(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106941193 A
(43)申请公布日 2017.07.11

(21)申请号 201611043613.9

(22)申请日 2016.11.21

(30)优先权数据
10-2015-0179613 2015.12.15 KR

(71)申请人 现代自动车株式会社
地址 韩国首尔
申请人 起亚自动车株式会社
汉阳大学校产学协力团

(72)发明人 尹龙燮 闵泓锡 金敬洙 权五珉
申东彧 严敏龙 朴璨辉 吴胜贤

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳 周琴

(51)Int.Cl.
H01M 10/058(2010.01)
H01M 10/0562(2010.01)

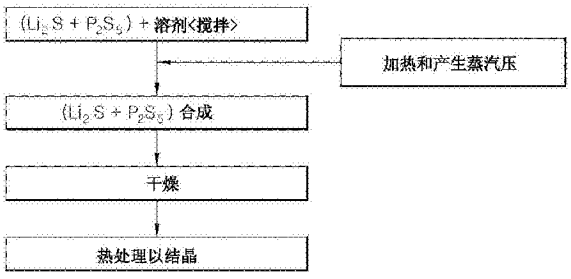
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

用于二次电池的结晶化玻璃的制造方法和包含硫化物的电极

(57)摘要

本发明公开一种制备用于二次电池的结晶化玻璃的方法。该二次电池包括含硫化物的固体电解质,其可通过使用热能和蒸汽压为能源合成硫化物来制备。本发明的方法适合制造用作二次电池的含硫化物电解质的结晶化玻璃。该方法包括在溶剂中分散两种或更多种硫化物和在与溶剂沸点相同或更高的温度和比标准大气压更高的高压条件下合成硫化物。



CN 106941193 A

1.一种制造二次电池的含硫化物的电解质的方法,包括以下步骤:

在溶剂中分散两种或更多种硫化物,和

由所述两种或更多种硫化物合成所述含硫化物的电解质,

其中所述含硫化物的电解质在温度等于或高于所述溶剂的沸点且压力高于标准大气压的条件下合成。

2.如权利要求1所述的方法,其中所述含硫化物的电解质以固体形式合成。

3.一种制造结晶化玻璃的方法,包括以下步骤:

准备步骤,在该步骤中在溶剂中分散两种或更多种包括硫化锂(Li_2S)和五硫化磷(P_2S_5)的硫化物并将硫化物放置在反应器中;

合成步骤,在该步骤中在所述反应器的内部合成含硫化物的电解质,其中所述反应器内部的温度设定为等于或高于所述溶剂的沸点且所述反应器内部的压力高于标准大气压;

干燥步骤,在该步骤中干燥所述含硫化物的电解质;和

结晶步骤,在该步骤中通过热处理使干燥的含硫化物的电解质结晶,以形成结晶化玻璃。

4.如权利要求3所述的方法,其中在所述合成步骤中,所述含硫化物的电解质以粉末形式获得。

5.如权利要求3所述的方法,其中在所述准备步骤中,以硫化物的总摩尔量为基准,所述两种或更多种硫化物包括含量为65-85mol%的Li_2S和含量为15-35mol%的P_2S_5。

6.如权利要求3所述的方法,其中在所述准备步骤中,所述溶剂包含选自甲苯、二甲苯和二丁醚的至少一种。

7.如权利要求3所述的方法,其中在所述合成步骤中,通过所述溶剂的蒸汽压使压力在1-5bar的范围内。

8.如权利要求3所述的方法,其中所述干燥步骤在高于所述溶剂的沸点的温度下进行。

9.如权利要求3所述的方法,其中在所述结晶步骤中,所述热处理在300℃或更高的温度下进行。

10.一种二次电池,其包含根据权利要求1制造的含硫化物的电解质。

11.一种二次电池,其包含根据权利要求3制造的结晶化玻璃。

用于二次电池的结晶化玻璃的制造方法和包含硫化物的电极

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造可适合用于二次电池的电解质或结晶化玻璃的方法。本方法可能包括使用热能和蒸汽压为能量来源由硫化物合成固体电解质。

背景技术

[0002] 锂二次电池已经被用作各种各样的电子设备的电源，从手机、笔记本电脑和小家电到车辆和大的电力储存设备，因此锂二次电池的需求在增加。因此，锂二次电池需要有高性能，并且一直在进行持续的研究。

[0003] 目前用于锂二次电池的电解质是包含有机材料的液体电解质。这样的液体电解质的锂离子传导性高，但由于液体可能泄露或者在高温下可能发生着火或爆炸而是成问题的，因此，锂二次电池的安全特性需要改善。

[0004] 因此，安全相关的问题可以通过使用无机固体电解质加以解决。

[0005] 通常，无机固体电解质包括氧化物和硫化物，硫比氧有更高的极化能力，因此制得的无机含硫固体电解质表现出高离子传导率。

[0006] 在各种各样的含硫固体电解质之中，有结晶化玻璃结构的固体电解质有着极好的锂离子传导率，例如，电解质内的界面阻力微乎其微，因此使得即使是使用简单的冷压缩工序也能够制备电池。

[0007] 在现有技术中，主要使用机械研磨工序来生产含硫化物的结晶化玻璃固体电解质，但是这种技术需要反应器，反应器的尺寸必须随生产能力的增加而过度地增加，因此使这种方法不适合于大量生产。

[0008] 此外，用于该反应的氧化锆球和固定在反应器中的反应材料未能被适当利用，不合人意地导致产率低。因此，需要增加其产率。

[0009] 而且，已经使用包括机械研磨工序和混合工序的固体电解质合成方法来制备包含硫化物的含硫化物型结晶化玻璃固体电解质，然而，因为所有的制造设备是通过管道连接，使其维持和修理变得困难。另外，因为在反应物的运输中可能形成沉淀物，因此运输反应物的能力存在限制。由于制备的物质对水是高反应性的，因此维护和修理困难。当沉淀物与水反应，可能会不合人意地产生对人类有害的硫化氢(H_2S)气体。为了防止这样的气体产生，在这种情况下反应是在控水洁净室中实行，初始的投资和维护费用可能会增加。

[0010] 因此需要开发一种新的生产固体电解质的方法，从而可以比机械研磨工序或混合工序更加适合大量生产制备固体电解质，并且可以获得高产率和稳定性。

发明内容

[0011] 在优选的方面，本发明提供一种制造用于二次电池的包含硫化物的电解质或包含硫化物的结晶化玻璃的方法，其可以通过热能和蒸汽压代替传统的方法例如机械研磨或碾磨进行生产。

[0012] 一方面，本发明提供一种制造用于二次电池的包含硫化物的电解质的方法，其可

包括:在溶剂中分散两种或更多种硫化物化合物和合成包含硫化物的电解质。具体地,可以在温度等于或高于溶剂沸点并且压力高于标准大气压的条件下合成包含硫化物的电解质。例如,增加的压力可起因于在高于溶剂沸点的温度条件下升高的蒸汽压。

[0013] 本文中使用的术语"标准大气压"指的是定义为1atm的压力单位,等于101325Pa(1.01325bar),760mmHg(torr),按Hg计29.92或14.696psi。

[0014] 具体地,本发明提供一种制造用于二次电池的结晶化玻璃的方法,其可包括以下步骤:在溶剂中分散两种或更多种包括硫化锂(Li_2S)和五硫化磷(P_2S_5)的硫化物化合物并在反应器中放置该两种或更多种硫化物化合物的准备步骤;合成包含硫化物的电解质的合成步骤;将包含硫化物的电解质干燥的干燥步骤;通过热处理使经干燥的包含硫化物的电解质结晶的结晶步骤。

[0015] 具体地,反应器内的温度可与溶剂沸点相同或更高并且反应器内的压力可高于标准大气压。

[0016] 优选地,在合成步骤中,可获得粉末形式的含硫化物的电解质。

[0017] 在准备步骤中,以两种或更多种硫化物化合物的总摩尔量为基准,两种或更多的硫化物化合物适当地可包括含量为约65-85mol%的Li_2S和含量为约15-35mol%的P_2S_5。

[0018] 在准备步骤中,溶剂适当地可包括选自甲苯、二甲苯和二丁醚的至少一种。

[0019] 在合成步骤中,由于溶剂的蒸汽压,反应器内的压力可在1到5bar的范围。

[0020] 干燥步骤适当地可在比溶剂沸点更高的温度下执行。

[0021] 在结晶步骤中,热处理适当地可在大约300℃或更高的温度下执行。

[0022] 还提供一种二次电池,其可以包含本文描述的含硫化物的电解质或含硫化物的结晶化玻璃。

[0023] 本发明的其他方面在下文公开。

[0024] 根据本发明的示例性实施方式,当提供热能使用分散在溶剂中的硫化物化合物来合成含硫化物的电解质时,由于溶剂的相变例如蒸发使得蒸汽压可增大。这样,使用来自升高温度的热能可有效地提高合成效率,并因此产生蒸汽压。

[0025] 由于合成方法的改善,可获得促进由含硫化物的电极大量生产结晶化玻璃的工序,因此提高生产率并降低初始设备成本和生产成本。

[0026] 相应地,由于在完成结晶化玻璃的合成后大部分初始提供的粉末可以被回收,从而可获得大约100%的产率。

附图说明

[0027] 从下面的详细描述连同所附附图,将更加清楚地理解本发明的以上和其它特征及优点,其中:

[0028] 图1是描述根据本发明的示例性实施方式制造用于二次电池的示例性结晶化玻璃的示例性工序的流程图;

[0029] 图2示出实施例中示例性结晶化玻璃样品和比较例中结晶化玻璃样品的示例性X-ray衍射图谱;

[0030] 图3示出实施例中示例性结晶化玻璃样品和比较例中结晶化玻璃样品的示例性X-ray衍射图谱;且

[0031] 图4是说明实施例中示例性结晶化玻璃样品和比较例中结晶化玻璃样品的示例性离子传导率的图。

具体实施方式

[0032] 本文使用的术语仅仅是为了说明具体实施方式，而不是意在限制本发明。如本文所使用的，单数形式“一个、一种、该(a、an、the)”也意在包括复数形式，除非上下文中另外清楚指明。还应当理解的是，在说明书中使用的术语“包括(comprises和/或comprising)”是指存在所述特征、整数、步骤、操作、元件和/或部件，但是不排除存在或添加一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元件、部件和/或其群组。如本文所使用的，术语“和/或”包括一个或多个相关所列项的任何和所有组合。

[0033] 除非具体说明或从上下文明显得到，否则本文所用的术语“约”理解为在本领域的正常容许范围内，例如在均值的2个标准差范围内。“约”可以理解为在所述数值的10％、9％、8％、7％、6％、5％、4％、3％、2％、1％、0.5％、0.1％、0.05％或0.01％内。除非另外从上下文清楚得到，本文提供的所有数值都由术语“约”修饰。

[0034] 应理解，本文使用的术语“车辆”或“车辆的”或其它类似术语包括通常的机动车，例如，包括多功能运动车(SUV)、公共汽车、卡车、各种商务车的客车，包括各种船只和船舶的水运工具，飞行器等等，并且包括混合动力车、电动车、插入式混合电动车、氢动力车和其它代用燃料车(例如，来源于石油以外的资源的燃料)。如本文所提到的，混合动力车是具有两种或多种动力源的车辆，例如，具有汽油动力和电动力的车辆。

[0035] 在下文中，将参考附图给出本发明实施方式的详细说明。然而，本发明并不受限于以下的实施方式，而是可以以各种各样的形式改变。提供的这些实施方式是为了完成对本发明的公开，以及向本领域技术人员充分地描述本发明。

[0036] 根据本发明，制造用于二次电池的包含硫化物的电解质的方法可适合用于生产结晶化玻璃。例如，为了解决传统的机械研磨方法的问题，可以通过使用热能而不是碰撞能量作为反应能源来生产包含硫化物的固体电解质。这样，当在大气压下使用热能来生产固体电解质时，需要大幅提高的温度条件，这可能是低效的。因此，利用溶剂的蒸汽压可提供合成反应的效率。

[0037] 在本发明的一方面，制造用于二次电池的包含硫化物的电解质的方法可包括在溶剂中分散两种或更多种硫化物化合物或硫化物，和在温度等于或高于溶剂沸点且压力高于标准大气压的条件下合成包含硫化物的电解质。特别地，在合成中提高的压力可以是由于温度比溶剂沸点更高而引起蒸汽压的增加。

[0038] 除非在本文中有其他说明，术语“硫化物”指一种硫化物化合物，例如硫化锂或五硫化磷。

[0039] 具体地，当在搅拌时用于分散硫化物的溶剂被加热到与溶剂沸点相同或更高的温度时，可能因溶剂的相变(即液→气)而产生蒸汽压，因此形成高温和高压氛围从而增加硫化物的合成效率。

[0040] 图1是描述根据本发明的示例性实施方式制造用于二次电池的结晶化玻璃的示例性工序的流程图；

[0041] 如图1中所描述，在下文中描述根据本发明示例性实施方式的制造用于二次电池

的结晶化玻璃的方法。

[0042] 1)准备步骤

[0043] 可将硫化物混合并分散在溶剂中。硫化物和溶剂可以一起放置在反应器中，即反应器内部，那里可以耐受比大气压(例如1atm或1bar)更高的增加的压力氛围。

[0044] 在准备步骤中使用的硫化物可以是不同种类的包含两种或更多种的硫化物化合物，可优选包括Li_2S和P_2S_5。这样，以硫化物化合物(硫化物)的总摩尔量为基准，Li_2S和P_2S_5可以适当地以分别为大约65-85mol％的量和大约15-35mol％的量使用。

[0045] 当Li_2S的量小于大约65mol％时，电解质中的锂离子绝对量可能不足，因而可能不能获得预定水平的离子传导率，以致于不能应用于全固态电池。另一方面，当Li_2S的量大于大约85mol％时，形成无定型结构的P_2S_5的相对量可能较少，因此Li_2S可能沉淀，部分可能不参与反应而是作为杂志存在，最终使离子传导率劣化。

[0046] 溶剂的沸点可以为约100-150℃，例如，甲苯、二甲苯和二丁醚(DBE)。

[0047] 为了把Li_2S和P_2S_5均匀地分散在溶剂中，可充分搅拌混合有硫化物的溶剂。例如，为了在最初的合成之前使起始材料均匀混合(搅拌)，可将硫化物和搅拌球(氧化锆球)一起加到溶剂中并搅拌大约6到24hr。

[0048] 2)合成步骤

[0049] 在包含分散有硫化物的溶剂的反应器内部被设置到温度等于或高于选定的溶剂沸点且压力高于标准大气压的条件下，合成硫基电解质。这样，可优选地使用溶剂蒸汽压来获得比大气压更高的增加的压力，溶剂蒸汽压可在当反应器内被加热到等于或高于溶剂沸点的温度时产生。优选地，硫基电解质可以形成为固体形式，例如粉末。

[0050] 在合成步骤中形成的反应压力适当地可能在大约1-5bar的范围内。为了这个目的，可调节反应器内的加热温度以在等于或高于选定溶剂的沸点的温度下满足反应压力条件。在合成步骤中形成的反应压力可能被限制在1-5bar的范围内。当反应压力小于预定的范围时，例如小于1bar时，可能不会获得固体电解质。由于压力随着加热温度的增加而呈指数地增加，考虑到处理的效率反应压力的上限可优选地限制在大约5bar。

[0051] 为了防止硫化物和合成的电解质粉末沉淀并维持其均匀分散，可持续地被搅拌溶剂。

[0052] 3)干燥步骤

[0053] 完成反应之后，可将合成的电解质例如固体电解质粉末干燥。

[0054] 当粉末形式电解质经过干燥，可对溶剂中的粉末电解质进行过滤。因为粉末电解质可能被溶剂覆盖，可在比溶剂沸点更高的温度下，例如在比溶剂沸点高大约10℃的温度下，干燥粉末大约2hr。

[0055] 4)结晶步骤

[0056] 在完成电解质粉末干燥后，对干燥的电解质粉末进行热处理从而结晶。

[0057] 为了使电解质粉末结晶，热处理可在大约210-320℃的温度下执行。

[0058] 可取决于硫化物化合物的种类调节热处理温度以与结晶温度对应。例如，当合成中使用的硫化物成分包括大约70mol％量的Li_2S和大约30mol％量的P_2S_5时，热处理温度可以为约300℃。

[0059] 由硫化物合成和结晶得到的结晶化玻璃的主要晶相优选可以为$Li_7P_3S_{11}$，且晶相

可包括硫代-LISICON III和$Li_4P_2S_6$，有或没有$Li_7P_3S_{11}$。

[0060] 由硫化物合成和结晶得到的结晶化玻璃的离子传导率可以大约是2×10^{-4}S/cm或更大从而实现全固态电池。特别地，结晶化玻璃的离子传导率是5×10^{-3}S/cm或更大。

[0061] 实施例

[0062] 通过以下实施例和比较例，在下文中说明根据本发明制造用于二次电池的结晶化玻璃的方法。

[0063] 实施例1

[0064] 1)以摩尔比70:30称取2g可商业获得的Li_2S和P_2S_5，与10ml甲苯和10g直径3mm的氧化锆球一起放在20ml玻璃瓶中，然后在玻璃瓶被密封的条件下以120rpm混合24hr。

[0065] 2)从混合悬浮液中除去氧化锆球，将剩下的悬浮物和90ml额外溶剂一起放在高温/高压反应器中。

[0066] 3)使反应器的温度增加到140℃(合成温度)并维持24hr。为了防止粉末沉淀和维持均匀分散，持续地搅拌悬浮物。

[0067] 4)在反应终止后，过滤合成的粉末并在比溶剂沸点高10℃的温度下干燥2hr。

[0068] 5)使干燥的粉末在300℃温度下结晶3hr，因此产生包含硫化物的结晶化玻璃。

[0069] 实施例2

[0070] 该实施例以与实施例1相同的方式执行，除了二甲苯被用作溶剂和合成温度被改变为180℃温度外。

[0071] 实施例3

[0072] 该实施例以与实施例1相同的方式执行，除了二丁醚被用作溶剂和合成温度被改变为165℃温度外。

[0073] 比较例1

[0074] 该实施例以与实施例1相同的方式执行，除了合成温度被改变到120℃温度外，因此，压力小于标准大气压。

[0075] 比较例2

[0076] 该实施例以与实施例1相同的方式执行，除了合成温度被改变到100℃温度外。

[0077] 实施例4

[0078] 该实施例以与实施例1相同的方式执行，除了合成温度被改变到160℃温度外。

[0079] 实施例5

[0080] 该实施例以与实施例1相同的方式执行，除了Li_2S和P_2S_5以摩尔比75:25称重、二丁醚被用作溶剂和合成温度被改变到大约165℃温度外。

[0081] 实施例6

[0082] 该实施例以与实施例5相同的方式执行，除了Li_2S和P_2S_5以摩尔比80:20称重外。

[0083] 结晶化玻璃的生产条件和产物展示在下面的表1中。

[0084] 表1

[0085]

序号	Li_2S（mol%）	P_2S_5（mol%）	合成溶剂	合成温度（℃）	蒸汽压（bar）	主要晶相	离子传导率（S/cm）
实施例 1	70	30	甲苯	140	1.5	$Li_7P_3S_{11}$	2.0×10^{-4}
实施例 2	70	30	二甲苯	180	1.5	硫代-LISICON III	2.1×10^{-4}
实施例 3	70	30	二丁醚	165	1.2	$Li_7P_3S_{11}$+$Li_4P_2S_6$	6.7×10^{-4}
比较例 1	70	30	甲苯	120	0.5	$Li_7P_3S_{11}$+$Li_4P_2S_6$	1.0×10^{-4}
比较例 2	70	30	甲苯	100	0.0	$Li_4P_2S_6$	4.2×10^{-4}
实施例 4	70	30	甲苯	160	2.5	$Li_7P_3S_{11}$	3.0×10^{-4}
实施例 5	75	25	二丁醚	165	1.2	LISICON III	2.7×10^{-4}
实施例 6	80	20	二丁醚	165	1.2	LISICON II+III	3.1×10^{-4}

[0086] 如表1所示，当合成温度低于合成溶剂的沸点，蒸汽压不能充分地产生且$Li_7P_3S_{11}$既没有被合成也没有结晶到要求的水平，因此，结晶化玻璃的离子传导率没有达到要求的水平(2.0×10^{-4}或更大)。

[0087] 分析实施例和比较例的含硫化物的结晶化玻璃样品的X-ray衍射图谱的结果。

[0088] 图2和图3示出实施例和比较例的含硫化物的结晶化玻璃样品的X-ray衍射图谱的结果。

[0089] 如图2所示，实施例3的样品以完整玻璃的形式生产出来。除了实施例3的样品之外，其它所有样品在27°附近显示了Li_2S的峰。以Li_2S峰的高度为基准，合成以实施例3>实施例2>实施例1>比较例1>比较例2的顺序有效地进行。特别地，比较例2的样品，其在与溶剂沸点相同或更低的温度下合成，显示出和起始材料一样的X-ray衍射峰，表明合成没有完全进行。同样，比较例1的样品，其在比溶剂沸点稍高的温度下合成，在27°附近显示了显著的Li_2S峰，表明想要的玻璃没有充分地形成。因此，可以发现在预定水平或更高水平的蒸汽压对使化合物结晶成玻璃相是必须的。

[0090] 图3示出了实施例和比较例的含硫化物的结晶化玻璃样品的X-ray衍射图谱的结果，展示了各晶相的主要峰。在实施例1、2和3中，$Li_7P_3S_{11}$、硫代-LISICON和$Li_7P_3S_{11}$+$Li_4P_2S_6$相各自沉淀。已知$Li_4P_2S_6$晶相具有低的锂离子传导率。如果$Li_4P_2S_6$相的沉淀被抑制，有可能增加实施例3的传导率。在比较例1中，显示了$Li_7P_3S_{11}$+$Li_4P_2S_6$相，在比较例2中展示了与结晶化玻璃一样的晶相。

[0091] 图4是描述实施例和比较例的含硫化物的结晶化玻璃样品的离子传导率结果的图。

[0092] 如图4所示，每个样品的锂离子传导率按实施例3>实施例2>实施例1>比较例1>比较例2的顺序增加，与结晶化玻璃的反应效率的顺序相一致，表明含硫化物的玻璃的初始合成对锂离子传导率有重大的影响。

[0093] 尽管已出于说明的目的公开了本发明的优选实施方式，但本领域的技术人员会意识到，在不脱离所附权利要求公开的本发明的范围和精神下，各种各样的修改、增加和取代

是可能的。

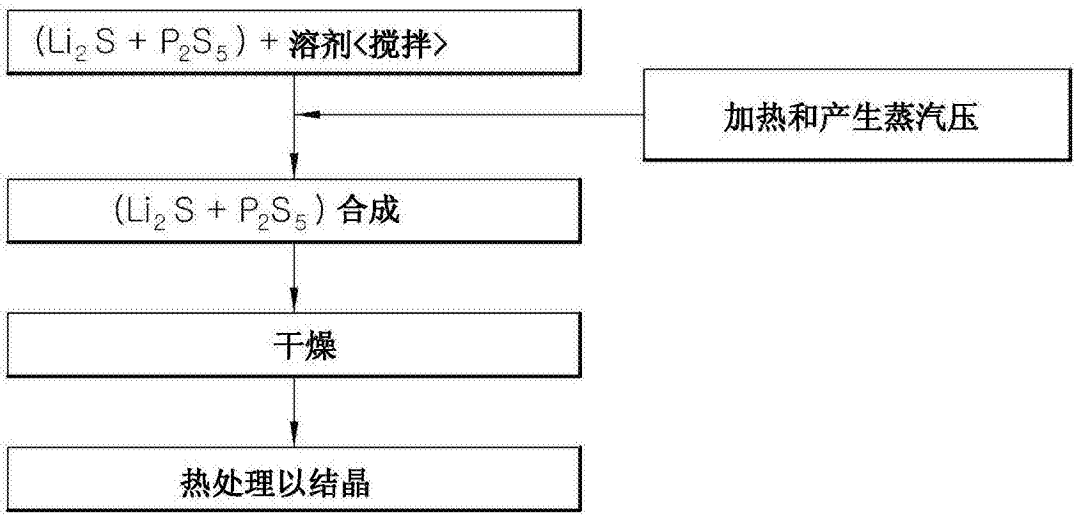

(Li2S + P2S5) + 溶剂<搅拌>
加热和产生蒸汽压
(Li2S + P2S5) 合成
干燥
热处理以结晶

图1

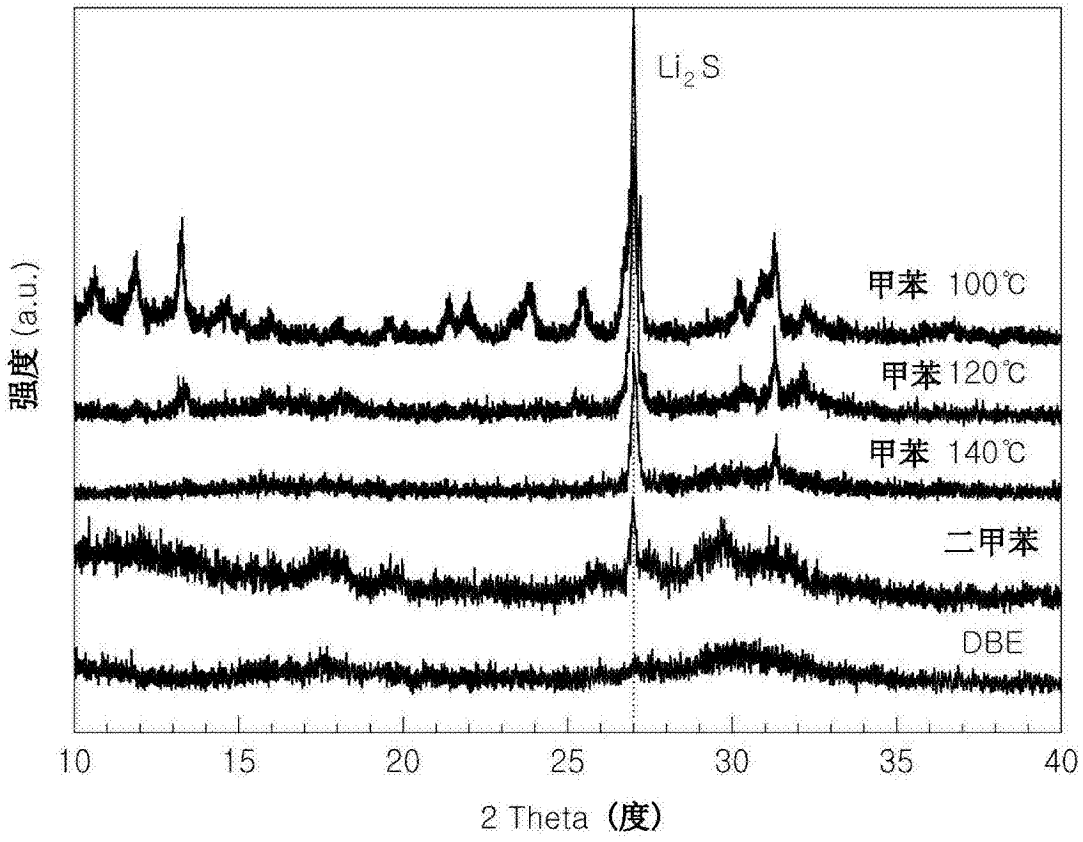

Li2S
甲苯 100℃
甲苯 120℃
甲苯 140℃
二甲苯
DBE
强度 (a.u.)
10
15
20
25
30
35
40
2 Theta (度)

图2

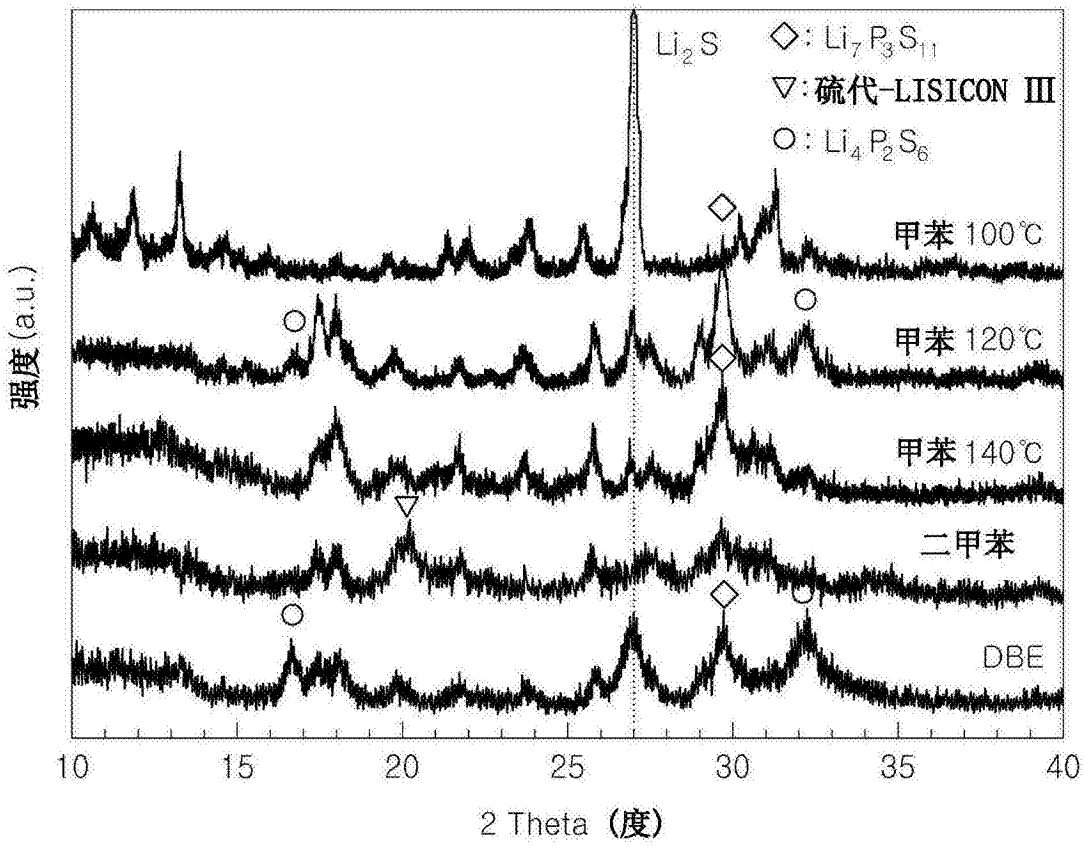

Li2S
◇: Li7P3S11
▽:硫代-LISICON III
○: Li4P2S6
甲苯 100℃
甲苯 120℃
甲苯 140℃
二甲苯
DBE
强度(a.u.)
10
15
20
25
30
35
40
2 Theta (度)

图3

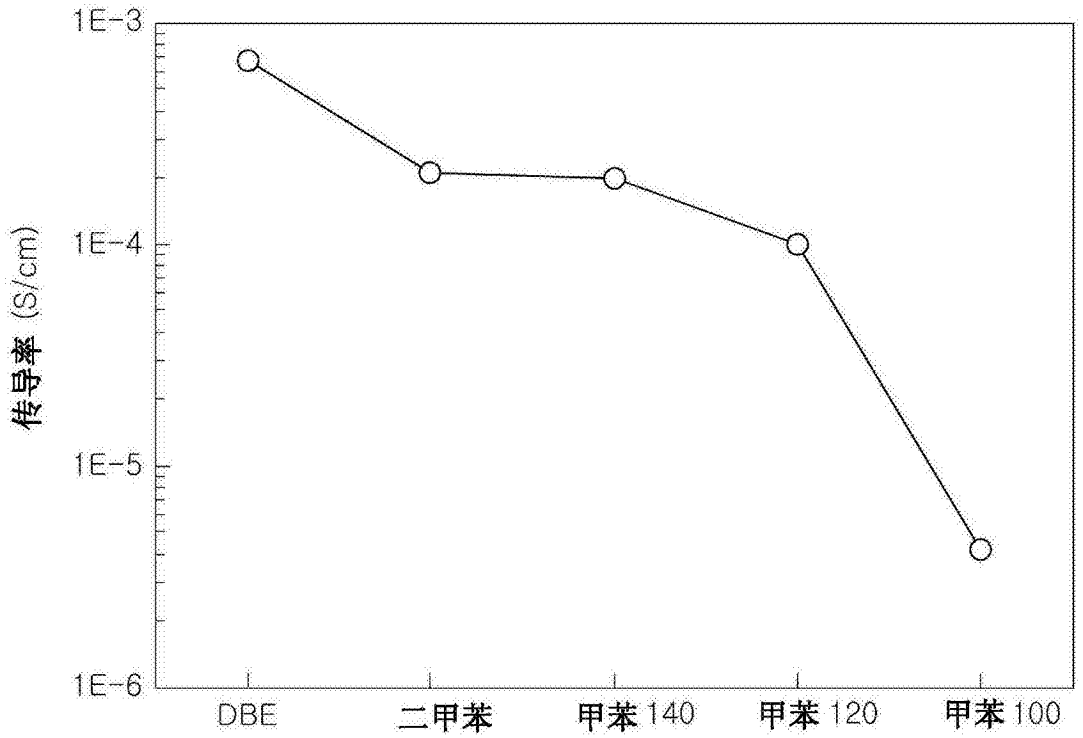

1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
传导率 (S/cm)
DBE
二甲苯
甲苯 140
甲苯 120
甲苯 100

图4