中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 9 期: 1031 ~ 1044
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 庆祝北京理工大学建校暨化学学科创立80周年专刊

高离子电导率硫化物固态电解质的空气稳定性研究进展

吕璐[1], 周雷[1], MuhammadKhurram Tufail[1], 杨乐[1], 陈人杰[2*], 杨文[1*]

1. 原子分子簇科学教育部重点实验室, 光电转换材料北京市重点实验室, 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100190
2. 北京理工大学材料学院, 北京 100190
*通讯作者, E-mail: chenrj@bit.edu.cn; wenyang@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-18; 接受日期: 2020-06-22; 网络版发表日期: 2020-08-13
国家重点研发计划(编号: 2016YFB0100204)、北京高校卓越青年科学家计划(编号: BJJWZYJH01201910007023)、中国自然科学基金(编号: 21575015, 21203008, 21975025, 51772030)和北京自然科学基金(编号: 2172051)资助项目

摘要 全固态锂电池兼具安全性和高能量密度, 作为下一代储能器件备受关注. 硫化物固态电解质具有锂离子电导率高、晶界电阻低、机械延展性好等优点, 作为最具商业化潜力的固态电解质, 引起了产业界和科研单位的广泛兴趣. 但是硫化物固态电解质较差的空气稳定性导致其制备以及后续组装的硫化物固态全电池需要在氩气保护的环境下进行操作, 使得生产成本居高不下, 严重制约其产业化的步伐. 本文对硫化物固态电解质空气稳定性的相关研究包括空气稳定性的研究方法和衰减反应机制进行详细的梳理和客观分析, 并提炼出提高硫化物固态电解质空气稳定性相应的策略与方法.

关键词 硫化物, 固态电解质, 空气稳定性, 全固态电池

1 引言

随着社会的发展, 人类对于能量存储设备的要求越来越高. 与铅酸电池、镍镉电池相比, 锂离子电池集能量密度高、工作电压高、循环寿命长和放电性能优良等优点于一体, 被广泛应用于便携式电子设备、电动汽车、航天、交通、智能电网等领域, 并且被认为是迄今为止开发的最高效的能量存储设备之一[1~4]. 目前商业化的锂离子电池主要采用有机液态电解质, 但该电解质易挥发、易泄漏, 在安全性和耐用性方面都存在着问题[5,6].

与液态电解质相比, 固态电解质不挥发、不燃烧, 能够在更宽的温度范围内运行, 提高了电池的安全性和耐用性[7]. 此外, 采用固态电解质组装的电池省去了隔膜和液体等非活性物质, 降低了电池的重量和体积, 简化了电池设计并通过电池叠片实现了电池组更高的能量密度[8,9]. 固态电解质主要包括聚合物电解质, 氧化物电解质和硫化物电解质. 在这些电解质中, 硫化物电解质是目前发展最快的电解质之一. 硫化物固态电解质的分类如图1所示, 这些电解质在室温下电导率很高, 接近甚至超过了传统液态电解液的离子电导率. 其中Li_2S-P_2S_5玻璃态和玻璃陶瓷态电解质在室温下的

引用格式: Lv L, Zhou L, Tufail M K, Yang L, Chen R, Yang W. Advances in air stability of sulfide solid electrolytes with high ion conductivity. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1031–1044, doi: 10.1360/SSC-2020-0089

© 2020 《中国科学》杂志社

电导率为10^{-4}~10^{-2} S cm^{-1}, Li_6PS_5X (X=Cl, Br和I)硫银锗矿类电解质的电导率可以达到10^{-3} S cm^{-1} [10,11], $Li_{10}GeP_2S_{12}$的电导率高达12 mS cm^{-1} [12], 而$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$是目前离子电导率最高的无机离子导体, 可以达到25 mS cm^{-1} [13]. 此外, 硫化物电解质还可以通过常规冷压电解质粉末就可轻松降低晶界电阻, 并且展现出良好的机械性能和较宽的电化学窗口[14]. 因此, 在各种类型的固态电解质中, 基于硫化物的固态电解质被认为是最有前途的候选材料之一.

但是多数硫化物电解质在空气中的稳定性很差, 必须在充满氩气的环境中进行操作, 这大大增加了生产工艺的复杂性和成本. 硫化物电解质在空气中不稳定的主要原因是容易发生化学反应(式(1)), 电解质在空气中水分子的作用下会发生水解生成有毒的H_2S气体, 并且在水解的过程中电解质结构会发生坍塌, 离子电导率急剧下降, 如果不能及时正确地处理还将会导致一些安全问题的发生[15]. 因此, 硫化物电解质的空气稳定性是电池商业化过程中不容忽视的问题, 提高硫化物电解质的空气稳定性是一项非常重要的课题. 本文对近些年硫化物电解质的空气稳定性研究进展进行了总结, 并归纳出目前已经提出的提高硫化物电解质空气稳定性的方法, 为进一步研究出高空气稳定性的硫化物电解质做准备.

$$M_xS_y + H_2O \rightarrow M_xO_y + H_2S \quad (1)$$

2 硫化物电解质在空气中的分解机制

对于硫化物玻璃电解质, Muramatsu等[15]对其空气稳定性及其暴露在空气中的结构变化进行了报道. 图2是$xLi_2S\cdot(100-x)P_2S_5$(mol%) (x=67, 70, 75, 80)玻璃态电解质、$75Li_2S\cdot25P_2S_5$玻璃陶瓷态电解质以及Li_2S晶体暴露在空气中产生的H_2S气体的含量, 其中$75Li_2S\cdot25P_2S_5$玻璃产生的H_2S含量最小(0.01 cm^3 g^{-1}), 具有最高的空气稳定性, 而$67Li_2S\cdot33P_2S_5$玻璃和Li_2S晶体在空气中产生了大量的H_2S气体, 空气稳定性很差. 为探究不同电解质空气稳定性的差别以及硫化物电解质在空气中的衰减机制, 将这三种电解质暴露在空气前后分别进行拉曼测试(图3), Li_2S晶体暴露在空气中后, 拉曼图谱中峰的位置发生了改变($Li_2S\rightarrow LiOH$), 结构发生了显著的变化, 由此推测出空气中Li_2S晶体的结构变化如示意图1所示, Li_2S暴露在空气中与H_2O反应分解为LiOH和LiSH, LiSH进一步水解形成LiOH和H_2S气体; $67Li_2S\cdot33P_2S_5$玻璃放置在空气中一段时间后, 拉曼图谱中$P_2S_7^{4-}$的峰强逐渐减弱, 并出现了新的峰(OH和SH). 示意图2是$67Li_2S\cdot33P_2S_5$玻璃在空气中的结构变化, $P_2S_7^{4-}$与空气中的H_2O反应分解形

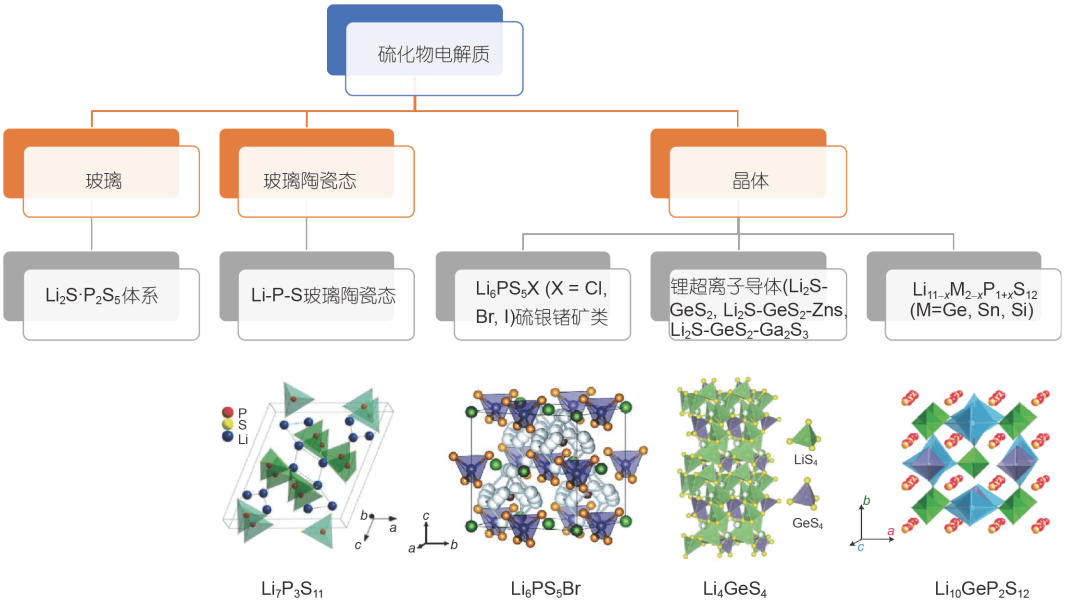


图 1 硫化物固态电解质的分类(网络版彩图)
Figure 1 Classification of sulfide solid electrolyte (color online).

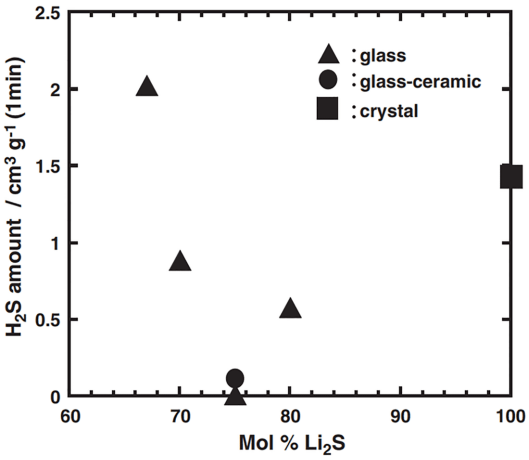


图 2　不同Li_2S含量的Li_2S-P_2S_5玻璃生成的H_2S量[15]

Figure 2　Amounts of H_2S generated from pelletized Li_2S-P_2S_5 glasses with different Li_2S contents [15].

成OH和SH基团，SH基团进一步水解形成OH基团和H_2S气体，即Li_2S和$67Li_2S{\cdot}33P_2S_5$玻璃均是在空气中结构发生变化之后产生了大量的H_2S气体. 相比之下，由PS_4^{3-}单元组成的$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$玻璃和玻璃陶瓷暴露在空气中后没有形成具有OH和SH基团的分解产物，结构并没有发生明显变化，表现出最佳的空气稳定性. 因此，硫化物电解质的空气稳定性衰减与其局部结构有关，含有Li^+和不易被水解的PS_4^{3-}离子的硫化物电解质具有更好的空气稳定性.

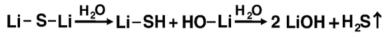


示意图 1　空气中Li_2S晶体的结构变化

Scheme 1　Structural change of the Li_2S crystal in air.

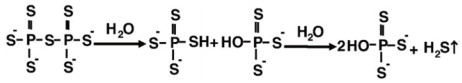


示意图 2　空气中$67Li_2S{\cdot}33P_2S_5$玻璃的结构变化

Scheme 2　Structural change of the $67Li_2S{\cdot}33P_2S_5$ glass in air.

但是，对于硫化物电解质在空气中分解过程的潜

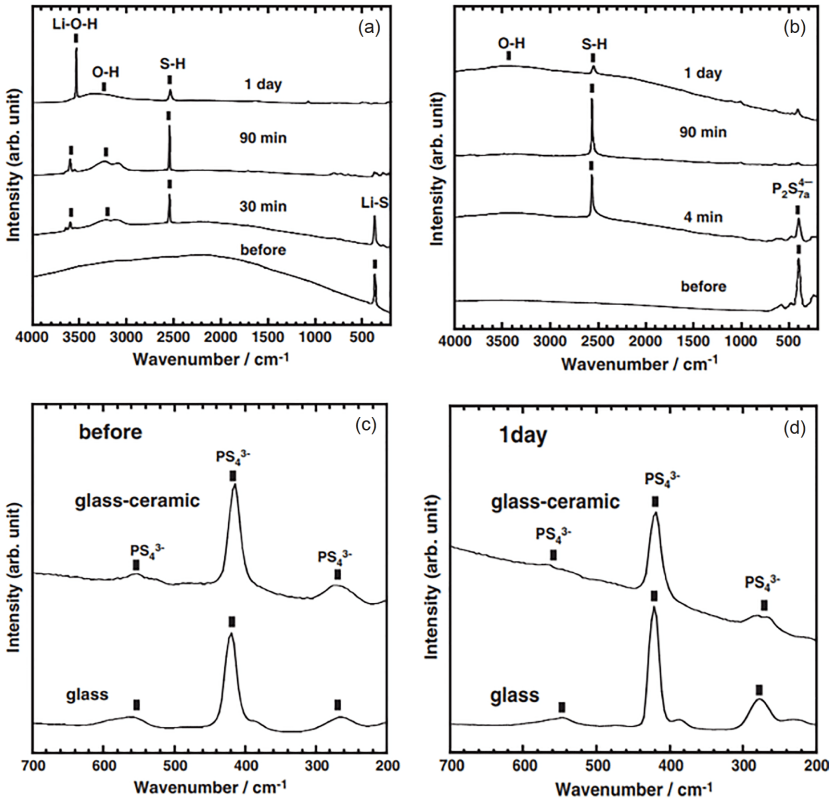


图 3　Li_2S (a)和$67Li_2S{\cdot}33P_2S_5$ (b)暴露于大气之前以及暴露4 min、90 min和1 d之后的拉曼光谱; $75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$玻璃和玻璃陶瓷暴露于大气中之前(c)和暴露1 d后(d)的拉曼光谱[15]

Figure 3　Raman spectra of Li_2S (a) and $67Li_2S{\cdot}33P_2S_5$ (b) before and after exposure for 4 min, 90 min and 1 d to the atmosphere; Raman spectra of $75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ glass and glass ceramics before (c) and after exposure for 1 d (d) to the atmosphere [15].

在机制仍然缺乏一定的了解. 而这种稳定性问题主要源于电解质与空气中气体分子的表面化学反应, 因此, 对硫化物电解质表面结构特征进行分析评估对于理解电解质在空气中的不稳定性来讲十分重要.

对于玻璃陶瓷电解质, Kim等[16]选择β-Li_3PS_4作为样品, 使用密度泛函理论(DFT)对其表面结构和电子性质进行分析, 从而对其空气不稳定性进行了深入研究. 他们计算了β-Li_3PS_4的10个低折射率表面的表面能Φ, 并基于计算结果构建了β-Li_3PS_4的平衡晶体形状(ECS), ECS的构造形状是高度截断的八面体(图4), 由(100)、(010)、(001)、(111)、(110)和(101)六个晶面组成, 其中具有低Φ的(001)、(111)、(110)和(101)四个晶面是主要面, 稳定性很高, 而具有高Φ的(100)和(010)晶面的稳定性很差. 因此, 在电解质的合成过程中, 可以通过控制暴露的晶面, 实现电解质在空气中的稳定性. 同时, 采用p带中心方案计算表面上S离子的3p谱带中心差ΔE_p来评估ECS中稳定的四个晶面((001)、(110)、(101)和(111))的不稳定性. 计算结果表明, 具有较高ΔE_p的(110)和(111)晶面展现出高的S离子不稳定性, 这主要是因为具有较高ΔE_p和较低配位S离子的表面容易发生化学反应且易于产生点缺陷, 非常不稳定. 此外, 根据结构, 电解质在大气中不稳定且表面产生H_2S气体时, 电解质的主要结构变化就是表面上S离子空位的形成, 而表面上的大多数S空位又易于与H_2O和CO_2等物质发生化学反应并进一步促进电解质的表面变质. 于是, 利用S空位的分离能($E_{v_S'',seg}$)对其表面结构进行分析, (110)和(111)表面上的S空位的分离能很低, 容易形成S空位, 具有很差的稳定性, 这与ΔE_p的计算结果一致. 因此, p带中心方案和S空位的分离能计算等计算方法可以作为设计具有杰出空气稳定性的硫化物固态电解质的指导方法.

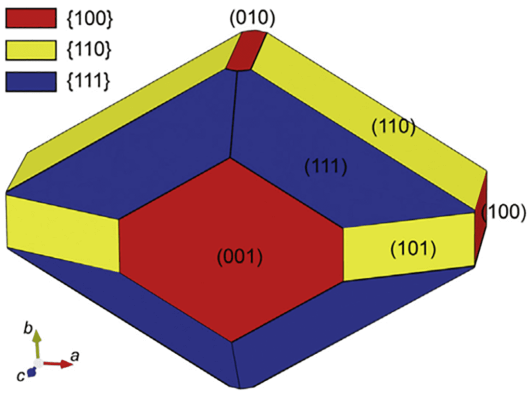


图 4 β-Li_3PS_4结构的预测ECS. 红色、黄色和蓝色分别代表{100}、{110}和{111}平面[16] (网络版彩图)

Figure 4 The predicted ECS of the β-Li_3PS_4 structure. The red, yellow, and blue colors represent the {100}, {110}, and {111} planes [16] (color online).

此外, 对于硫化物晶态电解质, 可以采用软硬酸碱(HSAB)理论对其空气稳定性的分解机制进行分析[17]. HSAB的原理是硬酸优先与硬碱反应, 软酸更易于与软碱反应. 在HSAB理论中, 体积小、正电荷数高、电子分布紧密、不易被极化的中心原子称为硬酸, 体积大、正电荷数低、电子分布较分散、容易被极化的中心原子称为软酸. 而将电负性高、极化性低难被氧化的配位原子称为硬碱, 反之为软碱[18]. 基于HSAB理论, 大多数硫化物固态电解质的中心原子P是一种强酸, 相对与弱碱S形成P–S键来说, 更易于与空气或者水分中的强碱O形成P–O键, 同时S倾向于与空气中的氢键合, 导致H_2S气体的生成, 造成电解质空气稳定性的衰减[19]. 因此, 基于HSAB理论选择硫化物电解质中的中心原子可以设计得到空气稳定性更高的固态电解质.

3 硫化物电解质空气稳定性的研究手段

3.1 测量电解质暴露在空气中产生H_2S的含量

在一定的温度和相对湿度条件下, 将H_2S传感器(Jikco, GBL-HS)和风扇放在2000 cm^3的干燥器中(干燥器放置在空气中). 再将一定质量的粒状样品放置在该干燥器中, 关闭干燥器盖, 使样品暴露于干燥器中的空气中, 然后测量H_2S浓度与暴露时间的关系. 最后根据H_2S传感器测得的H_2S浓度来计算电解质暴露在空气中产生的H_2S含量[15].

3.2 表征暴露在空气中前后的电解质结构

使用X射线衍射(XRD)仪对密封在干燥Ar气氛围下的硫化物电解质以及放置在空气中一段时间后的硫化物电解质进行XRD分析, 然后将得到的两个XRD谱图的特征峰位置进行对比, 分析电解质暴露在空气中前后结构是否发生变化, 从而判断其在空气中是否稳定[17]. 使用核磁共振(NMR)光谱仪对暴露在空气中前后的硫化物电解质进行测试, 得到^{31}P魔角旋转核磁共振(^{31}P MAS-NMR)光谱, 分析磷周围的局部结构, 判断

电解质的稳定性. 使用拉曼光谱仪对电解质进行测试分析, 获得拉曼图谱, 比较电解质暴露在空气中前后的结构单元变化, 判断电解质在空气中的稳定性[15,20].

4　提高硫化物电解质空气稳定性的策略

4.1　氧原子掺杂

Ohtomo等[21]提出, 用Li_2O部分替换$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$玻璃中的Li_2S来抑制H_2S气体的产生. 如图5(a, b)所示, 在$xLi_2O{\cdot}(75-x)Li_2S{\cdot}25P_2S_5$体系中, 随着$x$的增加, 暴露在空气中的电解质产生的$H_2S$气体含量逐渐降低, 主要是因为掺入氧原子后, 体系引入了非桥键O, 相比较而言, 非桥键O比桥键S更加稳定, 提高了电解质的空气稳定性, 但形成的非桥连的氧原子阻碍了Li^+的迁移, 即随着x的增加, 电解质的电导率逐渐下降. 所以, 为了抑制H_2S气体的产生同时保留较高的电导率, 复合电解质的组分被优化, 可以看出, $7Li_2O{\cdot}68Li_2S{\cdot}25P_2S_5$具有较高电导率($2.5\times10^{-4}$ S cm^{-1})的同时产生的H_2S含量低于0.009 cm^3 g^{-1} (H_2S气体检测器的下限值), 具有较高的空气稳定性. 但是$7Li_2O{\cdot}68Li_2S{\cdot}25P_2S_5$电解质的电导率还不是很理想. 因此, 为了提高其电导率, Ohtomo等[22]又提出, 在$7Li_2O{\cdot}68Li_2S{\cdot}25P_2S_5$玻璃态电解质中添加LiI, 合成一系列$xLiI{\cdot}(100-x)(0.07Li_2O{\cdot}0.68Li_2S{\cdot}0.25P_2S_5)$ (mol%; x=0, 10, 20, 30, 40)电解质并进行测试, 结果如图5(c, d)所示, $30LiI{\cdot}70(0.07Li_2O{\cdot}0.68Li_2S{\cdot}0.25P_2S_5)$暴露在空气中产生的$H_2S$气体含量低于0.009 cm^3 g^{-1} (H_2S气体检测器的下限值), 具有很高的空气稳定性. 并且LiI的添加提高了其电导率, $30LiI{\cdot}70(0.07Li_2O{\cdot}0.68Li_2S{\cdot}0.25P_2S_5)$在室温下的电导率可以达到$1.3\times10^{-3}$ S cm^{-1}.

同年, Ohtomo等[20]用Li_2O替换$70Li_2S{\cdot}30P_2S_5$中的Li_2S, 合成了一系列$xLi_2O{\cdot}(100-x)(0.7Li_2S{\cdot}0.3P_2S_5)$, 并且提出$xLi_2O{\cdot}(100-x)(0.7Li_2S{\cdot}0.3P_2S_5)$电解质的合成方法也对硫化物电解质的空气稳定性有一定的影响. 在这个工作中, Ohtomo采取了两种合成方法, 分别为一步合成法(将原材料Li_2O、Li_2S、P_2S_5混合在一起球磨

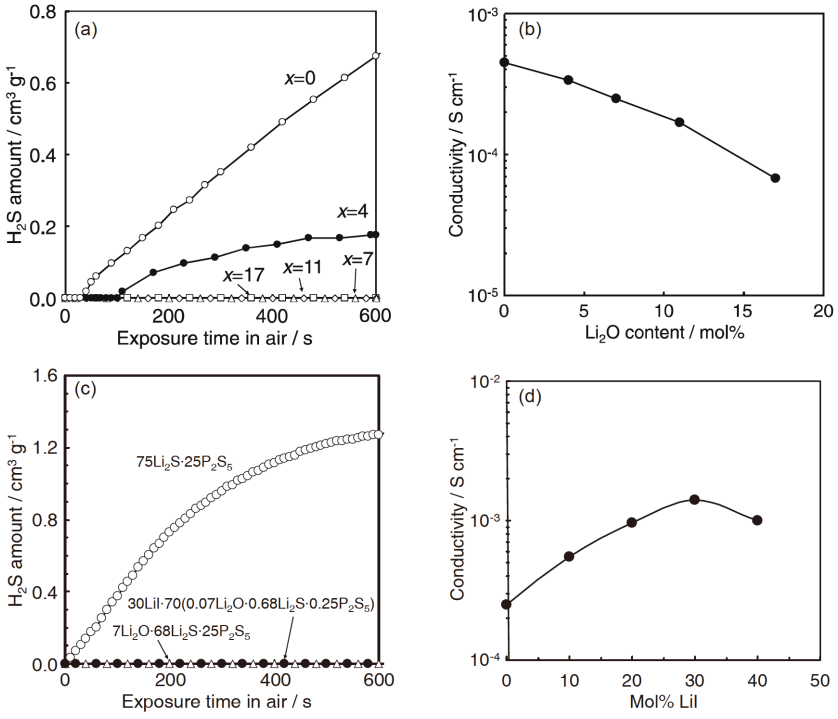


图 5　$xLi_2O{\cdot}(75-x)Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ (x=0, 4, 7, 11, 17) 暴露在空气中产生的H_2S气体的含量(a)和室温下的电导率(b)[21]; $xLiI{\cdot}(100-x)$-$(0.07Li_2O{\cdot}0.68Li_2S{\cdot}0.25P_2S_5)$ (x=0, 10, 20, 30, 40)产生H_2S气体的含量(c)和室温下的电导率(d)[22]

Figure 5　Amounts of H_2S gas generated by exposure to air (a) and the conductivity at room temperature (b) of $xLi_2O{\cdot}(75-x)Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ (x=0, 4, 7, 11, 17) [21]; amounts of H_2S gas generated by exposure to air (c) and the conductivity at room temperature (d) of $xLiI{\cdot}(100-x)$-$(0.07Li_2O{\cdot}0.68Li_2S{\cdot}0.25P_2S_5)$ (x=0, 10, 20, 30, 40) [22].

40 h)和两步合成法(先将Li_2S、P_2S_5球磨20 h形成70Li_2S·30P_2S_5, 再将Li_2O和70Li_2S·30P_2S_5混合球磨20 h). 从图6(a, b)中可以看出, 一步法和两步法合成的电解质的^{31}P MAS-NMR谱图没有太大差别, 均含有大量的PS_4、POS_3和少量的P_2S_6单元, 几乎没有氧硫化物PS_2O_2和PSO_3. 此外, Ohtomo推测, P_2S_6单元是按照式(2)中的反应所形成, 其中P_2S_6单元在水中稳定, 而反应中产生的Li_2S很容易产生H_2S气体, 因此理论上用Li_2O替换Li_2S对于抑制H_2S气体的产生是有一定效果的. 两种方法得到的样品暴露在空气中产生的H_2S气体含量如图6(c, d)所示, 可以看出, Li_2O的替换对于抑制H_2S气体的产生有一定效果, 与推测相一致, 并且通过两步法合成的电解质能够更好地抑制H_2S气体的产生, 具有更高的电导率. 这是由于与未添加Li_2O的70Li_2S·30P_2S_5电解质和一步法合成的电解质相比, 两步法合成的电解质中Li_2S的残余量较少, 因此通过两步法合成的Li_2S含量更少的电解质在潮湿空气中具有更出色的稳定性. 所以, 想要抑制硫化物电解质在空气中产生H_2S气体, 替换的氧化物的含量和电解质的合成方法都很重要.

$$3Li_2S + P_2S_5 \rightarrow Li_4P_2S_6 + Li_2S + S \quad (2)$$

4.2 金属氧化物共掺杂

Liu等[23]首次对Li_3PS_4玻璃陶瓷电解质进行了Zn、O共掺杂, 其中Zn取代了部分P, 而O取代了部分S, 从而合成了一系列新型的$Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$固体电解质($x$=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06). 其中掺杂了2 mol% ZnO的Li_3PS_4 ($Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$)在室温下离子电导率可达到$1.12\times10^{-3}$ S cm^{-1}. $Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$的XRD谱图特征峰只有β-$Li_3PS_4$而没有ZnO (图7(a)), 表明ZnO是被共掺杂到晶体结构中, 而不仅仅是物理混合. 通过理论计算优化的$Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$结构如图7(b)所示, ZnO掺杂的β-$Li_3PS_4$的晶体骨架与β-$Li_3PS_4$相同, 由排列成锯齿形的孤立的$PS_4$四面体组成, 具有较高的稳定性. 对$x$为不同值时仅掺杂Zn以及共掺杂Zn和O的β-$Li_3PS_4$的$Li^+$迁移途径进行快速键合价(BV)分析(图7(c))可知, 只有Zn掺杂时由于Zn–S键较长会阻碍Li^+的迁移, 进一步引入O掺杂剂时, Li^+在O掺杂剂周围的迁移通道被放大. 当x=0.02时, O掺杂剂倾向于出现在Zn掺杂剂的邻域中, 协同扩大Zn

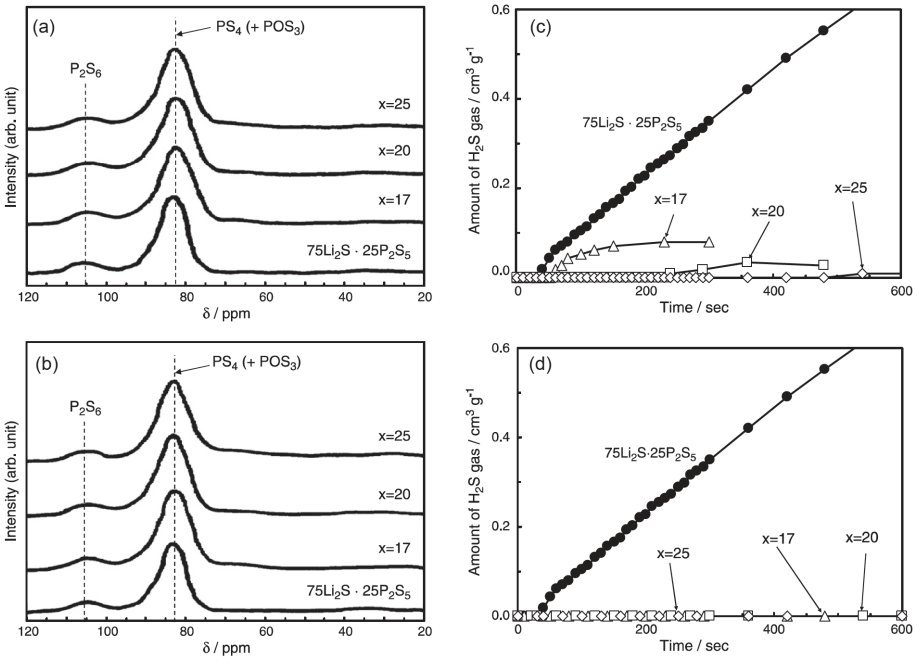


图 6 通过一步法和两步法合成的xLi_2O·(100−x)(0.7Li_2S·0.3P_2S_5) (x=17, 20, 25)样品的^{31}P MAS-NMR谱图(a, b)以及暴露在空气中产生H_2S气体的含量(c, d)[20]. (a, c) 一步法; (b, d) 两步法

Figure 6 The ^{31}P MAS-NMR spectra (a, b) and amounts of H_2S gas generated (c, d) by exposure to air of xLi_2O·(100−x)(0.7Li_2S·0.3P_2S_5) (x=17, 20, 25) sample synthesized by one-step method and two-step method [20]. (a, b) One-step method; (c, d) two-step method.

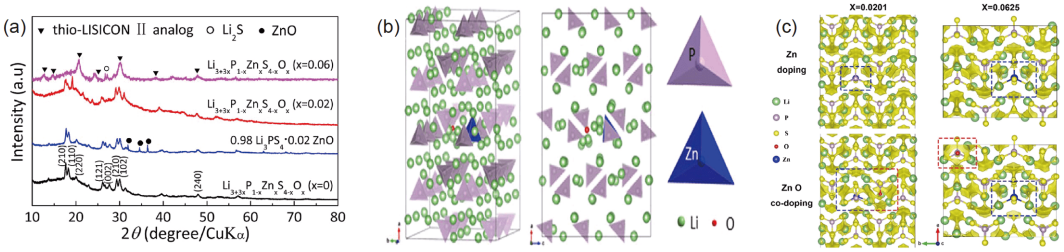


图 7　(a) $Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$ (x=0, 0.02, 0.06)和$0.98Li_3PS_4\cdot0.02ZnO$的XRD图谱; (b) DFT计算得出的$Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$ (x=0.02)结构; (c) 对仅掺杂有Zn以及共掺杂有Zn和O的β-Li_3PS_4的Li^+离子迁移途径进行BV分析[23] (网络版彩图)

Figure 7　(a) The XRD patterns of $Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$ (x=0, 0.02, 0.06) and $0.98Li_3PS_4\cdot0.02ZnO$; (b) structure of $Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x$ (x=0.02) from DFT calculations; (c) the Li^+ ions migration pathways by fast bond-valence (BV) analysis for β-Li_3PS_4 solely doped with Zn and co-doped with Zn and O [23] (color online).

周围Li^+的迁移通道, 同时最小化体积收缩, 因此$Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$具有最高的离子电导率. 并且$Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$暴露在空气中180 min后$H_2S$的浓度仅为0.0175 $cm^3\ g^{-1}$, 几乎不与空气中的H_2O反应, 具有非常高的空气稳定性. 此外, 为了估算硫化物电解质与H_2O反应的驱动力, 按照式(3)对能量变化值进行了计算, 根据计算结果得知, 与Li_3PS_4相比, $Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$与$H_2O$反应的熵损失更小, 表明Zn、O共掺杂得到的$Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$更不容易与$H_2O$反应, 空气稳定性更好. 使用相同的掺杂方法, Chen等[24]对Li_6PS_5Br (LPSB)进行了Zn、O共掺杂得到了LPSB-0.15, 该电解质暴露在空气中后结构没有发生明显变化, 具有非常高的空气稳定性. 此外, ZnO掺杂显著抑制了Li枝晶的生长, 增加了电解质/Li的界面稳定性. 因此认为, ZnO是一种提高硫化物电解质空气稳定性的非常好的掺杂剂.

$$Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x}O_x + yH_2O \rightarrow Li_{3+3x}P_{1-x}Zn_xS_{4-x-y}O_{x+y} + yH_2S \quad (3)$$

针对$Li_7P_3S_{11}$玻璃陶瓷固态电解质空气稳定性差的问题, 本课题组[25]使用Nb和O对$Li_7P_3S_{11}$玻璃陶瓷电解质进行掺杂, 该工作通过Nb和O共掺杂合成一种新型的$Li_{6.988}P_{2.994}Nb_{0.2}S_{10.934}O_{0.6}$玻璃陶瓷电解质. 掺杂的氧部分取代$P_2S_7^{4-}$基团中的硫桥键形成$P_2OS_6^{4-}$基团, 能够显著提高硫化物的空气稳定性(图8(a)). 同时, 通过提高导电相的结晶度来降低锂离子迁移的活化能, 也提高了玻璃陶瓷态电解质的离子电导率(高达2.28 mS cm^{-1}). 制备的$Li_{6.988}P_{2.994}Nb_{0.2}S_{10.934}O_{0.6}$玻璃陶瓷电解质与$Li_2S$正极组装的全固态电池表现出了较高的容量(530.9 mAh g^{-1}), 循环50圈之后容量保持率为98.88%, 且库仑效率接近99% (图8(b)).

4.3　金属氧化物物理掺杂

Hayashi等[26]提出, 在Li_3PS_4玻璃电解质中添加金属氧化物(如ZnO或Bi_2O_3)作为H_2S吸收剂, 可以减少电解质暴露在空气中产生的H_2S气体含量. 在这个工作中, 金属氧化物是物理掺杂到Li_3PS_4电解质中, 与前面提到的金属氧化物共掺杂不同. 其中, 金属氧化物M_xO_y (M: 金属)与H_2S之间的反应如式(4)所示. 为了更有效地吸收H_2S气体, 金属氧化物与H_2S之间的反应应具有很大的负的吉布斯能量变化(ΔG), 并且使用粒径较小的金属氧化物对于H_2S的吸收更加有利.

$$M_xO_y + H_2S \rightarrow M_xS_y + H_2O \quad (4)$$

在这个工作中, Hayashi分别使用了三种与H_2S反应吉布斯能量变化很负的纳米尺寸的金属氧化物Fe_2O_3 (ΔG=−43.9 kJ mol^{-1})、ZnO (ΔG=−78.0 kJ mol^{-1})和Bi_2O_3 (ΔG=−232.0 kJ mol^{-1})对Li_3PS_4玻璃态电解质进行掺杂, 制备出的$90Li_3PS_4\cdot10M_xO_y$ (M_xO_y: ZnO、Fe_2O_3和Bi_2O_3)复合材料的离子电导率在室温下均可达到10^{-4} S cm^{-1}数量级. 将金属氧化物添加到Li_3PS_4玻璃态电解质中可以显著降低电解质在空气中产生的H_2S含量, 提高电解质的空气稳定性(图9(a)). 并且$90Li_3PS_4\cdot10M_xO_y$ (M_xO_y: ZnO、Fe_2O_3和Bi_2O_3)复合材料暴露在空气中产生H_2S含量的顺序与金属氧化物吉布斯能量变化的顺序相对应, 即含有吉布斯能量变化最负的Bi_2O_3的复合材料对H_2S气体的吸收最有效, 但是Bi_2O_3复合材料的电化学稳定性低于ZnO和Fe_2O_3复合材料, 所以其不是最理想的复合材料. 有些过渡金属氧化物添加到硫化物电解质中并不能从本质上提高硫化物电

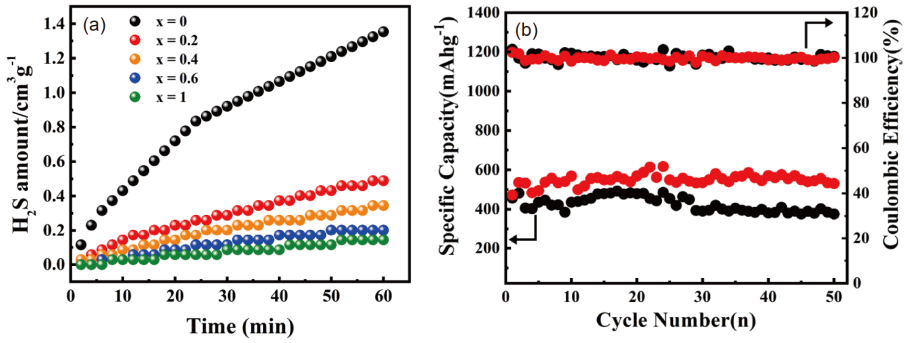


图 8 (a) 不同铌酸锂掺杂量的硫化物电解质空气稳定性比较; (b) 基于$Li_{6.988}P_{2.994}Nb_{0.2}S_{10.934}O_{0.6}$电解质的全固态锂硫电池循环性能[25] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Comparison of air stability of sulfide electrolytes with different doping amounts of lithium niobate; (b) cycle performance of all-solid-state lithium-sulfur batteries based on $Li_{6.988}P_{2.994}Nb_{0.2}S_{10.934}O_{0.6}$ electrolyte [25] (color online).

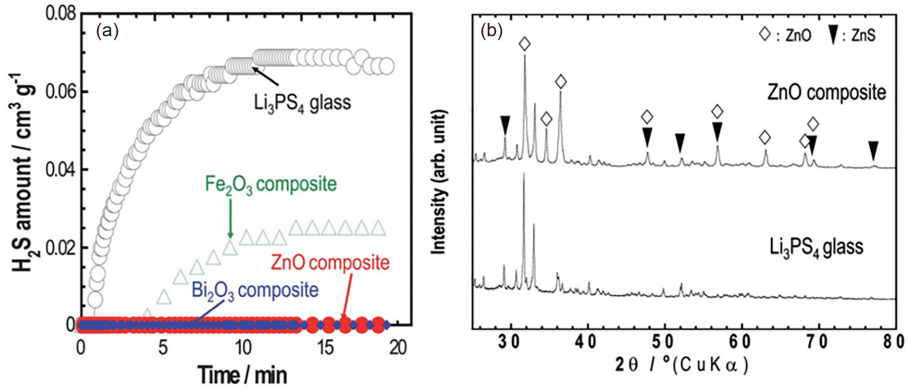


图 9 (a) $90Li_3PS_4{\cdot}10M_xO_y$ (M_xO_y: ZnO、Fe_2O_3和Bi_2O_3)复合材料和Li_3PS_4玻璃暴露在空气中生成的H_2S量与暴露时间之间的关系; (b) $90Li_3PS_4{\cdot}10ZnO$复合材料和Li_3PS_4玻璃在空气中放置1 d后的XRD图谱[26] (网络版彩图)

Figure 9 (a) H_2S amount as a function of exposure time to air for the $90Li_3PS_4{\cdot}10M_xO_y$ (M_xO_y: ZnO, Fe_2O_3 and Bi_2O_3) composites and the Li_3PS_4 glass; (b) XRD patterns of the $90Li_3PS_4{\cdot}10ZnO$ composite and the Li_3PS_4 glass after exposure to air for 1 d [26] (color online).

解质的空气稳定性, 即H_2S气体的减少也并不意味着结构稳定, 需要搭配其他表征手段进行验证. 由$90Li_3PS_4{\cdot}10ZnO$复合材料和Li_3PS_4玻璃在空气中暴露1 d后的XRD图谱(图9(b))可以看出, $90Li_3PS_4{\cdot}10ZnO$复合材料的特征峰为ZnO、ZnS以及一些从Li_3PS_4玻璃析出的未知相. 其中, ZnO的存在证明ZnO是物理掺杂到Li_3PS_4中的, 而ZnS的形成表明ZnO的确作为吸收剂通过式(4)的反应除去了电解质中产生的H_2S气体. 此外, Hayashi还提出, 金属氧化物表面的酸碱度也会影响H_2S的含量. 由于H_2S气体是酸性的, 因此优先选用碱性物质作为硫化物电解质的添加剂, 通过发生酸碱反应也可以减少H_2S气体的产生.

Hayashi等[27]还提出, 在$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$玻璃态电解质中, 用10 mol% P_2O_5对P_2S_5进行替换后得到的$75Li_2S{\cdot}15P_2S_5{\cdot}10P_2O$可以抑制$H_2S$的产生. $75Li_2S{\cdot}15P_2S_5{\cdot}10P_2O$电解质的$^{31}P$ MAS-NMR谱图中出现了三个新峰(图10(a)), 分别为PO_4^{3-}单元、PSO_3和PS_2O_2氧硫化物单元, 即用P_2O_5替换P_2S_5后电解质结构发生了改变, 其中形成的非桥连的氧原子阻碍Li^+的迁移, 替换之后得到的$75Li_2S{\cdot}15P_2S_5{\cdot}10P_2O$的离子电导率相比未替换之前有所下降. 用10 mol% P_2O_5对P_2S_5替换后得到的电解质能够降低H_2S气体产生的速率, 但产生H_2S的含量与未替换之前相差不多(图10(b)). 因此, 为了进一步抑制H_2S的产生, 结合之前的工作(利用金属氧化物作为H_2S吸收剂), 在$75Li_2S{\cdot}15P_2S_5{\cdot}10P_2O$的基础上添加10 mol% ZnO金属氧化物得到$90(75Li_2S{\cdot}15P_2S_5{\cdot}10P_2O)\cdot$

10ZnO. 该电解质暴露在空气中产生H_2S的含量仅为未添加ZnO之前的1/3, 大大提高了电解质的空气稳定性. 因此总结出: 使用氧原子掺杂方法和金属氧化物掺杂相结合的方法可以降低电解质暴露在空气中产生H_2S的速率, 同时降低H_2S产生的含量, 提高电解质在空气中的稳定性.

此外, Ohtomo等[28]在$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$玻璃态电解质中分别添加了MgO、Li_2O、CaO和CuO等金属氧化物以及FeS作为添加剂来抑制H_2S气体的产生. 在这些添加剂中, CuO和FeS抑制H_2S气体产生的效果最好(图11(a)). 根据图11(b)可知, 添加30 mol% FeS后所得到的$70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5){\cdot}30FeS$与水反应前后XRD谱图中的峰分别对应FeS和S, 因此猜测在反应过程中, FeS并不是作为催化剂, 而是将H_2S转化为S, 抑制了H_2S气体的产生. 从图11(c)可知, 添加30 mol% CuO所得到的$70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5){\cdot}30CuO$与水反应前后谱图中的峰分别对应CuO和$Cu_3PS_4$, 而不是CuO和CuS, 说明CuO作为添加剂抑制H_2S的原理与其他金属氧化物(式(4))不一样, 而是由于得到的Cu_3PS_4晶体在水中稳定, 并且铜离子对于$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$中的PS_4^{3-}具有稳定的作用. 因此他们认为, 考虑电解质与水反应之后得到的产物的稳定性对于抑制H_2S的产生也十分重要.

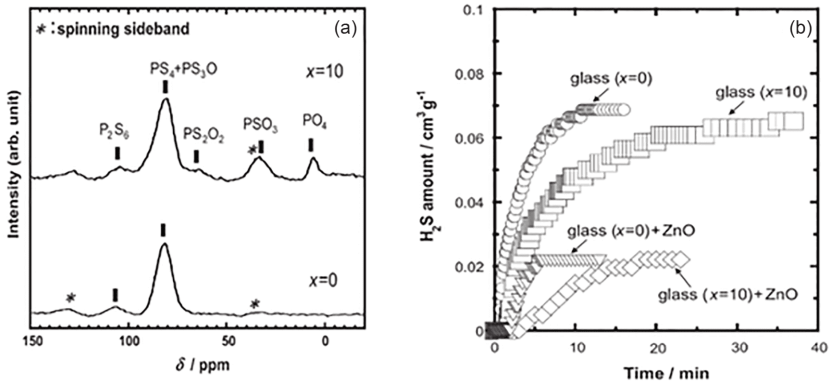


图 10　(a) $75Li_2S{\cdot}(25-x)P_2S_5{\cdot}xP_2O_5$ (x=0和10)玻璃的^{31}P MAS-NMR谱图; (b) $75Li_2S{\cdot}(25-x)P_2S_5{\cdot}xP_2O_5$ (x=0和10)和$90(75Li_2S{\cdot}(25-x)P_2S_5{\cdot}xP_2O_5){\cdot}ZnO$ (x=0和10)暴露在空气中产生的H_2S气体含量[27]

Figure 10　(a) ^{31}P MAS-NMR spectrum of $75Li_2S{\cdot}(25-x)P_2S_5{\cdot}xP_2O_5$ (x=0 and 10) glass; (b) amounts of H_2S gas generated by exposure to air of $75Li_2S{\cdot}(25-x)P_2S_5{\cdot}xP_2O_5$ (x=0 and 10) and $90(75Li_2S{\cdot}(25-x)P_2S_5{\cdot}xP_2O_5){\cdot}ZnO$ (x=0和10) [27].

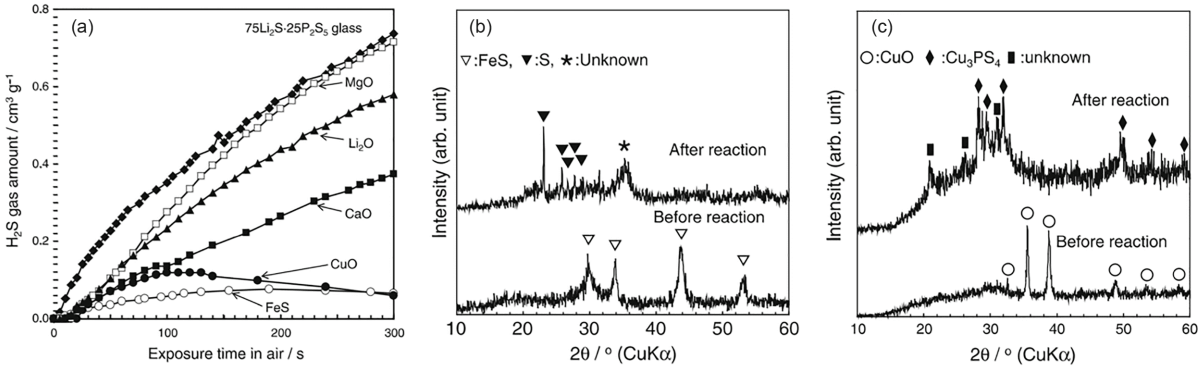


图 11　(a) $70(0.75Li_2S{\cdot}0.25P_2S_5){\cdot}30M_xO_y$ (M_xO_y: MgO、Li_2O、CaO和CuO)、$70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5){\cdot}30FeS$复合物和$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$玻璃暴露在空气中产生的$H_2S$含量与暴露时间的关系图; $70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5){\cdot}30FeS$ (b)和$70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5){\cdot}30CuO$ (c)与水反应前后的XRD图谱[28]

Figure 11　(a) Exposure time dependence of H_2S gas amounts generated from the $70(0.75Li_2S{\cdot}0.25P_2S_5){\cdot}30M_xO_y$ (M_xO_y: MgO, Li_2O, CaO和CuO), $70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5){\cdot}30FeS$ composite and $75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ glass; XRD patterns of $70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5){\cdot}30FeS$ (b) and $70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5){\cdot}30CuO$ (c) before and after a reaction with water [28].

4.4 软酸原子取代

根据HSAB理论，Sn相对P来说是一种更软的酸，与软碱S结合会更加稳定，因此Li_2SnS_3[29]和Li_4SnS_4-LiI[30]等锡基电解质表现出更高的空气稳定性.

基于HSAB理论，Sahu等[17]提出选择软酸As和软酸Sn作为硫化物电解质的中心原子，通过用Li_3AsS_4对Li_4SnS_4进行部分取代合成了一种新的硫化物电解质$Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$，该电解质在室温下离子电导率高达$1.39\times10^{-3}$ S cm^{-1}，并且暴露在空气前后的XRD谱图基本没有差别，电解质结构没有发生明显变化，实现了较高的空气稳定性. 但是As元素有毒，$Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$电解质的应用可能因此受到限制. 于是基于HSAB理论，Kimura等[31]用与P处于同一主族，但比P更软的酸Sb作为电解质的中心原子，通过机械化学方法制备了Li_3SbS_4玻璃态和玻璃陶瓷态电解质. 如图12(a)所示，Li_3SbS_4玻璃暴露于潮湿空气中产生的H_2S气体量远远少于Li_3PS_4玻璃和Li_4SnS_4样品，并且测试后，Li_3SbS_4玻璃和Li_4SnS_4研磨样品仍然保持固态，而Li_3PS_4玻璃变为液态，即合成的Li_3SbS_4在空气中实现了非常高的空气稳定性. 图12(b)所示为Li_3SbS_4玻璃和玻璃陶瓷的拉曼光谱，可以看出玻璃与玻璃陶瓷都包含了相同的SbS_4单元. 据报道，在钠离子导体中，Na_3SbS_4在室温下的状态是水合物$Na_3SbS_4\cdot9H_2O$，在自然状态下是存在的，说明即使暴露在潮湿条件下，SbS_4单元中的Sb–S键也是稳定的，这也证明合成的Li_3SbS_4玻璃态电解质具有很好的空气稳定性[32]. 因此，基于HSAB理论选择硫化物电解质的中心原子对于提高电解质的空气稳定性有着至关重要的作用，并且用Sb进行取代是设计具有超离子电导率和空气稳定性的硫化物固态电解质的有效策略，可用于进一步的实际应用.

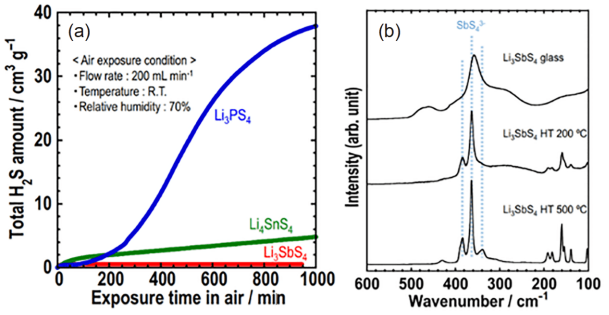


图 12 (a) 由Li_3SbS_4玻璃、Li_3PS_4玻璃和Li_4SnS_4粉末产生的H_2S气体量; (b) 制备的Li_3SbS_4玻璃及其在200和500℃加热的玻璃陶瓷的拉曼光谱[31] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Amount of H_2S gas generated from Li_3SbS_4 glass, Li_3PS_4 glass and Li_4SnS_4 powder; (b) Raman spectra of prepared Li_3SbS_4 glass and glass-ceramics heated at 200 and 500 °C [31] (color online).

之后，Zhang等[33]用软酸Sb和Sn作为电解质的中心原子合成了一种空气稳定且环境友好的固态电解质$Li_{3.8}Sb_{0.2}Sn_{0.8}S_4$，并且其离子电导率可以达到$3.5\times10^{-4}$ S cm^{-1}，分别是Li_4SnS_4的5倍、Li_3SbS_4的3倍. 从图13(a)中可以看出，在Li_3SbS_4的结构图中，四面体结构单元与γ-Li_3PS_4 (低离子电导率相)相一致，而新合成的$Li_{3.8}Sb_{0.2}Sn_{0.8}S_4$中的结构单元与β-$Li_3PS_4$ (高离子电导率相)一致，这更有利于锂离子的扩散，即具有更高的离子电导率. 这项工作不仅丰富了空气稳定的硫化物固体电解质的种类，而且提供了$Li_{3.8}Sb_{0.2}Sn_{0.8}S_4$结构作为模板来进一步设计新的固体电解质. Liang等[19]也采用最有前途的替换元素Sb (软酸)来部分替换

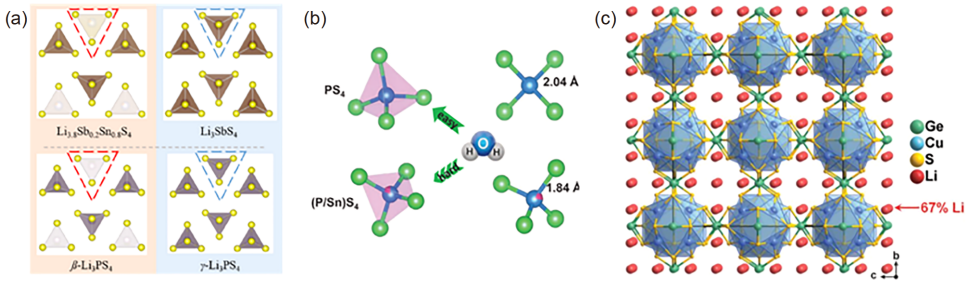


图 13 (a) PS_4和Sn/SbS_4四面体在β-和γ-Li_3PS_4、$Li_{3.8}Sb_{0.2}Sn_{0.8}S_4$和$Li_3SbS_4$中的排列(从*c*轴查看)[33]; (b) 基于DFT计算的PS_4和(P/Sn)S_4四面体难以被H_2O氧化的程度示意图[34]; (c) $Li_4Cu_8Ge_3S_{12}$的晶体结构[35] (网络版彩图)

Figure 13 (a) The arrangements of PS_4 and Sn/SbS_4 tetrahedrons in β- and γ-Li_3PS_4, $Li_{3.8}Sb_{0.2}Sn_{0.8}S_4$ and Li_3SbS_4 (view from *c* axis) [33]; (b) schematic diagram of the difficult degree of being oxidized by H_2O of PS_4 and (P/Sn)S_4 tetrahedrons based on the DFT calculation [34]; (c) crystal structure of $Li_4Cu_8Ge_3S_{12}$ [35] (color online).

$Li_{10}GeP_2S_{12}$中的P，合成的$Li_{10}Ge(P_{0.925}Sb_{0.075})_2S_{12}$电解质具有非常高的空气稳定性. 并且由于Sb的酸性较弱，与S^{2-}之间的键合更强，而S^{2-}与Li^+之间的相互作用较弱，可以更好地促进Li^+迁移，使得$Li_{10}Ge(P_{0.925}Sb_{0.075})_2S_{12}$电解质在室温下的离子电导率可以高达17.3±0.9 mS cm^{-1}.

Zhao等[34]用相对P更软的酸Sn部分替换Li_6PS_5I (LPSI)电解质PS_4四面体结构中的P，合成了具有杰出空气稳定性的LPSI-20Sn电解质. 通过密度泛函理论(DFT)计算出LPSI和LPSI-20Sn电解质的氧置换反应能量ΔE (评价硫化物电解质与O_2或H_2O之间反应能力的指标之一)分别为2.667和9.298 eV，即当用O代替S时，(P/Sn)S_4四面体中(P/Sn)–S的键能比PS_4四面体中P–S的键能强得多. 也就是说晶格中取代的Sn倾向于与S而不是O结合，因此LPSI-20Sn电解质具有稳定的晶体结构(图13(b))，即具有更高的空气稳定性，这与HSAB理论中的解释也是相对应的. 此外，与P相比，原子半径大且化合价低的异价元素(Sn)可以扩大晶胞体积并增加单位晶格中的Li溶解度，从而降低Li^+运动活化能并增加相应的离子电导率, LPSI-20Sn的离子电导率(3.5×10^{-4} S cm^{-1})是LPSI (2.8×10^{-6} S cm^{-1})的125倍.

Wang等[35]用相对更软的酸Cu(I)和Ge(IV)作为中心原子合成了一种硫化物超级导体$Li_4Cu_8Ge_3S_{12}$, 该化合物的离子电导率为0.9×10^{-4} S cm^{-1}，并且具有牢固的共价键和稳定的刚性Cu–Ge–S骨架(图13(c))，其中强而刚的共价骨架对空气和水中的氧气具有较低的亲和力，从而导致结构骨架在潮湿的空气或水溶液中具有出色的稳定性. 此外，在电解质合成或暴露于空气期间，水分子能被吸收到框架的孔中. 但是稳定的框架以及水与Li^+之间的弱配位允许可逆的水吸附和解吸而无需改变结构, 实现了电解质的高空气稳定性.

此外，HSAB理论还被应用到提高钠离子固态电解质的空气稳定性方面. 与硫代磷酸盐电解质Li_3PS_4类似，Na_3PS_4中的P属于硬酸，相比于S (软碱)更易于与空气中的O (硬碱)反应，从而容易产生H_2S气体，因此Na_3PS_4在空气中不稳定. 基于HSAB理论，相对硬酸P来说，软酸Sb和软碱S之间具有更强的键合性，因此推测在空气中可以使用Na_3SbS_4作为稳定的固体电解质. 而且前面也提到，$Na_3SbS_4\cdot9H_2O$在自然状态下存在，说明SbS_4单元在空气中非常稳定，并且只需要简单的真空热处理加工就能得到离子电导率很高的Na_3SbS_4 (1.05 mS cm^{-1}), 因此Wang等[32]认为, Na_3SbS_4是非常有前途的超离子导体. 如图14所示, 暴露在空气中的Na_3SbS_4的拉曼光谱和XRD图谱与$Na_3SbS_4\cdot9H_2O$一致，说明Na_3SbS_4在空气中显示出优异的化学稳定性，这也证实了之前基于HSAB理论的预测. 因此, HSAB理论可以指导超离子导体的设计朝着改善空气稳定性的材料发展. 在此基础上，Hayashi等[36]通过用W来部分替代Na_3SbS_4中的Sb得到了组成为$Na_{2.88}Sb_{0.88}W_{0.12}S_4$的硫化物电解质, 与传统的$Na_3PS_4$相比, 即使在高湿度环境下(相对湿度为70%), 该电解质暴露在空气中时产生的H_2S量几乎可以忽略不计，展现出了超高的空气稳定性. 此外，该电解质在室温下的电导率可以达到3.2×10^{-2} S cm^{-1}，是目前已报道的电导率最高的钠离子导体. 因此, HSAB理论在固态电解质设计中

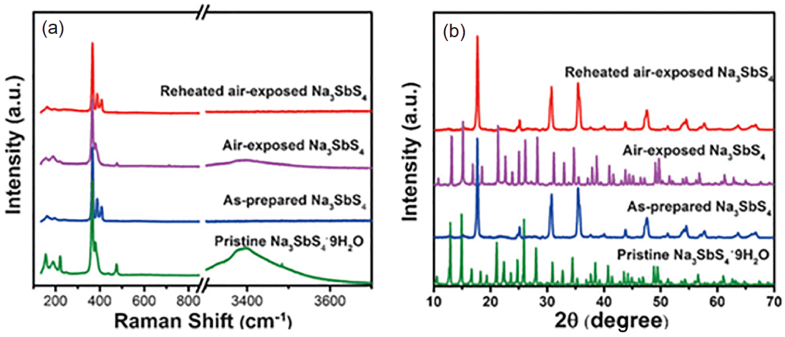


图 14　原始$Na_3SbS_4\cdot9H_2O$、合成的Na_3SbS_4、暴露在空气中的Na_3SbS_4 (48 h)和暴露在空气后再加热(在真空下150℃加热1 h)的Na_3SbS_4样品的拉曼光谱(a)和XRD图谱(b)[32] (网络版彩图)

Figure 14　Raman spectra (a) and XRD patterns (b) of pristine $Na_3SbS_4\cdot9H_2O$, as-synthesized Na_3SbS_4, air-exposed Na_3SbS_4 (48 h), and reheated air-exposed Na_3SbS_4 sample (150 °C for 1 h under vacuum) [32] (color online).

表 1 不同电解质暴露于空气中产生的H_2S气体量

Table 1 Amounts of H_2S gas from different electrolytes in air

组成	结构	暴露在空气中的时间(s)	H_2S的含量($cm^3\ g^{-1}$)	文献
$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$	Glass	60	0.01	[15]
$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$	Glass-ceramic	60	0.2	[15]
$67Li_2S{\cdot}33P_2S_5$	Glass	60	2	[15]
$7Li_2O{\cdot}68Li_2S{\cdot}25P_2S_5$	Glass	60	<<0.009	[21]
$30LiI{\cdot}70(0.07Li_2O{\cdot}0.68Li_2S{\cdot}0.25P_2S_5)$	Glass	600	<<0.009	[22]
$90Li_3PS_4$-$10Fe_2O_3$	Composite	600	0.02	[26]
$90Li_3PS_4$-10ZnO	Composite	600	Almost 0	[26]
$90Li_3PS_4$-$10Bi_2O_3$	Composite	600	Almost 0	[26]
$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$	Glass	60	0.26	[28]
$70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5)30FeS$	Composite	300	0.75	[28]
$70(75Li_2S{\cdot}25P_2S_5)30CuO$	Composite	300	0.75	[28]
$75Li_2S{\cdot}15P_2S_5{\cdot}10P_2O$	Glass	600	0.05	[27]
$90(75Li_2S{\cdot}15P_2S_5{\cdot}10P_2O){\cdot}10ZnO$	Composite	600	0.018	[27]
$Li_{3.06}P_{0.98}Zn_{0.02}S_{3.98}O_{0.02}$	Glass-ceramic	10800	0.0175	[24]
Li_3SbS_4	Glass	57000	<1	[31]
Li_3PS_4	Glass	60000	38	[31]
Li_4SnS_4	Crystal	60000	5	[31]
$Li_{3.8}Sb_{0.2}Sn_{0.8}S_4$	Crystal	6000	Almost 0	[33]
$Li_{10}GeP_2S_{12}$	Crystal	6000	2.2	[19]
$Li_{10}Ge(P_{0.925}Sb_{0.075})_2S_{12}$	Crystal	1440	<0.053	[19]

的应用将对安全的高能电池的开发产生深远的影响. 表1总结了不同硫化物固态电解质暴露在空气中产生的H_2S含量.

5 总结与展望

硫化物固态电解质凭借超高的离子电导率、较低的晶界电阻以及良好的机械性能等优点成为全固态电池研究的热点. 然而硫化物固态电解质的空气稳定性很差, 室温下易于与空气中的水发生反应, 造成电解质结构变化并且产生有毒的H_2S气体, 导致电池性能下降, 并引发一些安全问题. 因此, 硫化物固态电解质必须在充满氩气的环境下进行操作, 这又导致电解质合成及电池组装过程中的操作复杂、成本增加, 这些潜在的问题直接制约了硫化物固态电解质的发展, 限制了其在全固态锂离子电池中的应用.

本文对近几年报道的有关硫化物电解质空气稳定性的研究进行了总结, 并归纳出提高硫化物电解质空气稳定性的方法: (1) 通过优化电解质前驱体的比例来提高电解质的空气稳定性. (2) 氧原子掺杂, 即用热力学上更稳定的氧化物(如Li_2O和P_2O_5)部分取代Li_2S或P_2S_5来抑制H_2S气体的产生, 提高电解质的空气稳定性. (3) 金属氧化物共掺杂. 将金属氧化物掺杂进硫化物电解质的结构中形成一种新型电解质, 通过氧原子和金属离子的协同作用, 提高硫化物固态电解质的空气稳定性并且保持较高的离子电导率. (4) 金属氧化物物理掺杂. 使用吉布斯能量变化很负的金属氧化物作为吸收剂对电解质进行掺杂, 这个方法可以有效地除去电解质中产生的H_2S气体, 但是需注意的是, 追求硫化物电解质高空气稳定性的同时, 还要兼顾其他的一些性能, 保证电池各方面性能都很稳定. (5) 应用软硬酸碱理论. 选择软酸原子作为电解质的中心原子, 设计合成出空气稳定性更高、更安全的硫化物固态电解质.

基于前面总结出的方法, 预计在未来的研究中可以通过以下方法更加有效地提高硫化物固态电解质的空气稳定性: (1) 金属氧化物共掺杂. 在共掺杂中, 金属离子部分取代电解质中的P或者Li, 而O部分取代电解质中的S, 金属离子和氧原子相互协同, 提高硫化物固态电解质的同时保留较高的离子电导率. 其中ZnO是一种提高硫化物固态电解质空气稳定性的非常好的掺杂剂. (2) 应用HSAB理论. 在HSAB理论的应用中, 相比强酸P, 软酸Sb和软碱S之间键合更强, 并且SbS_4单元在空气中非常稳定, 因此元素Sb在提高硫化物固态电解质的空气稳定性中扮演了重要的角色. 在未来的研究中, 用Sb对高离子电导率的硫化物固态电解质中的P元素进行部分替换是提高硫化物固态电解质空气稳定性最有效的方法之一.

电解质的空气稳定性对于确定材料能否大规模商业化起着非常大的作用. 因此在未来硫化物固态电解质的研究过程中, 对于其空气稳定性方面的研究应该更加关注.

参考文献

1 Ulissi U, Agostini M, Ito S, Aihara Y, Hassoun J. *Solid State Ion*, 2016, 296: 13–17
2 Gao M, Shih CC, Pan SY, Chueh CC, Chen WC. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 20546–20563
3 Li L, Chen L, Sun Y. *Battery Ind*, 2018, 22: 45–51 (in Chinese) [李利, 陈林, 孙岩. 电池工业, 2018, 22: 45–51]
4 Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3243
5 Boulineau S, Courty M, Tarascon JM, Viallet V. *Solid State Ion*, 2012, 221: 1–5
6 Xu K. *Chem Rev*, 2004, 104: 4303–4418
7 Inoue T, Mukai K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 1507–1515
8 Kato Y, Kawamoto K, Kanno R, Hirayama M. *Electrochemistry*, 2012, 80: 749–751
9 Li C, Zhang H, Otaegui L, Singh G, Armand M, Rodriguez-Martinez LM. *J Power Sources*, 2016, 326: 1–5
10 Rao RP, Adams S. *Phys Status Solidi A*, 2011, 208: 1804–1807
11 Yu C, Ganapathy S, Hageman J, van Eijck L, van Eck ERH, Zhang L, Schwietert T, Basak S, Kelder EM, Wagemaker M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 33296–33306
12 Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A. *Nat Mater*, 2011, 10: 682–686
13 Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R. *Nat Energy*, 2016, 1: 16030
14 Hayashi A, Noi K, Sakuda A, Tatsumisago M. *Nat Commun*, 2012, 3: 856
15 Muramatsu H, Hayashi A, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M. *Solid State Ion*, 2011, 182: 116–119
16 Kim JS, Jeon M, Kim S, Lee JH, Kim BK, Kim H. *Solid State Ion*, 2020, 346: 115225
17 Sahu G, Lin Z, Li J, Liu Z, Dudney N, Liang C. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1053–1058
18 Pearson RG. *J Am Chem Soc*, 1963, 85: 3533–3539
19 Liang J, Chen N, Li X, Li X, Adair KR, Li J, Wang C, Yu C, Norouzi Banis M, Zhang L, Zhao S, Lu S, Huang H, Li R, Huang Y, Sun X. *Chem Mater*, 2020, 32: 2664–2672
20 Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Kawamoto K. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 364: 57–61
21 Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Kawamoto K. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17: 2551–2557
22 Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Kawamoto K. *Electrochemistry*, 2013, 81: 428–431
23 Liu G, Xie D, Wang X, Yao X, Chen S, Xiao R, Li H, Xu X. *Energy Storage Mater*, 2019, 17: 266–274
24 Chen T, Zhang L, Zhang Z, Li P, Wang H, Yu C, Yan X, Wang L, Xu B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 40808–40816
25 Ahmad N, Zhou L, Faheem M, Tufail MK, Yang L, Chen R, Zhou Y, Yang W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 21548–21558
26 Hayashi A, Muramatsu H, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6320–6326
27 Hayashi A, Muramatsu H, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M. *J Alloys Compd*, 2014, 591: 247–250
28 Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Kawamoto K. *J Mater Sci*, 2013, 48: 4137–4142
29 Brant JA, Massi DM, Holzwarth NAW, MacNeil JH, Douvalis AP, Bakas T, Martin SW, Gross MD, Aitken JA. *Chem Mater*, 2015, 27: 189–196

30 Park KH, Oh DY, Choi YE, Nam YJ, Han L, Kim JY, Xin H, Lin F, Oh SM, Jung YS. *Adv Mater*, 2016, 28: 1874–1883
31 Kimura T, Kato A, Hotehama C, Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M. *Solid State Ion*, 2019, 333: 45–49
32 Wang H, Chen Y, Hood ZD, Sahu G, Pandian AS, Keum JK, An K, Liang C. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8551–8555
33 Zhang Z, Zhang J, Sun Y, Jia H, Peng L, Zhang Y, Xie J. *J Energy Chem*, 2020, 41: 171–176
34 Zhao F, Liang J, Yu C, Sun Q, Li X, Adair K, Wang C, Zhao Y, Zhang S, Li W, Deng S, Li R, Huang Y, Huang H, Zhang L, Zhao S, Lu S, Sun X. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903422
35 Wang Y, Lü X, Zheng C, Liu X, Chen Z, Yang W, Lin J, Huang F. *Angew Chem*, 2019, 131: 7755–7759
36 Hayashi A, Masuzawa N, Yubuchi S, Tsuji F, Hotehama C, Sakuda A, Tatsumisago M. *Nat Commun*, 2019, 10: 5266

Advances in air stability of sulfide solid electrolytes with high ion conductivity

Lu Lv[1], Lei Zhou[1], Muhammad Khurram Tufail[1], Le Yang[1], Renjie Chen[2*], Wen Yang[1*]

[1] *Key Laboratory of Cluster Science of Ministry of Education, Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic Conversion Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100190, China*
[2] *School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100190, China*
**Corresponding authors (email: chenrj@bit.edu.cn; wenyang@bit.edu.cn)*

Abstract: Because of the safety and high energy density, all-solid-state lithium batteries have attracted much attention as the next-generation energy storage device. The sulfide solid electrolyte has the advantages of high lithium ion conductivity, low grain boundary resistance, and good mechanical ductility. As the most promising solid electrolyte with commercial potential, it has aroused wide spread interest in industry and scientific research institutions. However, due to the poor air stability of the solid sulfide electrolyte, the preparation and subsequent assembly of the solid sulfide battery need to be carried out under the protection of argon gas which makes its production cost high, which severely restricts its industrialization. In this paper, the research method and the attenuation reaction mechanism of the air stability of sulfide solid electrolyte, as well as the strategies to improve it are introduced.

Keywords: sulfide, solid-state electrolyte, air stability, all-solid-state batteries

doi: 10.1360/SSC-2020-0089