACS Energy Lett.*, 2024, **9**(8): 4093.
- [67] LIANG C C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **120**(10): 1289.
- [68] MERCIER R, MALUGANI J P, FAHYS B, *et al.* Superionic conduction in $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ -glasses. *Solid State Ionics*, 1981, **5**: 663.
- [69] FU J, WANG S, WU D, *et al.* Halide heterogeneous structure boosting ionic diffusion and high-voltage stability of sodium superionic conductors. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(3): e2308012.
- [70] YU Q, HU J, XU Y, *et al.* Mesoporous enhanced heterostructured halide solid electrolytes with high air stability and high abundance for sustainable sodium metal batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, **64**(26): e202425503.
- [71] QIE Y, WANG S, FU S, *et al.* Yttrium-sodium halides as promising solid-state electrolytes with high ionic conductivity and stability for Na-ion batteries. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**(9): 3376.
- [72] PARK J, HAN D, SON J P, *et al.* Extending the electrochemical window of Na^+ halide nanocomposite solid electrolytes for 5 V-class all-solid-state Na-ion batteries. *ACS Energy Lett.*, 2024, **9**(5): 2222.
- [73] GOODWIN L E, ZIEGLER M, TILL P, *et al.* Halide and sulfide electrolytes in cathode composites for sodium all-solid-state batteries and their stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, **16**(15): 19792.
- [74] DEYSHER G, CHEN Y T, SAYAHPOUR B, *et al.* Evaluating electrolyte-anode interface stability in sodium all-solid-state batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**(42): 47706.
- [75] ZHANG J, YU Z, ZHU Y, *et al.* Configuration design and interface reconstruction to realize the superior high-rate performance for sodium layered oxide cathodes. *Adv. Energy Mater.*, 2025, **15**(23): 2405951.
- [76] ZHANG Z, ZHANG Q, SHI J, *et al.* A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**(4): 1601196.
- [77] DONG Z L, GAN Y, MARTINS V, *et al.* Novel sulfide-chloride solid-state electrolytes with tunable anion ratio for highly stable solid-state sodium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2025, **37**(30): e2503107.
- [78] XU J, LI Y, LU P, *et al.* Water-stable sulfide solid electrolyte membranes directly applicable in all-solid-state batteries enabled by superhydrophobic Li^+ -conducting protection layer. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **12**(2): 2102348.