



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109904514 A

(43)申请公布日 2019.06.18

(21)申请号 201910025818.1

(22)申请日 2019.01.11

(71)申请人 湖南工学院

地址 421002 湖南省衡阳市珠晖区衡花路
18号

(72)发明人 杜付明 吴远志 叶拓 谢忠祥
刘伟

(74)专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理
有限公司 44260

代理人 王翀 阳江军

(51)Int.Cl.

H01M 10/052(2010.01)

H01M 10/056(2010.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

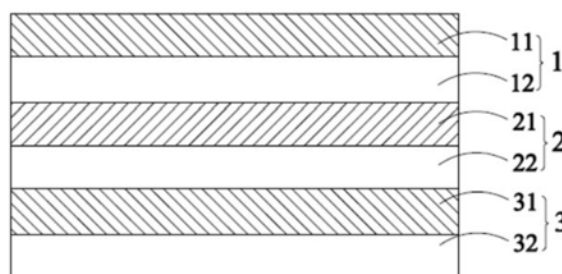
(54)发明名称

双层复合固体电解质及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种双层复合固体电解质,包括第一固体电解质层和第二固体电解质层,所述第二固体电解质层在所述双层复合固体电解质中的质量含量为30~50%,按质量百分比计,所述第一固体电解质层包括30~70%的聚合物固体电解质和30~70%的氧化物固体电解质;所述第二固体电解质层包括50~80%的聚合物固体电解质和20~50%的硫化物固体电解质。本发明还提供了双层复合固体电解质的制备方法及其应用。本发明的有益效果是:提高固体电解质的锂离子电导率、电化学窗口和力学强度,抑制锂枝晶生长;通过采用双层复合固体电解质,能够与锂硫电池的正、负极同时兼容,提高循环性能。

100



1. 一种双层复合固体电解质,其特征在于,包括第一固体电解质层和第二固体电解质层,所述第二固体电解质层在所述双层复合固体电解质中的质量含量为30~50%,按质量百分比计,所述第一固体电解质层包括30~70%的聚合物固体电解质和30~70%的氧化物固体电解质;所述第二固体电解质层包括50~80%的聚合物固体电解质和20~50%的硫化物固体电解质。

2. 如权利要求1所述的双层复合固体电解质,其特征在于,所述高分子聚合物包括聚氧化乙烯或其改性物、聚碳酸丙烯酯或其改性物、聚偏二氟乙烯或其改性物、聚甲基丙烯酸甲酯或其改性物、聚硅氧烷或其改性物中的一种或多种的组合;

所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或多种的组合;

所述聚合物固体电解质由质量比为0.5~3:1的高分子聚合物和锂盐组成。

3. 如权利要求1所述的双层复合固体电解质,其特征在于,所述氧化物固体电解质选自 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_x\text{Zr}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3-2z}\text{M}_z\text{HalO}$ 、 LiAlO_2 、 LiZrO_2 中的一种,其中,T选自Ta、Nb、Al、Ga、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种,M选自Mg、Ca、Sr、Ba中的一种,Hal为Cl或I; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$ 。

4. 如权利要求1所述的双层复合固体电解质,其特征在于,所述硫化物固体电解质选自 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=60-80$)、 $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、thio-LISICON、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 中的一种,其中, $60 \leq x \leq 80$ 。

5. 一种如权利要求1所述的双层复合固体电解质的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一,将氧化物固体电解质、高分子聚合物、锂盐加入溶剂中,分散,得到第一混合溶液;

步骤二,将部分第一混合溶液加入模具,真空挥发溶剂,加热真空干燥,得到第一固体电解质层;

步骤三,将硫化物固体电解质、高分子聚合物、锂盐加入溶剂中,分散,得到第二混合溶液;

步骤四,将部分第二混合溶液加入模具,真空挥发溶剂,加热真空干燥,得到第二固体电解质层;

步骤五,将第一复合固体电解质和第二复合固体电解质加热加压复合,得到双层复合固体电解质。

6. 如权利要求5所述的双层复合固体电解质的制备方法,其特征在于,所述溶剂为乙腈。

7. 如权利要求5所述的双层复合固体电解质的制备方法,其特征在于,在步骤五中,加热温度为50~80°C,加压压力为0.5~1MPa。

8. 一种全固态锂硫电池,其特征在于,包括权利要求1-4任意一项所述的双层复合固体电解质。

双层复合固体电解质及其制备方法和应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种双层复合固体电解质及其制备方法和应用。

【背景技术】

[0002] 锂硫电池采用硫或硫化物为正极,金属锂为负极,比容量(1675mAh/g)和比能量(2600Wh/kg)远高于现有的锂离子电池(比能量<300Wh/kg)。然而液态锂硫电池由于放电产物多硫化锂的穿梭效益,锂负极与电解液不稳定、容易形成锂枝晶,醚类电解液易燃等问题限制了锂硫电池的发展。固态锂硫电池采用难以燃烧的固体电解质替代液体电解液,可以从根本上抑制多硫化锂的穿梭、锂枝晶的生长,解决安全问题,是下一代电池的重要发展方向。固体电解质可以分为无机硫化物固体电解质、聚合物固体电解质以及有机-无机复合固体电解质三大类。专利CN201511023425公开了一种采用Li₂S-P₂S₅的无机硫化物固体电解质的固体锂硫电池,但是没有解决硫化物电解质与金属锂电化学不稳定、界面阻抗较大的问题;马强等人(储能科学与技术,2016,5(5):713-718.)报道了PEO和锂盐制备的新型聚合物电解质,但是室温锂离子电导率仍然较低(10⁻⁵S/cm),力学强度不够、无法阻止锂枝晶的生长;专利CN201810403739公开了一种有机-无机复合固体电解质(无机氧化物或硫化物),虽然可以提高锂离子电导率,然而单纯的复合固体电解质在固态锂硫电池应用时无法同时与硫正极、金属锂负极电化学兼容,电化学窗口低。由此可见,相关技术具有如下缺陷:

[0003] 1、无机硫化物固体电解质与金属锂电极电化学不稳定、界面阻抗大;

[0004] 2、纯聚合物电解质的锂离子电导率低,力学强度低、无法抑制锂枝晶;

[0005] 3、聚合物电解质-硫化物固体电解质复合虽然可以提高锂离子电导率,与硫正极兼容,但是硫化物电解质与金属锂负极电化学不稳定,增加了界面阻抗;

[0006] 4、聚合物电解质-氧化物固体电解质复合也可以提高锂离子电导率,同时与金属锂负极电化学稳定,但是与硫正极电化学不稳定,界面会形成空间电荷层,增加硫正极/固体电解质界面阻抗。

【发明内容】

[0007] 为了解决背景技术提到的相关技术中存在的技术问题,本发明提供一种双层复合固体电解质及其制备方法和应用。

[0008] 本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种双层复合固体电解质,包括第一固体电解质层和第二固体电解质层,所述第二固体电解质层在所述双层复合固体电解质中的质量含量为30~50%,按质量百分比计,所述第一固体电解质层包括30~70%的聚合物固体电解质和30~70%的氧化物固体电解质;所述第二固体电解质层包括50~80%的聚合物固体电解质和20~50%的硫化物固体电解质。

[0010] 优选的,所述高分子聚合物包括聚氧化乙烯或其改性物、聚碳酸丙烯酯或其改性

物、聚偏二氟乙烯或其改性物、聚甲基丙烯酸甲酯或其改性物、聚硅氧烷或其改性物中的一种或多种的组合；

[0011] 所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或多种的组合；

[0012] 所述聚合物固体电解质由质量比为0.5~3:1的高分子聚合物和锂盐组成。

[0013] 优选的,所述氧化物固体电解质选自 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_x\text{Zr}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3-2z}\text{M}_z\text{HalO}$ 、 LiAlO_2 、 LiZrO_2 中的一种,其中,T选自Ta、Nb、Al、Ga、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种,M选自Mg、Ca、Sr、Ba中的一种,Hal为Cl或I; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$ 。

[0014] 优选的,所述硫化物固体电解质选自 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=60-80$)、 $\gamma-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、thio-LISICON、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 中的一种,其中, $60 \leq x \leq 80$ 。

[0015] 本发明还提供了一种双层复合固体电解质的制备方法,包括如下步骤:

[0016] 步骤一,将氧化物固体电解质、高分子聚合物、锂盐加入溶剂中,分散,得到第一混合溶液;

[0017] 步骤二,将部分第一混合溶液加入模具,真空挥发溶剂,加热真空干燥,得到第一固体电解质层;

[0018] 步骤三,将硫化物固体电解质、高分子聚合物、锂盐加入溶剂中,分散,得到第二混合溶液;

[0019] 步骤四,将部分第二混合溶液加入模具,真空挥发溶剂,加热真空干燥,得到第二固体电解质层;

[0020] 步骤五,将第一复合固体电解质和第二复合固体电解质加热加压复合,得到双层复合固体电解质。

[0021] 优选的,所述溶剂为乙腈。

[0022] 优选的,在步骤五中,加热温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$,加压压力为 $0.5 \sim 1\text{MPa}$ 。

[0023] 本发明还提供了一种全固态锂硫电池,包括所述的双层复合固体电解质。

[0024] 本发明具有如下有益效果:

[0025] 1、提高固体电解质的锂离子电导率、电化学窗口和力学强度,抑制锂枝晶生长;

[0026] 2、相比单一的复合电解质或无机电解质,本发明制备的双层复合固体电解质同时能与锂Li负极和S正极电化学兼容,第一固体电解质层与Li负极兼容,与S正极不兼容,第二固体电解质层则相反,与Li负极不兼容,与S正极兼容,通过采用双层复合固体电解质,能够与锂硫电池的正、负极同时兼容,提高循环性能。

【附图说明】

[0027] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,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,还可以根据这些附图获得其它的附图,其中:

[0028] 图1为本发明双层复合固体电解质的结构示意图;

[0029] 图2为本发明全固态锂硫电池的结构示意图;

[0030] 图3为本发明全固态锂硫电池在不同电流密度的充放电容量和库伦效率图;

[0031] 图4为本发明全固态锂硫电池在不同倍率的充放电曲线图；

[0032] 图5为本发明全固态锂硫电池在0.5C和1C的长循环性能和库伦效率图。

【具体实施方式】

[0033] 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例，都属于本发明保护的范围。

[0034] 请参阅图1所示，本发明提供了一种双层复合固体电解质2，包括第一固体电解质层21和与所述第一固体电解质层21复合的第二固体电解质层22，所述第二固体电解质22在所述双层复合固体电解质2中的质量含量为30~50%，按质量百分比计，所述第一固体电解质层21包括30~70%的聚合物固体电解质和30~70%的氧化物固体电解质；所述第二固体电解质层22包括50~80%的聚合物固体电解质和20~50%的硫化物固体电解质。

[0035] 所述高分子聚合物包括聚氧化乙烯或其改性物、聚碳酸丙烯酯或其改性物、聚偏二氟乙烯或其改性物、聚甲基丙烯酸甲酯或其改性物、聚硅氧烷或其改性物中的一种或多种的组合。所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或多种的组合。所述聚合物固体电解质由质量比为0.5~3:1的高分子聚合物和锂盐组成。

[0036] 所述氧化物固体电解质选自 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_x\text{Zr}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3-2z}\text{M}_z\text{HalO}$ 、 LiAlO_2 、 LiZrO_2 中的一种，其中，T选自Ta、Nb、Al、Ga、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种，M选自Mg、Ca、Sr、Ba中的一种，Hal为Cl或I； $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ 。

[0037] 所述硫化物固体电解质选自 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=60-80$)、 $\gamma-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、thio-LISICON、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 中的一种，其中， $60 \leq x \leq 80$ 。

[0038] 本发明还提供了一种双层复合固体电解质的制备方法，包括如下步骤：

[0039] 步骤一，将氧化物固体电解质、高分子聚合物、锂盐加入溶剂中，分散，得到第一混合溶液；

[0040] 在步骤一种，所述溶剂为乙腈。

[0041] 步骤二，将部分第一混合溶液加入模具，真空挥发溶剂，加热真空干燥，得到第一固体电解质层；

[0042] 步骤三，将硫化物固体电解质、高分子聚合物、锂盐加入溶剂中，分散，得到第二混合溶液；

[0043] 步骤四，将部分第二混合溶液加入模具，真空挥发溶剂，加热真空干燥，得到第二固体电解质层；

[0044] 步骤五，将第一复合固体电解质和第二复合固体电解质加热加压复合，得到双层复合固体电解质。

[0045] 在步骤五中，加热温度为50~80℃，加压压力为0.5~1MPa。

[0046] 请参阅图2所示，本发明还提供了一种全固态锂硫电池100，从上至下，依次包括铜箔层11、金属锂层12、第一固体电解质层21、第二固体电解质层22、硫层31以及铝箔层32，其中，所述铜箔层11和所述金属锂层12作金属锂负极，所述硫层31和所述铝箔层32作硫正极。

[0047] 所述全固态锂硫电池100在60℃的电化学性能如图3-5所示,具体的,所述全固态锂硫电池100在不同电流密度的充放电容量和库伦效率如图3所示;所述全固态锂硫电池100在不同倍率的充放电曲线如图3所示;所述全固态锂硫电池100在0.5C和1C的长循环性能和库伦效率如图5所示。

[0048] 所述全固态锂硫电池的制备和性能测试结果如下:

[0049] 硫正极的制备:将活性材料硫、导电碳、以及第二固体电解质层按照质量比5:2:3混合,在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合,涂敷在铝集流体上,干燥,压实,硫正极厚度为30~70 μm ,放在手套箱备用。

[0050] 金属锂负极的制备:选用锂铜复合片为负极(铜为负极集流体),其中金属锂层厚度为20~50 μm 。

[0051] 全固态锂硫电池的组装和测试:利用锂负极/第一固体电解质层/第二固体电解质层/硫正极组装成全固态锂硫电池。在60℃条件测试,0.2C,0.5C,1C和2C倍率下的平均放电容量分别为1132,952,749和562mAh/g。1C条件下循环测试,500圈后还有520mAh/g的容量,每圈容量衰减率仅0.06%。

[0052] 下面以具体实施例对本发明进行详细说明。其中,实施例1-3为第一固体电解质层制备方法;实施例4-6为第二固体电解质层的制备方法;实施例7-9为本发明双层复合固体电解质的制备方法。

[0053] 实施例1

[0054] 选择 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{2.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)为氧化物固体电解质、聚氧化乙烯(PEO)为高分子聚合物、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)为锂盐,其中LLZTO:PEO:LiTFSI的质量比为40:25:35;

[0055] 将LLZTO、PEO、LiTFSI分别在200℃、50℃和120℃下真空干燥24h,然后分别将LLZTO、PEO、LiTFSI溶于乙腈,分散均匀,得到第一混合溶液;

[0056] 将制得的第一混合溶液倒入聚四氟模具中真空挥发乙腈溶剂,60℃下真空干燥得到第一固体电解质层,其厚度范围设置在30~100 μm 之间。

[0057] 实施例2

[0058] 选择 LiMgClO 为氧化物固体电解质、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为高分子聚合物、二氟草酸硼酸锂(LiODFB)为锂盐,其中LAGP:PPC:LiFSI的质量比为50:25:25;

[0059] 将LAGP、PPC、LiFSI分别在200℃、50℃和120℃下真空干燥24h,然后分别将LAGP、PPC、LiFSI溶于乙腈,分散均匀,得到第一混合溶液;

[0060] 将制得的第一混合溶液倒入聚四氟模具中真空挥发乙腈溶剂,60℃下真空干燥得到第一固体电解质层,其厚度范围设置在30~100 μm 之间。

[0061] 实施例3

[0062] 选择 $\text{Li}_2\text{AlGe}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)为氧化物无机固体电解质、聚碳酸丙烯酯(PPC)为高分子聚合物、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)为锂盐,其中LAGP:PPC:LiFSI的质量比为60:25:15;

[0063] 将LAGP、PPC、LiFSI分别在200℃、50℃和120℃下真空干燥24h,然后分别将LAGP、PPC、LiFSI溶于乙腈,分散均匀,得到第一混合溶液;

[0064] 将制得的第一混合溶液倒入聚四氟模具中真空挥发乙腈溶剂,60℃下真空干燥得到第一固体电解质层,其厚度范围设置在30~100 μm 之间。

[0065] 实施例1-3中公开的第一固体电解质层的氧化物固体电解质、高分子聚合物、锂盐及其质量比请参见表1所示。

[0066] 表1

[0067]

实施例	氧化物无机 固体电解质	高分子聚合物	锂盐	质量比
实施例 1	LLZTO	PEO	LiTFSI	40:25:35
实施例 3	LiMgClO	PMMA	LiODFB	50:25:25
实施例 2	LAGP	PPC	LiFSI	60:25:15

[0068] 实施例4

[0069] 选择玻璃态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 的为硫化物无机固体电解质、聚氧化乙烯 (PEO) 为高分子聚合物、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 为锂盐,其中 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$:PEO:LiTFSI的质量比为30:45:25;

[0070] 将 $\gamma-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、PEO、LiTFSI分别在200℃、50℃和120℃下真空干燥24h,然后分别将 $\gamma-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、PEO、LiTFSI溶于乙腈,分散均匀,得到第二混合溶液;

[0071] 将制得的第二混合溶液倒入聚四氟模具中真空挥发乙腈溶剂,60℃下真空干燥得到第二固体电解质层,其厚度范围在20~80 μm 之间。

[0072] 实施例5

[0073] 选择结晶态的 $\gamma-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 为硫化物无机固体电解质、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为高分子聚合物、二氟草酸硼酸锂 (LiODFB) 为锂盐,其中 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$:PPC:LiFSI的质量比为40:25:35;

[0074] 将 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$:PPC:LiFSI分别在200℃、50℃和120℃下真空干燥24h,然后分别将 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$:PPC:LiFSI溶于乙腈,分散均匀,得到第二混合溶液;

[0075] 将制得的第二混合溶液倒入聚四氟模具中真空挥发乙腈溶剂,60℃下真空干燥得到第二固体电解质层,其厚度范围在20~80 μm 之间。

[0076] 实施例6

[0077] 选择结晶态的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 为硫化物无机固体电解质、聚碳酸丙烯酯 (PPC) 为高分子聚合物、双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 为锂盐,其中 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$:PPC:LiFSI的质量比为50:25:25;

[0078] 将 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$:PPC:LiFSI分别在200℃、50℃和120℃下真空干燥24h,然后分别将 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$:PPC:LiFSI溶于乙腈,分散均匀,得到第二混合溶液;

[0079] 将制得的第二混合溶液倒入聚四氟模具中真空挥发乙腈溶剂,60℃下真空干燥得到第二固体电解质层,其厚度范围在20~80 μm 之间。

[0080] 实施例4-6中公开的第二固体电解质层的硫化物无机固体电解质、高分子聚合物、锂盐及其质量比请参见表2所示。

[0081] 表2

[0082]

实施例	硫化物无机固体电解质	高分子聚合物	锂盐	质量比
实施例 4	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	PEO	LiTFSI	30:45:25
实施例 5	$\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$	PMMA	LiODFB	40:25:35
实施例 6	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	PPC	LiFSI	50:25:25

[0083] 实施例7

[0084] 将实施例4所得第二固体电解质层与实施例1所得第一固体电解质层在70℃、0.5Mpa条件下复合,得到双层复合固体电解质,其中,所述第二固体电解质层的质量含量为50%。

[0085] 按照以下方法测定双层复合固体电解质的离子电导率和电化学窗口,测得的离子电导率为 $4 \times 10^{-3}\text{S/cm}$,电化学窗口为4.3V。

[0086] 离子电导率测量:用两片不锈钢夹住双层复合固体电解质,放在2032型电池壳中,采用电化学交流阻抗谱仪测量,采用公式: $\sigma=L/AR$ 计算离子电导率,其中L为双层复合固体电解质的厚度,A为不锈钢片室温面积,R为测量得到的阻抗。

[0087] 电化学窗口测量:用不锈钢片和锂片夹住双层复合固体电解质,锂片正对第一固体电解质层,放在2032型电池壳中,采用电化学工作站进行线性伏安扫描测量,扫描区间为0V~5V,扫描速度为0.5mV/s。

[0088] 实施例8

[0089] 将实施例5所得第二固体电解质层与实施例2所得第一固体电解质层在60℃、0.7Mpa条件下复合,得到双层复合固体电解质,其中第二固体电解质层的质量含量为40%。

[0090] 按照以下方法测定双层复合固体电解质的离子电导率和电化学窗口,测得的离子电导率为 $2.5 \times 10^{-3}\text{S/cm}$,电化学窗口为4.5V。

[0091] 离子电导率测量:用两片不锈钢夹住双层复合固体电解质,放在2032型电池壳中,采用电化学交流阻抗谱仪测量,采用公式: $\sigma=L/AR$ 计算离子电导率,其中L为双层复合固体电解质的厚度,A为不锈钢片室温面积,R为测量得到的阻抗。

[0092] 电化学窗口测量:用不锈钢片和锂片夹住双层复合固体电解质,锂片正对第一固体电解质层,放在2032型电池壳中,采用电化学工作站进行线性伏安扫描测量,扫描区间为0V~5V,扫描速度为0.5mV/s。

[0093] 实施例9

[0094] 将实施例6所得第二固体电解质层与实施例3所得第一固体电解质层在50℃、1Mpa条件下复合,得到双层复合固体电解质,其中第二固体电解质层的质量含量为30%。

[0095] 按照以下方法测定双层复合固体电解质的离子电导率和电化学窗口,测得的离子电导率为 $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$,电化学窗口为4.8V。

[0096] 离子电导率测量:用两片不锈钢夹住双层复合固体电解质,放在2032型电池壳中,采用电化学交流阻抗谱仪测量,采用公式: $\sigma=L/AR$ 计算离子电导率,其中L为双层复合固体电解质的厚度,A为不锈钢片室温面积,R为测量得到的阻抗。

[0097] 电化学窗口测量:用不锈钢片和锂片夹住双层复合固体电解质,锂片正对第一固

体电解质层,放在2032型电池壳中,采用电化学工作站进行线性伏安扫描测量,扫描区间为0V~5V,扫描速度为0.5mV/s。

[0098] 实施例7-9中公开的第二固体电解质层的种类及其质量含量、温度、压力、离子电导率和电化学窗口请参见表3所示。

[0099] 表3

[0100]

实施例	第二固体电解质层含量	第二固体电解质层种类	温度(°C)	压力(MPa)	离子电导率(S/cm)	电化学窗口(V)
实施例 7	50%	实施例 4	70	0.5	4×10^{-3}	4.3
实施例 8	40%	实施例 5	60	0.7	2.5×10^{-3}	4.5
实施例 9	30%	实施例 6	50	1	1×10^{-3}	4.8

[0101] 本发明具有如下有益效果:

[0102] 1、提高固体电解质的锂离子电导率、电化学窗口和力学强度,抑制锂枝晶生长;

[0103] 2、相比单一的复合电解质或无机电解质,本发明制备的双层复合固体电解质同时能与锂Li负极和S正极电化学兼容,第一固体电解质层与Li负极兼容,与S正极不兼容,第二固体电解质层则相反,与Li负极不兼容,与S正极兼容,通过采用双层复合固体电解质,能够与锂硫电池的正、负极同时兼容,提高循环性能。

[0104] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但并不仅仅限于说明书和实施方案中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里所示出与描述的图例。

2

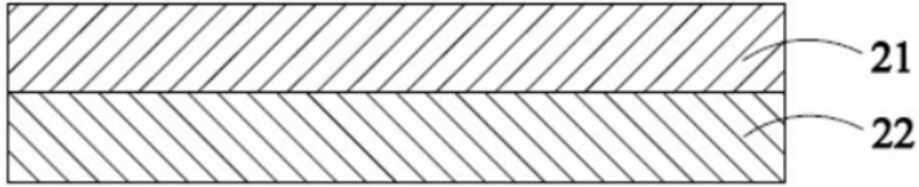


图1

100



图2

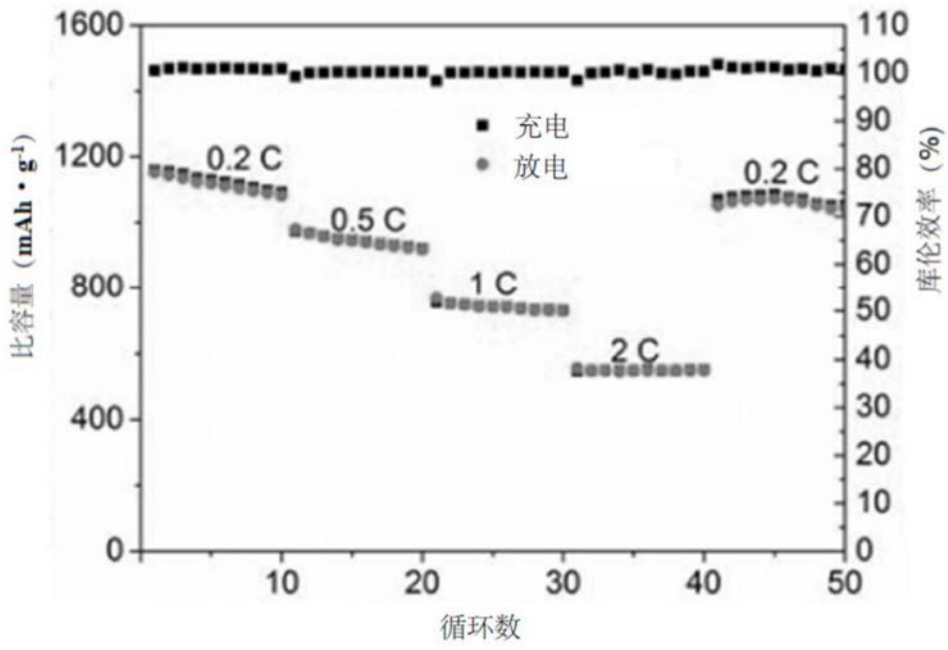


图3

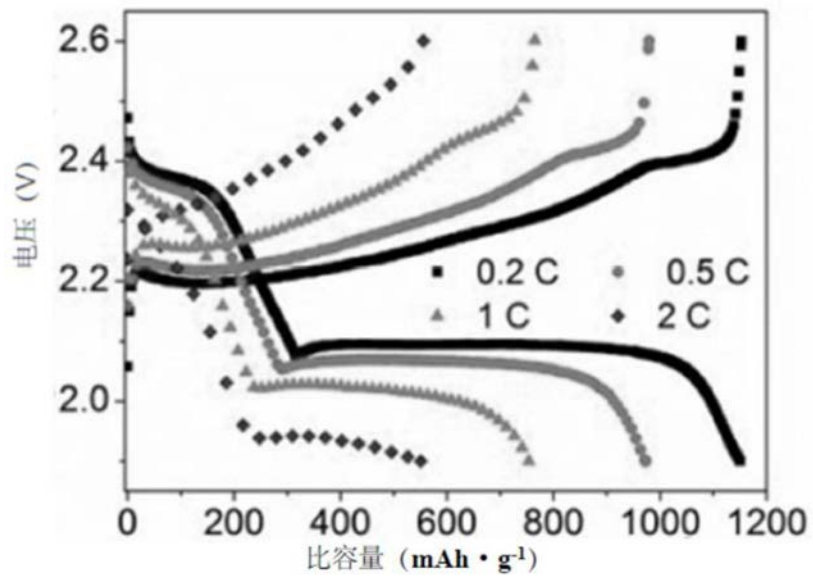


图4

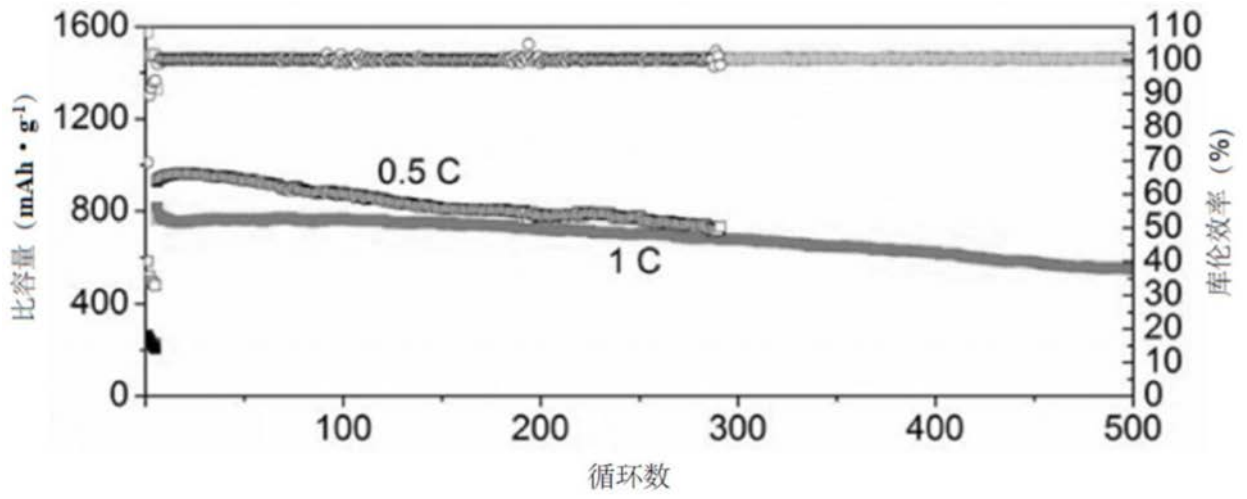


图5