

## 硫化物固态电解质颗粒制备技术的研究进展

连芳, 樊遵浩, 李静宜, 王梓鑫

北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083

**摘要:**【目的】综述硫化物基固态电解质颗粒制备技术进展,探讨更高能量密度和更长循环寿命的硫化物基固态电池的设计和发展。【研究现状】从材料层面上综述硫化物电解质面临的一系列挑战,包括化学稳定性差、电极界面副反应严重、机械失活、缺乏规模化生产技术等问题;概括硫化物颗粒粒径控制、颗粒表面包覆及修饰的研究进展,介绍机械研磨、液相法合成等硫化物电解质的粒径控制方法,以及通过涂层、包覆和改性处理在硫化物颗粒表面形成薄保护层的技术。【结论与展望】提出颗粒粒径小的硫化物电解质的电化学-机械应变能较低,对抑制硫化物电解质的机械降解和失活具有重要作用;液相法可同步完成固态电解质的改性,有望应用于硫化物电解质粉体的低成本大规模制备;认为通过包覆和表面修饰的方法,可精准调控硫化物颗粒的表面状态和化学活性,显著抑制颗粒在潮湿和氧化条件下的反应。

**关键词:** 硫化物; 固态电解质; 固态电池

**中图分类号:** TQ174.1; TM912; TB44

**文献标志码:** A

**引用格式:**

连芳, 樊遵浩, 李静宜, 等. 硫化物固态电解质颗粒制备技术的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2025, 31(2): 49-58.

LIAN Fang, FAN Zunhao, LI Jingyi, et al. Research progress on preparation of sulfide solid electrolyte particles[J]. China Powder Science and Technology, 2025, 31(2): 49-58.

电动汽车和下一代储能设备的迅速发展对锂离子电池的能量密度、寿命、安全性能提出了更高的要求<sup>[1]</sup>。采用固态电解质代替液态电解质(liquid electrolytes, LEs)和隔膜,可以有效抑制电极材料的溶解,彻底解决LEs漏液造成的安全性问题,提高电池的长循环能力以及电池安全性;同时高比容量电极如金属锂负极的应用将进一步提高电池的能量密度<sup>[2]</sup>。固态电池的发展仍然面临着关键材料开发以及电池设计等方面的挑战,例如离子输运受到固固界面化学-电化学-力学的耦合作用的影响,会出现接触损耗、电化学沉积、金属锂枝晶穿透固态电解质等问题<sup>[3]</sup>,因此,开发具有优异离子传输性能以及稳定界面的理想固态电解质对于推进固态电池设计和应用至关重要。

玻璃态硫化锂-五硫化二磷(Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)二元体系的Li<sup>+</sup>导电性从20世纪80年代开始受到关注。1982年, Mercier等<sup>[4]</sup>首次发现了具有硫代磷酸锂(Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>)化学计量的结晶态离子导体,并且用固相法合成了这些材料。2001年, Hayashi等<sup>[5]</sup>报道了高能球磨合成二元玻璃态Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>的方法。2013年Liu等<sup>[6]</sup>提出通过液相法合成Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>二元体系,例如Li<sub>2</sub>S和P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>在四氢呋喃液相中生成β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>。

进入21世纪后,硫化物电解质的研究越发受到关注,各种新型硫化物离子导体不断被发现,硫化物基固态电解质电池能量密度也得到提升。Wang等<sup>[7]</sup>通过液相法合成了高离子电导率的Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>-2LiBH<sub>4</sub>硫化物固态电解质,粒径约为500 nm,并采用高性能硫正极开发了能量密度超过300 W·h/kg的硫化物基全固态锂离子电池(all-solid-state lithium-ion batteries, ASSLBs)。目前,固态电解质的主要类型有包括氧化物<sup>[8]</sup>、卤化物<sup>[9]</sup>和硫化物<sup>[10]</sup>在内的无机固态电解质、聚合物电解质<sup>[11]</sup>以及复合电解质<sup>[12]</sup>。硫化物与氧化物固态电解质有众多相似之处,相比于氧化物,硫原子的电负性和结合能更低,硫化物的阴离子框架高度极化,因此硫化物固态电解质的离子电导率更大,为10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> S/cm,而且硫元素的离子半径较大,在晶格中为Li<sup>+</sup>提供了更大的迁移通道<sup>[13-14]</sup>。此外,硫化物固态电解质具有良好的可塑性和更

收稿日期: 2024-08-15, 修回日期: 2024-12-30, 上线日期: 2025-02-24。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 52172180, 51872026。

第一作者简介: 连芳(1973—), 女, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为能源存储与转换材料、固态电池、金属空气电池体系。

E-mail: lianfang@mater.ustb.edu.cn。

大的延展性,增强了电极接触特性以及电池结构层面的设计自由度<sup>[15]</sup>。中国宁德时代、日本丰田集团以及大众、通用、现代和福特等国际知名企业已经在硫化物电解质材料以及电池体系进行了战略布局。

本文中以硫化物基固态电池的产业化需求为目标,针对硫化物基固态电解质材料层面上存在的问题,综述硫化物颗粒粒径形貌控制、颗粒表面包覆及修饰的研究进展,总结提高硫化物的化学、电化学稳定性的技术措施,为设计和发展更高能量密度和更长循环寿命的硫化物基固态电池提供材料支撑。

## 1 硫化物固态电池材料层面的挑战

硫化物具有可与液态电解质相媲美的高离子电导率的独特优势,但是硫化物基固态电池的产业化对技术链条上的每一个环节包括材料、界面、复合电极、电池单体,均有较高的要求<sup>[16-17]</sup>,如图 1 所示。近年来,关于硫化物基电解质离子电导率的研究和性能提升的报导较多,也取得了显著的技术进步<sup>[18]</sup>。除了持续提升室温离子电导率之外,硫化物基固态电解质从材料层面上,还存在以下几个方面的挑战。

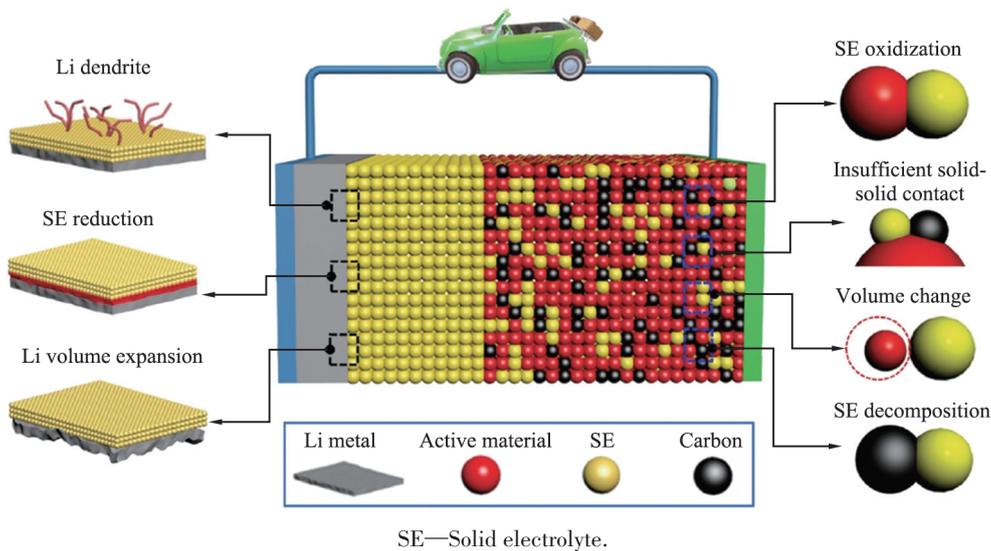


图 1 硫化物基固态电池在材料、界面、复合电极及电池单体层面上存在的技术问题<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Technical challenges of sulfide-based solid-state batteries at material, interface, composite electrode, and cell level

1) 化学稳定性差。硫化物电解质在空气中的稳定性差,硫银锗矿型电解质( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )暴露在潮湿空气中 24 h 后离子电导率下降 4 个数量级<sup>[19]</sup>,还会与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成具有剧毒的硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )气体,因此,硫化物电解质操作过程中需要惰性气体保护,而且加工过程还要考虑其在有机溶剂中的稳定性。

2) 电化学稳定性差。硫化物固态电解质在电极表面不稳定,形成正极-电解质界面层、负极-电解质界面层、和空间电荷层,并伴随充放电过程不断演变,这些界面副反应阻碍了  $\text{Li}^+$  传导,导致固态电解质和电极材料被严重损坏,消耗了活性物质,严重影响了固态电池的电化学性能<sup>[20]</sup>。最近研究发现,硫化物固态电解质与金属锂负极之间的界面问题尤为严重,容易被亲核锂金属电化学还原,产生混合离子-电子传导界面( $\text{Li}_2\text{S}$ 、磷化锂  $\text{Li}_3\text{P}$  等),导致硫化物的连续分解<sup>[21]</sup>。硫化物颗粒的表面和内部存在大量的孔隙和裂纹,导致  $\text{Li}^+$  在电极表面沉积不均匀,锂枝晶在这些孔隙和裂纹中进一步生长,从而使电池失效。此外,硫化物固态电解质的电子导电性也会加剧锂枝晶的生长和不良的界面副反应,因此也不容忽视。

3) 机械降解和失活。在高能量密度硫化物基固态电池中,往往采用高电压、大容量的正极材料(如高镍和富锂层状材料)以及硅基或锂金属作为负极<sup>[22]</sup>。这些高比容量电极材料在反复储锂的过程中会

出现结构失稳的问题,如正极材料颗粒的机械破碎、硅基负极的体积膨胀、裂纹和孔隙的形成<sup>[23]</sup>,其中,裂纹和孔隙的形成会中断 $\text{Li}^+e^-$ 的传输路径,导致电极电阻增大。在固态电池中,当硫化物电解质颗粒作为离子导体引入正极作为复合电极,其质量占比、形态和混合方法都会影响正极中活性物质、黏结剂、导电碳的分布均匀性。同时,硫化物电解质与活性物质在颗粒粒径上的不匹配会使离子传导的曲折度、孔隙率增大,导致界面阻抗增大,从而限制了电极性能发挥<sup>[24]</sup>。

4) 规模化生产受限。亟待发展硫化物颗粒及其固态电解质的规模化生产技术,实现在电池中高可行性的应用。由于硫化物固态电解质存在化学不稳定性等问题,因此目前硫化物及其电解质的批量生产的难度较大。只有解决了硫化物电解质材料的复杂界面问题,才有可能设计并大量生产出能量密度更高、功率性能更好、工作更持久的硫化物基固态电池。

## 2 硫化物电解质粒径控制

硫化物电解质颗粒在承受应力作用时存在尺寸效应,即颗粒粒径会影响颗粒断裂和粉碎的行为,进而影响电解质的机械性能和长期稳定性。Zhao等<sup>[25]</sup>发现单个锂锗磷硫化物( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ )颗粒的电化学机械断裂行为具有强烈的尺寸依赖性,当粒径为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 时,受力作用时间延长至 $78\ \text{s}$ 时可观察到颗粒表面出现微裂纹,但未发生颗粒粉化的现象,如图2所示。在相同的受力作用下,当 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 时,即使受力作用延长到 $291\ \text{s}$ 颗粒依然未发生断裂,如图3所示。由此可见,当 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 时,电化学-机械耦合应变能较小,不足以驱动裂纹的形核和扩展。在固态电池复合正极中引入硫化物电解质颗粒时,对颗粒粒径也有相应要求。例如,粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 的活性硫化物电解质颗粒会紧密堆积产生约 $1.1\ \mu\text{m}$ 的孔隙,导致固态电池中载流子传输通道受限,影响电池的电化学性能,同时降低了电池的能量密度。使用粒径更小的硫化物电解质颗粒填充在活性材料之间的孔隙中,从理论上可以解决载流子传输通道受限的问题。

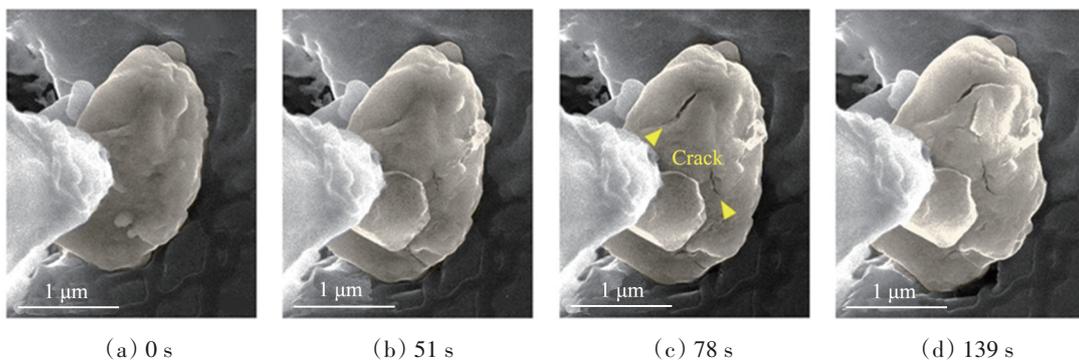


图2 粒径为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的锂锗磷硫化物颗粒在一定作用力下不同时刻的微观形貌<sup>[25]</sup>

Fig. 2 Microscopic morphologies of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  particle with a size of  $1\sim 3\ \mu\text{m}$  at different moments under a certain force

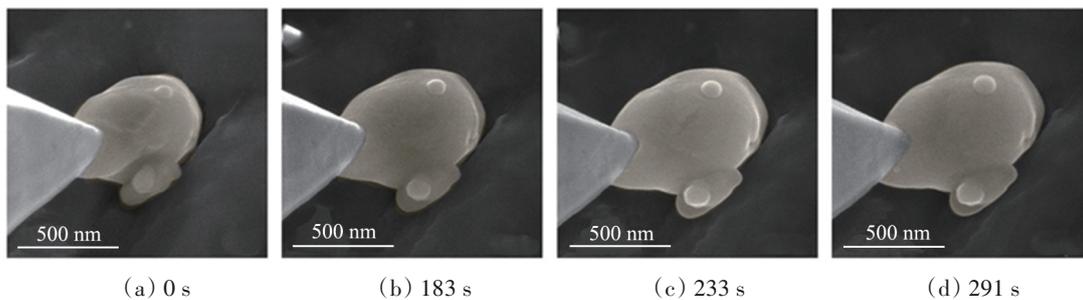


图3 粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的锂锗磷硫化物颗粒在一定作用力下不同时刻的微观形貌<sup>[25]</sup>

Fig. 3 Microscopic morphologies of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  particle with a size of less than  $1\ \mu\text{m}$  at different moments under a certain force

固态电池复合正极体系的研究表明,采用粒径较小的硫化物固态电解质颗粒更有利于提高活性材料的利用率、活性材料-固态电解质界面的稳定性以及Li<sup>+</sup>存储空间的均匀性,对提高固态电池性能尤为重要。目前硫化物固态电解质粉末的制备主要包括固相烧结法<sup>[26]</sup>、机械球磨法<sup>[13,27]</sup>以及液相法<sup>[6,28]</sup>。固相烧结法中需要将原料放入密闭容器中高温熔化转变成熔融态,再将熔融态初料淬火,通过冷却速度控制硫化物电解质的结晶度。与此相比,使用机械球磨法合成硫化物电解质不需要高温熔融和淬火工艺,是目前获得较小尺寸硫化物颗粒的有效途径。

### 2.1 机械球磨

在机械球磨制备硫化物过程中,原料粉末受到研磨介质的强烈碰撞,其中球磨机工作转速、球磨介质粒度和填充比等参数决定了颗粒的应力、硫化物固态电解质的结晶度和粒度分布。机械球磨法制备硫化物固态电解质往往需要较长的工艺周期,例如,以往的研究工作显示Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的合成过程长达5 d<sup>[29]</sup>,此外,还需要通过冷却避免球磨设备过热,同时防止意外热诱导的硫化物结构变化<sup>[30]</sup>。

Hofer等<sup>[31]</sup>系统研究了Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>机械化学合成反应,建立了球磨搅拌介质工艺参数与应力能关系的模型,并将实验结果与模拟数据相结合确定了材料合成所需的应力条件。Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的粒径分布随球磨工艺参数的变化规律如表1所示。由表可见,当球磨机工作转速为1 200 r/min、研磨介质粒径为10 mm、研磨介质填充质量比为0.3时,可以获得中值粒径为4.9 μm且粒径分布窄的Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>颗粒。采用优化的工艺参数还使Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的机械化学合成时间缩短至3 h,与以往报道相比显著缩短了Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的制备周期。机械

表1 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的粒径分布随球磨工艺参数的变化规律<sup>[30]</sup>

Tab. 1 Variance of Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> particle size distribution with ball milling process parameters

Grinding media diameter/mm	Grinding media filling ratio	Ball mill speed/(r·min <sup>-1</sup> )	Sulfide particle size/μm		
			<i>d</i> <sub>10</sub>	<i>d</i> <sub>50</sub>	<i>d</i> <sub>90</sub>
10	0.3	600	1.9	6.2	14.8
10	0.3	800	3.5	11.2	26.4
10	0.3	1 000	5.0	16.5	42.5
10	0.3	1 200	2.0	4.9	11.1
5	0.3	800	2.9	6.9	16.1
7	0.3	800	2.9	7.1	21.0
10	0.2	800	3.3	12.2	33.7
10	0.5	800	2.9	7.1	24.0

球磨合成的Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>通常是玻璃化的结构,当转速提高到1 200 r/min时,由于研磨介质之间能量耗散导致局部温度升高,因此形成部分β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>晶体。随着β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>的产生以及Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>结晶度的增加,材料的离子电导率普遍降低,因此在机械球磨硫化物的加工过程中应避免过大的功率输入和应力强度。

固态电池复合正极中需要引入粒径更小的硫化物固态电解质颗粒。当复合正极中活性颗粒与硫化物固态电解质颗粒的粒径比为2:1或更大时<sup>[32]</sup>,才能实现良好的界面接触,保障正极活性材料的利用率高,若正极材料粒径小于5 μm,对应要求硫化物粒径应小于2.5 μm。研究发现,研磨超过50 h后硫化物粒径不再进一步减小,而过于延长球磨时间会导致硫化物电解质的离子电导率显著减小,约为原始值的1/3,这是由颗粒界面电阻增加和残留溶剂的夹杂引起的<sup>[31,33]</sup>。由此可见,球磨时间对硫化物颗粒粒径和离子电导率的影响是一把“双刃剑”,较长的球磨时间对减小硫化物颗粒粒径有积极作用;但会导致电解质离子电导率降低,因此通过机械球磨方法制备硫化物固体电解质粉末的同时,需要综合考虑保持其离子电导率。

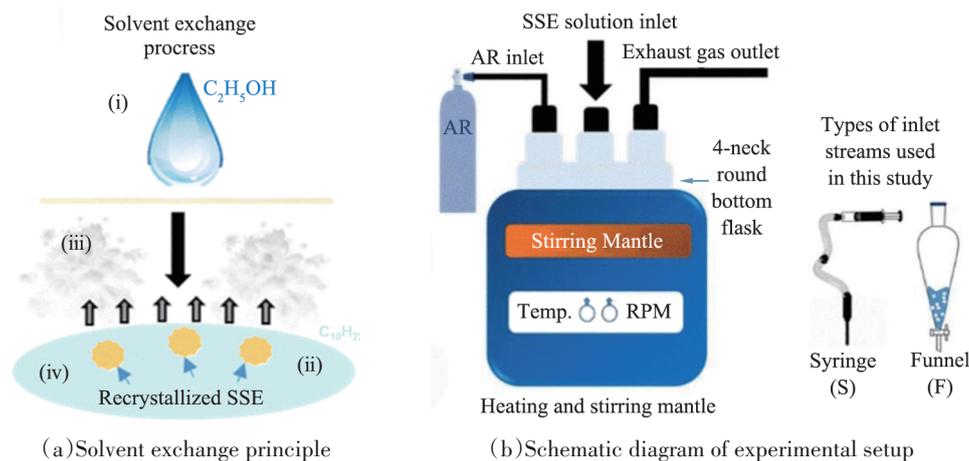
### 2.2 液相合成

机械球磨法的工艺重复性好,电解质纯度高,但是存在耗时较长、工艺复杂、影响硫化物的结晶度和电导率的问题。相比较而言,液相法通过选择合适的溶剂和助溶剂以及优化溶剂原料比和干燥方式

来实现电解质的快速合成,简化制备工艺的同时,能够对电解质颗粒的形貌和粒径进行调控,还可同步完成固态电解质的改性,因此,液相法在合成温度、合成时间和可扩展性等方面更有优越性,有望实现硫化物电解质粉体的低成本大规模制备。

液相法合成小尺寸硫化物颗粒的工艺中,采用溶剂的种类对硫化物电解质的性能有显著影响。例如,以碳酸二甲酯( $C_3H_6O_3$ )为溶剂,合成的 $Li_3PS_4$ 粒径可达到100~500 nm,但其室温离子电导率较小,约为 $6.4 \times 10^{-6}$  S/cm。这是因为使用 $C_3H_6O_3$ 溶剂导致制备过程中生成大量杂质,包括 $Li_2S$ 、 $LiCl$ 和 $Li_3PO_4$ ,直接影响了固态电解质晶体结构完整性和 $Li^+$ 电导率<sup>[31,34]</sup>。由此可见,从众多的溶剂中找到适配的溶剂及溶剂处理技术,是液相法合成硫化物电解质时避免 $Li^+$ 电导率降低的关键。目前,用于合成 $Li_6PS_5Cl$ 和 $Li_3PS_4$ 硫化物固态电解质的有机溶剂主要有无水乙醇( $C_2H_5OH$ )、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯(EA)和无水乙腈(ACN)等,其中最常见的是 $C_2H_5OH$ 和THF。

Zhou等<sup>[35]</sup>使用EA溶液制备了不同粒径的 $Li_7P_3S_{11}$ 固态电解质粉末,证明了EA对 $7Li_2S-3P_2S_5$ 混合物具有很强的溶剂化能力和较低的结合能,能够保障 $Li^+$ 、 $PS_4^{3-}$ 和硫代磷酸盐的完全溶剂化。将质量浓度为10 g/L的 $7Li_2S-3P_2S_5$ 溶解在EA中,溶剂蒸发温度为100 °C,合成的硫化物颗粒粒径约为100 nm,同时 $Li^+$ 电导率可达到1.05 mS/cm,电子电导率降低至 $2.1 \times 10^{-7}$  mS/cm。测试表明,在恒定电流密度为0.1 mA/cm<sup>2</sup>、限定容量为0.1 mA·h/cm<sup>2</sup>下,所组装的锂对称电池可以稳定锂剥离-沉积循环超过100 h。Ali等<sup>[36]</sup>首次提出将溶解于 $C_2H_5OH$ 的 $Li_6PS_5Cl$ 注入到加热至100 °C的非极性溶剂正癸烷( $C_{10}H_{22}$ )中进行溶剂交换,制备 $Li_6PS_5Cl$ 的溶剂交换原理及实验装置示意图如图4所示。当极性溶剂 $C_2H_5OH$ 分散在 $C_{10}H_{22}$ 中时, $C_2H_5OH$ 瞬间气化,固态电解质颗粒快速结晶;参与反应的极性溶剂体积以及加热的非极性溶剂的搅拌速度是重要的工艺参数,可调控溶剂交换反应生成均匀小尺寸的固态电解质颗粒,粉末粒径可减小至0.88  $\mu$ m,离子电导率达到1.54 mS/cm。在溶剂交换原理里使用了瞬时沉淀和结晶的方法,因此即使在低温下也能获得高度结晶的固态电解质粉末。除溶剂这个重要的影响因素之外,Yamamoto等<sup>[37]</sup>认为原料 $Li_2S$ 的表面是 $Li_3PS_4$ 合成的反应场。Ohsaki等<sup>[38]</sup>基于这个反应场的假设,通过高能球磨将 $Li_2S$ 的中值粒径减小至2  $\mu$ m以下,然后从 $Li_2S-C_2H_5OH$ 溶液中析出细小颗粒,在500 °C下除去 $C_2H_5OH$ 获得粒径为(93±34) nm的 $Li_3PS_4$ 粉末。



SSE—Sulfide solid electrolytes; RPM—Stirring rate; AR—Argon.

图4 制备 $Li_6PS_5Cl$ 的溶剂交换方法及其装置示意图<sup>[36]</sup>

Fig. 4 Schematic diagrams of solvent exchange method and experimental setup for  $Li_6PS_5Cl$  preparation

液相法利用溶剂的溶解作用实现电解质原料的均匀混合,从而精确控制反应的进行和产物的成分、粒径,并且可以有效降低反应温度,缩短反应时间,还可以实现复杂组分的精确控制,从而调控电解质的化学成分和晶体结构。通过液相法合成的硫化物固体电解质粉末中往往含有残留溶剂,导致电化学性能通常低于固相合成的电解质,而且在合成制备过程中所使用的有机溶剂和助溶剂毒性较高,

存在污染环境的潜在风险,因此需要寻找环境友好型的高效溶剂,从而进一步推动液相法生产硫化物固态电解质粉体的实际应用和技术推广。

### 3 硫化物电解质颗粒表面包覆及修饰

硫化物颗粒表面的化学性质不稳定,通过包覆和表面修饰的方法可以精准调控颗粒表面状态及其化学反应,改善硫化物固态电解质的界面稳定性,降低电子导电率,对于硫化物电解质的实际应用有重要意义。

图5所示为 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 与 $\text{O}_2$ 或 $\text{CO}_2$ 的固气反应形成表面修饰层的示意图<sup>[39]</sup>。由图可见, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 可以在室温下与 $\text{O}_2$ 或 $\text{CO}_2$ 等组分发生自发反应,在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 颗粒表面形成O掺杂或无定形 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 修饰的稳定界面层,从而有效提高 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的耐湿性以及与 $\text{LiCoO}_2$ 的界面相容性,而且该技术与当前电池制造工艺具有兼容性,便于推进规模化的应用。测试表明,在充电截止电压高达4.5 V的条件下,使用 $\text{CO}_2$ 处理1 h后的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 具有出色的倍率性能和循环寿命,在电流密度75 mA/g时经过100次循环后仍保持89.4%的容量。值得注意的是,材料表面形成的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 层会使离子电导率减小至0.3 mS/cm,从而一定程度上影响硫化物电解质电池的性能。Wang等<sup>[40]</sup>提出在机械球磨过程中引入二氟草酸硼酸锂( $\text{LiDFOB}$ ), $\text{LiDFOB}$ 发生原位分解后,会在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 表面生成由有机物质(B—C)和无机物质( $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ )组成的双功能包覆层,厚度约为20~40 nm。包覆层可以更好地缓冲正极的体积变化造成的应力,避免活性颗粒开裂,有效增强硫化物电解质的界面稳定性。当正极活性物质负载量为35.7 mg/cm<sup>2</sup>、所组装的电池初始比容量为167 mA·h/g、电流密度为45 mA/g时,循环200次后容量保持率为85%。Hood等<sup>[41]</sup>首次将原子层沉积技术(atomic layer deposition, ALD)应用于硫化物固态电解质材料,在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 颗粒上形成厚度为1~2 nm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 超薄膜,如图6所示。由图可见,包覆后的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 颗粒在水蒸气、纯氧环境下几乎没有反应性,增强了硫化物固态电解质的空气稳定性。测试表明,氧化铝包覆改变了 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的电子结构,使离子电导率高达 $(1.7\pm 0.05)\times 10^{-3}$  S/cm,而且 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 与锂金属表面的稳定性增强,临界电流密度高达0.8 mA/cm<sup>2</sup>。

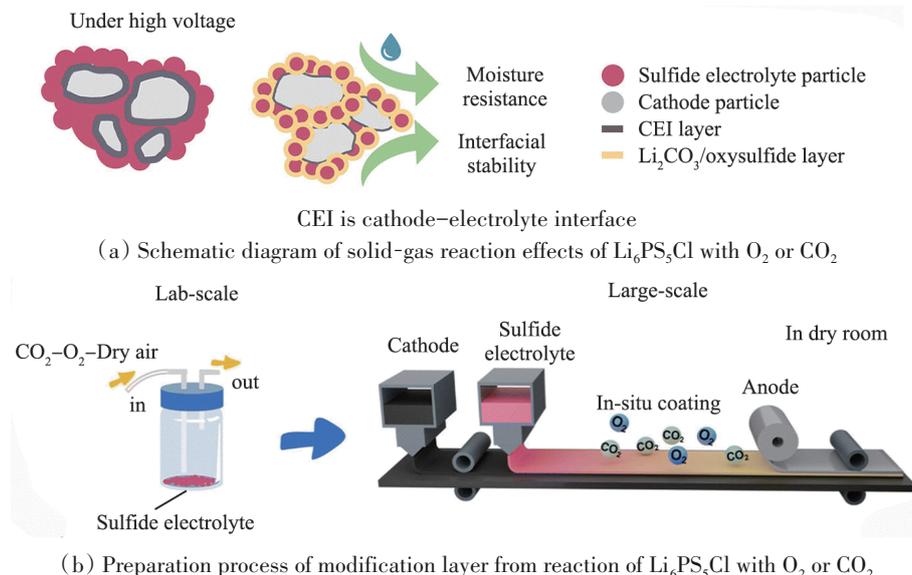


图5  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 与 $\text{O}_2$ 或 $\text{CO}_2$ 的固气反应形成表面修饰层的示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 5 Schematic diagrams of surface modification layer formation under solid-gas reaction effects of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  with  $\text{O}_2$  or  $\text{CO}_2$

Luo等<sup>[42]</sup>将石墨相氮化碳( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ )通过低速球磨的方法在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 颗粒表面形成质量占比为5%的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 涂层,最大限度地减少了潮湿条件下副产物的形成。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 还阻碍了电子迁移,且原位形成的 $\text{Li}_3\text{N}$ 中间层有利于 $\text{Li}^+$ 的均匀分布。实验表明,所组装的锂对称电池在电流密度为0.2 mA/cm<sup>2</sup>下循环

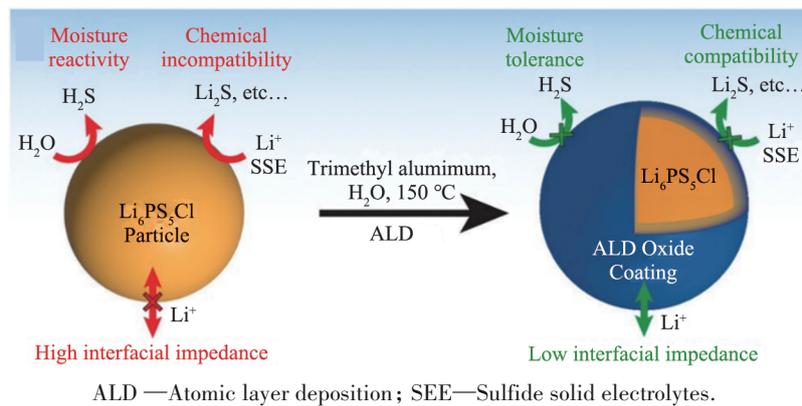


图6 使用原子层沉积技术制备氧化物包覆 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 颗粒<sup>[41]</sup>

Fig. 6 Atomic layer deposition-based coating strategy for preparing oxide-coated  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  particles

1 000 h 仅存在较小的过电位(17 mV),有效地抑制了锂枝晶的形核和生长,组装的 ASSLBs 经过 200 次循环后容量为 132.8 mA·h/g,容量保持率达到 99.1%。Du 等<sup>[43]</sup>利用 1,3-二氧戊二烯(DOL)与硫化物固态电解质的化学相容性,将 DOL 加入到硫化物固态电解质中,经过 200 r/min 球磨引发 DOL 在富氯型电解质  $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$  上原位聚合形成聚(1,3-二氧戊二烯)(PDOL)。PDOL 本身具有一定  $\text{Li}^+$  电导率,能够有效填充硫化物电解质的孔隙和裂缝,同时将硫化物电解质电子电导率降低为  $3.6 \times 10^{-9}$  S/cm,提高了  $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ @PDOL 电解质与锂金属负极的相容性。测试表明,采用电解质  $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ @PDOL 的固态电池的初始放电容量高达 194.1 mA·h/g,100 次循环容量保持率为 74.5%。

综上所述,通过涂层、包覆和改性处理,在硫化物颗粒表面形成薄的保护层可以显著抑制颗粒在潮湿和氧化条件下的反应性,提高空气稳定性,从而降低商业大批量生产成本,包覆后的硫化物颗粒的电子绝缘性以及界面相容性也得到提高。涂层、包覆材料的种类对硫化物电解质电化学性能的影响至关重要,例如采用氧化物或者聚合物对硫化物颗粒进行表面包覆或构建修饰层,往往会导致离子电导率出现一定程度的降低,因此,在不损害电化学性能的前提下,探索更多包覆材料种类及其包覆方法是硫化物电解质未来发展的重要技术方向。

### 3 结论

硫化物固态电解质具有离子电导率高和可加工性强的优势,是固态电池设计和发展的关键材料之一,但是硫化物也存在化学稳定性差、与电极界面存在严重副反应以及机械降解失活的问题,成为制约硫化物规模化生产以及硫化物基固态电池产业化的技术瓶颈。本文中综述硫化物颗粒粒径控制、颗粒表面包覆及修饰的研究进展,探讨提高硫化物的化学和电化学稳定性、缓解机械失活的技术措施。

1) 颗粒粒径小的硫化物电解质的电化学-机械应变能较低,对抑制硫化物电解质的机械降解和失活具有重要作用。机械球磨和机械化学固溶合成法是目前获得粒径较小硫化物颗粒的有效途径,其中球磨机的工作转速、球磨介质粒径和填充比等参数决定了硫化物固态电解质的结晶度和颗粒粒度分布,但是需要避免球磨过程导致  $\text{Li}^+$  电导率降低的问题。

2) 液相法具有合成温度较低、合成周期较短、可调控电解质颗粒形貌和粒径等优点,还可同步完成固态电解质的改性,有望应用于硫化物电解质粉体的低成本大规模制备。由于硫化物在空气和溶剂中的稳定性较差,目前液相法合成硫化物电解质的溶剂种类有限,且残留溶剂和生成的杂相会显著影响硫化物电解质的性能,因此,探索环境友好型的高效溶剂,也将成为未来硫化物基固态电池产业化的关键。

3) 通过包覆和表面修饰的方法,可精准调控硫化物颗粒的表面状态和化学活性,显著抑制颗粒在潮湿和氧化条件下的反应,改善硫化物固态电解质与电极材料的界面相容性,降低电子电导率。探索

更多包覆材料种类及其包覆方法, 在提高界面稳定性的同时兼顾硫化物电解质的高离子电导率, 是硫化物电解质未来发展的重要技术方向。

### 利益冲突声明 (Conflict of Interests)

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

### 作者贡献 (Authors' Contributions)

连芳负责论文构思、初稿撰写、修订、以及提供资金支持。樊遵浩收集和分析数据、参与论文修订。李静宜、王梓鑫协助数据采集和处理。所有作者均阅读并同意了最终稿件的提交。

LIAN Fang was responsible for conceptualizing, draft writing, revising, and providing funding support. FAN Zunhao collected and analyzed data and participated in paper revising. LI Jingyi and WANG Zixin assisted with data collection and processing. All authors have read the final manuscript and approved the submission.

### 参考文献 (References)

- [1] XU J J, CAI X Y, CAI S M, et al. High-energy lithium-ion batteries: recent progress and a promising future in applications[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(5): e12450.
- [2] WANG C H, LIANG J W, ZHAO Y, et al. All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide electrolytes: from fundamental research to practical engineering design[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 2577–2619.
- [3] BOARETTO N, GARBAYO I, VALIYAVEETIL-SOBHANRAJ S, et al. Lithium solid-state batteries: state-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 502: 229919.
- [4] MERCIER R, MALUGANI J P, FAHYS B, et al. Superionic conduction in  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ -glasses[J]. *Solid State Ionics*, 1981, 5: 663–666.
- [5] HAYASHI A, HAMA S, MORIMOTO H, et al. Preparation of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  amorphous solid electrolytes by mechanical milling [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(2): 477–479.
- [6] LIU Z C, FU W J, PAYZANT E A, et al. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(3): 975–978.
- [7] WANG D W, JHANG L J, KOU R, et al. Realizing high-capacity all-solid-state lithium-sulfur batteries using a low-density inorganic solid-state electrolyte[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1895.
- [8] WANG Q J, BAI N N, WANG Y Q, et al. Optimization and progress of interface construction of ceramic oxide solid-state electrolytes in Li-metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71: 103589.
- [9] YANG X, ZHANG B, TIAN Y, et al. Electrolyte design principles for developing quasi-solid-state rechargeable halide-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 925.
- [10] LU P S, WU D X, CHEN L Q, et al. Air stability of solid-state sulfide batteries and electrolytes[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2022, 5(3): 3.
- [11] WANG J S, ZHANG Y Q, CHEN Z X, et al. Polymer solid electrolytes with ultra-stable cycles and high-capacity retention for all-solid-state Li-metal battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492: 152222.
- [12] ISAAC J A, DEVAUX D, BOUCHET R. Dense inorganic electrolyte particles as a lever to promote composite electrolyte conductivity[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(12): 1412–1418.
- [13] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(9): 682–686.
- [14] LAU J, DEBLOCK R H, BUTTS D M, et al. Sulfide solid electrolytes for lithium battery applications [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1800933.
- [15] LIU H, LIANG Y H, WANG C, et al. Priority and prospect of sulfide-based solid-electrolyte membrane[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(50): e2206013.
- [16] REN D S, LU L G, HUA R, et al. Challenges and opportunities of practical sulfide-based all-solid-state batteries [J]. *eTransportation*, 2023, 18: 100272.

- [17] WANG C G, LIANG J W, ZHAO Y, et al. All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide electrolytes: from fundamental research to practical engineering design[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 2577–2619.
- [18] WANG Y X, LU D P, XIAO J, et al. Superionic conduction and interfacial properties of the low temperature phase  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19: 80–87.
- [19] BANIK A, LIU Y S, OHNO S, et al. Can substitutions affect the oxidative stability of lithium argyrodite solid electrolytes? [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(2): 2045–2053.
- [20] CHEN Y, HUANG L, ZHOU D L, et al. Elucidating and minimizing the space-charge layer effect between NCM cathode and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  for sulfide-based solid-state lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(30): 2304443.
- [21] LU T L, MENG S, LIU M. Electrochemically and chemically stable electrolyte-electrode interfaces for lithium iron phosphate all-solid-state batteries with sulfide electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(7): 3954–3966.
- [22] HU Y Q, ZHANG Z L, LIU S L, et al. Lithium-rich sulfide  $\text{Li}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_3$  cathode materials optimized through Si-doping for high-capacity all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(10): 6038–6049.
- [23] GE M Z, CAO C Y, BIESOLD G M, et al. Recent advances in silicon-based electrodes: from fundamental research toward practical applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(16): e2004577.
- [24] GAO X, ZHEN Z, CHEN J Y, et al. Interface stability of cathode for all-solid-state lithium batteries based on sulfide electrolyte: current insights and future directions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 152010.
- [25] ZHAO J, ZHAO C, ZHU J P, et al. Size-dependent chemomechanical failure of sulfide solid electrolyte particles during electrochemical reaction with lithium[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(1): 411–418.
- [26] MINAMI K, MIZUNO F, HAYASHI A, et al. Lithium ion conductivity of the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178(11/12): 837–841.
- [27] WARREN Z, ROSERO N C. Solution-based suspension synthesis of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass-ceramic systems as solid-state electrolytes: a brief review of current research[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(29): 31228–31236.
- [28] PHUC N H H, TOTANI M, MORIKAWA K, et al. Preparation of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  solid electrolyte using ethyl acetate as synthetic medium[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 288: 240–243.
- [29] HAYAMIZU K, AIHARA Y, WATANABE T, et al. NMR studies on lithium ion migration in sulfide-based conductors, amorphous and crystalline  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 285: 51–58.
- [30] STÖFFLER H, ZINKEVICH T, YAVUZ M, et al. Amorphous versus crystalline  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ : local structural changes during synthesis and Li ion mobility[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(16): 10280–10290.
- [31] HOFER M, GRUBE M, BURMEISTER C F, et al. Effective mechanochemical synthesis of sulfide solid electrolyte  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  in a high energy ball mill by process investigation[J]. *Advanced Powder Technology*, 2023, 34(6): 104004.
- [32] SHI T, TU Q S, TIAN Y S, et al. High active material loading in all-solid-state battery electrode *via* particle size optimization[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(1): 1902881.
- [33] MINNMANN P, QUILLMAN L, BURKHARDT S, et al. Editors' choice—quantifying the impact of charge transport bottlenecks in composite cathodes of all-solid-state batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(4): 040537.
- [34] WANG Y X, LU D P, BOWDEN M, et al. Mechanism of formation of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolytes through liquid phase synthesis[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(3): 990–997.
- [35] ZHOU J B, CHEN Y, YU Z X, et al. Wet-chemical synthesis of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  with tailored particle size for solid state electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132334.
- [36] ALI M, HAN S C, PARK H, et al. Solvent exchange-induced facile recrystallisation and particle size control of sulphide solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(48): 25471–25480.
- [37] YAMAMOTO K, YANG S, TAKAHASHI M, et al. High ionic conductivity of liquid-phase-synthesized  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  solid electrolyte, comparable to that obtained *via* ball milling[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(3): 2275–2281.
- [38] OHSAKI S, YANO T, HATADA A, et al. Size control of sulfide-based solid electrolyte particles through liquid-phase synthesis[J]. *Powder Technology*, 2021, 387: 415–420.
- [39] ZHANG X, LI X Y, WENG S T, et al. Spontaneous gas-solid reaction on sulfide electrolytes for high-performance all-solid-state batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(3): 1091–1099.
- [40] WANG K J, LIANG Z T, WENG S T, et al. Surface engineering strategy enables 4.5 V sulfide-based all-solid-state bat-

- teries with high cathode loading and long cycle life[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(8): 3450–3459.
- [41] HOOD Z D, MANE A U, SUNDAR A, et al. Multifunctional coatings on sulfide-based solid electrolyte powders with enhanced processability, stability, and performance for solid-state batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(21): 2300673.
- [42] LUO M, WANG C H, DUAN Y, et al. Surface coating enabling sulfide solid electrolytes with excellent air stability and lithium compatibility[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2024, 7(6): e12753.
- [43] DU L M, WU Z, PANG B, et al. Dendrite-free  $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_4 \cdot 5\text{Cl}_{1.5}$ -based all-solid-state lithium battery enabled by grain boundary electronic insulation strategy through in situ polymer encapsulation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(20): 26288–26298.

## Research progress on preparation of sulfide solid electrolyte particles

LIAN Fang, FAN Zunhao, LI Jingyi, WANG Zixin

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

### Abstract

**Significance** Sulfide solid electrolytes (SSEs) have become one of the most promising materials for the industrialization of solid-state batteries, owing to their high ionic conductivity at room temperature and unique mechanical properties. However, in terms of material types, the development of SSEs still faces a series of challenges, including poor chemical stability, severe electrode interface side reactions, mechanical contact loss, and the absence of large-scale production technologies. Over the past decade, many approaches have been proposed to address the above issues. This review focuses on particle size reduction and particle coating/modification to improve the chemical stability and electrochemical performance of SSEs.

**Progress** Small-sized sulfide particles have lower electrochemical/mechanical strain energy, which suppresses mechanical deactivation/degradation. Due to the unique mechanical processing and low-temperature crystallization characteristics of sulfides, mechanical ball milling and mechanochemical solid solution synthesis methods are currently effective for obtaining small-sized sulfides. However, the crystallinity of sulfides is changed during the mechanical ball milling process, and the  $\text{Li}^+$  ionic conductivity decreases. In contrast, the liquid-phase synthesis method has the advantages of lower synthesis temperature, shortened synthesis procedure, production of fine sulfide particles, and simultaneous modification, which is expected to be employed for low-cost large-scale preparation of sulfide electrolyte powders. However, sulfides are unstable in air and solvents, limiting the solvents available for liquid-phase sulfide synthesis. The residual solvents and generated impurities are detrimental to the performance of sulfide electrolytes. Therefore, exploring more feasible processes for large-scale production of sulfide powders will be crucial for the industrialization of sulfide-based solid-state batteries in the future. The surface state and chemical sensitivity of sulfide particles can be precisely controlled by coating and surface modifying, which can significantly suppress the reactivity of particles under humid and oxidized conditions, improve the interface compatibility between SSEs and electrode materials, and reduce the electronic conductivity. In the future development of sulfide electrolyte, it is important to explore coating materials and their coating techniques to further improve interface stability without compromising ionic conductivity.

**Conclusions and Prospects** By optimizing the synthesis methods and modifying the particle surface, sulfide electrolyte have made great progress in the application for solid-state batteries. It is vital to further enhance the performance of sulfide materials for solid-state batteries. Future studies can focus on the strategies for producing electrolyte membranes and exploring composite electrode designs to ensure compatibility with production equipment and processes of liquid lithium-ion batteries.

**Keywords:** sulfide; solid electrolyte; solid-state battery

(责任编辑:赵雁)