

## 阳离子调控对卤化物固态电解质性能的改善\*

何兵<sup>1)</sup> 练宇翔<sup>1)</sup> 吴木生<sup>1)†</sup> 罗文崑<sup>1)</sup> 杨慎博<sup>2)</sup> 欧阳楚英<sup>1)‡</sup>

1) (江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

2) (鸿之微科技(上海)股份有限公司, 上海 200120)

(2022年5月26日收到; 2022年6月21日收到修改稿)

三元锂金属卤化物作为极具潜力的固体电解质材料受到人们的广泛关注. 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了一系列具有不同 Li 离子浓度的  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 和  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 材料的结构、电子性质和迁移特性. 研究表明, Li 离子和 Li 空位浓度的变化对材料的性能有显著影响, 而且随着  $x$  值的增加, Li 离子的含量增加, 相应的 Li 空位浓度降低, 结构的稳定性增强、带隙增大、离子迁移能垒降低, 从而可以调控该类材料的性能. 此外, 计算结果进一步表明, 在所有考虑的结构中, 具有最佳 Li 离子与 Li 空位平衡的  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  组分展现出最高的结构稳定性、最大的带隙和最低的迁移能垒. 本文为设计性能更好的卤化物固态电解质提供了一种新策略和新思路.

**关键词:** 全固态锂离子电池, 三元卤化物, 浓度调控, 第一性原理计算

**PACS:** 82.47.Aa, 71.15.Mb, 61.66.Fn

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221050

## 1 引言

与传统商业锂离子电池相比, 包含无机固态电解质的全固态锂离子电池由于具有更高的安全性、更大的能量密度、更好的稳定性被认为是动力电池和下一代能源存储设备的首选, 受到人们的广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 研发具有高能量密度的全固态锂离子电池, 要求开发具有良好化学和电化学稳定性的高 Li 离子导电的固态电解质. 然而, 开发室温下可与液体电解质相媲美、兼顾高锂离子电导率和高稳定性的固态电解质, 一直是全固态锂离子电池发展面临的一个巨大挑战. 当前, 虽然一批体相室温离子电导率超过  $10^{-3}$  S/cm, 甚至达到  $10^{-2}$  S/cm 的氧基或硫基的无机固态电解质材料相继问世<sup>[3-5]</sup>, 但遗憾的是, 这些电解质材料在离子电导率和化学稳定性之间很难平衡, 从而阻碍了其在全固态锂离子电池

中的应用. 例如, 对于典型的快离子导体材料— $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , 研究发现其电化学窗口仅为 0.57 V (1.72—2.29 V), 无法与目前的电极材料兼容; 而电化学窗口相对较大的氧化物材料不仅电导率普遍比硫化物低 1 个数量级, 而且与正极材料之间存在较大的接触电阻, 导致全电池的倍率性能较差<sup>[6]</sup>. 此外, 通过高通量筛查进一步发现, 氧、硫化物电解质材料与电极的界面问题是普遍现象<sup>[7]</sup>. 由此可见, 寻找同时满足高离子电导率和高稳定性的固态电解质材料仍然是目前全固态锂电池发展的关键方向之一.

针对上述电解质面临的挑战, 人们重新将目光转移到具有本征氧化稳定性和机械形变性的卤化物材料上<sup>[8]</sup>. 首先, 一价卤素阴离子理论上与 Li 离子的相互作用要比二价 S 或 O 离子的弱, 这将减弱 Li 离子与阴离子配体间的库仑相互作用, 从而有望实现 Li 离子的快速迁移. 其次, 六配位卤素阴

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12064014, 51962010, 12174162, 12064015) 和鸿之微项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: smwu@jxnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cyouyang@jxnu.edu.cn

离子的离子半径 ( $r_{\text{Cl}^-} = 1.67 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Br}^-} = 1.82 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{I}^-} = 2.06 \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) 要明显大于  $\text{O}^{2-}$  离子 ( $r_{\text{O}^{2-}} = 1.26 \text{ \AA}$ ) 半径<sup>[9]</sup>, 原则上有利于扩大 Li 离子的迁移通道<sup>[10]</sup>. 基于卤素的这些本质特征, 实际上早在几十年前, Lutz 等<sup>[11–13]</sup> 对各种结构和组分的氯化物 (如  $\text{Li}_2\text{MgCl}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ,  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  等) 固体电解质进行了广泛研究, 但是由于这些早期卤化物展现出比较低的室温电导率 (约  $10^{-6} \text{ S/cm}$ ), 因此对卤化物电解质材料的研究进展非常缓慢. 然而, 随着制备工艺及合成方法的不断改进, 近几年, 一类具有  $\text{Li}_3\text{MX}_6$  ( $M$  代表 Sc, Y, In 或稀土金属;  $X$  代表卤素) 通式的三元卤化物的研究取得了重大进展, 越来越多满足要求的三元卤化物快离子导体材料被成功合成. 例如, Asano 等<sup>[14]</sup> 采用机械研磨法制备的  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  材料的室温离子电导率均达到  $10^{-3} \text{ S/cm}$  数量级, 同时它们和高电压 ( $> 4 \text{ V}$ ) 正极间表现出良好的氧化稳定性. 随后, 西安大略大学孙学良课题组利用机械研磨<sup>[15]</sup> 和水相合成<sup>[16]</sup> 方法都重新合成了高性能的  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$ , 该材料除了呈现出  $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  的高室温离子电导率, 还展现出对空气/湿度的稳定性. 这些新兴的三元卤化物, 由于在成本、稳定性和质量生产率方面要优于硫化物材料, 在离子导电性方面要优于氧化物, 因而引起了人们极大的兴趣. 更有趣的是, 通过理论研究进一步发现, 这类由密堆积的卤素阴离子通过离子键结合的三元卤化物, 展现出来的高离子电导率和高氧化稳定性是其固有属性, 即卤素离子类型及空间排布对其电导率的影响较小<sup>[17]</sup>. 这与只有体心立方 (body-centered cubic, BCC) 阴离子框架才能呈现高离子电导率和低活化能的氧、硫化物相比<sup>[18]</sup>, 将极大地降低材料的设计和制备难度. 最近, 一系列具有高离子电导率 (约  $10^{-3} \text{ S/cm}$ ) 和氧化稳定性的、不同卤素离子和排布的  $\text{Li}_3\text{MX}_6$  (LMX) 材料, 通过不同的合成方法成功制备, 这进一步表明合成条件和晶体结构细节可能对这类材料的离子传导发挥了重要作用<sup>[19,20]</sup>.

然而, 到目前为止, 对于这类卤化物的最佳合成细节, 特别是最佳的 Li 离子和 Li 空位浓度仍不十分清楚, 这将阻碍其性能的改善及新材料的设计. 如通过传统高温合成的早期  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  样品的 Li 离子室温电导率约为  $10^{-5} \text{ S/cm}$ <sup>[13]</sup>, 比用新工艺合成的相同材料<sup>[14]</sup> 展现出的电导率 (约  $10^{-3} \text{ S/cm}$ ) 低得多. 这种由于不同合成方法和条件产生的性能

差异, 表明在合成过程中调整迁移率的能力, 成为进一步研究该材料的必要条件. 2020 年, 孙学良课题组<sup>[21]</sup> 通过调控  $\text{ScCl}_3$  和  $\text{LiCl}$  的不同摩尔比, 成功制备了一系列具有  $C2/m$  空间群、不同 Li 离子和 Li 空位浓度的  $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$  ( $x = 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$ ) 材料, 并获得了具有  $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  室温电导率的最佳组分  $\text{Li}_3\text{ScCl}_6$ , 表明调控反应物的含量可以改善  $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$  材料的导电性, 且存在最佳的 Li 离子和 Li 空位浓度. 然而, 这一发现是否适合其他 LMX 材料, 特别是被广泛研究的  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  材料, 目前仍不清楚. 虽然最近一系列研究发现, 通过对  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  材料进行 Li/Y 占位调控、Y 位掺杂或卤素混合来调控 Li 离子浓度或晶体结构, 可以进一步改善材料的离子电导率<sup>[22–24]</sup>, 但是目前仍不清楚 Li 离子和 Li 空位浓度对这种有着相同阴离子框架、不同 Li/M 阳离子构型的材料究竟具有哪些影响? 另外, 北京大学孙强和马里兰大学莫一非课题组<sup>[17]</sup> 共同研究发现, 对于相同阳离子配置和浓度的  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ , 第一性原理分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 预测的室温离子电导率 ( $1.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ) 比实验值 ( $0.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ )<sup>[14]</sup> 高了近 2 个数量级; 而  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  的理论模拟结果 ( $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ )<sup>[17]</sup> 却与实验值 ( $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ )<sup>[14]</sup> 相当符合. 这种差异是否与制备过程中的 Li 离子和 Li 空位浓度的调控有关, 仍需进一步证实. 由此可见, 尽管  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  被广泛关注, 但二者调控电导率的关键因素仍需深入研究, 而 Li/M 阳离子浓度和构型对离子导电的影响是需要考虑的因素之一.

第一性原理计算已经被广泛证实, 能在原子层面上较好地理解 Li 离子扩散机理以及设计和预测新型锂离子电池材料<sup>[25–27]</sup>. 本文利用第一性原理计算系统研究了具有不同 Li 离子和 Li 空位浓度的  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 和  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 材料中, Li 离子和 Li 空位浓度对其性能的影响, 以了解这类系统中 Li 离子浓度对其快速扩散的决定程度, 并预测最佳的 Li 离子和 Li 空位浓度, 为优化实验合成条件提供参考. 结果表明, 阳离子构型和 Li 离子浓度显著影响这类材料的离子电导率, 且在所有组分中, Li 离子和 Li 空位存在最佳平衡浓度, 而  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  两种配置均具有最佳的性能, 进一步证实了实验的最佳合成组分. 鉴于卤化物阴离子化学之间的相似

性, 本文为设计新型 LMX 类卤化物, 并为改善导电性提供了指导.

## 2 计算细节和方法

本文所有计算均采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算方法, 并在 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)<sup>[28]</sup> 和 DS-PAW<sup>[29]</sup> 软件包中实现. 通过缀加投影平面波赝势 (projector-augmented wave method, PAW)<sup>[29]</sup> 描述原子实和价电子之间的相互作用, 展开平面波的截断能设置为 550 eV, 电子间相互作用采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 交换关联泛函描述<sup>[30]</sup>. 考虑到过渡金属元素 Y 的 d 电子间的强关联效应, 我们采用 Dudarev 等<sup>[31]</sup> 提出的 Hubbard 修正 (GGA +  $U$ ) 的方法在 DS-PAW 软件中进行结构弛豫和静态计算, 且有效  $U$  值 ( $U_{\text{eff}}$ ) 取为 3.00 eV<sup>[32]</sup>. 弛豫时布里渊区的数值积分采用 Monkhorst-Pack 方法<sup>[33]</sup>, 所有结构的  $k$  点采样密度约为  $0.028/\text{\AA}^3$ . Li, Y, Cl 和 Br 原子的价电子配置分别为  $2s^1 2p^0$ ,  $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ ,  $3s^2 3p^5$  和  $4s^2 4p^5$ . 晶胞内所有原子进行完全弛豫, 弛豫收敛精度为  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子间相互作用力的收敛精度为  $1 \times 10^{-2}$  eV/\AA.

Li 离子低能迁移路径的搜索及相应迁移能垒的计算采用基于过渡态理论的弹性能带 (nudge elastic band, NEB) 方法<sup>[34]</sup>. NEB 方法在锂离子电池材料中, 被证明是寻找离子扩散能量鞍点的一种有效方法<sup>[35–37]</sup>. 对于  $\text{Li}_{2.14}\text{YCl}_{5.14}$  和  $\text{Li}_{4.2}\text{YCl}_{7.2}$  组分的基态结构, 采用 CALYPSO (crystal structure analysis by particle swarm optimization) 软件<sup>[38,39]</sup> 进行结构搜索, 以获得低能基态构型. 本

工作的所有计算流程由电池材料高通量计算平台管理<sup>[25]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

为了准确研究 Li 离子浓度对材料导电性的影响, 首先需获得所有组分的基态结构. 基于实验结果,  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  分别是具有  $p\bar{3}m1$  和  $C2/m$  空间群的三角和单斜结构<sup>[14]</sup>, 且  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  中的阴离子框架分别为六角密堆积 (hexagonal closed-packed, HCP) 和立方密堆积 (cubic closed-packed, CCP).  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  中的 Cl 原子满占据  $6i$  位, Li 原子部分占据在  $6g$  和  $6h$  位, Y 原子满占据  $1a$  位、部分占据  $2d$  位; 而  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  中的 Br 原子满占据  $8j$  和  $4i$  位, Li 原子满占据  $4g$  位、部分占据  $4h$  位, Y 原子部分占据  $2a$  和  $2d$  位. 为了能更清晰地构建各组分的模型, 我们先建立了 Li, Y 和 Cl/Br 原子都满占据对应 Wyckoff 位的单胞结构模型, 即有着  $\text{Li}_{12}\text{Y}_5\text{Cl}_{18}$  和  $\text{Li}_8\text{Y}_4\text{Br}_{12}$  分子式的结构单元, 分别如图 1(a) 和图 2(a) 所示.

为简便起见, 在 Device Studio 软件平台上<sup>[40]</sup> 以  $\text{Li}_{12}\text{Y}_5\text{Cl}_{18}$  和  $\text{Li}_8\text{Y}_4\text{Br}_{12}$  结构为基础, 按照实验中 Y 原子和 Li 原子的占位权重<sup>[14]</sup>, 通过删减不同数量的 Y 和 Li 原子来构建 Li 空位浓度 ( $\rho_{\text{V}_{\text{Li}}}$ ) 分别为 37.5%, 25% 和 12.5% 的  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 结构, 以及  $\rho_{\text{V}_{\text{Li}}}$  分别为 43.75%, 25% 和 6.25% 的  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 结构. 以  $\text{Li}_9\text{Y}_3\text{Cl}_{18}$  ( $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ) 为例, 为了满足化学计量比,  $\text{Li}_9\text{Y}_3\text{Cl}_{18}$  需要在  $\text{Li}_{12}\text{Y}_5\text{Cl}_{18}$  结构中分别删除 3 个 Li 原子和 2 个 Y 原子, 由于实验中  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  高晶样品 Y 占据 (001) 平面内  $2d$  位的权重最低, 仅为 12% 左右<sup>[14]</sup>, 所以我们在此配置中仅考虑了删除

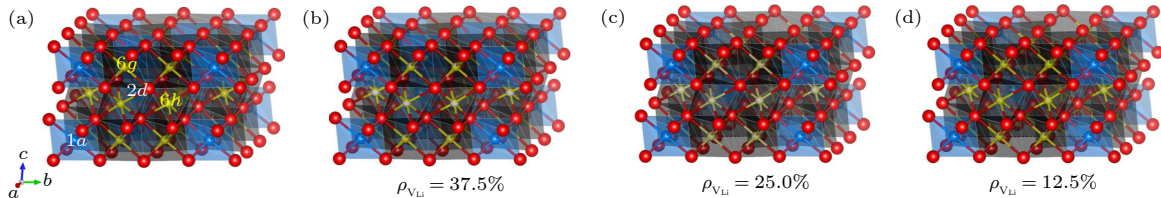


图 1 原子结构示意图 (a)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_5\text{Cl}_{18}$ ; (b)  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{3.5}\text{Cl}_{18}$ ; (c)  $\text{Li}_9\text{Y}_3\text{Cl}_{18}$ ; (d)  $\text{Li}_{10.5}\text{Y}_{2.5}\text{Cl}_{18}$  (黄色、蓝色和红色圆球分别代表 Li, Y 和 Cl 原子, 有部分白色的小球代表对应原子在该位置的部分占据)

Fig. 1. Schematic diagram of atomic structures: (a)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_5\text{Cl}_{18}$ ; (b)  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{3.5}\text{Cl}_{18}$ ; (c)  $\text{Li}_9\text{Y}_3\text{Cl}_{18}$ ; (d)  $\text{Li}_{10.5}\text{Y}_{2.5}\text{Cl}_{18}$  (The yellow, blue and red spheres represent Li, Y and Cl atoms, the spheres with a partially white indicate the partial occupancy of the corresponding atoms).

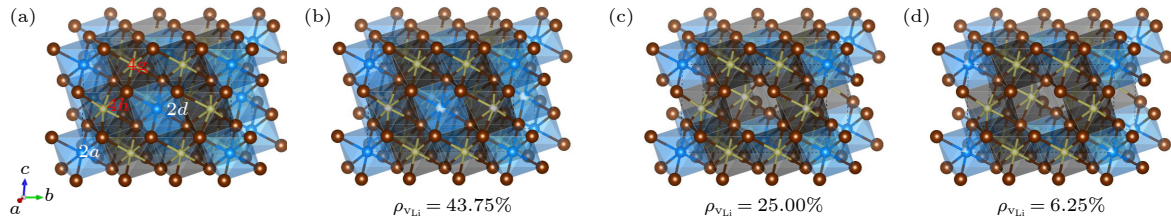


图 2 原子结构示意图 (a)  $\text{Li}_8\text{Y}_4\text{Br}_{12}$ ; (b)  $\text{Li}_{4.5}\text{Y}_{2.5}\text{Br}_{12}$ ; (c)  $\text{Li}_6\text{Y}_2\text{Br}_{12}$ ; (d)  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{1.5}\text{Br}_{12}$  (黄色、蓝色和咖啡色圆球分别代表 Li, Y 和 Br 原子, 有部分白色的小球代表对应原子在该位置的部分占据)

Fig. 2. Schematic diagram of atomic structures: (a)  $\text{Li}_8\text{Y}_4\text{Br}_{12}$ ; (b)  $\text{Li}_{4.5}\text{Y}_{2.5}\text{Br}_{12}$ ; (c)  $\text{Li}_6\text{Y}_2\text{Br}_{12}$ ; (d)  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{1.5}\text{Br}_{12}$  (The yellow, blue and brown spheres represent Li, Y and Br atoms, the spheres with a partially white indicate the partial occupancy of the corresponding atoms).

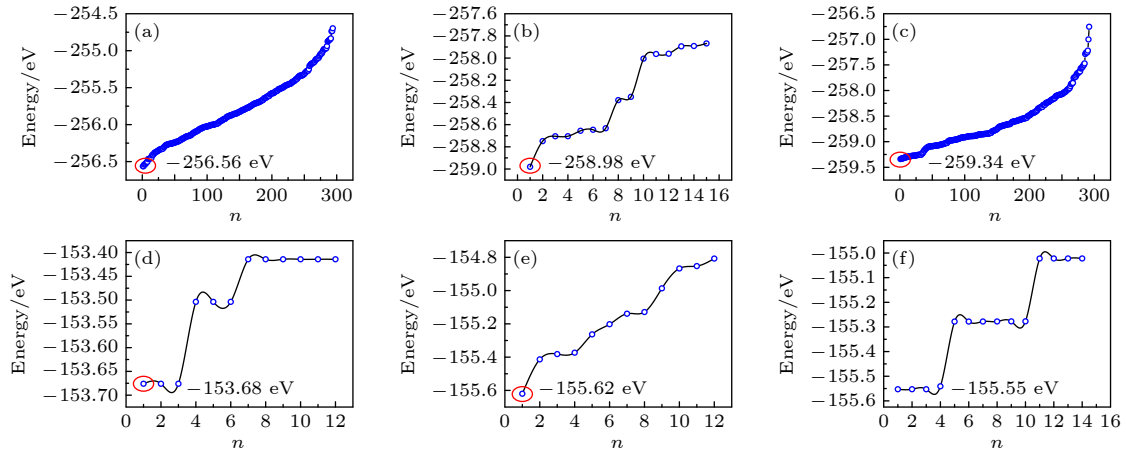


图 3 超胞中所有可能构型  $n$  的总能.  $1 \times 1 \times 2$  超胞 (a)  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{3.5}\text{Cl}_{18}$ ; (b)  $\text{Li}_9\text{Y}_3\text{Cl}_{18}$ ; (c)  $\text{Li}_{10.5}\text{Y}_{2.5}\text{Cl}_{18}$ .  $2 \times 1 \times 1$  超胞 (d)  $\text{Li}_{4.5}\text{Y}_{2.5}\text{Br}_{12}$ ; (e)  $\text{Li}_6\text{Y}_2\text{Br}_{12}$ ; (f)  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{1.5}\text{Br}_{12}$

Fig. 3. The total energies of all possible configurations  $n$ .  $1 \times 1 \times 2$  supercell: (a)  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{3.5}\text{Cl}_{18}$ ; (b)  $\text{Li}_9\text{Y}_3\text{Cl}_{18}$ ; (c)  $\text{Li}_{10.5}\text{Y}_{2.5}\text{Cl}_{18}$ .  $2 \times 1 \times 1$  supercell: (d)  $\text{Li}_{4.5}\text{Y}_{2.5}\text{Br}_{12}$ ; (e)  $\text{Li}_6\text{Y}_2\text{Br}_{12}$ ; (f)  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{1.5}\text{Br}_{12}$ .

该位上的 2 个 Y 原子; 对于 Li 原子, 由于  $6g$  位的权重高于  $6h$  位, 所以考虑了同时删除 2 个  $6h$  位和 1 个  $6g$  位的 Li 原子, 其可能的配置构型如图 1(c) 所示, Y 原子除占据  $1a$  位外, 还满占据 (002) 平面内的  $2d$  位, Li 离子在  $6g$  位的占据权重为 83.33%,  $6h$  位则为 66.67%. 相比之下,  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{3.5}\text{Cl}_{18}$  结构中的 Y 原子还以 50% 的权重占据 (001) 平面内的  $2d$  位; 而  $\text{Li}_{10.5}\text{Y}_{2.5}\text{Cl}_{18}$  的 Y 原子则以 50% 的权重占据 (002) 平面内的  $2d$  位, 如图 1(b), (d) 所示. 为了构建上述模型的结构, 我们均采用  $1 \times 1 \times 2$  的  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{3.5}\text{Cl}_{18}$ ,  $\text{Li}_9\text{Y}_3\text{Cl}_{18}$  和  $\text{Li}_{10.5}\text{Y}_{2.5}\text{Cl}_{18}$  超胞来构造所有的配置. 采用  $\text{Li}_{12}\text{Y}_5\text{Cl}_{18}$  类似的处理方法, 构建了对应  $\text{Li}_{4.5}\text{Y}_{2.5}\text{Br}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{Y}_2\text{Br}_{12}$  和  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{1.5}\text{Br}_{12}$  单胞的  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 结构, 如图 2(b)—(d) 所示, 并采用  $2 \times 1 \times 1$  的  $\text{Li}_{4.5}\text{Y}_{2.5}\text{Br}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{Y}_2\text{Br}_{12}$  和  $\text{Li}_{7.5}\text{Y}_{1.5}\text{Br}_{12}$  超胞来构造所有的配置.

正如前面所提及的  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00,$

$4.20$ ) 和  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 均存在 Li 或 Y 阳离子的部分占据, 所以这些结构存在多种构型. 要获得基态结构, 需要比较所有构型的总能. 图 3 显示了  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 和  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 的超胞中所有可能构型的总能. 由于  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$  和  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$  的组分中不仅存在  $6g$  和  $6h$  位 Li 的随机占据, 而且  $2d$  位的 Y 也存在随机占据, 所以涉及的构型数量非常多. 对此, 采用 CALYPSO 工具来搜索这两种组分的低能结构, 所有构型的能量如图 3(a), (c) 所示. 对于  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  的配置, 由于 Y 原子的占位确定, 所以根据对称性, 选择了 15 种构型, 并直接进行 DFT 的总能计算, 结果见图 3(b). 而所有组分的  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 结构, 由于 Li 均是满占据  $4g$  位<sup>[14]</sup>, 其可能的配置仅有 10 多种构型, 由此也直接进行了 DFT 计算, 结果如图 3(d)—(f) 所示. 然后, 我们选择所有组分中的最低能构型作为

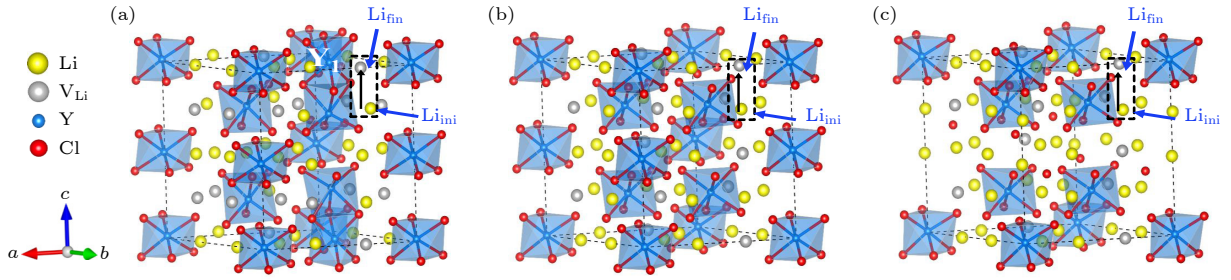


图 4 DFT 计算的不同构型的基态结构 (灰色小球代表 Li 空位, 黑色箭头代表虚线框中的 Li 离子向 Li 空位迁移的迁移路径) (a)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ ; (b)  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$ ; (c)  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$

Fig. 4. Ground-state structures of different configurations calculated by DFT (The grey spheres represent Li vacancies, black arrows represent the migration paths of Li ions in the dashed box to Li vacancies): (a)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ ; (b)  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$ ; (c)  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$ .

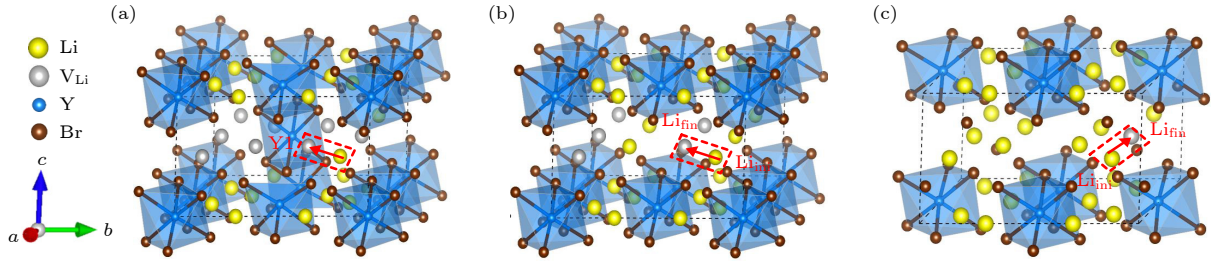


图 5 DFT 计算的不同构型的基态结构 (红色箭头代表虚线框中的 Li 离子向 Li 空位迁移的迁移路径) (a)  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ ; (b)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$ ; (c)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$

Fig. 5. Ground-state structures of different configurations calculated by DFT (Red arrows represent the migration paths of Li ions in the dashed box to Li vacancies): (a)  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ ; (b)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$ ; (c)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$ .

表 1  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  和  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  卤化物的形成能

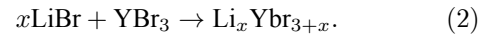
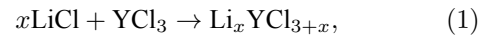
Table 1. Formation energies of  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  and  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  halides.

化学式	空间群	晶格常数/Å	反应方程式	$E_f/(\text{meV}\cdot\text{atom}^{-1})$
$\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$	$p\bar{3}m1$	$a = 11.22$ $c = 12.34$	$15\text{LiCl} + 7\text{YCl}_3 \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$	32
$\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$			$18\text{LiCl} + 6\text{YCl}_3 \rightarrow \text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$	13
$\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$			$21\text{LiCl} + 5\text{YCl}_3 \rightarrow \text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$	19
$\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$	$C2/m$	$a = 13.93$ $b = 12.02$ $c = 6.95$	$9\text{LiBr} + 5\text{YBr}_3 \rightarrow \text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$	17
$\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$			$12\text{LiBr} + 4\text{YBr}_3 \rightarrow \text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$	2
$\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$			$15\text{LiBr} + 3\text{YBr}_3 \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$	30

其基态结构, 并且利用 DS-PAW 软件对所有最低能的构型进行了 DFT 的完全弛豫, 弛豫后的几何结构如图 4(a)–(c) 和图 5(a)–(c) 所示, 其对应的晶格参数列在表 1 中. 由表 1 可知, 本文计算的  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  的晶格常数与实验结果<sup>[14]</sup>一致. 此外, 根据  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 以及  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 的基态结构可得出, Y 和 Li 的占位不尽相同, 而且随着  $x$  的增加 Li 离子浓度增加, Li 空位浓度减少, Y 的浓度也随之降低, 后续我们将研究这种变化对其性能的影响.

在获得所有组分的基态结构后, 基于实验合成过程, 我们通过如下反应方程, 利用 DFT 计算来

预测所有组分在 0 K 下的稳定性:



并计算所有组分的形成能  $E_f$ , 表达式为

$$E_f = (E_{\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}/\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}} - xE_{\text{LiCl}/\text{LiBr}} - E_{\text{YCl}_3/\text{YBr}_3})/n, \quad (3)$$

其中,  $E_{\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}/\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}}$ ,  $E_{\text{LiCl}/\text{LiBr}}$  和  $E_{\text{YCl}_3/\text{YBr}_3}$  分别代表对应化合物在 0 K 下的总能量,  $n$  代表组分中包含的原子个数. 由 (3) 式可知,  $E_f$  为负值表示该组分从能量的角度看是稳定的, 反之不稳定. DFT 计算的 0 K 下所有组分的形成能列在表 1 中. 由表 1

可知,所有组分的形成能都是正值,表明 0 K 下所有反应都是吸热过程,即都是热学不稳定的.然而,根据高通量计算对无机晶体结构数据库 (inorganic crystal structure database, ICSD) 中大量材料的热力学稳定性筛选结果发现,0 K 下计算的材料的吉布斯自由能  $\Delta G < 100$  meV/atom,通常可以作为实验能合成的筛查标准<sup>[41-43]</sup>.换句话说,如果材料 0 K 下的反应能小于 100 meV/atom,在考虑熵的贡献后,它在非 0 K 下很容易变成热力学稳定体系,即其可被认为是亚稳相;而当能量大于 100 meV/atom 时,实验上很难合成,即被认为是热力学不稳定体系.基于这一标准,表 1 中所有组分的形成能均小于 50 meV/atom,即都可认为是亚稳相材料,在  $T > 0$  K 时,都能很容易实现热力学稳定性.换言之,在一定的实验条件下,这些组分的材料应该都可以成功合成.另外,在本工作考虑的所有卤化物中,具有  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  组分的形成能在同类材料中最低,分别仅为 13, 2 meV/atom,表明  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  分别是同类材料中最稳定的,这与实验中能择优合成该材料的结果一致<sup>[14]</sup>.

### 3.2 电子结构

众所周知,作为全固态锂离子电池的电解质材料,宽电化学窗口是需要满足的必要条件之一,而理论电化学窗口的上限主要取决于材料的带隙.为了估算所有组分的理论电化学窗口,我们利用 GGA 方法计算了所有组分的电子态密度 (density of

state, DOS), 如图 6 所示.从 DOS 图可以看到,6 种材料都是宽带隙的绝缘体,其带隙宽度都在 3.58—5.43 eV 内,考虑到一般而言 GGA 方法对带隙的低估,其理论电化学窗口应在 5 V 以上,表明所有组分都具有宽的理论电化学窗口.进一步观察图 6 中的部分态密度 (partial density of state, PDOS), 可以看到,所有组分的价带顶 (valence band maximum, VBM) 和导带底 (conduction band minimum, CBM) 均分别主要由卤素离子 ( $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$ ) 和  $\text{Y}^{3+}$  离子的电子态构成,这意味着在该电解质材料中优先参与氧化反应的是  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  阴离子,优先参与还原反应的是  $\text{Y}^{3+}$ ,考虑到 Cl 和 Br 卤素原子的强电负性以及 Y 和 Li 的强还原性,不难理解该类材料具有宽电化学窗口的原因.显然,在  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 中,  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  具有最宽的带隙 (5.43 eV), 其次是  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$ , 带隙最小的是  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ , 见图 6(a)—(c), 表明在这三种组分中,  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  具有最宽的理论电化学窗口,即理论上具有最高的电化学稳定性.同理,如图 6(d)—(f) 所示,对于  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 材料,其带隙遵循  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  (4.69 eV)  $>$   $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  (4.00 eV)  $>$   $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$  (3.58 eV) 的顺序,  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  具有最高的电化学稳定性.

### 3.3 Li 离子迁移特性

在锂离子电池中, Li 离子迁移快慢是反映电池倍率性能的一个关键参数,因此研究 Li 离子的迁移能垒对电解质材料的应用至关重要.在固体电

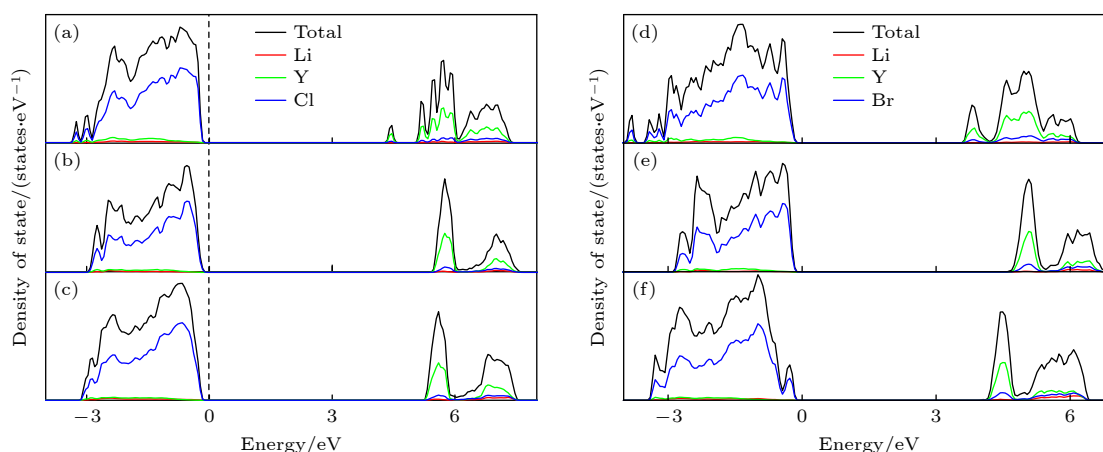


图 6 所有组分的 DOS 图及带隙 (a)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$  (4.35 eV); (b)  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  (5.43 eV); (c)  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$  (5.33 eV); (d)  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$  (3.58 eV); (e)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  (4.69 eV); (f)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  (4.00 eV)

Fig. 6. DOS plots and band gap results for all components: (a)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$  (4.35 eV); (b)  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  (5.43 eV); (c)  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$  (5.33 eV); (d)  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$  (3.58 eV); (e)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  (4.69 eV); (f)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  (4.00 eV).

解质材料中, Li 离子的电导率通常受到各种各样本质因素的影响, 例如, 离子特性 (传导和骨架离子半径、电荷、电负性等)、传导机理 (空位迁移、间隙跃迁、协同输运等)、空间排布和配位环境等<sup>[44,45]</sup>. 根据前面的基态结构分析可知, 在  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 或  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 离子晶体中, 组分间的不同之处主要体现在阳离子占位及浓度, 因此影响其 Li 离子迁移能垒的因素主要体现在 Li 离子与周围离子之间的库仑作用强度. 由此, 主要从这个角度分析所有组分材料中 Li 离子的迁移机理. 根据我们以前的 NEB 计算结果<sup>[46]</sup>, 发现  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  是具有 0.19 eV 迁移能垒的沿  $c$  方向的一维扩散通道, 而  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  是具有 0.24 eV 各向同性的三维扩散通道. 然而, 在另外两种组分的同类材料中, 即  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 4.20$ ) 材料或  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 5.0$ ) 材料, Li 离子的扩散路径是否与  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  或  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  相同, 仍需要进一步研究.

为了进一步证实  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  中 Li 离子的扩散通道, 我们利用能快速有效地揭示离子晶体中 Li 离子扩散通道的键价位能 (bond valence site energy, BVSE) 方法<sup>[47,48]</sup> 计算了  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  和  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  中的 Li 离子传输通道, 分别如图 7(a) 和图 8(a) 所示, 黄色区域是 Li 离子的分布密度, 代表 Li 离子导电通道, 黄色区域包围的浅黄色小球是稳定的 Li 位. 图 7 和图 8 所有的晶体结构和等位面图均由 VESTA 软件可视化<sup>[49]</sup>, 等值面分别为  $0.8e, 0.7e \text{ \AA}^{-3}$ . 对于  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$ , 由图 7(a) 可知, 稳定的 Li 位在八面体位, 且 Li 离子在  $c$  方向的分布密度是连续的, 而在  $ab$  平面内是非连续的, 说明其具有沿  $c$  方向的一维传导通道 (图 7(a) 中的黑色箭头所示). 显然, 该通道是由  $c$  方向相邻的  $\text{LiCl}_6$  八面体直接连接, 如图 7(a) 中的椭圆区域插图所示,  $\text{LiCl}_6$  形成的 Oct2 或 Oct1 八面体与近邻的 Li 空位 ( $V_{\text{Li}}$ , 绿色小球) 八面体构成了 Li 离子的扩散通道. 不同于  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$ , 由图 8(a) 可知, 在  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  中, 三个方向的黄色区域都是连续的, 表明其 Li 离子具有三维传导通道, 并且三个方向的 Li 离子传导路径都是通过  $\text{LiBr}_4$  四面体间隙位相连 (Oct1-Tet1- $V_{\text{Li}}$ , Oct2-Tet2- $V_{\text{Li}}$ , Oct3-Tet3- $V_{\text{Li}}$ ), 如图 8(a) 中的椭圆形插图所示. 这些 BVSE 计算的结果与我们 NEB 的结果<sup>[46]</sup> 一致. 同样, 我们利用 BVSE 分别计算了  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$  和  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$ ,  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$  和  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  中 Li 离子的传导路径, 如

图 7(b), (c) 和图 8(b), (c) 所示. BVSE 的计算结果显示,  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$  和  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$  具有与  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  相同的 Li 离子传导通道, 即同样具有沿  $c$  方向的一维扩散路径. 同样地,  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$  和  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  具有与  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  相同的三维传导通道.

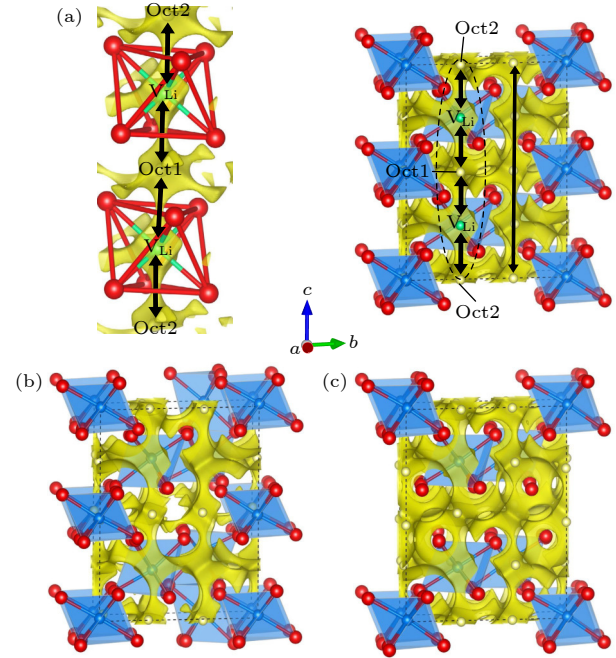


图 7 (a)  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$ , (b)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ , (c)  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$  的晶体结构与 BVSE 计算的 Li 离子等位面势图的叠加图 (黄色区域是 Li 离子的分布密度, 代表 Li 离子的传导通道)

Fig. 7. Crystal structures of (a)  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$ , (b)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ , (c)  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$  superimposed with the Li-ion potential map calculated using BVSE (The yellow isosurfaces correspond to Li-ions probability density, indicating Li-ion conduction path).

尽管 BVSE 方法能快速计算晶体中的 Li 离子传输路径和能垒, 但由于该理论忽略了结构弛豫, 因此 BVSE 方法计算的迁移能垒通常比第一性原理计算的值要大<sup>[50]</sup>. 在离子迁移的模拟方面, 第一性原理计算被公认具有较高的精度, 因此, 我们利用基于 DFT 的 NEB 方法进一步计算了 6 种组分的 Li 离子迁移能垒. 根据前面 BVSE 的计算结果, 可知  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 和  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 分别具有一维和三维扩散通道. 为了节约计算资源, 对  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 组分仅考虑了 Li 离子在  $c$  方向的迁移路径及能垒, 对  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 也只选择一条迁移路径进行研究. 为了尽可能地避免其他因素的影响, 我们对所有组分均选择了同一位置的

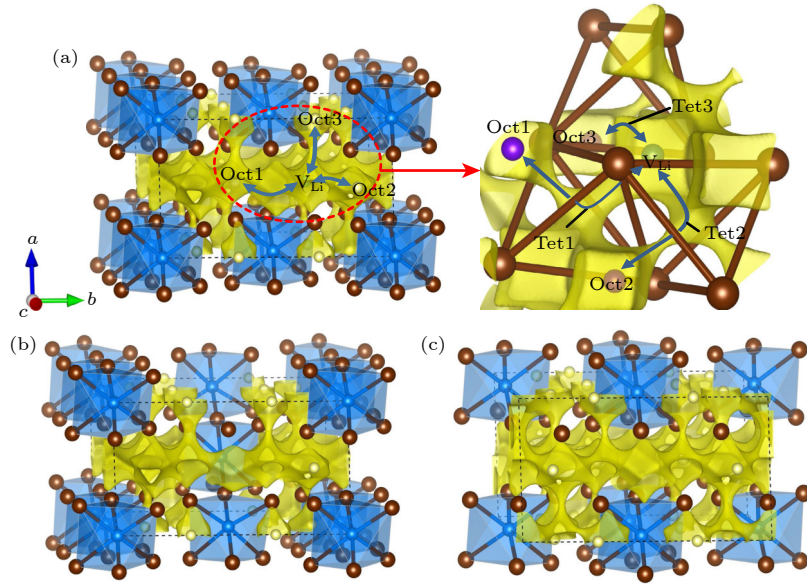


图 8 (a)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$ , (b)  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ , (c)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  的晶体结构与 BVSE 计算的 Li 离子等位面势图的叠加图 (黄色区域是 Li 离子的分布密度, 代表 Li 离子的传导通道)

Fig. 8. Crystal structures of (a)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$ , (b)  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ , (c)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  superimposed with the Li-ion potential map calculated using BVSE (The yellow isosurfaces correspond to Li-ions probability density, indicating Li-ion conduction path).

Li 离子沿相同方向的迁移路径. 例如, 在体系  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 中, 均选择同一位置的 Li 离子沿  $c$  方向, 以 Oct ( $\text{Li}_{\text{ini}}$ ) $\rightarrow$ Oct ( $\text{Li}_{\text{fin}}$ ) 的路径迁移到相同的 Li 空位, 见图 4 黑色虚线矩形框中的箭头. 而在  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 中, 选择的是在  $ab$  平面内、沿 Oct ( $\text{Li}_{\text{ini}}$ ) $\rightarrow$ Tet $\rightarrow$ Oct ( $\text{Li}_{\text{fin}}$ ) 迁移的路径, 如图 5 红色虚线矩形框中的箭头所示. 需要说明的是, 由于  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  的 Li 空位浓度比较低, 在其基态结构中没有与  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$  和  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  完全对应的迁移路径, 因此, 我们选择了同一位置的 Li 离子 ( $\text{Li}_{\text{ini}}$ ) 在  $ab$  平面内向近邻 Li 空位迁移的另一条路径, 见图 5(c). 所有组分计算的迁移能垒如图 9 所示. 由图 9(a)—(c) 可知,  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  和  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$  的迁移能垒分别为 0.26, 0.19 和 0.22 eV, 结果表明  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  配置展示出最低的迁移能垒. 同样地,  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  和  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  的迁移能垒分别为 0.38, 0.24 和 0.27 eV,  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  具有最低的迁移能垒.

根据前面的讨论, 接下来将从离子间库仑相互作用的角度, 对不同组分中迁移能垒差异的原因进行分析. 首先, 考虑了 Li 离子在迁移过程中与配体阴离子的库仑作用. 在  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 中, 由于 Li 离子沿 Oct $\rightarrow$ Oct 的路径直接迁移, 所以我们分别计算了  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ ,  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$  和  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$  三种组分中过渡态的 Li 离子 ( $\text{Li}_{\text{tr}}$ )

与近邻三个 Cl 离子的平均距离, 其值分别为 2.31, 2.27, 2.28 Å, 如图 9(a)—(c) 中插图所示; 对于  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ), 由于 Li 离子迁移通过四面体间隙位, 因此我们分别计算了  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$  和  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$  中过渡态 Li 离子 ( $\text{Li}_{\text{tr}}$ ) 形成的四面体的平均键长, 分别为 2.55, 2.56 和 2.52 Å, 如图 9(d)—(f) 插图所示. 我们发现, 不管是氯化物还是溴化物, Li 离子在迁移过程与配体的相互作用变化都不大, 这表明不同组分下配体对材料 Li 离子迁移的影响应该不明显. 进一步研究发现,  $\text{Y}^{3+}$  离子占有所有阳离子的比例,  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$  和  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$  在同类材料中最高, 分别为 31.82% 和 35.71%, 其他占比仅在 16.67%—25% 内. 根据我们以前的研究结果, 由于  $\text{Y}^{3+}$  与  $\text{Li}^+$  之间的库仑排斥作用, 通道附近的  $\text{Y}^{3+}$  对  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  中 Li 离子的迁移都有阻塞作用<sup>[46]</sup>. 由此, 我们推测  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$  和  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$  的高迁移能垒应该是由  $\text{Y}^{3+}$  的浓度提高, 进而显著增加了  $\text{Y}^{3+}$  与  $\text{Li}^+$  之间的库仑排斥力, 导致加大了对 Li 离子迁移的阻塞影响. 如图 4(a) 和图 5(a) 所示,  $\text{Y}_1$  原子位于 Li 离子迁移通道附近, 在这两个组分中,  $\text{Y}_1$ - $\text{Li}_{\text{fin}}$  距离分别仅为 3.64, 3.84 Å, 明显小于其他组分中的平均 Y-Li 距离, 即 3.78, 4.05 Å. 因此,  $\text{Y}_1$  原子的占位将严重阻碍 Li 离子的迁移. 而对于  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ , 这种阻塞效果将更明显. 以  $\text{Y}_1\text{Br}_6$  八面体为例, 该八面体附

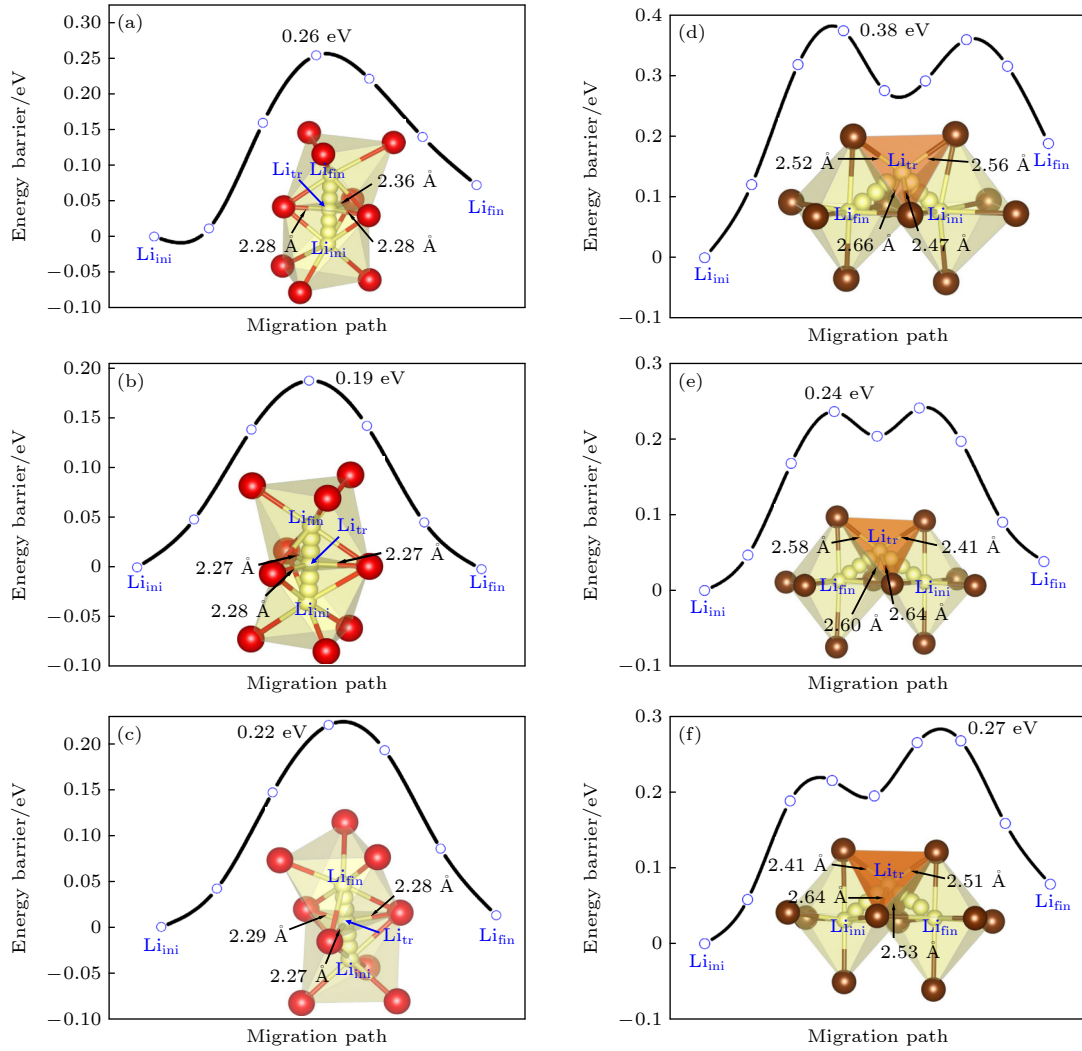


图 9 所有组分的迁移能垒和局域结构示意图 (a)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ ; (b)  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$ ; (c)  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$ ; (d)  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ ; (e)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$ ; (f)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$

Fig. 9. Li-ion energy barrier profiles and local structures: (a)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_7\text{Cl}_{36}$ ; (b)  $\text{Li}_{18}\text{Y}_6\text{Cl}_{36}$ ; (c)  $\text{Li}_{21}\text{Y}_5\text{Cl}_{36}$ ; (d)  $\text{Li}_9\text{Y}_5\text{Br}_{24}$ ; (e)  $\text{Li}_{12}\text{Y}_4\text{Br}_{24}$ ; (f)  $\text{Li}_{15}\text{Y}_3\text{Br}_{24}$ .

近的所有 Li 离子四面体间隙通道, 由于其与  $\text{Y}_1$  的距离比较近, 产生强的库仑排斥力, 所以这些通道都将受到阻塞, 这可能是单斜结构的溴化物比三角结构氯化物迁移能垒普遍高的一个主要因素. 随着  $\text{Y}^{3+}$  离子浓度的下降, 即 Li 离子浓度的增加, 这种阻塞影响也随之降低, Li 离子迁移能垒从而显著降低. 然而, Li 离子与 Li 空位存在一个最佳平衡浓度, 因为随着 Li 离子浓度的不断提高, 即 Li 空位浓度不断降低, 此时 Li 离子可跳跃的空位数不断减少, 伴随着可移动的 Li 离子数量也将随之减少, 故其能垒将会有所升高. 当 Li 离子与 Li 空位浓度比值为 3:1 时, 达到平衡, 因此  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  以及  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  的迁移能垒最低.

## 4 结 论

主要采用第一性原理计算的方法研究了 Li 离子和 Li 空位浓度对  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) 和  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) 材料结构、电子性质和离子迁移特性的影响. 结果表明, 所有组分均处于亚稳相, 且都能较好地保持 HCP 或 CCP 阴离子排布; 并且随着  $x$  的增大, 材料的结构稳定性不断提高、带隙不断增大和迁移能垒不断下降. 研究结果进一步表明, 两类材料中 Li 离子与 Li 空位存在最佳平衡浓度. 处于最佳平衡浓度下的  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  表现出较好的性能 (图 10). 在同类材料中,  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  具有最大的带隙, 即 5.43, 4.69 eV, 表明其具有最大的理论电化

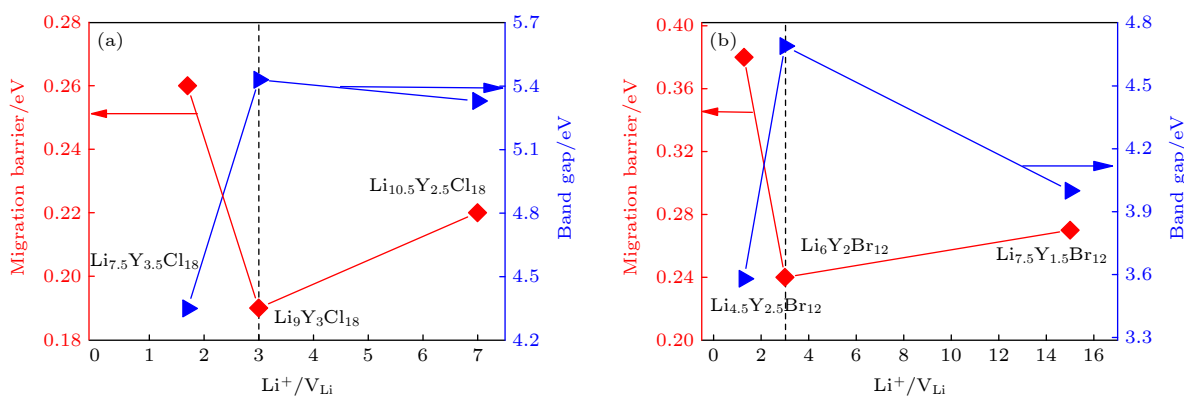


图 10 (a)  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  和 (b)  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  中迁移能垒和带隙随 Li 离子与 Li 空位 ( $\text{Li}^+/\text{V}_{\text{Li}}$ ) 比例的变化关系

Fig. 10. Migration barriers and band gaps of (a)  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  and (b)  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  as a function of  $\text{Li}^+/\text{V}_{\text{Li}}$  ratio.

学窗口;  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  和  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  的迁移能垒最低, 分别为 0.19, 0.24 eV. 此外, 研究发现,  $\text{Y}^{3+}$  浓度和占位对 Li 离子的迁移影响较大,  $\text{Y}^{3+}$  浓度越高, 对 Li 离子迁移的阻塞越大, 迁移能垒越高. 本文研究结果将为改善卤化物的性能及设计最佳组分的卤化物固体电解质提供一种新思路和新策略.

## 参考文献

- [1] Famprakis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 *Nat. Mater.* **18** 1278
- [2] Manthiram A, Yu X, Wang S 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16103
- [3] 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
- [4] Kraft M A, Ohno S, Zinkevich T, Koerver R, Culver S P, Fuchs T, Senyshyn A, Indris S, Morgan B J, Zeier W G 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 16330
- [5] Zhou L, Assoud A, Zhang Q, Wu X, Nazar L F 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 19002
- [6] Zhu Y Z, He X F, Mo Y F, 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 23685
- [7] Nolan A M, Zhu Y Z, He X F, Bai Q, Mo Y F 2018 *Joule* **2** 2016
- [8] Li X, Liang J W, Yang X F, Adair K R, Wang C H, Zhao F P, Sun X L 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1429
- [9] Shannon R D, 1976 *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Adv.* **32** 751
- [10] Pauling L 1960 *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry* (New York: Cornell University Press) pp505–562
- [11] Lutz H D, Schmidt W, Haueseler H 1981 *J. Phys. Chem. Solids* **42** 287
- [12] Lutz H D, Kuske P, Wussow K 1988 *Solid State Ionics* **28** 1282
- [13] Steiner H J, Lutz H D 1992 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **613** 26
- [14] Asano T, Sakai A, Ouchi S, Sakaida M, Miyazaki A, Hasegawa S 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803075
- [15] Li X N, Liang J W, Luo J, et al. 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2665
- [16] Li X N, Liang J W, Chen N, et al. 2019 *Angew. Chem.* **131** 16579
- [17] Wang S, Bai Q, Nolan A M, Liu Y S, Gong S, Sun Q, Mo Y F 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 8039
- [18] Wang Y, Richards W D, Ong S P, Miara L J, Kim J C, Mo Y F, Ceder G 2015 *Nat. Mater.* **14** 1026
- [19] Schlem R, Berges T, Li C, Kraft M A, Minafra N, Zeier W G 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 3684
- [20] Wang K, Ren Q Y, Gu Z Q, Duan C M, Wang J Z, Zhu F, Fu Y Y, Hao J P, Zhu J F, He L H, Wang C W, Lu Y Y, Ma J, Ma C 2021 *Nat. Commun.* **12** 4410
- [21] Liang J W, Li X N, Wang S, et al. 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 7012
- [22] Schlem R, Muy S, Prinz N, Banik A, Shao-Horn Y, Zobel M, Zeier W G 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903719
- [23] Liu Z T, Ma S, Liu J, Xiong S, Ma Y F, Chen H L 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 298
- [24] Li X N, Liang J W, Adair K R, et al. 2020 *Nano Lett.* **20** 4384
- [25] He B, Chi S T, Ye A J, Mi P H, Zhang L W, Pu B W, Zou Z Y, Ran Y B, Zhao Q, Wang D, Zhang W Q, Zhao J T, Adams S, Avdeev M, Shi S Q 2020 *Sci. Data* **7** 151
- [26] Zhong S L, Qiu J H, Luo W W, Wu M S 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 158203 (in Chinese) [钟淑琳, 仇家豪, 罗文葳, 吴木生 2021 物理学报 **70** 158203]
- [27] Shi S Q, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W W, Ouyang C Y, Xiao R J 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018212
- [28] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [29] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [30] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9982
- [31] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [32] Stevanović V, Lany S, Zhang X W, Zunger A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115104
- [33] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [34] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [35] Zheng L M, Zhong S Y, Xu B, Ouyang C Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 138201 (in Chinese) [郑路敏, 钟淑英, 徐波, 欧阳楚英 2019 物理学报 **68** 138201]
- [36] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303
- [37] Wu M S, Xu B, Lei X L, Huang K L, Ouyang C Y 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 1150
- [38] Wang Y C, Lü J, Zhu L, Ma Y M 2010 *Phys. Rev. B* **82**

- 094116
- [39] Wang Y C, Lü J, Zhu L, Ma Y M 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2063
- [40] Hongzhiwei Technology 2021 *Device Studio (Version 2021A) China*
- [41] Sun W H, Dacek S T, Ong S P, Hautier G, Jain A, Richards W D, Gamst A C, Persson K A, Ceder G 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600225
- [42] Bartel C J, Millican S L, Deml A M, Rumpitz J R, Tumas W, Weimer A W, Lany S, Stevanović V, Musgrave C B, Holder A M 2018 *Nat. Commun.* **9** 4168
- [43] Aykol M, Dwaraknath S S, Sun W H, Persson K A 2018 *Sci. Adv.* **4** eaaq0148
- [44] Zhao Q, Pan L, Li Y J, Chen L Q, Shi S Q 2018 *Rare Met.* **37** 497
- [45] Ren Y, Zou Z Y, Zhao Q, Wang D, Yu J, Shi S Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226601 (in Chinese) [任元, 邹喆义, 赵倩, 王达, 喻嘉, 施思齐 2020 *物理学报* **69** 226601]
- [46] Qiu J H, Wu M S, Luo W W, Xu B, Liu G, Ouyang C Y, 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 23510
- [47] Pan L, Zhang L W, Ye A J, Chi S T, Zou Z Y, He B, Chen L L, Zhao Q, Wang D, Shi S Q 2019 *J. Materiomics* **5** 688
- [48] He B, Mi P H, Ye A J, Chi S T, Jiao Y, Zhang L W, Pu B W, Zou Z Y, Zhang W Q, Avdeev M, Adams S, Zhao J T, Shi S Q 2021 *Acta Mater.* **203** 116490
- [49] Momma K, Izumi F 2011 *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272
- [50] Chen H, Adams S 2017 *IUCrJ* **4** 614

## Improvement of performance of halide solid electrolyte by tuning cations\*

He Bing<sup>1)</sup> Lian Yu-Xiang<sup>1)</sup> Wu Mu-Sheng<sup>1)†</sup> Luo Wen-Wei<sup>1)</sup>  
 Yang Shen-Bo<sup>2)</sup> Ouyang Chu-Ying<sup>1)‡</sup>

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

2) (*Hongzhiwei Technology (Shanghai) CO.LTD., Shanghai 200120, China*)

(Received 26 May 2022; revised manuscript received 21 June 2022)

### Abstract

Ternary lithium metal halides have attracted much attention as potential solid electrolytes. In this work, we study the structural, electronic and ionic diffusion properties of a series of  $\text{Li}_x\text{YCl}_{3+x}$  ( $x = 2.14, 3.00, 4.20$ ) and  $\text{Li}_x\text{YBr}_{3+x}$  ( $x = 1.8, 3.0, 5.0$ ) by using first-principles calculation based on density functional theory. The calculation results show that the Li-ion concentration has a significant effect on the properties of the materials, and with the increase of  $x$  value, Li-ion number becomes higher, structure turns more stable, band gap gets larger, and migration barrier lowers, thus the performance of the material can be tuned. In addition, the calculation results further show that  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  and  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$  with the best balance between Li-ion carrier concentration and vacancy concentration exhibit the highest structural stability, the largest band gaps, and the lowest migration barriers in all similar structures. Our study provides a new strategy and idea for designing better-performance halide solid electrolytes.

**Keywords:** all-solid-state lithium-ion batteries, ternary halides, concentration regulation, first-principles calculations

**PACS:** 82.47.Aa, 71.15.Mb, 61.66.Fn

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221050

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12064014, 51962010, 12174162, 12064015) and the Program of HZWTech, China.

† Corresponding author. E-mail: [smwu@jxnu.edu.cn](mailto:smwu@jxnu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [cyouyang@jxnu.edu.cn](mailto:cyouyang@jxnu.edu.cn)

## 阳离子调控对卤化物固态电解质性能的改善

何兵 练宇翔 吴木生 罗文崑 杨慎博 欧阳楚英

### Improvement of performance of halide solid electrolyte by tuning cations

He Bing Lian Yu-Xiang Wu Mu-Sheng Luo Wen-Wei Yang Shen-Bo Ouyang Chu-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 208201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221050

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221050>

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

全固态锂离子电池内部热输运研究前沿

Frontiers of investigation on thermal transport in all-solid-state lithium-ion battery

物理学报. 2022, 71(2): 026501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211887>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

钡作为掺杂元素调控铅基钙钛矿材料的毒性和光电特性

Barium as doping element tuning both toxicity and optoelectric properties of lead-based halide perovskites

物理学报. 2019, 68(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190596>

稀土掺杂对 $\text{LiFePO}_4$ 性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped  $\text{LiFePO}_4$

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>