

锂磷氧氮 (LiPON) 固态电解质与Li负极界面特性

游逸玮 崔建文 张小锋 郑锋 吴顺情 朱梓忠

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

You Yi-Wei Cui Jian-Wen Zhang Xiao-Feng Zheng Feng Wu Shun-Qing Zhu Zi-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 136801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202214

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202214>

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

无锂助熔剂B2O3对Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃固体电解质离子电导率的影响

Effect of lithium-free flux B₂O₃ on the ion conductivity of Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolyte

物理学报. 2017, 66(20): 208201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.208201>

石榴石型固态电解质表界面问题及优化的研究进展

Research progress of interface problems and optimization of garnet-type solid electrolyte

物理学报. 2020, 69(22): 228806 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201533>

硫化物固态电解质材料界面及其表征的研究进展

Advance in interface and characterizations of sulfide solid electrolyte materials

物理学报. 2020, 69(22): 228803 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201581>

固态电解质与电极界面的稳定性

Stability of interphase between solid state electrolyte and electrode

物理学报. 2020, 69(22): 228206 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201554>

流延法制备高锂离子电导Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃固态电解质及其环氧树脂改性

Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ high lithium ion conducting solid electrolyte prepared by tape casting and modified with epoxy resin

物理学报. 2017, 66(18): 188201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.188201>

金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征

Mechanism, strategies, and characterizations of Li plating in solid state batteries

物理学报. 2020, 69(22): 228204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201293>

锂磷氧氮 (LiPON) 固态电解质与 Li 负极界面特性*

游逸玮 崔建文 张小锋 郑锋 吴顺情† 朱梓忠

(厦门大学物理学系, 厦门 361005)

(2020 年 12 月 28 日收到; 2021 年 1 月 28 日收到修改稿)

近年来, 全固态锂离子电池因其高安全性、高能量密度、简单的电池结构等优势成为研究热点. 然而电极与电解质的固固界面问题严重影响电池性能的进一步提升, 从而受到了广泛关注. 本文采用从头算分子动力学对 LiPON/Li 界面进行了模拟. 研究发现, 界面处原子互扩散现象明显, 并形成薄界面层. 相比 LiPON 体相结构, 界面层以 Li 为中心原子的 $\text{Li}[\text{O}_2\text{N}_2]$, $\text{Li}[\text{O}_3\text{N}]$, $\text{Li}[\text{O}_4]$ 四面体局域结构占比明显减少, 并且界面层 Li-O, Li-N, P-O 和 P-N 的平均配位数均有所减小. 由于界面层结构和配位数的变化使得 Li 受到 O, N 的离子键作用更弱, Li 离子扩散过程中受到的阻碍更小. 这一点对于 LiPON 电解质在实际电池应用中的性能起到了积极促进作用.

关键词: 固态电解质, 锂磷氧氮, 界面, 结构演化, Li 离子扩散

PACS: 68.35.-p, 68.35.Fx, 67.30.hp, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.70.20202214

1 引言

近年来, 全固态薄膜电池已经成为可充电固态锂离子电池中的重要研究方向. 全固态薄膜电池应用领域广泛, 可用于微芯片、智能卡、微机电系统、无线传感器、以及植入式医疗器件等低能量设备的电力供给. LiPON 电解质因为具有良好的稳定性, 较低的电导率 ($< 10^{-12} \text{ S/cm}$), 较宽的电化学窗口 (5.5 V), 以及较低的制备成本^[1-3], 成为目前全固态薄膜锂离子电池中应用最广泛的一种固态电解质, 受到了众多研究小组及企业的关注.

目前研究的 LiPON 具有非晶态和晶态两种类型. 非晶 LiPON 薄膜本质上可认为是无定形的掺氮磷酸锂. 1997 年, Yu 等^[2] 利用射频磁控溅射法, 以 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 为靶材, 在氮气气流下首次成功制备出 LiPON. 相比于靶材 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, 这样制备出

LiPON 的 Li^+ 电导率提升了两个数量级, 可以达到 $3.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$. 除了最常用的射频磁控溅射法制备 LiPON 薄膜外, 许多科研人员也探索出了其他多种制备技术, 例如脉冲激光沉积^[4]、离子束溅射^[5]、氧化物化学气相沉积^[6]、以及原子沉积^[7]等技术手段, 这不仅丰富了非晶 LiPON 薄膜的制备方法, 而且拓展了 LiPON 的应用. 2010 年, Du 等^[8] 用第一性原理的方法, 从理论上预测出了一种晶态 LiPON ($\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$), 空间群为 $Cmc2_1$. 这种晶体结构中存在两种四面体结构, $\text{P}[\text{O}_2\text{N}_2]$ 四面体和 $\text{Li}[\text{O}_3\text{N}]$ 四面体. 由于锂离子在四面体的中心位, 而且结构中没有锂空位, 所以锂离子的扩散比较慢. 2013 年, Senevirathne 等^[9] 在实验上合成出这种材料, 并测得离子电导率约为 10^{-7} S/cm . 虽然晶态 LiPON 离子电导率较低, 但其结构稳定、电化学性能稳定、晶界处不易生成锂枝晶, 非常有利于提高电池的安全性能.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874307) 和国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202601, 2016YFB0901502) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wsq@xmu.edu.cn

用 Li 金属作为电池的负极材料可以提升 30% 左右的电池能量密度^[10]. 而 LiPON 优异的稳定性使其能够与 Li 金属很好地兼容, 但由于化学反应和电化学反应, 仍然会形成很薄的一层 LiPON/Li 界面层^[11–13]. 利用实验手段研究界面处具有何种物理化学性质比较困难, 因此本文利用从头算分子动力学 (AIMD) 构建和模拟非晶 LiPON/Li 界面和晶态 LiPON/Li 界面, 并研究这两类界面的结构性质和扩散性质.

2 计算方法与模型构建

2.1 模型构建

首先构造非晶 LiPON 与 Li 金属的界面. 构造 a-LiPON/Li 界面的首要条件是得到合理的 a-LiPON 结构. 实验上比较常用的做法是利用射频磁控溅射法, 通过控制氮气气流的流速可以得到不同分子式的 a-LiPON, 它们之间的离子电导率存在一定的差别, 但差别不大, 都在 10^{-6} S/cm 量级^[14–20]. 因此, 本文只选取其中一种实验上已经合成并报道过的非晶 $\text{Li}_{2.5}\text{PO}_{3.5}\text{N}_{0.5}$ 作为研究对象. 元素替换后, 通过 AIMD 模拟和密度泛函理论 (DFT) 优化后得到非晶结构. 将 bcc 结构的 Li 金属用 DFT 方法优化, 并截取其中比较稳定的 (100) 面构成表面结构, 由于 a-LiPON 没有特定的晶面, 因此选取三个特殊的面, 即形成 N-P 单桥键、双桥键和三桥键的局域结构分别暴露在表面. 将 Li(100) 面与 a-LiPON 表面搭建为界面结构, 两者的晶格失配小于 5%.

晶态 LiPON ($\text{Li}_2\text{PO}_2\text{O}$) 空间群为 $Cmc2_1$, 其结构包含 $\text{Li}[\text{O}_3\text{N}]$ 和 $\text{P}[\text{O}_2\text{N}_2]$ 两种四面体结构. $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 的 (100) 面是由 -P-N-P-构成的链状结构, 是其最稳定面, 这一结论与表面能的计算结果一致^[21]. 根据暴露在表面的原子的不同, 可以将 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 的 (100) 面分为 Li, O 暴露在表面和 P, N 暴露在表面两种情况. 因此选取 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 的 (100) 面与 Li(100) 面可以构造出两种界面.

2.2 计算方法

本文采用的是基于密度泛函理论的 VASP 程序包^[22–24], 对固态电解质 LiPON 和金属 Li 做结构优化, 并对 LiPON/Li 界面做从头算分子动力学模拟 (AIMD). 交换关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 形式的广义梯度近似 (GGA) 进

行描述^[25,26], 电子波函数采用平面基波展开法, 截断能取为 450 eV. 晶相 LiPON 与金属 Li 在结构优化时, 布里渊区积分采用的是 Monkhorst-Pack 特殊 k 点取样法^[27], 其中 k -网格的分辨率取为 $2\pi \times 0.025 \text{ \AA}^{-1}$, 能量和力的收敛判据分别为 10^{-5} eV 和 10^{-3} eV/ \AA .

对于非晶 LiPON 体相结构和 c-LiPON/Li 界面结构的 AIMD 计算, 为了模拟体相部分对界面的影响, 本文将界面两端的原子固定 (图 1 中红色虚线区域). 非晶 LiPON/Li 界面结构模型共有 320 个原子, c-LiPON/Li 界面结构模型共有 384 个原子. 计算过程采用以 Γ 点为中心的 $1 \times 1 \times 1$ 网格. 在 NVT 系综下, 使用 Nosé-Hoover 热浴法^[28], 时间步长设为 2 fs, 能量收敛标准为 10^{-4} eV. 由于室温原子扩散较慢, 所以将体系分别升温至 1000 K 加速原子扩散, 模拟了 20 ps, 以研究界面层的形成及不同区域原子扩散差异.

3 结果与讨论

3.1 LiPON/Li 界面的原子互扩散现象

实验通过能谱仪观察到界面附近由于电化学反应发生原子互扩散, 形成界面层^[11,12,29]. 为了验证这个结果, 本文通过对原始界面模型采用 AIMD 模拟, 来研究界面附近的原子互扩散现象, 并根据原子互扩散范围得到稳定的界面结构. 图 1 (a)—图 1(c) 给出的是三种 a-LiPON/Li(100) 原始界面结构在 20 ps 的 AIMD 模拟中, Li 原子沿 Z 方向的统计分布. 红色点线图统计的是 Li 金属原子的分布, 原始界面结构中 Li 金属的原子分布表现出晶态结构周期性的特征, 即一条条分立的峰. 随着模拟过程进行, 除了末端被固定的 Li 原子, 界面附近的 Li 原子会扩散到 a-LiPON 层. 蓝色点线图统计的是 a-LiPON 层的 Li 原子分布, 由于是非晶结构, 所以 Li 原子的分布更加无序. 可以观察到 a-LiPON 层的 Li 原子同样会扩散到 Li 金属层, 而且由于 Li 金属层对 Li 原子的扩散阻碍更小, 部分 a-LiPON 层的 Li 原子会扩散较快. 为了更好地理解元素分布和互扩散现象, 在图中添加了辅助线. 曲线交叉的部分近似认为是发生元素互扩散的范围, 这个范围作为后续研究界面性质的界面区域. 对于 a-LiPON/Li(100) 界面, 暴露在表面的局域结构不同, 原子的扩散会略有差异, 综合三种界面的结果可以确定出大约 10 \AA 厚度的界面层.

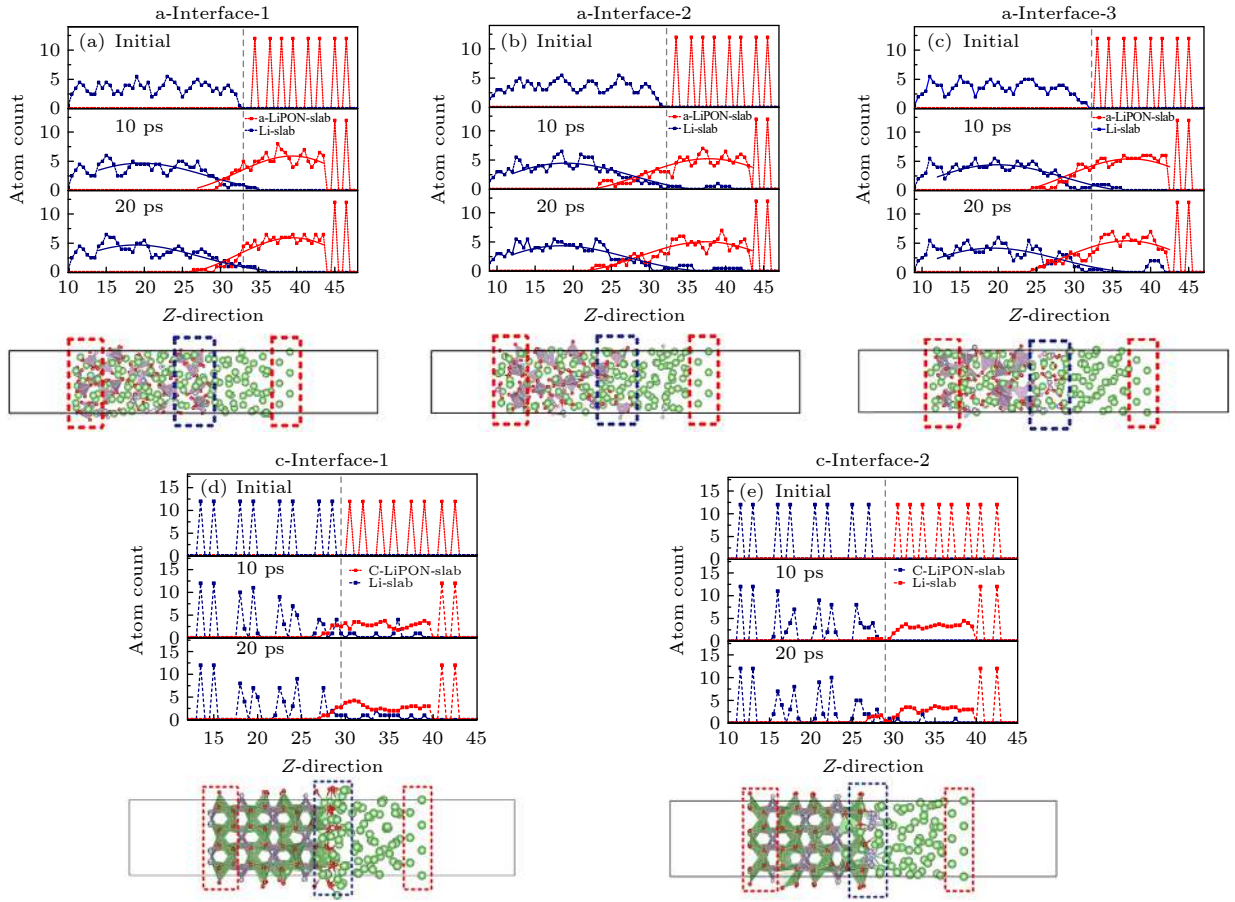


图1 (a)–(c) 三种 a-LiPON/Li(100) 界面沿 Z 方向的 Li 原子互扩散图; (d), (e) 两种 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ 界面沿 Z 方向的 Li 原子互扩散图. 灰色虚线表示原始的界面位置. 结构图中的红色虚线框标注的是固定的末端原子, 蓝色虚线框标注的是形成的界面区域

Fig. 1. (a)–(c) Inter-diffusion of Li atoms along the Z direction of three a-LiPON/Li(100) interfaces; (d), (e) inter-diffusion of Li atoms along the Z direction of two $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ interfaces. The gray dotted line indicates the original interface location. The red dotted frames in the structure diagram mark fixed terminal atoms, and the blue dotted frames mark the formed interface areas.

从图 1 (d) 和图 1(e) 可以看到, 在晶态 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ 界面同样观察到了类似的原子互扩散现象. $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 电解质和 Li 金属均为晶态结构, 所以原始界面中 Li 原子沿 Z 方向呈周期性分立排布. 随着 MD 模拟过程, 界面附近会发生原子互扩散. 除了固定的原子层外, $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 中仅界面附近一两层的 Li 原子会发生明显扩散, 离界面较深的 Li 原子仍保持晶态结构的分布特征. 因此, $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ 界面的 Li 原子分布没有用多项式拟合. 确定界面层的区域是结合了 Li 金属层中的 Li 原子和 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 层中 Li, P, O, N 原子的扩散范围, 最终得到 7 Å 左右的界面层用于后续研究.

3.2 LiPON/Li 界面的锂离子扩散性质

对 LiPON/Li 界面进行模拟, 验证了电解质与电极之间会由于化学反应或电化学反应发生原子

互扩散, 形成界面层. 在实际电池体系中, 界面层的 Li^+ 电导率 (σ_{Li}) 会直接影响到锂离子电池的性能. 基于构造的 LiPON/Li 界面, 本节采用 AIMD 模拟, 探究界面发生反应后形成的界面层结构对离子电导率的影响.

由于 LiPON 电解质的 Li^+ 扩散性能较差, 且 AIMD 难以做长时间尺度的模拟, 因此本节对 a-LiPON 体相结构, 以及三种 a-LiPON/Li(100) 界面分别在 800, 1000, 1200, 1400 K 温度下模拟来加速扩散, 再利用高温的扩散数据推导出室温的扩散系数. 根据模拟得到的 Li^+ 运动轨迹, 利用以下公式可以求得 Li^+ 的均方位移 (mean square displacement, MSD):

$$\text{MSD}(\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle |\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)|^2 \right\rangle_t, \quad (1)$$

其中 Δt 为时间间隔, N 为 Li^+ 数目, $\mathbf{r}_i(t)$ 为各个 Li^+ 的运动轨迹. (1) 式中有用到两个平均以提高统计的精确度, 其中一个是对体系中所有 Li^+ 位移的平方取平均, 另一个是以不同时刻的 Li^+ 位置为原点, 然后对不同时刻的结果取平均. 由于要取不同的时刻作为时间原点, 因此用于统计的模拟时间段需要体系足够稳定才能保证统计结果的准确性.

通常来说, 如果统计的样本足够多, 体系足够稳定, Li^+ 的 MSD 与时间间隔 Δt 之间应该是线性关系. 利用该线性关系的斜率就可以根据 Einstein 关系求出对应体系在特定温度下的扩散系数. Einstein 关系的具体形式如下:

$$D = \frac{\text{MSD}(\Delta t)}{2d\Delta t}, \quad (2)$$

其中, d 为体系的维度, 本文研究的是三维体系, 所以 d 取 3. 由于 LiPON 体系的扩散比较慢, 直接利用 Einstein 关系求室温扩散系数会有较大的误差. 而从图 2(a)—图 2(d) 可以看到, 同一体系温度越高则 MSD 斜率越大, 表示高温下 Li^+ 扩散更快. 而根据 Arrhenius 方程可知温度和扩散系数之间有一定的函数关系, 利用这一关系就可以根据高温的扩散系数, 推导出室温的扩散系数. Arrhenius 方

程的具体形式如下:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3)$$

其中, D_0 为系数项, 取决于材料自身的性质; E_a , k , T 分别为扩散势垒、玻尔兹曼常数和体系温度. 从 (3) 式可以看出 $\log D$ 与 $1/T$ 之间存在线性关系, 如图 2(e) 所示, 根据每个体系高温下 Li^+ 的扩散系数, 推导出室温下 Li^+ 的扩散系数, 即图中虚线处对应的扩散数据.

利用推导出的室温 Li^+ 扩散系数, 可以进一步根据 Nernst-Einstein 关系计算出室温 Li^+ 电导率. 公式的具体形式如下:

$$\sigma = \frac{Nq^2D}{VkT}, \quad (4)$$

其中 N 为 Li^+ 数目, q 为扩散离子的电荷量, k 为玻尔兹曼常数, V 为体系总体积, T 为体系温度. 利用 (3) 式和 (4) 式计算得到的 Li^+ 扩散系数 (D_{Li}) 和电导率 (σ_{Li}) 总结在表 1 中.

用同样的方法计算 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 及 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ 界面的 D_{Li} 和 σ_{Li} , 但是从图 3(a) 可以看出 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 体相结构的 MSD 并没有明显的线性关系. 这是因为晶态 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 中所有 Li 都是以

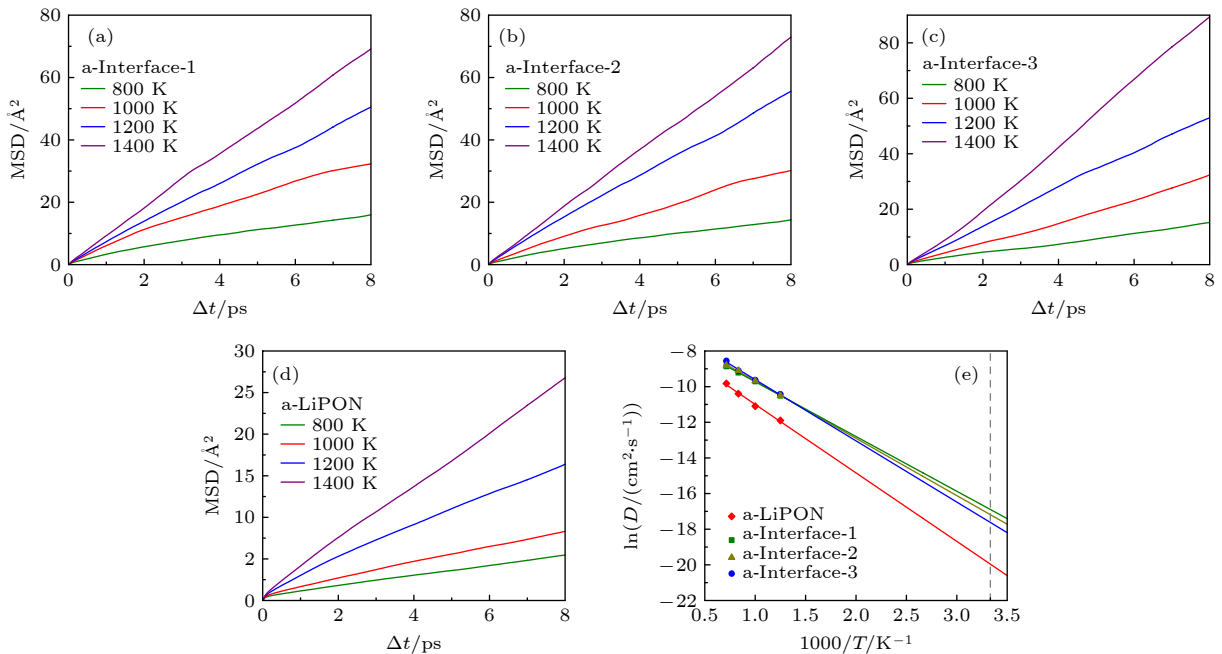


图 2 (a)—(c) 三种 a-LiPON/Li(100) 界面和 (d) a-LiPON 在不同高温下 Li^+ 的均方位移 (MSD); (e) a-LiPON 和三种 a-LiPON/Li(100) 界面体系中温度与 Li^+ 扩散系数 (D_{Li}) 的关系. 图中灰色虚线为 300 K 对应的位置

Fig. 2. (a)–(c) the three a-LiPON /Li(100) and (d) a-LiPON MSD of Li^+ at different temperatures, (e) Arrhenius plot of Li diffusivity (D_{Li}) as a function of temperature in a-LiPON and three kinds of a-LiPON/Li (100). The corresponding positions of 300 K are presented by dotted lines.

Li[O₃N] 四面体结构稳定存在的, 且模拟的晶体是有限大小的完美晶体, 所以在有限的模拟时间内很难观察到明显的扩散, 在实验上测得 Li₂PO₂N 的 σ_{Li} 约为 $8.8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ^[10]. 而由电化学反应形成 Li₂PO₂N(100)/Li(100) 界面层在相同的高温下可

表 1 a-LiPON、三种 a-LiPON/Li(100) 界面和两种 Li₂PO₂N(100)/Li(100) 界面的室温 Li⁺ 扩散系数 (D_{Li}) 与电导率 (σ_{Li})

Table 1. Li⁺ diffusion coefficient (D_{Li}) and electrical conductivity (σ_{Li}) of a-LiPON, three a-LiPON/Li(100) interfaces and two Li₂PO₂N(100)/Li(100) interfaces at room temperature.

Structure	$D_{\text{Li}}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$\sigma_{\text{Li}}/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{Li}}/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$ exp.
a-LiPON	2.18×10^{-9}	5.56×10^{-5}	1.8×10^{-6} exp. ^[30]
a-Interface-1	4.67×10^{-8}	9.69×10^{-3}	—
a-Interface-2	3.44×10^{-6}	7.14×10^{-3}	—
a-Interface-3	2.23×10^{-6}	4.63×10^{-3}	—
Li ₂ PO ₂ N	—	—	8.8×10^{-7} exp. ^[10]
c-Interface-1	1.19×10^{-8}	3.19×10^{-3}	—
c-Interface-2	3.57×10^{-8}	7.78×10^{-3}	—

以发生显著的 Li⁺ 扩散, 其 MSD 具有明显的线性关系. 根据图 3 (d) 可以推导出两种 Li₂PO₂N(100)/Li(100) 界面室温的 D_{Li} , 并进一步计算出电导率. 在实验中测量电化学阻抗谱发现^[31], LiPON/Li 界面的阻抗小于 LiPON 体相的阻抗, 而本文计算得到两种界面的 σ_{Li} 约在 10^{-3} S/cm 量级, 比 Li₂PO₂N 的 σ_{Li} (实验数据 10^{-7} S/cm 量级) 大得多. 理论结果与实验现象符合良好.

3.3 LiPON/Li 界面的局域结构特征

计算结果表明 a-LiPON/Li(100) 界面和 Li₂PO₂N(100)/Li(100) 界面附近 Li⁺ 扩散要比 LiPON 体相部分 Li⁺ 扩散快得多, 而 D_{Li} 与材料结构息息相关. 因此统计界面附近局域结构有何种特征, 能够更好地理解界面 Li⁺ 扩散性质变化的原因. 图 4 表示的是 a-LiPON 中各类元素之间的径向分布函数 (RDF). 由于原子之间的成键作用, 在键长附近的粒子数密度会比较大, 所以对于非晶体系的 RDF,

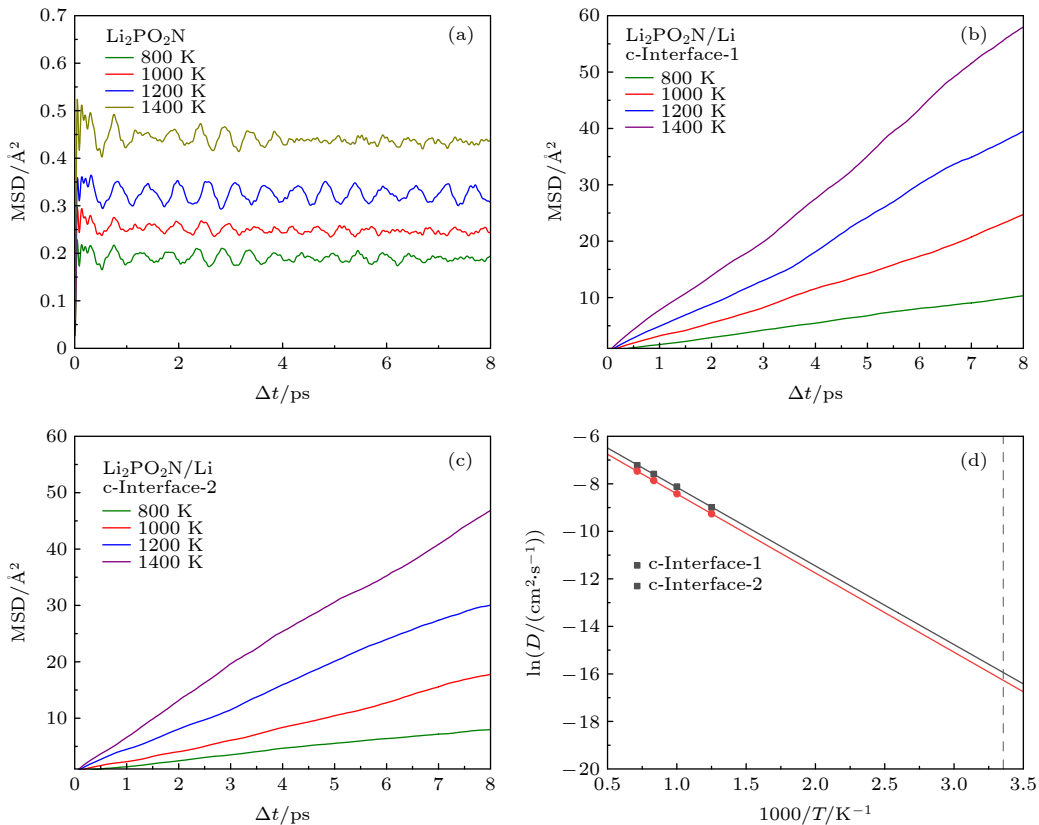


图 3 (a) Li₂PO₂N、(b), (c) Li₂PO₂N(100)/Li(100) 界面在不同高温下的 MSD; (d) 两种 Li₂PO₂N(100)/Li(100) 界面体系中温度与 Li⁺ 扩散系数 (D_{Li}) 的关系. 图中灰色虚线为 300 K 对应的位置

Fig. 3. (a) Li₂PO₂N and (b), (c) Li₂PO₂N(100)/Li(100) MSD of Li⁺ at different temperatures. Arrhenius plot of Li diffusivity (D_{Li}) as a function of temperature in two kinds of Li₂PO₂N(100)/Li(100). The corresponding positions of 300 K are presented by dotted lines.

第一条峰的位置可以近似认为是原子之间的键长. 界面由于化学反应而非晶化, 所以可以根据图 4 中的数据, 将第一条峰谷的位置作为判断界面各类原子之间成键的截断距离, P-O 之间和 P-N 之间的截断距离取 1.8 Å, Li-O 之间和 Li-N 之间的截断距离取 2.5 Å.

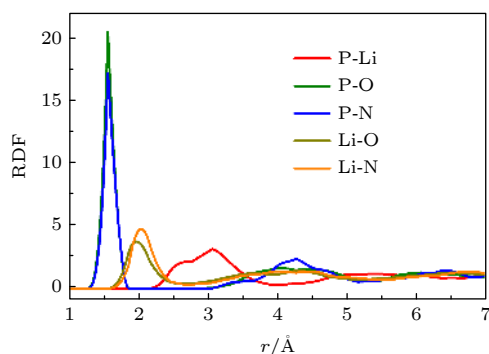


图 4 a-LiPON 体系中各类原子之间的径向分布函数 (RDF)

Fig. 4. Radial Distribution Functions of a-LiPON.

Li^+ 的扩散性质与其邻域的结构特征有很大关系. 图 5 (a) 是以 Li 为中心原子, 统计 a-LiPON 体系和 a-LiPON/Li(100) 界面在截断距离内形成的 $\text{Li}[\text{O}_x\text{N}_y]$ 局域结构以及相应的占比, 其中 a-LiPON/Li(100) 界面的统计结果是对之前构造的三种界面局域结构取统计平均. 统计结果表明在体相 a-LiPON 中有 20% 以上的 Li 是在 $\text{Li}[\text{O}_2\text{N}_2]$, $\text{Li}[\text{O}_3\text{N}]$ 或者 $\text{Li}[\text{O}_4]$ 四面体的中心位, 这些四面体中心的 Li 较难发生扩散, 而在 a-LiPON/Li(100) 界面受负极 Li 原子的作用, 这三种以 Li 为中心的四面体结构占比明显减小, 而受 O, N 影响比较小的局域结构占比明显更高, 所以计算得到界面附近的 Li^+ 扩散要比在体相 a-LiPON 中快得多. 由于在体相 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 中所有 Li 都处于 $\text{Li}[\text{O}_3\text{N}]$ 四面体中心位, 所以 Li^+ 扩散比较困难, Li^+ 电导率较差, 而 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}/\text{Li}$ 界面附近 Li^+ 电导率变大必然也与 Li 邻域的结构变化有关. 图 5 (b) 统计了以 Li 为中心原子 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ 界面中 $\text{Li}[\text{O}_x\text{N}_y]$ 局域结构的占比. 根据暴露在表面的不同原子, 将界面分成了两种, 图 5 (b) 中表示的是对这两种界面局域结构做统计平均的结果. 可以看出, 界面范围内 $\text{Li}[\text{O}_3\text{N}]$ 四面体的占比非常小, 由于 Li 负极对界面的作用使得四面体结构会被分解为更小的局域结构, 因此 Li^+ 在界面扩散受到的束缚要小很多.

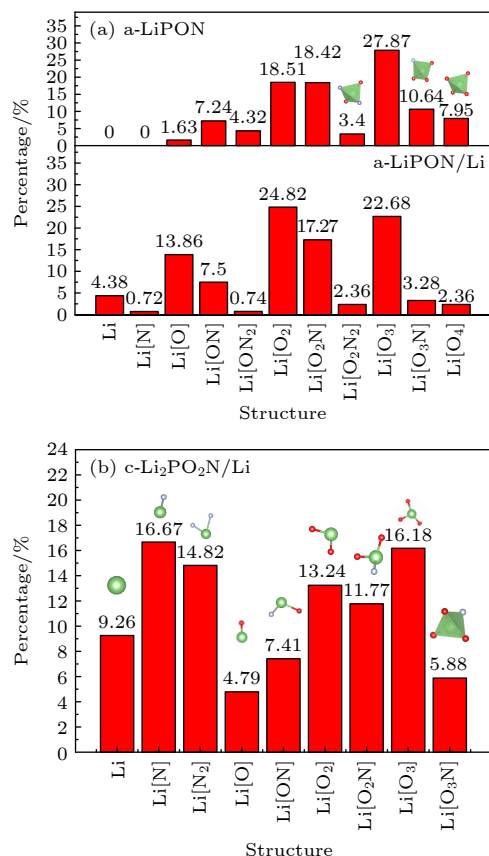


图 5 (a) a-LiPON 体系与 a-LiPON/Li(100) 界面、(b) $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ 界面, 以 Li 原子为中心的 $\text{Li}[\text{O}_x\text{N}_y]$ 局域结构统计图

Fig. 5. Statistics of local structures ($\text{Li}[\text{O}_x\text{N}_y]$) of (a) a-LiPON and (b) a-LiPON/Li(100) interfaces.

实验上通过 Cryo-TEM 对 Li/LiPON 界面进行研究^[29], 发现 LiPON 和 Li 之间存在互扩散现象形成界面层, Li/LiPON 界面从 Li 到 LiPON 之间结构成分存在一个渐变的过程, 在 Li 负极这一侧的界面主要成分为 Li 金属和 Li_2O , 接着会出现 Li_3N , 到 LiPON 这一侧界面主要成分为 Li_2O , Li_3N 和 Li_3PO_4 , 这些物质均为 LiPON 的分解产物. LiPON/Li 界面形成界面层后四面体结构均被分解成了更小结构, 与我们的计算结果一致.

另外在表 2 中统计了体相 a-LiPON, a-LiPON/Li(100) 界面、体相 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 以及 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ 界面中阳离子和阴离子之间的平均配位数. 由于电解质与 Li 负极之间原子互扩散, 使得界面 Li^+ 含量较大. 在 a-LiPON/Li(100) 界面中 Li-O, Li-N 平均配位数分别为 1.75 和 0.34, 小于对应 a-LiPON 电解质的 Li-O 平均配位数 2.49 和 Li-N 平均配位数 0.50. 在 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}(100)/\text{Li}(100)$ 界面中 Li-O, Li-N 平均配位数分别为 1.63 和 0.71, 同样

小于对应 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 电解质的 Li-O 平均配位数 3 和 Li-N 平均配位数 1. 界面处 Li-O, Li-N 的平均配位数更小表明界面附近的 Li 与 O, N 之间的离子键作用更弱, 所以 Li^+ 扩散更快. 此外, 界面处的 P-O, P-N 配位数均小于对应的 LiPON 电解质中 P-O, P-N 配位数, 表明 P-O-N 原子构成的网状结构随着 Li 原子的互扩散会被分解为更小的局域结构, 使得 Li^+ 扩散过程受到的阻碍更小.

表 2 LiPON 体相与 LiPON/Li 界面中原子间的平均配位数

Table 2. The average coordination number between atoms in LiPON bulk and LiPON/Li interface.

Structure	Li-O	Li-N	P-O	P-N
a-LiPON	2.49	0.50	2.43	0.51
a-LiPON/Li (100)	1.75	0.34	2.07	0.42
$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	3	1	2	2
$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ (100)/Li (100)	1.63	0.71	1.04	1.72

4 结 论

基于从头算分子动力学模拟, 本文研究了 a-LiPON/Li(100) 界面和 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ (100)/Li(100) 界面的局域结构和 Li^+ 扩散性质. 原始界面结构会发生原子互扩散, 形成新的界面区域. 界面层中以 Li 为中心原子的 $\text{Li}[\text{O}_2\text{N}_2]$, $\text{Li}[\text{O}_3\text{N}]$, $\text{Li}[\text{O}_4]$ 四面体结构占比明显减少, 并且界面层中的 Li-O, Li-N, P-O 和 P-N 的平均配位数相比体相 LiPON 中均有所减小. 正是由于界面层结构和配位数的变化使得 Li 受到 O, N 的离子键作用更弱, Li^+ 扩散过程中受到的阻碍更小. 相比于体相 LiPON 电解质, 界面层的 Li^+ 电导率更高 (2—3 个数量级). 这一特性表明 LiPON/Li 的界面层的形成对于电池性能有着一定的正面影响.

参考文献

- [1] Bates J B, Dudney N J, Gruzalski G R, Zuhr R A, Choudhury A, Luck C F 1992 *Solid State Ionics* **53** 647
- [2] Yu X, Bates J B, Jellison G E, Hart F X 1997 *J.*

- Electrochem. Soc.* **144** 524
- [3] Le Van-Jodin L, Ducroquet F, Sabary F, Chevalier I 2013 *Solid State Ionics* **253** 151
- [4] Zhao S L, Wen J b, Zhu Y m, Qin Q 2008 *J. Funct. Mater.* **39** 91
- [5] Nowak S, Berkemeier F, Schmitz G 2015 *J. Power Sources* **275** 144
- [6] Kim H T, Mun T, Park C, Jin S W, Park H Y 2013 *J. Power Sources* **244** 641
- [7] Nisula M, Shindo Y, Koga H, Karppinen M 2015 *Chem. Mater.* **27** 6987
- [8] Du Y A, Holzwarth N A W 2010 *Phys. Rev. B* **81**
- [9] Senevirathne K, Day C S, Gross M D, Lachgar A, Holzwarth N A W 2013 *Solid State Ionics* **233** 95
- [10] Sagane F, Ikeda K I, Okita K, Sano H, Sakaebe H, Iriyama Y 2013 *J. Power Sources* **233** 34
- [11] Schwöbel A, Hausbrand R, Jaegermann W 2015 *Solid State Ionics* **273** 51
- [12] Sicolo S, Fingerle M, Hausbrand R, Albe K 2017 *J. Power Sources* **354** 124
- [13] Albertus P, Babinec S, Litzelman S, Newman A 2017 *Nat. Energy* **3** 16
- [14] Bates J B, Dudney N J, Gruzalski G R, Zuhr R A, Choudhury A, Luck C F 1993 *J. Power Sources* **43** 103
- [15] Suzuki N, Inaba T, Shiga T 2012 *Thin Solid Films* **520** 1821
- [16] Han F, Westover A S, Yue J, Fan X, Wang F, Chi M, Leonard D N, Dudney N J, Wang H, Wang C 2019 *Nat. Energy* **4** 187
- [17] Su Y, Falgenhauer J, Polity A, Leichtweiß T, Kronenberger A, Obel J, Zhou S, Schlettwein D, Janek J, Meyer B K 2015 *Solid State Ionics* **282** 63
- [18] Li G, Li M, Dong L, Li X, Li D 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 17466
- [19] Le Van-Jodin L, Claudel A, Secouard C, Sabary F, Barnes J P, Martin S 2018 *Electrochim. Acta* **259** 742
- [20] Hamon Y, Douard A, Sabary F, Marcel C, Vinatier P, Pecquenard B, Levasseur A 2006 *Solid State Ionics* **177** 257
- [21] Tian H K, Xu B, Qi Y 2018 *J. Power Sources* **392** 79
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1998 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [23] Kresse G, Furthmüller 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [24] Kresse G, Furthmüller 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Martyna G J, Klein M L, Tuckerman M 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 2635
- [29] Cheng D, Wynn T A, Wang X, Wang S, Zhang M, Shimizu R, Bai S, Nguyen H, Fang C, Kim M C, Li W, Lu B, Kim S J, Meng Y S 2020 *Joule* **4** 2484
- [30] Mani P D, Saraf S, Singh V, Real-Robert M, Vijayakumar A, Durandean S J, Seal S, Coffey K R 2016 *Solid State Ionics* **287** 48
- [31] Larfaillou S, Guy-Bouyssou D, le Cras F, Franger S 2016 *J. Power Sources* **319** 139

Properties of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) solid electrolyte - Li anode interfaces^{*}

You Yi-Wei Cui Jian-Wen Zhang Xiao-Feng Zheng Feng
Wu Shun-Qing[†] Zhu Zi-Zhong

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 28 December 2020; revised manuscript received 28 January 2021)

Abstract

In recent years, all-solid-state thin-film batteries have been used to power low-energy devices such as microchips, smart cards, microelectromechanical systems, wireless sensors, and implantable medical devices. All-solid-state thin-film batteries have become an important research direction of rechargeable solid-state batteries (SSBs). However, the solid-solid interface between electrodes and electrolytes seriously affects the further improvement of battery performance, which has attracted extensive attention. Lithium phosphorus oxynitride (LiPON) was found to be a useful inorganic electrolyte in lithium batteries because of its favorable electrochemical properties. For instance, LiPON has good electrical and chemical stability, negligible electronic conductivity and excellent cyclability as well as ease of integration with thin film battery with an electrochemical stability window. The LiPON can present two states, *i.e.* amorphous state and crystalline state. Here, we adopt *ab initio* molecular dynamics to study amorphous-LiPON/Li(100) interface and crystalline-Li₂PO₂N(100)/Li(100) interface. Our results demonstrate that the atomic inter-diffusion occurs in the interfacial region, forming a thin interfacial layer, and the ionic conductivity is increased after the interface layer has formed. Meanwhile, comparing with the LiPON bulk phase structure, the proportion of Li[O₂N₂], Li[O₃N], and Li[O₄] tetrahedral local structure in the interface layer with Li atom as the center decrease obviously, and the average coordination number of Li-O, Li-N, P-O, and P-N in the interfacial layers also decrease in the LiPON/Li interface. Due to the change of structure and coordination number at the interface, the ionic bonds between Li and O, N are weaker, which explains the increase of ionic conductivity at the LiPON/Li interface. Previous experiments showed that element interdiffusion occurs at the LiPON/Li interface and the interface layer is formed, and found that the decrease in impedance of the interface layer can confirm that the ionic conductivity of the interface layer indeed increases. In addition, the tetrahedral structure of the interface layer will be decomposed into other smaller structures. Our computational results are consistent with the previous experimental results, which indicates the rationality and reliability of our conclusion. This feature plays a positive role in promoting the performance of LiPON electrolytes in practical battery applications.

Keywords: solid electrolyte, lithium phosphorus oxynitride, interface, structural evolution, Li ion diffusion

PACS: 68.35.-p, 68.35.Fx, 67.30.hp, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.70.20202214

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874307) and the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0202601, 2016YFB0901502).

[†] Corresponding author. E-mail: wsq@xmu.edu.cn