



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118382602 A

(43) 申请公布日 2024.07.23

(21) 申请号 202280082444.7

(22) 申请日 2022.12.15

(30) 优先权数据

21215717.6 2021.12.17 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/086072 2022.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2023/111138 EN 2023.06.22

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国

申请人 卡尔斯鲁厄技术研究所

(72) 发明人 林婧 F·施特劳斯

T·布雷泽辛斯基 A·康德拉科夫

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 张双双 刘金辉

(51) Int.Cl.

C01D 15/04 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

H01M 10/00 (2006.01)

C01B 25/30 (2006.01)

C01B 25/39 (2006.01)

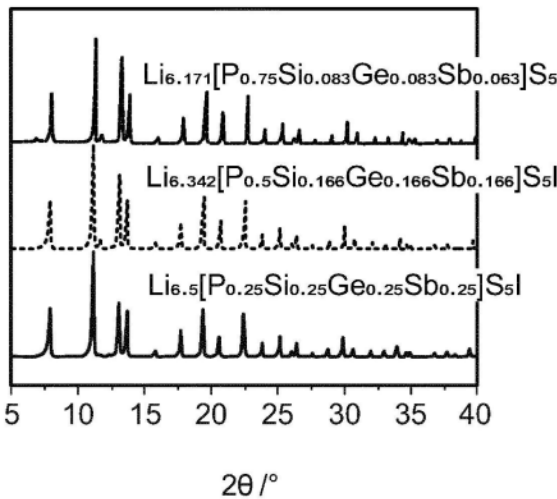
权利要求书4页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

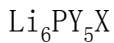
锂离子传导固体材料

(57) 摘要

描述了对锂离子具有离子传导性的固体材料,用于制备所述固体材料的方法,所述固体材料作为电化学电池的固体电解质的用途,包含该固体材料的用于电化学电池的选自由阴极、阳极和隔膜组成的组的固体结构,以及包括此种固体结构的电化学电池。



1. 一种固体材料,其具有
源自以下母体组成的组成



其中

X是选自F、Cl、Br和I中的一种或多种,

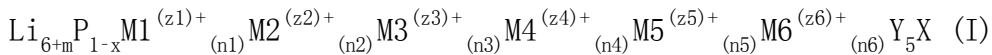
Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种,

其中10至90原子%的P被选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的阳离子
取代

其中存在所述组中的至少三种、并且最高达六种不同的阳离子。

2. 根据权利要求1所述的固体材料,

该固体材料具有根据通式(I)的组成



其中

X是选自F、Cl、Br和I中的一种或多种,优选F、Cl、Br和I中的一种,

Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种,优选O、S、Se和Te中的一种, $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M6}^{(z6)+}$ 选自由
 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组,

(n1)至(n3)中的每个是在0.05至0.3范围内的数,

(n4)是0或在0.05至0.3范围内的数,

(n5)是0或在0.05至0.3范围内的数,

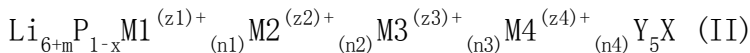
(n6)是0或在0.05至0.3范围内的数,

其中(n1)、(n2)、(n3)、(n4)、(n5)和(n6)彼此独立地选择,前提是 $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4) + (n5) + (n6)$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

并且 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z1 * n1) + (z2 * n2) + (z3 * n3) + (z4 * n4) + (z5 * n5) + (z6 * n6)]$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的固体材料,

该固体材料具有根据通式(II)的组成



其中

X是选自F、Cl、Br和I中的一种或多种,优选F、Cl、Br和I中的一种,

Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种,优选O、S、Se和Te中的一种, $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 选自由
 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组,

(n1)至(n3)中的每个是在0.05至0.3范围内的数,

(n4)是0或在0.05至0.3范围内的数,

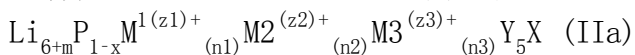
其中(n1)、(n2)、(n3)、和(n4)彼此独立地选择,前提是 $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4)$,其中
 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

并且 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z1 * n1) + (z2 * n2) + (z3 * n3) + (z4 * n4)]$ 。

4. 根据权利要求3所述的固体材料,其中,

所述固体材料选自由以下组成的组:

具有根据式(IIa)的组成的固体材料



其中

X选自F、Cl、Br和I, 优选I,

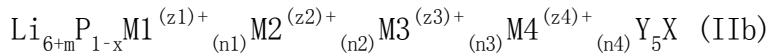
Y选自O、S、Se和Te, 优选S,

M1^{(z1)+}至M3^{(z3)+}选自由Si⁴⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺和Sb⁵⁺组成的组, (n1)至(n3)中的每个是在0.05至0.3范围内的数, 其中(n1)、(n2)、和(n3)彼此独立地选择, 前提是 $x = (n1) + (n2) + (n3)$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

并且 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z1 * n1) + (z2 * n2) + (z3 * n3)]$,

和

根据式(IIb)的固体材料



其中

X选自F、Cl、Br和I, 优选I,

Y选自O、S、Se和Te, 优选S,

M1^{(z1)+}至M4^{(z4)+}是Si⁴⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺和Sb⁵⁺,

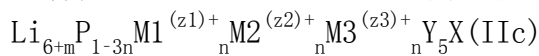
(n1)至(n4)中的每个是在0.05至0.3范围内的数, 其中(n1)、(n2)、(n3)和(n4)彼此独立地选择, 前提是 $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4)$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

并且 $m = 5 - [(5 * (1 - x) + (z1 * n1) + (z2 * n2) + (z3 * n3) + (z4 * n4))]$ 。

5. 根据权利要求3或4所述的固体材料, 其中,

所述固体材料选自由以下组成的组:

具有根据式(IIc)的组成的固体材料



其中

X选自F、Cl、Br和I, 优选I,

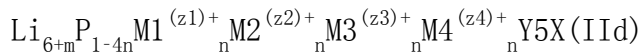
Y选自O、S、Se和Te, 优选S,

M1^{(z1)+}至M3^{(z3)+}选自由Si⁴⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺和Sb⁵⁺组成的组, n是在0.05至0.3、优选0.2至0.28范围内的数,

并且 $m = 5 - [5 * (1 - x) + n * (z1 + z2 + z3)]$;

和

根据式(II d)的固体材料



其中

X选自Cl、Br和I, 优选I,

Y选自O、S、Se和Te, 优选S,

M1^{(z1)+}至M4^{(z4)+}是Si⁴⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺和Sb⁵⁺,

n是在0.05至0.22、优选0.15至0.21范围内的数,

并且 $m = 5 - [5 * (1 - x) + n * (z1 + z2 + z3 + z4)]$ 。

6. 根据任一前述权利要求所述的固体材料, 其中, 所述材料包含具有硫银锗矿结构的结晶相。

7. 一种用于制备根据权利要求1至6中任一项所述的固体材料的方法, 所述方法包括以

下方法步骤:

(a) 提供反应混合物,该反应混合物包含以下前体:

(1) 锂的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物中的一种或多种,

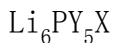
(2) 磷的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物中的一种或多种,

(3) 一种或多种化合物LiX,其中X选自F、Cl、Br和I,

(4) 选自由以下组成的组的化合物:选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的至少三种并且最高达六种阳离子的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物,

(5) 可选地呈单质形式的S、Se和Te中的一种或多种,

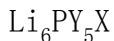
其中在所述反应混合物中,选择所有元素的摩尔比使得其与源自以下母体组成的组成相匹配



其中X是选自Cl、Br和I中的一种或多种,并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种,

其中10至90原子%的P被来自自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的阳离子取代

(b) 使这些前体反应以获得具有源自以下母体组成的组成的固体材料



其中X是选自F、Cl、Br和I中的一种或多种,并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种

其中10至90原子%的P被来自自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的阳离子取代

其中存在所述组中的至少三种、并且最高达六种不同的阳离子。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,在步骤(a)中,

在所述反应混合物中,元素的该摩尔比与通式(I),优选通式(II),最优选通式(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IId)中的一种相匹配。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其中,在步骤(a)中,

所述前体(1)是 Li_2S ,和/或

所述前体(2)是 P_2S_5 ,和/或

所述前体(3)是LiI,和/或

所述前体(4)选自由 SiS_2 、 GeS_2 、 SnS_2 和 Sb_2S_3 组成的组,和/或

所述前体(5)是单质硫或者不存在。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的方法,其包括以下步骤:

(a) 制备或提供如权利要求7至9中任一项所定义的包含前体的固体反应混合物

(b1) 将该反应混合物在 $200^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 的温度范围内热处理1至48小时或更长的总持续时间,使得形成反应产物,并冷却该反应产物,使得获得具有根据通式(I)的组成的固体材料。

11. 根据权利要求7至9中任一项所述的方法,其包括以下步骤:

(a) 制备或提供如权利要求7至9中任一项所定义的包含前体的固体反应混合物

(b2) 机械化学地处理该固体反应混合物,使得获得具有根据通式(I)的组成的固体材料。

12. 根据权利要求11所述的方法,其进一步包括以下步骤:

(c) 将通过机械化学处理获得的该固体材料在200℃至600℃的温度范围内退火1至48小时的总持续时间,并冷却经退火的固体材料。

13. 一种用于电化学电池的固体结构,其中,所述固体结构选自由阴极、阳极和隔膜组成的组,其中该用于电化学电池的固体结构包含根据权利要求1至6中任一项所述的固体材料。

14. 一种电化学电池,其包含根据权利要求1至6中任一项所述的固体材料。

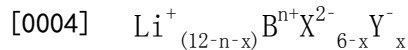
15. 根据权利要求14所述的电化学电池,其中,根据权利要求1至6中任一项所述的固体材料是如权利要求13所述的固体结构的组成部分。

锂离子传导固体材料

[0001] 描述了对锂离子具有离子传导性的固体材料,用于制备所述固体材料的方法,所述固体材料作为电化学电池的固体电解质的用途,包含该固体材料的用于电化学电池的选自由阴极、阳极和隔膜组成的组的固体结构,以及包括此种固体结构的电化学电池。

[0002] 由于固态锂电池的广泛使用,对锂离子具有高传导性的固态电解质的需求日益增长。此类固体电解质的一个重要类别是锂硫银锗矿。

[0003] US2010/290969A1披露了具有以下通式的锂硫银锗矿:



[0005] 其中

[0006] B选自下组:P、As、Ge、Ga、Sb、Si、Sn、Al、In、Ti、V、Nb、和Ta,

[0007] X选自下组:S、Se、和Te,

[0008] Y选自下组:Cl、Br、I、F、CN、OCN、SCN、N₃,

[0009] 并且其中 $0 \leq x \leq 2$ 。

[0010] 仅披露了以下具体的材料:Li₆PS₅I、Li₆PS₅Br、Li₆PS₅Cl、Li₇PS₅Se。

[0011] US10,483,587B2披露了含有锂、磷、硫和两种或更多种选自卤素元素的元素X的硫化物固体电解质,其中该硫化物固体电解质具有硫银锗矿型晶体结构以及满足式 $0.23 < c/b < 0.57$ 的硫与磷的摩尔比“b(S/P)”和元素X与磷的摩尔比“c(X/P)”。

[0012] 相关技术还有

[0013] Oh Saneyuki等人,Chem.Mater.[材料化学]2019,31,4936-4944

[0014] Zhou等人,J.Am.Chem.Soc.[美国化学会志]2019,141,19002-19013

[0015] 存在对固体锂离子导体的持续需求,这些固体锂离子导体展现出合适的离子传导性以用作固态锂电池中的固体电解质。

[0016] 本披露的目的是提供一种固体材料,其可用作电化学电池的固体锂离子传导电解质。另外,提供了一种用于制备所述固体材料的方法,所述固体材料作为电化学电池的固体电解质的用途,一种包含该固体材料的用于电化学电池的选自由阴极、阳极和隔膜组成的组的固体结构,以及一种包括此种固体结构的电化学电池,其中所述固体结构包含所述固体材料。

[0017] 根据第一方面,提供了一种固体材料,其具有源自以下母体组成的组成



[0019] 其中X是选自F、Cl、Br和I中的一种或多种,并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种

[0020] 其中10至90原子%的P被选自由Zn²⁺、Ga³⁺、Si⁴⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺、Sb⁵⁺和W⁶⁺组成的组的阳离子取代

[0021] 其中存在所述组中的至少三种、并且最高达六种不同的阳离子。

[0022] 具有母体组成Li₆PY₅X的固体材料在本领域中是已知的,参考例如US2010/290969A1中披露的固体材料Li₆PS₅I、Li₆PS₅Cl和Li₆PS₅Br。典型地,具有母体组成Li₆PY₅X的固体材料具有硫银锗矿结构。应理解具有以上所定义的母体组成Li₆PY₅X的固体材料不是根

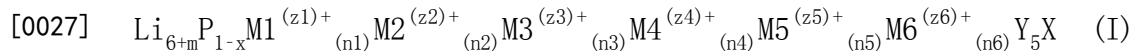
据本发明的固体材料。

[0023] 在根据本发明的固体材料(其具有源自所述母体组成的组成)中,10至90原子%的磷被选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的阳离子取代。在根据本发明的固体材料中,存在所述取代磷的阳离子中的至少三种、并且最高达六种。如本文所用的,磷被上述阳离子取代意指在母体材料中被磷占据的一部分晶格格位在根据本发明的材料中被上述阳离子占据。相应地,根据本发明的固体材料的磷含量低于母体组成,即为母体组成的磷含量的10至90原子%。

[0024] 取代磷的阳离子可以具有不同于磷的化合价(离子电荷数)。因此,为了达到电中性,锂含量可以低于或高于母体组成。

[0025] 不受任何理论的束缚,目前假定由于引入掺杂阳离子,通过用至少三种并且最高达六种不同的选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的掺杂阳离子部分地取代磷而引起的母体组成变化导致硫银锗矿结构内的构型熵(即组成无序)增加。更具体地,假定由于引入三至六种不同的选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的掺杂阳离子(其取代了母体组成的10至90原子%的磷),硫银锗矿材料的构型熵和/或振动熵增加。假定这造成锂离子迁移的增加,从而提高了离子传导性。

[0026] 根据本发明的第一方面的优选固体材料具有根据通式(I)的组成



[0028] 其中

[0029] X是选自F、Cl、Br和I中的一种或多种,优选F、Cl、Br和I中的一种,

[0030] Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种,优选O、S、Se和Te中的一种,

[0031] $M1^{(z1)+}$ 至 $M6^{(z6)+}$ 选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组,

[0032] (n1)至(n3)中的每个是在0.05至0.3范围内的数,

[0033] (n4)是0或在0.05至0.3范围内的数,

[0034] (n5)是0或在0.05至0.3范围内的数,

[0035] (n6)是0或在0.05至0.3范围内的数,

[0036] 其中(n1)、(n2)、(n3)、(n4)、(n5)和(n6)彼此独立地选择,前提是 $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4) + (n5) + (n6)$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

[0037] 并且 $m = 5 - [5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3) + (z4*n4) + (z5*n5) + (z6*n6)]$ 。

[0038] 在根据式(I)的固体材料中,三种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$,或四种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 、 $M4^{(z4)+}$,或五种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 、 $M4^{(z4)+}$ 、 $M5^{(z5)+}$,或六种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 、 $M4^{(z4)+}$ 、 $M5^{(z5)+}$ 、 $M6^{(z6)+}$ 取代了母体组成 Li_6PY_5X 的磷含量的一部分。三种、四种、五种或六种不同的阳离子选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组。变量(z1)至(z6)指示相关的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M6^{(z6)+}$ 的离子电荷数(化合价),即(z1)是阳离子 $M1^{(z1)+}$ 的离子电荷数,(z2)是 $M2^{(z2)+}$ 的离子电荷数,(z3)是 $M3^{(z3)+}$ 的离子电荷数,(z4)是 $M4^{(z4)+}$ 的离子电荷数、(z5)是 $M5^{(z5)+}$ 的离子电荷数,(z6)是 $M6^{(z6)+}$ 的离子电荷数。

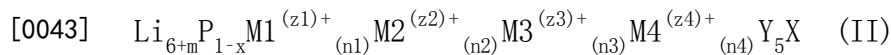
[0039] 变量(n1)至(n6)指示式(I)中存在的相关阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M6^{(z6)+}$ 的小数。(n1)至(n3)中的每个是独立地选择的在0.05至0.3范围内的数。在仅存在三种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 的情况下,(n4) = (n5) = (n6) = 0。在存在四种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$

$(z3)^+$ 、 $M4^{(z4)+}$ 的情况下, (n1) 至 (n4) 是独立地选择的在 0.05 至 0.3 范围内的数, 并且 $(n5) = (n6) = 0$ 。在存在五种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 、 $M4^{(z4)+}$ 、 $M5^{(z5)+}$ 的情况下, (n1) 至 (n5) 是独立地选择的在 0.05 至 0.3 范围内的数, 并且 $(n6) = 0$ 。在存在六种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 、 $M4^{(z4)+}$ 、 $M5^{(z5)+}$ 和 $M6^{(z6)+}$ 的情况下, (n1) 至 (n6) 是独立地选择的在 0.05 至 0.3 范围内的数。在每种情况下, (n1) 至 (n6) 满足以下条件: 作为 (n1) 至 (n6) 之和的变量 x 落在 0.1 至 0.9 的范围内, 这相当于母体组成 Li_6PY_5X 的 10 至 90 原子% 的磷被不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M6^{(z6)+}$ 取代。

[0040] 变量 m 指示与母体组成 Li_6PY_5X 相比, 锂离子的含量如何变化, 以便平衡阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M6^{(z6)+}$ 的离子电荷数与磷的化合价 (+5) 的任何偏差。当具有小于 5+ 的离子电荷数的阳离子的贡献大于具有等于或大于 5+ 的离子电荷数的阳离子的贡献时, 变量 m 为正。当具有高于 5+ 至 m 的离子电荷数的阳离子的贡献大于具有等于或低于 5+ 的离子电荷数的阳离子的贡献时, 变量 m 为负。当具有低于 5+ 至 m 的离子电荷数的阳离子的贡献被具有高于 5+ 至 m 的离子电荷数的阳离子的贡献平衡时, 变量 m 为 0。

[0041] 在根据式 (I) 的固体材料中, X 是选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种, 并且 Y 是选自 O、S、Se 和 Te 中的一种或多种。优选地, X 是 F、Cl、Br 和 I 中的一种, 并且 Y 是 O、S、Se 和 Te 中的一种。更优选地, X 是 F、Cl、Br 和 I 中的一种, 并且 Y 是 S。

[0042] 根据本发明的第一方面的更优选的固体材料具有根据通式 (II) 的组成



[0044] 其中

[0045] X 是选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种, 优选 F、Cl、Br 和 I 中的一种,

[0046] Y 是选自 O、S、Se 和 Te 中的一种或多种, 优选 O、S、Se 和 Te 中的一种,

[0047] $M1^{(z1)+}$ 至 $M4^{(z4)+}$ 选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组,

[0048] (n1) 至 (n3) 中的每个是在 0.05 至 0.3 范围内的数,

[0049] (n4) 是 0 或在 0.05 至 0.3 范围内的数,

[0050] 其中 (n1)、(n2)、(n3)、和 (n4) 彼此独立地选择, 前提是 $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4)$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

[0051] 并且 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z1 * n1) + (z2 * n2) + (z3 * n3) + (z4 * n4)]$ 。

[0052] 在根据式 (II) 的固体材料中, 三种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$, 或四种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 、 $M4^{(z4)+}$ 取代了母体组成 Li_6PY_5X 的磷含量的一部分。三种或四种阳离子选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组。变量 (z1) 至 (z4) 指示相关的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M4^{(z4)+}$ 的离子电荷数 (化合价), 即 (z1) 是阳离子 $M1^{(z1)+}$ 的离子电荷数, (z2) 是 $M2^{(z2)+}$ 的离子电荷数, (z3) 是 $M3^{(z3)+}$ 的离子电荷数, (z4) 是 $M4^{(z4)+}$ 的离子电荷数。

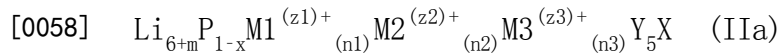
[0053] 变量 (n1) 至 (n4) 指示式 (II) 中存在的相关阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M4^{(z4)+}$ 的小数。(n1) 至 (n3) 中的每个是独立地选择的在 0.05 至 0.3 范围内的数。在存在四种阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 、 $M4^{(z4)+}$ 的情况下, (n4) 是另一个独立地选择的在 0.05 至 0.3 范围内的数。在仅存在三种阳离子 $M1^{(z1)+}$ 、 $M2^{(z2)+}$ 、 $M3^{(z3)+}$ 的情况下, (n4) = 0。在每种情况下, (n1) 至 (n4) 满足以下条件: 作为 (n1) 至 (n4) 之和的变量 x 落在 0.1 至 0.9 的范围内, 这相当于母体组成 Li_6PY_5X 的 10 至 90 原子% 的磷被不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M4^{(z4)+}$ 或者 $M1^{(z1)+}$ 至 $M3^{(z3)+}$ (如果不存在第四种阳离子 $M4^{(z4)+}$ 的话) 取代。

[0054] 变量m指示与母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 相比,锂离子的含量如何变化,以便平衡阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 或者 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ (如果不存在第四种阳离子 $\text{M4}^{(z4)+}$ 的话)的离子电荷数与磷的化合价(+5)的任何偏差。当具有小于5+的离子电荷数的阳离子的贡献大于具有等于大于5+的离子电荷数的阳离子的贡献时,变量m为正。当具有高于5+至m的离子电荷数的阳离子的贡献大于具有等于或低于5+的离子电荷数的阳离子的贡献时,变量m为负。当具有低于5+至m的离子电荷数的阳离子的贡献被具有高于5+至m的离子电荷数的阳离子的贡献平衡时,变量m为0。

[0055] 在根据式(II)的固体材料中,X是选自F、Cl、Br和I中的一种或多种,并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种。优选地,X是F、Cl、Br和I中的一种,并且Y是O、S、Se和Te中的一种。更优选地,X是F、Cl、Br和I中的一种,并且Y是S。

[0056] 在第一组特别优选的根据本发明的固体材料中,存在三种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 、 $\text{M2}^{(z2)+}$ 、 $\text{M3}^{(z3)+}$,其取代了母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的磷含量的一部分。

[0057] 所述第一组的某些优选的固体材料具有根据式(IIa)的组成



[0059] 其中

[0060] X选自F、Cl、Br和I,优选I,

[0061] Y选自O、S、Se和Te,优选S,

[0062] $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 选自由 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} 组成的组,

[0063] (n1)至(n3)中的每个是在0.05至0.3范围内的数,其中(n1)、(n2)、和(n3)彼此独立地选择,前提是 $x = (n1) + (n2) + (n3)$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

[0064] 并且 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z1 * n1) + (z2 * n2) + (z3 * n3)]$ 。

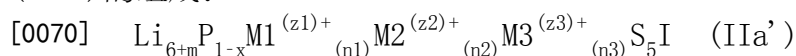
[0065] 在根据式(IIa)的固体材料中,三种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 、 $\text{M2}^{(z2)+}$ 、 $\text{M3}^{(z3)+}$ 取代了母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的磷含量的一部分。三种不同的阳离子选自由 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} 组成的组。变量(z1)至(z3)指示相关的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的离子电荷数(化合价),即(z1)是阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 的离子电荷数,(z2)是 $\text{M2}^{(z2)+}$ 的离子电荷数,(z3)是 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的离子电荷数。

[0066] 变量(n1)至(n3)指示式(IIa)中存在的相关阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的小数。(n1)至(n3)中的每个是独立地选择的在0.05至0.3范围内的数,满足以下条件:作为(n1)至(n3)之和的变量x落在0.1至0.9的范围内,这相当于母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的10至90原子%的磷被不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 取代。

[0067] 变量m指示与母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 相比,锂离子的含量如何变化,以便平衡阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的离子电荷数与磷的化合价(+5)的任何偏差。由于不存在具有高于5+的电荷数的阳离子,因此变量m为正。

[0068] 在根据式(IIa)的固体材料中,X是选自F、Cl、Br和I中的一种,并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种。优选地,X是I(碘)。优选地,Y是S(硫)。

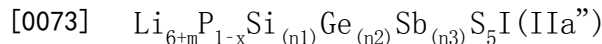
[0069] 更优选地,X是I(碘)并且Y是S(硫)。在此类优选的情况下,固体材料具有根据式(IIa')的组成:



[0071] 其中x、n1、n2、n3、z1、z2、z3和m是如以上针对式(IIa)所定义的。

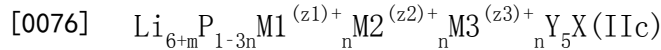
[0072] 最优选地, $\text{M1}^{(z1)+}$ 是 Si^{4+} , $\text{M2}^{(z2)+}$ 是 Ge^{4+} ,并且 $\text{M3}^{(z3)+}$ 是 Sb^{5+} ,X是I(碘)并且Y是S(硫)。

在此类优选的情况下,固体材料具有根据式(IIa'')的组成:



[0074] 其中x、n1、n2、n3和m是如以上针对式(IIa)所定义的。

[0075] 在以上所定义的第一组根据本发明的优选固体材料的更优选材料中,以相等的小数n存在三种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 、 $\text{M2}^{(z2)+}$ 、 $\text{M3}^{(z3)+}$,其取代了母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的磷含量的一部分。所述第一组的此类更优选固体材料具有根据式(IIc)的组成



[0077] 其中

[0078] X选自F、Cl、Br和I,优选I,

[0079] Y选自O、S、Se和Te,优选S,

[0080] $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 选自由 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} 组成的组,

[0081] n是在0.05至0.3、优选0.2至0.28范围内的数,前提是 $x=3n$,其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

[0082] 并且 $m=5-[5*(1-3n)+n*(z1+z2+z3)]$ 。

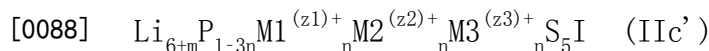
[0083] 在根据式(IIc)的固体材料中,三种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 、 $\text{M2}^{(z2)+}$ 、 $\text{M3}^{(z3)+}$ 取代了母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的磷含量的一部分。三种阳离子选自由 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} 组成的组。变量(z1)至(z3)指示相关的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的离子电荷数(化合价),即(z1)是阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 的离子电荷数,(z2)是 $\text{M2}^{(z2)+}$ 的离子电荷数,(z3)是 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的离子电荷数。

[0084] 阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 中的每种以相同的由变量n表示的小数存在,该小数是在0.05至0.3、优选0.2至0.28范围内的数,满足以下条件:作为三种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的小数之和的变量x(即 $x=3n$)落在0.1至0.9的范围内,这相当于母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的10至90原子%的磷被不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 取代。

[0085] 变量m指示与母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 相比,锂离子的含量如何变化,以便平衡阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的离子电荷数与磷的化合价(+5)的任何偏差。由于不存在具有高于5+的电荷数的阳离子,因此变量m为正。

[0086] 在根据式(IIc)的固体材料中,X是选自F、Cl、Br和I中的一种,并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种。优选地,X是I(碘)。优选地,Y是S(硫)。

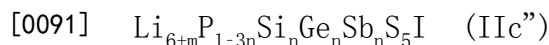
[0087] 最优选地,X是I(碘)并且Y是S(硫)。在此类优选的情况下,固体材料具有根据式(IIc')的组成:



[0089] 其中n、z1、z2、z3和m是如以上针对式(IIc)所定义的。

[0090] 最优选地, $\text{M1}^{(z1)+}$ 是 Si^{4+} , $\text{M2}^{(z2)+}$ 是 Ge^{4+} ,并且 $\text{M3}^{(z3)+}$ 是 Sb^{5+} ,X是I(碘)并且Y是S(硫)。

在此类优选的情况下,固体材料具有根据式(IIc'')的组成:

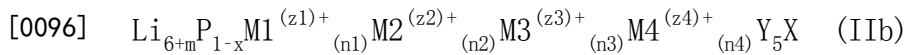


[0092] 其中n和m是如以上针对式(IIc)所定义的。

[0093] 以上所定义的第一组的优选固体材料是 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_{6.342}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.166}\text{Ge}_{0.166}\text{Sb}_{0.166}\text{S}_5\text{I}$ 和 $\text{Li}_{6.171}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.083}\text{Ge}_{0.083}\text{Sb}_{0.083}\text{S}_5\text{I}$ 。

[0094] 在第二组特别优选的根据本发明的固体材料中,存在四种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 、 $\text{M2}^{(z2)+}$ 、 $\text{M3}^{(z3)+}$ 和 $\text{M4}^{(z4)+}$,其取代了母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的磷含量的一部分。

[0095] 所述第二组的某些优选的固体材料具有根据式(IIb)的组成



[0097] 其中

[0098] X选自F、Cl、Br和I, 优选I,

[0099] Y选自O、S、Se和Te, 优选S,

[0100] $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 是 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} ,

[0101] (n1)至(n4)中的每个是在0.05至0.3范围内的数, 其中(n1)、(n2)、(n3)和(n4)彼此独立地选择, 前提是 $x = (n1) + (n2) + (n3) + (n4)$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

[0102] 并且 $m = 5 - [(5*(1-x) + (z1*n1) + (z2*n2) + (z3*n3) + (z4*n4))]$ 。

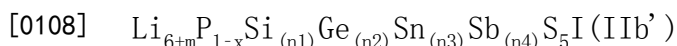
[0103] 在根据式(IIb)的固体材料中, 四种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 、 $\text{M2}^{(z2)+}$ 、 $\text{M3}^{(z3)+}$ 、 $\text{M4}^{(z4)+}$ 取代了母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的磷含量的一部分。四种阳离子是 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} 。变量(z1)至(z4)指示相关的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 的离子电荷数(化合价), 即(z1)是阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 的离子电荷数, (z2)是 $\text{M2}^{(z2)+}$ 的离子电荷数, (z3)是 $\text{M3}^{(z3)+}$ 的离子电荷数, (z4)是 $\text{M4}^{(z4)+}$ 的离子电荷数。

[0104] 变量(n1)至(n4)指示式(IIb)中存在的相关阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 的小数。(n1)至(n4)中的每个是独立地选择的在0.05至0.3范围内的数, 满足以下条件: 作为(n1)至(n4)之和的变量x落在0.1至0.9的范围内, 这相当于母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的10至90原子%的磷被不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 取代。

[0105] 变量m指示与母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 相比, 锂离子的含量如何变化, 以便平衡阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 的离子电荷数与磷的化合价(+5)的任何偏差。由于不存在具有高于5+的电荷数的阳离子, 因此变量m为正。

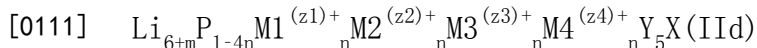
[0106] 在根据式(IIb)的固体材料中, X是选自F、Cl、Br和I中的一种, 并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种。优选地, X是I(碘)。优选地, Y是S(硫)。

[0107] 最优选地, X是I(碘)并且Y是S(硫)。在此类优选的情况下, 固体材料具有根据式(IIb')的组成:



[0109] 其中x、n1、n2、n3、n4和m是如以上针对式(IIb)所定义的。

[0110] 在以上所定义的第二组根据本发明的优选固体材料的更优选材料中, 以相等的小数n存在四种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 、 $\text{M2}^{(z2)+}$ 、 $\text{M3}^{(z3)+}$ 、 $\text{M4}^{(z4)+}$, 其取代了母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的磷含量的一部分。所述第一组的此类更优选固体材料具有根据式(IId)的组成:



[0112] 其中

[0113] X选自F、Cl、Br和I, 优选I,

[0114] Y选自O、S、Se和Te, 优选S,

[0115] $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 是 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} ,

[0116] n是在0.05至0.22、优选0.15至0.21范围内的数, 前提是 $x = 4n$, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$,

[0117] 并且 $m = 5 - [(5*(1-4n) + n*(z1+z2+z3+z4))]$ 。

[0118] 在根据式(IId)的固体材料中, 四种不同的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 、 $\text{M2}^{(z2)+}$ 、 $\text{M3}^{(z3)+}$ 、 $\text{M4}^{(z4)+}$ 取代了母体组成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ 的磷含量的一部分。四种阳离子是 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Sb^{5+} 。变量(z1)至(z4)指示相关的阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 至 $\text{M4}^{(z4)+}$ 的离子电荷数(化合价), 即(z1)是阳离子 $\text{M1}^{(z1)+}$ 的离

子电荷数, (z2) 是 $M2^{(z2)+}$ 的离子电荷数, (z3) 是 $M3^{(z3)+}$ 的离子电荷数, 并且 (z4) 是 $M4^{(z4)+}$ 的离子电荷数。

[0119] 阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M4^{(z4)+}$ 中的每种以相同的由变量 n 表示的小数存在, 该小数是在 0.05 至 0.22、优选 0.15 至 0.21 范围内的数, 满足以下条件: 作为四种不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M4^{(z4)+}$ 的小数之和的变量 x (即 $x=4n$) 落在 0.1 至 0.9 的范围内, 这相当于母体组成 Li_6PY_5X 的 10 至 90 原子% 的磷被不同的阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M4^{(z4)+}$ 取代。

[0120] 变量 m 指示与母体组成 Li_6PY_5X 相比, 锂离子的含量如何变化, 以便平衡阳离子 $M1^{(z1)+}$ 至 $M4^{(z4)+}$ 的离子电荷数与磷的化合价 (+5) 的任何偏差。由于不存在具有高于 5+ 的电荷数的阳离子, 因此变量 m 为正。

[0121] 在根据式 (IIId) 的固体材料中, X 是选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种, 并且 Y 是选自 O、S、Se 和 Te 中的一种。优选地, X 是 I (碘)。优选地, Y 是 S (硫)。

[0122] 最优选地, X 是 I (碘) 并且 Y 是 S (硫)。在此类优选的情况下, 固体材料具有根据式 (IIId') 的组成:

[0123] $Li_{6+m}P_{1-4n}Si_nGe_nSn_nSb_nY_5X$ (IIId')

[0124] 其中 n 和 m 是如以上针对式 (IIId) 所定义的。

[0125] 根据以上所定义的第一方面的固体材料可以是结晶的, 如可通过 X 射线衍射 (XRD) 技术所检测的。当固体材料展现出长程有序性 (即晶体的特征) 时, 它被称为结晶的, 如通过在其 XRD 图案中存在明确定义的反射所指示的。在此上下文中, 如果反射的强度高于背景超出 10%, 则该反射被认为是明确定义的。

[0126] 根据以上所定义的第一方面的固体材料可以由以下项组成: 单相或者多于一个相, 例如主相 (主要相) 和少量杂质以及次相。应理解式 (I) 是如可借助于元素分析测定的经验式 (毛式 (gross formula))。相应地, 式 (I) 定义了所有相中取平均的组成。然而, 根据以上所定义的第一方面的固体材料包含至少一个相, 其本身具有根据式 (I) 的组成。在根据以上所定义的第一方面的结晶固体材料含有多于一个相的情况下, 此时本身不具有根据式 (I) 的组成的相 (例如杂质相、次相) 的重量分数如此小以致于在所有相中取平均的组成是根据式 (I)。次相和杂质相的总重量分数可以是基于固体材料的总重量 20% 或更少、优选 10% 或更少、进一步优选 5% 或更少、最优选 3% 或更少。如果存在的话, 次相和杂质相主要由以下项组成: 用于制备固体材料的前体, 例如 LiX (其中 X 是如上所定义的) 和 Li_2Y (其中 Y 是如上所定义的), 以及有时杂质相, 这些杂质相来源于前体的杂质或通过前体的副反应所形成的产物 (例如 Li_3PS_4)。对于制备根据以上所定义的第一方面的固体材料的细节, 参见以下在本披露的第二方面的上下文所提供的信息。

[0127] 在某些情况下, 根据以上所定义的第一方面的固体材料呈多晶粉末的形式, 或者呈单晶体的形式。

[0128] 根据以上所定义的第一方面的结晶固体材料可以具有由立方空间群 F-43m 表征的硫银锗矿结构。硫银锗矿结构通过如本领域通常已知的粉末 XRD 测量来确定。细节描述于实施例部分。

[0129] 根据以上所定义的第一方面的固体材料可以具有在每种情况下在 25°C 的温度下 0.1 mS/cm 或更大、优选 1 mS/cm 或更大、进一步优选 10 mS/cm 或更大的离子电导率。离子电导率以电池材料发展领域中已知的通常方式借助于电化学阻抗谱法来测定 (关于细节, 参见

下文中的实例部分)。

[0130] 根据如以上所定义的第一方面的优选固体材料是具有以上所披露的具体优选特征中的一项或多项的那些。

[0131] 根据第二方面,提供了一种用于获得根据以上所定义的第一方面的固体材料的方法。所述方法包括以下步骤:

[0132] (a) 提供反应混合物,该反应混合物包含以下前体:

[0133] (1) 锂的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物中的一种或多种,

[0134] (2) 磷的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物中的一种或多种,

[0135] (3) 一种或多种化合物LiX,其中X选自F、Cl、Br和I,

[0136] (4) 选自由以下组成的组的化合物:选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的至少三种并且最高达六种阳离子的金属氧化物、硫化物、硒化物和碲化物,

[0137] (5) 可选地呈单质形式的S、Se和Te中的一种或多种,

[0138] 其中在所述反应混合物中,选择所有元素的摩尔比使得其与源自以下母体组成的组成相匹配

[0139] Li_6PY_5X

[0140] 其中X是选自Cl、Br和I中的一种或多种,并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种,

[0141] 其中10至90原子%的P被来自自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的阳离子取代,

[0142] (b) 使这些前体反应以获得具有源自以下母体组成的组成的固体材料

[0143] Li_6PY_5X

[0144] 其中X是选自F、Cl、Br和I中的一种或多种,并且Y是选自O、S、Se和Te中的一种或多种,

[0145] 其中10至90原子%的P被来自自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的阳离子取代,

[0146] 其中存在所述组中的至少三种、并且最高达六种不同的阳离子。

[0147] 在根据以上所定义的第二方面的方法的步骤a)中,提供了包含有待在步骤b)中形成的反应产物的前体的反应混合物。所述前体是:

[0148] (1) 锂的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物中的一种或多种

[0149] (2) 磷的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物中的一种或多种

[0150] (3) 一种或多种化合物LiX,其中X选自F、Cl、Br和I

[0151] (4) 选自由以下组成的组的化合物:选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的至少三种并且最高达六种阳离子的金属氧化物、硫化物、硒化物和碲化物

[0152] (5) 可选地呈单质形式的S、Se和Te中的一种或多种。

[0153] 优选地,步骤(a)中提供的所述反应混合物由如上所定义的前体(1)至(4)、或前体(1)至(5)组成。

[0154] 优选地,在步骤(a)中提供的所述反应混合物中,元素的该摩尔比与如上所定义的通式(I),优选如上所定义通式(II),最优选如上所定义通式(IIa)、(IIa')、(IIa'')、(IIb)、(IIb')、(IIc)、(IIc')、(IIc'')、(IId)和(IId')中的一种相匹配。

[0155] 为了制备具有根据式 (I) 的组成的固体材料,前体 (4) 包含选自由以下组成的组的化合物或由其组成:选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的至少三种并且最高达六种金属阳离子的金属氧化物、硫化物、硒化物或碲化物。

[0156] 为了制备具有根据式 (II) 的组成的固体材料,前体 (4) 包含选自由以下组成的组的化合物或由其组成:选自由 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 和 W^{6+} 组成的组的三种或四种金属阳离子的金属氧化物、硫化物、硒化物或碲化物。

[0157] 在某些优选方法中,

[0158] 所述前体 (1) 是 Li_2S ,和/或

[0159] 所述前体 (2) 是 P_2S_5 ,和/或

[0160] 所述前体 (3) 是 LiI ,和/或

[0161] 所述前体 (4) 选自由 SiS_2 、 GeS_2 、 SnS_2 和 Sb_2S_3 组成的组,

[0162] 和/或所述前体 (5) 是单质硫或者不存在。

[0163] 为了制备具有根据式 (IIa) 或 (IIc) 的组成的固体材料,前体 (4) 包含选自由以下组成的组的化合物或由其组成:选自由 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、和 Sb^{5+} 组成的组的三种阳离子的金属氧化物、硫化物、硒化物或碲化物。

[0164] 为了制备具有根据式 (IIa') 或 (IIc') 的组成的固体材料,

[0165] 前体 (1) 包含 Li_2S 或由其组成,

[0166] 前体 (2) 包含 P_2S_5 或由其组成,

[0167] 前体 (3) 包含 LiI 或由其组成,

[0168] 前体 (4) 包含选自由 SiS_2 、 GeS_2 、 SnS_2 和 Sb_2S_3 组成的组的三种化合物或由其组成,

[0169] 前体 (5) 包含单质硫或由其组成或者不存在。

[0170] 为了制备具有根据式 (IIa'') 或 (IIc'') 的组成的固体材料,

[0171] 前体 (1) 包含 Li_2S 或由其组成,

[0172] 前体 (2) 包含 P_2S_5 或由其组成,

[0173] 前体 (3) 包含 LiI 或由其组成,

[0174] 前体 (4) 包含 SiS_2 、 GeS_2 和 Sb_2S_3 或由其组成,

[0175] 前体 (5) 包含单质硫或由其组成或者不存在。

[0176] 为了制备具有根据式 (IIb) 或 (IId) 的组成的固体材料,前体 (4) 包含选自由以下组成的组的化合物或由其组成:所有 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、和 Sb^{5+} 的氧化物、硫化物、硒化物或碲化物。

[0177] 为了制备具有根据式 (IIb') 或 (IId') 的组成的固体材料,

[0178] 前体 (1) 包含 Li_2S 或由其组成

[0179] 前体 (2) 包含 P_2S_5 或由其组成

[0180] 前体 (3) 包含 LiI 或由其组成

[0181] 前体 (4) 包含 SiS_2 、 GeS_2 、 SnS_2 和 Sb_2S_3 或由其组成,并且

[0182] 前体 (5) 包含单质硫或由其组成或者不存在。

[0183] 在以上所定义的方法的步骤 (a) 中,反应混合物可以通过混合前体来获得。混合前体可以通过将这些前体研磨在一起来进行。研磨可以使用任何合适的手段来进行。

[0184] 有用的是,在步骤 (a) 中,任何处理都在保护性气体气氛下进行。

[0185] 在以上所定义的方法的步骤 (b) 中,使前体反应以获得如上所定义的固体材料。换言之,在步骤 (b) 中,反应混合物中的前体彼此反应获得具有根据通式 (I) 的组成的固体材料。使前体反应可以例如通过热化学处理或通过机械化学处理来实现。

[0186] 在根据本发明的方法的第一优选替代方案中,在步骤 (b) 中使前体反应是通过热化学处理来实现的。此种方法包括以下步骤:

[0187] (a) 制备或提供如上所定义的包含前体的固体反应混合物

[0188] (b1) 将该反应混合物在 200°C 至 600°C 的温度范围内热处理 1 至 48 小时或更长的总持续时间,使得形成反应产物,并冷却该反应产物,使得获得具有根据通式 (I) 的组成的固体材料。

[0189] 可以使步骤 (a) 中提供的反应混合物成形为粒料,将这些粒料在步骤 (b1) 中热处理。然后,获得呈粒料或大块形式的固体材料,可以将该固体材料研磨成粉末以进行进一步处理。

[0190] 将方法步骤 (a) 中制备的反应混合物在步骤 (b1) 中热处理以使前体能够反应。所述反应被认为基本上是固态反应,即它在反应混合物处于固态的情况下发生。

[0191] 热处理可以在封闭容器中进行。封闭容器可以是密封石英管或能够经受住热处理温度且不与任何前体发生反应的任何其他类型的容器,如玻璃状碳坩埚或钼坩埚。

[0192] 在步骤 (b1) 中,可以将反应混合物在 200°C 至 600°C 的温度范围内热处理 1 小时至 48 小时的总持续时间,使得形成反应产物。更具体地,在步骤 (b1) 中,可以将反应混合物在 350°C 至 550°C 的温度范围内热处理 5 小时至 30 小时的总持续时间。步骤 (b1) 中的热处理可以在真空下或在保护性气体气氛下进行。

[0193] 当完成步骤 (b1) 的热处理的持续时间时,使所形成的反应产物冷却。因此,获得具有根据通式 (I) 的组成的固体材料。反应产物的冷却可以使用 1 至 10°C/分钟的冷却速率进行。替代性地,冷却是通过在完成热处理的持续时间后关闭加热来实现的(所谓的自然冷却)。

[0194] 在根据本发明的方法的第二优选替代方案中,在步骤 (b) 中使前体反应是通过机械化学处理来实现的。此种方法包括以下步骤:

[0195] (a) 制备或提供如上所定义的包含前体的固体反应混合物

[0196] (b2) 机械化学地处理该固体反应混合物,使得获得具有根据通式 (I) 的组成的固体材料。

[0197] 在步骤 (b2) 中,机械化学处理可以借助于机械化学碾磨,例如球磨来实现。装置,例如球磨机,及其用于机械化学处理的用途在本领域中通常是已知的。机械化学处理优选地在 100rpm 至 500rpm 的转速下在 15 至 30 小时的持续时间内进行。在某些情况下,机械化学处理在 100rpm 至 300rpm 范围内的速率下进行 0.5 至 3 小时,然后在 400rpm 至 500rpm 的速率下再进行 12 至 29 小时。

[0198] 通过球磨获得的反应产物典型地呈粉末形式。

[0199] 根据以上所定义的第二优选替代方案的方法可以进一步包括以下步骤:

[0200] (c) 将通过机械化学处理获得的固体材料在 200°C 至 600°C 的温度范围内退火 1 至 48 小时的总持续时间,并冷却经退火的固体材料。

[0201] 与具有相同组成并且以相同的方式(即相同的步骤 (a) 和 (b2))但在没有步骤 (c)

的情况下制备的固体材料相比,将通过步骤(b1)中的机械化学处理获得的反应产物退火使得结晶度增加,这是通过在X射线衍射图案中存在更明确定义的反射所指示的。

[0202] 优选地,将通过步骤(b2)获得的粉末压制成粒料,将这些粒料在步骤(c2)中退火。

[0203] 退火可以在封闭容器中进行。封闭容器可以是密封石英管或能够经受住退火温度且不与任何前体发生反应的任何其他类型的容器,如玻璃状碳坩埚或钽坩埚。

[0204] 在步骤(c)中,可以将反应混合物在200°C至600°C的温度范围内退火1小时至48小时的总持续时间。更具体地,在步骤(c)中,可以将反应混合物在350°C至550°C的温度范围内退火5小时至30小时的总持续时间。步骤(c)中的热处理可以在真空下或在保护性气体气氛下进行。

[0205] 当完成步骤(c)的热处理的持续时间时,使所形成的反应产物冷却。因此,获得具有根据通式(I)的组成的固体材料。反应产物的冷却可以使用1至10°C/分钟的冷却速率,或者通过淬灭,例如在液氮中淬灭来进行。替代性地,冷却是通过在完成热处理的持续时间后关闭加热来实现的(所谓的自然冷却)。

[0206] 根据如以上所定义的第二方面的优选方法是具有以上所披露的具体特征中一项或多项的那些。

[0207] 根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料可以用作电化学电池的固体电解质。在本文中,固体电解质可以构成电化学电池的固体结构的组成部分,其中所述固体结构选自以下组成的组:阴极、阳极和隔膜。相应地,根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料可以用于(如果必要的话,与另外的组分组合)生产电化学电池的固体结构,如阴极、阳极或隔膜。

[0208] 因此,本披露进一步提供了根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料作为电化学电池的固体电解质的用途。在本文中,根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料可以具有根据如上所定义通式(I),优选根据如上所定义通式(II),最优选根据如上所定义通式(IIa)、(IIa')、(IIa'')、(IIb)、(IIb')、(IIc)、(IIc')、(IIc'')、(IIId)和(IIId')中的一种的组成。关于根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的具体且优选的固体材料,这同样适用于如以上在第一方面的上下文中所披露的。

[0209] 更具体地,本披露进一步提供了根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料作为电化学电池的固体结构的组成部分的用途,其中所述固体结构选自以下组成的组:阴极、阳极和隔膜。

[0210] 在本披露的上下文中,在放电期间出现净负电荷的电极被称为阳极,并且在放电期间出现净正电荷的电极被称为阴极。合适的电化学活性阴极材料和合适的电化学活性阳极材料在本领域中是已知的。固态电化学电池的阴极除活性阴极材料之外通常还包含固体电解质作为另外的组分。另外,固态电化学电池的阳极除活性阳极材料之外通常还包含固体电解质作为另外的组分。所述固体电解质可以是根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料。

[0211] 在电化学电池中,隔膜将阴极和阳极彼此电隔离。在固态电化学电池中,隔膜包含

固体电解质。所述固体电解质可以是根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料。

[0212] 本披露进一步提供了一种用于电化学电池的固体结构,其中该固体结构选自由阴极、阳极和隔膜组成的组,其中电化学电池的固体结构包含根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料。在本文中,根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料可以具有根据如上所定义的通式(I),优选根据如上所定义的通式(II),最优选根据如上所定义的通式(IIa)、(IIa')、(IIa'')、(IIb)、(IIb')、(IIc)、(IIc')、(IIc'')、(IId)和(IId')中的一种的组成。

[0213] 用于电化学电池、特别是用于固态锂电池的固体结构的形式特别地取决于电化学电池本身的形式。

[0214] 本披露进一步提供了一种用于电化学电池的固体结构,其中该固体结构选自由阴极、阳极和隔膜组成的组,其中电化学电池的固体结构包含根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料。

[0215] 本披露进一步提供了一种电化学电池,其包含根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料。在所述电化学电池中,根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料可以构成选自由阴极、阳极和隔膜组成的组的一种或多种固体结构的组成部分。

[0216] 以上所定义的电化学电池可以是可再充电的电化学电池,其包括以下构成要件:

[0217] α) 至少一个阳极,

[0218] β) 至少一个阴极,

[0219] γ) 至少一个隔膜,

[0220] 其中三种构成要件中的至少一种是选自由阴极、阳极和隔膜组成的组的固体结构,其包含根据以上所定义的第一方面的或者通过根据以上所定义的第二方面的方法获得的固体材料。

[0221] 合适的电化学活性阴极材料和合适的电化学活性阳极材料在本领域中是已知的。在如上所述的电化学电池中,阳极 α)可以包含石墨碳、金属锂或包含锂的金属合金作为阳极活性材料。

[0222] 如上所述的电化学电池可以是含有碱金属的电池,尤其是含有锂离子的电池。在含有锂离子的电池中,电荷传输通过 Li^+ 离子进行。

[0223] 电化学电池可以具有盘状或棱柱形形状。电化学电池可以包括可以来自钢或铝的外壳。

[0224] 多个如上所述的电化学电池可以组合成固态电池,该固态电池具有固体电极和固体电解质二者。本披露的另一个方面涉及电池,更具体地涉及一种碱金属离子电池,特别是涉及一种锂离子电池,其包含至少一个如上所述的电化学电池,例如两个或更多个如上所述的电化学电池。如上所述的电化学电池可以在碱金属离子电池中彼此组合,例如串联连接或并联连接。串联连接是优选的。

[0225] 本文所述的电化学电池或电池可用于制造或操作汽车、计算机、个人数字助理、移动电话、手表、摄像机、数码相机、温度计、计算器、笔记本电脑BIOS、通信设备或遥控车锁,

以及固定应用,如用于发电厂的能量储存设备。本披露的另一面是一种通过采用至少一个本发明的电池或至少一个本发明的电化学电池来制造或操作以下项的方法:汽车、计算机、个人数字助理、移动电话、手表、摄像机、数码相机、温度计、计算器、笔记本电脑BIOS、通信设备、遥控车锁以及固定应用(如用于发电厂的能量储存设备)。

[0226] 本披露的另一面是如上所述的电化学电池在机动车辆、由电动机操作的自行车、机器人、飞行器(例如无人驾驶飞行器,包括无人机)、船舶或固定能量储存器中的用途。

[0227] 本披露进一步提供了一种装置,其包括至少一个如上所述的本发明的电化学电池。优选的是移动装置,如车辆,例如汽车、自行车、飞行器或水上交通工具如船只或船舶。移动装置的其他实例是便携式移动装置,例如计算机、尤其是笔记本电脑,电话或电动工具,例如来自建筑行业,尤其是钻机、电池驱动的螺丝刀或电池驱动的钉机。

[0228] 通过以下并非限制性的实例进一步说明本发明。

[0229] 实例

[0230] 1. 材料制备

[0231] 所有步骤在氩气气氛下进行。

[0232] 在步骤(a)中,将四种不同的由前体 Li_2S (99.99%,西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich))、 P_2S_5 (99%,西格玛奥德里奇公司)、 GeS_2 (99.9%,顾特服公司(GoodFellow))、 SiS_2 (99.99%,顾特服公司)、 Sb_2S_3 (99.99%,阿尔法埃莎公司(Alfa Aesar))、 S_8 (99.99%,西格玛奥德里奇公司)和 LiI (99.999%,西格玛奥德里奇公司)组成的反应混合物(总量约1.5g)装载到带有10个氧化锆研磨球(10mm直径)的70mL氧化锆研磨罐中。选择这些前体的化学计量比使得其与选自 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_{6.342}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.166}\text{Ge}_{0.166}\text{Sb}_{0.166}\text{S}_5\text{I}$ 和 $\text{Li}_{6.171}\text{P}_{0.75}\text{Si}_{0.083}\text{Ge}_{0.083}\text{Sb}_{0.083}\text{S}_5\text{I}$ 的组成相匹配。

[0233] 出于比较,提供了由除 P_2S_5 之外的上述前体组成的反应混合物。在此,选择这些前体的化学计量比使得其与组成 $\text{Li}_{6.7}\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_5\text{I}$ 相匹配。

[0234] 使前体反应是通过机械化学处理来实现的。因此,在步骤(b)中,将反应混合物在250rpm下研磨1h,并且然后将速度提高至450rpm并继续再研磨20h。

[0235] 将回收的粉末在3t下压制成粒料(大约300mg,10mm直径)并真空密封(10^{-3} 巴)在石英安瓿中。使用热风枪在动态真空(10^{-3} 毫巴)下将安瓿在500°C下预干燥10min以避免痕量水。

[0236] 将样品随后在400°C下以5°C/min的加热和冷却速率退火24h(步骤(c))。冷却速率相当于自然冷却。

[0237] 将具有组成 $\text{Li}_{6.7}\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_5\text{I}$ 的样品(不是根据本发明)和另外的具有组成 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 的样品以5°C/min的加热和冷却速率在500°C下退火24h(步骤(c))。

[0238] 对于组成 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$,在没有退火(步骤(c))的情况下制备另外的样品。

[0239] 对于组成 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$,制备另外的样品以研究步骤(c)中的以下替代性冷却条件的影响:在48小时内缓慢冷却,或在液氮中淬灭。

[0240] 2. 结构分析

[0241] 在室温下在具有 $\text{Mo-K}\alpha 1$ 辐射($\lambda = 0.70931715 \text{ \AA}$)和配备环形准直器的Mythen

1k探测器(德科特思公司(Dectris))的STADIP衍射仪(STOE公司)上进行X射线粉末衍射(XRD)测量。在氩气气氛下将样品密封在硼硅酸盐毛细管(0.48mm内径和0.01mm壁厚; Hilgenberg公司)中。

[0242] 具有根据通式 $\text{Li}_{(6+m)}\text{P}_{(1-3n)}\text{Si}_n\text{Ge}_n\text{Sb}_n\text{S}_5\text{I}$ 的组成的三种不同的材料示出典型的单相XRD图案,其是指所谓的立方硫银锗矿结构(图1a)。另外,随着磷含量的降低,观察到反射逐渐向较低的 2θ 角度偏移(图1b),这表明在不同阳离子取代基(P、Si、Ge和Sb)之间存在固溶体。

[0243] 对于具有组成 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 的材料,在自然冷却后,对在没有退火(没有步骤(c))的情况下获得的样品和在退火(步骤(c))的情况下获得的另一种样品的XRD图案进行比较。退火后,XRD图案中的反射是更明确定义的,这表明与在没有退火的情况下球磨后相比,结晶度增加(图2)。

[0244] 冷却条件(自然冷却,或通过淬灭快速冷却,或在48小时内缓慢冷却)没有示出对 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 的XRD图案的显著影响。

[0245] 图3示出了 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 和 $\text{Li}_{6.7}\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_5\text{I}$ (均在 500°C 下退火)的XRD图案(参考图3)。在晶格格位(其在母体材料 $\text{L}_6\text{PS}_5\text{I}$ 中被磷占据)上具有四种不同的元素(P、Si、Ge、Sb)的 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 的XRD图案示出仅具有痕量的析物 LiI 和 Li_2S 的单相。在晶格格位(其在母体材料 $\text{L}_6\text{PS}_5\text{I}$ 中被磷占据)上具有三种不同的元素(Si、Ge、Sb)的 $\text{Li}_{6.7}\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.33}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_5\text{I}$ 的XRD图案示出包括 LiSbS_2 相和若干未知相的多相。因此,可以假定在晶格格位(其在母体材料 $\text{L}_6\text{PS}_5\text{I}$ 中被磷占据)上存在四种不同的元素(P、Si、Ge、Sb)导致熵稳定化,从而获得单相。

[0246] 3. 离子电导率

[0247] 使用包括两个不锈钢插棒式铁芯(plunger)和内径为10mm的PEEK套筒的定制双电极电池测量电化学阻抗谱(EIS)。将约150mg粉末引入到电池中并在3t下压制3min(即冷压)。在室温下使用SP-200恒电位仪(伯乐公司(BioLogic))以20mV电压振幅从0.1Hz至7MHz测量EIS。在测量期间施加了2t的外部压力。

[0248] 结果在下表1中给出。

[0249] 表1

材料组成	制备 (对于细节, 参见上文第 1 部分)	在 25°C/ mS/cm ⁻¹ 下的离子电导率
Li_{6.171}P_{0.75}Si_{0.083}Ge_{0.083}Sb_{0.083}S₅I	机械化学处理, 随后退火并自然冷却	0.063
Li_{6.345}P_{0.5}Si_{0.166}Ge_{0.166}Sb_{0.083}S₅I		1.89
Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S₅I		10.7
Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S₅I	机械化学处理, 随后退火并淬灭	7.0
Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S₅I	机械化学处理, 随后退火并缓慢冷却	5.2

[0251] 可以从表1中给出的数据确认以下趋势:

[0252] 对于具有根据通式 $\text{Li}_{(6+m)}\text{P}_{(1-3n)}\text{Si}_n\text{Ge}_n\text{Sb}_n\text{S}_5\text{I}$ 的组成的三种不同的材料, 离子电导率随着磷含量的降低而增加。

[0253] 出人意料地, 冷却条件 (自然冷却, 或通过淬灭快速冷却, 或在 48 小时内缓慢冷却) 似乎对 $\text{Li}_{6.5}\text{P}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{S}_5\text{I}$ 的离子电导率有显著影响。相应地, 与淬灭和缓慢冷却二者相比, 自然冷却 (冷却速率为大约 5°C/分钟) 似乎是有利的。

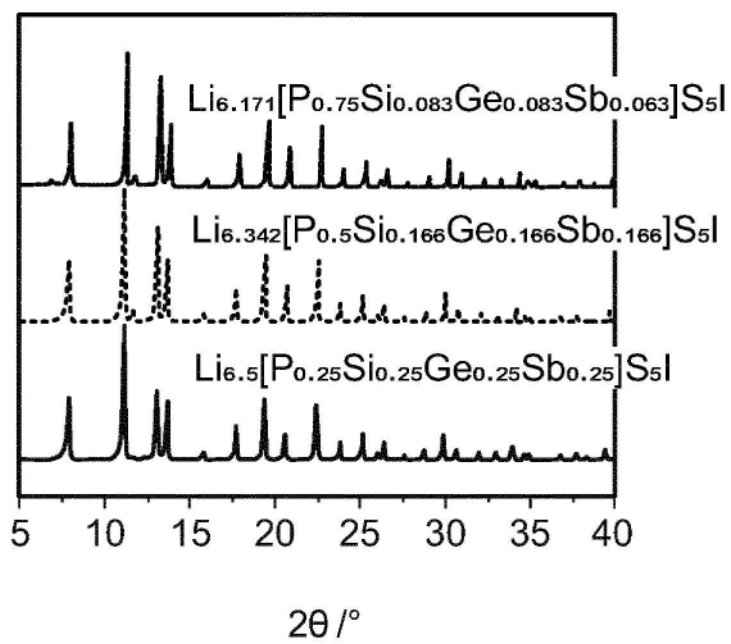


图1a

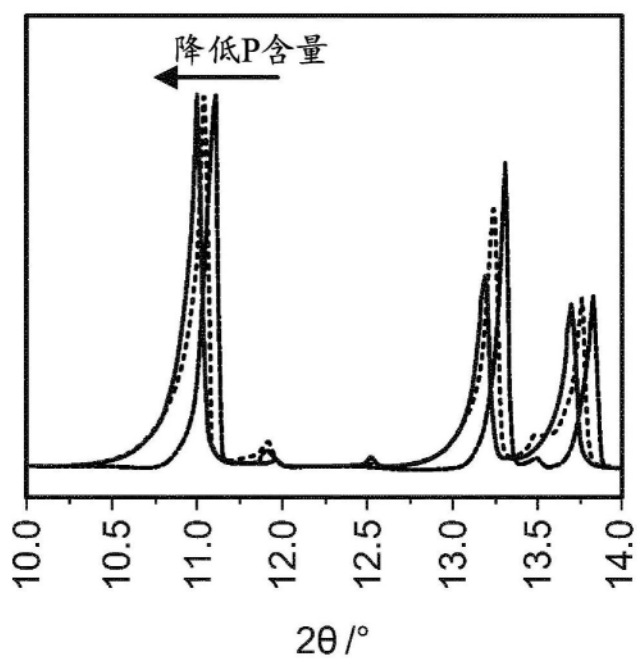


图1b

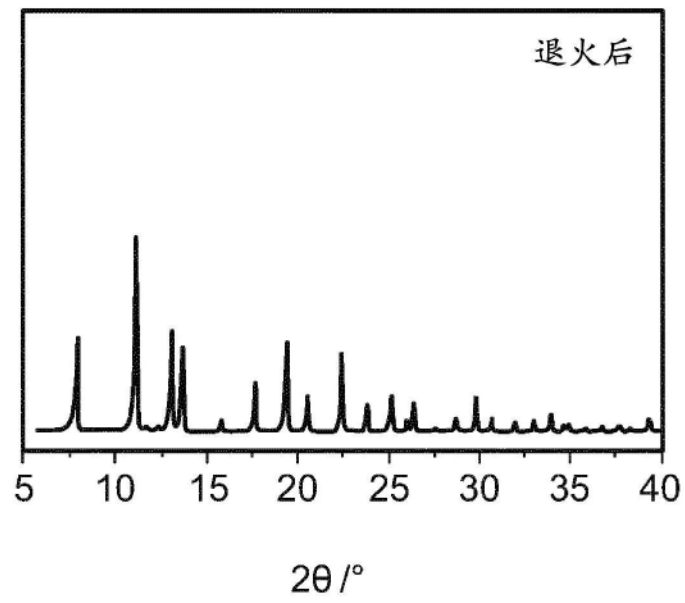
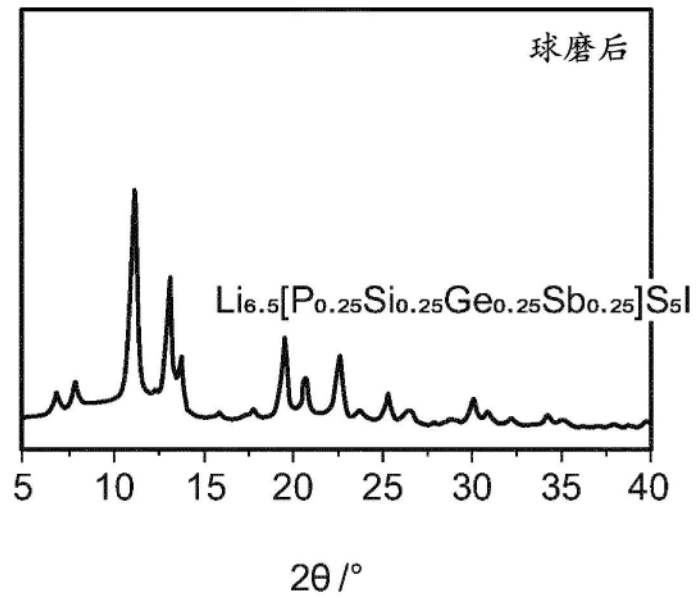


图2

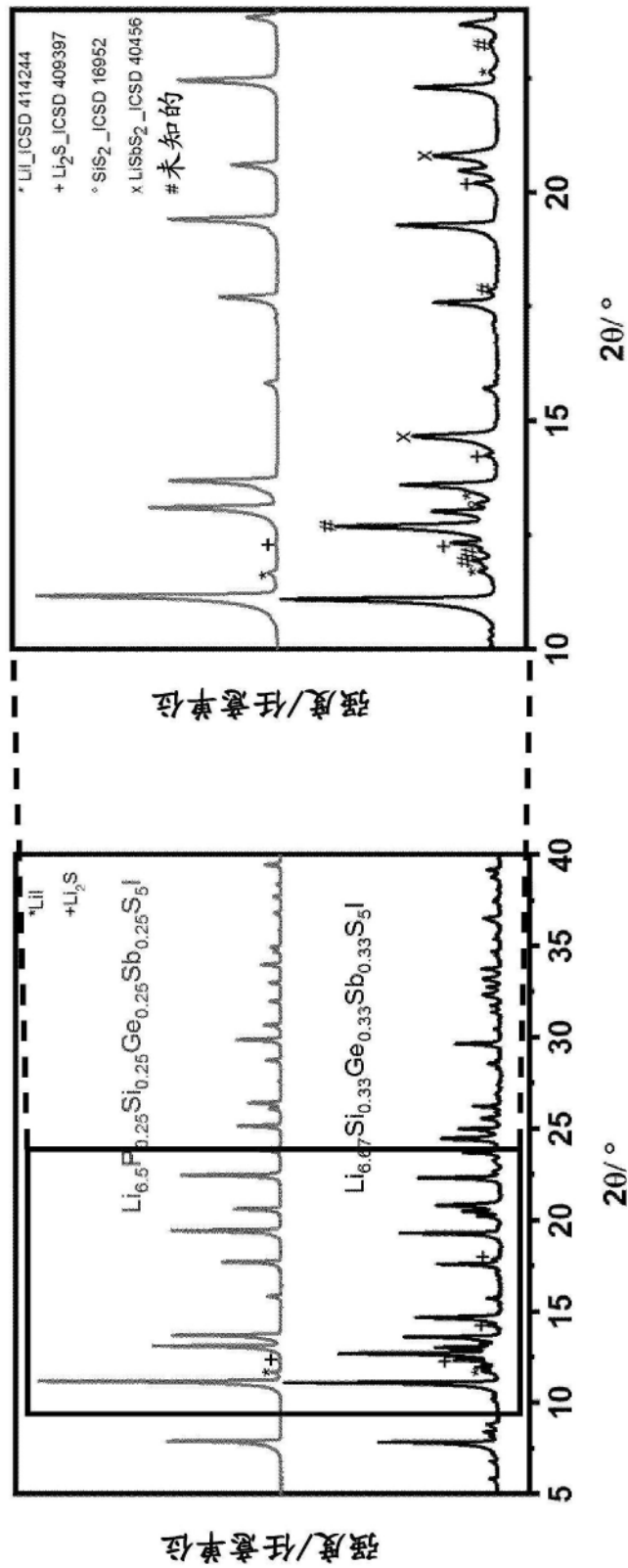


图3