

反钙钛矿型 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的电化学稳定性和 离子运输的第一性原理计算

刘 波¹, 钟 微¹, 蒋达国¹, 伍冬兰¹, 方 成¹, 肖志鹏¹, 施思齐²

(1. 井冈山大学数理学院, 江西 吉安 343009; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要: 基于簇阴离子的反钙钛矿超离子导体由于其在可充电电池固态电解质中的应用前景而引起了人们的兴趣。但是, 对其安全性和稳定性至关重要的热力学性能关注甚少。采用第一性原理计算系统地研究了反钙钛矿型 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 材料的电子结构、相稳定性、电化学稳定性、界面兼容性、机械性能和离子运输性质。计算结果表明, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 在 0 K 下是热力学亚稳态且宽带隙的电子绝缘体, 其在高压下是不稳定的。然而, 相应的分解产物 XBH_4 ($X=Li, Na$) 具有宽的电化学稳定窗口, 可以保护固态电解质。此外, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的低迁移势垒分别为 0.34 eV 和 0.35 eV, 室温离子电导率可达 10^{-4} S/cm。超卤素的旋转促进了锂/钠离子的运动, 从而提高了其离子电导率。这些发现为进一步设计高性能固态电解质提供了理论指导。

关键词: 反钙钛矿固态电解质; 电化学稳定性; 离子运输; 第一性原理计算

中图分类号: TM912; TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1873-12
网络出版时间: 2025-05-30



全固态电池是最有希望取代锂离子电池的储能设备之一。由于固态电解质的相对惰性, 取代了锂离子电池中易燃且易挥发的有机电解质, 因此固态电池比锂离子电池具有更高的能量密度和安全性^[1]。虽然固态电解质和有机电解质的化学性质大不相同, 但基本要求是相似的, 固态电解质需要满足的基本性质^[2]: 1) 具有电子绝缘性; 2) 具有足够大的离子电导率以实现高功率输出; 3) 与电极材料在化学上兼容; 4) 具有足够宽的电化学窗口以覆盖电池的工作电压。目前已经报道了许多种类的固态电解质材料, 包括氧化物、硫化物、卤化物、硼氢化物和磷酸盐等, 其中每一类材料都有优缺点。例如, 锂基卤化物和硫化物固态电解质具有高离子电导率但电化学窗口很窄, 它们对锂金属负极不稳定。氧化物固态电解质与电极的界面相容性较差, 锂枝晶在氧化物中沿晶界快速生长。因此, 要进一步开发出更高能量密度、更长循环寿命和更高安全

性的全固态电池, 必须设计出综合性能优异的固态电解质材料。

近年来, 研究人员报道了一类新的富锂(钠)反钙钛矿离子导体具有高离子电导率、低电子电导率、宽电化学窗口、良好的界面兼容性和机械性能以及环境友好等优点, 这引起了极大关注^[3-4]。反钙钛矿 ABX_3 具有立方结构, 其中 X 为一价阳离子, B(负二价)和 A(负一价)为阴离子。A 阴离子位于 ABX_3 立方结构的中心, 该立方结构的三维骨架由 BX_6 八面体组成。B 在八面体的中心, 也是立方结构的顶点。由于反钙钛矿材料具有独特的结构特征, 可以在 X、B 和 A 位点进行取代或掺杂, 这有利于其性质的灵活调控。目前, 反钙钛矿材料的研究主要集中在理论研究和实验合成的几种富锂(钠)反钙钛矿体系上^[5]。这些反钙钛矿材料对碱金属离子具有高离子导电性和大带隙。Zhao 等^[6]报道了 Li_3OCl 在室温下的离子电导率为 0.85×10^{-3} S/cm,

收稿日期: 2025-01-02。 修订日期: 2025-02-19。

基金项目: 国家自然科学基金(12464032); 江西省自然科学基金(20232BAB201032)。

第一作者: 刘 波(1990—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 刘 波(1990—), 男, 博士, 副教授;

施思齐(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-02. Revised date: 2025-02-19.

First author: LIU Bo (1990—), male, Ph.D, Associate Professor.

E-mail: liubo@jgsu.edu.cn

Correspondent author: LIU Bo (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

SHI Siqi (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liubo@jgsu.edu.cn; sqshi@shu.edu.cn

迁移势垒为 0.26 eV。通过卤素原子混合, $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 中离子电导率提高到 $1.94 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 相应的迁移势垒降低到 0.18 eV。随后, Chen 等^[7]采用第一性原理计算分析预测了反钙钛矿 Li_3OA ($\text{A}=\text{Cl}, \text{Br}$) 在室温下相对于 Li_2O 和 LiA 是亚稳的, 并发现了一种具有极低迁移势垒的间隙哑铃输运机制。同时, 反钙钛矿 $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 的出现也启发了钠基类似物的研究。2015 年, 反钙钛矿 Na_3OA ($\text{A}=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 在实验上成功合成, 且具有低熔点 ($\sim 250^\circ\text{C}$)。遗憾的是, Na_3OA 的最佳离子电导率在 200°C 时为 $1.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 室温下为 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$, 远低于锂基类似物的离子电导率, 无法满足固态电池电解质应用要求 ($>10^{-4} \text{ S/cm}$)^[8]。虽然结构优化后的离子电导率仍然很低, 但这表明 Na_3OA 具有较高的结构耐受性, 可能存在化学成分调控对离子电导率的影响。

理论上已经预测了在 A 位取代阴离子簇的富锂反钙钛矿, 它们具有低活化能和高离子电导率。基于以下考虑, BH_4 、 AlH_4 和 BF_4 等超卤素簇阴离子是取代卤素提高离子电导率的潜在选择^[9]: 1) 与卤素具有相似的化学性质; 2) 更大的通道尺寸具有更大的半径; 3) 簇阴离子的旋转运动促进 Li^+/Na^+ 传导 (“桨轮”效应)。Fang 等^[10]设计了一组基于簇阴离子的富锂反钙钛矿, 包括 Li_3OBH_4 , $\text{Li}_3\text{O}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, Li_3SBF_4 和 $\text{Li}_3\text{O}(\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, 证明了簇阴离子的热激发振动模式和由大簇与小卤素阴离子混合产生的大通道可以实现锂离子的快速迁移。其中 Li_3OBH_4 和 $\text{Li}_3\text{O}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 的室温离子电导率都约为 10^{-4} S/cm , 迁移势垒为 0.3 eV; Li_3SBF_4 的离子电导率为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 迁移势垒为 0.21 eV; 而 $\text{Li}_3\text{O}(\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 的离子电导率为 $1.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 更低的迁移势垒为 0.176 eV。虽然关于簇阴离子的富锂反钙钛矿材料的实验报道很少, 但是最近有研究报道了簇阴离子的富钠反钙钛矿材料的实验结果。Sun 等^[9]通过固相反应成功合成了反钙钛矿结构 Na_3OBH_4 , 在室温下的离子电导率为 $4.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (328 K 的离子电导率为 $1.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$), 比 Na_3OA ($\text{A}=\text{Cl}, \text{Br}$) 高出约 5 个数量级。中子衍射结果和理论计算表明, BH_4 簇阴离子的旋转有利于钠离子的迁移。此外, 研究人员采用密度泛函理论(DFT)预测了一些簇阴离子基反钙钛矿超离子导体具有低活化能和高离子电导率的特性^[11–12]。因此, 结构调控是提高反钙钛矿材料离子电导率的一种有效方法。然而, 据我们所知, 目前还没有关于反钙钛

矿 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 材料的相稳定性、电化学稳定性和界面兼容性的理论研究。

本工作采用第一性原理计算研究了反钙钛矿 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 材料的电子结构、相稳定性和电化学稳定性、界面反应性、机械性能和离子输运机理。首先, 讨论了构建多组分相图来评估所研究材料的内在热力学和化学稳定性(对锂/钠金属负极)。基于电子能带结构和锂/钠巨电位相图, 评价了 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 在外加电位作用下的电化学稳定性。其次, 通过计算弹性常数来研究 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 的力学特性。计算出的剪切模量可以与材料防止形成锂/钠枝晶的能力联系起来。最后, 计算研究了 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 的离子运输路径和迁移势垒, 揭示其高离子电导率与 BH_4 阴离子的旋转有关。本工作计算 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 的热力学稳定性和离子输运性质的方法都已程序化, 可以用于指导高性能固态电解质的设计。

1 方法

基于 DFT 的所有计算都是在广义梯度近似(GGA)方法下使用 Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函进行的, 同时采用投影缀加波(PAW)来描述电子与离子之间的相互作用^[13], 该计算方法是在第一性原理计算软件包 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)中实现的^[14]。平面波的截断能设为 520 eV。晶体结构经过完全弛豫, 直到每个原子力和能量的收敛标准分别小于 $0.02 \text{ eV/\AA}$ 和 10^{-5} eV 。

为了开发和设计高性能固态电解质材料, 本课题组建立并发布了电化学储能材料设计平台 (bmaterials.cn)^[15]。该平台旨在解决多学科协作中数据、算法和工具复杂性与高学习成本问题^[16–17], 围绕新材料研究活动的各个环节, 通过模块化、易扩展和控制流与数据流解耦的工作流系统, 为不同角色的研究人员(如材料计算用户、材料专家、组件开发者和平台资源管理者)提供用户友好的多层次扩展接口服务, 降低计算资源集成的难度和人员协作的学习成本, 促进各学科研究人员共同参与材料研究活动, 构建一个开放、友好、互利共生的新材料研发生态环境。平台目前集成了组内自研的多尺度计算工具, 包括离子通道筛选(BVSE 程序^[18]、CAVD 程序^[19]等)、构型筛选(EICE 程序^[20]、无机–聚合物复合固体电解质离子电导率计算程序^[21])、基于蒙特卡罗模拟的离子导体热力学与动力学特性计算

程序^[22]、相图构建(ESW 程序)^[23]和晶体结构识别(ACSI 程序)^[24], 以及离子输运特性^[25]、电化学窗口^[26]、材料构效关系和材料原型数据与知识库供用户搜索下载。

利用该平台, 首先通过测定所有 $X-O-B-H$ ($X=Li, Na$) 化合物的组分-能量坐标的凸包, 构建了 0 K 时 $X-XBH_4-O_2$ 相图。所有相的形成能都是基于 DFT 计算的, 并通过公式中的原子数进行归一化。利用归一化的形成能, 在组合空间中寻找凸包能 (E_{null}) 来评估 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 材料的相稳定性。其次, 对于材料的电化学稳定性, 利用锂(钠)巨电势相图计算 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 固体电解质对电极的电化学窗口^[27]。在此方法中, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的巨电势 ϕ :

$$\phi[c, \mu_x] = E[c] - n_x[c] \mu_x \quad (1)$$

式中: c 、 $E[c]$ 、 $n_x[c]$ 和 μ_x 分别为固态电解质材料的成分、DFT 总能量、组分 c 的 x 浓度和 x 化学势($x=Li, Na$)。

同时, 采用 Richards 等^[28]之前报道的计算方法评估 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 固体电解质与正极材料的化学稳定性, 最低反应能量 ΔE 由产生最大反应驱动力的混合比例 x 来决定, 即:

$$\Delta E(c_{cathode}, c_{X_3OBH_4}) = \min_{x \in [0,1]} \{ E_{pd}[xc_{X_3OBH_4} + (1-x)c_{cathode}] - xE[c_{X_3OBH_4}] - (1-x)E[c_{cathode}] \} \quad (2)$$

式中: $E[c_{cathode}]$ 和 $E[c_{X_3OBH_4}]$ 分别为正极材料和 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的 DFT 能量; E_{pd} 为化学反应相平衡的生成物 c 对应的 DFT 能量; x 为正极材料与 X_3OBH_4 的混合比例。

为了分析 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 中的离子输运机制, 可以结合键价和计算(BVSE)和第一性原理轻推弹性能带(CI-NEB)方法来研究锂/钠离子扩散通道和迁移势垒。锂/钠离子在 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 中的离子电导率和扩散系数分别通过式(3)和式(4)获得^[29]:

$$\sigma = D \left(\frac{nZ^2 e^2}{k_B T} \right) \quad (3)$$

$$D = l^2 v \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (4)$$

式中: n 、 Z 、 l 、 E_a 、 T 、 k_B 和 v 分别为单位体积内可移动离子的数目、离子的整数电荷($Z=1$)、离子迁移距离、迁移势垒、温度、Boltzmann 常数和频率(10^{13} Hz)。

2 结果与讨论

2.1 原子结构和电子性质

如图 1 所示, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的晶体结构为典型的反钙钛矿 X_3BA , 其中 A、B 和 X 位点分别被 BH_4 团簇、O 和碱金属 X ($X=Li, Na$) 原子占据。每个 O 原子位于角 Li(Na) 连接的 $Li_6(Na_6)$ 八面体的中心, BH_4 封装在八面体之间。 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 均为立方晶系, 空间群 $Pm\bar{3}m$, 单胞结构由 3 个 Li 或 Na 原子, 1 个 O 原子, 1 个 B 原子和 4 个 H 原子组成。原子结构经过充分优化后, Li_3OBH_4 的晶格常数为 $a=b=c=4.01$ Å; 而 Na_3OBH_4 的晶格常数 $a=b=c=4.60$ Å, 与 Du 等^[30]的实验值符合较好, 误差值在 2% 以内。B—H 键的长度为 $1.05 \sim 1.29$ Å, 与 $NaBH_4$ 和 $LiBH_4$ 中的 B—H 键的长度一致^[31-32]。

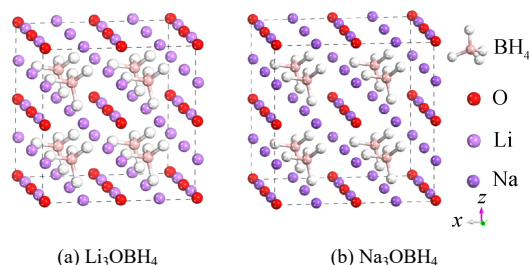


图 1 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 固体电解质的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞晶体结构图, 单胞以 BH_4 位点为中心, OX_6 构成八面体部分

Fig. 1 Crystal structure of $2 \times 2 \times 2$ supercell of X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) solid electrolyte with BH_4 site as the center and OX_6 as the octahedral part

表 1 列出了每个原子周围的 Bader 有效电荷。对于 Li_3OBH_4 化合物, Li、O、B 和 H 原子的 Bader 电荷分别为 +0.88、-1.67、+1.64 和 -0.65。而对于 Na_3OBH_4 化合物, Na、O、B 和 H 原子的 Bader 电荷分别为 +0.82、-1.53、+1.64 和 -0.64。此外, 电子从 X ($X=Li, Na$) 原子转移到 O 原子, 从 B 原子转移到 H 原子, BH_4 基团总共从 $X-O$ 框架中获得 0.98 和 0.93 个电子。这一结果与 BH_4 簇是一种具有更强的接受电子能力的超卤素相一致。因此, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的化学组成可以认为是 2 部分: 带正电的 $X-O$ 主体晶格和 $[BH_4]^-$ 的超卤素簇阴离子。

对于一种有前途的固体电解质, 必须高度保证电子绝缘, 以消除电解质内部的电子输运。计算了 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的电子能带结构和态密度(DOS)来评估其电子绝缘性能。考虑到 GGA-PBE 交换相关泛函低估了 HOMO-LUMO 隙, 为了获得更精确的电子带隙, 电子能带结构计算采用高级的 SCAN

meta-GGA 泛函^[33]。由图 2 可见, Li_3OBH_4 的间接带隙为 4.93 eV, 其价带最大值(VBM)和导带最小值(CBM)分别位于第一布里渊区的 Q 点和 F 点。而 Na_3OBH_4 的直接带隙为 3.02 eV, 其价带最大值(VBM)和导带最小值(CBM)均为位于第一布里渊区的 G 点。通常认为价带最大值(VBM)和导带最小值(CBM)是固态电解质氧化还原电位的上界。此外, 固体电解质界面(SEI)和最优的包覆层或钝化层可

表 1 通过 DFT 计算获得 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 的优化晶格参数($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)以及括号中的 X 射线衍射数据和 Bader 电荷分析

Table 1 Optimized lattice parameters ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) of X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) are obtained by DFT calculation along with the X-ray diffraction data in parentheses and Bader charge analysis

System	Lattice parameters	Bader charge
Li_3OBH_4	$a=b=c=4.01 \text{ \AA}$	Li (+0.88) O (−1.67)
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	B (+1.64) H (−0.65)
Na_3OBH_4	$a=b=c=4.60 \text{ \AA}$ (4.63 $\text{\AA}$) ^[9]	Na (+0.82) O (−1.53)
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	B (+1.64) H (−0.64)

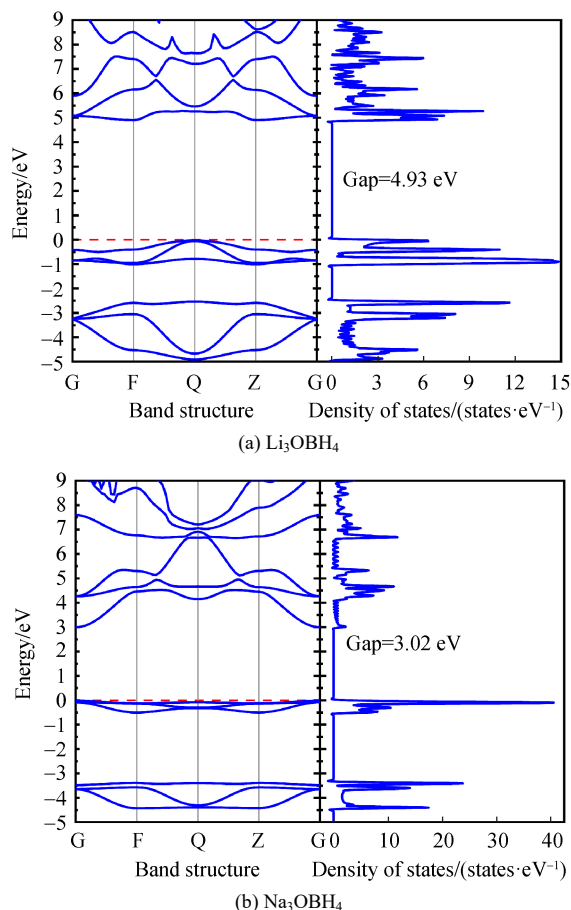


图 2 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 材料的电子能带结构与态密度(其中红色虚线代表 Fermi 能级)

Fig. 2 Electron band structure and state density of X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) materials (Red dashed lines represent Fermi levels)

以在更宽的电化学窗口内增强固态电解质的电化学稳定性。大带隙意味着 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 是可以忽略电子导电性的绝缘体, 可以确保宽的电化学窗口, 可以有效地阻止电子泄漏, 防止电极腐蚀。

2.2 电化学稳定性

同时, 材料的相稳定性是材料设计中普遍考虑的因素, 用来评价材料实验合成的可行性和复杂程度。如图 3a 和 3c 所示, 基于 DFT 计算的能量分别构建了 $\text{Na}-\text{NaBH}_4-\text{O}_2$ 和 $\text{Li}-\text{LiBH}_4-\text{O}_2$ 相图, 通过计算 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 化合物的凸包能量(E_{hull})来评估它们的相稳定性。计算获得 Li_3OBH_4 和 Na_3OBH_4 的 E_{hull} 分别为 52.4 meV/atom 和 110.7 meV/atom, 表明 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 在 0 K 时是热力学不稳定的。由于 E_{hull} 值相对较小, 因此可能通过外部条件(如高温、高压和高熵等)的调控来稳定化合物。Sun 等^[9] 已经通过简单的固相反应成功地合成了 Na_3OBH_4 , 利用固体核磁共振(NMR)和 X 射线衍射(XRD)证实 Na_3OBH_4 结晶成立方反钙钛矿结构, 且无畸变。此外, 通过第一性原理计算获得的固态电解质亚稳相, 如 Li_2OHCl (10 meV/atom)^[27], $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (27 meV/atom)^[34], $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (21 meV/atom)^[35] 和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (25 meV/atom)^[36], 这些固态电解质在实验上上都被成功合成。

然后, 通过构建锂(钠)巨电位相图来评估材料的电化学稳定性。这种方法以前应用于几种氧化物和硫化物, 其中一些预测后来得到了实验验证^[37]。当固体电解质与电极接触时, 它们之间良好的电化学稳定性是实现固态电池低阻抗和长循环寿命的关键。在放电过程中, 锂(钠)化学势从阳极向阴极逐渐减小, 固体电解质在阳极附近发生还原, 在阴极附近发生氧化, 形成 SEI 层。稳定的钝化 SEI 层对防止固体电解质进一步分解和减少空间电荷层起着至关重要的作用。利用式(1), 基于构建的 $\text{X}-\text{O}-\text{B}-\text{H}$ 四元体系的锂(钠)巨电位相图, DFT 计算得到的 X_3OBH_4 ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}$) 在锂化/脱锂化过程中的电压分布和相平衡, 如图 3b 所示。可以观察到, 当氧化电压高于 0.93 V 时, Li_3OBH_4 会被氧化成 LiHO 、 LiBH_4 和 Li_3BO_3 相。另一方面, 当还原电压低于 0.53 V 时, Li_3OBH_4 会发生还原反应, 其被锂化并分解为 $\text{Li}(\text{BH})_6$ 、 Li_3BO_3 和 LiH 产物。类似地, 当氧化电压高于 0.41 V 时, Na_3OBH_4 将被氧化成 Na_3BO_3 、 NaHO 和 NaBH_4 产物(见图 3d)。

而 Na_3OBH_4 在 0 V 时对钠金属在热力学上是稳定的, 因此被认为与钠金属负极接触是稳定的, 可以

用作潜在的钠金属负极保护层。计算获得 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的电化学窗口范围分别为 0.53~0.93 V

和 0~0.41 V (表 S1 列出了该材料的电化学还原电位、氧化电位及其平衡相)。

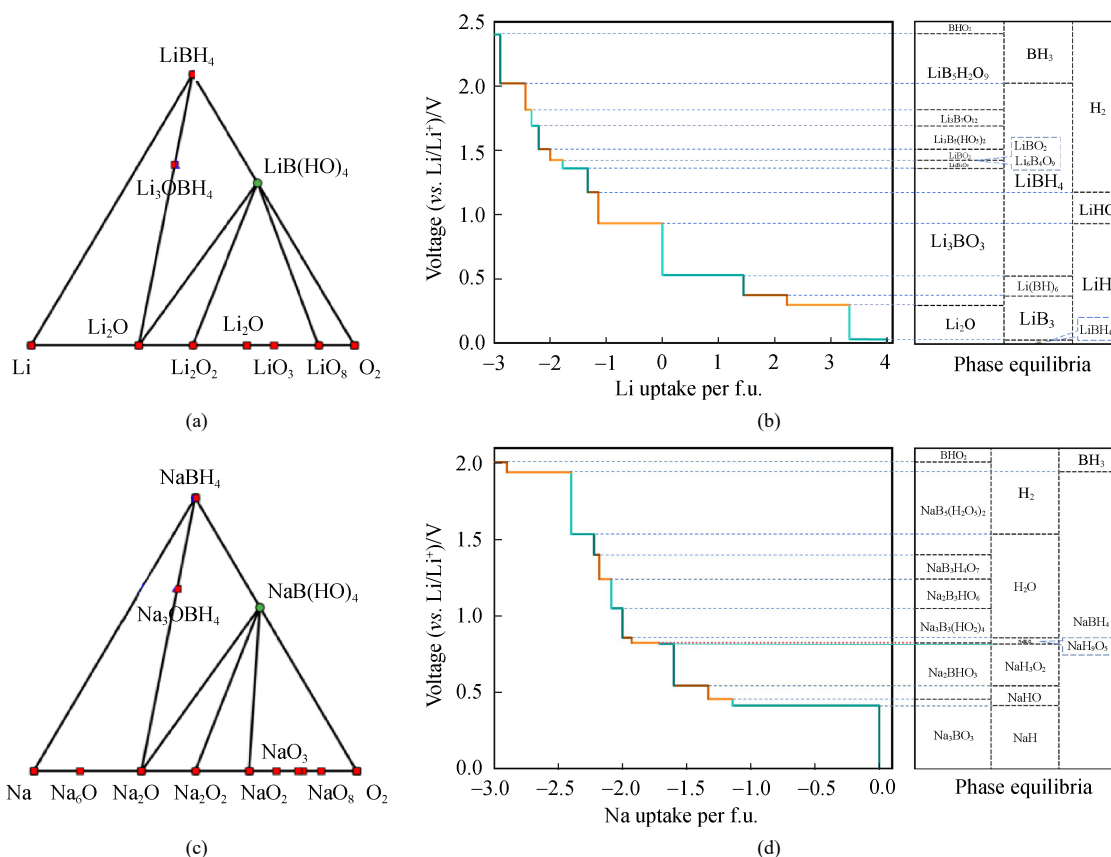


图 3 (a, c) $X-O-B-H$ ($X=Li, Na$) 四元相图, 稳定化合物用绿点表示, 而亚稳态化合物用红点表示, X_3OBH_4 用红色字体标记; (b, d) Li_3OBH_4 和 Na_3OBH_4 化合物在不同电位下的电压分布和相平衡

Fig. 3 (a, c) $X-O-B-H$ ($X=Li, Na$) quaternary phase diagram, stable compounds are represented by green dots, metastable compounds are represented by red dots, and X_3OBH_4 is marked by red font. (b, d) Voltage distribution and phase equilibrium of Li_3OBH_4 and Na_3OBH_4 compounds at different potentials

表 2 总结了已报道的反钙钛矿、氢硼化物、硫化物和氧化物固态电解质的电化学窗口, 如 Li_3OBr (0~2.9 V)、 Na_3OBr (0~1.79 V)、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (1.71~2.14 V)、 $Na_{10}GeP_2S_{12}$ (1.70~2.16 V) 和 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (0.05~2.91 V) 等^[27, 29, 38-41]。需要说明的是, 上述锂(钠)巨电位相图对材料的电化学稳定性分析纯粹是基于分解反应的热力学驱动力, 没有考虑分解或氧化还原反应的动力学, 但已知在确定分解反应的程度方面是重要的。分解产物的形貌、电子电导率和离子电导率以及施加的电流都会影响材料的分解反应动力学。例如, 对于 XBH_4 ($X=Li, Na$), 计算预测该相大约在 2 V vs. Li/Li^+ (Na/Na^+) 下被氧化, 这与实验上循环伏安法结果相反(氧化电压稳定性高达 5 V)^[42]。可能原因是 $LiBH_4$ 的分解是动力学缓慢的, 反应只发生在高温^[43], 低估的电化学窗口可能是由于阴离子分解缓慢。实验报道了循环伏

安法测定的 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS) 的电化学稳定窗口为 0~5 V^[36], 比锂巨电位相图计算的 1.7~2.1 V 更宽。这表明 LGPS 在高锂和低锂化学势下的有利分解产物(电子绝缘), 使得分解反应动力学缓慢, 而不顾有利的分解驱动力, 并且钝化了电解质表面, 显著延长了其实验电化学窗口。

与 LGPS 固态电解质非常相似, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 材料也可能出现分解反应的缓慢动力学。在低锂(钠)化学势下, 由于 XHO 、 XBH_4 和 X_3BO_3 的分解产物具有良好的电子绝缘性能, 形成的界相可以通过钝化正极材料的界面来阻止 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 进一步氧化。同时, 在非常高的锂化学势下(对锂金属负极), Li_3OBH_4 将被强烈还原为 LiB 、 Li_2O 和 LiH 电子绝缘相。这些形成相对锂金属负极电化学稳定, 具有较好的锂离子扩散能力。这些形成的固相界面的微观结构有待进一步的实验研究来验

证。因此, 尽管 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 材料在非常高和非常低的锂化学势下热力学不稳定, 但由于分解反应动力学的限制, 电子绝缘但离子导电的界面相可以有效地钝化 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 表面, 并在一定程度上增强其电化学稳定性^[44]。

2.3 化学稳定性

X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 与正极材料界面的化学稳定性也被评价为 2 种接触材料的伪相体系, 重要的是要知道 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 和正极材料是否发生放热反应, 这可能在电池制备过程中发生热处理或在充电过程中发生。在这里, 选择了几种常见的正极材料: 层状氧化物 XMO_2 ($X=Li, Na; M=Co, Ni, Mn, Cr$), 尖晶石 $LiMn_2O_4$, 橄榄石 $LiFePO_4$ 和氟化聚阴离子材料 $X_3V_2(PO_4)_2F_3$ 等。为了确定 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 与正极材料界面在不同充放电状态下的化学稳定性, 选定正极材料处于完全放电

和半充电状态, 利用式(2), 计算了 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 与不同正极材料之间的相互反应能, 如图 4 所示。表 S2~S5 总结了 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 与正极材料界面的相互反应能和相平衡情况。在图 4a 中, 各类正极材料与 Li_3OBH_4 的化学反应序列依次为 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_2F_3$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiCrO_2$, 表明 $LiMnO_2$ 和 $LiCrO_2$ 正极与 Li_3OBH_4 材料更兼容。类似地, 各类正极材料与 Na_3OBH_4 的化学反应顺序为 $NaNiO_2$ 、 $NaCoO_2$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_2FO_2$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 、 $NaMnO_2$ 、 $NaCrO_2$, 表明 $NaMnO_2$ 和 $NaCrO_2$ 正极与 Na_3OBH_4 材料更兼容(图 4b)。特别地, 完全放电状态下的 $NaCrO_2$ 正极与 Na_3OBH_4 不会发生化学反应, 表现出明显的热力学界面兼容性。总的来说, $XCrO_2$ ($X=Li, Na$) 过渡金属氧化物与不同类型的固态电解质界面最兼容, 这与 Lacivita 等^[38]的预测结果一致。

表 2 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的还原电压、氧化电压和平衡相, 并与典型的反钙钛矿、氢硼化物、硫化物和氧化物固态电解质的电化学窗口的比较

Table 2 Reduction voltage and oxidation voltage and equilibrium phases of X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) were compared with the electrochemical windows of typical anti-perovskites, borohydrides, sulfides and oxide solid electrolytes

Solid-state electrolyte	Electrochemical window (vs. X/X^+) /V	Equilibria phase at reduction potential	Equilibria phase at oxidation potential
Li_3OBH_4	0.53–0.93	$LiH, Li_3BO_3, Li(BH)_6$	$LiHO, LiBH_4, Li_3BO_3$
Na_3OBH_4	0–0.41	Na_3OBH_4	$NaHO, NaBH_4, Na_3BO_3$
$LiBH_4$ ^[38]	0.54–2.07	LiB, LiH	$Li(BH)_6, H_2$
$NaBH_4$ ^[38]	0.02–2.07	$Na(BH)_6, NaH$	$Na(BH)_6, H_2$
Li_3OBr ^[39]	0–2.90	Li_3OBr	$Li_2O_2, LiBr$
Na_3OBr ^[38]	0–1.79	Na_3OBr	$Na_2O_2, NaBr$
Li_2OHCl ^[27]	0.82–3.15	$LiH, LiCl, Li_2O$	$LiH_2ClO_5, H_2O, LiCl$
Li_2OHBr ^[29]	0.80–3.15	$LiH, LiBr, Li_2O$	$Li_4H_3BrO_3, Br$
Li_3OCl ^[40]	0–2.55	Li_3OCl	$Li_2O_2, LiCl$
$Li_{10}GeP_2S_{12}$ ^[41]	1.71–2.14	Li_4GeS_4, Li_2S, P	Li_3PS_4, GeS_2, S
$Na_{10}GeP_2S_{12}$ ^[38]	1.70–2.16	Na_3PS_4, Na_4GeS_4	GeS, Na_3PS_4, Na_2S
Li_3PS_4 ^[41]	1.71–2.31	Li_2S, P	P_2S_5, S
Na_3PS_4 ^[38]	1.39–2.45	Na_3P, Na_2S	P_2S_5, S
$Li_7P_3S_{11}$ ^[41]	2.28–2.31	Li_3PS_4, P_4S_9	P_2S_5, S
Li_6PS_5Cl ^[41]	1.71–2.01	$Li_2S, LiCl, P$	$Li_3PS_4, LiCl, S$
Li_2PO_2N ^[41]	0.68–2.63	$Li_3P, LiPN_2, Li_2O$	$P_3N_5, Li_4P_2O_7, N_2$
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ^[41]	0.05–2.91	Zr_3O, La_2O_3, Li_2O	$Li_2O_2, La_2O_3, Li_6Zr_2O_7$

与反钙钛矿 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 材料相反, X_3OR ($X=Li, Na; R=Cl, Br, I$) 材料对所有完全放电的正极材料要么没有化学反应, 要么反应驱动力较小 ($|\Delta E_{\min}| < 0.1$ eV/atom), 表明正极材料和 X_3OR 材料之间具有显著的界面化学兼容性。从完全放电到半充电状态的正极材料, 观察到反钙钛矿型 X_3OR 材料与半充电正极的化学反应性增加。值得注意的是, 在给出的反钙钛矿型固态电解质中, Li_2OHCl 对所有放电和半充电正极材料均表现出最

好的化学稳定性。此外, 聚阴离子正极 $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ 似乎与固态电解质(包括 $NaBH_4$ 和 Na_3PS_4) 有一定的兼容性, 计算预测获得较低的化学反应能 ($|\Delta E_{\min}| = 0.048$ eV/atom 和 0.035 eV/atom)。然而, 氢硼化物 XBH_4 和硫化物 X_3PS_4 ($X=Li, Na$) 固态电解质对所有放电和半充电正极材料表现出显著增加的化学活性。事实上, 理论计算预测了硫化物固态电解质与正极材料之间易发生界面副反应, 且在实验中观察到界相层, 从而导致高的界面阻抗并降低固态电池

的容量、倍率和循环性能。为了解决上述这些重要问题,许多研究都集中在抑制界面副反应以提高全固态电池的电化学性能。固态电池正极表面包覆层是一种公认的策略,通过防止直接物理接触来增强正极材料和固态电解质之间的界面稳定性。因此,

如果能够确定界面包覆层材料筛选的定量标准,并找出包覆层材料的结构、组分与性能之间的构效关系^[45],将对实验有着非常重要的指导意义,为以后全固态电池正极包覆层材料的设计、制备和优化提供必要的信息。

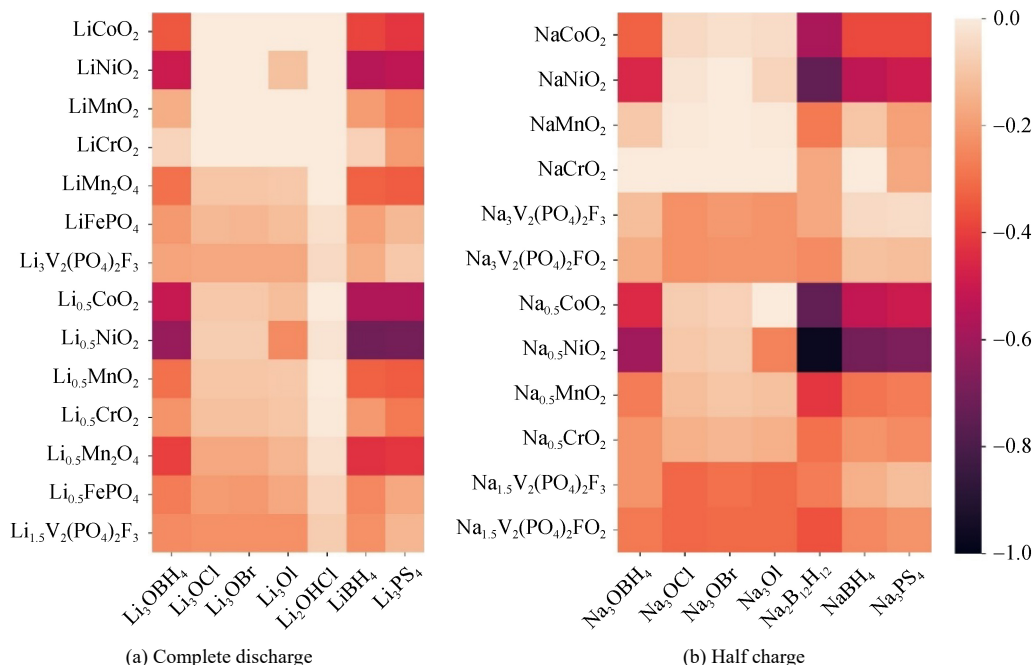


图 4 在完全放电和半充电状态下,预测的固态电解质材料和各种正极材料之间的最大化学反应能的热图(颜色条的单位为 eV/atom)

Fig. 4 Heat maps of the predicted maximum chemical reaction energy between solid electrolyte materials and various cathode materials at full discharged and half-charged (The unit of the color bar is eV/atom)

2.4 力学性质

弹性常数的测量对于研究材料的弹性特性至关重要,决定了材料如何对外力产生反应。这里,计算了 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的弹性常数,验证了其力学稳定性。根据玻恩弹性理论,弹性常数在线弹性范围内构成对称的 6×6 张量矩阵[式(5)]。由于对称性,立方 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 晶体的独立弹性常数降为 3 个。表 3 总结了 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的弹性常数和力学性能^[30, 46–48]。计算结果表明,2 种反钙钛矿材料具有较高的抗压缩性, Li_3OBH_4 的 C_{11} (66.48 GPa) 和 C_{12} (8.96 GPa), C_{44} (26.05 GPa); Na_3OBH_4 的 C_{11} (75.12 GPa), C_{12} (20.17 GPa) 和 C_{44} (25.17 GPa), 这与 Du 等^[30] 计算所得的 $C_{11}=67.1$ GPa、 $C_{12}=18.9$ GPa 和 $C_{44}=24.5$ GPa 基本一致。 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的弹性常数均为正,符合 Born–Huang^[49] 稳定性标准 $C_{11} > 0$ 、 $C_{12} > 0$ 、 $C_{44} > 0$ 、 $C_{11}-C_{12} > 0$ 、 $C_{11}+2C_{12} > 0$, 证实了 2 种材料的力学稳定性。此外,固态电解质材料的弹性性能也是设计固态电池的关键参数。为了研究材料的韧性或脆性,计算了 2 个基本参数,

即体积模量 B 和剪切模量 G ^[50]。体积模量 B 、剪切模量 G 和杨氏模量 E 和泊松比 ν 的计算公式为:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (6)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (7)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (8)$$

$$G_R = \frac{5}{\frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}}} \quad (9)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (10)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (11)$$

式中： B 、 G 、 G_V 、 G_R 、 E 和 ν 依次为体积模量、剪切模量、Voigt 剪切模量、Reuss 剪切模量、杨氏模量和泊松比。

晶体材料的体积模量 B 与原子键拉伸的弹性阻力有关，剪切模量 G 表示在外力作用下对塑性变形的阻力。表 3 中列出的 B 、 E 和 G 的值，反映反钙钛矿 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 化合物都是刚性的。当评估一种材料的脆性和韧性时，泊松比 ν 是需要考虑的

一个关键因素。 Li_3OBH_4 和 Na_3OBH_4 研究的 ν 值分别为 0.13 和 0.22，表明所选择的材料是脆性的。 B/G 是定义材料脆性和韧性的一个重要因素。 B/G 截止值为 1.75^[51]，如果 B/G 的值小于 1.75，材料将显示脆性行为；如果 B/G 值大于 1.75，材料则显示韧性行为。2 种材料的 B/G 值分别为 1.04 和 1.48，均小于 1.75。证实 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 是脆性的，这与泊松比的计算结果一致。由表 3 的对比可知， X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 计算得到的 B 、 E 、 G 模量均远大于锂(钠)金属甚至 Li_3PS_4 电解质^[52]，说明 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 可以有效阻断锂(钠)枝晶的生长，在电极/固态电解质界面处具有良好的机械接触。

表 3 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$)、 Na_3OBr 和锂/钠金属的弹性刚度常数 C_{ij} 、体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 和泊松比 ν
Table 3 Elastic stiffness constant C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E and Poisson's ratio ν of X_3OBH_4 ($X=Li, Na$), Na_3OBr and Li/Na metal

System	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B/Pa	G/GPa	E/GPa	ν	B/G
Li_3OBH_4	66.48	8.96	26.05	27.75	26.98	61.13	0.13	1.04
Na_3OBH_4	75.12	20.17	25.17	38.48	26.04	63.75	0.22	1.48
Na_3OBH_4 ^[30]	67.10	18.90	24.50	35.00	24.40	59.30	0.217	1.44
Na_3OBr ^[46]	62.20	15.70	20.40	31.20	21.50	52.50	0.22	1.48
Li ^[47]	14.60	13.80	11.50	13.92	2.20	6.26	0.42	6.32
Na ^[48]	9.00	7.00	5.00	8.00	3.00	8.00	0.34	2.67

2.5 离子输运

除了电子性能和稳定性外，评价反钙钛矿材料在全固态电池中实际应用的关键指标是其离子电导率。He 等^[15]融合了多精度的“几何分析–键价和”计算方法及第一性原理轻推弹性能带计算分析无机化合物中离子输运通道，建立了固体电解质高通量筛选平台(SPSE)，为用户提供了一个开放的 web 界面来访问离子输运特性的数据库和计算工具。实验上，根据中子衍射结果表明了 Na_3BH_4 材料中 BH_4 基团的旋转与离子扩散有着密切关系。为了进一步阐明 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 中离子运输机制，采用第一性原理弹性能带方法计算了 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 中锂/钠离子的迁移势垒。通过构建一个 $2 \times 2 \times 2$ 的 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 超胞结构，从超胞晶格位置移除 1 个 X^+ ($X=Li, Na$) 来构建 X ($X=Li, Na$) 空位，这里只考虑了 1 个 X ($X=Li, Na$) 空位的迁移，并找出了 X^+ ($X=Li, Na$) 的 3 种可能的迁移路径：Path-1、Path-2 和 Path-3，如图 5a 和 5c 所示。图 5b 和 5d 为 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 中的 Li^+ 和 Na^+ 沿着 3 条迁移路径相应的迁移势垒。在 Li_3OBH_4 化合物中， Li^+ 通过 Path-1 和 Path-2 的迁移势垒更低，都约为 0.34 eV；而 Path-3 的迁移势垒为 0.46 eV。 Li_3OBH_4 室温的离子

电导率为 1.0×10^{-4} S/cm (接近理论模拟 Li_3OCl 的 1.2×10^{-4} S/cm)。对于 Na_3OBH_4 化合物， Na^+ 沿着 Path-1 的迁移势垒最低，为 0.35 eV；而沿着 Path-2 和 Path-3 的迁移势垒更大，分别约为 0.48 eV 和 0.47 eV，这与 Sun 等^[9]的报道结果(0.39 eV)一致。此外，考虑到 BH_4 基团可能的不同取向，对 Na_3OBH_4 体系考虑了 2 种不同的初始结构，一种是 BH_4 中的 H 原子指向 O 原子，另一种是 H 原子指向 Na 原子。计算得到 2 种结构的钠离子迁移势垒接近，表明该体系中不同 BH_4 排布方向对离子输运影响较小。还发现 BH_4 阴离子基团的桨轮机制(即 BH_4 的自由旋转)可以有效降低该体系中钠离子迁移势垒，而在离子迁移过程中固定 BH_4 将获得更高的钠离子迁移势垒(0.55 eV)。表 S6 总结了一些反钙钛矿材料的离子电导率和活化能以及相应的测试条件。其中 Na_3OBH_4 室温的离子电导率可达 4.4×10^{-3} S/cm (0.25 eV)，而 Na_3ONO_2 高温的离子电导率为 3.7×10^{-4} S/cm (0.39 eV)。通过将 BH_4^- 与卤族元素(Cl, Br, I)混合，进一步引入化学无序，可以提高 Na_3OBH_4 的室温离子电导率^[53]。阴离子基团与载流子迁移的耦合旋转可以有效降低载流子迁移的迁移势垒。因此，当超离子导体中含有阴离子

簇时, 在寻找和设计新的快速离子导体时, 桨轮机制应该是一个重要的因素, 这在寻找新的候选材料

(如 Li_3PS_4 、 $Li_2B_{12}H_{12}$ 、 Li_3SbF_4 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_3SbCl_4 等) 中得到了证实^[54–56]。

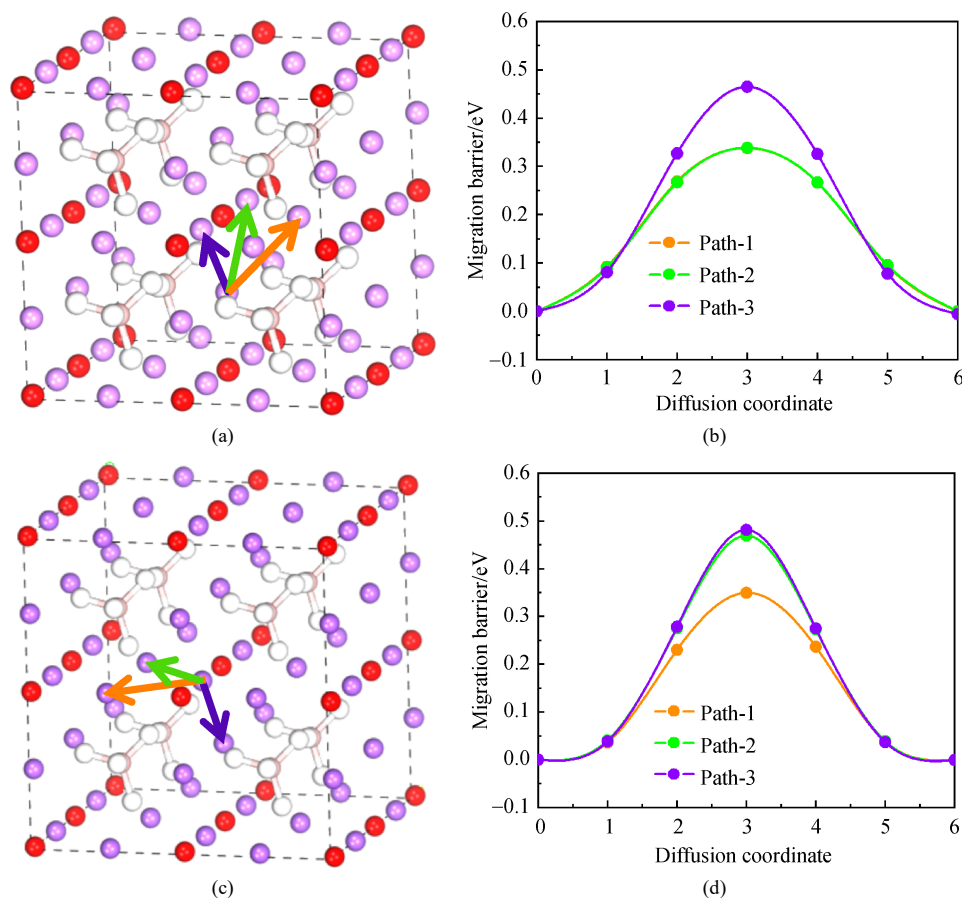


图 5 (a–b) Li_3OBH_4 中锂离子迁移路径和迁移势垒。(c–d) Na_3OBH_4 中钠离子的迁移路径和迁移势垒(橙色、绿色和紫色箭头分别表示离子迁移路径的 3 个方向)

Fig. 5 (a–b) Lithium ion migration path and migration barrier in Li_3OBH_4 . (c–d) Migration paths and barriers of sodium ions in Na_3OBH_4 (The orange, green, and purple arrows represent the three directions of the ion migration path, respectively)

3 结论

通过第一性原理计算系统地研究了反钙钛矿型 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的电子性质、相稳定性、电化学稳定性、化学稳定性、力学性质和离子输运机制。计算结果表明 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 晶体结构是亚稳态的, 具有宽带隙的电子绝缘体。在电化学氧化条件下, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 热力学不稳定, 在相对较高的电压下容易被氧化。然而, 分解产物可能在界面形成保护层, 防止电解质进一步反应, 并提供改进的电化学稳定性。此外, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 与典型的正极材料表现出良好的界面兼容性。计算的力学性能分析表明, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 具有脆性。但是, 它们相对较大的剪切模量, 表明它们对锂/钠金属枝晶生长稳定。通过 CI-NEB 计算, X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 显示出较低的迁移势垒。总之, 这些理

论结果将有助于更好地理解 X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) 的热力学和动力学过程, 为实验上进一步开发高性能固态电解质提供理论指导。

补充材料

本文的电子补充材料见网络版(<https://link.cnki.net/urlid/11.2310.tq.20250530.1040.005>)。

参考文献:

- [1] FAMPRIKIS T, CANEPA P, DAWSON J A, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries[J]. Nat c, 2019, 18: 1278–1291.
- [2] ZHANG S, MA J, DONG S M, et al. Designing all-solid-state batteries by theoretical computation: A review[J]. Electrochem Energy Rev, 2023, 6(1): 4.
- [3] DAWSON J A, FAMPRIKIS T, JOHNSTON K E. Anti-perovskites for solid-state batteries: Recent developments, current challenges and future prospects[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(35): 18746–18772.

- [4] DENG Z, NI D X, CHEN D C, et al. Anti-perovskite materials for energy storage batteries[J]. *InfoMat*, 2022, 4(2): e12252.
- [5] XIA W, ZHAO Y, ZHAO F P, et al. Antiperovskite electrolytes for solid-state batteries[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(3): 3763–3819.
- [6] ZHAO Y S, DAEMEN L L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(36): 15042–15047.
- [7] CHEN M, EMLY A, KIOUPAKIS E, VAN DER VEN A. Anharmonicity and phase stability of antiperovskite Li_3OCl [J]. *Phys Rev B*, 2014, 91:214306.
- [8] WANG Y G, WANG Q F, LIU Z P, et al. Structural manipulation approaches towards enhanced sodium ionic conductivity in Na-rich antiperovskites[J]. *J Power Sources*, 2015, 293: 735–740.
- [9] SUN Y L, WANG Y C, LIANG X M, 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.
- [10] FANG H, JENA P. Li-rich antiperovskite superionic conductors based on cluster ions[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114(42): 11046–11051.
- [11] ZHAO Q F, GUO J P, SU M Y, et al. Design principles for rotational cluster anion $[\text{BH}_4]^-$ promote superionic conductivity in sodium-rich antiperovskite Na_3OBH_4 [J]. *J Phys Chem C*, 2022, 126(38): 16546–16555.
- [12] SUN M C, SUN C Q, WANG Y, et al. Theoretical investigation of Li-rich anti-perovskite with cluster anion for solid electrolytes[J]. *Solid State Ion*, 2023, 403: 116395.
- [13] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [14] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [15] HE B, CHI S T, YE A J, et al. High-throughput screening platform for solid electrolytes combining hierarchical ion-transport prediction algorithms[J]. *Sci Data*, 2020, 7(1): 151.
- [16] HIMANEN L, GEURTS A, FOSTER A S, et al. Data-driven materials science: Status, challenges, and perspectives[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(21): 1900808.
- [17] SCHAARSCHMIDT J, YUAN J, STRUNK T, et al. Workflow engineering in materials design within the BATTERY 2030+ project[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(17): 2102638.
- [18] HE B, MI P H, YE A J, et al. A highly efficient and informative method to identify ion transport networks in fast ion conductors[J]. *Acta Mater*, 2021, 203: 116490.
- [19] HE B, YE A J, CHI S T, et al. CAVD, towards better characterization of void space for ionic transport analysis[J]. *Sci Data*, 2020, 7(1): 153.
- [20] SHI W, HE B, PU B W, et al. Software for evaluating long-range electrostatic interactions based on the Ewald summation and its application to electrochemical energy storage materials[J]. *J Phys Chem A*, 2022, 126(31): 5222–5230.
- [21] DING Y Q, HE B, WANG D, et al. Software for evaluating ionic conductivity of inorganic–polymer composite solid electrolytes[J]. *Energy Mater Adv*, 2023, 4: 41.
- [22] 刘金平, 蒲博伟, 邹喆义, 等. 基于蒙特卡罗模拟的离子导体热力学与动力学特性[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(3): 878–896.
LIU Jinping, PU Bowei, ZOU Zheyi, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2022, 11(3): 878–896.
- [23] LIN S, LIN Y X, HE B, et al. Reclaiming neglected compounds as promising solid state electrolytes by predicting electrochemical stability window with dynamically determined decomposition pathway[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(45): 2201808.
- [24] HE B, MENG Y, GONG Z M, et al. EMFDTW: An automated crystallographic identification tool supporting multiple comparison criteria[J]. *Cryst Growth Des*, 2024, 24(13): 5559–5568.
- [25] ZHANG L W, HE B, ZHAO Q, et al. A database of ionic transport characteristics for over 29 000 inorganic compounds[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(35): 2003087.
- [26] WANG X Y, HE B, LIU B, et al. A database of electrochemical stability windows containing over 1500 solid-state inorganic compounds[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(44): 2406146.
- [27] LIU B, HU Q L, GAO T Y, et al. Computational insights into the ionic transport mechanism and interfacial stability of the Li_2OHCl solid-state electrolyte[J]. *J Materiomics*, 2022, 8(1): 59–67.
- [28] RICHARDS W D, MIARA L J, WANG Y, et al. Interface stability in solid-state batteries[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(1): 266–273.
- [29] LIU B, LIAO P G, SHI X W, et al. Theoretical insights into interfacial stability and ionic transport of Li_2OHBr solid electrolyte for all-solid-state batteries[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(53): 34627–34633.
- [30] DU P H, ZHANG C Z, SUN J, et al. Phase stability, strong four-phonon scattering, and low lattice thermal conductivity in superatom-based superionic conductor Na_3OBH_4 [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(42): 47882–47891.
- [31] BLANCHARD D, NALE A, SVEINBJÖRNSSON D, et al. Nanoconfined LiBH_4 as a fast lithium ion conductor[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(2): 184–192.
- [32] OUYANG L Z, CHEN W, LIU J W, et al. Enhancing the regeneration process of consumed NaBH_4 for hydrogen storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(19): 1700299.
- [33] SUN J W, RUZSINSZKY A, PERDEW J P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional[J]. *Phys Rev Lett*, 2015, 115(3): 036402.
- [34] CHU I H, NGUYEN H, HY S, et al. Insights into the performance limits of the $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ superionic conductor: A combined first-principles and experimental study[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(12): 7843–7853.
- [35] DENG Z, ZHU Z Y, CHU I H, et al. Data-driven first-principles methods for the study and design of alkali superionic conductors[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(1): 281–288.
- [36] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- [37] HAN F D, ZHU Y Z, HE X F, et al. Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(8): 1501590.
- [38] LACIVITA V, WANG Y, BO S H, et al. Ab initio investigation of the stability of electrolyte/electrode interfaces in all-solid-state Na batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(14): 8144–8155.
- [39] HUSSAIN F, LI P, LI Z Y, et al. Ion conductivity enhancement in anti-spinel Li_3OBr with intrinsic vacancies[J]. *Adv Theory Simul*, 2019, 2(3): 1800138.
- [40] 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.
- [41] ZHU Y Z, HE X F, MO Y F. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: Insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(42): 23685–23693.
- [42] UNEMOTO A, YASAKU S, NOGAMI G, et al. Development of

- bulk-type all-solid-state lithium-sulfur battery using $LiBH_4$ electrolyte[J]. 2014, 105(8): 083901.
- [43] MOHTADI R, ORIMO S I. The renaissance of hydrides as energy materials[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(3): 16091.
- [44] GAO Y, SUN S Y, ZHANG X, et al. Amorphous dual-layer coating: Enabling high Li-ion conductivity of non-sintered garnet-type solid electrolyte[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(15): 2009692.
- [45] LIU B, SHI X W, GU L H, et al. Insights into $LiMXO_4F$ ($M-X = Al-P$ and $Mg-S$) as cathode coatings for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(39): 44859–44868.
- [46] RAMANNA J, YEDUKONDALU N, RAMESH BABU K, et al. Ab initio study of electronic structure, elastic and optical properties of anti-perovskite type alkali metal oxyhalides[J]. *Solid State Sci*, 2013, 20: 120–126.
- [47] XU Z M, CHEN R H, ZHU H. A Li_2CuPS_4 superionic conductor: A new sulfide-based solid-state electrolyte[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(20): 12645–12653.
- [48] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. 2013, 1(1): 011002.
- [49] MOUHAT F, COUDERT F X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems[J]. *Phys Rev B*, 2014, 90(22): 224104.
- [50] SHEIN I R, IVANOVSKII A L. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB_2 -like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2008, 20(41): 415218.
- [51] PUGH S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *Lond Edinb Dublin Philos Mag J Sci*, 1954, 45(367): 823–843.
- [52] YANG Y H, WU Q, CUI Y H, et al. Elastic properties, defect thermodynamics, electrochemical window, phase stability, and Li^+ mobility of Li_3PS_4 : Insights from first-principles calculations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(38): 25229–25242.
- [53] AHIAMI E, DAWSON J A, KUDU U, et al. Mechanochemical synthesis and ion transport properties of Na_3OX ($X = Cl, Br, I$ and BH_4) antiperovskite solid electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2020, 471: 228489.
- [54] HE X F, ZHU Y Z, MO Y F. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15893.
- [55] KWEON K E, VARLEY J B, SHEA P, et al. Structural, chemical, and dynamical frustration: Origins of superionic conductivity in *closo*-borate solid electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(21): 9142–9153.
- [56] ZHANG Z Z, LI H, KAUP K, et al. Targeting superionic conductivity by turning on anion rotation at room temperature in fast ion conductors[J]. *Matter*, 2020, 2(6): 1667–1684.

First Principles Calculation on Electrochemical Stability and Ion Transport of Antiperovskite Type X_3OBH_4 ($X=Li, Na$)

LIU Bo¹, ZHONG Wei¹, JIANG Daguo¹, WU Donglan¹, FANG Cheng¹, XIAO Zhipeng¹, SHI Siqi²

(1. College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, Jiangxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Extended Abstract

Introduction Compared with organic lithium-ion batteries, all-solid-state batteries are expected to improve battery safety and energy density simultaneously. They have attracted extensive attention. The ideal solid electrolyte material should have the basic properties of electronic insulation, wide electrochemical window, good interface compatibility and high ionic conductivity. Many types of solid electrolyte materials are reported, including oxides, sulfides, halides, borohydrides and phosphates, each of which has advantages and disadvantages. For instance, lithium-based halide and sulfide solid electrolytes have a high ionic conductivity but a narrow electrochemical window, and they are unstable to lithium metal negatives. The interface compatibility between oxide solid electrolyte and electrode is poor, and lithium dendrites grow rapidly along the grain boundary in oxide solid electrolyte. To further develop all-solid-state batteries with a higher energy density, a longer cycle life and a higher safety, solid electrolyte materials with excellent comprehensive performance must be designed. Anti-perovskite superionic conductors based on cluster anions have attracted much attention due to their potential applications in solid electrolytes for rechargeable batteries. However, little theoretical studies on the phase stability, electrochemical stability and interface compatibility of anti-perovskite X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) materials have been reported yet. In this work, the electronic structure, phase stability, electrochemical stability, interface compatibility, mechanical properties and ion transport properties of anti-perovskite X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) materials were systematically investigated via first-principles calculation.

Methods All the calculations were performed based on density functional theory (DFT) by a projector augmented wave method, as implemented in the Vienna ab initio Simulation Package (VASP). The generalized gradient approximation (GGA) with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) was applied to treat the electronic exchange–correlation interactions. The cutoff energy was set to 520 eV. The crystal structure was fully relaxed until the convergence criteria for each atomic force and energy were less than 0.02 eV/Å and 10^{-5} eV, respectively. Based on electrochemical energy storage materials design platform (bmaterials.cn), the phase stability and interfacial stability (including electrochemical and chemical stability) of X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) were evaluated.

Results and discussion The results show that X_3OBH_4 ($X=Li, Na$) is a thermodynamically metastable and wide-band insulator at 0 K, which is unstable at a high pressure. Based on the energy calculated by DFT, the phase diagrams of $Na-NaBH_4-O_2$ and

Li-LiBH₄-O₂ are constructed, respectively, and the calculated E_{hull} of Li₃OBH₄ and Na₃OBH₄ is 52.4 meV/atom and 110.7 meV/atom, respectively. X₃OBH₄(X=Li, Na) is thermodynamically unstable at 0 K. Since the E_{hull} value is relatively small, it is possible to stabilize the compound through the regulation of external conditions such as high temperature, high pressure and high entropy. Based on the lithium (sodium) giant potential phase diagram of the constructed X-O-B-H quaternary system, the voltage distribution and phase equilibrium of X₃OBH₄(X=Li, Na) in the process of lithiation/delithiation are calculated by DFT. The electrochemical window range of X₃OBH₄(X=Li, Na) is 0.53–0.93 V and 0–0.41 V, respectively. The corresponding decomposition product XBH₄(X=Li, Na) has a wide electrochemical stability window, which can protect the solid electrolyte. The calculated moduli of B , E and G of X₃OBH₄ (X=Li, Na) are greater than those of lithium (sodium) metal or even Li₃PS₄ electrolyte, indicating that X₃OBH₄ (X=Li, Na) can effectively block the growth of lithium (sodium) dendrites and has a good mechanical contact at the electrode/solid electrolyte interface. In addition, the low migration barriers of X₃OBH₄(X=Li, Na) are 0.34 eV and 0.35 eV, respectively, and the ionic conductivity at room temperature can reach 10⁻⁴ S/cm. The rotation of the superhalogen promotes the movement of the lithium/sodium ions, thereby increasing their ionic conductivity.

Conclusions The electronic properties, phase stability, electrochemical stability, chemical stability, mechanical properties and ion transport mechanism of the anti-perovskite type X₃OBH₄(X=Li, Na) were systematically investigated *via* first-principles calculation. The results showed that the crystal structure of X₃OBH₄(X=Li, Na) could be a metastable electronic insulator with a wide band gap. Under electrochemical oxidation conditions, X₃OBH₄(X=Li, Na) could be thermodynamically unstable and easily oxidized at relatively high voltages. However, the decomposition products could form a protective layer at the interface, preventing the electrolyte from further reacting and providing an improved electrochemical stability. In addition, X₃OBH₄(X=Li, Na) also had a good interface compatibility with typical cathode materials. The calculated mechanical properties indicated that X₃OBH₄(X=Li, Na) was brittle. However, their relatively large shear modulus indicated that they could be stable for lithium/sodium metal dendrites growth. By CI-NEB calculation, X₃OBH₄(X=Li, Na) showed a low migration barrier. In summary, these theoretical results could favor to better understand the thermodynamic and kinetic processes of X₃OBH₄(X=Li, Na), and provide a theoretical guidance for the development of high-performance solid electrolytes.

Keywords antiperovskite solid electrolyte; electrochemical stability; ion transport; first principles calculations