

# 固态电解质 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中 $\text{Li}^+$ 的迁移特性\*

李梅<sup>1)</sup> 钟淑英<sup>1)†</sup> 胡军平<sup>2)</sup> 孙宝珍<sup>1)</sup> 徐波<sup>1)‡</sup>

1) (江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

2) (南昌工程学院理学院, 南昌 330099)

(2024 年 1 月 8 日收到; 2024 年 5 月 1 日收到修改稿)

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) 是一种颇具前景的 NASICON 型锂离子固态电解质. 本文通过第一性原理计算研究了不同 Al 掺杂浓度 ( $x = 0.00, 0.16, 0.33, 0.50$ ) 对 LATP 的结构特性、电学特性以及  $\text{Li}^+$  迁移特性的影响. 结果表明, Al 能够稳定掺杂进入  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) 的晶体结构当中. 当 Al 掺杂浓度  $x = 0.16$  时,  $\text{Li}-\text{O}$  键的平均键长最长, 成键强度最弱, 而  $\text{Ti}-\text{O}$  键强度随 Al 掺杂浓度变化不大. Al 掺杂浓度对 LATP 带隙的影响不大, 但 Al 附近的 O 原子聚集了更多的负电荷, 形成  $\text{AlO}_6$  极化中心.  $\text{Li}^+$  不同的迁移方式 (空位迁移、间隙位迁移和协同迁移) 在 Al 掺杂浓度不同时展现出复杂的能垒变化,  $\text{Li}^+$  在空位迁移中迁移势垒随 Al 掺杂浓度的增大而升高, 而在间隙位迁移中  $\text{Li}^+$  的迁移势垒变化相反, 由于协同迁移中涉及空位和间隙位两种位点,  $\text{Li}^+$  的迁移势垒表现为随 Al 掺杂浓度的升高先降低后升高的复杂变化. 当  $x = 0.50$  时, LATP 具有最低的  $\text{Li}^+$  迁移势垒  $0.342$  eV, 这个势垒值是间隙位迁移的结果. 因此, 通过改变 Al 掺杂浓度, 可改变间隙  $\text{Li}^+$  浓度及迁移通道结构, 进而调节  $\text{Li}^+$  的迁移性能, 提高 LATP 中的  $\text{Li}^+$  导电性能.

**关键词:** 全固态  $\text{Li}^+$  电池, Al 掺杂,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}^+$  迁移

**PACS:** 82.47.Aa, 71.15.Mb, 61.66.Fn, 82.45.Gj

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240044

## 1 引言

目前最为商业化的锂离子电池仍然聚焦于液态电解质, 然而现有的液态电解质存在易泄漏、热稳定性差、电池内部短路等一系列安全隐患<sup>[1-4]</sup>. 固态电解质不再使用液态材料, 这将极大提高电池的安全性能<sup>[5-10]</sup>. 此外, 相比于液态电解质, 固态电解质具有更宽的电化学窗口及更高的能量密度, 因而备受关注. 固态电解质通常分为聚合物固态电解质和无机固态电解质. 无机电解质因优越的离子导电性、接近于 1 的离子迁移数、机械强度高及热稳定

性好等优点而更受关注<sup>[11-15]</sup>. 目前研究最多的无机电解质包括石榴石型、硫化物型、和钠超离子导体 (NASICON) 型材料<sup>[16,17]</sup>. 其中, NASICON 是一种具有特定结构的材料, 这种结构有助于离子在材料内部的快速迁移. NASICON 型材料的通式为  $\text{M}_1\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M}_1$  和  $\text{M}_2$  可以是多种不同的金属元素. 这种结构的固态电解质在电池领域中具有潜在的应用前景.

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) 是一种典型的 NASICON 型固态电解质, 它具有电化学稳定窗口宽、化学稳定性高、对空气和水稳定、成本低以及离子电导率高等优势<sup>[18,19]</sup>. 尽管 LTP 的  $\text{Li}^+$  电导率的理论值高

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12064015) 和江西师范大学博士启动基金项目 (批准号: 7957) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: syzhong@jxnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

达  $10^{-4}$  S/cm, 但室温下总离子电导率仅为  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  S/cm<sup>[18,20-23]</sup>. 目前, 研究人员通过掺杂铝 (Al)、钒 (V) 和镓 (Ga) 等元素来提高室温下 LTP 中的离子电导率. 例如 Yin 等<sup>[24]</sup> 成功制备  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  并测得其离子电导率为  $3.58 \times 10^{-4}$  S/cm. Arbi 等<sup>[25-27]</sup> 指出, 通过掺杂三价元素对 LTP 晶体进行结构修饰, 如掺杂 Al 不仅可以增大 Ti—O 键的强度, 还可以降低微观结构中 Li—O 键的强度, 从而提高离子电导率. Rao 等<sup>[28]</sup> 通过固态反应方法制备了钒掺杂的 LTP, 即  $\text{Li}_{1-x}[\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x](\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ ), 当掺杂比例  $x = 0.10$  时, 离子电导率较高, 即  $4.26 \times 10^{-4}$  S/cm. Luo 等<sup>[29]</sup> 通过 Ga 掺杂制备了 LGTP, 即  $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ), 当掺杂比例  $x = 0.50$  时, 获得了  $4.64 \times 10^{-4}$  S/cm 的离子电导率. Liang 等<sup>[30]</sup> 通过水热法在石墨衬底上成功地原位制备了镓掺杂的  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LGTP) 薄膜, 并研究了镓添加量对 LGTP 晶体结构及其离子电导率的影响, 总离子电导率可达  $2.3 \times 10^{-4}$  S/cm. Luo 等<sup>[31]</sup> 采用固相反应法制备了基于  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  晶相并掺杂  $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}/\text{Y}^{3+}/\text{Cr}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  五种离子的陶瓷样品, 其中掺杂了  $\text{Ga}^{3+}$  离子的样品在室温下的最大电导率为  $2.66 \times 10^{-4}$  S/cm.

在以上提到的 LTP 掺杂体系中,  $\text{Al}^{3+}$  掺杂的 NASICON 型  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) 固态电解质具有较高的室温离子电导率 ( $10^{-4}$ — $10^{-3}$  S/cm)、良好的化学稳定性、高氧化电压 ( $\sim 6$  V) 以及较低的原材料价格等优点<sup>[21,32-34]</sup>. 因此, 近年来 LATP 已被确定为锂电池中极具吸引力的固态电解质而成为热门的研究对象. 而且, 固态电解质中离子运输微观物理图像的清晰描绘为提高电池的整体性能提供科学依据<sup>[35]</sup>, 目前已有众多研究人员从理论研究方面, 对 LATP 体系中  $\text{Li}^+$  的迁移机理进行了探索. Yang 等<sup>[36]</sup> 对比了 LTP 和 LATP 中  $\text{Li}^+$  的传输路径及激活能, 发现 Al 掺杂浓度为  $x = 0.50$  时  $\text{Li}^+$  的激活能最低为 0.22 eV, 并且  $\text{Li}^+$  呈现出整体协同迁移机理. Zhang 等<sup>[37]</sup> 又进一步就 Al 掺杂浓度对 LATP 中  $\text{Li}^+$  扩散的影响进行分析, 发现随着浓度的增大, 由于极化中心  $\text{AlO}_6$  之间的相互作用使势能面更均匀, 减弱了 Li 和 O 之间的相互作用, 从而得出在 Al 掺杂浓度为  $x = 0.50$  时, LATP 固态电解质中离子迁移速率达到最大. 但 Arbi 等<sup>[25]</sup> 经过研究发现,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  的总电导率在

$x = 0.20$  时达到最大值. 由此可知, 理论上最佳的掺杂浓度即对应的具有最高离子电导率的掺杂模型, 究竟对应的掺杂浓度是多少并没有定论. 由于 Al 的原位替换掺杂浓度的增大也会使 LATP 中的  $\text{Li}^+$  浓度增大, 因而有研究者认为  $\text{Li}^+$  电导率可能随着间隙  $\text{Li}^+$  浓度的增大而增大, 并在一些实验上得到证实<sup>[38,39]</sup>, 然而实验中关注的 Al 掺杂浓度多为  $x = 0.20(\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3)$  或  $x = 0.30(\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3)$ <sup>[25]</sup>, 这与理论研究的结论不符<sup>[36]</sup>. 因此对于不同 Al 掺杂浓度的 LATP 结构中的两个基本但尚不明确的问题, 即间隙  $\text{Li}^+$  的晶格位点分布及其迁移特性, 需要进一步研究.

由于采用理论模拟的方法能够方便地预测材料的性能<sup>[40]</sup>, 因此, 本文采用第一性原理计算方法, 从原子尺度出发, 研究  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.16, 0.33, 0.50$ ) 在 3 种不同 Al 掺杂浓度下的最佳 Al 掺杂位点、额外  $\text{Li}^+$  添加的位点以及  $\text{Li}^+$  的迁移机理. 关于  $\text{Li}^+$  的迁移机理, 本文同时考虑了空位、间隙位及协同迁移 3 种迁移机理. 本研究将进一步增强对 LATP 结构中的  $\text{Li}^+$  迁移机理的理解, 为实验上通过 Al 掺杂提高 LATP 的离子电导率提供必要的理论依据.

## 2 模型和计算方法

### 2.1 计算模型

LTP 晶体属于  $R\bar{3}c$  (No. 167) 空间群, 为三方晶系, 晶格常数为:  $a = b = 8.511 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.843 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ <sup>[41,42]</sup>. 在 LTP 结构 (图 1(a)) 中,  $\text{TiO}_6$  八面体和  $\text{PO}_4$  四面体共顶点连接形成三维骨架,  $\text{Li}^+$  完全占据在间隙位 6b Wyckoff 位点 (记为  $\text{Li}_{6b}$ )<sup>[5,43,44]</sup>. 如图 1(b) 所示,  $\text{Li}_{6b}$  位点位于  $\text{LiO}_6$  八面体的中心, 且与相邻的两个  $\text{TiO}_6$  八面体的 6 个氧原子形成配位.  $\text{Li}_{18c}$  位点位于传导通道中 2 个  $\text{Li}_{6b}$  位点的中心点, 与相邻的 8 个氧原子形成配位, 每个  $\text{Li}_{6b}$  位点连接着 6 个  $\text{Li}_{18c}$  位点, 而每个  $\text{Li}_{18c}$  位点仅与 2 个  $\text{Li}_{6b}$  位点相连<sup>[5,43-45]</sup>.  $\text{Li}_{36f}$  位点的  $\text{Li}^+$  与 4 个氧原子形成配位, 并沿着传导通道与  $\text{Li}_{6b}$  位点相邻<sup>[46-49]</sup>.  $\text{Al}^{3+}$  取代 LTP 结构中的部分  $\text{Ti}^{4+}$ , 形成 LATP 晶体结构.

在 LTP 晶体结构模型中, 12 个初始 Ti 原子位点中的 1 个, 2 个和 3 个 Ti 原子被 Al 原子取代分别获得不同掺杂浓度的  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x =$

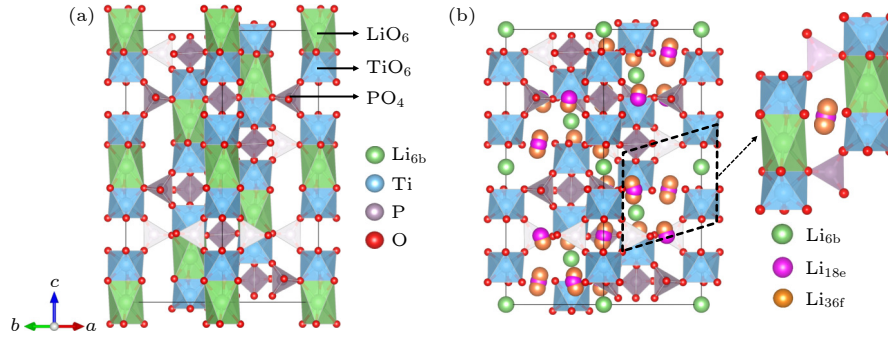


图 1 (a) LTP 晶体结构,  $\text{TiO}_6$  八面体和  $\text{PO}_4$  四面体共顶点连接形成三维骨架, 蓝色八面体为  $[\text{Ti}/\text{Al}]\text{O}_6$ , 灰色四面体为  $\text{PO}_4$ ; (b) LTP 晶体结构中 Li 的间隙位点, 绿色球为  $\text{Li}_{6b}$  位点, 紫红色球为  $\text{Li}_{18e}$  位点, 橙色球为  $\text{Li}_{36f}$  位点

Fig. 1. (a) LTP crystal structure,  $\text{TiO}_6$  octahedron and  $\text{PO}_4$  tetrahedron are connected together to form a three dimensional skeleton, the blue octahedron is  $[\text{Ti}/\text{Al}]\text{O}_6$ , and the gray tetrahedron is  $\text{PO}_4$ ; (b) the interstitial sites of Li in the LTP crystal structure: the green sphere is the  $\text{Li}_{6b}$  site, the purple-red sphere is the  $\text{Li}_{18e}$  site, and the orange sphere is the  $\text{Li}_{36f}$  site.

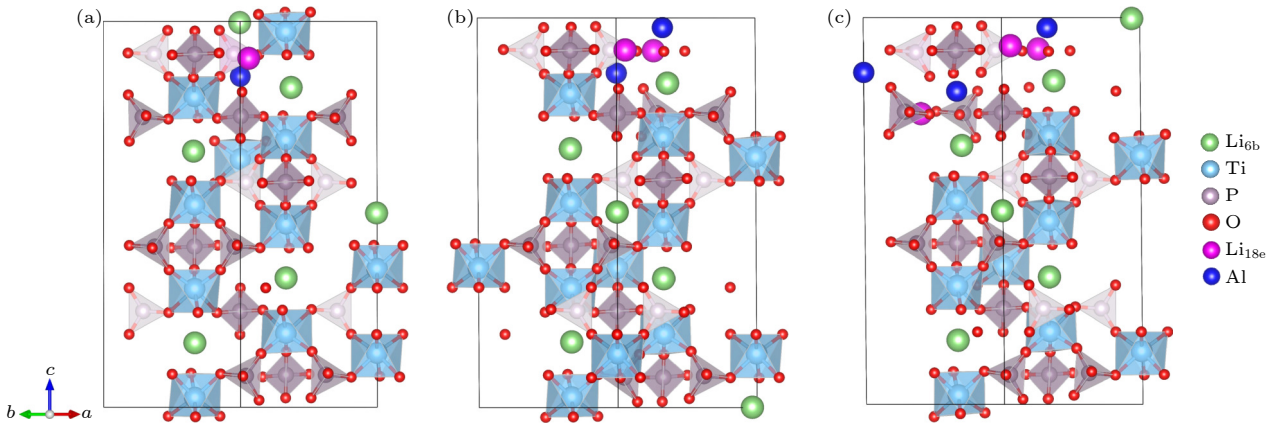


图 2 不同浓度下优化后的 LATP 结构 (a) LATP-0.16; (b) LATP-0.33; (c) LATP-0.50

Fig. 2. Relaxed LATP structures at different concentrations: (a) LATP-0.16; (b) LATP-0.33; (c) LATP-0.50.

0.16, 0.33, 0.50)(分别记为 LATP-0.16, LATP-0.33, LATP-0.50) 晶体结构, 为保持电荷平衡, 与掺杂 Al 等摩尔量的  $\text{Li}^+$  将会被引入 LATP 结构中<sup>[5,43-45]</sup>. 在 LATP 结构中, 对掺杂 Al 分布位点以及添加的间隙  $\text{Li}^+$  分布位点进行测试, 获得稳定的基态结构, 如图 2 所示. 在获得的 LATP 基态结构中, Al 占据  $12c$  晶格位点, 且更趋向于集中分布, 引入的  $\text{Li}^+$  占据在 Wyckoff 间隙位  $18e$  位点 ( $\text{Li}_{18e}$ ).

## 2.2 计算方法

本研究工作是采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 所有的计算数据在 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包<sup>[19,50]</sup> 中完成. 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方程<sup>[51]</sup>, 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<sup>[52]</sup>. 计算中平面波的截断能设置为 520 eV, 布里渊区的数值积分采用 Monkhorst-Pack 方法<sup>[53]</sup> 划分积分网格为  $3 \times 3 \times 1$ . 结构优化过程中允许所有的原子自由弛豫, 总能量和原子间作用力的收敛标准分别设置为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV 和  $0.01$  eV/Å. 利用弹性能带法 (CI-NEB)<sup>[54]</sup> 计算  $\text{Li}^+$  在 LTP 和 LATP (LATP-0.16, LATP-0.33, LATP-0.50) 四种晶体结构中的迁移路径, 并计算迁移势垒.

## 3 结果与讨论

### 3.1 Al 掺杂的 LTP 的结构特性

为了研究 Al 掺杂浓度对 LATP 晶体结构的影响, 首先对 LTP 晶胞结构进行优化, 优化后的晶格参数列于表 1 中, 其结果与其他理论计算值和实验值非常接近<sup>[5,41,48]</sup>. 结果表明随着 Al 掺杂浓

表 1 LTP 及不同 Al 掺杂浓度下 LATP 结构的晶格参数, 晶胞体积与掺杂能

Table 1. Lattice constants, volume of hexagonal unit cell, Al defect formation energies of LTP and LATP structures with different Al-doping concentration.

体系	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	掺杂能/eV
LTP	8.615	8.615	21.097	1355.97	—
Theory <sup>[5]</sup>	8.63	8.63	21.13	—	—
Experiment <sup>[41]</sup>	8.511	8.511	20.843	1307.53	—
LATP-0.16	8.619	8.620	21.021	1352.33	-4.14
LATP-0.33	8.614	8.614	20.924	1343.79	-3.97
Experiment <sup>[55]</sup>	8.50	8.50	20.82	—	—
LATP-0.50	8.607	8.603	20.876	1337.75	-4.01
Experiment <sup>[48]</sup>	8.4897	8.4897	20.7635	1296.03	—

度的升高, LATP 晶体结构的晶格参数单调减小, 同时晶胞的体积也减小, 这主要是因为 Al 的离子半径比 Ti 的离子半径小所导致的. 我们的结果与 Daniel 等<sup>[55]</sup>的结果基本一致.

为了研究 Al 掺杂浓度对 LATP 中 Al 掺杂稳定性的影响, 计算了 LTP 在 3 种不同掺杂浓度下的掺杂能. 掺杂能 ( $E_f$ )<sup>[56,57]</sup> 定义为

$$\Delta E_f(\text{LATP} - x) = [E_{\text{LATP}-x} + n\mu_{\text{Ti}} - (E_{\text{LTP}} + n\mu_{\text{Al}} + n\mu_{\text{Li}})]/n, \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{LATP}-x}$  为掺杂  $n$  个 Al 后晶胞的总能量 (LATP-0.16, LATP-0.33 和 LATP-0.50 分别对应  $n$  为 1, 2 和 3),  $\mu_{\text{Ti}}$  为 Ti 的化学势<sup>[57]</sup>, 其值取为六角晶体结构中一个 Ti 原子的能量,  $E_{\text{LTP}}$  为原 LTP 晶胞的总能量,  $\mu_{\text{Al}}$  为 Al 的化学势, 其值取为面心立方晶体中一个 Al 原子的能量,  $\mu_{\text{Li}}$  为 Li 的化学势, 其值取为体心立方晶体中一个 Li 原子的能量. 掺杂能为负值表明掺杂后晶胞是稳定的.

对于不同 Al 掺杂浓度的 LATP 晶胞的掺杂能, 其计算结果在表 1 列出. 从表 1 可以看出, 3 种不同掺杂浓度下即 LATP-0.16, LATP-0.33 和 LATP-0.50 的掺杂能分别为 -4.14 eV, -3.97 eV 和 -4.01 eV, 均为负值, 且 LATP-0.33 和 LATP-0.50 的掺杂能非常接近, 而比 LATP-0.16 的掺杂能略低, 表明掺杂后体系是稳定的, 这与实验上已成功合成 LATP-0.50 的结果是相符合的<sup>[39]</sup>.

表 2 列出了不同掺杂 Al 浓度下间隙  $\text{Li}^+$  所形成的  $\text{LiO}_6$  八面体中的 Li—O 键长度 (都为平均键长) 及  $\text{LiO}_6$  八面体的体积 (平均值), 以及近邻 Ti—O 键长度 (都为平均键长) 及  $\text{TiO}_6$  八面体的体积 (平均值). 由表 2 可以看出, 随着 Al 掺杂浓度的增大, Al 取代 Ti 之后形成的  $\text{AlO}_6$  八面体中

的 Al—O 键长度也较  $\text{TiO}_6$  八面体中的 Ti—O 键更短, 与此同时  $\text{AlO}_6$  八面体体积也随之减小. 但 Al 掺杂后 Ti—O 键长度基本不变, 则说明了使用半径更小的 Al 取代 Ti, 对 Ti—O 键强度影响不大, 而 Li—O 键长随 Al 掺杂浓度变化更为明显, 当掺杂浓度为  $x = 0.33$  时, Li—O 键长最短, Li 与 O 之间相互作用力最大, 越不利于 Li 的迁移. 掺杂浓度为 0.16 时, Li—O 键长和  $\text{LiO}_6$  八面体的体积都比 LTP 中的相应值更大, 在 LATP-0.50 中, Li—O 键长比 LTP 中的相应值略大, 而  $\text{LiO}_6$  八面体体积却明显小于 LTP 中的相应值, 说明  $\text{LiO}_6$  八面体形状畸变最大.

表 2 优化后的 LTP 和 LATP 结构中的平均键长和八面体体积

Table 2. Average bond lengths and the octahedral volume in relaxed LTP and LATP structures.

结构	Li—O/ $\text{\AA}$	$V_{\text{LiO}_6}/\text{\AA}^3$	Ti—O/ $\text{\AA}$	$V_{\text{TiO}_6}/\text{\AA}^3$
LTP	2.276	13.656	1.960	9.936
LATP-0.16	2.284	13.681	1.960	9.935
LATP-0.33	2.272	13.521	1.958	9.912
LATP-0.50	2.279	13.492	1.959	9.840

图 3 给出了  $\text{Li}^+$  在 LTP 以及不同 Al 掺杂浓度下 LATP 结构中采用 3 种不同迁移方式进行扩散时, 在势垒最高点处的 Li—O 键长度、 $\text{LiO}_6$  八面体的体积、邻近的 Ti—O 键长度以及  $\text{TiO}_6$  八面体的体积, 并与静态情况下的 LTP 结构进行对比. 可以看出, 在采取空位迁移的扩散方式时 (图中黑色线), 由于迁移过程中人为去掉结构中的一个  $\text{Li}_{6b}$ , 使得 Li—O 键长度和  $\text{LiO}_6$  体积呈现出减小的趋势, 而 Ti—O 键长度和  $\text{TiO}_6$  体积均有所变大; 在采用间隙位迁移和协同迁移的扩散方式时 (分别

为图中红色线和蓝色线), 由于间隙  $\text{Li}_{1\text{se}}$  的存在,  $\text{Li}-\text{O}$  键长度均增大, 说明  $\text{Li}-\text{O}$  键强度变弱, 而  $\text{Ti}-\text{O}$  键仍旧是随 Al 掺杂浓度的增大, 其长度随之减小, 故而强度增大.

Vinod Chandran 等<sup>[39]</sup> 在研究中指出, 当  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  中的  $x = 0.50$  时, 晶格参数随着阳离子含量的增大而减小, 这些结构上的微小变化可能导致离子输运性质的变化;  $x > 0.50$  时, 会形成  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  或  $\text{AlPO}_4$  (非晶和结晶) 等附加相, 而这些附加相的形成等影响因素导致 LATP 本征电导率下降. 本文的研究得到相似的结果, 由此说明, 掺杂浓度将对  $\text{Li}^+$  的迁移特性有所影响.

### 3.2 Al 掺杂浓度对 LATP 电子结构的影响

接下来分析 Al 掺杂浓度对 LATP 电子结构的影响. 我们计算了 LTP 在 3 种不同掺杂浓度下的差分电荷密度. 差分电荷密度 ( $\Delta\rho$ )<sup>[56]</sup> 定义为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{LATP}} - \rho_{\text{LTP}} - \rho_{\text{Al}}, \quad (2)$$

式中,  $\rho_{\text{LATP}}$  为 3 种 Al 掺杂浓度时体系  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.16, 0.33, 0.50$ ) 的总电荷密度,  $\rho_{\text{LTP}}$  为掺杂体系  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.16, 0.33, 0.50$ ) 去除掺杂 Al 后体系未弛豫的电荷密度,  $\rho_{\text{Al}}$  为掺杂体系添加的 Al 在体系相应位置处未弛豫的电荷密度. 结果如图 4 所示, 黄色区域表示电荷积累. 很明显, 有更多的电荷局域在掺杂 Al 附近的 O 原子上,

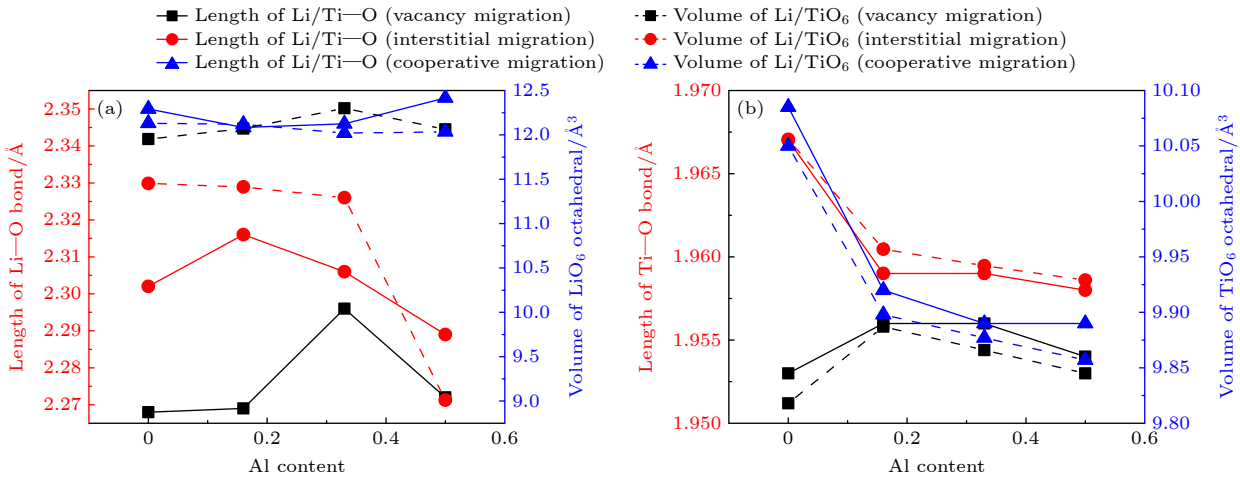


图 3 LTP 和 LATP 中  $\text{Li}^+$  在迁移过程中势垒最高点处的迁移离子的  $\text{Li}-\text{O}$  键长和邻近 Ti 离子的  $\text{Ti}-\text{O}$  键长及其八面体体积 (a)  $\text{Li}-\text{O}$  键键长及  $\text{LiO}_6$  八面体体积; (b)  $\text{Ti}-\text{O}$  键键长及  $\text{TiO}_6$  八面体体积

Fig. 3.  $\text{Li}-\text{O}$  bond length and octahedral volume of the migrating ion and the nearest ion at the highest barrier during migration in LTP and LATP: (a) Length of  $\text{Li}-\text{O}$  and the volume of  $\text{LiO}_6$  octahedral; (b) length of  $\text{Ti}-\text{O}$  and the volume of  $\text{TiO}_6$  octahedral.

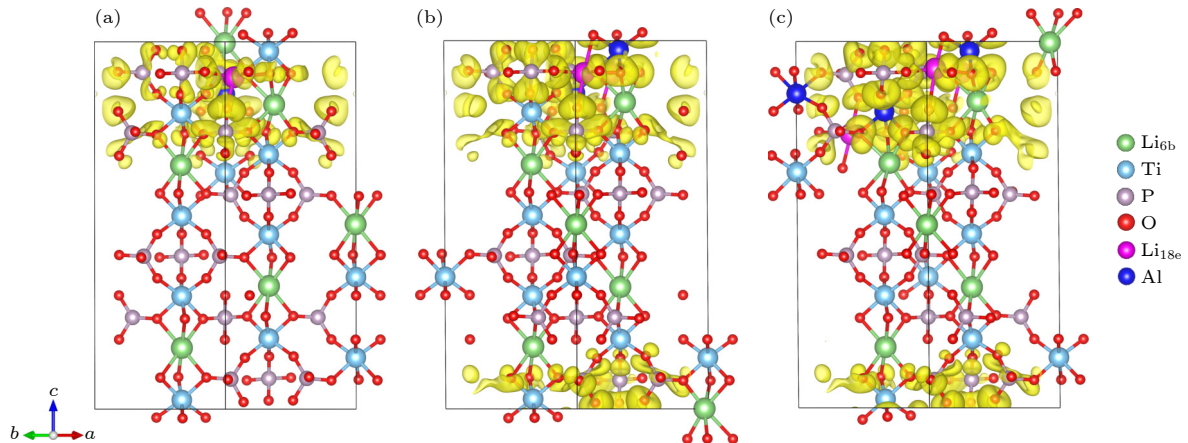


图 4 LATP ( $x = 0.16, 0.33, 0.50$ ) 相对于 LTP 和 Al 的差分电荷密度 (a) LATP-0.16; (b) LATP-0.33; (c) LATP-0.50. 黄色区域表示电荷积累, 等值面值为  $1 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^3$

Fig. 4. Charge density differences of LATP ( $x = 0.16, 0.33, 0.50$ ) with respect to LTP and Al: (a) LATP-0.16; (b) LATP-0.33; (c) LATP-0.50. The yellow region represents charge accumulation, the isosurface value is  $1 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^3$ .

O原子上更高的负电荷会导致O对Li的相互作用增强. 这个结果意味着 $\text{AlO}_6$ 基团为极化中心, 可能在Li和 $\text{AlO}_6$ 之间提供强相互作用. 同时, Bader电荷的计算发现, Bader电荷从 $\text{TiO}_6$ 中的 $1.3e$ 增加到 $\text{AlO}_6$ 中的 $1.5e$ , 说明Al掺杂位点附近的O原子上存在更高的负电荷. 但随着掺杂浓度的增大, LATP-0.33, LATP-0.50增多的 $\text{AlO}_6$ 基团极化中心之间存在相互作用, 导致电荷积累区域范围略为变广, 意味着 $\text{AlO}_6$ 基团极化中心稍有退局域化的效果[37], 因此, 随着浓度的增大, Li和O之间的相互作用将有所减弱, 从而将加强Li的扩散, 提高LATP的离子电导率.

图5给出了体相LTP以及在3种不同Al掺杂浓度下的LATP-0.16, LATP-0.33和LATP-0.50的电子态密度图. 从图5可以看出, 4种结构均表现为半导体性质, 带隙分别为1.95 eV, 1.83 eV, 2.00 eV和1.92 eV, 由此可以看出, 随着掺杂Al浓度的增大, 带隙并没有显著变化. 我们计算的结果与Lu等[58]利用DFT+PAW(+ $U$ )方法获得的LTP的带隙值为2.1 eV较接近, 低于Tian等[57]采用DFT+GGA+HSE06计算的LTP带隙值2.4 eV, 这主要是因为PBE的计算通常会低估带隙. 由图5投影态密度可以看出, 费米能级附近的价带主要由氧原子贡献, 导带主要由钛原子贡献, Al掺杂浓度对LTP体系电子态密度的影响不明显.

### 3.3 Al掺杂浓度对 $\text{Li}^+$ 迁移性能的影响

由于Al掺杂浓度对LATP中 $\text{Li}^+$ 迁移动力学性能有重要影响, 而研究 $\text{Li}^+$ 迁移的能垒对超离子导体材料的设计应用至关重要. 在不同Al掺杂浓度的LATP固态电解质中,  $\text{Li}^+$ 迁移方式存在空位迁移、间隙迁移及协同迁移[22,36]. 根据已有的研究表明,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的离子导电性随着 $x$ 的增加而增强, 当 $x$ 增大到0.50左右时,  $x$ 值再增大, 导电性将降低[27]. 另外, 考虑到实验上发现 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的总电导率在 $x$ 为0.2时达到最大值[25], 为了研究 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 的离子导电性增强的机理, Al掺杂浓度通常取为 $0.20 \leq x \leq 0.50$ , 值得注意的是, 我们计算中考虑Al的3种掺杂浓度 $x = 0.16, 0.33, 0.50$ 与此范围基本一致, 因此, 本文理论计算的结果有助于揭示不同Al掺杂浓度( $x = 0.16, 0.33, 0.50$ )对LATP中 $\text{Li}^+$ 迁移特性的影响机制. 此外, 为了比较, 同时也研究未掺Al即LTP中 $\text{Li}^+$ 的3种迁移机理.

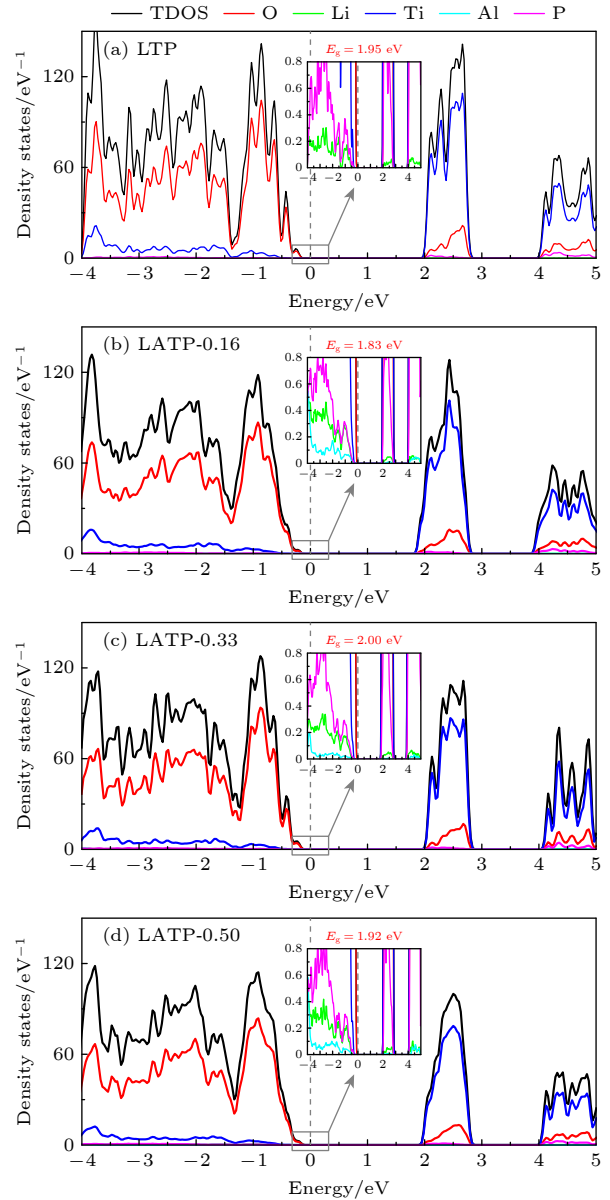


图5 LTP和LATP ( $x = 0.16, 0.33, 0.50$ )的总态密度和投影态密度, 插图为费米能级附近的局部放大

Fig. 5. Calculated total and partial density of states for the LTP and LATP ( $x = 0.16, 0.33, 0.50$ ) structures, the Fermi energy is at zero, the illustration is partially enlarged near the Fermi level.

参考Zhang等[37]和Lang等[45]报道的关于LATP中 $\text{Li}^+$ 迁移路径的分析, 并且结合Al原子的掺杂位置, 我们根据3种不同的迁移机理选择了3条迁移路径, 且这3条迁移路径距离掺杂Al的位置相近, 这样能更好地反映掺杂浓度对迁移特性的影响.

#### 3.3.1 空位迁移

Woodcock和Lightfoot[59]通过中子粉末衍射实验研究 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 热膨胀系数的结果表明室温

下  $\text{Li}^+$  在热诱导下沿着 M1 (6b 位点)-M2 (18e 位点) 路径迁移, 留下 6b 空位点. 因此首先考虑存在空位辅助的  $\text{Li}^+$  迁移. 我们利用 CI-NEB 方法计算了 LTP 与 LTP (LTP-0.16, LTP-0.33 和 LTP-0.50) 晶体中  $\text{Li}^+$  沿  $\text{Li}_{6b}$ - $\text{Li}_{18e}$ - $\text{Li}_{6b}$  典型路径通过空位迁移方式的迁移势垒, 图 6(a), (b) 分别为 LTP, LTP 中  $\text{Li}^+$  沿 6b 位点之间 ( $\text{Li}_{6b}$ - $\text{Li}_{18e}$ - $\text{Li}_{6b}$ ) 的迁移路径的最小能量分布, 图 6(c) 为 LTP 与 LTP 晶体中  $\text{Li}^+$  空位迁移路径的示意图. 图 6(a) 显示,  $\text{Li}^+$  在 LTP 晶体中通过空位迁移方式的迁移势垒高达 0.482 eV, 与 He 等<sup>[60]</sup> 的结果 0.49 eV 基本一致, 与实验结果  $\sim 0.4$  eV<sup>[61]</sup> 及其他理论计算值 0.41 eV<sup>[37,45]</sup> 及 0.46 eV<sup>[37,45]</sup> 基本相当. 图 6(b) 显示,  $\text{Li}^+$  在不同 Al 掺杂浓度下的 LTP-0.16, LTP-0.33 和 LTP-0.50 晶体结构中的迁移势垒分别为 0.369 eV, 0.424 eV, 0.482 eV, 说明随着掺杂浓度的升高, 相应的迁移势垒有所升高, 与未掺杂的 LTP 中的迁移势垒相比较, 略微减小或近似相等, Al 掺杂浓度为  $x = 0.16$  时迁移势垒最低. 这主要基于两个方面的原因, 一是  $\text{Li}^+$  迁移势垒的大小与 Al 掺杂后 Li—O 平均键长密切相关, 由表 2 可见, 相比未掺杂的 LTP, Al 掺杂后 LTP-0.16 的 Li—O 平均键长变化最大且最大 (2.284 Å), 说明 Li—O 键的共价程度减弱, 使得  $\text{Li}^+$  的迁移更容易发生, 而随 Al 掺杂浓度增大, LTP-0.33 和 LTP-0.50 的 Li—O 平均键长变化较小, 说明 Li—O 键的共价程度变化不大, 对  $\text{Li}^+$  迁移特性的影响基本可以忽略; 另一方面,  $\text{Li}^+$  迁移势垒的大小与 Al 掺杂后的局域结构变化大小有关, 为了证实这一点, 我们分析了过渡态位置  $\text{Li}_{18e}$  处 (势垒最高点) 迁移

的  $\text{Li}^+$  所在的  $\text{LiO}_6$  八面体体积及最邻近 Ti—O 键键长及  $\text{TiO}_6$  八面体体积, 相关结果如图 3 所示, 掺杂后,  $\text{LiO}_6$  八面体体积变大, 这有利于  $\text{Li}^+$  的扩散, 邻近 Ti—O 键长及  $\text{TiO}_6$  八面体体积随掺杂浓度的提高而略有下降, 但都比未掺杂体系 LTP 中的相应值高, 当掺杂浓度为  $x = 0.16$  时其值最大. 局域结构的变化主要由于掺杂后  $\text{AlO}_6$  基团带较高的负电, 改变了  $\text{Li}^+$  周围的势能面. 显然, 随掺杂浓度的不同, 对势能面的影响不同.

### 3.3.2 间隙位迁移

当一个 3 价 Al 取代 4 价 Ti 时, 将引入一个间隙  $\text{Li}^+$  作为电荷补偿,  $\text{Li}^+$  的浓度随之增大, 因此也有必要研究间隙位迁移的可能性, 添加的  $\text{Li}^+$  占据  $\text{Li}_{18e}$  位点, 迁移至邻近的  $\text{Li}_{18e}$  位点. 而 LTP 晶体结构中, 6 个 Li 在 6b 位完全占据, 为了采取间隙位迁移方式且与其他浓度的结构进行对比, 我们也构建了包含一个额外间隙  $\text{Li}_{18e}$  的 LTP 结构. 并利用 CI-NEB 方法计算 LTP, LTP-0.16, LTP-0.33 和 LTP-0.50 在间隙位点  $\text{Li}_{18e}$ - $\text{Li}_{18e}$  之间的迁移势垒, 采取的迁移路径为靠近掺杂 Al 位的路径 (图 7(c)). 得到不同 Al 掺杂浓度下结构的迁移势垒如图 7(a), (b) 所示.

从图 7 可看出, 由于在 LTP 体相结构中添加的一个额外间隙  $\text{Li}_{18e}$ , 结构中的 Li 浓度随之增大, 使得在 LTP 中的间隙位迁移势垒为 0.397 eV, 此结果明显低于 LTP 中的空位迁移势垒 (0.482 eV). 而随着 Al 掺杂浓度的增大, LTP 中同一间隙位迁移路径的迁移势垒呈现明显下降趋势, 由 LTP-0.16 的 0.388 eV 降低至 LTP-0.50 的 0.342 eV,

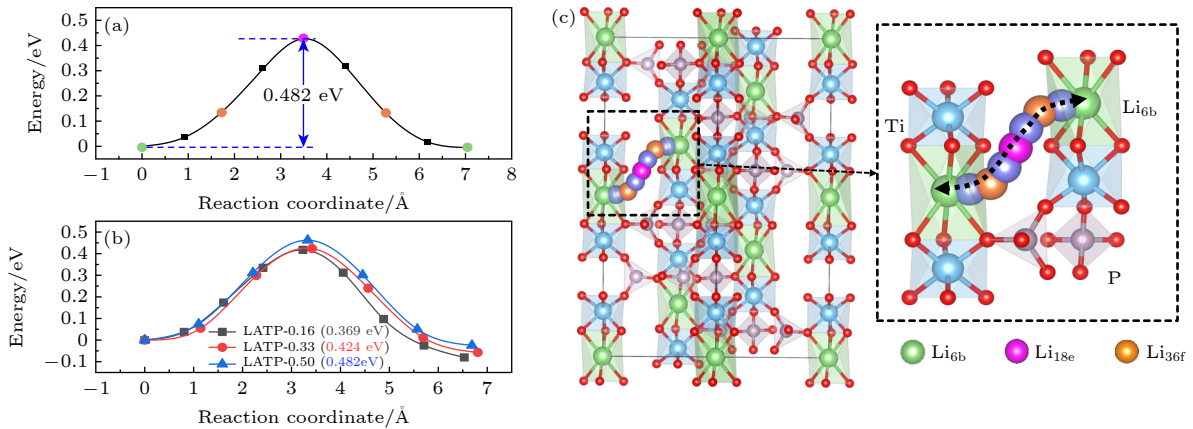


图 6 (a), (b)  $\text{Li}^+$  在 LTP 和 LTP 中通过空位迁移的迁移势垒; (c)  $\text{Li}^+$  的迁移路径

Fig. 6. (a), (b) Migration barrier of  $\text{Li}^+$  transported by vacancy migration in LTP and LTP; (c) the migration path of  $\text{Li}^+$ .

且低于 LTP 中的空位迁移势垒. 表明 Al 掺杂浓度为  $x = 0.50$  (LATP-0.50) 时具有最佳的  $\text{Li}^+$  迁移特性, 这与 Lang 等<sup>[45]</sup> 的研究结果一致, 较空位扩散而言, 间隙扩散在能量上更为可行. 图 3 的结果显示除 LATP-0.16 中  $\text{Li}-\text{O}$  键键长比 LTP 中相应键长稍长外, 其他  $\text{Li}-\text{O}$  键长,  $\text{LiO}_6$  八面体体积及  $\text{Ti}-\text{O}$  键键长及  $\text{TiO}_6$  八面体体积均随着掺杂浓度的升高而减小, 有意思的是, 当  $\text{Li}^+$  采用间隙迁移方式时, 除  $\text{LiO}_6$  八面体体积值外,  $\text{Li}-\text{O}$  键长、 $\text{Ti}-\text{O}$  键键长及  $\text{TiO}_6$  八面体体积都比相应空位迁移方式下的值大, 而  $\text{LiO}_6$  八面体体积却都比相应空位迁移方式下的值小, 说明此迁移方式下,  $\text{LiO}_6$  八面体的结构畸变更大, 当 Al 掺杂浓度为  $x = 0.50$  时,  $\text{TiO}_6$  和  $\text{LiO}_6$  多面体的体积变化最大, 这可能在促进  $\text{Li}^+$  迁移中起关键作用.

### 3.3.3 协同迁移

He 等<sup>[60]</sup> 发现,  $\text{Li}^+$  在固体电解质  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  和  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  中可以以协同的方式进行迁移, 而不是单个  $\text{Li}^+$  从一个晶体学位点迁移到另一个位点. 在  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  中典型的协同迁移模式为: 相邻的  $\text{Li}_{6b}$  和  $\text{Li}_{18e}$  位点的两个  $\text{Li}^+$  成对迁移  $\rightarrow \text{Li}_{18e}$  位点的  $\text{Li}^+$  跃迁至相邻的  $\text{Li}_{6b}$  位点, 与此同时,  $\text{Li}_{6b}$  位点的  $\text{Li}^+$  则跃迁到另一相邻的未占据的  $\text{Li}_{18e}$  位点.

Case 等<sup>[62]</sup> 根据 MD 方法证实了  $\text{Li}^+$  的迁移路径只发生在  $\text{Li}_{6b}$  和  $\text{Li}_{18e}$  位点之间, 在 Redhammer 等<sup>[48]</sup> 的研究中,  $\text{Li}^+$  实际上是以协同迁移的方式在 LATP 晶体内部进行扩散的. 因而有必要研究 3 种 Al 掺杂浓度对  $\text{Li}^+$  协同迁移方式的迁移特性的影响, 具体的迁移路径以及计算所得的 LTP 和不同 Al 掺杂浓度下的 LATP 在同一路径下的迁移势垒如图 8 所示.

与间隙位迁移类似,  $\text{Li}^+$  在 LTP 以及 LATP-0.16 中通过协同迁移方式的迁移势垒相近, 分别

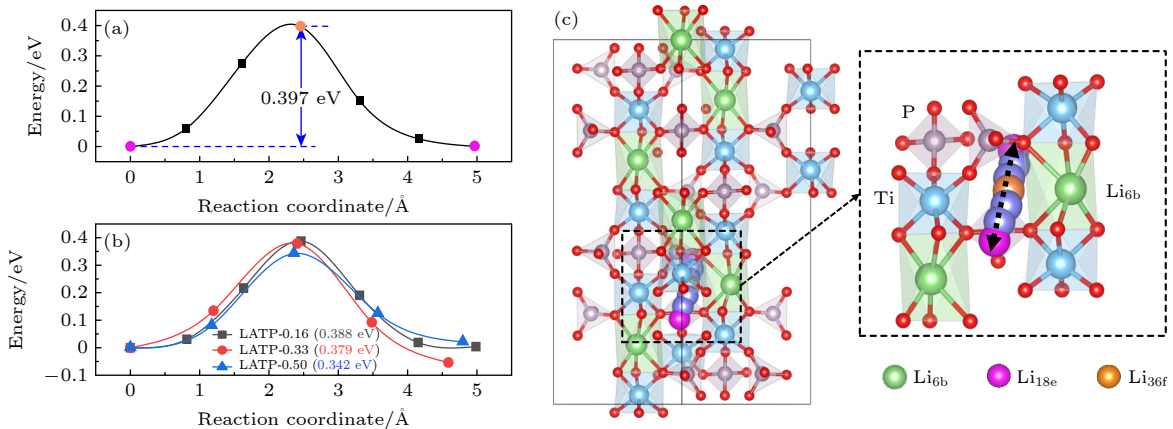


图 7 (a), (b)  $\text{Li}^+$  在 LTP 和 LATP 中通过间隙位迁移的迁移势垒; (c)  $\text{Li}^+$  的迁移路径

Fig. 7. (a), (b) Migration barrier of  $\text{Li}^+$  transported by interstitial migration in LTP and LATP; (c) the migration path of  $\text{Li}^+$ .

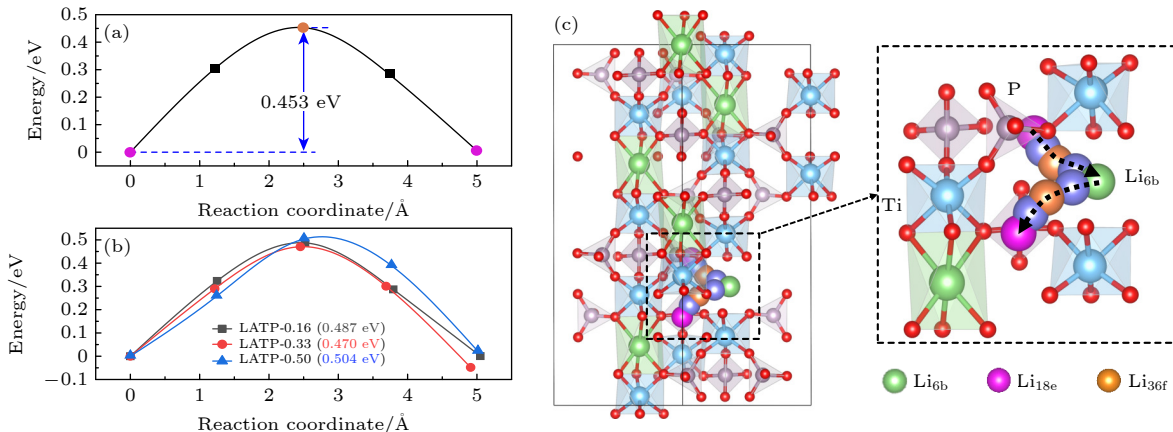


图 8 (a), (b)  $\text{Li}^+$  在 LTP 和 LATP 中通过协同迁移的迁移势垒; (c)  $\text{Li}^+$  的迁移路径

Fig. 8. (a), (b) Migration barrier of  $\text{Li}^+$  transported by cooperative migration in LTP and LATP; (c) the migration path of  $\text{Li}^+$ .

为 0.453 eV 和 0.487 eV. 其原因为, 在 LTP 晶体结构中  $\text{Li}^+$  以协同迁移方式扩散时, 需在 LTP 中添加一个额外的间隙  $\text{Li}_{18e}$ , 因此 LTP 晶体结构中拥有与 LTP-0.16 中相同数量的  $\text{Li}^+$ , 而 LTP 中无  $\text{AlO}_6$  基团的负电对  $\text{Li}^+$  的吸引作用, 因而  $\text{Li}^+$  在 LTP 中的迁移势垒略低于 LTP-0.16 中的相应值. 因协同迁移方式中涉及空位和间隙位, 随着 Al 掺杂浓度的增大, 迁移势垒呈现出先减小后增大的现象, 当掺杂浓度  $x = 0.33$  时协同迁移势垒最低为 0.470 eV. 图 3 结果显示, 协同迁移方式下的  $\text{Li}-\text{O}$  键长远大于其他迁移方式下的相应值, 且随掺杂浓度增大  $\text{Li}-\text{O}$  键长出现先减小后增大的现象, 但总体变化量不大, 当掺杂浓度  $x = 0.33$  时其值最小,  $\text{LiO}_6$  八面体体积有类似趋势, 其值与空位迁移下的值相当, 说明  $\text{LiO}_6$  八面体畸变较小, 这在一定程度上有利于  $\text{Li}^+$  的迁移. 但图 3(b) 显示  $\text{Ti}-\text{O}$  键长及  $\text{TiO}_6$  八面体体积均随着掺杂浓度的升高而急剧减小, 说明  $\text{Ti}-\text{O}$  相互作用随浓度增大而增强,  $\text{Ti}-\text{O}$  相互作用的增强将阻碍  $\text{Li}^+$  的迁移, 同时随着掺杂浓度的升高,  $\text{AlO}_6$  基团的负电也不利于  $\text{Li}^+$  的迁移<sup>[48]</sup>.

### 3.3.4 Al 掺杂位点与 $\text{Li}^+$ 迁移势垒的关系

综上所述, 从能量的角度看, Al 掺杂浓度  $x = 0.50$  时, 即 LTP-0.50 晶体中  $\text{Li}^+$  的迁移势垒最低, 因而 LTP-0.50 被认为具有最高的离子电导率, 这与其他研究结果一致<sup>[25,37]</sup>. Zhang 等<sup>[37]</sup> 认为 Al 掺杂浓度  $x = 0.50$  时  $\text{Li}^+$  迁移方式为协同迁移, 这与本文结果 (间隙迁移) 不同, 其原因是文献<sup>[37]</sup> 采用了 Al 掺杂位点比较分散的模型,  $\text{AlO}_6$  基团的负电中心具有退局域化特点, 从而改变了  $\text{Li}^+$  迁移通道的势能面, 而本文采用 Al 掺杂位点相对集中分布的 LTP-0.50 基态结构. 这也意味着 Al 掺杂位点对于  $\text{Li}^+$  的迁移有重要的影响, 即掺杂 Al 集中分布, 发现  $\text{Li}^+$  以协同方式迁移在能量上是不利的, 而掺杂 Al 分散分布, 则  $\text{Li}^+$  的迁移表现为协同方式.

## 4 结 论

本文采用第一性原理计算方法研究了不同 Al 掺杂浓度下 LTP (LTP-0.16, LTP-0.33, LTP-0.50) 的结构、电子结构以及  $\text{Li}^+$  迁移性质.

研究表明, 3 种不同掺杂浓度下的掺杂能均为负值, 掺杂后晶胞均稳定, LTP 晶胞体积随掺杂浓度增大而减小. Al 取代 Ti 之后形成的  $\text{AlO}_6$  八面体体积较  $\text{TiO}_6$  八面体体积有所减小, 这可导致  $\text{Li}^+$  迁移通道扩大, 有助于  $\text{Li}^+$  扩散. 从电子结构的计算结果看, Al 掺杂不会改变 LTP 的半导体性质, 且掺杂浓度对带隙的影响很小, 只在掺杂浓度为 0.16 时带隙略有下降. 差分电荷的计算表明,  $\text{AlO}_6$  基团成为极化中心, 使  $\text{Li}^+$  和  $\text{AlO}_6$  之间的相互作用加强.  $\text{Li}^+$  迁移特性的研究表明,  $\text{Li}^+$  以不同的迁移方式 (空位迁移、间隙位迁移和协同迁移) 运输时受掺杂浓度的影响不同: 随 Al 掺杂浓度增大,  $\text{Li}^+$  的空位迁移势垒升高, 当掺杂浓度为 0.16 时迁移势垒最低 (0.369 eV); 而  $\text{Li}^+$  的间隙位迁移势垒随掺杂浓度增大而降低, 当掺杂浓度为 0.50 时迁移势垒最低 (0.342 eV); 协同迁移涉及空位和间隙位两种位点, 迁移势垒随掺杂浓度增大出现先降低后升高的现象, 当掺杂浓度为 0.33 时迁移势垒最低 (0.470 eV). 从能量角度看, 当 Al 掺杂浓度为 0.50 时 LTP-0.50 晶体中  $\text{Li}^+$  的迁移势垒最低, 因而具有最高的离子电导率. 显然通过改变 Al 掺杂浓度, 可提高  $\text{Li}^+$  在 LTP 结构中的迁移性能, 改善 LTP 的离子电导率. 此外, Al 掺杂位点的分布对于  $\text{Li}^+$  的迁移有重要的影响: Al 集中分布不利于  $\text{Li}^+$  以协同方式迁移, 而分散分布则有利于  $\text{Li}^+$  以协同方式迁移. 本文研究结果为实验上通过 Al 掺杂提高 LTP 的离子电导率提供指导.

## 参考文献

- [1] Nitta N, Wu F X, Lee J T, Yushin G 2015 *Mater. Today* **18** 252
- [2] Abraham K M 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 830
- [3] Tarascon J M 2010 *Phil. Trans. R. Soc. A* **368** 3227
- [4] Quartarone E, Mustarelli P 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 2525
- [5] Zhang B K, Tan R, Yang L Y, Zheng J X, Zhang K C, Mo S J, Lin Z, Pan F 2018 *Energy Storage Mater.* **10** 139
- [6] Chen R, Qu W, Guo X, Li L, Wu F 2016 *Mater. Horiz.* **3** 487
- [7] Wang Y, Zhong W H 2015 *Chem. Electro. Chem.* **2** 3
- [8] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, Tarascon J M 2011 *Nat. Mater.* **11** 19
- [9] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 *Nat. Energy* **1** 16030
- [10] Bachman J C, Mui 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
- [11] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, Scrosati B 1998 *Nature* **394** 456
- [12] Xiao Z L, Long T Y, Song L B, Zheng Y H, Wang C 2022

*Ionics* 28 15

- [13] Xi G, Xiao M, Wang S J, Han D M, Li Y N, Meng Y Z 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2007598
- [14] Zhang Z Z, Wenzel S, Zhu Y Z, Sann J, Shen L, Yang J, Yao X Y, Hu Y S, Wolverton C, Li H, Chen L Q, Janek J 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 7427
- [15] Chen X F, Guan Z Q, Chu F L, Xue Z C, Wu F X, Yu Y 2021 *Info. Mat.* **4** e12248
- [16] Wu J, Jiang X B, Yang Y, Wu Y M, Zhu L, Tang W P 2020 *Energy Stor. Sci. Tech.* **9** 1472 (in Chinese) [吴洁, 江小标, 杨畅, 吴勇民, 朱蕾, 汤卫平 2020 *储能科学与技术* **9** 1472]
- [17] Zhang L X, Liu Y M, Han J, Yang C, Zhou X, Yuan Y, You Y 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 44867
- [18] Subramanian M A, Subramanian R, Clearfield A 1986 *Solid State Ionics* **18-19** 562
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Adachi G Y, Imanaka N, Aono H 1996 *Adv. Mater.* **8** 127
- [21] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G Y 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 1023
- [22] Schroeder M, Glatthaar S, Binder J R 2011 *Solid State Ionics*. **201** 49
- [23] Mariappan C R, Gellert M, Yada C, Rosciano F, Roling B 2012 *Electrochem. Commun.* **14** 25
- [24] Yin F S, Zhang Z J, Fang Y L, Sun C W 2023 *J. Energy Stor.* **73** 108950
- [25] Arbi K, Lazarraga M G, Ben Hassen Chehimi D, Ayadi-Trabelsi M, Rojo J, Sanz J 2004 *Chem. Mater.* **16** 255
- [26] Monchak M, Hupfer T, Senyshyn A, Boysen H, Chernyshov D, Hansen T, Schell K G, Bucharsky E C, Hoffmann M J, Ehrenberg H 2016 *Inorg. Chem.* **55** 2941
- [27] Arbi K, Hoelzel M, Kuhn A, Garcia-Alvarado F, Sanz J 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9290
- [28] Rao A V, Veeraiiah V, Rao A P, Babu B K, Latha B S, Rao K R 2014 *B Mater. Sci.* **37** 883
- [29] Luo Y Y, Liu X Y, Wen C J, Ning T X, Jiang X X, Lu A X 2023 *Appl. Phys. A* **129** 518
- [30] Liang Y J, Peng C, Kamiike Y, Kuroda K, Okido M 2019 *J. Alloys Compd.* **775** 1147
- [31] Luo Y Y, Jiang X X, Yu Y J, Liu L D, Lin X T, Wang Z K, Han L, Luo Z W, Lu A X 2023 *Solid State Ionics* **390** 116111
- [32] Tian H K, Jalem R, Gao B, Yamamoto Y, Muto S, Sakakura M, Iriyama Y, Tateyama Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 54752
- [33] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G Y 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 1827
- [34] Wu P F, Zhou W W, Su X, Li J Y, Su M, Zhou X C, Sheldon B W, Lu W Q 2022 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203440
- [35] 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]
- [36] Yang K, Chen L K, Ma J B, He Y B, Kang F Y 2021 *Info. Mat.* **3** 1195
- [37] Zhang B K, Lin Z, Dong H F, Wang L W, Pan F 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 342
- [38] Kotobuki M, Koishi M 2019 *J. Asian Ceram* **7** 69
- [39] Vinod Chandran C, Pristat S, Witt E, Tietz F, Heitjans P 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 8436
- [40] 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
- [41] Dashjav E, Tietz F 2014 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **640** 3070
- [42] Wang T T 2022 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [王田田 2022 博士学位论文 (上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所)]
- [43] Francisco B E, Stoldt C R, M'Peko J C 2014 *Chem. Mater.* **26** 4741
- [44] He S N, Xu Y L, Zhang B F, Sun X F, Chen Y J, Jin Y L 2018 *Chem. Eng. J.* **345** 483
- [45] Lang B, Ziebarth B, Elsaesser C 2015 *Chem. Mater.* **27** 5040
- [46] Alami M, Brochu R, Soubeyroux J L, Gravereau P, Flem G L, Hagenmuller P 1991 *J. Solid State Chem.* **90** 185
- [47] Qui D T, Hamdoune S, Soubeyroux J L, Prince E 1988 *J. Solid State Chem.* **72** 309
- [48] Redhammer G J, Rettenwander D, Pristat S, Dashjav E, Kumar C M N, Topa D, Tietz F 2016 *Solid State Sci.* **60** 99
- [49] Pérez-Estébanez M, Isasi-Marín J, Töbrens D M, Rivera-Calzada A, León C 2014 *Solid State Ionics* **266** 1
- [50] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [51] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [52] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9982
- [53] James D P, Hendrik J M 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [54] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [55] Daniel P, Daniel M, Daniel F U 2021 *Solid State Ionics* **359** 115521
- [56] Yao D L, Huang Z C, Guo X, Ding Z, Wang Y 2024 *J. At. Mol. Phys.* **41** 153 (in Chinese) [姚登浪, 黄泽琛, 郭祥, 丁召, 王一 2024 *原子与分子物理学报* **41** 153]
- [57] Tian H K, Liu Z, Ji Y Z, Chen L Q, Qi Y 2019 *Chem. Mater.* **31** 7351
- [58] Lu X, Wang S H, Xiao R J, Shi S Q, Li H, Chen L Q 2017 *Nano Energy* **41** 626
- [59] Woodcock D A, Lightfoot P 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 2907
- [60] He X F, Zhu Y Z, Mo Y F 2017 *Nat. Commun.* **8** 15893
- [61] Kosova N V, Devyatkina E T, Stepanov A P, Buzlukov A L 2008 *Ionics* **14** 303
- [62] Case D, McSloy A J, Sharpe R, Yeandel S R, Bartlett T, Cookson J, Dashjav E, Tietz F, Naveen Kumar C M, Goddard P 2020 *Solid State Ionics* **346** 115192

# Migration properties of $\text{Li}^+$ in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ \*

Li Mei<sup>1)</sup> Zhong Shu-Ying<sup>1)†</sup> Hu Jun-Ping<sup>2)</sup> Sun Bao-Zhen<sup>1)</sup> Xu Bo<sup>1)‡</sup>

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

2) (*School of Science, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China*)

( Received 8 January 2024; revised manuscript received 1 May 2024 )

## Abstract

NASICON-type materials are specific skeleton structures in which ions move in three dimensions.  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) is a promising NASICON-type solid-state electrolyte for Li-ion batteries, due to its relatively high  $\text{Li}^+$  conductivity, chemical stability to air and moisture, and mechanical strength. Motivated by this, we study the doping and electronic properties of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.00, 0.16, 0.33, 0.50$ ) and the transport properties of  $\text{Li}^+$  in them by using first-principles calculations based on density functional theory as implemented in Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP). The results indicate that Al can substitute Ti to form a stable structure. When the Al doping concentration is  $x = 0.16$ , the average bond length of Li—O bond is longest and the bonding strength is weakest, this may lead to the expansion of channels for  $\text{Li}^+$  migration, which facilitates the diffusion of  $\text{Li}^+$ . With the increase of Al doping concentration, the strength of Ti—O bond remains almost unchanged. The electronic structure calculations exhibit that with the increase of Al doping concentration, the bandgap of LATP does not change much, and LATP shows semiconductor characteristic. The differential charge results indicate that more electrons are localized on O-atoms surrounding the Al-dopant, causing the  $\text{AlO}_6$  groups to form polarization centers. The study on the migration properties of  $\text{Li}^+$  indicates that  $\text{Li}^+$  exhibits different migration characteristics in three different migration modes (vacancy migration, interstitial migration, and cooperative migration). With the increase of Al doping concentration, the migration barrier of  $\text{Li}^+$  increases via vacancies involving only lattice site migration, and the migration barrier for LATP-0.16 is lowest (0.369 eV). While in interstitial migration involving only interstitial sites, the migration barrier of  $\text{Li}^+$  decreases accordingly. When the Al doping concentration is  $x = 0.50$ , the migration barrier is lowest (0.342 eV). In terms of cooperative migration, this migration mode involves both vacancy and interstitial sites, so the migration barrier first decreases and then increases with the increase of Al doping concentration. Thus, our study suggests that by varying the concentration of Al doping, the interstitial  $\text{Li}^+$  content, migration channel structure, and the migration performance of  $\text{Li}^+$  can be changed favorably. Our results provide a theoretical basis for improving the ion conductivity of Li in LATP by varying the Al doping concentration in experiment.

**Keywords:** solid-state electrolyte, Al doped,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}^+$  migration

**PACS:** 82.47.Aa, 71.15.Mb, 61.66.Fn, 82.45.Gj

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240044

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12064015) and the Science Foundation for P.H.D.s of Jiangxi Normal University, China (Grant No. 7957).

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

‡ Corresponding author. E-mail: [bxu4@mail.ustc.edu.cn](mailto:bxu4@mail.ustc.edu.cn)

## 固态电解质 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中 $\text{Li}^+$ 的迁移特性

李梅 钟淑英 胡军平 孙宝珍 徐波

## Migration properties of $\text{Li}^+$ in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

Li Mei Zhong Shu-Ying Hu Jun-Ping Sun Bao-Zhen Xu Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 138201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240044

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240044>

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

Li含量对 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)x(1/3)2x}\text{TiO}_3$ 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  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)x(1/3)2x}\text{TiO}_3$  surface

物理学报. 2023, 72(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221808>

锂磷氧氮(LiPON)固态电解质与Li负极界面特性

Properties of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) solid electrolyte – Li anode interfaces

物理学报. 2021, 70(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202214>

Ge-S/F共掺杂对 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ )晶体结构和性能影响的理论研究

Theoretical study on effect of Ge-S/F co-doping on crystal structure and properties of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ )

物理学报. 2022, 71(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220473>

利用 $\text{Li}^+$ 插层调控 $\text{WS}_2$ 光电器件响应性能研究

Li intercalation modulated photocurrent response in  $\text{WS}_2$  optoelectronic devices

物理学报. 2023, 72(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000>

$\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 助烧剂对低温烧结Li-Zn微波铁氧体性能的影响

Effects of  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintering aid on properties of low temperature sintered Li-Zn microwave ferrites

物理学报. 2023, 72(3): 037501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221723>

通过Mo掺杂诱导低Li/Ni混排程度增强 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 可逆容量与循环稳定性

Enhancing reversible capacity and cycling stability of  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  by inducing low Li/Ni misalignment through Mo doping

物理学报. 2024, 73(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231361>