(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111886090 B
(45)授权公告日 2023.07.04

(21)申请号 201980021266.5

(22)申请日 2019.02.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111886090 A

(43)申请公布日 2020.11.03

(30)优先权数据
62/631,324 2018.02.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.09.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/018349 2019.02.15

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/161301 EN 2019.08.22

(73)专利权人 马里兰大学派克分院
地址 美国马里兰州

(72)发明人 埃里克·D·瓦克斯曼
丹尼斯·麦克欧文 宫云辉 文扬

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 金鲜英 钟海胜

(51)Int.Cl.
B22F 3/10(2006.01)
B33Y 10/00(2015.01)
H01M 8/10(2016.01)
H01M 10/0562(2010.01)

(56)对比文件
CN 105636921 A,2016.06.01
CN 106159318 A,2016.11.23
CN 106537676 A,2017.03.22
CN 107960137 A,2018.04.24
CN 1331848 A,2002.01.16
CN 1452794 A,2003.10.29
CN 1864298 A,2006.11.15
TW 521450 B,2003.02.21
US 2016149267 A1,2016.05.26
US 2017179472 A1,2017.06.22
梁亮.聚合物电解质的研究与进展.《功能材料》.2007,1445-1448.
徐强.全固态锂离子电池硫化物电解质的研究进展.《化学工业与工程》.2017,50-57.

审查员 杨红泽

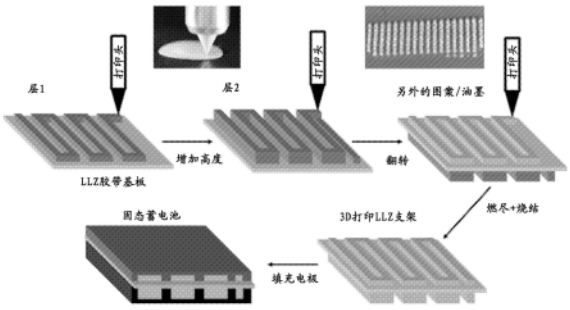
权利要求书7页 说明书22页 附图19页

(54)发明名称

有序多孔固态电解质结构、具有该结构的电化学装置、制造该结构的方法

(57)摘要

提供了固态电解质结构。所述固态电解质结构是离子导电材料。可以使用可3D打印的组合物通过3D打印来形成固态电解质结构。所述可3D打印的组合物可以包括:离子导电材料和至少一种分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂,或一种或多种分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂的任意组合。所述固态电解质结构可用于电化学装置。



CN 111886090 B

1.一种固态电解质结构,包括:

由第一离子导电材料制成并具有第一表面的基板;和

设置在所述基板的第一表面上的第一有序多孔微结构,所述第一有序多孔微结构具有由至少一个要素限定的孔,所述至少一个要素具有小于或等于300μm的至少一个维度,并且所述至少一个要素由第二离子导电材料制成,

其中,所述至少一个要素是线,并且所述第一有序多孔微结构是布置在所述基板的第一表面上的平行线的层。

2.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述第一有序多孔微结构具有1～1000μm的高度。

3.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述孔均具有1～1000μm在平行于所述基板的平面中的至少一个维度和/或独立地具有1～1000μm的高度。

4.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述至少一个要素的至少一个维度为1～200μm。

5.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述基板具有小于或等于100μm的厚度。

6.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述第二离子导电材料与所述第一离子导电材料相同或不同。

7.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述平行线的层是由连续线形成的光栅图案。

8.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述第一有序多孔微结构包括设置在第一层平行线上的第二层平行线。

9.根据权利要求8所述的固态电解质结构,其中,所述第二层平行线相对于所述第一层的平行线成网格角。

10.根据权利要求9所述的固态电解质结构,其中,所述网格角为1～90,包括端值以及在它们之间的所有值,包括整数值。

11.根据权利要求1所述的固态电解质结构,所述第一有序多孔微结构包括多个层,每个层包括设置在平行线的相邻层上的第二离子导电材料的平行线。

12.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述基板具有与所述第一表面相对的第二表面,并且所述固态电解质结构还包括设置在所述基板的第二表面上的第二有序多孔微结构,所述第二有序多孔微结构具有由至少一个第二要素限定的孔,所述至少一个第二要素具有小于200μm的直径,并且所述至少一个第二要素包括第三离子导电材料。

13.根据权利要求12所述的固态电解质结构,其中,所述第三离子导电材料与所述第一离子导电材料和/或所述第二离子导电材料相同,或者与所述第一离子导电材料和/或所述第二离子导电材料不同。

14.根据权利要求12所述的固态电解质结构,其中,所述第二有序多孔微结构包括多个柱状结构、线状结构、网格结构或多层网格结构。

15.根据权利要求12所述的固态电解质结构,其中,所述固态电解质结构包括离子导电聚合物材料、离子导电无机材料或它们的组合。

16.根据权利要求1所述的固态电解质结构,其中,所述基板具有与所述第一表面相对

的第二表面，并且所述固态电解质结构还包括设置在所述基板的第二表面上的、包括离子导电材料的无规有序多孔微结构。

17.根据权利要求1所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电材料是离子导电聚合物材料。

18.根据权利要求17所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电聚合物材料包括选自聚乙烯(PE)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯(PP)、聚环氧丙烷、含PEO的共聚物、聚丙烯腈(PAN)、丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物、含PVdF的共聚物、PMMA共聚物以及它们的组合中的离子导电聚合物，以及任选地包括导电盐。

19.根据权利要求1所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电材料是锂离子导电材料、钠离子导电材料或镁离子导电材料。

20.根据权利要求19所述的固态电解质结构，其中，所述锂离子导电材料是锂石榴石材料。

21.根据权利要求20所述的固态电解质结构，其中，所述锂石榴石材料为$Li_{7-x}La_{3-y}M^1_yZr_{2-z}M^2_zO_{12}$，

其中，x大于0且小于2，

M^1选自Ba、Ca、Y以及它们的组合，并且

M^2选自Nb、Ta以及它们的组合。

22.根据权利要求20所述的固态电解质结构，其中，所述锂石榴石材料为阳离子掺杂的$Li_5La_3M^2_2O_{12}$，其中M^2为Nb、Zr、Ta或它们的组合；阳离子掺杂的$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$；阳离子掺杂的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$；或阳离子掺杂的$Li_6BaY_2M^2_2O_{12}$，其中M^2为Nb、Zr、Ta或它们的组合，其中，所述阳离子掺杂的$Li_5La_3M^2_2O_{12}$、阳离子掺杂的$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$、所述阳离子掺杂的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$和所述阳离子掺杂的$Li_6BaY_2M^2_2O_{12}$掺杂有钡、钇、锌或它们的组合。

23.根据权利要求20所述的固态电解质结构，其中，所述锂石榴石材料为$Li_5La_3Nb_2O_{12}$、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6La_2SrNb_2O_{12}$、$Li_6La_2BaNb_2O_{12}$、$Li_6La_2SrTa_2O_{12}$、$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$、$Li_{6.4}Y_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$、$Li_{6.5}La_{2.5}Ba_{0.5}TaZrO_{12}$、$Li_6BaY_2M^1_2O_{12}$、$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Nb_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Ta_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$或它们的组合。

24.根据权利要求19所述的固态电解质结构，其中，所述钠离子导电材料为$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$(NASICON)或β氧化铝。

25.根据权利要求19所述的固态电解质结构，其中，所述镁离子导电材料是$MgZr_4P_6O_{24}$。

26.根据权利要求19所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电材料包括晶畴、多晶畴、非晶畴或它们的组合。

27.根据权利要求1所述的固态电解质结构，还包括设置在所述第一有序多孔微结构的至少一部分上的正极材料。

28.根据权利要求27所述的固态电解质结构，其中，所述正极材料包括导电碳材料，并且所述导电碳材料可选地还包括有机的离子导电电解质或凝胶状离子导电电解质。

29.根据权利要求27所述的固态电解质结构，其中，所述正极材料是硫、空气或氧气。

30.根据权利要求27所述的固态电解质结构，其中，所述正极材料为含锂正极材料、含钠正极材料或含镁正极材料。

31.根据权利要求30所述的固态电解质结构，其中，所述含锂正极材料选自：$LiCoO_2$；

$LiFePO_4$;$Li_2MMn_3O_8$,其中M选自Fe、Co以及它们的组合;$LiMn_2O_4$;$LiNiCoAlO_2$;$LiNi_xMn_yCo_zO_2$,其中x+y+z＝1;以及它们的组合。

32.根据权利要求30所述的固态电解质结构,其中,所述含钠正极材料选自石墨烯复合材料上的$Na_2V_2O_5$、P2-$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$、$Na_3V_2(PO_4)_3$、$NaMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}PO_4$和$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$,以及它们的组合。

33.根据权利要求31所述的固态电解质结构,其中,所述含镁正极材料选自掺杂的锰氧化物以及它们的组合。

34.根据权利要求1所述的固态电解质结构,还包括设置在所述第一有序多孔微结构的至少一部分上的负极材料。

35.根据权利要求34所述的固态电解质结构,其中,所述负极材料是金属负极材料。

36.根据权利要求34所述的固态电解质结构,其中,所述负极材料是含锂负极材料、含钠负极材料或含镁负极材料。

37.根据权利要求36所述的固态电解质结构,其中,所述含锂负极材料是钛酸锂($Li_4Ti_5O_{12}$)。

38.根据权利要求36所述的固态电解质结构,其中,所述含钠负极材料选自$Na_2C_8H_4O_4$、$Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$以及它们的组合。

39.根据权利要求36所述的固态电解质结构,其中,所述含镁负极材料是Mg_2Si。

40.根据权利要求34所述的固态电解质结构,其中,所述负极材料包括碳、硅、锡或它们的组合。

41.一种电化学装置,包括一个或多个根据权利要求1～40中任一项所述的固态电解质结构。

42.根据权利要求41所述的电化学装置,其中,所述电化学装置是离子导电蓄电池、电解池、电容器、燃料电池或燃料电池/蓄电池。

43.根据权利要求41所述的电化学装置,其中,所述电化学装置是固态离子导电蓄电池,包括:

正极材料或负极材料;

一个或多个固态电解质结构,其中,所述正极材料或所述负极材料设置在所述固态电解质结构的有序多孔区域的至少一部分上,并且致密区域不包含所述正极材料和所述负极材料;以及

设置在所述正极材料或所述负极材料的至少一部分上的集流体。

44.根据权利要求43所述的电化学装置,其中,所述集流体为导电金属、导电金属合金,或者包括碳。

45.根据权利要求44所述的电化学装置,其中,所述正极材料、所述负极材料、所述一个或多个固态电解质结构和所述集流体形成电池,并且所述固态离子导电蓄电池包括多个所述电池,其中,所述电池的每个相邻对都由双极板隔开。

46.根据权利要求43所述的电化学装置,其中,所述固态离子导电蓄电池的所述一个或多个固态电解质结构被配置为使得在所述蓄电池的充电和/或放电期间离子扩散进入或扩散出所述固态电解质结构的有序多孔区域。

47.一种用于形成权利要求1-40中任一项所述的固态电解质结构的可3D打印的组合

物,包括:

离子导电材料,其中所述离子导电材料是聚合物材料;以及

分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂中的至少一种。

48.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,所述聚合物材料包括选自聚乙烯(PE)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯(PP)、聚环氧丙烷、含PEO的共聚物、聚丙烯腈(PAN)、丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物、含PVdF的共聚物、PMMA共聚物以及它们的组合中的离子导电聚合物。

49.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,所述聚合物材料包括导电盐。

50.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,基于所述组合物的总重量,所述离子导电材料的含量为10～90重量%。

51.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,基于所述组合物的总重量,所述分散剂的含量为0.01～10重量%。

52.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,所述分散剂选自吹制的鲱鱼鱼油、玉米油、红花油、亚麻籽油、甘油三油酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、脂肪酸酯以及它们的组合。

53.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,基于所述组合物的总重量,所述粘合剂的含量为20～50重量%。

54.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,所述粘合剂选自乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、纤维素、聚乙烯、聚碳酸亚丙酯和聚四氟乙烯以及它们的组合。

55.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,基于所述组合物的总重量,所述增塑剂的含量为0～20重量%。

56.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,所述增塑剂选自邻苯二甲酸酯、多元醇、磷酸三烷基酯以及它们的组合。

57.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,基于所述组合物的总重量,所述溶剂的含量为0～10重量%。

58.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,所述溶剂选自醇、甲苯、二甲苯、甲乙酮、α-松油醇、水以及它们的组合。

59.根据权利要求47所述的可3D打印的组合物,其中,所述组合物具有100～1000000cP的粘度,和/或屈服应力大于或等于0Pa。

60.一种制造有序多孔固态电解质的方法,包括:

a)沉积预选量的可3D打印的组合物以形成设置在致密层上的可3D打印的组合物的第一层,从而形成设置在所述致密层上的有序固态电解质前体材料的第一层,其中所述可3D打印的组合物包括:

i)离子导电材料,或者

ii)在加热时会形成离子导电无机材料的前体材料的组合;以及

iii)分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂中的至少一种;

b)可选地,沉积预选量的可3D打印的组合物以形成可3D打印的组合物的第二层,从而形成有序固态电解质前体材料的第二层,其中,所述有序固态电解质前体材料的第二层设置在所述有序固态电解质前体材料的第一层的至少一部分上;

c)可选地,等待预定时间和/或加热所述层;

d)可选地,重复步骤b)的沉积和可选的步骤c)所需要的次数;以及

e)干燥所述有序固态电解质前体材料的层;以及

f)加热有序固态电解质前体材料结构的层以形成所述有序多孔固态电解质。

61.根据权利要求60所述的方法,其中,所述沉积是使用3D打印机进行的。

62.根据权利要求60所述的方法,其中,所有所述有序固态电解质前体材料的层均具有相同的名义组成。

63.根据权利要求60所述的方法,其中,两个或更多个所述有序固态电解质前体材料的层具有不同的名义组成。

64.一种固态电解质结构,包括:

由第一离子导电材料制成并具有第一表面以及与第一表面相对的第二表面的基板;

设置在所述基板的第一表面上的第一有序多孔微结构,所述第一有序多孔微结构具有由至少一个要素限定的孔,所述至少一个要素具有小于或等于300μm的至少一个维度,并且所述至少一个要素由第二离子导电材料制成;以及

设置在所述基板的第二表面上的第二有序多孔微结构,所述第二有序多孔微结构具有由至少一个第二要素限定的孔,所述至少一个第二要素具有小于200μm的直径,并且所述至少一个第二要素包括第三离子导电材料。

65.根据权利要求64所述的固态电解质结构,其中,所述第一有序多孔微结构具有1～1000μm的高度。

66.根据权利要求64所述的固态电解质结构,其中,所述孔均具有1～1000μm在平行于所述基板的平面中的至少一个维度和/或独立地具有1～1000μm的高度。

67.根据权利要求64所述的固态电解质结构,其中,所述至少一个要素的至少一个维度为1～200μm。

68.根据权利要求64所述的固态电解质结构,其中,所述基板具有小于或等于100μm的厚度。

69.根据权利要求64所述的固态电解质结构,其中,所述第二离子导电材料与所述第一离子导电材料相同或不同。

70.根据权利要求64所述的固态电解质结构,其中,所述第一有序多孔微结构包括多个柱状结构、线状结构、网格结构、多层网格结构或它们的组合。

71.根据权利要求64所述的固态电解质结构,其中,所述至少一个要素是线,并且所述第一有序多孔微结构是布置在所述基板的第一表面上的平行线的层。

72.根据权利要求71所述的固态电解质结构,其中,所述平行线的层是由连续线形成的光栅图案。

73.根据权利要求71所述的固态电解质结构,其中,所述第一有序多孔微结构包括设置在第一层平行线上的第二层平行线。

74.根据权利要求73所述的固态电解质结构,其中,所述第二层平行线相对于所述第一层的平行线成网格角。

75.根据权利要求74所述的固态电解质结构,其中,所述网格角为1～90,包括端值以及在它们之间的所有值,包括整数值。

76.根据权利要求64所述的固态电解质结构,所述第一有序多孔微结构包括多个层,每

个层包括设置在平行线的相邻层上的第二离子导电材料的平行线。

77.根据权利要求64所述的固态电解质结构，其中，所述至少一个要素是沿与所述基板的第一表面大体垂直的方向延伸的柱，并且所述第一有序多孔微结构是在所述基板的第一表面上以二维阵列布置的多个柱。

78.根据权利要求77所述的固态电解质结构，其中，每个柱具有1～1000μm的高度。

79.根据权利要求78所述的固态电解质结构，其中，每个柱具有50～200μm的高度。

80.根据权利要求64所述的固态电解质结构，其中，所述第三离子导电材料与所述第一离子导电材料和/或所述第二离子导电材料相同，或者与所述第一离子导电材料和/或所述第二离子导电材料不同。

81.根据权利要求64所述的固态电解质结构，其中，所述第二有序多孔微结构包括多个柱状结构、线状结构、网格结构或多层网格结构。

82.根据权利要求64所述的固态电解质结构，其中，所述固态电解质结构包括离子导电聚合物材料、离子导电无机材料或它们的组合。

83.根据权利要求64所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电材料是离子导电聚合物材料。

84.根据权利要求83所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电聚合物材料包括选自聚乙烯(PE)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯(PP)、聚环氧丙烷、含PEO的共聚物、聚丙烯腈(PAN)、丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物、含PVdF的共聚物、PMMA共聚物以及它们的组合中的离子导电聚合物，以及任选地包括导电盐。

85.根据权利要求64所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电材料是锂离子导电材料、钠离子导电材料或镁离子导电材料。

86.根据权利要求85所述的固态电解质结构，其中，所述锂离子导电材料是锂石榴石材料。

87.根据权利要求86所述的固态电解质结构，其中，所述锂石榴石材料为$Li_{7-x}La_{3-y}M^1_yZr_{2-z}M^2_zO_{12}$，

其中，x大于0且小于2，

M^1选自Ba、Ca、Y以及它们的组合，并且

M^2选自Nb、Ta以及它们的组合。

88.根据权利要求86所述的固态电解质结构，其中，所述锂石榴石材料为阳离子掺杂的$Li_5La_3M^2_2O_{12}$，其中M^2为Nb、Zr、Ta或它们的组合；阳离子掺杂的$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$；阳离子掺杂的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$；或阳离子掺杂的$Li_6BaY_2M^2_2O_{12}$，其中M^2为Nb、Zr、Ta或它们的组合，其中，所述阳离子掺杂的$Li_5La_3M^2_2O_{12}$、所述阳离子掺杂的$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$、所述阳离子掺杂的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$和所述阳离子掺杂的$Li_6BaY_2M^2_2O_{12}$掺杂有钡、钇、锌或其组合。

89.根据权利要求86所述的固态电解质结构，其中，所述锂石榴石材料为$Li_5La_3Nb_2O_{12}$、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6La_2SrNb_2O_{12}$、$Li_6La_2BaNb_2O_{12}$、$Li_6La_2SrTa_2O_{12}$、$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$、$Li_{6.4}Y_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$、$Li_{6.5}La_{2.5}Ba_{0.5}TaZrO_{12}$、$Li_6BaY_2M^1_2O_{12}$、$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Nb_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Ta_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$或它们的组合。

90.根据权利要求85所述的固态电解质结构，其中，所述钠离子导电材料为$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$(NASICON)或β氧化铝。

91.根据权利要求85所述的固态电解质结构，其中，所述镁离子导电材料是$MgZr_4P_6O_{24}$。

92.根据权利要求85所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电材料包括晶畴、多晶畴、非晶畴或它们的组合。

93.根据权利要求64所述的固态电解质结构，还包括设置在所述第一有序多孔微结构的至少一部分上的正极材料。

94.根据权利要求93所述的固态电解质结构，其中，所述正极材料包括导电碳材料，并且所述导电碳材料可选地还包括有机的离子导电电解质或凝胶状离子导电电解质。

95.根据权利要求93所述的固态电解质结构，其中，所述正极材料是硫、空气或氧气。

96.根据权利要求93所述的固态电解质结构，其中，所述正极材料为含锂正极材料、含钠正极材料或含镁正极材料。

97.根据权利要求96所述的固态电解质结构，其中，所述含锂正极材料选自：$LiCoO_2$；$LiFePO_4$；$Li_2MMn_3O_8$，其中M选自Fe、Co以及它们的组合；$LiMn_2O_4$；$LiNiCoAlO_2$；$LiNi_xMn_yCo_zO_2$，其中x+y+z＝1；以及它们的组合。

98.根据权利要求96所述的固态电解质结构，其中，所述含钠正极材料选自石墨烯复合材料上的$Na_2V_2O_5$、P2-$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$、$Na_3V_2(PO_4)_3$、$NaMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}PO_4$和$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$，以及它们的组合。

99.根据权利要求96所述的固态电解质结构，其中，所述含镁正极材料选自掺杂的锰氧化物以及它们的组合。

100.根据权利要求64所述的固态电解质结构，还包括设置在所述第一有序多孔微结构的至少一部分上的负极材料。

101.根据权利要求100所述的固态电解质结构，其中，所述负极是金属负极材料。

102.根据权利要求100所述的固态电解质结构，其中，所述负极材料是含锂负极材料、含钠负极材料或含镁负极材料。

103.根据权利要求102所述的固态电解质结构，其中，所述含锂负极材料是钛酸锂($Li_4Ti_5O_{12}$)。

104.根据权利要求102所述的固态电解质结构，其中，所述含钠负极材料选自$Na_2C_8H_4O_4$、$Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$以及它们的组合。

105.根据权利要求102所述的固态电解质结构，其中，所述含镁负极材料是Mg_2Si。

106.根据权利要求102所述的固态电解质结构，其中，所述负极材料包括碳、硅、锡或它们的组合。

107.根据权利要求64所述的固态电解质结构，其中，所述固态电解质结构进一步包括设置在所述第一有序多孔微结构的至少一部分上的正极材料；

其中，第一有序多孔微结构是正极侧多孔微结构，所述正极侧多孔微结构包括多个柱状结构，并且所述正极材料是含锂材料；或者

所述第一有序多孔微结构包括网格结构或多层网格结构，并且所述正极材料是硫。

有序多孔固态电解质结构、具有该结构的电化学装置、制造该结构的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年2月15日提交的美国临时申请号62/631,324的优先权,其公开内容通过引用而并入本文。

[0003] 关于联邦资助研究的声明

[0004] 本发明是在美国国家航空航天局格伦研究中心授予的NNC16CA03C和能源部授予的DE-EE0008201的政府支持下完成的。政府拥有本发明的一定权利。

技术领域

[0005] 本公开总体上涉及有序固态电解质结构。更具体而言,本公开总体上涉及制造有序固态电解质结构的方法以及有序固态电解质结构在电化学装置中的用途。

背景技术

[0006] 诸如石榴石型$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)的固态锂导体作为固态锂蓄电池的电解质已引起人们极大的兴趣,这是由于这些材料具有的可能会革命性改变蓄电池技术的优势。它们通常是更安全的不可燃材料,与传统Li离子蓄电池电解质中使用的挥发性碳酸盐溶剂和反应性锂盐不同,后者则被认为是这些蓄电池着火的主要原因。此外,许多石榴石型锂导体具有高电化学稳定性。特别是LLZ对金属锂(选择的蓄电池负极)稳定,金属锂具有在任何电极中最高的比容量和最大的负氧化还原电势。然而,锂金属由于锂枝晶的传播而不能用于具有液体电解质的常规锂离子蓄电池中,这会使电池短路,从而导致灾难性故障。在没有锂金属的情况下,蓄电池的能量密度将受到限制。

[0007] 阻碍LLZ和类似固态电解质在固态蓄电池中商业化的主要障碍是高电池面积比电阻(ASR),这归因于浓电解质的阻抗和由不良的电极-电解质接触导致的界面阻抗。电解质的高阻抗本身是由两个因素引起的:相对低的电导率和长的扩散距离。

[0008] 电极与电解质接触不良会加剧该问题。液体电解质会润湿并顺应电极表面,而固体电解质则不能,这极大地限制了电极与电解质之间的总面积界面。此外,石榴石和其他陶瓷电解质通常对平坦的平面形式进行研究,也就是说,将电解质粉末压制成粒料,然后烧结以获得均匀的高密度,从而提供强度和高电导率。然而,粒料的平面几何形状意味着与电极的任何界面都仅限于几何接触面积。众所周知,该因素以及在电解质和电极之间实现均匀的固体-固体接触的困难性导致了高界面阻抗的固体电解质。这些因素中的每个都会导致高电阻电池,并且严重限制了无法与标准液体电解质锂离子技术相媲美的蓄电池中可达到的电流密度。

[0009] 尽管3D打印技术以能够在各种长度范围内快速探索不同的结构-特性关系而著称。然而,没有关于固体电解质的3D打印的报道。

发明内容

[0010] 本公开提供了包括有序多孔微结构的固态电解质结构及其用途。所述固态电解质结构可以被用作固态电解质。本公开还提供了制造包含有序多孔微结构的固态电解质的方法和用于制造包含有序多孔微结构的固态电解质的组合物。

[0011] 一方面，本公开提供了有序多孔固态电解质结构。有序多孔固态电解质结构可以通过使用一种或多种本公开的可3D打印的组合物和/或通过本公开的3D打印的方法进行制造。

[0012] 固态电解质结构例如在负极和正极之间传导离子(例如，锂离子、钠离子或镁离子)。固态电解质结构具有可以作为基板的致密区域(例如，致密层)，其由一个或多个有序多孔微结构(例如，有序多孔层)支撑。固态电解质结构的有序多孔微结构具有有序多孔结构。有序多孔结构由固态电解质结构的一个或多个要素形成。固态电解质结构可以具有设置在固态电解质结构的有序微结构的至少一部分上的正极材料和/或负极材料。

[0013] 一方面，本公开提供了用于3D打印的有序多孔固体电解质结构的组合物。所述组合物可以被用于(例如，在本公开的方法中)制造本公开的固态电解质。可3D打印的组合物包括：离子导电材料(例如，离子导电聚合物材料，如例如离子导电聚合物；离子导电无机材料，如例如离子导电无机粉末；或离子导电杂化聚合物/无机材料)，或在加热后会形成离子导电无机材料(例如，离子导电陶瓷材料)的前体材料(例如，粉末)(例如，金属氧化物、碳酸盐、硝酸盐等)的组合；以及分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂中的至少一种(例如，一种或多种分散剂、一种或多种粘合剂、一种或多种增塑剂或一种或多种溶剂，或它们中的一种或多种的任意组合或它们的任意组合)。

[0014] 一方面，本公开提供了3D打印的有序多孔固态电解质结构的方法。该方法可以使用本公开的一种或多种组合物和/或用于制造本公开的有序多孔固态电解质结构。该方法可以使用相同或不同的组合物来形成设置在致密层上的有序固态电解质前体材料的一个或多个层。该方法可以包括沉积相同要素或具有至少一种不同形状的前体材料要素的组合。该前体材料可被干燥(例如，在各个要素和/或层之间，或者在沉积所有要素和/或前体材料的层之后)。在沉积完成之后，加热(例如，烧结)有序的固态电解质前体材料以提供固态电解质结构。该方法可以在3D打印机上执行。本文提供了制造有序多孔固体电解质的方法的非限制性实例。

[0015] 一方面，本公开提供了电化学装置。所述装置包括本公开的一种或多种固态电解质结构。装置的非限制性实例包括蓄电池、电解池、电容器、燃料电池，或燃料电池/蓄电池装置。该装置可以是锂离子导电装置、钠离子导电装置或镁离子导电装置。

附图说明

[0016] 为了更全面地理解本公开的本质和目的，应结合附图来参考以下详细描述。

[0017] 图1示出了3D打印的固体电解质结构的工艺的示意图。在这种情况下，将油墨打印在LLZ基板上，该基板可以是使用保形油墨的3D打印LLZ膜，或LLZ胶带。通过增加层数可以增加结构高度，并且可以在基板的任一面上打印不同的设计。一旦干燥，将3D打印的LLZ油墨和基板放在熔炉中进行粘合剂燃尽和烧结，然后准备进行电极浸润以完成蓄电池组装。

[0018] 图2示出了LLZ粉末和由其制成的油墨的性能。(a)亚微米LLZ粉末的粒径分布和

(插图)SEM图像。(b)倾斜至-50°的沉积油墨的照片,证明了沉积后不久的自支撑油墨的稳定性。(c)用于制造油墨的石榴石的LLZ的XRD显示出纯立方相。(d)屈服应力(τ)为280Pa且粘度为1500cP的自支撑油墨的流变学数据,与具有牛顿特性且粘度为450cP的保形油墨(绿色)形成对比。(e)三种保形油墨的流变学数据,可通过修改溶剂用量来控制粘度:标准化溶剂分数1.0(绿色)、1.1(黑色)和1.2(灰色)的增加与粘度(η)的降低相对应。(f)沉积的单层保形油墨的照片。(g)烧结后厚度为5～10μm的单层油墨的SEM横截面图像。

[0019] 图3示出了3D打印的LLZ微结构的图(a-c)和SEM图像(d-i),比较了打印和烧结的保形油墨(d-f)和自支撑油墨(g-i),包括线模式(a,d,g)、网格模式(b,e,h)和柱模式(c,f,i)。每个图案使用相似的打印脚本进行打印,并进行更改以适应油墨的不同流变学特性。

[0020] 图4示出了:(a)在LLZ基板上的堆叠阵列模式3D打印的LLZ网格之间Li填充孔的示意图;(b)3D打印的LLZ|Li金属界面(红线)的横截面SEM;(c)在不同的电流密度下Li|3D打印的LLZ|Li金属电池的DC循环。每个电镀/剥离周期的长度为1h(h＝小时)。

[0021] 图5示出了多孔致密双层结构的SEM横截面图像,显示了具有和没有致孔剂的3D打印油墨在多层结构中产生无规孔隙的能力。

[0022] 图6示出了使用自支撑油墨打印的柱的照片。

[0023] 图7示出了3D打印工艺的视频屏幕截图。(1)陶瓷喷嘴到达基板表面,并且分配油墨接触基板。(2-3)喷嘴向上移动,创建柱,(4)然后向右移动以打印下一柱。上面的4张图像跨度约为1秒。

[0024] 图8示出了用于打印的LLZ粉末的粒径分布和X射线衍射图。

[0025] 图9示出了石榴石:粘合剂比率为(a)2.08:1和(b)1.85:1的3D打印的LLCZN石榴石油墨的流变学数据。溶剂重量%被标记在每条线上。

[0026] 图10示出了(a)3D打印的低粘度LLCZN油墨的5×5cm单层薄膜的照片。(b)烧结膜的SEM横截面图。用(c)低粘度保形油墨和(d)高粘度自支撑油墨打印的LLCZN烧结线型的SEM横截面图。

[0027] 图11示出了3D打印的LLCZN石榴石油墨的图像:(a)典型打印区域的照片;(b-d)通过调整光栅图案和其他打印变量而具有不同的线宽和间距的线图案的显微镜图像。

[0028] 图12示出了石榴石基板上纵横比为0.65-1.8的打印的3D打印多层柱结构(顶部)的照片和烧结的3D打印多层柱结构(底部)的SEM图。

[0029] 图13示出了石榴石基板上打印的3D打印多层网格结构(顶部)的照片和烧结的3D打印多层网格结构(底部)的SEM图。

[0030] 图14示出了化学扩散(左)与电迁移(右)的图。

[0031] 图15示出了电池放电时在电极内的Li浓度的可视化(最初为深蓝色)。初始状态(已充电)显示在左侧,并且向右放电。

[0032] 图16示出了放电过程中石榴石柱内的锂运输的图。

[0033] 图17示出了用于确定由平均锂确定的给定体素的电势的锂化曲线。

[0034] 图18示出了电解质要素对层状网格结构中的锂传输的影响。

[0035] 图19示出了使用固定的电极负载(通过固定85%的电解质结构孔隙率和200μm的高度)和改变(a)网格和(b)柱结构的要素直径的电极锂化随时间变化而变化的模型。(c)这些结构的相对(充电/放电)C速率随要素直径变化而变化。

[0036] 图20示出了选定的演示3D石榴石结构的模型:要素直径为75μm且间距为300μm和500μm(分别为80和89%孔隙度)的2层网格结构、直径为150μm、高度为225μm且间距为500μm(孔隙率93%)的柱结构以及用于比较的双层。

[0037] 图21示出了Li-NMC蓄电池在60℃时的电化学性能,使用在正极侧使用2层网格结构,其质量负载约为14mg/cm^{2}的NMC并且电流密度为10～30mA/g。(a)室温(蓝色)和60℃(红色)下的满电池的EIS。(b)放电容量与循环次数的关系。(c)选定循环1和5(10mA/g)以及10和13(30mA/g)的电压曲线。

具体实施方式

[0038] 尽管将根据一些实施方式和实例来描述所要求保护的主题,但是其他实施方式和实例,包括未提供本文阐述的所有益处和特征的实施方式和实例,也在本公开的范围内。在不脱离本公开的范围的情况下,可以进行各种结构、逻辑、工艺步骤和电子改变。

[0039] 本文公开了诸多数值范围。这些范围列出了下限值和上限值的实例。除非另有说明,否则该范围包括最小值或最大值(下限值或上限值)大小的所有值以及在规定范围的值之间的范围。

[0040] 本公开提供了包括有序多孔微结构的固态电解质结构及其用途。所述固态电解质结构可被用作固态电解质。本公开还提供了制造包含有序多孔微结构的固态电解质的方法以及用于制造包含有序多孔微结构的固态电解质的组合物。

[0041] 一方面,本公开提供了有序多孔固态电解质结构。有序多孔固态电解质结构可以通过使用一种或多种本公开的可3D打印的组合物和/或通过本公开的3D打印的方法进行制造。

[0042] 所述固态电解质结构例如在负极和正极之间传导离子(例如,锂离子、钠离子、镁离子等)。所述固态电解质结构具有可以作为基板的致密区域(例如,致密层),其由一个或多个有序多孔微结构(例如,有序多孔层)支撑。有序多孔微结构可以包括相同的离子导电材料或独立地不同的离子导电材料。

[0043] 所述固态电解质结构的有序多孔微结构具有有序多孔结构。有序多孔结构由固态电解质结构的一个或多个要素形成。在存在有序多孔微结构的情况下,两个微结构的孔结构可以相同或不同。可以选择各微结构的孔结构,例如以在例如随后的丝网印刷或渗透步骤中适应加工步骤(例如,某些孔结构可能更容易用电极材料(例如,电荷存储材料)(例如,正极或负极材料)填充),并且达到所需的电极材料容量,即在电极材料中存储了多少导电材料(例如,Li^+、Na^+、Mg^{2+})。由于电极/电解质界面处的电荷转移反应,微观结构还将致密相(固体电解质)的离子导电扩展到电极层中,以降低就穿过电极的离子导电和界面电阻而言的电极电阻,所述界面电阻通过具有更多的电极/电解质界面区域而改善。

[0044] 固态离子导电电解质材料被配置成,使得离子(例如,锂离子、钠离子或镁离子)在蓄电池的充电和/或放电过程中扩散进出固态离子导电电解质材料的多孔区域(例如,多孔层)。在一个实施方式中,固态离子导电蓄电池包括固态离子导电电解质材料,其包括一个或两个多孔区域(例如,多孔层),被配置成使得离子(例如,锂离子、钠离子或镁离子)在蓄电池充电和/或放电过程中扩散进出固态离子导电电解质材料的多孔区域。

[0045] 固态电解质结构包括至少一个有序多孔微结构,设置在可被称为基板的离子导电

材料的致密层的表面上。该结构可以具有两个有序多孔微结构，其设置在离子导电材料的致密层的相对侧上。

[0046] 有序多孔微结构包括孔。所述孔可以被称为空隙。所述孔由包括离子导电材料的要素限定。要素的非限制性示例包括：柱、线、网格、它们的组合等。所述要素可以通过3D打印而形成。所述有序多孔微结构可以是多层结构(例如，2～100层，包括所有整数层和它们之间的范围)。多层结构可以包括：柱、线、网格、它们的组合等。

[0047] 孔可以具有各种尺寸。例如，有序多孔微结构包括多个在平行于基板(例如，第一表面)的平面中测量的至少一个维度(例如，直径)为1～2000μm(例如，1～1000μm)的孔，和/或有序多孔微结构包括多个高度(例如，垂直于基板(例如，第一表面)测量的)为1～2000μm(例如，1～1000μm)的孔。所述孔可以具有基本相同(或相同)的尺寸或具有一个或多个不同的尺寸。“基本上”是指各个孔径相差5％或更少、或者1％或更少。

[0048] 所述要素可以具有各种尺寸。例如，有序多孔微结构包括多个要素并且具有由至少一个维度(例如，直径)小于或等于300μm的至少一个要素限定的孔。在各种实例中，有序多孔微结构包括多个要素，其具有由至少一个维度(例如，直径)为1～200μm(以及所有值，包括它们之间的整数微米值)的至少一个要素所限定的孔。所述要素可以具有基本相同(或相同)的尺寸或具有一个或多个不同的尺寸。

[0049] 所述要素可被设置在各种量的致密层(例如，基板)表面上。例如，要素被设置在致密层的外表面的10％～90％上，包括所有整数％值和它们之间的范围。在其他示例中，所述要素被设置在致密层的外表面的15％～50％或20％～40％上。

[0050] 所述有序多孔微结构可以具有各种厚度。厚度可被称为微结构的高度。期望具有厚的微结构(例如，具有至多2000μm(例如，至多1000μm)的厚度的微结构)。

[0051] 致密层可以具有各种厚度。例如，所述致密层的厚度小于或等于100μm(例如，5～30μm)。致密层可被称为基板。

[0052] 所述致密层和所述有序多孔微结构可以由各种离子导电材料(例如，锂离子导电材料、钠离子导电材料和镁离子导电材料)形成。离子导电材料可以是离子导电无机(例如，陶瓷)材料、离子导电聚合物材料(例如，离子导电聚合物材料)或离子导电杂化材料(例如，同时包含离子导电无机物(例如，陶瓷材料)和离子导电聚合物(例如，聚合物)材料。所述致密层和所述有序多孔微结构可以是相同或不同的离子导电材料。各微结构可以具有相同或不同的离子导电材料的要素。

[0053] 所述致密层可以包括离子导电聚合物材料。可以使用各种离子导电聚合物材料。聚合物材料可以包括一种或多种离子导电聚合物、一种或多种离子导电共聚物或它们的组合。聚合物和/或共聚物的分子量没有特别限制。例如，取决于装置(例如，固态离子导电蓄电池)的性能(例如，离子导电)要求，聚合物和/或共聚物可以具有宽范围的分子量。聚合物材料可以包括导电聚合物和/或共聚物与非导电聚合物和/或共聚物的混合物。本文提供离子导电聚合物的实例。聚合物和/或共聚物可以具有各种结构(例如，二级结构)。在各种实例中，聚合物和/或共聚物是非晶的、结晶的或它们的组合。所希望的是，聚合物和/或共聚物具有低结晶度。

[0054] 致密层可以包括无机材料。所述致密层可以是与有序多孔微结构相同的无机材料。

[0055] 在一个实例中，所述致密层是石榴石材料。石榴石材料的非限制性实例包括：锂石榴石材料、掺杂的锂石榴石材料、锂石榴石复合材料以及它们的组合。锂石榴石材料的非限制性示例包括：Li_3相锂石榴石SSE材料(例如，$Li_3M^1Te_2O_{12}$，其中M^1是镧系元素，如Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Zr、Ta或它们的组合，以及$Li_{3+x}Nd_3Te_{2-x}O_{12}$，其中x为0.05～1.5)；$Li_5$相锂石榴石SSE材料(例如，$Li_5La_3M^2_2O_{12}$，其中$M^2$为Nb、Zr、Ta、Sb或它们的组合，阳离子取代的$Li_5La_3M^2_2O_{12}$，例如$Li_6M^1La_3M^2_2O_{12}$，其中M^1是Mg、Ca、Sr、Ba或它们的组合，以及$Li_7La_3M^2_2O_{12}$，其中M^2是Zr、Sn或它们的组合)；Li_6相锂石榴石SSE材料(例如，$Li_6M^1La_2M^2_2O_{12}$，其中M^1为Mg、Ca、Sr、Ba或它们的组合，并且M^2为Nb、Ta或它们的组合)；阳离子掺杂的$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$；阳离子掺杂的$Li_6BaY_2M^2_2O_{12}$，其中M^2为Nb、Ta或它们的组合并且阳离子掺杂剂是钡、钇、锌或它们的组合；Li_7相锂石榴石SSE材料(例如，立方$Li_7La_3Zr_2O_{12}$和$Li_7Y_3ZrO_{12}$)；阳离子掺杂的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$；$Li_{5+2x}La_3$，$Ta_{2-x}O_{12}$，其中x为0.1～1；$Li_{6.8}(La_{2.95}$，$Ca_{0.05})(Zr_{1.75}$，$Nb_{0.25})O_{12}$(LLCZN)；$Li_{6.4}Y_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$；$Li_{6.5}La_{2.5}Ba_{0.5}TaZrO_{12}$；$Li_6BaY_2M^1_2O_{12}$；$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$；$Li_{6.75}BaLa_2Nb_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$或$Li_{6.75}BaLa_2Ta_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$)；锂石榴石复合材料(例如，锂石榴石导电碳基质或与其他材料形成的复合材料)。锂离子导电SSE材料的其他实例包括：立方石榴石型材料，如3摩尔％的YSZ掺杂的$Li_{7.06}La_3Zr_{1.94}Y_{0.06}O_{12}$和8摩尔％的YSZ掺杂的$Li_{7.16}La_3Zr_{1.94}Y_{0.06}O_{12}$。合适的锂石榴石SSE材料的其他示例包括但不限于：$Li_5La_3Nb_2O_{12}$、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6La_2SrNb_2O_{12}$、$Li_6La_2BaNb_2O_{12}$、$Li_6La_2SrTa_2O_{12}$、$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$、$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.4}Y_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$、$Li_{6.5}La_{2.5}Ba_{0.5}TaZrO_{12}$、$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Nb_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$或$Li_{6.75}BaLa_2Ta_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$。

[0056] 所述致密层可以是钠离子导电材料。例如，致密层材料包括β”-Al_2O_3、$Na_4Zr_2Si_2PO_{12}$(NASICON)或阳离子掺杂的NASICON(例如，$Na_4ZrAlSi_2PO_{12}$、$Na_4ZrFeSi_2PO_{12}$、$Na_3Zr_{1.94}Y_{0.06}Si_2PO_{12}$、$Na_4ZrSbSi_2PO_{12}$或$Na_4ZrDySi_2PO_{12}$)。

[0057] 所述致密层可以是镁离子导电材料。例如，致密层材料包括$Mg_{1+x}(Al,Ti)_2(PO_4)_6$、NASICON型镁离子导电材料(例如，$Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}M_x)_4P_6O_{24}$)或$Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}M_x)(WO_4)_3$，其中x为0.01～0.5)。

[0058] 所述固态电解质结构的离子导电材料可以是锂离子导电材料、钠离子导电材料或镁离子导电材料。固态电解质结构的离子导电材料可以是无机离子导电材料、聚合物离子导电材料或它们的组合。

[0059] 有序多孔微结构的离子导电材料可以是离子导电聚合物材料。可以使用各种导电聚合物材料。聚合物材料可以包括一种或多种离子导电聚合物、一种或多种离子导电共聚物或它们的组合。聚合物和/或共聚物的分子量没有特别限制。例如，取决于装置(例如，固态离子导电蓄电池)的性能(例如，离子导电)要求，聚合物和/或共聚物可以具有宽范围的分子量。聚合物材料可以包括导电聚合物和/或共聚物与非导电聚合物和/或共聚物的混合物。合适的导电聚合物的实例是本领域已知的。

[0060] 聚合物材料可以包括导电盐。盐的非限制性实例包括锂盐(例如，LiTFSE等)、钠盐和镁盐以及离子液体。合适的盐和离子液体的实例是本领域已知的。

[0061] 聚合物和/或共聚物可以具有各种结构(例如，二级结构)。在各种实例中，聚合物和/或共聚物是非晶的、结晶的或它们的组合。所希望的是，聚合物和/或共聚物具有低结晶度。

[0062] 离子导电聚合物材料的非限制性实例包括:离子导电聚合物,其选自聚乙烯(PE)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯(PP)、聚环氧丙烷、含PEO的共聚物(例如,聚苯乙烯(PS)-PEO共聚物和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-PEO共聚物)、聚丙烯腈(PAN)、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物、含PVdF的共聚物(例如,偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-co-HFP)、PMMA共聚物(例如,甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物)以及它们的组合,以及可选的导电盐(例如,离子液体)。

[0063] 有序多孔微结构的离子导电材料可以是锂离子导电材料、钠离子导电材料或镁离子导电材料。有序多孔微结构的离子导电材料可以是锂离子导电材料、钠离子导电材料或镁离子导电材料。合适的锂离子导电材料、钠离子导电材料和镁离子导电材料的实例是本领域已知的。离子导电材料可以具有各种结构和/或组成。锂离子导电材料可以是陶瓷材料。锂离子导电材料可以是锂石榴石材料。本文提供了离子导电材料的实例。

[0064] 固态电解质结构可以具有设置在固态电解质结构的有序微结构的至少一部分上的正极材料和/或负极材料。本文提供了正极材料和负极材料的实例。

[0065] 可能期望的是,将特定的微结构与某些正极材料一起使用。微结构和正极材料的某些组合可以提供工艺优势和/或改善的装置性能。例如,微结构是正极侧多孔微结构,并且该微结构包括多个柱状结构,并且正极材料是含锂材料。在另一个实例中,所述微结构包括网格结构或多层网格结构,并且正极材料是硫。

[0066] 固态电解质可以包括设置在基板的一部分上的无规多孔微结构。合适的无规多孔微结构的非限制性实例描述在于2014年3月21日提交的国际申请PCT/US14/31492号、2016年11月30日提交的美国专利申请15/364,528号,其与多孔层相关的公开内容通过引用而并入本文。

[0067] 一方面,本公开提供了用于3D打印的有序多孔固体电解质结构的组合物。所述组合物可以用于(例如,在本公开的方法中)制造本公开的固态电解质。

[0068] 本公开提供了固体电解质组合物(在本文中可被称为油墨),其可以用于打印微米级要素并且可被调节以产生范围与基板的表面共形的结构,从而形成例如5～10μm烧结的固体电解质膜,以自支撑、得到诸如堆叠阵列或“小木屋(log-cabin)”型结构的结构。这些油墨可以具有广泛的流变学性质,其可以出于特定目的通过改变油墨的组成来控制其流变学性质,例如,所需的流变学性质和/或结构性质。在一个实例中,固体电解质材料是LLZ石榴石。

[0069] 可3D打印的组合物包括:离子导电材料(例如,离子导电聚合物材料,例如,离子导电聚合物;离子导电无机材料,例如,离子导电无机粉末;或离子导电杂化聚合物/无机材料;或在加热后会形成离子导电无机材料(例如,离子导电陶瓷材料)的前体材料(例如,粉末)(例如,金属氧化物、碳酸盐、硝酸盐等)的组合;以及分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂中的至少一种(例如,一种或多种分散剂、一种或多种粘合剂、一种或多种增塑剂或一种或多种溶剂;或它们中的一种或多种的任意组合或它们的任意组合)。在各种实例中,所述离子导电材料或者前体材料与(如果存在的)分散剂、粘合剂、增塑剂和溶剂的组合的重量%等于100%。

[0070] 离子导电材料可以是锂离子导电材料、钠离子导电材料或镁离子导电材料。离子导电材料可以是无机离子导电材料、聚合物离子导电材料或它们的组合。

[0071] 可以使用各种离子导电聚合物材料。离子导电聚合物材料可以包括一种或多种离

子导电聚合物、一种或多种离子导电共聚物或它们的组合。离子导电聚合物和/或离子导电共聚物的分子量没有特别限制。例如，取决于装置(例如，固态离子导电蓄电池)的性能(例如，离子导电性)要求，离子导电聚合物和/或离子导电共聚物可以具有宽范围的分子量。离子导电聚合物和/或离子导电共聚物的非限制性实例包括聚乙烯(PE)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯(PP)、聚环氧丙烷、含PEO的共聚物(例如，聚苯乙烯(PS)-PEO共聚物和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-PEO共聚物)、聚丙烯腈(PAN)、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物、含PVdF的共聚物(例如，偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-co-HFP))、PMMA共聚物(例如，甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物)以及它们的组合。所述聚合物材料可以包括导电盐(例如，离子液体)。

[0072] 离子导电材料可以是无机材料。例如，离子导电材料是锂离子导电无机材料、钠离子导电无机材料或镁离子导电无机材料。离子导电无机材料可以是颗粒形式。无机材料可以以本文所述的各种量和尺寸存在。

[0073] 所述组合物可以包括：一种或多种分散剂、一种或多种粘合剂、一种或多种增塑剂、一种或多种溶剂或它们的组合。各个分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂也可被认为是分散剂、粘合剂、增塑剂、溶剂或它们的组合。本文提供了分散剂、粘合剂、增塑剂和溶剂的各种实例。所述分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂可以以本文所述的各种量存在。所述组合物可以具有一种或多种用作分散剂、粘合剂、增塑剂、溶剂或它们的组合的组分。

[0074] 所期望的是，组合物具有使该组合物可3D打印的一种或多种性质。例如，组合物具100～1,000000cP(例如，500～50000cP)的粘度，包括它们之间的所有整数cP值和范围，和/或屈服应力大于或等于0Pa。

[0075] 一方面，本公开提供了3D打印有序多孔固态电解质结构的方法。该方法可以使用本公开的一种或多种组合物和/或用于制造本公开的有序多孔固态电解质结构。

[0076] 该方法可以使用相同或不同的组合物来形成设置在致密层上的有序固态电解质前体材料的一个或多个层。该方法可以包括沉积(例如，在单层或多层中)相同要素或具有至少一种不同形状的前体材料要素的组合。该前体材料可被干燥(例如，在各个要素和/或层之间，或者在沉积所有要素和/或前体材料的层之后)。在沉积完成之后，加热(例如，烧结)有序的固态电解质前体材料以提供固态电解质结构。该方法可以在3D打印机上执行。本文提供了制造有序多孔固体电解质的方法的非限制性实例。

[0077] 一方面，本公开提供了电化学装置。所述装置包括本公开的一种或多种固态电解质结构。

[0078] 各种电化学装置可以包括本公开的一种或多种固态电解质结构。装置的非限制性实例包括蓄电池、电解池、电容器、燃料电池、或燃料电池/蓄电池装置。该装置可以是锂离子导电装置、钠离子导电装置或镁离子导电装置。

[0079] 所述蓄电池可以是固态蓄电池，其可以是可再充电蓄电池。所述固态蓄电池(例如，锂离子固态电解质蓄电池、钠离子固态电解质蓄电池或镁离子固态电解质蓄电池)可以包括各种附加的结构部件(如双极板、外部包装和电接触/引线，以连接电线)。在一个实施方式中，所述蓄电池还包括双极板。在一个实施方式中，所述蓄电池还包括双极板和外部包装，以及用于连接电线的电触点/引线。在一个实施方式中，重复的蓄电池电池单元被双极板隔开。

[0080] 正极材料(如果存在)、负极材料(如果存在)、SSE材料、正极侧(第一)集流体(如果

存在)和负极侧(第二)集流体(如果存在)可以形成电池。在这种情况下,固态离子导电蓄电池包括由一个或多个双极板隔开的多个电池。蓄电池中的电池的数量由蓄电池的性能要求(例如,电压输出)确定,并且仅受制造限制。例如,固态离子导电蓄电池包括1～500个电池,包括所有整数个电池和它们之间的范围。

[0081] 在一个实例中,固态离子导电蓄电池包括:a)正极材料;b)包括本发明的金属合金层的负极;c)固态电解质材料;以及d)可选的设置在正极材料或锂金属负极的至少一部分上的集流体。

[0082] 固态蓄电池可以包括各种正极材料。正极材料的实例包括但不限于用于:离子导电(例如,锂、钠或镁离子导电)蓄电池中的已知正极材料。正极材料可以对于所述金属合金层是特定的。

[0083] 正极材料的实例包括但不限于:导电碳材料、硫(S)、氧气(O_2)、有机硫化物或多硫化物(例如,多硫化碳炔和共聚的硫)等。导电碳材料可选地还包括有机或凝胶离子导电电解质。

[0084] 正极材料可以是空气电极。适用于空气电极的材料的实例包括用于具有空气正极的固态锂离子蓄电池的材料,如粘结(例如,聚合物粘结剂如PVDF粘结剂)在网格中的大表面积的碳颗粒(例如,Super P,是一种导电炭黑)和催化剂颗粒(例如,α-MnCE纳米棒)。

[0085] 在锂离子导电蓄电池的情况中,正极材料可以是含锂材料。例如,锂离子导电正极材料是:锂镍锰钴氧化物(NMC,$LiNi_xMn_yCo_zO_2$,其中x+y+z＝1),$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$;锂锰氧化物(LMO),如$LiMn_2O_4$,$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$);磷酸铁锂(LFP),如$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$和$LiCoPO_4$以及$Li_2MMn_3O_8$,其中M选自Fe、Co以及它们的组合。离子导电正极材料可以是高能离子导电正极材料,如$Li_2MMn_3O_8$,其中,M选自Fe、Co以及它们的组合。在一个实例中,锂离子导电正极材料是$LiCoO_2$。

[0086] 在钠离子导电蓄电池的情况下,正极材料可以是含钠材料。含钠材料的实例包括但不限于:Na_xMO_2材料(x＝0.17～0.67,M＝Mn、Ni、Co或它们的组合)(例如,Na_xMnO_2,$Na_x[Ni_yMn_{1-y}]O_2$,y＝0-1),Na_xCoO_2,$Na_x[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$)、$NaMPO_4$(M＝Fe、Mn)材料、$Na_2Fe_2(SO_4)_3$材料、$Na_3V_2(PO_4)_3$材料等。

[0087] 在镁离子导电蓄电池的情况下,正极材料可以是含镁材料、FeS_2材料、MoS_2材料、TiS_2材料等。含镁材料的实例包括但不限于:$MgMSiO_4$(M＝Fe、Mn、Co)材料和$MgFePO_4F$材料等。

[0088] 所希望的是,使用导电材料作为离子导电正极材料的一部分。例如,离子导电正极材料还包括导电碳材料(例如,石墨烯或炭黑),并且离子导电正极材料可选地还包括有机或凝胶离子导电电解质。电子导电材料可以与离子导电正极材料分开。例如,将电子导电材料(例如,石墨烯)设置在SSE电解质结构的多孔区域的表面(例如,孔表面)的至少一部分上,并且将离子导电正极材料设置电子导电材料(例如,石墨烯)的至少一部分上。

[0089] 可以使用各种集流体。集流体的实例包括但不限于导电金属或导电金属合金。合适的集流体在本领域中是已知的。

[0090] 正极材料、负极、SSE材料和集流体可以形成电池。在实例中,固态蓄电池包括多个电池,每个相邻的电池对被双极板隔开。

[0091] 各种制品可以包括本公开的一个或多个装置。制品的非限制性实例包括但不限

于:消费产品,例如数码相机、个人数字助理(PDA)、手机(例如智能手机)、手表、电动工具、温度计、远程汽车锁、激光笔、MP3播放器、助听器、计算器、玩具(例如遥控玩具)、电源(例如,备用系统,如应急备用电源、不间断电源,以及用于替代能源(如风能和光伏发电系统)的动力储存)、监视或警报系统、医疗装置/设备、移动设备(例如,电动轮椅和楼梯升降机)、便携式电源、运输设备(例如,电动汽车,如汽车、公共汽车和摩托车)、充电站等。

[0092] 在本文公开的各种实施方式和实例中描述的方法的步骤足以执行本公开的方法。因此,在一个实例中,一种方法主要由本文公开的方法的步骤的组合组成。在另一个实例中,一种方法由这样的步骤组成。

[0093] 以下陈述提供了本公开的固态电解质结构、电化学装置、制造固态电解质结构的方法和可3D打印的组合物的非限制性实例:

[0094] 陈述1.一种固态电解质结构,包括:

[0095] 由第一离子导电材料制成并具有第一表面的基板;和

[0096] 设置在所述基板的第一表面上的第一有序多孔微结构,所述第一有序多孔微结构具有由至少一个要素限定的孔,所述至少一个要素具有小于或等于300μm的至少一个维度,并且所述要素由第二离子导电材料制成。

[0097] 陈述2.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述第一有序多孔微结构具有1～1000μm的高度。

[0098] 陈述3.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述孔均具有1～1000μm在平行于所述基板的平面中的至少一个维度和/或独立地具有1～1000μm的高度。

[0099] 陈述4.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述至少一个要素的至少一个维度为1～200μm。

[0100] 陈述5.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述基板具有小于或等于100μm的厚度。

[0101] 陈述6.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述第二离子导电材料与所述第一离子导电材料相同或不同。

[0102] 陈述7.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述第一有序多孔微结构包括多个柱状结构、线状结构、网格结构、多层网格结构或它们的组合。

[0103] 陈述8.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述要素是线,并且所述第一有序多孔微结构是布置在所述基板的第一表面上的平行线的层。

[0104] 陈述9.根据陈述8所述的固态电解质结构,其中,所述多条平行线是由连续线形成的光栅图案。

[0105] 陈述10.根据陈述8所述的固态电解质结构,其中,所述第一有序多孔微结构包括设置在第一层平行线上的第二层平行线。

[0106] 陈述11.根据陈述10所述的固态电解质结构,其中,所述第二层平行线相对于所述第一层的平行线成网格角。

[0107] 陈述12.根据陈述11所述的固态电解质结构,其中,所述网格角为1～90,包括端值以及在它们之间的所有值,包括整数值。

[0108] 陈述13.根据陈述8所述的固态电解质结构,所述第一有序多孔微结构包括多个层,每个层包括设置在平行线的相邻层上的第二离子导电材料的平行线。

[0109] 陈述14.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述要素是沿与所述基板的第一表面大体垂直的方向延伸的柱,并且所述微结构是在所述基板的第一表面上以二维阵列布置的多个要素。

[0110] 陈述15.根据陈述14所述的固态电解质结构,其中,每个柱具有1～1000μm的高度。

[0111] 陈述16.根据陈述15所述的固态电解质结构,其中,每个柱具有50～200μm的高度。

[0112] 陈述17.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述基板具有与所述第一表面相对的第二表面,并且还包括设置在所述基板的第二表面上的第二有序多孔微结构,所述第二有序多孔微结构具有由至少一个第二要素限定的孔,所述至少一个第二要素具有小于200μm的直径,并且所述第二要素包括第三离子导电材料。

[0113] 陈述18.根据陈述17所述的固态电解质结构,其中,所述第三离子导电材料与所述第一离子导电材料和/或所述第二离子导电材料相同,或者与所述第一离子导电材料和/或所述第二离子导电材料不同。

[0114] 陈述19.根据陈述17所述的固态电解质结构,其中,所述第二有序多孔微结构包括多个柱状结构、线状结构、网格结构或多层网格结构。

[0115] 陈述20.根据陈述17所述的固态电解质结构,其中,所述固态电解质结构包括离子导电聚合物材料、离子导电无机材料或它们的组合。

[0116] 陈述21.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述基板具有与所述第一表面相对的第二表面,并且还包括设置在所述基板的第二表面上的、包括离子导电材料的无规有序多孔微结构。

[0117] 陈述22.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述离子导电材料是离子导电聚合物材料。

[0118] 陈述23.根据陈述22所述的固态电解质结构,其中,所述离子导电聚合物材料包括选自聚乙烯(PE)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯(PP)、聚环氧丙烷、含PEO的共聚物、聚丙烯腈(PAN)、丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物、含PVdF的共聚物、PMMA共聚物以及它们的组合中的离子导电聚合物,以及任选地包括导电盐。

[0119] 陈述24.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述离子导电材料是锂离子导电材料、钠离子导电材料或镁离子导电材料。

[0120] 陈述25.根据陈述24所述的固态电解质结构,其中,所述锂离子导电材料是锂石榴石材料。

[0121] 陈述26.根据陈述25所述的固态电解质结构,其中,所述锂石榴石材料为$Li_{7-x}La_{3-y}M^1_yZr_{2-z}M^2_zO_{12}$,

[0122] 其中,x大于0且小于2,

[0123] M^1选自Ba、Ca、Y以及它们的组合,并且

[0124] M^2选自Nb、Ta以及它们的组合。

[0125] 陈述27.根据陈述25所述的固态电解质结构,其中,所述锂石榴石材料为阳离子掺杂的$Li_5La_3M^2_2O_{12}$,其中M^2为Nb、Zr、Ta或它们的组合;阳离子掺杂的$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$;阳离子掺杂的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$;或阳离子掺杂的$Li_6BaY_2M^2_2O_{12}$,其中M^2为Nb、Zr、Ta或它们的组合,其中,所述阳离子掺杂剂为钡、钇、锌或它们的组合。

[0126] 陈述28.根据陈述25所述的固态电解质结构,其中,所述锂石榴石材料为

$Li_5La_3Nb_2O_{12}$、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6La_2SrNb_2O_{12}$、$Li_6La_2BaNb_2O_{12}$、$Li_6La_2SrTa_2O_{12}$、$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$、$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.4}Y_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$、$Li_{6.5}La_{2.5}Ba_{0.5}TaZrO_{12}$、$Li_6BaY_2M^1{}_2O_{12}$、$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Nb_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Ta_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$或它们的组合。

[0127] 陈述29.根据陈述24所述的固态电解质结构，其中，所述钠导电材料为$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$(NASICON)或β氧化铝。

[0128] 陈述30.根据陈述24所述的固态电解质结构，其中，所述镁导电材料是$MgZr_4P_6O_{24}$。

[0129] 陈述31.根据陈述24所述的固态电解质结构，其中，所述离子导电材料包括晶畴、多晶畴、非晶畴或它们的组合。

[0130] 陈述32.根据陈述1所述的固态电解质结构，还包括设置在所述第一有序多孔微结构的至少一部分上的正极材料。

[0131] 陈述33.根据陈述32所述的电化学装置，其中，所述离子导电正极材料包括导电碳材料，并且所述离子导电正极材料可选地还包括有机的离子导电电解质或凝胶状离子导电电解质。

[0132] 陈述34.根据陈述32所述的固态电解质结构，其中，所述正极材料是硫、空气或氧气。

[0133] 陈述35.根据陈述32所述的固态电解质结构，其中，所述正极材料为含锂正极材料、含钠正极材料或含镁正极材料。

[0134] 陈述36.根据陈述35所述的固态电解质结构，其中，所述含锂正极材料选自：$LiCoO_2$；$LiFePO_4$；$Li_2MMn_3O_8$，其中M选自Fe、Co以及它们的组合；$LiMn_2O_4$；$LiNiCoAlO_2$；$LiNi_xMn_yCo_zO_2$，其中x+y+z＝1；以及它们的组合。

[0135] 陈述37.根据陈述35所述的固态电解质结构，其中，所述含钠材料选自石墨烯复合材料上的$Na_2V_2O_5$、P2-$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$、$Na_3V_2(PO_4)_3$、$NaMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}PO_4$和$Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O_2$，以及它们的组合。

[0136] 陈述38.根据陈述36所述的固态电解质结构，其中，所述含镁材料选自掺杂的锰氧化物以及它们的组合。

[0137] 陈述39.根据陈述1所述的固态电解质结构，还包括设置在所述第一有序多孔微结构的至少一部分上的负极材料。

[0138] 陈述40.根据陈述39所述的固态电解质结构，其中，所述负极是金属负极。

[0139] 陈述41.根据陈述39所述的固态电解质结构，其中，所述负极是含锂负极材料、含钠材料或含镁材料。

[0140] 陈述42.根据陈述41所述的固态电解质结构，其中，所述含锂负极材料选自钛酸锂($Li_4Ti_5O_{12}$)及其组合。

[0141] 陈述43.根据陈述41所述的固态电解质结构，其中，所述含钠负极材料选自$Na_2C_8H_4O_4$、$Na_{0.66}Li_{0.22}Ti_{0.78}O_2$以及它们的组合。

[0142] 陈述44.根据陈述43所述的固态电解质结构，其中，所述含镁负极材料选自Mg_2Si及其组合。

[0143] 陈述45.根据陈述39所述的固态电解质结构，其中，所述负极包括碳、硅、锡或它们的组合。

[0144] 陈述46.根据陈述1所述的固态电解质结构，其中，所述微结构为正极侧多孔微结

构,并且所述微结构包括多个柱状结构,并且所述正极材料是含锂材料;或者所述微结构包括网格结构或多层网格结构,并且正极材料为硫。

[0145] 陈述47.根据陈述1所述的固态电解质结构,其中,所述固态电解质结构的基板具有1～100μm的至少一个维度;和/或具有正极材料设置在其上的、所述固态电解质结构的有序多孔微结构具有1μm～1mm的至少一个维度;和/或具有负极材料设置在其上的、所述固态电解质结构的有序多孔微结构具有1μm～1mm的至少一个维度。

[0146] 陈述48.一种电化学装置,包括一个或多个根据陈述1所述的固态电解质结构。

[0147] 陈述49.根据陈述48所述的电化学装置,其中,所述电化学装置是离子导电蓄电池、电解池、电容器、燃料电池或燃料电池/蓄电池。

[0148] 陈述50.根据陈述48所述的电化学装置,其中,所述电化学装置是固态离子导电蓄电池,包括:

[0149] 正极材料或负极材料;

[0150] 根据陈述1所述的固态电解质结构,

[0151] 其中,所述正极材料或所述负极材料设置在固态电解质结构的有序多孔区域的至少一部分上,并且致密区域不包含所述正极材料和所述负极材料;以及

[0152] 设置在所述正极材料或所述负极材料的至少一部分上的集流体。

[0153] 陈述51.根据陈述50所述的电化学装置,其中,所述固态电解质结构包括:

[0154] 正极侧集流体;或者

[0155] 负极侧集流体。

[0156] 陈述52.根据陈述50或51所述的电化学装置,其中,所述集流体或者所述正极侧集流体或所述负极侧集流体为导电金属、导电金属合金,或者包括碳。

[0157] 陈述53.根据陈述51所述的电化学装置,其中,所述正极材料(如果存在)、所述负极材料(如果存在)、所述固态电解质结构和所述集流体形成电池,并且所述固态离子导电蓄电池包括多个所述电池,所述电池的每个相邻对都由双极板隔开。

[0158] 陈述54.根据陈述50所述的电化学装置,其中,所述离子导电固态蓄电池的固态电解质结构被配置为使得在所述蓄电池的充电和/或放电期间离子扩散进入或扩散出所述固态电解质结构的有序多孔区域。

[0159] 陈述55.一种可3D打印的组合物,包括:

[0160] i)离子导电材料,或者

[0161] ii)在加热时会形成离子导电无机材料的前体材料的组合;以及

[0162] 分散剂、粘合剂、增塑剂或溶剂中的至少一种。

[0163] 陈述56.根据陈述55所述的可3D打印的组合物,其中,所述离子导电材料为聚合物材料。

[0164] 陈述57.根据陈述55所述的可3D打印的组合物,其中,所述聚合物材料包括选自聚乙烯(PE)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯(PP)、聚环氧丙烷、含PEO的共聚物、聚丙烯腈(PAN)、丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物、含PVdF的共聚物、PMMA共聚物以及它们的组合中的离子导电聚合物。

[0165] 陈述58.根据陈述55所述的可3D打印的组合物,其中,所述聚合物材料包括导电盐。

[0166] 陈述59.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，基于所述组合物的总重量，所述离子导电材料或金属氧化物粉末的组合的含量为10～90重量%。

[0167] 陈述60.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，所述离子导电材料是锂离子导电材料、钠离子导电材料或镁离子导电材料。

[0168] 陈述61.根据陈述60所述的可3D打印的组合物，其中，所述锂离子导电材料是锂石榴石陶瓷材料。

[0169] 陈述62.根据陈述61所述的可3D打印的组合物，其中，所述锂石榴石陶瓷材料为$Li_{7-x}La_{3-y}M^1_yZn_{2-z}M^2_zO_{12}$，

[0170] 其中，x大于0且小于2，

[0171] M^1选自Ba、Ca、Y以及它们的组合，并且

[0172] M^2选自Nb、Ta以及它们的组合。

[0173] 陈述63.根据陈述61所述的可3D打印的组合物，其中，所述锂石榴石材料为阳离子掺杂的$Li_5La_3M^2_2O_{12}$，其中M^2为Nb、Zr、Ta或它们的组合；阳离子掺杂的$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$；阳离子掺杂的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$；或阳离子掺杂的$Li_6BaY_2M^2_2O_{12}$，其中M^2为Nb、Zr、Ta或它们的组合，其中，阳离子掺杂剂为钡、钇、锌或它们的组合。

[0174] 陈述64.根据陈述61所述的可3D打印的组合物，其中，所述锂石榴石陶瓷材料为$Li_5La_3Nb_2O_{12}$、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6La_2SrNb_2O_{12}$、$Li_6La_2BaNb_2O_{12}$、$Li_6La_2SrTa_2O_{12}$、$Li_6La_2BaTa_2O_{12}$、$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.4}Y_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$、$Li_{6.5}La_{2.5}Ba_{0.5}TaZrO_{12}$、$Li_6BaY_2M^1_2O_{12}$、$Li_7Y_3Zr_2O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Nb_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$、$Li_{6.75}BaLa_2Ta_{1.75}Zn_{0.25}O_{12}$或它们的组合。

[0175] 陈述65.根据陈述60所述的可3D打印的组合物，其中，所述钠导电材料为$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$(NASICON)或β氧化铝。

[0176] 陈述66.根据陈述60所述的可3D打印的组合物，其中，所述镁导电材料是$MgZr_4P_6O_{24}$。

[0177] 陈述67.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，所述离子导电材料包括晶畴、多晶畴、非晶畴或它们的组合；或者是单晶。

[0178] 陈述68.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，所述离子导电材料为含锂材料颗粒，并且所述含锂材料颗粒具有10～10000nm的平均尺寸，或者陶瓷粉末颗粒具有10～10000nm的平均尺寸。

[0179] 陈述69.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，基于所述组合物的总重量，所述分散剂的含量为0.01～10重量%。

[0180] 陈述70.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，所述分散剂选自吹制的鲱鱼鱼油、玉米油、红花油、亚麻籽油、甘油三油酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、脂肪酸酯以及它们的组合。

[0181] 陈述71.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，基于所述组合物的总重量，所述粘合剂的含量为20～50重量%。

[0182] 陈述72.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，所述粘合剂选自乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、纤维素、聚乙烯、聚碳酸亚丙酯和聚四氟乙烯以及它们的组合。

[0183] 陈述73.根据陈述55所述的可3D打印的组合物，其中，基于所述组合物的总重量，所述增塑剂的含量为0～20重量%。

[0184] 陈述74.根据陈述55所述的可3D打印的组合物,其中,所述增塑剂选自邻苯二甲酸酯、多元醇、磷酸三烷基酯等以及它们的组合。

[0185] 陈述75.根据陈述55所述的可3D打印的组合物,其中,基于所述组合物的总重量,所述溶剂的含量为0～10重量%。

[0186] 陈述76.根据陈述55所述的可3D打印的组合物,其中,所述溶剂选自醇、甲苯、二甲苯、甲乙酮、α-松油醇、水以及它们的组合。

[0187] 陈述77.根据陈述55所述的可3D打印的组合物,其中,所述组合物具有100～1000000cP的粘度,和/或屈服应力大于或等于0Pa。

[0188] 陈述78.一种制造有序多孔固态电解质的方法,包括:

[0189] a)沉积预选量的根据陈述55所述的组合物以形成设置在致密层上的根据陈述55所述的组合物的第一层,从而形成设置在所述致密层上的有序固态电解质前体材料的第一层;

[0190] b)可选地,沉积预选量的根据陈述55所述的组合物以形成根据陈述55所述的组合物的第二层,从而形成有序固态电解质前体材料的第二层,其中,所述有序固态电解质材料的第二层设置在所述有序多孔固态材料的第一层的至少一部分上;

[0191] c)可选地,等待预定时间和/或加热所述层;

[0192] d)可选地,重复步骤b)的沉积和可选的步骤c)所需要的次数;以及

[0193] e)干燥所述有序固态电解质前体材料的层;以及

[0194] f)加热所述层或有序固态电解质前体材料结构以形成所述有序多孔固态电解质。

[0195] 陈述79.根据陈述78所述的方法,其中,所述曝光和形成是使用3D打印机进行的。

[0196] 陈述80.根据陈述78所述的方法,其中,所有所述有序固态电解质前体材料的层均具有相同的名义组成。

[0197] 陈述81.根据陈述78所述的方法,其中,两个或更多个所述有序固态电解质前体材料的层具有不同的名义组成。

[0198] 陈述82.根据陈述78所述的方法,其中,所述沉积根据陈述55所述的组合物的第一层包括沉积根据陈述55所述的第一组合物和根据陈述55所述的第二组合物以形成具有名义组成不同的区域的第一层,根据陈述55所述的第二组合物与根据陈述55所述的第一组合物具有不同的名义组成。

[0199] 陈述83.根据陈述78所述的方法,其中,所述沉积根据陈述55所述的组合物的第一层形成第一要素,然后沉积根据陈述55所述的组合物的第二层形成第二要素,并且所述第一要素和所述第二要素具有不同的形状。

[0200] 以下实施例呈现用于说明本公开。它们在任何情况下都不用于进行限制。

[0201] 实施例1

[0202] 该实施例描述了固态电解质结构、包括该固态电解质结构的装置及其表征、制造该固态电解质结构的方法,以及可3D打印的组合物。

[0203] 该实施例描述了打印和烧结的结构的样品,其显示出由LLZ固体电解质组成的薄的且非平面的复杂构造。为了证明石榴石油墨的功效,对称的Li|3D打印的LLZ|Li电池以低ASR进行循环。用本公开中描述的油墨也可以获得其他设计。使用本文所述的材料的3D打印可以为固态蓄电池提供更低的全电池ASR以及更高的能量和功率密度。

[0204] 图1示出了使用3D打印工艺制作电池的概述。这种方法能够打印各种有序的、高表面积的LLZ结构，而在实验室规模的生产中采用其他方法进行系统研究可能具有挑战性。这些结构的实例包括线、网格、柱、堆叠的阵列或组合。首先，打印要素的宽度取决于打印头中使用的喷嘴的尺寸，其范围为12.5～125μm。然后通过打印其他层来轻松增加要素的高度。然而，打印要素的确切形状以及它们如何彼此连接以及如何与基板连接紧密地依赖于油墨本身的性质。具体而言，粒径、粘合剂体系、溶剂共混物和级分对油墨流变性和所得结构类型都至关重要。为了打印微米级的要素，固体电解质颗粒优选比所需的要素宽度小一个数量级以上。另外，亚微米颗粒更容易分散并保持悬浮状态，这有助于在整个打印和存储过程中保持油墨特性的一致性。LLZ电解质的粒度可以通过简单的球磨或通过溶胶凝胶合成途径来降低。图2a示出了用于油墨的LLZ的典型粒径分布(平均粒径～300nm)和SEM图像。

[0205] 为了组成油墨，选择了两种粘合剂体系，每种粘合剂体系对油墨的流变性和所分配的油墨的性能都有不同的影响。带有邻苯二甲酸苄基丁酯(BBP)增塑剂的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)粘合剂是第一粘合剂体系，而作为专有texanol类的组合物的ESL 441是第二粘合剂体系。如图2b和2d所示的，使用两种粘合剂体系的油墨的流变性显著不同。尽管可以通过改变油墨中的溶剂量轻松地改变粘度，但PVB-BBP粘合剂型油墨仍表现出牛顿性并且具有1090cP的粘度(图2e)。ESL粘合剂类油墨表现出根本不同的宾厄姆塑性行为，具有280Pa的屈服应力和1500cP的粘度。宾厄姆塑性行为是ESL粘合剂系统本身的结果，并且会导致油墨保持其形状，在高剪切应力下除外。可以利用粘合剂系统的不同特性来产生不同类型的打印结构。PVB-BBP粘合剂系统产生的油墨由于其流变性而部分润湿并顺应打印表面(图3d)。PVB-BBP油墨(以下被称为“保形油墨”)由于其保形性以及与图案中其他线条的无缝结合，非常适合打印固体电解质的均匀薄膜。图2f示出了使用保形油墨打印的5×5cm均质膜的演示。通过烧结该薄膜的单层，已获得具有高纯度立方相LLZ石榴石(图2c)的5～10μm自立式高密度薄膜(图2g)，并且在大多数区域中，该薄膜仅是跨单粒。这首次证明了能够制造<10μm的LLZ电解质致密层，而无需昂贵或低产量的薄膜沉积方法(例如，PLD、ALD等)的能力。也使用PVB-BBP粘合剂系统的类似的可扩展的流延方法最近实现了14μm的致密层。如Hitz等人最近证明的那样，无规多孔致密双层也可以通过用类似油墨进行3D打印来制成(图5)。因此，可以生产出超薄的高密度的产品。

[0206] LLZ电解质可帮助解决固态蓄电池的高阻抗问题。当用于创建有序结构时，保形油墨会创建具有低纵横比的圆线或圆柱(图3d-f)。这是由于油墨的低粘度和润湿性。保形油墨的另一个特征是当打印线彼此相交时，它可以形成无缝的接缝(图3e)，这对于创建高强度结构构件或增加离子导电途径的数量而言可能有用。

[0207] 与保形油墨不同，ESL粘合剂油墨的宾厄姆塑性行为产生了可在打印后立即保持其形状的结构要素(图3g-i)。值得注意的是，此油墨的后续打印层(以下被称为“自支撑”油墨)在打印后并经过烧结工艺能够支撑自身而不会流挂，如图3h-i所示，这些图分别描绘了堆叠的阵列和柱结构。当比较用保形油墨(图3d-f)或自支撑油墨(图3g-i)打印的相似设计时，很明显的是，用自支撑油墨打印的图案具有更高的纵横比，因此具有更高的表面区域。例如，用保形油墨(图3d)和自支撑油墨(图3g)打印的线条图案的纵横比分别为0.37和0.83。由于第二打印层的底侧产生的暴露区域，堆叠阵列结构的表面区域具有额外的增加。

[0208] 各种各样的结构可以通过仅使用两种不同类型的LLZ油墨进行打印，从而可以快

速研究电解质-电极界面结构特性(曲折度、表面积等)对电池特性和性能的影响。

[0209] 该结果证明了能够3D打印LLZ固体电解质的能力,该LLZ固体电解质可以具有与通过其他方法生产的LLZ颗粒相同的性质。3D打印固体电解质的能力使制造独特的有序结构成为可能,而压模和流延法则仅限于平面几何形状和无规孔隙率。已经针对不同的结构目的开发了两种类型的LLZ可3D打印的油墨。使用"保形"和"自支撑"油墨,可以创建并且探索各种不同的结构,从均匀的薄膜到柱到堆叠的"原木小屋"类型结构。重要的是要注意,这些油墨组合物不限于LLZ,并且可以用于打印其他陶瓷材料。这些油墨可用于固体电解质的研究,其中使用固体电解质的三维电解质体系结构对电化学和机械性能(即电极/电解质界面接触、电池阻抗、机械强度等)的影响确保了现实安全的高能量密度的固态蓄电池。

[0210] 方法。LLZ合成。如前所述,通过固态合成或溶胶-凝胶法制备了Ca和Nb掺杂的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$石榴石。对于固态合成,化学计量的La_2O_3(GFS Chemicals,99.9%)、ZrO_2(Inframat Advanced Materials)、$CaCO_3$(Carolina,实验室级)Nb_2O_5(Alfa Aesar,99.9%)和10%的过量$LiOH-H_2O$(Alfa Aesar(98%)在异丙醇中用直径为5mm的Y_2O_3稳定的ZrO_2(YSZ)研磨介质研磨1天。然后将前体干燥并在900℃下煅烧。X射线衍射的相分析示于图2c。为了获得所需的粒度,将煅烧的粉末在异丙醇中用5mm的YSZ研磨介质研磨,然后用2mm介质研磨,以进一步将粒度减小至低于1μm。对于溶胶-凝胶法,将化学计量的$La(NO_3)_3$(99.9%,Alfa Aesar)、$ZrO(NO_3)_x$(99.9%,Alfa Aesar)、$LiNO_3$(99%,Alfa Aesar)、$NbCl_5$(99.99%,Alfa Aesar)和$Ca(NO_3)_2$(99.9%,Sigma Aldrich)溶解在去离子水中,并且添加5重量%的过量$LiNO_3$以补偿高温工艺中锂的挥发。将前体在800℃下煅烧10小时,并在200-proof乙醇中球磨48小时,以获得立方相石榴石粉(平均粒径300nm)。每种方法生产的粉末在特性上都是相似的。

[0211] 油墨成分。对于"保形油墨",首先在振动研磨机上将LLZ粉(37%)与少量作为分散剂的吹制的鲱鱼(menhaden)鱼油(Z-3,Tape Casting Warehouse,Inc.)在正丁醇(99.99%,Alfa Aesar):α-松油醇(96%,Alfa Aesar)的7:3混合物中混合24小时。一旦混合物均匀,就以1.6:1重量比添加聚乙烯醇缩丁醛粘合剂(PVB,B-98,Tape Casting Warehouse,Inc.)和邻苯二甲酸丁苄酯增塑剂(BBP,S-160,Tape Casting Warehouse,Inc.),以使总固体物负荷为30%。在打印之前,将油墨在振动磨中混合24小时。

[0212] "自支撑油墨"是通过以下方式得到的:首先生产由20%的石榴石粉、10%的Electro Science Lab(ESL)441texanol类粘合剂体系和70%的200-proof乙醇组成的稀悬浮液,并且通过使用2mm氧化钇稳定的氧化锆球形研磨介质进行球磨24小时以分散石榴石粉末。在球磨后,将悬浮液转移到Thinky混合器中的250ml HDPE广口瓶中,并且在1500rpm下混合30分钟,以蒸发溶剂并产生打印浆料。

[0213] 3D打印。用具有两个配备的SmartPump的nScrypt 3Dn-300打印机和具有12.5、25或125μm的喷嘴开口的陶瓷喷嘴来打印油墨。为了制造均匀的薄膜,将油墨打印在聚酯薄膜板上。为了打印有序结构,将油墨打印在用于结构支撑的前面所述的多孔致密多层LLZ胶带基板上,并且在特征上与3D打印的均匀膜相同。在所有情况下,都将打印阶段加热到30～35℃,以促进干燥工艺。然后将3D打印结构在管式炉中的母粉床中进行烧结,这与其他地方所述的烧结方法相似。

[0214] 材料表征。LLZ粉末的相表征是在马里兰大学的X射线晶体学中心通过使用Bruker

D8 X射线衍射仪来进行的。对于LLZ在N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂和Triton X-100分散剂中的稀溶液，使用Horiba Partica LA-950激光衍射粒度分布分析仪来收集粒度数据。流变学数据是通过使用TA Instruments DHR-2流变仪在25℃和1～100Hz下收集的。UMD AIMLab中的Hitachi SU-70SEM和UMD FabLab中的Hitachi S-3400 SEM用于LLZ粉末和烧结的LLZ 3D打印层的成像。

[0215] 实施例2

[0216] 该实施例描述了固态电解质结构、包括该固态电解质结构的装置及其表征、制造固态电解质结构的方法，以及可3D打印的组合物。

[0217] 该实施例描述了低曲折度石榴石框架的3D打印。通过本发明方法制备的3D多孔固态电解质结构是有序的，并且可以充当电极支撑体，从而促进电极内的快速离子传输。这可以实现更高的蓄电池C速率和更厚的电极，以实现更高的负载。3D结构还可以提高固态蓄电池的机械强度。

[0218] 具有良好分散的石榴石颗粒的稳定的石榴石油墨的开发。通过固相反应来合成具有组成$Li_{6.75}La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$(LLZ)的锂石榴石粉。XRD结果示出了图8a中的纯立方相石榴石。然后将粉末在介质尺寸减小的多个步骤中球磨，以减小粒径。粉末的直径为255nm，其适合于3D打印。然后将油墨与ESL粘合剂和200proof乙醇混合，以制成3D打印油墨。制作了几个系列的油墨以测试粘合剂、石榴石和溶剂浓度的比例对粘度的影响。选择了两个石榴石:粘合剂比率(2.08:1和1.85:1)。向这些混合物中加入15～50重量％的溶剂。图9示出了不同油墨的流变特性。图9a和9b分别示出了石榴石:粘合剂比率为2.08:1和1.85:1的油墨。不同的溶剂分数在图中以百分比表示。粘合剂(2.08:1的石榴石:粘合剂)和溶剂(18％乙醇)含量最少而因此固体含量最高的油墨是不稳定的(图9a)。所有其他油墨都是稳定的，并且具有345～52000cP的粘度值。最粘的油墨(图9b)也显示出一些剪切稀化行为，这归因于粘合剂含量较高和溶剂用量有限。图9b中的插图示出了高粘度油墨在离开注射器喷嘴后如何保持其形状。

[0219] 线阵列结构的打印。稳定的油墨用于LLCZN的3D打印。低粘度油墨用于打印大面积均匀薄膜的单层。示例性单层膜在图10a中示出。然后将膜烧结以产生厚度仅为5～10μm的纯LLCZN石榴石膜(图10b)。还打印了各种线图案，以产生高表面积的开放孔隙结构。将图案打印到LLCZN胶带基板上，其在烧结后将被用作电池的电极分离致密层。首先将低粘度油墨与高粘度油墨进行了比较。图10c和10d示出了使用低粘度的更保形的油墨(图10c)和更高粘度的自支撑油墨(图10d)在LLCZN基板上打印的线图案的横截面SEM图像。通过低接触角观察到，较低粘度的油墨产生的线部分地顺应该表面。相反，较高粘度的油墨对基板的润湿少得多，并且线保持圆形。线图案维度的其他变化如图11所示。200、220和285μm的线宽和110、200、260μm的线间距证明了对3D打印工艺的控制。

[0220] 柱结构的打印。将直径和高度不同的石榴石柱3D打印在石榴石带基板上。打印区域为1×1cm或更大，而中心到中心柱间距为0.5～1mm。这些打印的照片如图12所示。打印的柱具有300～75μm的直径和50～200μm的高度范围。获得的最大纵横比为～2.0。这些值是在烧结前测量的，其中由于粘合剂的烧尽和石榴石的致密化而会出现明显的收缩。图12示出了烧结的3D打印柱的SEM图像。测得烧结柱的最大高度为～180μm，而直径为～100μm，而纵横比为1.8。

[0221] 多层网格结构的打印。可以对油墨配方进行定制,以优化自支撑结构(如多层网格结构)的流变性能。另外,仔细控制干燥速率是防止打印和烧结之间的结构劣化的非常重要的考虑因素。

[0222] 通过成功打印3D多层网格结构,对3D打印过程的控制已显示出改进。通过使用这些油墨,在石榴石基板上的1×1cm区域中打印覆盖的正交光栅图案,如图13所示,以创建多层网格结构。烧结后结构具有275～315μm的线到线距离,而线的厚度的范围为90～200μm。

[0223] 实施例3

[0224] 该实施例描述了固态电解质结构、包括该固态电解质结构的装置及其表征。

[0225] 使用3D打印堆叠式阵列LLZ和锂电极制成的对称电池验证了3D打印电解质的功效(图11)。根据实施例1打印电解质。LLZ的两面都涂有ALD涂层,以使锂润湿到LLZ表面。图11a示出了电池结构的图,而图11b示出了填充LLZ堆叠阵列结构的孔的锂金属的特写。锂与LLZ之间的紧密接触以及3D打印LLZ图案提供的增加的接触面积确保了低的锂金属|LLZ电解质界面阻抗。

[0226] 图11c示出了电池的对称DC循环。电流密度从0.1mA/cm^2到0.33mA/cm^2,然后回落到0.1mA/cm^2。在0.1mA/cm^2和0.33mA/cm^2时的平均超电势分别为2.3mV和7.2mV,这两者均对应于22Ω-cm^2的面积比电阻(ASR)。当电流密度降低至0.1mA/cm^2时,平均过电势降低回至2.0mV,这也等于20Ω-cm^2的ASR。与电流密度无关的恒定ASR证明了3D打印LLZ的高电导率。此外,由于通过ALD涂层可抵消Li|LLZ的界面阻抗,因此极低的ASR也表明所有3D打印的LLZ层之间的连接都是无缝的。因此,3D打印的LLZ创建了连续且多层有序的电解质体系结构,其保持了阻止枝晶传播的能力以及LLZ电解质所特有的高电导率。

[0227] Li渗透和对称电池测试。首先用ALD表面涂层处理烧结的3D打印LLZ层,以改善Li润湿性和Li金属与LLZ电解质的界面接触。然后通过在Ar手套箱中于200℃熔化,将锂金属涂覆在LLZ结构的两侧。对称电池与不锈钢集流体一起封装在纽扣电池中,以便在BioLogic VMP3恒电势仪上进行测试。在室温下,将细胞以0.10～0.33mA/cm^2的速度循环1小时。

[0228] 实施例4

[0229] 该实施例描述了固态电解质结构、包括该固态电解质结构的装置及其建模。

[0230] 开发理论模型以预测Li-S满电池的性能。从二维方法开始,构建用于预测3D打印结构的性能和传输特性的理论模型。下面的图14示出了在柱结构的建模中使用的基本概念。第一部分示出了由于化学浓度梯度和所产生的扩散而产生的驱动力。第二部分是由电场引起的离子的电迁移。这两个部分具有略有不同的分布图,它们重叠以产生根据充电状态的整体锂浓度分布。

[0231] 图15示出了石榴石柱之间的电极内的浓度分布作为电荷状态的函数。显然,这取决于柱高以及柱间距。图16示出了具有不同直径的石榴石柱中的锂传输,这也影响了锂进入电极的速率。

[0232] 该模型通过考虑影响每个锂离子的物理力-化学扩散和电磁力来跟踪锂离子穿过电解质和硫电极的运动。

[0233] 化学扩散

[0234] 在热力学中,浓度相关的扩散是用通量的概率模型来描述的。

[0235] $$J = -D\nabla c$$

[0236] 其中，通量J与扩散系数D和浓度的一阶空间导数c有关。当与保持该质量在系统中守恒的方程结合时：

[0237] $$0=\frac{\partial c}{\partial t}+\frac{\partial J}{\partial x}$$

[0238] 该方程式可被改写为更易识别的热波方程式(菲克第二定律)。

[0239] $$\frac{\partial c}{\partial t}=D_c\nabla^2 c$$

[0240] 电扩散。除了浓度梯度中的粒子无规游走之外，本发明系统中的锂离子还经历电势的拉动。特定点的电势由该点的电极化学计量或多硫化锂中的锂含量所决定。通过实验确定每种多硫化物的电势，如图17所示。

[0241] $$J_{电}=-\frac{DzF}{RT}c(\nabla\phi)$$

[0242] 其中，z是与移动离子相关的电荷数(对于Li离子，z＝1)，F是法拉第常数，R是理想气体常数，并且Φ是体素上的电化学势。整个体素的电势是通过将体素中的锂浓度作为该区域的平均值并且将该电势分配给图17中的锂化轮廓来确定的。

[0243] 可以在将所有通量方程式组合成净通量项后确定总浓度变化：

[0244] $J_{净}=J_{化学}+J_{电}$

[0245] $$J_{净}=-\left[D\nabla c+\frac{DzF}{RT}c(\nabla\phi)\right]$$

[0246] $$\frac{\partial c}{\partial t}=D\left[\nabla^2 c+\frac{zF}{RT}(\nabla c\nabla\phi+c\nabla^2\phi)\right]$$

[0247] 该模型利用离散的迭代方法来计算锂离子的浓度，进而计算整个3D体积中的多硫化锂。

[0248] 首先，创建3D阵列，其中每个电池代表数千个立方体体素之一。每个电池中都装有对象，该对象存储了与该位置有关的信息，如最流行的材料(电极或电解质)、锂的数量、与锂化相关的电荷以及扩散系数。然后，考虑到最邻近的位置对离子运动进出该电池的影响，逐个电池评估该阵列。然后，将这些变化以迭代方式应用于每个电池。评估和应用分为两个不同的工艺，以避免信息传播延迟的任何问题。此工艺如图18所示。

[0249] 如化学计量所规定的那样，电极区域的初始锂浓度为0，而电解质区域的初始锂浓度为6.75。考虑硫和石榴石的相对密度后，给定体素中包含的最大锂原子数是相当的。

[0250] 连续到离散模型。从连续模型到离散模型的任何跳跃都会带来少量的过高/过低估计；然而，模型背后的动力和核心概念将保持不变。在我们的浓度方程中，需要使五个连续的成分离散：时间步长dt，浓度的一阶和二阶空间导数 ∇c 和 $\nabla^2 c$；以及电势的一阶和二阶空间导数 $\nabla\varphi$ 和 $\nabla^2\varphi$。将计算分解为迭代算法会自动设置时间步长。因为有关浓度的信息一次传播一个区块，所以限速步骤取决于区块的数量，进而取决于区块的尺寸。模型的空间分辨率越高，每个时间步长dt越小。

[0251] 将连续空间转换为离散空间的过程相对简单。对于任何给定的特征v，在一维中：

[0252] $$\nabla v \overset{1D}{=} \frac{d}{dx} v$$

[0253] $$\nabla^2 v \overset{1D}{=} \frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx} v\right)$$

[0254] 其中，如果dx＝1(单位尺寸)：

[0255] $$\frac{dv(x)}{dx} = \frac{v(x+1) - v(x) + v(x) - v(x-1)}{2\,dx}$$

[0256] $$dv = \frac{1}{2}\left(v(x+1) - v(x-1)\right)$$

[0257] $$\frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx} v\right) = \frac{d}{dx}\left(\frac{v(x+1) - v(x) + v(x) - v(x-1)}{2\,dx}\right)$$

[0258] $d^2v＝v(x-1)+v(x+1)-2v(x)$

[0259] 相同的工艺可用于任何笛卡尔坐标，并通过线性组合每个附加维度的方程式以将其缩放到更高的维度。在3D中，这些导数可被视为阵列：

[0260] $$\nabla_{3D} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{-1}, \begin{bmatrix} 0 & 0.5 & 0 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \\ 0 & -0.5 & 0 \end{bmatrix}_{0}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{1}$$

[0261] $$\nabla^2_{3D} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{-1}, \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & -6 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}_{0}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}_{1}$$

[0262] 通过使用85％的固定孔隙率和200μm的正极厚度，模拟了放电速率和打印要素尺寸之间的关系。这些值固定了正极负载，从而固定能量密度。根据建模的电池设计参数，该值预计为900Wh/kg。在这种情况下，如图19所示的模型结果对于确定为获得这种正极厚度的足够功率密度所需的结构和维度非常有用。为了进行比较，还对双层(没有3D打印结构的平坦表面)进行了建模并将其包含在图19中。总体而言，模型示出：任何打印结构利用了速度比双层电极快得多的电极，并且随着要素尺寸的减小，电极利用率也相应增加。相对功率密度的进一步分析显示在图19c中，该图通过使用双层(通常限于C/10)作为基线绘制了相对C速率关于要素直径的函数。结果表明，总的来说，这些柱比网格结构具有更高的功率密度，因为它们提供了更直接的跨电池的离子通道。此外，要素直径低于～30μm时，可达到C速率>1，而低于10μm时，速率可超过3C。较小的要素对于电池性能具有明显的优势。

[0263] 图20示出了到目前为止已证明的某些3D打印结构的建模结果。具体而言，具有75μm的线径和2层高度(150μm)且线对线间距为300μm和500μm(分别产生80％和89％的层孔隙率)的网格结构；柱直径为150μm、高度为225μm且柱间距为500μm(孔隙率93％)的柱结构；以及双层进行比较。这些结果清楚地显示出3D打印结构对功率密度的好处，还值得注意的是，在每种情况下，理论能量密度预计为700～1000Wh/kg。

[0264] 实施例5

[0265] 该实施例描述了固态电解质结构、包括该固态电解质结构的装置及其表征、制造固态电解质结构的方法。

[0266] 使用商业NMC正极的全电池被制造如下:通过使用石榴石颗粒的非牛顿油墨,如本文所述,将2-层石榴石网格结构3D打印在多孔致密双层石榴石电解质的致密层上。然后将结构烧结,将网格颗粒融合在一起,以形成双层结构。组成网格结构的线具有大约75μm的直径和385μm的水平中心距(相当于85%的层孔隙率)。将锂金属填充到双层背面的无规多孔层中,而商用811NMC粉末、PVDF和炭黑则以NMP作为溶剂填充到网格结构中。总NMC加载量为14mg/cm^2。电池循环结果如图21所示。图21a中第一电池的阻抗测量结果示出在室温下的高电阻在加热到60℃(固态蓄电池非常稳定的温度)时会急剧下降。在C/20(10mA/g)的充电/放电速率下,可以达到185mAh/g的接近理论放电容量(200mAh/g)。在五个循环后,速率增加至C/7(30mA/g),容量略有降低至170mAh/g(由于正极液体汽化)。

[0267] 尽管已经相对于一个或多个特定实施方式和/或实施例描述了本公开,但是应当理解的是,在不脱离本公开的范围的情况下,可以做出本公开的其他实施方式和/或实施例。

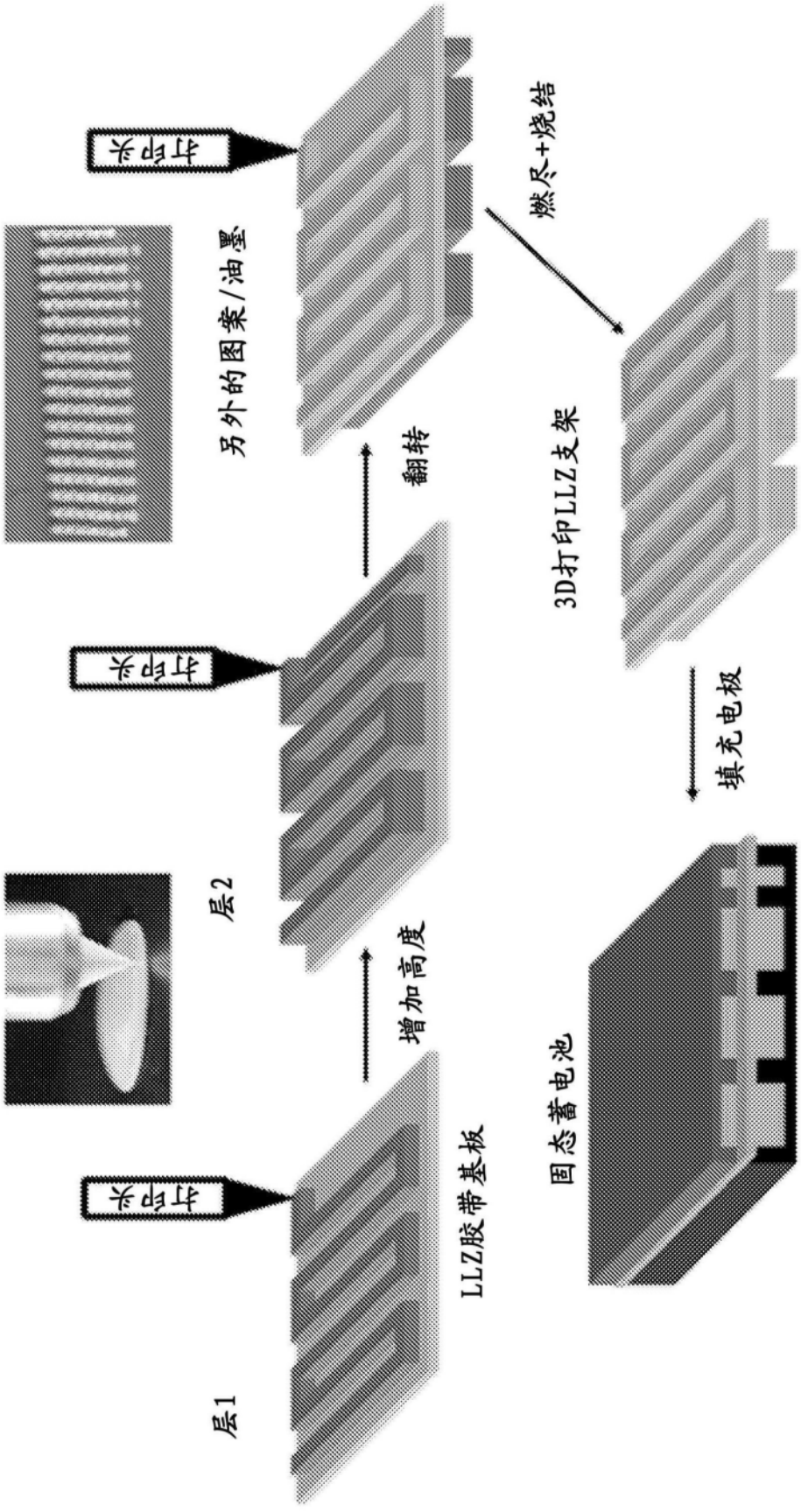


图1

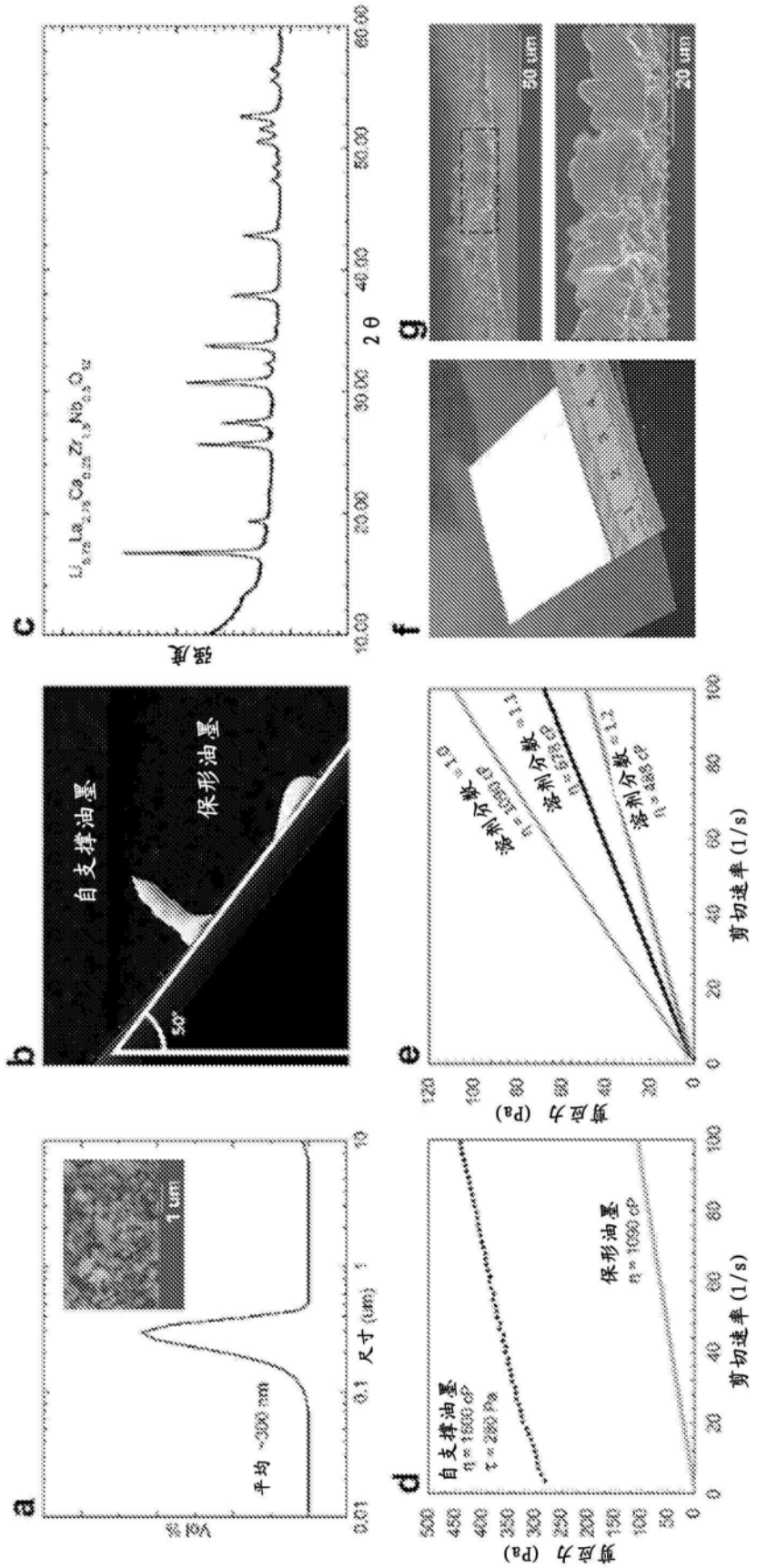

a
平均 ~300 nm
1 μm
体积%
尺寸 (μm)
b
自支撑油墨
保形油墨
50°
c
强度
2θ
d
自支撑油墨
保形油墨
剪应力 (Pa)
剪切速率 (1/s)
e
溶剂分数
溶剂分数
溶剂分数
剪应力 (Pa)
剪切速率 (1/s)
f
g
50 μm
20 μm

图2

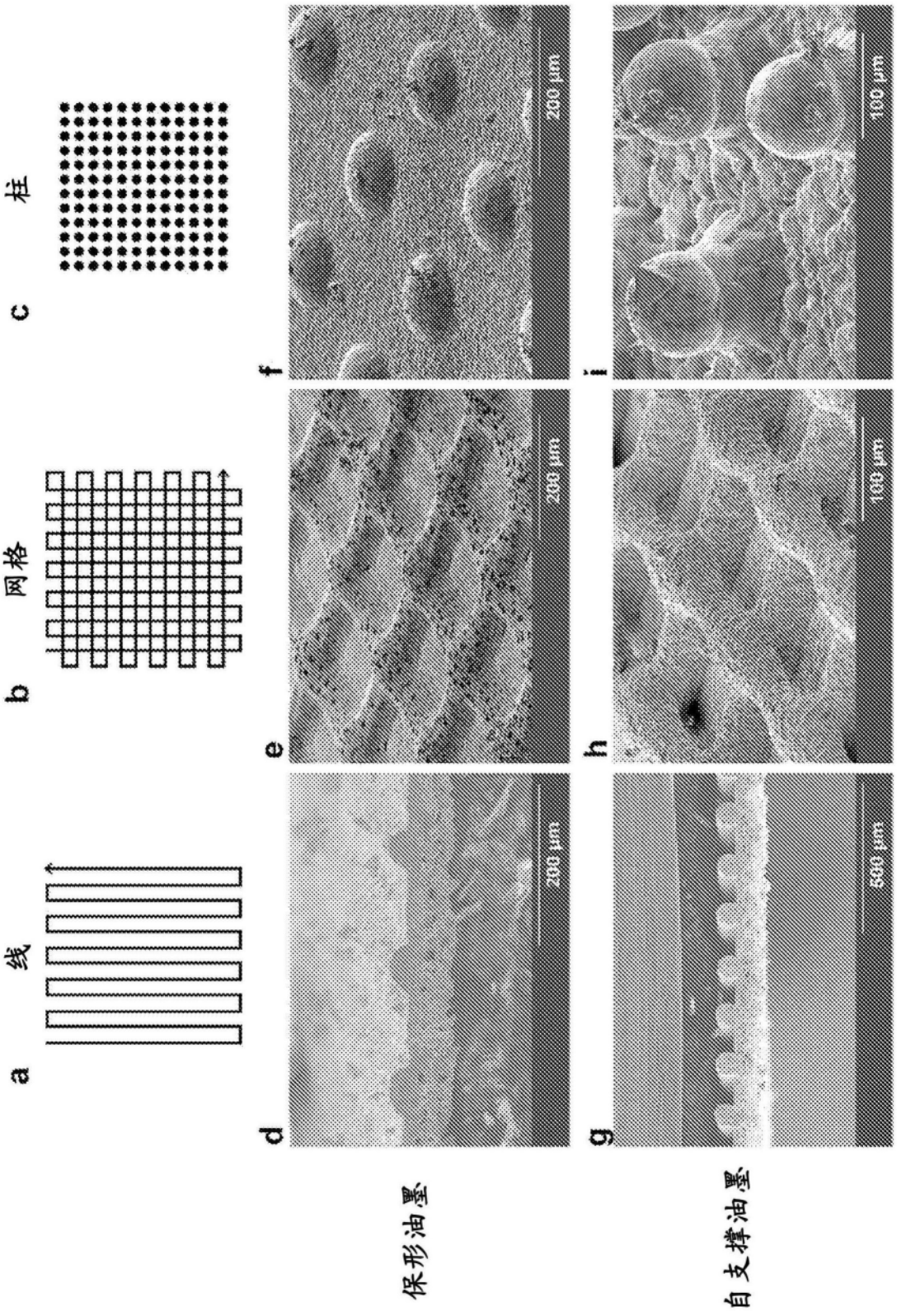

a
线
b
网格
c
柱
d
e
f
200 μm
200 μm
200 μm
保形油墨
g
h
i
500 μm
100 μm
100 μm
自支撑油墨

图3

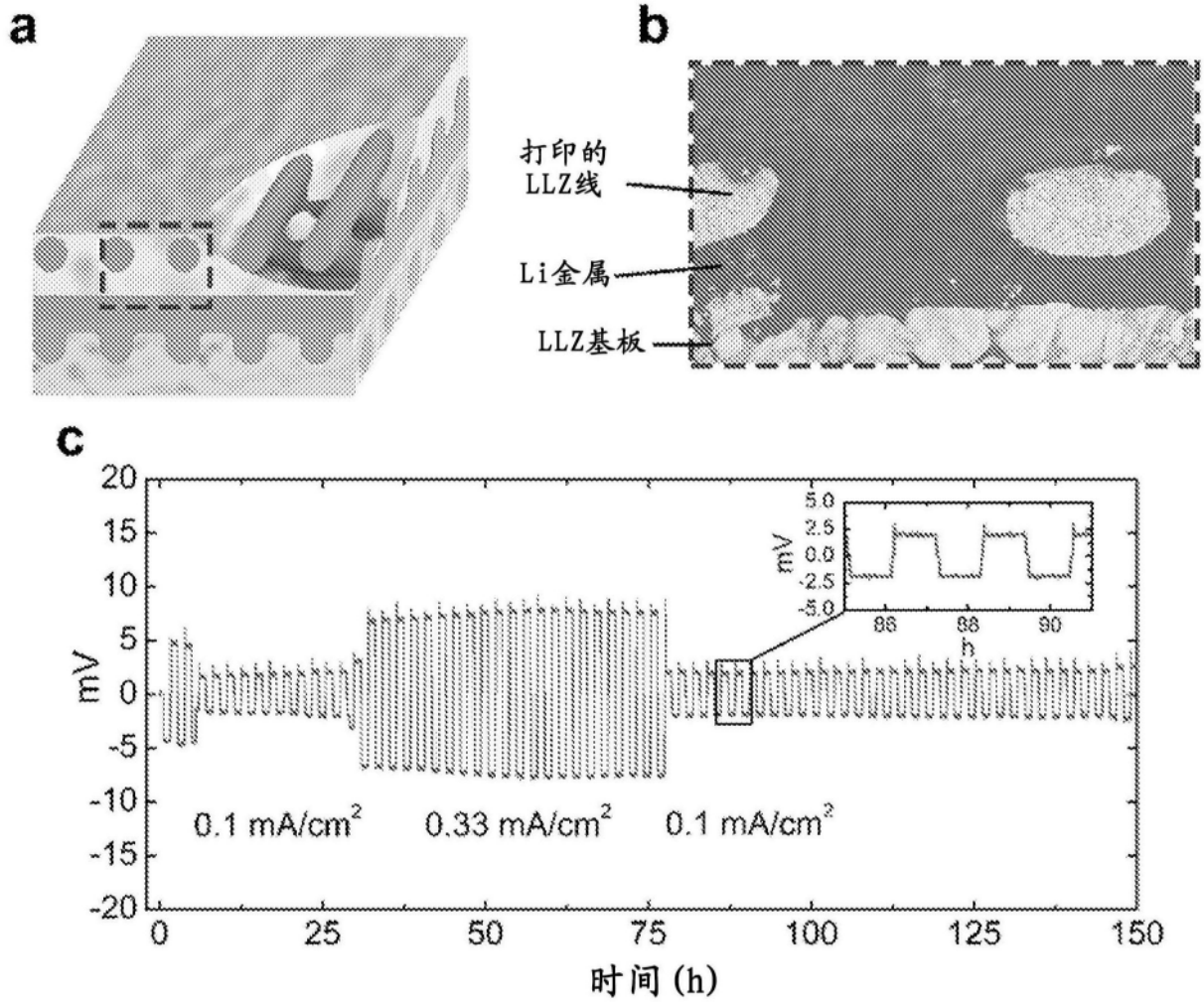


图4

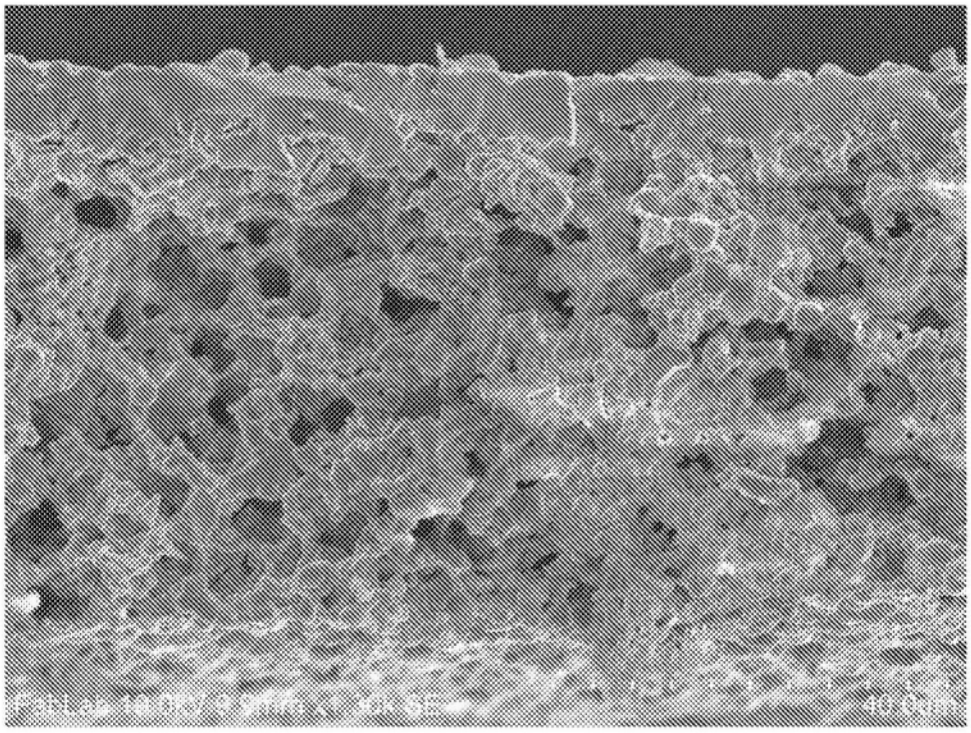


图5

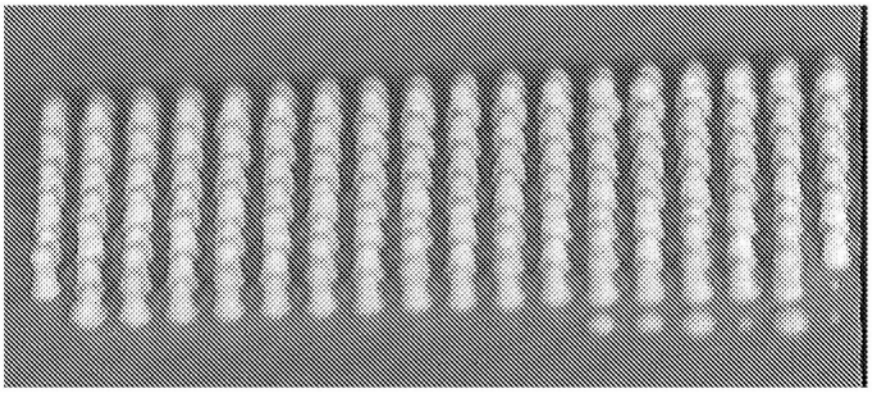


图6

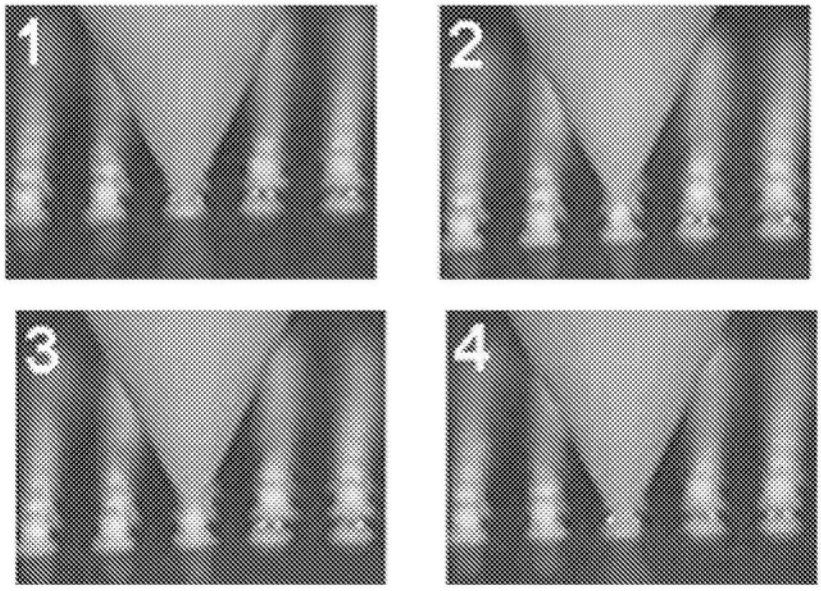


图7

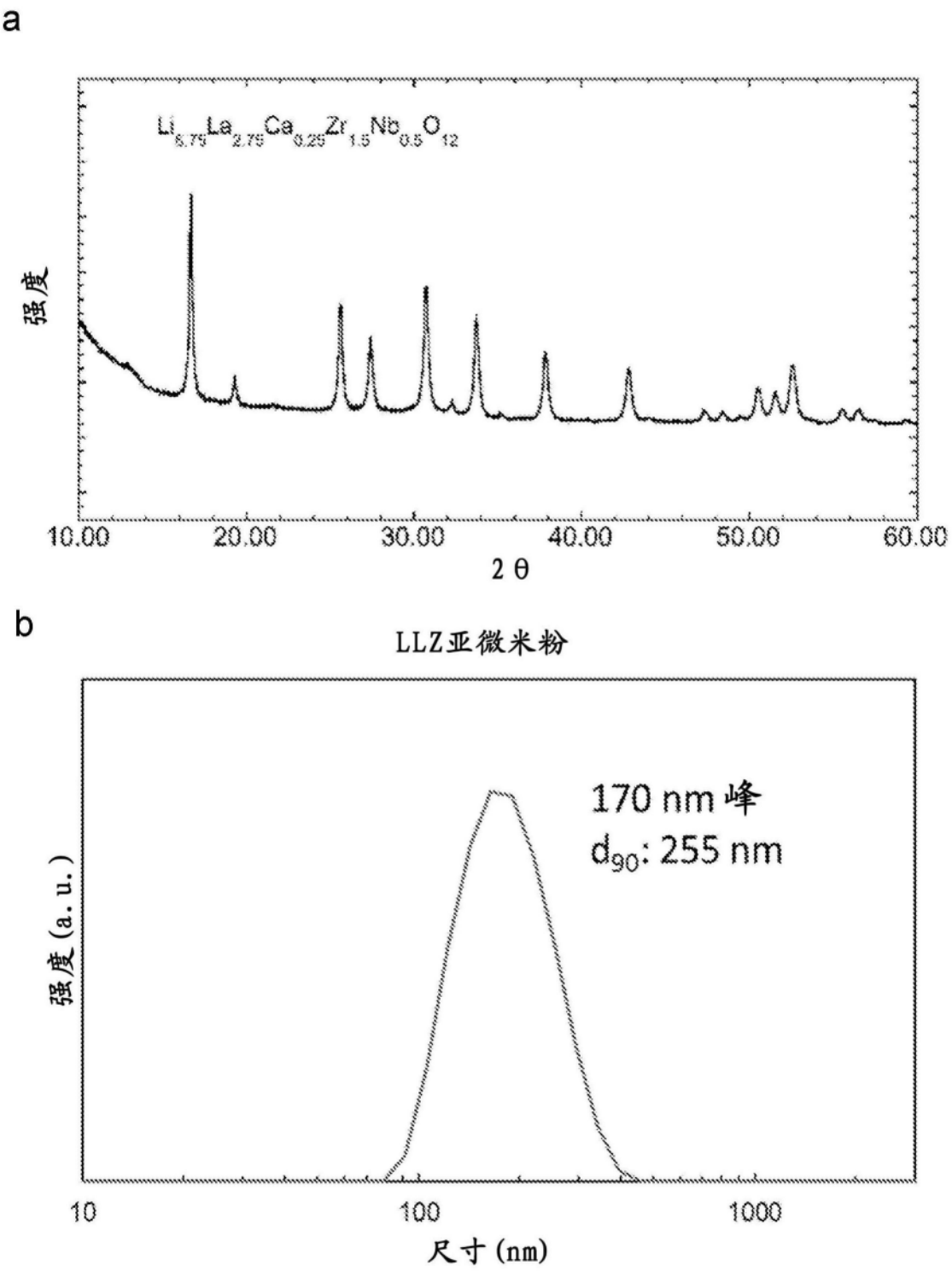

a
$Li_{6.75}La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$
强度
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
2 θ
b
LLZ亚微米粉
170 nm 峰
d_{90}: 255 nm
强度(a.u.)
10
100
1000
尺寸(nm)

图8

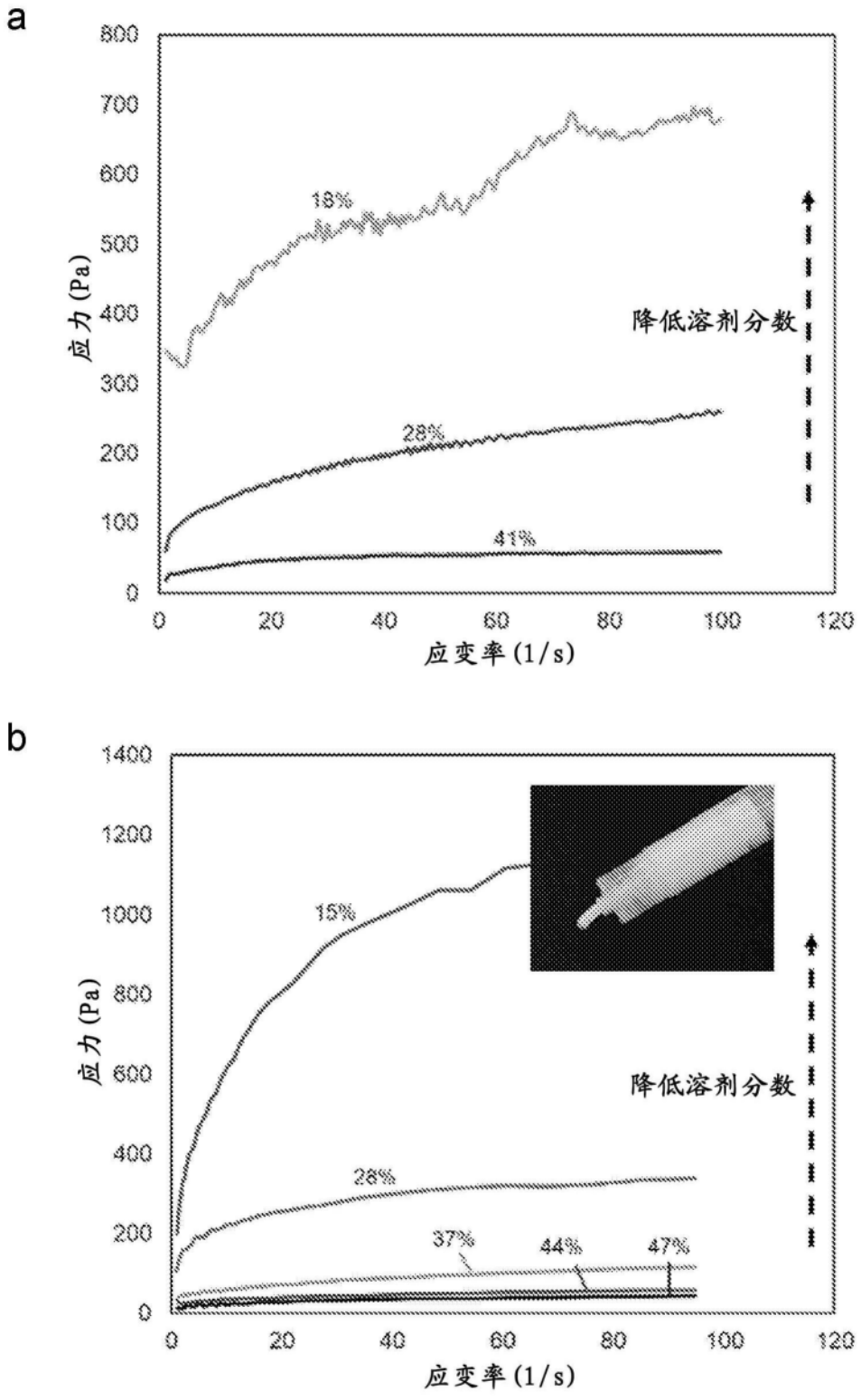

a
800
700
600
500
400
300
200
100
0
应力(Pa)
18%
28%
41%
降低溶剂分数
0
20
40
60
80
100
120
应变率(1/s)
b
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
应力(Pa)
15%
28%
37%
44%
47%
降低溶剂分数
0
20
40
60
80
100
120
应变率(1/s)

图9

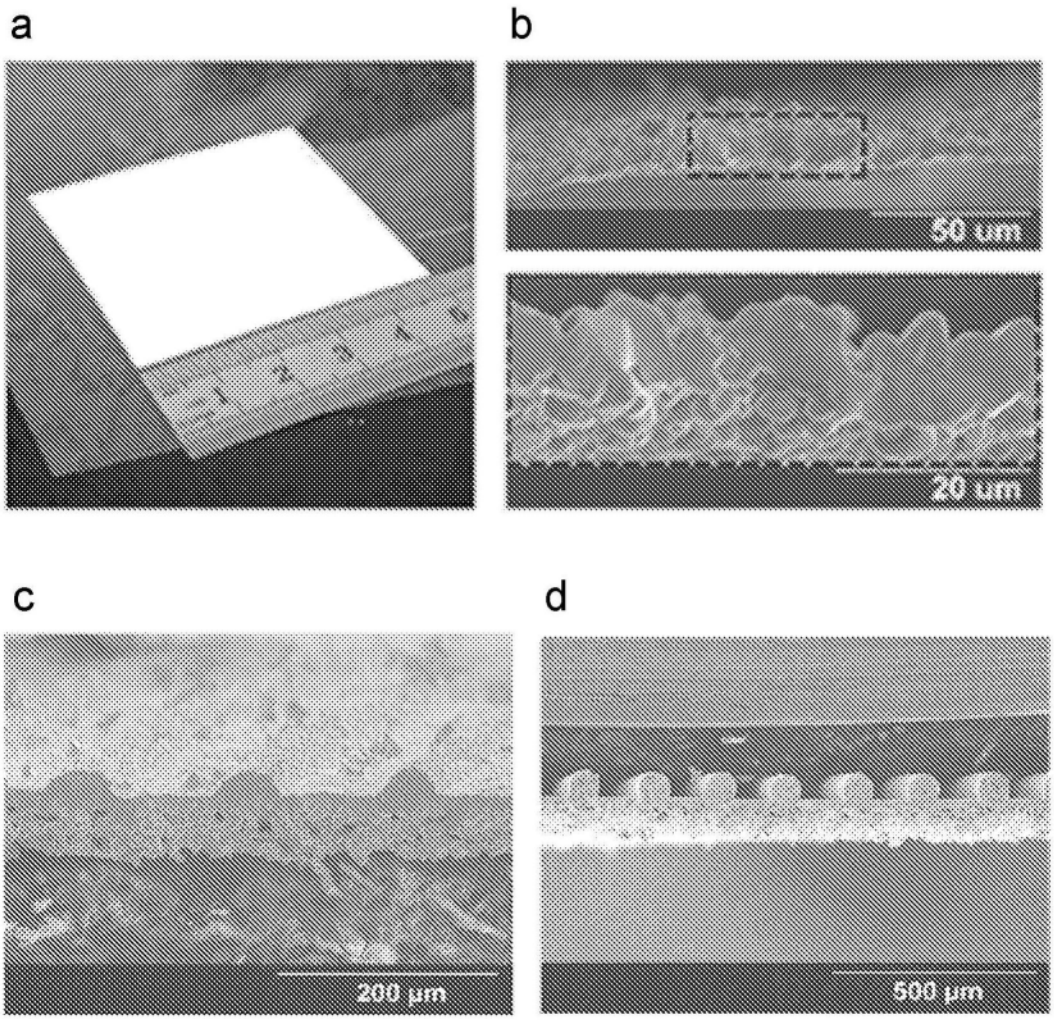


图10

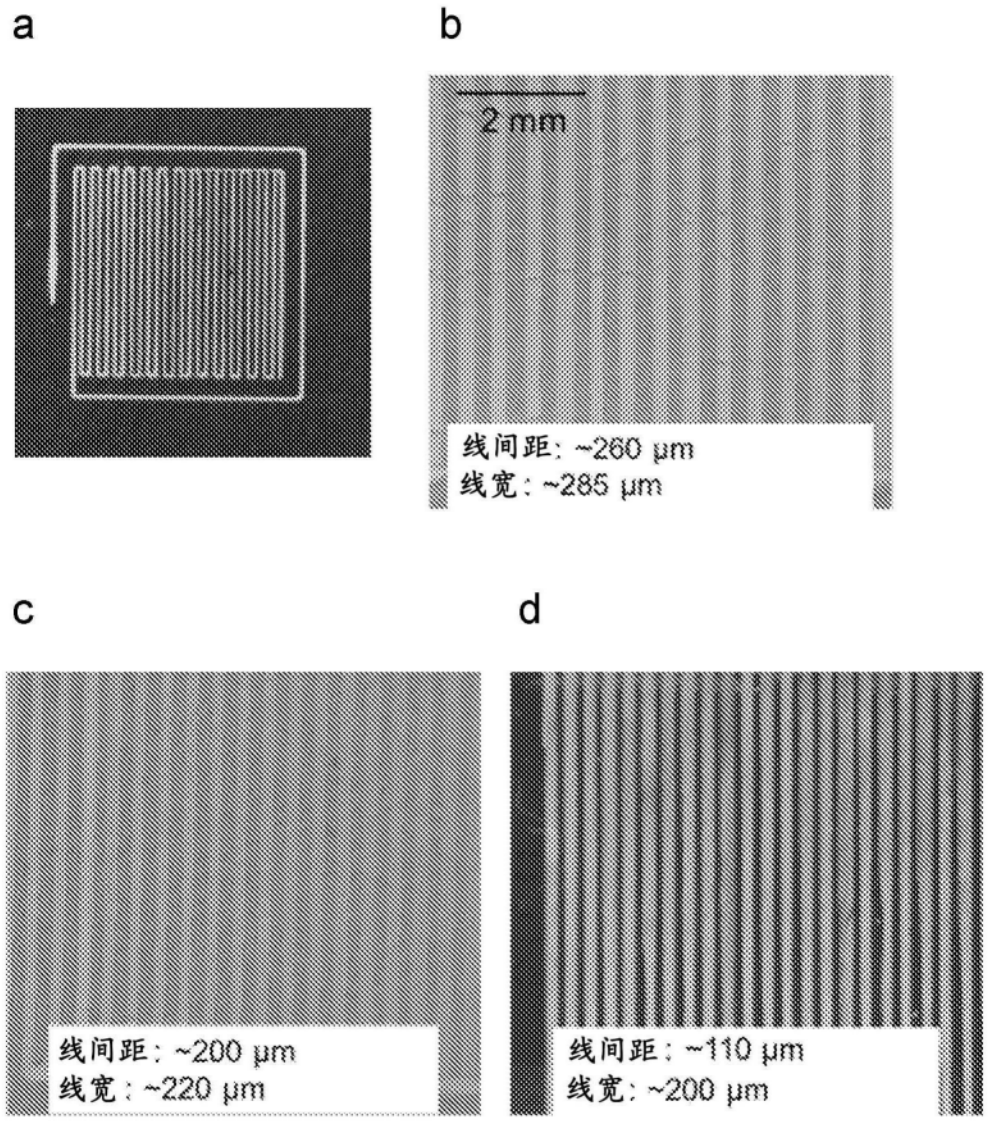

a
b
2 mm
线间距: ~260 μm
线宽: ~285 μm
c
d
线间距: ~200 μm
线宽: ~220 μm
线间距: ~110 μm
线宽: ~200 μm

图11

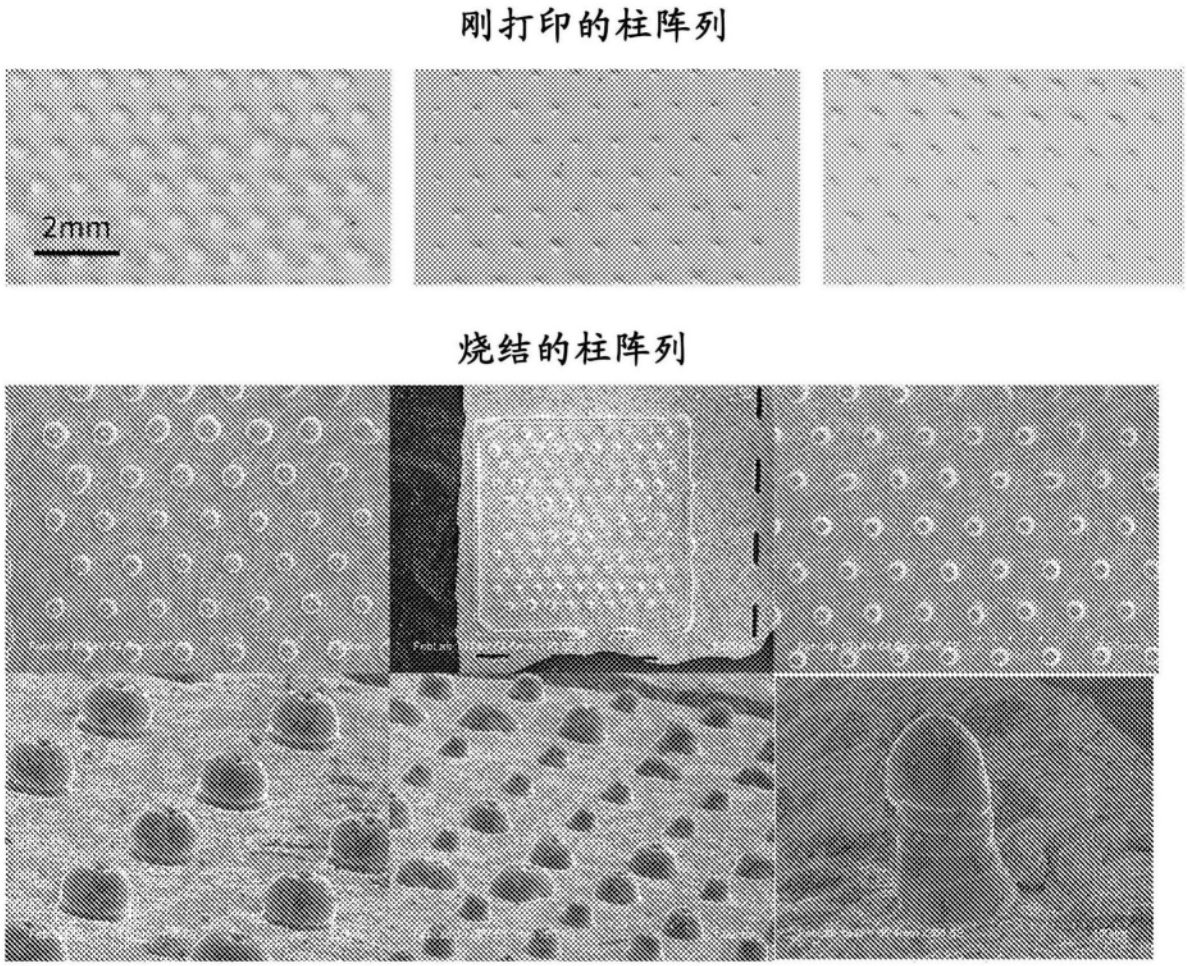


图12

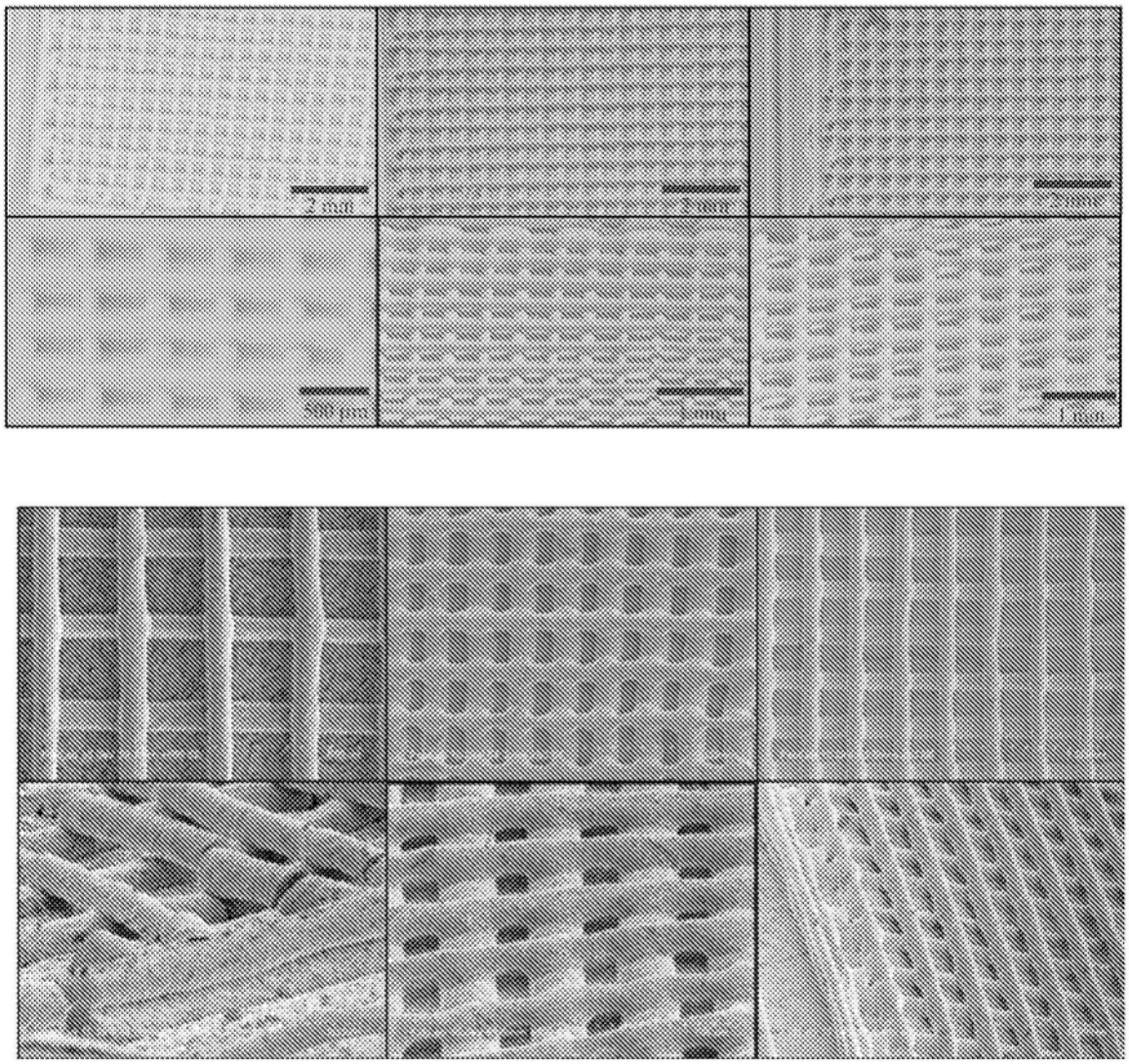


图13

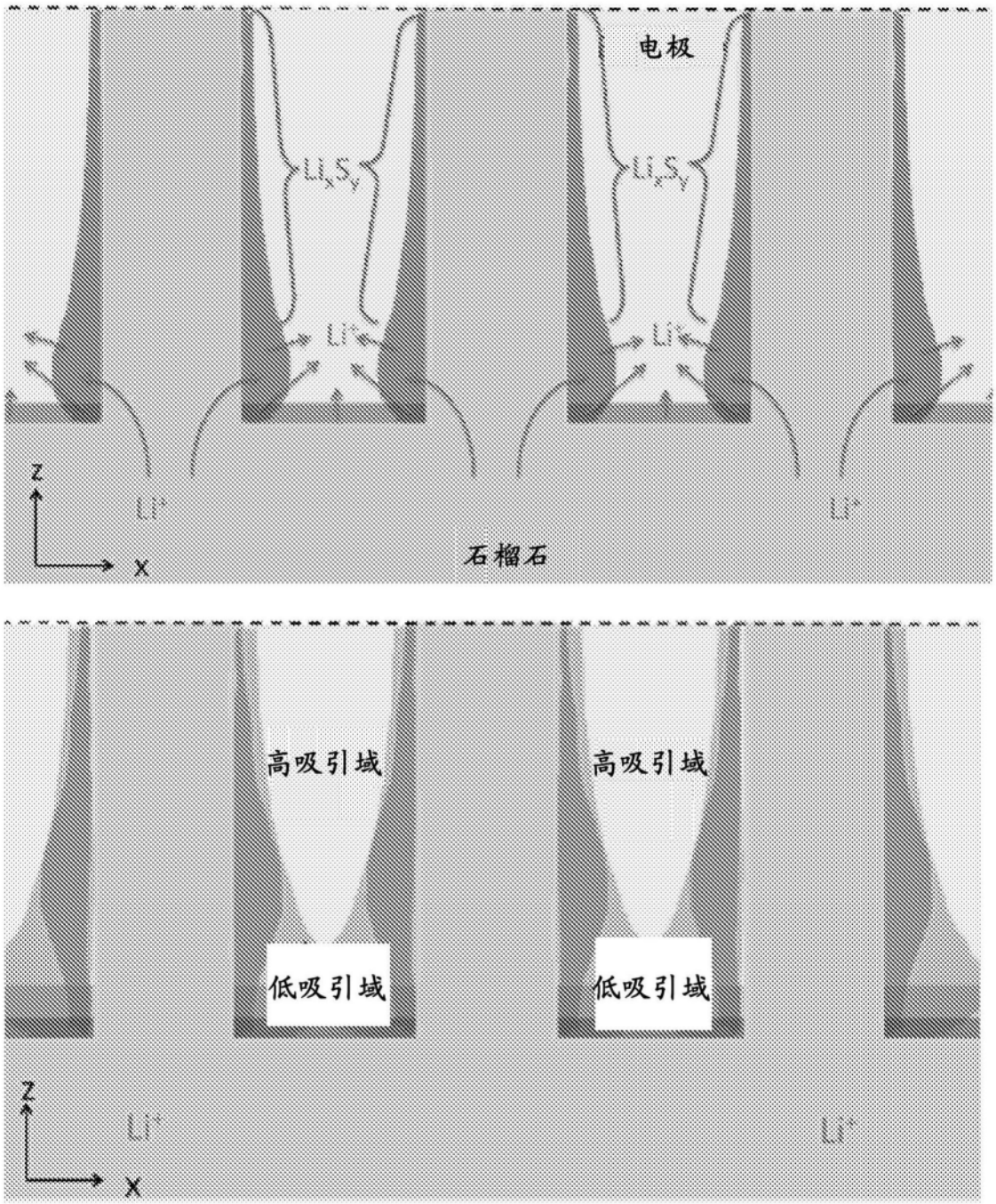


图14

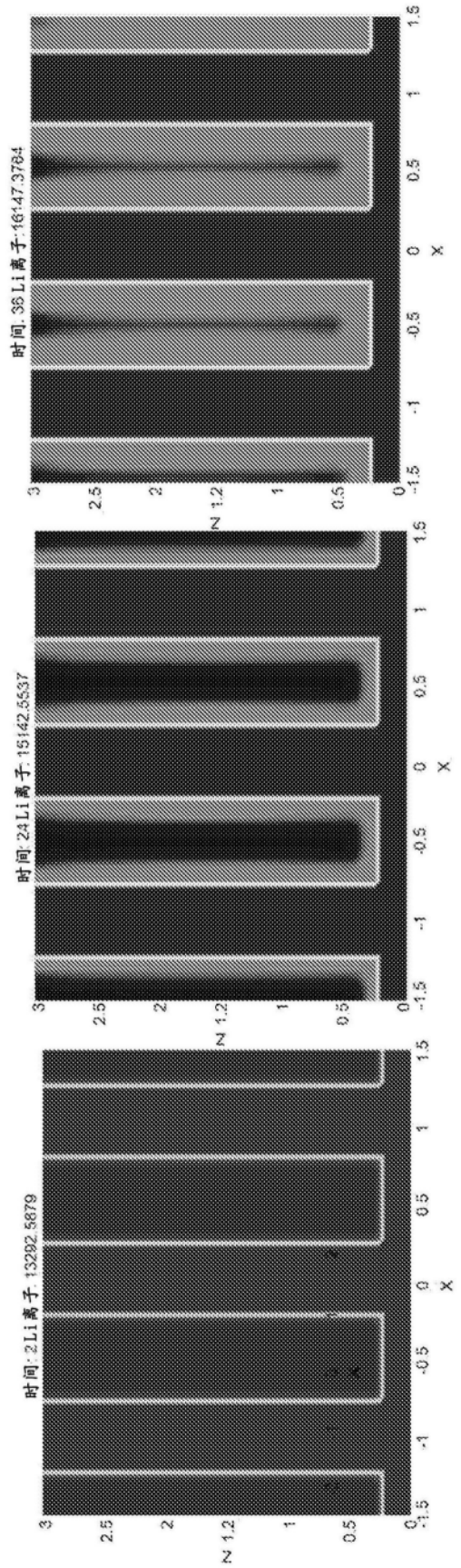

时间:36 Li离子:16147.3784
时间:24 Li离子:15142.5537
时间:2 Li离子:13292.5879
X
Z

图15

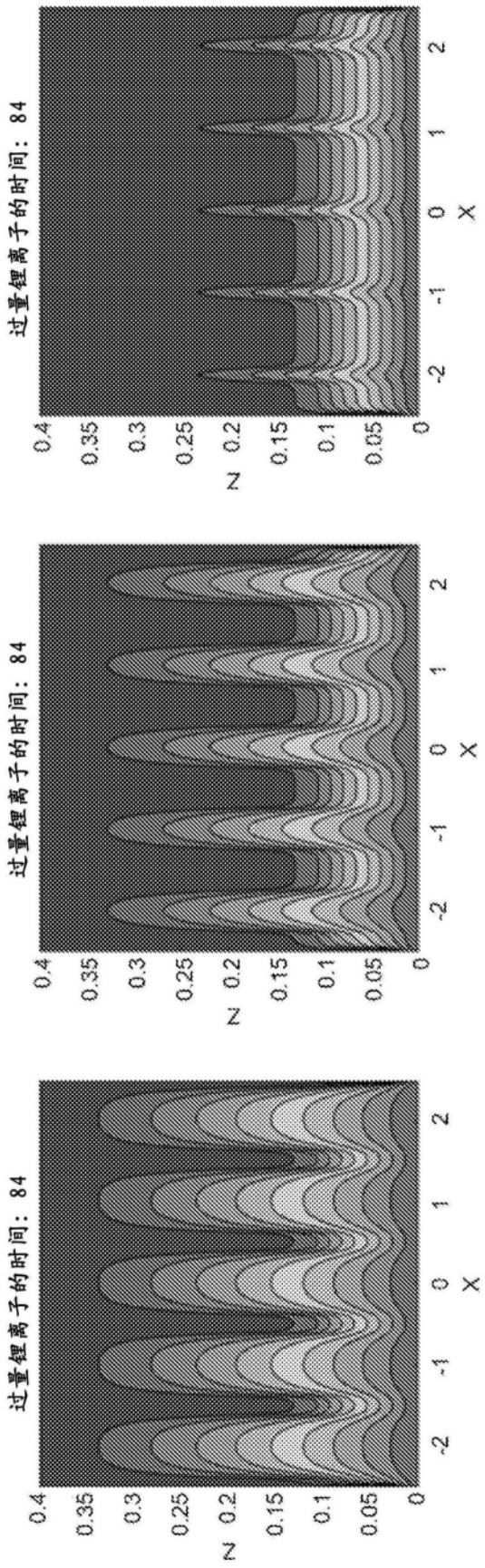


图16

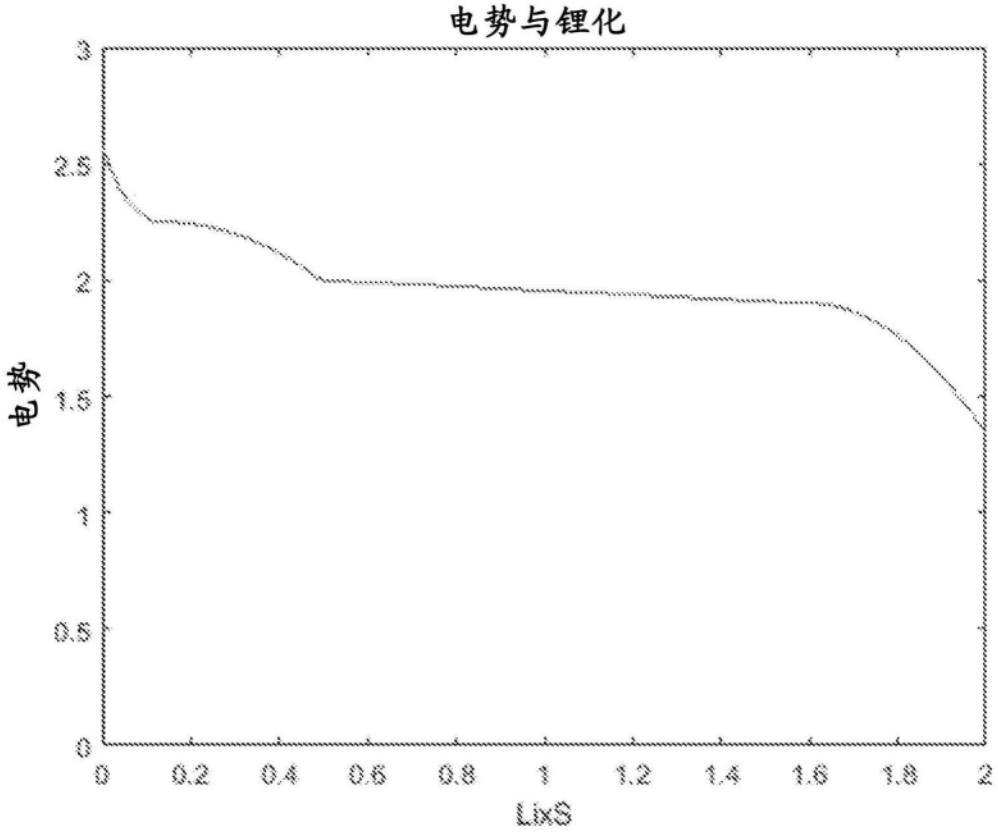

电势与锂化
电势
LixS
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
0.2
0.4
0.6
0.8
1.2
1.4
1.6
1.8

图17

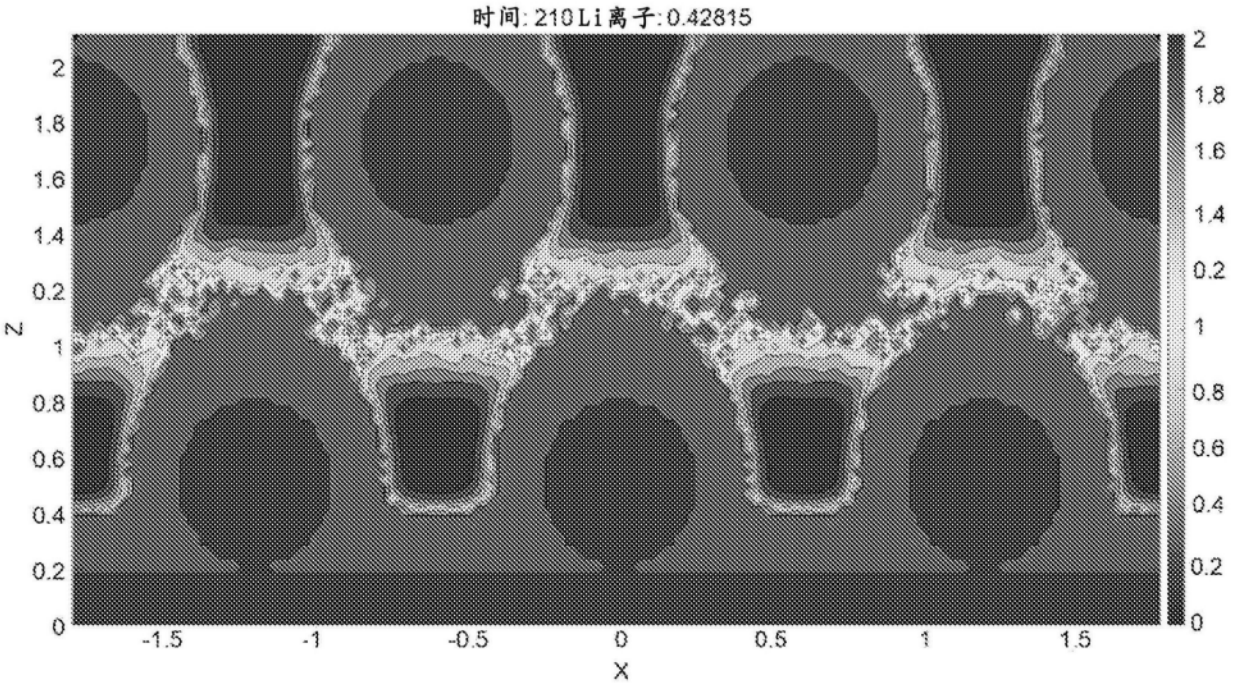

时间:210Li离子:0.42815
Z
X
-1.5
-1
-0.5
0.5
1.5
0.6
0.4
0.2
0.8
1.8
1.6
1.4

图18

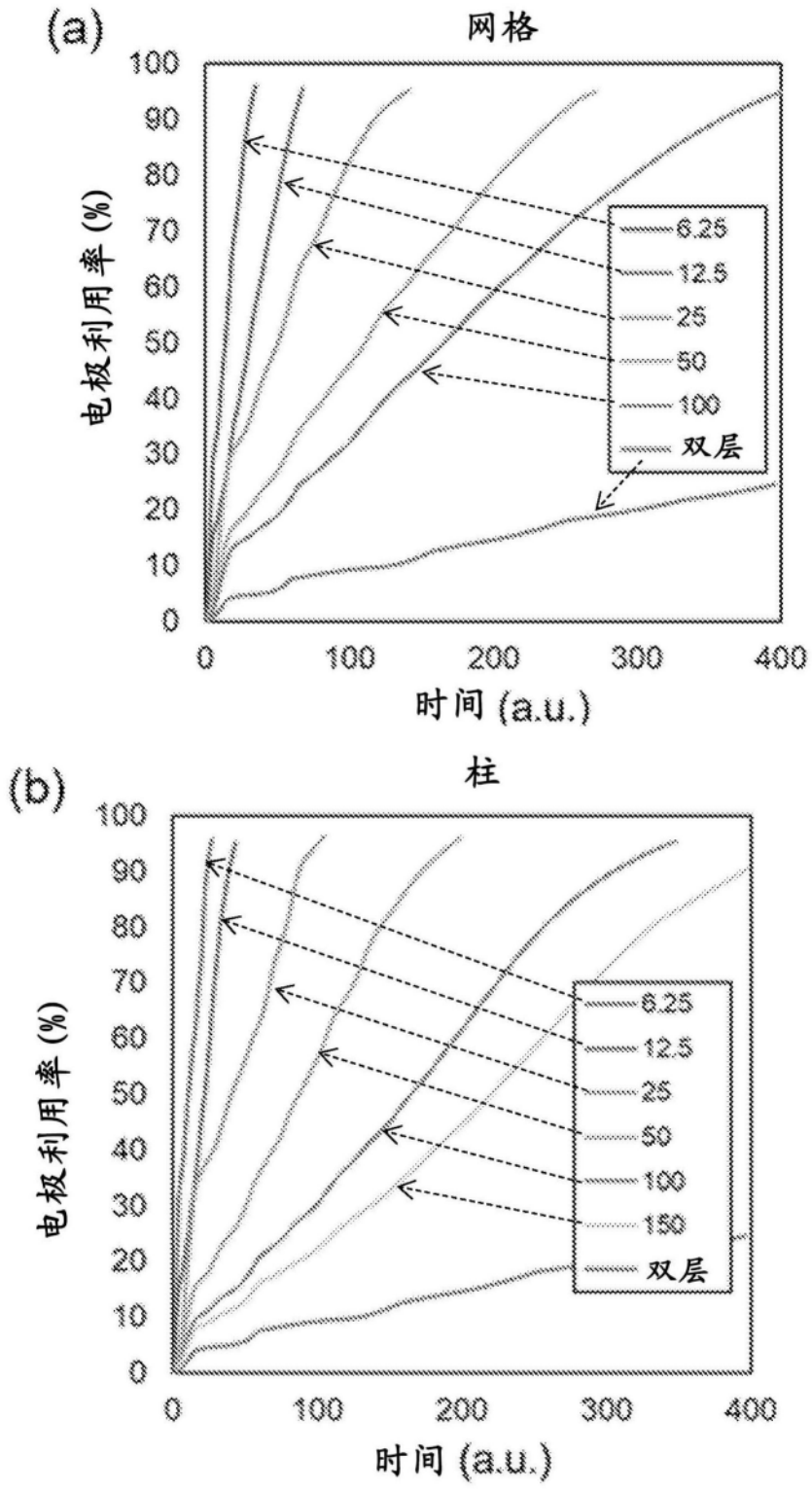

(a)
网格
电极利用率 (%)
时间 (a.u.)
6.25
12.5
25
50
100
双层
(b)
柱
电极利用率 (%)
时间 (a.u.)
6.25
12.5
25
50
100
150
双层

图19

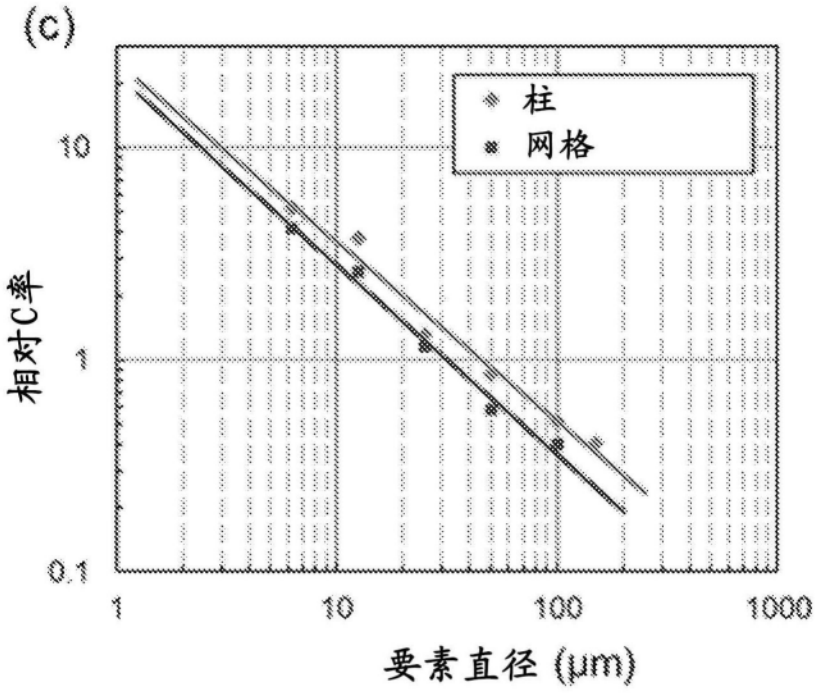

(c)
柱
网格
相对C率
10
1
0.1
1
10
100
1000
要素直径 (μm)

图19(续)

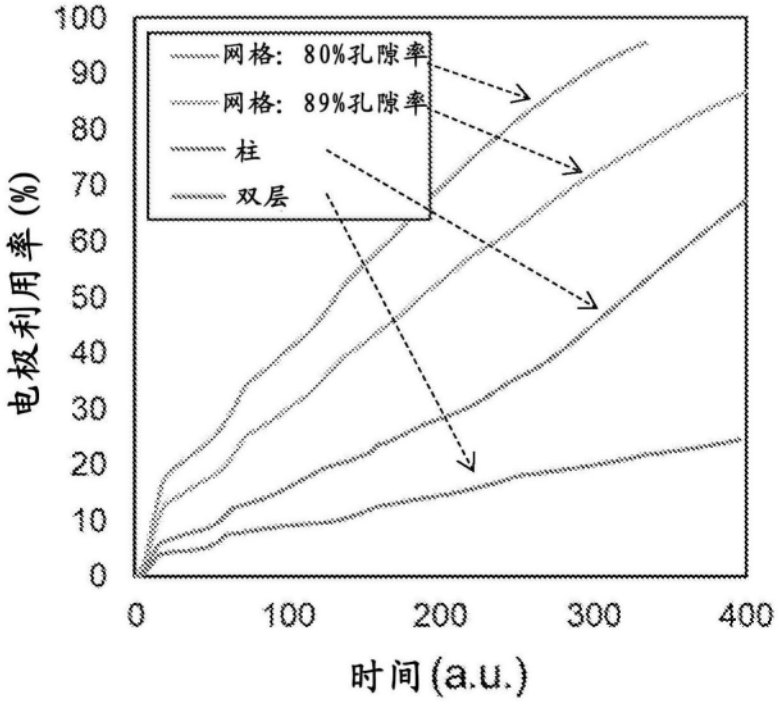

网格: 80%孔隙率
网格: 89%孔隙率
柱
双层
电极利用率 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
时间 (a.u.)

图20

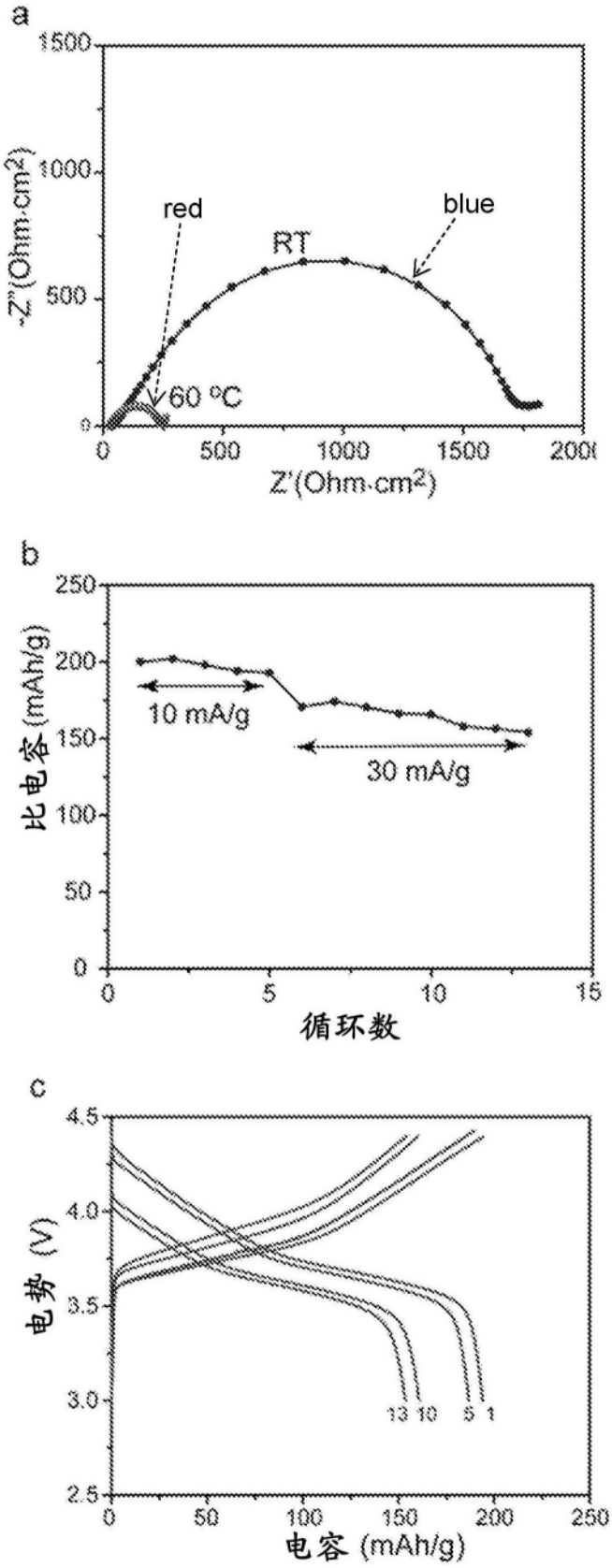

a
1500
1000
500
0
-Z''(Ohm·cm²)
red
RT
blue
60 °C
0
500
1000
1500
Z'(Ohm·cm²)
b
250
200
150
100
50
0
比电容 (mAh/g)
10 mA/g
30 mA/g
0
5
10
15
循环数
c
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
电势 (V)
13
10
5
1
0
50
100
150
200
250
电容 (mAh/g)

图21