

卤化物钙钛矿阳极材料的储锂研究概述

贾 惟¹, 鲍建勋², 张雁南², 董 鹏², 张英杰², 吴 昊^{2*}

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘 要] 卤化物钙钛矿材料作为当下光伏材料和发光材料的研究热点, 其具有突出的离子扩散率、高缺陷容忍性和宽电化学窗口, 这使其在电化学领域备受关注。本文简单介绍了 113 型钙钛矿的主要合成方法及其作为阳极材料的电化学性能, 通过综述相关储锂研究进展, 对存在的问题和可行的解决方案进行了探讨。

[关键词] 卤化物钙钛矿; 阳极材料; 锂离子电池; 储锂性能

[中图分类号] TB34; TM912

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)01-0020-06

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.005

0 前言

近年来, 随着新能源产业的不断发展, 新能源汽车、储能电站以及移动电子产品等对高能量密度和高循环次数的电极材料需求日益增高。目前, 商业化的石墨电极材料虽然被广泛使用但是实际能量密度已接近理论极限, 限制了其能量密度的进一步提升, 因此需要开发新的电极材料面对未来更大的储锂能力的需求。

卤化物钙钛矿材料具有高激子分离率、离子迁移率高、合成容易、高缺陷容忍性等特点, 近年来引起了研究人员的广泛关注。该类材料首先被作为光敏剂被应用于染料敏化太阳能电池, 并随后被作为固态薄膜太阳能电池的光俘获材料, 自此凭借其长电荷载流子迁移率、长激子寿命、长激子扩散距离、高光吸收率和高缺陷容忍性等特性逐步成为下

一代太阳能电池的首选材料并现已开始商业化^[1-3]。在对其性能进行研究时发现其亦可以作为发光材料, 且具有窄带发射、发光可调谐、量子产率高等特点, 被广泛应用于发光领域, 如曾海波团队不断优化 CsPbX₃ 卤化物钙钛矿量子点材料, 不断提高了 QLED 的器件效率^[4]; Sergii Yakunin 等人利用 CsPbBr₃ 晶体实现了激光泵浦^[5]; Jin Hyuck Heo 等人利用其对 X 射线的吸收性能拓展了其在 X 射线成像上的应用^[6]等。无论是太阳能电池还是 LED 领域, 其作为介质材料都可以在大量电子的移动下保持材料的稳定性, 有研究人员就将其作为电池的阳极材料进行了拓展, 并取得了一定的进展。随后卤化物钙钛矿也逐渐被应用在电化学领域, 虽然初步取得了一定的效果, 但是研究尚处于起步阶段且存在很多问题有待解决, 同时不同晶格结构的卤化物钙钛矿材料的电化学应用尚未得到系统的报道。

本文综述了具有不同晶格结构的卤化物钙钛矿材料的合成及其在电化学方面的应用, 通过对相应研究进行归纳分析卤化物钙钛矿存在的问题, 着重于给出提升卤化物钙钛矿材料的晶格结构稳定性及性能的可行性分析。

1 卤化物钙钛矿的晶格结构及合成

1.1 卤化物钙钛矿的晶格结构

卤化物钙钛矿是具有“CaTiO₃”“113”型结构的一类材料, 即 ABX₃ 类型的结构, 其中 A 格位离子主

[收稿日期] 2022-10-16

[第一作者] 贾惟(1999—), 男, 云南曲靖人, 硕士研究生, 研究方向为钙钛矿锂离子电池阴极材料。

[通信作者] 吴昊(1994—), 男, 宁夏银川人, 讲师, 研究方向为卤化物钙钛矿材料的合成及光、电性能。

[基金项目] 国家自然科学基金(51804148); 云南省科技厅-昆明理工大学“双一流”创建联合专项面上项目(202201BE070001-027)

[引用格式] 贾惟, 鲍建勋, 张雁南, 等. 卤化物钙钛矿阳极材料的储锂研究概述[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 20-25.

要为一价碱金属离子或部分有机基团,如 Cs^+ 、 CH_3NH_3^+ 等;B 格位离子主要为二价金属离子,如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等; X^- 格位主要为卤素离子或类卤素离子,如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等。目前以铅基钙钛矿研究最为广泛, APbX_3 类型结构材料中有机无机杂化钙钛矿如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3)、 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI_3) 等主要作为全固态钙钛矿太阳能电池的光俘获材料; CsPbX_3 等主要作为 LED 期间的发光材料、X 射线发射的闪烁晶体及激光晶体等。而在电化学领域,两类材料均有相应的储锂研究。

1.2 合成方法

三维卤化物钙钛矿常见的合成方法为:水热/溶剂热合成、热注入合成及溶剂辅助再生长法等。其中水热/溶剂热合成是采用高压反应釜,通过在聚四氟乙烯内衬中加入相应的前驱体,钢套密封后在高温高压下形成卤化物钙钛矿纳米颗粒,该方法具有颗粒尺寸均一、形貌统一的特点,R. Bakthavatsalam 等人使用水热法合成了 MAPbX_3 纳米晶体^[7];热注入合成是部分前驱体在有机溶剂中加热到合成稳定,然后快速注入剩余前驱体溶液,使二者在三口烧瓶中快速反应并快速冷却至室温,该方法为合成纳米颗粒、调控形貌的最常用方法,L. Protesescu 等人利用热注入法首次合出全无机 CsPbX_3 钙钛矿纳米微晶体^[8],除此之外还衍生出阴离子热注入法,Qiu 等人利用三甲基卤代硅烷成功合成了全无机 CsPbX_3 纳米微晶^[9],Zeng Haibo 等人利用十二烷基硫酸做表面钝化并利用四辛基溴化铵作为溴源热注入合成了 CsPbBr_3 纳米晶^[10];溶剂辅助再生长法是利用前驱体在不同溶剂中的溶解度不同,通过两种或多种溶剂的溶解度差值析出晶体,该方法的优点是不需要高温环境,但是合成的晶体也相对不稳定,Zeng Haibo 等人首次通过该方法合成了和热注入法合成一致的纳米晶体^[11]。

三维卤化物钙钛矿薄膜常见的合成方法为:滴膜法、一步旋涂法、两步旋涂法等。其中滴膜法主要借助于卤化物钙钛矿的离子晶体特性,将前驱体溶液滴至基底表面,通过热处理自行延展成膜,该方法便捷但是成膜质量不高、表面不规整;一步旋涂法^[12]是在滴膜法的基础上,通过将基底旋转,利用基底表面对前驱体溶液的吸附性,排除多余超过溶液表面张力的前驱体,随后通过热处理形成相应的薄膜,该方法成膜质量相对较高、表面粗糙度较高;

两步旋涂法^[13]则是在一步旋涂法的基础上加以改进,通过先将前驱体 A 旋涂热处理成膜后,再将前驱体 B 再次进行旋涂热处理使其与已成膜的 A 前驱体进行物质扩散并发生反应形成所需的卤化物钙钛矿薄膜,该方法成膜质量高、可形成致密薄膜、表面粗糙度低。

2 卤化物钙钛矿的电化学应用及存在的问题

早先用于锂离子电池阳极材料的钙钛矿材料多为氧化物钙钛矿,如 LaLiTiO_3 、 LaLiZrO_3 等。卤化物钙钛矿在太阳能电池领域中,主要工作机制为吸收光子能量产生激子(电子-空穴对),在异质结的作用下产生电子空穴分离并向负极传输电子,锂盐也常被用于提升空穴的传输介质。2015 年,Xia 等人通过水热法合成了有机无机杂化的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿纳米颗粒,其中 CH_3NH_3^+ 占据 ABX_3 结构中的 A 格位,Xia 等人将其作为锂离子电池的阳极材料使得卤化物钙钛矿材料进军电化学领域,通过电化学循环测试获得了较好的储锂性能,并且通过对比 Br 基和 Cl 基钙钛矿的储锂性能发现 Br 基钙钛矿具有更为优异的稳定性^[14]。在此之后,Vicente 等人为了提高有机无机杂化钙钛矿 MAPbX_3 的储锂性能,外掺杂 Li^+ 离子,实现了储锂性能的提高,同时通过研究锂离子的嵌入/脱出过程对晶格的影响也初步揭示了 ABX_3 有机无机杂化钙钛矿的晶格间隙内可容纳高浓度 Li^+ 的可能性^[15]。James A. Dawson 等人随后进行了详细的插层机理研究,明确了 Li^+ 的插入并不会改变周围 Pb^{2+} 和 Br^- 的电子结构,这预示着 ABX_3 型钙钛矿对 Li^+ 的嵌入具有一定的耐受性,具有良好的稳定性^[16]。

虽然有机无机杂化卤化物钙钛矿具有良好的理论比容量和稳定性,但是其实际性能并不是很高,因此在随后的研究中,研究人员多关注于其性能的提高和机理的探究。哈工大 Wei Qin 团队通过水热合成了不同尺寸大小的 MAPbBr_3 微晶体,发现了 MAPbBr_3 依赖性的电化学性能^[17],如图 1 所示。此外,Daniel 等人通过将三维结构 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 和二维结构 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ 分别作为锂离子电池的电极材料, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 材料实现了 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容和 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充电比容,如图 2 所示,同时还发现 Br 在嵌锂过程

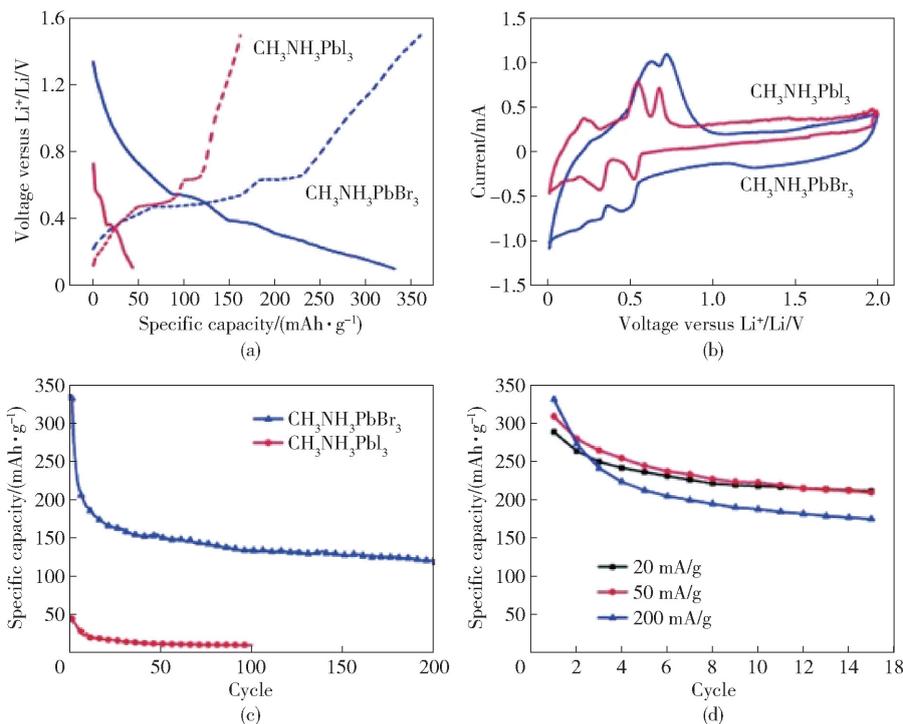


图 1 由钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 制成的锂离子电池的电化学特性: (a) 充放电曲线; (b) 循环伏安曲线; (c) 循环性能; (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿的倍率性能^[14]

中的重要作用, 同时发现 2D 的 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ 的分层结构具有 $375 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 且嵌入-脱嵌可逆性为 100%, 为薄膜电极的研究提供了可能^[18]。

持, 因此其稳定性并不高, 这在太阳能电池领域和发光领域都已有相应的研究。因此, 选用更稳定的有机基团形成更稳定的结构或全无机离子以实现材料的全无机化, 成为了提高钙钛矿材料稳定性的有效途径。全无机化方面, CsPbX_3 钙钛矿材料是基于 MAPbX_3 的基础上, 利用与 MA^+ 离子半径相近的 Cs^+ 取代相应格位形成, 合成后相对于 MAPbX_3 有着更好的稳定性, 也率先在发光领域得以应用。直到 2017 年, CsPbBr_3 被蒋等人建议作为 LIBs 阳极的活性材料, 虽然只获得了 $94.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首充容量和 $60 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 32 圈的不稳定循环, 全无机钙钛矿自此开始被应用在电化学领域^[20]。Angus Mathieson 等人通过固态锂离子电池的结构, 通过原位光学光谱测试, 检测出 Li^+ 的掺杂可以实现 CsPbBr_3 的 n 型掺杂, 改变带隙结构^[21], 其电导率也得到了提高。对于卤化物钙钛矿的晶格可调谐性来说, 掺杂则是最有效改变材料本身性能的手段之一。Julie Euvrard 等人也专门就此进行了详细的评估^[22]。这预示着卤化物钙钛矿可以通过掺杂对材

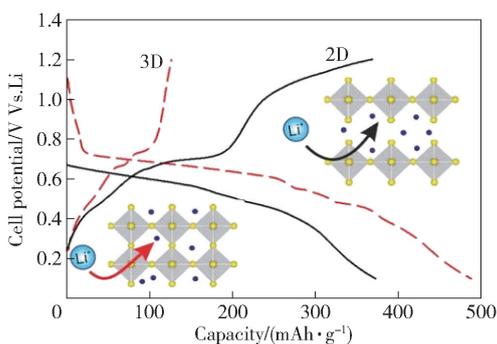


图 2 三维钙钛矿和二维钙钛矿的储锂性能对比^[18]

有机无机杂化钙钛矿中的 A 格位为有机基团, 虽然借助于有机物的转变可以实现储锂, 但是在反复的电化学循环中, 有机物会快速分解从而致使钙钛矿结构坍塌。此外, 由于卤素离子的易脱出性, Pb^{2+} 容易自发出现 Pb^0 铅黄^[19], APbX_3 无法得以维

料本身进行改性以提高电导率及电化学性能。

全无机卤化物钙钛矿虽然相对稳定,但是也将其离子特性放大,在极性溶剂中会容易产生离子化,同样会面临 Pb^{2+} 向 Pb^0 的自发转化过程,其原因可能归因于卤素离子的过度散失,尤其是在水或湿空气环境中。2021 年 Liu 等人采用针对于卤化物钙钛矿的怕水问题,通过包覆 C 纳米管,既避免了 CsPb-

Br_3 与湿气接触,又借助于其良好的导电性能降低了钙钛矿的电荷转移电阻^[23],获得了 $644.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下)的首充容量,并在循环 200 次后保持在 $470.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,如图 3 所示。这也预示着其可以通过包覆等手段提高材料的稳定性,同时达到不错的储锂性能。

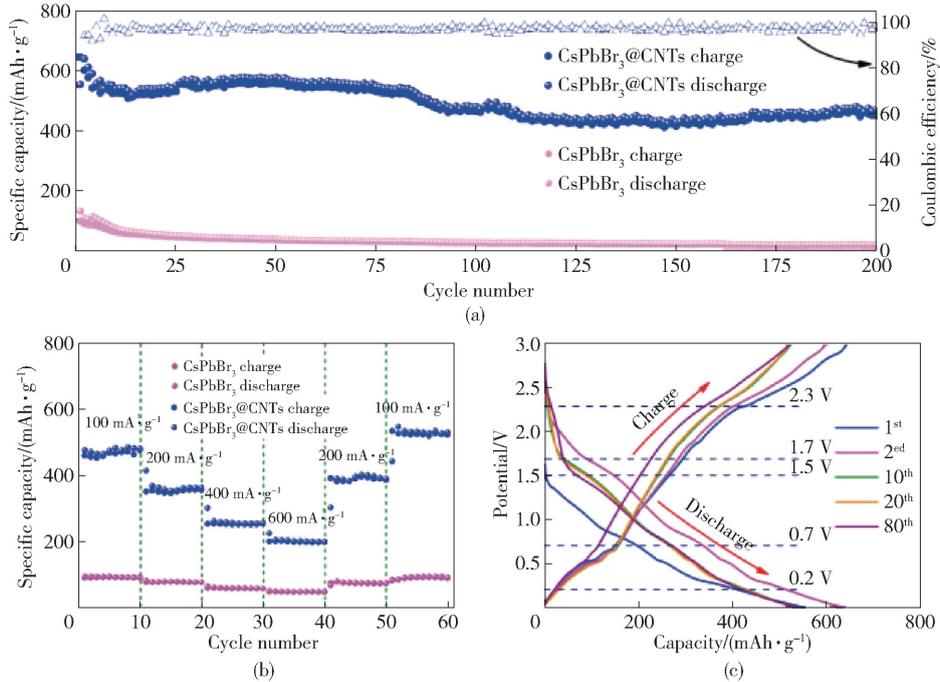


图 3 (a) 电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的恒电流充放电循环保持; (b) CsPbBr_3 和 $\text{CsPbBr}_3@ \text{CNTs}$; (c) $\text{CsPbBr}_3@ \text{CNTs}$ 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的充电和放电曲线^[23]

3 结论与展望

卤化物钙钛矿材料作为阳极材料,其优异的晶格缺陷容忍性、离子迁移特性、宽电化学窗口等使得其被应用在电化学领域。虽然目前储锂性能比不上现有的电极材料且稳定性也有待提高,但是其晶格结构可调谐性能及可包覆性就为开发卤化物钙钛矿电极材料提供了良好的前提和应用潜力。

针对于卤化物钙钛矿材料的性能提高,有待急需的是储锂机理的进一步研究,通过明确机理再对材料进行改性和优化。同时可以根据其晶格的可协调性特点,通过掺杂或构建缺陷等方式来改变卤化物钙钛矿晶格,从而实现性能的优化。

[参考文献]

- [1] Zhao Y, Ma F, Qu Z, et al. Inactive (PbI_2) 2RbCl stabilizes perovskite films for efficient solar cells[J]. Science, 2022, 377(6605): 531–534.
- [2] Du Y, Tian Q, Chang X, et al. Ionic Liquid Treatment for Highest-Efficiency Ambient Printed Stable All-Inorganic CsPbI_3 Perovskite Solar Cells[J]. Advanced Materials, 2022, 34(10): 2106750.
- [3] Xiong J, Liu N, Hu X, et al. Bulk Restructure of Perovskite Films via Surface Passivation for High-Performance Solar Cells[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(33): 2201787.
- [4] Song J, Li J, Li X, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3)[J]. Advanced materials, 2015, 27(44): 7162–7167.
- [5] S. Yakunin, L. Protesescu, F. Krieg, M. I. Bodnar-

- chuk, G. Nedelcu, M. Humer, G. De Luca, M. Fiebig, W. Heiss, M. V. Kovalenko. Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1):8056.
- [6] Heo J H, Shin D H, Park J K, et al. High-performance next-generation perovskite nanocrystal scintillator for nondestructive X-ray imaging [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(40):1801743.
- [7] Bakthavatsalam R, Haris M P U, Shaikh S R, et al. Ligand structure directed dimensionality reduction (2D→1D) in lead bromide perovskite [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 124(3):1888–1897.
- [8] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano letters*, 2015, 15(6):3692–3696.
- [9] Long Z, Yang S, Pi J, et al. All-inorganic halide perovskite (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) quantum dots synthesized via fast anion hot injection by using trimethylhalosilanes [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(23):35474–35479.
- [10] Yang D, Li X, Zhou W, et al. CsPbBr₃ quantum dots 2.0: benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30):1900767.
- [11] J. Song, J. Li, L. Xu, J. Li, F. Zhang, B. Han, Q. Shan, H. Zeng. Room Temperature Triple Ligand Surface Engineering Synergistically Boosts Ink Stability, Recombination Dynamics, and Charge Injection toward EQE - 11.6% Perovskite QLEDs [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30):1800764.
- [12] Wang Q, Zheng X, Deng Y, et al. Stabilizing the α -phase of CsPbI₃ perovskite by sulfobetaine zwitterions in one-step spin-coating films [J]. *Joule*, 2017, 1(2):371–382.
- [13] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458):316–319.
- [14] Xia H R, Sun W T, Peng L M. Hydrothermal synthesis of organometal halide perovskites for Li-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(72):13787–13790.
- [15] Vicente N, Garcia-Belmonte G. Methylammonium lead bromide perovskite battery anodes reversibly host high Li-ion concentrations [J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2017, 8(7):1371–1374.
- [16] Dawson J A, Naylor A J, Eames C, et al. Mechanisms of lithium intercalation and conversion processes in organic-inorganic halide perovskites [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8):1818–1824.
- [17] Wang Q, Yang T, Wang H, et al. Morphological and chemical tuning of lead halide perovskite mesocrystals as long-life anode materials in lithium-ion batteries [J]. *CrytEngComm*, 2019, 21(6):1048–1059.
- [18] Ramírez, Daniel, et al. Structural and Electrochemical Evaluation of Three- and Two-Dimensional Organohalide Perovskites and Their Influence on the Reversibility of Lithium Intercalation [J]. *Inorganic chemistry*, 2018, 57(7):4181–4188.
- [19] Zhidkov, Ivan S, et al. XPS spectra as a tool for studying photochemical and thermal degradation in APbX₃ hybrid halide perovskites [J]. *Nano Energy*, 2021, 79:105421.
- [20] Jiang Q, Chen M, Li J, et al. Electrochemical doping of halide perovskites with ion intercalation [J]. *ACS nano*, 2017, 11(1):1073–1079.
- [21] Mathieson A, Feldmann S, De Volder M. Solid-State Lithium-Ion Batteries as a Method for Doping Halide Perovskites with an In Situ Optical Readout of Dopant Concentration [J]. *JACS Au*, 2022, 2(6):1313–1317.
- [22] Euvrard J, Yan Y, Mitzi D B. Electrical doping in halide perovskites [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(6):531–549.
- [23] Liu S, Zhang K, Tan L, et al. All-inorganic halide perovskite CsPbBr₃@CNTs composite enabling superior lithium storage performance with pseudocapacitive contribution [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 367:137352.

Review on Lithium Storage of Halide Perovskite Anode Materials

JIA Wei, BAO Jian-xun, ZHANG Yan-nan, DONG Peng, ZHANG Ying-jie, WU Hao*

Abstract: Halide perovskite materials, as the research hotspot of photovoltaic materials and light-emitting materials, have also attracted much attention in the field of electrochemistry due to their outstanding ion diffusivity, high defect tolerance and wide electrochemical window. In this paper, the main synthesis methods of 113 type perovskite and its electrochemical properties as anode materials are briefly introduced. Through reviewing the research progress of lithium storage, the existing problems and feasible solutions are discussed.

Key words: Halide perovskite; Anode material; Lithium ion battery; Lithium storage performance ▲

期刊投稿系统上线通知

为加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况,本刊已开通“腾云”期刊全流程采编系统,投稿网址为 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。

首次投稿的作者请先注册,注册登录后即可向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

《有色设备》编辑部