



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114436675 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 06

(21) 申请号 202011205726.0

(22) 申请日 2020.11.02

(71) 申请人 恒大新能源技术(深圳)有限公司  
地址 518000 广东省深圳市坪山区坑梓街  
道金沙社区寿禾路1号兴利尊典家具  
厂A栋201

(72) 发明人 不公告发明人

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理  
有限公司 44414  
专利代理师 方良

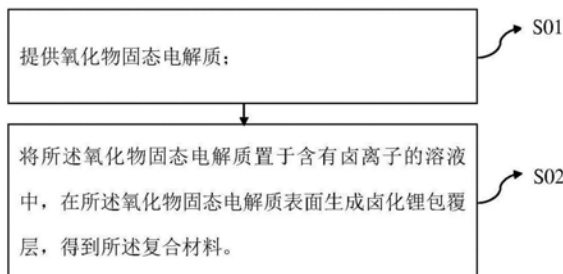
(51) Int. Cl.  
C04B 41/85 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 10/0562 (2010.01)  
H01M 10/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称  
复合材料及其制备方法

### (57) 摘要

本申请涉及电池材料技术领域,尤其涉及一种复合材料及其制备方法。该复合材料包括氧化物固态电解质以及包覆在所述氧化物固态电解质表面的卤化锂包覆层。该卤化锂包覆层不仅可以增强氧化物固态电解质对空气的稳定性,防止氧化物固态电解质表面生成LiOH和Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>污染物,还能增强氧化物固态电解质对锂金属的润湿性,从而减小界面阻抗,同时还可以抑制锂离子在氧化物固态电解质内部沉积,阻止锂枝晶生长;因此,将该复合材料作为固态电解质用于锂离子电池可以延长电池循环寿命,具有很有的应用前景。



1. 一种复合材料,其特征在於,包括氧化物固态电解质以及包覆在所述氧化物固态电解质表面的卤化锂包覆层。

2. 如权利要求1所述的复合材料,其特征在於,所述卤化锂包覆层的厚度为10-100nm。

3. 如权利要求1所述的复合材料,其特征在於,所述氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片或氧化物固态电解质颗粒。

4. 如权利要求3所述的复合材料,其特征在於,当所述氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片时,所述氧化物固态电解质片的厚度为1-100 $\mu\text{m}$ ;

当所述氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质颗粒时,所述氧化物固态电解质颗粒粒径为0.01-50 $\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求1-4任一项所述的复合材料,其特征在於,所述氧化物固态电解质选自锂镧锆氧固态电解质、锂镧钛氧固态电解质、磷酸锆铝锂固态电解质和磷酸钛铝锂固态电解质中的任意一种;和/或,

所述卤化锂包覆层选自氟化锂包覆层、氯化锂包覆层和溴化锂包覆层中的任意一种。

6. 一种复合材料的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:

提供氧化物固态电解质;

将所述氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在所述氧化物固态电解质表面生成卤化锂包覆层,得到所述复合材料。

7. 如权利要求6所述的复合材料的制备方法,其特征在於,将所述氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在所述氧化物固态电解质表面生成卤化锂包覆层的步骤包括:将所述氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在0-50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下静置5-30min。

8. 如权利要求6所述的复合材料的制备方法,其特征在於,所述含有卤素离子的溶液为卤化铵溶液。

9. 如权利要求8所述的复合材料的制备方法,其特征在於,所述卤化铵溶液为氟化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为氟化锂包覆,或者所述卤化铵溶液为氯化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为氯化锂包覆,或者所述卤化铵溶液为溴化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为溴化锂包覆;和/或,

所述卤化铵溶液的质量浓度为0.5-1.5mg/ml。

10. 如权利要求6-9任一项所述的复合材料的制备方法,其特征在於,所述氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片或氧化物固态电解质颗粒;和/或,

所述氧化物固态电解质选自锂镧锆氧固态电解质、锂镧钛氧固态电解质、磷酸锆铝锂固态电解质和磷酸钛铝锂固态电解质中的任意一种。

## 复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本申请属于电池材料技术领域,尤其涉及一种复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 固态电池是下一代高安全储能方案的代表,其核心技术在于固态电解质的制备。目前,主流固态电解质可以分为3类:聚合物固态电解质、氧化物固态电解质和硫化物固态电解质。聚合物固态电解质室温离子导率低(约 $10^{-6}$ - $10^{-7}$ S/cm量级),而硫化物固态电解质对空气和水不稳定(易产生 $H_2S$ 剧毒气体),且价格昂贵。氧化物固态电解质室温离子导率适中(约 $10^{-4}$ S/cm量级),化学稳定性强,且造价低。

[0003] 氧化物固态电解质面临的难题主要是在制备或生成过程中容易形成表面污染物,如 $LiOH$ 、 $Li_2CO_3$ 等,这些组分对锂金属润湿差,会增大界面阻抗;此外,氧化物固态电解质有一定的电子导电能力, $Li^+$ 可以在其内部沉积,形成锂枝晶。目前,主要通过物理或者化学方法去除表面污染物,露出新鲜氧化物固态电解质表面,但这种方案无法保证后续过程中不再产生污染物,而且不能缓解锂枝晶在氧化物内部生长的问题。

[0004] 因此,现有技术有待改进。

### 发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种复合材料及其制备方法,旨在解决现有氧化物固态电解质表面易产生污染物,从而造成锂枝晶内部生长的技术问题。

[0006] 为实现上述申请目的,本申请采用的技术方案如下:

[0007] 第一方面,本申请提供一种复合材料,包括氧化物固态电解质以及包覆在所述氧化物固态电解质表面的卤化锂包覆层。

[0008] 本申请提供的复合材料中,氧化物固态电解质表面包覆有卤化锂包覆层,该卤化锂包覆层不仅可以增强氧化物固态电解质对空气的稳定性,从而防止氧化物固态电解质表面生成 $LiOH$ 、 $Li_2CO_3$ 等污染物,而且还能增强氧化物固态电解质对锂金属的润湿性,使被包覆的氧化物固态电解质与电极之间接触更加紧密,从而减小界面阻抗,同时该卤化锂包覆层的电子电导率很低,这样可以抑制锂离子在氧化物固态电解质内部沉积,阻止锂枝晶生长;因此,将该复合材料作为固态电解质用于锂离子电池可以延长电池循环寿命,具有很有的应用前景。

[0009] 在一些实施例中,所述卤化锂包覆层的厚度为10-100nm。

[0010] 在一些实施例中,所述氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片或氧化物固态电解质颗粒。

[0011] 在一些实施例中,当所述氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片时,所述氧化物固态电解质片的厚度为1-100 $\mu m$ ;

[0012] 当所述氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质颗粒时,所述氧化物固态电解质颗粒粒径为0.01-50 $\mu m$ 。

[0013] 在一些实施例中,所述氧化物固态电解质选自锂镧锆氧固态电解质、锂镧钛氧固态电解质、磷酸锆铝锂固态电解质和磷酸钛铝锂固态电解质中的任意一种;和/或,

[0014] 所述卤化锂包覆层选自氟化锂包覆层、氯化锂包覆层和溴化锂包覆层中的任意一种。

[0015] 第二方面,本申请提供一种复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0016] 提供氧化物固态电解质;

[0017] 将所述氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在所述氧化物固态电解质表面生成卤化锂包覆层,得到所述复合材料。

[0018] 氧化物固态电解质一般表面生成有LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等污染物,本申请提供的复合材料的制备方法,通过将氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中进行反应,这样氧化物固态电解质表面的LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等污染物与溶液中的卤素离子进行反应,从而在氧化物固态电解质表面生成对空气稳定的卤化锂包覆层,这样通过化学反应将污染物转化为卤化锂保护层,既能防止氧化物固态电解质表面再次生成污染物,而且还能增强氧化物固态电解质对锂金属的润湿性,同时能阻止锂枝晶生长;因此,该制备方法得到的复合材料作为固态电解质用于锂离子电池可以延长电池循环寿命,具有很有的应用前景。

[0019] 在一些实施例中,将所述氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在所述氧化物固态电解质表面生成卤化锂包覆层的步骤包括:将所述氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在0-50℃条件下静置5-30min。

[0020] 在一些实施例中,所述含有卤素离子的溶液为卤化铵溶液。

[0021] 在一些实施例中,所述卤化铵溶液为氟化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为氟化锂包覆,或者所述卤化铵溶液为氯化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为氯化锂包覆,或者所述卤化铵溶液为溴化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为溴化锂包覆;和/或,

[0022] 所述卤化铵溶液的质量浓度为0.5-1.5mg/ml。

[0023] 在一些实施例中,所述氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片或氧化物固态电解质颗粒;和/或,

[0024] 所述氧化物固态电解质选自锂镧锆氧固态电解质、锂镧钛氧固态电解质、磷酸锆铝锂固态电解质和磷酸钛铝锂固态电解质中的任意一种。

## 附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有技术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申请的一些实施例,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他的附图。

[0026] 图1是本申请实施例提供的复合材料的制备方法的流程示意图;

[0027] 图2是本申请实施例提供的包覆有卤化锂包覆层的氧化物固态电解质与未包覆的氧化物固态电解质对Li金属润湿情况的对比图;

[0028] 图3是本申请实施例提供的包覆有卤化锂包覆层的氧化物固态电解质与未包覆的氧化物固态电解质的电化学阻抗谱对比图;

[0029] 图4是本申请实施例提供的包覆有卤化锂包覆层的氧化物固态电解质与未包覆的

氧化物固态电解质分别制成对称电池的瞬态电流响应对比图。

### 具体实施方式

[0030] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0031] 本申请中,术语“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B的情况。其中A,B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0032] 本申请实施例第一方面提供一种复合材料,包括氧化物固态电解质以及包覆在所述氧化物固态电解质表面的卤化锂包覆层。

[0033] 本申请提供的复合材料中,氧化物固态电解质表面包覆有卤化锂包覆层,该卤化锂包覆层不仅可以增强氧化物固态电解质对空气的稳定性,从而防止氧化物固态电解质表面生成LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等污染物,而且还能增强氧化物固态电解质对锂金属的润湿性,使被包覆的氧化物固态电解质与电极之间接触更加紧密,从而减小界面阻抗,同时该卤化锂包覆层的电子电导率很低,这样可以抑制锂离子在氧化物固态电解质内部沉积,阻止锂枝晶生长;因此,将该复合材料作为固态电解质用于锂离子电池可以延长电池循环寿命,具有很有的应用前景。

[0034] 在一些实施例中,该氧化物固态电解质选自锂镧锆氧(LLZO)固态电解质、锂镧钛氧(LLTO)固态电解质、磷酸锆铝锂(LAGP)固态电解质和磷酸钛铝锂(LATP)固态电解质中的任意一种;其中,优选LLZO固态电解质,一般LLZO表面更容易生成LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>污染物,因此卤化锂包覆层对LLZO改善的效果最明显。

[0035] 在一些实施例中,氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片或氧化物固态电解质颗粒。即该卤化锂包覆层既可以包覆在氧化物固态电解质片表面,形成包覆层状的复合材料片,也可以包覆在氧化物固态电解质颗粒表面,形成核壳结构的复合材料颗粒。进一步地,当氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片时,该氧化物固态电解质片的厚度为1-100μm;氧化物固态电解质片越薄其阻抗越低,结合实际工业生产能力,优选工业化生成固态电解质厚度20-50μm,更优选35μm左右;当氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质颗粒时,该氧化物固态电解质颗粒粒径为0.01-50μm,氧化物固态电解质颗粒粒径尺寸越小,可以得到更高的压实密度,离子导率更高,结合实际工业生产成本,优选商品化的颗粒尺寸1-30μm。在一些实施例中,所述卤化锂包覆层的厚度为10-100nm,如果厚度太低保护层效果不理想,厚度太高,则界面阻抗会增大,因此上述厚度范围内的卤化锂包覆层所起到的保护和界面阻抗性的综合效果最佳。

[0036] 在一些实施例中,卤化锂包覆层选自氟化锂包覆层、氯化锂包覆层和溴化锂包覆层中的任意一种。上述种类的卤化锂包覆层均可以增强氧化物固态电解质的稳定性,增强氧化物固态电解质对锂金属的润湿性,以及锂枝晶生长;其中,氟化锂包覆层的效果最佳。

[0037] 本申请实施例第二方面提供一种复合材料的制备方法,如图1所示,该制备方法包括如下步骤:

[0038] S01:提供氧化物固态电解质;

[0039] S02:将所述氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在所述氧化物固态电解质表面生成卤化锂包覆层,得到所述复合材料。

[0040] 本申请提供的复合材料的制备方法,得到的复合材料包括氧化物固态电解质和包覆在该氧化物固态电解质表面的卤化锂包覆层。因氧化物固态电解质在制备或生产过程中会在表面形成污染物,如LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等,而本申请提供的制备方法,通过将制成的氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中进行反应,这样氧化物固态电解质表面的LiOH、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等污染物与溶液中的卤素离子进行反应,从而在氧化物固态电解质表面生成对空气稳定的卤化锂包覆层,这样通过化学反应将污染物转化为卤化锂保护层,既能防止氧化物固态电解质表面再次生成污染物,而且还能增强氧化物固态电解质对锂金属的润湿性,同时能阻止锂枝晶生长;因此,该制备方法得到的复合材料作为固态电解质用于锂离子电池可以延长电池循环寿命,具有很有的应用前景。

[0041] 在一些实施例中,步骤S01提供的氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片或氧化物固态电解质颗粒;进一步地,当氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质片时,该氧化物固态电解质片的厚度为1-100 $\mu\text{m}$ ;当氧化物固态电解质选自氧化物固态电解质颗粒时,该氧化物固态电解质颗粒粒径为0.01-50 $\mu\text{m}$ 。更进一步地,氧化物固态电解质选自锂镧锆氧固态电解质、锂镧钛氧固态电解质、磷酸锆铝锂固态电解质和磷酸钛铝锂固态电解质中的任意一种。

[0042] 在一些实施例中,将氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在氧化物固态电解质表面生成卤化锂包覆层的步骤包括:将该氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中,在0-50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下静置5-30min,该条件下可以充分反应生成卤化锂包覆层。

[0043] 在一些实施例中,该含有卤素离子的溶液为卤化铵溶液。具体地,所述卤化铵溶液为氟化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为氟化锂包覆,或者所述卤化铵溶液为氯化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为氯化锂包覆,或者所述卤化铵溶液为溴化铵溶液,生成的所述卤化锂包覆层为溴化锂包覆。

[0044] 进一步地,所述卤化铵溶液的质量浓度为0.5-1.5mg/ml。具体地,溶剂可以选自二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)等。

[0045] 在一些实施例中,在氧化物固态电解质表面生成卤化锂包覆层,得到该复合材料后,还可以进一步干燥处理。具体地,可以将该氧化物固态电解质置于含有卤素离子的溶液中静置处理,反应生成卤化锂包覆层后取出,在150-200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥5-15min。

[0046] 本申请实施例中,可以采用传统固相法分别制备锂镧锆氧粉末(参考文献: Garnet-Type Solid-State Electrolytes:Materials,Interfaces,and Batteries; doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00427),锂镧钛氧粉末(参考文献:A review on structural characteristics,lithium ion diffusion behavior and temperature dependence of conductivity in perovskite-type solid electrolyte  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ; 10.1142/S179360471730002X),以及磷酸锆铝锂粉末(参考文献:Synthesis and Properties of NASICON-type LTP and LAGP Solid Electrolytes;dx.doi.org/10.1002/cssc.201900725)

[0047] 本申请一具体实施例中,采用传统固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,热压成薄片并在空气中静置备用。将 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶入二甲基亚砜(DMSO)形成溶液,将LLZO薄片浸入 $\text{NH}_4\text{F}$ /DMSO

溶液中静置处理,使 $\text{NH}_4\text{F}$ 与 $\text{LiOH}$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等污染物进行反应,生成 $\text{LiF}$ 保护层,取出在加热环境下干燥得到复合材料。 $\text{LiF}$ 层在空气中稳定,可以防止LLZO表面再次形成污染物,而且增强对Li金属的润湿,减小界面阻抗; $\text{LiF}$ 的电子电导率低,可以抑制Li枝晶向LLZO内部生长,抑制Li枝晶生长。

[0048] 本申请提供的复合材料或本申请提供的制备方法得到的复合材料作为固态电解质用于制备全固态动力电池,这样可以延长电池循环寿命。

[0049] 下面结合具体实施例进行说明。

[0050] 实施例1

[0051] 采用固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,1250℃热压成薄片备用。将5mg  $\text{NH}_4\text{F}$ 溶入6mL二甲基亚砜(DMSO),搅拌24小时得到 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液,将LLZO薄片浸入 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中,20℃静置15min后取出,然后在180℃下干燥10分钟,得到复合材料。

[0052] 实施例2

[0053] 采用固相法制备锂镧钛氧(LLTO)粉末,1250℃热压成薄片备用。将5mg  $\text{NH}_4\text{F}$ 溶入6mL二甲基亚砜(DMSO),搅拌24小时得到 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液,将LLTO薄片浸入 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中,15℃静置15min后取出,然后在180℃下干燥10分钟,得到复合材料。

[0054] 实施例3

[0055] 采用固相法制备磷酸锆铝锂(LAGP)粉末,1250℃热压成薄片备用。将5mg  $\text{NH}_4\text{F}$ 溶入6mL二甲基亚砜(DMSO),搅拌24小时得到 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液,将LAGP薄片浸入 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中,25℃静置15min后取出,然后在180℃下干燥10分钟,得到复合材料。

[0056] 实施例4

[0057] 采用固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,1250℃热压成薄片备用。将5mg  $\text{NH}_4\text{F}$ 溶入6mL二甲基亚砜(DMSO),搅拌24小时得到 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液,将LLZO薄片浸入 $\text{NH}_4\text{F}$ 溶液中搅拌,50℃静置15min后固液分离取出,然后在180℃下干燥10分钟,得到复合材料。

[0058] 实施例5

[0059] 采用固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,1250℃热压成薄片备用。将5mg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶入6mL二甲基亚砜(DMSO),搅拌24小时得到 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液,将LLZO薄片浸入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中,5℃静置15min后取出,然后在180℃下干燥10分钟,得到复合材料。

[0060] 实施例6

[0061] 采用固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,1250℃热压成薄片备用。将1mg  $\text{NH}_4\text{Br}$ 溶入6mL二甲基亚砜(DMSO),搅拌24小时得到 $\text{NH}_4\text{Br}$ 溶液,将LLZO薄片浸入 $\text{NH}_4\text{Br}$ 溶液中,25℃静置15min后取出,然后在180℃下干燥10分钟,得到复合材料。

[0062] 实施例7

[0063] 采用固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,1250℃热压成薄片备用。将10mg  $\text{NH}_4\text{Br}$ 溶入6mL二甲基亚砜(DMSO),搅拌24小时得到 $\text{NH}_4\text{Br}$ 溶液,将LLZO薄片浸入 $\text{NH}_4\text{Br}$ 溶液中,25℃静置15min后取出,然后在180℃下干燥10分钟,得到复合材料。

[0064] 对比例1

[0065] 固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,1250℃热压成薄片。

[0066] 对比例2

[0067] 固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,1250℃热压成薄片;全程在手套箱中进行,依

次使用400#、800#、1500#、300#砂纸,处理LLZO薄片表面,随后用酒精清洗、烘干,备用。

[0068] 对比例3

[0069] 固相法制备锂镧锆氧(LLZO)粉末,1250℃热压成薄片。全程在在手套箱中进行,使用20wt.%HCl浸泡LLZO薄片10分钟,随后用酒精清洗、烘干备用。

[0070] 对比例4

[0071] 固相法制备锂镧钛氧(LLTO)粉末,1250℃热压成薄片。

[0072] 对比例5

[0073] 固相法制备锂镧钛氧(LLTO)粉末,1250℃热压成薄片;全程在在手套箱中进行,依次使用400#、800#、1500#、300#砂纸,处理LLTO薄片表面,随后用酒精清洗、烘干,备用。

[0074] 对比例6

[0075] 固相法制备锂镧钛氧(LLTO)粉末,1250℃热压成薄片。全程在在手套箱中进行,使用20wt.%HCl浸泡LLTO薄片10分钟,随后用酒精清洗、烘干备用。

[0076] 对比例7

[0077] 固相法制备磷酸锆铝锂(LAGP)粉末,1250℃热压成薄片。

[0078] 对比例8

[0079] 固相法制备磷酸锆铝锂(LAGP)粉末,1250℃热压成薄片;全程在在手套箱中进行,依次使用400#、800#、1500#、300#砂纸,处理LAGP薄片表面,随后用酒精清洗、烘干,备用。

[0080] 对比例9

[0081] 固相法制备磷酸锆铝锂(LAGP)粉末,1250℃热压成薄片。全程在在手套箱中进行,使用20wt.%HCl浸泡LAGP薄片10分钟,随后用酒精清洗、烘干备用。

[0082] 性能测试

[0083] 图2是对比例1未经处理的LLZO(图2a)与实施例1表面包覆LiF包覆层的LLZO(图2b)对锂金属润湿情况的示意图。未经处理的LLZO表面具有污染物,如LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等,对锂金属润湿差,接触角大,而实施例1的LLZO表面具有LiF层,对锂金属润湿好。因此,本申请实施例能够增强LLZO对锂金属负极的润湿性,使固态电解质与电极之间的接触更加紧密,减小界面阻抗。

[0084] 图3是对比例1未经处理的LLZO与实施例1表面包覆LiF包覆层的LLZO的电化学阻抗谱(图3a)及在实施例1表面包覆LiF包覆层的LLZO在空气中静置后的电化学阻抗谱(图3b)。从图可以看出,实施例1表面包覆LiF包覆层的LLZO与Li金属电极界面阻抗更小,其原因在于LiF取代了LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等污染物,改善了LLZO对Li金属的润湿;此外,实施例1表面包覆LiF包覆层的LLZO在空气中静置后,其阻抗并未明显增加,说明LiF保护层起到了增强LLZO对空气稳定性的作用。

[0085] 图4位对比例1未经处理的LLZO与实施例1表面包覆LiF包覆层的LLZO分别与不可逆不锈钢电极构成对称电池的瞬态电流响应对比图。从图可以看出,施加电流瞬间,由上述两种LLZO组成的对称电池电流瞬间增大;随后,对比例1的电流缓慢下降,表明其具有一定的电子电导率,而实施例1的相应电流瞬间降至零,说明形成的LiF包覆层具有极低的电子电导率,这对于抑制锂离子在LLZO内部沉积、形成锂枝晶有重要作用。

[0086] 本申请为了更方便地进行阻抗测试,可将上述实施例1-7和对比例1-9的固态电解质热压成3mm薄片行阻抗测试(实际组装成全电池时,该固态电解质片的厚度优选为20-50μ

m)。测试步骤包括：将电解质薄片清洗干燥后，两侧涂满银浆，80℃干燥10min，随后用高频电化学阻抗测试仪进行阻抗测试，频率范围为10MHz-0.1Hz。读取内阻和界面阻抗数据后，将电解质薄片置于空气中50h，重复上述阻抗测试，记录界面阻抗数据，结果如表1所示。

[0087] 表1

[0088]

	体相内阻 ( $\Omega$ )	初始界面阻抗 ( $\Omega$ )	静置后界面阻抗 ( $\Omega$ )
实施例1	64	121	125
实施例2	63	136	139
实施例3	61	134	140
实施例4	70	129	130
实施例5	58	123	139
实施例6	56	122	140
对比例7	67	131	131
对比例1	71	151	150
对比例2	54	123	155
对比例3	55	121	153
对比例4	69	157	158
对比例5	60	122	156
对比例6	59	123	155
对比例7	69	158	158
对比例8	61	127	155
对比例9	61	125	158

[0089] 由表1是数据可知：F, Br, Cl的铵盐对LLZO, LLTO, LAGP均有很好的包覆效果，能够去除表面杂质，减小界面阻抗，并在空气中稳定；其中 $\text{NH}_4\text{F}$ 对LLZO效果最突出，而且静置反应温度越高，保护层越厚，内阻增加，但隔绝空气、避免二次污染能力更强。

[0090] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

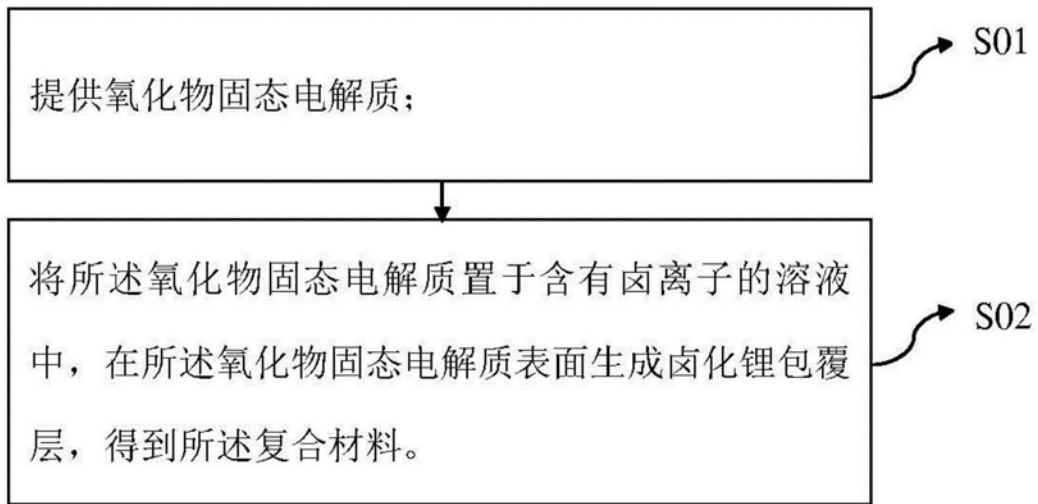


图1

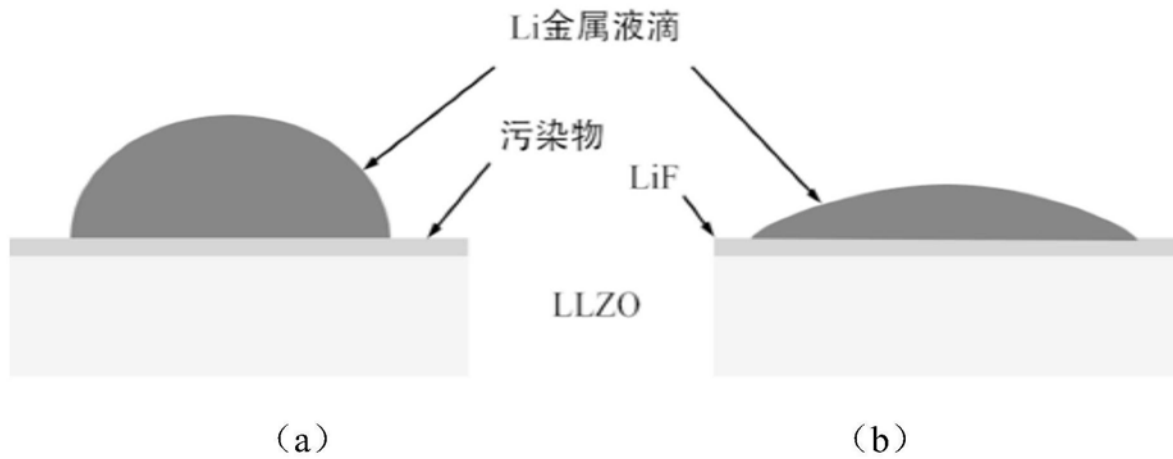


图2

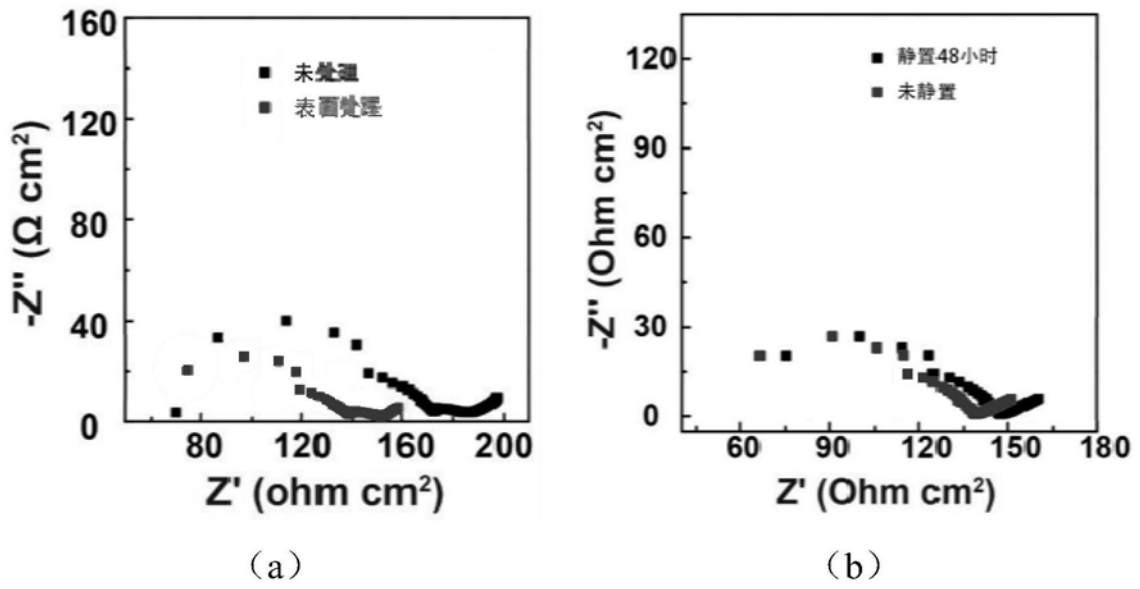


图3

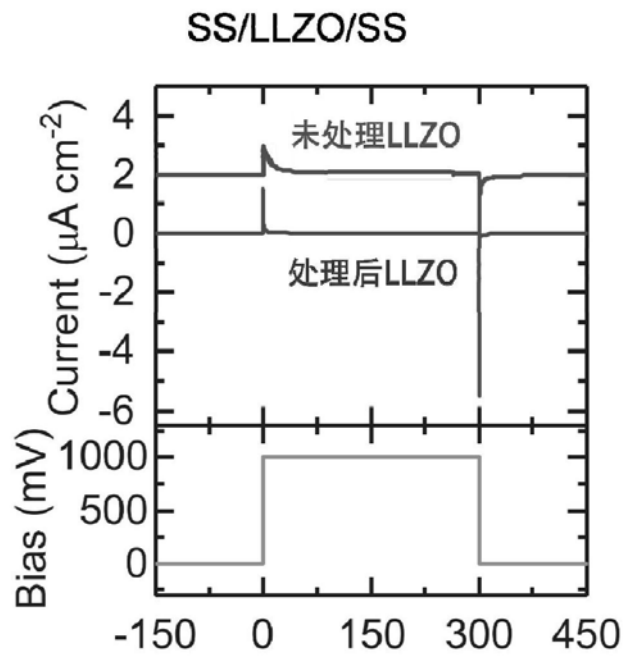


图4