

Sc、O 共掺杂制备 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 基固态电解质及其电化学性能肖星月^{1,2}, 张 霓¹, 刘高瞻¹, 姚霞银^{1,2}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘 要: $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固态电解质凭借其超高的锂离子电导率及低晶界电阻等特点, 被视为是一种极具应用潜力的电解质材料。然而, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 对湿空气敏感且与锂金属不相容的特性阻碍了其在全固态锂电池中的应用。本工作通过 Sc、O 共掺杂制备出一种室温离子电导率达 $5.85 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 固态电解质, 其中硬碱 O 对 S 的取代, 使其表现出高的湿空气耐受性。基于 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 的对称锂电池的极限电流密度由 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升至 $2.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。 $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ 全固态锂电池在 1 C 条件下表现出 $95.98 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电比容量, 循环 500 次后容量保持率为 81.7%。

关键词: 锂锆磷硫; 硫化物固态电解质; 湿空气稳定性; 全固态锂电池

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1405-09

网络出版时间: 2025-05-18



全固态锂电池使用不易燃烧的固态电解质与锂金属负极, 兼具高安全性和高能量密度, 有望满足电动汽车与大规模储能的需求^[1]。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固态电解质, 具有与有机电解液相当的离子电导率($1.2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[2], 同时通过冷压的方法能够实现其与电极的优异界面接触。然而, 与空气中的水蒸气和锂金属的高反应活性是阻碍 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 应用于全固态锂电池的难题^[3-5]。

硫化物电解质通常对空气中的水不稳定^[6-7], 基于软硬酸碱理论, PS_4 四面体中的硬酸 P 遇水后倾向于与硬碱 O 形成 P—O 键, 软碱 S 解离后易形成 S—H 键, 生成有毒的硫化氢(H_2S)气体, 结构变化导致离子电导率降低^[3]。元素取代、掺杂是调节固态电解质本征特性的有效方法^[5, 7]。引入软酸、减少 P 含量可以改善硫化物电解质对湿空气的稳定性^[7-10]。如 Wang 等开发出一种 $\text{Li}_4\text{Cu}_8\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 使用软酸 Cu 与 S 形成强共价键, 取代 P 构建更稳定的 Cu—Ge—S 框架, 从而在湿空气和水中具有优异的稳定性^[11]。Liang 等制备的 $\text{Li}_{10}\text{Ge}(\text{Sb}_x\text{P}_{1-x})_2\text{S}_{12}$ 固态电解质在湿空气暴露 24 h 后的离子电导率保持率高达

82%~95%^[12]。S 位掺杂也能显著提升 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的湿空气稳定性。如 Nachimuthu 等通过第一性原理计算研究表明 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的 Se 掺杂可以抑制水的吸附和 O—H 在其表面的解离, 从而减少 H_2S 的产生^[13]。Zhang 等提出了一种固态电解质的氟化策略, 通过均相掺杂 SnF_2 引入高电负性的 F 元素, 制备的 $\text{Li}_{9.98}\text{Ge}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{P}_2\text{S}_{11.98}\text{F}_{0.02}$ 具有更疏水的表面^[14]。Wang 等对 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 进行 Nb 和 O 共掺杂, 并表明 O 原子可以与 P 形成 P—O 强键合从而提升湿空气稳定性^[15]。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 与锂金属的反应生成固态电解质界面相, 导致非活性锂的生成, 同时 Ge 的还原会促进电子传导, 造成 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 不断分解和锂的不均匀沉积, 带来极大的界面阻抗, 严重阻碍了 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 在全固态电池中的实际应用^[16-19]。优化固态电解质的组成和结构是改善界面问题的重要方法^[1, 16]。Zhao 等在 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 中引入 Sb 和卤素 Cl 元素, 合成的 $\text{Li}_{9.88}\text{GeP}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{S}_{11.88}\text{Cl}_{0.12}$ 表现出显著提升的锂金属稳定性, 这主要得益于在界面处生成的 LiCl 钝化层能有效避免副反应的发生^[20]。

收稿日期: 2024-12-25。 修订日期: 2025-02-22。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3807700); 国家自然科学基金(22309194, 52372244)及中国科学院青年创新促进会项目(Y2021080)。

第一作者: 肖星月(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 姚霞银(1982—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-12-25. Revised date: 2025-02-22.

First author: XIAO Xingyue (2000—), female, Mater candidate.

E-mail: xiaoxingyue@nimte.ac.cn

Correspondent author: YAO Xiayin (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yaoxy@nimte.ac.cn

Sun 等使用 O 部分取代 S, 通过循环伏安法在 $-0.5 \sim 10.0$ V 内对 $\text{Li} | \text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ ($x=0.3, 0.6$) $| \text{Au}$ 电池进行电位扫描, 没有观察到显著的电解质分解, 基于 $\text{LNO}@\text{LCO} | \text{Li}$ 组装的全电池的循环性能随 x 的增大而提升, 表明 O 的掺杂可能有助于抑制 Ge 的还原^[21]。Wang 等在 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_{1.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_{11.25}\text{O}_{0.75}$ 离子电导率为 $1.18 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在 30%~40%湿度的空气中具有改善的空气稳定性, 其锂|锂对称电池在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下恒流循环 622 h 后过电势仅为 63 mV, 表明 Sb 和 O 掺杂抑制了固态电解质与锂金属的副反应^[22]。显然, 多元素共掺杂有利于实现高锂离子电导率 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 基固态电解质稳定性的提升。然而, 过量 O 元素的掺杂会带来一定程度上离子电导率的降低, 这是由于晶格体积的轻微收缩以及 Li 离子与 O 原子之间的静电吸引力^[21], 而稀土元素 (Sc、Y、Ln) 离子半径较大, 其掺杂可以扩大晶胞体积, 且异价稀土离子带来的电荷补偿可以增加结构中的锂浓度, 使得载流子增多, 从而获得较高的锂离子电导率, 抑制 O 掺杂带来的负面效应^[23–24]。

本工作通过高温固相烧结制备了 Sc、O 共掺杂的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固态电解质。所制备的 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 固态电解质粉体在室温下的离子电导率高达 $5.85 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电子电导率为 $1.65 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 固态电解质在湿空气中表现出显著提升的稳定性和对锂金属的相容性。将 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 作为固态电解质, LiCoO_2 作为正极、锂作为负极, 组装全固态锂电池, 探究其在全固态锂电池中的电化学性能。

1 实验

1.1 原料

硫化锂 (Li_2S , 99.9%, 质量分数, Alfa Aesar), 五硫化二磷 (P_2S_5 , 99.9%, Aladdin), 二硫化锗 (GeS_2 , 99.9%, Alfa Aesar), 氧化钪 (Sc_2O_3 , 99.9%, Macklin); 金属锂 (Li, 电池级)

1.2 固态电解质的制备

对于制备 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固态电解质, 按照化学计量比 (5:1:1) 分别称取 Li_2S 、 P_2S_5 和 GeS_2 放入玛瑙球磨罐中, 以 200 r/min 的转速混合 12 h, 得到 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 前驱体粉末。之后, 将前驱体粉末放入马弗炉中, 在 620 °C 烧结 6 h。待样品冷却至室温后, 在玛瑙研钵中研磨, 得到均匀的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 粉末。

对于 $\text{Li}_{10+0.5x}\text{Ge}_{1-x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_{12-1.5x}\text{O}_{1.5x}$ ($x=4\%$ 、8%、12%、16%, 摩尔分数) 固态电解质的制备, 采用上述相同的制备方法, 其中 Sc_2O_3 用作掺杂剂。

1.3 结构物性及电化学性能表征

用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析电解质的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 测试范围: $10^\circ \sim 80^\circ$ 。用 Renishaw inVia Reflex 型共聚焦显微拉曼光谱仪分析电解质的结构组成, 使用 532 nm 波长的激发光源。用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, S-4800, Hitachi) 表征电解质的表面形貌和元素分布。将所制备的固态电解质材料放入密封的玻璃罐中, 并充满相对湿度为 40% 左右的湿空气, 使用 H_2S 气体探测器 (Riken Keiki Co., GX-2009) 探测样品的 H_2S 释放量, 每 5 min 记录 1 次 H_2S 浓度。用电化学工作站 (Solartron 1470E) 在 1 MHz~10 Hz 的频率范围内、偏压为 10 mV 的条件下测试交流阻抗。将固态电解质粉末在 360 MPa 的压力下压成直径 10 mm、厚度约 1 mm 的薄片后, 碳片作为阻塞电极, 由交流阻抗谱测定固态电解质的离子电导率, 离子电导率 σ 由公式 $\sigma = l/(R \times A)$ 计算, 其中: l 为固态电解质片厚度; R 为测得的交流阻抗值; A 为固态电解质片面积。采用变温交流阻抗测试确定固态电解质的活化能, 温度范围设置为 $-20 \sim 80$ °C, 保温 2 h 后对固态电解质材料进行对应温度下的交流阻抗测试。采用直流极化方法测定固态电解质的电子电导率, 偏压设置为 0.5 V, 极化时间为 1 h。

1.4 全固态锂电池的组装及电池性能测试

使用电池测试系统 (Land-CT2001A, 武汉蓝博测试设备有限公司) 在一定的电流密度下测试锂|锂对称电池的循环性能, 评估固态电解质对锂稳定性。固态电解质粉末按照上述方式压成片后, 两边放上锂箔 ($\phi=10$ mm, 厚度 200 μm), 组装成锂|锂对称电池。使用电池测试系统 Land-CT2001A 对全固态电池进行充放电测试。为了组装全固态电池, 将 LiCoO_2 和固态电解质粉末按照 70:30 的质量比混合得到复合正极, 再将复合正极均匀地铺在电解质片的一侧, 在 360 MPa 的压力下压制后, 用锂箔作为负极放在电解质片的另一侧组装全固态电池, 充放电测试在室温下、3.0~4.2 V 的电压范围内进行。

2 结果与讨论

2.1 固态电解质的结构物性及形貌分析

图 1a 为 $\text{Li}_{10+0.5x}\text{Ge}_{1-x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_{12-1.5x}\text{O}_{1.5x}$ ($x=0, 4\%$ 、

8%、12%、16%)样品的 XRD 谱。所有掺杂样品的 XRD 衍射峰均保持了原有的四方相 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 结构。在 29.7° 处的衍射峰对应 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的(203)晶面^[25], 对于 $0 \leq x \leq 8\%$ 的样品, 该衍射峰随 Sc_2O_3 掺杂浓度的增大会逐渐向低角度移动, 这是由于引入的 Sc^{3+} 的离子半径($0.72 \text{ \AA}$)大于 Ge^{4+} ($0.67 \text{ \AA}$)而导致的晶胞体积膨胀^[26-27]。但当掺杂浓度 $x > 8\%$ 后, XRD 谱会有未掺入的 Sc_2O_3 的杂峰出现, 同时该衍射峰会向高角度移动, 表明最佳掺杂浓度为 $x=8\%$ 。此外, Raman 谱显示所有掺杂样品在 384 cm^{-1} 存在 GeS_4 四面体结构的特征峰, 且峰强随掺杂浓度 x

的增加而减弱(见图 1b)^[28]。XRD 和 Raman 谱表明了 Sc 与 O 元素被成功地引入到了 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的晶格结构中。

采用 SEM 对最优掺杂样品 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 的颗粒形貌和元素分布进行表征。如图 2a 所示, $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 固态电解质粉末为不规则的颗粒状, 粒径在 600 nm 左右。图 2b 的元素分布谱显示了 Ge、P、S、Sc 和 O 元素在颗粒中均匀分布, 进一步表明了 Sc_2O_3 掺进了 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的晶格体系, 而不是简单地物理混合。

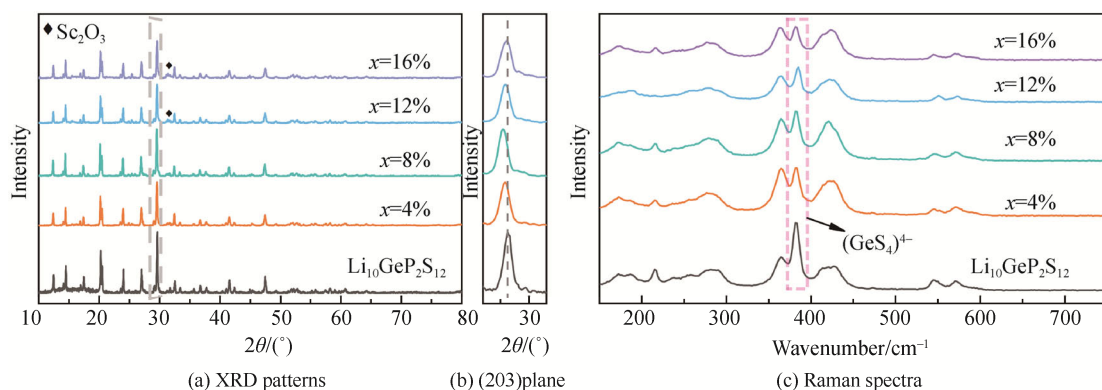
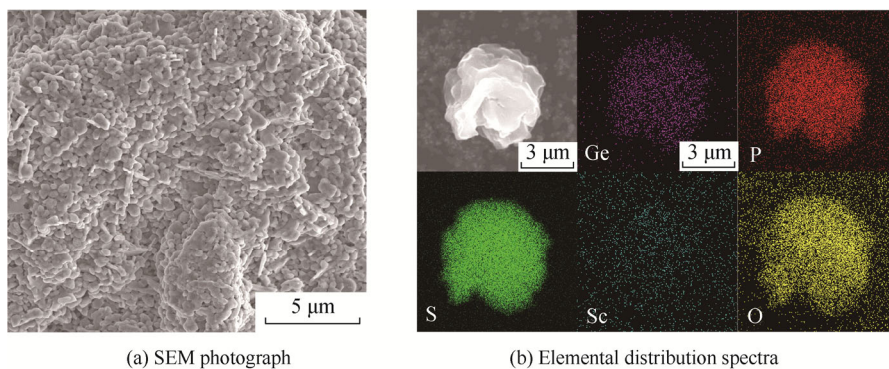


图 1 $\text{Li}_{10+0.5x}\text{Ge}_{1-x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_{12-1.5x}\text{O}_{1.5x}$ 的 XRD 谱和 Raman 谱

Fig. 1 XRD patterns and Raman spectra of $\text{Li}_{10+0.5x}\text{Ge}_{1-x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_{12-1.5x}\text{O}_{1.5x}$



(a) SEM photograph

(b) Elemental distribution spectra

图 2 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 粉末的 SEM 照片和元素分布

Fig. 2 SEM images and elemental mapping of $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$

2.2 固态电解质的电化学性能

图 3a 为不同 Sc_2O_3 掺杂量的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 在不同温度下烧结得到的离子电导率。在 620°C 烧结制备的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的电导率在 25°C 测量为 $6.11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 当掺杂浓度 x 为 4%、8%、12%、16% 时, 相应的离子电导率分别为 5.62 、 5.85 、 $5.78 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $5.32 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。掺杂后的样品仍保持了较高的室温离子电导率, 当掺杂浓度 x 大于 8% 时, 样品的离子电

导率随掺杂浓度增加而逐步下降, 这是由于掺杂过量导致不稳定的晶格结构, 且产生 Sc_2O_3 的杂相, 阻碍了锂离子的迁移^[29]。如图 3b 所示, 与近期报道过的掺杂 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 基硫化物固态电解质相比, $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 具有较高的离子电导率。此外, 图 3c 中的直流极化测试表明掺杂后的 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 电子电导率较 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 明显降低, 其值由初始的 $2.93 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降低至

$1.65 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。另外, 由 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 固态电解质在不同温度下的阻抗计算出离子电导

率, 取对数后与温度的倒数作图, 通过 Arrhenius 公式计算出其活化能仅为 0.20 eV (见图 3d)。

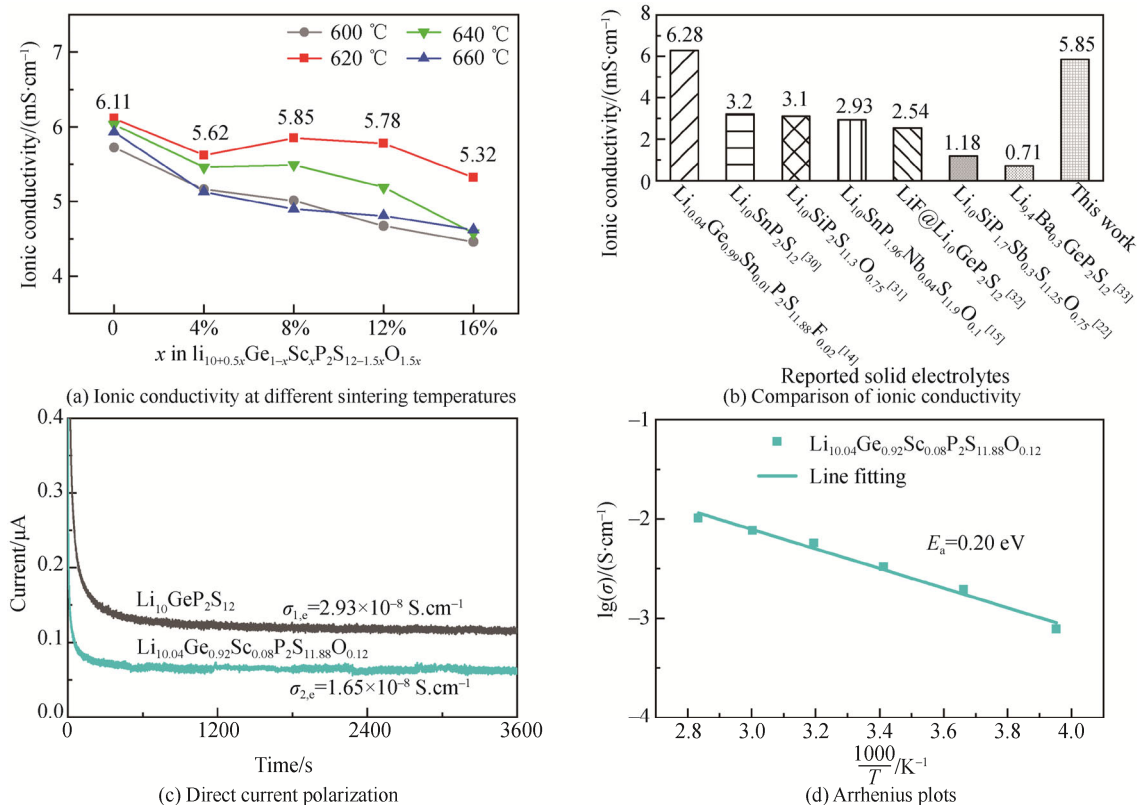


图 3 $\text{Li}_{10+0.5x}\text{Ge}_{1-x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_{12-1.5x}\text{O}_{1.5x}$ 的离子电导率、同类工作对比以及 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 的直流极化曲线和 Arrhenius 曲线
Fig. 3 Ionic conductivity of $\text{Li}_{10+0.5x}\text{Ge}_{1-x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_{12-1.5x}\text{O}_{1.5x}$, comparison with relevant works, direct current polarization and Arrhenius plots of $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$

2.3 固态电解质的稳定性

2.3.1 湿空气稳定性 通过测量在相对空气湿度约为 40% 的密闭环境中的 H_2S 的释放量来评估硫化物固态电解质的湿空气稳定性。如图 4a 所示, $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 在湿空气下暴露 50 min 后, H_2S 释放总量达到最大值, 为 $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。而 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 则持续与空气中的 H_2O 反应, 在 2 h 内共产生 H_2S 气体量为 $0.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。XRD 测试结果显示, $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 在湿度为 40% 的空气中暴露 30 min 后仍保持原有的结构, 无任何杂峰出现 (见图 4b)。由图 4c 可见, 在湿空气中暴露 30 min 后 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 的离子电导率保持在 $1.21 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 在暴露相同时间后的离子电导率降至 $0.29 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此外, 对在湿空气中暴露 30 min 后的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 在不同温度下进行退火, 结果表明, 暴露后的 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 在 620°C 退火后离子电导率可以恢复到暴露前的 70.77%, 而暴露后的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 在退火前后离子电导率几乎不变。这可归因于 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$

中硬碱 O 部分取代 S 后, 易与硬酸 P 生成键能更强的 P—O 键, 抑制了 PS_4 四面体中 P 与 H_2O 的反应^[15], 而 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 在湿空气中暴露后, 严重的水解反应破坏了其结构。

2.3.2 固态电解质的对锂稳定性 为研究 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 与锂金属的相容性, 在逐步递进增加的电流密度下, 对使用 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 固态电解质材料组装的锂|锂对称电池进行了恒流循环测试。如图 5a 所示, 当电流密度达到 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Li} | \text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} | \text{Li}$ 电池电压达到了截止电压 5.0 V, 而 Sc 和 O 的引入使得 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的极限电流密度提升至 $2.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。图 5b 为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下锂|锂对称电池恒流长循环测试的电压曲线。Li | $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ 对称电池能稳定循环 800 h 且电池的极化电压保持在 $\pm 0.5 \text{ V}$, 而 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 基的对称锂电池在循环 240 h 后电压已快速增大至截止电压 5.0 V。图 5c 为上述 2 种锂|锂对称电池在恒流循环前后的阻抗变化。Li | $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} | \text{Li}$ 在循环后电池阻抗由 51.58Ω 急剧

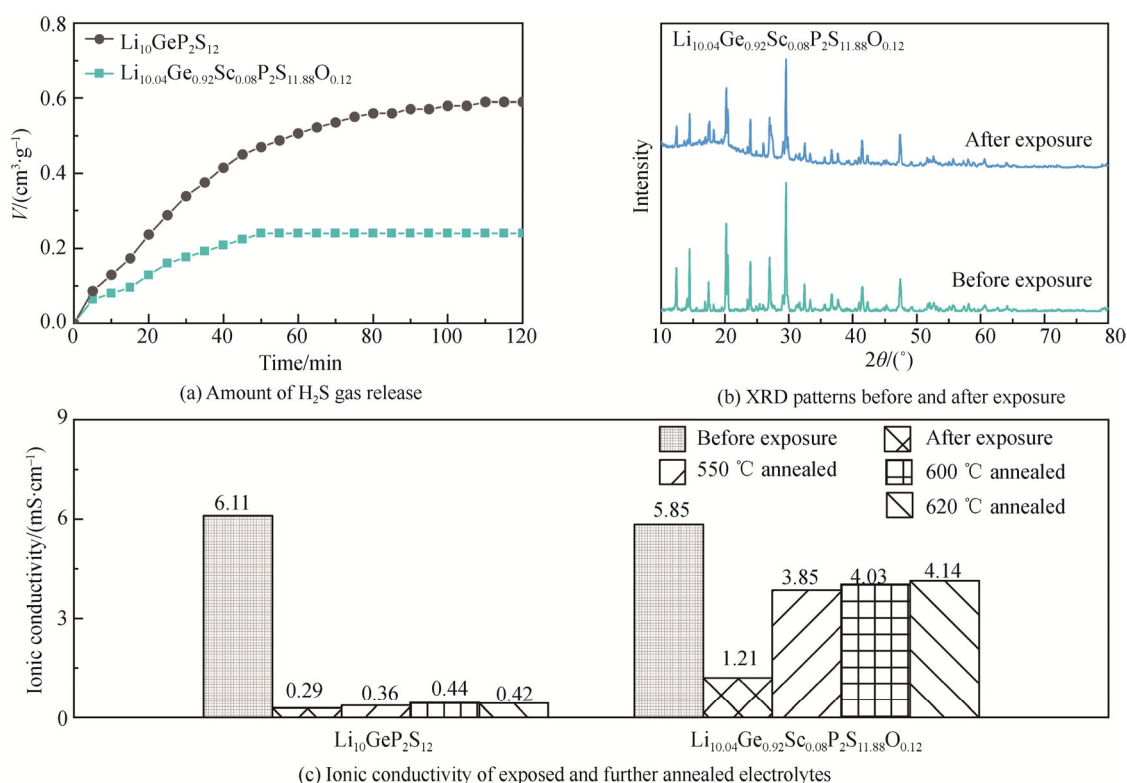


图 4 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 的湿空气稳定性
Fig. 4 Moisture stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$

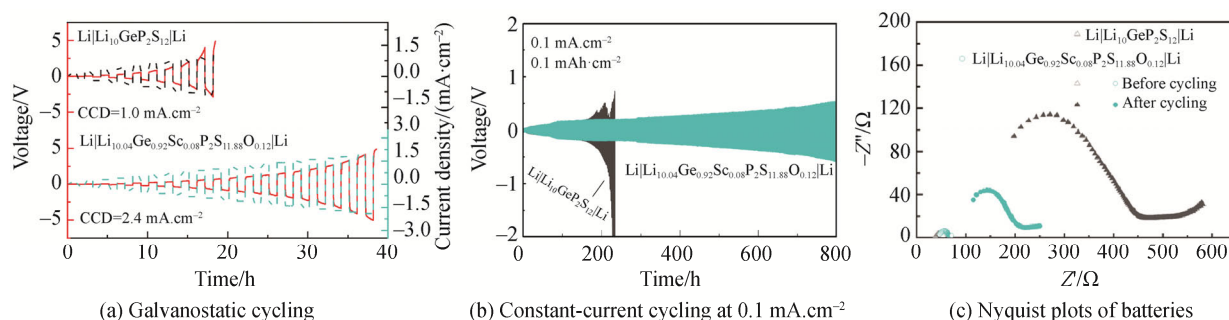


图 5 $\text{Li} | \text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} | \text{Li}$ 和 $\text{Li} | \text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ 的恒流循环曲线及循环前后的阻抗谱
Fig. 5 Galvanostatic cycling of $\text{Li} | \text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} | \text{Li}$ and $\text{Li} | \text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ and impedance spectra before and after cycling

增大至 404.25Ω , 这归咎于 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 会在与锂金属接触的界面处发生反应, 形成离子-电子混合界面相, 界面相的累积使得电池的界面阻抗不断增大^[16,18]。而 $\text{Li} | \text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ 在循环 800 h 后, 其电池阻抗变化较小, 仅增大至 192.39Ω , 表明 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 与锂金属间的界面反应得到抑制, 促使 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ 形成了更稳定的界面层, 这是由于 O 掺杂使得界面层中生成绝缘相, 降低界面处的电子电导, 防止电子积累, 同时 $\text{Li}(-3.04 \text{ V})$ 具有低于 $\text{Sc}(-2.07 \text{ V})$ 的还原电位, Sc 会在界面处诱导锂的均匀沉积^[29,34]。

2.4 全固态锂电池的电化学性能

为探究 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 基全固态锂电池的电化学性能, 使用 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 作为固态电解质组装了全固态电池, 并将其在不同倍率下进行充放电性能测试。如图 6a~图 6c 所示, $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} | \text{Li}$ 全固态电池在 0.1 C 下循环 8 圈后, 放电比容量降至 $50.18 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率仅有 38.9%, 在充放电 44 圈后, 其比容量已降至 $1.47 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 电池阻抗增大至 $4.7 \text{ k}\Omega$ 。相反, $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ 全固态锂电池在 0.1 C 条件下的初始放电可逆容量为

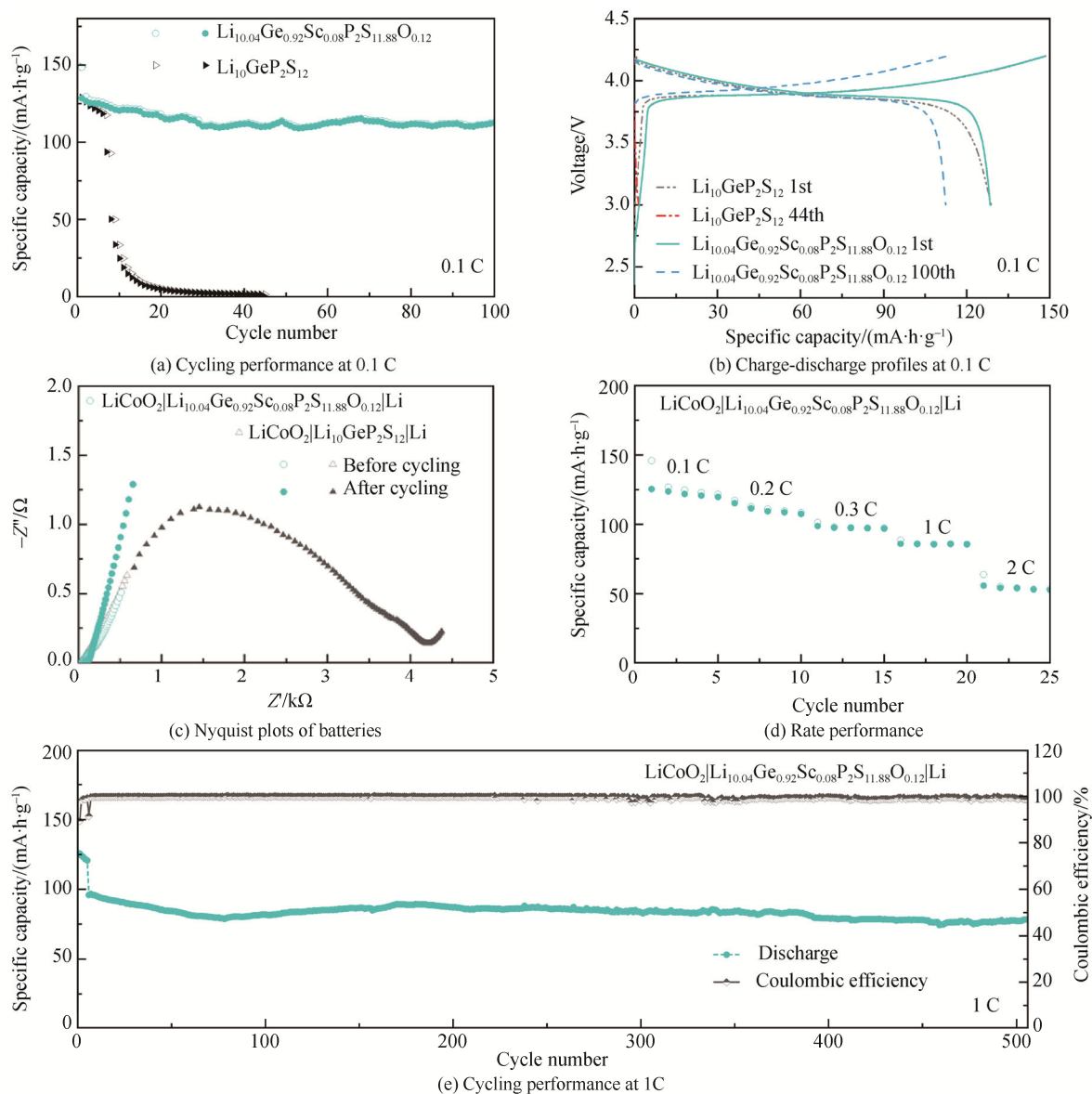


图6 $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} | \text{Li}$ 和 $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ 的长循环和倍率性能
Fig. 6 Long-term cycling and rate performance of $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12} | \text{Li}$ and $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$

128.45 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 库伦效率达 86.5%, 在循环 100 圈后, 放电比容量保持在 112.39 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 具有 87.5% 的高容量保持率, 且其循环后电池阻抗仅由 47.38 Ω 仅增至 136.61 Ω , 表明掺杂后电解质与锂金属的兼容性得到明显改善。同时, $\text{LiCoO}_2 | \text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12} | \text{Li}$ 全固态电池也具有好的倍率性能(见图 6d), 在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 C 下的可逆放电比容量分别为 125.26、115.24、98.76、85.90 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 55.68 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 6e 为基于 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 的全固态电池经过 5 次 0.1 C 倍率的充放电活化后在 1 C 条件下的长循环性能, 其首次放电比容量为 95.98 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且稳定循环 500 次后, 容量保持率为 81.7%。显然, Sc

和 O 共掺杂的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 具有优异的对锂稳定性, 能显著提升 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 基全固态电池的循环性能。

3 结论

通过 Sc 和 O 共掺杂, 成功制备出了具有高空气稳定性且对锂金属具有较好相容性的 $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 固态电解质, 其室温条件下的粉末冷压离子电导率为 5.85 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在湿空气中暴露 30 min 后, $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 的离子电导率为 1.21 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 比 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的数值高出 1 个数量级。同时, $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ 固态电解质的极限电流密度由 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的 1.0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升至 2.4 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。基于此, 锂|锂对称电池在

$0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下能稳定循环 800 h, 且极化电压维持在 $\pm 0.5\text{ V}$ 。基于 LiCoO_2 | 锂金属电极组装的全固态电池表现出优异的循环稳定性和倍率性能, 其在 0.1 C 下的初始放电比容量为 $128.45\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 圈后容量保持率为 87.5%; 在 1 C 条件下循环 500 圈后容量保持率为 81.7%。

参考文献:

- LIANG F, SUN Y L, YUAN Y F, et al. Designing inorganic electrolytes for solid-state Li-ion batteries: A perspective of LGPS and garnet[J]. *Mater Today*, 2021, 50: 418–441.
- KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor[J]. *Nat Mater*, 2011, 10(9): 682–686.
- WU J H, LIU S F, HAN F D, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(6): e2000751.
- MINKIEWICZ J, JONES G M, GHANIZADEH S, et al. Large-scale manufacturing of solid-state electrolytes: Challenges, progress, and prospects[J]. *Open Ceram*, 2023, 16: 100497.
- BAI X T, YU T W, REN Z M, et al. Key issues and emerging trends in sulfide all solid state lithium battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 527–549.
- RANDREMA X, LETEYI MFIBAN I, SOLER M, et al. Towards a practical use of sulfide solid electrolytes in solid-state batteries: Impact of dry room exposure on H_2S release and material properties[J]. *Batter Supercaps*, 2024, 7(1): e202300380.
- LU P S, WU D X, CHEN L Q, et al. Air stability of solid-state sulfide batteries and electrolytes[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2022, 5(3): 3.
- SAHU G, LIN Z, LI J C, et al. Air-stable, high-conduction solid electrolytes of arsenic-substituted Li_4SnS_4 [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(3): 1053–1058.
- LIU H, ZHU Q S, LIANG Y H, et al. Versatility of Sb-doping enabling argyrodite electrolyte with superior moisture stability and Li metal compatibility towards practical all-solid-state Li metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2023, 462: 142183.
- WANG Q T, LIU D X, MA X F, et al. Sb-doped $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -type electrolyte $\text{Li}_{10}\text{SnP}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_{12}$ with enhanced ionic conductivity and lower lithium-ion migration barrier[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 627: 1039–1046.
- WANG Y Q, LÜ X J, ZHENG C, et al. Chemistry design towards a stable sulfide-based superionic conductor $\text{Li}_4\text{Cu}_8\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(23): 7673–7677.
- LIANG J W, CHEN N, LI X N, et al. $\text{Li}_{10}\text{Ge}(\text{P}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{S}_{12}$ lithium-ion conductors with enhanced atmospheric stability[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(6): 2664–2672.
- NACHIMUTHU S, CHENG H J, LAI H J, et al. First-principles study on selenium-doped $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte: Effects of doping on moisture stability and Li-ion transport properties[J]. *Mater Today Chem*, 2022, 26: 101223.
- ZHANG N N, HE Q S, ZHANG L, et al. Homogeneous fluorine doping toward highly conductive and stable $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(36): e2408903.
- WANG Q T, LIU Q. Enhancement of ionic conductivity and air stability by co-doping $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ with Nb and O[J]. *J Energy Storage*, 2024, 104: 114505.
- LIANG Y H, LIU H, WANG G X, et al. Challenges, interface engineering, and processing strategies toward practical sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *InfoMat*, 2022, 4(5): e12292.
- LIU H, LIANG Y H, WANG C, et al. Priority and prospect of sulfide-based solid-electrolyte membrane[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(50): e2206013.
- LIANG Z T, XIANG Y X, WANG K J, et al. Understanding the failure process of sulfide-based all-solid-state lithium batteries via operando nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 259.
- CHIEN P H, FENG X Y, TANG M X, et al. Li distribution heterogeneity in solid electrolyte $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ upon electrochemical cycling probed by ^7Li MRI[J]. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(8): 1990–1998.
- ZHAO X L, XIANG P, WU J H, et al. Toluene tolerated $\text{Li}_{9.88}\text{GeP}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{S}_{11.88}\text{Cl}_{0.12}$ solid electrolyte toward ultrathin membranes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(1): 227–234.
- SUN Y L, 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.
- WANG Q T, ZHANG P, DU P F, et al. Sb and O co-doping in $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ to reduce orthorhombic phase content and improve electrochemical performance[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1010: 178055.
- KATO Y, SAITO R, SAKANO M, et al. Synthesis, structure and lithium ionic conductivity of solid solutions of $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x)\text{P}_2\text{S}_{12}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$)[J]. *J Power Sources*, 2014, 271: 60–64.
- 林碧霞, 林小燕, 邢震宇. 稀土元素掺杂锂离子固态电解质的研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2021, 39(5): 682–697.
- LIN Bixia, LIN Xiaoyan, XING Zhenyu. J Chin Soc Rare Earths (in Chinese), 2021, 39(5): 682–697.
- 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.
- NIKODIMOS Y, TSAI M C, ABRHA L H, et al. Al–Sc dual-doped $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_{3-x}$ NASICON-type solid electrolyte with improved ionic conductivity[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(22): 11302–11313.
- RAN L B, BAKTASH A, LI M, et al. Sc, Ge co-doping NASICON boosts solid-state sodium ion batteries' performance[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 40: 282–291.
- KIM K, PARK J, JEONG G, et al. Rational design of a composite electrode to realize a high-performance all-solid-state battery[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(12): 2637–2643.
- JIANG Z, LIANG T B, LIU Y, et al. Improved ionic conductivity and Li dendrite suppression capability toward $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ -based solid electrolytes triggered by Nb and O cosubstitution[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(49): 54662–54670.
- SUN Y, YAN W N, AN L, et al. A facile strategy to improve the electrochemical stability of a lithium ion conducting $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte[J]. *Solid State Ion*, 2017, 301: 59–63.
- YI J G, CHEN L, LIU Y C, et al. High capacity and superior cyclic performances of all-solid-state lithium-sulfur batteries enabled by a high-conductivity $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(40): 36774–36781.
- KIM K H, MARTIN S W. Structures and properties of oxygen-substituted $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12-x}\text{O}_x$ solid-state electrolytes[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(11): 3984–3991.

- [33] JIN Y M, HE Q S, LIU G Z, et al. Fluorinated $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ enables stable all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(19): 2211047.
- [34] SUBRAMANIAN Y, RAJAGOPAL R, KANG S, et al. Superior lithium

dendrite suppression and air stability of dual Sc and O substituted Li-argyrodites and their enhanced cyclability in Li-batteries[J]. *J Energy Storage*, 2023, 68: 107715.

Sc and O Co-Doped $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Based Solid Electrolytes and Their Electrochemical Properties in All-Solid-State Lithium Batteries

XIAO Xingyue^{1,2}, ZHANG Ni¹, LIU Gaozhan¹, YAO Xiayin^{1,2}

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended abstract

Introduction $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte is regarded as a promising candidate for all-solid-state lithium batteries due to its ultra-high ionic conductivity and low grain boundary resistance. However, its instability against moisture and incompatibility with lithium metal impede its application. Elemental substitution or doping is commonly employed to improve the overall properties of solid electrolytes. Based on hard-soft acid-base theory, partially substituting S with O can form a more stable structure, thereby inhibiting hydrolysis and structural damage upon exposure to moist air. However, excessive O doping causes a reduction of ionic conductivity. The introduction of rare-earth elements, such as scandium (Sc) with larger ionic radius, can enlarge the lattice volume and mitigate the adverse effects of O doping. Meanwhile, Sc-containing compounds generated in the interface between solid electrolyte and lithium metal is beneficial to suppress the interfacial side reactions. In this work, Sc and O co-doped $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -based electrolytes were synthesized. The moisture stability, interface between the electrolyte and lithium metal and electrochemical performances of all-solid-state lithium batteries were significantly improved.

Methods $\text{Li}_{10+0.5x}\text{Ge}_{1-x}\text{Sc}_x\text{P}_2\text{S}_{12-1.5x}\text{O}_{1.5x}$ ($x=0, 4\%, 8\%, 12\%, 16\%$, in mole) solid electrolytes were prepared by ball-milling and subsequent high-temperature sintering. The structure of obtained solid electrolytes was analyzed by a model AXS D8 Advance X-ray diffractometer (Bruker Co., Germany) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation in the angular range of 10° – 80° . The Raman spectra were recorded by a model inVia-reflex Raman spectrophotometer (Renishaw Co., UK) with an excitation wavelength of 532 nm. The morphology and elemental distribution of the solid electrolyte particles were determined by a model Regulus-8230 scanning electron microscope (SEM, Hitachi Co., Japan) with an energy-dispersive X-ray spectroscopy. The ionic conductivity of the solid electrolytes was measured by an electrochemical impedance spectroscopy and the electronic conductivity was tested through direct current polarization at 0.5 V by a model 1470E electrochemical workstation (Solartron Co., UK). The air stability of the solid electrolytes was evaluated through the amount of H_2S gas released in a confined environment with approximately 40% relative humidity by a model GX-2009 H_2S gas sensor (Riken Keiki Co., Ltd., Japan).

Symmetric batteries were fabricated with two lithium foils attached to both sides of the pelletized solid electrolytes. The critical current density was conducted through galvanostatic cycling at step-increased current densities using a model Land-CT2001A battery test system (Wuhan Rambo Testing Equipment Co., Ltd., China). To assemble $\text{LiCoO}_2 \perp$ solid electrolyte/Li all-solid state lithium batteries, composite cathode was prepared by mixing LiCoO_2 and the electrolyte powder in a mass ratio of 70:30. The composite cathode was spread on to one side of the solid electrolyte tablet uniformly and pressed at 360 MPa. The lithium foil was placed on the another side of solid electrolyte to serve as an anode. The charge and discharge measurements of all-solid-state batteries were conducted at room temperature in a voltage range of 3.0–4.2 V using a model Land-CT2001A battery test system.

Results and discussion Sc and O co-doped $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolytes are synthesized through ball-milling and subsequent high-temperature sintering at 620°C . The XRD patterns and Raman spectra indicate that the optimal doping concentration is 8%, at which the lattice volume is enlarged and no heterogeneous phase is detected. The ionic conductivity of optimized $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ solid electrolytes sintered at 620°C has a high ionic conductivity of $5.85\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. In addition, it also exhibits a decreased electronic conductivity from $2.93\times 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $1.65\times 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ with a low activation energy of 0.20 eV. After 120-min exposure in a confined environment with a relative humidity of approximately 40%, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ undergoes irreversible hydrolysis and releases $0.59\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ of H_2S gas. In contrast, $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ produces only $0.24\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ of H_2S gas under the same conditions and retains an ionic conductivity of $1.21\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, which is one order of magnitude greater than that of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Annealing can restore up to 70.77% of its original ionic conductivity, which is attributed to Sc and O doping that forms a more stable structure, thereby inhibiting the hydrolysis reaction.

$\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ -based symmetric cell achieves a significant increase in critical current density from $1.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ to

$2.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. After undergoing constant-current cycling for 800 h at a current density of $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the polarization voltage of $\text{Li}\backslash\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}\backslash\text{Li}$ maintains at $\pm 0.5 \text{ V}$, demonstrating an effective suppression of the side reaction between electrolyte and lithium metal. $\text{LiCoO}_2\backslash\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}\backslash\text{Li}$ all-solid-state lithium battery exhibits superior cycling stability and rate performance, with an initial discharge capacity of $128.45 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and a capacity retention of 87.5% after 100 cycles at 0.1 C. Furthermore, the capacity retention remains at 81.7% after 500 cycles at 1 C.

Conclusions Sc and O co-doped $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ solid electrolyte sintered at 620°C had an optimal ionic conductivity of $5.85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. The humid air stability was improved after partially substituting S with hard base O. $\text{LiCoO}_2\mid\text{Li}$ all-solid-state lithium battery assembled with $\text{Li}_{10.04}\text{Ge}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{P}_2\text{S}_{11.88}\text{O}_{0.12}$ exhibited enhanced long-term cyclic performance and rate capability. This work demonstrated a significant potential of Sc and O co-doping in enhancing both the structural stability and electrochemical performance of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -based solid electrolytes, making them promising candidates for all-solid-state lithium batteries.

Keywords lithium germanium phosphorus sulfide; sulfide electrolytes; humid air stability; all-solid-state lithium batteries