

固态电解质 LLTO 晶界中 Li⁺ 运输性质的分子动力学研究*

杨镜堯 华彪 蓝雯欣 孙宝珍[†] 刘刚 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 12 月 1 日收到; 2025 年 12 月 15 日收到修改稿)

钙钛矿型锂离子固态电解质锂镧钛氧 (Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO₃, LLTO) 由于较宽的工作电压范围, 在固态锂电池研究中引起特别关注. 固态电解质通常为多晶态, 因而探究晶界对固态电解质材料性能的影响至关重要. 本文采用分子动力学模拟方法对贫锂相 P-Σ5(210), P-Σ5(310), P-Σ13(510) 和富锂相 R-Σ5(210), R-Σ5(310), R-Σ13(510) 这 6 种 LLTO 晶界进行研究, 深入探究 LLTO 晶界中的 Li⁺ 运输特性. 研究表明, 不管是贫锂相还是富锂相, Σ5(210) 晶界的形成能最低. 相比于 LLTO 体相, Li⁺ 在 LLTO 晶界中呈现出更低的均方位移, 更小的迁移能垒以及更低的离子电导率. 这说明晶界的存在阻碍了 Li⁺ 的扩散, 且相对于平行于晶界方向的运输, Li⁺ 沿垂直于晶界方向的运输更为受阻. 尽管 Li⁺ 在 LLTO 晶界区域扩散受阻, 但随着晶界区域 Li 离子浓度的增加, Li⁺ 的扩散速率均得到不同程度的提升. Li⁺ 在 LLTO 各晶界中的运动轨迹为: Li⁺ 先倾向于在晶界区域内运输, 随后逐渐扩散到体相区域, 最后形成类似于 LLTO 体相所呈现的二维运动轨迹. 本研究结果将有助于加深晶界对 Li⁺ 运输性质影响的理解.

关键词: 固态电解质, LLTO 晶界, 分子动力学模拟, 锂离子运输

DOI: 10.7498/aps.75.20251641

CSTR: 32037.14.aps.75.20251641

1 引言

固态锂离子电池采用固态电解质取代液态电解质, 可有效地避免传统液态锂离子电池可能出现的漏液、热失控等问题^[1]. 相比液态锂离子电池, 固态锂离子电池具有更高的安全性^[2,3], 被认为是电动汽车的理想候选电池^[4]. 其中, 固态电解质是固态锂离子电池的核心组件^[5]. 目前, 为了获得比传统液态锂离子电池更高的能量密度, 研发与高电压正极相匹配的固态电解质 (高压电解质) 成为目前国内外研究的热点^[6]. 在众多的固态电解质中, 钙钛矿型 (ABO₃) 电解质锂镧钛氧 (Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO₃, LLTO) 具有较宽的工作电压范围 (1.75—3.71 V)^[7]

而备受关注.

然而, 锂枝晶的生长严重阻碍了包括 LLTO 在内的诸多固态电解质在固态锂离子电池中的应用^[8,9]. 就 LLTO 而言, 一方面, 当 LLTO 固态电解质与锂阳极直接接触时易发生氧化还原反应, LLTO 中的 Ti⁴⁺ 被还原为 Ti³⁺, 大大提高了其电子导电性. 高的电子导电性使得电子与 Li⁺ 极易复合然后沉积形成金属锂, 这无疑加速了 LLTO 中锂枝晶的形成. 另一方面, 尽管 LLTO 在室温下的晶粒离子电导率高达 10⁻³ S/cm, 但其晶界离子电导率小于 10⁻⁵ S/cm, 导致整体离子电导率很低^[10-12]. 低的离子电导率使得 Li⁺ 迁移缓慢, 易与电子结合形成金属锂, 这也将加速 LLTO 中锂枝晶的形成. 因此, 抑制或减缓锂枝晶的生长成为 LLTO 固态

* 国家自然科学基金 (批准号: 12364026, 12464029, 12174162)、江西省自然科学基金 (批准号: 20232BAB201038, 20232BAB201030, 20224ACB201010) 和宁德时代新能源科技股份有限公司横向课题 (批准号: CATL-ND-21C LAB-2024080000294) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: bzsun@jxnu.edu.cn

电解质面临的一大挑战。

由前所述,晶界处更低的锂离子电导率将促使晶界处极易形成锂枝晶.事实上,实验结果也证实锂枝晶优先沿着晶界生长.例如, Ren 等^[13]在短路的 LLZTO ($\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$) 颗粒中发现锂枝晶通过晶界和相互连通的孔隙生长.同样地, Cheng 等^[14]也发现 Li 金属在基于石榴石结构 LALZO ($\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 的多晶固态电解质中优先沿晶界沉积生长.文献^[15,16]研究表明,反钙钛矿 Li_3OCl 固态电解质中的晶界阻碍了 Li^+ 的运输.晶界是一种重要的面缺陷,大大决定着晶体的性质.因此,对 LLTO 晶界的研究显得十分重要.然而,与关注较多的 LLTO 体相研究相比,有关 LLTO 晶界的研究却鲜有报道. Yu 和 Siegel^[17]的研究表明,在 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 固态电解质晶界附近的纳米级区域内发生了显著的弹性性能软化,即晶界剪切模量比体相区域小 50%,这使得锂枝晶更易于生长在晶界区域. Symington 等^[12]则发现不同的 LLTO ($\text{Li}_{0.16}\text{La}_{0.62}\text{TiO}_3$) 固态电解质晶界结构,锂离子电导率及迁移能垒随之不同. Sasano 等^[18]也发现不同类型的晶界对锂离子运输的阻碍效果不同.这些研究结果表明,固态电解质晶界处的结构及 Li^+ 迁移性质与锂枝晶的产生和生长息息相关.此外,我们的前期研究表明,通过调控表面 Li 离子浓度可缓解 LLTO^[19], LATP ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$)^[20] 及 LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)^[21] 表面的锂枝晶生长.那么,LLTO 晶界处的 Li 离子浓度又将如何影响 LLTO 晶界处锂枝晶的形成?为了有效地抑制锂枝晶的生长,有必要探究 LLTO 晶界处的结构、 Li^+ 迁移性能以及 Li 离子浓度的调控作用.

为此,本文采用分子动力学模拟方法系统地研究了 LLTO 晶界的稳定性、 Li^+ 迁移性质以及晶界处 Li 离子浓度对 Li^+ 输运性质的影响.本文同时考虑了贫锂相和富锂相两种类型的 LLTO 晶界,选取 $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$, $\Sigma 13(510)$ 这 3 种具有代表性的晶界作为研究模型.本研究将为抑制 LLTO 固态电解质中锂枝晶生长提供理论指导.

2 计算模型与方法

2.1 晶界模型

重合位置点阵模型是目前研究晶界最常用

的模型.本文采用基于重合位置点阵理论 (the coincidence site lattice, CSL)^[22] 的 ATOMSK^[23] 开源程序构建贫锂相和富锂相 LLTO 的晶界 (grain boundary, GB) 结构.以构建贫锂相 LLTO 的 $\Sigma 5(210)$ 晶界为例,首先基于贫锂相 LLTO 体相结构构建 LLTO (210) 面,然后采用 ATOMSK 程序将 (210) 面进行镜像对称操作,最后将两个单独的 (210) 面沿对称平面重合得到 $\Sigma 5(210)$ 晶界结构.其中, Σ 和 (210) 分别表示晶界指数和晶界平面^[24]. Σ 的大小等于重合晶胞体积与单位晶胞体积的比值.晶界指数 Σ 越大,表明重合点阵密度越小.我们分别构建了贫锂相和富锂相 LLTO 的 $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ 和 $\Sigma 13(510)$ 这三种对称晶界模型,这些晶界在 LLTO 中广泛存在^[18],具有很好的代表性.需要指出的是,本文的 LLTO 贫锂相 ($\text{Li}_{0.125}\text{La}_{0.625}\text{TiO}_3$) 和富锂相 ($\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$) 体相结构分别采用 Catti^[25] 和 Qian 等^[26] 获得的稳定结构模型,如补充材料图 S1(online) 所示.为便于区分,本文将贫锂相的三种晶界命名为 P- $\Sigma 5(210)$, P- $\Sigma 5(310)$ 和 P- $\Sigma 13(510)$,富锂相的三种晶界则命名为 R- $\Sigma 5(210)$, R- $\Sigma 5(310)$ 和 R- $\Sigma 13(510)$,其结构分别如图 1(a1)—(a3) 和图 1(b1)—(b3) 所示.将晶界结构沿垂直晶界的方向分为晶界区域和体相区域两个重要分区.将晶界结构中分数坐标 Z (Z 为垂直于晶界方向的分数坐标轴) 处于 0.45—0.55 区域定义为晶界区域,如图 1 中红色虚线框所标注; Z 处于 0.05—0.45 和 0.55—0.95 区域定义为体相区域.考虑到后续分子动力学计算的精确度及计算量,本文构建的贫/富锂相 $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ 和 $\Sigma 13(510)$ 晶界模型分别含有 3040/3136, 3648/4312 和 3040/3136 个原子,均为相应体相结构原子数的整数倍.

晶界形成能指单位面积上从体相材料形成晶界所需要的能量^[16],其定义式如下:

$$\gamma_{\text{GB}} = \frac{E_{\text{GB}} - E_{\text{bulk}}}{2S}, \quad (1)$$

式中, E_{GB} 和 E_{bulk} 分别为含有相同原子数的晶界与块体模型的能量, S 为晶界界面面积.晶界形成能越低对应的晶界结构越稳定.

2.2 计算方法

本文所有计算均由 LAMMPS^[27,28] 程序包来实现.离子间相互作用势模型由长程的库仑相互

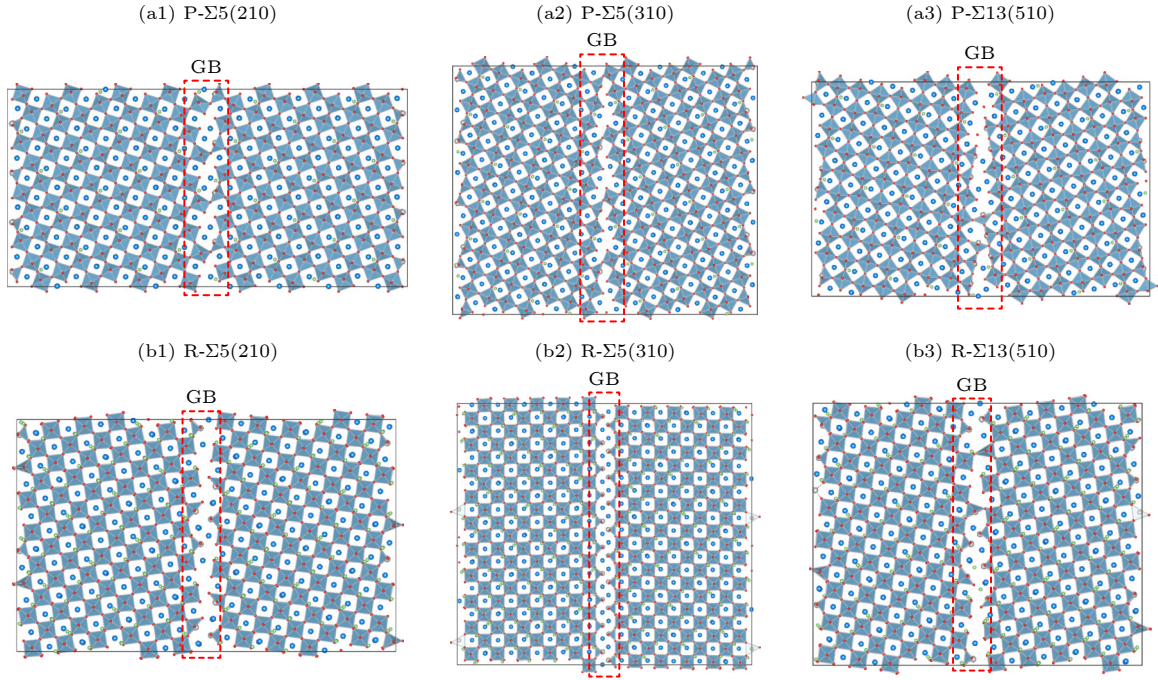


图1 (a1)—(a3) LLTO 贫锂相的 $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ 和 $\Sigma 13(510)$ 晶界模型; (b1)—(b3) LLTO 富锂相的 $\Sigma 5(210)$, $\Sigma 5(310)$ 和 $\Sigma 13(510)$ 晶界模型

Fig. 1. Structures of LLTO GBs in Li-poor (a1)—(a3) and Li-rich (b1)—(b3) phases: (a1), (b1) $\Sigma 5(210)$; (a2), (b2) $\Sigma 5(310)$; (a3), (b3) $\Sigma 13(510)$.

作用和短程的范德瓦耳斯相互作用 (vdW) 组成. 势函数表达式为

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon |r_{ij}|} + U_{ij}^{\text{vdW}}, \quad (2)$$

式中, $|r_{ij}|$ 为两个原子 i 和 j 之间的距离; q_i 和 q_j 为相应原子的电荷; ϵ 为真空介电常数; 范德瓦耳斯相互作用 U_{ij}^{vdW} 通过 Buckingham 势描述:

$$U_{ij}^{\text{vdW}} = A_{ij} \exp(-B_{ij} |r_{ij}|) - \frac{C_{ij}}{|r_{ij}|^6}, \quad (3)$$

其中, A_{ij} , B_{ij} 和 C_{ij} 分别为 Buckingham 离子之间的作用参数. 长程库仑相互作用势的截断半径设置为 10 \AA . Buckingham 势函数参数来源于文献 [28], 如表 1 所列. 该势函数考虑离子间的相互作用, Li 离子电荷数为 0.6, O 离子电荷数为 1.2, La 离子电荷数为 1.8, Ti 离子电荷数为 2.4.

表 1 离子电荷和 Buckingham 势函数参数^[29]
Table 1. Parameters of ionic charge and Buckingham potential function^[29].

Pairs	A/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^6)$
O ^{-1.2} -O ^{-1.2}	2029.2204	0.343645	192.58
Li ^{0.6} -O ^{-1.2}	41051.938	0.151160	0
La ^{1.8} -O ^{-1.2}	4369.393	0.278603	60.278
Ti ^{2.4} -O ^{-1.2}	23707.909	0.185580	14.513

为了得到平衡结构, LLTO 体相及晶界模型在等温等压系综 (NPT) 及 300 K 温度下进行 500 ps 的结构优化, 时间步长设置为 1 fs, 所有能量值均取持续过程最后 50 ps 的平均值. 为了获得不同温度下的扩散系数, 在 NPT 系综下获得的平衡结构继续在正则系综 (NVT) 下运行 500 ps, 时间步长设为 1 fs. 模拟的温度范围为 300—1100 K, 以 100 K 为间隔. 利用 (4) 式, 可以计算出 Li⁺ 的自扩散系数 D_{Li} :

$$D_{\text{Li}} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r_i(0) - r_i(t)|^2 \rangle, \quad (4)$$

其中 $\langle |r_i(0) - r_i(t)|^2 \rangle$ 为计算所得的均方位移 (MSD), t 为时间. 然后由阿伦尼乌斯方程求得 Li⁺ 的迁移能垒 (E_a):

$$D_{\text{Li}} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (5)$$

式中 E_a 为 Li⁺ 的迁移能垒, T 是温度, R 是气体常数.

不同温度下的 Li⁺ 电导率 (σ_{Li}) 由能斯特-爱因斯坦关系式给出:

$$\sigma_{\text{Li}} = \frac{nq^2}{k_{\text{B}}T} D_{\text{Li}}, \quad (6)$$

式中 n 是每单位体积的锂离子个数, q 是带电电荷

量, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度. 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 晶界的形成能

表 2 列出了根据 (1) 式计算得到的贫锂相 P- $\Sigma 5(210)$, P- $\Sigma 5(310)$, P- $\Sigma 13(510)$ 和富锂相 R- $\Sigma 5(210)$, R- $\Sigma 5(310)$, R- $\Sigma 13(510)$ 六种晶界的形成能. 由表 2 可知, 本文所构建的晶界的形成能均小于 1.30 J/m^2 . 与其他钙钛矿材料相比 (如 CeO_2 材料 $\Sigma 5(310)$ 晶界形成能为 2.10 J/m^2 , SrTiO_3 材料 $\Sigma 3(112)$ 晶界形成能为 1.86 J/m^2)^[30,31], LLTO 晶界的形成能相对较低. 这意味着这 6 种晶界在 LLTO 真实晶体材料中均可能是高浓度地存在. 如表 2 所列, 贫锂相中晶界形成能从大到小依次为: P- $\Sigma 5(210)$, P- $\Sigma 5(310)$, P- $\Sigma 13(510)$; 富锂相中晶界形成能从大到小依次为: R- $\Sigma 5(210)$, R- $\Sigma 13(510)$, R- $\Sigma 5(310)$. 从这一结果可看出, 对于贫锂相和富锂相, 均是 $\Sigma 5(210)$ 晶界的形成能最低, 分别为 1.00 J/m^2 和 0.89 J/m^2 , 故而 $\Sigma 5(210)$ 晶界结构最为稳定. 因而, 不管是贫锂相还是富锂相, $\Sigma 5(210)$ 晶界在 LLTO 中所占浓度均比 $\Sigma 5(310)$ 和 $\Sigma 13(510)$ 这两种晶界所占浓度更高. 这意味着来自 $\Sigma 5(210)$ 晶界的 Li^+ 传输阻力将在 LLTO 体系中占据主导地位.

表 2 贫/富锂相 LLTO 不同晶界的形成能 (γ_{GB})
Table 2. Formation energy (γ_{GB}) of LLTO GBs in Li-poor and Li-rich phases.

Li-poor phase	$\gamma_{\text{GB}}/(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	Li-rich phase	$\gamma_{\text{GB}}/(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$
P- $\Sigma 5(210)$	1.00	R- $\Sigma 5(210)$	0.89
P- $\Sigma 5(310)$	1.26	R- $\Sigma 5(310)$	1.24
P- $\Sigma 13(510)$	1.29	R- $\Sigma 13(510)$	1.05

3.2 晶界处 Li^+ 的输运性质

接下来将探讨 LLTO 晶界处的 Li^+ 输运性质. 本文采用介观尺度的分子动力学模拟 Li^+ 在 LLTO 六种晶界 (图 1 所示) 于 $300\text{--}1100 \text{ K}$ 温度区间的输运过程. 为了比较, 同时也模拟了 Li^+ 在 LLTO 体相的输运过程. MSD 与时间的曲线图可以用来衡量 Li^+ 的平均扩散能力. 我们的前期研究表明 Li^+ 在 LLTO 体相中呈现出二维扩散特性^[19], 故在 LLTO 晶界中将 Li^+ 的迁移方向区分为平行于晶界 (par) 和垂直于晶界 (per) 两个方向. 为简单起见, 本文只给出 1000 K 温度下 LLTO 体相及各晶界中 Li^+ 的 MSD (见图 2). 根据图 2 所示, 不论是在贫锂相还是在富锂相的晶界中, Li^+ 沿平行于和垂直于晶界方向的 MSD 均随时间单调上升, 这一变化趋势与 LLTO 体相以及 LLTO(001) 表面上的 Li^+ 迁移行为相似^[19]. 相比之下, 垂直于晶界方向的 MSD 明显低于平行于晶界方向的 MSD. 这说明在 LLTO 晶界中, Li^+ 更倾向于沿着晶界方向

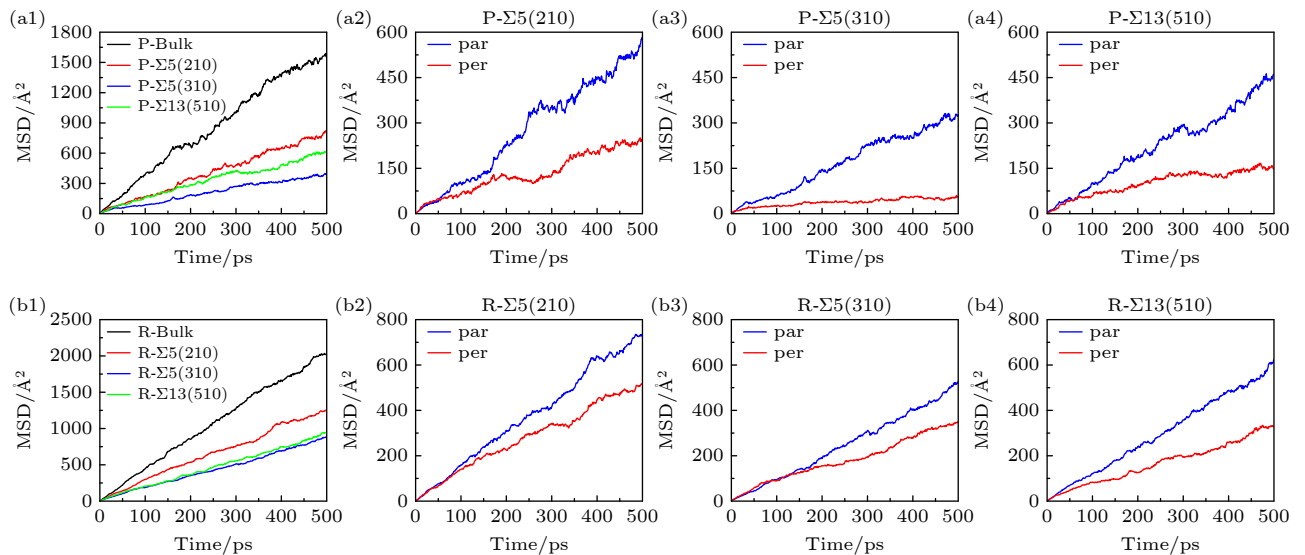


图 2 LLTO 体相及不同 LLTO 晶界中 Li^+ 在 1000 K 温度下的自扩散均方位移图, 其中 par 表示平行于晶界方向, per 表示垂直于晶界方向

Fig. 2. Time dependence of MSDs for Li^+ in LLTO bulk and GBs at 1000 K . par indicates the direction parallel to GBs, and per indicates the direction perpendicular to GBs.

扩散, 垂直晶界方向不利于 Li⁺的扩散. Chen 等^[15]对反钙钛矿结构 Li₃OCl 晶界的研究同样发现, 垂直于晶界方向的 Li⁺迁移势垒较平行于晶界方向的 Li⁺迁移势垒更高. 由图 2(a1) 及图 2(b1) 还可以看出, 不论是贫锂相还是富锂相, 体相 LLTO 中 Li⁺的 MSD 总大于晶界处 Li⁺的 MSD, 这说明晶界的存在阻碍了 LLTO 中 Li⁺的扩散. 也就是说, 相比于 LLTO 体相, Li⁺在 LLTO 晶界中, 尤其是垂直于晶界方向的输运是受阻的.

为了进一步说明 LLTO 晶界对 Li⁺迁移的阻碍作用, 基于 MSD 数据计算得到 LLTO 晶界和体相结构中 Li⁺的扩散系数及活化能, 结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 对于贫锂相 LLTO, 体相结构的 Li⁺迁移能垒小于晶界结构的 Li⁺迁移能垒, 从大到小依次为 P-Σ5(310), P-Σ13(510), P-Σ5(210), P-Bulk. 对于富锂相 LLTO, Li⁺迁移能垒的大小顺序则为 R-Σ13(510), R-Σ5(210), R-Σ5(310), R-Bulk. 由此可见, 不论是贫锂相还是富锂相, 晶界中 Li⁺的迁移能垒均高于相应的体相值, 与上述 MSD 结果相吻合, 进一步证实了 LLTO 的高晶界电阻. 事实上, Li⁺电导率所呈现的变化趋势也与 Li⁺迁移能垒的变化规律相符合. 以 300 K 下贫锂相 LLTO 晶界中 Li⁺电导率为例 (见表 3), 迁移能垒最大的 Σ5(310) 晶界表现出最小的 Li⁺电导率 (8.20×10⁻⁶ S/cm), 比迁移能垒最小的 Σ5(210) 晶界构型小了一个数量级 (6.83×10⁻⁵ S/cm), 比体相构型 (2.56×10⁻⁴ S/cm) 小了近两个数量级. 值得一提的是, 同一晶界在不同晶相下的 Li⁺电导率不尽相同, 相差 1 个或 3 个数量级. 以 300 K 下 Σ5(310) 晶界为例 (见表 1), 贫锂相的 Li⁺电导率比富锂相低了近 3 个数量级. 这些结果表明了表征和分析单

个 GB 的重要性, 它们对离子输运的影响可能显著不同.

表 3 300 K 下 LLTO 体相及各晶界中 Li⁺的平均电导率 (σ)
Table 3. Average conductivity of Li⁺ in LLTO bulk and GBs at 300 K.

Li-poor phase	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	Li-rich phase	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
P-Bulk	2.56×10^{-4}	R-Bulk	1.70×10^{-3}
P-Σ5(210)	6.83×10^{-5}	R-Σ5(210)	8.62×10^{-4}
P-Σ5(310)	8.20×10^{-6}	R-Σ5(310)	1.31×10^{-3}
P-Σ13(510)	4.76×10^{-5}	R-Σ13(510)	2.88×10^{-4}

图 4 给出了 1000 K 温度下本文所研究的各晶界的 Li⁺运动轨迹图. 从图 4 可看出, 在前 200 ps 时长内, Li⁺主要被限制在晶界区域内; 随着时间的推移, 晶界区域内的 Li⁺逐渐扩散到晶粒的体相区域. 直至 400 ps, Li⁺的迁移开始形成类似于在 LLTO 体相中所呈现的二维轨迹图. 为了解释这一现象, 我们进一步统计了 1000 K 温度下、弛豫平衡时 LLTO 晶界中沿垂直晶界方向上的原子数量, 统计结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 所有晶界区域内的原子数量均小于两侧体相区域内的原子数量, 说明晶界区域内的原子密度较两侧体相区域更低. 晶界处更低的原子密度使得晶界区域的空位较体相区域的空位更多, 从而使得 Li⁺的扩散不受锂空位的限制, 可以自由地在晶界区域内输运, 因而 Li⁺一开始倾向于在晶界区域内移动. 对比贫锂相和富锂相 (见图 4), 在相同的时间内, 富锂相 LLTO 晶界中 Li⁺轨迹较之贫锂相晶界中更加活跃杂乱, 这一现象很好地与前面所述富锂相晶界中 Li⁺的迁移能垒较贫锂相晶界中 Li⁺的迁移能垒更低的结论相一致.

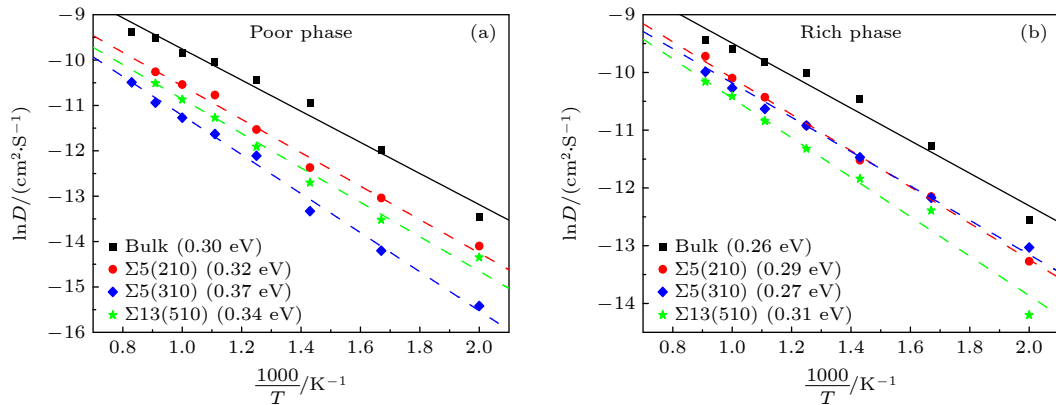


图 3 LLTO 体相及不同 LLTO 晶界中 Li⁺的扩散系数与温度关系图

Fig. 3. Arrhenius plot of Li⁺ diffusion coefficient for the LLTO bulk and its GBs.

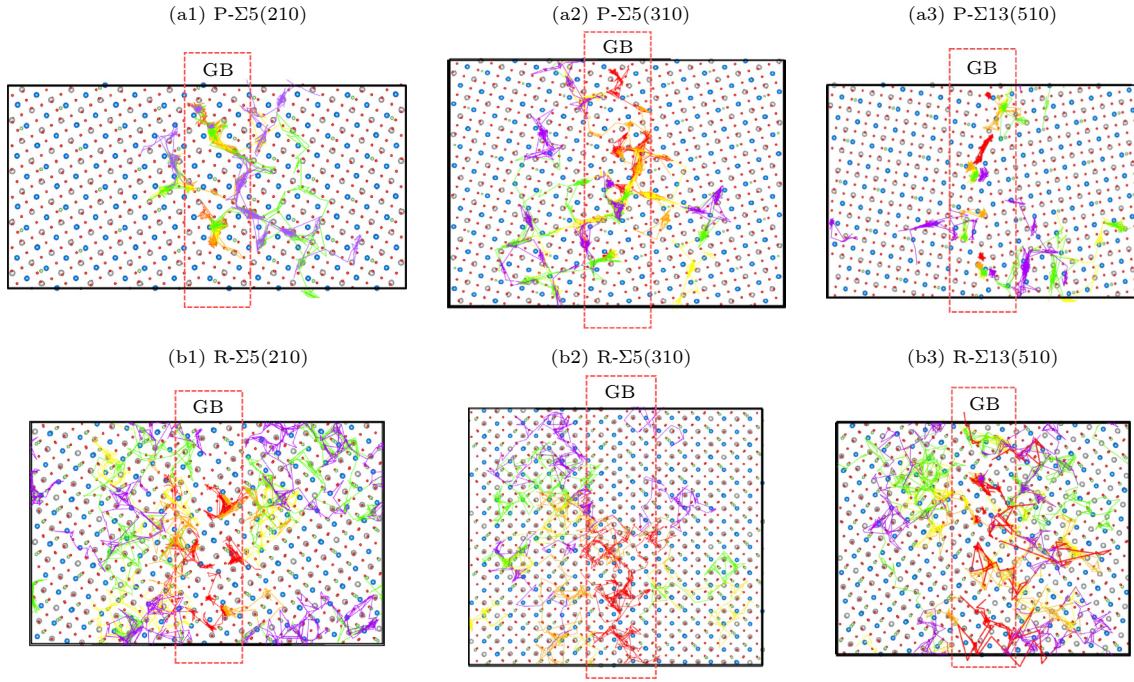


图 4 1000 K 温度下 LLTO 晶界中 Li^+ 的运动轨迹图 (红色, 0—100 ps; 橙色, 100—200 ps; 黄色, 200—300 ps; 绿色, 300—400 ps; 紫色, 400—500 ps) (a1), (b1) $\Sigma 5(210)$; (a2), (b2) $\Sigma 5(310)$; (a3), (b3) $\Sigma 13(510)$

Fig. 4. Trajectory of Li^+ in LLTO GBs at 1000 K: (a1), (b1) $\Sigma 5(210)$; (a2), (b2) $\Sigma 5(310)$; (a3), (b3) $\Sigma 13(510)$. Red: 0—100 ps; Orange, 100—200 ps; Yellow, 200—300 ps; Green, 300—400 ps; Purple, 400—500 ps.

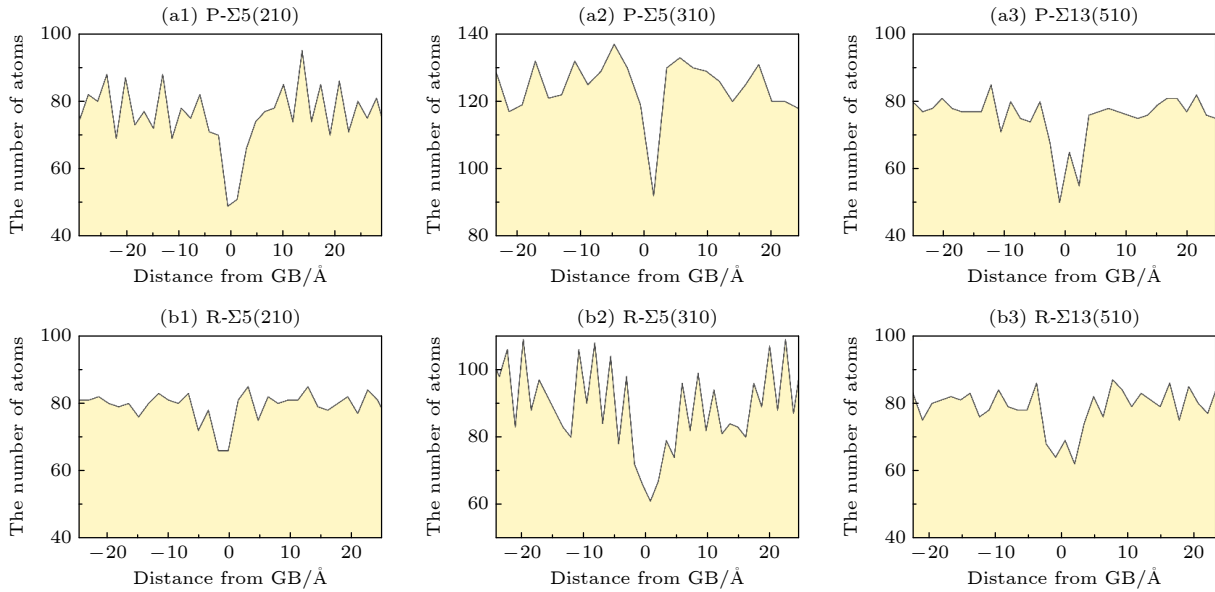


图 5 1000 K 下弛豫平衡时 LLTO 晶界中垂直于晶界方向的原子数量图 (a1), (b1) $\Sigma 5(210)$; (a2), (b2) $\Sigma 5(310)$; (a3), (b3) $\Sigma 13(510)$

Fig. 5. Atom numbers along the direction perpendicular to LLTO GBs at 1000 K and relaxation equilibrium: (a1), (b1) $\Sigma 5(210)$; (a2), (b2) $\Sigma 5(310)$; (a3), (b3) $\Sigma 13(510)$.

3.3 晶界处 Li 离子浓度对 Li^+ 输运性质的影响

在电池充放电过程中, 固态电解质晶界处的 Li 离子浓度往往是动态变化的. 因此, 我们进一步研

究了晶界处 Li 离子浓度对 LLTO 晶界中 Li^+ 迁移性能的影响. 本文通过在各晶界结构的晶界区域内 (图 1 所示的红色虚线区域) 分别增加 8 个、16 个和 24 个 Li^+ 来改变晶界处 Li 离子浓度, 以获得晶界区域三个不同的 Li 离子浓度. 通过比较相

同温度 (1000 K)、相同迁移时长 (弛豫平衡后 0—100 ps) 内 Li^+ 的扩散范围来分析 Li^+ 随 Li 离子浓度变化的迁移路径. 以 1000 K 下 P- $\Sigma 5(210)$ 晶界结构为例 (见图 6(a)), 在此结构的晶界处分别增加 8 个、16 个和 24 个 Li^+ , 随后在 1000 K 下进行分子动力学模拟, 达到平衡后晶界区域 Li^+ 个数从 7 个分别增加到 10 个、13 个和 15 个, 体相区域 Li^+ 个数从 8 个分别增加到 12 个、15 个和 16 个. 显然, 由于 Li^+ 的扩散性, 在晶界区域内增加 Li^+ 个数会同时改变体相区域和晶界区域内的 Li 离子浓度. 此外还发现在 LLTO 固态电解质中, Ti 离子、La 离子以及 O 离子几乎不会发生迁移, 可以看作“静止”. LLTO 体系中 Li^+ 与 Ti 离子和 La 离子之间是排斥作用, 而与 O 离子则是吸引作用. 由于 LLTO 体系中 O 离子数量远多于 Ti 和 La 的离子数量, Li-O 吸引力占据主导地位, 因而后续研究只统计了体系中 Li 和 O 的分布情况.

图 6 显示了 1000 K 下贫锂相 LLTO 各晶界结构平衡后体相区域与晶界区域内 Li 和 O 的原子

数量对比图以及 0—100 ps 晶界区域内 Li^+ 的运动轨迹图. 由图 6(a) 和图 6(c) 可以发现, 对于 P- $\Sigma 5(210)$ 和 P- $\Sigma 13(510)$ 晶界, 晶界区域内 O 离子数量均较体相区域更少, 因而 Li^+ 受到来自于体相区域的 Li-O 吸引力更大, 导致体相区域的 Li^+ 数量较晶界区域稍多. 而 P- $\Sigma 5(310)$ 晶界则呈现出不同的原子分布. 由图 6(b) 可以看出, 晶界区域内 O 离子数量是高于体相区域的, 此时 Li^+ 受到来自于晶界区域的 Li-O 吸引力大于相应体相区域, 导致弛豫后 Li^+ 主要分布于晶界区域. 此外, 通过各晶界中晶界区域 Li^+ 迁移路径图可以清楚地看出, 随着晶界区域 Li 离子浓度的增加, Li^+ 的扩散范围明显越来越大. 这说明提高晶界处的 Li 离子浓度有利于晶界处 Li^+ 的迁移.

同样地, 我们统计了富锂相 LLTO 各晶界结构的 Li 和 O 的原子分布以及相应晶界区域内 Li^+ 的运动轨迹, 如图 7 所示. 对于富锂相 LLTO 的三种晶界结构 (见图 7(a)—(c)), 晶界区域的 O 原子数量均小于体相区域, 因此 Li^+ 受到体相区域 O 的

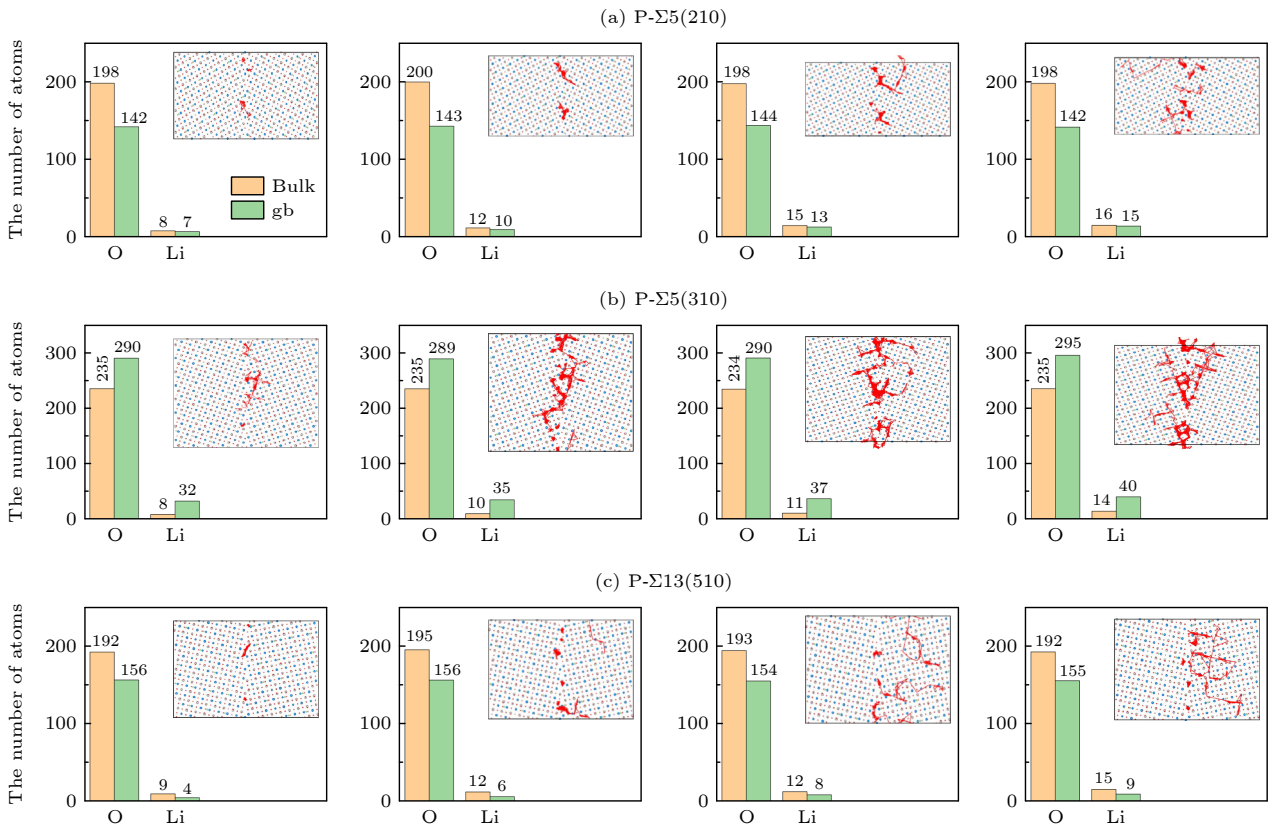


图 6 1000 K 下贫锂相 LLTO 各晶界结构弛豫后体相区域与晶界区域的 Li 和 O 原子数量对比图 (插图为晶界区域内 Li^+ 的运动轨迹图) (a) $\Sigma 5(210)$; (b) $\Sigma 5(310)$; (c) $\Sigma 13(510)$

Fig. 6. The Li and O numbers in the bulk and GBs region of Li-poor LLTO phase at 1000 K: (a) $\Sigma 5(210)$; (b) $\Sigma 5(310)$; (c) $\Sigma 13(510)$. The insets show the Li^+ trajectory within the GBs region.

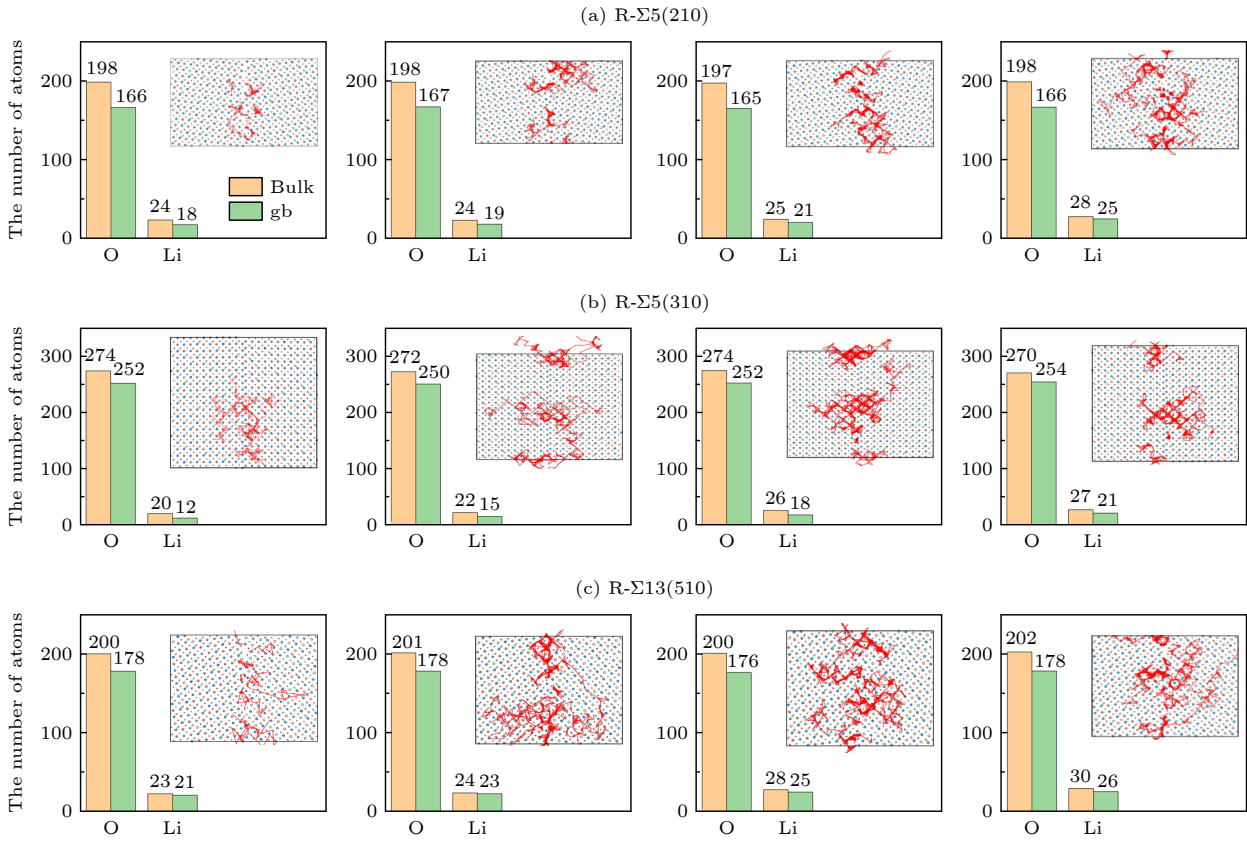


图 7 1000 K 下富锂相 LLTO 各晶界结构弛豫后体相区域与晶界区域的 Li 和 O 原子数量对比图 (插图为晶界区域内 Li^+ 的运动轨迹图) (a) $\Sigma 5(210)$; (b) $\Sigma 5(310)$; (c) $\Sigma 13(510)$

Fig. 7. The Li and O numbers in the bulk and GBs region of Li-rich LLTO phase at 1000 K: (a) $\Sigma 5(210)$; (b) $\Sigma 5(310)$; (c) $\Sigma 13(510)$. The insets show the Li^+ trajectory within the GBs region.

吸引力强于晶界区域, 从而使得分布于体相区域的 Li^+ 数量略高于晶界区域. 进一步分析晶界区域 Li^+ 的运动轨迹图 (见图 7 插图) 可以看出, 类似于贫锂相的晶界结构, 随着晶界区域中 Li 离子浓度的增加, Li^+ 的扩散范围越广. 这说明改变晶界处 Li 离子浓度同样可以有效地提高富锂相 LLTO 晶界区域处 Li^+ 的扩散速率.

综上所述, 不同的晶界结构由于 O 离子分布情况不同而存在不同的 Li^+ 分布. 在贫锂相 P- $\Sigma 5(210)$ 和 P- $\Sigma 13(510)$ 晶界结构以及富锂相的三种晶界结构中, Li^+ 由于受到来自体相区域 O 的吸引力大于晶界区域而更倾向于向体相迁移; 相反, 在贫锂相 P- $\Sigma 5(310)$ 中, Li^+ 受到来自晶界区域 O 的吸引力大于体相区域而更倾向于“聚集”在晶界区域中. 对于本文所研究的 LLTO 贫锂相和富锂相的各晶界结构, 随着晶界区域 Li 离子浓度的增加, 各晶界中晶界区域处 Li^+ 的扩散速率均得到不同程度的提升.

4 结 论

基于重合位置点阵理论, 本文构建了贫锂相 P- $\Sigma 5(210)$, P- $\Sigma 5(310)$, P- $\Sigma 13(510)$ 和富锂相 R- $\Sigma 5(210)$, R- $\Sigma 5(310)$, R- $\Sigma 13(510)$ 这 6 种典型的 LLTO 晶界模型, 其晶界形成能均小于 1.30 J/m^2 , 表明这些晶界在 LLTO 真实晶体材料中均是高浓度存在的. 为此, 本文采用分子动力学模拟方法进一步研究了这些晶界中的 Li^+ 迁移性能及其受晶界处 Li 离子浓度的影响. 计算发现相比于 LLTO 体相, 本文所研究的 LLTO 晶界中 Li^+ 的 MSD 更低, 迁移能垒更高 (贫锂相中体相 0.30 eV vs 晶界 $0.32\text{--}0.37 \text{ eV}$; 富锂相中体相 0.26 eV vs 晶界 $0.27\text{--}0.31 \text{ eV}$), 电导率也低了 1—2 个数量级. 这些结果说明 Li^+ 在晶界中的输运是受阻的, 尤其在垂直于晶界方向受阻. 通过统计各晶界中晶界区域和体相区域的原子数量以及 Li^+ 运动轨迹发现, 由于晶界区域的原子密度低于体相区域, Li^+ 先倾向于在晶界区域内输运, 随后逐渐扩散

到体相区域, 最后形成类似于 LLTO 体相所呈现的二维运动轨迹. 此外, 我们发现 LLTO 晶界中 Li^+ 的扩散强烈依赖于 O 离子的分布. 在贫锂相 $\text{P-}\Sigma 5$ (310) 中, 晶界区域的 O 离子数量多于体相区域, Li^+ 感受到晶界区域 O 的吸引力大于体相区域而更倾向于“聚集”在晶界区域中. 相反, 其他晶界结构中晶界区域的 O 离子数量少于体相区域而使得 Li^+ 倾向于往体相区域扩散. 而且, 随着晶界区域 Li 离子浓度的增加, Li^+ 在各晶界区域的扩散速率均得到不同程度的提升. 因而, 尽管 Li^+ 在 LLTO 晶界区域扩散受阻, 但调控晶界区域的 Li 离子浓度有利于提高 Li^+ 的扩散速率.

参考文献

- [1] Ma M M, Zhang M H, Jiang B T, Du Y, Hu B C, Sun C G 2023 *Mater. Chem. Front.* **7** 1268
- [2] Janek J, Zeier W G 2016 *Nat. Energy* **500** 300
- [3] Manthiram A, Yu X W, Wang S F 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 1
- [4] Wang Z Y, Wang T R, Zhang N, Zhang W R, Liu Y J, Wang C S 2025 *Adv. Mater.* **37** 2501838
- [5] Chen S, Gao Z, Sun T 2021 *Energy Sci. Eng.* **9** 1647
- [6] Li L, Duan H, Li J, Zhang L, Chen G 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2003154
- [7] He X, Mo Y, Zhu Y 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 3253
- [8] Xu L, Feng T S, Huang J Q, Hu Y B, Zhang L F, Luo L L 2022 *ACS Appl. Energy Mater.* **5** 3741
- [9] Han F D, Westover A S, Yue J, Fan X L, Wang F, Chi M F, Leonard D N, Dudney N, Wang H, Wang C S 2019 *Nat. Energy* **4** 187
- [10] Oshiyuki I, Chen L Q, Mitsuru I, Tetsur B N 1993 *Solid State Commun.* **86** 689
- [11] Chen C H, Amine K 2001 *Solid State Ionics* **144** 51
- [12] Symington A R, Molinari M, Dawson J A, Statham J M, Purton J, Canepa P, Parker S C 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 6487
- [13] Ren Y Y, Shen Y, Lin Y H, Nan C W 2015 *Electrochem. Commun.* **57** 27
- [14] Cheng E J, Sharafi A, Sakamoto J 2017 *Electrochim. Acta* **223** 85
- [15] Chen B B, Xu C Q, Zhou J Q 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A3946
- [16] Dawson J A, Canepa P, Famprikis T, Masquelier C, Islam M S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 362
- [17] Yu S, Siegel D J 2018 *ACS Appl. Mater. Interface* **10** 38151
- [18] Sasano S, Ishikawa R, Kawahara K, Kimura T, Ikuhara Y H, Shibata N, Ikuhara Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 043901
- [19] Hua B, Sun B Z, Wang J X, Shi J, Xu B 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 028201 (in Chinese) [华彪, 孙宝珍, 王靖轩, 石晶, 徐波 2023 物理学报 **72** 028201]
- [20] Li M, Yan Y, Lan W X, Sun B Z, Wu M S, Xu B, Ouyang C Y 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 088201 (in Chinese) [李梅, 严怡, 蓝雯欣, 孙宝珍, 吴木生, 徐波, 欧阳楚英 2025 物理学报 **74** 088201]
- [21] Wang J X, Sun B Z, Li M, Wu M S, Xu B 2023 *Chin. Phys. B* **32** 068201
- [22] Davies P, Randle V 2001 *Mater. Sci. Technol.* **17** 615
- [23] Hirel P 2015 *Comput. Phys. Commun.* **197** 212
- [24] Sasano S, Ishikawa R, Sánchez-Santolino G, Ohta H, Shibata N, Ikuhara Y 2021 *Nano Lett.* **21** 6282
- [25] Catti M 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 11068
- [26] Qian D N, Xu B, Cho H M, Hatsukade T, Carroll K J, Meng Y S 2012 *Chem. Mater.* **24** 2744
- [27] Plimpton S 1995 *Comput. Mater. Sci.* **4** 361
- [28] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [29] Chen C H, Du J C, Chen L Q 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 534
- [30] Symington A R, Molinari M, Statham J, Wu J, Parker S C 2019 *J. Phys. Energy* **1** 042005
- [31] Dawson J A, Tanaka I 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25765

Molecular dynamics study of Li^+ transport properties in solid electrolyte LLTO grain boundary*

YANG Jingyao HUA Biao LAN Wenxin SUN Baozhen[†] LIU Gang
WU Musheng XU Bo OUYANG Chuying

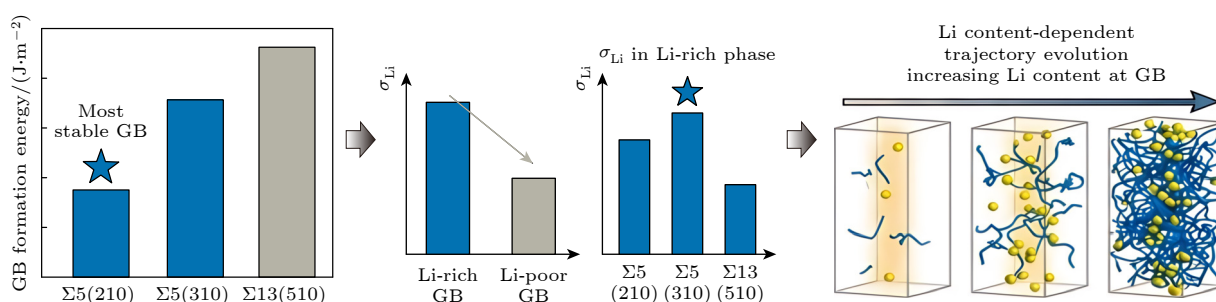
(Laboratory of Computational Materials Physics, College of Physics and Communication Electronics,
Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(Received 1 December 2025; revised manuscript received 15 December 2025)

Abstract

Perovskite $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) has been investigated as a Li-ion solid electrolyte material and has attracted significant attention due to its wide operating voltage range. Polycrystalline and grain boundaries (GBs) are a common structural motif found in ceramic oxides. So, GBs can have a significant influence on the material properties. Here, we conduct a molecular dynamics (MD) study that quantifies the effect of LLTO GBs

on Li-ion transport. We examine six types of LLTO GBs, including P- $\Sigma 5(210)$, P- $\Sigma 5(310)$, P- $\Sigma 13(510)$ in the Li-poor phase and R- $\Sigma 5(210)$, R- $\Sigma 5(310)$, R- $\Sigma 13(510)$ in the Li-rich phase. We also consider the LLTO bulk for comparison. The results show that the grain boundary formation energies of the six GBs are all below 1.30 J/m^2 , indicating the presence of a high concentration of GBs in polycrystalline LLTO. It is likely to find a highest concentration of $\Sigma 5(210)$ GB due to its lowest formation energy (1.00 J/m^2 for P- $\Sigma 5(210)$ and 0.89 J/m^2 for R- $\Sigma 5(210)$). Compared with Li^+ ions in the bulk LLTO, Li^+ ions in the six GBs exhibit a lower mean squared displacement (MSD), a smaller migration energy barrier and a lower ionic conductivity. These results confirm that the LLTO GBs hinder Li^+ transport. For bulk LLTO, the Li^+ migration barrier is determined to be 0.30 eV (Li-poor phase) and 0.26 eV (Li-rich phase). In comparison, the migration barrier of LLTO GBs exhibits a slight decrease in Li-poor phase ($0.32\text{--}0.37 \text{ eV}$) and Li-rich phase ($0.27\text{--}0.31 \text{ eV}$). The computed Li-ion conductivities of the six GBs are 1 to 2 orders of magnitude lower than those of the corresponding bulk counterparts. Of the six GBs, P- $\Sigma 13(510)$ exhibits the highest Li^+ conductivity of $4.76 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ in the Li-poor phase, whereas R- $\Sigma 5(310)$ shows the maximum Li^+ conductivity of $1.31 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ in the Li-rich phase. Furthermore, the peak Li^+ conductivity in the Li-rich phase is much higher than that in the Li-poor phase. In addition, Li^+ transport perpendicular to the GB (i.e. from grain to grain) is more hindered than that along the GB. Nevertheless, the Li^+ diffusion can be improved by increasing the Li content in the GB region. The Li^+ diffusion maps can be visualized by analyzing the Li^+ trajectories of the MD simulations. We find that Li^+ transport is first restricted to the GB region, then gradually turns to the bulk region, and finally forms a two-dimensional diffusion path similar to that of the LLTO bulk. Furthermore, the Li^+ diffusion strongly depends on the distribution of O ions in LLTO GBs. For example, in the Li-poor-phase P- $\Sigma 5(310)$ GB, the number of O ions in the GB region is greater than that in the bulk region, which indicates that a Li-O attractive interaction in the GB region is stronger, thereby hindering the formation and transport of Li^+ to the bulk region. Overall, these atomic-scale insights deepen our understanding of LLTO GBs and their influence on Li^+ transport.



Keywords: solid electrolytes, LLTO grain boundary, molecular dynamics simulation, Li-ion transport

DOI: [10.7498/aps.75.20251641](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251641)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251641](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251641)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12364026, 12464029, 12174162), the Jiangxi Provincial Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20232BAB201038, 20232BAB201030, 20224ACB201010), and the Contemporary Amperex Technology Co., Limited, China (Grant No. CATL-ND-21C LAB-2024080000294).

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

固态电解质LLTO晶界中Li⁺输运性质的分子动力学研究

杨镜焄 华彪 蓝雯欣 孙宝珍 刘刚 吴木生 徐波 欧阳楚英

Molecular dynamics study of Li⁺ transport properties in solid electrolyte LLTO grain boundary

YANG Jingyao HUA Biao LAN Wenxin SUN Baozhen LIU Gang WU Musheng XU Bo OUYANG Chuying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 060813 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251641

CSTR: 32037.14.aps.75.20251641

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251641>

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

Al含量对Li_{1+x}Al_xTi_{2x}(PO₄)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 Al content on stability, electronic structure, and Li-ion diffusion properties of Li_{1+x}Al_xTi_{2x}(PO₄)₃ surface

物理学报. 2025, 74(8): 088201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250016>

Li含量对Li_{3x}La_{(2/3)x(1/3)2x}TiO₃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}TiO₃ surface

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

固态电解质电池锂枝晶生长机械应力-热力学相场模拟研究

Mechanical stress-thermodynamic phase-field simulation of lithium dendrite growth in solid electrolyte battery

物理学报. 2023, 72(22): 220201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230824>

镁中位错和非晶作用机制的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of mechanism of interaction between dislocation and amorphism in magnesium

物理学报. 2022, 71(14): 143101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212318>

固态电解质Li_{1+x}Al_xTi_{2x}(PO₄)₃中Li⁺的迁移特性

Migration properties of Li⁺ in Li_{1+x}Al_xTi_{2x}(PO₄)₃

物理学报. 2024, 73(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240044>

富锂正极材料在全固态锂电池中的研究进展

Research advance of lithium-rich cathode materials in all-solid-state lithium batteries

物理学报. 2023, 72(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230258>