

卤化物固体电解质 Li_3InCl_6 的基本特性及 Li 离子迁移机理的第一性原理计算

仇家豪¹, 苏 蕾¹, 张佳颖¹, 吴木生^{1,2}, 孙宝珍¹, 欧阳楚英^{1,2}

(1. 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; 2. 宁德时代创新实验室, 福建 宁德 352100)

摘 要: 全固态锂离子电池被认为是解决目前商用锂离子电池能量密度和安全性问题的理想替代品。符合实际需求的固体电解质材料的开发是其应用的关键。最近, 以 Li_3InCl_6 为代表的卤化物快离子导体由于展现出优异的性能, 成为倍受人们关注的一类极具潜力的新型固体电解质。然而, 与 Li_3InCl_6 应用密切相关的一些问题仍不清楚, 比如绝缘性、力学和热特性等, 尤其是高离子电导率的本质原因。利用第一性原理计算系统揭示了 Li_3InCl_6 的电子结构与热力学等基本物理特性和锂离子迁移机理。研究结果发现, Li_3InCl_6 具有 4.71 eV 的宽带隙, 低的弹性模量和高的 Pugh 比(2.09), 优于同类卤化物 Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 , 表明其具有大的理论电化学窗口及杰出的机械特性。另外, 通过对其缺陷类型的深入研究, 发现 $\text{V}_{\text{Li}}^{\bullet} - \text{Li}_i^{\bullet}$ 缺陷既具有 0.24 eV 的低形成能, 又具有 0.26 eV 的锂空位迁移势垒, 表明 $\text{V}_{\text{Li}}^{\bullet} - \text{Li}_i^{\bullet}$ 是 Li_3InCl_6 材料的主导缺陷类型, 并且锂空位是主导的载流子。这些结果为 Li_3InCl_6 材料的改善及应用提供了理论依据。

关键词: 全固态锂离子电池; 卤化物固体电解质; 物理特性; 迁移机理; 第一性原理计算

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1831-13

网络出版时间: 2025-05-30



锂离子电池是目前应用最广泛的二次电池, 在电动汽车、笔记本电脑和手机等储能领域得到广泛应用^[1]。但是目前商用锂离子电池普遍使用可燃性的有机溶剂^[2], 存在漏液、自燃等安全性问题^[3]。且随着航空航天、电动汽车等领域对更高能量密度需求日益剧增, 目前的商用锂离子电池已经无法满足人们的需求。全固态锂离子电池具有能量密度高、安全性能好等优点, 成为解决目前锂离子电池问题的理想方案之一^[4-6]。然而, 全固态锂离子电池还没有达到应用的阶段, 最关键的原因在于当下仍缺乏既具有高锂离子电导率又具备良好稳定性的固体电解质材料。因此, 寻找一种性能优越的固体电解质仍然是发展全固态电池的核心。

大量的相关研究集中在氧化物固体电解质^[7-12]和硫化物固体电解质^[13-17]。然而, 这 2 类材料均无法同时满足固体电解质所需的离子电导率和稳定

性。氧化物固体电解质材料虽然呈现出较高的稳定性, 但其室温离子电导率普遍偏低($<10^{-3}$ S/cm), 如具有应用潜力的石榴石材料 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 其室温离子电导率仅为 2.44×10^{-4} S/cm^[12], 通过 Ga^{3+} 对 Li^+ 掺杂得到的 $\text{Li}_{6.55}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 室温电导率也仅为 1.3×10^{-3} S/cm^[18]。另外, 氧化物材料普遍具有高硬度和脆性, 一方面, 易产生高的界面电阻, 另一方面, 导致接触面上的电荷密度不均匀从而形成锂枝晶。而且氧化物电解质的制备工艺复杂, 成本昂贵。与之相比, 硫化物固体电解质展现出高的室温离子电导率, 如 2011 年 Kamaya 等首次报道的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)型硫化物电解质, 其离子电导率高达 1.2×10^{-2} S/cm^[14], 可与典型的商用锂离子电池中使用的液态电解质相媲美。但是它存在严重的稳定性问题, 温度升高时会导致部分 LGPS 分解为 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$, 因此加热时其离子电导率会相应下降^[15]。

收稿日期: 2024-12-30。 修订日期: 2025-01-13。

基金项目: 国家自然科学基金(464029, 12174162 和 12364026); 江西省自然科学基金(20232BAB201030, 20232BAB201038); 宁德时代创新实验室开放基金资助(21C-OP-202306)。

第一作者: 仇家豪(1996), 男, 硕士研究生。

通信作者: 吴木生(1979), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-30. Revised date: 2025-01-13.

First author: QIU Jiahao (1996-), male, Master candidate.

E-mail: qiujiachao0913@163.com

Correspondent author: WU Musheng (1979-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: smwu@jxnu.edu.cn

此外, LGPS 还存在严重的电化学稳定性问题^[19], 其稳定的电化学窗口仅在 1.71~2.10 V 之间。另外, LGPS 与金属锂接触也极不稳定, 在电压高于 2.4 V 时该材料会分解为 P_2S_5 、S 和 GeS_2 , 并伴随着 Li 的脱出。因此, 全固态锂电池的研究重点仍然是搜索满足需求的固体电解质材料。

与带 2 个单位负电荷的氧离子(O^{2-})和硫离子(S^{2-})相比, 负一价的卤素离子具有较大的半径、较少的电荷数, 理论上, 卤素离子与 Li^+ 离子具有更低的库仑相互作用, 从而有利于 Li^+ 离子的迁移。因此, 理论上卤化物更具有作为固体电解质的潜力。事实上, 人们早在 20 世纪就发现了卤化物这些优点, 并且基于这些优点, 研发了一系列的材料, 但是受限于当时的制作工艺, 合成出的材料的室温电导率都较低, 在 10^{-6} ~ 10^{-5} S/cm 之间, 不满足作为固体电解质的要求, 由此卤化物电解质材料的研究进展非常缓慢。然而, 最近, 随着合成工艺和表征手段的改进, 重新合成的卤化物材料展示出了不一样的特性。比如, Asanod 等^[20]通过机械研磨法重新合成的卤化物材料 Li_3YCl_6 和 Li_3YBr_6 , 室温离子电导率分别达到了 0.51 mS/cm 和 1.7 mS/cm, 比先前报道的同类卤化物高了几个数量级, 并展示出了良好的热稳定性和化学稳定性。这一重大突破, 使卤化物电解质材料重新吸引了人们的目光。随后, 一系列卤化物超离子导体, 如 Li_3ErCl_6 ^[21]、 $Li_{3-x}M_{1-x}Zr_xCl_6$ ($M=Y, Er, In, Yb$)^[22–24]和 Li_3HoBr_6 ^[25], 通过类似的方法逐渐被开发出来。特别是, Li 等在 2019 年采用了机械球磨法和一种简单的水介导策略均合成了 Li_3InCl_6 (LInC)^[26–27], 然后在 2021 年巧妙地开发了一种通用的铍辅助方法来合成各种卤化物固体电解质^[28]。LInC 的成功合成既解决了卤化物普遍存在的湿度敏感的问题, 又实现了卤化物固体电解质大规模制造的可能性。关于产业界关注的成本问题, 最近, Wang 等成功合成了 Li_2ZrCl_6 材料^[29], 其离子电导率为 0.81 mS/cm, 完美地继承了卤化物固体电解质的所有优势。此外, 该材料的另一大亮点是低成本, 仅为 1.38 美元/ m^2 , 远远低于业界对固态电解质成本的预期(10 美元/ m^2)。

在所有的已知 Li_3MX_6 (M 为 3 价金属, X 为卤素)类卤化物固体电解质中, 上述提及的 LInC 材料, 由于既展现了较高的本征室温离子电导率(2.04 mS/cm)^[26], 又解决了卤化物材料在空气当中的湿度敏感性问题, 成为大家关注的焦点。然而, 目前为止, 与 LInC 材料应用密切相关的一些问题

仍悬而未决。比如, 该材料的热力学等基本物理特性仍不清楚。另外, 根据实验表征结果, LInC 晶体中^[26], Li 离子满占据在(002)平面的 4h 和 2d 的 Wyckoff 位, 在完美晶体内没有 Li 离子的快速迁移通道, 是什么因素主导了 LInC 体相内的高离子电导率, 目前仍不十分清楚。基于此, 本工作利用第一性原理计算, 系统研究了 LInC 材料的几何和电子结构、力学、热力学等基本特性。并通过 LInC 中缺陷的系统研究, 揭示了 LInC 中 Li 离子的迁移机理。本工作的研究, 为 LInC 类材料的性能改善及应用提供了理论依据。

1 方法

本工作所有的计算都是基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法, 并在 VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)^[30]软件包中实现。采用投影缀加平面波(PAW)赝势描述离子实与价电子之间的相互作用, 展开平面波的截断能为 640 eV。采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)交换关联泛函描述电子之间的相互作用^[31]。几何弛豫时, 布里渊区的数值积分采用 Monkhorst-Pack 方法^[32], k 点网格数为 $3 \times 2 \times 3$; 电子结构计算时, 网格数为 $5 \times 3 \times 5$, 对费米能级采用高斯展宽, 展开宽度取 0.2 eV。采用基于 Heyd-Scuseria-Ernzerh (HSE06)^[33]方法的杂化密度泛函计算体系的电子结构和能带。晶胞内所有原子进行了完全弛豫, 自洽收敛精度为 10^{-5} eV/atom, 离子间的相互作用力不超过 0.01 eV/Å。此外, 对于缺陷及 Li 离子迁移势垒的计算, 构造 $2 \times 1 \times 2$ 的超胞, 包含 24 个 Li 、8 个 In 原子和 48 个 Cl 原子。采用爬坡弹性带方法(CI-NEB)搜索 Li^+ 的迁移路径, 并计算迁移势垒^[34]。

2 结果与讨论

2.1 Li_3InCl_6 的基态结构

根据实验的 XRD 表征结果, 首先构建了有着 $C2/m$ 空间群的 LInC 完美晶胞, 如图 1a 所示。在 LInC 晶格内, Cl 原子满占据 4i 和 8j 的 Wyckoff 位, In 原子部分占据(001)平面内的 4g 位, Li 原子则满占据(002)平面内的 4h 和 2d 位。由于 In 原子存在部分占据, 所以构建了所有可能的配置, 并对所有的配置进行了 DFT 结构弛豫。具有最低 DFT 能量的配置作为 LInC 的基态结构, 如图 1b 所示。该结构弛豫后的晶格常数 a 、 b 和 c 分别为 6.63、

11.34 Å 和 6.46 Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=112.0^\circ$, 与实验值 相吻合。

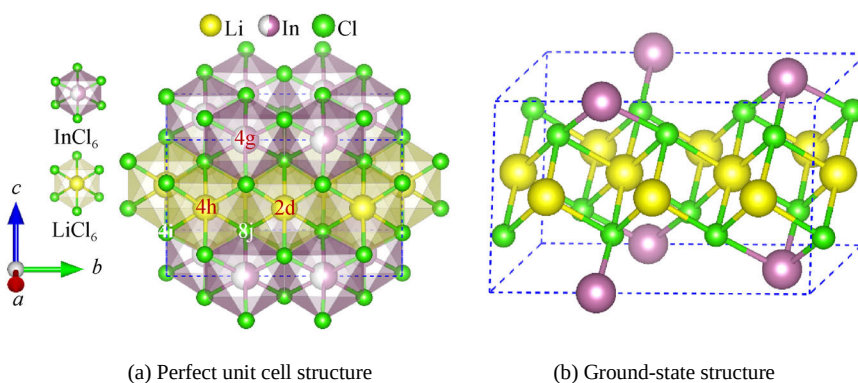


图 1 Li_3InCl_6 的晶体结构
Fig. 1 Li_3InCl_6 structure diagram

2.2 Li_3InCl_6 的电子结构性质

固体电解质材料的性能是否优越, 一个重要评价指标就是电子绝缘, 这与材料带隙大小直接相关。该数值决定了电解质电化学窗口的理论大小。为了准确获取 LiInCl_6 的带隙, 采用杂化泛函方法计算了 LiInCl_6 的电子结构和能带, 从而对其带隙进行评估, 具体结果如图 2 所示。计算结果显示, LiInCl_6 具有 4.71 eV 的间接带隙, 其导带最低点和价带最高点分别位于第一布里渊区的 Γ 点和 Z 点。价带顶主要来源于 Cl 的贡献, 而导带底则由 In^{3+} 占主导。一方面, 表明 LiInCl_6 具有大的理论电化学窗口, 即理论上具有良好的电化学稳定性, 这与实验结果一致。这一特性与许多已知固体电解质, 特别是硫化物固体电解质形成鲜明对比, 后者通常具有较小的带隙, 从而展现出较差的电化学稳定性。另一方面, 由 PDOS 可以发现, Cl 优先失去电子, 表明其在高压下首先被氧化, In^{3+} 则优先被还原。因此, 从电化学稳定性的角度来看, LiInCl_6 是潜在的高性能电解质候选材料。

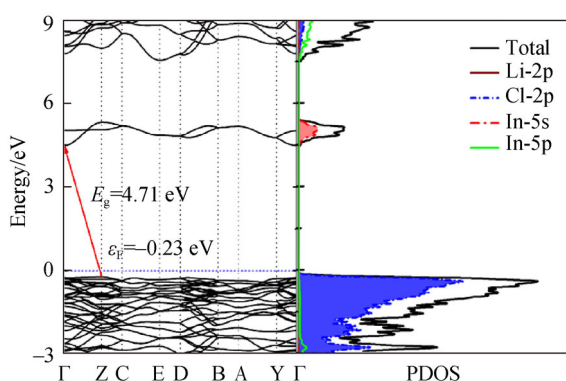


图 2 Li_3InCl_6 的能带和部分态密度(PDOS)
Fig. 2 Band gap and partial density of states (PDOS) of Li_3InCl_6

2.3 Li_3InCl_6 的力学性质

力学性质对全固态电池的制造、操作, 以及工作性能等多个方面具有较大的影响。在制造过程中, 固体电解质需要实现并保持与电极的紧密接触, 这对提高界面相容性和降低界面电阻至关重要。通常情况下, 相对“较软”的固体电解质能够更好地与电极保持良好的接触^[35-36]。然而, 关于卤化物电解质力学性质的研究目前较为有限。为了获得 LiInCl_6 的力学性质, 首先基于胡克定律计算了 LiInCl_6 的各向异性弹性常数(C_{ij})^[37], 并列于表 1 中。根据 Born 准则^[38]和 Wu 等工作中给出的单斜晶系力学稳定性的判据^[39], 计算了 LiInCl_6 材料力学稳定性。

基于上面获得的弹性常数, 利用 Voigt-Reuss-Hill 方案^[40], 计算了 LiInCl_6 的体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)和泊松比(ν)等, 用来衡量 LiInCl_6 的硬度、刚度及延展性等力学性能, 计算公式如下:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (1)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (2)$$

再由体积模量和剪切模量计算:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (3)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (4)$$

计算的 LiInCl_6 各弹性模量也列于表 1 中。为了深入理解这些参数的含义, 在表 1 中也列出了以前报道的常见的 Li_3YCl_6 (LYC)^[41]、 Li_3YBr_6 (LYB)^[41]、 Li_3OCl (LOC)^[42]、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[43]和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)^[44]固体电解质的各弹性模量。众所周知, 制

造高性能全固态电池的关键要求之一是固体电解质应具有适中的硬度。一方面, 需要能承受外部机械冲击; 另一方面, 更重要的是, 固体电解质应该在内部或外部压力下仍与电极保持良好接触, 这要求电解质偏软。从表 1 可以看出, LInC 的 B 和 G 的值与 LYB 非常接近, 比 LYC 和 LGPS 的值都要小, 远小于 LOC、LLZO 的值。这表明, LInC 与 LYB

一样, 最符合固体电解质对材料硬度的要求, 其普遍认为具有较好机械性能的硫化物 LGPS 还要突出。另外, 根据表 1 中列出的 E 值, 6 种材料按刚度从高到低排序为 LLZO、LOC、LGPS、LYC、LInC、LYB, 并且 LInC 与 LYB 的数值非常接近。因此, 较低的 LInC 可能是更容易实现与电极更好接触的电解质。

表 1 计算的 LInC 的弹性常数与弹性模量
Table 1 Calculated elastic constants and elastic modulus of LInC

Material	C_{11}/C_{22}	C_{33}/C_{44}	C_{55}/C_{66}	C_{12}/C_{13}	C_{15}/C_{23}	C_{25}/C_{35}	C_{46}	B/GPa	G/GPa	E/GPa	ν	B/G
LInC	35.97/21.52	49.14/8.22	11.06/2.82	5.26/8.86	9.70/8.83	1.72/6.45/	-3.35	14.71	7.05	18.24	0.29	2.09
LYC								22.5	15.03	36.89	0.23	1.5
LYB								12.63	7.32	18.4	0.26	1.73
LOC								51.36	38.25	91.93	0.2	1.35
LLZO								127.4	68.9	175.1	0.27	1.85
LGPS								30.36	14.35	37.19	0.3	2.12

LInC is Li_3InCl_6 . LYC is Li_3YCl_6 . LYB is Li_3YBr_6 . LOC is Li_3OCl . LLZO is $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. LGPS is $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$.

力学性质的另一个重要指标是延展性。一般来说, 固体的延展性可以通过 Pugh 比值 B/G 来评估^[45]。高的 $B/G(>1.75)$ 表示材料表现出延展性, 低值(<1.75)则表示脆性。Pugh 准则已广泛应用于锂离子电池的陶瓷材料中。对于表 1 中的电解质材料, B/G 的计算值在 1.35~2.12 的范围内。LInC 的值为 2.09, 大于 1.75, 且接近 LGPS, 比 LLZO 要大, 说明 LInC 材料具有良好的延展性, 这对电池的循环寿命及倍率性能非常有益。LOC、LYC 和 LYB 的值都小于 1.75, 特别是 LOC 仅为 1.35, 表明这些材料都比较脆, 只能承受较小的热应力或塑性变形。由此可见, LInC 材料具一定的柔软性及良好的延展性, 非常适合作为固体电解质。

2.4 Li_3InCl_6 的热力学性质

动力电池的热性能对其应用也至关重要。良好的电池导热系统可以在一定程度上抑制热失控, 避免电池的异常运行。了解和评估 LInC 的热导率对其作为固体电解质的应用也至关重要。通常, 使用 Morelli 和 Slack 表达式^[46]评估 LInC 的热导率 κ_L ^[47-48]:

$$\kappa_L = A \frac{M \theta_D^3 \delta}{\gamma_G^2 n^{2/3} T} \quad (5)$$

式中: n 是每个分子的原子数; $\delta[\text{m}]$ 是一个原子所占平均体积的立方根; $M[\text{kg/mol}]$ 是所有组成原子的平均原子量; $T[\text{K}]$ 为绝对温度; $\theta_D[\text{K}]$ 是声学德拜温度; γ 是声学 Grüneisen 参数, 证实与六配位结构的准谐波声子计算结果非常吻合; 并

且 $A[\text{W} \cdot \text{mol} / (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^3)]$ 是根据式(9)中的 γ 确定的系数。

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (6)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_s^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (7)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}}, v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{9 - 12 \left(\frac{v_s}{v_l} \right)^2}{2 + 4 \left(\frac{v_s}{v_l} \right)^2} \quad (9)$$

$$A = \frac{2.43 \times 10^7 \gamma^2}{0.228 - 0.514\gamma + \gamma^2} \quad (10)$$

式中: $k_B[\text{J/K}]$ 和 $h[\text{J} \cdot \text{s}]$ 分别是玻尔兹曼常数和普朗克常数; $N_A[\text{L/mol}]$ 是阿伏伽德罗数; $\rho[\text{kg/m}^3]$ 是原始晶胞中的原子密度; M 是原始晶胞的总原子量; $v_m[\text{m/s}]$ 是平均声速; v_l 和 v_s 是纵波和横波速度; B 和 G 的单位是 Pa。

首先, 利用式(6)~式(10), 并结合表 1 中各弹性模量, 获得了计算热导率所需的速率和德拜温度, 具体结果如表 2 所示。为了便于比较, 表 2 中也列出了其他固体电解质的对应数据。从表 2 可以看出, 较高的弹性模量通常对应较高的声速。例如,

具有较高体积模量(~ 30 GPa)和剪切模量(~ 14 GPa)的 LGPS 呈现出较高的声速。此外,表 2 还给出了德拜温度(θ_D),它是决定材料热特性的重要参数。所计算的 LInC、LGPS、LYC 和 LYB 的 θ_D 分别为 195、747、293 K 和 162 K。可以看出, θ_D 的变化趋势与弹性模量一致,即: LGPS > LYC > LInC > LYB。这些结果可以用离子间相互作用的强度来解释,因为相互作用越弱,声速越低,从而导致德拜温度降低^[49]。

表 2 声速、Grüneisen 参数和德拜温度
Table 2 Speed of sound, Grüneisen parameter and Debye temperature

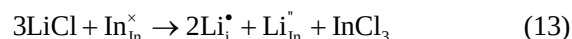
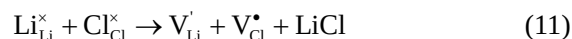
Material	$v_l/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$v_s/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$v_m/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	γ	$A\times 10^7$	θ_D/K
LGPS	11 185	6023	6724	1.75	3.11	747
LYC	4191	2493	2760	1.39	3.25	293
LYB	2541	1478	1640	1.47	3.21	162
LInC	3064	1849	1849	1.73	3.11	195

在表 2 的基础上,使用式(5)计算了 LInC、LYC、LYB 和 LGPS 的热导率(κ_L)。为了全面了解 κ_L 与温度的关系,还计算了 200~400 K 温度下的热导率,结果如图 3 所示。从图 3 可以观察到,所有材料的 κ_L 值都随着温度的升高而降低。这种现象通常归因于声子 Umklapp 散射的增加,即由晶格的非谐波效应导致的散射增强^[50]。另外,在选择 4 种材料中,LYC 的 κ_L 值最大,其次是 LGPS, LInC 的热导率则最小。它们在室温(300 K)的热导率分别为 2.72 W/(m·K)(LYC)、2.48 W/(m·K)(LGPS)、

0.8 W/(m·K)(LYB)和 0.75 W/(m·K)(LInC)。这表明,LYC 具有较好的导热性,LInC 则展现出低的热传导性。因此,从导热性的角度看,与 LYC 和 LGPS 相比,LInC 不能更有效地导热,不利于全固态电池在工作时的及时散热,从而使全固态电池存在热失控的风险。

2.5 Li_3InCl_6 的缺陷化学

众所周知,快离子导体一般有高的缺陷浓度和低的迁移势垒。Li 等用水相法制备的 LInC 室温离子电导率高达 2.04×10^{-3} S/cm^[26],但是正如 2.1 部分所阐述的,LInC 晶体中 Li 离子满占据在(002)平面,没有天然的锂迁移通道,那么这类材料一定存在某种缺陷导致了它的高室温离子电导率。因此,本部分研究了 LInC 中的缺陷类型,主要考虑了孤立的点缺陷和缺陷对 2 种类型。对于孤立点缺陷体系,主要考虑了孤立的 Li 空位缺陷(V_{Li}')和孤立的 Li 间隙位缺陷($\text{Li}_i^{\bullet}$)。而对于缺陷对体系,根据合成 LInC 的反应物种类及反应过程,主要考虑了 Li 空位(V_{Li}')和 Cl 空位($V_{\text{Cl}}^{\bullet}$)的肖特基缺陷对 $V_{\text{Li}}'-V_{\text{Cl}}^{\bullet}$, InCl_3 过度溶解,造成 In 占 Li 位形成的 $\text{In}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet}-V_{\text{Li}}'$ 缺陷对,LiCl 过度溶解,造成 Li 占 In 位形成的 $\text{Li}_{\text{In}}^{\bullet}-\text{Li}_i^{\bullet}$ 缺陷对,以及弗伦凯尔缺陷对 $V_{\text{Li}}'-\text{Li}_i^{\bullet}$ 。缺陷反应如下:



首先研究孤立的 Li 空位缺陷 V_{Li}' 。由于在 LInC 中, Li 占据 4h 和 2d 2 个 Wyckoff 位。因此,考虑了 2 种锂空位,分别标记为 V_1 和 V_2 ,如图 4 所示, V_1 位于 2d 位, V_2 位于 4h 位。然而,通过 DFT 能量计算发现,这 2 类体系的能量一致,如表 3 所示。所以后续的研究只考虑了 1 种 Li 空位的情况。对于孤立 Li 间隙位缺陷 $\text{Li}_i^{\bullet}$,考虑了(002)和(001)平面内的所有可能的 Li 间隙位,结构弛豫后发现 Li 只能稳定地待在 In 层的 2a 位和 4g 位,如图 4 标记的 I_1 和 I_2 所示。 I_1 位于 4g 位, I_2 位于 2a 位。并且这 2 个结构的能量也一致,如表 3 所示。

接下来,进一步分析肖特基缺陷对 $V_{\text{Li}}'-V_{\text{Cl}}^{\bullet}$ 。基于不同的 $V_{\text{Li}}'-V_{\text{Cl}}^{\bullet}$ 距离,构建 4 种不同的晶格位,分别标记为 N_1 、 N_2 、 N_3 、 N_4 ,即代表不同位置的 Li 空位,如图 5a 所示。通过计算得到 4 种体系结构的能量,它们的相对能量列于表 3 中,其中缺陷

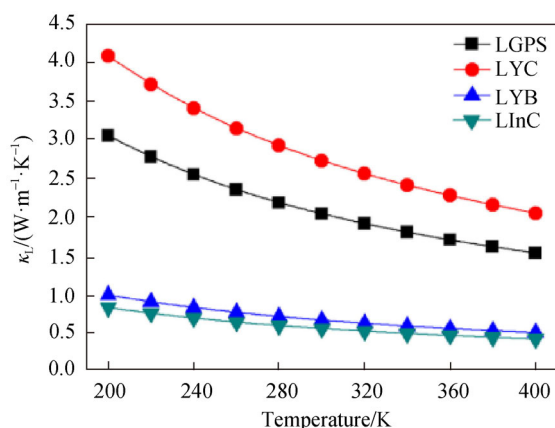
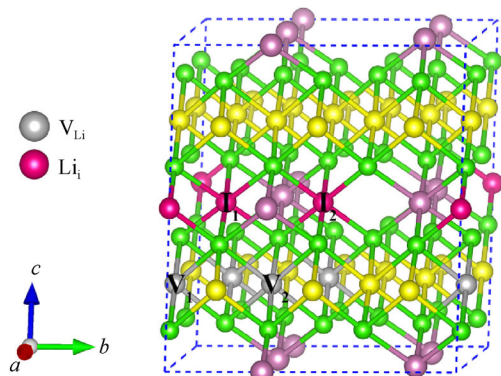


图 3 200~400 K 范围内 LInC、LGPS、LYC 和 LYB 的热导率

Fig. 3 Thermal conductivities of LInC, LGPS, LYC and LYB in the 200–400 K range

对距离为 V_{Li}' 和 V_{Cl}' 的距离。由表 3 可知, 缺陷对最近邻的 $V_{Li}'-V_{Cl}'$ 构型(图 5a 中 N_1 的构型)结构最稳定, 其能量比空位间距离最远的 $V_{Li}'-V_{Cl}'$ 构型(图 5a 中 N_3 的构型)低了 0.29 eV。这一结果是合理的, 因为 $V_{Li}'-V_{Cl}'$ 的相互作用是库仑吸引力, 随着缺陷对 $V_{Li}'-V_{Cl}'$ 的距离增加, 它们之间的库仑作用减弱。



V represents the lithium vacancy structure, and I represents the lithium interstitial structure

图 4 锂空位和锂间隙位的结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the structure of lithium vacancies and lithium interstitial sites

表 3 6 种缺陷类型不同缺陷配置之间的能量差 (ΔE)
Table 3 Energy difference of the six defect structures with different defect types (ΔE)

Defect Type	Defect Configuration	Defect Pair Distance/Å	ΔE /eV
V_{Li}'	V_1		0
	V_2		0
Li_i^*	I_1		0
	I_2		0
$V_{Li}'-V_{Cl}'$	N_1	2.676	0
	N_2	4.502	0.13
	N_3	5.922	0.29
	N_4	4.576	0.22
$In_{Li}^{**}-V_{Li}'$	A_1	3.705 3.705	0
	S_1	3.705 6.384	0.15
	R_1	6.380 7.366	0.36
$Li_{in}^+-Li_i^*$	A_2	3.693 3.724	0
	S_2	3.724 6.368	0.1
	R_2	6.368 7.373	0.33
$V_{Li}'-Li_i^*$	I_8	3.681	0
	I_9	5.201	0.03
	I_{10}	6.377	0.06

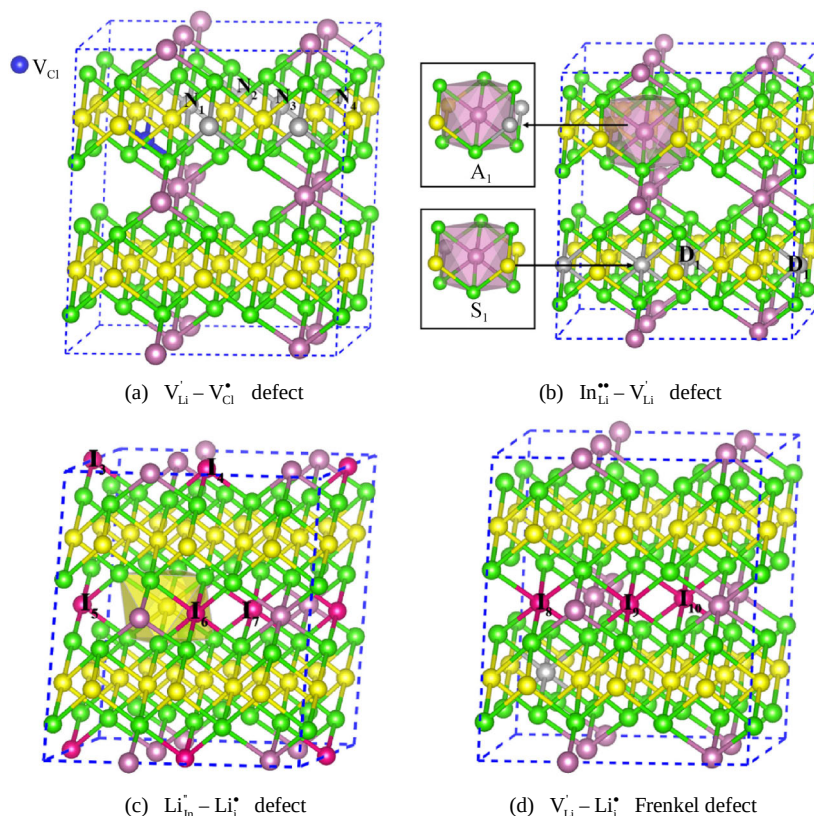


图 5 4 种缺陷对结构

Fig. 5 Four types of Defect pair structures

对于其余的 3 类缺陷对, 采用了与 $V_{Li}'-V_{Cl}'$ 类似的方法进行构建。就 $In_{Li}^{**}-V_{Li}'$ 而言, 固定 In_{Li}^{**} , 基于

2 个 V_{Li}' 间的不同位置构建了 3 种不同的晶格位: 相邻位 A_1 、分离位 S_1 和远离位 D_1 , 如图 5b 所示。同

理, 对于 $\text{Li}_{\text{In}}^{\bullet}-\text{Li}_i^{\bullet}$ 缺陷对, 同样固定 $\text{Li}_{\text{In}}^{\bullet}$, 基于 2 个 $\text{Li}_i^{\bullet}$ 的不同位置构建了 3 种不同的晶格位: 相邻位 $\text{A}_2(\text{I}_5$ 和 $\text{I}_6)$ 、分离位 $\text{S}_2(\text{I}_4$ 和 $\text{I}_7)$ 和远离位 $\text{R}_2(\text{I}_3$ 和 $\text{I}_4)$, 如图 5c 所示。对于弗伦凯尔缺陷对 $\text{V}_{\text{Li}}'-\text{Li}_i^{\bullet}$, 也是固定 V_{Li}' , 基于不同的 $\text{Li}_i^{\bullet}$ 位置构建了 3 种不同的晶格位, 分别为 I_8 , I_9 和 I_{10} , 如图 5d 所示。然后, 分别计算这些构型的能量, 能量差也列于表 3 中。可以看到, 这 3 类缺陷对与 $\text{V}_{\text{Li}}'-\text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet}$ 的结果一致, 2 个缺陷对距离最近的结构能量最低, 随着 2 个缺陷对的距离增加, 它们之间的库仑吸引作用减弱, 从而能量升高。

在得到了各缺陷类型的低能构型后, 接下来, 根据式(15)计算了各缺陷的形成能:

$$E_f(\mu_i) = E - E_0 - n_i \mu_i \quad (15)$$

式中: E 为缺陷体系的总能; E_0 为完美晶胞的总能; n_i 为在构建缺陷类型时, 已经移除($n_i < 0$)或增加($n_i > 0$)的第 i 种元素的原子个数; μ_i 为第 i 种元素对应的化学势。

基于缺陷形成能, 根据式(16)^[50-51]可以估算中性缺陷状态 α 下的载流子浓度。

$$n(\alpha) = N_{\text{sites}} e^{[-E_f(\alpha)/k_B T]} \quad (16)$$

式中: $E_f(\alpha)$ 为缺陷形成能; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度; N_{sites} 为单位体积内的缺陷位点数量。

计算得到的形成能列于表 4 中。孤立 Li 空位的缺陷形成能最高为 4.75 eV, 而 4 类缺陷对的形成能在 0.24~0.69 eV 之间, 表明这些缺陷对都比较容易形成。另外, $\text{V}_{\text{Li}}'-\text{Li}_i^{\bullet}$ 缺陷对的形成能最低, 仅为 0.24 eV, 说明该缺陷对最容易产生。对于孤立的间隙 Li 缺陷, 计算发现, 其形成能为-1.43 eV, 表明在材料的合成过程当中, 该缺陷会自发形成。对于中性缺陷体系, 利用式(16)估算了其浓度, 也列于表 4 中。由表 4 可知, 弗伦凯尔缺陷对的浓度最高, 为 $2.06 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 接下来依次是 $\text{In}_{\text{Li}}^{\bullet}-\text{V}_{\text{Li}}'$ 、 $\text{V}_{\text{Li}}'-\text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet}$, 而 $\text{Li}_{\text{In}}^{\bullet}-\text{Li}_i^{\bullet}$ 具有最低的缺陷浓度($5.62 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$)。缺陷浓度的结果表明, 弗伦凯尔缺陷对的影响占主导, 而 Li 占 In 位的阳离子反占位缺陷的影响几乎可以忽略。

表 4 Li_3InCl_6 超胞中 6 种不同缺陷的缺陷形成能
Table 4 Defect formation energies of six different defects in Li_3InCl_6

Defect type	μ_i type	μ_i/eV	E_f/eV	$n(\alpha)/\text{cm}^{-3}$
V_{Li}'	Li	-1.91	4.75	
$\text{Li}_i^{\bullet}$	Li	-1.91	-1.43	
$\text{V}_{\text{Li}}'-\text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet}$	LiCl	-7.38	0.48	1.92×10^{13}
$\text{In}_{\text{Li}}^{\bullet}-\text{V}_{\text{Li}}'$	LiCl, InCl_3	-7.38, -12.18	0.44	8.70×10^{13}
$\text{Li}_{\text{In}}^{\bullet}-\text{Li}_i^{\bullet}$	LiInCl , InCl_3	-7.38, -12.18	0.69	5.62×10^9
$\text{V}_{\text{Li}}'-\text{Li}_i^{\bullet}$			0.24	2.06×10^{17}

2.6 Li_3InCl_6 缺陷体系的 Li 离子迁移

2.6.1 孤立 V_{Li}' 体系中的 Li 离子迁移 为了分析 V_{Li}' 对 LiInCl 电导率的影响, 从 V_{Li}' 低能结构出发, 沿着 a 、 b 和 c 方向选取了 3 条可能路径研究了 V_{Li}' 中 Li 离子迁移, 分别标记为 P1, P2 和 P3, 如图 6a 所示。对于 ab 平面内的 P1 和 P2 路径, 分别考虑了八面体-八面体(O-O)和八面体-四面体-八面体(O-T-O) 2 种迁移路径, 计算结果发现, 无论是 P1 还是 P2 路径, 沿 O-T-O 的迁移势垒(0.17~0.21 eV)都要明显小于沿 O-O 路径(0.31~0.34 eV)的, 如图 6b 和图 6c 所示, 这与以前对类似结构 LYB 的研究结果一致^[41]。所以, 为了节约计算资源, 我们后面对 Li 离子沿 c 方向的迁移仅考虑了 O-T-O 的路径。对 V_{Li}' 沿 c 方向的迁移行为, 以 In 层同层

的八面体位作为中间态, 将 Li 从位置 4 迁移到位置 2, 计算得到的迁移势垒为 0.35 eV, 如图 6d 所示。这些迁移势垒数据表明, V_{Li}' 在 ab 平面内的迁移相对容易, 沿 c 方向的迁移则由于 In 对 Li 的库仑排斥作用而变得困难, 因此, 在 V_{Li}' 体系中, Li 离子具有在 ab 平面内的二维迁移通道。然而, 由于 V_{Li}' 具有高达 4.75 eV 的缺陷形成能, 所以认为 V_{Li}' 缺陷对 LiInCl 的体相离子电导率的贡献可以忽略。

2.6.2 孤立 $\text{Li}_i^{\bullet}$ 体系中间隙 Li 的迁移 选取 I_2 结构来分析 $\text{Li}_i^{\bullet}$ 对 LiInCl 电导率的影响。考虑了 $\text{Li}_i^{\bullet}$ 在 In 层平面内, 迁移到 4g 位和近邻 2a 位 2 条路径, 分别标记为 P1 和 P2, 如图 7a 所示。同理, 每条路径分别考虑了 O-T-O 和 O-O 2 种迁移过程, 迁移势垒显示在图 7b 中。结果也与前面一致, 无论在

P1 还是 P2 路径, 沿 O-T-O 的势垒均小于沿 O-O 的, 所以在后续缺陷体系中的迁移, 仅考虑 O-T-O 路径。另外, 对于 O-T-O 的低能通路, 2 条路径的迁移势垒在 0.48~0.56 eV 之间, 均具有高的迁移势垒。如此高的迁移势垒, 是因为 Li 在迁移过程中,

需要穿过 2 个 In 之间的通道, 在过渡态时, Li 和 In 的距离最近, 受到 In 的库仑排斥最大, 因此, 势垒高。由此可见, 尽管 LInC 中间隙 Li 缺陷会自发形成, 但高达 0.48 eV 的迁移势垒说明间隙 Li 缺陷也不是 LInC 中离子导的主贡者。

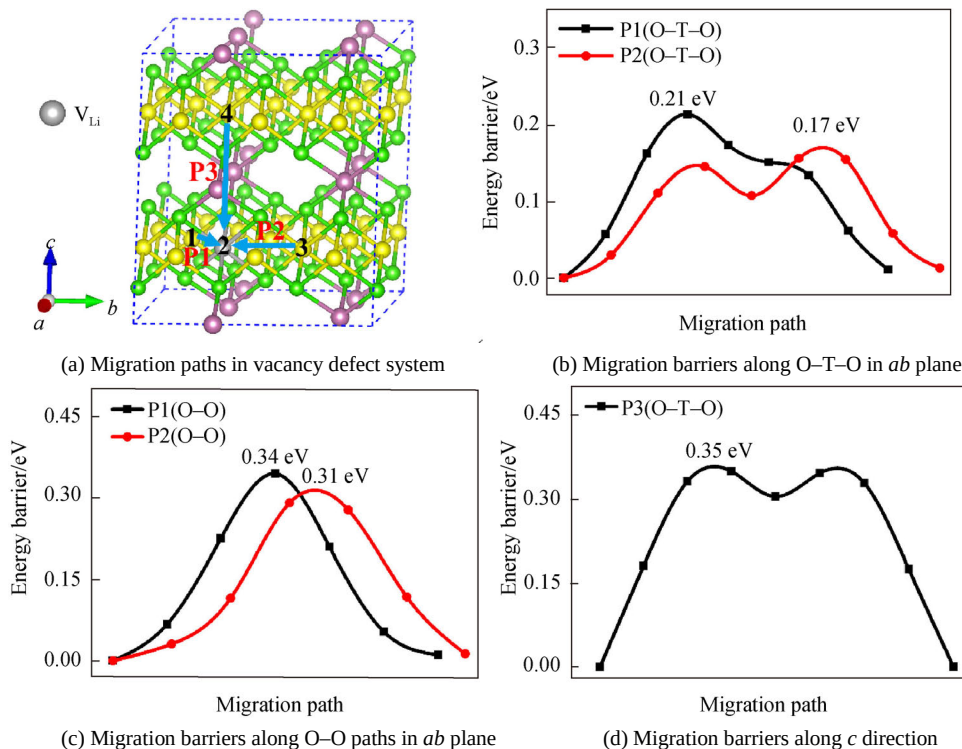


图 6 空位缺陷的迁移路径和沿 ab 平面内 O-T-O 的迁移势垒, O-O 的迁移势垒, 以及沿 c 方向上的迁移势垒

Fig. 6 Migration paths in vacancy defect system, and the migration barriers along O-T-O and O-O paths in ab plane, and the migration barrier along c direction

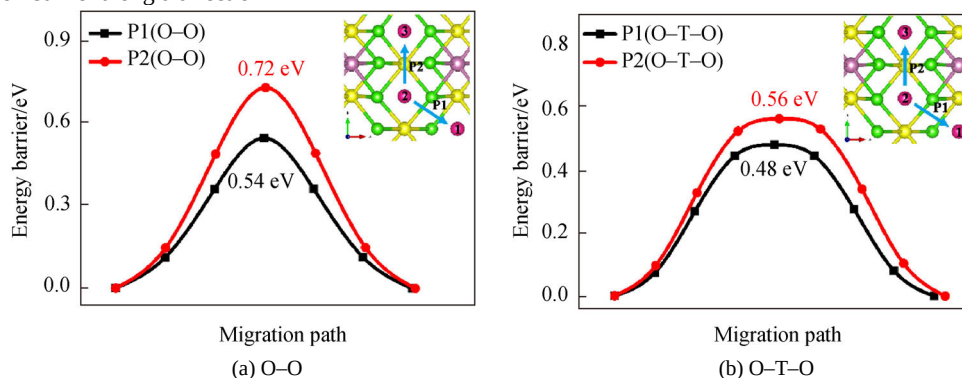


图 7 间隙 Li 缺陷体系中 Li 离子在 ab 平面以 O-O 路径和 O-T-O 路径的迁移势垒

Fig. 7 Migration potential barriers of Li ions in the Li_i^+ defect system on the ab plane via O-O pathway and O-T-O pathway

2.6.3 $V_{\text{Li}}' - V_{\text{Cl}}^*$ 缺陷对中的 V_{Li}' 迁移 为了研究 $V_{\text{Li}}' - V_{\text{Cl}}^*$ 缺陷对中 Li 离子的迁移行为, 考虑了 V_{Li}' 对体系电导率的影响。为了评估 V_{Li}' 对体系电导率的贡献, 需要获得 V_{Cl}^* 缺陷周围 V_{Li}' 的迁移信息, 为此首先在 ab 平面内 2 个附近的 Cl 空位周围的 Li 空位创建了一个可能的低能迁移路径, 如图 8a 所示。Li 空位在 LInC 晶格中的迁移遵循与相邻 Li^+ 交换位置

的路径, V_{Li}' 在四步迁移后移动到周期图像, 即 V_{Li}' 的迁移路径如下: 初态 (N_1 , Initial) $\rightarrow N_2 \rightarrow N_3 \rightarrow N_4 \rightarrow$ 终态 (Final)。对应的迁移势垒为 0.34 eV, 如图 8b 所示。迁移数据表明, V_{Cl}^* 对 V_{Li}' 的束缚作用相对较弱, 使得 V_{Li}' 能够较为容易地离开晶格位点。结合上述 $V_{\text{Li}}' - V_{\text{Cl}}^*$ 体系 0.48 eV 的缺陷形成能发现, $V_{\text{Li}}' - V_{\text{Cl}}^*$ 缺陷对 LInC 的体相离子电导率的贡献不可忽略。

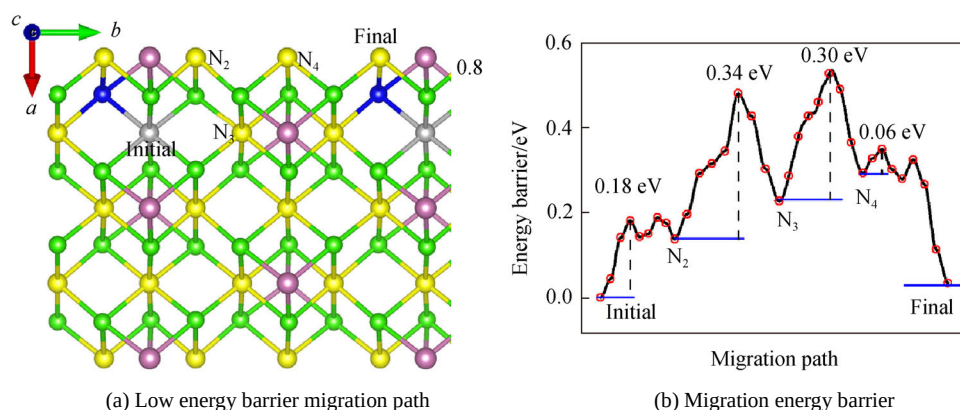


图 8 V_{Li} 在 $\text{V}_{\text{Li}} - \text{V}_{\text{Cl}}$ 缺陷中的低势垒迁移路径和迁移势垒
Fig. 8 Low energy barrier migration path of V_{Li} and the corresponding migration energy barrier in $\text{V}_{\text{Li}} - \text{V}_{\text{Cl}}$ system

2.6.4 $\text{In}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet} - \text{V}_{\text{Li}}$ 缺陷对中 V_{Li} 的迁移 与 $\text{V}_{\text{Li}} - \text{V}_{\text{Cl}}$ 缺陷体系类似, 低能结构 A1 中的 V_{Li} 被选为初始位置, 设计了一条迁移路径。为简化迁移过程, 固定 2 个 V_{Li} 中的一个(图 9a 中的 V_3), 另一个 V_{Li} 在体相中进行迁移, 如图 9a 所示。具体而言, 第 2 个 V_{Li} 在 $\text{In}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet}$ 周围按照以下路径迁移: 初态 (A_1) $\rightarrow \text{V}_4 \rightarrow \text{V}_5 \rightarrow$ 末态 (A_1)。该路径对应的迁移势垒为 0.28 eV, 如图 9b 所示。该迁移势垒较 $\text{V}_{\text{Li}} - \text{V}_{\text{Cl}}$ 缺陷类型的 V_{Li}

的迁移势垒更低, 而且其缺陷形成能(0.44 eV)也低于 $\text{V}_{\text{Li}} - \text{V}_{\text{Cl}}$ 体系, 表明 $\text{In}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet} - \text{V}_{\text{Li}}$ 缺陷对 LiInCl_6 的离子导的贡献不可忽略, 而且要大于 $\text{V}_{\text{Li}} - \text{V}_{\text{Cl}}$ 的贡献。

2.6.5 $\text{Li}_i^{\bullet}$ 在 $\text{Li}_{\text{In}}^{\bullet} - \text{Li}_i^{\bullet}$ 缺陷对情况下的迁移 当锂占据 In 位时, 为维持电荷中性, 会形成 2 个锂间隙位。为便于分析锂间隙位的迁移过程, 固定其中一个锂间隙位, 使另一个在体相中迁移, 如图 10a 所示。研究发现, 锂间隙位在围绕 In 的锂周围迁

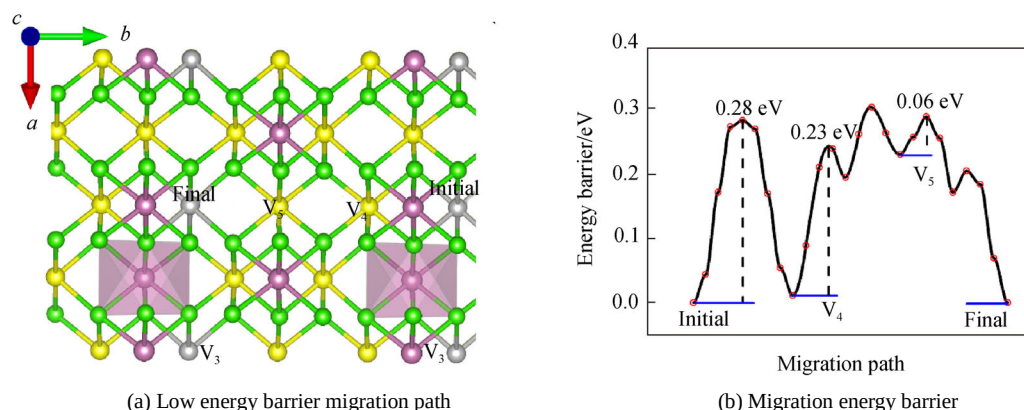


图 9 V_{Li} 在 $\text{In}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet} - \text{V}_{\text{Li}}$ 缺陷中的低势垒迁移路径和对应的迁移势垒

Fig. 9 Low energy barrier migration path of V_{Li} and the corresponding migration energy barrier in $\text{In}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet} - \text{V}_{\text{Li}}$ defect pair system

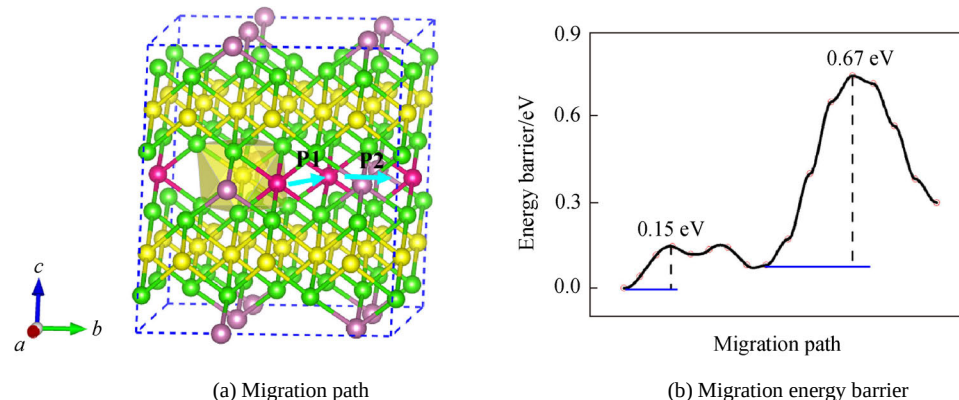


图 10 $\text{Li}_i^{\bullet}$ 在 $\text{Li}_{\text{In}}^{\bullet} - \text{Li}_i^{\bullet}$ 中的迁移路径和迁移势垒

Fig. 10 Migration path and migration barrier of $\text{Li}_i^{\bullet}$ in $\text{Li}_{\text{In}}^{\bullet} - \text{Li}_i^{\bullet}$ system

移时, 迁移势垒较小, 仅为 0.15 eV。然而, 要形成一条完整的迁移路径, 锂间隙位必须穿过 2 个 In 之间, 此时势垒显著增大, 达到 0.67 eV, 如图 10b 所示。In 对 Li 的库伦排斥是导致 Li 无法穿过该区域的原因。因此, $\text{Li}_{\text{In}}^+ - \text{Li}_i^+$ 对 LInC 的电导率的贡献较小。

2.6.6 $\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^+$ 缺陷对中 Li 离子的迁移 $\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^+$ 缺陷对包含 2 种载流子: 与 Li 同层的锂空位和与 In 同层的锂间隙位。分别对这 2 种载流子进行分析。对于锂空位的迁移, 固定锂间隙位后, 在体相中确定

了一条可能的迁移路径: 初态(F_1) $\rightarrow F_2 \rightarrow F_3 \rightarrow F_4 \rightarrow$ 终态, 如图 11a 所示。该路径对应的迁移势垒为 0.26 eV, 如图 11b 所示。对于锂间隙位, 固定锂空位后, 确定了锂间隙位可能的迁移方向, 如图 11c 所示。其对应的迁移势垒显示在图 11d 中, 高达 0.44 eV 的迁移势垒表明, Li 在 In 层中的迁移极为困难。因此, 对于弗伦凯尔缺陷对类型, 锂空位对锂离子迁移的贡献最大。并且, 结合其低的形成能(0.24 eV), 可以发现, $\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^+$ 缺陷对 LInC 的电导率贡献最大, 应该是该材料产生高离子电导率的主因。

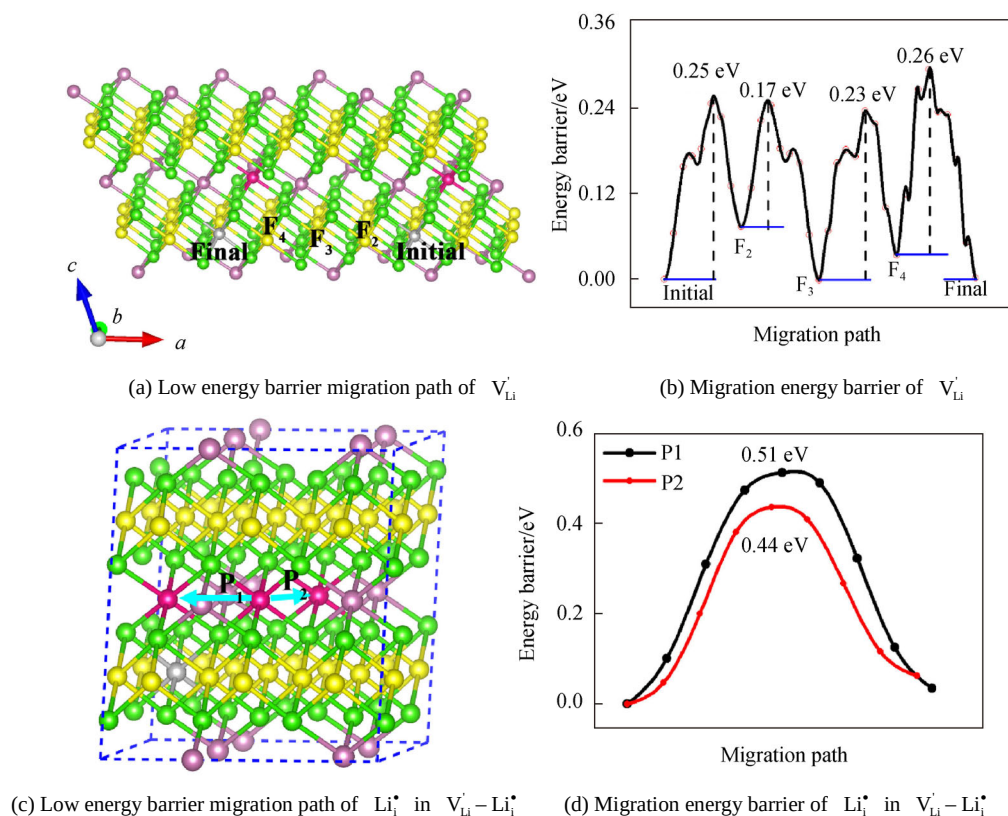


图 11 V_{Li}' 和 Li_i^+ 在 $\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^+$ 缺陷的中低势垒迁移路径, V_{Li}' 和 Li_i^+ 的迁移势垒
Fig. 11 Low energy barrier migration path of V_{Li}' and Li_i^+ in $\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^+$, and migration barrier of V_{Li}' and Li_i^+

3 结论

利用第一性原理计算方法系统研究了 LInC 的基本特性和 Li 离子迁移机理。结果表明, Li_3InCl_6 有着 4.71 eV 的宽带隙, 证实了其具有高的理论电化学窗口, 并且具有较小的弹性模量及较大的 Pugh 比(B/G), 进一步证实了其良好的力学稳定性和延展性。

通过对 LInC 的缺陷类型及各缺陷下 Li 离子的迁移机理研究发现, 一方面, 孤立的 Li_i^+ 有着 -1.43 eV 最低的形成能, 从能量的角度表明其能自发形成,

$\text{V}_{\text{Li}}' - \text{V}_{\text{Cl}}'$ 、 $\text{In}_{\text{Li}}^{2+} - \text{V}_{\text{Li}}'$ 、 $\text{Li}_{\text{In}}^{2+} - \text{Li}_i^+$ 和 $\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^+$ 四种缺陷对的形成能在 0.24~0.69 eV 之间, 如此低的形成能表明这些缺陷对都可能形成, 并且有着 0.24 eV 形成能的 $\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^+$ 弗伦凯尔缺陷对, 是 4 种中性缺陷体系中最易形成的。另一方面, 通过 Li 离子的迁移势垒计算发现, 尽管间隙 Li 有着最高的缺陷浓度, 但其高达 0.48 eV 的迁移势垒, 表明了其对 LInC 离子电导率的贡献可以忽略。 $\text{V}_{\text{Li}}' - \text{Li}_i^+$ 缺陷对中 Li 空位低至 0.26 eV 的迁移势垒, 证实了其是 LInC 中主导的缺陷类型, 而 Li 空位是其高体相电导率的主导载流子。

参考文献:

- [1] YU R, BAO J J, CHEN T T, et al. Solid polymer electrolyte based on thermoplastic polyurethane and its application in all-solid-state lithium ion batteries[J]. *Solid State Ion*, 2017, 309: 15–21.
- [2] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4303–4417.
- [3] YU R, DU Q X, ZOU B K, et al. Synthesis and characterization of perovskite-type $(\text{Li}, \text{Sr})(\text{Zr}, \text{Nb})\text{O}_3$ quaternary solid electrolyte for all-solid-state batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 306: 623–629.
- [4] RANDAU S, WEBER D, KÖTZ O, et al. Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries[J]. *Nat Energy*, 2018, 5: 259–270.
- [5] 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.
- [6] WU F X, MAIER J, YU Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(5): 1569–1614.
- [7] INAGUMA Y, CHEN L Q, ITOH M, et al. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate[J]. *Solid State Commun*, 1993, 86(10): 689–693.
- [8] CHEN R J, LIANG W, ZHANG H Q, et al. Preparation and performance of novel LLTO thin film electrolytes for thin film lithium batteries[J]. *Chin Sci Bull*, 2012, 57(32): 4199–4204.
- [9] GOODENOUGH J B, HONG H Y, KAFALAS J A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures[J]. *Mater Res Bull*, 1976, 11(2): 203–220.
- [10] SUBRAMANIAN M A, SUBRAMANIAN R, CLEARFIELD A. Lithium ion conductors in the system $\text{AB}(\text{IV})_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}$ and Hf)[J]. *Solid State Ion*, 1986, 18: 562–569.
- [11] HONG H Y. Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors[J]. *Mater Res Bull*, 1978, 13(2): 117–124.
- [12] MURUGAN R, THANGADURAI V, WEPPNER W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(41): 7778–7781.
- [13] KANNO R, MURAYAMA M. Lithium ionic conductor thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ system[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(7): A742.
- [14] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- [15] WEBER D, SENYSHYN A, WELDELT 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: 5905–5915.
- [16] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(4): 755–758.
- [17] KRAFT M A, CULVER S P, CALDERON M, et al. Influence of lattice polarizability on the ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(31): 10909–10918.
- [18] BERNUY-LOPEZ C, MANALASTAS W Jr, LOPEZ DEL AMO J M, et al. Atmosphere controlled processing of Ga-substituted garnets for high Li-ion conductivity ceramics[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(12): 3610–3617.
- [19] HAN F D, ZHU Y Z, HE X F, et al. Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(8): 1501590.
- [20] ASANO T, SAKAI A, OUCHI S, et al. Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(44): e1803075.
- [21] LIU B, WANG D, AVDEEV M, et al. High-throughput computational screening of Li-containing fluorides for battery cathode coatings[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(2): 948–957.
- [22] PARK K H, KAUP K, ASSOUD A, et al. High-voltage superionic halide solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(2): 533–539.
- [23] KIM S Y, KAUP K, PARK K H, et al. Lithium ytterbium-based halide solid electrolytes for high voltage all-solid-state batteries[J]. *ACS Mater Lett*, 2021, 3(7): 930–938.
- [24] HELM B, SCHLEM R, WANKMILLER B, et al. Exploring aliovalent substitutions in the lithium halide superionic conductor $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$)[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(12): 4773–4782.
- [25] SHI X M, ZENG Z C, ZHANG H T, et al. Gram-scale synthesis of nanosized Li_3HoBr_6 solid electrolyte for all-solid-state Li–Se battery[J]. *Small Meth*, 2021, 5(11): 2101002.
- [26] LI X N, LIANG J W, CHEN N, et al. Water-mediated synthesis of a superionic halide solid electrolyte[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(46): 16427–16432.
- [27] LI X N, LIANG J W, LUO J, et al. Air-stable Li_3InCl_6 electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(9): 2665–2671.
- [28] WANG C H, LIANG J W, LUO J, et al. A universal wet-chemistry synthesis of solid-state halide electrolytes for all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(37): eabh1896.
- [29] WANG K, REN Q Y, GU Z Q, et al. A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 4410.
- [30] 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.
- [31] PERDEW J P, ERNZERHOF M, BURKE K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations[J]. *J Chem Phys*, 1996, 105(22): 9982–9985.
- [32] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [33] KRUKAU A V, VYDROV O A, IZMAYLOV A F, et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals[J]. *J Chem Phys*, 2006, 125(22): 224106.
- [34] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. 2000, 113(22): 9978–9985.
- [35] 冯昊亮, 王飞, 周星, 等. 固态电解质与电极界面的稳定性[J]. *物理学报*, 2020, 69(22): 228206.
- FENG Wuliang, WANG Fei, ZHOU Xing, et al. *Acta Phys Sin*, 2020, 69(22): 228206.
- [36] 拱越, 谷林. 全固态电池中界面的结构演化和物质转运[J]. *物理学报*, 2020, 69(22): 226801.
- GONG Yue, GU Lin. *Acta Phys Sin*, 2020, 69(22): 226801.
- [37] BECKSTEIN O, KLEPEIS J E, HART G L W, et al. First-principles elastic constants and electronic structure of $\alpha\text{-Pt}_2\text{Si}$ and PtSi [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(13): 134112.
- [38] BORN M. On the stability of crystal lattices. I[J]. *Math Proc Camb Phil Soc*, 1940, 36(2): 160–172.
- [39] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, et al. Crystal structures and elastic

- properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(5): 054115.
- [40] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. *Proc Phys Soc A*, 1952, 65(5): 349–354.
- [41] QIU J H, WU M S, LUO W W, et al. Insights into bulk properties and transport mechanisms in new ternary halide solid electrolytes: First-principles calculations[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(42): 23510–23520.
- [42] WU M S, XU B, LEI X L, et al. Bulk properties and transport mechanisms of a solid state antiperovskite Li-ion conductor Li_3OCl : Insights from first principles calculations[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(3): 1150–1160.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] MORELLI D T, SLACK G A. High lattice thermal conductivity solids[M]//*High Thermal Conductivity Materials*. New York: Springer-Verlag, 2006: 37–68.
- [47] MORELLI D T, HEREMANS J P. Thermal conductivity of germanium, silicon, and carbon nitrides[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(27): 5126–5128.
- [48] MORELLI D T, JOVOVIC V, HEREMANS J P. Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I-V-VI2 semiconductors[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(3): 035901.
- [49] FENG J, XIAO B, WAN C L, et al. Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ and Gd) pyrochlore[J]. *Acta Mater*, 2011, 59(4): 1742–1760.
- [50] VAN DE WALLE C G, NEUGEBAUER J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(8): 3851–3879.
- [51] FREYSOLDT C, GRABOWSKI B, HICKEL T, et al. First-principles calculations for point defects in solids[J]. *Rev Mod Phys*, 2014, 86(1): 253–305.

First-Principles Study on Basic Properties and Li-Ion Migration Mechanism of Halide Solid Electrolyte Li_3InCl_6

QIU Jiahao¹, SU Lei¹, ZHANG Jiaying¹, WU Musheng^{1,2}, SUN Baozhen¹, OUYANG Chuying^{1,2}

(1. School of Physics and Communication Electronics, Computational Materials Physics Laboratory, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China; 2. 21C Innovation Laboratory, Contemporary Amperex Technology Ltd.(21C LAB), Ningde 352100, Fujian, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium-ion batteries are currently the most widely used secondary batteries, extensively applied in electric vehicles, laptops, and smartphones. However, commercial lithium-ion batteries generally use flammable organic solvents, which pose safety issues such as leakage and self-ignition. As the demand for higher energy density grows in fields like aerospace and electric vehicles, the existing commercial lithium-ion batteries cannot available. All-solid-state lithium-ion batteries (ASSLBs) with a high energy density and a good safety become one of the ideal alternatives to address the issues of the existing lithium-ion batteries. However, the bottleneck for ASSLB applications is the lack of solid electrolyte (SE) materials with a high ionic conductivity and a good stability simultaneously. Recently, a novel class of revived ternary halide SEs represented by Li_3InCl_6 (LInC) has attracted much attention due to their high room temperature ionic conductivity, high oxidative stability, compatibility with high voltage cathodes, and particularly high humidity stability. However, there are still some application-related issues regarding LIC that remain unclear, such as mechanical and thermal properties, especially the Li-ion migration mechanisms. First-principles calculations can reveal the underlying mechanisms in an atomic scale, compared to experimental methods. This paper was to evaluate the fundamental physical properties required for LInC as a SE material and reveal the main factors for high ionic conductivity, thus providing methods for the improvement and application of LIC SE. The geometric and electric structure, mechanical and thermal properties, defect chemistry, and Li-ion migration mechanism of LIC were investigated, and the findings indicated that LIC could be used as a promising SE material for ASSLBs.

Methods In this work, all the calculations were performed by first-principles methods based on density functional theory (DFT) implementing in a software named VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). The interaction between ion cores and valence electrons was described by Projector-Augmented Wave (PAW) with a plane wave cutoff energy of 640 eV. The exchange-correlation functional was described by the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional within the Generalized Gradient Approximation (GGA). During geometry relaxation, the numerical integration over the Brillouin zone was performed by the Monkhorst-Pack method with a k -point grid of $3\times 2\times 3$; for electronic structure calculations, the grid is $5\times 3\times 5$, and a Gaussian smearing was applied to the Fermi level with a width of 0.2 eV. The electronic structure and band structure of the system were calculated by hybrid density functionals based on the Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) method. All atoms within the unit cell were fully relaxed with a convergence criterion of 10^{-5} eV/atom, and the interatomic forces were less than 0.01 eV/Å. In addition, for the calculation of defects and Li ion migration barriers, a supercell of $2\times 1\times 2$ was also constructed, containing 24 Li, 8 In, and 48 Cl atoms. The Climb Image Nudged Elastic Band

(CI-NEB) method was used to search for the migration path of Li^+ and to calculate the migration barrier.

Results and discussion We modeled LiInCl_6 crystal based on the XRD experimental data. LiInCl_6 unit cell with $C2/m$ space group exhibits the lattice constants (*i.e.*, $a = 6.63 \text{ \AA}$, $b = 11.34 \text{ \AA}$, $c = 6.46 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, and $\beta = 112.0^\circ$), which are in good agreement with the experimental data. All Cl atoms fully occupy the 4i and 8j Wyckoff sites, In atoms partially occupy the 4g site within the plane (001), and Li atoms fully occupy the 4h and 2d sites within the plane (002). The band structure illustrates LiInCl_6 with a bandgap of 4.71 eV, indicating a great theoretical electrochemical window. Furthermore, DFT calculations demonstrate that LiInCl_6 possesses low elastic moduli with $B=14.71 \text{ GPa}$, $G=7.05 \text{ GPa}$, and $E=18.24 \text{ GPa}$, which is smaller than those of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) and Li_3YCl_6 (LYC), and exhibits a high Pugh ratio (*i.e.*, $B/G=2.09$), indicating its favorable mechanical properties and ductility. LiInCl_6 can be suitable as a solid electrolyte for all-solid-state batteries. The defect chemistry and Li-ion migration of LiInCl_6 show that although isolated Li_i^+ with a formation energy of -1.43 eV can form spontaneously, Li_i^+ migration barriers as high as 0.48 eV indicates that the contribution of Li_i^+ to the conductivity of LiInCl_6 is negligible. Similarly, despite presenting a low migration barrier of 0.17 eV in *ab* plane, isolated V_{Li}^+ has a high formation energy of 4.75 eV , indicating a negligible contribution to conductivity of bulk LiInCl_6 . For four considered neutral defect pairs, the defect formation energies and Li-ion migration barriers follow an order of $\text{V}_{\text{Li}}^+ - \text{Li}_i^+$ (0.24 eV) < $\text{In}_{\text{Li}}^{2+} - \text{V}_{\text{Li}}^+$ (0.44 eV) < $\text{V}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Cl}}^-$ (0.48 eV) < $\text{Li}_{\text{In}}^{2+} - \text{Li}_i^+$ (0.69 eV) and $\text{V}_{\text{Li}}^+ - \text{Li}_i^+$ (0.26 eV) < $\text{In}_{\text{Li}}^{2+} - \text{V}_{\text{Li}}^+$ (0.28 eV) < $\text{V}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Cl}}^-$ (0.34 eV) < $\text{Li}_{\text{In}}^{2+} - \text{Li}_i^+$ (0.67 eV), respectively. The results indicate that Frenkel defect pair $\text{V}_{\text{Li}}^+ - \text{Li}_i^+$ is the dominant defect type, playing a critical role in the high ionic conductivity of LiInCl_6 . The contribution of $\text{In}_{\text{Li}}^{2+} - \text{V}_{\text{Li}}^+$ and $\text{V}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Cl}}^-$ defect pairs to the ionic conductivity of LiInCl_6 bulk is also not negligible. This work provides valuable insights for evaluating LiInCl_6 as SE material, and elucidates some dominant factors for a high ionic conductivity of LiInCl_6 .

Conclusions This work systematically investigated the basic properties and Li-ion migration mechanisms of LiInCl_6 by first-principles calculation methods. The results showed that LiInCl_6 had high theoretical electrochemical window as well as good mechanical property and ductility. Furthermore, the $\text{V}_{\text{Li}}^+ - \text{Li}_i^+$ Frenkel defect pair with the low formation energy of 0.24 eV presented a low V_{Li}^+ migration barrier of 0.26 eV , confirming that it could be the dominant defect type in LiInCl_6 , and Li vacancies were the predominant carriers in LiInCl_6 bulk. The findings of this work could provide a theoretical basis for the modification and application of LiInCl_6 materials.

Keywords all-solid-state lithium-ion batteries; halide solid electrolytes; physical property; migration mechanism; first-principles calculations