



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116072961 A

(43) 申请公布日 2023.05.05

(21) 申请号 202310206178.0

(22) 申请日 2023.03.07

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315200 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 姚霞银 靳育铭 刘高瞻

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州盛飞专利代理事务所(特殊普通合伙) 33243

专利代理师 洪珊珊

(51) Int. Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

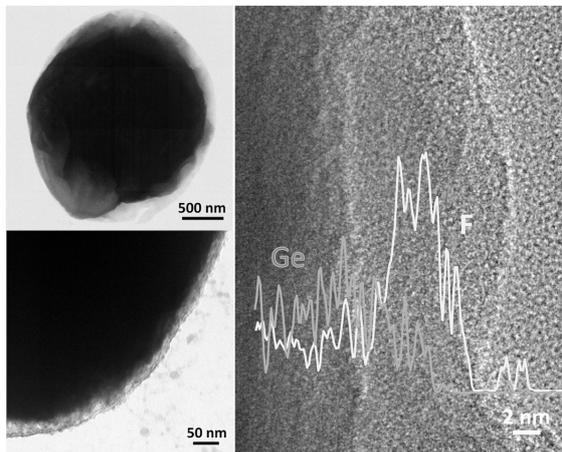
权利要求书1页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

一种核壳硫化物固体电解质、制备方法及全固态电池

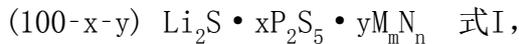
(57) 摘要

本发明属于全固态电池技术领域,涉及一种核壳硫化物固体电解质、制备方法及全固态电池。所述核壳硫化物固体电解质以硫化物固体电解质为内核,卤化锂类化合物包覆在所述硫化物固体电解质表面形成外壳。所述核壳硫化物固体电解质的制备方法,包括以下步骤:将硫化物固体电解质和含卤元素类化合物混合后进行热处理,冷却后得到核壳硫化物固体电解质。本发明的核壳硫化物固体电解质在保证较高的锂离子电导率的同时,兼具金属锂稳定性和湿空气稳定性,且组装的全固态电池,展现出优异的循环稳定性。

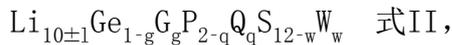


1. 一种核壳硫化物固体电解质,其特征在于,所述核壳硫化物固体电解质以硫化物固体电解质为内核,卤化锂类化合物包覆在所述硫化物固体电解质表面形成外壳。

2. 根据权利要求1所述的一种核壳硫化物固体电解质,其特征在于,所述硫化物固体电解质为式I、式II、式III所示的化学式中的一种或多种:



其中 $0 \leq x < 100$, $0 \leq y < 100$, $0 \leq x+y < 100$, $0 \leq m < 4$, $0 \leq n < 6$, M为Li、Ge、Si、Sn、Sb中的一种或多种, N为Se、O、Cl、Br、I中的一种或多种;



其中, $0 \leq l < 1$, $0 \leq g \leq 1$, $0 \leq q \leq 2$, $0 \leq w < 1$, G为Si和/或Sn, Q为Sb, W为O、Se、Cl、Br、I中的一种或多种;



其中, $0 \leq l < 1$, $0 \leq e < 1$, $0 \leq r < 1$, E为Ge、Si、Sn、Sb中的一种或多种, R为O和/或Se, X为Cl、Br、I中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种核壳硫化物固体电解质,其特征在于,所述卤化锂类化合物为LiF、LiCl、LiBr、LiI中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种核壳硫化物固体电解质,其特征在于,所述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{S/cm}$, 室温电子电导率为 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。

5. 根据权利要求1或4所述的一种核壳硫化物固体电解质,其特征在于,所述核壳硫化物固体电解质在0~40%相对湿度的湿空气中暴露5~180分钟,其离子电导保持率 $\geq 50\%$ 。

6. 如权利要求1所述的一种核壳硫化物固体电解质的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将硫化物固体电解质和含卤元素类化合物混合后进行热处理,冷却后得到核壳硫化物固体电解质。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述含卤元素类化合物为氟化铵、氟化氢铵、氟化氢、氯化铵、氯化氢、溴化铵、溴化氢、碘化铵、碘化氢、六氟磷酸锂中的一种或多种。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述含卤元素类化合物与所述硫化物固体电解质的质量比为1:100~1:5。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述热处理的温度为30~500℃,时间为1~48h。

10. 一种全固态电池,其特征在于,包括正极、锂基负极及权利要求1所述的核壳硫化物固体电解质。

一种核壳硫化物固体电解质、制备方法及全固态电池

技术领域

[0001] 本发明属于全固态电池技术领域,涉及一种核壳硫化物固体电解质、制备方法及全固态电池。

背景技术

[0002] 在传统锂离子电池中,电池中通常使用碳酸乙烯酯(EC)等作为液态电解质,同时聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等高分子聚合物被用作正负极间隔膜。这些低热力学稳定性的组分使得传统液态电解质锂离子电池在发生热失控时易燃易爆,具有较大的安全隐患。此外,传统液态电解质和隔膜常受限于机械强度、电化学窗口、电极-电解质界面稳定性等问题,难以配合高能量电极如高镍氧化物正极、金属锂负极等进行稳定工作,电池能量密度的提升也受到了巨大的阻碍。

[0003] 将液态电解质和隔膜用高离子电导、高稳定性、高机械性能的无机固体电解质取代,搭配高比能正极和锂金属负极,从而获得兼顾高安全性、高能量密度的全固态锂电池,成为当前国内外的研究热点。目前,固体电解质已堪比甚至超过液态电解液电导率的水平,如硫化物固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (12 mS cm^{-1})、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (25 mS cm^{-1})等。然而,硫化物固体电解质易于在潮湿空气中水解,释放有毒 H_2S ,从而导致离子电导率显著降低,极大地限制了其大规模应用。此外,当硫化物与金属锂接触时,界面的热力学不稳定必然会导致高的总阻抗,而高阻抗所导致的锂沉积剥离高过电势会引发锂枝晶的生成,从而接触变差,进而导致局部电流密度的增大,引发局部固体电解质的反应和结构恶化,继续造成界面阻抗增大,周而复始乃至电池断路或短路失效。

发明内容

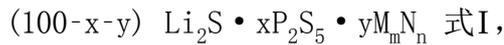
[0004] 本发明的目的在于针对现有技术中的不足,提供一种核壳硫化物固体电解质、一种核壳硫化物固体电解质的制备方法及基于核壳硫化物固体电解质的全固态电池,所述核壳硫化物固体电解质在硫化物固体电解质表面包覆由卤化锂类化合物组成的壳层,从而实现保护内部硫化物固体电解质内核的目的,提高基于其的全固态电池的长循环稳定性。

[0005] 本发明的一个目的通过以下技术方案来实现:

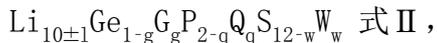
一种核壳硫化物固体电解质,所述核壳硫化物固体电解质以硫化物固体电解质为内核,卤化锂类化合物包覆在所述硫化物固体电解质表面形成外壳。

[0006] 卤化锂类化合物包覆在硫化物固体电解质表面形成外壳层,保护内部硫化物固体电解质内核,且卤化锂类化合物壳层一方面对金属锂稳定,可以减少硫化物电解质内核与金属锂间的副反应并抑制了锂枝晶的生成;另一方面,卤化锂类化合物包覆层对湿空气稳定,从而减少硫化物固体电解质在湿空气中水解。使用该核壳硫化物固体电解质的全固态电池可以展现出优异的循环寿命。

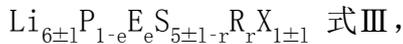
[0007] 作为优选,所述硫化物固体电解质为式I、式II、式III所示的化学式中的一种或多种:



其中 $0 \leq x < 100, 0 \leq y < 100, 0 \leq x+y < 100, 0 \leq m < 4, 0 \leq n < 6$, M为Li、Ge、Si、Sn、Sb中的一种或多种, N为Se、O、Cl、Br、I中的一种或多种;



其中, $0 \leq 1 < 1, 0 \leq g \leq 1, 0 \leq q \leq 2, 0 \leq w < 1$, G为Si和/或Sn, Q为Sb, W为O、Se、Cl、Br、I中的一种或多种;



其中, $0 \leq 1 < 1, 0 \leq e < 1, 0 \leq r < 1$, E为Ge、Si、Sn、Sb中的一种或多种, R为O和/或Se, X为Cl、Br、I中的一种或多种。

[0008] 作为优选, 式I, $0 < x+y < 100$ 。

[0009] 作为优选, 所述卤化锂类化合物为LiF、LiCl、LiBr、LiI中的一种或多种。

[0010] 作为优选, 所述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{S/cm}$, 优选为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{S/cm}$, 进一步优选为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{S/cm}$; 所述核壳硫化物固体电解质的室温电子电导率为 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。

[0011] 作为优选, 所述核壳硫化物固体电解质在0~40%相对湿度的湿空气中暴露5~180分钟, 其离子电导保持率 $\geq 50\%$ 。

[0012] 本发明的另一个目的通过以下技术方案来实现:

一种核壳硫化物固体电解质的制备方法, 包括以下步骤:

将硫化物固体电解质和含卤元素类化合物混合后进行热处理, 冷却后得到核壳硫化物固体电解质。

[0013] 作为优选, 所述含卤元素类化合物为氟化铵、氟化氢铵、氟化氢、氯化铵、氯化氢、溴化铵、溴化氢、碘化铵、碘化氢、六氟磷酸锂中的一种或多种。

[0014] 含卤元素类化合物包括气相或非气相物质, 气相的含卤元素类化合物在热处理过程中与硫化物固体电解质表面发生卤化反应生成卤化锂类化合物外壳; 非气相的含卤元素类化合物在热处理过程中生成气相分解产物, 气相分解产物与硫化物固体电解质表面发生卤化反应生成卤化锂类化合物外壳。

[0015] 作为优选, 所述含卤元素类化合物与所述硫化物固体电解质的质量比为1:100~1:5, 进一步优选为1:100~1:10。

[0016] 作为优选, 所述硫化物固体电解质通过固相法、机械合金法、熔融淬火法、湿化学法、液相等中的一种或多种方法结合制备而得。

[0017] 在本发明的一些实施方式中, 所述硫化物固体电解质的制备方法包括以下步骤: 将包括硫化锂在内的原料按摩尔比称取, 原料充分混合后, 高温烧结, 得硫化物固体电解质。所述高温烧结的温度为150~650℃, 时间为1~48小时, 高温烧结温度和时间的选择视原料而定。

[0018] 作为优选, 核壳硫化物固体电解质的制备方法中, 所述混合的方法包括但不限于机械搅拌、机械震荡、超声分散、球磨、辊磨中的一种或多种, 混合时长为0.1~24h。

[0019] 作为优选, 所述热处理的温度为30~500℃, 时间为1~48h。热处理的温度和时间的选择根据硫化物固体电解质和含卤元素类化合物的种类决定。当所述含卤元素类化合物为氟化铵、氟化氢铵、氯化铵、溴化铵、碘化铵、六氟磷酸锂中的一种或多种时, 作为优选, 热处

理的温度为100~500℃。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,所述核壳硫化物固体电解质的制备方法,包括以下步骤:

- 1)将含卤元素类化合物加入到硫化物固体电解质中,混合,得到前驱体;
- 2)将前驱体进行热处理,然后冷却至室温,得到核壳硫化物固体电解质。

[0021] 本发明的另一个目的通过以下技术方案来实现:

一种全固态电池,包括正极、锂基负极及上述核壳硫化物固体电解质。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

1、本发明提供一种核壳硫化物固体电解质,其以硫化物固体电解质为内核,卤化锂类化合物包覆在所述硫化物固体电解质表面形成外壳,卤化锂类化合物外壳保护内部硫化物固体电解质,使得所述核壳硫化物固体电解质在保证较高的锂离子电导率($1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1} \text{S cm}^{-1}$)的同时,兼具金属锂稳定性和湿空气稳定性;

2、本发明利用气相的含卤元素类化合物和或含卤元素类化合物的气相分解产物的强腐蚀性对硫化物固体电解质进行卤化,从而制备得到表面均匀包覆卤化锂类化合物的核壳硫化物固体电解质,该制备工艺简单,原料广泛易得,制备过程可控重复性高,适合大规模批量生产;

3、本发明以核壳硫化物固体电解质组装的全固态电池,展现出优异的循环稳定性。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1的LiF包覆的核壳 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质透射电子显微镜图、高分辨透射电子显微镜和线扫描元素分布图;

图2为本发明实施例1的核壳硫化物固体电解质和比较例1的硫化物固体电解质X射线光电子能谱图;

图3为本发明实施例1的核壳硫化物固体电解质、比较例1硫化物固体电解质暴露在空气下的硫化氢释放量和暴露180分钟后的电导率变化对比图;

图4为本发明实施例1的核壳硫化物固体电解质、比较例1硫化物固体电解质的全固态电池长循环图;

图5为本发明实施例1的核壳硫化物固体电解质、比较例1的硫化物固体电解质的锂//锂对称电池循环曲线图;

图6为本发明实施例2的核壳硫化物固体电解质和比较例2的硫化物固体电解质X射线光电子能谱图;

图7为本发明实施例2的核壳硫化物固体电解质、比较例2硫化物固体电解质暴露在空气下的硫化氢释放量和暴露7分钟后的电导率变化对比图;

图8为本发明实施例2的核壳硫化物固体电解质、比较例2硫化物固体电解质的全固态电池长循环图;

图9为本发明实施例2的核壳硫化物固体电解质、比较例2的硫化物固体电解质的锂//锂对称电池循环曲线图。

具体实施方式

[0024] 下面通过具体实施例和附图,对本发明的技术方案作进一步描述说明,应当理解的是,此处所描述的具体实施例仅用于帮助理解本发明,不用于本发明的具体限制。且本文中所述的附图,仅仅是为了更好地说明本发明所公开内容,对保护范围并不具有限制作用。若无特殊说明,本发明的实施例中所采用的原料均为本领域常用的原料,实施例中所采用的方法,均为本领域的常规方法。

[0025] (1) 实施例1

[0026] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1) 在氩气气氛保护下,以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 GeS_2 ,在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀,之后在1:1球料比条件下行星式球磨24h后获得粉体初料,取出粉体初料研细均匀后以 $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率加热至 600°C ,保温16h,冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀,得到 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质;

2) 将1重量份的氟化铵加入100重量份 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质, 25°C 下机械搅拌0.5小时后,得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于 220°C 进行热处理6h,以 1°C min^{-1} 的冷却速率冷却至室温,其中氟化铵会受热分解生成氟化氢气体与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质反应,得到具有LiF包覆的核壳 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质。

[0027] 图1为本发明所制备实施例1的LiF包覆的核壳 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质透射电子显微镜图、高分辨透射电子显微镜和线扫描元素分布图,从透射电子显微镜图中可以看出 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 表面均匀生成了一层包覆层。高分辨透射电子显微镜图进一步展示了该包覆层厚度为5~10nm。此外,线扫描元素分布图显示了Ge元素和F元素的相对含量的变化,其中代表LiF的F元素位于外壳中,代表 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的Ge元素位于内核中。

[0028] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $2.5 \times 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$,室温电子电导率为 $2.4 \times 10^{-9} \text{S cm}^{-1}$;在30%相对湿度的湿空气中暴露180分钟后,其硫化氢释放总量为 $0.15 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$,并且离子电导保持率为56%。

[0029] 将上述核壳硫化物固体电解质、 LiCoO_2 正极和金属锂负极组装成全固态电池;电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试,充放电的电压范围为2.0~4.2V,倍率为1C,进行恒倍率充放电,电池1000次循环后容量保持率为94.8%。此外,将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试,电流密度为 0.1mA cm^{-2} ,锂//锂对称电池能在室温下稳定循环1000小时。

[0030] (2) 实施例2

[0031] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1) 在氩气气氛保护下,以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl ,在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀,之后在1:1球料比条件下行星式球磨4h后获得粉体初料,取出粉体初料研细均匀后以 5°C min^{-1} 的升温速率加热至 550°C ,保温16h,冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀,得到 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质;

2) 将2重量份的氟化氢铵加入100重量份 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质, 25°C 下机械

搅拌0.2小时后,得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3)将得到的前驱体在密闭条件下于200℃条件下进行热处理8h,以0.5℃ min⁻¹的冷却速率冷却至室温,其中氟化氢铵会受热分解生成氟化氢气体与Li₆PS₅Cl硫化物固体电解质反应,得到具有LiF、LiCl包覆的核壳Li₆PS₅Cl硫化物固体电解质。

[0032] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为2.3×10⁻³S cm⁻¹,室温电子电导率为1.7×10⁻⁹S cm⁻¹;在40%相对湿度的湿空气中暴露7分钟后,其硫化氢释放总量为0.33cm³g⁻¹,并且离子电导保持率为62%。

[0033] 将上述核壳硫化物固体电解质、LiCoO₂正极和金属锂负极组装成全固态电池,电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试,充放电的电压范围为2.0~4.2V,倍率为0.1C,进行恒倍率充放电,电池100次循环后容量保持率为97.0%。此外,将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试,电流密度为0.1mA cm⁻²,锂//锂对称电池能在室温下稳定循环3000小时。

[0034] (3)实施例3

[0035] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1)将20重量份无水乙腈以及1重量份原料(Li₂S、P₂S₅和LiCl的摩尔质量比为3.8:1:3.2),在容器内100r min⁻¹搅拌混合24小时后,在80℃下进行减压抽滤,随后80℃下真空干燥12小时,自然冷却到室温,得到电解质前驱体粉末,将处理好的电解质前驱体粉末,在氩气气氛保护下500℃热处理4小时,自然冷却到室温,粉碎研磨,得到Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}硫化物固体电解质;

2)将10重量份的氯化铵加入100重量份Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}硫化物固体电解质,30℃下机械搅拌15小时后,得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3)将得到的前驱体在密闭条件下于350℃条件下进行热处理13h,以5℃ min⁻¹的冷却速率冷却至室温,其中氯化铵会受热分解生成氯化氢气体与Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}硫化物固体电解质反应,得到具有LiCl包覆的核壳Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}硫化物固体电解质。

[0036] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为3.8×10⁻³S cm⁻¹,室温电子电导率为1.1×10⁻⁹S cm⁻¹;在30%相对湿度的湿空气中暴露10分钟后,其硫化氢释放总量为0.27cm³g⁻¹,并且离子电导保持率为52%。

[0037] 将上述核壳硫化物固体电解质、LiCoO₂正极和金属锂负极组装成全固态电池,电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试,充放电的电压范围为2.0~4.2V,倍率为0.1C,进行恒倍率充放电,电池50次循环后容量保持率为95.8%。此外,将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试,电流密度为0.3mA cm⁻²,锂//锂对称电池能在室温下稳定循环1100小时。

[0038] (4)实施例4

[0039] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1)在氩气气氛保护下,以化学计量比称量纯度为99%以上的Li₂S、P₂S₅,在含水量小于10ppm的条件下以100rpm转速研磨混合均匀,之后在1:1球料比条件下行星式球磨24h后获得粉体初料,取出粉体初料研细均匀后以3.5℃ min⁻¹的升温速率加热至240℃,保温1h,冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀,得到Li₇P₃S₁₁硫化物固体电解质;

2) 将1重量份的六氟磷酸锂加入100重量份 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 硫化物固体电解质, 25°C下机械搅拌0.5小时后, 得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于100°C条件下进行热处理2h, 以 $0.1^\circ\text{C min}^{-1}$ 的冷却速率冷却至室温, 其中六氟磷酸锂会受热分解生成氟化氢气体与 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 硫化物固体电解质反应, 得到具有LiF包覆的核壳 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 硫化物固体电解质。

[0040] 测量上述核壳硫化物固体电解质室温离子电导率为 $9.6 \times 10^{-4} \text{S cm}^{-1}$, 室温电子电导率为 $5.8 \times 10^{-11} \text{S cm}^{-1}$; 在40%相对湿度的湿空气中暴露100分钟后, 其硫化氢释放总量为 $0.11 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 并且离子电导保持率为61%。

[0041] 将上述核壳硫化物固体电解质、 LiCoO_2 正极和金属锂负极组装成全固态电池, 电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试, 充放电的电压范围为2.0~4.2V, 倍率为0.1C, 进行恒倍率充放电, 电池100次循环后容量保持率为88.9%。此外, 将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试, 电流密度为 0.1mA cm^{-2} , 锂//锂对称电池能在室温下稳定循环1500小时。

[0042] (5) 实施例5

[0043] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1) 将60重量份四氢呋喃和乙醇混合溶剂(四氢呋喃和乙醇的体积比为2:1)以及1重量份原料(Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl 和 LiBr 的摩尔质量比为3.8:1:2.4:0.8), 在容器内 150r min^{-1} 辊磨混合24小时后, 在120°C下进行减压抽滤, 随后120°C下真空干燥12小时, 自然冷却到室温, 得到电解质前驱体粉末, 将处理好的电解质前驱体粉末, 在氩气气氛保护下550°C热处理4小时, 自然冷却到室温, 粉碎研磨, 得到 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.2}\text{Br}_{0.4}$ 硫化物固体电解质;

2) 将2重量份的碘化氢加入100重量份 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.2}\text{Br}_{0.4}$ 硫化物固体电解质, 40°C下机械搅拌2小时后, 得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于130°C条件下进行热处理48h, 以 $0.1^\circ\text{C min}^{-1}$ 的冷却速率冷却至室温, 得到具有LiCl、LiBr和LiI包覆的核壳 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.2}\text{Br}_{0.4}$ 硫化物固体电解质。

[0044] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $1.2 \times 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$, 室温电子电导率为 $4.1 \times 10^{-9} \text{S cm}^{-1}$; 在30%相对湿度的湿空气中暴露70分钟后, 其硫化氢释放总量为 $0.31 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 并且离子电导保持率为50%。

[0045] 将上述核壳硫化物固体电解质、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极和金属锂负极组装成全固态电池, 电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试, 充放电的电压范围为2.5~4.3V, 倍率为0.1C, 进行恒倍率充放电, 电池100次循环后容量保持率为86.9%。此外, 将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试, 电流密度为 0.1mA cm^{-2} , 锂//锂对称电池能在室温下稳定循环1700小时。

[0046] (6) 实施例6

[0047] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1) 在氩气气氛保护下, 以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl , 在含水量小于10ppm的条件下以110rpm转速研磨混合均匀, 取出粉体密封在真空石英管中以 $3.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率加热至550°C, 保温10h, 随后立即将真空石英管投入至冰水混合物中冷却至室温, 在含水量小于10ppm的条件下取出产物研磨均匀, 得到 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解

质;

2) 将5重量份的碘化氢加入100重量份 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质, 30°C 下机械搅拌4小时后, 得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于 140°C 条件下进行热处理30h, 以 1°C min^{-1} 的冷却速率冷却至室温, 得到具有 LiI 、 LiCl 包覆的核壳 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质。

[0048] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $2.0 \times 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$, 室温电子电导率为 $2.3 \times 10^{-9} \text{S cm}^{-1}$; 在30%相对湿度的湿空气中暴露10分钟后, 其硫化氢释放总量为 $0.37 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 并且离子电导保持率为78%。

[0049] 将上述核壳硫化物固体电解质、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极和金属锂负极组装成全固态电池, 电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试, 充放电的电压范围为 $2.5 \sim 4.3 \text{V}$, 倍率为0.5C, 进行恒倍率充放电, 电池300次循环后容量保持率为82.5%。此外, 将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试, 电流密度为 0.5mA cm^{-2} , 锂//锂对称电池能在室温下稳定循环1000小时。

[0050] (7) 实施例7

[0051] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1) a. 在氩气气氛保护下, 以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 GeS_2 , 在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀, 之后在1:1球料比条件下行星式球磨24h后获得粉体初料, 取出粉体初料研细均匀后以 $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率加热至 600°C , 保温16h, 冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀, 得到 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质;

b. 在氩气气氛保护下, 以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl , 在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀, 之后在1:1球料比条件下行星式球磨4h后获得粉体初料, 取出粉体初料研细均匀后以 5°C min^{-1} 的升温速率加热至 550°C , 保温16h, 冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀, 得到 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质;

2) 将3重量份的溴化铵加入40重量份 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、60重量份 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质, 25°C 下机械搅拌3小时后, 得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于 450°C 条件下进行热处理12h, 以 $0.1^\circ\text{C min}^{-1}$ 的冷却速率冷却至室温, 其中溴化铵会受热分解生成溴化氢气体与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质反应, 得到 LiBr 、 LiCl 包覆的核壳 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质。

[0052] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $2.6 \times 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$, 室温电子电导率为 $5.3 \times 10^{-9} \text{S cm}^{-1}$ 。在30%相对湿度的湿空气中暴露20分钟后, 其硫化氢释放总量为 $0.26 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 并且离子电导保持率为69%。

[0053] 将上述核壳硫化物固体电解质、 LiCoO_2 正极和金属锂负极组装成全固态电池, 电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试, 充放电的电压范围为 $2.0 \sim 4.2 \text{V}$, 倍率为1C, 进行恒倍率充放电, 电池2000次循环后容量保持率为80.5%。此外, 将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试, 电流密度为 0.1mA cm^{-2} , 锂//锂对称电池能在室温下稳定循环1300小时。

[0054] (8) 实施例 8

[0055] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备：

1) 在氩气气氛保护下，以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 ，在含水量小于10ppm的条件下以150rpm转速研磨混合均匀，取出粉体密封在真空石英管中以 $1.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率加热至 180°C ，保温24h，随后冷却至室温，在含水量小于10ppm的条件下取出产物研磨均匀，得到 Li_3PS_4 硫化物固体电解质；

2) 将2重量份的溴化氢加入100重量份 Li_3PS_4 硫化物固体电解质， 50°C 下机械搅拌8小时后，得到核壳硫化物固体电解质前驱体；

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于 130°C 条件下进行热处理12h，以 $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 的冷却速率冷却至室温，得到具有LiBr包覆的核壳 Li_3PS_4 硫化物固体电解质。

[0056] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $1.8 \times 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$ ，室温电子电导率为 $3.9 \times 10^{-9} \text{S cm}^{-1}$ 。在30%相对湿度的湿空气中暴露30分钟后，其硫化氢释放总量为 $0.11 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 并且离子电导保持率为76%。

[0057] 将上述核壳硫化物固体电解质、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极和金属锂负极组装成全固态电池，电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试，充放电的电压范围为3.0~4.3V，倍率为1C，进行恒倍率充放电，电池100次循环后容量保持率为92.4%。此外，将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试，电流密度为 0.2mA cm^{-2} ，锂//锂对称电池能在室温下稳定循环1800小时。

[0058] (9) 实施例9

[0059] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备：

1) 将2重量份乙腈以及1重量份原料(化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl)，在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀，之后在1:1球料比条件下行星式球磨24h后获得粉体初料，取出粉体初料研细均匀后以 $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率加热至 550°C ，保温16h，冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀，得到 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质；

2) 将6重量份的溴化氢加入100重量份 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质， 25°C 下机械搅拌6小时后，得到核壳硫化物固体电解质前驱体；

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于 140°C 条件下进行热处理12h，以 2°C min^{-1} 的冷却速率冷却至室温，得到具有LiCl、LiBr包覆的核壳 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质。

[0060] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{S cm}^{-1}$ ，室温电子电导率为 $7.3 \times 10^{-10} \text{S cm}^{-1}$ ；在10%相对湿度的湿空气中暴露10分钟后，其硫化氢释放总量为 $0.09 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ，并且离子电导保持率为79%。

[0061] 将上述核壳硫化物固体电解质、 LiCoO_2 正极和金属锂负极组装成全固态电池，电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试，充放电的电压范围为3.0~4.2V，倍率为2C，进行恒倍率充放电，电池500次循环后容量保持率为89.6%。此外，将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试，电流密度为 0.1mA cm^{-2} ，锂//锂对称电池能在室温下稳定循环4000小时。

[0062] (10) 实施例10

[0063] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备：

1) a. 将1重量份四氢呋喃以及1重量份原料(化学计量比称量纯度为99%以上的

Li₂S、P₂S₅、LiCl), 在含水量小于10ppm的条件下以400rpm转速研磨混合均匀, 之后在1:1球料比条件下行星式球磨24h后获得粉体初料, 取出粉体初料研细均匀后以2.5°C min⁻¹的升温速率加热至600°C, 保温24h, 冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀, 得到Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}硫化物固体电解质;

b. 在氩气气氛保护下, 以化学计量比称量纯度为99%以上的Li₂S、P₂S₅、GeS₂, 在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀, 之后在1:1球料比条件下行星式球磨24h后获得粉体初料, 取出粉体初料研细均匀后以2.5°C min⁻¹的升温速率加热至600°C, 保温16h, 冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀, 得到Li₁₀GeP₂S₁₂硫化物固体电解质;

2) 将1重量份的氟化氢铵、1重量份的氯化铵加入50重量份的Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}和50重量份的Li₁₀GeP₂S₁₂硫化物固体电解质中, 25°C下机械搅拌4小时后, 得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于190°C条件下进行热处理30h, 以0.1°C min⁻¹的冷却速率冷却至室温, 其中氟化氢铵、氯化铵会受热分解生成氟化氢和氯化氢气体与Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}、Li₁₀GeP₂S₁₂硫化物固体电解质反应, 得到具有LiF、LiCl包覆的核壳Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}、Li₁₀GeP₂S₁₂硫化物固体电解质。

[0064] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 室温电子电导率为 $1.7 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$, 在20%相对湿度的湿空气中暴露120分钟后, 其硫化氢释放总量为 $0.21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 并且离子电导保持率为63%。

[0065] 将上述核壳硫化物固体电解质、LiCoO₂正极和金属锂负极组装成全固态电池, 电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试, 充放电的电压范围为3.0~4.2V, 倍率为1C, 进行恒倍率充放电, 电池2000次循环后容量保持率为78.5%。此外, 将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试, 电流密度为 0.1 mA cm^{-2} , 锂//锂对称电池能在室温下稳定循环2000小时。

[0066] (11) 实施例11

[0067] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1) 在氩气气氛保护下, 以化学计量比称量纯度为99%以上的Li₂S、P₂S₅、LiBr, 在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀, 之后在1:1球料比条件下行星式球磨4h后获得粉体初料, 取出粉体初料研细均匀后以3.5°C min⁻¹的升温速率加热至550°C, 保温12h, 冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀, 得到Li₆PS₅Br硫化物固体电解质;

2) 将10重量份的氟化氢加入100重量份为Li₆PS₅Br硫化物固体电解质, 25°C下机械搅拌24小时后, 得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于60°C条件下进行热处理36h, 以1°C min⁻¹的冷却速率冷却至室温, 得到具有LiF、LiBr包覆的核壳Li₆PS₅Br硫化物固体电解质。

[0068] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 室温电子电导率为 $7.7 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$; 在5%相对湿度的湿空气中暴露30分钟后, 其硫化氢释放总量为 $0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 并且离子电导保持率为64%。

[0069] 将上述核壳硫化物固体电解质、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂正极和金属锂负极组装成全固

态电池,电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试,充放电的电压范围为1.0~4.3V,倍率为0.1C,进行恒倍率充放电,电池300次循环后容量保持率为88.7%。此外,将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试,电流密度为 1mA cm^{-2} ,锂//锂对称电池能在室温下稳定循环280小时。

[0070] (12) 实施例12

[0071] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1) 在氩气气氛保护下,以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiI ,在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀,之后在1:1球料比条件下行星式球磨4h后获得粉体初料,取出粉体初料研细均匀后以 1°C min^{-1} 的升温速率加热至 200°C ,保温24h,冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀,得到 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 硫化物固体电解质;

2) 将1重量份的氯化氢加入100重量份 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 硫化物固体电解质, 25°C 下机械搅拌0.3小时后,得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于 100°C 条件下进行热处理1h,以 $0.4^\circ\text{C min}^{-1}$ 的冷却速率冷却至室温,得到具有 LiCl 、 LiI 包覆的核壳 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 硫化物固体电解质。

[0072] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $1.2 \times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$,室温电子电导率为 $3.8 \times 10^{-10}\text{S cm}^{-1}$;在10%相对湿度的湿空气中暴露180分钟后,其硫化氢释放总量为 $0.10\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,并且离子电导保持率为89%。

[0073] 将上述核壳硫化物固体电解质、 LiCoO_2 正极和金属锂负极组装成全固态电池,电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试,充放电的电压范围为2.5~4.2V,电倍率为0.1C,进行恒倍率充放电,电池200次循环后容量保持率为88.3%。此外,将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试,电流密度为 0.1mA cm^{-2} ,锂//锂对称电池能在室温下稳定循环1100小时。

[0074] (13) 实施例13

[0075] 本实施例的核壳硫化物固体电解质通过以下方法制备:

1) 将40重量份无水乙腈以及1重量份原料(Li_2S 、 P_2S_5 和 GeS_2 的摩尔质量比为5:1:1),在球磨罐内 200r min^{-1} 球磨混合24小时后, 80°C 下真空干燥12小时,自然冷却到室温,得到电解质前驱体粉末,将处理好的电解质前驱体粉末,在氩气气氛保护下 610°C 热处理8小时,自然冷却到室温,粉碎研磨,得到 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质;

2) 将1重量份的氟化氢和1重量份的氯化氢加入100重量份 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质, 30°C 下机械搅拌0.1小时后,得到核壳硫化物固体电解质前驱体;

3) 将得到的前驱体在密闭条件下于 100°C 条件下进行热处理12h,以 $0.7^\circ\text{C min}^{-1}$ 的冷却速率冷却至室温,得到具有 LiF 、 LiCl 包覆的核壳 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质。

[0076] 测量上述核壳硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $2.1 \times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$,室温电子电导率为 $6.1 \times 10^{-10}\text{S cm}^{-1}$;在30%相对湿度的湿空气中暴露180分钟后,其硫化氢释放总量为 $0.15\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,并且离子电导保持率为73%。

[0077] 将上述核壳硫化物固体电解质、 LiCoO_2 正极和金属锂负极组装成全固态电池,电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试,充放电的电压范围为2.5~4.2V,电倍率为2C,进行恒倍率充放电,电池800次循环后容量保持率为91.2%。此外,将核壳硫化物

固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试,电流密度为 0.2mA cm^{-2} ,锂//锂对称电池能在室温下稳定循环900。

[0078] (14)比较例1

比较例1的硫化物固体电解质制备方法同实施例1的步骤1),具体如下:在氩气气氛保护下,以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 GeS_2 ,在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀,之后在1:1球料比条件下行星式球磨24h后获得粉体初料,取出粉体初料研细均匀后以 $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速率加热至 600°C ,保温16h,冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀,得到 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质。

[0079] 图2为本发明实施例1的核壳硫化物固体电解质和比较例1的硫化物固体电解质X射线光电子能谱图,从图2中可以看出一个位于 684.9 eV 结合能的强峰出现在 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的X射线光电子能谱上,这个结合能通常为LiF的X射线光电子能谱特征峰,验证了LiF@ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 表面上LiF的生成。

[0080] 测量比较例1的硫化物固体电解质的室温离子电导率为 $5.8 \times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$,室温电子电导率为 $1.09 \times 10^{-8}\text{S cm}^{-1}$;在30%相对湿度的湿空气中暴露180分钟后,其硫化氢释放总量为 $0.65\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,并且其离子电导保持率为 $<1\%$ 。与实施例1的核壳硫化物固体电解质在空气下的硫化氢释放量和暴露后的电导率变化对比图见图3,可以看出,经过氟化铵反应制备得到的LiF包覆的核壳 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质相对于 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质在潮湿空气中更稳定,不易水解生成有毒 H_2S ,且离子电导率保持率高。

[0081] 将比较例1的硫化物固体电解质、 LiCoO_2 正极和金属锂负极组装成全固态电池,电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试,充放电的电压范围为 $2.0\sim 4.2\text{ V}$,倍率为1C,进行恒倍率充放电,电池100次循环后容量保持率为0.7%。此外,将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试,电流密度为 0.1mA cm^{-2} ,锂//锂对称电池能在室温下仅能循环360小时。

[0082] 图4为本发明实施例1的核壳硫化物固体电解质和比较例1硫化物固体电解质的全固态电池长循环图,图5为本发明实施例1的核壳硫化物固体电解质和比较例1的硫化物固体电解质的锂//锂对称电池循环曲线图,从图4和图5可知,经过氟化铵反应制备得到的LiF包覆的核壳 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质相对于 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 硫化物固体电解质具有更优异的对锂稳定性,制备的全固态电池具有更优异的循环稳定性。

[0083] (15)比较例2

比较例2的硫化物固体电解质制备方法同实施例2的步骤1),具体如下:在氩气气氛保护下,以化学计量比称量纯度为99%以上的 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl ,在含水量小于10ppm的条件下以200rpm转速研磨混合均匀,之后在1:1球料比条件下行星式球磨4h后获得粉体初料,取出粉体初料研细均匀后以 5°C min^{-1} 的升温速率加热至 550°C ,保温16h,冷却至室温后在含水量小于10ppm的条件下取出片状烧结产物研磨均匀,得到 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质。

[0084] 图6为本发明实施例2的核壳硫化物固体电解质和比较例2的硫化物固体电解质X射线光电子能谱图,从图6中可以看出一个位于 684.9 eV 结合能的强峰出现在 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的X射线光电子能谱上,这个结合能通常为LiF的X射线光电子能谱特征峰,验证了LiF@ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 表面上LiF的生成。

[0085] 测量比较例2的硫化物固体电解质,其室温离子电导率为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$,室温电子电导率为 $3.4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$;在40%相对湿度的湿空气中暴露7分钟后,其硫化氢释放总量为 $1.60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$,并且其离子电导保持率为 $<1\%$ 。与实施例2的核壳硫化物固体电解质在空气下的硫化氢释放量和暴露后的电导率变化对比图见图7,可以看出,经过氟化氢铵反应制备得到的LiF、LiCl包覆的核壳 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质相对于 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质在潮湿空气中更稳定,不易水解生成有毒 H_2S ,且离子电导率保持率更高。

[0086] 将比较例2的硫化物固体电解质、 LiCoO_2 正极和金属锂负极组装成全固态电池,电池采用蓝电CT2001A电池测试系统进行电化学性能测试,充放电的电压范围为2.0~4.2V,倍率为0.1C,进行恒倍率充放电,电池100次循环后容量保持率为65.5%。此外,将核壳硫化物固体电解质两边各贴锂片用蓝电CT2001A电池测试系统进行锂//锂对称电池循环测试,电流密度为 0.1 mA cm^{-2} ,锂//锂对称电池能在室温下可循环1600小时。

[0087] 图8为本发明实施例2的核壳硫化物固体电解质、比较例2硫化物固体电解质的全固态电池长循环图,图9为本发明实施例2的核壳硫化物固体电解质、比较例2的硫化物固体电解质的锂//锂对称电池循环曲线图。从图8和图9可知,经过氟化氢铵反应制备得到的LiF、LiCl包覆的核壳 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质相对于 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体电解质具有更优异的对锂稳定性,制备的全固态电池具有更优异的循环稳定性。

[0088] 本发明的各方面、实施例、特征应视为在所有方面为说明性的且不限本发明,本发明的范围仅由权利要求书界定。在不背离所主张的本发明的精神及范围的情况下,所属领域的技术人员将明了其它实施例、修改及使用。

[0089] 在本发明的制备方法中,各步骤的次序并不限于所列举的次序,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,对各步骤的先后变化也在本发明的保护范围之内。此外,可同时进行两个或两个以上步骤或动作。

[0090] 最后应说明的是,本文中所描述的具体实施例仅仅是对本发明作举例说明,而并非对本发明的实施方式进行限定。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,这里无需也无法对所有的实施方式予以全例。而这些属于本发明的实质精神所引申出的显而易见的变化或变动仍属于本发明的保护范围,把它们解释成任何一种附加的限制都是与本发明精神相违背的。

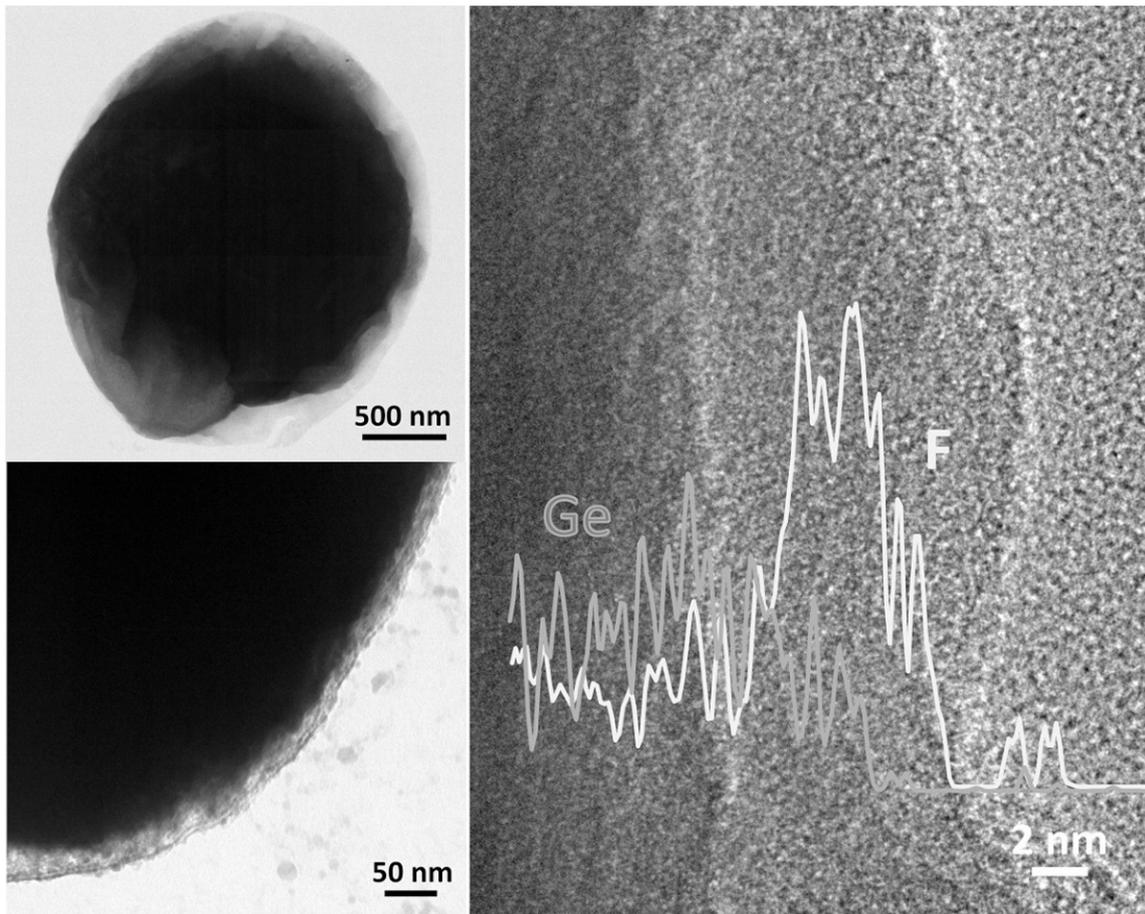


图 1

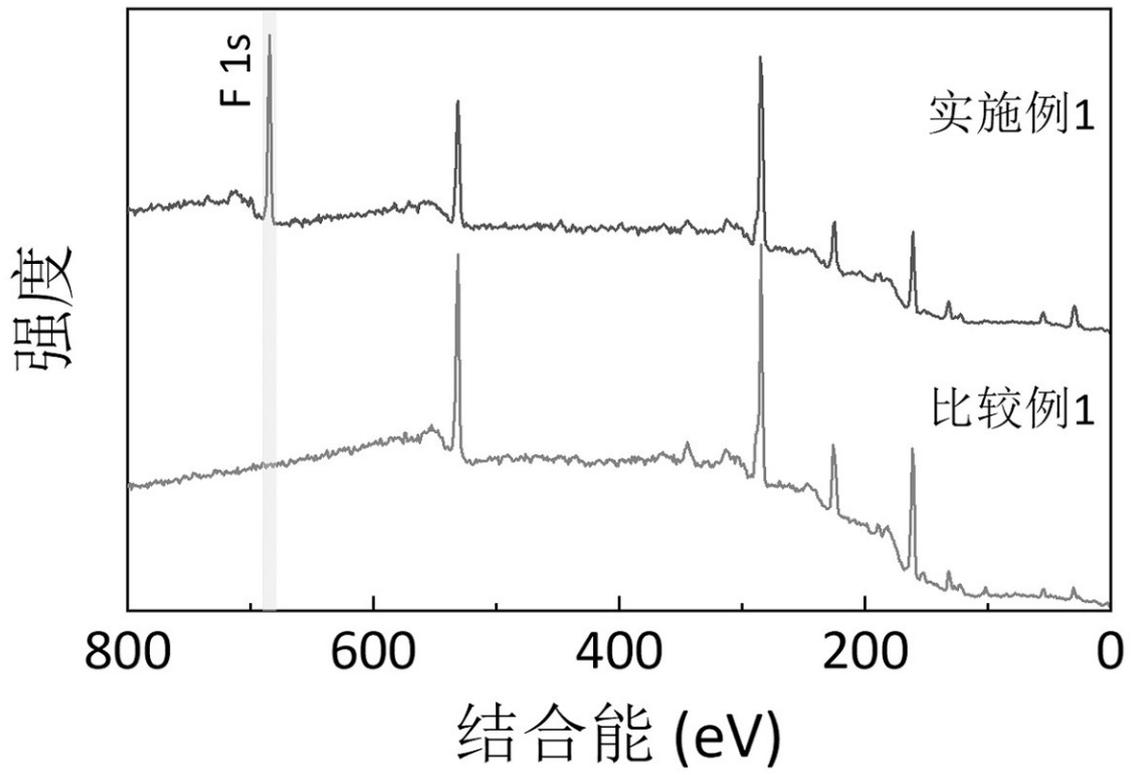


图 2

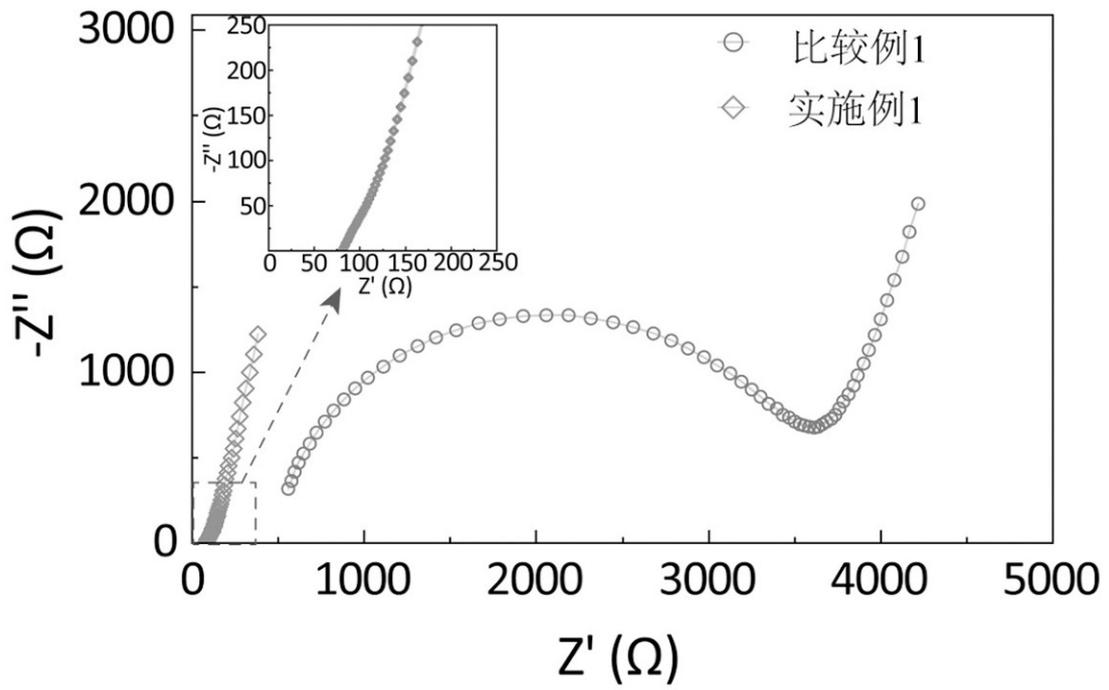
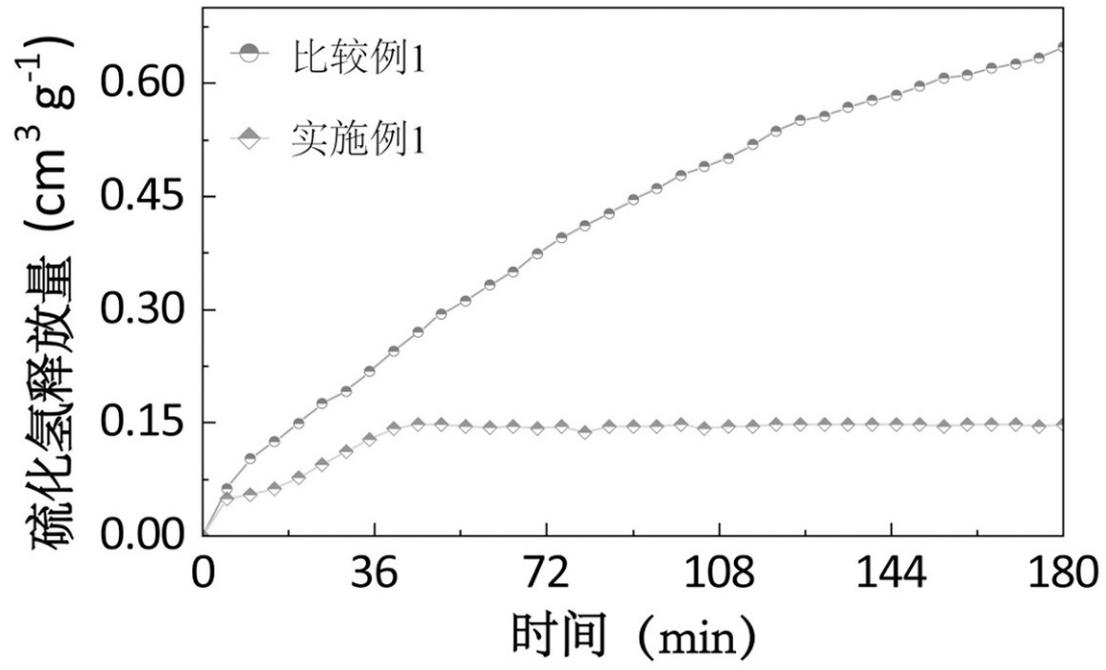


图 3

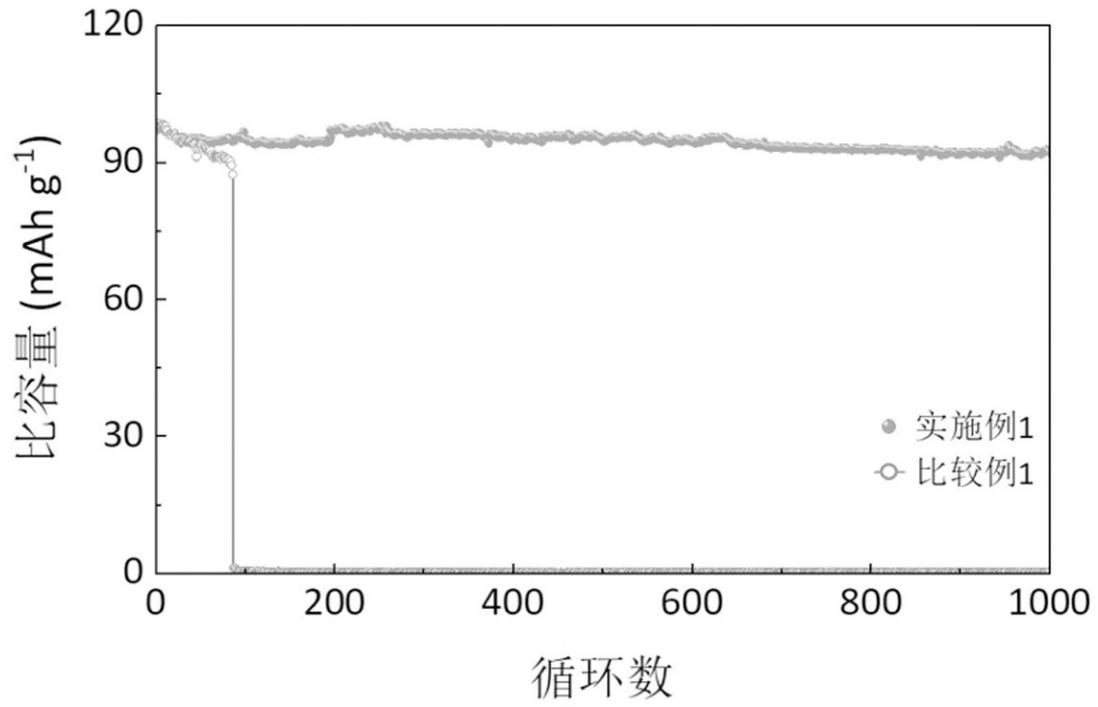


图 4

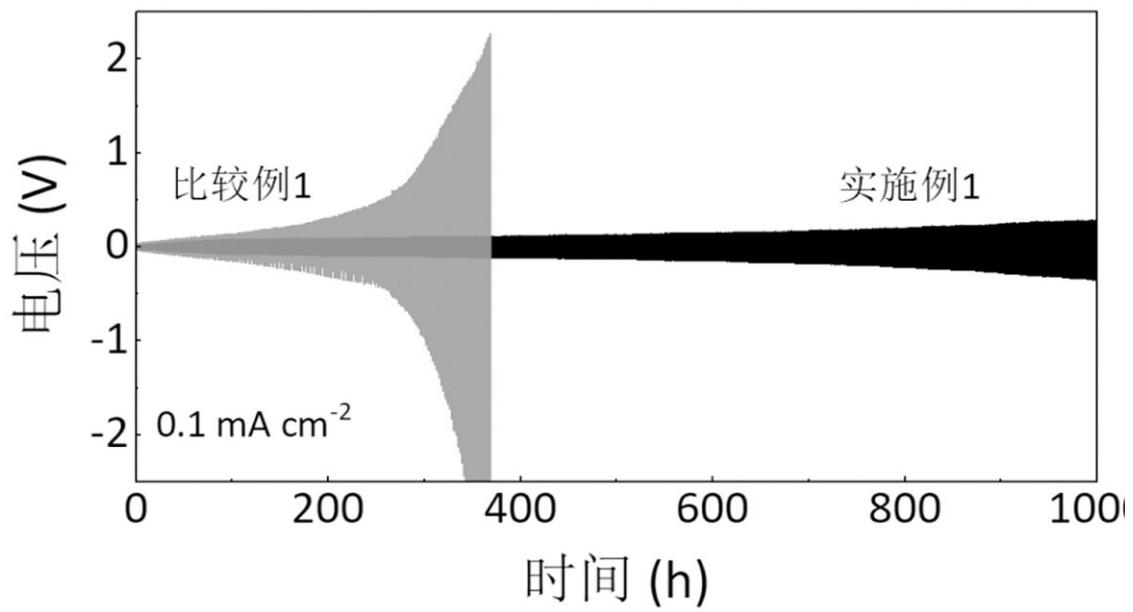


图 5

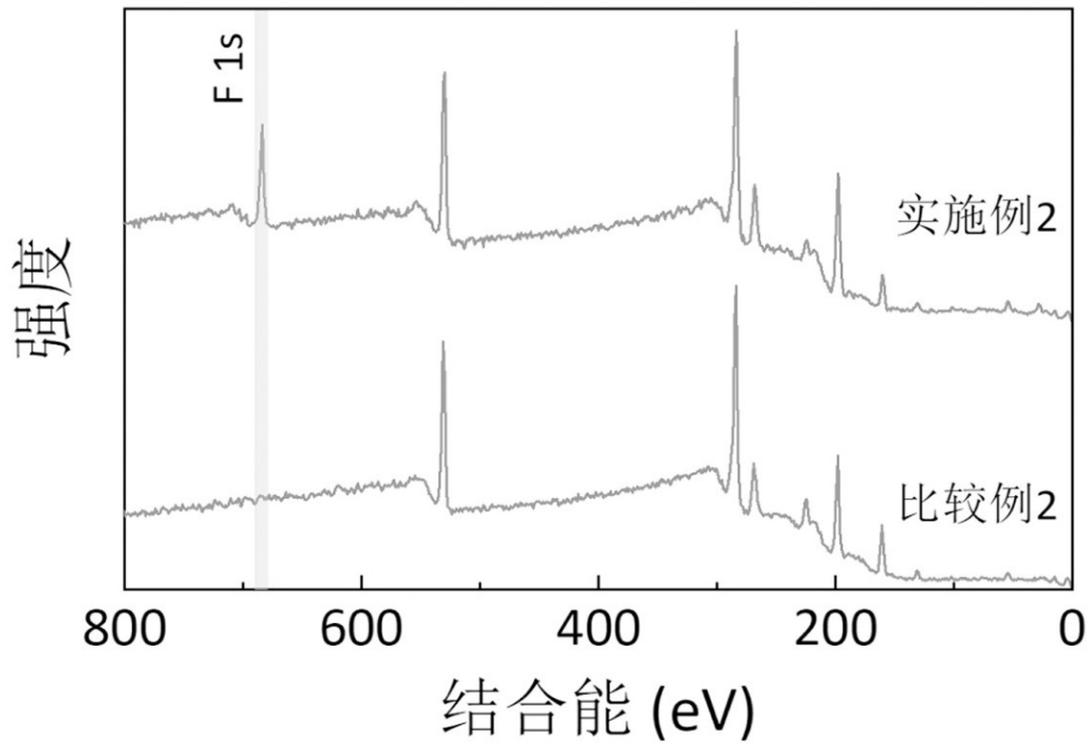


图 6

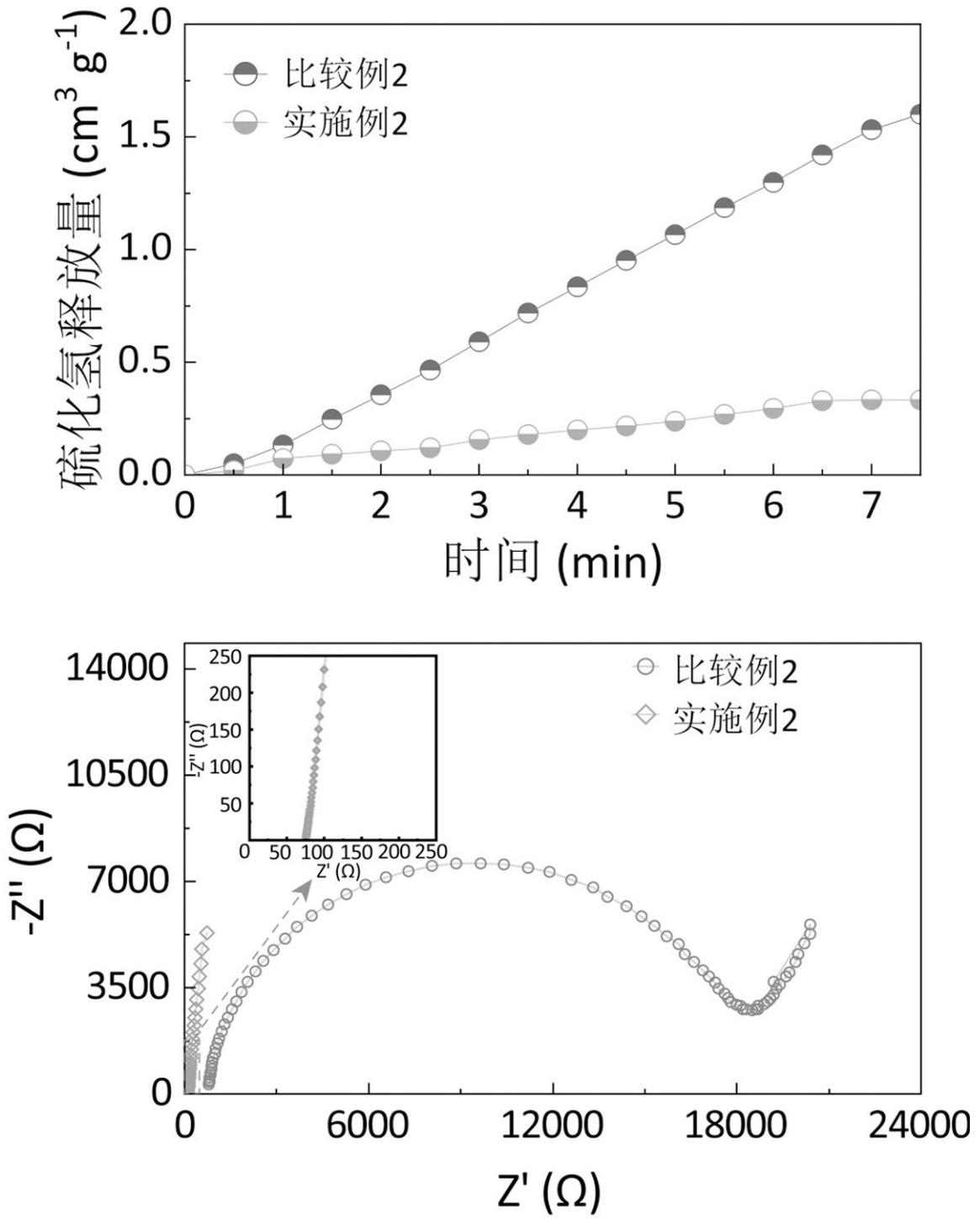


图 7

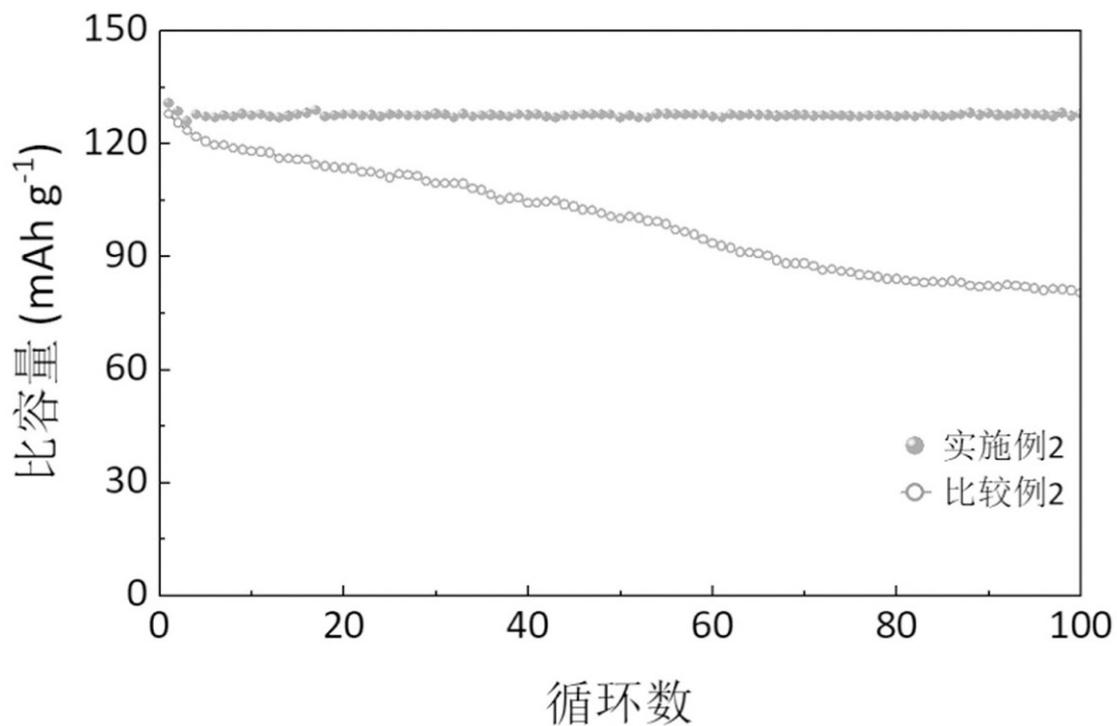


图 8

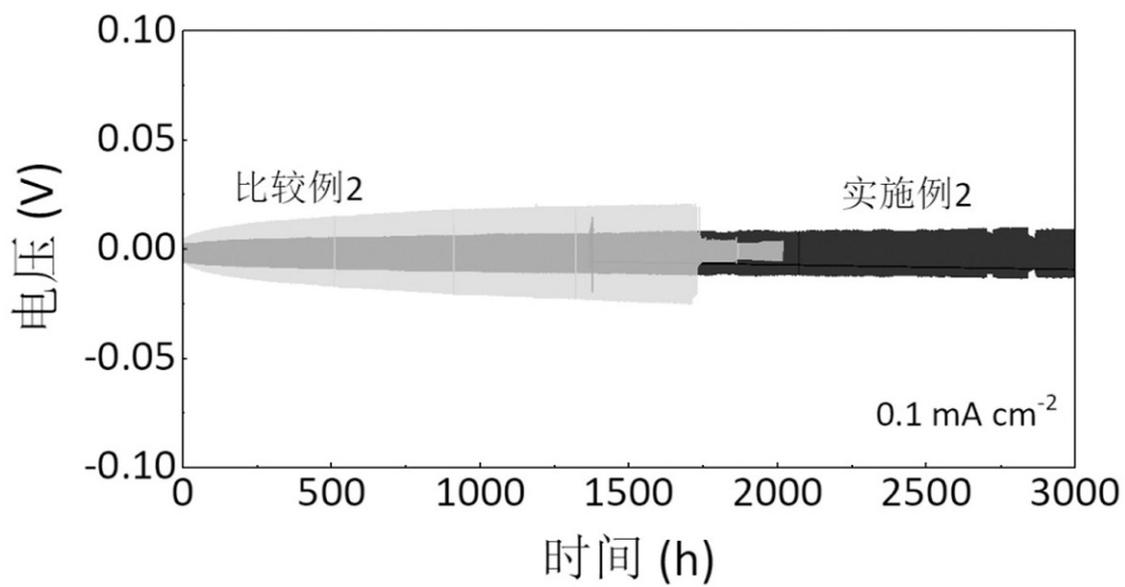


图 9