

富钠反钙钛矿型固态电解质的简易合成与电化学性能

彭林峰 曾子琪 孙玉龙 贾欢欢 谢佳

Facile synthesis and electrochemical properties of Na-rich anti-perovskite solid electrolytes

Peng Lin-Feng Zeng Zi-Qi Sun Yu-Long Jia Huan-Huan Xie Jia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 228201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201227

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201227>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硫离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能

Microstructural and electrochemical properties of sulfur ion implanted nanocrystalline diamond films

物理学报. 2019, 68(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190394>

氮/硫共掺杂多孔碳纳米片的制备及其电化学性能

Nitrogen/sulfur co-doped porous carbon nanosheets and its electrochemical performance

物理学报. 2018, 67(23): 238103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181524>

多孔碳纳米球的制备及其电化学性能

Preparation and electrochemical performance of porous carbon nanosphere

物理学报. 2017, 66(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.048101>

应力对锂离子电池中空碳包覆硅负极电化学性能的影响

Effect of stress on electrochemical performance of hollow carbon-coated silicon snode in lithium ion batteries

物理学报. 2019, 68(12): 120201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182279>

专题：固态电池中的物理问题

富钠反钙钛矿型固态电解质的简易
合成与电化学性能*彭林峰¹⁾²⁾ 曾子琪¹⁾ 孙玉龙¹⁾ 贾欢欢¹⁾³⁾ 谢佳^{1)†}

1) (华中科技大学电气与电子工程学院, 强电磁工程与新技术国家重点实验室, 电力安全与高效湖北省重点实验室, 武汉 430074)

2) (华中科技大学物理学院, 武汉 430074)

3) (华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

(2020 年 7 月 31 日收到; 2020 年 10 月 5 日收到修改稿)

全固态钠电池兼具高安全和低成本的潜在优势, 是储能领域的热点发展技术之一. 高性能固态电解质是实现全固态钠电池的关键因素. 近年来, 反钙钛矿型锂/钠离子导体因高离子电导率和灵活的结构设计, 已经受到广泛关注. 然而, 富钠反钙钛矿型 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) 的合成复杂、室温离子电导率偏低、且电化学性能研究较少. 本文通过简单合成路径得到纯相反钙钛矿型 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$, 经过 100 °C 热处理之后, 其离子电导率在 100 °C 可达 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上. 然而, 随着温度降低, 离子电导率会发生跳变. 通过固态核磁共振 (NMR) 分析, 表明该现象可能与材料复杂的结构对称性和钠位变化有关. 同时, 对 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 在全固态钠电池中的可行性进行了评估. 研究表明, $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 材料不具有“亲钠性”, 通过离子液体对界面进行修饰后, $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 展现出良好的钠金属相容性, 组装的 $\text{TiS}_2/\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}/\text{Na-Sn}$ 全电池首次放电比容量为 $190 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 本文促进了对反钙钛矿型 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 结构和性质的理解, 并初步探究了其作为钠离子固态电解质的应用前景.

关键词: 固态电池, 钠离子电解质, 反钙钛矿, 电化学性能**PACS:** 82.45.Xy, 82.33.Pt, 82.45.Gj, 66.30.H-**DOI:** 10.7498/aps.69.20201227

1 引言

锂离子电池因高能量密度、高功率密度、长循环寿命等优势, 在近几十年得到迅速发展^[1]. 尤其是 2019 年诺贝尔化学奖授予三位在锂电行业具有杰出贡献的科学家, 更体现了锂离子电池对现代社会发展的深远影响^[2]. 但由于锂资源的限制, 导致其成本较高, 促使电池行业积极寻找新的技术以替代锂离子电池. 考虑到钠资源丰富, 且钠与锂具有相似的化学性质, 钠离子电池作为替代锂离子电池的技术之一已经吸引了越来越多的关注^[3–6]. 另一

方面, 传统液态电池的安全性问题使人们更青睐基于固态电解质的全固态电池^[7,8]. 固态电解质拥有不可燃性, 赋予全固态电池更高的安全性; 另外, 固态电解质具有高电化学稳定性和适当的机械强度, 有利于与金属锂 (或钠) 匹配, 从而进一步提升电池能量密度^[9,10]. 全固态钠电池结合钠离子电池低成本和全固态电池高安全优势, 在大规模储能系统拥有广泛的应用前景^[11].

在全固态电池中, 固态电解质作为重要组成部分, 是影响全固态电池性能的关键因素. 近几年, 关于锂/钠固态电解质的报道层出不穷, 经典的固态电解质体系主要集中在氧化物和硫化物^[11–23].

* 国家自然科学基金联合基金 (批准号: U1966214)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51902116) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2019M652634) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiejia@hust.edu.cn

其中, 高离子电导率的固态电解质以硫化物为主^[12,13,15,18,20], 氧化物通常需要 1000 °C 以上热处理来提升离子电导率^[16,24]. 反钙钛矿型 Li_3OCl 和 $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 是一类具有超离子电导率的固态电解质, 室温离子电导率在 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上^[25]. 除此之外, $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 也展现出良好的电化学稳定性和低熔点 (约 280 °C), 使其在较低温度下处理即可减小晶界阻抗^[25]. $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 的优异特性激起了研究者对富钠反钙钛矿材料的研究兴趣, 一系列富钠反钙钛矿 $\text{Na}_{3-2x}\text{M}_x\text{OA}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}; A = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ 等已经被成功合成^[26,27]. 化学调控和放电等离子体烧结 (spark plasma sintering, SPS) 等可用于提升材料离子电导率^[26–29]. 尽管优化后, $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 的离子电导率在 200 °C 可达 $1.89 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 但是室温下仍然低至 10^{-7} — $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[26]. Braga 等^[30,31] 通过在前驱体中引入少量去离子水, 制备玻璃态电解质 $\text{A}_{2.99}\text{M}_{0.005}\text{OCl}_{1-x}(\text{OH})_x$ ($A = \text{Li}$ 或 Na , $M = \text{Ba}$ 或 Ca), 离子电导率在室温下超过 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 但是该材料属于完全不定形态, 结构信息难以确定. 近期, 基于团簇阴离子 BH_4^- 的富钠反钙钛矿结构 Na_3OBH_4 被成功合成, 材料拥有典型的立方相晶体结构, 且由于 BH_4^- 离子的旋转特性, 可促进 Na^+ 离子迁移, 使其室温离子电导率提升至 $4.4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[32]. 这些结果证明化学调控及热处理工艺对反钙钛矿晶体材料离子电导率的重要性, 表明进一步提升 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 离子电导率的可能性. 更重要的是, 目前关于富钠反钙钛矿的大多数工作集中在理论计算和提升离子电导率上^[26,29,33–40], 很少有关于电化学稳定性和钠金属相容性等其他性质的报道, 而这些性质对评价电解质在全固态电池中应用的可行性具有重要意义.

本文在较低合成温度 (250 °C) 成功制备富钠反钙钛矿 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), 且材料离子电导率与文献相比有较大提升, 经热处理之后, $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ 在 100 °C 的离子电导率为 $1.47 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 然而, 随着温度降低, $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ 的离子电导率出现跳变, 固态核磁 (NMR) 分析表明, 该现象可能与材料复杂的结构对称性和钠位变化有关. 进一步对 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 进行电化学性能研究, 结果显示, $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 材料具有良好的钠金属相容性, 且能保证固态电池稳定运行. 通过离子液体进行界面修饰后, Na-Na 对称电池在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

电流密度下稳定循环, 过电位在 80 mV 以下; $\text{TiS}_2/\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}/\text{Na-Sn}$ 全电池在 50 °C, 0.1 C (1 C = 240 mA/g) 条件下, 首次放电比容量为 $190 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 10 圈后, 比容量保持在 $127 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右. 稳定的电化学性能表明富钠反钙钛矿材料在固态钠电池方面拥有较好的应用前景, 对固态钠电池的发展具有重要意义.

2 实验

2.1 材料合成

富钠反钙钛矿固态电解质 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 以 Na_2O (Alfa Aesar; AR, 80% Na_2O , 20% Na_2O_2), NaBr (General-Reagent; AR, >99% purity) 和 NaI (General-Reagent; AR, >99% purity) 为前驱体合成, 制备过程参照 Hipplern 等^[41] 的报道, 但合成温度大幅降低, 更利于实际生产. 具体过程如下: 在手套箱内 (H_2O , $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$) 将 Na_2O , NaBr , NaI 按照一定摩尔比称量后用研钵研磨均匀, 然后将混合粉末转移至氧化锆内衬的球磨罐中, 在 350 rpm 转速下混合 10 h, 将混合好的粉末压成片后密封在石英管中, 在 250 °C 下煅烧 12 h, 自然冷却后即得到所需样品. 按计量比不同将材料标记为 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.7}\text{I}_{0.3}$, $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$.

2.2 表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 用于材料晶体结构分析, 2θ 范围为 25° — 70° , 样品制备过程中用有机薄膜覆盖, 用于隔绝空气; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 用于观察电解质片冷压和热压之后的微观形貌; 固态核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 用于分析不同温度下材料结构变化.

2.3 电化学测试

离子电导率测试过程中, 电解质片的制备如下: 每个样品取 70 mg 左右置于直径 10 mm 的聚醚醚酮 (poly-ether-ether-ketone, PEEK) 圆柱模具中, 在 300 MPa 压力下冷压成片, 将成型的样品与不锈钢杆集流体接触, 密封在金属模具中, 并在 100 °C 真空烘箱中保持 12 h, 然后用输力强 1260 A 测试样品在不同温度下的交流 (AC) 阻抗谱, 测试频率范围为 0.1 Hz—10 MHz. 组装 Na/ $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ /Na

对称电池用于评估电解质与钠金属之间的电化学稳定性, 电解质与钠金属之间引入 $6 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ 离子液体 (ionic liquid, IL) 润湿界面, 其中离子液体成分为 0.8 M NaTFSI 溶于 PP13FSI . 对称电池分别在 0.05 和 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下进行钠沉积测试.

2.4 固态钠电池的组装

以 TiS_2 、科琴黑、聚(偏二氟乙烯)(poly(vinylidene fluoride), PVDF) 分别为活性物质、导电剂、粘结剂, 质量比为 $8:1:1$, 以 N -甲基吡咯烷酮 (N -Methyl pyrrolidone, NMP) 为溶剂混合均匀后形成复合正极浆料, 将浆料涂覆在涂碳铝箔上, 70°C 干燥 12 h 得到 TiS_2 复合正极片, 其中活性物质含量约为 $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na-Sn 合金负极通过将 Na 箔和 Sn 箔热压后制得, 具体为: 将 Na 箔和 Sn 箔堆叠之后置于热压机上, 在 80°C , 15 MPa 条件下保持 15 min 即得到 Na-Sn 合金. 固态电池组装过程在手套箱中进行, 首先, 将 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 以 2.3 节中的方式冷压成片, 然后将正负极分别置于电解质片的两侧, 并提供 38 MPa 左右压力以确保材料接触, 最后在正负极两侧分别添加 $6.4 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ 离子液体. 电池恒流充放电测试在 0.1 C 倍率, 50°C 条件下进行, 测试设备为新威尔充放电测试通道 (CT4008), 所有电池测试过程均在手套箱中进行.

3 结果与讨论

3.1 XRD 表征

如图 1 所示, 合成的 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) 样品的 XRD 图谱与文献报道的反钙钛矿

结构一致^[26], 通过简单的合成方法得到的样品为纯相 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$, 不含其他杂质. 随着结构中 I 含量增加, 衍射峰位置向左偏移, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (d 为晶面间距; θ 为入射线、反射线与反射晶面之间的夹角; λ 为波长; n 为反射级数), 衍射峰左移, 说明 θ 减小, 即可判断 d 增大, 得出晶格尺寸增大的结论, 而晶格尺寸增大是因为 I 的半径比 Br 大, 说明 I 成功掺杂. 另一方面, 本文中材料 XRD 图谱没有观察到衍射峰劈裂, 而 ^{23}Na NMR 谱却显示有两个 Na 信号 (图 3(a)), 因此很难将合成的 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 归结为立方相或文献报道的 $P2/m$ 单斜相空间群^[26]. $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 材料结构将在之后结合 ^{23}Na NMR 结果进一步讨论.

3.2 钠离子电导率

研究表明样品的处理方式对离子电导率的测试至关重要, 本文中 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ 的离子电导率通过对材料在 100°C 热压之后, 利用交流阻抗法测得. $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 冷压和热压片的致密度对比如表 1 所列, 通过计算电解质片的实际质量和体积,

表 1 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 在冷压和热压下的密度
Table 1. Density of hot- and cold-pressed $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$.

	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	致密度
冷压	2.11	69%
热压	2.55	83%
真实密度*	3.06	—

*真实密度基于XRD谱得到的晶格参数计算, 晶格参数计算基于简单的立方相^[26], 忽略结构对称性破坏引起的细微变化.

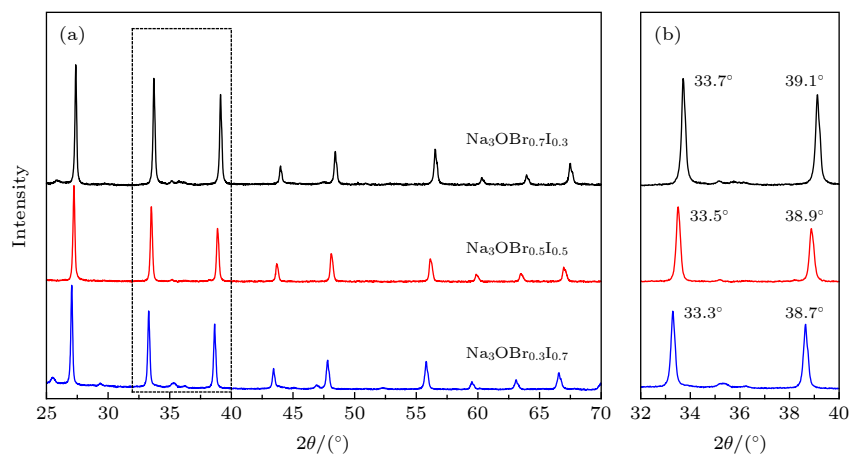


图 1 (a) 合成的反钙钛矿 $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) 样品的 XRD 图谱; (b) 图 (a) 的局部放大图

Fig. 1. (a) The X-ray diffraction (XRD) patterns of synthesized anti-perovskites $\text{Na}_3\text{OBr}_x\text{I}_{1-x}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$); (b) local zoom of Fig. (a).

得出冷压和热压电解质片的密度分别为 2.11 和 2.55 g/cm³, 致密度分别为 69% 和 83%, 这表明热压能促进样品的致密化. 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 通过 SEM 对 Na₃OBr_{0.5}I_{0.5} 电解质冷压和热压片进行微观结构观察, 可以看出, 热压之后的电解质片具有更平整致密的表面结构.

交流阻抗用于测试热压电解质片在不同温度下的离子电导率, 计算公式如下:

$$\sigma = L/(SR), \quad (1)$$

σ -离子电导率, 单位: S·cm⁻¹;

L -电解质片厚度, 单位: cm;

S -电解质片面积, 单位: cm²;

R -Nyquist 曲线中阻抗值, 单位: Ω .

图 2(c) 为 Na₃OBr_{0.5}I_{0.5} 在不同温度下的 Nyquist 曲线, 样品阻抗随着温度升高逐渐减小, 各材料离子电导率具体数值如表 2 所列. 图 2(d) 反应了各材料的 $\log\sigma$ 与 $1000/T$ 对应关系曲线, 并计算各电解质活化能. 可以看出, 随着 I 含量增加, 材料离子电导率呈上升趋势, 活化能也逐渐减小, 这可能归

因于 I 的引入使材料晶格尺寸增加, 更利于 Na⁺ 离子传输; 但是, 当 I 含量增加至 0.7 时, 材料的离子电导率在温度变化过程中更容易发生跳变. 下面将进一步探讨不同温度下材料的结构变化规律.

表 2 Na₃OBr_xI_{1-x} ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) 离子电导率

Table 2. Ionic conductivity of Na₃OBr_xI_{1-x} ($x = 0.3, 0.5, 0.7$).

温度/°C	离子电导率/S·cm ⁻¹		
	Na ₃ OBr _{0.7} I _{0.3}	Na ₃ OBr _{0.5} I _{0.5}	Na ₃ OBr _{0.3} I _{0.7}
130	1.67×10^{-3}	—	—
110	8.96×10^{-4}	1.32×10^{-3}	5.55×10^{-3}
100	4.50×10^{-4}	6.56×10^{-4}	1.47×10^{-3}
80	9.73×10^{-5}	2.01×10^{-4}	3.93×10^{-4}
60	1.22×10^{-5}	6.78×10^{-5}	2.05×10^{-4}
40	—	1.06×10^{-5}	—

3.3 不同温度相表征

固态 NMR 和原位高温 XRD 用于研究材料变温过程中离子电导率的跳变现象. 由于离子电导率测试过程中, Na₃OBr_{0.3}I_{0.7} 样品的跳变现象最为明

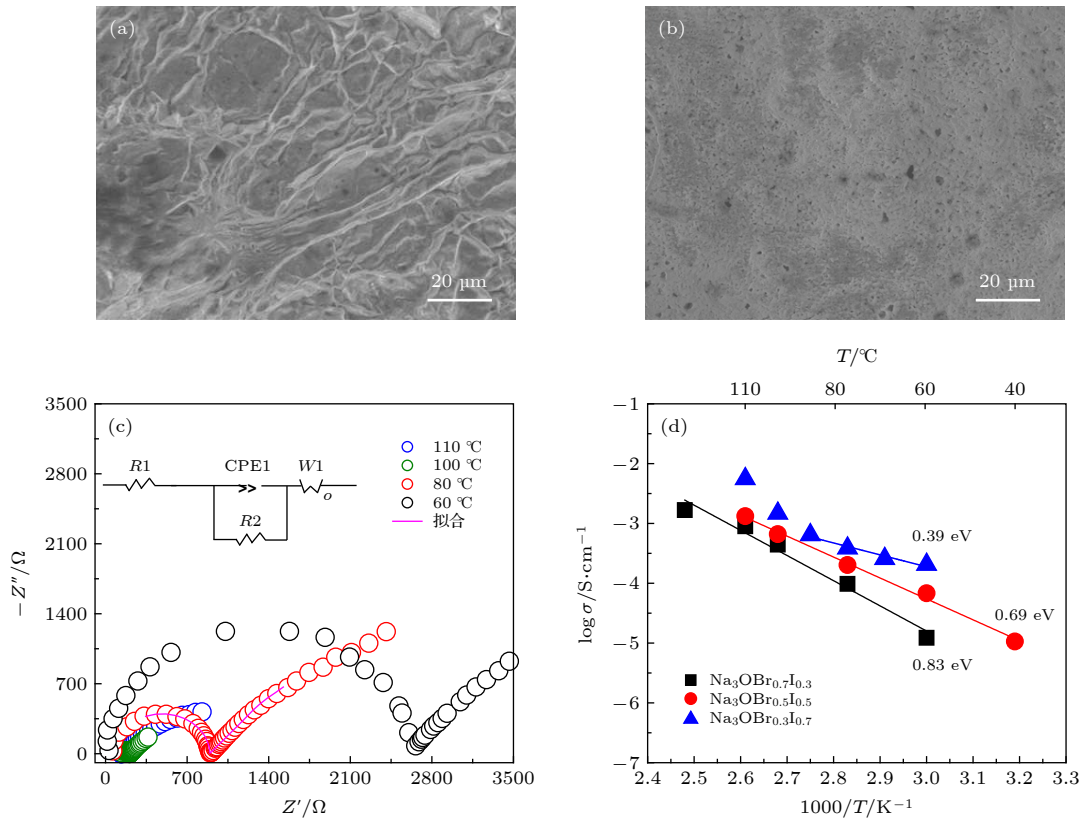


图 2 通过 (a) 冷压和 (b) 热压方法制备得到的 Na₃OBr_{0.5}I_{0.5} 电解质片的 SEM 图; (c) 不同温度下测得的热压 Na₃OBr_{0.5}I_{0.5} 片的 Nyquist 曲线; (d) Na₃OBr_xI_{1-x} ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) 的 $\log\sigma$ 与 $1000/T$ 对应曲线

Fig. 2. SEM images of (a) cold-pressed and (b) hot-pressed Na₃OBr_{0.5}I_{0.5} solid electrolyte pellets; (c) Nyquist plots of hot-pressed Na₃OBr_{0.5}I_{0.5} measured at different temperatures; (d) $\log\sigma$ versus $1000/T$ plots for Na₃OBr_xI_{1-x} ($x = 0.3, 0.5, 0.7$).

显, 因此选择该样品作为研究对象. 如图 3(b) 所示, 温度从 25 °C 上升至 100 °C 的过程中, 材料的 XRD 图谱保持一致, 没有观察到与相转变有关的变化. 同时, 尽管 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 被归结为单斜相 ($P2/m$ 空间群)^[26], 但是 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ 样品的 XRD 图谱中没有观察到立方相对称性破坏引起的衍射峰劈裂, 因此推测 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ 为立方相反钙钛矿结构. 与 XRD 结果相反, 图 3(a) NMR 谱中 ^{23}Na 信号显示, 在 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ 中至少有两个不同的 Na 位, 与 Na_3OBr 的一致^[32], 表明 Na_3OBr 和 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ 的低对称结构. 当温度升高时, 10—12 ppm 处信号的相对强度减弱, 并向低 δ 方向偏移, 这暗示了与 Na 扩散对应的 Na 位变化. 另外, 基于 XRD 精修, Na_3OBr 和 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 分别归属为只有一个 Na 位的立方相反钙钛矿结构和含有三个 Na 位的单斜相空间群^[26]. 这些结果显示 $\text{Na}_3\text{OBr}_{x-1-x}$ 材料结构和对称性的复杂性, 需要更多实验和研究去确认 $\text{Na}_3\text{OBr}_{x-1-x}$ 材料精确的晶体结构, 这将对深入理解离子电导率随温度变化的机理, 以及提升离子电导率, 尤其是室温离子电导率

方面具有重要意义.

3.4 电化学性能

固态电解质的最终目的是应用到固态电池中, 目前, 将富钠反钙钛矿钠离子固态电解质应用到固态电池中的报道较少. $\text{Na}_3\text{OBr}_{1-x}\text{I}_x$ 的离子电导率显示其具有在中温固态钠电池中应用的潜能 (40—80 °C 离子电导率接近或高于 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 因此, 通过组装 Na-Na 对称电池和 TiS_2 全电池, 在 50 °C 条件下进行测试, 评估其对钠金属相容性以及固态钠电池中的性能. $x = 0.3$ 时, 样品离子电导率偏低; $x = 0.7$ 时, 材料离子电导率随温度变化更易发生跳变. 综合考虑, 选择 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 作为固态电解质组装固态电池. 由于 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 亲钠性较差, Na/ $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ /Na 对称电池的阻抗非常大, 如图 4(a) 所示. 这为电化学性能测试和钠金属负极的使用带来了挑战, 而界面工程是解决这一问题的有效方法. 本工作的主要目的是评估 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 作为固态电解质的电化学性能, 因此引入少量离子液体修饰电解质/电极界面, 减小电池阻抗. 如图 4(b) 所示, 添加少量离子液体后, 对称电池阻抗显著降低. 如图 4(c) 所示, 在 Na 沉积/剥离过程中, 对称电池展现出稳定的过电位曲线, 且当电流密度从 $0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电池仍然能稳定运行, 不发生短路现象, 表明电解质对钠金属的电化学稳定性较好. 将 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 作为固态电解质组装在分别以 TiS_2 和 Na-Sn 合金作为正负极的固态电池中, 同样引入少量离子液体润湿电解质/电极界面, 电池在 50 °C, 0.1 C 倍率下运行. 添加离子液体^[42] 及在 50 °C 条件运行是为了减小界面和电解质层阻抗. 如图 4(d) 所示, 固态钠电池初始放电比容量为 $190 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 非常接近 TiS_2 的理论比容量, 循环 10 圈后, 放电比容量保持在 $127 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 上述结果显示, $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 拥有良好的电化学性能, 证明其具有在固态钠电池中应用的潜力. 电池容量衰减可能源于固态电解质与电极材料间较差的界面接触, 在该电池系统中, 电极材料在电池运行过程中会产生较大的体积变化, 且氧化物电解质硬度较大的特点不利于构建稳定的接触界面. 尽管低熔点能使固态电解质离子电导率提升变得更简单, 但是氧化物特性使其难以构筑较低阻抗的固态电解质/活性材料界面, 关于这方面的研究仍将继续.

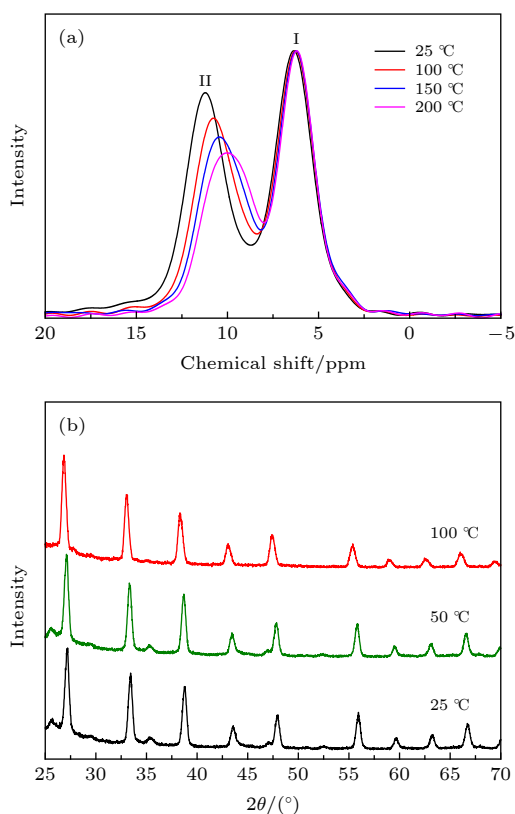


图 3 $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ 在不同温度下的 (a) 固态核磁图谱; (b) XRD 图谱

Fig. 3. (a) Solid state ^{23}Na NMR spectra and (b) XRD patterns of $\text{Na}_3\text{OBr}_{0.3}\text{I}_{0.7}$ at different temperature.

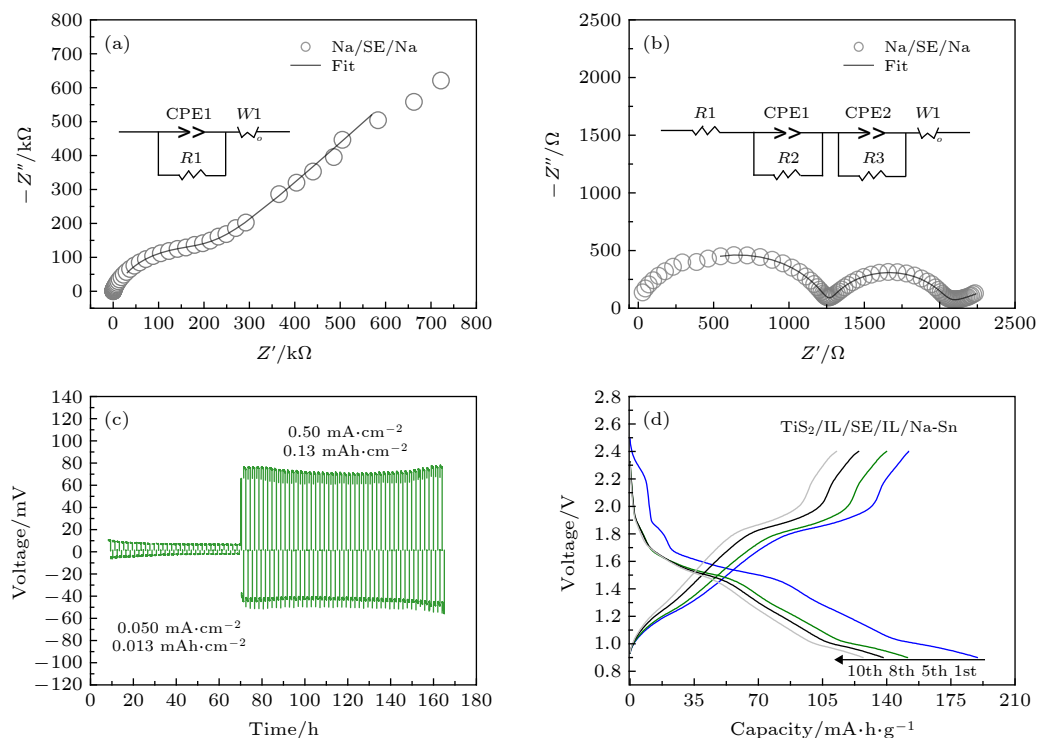


图 4 (a) Na/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/Na 对称电池的电化学阻抗谱; (b) 添加了离子液体的 Na/IL/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/IL/Na 对称电池的电化学阻抗谱; (c) Na/IL/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/IL/Na 对称电池在不同电流密度下的充放电曲线; (d) TiS₂/IL/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/IL/Na-Sn 在 50 °C, 0.1 C 条件下充放电曲线

Fig. 4. (a) Electrochemical impedance plot of Na/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/Na symmetrical cell; (b) electrochemical impedance plot of Na/IL/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/IL/Na symmetrical cell with ionic liquid; (c) charge-discharge curves of Na/IL/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/IL/Na symmetrical cell at different current density; (d) charge-discharge curves of TiS₂/IL/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/IL/Na-Sn operated at 50 °C, 0.1 C.

温离子电导率的进一步提升, 以及固态电池中的界面性能优化, 仍需要开展进一步的研究.

4 结 论

总的来说, 本文通过简单合成路径成功制备纯相富钠反钙钛矿型固态电解质 Na₃OBr_xI_{1-x} ($x = 0.3, 0.5, 0.7$), 100 °C 热处理提升电解质片致密度, 电解质离子电导率在 100 °C 下提升至 10^{-3} S·cm⁻¹. 固态 ²³Na NMR 解释了材料在变温过程中离子电导率跳变可能与复杂的结构对称性及 Na 位变化有关. 更重要的是, 通过将 Na₃OBr_{0.5}I_{0.5} 作为固态电解质组装到对称电池和 TiS₂ 全电池中, 成功验证了富钠反钙钛矿钠离子固态电解质在固态钠电池中应用的可行性. 通过界面修饰, 固态对称电池在循环过程中展现出稳定的过电位曲线, 以 TiS₂ 和 Na-Sn 合金分别作为正负极的固态电池表现出良好的充放电性能, 首圈放电比容量 190 mAh·g⁻¹, 循环 10 圈后, 比容量维持在 127 mAh·g⁻¹. 该工作有利于促进对反钙钛矿 Na₃OBr_xI_{1-x} 结构和性质的理解, 对 Na₃OBr_xI_{1-x} 作为固态电解质的实际应用具有重要意义. 然而, 对材料的精细结构分析、室

参考文献

- [1] Li M, Lu J, Chen Z, Amine K 2018 *Adv. Mater.* **30** e1800561
- [2] Service R F 2019 *Science* **366** 292
- [3] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S 2014 *Chem. Rev.* **114** 11636
- [4] Lee J M, Singh G, Cha W, Kim S, Yi J, Hwang S J, Vinu A 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 1939
- [5] Yang C, Xin S, Mai L, You Y 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1002/aenm.202000974
- [6] Rajagopalan R, Tang Y, Jia C, Ji X, Wang H 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1568
- [7] Xiao Y H, Wang Y, Bo S H, Kim J C, Miara L J, Ceder G 2020 *Nat. Rev. Mater.* **5** 105
- [8] Feng X, Ren D, He X, Ouyang M 2020 *Joule* **4** 743
- [9] Chen R, Li Q, Yu X, Chen L, Li H 2019 *Chem. Rev.* **120** 6820
- [10] Xu L, Li J, Deng W, Shuai H, Li S, Xu Z, Li J, Hou H, Peng H, Zou G, Ji X 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1002/aenm.202000648
- [11] Lu Y, Li L, Zhang Q, Niu Z, Chen J 2018 *Joule* **2** 1747
- [12] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 *Nat. Mater.* **10** 682
- [13] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 *Nat. Energy* **1** 16030

- [14] Zhang Z, Sun Y, Duan X, Peng L, Jia H, Zhang Y, Shan B, Xie J 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2717
- [15] Zhou L, Assoud A, Zhang Q, Wu X, Nazar L F 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 19002
- [16] Wang C, Fu K, Kammampata S P, McOwen D W, Samson A J, Zhang L, Hitz G T, Nolan A M, Wachsman E D, Mo Y, Thangadurai V, Hu L 2020 *Chem. Rev.* **120** 4257
- [17] Zhang Z, Zhang J, Jia H, Peng L, An T, Xie J 2020 *J. Power Sources* **450**
- [18] Fuchs T, Culver S P, Till P, Zeier W G 2019 *ACS Energy Lett.* **5** 146
- [19] Jia H, Sun Y, Zhang Z, Peng L, An T, Xie J 2019 *Energy Storage Mater.* **23** 508
- [20] Hayashi A, Masuzawa N, Yubuchi S, Tsuji F, Hotehama C, Sakuda A, Tatsumisago M 2019 *Nat. Commun.* **10** 5266
- [21] Jia H, Liang X, An T, Peng L, Feng J, Xie J 2020 *Chem. Mater.* **32** 4065
- [22] Zheng F, Kotobuki M, Song S, Lai M O, Lu L 2018 *J. Power Sources* **389** 198
- [23] Jia H, Peng L, Zhang Z, An T, Xie J 2020 *J. Energy Chem.* **48** 102
- [24] Narayanan S, Reid S, Butler S, Thangadurai V 2019 *Solid State Ionics* **331** 22
- [25] Zhao Y S, Daemen L L 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 15042
- [26] Wang Y, Wang Q, Liu Z, Zhou Z, Li S, Zhu J, Zou R, Wang Y, Lin J, Zhao Y 2015 *J. Power Sources* **293** 735
- [27] Fan S S, Lei M, Wu H, Hu J, Yin C L, Liang T X, Li C L 2020 *Energy Storage Mater.* **31** 87
- [28] Yang Q F, Li C L 2018 *Energy Storage Mater.* **14** 100
- [29] Nguyen H, Hy S, Wu E, Deng Z, Samiee M, Yersak T, Luo J, Ong S P, Meng Y S 2016 *J. Electrochem. Soc.* **163** A2165
- [30] Braga M H, Ferreira J A, Murchison A J, Goodenough J B 2016 *J. Electrochem. Soc.* **164** A207
- [31] Braga M H, Murchison A J, Ferreira J A, Singh P, Goodenough J B 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 948
- [32] Sun Y, Wang Y, Liang X, Xia Y, Peng L, Jia H, Li H, Bai L, Feng J, Jiang H, Xie J 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 5640
- [33] Wang Y, Wen T, Park C, Kenney B C, Pravica M, Yang W, Zhao Y 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 025901
- [34] Zhu J, Wang Y, Li S, Howard J W, Neuefeind J, Ren Y, Wang H, Liang C, Yang W, Zou R, Jin C, Zhao Y 2016 *Inorg. Chem.* **55** 5993
- [35] Lv Z L, Cui H L, Wang H, Li X H, Ji G F 2017 *Phys. Status Solidi B* **254** 1700089
- [36] Dawson J A, Chen H, Islam M S 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 23978
- [37] Pham T L, Samad A, Kim H J, Shin Y H 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 164106
- [38] Wan T H, Lu Z, Ciucci F 2018 *J. Power Sources* **390** 61
- [39] Fang H, Jena P 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 963
- [40] Yu Y, Wang Z, Shao G 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 21985
- [41] Hippler K, Sitta S, Vogt P, Sabrowsky H 1990 *Acta Cryst. C* **46** 736
- [42] Hu J L, Yao Z G, Chen K Y, Li C L 2020 *Energy Storage Mater.* **28** 37

SPECIAL TOPIC—Fundamental physics problems in all solid state batteries

Facile synthesis and electrochemical properties of Na-rich anti-perovskite solid electrolytes*

Peng Lin-Feng¹⁾²⁾ Zeng Zi-Qi¹⁾ Sun Yu-Long¹⁾Jia Huan-Huan¹⁾³⁾ Xie Jia^{1)†}

1) (*Hubei Electric Power Security and High Efficiency Key Laboratory, State Key Laboratory of Advanced Electromagnetic Engineering and Technology, School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

2) (*School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 31 July 2020; revised manuscript received 5 October 2020)

Abstract

All-solid-state sodium batteries are promising candidates in energy storage applications due to their high safety and low cost. A suitable solid electrolyte is a key component for high-performance all-solid-state sodium battery. Current inorganic solid electrolytes mainly include oxide- and sulfide-based electrolytes. However, the oxide-based electrolytes require to be sintered above 1000 °C for high ionic conductivity, and most sulfide-based electrolytes can react with H₂O to release toxic H₂S gas. These features will hinder the practical application of all-solid-state sodium batteries. In recent years, novel sodium ionic conductors have appeared successively. Among them, anti-perovskite type of Li/Na ionic conductor has received a lot of attention because of its high ionic conductivity and flexible structure design. Nevertheless, the synthesis of Na-rich anti-perovskite Na₃OBr_xI_{1-x} (0 < x < 1) is complex, the ionic conductivity at room temperature is relatively low, and its electrochemical properties remain unknown. Here in this work, the phase-pure Na-rich anti-perovskite Na₃OBr_xI_{1-x} is synthesized by a facile synthesis way. The X-ray diffraction patterns show that the anti-perovskite structure without any impurity phase is obtained. Alternating-current (AC) impedance spectrum is used for measuring ionic conductivity of electrolyte pellets after thermally being treated at around 100 °C. The Na₃OBr_{0.3}I_{0.7} exhibits an ionic conductivity of 1.47×10^{-3} S/cm at 100 °C. Unfortunately, the ionic conductivity experiences a sharp drop with the decrease of temperature, which may be related to the change of structural symmetry and Na sites in the structure revealed by solid state ²³Na NMR. In particular, the ionic conductivities of Na₃OBr_xI_{1-x} demonstrate the potential applications at medium temperature (40–80 °C in which the ionic conductivity of Na₃OBr_xI_{1-x} is close to or higher than 10⁻⁴ S/cm) for all-solid-state sodium battery. Therefore, the compatibility against Na metal and the electrochemical performance in all-solid-state batteries have been evaluated. Since Na₃OBr_xI_{1-x} is not “Na-philic”, the resistance in impedance of the Na/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/Na is very high. However, after modifying the interface by ionic liquid, the Na₃OBr_{0.5}I_{0.5} exhibits good compatibility against Na metal and tiny ionic liquid also leads to high initial discharge specific capacity of 190 mAh/g and excellent cycling stability (around 127 mAh/g after 10 cycles) in the TiS₂/Na₃OBr_{0.5}I_{0.5}/Na-Sn solid-state battery. The capacity decay maybe results from the inferior interfacial contact between the solid electrolyte and the electrode materials because the electrode materials in this system experience large volume change during cycling. The successful operation in solid-state sodium batteries indicates that the Na₃OBr_xI_{1-x} is feasible to be used as a sodium solid electrolyte, which is of great importance for practical application of Na-rich anti-perovskite solid electrolytes.

Keywords: solid-state battery, sodium ion electrolyte, anti-perovskite, electrochemical properties

PACS: 82.45.Xy, 82.33.Pt, 82.45.Gj, 66.30.H–

DOI: 10.7498/aps.69.20201227

* Project supported by the Program of Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1966214), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51902116), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2019M652634).

† Corresponding author. E-mail: xiejia@hust.edu.cn