

说明书

发明名称: 可回收硫化物复合固态电解质及其制备方法

- [0001] 相关申请的交叉引用
- [0002] 本公开基于申请号为202311799876.2、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

- [0003] 本公开涉及固态电解质，特别涉及一种可回收硫化物复合固态电解质及其制备方法、一种可回收硫化物复合固态电解质膜以及包括该可回收硫化物复合固态电解质膜的固态锂离子电池。

背景技术

- [0004] 硫化物固态电池具有良好的化学稳定性、宽泛的温度适宜范围和良好的电导率。为了实现硫化物固态电池的产业化，首先需要实现硫化物固态电解质的大规模成膜。然而硫化物固态电解质本身成膜性差，需要使用聚合物粘结剂来辅助成膜。目前，最优的解决方案是提供有机/无机硫化物复合电解质膜。
- [0005] 另外，考虑到成本和环境压力，电池的回收利用可以大大降低整个生命周期的碳排放量，这也是控制锂电池产业链碳排放方面的有效措施，因此电池回收越来越受到重视。但是目前针对硫化物固态电池的回收技术领域尚属空白。因此，开发可回收再利用的硫化物固态电解质薄膜具有重大意义。

发明内容

- [0006] 针对相关技术存在的不足，本公开的一些目的旨在提供一种可回收硫化物复合固态电解质及其制备方法，获得的硫化物复合电解质可以回收利用，并具有自修复能力，具有延长的使用寿命。
- [0007] 本公开的其他目的旨在提供一种可回收硫化物复合固态电解质膜以及包括该可回收硫化物复合固态电解质膜的固态锂离子电池。

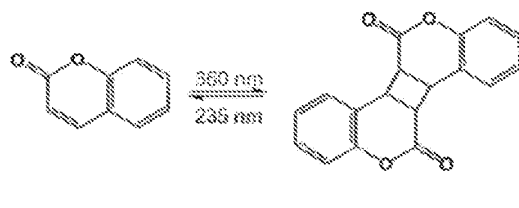
[0008] 在第一方面，本公开提供了一种可回收硫化物复合固态电解质，包括：具有动态可逆共价键的聚合物，所述聚合物在主链或交联支链上集成有所述动态可逆共价键；和硫化物固态电解质。

[0009] 在一些实施例中，所述具有动态可逆共价键的聚合物的主链为柔顺链，例如天然橡胶类、人造橡胶类、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚磷腈、聚环氧乙烯、环氧树脂、聚烯烃、聚二甲基硅烷或聚碳酸酯中的一种或多种。

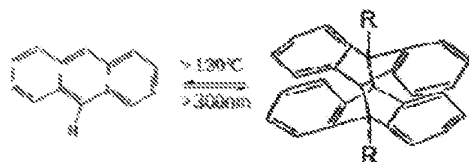
[0010] 在一些实施例中，所述聚合物含有一种或多种在光或热诱导下可反复键合/解键合的官能团，例如蒽、肉桂酸酯、香豆素、醛类和胺类的组合、呋喃和马来酰亚胺的组合；

[0011] 可选地，所述动态可逆共价键的键合反应和解键合反应包括以下反应中的至少一个：

[0012] i) 香豆素分子间的键合反应和解键合反应：

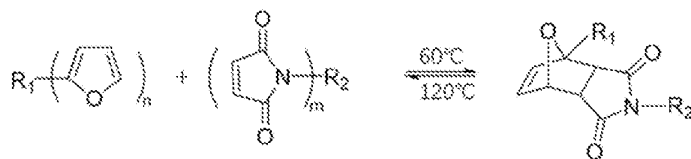


[0013] ii) 取代或未取代的蒽分子间的键合反应和解键合反应：



[0014] 其中R选自氢；卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的烷基；或者具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子；可选地，R选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基；

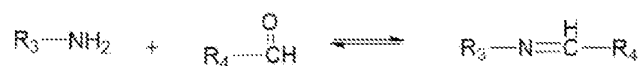
[0015] iii) 取代或未取代的呋喃与取代或未取代的马来酰亚胺之间的键合和解键合反应：



[0016] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地选自氢；卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的烷基；或者具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子；可选地， R_1 和 R_2 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基；

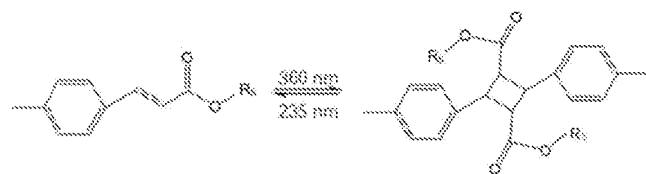
[0017] n 、 m 分别为大于或等于1的整数，例如 n 、 m 分别为1至1000范围内的整数，例如10至500范围内的整数；

[0018] iv)醛类和胺类之间的键合和解键合反应：



[0019] 其中 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢；卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的烷基；或者具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子；环烷基；芳基；杂芳基；可选地， R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基；

[0020] v)取代或未取代的肉桂酸酯分子间的键合和解键合反应：



[0021] 其中 R_5 选自氢；卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的烷基；或者具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子；可选地， R_5 选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基。

- [0022] 在一些实施例中,所述硫化物固态电解质为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{MS}_x$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{11.7}\text{O}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_9\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{10.35}\text{Si}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 、 $\text{Li}_{10.35}\text{Ge}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 或 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 中的一种或多种,其中,M选自Si、Ge或Sn中的任意一种或至少两种的组合,X选自Cl、Br或I中的一种或多种, $0 \leq x \leq 2$ 。
- [0023] 在一些实施例中,所述可回收硫化物复合固态电解质还包括锂盐,例如高氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、双二氟磺酰亚胺锂(LiFSI)或双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)中的一种或多种;基于所述可回收硫化物复合固态电解质的总质量,所述聚合物的质量分数为0.2%至40%,所述硫化物固态电解质的质量分数为20%至99.6%,所述锂盐的质量分数为0.2%至40%。
- [0024] 在第二方面,本公开提供了一种制备根据本公开第一方面实施例中所述的可回收硫化物复合固态电解质的方法,包括:采用浆料法或干法将硫化物固态电解质和具有动态可逆共价键的聚合物混合,得到聚合物/硫化物混合物;对所述聚合物/硫化物混合物施加光或热诱导条件,得到所述可回收硫化物复合固态电解质。
- [0025] 在一些实施例中,所述方法还包括:添加锂盐,其中通过螺杆挤出、搅拌、气体搅拌、球磨、密炼、混炼中的至少一种将所述锂盐与所述聚合物/硫化物混合物混合。
- [0026] 在一些实施例中,所述光或热诱导条件包括:360nm的紫外光照射,或降低温度至60℃以下。
- [0027] 在第三方面,本公开提供了一种可回收硫化物复合固态电解质膜,包括根据本公开第一方面实施例中所述的可回收硫化物复合固态电解质或通过根据本公开第二方面实施例中所述的方法制备的可回收硫化物复合固态电解质。
- [0028] 在第四方面,本公开提供了一种固态锂离子电池,包括:正极;负极;以及位于所述正极与所述负极之间的根据本公开第三方面实施例中所述的可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0029] 本公开实施例提供的可回收硫化物复合固态电解质，包括具有动态可逆共价键的聚合物，该聚合物在主链或交联支链上集成所述动态可逆共价键；和硫化物固态电解质。在本公开中，可回收硫化物复合固态电解质中包括具有动态可逆共价键的聚合物，动态可逆共价键具有强粘结性和离子传输性。通过诱导动态可逆共价键发生键合反应，聚合物聚合或发生交联，使得硫化物复合固态电解质黏合成膜；通过热化学或光化学等方式使动态可逆共价键发生解键合反应，聚合物降解失去粘结性，使得硫化物复合固态电解质失去粘结剂，由膜降解成粉，从而实现回收。由此，本公开中的硫化物复合电解质可以回收利用，并具有一定自修复能力，具有延长的使用寿命。

[0030] 在本公开实施例中，得到的可回收硫化物复合固态电解质膜具有良好的柔韧性、自修复能力，能够应用于柔性锂离子电池，且具有较高的安全性和可靠性。

附图说明

[0031] 此处的附图被并入说明书中并构成本说明书的一部分，示出了符合本公开的实施例，并与说明书一起用于解释本公开的原理。

[0032] 图1示出了本公开实施例中的可回收硫化物复合固态电解质的自修复过程。

[0033] 图2示出了本公开实施例中的制备可回收硫化物复合固态电解质的方法的流程图。

[0034] 图3示出了本公开实施例中的制备可回收硫化物复合固态电解质膜的方法的流程图。

[0035] 图4示出了不同温度下初始硫化物粉末和根据本公开实施例制备的可回收硫化物复合固态电解质膜的离子电导率。

[0036] 图5示出了初始硫化物粉末和根据本公开实施例中的可回收硫化物复合固态电解质膜的X射线衍射图。

[0037] 图6示出了本公开实施例中 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的扫描电镜和Nanomeasurements软件进行粒径分布分析柱状图。

[0038] 图7示出了本公开实施例中的制备的可回收硫化物复合固态电解质膜的通过膜截面的扫描电镜图。

- [0039] 图8示出了本公开实施例制备的可回收硫化物复合固态电解质膜的原始膜和二次回收膜在不同温域下的离子电导率。
- [0040] 图9示出了本公开实施例制备的电池的CV测试图。
- [0041] 图10示出了本公开实施例制备的可回收硫化物复合固态电解质膜的应力应变曲线。
- [0042] 图11示出了根据本公开实施例中的NCM811||硫化物复合固态电解质膜||硅负极全电池的长循环图。

具体实施方式

- [0043] 这里将详细地对示例性实施例进行说明，其示例表示在附图中。下面的描述涉及附图时，除非另有表示，不同附图中的相同数字表示相同或相似的要素。以下示例性实施例中所描述的实施方式并不代表与本公开相一致的所有实施方式。相反，它们仅是与如所附权利要求书中所详述的、本公开的一些方面相一致的装置和方法的例子。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。
- [0044] 申请号为202010792060.7的中国专利申请提供了一种可分离回收的硫化物型固态电解质及其应用。其中，硫化物型固态电解质为无P型Sn系硫化物，通式为 $\text{Li}_a\text{Sn}_b\text{A}_c\text{S}_d$ ，其中A为对Sn进行掺杂取代的元素，选自As、Sb、Bi、Si、W、Mo中的至少一种，并且 $0 < a \leq 4$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 0.3$ ， $d = 4$ 。上述硫化物型固态电解质溶于水和甲醇，由于溶解加热蒸干溶剂后晶型不变，以此来回收硫化物型固态电解质。
- [0045] 申请号为202111205105.7的中国专利申请提供了一种聚环氧乙烷固态电解质的制备方法。其构筑了动态硼酯交联的PEO网络，该动态硼酯交联的PEO网络与锂盐通过简单的物理混合后成膜，该可自修复可降解循环回收利用的动态共价键交联的PEO固态电解质循环过程中极化小，稳定性好。
- [0046] 申请号为201811540502.8的中国专利申请提供了一种自修复聚合物电解质基体及其制备方法、自修复聚合物电解质、锂离子电池及其应用。其中，自修复聚

氨酯通过Diels-Alder反应得到，自修复聚氨酯中的呋喃-马来酰亚胺结构的可逆作用使自修复聚合物电解质基体具有良好的自修复能力。

[0047] 然而，现阶段硫化物固态电解质膜的回收尚未报道，因此，开发可回收再利用的硫化物固态电解质薄膜具有重大意义。

[0048] 如本文所用的，术语“具有1至18个的烷基”是指具有1至18个碳原子的直链或支链、饱和或不饱和的烷基基团。具有1至18个的烷基的具体实例是：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、乙基己基、己基、庚基、正辛基、壬基、癸基、十二烷基。

[0049] 如本文所用的，术语“具有1至18个的卤代烷基”是指具有1至18个碳原子的直链或支链、饱和或不饱和的卤代烷基基团，卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子。具有1至18个的卤代烷基的具体实例是：三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、二氟乙基、二氯乙基、三氟乙基、三氯乙基、四氟乙基、四氯乙基、五氟乙基、五氯乙基、六氟乙基、六氯乙基、全氟乙基、二氟丙基、二氯丙基、三氟丙基、三氯丙基、全氟丙基。

[0050] 如本文所用的，术语“环烷基”是指具有3至30个碳原子的环烷基。所述环烷基可以被一个或多个相同或不同的基团任选地取代，例如这些基团选自：氟、氯、溴的卤素原子、羟基基团、 C_1-C_{12} 烷基基团、 C_1-C_{12} 烷氧基基团、 C_1-C_{12} 硫代烷氧基基团。环烷基的具体实例是：环丙基、2,2-二氟环丙基、环丁基、环戊基、环己基、甲基环己基、甲氧基环己基、氟环己基。

[0051] 如本文所用的，术语“芳基”是指具有6至50个碳原子的芳族碳环基团。所述芳基基团可以被一个或多个相同或不同的基团任选地取代，例如这些基团选自：氟、氯、溴的卤素原子、羟基基团、 C_1-C_{12} 烷基基团、 C_1-C_{12} 烷氧基基团、 C_1-C_{12} 硫代烷氧基基团。芳基基团的具体实例是：苯基、甲基苯基、三甲基苯基、甲氧基苯基、羟苯基、氟苯基、五氟苯基、氯苯基、溴苯基、硝基苯基、二甲氨基苯基、萘基、菲、蒽。

[0052] 如本文所用的，术语“杂芳基”是指具有4至50个碳原子和1至4个选自氮、氧、硫、硅的杂原子的芳族杂环五或六原子基团、以及苯并稠合物或杂双环。所述杂芳基可以被一个或多个相同或不同的基团任选地取代，例如这些基团选

自：氟、氯、溴的卤素原子、羟基基团、 C_1-C_{12} 烷基基团、 C_1-C_{12} 烷氧基基团、 C_1-C_{12} 硫代烷氧基基团。杂芳基基团的具体实例是：吡啶、甲基吡啶、甲氧基吡啶、苯基吡啶、氟吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、喹啉、呋喃、噻吩、己基噻吩、溴噻吩、二溴噻吩、吡咯、噁唑、噻唑、异噁唑、异噻唑、噁二唑、噻二唑、吡唑、咪唑、吡啶、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并噁二唑、苯并噻二唑、苯并吡唑、苯并咪唑。

[0053] 本公开实施例提供了一种可回收硫化物复合固态电解质，包括：具有动态可逆共价键的聚合物，聚合物在主链或交联支链上集成所述动态可逆共价键；和硫化物固态电解质。

[0054] 图1示出了本公开实施例中的可回收硫化物复合固态电解质的自修复过程。参见图1左部分，聚合物中的动态可逆共价键键合，聚合物聚合或发生交联，使得硫化物复合固态电解质黏合在一起，形成薄膜。参见图1右部分，聚合物物中的动态可逆共价键发生解键合反应，聚合物降解失去粘结性，由于硫化物复合固态电解质失去粘结剂，从薄膜状态逐渐降解成粉末状态。由此，本公开中的硫化物复合电解质具有自修复能力，可以实现回收利用，从而延长了使用寿命。

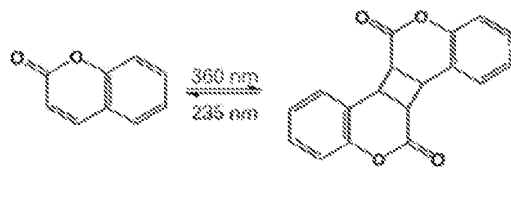
[0055] 在一些实施例中，聚合物的主链为柔顺链，例如可以为天然橡胶类、人造橡胶类、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚磷腈、聚环氧乙烯、环氧树脂、聚烯烃、聚二甲基硅烷或聚碳酸酯中的一种或多种。

[0056] 在一些实施例中，聚合物含有一种或多种在光或热诱导下可以反复键合/解键合的官能团，例如蒽、肉桂酸酯、香豆素、醛基和氨基的组合、呋喃和马来酰亚胺的组合等。

[0057] 在一些实施例中，动态可逆共价键包括：香豆素分子间的共价键、取代或未取代的蒽分子间的共价键、取代或未取代的呋喃与取代或未取代的马来酰亚胺之间的共价键、醛类和胺类之间的共价键、以及取代或未取代的肉桂酸酯分子间的共价键中的至少一种。

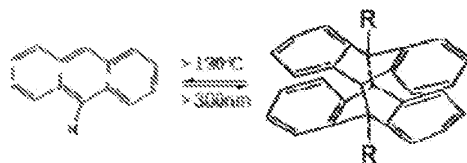
[0058] 在一些实施例中，动态可逆共价键的键合反应和解键合反应包括以下反应(1)至(5)中的至少一个。

[0059] (1)香豆素分子间的键合反应和解键合反应，反应式如下：



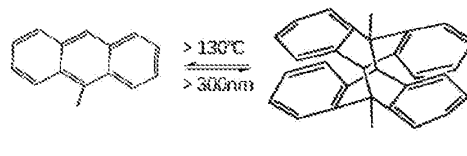
[0060] 香豆素分子在360nm的紫外光诱导下可以发生键合反应，在235nm的紫外光诱导下可以发生解键合反应。

[0061] (2)取代或未取代的蒽分子间的键合反应和解键合反应，反应式如下：



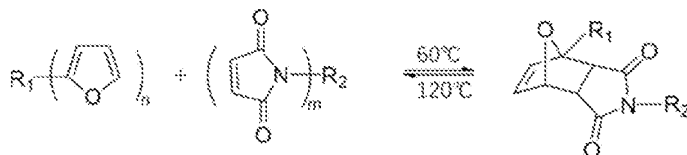
[0062] 其中R选自氢；卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的烷基；或者具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的卤代烷基，其中卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子。可选地，R选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基。例如，R选自氢、甲基或乙基。例如，R为氢。

[0063] 可选地，蒽分子间的键合反应和解键合反应的反应式如下：



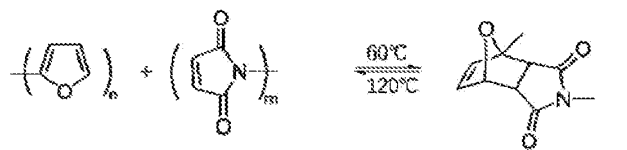
[0064] 蒽分子可以在例如大于300nm，可选为360nm的紫外光照射条件下发生键合反应，在例如大于130°C，可选为130至180°C，例如140至170°C，例如140°C的加热条件下发生解键合反应。

[0065] (3)取代或未取代的呋喃与取代或未取代的马来酰亚胺之间的键合和解键合反应，反应式如下：



[0066] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地选自氢；卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的烷基；或者具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的卤代烷基，其中卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子。可选地， R_1 和 R_2 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基。可选地， R_1 和 R_2 各自独立地选自氢、甲基或乙基。例如， R_1 和 R_2 各自独立地为氢。

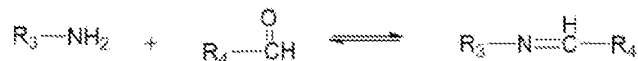
[0067] 可选地，呋喃和马来酰亚胺之间的键合和解键合反应，反应式如下：



[0068] 其中 n 、 m 分别为大于或等于1的整数，可选地， n 、 m 分别为1至1000范围内的整数，例如为10至500范围内的整数。

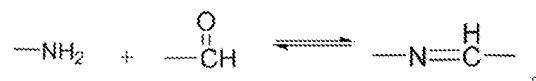
[0069] 呋喃和马来酰亚胺可以在不同的温度下发生键合和解键合反应。例如，在反应温度为60°C时，发生键合反应；在反应温度为120°C时，发生解键合反应。

[0070] (4)醛类和胺类之间的键合和解键合反应，反应式如下：



[0071] 其中 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢；卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的烷基；或者具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的卤代烷基，其中卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子。可选地， R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基。例如， R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、甲基或乙基。例如， R_3 和 R_4 各自独立地为氢。

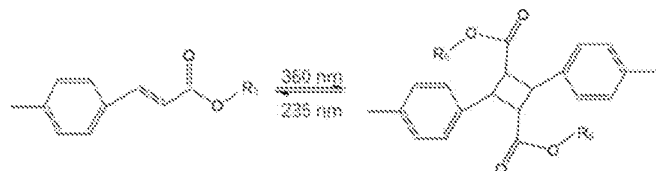
[0072] 可选地，醛类和胺类之间的键合和解键合反应的反应式如下：



[0073] 例如，醛类和胺类可以在160°C以上的温度下，例如在170至220°C的温度下，例如在180至200°C的温度下发生解键合反应。醛类和胺类可以在降温过程中发生

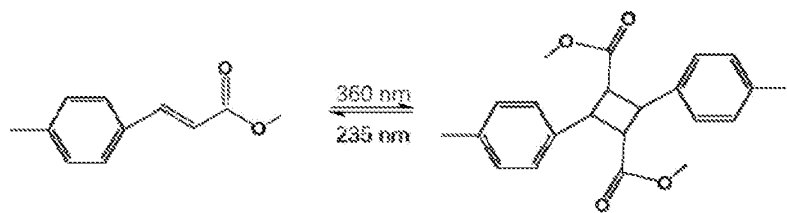
键合反应，例如，在室温至150℃范围内的温度下，例如在室温至80℃范围内的温度下发生键合反应。反应时间和反应速率根据反应物的性质有所不同。

[0074] (5)取代或未取代的肉桂酸酯分子间的键合和解键合反应，反应式如下：



[0075] 其中 R_5 选自氢；卤素原子，例如氟、氯、溴或碘；具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的烷基；或者具有1至18个、例如1至10个、例如1至6个、例如1至4个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子，例如氟、氯、溴或碘原子。可选地， R_5 选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基。例如， R_5 选自氢、甲基或乙基。例如， R_5 为氢。

[0076] 可选地，肉桂酸酯分子间的键合和解键合反应的反应式如下：



[0077] 肉桂酸酯分子可以在360nm的紫外光诱导下可以发生键合反应，在235nm的紫外光诱导下可以发生解键合反应。

[0078] 在上述列出的键合和解键合反应中，聚合物降解所需要的诱导条件温和，回收后成膜方便快捷，回收方法，简便易行，有利于电解质的大规模薄层化。

[0079] 上述键合和解键合反应中所涉及的官能团可以存在于链段上，也可以存在聚合物单体上。

[0080] 在一些实施例中，动态可逆共价键具有强粘结性。由此，聚合物作为粘结剂辅助硫化物复合固态电解质成膜。

[0081] 在一些实施例中，所述动态可逆共价键用于离子传输。动态可逆共价键具有一定离子传输性，能够降低硫化物复合固态电解质所构成的电池的内阻，进一步提高电池的循环性能。

- [0082] 在一些实施例中，硫化物固态电解质为LiPSX，其中，X表示Cl、Br、I中的一种或多种；LiGPS；LiSnPS；LiSiPS中的一种或多种。本公开中的硫化物固态电解质可以按照本领域的常规方式制备。
- [0083] 硫化物固态电解质可以为玻璃陶瓷型、硫化结晶锂超离子导体(thio-LISICON)型和硫银锗矿(argyrodite)型。例如，硫化物固态电解质可以为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{MS}_x$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{11.7}\text{O}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_9\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{10.35}\text{Si}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 、 $\text{Li}_{10.35}\text{Ge}_{1.35}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 或 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 中的一种或多种，其中，M选自Si、Ge或Sn中的任意一种或至少两种的组合，X选自Cl、Br或I中的一种或多种， $0 \leq x \leq 2$ 。
- [0084] 在一些实施例中，基于可回收硫化物复合固态电解质的总质量，聚合物的质量分数为0.2%至40%，可选为0.5%至20%，例如为1%至10%。在一些实施例中，基于可回收硫化物复合固态电解质的总质量，硫化物固态电解质的质量分数为20%至99.6%，可选为60%至99%，例如为80%至98%。在一些实施例中，可回收硫化物复合固态电解质还包括锂盐，锂盐的质量分数为0.2%至40%，可选为0.5%至20%，例如为1%至10%。
- [0085] 在一些实施例中，锂盐选自无机锂盐或有机锂盐中的一种或多种。例如高氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、双二氟磺酰亚胺锂(LiFSI)或双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)中的一种或多种。
- [0086] 在一些实施例中，上述可回收硫化物复合固态电解质还包括添加剂。添加剂可以用于改善可回收硫化物复合固态电解质的物理化学性质。添加剂可以为有机高分子材料或无机材料。例如，高分子材料可以为聚乙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚偏氯乙烯等；无机材料可以为二氧化硅、二氧化钛、氧化镍、氧化硅、石墨烯、碳纳米管、高岭土、蒙脱土等。
- [0087] 在一些实施例中，上述可回收硫化物复合固态电解质还包括填料，例如金属原子化合物 AlO_x 、 MgO 、 BiO_x 等，氧化物或硫化物 SiO_x 、 SiS_x 、 PO_x 等无机微粒。

- [0088] 在本公开中，可回收硫化物复合固态电解质中包括具有动态可逆共价键的聚合物，动态可逆共价键具有强粘结性和离子传输性。通过诱导动态可逆共价键发生键合反应，聚合物聚合或发生交联，使得硫化物复合固态电解质黏合成膜；通过热化学或光化学等方式使动态可逆共价键发生解键合反应，聚合物降解失去粘结性，使得硫化物复合固态电解质失去粘结剂，由膜降解成粉，从而实现回收。由此，本公开中的硫化物复合电解质具有自修复能力可以回收利用，具有延长的使用寿命。
- [0089] 本公开实施例还提供了一种制备可回收硫化物复合固态电解质的方法。参见图2，本公开中的可回收硫化物复合固态电解质的方法包括以下步骤201至步骤202。
- [0090] 在步骤201中，采用浆料法或干法将硫化物固态电解质和具有动态可逆共价键的聚合物混合，得到聚合物/硫化物混合物。
- [0091] 在步骤202中，对聚合物/硫化物混合物施加光或热诱导条件，得到所述可回收硫化物复合固态电解质。
- [0092] 在一些实施例中，在步骤201之前，上述制备可回收硫化物复合固态电解质的方法还包括：将硫化物固态电解质充分研磨，得到平均粒径在0.3至15 μm ，可选为0.5至10 μm ，例如0.5至1.5 μm 范围内的硫化物固态电解质颗粒。
- [0093] 在一些实施例中，在步骤201中采用的混合方式包括螺杆挤出、搅拌、气体搅拌、球磨、密炼、混炼等。
- [0094] 在一些实施例中，上述制备可回收硫化物复合固态电解质的方法还包括：添加锂盐，其中采用浆料法或干法将锂盐与聚合物/硫化物混合物混合。锂盐与聚合物/硫化物混合物的混合方式包括螺杆挤出、搅拌、气体搅拌、球磨、密炼、混炼等。
- [0095] 在一些实施例中，步骤201可以包括：将具有动态可逆共价键的聚合物溶解在有机溶剂中得到聚合物溶液，将聚合物溶液、硫化物固态电解质和锂盐均匀混合得到混合浆料，将混合浆料进行烘干处理，得到可回收硫化物复合固态电解质。烘干在60至120℃，可选为75至95℃的温度下进行。上述有机溶剂为甲苯、

二甲苯、己烷、环己烷、异丁醇、卤代烷烃、乙酸乙酯、异丁酸异丁酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、乙腈的一种或多种。

- [0096] 在另一些实施例中，步骤201可以包括：将具有动态可逆共价键的聚合物、硫化物固态电解质和锂盐均匀混合，得到可回收硫化物复合固态电解质。
- [0097] 在一些实施例中，在步骤202中，在光或热诱导条件下，进行如上所述的动态可逆共价键的键合反应，以形成可回收硫化物复合固态电解质。例如，光或热诱导条件包括：360nm的紫外光照射，或降低温度至60℃以下。
- [0098] 本公开实施例还提供了一种可回收硫化物复合固态电解质膜。该可回收硫化物复合固态电解质膜本公开的上述实施例中的可回收硫化物复合固态电解质或通过本公开的上述实施例中的方法制备的可回收硫化物复合固态电解质。
- [0099] 在一些实施例中，可回收硫化物复合固态电解质膜的厚度为2–60 μm ，可选为10–50 μm ，例如为20–35 μm 。
- [0100] 在一些实施例中，可回收硫化物复合固态电解质膜的室温离子电导率可以在0.5至6.0 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的范围内，可选在0.7至4.5 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的范围内，例如在1.0至3.0 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的范围内。
- [0101] 在一些实施例中，可回收硫化物复合固态电解质膜的氧化分解电压可以在4.0至10.0V(vs Li/Li⁺)的范围内，可选在4.5至8.5V(vs Li/Li⁺)的范围内，例如在5.0至8.0V(vs Li/Li⁺)的范围内。
- [0102] 在一些实施例中，可回收硫化物复合固态电解质膜的拉伸强度为>300kPa，可选在0.4至20MPa的范围内，例如在0.7至10MPa的范围内。
- [0103] 本公开实施例还提供了一种制备可回收硫化物复合固态电解质膜的方法。参见图3，本公开中的可回收硫化物复合固态电解质膜的方法包括以下步骤301至步骤302。
- [0104] 在步骤301中，采用浆料法或干法将硫化物固态电解质和具有动态可逆共价键的聚合物混合，得到聚合物/硫化物混合物。
- [0105] 在步骤302中，对聚合物/硫化物混合物施加光或热诱导条件，得到所述可回收硫化物复合固态电解质。

- [0106] 步骤301和步骤302的操作过程分别与上述步骤201和步骤202的操作过程相同，在此不再赘述。
- [0107] 在步骤303中，将所述可回收硫化物复合固态电解质进行成膜处理，得到可回收硫化物复合固态电解质膜。
- [0108] 在一些实施例中，步骤303可以包括：将混合浆料均匀涂覆在基底上，进行烘干处理，得到均匀分布在基底表面的硫化物复合固态电解质；将均匀分布的硫化物复合固态电解质从基体上剥离，从而得到可回收硫化物复合固态电解质膜。
- [0109] 在另一些实施例中，步骤303可以包括：将具有动态可逆共价键的聚合物、硫化物固态电解质和锂盐辊压，得到均匀分布在基底表面的硫化物复合固态电解质；将均匀分布的硫化物复合固态电解质从基体上剥离，从而得到可回收硫化物复合固态电解质膜。
- [0110] 在一些实施例中，可回收硫化物复合固态电解质膜的厚度为 $2-60\mu\text{m}$ ，可选为 $10-50\mu\text{m}$ ，例如为 $20-35\mu\text{m}$ 。
- [0111] 在上述成膜处理中，聚合物发生聚合或交联反应，从而使得硫化物复合固态电解质形成薄膜。通过使用传统浆料法，或无溶剂/少溶剂的原位固态化方式，通用于多种技术路线，能够快速产业化，具有成本和环保优势。
- [0112] 在一些实施例中，基底可以为聚对苯二甲酸乙二酯薄膜。在本公开中，基底可以根据实际需要选择，只要能够提供一定支撑作用，使得混合浆料可以在基底上成膜即可。
- [0113] 在本公开实施例中，得到的可回收硫化物复合固态电解质膜具有良好的柔韧性、自修复能力，能够应用于柔性锂离子电池，且具有较高的安全性和可靠性。
- [0114] 根据本公开实施例公开的方法制备可回收硫化物复合固态电解质，由于使用了具有动态可逆共价键的聚合物作为粘合剂材料，直接与硫化物固态电解质混合，便得到了可自修复的硫化物复合固态电解质薄膜，这简化了可回收硫化物复合固态电解质薄膜的制备过程，操作简便，成品率高，能够实现电解质的大规模薄层化($<20\mu\text{m}$)，有利于提升能量密度和安全性。

- [0115] 本公开提供了一种电池，可选为固态锂离子电池，包括本公开实施例中的可回收硫化物复合固态电解质。可回收硫化物复合固态电解质位于电池的正极和负极之间。
- [0116] 电池的正极和负极可以根据实际需要选择。例如，正极的活性材料包括磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、磷酸钒锂、镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂中的至少一种；负极的活性材料包括硅、金属锂、石墨、中间相碳纤维、中间相碳微球、软碳、硬碳和硅碳复合材料中的至少一种。
- [0117] 本公开提供的电池可以为单片全固态电池，由可回收硫化物复合固态电解质膜与锂离子电池正负极片直接叠片组装得到。
- [0118] 本公开提供的电池还可以为双极全固态电池，由可回收硫化物复合固态电解质膜与锂离子电池正负极片直接叠片组装得到。
- [0119] 本公开获得的可回收硫化物复合固态电解质膜具有较高柔韧性和离子电导率，能够适配于各种电极材料，并且能够适配现有的叠片工艺，具有快速产业化前景。
- [0120] 实施例1：可回收硫化物复合固态电解质膜1的制备
- [0121] 将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的颗粒。称取10mg乙烯基香豆素。将上述硫化物固态电解质颗粒、香豆素混合，放入成膜模具中，流延成膜后加热聚合，固化后获得硫化物复合固态电解质。将冷却至室温的模具在360nm的紫外光下照射，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。
- [0122] 图4示出了不同温度下初始硫化物粉末和根据本公开实施例制备的可回收硫化物复合固态电解质膜的离子电导率。如图4所示，在相同温度下，根据本公开实施例制备的可回收硫化物复合固态电解质膜的离子电导率均高于初始硫化物粉末的离子电导率。
- [0123] 图5示出了初始硫化物粉末和根据本公开实施例中的可回收硫化物复合固态电解质膜的X射线衍射图。
- [0124] 实施例2：可回收硫化物复合固态电解质膜2的制备

[0125] 称取100g香豆素二丙醇，使用甲苯为溶剂，按摩尔比1:1.1和甲苯二异氰酸酯混合均匀，使用二月桂酸二丁基锡为引发剂，在60℃聚合，得到具有香豆素侧基的聚氨酯。将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。取10mg香豆素侧基取代的聚氨酯溶解在50mL的甲苯中，搅拌至其完全溶解。将上述硫化物固态电解质颗粒、具有香豆素侧基的聚氨酯、甲苯溶液混合，充分搅拌至均匀，以得到混合溶液。将混合溶液倒入模具中，80℃烘干6h。将烘干好的模具在360nm的紫外光下照射，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0126] 实施例3：可回收硫化物复合固态电解质膜3的制备

[0127] 将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。称取10mg丁烯基蒽。使用甲苯为溶剂，将上述硫化物固态电解质颗粒、丁烯基蒽混合均匀，放入成膜模具中，流延成膜后加热聚合，原位固化后获得硫化物复合固态电解质。将冷却至室温的模具在300nm的紫外光下照射，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0128] 实施例4：可回收硫化物复合固态电解质膜4的制备

[0129] 称取100g己烯基蒽，使用甲苯为溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂，在60℃自由基聚合，得到具有蒽侧基的己烯聚合物。将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。取10mg上述得到的聚合物溶解在50mL的乙酸乙酯中，搅拌至其完全溶解。将上述硫化物固态电解质颗粒、蒽侧基的己烯聚合物、乙酸乙酯溶液混合，充分搅拌至均匀，以得到混合溶液。将混合溶液倒入模具中，80℃烘干6h。将烘干好的模具在360nm的紫外光下照射，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0130] 实施例5：可回收硫化物复合固态电解质膜5的制备

[0131] 将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。按摩尔比1:1称取10mg乙烯基呋喃和乙烯马来酰亚胺，使用石油醚为溶剂，将上述硫化物固态电解质颗粒、乙烯基呋喃和乙烯马来酰亚胺混合均匀，放入成膜模具中，流延成膜后同时在60℃下进行加热聚合和交联反应，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0132] 实施例6：可回收硫化物复合固态电解质膜6的制备

[0133] 按摩尔比1:1称取10g二氨基乙基咪喃、环氧大豆油马来酰亚胺，使用四氢咪喃为溶剂，常温搅拌反应聚合，得到具有咪喃、马来酰亚胺侧基的环氧树脂。将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。取10mg上述得到的环氧树脂溶解在50mL的甲苯中，搅拌至其完全溶解。将上述硫化物固态电解质颗粒、具有咪喃、马来酰亚胺侧基的环氧树脂、甲苯溶液混合，充分搅拌至均匀，以得到混合溶液。将混合溶液倒入模具中，60℃烘干6h。直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0134] 实施例7：可回收硫化物复合固态电解质膜7的制备

[0135] 将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。按摩尔比1:1称取10mg二乙胺和戊二醛，使用四氢咪喃为溶剂，将上述硫化物固态电解质颗粒、二乙胺和戊二醛混合均匀，放入成膜模具中，流延成膜后同时进行加热聚合，然后加热到160℃保温2小时，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0136] 实施例8：可回收硫化物复合固态电解质膜8的制备

[0137] 称取10g烯丙基醛，使用四氢咪喃为溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂，60℃搅拌反应聚合，得到具有醛基侧基的烷烃。将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。取5mg上述得到的醛基侧基的烷烃、以及5mg壳聚糖溶解在50mL的乙酸乙酯中，搅拌至其完全溶解。将上述硫化物固态电解质颗粒、醛基侧基的烷烃、以及壳聚糖、乙酸乙酯溶液混合，充分搅拌至均匀，以得到混合溶液。将混合溶液倒入模具中，50℃烘干。再加热到160℃保温至少2小时，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0138] 实施例9：可回收硫化物复合固态电解质膜9的制备

[0139] 将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。称取10mg己烯基肉桂酸酯，使用四氢咪喃为溶剂，将上述硫化物固态电解质颗粒、己烯基肉桂酸酯，放入成膜模具中，流延成膜后同时进行加热

聚合，然后在360nm紫外光下照射，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0140] 实施例10：可回收硫化物复合固态电解质膜10的制备

[0141] 称取10g己烯基肉桂酸酯，使用四氢呋喃为溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂，60℃搅拌反应聚合，得到具有肉桂酸酯侧基的聚己烯。将980mg硫化物固态电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 通过球磨机充分研磨，获得平均粒径为1 μm 的颗粒。取5mg上述得到的具有肉桂酸酯侧基的聚己烯、溶解在50mL的乙酸乙酯中，搅拌至其完全溶解。将上述硫化物固态电解质颗粒、具有肉桂酸酯侧基的聚己烯、乙酸乙酯溶液混合，充分搅拌至均匀，以得到混合溶液。将混合溶液倒入模具中，50℃烘干。然后在360nm紫外光下照射，直至复合电解质能完整脱模，即可获得可回收硫化物复合固态电解质膜。

[0142] 性能测试

[0143] 以下介绍本公开实施例中涉及的性能参数的测试方法。

[0144] 1.平均粒径

[0145] 硫化物固态电解质的粒径分布使用扫描电镜和Nanomeasurements软件进行粒径分布分析。例如， $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的扫描电镜图如6(a)和图6(b)所示，通过Nanomeasurements软件分析，如图6(c)所示，粒径主要分布在0.5至1.5 μm 之间，占到86.7%， $D_{50} \approx 0.77 \mu\text{m}$ 。

[0146] 2.厚度

[0147] 本公开实施例获得的可回收硫化物复合固态电解质膜的厚度通过膜截面的扫描电镜测量。例如，在实施例1中所得的可回收硫化物复合固态电解质膜的扫描电镜图如图7所示，可回收硫化物复合固态电解质膜厚度均匀，约为30 μm ，能谱进一步表征了膜内部聚合物和硫化物的分布，其中氧元素来源于聚合物，磷元素、硫元素来源于硫化物固态电解质，表现出非常高的均匀性。

[0148] 3.不同温域下离子电导率

[0149] 使用电化学阻抗谱(EIS)仪器进行测量，将可回收硫化物复合固态电解质膜组装钢对钢对称电池，进行频率扫描以测得室温离子电导率。

[0150] 首先对所制备的可回收硫化物复合固态电解质膜组装钢对钢对称电池，进行频率扫描以测得离子电导率，其中，以10mV微扰，测试100mHz–7MHz频率范围内的交流阻抗谱，读取相应的阻抗值，根据公式 $\sigma = L/RS$ 可计算得到离子电导率，其中，L为可回收硫化物复合固态电解质膜的厚度，单位为cm；R是可回收硫化物复合固态电解质膜的阻抗，单位为 Ω ；S是可回收硫化物复合固态电解质膜的面积，单位为 cm^2 。然后将电解质膜中粘结剂进行降解，剪碎后重新成膜，以模拟实际场景中的硫化物固态电解质膜的回收，再对二次回收的硫化物固态电解质膜组装钢对钢对称电池，进行频率扫描以测得离子电导率。其测量范围为30至80℃，每升温10℃测试一次。例如，根据实施例1中的可回收硫化物复合固态电解质膜的测试，结果如图8所示。

[0151] 4.氧化分解电压

[0152] 组装不锈钢||可回收硫化物复合固态电解质膜||金属锂的电池进行CV测试，其表征其电化学稳定性。通过多通道电化学工作站(VMP-300)对可回收硫化物复合固态电解质膜进行线性扫描伏安法(LSV)测试，通过测量在1mV/s的扫速下可回收硫化物复合固态电解质膜在0至5.0V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。

[0153] 图9示出了根据实施例1中的可回收硫化物复合固态电解质膜的制备的全电池的CV测试曲线。通过分析可知，实施例1中所得的可回收硫化物复合固态电解质膜在5V的高电压其响应电流低于0.2 μA ，表现出很高的电化学窗口。

[0154] 5.拉伸强度

[0155] 将硫化物固态电解质膜制成长70mm，宽10mm，厚度0.1mm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，评估硫化物固态电解质膜的拉伸性能。分别测量了实施例1中可回收硫化物复合固态电解质膜的初始状态和回收后的硫化物固态电解质复合膜，其结果如下图10所示。

[0156] 如图10所示，虽然二次加工后膜的力学强度有所降低，但是仍能保持>300kPa的拉伸强度，满足现代电池生产中叠片的要求，具有再次组装电池的潜力。

[0157] 对实施例1-10的可回收硫化物复合固态电解质膜的理化性质进行测试，结果如表1所示。

[0158] 表1.实施例1-10的可回收硫化物复合固态电解质膜的化学组成及理化性质

项目	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)
实施例 1	30	1.1	4.7	0.6
实施例 2	30	1	4.8	1.3
实施例 3	30	0.7	5.0	2.5
实施例 4	33	1.1	4.7	3.2

实施例 5	34	1	4.9	0.6
实施例 6	31	0.7	5.0	1.3
实施例 7	30	1.1	4.7	2.5
实施例 8	30	1.3	4.6	1.2
实施例 9	33	0.7	5.0	0.8
实施例 10	31	0.9	4.9	0.9

[0159] 全电池的制备

[0160] 将 LiNiCoMnO_4 (NCM811)作为电池的正极材料，硅作为负极材料，与本公开实施例1获得的可回收硫化物复合固态电解质膜叠片组装成NCM811||硫化物复合固态电解质膜||硅负极全电池，所得全电池的长循环图如图11(a)所示。如图11(a)所示，按照0.2C倍率、2.7-4.2V(vs. Li^+/Li)电压范围内进行充放电测试，应用上述NCM811||硫化物复合固态电解质膜||硅负极全电池循环100圈的容量保持率为99%。

[0161] 回收利用本公开实施例1所得的硫化物复合固态电解质膜，获得经回收的硫化物复合固态电解质膜。将该经回收的硫化物复合固态电解质膜根据上述步骤组装成NCM811||经回收的硫化物复合固态电解质膜||硅负极全电池，所得全电池

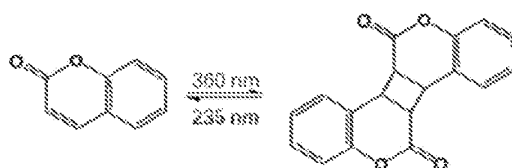
的长循环图如图11(b)所示。如图11(b)所示，按照0.2C倍率、2.7–4.3V(vs. Li^+/Li)电压范围内进行充放电测试，应用上述NCM811||硫化物复合固态电解质膜||硅负极全电池循环100圈的容量保持率为99%。

- [0162] 本公开实施例提供的可回收硫化物复合固态电解质膜可以回收利用，具有一定自修复能力，能够应用于全电池。由此，实现电池的回收利用，降低电池碳排放量。
- [0163] 本领域技术人员在考虑说明书及实践这里公开的公开后，将容易想到本公开的其它实施方案。本公开旨在涵盖本公开的任何变型、用途或者适应性变化，这些变型、用途或者适应性变化遵循本公开的一般性原理并包括本公开未公开的本技术领域中的公知常识或惯用技术手段。说明书和实施例仅被视为示例性的，本公开的真正范围和精神由下面的权利要求指出。
- [0164] 应当理解的是，本公开并不局限于上面已经描述并在附图中示出的精确结构，并且可以在不脱离其范围进行各种修改和改变。本公开的范围仅由所附的权利要求来限制。

权利要求书

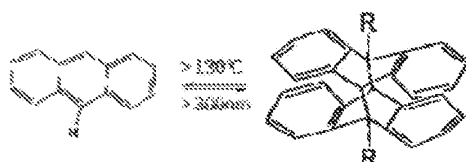
- [权利要求 1] 一种可回收硫化物复合固态电解质，所述可回收硫化物复合固态电解质包括：
具有动态可逆共价键的聚合物，所述聚合物在主链或交联支链上集成有所述动态可逆共价键；
硫化物固态电解质。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的可回收硫化物复合固态电解质，其中，所述具有动态可逆共价键的聚合物的主链为柔顺链。
- [权利要求 3] 根据权利要求2所述的可回收硫化物复合固态电解质，其中，所述具有动态可逆共价键的聚合物的主链为天然橡胶类、人造橡胶类、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚磷腈、聚环氧乙烯、环氧树脂、聚烯烃、聚二甲基硅烷或聚碳酸酯中的一种或多种。
- [权利要求 4] 根据权利要求1至3中任一项所述的可回收硫化物复合固态电解质，其中，所述聚合物含有一种或多种在光或热诱导下可反复键合/解键合的官能团。
- [权利要求 5] 根据权利要求4所述的可回收硫化物复合固态电解质，其中，所述动态可逆共价键的键合反应和解键合反应包括以下反应中的至少一个：

i) 香豆素分子间的键合反应和解键合反应：



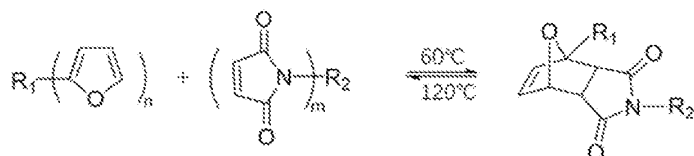
；

ii) 取代或未取代的蒽分子间的键合反应和解键合反应：



其中R选自氢；卤素原子；具有1至18个碳原子的烷基；或者具有1至18个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子；

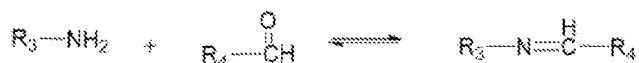
iii)取代或未取代的呋喃与取代或未取代的马来酰亚胺之间的键合和解键合反应：



其中R₁和R₂各自独立地选自氢；卤素原子；具有1至18个碳原子的烷基；或者具有1至18个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子；

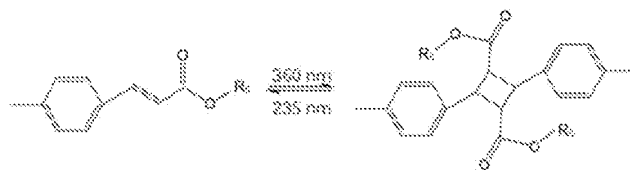
n、m分别为大于或等于1的整数；

iv)醛类和胺类之间的键合和解键合反应：



其中R₃和R₄各自独立地选自氢；卤素原子；具有1至18个碳原子的烷基；或者具有1至18个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子；环烷基；芳基；杂芳基；

v)取代或未取代的肉桂酸酯分子间的键合和解键合反应：



其中R₅选自氢；卤素原子；具有1至18个碳原子的烷基；或者具有1至18个碳原子的卤代烷基，其中所述卤代烷基含有至少一个卤素原子。

[权利要求 6]

根据权利要求5所述的可回收硫化物复合固态电解质，其中，所述卤素原子选自氟、氯、溴或碘；R选自氢、甲基、乙基、正丙基或

正丁基； R_1 和 R_2 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基； R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基； R_5 选自氢、甲基、乙基、正丙基或正丁基。

[权利要求 7] 根据权利要求1至3中任一项所述的可回收硫化物复合固态电解质，其中，所述硫化物固态电解质为 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-MS_x$ 、 $Li_{3.4}Si_{0.4}P_{0.6}S_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{11.7}O_{0.3}$ 、 $Li_{9.6}P_3S_{12}$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_9P_3S_9O_3$ 、 $Li_{10.35}Si_{1.35}P_{1.65}S_{12}$ 、 $Li_{9.81}Sn_{0.81}P_{2.19}S_{12}$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 Li_6PS_5X 、 $Li_7P_2S_8I$ 、 $Li_{10.35}Ge_{1.35}P_{1.65}S_{12}$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 、 $Li_{10}SiP_2S_{12}$ 或 $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ 中的一种或多种，其中，M选自Si、Ge或Sn中的任意一种或至少两种的组合，X选自Cl、Br或I中的一种或多种， $0 \leq x \leq 2$ 。

[权利要求 8] 根据权利要求1至3中任一项所述的可回收硫化物复合固态电解质，其中，所述可回收硫化物复合固态电解质还包括锂盐；
基于所述可回收硫化物复合固态电解质的总质量，所述聚合物的质量分数为0.2%至40%，所述硫化物固态电解质的质量分数为20%至99.6%，所述锂盐的质量分数为0.2%至40%。

[权利要求 9] 根据权利要求8所述的可回收硫化物复合固态电解质，其中，所述锂盐选自高氯酸锂($LiClO_4$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)、六氟磷酸锂($LiPF_6$)、双草酸硼酸锂($LiBOB$)、二氟草酸硼酸锂($LiDFOB$)、双二氟磺酰亚胺锂($LiFSI$)或双三氟甲基磺酰亚胺锂($LiTFSI$)中的一种或多种。

[权利要求 10] 一种制备根据权利要求1至9中任一项所述的可回收硫化物复合固态电解质的方法，包括：
采用浆料法或干法将硫化物固态电解质和具有动态可逆共价键的聚合物混合，得到聚合物/硫化物混合物；
对所述聚合物/硫化物混合物施加光或热诱导条件，得到所述可回收硫化物复合固态电解质。

[权利要求 11] 根据权利要求10所述的方法，其中，所述方法还包括：

添加锂盐，其中通过螺杆挤出、搅拌、气体搅拌、球磨、密炼、混炼中的至少一种将所述锂盐与所述聚合物/硫化物混合物混合。

[权利要求 12] 根据权利要求10或11所述的方法，其中，所述光或热诱导条件包括：360nm的紫外光照射，或降低温度至60℃以下。

[权利要求 13] 一种可回收硫化物复合固态电解质膜，包括根据权利要求1至9中任一项所述的可回收硫化物复合固态电解质或通过根据权利要求10至12中任一项所述的方法制备的可回收硫化物复合固态电解质。

[权利要求 14] 一种固态锂离子电池，包括：
正极；
负极；以及
位于所述正极与所述负极之间的根据权利要求13所述的可回收硫化物复合固态电解质膜。