

Tính ổn định của Li_4SnS_4 đối với phân tử nước và ứng dụng trong chế tạo các loại chất điện ly rắn nhóm sun-phít

Phạm Tấn Thi^{1,2}, Vũ Anh Quang^{2,3}, Vương Vĩnh Đạt^{2,3}, Trần Việt Toàn^{2,3}, Lưu Tuấn Anh^{2,3}, Trần Anh Tú^{2,3,4}, Nguyễn Hữu Huy Phúc^{2,3,4,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Pin thể rắn được coi là thiết bị lưu trữ năng lượng thế hệ tiếp theo vì chúng có mật độ năng lượng tiềm năng cao hơn và độ an toàn tốt hơn so với pin lithium-ion thương mại dựa trên chất điện ly lỏng hữu cơ. Tuy nhiên, các chất điện ly rắn vẫn còn nhiều vấn đề cần giải quyết trước khi đưa ra thị trường. Hầu hết các chất điện ly rắn đều nhạy cảm với không khí, dẫn đến việc lắp ráp cell phức tạp, tốn kém và giao diện dễ bị tác động. Do đó, các chất điện ly rắn được kỳ vọng sẽ ổn định trong khí quyển, điều này chắc chắn sẽ mang lại những lợi ích đáng kể cho việc sản xuất pin thể rắn. Bài tổng quan này đề cập đến Li_4SnS_4 , một chất điện ly thuộc nhóm sun-phít bền trong không khí ẩm, có thể hòa tan trong nước. Phản ứng giữa Li_4SnS_4 và phân tử H_2O cũng như CO_2 sẽ được phân tích. Dựa trên những hiểu biết về phản ứng thủy phân của Li_4SnS_4 , chúng tôi tóm tắt các chất điện ly rắn được làm bền trong không khí nhờ sử dụng Li_4SnS_4 trong thành phần hóa học của chúng. Thuyết HSAB chỉ ra rằng liên kết yếu giữa các cation axit cứng (ví dụ: P^{5+}) và các anion bazơ mềm (S^{2-}) trong sunfua làm trầm trọng thêm xu hướng thủy phân. Việc đưa các cation axit mềm hơn (ví dụ: Sn^{4+} , Sb^{5+}) vào giúp tăng cường độ ổn định của các đơn vị cấu trúc bên trong. Hơn nữa, việc tối ưu hóa các quy trình tổng hợp thông thường hoặc phát triển các phương pháp tổng hợp mới giúp giảm đáng kể độ xốp của vật liệu và tăng tỷ trọng, do đó cải thiện độ ổn định cấu trúc nội tại của tinh thể SE. Tuy nhiên, ngay cả mức CO_2 rất nhỏ cũng có thể bắt đầu quá trình thủy phân trong các SE nhóm sunphit, điều này mang lại ý nghĩa quan trọng đối với việc xử lý vật liệu và chế tạo thiết bị trong điều kiện khí quyển.

Từ khoá: Chất điện ly rắn, Li_4SnS_4 , Thủy phân, Độ dẫn ion

¹Khoa Khoa Học Ứng Dụng, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

²Đại Học Quốc Gia Tp Hồ Chí Minh, Phường Trường Thọ, Tp Hồ Chí Minh

³Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

⁴Phòng Thí Nghiệm Trọng Điểm Vật Liệu Polyme và Compozit, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

Liên hệ

Nguyễn Hữu Huy Phúc, Đại Học Quốc Gia Tp Hồ Chí Minh, Phường Trường Thọ, Tp Hồ Chí Minh

Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

Phòng Thí Nghiệm Trọng Điểm Vật Liệu Polyme và Compozit, Trường Đại Học Bách Khoa Tp Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Phường Đồng Hồng, Tp Hồ Chí Minh

Email: nhphuc@hcmut.edu.vn

TỔNG QUAN

Pin thể rắn (all solid state batteries, ASSB) sử dụng chất điện ly rắn vô cơ (solid electrolyte, SE) đang thu hút sự chú ý đáng kể như một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn cho pin lithium-ion sử dụng chất điện ly dạng lỏng thông thường do hiệu suất tốc độ sạc-xả vượt trội, tuổi thọ dài hơn, đặc tính an toàn được cải thiện, mật độ năng lượng cao hơn và phạm vi nhiệt độ hoạt động rộng hơn¹. Có thể chia chất điện ly rắn dẫn ion Liti thành các nhóm sau (Bảng 1):

Trong số các SE vô cơ khác nhau, SE thuộc nhóm sun-phít được nghiên cứu rộng rãi vì cơ tính đặc biệt và độ dẫn ion lithium cao³. Tuy nhiên, SE thuộc nhóm sun-phít bị thủy phân không thuận nghịch tạo ra khí H_2S khi tiếp xúc với độ ẩm nên việc ứng dụng chúng vào sản xuất hàng loạt vẫn còn gặp nhiều khó khăn về kỹ thuật⁴. Do đó, nhiều nghiên cứu đã tìm hiểu cơ chế phân hủy thủy phân của các vật liệu này. Ví dụ, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ có cấu trúc argyrodite tạo ra nhiều H_2S hơn các vật liệu khác thuộc nhóm sun-phít, với lượng H_2S tạo ra tỷ lệ thuận với nồng độ H_2O trong khí

quyển⁵. Các sản phẩm thủy phân, bao gồm LiCl , Li_2S , LiOH , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 và Li_2SO_4 , cùng với lớp H_2O hấp phụ bề mặt được hình thành, làm giảm độ dẫn ion lithium trên bề mặt SE⁶. Ngoài ra, có nhiều bằng chứng thực nghiệm cho thấy phản ứng phân hủy thủy phân không chỉ phụ thuộc vào độ ẩm mà còn phụ thuộc vào loại khí quyển hiện diện. Các nghiên cứu tương tự cũng đã được thực hiện trên các SE khác thuộc nhóm sun-phít, giúp nâng cao hiểu biết tổng thể về quá trình thủy phân của chúng trong không khí ẩm^{4,7}.

Cấu trúc của SE thuộc nhóm sun-phít thường bao gồm các tứ diện MS_4 lặp lại, trong đó M và S lần lượt chỉ kim loại và lưu huỳnh. Công thức hóa học của SE lần lượt là Li_4MS_4 và Li_3MS_4 cho các kim loại thuộc nhóm 14 hoặc nhóm 15. Nếu nguyên tử trung tâm của đơn vị MS_4 để tạo liên kết với oxy hơn là với lưu huỳnh, liên kết M–S trong đơn vị MS_4 dễ bị phá vỡ khi tiếp xúc với nước (Hình 1)⁸. Dựa trên cùng một logic, khi nguyên tử kim loại tạo liên kết mạnh với các nguyên tử lưu huỳnh xung quanh, lưu huỳnh không thể bị thay thế bằng oxy. Việc phát hiện sớm

Trích dẫn bài báo này: Thi P T, Quang V A, Đạt V V, Toàn T V, Anh L T, Tú T A, Phúc N H H. Tính ổn định của Li_4SnS_4 đối với phân tử nước và ứng dụng trong chế tạo các loại chất điện ly rắn nhóm sun-phít. VNUHCM J. Eng. Technol. 2026; 9(3):3002-3010.

Lịch sử

- Ngày nhận: 11-11-2025
- Ngày sửa đổi: 13-01-2026
- Ngày chấp nhận: 24-06-2026
- Ngày đăng: 21-07-2026

DOI : <https://doi.org/10.32508/vnuhcmj-et.v9i3.1556>



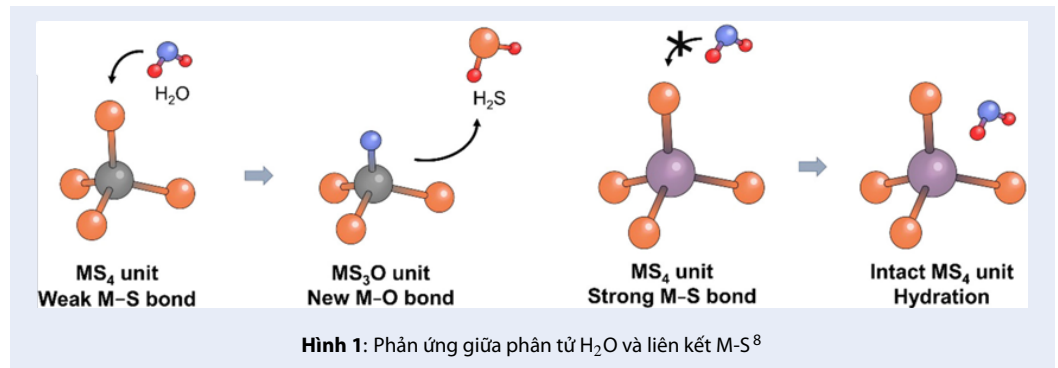
Check for updates

Bản quyền

© Tạp chí ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

Bảng 1: Tóm tắt về vật liệu điện ly rắn dẫn ion lithi²

Loại	Vật liệu	Độ dẫn điện tại nhiệt độ phòng (S cm ⁻¹)	Ưu điểm	Nhược điểm
Ôxít	Perovskite Li _{3,3} La _{0,56} TiO ₃ , NASICON LiTi ₂ (PO ₄) ₃ , LISICON Li ₁₄ Zn(GeO ₄) ₄ và garnet Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	10 ⁻⁵ ~ 10 ⁻³	• Độ ổn định hóa học và điện hóa cao • Độ bền cơ học cao • Thế oxy hóa điện hóa cao	• Tính linh hoạt cơ học kém • Giá thành cao, khó sản xuất quy mô lớn
Sun - phít	Li ₂ S – P ₂ S ₅ và Li ₂ S – P ₂ S ₅ – M _x S	10 ⁻⁷ ~ 10 ⁻²	• Độ dẫn điện cao • Độ bền cơ học và độ linh hoạt cơ học tốt • Điện trở biên hạt thấp	• Độ ổn định oxy hóa thấp • Nhạy cảm với độ ẩm • Khả năng tương thích kém với vật liệu catốt
Hy- đrit	LiBH ₄ , LiBH ₄ –LiX (X=Cl, Br or I), LiBH ₄ –LiNH ₂ , LiNH ₂ , Li ₃ AlH ₆ và Li ₂ NH	10 ⁻⁷ ~ 10 ⁻⁴	• Điện trở biên giới hạt thấp • Ổn định với kim loại lithium • Độ bền cơ học và tính linh hoạt cơ học tốt	• Nhạy cảm với độ ẩm • Khả năng tương thích kém với vật liệu catốt
Halogen	LiI, spinel Li ₂ ZnI ₄ và anti-perovskite Li ₃ OCl	10 ⁻⁸ ~ 10 ⁻⁵	• Ổn định với kim loại lithium • Độ bền cơ học và tính linh hoạt cơ học tốt	• Nhạy cảm với độ ẩm • Thế oxy hóa thấp • Độ dẫn điện thấp
Polymer	PEO	10 ⁻⁴ (≥ 40°C)	• Ổn định với kim loại lithium • Tính linh hoạt cơ học tốt • Dễ dàng sản xuất màng điện tích lớn • Mô đun cắt thấp	• Độ ổn định nhiệt hạn chế • Điện thế oxy hóa thấp (< 4 V)



các vật liệu ổn định trong không khí dựa trên khái niệm axit–bazơ cứng–mềm cổ điển (hard-soft acid-base theory, HSAB): anion lưu huỳnh (S^{2-}) là một bazơ mềm hơn anion oxy (O^{2-}), và do đó nguyên tử kim loại là axit mềm hơn sẽ tạo liên kết mạnh hơn với lưu huỳnh⁹. Trong số các nguyên tố nhóm 14 và 15, các nguyên tố nặng hơn (Sn^{4+} , Sb^{5+}) mềm hơn nhiều so với các nguyên tố nhẹ hơn (Si^{4+} , P^{5+}). Do đó, sử dụng Sn^{4+} hoặc Sb^{5+} làm cation hoặc chất pha tạp trung tâm trong các đơn vị MS_4 là một chiến lược được chấp nhận rộng rãi để duy trì tính ổn định của các SE sunfua trong không khí. Nhìn chung, việc điều chỉnh độ mềm của các cation trung tâm mà không làm nhiễu loạn cấu trúc dẫn điện được coi là một trong những phương pháp khả thi nhất để khắc phục tính bất ổn định của SE sun-phít.

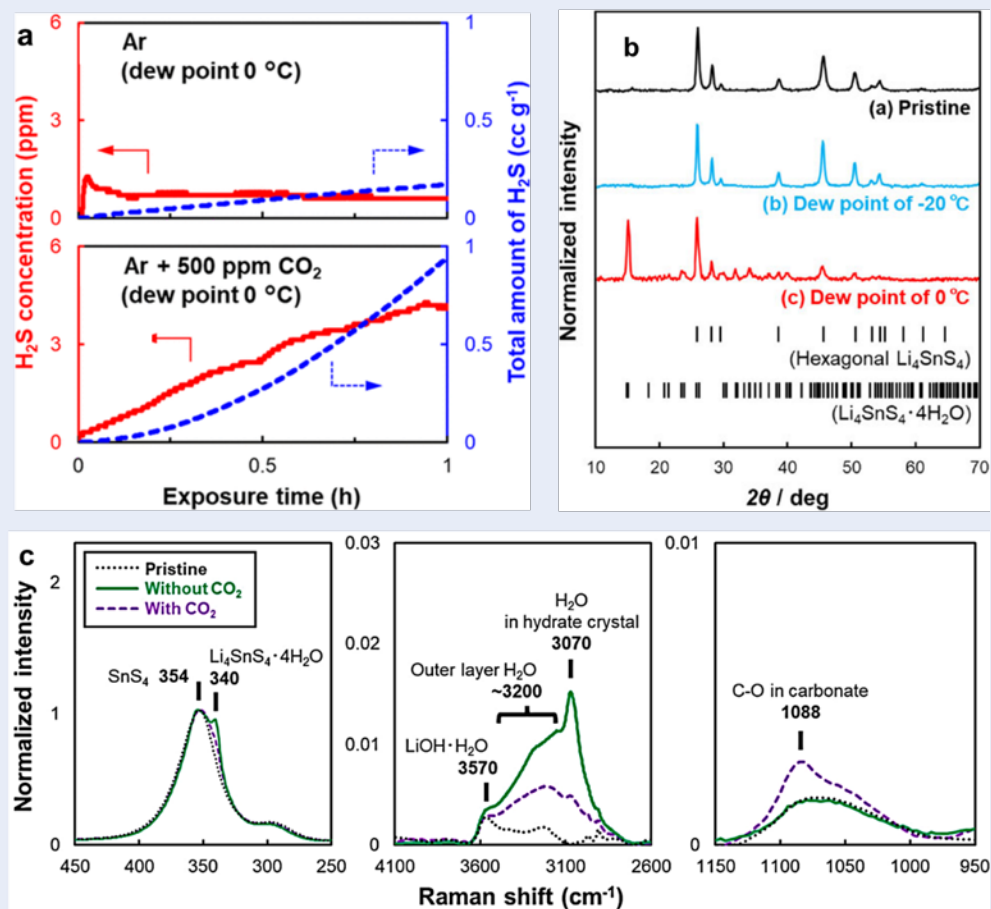
PHẢN ỨNG GIỮA Li_4SnS_4 VÀ PHÂN TỬ NƯỚC

Năm 1963, lý thuyết HSAB được đề xuất dựa trên lý thuyết axit-bazơ Lewis; theo đó, HASB phân loại axit và bazơ thành các loại "cứng" và "mềm"^{10,11}. Axit/bazơ cứng thể hiện mật độ điện tích cao và độ phân cực thấp, tạo điều kiện cho liên kết ion; axit/bazơ mềm thể hiện mật độ điện tích thấp và độ phân cực cao, có xu hướng hình thành liên kết cộng hóa trị. Sau đó, lý thuyết HSAB được làm sáng tỏ hơn bằng lý thuyết orbital phân tử¹². Axit và bazơ mềm được đặc trưng bởi các orbital phân tử đã bị chiếm chỗ có năng lượng cao cao nhất (HOMO) và các orbital phân tử không chiếm chỗ có năng lượng thấp nhất (LUMO). Khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO nhỏ này tạo điều kiện cho sự truyền electron, cho phép hình thành các orbital phân tử liên kết năng lượng thấp tạo ra liên kết cộng hóa trị mạnh. Ngược lại, axit và bazơ cứng thể hiện các HOMO năng lượng thấp và các LUMO năng lượng cao, dẫn đến khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO lớn, cản trở sự truyền electron. Do đó, các chất như vậy ưu tiên trải qua quá trình ion hóa để tạo ra tương tác Cu-lông, hình thành liên kết ion. Đáng chú ý, khi các chất hóa học cứng và mềm kết hợp với nhau, chúng thường tạo ra các liên kết ion yếu hơn, dẫn đến các sản phẩm không ổn định. Tóm lại, lý thuyết HSAB có thể được phát biểu ngắn gọn là "cứng thích cứng, mềm thích mềm": axit/bazơ cứng ưu tiên liên kết với bazơ/axit cứng, trong khi axit/bazơ mềm ưu tiên liên kết với bazơ/axit mềm. Sự ưu tiên này được chi phối bởi các hợp chất tạo thành và đặc tính liên kết của chúng. Các tổ hợp cứng-cứng chủ yếu thể hiện liên kết ion, trong khi tương tác mềm-mềm chủ yếu hình thành liên kết cộng hóa trị. Năm 2014, Liang và cộng sự lần đầu tiên đề xuất lý thuyết

HSAB như một nguyên tắc chỉ đạo để thiết kế SE thuộc nhóm sun-phít bền trong không khí và đã tổng hợp Li_4SnS_4 ¹³.

Sự thay đổi về tính chất điện hóa và trạng thái hóa học/vật lý của Li_4SnS_4 do tiếp xúc với độ ẩm được mô tả như trong Hình 2a¹⁴. Trong giai đoạn đầu tiên (chỉ tiếp xúc với H_2O), quá trình hydrat hóa Li_4SnS_4 tiến vào bên trong từ bề mặt hạt tạo thành hydrat $Li_4SnS_4 \cdot 4H_2O$ ổn định về mặt nhiệt động lực học, trong đó các phân tử H_2O được phối hợp trong cấu trúc cục bộ của $LiS_2(H_2O)_2$. Trong giai đoạn này, một số pha hydrat hóa trải qua quá trình thủy phân thêm bởi H_2O dư, tạo ra một lượng nhỏ khí H_2S , điều này giải thích cho việc phát hiện liên tục khí này. Trong giai đoạn thứ ba, khi CO_2 khô được đưa vào, CO_2 làm mất ổn định bề mặt của $Li_4SnS_4 \cdot 4H_2O$, dẫn đến giải phóng khí H_2S . Một khái niệm có thể có cho cơ chế mất ổn định là phản ứng phân ly axit yếu, đây là một quá trình hóa học cơ bản. So sánh hằng số phân ly axit của CO_2 (dưới dạng H_2CO_3) và H_2S , có thể thấy rõ rằng CO_2 có giá trị pKa thấp hơn nên CO_2 có tính axit mạnh hơn H_2S . Trên thực tế, CO_2 tương tác mạnh với các phân tử nước. Do đó, người ta cho rằng CO_2 tác động lên các đơn vị cấu trúc $LiS_2(H_2O)_2$ trong $Li_4SnS_4 \cdot 4H_2O$ ổn định về mặt nhiệt động lực học, phá vỡ cân bằng và kích hoạt quá trình thủy phân kèm theo giải phóng khí H_2S . Cuối cùng, pha bề mặt ngậm nước bị tiêu thụ và bề mặt bị bao phủ bởi các hợp chất cacbonat và các sản phẩm phân hủy polyanion trở giống SnS_2 . Kết quả là H_2S được tạo thành nhanh chóng ngay sau khi đưa CO_2 vào, sau đó là sự giảm mạnh độ dẫn ion do thụ động hóa bề mặt^{14,15}. Đáng chú ý, hành vi thủy phân do CO_2 gây ra này thường được quan sát thấy không chỉ trong Li_4SnS_4 mà còn trong các vật liệu SE sun-phít ngậm nước tương tự khác⁴.

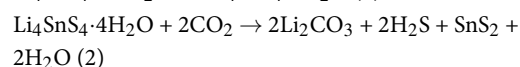
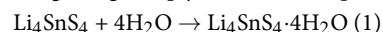
Phương pháp XRD, phổ Raman và phổ trở kháng điện hóa tần số cao (high frequency electrochemical impedance spectroscopy, HF-EIS) đã được sử dụng để tìm hiểu sự thay đổi về tính chất và cấu trúc của Li_4SnS_4 khi tiếp xúc với hơi ẩm trong không khí¹⁶. Li_4SnS_4 được đưa vào dòng khí Ar ở điểm sương dao động từ $-20^\circ C$ đến $0^\circ C$ trong 1 giờ và quá trình thủy phân chỉ tạo ra một lượng nhỏ H_2S . Các kết quả XRD (Hình 2b) và phổ Raman cho thấy sự hình thành của $Li_4SnS_4 \cdot 4H_2O$ khi điểm sương tăng dần. Phân tích HF-EIS, được tiến hành để làm rõ sự phân bố không gian của hydrat trong hạt, cho thấy độ dẫn ion của Li_4SnS_4 giảm đáng kể. Kết quả này có thể được giải thích bằng điện trở biên hạt (tiếp xúc hạt SE/SE) tăng lên do sự hình thành $Li_4SnS_4 \cdot 4H_2O$ trên bề mặt hạt, mặc dù có một lượng nhỏ H_2S được tạo ra. Tiếp theo đó, ảnh hưởng của H_2O và CO_2 đến



Hình 2: a) Lượng H₂S sinh ra khi Li₄SnS₄ tiếp xúc với hơi ẩm khi không có và có 500 ppm CO₂¹⁴; b) Giản đồ XRD thể hiện sự thay đổi cấu trúc của Li₄SnS₄ khi tiếp xúc với khí Ar có chứa hơi ẩm ở nồng độ khác nhau¹⁶; c) Phổ Raman của Li₄SnS₄ tiếp xúc với hơi ẩm khi không có và có 500 ppm CO₂¹⁴

độ bền của Li₄SnS₄ đã được nghiên cứu¹⁴. Li₄SnS₄ được cho tiếp xúc với khí Ar ở điểm sương là 0 °C trong trường hợp không có và có 500 ppm CO₂. Mặc dù độ dẫn ion lithium của Li₄SnS₄ giảm bất kể sự có mặt của CO₂, nhưng lượng H₂S được tạo ra cao gấp năm lần với sự có mặt của CO₂. Phương pháp nhiễu xạ tia X và quang phổ Raman đã được sử dụng để làm sáng tỏ cơ chế của các phản ứng nêu trên. Khi không có CO₂, sự hình thành hydrat Li₄SnS₄·4H₂O tăng lên đáng kể; tuy nhiên, hydrat Li₄SnS₄·4H₂O chỉ hiện diện rất ít khi có CO₂. Sự khác biệt này cho thấy các cơ chế suy giảm rõ rệt dẫn đến giảm độ dẫn điện của ion lithium: không có CO₂, H₂O phản ứng với Li₄SnS₄ để tạo thành Li₄SnS₄·4H₂O (phản ứng 1); tuy nhiên, với sự hiện diện của CO₂, phản ứng phân ly axit yếu có thể làm giảm độ ổn định nhiệt động của bề mặt Li₄SnS₄ tiếp xúc với độ ẩm, bao gồm Li₄SnS₄·4H₂O và H₂O hấp phụ, thúc đẩy giải phóng H₂S và hình thành cacbonat (phản ứng 2) (Hình 2c).

Sự ảnh hưởng đồng thời của H₂O và CO₂ cung cấp những hiểu biết có giá trị về các cơ chế suy giảm cơ bản trong SE thuộc nhóm sun-phit, có thể được áp dụng trong các quy trình sản xuất pin.



ỨNG DỤNG Li₄SnS₄ TRONG CHẾ TẠO CÁC CHẤT ĐIỆN LY RẮN

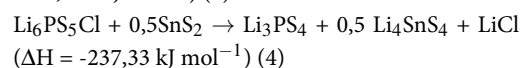
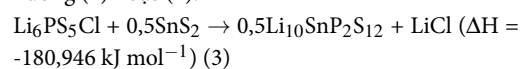
Li₄SnS₄, với cấu trúc tương tự β-Li₃PS₄, đã được xác định là hầu như không sinh ra H₂S khi tiếp xúc với hơi ẩm trong không khí nhờ đặc tính của Sn⁴⁺ hoạt động như một axit mềm. Tuy nhiên, độ dẫn ion thấp ($\sim 7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) và độ ổn định kém của Sn đối với kim loại lithi đã cản trở việc ứng dụng nó. Theo các kết quả nghiên cứu gần đây, việc pha tạp As và Sb có thể cải thiện hiệu quả

độ dẫn điện của Li_4SnS_4 ; $\text{Li}_{3,834}\text{Sn}_{0,834}\text{As}_{0,166}\text{S}_4$ và $\text{Li}_{3,85}\text{Sn}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{S}_4$ thể hiện độ dẫn ion cao lần lượt là 1,39 và $0,85 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng^{13,17}. Ngoài ra, lý thuyết HASB coi As^{5+} và Sb^{5+} là axit mềm và sự có mặt của chúng không ảnh hưởng đến độ ổn định của Li_4SnS_4 . Bi^{3+} với bán kính ion lớn hơn 103 Å cũng là axit mềm, mềm hơn As^{5+} (46 Å), Sb^{5+} (60 Å) và Sn^{4+} (69 Å). Do đó, việc thay thế Sn^{4+} bằng Bi^{3+} có thể cải thiện hơn nữa độ ổn định không khí của Li_4SnS_4 . Đồng thời, việc pha tạp Bi^{3+} hóa trị thấp có thể làm tăng số lượng ion Liti trên mỗi ô đơn vị và mở rộng thể tích mạng tinh thể, từ đó làm tăng độ dẫn ion. Chất điện ly rắn cấu trúc gồm - thủy tinh $\text{Li}_{4+x}\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$ ($x = 0; 0,0125; 0,025; 0,05$ và $0,10$) được chế tạo bằng phương pháp nghiền bi hành tinh kết hợp xử lý nhiệt để khảo sát ảnh hưởng của việc thay thế Sn^{4+} bằng Bi^{3+} lên độ dẫn ion và tính bền với hơi ẩm của Li_4SnS_4 ¹⁸. Việc thay thế thành công Sn^{4+} bằng Bi^{3+} có hóa trị thấp hơn và bán kính ion lớn hơn dẫn đến việc tăng nồng độ Li^+ trong chất điện ly và tăng kích thước ô đơn vị, tạo điều kiện thuận lợi cho sự di chuyển của Li^+ . Do đó, gồm thủy tinh biến tính $\text{Li}_{4,025}\text{Sn}_{0,975}\text{Bi}_{0,025}\text{S}_4$ thể hiện độ dẫn ion là $1,35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ở nhiệt độ phòng, cao gấp đôi so với Li_4SnS_4 nguyên chất. Đồng thời, axit mềm Bi^{3+} có thể tạo liên kết hóa học ổn định với bazơ mềm S^{2-} , duy trì tính chất bền với không khí ngay cả sau khi Bi^{3+} đã đi vào cấu trúc.

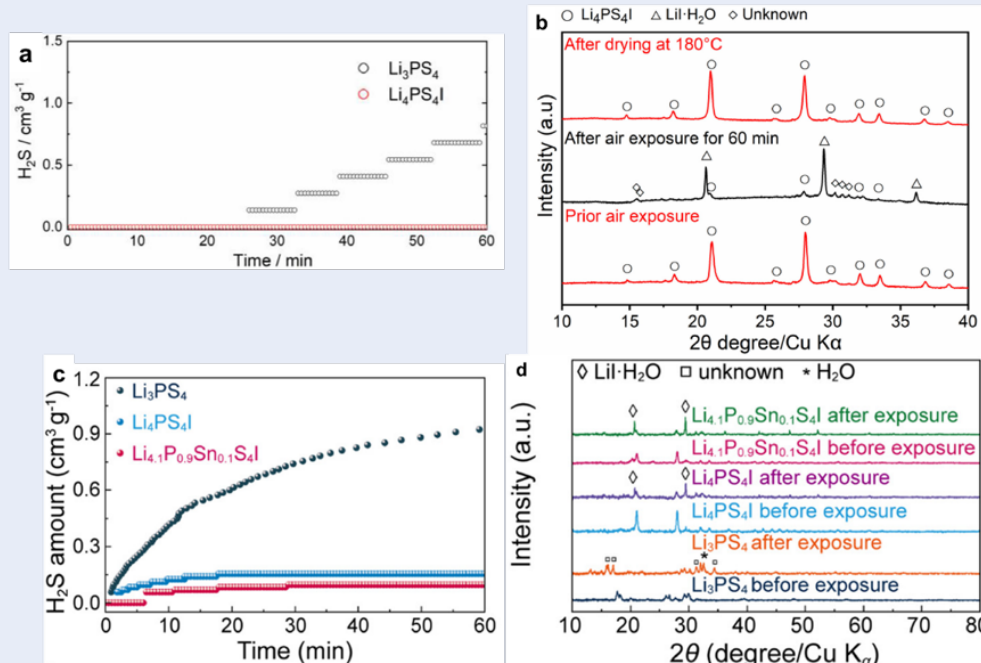
Độ ổn định hóa học đối với phân tử H_2O của Li_3PS_4 được cải thiện đáng kể bằng cách bổ sung LiI ¹⁹. Hầu như không có khí H_2S sinh ra từ chất điện ly rắn $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ sau 60 phút tiếp xúc với môi trường xung quanh với độ ẩm tương đối là 40% (Hình 3a). Sự ức chế thủy phân được cho là do sự hình thành $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$, đóng vai trò như một lớp màng bảo vệ và ngăn chặn sự tiếp xúc trực tiếp giữa các đơn vị PS_4^{3-} bên trong $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ với các phân tử H_2O trong không khí (Hình 3b). Tuy nhiên, trong một nghiên cứu khác, lượng H_2S sinh ra từ $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ là $0,154 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ sau 60 phút tiếp xúc với môi trường xung quanh với độ ẩm tương đối là 35% (Hình 3c)²⁰. Sự khác biệt về kết quả đo hàm lượng H_2S này có thể do việc chuẩn bị mẫu đo có diện tích bề mặt tiếp xúc với không khí rất khác nhau giữa hai nghiên cứu. Mặc dù vậy, cả hai nghiên cứu này đều khẳng định LiI đóng vai trò tạo màng ngăn để tránh sự tiếp xúc giữa các nhóm PS_4^{3-} và phân tử H_2O trong không khí. Trong số các chất điện ly rắn $\text{Li}_{4+x}\text{P}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4\text{I}$ ($0 \leq x \leq 0,15$), $\text{Li}_{4,1}\text{P}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{S}_4\text{I}$ có độ dẫn ion $1,83 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, cao gấp 7 lần so với Li_3PS_4 không pha tạp²⁰. Bên cạnh đó, lượng H_2S sinh ra giảm đáng kể và độ biến thiên độ dẫn ion ít hơn khi $\text{Li}_{4,1}\text{P}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{S}_4\text{I}$ tiếp xúc với không khí nhờ

các nhóm SnS_4^{4-} bên trong không khí và lớp bảo vệ $\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hình 3c,d).

Chất điện ly rắn $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ cấu trúc argyrodite có độ dẫn ion cao và tính linh hoạt cơ học được xem là môi trường vận chuyển Li^+ đầy hứa hẹn cho pin thể rắn²². Tuy nhiên, tính dễ bị ảnh hưởng bởi độ ẩm làm giảm các đặc tính vượt trội vốn có của chúng²³. Để cải thiện độ bền của $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ đối với độ ẩm trong không khí, chất điện ly này được bảo vệ trong cấu trúc lõi-vỏ bằng cách tạo ra các hợp chất có các đơn vị SnS_4^{4-} ổn định với độ ẩm trên bề mặt của các hạt $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ²¹. Cấu trúc lõi-vỏ được tạo ra bởi phản ứng giữa $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ và SnS_2 . Về mặt nhiệt động lực học, phản ứng giữa $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ và SnS_2 có thể xảy ra theo hướng (1) hoặc (2).



Phương pháp in-situ XRD đã được sử dụng để theo dõi phản ứng giữa $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ và SnS_2 trong khí quyển Ar (Hình 4a,b). Nhiệt độ được tăng từ 300 lên 500 °C với khoảng cách 25 °C giữa mỗi lần tăng. Bảng cách kiểm soát nhiệt độ lên đến 500 °C, đỉnh chính của SnS_2 ở $2\theta = 15^\circ$ tồn tại cho đến 400 °C, nhưng cường độ đỉnh giảm khi nhiệt độ tăng. Đồng thời, cường độ đỉnh nhiễu xạ tương ứng với đỉnh chính của $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (khoảng $2\theta \approx 14^\circ$) tăng dần. Khoảng 450 °C, cường độ đỉnh chính của $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ mạnh hơn nữa và đỉnh SnS_2 biến mất hoàn toàn (phản ứng 3). Ngoài ra, sự xuất hiện của các đỉnh ở $2\theta \approx 16,5^\circ$ và $18,5^\circ$ thể hiện sự tạo thành Li_4SnS_4 . Ở nhiệt độ cao hơn 475 °C, cường độ đỉnh chính của pha $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ giảm, trong khi cường độ đỉnh của pha Li_4SnS_4 và Li_3PS_4 tăng lên (phản ứng 4). Do đó, ở nhiệt độ ~ 500 °C, thành phần Li_4SnS_4 và Li_3PS_4 chiếm ưu thế trong lớp vỏ. Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua mặt cắt ngang (TEM) và phổ tán xạ năng lượng (EDS) của $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}@\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ thể hiện rõ sự hiện diện của nguyên tố Sn trên bề mặt của hạt, từ đó chứng minh được cấu trúc lõi-vỏ (Hình 4c). Lượng khí H_2S tích tụ theo thời gian được đo ở độ ẩm tương đối 10% (điểm sương -7,5 °C) để khảo sát phản ứng thủy phân không thuận nghịch khi cho $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ và $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}@\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ tiếp xúc với độ ẩm. Sau 40 phút tiếp xúc với độ ẩm, lượng khí H_2S do $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}@\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ tạo ra ít hơn một phần mười lượng khí H_2S do $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ tạo ra. Quan trọng hơn, sự bắt đầu phát thải khí H_2S trong $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}@\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bị trì hoãn 6 phút so với trong $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (Hình 4d). Điều này chứng tỏ do pha vỏ $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ hoạt động hiệu quả như một rào cản chống lại sự xâm nhập của độ ẩm.



Hình 3: a) Lượng H_2S sinh ra khi cho Li_3PS_4 và Li_4PS_4I tiếp xúc với không khí có độ ẩm tương đối 40% trong 60 phút¹⁹; b) Giản đồ XRD thể hiện sự thay đổi cấu trúc thuận nghịch của Li_4PS_4I khi tiếp xúc với hơi ẩm và gia nhiệt ở 180 °C¹⁹; c) Lượng H_2S sinh ra khi cho Li_3PS_4 , Li_4PS_4I và $Li_{4.1}P_{0.9}Sn_{0.1}S_4I$ tiếp xúc với không khí có độ ẩm tương đối 35% trong 60 phút²⁰; d) Giản đồ XRD thể hiện sự thay đổi cấu trúc của Li_3PS_4 , Li_4PS_4I và $Li_{4.1}P_{0.9}Sn_{0.1}S_4I$ khi tiếp xúc với hơi ẩm²⁰

KẾT LUẬN

Mặc dù các hợp chất SE thuộc nhóm sun-phít đã nổi lên như một trong những vật liệu đầy hứa hẹn nhất về mặt công nghiệp cho pin thể rắn hoàn toàn nhờ độ dẫn ion cao ở nhiệt độ bình thường (10^{-4} – 10^{-2} S cm^{-1}) và đặc tính tiếp xúc bề mặt vượt trội, ứng dụng thực tế của chúng bị cản trở nghiêm trọng bởi sự suy giảm cấu trúc và sự giải phóng khí H_2S . Những vấn đề này bắt nguồn từ độ nhạy cực cao của vật liệu với không khí, đặc biệt là độ ẩm và oxy. Thuyết HSAB chỉ ra rằng liên kết yếu giữa các cation axit cứng (ví dụ: P^{5+}) và các anion bazơ mềm (S^{2-}) trong sunfua làm trầm trọng thêm xu hướng thủy phân. Việc đưa các cation axit mềm hơn (ví dụ: Sn^{4+} , Sb^{5+}) vào giúp tăng cường độ ổn định của các đơn vị cấu trúc bên trong. Hơn nữa, việc tối ưu hóa các quy trình tổng hợp thông thường hoặc phát triển các phương pháp tổng hợp mới giúp giảm đáng kể độ xốp của vật liệu và tăng tỷ trọng, do đó cải thiện độ ổn định cấu trúc nội tại của tinh thể SE. Tuy nhiên, ngay cả mức CO_2 rất nhỏ cũng có thể bắt đầu quá trình thủy phân trong các SE nhóm sunphít, điều này mang lại ý nghĩa quan trọng đối với việc xử lý vật liệu và chế tạo thiết bị trong điều kiện khí quyển.

Tóm lại, mặc dù có độ dẫn ion đặc biệt, việc thương mại hóa các hợp chất SE thuộc nhóm sun-phít vẫn bị cản trở bởi tính không ổn định trong không khí và chi phí cao. Việc pha tạp không những làm tăng độ dẫn ion của chúng mà còn giúp giảm lượng H_2S sinh ra khi các chất điện ly này tiếp xúc với hơi ẩm trong không khí. Cần có những nghiên cứu chuyên sâu trong những năm tới để vượt qua những rào cản này, tạo điều kiện thuận lợi cho việc ứng dụng chúng trên quy mô lớn trong lĩnh vực chất điện ly thể rắn.

LỜI CẢM ƠN

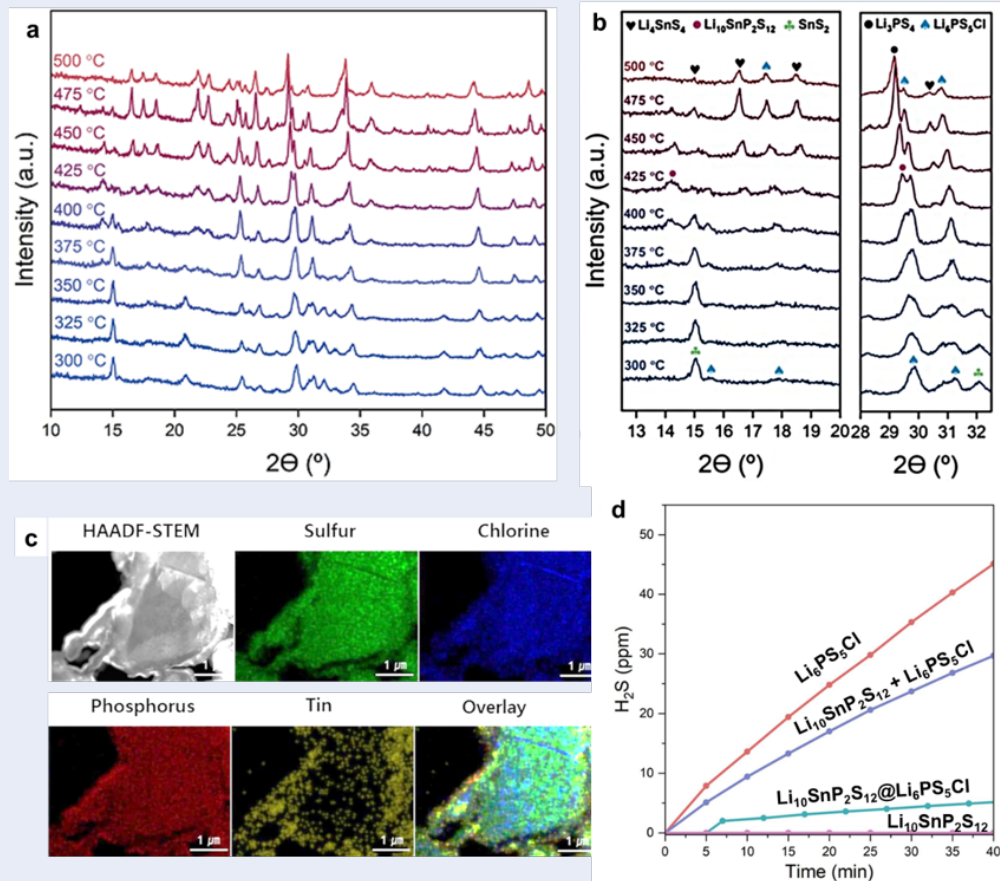
Nghiên cứu được tài trợ Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số: 562-2023-20-01.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Ý tưởng và thiết kế nghiên cứu (PTT, NHHP), Thu thập dữ liệu (VVD, TVT, TAT, NHHP), Phân tích và xử lý dữ liệu (PTT, NHHP), Viết bản thảo (NHHP),



Hình 4: a,b) Giản đồ in-situ XRD của hỗn hợp $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ và SnS_2 trong khí quyển Ar^{21} ; c) Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua mật cắt ngang (TEM) và phổ tán xạ năng lượng (EDS) của $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}@ \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}^{21}$; d) Lượng khí H_2S do $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}@ \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ và $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ tạo ra khi tiếp xúc với hơi ẩm²¹

Chỉnh sửa và hoàn thiện (VAQ, PTT), Tài trợ/Quản lý dự án (NHHP, TAT).

DANH SÁCH TỪ VIẾT TẮT

HSAB: thuyết axit bazơ cứng và mềm

ASSB: in thể rắn

SE: chất điện ly rắn vô cơ

HOMO: orbital phân tử đã bị chiếm chỗ có năng lượng cao nhất

LUMO: orbital phân tử không chiếm chỗ có năng lượng thấp nhất

XRD: phương pháp nhiễu xạ tia X

HF-EIS: phổ trở kháng điện hóa tần số cao

TEM: nh kính hiển vi điện tử truyền qua mật cắt ngang

EDS: phổ tán xạ năng lượng

DANH SÁCH CHÚ THÍCH HÌNH ẢNH

Hình 1. Phản ứng giữa phân tử H_2O và liên kết M-S

Hình 2. a) Lượng H_2S sinh ra khi Li_4SnS_4 tiếp xúc với hơi ẩm khi không có và có 500 ppm CO_2 ; b) Giản đồ XRD thể hiện sự thay đổi cấu trúc của Li_4SnS_4 khi tiếp xúc với khí Ar có chứa hơi ẩm ở nồng độ khác nhau; c) Phổ Raman của Li_4SnS_4 tiếp xúc với hơi ẩm khi không có và có 500 ppm CO_2 .

Hình 3. a) Lượng H_2S sinh ra khi cho Li_3PS_4 và $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ tiếp xúc với không khí có độ ẩm tương đối 40% trong 60 phút; b) Giản đồ XRD thể hiện sự thay đổi cấu trúc thuận nghịch của $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ khi tiếp xúc với hơi ẩm và gia nhiệt ở 180 °C; c) Lượng H_2S sinh ra khi cho Li_3PS_4 , $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ và $\text{Li}_{4.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_4\text{I}$ tiếp xúc với không khí có độ ẩm tương đối 35% trong 60 phút; d) Giản đồ XRD thể hiện sự thay đổi cấu trúc của Li_3PS_4 , $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ và $\text{Li}_{4.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_4\text{I}$ khi tiếp xúc với hơi ẩm. Hình 4. a,b) Giản đồ in-situ XRD của hỗn hợp $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ và SnS_2 trong khí quyển Ar ; c) Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua mật cắt ngang (TEM) và phổ tán xạ năng lượng (EDS)

của $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}@\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$; d) Lượng khí H_2S do $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}@\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ và $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ tạo ra khi tiếp xúc với hơi ẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyen HH, Tran AT, Luu TA, Nguyen TM, Le VT. Solid state lithium-ion rechargeable batteries: An overview. *Science & Technology Development Journal - Engineering and Technology*; 2023. Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjet.v6i1.1036>.
2. Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nature Reviews Materials*. 2017;2. Available from: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>.
3. Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M. Sulfide solid electrolyte with favorable mechanical property for all-solid-state lithium battery. *Scientific Reports*. 2013;3:2261. Available from: <https://doi.org/10.1038/srep02261>.
4. Morino Y, Ito D, Otoyama M, Gamo H, Kato M, Takeichi N, et al. Moisture Stability of Sulfide Solid Electrolytes: Systematic Comparison and Mechanistic Insight. *Electrochemistry (Tokyo, Japan)*. 2025;93:063001–063001. Available from: <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.25-71011>.
5. Scharmann T, Özcelikman C, Nguyen DM, Heck CA, Wacker C, Michalowski P, et al. Atmospheric Influences on $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ Separators and the Resulting Ionic Conductivity for All-Solid-State Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*. 2024;171. Available from: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad68a8>.
6. Tsukasaki H, Sano H, Igarashi K, Wakui A, Yaguchi T, Mori S. Deterioration process of argyrodite solid electrolytes during exposure to humidity-controlled air. *Journal of Power Sources*. 2022;p. 524. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231085>.
7. Tu W, Zhao Y, Xue J, Tian Y, Hong Y, Li JF, et al. Gas Evolution Analysis of Sulfide-Based All-Solid-State Li-Ion Battery. *Nano Letters*. 2025;25:11723–30. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5c02908>.
8. Lee J, Lee T, Char K, Kim KJ, Choi JW. Issues and Advances in Scaling up Sulfide-Based All-Solid-State Batteries. *Accounts of Chemical Research*. 2021;54:3390–402. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00333>.
9. Chattaraj PK, Ayers PW, Melin J. Further links between the maximum hardness principle and the hard/soft acid/base principle: insights from hard/soft exchange reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*. 2007;9:3853–6. Available from: <https://doi.org/10.1039/b705742c>.
10. Wang Q, Zhang X, Shen Z, Ma C, Lei Z. Advancements in air stability of sulfide solid electrolytes: Mechanisms, characterization, and strategies. *Chemical Engineering Journal*. 2025;522. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.167791>.
11. Ayers PW. The physical basis of the hard/soft acid/base principle. *Faraday Discuss*. 2007;135:161–190. discussion 237–159, 503–166.
12. Evans YL. The Fukui Function: A Key Concept Linking Frontier Molecular Orbital Theory and the Hard-Soft-Acid-Base Principle. *Journal of the American Chemical Society*. 1995;117:7756–59. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja00134a021>.
13. Sahu G, Lin Z, Li J, Liu Z, Dudney N, Liang C. Air-stable, high-conduction solid electrolytes of arsenic-substituted Li_4SnS_4 . *Energy Environmental Science*. 2014;7:1053–8. Available from: <https://doi.org/10.1039/C3EE43357A>.
14. Morino Y, Otoyama M, Okumura T, Kuratani K, Shibata N, Ito D, et al. Concerted Influence of H_2O and CO_2 : Moisture Exposure of Sulfide Solid Electrolyte Li_4SnS_4 . *ACS Omega*. 2024;9:38523–31. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03685>.
15. Morino Y, Otoyama M, Gamo H, Kato M, Takeichi N, Ito D, et al. Hidden Trigger for H_2S Generation by CO_2 -Induced Breakdown of Hydrated Sulfide Solid Electrolyte. *ACS Applied Energy Materials*. 2025;8:24329–36. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c01974>.
16. Morino Y, Otoyama M, Okumura T, Kuratani K, Shibata N, Ito D, et al. Influence of Traces of Moisture on a Sulfide Solid Electrolyte $\text{Li}_{₄\text{Sn}_{₄}$. *Electrochemistry (Tokyo, Japan)*. 2024;92:047002–047002. Available from: <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.24-00023>.
17. Kwak H, Park KH, Han D, Nam KW, Kim H, Jung YS. Li^+ conduction in air-stable Sb-Substituted Li_4SnS_4 for all-solid-state Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2020;446. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227338>.
18. Zheng L, Shi J, Ren G, Tang T, Yang Y, Shen S, et al. Enhanced Ionic Conductivity toward Air-Stable Li_4SnS_4 Solid Electrolytes Achieved by Soft Acid Bi^{3+} Doping. *Energy & Fuels*. 2024;38:3470–76. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04605>.
19. Calpa M, Rosero-Navarro NC, Miura A, Jalem R, Tateyama Y, Tadanaga K. Chemical stability of $\text{Li}_4\text{P}_5\text{S}_{14}$ solid electrolyte against hydrolysis. *Applied Materials Today*. 2021;22. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100918>.
20. Zhang L, Liu G, Zhang N, Yu H, Yao X. $\text{Li}_4.1\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_{14}$ Solid Electrolyte with Favorable Air Stability for All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2024;7:4565–71. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c00616>.
21. Ko S, Kim K, Kim SH, Jeong G, Kim H, Lee D, et al. Innovative Sn-gradient sulfide solid electrolytes with superior air-stability for practical all-solid-state batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2024;496. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154151>.
22. Toan TV, Anh LT, Nguyen NTM, Tu TA, Phuc NHH. AC conductivity study of mechanochemically synthesized solid electrolytes of $\text{Li}_6\text{-aMa/nnPS}_5\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Ca, Mg, Ba, Zn, Al, Y}$). *RSC Advances*. 2024;14:16240–7. Available from: <https://doi.org/10.1039/D4RA02621G>.
23. Hwang YJ, Choi YJ, Kim SI, Park M, Kim T. Synergistic Effect of Sn-Substituted Argyrodite Solid Electrolyte with Enhanced Air Stability and Li Metal Compatibility for All-Solid-State Li Metal Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2024;7:9451–9. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02036>.

Stability of Li_4SnS_4 towards water molecules and its application in the preparation of sulfide-based solid electrolytes

Pham Tan Thi^{1,2}, Vu Anh Quang^{2,3}, Vuong Vinh Dat^{2,3}, Tran Viet Toan^{2,3}, Luu Tuan Anh^{2,3}, Tran Anh Tu^{2,3,4}, Nguyen Huu Huy Phuc^{2,3,4,*}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Faculty of Applied Science, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

²Ho Chi Minh City National University, Truong Tho Ward, Ho Chi Minh City

³Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

⁴National Key Laboratory of Polymer and Composite Materials, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

Correspondence

Nguyen Huu Huy Phuc, Ho Chi Minh City National University, Truong Tho Ward, Ho Chi Minh City

Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

National Key Laboratory of Polymer and Composite Materials, Ho Chi Minh City University of Technology, 268 Ly Thuong Kiet, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City

Email: nhphuc@hcmut.edu.vn

History

- Received: 11-11-2025
- Revised: 13-01-2026
- Accepted: 24-06-2026
- Published Online: 21-07-2026

DOI : <https://doi.org/10.32508/vnuhcmj-et.v9i3.1556>



Copyright

© VNUHCM Journal. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

ABSTRACT

Solid-state batteries are considered as the next generation of energy storage devices because they have higher potential energy density and better safety than commercial lithium-ion batteries based on organic liquid electrolytes. However, solid-state electrolytes still have many problems to solve before they can be brought to the market. Most solid-state electrolytes are sensitive to air, resulting in complex and expensive cell assembly and vulnerable interfaces. Therefore, solid-state electrolytes are expected to be stable in the atmosphere, which will certainly bring significant benefits to the production of solid-state batteries. This review focuses on Li_4SnS_4 , a sulfide electrolyte that is stable in moist air and soluble in water. The reactions between Li_4SnS_4 and H_2O and CO_2 molecules will be analyzed. Based on the understanding of the hydrolysis reaction of Li_4SnS_4 , we summarize the solid electrolytes that are stabilized in air by using Li_4SnS_4 in their chemical composition. The HSAB theory indicates that the weak bonding between hard acid cations (e.g., P^{5+}) and soft base anions (S^{2-}) in sulfides exacerbates the tendency towards hydrolysis. Introducing softer acid cations (e.g., Sn^{4+} , Sb^{5+}) enhances the stability of the internal structural units. Furthermore, optimizing conventional synthesis processes or developing novel synthesis methods significantly reduces material porosity and increases density, thus improving the intrinsic structural stability of SE crystals. However, even very small levels of CO_2 can initiate hydrolysis in sulfite-grouped SEs, which has significant implications for material handling and device fabrication under atmospheric conditions.

Key words: Solid electrolyte, Li_4SnS_4 , Hydrolysis, Ionic conductivity

Cite this article : Thi P T, Quang V A, Dat V V, Toan T V, Anh L T, Tu T A, Phuc N H H. **Stability of Li_4SnS_4 towards water molecules and its application in the preparation of sulfide-based solid electrolytes.** VNUHCM J. Eng. Technol. 2026; 9(3):3002-3010.