

## 硫化物固态电解质电化学稳定性研究进展

刘丽露<sup>1</sup>, 吴 凡<sup>1,2,3</sup>, 李 泓<sup>1,2,3</sup>, 陈立泉<sup>1,2,3</sup>

(1. 天目湖先进储能技术研究院, 江苏 溧阳 213300; 2. 中国科学院物理研究所长三角研究中心, 江苏 溧阳 213300;  
3. 中国科学院物理研究所清洁能源实验室, 北京 100190)

**摘 要:** 锂离子电池固态化在大幅提高安全性的同时可兼具高能量和高功率密度, 在电动车、国防等领域具有重大的应用前景。在实现全固态锂电池的 3 种固态电解质体系中, 硫化物固态电解质由于具有最高的离子电导率、较好的机械延展性以及电极良好的界面接触等优点, 成为最具潜力的技术方向。然而其空气稳定性和电化学稳定性较差, 尤其是后者直接限制了其在高能量密度全固态锂电池中的应用。通过从实验及理论计算两方面总结归纳了迄今为止关于硫化物固态电解质电化学稳定性的研究进展, 并对现有提升硫化物固态电解质电化学稳定性的实验思路和理论结果进行了总结。

**关键词:** 硫化物; 固态电解质; 电化学稳定性; 全固态电池

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2019)10-1367-19  
网络出版时间: 2019-07-22



## Advances in Electrochemical Stability of Sulfide Solid-state Electrolyte

LIU Lili<sup>1</sup>, WU Fan<sup>1,2,3</sup>, LI Hong<sup>1,2,3</sup>, CHEN Liqun<sup>1,2,3</sup>

(1. Tianmu Lake Institute of Advanced Energy Storage Technologies, Liyang 213300, Jiangsu, China;

2. Yangtze River Delta Physics Research Center, Liyang 213300, Jiangsu, China;

3. Key Laboratory for Renewable Energy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Solid-state lithium batteries have attracted recent attention due to their potentially improved safety, higher energy and power density. Among all solid-state electrolytes studied, sulfide becomes the most promising system due to its maximum ionic conductivity, excellent mechanical ductility and good interfacial contact with electrodes. However, the poor air and electrochemical stability restrict its application in high-energy density all-solid-state lithium batteries. In this review, recent research progress on the electrochemical stability of sulfide solid-state electrolyte is summarized based on the perspective of experiments and theoretical calculation. Some methods and theories for improving the electrochemical stability of sulfide solid-state electrolyte are also represented as future guidelines for the benign development.

**Keywords:** sulfide; solid-state electrolyte; electrochemical stability; all-solid-state batteries

新能源汽车是当前我国优先发展的支柱性产业, 是国家科技和产业发展的重要方向, 担负着保障国家能源安全、降低环境污染和汽车行业快速发展等多重责任。我国制定的《节能与新能源汽车产业规划(2011—2020)》中指出, 纯电动汽车、混合动力汽车是未来发展的重要方向, 动力电池为其中的关键技术。工业和信息化部会同发展改

革委、科技部、财政部等有关部门于 2017 年 2 月 20 日联合印发了《促进汽车动力电池产业发展行动方案》, 明确提出到 2020 年, 新型锂离子动力电池单体比能量超过 300 W·h/kg, 系统比能量力争达到 260 W·h/kg、成本降至 1 元/W·h 以下; 到 2025 年, 新体系动力电池技术取得突破性进展, 单体比能量达 500 W·h/kg。

收稿日期: 2019-04-15。 修订日期: 2019-04-22。

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0100100, 2016YFA0202500),  
国家自然科学基金(51325206)。

第一作者: 刘丽露(1992—), 女, 博士。

通信作者: 吴 凡(1989—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2019-04-15. Revised date: 2019-04-22.

First author: LIU Lili (1992—), female, Ph.D..

E-mail: liulilu@aesit.com.cn

Correspondent author: WU Fan (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: fwu@iphy.ac.cn

然而,目前商用锂离子电池能量密度已达瓶颈,且液态有机电解质存在易泄露、易腐蚀、易燃烧等安全隐患。全固态锂电池相对于液态锂离子电池来说具有显著的优点<sup>[1–3]</sup>:1)相对于液态有机电解质来说,固态电解质不燃、不泄露、不挥发,一方面从根本上保证电池的安全性,另一方面可以避免由于长期循环液态电解质干涸导致的电池寿命短的问题;2)液态电解质在高温(45℃以上)会发生分解,而固态电解质可以在较宽的温度范围内保持稳定,因此全固态电池即使在高温下也可以保持良好的工作状态;3)采用固态电解质可以有效地阻挡锂枝晶的生长,一方面保证电池的安全性,另一方面使用金属锂作负极成为可能,大幅提升电池的能量密度;4)全固态电池体系中,省去了液体电解质和隔膜,简化电池的制造步骤,减少了非活性成分,还可以将固态电解质制备成超薄薄膜,从而提升电池的能量密度;5)全固态电池由于没有流动的电解液,可以先串联后包装,减少非活性材料(电池包装)的含量,提升电池包的总体能量密度。

目前实现全固态电池主要有3条技术路线,即聚合物、氧化物、硫化物固态电解质。聚合物对锂稳定性良好,接触性突出,加工工艺成熟<sup>[4]</sup>,对生产设备与技术改造要求小,是近期实现固态电池量产的有效途径,但热稳定较差、电化学窗口窄、离子电导率低。氧化物稳定性良好,能与商用氧化物正极材料兼容,但离子电导率相对较低,电化学性能差,界面接触差<sup>[5]</sup>,常用于固液混合体系。而硫化物合成温度低,机械延展性优良,界面接触良好<sup>[6]</sup>,且离子电导率最高,已超过商用电解液的水平(如 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ <sup>[7]</sup>, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)<sup>[8]</sup>和 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (LSiPSCI)<sup>[9]</sup>的室温锂离子电导率分别达到了2.2、12.0和25.0 mS/cm)。近年来,硫化物固态电解质成为全固态电池领域的研究焦点之一,学术界对硫化物固态电解质的基础科学问题展开了大量研究,工业界也纷纷开始了硫化物固态电解质及其全固态电池产业化的布局。日本新能源产业技术综合开发机构(NEDO)已于2018年6月联合包括丰田在内的38家公司和研究机构,投资100亿日元用于硫化物全固态电池的研发和量产,充分说明其发展的必要性和前沿性。

然而,硫化物固态电解质仍存在着电化学稳定性差、空气稳定性差等缺点。电化学稳定性差直接限制了其在高能量密度(高工作电压正极、锂金属负

极)动力电池中的应用,因此,吸引了国内外专家针对这一问题开展广泛研究。本文总结归纳了现有这一领域的主要实验研究和理论计算结果,并以此为基础,进一步梳理出目前已被提出的提高硫化物固态电解质(尤其是LGPS型晶体结构材料)电化学稳定性的实验方法,并辅之以机理解释,为最终开发出高电压稳定并与锂金属负极兼容的硫化物固态电解质材料打下良好的基础。

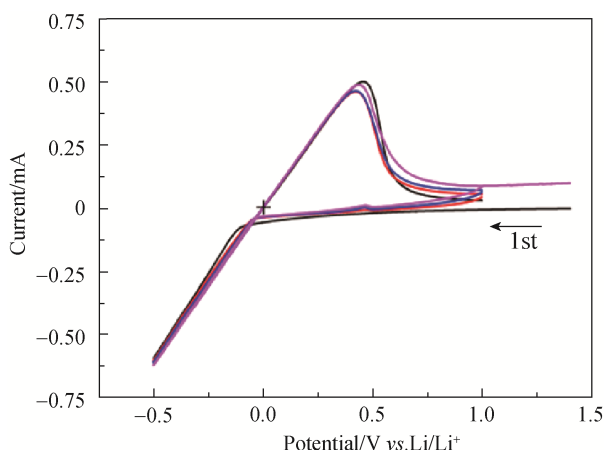
## 1 电化学稳定性实验研究进展

### 1.1 玻璃相

Lau等<sup>[7,10–11]</sup>认为玻璃相硫化物固态电解质中,材料体相中没有晶体传输通道,离子传导路径各向同性。另外,由于材料体相中没有晶粒和晶界,有效地消除了晶界电阻,通常使得玻璃相硫化物固态电解质比相同组分的晶态电解质的离子电导率高1~2个数量级。因此,玻璃相硫化物固态电解质成为了最早受到关注的锂离子导体材料之一。玻璃相硫化物固态电解质组成均包含 $\text{Li}_2\text{S}$ ,此外还包含 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{SiS}_2$ 或 $\text{B}_2\text{S}_3$ 等中的一种或多种,将前驱体材料按照一定比例混合后,再经过热处理得到玻璃相固态电解质<sup>[10]</sup>。已报道的专门研究硫化物固态电解质电化学稳定性的文章较少。早期研究结果中,对于其电化学稳定性的研究也仅限于用循环伏安法(CV)测试其电压稳定窗口。例如:Yamada等<sup>[12]</sup>于2015年测试了玻璃相 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 电解质的电压稳定窗口,对 $\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{SUS}$ (不锈钢)电池在 $-0.5\sim 1.0\text{ V}$ 电压区间以 $10\text{ mV/s}$ 速率循环扫描,结果如图1所示。作者认为,不锈钢工作电极上锂沉积/剥离稳定性较好:在第1个循环中,由于固体电解质界面(SEI)膜的形成,锂沉积的过电位略大于后一个循环,经过3个循环后锂沉积/剥离过程实现良好的可逆循环。然而该研究中锂沉积/剥离峰值电流远大于材料分解电流,且 $-0.5\sim 1.0\text{ V}$ 的电压测试范围过小,因此无法判断该材料的电压稳定区间。

除硫化物前驱体外,有些玻璃相硫化物电解质材料中会添加锂的卤化物(例如 $\text{LiI}$ 或 $\text{LiCl}$ )或者正含氧盐(Ortho-salt)(例如 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 或 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ),其目的是提高材料中锂离子浓度,从而提高离子电导率。Wada等<sup>[13]</sup>于1983年研究了 $0.28\text{B}_2\text{S}_3-0.33\text{Li}_2\text{S}-0.39\text{LiI}$ 玻璃相硫化物电解质的电压稳定窗口,其电压稳定上限为 $4.5\text{ V}$ (采用CV测试,电流密度为 $5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电压值)。但是,Lau等<sup>[10,14]</sup>认为由于卤化物易

分解, 导致卤化物的加入会降低电解质的电化学稳定性。Kennedy 等<sup>[15]</sup>的研究结果表明, 采用  $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiI}$  电解质组装的金属锂对称电池, 其阻抗随着静置时间迅速增大, 表明其对金属锂稳定性较差, 在该体系中加入少量  $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{B}_2\text{S}_3$  或者  $\text{P}_2\text{S}_5$  后, 可以提高电解质对金属锂的稳定性, 其中加入  $\text{P}_2\text{S}_5$  的作用最为显著。Takada 等<sup>[16]</sup>对  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  和  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  的电化学稳定性研究表明,  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  对石墨的电化学稳定性较  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  好( $\text{SiS}_2$  在低电位易被还原), 然而当与高电压正极( $\text{LiCoO}_2$ )接触时, 界面处  $\Gamma$  容易被氧化。相比  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  来说,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  的氧化稳定性较好, 因此, 作者在设计全固态电池时, 结合氧化稳定性好的  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  和还原稳定性好的  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  组成双层电解质, 并且正、负极分别采用  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  和  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  作为导电添加剂。



The black, red, blue, and pink curves refer to the 1st, 3rd, 5th, and 10th cycle, respectively; Working electrode is SUS316 and counter and reference electrode are lithium.

图 1 在 25 °C 下  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  固态电解质的室温 CV 循环曲线<sup>[12]</sup>。  
Fig. 1 Cyclic voltammetry of the  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  solid electrolyte at 25 °C<sup>[12]</sup>

在提高玻璃相硫化物固态电解质电化学稳定性方面, 采用正含氧盐(Ortho-salt)(例如  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  或  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )的改性方法得到了广泛研究。相比于卤化物, 硅酸锂或磷酸锂的加入, 既可以保留硫化物玻璃相高离子电导率的优点, 也可以提升其玻璃态稳定性<sup>[17]</sup>, 并且不会降低电化学稳定性<sup>[18-19]</sup>。例如, Kondo 等<sup>[18]</sup>在  $0.5\text{Li}_2\text{S-0.5SiS}_2$  中加入 3% (摩尔分数)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , 测得硫化物玻璃相固态电解质仍可以在  $-1\sim 4$  V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ )之间保持稳定。Takada 等<sup>[19]</sup>测得  $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-0.63Li}_2\text{S-0.36SiS}_2$  玻璃相电解质具有

0~10 V 宽电压窗口。然而, 玻璃相中  $\text{SiS}_2$  或  $\text{GeS}_2$  的存在, 会导致其还原稳定性较差, 因为  $\text{SiS}_2$  和  $\text{GeS}_2$  在低电位下容易被还原<sup>[16]</sup>。

## 1.2 玻璃陶瓷相

玻璃陶瓷相硫化物固态电解质与玻璃相的前驱体组成一样, 只是热处理过程有所不同, 一般将玻璃态母相通过热处理使其部分结晶, 得到玻璃-陶瓷相<sup>[20-21]</sup>。由于在玻璃中沉淀了硫化物微晶超离子导电相而表现出较高的离子导电性, 这些超离子导电相之间通过非晶态连接而形成不同区域间的传导通路, 相比晶态电解质来说, 消除了晶界电阻。这使得相同组成的硫化物电解质, 玻璃-陶瓷相比相应的玻璃相和晶相的电导率要高<sup>[10, 22]</sup>。因此, 近年来, 玻璃-陶瓷相硫化物固态电解质受到了研究人员的关注。在电化学稳定性方面, 仅限于组装  $\text{Li|电解质|惰性阻塞电极}$  电池, 采用循环伏安法(CV)测试其电压窗口, 所测得的玻璃-陶瓷相硫化物固态电解质的电压窗口较宽, Trevey 等<sup>[23]</sup>测得的 77.5% $\text{Li}_2\text{S-22.5}\%$  $\text{P}_2\text{S}_5$  (摩尔分数)玻璃-陶瓷电解质氧化电位高于 5 V, CV 曲线显示在  $-0.5\sim 5.0$  V 电压区间除 0 V 附近  $\text{Li}$  沉积( $\text{Li}^++\text{e}^-\rightarrow\text{Li}$ )和  $\text{Li}$  剥离( $\text{Li}\rightarrow\text{Li}^++\text{e}^-$ )对应的还原和氧化电流之外, 没有电解质分解的电流峰出现(图 2a), 可见 77.5% $\text{Li}_2\text{S-22.5}\%$  $\text{P}_2\text{S}_5$  玻璃-陶瓷电解质电化学稳定性良好。Liu 等<sup>[24]</sup>将  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  体系中的部分  $\text{P}_2\text{S}_5$  用  $\text{Ge}_{0.35}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.60}$  替代, 得到的玻璃-陶瓷固态电解质, 采用同样的方法测得其电压稳定窗口可达到 6.5 V (图 2b)。

在测试固态电解质电化学稳定性时, 为了避免 0 V 附近  $\text{Li}$  沉积/剥离产生的大电流以及高电位处氧化电流的影响, Shin 等<sup>[25]</sup>采用分段扫描的方式, 并避开 0 V 电压, 分别进行负向 CV(0.05~2.00 V)测试和正向 CV(1.5~4.0 V)测试(图 3)。作者对玻璃相  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ (LPS)电解质和晶相  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)的电化学稳定性进行了测试, 负向扫描时(图 3a), LGPS 在 1.00 V 左右开始出现还原电流, 在 0.40 V 左右电流达到  $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 到 0.05 V 时达到了  $205\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 而 LPS 在该过程始终没有出现分解电流; 正向扫描时(图 3b), LPS 和 LGPS 均在 3 V 附近开始出现不可逆的氧化过程, 但氧化电流(几百纳安每平方厘米)远小于 LGPS 在负向电压区间的还原电流。表明玻璃陶瓷相  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  具有优异的还原稳定性和良好的氧化稳定性。

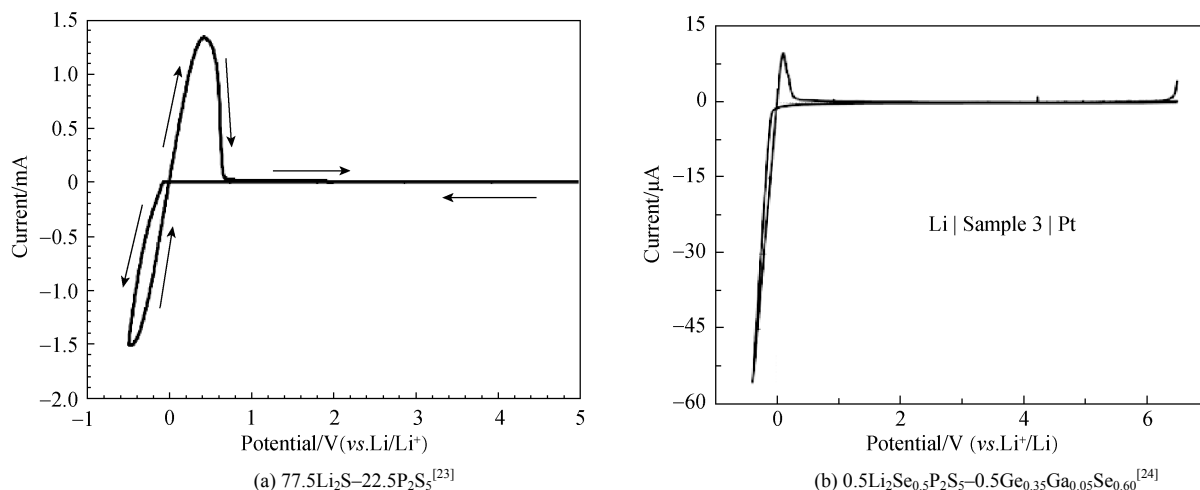


图2 电压稳定窗口  
Fig. 2 Stability windows

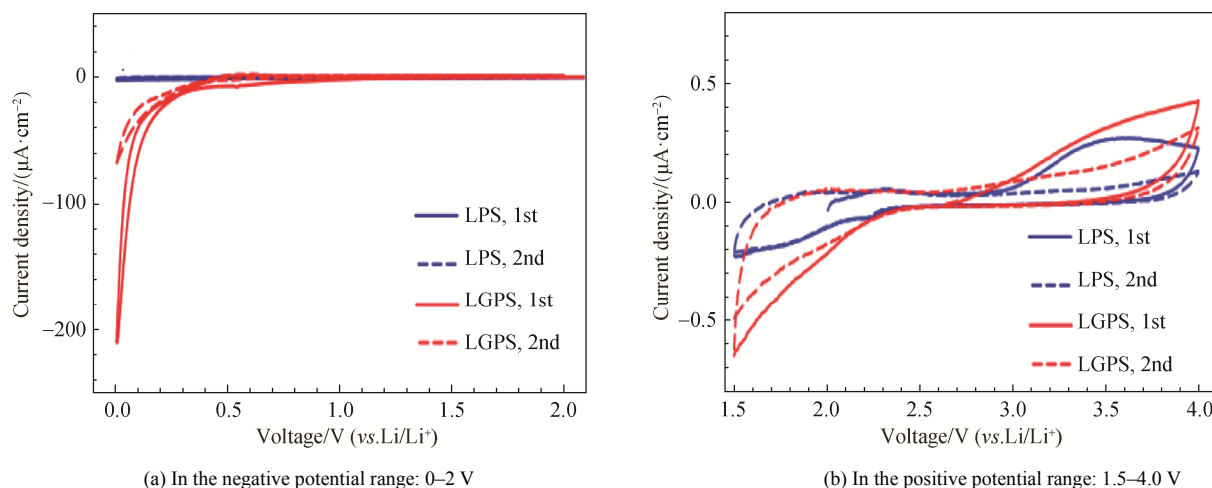


图3 Ti/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Li-In 和 Ti/Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>/Li-In 电池的前 2 周 CV 曲线 [25]  
Fig. 3 First two cyclic voltammetry (CV) cycles of Ti/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/Li-In and Ti/Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>/Li-In cells [25]

### 1.3 晶相

实验上已经合成并报道的晶相硫化物固态电解质按结构分类可以分为硫代锂离子超离子导体 (Thio-LISICON)、LGPS 系列、硫银锗矿型 (Argyrodite-type) 以及层状结构 [10]。其中层状结构是一种新型结构的硫化物固态电解质材料, 包含  $\text{Li}_{0.6}[\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{S}_2]$  [26] 和  $\text{Li}_{3x}[\text{Li}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2]$  [27]。目前研究主要针对其晶体结构、离子电导率和物理化学稳定性 [26–27], 对于电化学稳定性的研究尚未报道。Thio-LISICON 为较早研究的一类硫化物超快离子导体材料, 由 LISICON 结构材料  $\text{Li}_{12+2x}\text{Zn}_{1-x}(\text{GeO}_4)_4$  衍生而来, 其结构为  $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$  结构。根据材料阳离子价态及锂空位数量的不同, Thio-LISICON 的离子电导率也不同, 但明显比 LISICON 要高。LGPS 是首个室温离子电导率超过电解液水平的固态电解质, 达到  $10^{-2} \text{ S/cm}$ 。自 2011 年报道以来已成为固

态电解质材料的研究热点。这是由于 LGPS 具有三维骨架结构, 为锂离子提供了快速传输的通道。并且计算结果表明, 锂离子在共面四面体之间扩散的活化能最低, LGPS 和  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$  结构都具有体心立方晶格结构, 共面四面体占据整个晶胞, 因此具有体心立方晶格结构的材料往往具有较高的离子电导率。Thio-LISICON 和  $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$  结构为面心立方或密排六方结构, 相对于体心立方晶型的锂离子导体来说, 电导率较低。因此近年来研究重点偏向于 LGPS 结构材料。Argyrodite-type 锂离子导体材料属于非体心立方结构的一种超离子导体, 包括  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 和  $\text{Li}_7\text{Ge}_3\text{PS}_{12}$ , 也是近年来研究较多的一类硫化物锂离子导体材料。本节内容将主要分类介绍 Thio-LISICON、LGPS 系列和硫银锗矿型晶态硫化物固态电解质电化学稳定性方面的研究进展。

**1.3.1 Thio-LISICON** Kanno 等<sup>[7]</sup>于 2001 年将 Thio-LISICON 的通式表述为  $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{S}_4$  ( $\text{M}=\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、或  $\text{Zr}$ ,  $\text{M}'=\text{P}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$  或  $\text{Ga}$ ), 并且该团队报道了  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  固态电解质材料(室温离子电导率  $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ),  $\text{Li}/\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4/\text{Au}$  电池的 CV 测试结果表明, 在  $-0.5 \sim 5.0 \text{ V}$  电压范围内, 除了  $\text{Li}$  沉积( $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ )/剥离( $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ )对应的还原/氧化电流之外, 没有电解质分解的电流峰出现。因此作者认为,  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  具有良好的电化学稳定性, 并且指出, Thio-LISICON 结构的  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  硫化物固态电解质材料是首例既具有高离子电导率又具有良好的电化学稳定性的晶态硫化物固态电解质材料。Muruyama<sup>[28-29]</sup>在 2004 年报道的 Thio-LISICON 材料  $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$  具有类似的电化学稳定性, 即稳定电压上限可达到  $5 \text{ V}$ 。类似地,  $\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$  电解质材料的电压稳定窗口上限也可达到  $5 \text{ V}$ 。

**1.3.2  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 系列**  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 是第 1 个室温锂离子电导率超过液态电解质离子电导率水平的固态电解质材料(室温离子电导率达到  $12 \text{ mS/cm}$ )<sup>[8]</sup>。该材料晶体结构如图 4a~图

4c 所示, 属于四方晶系(空间群  $P4_2/nmc$  (137)), 由  $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$  四面体和  $\text{LiS}_6$  八面体组成结构框架,  $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$  四面体和  $\text{LiS}_6$  八面体共边, 沿  $c$  轴形成一维链, 一维链与链之间通过  $[\text{PS}_4]$  四面体与  $[\text{LiS}_6]$  八面体共顶角连接起来(图 4b)。一维离子传输通道由  $\text{LiS}_4$  四面体的  $16h$  和  $8f$  位点形成, 它们共边连接成一维四面体链, 链与链之间通过  $\text{LiS}_4$  四面体共顶角连接(图 4c)。中子衍射分析表明, 锂在  $16h$  和  $8f$  位置的热振动具有高度的各向异性(图 4c)。各向异性热位移表明锂从  $16h$  和  $8f$  位置分别向 2 个  $16h$  位置之间和  $16h$  与  $8f$  位置之间的间隙位置移动。这清楚地表明沿  $c$  轴存在一维传导通路。 $16h$  和  $8f$  均为部分占位(分别为 0.69 (5) 和 0.643 (5)), 且表明锂离子沿传导通路的占位分布均匀, 这正是超离子导体的特征。通过对  $\text{Li}/\text{LGPS}/\text{Au}$  电池在  $-0.5 \sim 5.0 \text{ V}$  (或者  $> 5.0 \text{ V}$ ) 电压范围内循环扫描, 扫描速率为  $0.1 \text{ mV/s}$ , 结果表明, 该系列材料除在  $0 \text{ V}$  附近有  $\text{Li}$  沉积/剥离的电流峰以外, 没有明显的电解质分解电流(图 4d), 表明其在  $0 \sim 5.0 \text{ V}$  电压区间电化学稳定性良好。

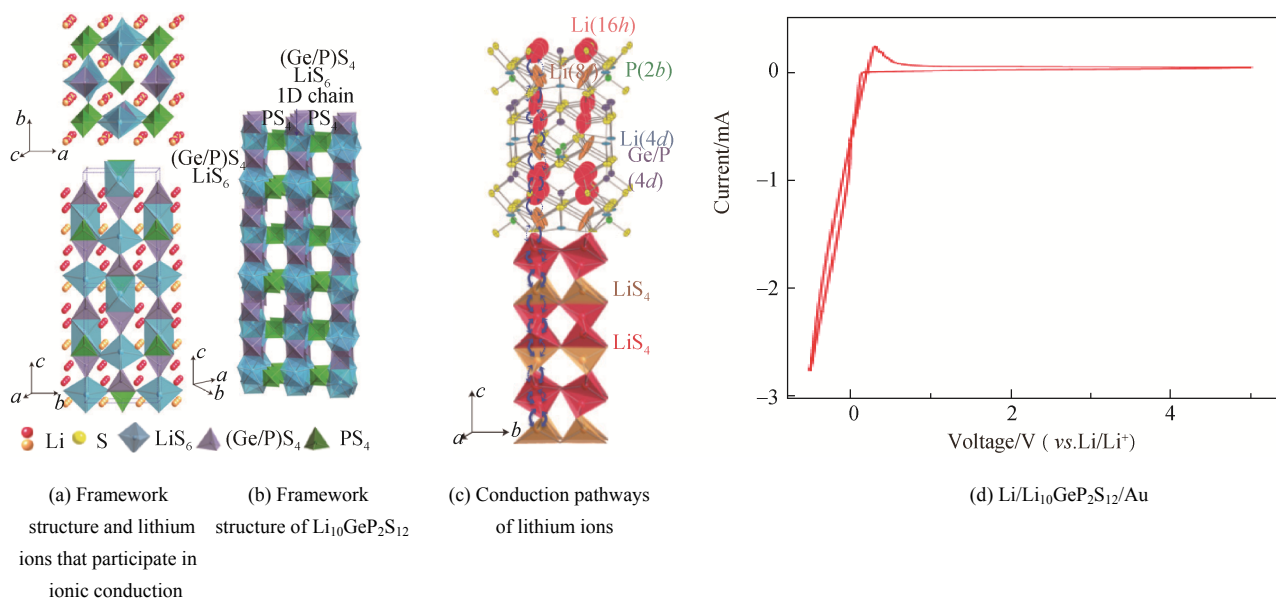


图 4  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)的晶体结构和 CV 曲线<sup>[8]</sup>  
Fig. 4 Crystal structure of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) and current-voltage curve<sup>[8]</sup>

该材料自 2011 年问世后, 引起了国内外学者的广泛关注, 由此也衍生出了一系列具有 LGPS 晶体结构的硫化物固态电解质材料<sup>[9, 30-42]</sup>。对 LGPS 改性研究有阳离子替代和阴离子替代 2 种方式。阳离子替代有部分  $\text{Ge}^{4+}$  和  $\text{P}^{5+}$  互替代、 $\text{Ge}^{4+}$  位可采用  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  掺杂/替代<sup>[31-32, 34, 40-41, 43]</sup>。Kanno 团队后续在 LGPS 阳离子掺杂/替代方面做了大量的工作:

Hori 等<sup>[31]</sup>于 2014 年报道了  $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ ,  $0.20 < \delta < 0.43$  和  $-0.25 < \delta < -0.01$ ) 材料的合成方法、结构解析和电导率性质。随后在 2015 年报道了包含  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的  $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$  准二元体系的结构相图<sup>[33]</sup>。与此同时, Kwon 等<sup>[34]</sup>对  $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.35$ ) 的合成、结构以及超离子导电机制进行了详细报道, 当  $\delta=0.35$  时, 离子电导率最高(室温

达到 14.2 mS/cm), Arrhenius 电导率曲线的斜率在 193~373 K 的温度范围内逐渐变化, 活化能从 26 kJ/mol ( $T < 373$  K) 降低到 7 kJ/mol ( $T > 573$  K), 这是典型的高离子导电固体材料。接着在 2017 年报道了  $\text{Li}_{10+\delta}[\text{Sn}_y\text{Si}_{1-y}]_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$  电解质材料。Kanno 团队对该系列材料的电化学稳定性测试均采用与 LGPS 相同的方法, 即对 Li/固态电解质(SSE)/Au 电池在  $-0.5 \sim 5.0$  V (或者  $> 5.0$  V) 电压范围内进行循环伏安测试, 实验结果表明, 阳离子替代的 LGPS 系列材料除在 0 V 附近有 Li 沉积/剥离的电流峰以外, 没有

明显的电解质分解电流(图 5a 和图 5b)。因此作者认为, 该系列材料均具有良好的电压稳定性<sup>[8, 31, 37]</sup>。Yang 等<sup>[35]</sup>也采用同样的方法分别对 Se-Sn 双离子掺杂的 LGPS 型固态电解质进行了电压稳定窗口测试, 得到了类似的结果: 0~8 V 内无明显的分解电流峰(图 5c)。报道类似结果的还有 Zhuo 等<sup>[40]</sup>, 对 Al 替代的 LGPS 型电解质材料  $\text{Li}_{11}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$  的电化学稳定性进行测试, 结果表明该材料在  $-0.5 \sim 5.0$  V 范围内循环, 除 0 V 附近的 Li 沉积/剥离电流峰以外, 无明显的电解质分解电流峰(图 5d)。

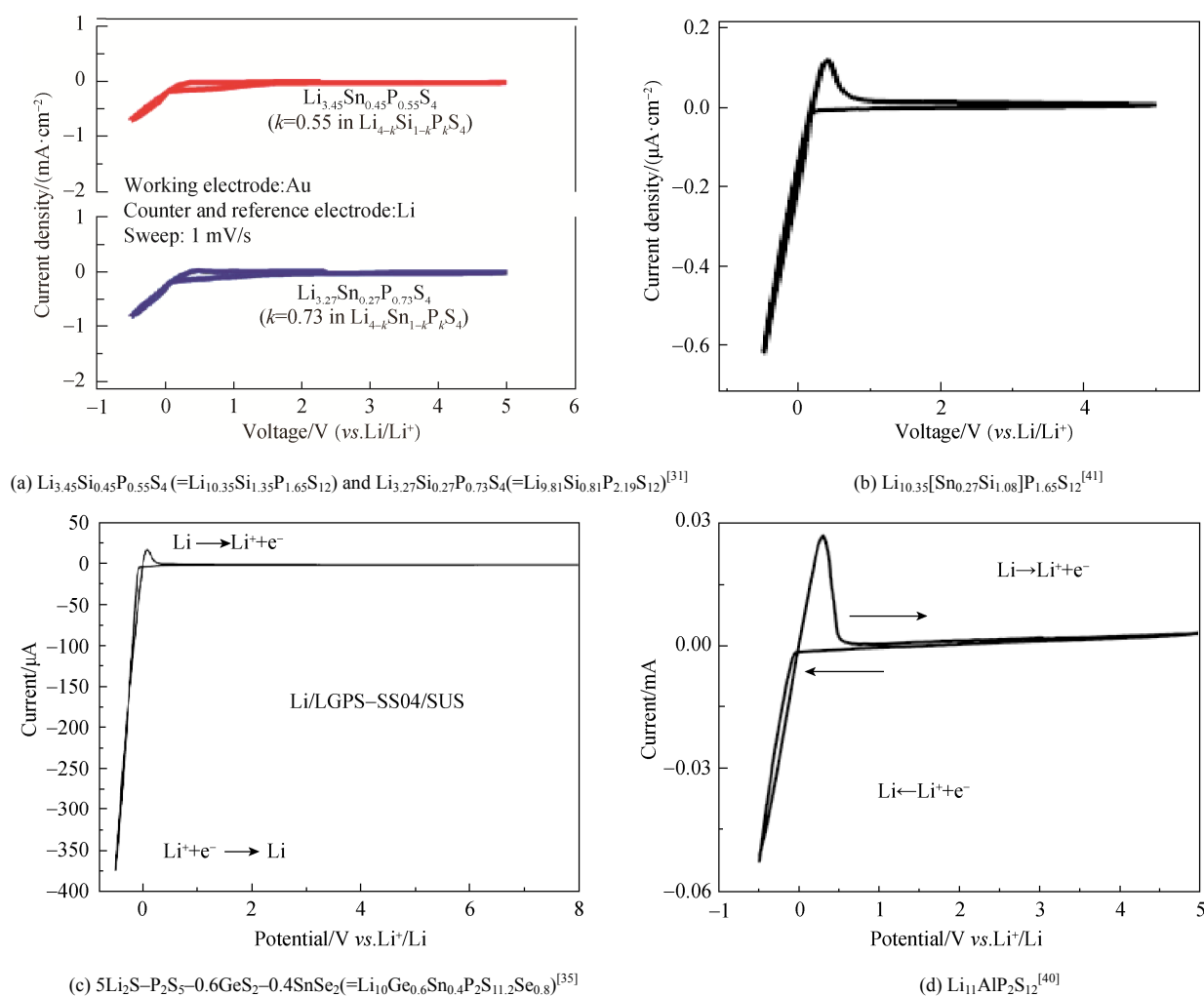
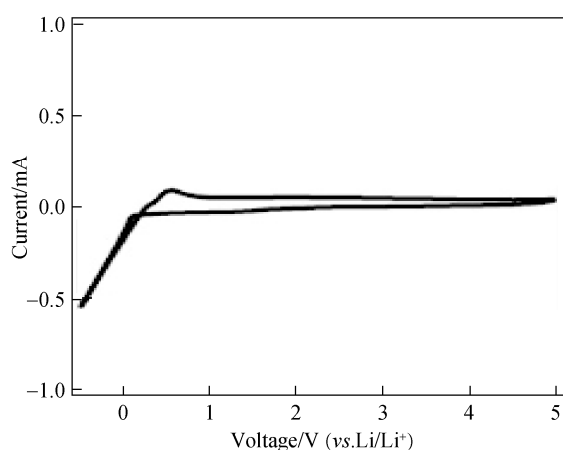


图 5 阳离子替代的不同 LGPS 型电解质的 CV 曲线  
Fig. 5 CV curves of different cation-substituted LGPS-type electrolytes

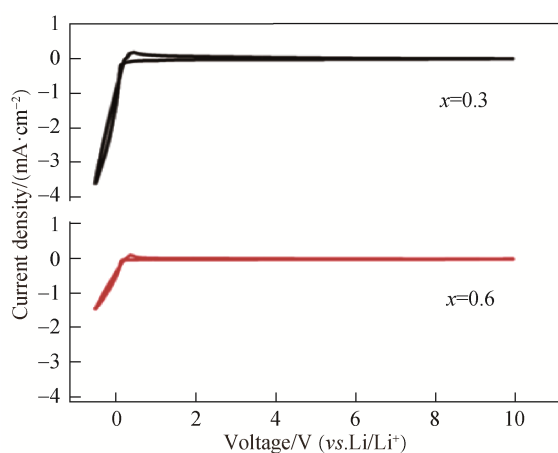
相对阳离子替代来说, 阴离子替代对 LGPS 结构的晶体硫化物固态电解质锂离子传导影响更大, 锂离子电导率对阴离子的依赖也更大: 半径较大的阴离子可以使锂离子传输通道更宽, 极性较大的阴离子有助于锂离子从阴离子亚晶格中解离出来<sup>[10]</sup>。2016 年, Kanno 等对 LGPS 进行了 O 离子替代, 分别得到  $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_{4-z}\text{O}_z$  ( $x=0.03 \sim 0.08$ ,  $z=0.4 \sim 0.8$ )<sup>[38]</sup>和

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ <sup>[37]</sup>, 循环伏安法测试结果表明, 这 2 种材料分别在  $-0.5 \sim 5.0$  V (图 6a) 和  $-0.5 \sim 10.0$  V (图 6b) 电压范围内稳定。Hori 等<sup>[36]</sup>还对 LGPS 型材料 LSiPS 进行了 O 替代, 得到  $\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$  (LSiPSO) 材料, 作者将 LSiPSO 与  $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$  (LSnPS)、 $\text{Li}_{10.35}\text{Sn}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$  (LSiPS)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 进行电化学性能对比, 4 种电解质材料在 5.0 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )

电压内没有明显的分解电流出现, 并且在 3.0~5.0 V 电压区间循环 5 周后, 曲线几乎无变化(图 7a), 作者认为这是由于电解质与正极之间形成了“表面钝化”层<sup>[44-45]</sup>。LSiPSO 在 0 V 附近出现阴极和阳极电流峰, 一部分来源于 Li 沉积/剥离, 一部分来源于电解质的分解反应。阴极电流也可归因于电解质的还原分解或电解质与金属锂的界面反应, 而阳极电流则是其可逆反应。在 LSiPSO 中, 低于 1.5 V 电压处出现了阴极电流的峰, 表明 LSiPSO 在电解质/电极的界面反应始于该电压下。另一方面, LSiPSO 阳极/阴极电流的峰值面积比(代表界面反应和 Li 沉积/剥离的可逆性)远高于其他 LGPS 型电解质。此外, 在 5 个周期内, LSiPSO 的首周和第 5 周 CV 曲线高度重合, 而其他 3 种材料循环 5 周后 0 V 附近的电流变化很大(图 7a), 因此作者认为, LSiPSO 与金属锂的界面反应高度可逆, 而其他 3 种材料的界面反应不可逆, 这也是其全固态电池性能优于其他 3 种



(a)  $\text{Li}_{3.35}\text{P}_{0.93}\text{S}_{3.5}\text{O}_{0.5}$  ( $=\text{Li}_{10.05}\text{P}_{2.79}\text{S}_{10.5}\text{O}_{1.5}$ )<sup>[38]</sup>

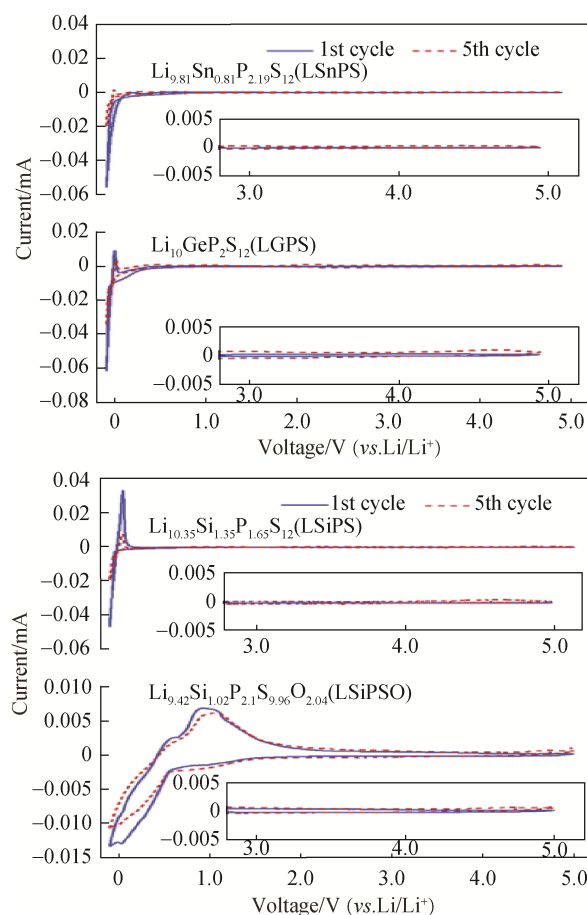


(b)  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$  ( $x=0.3, 0.6$ )<sup>[37]</sup>

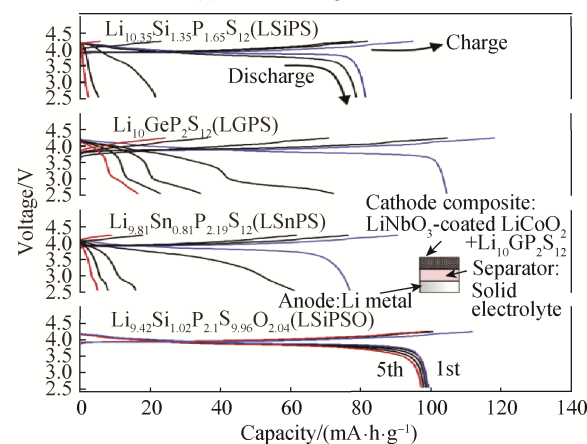
图 6 阴离子替代的不同 LGPS 型电解质的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of different anion-substituted LGPS-type electrolyte

材料(图 7b)的原因<sup>[36]</sup>。同年, Kato 等<sup>[9]</sup>报道了室温锂离子电导率高达 25 mS/cm 的 LGPS 型硫化物固态电解质材料  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{C}_{10.3}$  (LSiPSCI), 该工作中同时报道了对金属锂非常稳定的  $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$  电解质材料。作者分别采用  $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、LGPS 和 LSiPSCI 3 种电解质组装了  $\text{LiCoO}_2/\text{SE}/\text{Li}$  全固态电池, 电池



(a) Current-voltage curves



(b) Charge-discharge curves of  $\text{LiCoO}_2/\text{SE}/\text{Li}$  all-solid-state batteries

图 7  $\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$  和 LSnPS、LSiPS、LGPS 电化学性能对比<sup>[36]</sup>

Fig. 7 Comparison of electrochemical performance of LSnPS, LSiPS, LGPS and  $\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$ <sup>[36]</sup>

首周 Coulomb 效率(充放电电压区间 0~5 V)分别为 90%、61%和 39% (图 8a), 表明 LSiPSCI 与金属锂的界面(电)化学反应剧烈, 但是当分别采用石墨和

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为负极时, 全固态电池表现出极其优异的循环稳定性和倍率性能(图 8b~图 8g), 因此作者认为 LSiPSCI 具有非常好的电化学稳定性。

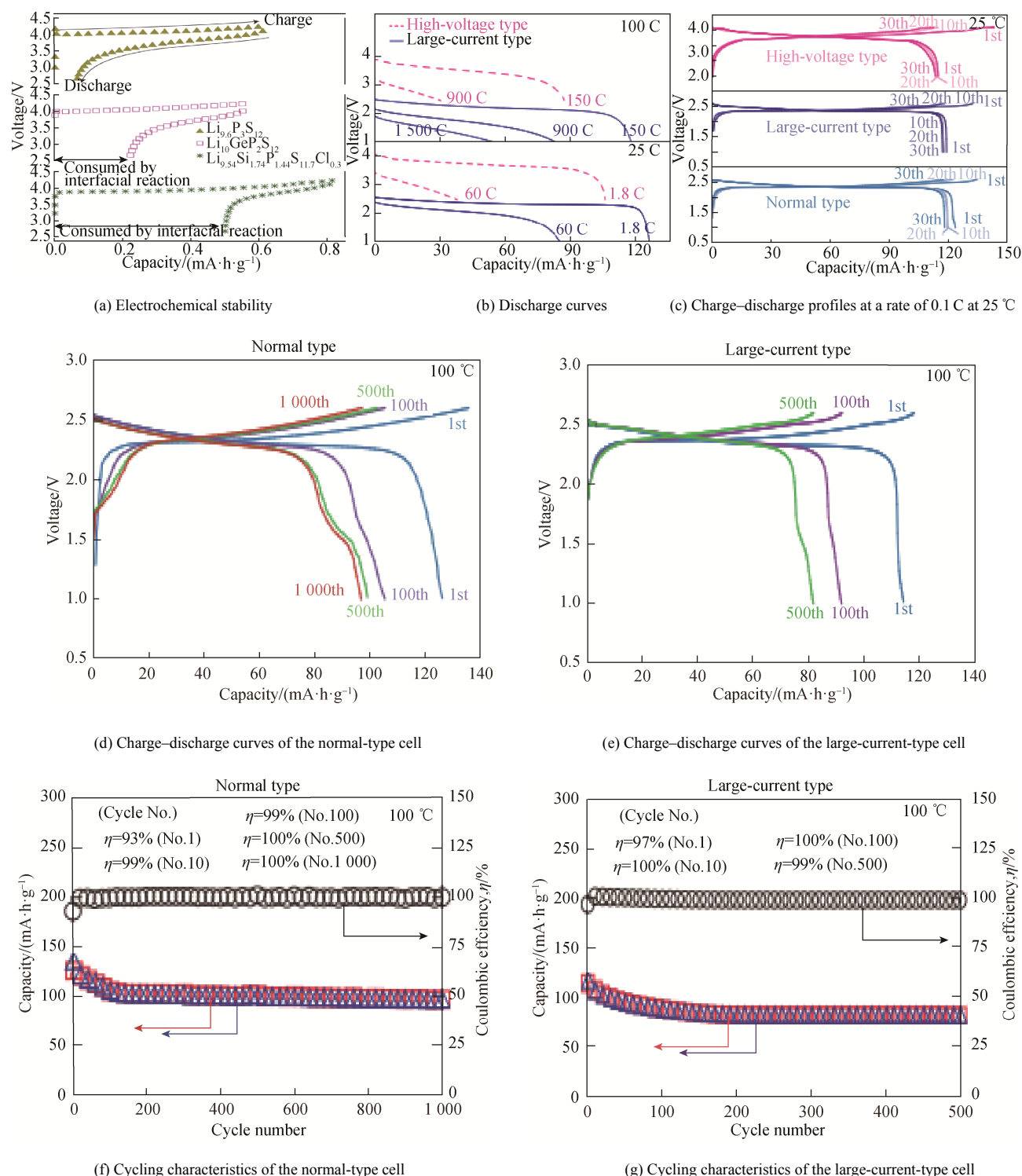


图 8  $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、LGPS 和  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  (LSiPSCI) 的电化学稳定性和全固态电池性能<sup>[9]</sup>

Fig. 8 Electrochemical stability of  $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ , LGPS and  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  (LSiPSCI) and the performance of all-solid-state batteries<sup>[9]</sup>

以上测试方法和结果均显示在-0.5~5.0 V(甚至更高)的电压区间, 硫化物固态电解质电化学稳定性

良好。然而这些测试都包含了 0 V 附近的 Li 沉积/剥离峰, 其电流相对于固态电解质分解电流来说太

大, 导致后者在 $-0.5\sim 5.0\text{ V}$ 的循环伏安测试曲线中很难被辨别<sup>[46-47]</sup>。因此, 上述测试结果并不足以真正说明硫化物固态电解质具有高电化学稳定性, 业内其他专家学者对此提出了质疑并针对 LGPS 型硫化物固态电解质电化学稳定性开展了相关研究。为了避免  $0\text{ V}$  附近较强的 Li 沉积/剥离电流峰, Shin 等<sup>[25]</sup>在  $0.05\sim 2.00\text{ V}$  和  $1.50\sim 4.00\text{ V}$  电压范围内采用双向扫描测试, LGPS 在  $1.00\text{ V}$ (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )附近便开始出现还原电流(图 2a), 在 $-0.05\text{ V}$ 时, 还原电流达到  $205\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 正向扫描时, 在  $3.00\text{ V}$  附近有微弱的氧化电流(图 2b); 非原位 X 射线衍射(XRD)结果显示, LGPS-C 电极在放电到  $0.60\text{ V}$  时, LGPS 典型的峰强比已经开始出现明显的变化, 可见 LGPS 的还原稳定性较差。

Han<sup>[47]</sup>首先通过分段( $2.5\sim 0\text{ V}$  和  $2.5\sim 4.0\text{ V}$ )循环伏安法对传统的半阻塞电极  $\text{Li}/\text{LGPS}/\text{Pt}$  进行双向扫描。虽然 LGPS 电解质和 Pt 电极之间有限的界面接

触导致测得的反应电流非常微弱, 但图 9a 和图 9b 仍然清楚地显示了 LGPS 的氧化还原分解电流。为了更好地反映 LGPS 固态电解质材料本身的热力学性能, 作者在 LGPS 电解质中混入大量的导电剂 (LGPS 与 C 的质量比为 75:25), 制备成复合电极, 使 LGPS 与导电剂 C 充分接触, 避免动力学势垒阻碍 LGPS 分解反应的发生。这一设计能显著增加电荷转移反应的活性面积, 促进电子传输, 反映 LGPS 本身的电化学稳定性。Li/LGPS/LGPS-C/Pt 在分段 ( $0\sim 2.0\text{ V}$  和  $1.0\sim 3.5\text{ V}$ , 扫描速率为  $0.05\text{ mV/s}$ )循环伏安测试中的测试结果(图 10a 和图 10b)<sup>[44]</sup>表明, 其首个氧化反应分解峰始于  $2.1\text{ V}$ (位于  $2.7\text{ V}$ )。而与之相对应的还原峰位于  $1.6\text{ V}$ (图 10a)。为了排除潜在的碳与 LGPS 发生化学反应的干扰, 作者又将碳换成了惰性金属 Pt 组成  $\text{Li}/\text{LGPS}/\text{LGPS-Pt}/\text{Pt}$  电池在  $0\sim 2.0\text{ V}$  和  $1.0\sim 3.5\text{ V}$  之间循环测试, 得到了类似的结果(图 9c 和图 9d), 证实 LGPS 的电化学稳定窗口很窄<sup>[44,47]</sup>。

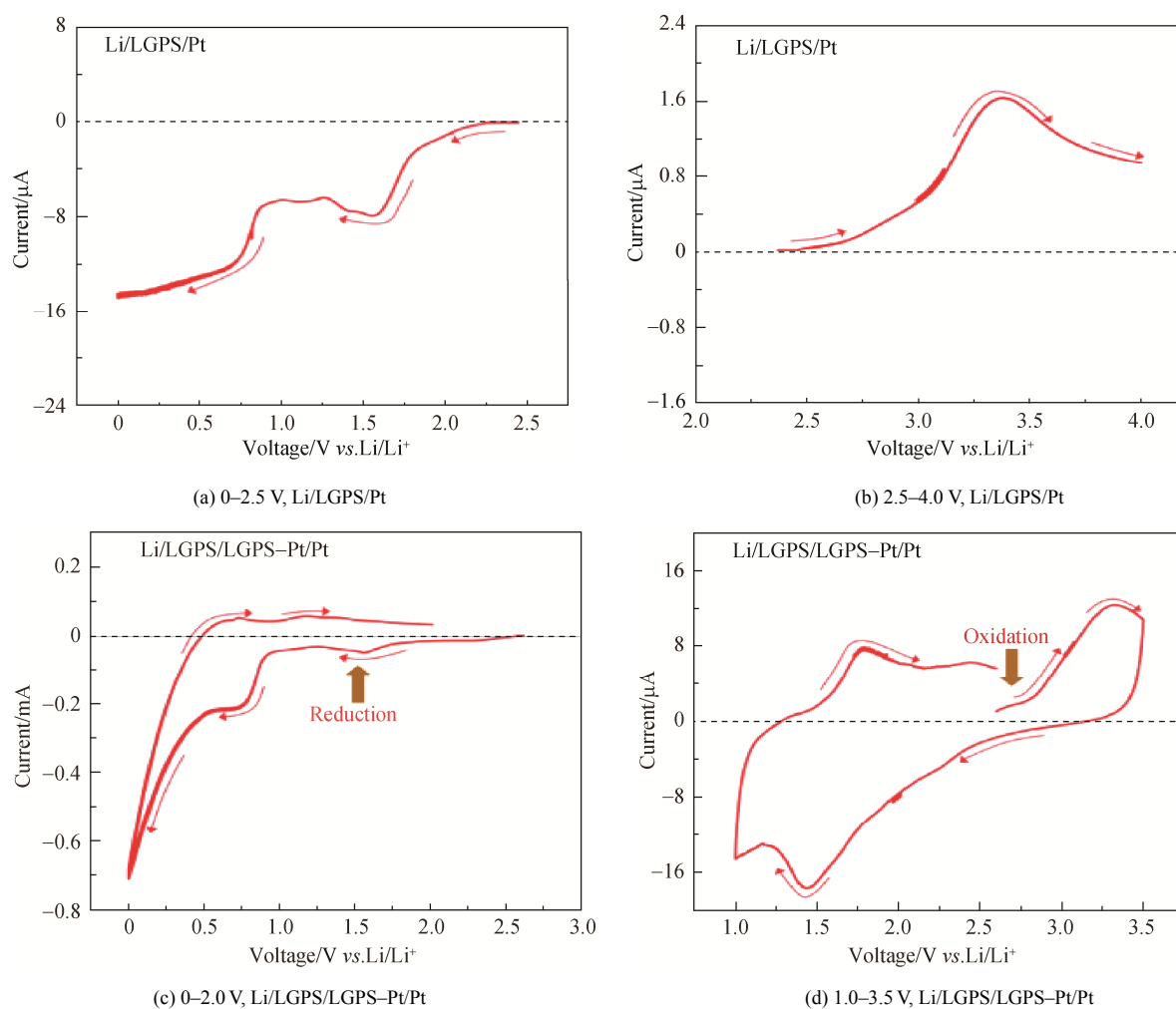


图 9 在  $0.1\text{ mV/s}$  扫描速率下的  $\text{Li}/\text{LGPS}/\text{Pt}$  电池的电压扫描曲线和  $\text{Li}/\text{LGPS}/\text{LGPS-Pt}/\text{Pt}$  电池的 CV 曲线<sup>[47]</sup>

Fig. 9 Potential sweep of the  $\text{Li}/\text{LGPS}/\text{Pt}$  semi-blocking electrode and cyclic voltammetry of  $\text{Li}/\text{LGPS}/\text{LGPS-Pt}/\text{Pt}$  semi-blocking electrode at a scan rate of  $0.1\text{ mV/s}$ <sup>[47]</sup>

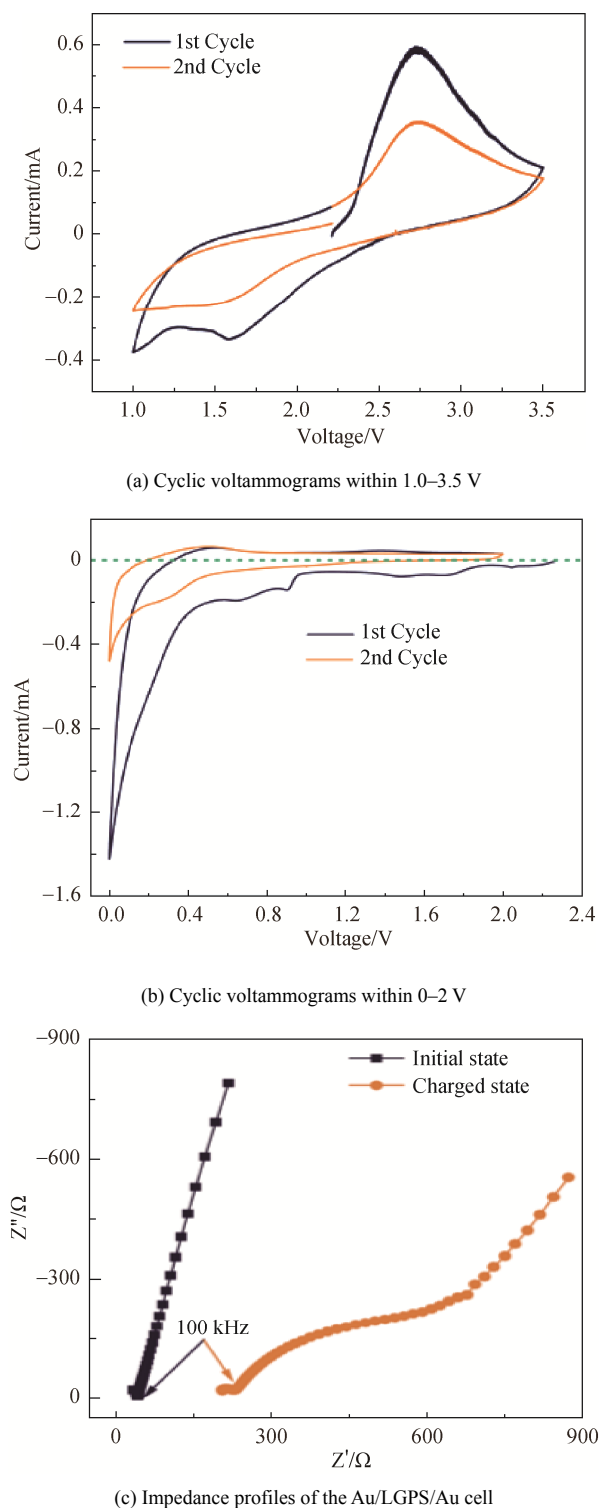


图 10 Li/LGPS/LGPS-C/Pt 电池的 CV 曲线和 Au/LGPS/Au 电池在循环前以及首次充电到 2.7 V 的阻抗谱<sup>[44]</sup>

Fig. 10 Cyclic voltammograms of Li/LGPS/LGPS-C/Pt cell and impedance profiles of the Au/LGPS/Au cell at its initial state and after it was charged to 2.7 V<sup>[44]</sup>

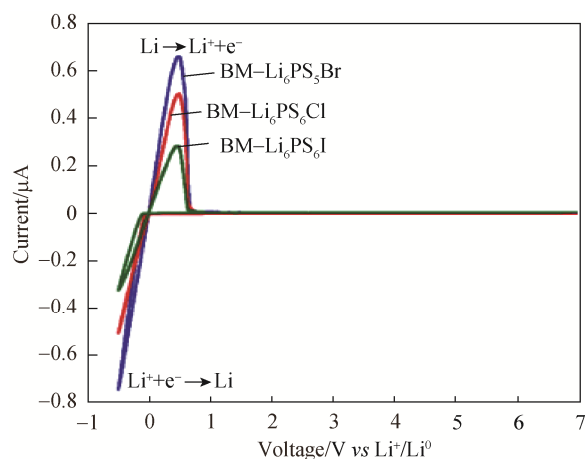
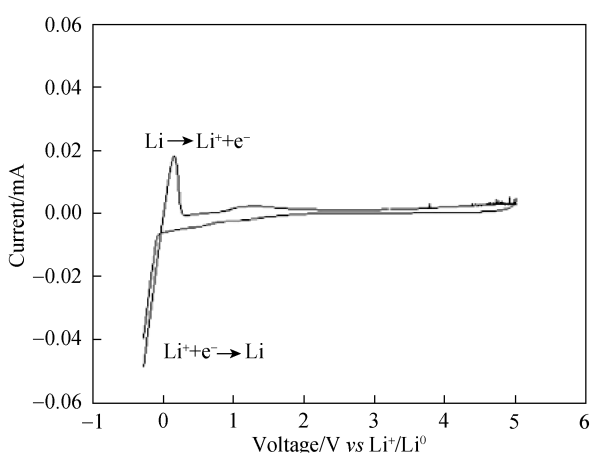
同时, Han 等<sup>[44]</sup>还将 LGPS 作为正负极材料构成全固态电池,发现 LGPS 在 1.0~3.5 V 和 0~2.0 V 电压区间内分别具有 151 和 205 mA·h/g 的可逆比容

量,可以实现可逆脱嵌锂循环。由于 LGPS 的电化学氧化还原分解和脱嵌锂在本质上是同一个过程<sup>[47]</sup>,因此该工作<sup>[44]</sup>从侧面反映出 LGPS 电化学不稳定。此外,作者还分析了稳定窗口以外的 LGPS 分解反应,在 Au/LGPS/Au 体系中,对比分析了新制备的 Au/LGPS/Au 的电化学阻抗谱(EIS)和充电至 2.7 V 时(0~2.7 V,扫描速率为 0.005 mV/s,频率范围为 0.1 Hz 到 1 MHz)的 EIS, EIS 由一个典型的电解质 Nyquist 曲线变为典型的电池阻抗谱的形状(图 10c),这说明即使在采用 Au 作为阻塞电极的 Au/LGPS/Au 体系中, LGPS 电解质与导电的金接触时,会作为电极发生氧化、还原反应,形成微型 LGPS 电池<sup>[44]</sup>。这一结果侧面印证了 LGPS 硫化物固态电解质的电压稳定性非常差。

**1.3.3 硫银锗矿型(Argyrodite-type)** 硫银锗矿型硫化物电解质材料是将矿物材料硫银锗矿  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  单胞中的 1 个硫原子用卤素原子 X 取代, S 和 X 原子在不同的晶体位置上有序排列。Ag 原子位置用 Li 替代, Ge 位可用 P 替代,得到  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X=Cl, Br, I), 由 Deiseroth 等<sup>[48]</sup>于 2008 年首次报道,具有面心立方相结构(空间群  $F\bar{4}3m$ )。该类型固态电解质用于全固态锂电池时,一般采用 Li-In 合金负极<sup>[49–53]</sup>。Yu 等<sup>[51]</sup>认为,由于基于  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  的全固态电池在 2.2 V vs Li/Li<sup>+</sup>便发生电化学反应,因此金属锂不适合作为该电解质的负极。采用球磨法制备的  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  的电压稳定窗口如图 11a 所示, -0.5~7.0 V 电压区间的 CV 测试结果表明,除 0 V 附近的锂沉积/剥离电流以外,无明显分解电流<sup>[54]</sup>。不同合成方法会影响该材料的电化学稳定性,采用液相法合成的  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  的电压窗口如图 11b 所示,在 0~2 V 之间有材料的分解反应电流峰出现<sup>[52]</sup>。

## 2 电化学稳定性理论研究

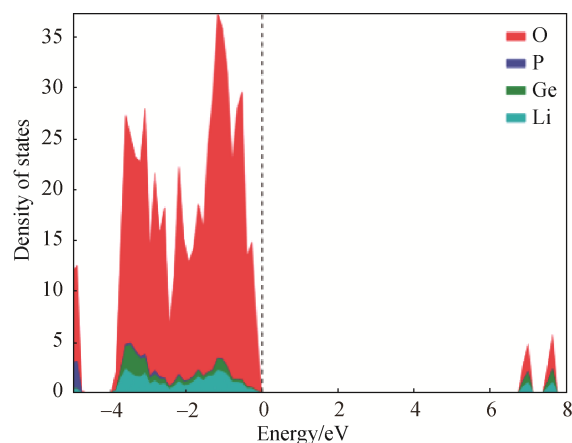
在 LGPS 电解质首次被合成并报道<sup>[8]</sup>后不久, Mo 等<sup>[55]</sup>开展了对该材料的电化学稳定性方面的相关理论计算。第一性原理计算结果表明<sup>[55]</sup>, LGPS 对金属锂在低电压下的还原性或者高电压下的分解均不稳定,其带隙为 3.6 eV,因此作者认为实验上所测得的电化学稳定性窗口(>5 V)较宽是由于电解质在界面处发生的分解产物  $\text{Li}_2\text{S}$  或  $\text{P}_2\text{S}_5$  在表面形成一层钝化层,从而阻止电解质发生进一步分解。

(a) Li-In/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br/stainless steel cell<sup>[54]</sup>(b) Li-In/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br/stainless steel cell<sup>[52]</sup>

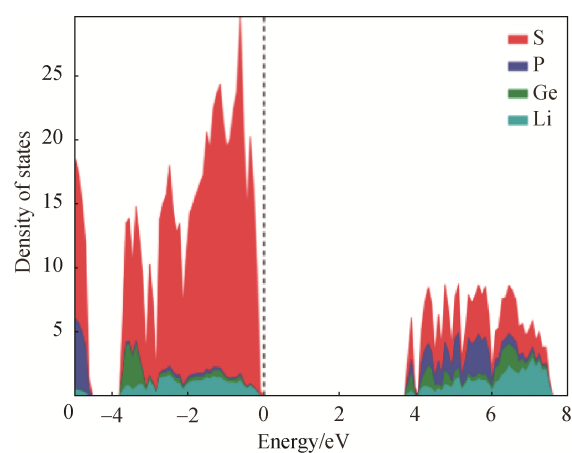
BM: ball milling.

图 11 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X=Cl, Br, I)的 CV 曲线Fig. 11 Cyclic voltammetry curve of Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X=Cl, Br, I)

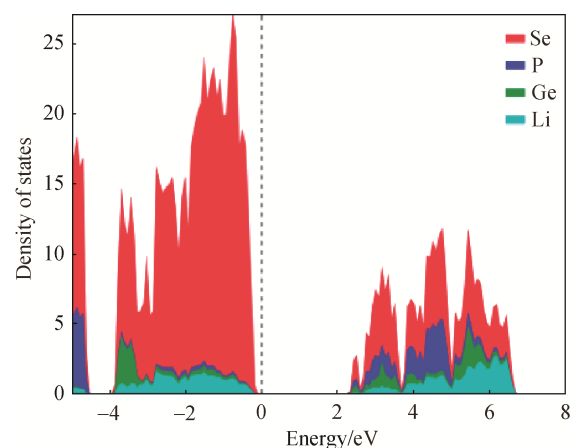
2013 年, Ong 等<sup>[43]</sup>对 Li<sub>10±1</sub>MP<sub>2</sub>X<sub>12</sub> (M= Ge、Si、Sn、Al 或 P、X=O、S 或 Se)(LMPX)家族材料的电化学稳定性进行了系统地研究报道。作者采用 2 种方法来评估 LMPX 材料的电化学稳定性: 1)对惰性电极的固有电化学稳定性, 作者计算了所有 LMPX 化合物的态密度, X=O、S 或 Se 的 LGPX 的态密度如图 12 所示, 其带隙呈现 LGPO>LGPS>LGPS<sub>e</sub> 的趋势, 表明 LGPX 化合物的固有电化学稳定性为 LGPO>LGPS>LGPS<sub>e</sub>; 2)对电极的化学稳定性: LGPX 化合物在正负极的分解反应产物如表 1, 表明所有 Li<sub>10</sub>MP<sub>2</sub>X<sub>12</sub>(M= Ge、Si、Sn、Al 或 P、X=O、S 或 Se)型化合物从热力学计算的角度分析都不稳定, 具有极小的电压稳定区间。并且 LMPO 在高电位下会分解产生 O<sub>2</sub>, 由此作者提出, 在选择全固态电池体系中电解质时, 不能单以电解质材料的固有电化学稳定性作为评估标准。



(a) X=O



(b) X=S



(c) X=Se

图 12 采用 HSE 屏蔽杂化泛函计算 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>X<sub>12</sub> 的态密度<sup>[43]</sup>Fig. 12 Calculated density of states for Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>X<sub>12</sub> for X=O, S and Se using the HSE screened hybrid functional<sup>[43]</sup>

Han 等<sup>[47]</sup>从理论计算的角度预测 LGPS 的电压稳定区间仅为 1.71~2.14 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>),在该电压范围之外会发生氧化还原分解反应(图 13)。LGPS 还原分解反应始于 1.71 V, LGPS 被锂化生成 Li<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>、P 和 Li<sub>2</sub>S; 随着电位的进一步降低, 出现多个热力

学电压平台, 对应 Li-P 和 Li-Ge 合金。并且预测了 LGPS 在 0 V 下的还原产物为  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{P}$ , 该结果与实验结果<sup>[44]</sup>一致: 将 LGPS 作为电极活性材料, 金属锂作为负极的全固态电池进行放电至 0 V 时的 X 射线光电子能谱(XPS)测试结果表明, Ge

3d 的 XPS 图谱中出现了 Li-Ge 合金的新峰, P 2p 的 XPS 图谱中出现了  $\text{Li}_3\text{P}$  的峰。另一方面, LGPS 在 2.14 V 便发生氧化反应, 产物为  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、S 和  $\text{GeS}_2$ 。  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  在 2.31 V 会被进一步氧化生成 S 和  $\text{P}_2\text{S}_5$ 。

表 1  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{X}_{12}$  化合物在正极和负极的相平衡产物<sup>[43]</sup>  
Table 1 Phase equilibria for the  $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{X}_{12}$  composition at cathode and anode<sup>[43]</sup>

| Cation(M) | Anion(X) | Equilibrium phases at cathode, $\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}}^0 - 5 \text{ eV}$ | Equilibrium phases at anode, $\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}}^0$           |
|-----------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Ge        | O        | $\text{GeP}_2\text{O}_7$ , $\text{O}_2$                                             | $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$  |
| Si        | O        | $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , $\text{O}_2$                                             | $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$  |
| Sn        | O        | $\text{SnP}_2\text{O}_7$ , $\text{O}_2$                                             | $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$  |
| Ge        | S        | $\text{GeS}_2$ , $\text{P}_2\text{S}_5$ , S                                         | $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{P}$  |
| Si        | S        | $\text{SiS}_2$ , $\text{P}_2\text{S}_5$ , S                                         | $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{P}$  |
| Sn        | S        | $\text{SnPS}_3$ , $\text{P}_2\text{S}_5$ , S                                        | $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Li}_3\text{P}$  |
| Al        | S        | $\text{AlPS}_4$ , $\text{P}_2\text{S}_5$ , S                                        | $\text{Li}_2\text{Al}_2$ , $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{P}$     |
| P         | S        | $\text{P}_2\text{S}_5$ , S                                                          | $\text{Li}_2\text{S}$ , $\text{Li}_3\text{P}$                                |
| Ge        | Se       | $\text{Ge}_4\text{Se}_9$ , PSe, Se                                                  | $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ , $\text{Li}_2\text{Se}$ , $\text{Li}_3\text{P}$ |
| Si        | Se       | $\text{SiSe}_2$ , PSe, Se                                                           | $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ , $\text{Li}_2\text{Se}$ , $\text{Li}_3\text{P}$ |
| Sn        | Se       | $\text{SnPSe}_3$ , PSe, Se                                                          | $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ , $\text{Li}_2\text{Se}$ , $\text{Li}_3\text{P}$ |

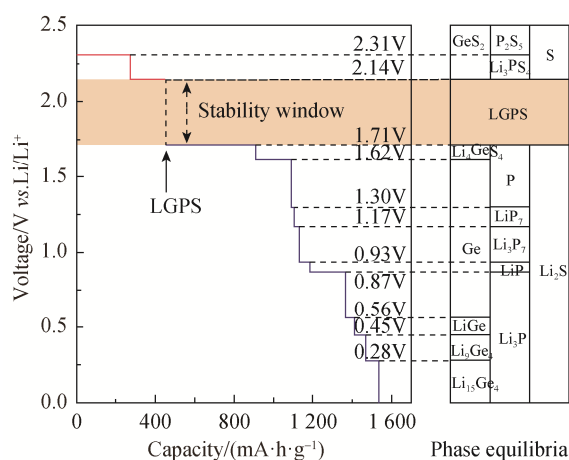
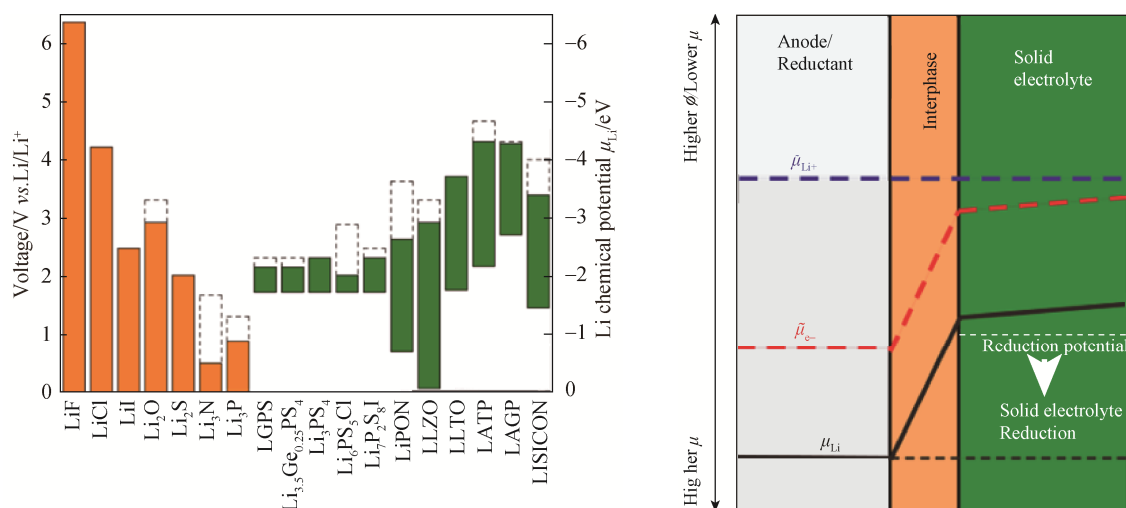


图 13 LGPS 的电位图以及相应的相平衡产物的第一性原理计算结果<sup>[47]</sup>

Fig. 13 First principles calculation results of the voltage profile and phase equilibria of LGPS solid electrolyte upon lithiation and delithiation<sup>[47]</sup>

此外, Zhu 等<sup>[56–57]</sup>采用第一性原理计算了锂离子固态电解质材料的电化学稳定性。计算结果表明, 普通固体电解质材料的电化学窗口均比较窄, 硫化物固态电解质的电压窗口更窄(图 14a), 氧化分解电压约在 2.0~2.5 V 之间, 还原分解电压约为 1.7 V。作者认为<sup>[56]</sup>实验上观测到的较优异的电化学稳定性并不是材料本身固有的热力学性能, 而是源于动

力学原因: 材料分解反应迟滞的动力学因素导致过电位较高, 使得实验上观测到的电化学窗口较宽。电解质分解产物在电解质和电极的界面处形成一层钝化层, 类似于液体电池体系中的固态电解质膜(SEI), 防止固态电解质发生进一步的分解反应。表 2<sup>[56]</sup>列出了不同锂离子固体电解质材料的电化学稳定窗口以及在各自还原和氧化电位下的相平衡产物。例如  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  和  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$  的还原分解产物包含 Li 的二元化合物  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{LiI}$ , 这些产物在较高的 Li 化学势  $\mu_{\text{Li}}$  下也很稳定(图 14a), 该稳定电位低于电解质本身的还原电位(图 14b)。作者阐明了“界面钝化层”作用机制<sup>[56]</sup>: 在平衡态, 由于电极和电解质界面处的电压降会使得界面处  $\text{Li}^+$  离子和其他电荷载体(例如电子  $e^-$ )重新分布, 快速移动的  $\text{Li}^+$  离子的电化学势  $\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}$  (包含静电势能)在穿过界面处保持不变。然而, 如果界面钝化层分解相的电子电导非常差, 电子无法在该层内自由移动, 电子的电化学势  $\tilde{\mu}_{e^-}$  从负极到电解质时会显著降低。因此, Li 的化学势 ( $\mu_{\text{Li}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+} + \tilde{\mu}_{e^-}$ ) 从负极穿过界面到电解质层后也会降低。界面钝化层的存在使得 Li 的化学势  $\mu_{\text{Li}}$  降低到电解质本身的电化学稳定电压窗口以内, 因此固态电解质内没有足够的热力学驱动力使得体相进一步发生分解, 从而达到了提高电化学稳定性的目的。



The oxidation potential to fully delithiate the material is marked by the dashed line.

(a) Electrochemical window (solid color bar)

ϕ is potential referenced to Li metal.

(b) Change of Li chemical potentials μ<sub>Li</sub>, the electrochemical potential μ̃<sub>Li+</sub>, and μ̃<sub>e-</sub> across the interface between the anode and the solid electrolyte

图 14 固体电解质等材料的电化学窗口和 Li 化学势 μ<sub>Li</sub>、Li 电化学势 μ̃<sub>Li+</sub> 以及 μ̃<sub>e-</sub> 在界面处的变化示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 14 Electrochemical window (solid color bar) of solid electrolyte and schematic diagram about the change of Li chemical potentials μ<sub>Li</sub>, the electrochemical potential μ̃<sub>Li+</sub>, and μ̃<sub>e-</sub> across the interface between the anode and the solid electrolyte<sup>[56]</sup>

表 2 固态电解质材料的电化学窗口以及在氧化、还原电位下的相平衡产物<sup>[56]</sup>

Table 2 Electrochemical window and phase equilibria at the reduction and oxidation potentials of the solid electrolyte materials<sup>[56]</sup>

| Material                                                               | Reduction potential/V | Phase equilibria at the reduction potential                                                                                                            | Oxidation potential/V | Phase equilibria at the oxidation potential                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Li <sub>2</sub> S                                                      |                       | Li <sub>2</sub> S (stable at 0 V)                                                                                                                      | 2.01                  | S                                                                                                                                      |
| LGPS                                                                   | 1.71                  | P, Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> S                                                                                                | 2.14                  | Li <sub>2</sub> PS <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub> , S                                                                                 |
| Li <sub>3.25</sub> Ge <sub>0.25</sub> P <sub>0.75</sub> S <sub>4</sub> | 1.71                  | P, Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> S                                                                                                | 2.14                  | Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> , GeS <sub>2</sub> , S                                                                                 |
| Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>                                        | 1.71                  | P, Li <sub>2</sub> S                                                                                                                                   | 2.31                  | S, P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                                                                                       |
| LiGeS <sub>4</sub>                                                     | 1.62                  | Li <sub>2</sub> S, Ge                                                                                                                                  | 2.14                  | GeS <sub>2</sub> , S                                                                                                                   |
| Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub>                         | 2.28                  | Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> S <sub>9</sub>                                                                                        | 2.31                  | S, P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                                                                                       |
| Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl                                     | 1.71                  | P, Li <sub>2</sub> S, LiCl                                                                                                                             | 2.01                  | Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> , LiCl, S                                                                                              |
| Li <sub>7</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> I                        | 1.71                  | P, Li <sub>2</sub> S, LiI                                                                                                                              | 2.31                  | LiI, S, P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                                                                                  |
| LiPON                                                                  | 0.68                  | Li <sub>3</sub> P, LiPN <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> O                                                                                               | 2.63                  | P <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , N <sub>2</sub>                                         |
| LLZO                                                                   | 0.05                  | Zr <sub>3</sub> O, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O                                                                                  | 2.91                  | Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>6</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                       |
| LLTO                                                                   | 1.75                  | Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Li <sub>7/6</sub> Ti <sub>11/6</sub> O <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 3.71                  | O <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                     |
| LATP                                                                   | 2.17                  | P, LiTiPO <sub>5</sub> , AlPO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                                                           | 4.21                  | O <sub>2</sub> , LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , AlPO <sub>4</sub> |
| LAGP                                                                   | 2.70                  | Ge, GeO <sub>2</sub> , Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , AlPO <sub>4</sub>                                                               | 4.27                  | O <sub>2</sub> , Ge <sub>5</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> , Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , AlPO <sub>4</sub>  |
| LISICON                                                                | 1.44                  | Zn, Li <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub>                                                                                                                   | 3.39                  | Li <sub>2</sub> ZnGeO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>                                                 |

Richards 等<sup>[45]</sup>同样计算了不同锂离子固态电解质材料的电化学稳定窗口(图 15), 其中, 硫化物固态电解质的电压稳定窗口最窄。作者认为, 阳极稳定性主要由相关二元体系的稳定窗口决定, 或者在混合阴离子材料中, 由最不稳定的相关二元材料的稳定窗口决定, 如 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 的阳极稳定性主要由 Li<sub>2</sub>S 的稳定性决定。这是由于电解质分解时, 产物首先为

Li<sub>n</sub>X(n=1, 2, 3, X=阴离子)二元材料以及由此产生的相平衡产物, 然后 Li<sub>n</sub>X(n=1, 2, 3, X=阴离子)二元材料进一步解离出 Li。根据这一过程, 任何从电解质中脱出 Li 的过程都必须克服 Li<sub>n</sub>X 的形成能和其他二元材料混合的能量。因此, 电解质的电化学稳定窗口得以拓宽。多数情况下这一混合能量比较小, 电解质的还原电位与二元中间产物接近。具有强

键结合的有多阴离子的电解质材料稳定电压窗口较宽, 因为 Li 的脱出需要克服多阴离子的解离。

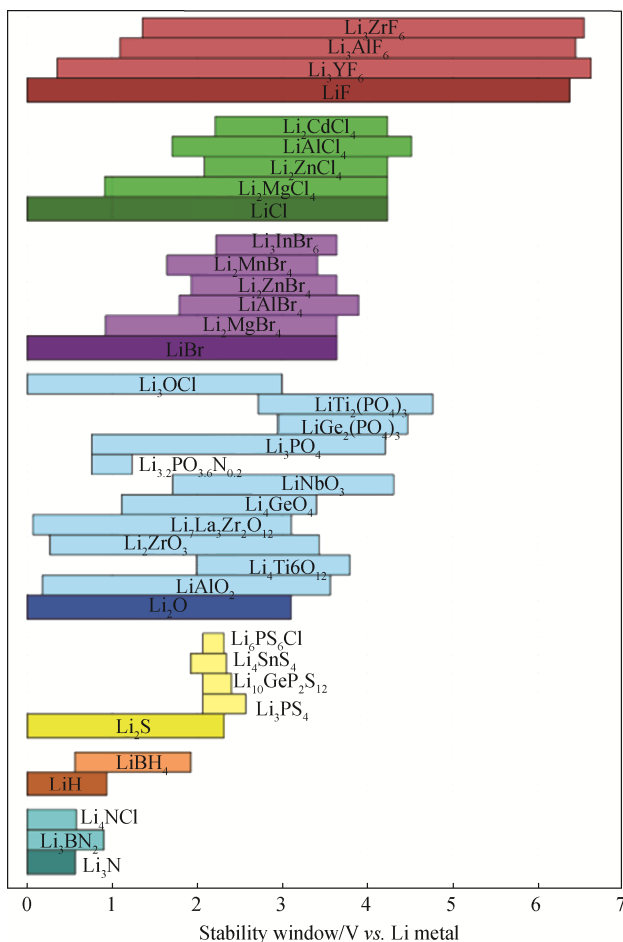


图 15 以阴离子分类的电解质材料的电化学稳定电压范围<sup>[45]</sup>  
Fig. 15 Electrochemical stability ranges of various electrolyte materials grouped by anion<sup>[45]</sup>

### 3 电化学稳定性提升的研究策略

如上所述, 针对 LGPS 型硫化物固态电解质电化学稳定性这一问题, 存在不同的实验和理论计算结果。然而近年来随着实验探测方法(主要是循环伏安法)设计的不断改进以及理论计算结果的大量补充, LGPS 型硫化物固态电解质的本征电化学稳定性差这一事实已被广泛认可<sup>[10]</sup>, 这直接限制了其在高能量密度、高工作电压的全固态电池体系中的应用。

基于前述理论计算结果, Zhu 等<sup>[56]</sup>探究了使硫化物固态电解质材料具有高电化学稳定性的方法和原因, 如图 16 所示, 通过热力学计算证明, 某些实验探测到的较宽的电压窗口是动力学因素, 而非材料本身的热力学稳定性因素导致的。首先, 分解反应在动力学上迟钝缓慢, 导致高过电位。如果在某

个电压下给予足够长的反应时间, 其分解反应仍然会自发进行。其次, 分解反应产物电子绝缘且具有较高的电化学稳定性。这些分解产物在固态电解质材料表面形成表面钝化层, 阻止了受保护的固态电解质材料发生进一步的分解反应, 其效果就像是在全固态电池中形成了液态电池中常有的 SEI 层一样。另外, 该表面钝化层由于电子绝缘, 减小了锂化学势在电极材料与固态电解质之间的差距, 相当于人为地减小了固态电解质材料“感受到”的电压窗口, 从而在表面上拓宽了其稳定性。

基于以上分析, 在将来设计固态电解质材料时, 应考虑和注意以下几点:

1) 分解产物中间层的形成对于固态电解质的电化学稳定性起到了决定性的作用, 在将来进行材料设计时应充分考虑。固态电解质的还原分解主要受控于阳离子的还原分解, 如果分解形成了 Li-Ge 合金或钛酸锂这样导电的物质, 就无法起到表面钝化保护的作用。因此, 作者认为如果固态电解质材料里有 Ti、Ge、Si、Sn、Al 这样的阳离子或掺杂元素, 就会降低其“表象电化学稳定性”; 相反的, 若含有 O、S、F、Cl、I 这样的阴离子或掺杂元素就能在还原分解时形成与锂兼容且电子绝缘的表面钝化层, 这也是 LiPON<sup>[58]</sup>、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub><sup>[59]</sup>、Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>I<sup>[60]</sup>等能与锂兼容而 LGPS<sup>[44]</sup>、LSiPS<sup>[9]</sup>不兼容的原因(如果分解产物导电, 就会导致固态电解质材料持续分解, 起不到钝化保护的作用)。实验上观测到 LGPS 电压稳定上限可以达到 5 V, 是由于表面形成了 Li<sub>2</sub>S 或 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 钝化层, 有效保护了 LGPS 发生进一步分解<sup>[55]</sup>。因此, 可以通过制备表面钝化层来提升硫化物固态电解质的电化学稳定性<sup>[61]</sup>;

2) 由于材料自发的分解反应不受控, 更好的解决办法是在固态电解质和电极材料的界面处添加包覆材料。这层包覆材料不仅能起到表面钝化保护的作用, 而且能隔绝非锂元素(如 Co、S 等)在界面处的互扩散, 尽可能地减少固态电解质/电极材料界面在电池循环过程中的恶化<sup>[62]</sup>。另外, 包覆材料厚度可控(小于 10 nm<sup>[63]</sup>), 远远薄于自发分解产物层的厚度(可厚达 100 nm<sup>[64]</sup>), 降低界面电阻。最后, 该包覆层还能避免空间电荷层的产生<sup>[65]</sup>。基于这些优点, 找到合适的包覆材料是解决硫化物固态电解质材料电化学稳定性低这一问题的关键<sup>[56]</sup>。

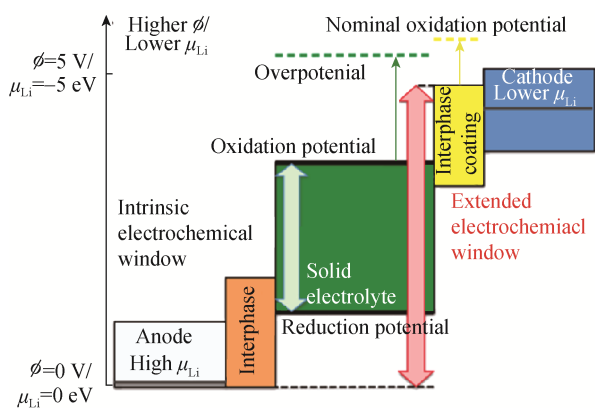
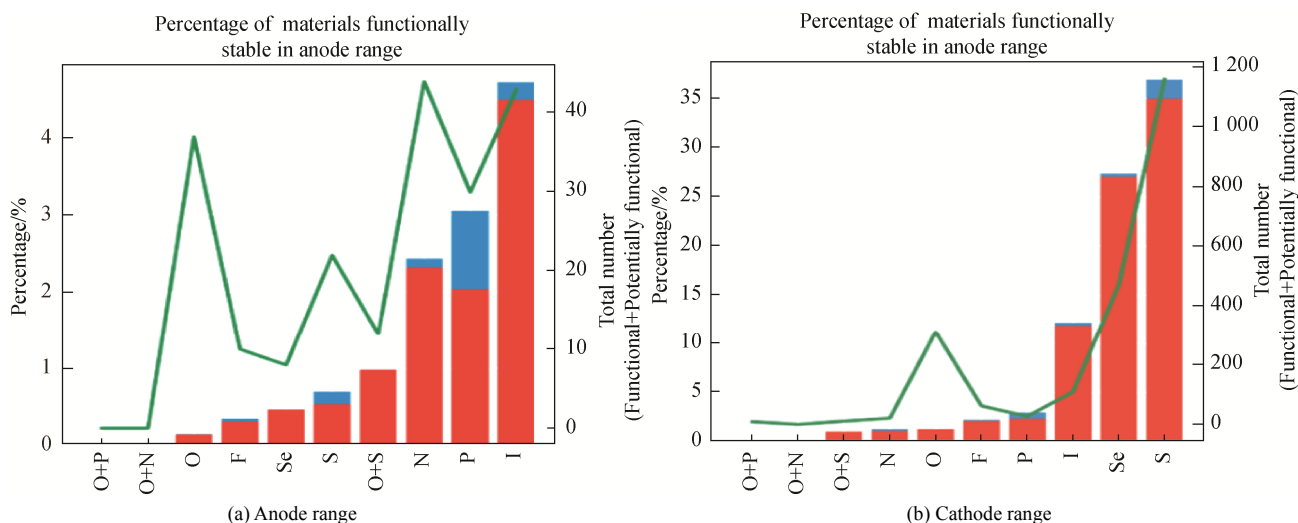


图 16 全固态锂离子电池中电化学窗口和 Li 化学势示意图<sup>[56]</sup>  
Fig. 16 Schematic diagram about the electrochemical window (bars) and the Li chemical potential profile (line) in the all-solid-state Li-ion battery<sup>[56]</sup>

为了大规模排查和穷举与 LGPS 型硫化物固态电解质以及正负极材料都兼容的包覆材料, Fitzhugh 等<sup>[66]</sup>设计了一种新的高通量计算方法, 在 67 000 多

种材料中筛选出 1 000 多种适用于正极侧的 LSiPS 包覆材料和 2 000 多种适用于负极侧的 LSiPS 包覆材料。这些材料满足以下 3 个方面的稳定性要求: 1) 材料本身在工作电压内电化学稳定, 不会发生氧化还原反应; 2) 材料与 LSiPS 晶体硫化物固态电解质化学稳定, 即不会发生界面处的化学反应; 3) 材料与 LSiPS 晶体硫化物固态电解质电化学稳定, 即在不同锂化学势下, 锂离子开放的系统不发生电化学反应。

理论计算结果表明(如图 17 所示<sup>[66]</sup>), 在负极侧, 含有 N、P、I 等阴离子的包覆材料具有最高的优选比例(即此类化合物中能作为稳定的 LSiPS 包覆材料的比例最高); 而在正极侧, 含有 S、Se、I 等阴离子的包覆材料具有最高的优选比例。总体来说, 可备选的负极侧包覆材料非常少(最高只有 4%左右), 而可备选的正极侧包覆材料相对较多(最高可达 35%左右)。



The bottom bar (red) represents the percentage of materials that are functionally stable and the top bar (blue) represents the percentage of materials that are potentially functionally stable depending on the reversibility of lithiation/delithiation.

图 17 确定为功能性稳定的每类阴离子的总数(线)和百分比(条)<sup>[66]</sup>

Fig. 17 Total number (line) and percentage (bar) of each anionic class determined to be functionally stable<sup>[66]</sup>

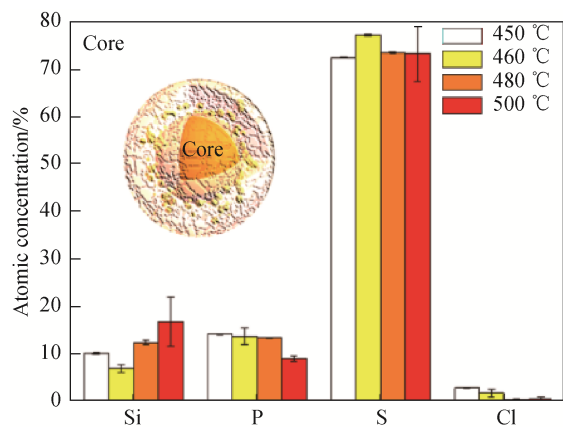
Ong 等<sup>[43]</sup>也针对如何提高 LGPS 型硫化物固态电解质的电化学稳定性进行了研究。理论计算结果表明, O 替代 S 后获得的晶体材料具有更大的能带隙, 而能带隙直接决定了材料电化学窗口的上限<sup>[67]</sup>。因此作者提出用 O 掺杂或替代 S 后可以提高 LGPS 型硫化物固态电解质的电化学稳定性, 而阳离子替代对电化学稳定性的影响相对较小<sup>[43]</sup>。

然而, 作者同时指出了该方法存在的缺点。例如: O 替代 S 会大幅降低材料的离子电导率(约下降 2 个数量级), 而且在高电压氧化电位下, LGPO 的分解产物会有 O<sub>2</sub>, 这违背了发展高安全性全固态电

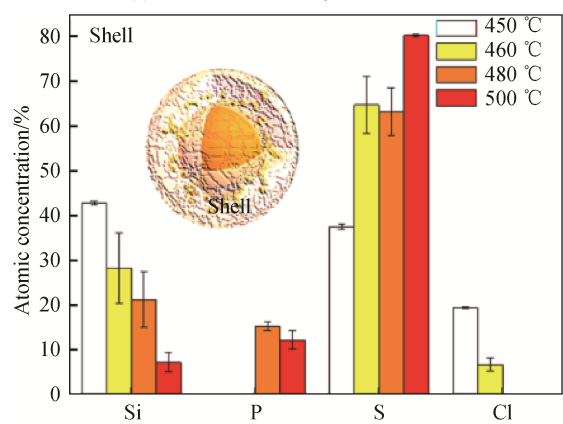
池的设计初衷, 因此, 不能单独从电解质材料本身的电压窗口来判断电解质的可行性。

最近, Wu 等<sup>[68]</sup>提出了与前人完全不同的思路提升 LSiPSCI 晶体硫化物固态电解质的电化学稳定性, 该材料是目前所有已报导的固态电解质材料中锂离子电导率最高的材料(25 mS/cm), 然而与 LGPS 一样, 其电压稳定窗口只有 1.7~2.1 V, 严重制约其在全固态电池中的应用。Wu 等<sup>[68]</sup>通过控制材料合成条件, 制备了具有特殊核壳结构的 LSiPSCI 晶体硫化物固态电解质, 将其电化学稳定性窗口拓宽到 0.7~3.1 V 左右。并且该制备方法具有较宽的合成温

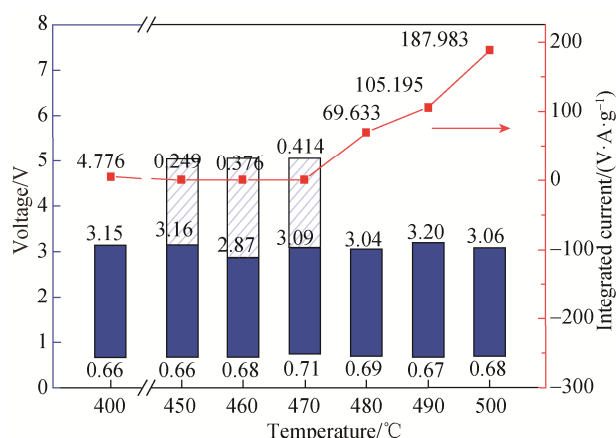
度区间(450~500 °C), 降低了制备该材料的总体难度。不同的烧结温度影响及控制 LSiPSCl 晶体硫化物固态电解质核壳结构中的元素组成及比例。扫描透射电镜(STEM)和 X 射线能谱分析(EDX)结果表明, 在 450~470 °C 温度范围内制得的 LSiPSCl 具有硅元素富集的壳结构(如 18b 所示, 从 450 到 500 °C,



(a) STEM and EDS analysis of the core



(b) STEM and EDS analysis of the shell



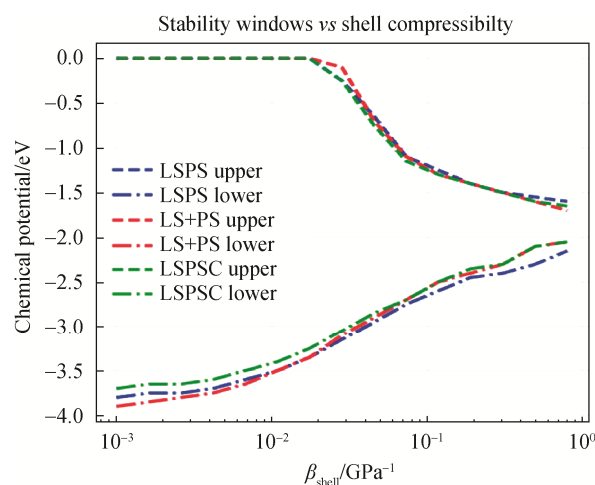
(c) Summary diagram of voltage stability windows

图 18 核-壳结构样品的 STEM 和 EDS 分析结果及核壳结构 LSiPSCl 材料电压稳定窗口的总结图<sup>[68]</sup>

Fig. 18 STEM and EDS analyses of the core-shell samples and summary diagram of voltage stability windows of the core-shell-structured LSiPSCl materials<sup>[68]</sup>

随着烧结温度升高, 壳中的硅含量逐渐降低)。循环伏安测试表明(如图 18c 所示), 具有硅富集壳的 LSiPSCl 材料氧化分解反应电流强度比其他材料低 1~2 个数量级, 因此其电化学半稳区间上限可以达到 5 V(加导电剂碳, 测循环伏安法获得, 避免动力学限制, 体现其本征电化学稳定性), 成为目前电化学稳定性最高的 LSiPSCl 硫化物固态电解质材料。

通过理论计算可解释该特殊结构能够提高 LSiPSCl 电化学稳定性的原因。由于 LSiPSCl 在不同电压下的分解反应是扩容反应, 其分解会在核壳结构内部制造应变能。只要分解反应释放的能量小于此应变能, 分解反应就会被抑制。因此离散 Fourier 变换(DFT)计算分析表明, 具有一定硬度的壳结构能极大地提高 LSiPSCl 晶体核的电化学稳定性。而且壳越坚硬, 提高的效果就越好。如图 19 所示, 无壳时 LSiPSCl 晶核的电化学稳定窗口为约 1.7~2.1 V 左右。而壳完全坚硬时(压缩系数为零)LSiPSCl 晶核的电化学稳定窗口被拓宽至约 0~4.0 V。考虑到分解产物不会完全紧密堆积, 实际 LSiPSCl 晶核分解后体积膨胀会更大, 因此有壳情况下材料的电化学稳定窗口也会比理论计算值更宽。



The zero limit of  $\beta$ -shell (left extreme of x-axis) corresponds to a perfectly rigid shell (isovolumetric decay);  $\beta$ -shell $\gg\beta$ -core (right extreme of x-axis) corresponds to no shell (isobaric decay).

图 19 LSiPS、 $\text{Li}_{10}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{S}_{11.5}\text{Cl}_{0.5}$  (LSPSC)和  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{S}_{12}$  (LS+PS)的电化学稳定窗口随着壳的有效压缩系数而变化的关系曲线<sup>[68]</sup>

Fig. 19 Stability windows for LSiPS,  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{S}_{11.5}\text{Cl}_{0.5}$  (LSPSC), and  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{S}_{12}$  (LS+PS) as a function of shell effective compressibility<sup>[68]</sup>

## 4 结语

硫化物固态电解质已成为全固态锂电池最具发展潜力的技术方向, 然而其电化学稳定性差直接限

制了其实际应用。分别从实验和理论计算 2 方面归纳总结了现有关于硫化物固态电解质电化学稳定性的研究进展, 涵盖玻璃相、玻璃-陶瓷相、晶相硫化物固态电解质。晶相硫化物固态电解质中的 LGPS 型结构由于具有最高的离子电导率(室温下  $>10^{-2}$  S/cm) 于近年来受到广泛研究, 因此着重总结分析了该类材料的电化学稳定性。此外, 对目前硫化物固态电解质电化学稳定性提升的研究策略进行了总结与分析。

早期的电化学稳定性研究采用循环伏安法在宽电压区间( $-0.5\sim 5.0$  V)恒速率扫描, 使得 0 V 附近较强的 Li 沉积和剥离峰掩盖了解析质分解电流, 影响了对实验结果的判断。随着电化学稳定性测试方法的改进, 采用双向扫描规避 0 V 电压的方法, 同时加入导电添加剂克服电解质分解迟滞的动力学影响, 使所得结果更准确地反应电解质本身的氧化还原反应程度, 证明 LGPS 型固态电解质的电化学稳定窗口非常窄(约 1.7~2.1 V)。硫化物固态电解质的电化学稳定性很差, 具有很窄的电压稳定区间。实验上测得较宽的电压稳定窗口是由于电解质的分解产物会在其表面形成一层钝化层, 阻止电解质发生进一步分解。

鉴于学术界已经证实硫化物固态电解质电化学稳定性差, 研究人员致力于提升其电化学稳定性。提出 2 点参考意见: 1) 控制固态电解质元素掺杂及组成使其分解产物电子绝缘, 起到“表面钝化”从而提升其电化学稳定性的作用; 2) 由于固态电解质自身的分解反应不受控, 更好的解决办法是在固态电解质和电极材料的界面处添加包覆材料。

目前关于提高硫化物电解质电化学稳定性的研究结果还不足以真正解决其在全固态锂电池中的应用问题。基于总结的实验和理论成果, 预期可以通过以下方法提升硫化物固态电解质电化学稳定性:

1) 表面优化: 材料制备条件优化(例如改善合成路径、合成温度、时间、气氛等, 控制表面相的形成); 材料后处理(通过不同的后处理手段, 对材料表面相的成分、晶体结构进行控制; 表面包覆(如采用物理/化学沉积、化学包覆等手段在材料外表面包覆保护层); 2) 体相优化: 通过物理化学改性手段, 在不改变材料晶体结构的前提下, 调整材料颗粒内部的元素分布, 或引入含杂质阳离子或者阴离子的前驱物, 调控材料的化学计量比。

通过实验与理论配合优化, 最终得到电化学稳定性较好的硫化物固态电解质材料。经过优化的硫

化物固态电解质材料, 未来有望应用在多种高能量密度电池中, 如液态锂硫电池体系, 使其成为全固态电池。在改善硫化物电化学稳定性方面, 仍需要在理论和实验方面的进一步探索, 以促进其在高能量密度全固态硫化物电池中的应用。

#### 参考文献:

- [1] 李泓, 许晓雄. 固态锂电池研发愿景和策略[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 607-614.  
LI Hong, XU Xiaoxiong. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2016, 5(5): 607-614.
- [2] 张舒, 王少飞, 凌仕刚, 等. 锂离子电池基础科学问题(X)—全固态锂离子电池[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(4): 376-394.  
ZHANG Shu, WANG Shaofei, LING Shigang, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2014, 3(4): 376-394.
- [3] 许晓雄, 邱志军, 官亦标, 等. 全固态锂电池技术的研究现状与展望[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(4): 331-341.  
XU Xiaoxiong, QIU Zhijun, GUAN Yibiao, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2013, 2(4): 331-341.
- [4] 杜奥冰, 柴敬超, 张建军, 等. 锂电池用全固态聚合物电解质的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 627-648.  
DU Aobing, CHAI Jingchao, ZHANG Jianjun, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2016, 5(5): 627-648.
- [5] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. Nat Rev Mater, 2017, 2(3): 189-198.
- [6] 许阳阳, 李全国, 梁成都, 等. 硫化物固体电解质的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 649-658.  
XU Yangyang, LI Quanguo, LIANG Chengdu, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2016, 5(5): 649-658.
- [7] KANNO R, MURAYAMA M. Lithium ionic conductor thio-LISICON the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$  system[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(7): A742-A746.
- [8] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. Nat Mater, 2011, 10(9): 682-686.
- [9] KATO Y, HORI S, SAITO T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. Nat Energy, 2016, 1: 16030.
- [10] LAU J, DEBLOCK R H, BUTTS D M, et al. Sulfide solid electrolytes for lithium battery applications[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(27): 1800933.
- [11] TATSUMISAGO M, HAYASHI A. Superionic glasses and glass-ceramics in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  system for all-solid-state lithium secondary batteries[J]. Solid State Ionics, 2012, 225: 342-345.
- [12] YAMADA T, ITO S, OMODA R, et al. All solid-state lithium-sulfur battery using a glass-type  $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$  electrolyte: Benefits on anode kinetics[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(4): A646-A651.
- [13] WADA H, MENETRIER M, LEVASSEUR A. Preparation and ionic conductivity of new  $\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$  glasses[J]. Mater Res Bull, 1983, 18: 189-193.
- [14] KENNEDY J H, SAHAMI S, SHEA S W. Preparation and conductivity measurements of  $\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{S}$  glasses doped with LiBr and LiCl[J]. Solid State Ionics, 1986, 18: 368-371.
- [15] KENNEDY J H, ZHANG Z. Improved stability for the  $\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$  glass system[J]. Solid State Ionics, 1988, 28-30:

- 726–728.
- [16] TAKADA K, INADA T, KAJIYAMA A, et al. Solid-state lithium battery with graphite anode[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 158(3/4): 269–274.
- [17] HIRAI K, TATSUMISAGO M, MINAMI T. Thermal and electrical properties of rapidly quenched glasses in the systems  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$  ( $\text{Li}_x\text{MO}_y=\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 78(3): 269–273.
- [18] KONDO S, TAKADA K, YAMAMURA Y. New lithium ion conductors based on  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  system[J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53/56: 1183–1186.
- [19] TAKADA K, AOTANI N, IWAMOTO K, et al. Solid state lithium battery with oxysulfide glass[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86/88: 877–882.
- [20] MIZUNO F, HAYASHI A, TADANAGA K, et al. High lithium ion conducting glass–ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26): 2721–2725.
- [21] TATSUMISAGO M, MIZUNO F, HAYASHI A. All-solid-state lithium secondary batteries using sulfide-based glass–ceramic electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 193–199.
- [22] MIZUNO F, HAYASHI A, TADANAGA K, et al. New, highly ion-conductive crystals precipitated from  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glasses[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(7): 918–921.
- [23] TREVEY J, JANG J S, JUNG Y S, et al. Glass–ceramic  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  electrolytes prepared by a single step ball milling process and their application for all-solid-state lithium–ion batteries[J]. *Electrochim Commun*, 2009, 11(9): 1830–1833.
- [24] LIU Z Q, TANG Y F, WANG Y M, et al. High performance  $\text{Li}_2\text{SeP}_2\text{S}_5$  solid electrolyte induced by selenide[J]. *J Power Sources*, 2014, 260: 264–267.
- [25] SHIN B R, NAM Y J, OH D Y, et al. Comparative study of  $\text{TiS}_2/\text{Li}-\text{In}$  all-solid-state lithium batteries using glass–ceramic  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  and  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  solid electrolytes[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 146: 395–402.
- [26] HOLZMANN T, SCHOOP L M, ALI M N, et al.  $\text{Li}_{0.6}[\text{Li}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{S}_2]$ —A layered lithium superionic conductor[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(8): 2473–2668.
- [27] KUHN A, HOLZMANN T, NUSS J, et al. A Facile wet chemistry approach towards unilamellar tin sulfide nanosheets from  $\text{Li}_{4x}\text{Sn}_{1-x}\text{S}_2$  solid solutions[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(17): 6100–6106.
- [28] MURAYAMA M, SONOYAMA N, YAMADA A, et al. Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  system[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 170(3/4): 173–180.
- [29] MURAYAMA M. Synthesis of new lithium ionic conductor thio-LISICON—Lithium silicon sulfides system[J]. *J Solid State Chem*, 2002, 168(1): 140–148.
- [30] ADAMS S, RAO R P. Structural requirements for fast lithium ion migration in  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(16): 7687–7691.
- [31] HORI S, SUZUKI K, HIRAYAMA M, et al. Synthesis, structure, and ionic conductivity of solid solution,  $\text{Li}_{10+\delta}\text{M}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Sn}$ )[J]. *Faraday Discuss*, 2014, 176: 83–94.
- [32] KUHN A, GERBIG O, ZHU C, et al. A new ultrafast superionic Li-conductor: Ion dynamics in  $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$  and comparison with other tetragonal LGPS-type electrolytes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(28): 14669–14674.
- [33] HORI S, KATO M, SUZUKI K, et al. Phase diagram of the  $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$  quasi-binary system containing the superionic conductor  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(10): 3352–3360.
- [34] KWON O, HIRAYAMA M, SUZUKI K, et al. Synthesis, structure, and conduction mechanism of the lithium superionic conductor  $\text{Li}_{10+\delta}\text{Ge}_{1+\delta}\text{P}_{2-\delta}\text{S}_{12}$ [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 438–446.
- [35] 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]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(12): 3831–3835.
- [36] HORI S, SUZUKI K, HIRAYAMA M, et al. Lithium superionic conductor  $\text{Li}_{9.42}\text{Si}_{1.02}\text{P}_{2.1}\text{S}_{9.96}\text{O}_{2.04}$  with  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type structure in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5\text{-SiO}_2$  pseudoternary system: Synthesis, electrochemical properties, and structure–composition relationships[J]. *Front Energy Res*, 2016, 4: 38.
- [37] SUN Y, SUZUKI K, HARA K, et al. Oxygen substitution effects in  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  solid electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2016, 324: 798–803.
- [38] SUZUKI K, SAKUMA M, HORI S, et al. Synthesis, structure, and electrochemical properties of crystalline Li–P–S–O solid electrolytes: Novel lithium-conducting oxysulfides of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  family[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 288: 229–234.
- [39] WEBER D A, SENYSHYN A, WELDERT K S, et al. Structural insights and 3D diffusion pathways within the lithium superionic conductor  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [J]. *Chem Mater*, 2016, 28(16): 5905–5915.
- [40] ZHOU P, WANG J, CHENG F, et al. A solid lithium superionic conductor  $\text{Li}_{11}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$  with a thio-LISICON analogous structure[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2016, 52(36): 6091–6094.
- [41] 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  $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-Li}_4\text{SnS}_4\text{-Li}_4\text{SiS}_4$  quasi-ternary system[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(14): 5858–5864.
- [42] HARM S, HATZ A K, MOUDRAKOVSKI I, et al. Lesson learned from NMR: Characterization and ionic conductivity of LGPS-like  $\text{Li}_7\text{SiP}_5\text{S}_8$ [J]. *Chem Mater*, 2019, 31(4): 1280–1288.
- [43] ONG S P, MO Y, RICHARDS W D, et al. Phase stability, electrochemical stability and ionic conductivity of the  $\text{Li}_{10\pm1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$  or  $\text{P}$ , and  $\text{X}=\text{O}, \text{S}$  or  $\text{Se}$ ) family of superionic conductors[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6(1): 148–156.
- [44] HAN F, GAO T, ZHU Y, et al. A battery made from a single material[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(23): 3473–3483.
- [45] RICHARDS W D, MIARA L J, WANG Y, et al. Interface stability in solid-state batteries[J]. *Chem Mater*, 2015, 28(1): 266–273.
- [46] SHIN B R, NAM Y J, OH D Y, et al. Comparative study of  $\text{TiS}_2/\text{Li}-\text{In}$  all-solid-state lithium batteries using glass–ceramic  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  and  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  solid electrolytes[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 146: 395–402.
- [47] HAN F, ZHU Y, HE X, 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]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(8): 1501590.
- [48] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2008, 47(4): 755–758.
- [49] CHEN M, ADAMS S. High performance all-solid-state lithium/sulfur batteries using lithium argyrodite electrolyte[J]. *J Solid State Electrochem*, 2014, 19(3): 697–702.
- [50] CHEN M, PRASADA RAO R, ADAMS S. The unusual role of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  in all-solid-state  $\text{CuS}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}/\text{In}-\text{Li}$  batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 268: 300–304.

- [51] YU C, VAN EIJCK L, GANAPATHY S, et al. Synthesis, structure and electrochemical performance of the argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  solid electrolyte for Li-ion solid state batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 215: 93–99.
- [52] CHIDA S, MIURA A, ROSERO-NAVARRO N C, et al. Liquid-phase synthesis of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  using ultrasonication and application to cathode composite electrodes in all-solid-state batteries[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(1): 742–746.
- [53] YU C, GANAPATHY S, HAGEMAN J, et al. Facile synthesis towards the optimal structure-conductivity characteristics of the argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  solid state electrolyte[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(39): 33296–33306.
- [54] BOULINEAU S, COURTY M, TARASCON J M, et al. Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application[J]. *Solid State Ionics*, 2012, 221: 1–5.
- [55] MO Y, ONG S P, CEDER G. First principles study of the  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  lithium super ionic conductor material[J]. *Chem Mater*, 2012, 24(1): 15–17.
- [56] ZHU Y, HE X, MO Y. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: Insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(42): 23685–23693.
- [57] ZHU Y, HE X, MO Y. First Principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte–electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(9): 3253–3266.
- [58] SCHWÖBEL A, HAUSBRAND R, JAEGERMANN W. Interface reactions between LiPON and lithium studied by *in-situ* X-ray photoemission[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 273: 51–54.
- [59] LIU Z, FU W, PAYZANT E A, et al. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous beta- $\text{Li}_3\text{PS}_4$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(3): 975–978.
- [60] RANGASAMY E, LIU Z, GOBET M, et al. An iodide-based  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$  superionic conductor[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(4): 1384–1387.
- [61] LEPLEY N D, HOLZWARTH N A W, DU Y A. Structures,  $\text{Li}^+$  mobilities, and interfacial properties of solid electrolytes  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  and  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  from first principles[J]. *Phys Rev B*, 2013, 88(10): 104103.
- [62] SAKUDA A, HAYASHI A, TATSUMISAGO M. Interfacial observation between  $\text{LiCoO}_2$  electrode and  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 949–956.
- [63] KATO T, HAMANAKA T, YAMAMOTO K, et al. *In-situ*  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$  interface modification for advanced all-solid-state battery[J]. *J Power Sources*, 2014, 260: 292–298.
- [64] KIM K H, IRIYAMA Y, YAMAMOTO K, et al. Characterization of the interface between  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  in an all-solid-state rechargeable lithium battery[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(2): 764–767.
- [65] TAKADA K, OHTA N, ZHANG L, et al. Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27/32): 1333–1337.
- [66] FITZHUGH W, WU F, WENYE D, et al. A high-throughput search for functionally stable interfaces in sulfide solid-state lithium ion conductors[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, in press.
- [67] ONG S P, ANDREUSSI O, WU F, et al. Electrochemical windows of room-temperature ionic liquids from molecular dynamics and density functional theory calculations[J]. *Chem Mater*, 2011, 23: 2979–2986.
- [68] WU F, FITZHUGH W, YE L, et al. Advanced sulfide solid electrolyte by core-shell structural design[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 4037.
- [69] CAO J, CHEN C, ZHAO Q, et al. A flexible nanostructured paper of a reduced graphene oxide–sulfur composite for high-performance lithium–sulfur batteries with unconventional configurations[J]. *Adv Mater*, 2016, 28: 9629–9636.
- [70] ZHANG L, CHEN X, WAN F, et al. Enhanced electrochemical kinetics and polysulfide traps of indium nitride for highly stable lithium–sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 9578–9586.
- [71] YAO M, WANG R, ZHAO Z, et al. A flexible all-in-one lithium–sulfur battery[J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 12503–12511.