

文章编号:1673-9981(2021)02-0165-14

固态电解质的理论计算与实验研究进展述评^{*}

何天贤, 顾凤龙

环境理论化学教育部重点实验室 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006



摘要: 固态电解质是固态电池的核心材料, 而当前应用的固态电解质可以分为聚合物、氧化物和硫化物三种体系. 在固态电解质的理论计算中, 它的研究对象主要是无机固态电解质材料, 也就是氧化物固态电解质和硫化物固态电解质. 阐述了氧化物和硫化物固态电解质在理论计算和实验研究方面的进展, 以期加深对固态电解质传输机理的认识, 为开发和设计新型的固态电解质提供思路和参考. 最后, 对第一性原理计算在开发新型固态电解质方面的应用提出了展望.

关键词: 固态电池; 固态电解质; 第一性原理计算; 研究进展; 综述评论

中图分类号: G804.2

文献标识码: A

引文格式: 何天贤, 顾凤龙. 固态电解质的理论计算与实验研究进展述评[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(2):165-177, 190.
HE Tianxian, GU Fenglong. A review of theoretical calculation and experimental research progress of solid electrolytes[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(2):165-177, 190.

自从 1958 年美国加州大学首次提出锂、钠等活泼性金属可以作为电池负极的设想后, 人们便开始了对锂电池的研究, 而直到 1990 年日本索尼公司成功采用钴酸锂作为正极材料、石墨作为负极材料、碳酸乙烯酯+碳酸二乙酯+高氯酸锂作为电解液, 才研制出新一代的实用化锂离子二次电池, 也就是今天所说的液态锂离子电池. 自此, 锂离子电池便以其电池电压高、比能量高、工作温度范围宽和储存寿命长等优点, 广泛地应用于民用小型电器和军事通讯中, 例如照相机、摄像机、移动电话、笔记本电脑等. 近年来, 随着锂离子电池技术的不断发展, 其应用领域正在不断扩大, 逐渐渗透到电动汽车、电讯网络储能以及太空和防卫设备等军用常备电源领域, 被称作二十一世纪的绿色主导能源^[1-3].

目前, 商业化的锂离子电池主要由正负极材料、隔膜和有机液体电解液组成. 由于电解液和电极材

料在充放电过程中容易发生副反应, 导致电池容量出现不可逆的衰减, 同时电池在长期服役过程中, 有机液体电解液会出现干涸、挥发、泄露等现象而影响电池循环寿命. 另一方面, 在电池发生短路情况时会释放大量的热量, 从而引燃有机液体电解液, 容易造成热失控和着火爆炸等一系列安全隐患. 现在被认为最安全的 Tesla 汽车, 由于使用了复杂的电池管理系统和防护措施, 在短短几年内多次发生着火爆炸事故. 此外, 有机液体电解液还存在以下的问题^[4-6]: 电化学窗口有限, 难以兼容 5V 高电压正极材料和锂金属负极; 锂离子并非唯一的载流子, 在大电流通过时电池内阻会因离子浓度梯度的出现而造成浓差极化, 从而导致电池性能下降; 工作温度受限, 安全工作温度一般为 0 ~ 40 °C.

用固态电解质取代有机液体电解液, 有望从根本上解决上述的问题, 这样形成的锂电池称为固态

收稿日期: 2020-09-15

* 基金项目: 国家自然科学基金(21673085)

作者简介: 何天贤, 博士后, 研究方向为新型固态电解质的设计制备及其产业化研究, 电子信箱: hetianxian@tinci.com

电池. 所以, 固态电池是使用固态电极和固态电解质的新型电池, 它与传统锂离子电池的区别主要在于以固态电解质代替了现有锂离子电池体系的电解液和隔膜. 与锂离子电池相比, 固态锂电池内部的固态电解质, 具有不可燃、不挥发、无腐蚀和不存在漏液现象的优势, 对于提高电池的安全性能和能量密度不言而喻.

在当前锂离子电池体系下, 依靠高镍三元正极、硅碳负极和电解液的组合已经达到了电池性能的极限, 所以各国都在竞相追逐固态电池的研发和产业化探索^[7-10]. 综述了固态电解质在理论计算和实验

研究方面的进展, 以期促进行业的发展, 为建立高能量密度的固态锂电池技术提供参考方案.

1 固态电解质

固态电池的核心在于固态电解质, 所以固态电池的设计归根到底在于找到性能优良的固态电解质, 以及正负极可以与现有的材料体系兼容. 不是每一种物质都能成为理想的固态电解质, 它需要满足一定的条件(图 1).

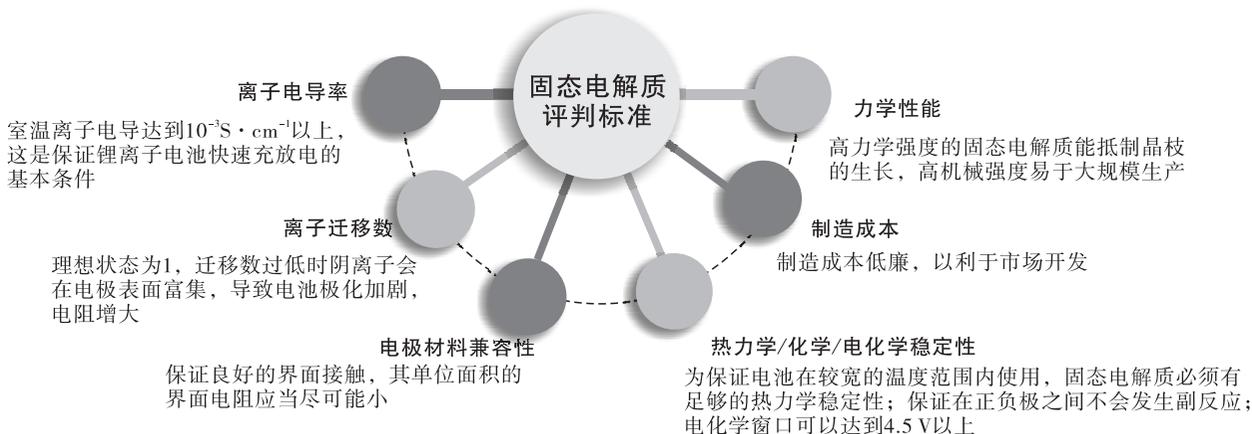


图 1 固态电解质的评判标准

Fig. 1 Judgment criteria for solid electrolyte

多样化的要求使得探索固态电解质是一个持续性的话题. 从 1957 年开始人们就在不断研究固态电解质, 但是至今仍然没有一种称得上是完美的固态电解质. 目前, 应用的固态电解质有三种体系, 分别为聚合物、氧化物和硫化物(图 2). 这三种固态电解质材料各有优势, 然而他们共同的缺点是低离子电导率. 低离子电导率会阻碍锂离子在正负极之间的运动, 造成锂离子传输速度和效率的下降, 在高倍率大电流下的运动能力变差, 最终导致电池能量密度和功率密度的降低^[11-12].

固态电解质本质上是超离子导体, 是一种承担着传导离子和连接正负极的功能性物质. 要想实现固态电解质在固态电池中的应用, 成功替代传统锂离子电池中电解液和隔膜的作用, 首先得有好的固态电解质, 而寻找好的固态电解质是第一要务. 无机固态电解质主要可分为氧化物系固态电解质和硫化物系固态电解质两大类. 具有高的锂离子电导率是无机固态电解质材料的首要要求, 而连通的锂离子

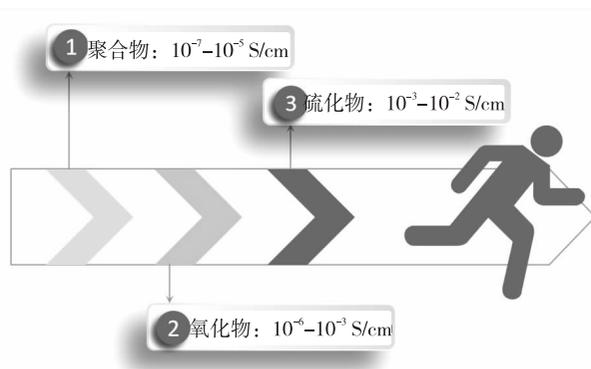


图 2 三大固态电解质体系的离子电导率递增顺序

Fig. 2 The increasing order of ionic conductivity of the three solid electrolyte systems

通道是高电导率的先决条件. 利用材料基因组的思想将计算、数据库与实验结合, 有希望提高无机固态电解质材料的研发和优化速度, 包括高的电导率、良好的机械性能、对环境以及正负极的稳定性等. 应用

第一性原理计算方法,可以方便地获知材料的微观晶体结构、基态能量、物理化学性质等信息,促进固态电解质在设计、选取和优化方面的应用,以满足实际需求^[13]。由于第一性原理计算模拟研究的对象大多为无机固态电解质材料,而聚合物固态电解质主要依靠复合的作用。主要从计算和实验的两个角度,简述氧化物和硫化物固态电解质的研究进展。

2 氧化物固态电解质

按物质结构,氧化物固态电解质可以分为晶态电解质和非晶态(玻璃态)电解质。晶态电解质包括石榴石型固态电解质、钙钛矿型固态电解质和 NASICON 型固态电解质等,非晶态电解质包括反钙钛矿型固态电解质和 LiPON 型固态电解质。

2.1 石榴石型固态电解质

石榴石通式为 $A_{32} + B_{23} + (SiO_4)_3$,“stuffed”的锂占据方式为该体系实验研究的热点之一。2003 年 Weppner^[14]发现,石榴石结构的 $Li_5La_3M_2O_{12}$ ($M = Ta, Nb$)具有较高的离子电导率和较宽的电化学窗口,且因其相对于金属 Li 稳定而受到关注。2007 年 Murugan 等人^[15]发现,室温下 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)离子电导率超过 10^{-4} S/cm。Adams^[16]和 Hoang^[17]分别以 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 为例,利用键价方法、分子动力学和第一性原理计算等方法,研究其锂离子分布以及温度相关的相变,结果实验表明:Li 含量在 6.5 左右时四方相-立方相转变温度较低,且室温电导率可高达 10^{-3} S/cm。同时对相变机理解释为:四方相中锂离子有序分布,立方相中锂离子无序分布,相变伴随着锂的重新分布和晶格向高对称性扭曲;引入锂空位可以增加构型熵,缓解立方相无序化带来的能量增加,导致更低的四方-立方相转变温度。

Park^[18]利用第一性原理计算研究了立方相不同锂含量石榴石结构 $Li_xLa_3M_2O_{12}$ ($x=3, 5, 7; M = Te, Nb, Zr$)的锂离子占据方式和跃迁势垒(图 3)。根据不同含量的锂离子配位推测可知: $x=3$,锂离子倾向于占据四面体位,基本不可跃迁; $x=5$,八面体位锂离子倾向于绕过四面体锂占据位跃迁,势垒约为 0.8 eV; $x=7$,锂离子倾向于经过四面体空位在八面体之间跃迁,势垒约为 0.3 eV;实际活化能为不同跃迁方式的几率平均。

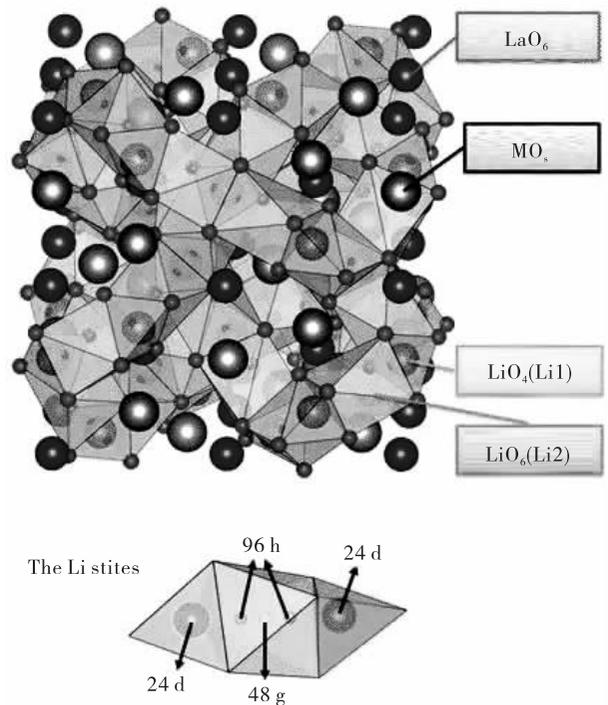


图 3 石榴石型 $Li_xLa_3M_2O_{12}$ 的晶体结构

Fig. 3 The crystal structure of garnet $Li_xLa_3M_2O_{12}$

最近,Meier 等人^[19]通过第一性原理,计算并解释了四方相和立方相 LLZO 中离子导电机理的差异。他们认为:在 t -LLZO 中,由于锂离子亚晶格的有序和空位的缺失,四方相中锂离子的跃迁是一种完全集体或同步的运动;而在 c -LLZO 中,离子运动不是同步的,其主要由单离子的跃迁占据,并会诱发离子的协同跃迁。由于 c -LLZO 具有较多的空位,且其锂离子亚晶格排布无序度较高,因此这种单离子跃迁可以在较低的活化能激发下跃迁; t -LLZO 中,几个离子的整体跃迁需要更高的活化能,因此电导率较低。

为了优化电导率,Ceder 团队^[20]通过计算不同掺杂后证实,增加晶胞参数不会显著提高电导率,减小晶胞参数会快速降低电导率,且锂离子电导率与空位和锂的浓度均相关(图 4)。因此,异价掺杂使得锂离子与四面体/八面体锂空位浓度适中并保持立方结构,是优化电导率的方向。

Miwa 等人^[21]研究了 Nb 掺杂 LLZO,即 $Li_{6.75}La_3(Zr_{1.75}Nb_{0.25})O_{12}$ 的 Li 导电性能。分子动力学模拟结果表明,Nb 掺杂的 LLZO 低温下为高导电立方结构,两种 Li 位点位于 24d 和 96h 处,形成了 Li 迁移途径的三维网络。在 298 K 时,离子电导率 $\sigma_{Li} = 5.0 \times 10^{-3}$ S/cm,活化能 $E_a = 0.22$ eV,这与

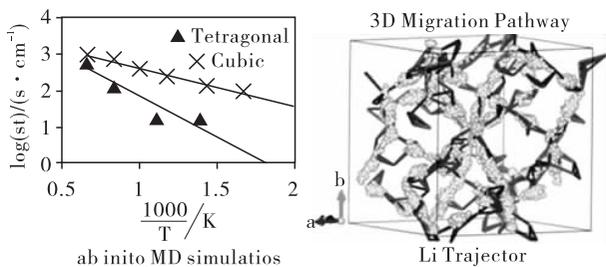


图4 LLZO 锂离子电导率的拓扑计算

Fig. 4 Topological calculation of LLZO lithium ion conductivity

实验数据非常吻合。因此, Nb 的掺杂 LLZO 有助于提高离子电导率, Zr 的 Nb 替代会激发 Li 空位的形成, 稳定立方相并增强 Li 离子传导。

Yang 等人^[22]采用 Couette-Taylor 反应器和间歇反应器合成了石榴石 LLZO 材料 ($\text{Li}_{7-3x}\text{M}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{M}=\text{Ga}, \text{Al}$), 结果显示使用 Couette-Taylor 反应器比使用间歇反应器更包含密集的初级立方相纳米结构, Ga 掺杂的 LLZO 颗粒离子电导率在 25 °C 时为 $1.2\sim 1.75\times 10^{-3}$ S/cm. 温兆银等人^[23]也研究了烧结工艺对 Ga-LLZO 性能的影响, 采用两步法制备的 $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 具有更均匀的晶粒尺寸, 展示出纯的立方相结构, 对熔融锂有更好的稳定性, 室温锂离子电导率高达 1.24×10^{-3} S/cm.

通过上述可以看出, 在众多的 LLZO 掺杂体系中, Ga, Nb 和 Ta 等金属掺杂的 LLZO 展现出最优的锂离子电导率, 室温下可超过 1×10^{-3} S/cm. 目前, 石榴石化合物室温下能达到的最高电导率为 2.06×10^{-3} S/cm ($\text{Li}_{6.55}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), 这比 2007 年最开始时候报道 LLZO (3×10^{-4} S/cm) 的电导率已经高了一个数量级^[24]. 但是, 掺杂的 LLZO 电导率能否超过 2×10^{-3} S/cm 还有待进一步的计算预测和实验验证。

2.2 钙钛矿型固态电解质

碱土金属的钛酸盐 CaTiO_3 , SrTiO_3 和 BaTiO_3 等统称为钙钛矿, 理想的钙钛矿属面心立方密堆积结构, 可用通式 ABO_3 表示. 1953 年, Katsumata^[25]首次合成 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 钙钛矿材料. 同期, 钙钛矿材料作为固态电解质也被 Takahashi 和 Iwahara 所报道^[26]. 1993 年, 陈立泉院士等人^[27]发现, $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ 具有最高的电导率, 然而由于 O 的电子 2p 轨道具有不对称性, 实验中常发现二维的锂离子通道. 随后, Nakayama^[28]结合团簇展开、蒙特

卡罗方法和第一性原理计算, 得到 La 和空位与温度相关的排列方式; 而 Catti^[29]则根据实验结果建立各个组分相应的空间群模型, 通过静电势分布推测锂离子最可能的占据位置或通过基态能计算确定最稳定 Li-La-空位分布; 直到 Ohno^[30]通过分析锂离子扩散能面中能谷的构型特征, 预测锂离子分布方式以及对应的运输通道; Grimes 和 Kilner^[31]创新地利用遗传算法 (genetic algorithm), 使子构型不断继承高离子电导率局域序结构的“父体 (富 La 层)”和“母体 (贫 La 层)”的“基因”, 最终“繁衍”出高电导率结构. 以上结构模型建立后, 锂离子运输机制的研究就顺理成章, 其与 Li/La/空位组分以及层内/层间序结构均有很大关系. 然而, 该类材料总电导率限制因素常归因于过高的晶界电阻。

钙钛矿型固态电解质具有巨大的潜力, 由于其高锂离子电导率 (接近 10^{-3} S/cm), 宽电位窗口和出色的热/化学稳定性. 但是, 固-固界面钙钛矿电解质和电极材料之间的电阻仍然存在, 是阻碍高性能全固态锂电池发展的巨大挑战. 通过将 A 位置的碱土金属离子取代为 Li^+ 和 La^{3+} 离子可以得到钙钛矿型 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 电解质, 也就是 LLTO. LLTO 可以看作作为一种固溶体, 包括高温立方相和低温四方相 (图 5), 其具有结构稳定、制备工艺简单、成分可变范围大等优势, 这种材料的导电性对 Li 和空位的浓度, 以及它们的相互作用敏感. LLTO 室温颗粒电导率达到 10^{-3} S/cm, 但其晶界阻抗较大, 纯相 LLTO 的离子电导率小于 10^{-5} S/cm, 致使其总电导率减少. 有研究发现, 钙钛矿材料 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ 的锂离子电导率最高, 离子电导率为 10^{-3} S/cm. 然而当 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ 与 Li 金属接触时, Ti^{4+} 会被还原为 Ti^{3+} , 这在很大程度上限制了它的应用^[32-33]. 目前的研究重点集中在如何消除 LLTO 晶粒外层的各相异性, 提高电解质的离子电导率, 并改善 LLTO 与锂金属的相容性。

Lu 等人^[34]运用常规固态反应程序, 在 1300 °C 合成具有不同 A 位空位的 $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ (LSLZT, $x=0, 0.025, 0.05$) 固态电解质, X 射线衍射分析显示其获得了近似单相的钙钛矿型. 采用扫描电子显微镜、交流阻抗谱和恒电位极化测量方法分别研究样品的微观结构, Li 离子电导率和电子电导率; 在这些样品中, $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ (LSLZT, $x=0.025$) 为最佳组成, 在 30 °C 下

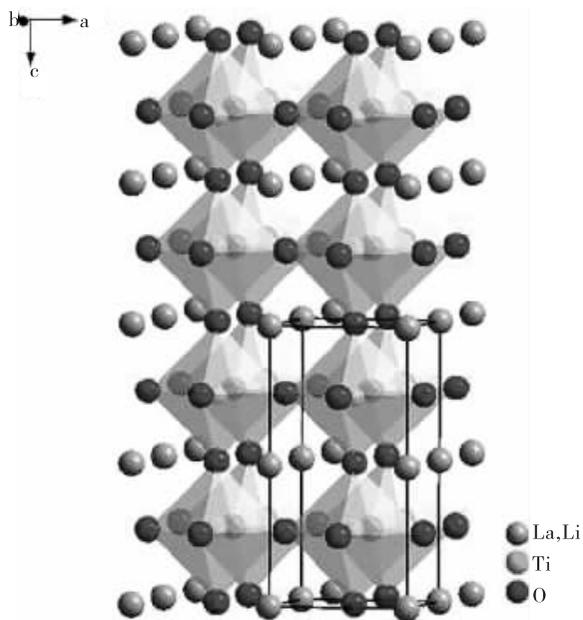
图 5 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 的四方相晶体结构

Fig. 5 The tetragonal crystal structure of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

其体电导率为 1.26×10^{-3} S/cm, 总电导率为 3.30×10^{-4} S/cm, 电子电导率为 6.60×10^{-9} S/cm, 活化能为 0.28 eV; 此外, 循环伏安图分析表明, 该氧化物固态电解质在高于 1.3 V 的电压下对锂金属稳定. Yu 等人^[35] 采用固态反应方法制备了 $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃掺杂陶瓷型 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 氧化物固态电解质, 结果表明: 样品为四方钙钛矿结构, 随着玻璃含量的增加, 晶粒尺寸也在增加; 在交流阻抗谱中可以观察到与两个半圆相关的体积和晶界响应, 最大离子电导率出现在玻璃添加量 1.0%; 通过等效电路计算, 其电导率为 1.12×10^{-3} S/cm, 与室温下的纯 LLTO 相比, 接近纯 LLTO 的 1.7 倍. 这些结果将为研究人员提供一定的参考, 可以考虑通过调整其他元素的掺杂含量来控制合成高电导率的 LLTO 复合固态电解质材料, 并用于全固态电池.

2.3 NASICON 型固态电解质

NASICON 型锂离子固态电解质的研究源于钠快离子导体 (NASICON 原意为 sodium (Na), super (S), ionic (I), conductor (CON) 的缩写), 即钠超离子导体, 是自上个世纪 60 年代起就被广泛研究的一类固态电解质材料, 通式可以写作 $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$). 该电解质不仅可以导钠, 还可以快速传导锂离子. 通过 Li 对 Na 的替换, 在此基础上合成出具有这种结构特征的离子导体, 即为锂离子

NASICON 固态电解质 (图 6)^[36].

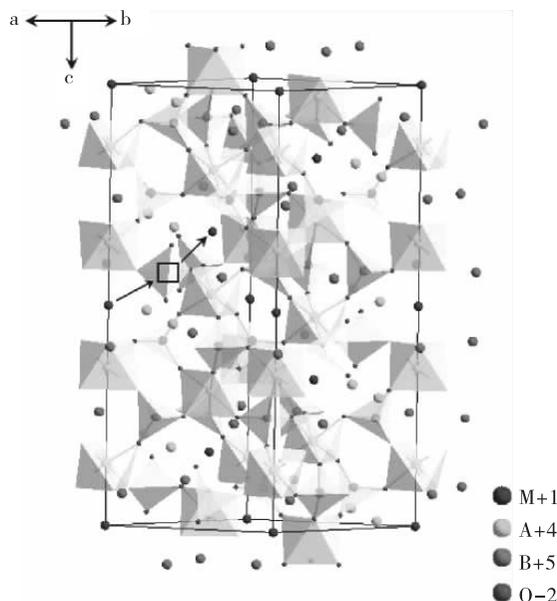


图 6 NASICON 型固态电解质结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram of NASICON solid electrolyte structure

Goodenough 和 Hong^[37] 提出高电导率 NASICON 型锂离子无机固态电解质材料 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, 其中 MO_6 八面体和 PO_4 四面体组成共价的 $[\text{M}_1\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ 一骨架, 导电锂离子分布在骨架中形成三维的锂离子通道. 锂离子存在的两种占位类型 A_1 和 A_2 , 纯相中 A_1 位占满而 A_2 位留空, 低价掺杂可以使 A_2 位部分占据. Stoldt^[38] 将第一性原理计算与实验结果相结合, 对不同占据模式导致的熵变进行了讨论, 然而由于载流子浓度和迁移率的提高在实验上很难区分, 该掺杂使电导率提高的机理并不明确. 为此, Shin 等人^[39] 为 NASICON 型 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 固态电解质材料开发了 ReaxFF 反应力场. 力场基于密度泛函理论数据优化参数, 包括状态方程、三元金属氧化物、金属磷酸盐晶相的形成热 (例如 Li_xTiO_2 , Al_2TiO_5 , LiAlO_2 , AlPO_4 , Li_3PO_4 和 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$), 以及在 TiO_2 和 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Li 通过空位和间隙位点扩散的能垒. 使用 ReaxFF 反作用力场, 成功证明了 LATP 的组成依赖性离子电导率, LATP 的结构和能量特征被恰当地描述 Li 比 Al 和 Ti 更有限地占据了空隙. 所以, LATP 力场的应用可以帮助了解 Li 扩散和高 Li 离子电导率固态电解质的设计.

丰富的掺杂取代, 使 NASICON 结构成为研究化学掺杂-晶体结构-导电性能关系的典型范例之

一. Kyono 等人^[40]通过添加 TiO_2 和 Al_2O_3 制备了水稳定性 NASICON 型固态电解质 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{-Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ (LAGTP). LAGTP-3% Al_2O_3 具有高的锂离子电导率,观察到 25 °C 时最高电导率为 1.53×10^{-3} S/cm,比纯的 LAGTP 高约 1.5 倍,电导率的增强可以通过晶界电阻降低来解释. Liu 等人^[41]通过溶液法在 650 °C 低温煅烧的手段成功合成了 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 氧化物陶瓷固态电解质,通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、能量色散光谱和电化学阻抗谱表征了所得样品. 结果表明,当 $x=0.3$ 和 $y=0.4$ 时, $\text{Li}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$ 粉末具有菱形 NASICON 型结构,且锂离子电导率最高,室温下为 1.33×10^{-3} S/cm.

从文献上我们可以看出^[42],当前研究最为广泛的锂离子 NASICON 型固态电解质是 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{-Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. 通过离子半径更小的 Al^{3+} 取代 Ti^{4+} 或者 Ge^{4+} 可以提高整体电导率,其室温电导率可以达到 10^{-3} S/cm,如 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$. 虽然在导电性方面,锂离子 NASICON 固态电解质优于晶体氧化物固态电解质, NASICON 型陶瓷电解质被认为是固态电解质的潜在候选者之一. 然而, LATP 类化合物存在固态锂电池应用中的较大缺陷,即 Ti^{4+} 会与金属 Li 发生还原反应. 因此,如何能有效地避免 Ti^{4+} 被还原,提高电解质材料与金属锂的稳定性,将会是下一步的研究重点.

2.4 反钙钛矿型固态电解质

反钙钛矿型固态电解质,具有与传统 ABO_3 型钙钛矿材料非常相似的晶体结构,不同的是阴阳离子的位置发生了互换. 2012 年,赵予生^[43]报道了基于钙钛矿 ABX_3 结构的固态电解质,用一价阳离子 Li^+ 占据 X 位得到富锂材料,并用-1 价的卤族元素和-2 价的 O 分别来替代 A 位和 B 位,通式变为 Li_3OX ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 等). 此时材料中元素的电性与传统钙钛矿材料相反,且具有高锂离子浓度,因此又被称之为“富锂的反钙钛矿材料”. 然而,反钙钛矿型系列材料的制备仍然存在巨大的挑战,如存在低产率、杂质相、热力学不稳定性 and 湿气敏感性等困难,所以目前关于反钙钛矿型固态电解质的研究主要集中在其导电机理方面.

Ven^[44]通过计算声子谱发现, Li_3OCl 力学不稳定, Li_6O 八面体的倾斜将降低整体能量,但当温度

超过 480 K 时振动熵可以稳定其结构; Paschoal^[45] 则用经典原子准静态计算,推断该材料中的主要缺陷为 LiCl 肖脱基缺陷对,锂空位的迁移势垒约为 0.3 eV. 由于电荷补偿机制,肖脱基缺陷可以提高间隙锂缺陷浓度,推填子机制跃迁时势垒约为 0.1 eV. Ong^[46] 根据不同卤化物局域环境的锂离子跃迁势垒建立键渗流模型,认为 $0.235 \leq x \leq 0.395$ 时 $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ 具有更高的电导率,并利用第一性原理分子动力学证实 $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 的扩散系数高于 $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$. 计算表明反钙钛矿是亚稳态,0 K 时单相 Li_3OA ($A=\text{Cl}, \text{Br}$) 相对于混合相 Li_2O 和 LiA 能量更高,但是可以通过提高温度超过 550 K 获得.

Zhu 等人^[47]通过固态反应途径合成了由两种反钙钛矿相组成的复合材料,即立方 Li_3OBr 和层状 $\text{Li}_7\text{O}_2\text{Br}_3$. 结果表明, $\text{Li}_7\text{O}_2\text{Br}_3$ 的相组分增加到 44% 时与纯相 Li_3OBr 相比,离子电导率增加了一个数量级以上. 形成能量计算揭示了 $\text{Li}_7\text{O}_2\text{Br}_3$ 的亚稳态性质,它说明了在环境条件下生产纯相的 $\text{Li}_7\text{O}_2\text{Br}_3$ 是很困难的,高压和复合技术将会是获得较稳定反钙钛矿型固态电解质的一种手段.

Dawson 等人^[48-49]应用大规模分子动力学模拟分析 Li_3OCl 多晶电解质离子在晶界的稳定传输,预测和证实了高晶界电阻. 由于穿过晶界的锂离子传导活化能始终高于体积晶体,高浓度的晶界严重阻碍了锂离子的传导性. 提出了一个多晶模型量化晶界对电导率的影响作为晶粒尺寸的函数,将有助于了解晶界的作用,为定制微观结构及优化新的高性能反钙钛矿型固态电解质打下了理论基础. 同时,他们还应用 1H, 2H 和 7Li 固态核磁共振研究了 $\text{Li}_{3-x}\text{OH}_x\text{Cl}$ 中的离子和质子迁移率. 研究表明,锂离子传导的活化能随着质子含量的增加而增加,但快速的锂离子扩散与长程质子运动无关. 所有结果表明, $\text{Li}_{3-x}\text{OH}_x\text{Cl}$ 可能会是一种很有前途的反钙钛矿型固态电解质材料应用于全固态锂离子电池.

2.5 LiPON 型固态电解质

LiPON 属于氮氧化物的非晶态电解质材料,是目前全固态锂离子电池最为成熟的薄膜型电解质材料. 与硫化物和聚合物固态电解质相比, LiPON 型固态电解质的优点在于其高度的稳定性. 未掺 N 的 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 为四面体晶体结构(图 7),它形成的薄膜室温离子电导率只有 7×10^{-8} S/cm; 如果掺入 N, 得到的非晶态 LiPON 薄膜室温离子电导率可达

$3.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$,而且机械稳定性高,在电池充放电循环过程中能够有效避免枝晶、裂化和粉末化等现象^[50].

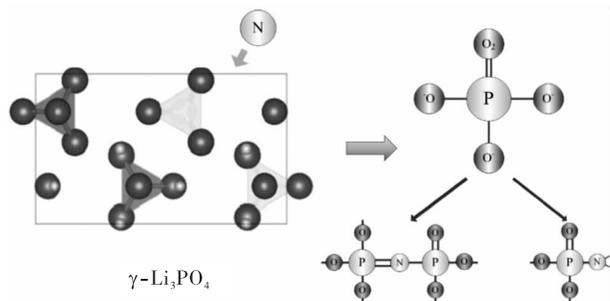


图 7 LiPON 的氮结合效应

Fig. 7 Nitrogen binding effect of LiPON

掺 N 后的离子电导率提高,目前普遍认为是因为氮结合效应. N 的插入取代了 Li_3PO_4 中的桥氧键 ($-\text{O}-$) 和非桥氧键 ($=\text{O}$), 形成氮双配位键 $\text{N}(=\text{N}-)$ 或氮三配位键 $\text{N}(\text{N} <)$ 结构, 增加了 LiPON 薄膜中的网状交联结构以利于锂离子的传输. 因此, LiPON 薄膜的离子电导率与 N 的掺杂量线性相关, 通过提高薄膜材料中的 N 含量, 可以提升 LiPON 型固态电解质的离子电导率. 随着 N 含量的增加, N 原子部分取代了 Li_3PO_4 结构中的 O 原子, 形成氮的二共价或三共价键结构, 导致可与锂离子结合成离子键的氧含量降低, 从而使得薄膜电解质中的自由锂离子含量增加, 离子电导率增大^[51]. 尽管如此, LiPON 型固态电解质的离子电导率相对其他固态电解质来说还是偏低, 因而限制了其应用. 所以, LiPON 型固态电解质的下一步发展主线应该是如何提高它的离子电导率和电化学稳定性.

Lee 等^[52] 提出了“混合网络形成体效应”理论, 以 $(1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4-x\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 作为靶材, 采用射频磁控溅射法制备了 LiSiPON 薄膜电解质. 研究表明, 导电活化能会随着硅含量的增加而降低, 从而导致固态电解质膜的离子电导率增大, 达到 $1.24 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$. 这种改进归因于 Si 的引入增强了电解质中的网络交联结构, 进一步增加了锂离子迁移的通道, 也就是“混合网络形成体效应”.

基于以上理论, 我们也率先提出了 LiSiAlON 固态电解质的开发策略. 研究结果发现, LiSiAlON 固态电解质体系中存着 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_3\text{N}-\text{SiO}_2-\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$ 的多维结构, 具有与 LiPON 相似的电化学性质, 综合性能良好. 在以 $\text{LiFePO}_4/\text{LiSiAlON}/$

Li 组成的全固态电池中, 能够在 Li 负极界面处原位形成 Li_2O 、 Li_3N 、 LiAlO_2 等保护层, 电池在 2.5~4 V 的电压范围内, 以 0.1 mA/cm^2 的电流密度充放电, 常温循环寿命超过 1000 次. 我们的研究结果与文献^[53]报道的一致, 通过在 LiPON 中引入过渡金属 (例如 Ti, Al, In) 或非金属 (B, S 等) 确实可以提高薄膜电解质的离子电导率, 但是目前在改性机理方面还没有统一的说辞, 有待进一步的研究.

3 硫化物固态电解质

用 S 元素取代氧化物固态电解质中的 O 元素, 这就形成了硫化物固态电解质. 1978 年, Hong^[54] 提出了具有三维离子通道的 LISICON (Li SuperIonic CONductor) 结构, $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$. 2011 年, Kanno^[55] 提出硫代 LISICON 结构 (thio-LISICON) 具有比氧系更高的电导率, 并依此开发出了 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, 这是硫化物固态电解质发展史上的里程碑. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 是现阶段固态电解质中离子电导率首次媲美液态电解质的材料, 其室温锂离子电导率可高达 10^{-2} S/cm . 硫化物固态电解质的离子电导率由于氧化物固态电解质, 主要是因为 O 元素的电负性要高于 S 元素, 对 Li^+ 的束缚能力更强. 同时, S 元素的原子半径要大于 O 元素, S 元素的加入会拓宽 Li^+ 的传输通道.

硫代氧化物固态电解质并可拓宽至硫代 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 体系及其相应结构 $(x\text{Li}_4\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4 - (1-x)\text{Li}_3\text{M}^{\text{V}}\text{O}_4; \text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge, Ti}; \text{M}^{\text{V}} = \text{As, V})$, 该体系在有限的浓度 ($x=0.4\sim 0.6$) 和温度范围内可以形成固溶体纯相. Liang^[56] 首次指出 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 是一种高电导率相. Tse^[57] 利用第一性原理分子动力学计算了 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 和 $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 的扩散系数, 认为前者更高的电导率来源于本征的锂空位, 而具有更多缺陷位的纳米团簇中锂离子迁移率更高. Ohara^[58] 利用密度泛函理论和可逆蒙特卡罗方法, 并结合实验结果分析二元 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 玻璃体系的相组分、局域结构以及电子结构, 认为可通过调节 PS_x 和 LiS_x 多面体共享边的结构以及降低电子在 P 和桥接 S 之间的转移, 来提高体系的电导率.

目前, 硫化物固态电解质根据其组成成分主要分为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 等二元系硫化物固态电解质和以 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 为代表的三元系硫

化物固态电解质。

3.1 二元系硫化物固态电解质

$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 是现在被研究得最多的二元系硫化物固态电解质。这种硫化物固态电解质拥有对锂金属好的稳定性、宽的电化学窗口、室温下较高的离子电导率与与常用的石墨负极材料稳定性好的优势,使其成为全固态锂离子电池中具有相当研究价值的电解质材料。Yamane 等^[59]通过球磨机球磨后加热的方法制备出了 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 硫化物固态电解质,并随后进行了一系列电化学测试,发现该样品在室温下的电导率达到 3.2×10^{-3} S/cm。但是, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 同样面临着大多数硫化物固态电解质都固有的问题,也就是制备成本过高、对水氧环境敏感等等,在工业化的生产和应用上存在着巨大的挑战。而改善 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 非晶态电解质导电性和稳定性的方法有掺杂、改变含量比例、淬火烧结制备复合电解质或是改变制备工艺等等。Kato 等人^[60]通过使用高能球磨机球磨来掺杂部分 P_2O_5 进入到 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 中,制备了 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot (30-x)\text{P}_2\text{S}_5 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=0, 3, 10$) 的硫化物固态电解质。研究发现当 $x=3$ 时该电解质表现出了室温下最高的离子电导率,并由于氧的引入一定程度上改善了硫化物固态电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的稳定性。

SiS_2 经过高能球磨形成玻璃态后,其结构会发生一定的变化,其中最主要的变化是新形成了由 $[\text{SiS}_4]$ 四面体组成的骨架结构。玻璃态下的 SiS_2 结构拥有较多可供 Li^+ 传输的间隙数,从而使其室温下的离子电导率较高。同时, Li_2S 加入 SiS_2 中也会让 $[\text{SiS}_4]$ 四面体结构的架构再次发生变化,增加了可以导通 Li^+ 的通道数量。所以, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 硫化物固态电解质也同样拥有在室温下具有较高的电导率 ($1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ S/cm)、对锂金属具有良好的稳定性和制备简单等优势^[61]。然而,虽然 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 硫化物固态电解质具有较高的室温电导率,但同样也具有一些缺点,如与传统的石墨负极材料稳定性较差以及容易发生吸湿化学稳定性差等。针对上述问题,通常可以采用掺杂改性的手段来改善其材料性能。掺杂适量的特定元素可以增大其晶胞尺寸拓宽 Li^+ 的传输通道,以及减少骨架结构对 Li^+ 的束缚能力,借此来提高 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 硫化物固态电解质的室温离子电导率^[62]。

$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 硫化物固态电解质由于在空气中吸

潮反应较少,所以非晶态的 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 作为固态锂电池的电解质材料时,可以简化组装电池的工艺步骤。Mori 等人^[63]使用淬火方法制备了 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{GeS}_2$ ($x=40, 50, 60$) 硫化物固态电解质。研究发现,随着 Li 元素含量的增加,该电解质材料的离子电导率会相应地提升。Ito 等人^[64]使用脉冲激光沉积法也同样制备了 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 非晶态硫化物固态电解质,经过一系列后期的电化学测试发现,该体系的硫化物在室温下具有最高的离子电导率是当 Li_2S 的含量为 78% 时,此时电解质的离子电导率达到 1.8×10^{-4} S/cm。Kim 等人^[65]采用高温熔融淬火的方法在惰性气体环境下对 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 进行了 GeO_2 掺杂改性,制备出了 $0.5\text{Li}_2\text{S} + 0.5[(1-x)\text{GeS}_2 + x\text{GeO}_2]$ ($x=1, 3, 5, 7, 9$) 一系列硫化物固态电解质。经过后期的测试表明,当 GeO_2 的掺杂量为 5 mol% 时拥有最高的离子电导率,室温下为 1.5×10^{-4} S/cm。Kanno 等人^[66]同样采用高温淬火法对 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 体系进行了掺杂的研究,制备出了 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$ 和 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 三元系硫化物固态电解质。经过掺杂改性后发现,三元体系的 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$ 和 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 离子电导率要优于 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 体系。所以,多元掺杂成为了硫化物固态电解质的发展方向。

3.2 三元系硫化物固态电解质

P_2S_5 、 SiS_2 和 GeS_2 基等二元系硫化物固态电解质普遍存在着离子电导率较低、化学/电化学稳定性较差或对锂金属和石墨存在着不稳定、对空气中的水氧敏感等问题,这些问题限制了二元系硫化物固态电解质在商业上的大规模应用。因此,采用加入第三种硫化物网络改性剂的策略来改善上述情况,这也就是三元系硫化物固态电解质的由来。

由于 Kamaya 等人^[55]在 2011 年合成了一种室温下离子电导率非常高的新型硫化物固态电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$,其最高可达 1.2×10^{-2} S/cm 的离子电导率直接媲美液态电解液,使得硫化物固态电解质再一次成为了固态锂电池行业研究的焦点。Hassoun 等人^[67]继续通过球磨烧结法合成并深入研究了 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$,虽然其获得的电导率只有 4×10^{-4} S/cm,但是他们的研究数据表明 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 具有出色的循环性能,作为电解质在允许的电压下 50 次循环基本无衰减,具备商业应用的潜在可能。Ong 等人^[68]认为限制 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 发展的最大障碍

是其高昂的制备成本和对水汽超乎寻常的敏感性,提出了使用 Se 取代 S 并计算了其他元素(Si, Sn, Al, P 等)替代 Ge 的可能性. 他们采用 projector augmented-wave approach 的方法,以 Li_2S , SnS_2 和 P_2S_5 为原料合成了 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, 计算所得该体系的活化能为 0.24 eV, 也是一种超离子导体. 虽然实测的 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 室温离子电导率只有 6×10^{-3} S/cm, 但进一步降低了成本.

Kanno 等人^[69] 使用球磨固相烧结法对 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的 Ge 位进行了掺杂 Si 和 Sn 元素的实验, 掺杂量为 0, 0.05, 0.3 和 0.7 等. 尽管研究表明, 掺杂了 Si 和 Sn 会扩大 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的晶胞尺寸, 使 Li^+ 离子的传输路径有所扩大, 但实测得到的锂离子电导率除了掺杂少量 Si 以外其余的都普遍下降了, 最高的只有 Si 掺杂量为 0.05 时的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, 其在 25 °C 下的电导率为 8.6×10^{-3} S/cm. 直到最近, 他们彻底抛弃了 Ge 元素, 合成了 $\text{Li}_{10.35}[\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}]\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$, 终于取得了与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 一致的离子电导率 (1.1×10^{-2} S/cm VS 1.2×10^{-2} S/cm). 但相对含贵重 Ge 元素的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 来说, 其制造成本却大大降低, 使硫化物离固态电池产业化的距离更近一步^[70].

当然, 还有很多关于 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的相关报道.

譬如, Yamamoto 等人^[71] 通过高能球磨法制备了无定形 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 系列硫化物固态电解质, 发现含量为 $95\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 5\text{Li}_4\text{GeS}_4$ 的硫化物拥有该体系下最高的室温离子电导率 4.0×10^{-4} S/cm, 且具有优异的电化学性能. Trevey 等人^[72] 以 Li_2S , GeS_2 和 P_2S_5 为原料通过高能球磨法制备了 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($0.7 \leq x \leq 1.0$) 的玻璃态硫化物电解质, 发现该体系下的硫化物固态电解质离子电导率都超过了 1.0×10^{-3} S/cm. Minami 等人^[73] 同样通过球磨机研磨 Li_2S , GeS_2 及 P_2S_5 等原材料的方法来制备 $\text{Li}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{3-x}\text{S}_{11}$, $\text{Li}_7\text{Ge}_y\text{P}_{3-y}\text{S}_{11-y/2}$ 和 $(100-z) \cdot (70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5) \cdot z\text{GeS}_2$ 三种不同的玻璃态硫化物固态电解质, 作者发现 $\text{Li}_{7+x}\text{Ge}_x\text{P}_{3-x}\text{S}_{11}$ 和 $\text{Li}_7\text{Ge}_y\text{P}_{3-y}\text{S}_{11-y/2}$ 这两个体系的电导率随着 x 和 y 值的增大而减少; 而 $(100-z) \cdot (70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5) \cdot z\text{GeS}_2$ 这个体系的 z 值在小于 2 时, 其室温下的离子电导率随着 z 的增大而增大. 在这么多的研究成果中, $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 取得了目前硫化物固态电解质中最高的离子电导率 2.5×10^{-2} S/cm. 其晶体结构如图 8 所示, 主要由 MX_4 四面体、 LiX_6 八面体和 PX_4 四面体 ($M=\text{P}$ 或 Si , $X=\text{S}$ 或 Cl) 构成, 具有三维的 Li^+ 离子传输通道^[74].

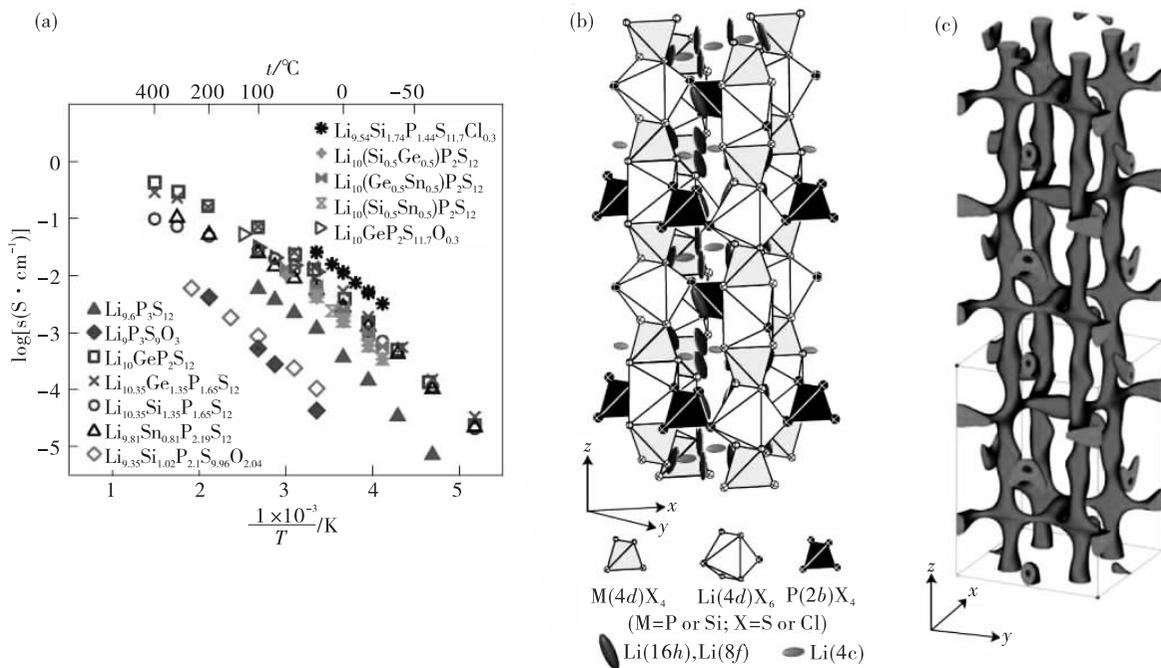


图 8 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 的晶体结构和离子电导率

Fig. 8 Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$

最近, Yang 等人^[75]通过固相烧结法研究了 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 上 S 位掺 Se 和 Ge 位上掺 Sn 的双掺杂, 讨论了关于掺 Se 和 Sn 对于 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 离子通道宽度的影响, 得到了双掺杂的样品在掺杂量为 0.4 时离子电导率最高; 且当 Se 的掺杂量为 0.2 时, 其电导率与本身未改性的样品相比也有所提高. Wang 等人^[76]也通过量子化学计算, 具体研究了锂离子无机固态电解质的结构和设计的构思, 为今后选择掺杂 Se 元素提供了很好的理论支持. 所以, 硫化物固态电解质和卤化物固态电解质很可能是未来硫化物固态电解质发展的低成本替代或者改性方向^[77].

4 结 语

固态电池是一种使用固态电极和固态电解质的新型电池, 它与传统锂离子电池的区别在于以固态电解质代替了传统锂离子电池的电解液、锂盐和隔膜. 固态电解质是固态电池的核心, 目前应用的固态电解质主要有三种体系, 分别是聚合物固态电解质、氧化物固态电解质和硫化物固态电解质. 而计算模拟研究的对象大多为无机固态电解质材料, 所以本文综述了氧化物和硫化物固态电解质在理论计算和实验研究方面的进展. 理论与实验相结合, 以期加深对固态电解质传输机理的认识, 为同行开发和设计新型的固态电解质提供参考.

然而, 目前为止没有一种已知的固态电解质能够满足固态电池应用的所有要求. 从材料的筛选与设计角度来说, 显然还需要进一步研究和探索新型高性能的固态电解质材料, 例如氧氮化物固态电解质. 氧氮化物固态电解质综合了氧化物高稳定性和氮化物高离子电导率的优势, 而且能够在锂负极界面处原位形成保护层, 很有可能是一种理想的快离子导体. 当然, 其所涉及的关键问题可能更复杂, 例如它的晶体结构模型、氧氮协同运动的机理以及微观结构与高电导率之间的构效关系等等. 第一性原理计算与分子动力学模拟为设计新型的固态电解质材料提供了微观机理研究的有力工具. 量子化学计算可以为实验指明前进的方向, 提供坚实的理论基础; 而实验合成则可以判定计算模拟结果的准确性, 为改进设计提供经验指导. 基于“材料基因组计划”

的思想, 将理论计算与实验研究结合起来, 将会有效的开发固态电解质材料, 以满足实际应用的要求. 在固态电池迈向实用化的道路上, 显然还需要更多理论和实验的开创性工作.

参考文献:

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [2] WHITTINGHAM M S. Lithium batteries and cathode materials [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104 (10): 4271-4301.
- [3] JI L, LIN Z, ALCOUTLABI M, et al. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(8): 2682-2699.
- [4] LU J, LI L, PARK J, et al. Aprotic and aqueous Li-O₂ batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114 (11): 5611-5640.
- [5] MANTHIRAM A, FU Y, SU Y, et al. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1125-1134.
- [6] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage [J]. *Nature Materials*, 2011, 11(1): 19-29.
- [7] THANGADURAI V, NARAYANAN S, PINZARU D, et al. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(13): 4714-4727.
- [8] FERGUS J W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4554-4569.
- [9] XU W, WANG J, DING F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries [J]. *Energy and Environmental Science*, 2014, 7(2): 513-537.
- [10] ZHAO Y, DING Y, LI Y, et al. A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(22): 7968-7996.
- [11] REN Y. Research progress on all-solid-state lithium batteries [J]. *Science & Technology Review*, 2017, 35 (8): 26-36.
- [12] CHEN L, CHI S, DONG Y, et al. Research progress of key materials for all-solid-state lithium batteries [J].

- Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(1): 21-34.
- [13] GAO J, HE B, SHI S. Calculating investigations of inorganic solid-state electrolytes for Li-ion battery[J]. Chinese Journal of Nature, 2016, 38(5): 334-343.
- [14] THANGADURAI V, KAACK H, WEPPNER W, et al. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(3): 437-440.
- [15] MURUGAN R, THANGADURAI V, WEPPNER W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(41): 7778-7781.
- [16] ADAMS S, RAO R. Ion transport and phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}; x = 0, 0.25$) [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(4): 1426-1434.
- [17] BERNSTEIN N, JOHANNES M D, HOANG K, et al. Origin of the structural phase transition in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Physical Review Letters, 2012, 109(20): 205702.
- [18] XU M, PARK M S, LEE J M, et al. Mechanisms of Li^+ transport in garnet-type cubic $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Te}, \text{Nb}, \text{Zr}$) [J]. Physical Review B, 2012, 85(5): 052301.
- [19] MEIER K, LAINO T, CURIONI A, et al. Solid-State electrolytes: revealing the mechanisms of Li-Ion conduction in tetragonal and cubic LLZO by first-principles calculations [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(13): 6668-6679.
- [20] MIARA L J, ONG S P, MO Y, et al. Effect of Rb and Ta doping on the ionic conductivity and stability of the garnet $\text{Li}_{7+2x-y}(\text{La}_{3-x}\text{Rb}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y)\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.375, 0 \leq y \leq 1$) superionic conductor: A first principles investigation [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(15): 3048-3055.
- [21] MIWA K, ASAHI R. Molecular dynamics simulations with machine learning potential for Nb-doped lithium garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ [J]. Physical Review Materials, 2018, 2(10): 105404.
- [22] YANG S, KIM M, KIM D H, et al. Ionic conductivity of Ga-doped LLZO prepared using couette-taylor reactor for all-solid lithium batteries [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 56(1): 422-427.
- [23] SU J, HUANG X, SONG Z, et al. Overcoming the abnormal grain growth in Ga-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ to enhance the electrochemical stability against Li metal [J]. Ceramics International, 2019, 45(12): 14991-14996.
- [24] SAMSON A J, HOFSTETTER K, BAG S, et al. A bird's-eye view of Li-stuffed garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for advanced all-solid-state Li batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(10): 2957-2975.
- [25] KATSUMATA T, MATSUI Y, INAGUMA Y, et al. Influence of site percolation and local distortion on lithium ion conductivity in perovskite-type oxides $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ and $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3\text{-KMO}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}$ and Ta) [J]. Solid State Ionics, 1996, 86-88(1): 165-169.
- [26] TAKAHASHI T, IWAHARA H. Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell [J]. Energy Conversion, 1971, 11(3): 105-111.
- [27] INAGUMA Y, CHEN L Q, ITOH M, et al. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate [J]. Solid State Communications, 1993, 86(10): 689-693.
- [28] NAKAYAMA M, SHIRASAWA A, SAITO T, et al. Arrangement of La and vacancies in $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ predicted by first-principles density functional calculation with cluster expansion and Monte Carlo simulation [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009, 117(1368): 911-916.
- [29] CATTI M. First-principles modeling of lithium ordering in the LLTO ($\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$) superionic conductor [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(16): 3963-3972.
- [30] TANAKA Y, OHNOH T. Two dimensional Li diffusion in ion-conductive lithium lanthanum titanates [J]. ECS Electrochemistry Letters, 2013, 2(7): A53-A55.
- [31] JAY E E, RUSHTON M J D, CHRONEOS A, et al. Genetics of superionic conductivity in lithium lanthanum titanates [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(1): 178-183.
- [32] STRAMARE S, THANGADURAI V, WEPPNER W, et al. Lithium lanthanum titanates: A review [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(21): 3974-3990.
- [33] HARADA Y, ISHIGAKI T, KAWAI H, et al.

- Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 108(1): 407-413.
- [34] LU J, LI Y. Conductivity and stability of $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ superionic solid electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282(1): 409-415.
- [35] YU K, GU R, WU L, et al. Ionic and electronic conductivity of solid electrolyte $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ doped with $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 739: 892-896.
- [36] HUANG Z, YANG J, CHEN X, et al. Research progress of inorganic solid electrolytes in fundamental and application field[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2015, 4(1): 1-18.
- [37] GOODENOUGH J B, HONG H Y P, KAFALAS J A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures [J]. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11(2): 203-220.
- [38] FRANCISCO B E, STOLDT C R, MPEKO J C. Energetics of ion transport in nasicon-type electrolytes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(29): 16432-16442.
- [39] SHIN Y K, SENGUL M Y, JONAYAT A S, et al. Development of a ReaxFF reactive force field for lithium ion conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(34): 22134-22147.
- [40] KYONO N, BAI F, NEMORI H, et al. Lithium-ion conducting solid electrolytes of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ and MO_x ($M = \text{Al, Ti, Zr}$) composites[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 324(1): 114-127.
- [41] LIU M H, LI X L, WANG X Y, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of high lithium ionic conductivity $\text{Li}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$ ceramic solid electrolyte[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 756(1): 103-110.
- [42] ZHENG B, WANG H, MA J, et al. A review of inorganic solid electrolyte/electrode interface in all-solid-state lithium batteries [J]. *Science China Chemistry*, 2017, 47(5): 579-593.
- [43] ZHAO Y, DAEMEN L L. Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 15042-15047.
- [44] CHEN M H, EMLY A, VAN DER VEN A. Anharmonicity and phase stability of antiperovskite Li_3OCl [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(21): 214306.
- [45] MOUTA R, DINIZ E M, PASCHOAL C W A. Li^+ interstitials as the charge carriers in superionic lithium-rich anti-perovskites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(5): 1586-1590.
- [46] DENG Z, RADHAKRISHNAN B, ONG S P. Rational composition optimization of the lithium-rich $\text{Li}_3\text{OCl}_{1-x}\text{Br}_x$ anti-perovskite superionic conductors[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(10): 3749-3755.
- [47] ZHU J, LI S, ZHANG Y, et al. Enhanced ionic conductivity with $\text{Li}_7\text{O}_2\text{Br}_3$ phase in Li_3OBr anti-perovskite solid electrolyte [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(10): 101904.
- [48] DAWSON J A, CANEPA P, FAMPRIKIS T, et al. Atomic-scale influence of grain boundaries on Li-ion conduction in solid electrolytes for all-solid-state batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1): 362-368.
- [49] DAWSON J A, ATTARI T, CHEN H, et al. Elucidating lithium-ion and proton dynamics in anti-perovskite solid electrolytes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(10): 2993-3002.
- [50] LI L. Study of solid electrolyte LiPON and all solid-state thin-film lithium-ion batteries' fabrications and characteristics [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [51] PATIL A, PATIL V, SHIN D W, et al. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(8): 1913-1942.
- [52] LEE S, BAE J, LEE H, et al. Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 123(1): 61-64.
- [53] REAU J M, KAHNT H, ROCHERULLE J, et al. The influence of nitrogen on the mobility of lithium in oxynitride glasses of the LiSiAlON system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 155(2): 185-188.
- [54] HONG H Y P. Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors[J]. *Materials Research Bulletin*, 1978, 13(2): 117-124.

- [55] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(9): 682-686.
- [56] LIU Z, FU W, PAYAZNT E A, et al. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous β - Li_3PS_4 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(3): 975-978.
- [57] YANG J, TSE J S. First-principles molecular simulations of Li diffusion in solid electrolytes Li_3PS_4 [J]. *Computational Materials Science*, 2015, 107(1): 134-138.
- [58] OHARA K, MITSUI A, MORI M, et al. Structural and electronic features of binary $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 21302.
- [59] YAMANE H, SHIBATA M, SHIMANE Y, et al. Crystal structure of a superionic conductor, $\text{Li}_{47}\text{P}_3\text{S}_{11}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178(15-18): 1163-1167.
- [60] KELLER M, VARZI A, PASSERINI S, et al. Hybrid electrolytes for lithium metal batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018: 206-225.
- [61] LIN Z, LIU Z, DUDNEY N J, et al. Lithium superionic sulfide cathode for all-solid lithium - sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2829-2833.
- [62] XU Y, LI Q, LIANG C, et al. Research progress of solid electrolytes[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, 5(5): 649-658.
- [63] MORI K, FURUTA K, ONODERA Y, et al. Three-dimensional structures and lithium-ion conduction pathways of $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ superionic glasses[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 280(1): 44-50.
- [64] ITO Y, SAKUDA A, OHTOMO T, et al. Preparation of $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ solid electrolyte thin films using pulsed laser deposition[J]. *Solid State Ionics*, 2013, 236(1): 1-4.
- [65] KIM Y, SAIENGA J, MARTIN S W. Anomalous ionic conductivity increase in $\text{Li}_2\text{S} + \text{GeS}_2 + \text{GeO}_2$ glasses[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33): 16318-16325.
- [66] KANNO R, HATA T, KAWAMOTO Y, et al. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130(1): 97-104.
- [67] HASSOUN J, VERRELLI R, REALE P, et al. A structural, spectroscopic and electrochemical study of a lithium ion conducting $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 229(1): 117-122.
- [68] ONG S P, MO Y, RICHARDS W D, et al. Phase stability, electrochemical stability and ionic conductivity of the $\text{Li}_{10\pm 1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ge, Si, Sn, Al}$ or P , and $\text{X}=\text{O, S}$ or Se) family of superionic conductors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 148-156.
- [69] KATO Y, SAITO R, SAKANO M, et al. Synthesis, structure and lithium ionic conductivity of solid solutions of $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x)\text{P}_2\text{S}_{12}$ ($\text{M}=\text{Si, Sn}$) [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 271(1): 60-64.
- [70] SUN Y, SUZUKI K, HORI S, et al. Superionic conductors: $\text{Li}_{10+\delta}[\text{Sn}_y\text{Si}_{1-y}]_1 + \delta\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ with a $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type structure in the Li_3PS_4 - Li_4SnSi_4 - Li_4Si_4 quasi-ternary system[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(14): 5858-5864.
- [71] YAMAMOTO H, MACHIDA N, SHIGEMATSU T. A mixed-former effect on lithium-ion conductivities of the $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ - P_2S_5 amorphous materials prepared by a high-energy ball-milling process. *Solid State Ionics*, 2004, 175(1): 707-711.
- [72] TREVEY J E, JUNG Y S, LEE S, et al. High lithium ion conducting $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ - P_2S_5 glass-ceramic solid electrolyte with sulfur additive for all solid-state lithium secondary batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(11): 4243-4247.
- [73] MINAMI K, HAYASHI A, TATSUMISAGO M, et al. Preparation and characterization of lithium ion conducting $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ - GeS_2 glasses and glass-ceramics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356(44): 2666-2669.
- [74] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(4): 16030.
- [75] YANG K, DONG J, ZHANG L, et al. Dual doping, an effective method to enhance the electrochemical properties of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ - based solid electrolytes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(12): 3831-3835.
- [76] WANG Y, RICHARDS W D, ONG S P, et al. Design principles for solid-state lithium superionic conductors[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(10): 1026-1031.
- [77] XU H, YU Y, WANG Z, et al. First principle material genome approach for all solid-state batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2019, 2(4): 234-250.

(上接第 177 页)

A review of theoretical calculation and experimental research progress of solid electrolytes

HE Tianxian, GU Fenglong

Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Solid-state electrolyte is the core material of solid-state batteries, and currently used solid-state electrolytes can be divided into three systems: polymer, oxide and sulfide. In the theoretical calculation of solid electrolyte, its research object is mainly inorganic solid electrolyte materials, that is, oxide solid electrolytes and sulfide solid electrolytes. The progress of oxide and sulfide solid electrolytes in theoretical calculations and experimental research is described, in order to deepen the understanding of the transport mechanism of solid electrolytes, and provide ideas and references for the development and design of new solid electrolytes. Finally, the application of first-principles calculations in the development of new solid electrolytes is proposed.

Key words: solid-state battery; solid-state electrolyte; first-principles calculation; research progress; review