

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 115–123

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 115–123

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-115-123>, EDN: JOYRHY

Научная статья

УДК 549.3

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Уфимский федеральный исследовательский центр РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69

Пилюгина Юлия Алексеевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики Уфимского Института химии, pilugina97@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8881-2545>
Кузьмина Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики Уфимского Института химии, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>
Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетики Уфимского Института химии, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Гравиметрическим методом исследована окислительная и гидролитическая стабильность прекурсоров для синтеза твердых сульфидных электролитов – Li_2S и P_2S_5 – в воздухе с различным содержанием воды, а также сухого аргона. Установлено, что содержание воды в воздухе существенно влияет на стабильность материалов. Li_2S и P_2S_5 нестабильны даже в воздухе с содержанием воды 5 ppm. Более того, было установлено, что окислительно-гидролитическая стабильность Li_2S зависит от наличия примесей.

Ключевые слова: твердые сульфидные электролиты, окислительная стабильность, гидролитическая стабильность, стабильность на воздухе

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., Колосницын В. С. Гидролитическая и окислительная устойчивость прекурсоров для синтеза твердых сульфидных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 115–123. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-115-123>, EDN: JOYRHY

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

Article

Hydrolytic and oxidative stability of precursors for the synthesis of sulfide solid electrolytes

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

Ufa Institute of Chemistry UFRS 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 oxidative and hydrolytic stability of the precursors Li_2S and P_2S_5 for the synthesis of sulfide solid electrolytes was studied using gravimetric analysis. The study was conducted in air with different water content and dry argon. It was established that the water content in air significantly affects the stability of materials. Li_2S and P_2S_5 are unstable even in air with the water content of 5 ppm. Moreover, it was found that the oxidative-hydrolytic stability of Li_2S depends on the presence of impurities.

Keywords: sulfide solid electrolyte, oxidative stability, hydrolytic stability, air 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 precursors for the synthesis of sulfide solid electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 115–123 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-115-123>, EDN: JOYPHY

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

ВВЕДЕНИЕ

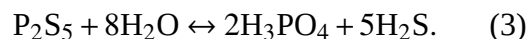
В настоящее время большое внимание уделяется разработке твердотельных литий-серных аккумуляторов, поскольку электрохимическая система Li-S обладает высокой удельной энергией (2600 Вт·ч/кг), а твердотельные аккумуляторы – высокой пожаро- и взрывобезопасностью [1, 2].

Наиболее перспективными для использования в твердотельных литий-серных аккумуляторах являются твердые сульфидные электролиты, обладающие высокой электропроводностью при комнатной температуре и сродством к сере [3]. Однако твердые сульфидные электролиты и их прекурсоры обладают высокой гидролитической активностью [4].

Пентасульфид фосфора (P_2S_5) и сульфид лития (Li_2S) – это ключевые реагенты для синтеза твердых сульфидных электролитов. Исследования стабильности сульфида лития в атмосфере влажного воздуха показали, что его гидролиз протекает в две стадии с образованием гидроксида лития, гидросульфида лития и сероводорода [5, 6]:



Пентасульфид фосфора, другой ключевой реагент в синтезе сульфидных электролитов, также обладает высокой чувствительностью к влаге. Во влажных условиях он гидролизует с образованием фосфорной кислоты и сероводорода:



Несмотря на важность данного прекурсора, количество исследований устойчивости P_2S_5 в различных условиях [5, 7] значительно уступают числу работ, посвященных сульфиду лития и твердым сульфидным электролитам [4, 5, 8, 9]. Более того, информация по окислительной устойчивости пентасульфида фосфора на воздухе также отсутствует.

Данная работа посвящена исследованиям окислительной и гидролитической устойчивости сульфида лития и пентасульфида фосфора в условиях сухого аргона (~0.01 ppm H_2O , ~0.01 O_2), сухого воздуха (~5.3 ppm H_2O) и влажного воздуха (около 7000 ppm). Целью работы была оценка требований к влажности атмосферы для синтеза твердых электролитов и изготовления твердотельных литий-серных аккумуляторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

Использовали следующие реагенты: безводный сульфат лития (реагент ACS, содержание сухого остатка $\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich, США), нефтяной электродный кокс (марка В, ТУ 0258-004-05766540-2008, Роснефть, Россия), этанол 96%, красный фосфор ($\geq 97.0\%$, Sigma Aldrich, США), сера (класс реагента, очищенная сублимацией, размер частиц – 150 мкм, порошок, Sigma Aldrich, США), пентасульфид фосфора (Kings Group, Индия, 98%), Аргон ВС (Линде Уралтехгаз, Россия, 99.993%), стандарт-титр 0.1 Н азотная кислота (ТУ 2642-001-33813273-97), натрий хлористый (х. ч., ГОСТ 4233-77), перекись водорода (ГОСТ 177-88).

Синтез сульфида лития

Сульфид лития синтезировали карботермическим восстановлением сульфата лития [10, 11]. Исходную смесь сульфата лития моногидрата с коксом в молярном соотношении 1 : 2.5 измельчали в лопастной мельнице. Полученную смесь подвергали термообработке при 850°C в течение 2 ч в токе аргона, предварительно осушенного молекулярными ситами. После окончания синтеза печь медленно остужали до комнатной температуры, поддерживая инертную атмосферу в реакторе печи. Полученный продукт помещали в аргоновый бокс (содержание воды и кислорода ниже 0.01 ppm) (Вилитэк, Россия) и перетерали в фарфоровой ступке до получения однородного мелкодисперсного порошка с размером частиц, не превышающим 70 мкм.

Прямое кислотно-основное титрование (КОТ)

Методом КОТ определяли содержание сульфида лития и оксида лития в синтезированных образцах. Титрование проводили с помощью автоматического титратора Titroline® 5000 (SI Analytics GmbH, Германия) и универсального электрода марки HANNA HI 1333 B (Hanna Instruments LTD, США). В качестве титранта использовали 0.1 М HNO₃ [10, 11].

Для получения репрезентативной пробы готовили раствор продукта реакции в водном растворе этанола. Образец (0.3 г) растворяли в 20 мл деаэрированного водного раствора этанола. Подготовку и отбор проб проводили в атмосфере аргона. После полного растворения пробы аликвоту объемом 1 мл помещали в герметичный реактор для титрования и растворяли в 60 мл деаэрированного 0.1 М раствора NaCl.

Содержание сульфида лития Li₂S в растворе пробы рассчитывали, используя уравнение

$$\%, \text{Li}_2\text{S} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot M_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot C_{\text{HNO}_3}}{10 \cdot m_{\text{аликвоты}}}, \quad (4)$$

где V_1 , V_2 – конечный объем титранта, $M_{\text{Li}_2\text{S}}$ – молярная масса сульфида лития

(45.95 г/моль), C_{HNO_3} – молярная концентрация раствора титранта, $m_{\text{аликвоты}}$ – масса аликвоты.

Для расчета массового содержания сульфида лития $\omega(\text{Li}_2\text{S})$ в самом продукте использовали уравнение

$$\omega(\text{Li}_2\text{S}) = \frac{\%, \text{Li}_2\text{S} \cdot (m_{\text{образца}} + m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{образца}}},$$

где $\%, \text{Li}_2\text{S}$ – массовая доля сульфида лития, $m_{\text{образца}}$ – масса образца продукта, используемого для приготовления водного раствора этанола, $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – массы деаэрированной воды и этанола, используемых для приготовления раствора образца.

Поскольку оксид лития может быть побочным продуктом карботермического восстановления сульфата лития, его содержание было рассчитано с использованием уравнения

$$\%, \text{Li}_2\text{O} = \frac{(V_1 - (V_2 - V_1)) \cdot M_{\text{Li}_2\text{O}} \cdot C_{\text{HNO}_3}}{10 \cdot m_{\text{аликвоты}}}, \quad (5)$$

где V_1 и V_2 – объем титранта в конечных точках, $M_{\text{Li}_2\text{O}}$ – молярная масса оксида лития (28.88 г/моль), C_{HNO_3} – молярная концентрация раствора титранта, $m_{\text{аликвоты}}$ – масса аликвоты.

Затем было определено фактическое процентное содержание оксида лития $\omega(\text{Li}_2\text{O})$:

$$\omega(\text{Li}_2\text{O}) = \frac{\%, \text{Li}_2\text{O} \cdot (m_{\text{образца}} + m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{O}})}{m_{\text{образца}}}, \quad (6)$$

где $\%, \text{Li}_2\text{O}$ – массовая доля сульфида лития, $m_{\text{образца}}$ – масса образца продукта, используемого для приготовления водного раствора этанола, $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – массы деаэрированной воды и этанола, используемых для приготовления раствора образца.

Термогравиметрический анализ (ТГА)

Методом ТГА определяли процентное содержание серы $\omega(\text{S})$ в продуктах. Запись проводилась в закрытом платиновом тигле в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 30 до 230°C со скоростью нагрева 5°C/мин на приборе Netzsch STA 449

Jupiter F5 (Netzsch, Германия). Содержание серы оценивалось по потере массы в диапазоне температур 60–100°C.

Определение содержания углерода в синтезированном сульфиде лития

Содержание углерода определяли растворением в водном растворе перекиси водорода. Сначала 0.3 г пробы растворяли в 5 мл деаэрированной воды. К полученному раствору добавляли 10 мл 33%-ной перекиси водорода для окисления серы до растворимых солей. Нерастворимый осадок углерода отфильтровывали через предварительно высушенную и взвешенную фильтровальную бумагу и высушивали до получения постоянной массы при температуре 120°C. Массу высушенного осадка принимали за массу углерода и рассчитывали его процентное содержание $\omega(C)$ в образце в соответствии с уравнением

$$\omega(C) = \frac{m_{\text{фильтра с углеродом}} - m_{\text{фильтра}}}{m_{\text{образца}}} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где $m_{\text{фильтра с углеродом}}$ – масса фильтра после фильтрования, $m_{\text{фильтра}}$ – масса чистого просушенного фильтра, $m_{\text{образца}}$ – масса навески образца сульфида лития.

Определение содержания сульфата лития

Процентное содержание непрореагировавшего сульфата лития $\omega(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ рассчитывали по остаточному принципу по уравнению

$$\omega(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 100 - \omega(C) - \omega(\text{Li}_2\text{S}) - \omega(\text{Li}_2\text{O}) - \omega(S), \quad (8)$$

где $\omega(\text{Li}_2\text{S})$ – содержание сульфида лития, $\omega(C)$ – процентное содержание углерода, $\omega(\text{Li}_2\text{O})$ – содержание оксида лития, $\omega(S)$ – содержание серы.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Методом РФА характеризовали фазовый состав и кристаллическую структуру образцов на приборе TDM-20 (Tongda, Китай) при

облучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне от 10° до 60°. Рентгенограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения QualX [12].

Исследование гидролитической и окислительной устойчивости

Образцы сульфида лития и коммерческого пентасульфида фосфора помещали в полипропиленовые бюксы с крышкой (высота 35 мм, диаметр 25 мм) и распределяли так, чтобы слой образца был ровным и составлял около 1 мм по толщине. Взвешивание проводили в атмосфере аргона в перчаточном боксе на весах с точностью до 0.0001 г (весы AND GR-202 (AND, Япония)).

Первую партию образцов оставляли в открытом бюксе в аргоновом боксе ($\sim 0.01 \text{ ppm H}_2\text{O}$, $\sim 0.01 \text{ O}_2$). Вторую партию образцов экспонировали в открытом бюксе в вытяжном шкафу в атмосфере влажного воздуха ($> 7000 \text{ ppm H}_2\text{O}$). Третью партию образцов помещали в перчаточный бокс с сухой воздушной атмосферой ($\sim 5.3 \text{ ppm H}_2\text{O}$) 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 не менее 120 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролитическая и окислительная стабильность сульфида лития

С целью оценки влияния чистоты реактивов в качестве объектов исследования гидролитической и окислительной стабильности были выбраны два образца сульфида лития с различной чистотой. Образец сульфида лития с чистотой 88.7% (далее – Li_2S -88.7) содержит примеси: 5.4% оксида лития, 2.3% серы, 1.5% сульфата лития и 2.1% углерода. Образец сульфида лития с чистотой 91.2% (далее – Li_2S -91.2) содержит примеси: 3.0% оксида лития, 0.6% серы, 1.5% сульфата лития и 3.7% углерода.

На рис. 1 представлены зависимости изменения массы образцов сульфида лития при их экспонировании в атмосфере аргона, сухого и влажного воздуха. Как и следовало ожидать, в атмосфере аргона масса образцов сульфида лития в течение всего времени ис-

следования не изменялась. На рис. 1, а представлено изменение массы образца Li_2S -88.7, а на рис. 1, б – образца Li_2S -91.2.

В условиях сухого воздуха масса обоих образцов сульфида лития увеличивалась на 7–10%. Масса образца Li_2S -88.7 увеличи-

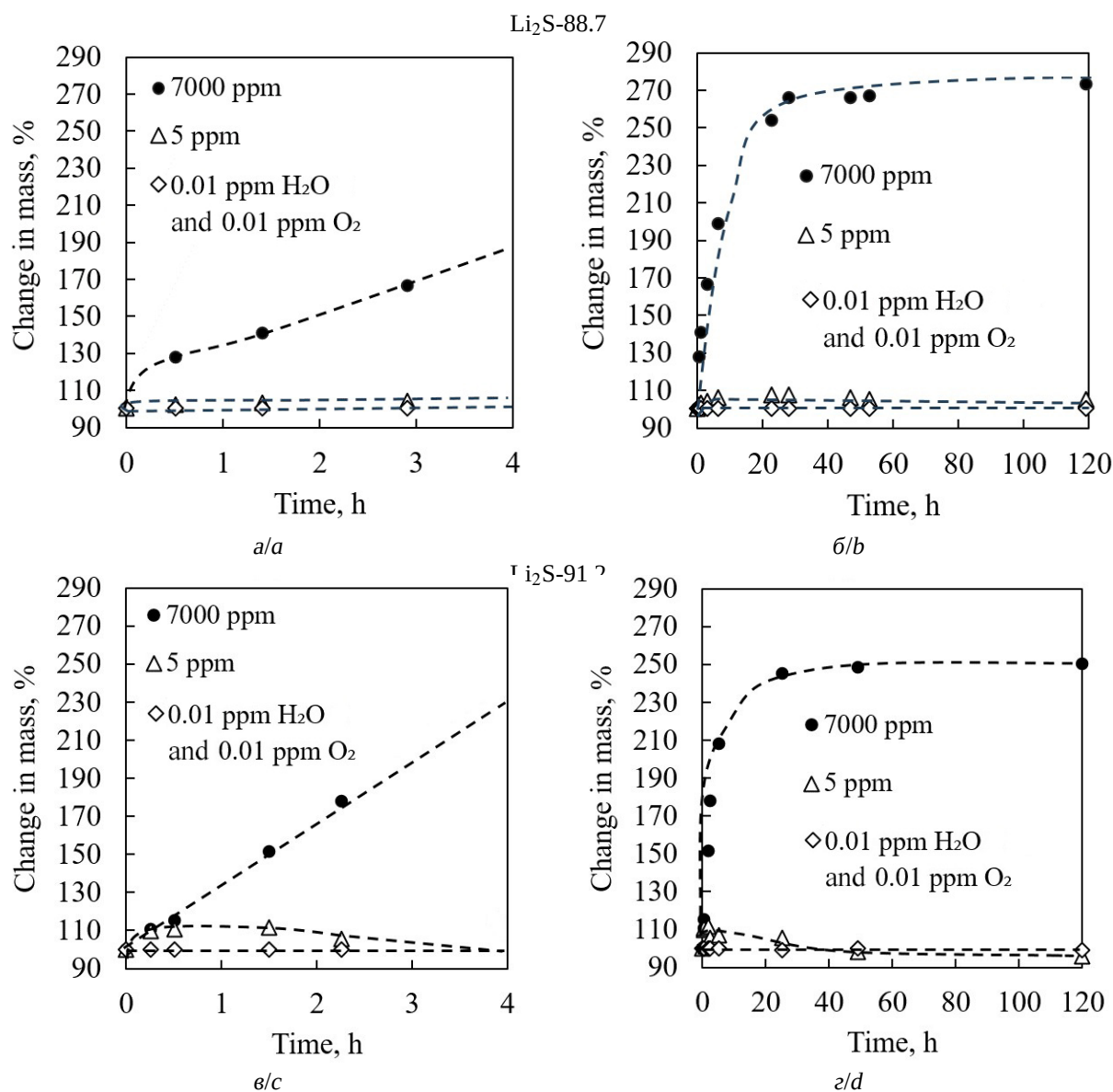


Рис. 1. Изменение массы образцов сульфидов лития Li_2S с чистотой 88.7% в первые 4 ч (а) и в течение всего времени экспонирования (б) и 91.2% в первые 4 ч (в) и в течение всего времени экспонирования (г) при их выдержке в атмосфере аргона (\diamond), сухого (Δ) и влажного (\bullet) воздуха. Во всех случаях 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 lithium sulfide Li_2S samples with the purity of 88.7% during the first 4 hours (a) and over the entire exposure time (b), and with the purity of 91.2% during the first 4 hours (c) and over the entire exposure time (d) when exposed to argon (\diamond), dry (Δ) and humid (\bullet) air. The temperature was 23–25°C in all the cases. The legend indicates the content of water (in air and argon) and oxygen (in argon only)

лась на 7% в первые 30 мин хранения в атмосфере сухого воздуха и практически не менялась в течение дальнейшего эксперимента. В то же время масса образца Li_2S -91.2 в атмосфере сухого воздуха увеличилась на 10% в первые 15 мин, после чего начала медленно снижаться, уменьшившись на 4% от начальной массы через 120 ч экспонирования (см. рис. 1, б).

Существенное изменение массы всех образцов сульфида лития наблюдается в атмосфере влажного воздуха. Масса образца Li_2S -88.7 (см. рис. 1, а) интенсивно увеличивается в первые 20 ч хранения, после чего стабилизируется. Общее увеличение массы образца достигает 173% от исходной. Масса образца Li_2S -91.2 также интенсивно увеличивалась первые 20 ч хранения, достигнув 150% от исходного значения (см. рис. 1, б).

Таким образом, можно заключить, что чистота сульфида лития оказывает значительное влияние на его окислительную и гидролитическую устойчивость во влажном воздухе. Установлено, что при экспозиции на влажном воздухе масса более чистого образца Li_2S -91.2 возросла меньше, чем более загрязненного образца Li_2S -88.7. В то же время чистота образцов сульфида лития практически не оказывает влияние на его устойчивость в атмосфере сухого воздуха и аргоне.

Различие в устойчивости сульфида лития в сухом и влажном воздухе может быть объяснено следующим. При экспозиции сульфида лития в сухом воздухе на поверхности частиц сульфида лития образуется плотный слой продуктов его окисления, который предотвращает контакт сульфида лития. При экспозиции сульфида лития во влажном воздухе плотный защитный слой не образуется.

Для идентификации продуктов окислительно-гидролитической деструкции образцов Li_2S -91.2 были зарегистрированы их рентгенограммы. Регистрацию рентгенограмм осуществляли в открытой кювете в атмосфере влажного воздуха через заданные промежутки времени (рис. 2, а).

На рентгенограмме исходного образца сульфида лития Li_2S -91.2 наблюдаются пики, расположенные при 2Θ , равным 27.2° , 45.2° и 53.3° , которые соответствуют рефлюксам сульфида лития. После экспонирования образца в атмосфере влажного воздуха в течение 15 мин интенсивность пиков уменьшилась и появились пики, соответствующие сульфату лития ($2\Theta = 18.0^\circ$, 25.4° и 32.7°). При увеличении времени экспонирования в атмосфере влажного воздуха образца сульфида лития до 25 мин интенсивность характеристичных пиков Li_2S уменьшилась, а интенсивность полос Li_2SO_4 возрастает (рис. 2, б). В области $10\text{--}15^\circ$ через 15 мин экспонирования появился уширенный сильно деформированный пик, соответствующий аморфной фазе. Интенсивность уширенного пика в области $2\Theta = 10\text{--}15^\circ$ увеличивается со временем экспозиции образца на воздухе, что указывает на увеличении его аморфности. Через 40 мин экспонирования интенсивность большинства пиков на рентгенограмме становится меньше интенсивности пика, соответствующего аморфной фазе.

Соотношение интенсивности пиков сульфида лития ($2\Theta = 27.1^\circ$) и сульфата лития ($2\Theta = 32.7^\circ$) практически линейно уменьшается при экспонировании образца Li_2S -91.2 в атмосфере влажного воздуха (см. рис. 2).

В качестве образца сравнения использовали коммерческий сульфид лития (далее – Li_2S -99). Изменение рентгенограммы в процессе экспонирования коммерческого сульфида лития в атмосфере влажного воздуха было аналогично изменениям рентгенограмм синтезированного сульфида лития. Однако изменения рентгенограмм происходило медленнее. Максимумы, соответствующие сульфату лития, на рентгенограмме Li_2S -99 появились через 15 мин экспонирования образца во влажном воздухе (рис. 3, а), интенсивность которых увеличивалась в процессе экспонирования образца (рис. 3, б). Интенсивность пиков, соответствующих сульфиду лития, постепенно

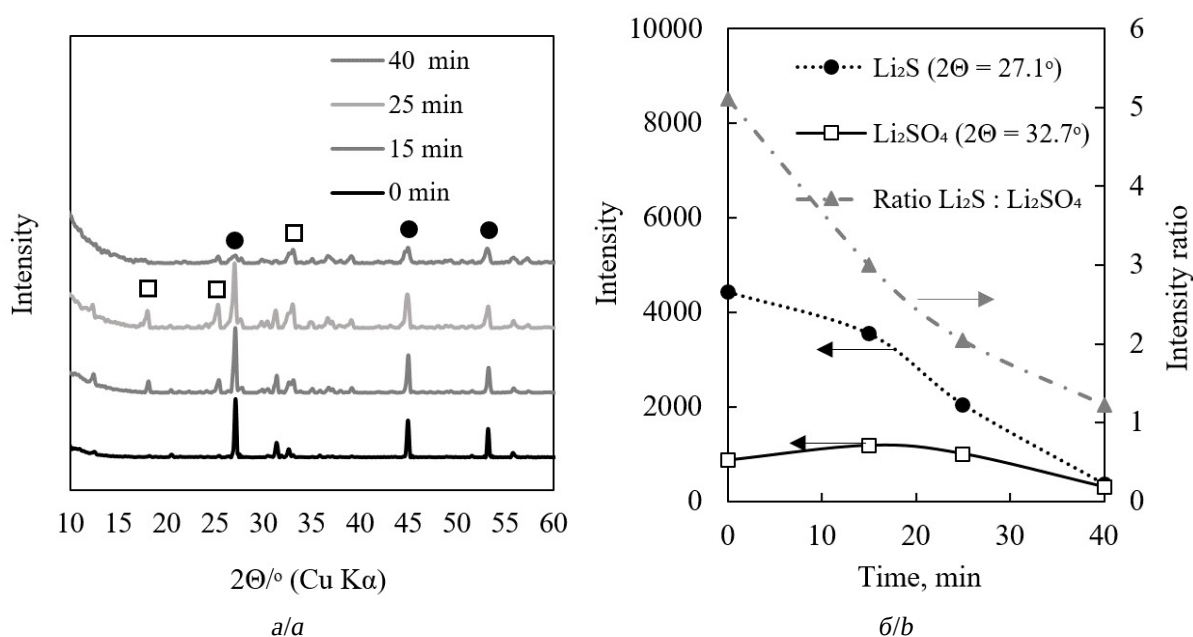


Рис. 2. Изменение рентгенограмм (а) образцов сульфида лития чистотой 91.2% и интенсивности (б) основных характеристичных пиков при выдержке образца в атмосфере воздуха с содержанием воды около 7000 ppm при температуре 25°C. Обозначение веществ: ● – сульфид лития, □ – сульфат лития. Время выдержки указано в легенде

Fig. 2. The change in X-ray diffraction patterns (a) of lithium sulfide samples with the purity of 91.2% and the intensity (b) of the main characteristic peaks when exposed to air with the water content of about 7000 ppm at the temperature of 25°C. Substance designations: ● – lithium sulfide, □ – lithium sulfate. The exposure time is indicated in the legend

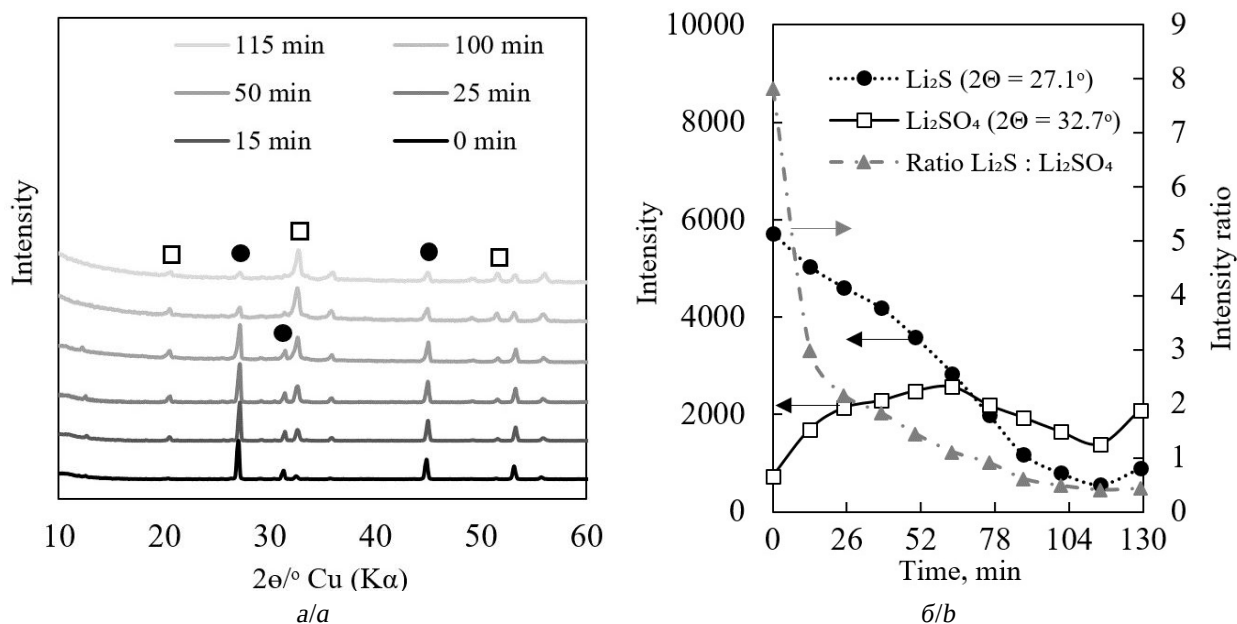


Рис. 3. Изменение рентгенограмм (а) образцов коммерческого сульфида лития чистотой 99% и интенсивности (б) основных характеристичных пиков при выдержке образца в атмосфере воздуха с содержанием воды около 7000 ppm при температуре 25°C. Обозначение веществ: ● – сульфид лития, □ – сульфат лития. Время выдержки указано в легенде

Fig. 3. The change in X-ray diffraction patterns (a) of commercially available lithium sulfide with the purity of 99% and the intensity (b) of the main characteristic peaks when exposed to air with the water content of about 7000 ppm at the temperature of 25°C. Substance designations: ● – lithium sulfide, □ – lithium sulfate. The exposure time is indicated in the legend

уменьшалась и через 2 ч пики почти полностью исчезают (см. рис. 3, б).

Таким образом, можно заключить, что наличие примесей оксида лития, серы, углерода и сульфата лития в сульфиде лития уменьшает его гидролитическую и окислительную устойчивость.

Гидролитическая и окислительная стабильность пентасульфида фосфора

На рис. 4 показано изменение массы пентасульфида фосфора при его экспонировании в аргоне, влажном и сухом воздухе. При экспонировании пентасульфида фосфора в атмосфере аргона масса образца не менялась в течение всего времени наблюдения.

При экспозиции пентасульфида фосфора в сухом воздухе масса образца увеличилась в первые 30 мин на 11% (см. рис. 4). В дальнейшем масса образца постепенно уменьшалась и через 120 ч уменьшилась на 3%. Таким образом, увеличение массы образца пентасульфида фосфора при его экспонировании в атмосфере сухого воздуха в течение 120 ч составило 8%.

Наиболее заметные изменения массы образца пентасульфида фосфора наблюдались при его экспонировании в атмосфере влажного воздуха. В первые 25 ч экспонирования масса образца увеличилась на 16%. В последующие 100 ч масса образца увеличилась на 3%. Общее увеличение массы пентасульфида фосфора при его экспонировании на влажном воздухе в течение 120 ч составило 19%.

Увеличение массы образца в атмосфере влажного воздуха может быть объяснено сорбцией влаги воздуха образующейся ортофосфорной кислотой. Известно, что ортофосфорная кислота обладает высокой гигроскопичностью [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что сульфид лития не устойчив в атмосфере воздуха с содержанием воды более 5 ppm. При экспозиции

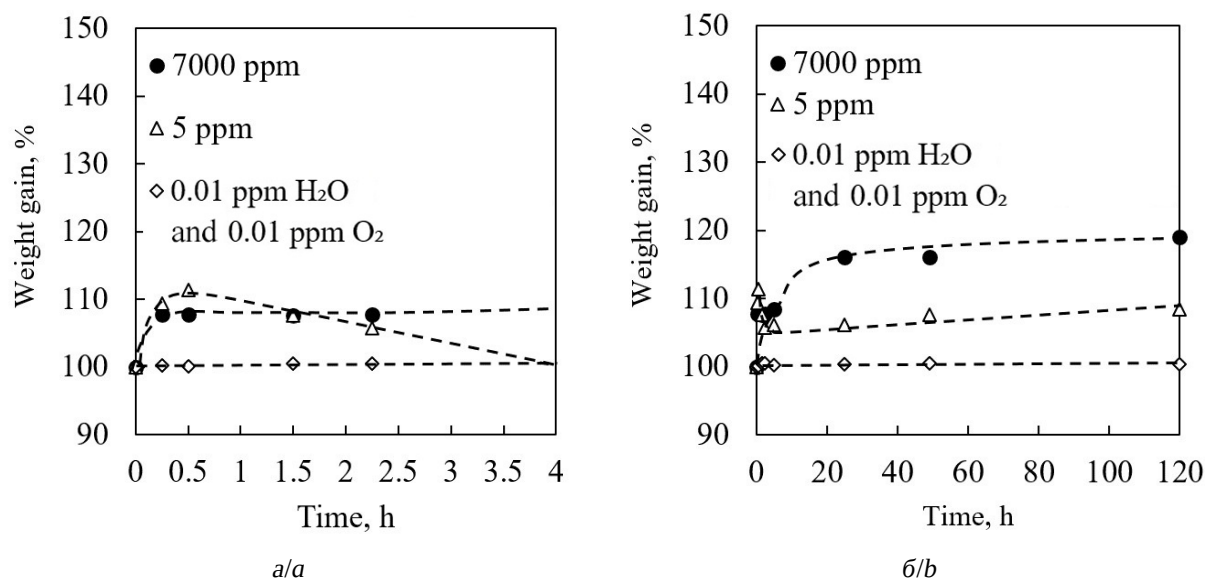


Рис. 4. Изменение массы образца пентасульфида фосфора P_2S_5 в первые 4 ч (а) и в течение всего времени экспонирования (б) при его выдержке в атмосфере аргона (\diamond), сухого (Δ) и влажного (\bullet) воздуха. Во всех случаях температура составляла 23–25°C. В легенде указано содержание воды (в воздухе и аргоне) и кислорода (только в аргоне)

Fig. 4. The change in the mass of phosphorus pentasulfide P_2S_5 sample during the first 4 hours (a) and over the entire exposure time (b) when exposed to argon (\diamond), dry (Δ) and humid (\bullet) air. The temperature was 23–25°C in all the cases. The legend indicates the content of water (in air and argon) and oxygen (in argon only)

в атмосфере воздуха с содержанием воды 5 ppm в течение 120 ч масса образцов сульфида лития увеличилась на 7–10%, а в воздухе с содержанием воды 7000 ppm – более чем в 2.5 раза (на 173% от исходной) вследствие его гидролиза и окисления.

Обнаружено, что существенное влияние на гидролитическую и окислительную устойчивость сульфида лития оказывает его чистота. Увеличение содержания примесей оксида лития, серы, углерода и сульфата лития снижает устойчивость сульфида лития. Методом рентгено-фазового анализа установлено, что основным продуктом

окислительно-гидролитической деструкции сульфида лития является сульфат лития.

Пентасульфид фосфора не устойчив в воздухе с содержанием воды 5 ppm и подвергается деструкции в первые часы экспозиции.

Таким образом, на основании исследования влияния атмосферы на стабильность прекурсоров для синтеза твердых сульфидных электролитов можно заключить, что все работы по синтезу и работе с твердыми сульфидными электролитами необходимо проводить в инертной сухой атмосфере, например аргона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- 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>
- 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>
- 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, no. 5, pp. 1643–1671. <https://doi.org/10.1002/ese3.1163>
- 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>
- Liang J., Li X., Wang C., Kim J. T., Yang R., Wang J., Sun X. Current status and future directions in environmental stability of sulfide solid-state electrolytes for all-solid-state batteries. *Energy Mater. Adv.*, 2023, vol. 4, art. 0021, <https://doi.org/10.34133/energymatadv.0021>
- Yang S., Hu X., Xu S., Han A., Zhang X., Zhang N., Chen X., Tian R., Song D., Yang Y. Synthesis of deliquescent lithium sulfide in air. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, vol. 15, no. 34, pp. 40633–40647. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c08506>
- Muramatsu H., Hayashi A., Ohtomo T., Hama S., Tatsumisago M. Structural change of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ion.*, 2011, vol. 182, no. 1, pp. 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.013>
- Lu P., Wu D., Chen L., Li H., Wu F. Air Stability of Solid-State Sulfide Batteries and Electrolytes. *Electrochem. Energy Rev.*, 2022, vol. 5, no. 3, pp. 1–46. <https://doi.org/10.1007/s41918-022-00149-3>
- Nikodimos Y., Su W.-N., Bezabh H. K., Tsai M.-C., Yang C.-C., Hwang B. J. Effect of selected dopants on conductivity and moisture stability of Li_3PS_4 sulfide solid electrolyte: a first-principles study. *Mater. Today Chem.*, 2022, vol. 24, art. 100837. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100837>
- 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>
- Karaseva E. V., Sheina L. V., Kolosnitsyn V. S. Synthesis of lithium sulfide by carbothermal reduction of lithium sulfate with petroleum coke. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2021, vol. 94, no. 1, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1134/s1070427221010018>
- Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcicchio A., Moliterni A., Rizzi R. QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, vol. 48, no. 2, pp. 598–603. <https://doi.org/10.1107/s1600576715002319>
- Śmiechowski M., Gojło E., Stangret J. Systematic study of hydration patterns of phosphoric(V) acid and its mono-, di-, and tripotassium salts in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, no. 21, pp. 7650–7661. <https://doi.org/10.1021/jp810195h>

Поступила в редакцию 05.06.2025; одобрена после рецензирования 27.08.2025; принята к публикации 10.06.2025; опубликована 30.09.2025
The article was submitted 05.06.2025; approved after reviewing 27.08.2025; accepted for publication 10.06.2025; published 30.09.2025