

富锂(钠)反钙钛矿固态电解质及其应用研究进展

邓 志¹, 李 帅¹, 韩建涛², 赵予生¹

(1. 南方科技大学物理系和前沿与交叉科学研究院, 广东 深圳 518055; 2. 华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

摘 要: 全固态电池由于其具有高安全性、高能量密度等优势被认为是最有潜力的下一代储能技术之一。固态电解质是全固态电池的核心部件。对综合性能优异的固态电解质材料的开发与研究是全固态电池发展的关键。富锂(钠)反钙钛矿作为固态电解质的新成员, 由于其良好的综合性能而备受关注。本工作基于目前研究成果, 介绍近年来富锂(钠)反钙钛矿固态电解质的最新研究进展。

关键词: 固态电池; 高安全; 高能量密度; 反钙钛矿电解质

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0321-10

网络出版时间: 2022-01-19



Research Progress on Lithium/Sodium-Rich Anti-Perovskite Solid-State Electrolytes and Its Application

DENG Zhi¹, LI Shuai¹, HAN Jiantao², ZHAO Yusheng¹

(1. Department of Physics and Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: All-solid-state batteries are considered as one of the most promising next-generation energy storage technologies due to their superiorities of high safety and high energy density. As the core component of all-solid-state batteries, solid-state electrolytes are of great importance for the development of all-solid-state batteries. As a novel family of solid electrolytes, lithium/sodium-rich anti-perovskites have attracted much attention due to their good comprehensive performances. In this review, the latest research progress on lithium(sodium)-rich anti-perovskite solid electrolytes during recent years was represented.

Keywords: solid-state battery; high safety; high energy density; anti-perovskite electrolyte

近年来, 可充电锂离子电池由于其具有高能量密度、长循环寿命等优势已广泛应用于我们生活的各个角落, 包括便携式电子设备、电动汽车和储能电站等^[1]。然而, 随着新能源电动汽车和大规模储能技术的快速发展, 人们对锂电池能量密度、循环寿命和安全性能提出了更高的要求。全固态锂电池采用固态电解质替换传统商用锂电池中使用的有机液态电解液, 可以使电池的安全性得到极大的提高。同时, 高致密度、高机械性能的固态电解质可以抑制金属锂枝晶的生长, 使具有高理论比容

量的金属锂负极(3 860 mAh/g, 商用石墨理论比容量为 372 mAh/g)的使用成为可能。因此, 全固态锂金属电池被认为是最有潜力的下一代储能技术之一^[2]。

作为全固态锂金属电池的最关键成分, 固态电解质通常要求拥有较高的综合性能, 包括高的离子电导率、低的电子电导率、宽的电化学窗口、良好的化学与电化学稳定性、良好的界面相容性、高的机械强度、低成本和对环境友好等^[3]。目前研究的无机固态电解质材料主要包括氧化物电解质、硫化物电解质和卤化物电解质。其中一些固态电解质的

收稿日期: 2021-08-30。 修订日期: 2021-09-24。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51732005)。

第一作者: 邓 志(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 赵予生(1956—), 男, 教授。

Received date: 2021-08-30. Revised date: 2021-09-24.

First author: DENG Zhi (1993—), male, Ph.D., Doctoral candidate.

E-mail: 11930710@mail.sustech.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Yusheng (1956—), male, Professor.

E-mail: zhaoy@sustech.edu.cn

室温离子电导率已高达 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}^{[4-5]}$ 。然而，用于固态锂金属电池之前，它们仍面临着其它的一些问题亟待解决。例如，硫化物与卤化物电解质的电化学窗口通常较窄，对金属锂稳定性较差，无法直接与金属锂负极接触。此外，它们的氧化电位通常较低，无法直接与高电压正极搭配使用，因此，无法发挥固态电池高理论比能量的优势。氧化物电解质虽然通常具有宽的电化学窗口，但与电极材料的界面相容性通常较差，界面阻抗通常较高，难以做薄，可集成性较差，且它们的制备成本均较高。目前，仍然难以找到一种综合性能优异的固态电解质可应用于固态锂金属电池^[7]。

最近，富锂(钠)反钙钛矿型电解质由于具有较好的综合性能，例如较高的离子电导率、低的电子电导率、宽的电化学窗口、良好的对金属锂稳定性、低成本和环境友好等特点受到广泛关注^[6]。富锂(钠)反钙钛矿型电解质有较大潜力应用于固态电池。基于此，本文主要介绍了一些典型的反钙钛矿型固态电解质的最新研究进展，特别是本研究团队所开展的研究工作，希望能进一步推进富锂(钠)反钙钛矿型固态电解质的基础研究工作，为其在电池储能领域的实际应用提供基础与技术支持。

1 富锂(钠)反钙钛矿电解质概述

反钙钛矿结构是由钙钛矿结构演化而来，钙钛矿材料在固体物理与化学的研究中扮演着重要的角色，早已被广泛研究。钙钛矿材料的化学通式为 ABX_3 ，例如钙钛矿型氟离子导体 NaMgF_3 ， Mg^{2+} 位于八面体中心， F^- 位于八面体顶点， Na^+ 位于 MgF_6 八面体构成的空穴内。反钙钛矿结构与钙钛矿结构中位点电性反转，例如典型的反钙钛矿锂离子导体 ClOLi_3 ，其中 O^{2-} 占据 Mg^{2+} 位点位于八面体中心， Li^+ 占据 F 位点位于八面体顶点， Cl^- 位于八面体构成的空穴内。 ClOLi_3 中 Li 原子占比高达 60%，是一种富锂材料，因此被称为富锂反钙钛矿材料。实际上，反钙钛矿离子导体已发展了上百年，种类繁多，基于元素组成，我们将反钙钛矿电解质主要分为两类：富锂反钙钛矿和富钠反钙钛矿。

1.1 富锂反钙钛矿

锂卤氢氧反钙钛矿为最早发现的反钙钛矿结构离子导体，化学通式通常为 $\text{Li}_{x+y}(\text{OH})_x\text{X}_y$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; x \geq y$)。锂卤氢氧反钙钛矿电解质的制备通常较为简单，将原料进行混合通过固相烧结的方法即可制备得到(如表 1)。与典型的反钙钛矿结构相比，锂卤

氢氧反钙钛矿结构中存在大量的锂空位，如图 1 所示，通过中子衍射数据结构精修和差分 Fourier 方法分析得到， Li_2ODBr 中仅 2/3 的 Li 位被 Li 原子占据，剩下 1/3 的 Li 空位，而 $\text{D}(\text{H})$ 原子临近八面体中心的 O 原子，形成 $\text{O}-\text{H}$ 键^[13]。同时， Li 的热振动参数表明， O 原子对 Li 的束缚力较强， Li 更倾向于朝着 O 原子振动，使得 Li 在结构中难以跃迁。实验表明， Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 的离子迁移势垒均高于 0.5 eV，而室温离子电导率均低于 10^{-5} S/cm 。随着 Br 含量的增加，虽然晶格逐渐发生软化，但离子迁移势垒呈现先降低后增加的趋势， $\text{Li}_2\text{OHCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ 的离子迁移势垒最低。通过 X 射线散射实验和原子对分布函数(PDF)分析发现， Li_2OHX 中随着 Br 含量的增加，晶胞参数呈线性增加，但局域结构中 $\text{Li}-\text{O}$ 键长呈现先增加后降低的趋势， $\text{Li}_2\text{OHCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ 的 $\text{Li}-\text{O}$ 键长最长，与离子迁移势垒的变化相对应。即 $\text{Li}-\text{O}$ 键长越长， O 原子对 Li 的束缚更弱，因此，锂离子的迁移势垒更低。但由于 Arrhenius 指前因子与活化能通常遵循 Meyer-Nedel 规则，指前因子也会随之降低，导致 Li_2OHX 体系中， Br 部分掺杂后，活化能降低，但离子电导率下降。

锂卤氢氧反钙钛矿中 H 对锂离子迁移的影响机制也被广泛讨论与研究。Song 等通过合成了不同含氢量的锂卤氢氧反钙钛矿 $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Cl}$ ($x=0\sim 0.7$) 并测试其电导率，发现随着 H 含量增加，锂离子电导率也随之提高，说明 H 有助于 Li 离子迁移，同时分子动力学模拟结果表明 $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Cl}$ 中 OH 键的快速旋转可以为锂离子提供额外的跃迁空间^[21-22]。但是，目前 $\text{Li}_{2+x}\text{OH}_{1-x}\text{Cl}$ 中的最大含氢量为 1，即 Li_2OHCl ，离子电导率仍然较低。我们也通过 F 取代 Li_2OHCl 中的部分 OH 基团，将室温离子电导率提高至 $3.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ，但仍然无法满足电解质对电导率的要求^[14]。

直到 2012 年，我们通过高真空高温烧结制备出了完全不含氢的的锂卤氧反钙钛矿电解质 Li_3OX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)，其中， $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 电解质的离子电导率突破至 10^{-3} S/cm ，活化能低至 0.18 eV^[6]。随后，Deng 等基于第一性原理分子动力学计算预测了 $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 的离子电导率比 $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 更高，活化能更低^[23]。然而，此种方法制备反钙钛矿电解质的产率较低，随后我们也开发出使用金属锂或 LiH 做还原剂的方法制备反钙钛矿电解质材料，但制备条件相对常见的电解质材料来说仍然较为严苛^[9]。并且，反应过程中过量的锂源导致制备的反

表 1 富锂(钠)反钙钛矿固态电解质的制备方法和电导率性能总结

Table 1 Summary of synthetic methods and conductivities of Li/Na-rich antiperovskite solid-state electrolytes

Composition	Preparation method	Conductivity/ (S·cm ⁻¹)	References
Li ₃ OCl	LiOH and LiX (X=Cl, Br) annealed and dehydrated at 330–360 °C under vacuum for several days	0.85×10 ⁻³	[6]
Li ₃ OCl _{0.5} Br _{0.5}	LiOH+LiX→Li ₃ OX+H ₂ O↑	1.94×10 ⁻³	
Li ₃ OCl	Li ₂ O and LiCl annealed at 423 K and 0.64 GPa		[8]
	Li ₂ O+LiCl $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ Li ₃ (OH) ₂ Cl $\xrightarrow[423\text{ K}]{0.64\text{ GPa}}$ Li ₃ OCl+H ₂ O↑		
Li ₃ OCl	Dehydrogenation of LiOH, LiX and Li metal or LiH <i>via</i> annealed at 480–600 °C		[9]
Li ₃ OBr	LiOH+LiCl+Li→Li ₃ OX+H ₂ ↑ LiOH+LiCl+LiH→Li ₃ OX+H ₂ ↑	1×10 ⁻⁶	
Li ₃ OCl (film)	Li ₃ OCl target for pulsed laser deposition (PLD)	8.9×10 ⁻⁶	[10]
	Composite target of Li ₂ O and LiCl mixture for pulsed laser deposition (PLD)	2×10 ⁻⁴	[11]
	Li ₂ O+LiCl→Li ₃ OCl		
Li ₂ OHCl (Orthogonal)	LiOH and LiCl annealed at 265 °C under vacuum for one day and then quenched to room temperature	6.83×10 ⁻⁹	[12]
	LiOH+LiCl→Li ₂ OHCl		
Li ₂ OHCl (cubic)	LiOH and LiX annealed at 360 °C for 2 h	8.9×10 ⁻⁶	[13]
Li ₂ OHBr	LiOH+LiX→Li ₂ OHX	1.85×10 ⁻⁶	
Li ₂ (OH) _{0.9} F _{0.1} Cl (cubic)	LiOH, LiCl and LiF annealed at 350 °C LiOH+LiCl+LiF→Li ₂ (OH) _{0.9} F _{0.1} Cl	3.5×10 ⁻⁵	[14]
Na ₃ OCl	Dehydrogenation of NaOH, NaX and Na metal <i>via</i> annealed at 350 °C	6.3×10 ⁻⁶ (180 °C)	[15]
Na ₃ OBr	NaOH+NaX+Na→Na ₃ OX+H ₂ ↑	2.4×10 ⁻⁵ (180 °C)	
Na ₃ OBr _{0.6} I _{0.4}		2.26×10 ⁻⁴ (180 °C)	
Na _{2.9} Sr _{0.05} OBr _{0.6} I _{0.4}		9.5×10 ⁻⁴ (180 °C)	
Na ₃ OBH ₄	Na ₂ O and NaBH ₄ are mixed via ball milling at 350 rpm for 10 h and then annealed at 250 °C under vacuum for 10 h Na ₂ O+NaBH ₄ →Na ₃ OBH ₄	4.4×10 ⁻³	[16]
Na ₃ ONO ₂	Na ₂ O and NaNO ₂ annealed at 210 °C under vacuum for 12 h Na ₂ O+NaNO ₂ →Na ₃ ONO ₂	3.7×10 ⁻⁴ (212 °C)	[17]
Na ₃ HSO ₄	NaH and Na ₂ SO ₄ annealed at 328 °C under 20 bars of H ₂ pressure for 48 h NaH+Na ₂ SO ₄ →Na ₃ HSO ₄		[18]
M ₃ HCh (M=Li or Na; Ch=S, Se or Te)	MH and M ₂ Ch annealed at 700 °C and 5 GPa MH+M ₂ Ch→M ₃ HCh		[19]
Na _{2.9} H (Se _{0.9} I _{0.1})	MH, M ₂ Ch and NaI annealed at 700 °C and 5 GPa NaH+Na ₂ Se+NaI→Na _{2.9} H (Se _{0.9} I _{0.1})	1×10 ⁻⁴ (100 °C)	
Na ₃ FSO ₄	NaF and Na ₂ SO ₄ are mixed in aqueous solution and evaporated to dry NaF+Na ₂ SO ₄ →Na ₃ FSO ₄	2.44×10 ⁻⁸ (40 °C)	[20]

钙钛矿电解质锂空位较少, 电导率较低。我们通过第一性原理计算发现, 锂卤氧反钙钛矿电解质 Li₃OX 通常为热力学不稳定的, 常温常压下趋向于分解为 LiX–Li₂O 两相混合物^[24]。理论计算表明, 假设 Li₂O 形成受到动力学抑制, 例如施加高温高压条件, Li₃OX 处于亚稳态^[25], 我们也在实验上通过高温高压条件下成功制备了反钙钛矿 Li₃OX^[8]。此外, 最近 Gao 等在高压条件下制备了一系列氢基富锂反钙钛矿 Li₃HCh (Ch=S, Se, Te), 其中 H 为负一价, 位于八面体中心, 硫族元素 Ch 位于八面体构成的空位^[19]。理论计算表明 Li₃HCh (Ch=S, Se) 在常压下为热力学不稳定相, 当施加压力 5 GPa 时它们的形成能降为负值, 为热力学稳定态。此外,

我们还开发了使用脉冲激光沉积(PLD)技术制备富锂反钙钛矿固态电解质薄膜, 使用 Li₃OCl 做靶材制备得到的 Li₃OCl 电解质薄膜电导率较低, 为 8.9×10⁻⁶ S/cm^[10]。使用 Li₂O 与 LiCl 复合靶材制备得到的 Li₃OCl 电解质薄膜电导率相对较高, 为 2×10⁻⁴ S/cm, 高于 LiPON 薄膜电解质约 2 个数量级^[11]。

1.2 富钠反钙钛矿

理论计算表明, 富钠反钙钛矿 Na₃OX 在常温常压为热力学稳定的, 同时实验也表明, 相对富锂反钙钛矿, 富钠反钙钛矿更容易制备, 见表 1。但由于钠离子半径相对锂离子半径更大, 跃迁需要克服的能量通常更高, 富钠反钙钛矿电解质通常拥有较低的室温离子电导率和较高的活化能。例如, Na₃OCl 和

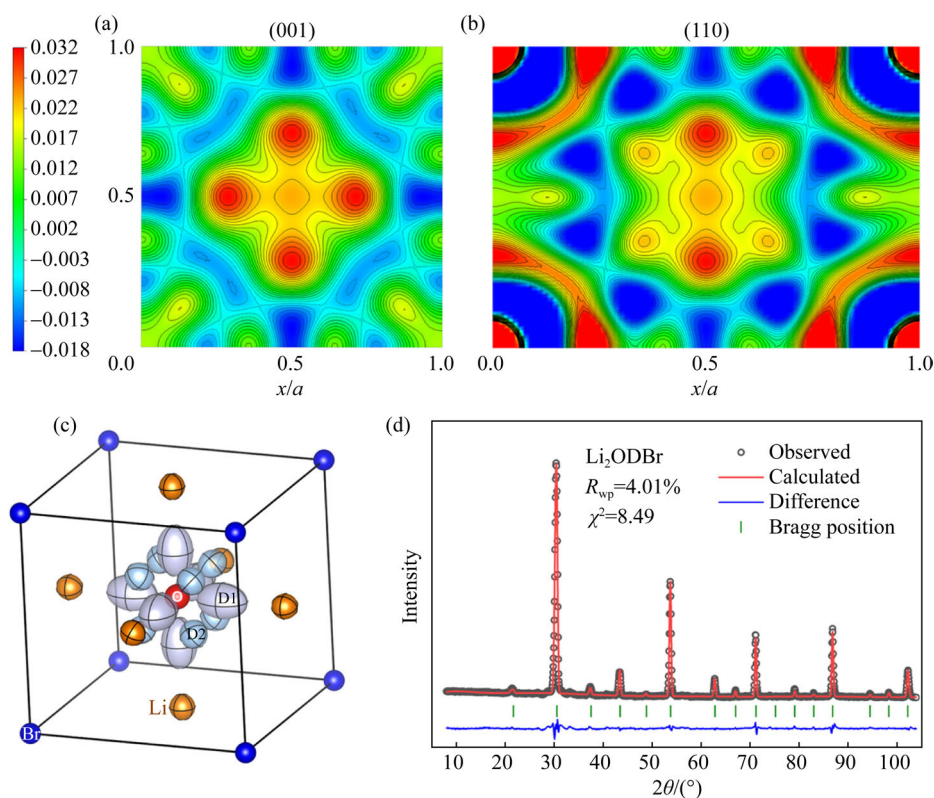


图1 基于 Li_2ODBr 中子数据结构精修和差分 Fourier 分析得到的(a) (001)晶面核密度图; (b) (110)晶面核密度图; (c) 结构示意图; (d) 中子数据结构精修图^[13]

Fig. 1 Calculated contour plots of the difference nuclear density map of (a) the 001 plane at $z=0.5$ and (b) the 111 plane from the neutron diffraction data; (c) Illustration of the crystal structure of Li_2ODBr detailing the anisotropic thermal vibration ellipsoid with 25% probability based on (d) the Rietveld refinement of the powder neutron diffraction data of Li_2ODBr ^[13]

Na_3OBr 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下离子电导率分别为 $6.31\times 10^{-6}\text{ S/cm}$ 和 $2.37\times 10^{-5}\text{ S/cm}$, 活化能分别为 0.63 eV 和 0.76 eV 。相对 Na_3OBr , 通过双离子掺杂调控结构制备的 $\text{Na}_{2.9}\text{Sr}_{0.05}\text{OBr}_{0.6}\text{I}_{0.4}$ 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的离子电导率提高了近 2 个数量级, 接近 10^{-3} S/cm , 但室温电导率仅有 $2.78\times 10^{-6}\text{ S/cm}$ ^[15]。

最近, Sun 等通过小分子团簇 BH_4 替换卤素位制备出团簇基富钠反钙钛矿电解质 $\text{Na}_3\text{O}(\text{BH}_4)$, 室温离子电导率高达 $4.4\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ ^[16]。通过理论计算结果表明, 团簇阴离子的旋转有利于 Na^+ 跃迁。基于此, 我们通过变温中子散射实验结合最大熵方法分析了团簇基富钠反钙钛矿 $\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)$ 的 Na^+ 迁移路径和团簇 NO_2 的原子占位, 如图 2 所示^[17]。结构精修结果表明, 升温至 485 K 时 NO_2 小分子基团中的 O 原子热振动明显增强, 同时, Na 原子热振动也明显增强, 与电导率实验结果一致, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, $\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)$ 电解质离子电导率和活化能发生突变, 说明 $\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)$ 中 NO_2 小分子基团的旋转在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时激活, 加快了 Na^+ 跃迁。结合理论计算结果表明 NO_2 小分子基团旋转过程中 O^{2-} 与 Na^+ 的

相互作用有助于降低 Na^+ 迁移势垒, 促进了 Na^+ 在晶格内传输。

尽管富钠反钙钛矿电解质材料相对富锂反钙钛矿更容易制备, 但氢基富钠反钙钛矿材料仍需要在高温高压条件下制备^[19]。 Na_3HS 在室温为正交相结构, 而稳定性相对更高的 Na_3HSe 和 Na_3HTe 均表现为立方相结构。尽管富钠氢基反钙钛矿电解质被认为具有较软的声子模, 但表现出的电导率仍较低。 Na_3HSe 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 电导率仅 $3.1\times 10^{-6}\text{ S/cm}$, 通过掺杂改性后的 $\text{Na}_{2.9}\text{HSe}_{0.9}\text{I}_{0.1}$ 电导率提高了约 2 个数量级, 为 $1\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。目前, 富钠反钙钛矿电解质表现出的电导率普遍较低, 且相关研究报道甚少, 在应用于电池之前, 其离子电导率有待进一步提高。

1.3 化学稳定性与电化学窗口

除了电导率性能, 化学稳定性与电化学窗口也是固态电解质能否应用于电池的关键性能指标。富锂反钙钛矿电解质与绝大多数卤化物材料类似, 对空气稳定性差, 特别是容易与空气中的水分反应发生分解, XRD 研究表明富锂反钙钛矿材料在空气中的分解产物主要为 Li_2CO_3 和无定形的氯化锂水合

物 $\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[26]。因此, 在反钙钛矿电解质的制备与使用过程中需要严格控制环境湿度, 这在一定程度上提高了反钙钛矿电解质的制备和使用成本, 因此, 如何提高电解质材料的空气稳定性对于降低材料成本和推动固态电池应用具有重要价值。据报道,

富钠反钙钛矿氟代硫酸钠 Na_3FSO_4 可以通过水溶液法制备, 且在空气中可保持相稳定^[20]。因此, 如何替换富锂(钠)反钙钛矿材料中的 Cl 或 Br 为稳定性更好的阴离子或团簇是提高材料空气稳定性的关键。

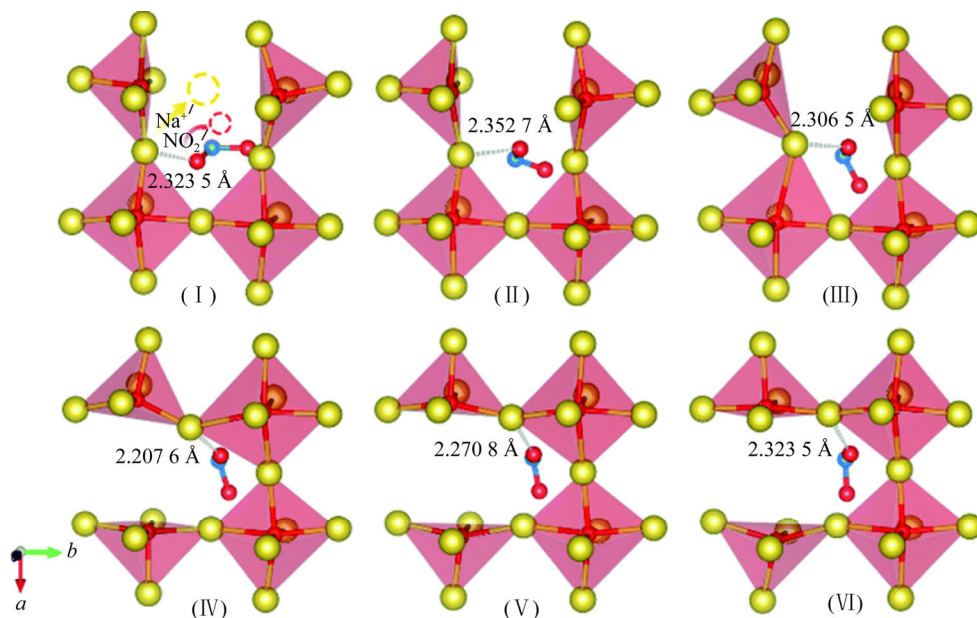


图 2 $\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)$ 在 485 K 条件下的钠离子传导机制模拟图。黄色箭头和红色箭头分别代表钠离子迁移和 (NO_2) 团簇旋转^[17]
Fig. 2 Detailed information on the migration process at 485 K. Yellow spheres represent Na and red spheres represent O. The yellow arrow and red arrow represent the Na^+ migration and (NO_2) rotation^[17]

电解质具备宽的电化学窗口是实现高能量密度全固态电池的关键, 低的还原电位使金属锂负极得以使用, 而高的氧化电位使高电压正极材料得以使用, 从而实现固态电池的高能量密度性能。富锂反钙钛矿电解质表现出了宽的电化学窗口, Hood 等使用熔融金属锂与 Li_2OHCl 制备对锂对称电池, 在 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下稳定循环 4 000 h 以上^[27]。同样的, Li_3OCl 也表现出较好的对锂循环稳定性, 我们通过在 Li_3OCl 薄膜电解质两面镀金属锂制备对称电池, 在 1 mA 恒电流下可以稳定循环 70 h 以上^[11]。以上结果表明富锂反钙钛矿电解质具有较好的对金属锂稳定性。循环伏安(CV)测试结果表明, 反钙钛矿固态电解质具有较高的氧化稳定性, 氧化电位甚至高达 9 V^[14]。因此, 富锂反钙钛矿固态电解质有望应用于高能量密度高安全性的全固态锂金属电池。

2 反钙钛矿电解质在固态电池中的应用

2.1 准固态锂金属电池

相较于其他种类电解质, 反钙钛矿电解质的另

一个优势是对金属锂稳定性好, 因此, 可以用于金属锂负极保护, 抑制锂枝晶生长。最近, Yan 等使用 Li_3OCl 基准固态电解质与镍钴铝酸锂(NCA)正极和金属锂负极组装准固态锂金属电池^[28]。相对于标准的有机液态电解质(1.0 mol/L LiPF_6 in EC/DEC), 添加 Li_3OCl 反钙钛矿电解质层的准固态电解质表现出了更低的极化电压和更高的氧化电位, 所组装的准固态电池循环稳定性也得到了极大的提升。这显示出了反钙钛矿基准固态电解质应用于金属锂负极保护的巨大潜力。

为了更深入的探究反钙钛矿基准电解质对金属锂负极的保护机制, 我们利用反钙钛矿电解质层修饰铜箔, 使用光学显微镜原位观察金属锂的沉积过程^[29]。如图 3 所示, 金属锂沉积过程中仍然会生长出较小的金属锂枝晶刺穿反钙钛矿电解质层, 但随后刺穿的裂缝会发生自愈形成新的界面层, 从而抑制锂枝晶的进一步生长。相对于普通铜箔, 反钙钛矿电解质层修饰的铜箔表现出优秀的对锂循环稳定性和倍率性能, 最高电流密度可达 $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 在 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下可稳定循环 3 000 h 以上,

Coulombic 效率达 99.5%。利用反钙钛矿层修饰的铜箔组装的锂硫全电池也表现出了较好的循环性能和倍率性能, 在 5 C 倍率下循环 3 000 圈后容量仍保

留 80%, Coulombic 效率达 99.84%。以上结果均表现出了反钙钛矿基准固态电解质应用于准固态锂金属电池中的巨大潜力。

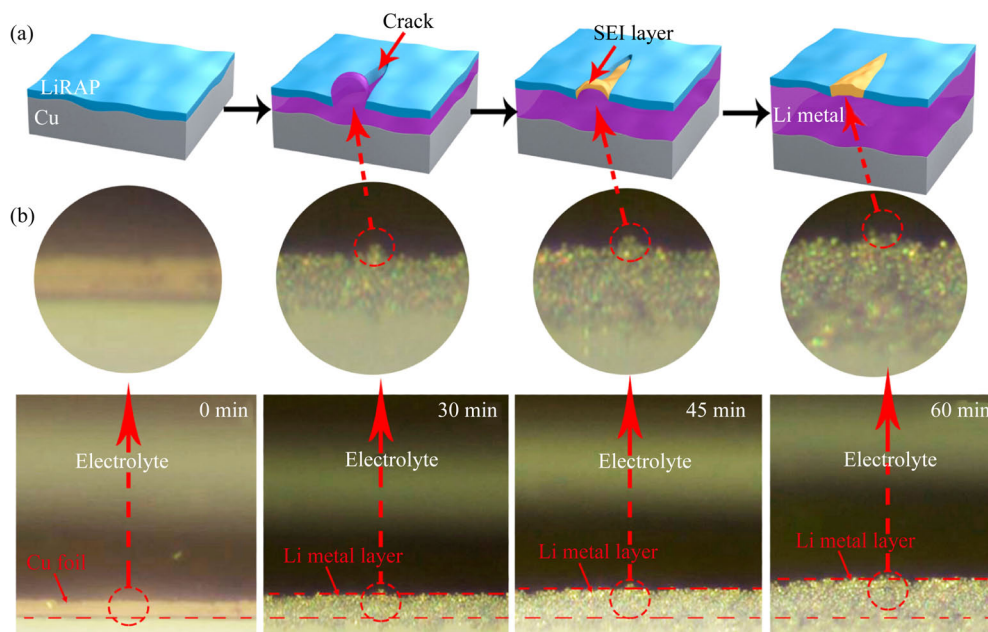


图3 金属锂在反钙钛矿电解质修饰铜箔沉积(a)示意图, (b)原位光学显微镜图^[29]

Fig. 3 Schematic of the SEI self-regulated mechanism of the LiM deposited on the LiRAP-ASEI/LiM/Cu substrate. (a) Schematic illustration of the growing process of LiM in the LiRAP-ASEI/LiM/Cu anode. (b) Operando optical microscopy images of LiRAP-ASEI/Cu foil^[29]

2.2 全固态锂电池

虽然反钙钛矿基准固态电解质组装的准固态锂金属电池表现出了较优秀的性能, 极大地提高了电池的能量密度, 但由于有机电解液的存在, 仍然面临着严重的安全问题。然而, 单纯的使用无机固态电解质, 电解质与电极材料间的界面相容性问题仍然难以解决。无机-聚合物复合电解质被认为是解决电解质材料与电极材料界面相容性问题的有效手段, 同时由于包含大分子聚合物, 复合电解质通常有较好的柔性, 可以组装具有柔性的全固态锂电池。

最近, 使用常见的聚氧化乙烯与反钙钛矿电

质 Li_2OHBr 粉末进行复合, 制备得到 $\text{PEO}/\text{Li}_2\text{OHBr}$ 复合固态电解质, 见图 4^[30]。反钙钛矿电解质 Li_2OHBr 粉末的添加, 提高了 PEO 聚合物电解质的离子电导率和机械强度, 60 °C 电导率可达 $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。同时, $\text{PEO}/\text{Li}_2\text{OHBr}$ 复合电解质表现出了较好的对金属锂循环稳定性, 提高的离子迁移速率以及较好的界面接触, 让金属锂均匀沉积, 避免锂枝晶的形成与生长。 $\text{PEO}/\text{Li}_2\text{OHBr}$ 复合固态电解质与磷酸铁锂正极和金属锂负极组装固态锂电池, 0.1 C 倍率下首圈放电容量可达 156.5 mAh/g。然而, 复合电解质的离子电导率还有待进一步提高, 与正极界面有待深入研究与优化以提高固态电池的循环稳定性。

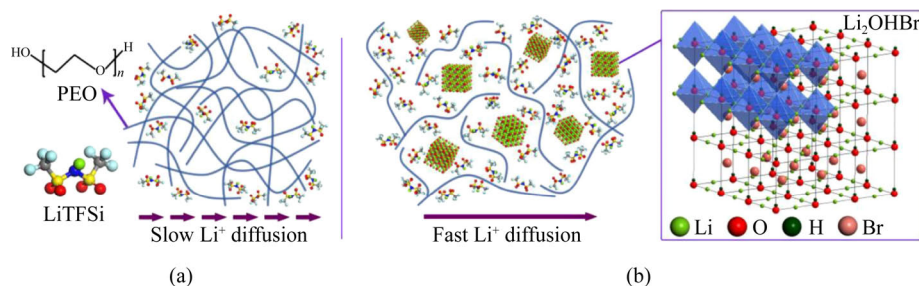


图4 聚合物固态电解质 PEO (a)和复合固态电解质 $\text{PEO}/\text{Li}_2\text{OHBr}$ 结构与导离子示意图(b)^[30]

Fig. 4 Schematic illustration of the design of solid polymer electrolytes of (a) PEO and (b) $\text{PEO}/\text{Li}_2\text{OHBr}$ fillers^[30]

虽然锂卤氢氧反钙钛矿电解质的离子电导率通常较低,但其对锂稳定性较好,如果与其他高电导率固态电解质结合,可以补偿目前大多数固态电解质对金属锂不稳定的问题。基于此,选用了离子电导率较高的 NASICON 型固态电解质磷酸锆铝锂(LAGP)为电解质片,使用熔融的反钙钛矿电解质 Li_2OHBr 涂在 LAGP 电解质一面,得到一层致密的保护层,使得电解质片可以与金属锂负极直接接触,并且抑制锂枝晶生长,见图 5^[31]。然而,由于 LAGP 电解质与正极材料间存在的界面问题,因此组装而成的全固态电池循环稳定性仍然较差。但这种方法

对于固态电池中对金属锂负极界面的改性研究仍然具有一定的启示意义。

2.3 薄膜固态电池

在固态锂电池的研究中,制备的无机固态电解质片的厚度大多都在 $500\ \mu\text{m}$ 以上,无法满足实际应用中能量密度与功率密度的需求。实际应用中,固态电解质层必须尽可能的薄,当电解质厚度降低至 $100\ \mu\text{m}$ 以下时所组装的固态锂电池才有可能与商用锂离子电池竞争。反钙钛矿电解质通常熔点较低,通过熔融法制备反钙钛矿电解质较易控制层厚至 $100\ \mu\text{m}$ 以下。最近, Xiao 等^[32]利

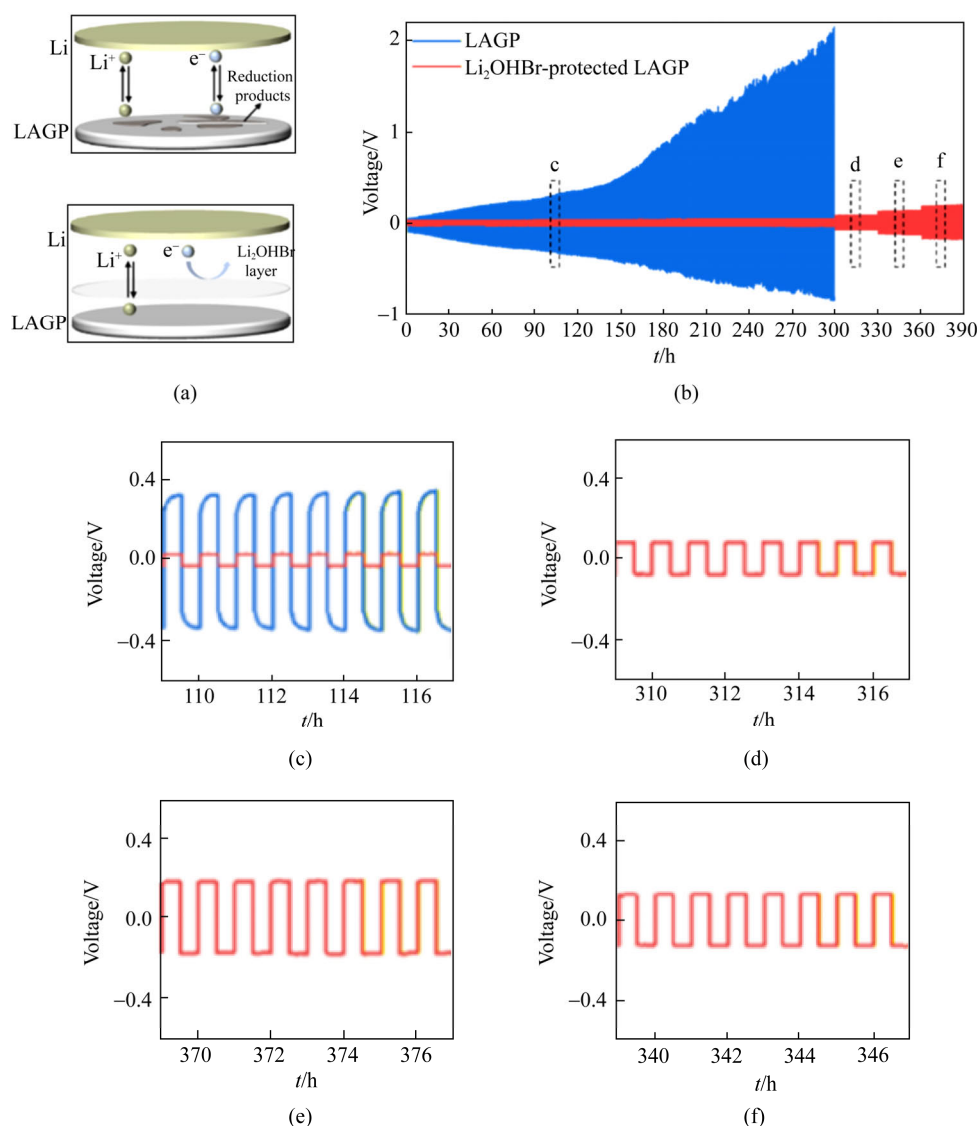


图 5 LAGP 与金属锂界面接触反应示意图(a); LAGP 和 Li_2OHBr 保护的 LAGP 对锂对称电池(b)循环图和不同时间段循环曲线放大图(c~f)^[31]

Fig. 5 Schematic diagram of the evolution of the interface between LAGP and Li metal(a); (b) The galvanostatic cycling of Li/LAGP/Li symmetric cell at current density of $0.05\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (300 h) and Li/Li₂OHBr/LAGP/Li₂OHBr/Li symmetric cell at current density of $0.05\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (300 h), $0.10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (30 h), $0.15\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (30 h) and $0.20\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (30 h); (c~f) Insets of the specific period of the galvanostatic cycling^[31]

用反钙钛矿电解质低熔点特性, 使用熔渗技术将反钙钛矿电解质粉末渗入电极中形成导离子网络, 形成较好的电极与电解质界面接触, 同时可以控制电解质层厚在 $25\ \mu\text{m}$ 以下, 整个全电池厚度控制在 $100\ \mu\text{m}$ 以下, 电池表现出较好的倍率性能和循环性能。

此外, 还可以通过薄膜沉积技术, 将电解质层的厚度控制到更低, 同时, 实现致密结合的固-固界面, 制备高能量密度的薄膜固态电池。如图 6 所示, 使用 Li_2O 与 LiCl 为原料按摩尔比 1:1 两相混合制作复合靶材, 通过脉冲激光沉积(PLD)技术制备反钙钛矿薄膜电解质, 制备的反钙钛矿薄膜电解质 Li_3OCl

室温电导率为 $2 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}^{[11]}$ 。在薄膜电解质两面同时沉积金属锂薄膜制备对金属锂对称电池, 并在 $1\ \text{mA}$ 充放电电流下可以稳定循环, 说明制备的反钙钛矿薄膜固态电解质对金属锂具有较好的界面相容性和稳定性。同时, 通过 PLD 技术一层一层的沉积石墨负极、反钙钛矿电解质和钴酸锂正极制备薄膜固态电池。在 $10\ \text{mA/g}$ 充放电电流下电池初始放电容量为 $120\ \text{mAh/g}$, 表明反钙钛矿电解质应用于薄膜固态电池的拥有巨大潜力, 然而, 电池循环稳定性还有待提高, 在循环 20 圈之后, 容量保留仅 55%, 薄膜电池中的界面问题还有待进一步的深入研究与优化。

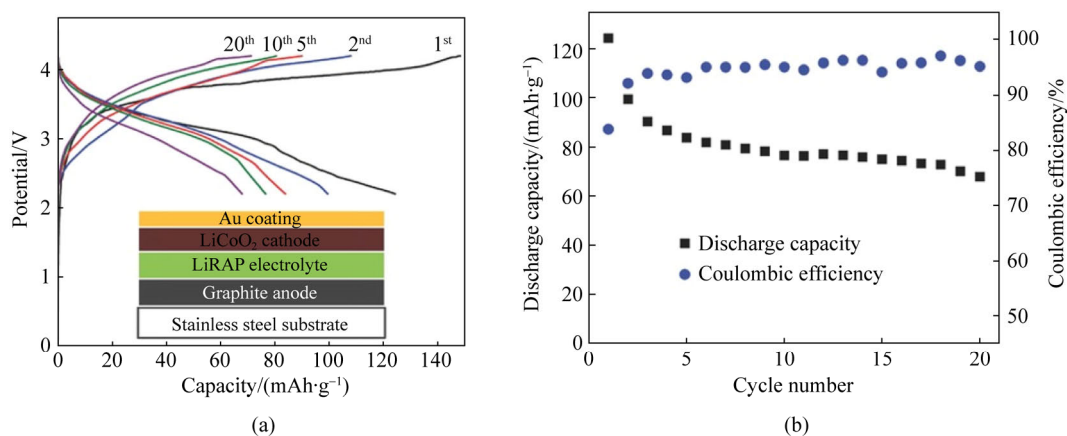


图 6 薄膜固态电池 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{OCl}/\text{graphite}$ 恒流充放电曲线(a)和(b)循环性能^[11]

Fig. 6 Galvanostatic charging–discharging curves of the solid-state LIB using the Li_3OCl film as an electrolyte, graphite as an anode (a), and LiCoO_2 as a cathode. The inset shows the schematic diagram of the multilayer film battery structure; (b) Cycling performance of the solid-state thin-film battery^[11]

3 结束语

相对于常见的氧化物电解质、硫化物电解质和卤化物电解质, 反钙钛矿电解质表现出了更好的综合性能, 特别是较低的熔点、较好的对金属锂稳定性等, 因而适合于开发准固态电池、全固态电池和薄膜固态电池。此外, 反钙钛矿电解质材料的制备成本较低、溶于水易于回收且分解产物对环境友好, 有望应用于固态电池并实现规模化制备。然而, 反钙钛矿电解质走向应用还面临一些问题与挑战亟需解决。

目前, 大多数反钙钛矿电解质的电导率仍然较低, 而高电导率的锂卤氧反钙钛矿由于结构不稳定, 难以实现大批量高重复性的制备。因此, 需要设计优化合成路线, 例如液相法合成, 实现高电导率反

钙钛矿固态电解质的高产率大批量制备工艺开发等。此外, 通过元素掺杂改性提高反钙钛矿电解质的结构稳定性也是重要的研究方向之一。同时, 由于卤族元素(Cl、Br)的存在, 反钙钛矿电解质在空气中容易吸水分解, 需要在干燥惰性气氛中制备、保存或使用, 极大的提升了反钙钛矿电解质的研究难度并阻碍其进一步发展。采用阴离子或小分子基团替换可能可以改善反钙钛矿电解质的空气稳定性, 例如富钠反钙钛矿 $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ 在空气中具有很好的稳定性^[20]。

尽管一些较易制备的锂卤氢氧反钙钛矿电解质和富钠反钙钛矿电解质的离子电导率不高, 但它们对金属锂(钠)较好的化学与电化学稳定性使得它们可以应用于金属锂(钠)电池, 例如作为金属锂(钠)负极表面一层人工固态电解质界面层(SEI), 抑制锂

(钠)枝晶的生长,使液态或准固态金属锂(钠)电池成为可能,这样可以进一步提高目前商用锂电池的能量密度。此外,由于目前大部分固态电解质,特别是硫化物和卤化物固态电解质对金属里稳定性差,无法与金属锂直接接触。因此,通过先进的镀膜技术,富锂(钠)反钙钛矿固态电解质可以作为这些高电导率的固态电解质与金属锂(钠)负极间的过渡缓冲层。

此外,由于反钙钛矿电解质材料中富含锂,且成本低、摩尔质量轻,可作为负极补锂添加剂, Li_2OHCl 的补锂容量可高达 $810\text{ mAh/g}^{[33]}$,是较为理想的补锂材料。此外,如果使用过渡金属元素替换锂位,可得到高理论比容量的正负极材料^[34]。反钙钛矿材料在储能电池领域表现出了巨大的发展潜力与应用前景。然而,目前反钙钛矿电解质与正极材料间的界面问题研究甚少,充放电过程中的容量衰减机制尚不清楚,应用之前仍有待进一步的深入研究与开发。

参考文献:

- [1] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(4): 16103.
- [2] MAUGER A, ARMAND M, JULIEN C M, et al. Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 353: 333–342.
- [3] ZHANG Z Z, SHAO Y J, LOTSCH B, et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(8): 1945–1976.
- [4] REDDY M V, JULIEN C M, MAUGER A, et al. Sulfide and oxide inorganic solid electrolytes for all-solid-state Li batteries: A Review[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(8): 1606.
- [5] LI X N, LIANG J W, YANG X F, et al. Progress and perspectives on halide lithium conductors for all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(5): 1429–1461.
- [6] ZHAO Y, DAEMEN L L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(36): 15042–15047.
- [7] KIM K J, BALAISH M, WADAGUCHI M, et al. Solid-state Li-metal batteries: challenges and horizons of oxide and sulfide solid electrolytes and their interfaces[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(1): 2002689.
- [8] ZHANG J, HAN J, ZHU J, et al. High pressure-high temperature synthesis of lithium-rich $\text{Li}_3\text{O}(\text{Cl}, \text{Br})$ and $\text{Li}_{3-x}\text{Ca}_x\text{OCl}$ anti-perovskite halides[J]. *Inorg Chem Commun*, 2014, 48: 140–143.
- [9] LI S, ZHU J, WANG Y, et al. Reaction mechanism studies towards effective fabrication of lithium-rich anti-perovskites Li_3OX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 284: 14–19.
- [10] LU X, WU G, HOWARD J W, et al. Li-rich anti-perovskite Li_3OCl films with enhanced ionic conductivity[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2014, 50(78): 11520–11522.
- [11] LU X, HOWARD J W, CHEN A, et al. Antiperovskite Li_3OCl superionic conductor films for solid-state Li-ion batteries[J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2016, 3(3): 1500359.
- [12] KOEDTRUAD A, PATINO M A, ICHIKAWA N, et al. Crystal structures and ionic conductivity in Li_2OHX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) antiperovskites[J]. *J Solid State Chem*, 2020, 286: 121263.
- [13] DENG Z, OU M, WAN J, et al. Local structural changes and inductive effects on ion conduction in antiperovskite solid electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(20): 8827–8835.
- [14] LI Y, ZHOU W, XIN S, et al. Fluorine-doped antiperovskite electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(34): 9965–9968.
- [15] WANG Y, WANG Q, LIU Z, et al. Structural manipulation approaches towards enhanced sodium ionic conductivity in Na-rich antiperovskites[J]. *J Power Sources*, 2015, 293: 735–740.
- [16] SUN Y, WANG Y, LIANG X, et al. Rotational cluster anion enabling superionic conductivity in sodium-rich antiperovskite Na_3OBH_4 [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(14): 5640–5644.
- [17] GAO L, ZHANG H, WANG Y, et al. Mechanism of enhanced ionic conductivity by rotational nitrite group in antiperovskite Na_3ONO_2 [J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(40): 21265–21272.
- [18] MUTSCHKE A, BERNARD G M, BERTMER M, et al. $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{H}$ -the first representative of the material class of sulfate hydrides[J]. *Angew Chemie-Int Ed*, 2021, 60(11): 5683–5687.
- [19] GAO S, BROUX T, FUJII S, et al. Hydride-based antiperovskites with soft anionic sublattices as fast alkali ionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 201.
- [20] FAN S, LEI M, WU H, et al. A Na-rich fluorinated sulfate anti-perovskite with dual doping as solid electrolyte for Na metal solid state batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 87–94.
- [21] SONG A-Y, XIAO Y, TURCHENIUK K, et al. Protons enhance conductivities in lithium halide hydroxide/lithium oxyhalide solid electrolytes by forming rotating hydroxy groups[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(3): 1700971.
- [22] SONG A Y, TURCHENIUK K, LEISEN J, et al. Understanding Li-ion dynamics in lithium hydroxychloride (Li_2OHCl) solid state electrolyte via addressing the role of protons[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(8): 1903480.
- [23] DENG Z, RADHAKRISHNAN B, ONG S P. Rational composition optimization of the lithium-rich $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ anti-perovskite superionic conductors[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(10): 3749–3755.
- [24] ZHANG Y, ZHAO Y, CHEN C. Ab initio study of the stabilities of and mechanism of superionic transport in lithium-rich antiperovskites[J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(13): 134303.
- [25] EMLY A, KIOUPAKIS E, VAN DER VEN A. Phase stability and transport mechanisms in antiperovskite Li_3OCl and Li_3OBr superionic conductors[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(23): 4663–4670.
- [26] HANGHOFFER I, REDHAMMER G J, ROHDE S, et al. Untangling the structure and dynamics of lithium-rich anti-perovskites envisaged as solid electrolytes for batteries[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(22): 8134–8144.
- [27] HOOD Z D, WANG H, SAMUTHIRA PANDIAN A, et al. Li_2OHCl

- crystalline electrolyte for stable metallic lithium anodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(6): 1768–1771.
- [28] YAN C, XU R, QIN J L, et al. 4.5 V High-voltage rechargeable batteries enabled by the reduction of polarization on the lithium metal anode[J]. *Angew Chem-Int Ed*, 2019, 58(43): 15235–15238.
- [29] HAN B, FENG D Y, LI S, et al. Self-regulated phenomenon of inorganic artificial solid electrolyte interphase for lithium metal batteries[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(5): 4029–4037.
- [30] YE Y, DENG Z, GAO L, et al. Lithium-rich anti-perovskite Li_2OHBr -based polymer electrolytes enabling an improved interfacial stability with a three-dimensional-structured lithium metal anode in all-solid-state batteries[J]. *ACS App Mater Interfaces*, 2021, 13(24): 28108–28117.
- [31] GAO L, ZHAO R, HAN S, et al. Antiperovskite ionic conductor layer for stabilizing the interface of NASICON solid electrolyte against Li metal in all-solid-state batteries[J]. *Batteries Supercaps*, 2021, 4(9): 1491–1498.
- [32] XIAO Y, TURCHENIUK K, NARLA A, et al. Electrolyte melt infiltration for scalable manufacturing of inorganic all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Nat Mater*, 2021, 20: 984–990.
- [33] GUO L, XIN C, GAO J, et al. The electrolysis of anti-perovskite Li_2OHCl for prelithiation of high-energy-density batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2021, 60(23): 13013–13020.
- [34] LAI K T, ANTONYSHYN I, PROTS Y, et al. Anti-perovskite Li-battery cathode materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(28): 9645–9649.