

氧硫化物 Li_2MgSO 固态电解质的第一性原理计算

张雅茗, 陈典诚, 孙 洋

(中山大学材料学院, 广东 深圳 518107)

摘 要: 随着高能量密度和安全储能系统需求的日益迫切, 开发具有优异离子导电性和结构稳定性的固态电解质成为当前研究重点。基于结构预测程序(CALYPSO)结合密度泛函理论(DFT)计算, 系统评估了新型氧硫化物 Li_2MgSO 作为固态电解质的应用潜力。理论计算表明, Li_2MgSO 不仅表现出优异的动力学特性和机械稳定性, 还具有宽禁带(4.76 eV)特征。离子输运动力学分析揭示了 Li_2MgSO 中独特的三维离子传输网络, 该网络由层间迁移通道与二维平面内迁移路径共同构成, 且表现出较低的迁移势垒, 有利于锂离子的快速传输。通过系统的阴离子(Se)和阳离子(Zn)取代研究发现, Li_2ZnSO 相较于 Li_2MgSO 和 Li_2MgSeO 表现出更优异的锂离子迁移动力学特性, 这一结果表明 Li_2MgSO 体系中锂离子的迁移行为主要受阳离子诱导效应调控。

关键词: 第一性原理计算; 固态电解质; 氧硫化物; 锂离子输运; 结构调控

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1822-09

网络出版时间: 2025-05-26



锂离子电池作为现代便携式电子设备、电动汽车及大规模储能系统的核心组件, 已显著重塑了全球信息获取、传输和共享的模式^[1]。然而, 传统锂离子电池体系正逐步逼近其固有的物理化学极限^[2-3], 且现行液态电解质体系在实际应用中普遍存在电解液泄漏和热失控等潜在安全隐患, 这些本质性限制严重制约了锂离子电池的进一步发展。全固态锂离子电池通过采用本征安全性优异的固态电解质替代传统易燃易爆挥发的液态电解质^[4], 为实现高能量密度与本质安全性的协同提升提供了新的技术路径。

固态锂离子电池的商业化进程主要受限于高性能固态电解质材料的开发。近年来, 固态锂离子电解质的室温离子电导率取得了显著突破, 其中以硫化物 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)最具代表性, 其室温(27 °C)电导率达到 $12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 已与商用有机液态电解质的性能相当^[5]。然而, 硫化物固态电解质固有的空气/水分敏感性严重制约了其实际应用前景。与之相比, 氧化物固态电解质体系(如钙钛矿型 $\text{Li}_{1.3}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ^[6]、LATP 和 LAGP)表现出优异的氧化

稳定性(氧化电位高达 4.2 V)^[7]和热稳定性。特别是石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 展现出卓越的抗锂还原能力。但氧化物体系的离子电导率通常较硫化物低 1 个数量级^[8], 这一本征限制亟待突破。因此, 在固态电解质材料设计中实现离子导电性与材料稳定性的协同优化仍是当前亟待解决的科学难题^[9]。因此, 开发具有综合性能优势的新型电解质体系已成为推进固态电池实用化的关键。

近年来, 氧硫化物固态电解质材料的研究日益受到学术界关注。这类材料旨在整合氧化物与硫化物固态电解质的各自优势^[1], 以期在离子导电性、化学/热稳定性及机械性能等方面实现协同优化。基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法能够从原子尺度预测固态电解质的结构特征和离子输运行为^[10-11], 为新型固态电解质的高效筛选提供了有力工具。2017 年, Wang 等提出了在固态电解质中引入多阴离子共存的创新设计理念^[12], 并通过晶体结构预测方法成功设计了新型氧硫化物固态电解质 LiAlSO 。在此基础上, 后续研究^[13] 通过系统的元素组合结构预测, 筛选出一系列具有优异

收稿日期: 2024-12-30。 修订日期: 2025-02-01。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22479166)。

第一作者: 张雅茗(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 孙 洋(1988—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-30. Revised date: 2025-02-01.

First author: ZHANG Yaming (2001—), female, Master candidate.

E-mail: zhangym273@mail2.sysu.edu.cn

Correspondent author: SUN Yang (1988—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sunyang5@mail.sysu.edu.cn

稳定性的异阴离子硫族氧化物 ABXO (A 、 B 代表金属元素, X 为 S 、 Se 或 Te), 进一步验证了晶体结构预测方法在设计锂超离子导体方面的独特优势。这些研究表明, 氧硫化物固态电解质的设计策略有望突破现有硫化物和氧化物电解质的固有限制, 为高性能全固态锂电池的开发开辟新的研究途径。

基于 LiAlSO 材料体系, 先前研究通过提升 Li 离子浓度并引入等电子的 LiBe 基团取代 Al 原子, 实现了离子电导率的显著提升^[14]。研究发现, Li_2BeSO 结构不仅表现出较低的直接空位跳跃势垒, 还具有宽带隙特征, 这种结构特性使其同时具备高离子电导率和宽电化学窗口的优势, 展现出作为新型固态电解质的应用前景。然而, Be 元素的引入不可避免地带来了生物毒性风险, 同时显著提高了实验合成的成本和工艺复杂度。鉴于 Mg 与 Be 在化学性质上的相似性, 且 Mg 具有更优异的安全性和经济性, 本工作提出采用同族等电子元素 Mg 替代 Li_2BeSO 结构中的 Be , 并通过 CALYPSO 进行结构预测, 获得了 Li_2MgSO 的稳定晶体构型。该研究致力于在维持材料优异离子电导特性的基础上, 降低其安全隐患和合成难度。本工作采用第一性原理计算方法, 系统研究了 Li_2MgSO 的结构稳定性、电子结构特征及离子输运行为。此外, 通过同类离子替换研究, 分别考察了阴离子和阳离子替换对材料结构和离子迁移特性的影响规律, 深入揭示了该类材料的结构调控机制, 为后续性能优化提供了理论依据。

1 方法

为了得到 Li_2MgSO 稳定的晶体结构, 本研究采用晶体结构预测软件 CALYPSO 进行结构演化, 通过粒子群优化算法(PSO)在势能面上寻找全局最小值来搜索热力学稳定结构^[15-16]。对获得的结构的总能量计算和几何优化采用第一性原理模拟软件包 VASP (Vienna abinitio simulation package)完成^[17-18]。体系的波函数采用投影缀加平面波(PAW)方法进行描述^[19], 并使用交换关联函数为 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)的广义梯度近似(GGA)计算电子间相互交换和关联作用^[20-21]。计算中将平面波基组展开的截断能设置为 500 eV , 能量和力的收敛标准分别设定为 10^{-5} eV 和 $0.01 \text{ eV/\AA}$ 。采用对电子能带计算更为准确的杂化密度泛函方法(HSE)^[22]计算结构的电子态密度。结构的声子振动幅度与晶格动力学

稳定性存在关联, 通过采用密度泛函微扰法^[23]进行声子谱计算, 结合 PHONOPY ^[24]得到材料的声子色散关系和热力学特性。

键价位能(BVSE)方法被用来模拟 Li 离子在 Li_2MgSO 中的可能扩散通道, 该方法通过计算三维晶体结构中每个点的 Morse 势与库伦势之和, 得到 BVSE 能量^[25-26]。此外, 单个 Li 离子的具体迁移路径和迁移能垒是通过攀爬微动弹性带方法(CI-NEB)^[27]计算的, 这是一种寻找离子扩散能量鞍点的有效方法。为了进一步研究 Li_2MgSO 的离子输运特性, 对超晶胞进行第一性原理分子动力学(AIMD)模拟, 采用 Nosé-Hoover 温控器^[28], 模拟时使用 $1 \times 1 \times 1$ 的 k 点网格, 时间步长为 1 fs , 在正则系综(NVT)下共进行 $40\,000$ 步。

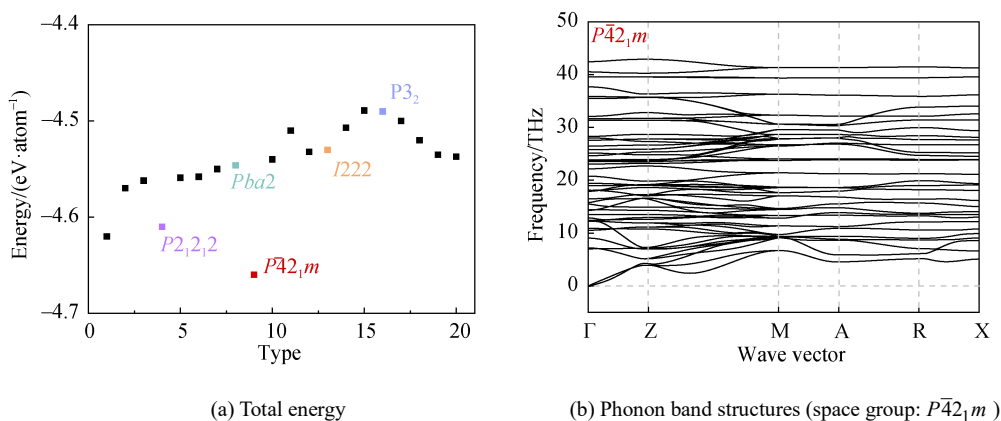
2 结果与讨论

2.1 Li_2MgSO 的结构稳定性分析

结构是材料最基本的信息, 而获取稳定的结构是模拟材料性质的基础^[16]。本工作采用具有全局优化特性的粒子群优化算法对 Li_2MgSO 的结构进行了系统的搜索及演化。在该过程中, 无须设定初始结构信息, 仅依据化学式 and 对称性要求, 最终筛选出了 20 种低能构型。随后, 通过第一性原理方法对这些构型进行结构弛豫, 并计算其对应的能量值, 结果如图 1a 所示。基于能量和对称性信息, 从所有构型中选取对称性高且能量最低的 $P\bar{4}2_1m$ 空间群结构作为 Li_2MgSO 的基态结构。

晶格动力学稳定性的验证是固态电解质材料结构稳定性判断的重要因素之一。鉴于仅依靠能量计算无法完全确定结构的稳定性, 因此进一步计算并分析 $P\bar{4}2_1m$ 空间群所对应 Li_2MgSO 结构的声子谱, 以验证该结构的动力学稳定性。如图 1b 所示, 计算得到的声子谱在整个布里渊区(BZ)内未观察到虚频的存在, 表明该结构具有良好的晶格动力学稳定性。后续的讨论将围绕 $P\bar{4}2_1m$ 对称性的 Li_2MgSO 展开。

如图 2a 所示, 所得 Li_2MgSO 的结构与 $tP20\text{-Li}_2\text{BeSO}$ 的结构一致^[14], 呈现层状结构特征。该结构 Li 层与 LiMgSO 层沿 c 轴方向周期性交替堆叠而成, 其锂离子分布特征详见表 1。具体而言: 1) Li 层中占据 $2b$ 和 $2c$ 位的锂离子形成的正方形网格结构, 并以硫原子为顶点构成 Li-S 四面体; 2) 在 LiMgSO 层中, 镁原子通过与硫、氧原子的四面体配位形成 $[\text{MgSO}_3]$ 结构基元, 这些 $[\text{MgSO}_3]$ 四面体通过共享氧顶点相互连接形成三维网络, 而该层

图 1 不同空间群结构的 Li_2MgSO 的总能量及 Li_2MgSO 声子谱Fig. 1 Total energy of Li_2MgSO with different space group structures and phonon spectra of Li_2MgSO

中占据 $4e$ 位的锂离子平行分布在 $[\text{MgSO}_3]$ 四面体之间。

表 1 Li_2MgSO 结构中的 Li 位点(空间群为 $P4_2/m$)Table 1 Li sites in the structure of Li_2MgSO (space group: $P4_2/m$)

Atom	x	y	z
Li1(2c)	0.00	0.50	0.50
Li2(2b)	0.00	0.00	0.50
Li3(4e)	0.69	0.19	0.75

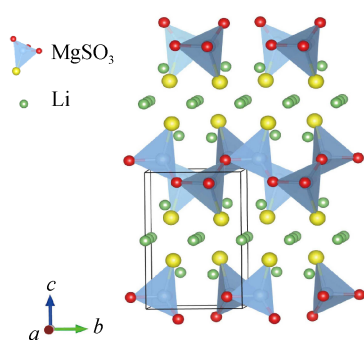
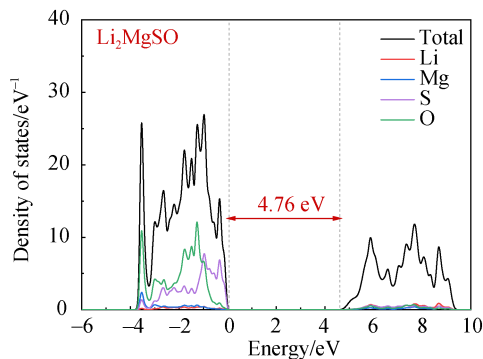
固态电解质须与电极材料接触保持稳定,而具有较宽的电化学窗口是其必要条件^[29],这一特性主要由材料的电子结构决定。因此,通过对 Li_2MgSO 的态密度计算来获取其电子结构信息。由于 PBE 交换泛函往往会低估材料的带隙,本工作采用杂化泛函 HSE 进行态密度计算^[30]。如图 2b 所示, Li_2MgSO 的态密度计算结果表明,其禁带宽度为 4.76 eV,属于宽带隙绝缘体。这种足够宽的带隙能够有效防止自放电并保证电子结构的稳定性,表明 Li_2MgSO 理论上具有宽的电化学窗口和良好的电化学稳定性,

符合作为固态电解质的基本要求,这与已有文献中的相关固态电解质表现一致^[31–32]。

固态电解质应具备优异的机械性能以满足应用需求^[33]。通过计算体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E),分析了 Li_2MgSO 在常压下的力学性质(见表 2)。在电池循环过程中,固态电解质材料的剪切模量对抑制负极表面锂枝晶的形成具有重要作用。根据 Monroe 等^[34] 的线性弹性分析模型,当剪切模量超过金属锂的 2 倍时,固态电解质能够有效抑制枝晶成核。 Li_2MgSO 的剪切模量为 26.14 GPa,

表 2 Li_2MgSO 的体积模量(B)、剪切模量(G)和弹性模量(E)及其与其他固态电解质力学常数的比较Table 2 Bulk modulus (B), shear modulus (G), and elastic modulus (E) of Li_2MgSO and their comparison with the mechanical constants of other solid-state electrolytes

Materials	B / GPa	G / GPa	E / GPa	B/G	Ref.
Li_2MgSO	50.38	26.14	66.81	1.93	This work
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	27.3	7.9	21.7	3.46	[35]
$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	23.9	8.1	21.9	2.95	[35]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	127.4	68.9	175.1	1.84	[35]

(a) Crystal structure of Li_2MgSO (b) Density of states of Li_2MgSO 图 2 Li_2MgSO 的晶体结构和电子态密度Fig. 2 Crystal structure and the density of states of Li_2MgSO

远大于锂金属剪切模量的 2 倍, 表明其具备抑制锂枝晶的能力。此外, 杨氏模量是衡量材料断裂强度和结构稳定性的重要指标。 Li_2MgSO 的杨氏模量为 66.81 GPa, 高于硫化物(如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$), 使其在机械载荷下能够有效抵抗裂纹扩展, 保持结构的完整性。作为潜在的固体电解质材料, 其延展性和脆性性能也至关重要, 要求材料在不发生断裂的情况下具备形变能力。这一性能通常通过 Pugh 比值(B/G)进行评估。根据 Pugh 标准^[36], 从脆性行为转变为延展性行为的临界 B/G 值为 1.75, 即 B/G 值大于 1.75 的材料表现出延展性, 而小于 1.75 的材料则表现为脆性。计算显示, Li_2MgSO 的 B/G 值为 1.93, 表现出良好的韧性特性。

综合力学计算结果表明, Li_2MgSO 的机械性能实现了硫化物和氧化物固态电解质的良好平衡, 这种性能平衡使其成为一种潜在的高性能固体电解质材料, 能够在锂离子电池等应用中表现出良好的抗枝晶能力和力学稳定性。

2.2 Li_2MgSO 的锂离子输运特性分析

在锂离子电池中, 锂离子的迁移速率是表征电池倍率性能的关键参数。因此, 阐明 Li_2MgSO 中 Li 离子的输运特性是研究该电解质材料的重点之一。在实际合成的电池材料中, 离子传导主要通过结构缺陷(如空位和间隙)来实现。具体而言, 离子输运可通过 2 种机制进行: 一是晶体中原子离开晶格位置形成空位, 邻近原子通过占据该空位完成空位跳跃; 二是原子进入晶格间隙位置, 在间隙通道间发生间隙迁移。这 2 种机制共同构成了缺陷驱动离子输运基础。

为明确 Li_2MgSO 中可能存在的缺陷类型, 计算了不同缺陷的形成能, 以评估各类缺陷在 Li_2MgSO 中的形成难易。缺陷形成能的定义如式(1):

$$E_f = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} \pm \sum n_i \mu_i \quad (1)$$

其中: E_{defect} 和 E_{perfect} 分别为含缺陷和完美结构的总能量; n_i 为缺陷中参与的原子数; μ_i 为对应元素的化学势。

计算所得缺陷形成能如表 3 所示, 该间隙 Li 缺陷具有最低形成能, 说明间隙 Li 缺陷的产生在热力学上更具优势。在 LiMgSO 层中, 研究了锂离子通过间隙跳跃和空位跳跃 2 种机制的迁移能垒。具体地, 最初位于 $4e$ 位点的锂离子可通过空位机制或间隙机制跳跃至等效的 $4e$ 位点。采用 CI-NEB 计算表明, 这 2 种机制对应的能垒分别为 0.34 eV 和 0.52 eV, 说明空位跳跃在能量上具有明显优势。

这一结果与文献[14]报道的 Li_2BeSO 体系计算结果相符。基于上述发现, 后续研究将重点探讨 Li_2MgSO 中的空位跳跃机制。

表 3 Li_2MgSO 间隙缺陷和单空位缺陷的形成能

Table 3 Formation energy of interstitial defects and single vacancy defects in Li_2MgSO

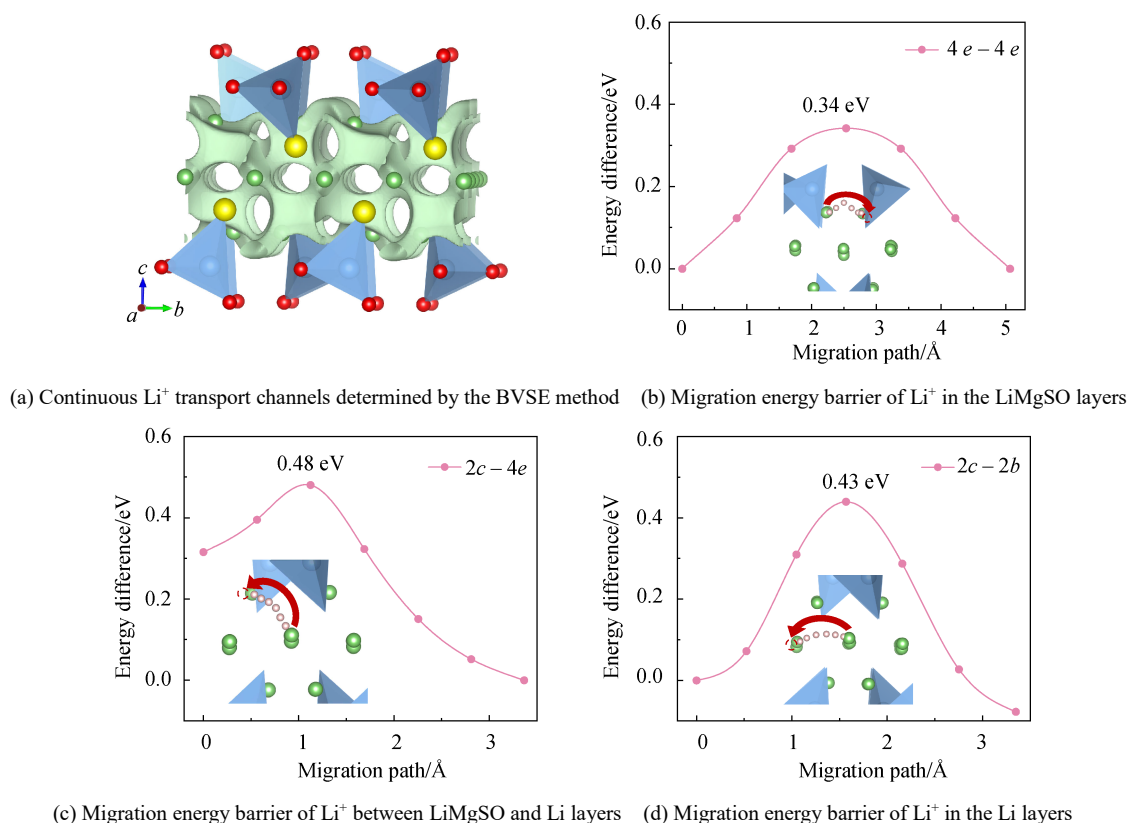
Defect	μ_i / eV	E_f / eV
Li_i^*	-2.09	1.38
$V_{\text{Li } 2b}$		3.24
$V_{\text{Li } 2c}$		3.02
$V_{\text{Li } 4e}$		3.48

为了对 Li 离子扩散路径做出快速且较准确的预测, 通过基于键价理论的 BVSE 方法, 计算研究了 Li_2MgSO 中 Li 离子传输通道。结果如图 3a 所示, 键价位点能量的等值面揭示了锂离子的概率分布情况。在 Li 层和 LiMgSO 层中, 均观察到了沿着 ab 平面的二维扩散通道, 以及由 LiS_4 四面体间隙相连形成的三维 Li 离子传输网络, 一同构成了 Li_2MgSO 体相离子传输路径, 这与 Li_2BeSO 中的研究结果一致^[14]。

基于上述分析, 进一步对 3 条迁移路径中的 Li 离子迁移能垒进行了 CI-NEB 计算, 以揭示其具体输运特性: 1) 在 LiMgSO 层中, Li 离子从初始的 $4e$ 位点跳跃至等效的 $4e$ 位点, 迁移能垒较低(0.34 eV), 表明在 LiMgSO 层中, Li 离子能够沿 ab 平面实现快速迁移; 2) Li 层中, Li 离子在 $2b$ 和 $2c$ 位点间通过空位跳跃迁移, 其能垒为 0.43 eV; 3) $2b$ 和 $2c$ 位点的位点能较 $4e$ 位点更高, Li 更易被激活并以空位跳跃形式发生层间迁移, 这一过程仅需克服 0.17 eV 的势垒, 该结果与 BVSE 分析中显示的层间三维离子通道网络相吻合。因此, Li 离子在体相内展现出了快速的三维扩散能力。在 Li_2MgSO 材料中, 形成了一个由二维扩散通道和层间连接构成的三维离子传输网络, 其低迁移能垒显著提升了 Li 离子的传输效率, 表现出优异的离子输运性能。

2.3 Li_2MgSO 的结构调控分析

提高离子电导是固态电解质结构设计中的核心问题, 而离子电导性能通常受到锂离子位点分布和阴阳离子框架结构(如骨架离子半径、电负性等)共同作用的影响^[37]。在不同材料体系中, 阴阳离子框架对离子电导的主导作用可能会有所不同。在具有较高极化能力和更大阴离子的体系中, 阴离子框架的屏蔽效应^[38-39](即软阴离子亚晶格)通常能降低离子迁移的活化能, 提高离子电导率^[40]; 阳离子框架的变化则会影响 Li 离子与阴离子之间的结合强度, 产生阳离子诱导效应^[41-42], 进而调节离子迁移特性。

图3 Li 离子在 Li_2MgSO 内的迁移路径和迁移势垒Fig. 3 Migration path and migration energy barrier of Li ions in Li_2MgSO

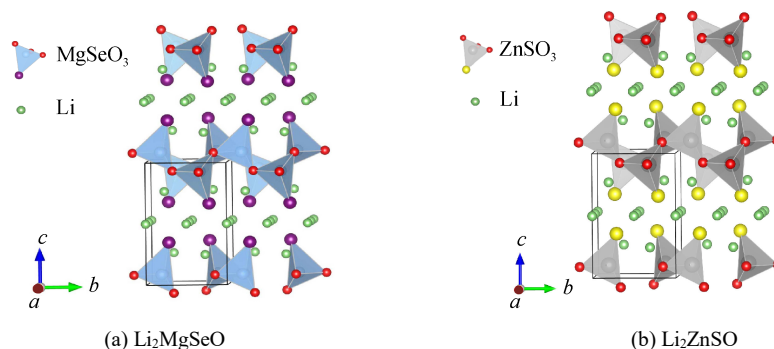
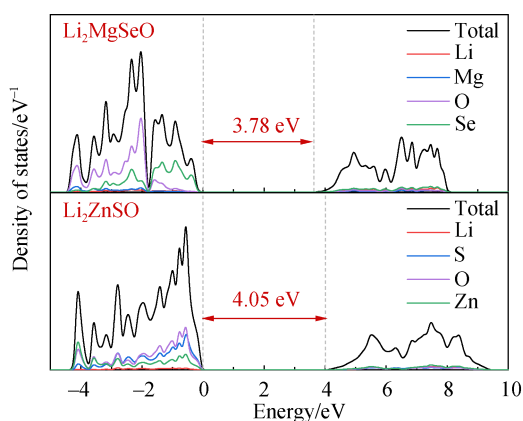
为进一步探究阴阳离子框架对 Li_2MgSO 中离子输运特性的影响, 选用离子半径较大的 Zn 和 Se 元素分别替换 Li_2MgSO 中的 Mg 和 S , 经结构优化, 得到 Li_2ZnSO 和 Li_2MgSeO 的晶体结构, 如图 4 所示, 晶格参数见表 4。由于 Se^{2-} 较大的离子半径, 直接引起晶胞在 a 、 b 和 c 方向都发生明显膨胀, 并且 Se 的电负性略低于 S , 使得 $\text{Mg}-\text{Se}$ 的键长 (2.65 Å) 变长, 键的刚性降低, $\text{Mg}-\text{Se}$ 键更容易形成膨胀结构, 晶胞体积明显增大。在 Li_2ZnSO 中, Zn^{2+} 的离子半径 (74 pm) 略大于 Mg^{2+} (72 pm), 导致 ab 平面晶胞略微膨胀, 但 c 轴方向发生较大收缩。这主要归因于 Zn 离子的 d 轨道屏蔽效应较弱, 增强了核对外电子的吸引力, 使得 Zn 离子的电负性反而更高, 对硫原子的静电吸引力加强, 从而压缩了 $\text{Zn}-\text{S}$ 键长 (2.37 Å), 因此, 与 Li_2MgSO 相比, Li_2ZnSO 的晶胞体积减小。

表 4 Li_2MgSO 、 Li_2MgSeO 和 Li_2ZnSO 的晶胞参数Table 4 Lattice parameters of Li_2MgSO , Li_2MgSeO , and Li_2ZnSO

Specie	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
Li_2MgSO	$P\bar{4}2_1m$	5.761	5.761	8.876
Li_2MgSeO		5.857	5.857	9.438
Li_2ZnSO		5.802	5.802	8.653

较宽的带隙是材料作为固态电解质的基本要求。为此, 分别对 Li_2ZnSO 和 Li_2MgSeO 的优化结构进行了态密度计算, 图 5 结果显示, 二者的禁带宽度分别为 4.05 eV 和 3.78 eV, 尽管相较于 Li_2MgSO 的 4.76 eV 略有减小, 但仍处于固态电解质材料的理想范围。这表明, 元素替换后的 2 种材料在保持晶体结构稳定性的同时, 依然具备较高的电子绝缘性, 并保持了优异的电子结构稳定性, 也进一步验证了元素替换的合理性。

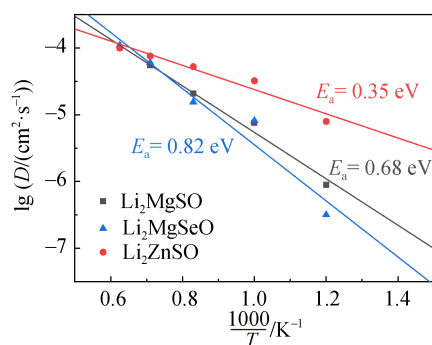
通过 AIMD 模拟, 预测了 3 种结构中的离子迁移特性。图 6a 给出了 800~1600 K 温度范围内锂离子扩散系数的 Arrhenius 关系。拟合结果显示, Li_2MgSO 、 Li_2MgSeO 和 Li_2ZnSO 中 Li 离子扩散的总活化能分别为 0.68、0.82、0.35 eV。对比 1200 K 时 3 种材料中各元素随时间变化的均方位移 (MSD), 观察到在 Li_2MgSeO 材料中, Li 离子的 MSD 较 Li_2MgSO 略有降低, 而 Mg 离子表现出移动趋势。这可能是由于更大的 Se 离子导致 Li 离子迁移通道变窄, 且 $\text{Mg}-\text{Se}$ 的键长 (2.65 Å) 较 $\text{Mg}-\text{S}$ 键长 (2.5 Å) 增加, 使得 Mg 离子所受的周围静电作用减弱。在 Li_2ZnSO 中, Li 离子的 MSD 显著增大, 表现出更强的迁移趋势, 表明 Li 离子在 Li_2ZnSO

图 4 Li_2MgSeO 和 Li_2ZnSO 的晶体结构Fig. 4 Crystal structure of Li_2MgSeO and Li_2ZnSO 图 5 Li_2MgSeO 和 Li_2ZnSO 的电子态密度Fig. 5 Density of states of Li_2MgSeO and Li_2ZnSO

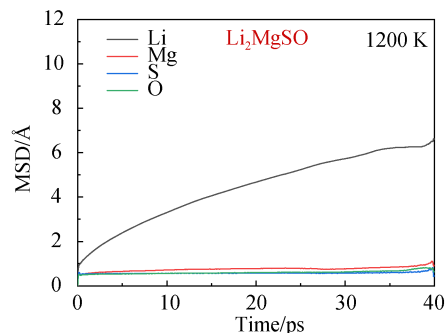
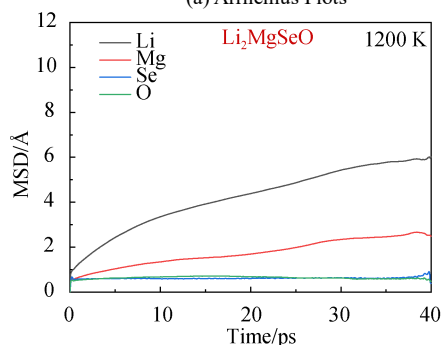
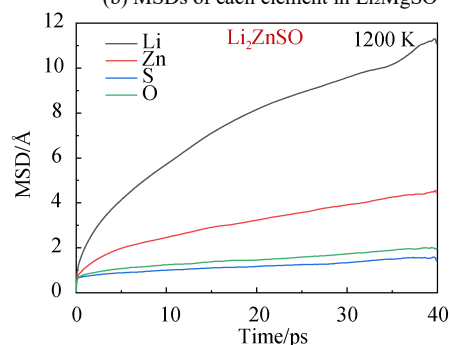
中的迁移更为容易。

该结果表明, 在 Li_2MgSO 体系中, 离子迁移主要受阳离子诱导效应的主导, 而非阴离子框架的屏蔽作用。由于 Zn 离子电负性更强, 其引入削弱了 Li 离子与阴离子之间的库仑作用, 进而降低了 Li 离子的跃迁势垒。在其他固态电解质材料中^[43-45], 阳离子的诱导效应同样对离子迁移等物理化学过程起着关键的支配作用。

尽管如此, 与其他固态电解质相比^[46-48], Li_2MgSO 材料中 Li 离子的迁移能力仍有提升空间。后续可依据本工作验证的阳离子调控策略, 通过引入具有适当电负性和离子半径的阳离子来优化材料的晶体结构, 进而拓宽离子迁移通道、降低迁移势垒, 提升 Li 离子的输运性能。这一优化方向将为开发高性能固态电解质材料提供重要指导。



(a) Arrhenius Plots

(b) MSDs of each element in Li_2MgSO (c) MSDs of each element in Li_2MgSeO (d) MSDs of each element in Li_2ZnSO 图 6 Li_2MgSO 、 Li_2MgSeO 和 Li_2ZnSO 总扩散系数的 Arrhenius 图及元素均方位移Fig. 6 Arrhenius plots of total diffusion coefficients and MSDs of elements for Li_2MgSO , Li_2MgSeO and Li_2ZnSO

3 结论

1) Li_2MgSO 具有良好的晶格动力学稳定性和机械性能, 足够宽的带隙(4.76 eV)使其具备宽电化学窗口和优异的电化学稳定性, 满足固态电解质的基本要求。

2) Li_2MgSO 中形成了由二维扩散通道和层间连接构成的三维离子传输网络, 其低迁移能垒(0.34 eV)提高了 Li 离子的输运性能。 Li_2ZnSO 的 Li 离子输运性能优于 Li_2MgSO 和 Li_2MgSeO , 表明在 Li_2MgSO 中, 阳离子的诱导效应是离子迁移性能的主要影响因素, 而非阴离子框架的屏蔽作用。基于 Li_2MgSO 的氧硫化物体系展现了良好的离子输运特性和稳定性, 具有成为下一代固态电解质材料的潜力。

3) 后续研究可结合实验验证其在全固态锂电池中的应用前景, 为高能量密度、安全可靠的储能系统发展提供理论指导与材料支撑。

参考文献:

- [1] KIM K J, BALASH M, WADAGUCHI M, et al. Solid-state Li-metal batteries: Challenges and horizons of oxide and sulfide solid electrolytes and their interfaces[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(1): 2002689.
- [2] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nat Chem*, 2015, 7(1): 19–29.
- [3] WANG C H, SUN X L. The promise of solid-state batteries for safe and reliable energy storage[J]. *Engineering*, 2023, 21: 32–35.
- [4] JANEK J, ZEIER W G. A solid future for battery development[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(9): 16141.
- [5] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- [6] HUANG Y, LIU X, JIANG Y, et al. Synthesis of textured $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ solid electrolytes by molten salt method[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 11654–11661.
- [7] ZHU Y Z, HE X F, MO Y F. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: Insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(42): 23685–23693.
- [8] BERNSTEIN N, JOHANNES M D, HOANG K. Origin of the structural phase transition in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(20): 205702.
- [9] ZHAO Q, STALIN S, ZHAO C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 229–252.
- [10] 赵旭东, 范丽珍. 第一性原理计算在固态电解质研究中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(10): 1396–1403.
ZHAO Xudong, FAN Lizhen. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1396–1403.
- [11] CHEN W J, LI Y F, FENG D C, et al. Recent progress of theoretical research on inorganic solid state electrolytes for Li metal batteries[J]. *J Power Sources*, 2023, 561: 232720.
- [12] WANG X L, XIAO R J, LI H, et al. Oxysulfide LiAlSO : A lithium superionic conductor from first principles[J]. *Phys Rev Lett*, 2017, 118(19): 195901.
- [13] HE J G, YAO Z P, HEGDE V I, et al. Computational discovery of stable heteroanionic oxychalcogenides ABXO (A, B = metals; X = S, Se, and Te) and their potential applications[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(19): 8229–8242.
- [14] ZHANG J R, WANG X L, ADELEKE A A, et al. Oxysulfide Li_2BeSO : A potential new material for solid electrolyte predicted from first principles[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 818: 152844.
- [15] MA Y M, JIAN L, WANG Y C. CALYPSO structure prediction method[J]. *Chin Sci Bull*, 2015, 60(27): 2580–2587.
- [16] TONG Q C, LV J, GAO P Y, et al. The CALYPSO methodology for structure prediction[J]. *Chin Phys B*, 2019, 28(10): 106105.
- [17] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6(1): 15–50.
- [19] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [20] PERDEW J P, YUE W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1986, 33(12): 8800–8802.
- [21] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [22] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential[J]. *J Chem Phys*, 2003, 118(18): 8207–8215.
- [23] GIANNOZZI P, DE G S, PAVONE P, et al. *Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1991, 43(9): 7231–7242.
- [24] TOGO A. First-principles phonon calculations with phonopy and Phono3py[J]. *J Phys Soc Jpn*, 2023, 92(1): 012001.
- [25] CHEN H M, WONG L L, ADAMS S. SoftBV—A software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors[J]. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, 2019, 75(Pt 1): 18–33.
- [26] WONG L L, PHUAH K C, DAI R Y, et al. Bond valence pathway analyzer: An automatic rapid screening tool for fast ion conductors within softBV[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(2): 625–641.
- [27] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. 2000, 113(22): 9901–9904.
- [28] HOOVER W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Phys Rev A Gen Phys*, 1985, 31(3): 1695–1697.
- [29] 刘丽露, 吴凡, 李泓, 等. 硫化物固态电解质电化学稳定性研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(10): 1367–1385.
LIU Lili, WU Fan, LI Hong, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1367–1385.
- [30] HEYD J, SCUSERIA G E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional[J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(3): 1187–1192.
- [31] XIONG S, HE X F, HAN A J, et al. Computation-guided design of LiTaSiO_5 , a new lithium ionic conductor with sphene structure[J]. *Adv*

- Energy Mater, 2019, 9(22): 1803821.
- [32] LIN Y Y, JUAREZ-YESCAS C, LAN K W, et al. Isolation of grain versus intergranular transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{SiO}_5$ suggests concerted ion migration in a high-voltage stable electrolyte from high-throughput descriptors[J]. ACS Appl Energy Mater, 2023, 6(22): 11468–11480.
- [33] WANG Z Q, WU M S, LIU G, et al. Elastic properties of new solid state electrolyte material $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$: A study from first-principles calculations[J]. Int J Electrochem Sci, 2014, 9(2): 562–568.
- [34] MONROE C, NEWMAN J. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(2): A396.
- [35] DENG Z, WANG Z B, CHU I H, et al. Elastic properties of alkali superionic conductor electrolytes from first principles calculations[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(2): A67–A74.
- [36] PUGH S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. Lond Edinb Dublin Philos Mag J Sci, 1954, 45(367): 823–843.
- [37] JUN K, CHEN Y, WEI G, et al. Diffusion mechanisms of fast lithium-ion conductors[J]. Nat Rev Mater, 2024, 9: 887–905.
- [38] MUY S, BACHMAN J C, GIORDANO L, et al. Tuning mobility and stability of lithium ion conductors based on lattice dynamics[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(4): 850–859.
- [39] MUY S, SCHLEM R, SHAO-HORN Y, et al. Phonon-ion interactions: Designing ion mobility based on lattice dynamics[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(15): 2002787.
- [40] GUAN C H, YANG Y, OUYANG R X, et al. Enhanced ionic conductivity of protonated antiperovskites *via* tuning lattice and rotational dynamics[J]. J Mater Chem A, 2023, 11(12): 6157–6167.
- [41] MANTHIRAM A, GOODENOUGH J B. Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks[J]. J Power Sources, 1989, 26(3/4): 403–408.
- [42] ETOURNEAU J, PORTIER J, MÉNIL F. The role of the inductive effect in solid state chemistry: How the chemist can use it to modify both the structural and the physical properties of the materials[J]. J Alloys Compd, 1992, 188: 1–7.
- [43] KRAUSKOPF T, CULVER S P, ZEIER W G. Bottleneck of diffusion and inductive effects in $\text{Li}_{10}\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2\text{S}_{12}$ [J]. Chem Mater, 2018, 30(5): 1791–1798.
- [44] CULVER S P, SQUIRES A G, MINAFRA N, et al. Evidence for a solid-electrolyte inductive effect in the superionic conductor $\text{Li}_{10}\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2\text{S}_{12}$ [J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(50): 21210–21219.
- [45] PAREEK T, DWIVEDI S, SINGH B, et al. $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$: NASICON-type solid electrolyte with excellent room temperature Li^+ conductivity[J]. J Alloys Compd, 2019, 777: 602–611.
- [46] MIZUNO F, HAYASHI A, TADANAGA K, et al. High lithium ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ [J]. Solid State Ion, 2006, 177(26–32): 2721–2725.
- [47] WANG Y, RICHARDS W D, ONG S P, et al. Design principles for solid-state lithium superionic conductors[J]. Nat Mater, 2015, 14(10): 1026–1031.
- [48] WEBER D A, SENYSHYN A, WELDERT K S, et al. Structural Insights and 3D Diffusion Pathways within the Lithium Superionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [J]. Chem. Mater., 2016, 28(16): 5905–5915.

First-Principles Calculations of Li_2MgSO Oxysulfide as a Solid-State Electrolyte

ZHANG Yaming, CHEN Diancheng, SUN Yang

(School of Materials, Shenzhen Campus of Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction As pivotal components in modern energy storage systems, lithium-ion batteries remain constrained by inherent limitations in safety and energy density associated with conventional liquid electrolytes. All-solid-state lithium-ion batteries represent a promising technological pathway to synergistically enhance both energy density and intrinsic safety through the implementation of non-flammable solid-state electrolytes. However, the fundamental trade-off between ionic conductivity and chemical stability persists as a critical challenge in solid-state electrolyte development. The existing material systems exhibit some distinct limitations, *i.e.*, sulfide-based solid-state electrolytes (*e.g.*, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) demonstrate a superior ionic conductivity ($\sim 10^{-2}$ S/cm), but suffer from pronounced hygroscopic and oxidative instability, and oxide-based counterparts (*e.g.*, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) display exceptional environmental stability with inadequate ionic conduction performance. This challenge leads to extensive research into oxysulfide electrolyte systems that combine advantageous characteristics of both material classes through chemical composition. Recent researches on LiAlSO -based materials reveal that enhanced lithium-ion concentration and isoelectronic substitution of Al with Li–Be groups can significantly improve an ionic conductivity. However, the inherent biotoxicity of beryllium substantially elevates synthesis costs and complicates manufacturing processes. To address this limitation, this work was to propose a novel Li_2MgSO electrolyte system for replacing beryllium with the homologous element magnesium. This study also investigated the structural stability, electronic characteristics, and lithium-ion transport mechanisms *via* utilizing the crystal structure prediction program (CALYPSO) and density functional theory (DFT) calculations. The complementary anion/cation substitution experiments could elucidate composition-property relationships, providing a theoretical foundation for developing cost-effective, high-performance solid-state electrolytes.

Methods The crystal structure of Li_2MgSO was predicted by the CALYPSO method with the particle swarm optimization algorithm. The total energy calculations and geometry optimizations were performed using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) within the framework of density functional theory (DFT). The projector augmented wave (PAW) approach was used to describe the core-valence electron interaction. The generalized gradient approximation in the parameterization of Perdew, Burke, and Ernzerhof

was used to describe the exchange-correlation potential. The plane-wave energy cut-off was set to 500 eV. The geometric structures were fully relaxed until the residual force on each atom was less than $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$, and the energy converged to less than 10^{-5} eV . The hybrid density functional calculation, which was more accurate for electronic band structure calculations, was used to calculate the electronic density of states. The phonon spectrum calculations were carried out based on density-functional perturbation theory, and the phonon dispersion relations and thermodynamic properties were derived by a software named PHONOPY. Bond Valence Site Energy (BVSE) was used to model the possible diffusion channels of Li ions in Li_2MgSO . The migration barriers of Li ions were obtained by the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method. Ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations were further employed to investigate the ion transport properties of Li_2MgSO . The simulations were conducted in the canonical ensemble (NVT) using a Nosé-Hoover thermostat at different spanning temperatures (*i.e.*, 800–1600 K). Each simulation lasted for 40 000 steps with one time step of 1 fs.

Results and discussion The application of CALYPSO structural prediction program and first-principles calculations indicates that the ground-state configuration of Li_2MgSO can crystallize in a $P\bar{4}2_1m$ space group symmetry. The phonon dispersion analysis reveals a complete absence of imaginary frequencies, confirming the lattice dynamic stability. Electronic structure characterization discloses a substantial band gap of 4.76 eV, satisfying a critical requirement for solid-state electrolytes *via* ensuring electrochemical stability against redox reactions. The mechanical property evaluation demonstrates the Young modulus of 66.81 GPa and the Pugh ratio of 1.93, indicative of superior crack propagation resistance and favorable ductile behavior, respectively. The collective computational evidence indicates that Li_2MgSO exhibits a promising potential as a high-performance solid-state electrolyte, achieving an optimal balance in structural stability, wide electrochemical window, and mechanical properties.

The BVSE and CI-NEB calculations reveal that there is a three-dimensional ion transport network in Li_2MgSO , comprising two distinct pathways, *i.e.*, 1) a 2D fast diffusion channel within the *ab*-plane of LiMgSO layers exhibiting a migration barrier of approximately 0.34 eV, and 2) the interlayers form three-dimensional interconnected channels with a low energy barrier (0.17 eV) through vacancy migration. This unique structure substantially enhances a lithium-ion mobility, thus leading to exceptional ionic transport performance.

The AIMD simulations are used to investigate the ion migration characteristics of Li_2MgSO , Li_2MgSeO , and Li_2ZnSO , yielding the activation energies of 0.68, 0.82 eV, and 0.35 eV for lithium diffusion, respectively. The mean square displacement (MSD) analysis reveals the comparative dynamics, *i.e.*, lithium ions in Li_2MgSeO displayed marginally reduce mobility relative to Li_2MgSO , whereas Li_2ZnSO exhibits a twofold increase in MSD values, indicating a superior ionic migration capability. These findings indicate cation-induced effects as the primary governing mechanism for ion transport in Li_2MgSO systems, providing a strategic guidance for optimizing cationic species to engineer expanded transport channels and enhance ionic conductivity.

Conclusions The theoretical calculations indicated that Li_2MgSO had the excellent kinetic properties, mechanical stability, and a wide bandgap (4.76 eV). The ion transport kinetics analysis unveiled a unique three-dimensional ionic transport network in Li_2MgSO , comprising interlayer migration channels and two-dimensional in-plane migration pathways, with low migration barriers favorable for rapid lithium-ion transport. From the systematic substitution studies of anions (Se) and cations (Zn), Li_2ZnSO demonstrated the superior lithium-ion migration kinetics, compared to Li_2MgSO and Li_2MgSeO , indicating that lithium-ion migration in Li_2MgSO system could be primarily regulated by cation-induced effects.

Keywords first-principles calculation; solid electrolyte; oxysulfide; lithium-ion transport; structural regulation