

协同输运增强离子输运性能：以榧石型硅酸铌锂为例

李 燊¹, 邹喆义¹, 何 冰², 施思齐^{3,4}

(1. 湘潭大学材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411105; 2. 上海大学计算机工程与科学学院, 上海 200444;
3. 上海大学核电关键材料全国重点实验室&材料科学与工程学院, 上海 200444; 4. 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444)

摘 要: 固态锂电池因其高能量密度和安全性被视为传统锂离子电池的重要替代方案, 而开发高离子电导率的固体电解质是实现其应用的关键。榧石型 LiTaSiO_5 是一种新型氧化物固体电解质, 通过 Ta^{5+} 位掺 Zr^{4+} 可引入过量锂离子, 促进协同输运, 进而显著提升电导率。然而, 其中的锂离子分布、协同输运与离子输运性能之间的关系仍需深入探究。本工作基于第一性原理分子动力学(AIMD)模拟, 研究了 $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{SiO}_5$ ($x = 0, 0.125$) 体系的离子输运性质。结果表明, LiTaSiO_5 中的锂离子传输呈现各向异性, 主要沿[101]方向的 $\text{It2-Li1/It4-It7-It3-It7-Li1/It4-It2}$ 通道进行传输。 Zr 掺杂后, 锂离子浓度增加, 锂离子在高位(It2/It3)的占据率增加, 锂离子分布更无序, 构型熵增大。这种锂离子分布促进了低能垒协同跳跃, 使体系协同跳跃率增加, 总激活能降低, 同时扩散系数明显增大。本工作从原子尺度揭示了锂离子分布、协同输运以及离子输运性能之间的关联规律, 为具有高离子电导率的固体电解质设计提供了理论依据。

关键词: 氧化物固体电解质; 构型熵; 协同输运; 分子动力学

中图分类号: TM912; TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1929-09

网络出版时间: 2025-06-24



固态锂电池作为传统锂离子电池最具前景的替代方案之一, 兼具高能量密度和安全性优势^[1-4]。开发具有高离子电导率的固体电解质材料是全固态锂电池的研究重点^[5-6]。由于锂离子在固体电解质中的传输速度直接决定了电池的实际能量密度和倍率性能, 深入理解并调控其输运特性具有重要意义^[7-8]。

固体电解质中锂离子的输运机制可分为单离子输运(包含空位机制及直接间隙机制)以及多个离子协同输运^[5]。多个离子协同输运能显著降低扩散能垒。2012 年, 施思齐等^[9]报道了在 Li_2CO_3 中, 间隙锂离子与晶格锂离子的协同输运相较于单个晶格锂离子输运的能垒更低。2015 年, Lang 等^[10]发现在 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中也存在类似现象, 即引入的间隙锂离子与晶格锂离子协同输运能有效降低能垒。2017 年, He 等^[11]进一步揭示, 锂离子之间的库仑作用及其在高/低位上的特定分布是协同输运降低能垒的原因。2020 年, Hu 等^[12]还发现除了同种传导离子

协同输运现象以外, 在一些特定电极材料中还存在异种传导离子协同输运的现象。例如, 藉由钠离子与锌离子的协同输运, $\text{ZnNaV}_2(\text{PO}_4)_3$ 可以作为水系锌离子电池的正极材料^[12]。至此, 促进离子协同输运成为了开发具有高离子电导率固体电解质或设计新型电极材料的重要准则^[11-15]。

榧石型硅酸铌锂(LiTaSiO_5)是一种新型氧化物固体电解质。2017 年, He 等^[11]通过第一性原理分子动力学(AIMD)模拟发现虽然 LiTaSiO_5 纯体系离子电导率偏低, 但是通过 Ta^{5+} 位掺 Zr^{4+} 可在体系中引入额外的锂离子, 并且额外的离子会占据在能量较高的间隙位, 以此促进低能垒的协同输运, 进而有效提升其离子电导率。2019 年, 他们通过实验测得 $\text{Li}_{1.125}\text{Ta}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{SiO}_5$ 室温离子电导率为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[16], 验证了上述 AIMD 模拟结果。同年, Wang 等^[17]也发现 Ta^{5+} 位掺 Zr^{4+} 引入额外的锂离子能促进低能垒的协同输运, 并通过实验测得

收稿日期: 2025-04-30。 修订日期: 2025-05-15。

基金项目: 国家自然科学基金(52102313, 92472207); 湖南省自然科学基金(2023JJ40635); 湖南省研究生科研创新项目(QL20230150)。

第一作者: 李 燊(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 邹喆义(1990—), 男, 博士;

施思齐(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-04-30. Revised date: 2025-05-15.

First author: LI Shen (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 202221551497@smail.xtu.edu.cn

Correspondent author: ZOU Zheyi (1990—), male, Ph.D.

SHI Siqi (1978—), male, Ph.D, Professor.

E-mail: zyzou@xtu.edu.cn; sqshi@shu.edu.cn

$\text{Li}_{1.1}\text{Ta}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{SiO}_5$ 室温离子电导率可达 $2.97 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。2022 年, Jun 等^[18]指出 LiTaSiO_5 的框架结构由 TaO_6 八面体以及 SiO_4 四面体顶角相连构成, 具有这种顶角相连框架结构的固体电解质可以通过引入过量锂离子诱导协同输运。尽管这些研究均证实了协同输运对 LiTaSiO_5 离子输运性能提升的重要作用, 但锂离子分布、协同输运以及离子输运性能之间的关系仍有待阐明。

目前, 通过 AIMD 模拟可获取离子运动轨迹^[19]、van Hove 关联函数^[20]、Haven ratio 相关因子^[11]以及协同跳跃率^[21]等参量以刻画锂离子的协同输运现象。AIMD 模拟过程中每一时刻的结构输出为一系列的结构快照, 可直观地显示整个模拟过程中锂离子运动轨迹。通过观察锂离子运动轨迹, 可以直观看出锂离子是否存在协同输运。van Hove 关联函数的 $G_{\text{distinct}}(r, t)$ 部分描述了在一定时间 t 内其他锂离子跳跃到距离标定锂离子位置 r 处的概率, 若在短时间内 ($t = 1 \text{ ps}$) 其他锂离子跳跃到标定锂离子位置 ($r = 0$) 概率较高意味着发生了协同输运^[22]。Haven ratio 相关因子定义为示踪扩散系数 D^* 与电荷扩散系数 D^o 之比。若 Haven ratio 相关因子等于 1, 则锂离子之间无相互作用, 不存在锂离子协同输运; 若 Haven ratio 相关因子不等于 1, 则锂离子之间存在相互作用, 存在锂离子协同输运。虽然离子运动轨迹、van Hove 关联函数、Haven ratio 相关因子等参量能够定性描述锂离子协同输运, 但是无法准确定量协同输运程度^[22–23]。2018 年, De Klerk 等^[21]认为如果 2 个不同锂离子发生的跳跃事件之间存在时间及空间关联性, 则这 2 次跳跃事件为协同跳跃。在一定时间内, 协同跳跃数与总跳跃数的比值即为协同跳跃率, 协同跳跃率越高意味着协同输运程度越强。2019 年, 施思齐等^[24–25]通过将晶体结构划分为若干无相互交叠的氧配位多面体以表示相应的锂离子 Wyckoff 位置, 进而能准确统计出 AIMD 模拟过程中所有的锂离子跳跃事件, 使得利用协同跳跃率定量锂离子协同输运程度成为可能。

基于此, 本工作采用 AIMD 模拟研究具有榍石结构的 $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{SiO}_5$ ($x = 0, 0.125$) 体系中锂离子可占据位置以及锂离子输运通道, 并重点探讨锂离子分布、协同输运程度与离子输运性能之间的关系。

1 方法

1.1 第一性原理分子动力学模拟

第一性原理分子动力学(AIMD)模拟采用 VASP

软件包^[26]进行。采用 PAW 赝势^[27], PBE 交换关联泛函^[28]。榍石型 LiTaSiO_5 晶体结构来源于 ICSD 数据库^[29], ICSD 编号为 39648^[30]。 LiTaSiO_5 在室温下是单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 空间群号为 14。1 个 LiTaSiO_5 晶胞中包含 4 个 LiTaSiO_5 分子式, 共 32 个原子。其晶胞晶格参数为 $a = 7.396 \text{ \AA}$, $b = 7.930 \text{ \AA}$, $c = 7.444 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 119.18^\circ$ 。为了排除周期性边界条件对于锂离子扩散的影响, AIMD 模拟初始结构采用了 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞, 共包含 32 个 LiTaSiO_5 分子式, 共 256 个原子。在结构弛豫计算过程中, 晶格参数以及原子位置得到了完全弛豫, 电子自洽的能量收敛标准为 $1 \times 10^{-4} \text{ eV/超胞}$, 原子受力的收敛标准为 $0.02 \text{ eV/\AA}$ 。Zr 掺杂体系 $\text{Li}_{1.125}\text{Ta}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{SiO}_5$ 通过用 4 个 Zr^{4+} 取代 4 个 Ta^{5+} 并补偿 4 个 Li^+ 以保持正负电荷平衡。其基态结构的确定过程如下: 首先, 基于原始的 LiTaSiO_5 晶胞, 通过单原子取代方式构建 Zr 掺杂晶胞构型, 即在单个 LiTaSiO_5 晶胞中通过 1 个 Zr^{4+} 取代 1 个 Ta^{5+} , 同时引入 1 个 Li^+ 进行电荷补偿。通过考虑所有可能的掺杂位点组合并进行总能计算, 最终确定能量最低的构型作为 Zr 掺杂晶胞的基态结构; 随后, 采用 4 个 Zr 掺杂晶胞与 4 个 LiTaSiO_5 晶胞共同构建 $2 \times 2 \times 2$ 的 Zr 掺杂超胞, 通过考虑所有可能的排布组合并进行总能计算, 最终确定能量最低的超胞构型作为 Zr 掺杂体系 $\text{Li}_{1.125}\text{Ta}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{SiO}_5$ 的基态结构。为了探究锂离子在 LiTaSiO_5 晶格中的扩散性质, 在 4 个温度条件下 (800、1000、1200、1400 K) 进行了 AIMD 模拟。为了提高 AIMD 模拟效率, 平面波截断能设置为 400 eV, 并采用单 K 点进行布里渊区采样。AIMD 模拟的时间步长设定为 2 fs。模拟过程先从 100 K 在 2 ps 内升温至研究温度, 并在该研究温度下保温 20 ps。保温过程采用 NVT 系综, 并通过 Nosé-Hoover 恒温器控制温度^[31–32]。

1.2 锂离子可占据位置分析

锂离子可占据位置分析是通过本课题组开发的 CCNB 程序^[33]中基于 Voronoi 分解的晶体结构几何分析(CAVD)模块^[34]以及键价位能计算(BVSE)模块实现。首先, 基于研究对象的晶体学信息文件(CIF), 通过 CAVD 模块可以得到研究对象晶体结构中所有的锂离子可占据位置。其次, 设置半径阈值为 0.5~1.2 Å, 筛选掉半径过大或者过小的间隙, 并将空间上相邻或发生重叠的间隙簇合并为一个新的间隙; 设置一定能量阈值, 通过 BVSE 计算, 筛选掉 BVSE 能量过大的间隙。最后, 对简化后的间隙进

行重新命名, 并通过连接相邻间隙来构建离子输运通道网络。

1.3 离子跳跃分析

基于 AIMD 模拟数据的离子跳跃分析是通过本课题组自编 Python 程序实现的^[25]。通过该程序可以得到锂离子在各位置占据率、锂离子在各基元通道中的跳跃率以及协同跳跃率等信息。具体分析过程如下:

1) 占位分析。典型的无机晶态固体电解质的晶体结构可由传导离子、骨架阳离子以及骨架阴离子构成^[35]。如果在 AIMD 模拟过程中, 骨架阳离子和骨架阴离子只在平衡位置振动, 说明该体系中骨架结构是稳定的, 因此锂离子在传导过程中所属的位置可以通过配位骨架阴离子来标定^[36]。对于 LiTaSiO₅ 体系, Ta⁵⁺和 Si⁴⁺是骨架阳离子, O²⁻是骨架阴离子, 它们在 AIMD 模拟过程中只在平衡位置振动。说明该体系中骨架结构是稳定的, 因此锂离子在传导过程中所属的位置可以通过配位氧离子来标定。依据锂离子可占据位置的氧配位环境构建氧配位多面体。1 个锂离子可占据位置对应 1 个氧配位多面体。在 AIMD 模拟过程中, 如果锂离子存在于该多面体所围成的空间中, 表示该锂离子占据在该多面体对应的位置。通过统计每一个时刻锂离子的占据位置, 就可以得到任意锂离子占位随时间的演化过程, 进而得到锂离子在各位置占据率。

2) 跳跃分析。在 AIMD 模拟过程中, 在某一时刻如果锂离子从 1 个氧配位多面体移动到了另 1 个氧配位多面体, 表示锂离子在该时刻发生了一次跳跃。通过统计在一定 AIMD 模拟时间内, 锂离子在各基元通道中的跳跃总数, 可以得到锂离子在不同位置之间的跳跃情况。定义锂离子在某基元通道中的跳跃率为单位时间内锂离子在该基元通道中的跳跃数。基元通道的跳跃率越高, 锂离子越倾向于在该通道中跳跃。据此可以分析 LiTaSiO₅ 体系中的最适锂离子输运通道。

3) 协同跳跃分析。若 2 个不同的锂离子分别发生了一次跳跃, 则可以通过这 2 次跳跃发生的相对时间和位置来判断 2 次跳跃是否存在时间-空间关联性。其中, 时间关联性的判据为锂离子的 1 个振动周期, 空间关联性的判据为晶体结构中最近邻锂离子之间的距离^[21]。如果 2 次跳跃事件既满足时间判据, 又满足空间判据, 则 2 次跳跃事件可定义为协同跳跃事件(correlated jumps); 如果一次跳跃事件与其他所有跳跃事件不存在时间-空间关联性, 则该

次跳跃为非协同跳跃(uncorrelated jumps)或单离子跳跃(single ion jump)。在一定时间内, 协同跳跃数与总跳跃数的比值即为协同跳跃率, 协同跳跃率越高意味着协同输运程度越强。

1.4 扩散分析

基于 AIMD 模拟数据的扩散分析同样是通过本课题组自编 Python 程序实现的。首先, 通过追踪锂离子在 AIMD 模拟过程中每一个时间步的坐标信息可以得到任意时刻锂离子的位移。锂离子的均方位移(MSD)可以表示为:

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_i \langle [\vec{r}_i(t+t_0)]^2 - [\vec{r}_i(t_0)]^2 \rangle \quad (1)$$

式中: N 表示体系中锂离子的个数; $\vec{r}_i(t+t_0)$ 等于第 i 个锂离子在 $(t+t_0)$ 时刻的位移; $\vec{r}_i(t_0)$ 等于第 i 个锂离子在 t_0 时刻的位移; t 为时间间隔; $\langle \rangle$ 角括号表示时间的平均^[37-38]。其次, 锂离子的示踪扩散系数 D^* 可以通过锂离子的 MSD 得到, 计算公式如下:

$$D^* = \frac{MSD}{2dt} \quad (2)$$

式中: d 为扩散维度(一维、二维、三维扩散分别取 1、2、3)^[37-38]。由于 AIMD 模拟过程中不存在浓度梯度或化学势梯度, 所以此时示踪扩散系数为自扩散系数, 可以与固态核磁实验测量得到的扩散系数进行比较^[37-38]。最后, 锂离子扩散激活能 E_a 可以通过线性拟合阿伦尼乌斯关系式得到, 阿伦尼乌斯关系式为:

$$D^* = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

式中: D_0 为扩散系数的指前因子; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度^[37-38]。

本工作所用到的锂离子可占据位置分析程序、离子跳跃分析程序以及扩散分析程序均已嵌入本课题组建立的电化学储能材料设计平台(bmaterials.cn)^[39], 所有数据分析均通过该平台完成。

2 结果与讨论

2.1 锂离子可占据位置及离子输运通道

LiTaSiO₅ 属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 空间群号为 14。如图 1 所示, 其骨架结构由 TaO₆ 八面体和 SiO₄ 四面体顶角相连构成。每个 TaO₆ 八面体的 6 个顶点分别与 4 个 SiO₄ 四面体以及 2 个 TaO₆ 八面体顶角相连, 而每个 SiO₄ 四面体的 4 个顶点则与周围的 4 个 TaO₆ 八面体顶角相连。这种顶角相连的骨架结构提供了大量空隙, 允许锂离子在其中进

行传输。

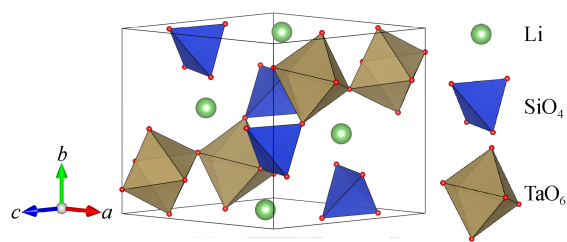


图1 LiTaSiO₅ 晶体结构
Fig. 1 Crystal structure of LiTaSiO₅

通过对 LiTaSiO₅ 晶胞^[30]进行晶体结构几何分析,确定了晶胞中 11 种不等价间隙空间(如表 S1 和图 2a 所示): It1–It11 位,其中 It1 位对应于 Li1 晶格位置,It2 位与 It3 位分别对应前人报道的可能存在的 2 个间隙位置^[16–17]。这些不等价的间隙空间均有可能被锂离子所占据,图 2a 为 LiTaSiO₅ 中锂离子可占据位置及其连接关系。相邻位置之间彼此相连构成了相应的基元通道,如表 S2 所示。图 2b 显示了晶胞中不同锂离子可占据位置的氧配位多面体,这些互不重叠的氧配位多面体彼此共面相连,构成了三维锂离子传输通道网络。

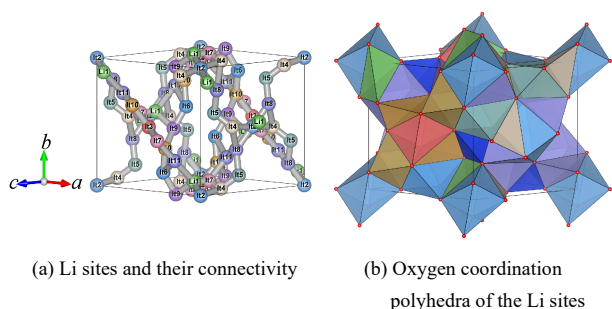


图2 LiTaSiO₅ 中锂离子可占据位置连接关系及可占据位置对应的氧配位多面体

Fig. 2 Li sites with their connectivity and the corresponding oxygen coordination polyhedra in LiTaSiO₅

通过对 LiTaSiO₅ 晶胞进行 BVSE 计算,得到的 BVSE 能量等值面如图 3 所示。图 3a 显示了 E_{BVSE} 为 0.30 eV 时的 BVSE 能量等值面,可以发现该等值面在 a 、 b 、 c 三个方向上均未导通。当 E_{BVSE} 为 0.50 eV 时,该等值面在[101]方向上导通,如图 3b 所示。当 E_{BVSE} 增加到 1.40 eV 时,该等值面在 a 、 b 、 c 三个方向已经同时导通,如图 3c 所示。上述结果表明 LiTaSiO₅ 体系中锂离子运输是各向异性的,锂离子倾向于沿[101]方向的通道进行传输,这与人研究结果一致^[16–17]。

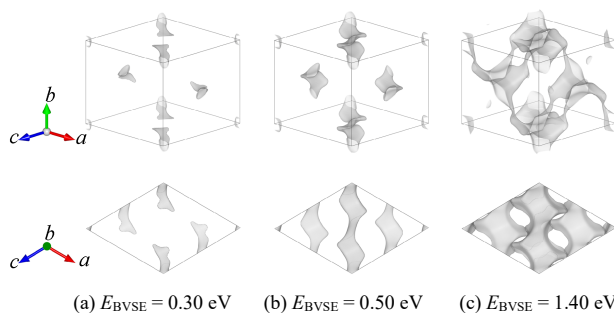


图3 通过 BVSE 计算得到的锂离子输运通道

Fig. 3 Li ion migration channels derived from BVSE calculations

通过结合晶体结构几何分析和 BVSE 计算的结果,发现在 LiTaSiO₅ 晶胞中沿[101]方向的锂离子传输通道为 It2–Li1/It4–It7–It3–It7–Li1/It4–It2 通道,如图 4 所示。该输运通道中包含 Li1、It2、It3、It4 以及 It7 等位置,包含 Li1–It2、Li1–It7、It2–It4、It3–It7 以及 It4–It7 等基元通道。

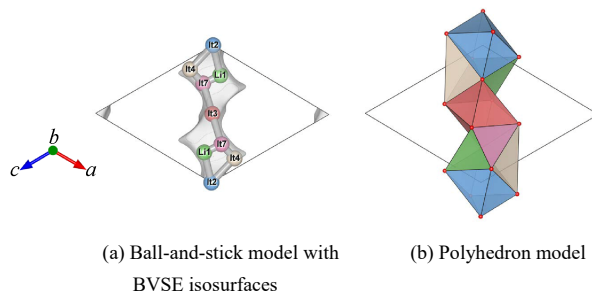


图4 LiTaSiO₅ 晶胞中沿[101]方向的锂离子输运通道

Fig. 4 [101]-oriented Li ion migration channel in the LiTaSiO₅ crystal lattice

为进一步探究锂离子的最适离子输运通道,通过 AIMD 模拟结果的跳跃分析得到了 LiTaSiO₅ 纯体系以及 Zr 掺杂体系中各可能基元通道中的跳跃率,如表 S3 和表 S4 所示。可以发现,锂离子在基元通道中的跳跃存在倾向性,锂离子的跳跃主要集中在 It2–Li1/It4–It7–It3–It7–Li1/It4–It2 通道所包含的 Li1–It2、Li1–It7、It2–It4、It3–It7 以及 It4–It7 等基元通道中。以 800 K 时的 LiTaSiO₅ 纯体系为例,锂离子在上述基元通道中总的跳跃比例达到 81.8%,显著高于其他基元通道(18.2%)。这一结果明确表明, It2–Li1/It4–It7–It3–It7–Li1/It4–It2 通道为 LiTaSiO₅ 的最适长程离子输运通道。

2.2 锂离子分布

表 S5 显示了不同 AIMD 模拟温度下 LiTaSiO₅ 纯体系以及 Zr 掺杂体系中锂离子在各位置的占据率。从表中可以看出锂离子在各位置的占据率均不为 1,表明锂离子在这些位置中存在无序分布。此外,可以发现锂离子主要分布在

It2–Li1/It4–It7–It3–It7–Li1/It4–It2 通道所包含的 Li1、It2、It3、It4 以及 It7 位。前人研究表明^[11–17], Li1 晶格位是体系中能量最低的稳定位置, 而晶体结构中其他位置的相对能量均高于 Li1 位。其中, It2 位和 It3 位对应于 Li1 位间能量曲面的鞍点, 属于体系中的高能位。对比 LiTaSiO₅ 纯体系以及 Zr 掺杂体系中锂离子在各位置的占据率发现, Zr 掺杂后, 锂离子浓度增加, 更多的锂离子占据到了高能间隙位。例如, 在 800 K 时, Zr 掺杂使 Li1 位占据率从 41.8% 降低至 33.1%, 使 It2 位和 It3 位的占据率分别从 7.2% 和 7.4% 显著提高至 27.9% 和 24.3%。这是因为 Zr 的掺杂引入了过量的锂离子, 使得原本稳定占据在 Li1 位的锂离子在库伦作用下被激活, 跳跃至其他间隙位, 导致了锂离子的重新排布。通过锂离子在各位置的占据率可以计算得到体系的构型熵^[40]。通过构型熵可以定量锂离子在各位置分布的无序程度^[40]。如图 5a 和图 5b 所示, 在一定温度

下, Zr 掺杂体系相较于 LiTaSiO₅ 纯体系, 构型熵增加, 锂离子分布更无序。

2.3 锂离子协同跳跃

为定量分析 LiTaSiO₅ 纯体系及 Zr 掺杂体系中锂离子的协同输运特性, 统计了 20 ps 模拟时间内各体系中的协同跳跃数、非协同跳跃数(即单离子跳跃数)、总跳跃数以及协同跳跃率, 如图 6 和图 7 所示。协同跳跃时间判据和空间判据分别为 100 fs 和 3.0 Å^[14]。随着温度升高 LiTaSiO₅ 纯体系及 Zr 掺杂体系的协同跳跃数及协同跳跃率均显著增加。在一定温度下, Zr 掺杂体系相较于 LiTaSiO₅ 纯体系, 跳跃总数增加, 协同跳跃率也增加, 意味着有更多锂离子发生了协同跳跃。

2.4 锂离子扩散性能

图 8 为不同温度下 Li_{1+x}Ta_{1-x}Zr_xSiO₅ ($x = 0, 0.125$) 体系的 MSD 曲线。在 800 K 下, LiTaSiO₅ 体系未出现明显扩散区域而 Zr 掺杂体系就已经出现

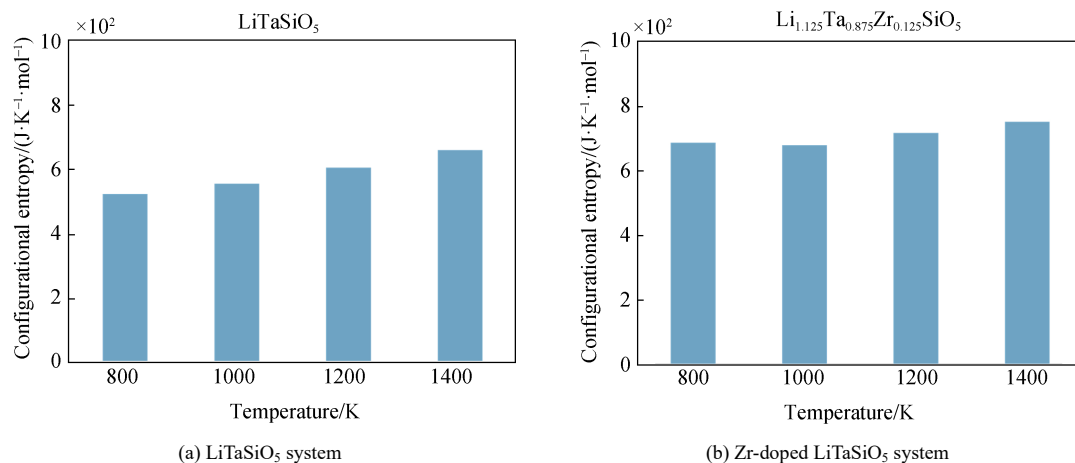


图 5 LiTaSiO₅ 纯体系及 Zr 掺杂体系的构型熵
Fig. 5 Configurational entropy of pristine and Zr-doped LiTaSiO₅ system

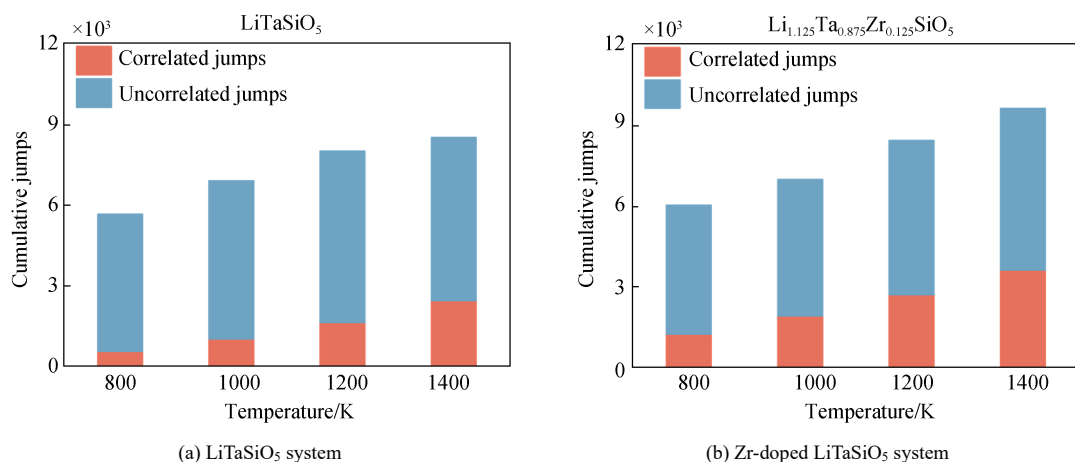


图 6 LiTaSiO₅ 纯体系以及 Zr 掺杂体系各类跳跃事件统计
Fig. 6 Statistics of various jump events of pristine and Zr-doped LiTaSiO₅ system

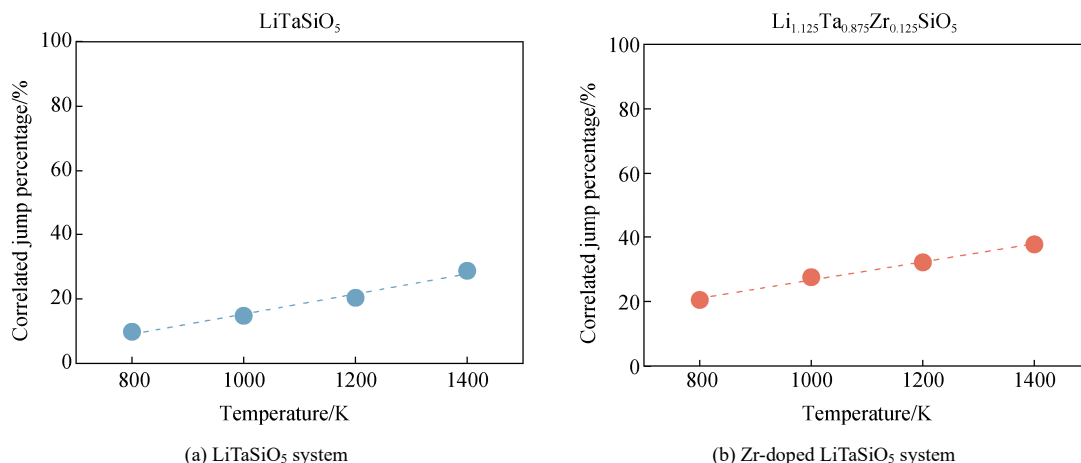
(a) LiTaSiO₅ system(b) Zr-doped LiTaSiO₅ system

图 7 LiTaSiO₅ 纯体系以及 Zr 掺杂体系的各类跳跃事件统计
Fig. 7 Correlated jump percentages in pristine and Zr-doped LiTaSiO₅ system

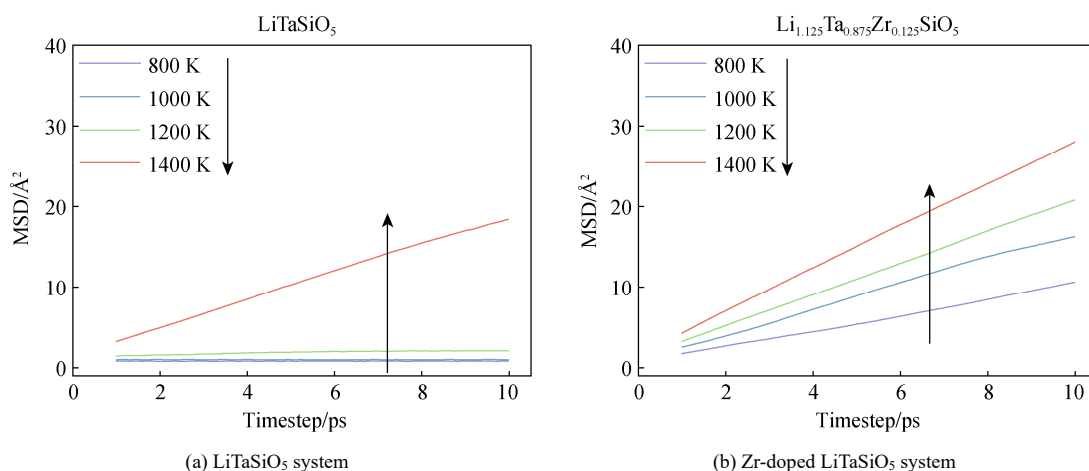
(a) LiTaSiO₅ system(b) Zr-doped LiTaSiO₅ system

图 8 LiTaSiO₅ 纯体系及 Zr 掺杂体系的 MSD 曲线
Fig. 8 MSD curves of pristine and Zr-doped LiTaSiO₅ system

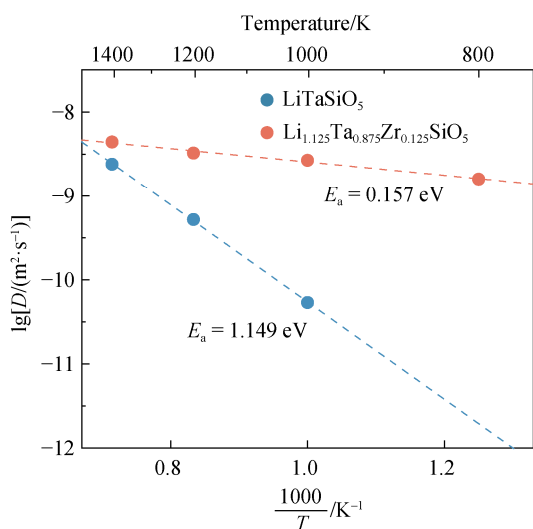


图 9 锂离子示踪扩散系数的对数($\lg(D)$)与温度的倒数($1000/T$)之间的 Arrhenius 关系曲线

Fig. 9 Temperature dependence of lithium-ion tracer diffusion coefficient: Arrhenius representation of $\lg(D)$ vs. $1000/T$

扩散区域,说明 Zr 掺杂体系相较于 LiTaSiO₅ 体系在较低温度下有着更好的扩散性能。图 9 为锂离子示踪扩散系数的对数与温度的倒数之间的 Arrhenius 关系曲线。如图 8 所示, Zr 掺杂体系相较于 LiTaSiO₅ 体系有更低的总激活能(0.157 eV), 同时在相同温度下扩散系数明显增大。

2.5 锂离子分布、协同输运以及离子输运性能之间的关系

前人研究表明^[11, 17], Li1 晶格位是体系中能量最低的稳定位置, 间隙位 It2 位和 It3 位的相对能量均高于 Li1 位, 属于高能位。值得注意的是, 处在高能间隙位(It2/It3)的锂离子与低能晶格位(Li1)的锂离子协同输运能有效降低能垒^[11, 17]。研究表明, 当 LiTaSiO₅ 体系引入 Zr 掺杂后, 锂离子浓度增加, 高能间隙位(It2/It3)的锂离子占据率增加, 说明更多的锂离子占据到了高能间隙位。同时, Zr 掺杂体系的构型熵大于 LiTaSiO₅ 纯体系的构型熵, 意味着 Zr

掺杂体系锂离子分布更无序。这种锂离子无序分布是快离子传输特征之一^[40]。此外, 占据在高能位置的锂离子将会与占据在低能位置的锂离子发生低能垒协同运动^[11], 由于 Zr 掺杂体系更多的锂离子占据高能位置, 导致发生低能垒协同运动的概率越大。这使得 Zr 掺杂体系协同跳跃率增加, 并进一步导致体系总激活能降低, 扩散系数增大, 离子输运性能得到显著提升。

3 结论

本工作通过 AIMD 模拟研究了具有石榴石结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x\text{SiO}_5$ ($x = 0, 0.125$) 体系中锂离子可占据位置以及锂离子输运通道, 并揭示了锂离子分布、协同跳跃程度与离子输运性能之间的关系。研究发现, LiTaSiO_5 晶胞中存在 11 种不等价间隙空间。 LiTaSiO_5 中锂离子传输呈各向异性, 倾向于沿 [101] 方向的 $\text{It2-Li1/It4-It7-It3-It7-Li1/It4-It2}$ 通道进行传输。Zr 掺杂后, 锂离子浓度增加, 锂离子在高能位 (It2/It3) 的占据率增加, 锂离子分布更无序, 构型熵增大。这种锂离子分布增加了发生低能垒协同跳跃的概率, 使体系协同跳跃率增加, 总激活能降低, 扩散系数增大, 离子输运性能得到显著提升。

本工作所用的一系列方法适用于具有稳定框架结构的无机晶态固体电解质体系, 相关前期研究已经被成功应用于几种典型的锂/钠离子固体电解质, 例如 LiTa_2PO_8 ^[14] 以及 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ^[24] 等。但是, 上述方法需要用骨架离子来标定锂离子在传导过程中所属的位置, 因此不适用于一些特定的固体电解质体系, 例如, 非晶态固体电解质以及存在阴离子基团旋转效应的固体电解质等。

补充材料

本文的电子补充材料见网络版 (<https://link.cnki.net/urlid/11.2310.TQ.20250623.1644.001>)。

参考文献:

- JANEK J, ZEIER W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. *Nat Energy*, 2023, 8(3): 230–240.
- SCHMALTZ T, HARTMANN F, WICKE T, et al. A roadmap for solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(43): 2301886.
- BOARETTO N, GARBAYO I, VALIYAVEETIL-SOBHANRAJ S, et al. Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing[J]. *J Power Sources*, 2021, 502: 229919.
- MA Z K, CHEN J W, VATAMANU J, et al. Expanding the low-temperature and high-voltage limits of aqueous lithium-ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 903–910.
- FAMPRIKIS T, CANEPA P, DAWSON J A, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(12): 1278–1291.
- HUANG J, LI C, JIANG D K, et al. Solid-state electrolytes for lithium metal batteries: State-of-the-art and perspectives[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(1): 2411171.
- ZOU Z Y, LI Y J, LU Z H, et al. Mobile ions in composite solids[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(9): 4169–4221.
- RAZA S, BASHIR T, HAYAT A, et al. Recent progress and fundamentals of solid-state electrolytes for all solid-state rechargeable batteries: Mechanisms, challenges, and applications[J]. *J Energy Storage*, 2024, 92: 112110.
- SHI S Q, LU P, LIU Z Y, et al. Direct calculation of Li-ion transport in the solid electrolyte interphase[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(37): 15476–15487.
- LANG B, ZIEBARTH B, ELSÄSSER C. Lithium ion conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and related compounds based on the NASICON structure: A first-principles study[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(14): 5040–5048.
- HE X F, ZHU Y Z, MO Y F. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15893.
- HU P, ZOU Z Y, SUN X W, et al. Uncovering the potential of M1-site-activated NASICON cathodes for Zn-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(14): 1907526.
- XIAO Y H, JUN K, WANG Y, et al. Lithium oxide superionic conductors inspired by garnet and NASICON structures[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(37): 2101437.
- WU J F, ZOU Z Y, PU B W, et al. Liquid-like Li-ion conduction in oxides enabling anomalously stable charge transport across the Li/electrolyte interface in all-solid-state batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(40): 2303730.
- PU B W, ZOU Z Y, LIU J P, et al. Direct calculation of effective mobile ion concentration in lithium superionic conductors[J]. *NPJ Comput Mater*, 2025, 11: 37.
- 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.
- WANG Q, WU J F, LU Z H, et al. A new lithium-ion conductor LiTaSiO_5 : Theoretical prediction, materials synthesis, and ionic conductivity[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(37): 1904232.
- JUN K, SUN Y Z, XIAO Y H, et al. Lithium superionic conductors with corner-sharing frameworks[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(8): 924–931.
- YANG J J, TSE J S. Li ion diffusion mechanisms in LiFePO_4 : An *ab initio* molecular dynamics study[J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115(45): 13045–13049.
- XU M, DING J, MA E. One-dimensional stringlike cooperative migration of lithium ions in an ultrafast ionic conductor[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(3): 031901.
- DE KLERK N J J, VAN DER MAAS E, WAGEMAKER M. Analysis of diffusion in solid-state electrolytes through MD simulations, improvement of the Li-ion conductivity in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ as an example[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(7): 3230–3242.
- ZHU Z Y, CHU I H, DENG Z, et al. Role of Na^+ interstitials and dopants in enhancing the Na^+ conductivity of the cubic Na_3PS_4 superionic conductor[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(24): 8318–8325.
- HE X F, ZHU Y Z, EPSTEIN A, et al. Statistical variances of diffusional properties from *ab initio* molecular dynamics simulations[J]. *NPJ Comput Mater*, 2018, 4: 18.

- [24] ZHANG Z Z, ZOU Z Y, KAUP K, et al. Correlated migration invokes higher Na⁺-ion conductivity in NaSICON-type solid electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(42): 1902373.
- [25] ZOU Z Y, MA N, WANG A P, et al. Relationships between Na⁺ distribution, concerted migration, and diffusion properties in rhombohedral NASICON[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(30): 2001486.
- [26] 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.
- [27] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [28] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [29] ZAGORAC D, MÜLLER H, RUEHL S, et al. Recent developments in the inorganic crystal structure database: Theoretical crystal structure data and related features[J]. *J Appl Crystallogr*, 2019, 52(Pt 5): 918–925.
- [30] GENKINA E A, MILL B V, KIRSCH S G. Crystal structures of the sphenes NaSbGeO₅, NaTaGeO₅, and LiTaSiO₅[J]. *Sov Phys Crystallogr*, 1992, 37(6): 769–772.
- [31] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. *Jcp*, 1984, 81(1): 511–519.
- [32] HOOVER W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Phys Rev A Gen Phys*, 1985, 31(3): 1695–1697.
- [33] HE B, MI P H, YE A J, et al. A highly efficient and informative method to identify ion transport networks in fast ion conductors[J]. *Acta Mater*, 2021, 203: 116490.
- [34] HE B, YE A J, CHI S T, et al. CAVD, towards better characterization of void space for ionic transport analysis[J]. *Sci Data*, 2020, 7(1): 153.
- [35] JUN K, CHEN Y, WEI G, et al. Diffusion mechanisms of fast lithium-ion conductors[J]. *Nat Rev Mater*, 2024, 9(12): 887–905.
- [36] KOZINSKY B, AKHADE S A, HIREL P, et al. Effects of sublattice symmetry and frustration on ionic transport in garnet solid electrolytes[J]. *Phys Rev Lett*, 2016, 116(5): 055901.
- [37] 邹喆义. NASICON 型化合物离子输运机制研究[D]. 上海: 上海大学, 2020.
- ZOU Zheyi. Ion migration mechanism of NASICON-type compounds[D]. Shanghai: Shanghai University, 2020.
- [38] 施思齐, 丁昱清, 何冰, 等. 先进储能科学技术与工业应用丛书: 电化学储能中的计算、建模与仿真 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2023.
- [39] HE B, CHI S T, YE A J, et al. High-throughput screening platform for solid electrolytes combining hierarchical ion-transport prediction algorithms[J]. *Sci Data*, 2020, 7(1): 151.
- [40] PHANI DATHAR G K, BALACHANDRAN J, KENT P R C, et al. Li-ion site disorder driven superionic conductivity in solid electrolytes: A first-principles investigation of β -Li₃PS₄[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(3): 1153–1159.

Boosting Ionic Transport Performance through Correlated Migration: A Case Study of Titanite-Type LiTaSiO₅

LI Shen¹, ZOU Zheyi¹, HE Bing², SHI Siqi^{3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China; 2. School of Computer Engineering and Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. State Key Laboratory of Materials for Advanced Nuclear Energy & School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 4. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Extended Abstract

Introduction Solid-state lithium batteries are regarded as a promising alternative to traditional lithium-ion batteries due to their high energy density and safety. The development of solid electrolytes with high ionic conductivity is key to their application. The lithium-ion transport mechanisms in solid electrolytes can be categorized into single-ion migration and multi-ion correlated migration. Generally, multi-ion correlated migration can significantly reduce energy barriers compared to single-ion migration, making the promotion of correlated migration a crucial principle in designing solid electrolyte materials with high ionic conductivity. Titanite-type LiTaSiO₅ is a new oxide solid electrolyte, in which Zr⁴⁺ doping at Ta⁵⁺ site introduces excess lithium ions, facilitating correlated migration and significantly improving ionic conductivity. However, the relationship between lithium-ion distribution, correlated migration, and ionic transport properties still require in-depth investigation. In this study, *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations were employed to investigate the possible Li sites and migration channels in the monoclinic titanite-type Li_{1+x}Ta_{1-x}Zr_xSiO₅ ($x = 0, 0.125$) systems. The relationships between lithium-ion distribution, the degree of correlated migration, and ionic transport properties were also elucidated.

Methods AIMD simulations were performed using the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) with the plane wave projector augmented (PAW) method and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional. For the pristine LiTaSiO₅ (ICSD No. 39648, space group *P*₂₁/*c*), a 2×2×2 supercell was constructed, containing 32 formula units (256 atoms total). For the Zr-doped system, four Ta⁵⁺ were substituted with Zr⁴⁺, with four additional Li⁺ ions incorporated to maintain charge neutrality. AIMD simulations were carried out for the canonical (NVT) ensemble using a Nosé–Hoover thermostat at four elevated temperatures (800, 1000, 1200, and 1400 K) with a time step of 2 fs. To enhance computational efficiency, the plane-wave basis set was determined with a cutoff energy of 400 eV and integration in reciprocal space was performed at the Γ -point only. All the structures were heated from

100 K to targeted temperatures by velocity scaling over 2 ps, and then equilibrated at the desired temperature for 20 ps. The analysis of possible Li sites, jump events, and diffusion properties based on AIMD data was performed using our in-house developed code, which is integrated into our group's computational platform for electrochemical energy storage materials design (bmaterials.cn).

Results and discussion The framework structure of the monoclinic titanite-type LiTaSiO_5 consists of SiO_4 tetrahedra and TaO_6 octahedra. Through crystal structure analysis, we identified 11 distinct interstitial sites (It1–It11), where the It1 site corresponds to the Li1 lattice site while It2 and It3 sites align with two previously reported potential interstitial sites. Lithium ion migration exhibits strong preference for specific channels. At 800 K, 81.8% of jumps occur along the It2–Li1/It4–It7–It3–It7–Li1/It4–It2 channel ([101] direction) through elementary channels (Li1–It2, Li1–It7, It2–It4, It3–It7 and It4–It7), clearly identifying this as the optimal long-range migration channel. The non-unity occupation probabilities at all sites indicate Li^+ disorder, with primary Li^+ distribution at Li1, It2, It3, It4, and It7 sites. Previous studies confirm that Li1 is the lowest-energy stable site, while It2 and It3 serve as saddle points in the energy landscape. Zr doping significantly alters the Li^+ distribution by increasing the Li^+ concentration and promoting occupation of higher-energy sites. At 800 K, Li1 occupancy decreases from 41.8% to 33.1%, while It2 and It3 occupancies increase dramatically from 7.2% to 27.9% and from 7.4% to 24.3%, respectively. This redistribution, accompanied by increased configurational entropy, enhanced Li^+ disorder and promotes low-energy-barrier correlated migration. As a result, the correlated migration percentage increases, the overall activation energy decreases, and the Li^+ diffusion coefficient improves significantly.

Conclusions The main conclusions of this study are summarized as following. The LiTaSiO_5 unit cell contains 11 distinct types of interstitial sites and shows anisotropic lithium-ion transport along the [101] direction through the It2–Li1/It4–It7–It3–It7–Li1/It4–It2 channel. After Zr doping, the lithium-ion concentration increases, leading to higher occupancy of lithium ions at high-energy sites (It2/It3), more disordered lithium-ion distribution, and an increase configurational entropy. This Li distribution enhances the probability of low-energy-barrier correlated migration, resulting in a higher correlated migration percentage, reduced overall activation energy, and significantly improved ionic transport performance.

The methodologies employed in this study are applicable to inorganic crystalline solid electrolytes with stable framework structures, which have been successfully applied in previous studies to several representative lithium/sodium solid electrolytes, such as LiTa_2PO_8 and $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. However, these methods rely on the framework ions to identify the positions of lithium ions during the migration processes, making them unsuitable for certain specific solid electrolyte systems, such as amorphous solid electrolytes or those exhibiting the polyanion rotation effect.

Keywords oxide solid electrolyte; configurational entropy; correlated migration; molecular dynamics