

固态电池硫基电解质在硅负极表面锂化衰退过程的第一性原理研究

郝伟¹, 刘亚坤^{1*}, 梁正², 贺筱雅², 李雨珺¹, 罗栋煌¹

- (1. 电力传输与功率变换控制教育部重点实验室(上海交通大学电气工程系), 上海市 闵行区 200240;
2. 变革性分子前沿科学中心(上海交通大学), 上海市 闵行区 200240)

First-principles Study for the Lithiated Degradation Process of Sulfide-based Solid-state Electrolytes on the Surface of Silicon Anodes

HAO Wei¹, LIU Yakun^{1*}, LIANG Zheng², HE Xiaoya², LI Yujun¹, LUO Donghuang¹

- (1. Key Laboratory of Control of Power Transmission and Conversion, Ministry of Education (Department of Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University), Minhang District, Shanghai 200240, China; 2. Frontiers Science Center for Transformative Molecules (Shanghai Jiao Tong University), Minhang District, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: Silicon anodes and sulfide-based electrolytes (SEs) are considered to be one of the research foundations for all-solid-state batteries (ASSBs), but their electrochemical and interfacial stabilities are still unclear. Herein, first-principles calculations combined with experiments are carried out to study the structural change characteristics of the silicon anode in the lithiation-delithiation cycle, and then predictive models are established for energy and volume changes of solid-state lithium batteries with Li_3PS_4 (LPS) and $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) electrolytes during lithiation process. Moreover, the energy and structural changes of LPS with lithiated degradation at lithium and silicon anode interfaces are analyzed and the generation and propagation laws of interfacial cavities are investigated. The calculation results demonstrate that crystalline silicon transforms to an amorphous form after battery cycling, with an energy increase of 0.48 eV and a volume expansion of $21.9 \text{ \AA}^3$ per formula unit. The energy variation and the total cavity volume change of LPS with silicon anodes are only 30.1 eV and -0.4% , respectively, which are smaller than those with lithium anodes of 46.5 eV and 45.8% . The experimental results are consistent with the calculated predictions, suggesting that silicon anodes can effectively inhibit the spontaneous lithiated degradation of sulfide SSEs and suppress the formation of interfacial cavities. The experimental results indicate that the

study of lithiation at interfaces of electrolyte and anodes provides references for safety issues, such as short circuits and thermal runaway of batteries.

KEY WORDS: silicon anodes; sulfide-based solid-state electrolytes; lithiated degradation; interfacial cavity; first-principles calculation

摘要: 硅负极和硫基电解质是全固态电池研究基础之一, 其电化学与界面稳定问题尚不明晰。该文结合第一性原理计算和实验研究, 分析硅负极在锂化-去锂化循环中的结构变化特征, 建立硫代磷酸锂及硫代锗磷酸锂固态电解质耦合电池负极的能量和体积变化预测模型, 对比其与锂和硅两种负极界面锂化衰退下的能量与结构变化, 研究界面空腔的产生与扩展规律。结果表明, 硅晶体在循环后转化为无定形态, 单位化学式下能量增长 0.48 eV、体积膨胀 $21.9 \text{ \AA}^3$ 。硫代磷酸锂在硅负极锂化衰退下的能量下降和空腔体积变化为 30.1 eV 和 -0.4% , 小于锂负极下的 46.5 eV 和 45.8% 。实验表征结果与计算预测一致, 表明硅负极可以有效抑制硫基固态电解质的自发锂化分解, 阻止界面空腔产生。实验结果表明, 电解质与负极表面锂化研究可以为电池内短路与热失控等安全问题提供参考。

关键词: 硅负极; 硫基固态电解质; 锂化衰退; 界面空腔; 第一性原理计算

0 引言

随着清洁能源利用和双碳目标的推进, 新型电力系统和电动交通工具对储能电池性能和安全提出更高要求^[1-2]。全固态电池具有高能量密度、高循

基金项目: 工信部民机专项项目(MJZ5-2N22); 上海商用飞机系统工程联合研究基金(CASEF-2023-XM1)。

MIIT Special Project on Civil Aircraft (MJZ5-2N22); Joint Research Fund of Shanghai Center for Systems Engineering of Commercial Aircraft (CASEF-2023-XM1).

环稳定性和高安全性的优点, 有助于解决有机电解液易燃、易泄漏、低能量密度的问题, 受到广泛关注。其中, 硅负极具有较高的理论容量(4200 mAh/g, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)、较低的锂化电位(0.4 V vs. Li^+/Li), 且自然资源丰富、环境友好, 有望在全固态电池中开展规模化应用^[3]。硫基固态电解质具有高锂离子电导率、高绝缘性、优异的力学和负极适配性能, 然而其极易发生锂化衰退、界面电阻上升、锂枝晶生长及软短路等问题, 严重影响电池的寿命和安全^[4-5]。

目前, 对硅负极和硫基固态电解质的研究主要关注它们在电池循环中的电化学反应变化: 硅负极方面, 已发现其循环体积变化大、首效低、容量衰减快等问题。单质硅锂化近 400% 的体积膨胀会导致负极随充放电循环发生粉末化, 新形成的界面会与电解质反应进一步导致电池安全问题^[6-7]。对于硫基固态电解质, 发现其锂化反应伴随着体积膨胀(完全锂化可致使硫代磷酸锂 Li_3PS_4 , LPS)体积增大两倍), 体积循环变化进一步导致结构恶化, 滋生裂纹^[8]。此外, 循环中 LPS 内会产生锂枝晶, 造成界面失稳和电解质失效^[9]。

近年来, 学者们专注于硫基固态电解质分解产物的电学性质及其在锂化反应后负极界面的形貌变化^[10-11], 发现典型硫基固态电解质(硫代磷酸锂和硫代锗磷酸锂 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, LGPS)在负极表面会分解形成包含磷化锂、硫化锂和锗化锂的固态电解质界面相(solid electrolyte interphase, SEI)钝化层^[12-13]。各分解产物的锂离子导电率较硫基固态电解质降低约 10 个数量级($\sim 10^{-12}$ mS/cm), 且界面锂离子传输速度急速下降, 导致电池内阻随循环不断上升^[14]。但关于硫基固态电解质在硅负极界面的电学稳定性尚不明晰^[15], 界面锂化和力学衰退过程中的硅元素对 SEI 钝化层性能的影响需要进一步探究。基于第一性原理计算可以分析分解产物热力学稳定性, 通过相图来预测锂化分解产物(SiP_2 、 SiP 、 Li_5SiP_3 等)^[15-16], 提供了一种认识上述问题的研究手段。

为此, 本文搭建硅负极在锂化-去锂化过程中的结构模型, 分析循环过程中硅负极结构、电压、能量与体积的演化特征。开展硅负极和 LPS、LGPS 反应过程中能量和体积的耦合分析, 认识 LPS 和 LGPS 在硅负极界面的电学和力学衰退过程。构建 Li/LPS 和 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面模型, 计算 LPS 在锂、硅两种负极界面锂化衰退引起的形貌演化, 研究界

面空腔的产生与延展规律, 分析硅负极对 LPS 自发锂化分解和空腔产生的影响。最后, 设计 $\text{Li}-\text{LPS}$ 和 $\text{LiSi}-\text{LPS}$ 对称电池, 开展长循环测试实验与 LPS 内部结构表征, 验证计算预测结构与性能演化的有效性。

1 第一性原理计算方法

第一性原理计算使用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)^[17-18]的 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)软件。电子间的交换关联泛函采用 Perdew-Berke-Ernzerhof (PBE)形式的广义梯度近似 (generalized-gradient approximation, GGA), 求解 Kohn-Sham 方程。对于硫、硅、磷原子, 3s 及 3p(锗原子为 3d、4s 及 4p)轨道上的电子被处理为价电子, 并采用投影缀加波(projection augmented wave, PAW)方式描述其余核电子。对于锂原子, 所有电子($1s^2 2s^1$)均考虑为价电子, 以更好地描述锂离子的性质。电子平面波截止能量设定为 450 eV。硅化锂、锂化 LPS 以及锂化 LGPS 的结构优化采用共轭梯度法, 其布里渊区选择以 Gamma 点为中心的 $3 \times 3 \times 3$ 网格进行采样。优化过程中所有原子均可自由移动, 直到总能量和离子力收敛至 10^{-5} eV 和 10^{-2} eV/Å。同时使用第一性原理分子动力学(ab initio molecular dynamics, AIMD)计算结构演化^[17], 布里渊区使用仅 Gamma 点的采样方式, 通过 Nose-Hoover 恒温器对结构推演时的体系温度进行调控。

锂化-去锂化过程主要基于 AIMD 计算进行结构推演, 通过熔体淬火法计算得到硅化锂、锂化 LPS 和锂化 LGPS 的结构^[19], 锂化过程平衡结构计算流程如下: 首先, 随机生成待插入锂原子的三维坐标, 并判断与体系内已有原子的距离(>1.7 Å), 向硅、LPS 或 LGPS 晶体中插入一定数量的锂原子; 随后, 进行体积优化, 再将体系以 0.5 K/fs 升温至 2000 K, 以步长为 1 fs 恒温 5 ps 使结构达到平衡; 最后, 以 0.5 K/fs 的速度降温至 0 K, 再进行体积优化, 逐步重复以上步骤, 得到锂化过程中所有硅化锂结构。对于硅化锂去锂化结构, 逐步随机去掉完全锂化的硅化锂($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)中的锂原子, 优化体积, 并进行同样的升温-恒温-降温过程, 得到所有硅化锂的去锂化结构。为保证所得结构的有效度, 同一成分样品进行 3 组平行结构计算。

不同锂离子含量硅化锂的径向分布函数(radial

distribution function, $RDF)g(r)$ 是基于各个结构在常温(300 K)下恒温模拟 1000 步(步长为 1 fs), 计算每一步的 RDF 再求平均值所得。对特定原子的配位数(coordination number, CN), 则基于其从 $r=0$ 至截止距离的 RDF 峰面积积分获得。

2 硅负极锂化-去锂化建模与分析

首先, 计算优化后不同锂离子含量的硅化锂(Li_xSi)结构(其中 x 为硅化锂的锂化量, 定义为锂与硅原子的摩尔比), 得到锂化-去锂化过程中的硅负极模型, 计算和理解硅负极在充放电循环中的结构与性能演化过程。如图 1 所示, 起始的硅负极为金刚石晶体结构, 单个晶胞由 8 个硅原子组成, 其中 Si—Si 键长为 2.34 Å, 晶格常数为 5.47 Å。

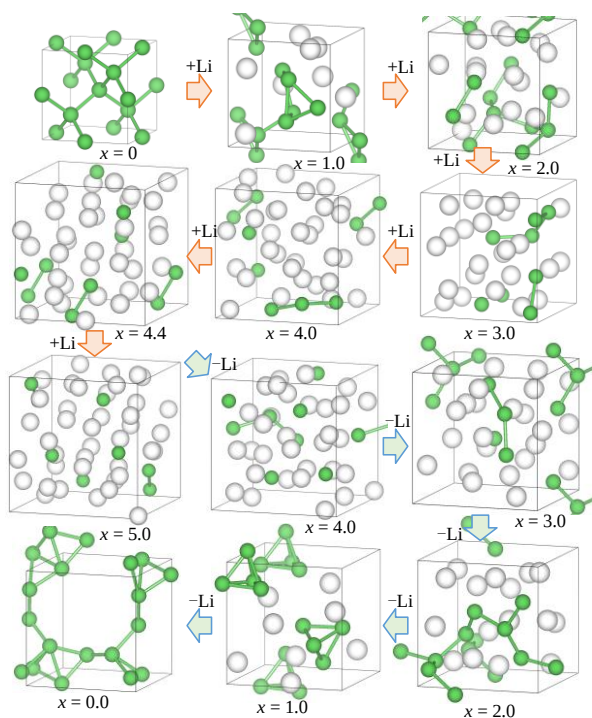


图 1 锂化-去锂化过程中硅化锂结构演化分析

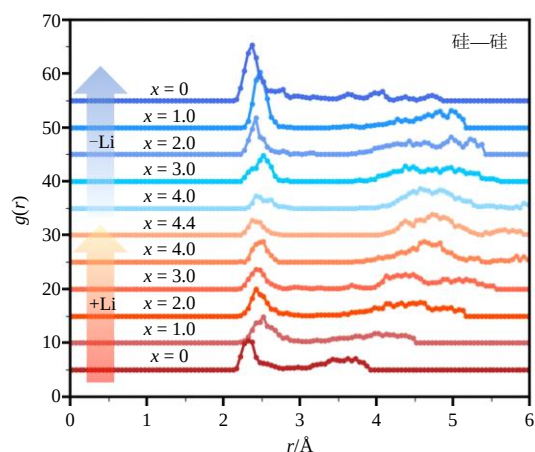
Fig. 1 Atomic structure evolution of Li_xSi during the lithiation and delithiation process

锂化过程开始时, 硅原子与插入晶格的锂原子生成 Li—Si 键, 硅网络逐渐被破坏, 并在 $x=1.0$ 时转变成不定形态。随着锂化量增加(x 为 2.0~4.0), 硅网络逐渐分解为小分子硅, 直到完全锂化($x=4.4$)条件下形成单原子硅。过锂化($x=5.0$)条件下, 锂化硅整体结构改变不大, 仅体积随更多锂原子的插入有所增加。

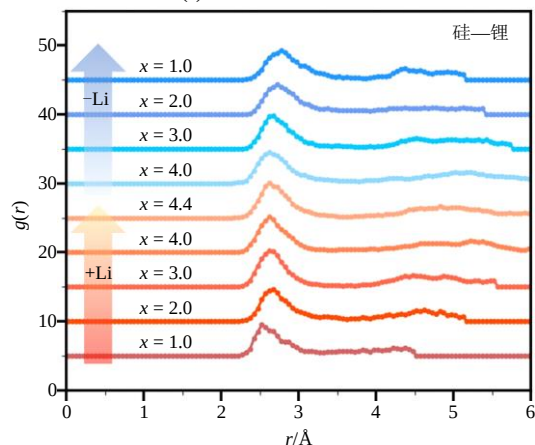
去锂化过程的硅化锂模型构建从完全锂化态开始, 逐步减少体系内部的锂原子数量。可以看出, 随着锂化量的减少, 硅化锂结构呈现与锂化过程相

反的演化, 即硅原子逐步形成小分子硅, 并连接构成硅网络。值得注意的是, 最终完全去锂化的硅单质结构并未恢复晶态, 这表明随着电池充放电循环的不断进行, 硅负极会逐步不可逆地发生从晶态到不定形态的结构转变。

为了解构硅化锂内部原子结构演化, 计算 300 K 下硅原子和锂原子分别对硅原子的 $RDF^{[20]}$, 分析其随着锂化-去锂化演化的全过程, 定量描述锂化硅中硅网络、小分子硅以及单原子硅的相互转化与结构规整程度。如图 2 所示, 硅化锂中硅—硅距离随锂化量的增大, 从起始的 2.34 Å 增大到了全锂化时的 2.45 Å。去锂化过程中硅—硅距离逐步减小, 在不定形硅中达到了 2.39 Å, 比晶体硅稍大。同时, 不定形硅的第二个硅—硅峰相比于晶体硅逐渐向更大的距离偏移, 峰型也变得更为扁平, 表明了硅原子规整度下降, 且整体向非晶态转变。相比而言, 硅—锂距离随锂化量变化改变不大, 一直为 2.60 Å 左右。



(a) 硅—硅径向分布函数演化



(b) 硅—锂径向分布函数演化

图 2 锂化-去锂化过程硅化锂中
硅—硅和硅—锂径向分布函数演化

Fig. 2 Evolution of radial distribution function for Si-Si and Si-Li in Li_xSi during the lithiation and delithiation process

基于 RDF 积分计算原子的配位数, Si—Si 和 Si—Li 配位数计算的截止距离分别为 2.73、3.28 Å。如图 3 所示, 随着锂化-去锂化过程, Si—Si 配位数从 4.0 减少至 0.5, 再增加到 3.6, 表明硅原子网络结构发生锂化解体与去锂重构过程。新形成的不定型硅配位数小于起始配位数, 表明体系中硅原子排布更为疏松, 解释了循环后的体积增大现象。硅原子周围锂原子的配位数随锂化过程从 5.7 增加到 11.0, 说明硅化锂中 Li—Si 键不断生成, 直到硅原子几乎完全被锂原子环绕。之后, 随着去锂化过程中锂配位数再减少至 4.6, 表明硅化锂去锂化后的结构致密度略有降低。

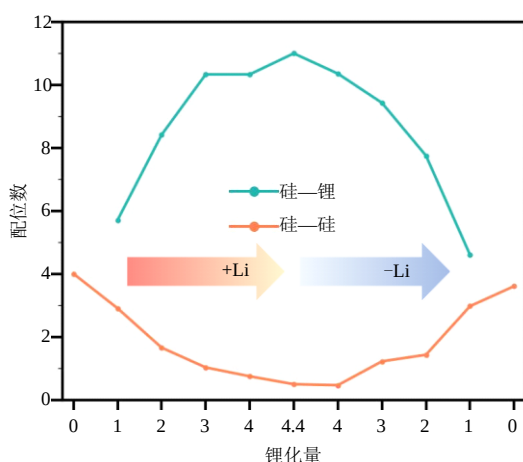


图 3 锂化-去锂化过程硅化锂中硅—硅和硅—锂配位数演化

Fig. 3 Evolution of coordination number for Si—Si and Si—Li in Li_xSi during the lithiation and delithiation process

基于在锂化-去锂化过程中优化后的硅化锂结构, 进一步分析其化学、电学、力学性能随锂化量变化的演化。锂化衰退过程的化学反应生成能(E_f)直观地反映了硅化锂的化学稳定性, 依据式(1)计算不同锂化量的硅化锂在单位化学式下的生成能, 如图 4 所示。

$$E_f = E_{\text{Li}_x\text{Si}} - xE_{\text{Li}} - E_{\text{Si}} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{Li}_x\text{Si}}$ 为硅化锂的总能量; x 为硅化锂的锂化量; E_{Li} 、 E_{Si} 分别为晶体锂和晶体硅的能量。

由图 4 可知, 锂化反应形成大量 Li—Si 键释放能量, 硅化锂体系整体能量逐步下降。从 $x=3.0$ 开始, E_f 下降趋势逐渐变缓, 在 $x=4.4$ 时达到最小值 -0.78 eV , 表明锂化反应逐渐趋缓直到饱和。在 $x=5.0$ 时, E_f 转而上升, 表明过锂化过程仅单纯增加体系中锂原子的数量, 不能有效形成化学键释放能量, 并使生成能上升^[21]。在去锂化过程中, 整体

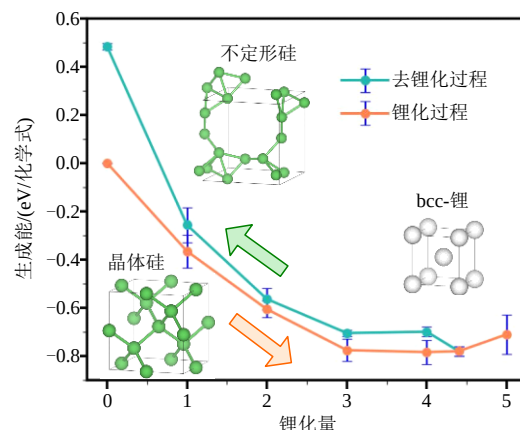


图 4 硅化锂生成能随锂化量的变化曲线

Fig. 4 Variation in the formation energy of Li_xSi as a function of lithiation amount

能量随锂化量减少而上升。最终, 不定型态硅的形成使生成能从负转正, 达到 0.48 eV , 预示着硅负极随电池循环化学活性逐渐增加, 体系稳定性下降。

根据生成能对锂化量的变化率计算硅化锂的电势(以 Li/Li^+ 电对的平衡电位为参考电位), 其计算公式为

$$U_x = -[dE_f(x)]/(dx) \quad (2)$$

式中 U_x 表示锂化量为 x 下硅化锂的电势。

如图 5 所示, 初始的晶体硅电势约为 0.45 V , 随着锂化过程的进行, 硅化锂的电势逐渐下降, 在完全锂化状态下基本降为 0 V 。在去锂化过程中, 硅化锂的电势逐渐上升, 最终在不定型硅状态下达到 1.04 V , 与之前实验研究得到的锂化-去锂化电位变化结果一致^[22]。这说明虽然硅负极的体系能量比纯锂负极更稳定, 但会损失一定的负极电位, 对电池的输出电压和电池容量有负面影响。去锂化过程中硅化锂电势上升, 表明硅负极充放电平台会随着

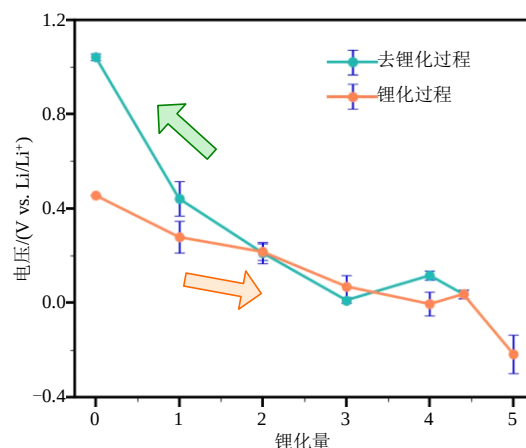


图 5 硅化锂电压随锂化量的演化曲线

Fig. 5 Variation in the voltage of Li_xSi as a function of lithiation amount

循环周数逐步升高,导致电池电位下降和容量进一步衰减。

硅负极在充放电过程的密度与总体积变化如图6所示。由图6可知,硅化锂的密度随锂化量的上升而逐渐下降,从 2.28 g/cm^3 下降至 1.12 g/cm^3 。同时,硅负极在充电过程的体系总体积随锂化率增长呈近似线性膨胀,从起始的 $20.4 \text{ \AA}^3$ 增长到完全锂化的 $87.0 \text{ \AA}^3$,体积膨胀约为426%,与Mcbrayer等的实验观测结果一致^[23]。去锂化过程中,硅化锂的密度随锂化量的减小,先增加到 1.26 g/cm^3 ,再减小至 1.10 g/cm^3 。此外,锂化硅的总体积随着锂化量的减少而减小,完全去锂化的不定形硅总体积约为 $42.3 \text{ \AA}^3$,是初始晶体硅体积的207%。

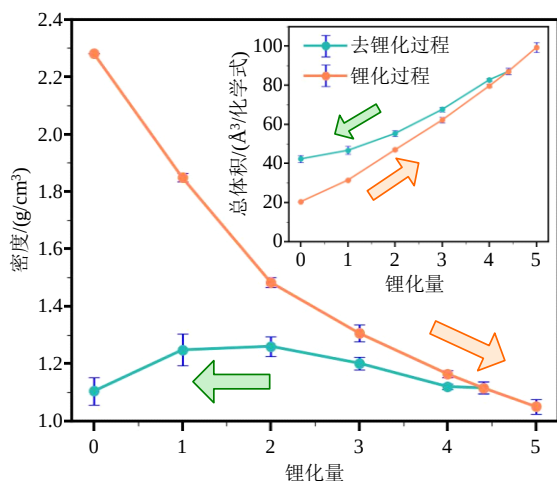


图6 硅化锂密度和总体积随锂化量的演化曲线

Fig. 6 Variation in the density and total volume of Li_xSi as a function of lithiation amount

根据式(3)计算硅化锂的相对体积变化,分析锂化反应前后的体积差。

$$dV = V_{\text{Li}_x\text{Si}} - V_{\text{Si}} - xV_{\text{Li}} \quad (3)$$

式中: dV 为硅化锂相较于初始晶体硅的体积变化; $V_{\text{Li}_x\text{Si}}$ 为硅化锂的总体积; V_{Li} 、 V_{Si} 分别为晶体锂和晶体硅的体积。

如图7所示,硅化锂的相对体积变化为负值,且随锂化过程逐渐下降,在完全锂化时达到 $-21.5 \text{ \AA}^3$,表明相对体积在锂化反应后缩小。相反,去锂化过程中硅化锂在 $x=1$ 时相对体积变化开始从负转正;当完全去锂化时,相对于晶体硅,体积膨胀达到 $21.9 \text{ \AA}^3$,主要因为无定形硅的体积膨胀效应。去锂化过程中的体积增加可以有效预防界面空腔的产生,进而提升硅负极与电解质界面上的离子电导率,有利于电池快速充放性能的实现。

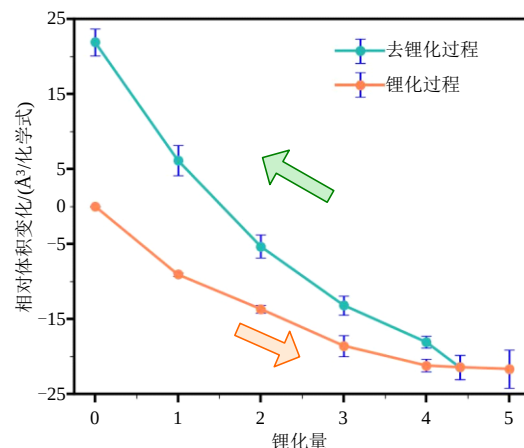


图7 硅化锂相对体积变化随锂化量的演化曲线

Fig. 7 Variation in the relative volume of Li_xSi as a function of lithiation amount

3 硫基固态电解质锂化衰退与性能分析

本节计算了LPS和LGPS两种典型的硫基固态电解质锂化分解的过程,构建了锂化LPS(Li_xLPS)和锂化LGPS(Li_xLGPS)结构,并从原子层面分析了其形态演化。LPS和LGPS锂化结构演化计算结果如图8所示, Li_xLPS 和 Li_xLGPS 中的锂化量 x 分别定义为锂与磷原子和锂与锗(磷)原子的摩尔比。在锂化过程中,LPS和LGPS中的磷—硫键与锗—硫键逐步断裂,生成磷—磷和锗—磷小分子。这些小分子随完全锂化状态最终生成磷化锂和锗化锂。

进一步分析锂化过程中LPS和LGPS的生成能,其结果均为负值并随锂化量增大而逐步降低,表明直到完全锂化状态,两种硫化物的锂化过程均为热力学自发反应,体现了硫基固态电解质的热力学不稳定性。如图9中Li-LPS和Li-LGPS两条曲线所示,LPS和LGPS两种硫化物锂化后的最稳定构型均出现在完全锂化时($x=8$),对应于分解生成磷化锂、硫化锂和锗化锂的状态。过锂化时的生成能均会有所回升,说明较为不稳定的过锂化状态仅会在锂金属过量或电位极低的情况下才会产生。需要注意的是,完全锂化的LPS和LGPS的生成能分别为 -9.29 、 -8.21 eV/化学式 ,表明在LPS中掺杂锗原子所形成的LGPS可以有效地提升其化学稳定性,从而提高电池的首圈循环效率。

分析计算 Li_xLPS 和 Li_xLGPS 随锂化反应的体积变化,计算结果如图10所示。分析图10可知, Li_xLPS 和 Li_xLGPS 随锂化反应体积变化均逐渐增大,在完全锂化时体积变化分别达到 $-11.2 \text{ \AA}^3$ 和 $-10.3 \text{ \AA}^3$,体积收缩率分别为22.3%和19.2%。表明

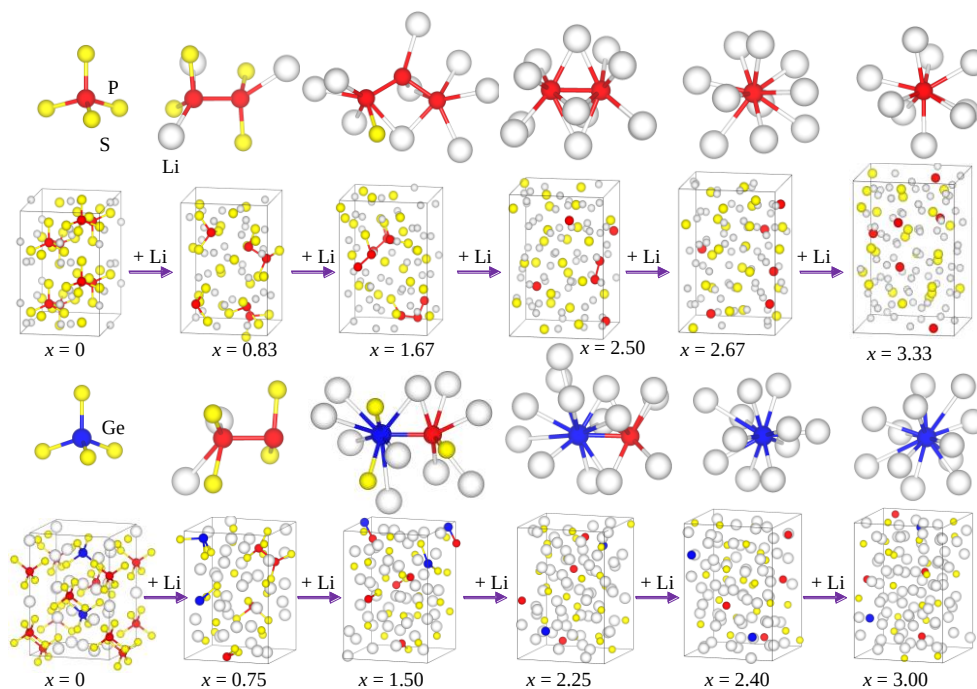
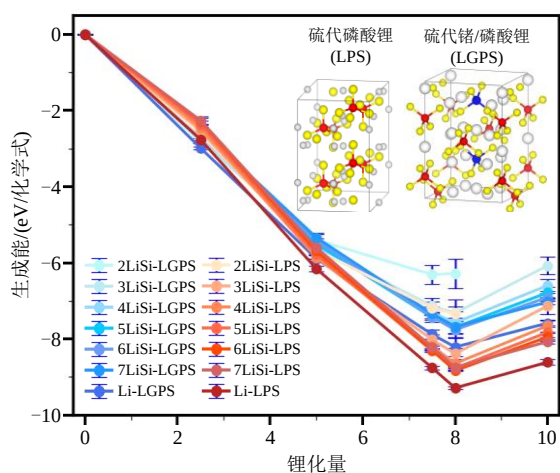


图 8 LPS 和 LGPS 锂化结构演化

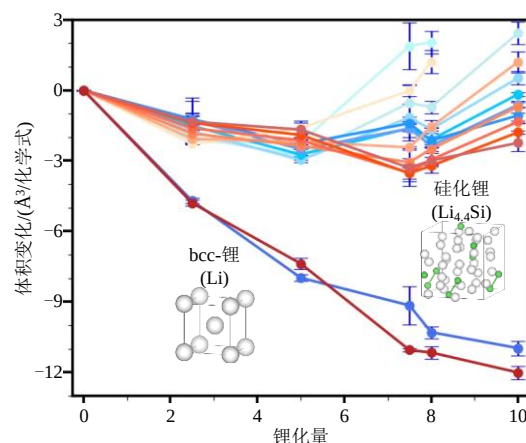
Fig. 8 Structural evolution of LPS and LGPS lithiation

图 9 $\text{Li}_{4.4}\text{S}$ 与 Li_xLPS 或 Li_xLGPS 化学反应生成能随锂化量的演化曲线Fig. 9 Variation in the formation energy of Li_xLPS or Li_xLGPS coupled with $\text{Li}_{4.4}\text{S}$ as a function of lithiation amount (x)

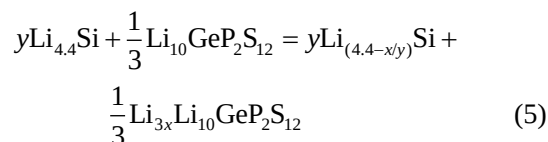
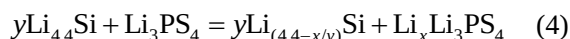
当锂负极和 LPS 或 LGPS 接触并发生锂化反应时, 界面体积会大幅度减小, 可能会导致空腔在界面产生并扩展。

硅化锂脱锂过程会伴随能量升高和体积膨胀, 研究发现采用硅负极代替锂负极可以有效抑制 LPS 或 LGPS 锂化衰退过程对界面的影响, 进一步从锂化衰退化学反应生成能和体积变化两个方面, 评估硅化锂对减缓 LPS 或 LGPS 分解和遏制界面空腔生成与扩展的作用。

基于式(4)、(5)的化学方程式, 计算硅化锂与

图 10 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 与 Li_xLPS 或 Li_xLGPS 体积变化随锂化量的演化曲线Fig. 10 Variation in the volume change of Li_xLPS or Li_xLGPS coupled with $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ as a function of lithiation amount (x)

LPS 或 LGPS 的反应生成能。



式中: x 为 Li_xLPS 或 Li_xLGPS 的锂化量; y 为 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 与 LPS 或 $1/3$ LGPS 的化学计量比。

结合图 9 所示的 Li_xLPS 或 Li_xLGPS 与 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 的化学生成能随着 y 值的变化分析可知, y 值越小, 锂化硅对 LPS 的锂化趋势越弱, 并在 $x=3$ 时锂化生

成能展现出了与 Li-LGPS 相似的变化趋势,表明 LPS 稳定性的提升。同理, LGPS 在 y 值减小时仍表现出比锂负极更高的化学稳定性,这表明硅化锂能够抑制硫基固态电解质的锂化分解。此外,硅化锂与硫基固态电解质的锂化反应的化学生成能仍为负值,且下降趋势明显,说明硅化锂依然可能促使硫基固态电解质自发锂化分解。

依据图 10 所示的硅化锂与 LPS 或 LGPS 耦合后的体积变化,分析充放电循环后的界面接触程度,与锂负极反应后的大幅体积收缩相比, LPS 和 LGPS 与硅化锂的锂化反应导致的体积收缩受到了一定程度的抑制,最大体积收缩仅分别为 3.5、2.5 $\text{\AA}^3$ 。同时,完全锂化状态下体积变化基本随着 y 值减小而逐渐减小,甚至在 $y=2$ 时体积变化从收缩改变为膨胀。这些结果为硅化锂遏制界面空腔的生成与扩展提供了理论基础。

为了更直观地展示硅负极对 LPS 电化学和界面稳定性的提升,搭建了锂负极/LPS(Li/LPS)界面

和硅负极/LPS($\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$)界面模型,对比了两种界面的锂化衰退过程,分析了界面空腔的演化。计算过程的步骤有: 1) 分析锂化反应自发发生后的界面结构变化与空腔产生过程; 2) 分析随后界面空腔在室温(300 K)下演化 20 ps 的过程。

如图 11 所示, Li/LPS 界面演化结构为 I 至 VI 所示,相应的 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面演化结构为 VII 至 XII 所示。反应前空腔主要集中在 LPS 晶体内部,呈现出有规则的重复分布。起始 LPS 中空腔直径分布的峰值位于 3 $\text{\AA}$ 附近,最大直径约为 3.5 $\text{\AA}$,说明 LPS 晶体内部本身存在促进裂纹产生的起始空腔,这些空腔降低了裂纹在 LPS 中产生与扩展的阻力。界面空腔在 LPS 与锂负极发生锂化反应后迅速产生,与之前计算得到的 Li-LPS 耦合体积变化趋势一致。锂化反应后,原本直径在 3 $\text{\AA}$ 左右的空腔所占比迅速下降,新形成的空腔直径分布的峰值约为 4.5 $\text{\AA}$,最大空腔直径接近 5 $\text{\AA}$ 。

从图 12 可见,在后续室温演化过程中,初始

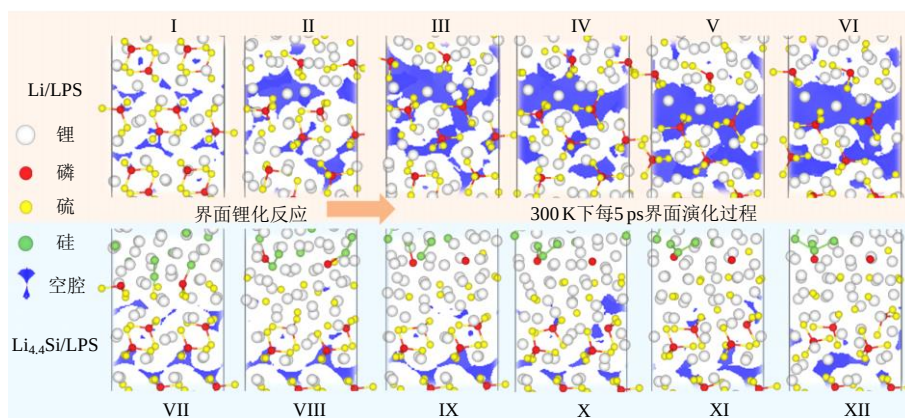


图 11 Li/LPS 与 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面结构演化

Fig. 11 Atomic structure evolution of Li/LPS and $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ interfaces

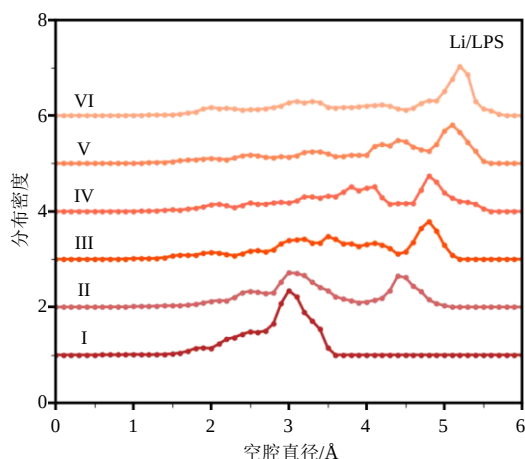


图 12 Li/LPS 界面空腔分布演化

Fig. 12 Evolution of

cavity distribution density at Li/LPS interface

直径约 3 $\text{\AA}$ 的空腔基本消失,直径约 4.5 $\text{\AA}$ 的空腔占比不断增大,且峰值逐步向直径增大方向移动,在 20 ps 时峰值达到 5.2 $\text{\AA}$ 。随着演化时间增长,锂负极与 LPS 锂化反应所导致的体积收缩主要体现在界面,界面空腔逐渐沿水平方向延展,并几乎贯穿形成长程裂纹,严重阻碍了锂离子扩散过界面传输。此外,这些裂纹还会促进电池循环过程中锂枝晶的生长:空腔为锂金属受挤填充提供了空间,空腔表面电荷集中也为锂离子还原产生锂金属沉积提供了便利条件。这些计算结果表明锂枝晶可能从 LPS 内部穿过,最终导致软短路,与实验研究所得结果相符^[24]。

对比而言,在 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面的空腔分布随锂

化反应前后变化不大, 依然主要分布在 LPS 晶体结构中, 这主要依赖硅负极对 LPS 电化学稳定性的提升, 其在室温下的后续演化也展现出了更慢的合并速度, 体现了硅负极对 LPS 界面稳定性的提升。进一步计算了 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面空腔分布演化的分布密度, 定量分析 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面空腔变化。计算结果如图 13 所示。由图 13 可知, 锂化反应发生后空腔直径会从 $3 \text{ \AA}$ 增加至约 $3.5 \text{ \AA}$, 小于 Li/LPS 界面锂化后的空腔直径。之后随着界面的稳定, 在 300 K 下空腔直径又恢复至 $3 \text{ \AA}$, 表明硅化锂去锂化体积膨胀对空腔产生的抑制作用。空腔直径在随后的演化过程中会略有增大, 在 $4.5 \text{ \AA}$ 处产生一个分布密度较小的新峰, 但空腔主要仍分布在 $3.5 \text{ \AA}$ 左右。由此可见, 硅负极的去锂化膨胀有效防止了界面空腔的产生, 维持了硫基固态电解质在负极界面的锂离子传输通道, 减少了界面电阻。

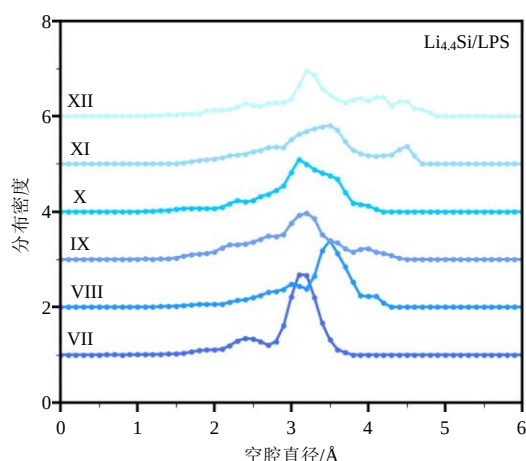


图 13 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面空腔分布演化

Fig. 13 Evolution of cavity distribution density at $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ interface

此外, 分析负极界面处的分解产物, 在 Li/LPS 界面的 LPS 在锂化反应和后续演化过程中逐渐分解产生 PS_3^- 和 S^{2-} , 这些分解产物没有形成稳定的 SEI 钝化层, 使得锂原子可以进一步扩散到 LPS 内部, 维持锂化反应的持续发生, 导致空腔体积也随之增加。 Li/LPS 界面生成的锂化产物结构与图 8 中锂化量较低的 LPS 结构基本吻合, 进一步印证了 Li_xLPS 结构构建方法的有效性。

在 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面的 LPS 在锂化反应后迅速形成 P—Si 共价键小分子, 解释了文献[16]报道的实验结果。较强的 P—Si 共价键直接迫使 PS_4^{3-} 中的所有 P—S 键完全断裂, 在把 P 原子带入硅负极的同时留下了大量的 S 原子。残留的 S 原子进一步发生锂化, 在 Li/LPS 界面形成了一层致密的 Li_2S 保护

层, 有可能导致界面电阻的上升。整个 Li_2S 保护层在后续 300 K 下退火基本没有变化, 阻隔了硅负极和 LPS 进一步的反应, 提升了电池循环中的稳定性和安全性。产生的 Si—P 键在后续退火中也随锂化量的改变而断裂, 表明 Si—P 键生成具有可逆性。虽然 P 原子进入负极对负极总容量有一定程度地提升, 但形成的 SiP 化合物有可能会产生新的充放电电位平台, 造成负极有效容量下降。

图 14 为 Li/LPS 与 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 两种界面的相对能量与界面空腔总体积随锂化反应和退火演化的变化过程。能量变化过程分别以两种界面的起始结构能量作为基准, 由图 14 可知, 两种界面均由于锂化反应大量放热而使总能量迅速下降, 随后体系能量随着退火时间不断增长而继续下降。最终, 在退火 20 ps 接近平衡时, Li/LPS 界面体系能量较初始总共下降了 46.5 eV 。同时注意到, Li/LPS 界面能量在退火开始时有一个较大反弹。导致能量反弹的原因可能是锂和 LPS 的自发反应速度极快, 引起界面体积迅速收缩, 体系内应力随之迅速增加达到 1.5 GPa , 巨大的内应力在随后的退火过程中下降至 0.4 GPa , 转化为体系能量的增加。相比之下, 由于硅化锂提升了界面的化学稳定性, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面能量下降较 Li/LPS 界面大幅减少。在退火 20 ps 后体系能量下降为 30.1 eV , 为同条件下 Li/LPS 界面能量变化的 65% 。

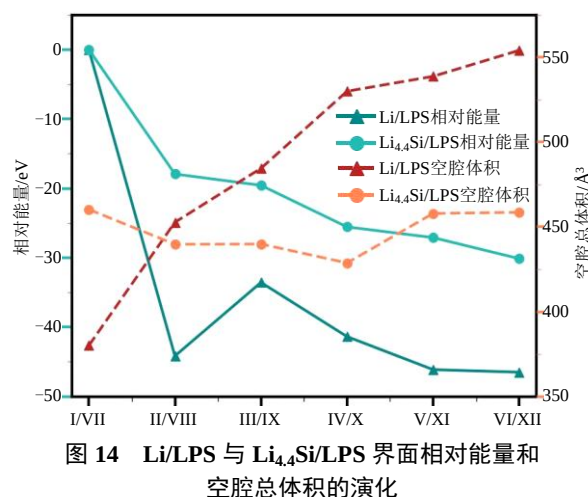


图 14 Li/LPS 与 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面相对能量和空腔总体积的演化

Fig. 14 Variation of the relative energy and total volume of cavities at the interfaces of Li/LPS and $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$

进一步分析, 界面空腔总体积在起始的 Li/LPS 与 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面中分别为 380.0 、 $460.3 \text{ \AA}^3$, 体积差别主要体现在优化后界面产生的空腔上。随后, Li/LPS 界面空腔体积随锂化反应和后续退火不断上升, 在退火 20 ps 时基本饱和达到 $554.1 \text{ \AA}^3$, 增长

率达 45.8%。相比之下, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}/\text{LPS}$ 界面空腔体积在锂化反应和前 10 ps 的退火过程中不断缩小, 最小体积为 $428.7 \text{ \AA}^3$ 。退火过程 10~20 ps 体积稍有增加, 最终达到 $458.6 \text{ \AA}^3$, 基本与起始空腔体积持平, 增长率为 -0.4%。计算结果表明, 硅化锂从减缓 LPS 分解和遏制界面空腔的生成与扩展两个方面提高了硫基固态电解质的稳定性。

为了验证计算结果的有效性, 通过实验搭建了 Li-LPS 和 LiSi-LPS 对称电池, 测量了 LPS 在锂负极和硅负极随电池循环的电气参数演化, 表征了循环后界面的衰退结构。首先, 使用比表面积为 $8\sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ 的纳米硅颗粒制作了实验中使用的硅负极: 将纳米硅颗粒、导电碳、聚丙烯酸锂按照质量比为 70:15:15 充分搅拌, 将得到的浆料均匀涂覆在铜箔上, 制备出载量为 $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 的硅极片。将所得硅极片与锂箔组装成半电池, 在蓝电电池测试系统上以 0.1 C 的倍率放电至 0.005 V, 使硅极片完全锂化, 制得可供对称电池使用的硅负极。然后, 将 150 mg 的 LPS 置于图 15 所示固态电池测量模具中, 在 300 MPa 下压制 2 min, 形成约 0.6 mm 厚的电解质层。最后, 将两块厚度约为 $50 \mu\text{m}$ 的锂负极或硅负极以 50 MPa 的压力压在电解质两侧, 保持 1 min, 得到 Li-LPS 或 LiSi-LPS 对称电池。



图 15 可控施加压力的固态电池测量模具

Fig. 15 Solid-state battery measuring dies with controllable applied pressure

随后, 将制备的对称电池在蓝电电池测试系统上进行长循环测试, 保持循环的电流密度为 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 所得电池两端施加电压随时间变化曲线, 如图 16 所示。由图 16 可以看到, 起始的 Li-LPS 和 LiSi-LPS 对称电池两端电压接近, 分别为 0.0124、0.0122 V。随着循环不断进行, Li-LPS 对称电池两端电压在 57 h 后突然增加, 在 67 h 达到

0.0146 V。电压上升表明电池的内阻随循环逐渐增加, 与界面空腔产生导致内阻上升的计算预测结果一致。对比而言, LiSi-LPS 对称电池两端电压逐渐增加, 在循环 72 h 后达到 0.0186 V。与界面产生 Li_2S 钝化层导致内阻上升的计算预测结果一致。电阻的持续上升可能由于制作的硅负极微观上存在一定的不均匀性, 导致负极随循环不断产生新的界面, 从而导致界面锂化反应持续发生。

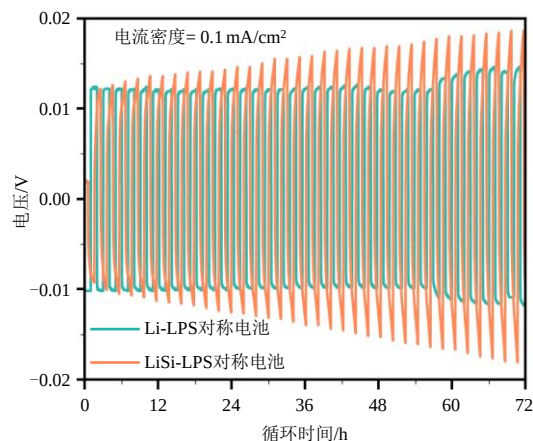
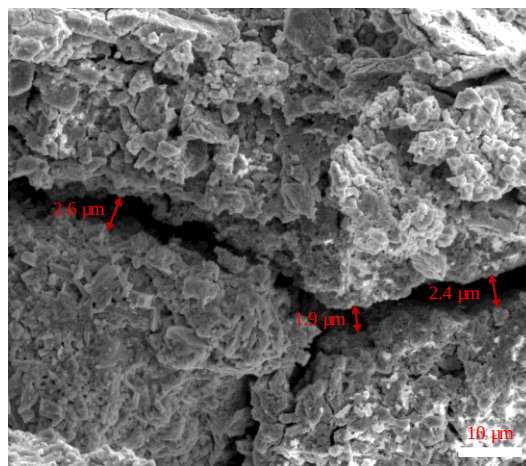


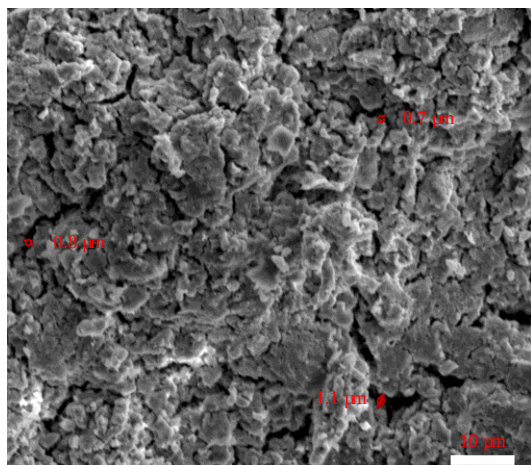
图 16 Li-LPS 和 LiSi-LPS 对称电池两端施加电压随循环时间的变化曲线

Fig. 16 Variation in the applied voltages at both ends of Li-LPS and LiSi-LPS symmetrical batteries as a function of cycle time

此外, 使用电子扫描显微镜(scanning electron microscope, SEM)观测循环后界面 LPS 的内部结构, 分析循环后的硫基电解质裂纹产生与尺寸情况。如图 17(a)所示, 在 Li-LPS 对称电池循环后 LPS 内部发现了裂纹宽度达 2.6、1.9、 $2.4 \mu\text{m}$ 等的较大裂纹, 该表征结果与计算得到的 LPS 在锂负极界面产生空腔的结果一致。且可以观测到空腔随循环逐渐增大, 最终在 LPS 内部形成裂纹。硅负极界面 LPS 内部裂纹远远小于锂负极界面, 随机测量较大



(a) Li-LPS 对称电池内部裂纹



(b) LiSi-LPS 对称电池内部裂纹

图 17 电池循环 72 h 后 Li-LPS 和 LiSi-LPS 对称电池内部裂纹

Fig. 17 Cracks inside Li-LPS and LiSi-LPS symmetrical batteries after cycling for 72 hours

裂纹的宽度仅为 0.8、1.1、0.7 μm 。这与硅负极可以抑制界面空腔产生的计算预测结果一致。

4 结论

采用第一性原理计算从原子尺度分析了硅负极与硫基固态电解质在锂化-去锂化过程中的性能结构演化、体系能量与体积的耦合分析、及硫基固态电解质在硅负极界面的衰退过程, 并通过实验表征验证了计算得到的结构演化与性能衰退过程。研究发现:

1) 硅负极在电池循环中会逐渐从晶态转变为不定型态, 并伴随总能量上升和相对体积增加, 遏制了硫基固态电解质在硅负极表面的自发分解趋势, 减少了负极界面空腔的产生与扩展。

2) 界面模型与空腔分析结果表明硅负极与硫基固态电解质的适配效果相比锂负极更为优异, 界面能量下降约为锂负极的 65%, 空腔体积增长率为 -0.4%。

3) 硅元素与电解质中磷元素成键较强, 在负极内生成硅磷化合物, 同时负极界面迅速产生 SEI 钝化层, 导致反应可逆性降低及有效容量下降, 解释了硅负极和硫基电解质首圈效率不高和容量损失快的问题。

4) Li-LPS 对称电池循环实验验证了界面 LPS 内部会产生宽度较大的裂纹, 从而导致电池内阻随着循环次数上升; 硅负极有效抑制了界面空腔产生, 观测到的 LPS 内部裂纹宽度远小于锂负极界面。

参考文献

- [1] 欧阳天成, 徐裴行, 叶今禄, 等. 数据采集异常下的车用动力电池状态监测与故障诊断[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(15): 6040-6050.
OUYANG Tiancheng, XU Peihang, YE Jinlu, et al. States monitoring and fault diagnosis of vehicular power batteries under abnormal data acquisition[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(15): 6040-6050(in Chinese).
- [2] 李思颖, 叶承晋, 丁一, 等. 考虑性能热衰减和热失控传播的大规模电池储能系统可靠性建模与评估[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(6): 2202-2211.
LI Siying, YE Chengjin, DING Yi, et al. Reliability modeling and evaluation of large scale battery energy storage systems considering thermal degradation and thermal runaway propagation[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(6): 2202-2211(in Chinese).
- [3] 陈彦璇, 张玉, 廖宇豪, 等. 锂离子电池硅基负极材料研究进展[J]. 蓄电池, 2023, 60(4): 195-200.
CHEN Yanxuan, ZHANG Yu, LIAO Yuhao, et al. Research progress of silicon-based anodes for lithium-ion batteries[J]. Chinese LABAT Man, 2023, 60(4): 195-200(in Chinese).
- [4] LIU Jia, YUAN Hong, LIU He, et al. Unlocking the failure mechanism of solid state lithium metal batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(4): 2100748.
- [5] 董明, 刘王泽宇, 李晓枫, 等. 基于电化学阻抗谱的锂电池过充电阻抗特性与检测方法研究[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(9): 3388-3399.
DONG Ming, LIU Wangzeyu, LI Xiaofeng, et al. Impedance characteristics and detection method of lithium-ion battery under overcharge condition based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(9): 3388-3399(in Chinese).
- [6] 余晨露, 田晓华, 张哲娟, 等. 锂离子电池硅基负极比容量提升的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(6): 1614-1628.
YU Chenlu, TIAN Xiaohua, ZHANG Zhejuan, et al. Research progress of specific capacity improvements of silicon-based anodes in lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(6): 1614-1628(in Chinese).
- [7] HAN Fudong, ZHU Yizhou, HE Xingfeng, 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]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(8): 1501590.
- [8] OTOYAMA M, SUYAMA M, HOTEHAMA C, et al. Visualization and control of chemically induced crack formation in all-solid-state lithium-metal batteries with sulfide electrolyte[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(4): 5000-5007.

- [9] 杨杰, 王凯, 徐亚楠, 等. 全固态锂电池中金属锂负极及其界面设计的研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(8): 26-42.
- YANG Jie, WANG Kai, XU Yanan, et al. Research progress on lithium anode and interface engineering of lithium/solid-state electrolyte in all-solid-state lithium metal battery[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(8): 26-42(in Chinese).
- [10] XIAO Yihan, WANG Yan, BO Shouhang, et al. Understanding interface stability in solid-state batteries [J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(2): 105-126.
- [11] ZHU Yizhou, HE Xingfeng, MO Yifei. First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte-electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(9): 3253-3266.
- [12] WENZEL S, RANDAU S, LEICHTWEISS T, et al. Direct observation of the interfacial instability of the fast ionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ at the lithium metal anode [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(7): 2400-2407.
- [13] NOLAN A M, ZHU Yizhou, HE Xingfeng, et al. Computation-accelerated design of materials and interfaces for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Joule, 2018, 2(10): 2016-2046.
- [14] SANG Lingzi, BASSETT K L, CASTRO F C, et al. Understanding the effect of interlayers at the thiophosphate solid electrolyte/lithium interface for all-solid-state Li batteries[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(24): 8747-8756.
- [15] HUANG Yonglin, SHAO Bowen, WANG Yan, et al. Solid-state silicon anode with extremely high initial coulombic efficiency[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(4): 1569-1580.
- [16] 徐天齐, 闫共芹, 王康. 锂离子电池硅基负极材料嵌锂行为的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2022, 39(1): 37-43.
- XU Tianqi, YAN Gongqin, WANG Kang. First-principles study on lithium insertion behavior of silicon-based anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2022, 39(1): 37-43(in Chinese).
- [17] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals[J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558-561.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [19] HAO Wei, LEE M, HWANG G S. First-principles assessment of chemical lithiation of sulfide solid electrolytes and its impact on their transport, electronic and mechanical properties[J]. Journal of Power Sources, 2023, 560: 232689.
- [20] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids[M]. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- [21] SHENOY V B, JOHARI P, QI Yue. Elastic softening of amorphous and crystalline Li-Si Phases with increasing Li concentration: a first-principles study[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(19): 6825-6830.
- [22] WU Hui, CUI Yi. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries[J]. Nano Today, 2012, 7(5): 414-429.
- [23] MCBRAYER J D, RODRIGUES M T F, SCHULZE M C, et al. Calendar aging of silicon-containing batteries[J]. Nature Energy, 2021, 6(9): 866-872.
- [24] TAKAHASHI M, WATANABE T, YAMAMOTO K, et al. Investigation of the suppression of dendritic lithium growth with a lithium-iodide-containing solid electrolyte [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(13): 4907-4914.



郝伟

在线出版日期: 2025-01-02.

收稿日期: 2024-04-23.

作者简介:

郝伟(1992), 男, 工学博士, 助理研究员, 研究方向为极端环境电池安全、长时储能安全、及全固态电池应用安全, simonhao@sjtu.edu.cn;

*通信作者: 刘亚坤(1992), 男, 副教授, 博士生导师, 研究方向为高电压技术、风光储系统防护和储能安全, liuyakunhv@163.com

梁正(1988), 男, 副教授, 博士生导师, 研究方向为高比能锂离子电池快充析锂调控、能源转换与存储材料的开发及循环利用, liangzheng06@sjtu.edu.cn;

贺筱雅(1996), 女, 博士研究生, 研究方向为储能电池固态电解质空气稳定性及储能全固态电池界面失效机理分析, hexiaoya@sjtu.edu.cn;

李雨珺(2002), 女, 硕士研究生, 研究方向为过电压冲击对锂离子电池的温升影响及锂离子电池损伤的产气与压力机制分析, lyj-512@sjtu.edu.cn;

罗栋煌(2001), 男, 硕士研究生, 研究方向为储能锂离子电池的多参测试分析及风光储混合系统故障过电压的分析和保护, 2609215095@sjtu.edu.cn.

(编辑 陈娟)