



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112072090 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 16

(21) 申请号 202010944759.0

(22) 申请日 2015.05.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112072090 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(30) 优先权数据  
62/007416 2014.06.04 US

(62) 分案原申请数据  
201580029525.0 2015.05.28

(73) 专利权人 昆腾斯科普电池公司  
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 T·霍尔梅 K·德斯蒙德  
W·A·赫马恩 J·汉 陈哲擘

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

专利代理师 彭昶

(51) Int.Cl.  
H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/485 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/131 (2010.01)  
H01M 4/1391 (2010.01)  
H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01)

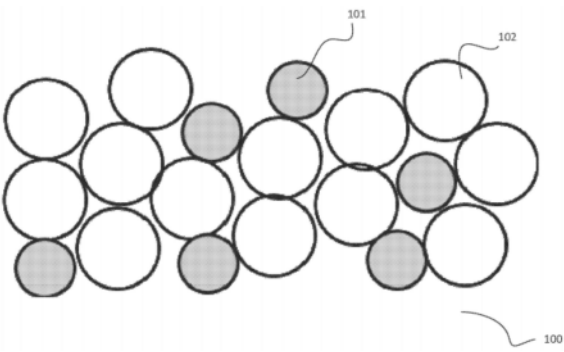
(56) 对比文件  
CN 102122711 A, 2011.07.13  
CN 102246335 A, 2011.11.16

审查员 李凡

权利要求书2页 说明书17页 附图23页

(54) 发明名称  
具有混合粒度的电极材料

(57) 摘要  
本发明涉及电化学装置和其材料。更具体地,本发明所述实施例提供了一种低孔隙率电极,其包括大粒子和小粒子。所述大粒子包括电化学活性材料。所述小粒子包括离子传导电解液材料。在一些实施例中,所述大粒子和小粒子的特征是不高于0.5的分散度。以及其他实施例。



1. 电化学装置的固态电极, 包括:

电化学活性材料的第一多个粒子, 所述第一多个粒子具有第一粒度分布, 其特征是0.25或更小的第一分散度以及第一中值直径; 和

离子导电材料的第二多个粒子, 所述第二多个粒子具有第二粒度分布, 其特征是0.25或更小的第二分散度以及第二中值直径, 所述第一中值直径与所述第二中值直径之间的粒径比为至少10:1;

其中所述中值直径是由SEM测定的体积平均中值粒径;

其中所述电极的特征是由SEM测定的小于10%体积的孔隙率;

其中电化学活性材料选自:  $\text{LiMP}_4$ , 其中M是Fe、Ni、Co或Mn;  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ , 其中x是从0到8, y是从1到12, z是从1到24;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{LiMn}_{2a}\text{Ni}_a\text{O}_4$ , 其中a是从0到2;  $\text{LiCoO}_2$ ;  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ;  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 和镍钴铝氧化物[NCA]组成的组; 和

其中所述离子导电材料包括 $\text{Li}_a\text{X}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$ , 其中X=Si、Ge、Al、Sn以及其组合, 和其中 $5 \leq a \leq 15$ ,  $0 < b \leq 3$ ,  $1 \leq c \leq 4$ ,  $6 \leq d \leq 18$ 和 $0 < e \leq 5$ 。

2. 根据权利要求1所述的电极, 其中所述电极包括相对电极总粒子体积小于20%的第二粒子的体积分数。

3. 根据权利要求1所述的电极, 进一步包括电子导电添加剂, 所述电子导电添加剂包括乙炔黑、碳黑、活性碳、C65、C45、VGCF、碳素纤维、碳纳米管、科琴黑或其组合; 和/或进一步包括粘合材料, 所述粘合材料是聚合物。

4. 根据权利要求1所述的电极, 进一步包括离子导电材料的渗透网络。

5. 固态电池, 其包含根据权利要求1所述的固态电极、固态电解液和锂金属阳极。

6. 固态电化学电极, 包括:

活性材料, 其特征是具有第一中值粒径的第一粒度分布;

阴极电解液材料, 其特征是具有第二中值粒径的第二粒度分布;

其中活性材料与阴极电解液材料的体积比为从99:1到1:1;

其中所述第一中值粒径与所述第二中值粒径之间的粒径比为至少10:1;

其中所述中值直径是由SEM测定的体积平均中值粒径;

其中所述电极的特征是由SEM测定的小于10%体积的孔隙率;

其中电化学活性材料选自:  $\text{LiMP}_4$ , 其中M是Fe、Ni、Co或Mn;  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ , 其中x是从0到8, y是从1到12, z是从1到24;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{LiMn}_{2a}\text{Ni}_a\text{O}_4$ , 其中a是从0到2;  $\text{LiCoO}_2$ ;  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ;

$\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 和镍钴铝氧化物[NCA]组成的组; 和

其中所述阴极电解液材料包括 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c\text{O}_d$ , 其中M为Si、Ge、Sn、和/或Al, 和其中 $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ , 和 $d < 3$ 。

7. 根据权利要求6所述的电极, 其中所述第一粒度分布具有0.25或更小的分散度, 和/或其中所述第二粒度分布具有0.25或更小的分散度。

8. 根据权利要求6所述的电极, 进一步包括电子导电添加剂, 所述电子导电添加剂包括乙炔黑、碳黑、活性碳、C65、C45、VGCF、碳素纤维、碳纳米管、科琴黑或其组合; 和/或进一步包括粘合材料, 所述粘合材料是聚合物。

9. 根据权利要求6所述的电极, 其中所述阴极电解液材料形成渗透网络。

10. 电化学电池, 包括

阳极集流器；

与所述阳极集流器直接接触的阳极；

与所述阳极直接接触的电解液,所述阳极位于所述阳极集流器与所述电解液之间,以及所述电解液的特征是至少 $1\text{e}^{-4}\text{S/cm}$ 的离子电导率;和

与所述电解液直接接触的固态正极,所述固态正极是根据权利要求6所述的固态电化学电极。

11.根据权利要求10所述的电池,其中所述固态正极的所述第一粒度分布具有0.25或更小的分散度;和/或其中所述固态正极的所述第二粒度分布具有0.25或更小的分散度。

12.根据权利要求10所述的电池,其中所述固态正极的所述阴极电解液材料形成渗透网络。

13.根据权利要求3所述的电极,其中所述聚合物是橡胶。

14.根据权利要求8所述的电极,其中所述聚合物是橡胶。

## 具有混合粒度的电极材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求对2014年6月4日提交的题为“ELECTRODE MATERIALS WITH MIXED PARTICLE SIZES”的美国临时专利申请号62/007,416享有的优先权,在此以所有目的引用其全部内容并入文本。

### 发明背景

[0003] 本发明公开内容涉及电化学装置和其电化学材料。尤其是,本发明具体涉及一些关于电化学电极制备和纳米尺寸的电极填充结构和/或固态电极的挑战。

[0004] 随着消费性电子产品(如:移动电话,平板电脑,和笔记本电脑)和电动汽车(如:插电式混合动力汽车和电动汽车)广泛普及,因此亟需更好的电力储存设备,以用于驱动汽车和电子产品。尽管可充电(二次充电/牵引式)锂(Li)离子电池(即:Li充电电池)在消费性电子产品中得到了广泛应用,但受制于能量密度和输出功率的限制,传统电池在其他应用领域(如汽车行业)得不到大量应用。固态锂充电电池,因其全部由固体部件组成,具有更高的能量密度和功率输出,作为依赖和包含液态电解液的传统电池的替代品,具有巨大的潜力。

[0005] 固相中的离子电导率普遍低于液相中的离子电导率。因此,固态电池为了达到更高的输出功率,其中所有离子传导通道均应通过固体,所述离子通道应该减少,构成固态部分的所述固有离子电导率应当增加。尽管经过实质努力后,这些问题仍然没有得到纠正,并且固相电池仍然是电量输出低。

[0006] 因此,在涉及固态电化学电极(如:薄膜正电极)以及以纳米结构和纳米级组成成分的方式(如:活性材料和阴极电解液)的相关领域仍有一系列问题存在。例如,在这些相关领域需要的是,制备新的薄膜正电极的方法,所述新的薄膜正电极包括高效能固态电池所需的具体尺寸特征。除了采取和使用相关领域中相关问题相同的解决方案和其他方案,本发明部分举例阐述了此类纳米结构和纳米级正电极。

### 发明摘要

[0007] 在一个实施例中,本发明提供的固态电化学电极包括电化学活性材料的第一多个粒子,所述第一粒子具有第一粒度分布,其特征是0.25或更小的第一分散度以及第一中值直径;和离子导电材料的第二多个粒子,所述第二粒子具有第二粒度分布,其特征是0.25或更小的第二分散度以及第二中值直径;所述第二中值直径是所述第一中值直径的1/3或更低。

[0008] 在第二实施例中,本发明提供的固态电化学电极包括:活性材料,其特征是具有第一中值粒径的第一粒度分布;阴极电解液材料,其特征是具有第二中值粒径的第二粒度分布;其中活性材料与阴极电解液材料的所述体积比为从99:1至1:1;和其中所述第一中值粒径与所述第二中值粒径的所述粒径比是至少3:1或更大。

[0009] 在第三实施例中,本发明提供的电化学电池包括:阳极集流器;与所述阳极集流器直接接触的阳极;与所述阳极直接接触的电解液,所述阳极位于所述阳极集流器与所述电



解液之间,以及所述电解液的特征是至少 $1\text{e-}4\text{S/cm}$ 的离子电导率;和与所述电解液直接接触的固态正极,所述固态正极包括:活性材料,其特征是具有第一中值粒径的第一粒度分布;阴极电解液材料,其特征是具有第二中值粒径的第二粒度分布;其中活性材料与阴极电解液材料的所述体积比为从99:1至1:1;和其中所述第一中值粒径与所述第二中值粒径的所述粒径比是至少3:1或更大。

[0010] 在第四和第五实施例中,本发明提供前面所述电化学电极的制备和使用方法。

#### 附图简要说明

[0011] 图1表示具有混合粒径的活性材料和阴极电解液粒子的电极实施例。

[0012] 图2表示具有混合粒径的活性材料和阴极电解液粒子的电极实施例。

[0013] 图3表示在固态阴极中阴极电解液材料的渗透网络实施例。

[0014] 图4表示具有混合粒度的活性材料(大粒子)和阴极电解液(小粒子)的粒子的随机填充电极的大粒子粒径与小粒子粒径的所述粒径(直径)比与渗透阈值的函数关系实施例。

[0015] 图5表示压缩填充的电极的大粒子粒径与小粒子粒径的所述粒径比与渗透阈值的函数关系实施例。

[0016] 图6表示大粒子粒径与小粒子粒径的所述粒径比与随机填充密度的函数关系。

[0017] 图7表示渗透阈值重整化的电极中大粒子和小粒子集群中小粒子所占总容器体积分数。

[0018] 图8表示具有大小粒子粒径的电极中小粒子的体积与小粒子所占2D横切面面积分数的函数关系。

[0019] 图9表示2%压缩的电极渗透阈值与归一化2D横切面面积分数的函数关系。

[0020] 图10表示小粒子的分数与接触渗透粒子的大粒子的分数的函数关系。

[0021] 图11表示具有未经结实压缩的大小粒子的电极材料的SEM图。所述大粒子(1102)是镍钴铝氧化物(NCA),和所述小粒子(1101)是LSTPS硫化物电解液。

[0022] 图12表示具体经过压缩程序的大小粒子的电极材料的SEM图。所述大粒子(1202)是镍钴铝氧化物(NCA),和所述小粒子(1201)是LSTPS硫化物电解液。

[0023] 图13表示具有大粒子阴极活性材料、颈形成渗透网络的小粒子阴极电解液离子导体和电子导体添加剂的正电极装置实施例。

[0024] 图14表示阴极填充结构实施例,在其中,要么单分散的大粒径粒子与高斯分布的小粒径粒子混合(左边),要么高斯分布的大粒径粒子与高斯分布的小粒径粒子混合(右边),其中不论哪种情况,所述大粒径和小粒径的直径比为4。

[0025] 图15表示阴极填充结构实施例,在其中,要么单分散的大粒径粒子与单分散小粒径粒子混合(左边),此种情况,所述大粒径(直径)和小粒径的比值为4;要么单分散的大粒径粒子与单分散的小粒径粒子混合(右边),此种情况,所述大粒径(直径)和小粒径的比值为2。

[0026] 图16表示大粒径(氧化物)与小粒径(硫化物阴极电解液)的所述粒径比分别为20:1、5:1、1:1的三个阴极实施例中,大、小粒径的所述粒径比与电导率的函数分布图。每个样品中,大粒径(氧化物)与小粒径(硫化物阴极电解液)的所述体积比为80:20。

[0027] 图17表示大粒径( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )与小粒径(LSTPS硫化物阴极电解液)的粒径比为20:1的阴

极实施例的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0028] 图18表示大粒径 (氧化铝) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 的粒径比为20:1的阴极实施例的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0029] 图19表示大粒径 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 的粒径比为5:1的阴极实施例的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0030] 图20表示大粒径 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 的粒径比为5:1的阴极实施例的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0031] 图21表示大粒径 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 的粒径比为1:1的阴极实施例的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0032] 图22表示大粒径 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 的粒径比为1:1的阴极实施例的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0033] 图23表示大粒径 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 的粒径比为20:1的阴极实施例的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 其中大粒径 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 的重量比为80:18。

[0034] 图24表示大粒径 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 粒径比为20:1的阴极实施例的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 其中大粒径 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与小粒径 (LSTPS硫化物阴极电解液) 的重量比为44:54。

[0035] 图25表示用于本发明实例中的研磨后的LSTPS和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的粒度分布实例。

[0036] 图26表示用于本发明实例中的研磨后的LSTPS和NCA的粒度分布实例。

[0037] 图27表示具有不同大、小粒子粒径比的阴极电解液体积分数与电导率的函数关系图。

[0038] 本发明的详细说明

[0039] 下述使本领域一般技术人员能够采纳和使用本发明所提供的实例和范例, 并结合具体应用进行相同引用。这些领域中相关技术人员, 对在不同应用中各种修改和各类用途, 都容易识别, 并且本文定义的一般原理可应用于广泛范围的实施例。因此, 本发明并不局限于所报道的的实施例, 而是要最大范围内符合本发明所报道的原理和新颖性。

[0040] 读者的注意力指向所有与本说明书同时提交的、与本说明书公开给予公众检查的文件和文档, 所有此类文件和文档的内容均通过引用并入本文。除非另有明确声明, 否则公开的每个特征仅为一般系列的等同或类似特征的一个实例。

[0041] 此外, 权利要求中的任何特征, 如果没有明确定义为用于实施特定功能的”意味着”, 或用于实施特定功能的”步骤”, 就不应按照35U.S.C. §112(f) 条款中的说明解释为”意味着”或”步骤”。具体地, 本发明权利要求中使用的”步骤”或”行为”并不旨在调用35U.S.C. 112§112(f) 的规定。

[0042] 请注意, 如若使用, 所述标记左、右、前、后、顶部、底部、正向、反向、顺时针和逆时针仅用于方便描述, 并不旨在暗示任何特定的固定方向。相反, 它们用来反映一事物的各部分之间的相对位置和/或方向。

[0043] I. 定义

[0044] 本发明使用的, 短语“选自所述组中的至少一分子”包括来自所述组中的单一分子, 多于一个分子来自该组, 或所述组中的分子的组合。选自由A、B和C组成的组中的至少一

个分子包括,例如,仅有A,仅有B或仅有C,以及A和B,以及A和C,以及B和C,以及A、B和C,或者A、B和C中的任何其他所有的组合。

[0045] 本发明使用的,短语“电化学电池”是指,例如,“电池”,包括正极、负极及电解液,所述电解液在正负极两者之间且直接接触并进行离子(例如: $\text{Li}^+$ )传导,同时使正、负极之间保持电绝缘。在一些实例中,电池可以是包括封闭在一个容器中的多个正极和/或多个负极。

[0046] 本发明使用的,短语“正极”是指在二次电池中,阳离子如: $\text{Li}^+$ ,在电池放电过程中,接近、引导、流向或移向的电极。本发明使用的短语“负极”是指在二次电池中的所述电极,来自所述电极的阳离子如 $\text{Li}^+$ ,在电池放电过程中流向或移向的电极。在由Li-金属电极和转换化学电极(即,活性材料;如: $\text{NiF}_x$ )组成的电池中,具有所述转换化学材料的所述电极称为正极。在一些常规的用法中,阴极代替正极使用,阳极代替负极使用。当Li二次电池充电时,Li离子从所述正极(如: $\text{NiF}_x$ )向所述负极(如:Li-金属)移动。当Li-二次电池放电时,Li离子从所述负极向所述正极移动。

[0047] 本发明使用的,短语“硫化物电解液”是指传导 $\text{Li}^+$ 离子同时保持充分电绝缘的无机固态材料。本发明所述的一些硫化物电解液包括锂、磷、和硫和任选1、2、3个附加元素。所述的硫化物电解液是指LXPS材料,其中L是指锂,P是指磷,和S是指硫,和X是指所述任选地1、2、3个附加元素。已发现的LXPS材料的实例,例如,提交于2014年5月15日题为“SOLID STATE CATHOLYTE OR ELECTROLYTE FOR BATTERY USING  $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$  (M=Si,Ge,AND/OR Sn)”的国际PCT专利申请PCT/US14/38283号;或者,在Kanno等申请的美国专利8,697,292号,所述这两篇专利中的全部内容均可通过以所有目的参考引用其全部内容并入本文。

[0048] 本发明使用的,短语“硫化物电解液”包括,但不限于,LSS、LTS、LXPS、LXPS0,其中X为Si、Ge、Sn、As、Al;LATS;以及S为S、Si、或其组合;T为Sn。

[0049] 本发明使用的,“LXPS”是指阴极电解液材料,其特征是通式为 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ ,其中M为Si、Ge、Sn和/或Al,并且其中 $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ 。“LSPS”是指电解液材料,其特征是通式为 $\text{L}_a\text{SiP}_b\text{S}_c$ ,其中 $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ 。LSPS是指电解液材料,其特征是通式为 $\text{L}_a\text{SiP}_b\text{S}_c$ ,其中 $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ ,  $d < 3$ 。已发现的LXPS材料的实例,例如,在2014年5月16日提交的题为“SOLID STATE CATHOLYTE OR ELECTROLYTE FOR BATTERY USING  $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c$ ” (M=Si、Ge和/或Sn)的国际专利申请号PCT/US2014/038283中,在此通过引用其全部内容并入本文。当M为Sn和Si——二者均已存在——所述LXPS材料被称为LSTPS。本发明使用的,“LSTPS0”是指掺杂有或含有O的LSTPS。在一些实施例中,“LSTPS0”是指含氧量在0.01和10原子%之间的LSTPS的材料。“LSPS”是指含有Li、Si、P和S的化学成分的电解液材料。本发明使用的,“LSTPS”是指含有Li、Si、P、Sn、和S的化学成分的电解液材料。本发明使用的,“LSPS0”是指掺杂有或含有O的LSPS。在一些实施例中,“LSPS0”是含氧量在0.01和10原子%之间的LSPS材料。本发明使用的“LATP”是指含有Li、As、Sn、和P的化学成分的电解液材料。本发明使用的“LAGP”是指含有Li、As、Ge和P的化学成分的电解液材料。本发明使用的“LXPS0”是指阴极电解液材料,其特征是通式为 $\text{Li}_a\text{MP}_b\text{S}_c\text{O}_d$ ,其中M为Si、Ge、Sn、和/或Al,和其中 $2 \leq a \leq 8$ ,  $0.5 \leq b \leq 2.5$ ,  $4 \leq c \leq 12$ ,  $d < 3$ 。LXPS0是指LXPS,如上所述,其掺杂有从0.1至约10原子%的氧。LPS0是指LPS,如上所述,其掺杂有从0.1至约10原子%的氧。

[0050] 本发明使用的,“LSS”是指锂硅硫化物,所述锂硅硫化物可以描述为 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ -Li-

$\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li-S-Si}$ 和/或基本上由 $\text{Li}$ 、 $\text{S}$ 和 $\text{Si}$ 组成的阴极电解液。 $\text{LSS}$ 是指电解液材料,其特征是通式为 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,其中 $0.33 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.4 \leq z \leq 0.55$ ,和其可包含高达10原子%的氧。 $\text{LSS}$ 也是指包括 $\text{Li}$ 、 $\text{Si}$ 和 $\text{S}$ 的电解液材料。一些实施例中, $\text{LSS}$ 是 $\text{Li}_2\text{S}$ 和 $\text{SiS}_2$ 的混合物。在一些实施例中, $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2$ 的所述比值为90:10、85:15、80:20、75:25、70:30、2:1、65:35、60:40、55:45、或50:50的摩尔比。 $\text{LSS}$ 可以掺杂有如下化合物: $\text{Li}_x\text{PO}_y$ 、 $\text{Li}_x\text{BO}_y$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{MO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{MO}_3$ 、 $\text{PS}_x$ 、和/或卤代锂之类,所述卤代锂包括但不限于 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 或 $\text{LiBr}$ ,其中 $0 < x \leq 5$ 和 $0 < y \leq 5$ 。

[0051] 本发明使用的,“ $\text{LTS}$ ”是指锂锡硫化物,其可以描述为 $\text{Li}_2\text{S-SnS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SnS}$ 、 $\text{Li-S-Sn}$ 、和/或基本上由 $\text{Li}$ 、 $\text{S}$ 和 $\text{Sn}$ 组成的阴极电解液。所述组合物可以是 $\text{Li}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ ,其中 $0.25 \leq x \leq 0.65$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.2$ , 和 $0.25 \leq z \leq 0.65$ 。在一些实施例中, $\text{LTS}$ 为 $\text{Li}_2\text{S}$ 和 $\text{SnS}_2$ 的混合物,其摩尔比值为80:20、75:25、70:30、2:1、或1:1。 $\text{LTS}$ 可含有高达10原子%的氧。 $\text{LTS}$ 可掺杂 $\text{Bi}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ga}$ 、和/或 $\text{In}$ 。本发明使用的,“ $\text{LATS}$ ”是指 $\text{LTS}$ ,如上所述,其进一步含有砷( $\text{As}$ )。  $\text{LATS}$ 中, $\text{L}$ 是指锂, $\text{A}$ 是指砷, $\text{T}$ 是指锡,和 $\text{S}$ 是指硫。

[0052] 本发明使用的,“ $\text{LPS}$ ”是指含 $\text{Li}$ 、 $\text{P}$ 、和 $\text{S}$ 的化学元素的电解液。本发明使用的,“ $\text{LPS0}$ ”是指掺杂有氧或含有氧存在的 $\text{LPS}$ 。在一些实施例中,“ $\text{LPS0}$ ”是氧含量在0.01和10原子%之间的 $\text{LPS}$ 材料。 $\text{LPS}$ 是指电解液材料,其特征是通式为 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,其中 $0.33 \leq x \leq 0.67$ ,  $0.07 \leq y \leq 0.2$ 和 $0.4 \leq z \leq 0.55$ 。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是由 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述摩尔比为10:1、9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、7:3、2:1、或1:1。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述反应物或前体中 $\text{Li}_2\text{S}$ 的量是95原子%,和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 是5原子%。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述反应物或前体中 $\text{Li}_2\text{S}$ 的量是90原子%,和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 是10原子%。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述反应物或前体中 $\text{Li}_2\text{S}$ 的量是85原子%,和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 是15原子%。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述反应物或前体中 $\text{Li}_2\text{S}$ 的量是80原子%,和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 是20原子%。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述反应物或前体中 $\text{Li}_2\text{S}$ 的量是75原子%,和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 是25原子%。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述反应物或前体中 $\text{Li}_2\text{S}$ 的量是70原子%,和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 是30原子%。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述反应物或前体中 $\text{Li}_2\text{S}$ 的量是65原子%,和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 是35原子%。 $\text{LPS}$ 也是指电解液,其特征是 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 混合构成的产品,其中所述反应物或前体中 $\text{Li}_2\text{S}$ 的量是60原子%,和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 是40原子%。

[0053] 本发明所使用的, $\text{LPS0}$ 是指如上所述电解液材料,其特征是通式为 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z\text{O}_w$ ,其中, $0.33 \leq x \leq 0.67$ ,  $0.07 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.4 \leq z \leq 0.55$ ,  $0 \leq w \leq 0.15$ 。另外, $\text{LPS0}$ 是指 $\text{LPS}$ ,如上所述,其包含从0.01至10原子%的氧含量。在一些实施例中,所述氧含量是1原子%。在另外一些实施例中,所述氧含量是2原子%。在一些其他实施例中,所述氧含量是3原子%。在一些实施例中,所述氧含量是4原子%。在另外一些实施例中,所述氧含量是5原子%。在另外一些实施例中,所述氧含量是6原子%。在一些实施例中,所述氧含量是7原子%。在另外一些实施例中,所述氧含量是8原子%。在另外一些实施例中,所述氧含量是9原子%。在一些实施例中,所述氧含量是10原子%。

[0054] 本发明使用的,术语“颈状的”或“收缩”(necked)是指对于粒子在例如,固溶体,聚合物,固体基质或溶剂基质中,粒子到粒子的连通性。作为颈状的电解液粒子,这些粒子均

充分接触以提供离子传导通路,从粒子到粒子和通过所述粒子,经由所述粒子到粒子接触或共享的表面。收缩可以包括烧结在一起、面共享、边共享、角共享、或以其他方式结合在一起,且当与聚合物、溶剂、或其他固体成分复合时形成渗透网络。

[0055] 本发明使用的,术语“分散度”是指粒度分布的广度,可通过标准方法如动态光散射进行测量。数学上,粒子分布近似于对数正态分布( $P(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]$ ),

其中, $\sigma$ 为分布分散度。在本申请中,以数值项进行表达的分散度测量是指对所述实验测定的粒度分布的最佳拟合对数正态分布的分散度。分散度值( $\sigma$ )可由上述公式进行计算得到。

[0056] 本发明使用的,术语“硫化物基电解液”是指电解液,其包括含S的无机材料的电解液,所述含硫的无机材料传导离子(如: $\text{Li}^+$ )和适用于电化学电池(如:二级电池)的正负极电绝缘。硫化物基电解液实例如上所述,例如LXPS、LSTPS、LPSO、和相关的硫化物。所述的硫化物基电解液实例在如下专利中有报道:2014年5月15日提交的题为SOLID STATE CATHOLYTE OR ELECTROLYTE FOR BATTERY USING  $\text{Li}_A\text{M}_B\text{P}_B\text{S}_C$  ( $M=\text{SI, GE, AND/OR SN}$ )的国际PCT专利申请号PCT/US14/38283、公开号为W0 2014/186634,公开日为2014年11月20日。

[0057] 本发明使用的,短语“固态阴极电解液”,或术语“阴极电解液”是指离子导体,其被阴极(即,正极)活性物质(如,金属氟化物优选锂、锂钴氧化物、或锂锰钴氧化物、或锂镍铝钴氧化物)紧密混合、或包裹。

[0058] 本发明使用的,术语“纳米结构的”或“纳米尺寸的”是指复合材料,其中所述组成成分以纳米尺寸形式进行分离的。例如,纳米尺寸的复合材料可以包括含有Li的化合物,如LiF,和含有Fe的化合物,如Fe,其中所述Fe的结构域和LiF的结构域具有约1-100nm、或2-50nm、或1-10nm、或2-5nm、或5-15nm、或5-20nm、或类似的中值物理尺寸,其尺寸可通过不同纳米畴的视觉对比鉴别TEM显微图来测量。

[0059] 本发明使用的,术语“电解液”是指用于离子传导且可电绝缘的材料。电解液可用于二次电池的所述正极和负极的电绝缘同时允许离子通过电解液进行传导,如: $\text{Li}^+$ 。

[0060] 本发明使用的,术语“阳极电解液”是指离子传导材料,其混合于、或层堆放于、或层积于阳极材料或阳极集流器。

[0061] 本发明使用的,术语“生膜”是指一种未烧结的膜,其包含选自石榴石材料、石榴石材料的前体、粘合剂、溶剂、碳、分散剂、或其组合中的至少一分子。

[0062] 本发明使用的术语“制造”是指形成或引发形成所制造对象的所述过程或方法。例如,制造储能电极,其包括导致储能装置的所述电极形成的所述过程、过程步骤、或方法。所述能量储存电极的制造构成的步骤的所述最终结果是产生一种可作为电极的材料。

[0063] 本发明使用的短语“储能电极”是指,例如,适合用于储能装置的电极,比如,锂可充电电池或Li-二次电池。本发明使用的,这类电极,作为充当可充电电池充电和放电的功能部件,其必备能力是可传导电子和Li离子。

[0064] 本发明使用的,短语“提供”是指提供、产生或、呈现、或交付其所提供的。

[0065] 本发明使用的短语“导电添加剂”,是指一种材料,其与所述阴极活性材料混合,以提高所述阴极的所述电导率。实例包括,但不限于,碳和所述各种形式的碳,如科琴黑、VGCF、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、类似物及其组合。

[0066] 本发明使用的短语“施加压力”是指一个过程,在该过程中,通过外部设备,如压延

机或单轴机,在另一个材料上产生压力。

[0067] 本发明使用的术语“约”,是指与所述词约有关的数量的限制。在一些实施例中,“约”包括,所述词约限制所述数在 $\pm 5-10\%$ 的范围内。例如,蒸发溶剂约在 $80^{\circ}\text{C}$ ,包括蒸发溶剂在 $79^{\circ}\text{C}$ 、 $80^{\circ}\text{C}$ 、或 $81^{\circ}\text{C}$ 。

[0068] 本发明使用的,短语“锂填充石榴石电解液”是指氧化物,其特征是具有与石榴石晶体结构相关的晶体结构。锂填充石榴石包括具有如下通式的化合物,其通式为 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$ 、 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$ 、或 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$ ,其中 $4 < A < 8.5$ ,  $1.5 < B < 4$ ,  $0 \leq C \leq 2$ ,  $0 \leq D \leq 2$ ;  $0 \leq E < 2$ ,  $10 < F < 13$ , 和 $\text{M}'$ 和 $\text{M}''$ 在各个实例中各自独立地选自Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、或Ta,或 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}''_e\text{O}_f$ ,其中 $5 < a < 7.7$ ,  $2 < b < 4$ ,  $0 < c \leq 2.5$ ,  $0 \leq d < 2$ ,  $0 \leq e < 2$ ,  $10 < f < 13$ , 其中 $\text{Me}''$ 是金属,所述金属选自Nb、Ta、V、W、Mo、或Sb和此处所述。石榴石,本发明使用的,也包含上述那些石榴石,其掺杂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。石榴石,本发明使用的,也包含上述那些石榴石,其掺杂以便 $\text{Al}^{3+}$ 替代 $\text{Li}^+$ 的石榴石。本发明使用的,锂填充石榴石,和石榴石,一般包括,但不限于, $\text{Li}_{7.0}\text{La}_3(\text{Zr}_{t1}+\text{Nb}_{t2}+\text{Ta}_{t3})\text{O}_{12}+0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其中( $t1+t2+t3=\text{下标}2$ )以使所述La:(Zr/Nb/Ta)的比值为3:2。另外,本发明使用的石榴石包括,但不限于, $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}+y\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其中x在5.5到9的范围内,和y在0到1的范围内。在一些实施例中,x是7,和y是1.0。一些实施例中,x是7,和y是0.35。一些实施例中,x是7,和y是0.7。一些实施例中,x是7,和y是0.4。另外,本发明使用的石榴石包括,但不限于, $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}+y\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0069] 本发明使用的,石榴石不包含YAG-石榴石(即:钇铝石榴石,或,如: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )。本发明使用的,石榴石不包含硅酸盐基石榴石,例如镁铝石榴石,铁铝石榴石,锰铝石榴石,钙铝石榴石(grossular),钙铝石榴石(hessonite)或肉桂石,沙弗莱石,钙铬石榴石和钙铁石榴石以及固溶体镁铝石榴石-铁铝石榴石-锰铝石榴石和钙铬石榴石-钙铝石榴石-钙铁石榴石。此处石榴石不包括岛状硅酸盐石,其具有通式 $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ ,其中X是Ca、Mg、Fe、和、或Mn;和Y是Al、Fe、和、或Cr。

[0070] 本发明使用的术语“多孔的”,是指包含孔的材料,如:纳米孔、中孔、或微孔。

[0071] II. 尺寸

[0072] 在一些实施例中,本发明提供一系列可充电电池正极的结构和纳米结构。在这些实施例中,所述正电极包括活性材料(嵌入化学阴极材料,转化化学阴极材料,或其组合物)、阴极电解液材料(小粒径陶瓷、氧化物、或硫化物电解液材料),与所述活性材料、和任选地粘合剂、和电子导体添加剂进行磨碎,碾磨,和混合。在一些实施例中,至少所述阴极活性材料和阴极电解液材料碾磨,以使大阴极活性材料的粒子粒径与小阴极电解液粒子粒径的所述粒径(直径)比是至少3:1或更大。在一些实施例中,所述粒径比(大粒子粒径:小粒子粒径)是至少3:1、或至少3.5:1、或至少4:1、或至少4.5:1、或至少5:1、或至少5.5:1、或至少6:1、或至少6.5:1、或至少7:1、或至少7.5:1、或至少8:1、或至少8.5:1、或至少9:1、或至少9.5:1、或至少10:1、或至少10.5:1、或至少11:1、或至少11.5:1、或至少12:1、或至少12.5:1、或至少13:1、或至少13.5:1、或至少14:1、或至少14.5:1、或至少15:1、或至少15.5:1、或至少16:1、或至少16.5:1、或至少17:1、或至少17.5:1、或至少18:1、或至少18.5:1、或至少19:1、或至少19.5:1、或至少20:1、或至少20.5:1、或至少21:1、或至少21.5:1、或至少22:1、或至少22.5:1、或至少23:1、或至少23.5:1、或至少24:1、或至少24.5:1、或至少25:1、或至少25.5:1、或至少26:1、或至少26.5:1、或至少27:1、或至少27.5:1、或至少28:1、或至少28.5:1、或至少29:1、或至少29.5:1、或至少30:1。在一些实施例中,所述粒径比(大粒子粒

径:小粒子粒径)是3:1、3.5:1、4:1、4.5:1、5:1、5.5:1、6:1、6.5:1、7:1、7.5:1、8:1、8.5:1、9:1、9.5:1、10:1、10.5:1、11:1、11.5:1、12:1、12.5:1、13:1、13.5:1、14:1、14.5:1、15:1、15.5:1、16:1、16.5:1、17:1、17.5:1、18:1、18.5:1、19:1、19.5:1、20:1、20.5:1、21:1、21.5:1、22:1、22.5:1、23:1、23.5:1、24:1、24.5:1、25:1、25.5:1、26:1、26.5:1、27:1、27.5:1、28:1、28.5:1、29:1、29.5:1、或30:1。在一些实施例中,所述阴极活性粒子是大粒子。在一些实施例中,所述阴极电解液粒子是小粒子。

[0073] 在一些实施例中,本发明提供一系列可充电电池正极的结构和纳米结构。在这些实施例中,所述正电极包括活性材料、阴极电解液材料与所述活性材料、和任选地粘合剂和电子导体添加剂进行研磨,和混合。在一些实施例中,碾磨至少所述阴极活性材料和所述阴极电解液材料,以使大阴极活性材料粒子粒径与小阴极电解液粒子粒径的所述粒径(直径)比为至少3:1或更大。在一些实施例中,所述活性材料为NCA,其 $D_{50}$ 为250-400nm、1-2 $\mu\text{m}$ 、或5-6 $\mu\text{m}$ 中的一个。在一些实施例中,所述阴极电解液的 $D_{50}$ 为250-300nm。

[0074] 在一些实施例中,本发明提供一系列可充电电池正极,其包括颗粒具有 $D_{50}$ 直径为1-5或5 $\mu\text{m}$ 的活性材料。在这些实施例中,所述阴极电解液含有 $D_{50}$ 直径为1 $\mu\text{m}$ 的颗粒。在这些实施例中,所述阴极电解液含有 $D_{50}$ 直径为300nm的颗粒。

[0075] III. 材料

[0076] 如实施例1中所述,当大正极活性材料粒子粒径与小阴极电解液粒子粒径的粒径比为约4:1或更大时,渗透可获得低体积分数。如本发明所述的一些实施例中,所述正电极的活性材料选自氧化物内嵌材料,所述氧化物内嵌材料选自由 $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe, Ni, Co, Mn}$ )、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  (其中 $x$ 是从0到8, $y$ 是从1到12, $z$ 是从1到24)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2a}\text{Ni}_a\text{O}_4$  (其中 $a$ 是从0到2)、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、和镍钴铝氧化物[NCA]组成的组。一些其他实施例中,所述正极活性材料包括金属氟化物转化化学材料,和其选自由 $\text{FeF}_2$ 、 $\text{NiF}_2$ 、 $\text{FeO}_x\text{F}_{3-2x}$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{MnF}_3$ 、 $\text{CoF}_3$ 、 $\text{CuF}_2$ 材料和合金或其组合物组成的组。在另外一些实施例中,所述正极活性材料包括内嵌氧化物和转化化学金属氟化物组成的组合物。

[0077] 在某些实施例中,所述阴极活性材料是纳米级转化化学材料(如: $\text{FeF}_3$ )。合适的阴极活性材料在如下专利中有提出:2013年6月19日提交的美国正式专利申请号13/922,214,题为NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CONVERSION REACTIONS,公布于2014年6月19日,其美国专利申请公布号为2014/0170493;2015年2月25日提交的国际PCT专利申请号PCT/US2015/017584,题为HYBRID ELECTRODES WITH BOTH INTERCALATION AND CONVERSION MATERIALS;2014年12月23日提交的美国临时性专利申请号62/096,510,题为LITHIUM RICH NICKEL MANGANESE COBALT OXIDE (LR-NMC)。所述申请中的全部内容均通过全文参考引用并入本文。

[0078] 一些实施例中,所述正极活性材料是NCA,其中值粒径为约5-6 $\mu\text{m}$ 。在该具体例中,所述阴极电解液需要保持粒径比为至少4:1或更大,所述该阴极电解液将会是具有粒径小于1.5 $\mu\text{m}$ (如:1.2-1.5 $\mu\text{m}$ )的阴极电解液。

[0079] 一些实施例中,所述正极活性材料为NCA,其中值粒径为约5-6 $\mu\text{m}$ 。在该具体例中,所述阴极电解液需要保持粒径比为至少4:1或更大,所述该阴极电解液将会是具有粒径小于1.5 $\mu\text{m}$ (如:1.2-1.5 $\mu\text{m}$ )的阴极电解液。

[0080] 一些实施例中,所述正极活性材料为 $\text{FeF}_3$ ,其中值粒径为约300nm。在该具体例中,

所述阴极电解液需要保持粒径比为至少4:1或更大,所述该阴极电解液将会是具有粒径小于80nm(如:60-80nm)的阴极电解液。

[0081] 一些实施例中,所述正极活性材料为NCA,其中值粒径( $D_{50}$ )为约4-10 $\mu\text{m}$ 。在该具体实施例中,所述电解液需要保持粒径比为至少20:1或更大,所述阴极电解液将会是具有粒径小于500nm(如:200nm)的阴极电解液。

[0082] 一些实施例中,所述正极活性材料包括由 $\text{FeF}_3$ 、碳、和离子导体组成的复合物,其中所述复合物的直径尺寸为1 $\mu\text{m}$ 。在该具体实施例中,所述阴极电解液要求保持粒径比为至少20:1、4:1、或1:1,所述阴极电解液将会是具有粒径分别为,例如约50nm、250nm、或1 $\mu\text{m}$ 的阴极电解液。

[0083] 一些实施例中,所述正极活性材料包括由 $\text{FeF}_3$ 、碳、和离子导体组成的复合物,其中所述复合物的直径为10 $\mu\text{m}$ 。在该具体实施例中,所述阴极电解液要求保持粒径比为至少20:1、4:1、或1:1,所述阴极电解液将会是具有粒径分别为,例如约500nm、2.5 $\mu\text{m}$ 、或10 $\mu\text{m}$ 的阴极电解液。

[0084] 一些实施例中,所述正极活性材料包括由 $\text{FeF}_3$ 、碳、和离子导体组成的复合物,其中所述复合物的直径为100 $\mu\text{m}$ 。在该具体实施例中,所述阴极电解液要求保持粒径比为至少20:1、4:1、或1:1,所述阴极电解液将会是具有粒径分别为,例如约5 $\mu\text{m}$ 、25 $\mu\text{m}$ 、或100 $\mu\text{m}$ 的阴极电解液。

[0085] IV. 方法

[0086] 本发明公开内容涉及电化学装置和其材料。更具体地是,本发明所述实施例阐述了一种低孔隙率的电极,所述电极包括大粒子和小粒子。所述大粒子是指电化学活性材料。所述小粒子是指离子导电材料,如硫化物基或石榴石基阴极电解液(如,锂填充石榴石)。在一些实施例中,所述大粒子和小粒子,其特征是分散度不大于0.5的。此外,也有其他实施例。

[0087] 在一些实施例中,本发明提供形成电极材料的方法,其中所述方法包括提供第一多个粒子和第二多个粒子,所述第一多个粒子的特征是小于是10 $\mu\text{m}$ 的第一中值直径,所述第二多个粒子的特征是至少 $5\text{e-}4\text{S/cm}$ 的离子电导率,所述第一中值直径是所述第二中值直径的至少3倍,以及所述第一多个粒子和所述第二多个粒子的特征是小于是0.25的分散度;混合所述第一多个粒子和第二多个粒子,形成混合材料;并将所述混合材料沉积到电极上;并压缩所述电极。

[0088] 在一些实施例中,本发明所述方法其包括所述混合材料的干燥步骤。

[0089] 在一些实施例中,本发明所述方法其包括将所述混合材料沉积在基底上的步骤。

[0090] 在一些实施例中,本发明所述方法中,其中在沉积前先进行所述混合过程。

[0091] 在一些实施例中,本发明所述方法其包括烘干所述混合材料的步骤。

[0092] 在这些实施例中,其中材料需研磨,可使用一系列研磨技术进行研磨。例如:所述研磨技术可选自由干研磨法(dry milling)、行星式球磨法(planetary milling)、低温球磨法(cryomilling)、喷射研磨法(jet milling)、湿磨法(wet milling)、或玻璃球研磨法(milling with beads)和/或磨机法(media mill)构成的组合技术。

[0093] 如上所述,固态电池装置可在许多应用中得到广泛使用。例如,含固态电解液材料的固态电池,比之于使用液态电解液的传统电池而言,拥有诸多优势,,这些优势可能包括



安全性和高温运行性能。对于固态电池的高效运行,所述固态电池的各组件需具备特定的性能,例如高电导率、高能量密度、和高容量。更具体地说,固态电池电极可能需要活性材料,所述活性材料与具有高功率容量的快速锂离子导电材料进行混合。所述电极可能进一步需要电子传导组分和电极凝聚和粘附的粘合剂。这些固体的有效填充,对于制备高能量密度的电极是至关重要的。需要注意的是,本发明所描述实例包括提供有效填充电极结构的架构和算法,所述填充电极结构有益于高能量密度电极。

[0094] 当固态电极的所述各组件未能有效填充,空的孔隙就会产生,所导致的体积浪费会最大程度地降低能量密度。除了低孔隙率外,导致低速率性能的阴极电解液非渗透网络,可引发不良离子传导。此外,阴极电解液非渗透网络会使很少离子进入所述电化学活性材料,进而引起低能量容量。

[0095] 在一些实施例中,本发明所述的方法包括如下步骤:第一步,制备硫化物电解液。所述硫化物电解液可包括任何本发明所述的硫化物电解液。第二步,所述电解液通过研磨技术,如湿磨法,降低粒径。第三步,所述研磨好的电解液经离心和减少所述溶剂处理。一些实施例中,所述处理包括溶剂蒸发,确保所述研磨后的电解液是约50w/w%固/液混合所述液体,其中所述液体是指研磨溶剂。依据研磨条件,可获得各种粒径和分布的粒径。然后,所述研磨电解液与电极活性材料(或者代用品如 $Al_2O_3$ )进行混合,其中,所述活性材料具有已知的和规定的粒径。在一些实施例中,该步骤中,所述电解液和活性材料与粘合剂和任选的碳一起混合。下一步中,混合所述混合材料。下一步中,所述混合好的混合材料使用压铸技术(如开槽、涂覆、或刮片)铸成膜片。下一步中,烘干所述铸制膜片,例如,在电热板上烘干,或在烤箱里烘干( $\sim 40-200^\circ C$ ,温度设定依据所用溶剂)。在一些实施例中,所述方法进一步包括使用延压技术对烘干的膜片进行加压或压缩。

[0096] V.具有混合粒度的电极结构

[0097] 图1是根据本发明所示实施例的一种电极材料的简化图。该图只是个示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。如图1所示,所述电极材料100包含大粒径粒子102和小粒径粒子101。所述大粒子和小粒子之间相对尺寸和比例没有按比例画出,但仅提供一个图例。所述大粒径粒子是电化学活性材料。所述小粒径粒子是离子导电材料。例如,所述大粒径粒子包括一种转换化学材料在相关专利中都有报道,例如2013年6月19日提交的美国正式专利申请号13/922214,题为NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CONVERSION REACTIONS,并于2014年6月19日公布,美国专利申请公开号为2014/0170493;2015年2月25日提交的国际PCT专利申请号PCT/US2015/017584,题为HYBRID ELECTRODES WITH BOTH INTERCALATION AND CONVERSION MATERIALS;2014年12月23日提交的美国临时性专利申请号62/096510,题为LITHIUM RICH NICKEL MANGANESE COBALT OXIDE(LR-NMC),所列举的每篇专利均通过参考引用其全部内容并入本文。例如,所述电化学活性材料可包含,但不限于,氟化铁材料,氟化铜材料,氟化镍材料,和/或其他类型材料。所述小粒径粒子包括固态电解液或阴极电解液材料。在一些实施例中,所述小粒径粒子可以是离子导电电解液材料,其包括 $Li_xX_aP_bS_cO_e$ ,其中, $X=Si, Ge, Al, Sn$ ,和其组合,和 $5 \leq a \leq 15, 0 \leq b \leq 3, 1 \leq c \leq 4, 6 \leq S \leq 18, 0 < e \leq 5$ 。例如,离子导电电解液材料在相关专利中均有描述:2014年5月15日提交的国际PCT专利申请号PCT/US14/38283,题为SOLID STATE CATHOLYTE OR ELECTROLYTE FOR BATTERY USING  $Li_AMP_BSc$

(M=Si, Ge, 和/或Sn); 同样, Kanno等人的美国专利号8697292。所述两篇专利中的全部内容均可作为所有目的通过参考结合引用其全部内容, 并入本文。在各实施例中, 所述大粒子(电化学活性材料)的所述相对中值粒径, 是至少所述小粒子(离子导电材料)的所述相对中值粒径的3倍大。例如, 所述大粒子的中值直径在1 $\mu$ m和10 $\mu$ m之间, 或者在约0.1 $\mu$ m和1 $\mu$ m之间, 和小粒子的中值直径在约200nm到2 $\mu$ m之间, 或在约50nm-200nm之间。

[0098] 本发明使用的,  $D_{50}$ 是所述体积平均中值粒径的量度。

[0099] 在传统电池中, 所述电化学活性材料是由在给定的电流下、给定的时间内能大量地充电和放电的粒径的粒子组成。所述传统活性材料的所述间隙被液态电解液浸泡, 所述液态电解液将高电导率的锂离子提供给所述活性材料的所述表面。在固态电池中, 所述液体须由具有与液体阴极电解液材料相比拟的、具有高离子电导率的固态阴极电解液材料代替。此处的所述电极通过设计, 可使所述阴极电解液通过所述电极进行渗透, 与阴极中锂离子进行导通, 同时所占体积最小。所述阴极电解液对所述能量密度没有贡献, 因此在任何阴极电解液缺失的情况下, 任何阴极电解液体积变化不会导致所述能量密度的降低。

[0100] 本发明所述电化学电池, 要么通过粒径比的选择, 要么通过压缩方法, 将所述孔隙率降到最低, 所述孔隙率不会因此而影响到能量储存。在本发明所述电化学电池中, 大粒子所占所述体积应尽可能地大, 同时保持穿过所述小粒子的高离子电导率。在本发明所述电化学电池中, 小粒子所占所述体积应尽可能地小, 同时保持通过所述电极的高离子电导率。在本发明所述电化学电池中, 所述孔隙容积应尽可能地小。另外, 在本发明所述电化学电池中, 参与所述渗透网络的所述小粒子在小粒子的总量中所占份额, 应尽可能地大。在本发明所述电化学电池中, 与小粒子的渗透网络接触的大粒子的所占比例应尽可能地高。

[0101] 本发明所述实施例的电化学电极中, 所述阴极电解液含有小粒子, 所述小粒子有效地填满所述活性材料中大粒子之间的空隙。所述小粒径粒子填充到所述大粒子之间的空间和缝隙中, 和同时提供了通过所述电极的离子传导通道。由于所述大的、电化学活性的粒子是能量容量的主要贡献者, 他们较好地占所述电极材料的所述总体积的50%以上。所述小粒径粒子较好地占所述电极材料的所述总体积不超过20%。需要注意的是, 由小粒径粒子担当填充物组成的所述电极材料, 可被紧密压实, 所具有的孔隙率不超过25%。

[0102] 需要注意的是, 所述电极材料中大粒子和小粒子的尺寸和分布影响所述固态电池装置的性能。例如, 本发明实例所述电极在2小时内可充电至总电量容量的80%。通过调整所述大粒子和小粒子的分散度, 不管是绝对比例还是相对比例, 都可配置出合适的所述电极材料的性能特性。例如: 调整大粒子和小粒子的分散度, 可优化所述离子电导率, 电子电导率, 和所述电极材料的再充电特性。根据各实施例, 所述电极材料的大小粒子的分散度是小于0.25。例如, 如果一套粒子呈现高斯分布( $P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$ ), 分布

的分散度( $\sigma$ )是分布的标准偏差。在另一个实施例中, 所述粒度分布是近似对数正态

( $P(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$ ), 其中, 所述分布的分散度为 $\sigma$ 。在各范例中, 所述小粒

子和大粒子都是均匀混合的。当大粒子与小粒子的分散度和粒径比符合要求, 参与渗透网络(如离子的)的所述小粒子分数可超过80%。与所述渗透网络接触的所述大粒子的所占分

数可超过80%。作为示例,本申请中数值项表达的分散度测量值是指分散度与粒子粒度分布实验测量值对数正态分布的最佳拟合值。例如,分散值( $\sigma$ )可使用上述公式进行计算即得。需要注意的是,根据具体范例,不同的分散值可以使用。如上所述,分散值均小于0.25的大小粒子适合使用在某些应用中。在一些应用中,分散值均小于0.5的大小粒子可用于形成阴极电解液材料。

[0103] 除了电化学活性材料的大粒子和离子导电材料的小粒子外,所述电极材料可进一步包括电子导电添加剂材料和/或粘合剂材料。例如,所述电子导电添加剂材料包括乙炔黑、炭黑、石墨烯、石墨、活性炭、C65、C45、VGCF、碳素纤维、碳纳米管、科琴黑、和/或其他。所述粘合材料可包括橡胶、聚合物、和/或其他材料。

[0104] 图2是根据本发明所示的电极材料的简化图。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。如图2所示,电化学活性材料大于离子导电粒子,所述离子导电粒子填充到电化学活性材料之间的空隙中。比如,所述电化学活性材料包括阴极活性粒子,和离子导电粒子包括电解液(或阴极电解液)粒子。

[0105] 图3是根据本发明实施例所示的渗透网络的简化图。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。图3中,电极材料显示仅有离子导电粒子,其中的大电化学活性材料已从图中移除,以便更好地说明所述小粒子的所述渗透网络。所述离子导电材料,适合作为阴极电解液材料,是因为在充/放电循环中,所述导电材料允许物质如锂离子通过所述电极进行渗透。

[0106] 图4是所述渗透阈值( $\rho_s^*$ 其中 $\rho_s$ 是小粒子的体积( $V_s$ ) 在总粒子体积中的比值, $V_s/(V_s+V_l)$ )与随机填充的电极材料的大粒子和小粒子之间的所述粒径(直径)比的简化图。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。图4说明了渗透阈值 $\rho_s^*$ 与电极中大小粒子之间的粒径比的关系。例如,图中粒径比为6意味着大粒子的所述中值直径比小粒子所述中值直径大约6倍。通常,渗透阈值 $\rho_s^*$ 随着所述粒径比的增加而减小。然而,当粒径比为更大值时,渗透可通过许多不提供有效电导率的小连接获得。例如,不计半径<1nm内的连接,增加所述渗透阈值,粒径比对其影响变得更加不敏感。图4阐明7个样品分布的渗透阈值,其中粒子未经压缩填充。很明显, $\rho_s^*$ 在一个范围内变化。粒径比为6时, $\rho_s^*$ 在约[0,0.12]范围内变化。需要注意的是, $\rho_s^*<0.12$ 低于预期,而当粒径比为其他值时, $\rho_s^*$ 通常都高于0.15。例如,图4表明, $\rho_s^*$ 随着粒径比的增加而减小,而随着分散度的增加而增加。

[0107] 图5是此处实施例所示的压缩填充材料中的大小粒子粒径比简化图。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。如图5所示,粒子的压缩导致渗透阈值的变化。更明确地,在小幅压缩2%时,所述7个分布的渗透阈值进一步降低,由此可知,压缩的必要性。

[0108] 图6是此处实施例所示的随机填充密度与粒径比关系的简化图。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。如图6中所示,所述 $\phi_{rcp}$ =粒子总体积/容器总体积。例如, $\phi_{rcp}=1$ ,是指容器的所述体积全部填充。如果所述粒径比为1,意味着随机装满球体的所述最大填充中 $\phi_{rcp}\approx 0.64$ 。图6表明渗透系统的随机装满堆积分数。从中可知, $\phi_{rcp}$ 随着粒径比的增加而增加,随分散度的增加而减少。当粒径比大于1时,可以得到 $\phi_{rcp}>0.64$ 的值,这表明电极中阴极电解液与活性粒子之间

粒径差异的有利方面。如上所述,电极材料的高的堆积密度是可取的。

[0109] 图7简要阐述了渗透阈值重整化的对不同粒径比的小粒子所占容器体积的所述总分数。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。更具体地,图7纵轴上的所述产品  $\varphi_{\text{rec}}\rho_s$  值给出小粒子  $\varphi_s$  在渗透阈值时所占容器体积的总分数。如图7所示,2%的压缩(体积)可用于填充,  $R_c < 1\text{nm}$  的连接可忽略。本文所述的压缩,是指所述模拟盒尺寸减少2%,导致颗粒之间重叠约2%。此即为粒子收缩(necking)模型。该图表明在渗透临界值,  $\varphi_s$  几乎不随粒径比和分散度的变化而变化。由图中可知,若所述小粒子在所述总容器体积中占据  $>14\%$ ,分散度足够低,粒径比足够高,渗透就会发生。

[0110] 在一些实施例中,压缩应用于电极。压缩可使用压延机,压延机的滚筒直径大于90mm、100mm、110mm、或120mm,和管路压力大于8MPa、9MPa、10MPa、11MPa,电极带宽度小于300mm,入带速度小于5cm/s。

[0111] 图8表明此处所述小粒子体积与小粒子所占2D横切面面积分数的函数关系。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。如图8所示,所述横切面面积  $\varphi_{2D}$  是与7个样品中小粒子所占所述体积  $\rho_s$  的函数的纵轴。图8表明渗透粒子所覆盖的所述横切面面积与  $\rho_s$  成近似线性关系,除了粒径比为2和所述截尾分布外,所有分布的线性关系几乎相同。

[0112] 此处图中,所述  $\delta$  是分散度,  $\eta$  是所述中值粒径比 ( $d_1/d_s$ )。

[0113] 图9表明正态2D横截面面积分数作为本发明实施例所述的2%压缩电极渗透阈值的函数。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。所述变量  $\varphi_s$  是指所有小粒子所占3D容器体积的2D横切面的分数。所述变量  $\varphi_{2D}$  是指部分渗透网络的小粒子所占3D容器体积中2D横切面部分的分数。图9表明被  $\varphi_s$  归一化的所述横切面面积分数作为小粒子体积  $\rho_s$  的函数。当所有小粒子形成所述渗透簇时,所述  $\varphi_{2D}/\varphi_s$  比值为1。如图所示,除了粒径比为2和所述截尾分布,几乎所有小粒子贡献于所述渗透簇,  $\rho_s > 0.20$ 。其结果表明,  $\rho_s > 0.20$ ,假设  $\varphi_{2D} \approx \varphi_s$  提供一种充分接近的情况。

[0114] 图10阐述本发明实施例所述的在接触渗透粒子的大粒子的分数作为小粒子分数的函数之间的关系。该图仅作为示例,不过度限制所述权利要求范围。本领域技术人员能够辨别任何形式变化、替换和修饰。在这些实例中,图表中所述材料被压缩在2%体积。更具体地说,所述图显示与小渗透粒子接触的大粒子的分数作为7个分布  $\rho_s$  的函数。这些数据表明,当接近渗透阈值 ( $\rho_s \sim 10-15\%$ ),几乎所有大粒子都与小渗透粒子接触。

[0115] 图11表示具有未经结实压缩的大小粒子的电极材料的SEM图。从图11可以看出,大粒子和小粒子单一地混合,其中大粒子与小粒子直接接触。图11中,所述大粒子具有约  $5\mu\text{m}$  的中值直径,和所述小粒子具有约  $300\text{nm}$  的中值直径。

[0116] 图12是具体经过压缩程序的大小粒子的电极材料的SEM图。从图12可以看出,小粒子紧密地填充在大粒子之间的空隙。可以看出,所述大粒子具有约  $5\mu\text{m}$  的中值直径,和所述小粒子具有约  $300\text{nm}$  的中值直径。所述电极的所述孔隙率显示测量小于20%,符合预计值。在一些实例中,所述压缩工艺包括使用单轴压缩机或压延机。

[0117] 图13阐述的是图11中表示的电极材料。图13中,最大的平均粒径粒子是所述阴极活性材料粒子。第二大的平均粒径粒子是阴极电解液粒子。最后,最小平均粒径粒子是所述

电子导电添加剂。

[0118] 上述是具体实施例的全部描述,各种形式修改,替换,等同也适用。因此,上述描述和说明不应作为限制本发明范围,其被附加的权利要求定义的范围。

[0119] VI. 化学电极

[0120] 一些例子中,本发明所述的是电化学装置的固态电极,包括电化学活性材料的第一多个粒子,所述第一粒子具有第一粒度分布,其特征是0.25或更小的第一分散度以及第一中值直径。一些实施例中,第一中值直径是从约10nm到约10 $\mu$ m。在某些实施例中,所述第一中值直径为约10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、65、70、75、80、85、90、95、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、400、410、420、430、440、450、460、470、480、490、或500nm。在一些实施例中,所述第一中值直径为约0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、或10 $\mu$ m。在一些实施例中,所述电极包含离子导电材料的第二多个粒子,所述第二粒子具有第二粒度分布,其特征是0.25或更小的第二分散度以及第二中值直径,所述第二中值直径是所述第一中值直径的1/3或更低。

[0121] 在一些实施例中,所述电极具有相对电极总粒子体积小于20%的第二粒子的体积分数。

[0122] 在一些实施例中,所述电极的特征是孔隙率小于20体积百分比。在某些实施例中,所述孔隙率小于15%v/v。某些实施例中,所述孔隙率小于10%v/v。

[0123] 在一些实施例中,所述电极中离子导电材料包括 $\text{Li}_a\text{X}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{O}_e$ ,其中 $\text{X}=\text{Si}、\text{Ge}、\text{Al}、\text{Sn}$ 、以及其组合,和 $5\leq a\leq 15, 0<b\leq 3, 1\leq c\leq 4, 6\leq d\leq 18, 0<e\leq 5$ 。一些实施例中,X是Si。在其他的实施例中,X是Si和Sn。在其他实施例中,X是Sn。还其他实施例中,X是Ge。一些实施例,X是Si和Ge。

[0124] 在一些实施例中,本发明所述电极可在2小时内充电至所述电极电容容量80%或以上。

[0125] 一些实施例中,本发明所述的电极进一步包含电子导电添加剂选自乙炔黑、石墨烯、石墨、碳黑、活性碳、C65、C45、VGCF、碳素纤维、碳纳米管、科琴黑、或其组合。

[0126] 在一些实施例中,本发明所述电极进一步包含粘合剂材料,其中所述粘合剂材料包括橡胶和/或聚合物。

[0127] 在一些实施例中,本发明所述电极进一步包含由一部分的第二粒子组成的渗透网络,所述第二粒子参与所述渗透网络的比例大于80%。在一些实施例中,80%的所述第二粒子结合入渗透网络中。在一些实施例中,85%的所述第二粒子结合入渗透网络中。一些实施例中,90%的所述第二粒子结合入渗透网络中。在一些实施例中,95%的所述第二粒子结合入渗透网络中。在一些实施例中,100%的所述第二粒子结合入渗透网络中。在一些实施例中,本发明所述电极进一步包含渗透网络,接触所述渗透网络的所述第一多个粒子部分所占比例大于80%。

[0128] 一些实施例中,本发明所述的固态电化学电极包括活性材料,其特征是具有第一中值粒径的第一粒度分布;和阴极电解液材料,其特征是具有第二中值粒径的第二粒度分布;其中活性材料与阴极电解液材料的所述体积比为从99:1至1:1;和其中所述第一中值粒径与所述第二中值粒径的所述粒径比是至少3:1或更大。

[0129] 在一些实施例中,本发明所述固态电化学电极,其中所述第一粒度分布具有0.25或更小的分散度。

[0130] 在一些实施例中,本发明所述的是固态电化学电极,其中所述第二粒度分布具有0.25或更小的分散度。

[0131] 在一些实施例中,本发明所述固态化学电极,其中所述电极具有体积比小于20%的孔隙率。

[0132] 在一些实施例中,本发明所述固态电化学电极进一步包括电子导电添加剂,所述电子导电添加剂包括乙炔黑、碳黑、活性碳、C65、C45、VGCF、碳素纤维、碳纳米管、和/或科琴黑。在一些实施例中,所述电化学电池进一步包括粘合剂材料,所述粘合剂材料选自橡胶或聚合物。

[0133] 在一些实施例中,本发明所述固态电化学电极,其中所述阴极电解液粒子形成渗透网络。

[0134] 在一些实施例中,本发明所述的是固态电化学电极,其中在所述电极中超过80%的阴极电解液粒子结合在所述渗透网络内。

## 实施例

[0135] 此处所述实施例,若无其他说明,本发明所述固态电解液的下标值代表用于组成要求的组分的化学品前体的元素摩尔比。如果通过分析方法进行检测,所述电解液实际的元素摩尔比会不同,不同检测方法也会不同,例如:X射线荧光光谱法或电感耦合等离子体光谱法。

### [0136] 实施例1:填充比例

[0137] 本实施例中,考察了一系列填充方案,检测了其中的所述填充密度和渗透电导率。如图14所示,一个填充方案中包括电极中的两种粒径。如图14左边所示,所述大粒径粒子(1401,阴极活性材料)呈单分散的,而所述小粒径粒子呈小粒度高斯分布(1402,阴极电解液离子导体)。如图14右边所示,另一个方案被认为大粒径粒子和小粒径粒子呈粒度高斯分布。这个实施例每种情况中,所述大粒径粒子和小粒径粒子的直径比恒定为4。

[0138] 在此实施例中,第二方面,考察其他填充方案,检测了所述填充密度和渗透电导率。如图15所示,填充方案包括电极中的两种粒径。如图15所示,所述大粒径粒子(1501,阴极活性材料)和所述小粒径粒子(1502,阴极电解液离子导体)均是单分散粒度的集合。如图15左边所示,一个方案包含所述大粒径粒子关于所述小粒径粒子的所述粒径(直径)比固定在4。如图15右边所示,另一个方案包含所述大粒径粒子关于所述小粒径粒子的所述粒径(直径)比固定在2。

### [0139] 实施例2:电导率对应粒径比的函数

[0140] 本实施例中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和LSTPS需分别碾磨至5-6 $\mu\text{m}$ 和200-250nm。这些粒径给予大粒径与小粒径的比为约20:1。在单一批次, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和LSTPS需分别碾磨至1.25-1.5 $\mu\text{m}$ 和200-250nm。这些粒径给予大粒径与小粒径的比为约5:1。在第三次单独批中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和LSTPS需分别碾磨至相同的粒径200-250nm。这些粒径给予大粒径与小粒径的比为约1:1。本实施例中,可测到离子电导率。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可作为阴极活性材料替代品使用。

[0141] 通常,所述电极配比物通过提供悬浮物制备,所述悬浮物由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、LSTPS、粘合剂和

溶剂研磨而成。所述悬浮液浇注和使其能够在基底上干燥(如:铝或不锈钢)。使用压力为约200至300帕的单轴压缩机压缩施加给已经干燥的合成材料。在该实施例中,所述LSTPS粒径设定为250-300nm的D50,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的所述粒径随上述粒径比而变化。

[0142] 每个样品放置与含锂电极接触,和测试所述电极配方的导电率,结果如图16所示。

[0143] 如图16所示,相比具有大粒径与小粒径的粒径比为1:1电极配比物,那些具有大粒径与小粒径的粒径比为20:1和5:1的电极配比物可测得更高的离子电导率。那些具有大粒径与小粒径的粒径比为1:1电极配比物,比那些具有大粒径与小粒径的粒径比最少为5:1或更高的电极配比物,电导率几乎低2个数量级。在本实施例中,可观测到那些具有大粒径与小粒径的粒径比为5:1或更高的电极配比物的 $\sigma_i$ (离子电导率)为约 $5-7 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。从图16数据趋势建议,最高的渗透导电率决定于大粒子与小粒子的粒径比为4:1或更高。

[0144] 如图17所示,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(1702)具有近似粒子直径为4-6 $\mu\text{m}$ ,和所述LSTPS粒子(1701)具有近似粒子直径为约250nm。如图18所示,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(1802)和所述LSTPS粒子(1801)是均匀混合的。可观测到所述LSTPS粒子(1801)远多于所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(1802)的颈状的、或共享或接触的表面。通过该方式,可观测到LSTPS粒子(1801)在电极配比物中形成渗透网络,通过电极配比物, $\text{Li}^+$ 能导电。

[0145] 如图19所示,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(1902)具有近似粒子直径为约0.75-4 $\mu\text{m}$ ,和所述LSTPS粒子(1901)具有近似粒子直径为约250nm。如图20所示,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(2002)和所述LSTPS粒子(2001)是均匀混合的。可观测到所述LSTPS粒子(2001)收缩一起形成渗透网络。

[0146] 如图21所示,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(2102)具有近似粒子直径为约250nm,和所述LSTPS粒子(2101)具有近似粒子直径为约250nm。如图22所示,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(2202)和所述LSTPS粒子(2201)是均匀混合的。可观测到所述LSTPS粒子(2201)收缩一起,但仅在约5-20 $\mu\text{m}$ 更小的范围内。所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(2202)和所述LSTPS粒子(2001)不允许形成与图18中所示相同广阔的渗透网络。

[0147] 如图27所示,相关实验验证了电导率变化作为电极中阴极电解液的体积量的函数。为了取得电化学电池中的高能量密度,所述正极的大部分应为活性材料,和所述正极的少部分应为阴极电解液材料(少量的阴极电解液)。图27显示在较低的阴极电解液体积分数,所述差异在具有大粒径与小粒径的粒径比为1:1的电极的电导率比具有大粒径与小粒径的粒径比为至少5:1或更大的电极的电导率是小2个数量级。

[0148] 实施例3:增加大粒子装填量

[0149] 如上所述,当大:小粒子粒径比最少为4:1或更大时,硫化物阴极电解液的较小粒径粒子趋向于形成渗透网络。因此,在本实例中,代表阴极活性材料的所述大粒子,其想要在所述电极配比物中阴极活性材料的数量最大化,然而仍能维持足量的阴极电解液粒子以确保具有高导电率。如图23和图24显示的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(2302和2402)和LSTPS粒子(2301和2401)构成的电极配比物,其中所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :LSTPS的粒径比为20:1。如图23和24所示,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子(2302和2402)和所述LSTPS粒子(2301和2201)是均匀混合的。观测到所述LSTPS粒子(2301和2401)收缩在一起。在图23中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :LSTPS粒子的容积比为80:20。在图24中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ :LSTPS粒子的容积比为44:54。较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :LSTPS粒子量可能提高混合性能。

[0150] 实施例4:研磨电极粒子

[0151] 本实施例中,将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和LSTPS研磨成一系列的粒径,以利于制备成含特定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

LSTPS粒径比的电极配比物。在实例中,研磨后的粒子如图25所示。

[0152] 如图25所示,在这个实施例中,所述 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :LSTPS粒子可研磨成如下粒径:

[0153]

粒径(直径, $\mu\text{m}$ )	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
LSTPS	0.17	0.4	1.7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.6	4.0	5.6

[0154] 实施例5:研磨电极粒子

[0155] 在本实施例中,将镍钴铝氧化物(NCA)和LSTPS碾磨成一系列粒径,以利于制备含有特定NCA:LSTPS粒径比的电极配比物。在实例中,研磨后的所述粒子如图26所示。

[0156] 如图26所示,在这个实施例中,所述NCA:LSTPS粒子可研磨成如下粒径:

[0157]

粒径(直径, $\mu\text{m}$ )	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
LSTPS	0.15	0.34	0.71
NCA	5.91	8.6	12.7

[0158] 此外,本发明提供的另一技术方案是:电化学装置的固态电极,包括:电化学活性材料的第一多个粒子,所述第一多个粒子具有第一粒度分布,其特征是0.25或更小的第一分散度以及第一中值直径;和离子导电材料的第二多个粒子,所述第二多个粒子具有第二粒度分布,其特征是0.25或更小的第二分散度以及第二中值直径,所述第二中值直径是所述第一中值直径的1/3或更低;其中所述电极的总离子电导率大于所述本体(bulk)离子导电材料电导率的1%。

[0159] 尽管前述实例已说明了一些细节,以方便清晰理解,但很显然,一些变更和修正会落在所附权利要求的范围内。应注意,基于本说明书所列实施例的过程、系统和装置有很多的改进方式。相应地,本实施方案应被认为是说明性的而不是限制性的,并且本发明的实施方案不局限于本发明给出的细节。



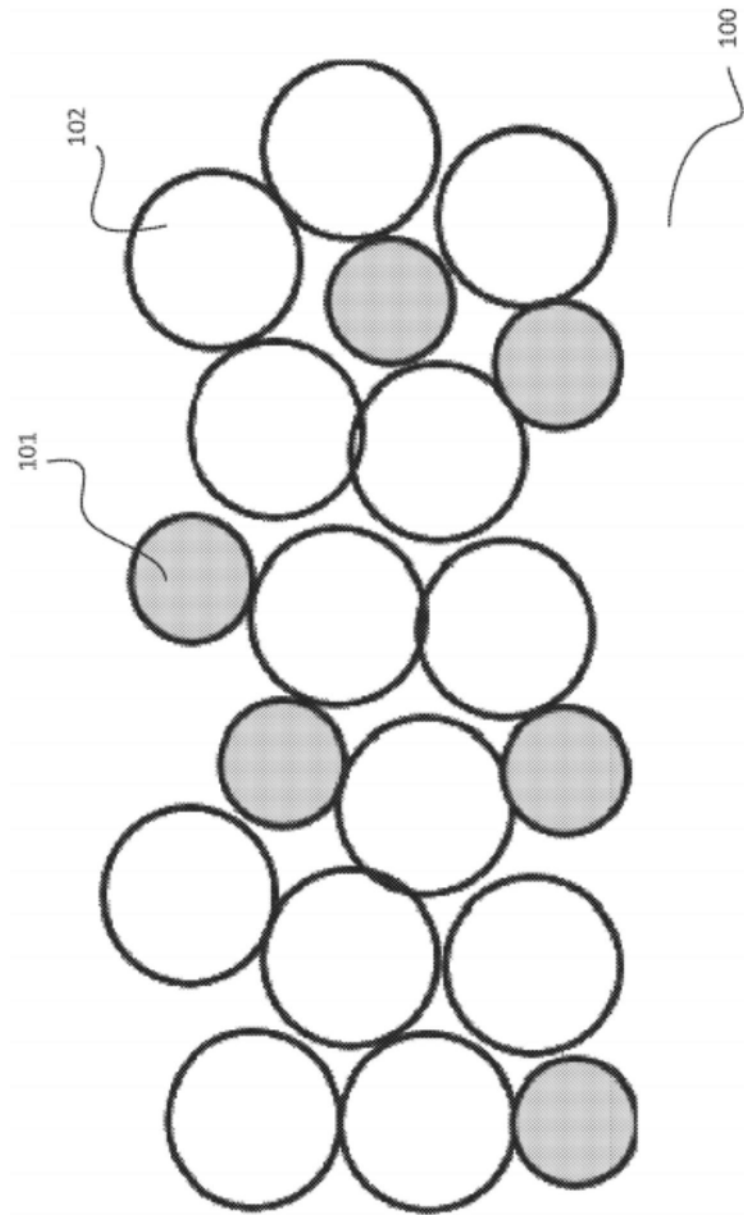


图1

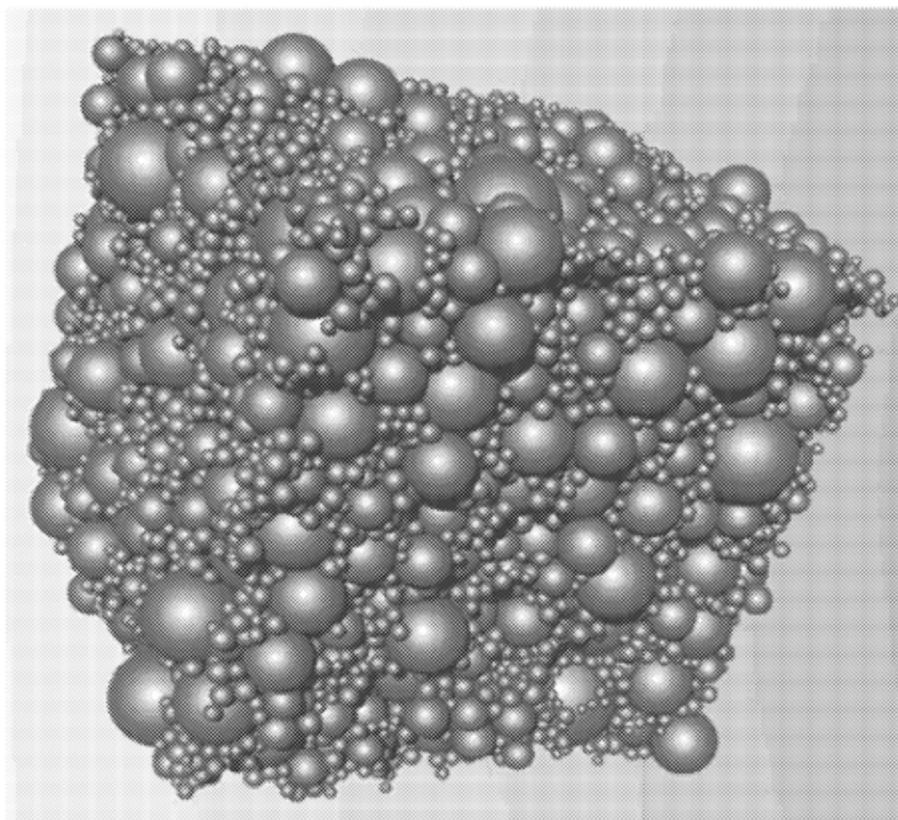


图2

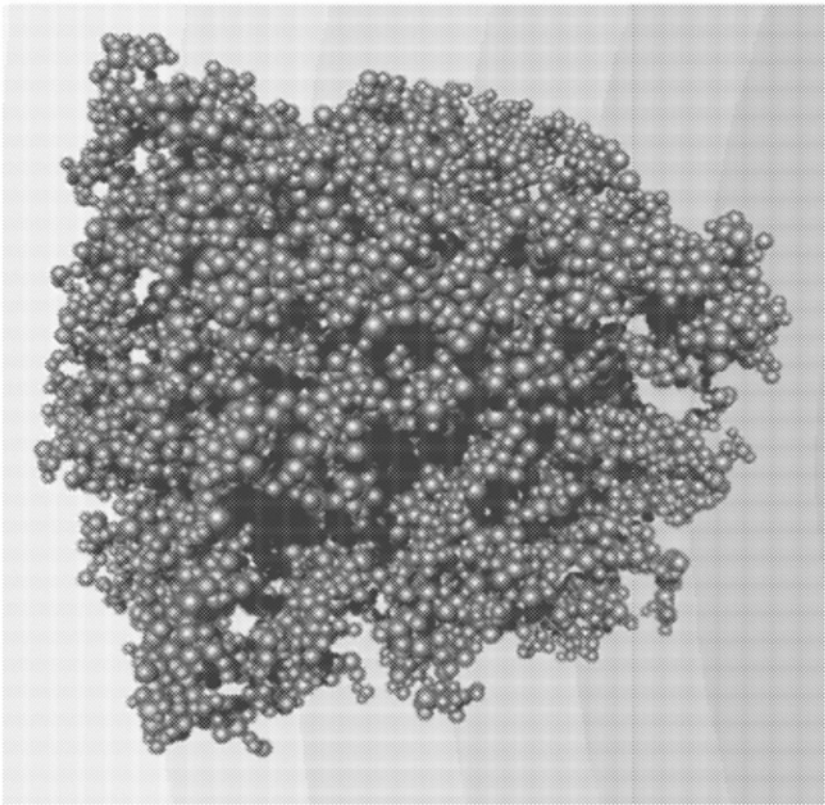


图3

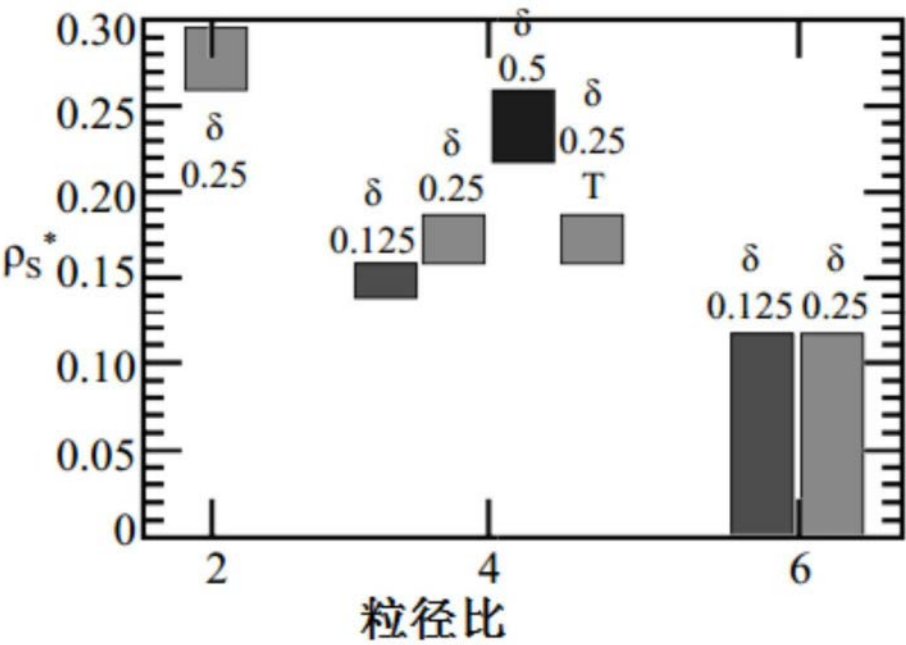


图4

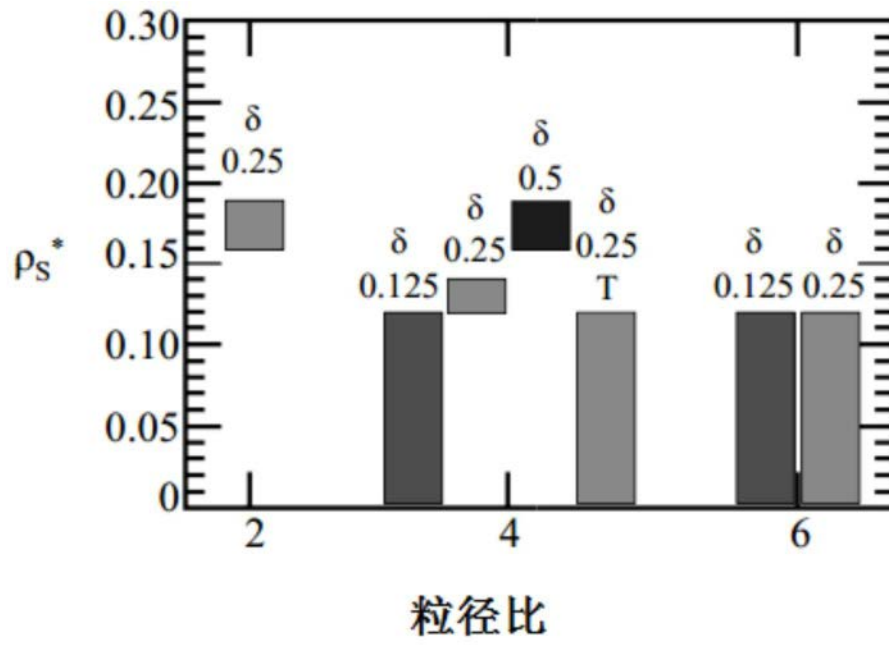


图5

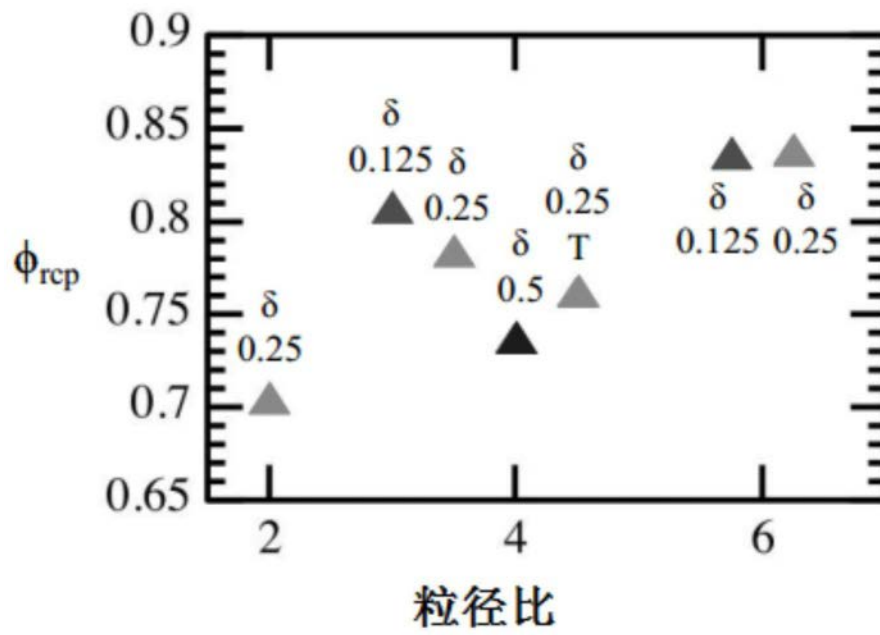


图6

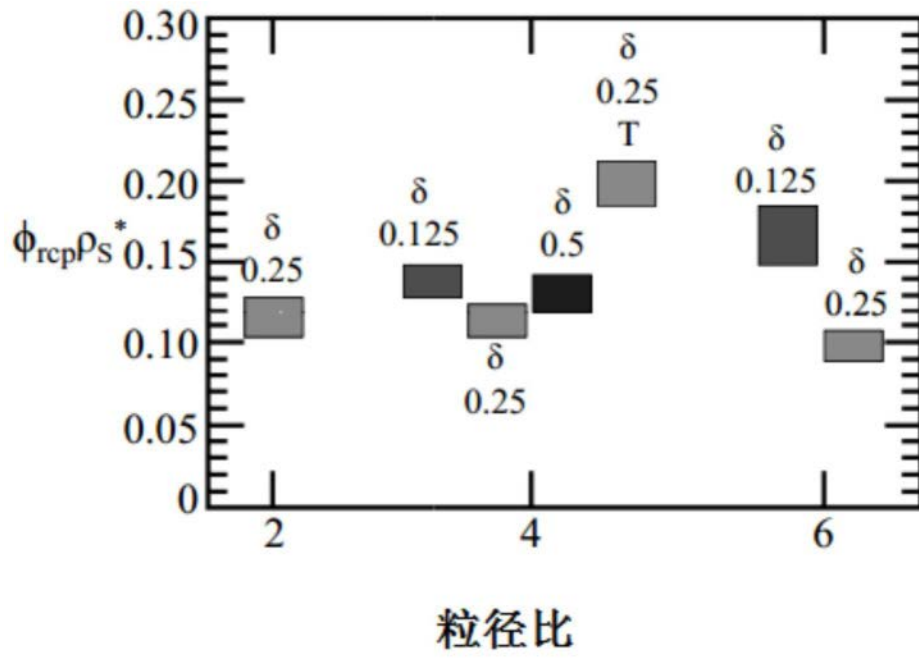


图7

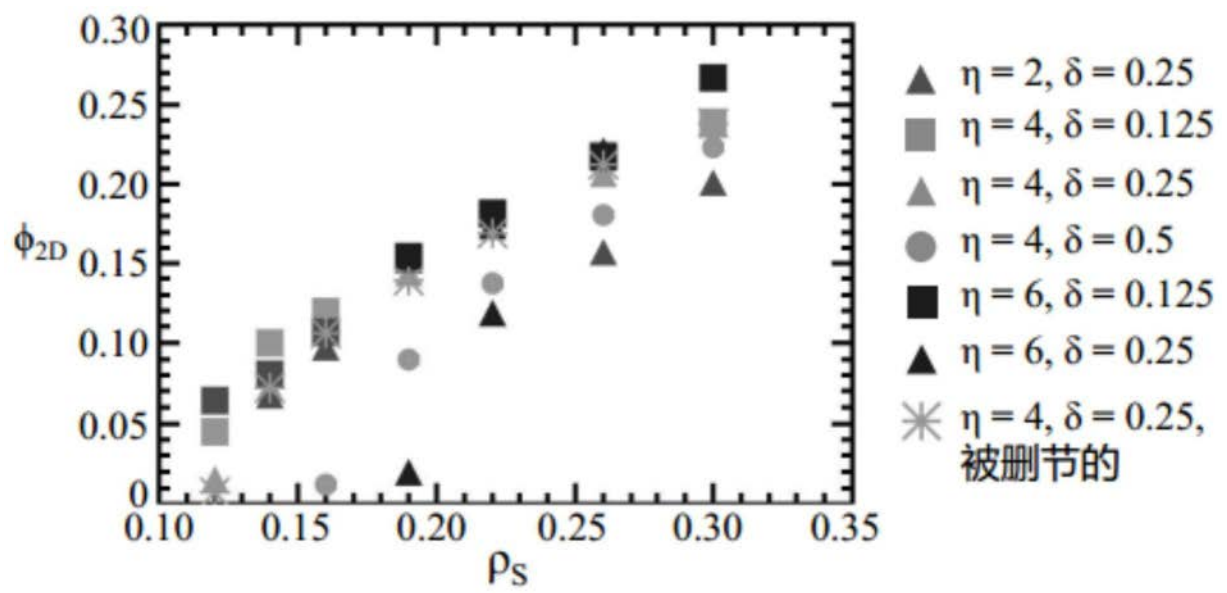


图8

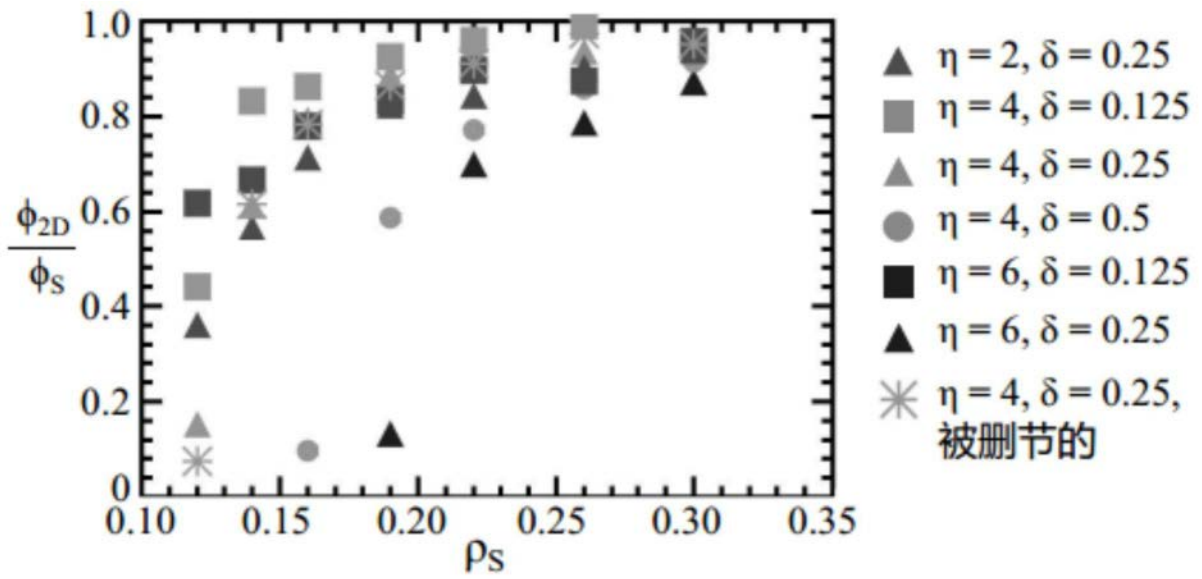


图9

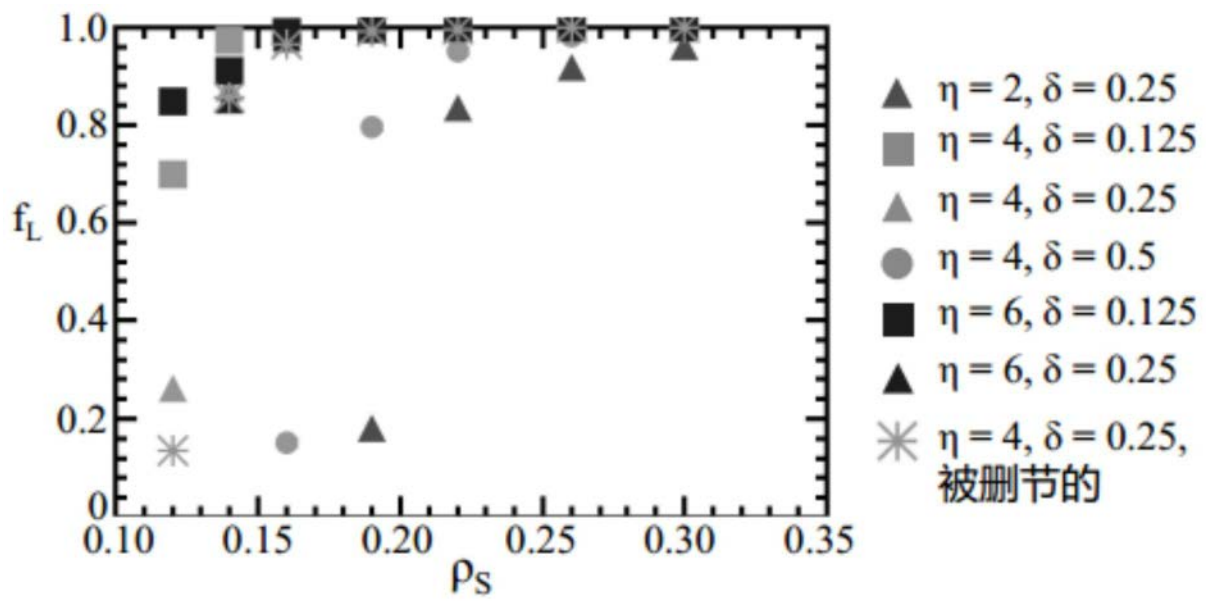


图10



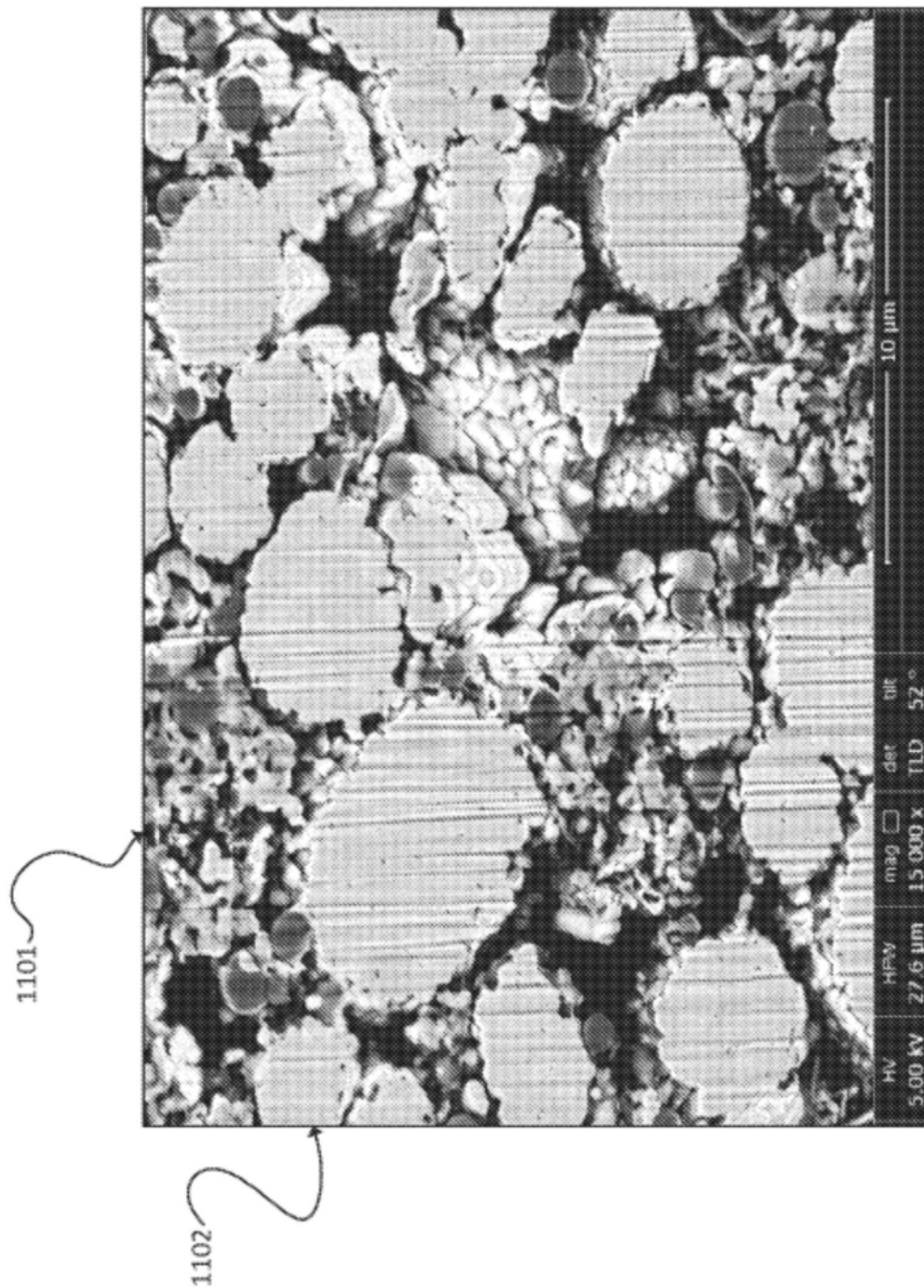


图11

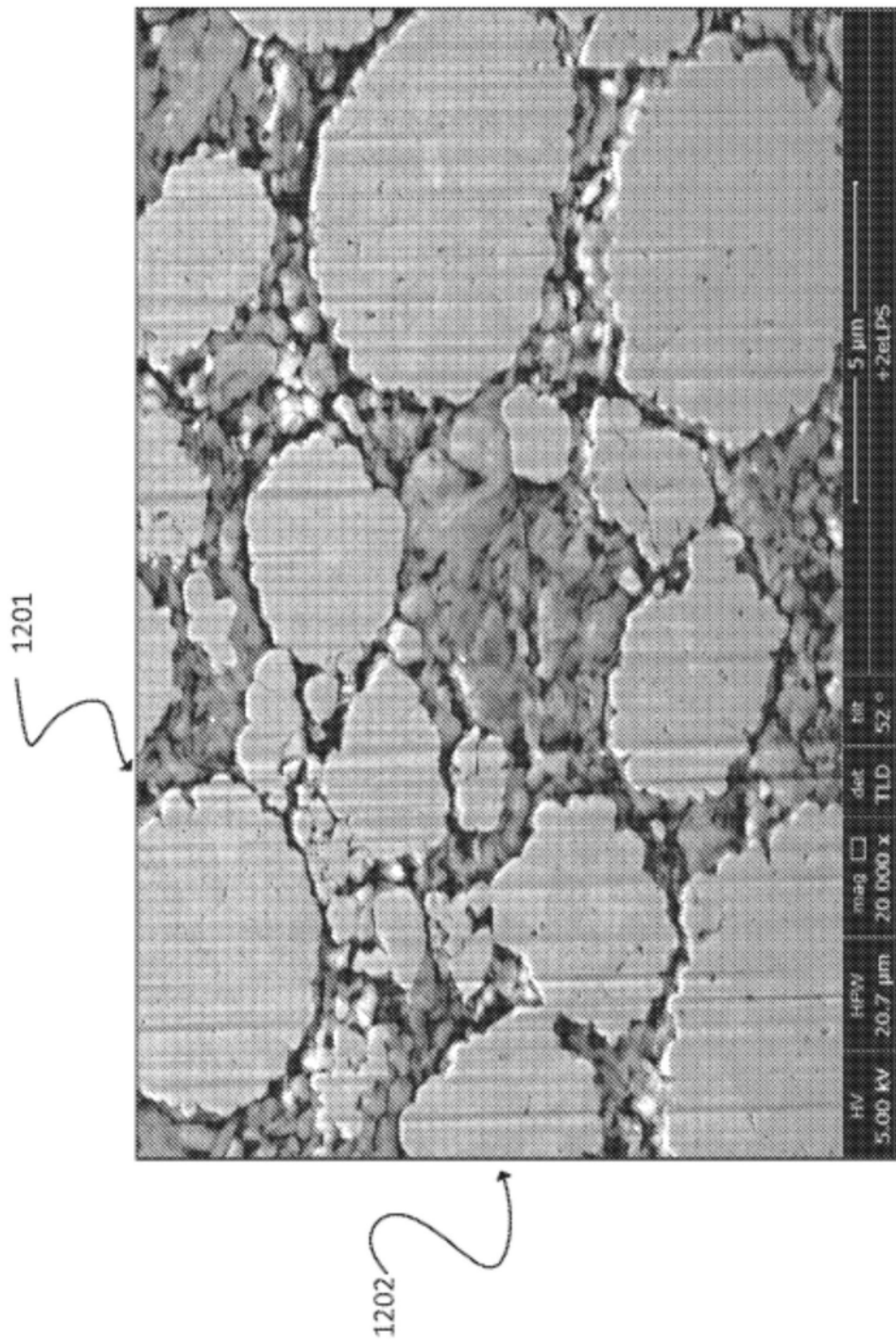


图12



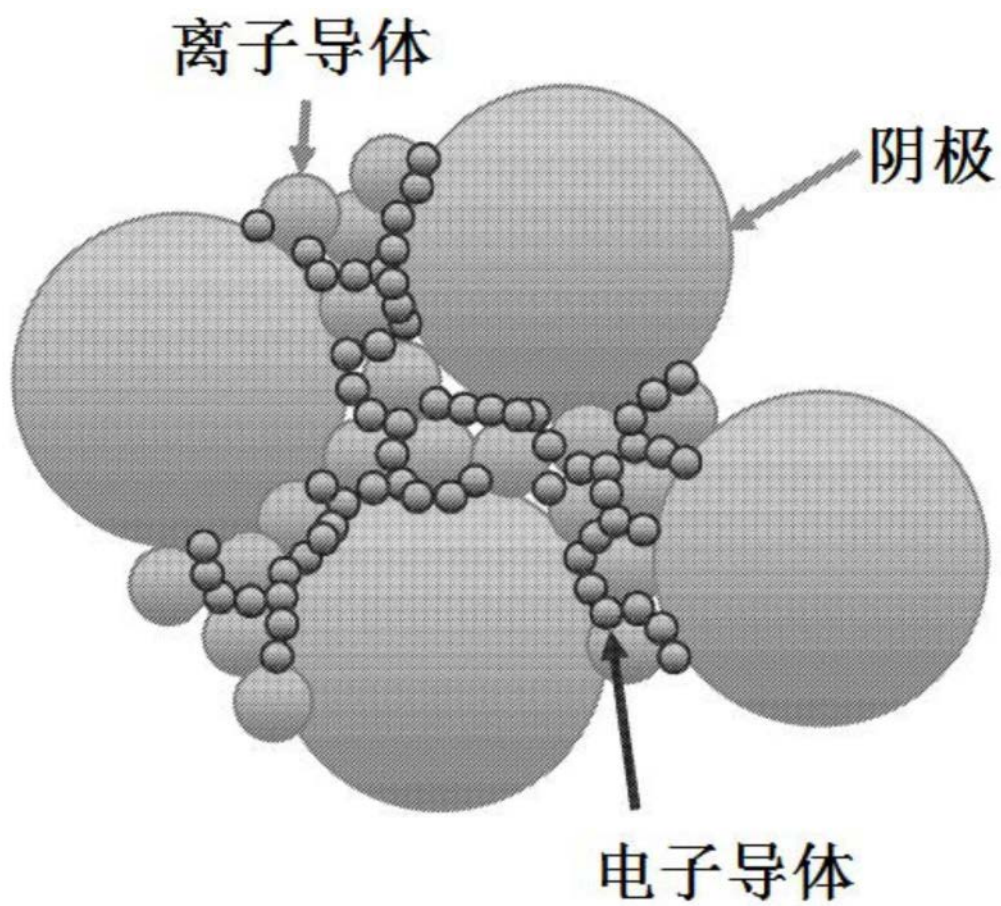


图13

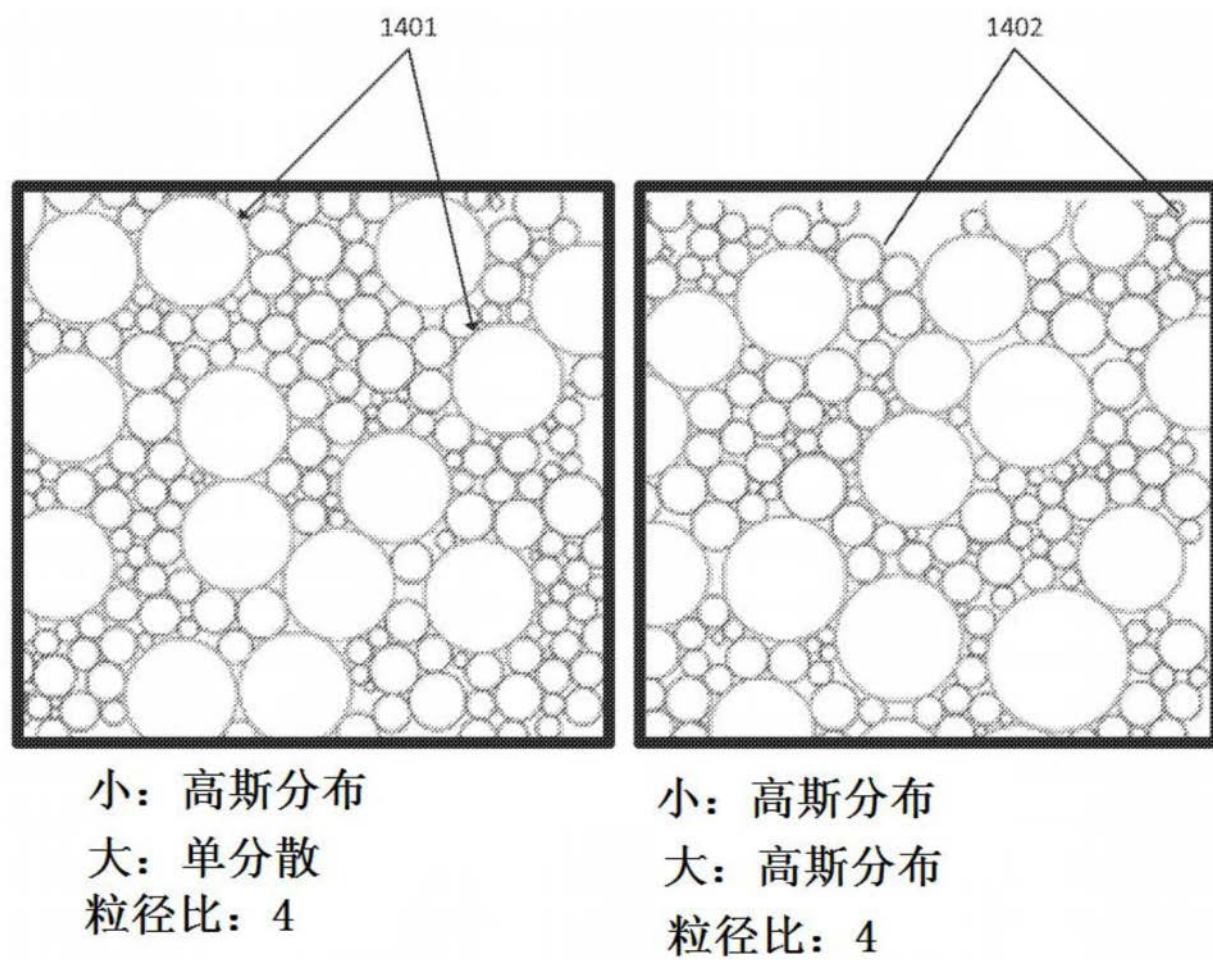


图14

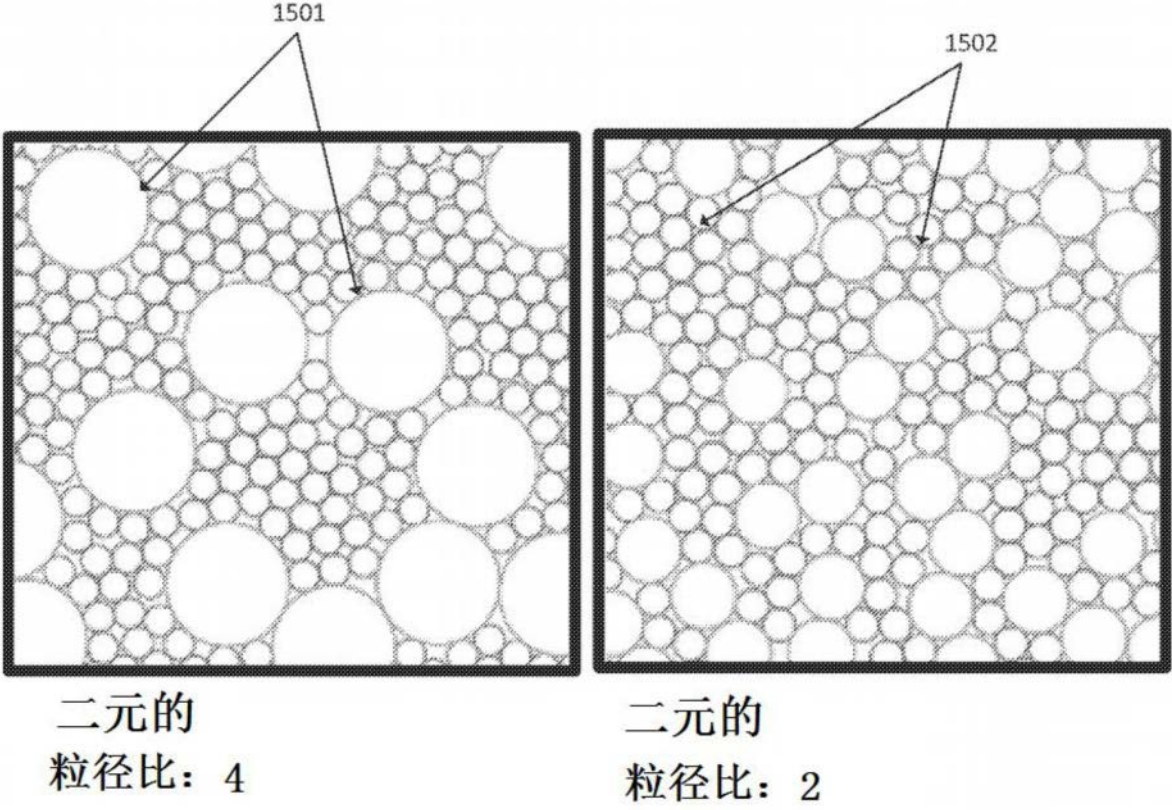


图15

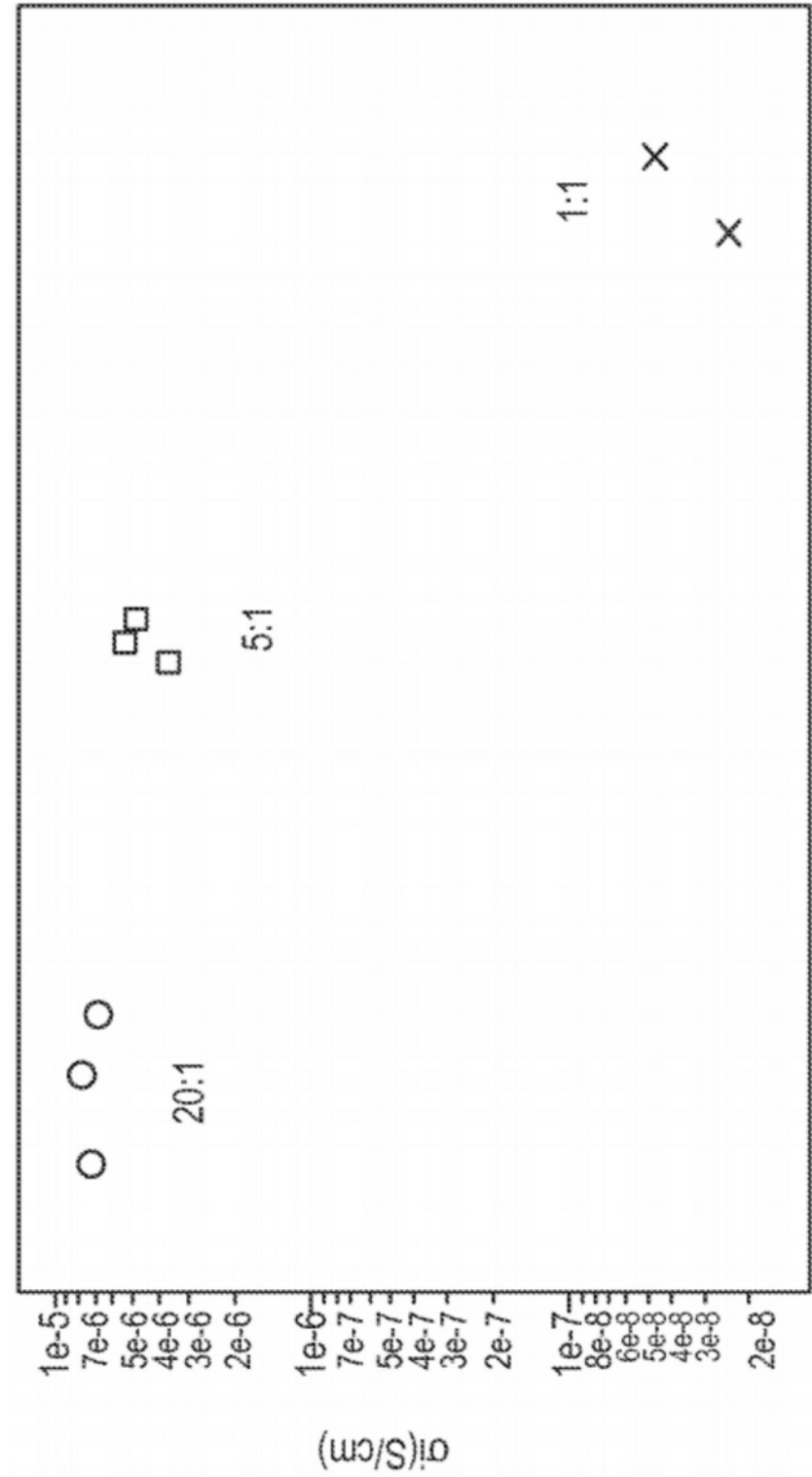


图16



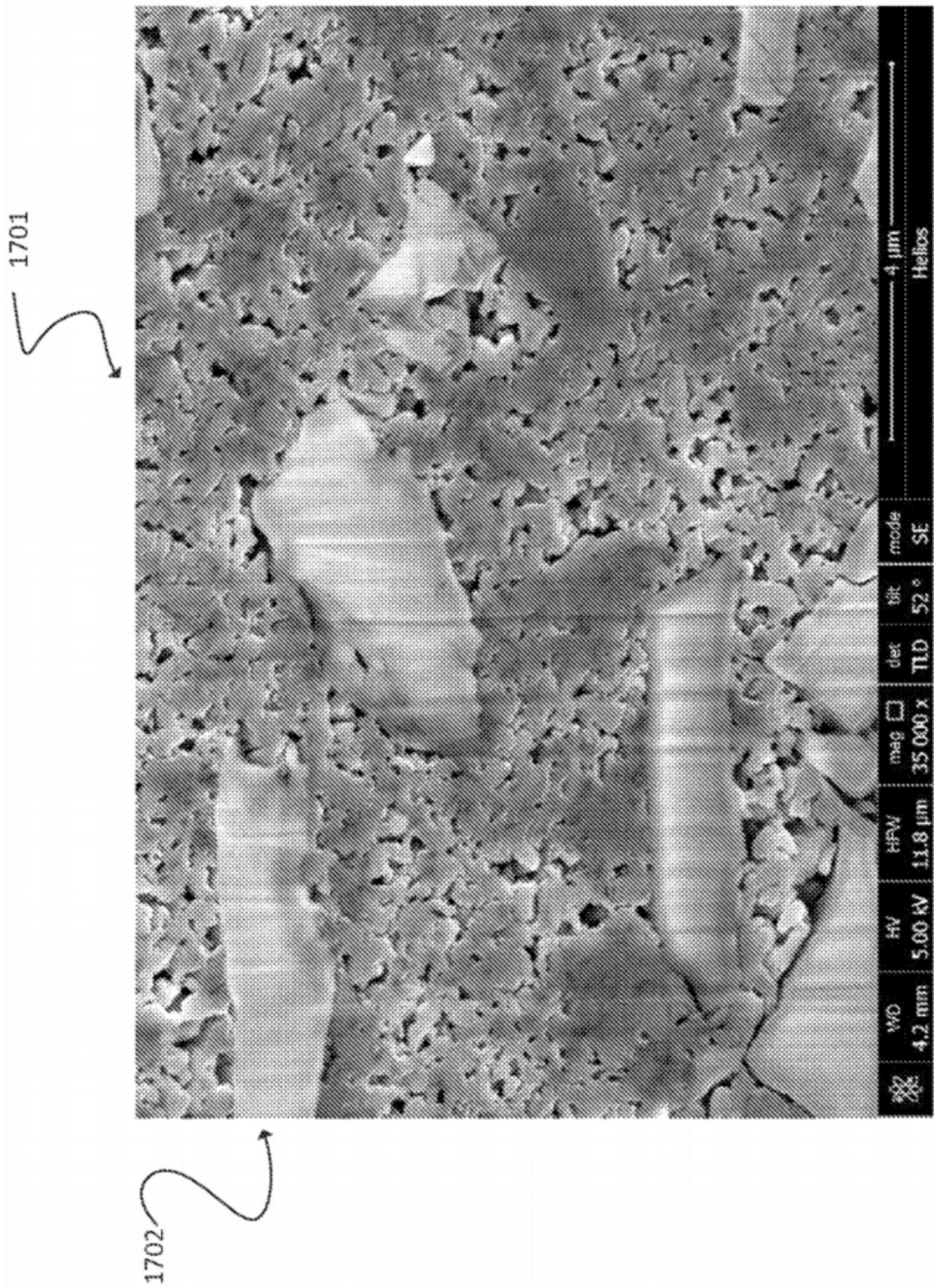


图17

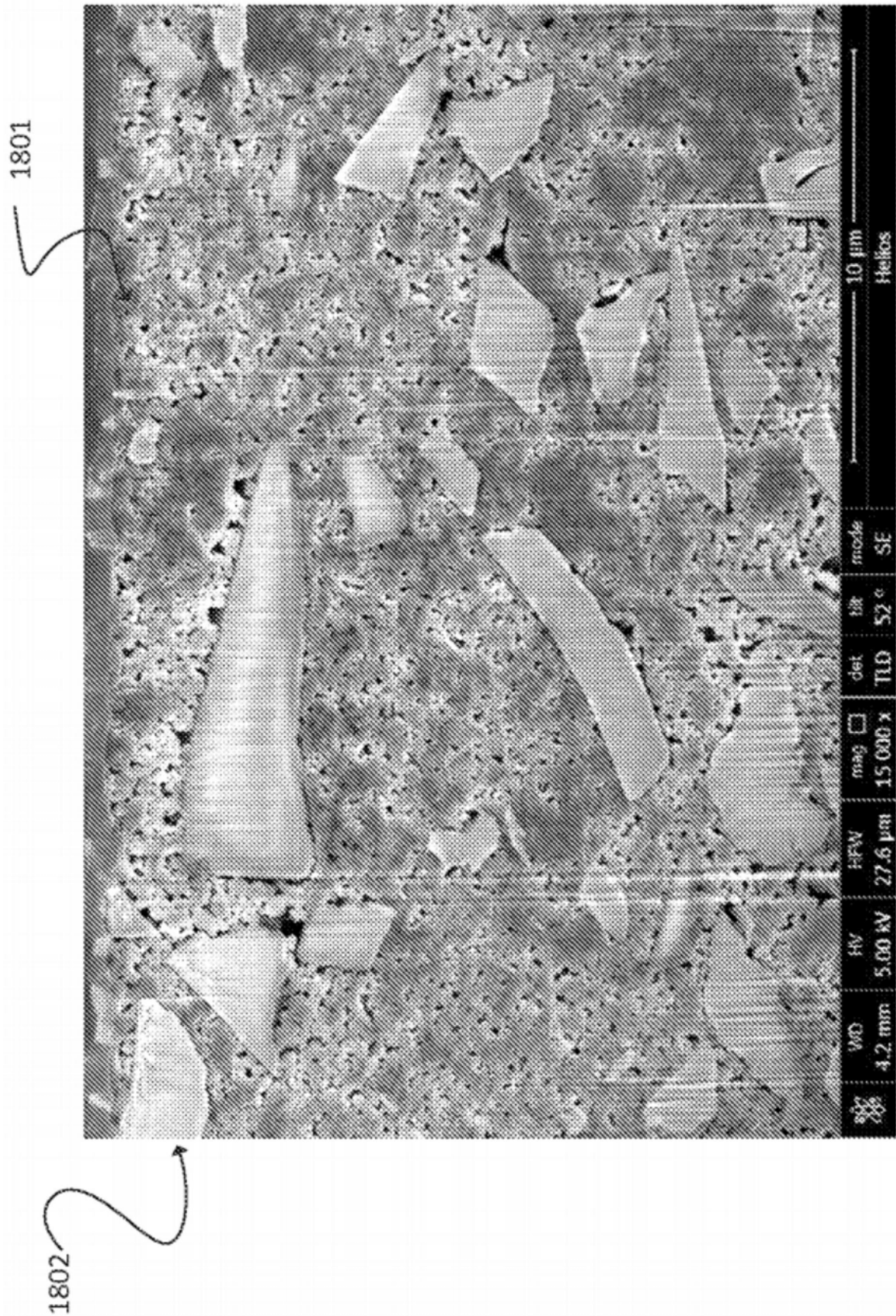


图18

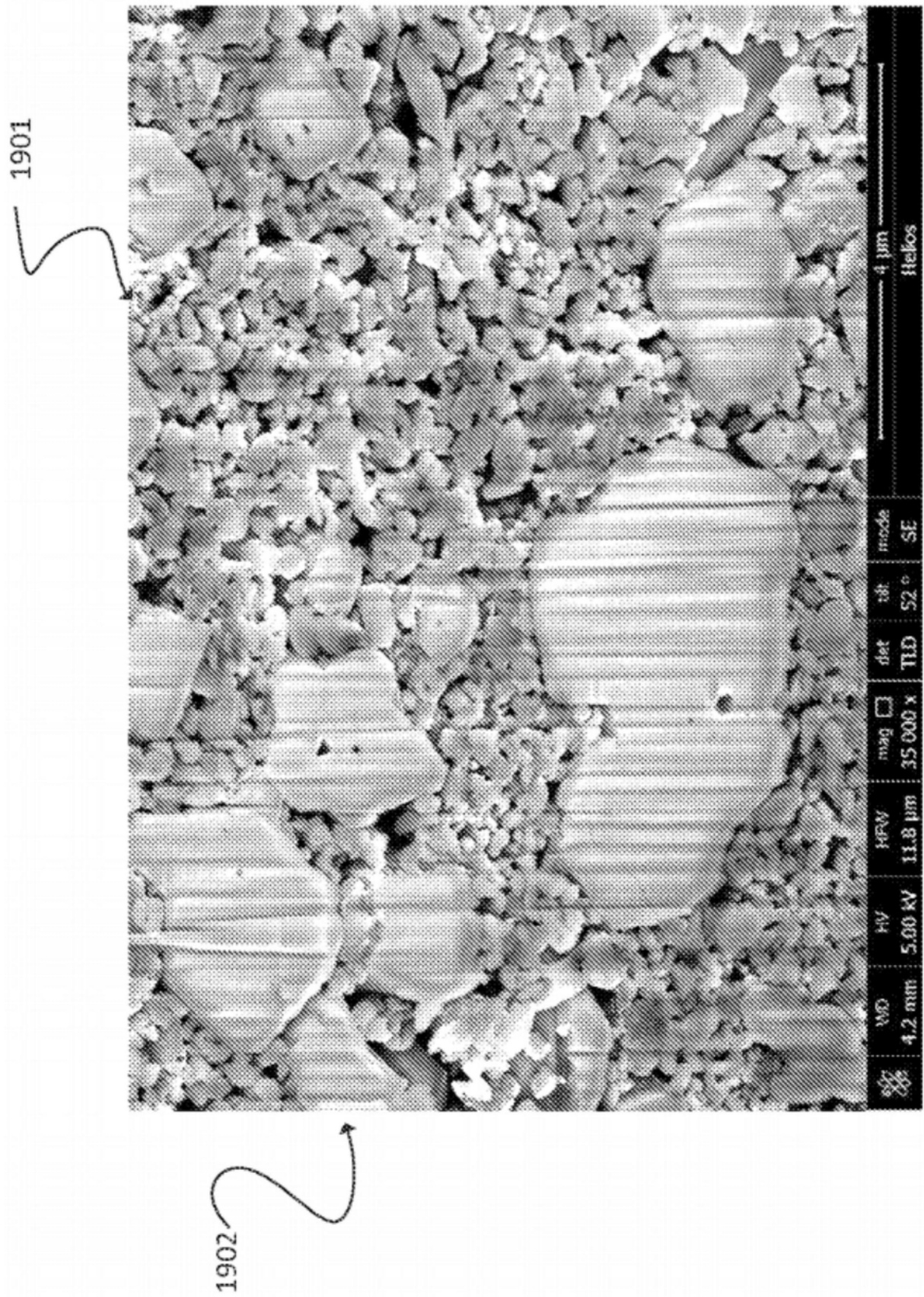


图19



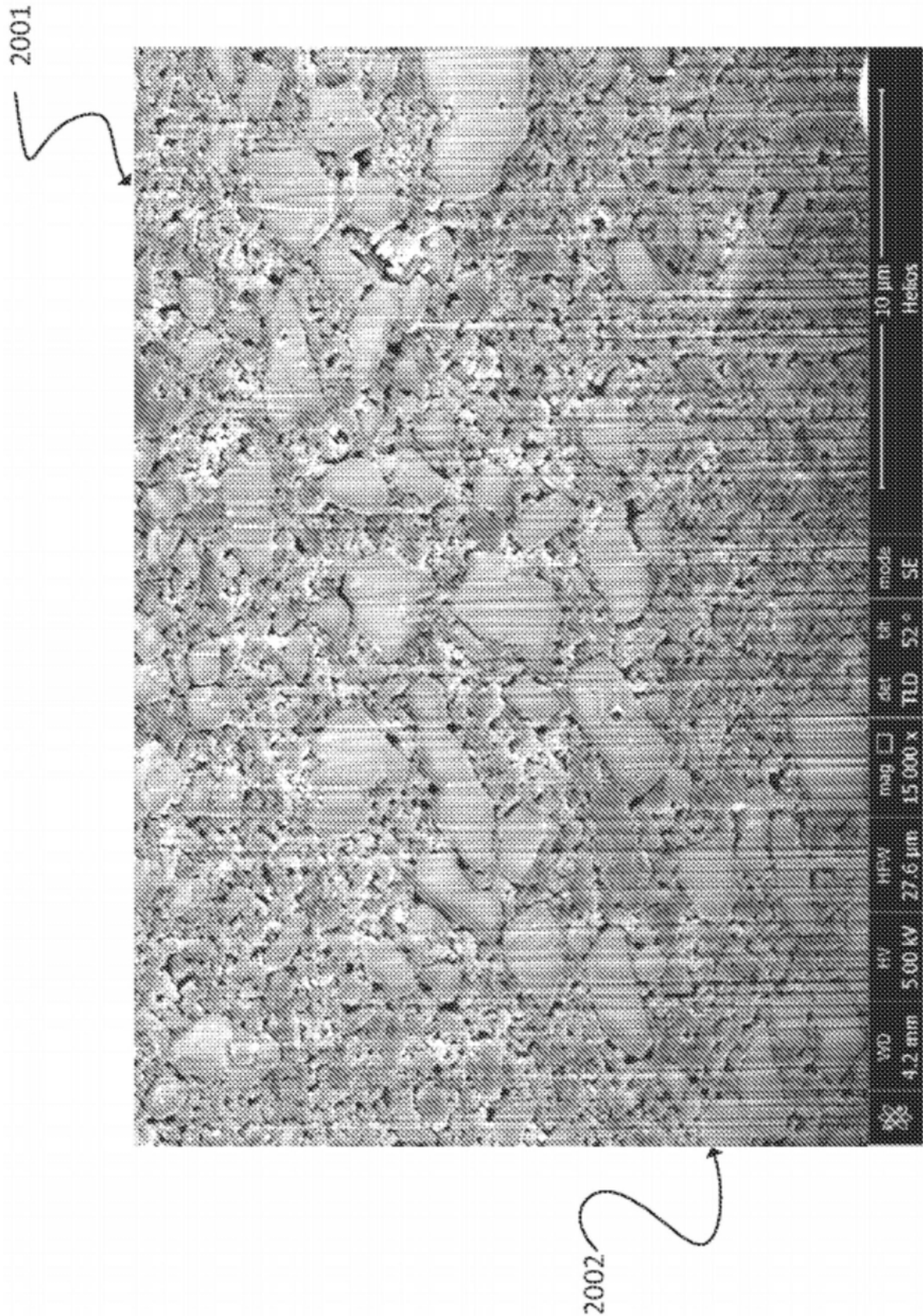


图20



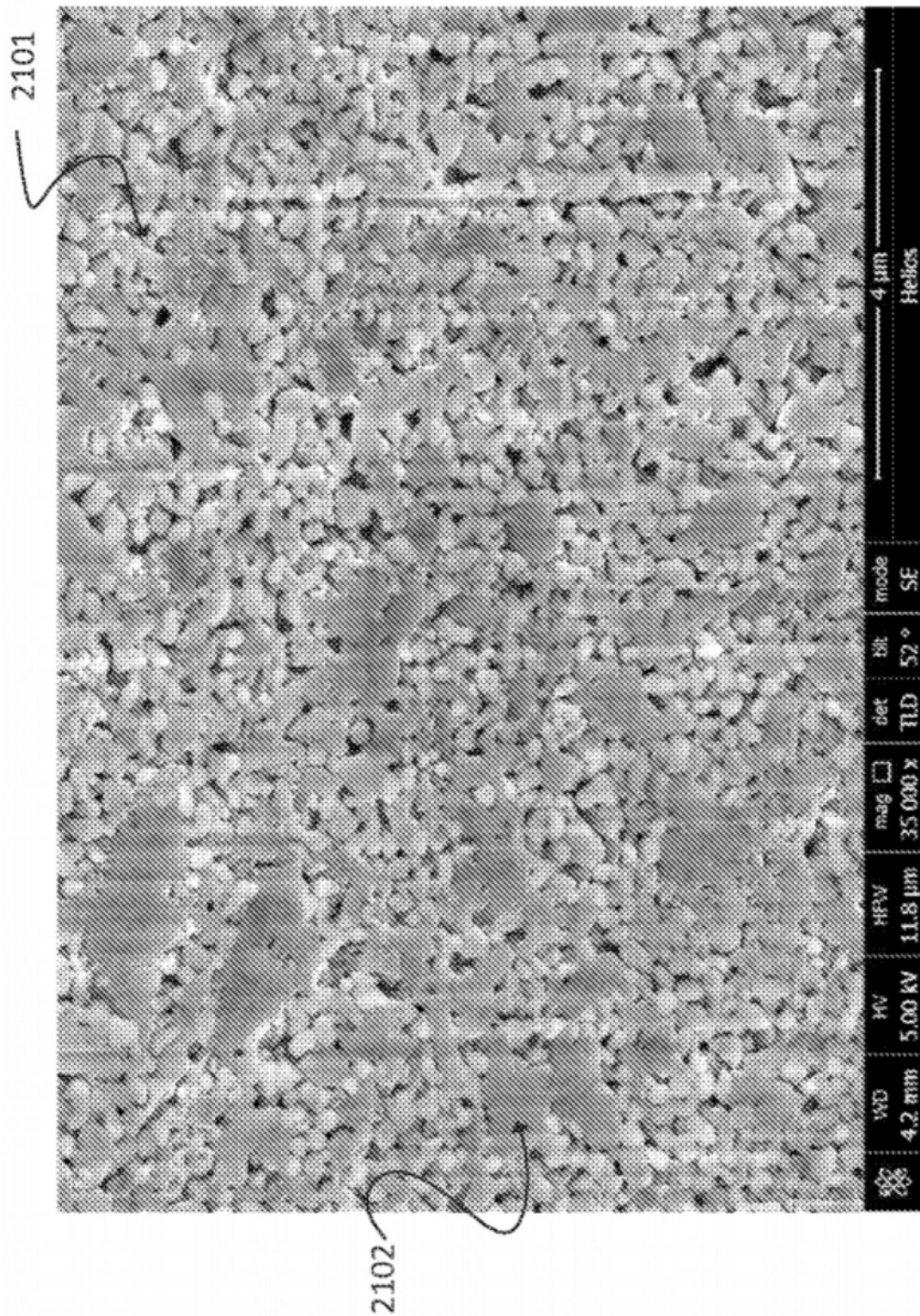


图21

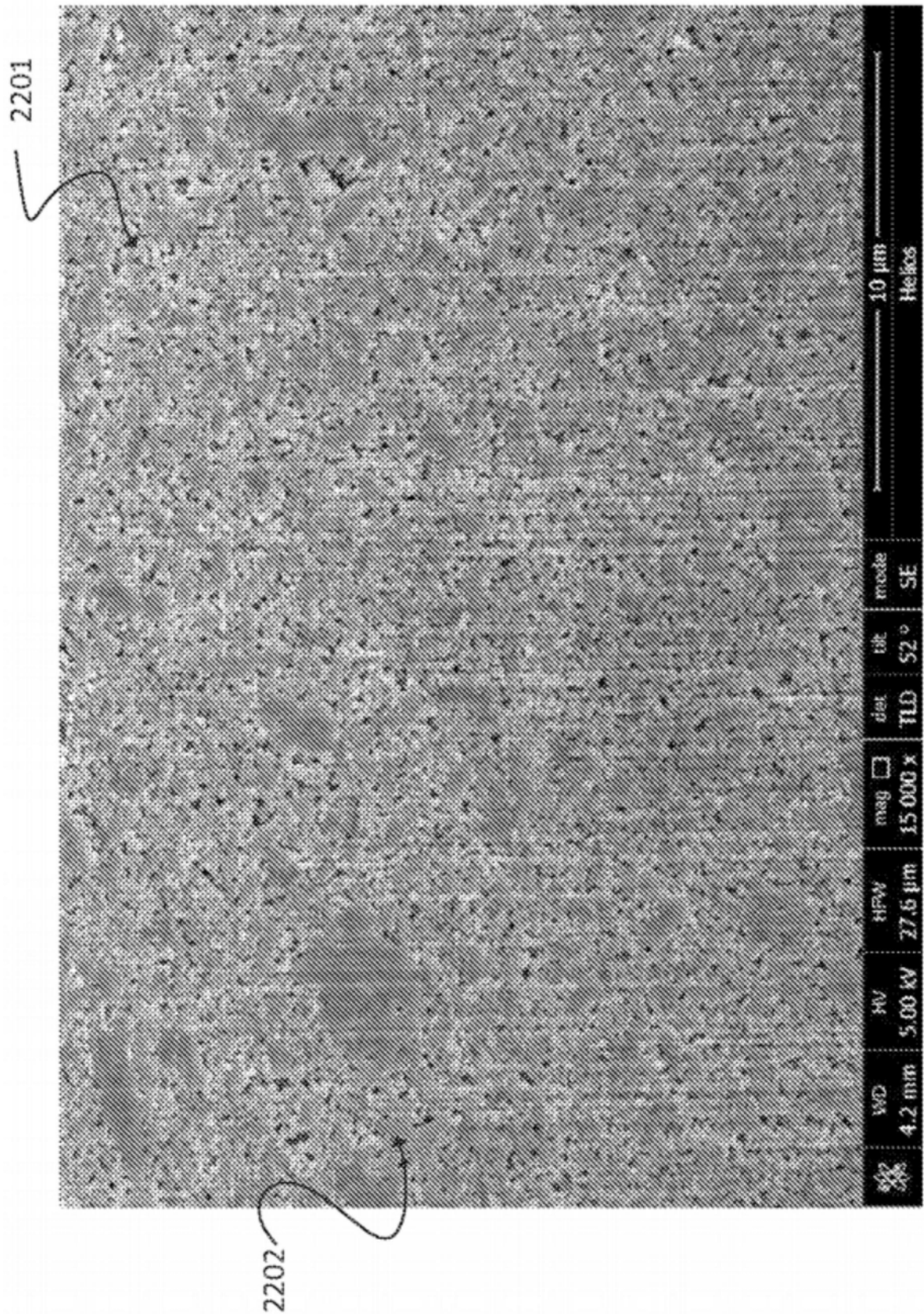


图22

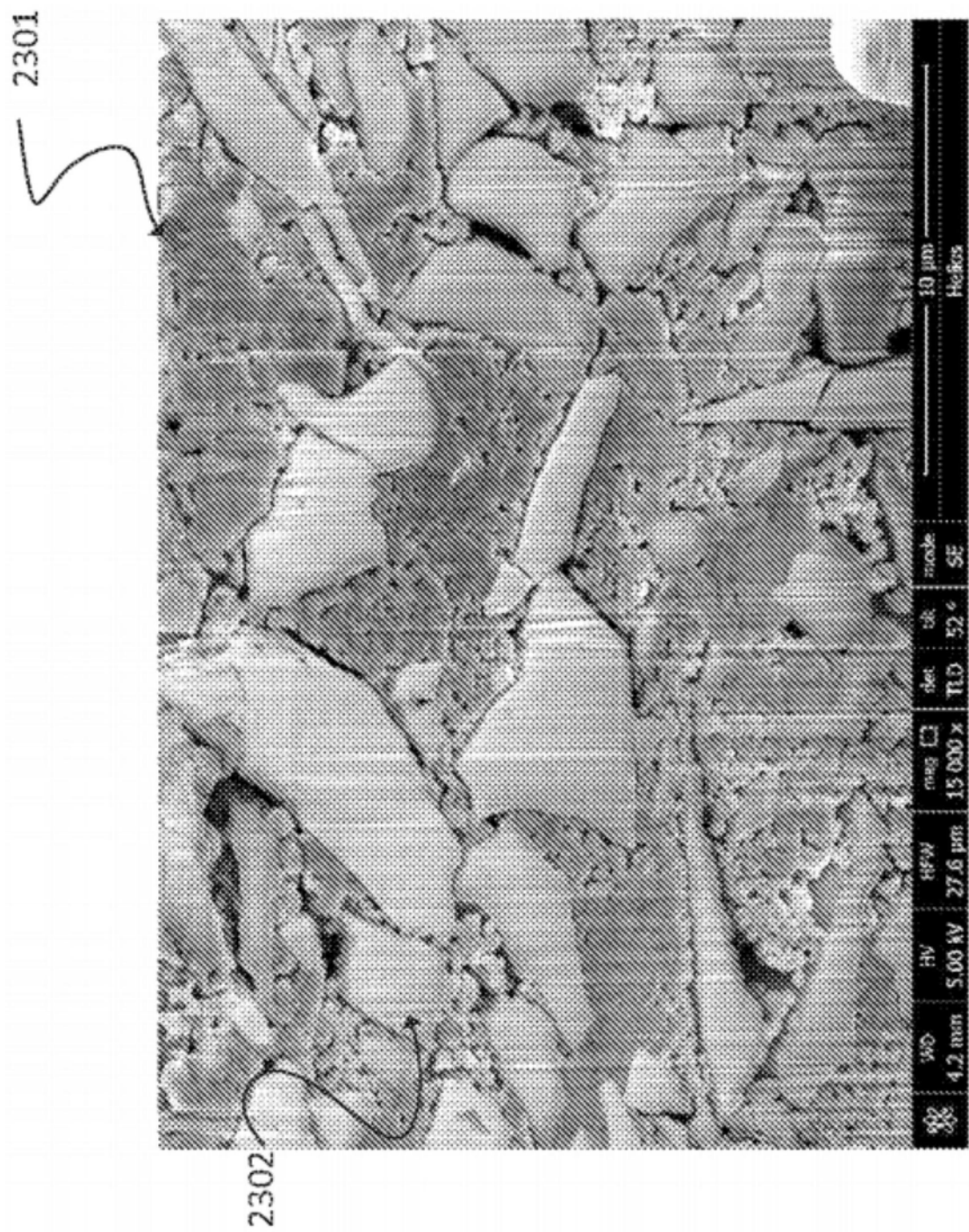


图23



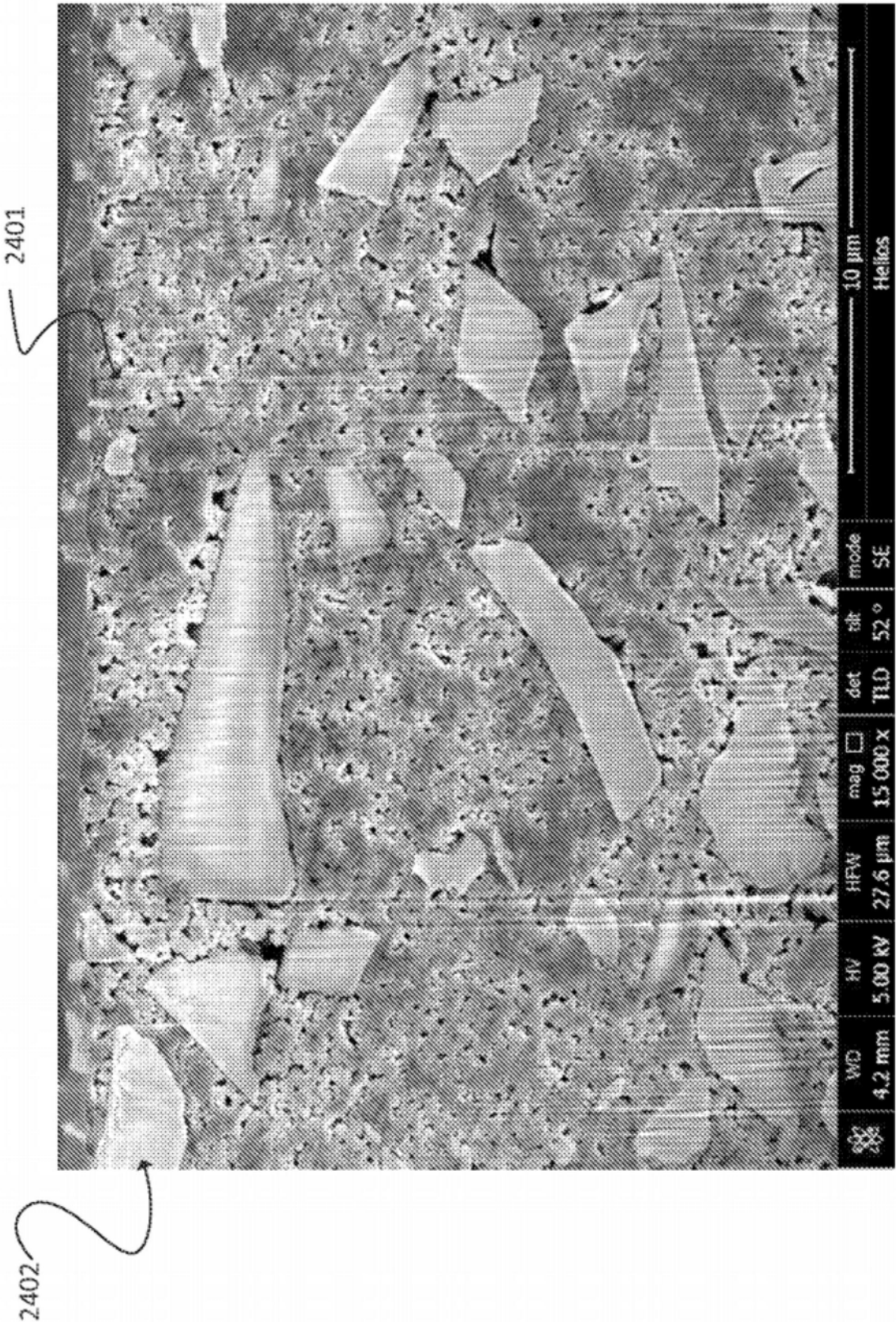


图24

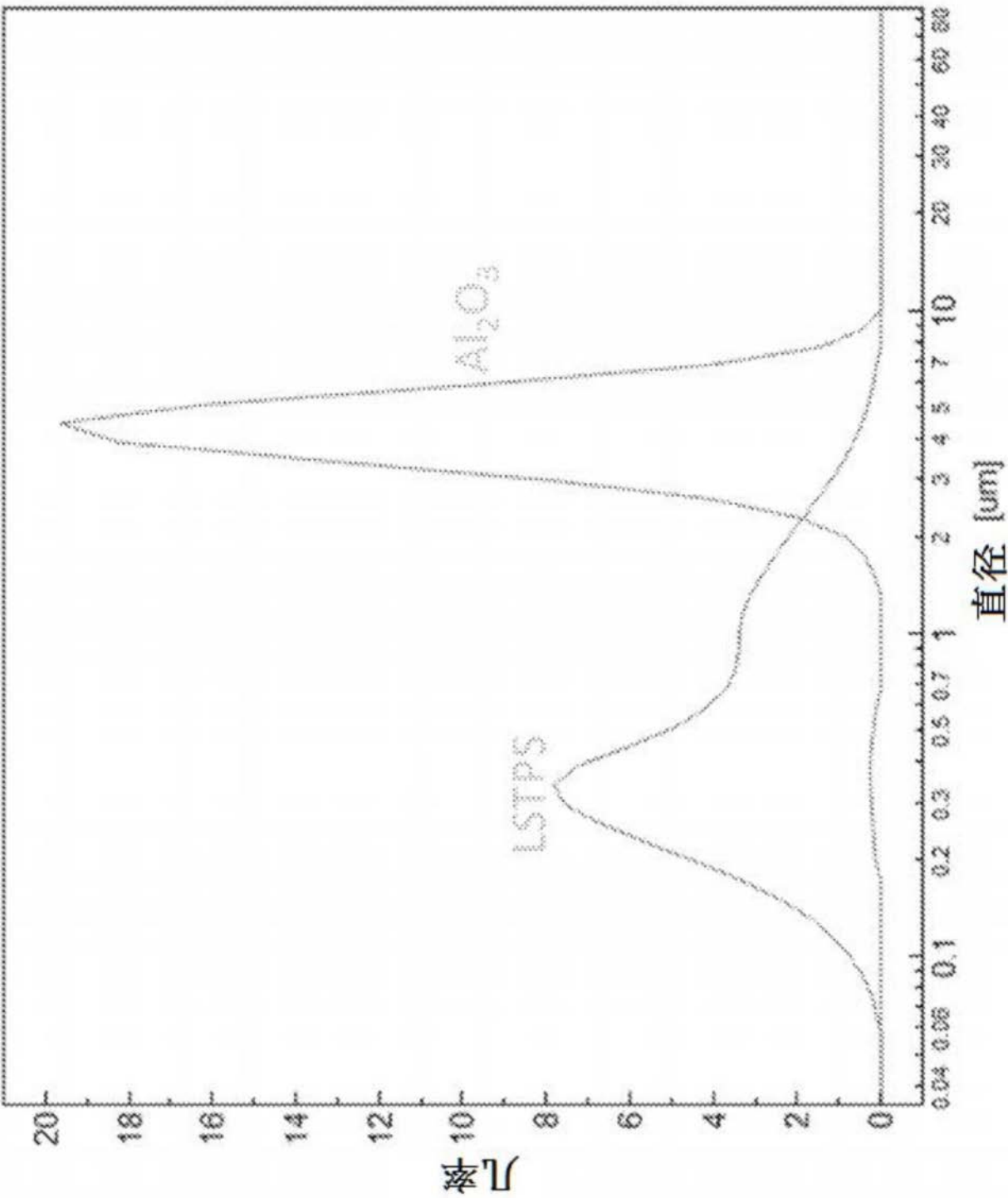


图25

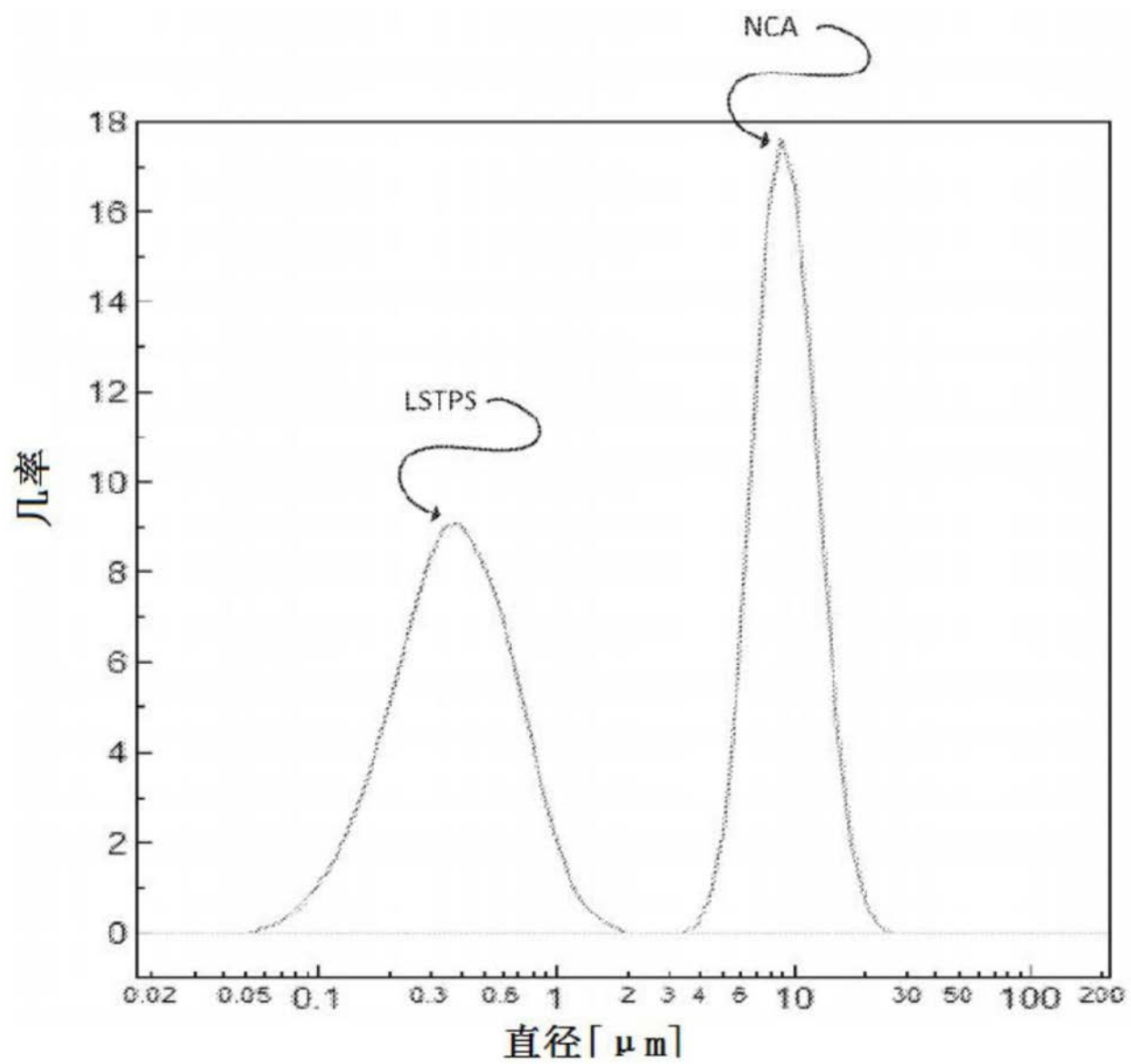


图26



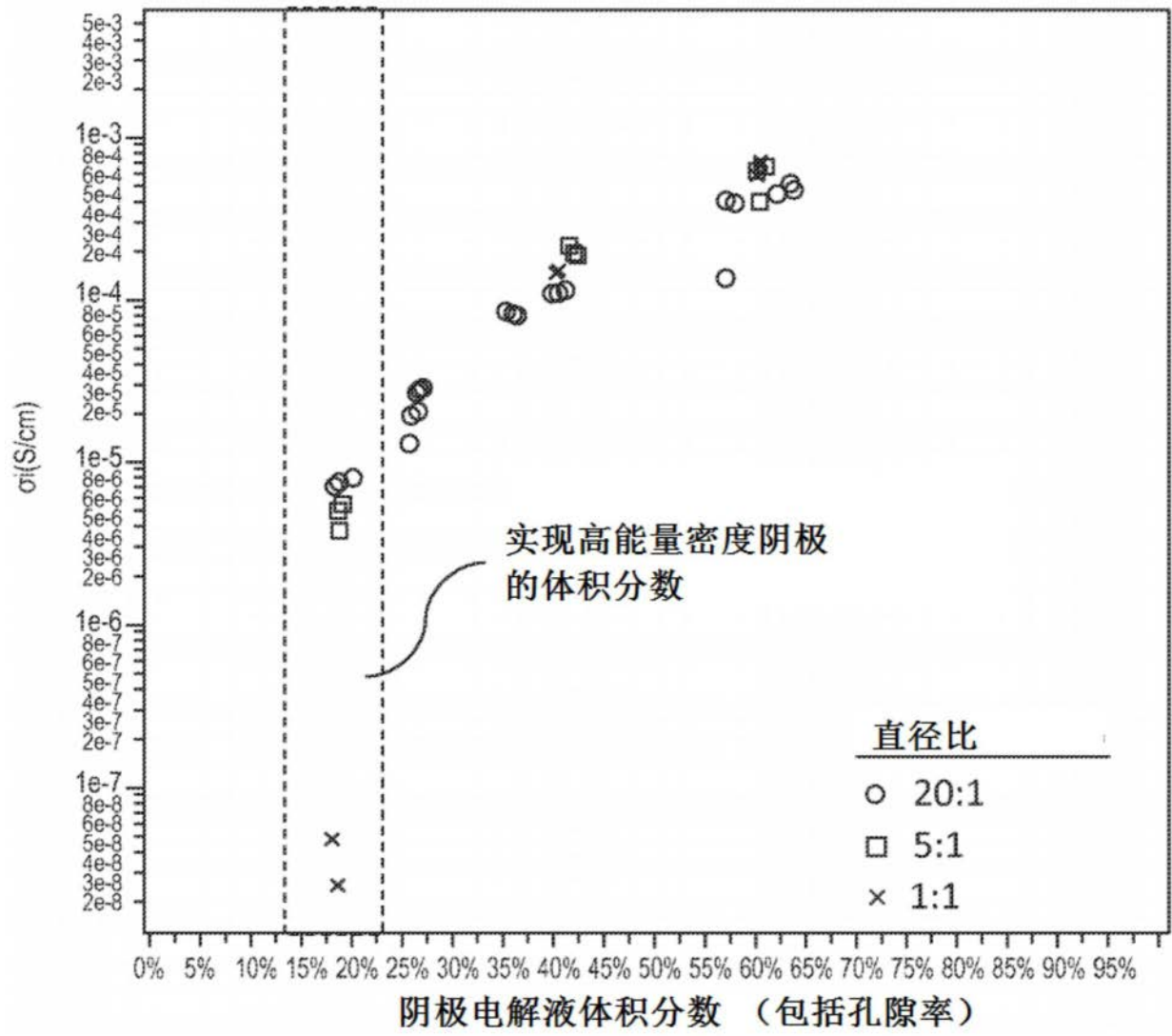


图27