



利用高能球磨仪合成固态电池电解质材料

全固态电池是采用固态电极和固态电解质的电池。固态电池的正极材料与液态电解质电池没有太大差别，负极材料主要选用金属锂、锂合金或石墨烯等。与液态锂离子电池不同，固态电池中的固态电解质替代了液态锂离子电池的液态电解质和隔膜，其核心即是开发具有高机械性能、高离子电导率、优异电化学和热稳定性、以及与电极材料兼容的固态电解质。如图 3 所示，全固态电池具有多种优点：1) 安全性高，降低电池自燃、爆炸风险。全固态电解质材料通常不燃或者燃点极高，且无快速爆燃风险；2) 能量密度高。固态电池具有非常高的力学强度，可以抑制锂枝晶的生长，阴极材料可以选用高能量密度的锂金属电极。因为极低的安全风险，全固态电池电化学窗口可达 5 V 以上，高于液态锂离子电池（4.2 V），阳极可选用高能量密度材料（如高镍三元电极），进一步增大能量密度；3) 全固态电池无需电解液和隔膜，可简化封装、冷却系统，在有限空间内进一步缩减电池重量和体积，大大提高体积能量密度。

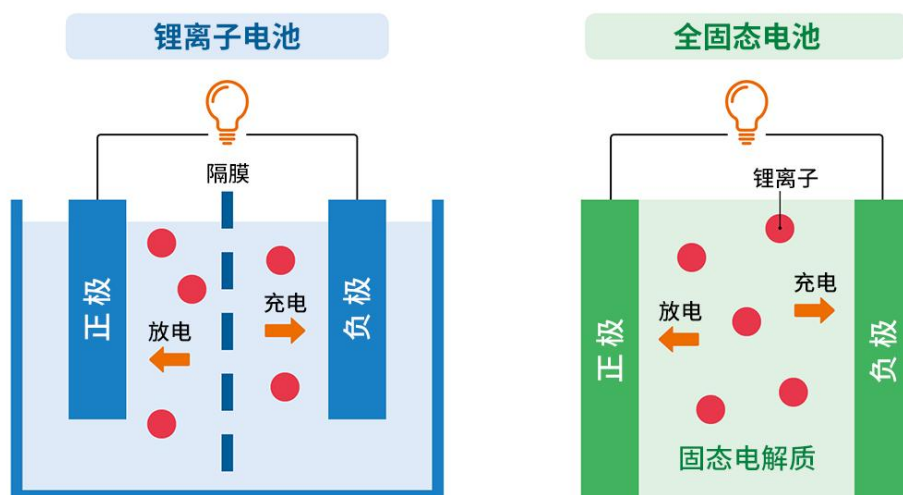


图 1 液态锂电池与全固态锂电池结构对比

全固态电解质研究是储能领域非常热门的研究领域，报道的材料体系繁多，性能各异，目前最具市场化或商业化前景的固态电解质材料主要由三大类：聚合物，无机氧化物，以及硫化物。



广州领拓实验室

固态电解质类型	主要研究体系	离子电导率	优点	缺点	研究方向
聚合物固态电解质	PEO 固态聚合物体系	室温:	灵活性好 易大规模制备薄膜 剪切模量低 不与锂金属反应	离子电导率低 氧化电压低 ($<4V$)	将 PEO 与其他材料共混共聚或交联，形成有机-无机杂化体系，提升性能
	聚碳酸酯体系	$10^{-7} - 10^{-5} S/cm$;			
	聚硅氧基体系	65-78℃:			
	聚合物锂亚离子导体基体系	$10^{-4} S/cm$			
氧化物固态电解质	非薄膜：钙钛矿型；石榴石型；NASICON 型；LISICON 型	$10^{-6} - 10^{-3} S/cm$	化学、电化学稳定性高 机械性能好 电化学氧化电位高	界面接触差	提升电导率：替换元素或掺杂同种异价元素
	薄膜：LIPON 型				
	Thio-LISICON 型				
硫化物固态电解质	LGPS 型	$10^{-7} - 10^{-2} S/cm$	电导率高 机械性能好 晶界阻抗低	易氧化 水汽敏感	提高电解质稳定性，降低生产成本，元素掺杂发挥各元素协同作用
	Li-aegyrodite 型				

图 2 主流三大固态电解质体系及特点

硫化物固态电解质由氧化物固态电解质衍生而来，氧化物中的氧元素被硫取代，成为硫化物固态电解质。硫化物电解质室温离子导率较高，通常约 $10^{-3} - 10^{-4}$ S/cm，最高可达到 1.2×10^{-2} S/cm，甚至超过液态电解质。同时，硫化物物质软易加工，力学性能较好，电化学稳定窗口较宽（5V 以上），受到了众多企业的青睐，尤其是日韩企业投入了大量资金进行研究。日本丰田公司 2010 年即推出采用硫化物电解质的固态电池，2014 年样品电池能量密度达到 400 Wh/kg。据日本丰田公司介绍固态电池在 2020 年推进实现硫化物固态电池的产业化。本文介绍一种采用机械合金法，利用高能球磨仪合成硫化物固态电池电解质材料的方法。

机械合金 (Mechanical Alloying) 是一种粉末加工技术，通过反复冷焊、断裂和重新焊接粉末颗粒来实现材料的均匀性。研磨需要有强劲的动能把固体粉末结合在一起，行星式球磨仪产生的高能撞击可以提供所需能量。在研磨球的撞击和挤压下，细粉颗粒会发生塑性形变并且焊合在一起。所以机械合金法可以弥补传统高温熔融无法制备的样品的不足，并且可以制备更大自由度混合比的样品。

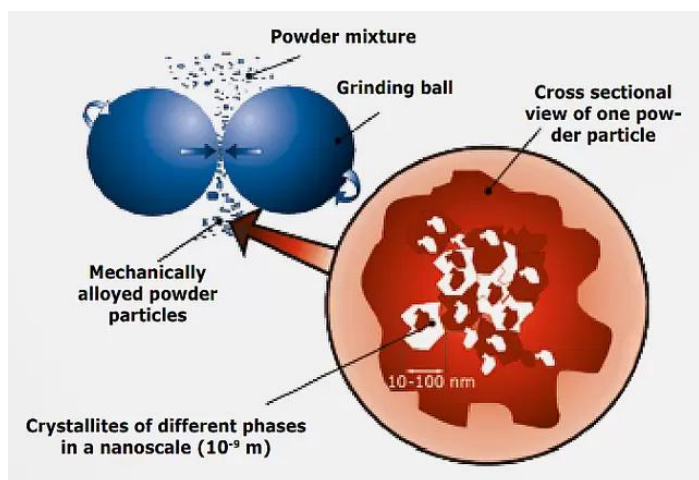


图3 机械合金原理图

一、制备过程

1. 原料配比称重



图4 实验所用到的化学试剂

使用试剂级 Li_2S , P_2S_5 , LiX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 粉末作为原料, 按照 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 比例计算配比, 分别称重相应原料的质量, 合计 1g。

2. 机械合金

选用莱驰高能行星式球磨机 PM300 作为材料机械合金制备的机器, 该机器最高转速可达 800rpm, 最大能提供 64G 的加速能量, 能为机械合金应用提供强大且稳定的输入能量。同时该设备配有两个工位, 可同时合成两份原料, 提高工作效率。



图 5 莱驰高能行星式球磨仪 PM300

研磨套件选择：50ml 氧化锆研磨罐，15 颗直径 10mm 氧化锆研磨球，约 30g。

研磨参数：转速 600rpm，连续研磨 20h。

3. 热处理

将研磨后的材料取出后放进通氩气气氛的管式炉中在 550℃ 的温度下加热 5h。



图 6 卡博莱特盖罗管式炉 TF 系列

热处理炉选用卡博莱特盖罗的 TF 系列，该系列管式炉加热温度最高可达 1600 摄氏度，有多个温区的型号可选。该系列管式炉具有优异的温度均匀性，快速升温 and 冷却速率，整个加热长度的温度均匀性无与伦比。

4. 结果讨论

使用 X 射线衍射仪（XRD）对合成的材料的物相结构进行分析。XRD 测试结果显示 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的特征衍射峰清晰明显，表明可通过通过高能行星式球磨仪可合成 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体，获得理想的固态电池电解质材料。

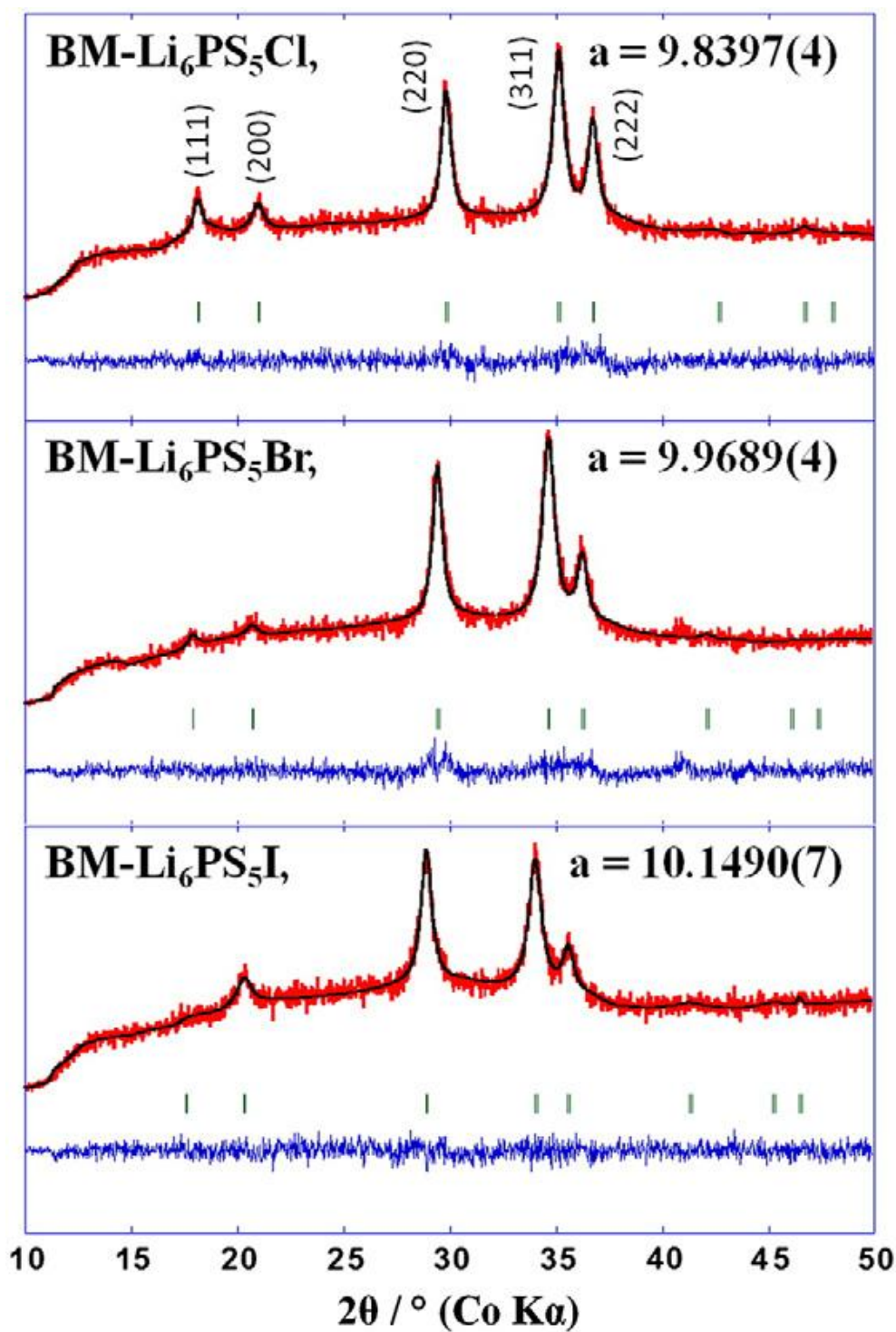


图 7 合成材料的 XRD 测试结果

结论

通过上述实验过程，证明采用机械合金法，利用高能行星式球磨仪制备固态电解质硫化物材料的可行性。该方法是一种实验室小批量固态电解质材料简单高



广州领拓实验室

效的制备方法，便于快速评估不同材料的电化学性能，筛选出最优的固态电池电极和电解质材料。