Al 含量对 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ 固态电解质表面稳定性、电子结构及 Li 离子输运性质的影响*

李梅 严怡 蓝雯欣 孙宝珍† 吴木生 徐波 欧阳楚英

(江西师范大学物理与通信电子学院, 计算材料物理实验室, 南昌 330022)

(2025 年 1 月 5 日收到; 2025 年 2 月 7 日收到修改稿)

NASICON 型 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) 作为锂离子电池极具潜力的固态电解质而备受瞩目. 本文采用第一性原理计算与分子动力学模拟相结合的方法对 3 种 Al 掺杂浓度 ($2Al_{Ti}$, $4Al_{Ti}$, $6Al_{Ti}$) 的 LATP 表面进行研究, 深入探究 Al 含量对 LATP 表面的稳定性、电子导电性及 Li^+输运特性的影响. 研究结果表明, Li-原子终端的 (012) 面为最稳定晶面, 且 LATP(012) 表面随 Al 含量的增大而更为稳定. 电子结构分析表明, $LiTi_2(PO_4)_3$ (LTP) 表面保持与体相一致的半导体性质, 而 LATP 表面则呈现出金属性, 这是 LATP 表面锂枝晶生长的一个原因; Li^+输运性质的研究结果表明, 对于 LTP/LATP 表面, 高势垒 (大于 2.00 eV) 使得 Li^+不能从次表层迁移到最表层; 在最表层中, Li^+的最低迁移势垒为 0.87 eV, 明显高于其体相的最小值 (0.34 eV). 缓慢的 Li^+迁移速度是 LATP 表面锂枝晶生长的另一个重要原因. 幸运的是, 通过提高 Al 掺杂浓度, 可降低 Li^+的迁移势垒, 进而提高 Li^+在 LATP 表面的扩散性能. 分子动力学模拟进一步揭示 Li^+在 LATP 表面的扩散行为主要受到 Al 含量、Li^+占位以及环境温度这些因素的共同影响. 因此, LATP 表面的金属性和较高的 Li^+迁移势垒是其表面锂枝晶生长的两个重要原因. 通过调控 Al 含量、Li^+占位以及环境温度能够不同程度地缓解 LATP 表面的锂枝晶生长.

关键词: 锂离子电池, 固态电解质, LATP 表面, 第一性原理计算, Al 含量

PACS: 82.47.Aa, 71.15.Mb, 71.15.Pd, 61.66.Fn **DOI:** 10.7498/aps.74.20250016

CSTR: 32037.14.aps.74.20250016

1 引 言

全固态锂离子电池作为前沿电池技术, 凭借高密度、高安全性及高输出功率等卓越特性, 在新能源汽车等领域展现出广阔的应用前景[1]. 固态电解质材料是全固态锂离子电池的核心, 主要包括无机固态电解质和聚合物固态电解质两大类[2–5]. 在众多无机固态电解质之中, 氧化物型 NASICON 材料 $LiTi_2(PO_4)_3$ (LTP) 因其优异的电化学稳定窗口和空气稳定性、较高的离子电导率和低成本等优势而备受关注[5,6]. LTP 理论电导率高达 10^{-4} S/cm, 但实际的室温总离子电导率仅处于 10^{-8}—10^{-6} S/cm 区间[7–11]. 研究已证实铝 (Al)、稼 (Ga) 等元素掺杂能有效提高其室温下的离子电导率[12–17]. 尤其是当 LTP 材料晶格中部分 Ti^{4+}被 Al^{3+}取代后, 为保持电荷平衡, 与掺杂 Al^{3+}等摩尔量的 Li^+将会被引入 LTP 结构中. 因此在 Al^{3+}掺杂的 LTP 结构中, Li^+的数量及传输通道将随之增加, 这类化合物以 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP, x 表示 Al 含量) 表示[9,18,19]. 经 Al 取代, LATP 的离子电导率增加至 10^{-4}—10^{-3} S/cm[5,6]. 此外, LATP 具有较宽的电化

* 国家自然科学基金 (批准号: 12364026, 12174162, 12464029) 和江西省自然科学基金 (批准号: 20232BAB201038, 20232BAB201030) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bzsun@jxnu.edu.cn

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society http://wulixb.iphy.ac.cn

学窗口和良好的可加工特性, 在潮湿环境下其化学性能稳定, 成为现阶段最具有前景的固态电解质之一.

目前, 实验上已经可以制备出离子电导率较高的 LATP 固态电解质材料[12–15,18,19]. 然而, 当 LATP 固态电解质与锂阳极直接接触时易发生氧化还原反应. 在此过程中 LATP 中的 Ti^{4+}会持续被还原为 Ti^{3+}. 此外, 还原反应中所生成的杂质相 (如 Ti_3P, TiAl, Li_3P, Li_2O, $AlPO_4$ 和 Li_3PO_4) 和裂纹使界面电阻急剧增大, 严重削弱 Li^+的电导率[20]. 众所周知, Li^+电导率的高低与锂枝晶的形成密切相关. 如果 Li^+迁移迟缓, 其易与电子相结合形成锂金属, 这无疑会加速锂枝晶的形成. 因而, LATP 表/界面处不可避免地会形成锂枝晶. 由此, 提高 LATP 表/界面处锂离子电导率并降低其电子导电性, 是抑制或减缓 LATP 表面锂枝晶生长的关键.

目前, 大部分研究侧重于 LATP 的体相性质, 对其表面性质的研究相对不足. 事实上, 表面往往呈现出完全不同于体相的性质, 而且表面悬挂键、未饱和键、表面弛豫等效应赋予表面独特的性质, 这些表面特性对固态电解质的电化学性能有很大影响. 并且, 由于锂枝晶优先沉积于 LATP 表/界面处, 想要理解锂枝晶生长的机制并对其进行调控, 有必要先深入了解表面的电子导电性和 Li^+在其表面的输运性质. 随着 Al 掺杂浓度改变, LATP 中 Li^+的浓度也会发生改变, 进而影响到表面的 Li^+浓度, 最终对 Li^+还原形成金属锂产生影响. 为了阐释 LATP 内部的锂枝晶生长机理, 剖析 Al 含量对于 LATP 表面的电子导电性和离子导电性的影响至关重要.

为此, 本文将采用第一性原理计算与分子动力学模拟相结合的方法从微观尺度研究 LTP 以及不同 Al 含量的 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$(LATP) 的表面性质 (包括表面稳定性、电子导电性和离子导电性), 探究 Al 含量对 LATP 表面中锂枝晶生长的影响程度, 并预测最佳的 Al 掺杂浓度, 为优化实验合成条件提供参考. 计算结果表明, Al 含量、Li^+占位及环境温度将协同影响 Li^+在 LATP 表面的扩散性能. 本研究工作将为抑制或缓解 LATP 表面中锂枝晶生长提供理论指导.

2 计算方法

本文关于表面优化、电子性质、锂离子迁移路径及分子动力学 (AIMD) 的计算均在基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算模拟包 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)[21–23] 中进行. 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函[24], 原子实和价电子之间的相互作用通过投影缀加平面波 (PAW) 赝势来描述[25]. 平面波截断能为 550 eV, 自洽迭代过程中总能量和原子间作用力的收敛标准分别设置为 10^{-5} eV 和 0.01 eV/Å. 计算采用的各元素价电子结构为: Li($2s^1$), Al($3s^23p^1$), Ti($3d^24s^2$), P($3s^23p^3$) 和 O($2s^22p^4$). 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 型网格, LATP 表面优化的 K 点取值为 3×3×1[26]. 为避免相邻表面层之间的原子的相互作用, LATP 表面结构的真空层厚度设定为 20 Å. 在进行表面结构优化时, 将表面结构中高度为 8.87 Å以内的原子层固定为体相结构. 此外, 本文运用 CI-NEB[27] 方法进行过渡态搜索, 并通过分子动力学模拟 Li^+在 LTP 和 LATP 表面上的扩散轨迹. AIMD 计算采用恒温 NVT 系综[28], 在 2 fs 的时间步长下, 以 900, 1100, 1300 K 进行 AIMD 计算, 总模拟时长大概为 10000 步.

本文采用表面能来评估表面结构的热力学稳定性, 表面能 (γ) 的计算公式如下:

$$\gamma = \frac{1}{2A}\left(E_{\text{slab}} - n_{\text{formula}} \cdot \mu_{\text{bulk}} \pm \mu_i\right), \tag{1}$$

其中, A 为表面面积, E_{slab} 为表面结构的总能量, μ_{bulk} 为体相单元的总能量, n_{formula} 表示表面结构中所包含的体相单元的整数倍, μ_i 为表面结构中多出或少于化学计量公式的分子 i 的能量[29]. 表面能越低对应的表面越稳定.

为了获得不同温度下的扩散系数, 计算 Li^+随时间变化的均方位移 (MSD). 基于 MSD 的计算结果, 利用 (2) 式, 可以计算出 Li^+的自扩散系数 D_{Li}:

$$D_{\text{Li}} = \frac{1}{6}\lim_{t\to\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle\left|r_i(0) - r_i(t)\right|^2\right\rangle, \tag{2}$$

其中, $\langle|r_i(0) - r_i(t)|^2\rangle$ 为计算所得 MSD, t 为时间.

然后由能斯特-爱因斯坦公式求得不同温度 T 下 Li^+的电导率, 如 (3) 式所示:

$$\sigma_{\text{Li}} = \frac{N_{\text{ion}}q^2}{k_{\text{B}}T}D_{\text{Li}}, \tag{3}$$

式中, σ_{Li} 为 Li^+的电导率, N_{ion} 为移动离子的数密度, q 为带电电荷量, k_{B} 为玻尔兹曼常数. 本文研究 Li^+在固态电解质材料中的电导率, 因此 $q = +1$.

3 结果与讨论

3.1 Al 含量对 LATP 表面稳定性的影响

3.1.1 LTP 表面模型

基于我们前期[30]关于 $LiTi_2(PO_4)_3$(LTP) 体相的研究, LTP 晶体的体相结构属于空间群 $R\bar{3}c$ (No. 167), 为三方晶系, 其晶格常数为 $a = b = 8.51$ Å, $c = 20.84$ Å, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$. 在优化后的 LTP 体相结构 (见补充材料图 S1(online)) 中, 晶格常数为 $a = b = 8.62$ Å, $c = 21.10$ Å, 且 Ti 和 O 构成 TiO_6 八面体结构, 而 P 和 O 构成 PO_4 四面体结构, TiO_6 八面体和 PO_4 四面体共顶点连接形成三维骨架. 在 LTP 晶体中, Li^+有 3 种可以占据的 Wyckoff 位点, 分别是 Li_{6b}, Li_{18e} 和 Li_{36f} 位点, 其中间隙位 Li_{6b} Wyckoff 位点呈现出被完全占据的状态, 并与周围的 O 形成 LiO_6 八面体, 而 Li_{18e} 和 Li_{36f} 位点位于 Li^+传输通道中.

为研究 LTP 表面的稳定性, 首先构建了不同原子终端的 (012), (100), (101), (001) 晶面, 如图 1 所示. 与 β-Li_3PS_4 表面结构中保留的 PS_4 多面体类似, 本文将在构建 LTP 表面时保持 PO_4 多面体[29]. 对于 (012) 和 (100) 晶面考虑一种终止面, 分别是 Li 终止面和 O 终止面, 命名为 Li-LTP(012) 和 O-LTP(100). 而对于 (101) 晶面考虑了 O 终止面和 Ti 终止面; (001) 晶面则考虑了 Li 终止面和 Ti 和 O 共同组成的终止面, 分别命名为 O-LTP(101), Ti-LTP(101), Li-LTP(001) 和 Ti/O-LTP(001). 根据 (1) 式, 对上述表面模型的表面能进行计算, 详细结果见表 1. LTP 沿 (012), (100), (101) 和 (001) 晶面的最低表面能分别为 0.85, 1.71, 1.70 和 2.31 J/m^2. 很明显, 以 Li-原子为终端的 (012) 晶面的表面能最低, 说明 LTP 的最稳定表面为 (012) 表面, 后续研究均以 Li-原子终端 LTP(012) 表面进行.

表 1 不同晶面指数的 LTP 表面的表面能 (γ)
Table 1. Surface energy (γ) of LTP surfaces with different crystal face.

Facets	Termination	γ/(J·m^{-2})
(012)	Li—	0.85
(100)	O—	1.71
(101)	O—	1.70
	Ti—	1.88
(001)	Li—	2.31
	Ti/O—	2.41

为了确定 Li-LTP(012) 表面的合理层数, 将 Li-LTP(012) 表面的每个 Ti 原子层依次定义为第 1 层—第 4 层 (见图 2(a)), 分别计算了每个 Ti 原子层的投影态密度 (projected density of states, PDOS), 并与体相结构中 Ti 原子的投影态密度相比较. 计算所得的每层 Ti 原子层和体相中的 Ti 原子的投影态密度如图 2(b1)—(b5) 所示, 与体相结

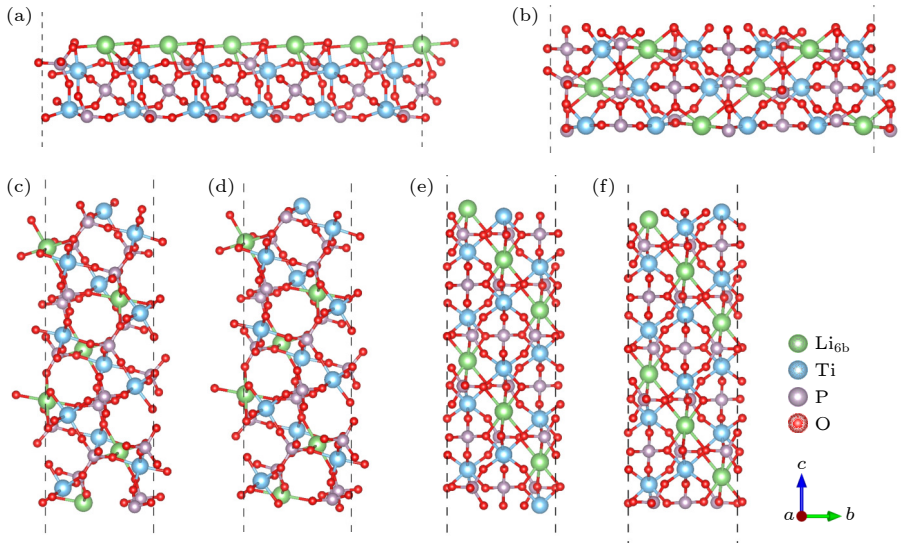


图 1 不同晶面的 LTP 表面结构图 (a) Li-LTP (012); (b) O-LTP (100); (c) O-LTP (101); (d) Ti-LTP (101); (e) Li-LTP (001); (f) Ti/O-LTP (001)

Fig. 1. LTP surfaces with different crystal face: (a) Li-LTP (012); (b) O-LTP (100); (c) O-LTP (101); (d) Ti-LTP (101); (e) Li-LTP (001); (f) Ti/O-LTP (001).

构的投影态密度相比, 第 1 层和第 2 层 Ti 原子层的投影态密度中导带更靠近费米能级; 而价带更远离费米能级. 表面结构中第 3 层 Ti 原子层的分态密度与体相结构非常相近, 意味着选取含有 3 个 Ti 原子层的表面进行研究足以得到准确的结果. 考虑到电中性原则, 本文的后续研究选取具有 4 层 Ti 原子层的 LTP 表面模型.

3.1.2 LATP 表面模型

根据上述表面能的计算可知 (012) 表面是 LTP 最为稳定的表面, 因而在构建 LATP 表面模型时, 仅考虑 (012) 表面. 在 Li-LTP(012) 晶面基础上用 n 个 Al 原子取代最表层的 Ti 原子得到 LATP(012) 表面, 如图 3 所示. 需要指出的是, 本文测试了 Al 在 LTP(012) 表面的可能掺杂位点 (见补充材料图 S2(a)(online)), 并计算了 Al 在 LTP(012) 表面的不同掺杂位点的能量. 能量 (见补充材料图 S2(b)(online)) 分析表明, Al 更容易取代最表层的 Ti 原子, 所以在 LATP(012) 表面模型中, 分别用 2/4/6 个 Al 原子取代 LTP(012) 最表层的 2/4/6 个 Ti 原子得到不同 Al 含量的 LATP(012) 表面. 本文用 LATP(012)/nAl$_{\rm Ti}$(n = 2, 4, 6) 来表示不同 Al 含量下的 LATP(012) 表面. 比如, LATP(012)/2Al$_{\rm Ti}$ 代表在 Li-LTP(012) 晶面基础上用 2 个 Al 原子取代最表层的 Ti 原子得到 LATP(012) 表面, 其他标

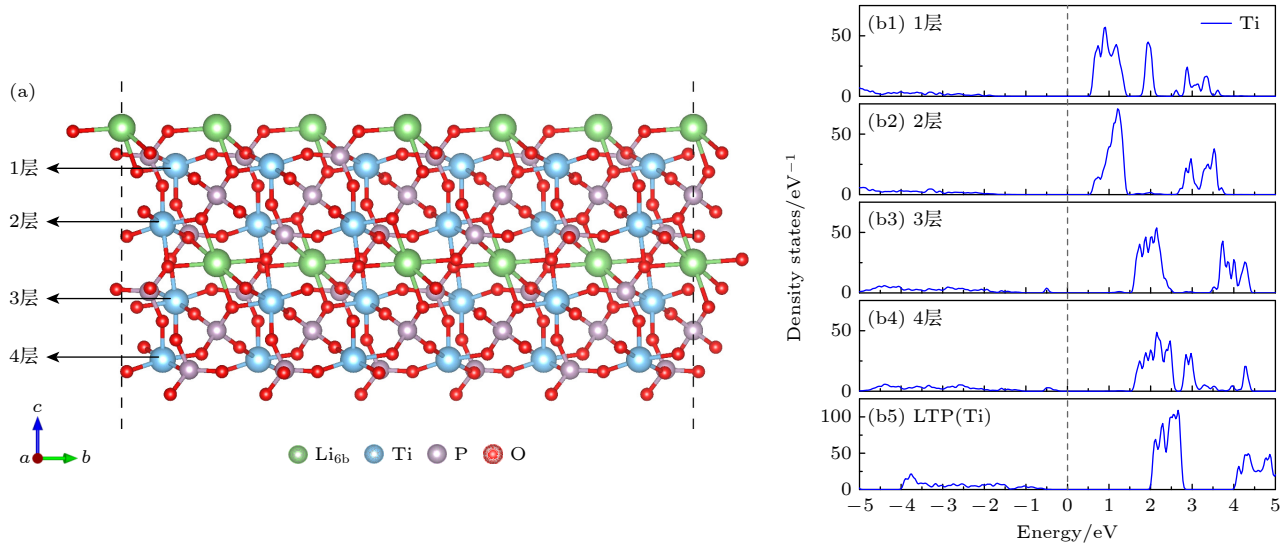


图 2 (a) 含有 4 层 Ti 原子层的 Li-LTP(012) 面的表面结构; (b1)—(b5) Li-LTP(012) 表面中每个 Ti 原子层和 LTP 体相中 Ti 的投影态密度图, 能量为 0 处设为费米能级

Fig. 2. (a) The atomic structure of the Li-LTP(012) surface with 4 Ti atomic layers; (b1)–(b5) the partial density of states (PDOS) corresponding to each Ti atomic layer on the Li-LTP(012) surface and the Ti layers in the LTP bulk, the energy level at 0 is set as the Fermi level.

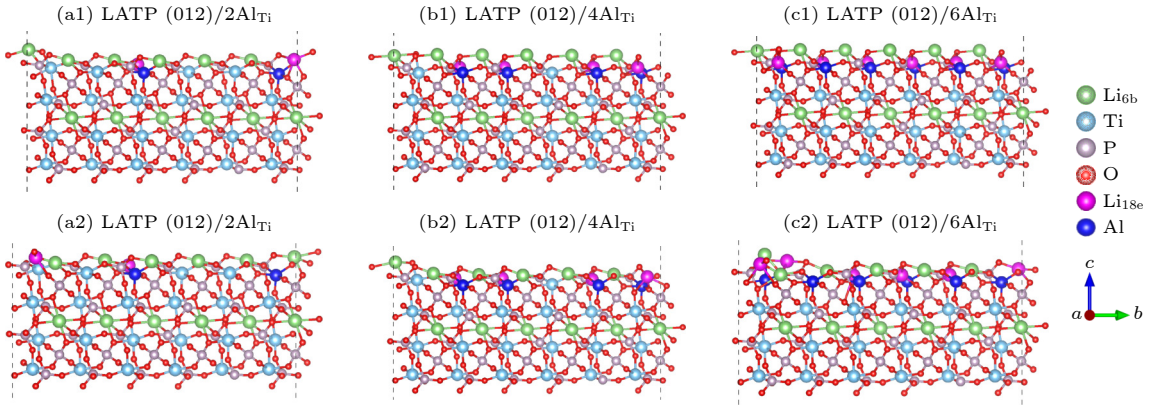


图 3 (a1)—(c1) 优化前不同 Al 含量下的 LATP(012) 表面模型; (a2)—(c2) 优化后不同 Al 含量下的 LATP(012) 表面模型

Fig. 3. LATP(012) surface with different Al contents before optimization (a1)–(c1) and after optimization (a2)–(c2).

识以此类推. 为保持 LATP(012)/nAl$_{Ti}$ 体系的电中性, 在引入 Al 原子的同时, 添加相应数量的间隙 Li(添加在 Li$_{18e}$). 对比优化前后的 LATP 表面结构 (图 3) 可以发现, 在 LATP(012)/nAl$_{Ti}$ 表面优化后的结构中, 仅最外层的间隙 Li 位置存在较小变化, 说明 LATP(012)/nAl$_{Ti}$ 表面是相对稳定的. 进一步分析 Al 含量对 LATP(012) 表面稳定性的影响. 由表 2 给出的不同 Al 含量下的表面能数据可知, 随着 Al 含量的增大, LATP(012)/nAl$_{Ti}$ 表面能依次为 0.68, 0.60 和 0.43 J/m^2. 由此可见, LATP (012) 面的表面能随 Al 含量的增大而逐渐降低, 说明在我们研究的掺杂浓度范围之内, Al 含量的提高有利于提升 LATP 的表面稳定性.

表 2 不同 Al 含量 LATP(012) 表面的表面能 (γ) 和化学式 (SFs)

Table 2. Surface energy (γ) and structural formulas (SFs) of the LATP(012) surface with different Al content.

Surface	SFs	γ/(J·m^{-2})
LATP(012)/2Al$_{Ti}$	Li$_{14}$Al$_2$Ti$_{22}$P$_{36}$O$_{144}$	0.68
LATP(012)/4Al$_{Ti}$	Li$_{16}$Al$_4$Ti$_{20}$P$_{36}$O$_{144}$	0.60
LATP(012)/6Al$_{Ti}$	Li$_{18}$Al$_6$Ti$_{18}$P$_{36}$O$_{144}$	0.43

3.2 Al 含量对 LATP 表面电子结构的影响

接下来分析 Al 含量对 LATP(012) 表面电子结构的影响, 同时将其与 LTP(012) 表面电子结构进行对比. 图 4 给出了 LTP 和不同 Al 含量的 LATP (012) 表面的总态密度 (total density of states, TDOS) 和投影态密度 (projected density of states, PDOS), 图中以能量零点作为费米能级. 如图 4(a) 所示, 类似于 LTP 体相[30], LTP(012) 表面存在带隙, 表现为半导体性质. 在 LTP 表面上, Li, Ti, P 和 O 的价态分别为+1, +4, +3 和–2, 当 LTP 体系中正负价态之和刚好为 0, 表面刚好没有多余的电子填充到导带, 所以 LTP 表面显示出半导体性质. 但是其带隙值 (0.65 eV) 与 LTP 体相结构的带隙值 (1.95 eV)[30] 相比明显降低, 说明 LTP 表面与体相的电子结构存在一定差异. LTP(012) 表面的价带主要由 O 原子贡献, 而导带则由 Ti 原子贡献. 在 Al 掺杂之后, 价带向高能级方向移动, 而导带向低能级方向移动, 导致 LATP 的表面结构均体现出金属性质 (见图 4(b)). 随着 Al 含量的增大 (见图 4(c), (d)), LATP 表面的价带和导带几乎没有移动, 依然保持金属特性. 显然, 这种金属性质将有利于 LATP(012) 表面锂枝晶的形成和生长, 这与实验上所观察到的结果相符合[31].

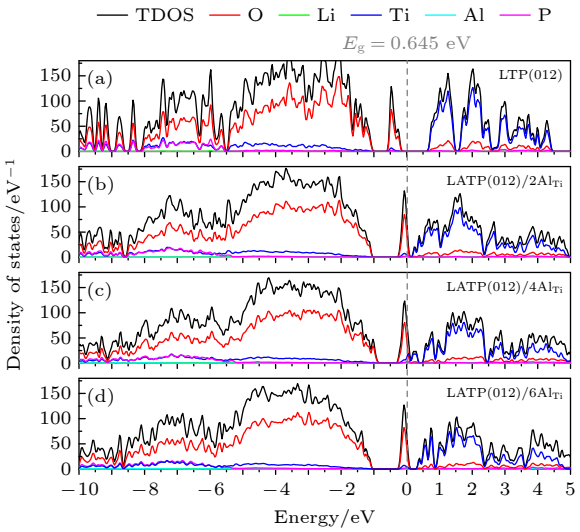


图 4 LTP 和 LATP 表面模型的总态密度 (TDOS) 和投影态密度 (PDOS)

Fig. 4. TDOS and PDOS of LTP and LATP surfaces.

3.3 Al 含量对 LATP 表面 Li$^+$迁移性能的影响

3.3.1 Al 含量对 Li$^+$迁移势垒的影响

由于不同 Al 含量的 LATP 表面均呈现出导电性, 抑制 LATP 表面锂枝晶生长的策略将聚焦于调控其表面 Li$^+$的离子导电性. 为此, 有必要厘清不同 Al 含量对 LATP 表面 Li$^+$输运性质的影响. 本文首先采用 CI-NEB 方法研究了 Li$^+$在 LATP(012) 表面的输运过程, 并与 LTP(012) 表面进行对比. 与 LTP 和 LATP 的体相结构类似, 对于表面结构中 Li$^+$迁移性能的研究, 本文考虑了空位迁移以及间隙迁移两种不同的迁移方式[32,33]. 空位迁移是指占据在 Li$_{6b}$ 位点的 Li$^+$沿着 Li$_{6b}$-Li$_{18e}$-Li$_{6b}$ 路径通过空位的方式迁移; 而间隙位迁移则是由添加在 Li$_{18e}$ 间隙位点的 Li$^+$迁移至邻近的 Li$_{18e}$ 间隙位点. 本文同时研究了 Li$^+$在 LATP 和 LTP 最表层的扩散行为和 Li$^+$从次表层向最表层的扩散行为. 当 Al 掺杂个数为 4 和 6 时, 在构建了 Li$_{6b}$ 空位的 LATP(012)/4Al$_{Ti}$ 和 LATP(012)/6Al$_{Ti}$ 表面结构经过优化后, 原本添加在 Li$_{18e}$ 位点的 Li$^+$移动到 Li$_{6b}$ 空位, 这些间隙 Li$_{18e}$ 的存在使其附近无法形成 Li$_{6b}$ 空位. 因此, 对于 Li$^+$在 LATP 最表面的空位迁移只提供了 LATP(012)/

$2Al_{Ti}$ 的迁移数据 (见图 5(a)). 图 5(b) 显示了 Li^+ 在 LTP 和 3 种 Al 含量的 LATP(012) 表面的间隙位迁移的迁移势垒和详细的迁移路径. 同时, 由于高浓度下无法形成 Li_{6b} 空位, 对于 Li^+从次表面层向最表面层迁移, 仅考虑了间隙位迁移的模式, 具体的迁移路径和相应的迁移势垒如图 5(c) 所示.

根据图 5(a1), (b1) 可知, 在空位迁移情况下, Li^+在 LATP(012)/$2Al_{Ti}$ 最表层的迁移势垒为 1.69 eV; 而对于间隙位迁移, Li^+最低的迁移势垒出现在 LATP(012)/$6Al_{Ti}$ 表面, 相应的迁移势垒为 0.87 eV. 无论是空位迁移还是间隙位迁移, Li^+在 LATP 表面上的迁移势垒均显著高于其在体相中的迁移势垒 (空位迁移时, Li^+在 $Li_{1.16}Al_{0.16}Ti_{1.84}(PO_4)_3$ 中的迁移势垒为 0.37 eV; 间隙位迁移时, Li^+在 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ 中的迁移势垒为 0.34 eV[30], 这清晰地表明 Li^+在 LATP 表面的扩散较于体相中更为困难, 进而使得 LATP 表面比体相更容易形成锂枝晶, 这一结论与实验现象相符. 另一方面, 就 LTP(012) 表面而言, 当 Li^+在最表层进行扩散时, 在间隙位迁移方式的迁移势垒最低 (1.16 eV), 说明 Li^+更趋向于采取间隙位迁移方式, 如图 5(a1), (b1) 所示. 结合图 5(a1), (b1) 来看, Li^+在 LTP 和 LATP 最表层迁移时, 空位迁移模式下 Li^+迁移势垒几乎一致; 而对于间隙位迁移, 随着 Al 含量的升高, Li^+的迁移势垒逐渐降低. 另外, 如图 5(c1) 所示, 当 Li^+从此表层向最表层迁移时, 在本文所研究的掺杂浓度范围内, 势垒均很高 (大于 2.00 eV), 这意味着 Li^+不可能从次表层向最表层扩散. 由此可见, Al 含量对于 Li^+在最表层的空位迁移影响不大; 而对于间隙位迁移, 能够通过增大 Al 含量从而降低 LATP (012) 表面 Li^+的迁移势垒. 尽管 Li^+间隙迁移势垒相对较高, 但我们推测进一步提高 Al 含量或许能将 Li^+的迁移势垒降至低于 0.50 eV. 综上所述, Al 含量的增大在一定程度上对 Li^+的扩散有所改善, 调整 LATP 最表层的 Al 含量极有可能是抑制锂枝晶的一种有效策略.

3.3.2 Al 含量对 Li^+扩散系数和 Li^+电导率的影响

为进一步探究 Al 含量对 Li^+扩散系数的影响, 本文通过分子动力学模拟 Li^+在 LTP(012) 表面和不同 Al 含量的 LATP(012) 表面于 900—1300 K 温度区间的输运过程. 均方位移 (MSD) 与时间的关系图是一种有效衡量离子平均扩散能力的方法. 当 MSD 随时间的推移而显著增大时, 意味着该类离子具有较强的扩散能力; 相反, 如果 MSD 随时间变化不明显, 则表明该离子的扩散能力较弱. 首先对 900 K 温度下 LTP(012) 表面结构中所有

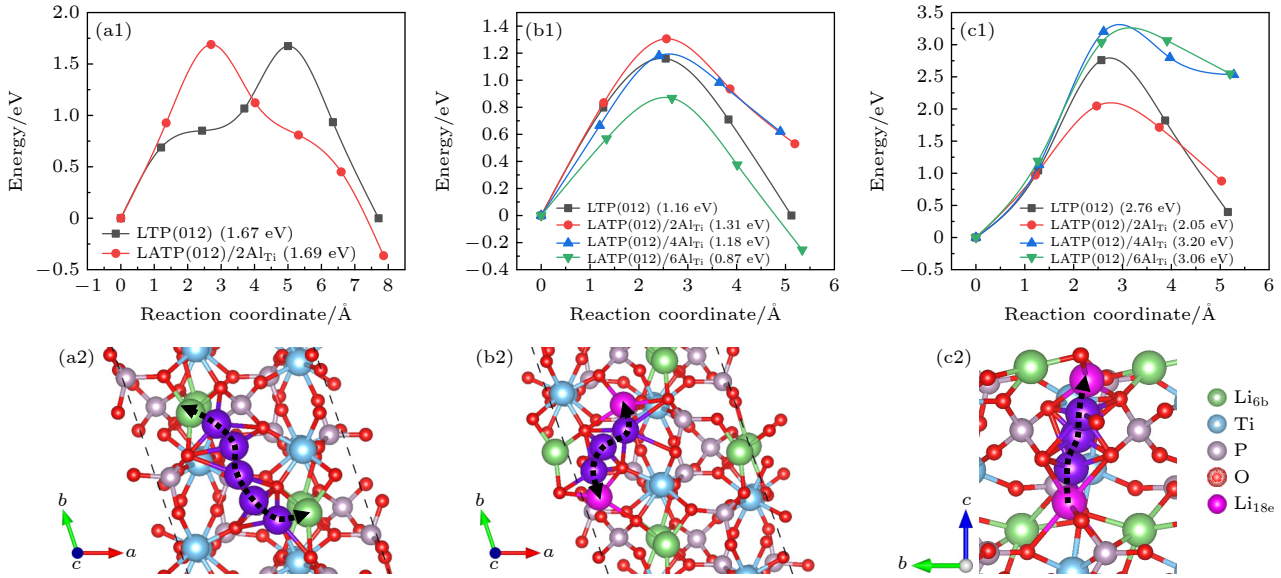


图 5 Li^+在 LTP 和 LATP 表面的迁移势垒和相应迁移路径 (a1), (a2) 最表层空位迁移; (b1), (b2) 最表层间隙位迁移; (c1), (c2) 次表层到最表层间隙位

Fig. 5. Migration barriers and corresponding migration path for Li^+ migration on the LTP and LATP surfaces: (a1), (a2) Vacancy and (b1), (b2) interstitial migration on the outermost layer, (c1), (c2) interstitial migration from the subsurface layer to the outermost layer.

类型的原子的 MSD 进行比较 (见图 6(a)), 发现在该表面结构中 Li^+的扩散最为明显, 所以接下来重点关注表面上 Li^+扩散的变化. 进一步对 Li^+在 LTP (012) 和 3 种 LATP(012) 表面上的扩散进行统计, 本文给出 900, 1100 和 1300 K 温度下 LTP(012) 和 LATP(012) 表面结构中 Li^+的 MSD 图, 如图 6 所示. 在 LTP(012) 和 LATP(012) 表面, Li^+的扩散能力都较强. 为了清晰地评估不同 Al 含量对 Li^+扩散性能的影响, 基于 MSD 结果, 进一步估算了不同温度下 LTP(012) 和 LATP(012) 表面结构中 Li^+的平均扩散系数和平均电导率, 具体数值列在表 3 中.

结合图 6 和表 3 可以发现, 随着 Al 含量的增大, 不同温度下 Li^+的扩散系数之间的差距逐渐减小, 说明 Li^+扩散率对温度的敏感性随 Al 含量的升高而降低. 在 900 K 时, 随 Al 含量的增大, Li^+的平均扩散系数和电导率遵循: LATP(012)/$6Al_{Ti}$ > LATP(012)/$4Al_{Ti}$ > LATP(012)/$2Al_{Ti}$. 其中, LATP(012)/$6Al_{Ti}$ 表面结构具有最高的扩散系数和电导率, 分别为 4.50×10^{-5} cm^2/S 和 6.21×10^{-5} S/cm, 比 LATP(012)/$2Al_{Ti}$ 表面上的 6.59×10^{-6} cm^2/S 和 7.30×10^{-6} S/cm 大得多. 而当温度升高时, 具有最高的扩散系数和电导率的 LATP 表面发生改变. 具体来说, 在 1100 K 和 1300 K

表 3 在温度为 900, 1100 和 1300 K 时, LTP 和 LATP(012) 表面结构中 Li^+平均扩散系数和电导率

Table 3. Average Li^+ diffusion coefficient and conductivity on the LTP and LATP (012) surfaces at 900, 1100 and 1300 K.

温度/K	结构	扩散系数/($cm^2\cdot S^{-1}$)	电导率/($S\cdot cm^{-1}$)
900	LTP(012)	7.56×10^{-6}	6.80×10^{-6}
	LATP(012)/$2Al_{Ti}$	6.59×10^{-6}	7.30×10^{-6}
	LATP(012)/$4Al_{Ti}$	3.24×10^{-5}	4.04×10^{-5}
	LATP(012)/$6Al_{Ti}$	4.50×10^{-5}	6.21×10^{-5}
1100	LTP(012)	4.81×10^{-6}	3.56×10^{-6}
	LATP(012)/$2Al_{Ti}$	2.42×10^{-5}	2.18×10^{-5}
	LATP(012)/$4Al_{Ti}$	3.88×10^{-5}	3.95×10^{-5}
	LATP(012)/$6Al_{Ti}$	2.56×10^{-5}	2.89×10^{-5}
1300	LTP(012)	2.26×10^{-5}	1.42×10^{-5}
	LATP(012)/$2Al_{Ti}$	5.50×10^{-5}	4.21×10^{-5}
	LATP(012)/$4Al_{Ti}$	2.36×10^{-5}	2.03×10^{-5}
	LATP(012)/$6Al_{Ti}$	3.11×10^{-5}	2.97×10^{-5}

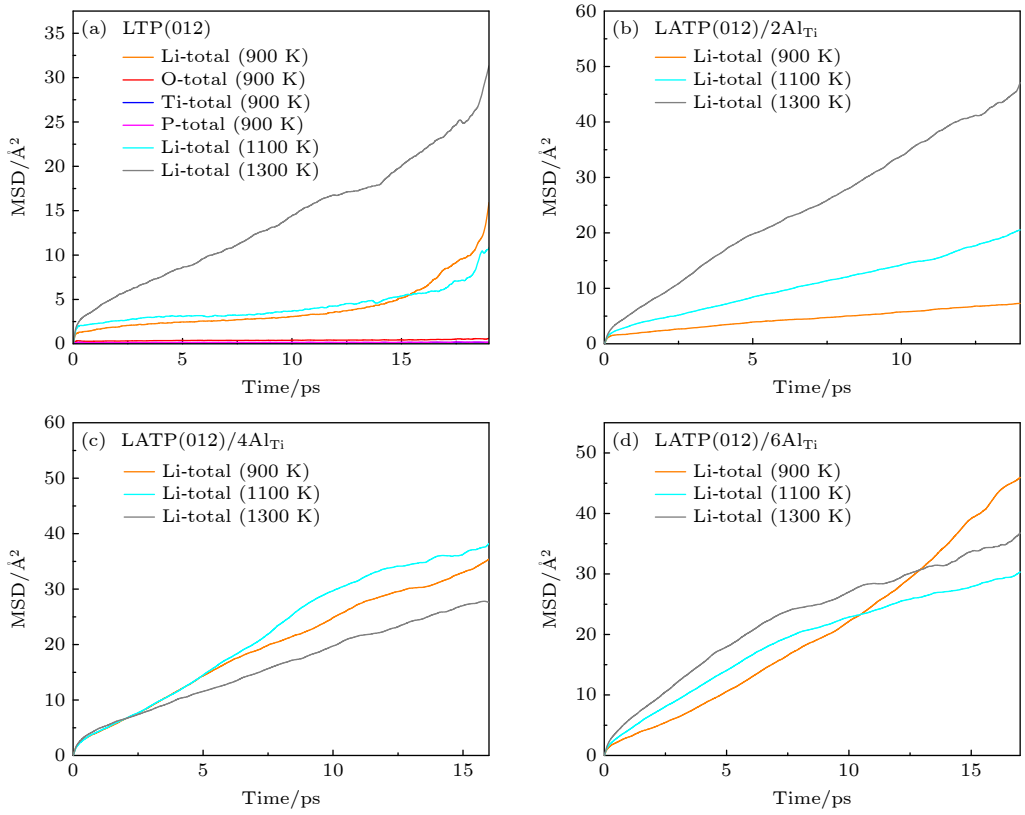


图 6 在温度为 900, 1100 和 1300 K 时, Li^+在 LTP(a) 和 LATP (012) (b)—(d) 表面的 MSD 随时间的变化曲线图

Fig. 6. The time dependence of MSDs for Li ions at 900, 1100 and 1300 K: (a) LTP(012) surface; (b)–(d) LATP(012) surfaces with different Al content.

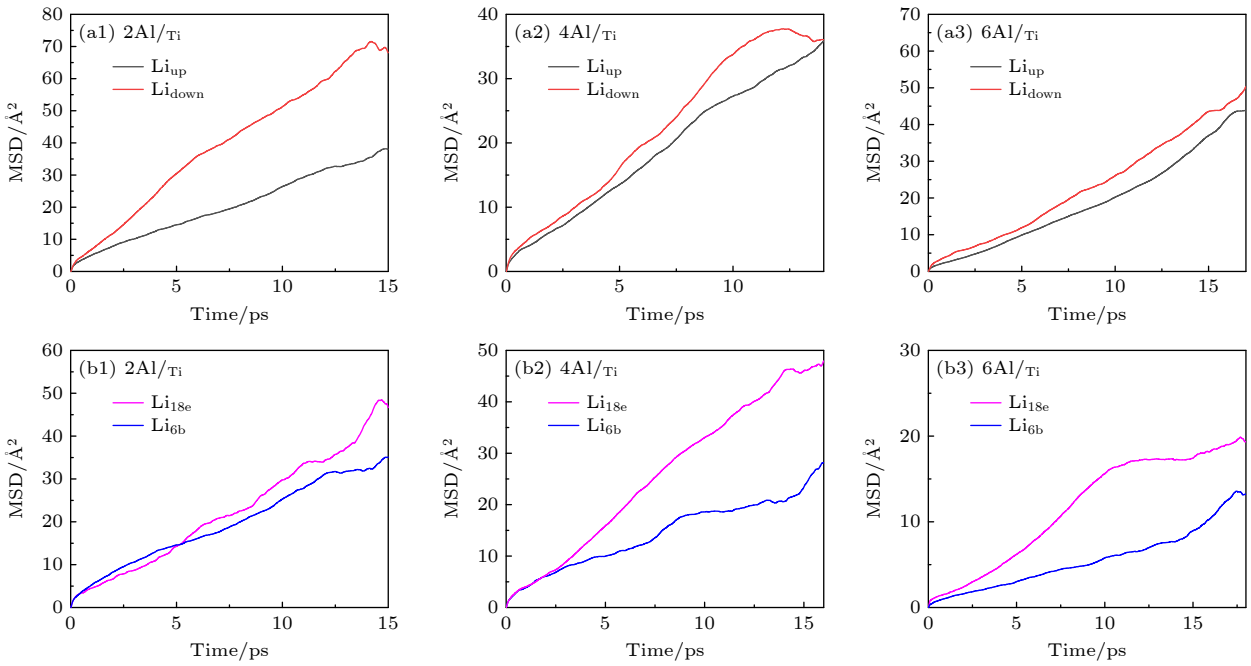


图 7 三种 LATP(012) 表面结构中不同位置 Li 的扩散情况 (a1)—(a3) 为不同原子层的 Li^+的 MSD 图; (b1)—(b3) 为最表层中 Li_{6b} 和 Li_{18e} 位的 Li^+的 MSD 图

Fig. 7. Li diffusion at different positions on three LATP(012) surface: (a1)–(a3) MSD diagrams of Li^+ on different atomic layers; (b1)–(b3) MSD diagrams of Li^+ at Li_{6b} and Li_{18e} positions on the outermost layer.

时, LATP(012)/4Al_{Ti} 和 LATP(012)/2Al_{Ti} 表面结构分别具有最高的扩散系数 (3.88×10^{-5} cm^2/S 和 5.50×10^{-5} cm^2/S) 和电导率 (3.95×10^{-5} S/cm 和 4.21×10^{-5} S/cm). 这说明在低温下高 Al 含量的 LATP 表面具有最高的 Li^+扩散系数和电导率, 而在高温下低 Al 含量的 LATP 表面具有最高的 Li^+扩散系数和电导率.

在上述对锂离子扩散特性的探究中, 我们着眼于总体的锂离子扩散行为. 然而, 表面层不同位置的微观环境差异显著, 这促使我们进一步深入剖析不同原子层中 Li^+及同一表面层中不同占据位点的 Li^+的扩散行为. 在 LATP 表面结构中有两层 Li, 这里将上层 Li 标记为 Li_{up}, 下层 Li 标记为 Li_{down}; 同一表面层中存在 Li_{6b} 和 Li_{18e} 两种 Li 占据位. 图 7 给出了 3 种 Al 掺杂浓度下 LATP 表面结构中不同原子层 Li_{up} 和 Li_{down} 及同一原子层中的 Li_{6b} 和 Li_{18e} 的扩散情况. 在图 7(a1)—(a3) 中可以发现, 在我们研究的 Al 含量范围内, Li_{down} 的扩散速度均快于 Li_{up}, 表明 Li^+倾向于从内层向外层扩散. 故在上述研究 Li^+在不同层迁移的时候, 我们考虑 Li^+从次表层向最表层扩散. 从图 7(b1)—(b3) 中能够看出, 在 3 种 Al 含量的 LATP(012) 最表层中, Li_{18e} 的扩散速度始终快于 Li_{6b}, 表明间隙位 Li 离子比晶格位 Li 离子更易迁移; 且随着 Al 含量的增大, 两种不同位点的 Li^+扩散速度差距增大. 总体来看, 在 4/6Al_{Ti} 掺杂浓度下, 上下两层 Li^+的扩散速度趋于一致, 而间隙 Li_{18e} 的扩散速度明显快于 Li_{6b}; 在 2Al_{Ti} 掺杂浓度下, 上层 Li^+的扩散速度明显快于下层 Li^+, 不同位点的 Li^+扩散速度则相近. 以上结果说明 LATP 表面结构中的 Li 占位会影响 Li^+在表面的扩散. 另外, 由于表面结构中 Al 掺杂位点和添加的间隙 Li_{18e} 均处于最表层, 因此上层 Li 较于下层 Li 更靠近 Al 掺杂位点, 结合图 7(a1)—(a3), 发现靠近 Al 掺杂位的 Li^+具有更快的扩散速度, 说明 Al 掺杂位点对 Li^+在表面结构中的扩散也存在一定的影响. 可见, Li^+在 LATP 表面的扩散行为受多种因素共同影响, 包括 Al 掺杂浓度、温度以及 Li^+的占位.

4 结 论

本文结合第一性原理计算和分子动力学模拟研究 Al 含量对 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$(LATP) 表面的稳定性、电子结构和 Li^+扩散性能的影响, 并与 LTP 表面进行对比. 研究表明, 以 Li-为原子终端的 LTP(012) 表面具有最低的表面能, 在此表面上

掺杂 Al 而获得更为稳定的 LATP(012) 表面. 电子结构的计算表明, LTP(012) 表面仍保持着与体相结构一致的半导体 (带隙值为 0.645 eV) 性质, 而 Al 掺杂后的 LATP(012) 表面则呈现出利于锂枝晶生长的金属性质, 这种电子结构的改变可能直接影响固态电解质的电化学性能. Li^+输运性质的研究结果表明, Li^+在 LATP(012) 表面结构中的迁移势垒显著高于体相结构, 表明 Li^+在表面的扩散过程更为困难, 这也导致表面锂枝晶的形成. 然而, 通过调控 Al 含量, 可以降低间隙位迁移的能垒, 从而提高 Li^+在 LATP(012) 表面的扩散性能. 特别是在较高 Al 含量 ($x = 0.5$) 下, Li^+的迁移势垒降低, 显示出更好的扩散性能. 分子动力学模拟进一步揭示了温度和 Al 含量对 Li^+扩散系数和电导率的影响: 在不同温度下, 随着 Al 含量的变化, LATP 的扩散系数和电导率呈现出不同的变化趋势. 这表明在实际应用中, 通过选择合适的 Al 含量和操作温度, 可以优化 LATP 的离子传导性能. 此外, 研究还发现 Li^+在 LATP 表面的扩散行为受多种因素影响, 包括 Al 含量、Li^+的占位、以及环境温度. 这些因素共同决定了 Li^+在 LATP 中的扩散机制和性能表现.

参考文献

[1] Zhang S, Ma J, Dong S M, Cui G L 2023 *Electrochem. Energy Rev.* **6** 4

[2] Manthiram A, Yu X W, Wang S F 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16103

[3] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, Chang H H, Pour N, Lux S F, Paschos O, Maglia F, Lupart S, Lamp P, Giordano L, Shao-Horn Y 2016 *Chem. Rev.* **116** 140

[4] Fan L, Wei S Y, Li S Y, Li Q, Lu Y Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702657

[5] Zhang Z Z, Shao Y J, Lotsch B, Hu Y S, Li H, Janek J, Nazar L F, Nan C W, Maier J, Armand M, Chen L Q 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 1945

[6] Zheng F, Kotobuki M, Song S F, Lai M O, Lu L 2018 *J. Power Sources* **389** 198

[7] Subramanian M, Subramanian R, Clearfield A 1986 *Solid State Ion.* **18&19** 562

[8] Adachi G y, Imanaka N, Aono H 1996 *Adv. Mater.* **8** 127

[9] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G Y 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 1023

[10] Schroeder M, Glatthaar S, Binder J R 2011 *Solid State Ion.* **201** 49

[11] Mariappan C R, Gellert M, Yada C, Rosciano F, Roling B 2012 *Electrochem. Commun.* **14** 25

[12] Yin F S, Zhang Z J, Fang Y L, Sun C W 2023 *J. Energy Storage* **73** 12

[13] Arbi K, Lazarraga M G, Chehimi D B, Ayadi-Trabelsi M, Rojo J M, Sanz J 2004 *Chem. Mater.* **16** 255

[14] Arbi K, Hoelzel M, Kuhn A, García-Alvarado F, Sanz J 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9290

[15] Monchak M, Hupfer T, Senyshyn A, Boysen H, Chernyshov D, Hansen T, Schell K G, Bucharsky E C, Hoffmann M J, Ehrenberg H 2016 *Chem. Mater.* **55** 2941

[16] Luo Y Y, Liu X Y, Wen C J, Ning T X, Jiang X X, Lu A X 2023 *Appl. Phys. A* **129** 13

[17] Liang Y J, Peng C, Kamiike Y, Kuroda K, Okido M 2019 *J. Alloy. Compd.* **775** 1147

[18] Tian H K, Jalem R, Gao B, Yamamoto Y, Muto S, Sakakura M, Iriyama Y, Tateyama Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interface* **12** 54752

[19] Wu P, Zhou W, Su X, Li J, Su M, Zhou X, Sheldon B W, Lu W 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203440

[20] Stegmaier S, Schierholz R, Povstugar I, Barthel J, Rittmeyer S P, Yu S, Wengert S, Rostami S, Kungl H, Reuter K 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2100707

[21] Kresse G, Hafner J 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 8245

[22] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558

[23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169

[24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[25] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K 1996 *Chem. Phys.* **105** 9982

[26] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748

[27] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *Chem. Phys.* **113** 9901

[28] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511

[29] Tian H K, Liu Z, Ji Y Z, Chen L Q, Qi Y 2019 *Chem. Mater.* **31** 7351

[30] Li M, Zhong S Y, Hu J P, Sun B Z, Xu B 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 362 (in Chinese) [李梅, 钟淑英, 胡军平, 孙宝珍, 徐波 2024 物理学报 **73** 362]

[31] Han F D, Westover A S, Yue J, Fan X L, Wang F, Chi M F, Leonard D N, Dudney N J, Wang H, Wang C S 2019 *Nat. Energy* **4** 187

[32] Lang B, Ziebarth B, Elsässer C 2015 *Chem. Mater.* **27** 5040

[33] Yang K, Chen L K, Ma J B, He Y B, Kang F Y 2021 *InfoMat.* **3** 1195

Effects of Al content on stability, electronic structure, and Li-ion diffusion properties of $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ surface*

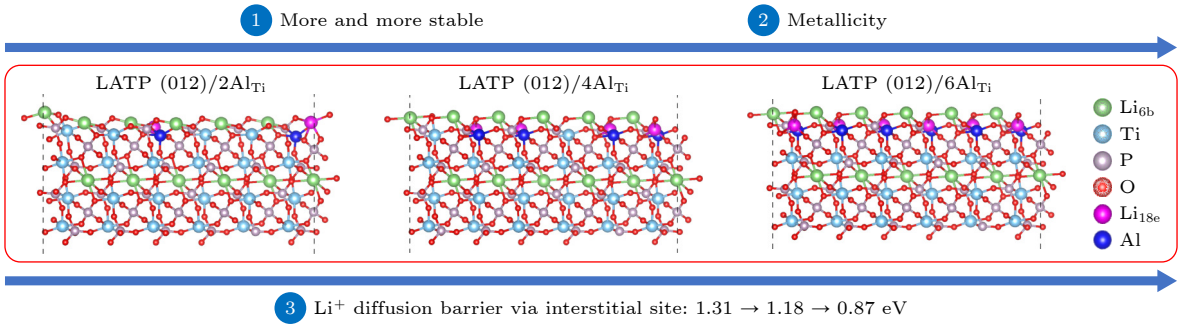
LI Mei YAN Yi LAN Wenxin SUN Baozhen †
WU Musheng XU Bo OUYANG Chuying

(*Laboratory of Computational Materials Physics, College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang* 330022, *China*)

(Received 5 January 2025; revised manuscript received 7 February 2025)

Abstract

NASICON-type $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP), as a promising solid-state electrolyte for lithium-ion batteries, has received significant attention due to its simple preparation, low material cost, and good stability in water and air, but the formation of lithium dendrite greatly limits the applications. To elucidate the source of formation of lithium dendrite, in this study, the effects of Al content on the stability, electronic and Li^+ mobility properties of the LATP surface with three Al doping concentrations ($2Al_{Ti}$, $4Al_{Ti}$, $6Al_{Ti}$) are investigated by combining first-principles calculations and molecular dynamics simulations. The $LiTi_2(PO_4)_3$ (LTP) surface is also considered for comparison. The results indicate that the (012) surface terminated with Li atoms is the most stable facet. Further, the surface energy of LATP(012) decreases from 0.68 J/m^2 to 0.43 J/m^2 with the increase of Al content, suggesting that Al doping can effectively improve the stability of the LATP(012) surface. Electronic structure analysis reveals that the surface of LTP(012) retains the semiconductor properties consistent with the bulk phase, whereas the LATP(012) surface exhibits metallicity, which provides an electron pathway for forming the metallic Li . Consequently, the metallic characteristic of the LATP(012) surface is a reason for its lithium dendrite growth. For the Li^+ transport properties, two different migration modes: vacancy migration and interstitial migration, are included. When Li^+ migrates within the outermost surface, the migration barrier via vacancy is 1.67/1.69 eV for the LTP/LATP (012) surface, while the migration barrier via interstitial is 1.16 eV for LTP(012) and decreases from 1.31 to 0.87 eV with the increase of Al content for LATP(012). Obviously, within the outermost surface, Al doping can reduce the migration barrier of Li^+. When Al doping concentration is $6Al_{Ti}$, the migration barrier is lowest (0.87 eV). Nevertheless, the lowest migration barrier (0.87 eV) for Li^+ on the LATP surface is significantly higher than its bulk minimum value of



* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12364026, 12174162, 12464029) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant Nos. 20232BAB201038, 20232BAB201030).

† Corresponding author. E-mail: bzsun@jxnu.edu.cn

0.34 eV. When Li^+ migrates from the subsurface layer to the outermost surface, the migration barrier is 2.76 eV for LTP(012) and 2.05 eV, 3.20 eV, and 3.06 eV for LATP(012) with $2Al_{Ti}$, $4Al_{Ti}$, and $6Al_{Ti}$ content, respectively. All these migration barriers are greater than 2.00 eV, which prevents Li^+ from migrating from the subsurface layer to the outermost surface for both LTP and LATP surfaces. Hence, the slow Li^+ migration represents another important factor contributing to lithium dendrite growth on the LATP surface. Fortunately, increasing the Al doping concentration can reduce the migration barrier of Li^+ and thus enhance its diffusion performance on the LATP surface. Molecular dynamics simulations further reveal that the diffusion behavior of Li^+ on the LATP surface is influenced by a combination of factors, including Al content, Li^+ occupancy, and ambient temperature. In particular, LATP(012)/$6Al_{Ti}$, LATP(012)/$4Al_{Ti}$, and LATP(012)/$2Al_{Ti}$ possess their highest Li^+ diffusion coefficients at 900 K, 1100 K, and 1300 K, respectively. Besides, Li^+ near the Al doping site is easier to diffuse on the LATP(012) surface. Thus, our study indicates that by changing Al content, Li^+ occupation positions, and the temperature, the Li^+ diffusion performance of LATP(012) can be effectively modified, thereby suppressing the formation of lithium dendrites on the LATP(012) surface.

Keywords: lithium-ion batteries, solid-state electrolyte, LATP surface, first-principles calculations, Al content

PACS: 82.47.Aa, 71.15.Mb, 71.15.Pd, 61.66.Fn **DOI:** 10.7498/aps.74.20250016

CSTR: 32037.14.aps.74.20250016

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

Al含量对$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$固态电解质表面稳定性、电子结构及Li离子输运性质的影响

李梅 严怡 蓝雯欣 孙宝珍 吴木生 徐波 欧阳楚英

Effects of Al content on stability, electronic structure, and Li-ion diffusion properties of $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ surface

LI Mei YAN Yi LAN Wenxin SUN Baozhen WU Musheng XU Bo OUYANG Chuying

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 74, 088201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250016
CSTR: 32037.14.aps.74.20250016
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.74.20250016
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

固态电解质$Li_{1+x}Al_xTi_{2x}(PO_4)_3$中 Li^+的迁移特性
Migration properties of Li^+ in $Li_{1+x}Al_xTi_{2x}(PO_4)_3$
物理学报. 2024, 73(13): 138201 https://doi.org/10.7498/aps.73.20240044

Li含量对$Li_{3x}La_{(2/3)x(1/3)2x}TiO_3$固态电解质表面稳定性、电子结构及Li离子输运性质的影响
Effects of Li content on stability, electronic and Li-ion diffusion properties of $Li_{3x}La_{(2/3)x(1/3)2x}TiO_3$ surface
物理学报. 2023, 72(2): 028201 https://doi.org/10.7498/aps.72.20221808

Be掺杂石墨双炔作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究
First principles study of Be-doped graphdiyne as anode material for lithium-ion batteries
物理学报. 2024, 73(21): 217301 https://doi.org/10.7498/aps.73.20240996

锂离子电池富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成: 第一原理计算
Formation of oxygen vacancy clusters in Li-rich Mn-based cathode Materials of lithium-ion batteries: First-principles calculations
物理学报. 2023, 72(7): 078201 https://doi.org/10.7498/aps.72.20222300

阳离子调控对卤化物固态电解质性能的改善
Improvement of performance of halide solid electrolyte by tuning cations
物理学报. 2022, 71(20): 208201 https://doi.org/10.7498/aps.71.20221050

VS_2作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究
First-principles study of VS_2 as anode material for Li-ion batteries
物理学报. 2024, 73(11): 113101 https://doi.org/10.7498/aps.73.20231681