元素配比与烧结温度对硫化物固态电解质 $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$ 锂离子电导率的影响①

张嘉强，毛泽潇，廖红，雷刚，鞠博伟
（长沙矿冶研究院有限责任公司，湖南 长沙 410012）

摘　要：使用不同元素配比与烧结温度组合，得到不同参数组合下的硫化物固态电解质 $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$ 样品，并对其进行性能表征，厘清工艺参数对电导率的影响规律。结果表明，最佳的工艺参数组合为：电解质化学式 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$、烧结温度 500 ℃，该电解质在 26 ℃下冷压，锂离子电导率达到 11.05 mS/cm。同一化学式电解质的锂离子电导率随着烧结温度升高先升高后降低；最佳烧结温度条件下电解质的锂离子电导率随着卤素原子配比 $1+x$ 增大先升高后降低。

关键词：全固态电池；$Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$；硫化物固态电解质；离子电导率；烧结温度；元素配比
中图分类号：TM911；TB302　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.04.034
文章编号：0253-6099(2026)04-0222-04

Influence of Element Stoichiometry and Sintering Temperature on Lithium-Ion Conductivity of Sulfide Solid Electrolyte $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$

ZHANG Jiaqiang, MAO Zexiao, LIAO Hong, LEI Gang, JU Bowei
(*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha* 410012, *Hunan*, *China*)

Abstract: Sulfide solid electrolyte $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$ samples were prepared under varied combinations of element stoichiometry and sintering temperature. Performance characterizations were conducted to investigate the effects of processing parameters on ionic conductivity. The results reveal that the optimal parameter combination corresponds to the electrolyte with the chemical formula $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$, being sintered at 500 ℃. This electrolyte delivers a lithium-ion conductivity of 11.05 mS/cm after cold pressing at 26 ℃. For electrolytes with identical stoichiometry, the lithium-ion conductivity of electrolyte increases first and then decreases as sintering temperature rises. Under the optimal sintering temperature, the lithium-ion conductivity of electrolyte exhibits an upward trend followed by a downward trend with the increase of halogen stoichiometric coefficient ($1+x$).

Key words: all-solid-state battery; $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$; sulfide solid electrolyte; ionic conductivity; sintering temperature; element stoichiometry

全固态电池将传统电池中液态电解液替换为固态电解质，可以获得更高的安全性及能量密度，是下一代商用电池的重要研究方向之一[1-3]。固态电解质按照其结构框架分为聚合物固态电解质、氧化物固态电解质、硫化物固态电解质及卤化物固态电解质。其中硫化物固态电解质具备锂离子电导率高、界面阻抗小、机械性能较好的优势，受到了学界与工业界的广泛关注[1-3]。$Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$（富卤素 LPSC）是一种典型的硫化物固态电解质，在硫化物固态电解质家族中拥有较高的锂离子电导率，同时不含贵金属元素，是极具应用前景的固态电解质种类之一[4]。

$Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$ 电解质的离子电导率与其晶格中阴离子混排的无序程度正相关[5]。文献[6]发现，进一步提升 Li_6PS_5Cl 电解质中的 Cl^- 对 S^{2-} 的取代程度，可以提升富卤素产物 $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$ 中的阴离子无序度，降低锂离子迁移的能垒；$x=0.5$ 时，$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ 的电导率较 $x=0$ 时提升 3 倍，热压后电导率达到 12 mS/cm，接近硫化物电解质领域的最高水平。后续

① **收稿日期**：2026-01-30
基金项目：中国五矿集团科创基金项目(24-C6CL001)
作者简介：张嘉强(1998—)，男，广东广州人，硕士，主要研究方向为固态电解质材料。E-mail：1264220584@qq.com

研究聚焦于高离子电导率富卤素 LPSC 电解质的筛选，然而同一化学组成的富卤素 LPSC 电解质的合成温度在不同文献中具有较大差异，缺乏元素配比与烧结温度对富卤素 LPSC 电解质离子电导率的协同影响的系统研究，使得不同化学组成对富卤素 LPSC 电解质离子电导率的影响规律尚不清晰[6-9]。本文使用不同烧结温度对不同元素配比的富卤素 LPSC 电解质进行烧结，探究元素配比及烧结温度对富卤素 LPSC 电解质离子电导率的影响机理。

1.实验

1.1　实验原料

主要实验原料包括硫化锂（Li_2S，99.5%，湖南恩捷前沿新材料科技有限公司）、五硫化二磷（P_2S_5，P≥27%，上海泰坦科技股份有限公司）、无水氯化锂（LiCl，99.9%，上海泰坦科技股份有限公司）。

1.2　材料制备

将硫化锂、五硫化二磷及无水氯化锂按照化学计量比进行准确称量，使用电动食品磨粉机（金耐欧，AQ-180J）进行混合，得到不同卤素原子配比的富卤素 LPSC 电解质（$1+x=1.45$，1.55，1.65，1.75）前驱体。物料的称量与混合在充满氩气的手套箱[威格科技（苏州）股份有限公司，氧气、水分含量均不大于 1×10^{-7}]中进行。

称量每种卤素原子配比的前驱体各 2 g，置于石英坩埚中。将密封好的坩埚转移至位于干燥房（露点不超过-37 ℃）中的管式炉（湖南晶科新仪器科技有限责任公司）内，随后在氮气（N_2，99.5%，宁乡市腾达气体有限公司）气氛下以 2 ℃/min 的升温速率升至不同温度进行烧结，氮气流速 1.2 L/min，保温 8 h 后随炉冷却。降温至室温后取出石英坩埚，转移至手套箱内，在玛瑙研钵中研磨 5 min 得到电解质样品。按照不同化学式-反应温度对样品进行命名，例如：$x=0.55$，即电解质化学式为 $Li_{5.45}PS_{4.45}Cl_{1.55}$，若反应温度为 500 ℃，得到的样品命名为 $Li_{5.45}PS_{4.45}Cl_{1.55}$-500。

1.3　材料表征

模具电池的制备：每次称量 0.25 g 样品，在 PEEK 模具中压制为电解质片，压制压力为 300 MPa，使用游标卡尺测量电解质片的厚度 L。按照不锈钢底柱、固态电解质片、不锈钢顶杆的结构组装为模具电池，不锈钢电极直径 r 为 10 mm。样品锂离子电导率 σ 的计算公式为：

$$\sigma = \frac{L}{\pi R r^2} \tag{1}$$

式中 R 为拟合后电解质片的阻抗值。

使用德国 D8 Advance 型 X 射线衍射仪（XRD）对样品进行晶体结构分析；使用日本 JSM-7900F 型场发射扫描电子显微镜（SEM）对样品进行形貌分析。为了防止空气中水、氧在测试中对电解质的影响，XRD 及 SEM 测试的制样过程在手套箱中进行，XRD 样品表面覆盖一层聚酰亚胺膜。使用 Zennium PRO 电化学工作站对模具电池进行电化学阻抗（EIS）测试，测试频率为 0.1～80 000 Hz，振幅为 75 mV，测试时环境温度为（26.0±0.3）℃。

2　结果与讨论

2.1　电导率阻抗分析

不同卤素原子配比电解质经不同温度烧结后的电导率变化曲线如图 1 所示。电解质的电导率均随着烧结温度提升呈现先升高后降低的趋势。随着卤素原子配比 $1+x$ 增大，电导率出现拐点的温度降低。前驱体中低熔点组分氯化锂（熔点 878.15 K）的比例升高及高熔点组分硫化锂（熔点 1 211.15 K）的比例降低共同导致了适宜合成温度的降低。对于不同卤素原子配比的电解质，性能较好的样品分别为 $Li_{5.55}PS_{4.55}Cl_{1.45}$-510、$Li_{5.45}PS_{4.45}Cl_{1.55}$-510、$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$-500、$Li_{5.25}PS_{4.25}Cl_{1.75}$-500。在各自的最佳烧结温度下，卤素原子配比 $1+x\leqslant1.65$ 时，离子电导率随着 x 增大而增大；当 $1+x=1.65$ 时，对应的 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$-500 冷压电导率达到 11.05 mS/cm。

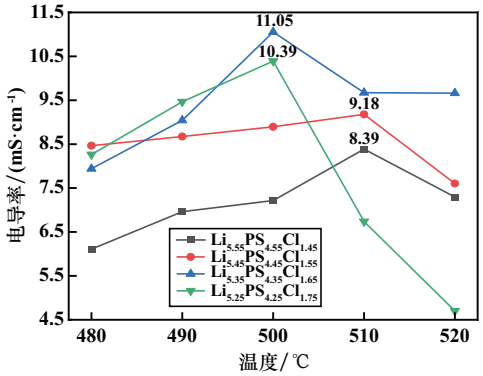


图 1　不同卤素原子配比电解质经不同温度烧结后的电导率变化曲线

Fig. 1　Ionic conductivity curves of electrolytes with different halogen stoichiometries sintered at various temperatures

若 $1+x$ 进一步增大至 1.75，最佳烧结温度下电解质离子电导率下降。最佳锂离子电导率随着元素配比及烧结温度变化的原理，需结合样品在不同变量组合作用下的结构演变进行具体分析。使用更高卤素原子配比进行电解质的合成，可以得到更高的离子电导率，

同时可以以更低的原料与能源成本获得离子电导率优秀的富卤素 LPSC 电解质,在工业应用上有较大潜力。

2.2 元素配比对富卤素 LPSC 电解质结构的影响

不同卤素原子配比条件下离子电导率较高的富卤素 LPSC 样品的 XRD 图谱如图 2 所示。与参考物相 Li_6PS_5Cl 对比,各个样品在最佳烧结温度下分别在 25.6°、30.1°、31.5°附近出现对应富卤素 LPSC 电解质晶体(220),(311),(400)晶面的特征衍射峰[10],无明显杂相生成,说明前驱体在反应过程中充分反应,形成均一的固溶体。本文的固态电解质合成仅在物料的混合与产品的储存步骤使用手套箱,与常见的全过程使用手套箱的合成工艺[5-7]相比,设备要求更低,易于放大生产规模,具有良好的应用前景。

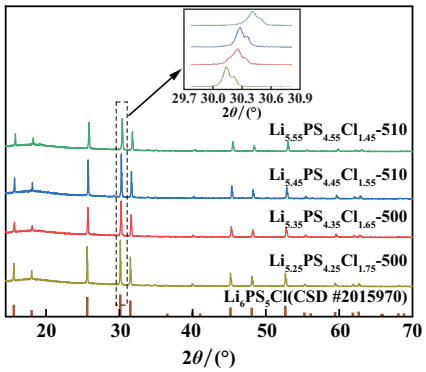


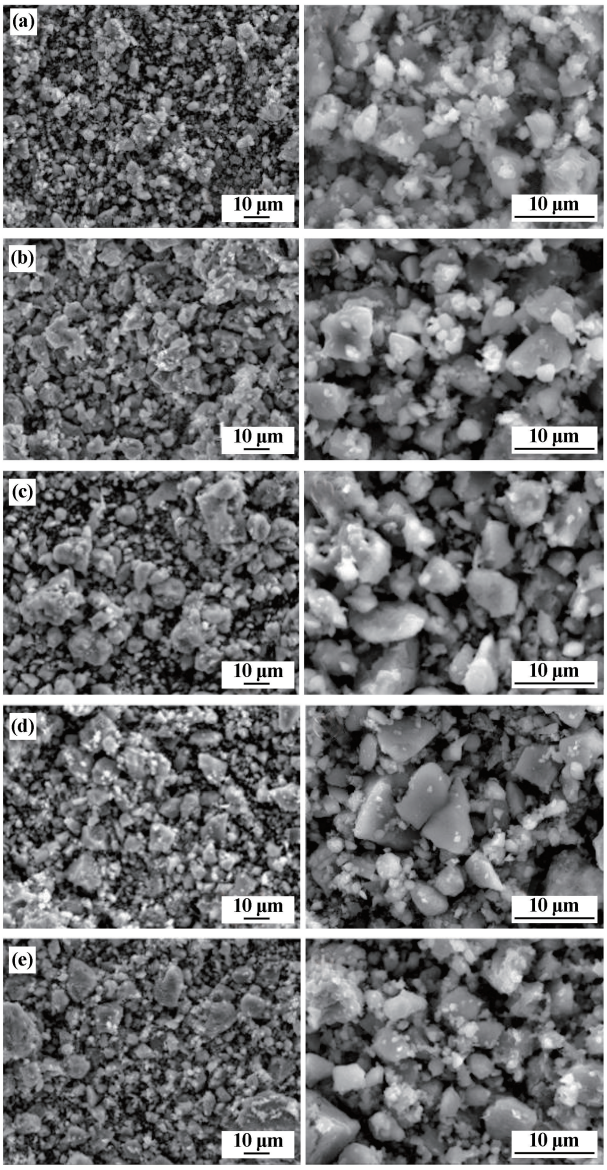
图 2 不同卤素原子配比条件下离子电导率较高的富卤素 LPSC 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of halogen-rich LPSC samples with different halogen stoichiometries and higher ionic conductivity

观察位于 30.1°附近的最强衍射峰,随着 $1+x$ 增大,衍射峰角度逐渐向高角度方向位移,这是由于 Cl^- 的离子半径较 S^{2-} 更小,晶格中 Cl^- 的原子比例提升致使电解质晶格收缩,晶面间距减小,使衍射峰在更高的角度出现。先前的研究指出,富卤素 LPSC 更高的 S/Cl无序程度会促进 Li^+ 占据晶格中的 24g 位点,对降低锂离子迁移活化能有益[7,11],从而提升电解质的电导率。然而更高的卤素原子含量带来的晶格收缩会增加阴离子框架对 Li^+ 的吸引力,对 Li^+ 的迁移产生不利影响,这解释了当 $1+x>1.65$ 后电解质的锂离子电导率反而降低的现象。

2.3 烧结温度对 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质形貌的影响

取卤素原子配比 $1+x=1.65$ 的富卤素 LPSC 电解质 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 作为研究对象讨论烧结温度对电解质的影响。不同温度烧结的 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质微观形貌如图 3 所示。烧结温度 480 ℃时,样品主要由 5 μm 以下小颗粒组成;烧结温度 490~500 ℃时,小颗粒聚集长大,样品的一次颗粒中 5~10 μm 颗粒比例增加;烧结温度 510 和 520 ℃时,样品产生过烧现象,生长均匀性下降,出现粉化的小颗粒。小颗粒具有更高的表面能,烧结温度升高在热力学上满足了颗粒间界面融合的自由能条件,促进了颗粒长大,降低了颗粒间界面电阻,提升了离子电导率。但烧结温度过高时,过烧现象的产生使小颗粒重新出现,增大了颗粒间界面电阻,离子电导率降低。



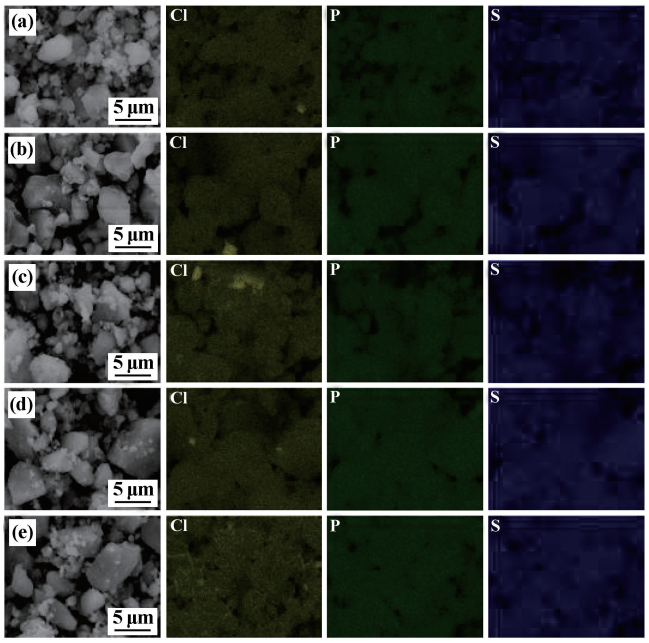
(a) 480 ℃; (b) 490 ℃; (c) 500 ℃; (d) 510 ℃; (e) 520 ℃

图 3 不同温度烧结的 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质微观形貌

Fig. 3 Morphologies of $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ electrolyte sintered at different temperatures

$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质在不同温度下烧结后的 EDS 能谱图如图 4 所示。不同烧结温度下的电解质中 P、S 元素分布较为均匀,Cl 元素分布图中存在亮点,

可能原因是样品在转移及进样过程中接触湿空气后表面部分分解[12]。



（a）480 ℃；（b）490 ℃；（c）500 ℃；（d）510 ℃；（e）520 ℃

图 4　不同温度下烧结后 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质的 EDS 能谱图

Fig. 4　EDS mappings of $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ electrolyte sintered at different temperatures

2.4　烧结温度对 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质结构的影响

$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质在不同温度下烧结后的 XRD 图谱如图 5 所示。480~520 ℃时，各样品的 XRD 图谱衍射峰峰角度无差异，未观测到杂质峰，说明不同烧结温度均可获得纯净的富卤素 LPSC 电解质 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$。对 XRD 图谱进行拟合计算，不同温度烧结样品的晶粒尺寸如表 1 所示。不同温度烧结的 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 晶粒尺寸变化规律与离子电导率变化规律一致，这是由于每个富卤素 LPSC 电解质颗粒中锂离子迁移阻抗由其本征阻抗与晶界阻抗组成，晶界阻抗的大小与晶界的数量正相关，增大晶粒尺寸，单位质量电解质内的晶界数量减少，晶界阻抗降低，对应电解质离子电导率提升。当烧结温度较低（480 和 490 ℃）时，$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 晶粒生长速率小，晶界融合不充分，晶粒尺寸较小。提升烧结温度至 500 ℃后，晶粒生长速率增大，热力学上满足晶界融合的自由能条件，晶粒生长更充分，晶粒尺寸增大，锂离子电导率提升。烧结温度升至 510 和 520 ℃时，烧结前期受动力学控制，电解质形核速率更快，产生大量晶核，在后续生长过程中形成更多富卤素 LPSC 晶粒，晶粒生长不充分，反而晶粒尺寸下降，锂离子电导率下降。

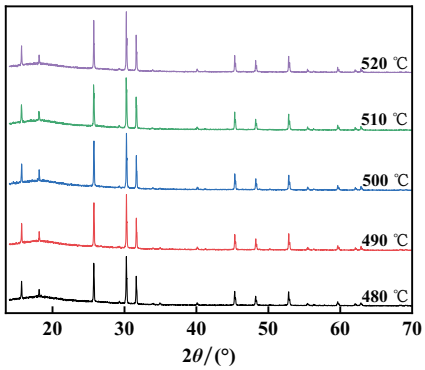


图 5　不同温度下烧结后 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质的 XRD 图谱

Fig. 5　XRD patterns of $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ electrolyte sintered at different temperatures

表 1　不同温度下烧结 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ 电解质晶粒尺寸

Table 1　Grain sizes of $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$ electrolyte sintered at different temperatures

样品名称	晶粒尺寸/nm
$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$-480	19.036
$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$-490	20.198
$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$-500	24.598
$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$-510	20.813
$Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$-520	20.522

3　结论

1）富卤素 LPSC 电解质的卤素原子配比与烧结温度均会影响锂离子电导率。随着 x 增大，电解质的最佳锂离子电导率对应的烧结温度降低。锂离子电导率最高的电解质化学式为 $Li_{5.35}PS_{4.35}Cl_{1.65}$，对应的烧结温度为 500 ℃。

2）在最佳烧结温度下，随着化学式中 x 增大，电解质电导率先升高后降低，原因是晶格中卤素原子含量提高导致晶格收缩。

3）x 相同时，烧结温度升高，电解质电导率先升高后降低，因为随着烧结温度升高，一次颗粒中的大颗粒数量先增加后减小，电解质晶体的晶粒尺寸先增大后减小，使单位体积电解质颗粒界面阻抗与晶界阻抗先减少后增加。

参考文献（References）：

[1] Li J W, Li Y Y, Wang Y X, et al. Preparation, design and interfacial modification of sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2025,74:103962.

[2] Hou J X, Feng X N, Wang L, et al. Unlocking the self-supported thermal runaway of high-energy lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021,39:395-402.

（下转第 232 页）

tro Chem, 2021,8(4):608-624.

[12] Wei A J, Li W, Chang Q, et al. Effect of Mg^{2+}/F^- co-doping on electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ for 5 V lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019,323:134692.

[13] Lin F C, Guo J B, Wang L Y, et al. Synergistic effect of Mg and Y co-dopants on enhancement of electrochemical properties of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel[J]. Electrochimica Acta, 2021,399:139433.

[14] Huang B B, Dong X W, Su M Y, et al. Improved electrochemical properties of Lu-doped $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials for 5 V lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 954:118062.

[15] Liu J J, Yuan M L, Li Z, et al. Improving the electrochemical performance of single crystal $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials by Y-Ti doping and unannealing process[J]. Ceramics International, 2022, 48(24):36490-36499.

[16] Kocak T, Wu L Y, Ugur A, et al. Effect of doping amount on capacity retention and electrolyte decomposition of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$-based cathode at high temperature[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022,310:123006.

[17] Gong J J, Yan S P, Lang Y Q, et al. Effect of Cr^{3+} doping on morphology evolution and electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ material for Li-ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,859:157885.

[18] Lan L, Li S, Li J, et al. Enhancement of the electrochemical performance of the spinel structure $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material by Ga doping[J]. Nanoscale Res Lett, 2018,13:251.

[19] Kocak T, Wu L Y, Wang J, et al. The effect of vanadium doping on the cycling performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel cathode for high voltage lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021,881:114926.

[20] Gao X, Hai F, Chen W T, et al. Improving fast-charging capability of high-voltage spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode under long-term cyclability through co-doping strategy[J]. Small Methods, 2024: 2301759.

[21] Wu L B, Wang S, Niu Y,et al. High-rate $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials for Li-ion batteries by the strategy of multi-ion co-doping[J]. Chemical Engineering Journal, 2025,516:163892.

[22] Tu J, Zhang B, Li Y, et al. Comprehensive crystal structural insights into phase evolution of spinel co-free lithium nickel manganese oxide[J]. ACS Energy Lett, 2025,10:1892-1910.

[23] Wei A J, Mu J P, He R, et al. Enhancing electrochemical performance and structural stability of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material for rechargeable lithium-ion batteries by boron doping[J]. Ceramics International, 2021,47(1):226-237.

[24] Li D J, Xiao B, Dai X Y, et al. One-step in-situ construction of $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ coating and cation doped modified $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$[J]. Surface and Coatings Technology, 2024,489:131080.

引用本文:黄振德,彭迪,陈志航. V-Y 共掺杂构建 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 共格界面及其对电化学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):226-232.

Huang Zhende, Peng Di, Chen Zhihang. V-Y co-doping for construction of coherent interface and electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):226-232.

(上接第225页)

[3] Nitta N, Wu F X, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: present and future[J]. Materials Today, 2015,18(5):252-264.

[4] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction[J]. ChemicalReviews, 2016,116(1):140-162.

[5] Hanghofer I, Brinek M, Eisbacher S L, et al. Substitutional disorder: structure and ion dynamics of the argyrodites Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br and Li_6PS_5I[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019,21(16): 8489-8507.

[6] Adeli P, Bazak J D, Park K H, et al. Boosting solid-state diffusivity and conductivity in lithium superionic argyrodites by halide substitution[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019,58(26): 8681-8686.

[7] Feng X, Chien P H, Wang Y, et al. Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$[J]. Energy Storage Materials, 2020,30:67-73.

[8] Chen H, Lu Y, Zhang H, et al. 20 mS cm^{-1} Li-argyrodite solid electrolyte produced via facile high-speed-mixing[J]. Chemical Communications, 2023,59(47):7220-7223.

[9] Lei T, Peng L, Liao C, et al. Optimizing milling and sintering parameters for mild synthesis of highly conductive $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ solid electrolyte[J]. Chemical Communications, 2023,59(96):14285-14288.

[10] Minafra N, Kraft M A, Bernges T, et al. Local charge in homogeneity and lithium distribution in the superionic argyrodites Li_6PS_5X (X=Cl, Br, I)[J]. Inorganic Chemistry, 2020,59(15):11009-11019.

[11] Deiseroth H J, Kong S T, Eckert H, et al. Li_6PS_5X: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility[J]. Angewandte Chemie, 2008,120(4):767-770.

[12] Park Y, Shim Y, Lee J, et al. Impacts of site-selective oxygen introduction on structural stabilization, moisture stability, and battery performance in sulfide-based argyrodite[J]. Energy Storage Materials, 2025,75:104078.

引用本文:张嘉强,毛泽潇,廖红,等. 元素配比与烧结温度对硫化物固态电解质 $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$ 锂离子电导率的影响[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):222-225.

Zhang Jiaqiang, Mao Zexiao, Liao Hong, et al. Influence of element stoichiometry and sintering temperature on lithium-ion conductivity of sulfide solid electrolyte $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):222-225.