

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 68–73

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 68–73

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-68-73>, EDN: IZJQDR

Научная статья

УДК 549.3

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ю. А. Пилюгина[✉], Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницаин

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69

Пилюгина Юлия Алексеевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, pilugina97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8881-2545>

Кузьмина Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Колосницаин Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий Отделом электрохимической энергетики, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Изучена устойчивость твердых сульфидных электролитов $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ и Li_3PS_4 к окислению и гидролизу при различной влажности газовой среды (воздуха и аргона). Установлено, что с увеличением влажности воздуха скорость окисления сульфидных электролитов возрастает. Показано, что скорость окисления сульфидных электролитов определяется их составом, так электролит $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ демонстрирует лучшую окислительную устойчивость во влажной атмосфере воздуха по сравнению с Li_3PS_4 . Основным продуктом окисления сульфидных электролитов является сульфат лития.

Ключевые слова: сульфидный твёрдый электролит, полностью твёрдая литиево-серная ячейка (аккумулятор), гидролитическая стабильность, окислительная стабильность

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН № 124032600061-3 «Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства».

Для цитирования: Пилюгина Ю. А., Кузьмина Е. В., Колосницаин В. С. Гидролитическая и окислительная устойчивость твердых сульфидных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 68–73. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-68-73>, EDN: IZJQDR

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Hydrolytic and oxidative stability of sulfide solid electrolytes

Yu. A. Pilyugina[✉], E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS
69 build St. Prospect Oktyabrya, Ufa 450054, Russia

Yulia A. Pilyugina, pilugina97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8881-2545>

Elena V. Kuzmina, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Abstract. The hydrolytic and oxidative stability of sulfide solid electrolytes $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ and Li_3PS_4 at different humidity of the gas environment (air and argon) was studied. It was found that increasing the air humidity the oxidation rate of sulfide solid electrolytes also increases. It was shown that the oxidation rate of sulfide solid electrolytes depends on their composition. Thus, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ electrolyte has higher oxidation stability in the humid air compared to Li_3PS_4 . Lithium sulfate is the main oxidation product of sulfide solid electrolytes.

Keywords: sulfide solid electrolyte, all-solid-state lithium-sulfur cell (battery), hydrolytic stability, oxidative stability

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the State assignment on the topic of Scientific Research Work of the Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences No. 124032600061-3 “Carbon materials and carbon-polymer composites as active components of positive and negative electrodes of promising energy storage devices. Synthesis, structure, properties”.

For citation: Pilyugina Yu. A., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. Hydrolytic and oxidative stability of sulfide solid electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 68–73 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-68-73>, EDN: IZJQDR

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные литий-серные аккумуляторы вызывают большой интерес благодаря высокой плотности энергии, длительному сроку службы, хорошей сохранности и работоспособности в широком диапазоне температур [1, 2]. Наиболее перспективными твердыми электролитами для литий-серных аккумуляторов являются сульфидные электролиты из-за высокой ионной проводимости и способности обеспечивать плотный контакт с электродами [3].

Однако основным ограничивающим фактором при производстве твердотельных аккумуляторов с сульфидными электролитами является необходимость осуществления технологических процессов в инертной и сухой атмосфере, поскольку сульфидные электролиты не устойчивы во влажном воздухе [4]. На гидролитическую устойчивость сульфидных электролитов влияют их состав и фазовое состояние. Например, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ более чувствителен к атмосферной, чем Li_3PS_4 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ [5].

Лабораторные исследования состава и свойств сульфидных электролитов обычно проводят в перчаточных боксах с аргоновой атмосферой и содержанием воды ниже 1 ppm. Однако крупномасштабное производство литий-ионных аккумуляторов осуществляется в сухих помещениях с температурой точки росы -40°C (с концентрацией воды порядка 120–130 ppm) [4]. Поэтому для оптимизации условий синтеза твердых сульфидных электролитов и изготовления твердотельных аккумуляторов с сульфидными электролитами необходимы исследования влияния состава атмосферы на окислительную и гидролитиче-

скую устойчивость сульфидных электролитов различного состава.

Следует отметить, что большинство работ посвящено исследованиям лишь гидролитической устойчивости твердых сульфидных электролитов [6, 7]. При этом окислительная стабильность сульфидных электролитов не изучена.

Данная работа посвящена исследованиям окислительной и гидролитической устойчивости твердых сульфидных электролитов $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ и Li_3PS_4 в различных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

В работе использовали сульфид лития (99.8%) (Sigma-Aldrich, США), пентасульфид фосфора (98%) (Kings Group, Индия), Аргон ВС (99.993%) (Линде Уралтехгаз, Россия).

Синтез твердых сульфидных электролитов

Синтез твердых сульфидных электролитов осуществляли аналогично [8]. Исходные реагенты Li_2S и P_2S_5 смешивали в молярном соотношении 75 : 25 или 70 : 30, полученную смесь помещали в размольный стакан из нержавеющей стали и добавляли размольные шары в массовом соотношении к образцу 1 : 15. Все приготовления проводили в аргоновом боксе (содержание воды и кислорода ниже 0.01 ppm) (Вилитэк, Россия). Смесь измельчали в планетарной шаровой мельнице WXQM-2 (Tencan, Китай) при 8.65 Гц в течение 22 ч. Затем полученную реакционную смесь спрессовывали в таблетки и отжигали в атмосфере аргона, предварительно осущен-

ного молекулярными ситами, при 260°C в течение 2 ч.

Исследование гидролитической и окислительной устойчивости

Образцы твердых электролитов для гомогенизации предварительно перетирали в агатовой ступке в атмосфере аргона. Навеску образцов (0.3 г) помещали в полипропиленовые бюксы. Высота бюкса 35 мм, диаметр 25 мм. Образцы взвешивали в атмосфере аргонового бокса (содержание воды и кислорода ниже 0.01 ppm) с точностью до 0.0001 г (весы AND GR-202, фирмы AND, Япония). Гомогенизированные образцы помещали ровным слоем на дно бюксов. Толщина слоя твердых электролитов составляла около 1 мм. Бюксы закрывали и выносили из бокса.

Первую партию образцов оставляли в открытом бюксе в аргоновом боксе. Вторую партию образцов экспонировали в открытом бюксе в вытяжном шкафу в комнате с влажностью воздуха порядка 7000 ppm. Третьью партию образцов помещали в перчаточный бокс с сухой воздушной атмосферой (содержание воды в атмосфере ниже 5 ppm) и оставляли в открытых бюксах. Через заданные промежутки времени бюксы с образцами закрывали, заносили в аргоновый перчаточный бокс и взвешивали. После взвешивания образцы снова помещали в исследуемые условия. Эксперименты продолжали до достижения постоянства масс навесок.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов сульфидного электролита характеризовали с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре TDM-20 (Китай) при облучении Cu K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне 2Θ от 10° до 60° в атмосфере воздуха. Шаг сканирования 0.0286°. Время регистрации рентгенограммы составляло 12 мин.

С целью идентификации продуктов окисления твердых сульфидных электролитов рентгенограммы образов регистрировали че-

рез 30 и 60 минут хранения образцов в атмосфере воздуха с влажностью порядка 7000 ppm в камере рентгеновского дифрактометра.

Рентгенограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения QualX [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости изменения массы образцов твердых сульфидных электролитов в атмосфере аргона, сухого воздуха и влажного воздуха. Как и следовало ожидать, в атмосфере аргона масса образцов твердых сульфидных электролитов в течение всего времени исследования не изменялась.

При выдержке в атмосфере сухого воздуха масса образца $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ быстро увеличивалась в течение первых 7 ч примерно на 6% (см. рис. 1, а, б). При продолжении эксперимента масса образца продолжала увеличиваться, но с меньшей скоростью. За 22 ч экспонирования масса образца твердого электролита увеличилась на 13%. Далее масса образца практически не изменялась.

При экспонировании в атмосфере сухого воздуха твердого электролита состава Li_3PS_4 его масса быстро за первые 15 мин увеличилась на 10% и затем практически не изменялась (рис. 1, в, г). Различие в скорости увеличения массы образов $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ и Li_3PS_4 может указывать на различия в их окислительной устойчивости.

При выдержке образцов твердых сульфидных электролитов всех составов в атмосфере влажного воздуха наблюдается существенное увеличение их массы.

Масса образца твердого сульфидного электролита $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (см. рис. 1, а, б) интенсивно увеличивалась в первые 23 ч экспонирования, после чего стабилизировалась. Общее увеличение массы составило 79% от начальной. Масса твердого сульфидного электролита Li_3PS_4 также интенсивно увеличивалась первые 20 ч хранения и, достигнув 146% от исходного значения, стабилизировалась (рис. 1, в, г).

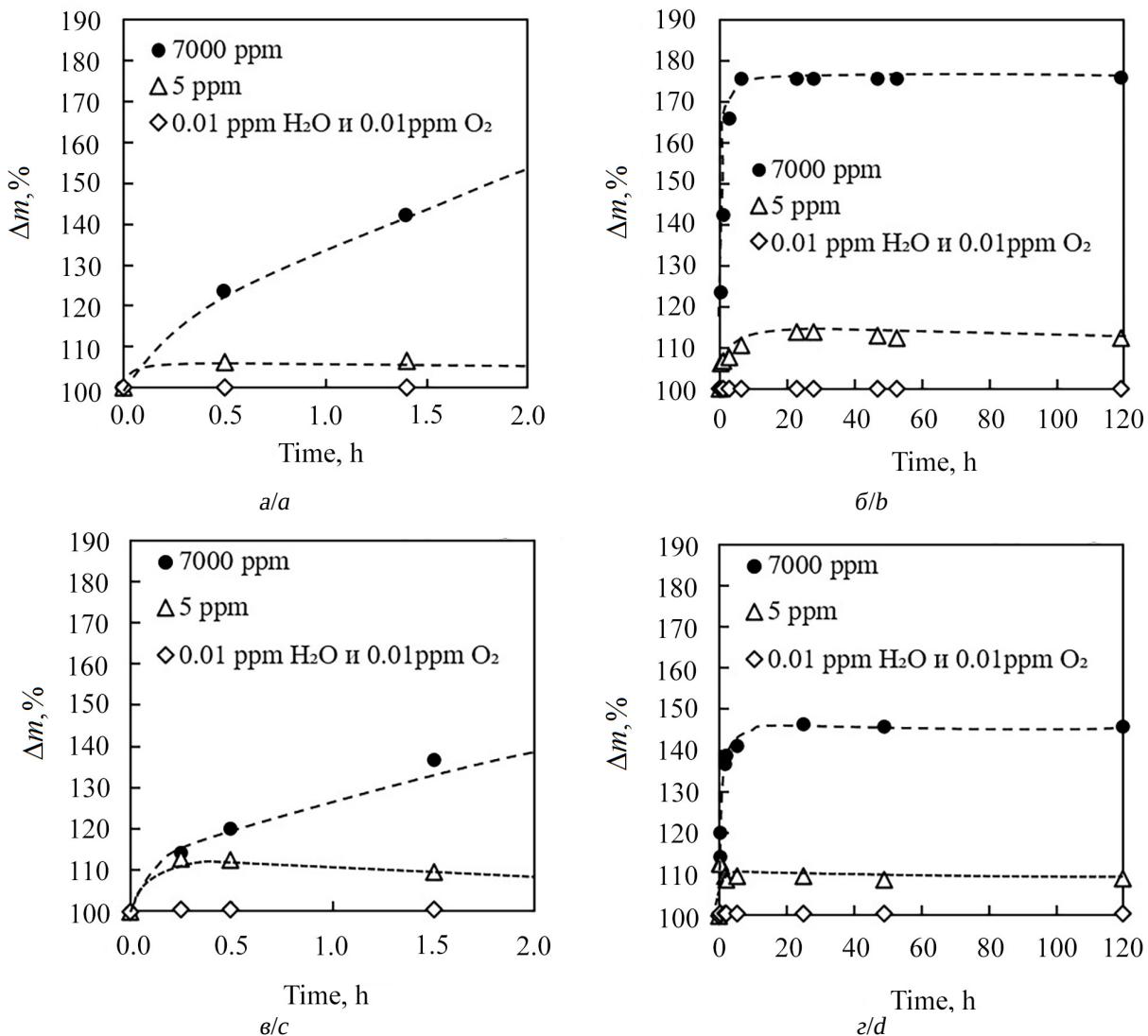


Рис. 1. Изменение массы образцов твердых сульфидных электролитов $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (а, б) и Li_3PS_4 (в, г) при их выдержке в атмосфере аргона (\diamond), сухого (Δ) и влажного (\bullet) воздуха. Во всех случаях температура составляла 23–25°C. В легенде указано содержание воды (в воздухе и аргоне) и кислорода (только в аргоне)

Fig. 1. The change in the mass of sulfide solid electrolyte samples of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (a, b) and Li_3PS_4 (c, d) when exposed to argon (\diamond), dry (Δ) and humid (\bullet) air. In all cases. The temperature was 23–25°C in all the cases. The legend indicates the content of water (in air and argon) and oxygen (only in argon)

Для идентификации продуктов окисительно-гидролитической деструкции твердых сульфидных электролитов были зарегистрированы рентгенограммы сульфидного электролита Li_3PS_4 в герметичной и открытой кюветах в атмосфере влажного воздуха (рис. 2).

На рентгенограмме исходного сульфидного электролита, зарегистрированной в герметичной кювете, предотвращающей контакт с воздухом, наблюдаются характеристичные

полосы пленки (покрывающего материала герметичной кюветы) сульфида лития и сульфидного электролита. Характеристичные полосы пленки расположены в диапазоне $2\Theta = 10\text{--}25^\circ$ и соответствуют аморфной фазе. Дифракционные пики, характерные для сульфида лития, расположены при 2Θ , равным 27.2° и 45.2° , а соответствующие твердому сульфидному электролиту Li_3PS_4 при 31.5° , 32.6° и 53.4° .

На рентгенограмме сульфидного электролита, зарегистрированной в кювете без защитной пленки, наблюдаются только полосы, соответствующие сульфиду лития и сульфидного электролита. Из-за аморфности пента-сульфида фосфора интенсивность его характерных сигналов значительно ниже, что делает их неразличимыми на рентгенограмме [10]. Поэтому, несмотря на то, что при синтезе твердого сульфидного электролита использовали стехиометрическое соотношение исходных реагентов, на рентгенограмме присутствует только сигнал, характерный для сульфида лития.

После экспонирования образца электролита в атмосфере влажного воздуха в течение 30 мин, интенсивность пиков, характерных для сульфида лития и сульфидного электролита, уменьшилась. На рентгенограммах появились полосы, соответствующие сульфату лития (2Θ равно 20.6° и 22.2°). При увеличении времени экспонирования образца суль-

фида до 50 мин в атмосфере влажного воздуха интенсивность характеристических полос Li_2S , Li_3PS_4 и Li_2SO_4 слабо изменяется (см. рис. 2, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами гравиметрии и рентгенофазового анализа изучены основные закономерности окислительной и гидролитической устойчивости твердых сульфидных электролитов при различной влажности воздуха.

Показано, что сульфидный электролит $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ менее устойчив в атмосфере влажного воздуха по сравнению с Li_3PS_4 . Масса сульфидного электролита $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ увеличилась на 80%, а Li_3PS_4 – до 40–50%. В атмосфере сухого воздуха скорость увеличения массы $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ниже, чем Li_3PS_4 .

На основе результатов рентгенофазового анализа установлено, что в атмосфере влажного воздуха продуктом окислительной деструкции Li_3PS_4 является сульфат лития.

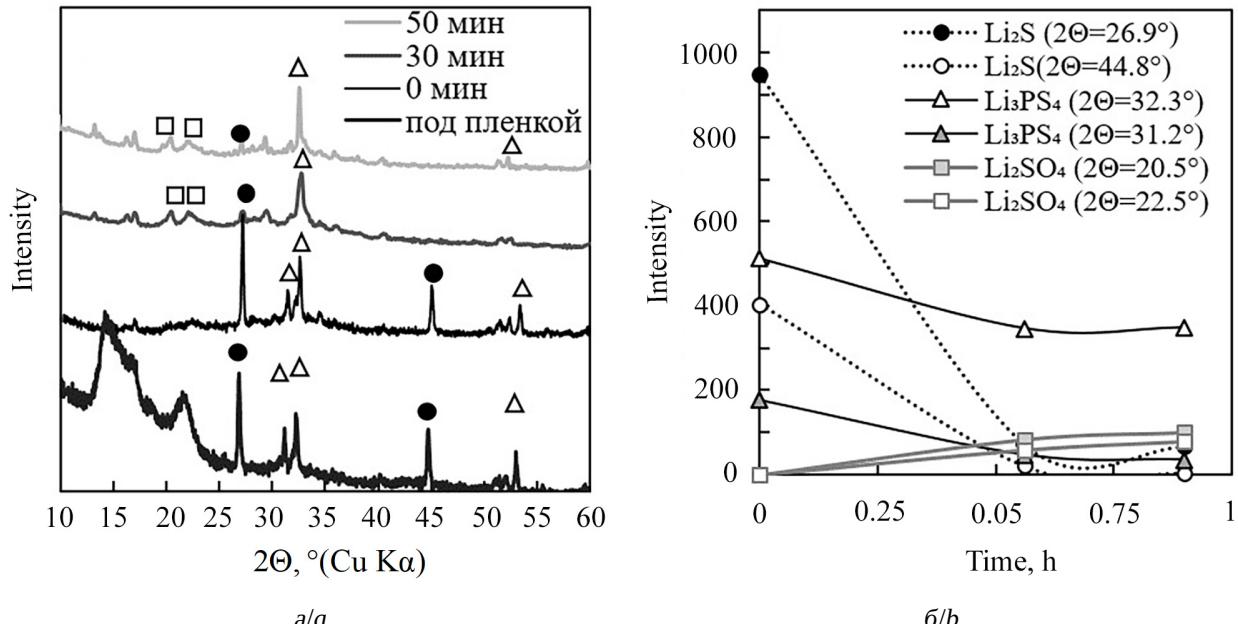


Рис. 2. Изменение рентгенограмм (а) образцов твердого сульфидного электролита Li_3PS_4 и интенсивности (б) основных характеристических пиков при выдержке образца в атмосфере воздуха с содержанием воды около 7000 ppm при температуре 25°C . Обозначение веществ: Δ – твердый сульфидный электролит • – сульфид лития, \square – сульфат лития. Время выдержки указано в легенде

Fig. 2. The change in X-ray diffraction patterns (a) of sulfide solid electrolyte samples of Li_3PS_4 and the intensity (b) of the main characteristic peaks when exposed to the air with water content of about 7000 ppm at the temperature of 25°C . Substance designations: Δ – sulfide solid electrolyte • – lithium sulfide, \square – lithium sulfate. The exposure time is indicated in the legend

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Huang H., Liu C., Liu Z., Wu Y., Liu Y., Fan J., Zhang G., Xiong P., Zhu J. Functional inorganic additives in composite solid-state electrolytes for flexible lithium metal batteries. *Adv. Powder Mater.*, 2024, vol. 3, no. 1, art. 100141. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100141>
2. Frenck L., Sethi G. K., Maslyn J. A., Balsara N. P. Factors That Control the Formation of Dendrites and Other Morphologies on Lithium Metal Anodes. *Front. Energy Res.*, 2019, vol. 7, art. 115. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00115>
3. Yang H., Wu N. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review. *Energy Sci. Eng.*, 2022, vol. 10, iss. 5, pp. 1643–1671. <https://doi.org/10.1002/ese3.1163>
4. Yersak T. A., Zhang Y., Hao F., Cai M. Moisture Stability of Sulfide Solid-State Electrolytes. *Front. Energy Res.*, 2022, vol. 10, art. 882508. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.882508>
5. Li P., Ma Z., Shi J., Han K., Wan Q., Liu Y., Qu X. Recent Advances and Perspectives of Air Stable Sulfide-Based Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Chem. Rec.*, 2022, vol. 22, iss. 10, art. e202200086. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200086>
6. Muramatsu H., Hayashi A., Ohtomo T., Hama S., Tatsumisago M. Structural change of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 182, iss. 1, pp. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.013>
7. Kanazawa K., Yubuchi S., Hotehama C., Otoyama M., Shimono S., Ishibashi H., Kubota Y., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M. Mechanochemical Synthesis and Characterization of Metastable Hexagonal Li_4SnS_4 Solid Electrolyte. *Inorg. Chem.*, 2018, vol. 57, iss. 16, pp. 9925–9930. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01049>
8. Pilyugina Yu. A., Mishinkin V. Y., Kuzmina E. V., Li B. Q., Zhang Q., Kolosnitsyn V. S. The sulfide solid electrolyte synthesized via carbothermal reduction of lithium sulfate for solid-state lithium-sulfur batteries. *Inorg. Chem. Commun.*, 2025, vol. 174, art. 113926. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.113926>
9. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcichio A., Moliternia A., Rizzia R. QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD. *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, vol. 48, iss. 2, pp. 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>
10. Phuc N. H. H., Morikawa K., Mitsuhiro T., Muto H., Matsuda A. Synthesis of plate-like Li_3PS_4 solid electrolyte via liquid-phase shaking for all-solid-state lithium batteries. *Ionics*, 2017, vol. 23, iss. 8, pp. 2061–2067. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2035-8>

Поступила в редакцию 20.01.2025; одобрена после рецензирования 16.04.2025;
принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025
The article was submitted 20.01.2025; approved after reviewing 16.04.2025;
accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025