

硫化物固态电解质膜及其制备方法和全固态碱金属离子电池

相关申请的交叉引用

本公开基于申请号为 202311799872.4、申请日为 2023 年 12 月 26 日的中国专利申请提出，并要求该中国专利申请的优先权，该中国专利申请的全部内容在此引入本公开作为参考。

技术领域

本公开属于全固态电池技术领域，具体涉及一种硫化物固态电解质膜及其制备方法和全固态碱金属离子电池。

背景技术

当前商用碱金属离子电池一般是采用液态有机电解质的液态锂离子电池，但液态有机电解质易燃、易挥发，在过充、撞击等滥用条件下，液态电池易发生剧烈燃烧等安全事故。相比而言，使用固态电解质膜的全固态碱金属离子电池具有更高的安全性，同时可匹配碱金属电极实现更高的能量密度。因此，作为下一代储能设备，全固态碱金属离子电池的开发受到了学术界和产业界的高度关注。

全固态碱金属离子电池的固态电解质膜种类多样，其中，硫化物固态电解质膜具有高离子电导率，以及易加工性，可通过冷压方法与活性材料紧密接触，实现低界面电阻，被认为是最具潜力的固态电解质膜。然而，目前硫化物固态电解质膜（其中的硫化物固态电解质如 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等）与商业化的高电压正极材料（如钴酸锂、三元高镍正极材料、镍锰酸锂等）的兼容性非常差，归因于硫化物固态电解质膜在高电压下容易脱去 Li^+ 致使 S^{2-} 发生氧化生成单质 S 等一系列高界面阻抗产物，严重制约了正极/电解质膜界面上的离子运输。迄今为止，制备具有低成本、优异机械性能和耐高电压性能、高离子电导率的硫化物固态电解质膜（其中粘结剂含量 $<10\text{ wt}\%$ ）仍然是一个难题。这与硫化物固态电解质颗粒本征热力学不稳定和缺乏跟硫化物固态电解质兼容性好的粘结剂体系息息相关。

针对以上问题，相关技术中进行了不少研究。例如专利申请文件 202211153228.5 公开了一种锂离子导电粘结剂及其制备方法、硫化物电解质膜及其制备方法、锂电池，该硫化物固态电解质膜的粘结剂为接枝羧酸锂的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物，粘性强，可以提升硫化物固态电解质膜的离子电导率。专利申请文件 202211374919.8 公开了一种复合固态电解质膜及其制备方法和固态锂电池，该固态电解质膜包括核壳结构 PVDF-HFP@PI 纳米纤维膜，以及向其孔隙中填充的由锂离子导体、聚合物和锂盐组成的电解质，该固态电解质膜具有优异的机械性能和热尺寸稳定性。专利申请文件 202111591792.0 公开了一种具备补锂硫化物固态电解质膜的全固态电池制备方法，该硫化物固态电解质膜选择丁腈橡胶

作为粘结剂，采用静电喷粉装置，将惰性锂粉撒在硫化物电解质层表面，实现负极补锂的同时可以改善固态电解质膜与负极极片间的界面接触，降低了电池的界面阻抗，又提升了其倍率性能和容量保持率。

又例如专利申请文件 202211739119.1 公开了一种通过分子杂化制备硫化物-聚合物复合固态电解质膜及其制法和应用，该专利通过聚乙二醇二丙烯酸酯与硫化物电解质的硫醇-烯炔反应得到分子杂化硫化物-聚合物复合固态电解质膜，这种采用分子内部杂化的方法，可以大大改善有机电解质和无机电解质之间的界面兼容性问题，使内部阻抗大大降低。专利申请文件 202211439068.0 公开了一种高浓度锂盐硫化物复合固态电解质膜制备方法及应用，该固态电解质膜的粘结剂包括丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯的一种或多种的共聚物，该薄膜具有低孔隙率、较高离子导、高迁移数、与锂金属接触良好等优点，且制备过程简单，不需要大量有机溶剂，可用于大规模生产。专利申请文件 202011597001.0 公开了一种硫化物固态电池用电解质膜及其制备方法和用途，该硫化物固态电解质膜选用聚乙烯隔离膜、聚丙烯隔离膜、聚乙烯-聚丙烯复合隔离膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯无纺布隔离膜或聚酰亚胺电纺丝隔离膜中的任意一种或至少两种的组合作为基膜，在基膜两侧涂覆纳米陶瓷层使电解质膜具有高界面接触性，高强度，以及高离子电导率。

然而，上述相关技术公开的硫化物固态电解质膜虽然具有较高的离子电导率或较好的机械性能，但与高电压正极仍然存在兼容性问题。因此，开发适用于高电压正极体系的硫化物固态电解质膜仍任重而道远。

20

发明内容

本公开是基于发明人对以下事实和问题的发现和认识做出的：硫化物电解质-高电压正极兼容性不足与硫化物颗粒的表面缺陷（含有大量的巯基官能团）热力学不稳定有关，发明人研究发现首先合成耐高压的硫化物颗粒，然后通过对硫化物颗粒表面进行功能化处理，进一步提升硫化物颗粒的热力学稳定性，有望解决硫化物固态电解质膜与高电压正极的兼容性。

本公开旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此，本公开的实施例提出一种硫化物固态电解质膜及其制备方法和全固态碱金属离子电池。

本公开实施例提供了一种硫化物固态电解质膜，由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成，所述含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[E_m M_n S_o] C_\alpha O_\beta S_\gamma H_\delta N_\zeta E_a$ ；其中， $[E_m M_n S_o]$ 为硫化物颗粒，E选自 Li^+ 或 Na^+ ，M选自 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Se^{4+} 或 Sn^{4+} ，且 $3 \leq m \leq 8$ ， $1 \leq n \leq 2$ ， $2 \leq o \leq 8$ ； $C_\alpha O_\beta S_\gamma H_\delta N_\zeta E_a$ 为与所述硫化物颗粒表面成过硫键的聚合物涂层，且 α 选自0.0001-1， β 选自0-0.5， γ 选自0.000001-1， δ 选自0.00001-2， ζ 选自0-0.01，a选自0-0.0001。

本公开实施例的硫化物固态电解质膜带来的优点和技术效果为：

（1）硫化物颗粒 $[E_m M_n S_o]$ 具有耐高压特性，有助于提高本公开实施例的硫化物固态电解质膜的耐高压特性。

(2) 由于含有聚合物涂层的硫化物颗粒中, 聚合物涂层通过过硫键(S-S键)和硫化物颗粒表面连接, 使整个硫化物固态电解质膜内部形成交联网络结构, 聚合物涂层在硫化物颗粒表面形成高氧化稳定性的“人工保护层”, 提升了高电压正极的热力学稳定性, 从而提高了本公开实施例的硫化物固态电解质膜和高电压正极的兼容性。

5 (3) 由于硫化物颗粒表面 S-S 键, S 上的电子云密度会显著增加, 使得 S 与碱金属离子之间的作用力增强, 在高电压状态下, S 与碱金属离子之间强的作用力从动力学角度限制了碱金属离子从电解质中脱出, 限制了 S^{2-} 的氧化, 从而提升了本公开实施例的硫化物固态电解质膜的高电压稳定性, 使其具有较宽的电化学窗口, 可以提高全固态碱金属离子电池的高电压循环性能。

10 (4) 丰富的 S-S 键具有室温的可逆断裂-生成功能, 可以为本公开实施例的硫化物固态电解质膜提供优异的自修复能力, 确保电池循环过程中硫化物固态电解质膜结构的机械稳定性及其与电极的紧密接触, 提升电池的循环稳定性和倍率性能。

(5) 本公开实施例的固态硫化物电解质设计能使硫化物固态电解质膜具有优异的离子电导率, 可以保证电极界面良好的离子传输性能, 提高全固态碱金属离子电池的循环稳定性和倍率性能。

15 (6) 本公开实施例的硫化物固态电解质膜不与高电压正极活性材料发生明显的化学/电化学副反应, 可以很好地缓冲正极活性材料在充放电过程中的体积变化, 使全固态碱金属离子电池在整个充放电周期中均有良好的界面接触, 降低了电池的界面阻抗, 又提升了电池的循环稳定性和倍率性能。

20 在一些实施例中, 以所述硫化物固态电解质膜的总质量为 100% 计, 所述硫化物颗粒的质量分数为 80-99%, 所述聚合物涂层的质量分数为 1-20%。

在一些实施例中, 所述硫化物固态电解质膜的厚度为 15-35 μ m。

另外, 本公开实施例还提供了一种硫化物固态电解质膜的制备方法, 包括以下步骤:

25 S1. 将所述硫化物颗粒和粘结剂混合后在干燥气氛中进行球磨处理, 得到所述含有聚合物涂层的硫化物颗粒; 所述粘结剂为含端硫醇和过硫键结构的聚合物;

S2. 将所述含有聚合物涂层的硫化物颗粒进行热处理, 得到所述硫化物固态电解质膜。

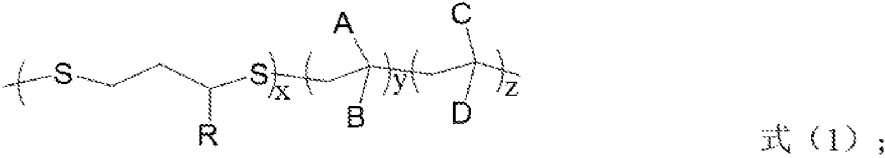
本公开实施例的制备方法带来的优点和技术效果为:

30 (1) 相较于相关技术中的硫化物固态电解质膜, 本公开提供的硫化物固态电解质膜具有优异的离子电导率(例如 0.5-8 mS/cm)和机械性能(例如 10-100 MPa 拉伸强度)、宽电化学窗口(例如 5.5-6.0 V vs Li/Li⁺), 且不与高电压正极活性材料发生明显的化学/电化学副反应, 可以显著提升高电压全固态电池的性能; 这一优势与含有端硫醇和过硫键结构的粘结剂与硫化物颗粒表面形成的过硫键, 以及该体系自身的高自修复能力有关。

35 (2) 本公开实施例的制备方法中, 步骤(1)中需采取球磨处理, 粘结剂中的端硫醇与硫化物颗粒表面的巯基官能团在球磨条件下生成过硫键; 如果采用简单混合的方式, 则无法实现硫化物颗粒的均匀分布, 会影响硫化物固态电解质膜的性能。

(3) 本公开实施例的制备方法中, 步骤(1)中球磨处理在干燥气氛中进行, 是为了避免硫化物颗粒变质。

在一些实施例中, 步骤 S1 中, 所述粘结剂的结构通式为式(1):



5 其中, x 选自 10-1000, y 和 z 分别独立地选自 0-2000;

A 和 C 分别独立地选自 H、Cl、CN 或甲基;

B 和 D 分别独立地选自十碳以下的烷氧羰基、氰基、氨基甲酰基、十碳以下的含有端羧酸盐结构的基团、式(2)所示基团、式(3)所示基团或式(4)所示基团, 其中, 式(2)和式(3)中 w 分别独立地选自 0-100;



10

R 选自含有端巯基、端羟基、端甲磺酰基、端氰基、端烷氧磷酰基、端羧酸或端羧酸衍生物基团的十碳以下的烷基。

在一些实施例中, 步骤 S1 中, 所述硫化物颗粒和所述粘结剂的质量比为(80-99):(1-20)。

15 在一些实施例中, 步骤 S1 中, 所述球磨处理的速度为 2000r/min 以上, 时间为 1h 以上。

在一些实施例中, 步骤 S1 中, 所述球磨处理的速度为 2000-10000r/min, 时间为 1-24h。

在一些实施例中, 步骤 S2 中, 所述热压处理的压力为 100MPa 以上。

此外, 本公开实施例还提供了一种全固态碱金属离子电池, 包括本公开实施例的硫化物固态电解质膜, 或本公开实施例的制备方法得到的硫化物固态电解质膜。

20

本公开实施例的全固态碱金属离子电池带来的优点和技术效果为:

本公开实施例的全固态碱金属离子电池具有优异的循环稳定性和倍率性能。

附图说明

- 图 1 是本公开的制备方法中粘结剂与硫化物颗粒表面形成 S-S 键的反应示意图；
图 2 是应用实施例 2 和应用对比例 2 的全固态锂离子电池在室温下的长循环性能；
图 3 是应用实施例 3 和应用对比例 3 的全固态锂离子电池在室温下的长循环性能；
图 4 是应用实施例 5 和应用对比例 5 的全固态锂离子电池在室温下的长循环性能；
5 图 5 是应用实施例 6 和应用对比例 6 的全固态锂离子电池在室温下的长循环性能。

具体实施方式

下面详细描述本公开的实施例，所述实施例的示例在附图中示出。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本公开，而不能理解为对本公开的限制。

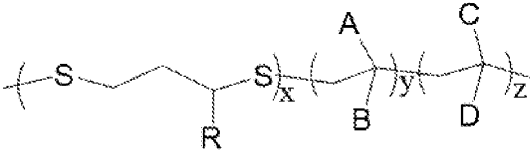
- 10 一种硫化物固态电解质膜，由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成，所述含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[E_m M_n S_o] C_\alpha O_\beta S_\gamma H_\delta N_\zeta E_a$ ；其中， $[E_m M_n S_o]$ 为硫化物颗粒，E 选自 Li^+ 或 Na^+ ，M 选自 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Se^{4+} 或 Sn^{4+} ，且 $3 \leq m \leq 8$ ， $1 \leq n \leq 2$ ， $2 \leq o \leq 8$ ； $C_\alpha O_\beta S_\gamma H_\delta N_\zeta E_a$ 为与所述硫化物颗粒表面成过硫共价键的聚合物涂层，且 α 选自 0.0001-1， β 选自 0-0.5， γ 选自 0.000001-1， δ 选自 0.00001-2， ζ 选自 0-0.01，a 选自 0-0.0001。
- 15 聚合物涂层与硫化物颗粒表面形成的 S-S 键使整个硫化物固态电解质膜内部形成交联网络结构，使聚合物涂层在硫化物颗粒表面形成高氧化稳定性的“人工保护层”，提升了与高电压正极的热力学稳定性。另外，由于硫化物颗粒表面 S-S 键，S 上的电子云密度会显著增加，使得 S 与 Li 之间的作用力增强，在高电压状态下，S 与 Li 之间强的作用力从动力学角度限制了 Li^+ 从电解质中脱出，限制了 S^{2-} 的氧化，从而提升了硫化物固态电解质膜的高电压稳定性。同时，丰富的过硫键还能使整个硫化物固态电解质膜具有优异的自修复能力，可以耐受电极体积膨胀带来的应力，保持硫化物固态电解质膜结构的完整性。本公开
- 20 的硫化物固态电解质膜可很好地缓冲正极活性材料在充放电过程中的体积变化，使电池在整个充放电周期中均有良好的界面接触，并且该电解质膜高的离子电导率可以保证电极界面良好的离子传输性能，提高电池的循环稳定和倍率性能。
- 25 在一些实施例中，以所述硫化物固态电解质膜的总质量为 100% 计，所述硫化物颗粒的质量分数为 80-99%，所述聚合物涂层的质量分数为 1-20%。当硫化物颗粒的质量分数过低，而聚合物涂层的质量分数过高时，不利于提高硫化物固态电解质膜的离子传输性能。当硫化物颗粒的质量分数过高，而聚合物涂层的质量分数过低时，不利于提高硫化物固态电解质膜的机械性能。
- 30 在一些实施例中，所述硫化物固态电解质膜的厚度为 15-35 μm 。当膜厚过低时，不利于提高全固态碱金属离子电池的循环性能，而且电池容易发生内短路导致电池安全事故。当膜厚过厚时，不利于提高全固态碱金属离子电池的倍率性能。
- 另外，本公开实施例还提供了一种硫化物固态电解质膜的制备方法，包括以下步骤：
- S1. 将所述硫化物颗粒和粘结剂混合后在干燥气氛中进行球磨处理，得到所述含有聚合物
- 35 涂层的硫化物颗粒；所述粘结剂为含端硫醇和过硫键结构的聚合物；
- S2. 将所述含有聚合物涂层的硫化物颗粒进行热压处理，得到所述硫化物固态电解质

膜。

硫化物颗粒 $[E_mM_nS_6]$ 为耐高电压的硫化物电解质；同时如图 1 所示，在步骤（1）的球磨处理中含有端硫醇和过硫键结构的粘结剂可以通过形成 S-S 键构建硫化物颗粒表面的保护层，提升了高电压正极的热力学稳定性，进而协同提升硫化物固态电解质膜与高电压正
5 极的兼容性。与相关技术中的硫化物固态电解质膜相比，由于硫化物颗粒表面 S-S 键，S 上的电子云密度会显著增加，使得 S 与碱金属离子之间的作用力增强，在高电压状态下，S 与碱金属离子之间强的作用力从动力学角度限制了碱金属离子从电解质中脱出，限制了 S^{2-} 的氧化，从而提升了硫化物固态电解质膜的高电压稳定性。而且，粘结剂中丰富的 S-S 键以及粘结剂和硫化物颗粒之间形成的新的 S-S 键具有室温的可逆断裂-生成功能，可以为固
10 态硫化物电解质膜提供自修复能力，确保电池循环过程中电解质膜结构的机械稳定性及其与电极的紧密接触。

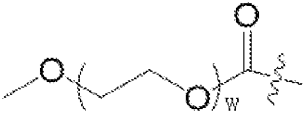
需要说明的是，本公开实施例的制备方法中，步骤（1）中球磨处理在干燥气氛中进行，是为了避免硫化物颗粒变质。至于干燥气氛具体采用哪种气体，则没有特别的限定，只要
15 不与硫化物颗粒、粘结剂和硫化物固态电解质膜反应且能保证安全性即可，例如可以是氩气、氮气等惰性气体，或者可以也可以是氧气或空气与惰性气体的混合气体；当干燥气氛中含有氧气或空气时，氧气或空气的比例不能过高，避免发生爆炸。

在一些实施例中，步骤 S1 中，所述粘结剂的结构通式为式（1）：



式（1）；

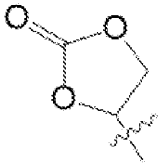
其中，x 选自 10-1000，y 和 z 分别独立地选自 0-2000；
20 A 和 C 分别独立地选自 H、Cl、CN 或甲基；
B 和 D 分别独立地选自十碳以下的烷氧羰基、氰基、氨基甲酰基、十碳以下的含有端羧酸盐结构的基团、式（2）所示基团、式（3）所示基团或式（4）所示基团，其中，式（2）和式（3）中 w 分别独立地选自 0-100；



式（2）；



式（3）；



式（4）；

R 选自含有端巯基、端羟基、端甲磺酰基、端氰基、端烷氧磷酰基、端羧酸或端羧酸衍生物基团的十碳以下的烷基。

具有式(1)结构通式的粘结剂,更能有效提升硫化物固态电解质膜与高电压正极的兼容性以及硫化物固态电解质膜的自修复能力。

5 在一些实施例中,步骤 S1 中,所述硫化物颗粒和所述粘结剂的质量比为(80-99):(1-20)。当硫化物颗粒和粘结剂的质量比过高时,不利于提高硫化物固态电解质膜的机械性能。当硫化物颗粒和粘结剂的质量比过低时,不利于提高硫化物固态电解质膜的离子传输性能。

10 在一些实施例中,步骤 S1 中,所述球磨处理的速度为 2000r/min 以上,时间为 1h 以上。满足以上球磨速度和球磨时间,更有利于硫化物颗粒和粘结剂的均匀混合,进而有利于提高硫化物固态电解质膜的性能。可选地,所述球磨处理的速度为 2000-10000r/min,例如 2000r/min、3000r/min、4000r/min、5000r/min、6000r/min、7000r/min、8000r/min、9000r/min、10000r/min 等,时间为 1-24h,例如 1h、5h、10h、15h、20h、24h 等,因为当球磨处理的速度过大或者时间过长时,对以上作用的提高并不明显,反而不利于降本增效。

15 在一些实施例中,步骤 S2 中,所述热压处理的压力为 100MPa 以上。满足以上压力条件,有助于提高硫化物固态电解质膜的离子传输性能和机械性能。可选地,所述热压处理的压力为 100-1000MPa,例如 100MPa、200MPa、300MPa、400MPa、500MPa、600MPa、700MPa、800MPa、900MPa、1000MPa 等,因为当热压处理的压力过大时,对以上作用的提高并不明显,反而不利于降本增效。

20 此外,本公开实施例还提供了一种全固态碱金属离子电池,包括本公开实施例的硫化物固态电解质膜,或本公开实施例的制备方法得到的硫化物固态电解质膜。

本公开实施例的全固态碱金属离子电池可以是全固态锂离子电池、全固态钠离子电池或全固态钾离子电池,均具有优异的循环稳定性和倍率性能。

25 本公开实施例的全固态碱金属离子电池对正极并没有特别的限定,可以是相关技术中任一种正极,例如高电压正极或高比容量硫硒化合物正极。举例说明,高电压正极的正极活性材料可以包括钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂、钴锰酸锂、富锂锰基材料、镍锰尖晶石或 $\text{Na}_x\text{PR}(\text{CN})_6$ (P 和 R 各自独立地选自 Fe、Co、Ni 或 Mn, x 为 1-2)、磷酸钒钠、硫、硫酸铁钠、钠离子氟磷酸盐、钠钒氟磷酸盐、钠铁氟磷酸盐、钠锰氧化物和钠钴氧化物等中的至少一种。高比容量硫硒化合物正极的正极活性材料可以包括单质硫、单质硒、二硫化钛、二硫化钼、 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{P}(\text{S}_x\text{Se}_y)_4)_3$ ($x+y=1$)、 $\text{NaTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 和 $\text{NaTi}_2(\text{P}(\text{S}_x\text{Se}_y)_4)_3$ ($x+y=1$)等中的至少一种。

下面结合实施例和附图详细描述本公开。

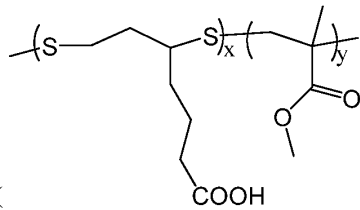
实施例 1

35 一种基于过硫键的一体化硫化物固态电解质膜,由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成,该含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_8\text{GeS}_6]_3\text{C}_{0.00022}\text{O}_{0.000086}\text{S}_{0.000157}\text{H}_{0.000031}$,其中, $[\text{Li}_8\text{GeS}_6]$ 为硫化物颗粒, $\text{C}_{0.00022}\text{O}_{0.000086}\text{S}_{0.000157}\text{H}_{0.000031}$ 为与硫化物颗粒表面成过硫共

价键的聚合物涂层。

该硫化物固态电解质膜的制备方法，具体操作如下：

S1.在干燥氩气下，将硫化物颗粒 $[\text{Li}_8\text{GeS}_6]$ 、含端硫醇和过硫键结构的粘结剂 A1



($[\text{Li}_8\text{GeS}_6]_3\text{C}_{0.000221}\text{O}_{0.000086}\text{S}_{0.000157}\text{H}_{0.000031}$; $x=1000$, $y=100$) 按照 99%:1%的质量比混合球磨，球磨速度为 2000 r/min，球磨时间为 1 h，得到硫化物固态电解质粉末。

该硫化物固态电解质粉末为含有聚合物涂层的硫化物颗粒，含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_8\text{GeS}_6]_3\text{C}_{0.000221}\text{O}_{0.000086}\text{S}_{0.000157}\text{H}_{0.000031}$ ，由硫化物颗粒 $[\text{Li}_8\text{GeS}_6]$ 和包覆在硫化物颗粒表面的聚合物涂层 $\text{C}_{0.000221}\text{O}_{0.000086}\text{S}_{0.000157}\text{H}_{0.000031}$ 组成。

S2.将步骤 S1 得到的硫化物固态电解质粉末，经 100 MPa 热压得到厚度为 15 μm 的硫化物固态电解质膜。

应用实施例 1

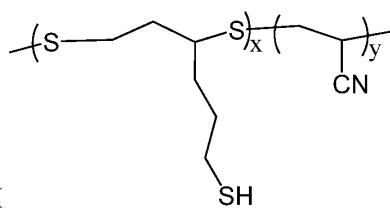
一种全固态锂离子电池，为基于实施例 1 的硫化物固态电解质膜组装的镍锰酸锂/Li 全固态电池。

实施例 2

一种基于过硫键的一体化硫化物固态电解质膜，由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成，含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_4\text{SiS}_4]_{38}\text{C}_{0.0122}\text{S}_{0.0003}\text{H}_{0.0010}\text{N}_{0.0047}$ ，其中， $[\text{Li}_4\text{SiS}_4]$ 为硫化物颗粒， $\text{C}_{0.0122}\text{S}_{0.0003}\text{H}_{0.0010}\text{N}_{0.0047}$ 为与硫化物颗粒表面成过硫共价键的聚合物涂层。

该硫化物固态电解质膜的制备方法，具体操作如下：

S1.在干燥氩气下，将硫化物颗粒 $[\text{Li}_4\text{SiS}_4]$ 、含端硫醇和过硫键结构的粘结剂 A2



($[\text{Li}_4\text{SiS}_4]_{38}\text{C}_{0.0122}\text{S}_{0.0003}\text{H}_{0.0010}\text{N}_{0.0047}$; $x=10$, $y=1000$) 按照 87.5%:12.5%的质量比混合球磨，球磨速度为 2000 r/min，球磨时间为 20 h，得到硫化物固态电解质粉末。

该硫化物固态电解质粉末的为含有聚合物涂层的硫化物颗粒，含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_4\text{SiS}_4]_{38}\text{C}_{0.0122}\text{S}_{0.0003}\text{H}_{0.0010}\text{N}_{0.0047}$ ，由硫化物颗粒 $[\text{Li}_4\text{SiS}_4]$ 和包覆在硫化物颗粒表面的聚合物涂层 $\text{C}_{0.0122}\text{S}_{0.0003}\text{H}_{0.0010}\text{N}_{0.0047}$ 组成。

S2.将步骤 S1 得到的硫化物固态电解质粉末，经 400 MPa 热压得到厚度为 20 μm 的硫化物固态电解质膜。

应用实施例 2

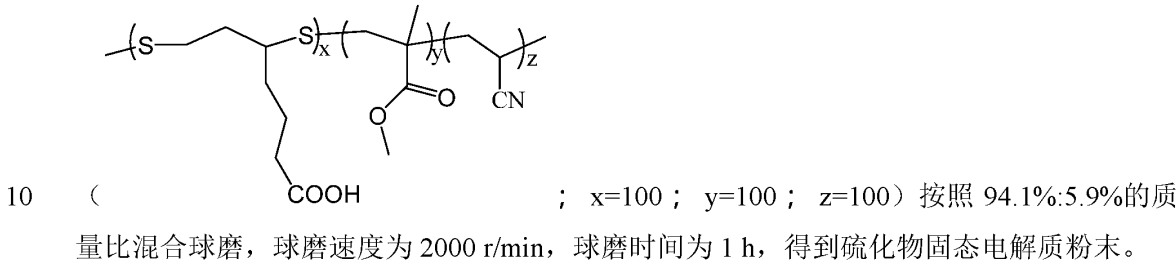
一种全固态锂离子电池，为基于实施例 2 的硫化物固态电解质膜组装的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2/\text{Li}$ 全固态电池。

实施例 3

一种基于过硫键的一体化硫化物固态电解质膜，由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成，
5 含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_8\text{SeS}_6]_{24.5}\text{C}_{0.0075}\text{O}_{0.0027}\text{S}_{0.0027}\text{H}_{0.0006}\text{N}_{0.0010}$ ，其中， $[\text{Li}_8\text{SeS}_6]$ 为硫化物颗粒， $\text{C}_{0.0075}\text{O}_{0.0027}\text{S}_{0.0027}\text{H}_{0.0006}\text{N}_{0.0010}$ 为与硫化物颗粒表面成过硫共价键的聚合物涂层。

该硫化物固态电解质膜的制备方法，具体操作如下：

S1. 在干燥氩气气氛下，将硫化物颗粒 $[\text{Li}_8\text{SeS}_6]$ 、含端硫醇和过硫键结构的粘结剂 A3



该硫化物固态电解质粉末为含有聚合物涂层的硫化物颗粒，含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_8\text{SeS}_6]_{24.5}\text{C}_{0.0075}\text{O}_{0.0027}\text{S}_{0.0027}\text{H}_{0.0006}\text{N}_{0.0010}$ ，由硫化物颗粒 $[\text{Li}_8\text{SeS}_6]$ 和包覆在硫化物颗粒表面的聚合物涂层 $\text{C}_{0.0075}\text{O}_{0.0027}\text{S}_{0.0027}\text{H}_{0.0006}\text{N}_{0.0010}$ 组成。

15 S2. 将步骤 S1 得到的硫化物固态电解质粉末，经 1000 MPa 热压得到厚度为 22 μm 的硫化物固态电解质膜。

应用实施例 3

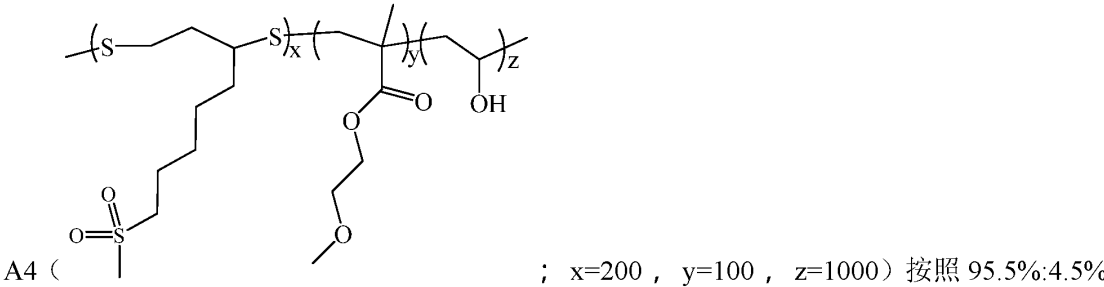
一种全固态锂离子电池，为基于实施例 3 的硫化物固态电解质膜组装的 LiCoO_2/Li 全固态电池。

20 实施例 4

一种基于过硫键的一体化硫化物固态电解质膜，由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成，含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_7\text{SnS}_{5.5}]_{25.6}\text{C}_{0.0017}\text{O}_{0.0009}\text{S}_{0.00063}\text{H}_{0.00029}$ ，其中， $[\text{Li}_7\text{SnS}_{5.5}]$ 为硫化物颗粒， $\text{C}_{0.0017}\text{O}_{0.0009}\text{S}_{0.00063}\text{H}_{0.00029}$ 为与硫化物颗粒表面成过硫共价键的聚合物涂层。

25 该硫化物固态电解质膜的制备方法，具体操作如下：

S1. 在干燥氩气下，将硫化物颗粒 $[\text{Li}_7\text{SnS}_{5.5}]$ 、含端硫醇和过硫键结构的聚合物粘结剂



的质量比混合球磨,球磨速度为 2000 r/min,球磨时间为 18 h,得到硫化物固态电解质粉末。

该硫化物固态电解质粉末为含有聚合物涂层的硫化物颗粒,含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_{7.6}\text{SnS}_{5.5}]_{25.6}\text{C}_{0.0017}\text{O}_{0.0009}\text{S}_{0.00063}\text{H}_{0.00029}$,由硫化物颗粒 $[\text{Li}_{7.6}\text{SnS}_{5.5}]$ 和包覆在硫化物颗粒表面的聚合物涂层 $\text{C}_{0.0017}\text{O}_{0.0009}\text{S}_{0.00063}\text{H}_{0.00029}$ 组成。

- 5 S2.将步骤 S1 得到的硫化物固态电解质粉末,经 600 MPa 热压得到厚度为 28 μm 的硫化物固态电解质膜。

应用实施例 4

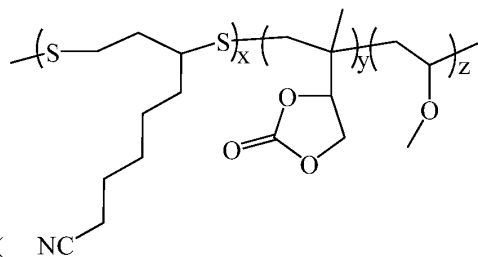
一种全固态锂离子电池,为基于实施例 4 的硫化物固态电解质膜组装的 $\text{LiCoO}_2/\text{nano-Si}$ 全固态电池。

- 10 实施例 5

一种基于过硫键的一体化硫化物固态电解质膜,由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成,含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{1.1}\text{S}_{5.5}]_{71}\text{C}_{0.016}\text{O}_{0.0104}\text{S}_{0.00011}\text{H}_{0.002}\text{N}_{2.5*10^{-6}}$,其中, $[\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{1.1}\text{S}_{5.5}]$ 为硫化物颗粒, $\text{C}_{0.016}\text{O}_{0.0104}\text{S}_{0.00011}\text{H}_{0.002}\text{N}_{2.5*10^{-6}}$ 为与硫化物颗粒表面成过硫共价键的聚合物涂层。

- 15 该硫化物固态电解质膜的制备方法,具体操作如下:

S1.在干燥氩气下,将硫化物颗粒 $[\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{1.1}\text{S}_{5.5}]$ 、含端硫醇和过硫键结构的粘结剂 A5



(NC ; x=10 , y=1000 , z=500) 按照 80%:20%的质

量比混合球磨,球磨速度为 2000 r/min,球磨时间为 15 h,得到硫化物固态电解质粉末。

- 20 该硫化物固态电解质粉末为含有聚合物涂层的硫化物颗粒,含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{1.1}\text{S}_{5.5}]_{71}\text{C}_{0.016}\text{O}_{0.0104}\text{S}_{0.00011}\text{H}_{0.002}\text{N}_{2.5*10^{-6}}$,由硫化物颗粒 $[\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{1.1}\text{S}_{5.5}]$ 和包覆在硫化物颗粒表面的聚合物涂层 $\text{C}_{0.016}\text{O}_{0.0104}\text{S}_{0.00011}\text{H}_{0.002}\text{N}_{2.5*10^{-6}}$ 组成。

S2.将步骤 S1 得到的硫化物固态电解质粉末,经 500 MPa 热压得到厚度为 31 μm 的硫化物固态电解质膜。

应用实施例 5

- 25 一种全固态锂离子电池,为基于实施例 5 的硫化物固态电解质膜组装的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2/\text{nano-Si}$ 全固态电池。

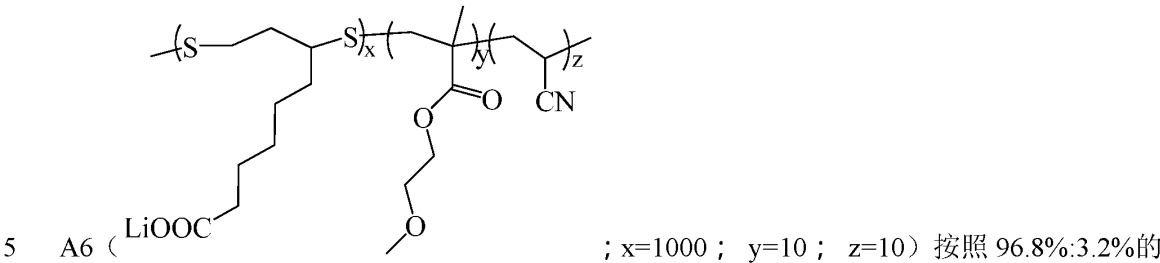
实施例 6

- 30 一种基于过硫键的一体化硫化物固态电解质膜,由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成,含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[\text{Li}_{7.6}\text{SnS}_{5.8}]_{26}\text{C}_{0.00064}\text{O}_{0.00019}\text{S}_{0.00038}\text{H}_{0.000089}\text{N}_{8.3*10^{-7}}\text{Li}_{0.000039}$,其中, $[\text{Li}_{7.6}\text{SnS}_{5.8}]$ 为硫化物颗粒,

$C_{0.00064}O_{0.00019}S_{0.00038}H_{0.000089}N_{8.3*10^{-7}}Li_{0.000039}$ 为与硫化物颗粒表面成过硫共价键的聚合物涂层。

该硫化物固态电解质膜的制备方法，具体操作如下：

S1.在干燥氩气下，将硫化物颗粒 $[Li_{7.6}SnS_{5.8}]$ 、含端硫醇和过硫键结构的聚合物粘结剂



质量比混合球磨，球磨速度为 2000 r/min，球磨时间为 10 h，得到硫化物固态电解质粉末。

该硫化物固态电解质粉末为含有聚合物涂层的硫化物颗粒，含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[Li_{7.6}SnS_{5.8}]_{26}C_{0.00064}O_{0.00019}S_{0.00038}H_{0.000089}N_{8.3*10^{-7}}Li_{0.000039}$ ，由硫化物颗粒 $[Li_{7.6}SnS_{5.8}]$ 和 包 覆 在 硫 化 物 颗 粒 表 面 的 聚 合 物 涂 层

10 $C_{0.00064}O_{0.00019}S_{0.00038}H_{0.000089}N_{8.3*10^{-7}}Li_{0.000039}$ 组成。

S2.将步骤 S1 得到的硫化物固态电解质粉末，经 300 MPa 热压得到厚度为 18 μ m 的硫化物固态电解质膜。

应用实施例 6

15 一种全固态锂离子电池，为基于实施例 6 的硫化物固态电解质膜组装的 $LiCoO_2/\mu$ m-Si 全固态电池。

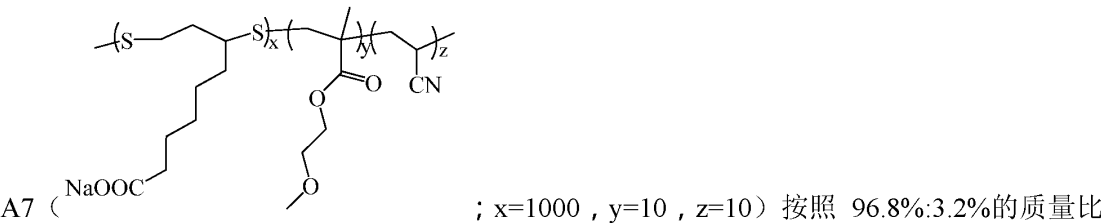
实施例 7

一种基于过硫键的一体化硫化物固态电解质膜，由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成，含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[Na_{7.6}SnS_{5.8}]_{26}C_{0.00064}O_{0.00019}S_{0.00038}H_{0.000089}N_{8.3*10^{-7}}Na_{0.000039}$ ，其中， $[Na_{7.6}SnS_{5.8}]$ 为硫化物颗粒，

20 $C_{0.00064}O_{0.00019}S_{0.00038}H_{0.000089}N_{8.3*10^{-7}}Na_{0.000039}$ 为与硫化物颗粒表面成过硫共价键的聚合物涂层。

该硫化物固态电解质膜的制备方法，具体操作如下：

S1.在干燥氩气下，将硫化物颗粒 $[Na_{7.6}SnS_{5.8}]$ 、含端硫醇和过硫键结构的聚合物粘结剂



25 混合球磨，球磨速度为 2000 r/min，球磨时间为 24 h，得到硫化物固态电解质粉末。

该硫化物固态电解质粉末为含有聚合物涂层的硫化物颗粒，含有聚合物涂层的硫化物

颗粒的化学组成为 $[\text{Na}_{7.6}\text{SnS}_{5.8}]_{26}\text{C}_{0.00064}\text{O}_{0.00019}\text{S}_{0.00038}\text{H}_{0.000089}\text{N}_{8.3 \times 10^{-7}}\text{Na}_{0.000039}$ ，由硫化物颗粒 $[\text{Na}_{7.6}\text{SnS}_{5.8}]$ 和包覆在硫化物颗粒表面的聚合物涂层 $\text{C}_{0.00064}\text{O}_{0.00019}\text{S}_{0.00038}\text{H}_{0.000089}\text{N}_{8.3 \times 10^{-7}}\text{Na}_{0.000039}$ 组成。

S2.将步骤 S1 得到的硫化物固态电解质粉末，经 300 MPa 热压得到厚度为 18 μm 的硫化物固态电解质膜。

应用实施例 7

一种全固态钠离子电池，基于实施例 7 的硫化物固态电解质膜组装的 $\text{NaCoO}_2/\mu\text{m-Si}$ 全固态电池。

对比例 1

该对比比例的硫化物固态电解质膜的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，以聚四氟乙烯（PTFE）为粘结剂。

应用对比例 1

该应用对比比例的全固态锂离子电池及其制备方法均与实施例 1 的全固态锂离子电池及其制备方法相同，区别在于，使用的固态电解质膜为对比例 1 的硫化物固态电解质膜。

对比例 2

该对比比例的硫化物固态电解质膜的制备方法与实施例 2 相同，区别在于，以聚四氟乙烯（PTFE）为粘结剂。

应用对比例 2

该应用对比比例的全固态锂离子电池及其制备方法均与实施例 2 的全固态锂离子电池及其制备方法相同，区别在于，使用的固态电解质膜为对比例 2 的硫化物固态电解质膜。

对比例 3

该对比比例的硫化物固态电解质膜的制备方法与实施例 3 相同，区别在于，以聚四氟乙烯（PTFE）为粘结剂。

应用对比例 3

该应用对比比例的全固态锂离子电池及其制备方法均与实施例 3 的全固态锂离子电池及其制备方法相同，区别在于，使用的固态电解质膜为对比例 3 的硫化物固态电解质膜。

对比例 4

该对比比例的硫化物固态电解质膜的制备方法与实施例 4 相同，区别在于，以聚四氟乙烯（PTFE）为粘结剂。

应用对比例 4

该应用对比比例的全固态锂离子电池及其制备方法均与实施例 4 的全固态锂离子电池及其制备方法相同，区别在于，使用的固态电解质膜为对比例 4 的硫化物固态电解质膜。

对比例 5

该对比比例的硫化物固态电解质膜的制备方法与实施例 5 相同，区别在于，以聚四氟乙烯（PTFE）为粘结剂。

应用对比例 5

该应用对比例的全固态锂离子电池及其制备方法均与实施例 5 的全固态锂离子电池及其制备方法相同，区别在于，使用的固态电解质膜为对比例 5 的硫化物固态电解质膜。

对比例 6

该对比例的硫化物固态电解质膜的制备方法与应用对比例 6 相同，区别在于，以聚四氟乙烯（PTFE）为粘结剂。

应用对比例 6

该应用对比例的全固态锂离子电池及其制备方法均与实施例 6 的全固态锂离子电池及其制备方法相同，区别在于，使用的固态电解质膜为对比例 6 的硫化物固态电解质膜。

对比例 7

该对比例的硫化物固态电解质膜的制备方法与应用对比例 7 相同，区别在于，以聚四氟乙烯（PTFE）为粘结剂。

应用对比例 7

该应用对比例的全固态钠离子电池及其制备方法均与实施例 7 的全固态钠离子电池及其制备方法相同，区别在于，使用的固态电解质膜为对比例 7 的硫化物固态电解质膜。

性能测试 I：对实施例 1-7 的固态硫化物电解质膜和对比例 1-7 的固态硫化物电解质膜的理化性质进行测试，结果如表 1。

（1）厚度：将实施例 1-7 的硫化物固态电解质膜和对比例 1-7 的硫化物固态电解质膜放置在测厚仪上夹紧，待示数稳定后，即可准确测得膜的厚度，每组试样重复测量 5 个不同区域的厚度计算平均值。

（2）室温离子电导率：使用多通道电化学工作站（VMP-300）对实施例 1-7 的硫化物固态电解质膜和对比例 1-7 的硫化物固态电解质膜的电化学阻抗谱（EIS）进行测量，将硫化物固态电解质膜组装钢对钢对称电池，以 10mV 微扰，测试 100mHz-7MHz 频率范围下的交流阻抗谱，读取相应的阻抗值，根据公式 $\sigma = L/RS$ 可计算得到室温离子电导率，其中 L 为硫化物固态电解质膜的厚度，单位为 cm，R 是硫化物固态电解质膜的阻抗，单位为 Ω ，S 是硫化物固态电解质膜的面积，单位为 cm^2 。

（3）氧化分解电压：通过多通道电化学工作站（VMP-300）对实施例 1-7 的硫化物固态电解质膜和对比例 1-7 的硫化物固态电解质膜进行线性扫描伏安法（LSV）测试，通过测量在 1 mV/s 的扫速下实施例 1-7 的硫化物固态电解质膜和对比例 1-7 的硫化物固态电解质膜在 0-6.0 V 电压范围内电流与电压之间关系，通过分析电流-电压曲线，确定硫化物固态电解质膜开始氧化分解的电压值。

（4）拉伸强度：将实施例 1-7 的硫化物固态电解质膜和对比例 1-7 的硫化物固态电解质膜制成长 70 mm，宽 10 mm 厚度 0.1 mm 的均匀薄膜，将所制备的薄膜加在万用试验机（MTS E43.104）的夹具上，通过万用拉力机在试样两端施加拉伸力，获得应力应变的变化曲线，进而得到拉伸强度和断裂伸长率，评估硫化物固态电解质膜的拉伸性能。

表 1. 实施例 1-7 的固态硫化物电解质膜的化学组成及理化性质

项目	化学组成	理化性质			
		厚度 (μm)	室温离子 电导率 (mS·cm ⁻¹)	氧化分解 电压 (V vs Li/Li ⁺)	拉伸强度 (MPa)
实施 例 1	[Li ₈ GeS ₆] ₃ C _{0.000221} O _{0.000086} S _{0.000157} H _{0.000031}	15	0.5	5.65	10
实施 例 2	[Li ₄ SiS ₄] ₃₈ C _{0.0122} S _{0.0003} H _{0.0010} N _{0.0047}	20	8	6.0	100
实施 例 3	[Li ₈ SeS ₆] _{24.5} C _{0.0075} O _{0.0027} S _{0.0027} H _{0.0006} N _{0.0010}	22	5	5.8	80
实施 例 4	[Li ₇ SnS _{5.5}] _{25.6} C _{0.0017} O _{0.0009} S _{0.00063} H _{0.00029}	28	6	5.7	60
实施 例 5	[Li _{3.4} Si _{1.1} S _{5.5}] ₇₁ C _{0.016} O _{0.0104} S _{0.00011} H _{0.002} N _{2.5*10⁻⁶}	31	6.5	5.9	30
实施 例 6	[Li _{7.6} SnS _{5.8}] ₂₆ C _{0.00064} O _{0.00019} S _{0.00038} H _{0.000} ₀₈₉ N _{8.3*10⁻⁷} Li _{0.000039}	18	7	5.5	65
实施 例 7	[Na _{7.6} SnS _{5.8}] ₂₆ C _{0.00064} O _{0.00019} S _{0.00038} H _{0.000} ₀₀₈₉ N _{8.3*10⁻⁷} Na _{0.000039}	18	7	5.5 (V vs Na/Na ⁺)	65

表 2. 对比例 1-7 的固态硫化物电解质膜的化学组成及理化性质

项目	化学组成	理化性质			
		厚度 (μm)	室温离子 电导率 ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	氧化分解 电压 (V vs Li/Li^+)	拉伸强度 (MPa)
对比 例 1	$[\text{Li}_8\text{GeS}_6]_{30.9}$ [PTFE]	15.4	0.06	5.12	2.9
对比 例 2	$[\text{Li}_4\text{SiS}_4]_{3.8}$ [PTFE]	20.2	0.08	5.2	47.2
对比 例 3	$[\text{Li}_8\text{SeS}_6]_{4.9}$ [PTFE]	21.7	0.07	5.0	36.6
对比 例 4	$[\text{Li}_7\text{SnS}_{5.5}]_{6.2}$ [PTFE]	28.6	0.07	5.1	20.7
对比 例 5	$[\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{1.1}\text{S}_{5.5}]_{13.0}$ [PTFE]	31.3	0.08	4.9	15.6
对比 例 6	$[\text{Li}_{7.6}\text{SnS}_{5.8}]_{15.8}$ [PTFE]	18.3	0.07	5.0	17.4
对比 例 7	$[\text{Na}_{7.6}\text{SnS}_{5.8}]_{15.8}$ [PTFE]	18.3	0.07	5.0 (V vs Na/Na^+)	17.4

从表 1 和表 2 中实施例 1 和对比例 1、实施例 2 和对比例 2、实施例 3 和对比例 3、实施例 4 和对比例 4、实施例 5 和对比例 5、实施例 6 和对比例 6、实施例 7 和对比例 7 的对比来看，实施例 1-7 的固态硫化物电解质膜的室温离子电导率、氧化分解电压、拉伸强度均显著高于对比例 1-7 的固态硫化物电解质膜。

性能测试 II: 对应用实施例 1-7 的全固态电池和对比例 1-7 的全固态电池的容量保持率进行以下测试，结果如下。

应用实施例 1 和应用对比例 1 对比: 按照 0.1C 倍率、2.7-5.1 V (vs. Li^+/Li) 电压范围内进行充放电测试，应用实施例 1 的镍锰酸锂/Li 全固态锂离子电池循环 800 圈的容量保持率为 90%，而应用对比例 1 的全固态锂离子电池的容量保持率仅为 30%。应用实施例 1 对电池循环性能的改善机理在于: 对比例 1 的以 PTFE 为粘结剂的硫化物固态电解质膜中，PTFE 与硫化物固态颗粒之间仅仅是物理包覆，并没有形成共价键，因此对比例 1 的硫化物固态电解质膜的高电压稳定性较差，导致应用对比例 1 的全固态锂离子电池的容量保持率较低。而与对比例 1 的以 PTFE 为粘结剂的硫化物固态电解质膜相比，实施例 1 中由于硫化物颗粒表面具有 S-S 键，S 上的电子云密度会显著增加，使得 S 与 Li 之间的作用力增强，在高电压状态下，S 与 Li 之间强的作用力从动力学角度限制了 Li^+ 从电解质中脱出，限制了 S^{2-}

的氧化,从而提升了硫化物固态电解质膜的高电压稳定性,使应用实施例1的全固态锂离子电池的容量保持率显著提高。

应用实施例2和应用对比例2对比:如图2所示,按照0.2C倍率、2.7-5.1 V (vs. Li^+/Li) 电压范围内进行充放电测试,应用实施例2的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2/\text{Li}$ 全固态锂离子电池循环100圈的容量保持率为98%,而应用对比例2的全固态锂离子电池的容量保持率仅为80%。应用实施例2对电池循环性能的改善机理在于:对比例2的以PTFE为粘结剂的硫化物固态电解质膜中,PTFE与硫化物固态颗粒之间仅仅是物理包覆,并没有形成共价键,因此对比例2的硫化物固态电解质膜的高电压稳定性较差,导致应用对比例2的全固态锂离子电池的容量保持率较低。而与对比例2的以PTFE为粘结剂的硫化物固态电解质膜相比,实施例2中由于硫化物颗粒表面具有S-S键,S上的电子云密度会显著增加,使得S与Li之间的作用力增强,在高电压状态下,S与Li之间强的作用力从动力学角度限制了 Li^+ 从电解质中脱出,限制了 S^{2-} 的氧化,从而提升了硫化物固态电解质的高电压稳定性,使应用实施例2的全固态锂离子电池的容量保持率显著提高。

应用实施例3和应用对比例3的对比:如图3所示,按照0.5C倍率、2.7-5.1 V (vs. Li^+/Li) 电压范围内进行充放电测试,使用应用实施例3的 LiCoO_2/Li 全固态锂离子电池循环100圈的容量保持率为99%,而应用对比例3的全固态锂离子电池的容量保持率仅为74%。应用实施例3对电池循环性能的改善机理在于:对比例3的以PTFE为粘结剂的硫化物固态电解质膜中,PTFE与硫化物固态颗粒之间仅仅是物理包覆,并没有形成共价键,因此对比例3的硫化物固态电解质膜的高电压稳定性较差,导致应用对比例3的全固态锂离子电池的容量保持率较低。而与对比例3的以PTFE为粘结剂的硫化物固态电解质膜相比,实施例3中由于硫化物颗粒表面具有S-S键,S上的电子云密度会显著增加,使得S与Li之间的作用力增强,在高电压状态下,S与Li之间强的作用力从动力学角度限制了 Li^+ 从电解质中脱出,限制了 S^{2-} 的氧化,从而提升了硫化物固态电解质的高电压稳定性,使应用实施例3的全固态锂离子电池的容量保持率显著提高。

应用实施例4和应用对比例4的对比:按照0.1C倍率、2.7-5.1 V (vs. Li^+/Li) 电压范围内进行充放电测试,使用应用实施例4的 $\text{LiCoO}_2/\text{nano-Si}$ 全固态锂离子电池循环300圈的容量保持率为96%,而应用对比例4的全固态锂离子电池的容量保持率仅为51%。应用实施例4对电池循环性能的改善机理在于:对比例4的以PTFE为粘结剂的硫化物固态电解质膜中,PTFE与硫化物固态颗粒之间仅仅是物理包覆,并没有形成共价键,因此对比例4的硫化物固态电解质膜的高电压稳定性较差,导致应用对比例4的全固态锂离子电池的容量保持率较低。而与对比例4的以PTFE为粘结剂的硫化物固态电解质膜相比,实施例4中由于硫化物颗粒表面具有S-S键,S上的电子云密度会显著增加,使得S与Li之间的作用力增强,在高电压状态下,S与Li之间强的作用力从动力学角度限制了 Li^+ 从电解质中脱出,限制了 S^{2-} 的氧化,从而提升了硫化物固态电解质的高电压稳定性,使应用实施例4的全固态锂离子电池的容量保持率显著提高。

应用实施例5和应用对比例5的对比:如图4所示,按照0.1C倍率、2.7-5.1 V (vs. Li^+/Li)

电压范围内进行充放电测试,使用应用实施例 5 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2/\text{nano-Si}$ 全固态电池循环 100 圈的容量保持率为 97%,而应用对比例 5 的全固态锂离子电池的容量保持率仅为 65%。应用实施例 5 对电池循环性能的改善机理在于:对比例 5 的以 PTFE 为粘结剂的硫化物固态电解质膜中,PTFE 与硫化物固态颗粒之间仅仅是物理包覆,并没有形成共价键,因此对比例 5 的硫化物固态电解质膜的高电压稳定性较差,导致应用对比例 5 的全固态锂离子电池的容量保持率较低。而与对比例 5 的以 PTFE 为粘结剂的硫化物固态电解质膜相比,实施例 5 中由于硫化物颗粒表面具有 S-S 键, S 上的电子云密度会显著增加,使得 S 与 Li 之间的作用力增强,在高电压状态下, S 与 Li 之间强的作用力从动力学角度限制了 Li^+ 从电解质中脱出,限制了 S^{2-} 的氧化,从而提升了硫化物固态电解质的高电压稳定性,使应用实施例 5 的全固态锂离子电池的容量保持率显著提高。

应用实施例 6 和应用对比例 6 的对比:如图 5 所示,按照 0.1C 倍率、2.7-5.1 V (vs. Li^+/Li) 电压范围内进行充放电测试,使用应用实施例 6 的 $\text{LiCoO}_2/\mu\text{m-Si}$ 全固态锂离子电池循环 100 圈的容量保持率为 94%,而应用对比例 6 的全固态锂离子电池的容量保持率仅为 75%。应用实施例 6 对电池循环性能的改善机理在于:对比例 6 的以 PTFE 为粘结剂的硫化物固态电解质膜中,PTFE 与硫化物固态颗粒之间仅仅是物理包覆,并没有形成共价键,因此对比例 6 的硫化物固态电解质膜的高电压稳定性较差,导致应用对比例 6 的全固态锂离子电池的容量保持率较低。而与对比例 6 的以 PTFE 为粘结剂的硫化物固态电解质膜相比,实施例 6 中由于硫化物颗粒表面 S-S 键, S 上的电子云密度会显著增加,使得 S 与 Li 之间的作用力增强,在高电压状态下, S 与 Li 之间强的作用力从动力学角度限制了 Li^+ 从电解质中脱出,限制了 S^{2-} 的氧化,从而提升了硫化物固态电解质的高电压稳定性,使应用实施例 6 的全固态锂离子电池的容量保持率显著提高。

应用实施例 7 和应用对比例 7 的对比:按照 0.1C 倍率、2.0-4.1 V (vs. Na/Na^+) 电压范围内进行充放电测试,使用应用实施例 7 的 $\text{NaCoO}_2/\mu\text{m-Si}$ 全固态电池循环 50 圈的容量保持率为 90%,而应用对比例 7 的全固态钠离子电池的容量保持率仅为 70%。应用实施例 7 对电池循环性能的改善机理在于:对比例 7 的以 PTFE 为粘结剂的硫化物固态电解质膜中,PTFE 与硫化物固态颗粒之间仅仅是物理包覆,并没有形成共价键,因此对比例 7 的硫化物固态电解质膜的高电压稳定性较差,导致应用对比例 7 的全固态锂离子电池的容量保持率较低。而与对比例 7 的以 PTFE 为粘结剂的硫化物固态电解质膜相比,实施例 7 中由于硫化物颗粒表面具有 S-S 键, S 上的电子云密度会显著增加,使得 S 与 Na 之间的作用力增强,在高电压状态下, S 与 Li 之间强的作用力从动力学角度限制了 Na^+ 从电解质中脱出,限制了 S^{2-} 的氧化,从而提升了硫化物固态电解质的高电压稳定性,使应用实施例 7 的全固态锂离子电池的容量保持率显著提高。

在本公开中,术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本公开的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施

例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

尽管上面已经示出和描述了本公开的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本公开的限制，本领域的普通技术人员在本公开的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

5

权利要求书

1、一种硫化物固态电解质膜，由含有聚合物涂层的硫化物颗粒组成，所述含有聚合物涂层的硫化物颗粒的化学组成为 $[E_mM_nS_o]C_\alpha O_\beta S_\gamma H_\delta N_\zeta E_a$ ；其中， $[E_mM_nS_o]$ 为硫化物颗粒，E选自 Li^+ 或 Na^+ ，M选自 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Se^{4+} 或 Sn^{4+} ，且 $3 \leq m \leq 8$ ， $1 \leq n \leq 2$ ， $2 \leq o \leq 8$ ； $C_\alpha O_\beta S_\gamma H_\delta N_\zeta E_a$ 为与所述硫化物颗粒表面成过硫键的聚合物涂层，且 α 选自0.0001-1， β 选自0-0.5， γ 选自0.000001-1， δ 选自0.00001-2， ζ 选自0-0.01，a选自0-0.0001。

2、根据权利要求1所述的硫化物固态电解质膜，其中，以所述硫化物固态电解质膜的总质量为100%计，所述硫化物颗粒的质量分数为80-99%，所述聚合物涂层的质量分数为1-20%。

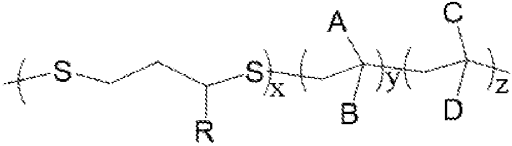
3、根据权利要求1或2所述的硫化物固态电解质膜，其中，所述硫化物固态电解质膜的厚度为15-35 μm 。

4、根据权利要求1-3任一项所述的硫化物固态电解质膜的制备方法，其中，包括以下步骤：

S1.将所述硫化物颗粒和粘结剂混合后在干燥气氛中进行球磨处理，得到所述含有聚合物涂层的硫化物颗粒；所述粘结剂为含端硫醇和过硫键结构的聚合物；

S2.将所述含有聚合物涂层的硫化物颗粒进行热压处理，得到所述硫化物固态电解质膜。

5、根据权利要求4所述的硫化物固态电解质膜的制备方法，其中，步骤S1中，所述粘结剂的结构通式为式(1)：

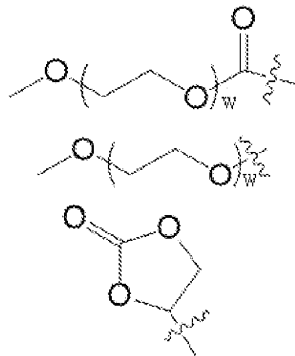


式(1)；

其中，x选自10-1000，y和z分别独立地选自0-2000；

A和C分别独立地选自H、Cl、CN或甲基；

B和D分别独立地选自十碳以下的烷氧羰基、氰基、氨基甲酰基、十碳以下的含有端羧酸盐结构的基团、式(2)所示基团、式(3)所示基团或式(4)所示基团，其中，式(2)和式(3)中w分别独立地选自0-100；



式 (2) ;

式 (3) ;

式 (4) ;

R 选自含有端巯基、端羟基、端甲磺酰基、端氰基、端烷氧磷酰基、端羧酸或端羧酸衍生物基团的十碳以下的烷基。

6、根据权利要求 4 所述的硫化物固态电解质膜的制备方法，其中，步骤 S1 中，所述硫化物颗粒和所述粘结剂的质量比为 (80-99):(1-20)。

7、根据权利要求 4 所述的硫化物固态电解质膜的制备方法，其中，步骤 S1 中，所述球磨处理的速度为 2000r/min 以上，时间为 1h 以上。

8、根据权利要求 7 所述的硫化物固态电解质膜的制备方法，其中，步骤 S1 中，所述球磨处理的速度为 2000-10000r/min，时间为 1-24h。

9、根据权利要求 4 所述的硫化物固态电解质膜的制备方法，其中，步骤 S2 中，所述热压处理的压力为 100MPa 以上。

10、一种全固态碱金属离子电池，其特征在于，包括权利要求 1-3 任一项所述的硫化物固态电解质膜，或权利要求 4-9 任一项所述的制备方法得到的硫化物固态电解质膜。