



(12) 发明专利

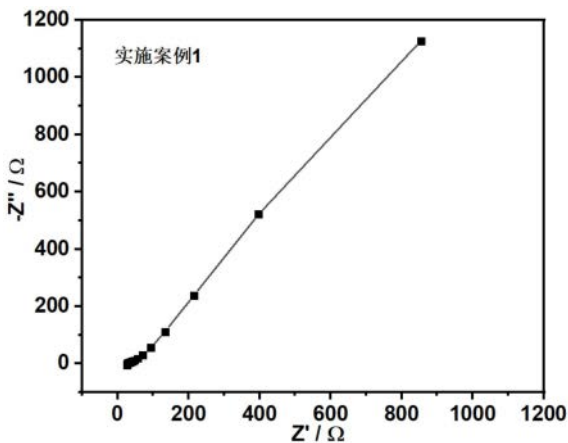
(10) 授权公告号 CN 114709474 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 11

(21) 申请号 202210461944.3	H01M 10/058 (2010.01)
(22) 申请日 2022.04.28	H01M 10/0525 (2010.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 114709474 A	(56) 对比文件 CN 113097559 A, 2021.07.09
(43) 申请公布日 2022.07.05	审查员 陈珍
(73) 专利权人 上海屹锂新能源科技有限公司 地址 200120 上海市浦东新区中国(上海) 自由贸易试验区临港新片区新杨公路 860号10幢	
(72) 发明人 张希 朱金辉 陈振营	
(74) 专利代理机构 上海段和段律师事务所 31334 专利代理师 郭国中	
(51) Int. Cl. H01M 10/0562 (2010.01)	权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称
一种铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质及其制备方法

(57) 摘要
本发明提供了一种新型铋掺杂的硫银锗矿型固体电解质及其制备方法,铋掺杂的硫银锗矿型固体电解质的化学通式为: $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$,其中 $6 < x < 6.5, 0 < y < 0.5$ 。本发明的铋掺杂的硫银锗矿型固体电解质具有良好的机械性能,具有优异的离子电导率、较好的电化学稳定性,且制备方法简单易行,便于大规模工业化生产,可作为全固态锂离子电池的一种较为理想的电解质材料。



1. 一种铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质,其特征在于,化学式为 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$,其中 $6.2 < x < 6.4$, $0.1 < y < 0.2$;

所述的铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质的制备方法包括如下步骤:

步骤1、按照通式: $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$,称取化学计量比的 Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl ;

步骤2、将 Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl 研磨混合,再球磨,得到混合粉末;

步骤3、将上述混合粉末压制成片得固态电解质片,抽真空封装后煅烧进行固相反应;

步骤4、固相反应结束后自然冷却至室温,得到组成为 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ 的铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质材料;

步骤3中所述压制成片的压力为370-580 MPa;所述固态电解质片的厚度为1~15 mm。

2. 根据权利要求1所述的铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质,其特征在于,步骤1、步骤2、步骤3均在保护气氛下进行。

3. 根据权利要求1所述的铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质,其特征在于,步骤2中所述球磨的转速为300~500 rpm,球磨时间为5~30小时。

4. 根据权利要求1所述的铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质,其特征在于,步骤3中,所述煅烧的温度为500~650 °C,所述固相反应的时间为5~48小时。

5. 一种如权利要求1所述的铋掺杂硫银锗矿型固体电解质在制备全固态二次电池中的应用。

一种铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,涉及一种铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质及其制备方法,具体涉及一种高电导率便于大规模生产可用于全固态锂电池的固体电解质材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池目前已经占据了我国的电动汽车市场,也正在大规模应用于电网储能市场,电池技术是目前解决能源问题的关键技术之一。在电动汽中,能量密度是动力电池性能的第一指标,而储能电池则更看重成本与安全性。随着电动车销量的增长,自燃爆炸等安全事故发生的频次也明显增加,储能电站同样也发生了多起安全事故。安全性问题已经成为了阻碍锂离子电池进一步应用和发展的关键性问题。安全性问题产生的主要原因是锂离子电池中使用了易燃的有机电解液,其在电池发生短路热失控时参与燃烧释放大量的热量。全固态电池借助固态电解质进行离子传导,其相比传统的液态电池不易燃、不挥发,电池的安全性得到大幅提高,因此得到了学术界和产业界的广泛关注,被认为最有潜力的下一代锂离子电池技术之一。

[0003] 固态电解质是全固态电池的核心材料。目前大部分的固态电解质都有离子电导率不够高、电化学窗口不够稳定以及各种界面问题,这些问题使目前的全固态电池的综合性能还无法满足应用的需求,也没有可以推出的市场化产品。(目前已有部分半固态的市场化产品)在目前所报道的无机固态电解质中,硫化物电解质因为其最高的离子电导率和良好的机械性能而备受关注。但 Li_2S 、 P_2S_5 等锂硫体系的缺点是易水解,氧化而导致其化学稳定性差,长期稳定性和循环性都难以保证从而制约锂硫固体电解质的应用。因此有必要探索一种离子导电率高,化学稳定性好的固体电解质材料。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的以上缺陷或改进需求,提供了一种铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质及其制备方法,是一种新型的铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质的制备方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下方案实现的:

[0006] 本发明提供了一种铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质,化学式为 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$,其中 $6 < x < 6.5$, $0 < y < 0.5$ 。

[0007] 优选地,所述铋掺杂的硫银锗矿型硫化物固态电解质中, $6.1 \leq x \leq 6.4$ 。

[0008] 优选地,所述铋掺杂的硫银锗矿型硫化物固态电解质中, $0.05 \leq y \leq 0.2$ 。

[0009] Bi取代后产生了更大的单位晶胞结构,使 Li^+ 位点产生空位,提高 Li^+ 的扩散和材料的导电性。 x, y 值过小不足以引起 S^{2-} 阴离子位点紊乱, Li^+ 位点产生空位,达不到最优的电导率。 x, y 值过大其煅烧成本增加,然而电导率变化微乎其微。

[0010] 本发明还提供了一种铋掺杂硫银锗矿型硫化物固态电解质的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0011] 步骤1、按照通式： $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ ，称取化学计量比的 Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl ；

[0012] 步骤2、将 Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl 研磨混合，再球磨，得到混合粉末；

[0013] 步骤3、将上述混合粉末压制成片得固态电解质片，抽真空封装后加热进行固相反应；

[0014] 步骤4、固相反应结束后自然冷却至室温，得到组成为 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ 的铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质材料。

[0015] 优选地，步骤1、步骤2、步骤3均在保护氛围下进行。保护气为氩气，水含量小于1ppm，氧含量小于1ppm。

[0016] 优选地，步骤2中所述球磨的转速为300~500rpm，球磨时间为5~30小时。

[0017] 优选地，步骤3中所述压制成片的压力为370-580MPa。固态电解质片的厚度为1~15mm。将球磨后固态电解质粉末压片得到初始固态电解质片，可以使固态电解质原料粉末之间接触更加充分。固态电解质片在马弗炉煅烧过程中反应会更充分，提高固态电解质的产率与产物的均一性。步骤3中将混合原料压制为片状，使得混合原料中的各成分接触更为紧密，反应更加充分。压力过小粉末材料之间接触不够完全，会使煅烧过程中反应不充分；当压力足够高时，再增加压力对粉末材料的影响基本可以忽略。厚度过小，很容易不成片或者片破碎；厚度过大，其原料过多，造成煅烧过程中反应不完全。我们通常都是多批次封管反应。

[0018] 优选地，步骤3中，煅烧的温度为500~650℃，固相反应的时间为5~48小时。煅烧温度过低，反应不充分；随着温度的增大，晶粒尺寸增大，有利于致密化的增强。然而，当烧结温度过高时，由于不规则颗粒尺寸的增加而具有更大的空间，降低了密度。并且温度过高时，各向异性热膨胀引起材料应力，使材料产生空隙和裂纹，以至于锂离子的迁移率受到较大晶界的限制，不利于获得较高的电导率。

[0019] 本发明还提供了一种上述铋掺杂的硫银锗矿型固体电解质材料在制备全固态二次电池中的应用。

[0020] 本发明的硫银锗矿型硫化物固态电解质中硫的组分不变 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ ，用部分的Bi取代原本的P元素，合成P部分存在缺陷的硫银锗矿型硫化物固态电解质。因为Bi元素的原子半径远大于P元素的原子半径，在形成的新型固体电解质材料的晶胞中，Bi元素的掺杂会引起 $\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$ 阴离子空间位点紊乱，而且更重要的是引起了 Li^+ 阳离子位点离域。离域的锂离子位于新的高能晶格点，为 Li^+ 扩散提供了中间间隙位置，并激活了离子协同迁移，导致活化能低。相较于其它元素，Bi与P属于同一主族元素，能够更好的溶解在该电解质体系的晶格中。Bi取代不但引起了轻微的 S^{2-} 阴离子位点紊乱，而且更重要的是令Li+位点产生空位，从而提高 Li^+ 的扩散和导电性。

[0021] Bi元素的起始原料有 BiF_3 、 BiCl_3 、 BiBr_3 、 BiI_3 等的卤化铋。本发明的硫银锗矿型硫化物固态电解质 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ 中，Bi来源于 Bi_2S_3 。硫化铋原料化学性质稳定易获取，具有环境友好和光电导等优点，还可提供硫银锗矿型电解质中的Bi、S元素。

[0022] 与现有技术相比，本发明具有如下的有益效果：

[0023] (1) 本发明新型铋掺杂的硫银锗矿型固体电解质材料具有很好的化学稳定性；

[0024] (2) 本发明新型铋掺杂的硫银锗矿型固体电解质得到的 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ 具有良好的离子电导率，降低了锂离子迁移活化势垒，有效解决了 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ 硫化物固态电解质较

低的离子电导率；

[0025] (3) $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ 硫化物固态电解质在锂对称电池应用中提升了对锂金属的界面稳定性,表现出良好的循环性能,有效解决了 $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ 硫化物固态电解质对锂金属稳定性较差的问题；

[0026] (4) $\text{Li}_x\text{Bi}_y\text{P}_{1-y}\text{S}_5\text{Cl}$ 硫化物固态电解质成本低,制备过程简单,可作为一种理想的固态电解质材料应用于全固态锂二次电池中。

附图说明

[0027] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显：

[0028] 图1为实施例1制得的硫化物固态电解质阻抗图；

[0029] 图2为实施例2制得的硫化物固态电解质阻抗图；

[0030] 图3为实施例3制得的硫化物固态电解质阻抗图；

[0031] 图4为实施例4制得的硫化物固态电解质阻抗图。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变化和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例提供一种铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质制备方法,具体包括如下步骤：

[0035] 步骤1、将 Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl 按照 2.55:0.475:0.025:1 的摩尔比在氩气气氛下研磨混合,得到混合粉末。密封在球磨罐中；

[0036] 步骤2、使用球磨机球磨混合粉末。球磨机的转速为 400rpm,球磨时间为 24 小时；

[0037] 步骤3、将上述混合粉末压制成片装入密闭容器中,抽真空后封装；

[0038] 步骤4、加热到 550°C ,进行固相反应 8 小时；

[0039] 步骤5、反应结束后自然冷却至室温得到组成为 $\text{Li}_{6.1}\text{Bi}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{S}_5\text{Cl}$ 的铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质材料。

[0040] 步骤6、对实施例1所得的将固态电解质粉末在 580Mpa 压力下压制,保压 3min,可得固态电解质片。将固态电解质片夹在两片不锈钢片中,进行阻抗 (EIS) 测试,如图1所示,设置频率 $0.1\text{Hz} \sim 10^6\text{Hz}$,最终通过公式求得锂离子电导率 $\sigma = d / (RS)$,其中 σ 为锂离子电导率,d 为电解质片的厚度,R 为阻抗,S 为阻塞电极与电解质片的接触面积,从而得到室温下该固态电解质的电导率 ($5.1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$)。

[0041] 实施例2

[0042] 本实施例提供一种铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质制备方法,具体包括如下步骤：

[0043] 步骤1、将 Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl 按照 2.6:0.45:0.05:1 的摩尔比在氩气气氛下研磨

混合,得到混合粉末。密封在球磨罐中;

[0044] 步骤2、使用球磨机球磨混合粉末。球磨机的转速为400rpm,球磨时间为24小时;

[0045] 步骤3、将上述混合粉末压制成片装入密闭容器中,抽真空后封装;

[0046] 步骤4、加热到550℃,进行固相反应8小时;

[0047] 步骤5、反应结束后自然冷却至室温得到组成为 $\text{Li}_{6.2}\text{Bi}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_5\text{Cl}$ 的铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质材料。

[0048] 步骤6、对实施例1所得的将固态电解质粉末在580Mpa压力下压制,保压3min,可得固态电解质片。将固态电解质片夹在两片不锈钢片中,进行阻抗(EIS)测试,如图2所示,设置频率0.1Hz~ 10^6 Hz,最终通过公式求得锂离子电导率 $\sigma=d/(RS)$,其中 σ 为锂离子电导率,d为电解质片的厚度,R为阻抗,S为阻塞电极与电解质片的接触面积,从而得到室温下该固态电解质的电导率($7.3 \times 10^{-3}\text{S/cm}$)。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例提供一种铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质制备方法,具体包括如下步骤:

[0051] 步骤1、将 Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl 按照2.65:0.425:0.075:1的摩尔比在氩气气氛下研磨混合,得到混合粉末。密封在球磨罐中;

[0052] 步骤2、使用球磨机球磨混合粉末。球磨机的转速为400rpm,球磨时间为24小时;

[0053] 步骤3、将上述混合粉末压制成片装入密闭容器中,抽真空后封装;

[0054] 步骤4、加热到550℃,进行固相反应8小时;

[0055] 步骤5、反应结束后自然冷却至室温得到组成为 $\text{Li}_{6.3}\text{Bi}_{0.15}\text{P}_{0.85}\text{S}_5\text{Cl}$ 的铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质材料。

[0056] 步骤6、对实施例1所得的将固态电解质粉末在580Mpa压力下压制,保压3min,可得固态电解质片。将固态电解质片夹在两片不锈钢片中,进行阻抗(EIS)测试,如图3所示,设置频率0.1Hz~ 10^6 Hz,最终通过公式求得锂离子电导率 $\sigma=d/(RS)$,其中 σ 为锂离子电导率,d为电解质片的厚度,R为阻抗,S为阻塞电极与电解质片的接触面积,从而得到室温下该固态电解质的电导率($8.7 \times 10^{-3}\text{S/cm}$)。

[0057] 实施例4

[0058] 本实施例提供一种铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质制备方法,具体包括如下步骤:

[0059] 步骤1、将 Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl 按照2.7:0.4:0.1:1的摩尔比在氩气气氛下研磨混合,得到混合粉末。密封在球磨罐中;

[0060] 步骤2、使用球磨机球磨混合粉末。球磨机的转速为400rpm,球磨时间为24小时;

[0061] 步骤3、将上述混合粉末压制成片装入密闭容器中,抽真空后封装;

[0062] 步骤4、加热到550℃,进行固相反应8小时;

[0063] 步骤5、反应结束后自然冷却至室温得到组成为 $\text{Li}_{6.4}\text{Bi}_{0.2}\text{P}_{0.8}\text{S}_5\text{Cl}$ 的铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质材料。

[0064] 步骤6、对实施例1所得的将固态电解质粉末在580Mpa压力下压制,保压3min,可得固态电解质片。将固态电解质片夹在两片不锈钢片中,进行阻抗(EIS)测试,如图4所示,设置频率0.1Hz~ 10^6 Hz,最终通过公式求得锂离子电导率 $\sigma=d/(RS)$,其中 σ 为锂离子电导

率, d 为电解质片的厚度, R 为阻抗, S 为阻塞电极与电解质片的接触面积, 从而得到室温下该固态电解质的电导率 ($7.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)。

[0065] 对比例1

[0066] 本对比例提供一种铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质制备方法, 具体步骤与实施例1基本相同, 区别在于: Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl 的摩尔比为 2.5:0.5:1。制得未掺杂的硫银锗矿型固态电解质材料为 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, 电解质的电导率为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

[0067] 对比例2

[0068] 本对比例提供一种铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质制备方法, 具体步骤与实施例4基本相同, 区别在于: Li_2S 、 P_2S_5 、 Bi_2S_3 、 LiCl 的摩尔比为 2.75:0.375:0.125:1。制得铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质材料为 $\text{Li}_{6.5}\text{Bi}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_5\text{Cl}$, 电解质的电导率 ($3.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)。

[0069] 对比例3

[0070] 本对比例提供一种铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质制备方法, 具体步骤与实施例1基本相同, 区别在于: 步骤6中压片的压力为 600MPa。

[0071] 达到足够高的压力 (580Mpa), 电解质片的相对密度就不再增加, 离子电导率达到最优值。

[0072] 对比例4

[0073] 本对比例提供一种铋掺杂的硫银锗矿型固态电解质制备方法, 具体步骤与实施例1基本相同, 区别在于: 烧结温度为 750°C 。

[0074] 硫化物电解质颗粒在烧结过程中随着烧结温度的升高, 颗粒尺寸和密度会增大。然而, 当烧结温度过高时, 由于不规则颗粒尺寸的增加而具有更大的空间, 降低了密度。并且温度过高时, 各向异性热膨胀引起材料应力, 使材料产生空隙和裂纹。以至于锂离子的迁移率受到较大晶界的限制, 不利于获得较高的电导率。

[0075] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是, 本发明并不局限于上述特定实施方式, 本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改, 这并不影响本发明的实质内容。

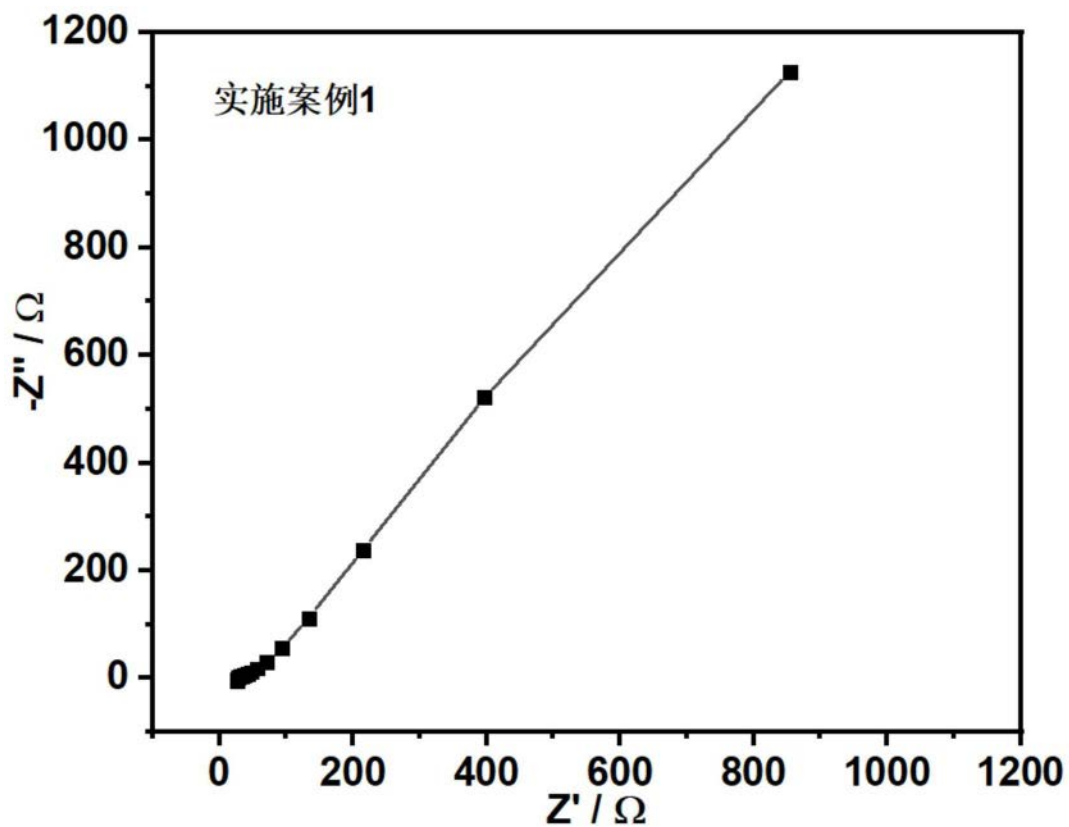


图1

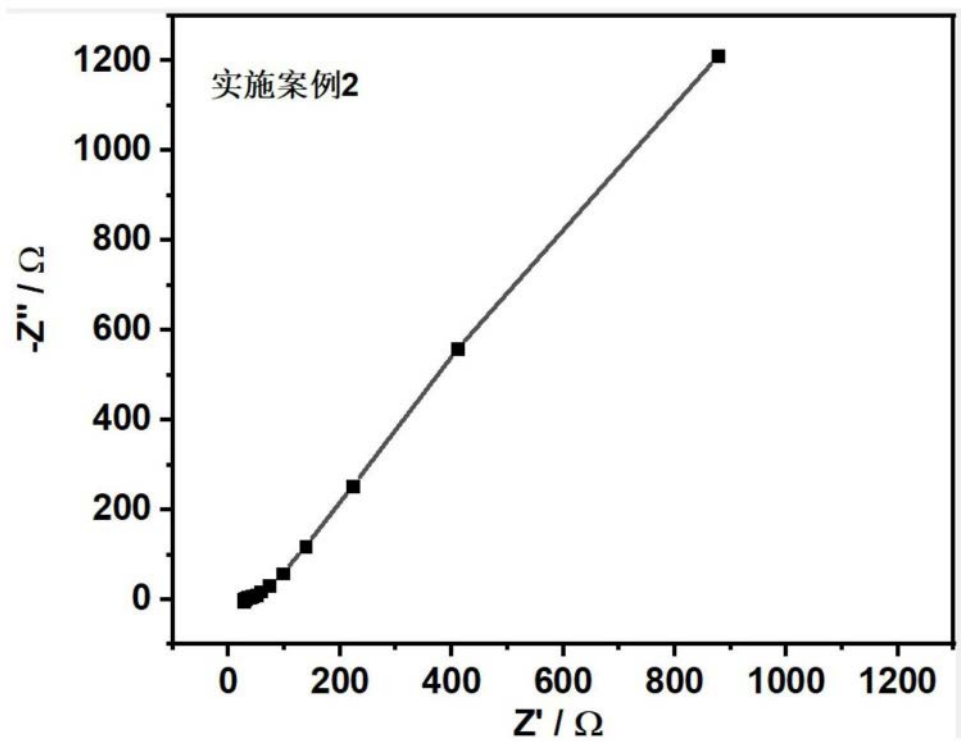


图2

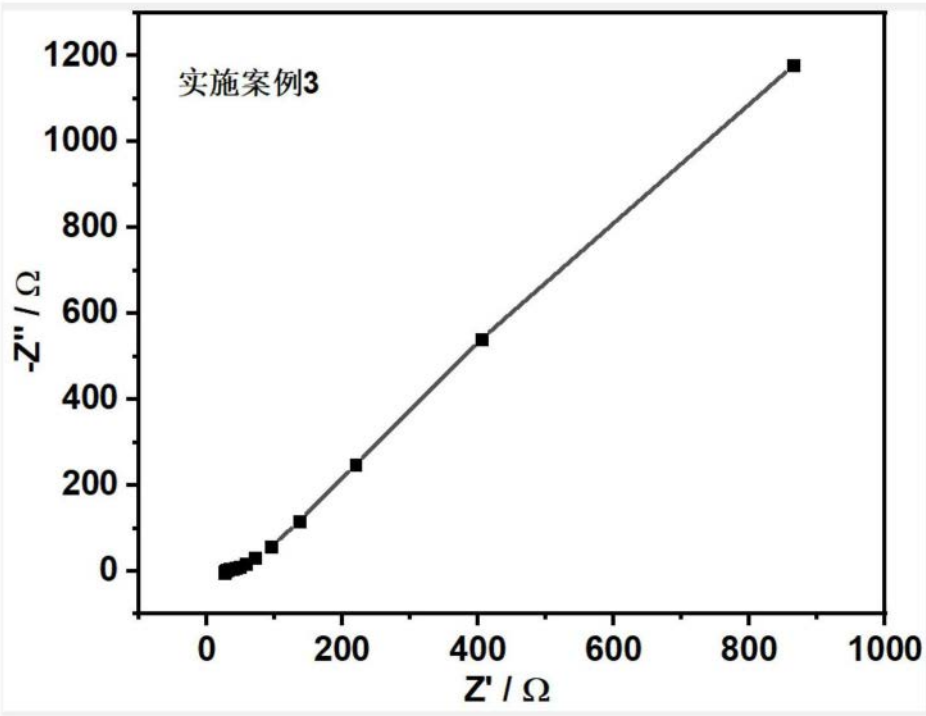


图3

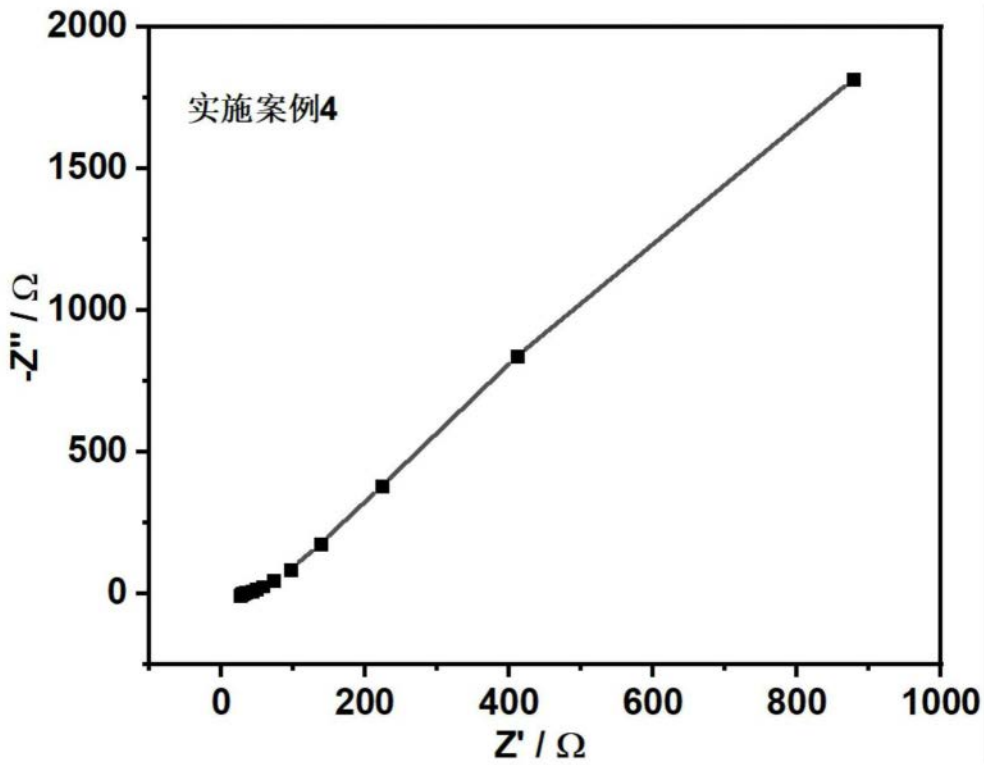


图4