



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 11835528 A

(43) 申请公布日 2024.07.16

(21) 申请号 202280081377.7

(22) 申请日 2022.10.11

(30) 优先权数据

21306437.1 2021.10.14 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/078257 2022.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/062011 EN 2023.04.20

(71) 申请人 法国特种经营公司

地址 法国里昂

(72) 发明人 L·达朗孔 J·瓦伦特

T·勒梅西耶

(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 童春媛 林毅斌

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

C01B 25/14 (2006.01)

C01D 15/00 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 50/431 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

具有式 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (I) 的固体材料颗粒的粉末

(57) 摘要

本披露涉及一种具有式 (I) 的固体材料颗粒的粉末： $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ ，其中-X表示至少一种卤素元素；-a表示2.0至7.0的数；-b表示3.0至6.0的数；并且-c表示0至3.0的数，其中该粉末具有小于50 μm 的 d_{50} 值，其特征在于，其在L*a*b*色彩系统中的L*值小于60.0。本披露还涉及一种用于制备此种粉末的方法以及此种粉末尤其是用于制造固体电解质或电池制品的用途。

1. 一种具有式 (I) 的固体材料颗粒的粉末:



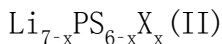
其中

- X表示至少一种卤素元素;
- a表示2.0至7.0的数;
- b表示3.0至6.0的数;并且
- c表示0至3.0的数,

其中该粉末具有范围从 $2\mu\text{m}$ 至小于 $70\mu\text{m}$ 的 d_{50} 值,如通过激光衍射使用对二甲苯所确定的,

其特征在于,其在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中的 L^* 值小于60.0。

2. 如前述权利要求中任一项所述的粉末,其中,该固体材料是根据式 (II) 的:



其中:

- X表示选自F、Cl、Br和I或其组合的组中的至少一种卤素元素;并且
- x表示0.5至2.0的正数。

3. 如前述权利要求中任一项所述的粉末,其中,该固体材料是 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 或 Li_3PS_4 。

4. 如前述权利要求中任一项所述的粉末,其呈现出:

- 小于 $50\mu\text{m}$ 的 d_{50} 值,
- 高于 $0.05\mu\text{m}$ 的 d_{10} 值,和/或
- 小于 $100\mu\text{m}$ 的 d_{90} 值,

如通过激光衍射在对二甲苯中所测量的。

5. 如前述权利要求中任一项所述的粉末,其呈现出至少 1.5mS/cm 的离子电导率,如通过阻抗谱在压制(500MPa)粒料上所测量的。

6. 如前述权利要求中任一项所述的粉末,其中,该粉末通过涉及用碳酸溶剂的湿式机械化学法的方法获得。

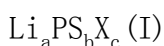
7. 如权利要求6所述的粉末,其中,该方法包括以下步骤:

- a) 将起始材料 (M) 与优选选自脂肪烃和芳香烃的碳酸溶剂 (S) 使用混合手段,优选地混合珠粒,以每升混合物 (M+S) 至少 7×10^5 转的能量混合以获得呈浆料状态的糊剂,
- b) 干燥来自步骤a) 的该糊剂以获得经干燥的糊剂,
- b') 可选地将来自步骤b) 的该经干燥的糊剂压制成粒料,以及
- c) 将该经干燥的糊剂,例如呈粒料形式的糊剂加热至在 350°C 与 580°C 之间的温度持续至少2小时的时间段。

8. 如权利要求7所述的粉末,其中,这些起始材料 (M) 至少是硫化锂 (Li_2S) 和硫化磷。

9. 如权利要求6-8中任一项所述的粉末,其中,该溶剂选自由对二甲苯、庚烷、辛烷及其混合物组成的组。

10. 一种用于制造具有式 (I) 的固体材料颗粒的粉末的方法:



其中

- X表示至少一种卤素元素；
- a表示2.0至7.0的数；
- b表示3.5至6.0的数；并且
- c表示0至3.0的数，

其中该粉末具有小于 $50\mu\text{m}$ 的 d_{50} 值，

其特征在于，其在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中的 L^* 值小于60.0，

该方法包括以下步骤：

a) 将起始材料 (M) 与优选选自脂肪烃和芳香烃的碳酸溶剂 (S) 使用混合手段，优选地混合珠粒，以每升混合物 (M+S) 至少 7.0×10^5 转的能量混合以获得呈浆料状态的糊剂，

b) 干燥来自步骤a) 的该糊剂以获得经干燥的糊剂，

b') 可选地将来自步骤b) 的该经干燥的糊剂压制成粒料，以及

c) 将该经干燥的糊剂，例如呈粒料形式的糊剂加热至在 350°C 与 580°C 之间的温度持续至少2小时的时间段。

11. 如权利要求1-9中任一项所述的粉末用于制造固体电解质的用途。

12. 一种固体电解质，其至少包含如权利要求1-9中任一项所述的粉末。

13. 一种固态电池，其至少包含如权利要求12所述的固体电解质。

14. 一种电极，其至少包括：

- 金属基底；

- 直接附着于所述金属基底上的至少一个层，该至少一个层由包含以下项的组合物制成：

- (i) 如权利要求1-9中任一项所述的粉末；

- (ii) 至少一种电活性化合物 (EAC) ；

- (iii) 除本发明的固体材料之外可选地至少一种锂离子传导材料 (LiCM) ；

- (iv) 可选地至少一种导电材料 (ECM) ；

- (v) 可选地锂盐 (LIS) ；

- (vi) 可选地至少一种聚合物粘合材料 (P) 。

15. 一种隔膜，其至少包含：

- 如权利要求1-9中任一项所述的粉末；

- 可选地至少一种聚合物粘合材料 (P) ；

- 可选地至少一种金属盐，值得注意的是是锂盐；

- 可选地至少一种增塑剂。

具有式 $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (I) 的固体材料颗粒的粉末

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于2021年10月14日提交的欧洲专利申请号21306437.1的优先权, 将此申请的全部内容并入本申请。

技术领域

[0003] 本披露涉及一种具有式 (I) 的固体材料颗粒的粉末:

[0004] $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (I)

[0005] 其中

[0006] -X表示至少一种卤素元素;

[0007] -a表示2.0至7.0的数;

[0008] -b表示3.0至6.0的数;并且

[0009] -c表示0至3.0的数,

[0010] 其中该粉末具有小于 $70\mu\text{m}$ 的 d_{50} 值,

[0011] 其特征在于,其在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中的 L^* 值小于60.0。

[0012] 本披露还涉及一种用于制备此种粉末的方法以及此种粉末尤其是用于制造固体电解质或电池制品的用途。

背景技术

[0013] 锂离子电池被广泛用作电源,尤其是用于电器的电源。在此类二次电池中,有机溶剂被用作有机液体电解质,并且根据电池是充电还是放电,锂离子从一个电极迁移到另一电极。

[0014] 由于用作电解质的溶剂是易燃的,因此不使用有机溶剂的全固态锂离子电池非常有吸引力。此类全固态锂离子电池是通过使用全为固体的部件(也就是阴极、阳极和电解质)来使整个电池固化而形成的。因为固态电池的所有部件(包括电解质)都是固体,所以与使用液体电解质的电池相比,全固态电池具有大的电阻并且提供小的输出电流。这意味着需要具有高电导率以及随时间推移而保持这种高电导率的能力的电解质。

[0015] EP 3 026 749 A1 (Mitsui) 涉及一种用于锂离子电池的基于硫化物的固体电解质,其具有属于空间群F-43m的立方晶体结构并且由以下组成式表示: $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Ha}_x$ (Ha是Cl或Br),其中x从0.2至1.8变化,并且其中所述电解质在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中具有60.0或更大、优选70.0或更大、并且更优选75.0或更大的明度 L^* 值。在该文献中,固体电解质中硫的量与所述电解质在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中的 L^* 值相关。更准确地说,认为固体电解质中的硫缺陷导致明度下降,出于性能目的应避免这种情况。换言之,认为 L^* 值越高,电导率越好。

[0016] 然而,诸位发明人已确定,当制备用于隔膜和阴极液的复合层时,在 $L^*a^*b^*$ 颜色系统中具有高 L^* 值的此类产品往往非常难以使用。

[0017] 本发明的一个目的是提供一种固体材料颗粒的粉末,其可以方便地用于制备用于隔膜和电解质的复合层,同时保持高电导率。本发明的另一个目的是提供一种具有抗老化

性的粉末,包括随着时间推移而保持高电导率的能力。

发明内容

[0018] 本发明涉及一种具有式 (I) 的固体材料颗粒的粉末:

[0019] $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (I)

[0020] 其中

[0021] -X表示至少一种卤素元素;

[0022] -a表示2.0至7.0的数;

[0023] -b表示3.0至6.0的数;并且

[0024] -c表示0至3.0的数,

[0025] 其中该粉末具有小于70 μm 的 d_{50} 值,

[0026] 其特征在于,其在L*a*b*色彩系统中的L*值小于60.0。

[0027] 在一些实施例中,固体材料是根据式 (II) 的:

[0028] $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ (II)

[0029] 其中:

[0030] -X表示选自F、Cl、Br和I或其组合的组中的至少一种卤素元素;并且

[0031] -x表示0.5至2.0的正数。

[0032] 固体材料优选是 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 或 Li_3PS_4 。

[0033] 本发明还涉及一种用于生产本发明的粉末的方法,该方法包括以下步骤:

[0034] a) 将起始材料 (M) 与优选选自非质子链烃和芳香烃的碳酸溶剂 (S) 使用混合手段,优选地混合珠粒 (优选地由陶瓷制成),以至少每升混合物 (M+S) 7×10^5 转的能量混合以获得呈浆料状态的糊剂,

[0035] b) 干燥来自步骤a) 的该糊剂以获得经干燥的糊剂,

[0036] b') 可选地将来自步骤b) 的该经干燥的糊剂压制成粒料,以及

[0037] c) 将该经干燥的糊剂,例如呈粒料形式的糊剂加热至包括在350 $^{\circ}\text{C}$ 与580 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度持续至少2小时、例如至少4小时、至少6小时、至少8小时、至少10小时或至少12小时的时间段。

[0038] 本发明还涉及本发明的粉末用于制造固体电解质的用途、涉及至少包含此种粉末的固体电解质、涉及至少包含此种固体电解质的电化学装置、涉及至少包含此种固体电解质的固态电池、以及涉及至少包含此种粉末的电极或电池隔膜。

[0039] 发明的披露内容

[0040] 在本申请中:

[0041] -任何描述 (即使是与具体实施例相关的描述) 都可应用于本发明的其他实施例并且可与其互换;

[0042] -当将要素或组分说成是包含在和/或选自所列举要素或组分的清单中时,应理解的是本文明确考虑到的相关实施例中,该要素或组分还可以是这些列举出的独立要素或组分中的任何一种,或者还可以选自由所明确列举出的要素或组分中的任何两种或更多种组成的组;在要素或组分的清单中列举的任何要素或组分都可以从这个清单中省去;以及

[0043] -本文通过端点对数值范围的任何列举都包括在所列举范围内包含的所有数字以

及该范围的端点和等效物。

[0044] 本发明涉及一种具有式 (I) 的固体材料颗粒的粉末：

[0045] $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (I)

[0046] 其中

[0047] -X表示至少一种卤素元素；

[0048] -a表示2.0至7.0,例如3.0至6.0、4.0至6.0或5.0至6.0的数；

[0049] -b表示3.0至5.0,例如3.5至5.0或3.9至5.0的数；并且

[0050] -c表示0至3.0,例如约0.9至约2.9或约1.0至约2.5或甚至约1.0至2.0的数；

[0051] 其中该粉末具有小于 $50\mu\text{m}$ 的 d_{50} 值,

[0052] 其特征在于,其在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中的 L^* 值小于60.0。

[0053] 诸位发明人出人意料地发现此类在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中具有小于60.0的 L^* 值的产品尤其非常适合在制备用于隔膜和阴极液层的复合层时用于浆料中。

[0054] 不受任何特定理论的束缚,据信呈现出小于60.0的 L^* 值的粉末呈现出非常适用于与用于复合层制备的溶剂混合的疏水性。同时,根据诸位发明人的知识,由于在进行接触角等测量时无法确定不会与材料表面发生相互作用的溶剂,因此无法表征此类材料的疏水性,但诸位发明人相信粉末的 L^* 值与其疏水性直接相关。因此,可以通过测量材料在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中的 L^* 值不直接地评估材料的疏水性。与现有技术的教导相反,本发明的粉末实际呈现出低于现有技术所教导的 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中的 L^* 值。

[0055] 还发现粉末的疏水性积极地影响其随着时间推移的抗老化性。再一次,不受任何特定理论的束缚,据信粉末越疏水,吸收的水越少(水被确定为对硫化物粉末具有不利影响,尤其是随着时间的推移),粉末越不易老化。

[0056] 呈现出如此低的 L^* 值的固体材料颗粒的粉末可以值得注意地通过湿式机械化学法用选择的碳酸溶剂结合一定量的能量制备。在粉末的制备方法期间使用此种碳酸溶剂导致粉末表面产生特定碳种类。

[0057] 虽然普遍公认的是炭渣可能不利于离子电导率(由于晶界而下降)和电子电导率(若含碳量高则可能升高),诸位发明人特此发现,粉末表面炭渣的存在事实上提供了材料的电导率、其抗老化性和其用于电解质复合层制备的方便性之间的改善的折衷。这使得本发明的材料非常适用于全固态锂离子电池的制备。

[0058] 因此,本发明的粉末的特征在于在 $L^*a^*b^*$ 色彩系统中的 L^* 值小于60.0、优选地小于59.0、更优选地小于58.0并且甚至更优选地小于56.0。

[0059] 如在实例中更确切地描述的, L^* 值可以值得注意地通过软件0nColor操作的X-Rite Ci52分光光度计测量。在对硫化物进行任何测量之前,用标准白($L^*a^*b^*=95.82-0.60-2.15$)和黑阱对设备进行校准。将待分析的粉末薄层放置于具有石英窗的样品固持器中以在测量期间保证样品的稳定性。

[0060] 本发明的粉末的特征还可以在于含碳量包括0.4wt.%与2.5wt.%,例如在0.5wt.%与2.0wt.%之间或在0.6wt.%与1.9wt.%之间。

[0061] 根据式 (I),c可以等于零。在这种情况下,固体材料不包含任何卤素组分并且固体材料是根据式 (I') 的:

[0062] Li_aPS_b (I')

- [0063] 其中
- [0064] -a表示2.0至7.0,例如3.0至7.0的数;并且
- [0065] -b表示3.0至5.0,例如3.9至4.9或4.0至4.5的数。
- [0066] 根据式(I),c可以是0.9至1.1。在这种情况下,固体材料可以是根据式(I'')的:
- [0067] $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{X}_c$ (I'')
- [0068] 其中
- [0069] -c'表示0.9至1.1,例如等于1.0的数。
- [0070] 根据这个式(I''),X优选地是Cl。在这种情况下,式(I'')是如下:
- [0071] $\text{Li}_a\text{PS}_b\text{Cl}_c$ (I'')
- [0072] 在一些实施例中,固体材料是根据式(II)的:
- [0073] $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ (II)
- [0074] 其中:
- [0075] -X表示选自F、Cl、Br和I或其组合的组中的至少一种卤素元素;并且
- [0076] -x表示0.5至2.0的正数。
- [0077] 根据这些实施例:
- [0078] -x可以更特别地在0.8与1.8之间变化;x可以例如等于1.0或等于1.5;x还可以在0.95与1.05之间、或在1.45与1.55之间变化;和/或
- [0079] -X更特别地是Cl、Br或其组合;X也可以更特别地是Cl。
- [0080] 在一些优选实施例中,固体材料是 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 或 Li_3PS_4 ,更优选地是 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 或 Li_3PS_4 。
- [0081] 本披露中所描述的固体材料的配方可以根据众所周知的分析技术来确定。
- [0082] 在本发明中,由其式(本文中的式(I)或(II))表征的固体材料可以是粉末的主要成分。基于粉末的总重量,这种固体材料的比例可以是至少60wt.%、至少70wt.%、至少80wt.%、至少90wt.%、至少95wt.%、或者甚至至少98wt.%或99wt.%。
- [0083] 粉末还可以例如包含无定形相和用于制备粉末的起始材料,例如LiX(X是卤素,例如Cl)、 Li_2S 、硫化磷(例如 P_2S_5)和/或 Li_3PO_4 。
- [0084] 粉末的特征还在于其尺寸或粒度分布(PSD)。粉末的颗粒的尺寸可以是使得其呈现出:
- [0085] -小于 $70\mu\text{m}$ 、例如小于 $65\mu\text{m}$ 、小于 $50\mu\text{m}$ 或小于 $40\mu\text{m}$ 的 d_{50} 值,
- [0086] -高于 $0.05\mu\text{m}$ 的 d_{10} 值,和/或
- [0087] -小于 $100\mu\text{m}$ 、例如小于 $90\mu\text{m}$ 、小于 $80\mu\text{m}$ 或小于 $70\mu\text{m}$ 的 d_{90} 值,
- [0088] 如通过激光衍射在对二甲苯中所测量的。
- [0089] 优选地,如通过激光衍射在对二甲苯中所测量的 d_{50} 值在范围从 $2\mu\text{m}$ 至小于 $70\mu\text{m}$ 。
- [0090] 粉末可以由聚集的颗粒组成。
- [0091] d_{50} 值对应于颗粒的直径的数量分布的中值。粒度分布(PSD),例如 d_{50} 值、 d_{10} 值和 d_{90} 值的测量可以用扫描电子显微镜(SEM)对至少150个颗粒数目进行。可替代地,它可以通过对二甲苯中的激光衍射来进行。
- [0092] 粉末的颗粒可以是球形的。
- [0093] 粉末的颗粒可以展现出在0.8与1.0之间、更特别地在0.85与1.0之间、甚至更特别

地在0.90与1.0之间的球度比SR。SR可以优选地在0.90与1.0之间或在0.95与1.0之间。使用以下等式从所测量的颗粒投影的周长P和面积A计算颗粒的球度比：

$$[0094] \quad SR = 4\pi A / P^2$$

[0095] 对于理想的球体,SR为1.0,并且对于球形颗粒其低于1.0。SR可以通过动态图像分析(DIA)测定。可以用于进行DIA的设备的实例是莱驰公司(Retsch)的**CAMSIZER®P4**或新帕泰克公司(Sympatec)的**QicPic®**。可以更特别地根据ISO 13322-2(2006)测量球度比。DIA通常要求对大量颗粒进行有统计意义的分析(例如,至少500个或甚至至少1000个)。

[0096] 粉末的晶体相(其对应于属于空间群F-43m的立方晶体结构)可以通过使用Cu辐射源的X射线衍射法(XRD)来证实。

[0097] 粉末可以有利的展现出至少1.5mS/cm、例如至少1.7mS/cm、或在1.9与5.0mS/cm之间的离子电导率,如通过阻抗谱在压制(500MPa)的粒料上测量的,例如在2.0与4.5mS/cm之间的离子电导率。

[0098] 离子电导率的测量是在压制的粒料上进行的。典型地,压制的粒料是使用单轴压力或等静压制造的。当施加单轴压力以形成粒料时,施加高于100MPa、优先高于300Mpa的压力持续至少30秒的持续时间。测量在典型地在2MPa与200MPa之间的单轴压力及在室温下完成,随后将值转换至30°C。

[0099] 本发明的粉末的特征还可以在于其抗老化性,尤其是通过随时间推移的电导率变化和重量变化所测量的。

[0100] 本发明还涉及一种通过涉及用碳酸溶剂的湿式机械化学法的方法获得的粉末。

[0101] 本发明还涉及此种用于生产以上所述的粉末的方法,该方法包括以下步骤:

[0102] a) 将起始材料(M)与优选选自脂肪烃(如庚烷)和芳香烃(例如二甲苯)的碳酸溶剂(S)使用混合手段,优选地混合珠粒(例如由陶瓷制成),以每升混合物(M+S)至少 7×10^5 转的能量混合以获得呈浆料状态的糊剂,

[0103] b) 干燥来自步骤a)的该糊剂以获得经干燥的糊剂,

[0104] b') 可选地将来自步骤b)的该经干燥的糊剂压制成粒料,以及

[0105] c) 将该经干燥的糊剂,例如呈粒料形式的糊剂加热至包括在350°C与580°C之间的温度持续至少2小时、例如至少4小时、至少6小时、至少8小时、至少10小时或至少12小时的时间段。

[0106] 起始材料(M)优选地至少是硫化锂(Li₂S)和硫化磷。

[0107] 碳酸溶剂(S)优选地选自脂肪烃(例如己烷、庚烷、辛烷或壬烷,优选地庚烷)和芳香烃(例如苯、甲苯、乙苯、二甲苯或液态环烷烃,优选地二甲苯)。更优选地,碳酸溶剂(S)选自二甲苯、对二甲苯、庚烷、辛烷及其混合物组成的组。

[0108] 在一些实施例中,步骤a)的起始材料至少是硫化锂(Li₂S)和硫化磷。

[0109] 在步骤a)中,将起始材料(M),例如Li₂S、LiCl和P₂S₅混合在一起。这些起始材料通常呈粉末形式以获得紧密的混合物。定义这些起始材料的量以获得目标化学计量。可以使用少量过量的Li₂S,特别是为了补偿在煅烧期间S的潜在损失。与目标化学计量相比,Li₂S的过量可以例如高达额外的10wt.%。

[0110] 步骤a)通过在碳酸溶剂(S)中湿球磨起始材料(M)来方便地进行。

[0111] “溶剂(S)/混合物(M+S)”的重量比可以在0.2至3.0之间,例如在0.4至2.0之间、或

在0.5至1.5之间。

[0112] 混合(例如研磨)的持续时间可以在1至130小时之间,例如,优选在3至70小时之间、或在6至40小时之间。

[0113] 以每升混合物(M+S)至少 7×10^5 转、例如每升混合物(M+S)至少 7.1×10^5 转、至少 7.5×10^5 转、至少 8.0×10^5 转或至少 8.5×10^5 转的能量进行获得呈浆料状态的糊剂的步骤a)。

[0114] 根据步骤b),干燥来自步骤a)的糊剂。干燥可以通过液态烃的蒸发而方便地进行。液态烃的蒸发优选在 100°C 与 150°C 之间、更特别地在 105°C 与 135°C 之间的温度下进行。蒸发可以在真空下进行。蒸发的持续时间通常在1与20小时之间、更特别地在2与20小时之间或在3与7小时之间。

[0115] 在步骤c)中,将步骤b)的混合物例如在旋转烘箱中在 350°C 与 580°C 之间、例如在 370°C 与 550°C 之间或在 390°C 与 530°C 之间的温度下进行加热(或煅烧)。步骤c)优选在惰性气氛下进行,例如在 N_2 或Ar或 H_2S 气氛下进行。步骤c)的持续时间在1与12小时之间,更特别地在2与10小时之间或在3与7小时之间。在步骤c)期间,改善了混合物的结晶度,并且因此改善了电导率。

[0116] 可以用于煅烧来自步骤b)的经干燥的糊剂或来自步骤b')的粒料的旋转烘箱可以以0.5至10.0rpm之间的转速旋转。颗粒的尺寸可以通过速度的变化而变化。转速越高,颗粒的尺寸越大。这也意味着转速越高,展现出目标尺寸的组合物的产率越高。

[0117] 该方法可以包括对颗粒进行筛分以选择特定尺寸范围的额外步骤d)。此操作可以手动或自动进行。在实验室使用的条件下,它有利地手动进行。

[0118] 本发明还涉及本文所述的粉末的各种最终用途应用。

[0119] 本发明的粉末可以用于制造固体电解质。

[0120] 本发明还包括:

[0121] -固体电解质,其至少包含本文所述的粉末,

[0122] -电化学装置,其至少包含本文所述的固体电解质,

[0123] -固态电池,其至少包含本文所述的固体电解质,

[0124] -电极,其至少包括:

[0125] -金属基底;

[0126] -直接附着于所述金属基底上的至少一个层,该至少一个层由包含以下项的组合物制成:

[0127] (i) 本发明的粉末;

[0128] (ii) 至少一种电活性化合物(EAC);

[0129] (iii) 除本发明的固体材料之外可选地至少一种锂离子传导材料(LiCM);

[0130] (iv) 可选地至少一种导电材料(ECM);

[0131] (v) 可选地锂盐(LIS);

[0132] (vi) 可选地至少一种聚合物粘合材料(P),以及

[0133] -隔膜,其至少包含:

[0134] -本发明的粉末;

[0135] -可选地至少一种聚合物粘合材料(P);

[0136] -可选地至少一种金属盐,值得注意地是锂盐;

[0137] -可选地至少一种增塑剂。

[0138] 如果通过引用并入本文的任何专利、专利申请以及公开物的披露内容与本申请的描述相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0139] 实例

[0140] 现在将参考以下实例更详细地描述本披露内容,这些实例的目的仅是说明性的并且不旨在限制本披露内容的范围。

[0141] 材料

[0142] 本发明材料#1

[0143] 本发明材料 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 是用如下方法获得的。

[0144] 在第一步骤中,将15.8g的 LiCl (西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich), 纯度>99%); 41.4g的 P_2S_5 (西格玛-奥德里奇公司, 纯度>99%) 和42.5g的 Li_2S (西格玛-奥德里奇公司) 添加到具有 ZrO_2 球 (10mm) 的500mL氧化锆罐中。然后添加100.5g对二甲苯 (西格玛-奥德里奇公司, 纯度>99%, 干燥)。将装满的罐快速密封以防止任何溶剂蒸发。用行星式球磨机进行湿式球磨。研磨在500rpm下进行21小时, 这相当于大约每升起始材料和溶剂的混合物 3.8×10^6 转的能量。获得浆料状糊剂。

[0145] 在第二步骤中, 将糊剂转移到干燥的氧化铝坩埚中并在烘箱中在 130°C 下在动态真空下干燥以去除溶剂。在干燥5小时后, 通过在4mm下筛分将研磨球与经干燥的粉末分离。

[0146] 在第三步骤中, 将经干燥的混合物在氩气氛 (具有小于10ppm的水) 下装入氧化铝坩埚中。然后将坩埚插入管式加热炉中并使产物在高于 400°C 下在12小时期间在 N_2 流 (20L/h) 下结晶。然后在收集坩埚前将炉冷却。

[0147] 最终产物是呈具有一些不同尺寸的团聚体的多分散粉末的形式。最终产物是通过干式均化得到的。

[0148] 本发明材料#2

[0149] 在第一步骤中, 将19.7g的 LiCl (西格玛-奥德里奇公司, 纯度>99%); 51.7g的 P_2S_5 (西格玛-奥德里奇公司, 纯度>99%) 和53.4g的 Li_2S (西格玛-奥德里奇公司) 添加到具有 ZrO_2 球 (10mm) 的氧化锆罐中。然后添加125g对二甲苯 (西格玛-奥德里奇公司, 纯度>99%, 干燥的)。将装满的罐快速密封以防止任何溶剂蒸发。用行星式球磨机进行湿式球磨。研磨在290rpm下进行65小时。制备浆料状糊剂所消耗的能量为每升起始材料和溶剂的混合物大约 6.8×10^6 转。

[0150] 在第二步骤中, 将糊剂转移到干燥的氧化铝坩埚中并在烘箱中在 130°C 下在动态真空下干燥以去除溶剂。在干燥5小时后, 通过在4mm下筛分将研磨球与经干燥的粉末分离。

[0151] 在第三步骤中, 将经干燥的混合物在氩气氛 (具有小于10ppm的水) 下装入氧化铝坩埚中。然后将坩埚插入管式加热炉中并使产物在高于 400°C 下在12小时期间在 N_2 流 (20L/h) 下结晶。然后在收集坩埚前将炉冷却。

[0152] 最终产物是呈具有一些不同尺寸的团聚体的多分散粉末的形式。最终产物是通过干式均化得到的。

[0153] 本发明材料#3

[0154] 在第一步骤中, 将16.2g的 LiCl ; 52.9g的 P_2S_5 ; 33.1g的 LiBr 和41.6g的 Li_2S 添加到具有 ZrO_2 球 (10mm) 的氧化锆罐中。然后添加129.4g的二甲苯。将装满的罐快速密封以防止

任何溶剂蒸发。用行星式球磨机进行湿式球磨。研磨在350rpm下进行15小时。制备浆料状糊剂所消耗的能量为每升起始材料和溶剂的混合物大约 1.9×10^6 转。

[0155] 在第二步骤中,将糊剂转移到干燥的圆底烧瓶中并在旋转蒸发器中在60°C下在动态真空下干燥以去除溶剂。在干燥3小时后,通过在4mm下筛分将研磨球与经干燥的粉末分离。

[0156] 在第三步骤中,将经干燥的混合物在氩气氛(具有小于10ppm的水)下装入氧化铝坩埚中。然后将坩埚插入管式加热炉中并使产物在500°C下在6小时期间在N₂流(20L/h)下结晶。然后在收集坩埚前将炉冷却。

[0157] 最终产物是呈具有有一些不同尺寸的团聚体的多分散粉末的形式。最终产物是通过干式均化得到的。

[0158] 本发明材料#4

[0159] 在第一步骤中,将14.7g的LiCl;25.7g的P₂S₅和21.2g的Li₂S添加到具有ZrO₂球(10mm)的氧化锆罐中。然后添加123g的二甲苯。将装满的罐快速密封以防止任何溶剂蒸发。用行星式球磨机进行湿式球磨。研磨在350rpm下进行15小时。制备浆料状糊剂所消耗的能量为每升起始材料和溶剂的混合物大约 1.9×10^6 转。

[0160] 在第二步骤中,将糊剂转移到干燥的圆底烧瓶中并在旋转蒸发器中在60°C下在动态真空下干燥以去除溶剂。在干燥3小时后,通过在4mm下筛分将研磨球与经干燥的粉末分离。

[0161] 在第三步骤中,将经干燥的混合物在氩气氛(具有小于10ppm的水)下装入覆盖有papyex垫片的干燥的碳化硅坩埚中。然后将坩埚插入管式加热炉中并使产物在520°C下在12小时期间在N₂流(20L/h)下结晶。然后在收集坩埚前将炉冷却。

[0162] 最终产物是呈具有有一些不同尺寸的团聚体的多分散粉末的形式。最终产物是通过干式均化得到的。

[0163] 本发明材料#5

[0164] 在第一步骤中,将6.2g的LiCl;16.3g的P₂S₅和16.8g的Li₂S添加到具有ZrO₂球(10mm)的氧化锆罐中。然后添加91g的二甲苯。将装满的罐快速密封以防止任何溶剂蒸发。用行星式球磨机进行湿式球磨。研磨在300rpm下进行8小时。制备浆料状糊剂所消耗的能量为每升起始材料和溶剂的混合物大约 8.6×10^5 转。

[0165] 在第二步骤中,将糊剂转移到干燥的圆底烧瓶中并在旋转蒸发器中在60°C下在动态真空下干燥以去除溶剂。在干燥3小时后,通过在4mm下筛分将研磨球与经干燥的粉末分离。

[0166] 在第三步骤中,将经干燥的混合物在氩气氛(具有小于10ppm的水)下装入氧化铝坩埚中。然后将坩埚插入管式加热炉中并使产物在510°C下在6小时期间在N₂流(20L/h)下结晶。然后在收集坩埚前将炉冷却。

[0167] 最终产物是呈具有有一些不同尺寸的团聚体的多分散粉末的形式。最终产物是通过干式均化得到的。

[0168] 对比材料#A

[0169] 在第一步骤中,将22.7g的LiCl(西格玛-奥德里奇公司,纯度>99%);59.5g的P₂S₅(西格玛-奥德里奇公司,20纯度>99%) and 61.5g的Li₂S添加到具有ZrO₂球(10mm)的氧化锆罐

中。然后添加130g对二甲苯(西格玛-奥德里奇公司,纯度>99%,干燥的)。将装满的罐快速密封以防止任何溶剂蒸发。用行星式球磨机进行湿式球磨。在200rpm下研磨7小时(相当于每升混合物 5×10^5 转(旋转小于 7×10^5 转/升))后,获得浆料状糊剂。

[0170] 此种材料在L*a*b*色彩系统中具有大于60.0的L*值,并且不适合用作具有期望性能的固态电池的材料。

[0171] 对比材料#B

[0172] 用以下方法获得标准材料 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 。

[0173] 在第一步骤中,将0.631g的 LiCl (纯度>99%);1.655g的 P_2S_5 (纯度>99%)和1.713g的 Li_2S (纯度>99%)添加到具有5mm ZrO_2 球的45mL的氧化锆罐中。用行星式球磨机进行球磨。在500rpm下研磨2小时后,获得混合粉末。

[0174] 在第二步骤中,粉末在填充Ar的手套箱(<1ppm H_2O , <1ppm O_2)内的研钵中均化并且然后在500MPa下造粒以制备6mm直径的具有范围在300至500mg的质量的粒料。将这些粒料在真空下密封在碳覆盖的石英管中。用 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热和冷却斜坡使产物在 550°C 下结晶7小时。

[0175] 最终产物呈致密粒料的形式。最终产物是在填充Ar的手套箱中用研钵干法均化而得到的。

[0176] 测试方法

[0177] L*a*b*色彩系统中的L*值

[0178] L*值通过软件OnColor操作的X-Rite Ci52分光光度计测量。在对硫化物进行任何测量之前,用标准白($L^*a^*b^*=95.82-0.60\ 2.15$)和黑阱对设备进行校准。将待分析的粉末薄层放置于具有石英窗的样品固持器中以在测量期间保证样品的稳定性。

[0179] PSD

[0180] 分散体的PSD是在Malvern Mastersizer 3000中使用对二甲苯通过激光衍射测量的。

[0181] 电导率和电化学阻抗谱(EIS)

[0182] 在阻抗谱测量之前,在填充有Ar的手套箱中在500MPa下将粉末样品冷压。使用在500MPa下操作的单轴压机在粒料上获得电导率。使用实验室规模单轴压机在填充有无水分的氩气氛的手套箱中完成造粒。使用两个碳纸箔(来自美尔森公司(Mersen)的Papyex软石墨N998参考编号:496300120050000,0.2mm厚)作为集流体。然后将附着有其碳电极的粒料装载到气密样品固持器中并在样品固持器上施加40MPa的压力进行测量。阻抗谱是在Biologic VMP3设备上得到的。将样品放置在Binder恒温箱中以在不同温度下进行阻抗测量。在目标温度下稳定2小时后得到每个谱图。温度范围从 -20°C 至 60°C ,增量为 10°C 。在PEIS模式下以20mV幅值和1MHz至1kHz的频率范围获取阻抗谱(每十倍25个点并且每个频率点为50次测量的平均值)。

[0183] 结果

[0184] PSD结果

[0185] 本发明材料#1

[0186] • d_{10} 值 = $27\mu\text{m}$

[0187] • d_{50} 值 = $61\mu\text{m}$

- [0188] • d_{90} 值 = 107 μm
- [0189] 本发明材料#2
- [0190] • d_{10} 值 = 4 μm
- [0191] • d_{50} 值 = 16 μm
- [0192] • d_{90} 值 = 43 μm
- [0193] 本发明材料#3
- [0194] • d_{10} 值 = 7 μm
- [0195] • d_{50} 值 = 26 μm
- [0196] • d_{90} 值 = 62 μm
- [0197] 本发明材料#4
- [0198] • d_{10} 值 = 8 μm
- [0199] • d_{50} 值 = 22 μm
- [0200] • d_{90} 值 = 50 μm
- [0201] 本发明材料#5
- [0202] • d_{10} 值 = 3 μm
- [0203] • d_{50} 值 = 10 μm
- [0204] • d_{90} 值 = 48 μm
- [0205] 对比材料#B
- [0206] • d_{10} 值 = 7 μm
- [0207] • d_{50} 值 = 27 μm
- [0208] • d_{90} 值 = 103 μm

	本发明材料					对比材料
	#1	#2	#3	#4	#5	#B
L*值	46.9	52.5	58.0	50.0	54.3	71.0
[0209] 30°C 下的 σ_i (mS/cm)	1.45	2.20	9.40	7.00	7.00	3.50
含碳量	1.6%	1.1%	0.21%	0.37%	2.8%	未测量