



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109075388 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201680068385.2

(22)申请日 2016.11.04

(30)优先权数据

62/259,449 2015.11.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/060503 2016.11.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/091341 EN 2017.06.01

(71)申请人 锡安能量公司

地址 美国亚利桑那州

申请人 巴斯夫欧洲公司

(72)发明人 杜辉 T·E·凯利

C·斯考尔迪里斯-凯利

H·施奈德 K·莱特纳

J·库利施 M·萨方特-森佩雷

J·特尔马特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.

H01M 10/0562(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

H01M 4/13(2006.01)

权利要求书4页 说明书26页 附图8页

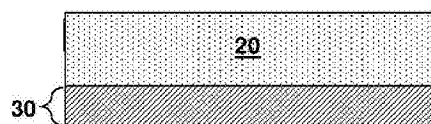
(54)发明名称

离子传导化合物及其相关用途

(57)摘要

本发明提供涉及离子传导化合物的制品、组合和方法。所述离子传导化合物可以被引入电化学电池(例如锂-硫化学电池、锂离子电化学电池,基于嵌入式阴极的电化学电池),作为例如用于电极的保护层、固体电解质层和/或在电化学电池内的任何其它合适组分。在某些实施方案中,提供包括含有所述离子传导化合物的层的电极结构和/或用于制造这些电极结构的方法。

10 →



1. 一种用于电化学电池中的制品,其包含式(I)化合物:



其中:

M选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合;

x是8-16,

y是0.1-6,

w是0.1-15,和

z是0.1-3。

2. 根据权利要求1的制品,其包含含有式(I)化合物的层。

3. 根据权利要求1的制品,其包含沉积在层上的式(I)化合物。

4. 根据前述权利要求中任一项的制品,其中x是10或更大。

5. 根据前述权利要求中任一项的制品,其中x是10-14。

6. 根据前述权利要求中任一项的制品,其中y是1。

7. 根据前述权利要求中任一项的制品,其中z是1。

8. 根据前述权利要求中任一项的制品,其中M选自硅,锡,锗,锌,铁,钴,铝,及其组合。

9. 根据前述权利要求中任一项的制品,其中式(I)化合物具有立方结构。

10. 根据前述权利要求中任一项的制品,其包含含有式(I)化合物的多个粒子。

11. 根据前述权利要求中任一项的制品,其包含层,所述层包含含有式(I)化合物的多个粒子。

12. 根据权利要求10-11中任一项的制品,其中多个粒子具有大于或等于10nm且小于或等于100微米的平均最大截面尺寸。

13. 根据权利要求10-12中任一项的制品,其中多个粒子具有大于或等于 10^{-4}S/cm 的平均离子传导率。

14. 根据权利要求2的制品,其中含有式(I)化合物的层与电极直接接触。

15. 根据权利要求2的制品,其中含有式(I)化合物的层是分隔器。

16. 根据权利要求15的制品,其中含有式(I)化合物的层具有大于或等于1微米且小于或等于50微米的平均厚度。

17. 根据权利要求2的制品,其中含有式(I)化合物的层是保护层。

18. 根据权利要求17的制品,其中含有式(I)化合物的层具有大于或等于1纳米且小于或等于10微米的平均厚度。

19. 根据权利要求2的制品,其中含有式(I)化合物的层是固体电解质层。

20. 根据权利要求19的制品,其中含有式(I)化合物的层具有大于或等于50nm且小于或等于25微米的平均厚度。

21. 根据权利要求2的制品,其中含有式(I)化合物的层是锂嵌入式电极。

22. 根据权利要求21的制品,其中含有式(I)化合物的层具有大于或等于 10^{-4}S/cm 的平均离子传导率。

23. 根据权利要求2的制品,其中含有式(I)化合物的层的至少一部分是结晶的。

24. 根据权利要求2的制品,其中含有式(I)化合物的层是大于或等于50重量%且小于

或等于99重量%结晶的。

25. 根据权利要求2的制品,其中层中所含的式(I)化合物的结晶比例是50-100重量%,基于层中所含的式(I)化合物的总重量计。

26. 根据权利要求2的制品,其中含有式(I)化合物的层是无定形的。

27. 根据权利要求1的制品,其中式(I)化合物是结晶的。

28. 根据权利要求1的制品,其中式(I)化合物是无定形的。

29. 一种电化学电池,其包含根据前述权利要求中任一项的制品。

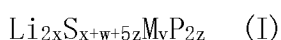
30. 根据权利要求29的电化学电池,其还包含液体电解质。

31. 根据权利要求29-30中任一项的电化学电池,其包含含有锂或硅的阳极。

32. 根据权利要求29-31中任一项的电化学电池,其包含含有硫的阴极。

33. 根据权利要求29-32中任一项的电化学电池,其包含含有锂嵌入物质的阴极。

34. 式(I)化合物:



其中:

M选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合;

x是8-16,

y是0.1-6,

w是0.1-15,和

z是0.1-3。

35. 根据权利要求34的化合物,其中x是10或更大。

36. 根据权利要求34或35的化合物,其中x是10-14。

37. 根据权利要求34-36中任一项的化合物,其中y是1。

38. 根据权利要求34-37中任一项的化合物,其中z是1。

39. 根据权利要求34-38中任一项的化合物,其中M选自硅,锡,锗,锌,铁,钴,铝,及其组合。

40. 根据权利要求39的化合物,其中M是硅。

41. 根据权利要求34-40中任一项的化合物,其中化合物具有立方结构。

42. 一种形成多个粒子的方法,包括:

将含有元素Li、S、P和M原子的前体的混合物在400-900°C的温度下加热3-24小时;

冷却此混合物;和

形成含有式(I)化合物的多个粒子:



其中:

M选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合;

x是8-16,

y是0.1-6,

w是0.1-15,和

z是0.1-3。

43. 根据权利要求42的形成多个粒子的方法, 其中:

此混合物含有 $x\text{Li}_2\text{S}$ 、 $y\text{MS}_a$ 和/或 $z\text{PbS}_c$,

其中:

a是0-8;

b是0-2; 和

c是0-8, 以使 $b+c$ 是1或更大。

44. 一种形成用于电化学电池中的制品的方法, 包括:

在层上沉积含有式 (I) 化合物的多个粒子:



其中:

M选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子, 及其组合;

x是8-16,

y是0.1-6,

w是0.1-15, 和

z是0.1-3。

45. 根据权利要求42-44中任一项的方法, 其中x是10或更大。

46. 根据权利要求42-45中任一项的方法, 其中x是大于或等于10且小于或等于14。

47. 根据权利要求42-46中任一项的方法, 其中y是1。

48. 根据权利要求42-47中任一项的方法, 其中z是1。

49. 根据权利要求42-48中任一项的方法, 其中M选自硅, 锡, 锗, 锌, 铁, 铅, 铝, 及其组合。

50. 根据权利要求42-49中任一项的方法, 其中式 (I) 化合物具有立方结构。

51. 根据权利要求42-50中任一项的方法, 其中多个粒子具有大于或等于10nm且小于或等于100微米的平均最大截面尺寸。

52. 根据权利要求42-51中任一项的方法, 其中多个粒子具有大于或等于 10^{-4}S/cm 的平均离子传导率。

53. 根据权利要求42或43的方法, 其中在加热之前, 将混合物通过球磨研磨进行混合。

54. 根据权利要求42或43的方法, 其中混合物的加热操作是在0.1-0.3MPa的压力下进行。

55. 根据权利要求44的方法, 其中在层上沉积含有式 (I) 化合物的多个粒子的操作包括气溶胶沉积。

56. 根据权利要求44的方法, 其中在层上沉积式 (I) 化合物的操作包括真空沉积。

57. 根据权利要求44的方法, 其中用于沉积粒子的层是电极。

58. 根据权利要求44的方法, 其中用于沉积粒子的层是锂金属层。

59. 根据权利要求44的方法, 其中用于沉积粒子的层是保护层或分隔器。

60. 根据权利要求1-28中任一项的制品, 其中w等于y、1.5y或2y。

61. 根据权利要求34-41中任一项的化合物, 其中w等于y、1.5y或2y。

62. 根据权利要求42-59中任一项的方法, 其中 w 等于 y 、 $1.5y$ 或 $2y$ 。

离子传导化合物及其相关用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2015年11月24日递交的US临时申请No.62/259,449的优先权,将此申请的全部内容引入本文以供参考。

[0003] 领域

[0004] 本发明提供包含离子传导化合物的制品、组合物和方法。在一些实施方案中,离子传导化合物可以用于电化学电池中。

[0005] 背景

[0006] 含有锂化合物的电化学电池和包含这种电池的电池组是用于储存能量的现代装置。它们在电容和寿命方面优于某些传统二次电池,并在许多情况下可以避免使用毒性材料例如铅。但是,与传统的基于铅的二次电池相比,还有许多尚未解决的技术问题。

[0007] 已经研究了基于包含锂化金属氧化物例如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 的阴极的二次电池。但是,一些这种电池在电容方面受到限制。因此,已经试图改进电极材料。特别有前途的是所谓的锂硫电池。在这种电池中,锂将被氧化并转化成硫化锂,例如 $\text{Li}_2\text{S}_{8-a}$,其中a是0-7的数值。在再充电期间,锂和硫将再生。这种二次电池具有高电容的优点。

[0008] 已经知道具有不同组成和性质的硫化物材料是锂离子的导体(例如 $\text{Li}_2\text{S}_x/\text{P}_2\text{S}_5$ 玻璃,衍生自 $\text{Li}_2\text{S}_x/\text{P}_2\text{S}_5$ 的玻璃陶瓷, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$,硫代-LISICON,含氧硫化物玻璃)。但是,这些材料可能存在的问题是例如对于液体有机电解质溶液的稳定性低,对于金属锂或高电压阴极材料的稳定性不足,对于湿分和/或空气的极度敏感性,和/或固有的低离子传导率。

[0009] 因此,仍然需要改进的对于锂离子的离子传导化合物。

[0010] 概述

[0011] 本文提供涉及离子传导化合物的制品、组合物和方法。在一些实施方案中,离子传导化合物可以用于电化学电池中。

[0012] 在一些情况下,本发明的主题涉及嵌入式产品,对于具体问题的其它解决方案,和/或一种或多种体系和/或制品的多种不同用途。

[0013] 在一个方面中提供化合物。在一些实施方案中,此化合物具有式(I)所示的组成:

[0014] $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ (I)

[0015] 其中M选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合;x是8-16,y是0.1-6,w是0.1-15,并且z是0.1-3。

[0016] 在涉及上文和这里所述的化合物的某些实施方案中,式(I)化合物是结晶的。在涉及上文和这里所述的化合物的某些实施方案中,式(I)化合物是无定形的。

[0017] 在另一方面中提供用于电化学电池中的制品。在一些实施方案中,此制品包含式(I)化合物:

[0018] $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ (I)

[0019] 其中M是选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合;x是8-16,y是0.1-6,w是0.1-15,并且z是0.1-3。在涉及上文和这里所述的制品的某些实施方案中,此制品包含含有式(I)化合物的层。在涉及上文

和这里所述的制品的某些实施方案中,所述制品包含沉积在层上的式(I)化合物。

[0020] 在另一方面中提供方法。在一些实施方案中,所述方法包括将含有元素Li、S、P和M原子的前体的混合物在400-900℃的温度下加热3-24小时;冷却此混合物;和形成含有式(I)化合物的多个粒子:

[0021] $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ (I)

[0022] 其中M选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合;x是8-16,y是0.1-6,w是0.1-15,并且z是0.1-3。在某些实施方案中,混合物包含 $x\text{Li}_2\text{S}$ 、 $y\text{MS}_a$ 和/或 $z\text{P}_b\text{S}_c$,其中a是0-8,b是0-2,并且c是0-8,以使b+c是1或更大。

[0023] 在一些实施方案中,所述方法包括在层上沉积含有式(I)化合物的多个粒子:

[0024] $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ (I)

[0025] 其中M选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合;x是8-16,y是0.1-6,w是0.1-15,并且z是0.1-3。

[0026] 在涉及上文和这里所述的方法的某些实施方案中,在加热之前,将混合物通过球磨研磨进行混合。在涉及上文和这里所述的方法的某些实施方案中,加热混合物的操作是在0.1-0.3MPa的压力下进行。在涉及上文和这里所述的方法的某些实施方案中,在层上沉积含有式(I)化合物的多个粒子的操作包括气溶胶沉积或真空沉积。在涉及上文和这里所述的方法的某些实施方案中,用于沉积粒子的层是电极、锂金属层、保护层或分隔器。

[0027] 在涉及上文和这里所述的化合物、制品和/或方法的某些实施方案中,x是10或更大。

[0028] 在涉及上文和这里所述的化合物、制品和/或方法的某些实施方案中,y是1。

[0029] 在涉及上文和这里所述的化合物、制品和/或方法的某些实施方案中,w等于y、1.5y或2y。

[0030] 在涉及上文和这里所述的化合物、制品和/或方法的某些实施方案中,z是1。

[0031] 在涉及上文和这里所述的化合物、制品和/或方法的某些实施方案中,M是选自硅,锡,锗,锌,铁,锆,铝,及其组合。

[0032] 在涉及上文和这里所述的化合物、制品和/或方法的某些实施方案中,式(I)化合物具有立方结构。

[0033] 在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,所述制品或方法包含含有式(I)化合物的多个粒子。在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,所述制品或方法包含层,所述层包含含有式(I)化合物的多个粒子。在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,多个粒子具有大于或等于10nm且小于或等于100微米的平均最大截面尺寸。在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,多个粒子具有大于或等于 10^{-4}S/cm 的平均离子传导率。

[0034] 在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层与电极直接接触。

[0035] 在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层是分隔器。在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层具有大于或等于1微米且小于或等于50微米的平均厚度。

[0036] 在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层是保护层。在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层具有大于或等于1纳米且小于或等于10微米的平均厚度。

[0037] 在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层是固体电解质层。在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层具有大于或等于50nm且小于或等于25微米的平均厚度。

[0038] 在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层是锂嵌入式电极。在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层具有大于或等于 10^{-4} S/cm的平均离子传导率。

[0039] 在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层的至少一部分是结晶的。在涉及上文和这里所述的制品和/或方法的某些实施方案中,含有式(I)化合物的层是无定形的。

[0040] 在另一个方面中,提供电化学电池。在一些实施方案中,电化学电池包含如上文和这里所述的制品。在涉及上文和这里所述电化学电池的某些实施方案中,电化学电池包含液体电解质,含有锂或硅的阳极,和/或含有硫或锂嵌入物质的阴极。

[0041] 本发明的其它优点和新特征将从以下关于本发明各种非限制性实施方案的详细描述以及参考附图显现出来。在本发明说明书与所引用的文献存在矛盾和/或不一致内容的情况下,以本发明说明书为准。如果引用的两个或更多个文献包含彼此矛盾和/或不一致的内容,则以具有最近有效日期的文献为准。

[0042] 附图简述

[0043] 下面将参考附图描述本发明的非限制性实施方案,这些附图是示意性的,并不是按照比例绘制的。在附图中,每个相同或相似的组分通常由一个数字表示。为了清楚起见,在每个图中没有标注每个组分,而且这里显示的每个本发明实施方案的每个组分也不是对于本领域技术人员理解本发明而言必须的。在附图中:

[0044] 图1A-1E是根据一些实施方案引入离子传导化合物的制品的示意图;

[0045] 图2是根据一些实施方案具有式 $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+7}\text{SiP}_2$ 的化合物的传导率(单位是S/cm)随着x变化的图;

[0046] 图3是根据一组实施方案 $\text{Li}_{10}\text{Si}_{12}\text{SiP}_2$ 和 $\text{Li}_{20}\text{Si}_{17}\text{SiP}_2$ 的XRD谱图;

[0047] 图4是根据一组实施方案 $\text{Li}_{10}\text{Si}_{12}\text{SiP}_2$ 和 $\text{Li}_{24}\text{Si}_{19}\text{SiP}_2$ 的XRD谱图;和

[0048] 图5是根据一组实施方案 $\text{Li}_{20}\text{Si}_{17}\text{SiP}_2$ 在暴露于电解质之前和之后的XRD谱图。

[0049] 图6是根据一组实施方案 $\text{Li}_{22}\text{SiP}_2\text{Si}_{18}$ 在暴露于电解质之前和之后的XRD谱图。

[0050] 图7是根据一组实施方案 $\text{Li}_{18}\text{P}_3\text{Si}_{15}\text{Br}_3$ 在暴露于电解质之前和之后的XRD谱图。

[0051] 详细说明

[0052] 本文提供涉及离子传导化合物的制品、组合物和方法。在一些实施方案中,离子传导化合物可以用于电化学电池中。所述离子传导化合物可以被引入电化学电池(例如锂-硫电化学电池,锂离子电池,基于嵌入式阴极的电化学电池)中,例如作为用于电极的保护层,固体电解质层,和/或在电化学电池内的任何其它合适组分。在某些实施方案中,提供包含含有本发明所述离子传导化合物的层的电极结构和/或用于制造这种电极结构的方法。

[0053] 与某些现有技术中的用于电化学电池的离子传导化合物相比,将本发明离子传导化合物引入电化学电池中例如能提高电极(例如锂电极)在电化学电池中的稳定性,提高离子传导率,和/或可以促进制造(例如形成薄层)。在一些实施方案中,将本发明离子传导化合物引入电化学电池中能防止或减少在电解质组分(例如聚硫化物)与阳极的电活性材料(例如含锂的阳极,例如金属锂)之间的化学反应。

[0054] 含有如下文详述的离子传导化合物的层可以在一些情况下选择性地传导锂离子,而不是阴离子,并且可以对于电解质(例如液体电解质)起到阻隔作用(例如保护结构)。例如与某些现有技术的保护层相比,在保护层中(例如在包含液体电解质的电化学电池中)使用本发明离子传导化合物能提供多个优点,包括减少在电化学电池充电/放电期间的锂(例如锂金属)的消耗。保护层可以用于显著抑制电极(例如阳极、阴极)与电解质和/或在电解质中存在的特定物质之间的直接接触。在一些实施方案中,与某些现有技术的固体电解质相比,在固体电解质层中(例如在固态电化学电池中)使用本发明离子传导化合物能提供多个优点,包括提高的离子传导率和/或提高的化学稳定性。

[0055] 本发明离子传导化合物可以被引入电化学电池中,包括一次电池或二次电池,其可以多次充电和放电。在某些实施方案中,所述制品、组合物和方法可以与包含液体电解质的电池组合使用。但是,在其它实施方案中,所述制品、组合物和方法可以与固态电池组合使用。

[0056] 在一些实施方案中,本文所述的材料、体系和方法可以与锂电池(例如锂-硫电池)组合使用。但是,应当理解的是,虽然这里的许多详细描述涉及锂-硫电池,但是所述离子传导化合物和含有离子传导化合物的层可以适用于基于锂的其它电池,包括基于碱金属的其它电池。

[0057] 本文所述的电化学电池可以用于各种应用中,例如制造或操作车辆、计算机、个人数据辅助处理、移动电话、手表、摄像机、数字照相机、温度计、计算器、移动式BIOS、通讯设备或遥控车锁。

[0058] 在一些实施方案中,离子传导化合物具有式(I)所示的组成:

[0059] $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ (I)

[0060] 其中x是8-16,y是0.1-6,w是0.1-15,z是0.1-3,并且M选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合。

[0061] 在一些实施方案中,离子传导化合物具有式(I)所示的组成,并且x是8-16,8-12,10-12,10-14或12-16。在一些实施方案中,x是8或更大,8.5或更大,9或更大,9.5或更大,10或更大,10.5或更大,11或更大,11.5或更大,12或更大,12.5或更大,13或更大,13.5或更大,14或更大,14.5或更大,15或更大,或15.5或更大。在某些实施方案中,x是小于或等于16,小于或等于15.5,小于或等于15,小于或等于14.5,小于或等于14,小于或等于13.5,小于或等于13,小于或等于12.5,小于或等于12,小于或等于11.5,小于或等于11,小于或等于10.5,小于或等于10,小于或等于9.5,或者小于或等于9。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于8且小于或等于16,大于或等于10且小于或等于12)。其它范围也是可能的。在一些实施方案中,x是10。在某些实施方案中,x是12。

[0062] 在某些实施方案中,离子传导化合物具有式(I)所示的组成,并且y是0.1-6,0.1-1,0.1-3,0.1-4.5,0.1-6,0.8-2,1-4,2-4.5,3-6或1-6。例如在一些实施方案中,y是1。在一

些实施方案中, y 是大于或等于 0.1, 大于或等于 0.2, 大于或等于 0.4, 大于或等于 0.5, 大于或等于 0.6, 大于或等于 0.8, 大于或等于 1, 大于或等于 1.2, 大于或等于 1.4, 大于或等于 1.5, 大于或等于 1.6, 大于或等于 1.8, 大于或等于 2.0, 大于或等于 2.2, 大于或等于 2.4, 大于或等于 2.5, 大于或等于 2.6, 大于或等于 2.8, 大于或等于 3.0, 大于或等于 3.5, 大于或等于 4.0, 大于或等于 4.5, 大于或等于 5.0, 或者大于或等于 5.5。在某些实施方案中, y 是小于或等于 6, 小于或等于 5.5, 小于或等于 5.0, 小于或等于 4.5, 小于或等于 4.0, 小于或等于 3.5, 小于或等于 3.0, 小于或等于 2.8, 小于或等于 2.6, 小于或等于 2.5, 小于或等于 2.4, 小于或等于 2.2, 小于或等于 2.0, 小于或等于 1.8, 小于或等于 1.6, 小于或等于 1.5, 小于或等于 1.4, 小于或等于 1.2, 小于或等于 1.0, 小于或等于 0.8, 小于或等于 0.6, 小于或等于 0.5, 小于或等于 0.4, 或者小于或等于 0.2。上述范围的组合也是可能的 (例如大于或等于 0.1 且小于或等于 6.0, 大于或等于 1 且小于或等于 6, 大于或等于 1 且小于或等于 3, 大于或等于 0.1 且小于或等于 4.5, 大于或等于 1.0 且小于或等于 2.0)。其它范围也是可能的。在其中式 (I) 化合物包含多于一个 M 的实施方案中, y 的总量可以具有在一个或多个上述范围内的数值, 和在一些实施方案中可以在 0.1-6 的范围内。

[0063] 在一些实施方案中, 离子传导化合物具有式 (I) 所示的组成, 并且 z 是 0.1-3, 0.1-1, 0.8-2, 或 1-3。例如在一些实施方案中, z 是 1。在一些实施方案中, z 是大于或等于 0.1, 大于或等于 0.2, 大于或等于 0.4, 大于或等于 0.5, 大于或等于 0.6, 大于或等于 0.8, 大于或等于 1, 大于或等于 1.2, 大于或等于 1.4, 大于或等于 1.5, 大于或等于 1.6, 大于或等于 1.8, 大于或等于 2.0, 大于或等于 2.2, 大于或等于 2.4, 大于或等于 2.5, 大于或等于 2.6, 或者大于或等于 2.8。在某些实施方案中, z 是小于或等于 3.0, 小于或等于 2.8, 小于或等于 2.6, 小于或等于 2.5, 小于或等于 2.4, 小于或等于 2.2, 小于或等于 2.0, 小于或等于 1.8, 小于或等于 1.6, 小于或等于 1.5, 小于或等于 1.4, 小于或等于 1.2, 小于或等于 1.0, 小于或等于 0.8, 小于或等于 0.6, 小于或等于 0.5, 小于或等于 0.4, 或者小于或等于 0.2。上述范围的组合也是可能的 (例如大于或等于 0.1 且小于或等于 3.0, 大于或等于 1.0 且小于或等于 2.0)。其它范围也是可能的。

[0064] 在某些实施方案中, y 与 z 之间的比率是大于或等于 0.03, 大于或等于 0.1, 大于或等于 0.25, 大于或等于 0.5, 大于或等于 0.75, 大于或等于 1, 大于或等于 2, 大于或等于 4, 大于或等于 8, 大于或等于 10, 大于或等于 15, 大于或等于 20, 大于或等于 25, 大于或等于 30, 大于或等于 40, 大于或等于 45, 或者大于或等于 50。在一些实施方案中, y 与 z 之间的比率是小于或等于 60, 小于或等于 50, 小于或等于 45, 小于或等于 40, 小于或等于 30, 小于或等于 25, 小于或等于 20, 小于或等于 15, 小于或等于 10, 小于或等于 8, 小于或等于 4, 小于或等于 3, 小于或等于 2, 小于或等于 1, 小于或等于 0.75, 小于或等于 0.5, 小于或等于 0.25, 或者小于或等于 0.1。上述范围的组合也是可能的 (例如 y 与 z 之间的比率是大于或等于 0.1 且小于或等于 60, y 与 z 之间的比率大于或等于 0.1 且小于或等于 10, 大于或等于 0.25 且小于或等于 4, 或者大于或等于 0.75 且小于或等于 2)。在一些实施方案中, y 与 z 之间的比率是 1。

[0065] 在一些实施方案中, 离子传导化合物具有式 (I) 所示的组成, 并且 w 是 0.1-15, 0.1-1, 0.8-2, 1-3, 1.5-3.5, 2-4, 2.5-5, 3-6, 4-8, 6-10, 8-12, 或 10-15。例如在一些实施方案中, w 是 1。在一些情况下, w 可以是 1.5。在某些实施方案中, w 是 2。在一些实施方案中, w 是大于或等于 0.1, 大于或等于 0.2, 大于或等于 0.4, 大于或等于 0.5, 大于或等于 0.6, 大于或等于

0.8,大于或等于1,大于或等于1.5,大于或等于2,大于或等于2.5,大于或等于3,大于或等于4,大于或等于6,大于或等于8,大于或等于10,大于或等于12,或者大于或等于14。在某些实施方案中,w是小于或等于15,小于或等于14,小于或等于12,小于或等于10,小于或等于8,小于或等于6,小于或等于4,小于或等于3,小于或等于2.5,小于或等于2,小于或等于1.5,小于或等于1,小于或等于0.8,小于或等于0.6,小于或等于0.5,小于或等于0.4,或者小于或等于0.2。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于0.1且小于或等于15,大于或等于1.0且小于或等于3.0)。其它范围也是可能的。

[0066] 在一个示例性实施方案中,离子传导化合物具有的组成为 $\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{MP}_2$ 。在另一个示例性实施方案中,离子传导化合物具有的组成为 $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{MP}_2$ 。在另一个示例性实施方案中,离子传导化合物具有的组成为 $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{Si}_2\text{P}$ 。在另一个示例性实施方案中,离子传导化合物具有组成为 $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{MP}_2$ 。例如,本发明离子传导化合物具有选自式 $\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{MP}_2$, $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{MP}_2$ 和 $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{MP}_2$ 的组成。

[0067] 在一些实施方案中,w是等于y。在某些实施方案中,w等于1.5y。在其它实施方案中,w等于2y。在其它实施方案中,w等于2.5y。在另一个实施方案中,w等于3y。不希望受限于任何理论,本领域技术人员将能理解w的数值可以在一些情况下取决于M的价键。例如在一些实施方案中,M是四价原子,w是2y,并且y是0.1-6。在某些实施方案中,M是三价原子,w是1.5y,并且y是0.1-6。在一些实施方案中,M是二价原子,w等于y,并且y是0.1-6。W的其它价键和数值也是可能的。

[0068] 在一些实施方案中,离子传导化合物具有式(I)所示的组成,并且M是四价的,x是8-16,y是0.1-6,w是2y,并且z是0.1-3。在一些这种实施方案中,离子传导化合物具有式(II)所示的组成:

[0069] $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+2y+5z}\text{MP}_{2z}$ (II),

[0070] 其中x是8-16,y是0.1-6,z是0.1-3,并且M是四价的并选自镧系元素、第4族、第8族、第12族和第14族的原子,及其组合。在一个示例性实施方案中,M是Si,x是10.5,y是1,并且z是1,以使式(II)化合物是 $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$ 。

[0071] 在一些实施方案中,离子传导化合物具有式(I)所示的组成,并且M是三价的,x是8-16,y是1,w是1.5y,并且z是1。在一些这种实施方案中,离子传导化合物具有式(III)所示的组成:

[0072] $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+1.5y+5z}\text{MP}_{2z}$ (III),

[0073] 其中x是8-16,y是0.1-6,z是0.1-3,并且M是三价的并选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合。在一个示例性实施方案中,M是Ga,x是10.5,y是1,并且z是1,以使式(III)化合物是 $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{GaP}_2$ 。

[0074] 在一些实施方案中,M是第4族(即IUPAC第4族)的原子,例如锆。在某些实施方案中,M是第8族(即IUPAC第8族)的原子,例如铁。在一些实施方案中,M是第12族(即IUPAC第12族)的原子,例如锌。在某些实施方案中,M是第13族(即IUPAC第13族)的原子,例如铝。在一些实施方案中,M是第14族(即IUPAC第14族)的原子,例如硅、锗或锡。在一些情况下,M可以选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和/或第14族的原子。例如在一些实施方案中,M可以选自硅,锡,锗,锌,铁,锆,铝,及其组合。在某些实施方案中,M选自硅、锗、铝、铁和锌。在一些实施方案中,M是过渡金属原子。

[0075] 在一些情况下,M可以是选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族原子的两种或更多种原子的组合。也就是说,在其中M包括多于一个原子的某些实施方案中,每个原子(即每个原子M)可以独立地选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子。在一些实施方案中,M是单个原子。在某些实施方案中,M是两种原子的组合。在其它实施方案中,M是三种原子的组合。在一些实施方案中,M是四种原子的组合。在一些实施方案中,M可以是选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族原子的一个或多个单价原子、一个或多个二价原子、一个或多个三价原子和/或一个或多个四价原子的组合。

[0076] 在这些实施方案中,在M中的每个原子的化学计量比率可以使得在M中存在的原子总量是 y ,并且是0.1-6,或这里对于 y 所述的任何其它合适的范围。例如在一些实施方案中,M是两种原子的组合,以使在M中存在的两种原子的总量是 y ,并且是0.1-6。在某些实施方案中,每个原子是按照基本相同的量存在于M中,并且在M中存在的原子的总量是 y ,并且在0.1-6的范围内,或这里对于 y 所述的任何其它合适的范围。在其它实施方案中,每个原子可以按照不同的量存在于M中,并且在M中存在的原子的总量是 y ,并且在0.1-6的范围内,或这里对于 y 所述的任何其它合适的范围。在一个示例性实施方案中,离子传导化合物具有式(I)所示的组成,并且在M中的每个原子是硅或锗,并且 y 是0.1-6。例如,在这种实施方案中,在M中的每个原子可以是硅或锗,它们各自按照基本相同的量存在,并且 y 是1,这是因为 M_y 是 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 。在另一个示例性实施方案中,离子传导化合物具有式(I)所示的组成,并且在M中的每个原子可以是硅或锗,每个原子按照不同的量存在,以使 M_y 是 $\text{Si}_{y-p}\text{Ge}_p$,其中 p 在0- y 之间(例如, y 是1,并且 p 是0.25或0.75)。其它范围和组合也是可能的。本领域技术人员将能理解在一些实施方案中, y 的数值和范围可以取决于作为两种或更多种原子组合的M的价键,并能根据本发明说明书的教导选择和/或确定 y 。如上所述,在式(I)化合物中在M中包含多于一个原子的实施方案中, y 的总量可以在0.1-6的范围内。

[0077] 在一个示例性实施方案中,M是硅。例如在一些实施方案中,离子传导化合物是 $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{Si}_y\text{P}_{2z}$,其中 x 是大于或等于8且小于或等于16, y 是大于或等于0.1且小于或等于3, w 是等于 $2y$,并且 z 是大于或等于0.1且小于或等于3。 x 、 y 和 z 可以各自独立地选自上述相应的 x 、 y 和 z 的数值和范围。例如在一个具体实施方案中, x 是10, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SiP}_2$ 。在一些实施方案中, x 是10.5, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$ 。在某些实施方案中, x 是11, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$ 。在某些实施方案中, x 是12, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{SiP}_2$ 。在一些情况下, x 是14, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{SiP}_2$ 。在另一个示例性实施方案中,M是两种原子的组合,其中第一种原子是Si,第二种原子是选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子。例如在一些实施方案中,离子传导化合物是 $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{Si}_a\text{Q}_b\text{P}_{2z}$,其中Q是选自镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子, $a+b=y$,并且 w 、 x 、 y 和 z 可以各自独立地选自上述相应的 w 、 x 、 y 和 z 的数值和范围。在一些实施方案中,离子传导化合物是 $\text{Li}_{21}\text{La}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{PS}_{16.75}$ 。在某些实施方案中,离子传导化合物是 $\text{Li}_{21}\text{LaSiPS}_{16.5}$ 。在某些实施方案中,离子传导化合物是 $\text{Li}_{21}\text{AlSiPS}_{16.5}$ 。在某些实施方案中,

离子传导化合物是 $\text{Li}_{21}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{PS}_{16.75}$ 。在某些实施方案中,离子传导化合物是 $\text{Li}_{21}\text{AlSi}_2\text{S}_{16}$ 。在某些实施方案中,离子传导化合物是 $\text{Li}_{21}\text{BP}_2\text{S}_{17}$ 。

[0078] 应当理解的是,虽然上文描述了离子传导化合物,其中 y 是1, z 是1, w 是 $2y$,并且含有硅,但是关于 w 、 x 、 y 和 z 数值以及元素 M 的其它组合也是可能的。例如在一些情况下, M 是Ge,并且离子传导化合物可以是 $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{Ge}_y\text{P}_{2z}$,其中 x 是大于或等于8且小于或等于16, y 是大于或等于0.1且小于或等于3, w 等于 $2y$,并且 z 是大于或等于0.1且小于或等于3。 w 、 x 、 y 和 z 可以各自独立地选自上述相应的 w 、 x 、 y 和 z 数值和范围。例如在一个具体实施方案中, w 是2, x 是10, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{GeP}_2$ 。在某些实施方案中, w 是2, x 是12, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{GeP}_2$ 。在一些情况下, w 是2, x 是14, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{GeP}_2$ 。上述的其它化学计量比率也是可能的。

[0079] 在某些实施方案中, M 是Sn,并且离子传导化合物可以是 $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{Sn}_y\text{P}_{2z}$,其中 x 是大于或等于8且小于或等于16, y 是大于或等于0.1且小于或等于3, w 等于 $2y$,并且 z 是大于或等于0.1且小于或等于3。 w 、 x 、 y 和 z 可以各自独立地选自上述相应的 w 、 x 、 y 和 z 数值和范围。例如在一个具体实施方案中, w 是2, x 是10, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SnP}_2$ 。在某些实施方案中, w 是2, x 是12, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{SnP}_2$ 。在一些情况下, w 是2, x 是14, y 是1,并且 z 是1,并且离子传导化合物是 $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{SnP}_2$ 。上述的其它化学计量比率也是可能的。

[0080] 在一个示例性实施方案中,离子传导化合物具有式(I)所示的组成:



[0082] 其中 x 是5-14, y 是1-2, z 是0.5-1, $(x+w+5z)$ 是12-21,并且 M 选自Si、Ge、La、Al、B、Ga及其组合(例如,使得 M_y 是 $\text{La}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$, LaSi , AlSi , $\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$,或 AlSi_2)。具有式(I)组成的化合物的非限制性例子包括 $\text{Li}_{10}\text{S}_{12}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{12}\text{S}_{13}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{Si}_2\text{P}$, $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{GeP}_2$, $\text{Li}_{21}\text{SiP}_2\text{S}_{17.5}$, $\text{Li}_{21}\text{La}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{PS}_{16.75}$, $\text{Li}_{21}\text{LaSiPS}_{16.5}$, $\text{Li}_{21}\text{La}_2\text{PS}_{16}$, $\text{Li}_{21}\text{AlP}_2\text{S}_{17}$, $\text{Li}_{17}\text{AlP}_2\text{S}_{15}$, $\text{Li}_{17}\text{Al}_2\text{PS}_{14}$, $\text{Li}_{11}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{11}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{21}\text{AlSiPS}_{16.5}$, $\text{Li}_{21}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{PS}_{16.75}$, $\text{Li}_{21}\text{AlSi}_2\text{S}_{16}$, $\text{Li}_{21}\text{BP}_2\text{S}_{17}$,和 $\text{Li}_{21}\text{GaP}_2\text{S}_{17}$ 。其它化合物也是可能的。

[0083] 在一些实施方案中,离子传导化合物(例如式(I)离子传导化合物)是粒子的形式。含有离子传导化合物的多个粒子可以是基本上离子传导的(例如基本上传导锂离子的)。例如在某些实施方案中,含有离子传导化合物的多个粒子可以能传导电活性材料的离子(例如锂)。在一些情况下,多个粒子可以具有大于或等于 10^{-4}S/cm 的平均离子传导率(例如锂离子传导率)。在某些实施方案中,多个粒子的平均离子传导率是大于或等于 10^{-4}S/cm ,大于或等于 10^{-3}S/cm ,大于或等于 10^{-2}S/cm ,或者大于或等于 10^{-1}S/cm 。在一些实施方案中,多个粒子的平均离子传导率是小于或等于 1S/cm ,小于或等于 10^{-1}S/cm ,小于或等于 10^{-2}S/cm ,或者小于或等于 10^{-3}S/cm 。上述范围的组合也是可能的(例如离子传导率大于或等于 10^{-4}S/cm 且小于或等于 10^{-1}S/cm ,大于或等于 10^{-4}S/cm 且小于或等于 10^{-2}S/cm)。其它离子传导率也是可能的。

[0084] 在一些实施方案中,多个粒子的平均离子传导率可以在将粒子引入电化学电池的层(例如保护层,固体电解质层,嵌入的电极层)之前检测。平均离子传导率可以通过在两个铜圆柱之间在至多 4tons/cm^2 的压力下压制粒子检测。在某些实施方案中,平均离子传导率

(即,平均电阻率的倒数)可以使用在1kHz下操作的传导率检测桥按照 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的增量检测(即,阻抗检测回路)。在一些这种实施方案中,增加压力直到在样品中不再观察到平均离子传导率的变化。传导率可以在室温下检测(例如 25°C)。

[0085] 在一些实施方案中,含有离子传导化合物的多个粒子的平均最大截面尺寸(例如在电化学电池的层内,或在被引入层之前)可以例如是小于或等于100微米,小于或等于50微米,小于或等于25微米,小于或等于10微米,小于或等于5微米,小于或等于2微米,小于或等于1微米,小于或等于500nm,小于或等于100nm,或者小于或等于50nm。在一些实施方案中,多个粒子的平均最大截面尺寸可以是大于或等于10nm,大于或等于100nm,大于或等于500nm,大于或等于1微米,大于或等于2微米,大于或等于5微米,大于或等于10微米,大于或等于25微米,或者大于或等于50微米。上述范围的组合也是可能的(例如最大截面尺寸小于100微米且大于10微米,小于25微米且大于1微米,小于2微米且大于100nm,小于500nm和大于10nm)。

[0086] 多个粒子的平均最大截面尺寸可以例如通过用扫描电子显微镜(SEM)使得粒子成像来检测。图像可以在10X至100,000X的放大率下获取,这取决于多个粒子的总体尺寸。本领域技术人员能够选择合适的放大率以使样品成像。多个粒子的平均最大截面尺寸可以通过获取每个粒子的最长的截面尺寸并平均化这些最长截面尺寸(例如,平均化10个粒子的最长截面尺寸)得到。

[0087] 在一些实施方案中,所述含有离子传导化合物的粒子可以通过将前体的混合物加热来形成,如本文所述。在某些实施方案中,前体含有元素Li、S、P和M的混合物,其中M是如上所述的并且选自元素周期表的镧系元素、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第12族、第13族和第14族的原子,及其组合。在一些实施方案中,元素Li、S、P和M是以元素形式存在或以化学结合的形式存在。例如,Li可以以化学结合的形式提供,例如是含有Li和一个或多个上述元素S、P和M原子的化合物(例如 Li_2S ,M、P和S可以以元素形式提供)。在一些实施方案中,前体含有元素Li、S、P和Si的混合物。在某些实施方案中,前体含有元素Li、S、P和Ge的混合物。在一些情况下,前体可以含有元素Li、S、P和Sn的混合物。

[0088] 在一些实施方案中,至少一部分的前体是选自 $x\text{Li}_2\text{S}$ 、 $y\text{MS}_a$ 和/或 $z\text{P}_b\text{S}_c$,其中x是8-16,y是0.1-6,z是0.1-3,a是0-8,b是0-2,并且c是0-8,以使 $b+c$ 是1或更大。例如在一些实施方案中,x是10-14,y是1,a是0-8,b是1-2,并且c是2-5。在一些实施方案中,至少一部分的前体是选自 Li_2S 、 MS_a 和 P_bS_c ,其中a是0-8,b是0-2,并且c是0-8,以使 $b+c$ 是1或更大。例如在一些这种实施方案中,a是0-8,b是1-2,并且c是2-5。合适前体的非限制性例子包括 Li_2S , SiS_2 , GeS_2 , SnS_2 ,Si,Ge,Sn, S_2 , S_4 , S_8 , P_2S_5 ,P,及其组合。

[0089] 在一些实施方案中,a是大于或等于0,大于或等于1,大于或等于2,大于或等于3,大于或等于4,大于或等于5,大于或等于6,或者大于或等于7。在某些实施方案中,a是小于或等于8,小于或等于7,小于或等于6,小于或等于5,小于或等于4,小于或等于3,或者小于或等于2。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于0且小于或等于8,大于或等于1且小于或等于4,大于或等于2且小于或等于6,大于或等于4且小于或等于8)。在一些情况下,a可以是0(即,前体是元素M)。

[0090] 在某些实施方案中,b是大于或等于0,或者大于或等于1。在一些情况下,b可以小于或等于2,或者小于或等于1。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于0且小于或等

于2)。在一些实施方案中,b是0(即,前体是元素硫)。在某些实施方案中,b是1。在一些情况下,b可以是2。

[0091] 在一些实施方案中,c是大于或等于0,大于或等于1,大于或等于2,大于或等于3,大于或等于4,大于或等于5,大于或等于6,或者大于或等于7。在某些实施方案中,c是小于或等于8,小于或等于7,小于或等于6,小于或等于5,小于或等于4,小于或等于3,或者小于或等于2。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于0且小于或等于8,大于或等于1且小于或等于4,大于或等于2且小于或等于6,大于或等于4且小于或等于8)。在某些实施方案中,c是0(即,前体是元素磷)。在一些实施方案中,c是1。

[0092] 在一些实施方案中,选择b和c以使b+c是1或更大(例如2或更大,3或更大,4或更大,5或更大,6或更大,7或更大,8或更大,或9或更大)。在一些情况下,b+c是小于或等于10,小于或等于9,小于或等于8,小于或等于7,小于或等于6,小于或等于5,小于或等于4,小于或等于3,或者小于或等于2。上述范围的组合也是可能的。

[0093] 在一个示例性实施方案中,至少一部分的前体是选自 $x\text{Li}_2\text{S}$ 、 $y\text{MS}_a$ 和/或 $z\text{P}_b\text{S}_c$,并且x是10,y是1,z是1,a是2,b是2,并且c是5。

[0094] 在某些实施方案中,上述前体的混合物具有上述式(I)中的元素Li、S、P和M的化学计量比率(即, $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$)。在一些实施方案中,Li、S、P和M的化学计量比率使得由混合物形成的多个粒子含有式(I)化合物。例如在一些情况下,选择前体的混合物,以使元素Li、S、P和M的比率导致形成这里所述的离子传导化合物,例如 $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{MP}_2$, $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$, $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{MP}_2$,或 $\text{Li}_{28}\text{S}_{21}\text{MP}_2$ 。用于形成式(I)化合物的其它合适的比率也是可能的。例如在某些情况下,在混合物中可以存在过量的S(例如硫相对于所述离子传导化合物分子式中的含量而言过量)。过量的S可以例如补偿在混合期间的硫损失。例如在一些实施方案中,所述前体的混合物具有元素 Li_{2x} 、 P_{2z} 、 M_y 和 S_d 的化学计量比率,其中x、y和z是如上所述的,并且d是大于或等于 $x+w+5z$ 的总和,其中w是如上所述的。

[0095] 例如在一些实施方案中,d可以大于或等于15,大于或等于17,大于或等于19,大于或等于21,大于或等于23,大于或等于25,大于或等于30,大于或等于35,大于或等于40,大于或等于45,大于或等于50,大于或等于100,或者大于或等于150。在某些实施方案中,d可以小于或等于200,小于或等于100,小于或等于50,或者小于或等于45。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于15且小于或等于200)。其它范围也是可能的。

[0096] 在一些实施方案中,前体的混合物包含以下物质或由以下物质组成: Li_2S 、 MS_2 (例如 SiS_2 或 GeS_2)和 P_2S_5 ;或 Li_2S 、M(例如Si或Ge)、 S_8 和 P_2S_5 ;或 Li_2S 、M(例如Si或Ge)、 S_8 和P。

[0097] 可以将前体的混合物(例如含有元素Li、S、P和M的混合物)加热到用于形成所述化合物的任何合适的温度。在某些实施方案中,将前体的混合物加热到大于或等于400℃的温度,大于或等于450℃,大于或等于500℃,大于或等于550℃,大于或等于600℃,大于或等于650℃,大于或等于700℃,大于或等于750℃,大于或等于800℃,或者大于或等于850℃。在一些实施方案中,将前体的混合物加热到小于或等于900℃的温度,小于或等于850℃,小于或等于800℃,小于或等于750℃,小于或等于700℃,小于或等于650℃,小于或等于600℃,小于或等于550℃,小于或等于500℃,或者小于或等于450℃。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于400℃且小于或等于900℃,大于或等于400℃且小于或等于800℃,大于或等于500℃且小于或等于700℃,大于或等于600℃且小于或等于800℃)。其它范围也是可能

的。

[0098] 可以将前体的混合物加热任何合适的时间。在一些情况下,可以将前体的混合物加热大于或等于3小时,大于或等于5小时,大于或等于8小时,大于或等于12小时,大于或等于16小时,或者大于或等于20小时。在某些实施方案中,将前体的混合物加热小于或等于24小时,小于或等于48小时,小于或等于36小时,小于或等于24小时,小于或等于20小时,小于或等于16小时,小于或等于12小时,小于或等于8小时,或者小于或等于5小时。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于3小时且小于或等于24小时,大于或等于5小时且小于或等于12小时,大于或等于8小时且小于或等于20小时,大于或等于12小时且小于或等于24小时)。其它范围也是可能的。

[0099] 前体的混合物可以在任何合适的压力下加热。在一些实施方案中,前体混合物可以在较低的压力下加热。例如在某些实施方案中,前体的混合物在0.1-0.3MPa或其它合适的压力下加热。

[0100] 在某些实施方案中,在加热前体混合物之间,混合物进行冷却。例如,可以将前体混合物在400-900℃的温度(例如400-800℃)下加热3-24小时,并且可以将混合物冷却到小于400℃的温度,例如室温。混合物可以然后研磨成具有所需尺寸的多个粒子。本领域技术人员能够选择将材料研磨成粒子的合适方法,包括例如球磨研磨或共混机粉碎。在一些实施方案中,可以将前体的混合物在加热之前和/或期间在球磨机中研磨。在一些情况下,多个粒子的研磨是在较低压力下进行的。例如,多个粒子的研磨可以在以下压力下进行:小于或等于约1GPa,小于或等于约500MPa,小于或等于约100MPa,小于或等于约50MPa,小于或等于约10MPa,小于或等于约5MPa,小于或等于约1MPa,或者小于或等于约0.5MPa。在某些实施方案中,多个粒子的研磨可以在以下压力下进行:至少约0.1MPa,至少约0.5MPa,至少约1MPa,至少约5MPa,至少约10MPa,至少约50MPa,至少约100MPa,或至少约500MPa。上述范围的组合也是可能的(例如至少约0.1MPa且小于或等于约1GPa)。其它范围也是可能的。

[0101] 在一些实施方案中,所述化合物(例如式(I)化合物)是作为层沉积的。在某些实施方案中,含有式(I)化合物的多个粒子是作为层沉积的(例如在电化学电池中)。

[0102] 含有所述化合物(例如式(I)化合物)的层可以通过任何合适的方法沉积在表面上(例如在另一层上),例如溅射(例如磁控溅射),离子束沉积,分子束外延,电子束蒸发,真空加热蒸发,气溶胶沉积,溶胶-凝胶法,激光消融,化学气相沉积(CVD),热蒸发,等离子增强化学真空沉积(PECVD),激光增强化学气相沉积,喷射气相沉积等。在一些实施方案中,含有所述化合物的层是通过冷压制备的。所用的技术可以取决于所需的层厚度、用于沉积的材料等。在一些情况下,式(I)化合物可以以粉末形式沉积。在一些实施方案中,含有式(I)化合物的粒子可以沉积在表面上并烧结。

[0103] 在一些实施方案中,含有式(I)化合物的层沉积在电极/电活性材料(例如阳极、阴极)上。在某些实施方案中,含有式(I)化合物的层沉积在分隔器、保护层、电解质层或电化学电池的另一层上。

[0104] 在某些实施方案中,含有式(I)化合物的层或含有所述式(I)化合物的多个粒子基本上是结晶的。在一些实施方案中,含有式(I)化合物的层或含有所述式(I)化合物的多个粒子至少部分地是无定形的。在某些实施方案中,含有式(I)化合物的层或含有所述式(I)化合物的多个粒子是1-100重量%结晶的。也就是说,在一些实施方案中,层(或粒子)中所

含的式(I)化合物的结晶比例是在1-100%的范围内,基于层(或粒子)中所含的式(I)化合物的总重量计。在某些实施方案中,含有式(I)化合物的层或含有所述式(I)化合物的多个粒子是大于或等于1重量%、大于或等于2重量%、大于或等于5重量%、大于或等于10重量%、大于或等于20重量%、大于或等于25重量%、大于或等于50重量%、大于或等于75重量%、大于或等于90重量%、大于或等于95重量%、大于或等于98重量%、大于或等于99重量%、或者大于或等于99.9重量%结晶的。在某些实施方案中,含有式(I)化合物的层或含有所述式(I)化合物的多个粒子是小于或等于99.9重量%、小于或等于98重量%、小于或等于95重量%、小于或等于90重量%、小于或等于75重量%、小于或等于50重量%、小于或等于25重量%、小于或等于20重量%、小于或等于10重量%、小于或等于5重量%、或者小于或等于2重量%结晶的。

[0105] 在一些实施方案中,含有式(I)化合物的层或含有所述式(I)化合物的多个粒子是大于或等于99.2重量%、大于或等于99.5重量%、大于或等于99.8重量%、或者大于或等于99.9重量%结晶的。在一些情况下,含有式(I)化合物的层或含有所述式(I)化合物的多个粒子可以是100%结晶的。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于1重量%且小于或等于100重量%,大于或等于50重量%且小于或等于100重量%)。

[0106] 在一些实施方案中,式(I)化合物具有立方晶体结构。除非另有说明,这里所用的晶体结构和/或结晶度百分比是通过X-射线衍射晶体照像术使用含有化合物的粒子的同步加速器在1.541nm的波长下检测的。在一些情况下,可以使用雷曼光谱。

[0107] 在一些实施方案中,式(I)离子传导化合物在层(例如分隔器、保护层)中的存在量可以是基于层总重量计的至少约1重量%,至少约2重量%,至少约5重量%,至少约10重量%,至少约20重量%,至少约30重量%,至少约40重量%,至少约50重量%,至少约60重量%,至少约70重量%,至少约80重量%,至少约85重量%,至少约90重量%,至少约95重量%,或至少约98重量%。在某些实施方案中,式(I)离子传导化合物在层中的存在量是基于层总重量计的小于或等于约100重量%,小于或等于约99重量%,小于或等于约98重量%,小于或等于约95重量%,小于或等于约90重量%,小于或等于约85重量%,小于或等于约80重量%,小于或等于约70重量%,小于或等于约60重量%,小于或等于约50重量%,小于或等于约40重量%,小于或等于约30重量%,小于或等于约20重量%,小于或等于约10重量%,小于或等于约5重量%,或者小于或等于约2重量%。上述范围的组合也是可能的(例如至少约1重量%且小于或等于约100重量%)。其它范围也是可能的。

[0108] 在一些情况下,层可以含有式(I)离子传导化合物和一种或多种额外材料(例如聚合物、金属、陶瓷、离子传导材料),如下文详述。

[0109] 在一些实施方案中,电化学电池的一个或多个层可以含有式(I)离子传导化合物。在一些情况下,在一个或多个层中的化合物是多个粒子的形式。在一些实施方案中,含有式(I)化合物的层是与电极(例如电极的活性材料)直接接触的。

[0110] 在某些实施方案中,含有式(I)化合物的层可以允许离子(例如电化学活性离子,例如锂离子)从层通过,但是可以基本上阻碍电子从此层通过。在本文中,“基本上阻碍”表示在此实施方案中,层允许锂离子通量是电子通量的大于或等于10倍。有利的是,这里所述的粒子和层(例如含有式(I)化合物)能传导特定的阳离子(例如锂阳离子),而不能传导某些阴离子(例如聚硫化物阴离子),和/或能对于电解质(例如聚硫化物)和/或在电解质中的

用于电极的组分起到阻隔作用。

[0111] 在一些实施方案中,含有式(I)离子传导化合物的层(例如分隔器、保护层、固体电解质层)是能传导离子的。在一些实施方案中,含有式(I)离子传导化合物的层的平均离子传导率是大于或等于 10^{-5} S/cm,大于或等于 10^{-4} S/cm,大于或等于 10^{-3} S/cm,大于或等于 10^{-2} S/cm,或者大于或等于 10^{-1} S/cm。在某些实施方案中,含有式(I)离子传导化合物的层的平均离子传导率可以是小于或等于1S/cm,小于或等于 10^{-1} S/cm,小于或等于 10^{-2} S/cm,小于或等于 10^{-3} S/cm,或者小于或等于 10^{-4} S/cm。上述范围的组合也是可能的(例如,平均离子传导率是大于或等于 10^{-5} S/cm且小于或等于 10^{-1} S/cm)。其它离子传导率也是可能的。

[0112] 在一些实施方案中,含有式(I)离子传导化合物的层的平均离子传导率可以通过在两个铜圆柱之间在至多3tons/cm²的压力下压制层检测。在某些实施方案中,平均离子传导率(即,平均电阻率的倒数)可以使用在1kHz下操作的传导率检测桥按照500kg/cm²的增量检测(即,阻抗检测回路)。在一些这种实施方案中,增加压力直到在样品中不再观察到平均离子传导率的变化。传导率可以在室温下检测(例如25℃)。

[0113] 如上所述,希望确定与由用于具体电化学体系的其它材料形成的层相比,包含本发明化合物的层具有有利的性能。简单的筛选实验可以用于帮助在候选材料中选择。一个简单的筛选实验包括将层(例如含有式(I)化合物)置于电化学电池中,例如作为在电池中的保护层。电化学电池可以然后进行多个放电/充电循环,并且与对比体系相比,可以观察电化学电池是否出现抑制或其它破坏行为。如果在电池循环期间观察到与对比体系相比出现抑制或其它破坏行为,则可以表示在组装的电化学电池中的所述层出现降解或其它失效。也可以评估使用过本文所述和本领域公知的方法评价层的电子传导率和/或离子传导率。所检测的数值可以进行比较,从而在候选材料中选择,并可以用于与在对比实验中的基本材料比较。

[0114] 在一些实施方案中,可以希望检测层(例如含有式(I)化合物的层)在用于电化学电池中的特定电解质或溶剂中的溶胀性能。一个简单的筛选实验可以涉及例如称量层的小块的重量,然后放入要用于电化学电池中的特定电解质或溶剂中达到任何合适的时间(例如24小时)。在添加溶剂或电解质之前和之后的重量(或体积)的百分比差异可以确定在电解质或溶剂存在下的层的溶胀量。

[0115] 另一个简单的筛选实验可以涉及检测层(例如含有式(I)化合物的层)对于聚硫化物的稳定性(即,完整性)。简而言之,层可以暴露于聚硫化物溶液/混合物达到任何合适的时间(例如72小时),并且此层在暴露于聚硫化物溶液之后的重量损失百分比可以通过计算在暴露之前和之后的重量差异来确定。例如在一些实施方案中,层在暴露于聚硫化物溶液之后的重量损失百分比可以是小于或等于15重量%,小于或等于10重量%,小于或等于5重量%,小于或等于2重量%,小于或等于1重量%,或者小于或等于0.5重量%。在某些实施方案中,层在暴露于聚硫化物溶液之后的重量损失百分比可以是大于或等于0.1重量%,大于或等于0.5重量%,大于或等于1重量%,大于或等于2重量%,大于或等于5重量%,或者大于或等于10重量%。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于0.1重量%且小于或等于5重量%)。

[0116] 再一个简单的筛选实验可以涉及检测层(例如含有式(I)化合物的层)对于金属锂的稳定性(即,完整性)。简而言之,可以将含有式(I)化合物的层或粒料置于在电化学电池

中的两个锂金属箔之间,并且可以检测在任何合适时间内(例如72小时)的阻抗变化。一般而言,较低的阻抗会导致层对于金属锂的较大稳定性。

[0117] 上述筛选实验也可以适用于检测层的各组分(例如含有式(I)化合物的多个粒子)的性能。

[0118] 现在参见附图,下文更详细地描述本发明的各种实施方案。应当理解的是,虽然在附图中显示的某些层是直接位于另一层上的,但是在某些实施方案中,也可以在所述层之间存在其它中间层。因此在本文中,当层被称为“置于”、“沉积在”或“在”另一层上时,此层可以直接置于、沉积在或位于另一层上,或也可以存在中间层。相比之下,“直接置于另一层上”、“与另一层接触”、“直接沉积在另一层上”或“直接位于另一层上”的层表示不存在中间层。

[0119] 在一些实施方案中,本文所述的一种或多种离子传导化合物可以被引入分隔器(例如在图1A中的分隔器30)中。一般而言,分隔器位于电化学电池中的阴极和阳极之间。分隔器可以将阳极和阴极彼此分隔或绝缘以防止短路,并允许在阳极和阴极之间输送离子。分隔器可以是多孔的,其中这些孔可以部分或基本上被电解质填充。分隔器可以作为多孔的自支撑膜提供,其在电池生产期间被嵌入阳极和阴极之间。或者,可以将多孔分隔层直接施用到电极之一的表面上。

[0120] 图1A显示可以被引入电化学电池中的制品的一个实例。制品10包括含电活性材料的电极20(例如阳极或阴极)以及与电极相邻的分隔器30。在一些实施方案中,分隔器(例如分隔器30)包含式(I)离子传导化合物和/或含有式(I)离子传导化合物的多个粒子。但是,其它材料也可以用于形成分隔器。电极可以包含电活性材料(例如阳极活性电极材料,阴极活性电极材料),如下文详述。

[0121] 在一些实施方案中,电化学电池包含电解质。在一些实施方案中,分隔器位于电解质和电极(例如阳极、阴极)之间。例如图1B中所示,制品11包括含有电活性材料的电极20(例如阳极或阴极),与电极相邻的电解质40,以及与电解质相邻的分隔器30。电解质可以作为介质用于储存和传输离子。电解质可以具有任何合适的结构,例如液体电解质、固体电解质或凝胶聚合物电解质,如下文详述。

[0122] 在一些实施方案中,分隔器包含聚合物材料(例如在暴露于电解质时会溶胀或不会溶胀的聚合物材料)。分隔器可以任选地包含式(I)的离子传导化合物(或含有此化合物的多个粒子)。在某些实施方案中,离子传导化合物直接沉积在分隔器的至少一部分表面上。在某些实施方案中,离子传导化合物被引入分隔器中。

[0123] 分隔器可以设计成用于抑制(例如防止)在第一电极和第二电极之间的物理接触,这种接触将导致电化学电池短路。分隔器可以设计为是基本上不能传导电子的,这可以抑制分隔器引起电化学电池短路的程度。在某些实施方案中,全部或部分的分隔器可以由具有体积电阻率为大于或等于 10^4 、大于或等于 10^5 、大于或等于 10^{10} 、大于或等于 10^{15} 或者大于或等于 10^{20} 欧姆-米的材料制成。在一些实施方案中,体积电阻率可以是小于或等于 10^{50} 欧姆-米。体积电阻率可以在室温下检测(例如25℃)。

[0124] 在一些实施方案中,分隔器可以是固体。分隔器可以是多孔的,从而允许电解质溶剂从分隔器通过。在一些情况下,分隔器基本上不包含溶剂(例如在凝胶中),除非此溶剂能从分隔器通过或保留在分隔器的孔中。在其它实施方案中,分隔器可以是凝胶的形式。

[0125] 在一些实施方案中,分隔器的孔隙率可以例如大于或等于30体积%,大于或等于40体积%,大于或等于50%,大于或等于60体积%,大于或等于70体积%,大于或等于80体积%,或者大于或等于90体积%。在某些实施方案中,孔隙率是小于或等于90体积%,小于或等于80体积%,小于或等于70体积%,小于或等于60体积%,小于或等于50体积%,小于或等于40体积%,或者小于或等于30体积%。其它孔隙率也是可能的。上述范围的组合也是可能的。本文使用的孔隙率表示在层中的空隙体积除以层总体积得到的比例,是使用汞孔隙度计检测的。

[0126] 分隔器可以由各种材料制成。在一些实施方案中,分隔器含有式(I)离子传导化合物。另外或者作为替代,分隔器可以含有合适的分隔器材料例如聚合物材料。合适的聚合物材料的例子包括、但不限于:聚烯烃(例如聚乙烯、聚(1-丁烯),聚(2-正戊烯),聚丙烯,聚四氟乙烯),聚胺(例如聚乙烯亚胺和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺(例如聚酰胺(尼龙),聚 ϵ -己内酰胺(尼龙6),聚己二酰己二胺(尼龙66)),聚酰亚胺(例如聚酰亚胺,聚脒和聚1,2,4,5-苯四甲酰胺-1,4-二苯基醚(**Kapton®**)(**NOMEX®**)(**KEVLAR®**));聚醚醚酮(PEEK);乙烯基聚合物(例如聚丙烯酰胺,聚2-乙烯基吡啶,聚N-乙烯基吡咯烷酮,聚氰基丙烯酸甲基酯,聚氰基丙烯酸乙基酯,聚氰基丙烯酸丁基酯,聚氰基丙烯酸异丁基酯,聚乙酸乙烯基酯,聚乙烯基醇,聚氯乙烯,聚氟乙烯,聚2-乙烯基吡啶,乙烯基聚合物,聚一氯三氟乙烯,和聚氰基丙烯酸异己基酯);聚缩醛;聚酯(例如聚碳酸酯,聚对苯二甲酸丁二酯,聚羟基丁二酸酯);聚醚(聚氧乙烯(PEO),聚氧丙烯(PPO),聚氧丁烯(PTMO));亚乙烯基聚合物(例如聚异丁烯,聚甲基苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲基酯(PMMA),聚偏二氯乙烯,和聚偏二氟乙烯);聚芳酰胺(例如聚亚胺基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二甲酰和聚亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二甲酰);聚杂芳族化合物(例如聚苯并咪唑(PBI),聚苯并二噁唑(PBO)和聚苯并二噻唑(PBT));聚杂环化合物(例如聚吡咯);聚氨酯;酚类聚合物(例如酚醛树脂);聚炔(例如聚乙炔);聚二烯(例如1,2-聚丁二烯,顺或反-1,4-聚丁二烯);聚硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷(PDMS),聚二乙基硅氧烷(PDES),聚二苯基硅氧烷(PDPS)和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS));和无机聚合物(例如聚磷腈,聚膦酸盐,聚硅烷,聚硅氮烷)。在一些实施方案中,聚合物可以选自聚(2-正戊烯),聚丙烯,聚四氟乙烯,聚酰胺(例如聚酰胺(尼龙),聚 ϵ -己内酰胺(尼龙6),聚己二酰己二胺(尼龙66)),聚酰亚胺(例如聚脒和聚1,2,4,5-苯四甲酰胺-1,4-二苯基醚(**Kapton®**)(**NOMEX®**)(**KEVLAR®**));聚醚醚酮(PEEK),以及它们的组合物。

[0127] 这些聚合物的机械和电子性能(例如电导率、电阻率)是公知的。因此,本领域技术人员能根据其机械和/或电子性能(例如离子传导率和/或电子传导率/电阻率)选择合适的材料,和/或可以基于现有知识以及这里所述的内容将这些聚合物改性为离子传导的(例如对于离子具有传导性)。例如如果需要的话,上述聚合物材料可以还包含盐,例如锂盐(例如LiSCN, LiBr, LiI, LiClO₄, LiAsF₆, LiSO₃CF₃, LiSO₃CH₃, LiBF₄, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiC(SO₂CF₃)₃, 和LiN(SO₂CF₃))和/或式(I)化合物以改进离子传导率。

[0128] 分隔器可以是多孔的。在一些实施方案中,分隔器的孔径可以例如小于5微米。在一些实施方案中,孔径可以小于或等于5微米,小于或等于3微米,小于或等于2微米,小于或等于1微米,小于或等于500nm,小于或等于300nm,小于或等于100nm,或者小于或等于50nm。

在一些实施方案中,孔径可以大于或等于50nm,大于或等于100nm,大于或等于300nm,大于或等于500nm,或者大于或等于1微米。其它数值也是可能的。上述范围的组合也是可能的(例如孔径小于300nm和大于或等于100nm)。在某些实施方案中,分隔器可以是基本上无孔的。

[0129] 分隔器可以具有任何合适的厚度。在一些实施方案中,分隔器的厚度可以是大于或等于500nm,大于或等于1微米,大于或等于5微米,大于或等于10微米,大于或等于15微米,大于或等于20微米,大于或等于25微米,大于或等于30微米,或者大于或等于40微米。在一些实施方案中,分隔器的厚度是小于或等于50微米,小于或等于40微米,小于或等于30微米,小于或等于20微米,小于或等于10微米,或者小于或等于5微米。其它数值也是可能的。上述范围的组合也是可能的。

[0130] 所述分隔器或其它层的平均厚度是通过扫描电子显微术(SEM)检测的。简而言之,层可以在形成后沿着横截面(例如通过切割层)成像,并且可以通过SEM获取图像。平均厚度可以通过在沿着横截面的多个不同位置处的样品厚度的平均值得到(例如至少10个位置)。本领域技术人员能够选择用于使样品成像的合适放大率。

[0131] 在某些实施方案中,保护层可以包含式(I)离子传导化合物和/或含有式(I)离子传导化合物的多个粒子。在一些实施方案中,引入所述离子传导化合物的保护层基本上不能透过电解质。保护层可以设计成在电解质的存在下不能溶胀。但是,在其它实施方案中,至少一部分的保护层可以在电解质的存在下溶胀。在一些情况下,保护层可以基本上是无孔的。保护层可以直接与电极相邻,或经由夹层(例如另一个保护层)与电极相邻。现在参见图1C,在一些实施方案中,制品12包含:电极20,位于至少一部分的电极活性表面20'上或与之相邻的保护层32,和任选的电解质40。在其它实施方案中,可以存在与保护层32相邻的第二保护层(在图1C中未显示)。在一些实施方案中,至少一个或两个保护层32和所述第二保护层包括含有式(I)离子传导化合物的离子传导层。其它结构也是可能的。

[0132] 尽管在一些实施方案中,保护层是含有式(I)离子传导化合物的离子传导层,但是除了式(I)化合物之外或与之组合也可以使用其它材料以形成保护层。另外,当可以存在多于一个保护层时,各层可以独立地由一种或多种本文所述的材料形成。在一些实施方案中,保护层包含陶瓷和/或玻璃(例如能传导锂离子的离子传导陶瓷/玻璃)。合适的玻璃和/或陶瓷包括、但不限于可以表征为本领域公知的含有“改性剂”部分和“网络”部分的那些材料。改性剂可以包括在玻璃或陶瓷中能传导离子的金属的金属氧化物。网络部分可以包括金属硫属化合物,例如金属氧化物或硫化物。对于锂金属和其它含锂的电极,离子传导层可以被锂化或含有锂,从而允许锂离子通过。离子传导层可以包括含有以下材料的层:例如氮化锂,硅酸锂,硼酸锂,铝酸锂,磷酸锂,氧氮化锂磷,硅硫化锂,锆硫化锂,氧化锂(例如 Li_2O 、 LiO 、 LiO_2 、 LiRO_2 ,其中R是稀土金属),氧化锂镧,氧化锂镧锆,氧化锂钛,硼硫化锂,铝硫化锂,磷酸锂,磷硫化锂,及其组合。材料的选择将取决于多种因素,包括但不限于用于电池中的电解质、阳极和阴极的性能。

[0133] 在一组实施方案中,保护层是非电活性金属层。非电活性金属层可以含有金属合金层,例如锂化金属层,尤其在使用锂阳极的情况下。金属合金层的锂含量可以是0.5-20重量%,例如取决于金属的具体选择,所需的锂离子传导率,和金属合金层的所需柔性。用于离子传导材料中的合适金属包括、但不限于:Al,Zn,Mg,Ag,Pb,Cd,Bi,Ga,In,Ge,Sb,As,和

Sn。有时,多种金属、例如上述金属的组合例如可以用于离子传导材料中。

[0134] 保护层可以具有任何合适的厚度。在一些实施方案中,所述保护层的厚度可以大于或等于1nm,大于或等于2nm,大于或等于5nm,大于或等于10nm,大于或等于20nm,大于或等于50nm,大于或等于100nm,大于或等于500nm,大于或等于1微米,大于或等于2微米,或者大于或等于5微米。在某些实施方案中,保护层的厚度可以小于或等于10微米,小于或等于5微米,小于或等于2微米,小于或等于1微米,小于或等于500nm,小于或等于100nm,小于或等于50nm,小于或等于20nm,小于或等于10nm,小于或等于5nm,或者小于或等于2nm。其它数值也是可能的。上述范围的组合也是可能的。

[0135] 在一些实施方案中,保护层是聚合物层或含有聚合物材料的层。在一些实施方案中,式(I)离子传导化合物被引入聚合物层中。用于电化学电池中的合适的聚合物层可以例如是对于锂具有高度传导性的,并且最小程度地传导电子。这种聚合物可以包括例如离子传导聚合物,磺化聚合物,和烃聚合物。聚合物的选择将取决于多个因素,包括用于电池中的电解质、阳极和阴极的性能。合适的离子传导聚合物包括例如公知用于锂电化学电池的固体聚合物电解质和凝胶聚合物电解质中的离子传导聚合物,例如例如聚氧乙烯。合适的磺化聚合物包括例如磺化硅氧烷聚合物,磺化聚苯乙烯-乙烯-丁烯聚合物,和磺化聚苯乙烯聚合物。合适的烃聚合物包括例如乙烯-丙烯聚合物,聚苯乙烯聚合物等等。

[0136] 聚合物层也可以包括交联的聚合物材料,其由例如以下单体聚合形成:丙烯酸烷基酯,二醇丙烯酸酯,聚二醇丙烯酸酯,聚二醇乙烯醚,和聚二醇二乙基醚。例如一种交联聚合物材料是聚二乙基聚(乙二醇)。交联的聚合物材料可以还含有盐,例如锂盐,从而改进离子传导率。在一个实施方案中,聚合物层含有交联聚合物。

[0137] 可以适用于聚合物层中的其它类型的聚合物包括、但不限于:聚胺(例如聚乙烯亚胺和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺(例如聚酰胺(尼龙),聚 ϵ -己内酰胺(尼龙6),聚己二酰己二胺(尼龙66)),聚酰亚胺(例如聚酰亚胺,聚腈和聚1,2,4,5-苯四甲酰胺-1,4-二苯基醚(Kapton®));乙烯基聚合物(例如聚丙烯酰胺,聚2-乙烯基吡啶,聚N-乙烯基吡咯烷酮,聚氰基丙烯酸甲基酯,聚氰基丙烯酸乙基酯,聚氰基丙烯酸丁基酯,聚氰基丙烯酸异丁基酯,聚乙酸乙烯基酯,聚乙烯基醇,聚氯乙烯,聚氟乙烯,聚2-乙烯基吡啶,乙烯基聚合物,聚一氯三氟乙烯,和聚氰基丙烯酸异己基酯);聚缩醛;聚烯烃(例如聚1-丁烯,聚(2-正戊烯),聚丙烯,聚四氟乙烯);聚酯(例如聚碳酸酯,聚对苯二甲酸丁二酯,聚羟基丁酸酯);聚醚(聚氧乙烯(PEO),聚氧丙烯(PPO),聚氧丁烯(PTMO));亚乙烯基聚合物(例如聚异丁烯,聚甲基苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲基酯(PMMA),聚偏二氯乙烯,和聚偏二氟乙烯);聚芳酰胺(例如聚亚胺基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二甲酰和聚亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二甲酰);聚杂芳族化合物(例如聚苯并咪唑(PBI),聚苯并二噁唑(PBO)和聚苯并二噻唑(PBT));聚杂环化合物(例如聚吡咯);聚氨酯;酚类聚合物(例如酚醛树脂);聚炔(例如聚乙炔);聚二烯(例如1,2-聚丁二烯,顺或反-1,4-聚丁二烯);聚硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷(PDMS),聚二乙基硅氧烷(PDES),聚二苯基硅氧烷(PDPS)和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS));和无机聚合物(例如聚磷腈,聚磷酸盐,聚硅烷,聚硅氮烷)。这些聚合物的机械和电子性能(例如电导率、电阻率)是公知的。因此,本领域技术人员能根据其机械和/或电子性能(例如离子传导率和/或电子传导率)选择合适的聚合物,和/或可以基于现有知识以及本文内容将这些聚合物改性

为离子传导(例如对于离子具有传导性)和/或电子传导的。例如,上述聚合物材料可以还包含盐,例如锂盐(例如LiSCN, LiBr, LiI, LiClO₄, LiAsF₆, LiSO₃CF₃, LiSO₃CH₃, LiBF₄, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiC(SO₂CF₃)₃, 和LiN(SO₂CF₃)),从而改进离子传导率。

[0138] 可以选择或配制聚合物材料以具有合适的物理/力学性能,例如通过设计聚合物共混物的各组分的量,调节交联度(如果有交联的话)等等。

[0139] 在一些实施方案中,复合层含有聚合物材料和本文所述的离子传导化合物(例如式(I)离子传导化合物)。这种复合层可以通过任何合适的方法形成,包括例如:在基材上共同喷涂(例如经由气溶胶沉积)聚合物材料和式(I)离子传导化合物;从含有聚合物材料和式(I)离子传导化合物的浆液、溶液或悬浮液流延复合层;将含有式(I)离子传导化合物的粒子压入含有聚合物材料的聚合物层;和/或用聚合物材料填充含有式(I)离子传导化合物的层的孔。用于形成复合层的其它方法也是可能的,并且是本领域公知的。复合层可以用于所述电化学电池的任何合适的组分,例如保护层。形成这种复合层的这些和其它方法可以更详细地参见2015年5月20日递交的美国临时专利申请No.62/164,200,其题目为“用于电极的保护层”,将此内容全部引入本文以供参考。

[0140] 如本文所述,在某些实施方案中,电化学电池包含电解质(例如在图1B-1C中的电解质40)。用于电化学电池或电池组中的电解质可以作为介质用于储存或传输离子,并且在固体电解质和凝胶电解质的具体情况下,这些材料可以另外用作在阳极和阴极之间的分隔器。可以使用任何合适的能储存和传输离子的液体、固体或凝胶材料,只要此材料能促进离子(例如锂离子)在阳极和阴极之间的传输即可。电解质可以是不导电的,从而防止在阳极和阴极之间的短路。在一些实施方案中,电解质可以含有非固体电解质。

[0141] 在一些实施方案中,电解质是具有特定厚度的层的形式。电解质层的厚度可以例如大于或等于1微米,大于或等于5微米,大于或等于10微米,大于或等于15微米,大于或等于20微米,大于或等于25微米,大于或等于30微米,大于或等于40微米,大于或等于50微米,大于或等于70微米,大于或等于100微米,大于或等于200微米,大于或等于500微米,或者大于或等于1mm。在一些实施方案中,电解质层的厚度是小于或等于1mm,小于或等于500微米,小于或等于200微米,小于或等于100微米,小于或等于70微米,小于或等于50微米,小于或等于40微米,小于或等于30微米,小于或等于20微米,小于或等于10微米,或者小于或等于50微米。其它数值也是可能的。上述范围的组合也是可能的。

[0142] 在一些实施方案中,电解质包括非水性电解质。合适的非水性电解质可以包括有机电解质,例如液体电解质、凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质。这些电解质可以任选地包括一种或多种本文所述的离子电解质盐(例如为了提供或改进离子传导率)。有用的非水性液体电解质溶剂的例子包括、但不限于:非水性有机溶剂,例如N-甲基乙酰胺,乙腈,缩醛,缩酮,酯(例如碳酸的酯),碳酸酯(例如碳酸亚乙酯,碳酸二甲基酯),砜,亚硫酸酯,环丁砜,磺酰亚胺(例如二(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐),脂族醚,无环醚,环状醚,甘醇二甲醚,聚醚,磷酸酯(例如六氟磷酸酯),硅氧烷,二氧戊环,N-烷基吡咯烷酮,含硝酸盐的化合物,上述物质的取代形式,以及它们的混合物。可以使用的无环醚的例子包括但不限于:二乙基醚,二丙基醚,二丁基醚,二甲氧基甲烷,三甲氧基甲烷,1,2-二甲氧基乙烷,二乙氧基乙烷,1,2-二甲氧基丙烷,和1,3-二甲氧基丙烷。可以使用的环醚的例子包括但不限于:四氢呋喃,四氢吡喃,2-甲基四氢呋喃,1,4-二噁烷,1,3-二氧戊环,和三噁烷。可以使用的聚醚

的例子包括但不限于：二甘醇二甲基醚（二甘醇二甲醚），三甘醇二甲基醚（三甘醇二甲醚），四甘醇二甲基醚（四甘醇二甲醚），高级甘醇二甲醚，乙二醇二乙基醚，二甘醇二乙基醚，三甘醇二乙基醚，双丙甘醇二甲基醚，和丁二醇醚。可以使用的砜的例子包括但不限于环丁砜、3-甲基环丁砜和3-环丁烯砜。上述物质的氟化衍生物也可以用作液体电解质溶剂。

[0143] 在一些情况下，也可以使用上述溶剂的混合物。例如在一些实施方案中，溶剂的混合物是选自1,3-二氧戊环和二甲氧基乙烷，1,3-二氧戊环和二甘醇二甲醚，1,3-二氧戊环和三甘醇二甲醚，以及1,3-二氧戊环和环丁砜。在一些情况下，在混合物中的两种溶剂之间的重量比率可以在5重量%：95重量%至95重量%：5重量%的范围内。

[0144] 合适的凝胶聚合物电解质的非限制性例子包括聚氧乙烯，聚氧丙烯，聚丙烯腈，聚硅氧烷，聚酰亚胺，聚磷腈，聚醚，磺化聚酰亚胺，全氟化膜（NAFION树脂），聚二乙基聚乙二醇，聚乙二醇二丙烯酸酯，聚乙二醇二甲基丙烯酸酯，上述物质的衍生物，上述物质的共聚物，上述物质的交联和网络结构，以及它们的共混物。

[0145] 在一些实施方案中，非水性电解质包含至少一种锂盐。例如在一些情况下，至少一种锂盐是选自 LiNO_3 ， LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiClO_4 ， LiAsF_6 ， Li_2SiF_6 ， LiSbF_6 ， LiAlCl_4 ，二草酸根合硼酸锂， LiCF_3SO_3 ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ， $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ ，其中n是1-20的整数，和 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{QLi}$ ，其中n是1-20的整数；当Q选自氧或硫时，m是1；当X选自氮或磷时，m是2；和当Q选自碳或硅时，m是3。

[0146] 在一些情况下，电解质是含有式(I)离子传导化合物的固体电解质层。参见图1D，在一些实施方案中，制品13包含电极20（例如阳极或阴极）和与电极20直接接触的固体电解质42。在某些实施方案中，如图1E所示，制品14包含电极20（例如阴极）和电极22（例如阳极），它们分别在第一电极表面20'和第二电极表面22'上与固体电解质42直接接触。固体电解质可以例如代替电化学电池中的有机或非水性液体电解质。

[0147] 适用于固体聚合物电解质的其它材料的非限制性例子包括聚醚，聚氧乙烯，聚氧丙烯，聚酰亚胺，聚磷腈，聚丙烯腈，聚硅氧烷，上述物质的衍生物，上述物质的共聚物，上述物质的交联和网络结构，以及它们的共混物。

[0148] 固体电解质层（例如含有式(I)离子传导化合物的固体电解质层）可以具有任何合适的厚度。例如在一些实施方案中，固体电解质层的厚度是大于或等于5nm，大于或等于10nm，大于或等于20nm，大于或等于50nm，大于或等于100nm，大于或等于200nm，大于或等于500nm，大于或等于1微米，大于或等于5微米，大于或等于10微米，大于或等于15微米，大于或等于20微米，大于或等于25微米，大于或等于30微米，或者大于或等于40微米。在一些实施方案中，固体电解质层的厚度是小于或等于50微米，小于或等于40微米，小于或等于30微米，小于或等于20微米，小于或等于10微米，小于或等于5微米，小于或等于1微米，小于或等于500nm，小于或等于200nm，小于或等于100nm，小于或等于50nm，小于或等于20nm，或者小于或等于10nm。其它数值也是可能的。上述范围的组合也是可能的（例如大于或等于10nm且小于或等于50微米，大于或等于10nm且小于或等于1微米，大于或等于100nm且小于或等于2微米，大于或等于500nm且小于或等于10微米，大于或等于1微米且小于或等于25微米，大于或等于15微米且小于或等于40微米，大于或等于25微米且小于或等于50微米）。

[0149] 在一些实施方案中，所示电极可以是阴极（例如电化学电池的阴极）。在一些实施

方案中,电极例如阴极含有式(I)化合物。在一些实施方案中,含有式(I)化合物的层沉积在阴极上,如本文所述。在某些实施方案中,式(I)化合物被引入阴极(例如通过在形成阴极之前与阴极活性电极材料混合)。

[0150] 在一些实施方案中,在阴极中的电活性材料含有式(I)化合物。也就是说,式(I)离子传导化合物可以是阴极的活性电极物质。在某些实施方案中,式(I)化合物是锂嵌入化合物(例如能在晶格位置和/或间隙位置可逆嵌入锂离子的化合物)。在一些实施方案中,阴极可以是含有式(I)离子传导化合物的嵌入式电极。在示例性实施方案中,阴极含有 $\text{Li}_{16}\text{S}_{15}\text{MP}_2$ 。在另一个示例性实施方案中,阴极含有 $\text{Li}_{20}\text{S}_{17}\text{MP}_2$ 。在另一个示例性实施方案中,阴极含有 $\text{Li}_{21}\text{S}_{17.5}\text{SiP}_2$ 。在另一个示例性实施方案中,阴极含有 $\text{Li}_{22}\text{S}_{18}\text{SiP}_2$ 。在另一个示例性实施方案中,阴极含有 $\text{Li}_{24}\text{S}_{19}\text{MP}_2$ 。除了上述那些之外或代替上述那些,也可以引入其它离子传导化合物。

[0151] 在一些实施方案中,在含有式(I)化合物的阴极中,电活性材料的存在量是至少约30重量%,至少约40重量%,至少约50重量%,至少约60重量%,至少约70重量%,至少约80重量%,至少约85重量%,至少约90重量%,至少约95重量%,或至少约98重量%,基于阴极的总重量计。在某些实施方案中,在含有式(I)化合物的阴极中,电活性材料的存在量是小于或等于约100重量%,小于或等于约99重量%,小于或等于约98重量%,小于或等于约95重量%,小于或等于约90重量%,小于或等于约85重量%,小于或等于约80重量%,小于或等于约70重量%,小于或等于约60重量%,或者小于或等于约50重量%,基于阴极的总重量计。上述范围的组合也是可能的(例如至少约40重量%且小于或等于约95重量%)。其它范围也是可能的。

[0152] 可以嵌入电活性材料的离子(例如碱金属离子)和可以包含在电极(例如阴极)中的合适材料的其它非限制性例子包括氧化物,硫化钛和硫化铁。具体例子包括 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_xFePO_4 , Li_xCoPO_4 , Li_xMnPO_4 , 和 Li_xNiPO_4 , 其中 $(0 < x \leq 1)$, 和 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, 其中 $(x+y+z=1)$ 。

[0153] 在一些实施方案中,在所述电化学电池的阴极中,用作阴极活性材料的活性电极材料可以包括、但不限于:电活性过渡金属硫属化合物,电活性导电聚合物,硫,碳和/或其组合。本文所用的“硫属化合物”表示含有选自氧、硫和硒的一个或多个元素的化合物。合适的过渡金属硫属化合物包括、但不限于:选自以下的过渡金属的电活性氧化物、硫化物和硒化物:Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, 和 Ir。在一个实施方案中,过渡金属硫属化合物是选自镍、锰、钴和钒的电活性氧化物,以及铁的电活性硫化物。在某些实施方案中,阴极可以包括元素硫、硫化物和/或聚硫化物作为电活性物质。

[0154] 在一个实施方案中,阴极包括一种或多种以下材料:二氧化锰,碘,铬酸银,氧化银,五氧化钒,氧化铜,氧磷酸铜,硫化铅,硫化铜,硫化铁,铋酸铅,三氧化铋,二氧化钴,氯化铜,二氧化锰,以及碳。在另一个实施方案中,阴极活性层含有电活性导电聚合物。合适的电活性导电聚合物的例子包括、但不限于:电活性或电子传导聚合物,选自聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯基、聚噻吩和聚乙炔。导电聚合物的例子包括聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。

[0155] 在一些实施方案中,在所述电化学电池中用作阴极活性材料的活性电极材料包括电活性含硫材料(例如锂-硫电化学电池)。本文所述的“电活性含硫材料”表示以任何形式含有元素硫的阴极活性材料,其中电化学活性涉及硫原子或结构部分的氧化或还原。用于

本发明中的电活性含硫材料的性质可以在宽范围内变化,如本领域中公知的那样。例如在一个实施方案中,电活性含硫材料含有元素硫。在另一个实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫和含硫聚合物的混合物。因此,合适的电活性含硫材料可以包括、但不限于:元素硫,和含有硫原子和碳原子的有机材料,后者可以是聚合物或不是聚合物。合适的有机材料包括还含有杂原子、导电聚合物链段、复合材料和导电聚合物的那些。

[0156] 在某些实施方案中,含硫材料(例如氧化形式)包含聚硫化物结构部分 S_m ,其选自共价 S_m 结构部分、离子 S_m 结构部分和离子 S_{m2-} 结构部分,其中 m 是等于或大于3的整数。在一些实施方案中,含硫聚合物的聚硫化物结构部分 S_m 中的 m 是等于或大于6的整数,或等于或大于8的整数。在一些情况下,含硫材料可以是含硫聚合物。在一些实施方案中,含硫聚合物具有聚合物主链,并且聚硫化物结构部分 S_m 经由一个或两个末端硫原子作为侧基共价连接到聚合物主链上。在某些实施方案中,含硫聚合物具有聚合物主链,并且聚硫化物结构部分 S_m 通过聚硫化物结构部分的末端硫原子的共价连接被引入聚合物主链中。

[0157] 在一些实施方案中,电活性含硫材料含有大于50重量%的硫。在某些实施方案中,电活性含硫材料含有大于75重量%的硫(例如大于90重量%的硫)。

[0158] 如本领域技术人员公知,所述电活性含硫材料的性质可以在宽范围内变化。在一些实施方案中,电活性含硫材料含有元素硫。在某些实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫和含硫聚合物的混合物。

[0159] 在某些实施方案中,所述电化学电池包含一个或多个阴极,其含有硫作为阴极活性材料。在一些这种实施方案中,阴极包括元素硫作为阴极活性材料。在一些实施方案中,选择式(I)化合物以使式(I)化合物是与阳极活性材料和阴极活性材料不同的。

[0160] 如本文所述,电化学电池或用于电化学电池中的制品可以包括含有阳极活性材料的电极(例如阳极)。在一些实施方案中,含有式(I)化合物的层沉积在阳极上。在某些实施方案中,将式(I)化合物引入电极中(例如通过在形成阳极之前与活性电极材料混合)。

[0161] 在一些实施方案中,式(I)化合物在阳极中的存在量是至少约40重量%,至少约50重量%,至少约60重量%,至少约70重量%,至少约80重量%,或至少约85重量%,基于阳极的总重量计。在某些实施方案中,式(I)化合物在阳极中的存在量是小于或等于约90重量%,小于或等于约85重量%,小于或等于约80重量%,小于或等于约70重量%,小于或等于约60重量%,或者小于或等于约50重量%,基于阳极的总重量计。上述范围的组合也是可能的(例如至少约40重量%且小于或等于约90重量%)。其它范围也是可能的。在一些实施方案中,阳极总重量可以作为阳极活性层本身或包含任何一个或多个保护层的阳极活性材料检测。

[0162] 用作所述电化学电池中的阳极活性材料的合适活性电极材料包括、但不限于:锂金属,例如锂箔和沉积在导电基材上的锂,锂合金(例如锂-铝合金和锂-锡合金),和石墨。锂可以作为一个或多个膜包含,任选地用保护材料例如陶瓷材料或本文所述的离子传导材料分开。合适的陶瓷材料包括:二氧化硅,氧化铝,或含锂的玻璃状材料,例如磷酸锂,铝酸锂,硅酸锂,氧基氮化锂磷,氧化锂钛,铝硫化锂,氧化锂钛,硅硫化锂,锗硫化锂,铝硫化锂,硼硫化锂,磷硫化锂,以及两种或更多种这些物质的组合。适用于所述实施方案中的锂合金可以包括锂与铝、镁、硅(硅)、铟和/或锡的合金。虽然这些材料可以在一些实施方案中是优选的,但是也可以考虑其它电池化学组成。例如在一些实施方案中,某些电极(例如阳极)可

以在一些情况下包含其它碱金属(例如族1原子)。在一些实施方案中,阳极可以含有一种或多种粘合剂材料(例如聚合物等)。

[0163] 在其它实施方案中,可以使用含硅或基于硅的阳极。

[0164] 在一些实施方案中,阳极的厚度可以例如在2-200微米的范围内。例如阳极的厚度可以是小于200微米,小于100微米,小于50微米,小于25微米,小于10微米,或小于5微米。在某些实施方案中,阳极的厚度可以大于或等于2微米,大于或等于5微米,大于或等于10微米,大于或等于25微米,大于或等于50微米,大于或等于100微米,或者大于或等于150微米。上述范围的组合也是可能的(例如大于或等于2微米且小于或等于200微米,大于或等于2微米且小于或等于100微米,大于或等于5微米且小于或等于50微米,大于或等于5微米且小于或等于25微米,大于或等于10微米且小于或等于25微米)。其它范围也是可能的。厚度的选择可以取决于电池设计参数,例如所需的锂过量,循环寿命,以及阴极电极的厚度。

[0165] 在一些实施方案中,所述电化学电池包含至少一个集电器。在一些情况下,用于集电器的材料可以选自金属(例如铜、镍、铝、钝化金属,和其它合适的金属),金属化聚合物,导电聚合物,含有分散的导电粒子的聚合物,和其它合适的材料。在某些实施方案中,通过物理气相沉积、化学气相沉积、电化学沉积、溅射、刮刀涂覆、闪蒸或任何其它适用于所选材料的沉积技术将集电器沉积在电极层上。在一些情况下,集电器可以单独地形成并与电极结构连接。但是应当理解的是,在一些实施方案中,可以不存在或不需要与电活性层分开的集电器。

[0166] 在一些实施方案中,电化学电池包含基于锂或硅的阳极,阴极(例如含有电活性含硫材料的阴极,嵌入式阴极),和含有式(I)化合物的固体电解质层。电化学电池可以包括本文所述的其它组分。

[0167] 在某些实施方案中,电化学电池包含基于锂或硅的阳极,阴极(例如含有电活性含硫材料的阴极,嵌入式阴极),液体电解质,和含有式(I)化合物的保护层。电化学电池可以包括本文所述的其它组分。

[0168] 在一些实施方案中,电化学电池包含基于锂或硅的阳极,阴极(例如含有电活性含硫材料的阴极,嵌入式阴极),液体电解质,和含有式(I)化合物的分隔器。电化学电池可以包括本文所述的其它组分。

[0169] 在某些实施方案中,电化学电池包含基于锂或硅的阳极,嵌入式阴极(例如含有式(I)化合物作为嵌入物质的阴极),和电解质(例如液体电解质)。电化学电池可以包括本文所述的其它组分。

[0170] 以下实施例用于说明本发明的某些实施方案,但不代表本发明的全部范围。

[0171] 实施例1

[0172] 此实施例描述具有式(I)的各种离子传导化合物的传导率和组成: $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$, 其中x是5-14,y和z是0.5-1,w是y、1.5y或2y,并且M是Si。也形成对比化合物: $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+7}\text{GeP}_2$ 。

[0173] 离子传导化合物是通过按照化学计量关系混合 Li_2S 、 SiS_2 (或 GeS_2)、 P_2S_5 或使用不同的前体例如 Li_2S 、 Si (或 Ge)、 S_8 、 P_2S_5 、或者 Li_2S 、 Si 、 S_8 、 P 形成的,从而形成表1所示的化合物。这些混合物通过球磨研磨进行混合。将这些混合物在惰性气氛(例如氩气)下密封在闭合容器中,并在700℃下加热12-16小时。然后将容器冷却到室温,并将材料研磨成粉末形式。

[0174] 图2显示具有式 $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+7}\text{SiP}_2$ 的离子传导化合物的粒子的传导率,并汇总在表1中。表1也包括对比化合物 $\text{Li}_{24}\text{GeP}_2\text{Si}_9$ 的粒子。平均离子传导率是如下检测的:将粒子在两个铜圆柱之间在至多 $4\text{tons}/\text{cm}^2$ 的压力下压制,并使用于 25°C 在 1kHz 下操作的传导率检测桥按照 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力增量检测传导率,直到在样品中不再观察到平均离子传导率的变化。

[0175] 表1

[0176]

	x	[S/cm]
$\text{Li}_{10}\text{Si}_{12}\text{SiP}_2$	5	6.76×10^{-4}
$\text{Li}_{12}\text{Si}_{13}\text{SiP}_2$	6	8.0×10^{-4}
$\text{Li}_{16}\text{Si}_{15}\text{SiP}_2$	8	1.9×10^{-3}
$\text{Li}_{20}\text{Si}_{17}\text{SiP}_2$	10	2.93×10^{-3}
$\text{Li}_{21}\text{Si}_{17}\text{Si}_2\text{P}$	10.5	2×10^{-3}
$\text{Li}_{21}\text{Si}_{17.5}\text{SiP}_2$	10.5	2.30×10^{-3}
$\text{Li}_{22}\text{Si}_{18}\text{SiP}_2$	11	3.2×10^{-3}
$\text{Li}_{24}\text{Si}_{19}\text{SiP}_2$	12	2.83×10^{-3}
$\text{Li}_{28}\text{Si}_{21}\text{SiP}_2$	14	2.2×10^{-3}
$\text{Li}_{24}\text{Si}_{19}\text{GeP}_2$	12	3.1×10^{-3}

[0177] XRD图案表明 $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{Si}_{17}$ 粒子(图3)和 $\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{Si}_9$ 粒子(图4)具有与 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{Si}_{12}$ 粒子不同的结构。 $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{Si}_{17}$ 和 $\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{Si}_9$ 具有相似的XRD图案,这显示显著更少的突出伴峰,表明这些结构具有与 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{Si}_{12}$ 和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{Si}_{12}$ 相比更高的有序度(例如各自具有立方晶格)和在结构内更高的结晶度。另外,在每个图谱中出现 Li_2S 的可忽略的特征(例如对于 Li_2S 的标准峰位置),表明出现化学反应(并且不仅是例如起始化合物的纯粹机械混合物)。

[0178] 实施例2

[0179] 此实施例证明离子传导化合物 $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{Si}_{17}$ 在电解质存在下的稳定性。

[0180] 图5显示 $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{Si}_{17}$ 的粒子在浸入LP30电解质(1M的 LiPF_6 在1:1比率的碳酸乙酯和碳酸二甲基酯中)之前和在LP30电解质中于 40°C 浸泡3星期之后的XRD图案。XRD图案证明在浸入电解质之前和之后具有非常相似的结构。

[0181] 实施例3

[0182] 此实施例证明锂在所述离子传导化合物存在下的稳定性。

[0183] 在锂存在下的稳定性是使用夹心结构检测的,其中在此夹心结构中,离子传导化合物粒子的粒料(例如 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{Si}_{12}$ 、 $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{Si}_{17}$ 或 $\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{Si}_9$,例如平均厚度为 $0.5\text{--}2\text{mm}$)被置于两个锂金属箔之间。

[0184] 在夹心结构 $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{Si}_{12}/\text{Li}$ 中,锂金属随着时间被消耗,这表明此材料是对于锂金属不稳定的。与 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{Si}_{12}$ 相比,分别引入 $\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{Si}_{17}$ 或 $\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{Si}_9$ 、例如 $\text{Li}/\text{Li}_{20}\text{SiP}_2\text{Si}_{17}/\text{Li}$ 和 $\text{Li}/\text{Li}_{24}\text{SiP}_2\text{Si}_9/\text{Li}$ 的结构证明具有对于锂金属的改进的稳定性。稳定性也通过开放结构(例如 $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{Si}_{12}/\text{Li}$)并观察粒料层的变化来定性确认。

[0185] 实施例4

[0186] 此实施例描述具有 $\text{Li}_{21}\text{Si}_{17}\text{GaP}_2$ (即式(I): $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$,其中x是10.5,y是1,w是1.5y,z是1,并且M是Ga)的离子传导化合物的传导率和结构。

[0187] 离子传导化合物是通过混合 Li_2S 、 GaS_2 和 P_2S_5 形成的。此混合物通过球磨研磨进行混合。将混合物在惰性气氛(例如氩气)下密封在闭合容器中,并在 700°C 下加热12-16小时。然后将容器冷却到室温,并将材料研磨成粉末形式以形成 $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{GaP}_2$ 。

[0188] $\text{Li}_{21}\text{S}_{17}\text{GaP}_2$ 的平均离子传导率是 $1.4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。平均离子传导率是如下检测的:将粒子在两个铜圆柱之间在至多 4tons/cm^2 的压力下压制,并使用于 25°C 在 1kHz 下操作的传导率检测桥按照 500kg/cm^2 的压力增量检测传导率,直到在样品中不再观察到平均离子传导率的变化。

[0189] 实施例5

[0190] 此实施例证明离子传导化合物 $\text{Li}_{22}\text{SiP}_2\text{S}_{18}$ 在电解质存在下的稳定性。

[0191] 图6显示 $\text{Li}_{22}\text{SiP}_2\text{S}_{18}$ 的粒子在浸入基于碳酸酯的有机液体电解质之前和在此电解质中于 40°C 浸泡2星期之后的XRD图案。XRD图案证明在浸入电解质之前和之后具有非常相似的结构,表明此化合物在此电解质中是稳定的。

[0192] 对比实施例5

[0193] 此实施例证明离子传导化合物 $\text{Li}_{18}\text{P}_3\text{S}_{15}\text{Br}_3$ 在电解质存在下的稳定性。

[0194] 图7显示 $\text{Li}_{18}\text{P}_3\text{S}_{15}\text{Br}_3$ 的粒子在浸入基于碳酸酯的有机液体电解质之前和在此电解质中于 40°C 浸泡2星期之后的XRD图案。在粒子周围形成白色的稠密粉末。XRD图案和白色粉末表明 $\text{Li}_{18}\text{P}_3\text{S}_{15}\text{Br}_3$ 粒子与电解质发生反应。

[0195] 实施例6

[0196] 此实施例描述具有式 $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ 各种离子传导化合物的传导率和组成,其中 x 是 $5.5-10.5$, y 和 z 是 $0.5-2$, w 是 y 、 $1.5y$ 或 $2y$,并且 M 是 Si 、 Al 、 La 、 B 和/或 Ga 。

[0197] 也形成具有式 $\text{Li}_{21}\text{AlSi}_2\text{S}_{16}$ 的对比化合物(用 Al 代替 P)。

[0198] 离子传导化合物是如下形成的:按照化学计量关系混合 Li_2S 、 SiS_2 、 P_2S_5 ,或使用不同的前体例如 Li_2S 、 Si (或 Al 、 La 、 B 和/或 Ga)、 S_8 、 P_2S_5 ,或者 Li_2S 、 Si 、 S_8 、 P ,从而形成表2所示的化合物。这些混合物通过球磨研磨进行混合。将这些混合物在惰性气氛(例如氩气)下密封在闭合容器中,并在 500°C 或 700°C 下加热12-16小时。然后将容器冷却到室温,并将材料研磨成粉末形式。

[0199] 图2中汇总具有式 $\text{Li}_{2x}\text{S}_{x+w+5z}\text{M}_y\text{P}_{2z}$ 的离子传导化合物粒子的传导率。平均离子传导率是如下检测的:将粒子在两个铜圆柱之间在至多 4tons/cm^2 的压力下压制,并使用于 25°C 在 1kHz 下操作的传导率检测桥按照 500kg/cm^2 的压力增量检测传导率,直到在样品中不再观察到平均离子传导率的变化。

[0200] 表2.

[0201]

	合成温度(°C)	传导率 [mS/cm]
Li₂₁SiP₂S_{17.5}	700	2.5
Li₂₁La_{0.5}Si_{1.5}PS_{16.75}	700	2.1
Li₂₁LaSiPS_{16.5}	700	1.0
Li₂₁La₂PS₁₆	700	0.0011
Li₂₁AlP₂S₁₇	700	0.0029
Li₁₇AlP₂S₁₅	700	0.0039
Li₁₇Al₂PS₁₄	700	0.0031

[0202]

Li₁₁AlP₂S₁₂	700	0.0026
Li₁₁AlP₂S₁₂	500	0.13
Li₂₁AlSiPS_{16.5}	700	0.57
Li₂₁Al_{0.5}Si_{1.5}PS_{16.75}	700	0.71
Li₂₁AlSi₂S₁₆	700	0.03
Li₂₁BP₂S₁₇	700	0.094
Li₂₁GaP₂S₁₇	700	0.14

[0203] 尽管已经在此描述并且说明了本发明的多个实施方案,但本领域的普通技术人员将易于预见用于发挥在此所述的功能和/或获得在此所述的结果和/或一个或多个优点的多种其他方式和/或结构,并且这些变化和/或修改各自被视为在本发明的范围内。更通常而言,本领域的普通技术人员将易于理解,在此所述的所有参数、尺寸、材料以及构造都是示例性的,并且实际参数、尺寸、材料和/或构造将取决于使用本发明传授内容的一个或多个具体应用。本领域的普通技术人员仅使用常规实验就将认识到或能够确定在此所述的本发明这些具体实施方案的许多等效形式。因此,应了解,前述实施方案是仅仅作为示例呈现的,并且在所附权利要求书和其等效形式的范围内,本发明可以按与所具体描述和要求不同的方式来实践。本发明是针对在此所述的每一个单独特征、系统、制品、材料、试剂盒和/或方法。此外,如果这些特征、系统、制品、材料、试剂盒和/或方法并非相互不一致的,那么两个或更多个这些特点、系统、制品、材料、试剂盒和/或方法的任何组合都被包括在本发明的范围内。

[0204] 在本文中限定和使用的定义应当理解为优先于在词典中的定义、引用文献中的定义和/或术语的常规定义。

[0205] 除非清楚地作相反指示,否则在说明书中和在权利要求中使用的冠词“一个

(种)”应理解为是指“至少一个(种)”。

[0206] 在说明书中和在权利要求中使用的短语“和/或”应理解为是指如此联合的要素、即在一些情况下结合出现的要素,以及在其他情况下分离出现的要素的“任一者或两者”。用“和/或”列出的多个要素应当由相同的方式构成,即如此联合的“一个或多个”要素。除用该“和/或”字句具体指定的要素外,还可任选地出现其他要素,无论这些其他要素与所具体指定的那些要素相关或无关。因此,作为一个非限制性实例,提到的“A和/或B”当与开放式语言如“包括”结合使用时可以,在一个实施方案中指代仅仅A(任选地包括除B之外的要素);在另一个实施方案中指代仅仅B(任选地包括除A之外的要素);在又一个实施方案中,指代A与B两者(任选地包括其他要素);等。

[0207] 在说明书中和在权利要求中使用的“或”应理解为具有与如以上定义的“和/或”相同的含义。举例来说,当分隔一个清单中的多个项目时,“或”或“和/或”应解读为是包括性的,即,包括多个要素或要素清单中的至少一个,但还包括多个要素或要素清单中的多于一个,并且任选地包括另外的未列出的项目。只有术语清楚地作相反指示,如“仅一个”或“确切一个”或当在权利要求中使用时,“由…组成”将是指包括多个要素或要素清单中的确切一个要素。总体而言,在此使用的术语“或”只有在排外性术语、如“任一个”、“之一”、“仅一个”或“确切一个”之后时,才被解读为指示排除性替代方案(即,“一个或另一个但不是两者”)。当在权利要求中使用时,“基本由…组成”应具有其如在专利法领域中所使用的普通含义。

[0208] 在说明书中和在权利要求中,关于具有一个或多个要素的清单所用的短语“至少一个”应理解为是指选自该要素清单中的任何一个或多个要素的至少一个要素,但不一定包括在该要素清单内具体列出的一切要素中的至少一个并且不排除该要素清单中的要素的任意组合。这一定义还允许,可以任选地存在除该短语“至少一个”所指代的、在该要素清单内具体指定的要素之外的要素,无论这些要素与所具体指定的那些要素相关或无关。因此,作为一个非限制性实例,“A和B中的至少一个”(或等效地“A或B中的至少一个”,或等效地“A和/或B中的至少一个”)可以在一个实施方案中指代至少一个(任选地包括多于一个)A,而B不存在(并且任选地包括除B之外的要素);在另一个实施方案中,指代至少一个(任选地包括多于一个)B,而A不存在(并且任选地包括除A之外的要素);在又一个实施方案中,指代至少一个(任选地包括多于一个)A,以及至少一个(任选地包括多于一个)B(并且任选地包括其他要素);等。

[0209] 还应当理解的是,除非有明确相反的说明,在这里要求保护的任何方法包括多于一个步骤或操作,这些方法的步骤或操作的顺序不是必须限定为所描述的方法步骤或操作的顺序。

[0210] 在权利要求中和在以上说明书中,所有过渡性短语,如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“持有”、“由…形成”等等应理解为是开放式的,即,是指包括但不限于。只有过渡性短语“由…组成”和“基本由…组成”分别应是封闭性或半封闭性的过渡性短语,如在美国专利局的专利审查程序手册的第2111.03章所陈述。

10 →

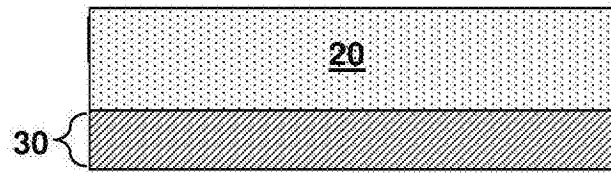


图1A

11 →

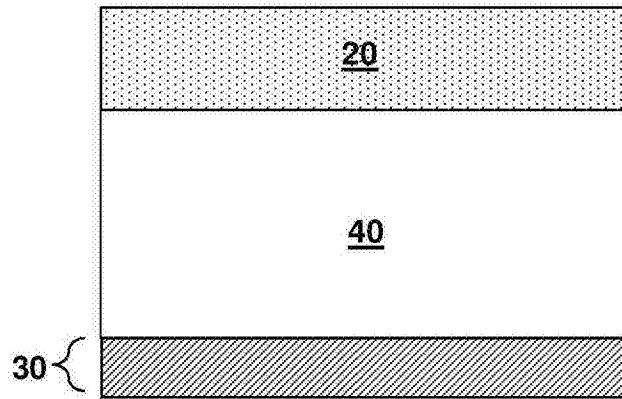


图1B

12 →

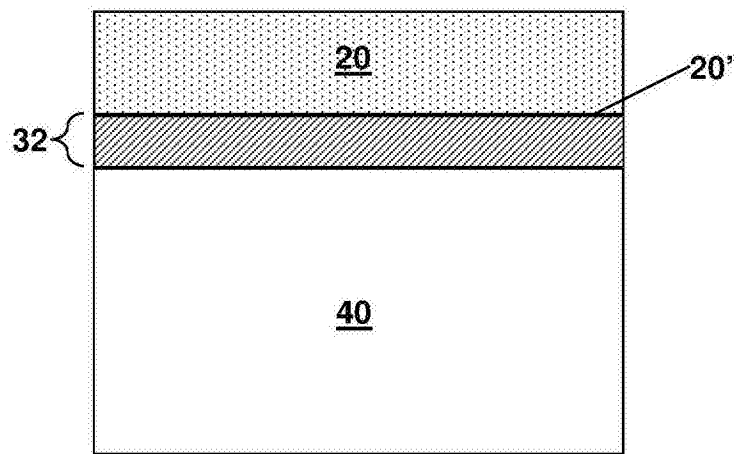


图1C

13 →

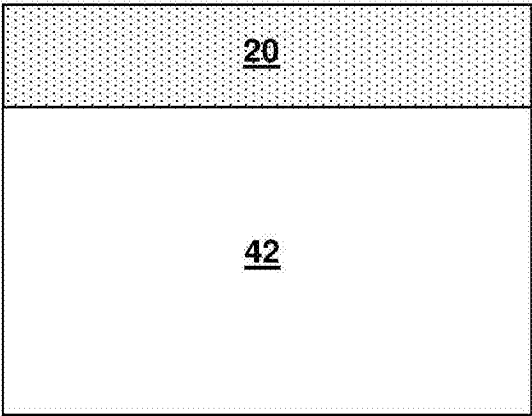


图1D

14 →

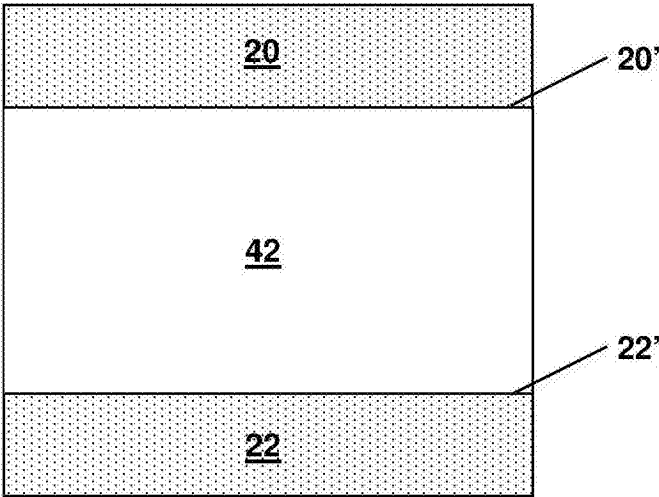


图1E

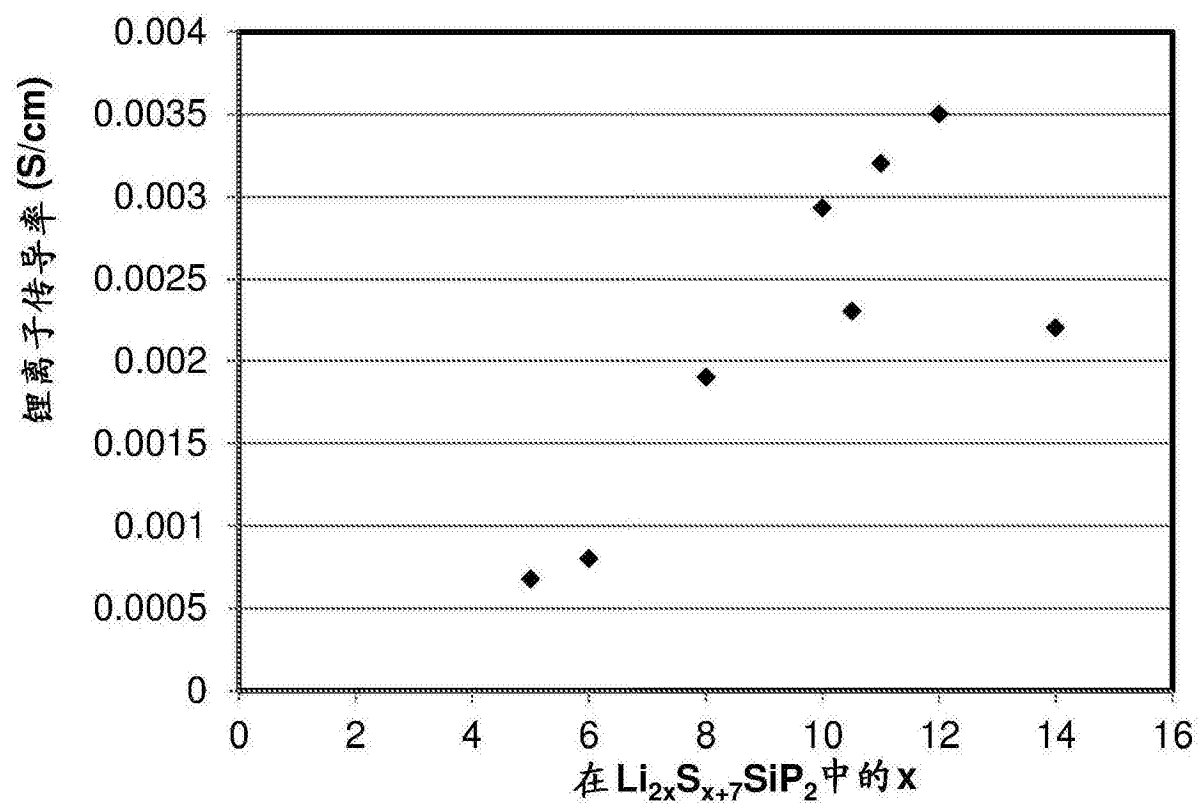


图2

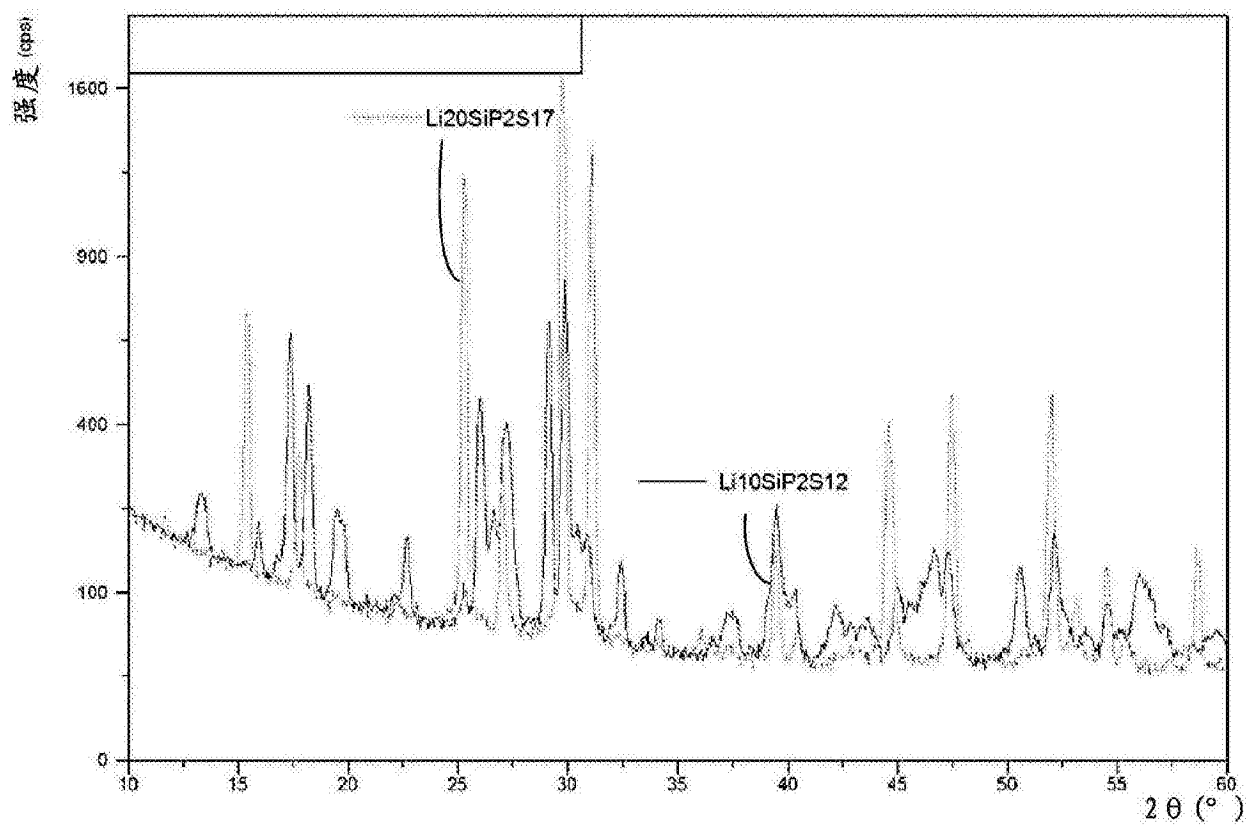


图3

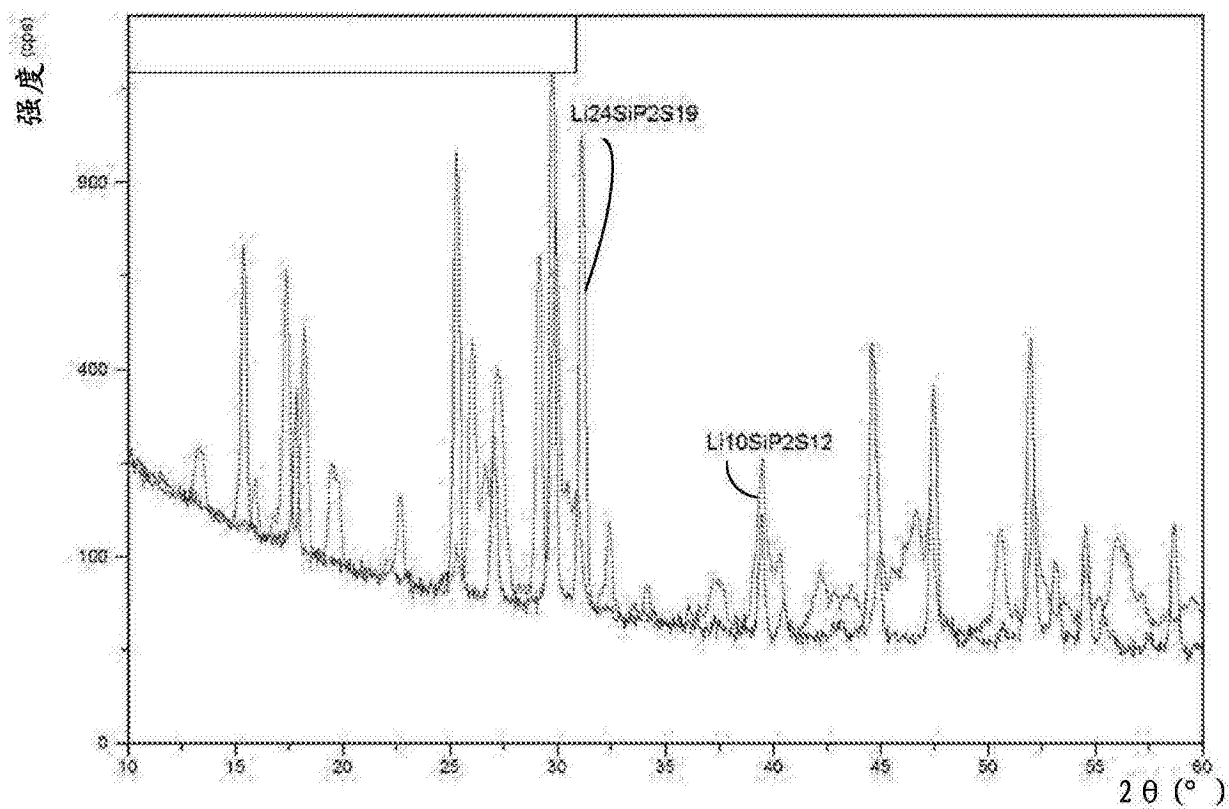


图4

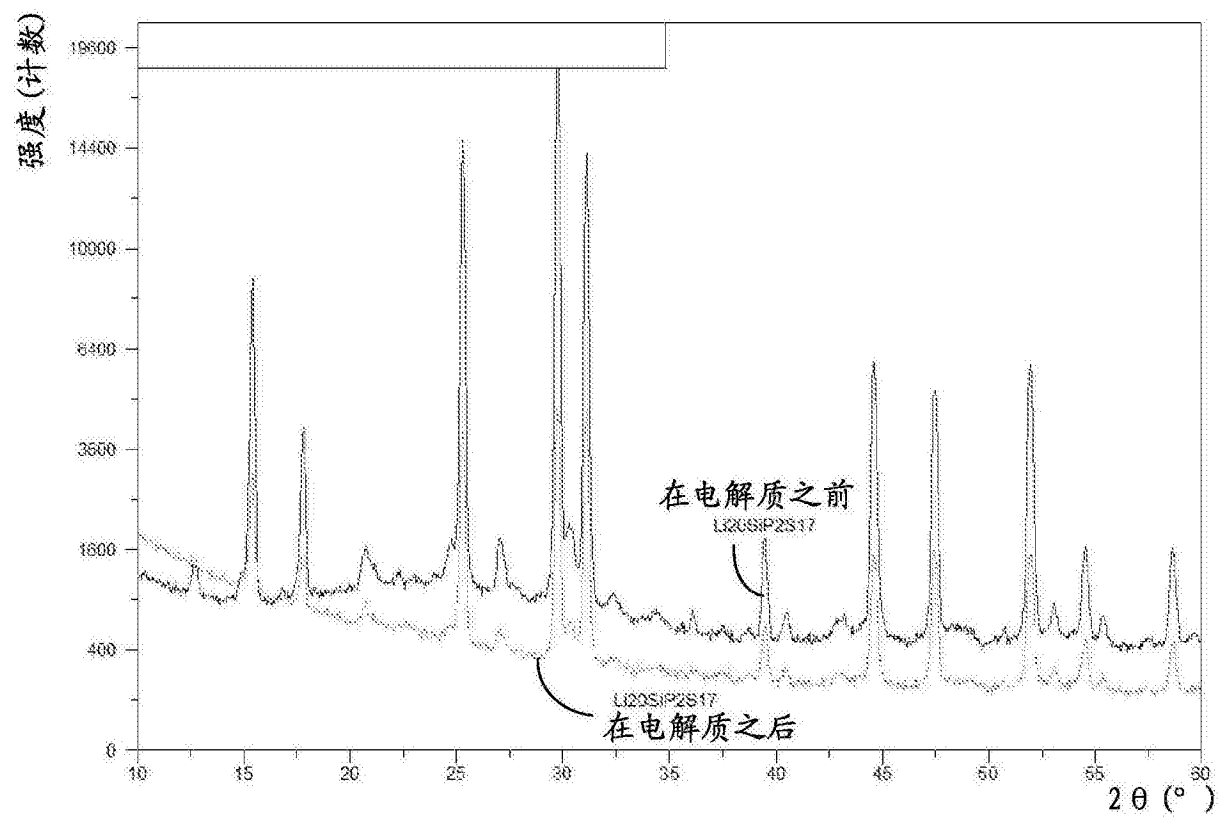


图5

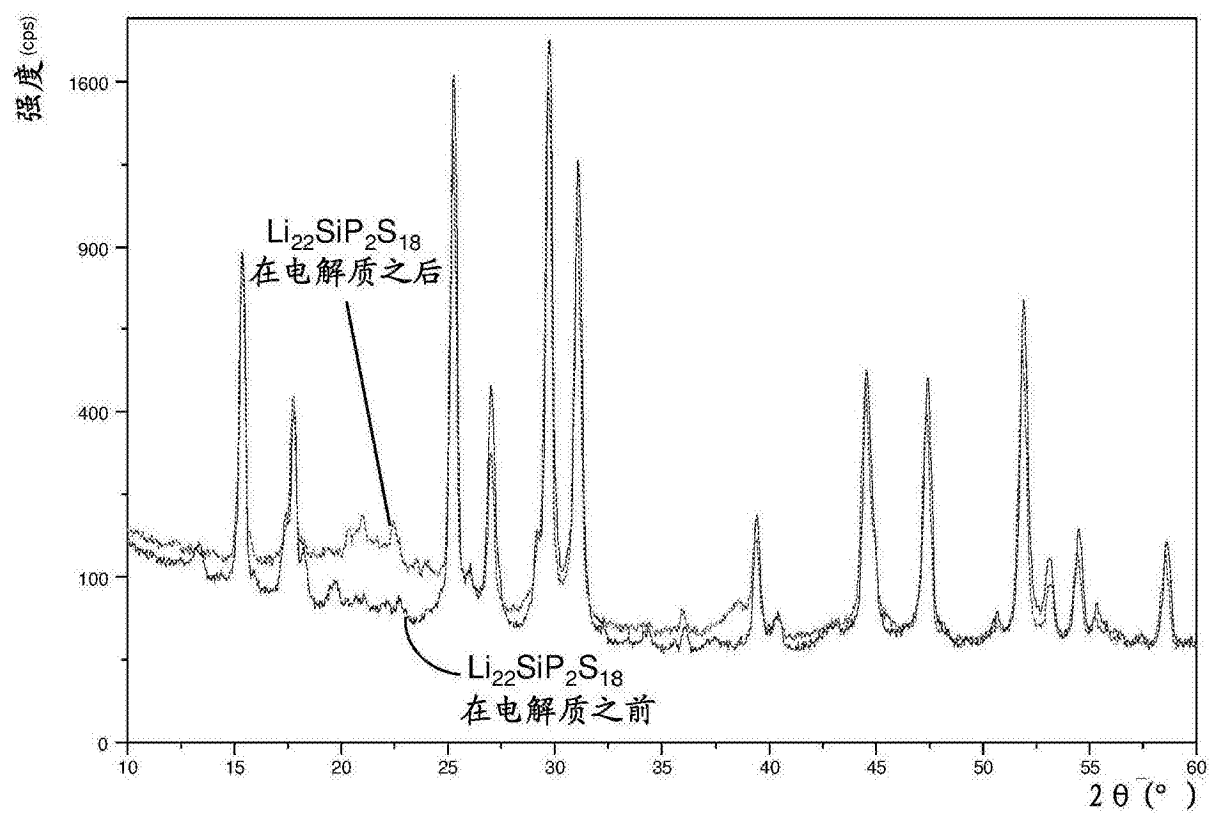


图6

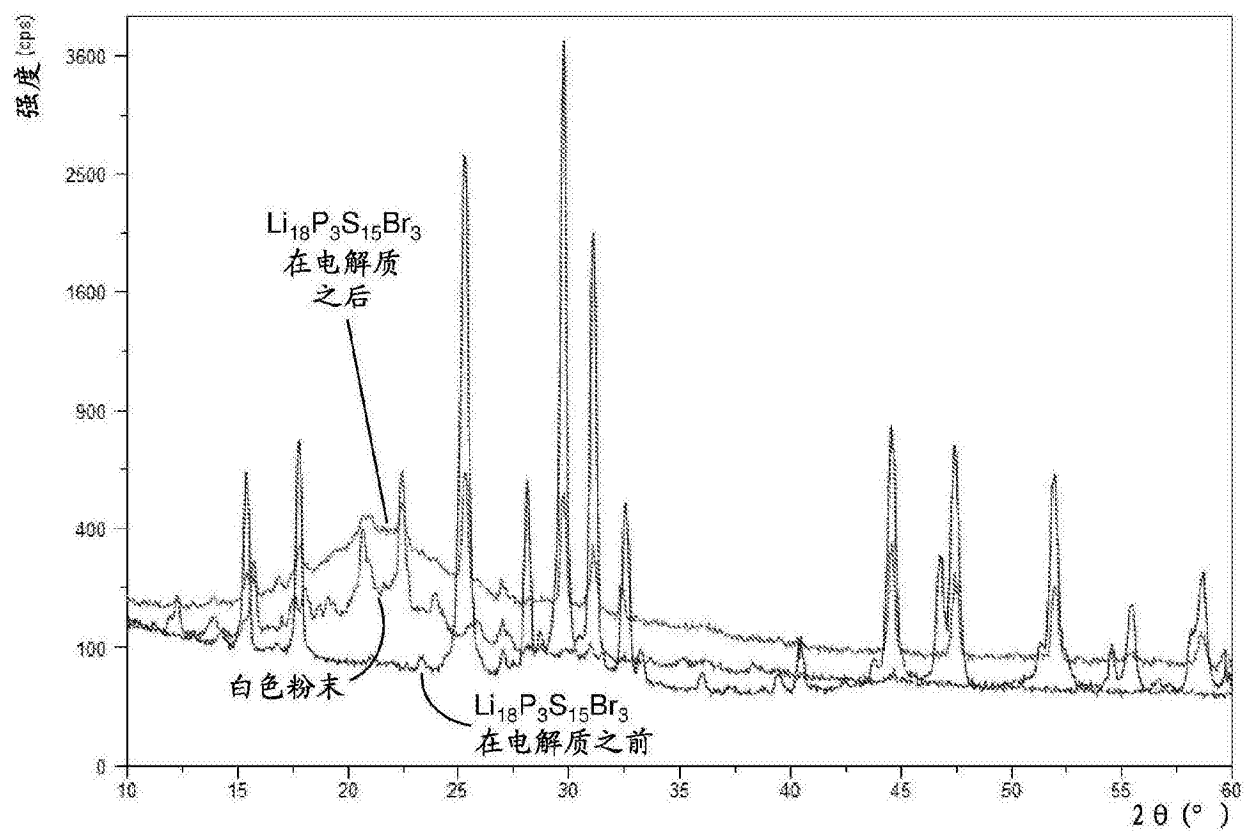


图7