

Supporting Information

Iodide substituted Halide-rich Lithium Argyrodites Solid electrolytes with improved performance for All Solid-State Batteries

Adwitiya Rao,¹ Jacob Rempel,¹ Ming Jiang², Parvin Adeli,³ Chae-Ho Yim,⁴ Mohamed Houache³, Yaser Abu-Lebdeh⁴, Chandra Veer Singh ^{1,5*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto, Toronto, Ontario M5S 3E4, Canada

² Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University Hefei 230601, China

³ Department of Chemistry, Department of Chemical Engineering and the Waterloo Institute for Nanotechnology, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada

⁴ Energy, Mining, and Environment Research Centre, National Research Council of Canada, 1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario K1A 0R6, Canada;

⁵ Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, 5 King's College Road, Toronto, Ontario M5S 3G8, Canada;

Corresponding Author: chandraveer.singh@utoronto.ca (C.V. Singh)

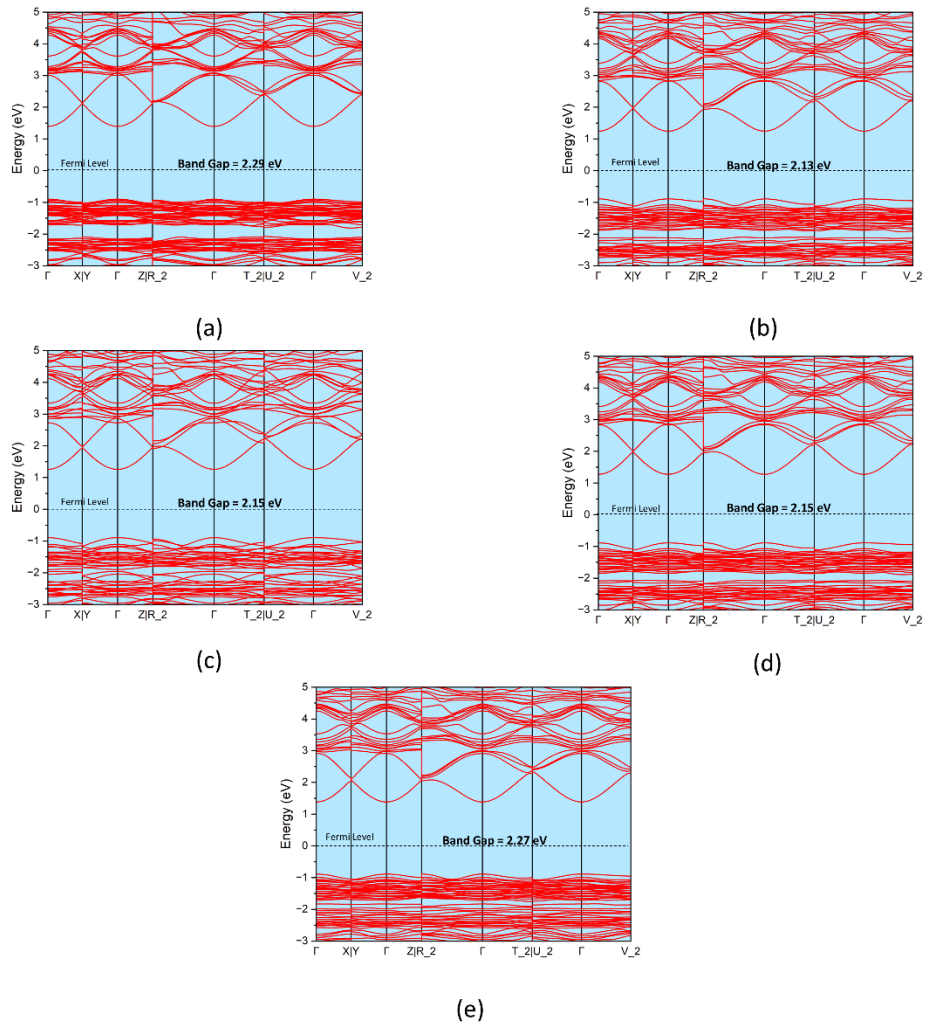


Figure S1. Band structures of (a) $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (b) $\text{Li}_{5.75}\text{PS}_{4.75}\text{Cl}_{1.25}$ (c) $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ (d) $\text{Li}_{5.75}\text{PS}_{4.75}\text{ClBr}_{0.25}$ (e) $\text{Li}_{5.75}\text{PS}_{4.75}\text{ClI}_{0.25}$

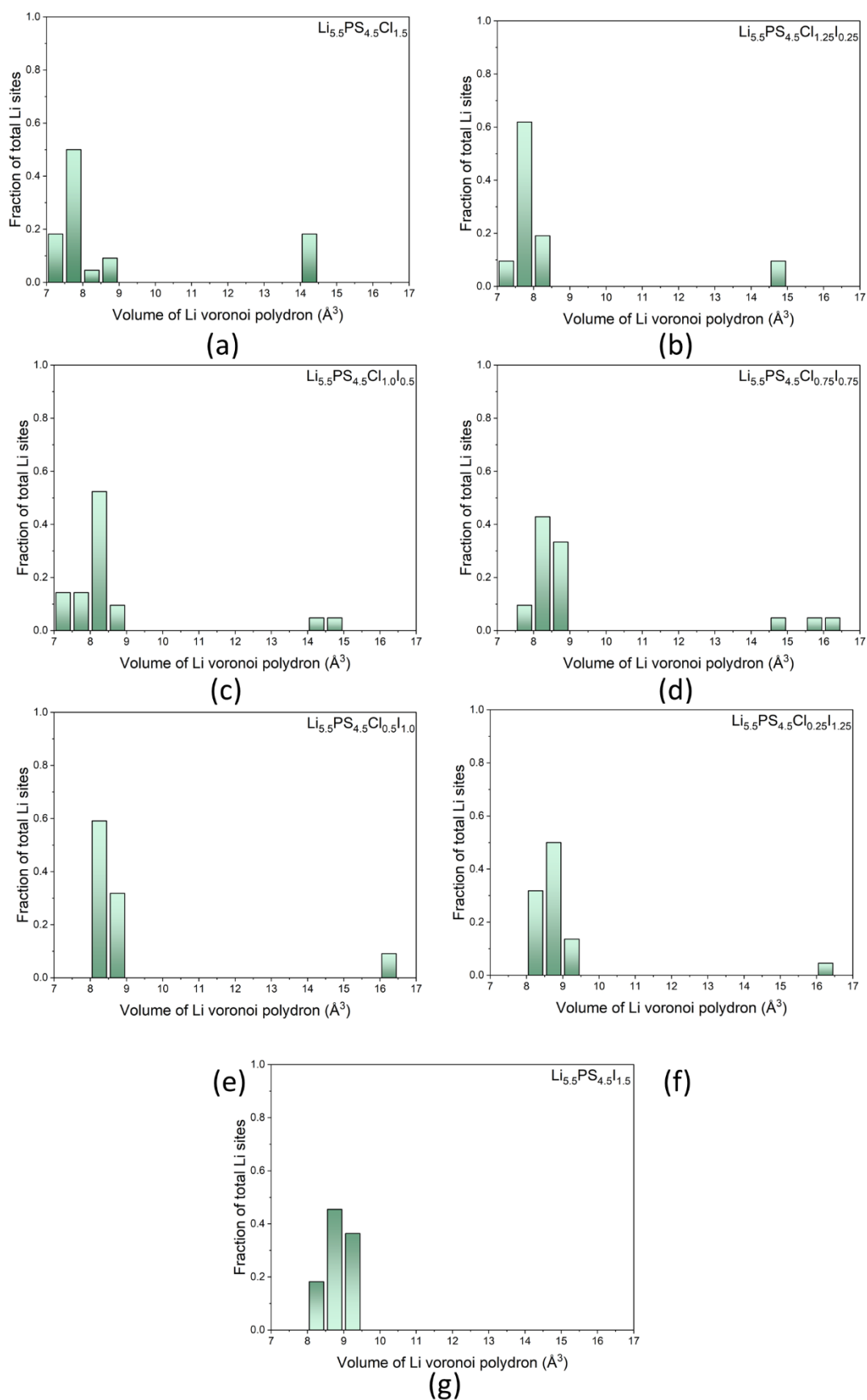


Figure S2. Volume distribution of Li Voronoi polyhedral for all I substituted compositions

Table S1: Room temperature Ionic Conductivities and Activation Energies

Compound	Ionic Conductivity (mS/cm)	Activation Energy (eV)
Li ₆ PS ₅ Cl	1.33	0.25
Li _{5.75} PS _{4.75} Cl _{1.25}	4.69	0.26
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	18.86	0.23
Li _{5.75} PS _{4.75} ClBr _{0.25}	6.64	0.25
Li _{5.5} PS _{4.5} ClBr _{0.5}	15.79	0.23
Li _{5.75} PS _{4.75} ClI _{0.25}	6.37	0.24
Li _{5.5} PS _{4.5} ClI _{0.5}	17.46	0.21

Table S2: Interfacial reaction energies (ΔE_D) for LiCoO₂/electrolyte pairs

Electrolyte	Cathode	x_m	Phase Equilibria	ΔE_D (meV/atom)
Li ₆ PS ₅ Cl	LiCoO ₂	0.47	LiCl, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-330
	Li _{0.5} CoO ₂	0.49	LiCl, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-450
Li _{5.75} PS _{4.75} Cl _{1.25}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-334
	Li _{0.5} CoO ₂	0.49	LiCl, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-455
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-338
	Li _{0.5} CoO ₂	0.49	LiCl, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-460
Li _{5.75} PS _{4.75} ClBr _{0.25}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, LiBr, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-333
	Li _{0.5} CoO ₂	0.49	LiCl, LiBr, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-453
Li _{5.5} PS _{4.5} ClBr _{0.5}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, LiBr, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-336
	Li _{0.5} CoO ₂	0.50	LiCl, LiBr, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-458
Li _{5.75} PS _{4.75} ClI _{0.25}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-332
	Li _{0.5} CoO ₂	0.49	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-452
Li _{5.5} PS _{4.5} ClI _{0.5}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-333
	Li _{0.5} CoO ₂	0.50	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-455
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.25} I _{0.25}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-336
	Li _{0.5} CoO ₂	0.5	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-458
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.75} I _{0.75}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-331
	Li _{0.5} CoO ₂	0.5	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-453
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.5} I	LiCoO ₂	0.48	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-330
	Li _{0.5} CoO ₂	0.5	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-452
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.25} I _{1.25}	LiCoO ₂	0.48	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-331
	Li _{0.5} CoO ₂	0.5	LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-453
Li _{5.5} PS _{4.5} I _{1.5}	LiCoO ₂	0.48	LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-332
	Li _{0.5} CoO ₂	0.5	LiI, Li ₃ PO ₄ , Co ₉ S ₈ , Li ₂ SO ₄ , Li ₂ S	-454

Table S3: Interfacial reaction energies (ΔE_D) for LiFePO₄/electrolyte pairs

Electrolyte	Cathode	x_m	Phase Equilibria	ΔE_D (meV/atom)
Li ₆ PS ₅ Cl	LiFePO ₄	0.57	P ₄ S ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, Li ₃ PO ₄	-110
	FePO ₄	0.55	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiPO ₃	-208
Li _{5.75} PS _{4.75} Cl _{1.25}	LiFePO ₄	0.55	P ₄ S ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, Li ₃ PO ₄	-104
	FePO ₄	0.55	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiPO ₃	-199
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	LiFePO ₄	0.60	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, Li ₃ PO ₄	-99
	FePO ₄	0.54	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiPO ₃	-191
Li _{5.75} PS _{4.75} ClBr _{0.25}	LiFePO ₄	0.55	P ₄ S ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiBr, Li ₃ PO ₄	-103
	FePO ₄	0.55	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiBr, LiPO ₃	-198
Li _{5.5} PS _{4.5} ClBr _{0.5}	LiFePO ₄	0.60	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiBr, Li ₃ PO ₄	-97
	FePO ₄	0.54	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiBr, LiPO ₃	-189
Li _{5.75} PS _{4.75} ClI _{0.25}	LiFePO ₄	0.55	P ₄ S ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄	-102
	FePO ₄	0.55	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, I ₂ , LiPO ₃	-198
Li _{5.5} PS _{4.5} ClI _{0.5}	LiFePO ₄	0.60	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄	-95
	FePO ₄	0.54	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, I ₂ , LiPO ₃	-187
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.25} I _{0.25}	LiFePO ₄	0.60	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄	-97
	FePO ₄	0.54	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, I ₂ , LiPO ₃	-188
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.75} I _{0.75}	LiFePO ₄	0.60	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄	-93
	FePO ₄	0.54	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, I ₂ , LiPO ₃	-185
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.5} I	LiFePO ₄	0.60	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄	-92
	FePO ₄	0.55	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, I ₂ , LiPO ₃	-185
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.25} I _{1.25}	LiFePO ₄	0.60	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, LiI, Li ₃ PO ₄	-93
	FePO ₄	0.55	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiCl, I ₂ , LiPO ₃	-186
Li _{5.5} PS _{4.5} I _{1.5}	LiFePO ₄	0.6	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, LiI, Li ₃ PO ₄	-94
	FePO ₄	0.55	Li ₄ P ₂ O ₇ , FeS ₂ , FePS, I ₂ , LiPO ₃	-187

Table S4: Interfacial reaction energies (ΔE_D) for S cathode/electrolyte pairs

Electrolyte	Cathode	x_m	Phase Equilibria	ΔE_D (meV/atom)
Li ₆ PS ₅ Cl	S	0.59	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , LiCl	-231
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.75} PS _{4.75} Cl _{1.25}	S	0.57	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , LiCl	-223
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	S	0.64	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , SCl	-215
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.75} PS _{4.75} ClBr _{0.25}	S	0.59	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , LiCl, SBr	-224
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.5} PS _{4.5} ClBr _{0.5}	S	0.64	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , SCl, SBr	-218
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.75} PS _{4.75} ClI _{0.25}	S	0.55	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , LiCl, I ₂	-224
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.5} PS _{4.5} ClI _{0.5}	S	0.64	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , SCl, I ₂	-218
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.25} I _{0.25}	S	0.64	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , SCl, I ₂	-217
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.75} I _{0.75}	S	0.64	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , SCl, I ₂	-219
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.5} I	S	0.63	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , SCl, I ₂	-222
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{0.25} I _{1.25}	S	0.63	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , SCl, I ₂	-226
	Li ₂ S	0	-	0
Li _{5.5} PS _{4.5} I _{1.5}	S	0.62	LiS ₄ , P ₂ S ₇ , SCl, I ₂	-226
	Li ₂ S		-	