(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113785426 B
(45)授权公告日 2025.02.25

(21)申请号 202080032804.3
(22)申请日 2020.05.01
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113785426 A
(43)申请公布日 2021.12.10
(30)优先权数据
62/842,963 2019.05.03 US
62/955,679 2019.12.31 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2020/050586 2020.05.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/223799 FR 2020.11.12

(73)专利权人 魁北克电力公司
地址 加拿大魁北克
(72)发明人 A·保莱拉 S·萨沃伊
G·吉拉尔 A·福兰德 朱文
A·格尔菲 K·扎吉布
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李颖 林柏楠

(51)Int.Cl.
H01M 10/0585(2006.01)
H01M 10/0525(2006.01)
H01M 6/18(2006.01)
(56)对比文件
CN 102959788 A,2013.03.06
审查员 张旭

权利要求书5页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

多层电极-电解质组件及其生产方法

(57)摘要

本发明涉及包含固体电解质层和固体电极层的多层组件,固体电解质层和固体电极层都包含陶瓷粒子,同时不含聚合物,还涉及包含它们的电化学电池。还公开了制备这些多层组件的方法,该方法使用热压步骤。

CN 113785426 B

1.一种制备包含固体电极层和固体电解质层的多层组件的方法,所述方法至少包括步骤:

a)通过压缩陶瓷粒子制备固体电解质层;

b)制备至少包含电化学活性材料、陶瓷粒子和电子导电材料的混合物,所述混合物不含溶剂;

c)将(b)中制备的混合物施加在(a)中制备的固体电解质层上以获得双层材料;和

d)在至少50kg/cm^{2}的压力和在400℃至900℃的范围内的温度下压制(c)中获得的双层材料,

其中步骤(b)不包括添加溶剂,以及

其中在所述多层组件的制备过程中不包括聚合物。

2.权利要求1的方法,其中步骤(a)不包括添加溶剂。

3.权利要求1的方法,其中步骤(a)不包括添加锂盐。

4.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(a)的陶瓷具有式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$,其中M是Ti、Ge或其组合,且z使得0<z<1。

5.权利要求4的方法,其中M是Ge。

6.权利要求4的方法,其中M是Ti。

7.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(a)在氧气存在下进行。

8.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(a)中的粒子的压缩在100kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的范围内的压力下进行。

9.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(d)在惰性气氛中进行。

10.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(d)在50kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的范围内的压力下进行。

11.权利要求10的方法,其中步骤(d)在100kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的范围内的压力下进行。

12.权利要求10的方法,其中步骤(d)在300kg/cm^{2}至2000kg/cm^{2}的范围内的压力下进行。

13.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(d)在450℃至850℃的范围内的温度下进行。

14.权利要求13的方法,其中步骤(d)在600℃至700℃的范围内的温度下进行。

15.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(d)进行大于0小时且小于10小时的时间。

16.权利要求15的方法,其中步骤(d)进行30分钟至5小时。

17.权利要求15的方法,其中步骤(d)进行30分钟至2小时。

18.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(b)中的混合物的制备通过球磨进行。

19.权利要求1至3任一项的方法,其中所述电极是正极。

20.权利要求1至3任一项的方法,其中所述电化学活性材料选自磷酸盐、氧化物和复合氧化物、元素硫、元素硒、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂和碘。

21.权利要求20的方法,其中所述电化学活性材料是式LiM^aPO_4的磷酸盐,其中M^a是Fe、Ni、Mn、Co或其组合。

22.权利要求21的方法,其中M^a是Fe、Mn、Co或其组合,其中所述电化学活性材料由任选

进一步被碳涂布的粒子制成。

23.权利要求22的方法,其中所述式LiM^aPO_4的磷酸盐是$LiFePO_4$。

24.权利要求20的方法,其中所述电化学活性材料选自具有式$LiMn_2O_4$、LiM^bO_2和$Li(NiM^c)O_2$的氧化物,其中M^b是Mn、Co、Ni或其组合,M^c是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合。

25.权利要求1至3任一项的方法,其中所述电子导电材料选自炭黑、Ketjen™黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维、碳纳米管及其组合。

26.权利要求25的方法,其中所述电子导电材料包含碳纤维。

27.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(b)的陶瓷粒子包含式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$的陶瓷,其中M是Ti、Ge或其组合,且$0<z<1$。

28.权利要求27的方法,其中M是Ge。

29.权利要求27的方法,其中M是Ti。

30.权利要求1至3任一项的方法,其中步骤(a)的陶瓷和步骤(b)的陶瓷粒子相同。

31.一种制备包含固体电极层和固体电解质层的多层组件的方法,所述方法至少包括步骤:

a)通过在第一载体上施加陶瓷粒子和聚合物的混合物而制备电解质组合物层;

b)制备至少包含电化学活性材料、陶瓷粒子、电子导电材料和任选聚合物的混合物;

c)将步骤(b)中制备的电极材料混合物

i.施加在步骤(a)中制备的电解质组合物层上;或

ii.施加在第二载体上,然后使施加的电极材料混合物的表面与电解质组合物层的表面接触;

提供双层材料;

d)在至少50kg/cm^{2}的压力和在400℃至900℃的范围内的温度下压制步骤c)中获得的双层材料,

其中所述固体电解质层和所述电极层在步骤(d)后不含聚合物。

32.权利要求31的方法,其中步骤(a)不包括添加溶剂。

33.权利要求31的方法,其中步骤(a)进一步包括溶剂并包括在施加后干燥所述混合物。

34.权利要求31的方法,其中步骤(a)进一步包括除去第一载体。

35.权利要求31的方法,其中步骤(a)不包括添加锂盐。

36.权利要求31的方法,其中步骤(a)和步骤(b)的聚合物,如果存在的话,在每次出现时独立地选自氟化聚合物、聚(碳酸亚烷基酯)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)或聚乙烯醇(PVA)。

37.权利要求36的方法,其中所述聚合物是聚(碳酸亚烷基酯)。

38.权利要求37的方法,其中所述聚(碳酸亚烷基酯)是聚(碳酸亚乙酯)或聚(碳酸亚丙酯)。

39.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(a)的陶瓷具有式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$,其中M是Ti、Ge或其组合,且$0<z<1$。

40.权利要求39的方法,其中M是Ge。

41.权利要求39的方法,其中M是Ti。

42.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(a)进一步包括在氧气存在下压制所述混

合物。

43.权利要求42的方法,其中所述压制在100kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的范围内的压力下进行。

44.权利要求31至38任一项的方法,其中所述方法包括步骤(c)(ii)且所述方法包括在接触之前除去第一载体和第二载体。

45.权利要求31至38任一项的方法,其中所述方法包括步骤(c)(ii)且所述方法包括在接触之后且在步骤(d)之前除去第一载体和第二载体。

46.权利要求31至38任一项的方法,其中所述方法进一步包括在步骤(d)之前在辊之间层压所述双层材料的步骤。

47.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(b)进一步包括溶剂且步骤(c)进一步包括干燥被施加的电极材料。

48.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(b)包括干混电化学活性材料、陶瓷粒子和电子导电材料、将所得混合物与聚合物悬浮在溶剂中,且步骤(c)进一步包括干燥被施加的电极材料。

49.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(d)在惰性气氛中进行。

50.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(d)在50kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的范围内的压力下进行。

51.权利要求50的方法,其中步骤(d)在100kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的范围内的压力下进行。

52.权利要求50的方法,其中步骤(d)在300kg/cm^{2}至2000kg/cm^{2}的范围内的压力下进行。

53.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(d)在450℃至850℃温度下进行。

54.权利要求53的方法,其中步骤(d)在600℃至750℃的温度下进行。

55.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(d)进行大于0小时且小于10小时的时间。

56.权利要求55的方法,其中步骤(d)进行30分钟至5小时。

57.权利要求55的方法,其中步骤(d)进行30分钟至2小时。

58.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(b)中的混合物的制备通过球磨进行。

59.权利要求31至38任一项的方法,其中所述电极层是正极层。

60.权利要求31至38任一项的方法,其中所述电化学活性材料选自磷酸盐、氧化物和复合氧化物、元素硫、元素硒、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂和碘。

61.权利要求60的方法,其中所述电化学活性材料是式LiM^aPO_4的磷酸盐,其中M^a是Fe、Ni、Mn、Co或其组合。

62.权利要求61的方法,其中M^a是Fe、Mn、Co或其组合,其中所述电化学活性材料由任选进一步被碳涂布的粒子制成。

63.权利要求62的方法,其中式LiM^aPO_4的磷酸盐是$LiFePO_4$。

64.权利要求60的方法,其中所述电化学活性材料选自式$LiMn_2O_4$、LiM^bO_2和$Li(NiM^c)O_2$的氧化物,其中M^b是Mn、Co、Ni或其组合,M^c是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合。

65.权利要求31至38任一项的方法,其中所述电子导电材料选自炭黑、Ketjen™黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维、碳纳米管及其组合。

66.权利要求65的方法,其中所述电子导电材料包含碳纤维(如VGCF)。

67.权利要求65的方法,其中所述电子导电材料包含石墨。

68.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(b)的陶瓷粒子包含式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$的陶瓷,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。

69.权利要求68的方法,其中M是Ge。

70.权利要求68的方法,其中M是Ti。

71.权利要求31至38任一项的方法,其中步骤(a)中的陶瓷和步骤(b)中的陶瓷粒子相同。

72.一种多层组件,其通过如权利要求1至71任一项中所述的方法获得。

73.一种多层组件,其包含固体电极层和固体电解质层,其中:

所述固体电解质层包含陶瓷粒子;

所述固体电极层包含电化学活性材料、陶瓷粒子和电子导电材料;和

所述固体电极层和所述固体电解质层不含电解质聚合物和聚合物粘合剂,

其中所述多层组件包含在固体电解质层和固体电极层之间界面处的高接触部。

74.权利要求73的多层组件,其中所述固体电解质层中的陶瓷具有式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。

75.权利要求74的多层组件,其中M是Ge。

76.权利要求74的多层组件,其中M是Ti。

77.权利要求73至76任一项的多层组件,其中所述电极层是正极层。

78.权利要求73至76任一项的多层组件,其中所述电化学活性材料选自磷酸盐、氧化物和复合氧化物、元素硫、元素硒、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂和碘。

79.权利要求78的多层组件,其中所述电化学活性材料是式LiM^aPO_4的磷酸盐,其中M^a是Fe、Ni、Mn、Co或其组合。

80.权利要求79的多层组件,其中M^a是Fe、Mn、Co或其组合,其中所述电化学活性材料由任选被碳涂布的粒子制成。

81.权利要求80的多层组件,其中式LiM^aPO_4的磷酸盐是$LiFePO_4$。

82.权利要求78的多层组件,其中所述电化学活性材料选自式$LiMn_2O_4$、LiM^bO_2和$Li(NiM^c)O_2$的氧化物,其中M^b是Mn、Co、Ni或其组合,M^c是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合。

83.权利要求73至76任一项的多层组件,其中所述导电材料选自炭黑、Ketjen™黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维、碳纳米管及其组合。

84.权利要求83的多层组件,其中所述电子导电材料包含碳纤维。

85.权利要求83的多层组件,其中所述电子导电材料包含石墨。

86.权利要求73至76任一项的多层组件,其中所述固体电极层中的陶瓷粒子包含式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$的陶瓷,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。

87.权利要求86的多层组件,其中M是Ge。

88.权利要求86的多层组件,其中M是Ti。

89.权利要求73至76任一项的多层组件,其中所述固体电解质层中的陶瓷粒子和所述固体电极层中的陶瓷粒子相同。

90.权利要求73至76任一项的多层组件,其中所述多层组件的至少一个层具有理论密

度的至少90％的密度。

91.电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中电解质和正极一起形成如权利要求72至90任一项中所述的多层组件。

92.权利要求91的电化学电池,其中所述负极包含锂或锂合金膜和在锂或锂合金膜与固体电解质层之间的聚合物中间层。

93.权利要求92的电化学电池,其中所述聚合物中间层包含聚醚聚合物和锂盐。

94.权利要求93的电化学电池,其中聚醚聚合物是任选交联的PEO基聚合物。

95.一种制备电化学电池的方法,其包括步骤:

(i)根据如权利要求1至71任一项中所述的方法制备多层组件;和

(ii)组装步骤(i)的多层组件与负极层。

96.权利要求95的方法,其中所述负极层包含锂或锂合金膜和在锂或锂合金膜与固体电解质层之间的聚合物中间层。

97.权利要求96的方法,其中所述聚合物中间层包含聚醚聚合物和锂盐。

98.权利要求97的方法,其中聚醚聚合物是任选交联的PEO基聚合物。

99.一种电池组,其包含至少一个如权利要求91至94任一项中所述的电化学电池。

100.权利要求99的电池组,其中所述电池组是锂电池组或锂离子电池组。

多层电极-电解质组件及其生产方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请依据适用的法律要求分别于2019年5月3日和2019年12月31日提交的美国临时专利申请号62/842,963和62/955,679的优先权,它们的内容全文出于所有目的经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 技术领域总体上涉及制备包含电极层和电解质层的固态多层元件的方法、涉及通过这些方法获得的元件并涉及包含它们的电化学电池。

技术背景

[0004] 锂离子电池组(battery)中广泛使用的基于可燃液体(如碳酸亚乙酯或碳酸二乙酯)的液体电解质可引燃,例如当电池中的温度提高时(Guerfi等人,J.Power Soruce 195,845-852(2010))如此,并因此经常导致不安全的电池组。这些液体电解质也导致枝晶生长并需要使用隔膜,成功程度不等。

[0005] 已经开发出固体电解质,例如基于聚合物(主要基于聚环氧乙烷,参见Commarieu等人,Curr.Opin.Electrochem.9,56-63(2018)),或基于陶瓷,如镓掺杂的立方$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)(参见Rawlence等人,ACS Appl.Mater.Interfaces 10,13720-13728(2018))、NASICON类型的$Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$(LATP)(参见Soman等人,J.Solid State Electrochem.16,1761-1766(2012))、NASICON类型的$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP)(参见Zhang等人,J.Alloys Compd.590,147-152(2014))和$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$thio-LISICON(参见Kanno&Murayama,J.Electrochem.Soc.148,742-746(2001))。基于陶瓷和聚合物的混杂固体电解质也可用于获得改进的机械强度和离子电导率(Wang等人,ACS Appl.Mater.Interfaces 9,13694-13702(2017))。

[0006] 固体电解质的致密化是阻止锂金属枝晶形成的关键要素。据显示,使用热压作为工具可降低LLZO电解质中的晶界电阻(参见David等人,J.Am.Ceram.Soc.1214,1209-1214(2015))。但是,所呈现的最佳结果在可达到1100℃的温度下获得。一些团队已报道了热压法以将NASICON类型的LAGP固体电解质致密化。多步法已被描述用于LAGP的致密化,包括在氩气下在20MPa的压力下在600℃下热压,接着是在空气中在800℃下烧结8小时形成LAGP棒的步骤(参见Kotobuki等人,RSC Adv.,11670-11675(2019))。所述棒然后用金刚石线切片以提供薄电解质膜。

[0007] 尽管如此,固态阴极的最终制备仍然是困难的,因为阴极材料在氧气存在下的烧结很可能烧除存在的任何碳。在2018年,另一团队描述了基于$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$的全磷酸盐基电池组(Yu等人,ACS Appl.Mater.Interfaces 10,22264-22277(2018))。在这种情况下,作者通过冷压制备LATP电解质丸粒,接着在空气气氛中在1100℃下烧结。然后通过反复多次经由丝网印刷铺展由在作为溶剂的NMP中的$LiTi_2(PO_4)_3$、$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$、炭黑和作为粘合剂的乙基纤维素(45:25:15:15)组成的悬浮液和将其干燥来制备电解质层。根据

相同方法制备阴极,但将$LiTi_2(PO_4)_3$换成$Li_3V_2(PO_4)_3$。该电池组随后经受在504MPa下的冷等静压制30秒,再在120℃下干燥。

[0008] 在Liu等人,J.Power Sources 393,193-203(2018)中也综述了使用各种材料独立制备固体电解质和固体电极的冷烧结法,结果相当不同。

[0009] 因此,需要用于制备固态电池组组件的新型方法,这些方法改进前述方法的至少一个方面。

发明内容

[0010] 本文涉及一种制备多层组件的方法和包含这样的组件的电化学电池,涉及由所述方法制备的多层组件,并涉及含有它们的电化学电池和电池组。

[0011] 根据一个方面,制备包含固体电极层和固体电解质层的多层组件的方法至少包括步骤:

[0012] a)通过压缩陶瓷粒子制备固体电解质层;

[0013] b)制备至少包含电化学活性材料、陶瓷粒子和电子导电材料的混合物,所述混合物不含溶剂;

[0014] c)将(b)中获得的混合物施加在(a)中制备的固体电解质层上以获得双层材料;

[0015] d)在至少50kg/cm^{2}的压力和在大约400℃至大约900℃的范围内的温度下压制(c)中获得的双层材料。

[0016] 在一个实施方案中,步骤(a)不包括添加溶剂。在另一实施方案中,步骤(a)不包括添加锂盐。在进一步实施方案中,所述固体电解质层和所述电极层在步骤(d)后都不含聚合物。根据另一实施方案,步骤(b)也不包括添加溶剂。根据一些实施方案,混合步骤(b)通过球磨进行。

[0017] 在另一实施方案中,步骤(a)的陶瓷具有式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$,其中M是Ti、Ge或其组合,且z使得0<z<1。在一个实施方案中,M是Ge。在另一实施方案中,M是Ti。根据进一步的实施方案,步骤(a)在氧气存在下(例如在空气中)进行。在再一实施方案中,步骤(a)在100kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的压力下进行。

[0018] 在进一步实施方案中,步骤(d)在惰性气氛(例如氩气、氮气)中进行。在另一实施方案中,步骤(d)在50kg/cm^{2}至5000kg/cm^2、或100kg/cm^{2}至5000kg/cm^2、或300kg/cm^{2}至2000kg/cm^{2}的压力下进行。在再一实施方案中,步骤(d)在大约450℃至大约850℃或大约600℃至大约700℃的温度下进行。在另一实施方案中,步骤(d)进行大于0小时且小于10小时的时间、或30分钟至5小时、或30分钟至2小时。

[0019] 在一个实施方案中,所述电极层是正极层。在一个实施方案中,所述电极层中的电化学活性材料选自磷酸盐(例如LiM^aPO_4,其中M^a是Fe、Ni、Mn、Co或其组合)、氧化物和复合氧化物,如$LiMn_2O_4$、LiM^bO_2(M^b是Mn、Co、Ni或其组合)和$Li(NiM^c)O_2$(M^c是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合)、元素硫、元素硒、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂和碘。例如,正极的电化学活性材料可以是磷酸盐LiM^aPO_4,其中M^a是Fe、Mn、Co或其组合(例如$LiFePO_4$),其中所述电化学活性材料由任选进一步被碳涂布的粒子制成。

[0020] 根据另一些实施方案,所述电极层中的电子导电材料选自炭黑、Ketjen™黑(Ketjen™black)、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如VGCF)、碳纳米管及其组

合,例如,电子导电材料包含碳纤维(如VGCF)。

[0021] 在另一实施方案中,步骤(b)的陶瓷粒子包含式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$的陶瓷,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。在一个实例中,M是Ge。在另一实例中,M是Ti。

[0022] 在一个相关方案中,步骤(a)的陶瓷和步骤(b)的陶瓷粒子相同。

[0023] 根据另一个方面,本文涉及一种制备包含固体电极层和固体电解质层的多层组件的方法,所述方法至少包括步骤:

[0024] a)通过在第一载体上施加陶瓷粒子和聚合物的混合物而制备电解质组合物层;

[0025] b)制备至少包含电化学活性材料、陶瓷粒子、电子导电材料和任选聚合物的混合物;

[0026] c)将步骤(b)中制备的电极材料混合物

[0027] i.施加在步骤(a)中制备的电解质组合物层上;或

[0028] ii.施加在第二载体上,然后使施加的电极材料混合物的表面与电解质组合物层的表面接触;

[0029] 以提供双层材料;

[0030] d)在至少50kg/cm^{2}的压力和大约400℃至大约900℃的温度下压制步骤c)中获得的双层材料。

[0031] 在一个实施方案中,所述方法的步骤(a)不包括添加溶剂。或者,所述方法的步骤(a)进一步包括溶剂并进一步包括在施加后干燥所述混合物。在另一实施方案中,步骤(a)进一步包括除去第一载体。在再一实施方案中,步骤(a)不包括添加锂盐。根据一个实施方案,步骤(a)和步骤(b)的聚合物,如果存在的话,在每次出现时独立地选自氟化聚合物(如聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚(偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯)(PVDF-HFP))、聚(碳酸亚烷基酯)(如聚(碳酸亚乙酯)或聚(碳酸亚丙酯))、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)或聚乙烯醇(PVA)。例如,所述聚合物是聚(碳酸亚烷基酯)(如聚(碳酸亚乙酯)或聚(碳酸亚丙酯))。

[0032] 根据进一步的实施方案,所述固体电解质层和所述电极层在步骤(d)后不含聚合物。

[0033] 在另一实施方案中,步骤(a)的陶瓷具有式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。在一个实施方案中,M是Ge。在另一实施方案中,M是Ti。在进一步实施方案中,步骤(a)进一步包括在氧气存在下(例如在空气中),例如在100kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的压力下压制所述混合物。

[0034] 在进一步实施方案中,所述方法包括步骤(c)(ii)且所述方法包括在使电极材料层与固体电解质层接触之前除去第一和第二载体。或者,所述方法包括步骤(c)(ii)且所述方法包括在使电极材料层与固体电解质层接触之后除去第一和第二载体。

[0035] 在再一实施方案中,所述方法进一步包括在步骤(d)之前在辊之间层压所述双层材料。

[0036] 根据另一些实施方案,步骤(b)进一步包括溶剂且步骤(c)进一步包括干燥被施加的电极材料。在另一实施方案中,步骤(b)包括干混电化学活性材料、陶瓷粒子和电子导电材料、将所得混合物与聚合物悬浮在溶剂中,且步骤(c)进一步包括干燥被施加的电极材料。

[0037] 在另一实施方案中,步骤(d)在惰性气氛中(例如在氩气、氮气中)进行。在进一步

实施方案中,步骤(d)在50kg/cm^{2}至5000kg/cm^2、或100kg/cm^{2}至5000kg/cm^2、或300kg/cm^{2}至2000kg/cm^{2}的压力下进行。在再一实施方案中,步骤(d)在大约450℃至大约850℃或大约600℃至大约750℃的温度下进行。在另一实施方案中,步骤(d)进行大于0小时且小于10小时的时间、或30分钟至5小时、或30分钟至2小时。

[0038] 在一个实施方案中,所述电极层是正极层。在一个实施方案中,所述电极层中的电化学活性材料选自磷酸盐(例如LiM^aPO_4,其中M^a是Fe、Ni、Mn、Co或其组合)、氧化物和复合氧化物,如$LiMn_2O_4$、LiM^bO_2(M^b是Mn、Co、Ni或其组合)和$Li(NiM^c)O_2$(M^c是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合)、元素硫、元素硒、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂和碘。例如,正极的电化学活性材料可以是磷酸盐LiM^aPO_4,其中M^a是Fe、Mn、Co或其组合(如$LiFePO_4$),其中所述电化学活性材料由任选被碳涂布的粒子制成。

[0039] 在进一步实施方案中,所述电极层中的电子导电材料选自炭黑、Ketjen™黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如VGCF)、碳纳米管及其组合。在一个实例中,所述电子导电材料包含碳纤维(如VGCF)。在另一实例中,所述电子导电材料包含石墨。

[0040] 在再一实施方案中,步骤(b)的陶瓷粒子包含式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$的陶瓷,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。在一个实例中,M是Ge。在另一实例中,M是Ti。

[0041] 在一个相关方案中,步骤(a)中的陶瓷和步骤(b)中的陶瓷相同。

[0042] 根据另一个方面,本文涉及通过如本文中定义的方法获得的多层组件。

[0043] 根据再一个方面,本文涉及一种多层组件,其包含固体电极层和固体电解质层,其中:

[0044] 所述固体电解质层包含陶瓷粒子;

[0045] 所述固体电极层包含电化学活性材料、陶瓷粒子和电子导电材料;和

[0046] 所述固体电极层和所述固体电解质层不含聚合物电解质和聚合物粘合剂。

[0047] 在一个实施方案中,所述固体电解质层中的陶瓷具有式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。在一个实例中,M是Ge。在另一实例中,M是Ti。

[0048] 在一个实施方案中,所述电极是正极。在一个实施方案中,所述电化学活性材料选自磷酸盐(例如LiM^aPO_4,其中M^a是Fe、Ni、Mn、Co或其组合)、氧化物和复合氧化物,如$LiMn_2O_4$、LiM^bO_2(M^b是Mn、Co、Ni或其组合)和$Li(NiM^c)O_2$(M^c是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合)、元素硫、元素硒、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂和碘。例如,正极的电化学活性材料可以是磷酸盐LiM^aPO_4,其中M^a是Fe、Mn、Co或其组合(如$LiFePO_4$),其中所述电化学活性材料由任选被碳涂布的粒子组成。

[0049] 在进一步实施方案中,所述电子导电材料选自炭黑、Ketjen™黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如VGCF)、碳纳米管及其组合。在一个实例中,所述电子导电材料包含碳纤维(如VGCF)。在另一实例中,所述电子导电材料包含石墨。

[0050] 在再一实施方案中,所述固体电极层中的陶瓷粒子包含式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$的陶瓷,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。在一个实例中,M是Ge。在另一实例中,M是Ti。

[0051] 在一个优选实施方案中,所述固体电解质层中的陶瓷粒子和所述固体电极层中的陶瓷粒子相同。

[0052] 在进一步实施方案中,本文所述的或通过本文所述的方法制备的多层组件包含在固体电解质层和固体电极层之间界面处的高接触部,即紧密熔合界面。

[0053] 在再一实施方案中,本文所述的或通过本方法之一制备的多层组件具有高密度,例如其中所述多层组件的至少一个层具有理论密度的至少90%的密度,例如所述多层组件具有理论密度的至少90%的密度。

[0054] 在进一步的方面,本文描述了一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中电解质和正极一起形成如本文中定义的多层组件。在一个实施方案中,所述负极包含锂或锂合金膜和在锂或锂合金膜与固体电解质层之间的聚合物中间层。例如,所述聚合物中间层包含聚醚聚合物和锂盐,如任选交联的PEO基聚合物和锂盐(例如LiTFSI)。

[0055] 根据另一个方面,本文涉及一种制备电化学电池的方法,其包括步骤:

[0056] (i)根据如本文中定义的方法制备多层组件;和

[0057] (ii)组装步骤(i)的多层组件与负极层。

[0058] 在一个实施方案中,所述负极层包含锂或锂合金膜和在锂或锂合金膜与固体电解质层之间的聚合物中间层。例如,所述聚合物中间层包含聚醚聚合物和锂盐,如任选交联的PEO基聚合物和锂盐(如LiTFSI)。

[0059] 进一步的方面涉及一种电池组,其包含至少一个如本文中定义的电化学电池,例如锂电池组或锂离子电池组。

附图说明

[0060] 图1示意性示出了本方法的一个实施方案。

[0061] 图2显示(a)烧结前的LAGP和(b)在1000℃下烧结后的LAGP的X-射线衍射图样。

[0062] 图3显示根据本方法的一个实施方案制备的电池在100μA的电流下循环时的前两次充电/放电曲线。

[0063] 图4显示根据实施例2中描述的实施方案制备的电池的充电/放电曲线。

具体实施方式

[0064] 以下详述和实施例是示例性的并且不应被解释为进一步限制本发明的范围。

[0065] 本文使用的所有技术和科学术语和词语具有如本技术相关领域的技术人员通常理解的相同定义。尽管如此,为清楚起见,下面提供所用的一些术语和词语的定义。

[0066] 当在本文中使用术语“大约”时,其是指近似、在...左右和在...附近。当关于数值使用术语“大约”时,其修饰该数值,例如,在其标称值以上和以下10%的变动。这一术语也可虑及在数值的实验测量或四舍五入中的随机误差概率。

[0067] 短语“不含聚合物”、“不含聚合物粘合剂”、“不包括聚合物”或“不包括聚合物粘合剂”是等同的并且是指所表征的材料(电解质或电极)不含常用于电解质或作为电极材料粘合剂的聚合物(例如PEO基聚合物、氟化聚合物、聚(碳酸亚烷基酯)、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇等)。但是,该短语无意排除充当电极材料中的电子导电材料的碳基大分子(如石墨烯、碳纳米管、碳纤维等)。

[0068] 本文所用的术语“载体”是指这样的材料:在其上施加混合物,如浆料,通常以膜或箔的形式施加。载体材料对施加于其上的混合物无反应性。用作载体的材料的实例包括聚合物载体,如聚丙烯、聚乙烯和其它惰性聚合物。

[0069] 本文所用的术语“锂盐”是指可用于电化学电池的固体电解质的任何锂盐。锂盐的

非限制性实例包括六氟磷酸锂($LiPF_6$)、双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)、双(氟磺酰基)亚氨基锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰基)亚氨基锂(LiBETI)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂($LiNO_3$)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂($LiClO_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)、三氟甲磺酸锂($LiSO_3CF_3$)(LiTf)、氟烷基磷酸锂$Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$(LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂$Li[B(OCOCF_3)_4]$(LiTFAB)、双(1,2-苯二酚(2-)-O,O')硼酸锂$Li[B(C_6O_2)_2]$(LBBB)。

[0070] 本文涉及固体多层电极-电解质组件的制备。这种方法避免在电解质中使用聚合物或作为最终材料的电极中的粘合剂使用聚合物。在此描述这种方法的两个方案。第一个方案在该多层的制备过程中不包括聚合物,而第二个方案省掉了在热压步骤的过程中使用的聚合物。该方法的第一个方案通常不需要溶剂。图1示出了该方法的一个实施方案,其显示将固体电极和电解质层热压在一起。

[0071] 尽管阴极材料在氧气下的高温烧结可能导致一部分阴极材料燃烧,但发现LAGP和LATP在惰性气氛下烧结时受到很大影响。对于这些陶瓷,随后容易失去气态氧,由此形成锗(II)或钛(II)氧化物和磷酸锂杂质(见图2)。

[0072] 本文因此提出制备用于电化学应用的包含至少两个层(包括陶瓷基电解质层和电极层)的组件的新方法。该方法简单且相当短。方案之一还避免使用有毒和/或可燃溶剂。其还确保电解质和电极固体层之间界面处的良好接触,在此处这两个层与彼此紧密粘合(熔合)。该电极-电解质固体组件也具有适合其在电化学电池中的用途的密度。

[0073] 这种制备多层组件的方法的一个实例至少包括步骤:

[0074] a)通过压缩包含陶瓷的粒子制备固体电解质层;

[0075] b)制备至少包含电化学活性材料、陶瓷粒子和电子导电材料的混合物,所述混合物不含溶剂;

[0076] c)将(b)中制备的混合物施加在(a)中制备的固体电解质层上以获得双层材料;

[0077] d)在至少50kg/cm^2、或50kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的压力和在大约400℃至大约900℃、或大约450℃至大约850℃、或大约600℃至大约700℃的温度下压制(c)中获得的双层材料。

[0078] 例如,本方法的步骤(a)避免使用溶剂和/或锂盐。该组件的固体电解质层和固体电极层不含聚合物(即固体聚合物电解质或聚合物粘合剂的聚合物)。

[0079] 本方法可使用技术人员已知的任何陶瓷,所选陶瓷适合作为电解质陶瓷并在本工艺条件下稳定。例如,固体电解质层中的陶瓷可为式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$,其中M是Ti、Ge或其组合,且0<z<1。根据一个实例,M是Ge。根据另一实例,M是Ti。例如,z在0.25至0.75、或0.1至0.9、或0.3至0.7、或0.4至0.6的范围内,或大约0.5。该陶瓷可具有类似NASICON的结构。

[0080] 固体电解质层可具有低于1mm、或在50μm至1mm、或50μm至500μm、或50μm至200μm的范围内的最终厚度(在步骤(d)后)。

[0081] 固体电解质层优选在步骤(a)中在没有外部加热的情况下和在氧气存在下(例如在空气中)压缩。在添加电极层混合物后的双层材料优选在步骤(d)中在惰性气氛中(例如在氩气、氮气下)热压。

[0082] 例如,步骤(a)可在100kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的压力下进行。

[0083] 热压步骤(d)可进行大于0小时且小于10小时的时间、或30分钟至5小时、或30分钟

至2小时。热压步骤可在加热室,如烘箱、炉等中进行,同时对双层材料的至少一侧施加压力。优选地,热压步骤使用热压炉、热压模头等进行。该双层材料通常包含在模具中,并单向施加压力。

[0084] 本方法中的混合步骤(b)可通过本领域中已知的任何方法,如球磨、行星式混合机等进行。例如,该混合步骤可通过使用氧化锆(二氧化锆)球的球磨进行。

[0085] 或者,制备包含固体电极层和固体电解质层的多层组件的方法至少包括步骤:

[0086] a)通过在第一载体上施加陶瓷粒子和聚合物的混合物而制备固体电解质层;

[0087] b)制备至少包含电化学活性材料、陶瓷粒子、电子导电材料和任选聚合物的混合物;

[0088] c)将步骤(b)中制备的电极材料混合物

[0089] i.施加在步骤(a)中制备的固体电解质层上;或

[0090] ii.施加在第二载体上,然后使施加的电极材料混合物的表面与固体电解质层的表面接触;

[0091] 以提供双层材料;

[0092] d)在至少50kg/cm^{2}的压力和大约400℃至大约900℃的温度下压制(c)中获得的双层材料。

[0093] 该方法的步骤(a)可不包括添加溶剂。或者,该方法的步骤(a)进一步包括溶剂和包括在施加后干燥所述混合物的步骤。在一个实例中,步骤(a)进一步包括除去第一载体。优选地,步骤(a)不包括添加锂盐。

[0094] 可用于步骤(a)和任选步骤(b)(如果存在的话)的聚合物的非限制性实例包括,在每次出现时独立地,氟化聚合物(如聚偏二氟乙烯(PVDF)、或聚(偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯)(PVDF-HFP))、聚(碳酸亚烷基酯)(如聚(碳酸亚乙酯)或聚(碳酸亚丙酯))、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)或聚乙烯醇(PVA),例如,该聚合物是聚(碳酸亚烷基酯)(如聚(碳酸亚乙酯)或聚(碳酸亚丙酯))。固体电解质层和电极层在步骤(d)后不含聚合物。

[0095] 步骤(a)的陶瓷例如为式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$,其中M是Ti、Ge或其组合,且z使得0<z<1。步骤(a)可进一步包括在氧气(如来自空气的氧气)存在下,例如在100kg/cm^{2}至5000kg/cm^{2}的压力下压制所述混合物。

[0096] 在一个实例中,该方法包括步骤(c)(ii)且该方法包括在使电极材料层与固体电解质层接触之前除去第一载体和第二载体。或者,该方法包括步骤(c)(ii)且该方法包括在使电极材料层与固体电解质层接触之后除去第一载体和第二载体。

[0097] 该方法优选进一步包括在步骤(d)之前在辊之间层压所述双层材料。

[0098] 在另一些实例中,步骤(b)进一步包括溶剂且步骤(c)进一步包括干燥被施加的电极材料。例如,步骤(b)可包括干混电化学活性材料、陶瓷粒子和电子导电材料,将所得混合物与聚合物悬浮在溶剂中,然后干燥被施加的电极材料。

[0099] 步骤(d)可在惰性气氛下(例如在氩气、氮气下)进行。这一步骤也可在50kg/cm^{2}至5000kg/cm^2、或100kg/cm^{2}至5000kg/cm^2、或300kg/cm^{2}至2000kg/cm^{2}的压力下进行。步骤(d)中施加的温度可在大约450℃至大约850℃或大约600℃至大约750℃的范围内。这一步骤优选进行大于0小时且小于10小时的时间、或30分钟至5小时、或30分钟至2小时。

[0100] 固体电解质层可具有低于1mm、或50μm至1mm、或50μm至500μm、或50μm至200μm的范

围内的最终厚度。包含电极层和电解质的双层材料的总厚度优选低于1mm、或在50μm至1mm、或50μm至600μm、或100μm至400μm的范围内。

[0101] 在任一种本发明方法中,该多层组件的电极层优选是正极。例如,电极层含有大约25重量%至大约60重量%的电化学活性材料、大约25重量%至大约60重量%的陶瓷粒子和大约5重量%至大约15重量%的电子导电材料,总量为100%。

[0102] 电化学活性材料的非限制性实例包含磷酸盐(例如LiM^aPO_4,其中M^a是Fe、Ni、Mn、Co或其组合)、氧化物和复合氧化物,如$LiMn_2O_4$、LiM^bO_2(M^b是Mn、Co、Ni或其组合)和$Li(NiM^c)O_2$(M^c是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合)、元素硫、元素硒、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂和碘。在一些实例中,正极的电化学活性材料是磷酸盐LiM^aPO_4,其中M^a是Fe、Mn、Co或其组合(如$LiFePO_4$),其中所述电化学活性材料由任选进一步被碳涂布的粒子制成。

[0103] 电极层中包含的电子导电材料可选自炭黑、Ketjen™黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如VGCF)、碳纳米管及其组合。例如,电子导电材料包含碳纤维(如VGCF)或石墨。

[0104] 例如,电极层中的陶瓷粒子包含式$Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO_4)_3$的化合物,其中M是Ti、Ge或其组合,且$0<z<1$。在一个实例中,M是Ge。在另一实例中,M是Ti。例如,z在0.25至0.75之间,或z为大约0.5。

[0105] 在一些实例中,固体电解质层中的陶瓷和固体电极层中的陶瓷粒子包含相同化合物。

[0106] 本文中也设计了通过本方法可获得或获得的多层组件。例如,该多层组件包含在固体电解质层和固体电极层之间的紧密熔合界面。固体电解质层和固体电极层各自具有高密度。例如,这两个层的至少一个的密度为理论密度的至少90%。

[0107] 本文还涉及包含负极、正极和电解质的电化学电池,其中电解质和正极形成如本文中定义的或通过本方法获得的多层组件。例如,负极包含锂或锂合金膜和在锂或锂合金膜与固体电解质层之间的聚合物中间层。聚合物中间层可包含例如聚醚聚合物和锂盐,如任选交联的PEO基聚合物和锂盐(例如LiTFSI)。

[0108] 还设计了一种制备如本文中定义的电化学电池的方法。这样的方法包括:

[0109] (i)根据如本文中定义的方法制备多层组件;和

[0110] (ii)组装步骤(i)的多层组件与负极层。

[0111] 例如,负极层包含锂或锂合金膜和如上所述在锂或锂合金膜与固体电解质层之间的聚合物中间层。

[0112] 本说明书也描述了一种电池组,其包含至少一个如本文中定义的电化学电池。例如,该电池组是锂电池组或锂离子电池组。

[0113] 本发明技术还进一步涉及本电化学电池和电池组例如在移动设备,如移动电话、照相机、平板电脑或笔记本电脑中、在电动车辆或混合动力车辆中或在可再生能量存储中的用途。

[0114] 实施例

[0115] 下列非限制性实施例是示例性实施方案并且不应被解释为进一步限制本发明的范围。参照附图更好地理解这些实施例。

[0116] 实施例1:

[0117] (a)固体电解质-阴极组件

[0118] $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(0.75g,LAGP)粉末在空气下在16mm钛-锆-钼(TZM)模具中用5吨(5000kg)重量冷压制以形成LAGP电解质丸粒。将0.75克含有碳涂布的$LiFePO_4$(45重量%)、LAGP(45重量%)和气相生长碳纤维(VGCF,10重量%)的混合物添加在LAGP电解质丸粒上以形成双层材料。这种双层材料随后在热压机中在650℃下在惰性气氛下用2吨(2000kg)压力压制1小时以产生固体电解质-阴极组件。

[0119] (b)全固态电化学电池

[0120] 将(a)中获得的固体电解质-阴极组件与金属锂膜和包含PEO和双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)(O/Li摩尔比为20:1)的保护层组装在金属锂阳极和陶瓷电解质之间。

[0121] 该电池在100μA下循环,充电/放电结果显示在循环50小时后的100%效率。图3显示前两次循环的电位vs容量。

[0122] 实施例2:

[0123] 将LAGP(85重量%)和QPAC®25(聚(碳酸亚乙酯),15重量%)分散在N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基甲酰胺:四氢呋喃(1:1)混合物中。用刮刀将所得混合物施加在聚丙烯膜上。该膜然后在50℃下干燥2小时。

[0124] 通过使用SPEX®混合机混合LAGP(45%)、$LiFePO_4$(45%)和石墨(10%)以获得混合正极材料来制备阴极。将这种混合正极材料(85%)和QPAC®25(15%)分散在N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基甲酰胺:四氢呋喃(1:1)混合物中。用刮刀将所得混合物作为膜施加在聚丙烯膜上。由此形成的阴极在50℃下干燥2小时。

[0125] 然后从聚丙烯膜上分离自支撑LAGP电解质膜和阴极膜并在80℃下层压在一起以降低孔隙率和获得具有100至400μm的厚度的陶瓷-阴极膜。然后打磨(poncé)该膜并在700℃下施加112MPa的压力热压1小时。热压制的固体陶瓷电解质-阴极组件与锂金属一起循环,结果显示在图4中。

[0126] 可对任何上述实施方案作出许多修改而不背离本发明的范围。本申请中提到的所有参考资料、专利或科学文献资料出于各种目的全文经此引用并入本文。

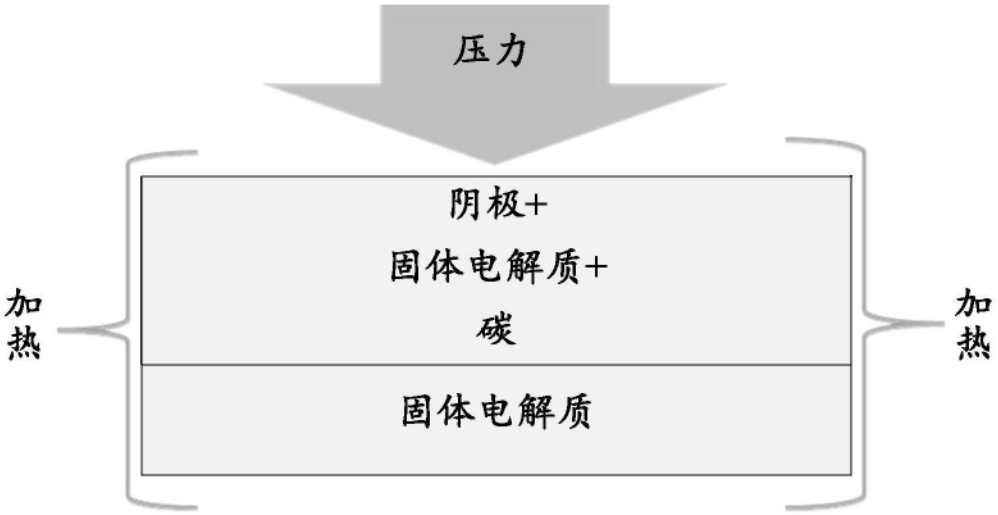


图1

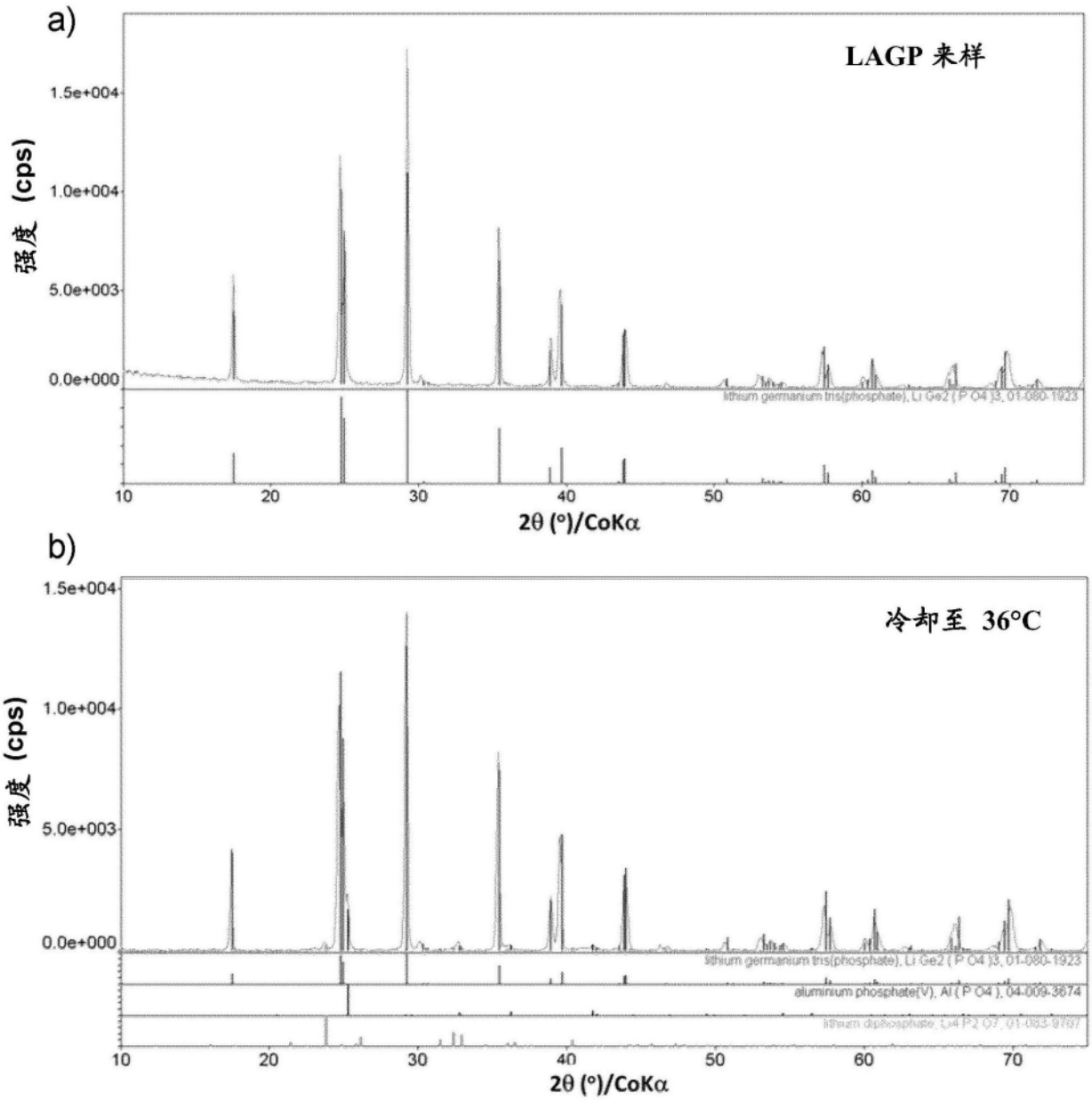

a)
LAGP 来样
1.5e+004
1.0e+004
5.0e+003
0.0e+000
强度 (cps)
lithium germanium tris(phosphate), Li Ge2 (P O4)3, 01-080-1923
10
20
30
40
50
60
70
2θ (°)/CoKα
b)
冷却至 36°C
1.5e+004
1.0e+004
5.0e+003
0.0e+000
强度 (cps)
lithium germanium tris(phosphate), Li Ge2 (P O4)3, 01-080-1923
aluminum phosphate(V), Al (P O4), 04-009-3874
10
20
30
40
50
60
70
2θ (°)/CoKα

图2

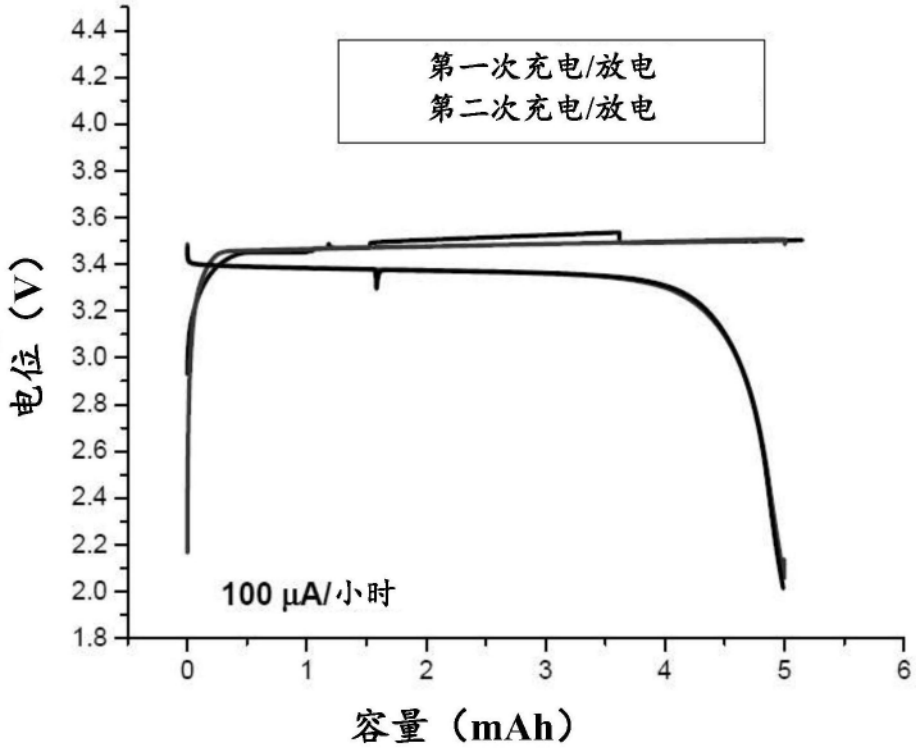

第一次充电/放电
第二次充电/放电
电位（V）
容量（mAh）
100 μA/小时
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
0
1
2
3
4
5
6

图3

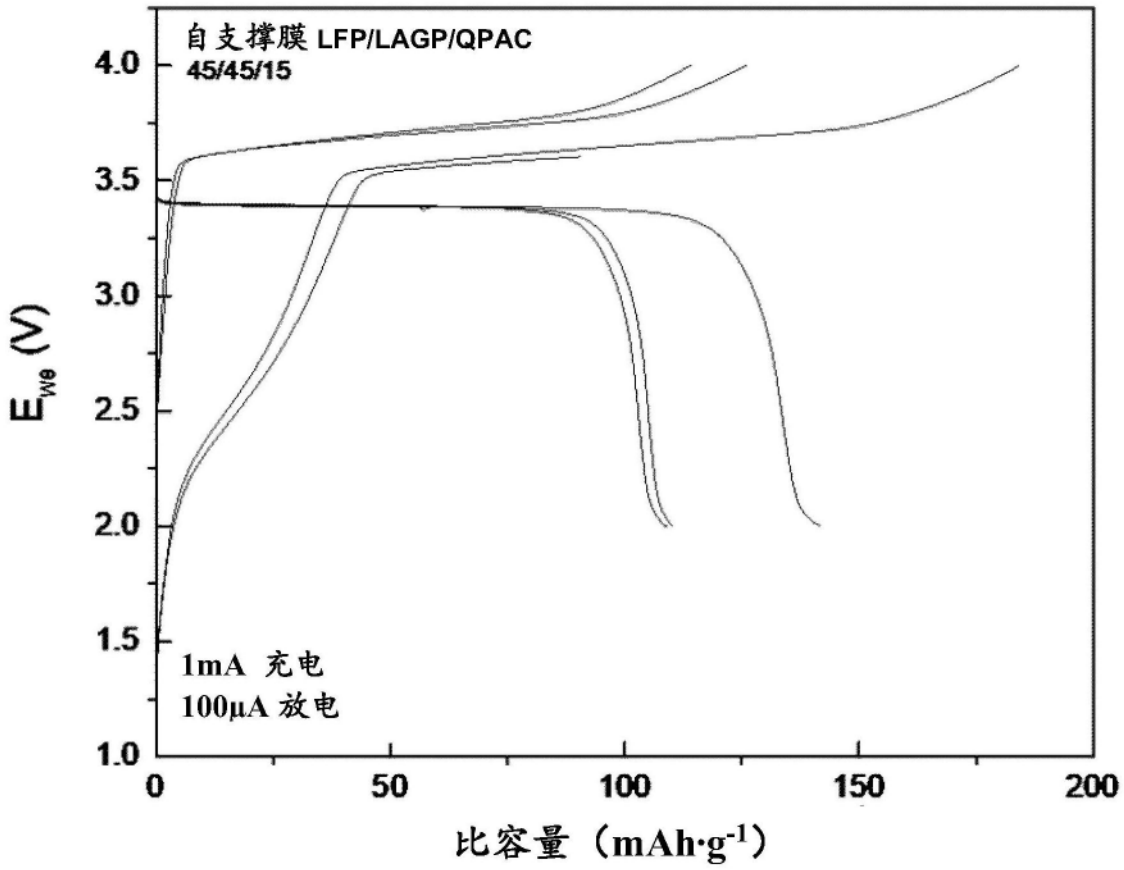

自支撑膜 LFP/LAGP/QPAC
45/45/15
1mA 充电
100μA 放电
E_{We} (V)
比容量（mAh·g^{-1}）
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
50
100
150
200

图4