

材料科学与工程专业“固态电解质制备工艺及测试实验”课程建设实践

贾政刚 张学习* 钱明芳 李爱滨 王桂松 耿林

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

[摘要]面向“十四五”规划对新能源、新材料工程人才的需要,将最新科研成果“高性能硫化物固态电解质制备技术”精简凝练搭建了固态电解质教学实验平台。通过机械球磨-热压烧结的方式制备得到致密的硫化物固态电解质片,并固体核磁共振和交流阻抗图谱分析了阴离子组成和离子电导率之间的关系。该平台不仅使学生系统掌握了固态电解质的基础知识和制备技术,还通过实践环节培养了学生的动手能力,加深了对锂电池能源储存转换机制的理解,为新能源领域的研究与创新提供了坚实支撑。

[关键词]教学实践;工科教育;固态锂电池;固态电解质;实验教学平台

DOI: 10.33142/fme.v5i2.12893

中图分类号: TM914

文献标识码: A

Practice and Construction of Preparation Technology and Test Experiment of Solid Electrolyte in Materials Science and Engineering

JIA Zhenggang, ZHANG Xuexi*, QIAN Mingfang, LI Aibin, WANG Guisong, GENG Lin

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang, 150001, China

Abstract: In response to the demand for new energy and new material engineering talents in the Fourteenth Five-Year Plan, a solid electrolyte teaching and experimental platform has been built by simplifying and condensing the latest scientific research achievement "High Performance Sulfide Solid Electrolyte Preparation Technology". Dense sulfide solid electrolyte sheets were prepared by mechanical ball milling hot pressing sintering, and the relationship between anion composition and ion conductivity was analyzed by solid-state nuclear magnetic resonance and AC impedance spectroscopy. This platform not only enables students to systematically master the basic knowledge and preparation technology of solid electrolytes, but also cultivates their hands-on abilities through practical activities, deepening their understanding of the energy storage and conversion mechanism of lithium batteries, and providing solid support for research and innovation in the field of new energy.

Keywords: teaching practice; engineering education; solid state lithium batteries; solid electrolyte; experimental teaching platform

引言

2021年,《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》中提出要加强新能源、新材料等关键核心技术的创新应用,加快新能源汽车和智能汽车等核心制造产业竞争力的提升^[1]。中国汽车动力电池产业创新联盟发布的数据^[2]显示,2023年,我国动力电池累计装车量387.7GWh,同比增长31.6%,而以固态电解质为基础的固态锂电池的占比在三年内连续上升。

近年来,高校陆续开展了锂电池的相干课程,黄红波等^[3]基于工程教育认证理念开设了“锂离子电池材料”课程,实现了对锂离子电池理论相关知识教学模式的系统构建。吴珏等^[4]通过搭建锂离子电池正极材料合成及测试的实验教学平台,提高了学生的实践能力。但这些课程大多集中在液态锂电池,固态电解质的教学实践平台相对较少。本文通过搭建固态电解质的合成和测试平台,使得学生可以比较系统地掌握固态电解质的相关基础知识和基本工艺,满足了工程教育对学生掌握先进固态电解质的教学和科研需求,提升了学生的工程实践与创新能力。

1 固态电解质教学实验平台的搭建

1.1 固态电解质工作原理概述

图1是基于固态电解质的锂电池工作原理示意图,电解质在全固态锂电池中起着至关重要的作用^[5]。它既是离子导体,又是隔膜。其结构实际上比传统液态的锂电池更简单^[6]。全固态锂电池对封装的要求较低,因此可以显著降低制造成本^[7]。在充电过程中,锂离子从阴极的晶格中解插并通过离子导电固体电解质转移到阳极,而电子则通过外部电路转移到阳极。在放电过程中,锂离子从阳极中解脱并通过固体电解质转移到阴极,而电子则通过外部电路并驱动器件工作^[8]。

在固态电解质中,锂离子的迁移是实现电池充放电功能的关键过程。这一过程主要依赖于电解质内部局部离子结构,尤其是空位和间隙离子的运动。这些局部阴离子结构在固态电解质中扮演着至关重要的角色,它们不仅影响锂离子的迁移速率,还关系到电池的整体性能和稳定性。此外,点缺陷也对锂离子的迁移起到关键作用,包含内在缺陷(例如弗伦克尔缺陷)和化学计量缺陷(例如肖特基缺陷),前者伴有间隙离子的空位,而后者伴有阳离子空

位的阴离子空位^[9]。过渡金属阳离子可以具有混合价态，因此固有缺陷不一定局限于过渡金属氧化物中的化学计量成分，电中性可以通过阳离子的氧化或还原来维持。这种特性使得固态电解质在充放电过程中能够保持稳定的性能，并且对锂离子的迁移过程具有重要影响。因此，通过深入理解这些局部离子结构的性质和行为，我们可以更好地优化固态电解质的性能，推动全固态锂电池技术的发展。

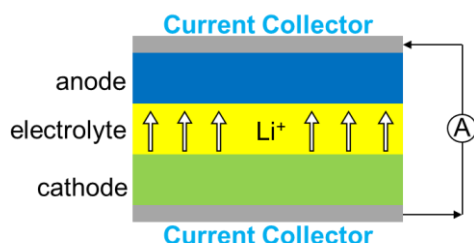


图1 基于固态电解质的锂电池工作原理

1.2 固态电解质的设计原则

固体电解质是可充电全固态锂电池实际应用的关键成分。一般来说，用于全固态电池的固体电解质应具有离子电导率高、电子电导率可忽略不计、电压窗口宽、与电极化学相容等特性，以及相对容易大规模制造、成本低等。结晶离子导体的材料设计主要基于以下结构标准^[9]：

- (1) 适合移动离子的传导途径。
- (2) 移动离子亚晶格中的无序。
- (3) 高度极化的移动离子和阴离子亚晶格。
- (4) 高总离子电导率，离子转移数接近统一，电子电导率可忽略不计。

在深入研究固态电解质领域的过程中，我们借鉴了先前的重要研究成果^[10]，为了进一步提高电解质片的性能，特别选取了硫化物固态电解质作为研究对象。通过精确控制烧结时间，成功优化了电解质片内部的局部离子结构，这种优化使得硫化物电解质片的离子电导率得到了显著提升。这一成果不仅体现了我们对固态电解质材料研究的深入探索，也为未来固态电池的性能提升提供了有力的技术支持。

2 教学实验目的

- (1) 了解锂电池的概念、分类和能源储存转换的工作原理。
- (2) 学习硫化物固态电解质的设计原则和制备方法。
- (3) 熟练掌握魔角旋转固体核磁共振（MAS NMR）的测试原理和分析方法。
- (4) 掌握锂离子电导率的测试及计算方法。
- (5) 学习巩固相关物理化学知识，包括晶体结构、电化学反应过程、反应热力学、化学位移各向异性等。

3 试剂、仪器及实验步骤

3.1 实验试剂

硫化锂(Li₂S, 99.9%, Alfa Aesar)，五硫化二磷(P₂S₅,

99.9%, Alfa Aesar)，锂片（电池级，深圳新威）。

3.2 实验设备

行星球式磨机(QM3SP4)，超级净化手套箱(Universal (2440/750))，电化学工作站(CHI604d)，压片机(SYP-12BS)，高精度电子天平(FB1035)，魔角旋转固体核磁共振仪。

3.3 实验步骤

3.3.1 固态电解质的制备

如图2所示，按照4:1的摩尔比将硫化锂和五硫化二磷进行预混合，取1g混合物放到球磨罐中，在370r/min的转速条件下双向球磨，得到80Li₂S-20P₂S₅硫化物固态电解质粉末。使用手套箱内部的热压机，将电解质粉末烧结成高0.5mm、直径16mm的固态电解质片。



图2 固态电解质的宏观形貌

(a) 固态电解质粉末；(b) 固态电解质片

利用魔角旋转固体核磁共振(MAS NMR)分析硫化物固态电解质中阴离子的组成和含量，提供了固态电解质内局部离子结构信息，如图3所示。PS₄³⁻、P₂S₇⁴⁻、P₂S₆²⁻和P₂S₆⁴⁻在MAS NMR中的化学位移分别为89/87、91、68和107/104 ppm。

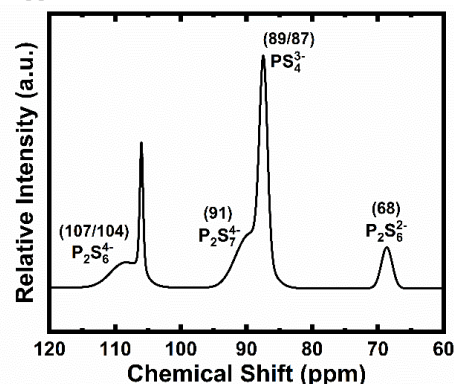


图3 硫化物固态电解质的MAS NMR曲线

3.3.2 固态电解质离子电导率测试

利用电化学工作站对上述电解质片组装的阻塞电池进行交流阻抗测试，所得到的阻抗谱测量曲线如图4所示。在理想条件下，电解质的阻抗图谱如图4a所示。固态电

解质晶粒内锂离子在晶格格位上的迁移的响应频率很高,超过 10 MHz。普通阻抗谱设备难以检测。锂离子在晶界处的迁移响应频率相对较低,在 10 kHz 到 10 MHz 之间^[11]。在本实验中,如果阻塞电极和电解质片制作良好,本体晶界阻抗数值较小,那么晶界容抗信号强度低,晶界半圆消失。由引线和设备内组件引入的感抗将干扰对称电池的检测信号,在阻抗谱图中表现为位于第四象限的高频区曲线。阻抗谱曲线表现为一条从第四象限出发,穿过 Z' 轴的曲线,如图 4b 所示。曲线和 Z' 轴的交点的 Z' 数值是电解质样品的总阻抗数值 R_b 。

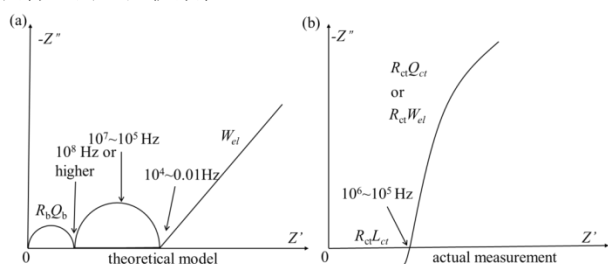


图 4 固态电解质的阻抗图谱

(a) 理想模型; (b) 实测结果

固态电解质的离子电导率(σ)通常通过公式(1)计算^[12]:

$$\sigma = 1 / (R_b \times S)$$

式中: 1——固态电解质的厚度;

R_b ——Nyquist 图中高频点所对应的体电阻;

S ——固态电解质颗粒的有效面积。

在相同组分的固态电解质中,不同的局部离子结构展现出明显的离子电导率差异。锂离子电导率由大到小分别为 $P_2S_7^{4-} > PS_4^{3-} > P_2S_6^{4-}$ 。这与 Seino 等人^[13]的实验结果一致,即 $P_2S_7^{4-}$ 的离子电导率比其他材料高出几个数量级。

4 教学方式及成效

4.1 教学方式

在教学方式上,参考卢松涛等^[14]的教学方式,采用了“讨论—设计—实验—分析讨论”的综合性教学模式,并预定该综合实验为 20 学时。首先,教师会向同学们详细讲述固态电解质的背景知识,同时拟定一系列高度相关的思考题,旨在引导学生们自主学习并展开探讨。

这些思考题包括:(1)固态电解质的分类及其工作原理,帮助同学们理解不同类型固态电解质的特点和应用场景;(2)固态电解质的合成方式的选择,引导学生们思考如何根据实验需求选择合适的合成方法;(3)要实现高离子电导率,对硫化物固态电解质的局部离子结构有哪些要求,这一问题旨在培养学生们对材料结构与性能关系的理解;(4)列举与本实验相关的分析化学和物理化学理论,这将有助于学生将所学知识与实践相结合。

接下来,每位同学需根据这些要求,独立查找相关文献,并在班级讨论中分享自己的观点,最终设计出合适的硫化物

固态电解质制备方案。这种教学模式不仅能够提升学生的自主学习能力,还能培养他们的团队协作和问题解决能力。

4.2 教学成果

依托金属精密热加工国家重点实验室,本课程开展了一项前沿且充满挑战性的实验项目,旨在探索固态电解质技术的前沿应用,以开发出高性能的全固态电池。通过这一项目,学生们了解国际科技前沿研究热点,掌握先进的实验技能,深入了解电解质材料的基本合成和测试方法。在实验中,学生们将课堂上所学的电化学理论应用于实践,不仅巩固了他们的理论基础,也极大地提高了他们的实践能力。我们鼓励学生敢于创新,勇于尝试,即便失败也是学习的机会。学生们在失败中分析原因,汲取教训,逐渐形成了我校“规格严格,功夫到家”的严谨科研态度和作风。经过不懈的努力,该课程已经在科研道路上取得了显著成果,研究成果已在化工领域的权威期刊如 Chem. Eng. J 等上发表了 2 篇 SCI 论文,这不仅体现了他们个人能力的体现,也是对我校科研实力的肯定。

5 结语

面向“十四五”规划对高等工程教育人才培养的新要求,我们积极引入高性能硫化物固态电解质制备技术成果至本科生创新基础实验课程中。此举旨在通过实践操作,加强学生的思考时间和创新能力,使他们能够从一个材料化学工作者的视角出发,深入研究并解决现实问题。这一选题不仅紧随科技前沿,而且内容设计得操作简单,具有显著的教学推广潜力。我们相信,理论与实践相结合的教学方式将对学生的综合能力产生显著的正向影响,不仅提高他们的专业技能,还培养他们的团队协作精神和家国情怀,使他们成为具备时代担当的新时代人才。

基金项目:黑龙江省高等教育学会高等教育研究课题,高校教师科教融合的教学能力建设及其提升路径研究,23GJYBG003。

【参考文献】

- [1]郑栅洁. 国务院关于《中华人民共和国国民经济和社会发展的第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》实施中期评估报告——2023 年 12 月 26 日在第十四届全国人民代表大会常务委员会第七次会议上[J]. 中华人民共和国全国人民代表大会常务委员会公报,2024(1):124-136.
- [2]郑雪芹. 2023 年我国动力电池装车量 387.7GWh[J]. 汽车纵横,2024(2):114-115.
- [3]黄红波,刘彩玲,赵春辉,等. 工程教育认证背景下“锂离子电池材料”课程教学模式探索[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版),2023,37(4):115-120.
- [4]吴珏,高伟萍,温奇灵,等. 锂离子电池正极材料合成及测试——“半探索式”综合实验教学[J]. 化学教育(中英文),2024,45(2):72-78.
- [5]J. M. Tarascon, M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J].

Nature, 2001, 414 (6861): 359-367.

[6] J. B. Goodenough, Y. Kim. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chem Mater, 2010, 22 (3): 587-603.

[7] 梁宇皓. 硫化物基全固态锂电池的界面调控研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2024.

[8] 李建伟. 硫基固态电解质的改性及其全固态电池性能研究[D]. 山东: 山东大学, 2024.

[9] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries[J]. Nano Energy, 2017 (33): 363-386.

[10] Z. Jia, X. Zhang, M. Qian, et al. Local ionic structure unit design in sulfide solid electrolyte flakes by improving pressing process[J]. Chem Eng J, 2022 (435): 134663.

[11] 黄晓, 吴林斌, 黄祯, 等. 锂离子固体电解质研究中的

电化学测试方法[J]. 储能科学与技术, 2020, 9 (2): 479-500.

[12] M. J. Uddin, S. J. Cho. Reassessing the bulk ionic conductivity of solid-state electrolytes[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2 (7): 1458-1462.

[13] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, et al. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries[J]. Energ Environ Sci, 2014, 7 (2): 627-631.

[14] 卢松涛, 王群, 李杨, 等. 将科研成果“3D 打印黑体锥用于海水淡化”转化为教学实验的实践[J]. 实验室研究与探索, 2022, 41 (3): 198-201.

作者简介: 张学习, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 教授, 工学博士, 主要研究方向为能源材料、金属基复合材料。