(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119092792 A
(43)申请公布日 2024.12.06

(21)申请号 202411404235.7

(22)申请日 2019.06.06

(30)优先权数据
62/681,576 2018.06.06 US

(62)分案原申请数据
201980038035.5 2019.06.06

(71)申请人 昆腾斯科普电池公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 赵正杰 克里斯托弗·德克米兹安 李爽

(74)专利代理机构 北京天达共和律师事务所 11798
专利代理师 龚建华

(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2010.01)
H01M 10/0585(2010.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/58(2010.01)
H01M 10/0562(2010.01)

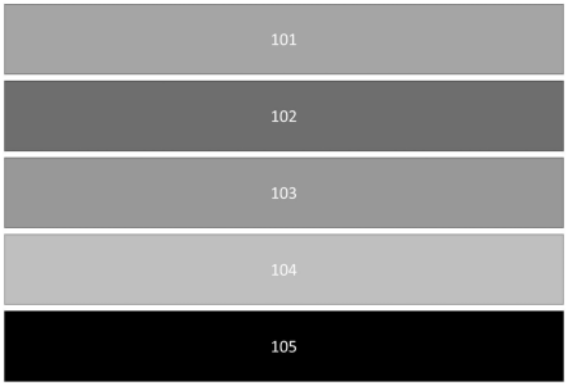
权利要求书1页 说明书50页 附图5页

(54)发明名称

固态电池

(57)摘要

本专利公开了一种固态电池结构,包括与电化学单电池的阳极接触的氧化物电解质和与电化学单电池的阴极接触的硫化物电解质。



CN 119092792 A

1.一种固态电化学单电池(SSEC),包括:

(a)包含活性材料和硫化物阴极电解质的正极层;

(b)传导单一离子的固态缓冲剂;

(c)硼氢化物粘合层;和

(d)锂填充的石榴石层;

其中,

所述缓冲剂混合在所述正极层内,所述缓冲剂是与正极层接触的层,或者所述缓冲剂混合在所述正极层内,并且所述缓冲剂是与所述正极层接触的层;

其中,所述硼氢化物粘合层在锂填充的石榴石层和(i)其中混合有缓冲剂的所述正极层之间或(ii)与所述正极接触的缓冲层之间并与它们接触。

2.根据权利要求1所述的SSEC,其中,所述传导单一离子的固态缓冲剂混合在所述正极层内。

3.根据权利要求1或2所述的SSEC,其中,所述传导单一离子的固态缓冲剂是与所述正极层接触的层。

4.根据权利要求1-3中的任一项所述的SSEC,其中,所述缓冲剂混合在所述正极层内,并且所述缓冲剂是与所述正极层接触的层。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的SSEC,其中,所述传导单一离子的固态缓冲层阻止所述硼氢化物粘合层直接接触所述正极层。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的SSEC,还包括负极。

7.根据权利要求6所述的SSEC,其中所述负极是锂(Li)金属负极。

8.根据权利要求6-7中任一项所述的SSEC,其中所述锂填充的石榴石层接触所述负极。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的SSEC,其中所述缓冲层包括体积比为10%或更少的有机聚合物。

10.根据权利要求1-9中任一项所述的SSEC,其中所述活性材料是被涂覆的。

固态电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求如下专利申请的优先权:申请日2018年6月6日、标题为“HYBRID SOLID-STATE BATTERY”,临时专利申请号为62/681,576。出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

技术领域

[0003] 本发明涉及固态可充电电池,也称为二次电池。

背景技术

[0004] 电池单元的正极和负极之间具有固态电解质隔膜时,该电池称为固态电池。固态电解质不含易燃的有机溶剂,考虑到安全方面的因素,具有良好的应用前景。

[0005] 相对于液体电解质电池而言,固态电池可在更宽的温度、电压和压力范围内运行。固态电池还可包括固态的正极和负极。例如,固态电池可包括锂金属负极。锂金属负极可使正极和负极电压差最大化,因此,使得Li^+电池中的能量密度最大化。固态可充电电池预计比目前市场上销售的液体电解质电池更安全(例如,更不易燃),并且具有更高的能量和功率密度。然而,仍存在一系列尚未解决的困难,阻碍了固态电池实现商业化。

[0006] 一些固态电池研究人员已经采用单片集成单离子导体作为正极和负极之间的电解质隔膜。这种方法存在很多问题。例如,迄今为止,没有一种传导单离子的固态电解质既具有足够高的离子电导率又具有足够高的机械强度,同时在商业上成本可控,在某些用途中足够轻,0-5V电压范围内对Li稳定。迄今为止,为解决这些问题,固态电池不可避免地会进行设计上的权衡。

[0007] 一些研究人员尝试在固态电化学单电池中加入一种以上类型的固态电解质。例如,一些研究人员制备了一种锂超离子导体的氧化物-硫化物复合材料。参见J.Mater.Chem.A,2014,2,4111-4116DOI:10.1039/C3TA15223E,提出了一种氧化物-硫化物复合物,包括锂填充的石榴石粉末与硫化磷锂(LPS)粉末的混合物。另请参见http://ma.ecsdl.org/content/MA2016-01/2/264的摘要部分,阐述了具有锂金属阳极、固体氧化物电解质(LLZO)和由$75Li_2S:25P_2S_5$硫化物电解质和TiS_2组成的复合阴极的电化学单电池的效果。另请参见Y.Kato etal.,DOI:10.1038/NENERGY.2016.30,报道了具有$LiNbO_3$涂层的$LiCoO_2$正极活性材料和某些硫化物固态电解质($Li_{9.6}P_3S_{12}$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$)的电化学单电池的电化学循环数据。还可参见Suzuki et al.,Journal of Power Sources 359(2017)97-103,提出了一种固态电池。这些报告的结果存在多种缺陷,包括低容量和容量会随时间而衰减。

[0008] 由于上述问题以及相关领域的其他问题仍存在一系列尚未解决的困难,故提出对应的解决方案是很有必要的。本专利提供了克服各种困难和问题的组合物、过程和方法。

发明内容

[0009] 在一个实施例中,提出一种固态电化学单电池(SSEC),其包括(a)含有活性材料和硫化物阴极电解质的正极层;(b)传导单一离子的固态缓冲剂;(c)硼氢化物粘合层;(d)锂填充的石榴石层。所述缓冲剂混合在所述正极层内,或者作为与所述正极层接触的层,或者所述缓冲剂混合在正极层内,同时所述缓冲剂作为与正极层接触的层。所述硼氢化物粘合层在锂填充的石榴石层和(i)其中混合有缓冲剂的正极层之间或(ii)与正极接触的缓冲层之间,并与它们接触。

[0010] 在第二实施例中,提出了一种制造电化学单电池的方法,所述方法包括以下步骤:(a)提供包含活性材料、阴极电解质和溶剂的第一浆料;(b)将第一浆料沉积到集电器上;(c)干燥所述第一浆料;(e)提供含有传导单一离子的固态缓冲剂的第二浆料;(f)将所述第二浆料沉积到基底上;(g)干燥所述沉积的第二浆料以形成缓冲层;(h)将所述缓冲层干燥后转移到第一浆料上,以形成叠层;(i)向所述叠层加压和加热;(j)提供固态隔膜;(k)将硼氢化物层沉积到固态隔膜上;(l)将所述叠层与其上具有硼氢化物层的所述固态隔膜组合以形成电化学单电池叠层;(m)对所述电化学单电池叠层加压和加热。

[0011] 一方面,提供了一种固态电化学叠层,包括:(a)包含正极活性材料、粘合剂和硫化物阴极电解质的正极层,所述正极层的孔隙率小于15%v/v;(b)含有与所述正极层接触的硫化物电解质的缓冲层,所述缓冲层的孔隙率小于15%v/v;(c)含有选自由锂填充石榴石和LPSX组成的组的隔膜层,所述隔膜层的孔隙率小于10%v/v;并且所述缓冲层在所述正极层与所述隔膜层之间。

[0012] 另一方面,提供了一种用于制造固态电化学叠层的方法,包括:(a)将含有硫化物固体电解质粉末的第一浆料浇注到第一基底上,形成第一层;(b)将含有硫化物固体电解质粉末和正极活性粉末的第二浆料浇注到第二基底上,以形成第二层;(c)压延所述第一层和所述第二层,其中所述第一层和第二层彼此直接接触。另一方面,本专利提供了一种双层叠层,包括:(a)含有活性材料和硫化物阴极电解质的正极层;以及(b)传导单一离子的固态缓冲剂,所述缓冲剂混合在正极层内,或为与正极层接触的层,或混合在正极层内同时与正极层接触。

附图说明

[0013] 图1为电化学单电池的示意图。

[0014] 图2示出了实施例1中制造的电化学单电池中的固态阴极(SSC)、缓冲层、粘合层、石榴石膜的截面扫描电子显微镜图像(通过聚焦离子束生成的截面)。图2中的比例尺为50μm。成像条件为:工作距离4.4mm、高压5.00kV、高频电阻焊管(HFW)207μm、放大倍数2000x、函数为TLD、倾斜52°、BSE模式。

[0015] 图3是实施例2所述的50个循环内,电压随活性质量比容量(mAh/g)的变化曲线图。

[0016] 图4是实施例2中所述的活性质量比放电容量(mAh/g)随循环次数变化的图。

[0017] 图5是实施例2中所述的ASR与静止电压的关系图。

[0018] 图6是包括隔膜、缓冲层和正极层的电化学单电池的示意图。

[0019] 图7是包括隔膜、粘合层和正极层的电化学单电池的示意图。

[0020] 图8示出了一系列LBHI组合物和掺有酰胺的LBHI组合物在60℃下的锂离子电导率

(Log(S/cm))。如图所示,(A)是$LiBH_4$:LiI(3:1)、(B)是$LiNH_2$:$LiBH_4$:LiI(3:3:2)、(C)是$LiNH_2$:$LiBH_4$:LiI(9:3:4)及(D)是$LiNH_2$:$LiBH_4$:LiI(9:3:2)。

[0021] 图9示出了实施例13中的固态电化学单电池的循环数据,所述固态电化学单电池包括用LPSI粘合至固态阴极膜的锂填充石榴石电解质膜。

详细说明

[0022] 一般性说明

[0023] 在一些实例中,本专利阐述了在室温下显示出小于50Ω-cm^2的ASR的电化学单电池。本专利公开的电化学单电池包括氧化物电解质隔膜和硫化物电解质隔膜。本专利所述的电化学单电池包括硫化物-氧化物固态电解质界面。包含硼氢化物的粘合层用于粘合氧化物电解质隔膜和硫化物电解质隔膜。氧化物电解质隔膜对金属Li具有动力学稳定性,并具有合适的机械强度以传导高电流密度的Li离子。固态阴极中的硫化物阴极电解质和/或与固态阴极相邻的硫化物缓冲层为锂离子提供了传导通路,适于在正极负载高活性物质时使用。在一些实施例中,硫化物阴极电解质对经涂覆的活性材料(例如LZO涂覆的NCA或LZO涂覆的NMC)具有动力学稳定性。在一些实例中,相对于Li而言,在电压窗口2.7-4.2V下,硫化物阴极电解质对经涂覆的活性材料(例如LZO涂覆的NCA)具有动力学稳定性。硼氢化物粘合层粘合氧化物电解质隔膜和硫化物(缓冲剂)电解质隔膜,并且在两个电解质隔膜之间提供离子传导通路。

[0024] 在一些实施例中,本专利公开的电化学单电池包括与电化学单电池的负极侧接触的氧化物固态隔膜和与电化学单电池的正极侧接触的硫化物固态隔膜。在一些实施例中,硫化物和氧化物固态隔膜均具有较高的锂离子传导率,例如大于$1*10^{-3}S/cm^2$。在一些实施例中,在氧化物固态隔膜和硫化物固态隔膜之间是由硼氢化物制成的粘合层。在一些实施例中,在氧化物固态隔膜上与硼氢化物粘合层相对一侧上的是锂金属负极。在一些实施例中,在硫化物固态隔膜上与硼氢化物粘合层相对一侧的是正极。

[0025] 定义

[0026] 如果以引用方式并入本专利的任何材料中的定义与本专利的定义有冲突,则以本专利中的定义为准。

[0027] 本专利所用的术语“约”,当用于限定数字时,例如约15%w/w,是指所述的数值并且可选地包括所述数值±10%的范围内的数值。例如,约15%w/w包括15%w/w及13.5%w/w、14%w/w、14.5%w/w、15.5%w/w、16%w/w或16.5%w/w。例如“约75℃”,包括75℃及68℃、69℃、70℃、71℃、72℃、73℃、74℃、75℃、76℃、77℃、78℃、79℃、80℃、81℃、82℃或83℃。

[0028] 本专利所用术语“活性材料”,是指在可逆反应中嵌入或转化为锂的材料,使得该活性材料适用于可充电电池。活性材料可包括嵌入材料,例如NCA或NMC。活性材料可以包括例如转化为FeF_3的化学材料。例如,活性材料可以包括但不限于2016年7月21日公开的标题为“LITHIUM RICH NICKEL MANGANESE COBALT OXIDE”的US20160211517A1号美国专利中所述的全部活性材料。

[0029] 本专利所用的术语“无定形体”,是指非晶态的或不包含以结晶相为主相的材料。“无定形体”是指不表现出结晶特性的材料,例如,通过X射线衍射测量的清晰的X射线衍射峰。无定形材料至少主要是非晶态的,并且特征是非晶成分表比结晶成更多。基本上无定形

体是指不包括清晰的X射线衍射峰或表征为宽反射的X射线衍射图的材料,所述的宽反射被本领域技术人员解读为主要组成成分是无定形相的。实际上,无定形材料可以具有纳米级的结晶域,但仍被x射线衍射图像表征为无定形相为主。在无定形材料中,某些透射电子显微镜(TEM)的区域衍射图(SADP)可以显示为结晶域,但是材料的主要成分仍然显示为无定形体。

[0030] 本专利所用的术语“半无定形”或“半晶体”,是指同时具有结晶域和无定形域的组合物。除了无定形组分之外,半晶体材料还包括纳米晶体和/或微晶体组分。半晶体材料是部分结晶的材料,或者是包括一些晶体块和一些无定形块的材料。例如,将某种材料加热到结晶温度,但随后在全部材料完全结晶之前冷却,即是本专利中所述的半结晶材料。XRD粉末图样可以表征如本专利所述的半结晶材料,其中最高强度的主峰在至少为1°(2θ)或至少为2°(2θ),或至少3°(2θ)具有半峰全宽。

[0031] 本专利所用的术语“阳极电解质”,是指混合、分层或层压至阳极材料或阳极集电器的离子导电材料。

[0032] 本专利所使用的术语“施加压力”是指例如压延机的外部装置在另一种材料中施加压力的过程。

[0033] 本专利所述的术语“选自所述组中的至少一项”包括从所述组中选出一个或者一个以上的项或者其组合。选自由A、B、C组成的组,包括例如只有A、只有B、或只有C,以及A与B、A与C、B与C、以及A、B、C或者A、B、C的任意组合。

[0034] 本专利所用的术语“ASR”是指面积比电阻。使用电化学阻抗谱(EIS)测量ASR。EIS可以在Biologic公司生产的VMP3仪器或与其等效的仪器上进行测量。在ASR测量中,锂触点沉积在样品的两侧。在测量电流的同时,在300kHz-0.1mHz的频率上施加25mV rms的交流电压。EIS通过解析奈奎斯特图(Nyquist plot)中的两个半圆形图样,将ASR分为本体贡献和边界ASR贡献。

[0035] 本专利所用的术语“硼氢化物(borohydride)粘合层”是指包含硼氢化物的层,并且所述层将锂填充的石榴石层粘合至硫化物电解质层或含有缓冲剂的硫化物。硼氢化物的非限制性实例包括但不限于$3LiBH_4 \cdot 2LiI \cdot 3LiNH_2$或$3LiBH_4 \cdot 4LiI \cdot 9LiNH_2$。标题为“ELECTROLYTE SEPARATORS INCLUDING LITHIUM BOROHYDRIDE AND COMPOSITE ELECTROLYTE SEPARATORS OF LITHIUM-STUFFED GARNET AND LITHIUM BOROHYDRIDE”、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/057735、公开日为2018年4月26日、公开号为WO2018/075972的专利申请中记载了硼氢化物,其全部内容出于所有目的通过引用整体并入本申请。标题为“BOROHYDRIDE-SULFIDE INTERFACIAL LAYER IN ALL SOLID STATE BATTERY”、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/057739、申请日为2017年10月20日、公开日为2019年4月25日、公开号为WO2019078897A1的专利申请中提及了硼氢化物,其全部内容出于所有目的通过引用整体并入本申请。

[0036] 本专利所用的术语“粘合剂”是指具有增加电极的附着力和/或粘合力的聚合物。合适的粘合剂包括但不限于PVDF、PVDF-HFP、SBR和乙烯α-烯烃共聚物。

[0037] 本专利所用的术语“缓冲剂”(buffer)是指传导单一离子的固态电解质,所述固态电解质在正极部分内充分混合或与之结合,或者是与正极直接接触的层,例如,所述固态电解质是层压在正极层上的电解质层。传导单一离子是指该材料仅传导一种类型的离子,例

如迁移数大于0.9的Li离子。固态是指在环境温度和压力下缓冲剂以固相存在。

[0038] 本专利所用的术语“在正极层内混合有缓冲剂”是指在形成正极层时,将缓冲材料磨碎例如将其研磨,然后与其他正极层化合物例如活性材料和导电碳进行混合。

[0039] 本专利所用的术语“浇注薄膜”是指将液体或浆料输送或转移到模具中或基底上的过程,使得液体或浆料形成或成为薄膜。可以通过刮片、计量棒、逗号式涂布机、凹板式涂布机、微型凹版涂布、反向逗号式涂布机、涂布模头、滑模和/或磁带铸型以及其他方法来进行铸型。

[0040] 本专利所用的术语“表征为式”是指对化合物的化学成分进行的描述。

[0041] 本专利所用的术语“集电器”是指二次电池中与电极直接接触的组件或层,电子通过集电器传导至电极或从电极离开以完成外部电路。在一些实例中,集电器是被层压到正极或负极上的金属(例如Al、Cu或Ni、钢及其合金或组合)层。在一些实例中,集电器是Al。在一些实例中,集电器是Cu。在一些实例中,集电器是Ni。在一些实例中,集电器是钢。在一些实例中,集电器是Al的合金。在一些实例中,集电器是Cu的合金。在一些实例中,集电器是钢的合金。在一些实例中,集电器是Al。在一些实例中,集电器涂覆有碳。在一些实例中,集电器包括以上金属的组合。在充放电期间,电子在与Li离子流相反的方向上进行传导,并在进入或离开电极时通过集电器。

[0042] 本专利所用的术语“直径(d_{90})”是指通过显微镜技术或其他粒度分析技术测量的尺寸分布下的尺寸,包括但不限于扫描电子显微镜或动态光散射。D_{90}包括特征尺寸即颗粒大小,表示代表90%颗粒的总颗粒面积(如显微镜等2D采样方法)或体积(如光散射等3D采样方法)小于所述尺寸。换句话说,在粒子混合物中,d_{90}表示混合物中90%的颗粒的尺寸小于所述尺寸。与之类似,术语“直径(d_{50})”表示代表50%颗粒的总颗粒面积(或体积)的小于所述尺寸。与之类似,术语“直径(d_{10})”表示代表10%颗粒的总颗粒面积(或体积)的小于所述尺寸。这些数字可以按单位体积或单位面积计算。如果没有明确叙述,则以单位体积为标准。

[0043] 本专利所用的术语“粘合剂”是指有助于粘附另一种材料的材料。例如,如本专利所用,聚乙烯醇缩丁醛是粘合剂,因为它可用于粘合石榴石材料。其他粘合剂可包括聚碳酸酯。其他粘合剂可包括聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯。粘合剂的这些实例不限于本专利所述的粘合剂的范围,仅用作实例。可用于本公开的粘合剂包括但不限于聚丙烯(PP)、聚乙烯、无规立构聚丙烯(aPP)、全同立构聚丙烯(iPP)、乙丙橡胶(EPR)、乙烯戊烯共聚物(EPC)、聚异丁烯(PIB)、丁苯橡胶(SBR)、聚烯烃、聚乙烯-共聚-1-辛烯(PE-co-PO)、聚乙烯-共聚(亚甲基环戊烷)(PE-co-PMCP)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(和其他丙烯酸)、丙烯酸、聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、PVB、聚乙烯醇缩醛树脂、立体嵌段聚丙烯、聚丙烯聚甲基戊烯共聚物、聚环氧乙烷(PEO)、PEO嵌段共聚物、硅酮等。在一些实例中、包括前述任一项,所述粘合剂是选自聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷聚(烯丙基缩水甘油醚)PEO-AGE、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基乙基缩水甘油醚(PEO-MEEGE)、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基乙基缩水甘油基聚(烯丙基缩水甘油醚)(PEO-MEEGE-AGE)、聚硅氧烷、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯六氟丙烯(PVDF-HFP)、乙烯丙烯(EPR)、丁腈橡胶(NPR)、丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯聚合物、聚丁二烯橡胶(PB)、聚异丁二烯橡胶(PIB)、聚烯烃、α-聚烯烃、乙

烯α-聚烯烃、聚异戊二烯橡胶(PI)、聚氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)和聚丙烯酸乙酯(PEA)。本专利所用的术语“选自组成的组”包括从所述组中选出一个或者一个以上的项或者其组合。选自由A、B、C组成的组,包括例如只有A、只有B、或只有C,以及A与B、A与C、B与C、以及A、B、C或者A、B、C的任意组合。

[0044] 除非另有说明,本专利所用的术语“接触”是指直接接触。对于导电材料而言,接触是指接触材料之间足以产生电传导的接触。对于离子导电材料而言,接触是指接触材料之间足以发生离子传导的接触。直接接触的两种材料是指在两种材料之间没有交错层。本专利所用的术语“电接触”是指足以在接触材料之间发生电传导的接触。

[0045] 本专利所用的术语“直接接触”,对导电材料或离子导电材料而言,是指两种材料的物理接触足以使电子或离子电流在其间进行传导;对于其中一种是电绝缘或离子绝缘的材料而言,两种材料之间的直接接触意味着这两种材料共用一个界面,所述界面可传输外力或压力。

[0046] 本专利所用的术语“电接触”,是指两种材料直接接触并且可以通过直接接触点传导电流。

[0047] 本专利所用的术语“阴极”和“阳极”是指电池的电极。在锂二次电池的充电循环中,锂离子离开阴极,并通过电解质移动到阳极。在充电循环中,电子离开阴极并通过外部电路移动到阳极。在锂二次电池的放电循环中,锂离子通过电解质从阳极迁移到阴极。在放电循环中,电子离开阳极并通过外部电路移动到阴极。

[0048] 本专利所用的术语“生膜”或“生带”是指未烧结的带或膜,其包括锂填充的石榴石或锂填充的石榴石的前体,以及至少一种粘合剂、增塑剂、碳、分散剂、溶剂或其组合。如本专利所用的“生膜带”是指干燥的或非干燥的生膜的浇注卷、连续层或切割的部分。

[0049] 本专利所用的术语“电化学单电池”或“单电池”是指包括正极和负极的单个电池,两者之间通过电解质进行离子连通。在一些实施例中,同一单电池包括封装在一个容器中的多个正极和/或多个负极。

[0050] 本专利所用的术语“电化学装置”是指能量存储装置,例如包括但不限于通过电化学反应来运行或产生电力或电流的锂二次电池,例如,$3Li + FeF_3 \leftrightarrow 3LiF + Fe$的转化化学反应。

[0051] 本专利所用的术语“电解质”是指允许离子(例如Li^+)在其中迁移但不允许电子从中传导的材料。离子电导率比电子电导率至少大1000倍。电解质可用于二次电池的阴极和阳极之间电绝缘,但是允许离子(例如Li^+)通过电解质。在一些实例中,固体电解质依赖通过刚性结构进行的离子跳跃和/或扩散。固体电解质也可以称为快速离子导体或超离子导体。在这种情况下,固体电解质层也可以被称为固体电解质隔膜或固态电解质隔膜。

[0052] 本专利中所用的术语“储能电极”是指,例如适合用于储能装置例如锂可再充电电池或锂二次电池中的电极。这种电极能够传导可充电电池的充放电所需的电子和锂离子。

[0053] 本专利所用的术语“膜厚度”是指膜的顶面和底面之间的距离或中值测量距离。本专利所用的术语“厚度”,是指每层的顶面和底面之间的距离或中值测量距离。如本专利所用,顶面和底面是指所述膜具有最大表面积的侧面。除非另有明确说明,扫描电子显微镜用于测量厚度。

[0054] 本专利所用的术语“平坦”的表面是指一个表面上的最低点与包含该表面上三个

最高点的平面之间的最大法线距离,也指一个表面上的最高点与包含该表面上的三个最低点的平面之间的最大法线距离。它可以用原子力显微镜(AFM)、高精度光学显微镜或激光干涉测量表面的高度图来测量。

[0055] 此处所使用的"薄膜"一词是指含有本专利所述的成分、组件或材料的薄膜,其平均厚度尺寸约为10nm至约100μm。在某些实例中,"薄膜"是指厚度小于约1μm、10μm、50μm的薄膜。

[0056] 此处使用的"锂界面阻抗"指的是材料对Li离子掺入的界面阻抗。由界面阻抗(Rinterface)通过如下算式计算得到锂界面ASR(ASR$_{interface}$),ASR$_{interface}$=R$_{interface}$*A/2,其中:A表示电极与隔膜接触的面积,系数2表示两个界面(在对称单电池中),R$_{interface}$=R$_{total}$-R$_{bulk}$,其中R$_{total}$为总阻抗,R$_{bulk}$为体积阻抗。

[0057] 本专利所用的术语"锂填充石榴石"是指具有与石榴石晶体结构相关的晶体结构特征的氧化物。申请日为2014年10月7日、公开日为2015年4月9日、专利申请公布号为2015/0099190、专利申请号为14/509,029的美国专利申请的全部内容通过引用合并在本申请中。该申请描述了用于固态锂可再充电电池的锂填充石榴石固态电解质。这些锂填充石榴石通常含有下列式所表示的成分:Li$_A$La$_B$M′$_C$M″$_D$Zr$_E$O$_F$、Li$_A$La$_B$M′$_C$Mv$_D$Ta$_E$O$_F$或Li$_A$La$_B$M′$_C$M″$_D$Nb$_E$O$_F$,其中4<A<8.5,1.5<B<4,0≤C≤2,0≤D≤2,0≤E<2.5,10<F<13,M′和M″在各种情况下分别独立地选自Ga、Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb和Ta;或Li$_a$La$_b$Zr$_c$Al$_d$Me"$_e$O$_f$,其中5<a<8.5,2<b<4,0<c≤2.5,0≤d<2,0≤e<2,10<f<13,Me"是选自Ga、Nb、Ta、V、W、Mo和Sb的金属;以及如美国专利申请公布号为US2015/0099190的专利所述的其他成分。本专利所述的锂填充石榴石和石榴石通常包括但不限于Li$_{7.0}$La$_3$(Zr$_{t1}$+Nb$_{t2}$+Ta$_{t3}$)O$_{12}$+0.35Al$_2$O$_3$;其中δ表示0-3且(t1+t2+t3=2),使La:(Zr/Nb/Ta)比例为3:2。例如,δ是0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9或3.0。在一些实施例中,所述锂填充石榴石含有Li$_{7\pm\delta}$Li$_3$Zr$_2$O$_{12}$·xAl$_2$O$_3$的成分。在另一实施例中,所述锂填充石榴石含有Li$_{7\pm\delta}$Li$_3$Zr$_2$O$_{12}$·0.22Al$_2$O$_3$的成分。在其他实施例中,所述锂填充石榴石含有Li$_{7\pm\delta}$Li$_3$Zr$_2$O$_{12}$·0.35Al$_2$O$_3$的成分。在某一实施例中,所述锂填充石榴石含有Li$_{7\pm\delta}$Li$_3$Zr$_2$O$_{12}$·0.5Al$_2$O$_3$的成分。在另一实施例中,所述锂填充石榴石含有Li$_{7\pm\delta}$Li$_3$Zr$_2$O$_{12}$·0.75Al$_2$O$_3$的成分。同样,本专利所述的石榴石包括但不限于Li$_x$La$_3$Zr$_2$O$_F$+yAl$_2$O$_3$,其中x在5.5至9的范围内,y在0.05至1的范围内。在这些实例中,选择下标x、y和F,使石榴石呈电荷中性。在一些实例中,x是7且y是1.0。在一些实例中,x是5且y是1.0。在一些实例中,x是6且y是1.0。在一些实例中,x是8且y是1.0。在一些实例中,x是9且y是1.0。在一些实例中,x是7且y是0.35。在一些实例中,x是5且y是0.35。在一些实例中,x是6且y是0.35。在一些实例中,x是8且y是0.35。在一些实例中,x是9且y是0.35。在一些实例中,x是7且y是0.7。在一些实例中,x是5且y是0.7。在一些实例中,x是6且y是0.7。在一些实例中,x是8且y是0.7。在一些实例中,x是9且y是0.7。在一些实例中,x是7且y是0.75。在一些实例中,x是5且y是0.75。在一些实例中,x是6且y是0.75。在一些实例中,x是8且y是0.75。在一些实例中,x是9且y是0.75。在一些实例中,x是7且y是0.8。在一些实例中,x是5且y是0.8。在一些实例中,x是6且y是0.8。在一些实例中,x是8且y是0.8。在一些实例中,x是9且y是0.8。在一些实例中,x是7且y是0.5。在一些实例中,x是5且y是0.5。在一些实例中,x是6且y是0.5。在一些实例中,x是8且y是0.5。在一些实例中,x是9且y是0.5。在一些实例中,x是7且y是0.4。在一

些实例中,x是5且y是0.4。在一些实例中,x是6且y是0.4。在一些实例中,x是8且y是0.4。在一些实例中,x是9且y是0.4。在一些实例中,x是7且y是0.3。在一些实例中,x是5且y是0.3。在一些实例中,x是6且y是0.3。在一些实例中,x是8且y是0.3。在一些实例中,x是9且y是0.3。在一些实例中,x是7且y是0.22。在一些实例中,x是5且y是0.22。在一些实例中,x是6且y是0.22。在一些实例中,x是8且y是0.22。在一些实例中,x是9且y是0.22。本专利所述的锂填充石榴石还包括但不限于$Li_xLa_3Zr_2O_{12}+yAl_2O_3$,其中y从0到1,包括0和1。在一个实施例中,所述锂填充石榴石含有$Li_7Li_3Zr_2O_{12}$的成分。

[0058] 本专利所述的石榴石不包括YAG石榴石(即钇铝石榴石,或例如$Y_3Al_5O_{12}$)。本专利所用的石榴石不包括硅酸盐基石榴石,例如镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石、肉桂石或桂榴石、沙弗莱石、钙铬榴石、钙铁榴石、镁铝榴石-铁铝榴石-锰铝榴石固溶体和钙铬榴石-钙铝榴石-钙铁榴石固溶体等。本专利所用的石榴石不包括通式为$X_3Y_2(SiO_4)_3$的岛硅酸盐,其中X为Ca、Mg、Fe和或Mn;Y为Al、Fe或Cr。

[0059] 本专利所用的术语“石榴石化学前体”,“石榴石型电解质的化学前体”,“石榴石前体”和“石榴石前体材料”是指能够反应形成锂填充石榴石材料的化学物质。本专利所述的化学前体包括但不限于氢氧化锂(例如LiOH)、氧化锂(例如Li_2O)、碳酸锂(例如$LiCO_3$)、氧化锆(例如ZrO_2)、氧化镧(例如La_2O_3)、氢氧化镧(例如$La(OH)_3$)、氧化铝(例如Al2O_3)、氢氧化铝(例如$Al(OH)_3$))、AlOOH、铝(例如Al)、勃姆石、菱镁矿、刚玉、硝酸铝(例如$Al(NO_3)_3$)、硝酸铝九水合物、氧化铌(例如Nb_2O_5)、氧化镓(Ga_2O_3)和氧化钽(例如Ta_2O_5)。石榴石材料的其他前体可适用本专利所述的方法。

[0060] 本专利所用的术语“石榴石型电解质”是指含有本专利中描述的锂填充石榴石材料作为锂离子导体的电解质。固态锂填充石榴石电解质的优势有很多,可以替代液体、易燃电解质,后者通常用于锂充电电池。

[0061] 本专利所用的术语“LIRAP”指的是富含锂的反钙钛矿,与“LOC”或“Li_3OCl”同义。LIRAP的组成为$aLi_2O+bLiX+cLiOH+dAl_2O_3$,其中X=Cl、Br和/或I,a/b=7-9,c/a=0.01-1,d/a=0.001-0.1。

[0062] 本专利所用的术语“LXPS”或“LPS+X”是指包含Li、P、S和X的锂传导电解质,其中X=Cl、Br和/或I。例如,“LSPI”是指包含Li、P、S和I的锂传导电解质。一般而言,应理解为包括$aLi_2S+bP_2S_y+cLiX$,其中X=Cl、Br和/或I,且y=3-5和其中a/b=2.5-4.5,其中(a+b)/c=0.5-15。

[0063] 本专利所用的术语“LBHPS”是指具有Li、B、H、P和S的锂传导电解质,例如$A(LiBH_4)(1-A)(P_2S_5)$,其中0.05≤A≤0.95。

[0064] 本专利所用的术语“LSS”是指可以描述为Li_2S-SiS_2、Li-SiS_2、Li-S-Si的锂硅硫化物和/或主要由Li、S和Si组成的阴极电解质。LSS是指由式$Li_xSi_yS_z$表示的电解质材料,其中0.33≤x≤0.5、0.1≤y≤0.2、0.4≤z≤0.55,且可包含至多10at%的氧。LSS也指包含Li、Si和S的电解质材料。在一些实例中,LSS是Li_2S和SiS_2的混合物。在一些实例中,Li2$_S$:SiS_2的摩尔比是90:10、85:15、80:20、75:25、70:30、2:1、65:35、60:40、55:45或50:50。LSS可以掺杂有例如Li_xPO_y、$LixBO_y$、Li_4SiO_4、Li_3MO_4、Li_3MO_3、PS_x(其中0<x≤5且0<y≤5)和/或卤化锂等化合物,包括但不限于例如LiI、LiC、LiF或LiBr。

[0065] 除非另有说明,本专利所述的“SLOPS”含有摩尔比为60:40的Li_2S:SiS_2以及0.1-

10mol％的Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”含有$Li_{10}Si_4S_{13}$(50:50Li_2S:SiS_2)以及0.1-10mol％Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”含有$Li_{26}Si_7S_{27}$(65:35Li_2S:SiS_2)以及0.1-10mol％Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”含有Li_4SiS_4(67:33Li_2S:SiS_2)以及0.1-5mol％Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”含有$Li_{14}Si_3S_{13}$(70:30Li_2S:SiS_2)以及0.1-5mol％Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”由式(1-x)(60:40Li_2S:SiS_2)*(x)(Li_3PO_4)来表示，其中x为0.01至0.99。本专利所述的“LBS-POX”是指具有Li_2S:B_2S_3:Li_3PO_4:LiX成分的电解质，其中X是卤素((X＝F、Cl、Br、I)。所述成分中可以包括掺杂有0-30％卤化锂的Li_3BS_3或$Li_5B_7S_{13}$，例如，所述卤化锂为LiI和/或0-10％ Li_3PO_4。

[0066] 本专利所用的术语“LSTPS”是指具有化学成分Li、Si、P、Sn和S的电解质材料。如本专利所用的“LSPSO”是指掺杂或具有O的LSPS。在一些实例中，“LSPSO”是氧含量在0.01和10at％之间的LSPS材料。本专利所述“LATP”是指具有Li、As、Sn和P化学成分的电解质材料。本专利所述“LAGP”是指具有Li、As、Ge和P化学成分的电解质材料。本专利所述“LXPSO”是指由式$Li_aMP_bS_cO_d$所表示的阴极电解质材料，其中M表示Si、Ge、Sn和/或Al，其中2≤a≤8、0.5≤b≤2.5、4≤c≤12、d<3。LXPSO是指如上文所定义的LXPS，且掺杂有0.1至约10at％的氧。LPSO是指如上文所定义的LPS，且掺杂有0.1至约10at％的氧。在一些实例中，“SLOPS”含有$Li_{10}Si_4S_{13}$(50:50Li_2S:SiS_2)以及0.1-10mol％Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”含有$Li_{26}Si_7S_{27}$(65:35Li_2S:SiS_2)以及0.1-10mol.％Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”含有Li_4SiS_4(67:33Li_2S:SiS_2)以及0.1-5mol％Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”含有$Li_{14}Si_3S_{13}$(70:30Li_2S:SiS_2)以及0.1-5mol％Li_3PO_4。在一些实例中，“SLOPS”由式(1-x)(60:40Li_2S:SiS_2)*(x)(Li_3PO_4)来表示，其中x为0.01至0.99。本专利所述的“LBS-POX”是指具有Li_2S:B_2S_3:Li_3PO_4:LiX成分的电解质，其中X是卤素((X＝F、Cl、Br、I)。所述成分中可以包括掺杂有0-30％卤化锂的Li_3BS_3或$Li_5B_7S_{13}$，例如，所述卤化锂为LiI和/或0-10％ Li_3PO_4。

[0067] 本专利所用的术语“LPSCl”是指具有LiPS和Cl的化学成分的电解质材料。如本专利所用术语“LPSBr”是指具有LiPS和Br的化学成分的电解质材料。如本专利所用术语“LPSI”是指具有LiPS和I的化学成分的电解质材料。LXPSO是指如上所定义的LXPS，并且掺杂有0.1at％至约10at％的氧。LPSO是指如上所述的LPS，并且掺杂有0.1at％至约10at％的氧。

[0068] 本专利所用的术语“LAPS”是指具有化学成分为Li、As、P和S的电解质材料。“LPSCl”是指具有Li、P、S和Cl化学成分的电解质材料。本专利所用的术语“LTPS”是指具有Li、P、Sn和S化学成分的电解质材料。本专利所用的术语“LSPS”是指具有Li、P、Si和S化学成分的电解质材料。本专利所用的术语“LGPS”是指具有Li、P、Ge和S化学成分的电解质材料。本专利所用的术语“LPS”是指具有Li、P和S化学成分的电解质材料。本专利所用的术语“LSTPSCl”是指具有Li、Si、P、Sn、S和Cl化学成分的电解质材料。本专利所用的术语“LSPSCl”是指具有Li、Si、P、S和Cl化学成分的电解质材料。本专利所用的术语“LSPSBr”是指具有Li、Si、P、S和Br化学成分的电解质材料。本专利所用的术语“LTS”是指硫化锡锂化合物，可以描述为Li_2S:SnS_2:As_2S_5、Li_2S-SnS_2、Li_2S-SnS、Li-S-Sn和/或主要由Li、S和Sn组成的阴极电解质。其组成可以是$Li_xSn_yS_z$，其中0.25≤x≤0.65，0.05≤y≤0.2且0.25≤z≤0.65。在一些实例中，LTS是Li_2S和SnS_2以80:20、75:25、70:30、2:1或1:1摩尔比配比的混合物。LTS最多可包含10at％的氧。LTS可以掺杂有Bi、Sb、As、P、B、Al、Ge、Ga和/或铟和/或卤化

锂,但不限于例如LiI、LiCl、LiF或LiBr。

[0069] 本专利所用的术语“LATS”是指进一步包括砷的LTS:As_2S_5、Li_2S-SnS_2、Li_2S-SnS、Li-S-Sn和/或主要由Li、S和Sn组成的阴极电解质。其组成可以是$Li_xSn_yS_z$,其中0.25≤x≤0.65、0.05≤y≤0.2和0.25≤z≤0.65。在一些实例中,LTS是Li_2S和SnS_2以80:20、75:25、70:30、2:1或1:1摩尔比配比的混合物。LTS最多可包含10at%的氧。LTS可以掺杂有Bi、Sb、As、P、B、Al、Ge、Ga和/或铟和/或卤化锂,但不限于例如LiI、LiCl、LiF或LiBr。

[0070] 本专利所用的术语“LBHI”或“LiBHI”是指包含Li、B、H和I的可传导锂的电解质。通常情况下,应理解为含有a$LiBH_4$+bLiX,其中X=Cl,Br和/或I,其中a:b=7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、2:1,或在a/b=2-4范围内。LBHI还可以a$LiBH_4$+bLiX+c$LiNH_2$的形式含有氮,其中(a+c)/b=2-4且c/a=0-10。

[0071] 本专利所用的术语“LBHXN”是指表征为A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的化合物,其中X为氟(F)、溴(Br)、氯(Cl)、碘(I)或其组合,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。本专利所用的术语“LBHFN”是指表征为A·($LiBH_4$)·B·(LiF)·C·($LiNH_2$)的化合物,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。本专利所用的术语“LBHBrN”是指表征为A·($LiBH_4$)·B·(LiBr)·C·($LiNH_2$)的化合物,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。本专利所用的术语“LBHClN”是指表征为A·($LiBH_4$)·B·(LiCl)·C·($LiNH_2$)的化合物,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。本专利所用的术语“LBHIN”是指表征为A·($LiBH_4$)·B·(LiI)·C·($LiNH_2$)的化合物,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。

[0072] 除非另有说明,本专利所述的“SLOBS”含有摩尔比为60:40的Li_2S:SiS_2以及0.1-10mol%的$LiBH_4$。在一些实例中,“SLOBS”含有$Li_{10}Si_4S_{13}$(50:50Li_2S:SiS_2)以及0.1-10mol%$LiBH_4$。在一些实例中,“SLOBS”含有$Li_{26}Si_7S_{27}$(65:35Li_2S:SiS_2)以及0.1-10mol.%$LiBH_4$。在一些实例中,“SLOBS”含有Li_4SiS_4(67:33Li_2S:SiS_2)以及0.1-5mol%$LiBH_4$。在一些实例中,“SLOBS”含有$Li_{14}Si_3S_{13}$(70:30Li_2S:SiS_2)以及0.1-5mol%$LiBH_4$。在一些实例中,“SLOBS”由式(1-x)(60:40Li_2S:SiS_2)*(x)(Li_3BO_4)来表示,其中x为0.01至0.99。本专利所述的“LBS-BOX”是指具有Li_2S:B_2S_3:$LiBH_4$:LiX成分的电解质,其中X是卤素((X=F,Cl,Br,I)。所述成分中可以包括掺杂有0-30%卤化锂例如LiI和/或0-10%的$LiPO_4$.的Li_3BS_3或$Li_5B_7S_{13}$。

[0073] 本专利所用的术语“由相同类型的材料制成”是指材料的两种或更多种不同的物理形式,但是包括相同的成分。例如,锂填充的石榴石粉末和锂填充的石榴石薄膜由相同类型的材料制成。例如,LSTPS粉末和LSTPS薄膜由相同类型的材料制成。

[0074] 本专利所用的术语“制造”是指形成或促使形成所制造的物体的过程或方法。例如,制造储能电极包括形成或促使形成储能装置的电极的过程、过程操作、过程步骤或方法。制造储能电极的操作的最终结果是生产起电极作用的材料。

[0075] 本专利中所用的术语“正极”是指二次电池中的一个电极,在电池放电期间正离子例如Li^+向该电极传导、流动或移动。本专利所用的术语“负极”是指二次电池中的一个电极,在电池放电期间正离子例如Li^+流出或离开该电极。在由锂金属电极和转换化学、嵌入化学或含有组合转换/嵌入化学(即阴极活性材料;例如NiF_x、NCA、$LiNi_xMn_yCo_zO_2$[NMC]或$LiNi_xAl_yCo_zO_2$[NCA],其中x+y+z=1)电极组成的电池中,将具有转化化学、嵌入化学或组合转化/嵌入化学材料的电极称为正极。在一些常见的做法中,阴极代替正极,阳极代替负极。当对锂二次电池充电时,锂离子会从正极(例如NiF_x、NMC、NCA)向负极(例如锂金属)移动。

锂二次电池放电时,锂离子从负极向正极移动。

[0076] 本专利中所用的术语“有机成分(10%)”是指主体中有机物质的重量百分比。例如,如果缓冲层包括LSTPS和聚合物,但其中有机成分(10%),则意味着LSTPS和聚合物混合物中的聚合物总量为10%的重量比,其余90%为无机的,例如LSTPS。

[0077] 本专利中所用的术语“通过SEM确定的孔隙率”是指通过使用图像分析软件来分析扫描电子显微照片的密度的测量。例如,首先,用户或软件将图像的像素和/或区域分配为孔隙率。然后,将那些区域的面积分数相加。最后,由SEM确定的孔隙率等于图像的多孔区域的面积分数。

[0078] 本专利中所用的术语“提供”是指所提供的对象的提供、生成、呈现或传递。

[0079] 除非另有说明,本专利中所用的术语“隔膜”和“Li离子导电隔膜”可互换使用,其中隔膜是Li离子导电隔膜的简写。隔膜是指能够传导Li离子,且与电子基本绝缘,适合用作电化学单电池或可充电电池中正负极之间的物理屏障或隔离物的固体电解质。当隔膜的锂离子导电率比隔膜的电子导电率大至少10^3倍(通常为10^6倍)时,本专利中所用隔膜基本上是绝缘的。隔膜可以是薄膜、整料或颗粒。除非另有明确说明,本专利中所用的隔膜在与锂金属接触时是稳定的。

[0080] 本专利中所用的术语“烧结的锂填充石榴石薄膜”是指将含有锂填充的石榴石的生膜烧结并压实形成的薄膜。

[0081] 本专利中所用的术语“固态阴极”或“固态正极”是指本专利所定义的一种“正极”的类型。在某些实例中,该固态阴极膜中的所有组分均为固体形式。固态阴极包括如本专利定义的活性阴极材料,如本专利定义的固态阴极电解质,任选地导电添加剂和任选地粘合剂。在一些实例中,固态阴极是压实的膜。

[0082] 本专利所用的术语“固态电解质”与术语“固体隔膜”可互换使用,是指不含碳且传导离子(例如Li^+)但不传导电子的材料。无机固态电解质是适合于锂二次电池的正极和负极之间的电隔离,同时提供锂离子传导通路的固体材料。实例性的无机固态电解质包括氧化物电解质和硫化物电解质,下文将对它们进一步说明。非限制性实例硫化物电解质可在例如2015年10月27日授权、专利号为9,172,114的美国专利,及公开日为2017年6月8日、公布号为2017-0162901A1的美国专利申请,及申请日为2016年12月1日的第15/367,103号美国专利申请中找到,其全部内容出于所有目的通过引用的方式并入本专利。非限制性实例氧化物电解质可见于申请公布号为2015-0200420A1、于2015年7月16日公开的美国专利申请,其全部内容出于所有目的通过引用的方式并入本专利。在一些实例中,所述无机固态电解质还包括聚合物。

[0083] 除非另有说明,本专利所用的术语“经验式中的下标和摩尔系数是根据为制造所述实例而进行配料处理的大量原材料得出的”是指例如$Li_7La_3Zr_2O_{12}$中的下标7、3、2、12及$0.35Al_2O_3$中的系数0.35是指用于制备某种材料(例如$Li_7La_3Zr_2O_{12}\cdot 0.35Al_2O_3$)的化学前体(例如LiOH、$La_2O_3$、$ZrO_2$、$Al_2O_3$)中的各元素比。

[0084] 本专利所用的术语“狭槽浇注”或“槽模涂层”是指将溶液、液体、浆料或其类似物,穿过具有固定尺寸的狭槽或模具,所述狭槽或模具与基底相邻、接触或位于其上,从而将溶液、液体、浆料或其类似物涂覆或沉积在基底上的沉积工艺。在一些实例中,狭槽浇注法包括大约1至100μm的狭槽开口。

[0085] 本专利所用的术语“氧化物”是指在化合物的化学式中至少包括一个氧原子和一种其他元素的化合物。例如,“氧化物”可以与“氧化物电解质”互换。氧化物电解质的非限制性实例可在公开日为2015年7月16日、公开号为2015/0200420的美国专利申请中找到,其全部内容通过引用的方式并入本专利。

[0086] 本专利所用的术语“硫化物”是指在化合物的化学式中至少包括一个硫原子和一种其他元素的化合物。例如,“硫化物”可以与“硫化物电解质”互换。

[0087] 硫化物电解质的非限制性实例可在例如2015年10月27日授权、专利号为9,172,114的美国专利,及2017年6月8日公开、公布号为2017-0162901A1的美国专利申请,及申请日为2016年12月1日的第15/367,103号美国专利申请中找到,其全部内容出于所有目的通过引用的方式并入本专利。如本专利所用的硫化物阴极电解质是包含硫化物或主要由硫化物组成的阴极电解质。

[0088] 本专利所用的术语“硫化物电解质”或“硫化锂”包括但不限于本专利中LSS、LTS、LXPS或LXPSO指代的电解质,其中X为Si、Ge、Sn、As、Al或Li-Sn-Si-PS或Li-As-Sn-S。在这些首字母缩写词(LSS、LTS、LXPS或LXPSO)中,S表示元素S、Si或其组合,T表示元素Sn。“硫化物电解质”还可以包括$Li_aP_bS_cX_d$、$Li_aB_bS_cX_d$、$Li_aSn_bS_cX_d$或$Li_aSi_bS_cX_d$,其中X=F、Cl、Br、I,且10%≤a≤50%、10%≤b≤44%、24%≤c≤70%、0≤d≤18%;硫化物电解质中最多可以含有10%故意添加的或者以杂质形式存在的氧。

[0089] 本专利所用的术语“硫化物-卤化物”是指在化合物的化学式中包括至少一个硫原子、至少一个卤素原子和一种其他元素的化合物。

[0090] 除非另有说明,本专利所用的电压是相对于锂(即对锂的电压)金属而言的。

[0091] 电化学单电池

[0092] 图1是电化学单电池实例的示意图。如图1所示,层101表示蒸发的锂金属阳极。层102表示锂填充的石榴石层。层103表示粘合层。层104表示缓冲层。层105表示正极层。在一些实例中,层102的厚度约为100μm。在一些实例中,层101的厚度大约为15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39或40μm。在一些实例中,层102的厚度约为75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124或125μm。在一些实例中,层103的厚度约为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15μm。在一些实例中,层104的厚度约为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15μm。在一些实例中,层105的厚度约为75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126、127、128、129、130、131、132、133、134、135、136、137、138、139、140、141、142、143、144、145、146、147、148、149、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169或170μm。

[0093] 在一些实例中,本专利公开了一种固态电化学单电池(SSEC),包括(a)包含活性材料和硫化物阴极电解质的正极层;(b)传导单一离子的固态缓冲剂;(c)硼氢化物粘合层;和(d)锂填充石榴石层。将缓冲剂混合在正极层内,或者将缓冲剂作为与正极层接触的层,或者在一些实例中,缓冲剂混合在正极层内,同时又作为与正极层接触的层。硼氢化物粘合层

在锂填充的石榴石层与(i)混合有缓冲剂的正极层之间或(ii)与正极接触的缓冲层之间并与它们接触。在一些实例中,硼氢化物粘合层在锂填充的石榴石层和混合有缓冲剂的正极层之间并与它们接触。在一些实例中,缓冲剂混合在正极层内。在一些实例中,缓冲剂作为与正极层接触的层。在一些实例中,所述缓冲剂混合在正极层内,并且所述缓冲剂也作为与正极层接触的层。在一些实例中,硼氢化物粘合层在锂填充的石榴石层和与正极接触的缓冲层之间并与它们接触。

[0094] 在一些实例中,包括上述任何一项,所述活性材料包括涂层。在一些实例中,所述活性材料包括选自LLZO材料的涂层。

[0095] 在这些实例中,锂离子通过无机单一离子导体传导,而不是通过聚合物或有机组分(10%)传导。

[0096] 在一些实例中,本专利所述的固态电化学单电池(SSEC),包括:(a)包含活性材料和硫化物阴极电解质的正极层;(b)传导单一离子的固态缓冲剂;(c)硼氢化物粘合层;(d)锂填充的石榴石层;其中所述缓冲剂混合在所述正极层内,或是与所述正极层接触的层,或两者兼具。其中,硼氢化物粘合层在锂填充的石榴石层和(i)混合有缓冲剂的正极层之间或(ii)与正极接触的缓冲层之间并与之接触。

[0097] 在一些实例中,包括前述任何一项,传导单一离子的固态缓冲剂混合在正极层内。在一些实施例中,使活性材料和缓冲材料按照梯度方式将缓冲剂混合在正极层内。

[0098] 在一些实例中,包括前述任何一项,传导单一离子的固态缓冲剂是与正极层接触的层。

[0099] 在一些实例中,包括前述任何一项,传导单一离子的固态缓冲剂在正极层内混合,并且作为与正极层接触的层。

[0100] 在一些实例中,包括前述任何一项,传导单一离子的固态缓冲层防止硼氢化物粘合层与正极层接触。在一些实例中,硼氢化物粘合层将锂填充的石榴石层粘附至缓冲层。在一些实例中,硼氢化物粘合层将锂填充的石榴石层粘附至作为正极层组件的缓冲剂。

[0101] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述负极层在锂填充石榴石层和负极集电器层之间并与它们接触。在一些实例中,包括前述任何一项,缓冲层电位被屏蔽,不受Li金属负极电位的影响。在一些实例中,包括前述任何一项,硼氢化物粘合层电位被屏蔽,不受正极电位的影响。在一些实例中,包括前述任何一项,SSEC的ASR为$50\Omega cm^2$或更小。

[0102] 在一些实例中,本专利公开了固态电化学单电池(SSEC),包括(a)包括活性材料和硫化物阴极电解质的正极层;(b)缓冲剂,所述缓冲剂含有传导单一离子的固体电解质,并且所述缓冲剂混合在所述正极层内或与所述正极层直接接触;(c)包括硼氢化物的粘合层;和(d)包括锂填充石榴石的层。在这一实施例中,硼氢化物粘合层在含有锂填充石榴石层与正极层之间并与它们接触,或在含有锂填充石榴石层与缓冲层之间,所述缓冲层与正极直接接触。

[0103] 在一些实例中,包括前述任一项,固态电化学叠层还包括(d)与隔膜层直接接触的负极集电器。在另一个实例中,上述的任何固态电化学叠层还包括(e)与正极层直接接触的正极集电器。在进一步的实例中,上述的任何固态电化学叠层还包括(d)负极集电器和(e)负极,其中,(e)负极在隔膜层和负极集电器之间并与它们直接接触。

[0104] 在某些实施例中,本专利公开了具有锂填充石榴石和LBHI的复合材料,其中LBHI

至少填补锂填充石榴石90％的通孔和/或表面孔,并且其中LBHI是具有A•($LiBH_4$)•B•(LiX)•C•($LiNH_2$)的组合物,其中X表示卤化物,且3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。

[0105] 在一些实例中,本专利所述的硼氢化物粘合层是LBHI(硼氢化锂与碘化锂)。缓冲层是LSTPS。缓冲层封闭(即屏蔽)高压的正极。

[0106] 缓冲剂组分

[0107] 在一些实例中,缓冲层中的硫化物可以是公开日为2017年1月5日、公开号2017-0005367A1、标题为“COMPOSITE ELECTROLYTES”的美国专利申请中所述的任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0108] 在一些实例中,缓冲层中的硫化物可以是在专利WO2017096088A1中提出的任何硫化物,其公开日为2017年6月8日、国际PCT专利申请号为PCT/US2016/064492、申请日为2016年12月1日、标题为“LITHIUM,PHOSPHORUS,SULFUR,AND IODINE CONTAINING ELECTROLYTE AND CATHOLYTE COMPOSITIONS,ELECTROLYTE MEMBRANES FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES,AND ANNEALING METHODS OF MAKING THESE ELECTROLYTES AND CATHOLYTES”,2017年6月8日以WO 2017/096088公开,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0109] 在一些实例中,包括前述任何一项,缓冲层、硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或全部,可以表征为下式之一:$Li_aSi_bSn_cP_dS_eO_f$,其中2≤a≤8、0≤b≤1、0≤c≤1,b+c=1、0.5≤d≤2.5、4≤e≤12和0≤f≤10;$Li_aSi_bP_cS_dX_e$,其中8<a<12、1<b<3、1<c<3、8<d<14和0<e<1,其中X为F、Cl、Br或I;$Li_gAs_hSn_jS_kO_l$,其中2≤g≤6、0≤h≤1、0≤j≤1、2≤k≤6和0≤l≤10;$Li_mP_nS_pI_q$,其中2≤m≤6、0≤n≤1、0≤p≤1、2≤q≤6;摩尔比为约10:1至约6:4的(Li_2S):(P_2S_5)与LiI的混合物,其中[(Li_2S):(P_2S_5)]:LiI的比率为95:5至50:50;LPS+X,其中X选自Cl、I或Br;$vLi_2S+wP_2S_5+yLiX$或$vLi_2S+wSiS_2+yLiX$。在一些实例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质包含LSTPS.$_2S+wB_2S_3+yLiX$。

[0110] 在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中2≤a≤8、0≤b≤1、0≤c≤1、0.5≤d≤2.5和4≤e≤12。在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,,其中2≤a≤8、0≤b≤1、0≤c≤1、b+c=1、0.5≤d≤2.5和4≤e≤12。在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中3≤a≤7、0≤b≤1、0≤c≤1、b+c=1、0.5≤d≤1.5和8≤e≤12。在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,,其中3≤a≤5、0≤b≤1、0≤c≤1、b+c=1、0.5≤d≤1和5≤e≤9。在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中3≤a≤5、0≤b≤1、0≤c≤1、b+c=1、0.5≤d≤1和5≤e≤9。在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中2≤a≤8、0≤b≤1、0≤c≤1、b+c=1、0.5≤d≤2.5和4≤e≤12。在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中3≤a≤5、0≤b≤0.5、0≤c≤0.5、0≤d≤2和2≤e≤10。在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中3≤a≤5、0≤b≤0.25、0≤c≤1、0≤d≤1和2≤e≤14。在一些实例中,所述缓冲剂包括$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中3≤a≤5、0≤b≤0.25、0≤c≤1、0≤d≤1和2≤e≤8。

[0111] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述传导单一离子的固态缓冲剂包括LSTPS。

[0112] 所述缓冲层不传导电子,因此可使所述正极电位不受硼氢化物粘合层的电位的影响。

[0113] 所述缓冲层不传导电子,因此可使所述正极电位不受负极电位的影响。

[0114] 在一些实例中,所述缓冲层易于变形。

[0115] 在一些实例中,当与本专利公开的硫化物阴极电解质和/或本专利公开的涂覆的活性材料接触时,所述缓冲层是化学稳定的。

[0116] 在一些实例中,所述缓冲层包括LSTPS。

[0117] 在一些实例中,所述缓冲层包括D_{50}是约10nm至1000nm、约100nm至500nm或约150nm至300nm的颗粒。在一些实例中,所述缓冲层包括D_{50}是约100nm,约200nm或约300nm的颗粒。在一些实例中,所述缓冲层包括D_{90}是约500nm至2000nm,750nm至1000nm或约1000nm的颗粒。在一些实例中,所述缓冲层包括的D_{90}是约800nm,900nm,1000nm或1100nm的颗粒。在一些实例中,所述缓冲层包括D_{90}至少是约750nm的颗粒。在一些实例中,所述缓冲层包括D_{90}是至少约900nm的颗粒。

[0118] 在一些实例中,所述缓冲层由缓冲层厚度的1/10的颗粒制成。例如,在一些实例中,如果所述缓冲层的厚度为5μm,则所述缓冲层包含0.5μm的缓冲颗粒。在一些实例中,如果所述缓冲层为5μm厚,则所述缓冲层包括d_{50}粒径直径为0.5μm的LSTPS颗粒。

[0119] 在一些实例中,所述缓冲层对正极的界面阻抗可忽略不计。

[0120] 在一些实例中,所述缓冲层是非聚合的,这表示所述缓冲层包括小于5wt%的聚合物。

[0121] 在一些实例中,缓冲层通过层压和压实工艺粘附至正极。这产生了可缓冲的正极,所述正极阻挡了电子的进入,使其他电解质层不受正极电位的影响。

[0122] 在一些实例中,缓冲层通过层压和压实工艺粘附至正极。这产生了可缓冲的正极,所述正极阻挡了电子的进入,使其他电解质层不受正极电位的影响。

[0123] 在一些实例中,所述缓冲层的孔隙率小于约20%v/v、15%v/v、12.5%v/v、10%v/v、5%v/v、1%v/v或更少。在一些实例中,所述缓冲层的孔隙率约为5%v/v至20%v/v或约10%v/v至15%v/v。

[0124] 粘合层组分

[0125] 在某些实施例中,所述粘合层可以包括具有$A\cdot(LiBH_4)\cdot B\cdot(LiX)\cdot C\cdot(LiNH_2)$的组合物,其中X可以是氟、溴、氯、碘或其组合,3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。在一些实例中,所述粘合层包括$A\cdot(LiBH_4)\cdot B\cdot(LiX)\cdot C\cdot(LiNH_2)$,其中3≤A≤6、2≤B≤5和3≤C≤6。在一些实例中,所述粘合层包括$A\cdot(LiBH_4)\cdot B\cdot(LiX)\cdot C\cdot(LiNH_2)$,其中3≤A≤5、2≤B≤5和3≤C≤5。在一些实例中,所述粘合层包括$A\cdot(LiBH_4)\cdot B\cdot(LiX)\cdot C\cdot(LiNH_2)$,其中3≤A≤4、2≤B≤4和3≤C≤4。在一些实例中,所述粘合层包括$A\cdot(LiBH_4)\cdot B\cdot(LiX)\cdot C\cdot(LiNH_2)$,其中4≤A≤5、2≤B≤4和4≤C≤5。在一些实例中,所述粘合层包括$A\cdot(LiBH_4)\cdot B\cdot(LiX)\cdot C\cdot(LiNH_2)$,其中4≤A≤5、3≤B≤4和4≤C≤5。

[0126] 在某些实施例中,所述粘合层可以包括具有$A\cdot(LiBH_4)\cdot B\cdot(LiX)\cdot C\cdot(LiNH_2)$的组合物,其中X可以是氟、溴、氯、碘或其组合,0.1≤A≤3、0.1≤B≤4.5和0≤C≤9。

[0127] 在一个实施例中,X可以是溴、氯、碘或其组合。在另一个实施例中,X可以是碘。在一些实施例中,A为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9或3.0。在一些实施例中,B为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4或4.5。在一些实施例中,C为0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、

0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、7.9、8.0、8.1、8.2、8.3、8.4、8.5、8.6、8.7、8.8、8.9或9.0。

[0128] 在一些实例中,所述粘合层包括含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)硼氢化物组合物,其中2.5<A<4.5、2.5<B<5.5和4<C<9。在一些实例中,包括前述任何一项,硼氢化物粘合层包括含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的硼氢化物组合物。在一些实例中,2.5<A<3.5、3.5<B<4.5和5<C<9。

[0129] 在一些实例中,包括前述的任何一项,所述硼氢化物粘合层包括硼氢化物组合物,所述组合物是$3LiBH_4 \cdot 2LiCl \cdot 3LiNH_2$或$3LiBH_4 \cdot 4LiCl \cdot 9LiNH_2$。在一个实施例中,所述组合物可以是$3LiBH_4 \cdot 2LiI \cdot 3LiNH_2$。在另一个实施例中,所述组合物可以是$3LiBH_4 \cdot 4LiI \cdot 9LiNH_2$。在另一个实施例中,所述组合物可以是$3LiBH_4 \cdot 2LiCl \cdot 3LiNH_2$。在另一个实施例中,所述组合物可以是$3LiBH_4 \cdot 4LiCl \cdot 9LiNH_2$。在另一个实施例中,所述组合物可以是$3LiBH_4 \cdot 2LiBr \cdot 3LiNH_2$。在另一个实施例中,所述组合物可以是$3LiBH_4 \cdot 4LiBr \cdot 9Li\ NH_2$。

[0130] 在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包含硼氢化物组合物,其中所述组合物为$3LiBH_4 \cdot 2LiCl \cdot 3LiNH_2$或$3LiBH_4 \cdot 4LiCl \cdot 5LiNH_2$。在一个实施例中,所述组合物是$4LiBH_4 \cdot 2LiI \cdot 4LiNH_2$。在另一个实施例中,所述组合物是$4LiBH_4 \cdot 3LiI \cdot 4LiNH_2$。在另一个实施例中,所述组合物是$4LiBH_4 \cdot 5LiCl \cdot 4LiNH_2$.在另一个实施例中,所述组合物是$4LiBH_4 \cdot 6LiCl \cdot 4LiNH_2$。在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包含硼氢化物组合物,其中所述组合物是$3LiBH_4 \cdot 3LiCl \cdot 4LiNH_2$或$3LiBH_4 \cdot 3LiCl \cdot 5LiNH_2$。在一个实施例中,所述组合物是$3LiBH_4 \cdot 3LiI \cdot 6LiNH_2$。在另一个实施例中,所述组合物是$3LiBH_4 \cdot 3LiI \cdot 7LiNH_2$。

[0131] 在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包括选自LBHIN和LBHN的硼氢化物组合物。在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包括KBH_4和$LiNH_2$。

[0132] 在一些实施例中,所述组合物可以不同的物理状态存在。例如,在一个实施例中,所述组合物可以是无定形的。作为进一步的实例,在一个实施例中,所述组合物可以是半结晶的。通过控制烧结曲线,例如通过调整烧结后的冷却速度,可以使组合物为无定形或半结晶状态。

[0133] 在一些实施例中,LBHI组合物的存在形式可以是薄膜、整料或颗粒。例如,在一个实施例中,所述组合物是薄膜。作为进一步的实例,在一个实施例中,所述组合物是整料。作为进一步的实例,在一个实施例中,所述组合物是压制的颗粒。

[0134] 在一些实施例中,所述LBHI组合物还可以包括氧化物、硫化物、硫化物-卤化物或电解质。例如,在一个实施例中,所述氧化物可以选自表征为$Li_xLa_{y-}Zr_zO_t \cdot qAl_2O_3$的锂填充石榴石,其中4<x<10、1<y<4、1<z<3、6<t<14,0≤q≤1。作为另一实例,在一个实施例中,所述组合物包括具有LBHI涂层的氧化物,所述氧化物可以选自表征为式$Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$的锂填充石榴石,其中4＜x＜10、1<y<4、1<z<3、6<t<14、0≤q≤1。作为另一实例,在一个实施例中,所述氧化物可以选自表征为式$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$的锂填充石榴石,其中5＜a＜8.5、2<b<4、0<c≤2.5、0≤d<2、0≤e＜2且10＜f＜13,其中Me"是选自Nb、Ga、Ta或其组合的金属。

作为另一实例,在一个实施例中,所述组合物包括具有LBHI涂层的氧化物,所述氧化物可以选自表征为$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$的锂填充石榴石,其中5<a<8.5、2<b<4、0<c≤2.5、0≤d<2、0≤e<2且10<f<13,其中Me"是选自Nb、Ga、Ta或其组合的金属。作为另一实例,在前述的一个$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$实施例中,Me"是Nb。作为另一实例,在前述的一个$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$实施例中,Me"是Ga。作为另一实例,在前述的一个$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$实施例中,Me"是Ta。作为另一实例,在前述的一个$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$实施例中,Me"是Nb和Ga。作为另一实例,在前述的一个$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$实施例中,Me"是Nb和Ta。作为另一实例,在前述的一个$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$实施例中,Me"是Ga和Ta。

[0135] 在一些实例中,所述硼氢化物粘合层由硼氢化合物制成。所述硼氢化物化合物可以是公开日为2018年4月26日、公开号为WO2018/075972、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/057735、标题为"ELECTROLYTE SEPARATORS INCLUDING LITHIUM BOROHYDRIDE AND COMPOSITE ELECTROLYTE SEPARATORS OF LITHIUM-STUFFED GARNET AND LITHIUM BOROHYDRIDE"的专利申请中所述的任一化合物。所述硼氢化物可以是公开日为2019年4月25日、公开号为WO 2019/078897、申请日为2017年10月20日、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/057739、标题为"BOROHYDRIDE-SULFIDE INTERFACIAL LAYER IN ALL SOLID STATE BATTERY"的专利申请中所述的任一化合物。

[0136] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述锂盐选自LiTFSI、LiFSI、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiBOB、LiBETI、$LiBF_4$和LiI及其组合。在一些实例中,所述锂盐选自$LiPF_6$、双(草酸酯)硼酸锂(LiBOB)、双(全氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂(LIBETI)、LiTFSi、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiFSI或LiI。在一些实例中,所述锂盐是$LiPF_6$。在一些实例中,所述锂盐是LiBOB。在一些实例中,所述锂盐是LiTFSi。在一些实例中,所述锂盐是$LiBF_4$。在一些实例中,所述锂盐是$LiClO_4$。在一些实例中,所述锂盐是$LiAsF_6$。在一些实例中,所述锂盐是LiI。在一些实例中,所述锂盐是$LiBF_4$。在一些实例中,几种锂盐可以不同的浓度同时存在。在一些实例中,所述浓度为约0.5、约0.6、约0.7、约0.8、约0.9、约1.0、约1.1、约1.2、约1.3、约1.4、约1.5、约1.6、约1.7、约1.8、约1.9或约2.0M。在一些实例中,所述粘合层可以包括选自$LiPF_6$、LiBOB、LiTFSi、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiFSI或LiI的两种盐。在一些实例中,所述粘合层可以包括选自$LiPF_6$、LiBOB、LiTFSi、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiFSI或LiI的三种盐。在一些实例中,所述锂盐是选自$LiPF_6$、LiBOB和LFTSi的锂盐。在一些实例中,所述锂盐是浓度为0.5M至2M的$LiPF_6$。在一些实例中,所述浓度是0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2.0M。在一些实例中,所述锂盐是浓度为0.5M至2M的LiTFSI。在一些实例中,所述浓度为0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2.0M。

[0137] 在一些实例中,所述锂盐以0.01M至10M的浓度存在。在一些实例中,所述浓度为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.3、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、2.0、0.3、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、7.9、8.0、8.1、8.2、8.8、8.4、8.5、8.6、8.7、8.8、8.9、9.9、9.1、9.2、9.3、9.4、9.5、9.6、9.7、9.8、9.9、9.9、10.0M。

[0138] 其他组分

[0139] 在一些实例中,包括前述任一项,所述缓冲层包含重量比为0.01%至10%的粘合剂。在一些实例中,所述粘合剂可包括聚烯烃。所述粘合剂可包括乙烯α-烯烃共聚物、乙烯-辛烯共聚物、聚烯烃塑性体、聚烯烃弹性体、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚偏二氟乙烯、聚(偏二氟乙烯-共六氟丙烯)等。

[0140] 在一些实例中,包括前述的任何一项,所述缓冲层包括体积比为10%或更少的有机聚合物。

[0141] 在一些实例中,包括前述的任何一项,所述聚合物选自聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯、聚环氧乙烷(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷聚(烯丙基缩水甘油醚)PEO-AGE、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油醚(PEO-MEEGE)、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油基聚(烯丙基缩水甘油醚)(PEO-MEEGE-AGE)、聚硅氧烷、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯六氟丙烯(PVDF-HFP)、乙烯丙烯(EPR)、丁腈橡胶(NPR)、丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯聚合物、聚丁二烯橡胶(PB)、聚异丁二烯橡胶(PIB)、聚异戊二烯橡胶(PI)、聚氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、聚丙烯酸乙酯(PEA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚乙烯。

[0142] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述缓冲层或缓冲成分不包括有机聚合物。

[0143] 在一些实例中,包括前述的任何一项,正极电位被屏蔽,使锂填充石榴石层的电位不受正极电位影响。

[0144] 在一些实例中,包括前述任何一项,正极中的活性材料的电位被屏蔽,使锂填充石榴石层的电位不受正极中的活性材料的电位的影响。

[0145] 在一些实例中,所述阴极包括活性材料,其中所述活性材料选自$LiNi_xMn_yCo_zO_2$(NMC)和$LiNi_xAl_yCo_zO_2$(NCA),其中x+y+z=1。

[0146] 在一些实例中,包括前述的任何一项,所述活性材料有涂层。

[0147] 在一些实例中,包括前述的任何一项,所述活性材料被涂覆或部分涂覆有选自由以下组成的组的涂层:氧化锂铌、氧化锂锆、氧化锂铝、磷酸锂、氧化锂钽、氧化锂铪、氧化铌、氧化锆、氧化铝、氧化钽、氧化铪。

[0148] 在一些实例中,包括前述的任何一项,所述活性材料是无涂层的。

[0149] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述正极包括锂嵌入材料、锂转化材料或同时包括锂嵌入材料和锂转化材料。

[0150] 在一些实例中,所述正极的孔隙率小于约20%v/v、15%v/v、12.5%v/v、10%v/v、5%v/v、1%v/v或更少。在一些实例中,所述正极具有约5%v/v至20%v/v或约10%v/v至15%v/v的孔隙率。

[0151] 在一些实例中,包括前述中的任何一项,所述嵌入材料选自镍锰钴氧化物(NMC)、镍钴铝氧化物(NCA)、Li(NiCoAl)O_2、锂钴氧化物(LCO)、锂锰钴氧化物(LMCO)、锂镍锰钴氧化物(LMNCO)、锂镍锰氧化物(LNMO)、Li(NiCoMn)O_2、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$和$LiMn_{2-a}Ni_aO_4$,其中a为0至2或$LiMPO_4$,其中M为Fe、Ni、Co或Mn。

[0152] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述锂转化材料选自FeF_2、NiF_2、$FeOxF_{3-2x}$、FeF_3、MnF_3、CoF_3、CuF_2材料,其合金以及它们的组合。

[0153] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质和所述传导单一离子

的固态缓冲剂由相同类型的材料制成。

[0154] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质和所述传导单一离子的固态缓冲剂或其两者均选自LSS、SLOPS、LSTPS、LSTPSCl、SLOBS、LATS和LPS+X,其中X选自Cl、I、Br及其组合。在一些实例中,X为Cl。在一些实例中,X为I。在一些实例中,X为Br。

[0155] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质或所述传导单一离子的固态缓冲剂或其两者均选自由以下组成的组:LSS、SLOPS、LSTPS、LSTPSCl、LSPSCl、SLOBS、LATS以及LPS+X,其中X选自Cl、I、Br及其组合。在一些实例中,X为Cl。在一些实例中,X为I。在一些实例中,X为Br。

[0156] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者选自LPSI、LXPS、LSTPS、LSPSCl、LPCS1、LSPSBr和LPSBr。

[0157] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者选自$x \cdot Li_2S:y \cdot SiS_2$,其中x和y各自独立地为0到1的数字,且x+y=1。

[0158] 在一些实例中,包括前述任何一项,硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者选自LSS、LGPS、LSTPS和$LSPS_2S:ySiS_2$,其中x和y各自独立地为0到1的数字,且x+y=1。

[0159] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层包括硼氢化锂、硼氢化钠或硼氢化钾。

[0160] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化锂、硼氢化钠或硼氢化钾掺杂有$LiNH_2$。

[0161] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化锂、硼氢化钠或硼氢化钾中的任何一个或多个掺杂有LiI。

[0162] 在一些实例中,包括前述任何一项,硼氢化锂、硼氢化钠或硼氢化钾中的任何一个或多个掺杂有$LiNH_2$和LiI。

[0163] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层包括包含$A(LiBH_4)(1-A)(P_2S_5)$的硼氢化物组合物,其中$0.05 \leq A \leq 0.95$。在一些实例中,$0.5<A<0.95$。在一些实例中,A为0.85、0.9或9.95。

[0164] 在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包含$0.9(LiBH_4)0.1(P_2S_5)$。

[0165] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层是无定形的。在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层是半结晶的。在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层是多晶的。

[0166] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充的石榴石层包括选自$Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$的锂填充石榴石,其中$4<x<10$、$1<y<4$、$1<z<3$、$6<t<14$且$0 \leq q \leq 1$。

[0167] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括选自$Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_2O_3$和$Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$的锂填充石榴石。

[0168] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充的石榴石掺杂有Nb、Ga和/或Ta的$Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_3$和$Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$。

[0169] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$的锂填充石榴石,其中$5<a<8.5$、$2<b<4$、$0 \leq c \leq 2.5$、$0 \leq d<2$、$0 \leq e<2$,并且$10<f<13$,并且Me"是选自Nb、Ga、Ta及其组合的金属。

[0170] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u为4至8的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是0.05至1的有理数;选择u、v、x、y和z,使锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0171] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zTa_2O_5$,的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0172] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zNb_2O_5$的锂填充石榴石氧化物,其中u为4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;选择u、v、x、y和z,使锂填充的石榴石氧化物是电荷中性。

[0173] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zGa_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;选择u、v、x、y和z,使锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性的。

[0174] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zTa_2O_5 \cdot bAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;b是从0到1的有理数;其中z+b≤1;选择u、v、x、y和z,使锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0175] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zNb_2O_5 \cdot bAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u为4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;b是从0到1的有理数;其中z+b≤1;选择u,v,x,y和z,使锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0176] 在一些实例中,包括前述中的任何一个,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zGa_2O_3 \cdot bAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u为4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;是从0到1的有理数;b是从0到1的有理数;其中z+b≤1;选择u,v,x,y和z,使锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0177] 在一些实例中,包括前述任一项,锂填充石榴石层包括表征为式$Li_{6.4}Ga_{0.2}La_3Zr_2O_{12.3} \cdot bAl_2O_3$的锂填充石榴石,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;是从0到1的有理数;b是从0到1的有理数;其中z+b≤1;选择u,v,x,y和z,使锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0178] 在一些实例中,包括前述任一项,所述SSEC还包括正极集电器层。

[0179] 在一些实例中,包括前述任一项,所述SSEC还包括负极集电器层。在一些实例中,所述负极集电器层是烧结的金属。在一些实例中,所述烧结的金属选自Al、Cu、Ni、Ag、Au、Pt、Pd或Sn。在一些实例中,所述金属是Ni。

[0180] 在一些实例中,包括前述任一项,所述正极层还包含粘合剂、碳或同时包括粘合剂和碳。

[0181] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充的石榴石层在负极集电器层和硼氢

化物粘合层之间并与它们接触。

[0182] 在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层在锂填充的石榴石层和缓冲层之间并与它们接触。

[0183] 在一些实例中,包括前述任一项,所述缓冲层在硼氢化物粘合层和正极层之间并与它们接触。

[0184] 在一些实例中,包括前述任一项,所述正极层在缓冲层和正极集电器层之间并与它们接触。

[0185] 在一些实例中,包括前述任一项,所述活性材料包括涂层或活性材料是被涂覆的。在一些实例中,所述活性材料具有涂层。在一些实例中,所述活性材料被涂覆。在一些实例中,所述活性材料包括选自锂镧锆氧化物(LLZO)的材料的涂层。

[0186] 锂填充的石榴石层可以包括标题为“Garnet MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES AND METHODS OF MAKING and USING GARNET MATERIALS”、授权日为2017年10月31日、美国专利号为9,806,372B2、以及标题为“LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION”、授权日为2018年5月15日的9,970,711号专利中所述的任何锂填充的石榴石。出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。通过形成本专利所述的锂填充石榴石层的层或膜而制成锂填充石榴石层,例如,通过使用美国专利号9,806,372B2中的方法制成。锂填充的石榴石层可以包括公开日为2018年5月8日,标题为“ANNEALED GARNET ELECTROLYTE SEPARATORS”的第9,966,630号美国专利中提出的任何锂填充的石榴石,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。通过形成本专利所述的锂填充石榴石层的层或膜而制成锂填充石榴石层,例如通过使用美国专利号9,966,630B2中的方法制成。锂填充的石榴石层可以包括在标题为“LITHIUM-STUFFED GARNET ELECTROLYTES WITH SECONDARY PHASE INCLUSIONS”、申请日为2017年6月23日,公开号为US20180375149A1的15/631,884号美国专利申请中提出的任何锂填充的石榴石,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。通过形成本专利所述的锂填充石榴石层的层或膜而制成锂填充石榴石层,例如通过使用美国专利申请号15/631,884中的方法制成。锂填充石榴石层可以包括在标题为“LITHIUM-STUFFED GARNET ELECTROLYTES WITH SECONDARY PHASE INCLUSIONS”,申请日为2017年6月23日的国际PCT专利申请PCT/US2017/039069中提出的任何锂填充石榴石,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。通过形成本专利所述的锂填充石榴石层的层或膜而制成锂填充石榴石层,例如通过使用PCT/US2017/039069中的方法制成。

[0187] 在一些实例中,所述锂填充的石榴石层在与锂金属接触时是化学稳定的。在一些实例中,所述锂填充的石榴石层在与锂金属接触时是动力学稳定的。

[0188] 在一些实例中,所述锂填充的石榴石包括锂镧锆氧化物(LLZO),并且具有良好的电化学稳定性和机械强度,例如大于500MPa。在一些实例中,所述LLZO适合与锂金属阳极共同使用。

[0189] 在本专利所述的任一实例中,所述锂填充的石榴石层或LLZO可以与在申请日为2017年5月15日、公开日为2017年11月16日、公开号为WO2017197406A1、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/032749、标题为“SOLID ELECTROLYTE SEPARATOR BONDING AGENT”的专利申请中提出的粘合剂搭配使用,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专

利所述的任一实例中,所述锂填充的石榴石都是根据申请日为2016年4月15日、国际PCT专利申请号为PCT/US2016/027886、标题为“LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION”的专利申请中所述的方法制得,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述锂填充的石榴石都是根据申请日为2016年4月15日、国际PCT专利申请号为PCT/US2016/027922、标题为“SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION AND METHODS OF USING THE SAME TO PREPARE DENSE SOLID ELECTROLYTES”的专利申请中所述的方法制备,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述锂填充的石榴石都是根据申请日为2016年7月21日、国际PCT专利申请号为PCT/US2016/043428、标题为“PROCESSES AND MATERIALS FOR CASTING AND SINTERING GREEN GARNET THIN FILMS”的专利申请中所述的方法制备,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述锂填充的石榴石都是根据授权日为2018年5月15日、美国专利号为9,970,711,标题为“LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION”的专利所述的方法制备,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述锂填充的石榴石都是根据授权日为2018年5月15日、美国专利号为9,970,711、标题为“LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION”的专利所述的方法制备,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述硫化物阴极电解质中的硫化物可以是授权日为2015年10月27日、美国专利号为9,172,114、标题为“SOLID STATE CATHOLYTES AND ELECTROLYTES FOR ENERGY STORAGE DEVICES”的专利中所述的任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述硫化物阴极电解质中的硫化物可以是申请日为2016年2月1日、国际PCT专利申请号为PCT/US2016/015982、公开号为WO 2016/126610、公开日为2016年8月11日,标题为“METAL SULFIDE ANOLYTE FOR ELECTROCHEMICAL CELLS”的专利申请中提出的任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述硫化物阴极电解质中的硫化物可以是申请日为2016年6月24日、公开日为2016年12月29日、公开号为WO 2016/210371、国际PCT专利申请号为PCT/US2016/039424、标题为“COMPOSITE ELECTROLYTES”的专利申请中所述的任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述硫化物阴极电解质中的硫化物可以是公开日为2017年1月5日、公开号为2017-0005367A1、标题为“COMPOSITE ELECTROLYTES”的美国专利申请中所述的任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在本专利所述的任一实例中,所述硫化物阴极电解质中的硫化物可以是申请日为2016年12月1日、公开日为2017年6月8日、公开号为WO 2017/096088、PCT专利申请号为PCT/US2016/064492、标题为“LITHIUM,PHOSPHORUS,SULFUR,AND IODINE CONTAINING ELECTROLYTE AND CATHOLYTE COMPOSITIONS,ELECTROLYTE MEMBRANES FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES,AND ANNEALING METHODS OF MAKING THESE ELECTROLYTES AND CATHOLYTES”的专利申请中所述任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0190] 在一些实例中,所述缓冲层中的硫化物可以是在2015年10月27日授权、专利号为9,172,114、标题为“SOLID STATE CATHOLYTES AND ELECTROLYTES FOR ENERGY STORAGE

DEVICES”的美国专利中所述的任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在一些实例中,所述缓冲层中的硫化物可以是申请日为2016年2月1日、公开日为2016年8月11日、公开号为WO 2016/126610、PCT专利申请号为PCT/US2016/015982中提出的任何硫化物,标题为“METAL SULFIDE ANOLYTE FOR ELECTROCHEMICAL CELLS”的专利申请中所述的任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。在一些实例中,所述缓冲层中的硫化物可以是申请日为2016年6月24、公开日为2016年12月29日、公开号为WO 2016/210371,标题为“COMPOSITE ELECTROLYTES”、PCT专利申请号为PCT/US2016/039424的专利申请中所述的任何硫化物,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0191] 在一些实例中,所述正极包括约85wt%的LZO涂覆的NCA、约13wt%的LSTPS和约2wt%的粘合剂。

[0192] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述负极是锂(Li)金属电极层。在一些实例中,包括前述的任何一项,至少一个集电器包括选自由碳(C)涂覆的镍(Ni)、镍(Ni)、铜(Cu)、铝(Al)和不锈钢组成的组的材料。在一些实例中,包括前述任何一项,所述负极集电器包括选自由碳(C)涂覆的镍(Ni)、镍(Ni)和铜(Cu)组成的组的材料。在一些实例中,包括前述任何一项,所述正极集电器层包括选自由碳(C)涂覆的铝和铝组成的组的材料。在一些实例中,包括前述任何一项,所述负极集电器层是碳涂覆的镍。在一些实例中,包括前述任何一项,所述正极集电器层是碳涂覆的铝。

[0193] 缓冲层尺寸

[0194] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述缓冲层的厚度是约1μm至约50μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是1μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是2μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是3μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是4μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是5μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是6μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是7μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是8μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是9μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度是10μm。

[0195] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述传导单一离子的固态缓冲剂混合在正极层中,其在正极层中的渗透深度约1μm至约50μm。从正极层与缓冲层或硼氢化物粘合层的交界边缘处测量渗透深度。在一些实例中,如果正极层的厚度为200μm,并且正极层内的渗透深度为约1μm至大约50μm,则意味着所述缓冲剂在正极上最靠近所述缓冲层(如果存在)一侧或硼氢化物粘合层(如果不存在缓冲层)一侧。在一些实例中,如果正极层的厚度为200μm,并且正极层内的渗透深度为约1μm至约50μm,则意味着正极与正极集电器接触的一侧没有缓冲成分。

[0196] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述传导单一离子的固态缓冲剂混合在正极层中,其在正极层中的渗透深度约1μm至约50μm。从正极层与缓冲层或硼氢化物粘合层的交界边缘测量渗透深度。在一些实例中,如果正极层的厚度为150μm,并且在正极层内的渗透深度为大约1μm至大约50μm,则意味着所述缓冲剂在正极上最靠近所述缓冲层(如果存在)一侧或硼氢化物粘合层(如果不存在缓冲层)一侧。在一些实例中,如果正极层为150μm厚,并且正极层内的渗透深度为约1μm至约50μm,则意味着正极在与正极集电器接触的一侧没有缓冲成分。

[0197] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述缓冲层在正极层和隔膜层之间并与它们

直接接触。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为约1μm至约15μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为1μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为1μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为2μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为3μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为4μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为5μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为6μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为7μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为8μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为9μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为10μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为11μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为12μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为13μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为14μm。在一些实例中,所述缓冲层的厚度为15μm。

[0198] 粘合层尺寸

[0199] 在一些实例中,所述粘合层包括硼氢化锂。在一些实例中,所述粘合层包括平均直径为至少约1μm的硼氢化锂颗粒。在一些实例中,所述粘合层包括平均直径为约1μm至约50μm、约2μm至约20μm或约1μm至约10μm的硼氢化锂颗粒。

[0200] 在一些实例中,在组装电池之前,所述粘合层包括平均直径至少约1μm的颗粒。在一些实例中,所述粘合层颗粒的平均直径为约1μm至约50μm、约2μm至约20μm或约1μm至约10μm。

[0201] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层的厚度为约1μm至约50μm。在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层的厚度为约1μm至约50μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为1μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为2μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为3μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为4μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为5μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为6μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为7μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为8μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为9μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为10μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为11μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为12μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为13μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为14μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为15μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为16μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为17μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为18μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为19μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为20μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为31μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为32μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为33μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为34μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为35μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为36μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为37μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为38μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为39μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为40μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为41μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为42μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为43μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为44μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为45μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为46μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚

度为47μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为48μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为49μm。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层的厚度为50μm。

[0202] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层渗透到缓冲层中。

[0203] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层渗透到锂填充的石榴石层中。

[0204] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层渗透到缓冲层和锂填充石榴石层中。

[0205] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层的密度为通过截面SEM图像的定量分析所测量的原料密度的90%或更高。所述密度是通过使用SEM图像和分析软件将孔隙率作为总面积的函数进行分析确定的。

[0206] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层的密度为通过截面SEM图像的定量分析测量的原料密度的90%或更高。

[0207] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物粘合层的熔点低于250℃。在一些实例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层的熔点高于250℃。

[0208] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述SSEC还包括负极。

[0209] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述负极是锂(Li)金属负极。

[0210] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述锂填充石榴石层接触负极。

[0211] 在某些实施例中,所述组合物可以是薄膜并且包括通过SEM确定的薄膜的孔隙率。例如,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于5%的孔隙率。作为进一步的实例,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于6%的孔隙率。作为进一步的实例,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于7%的孔隙率。作为进一步的实例,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于8%的孔隙率。作为进一步的实例,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于4%的孔隙率。作为进一步的实例,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于3%的孔隙率。作为进一步的实例,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于2%的孔隙率。作为进一步的实例,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于1%的孔隙率。作为进一步的实例,在一个实施例中,本专利所述的组合物可具有小于0.5%的孔隙率。

[0212] 在一些实例中,上述固态电化学叠层还包括在缓冲层和隔膜层之间并与它们直接接触的粘合层。

[0213] 在一些实例中,本专利所述的是具有约1nm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约5nm至约100nm的厚度的粘合层。

[0214] 在一些实例中,本专利所述的是具有约100nm至约1000nm的厚度的粘合层。在一些实例中,所述粘合层具有约200nm至约900nm、约300nm至约800nm或约500nm的厚度。

[0215] 在一些实例中,本专利所述的是具有约1μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约2μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约3μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约4μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是厚度为约5μm至约100μm的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约10μm至约50μm、约15μm至约40μm或20μm至约40μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约1μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约2μm的厚度的粘合层。

在一些实例中,本专利所述的是具有约3μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约4μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约5μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约100μm的厚度的粘合层。在一些实例中,本专利所述的是具有约1μm至约100μm、约1μm至约50μm或约5μm至约50μm的厚度的粘合层。

[0216] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述粘合层的中值厚度大于100nm且小于10μm。在一些实例中,包括前述任何一项,所述聚合物通过ASTM D2765测量的交联密度大于0.1%且小于30%。在一些实例中,包括前述任何一项,与不存在粘合层的情况相比,所述粘合层降低了电解质隔膜和正极之间的界面阻抗。在一些实例中,与不存在粘合层的情况相比,所述粘合层降低了电解质隔膜和正极之间的界面阻抗。在一些实例中,当所述粘合层位于氧化物电解质隔膜和正极之间并与它们直接接触时,在50℃所述氧化物电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于50Ω·cm^2。在一些实例中,在50℃所述氧化物电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于25Ω·cm^2。在一些实例中,在50℃所述氧化物电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于10Ω·cm^2。在一些实例中,在50℃所述氧化物电解质隔膜与正极之间的界面阻抗小于5Ω·cm^2。在一些实例中,在30℃所述氧化物电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于5Ω·cm^2。在一些实例中,在20℃所述氧化物电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于5Ω·cm^2。在一些实例中,在10℃所述氧化物电解质隔膜与正极之间的界面阻抗小于5Ω·cm^2。在一些实例中,在0℃所述氧化物电解质隔膜与正极之间的界面阻抗小于5Ω·cm^2。在一些实例中,包括前述任何一项,在50℃所述电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于50

[0217] Ω·cm^2。在一些实例中,包括前述任何一项,在50℃所述电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于25Ω·cm^2。在一些实例中,包括前述任何一项,在50℃所述电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于10Ω·cm^2。在一些实例中,包括前述任何一项,在50℃所述电解质隔膜和正极之间的界面阻抗小于5Ω·cm^2。在一些实例中,包括前述任何一项,所述正极包括锂嵌入材料、锂转化材料或其组合。

[0218] 在一些实例中,粘合层渗透到正极中。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的10%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的9%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的8%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的7%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的6%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的5%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的4%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的3%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的2%。在其他实例中,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的1%。

[0219] 在一些实例中,所述粘合层与正极中的阴极电解质接触。在一些实例中,所述粘合层不会在电解质隔膜周围蠕变。在一些实例中,所述粘合层不包括在电解质隔膜周围挥发和扩散的组分,从而不会接触Li金属负极。

[0220] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述粘合层渗透到正极中的厚度至少为正极厚度的10%。

[0221] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述粘合层接触正极中的固态阴极电解质。

[0222] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述电解质隔膜的直径大于正极的直径。

[0223] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述电解质隔膜的宽度或直径分别大于正极的宽度或直径。

[0224] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述电解质隔膜具有凸起边缘,所述凸起边缘保护所述粘合层或其组成成分不在电解质隔膜周围发生蠕变。

[0225] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述涂层边缘包括选自聚对二甲苯、聚丙烯、聚乙烯、氧化铝、Al_2O_3、ZrO_2、TiO_2、SiO_2、二元氧化物、$La_2Zr_2O_7$、碳酸锂类或玻璃,所述玻璃选自SiO_2-B_2O_3或Al_2O_3。

[0226] 在一些实例中,所述硼氢化物粘合层包括LBHI、LBHIN、[LBH-X]、LBHPS、LiI、LPS、L[X]PS或Li_3PO_4。在一些实例中,所述硼氢化物粘合层包括具有官能化的聚合物,例如PEO-LiTFSI、聚碳酸亚丙酯(PPC)-LiTFSI、聚碳酸亚乙酯(PEC)-LiTFSI、锂-聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸)(PAMPS)、Li-Nafion、锂-聚苯硫醚(PPS)或固体有机盐缔合物,例如碳酸亚乙酯(EC)-LiTFSI、二甲基硫醚(DMS)-$LiPF_6$和琥珀腈(SCN)-$LiBF_4$。

[0227] 其他组件的尺寸

[0228] 在一些实例中,包括前述任一项,所述正极层的厚度为约100μm至约1000μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为10μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为20μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为30μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为40μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为50μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为60μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为70μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为80μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为90μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为100μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为110μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为120μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为130μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为140μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为150μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为160μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为170μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为180μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为190μm。在一些实例中,所述正极层的厚度为200μm。

[0229] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层的厚度为大约1μm至大约200μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为10μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为20μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为30μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为40μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为50μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为60μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为70μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为80μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为90μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为100μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为110μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为120μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为130μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为140μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为150μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为160μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为170μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为180μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为190μm。在一些实例中,所述锂填充石榴石层的厚度为200μm。

[0230] 在一些实例中,包括前述任一项,本专利所述的固态电化学叠层中的隔膜层是矩形的。在另一个实施例中,本专利所述的固态电化学叠层中的正极层为矩形。在不同的实施

例中,本专利所述的固态电化学叠层中的隔膜层是圆形的。在一个实施例中,本专利所述的固态电化学叠层中的正极层是圆形的。

[0231] 在一些实例中,包括前述任一项,所述正极层的几何表面积和隔膜层的几何表面积基本相同。

[0232] 在一些实例中,包括前述任一项,所述正极层的一个边缘的长度为2cm至30cm。在一些实例中,所述正极层的一个边缘长度是2cm、3cm、4cm、5cm、6cm、7cm、8cm、9cm、10cm、11cm、12cm、13cm、14cm、15cm、16cm、17cm、18cm、19cm、20cm、21cm、22cm、23cm、24cm、25cm、26cm、27cm、28cm、29cm或30cm。在一些实例中,所述隔膜层的一个边缘的长度为2cm至30cm。在一些实例中,所述隔膜层的一个边缘的长度是2cm、3cm、4cm、5cm、6cm、7cm、8cm、9cm、10cm、11cm、12cm、13cm、14cm、15cm、16cm、17cm、18cm、19cm、20cm、21cm、22cm、23cm、24cm、25cm、26cm、27cm、28cm、29cm或30cm。

[0233] 在某些实施例中,本专利提供了含有锂填充石榴石和LBHI的复合材料,所述LBHI填充了锂填充石榴石的至少90%的通孔和/或表面孔,并且其中LBHI可以是具有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9,X是卤化物。

[0234] 在一些实例中,包括前述任一项,电解质隔膜表征为经验式$Li_xLa_AZr_BO_h+yAl_2O_3$,其中3≤x≤8、2<A<4、1<B<3、0≤y≤1、6≤h≤15;并且选择下标x和h以及系数y,以使电解质隔膜呈电荷中性。

[0235] 在一些实例中,包括前述任一项,所述电解质隔膜掺杂有Ga、Nb或Ta。

[0236] 在一些实例中,包括前述任一项,所述电解质隔膜在至少一个表面上具有约0.01μm至10μm的表面粗糙度。在一些实例中,包括前述任一项,所述电解质隔膜在至少一个表面上具有约0.01μm至5μm的表面粗糙度。在一些实例中,包括前述任一项,所述电解质隔膜在至少一个表面上具有约0.01μm至2μm的表面粗糙度。在一些实例中,包括前述任一项,所述电解质隔膜的密度大于其理论密度的95%。在一些实例中,包括前述任一项,所述电解质隔膜的密度大于通过扫描电子显微镜(SEM)测定的理论密度的95%。在一些实例中,包括前述任一项,所述电解质隔膜的密度大于通过阿基米德法测量的理论密度的95%。在一些实例中,包括前述任一项,所述电解质隔膜的表面平坦度为0.1μm至约50μm。

[0237] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂嵌入材料选自由以下组成的组:镍锰钴氧化物(NMC)、镍钴铝氧化物(NCA)、$Li(NiCoAl)O_2$、锂钴氧化物(LCO)、锂锰钴氧化物(LMCO)、锂镍锰钴氧化物(LMNCO)、锂镍锰氧化物(LNMO)、$Li(NiCoMn)O_2$、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiMn_{2-a}Ni_aO_4$,其中a为0至2,或$LiMPO_4$,其中M为Fe、Ni、Co和Mn。

[0238] 在一些实例中,包括前述任一项,所述锂转化材料选自由以下组成的组:FeF_2、NiF_2、FeO_xF_{3-2x}、FeF_3、MnF_3、CoF_3、CuF_2材料及其合金和组合。

[0239] 在一些实例中,包括前述任一项,所述粘合层渗透到正极中。

[0240] 在一些实例中,本专利公开了一种电化学叠层,其中所述电解质隔膜的厚度在约10nm至50μm之间;所述粘合层的厚度在约1μm至20μm之间;除集电器以外,所述正极的厚度在约5μm至150μm之间。

[0241] 在一些实例中,所述电解质隔膜在至少一个表面上具有约0.1μm至10μm的表面粗糙度Ra或Rt。在其他实例中,所述电解质隔膜在至少一个表面上具有约0.1μm至5μm的表面粗糙度。在其他实例中,所述电解质隔膜在至少一个表面上具有约0.1μm至2μm的表面粗糙

度。在一些实例中,所述电解质在与电解质隔膜和Li金属负极交界的表面处具有约0.1μm至10μm的表面粗糙度。

[0242] 在一些实例中,所述电解质隔膜的密度大于其理论密度的95%。在其他实例中,所述电解质隔膜的密度大于其通过扫描电子显微镜(SEM)所确定的理论密度的95%。在某些实例中,所述电解质隔膜的密度大于通过阿基米德法测量的其理论密度的95%。在一些实例中,所述电解质隔膜的表面平坦度为0.1μm至约50μm。在一些实例中,所述粘合层中的锂盐选自$LiPF_6$、LiBOB、LiTFSi、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、LiFSI、LiI或$LiBF_4$。在某些实例中,所述粘合层中的锂盐选自$LiPF_6$、LiBOB或LFTSi。在某些实例中,所述粘合层中的锂盐是浓度为0.5M至2M的$LiPF_6$。在某些实例中,所述粘合层中的锂盐是浓度为0.5M至2M的LiTFSI。在某些实例中,所述粘合层中的锂盐浓度是0.01M至10M。

[0243] 在一些实例中,所述正极包括锂嵌入材料、锂转化材料或两者兼有。在一些实例中,所述锂嵌入材料选自镍钴锰酸锂$Li(NiCoMn)O_2$、(NMC)、镍钴铝氧化物(NCA)、$Li(NiCoAl)O_2$、锂钴氧化物(LCO)、锂锰钴氧化物(LMCO)、锂镍锰钴氧化物(LMNCO)、锂镍锰氧化物(LNMO)、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiMn_{2-a}Ni_aO_4$(其中a为0至2)或$LiMPO_4$,其中M为Fe、Ni、Co或Mn。在其他情况下,所述锂转化材料选自FeF_2、NiF_2、FeO_xF_{3-2x}、FeF_3、MnF_3、CoF_3、CuF_2材料及其合金或其组合。在其他实施例中,所述转化材料掺杂有其他过渡金属氟化物或氧化物。

[0244] 在一些实例中,所述正极包括碳的电子导电源。

[0245] 在一些实例中,所述正极包括固体阴极电解质和锂嵌入材料或锂转化材料;其中,阴极电解质和锂嵌入材料或锂转化材料各自独立地具有约0.1μm至5μm的d_{50}粒径。在一些实例中,所述正极包括固体阴极电解质和锂嵌入材料或锂转化材料。其中,阴极电解质和锂嵌入材料或锂转化材料各自独立地具有约0.1μm至15μm的d_{50}粒径。在一些实例中,所述粘合层的特征在于具有约1nm至约5μm的厚度。在一些实例中,所述锂负极的特征在于具有约10nm至约50μm的厚度。在一些实例中,所述氧化物隔膜的特征在于具有约0.1μm至约150μm的厚度。在一些实例中,所述氧化物隔膜的特征在于具有约10μm至约50μm的厚度。

[0246] 在一些实例中,涂层边缘包括选自聚对二甲苯、环氧树脂、聚丙烯、聚乙烯、氧化铝、Al_2O_3、ZrO_2、TiO、SiO_2、二元氧化物、碳酸锂类、$La_2Zr_2O_7$,或玻璃的涂层,其中玻璃选自SiO_2-B_2O_3或Al_2O_3。在一些实例中,上述电解质隔膜的边缘的厚度逐渐变薄,保护所述粘合层不在电解质隔膜周围发生蠕变。在一些实例中,所述隔膜电解质的边缘已经用高温(例如激光束)或化学药品(例如等离子体、水、酸等)进行了选择性地处理。

[0247] 在一些实例中,本专利提出了一种电化学叠层,具有如下结构:电解质隔膜,厚度在约10至20μm之间;粘合层,厚度在约1μm至5μm之间;正极,除集电器之外,所述正极厚度在约5μm至150um之间。在一些实施例中,本专利提出了一种电化学叠层,具有如下结构:电解质隔膜,厚度为约10至50μm;粘合层,厚度在约1μm至5μm之间;正极,除集电器之外,所述正极厚度在约5μm至200um之间。在一些实例中,本专利提出了一种电化学叠层,具有如下结构:电解质隔膜,厚度在约10至100μm;粘合层,厚度在约1μm至5μm之间;正极,除集电器之外,所述正极的厚度在约5μm至200um之间。

[0248] 方法

[0249] 在一些实例中,本专利提出了一种制造电化学单电池的方法,所述方法包括:提供包含活性材料、阴极电解质和溶剂的第一浆料;将所述第一浆料沉积到集电器上;干燥第一

浆料;提供包含传导单一离子的固态缓冲剂的第二浆料;将所述第二浆料沉积到基底上;干燥所述第二浆料;干燥后将干燥的第二浆料转移到所述第一浆料上以形成叠层;向所述叠层施加压力和热量;提供固态隔膜;将硼氢化物层沉积到所述固态隔膜上;将所述叠层与其上具有硼氢化物层的固态隔膜结合以形成电化学单电池叠层;并向单电池叠层施加压力和热量。

[0250] 在一些实例中,包括前述任一项,所述固体荷载为至少为60wt%。

[0251] 在一些实例中,包括前述任一项,所述缓冲剂是LSTPS。

[0252] 在一些实例中,通过压延工艺来制造缓冲层,其中压力至少为约100psi、500psi、1000psi、2000psi或更大。在一些实例中,所述缓冲层是在升温的条件下制成的,例如高于约40℃、50℃、75℃、100℃、120℃、140℃或更高。在一些实例中,将所述缓冲层加热到大于约100℃。

[0253] 在一些实例中,包括前述任一项,所述压力是单向(uniaxially)施加的。

[0254] 在某些实施例中,本专利公开了一种用于制备包含A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物的薄膜的方法,所述方法包括a)制备A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)复合材料,b)提供熔化的混合物,所述混合物包括A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$),其中X是氟、溴、氯、碘或其组合,且3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9;c)在熔化的混合物中浸涂基底;d)取出基底;e)将基底冷却至室温。在一些实例中,所述基底是集电器。在一些实例中,所述基底是固体电解质。在一些实例中,所述基底是锂填充的石榴石。

[0255] 在某些实施例中,本专利提供了涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X可以是氟、溴、氯、碘或其组合,且3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。例如,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X是氟,且3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,用于涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X为溴,且3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃和压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X为氯,且3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X为碘,且其中3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X是氟、溴和氯,且3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃和压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至

少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X是氟、溴和碘,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃和压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X是氟、氯和碘,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃和压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X为溴、氯和碘,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。

[0256] 在某些实施例中,本专利提供了涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X可以是氟、溴、氯、碘或其组合,且3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。例如,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X是氟,且3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,用于涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X为溴,且3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃和压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X为氯,且3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X为碘,且其中3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃、压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X是氟、溴和氯,且3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃和压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X是氟、溴或碘,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃和压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X是氟、氯或碘,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。作为进一步的实例,在一个实施例中,涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法包括:a)提供隔膜电解质;b)在温度为100-280℃和压力为10-2000PSI的条件下,在所述隔膜的至少一个表面上压制A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)组合物,其中X为溴、氯或碘,其中3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9。

[0257] 在某些实施例中,所述方法中的温度低于隔膜的熔点(T_m),且为约0.8T_m,其中T_m以开尔文(K)表示。在某些实施例中,所述方法进一步包括c)使组合物和隔膜之间的压力保持

1-300分钟。

[0258] 在某些实施例中,所述方法进一步包括d)在压力条件下将经过涂覆的传导锂离子隔离膜电解质冷却10-1000分钟。在某些实施例中,所述方法进一步包括d)在压力条件下将涂覆过的传导锂离子隔离膜电解质冷却10-1000分钟至室温。在某些实施例中,提供了一种涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供对锂稳定的隔膜电解质;b)提供溶剂和A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)前体的混合物;c)通过喷涂、旋涂、浸涂、狭缝式涂布、凹版涂布或微凹版涂布将混合物沉积在所述隔膜上。例如,在一个实施例中,提供一种涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供对锂稳定的隔膜电解质;b)提供溶剂和A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)前体的混合物;c)通过喷涂将混合物沉积在隔膜上。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供对锂稳定的隔膜电解质;b)提供溶剂和A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)前体的混合物;c)通过旋涂将混合物沉积在隔膜上。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供对锂稳定的隔膜电解质;b)提供溶剂和A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)前体的混合物;c)通过浸涂将混合物沉积在隔膜上。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供对锂稳定的隔膜电解质;b)提供溶剂和A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)前体的混合物;c)通过狭缝式涂布将混合物沉积在隔膜上。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供对锂稳定的隔膜电解质;b)提供溶剂和A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)前体的混合物;c)通过凹版涂布将混合物沉积在隔膜上。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种涂覆传导锂离子隔膜电解质的方法,所述方法包括:a)提供对锂稳定的隔膜电解质;b)提供溶剂和A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)前体的混合物;c)通过微凹版涂布将混合物沉积在隔膜上。

[0259] 在某些实施例中,所述方法中的溶剂选自四氢呋喃、乙醚、甲醇和乙醇。例如,在一个实施例中,所述方法中的溶剂是四氢呋喃。作为另一实例,在一个实施例中,所述方法中的溶剂是乙醚。作为另一实例,在一个实施例中,所述方法中的溶剂是乙醇。作为另一实例,在一个实施例中,所述方法中的溶剂是甲醇。

[0260] 在某些实施例中,所述方法中的对锂稳定的隔膜在表面上具有缺陷。

[0261] 在某些实施例中,提供了一种含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是氟、溴、氯、碘或其组合,3≤A≤6、2≤B≤5、0≤C≤9,并且其XRD图像中2θ约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。例如,在一个实施例中,提供了一种含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是氟,且3≤A≤6,2≤B≤5,0≤C≤9,并且其XRD图像在2θ约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是溴,且3≤A≤6,2≤B≤5,0≤C≤9,并且其XRD图像中2θ为约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种包含A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是氯,且3≤A≤6,2≤B≤5,0≤C≤9,并且其XRD图像中2θ为约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是碘,且3≤A≤6、2≤B≤

5、0≤C≤9,并且其XRD图像中2θ为约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是氟、溴和氯,且3≤A≤6,2≤B≤5,0≤C≤9,并且其XRD图像中2θ为约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是氟、溴和碘,且3≤A≤6,2≤B≤5,0≤C≤9,并且其XRD图像中2θ为约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是氟、氯和碘,且3≤A≤6,2≤B≤5,0≤C≤9,并且其XRD图像中2θ为约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。作为进一步的实例,在一个实施例中,提供了一种含有A·($LiBH_4$)·B·(LiX)·C·($LiNH_2$)的组合物,其中X是溴、氯和碘,且3≤A≤6,2≤B≤5、0≤C≤9,并且其XRD图像中2θ为约14.5°、15.5°、16.4°、19.3°和29.6°处有特征峰。

[0262] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述聚合物粘合层应尽可能地薄,例如,小于5μm,小于2μm或小于1μm。所述粘合层可以是薄膜,所述薄膜是使用喷涂、凹版涂布、狭缝式涂布、浸涂、旋涂和类似技术从溶液中沉积而制得,所述溶液为DMF、NMP、THF、甲苯、乙腈或类似溶剂的溶液。所述粘合层也可以由高于50℃的熔体沉积而成。在低温(小于120℃)和低压(小于1000psi)下也可以将自立式薄膜压在阴极和隔膜上。

[0263] 在某些实施例中,熔化的LBHXN通过旋涂的方式来施加。该实施例使用的是具有加热能力的旋涂机。首先将粉末涂在要涂覆的基底上。将旋涂机加热等于或高于LBHXN的熔点。熔化后,在加热的同时,以100-5000rpm的速度旋转基底。应当理解,旋转速度与涂膜厚度密切相关。停止旋转后,可以在10-2000磅/每平方英寸(PSI)的压力下层压第二层,所述第二层是固态阴极膜或另一种传导锂离子隔膜(与第一基底相同或不同的Li离子导体)。是否加热是可以选择的。将层压材料冷却至室温后,基底、LBHXN和顶层会很牢固地粘合在一起,不加以破坏的话不会散开和破裂。

[0264] 在一些实例中,可以以至少约100rpm、500rpm、1000rpm、2000rpm、3000rpm或更高的速度旋涂基底。

[0265] 在一些实例中,本专利提供了一种制造电化学装置的方法,包括以下步骤:提供包含电化学活性材料和固态阴极电解质的正极;提供包括硫化物单一离子导体的固态阴极电解质;提供含有锂填充石榴石的电解质隔膜;提供包括聚合物和锂盐的粘合层;提供叠层,其中所述电解质隔膜在锂金属负极和粘合层之间并与它们接触;所述粘合层位于电解质隔膜和正极之间并与它们接触;在低温和低压下压制所述叠层,将所述粘合层粘结、粘附或层压到所述正极和电解质隔膜上。

[0266] 在一些实例中,在形成粘合层、缓冲层、正极层或其任何组合期间使用的压力至少为5000帕斯卡、10千帕斯卡(kPa)、100kPa、500kPa、1000kPa、10,000kPa、100,000kPa、1MPa、10MPa或100MPa。在一些实例中,在粘合层、缓冲层、正极层或其任何组合的形成期间使用的压力为至少1000kPa、10,000kPa、100,000kPa、1MPa、10MPa或100MPa。

[0267] 在一些实例中,本专利所述的电化学单电池的循环期间使用的压力大于大气压并且至少为100帕斯卡、1000帕斯卡、5000帕斯卡、10千帕斯卡(kPa)、100kPa、500kPa、1000kPa、10,000kPa、100,000kPa、1MPa、10MPa或100MPa。

[0268] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述压力小于1000PSI。在一些实例中,包括前

述任何一项,所述压力小于300PSI。在一些实例中,包括前述任一项,所述温度小于180℃。在一些实例中,包括前述任一项,所述温度小于120℃。在一些实例中,包括前述任一项,所述过程在无尘室中执行。在一些实例中,包括前述任一项,所述无尘室的露点小于-20℃或小于-40℃。在一些实例中,包括前述任一项,所述无尘室是10,000级无尘室。

[0269] 在一些实例中,本专利阐述了一种制造电化学装置的方法,包括:提供含有电化学活性材料和固态阴极电解质的正极;提供含有硫化物单一离子导体的固态阴极电解质;提供含有锂填充石榴石的电解质隔膜;提供含有聚合物和锂盐的粘合层;提供叠层,其中所述电解质隔膜与粘合层接触;所述粘合层位于电解质隔膜和正极之间并与它们接触。在低温和低压下压制所述叠层,将所述粘合层粘结、粘附或层压到正极和电解质隔膜上。

[0270] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述压力小于1000PSI。在一些实例中,包括前述任何一项,所述压力小于300PSI。

[0271] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述温度小于180℃。在一些实例中,包括前述任一项,所述温度小于120℃。

[0272] 在一些实例中,包括前述任何一项,所述过程在无尘室中执行。在一些实例中,包括前述任一项,所述无尘室的露点小于-20℃或小于-40℃。在一些实例中,包括前述任何一项,所述无尘室等级为10,000级或更高。

[0273] 在一些实例中,在加工过程中,将所述硼氢化物粘合层加热至其熔化或部分熔化的温度,以与锂填充石榴石层及与正极接触的缓冲层形成紧密接触。

[0274] 在一些实例中,在加工过程中,所述硼氢化物粘合层熔化或部分熔化,以与锂填充石榴石层和混合有缓冲剂的正极紧密接触。

[0275] 在一些实例中,本专利提出了多层结构的粘合层。在一些实例中,本专利提出了“氧化物-硫化物界面层”多层结构,即多层粘合层。在一些实例中,所述粘合层对氧化物或硫化物在动力学上都是稳定的。在一些实例中,所述粘合层促进或维持氧化物-硫化物的界面接触。在一些实例中,所述粘合层填充了氧化物和硫化物之间的间隙,改善了其间的离子传导率。

[0276] 在一些实例中,将所述硼氢化物粘合层旋涂到锂填充石榴石层上,即屏蔽高压的正极。在一些实例中,将所述硼氢化物粘合层熔化浇注到锂填充的石榴石层上。在一些实例中,将所述硼氢化物粘合层熔化浇注到锂填充的石榴石层上。

[0277] 在一些实例中,本专利提出了一种生产固态电化学叠层的方法,所述方法包括:(a)将含有硫化物固体电解质粉末的第一浆料浇注到第一基底上以形成第一层;(b)将含有硫化物固体电解质粉末和正极活性粉末的第二浆料浇注到第二基底上以形成第二层;(c)压延(calendering)第一层和第二层,其中所述第一层和第二层彼此接触。

[0278] 在一组实施例中,在步骤(a)之前,所述方法包括提供第一基底。在这种情况下,在步骤(a)之前,所述方法包括提供含有硫化物固体电解质粉末的第一浆料。在这种情况下,在步骤(b)之前,所述方法包括提供第二基底。在这种情况下,在步骤(b)之前,所述方法包括提供第二浆料,所述第二浆料含有硫化物固体电解质粉末和正极活性粉末。在一些情况下,所述方法包括步骤(f),使所述第二层和第一层接触。

[0279] 附加实施例

[0280] 在一个实施例中,本专利提供了一种固态电化学叠层,其包括:(a)包含正极活性

材料和硫化物阴极电解质的正极层,其中所述正极层的体积孔隙率小于15%;(b)包含与所述正极层接触的硫化物电解质的缓冲层,所述缓冲层的体积孔隙率小于15%;(c)隔膜层,所述隔膜层含有锂填充石榴石和LPSX,所述隔膜层的体积孔隙率小于10%;所述缓冲层在所述正极层与所述隔膜层之间。

[0281] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质和硫化物电解质是固体。

[0282] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述缓冲层基本覆盖正极层。

[0283] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述缓冲层覆盖正极层。

[0284] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述缓冲层均匀致密。

[0285] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述缓冲层厚度均匀。

[0286] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述缓冲层与正极层和隔膜层直接接触。

[0287] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述粘合层在缓冲层和隔膜层之间并与它们直接接触。

[0288] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质是硫化物单一离子导体。

[0289] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质是包含锂(Li)、磷(P)和硫(S)的电解质。

[0290] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述阴极电解质包含碘(I)。

[0291] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述阴极电解质包括氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)或其组合。

[0292] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述阴极电解质包含选自锡(Sn)、锗(Ge)、砷(As)、硅(Si)及其组合。

[0293] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质选自LPSI、LSTPS、LSPSC1、LBHI和LPS。

[0294] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质是LSTPS。

[0295] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硫化物阴极电解质是LPSI。

[0296] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硫化物电解质是硫化物单一离子导体。

[0297] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极层包括质量荷载约为75%-90%的正极活性材料。

[0298] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极活性材料包括锂嵌入材料、锂转化材料或两者兼具。

[0299] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极活性材料包括锂嵌入材料;其中所述嵌入材料选自镍锰钴氧化物(NMC)、镍钴铝氧化物(NCA)、Li(NiCoAl)O_2、锂钴氧化物(LCO)、锂锰钴氧化物(LMCO)、锂镍锰钴氧化物(LMNCO)、锂镍锰氧化物(LNMO)、Li(NiCoMn)O_2、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$和$LiMn_{2-a}Ni_aO_4$,其中a为0至2或$LiMPO_4$,其中M是Fe、Ni、Co或Mn。

[0300] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极活性材料包括锂转化材料;所述锂转化材料选自FeF_2、NiF_2、FeO_xF_{3-2x}、FeF_3、MnF_3、CoF_3、CuF_2的材料及其合金或组合。

[0301] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述嵌入材料是NCA。

[0302] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述嵌入材料是NMC。

[0303] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述固态电化学叠层还包括粘合层。

[0304] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述粘合层包含硼氢化物组合物。

[0305] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述缓冲层在正极层和硼氢化物层之间并与它们直接接触,所述硼氢化物层在所述缓冲层和所述隔膜层之间并与它们直接接触。

[0306] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物组合物由下式表示:

[0307] $A \cdot (LiBH_4) \cdot B \cdot (LiX) \cdot C \cdot (LiNH_2)$,其中X选自氟(F)、溴(Br)、氯化物(Cl)、碘(I)及其组合,其中3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。

[0308] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物组合物由下式表示$A \cdot (LiBH_4) \cdot B \cdot (LiX) \cdot C \cdot (LiNH_2)$,其中X选自氟(F)、溴(Br)、氯(Cl)、碘(I)及其组合,其中3≤A≤6、2≤B≤5和3≤C≤9。

[0309] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物组合物由下式表示:$A \cdot (LiBH_4) \cdot B \cdot (LiX) \cdot C \cdot (LiNH_2)$,其中X选自氟(F)、溴(Br)、氯(Cl)、碘(I)及其组合,其中3≤A≤6、2≤B≤5和3≤C≤6。

[0310] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述硼氢化物组合物选自下式之一:$3LiBH_4 \cdot 2LiI \cdot 3LiNH_2$或$3LiBH_4 \cdot 4LiI \cdot 9LiNH_2$。

[0311] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述粘合层还包括LiI、LPS、LXPS、Li_3PO_4或其组合。

[0312] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述固态电化学叠层包括(d)与隔膜层直接接触的负极集电器。

[0313] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述固态电化学叠层包括(e)与正极层直接接触的正极集电器。

[0314] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述固态电化学叠层包括(d)负极集电器和(e)负极,所述(e)负极在隔膜层和负极集电器之间并与它们直接接触。

[0315] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述负极是锂(Li)金属电极层。

[0316] 在一些实施例中,包括前述任何一项,至少一个集电器包括选自碳(C)涂覆的镍(Ni)、镍(Ni)、铜(Cu)、铝(Al)、不锈钢的合金及其组合。

[0317] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述负极集电器包括选自碳(C)涂覆的镍(Ni)、镍(Ni)、铜(Cu)及其合金或其组合组成的组的材料。

[0318] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极集电器层包括选自由碳(C)涂覆的铝和铝组成的组的材料。

[0319] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述负极集电器层是碳涂覆的Ni。

[0320] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述隔膜层是矩形的。

[0321] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极层是矩形的。

[0322] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述隔膜层是圆形的。

[0323] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极层的几何表面积和所述隔膜层的几何表面积基本相同。

[0324] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极层的一个边缘的长度为2cm-30cm。

[0325] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述隔膜层的一个边缘的长度为2cm-30cm。

[0326] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极层的直径为10cm。

[0327] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述隔膜层的直径为10cm。

[0328] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极层包括离子导体的渗滤网。

[0329] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述隔膜层包括离子导体的渗滤网络。

[0330] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述隔膜层包括聚合物。

[0331] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极层包含质量荷载为约0至约1%的碳。

[0332] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述质量负荷为约0至约1%的碳是C65或气相生长碳纤(VGCF)。

[0333] 在一些实施例中,包括前述任何一项,所述正极层包含质量荷载为约0至约2.5%的粘合剂。

[0334] 在一些实施例中,包括前述任一项,以约0至约2.5%的质量荷载的粘合剂包括选自聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯、聚环氧乙烷(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷聚(烯丙基缩水甘油醚)PEO-AGE、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油醚(PEO-MEEGE)、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油基聚(烯丙基缩水甘油醚)(PEO-MEEGE-AGE)、聚硅氧烷、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯六氟丙烯(PVDF-HFP)、乙烯丙烯(EPR)、丁腈橡胶(NPR)、丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯聚合物、聚丁二烯橡胶(PB)、聚异丁二烯橡胶(PIB)、聚烯烃、α-聚烯烃、α-烯烃、乙烯α-聚烯烃、聚异戊二烯橡胶(PI)、聚氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、聚丙烯酸乙酯(PEA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯、POB3、聚烯烃、橡胶或它们的组合的粘合剂。

[0335] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极层的厚度为约10μm至约500μm。

[0336] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极层的厚度为100μm至约500μm。

[0337] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述隔离层的厚度为约1μm至约200μm。

[0338] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极集电器层的厚度为约3μm至约100μm。

[0339] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极集电器层的厚度为约15μm。

[0340] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述负极集电器层的厚度为约3μm至约100μm。

[0341] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极集电器层的厚度为约15μm。

[0342] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极集电器或负极集电器上的接片的厚度为约5μm至约100μm。

[0343] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极层的孔隙率小于1%v/v。

[0344] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲层的孔隙率小于1%v/v。

[0345] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极层的孔隙率至少为0.01%v/v。

[0346] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲层的孔隙率至少为0.01%v/v。

[0347] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述隔膜层含有具有经验式$Li_7La_3Zr_2O_{12}$-xAl_2O_3的锂填充石榴石,其中x是有理数且$0 \leqslant x \leqslant 1$。

[0348] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述隔膜层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至8的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是0.05至1的有理数;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0349] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述隔膜层包括$Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$,其中4<x

<10、1<y<4、1<z<3、6<t<14和0≤q≤1。

[0350] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述隔膜层包括$Li_7La_3Zr_2O_{12}$·Al_2O_3或$Li_7La_3Zr_2O_{12}$·$0.35Al_2O_3$。

[0351] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石掺杂有Nb、Ga和/或Ta。

[0352] 在另一个实施例中,本专利提出了固态电化学单电池(SSEC),包括:(a)包含活性材料和硫化物阴极电解质的正极层;(b)传导单一离子的固态缓冲剂;(c)硼氢化物粘合层;(d)锂填充石榴石层。其中所述缓冲剂混合在所述正极层内,或为与所述正极层接触的层,或两者兼具;所述硼氢化物粘合层在锂填充的石榴石层和(i)其中混合有缓冲剂的正极层之间或(ii)与正极接触的缓冲层之间并与它们接触。

[0353] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述传导单一离子的固态缓冲剂混合在正极层内。

[0354] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述传导单一离子的固态缓冲剂是与正极层接触的层。

[0355] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述传导单一离子的固态缓冲剂混合在正极层内,并且作为与所述正极层接触的层。

[0356] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述传导单一离子的固态缓冲层可避免所述硼氢化物粘合层与正极层之间的直接接触。

[0357] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极层的厚度为约100μm至约1000μm。

[0358] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲层的厚度为约0.5μm至约50μm。

[0359] 在一些实施例中,包括前述任一项,传导单一离子的固态缓冲剂混合渗透在正极层内,所述渗透的深度为从正极层内的边缘起约1μm至约50μm,其中所述边缘为所述正极层与缓冲层或硼氢化物粘合层交界的边缘。

[0360] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层的厚度为约1μm至约200μm。

[0361] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层的厚度为约0.5μm至约50μm。

[0362] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层渗透到缓冲层中。

[0363] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层渗透到锂填充的石榴石层中。

[0364] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层的密度为原料密度的90%或更高。

[0365] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层的体积比孔隙率小于10%。

[0366] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层的熔点低于250℃。

[0367] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层的熔点高于250℃。

[0368] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述固态电化学叠层包括负极。

[0369] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述负极是锂(Li)金属负极。

[0370] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充的石榴石层与负极接触。

[0371] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲层包括重量比为0.01%至10%的粘

合剂。

[0372] 根据实施例120所述的SSEC,其中所述粘合剂是聚合物并且不传导电子或Li离子。

[0373] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲层包含体积比为10%或更少的有机聚合物。

[0374] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述聚合物选自聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯、聚环氧乙烷(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷聚(烯丙基缩水甘油醚)PEO-AGE、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油醚(PEO-MEEGE)、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油基聚(烯丙基缩水甘油醚)(PEO-MEEGE-AGE)、聚硅氧烷、聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙烯α-烯烃共聚物、聚偏二氟乙烯六氟丙烯(PVDF-HFP)、乙烯丙烯(EPR)、丁腈橡胶(NPR)、丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯聚合物、聚丁二烯橡胶(PB)、聚异丁二烯橡胶(PIB)、聚异戊二烯橡胶(PI)、聚氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、聚丙烯酸乙酯(PEA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚乙烯。

[0375] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲层或缓冲组分不包括有机聚合物。

[0376] 在一些实施例中,包括前述任一项,正极电位被屏蔽,不受锂填充的石榴石层电位的影响。

[0377] 在包括任何前述内容的一些实施例中,正极中活性材料的电位被屏蔽,不受锂填充的石榴石层电位的影响。

[0378] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述活性材料是被涂覆的。

[0379] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述被涂覆的活性材料有选自以下的涂层:氧化锂铌、氧化锂锆、氧化锂铝、氧化锂钽、氧化锂铪、氧化铌、氧化锆、氧化铝、氧化钽、氧化铪。

[0380] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述活性材料是未被涂覆的。

[0381] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极包括锂嵌入材料、锂转化材料或两者兼有。

[0382] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述嵌入材料选自镍锰钴氧化物(NMC)、镍钴铝氧化物(NCA)、Li(NiCoAl)O_2、锂钴氧化物(LCO)、锂锰钴氧化物(LMCO)、锂镍锰钴氧化物(LMNCO)、锂镍锰氧化物(LNMO)、Li(NiCoMn)O_2、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$和$LiMn_{2-a}Ni_aO_4$,其中a为0至2或$LiMPO_4$,其中M为Fe、Ni、Co或Mn。

[0383] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂转化材料选自FeF_2、NiF_2、FeO_xF_{3-2x}、FeF_3、MnF_3、CoF_3、CuF_2其合金或组合的材料。

[0384] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质和传导单一离子的固态缓冲剂包含相同类型的材料。

[0385] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者均选自LSS、SLOPS、LSTPS、LSTPSC1、SLOBS、LATS和LPS+X,其中X选自Cl、I、Br及其组合。

[0386] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者均选自LPSI、LXPS、LSTPS、LSPSC1、LPCS1、LSPSBr和LPSBr。

[0387] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者均选自$x \cdot Li_2S:y \cdot SiS_2$,其中x和y各自独立地为0至1,其中x+y=1。

[0388] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者选自LSS、LGPS、LSTPS和LSPS。

[0389] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者均表征为下式之一:$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中2≤a≤8,0≤b≤1、0≤c≤1、0.5≤d≤2.5和2≤e≤12;$Li_aSi_bP_cS_dX_e$,其中8<a<12、1<b<3、1<c<3、8<d<14和0<e<1,其中X为F、Cl、Br或I;$Li_gAs_hSn_jS_kO_l$,其中2≤g≤6、0≤h≤1、0≤j≤1、2≤k≤6和0≤l≤10;或$Li_mP_nS_pI_q$,其中2≤m≤6、0≤n≤1、0≤p≤1、2≤q≤6;或摩尔比为约10∶1至约6∶4的$(Li_2S):(P_2S_5)$与LiI的混合物,其中$[(Li_2S):(P_2S_5)]$:LiI的比率为95∶5至50:50;LPS+X,其中X选自Cl、I或Br;$vLi_2S+wP_2S_5+yLiX$;$vLi_2S+wSiS_2+yLiX$或$vLi_2S+wB_2S_3+yLiX$。

[0390] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质包含LSTPS。

[0391] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质表征为式:$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中2≤a≤8、0≤b≤1、0≤c≤1、0.5≤d≤2.5,2≤e≤12。

[0392] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质表征为下式:$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中2≤a≤5、0≤b≤0.5、0≤c≤0.5、0.5≤d≤2、2≤e≤12。

[0393] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述传导单一离子的固态缓冲剂包含LSTPS。

[0394] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包括硼氢化锂、硼氢化钠或硼氢化钾。

[0395] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化锂、硼氢化钠或硼氢化钾中掺杂有$LiNH_2$。

[0396] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化锂、硼氢化钠或硼氢化钾中的任何一个或多个掺杂有LiI。

[0397] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化锂、硼氢化钠或硼氢化钾中的任何一个或多个掺杂有$LiNH_2$和LiI。

[0398] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包括$A(LiBH_4)(1-A)(P_2S_5)$的硼氢化物组合物,其中0.05≤A≤0.95。

[0399] 在一些实施例中,包括前述任一项,0.5<A<0.95。

[0400] 在一些实施例中,包括前述任一项,A为0.85、0.9或9.95。

[0401] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包括$0.9(LiBH_4)0.1(P_2S_5)$。

[0402] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包括硼氢化物组合物,所述硼氢化物组合物包含$A\cdot(LiBH_4)\cdot B\cdot(LiX)\cdot C\cdot(LiNH_2)$,其中X是氟、溴、氯、碘或其组合,其中3≤A≤6、2≤B≤5和0≤C≤9。

[0403] 在一些实施例中,包括前述任一项,3≤A≤6、2≤B≤5和3≤C≤9。

[0404] 在一些实施例中,包括前述任一项,X为溴、氯、碘或其组合。

[0405] 在一些实施例中,包括前述任一项,X是氯。

[0406] 在一些实施例中,包括前述任一项,X是溴。

[0407] 在一些实施例中,包括前述任一项,X是碘。

[0408] 在一些实施例中,包括前述任一项,3≤A≤6、3≤B≤5和3≤C≤9

[0409] 在一些实施例中,包括前述任一项,4≤A≤6、4≤B≤5和4≤C≤6

[0410] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包含硼氢化物组合物,所述组合物为$3LiBH_4 \cdot 2LiCl \cdot 3LiNH_2$或$3LiBH_4 \cdot 4LiCl \cdot 9LiNH_2$。

[0411] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包含硼氢化物组合物,所述组合物为$3LiBH_4 \cdot 2LiBr \cdot 3LiNH_2$或$3LiBH_4 \cdot 4LiBr \cdot 9LiNH_2$.。

[0412] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包含硼氢化物组合物,所述该组合物是$3LiBH_4 \cdot 2LiI \cdot 3LiNH_2$或$3LiBH_4 \cdot 4LiI \cdot 9LiNH_2$。

[0413] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包含选自LBHIN和LBHN的硼氢化物组合物。

[0414] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层包含KBH_4+$LiNH_2$。

[0415] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层是无定形的。

[0416] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层是半结晶的。

[0417] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层是多晶的。

[0418] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括选自$Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$的锂填充石榴石,其中$4<x<10$、$1<y<4$、$1<z<3$、$6<t<14$,并且$0 \leq q \leq 1$。

[0419] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括选自$Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot Al_2O_3$和$Li_7La_3Zr_2O_{12} \cdot 0.35Al_2O_3$的锂填充石榴石。

[0420] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充的石榴石掺杂有Nb、Ga和/或Ta。

[0421] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_aLa_bZr_cAl_dMe"_eO_f$的锂填充石榴石,其中$5<a<8.5$、$2<b<4$、$0 \leq c \leq 2.5$、$0 \leq d<2$、$0 \leq e<2$、$0<f<13$,且Me"是选自Nb、Ga、Ta及其组合的金属。

[0422] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至8的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是0.05至1的有理数;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。在一些实施例中,包括前述任一项,锂填充石榴石层包含表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zTa_2O_5$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0423] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包含表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zNb_2O_5$的锂填充石榴石氧化物,其中u为4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0424] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括特征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zGa_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0425] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zTa_2O_5 \cdot bAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;b是从0到1的有理数;其中$z+b \leq 1$;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0426] 在一些实施例中,包括前述任一项,锂填充石榴石层包含表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zNb_2O_5 \cdot bAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;b是从0到1的有理数;其中z+b≤1;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0427] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_uLa_vZr_xO_y \cdot zGa_2O_3 \cdot bAl_2O_3$的锂填充石榴石氧化物,其中u是4至10的有理数;v是2到4之间的有理数;x是从1到3的有理数;y是10到14之间的有理数;z是从0到1的有理数;b是从0到1的有理数;其中z+b≤1;选择u、v、x、y和z,使得锂填充的石榴石氧化物呈电荷中性。

[0428] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括表征为式$Li_{6.4}Ga_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$的锂填充石榴石。

[0429] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述SSEC包括正极集电器层。

[0430] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述SSEC包括负极集电器层。

[0431] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述负极集电器层是烧结的金属。

[0432] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述烧结的金属选自Al、Cu、Ni、Ag、Au、Pt、Pd或Sn。

[0433] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述金属是Ni。

[0434] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极层还包含粘合剂、碳或两者兼有。

[0435] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充的石榴石层在负极集电器层和硼氢化物粘合层之间并与它们接触。

[0436] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硼氢化物粘合层在锂填充的石榴石层和缓冲层之间并与它们接触。

[0437] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲层在硼氢化物粘合层和正极层之间并与它们接触。

[0438] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极层在缓冲层和正极集电器层之间并与它们接触

[0439] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述负极层在锂填充石榴石层和负极集电器层之间并与它们接触。

[0440] 在一个实施例中,本专利提出的是一种电池,所述电池包括任一实施例中所述的SSEC。

[0441] 在一个实施例中,本专利提出的是一种电动车辆,包括任一实施例中所述的电池。

[0442] 在一个实施例中,本专利公开了一种制造电化学单电池的方法:提供包含活性材料、阴极电解质和溶剂的第一浆料;将第一浆料沉积到集电器上;干燥第一浆料;提供包含传导单一离子的固态缓冲剂的第二浆料;将所述第二浆料沉积到基底上;干燥第二浆料;将干燥后的第二浆料转移到第一浆料上形成叠层;向所述叠层加压并加热;提供固态隔膜;将硼氢化物层沉积到固态隔膜上;将叠层与其上具有硼氢化物层的固态隔膜结合以形成电化学单电池叠层;向所述单电池叠层加压并加热。

[0443] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述固体荷载至少为60wt%。

[0444] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲剂是LSTPS。

[0445] 在一些实施例中,包括前述任一项,加压是单向的。

[0446] 在一个实施例中,本专利提出了一种双层叠层,包括:(a)包含活性材料和硫化物阴极电解质的正极层;(b)传导单一离子的固态缓冲剂,所述缓冲剂混合在正极层内,或是与正极层接触的层,或两者兼具。

[0447] 在一些实施例中,包括前述任一项,将所述传导单一离子的固态缓冲剂混合在正极层内。

[0448] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述传导单一离子的固态缓冲剂是与正极层接触的层。

[0449] 在一些实施例中,包括前述任一项,将所述传导单一离子的固态缓冲剂混合在正极层内并且作为与正极层接触的层。

[0450] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲剂混合渗透在正极层内,所述渗透的深度为从正极层内的边缘起约1μm至约50μm,其中所述边缘为所述正极层与缓冲层或硼氢化物粘合层交界的边缘。

[0451] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层的厚度为约1μm至约200μm。

[0452] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述缓冲层包含体积比为10%或更少的有机聚合物。

[0453] 在一些实施例中,包括前述任一项,聚合物选自聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯、聚环氧乙烷(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷聚(烯丙基缩水甘油醚)PEO-AGE、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油醚(PEO-MEEGE)、聚环氧乙烷2-甲氧基乙氧基)乙基缩水甘油基聚(烯丙基缩水甘油醚)(PEO-MEEGE-AGE)、聚硅氧烷、聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙烯α-烯烃共聚物、聚偏二氟乙烯六氟丙烯(PVDF-HFP)、乙烯丙烯(EPR)、丁腈橡胶(NPR)、丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯聚合物、聚丁二烯橡胶(PB)、聚异丁二烯橡胶(PIB)、聚异戊二烯橡胶(PI)、聚氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、聚丙烯酸乙酯(PEA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚乙烯组成的组。

[0454] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述活性材料是被涂覆的。

[0455] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述活性材料被涂覆有选自由以下组成的组的涂层:氧化锂铌、氧化锂锆、氧化锂铝、氧化锂钽、氧化锂铪、氧化铌、氧化锆、氧化铝、氧化钽、氧化铪。

[0456] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述活性材料是未被涂覆的。

[0457] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述正极包括锂嵌入材料、锂转化材料或两者兼有。

[0458] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述嵌入材料选自镍锰钴氧化物(NMC)、镍钴铝氧化物(NCA)、Li(NiCoAl)O_2、锂钴氧化物(LCO)、锂锰钴氧化物(LMCO)、锂镍锰钴氧化物(LMNCO)、锂镍锰氧化物(LNMO)、Li(NiCoMn)O_2、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$和$LiMn_{2-a}NiaO_4$、其中a为0至2,或$LiMPO_4$,其中M为Fe、Ni、Co或Mn。

[0459] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂转化材料选自FeF_2、NiF_2、$FeOxF_{3-2x}$、FeF_3、MnF_3、CoF_3其合金或组合的材料。

[0460] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或其两者均选自LSS、SLOPS、LSTPS、LSTPSC1、SLOBS、LATS和LPS+X,其中X选自Cl、

I、Br及其组合。

[0461] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或其两者均选自LPSI、LXPS、LSTPS、LSPSCl、LPSCl、LSPSBr和LPSBr。

[0462] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或其两者均选自$x \cdot Li_2S:y \cdot SiS_2$,其中x和y各自独立地为从0到1的数值,且x+y=1。

[0463] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者均选自LSS、LGPS、LSTPS和LSPS。

[0464] 在包括任何前述内容的一些实施例中,硫化物阴极电解质或传导单一离子的固态缓冲剂或两者均表征为下式之一:$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中$2 \leq a \leq 8, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq c \leq 1, 0.5 \leq d \leq 2.5$和$2 \leq e \leq 12$;$Li_aSi_bP_cS_dX_e$,其中$8<a<12, 1<b<3, 1<c<3, 8<d<14$和$0<e<1$,其中X为F,Cl,Br或I;$Li_gAs_hSn_jS_kO_l$,其中$2 \leq g \leq 6, 0 \leq h \leq 1, 0 \leq j \leq 1, 2 \leq k \leq 6$和$0 \leq l \leq 10$;或$Li_mP_nS_pI_q$,其中$2 \leq m \leq 6, 0 \leq n \leq 1, 0 \leq p \leq 1, 2 \leq q \leq 6$;或摩尔比为约10:1至约6:4的$(Li_2S):(P_2S_5)$与LiI的混合物,其中$[(Li_2S):(P_2S_5)]$:LiI的比率为95:5至50:50;LPS+X,其中X选自Cl、I或Br;$vLi_2S+wP_2S_5+yLiX$;$vLi_2S+wSiS_2+yLiX$或$vLi_2S+wB_2S_3+yLiX$。在这些实施例中,每个实例中的x、w和y的取值范围分别为从0到1,且包括0和1。

[0465] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质包含LSTPS。

[0466] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质表征为式:$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中$2 \leq a \leq 8, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq c \leq 1, 0.5 \leq d \leq 2.5, 2 \leq e \leq 12$。

[0467] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述硫化物阴极电解质表征为式:$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中$2 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0.5 \leq d \leq 2, 2 \leq e \leq 12$。

[0468] 在一些实施例中,包括前述任一项,所述锂填充石榴石层包括选自$Li_xLa_yZr_zO_t \cdot qAl_2O_3$的锂填充石榴石,其中$4<x<10, 1<y<4, 1<z<3, 6<t<14, 0 \leq q \leq 1$。

[0469] 尽管上文列举了具体的优点,但是各种实施例可以包括所有或一些所列举的优点或者没有所列举的优点。根据下面的附图、描述,其他技术优点对于本领域技术人员将是显而易见的。

实施例

[0470] 除非另有说明,试剂、化学药品和材料均是通过商业渠道购买的。除非另有说明,化学试剂和溶剂均为商业购买,无需纯化即可使用。软包电池容器购自昭和电工。所使用的电化学恒电位仪是Arbin恒电位仪。用BiologicVMP3、VSP、VSP-300、SP-150或SP-200测定电阻抗谱(EIS)。使用流变仪在$100s^{-1}$的剪切速率下测量粘度。使用Retsch PM 400行星式球磨机进行研磨。使用Fischer Scientific涡旋混合器、Flktek速度混合器或Primix filmix均质器进行混合。在TQC浇注台上进行浇注。在IMC压延机上进行压延。在型号为Horiba Partica LA-950V2的激光散射粒度分布分析仪上进行光散射。

[0471] 电子显微镜法是在FEIQuanta SEM、Helios 600i或Helios 660FIB-SEM中进行的,也可以用等效的工具进行代替。XRD是在室温下在带有CuK-α辐射,缝隙宽度为6mm的Bruker D8 Advance ECO或Rigaku MiniFlex 2中以76ms/步或0.4s/步的扫描时间进行的。用光学照相机进行光学成像。使用Arbin BT-2043或BT-G进行DC循环,也可以用等效工具代替。

[0472] 实施例1

[0473] 步骤(1):制备固态正极层。用20-70%的甲苯制备具有30-80wt%的固体荷载的浆料。所述固体荷载包含70-95wt%的涂覆有锂化镍钴铝氧化物活性材料(NCA)的锂化锂锆氧化物(LZO)、13wt%的LSTPS和2wt%的粘合剂。LSTPS组合物表征为$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中2≤a≤8、0≤b≤1、0≤c≤1、0.5≤d≤2.5和4≤e≤12,并且其还包含大于0至15at%的氧元素,并且按照2015年10月27日授权、标题为"SOLID STATE CATHOLYTES AND ELECTROLYTES FOR ENERGY STORAGE DEVICES"的第9,172,114号美国专利中所述的制备方法进行制备,该专利出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0474] 使用刮片将浆料浇注在碳涂覆的铝箔上。将所得的浇注浆料在室温至120℃下干燥1-24小时,在所述碳涂覆的铝箔上形成正极层薄膜。当在步骤(7)中组装电化学单电池时,所述碳涂覆的铝箔充当集电器。干燥后,将所述正极层粘附在所述集电器上。

[0475] 步骤(2):制备与固态正极层接触的缓冲层。用在甲苯中的10-70wt%的LSTPS来制备浆料。使用刮片将浆料浇注在镍箔上。将所得的浇注浆料在室温至120℃下干燥1-24小时,形成缓冲层膜。在该实例中,所述缓冲层包括与在正极层中使用的化学组分相同的LSTPS。不受理论的束缚,本专利认为该层不包含电子导体。因此,所述缓冲层阻止电子进入硼氢化物粘合层。这样,所述缓冲层对所述粘合层电位屏蔽正极层电位。继而所述缓冲层可以保护负极(阳极)电位不受正极层的影响。

[0476] 步骤(3):在步骤(2)中干燥之后,将所述缓冲层薄膜从镍箔上剥离,即除去所述缓冲层薄膜。然后转移缓冲层,并将其置于根据步骤(1)制备的正极层的顶部,以形成叠层(缓冲层-正极层-集电器)。

[0477] 步骤(4):在低温(室温)下将约300MPa的单向压力施加至步骤(3)中形成的叠层。在高温(150-180℃)下向所述叠层施加压力。

[0478] 步骤(5):锂填充石榴石层是根据授权日为2017年10月31日、标题为"GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES AND METHODS OF MAKING AND USING GARNET MATERIALS"的美国专利9,806,372B2以及于2018年5月15日授权、标题为"LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION"的9,970,711号美国专利中形成锂填充石榴石层或膜的方法制成的,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0479] 步骤(6):制备硼氢化物粘合层。所述用于形成硼氢化物粘合层的硼氢化物组合物可见于申请日为2017年10月20日、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/057735、标题为"ELECTROLYTE SEPARATORS INCLUDING LITHIUM BOROHYDRIDE AND COMPOSITE ELECTROLYTE SEPARATORS OF LITHIUM-STUFFED GARNET AND LITHIUM BOROHYDRIDE"的专利申请,以及申请日为2017年10月20日、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/057739,标题为"BOROHYDRIDE-SULFIDE INTERFACIAL LAYER IN ALL SOLID-STATE BATTERY"的专利申请,其出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。将组合物$3LiBH_4 \cdot 2LiCl \cdot 3LiNH_2$熔化并旋涂到在步骤(5)中制备的锂填充石榴石膜上。所述硼氢化物粘合层与锂填充的石榴石和与正极层接触的缓冲层均形成紧密接触。

[0480] 步骤(7):将具有LBHIN旋涂层的锂填充石榴石薄膜放置在步骤(4)形成的叠层的顶部,其中LBHIN硼氢化物粘合层与缓冲层直接接触。然后在能够使LBHIN熔化的温度(250

℃)下施加大约10,000磅/平方英寸(PSI)的压力来压实该叠层。然后将所述叠层冷却至室温。

[0481] 步骤(8):将集电器粘附到步骤(7)形成的叠层上不具有LBHIN旋涂层的锂填充石榴石膜一侧,以形成电化学单电池。在粘附所述集电器之前,将锂金属蒸发到锂填充的石榴石上以形成锂金属负极。所述电化学单电池包含30μm的蒸发锂。

[0482] 步骤(9):将步骤(8)得到的叠层进行循环,以在粘附的集电器和锂填充的石榴石膜之间形成锂金属阳极。

[0483] 实施例2

[0484] 根据实施例1中的步骤(1)至(8)制造电化学单电池。所述单电池在45℃下以C/10速率进行初始成型循环,以C/3速率在3.0V-4.2V之间进行电化学循环。将电化学单电池加压至300磅/每平方英寸(psi)。

[0485] 结果如图3-5所示。

[0486] 图3显示,电化学单电池在45℃下以C/3的速率完成了50个循环,且没有明显的容量损失。图3显示了第1个和第50个循环。

[0487] 图4表明电化学单电池完成了200个循环并在第200个循环中保留了80%以上的能量。观察到库伦效率接近于1(在大多数循环中大于0.999)。第一个循环效率大于90%。有必要将这些意料之外的结果与Kato等人的论文DOI:10.1038/NENERGY.2016.30中的结果进行比较,该论文报告了具有$LiNbO_3$涂层的$LiCoO_2$正极活性材料和硫化物固态电解质($Li_{9.6}P_3S_{12}$,$Li_{10}GeP_2S_{12}$,$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$)的电化学单电池。在图4中,Kato等人分别报告了90%、61%和39%的库伦效率。但是,Kato等人仅测试了低电压(2.5V)电化学单电池。而这些低电压(2.5V)电池具有高库仑效率是可以预见的。然而,2.5V的单电池在第1循环时仅显示出93%的库仑效率,而在第10循环和第100循环时仅显示99%的库仑效率。与Kato等人不同的是,如图4所示,本专利申请实施例中制备的电化学单电池经过10个循环之后,库伦效率约为100%(大于99.9%)。如果在相同的条件下进行测试,其具有比现有技术更高的库伦效率,这表明硫化物-阴极界面上的电化学稳定性得到改善。

[0488] 图5证明电化学单电池在45℃下具有约54Ω-cm^2的低面积比电阻(ASR)。LSTPS和锂填充的石榴石在室温下均可能具有高面积比电阻(ASR)(例如1000Ω-cm^2或更高)。因此,出乎意料的是,仅如实施例1中那样简单地将LSTPS和锂填充的石榴石压在一起,在它们之间形成异质界面,包含LSTPS和锂填充的石榴石的单电池则具有低ASR。

[0489] 图6和图7为测试的电化学单电池的示意图。所述的电化学单电池是根据实施例1制备的,根据实施例2进行的测试。图6所示的电化学单电池包括:表示蒸发的锂金属阳极的层701;表示锂填充石榴石层的层702;表示缓冲层的层704;表示正极层的层705。

[0490] 如图7所示的电化学单电池包括:表示蒸发的锂金属阳极的层801;表示锂填充的石榴石层的层802;表示粘合层的层803;表示正极层的层805。

[0491] 实施例3-制造具有缓冲层的电化学单电池

[0492] 步骤(1):制备固态正极层(阴极层,SSC)。制备在20-70%的甲苯中具有30-80wt%的固体荷载的浆料。所述固体负荷物包括70-95wt%的锂锆氧化物(LZO)涂覆的锂化镍钴铝氧化物活性材料(NCA)、13wt%的LSTPS和2wt%的粘合剂。LSTPS组合物表征为$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中a为4,b为0.5,c为0.5,d为1,e为8,还包含大于0至15at%的氧元素,根据

标题为“SOLID STATE CATHOLYTES AND ELECTROLYTES FOR ENERGY STORAGE DEVICES”、2015年10月27日授权的9,172,114号美国专利中所述的方法制备,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0493] 使用刮片将浆料浇注在碳涂覆的铝箔上。将所得的浇注浆料在室温至120℃下干燥1-24小时,在碳涂覆的铝箔上形成正极层膜。

[0494] 步骤(2):制备将要与固态正极层接触的硫化物层。用甲苯中的10-70wt%的LSTPS制备浆料。使用刮片浇注的方法将浆料浇注在镍箔上。将所得的浇注浆料在室温至120℃下干燥1-24小时后形成缓冲层薄膜。在该实例中,所述缓冲层包括与正极层中相同的化学组合物LSTPS。不受理论的束缚,本专利认为该层不传导电子(电子传导率小于1E-6S/cm)。因此,所述缓冲层可使负极(阳极)电位不受正极层的影响。

[0495] 步骤(3):将步骤(1)和步骤(2)的两层彼此重叠放置,以使硫化物层和阴极层彼此直接接触以产生叠层(镍膜-缓冲层-正极层-铝膜)。

[0496] 步骤(4):将步骤(3)的叠层放置在铝制导向箔(guide foil)上。薄膜在140℃下以1.0米/分钟的速度、约100-110公斤(10-11MPa)的液压压力(1100-1200N/mm)通过压延机。使用的压延机是Saueressig GK 300L或Ono Roll Type 12。压延后,将所述硫化物层转移到阴极层上,并在一个步骤中将两层压实在一起。结果如图2所示。涂覆有碳的铝箔在压延过程中也粘合到铝制导向箔上,并在SSC侧面形成第一集电器。

[0497] 将步骤(4)的叠层并入包括锂填充石榴石隔膜的电化学单电池中,用于测试。

[0498] 所述锂填充石榴石层是根据标题为“GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES AND METHODS OF MAKING and USING GARNET MATERIALS”、2017年10月31日授权的美国专利9,806,372B2,以及标题为“LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION”、2018年5月15日授权的9,970,711号美国专利中形成锂填充石榴石层或膜的方法制成的,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0499] 步骤(6):将锂填充的石榴石膜放置在步骤(4)制得的叠层的顶部,使得锂填充的石榴石膜与缓冲层直接接触。然后在约140℃的温度下施加约500磅/平方英寸(PSI)的压力来压实所述叠层。然后将所述叠层冷却至室温。

[0500] 步骤(7):将锂金属蒸发到锂填充的石榴石上(蒸发的锂为30μm),以在步骤(6)得到的所述叠层中形成锂金属负极,并将电池叠层粘附到负极集电器,形成电化学单电池。在一些单电池中,负极集电器直接附着在锂填充的石榴石膜上,正极的锂镀在锂填充的石榴石膜和负极集电器之间。

[0501] 实施例4-制造具有缓冲层和硼氢化物层的电化学单电池

[0502] 步骤(1):制备固态正极层(阴极层,SSC)。制备在20-70%的甲苯中具有30-80wt%的固体荷载的浆料。固体负荷包括70-95wt%的锂锆氧化物(LZO)涂覆的锂化镍钴铝氧化物活性材料(NCA),13wt%的LSTPS和2wt%的粘合剂。所述LSTPS组合物表征为$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中a为5、b为0.75、c为0.25、d为1、e为6,还包含大于0至15at%的氧元素,根据其标题为“SOLID STATE CATHOLYTES AND ELECTROLYTES FOR ENERGY STORAGE DEVICES”、2015年10月27日授权的9,172,114号美国专利制备,其全部内容出于所有目的通过引用整体并入本申请。

[0503] 使用刮刀将浆料浇注在碳涂覆的铝箔上。将所得的浇注浆料在室温至120℃下干

燥1-24小时,在碳涂覆的铝箔上形成正极层薄膜。

[0504] 步骤(2):制备随后与固态正极层接触的硫化物层。用在甲苯中的10-70wt%的LSTPS制备浆料。使用刮刀浇注法将浆料浇注在镍箔上。将所得的浇注浆料在室温至120℃下干燥1-24小时,形成缓冲层膜。在该实例中,缓冲层包括与在正极层中相同的化学组合物组分LSTPS。不受理论的束缚,本专利认为该层不传导电子(电子传导率小于1E-6S/cm)。由此,所述缓冲层屏蔽了负极(阳极)电势,使正极层不受影响。

[0505] 步骤(3):将步骤(1)和步骤(2)的两层彼此重叠放置,以使硫化物层和阴极层彼此直接接触以产生叠层(镍膜-缓冲层-正极层-铝膜)。

[0506] 步骤(4):将步骤(3)的叠层放置在铝制导向箔上。薄膜在140℃下以1.0米/分钟的速度、约100-110公斤(10-11MPa)的液压压力(1100-1200N/mm)通过压延机。使用的压延机是Saueressig GK 300L或Ono Roll Type 12。压延后,将所述硫化物层转移到阴极层上,并在一个步骤中将两层压实在一起。涂有碳的铝箔在压延过程中也粘合到铝制导向箔上,并在SSC侧面形成第一集电器。

[0507] 将步骤(4)的叠层并入包括锂填充石榴石隔膜的电化学单电池中,用于测试。

[0508] 步骤(5):所述锂填充石榴石层是根据标题为“GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES AND METHODS OF MAKING and USING GARNET MATERIALS”、2017年10月31日授权的美国专利9,806,372B2,以及标题为“LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION”、2018年5月15日授权的9,970,711号美国专利中形成锂填充石榴石层或膜的方法制成的,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0509] 步骤(6):制备硼氢化物粘合层。用于形成硼氢化物粘合层的硼氢化物组合物,按照申请日为2017年10月20日、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/057735、标题为“ELECTROLYTE SEPARATORS INCLUDING LITHIUM BOROHYDRIDE AND COMPOSITE ELECTROLYTE SEPARATORS OF LITHIUM-STUFFED GARNET AND LITHIUM BOROHYDRIDE”的专利申请;申请日同为2017年10月20日、国际PCT专利申请号为PCT/US2017/057739,标题为“BOROHYDRIDE-SULFIDE INTERFACIAL LAYER IN ALL SOLID-STATE BATTERY”的专利申请进行制备,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。将组合物$3LiBH_4 \cdot 2LiCl \cdot 3LiNH_2$熔化并旋涂到步骤(5)中制备的锂填充石榴石薄膜上。

[0510] 步骤(7):将其上具有LBHIN旋涂层的锂填充石榴石膜放置在步骤(4)产生的叠层的顶部上,从而使LBHIN硼氢化物粘合层与所述缓冲层直接接触。然后在140℃的温度下施加约1000磅/平方英寸(PSI)的压力来压实所述叠层。然后将所述叠层冷却至室温。图3显示了所得叠层的SEM FIB图像。

[0511] 步骤(8):将锂金属蒸发到锂填充的石榴石上(蒸发的锂为30μm),以在步骤(7)得到的电池叠层中形成锂金属负极,并将电池叠层粘附到负极集电器,以形成电化学单电池。在一些单电池中,所述负极集电器直接附着在锂填充的石榴石膜上,正极的锂镀在锂填充的石榴石膜和负极集电器之间。

[0512] 实施例5

[0513] 将3mol份量的$LiBH_4$与1mol份量的LiI混合制备LBHI粉末。该混合物在氧化锆容器中以300转/分的速度进行8小时的两次研磨,然后在300℃的密封容器中退火,冷却到室温,

形成退火的混合LBHI粉末。

[0514] 石榴石薄膜(大致表征为$Li_{7-x}La_3Zr_2O_{12}Al_2O_3$的锂填充石榴石)的制备如下。将石榴石前体混合,摩尔比为6-7:1.5:2:0.1-1.5的LiOH、ZrO_2、La_2O_3、勃姆石。将混合的前体在球磨机中研磨,并在700-1000℃下煅烧1-10小时,以形成具有第二相的立方石榴石相。将粉末在湿磨机中与溶剂、表面活性剂和分散剂一起研磨。通过将粘合剂溶解在相同的溶剂中来制备粘合剂溶液。将粘合剂溶液和粉末浆料混合,并用间隙高度为10-300um的刮片浇注在聚酯薄膜基底上形成带状薄膜,形成浇注的生带。将所述生带从基底上剥离,切成所需的尺寸,在800-1200℃的温度下烧结1-10小时,冷却后形成烧结的石榴石薄膜。

[0515] 在氩气气氛下,将混合并退火的LBHI粉末(1-4g)在氮化硼或氧化铝坩埚中加热至300-350℃,将所述坩埚置于装有带式加热器的不锈钢加热釜中加热约2小时,直到LBHI粉末熔化。在300-350℃的氩气条件下,将所述石榴石薄膜浸入熔化的LBHI中一次,保持浸入的时间为600s。然后将所述石榴石薄膜以0.05-300mm min^{-1}的速度从熔化的LBHI中取出,并在氩气下冷却5秒至5分钟,形成浸涂LBHI的石榴石。

[0516] 实施例6

[0517] 如例5所示,制备LBHI并加热到300-350℃。然后,在300-350℃氩气条件下,将薄的集电器铜箔浸入熔化的LBHI中,保持浸入的时间为600s。然后将铜以0.05-300mm min^{-1}的速度从熔化的LBHI中取出,并在氩气下冷却5秒至5分钟,以提供浸涂LBHI的铜箔。

[0518] 实施例7

[0519] 对实施例5中制备的浸涂LBHI的石榴石,其ASR和使用寿命的测试如下。使未被涂覆的石榴石和浸涂LBHI的石榴石在两侧与Li电极(接触区域为8mm)接触,在80℃和300PSI的条件下,以0.5mA/cm^2的电流密度每天施加两次(正向和反向)30秒的脉冲。

[0520] 实施例8

[0521] 将隔膜(根据实施例6制备的未浸涂的石榴石膜或LBHI浸涂的石榴石膜)放置在对称的电化学单电池中,在电化学单电池样品的两侧具有Li-金属电极。在可控温度和氩气下,将5000PSI的静水压力单向施加到单电池的两侧,在80℃及2mA/cm^2的条件下,将20平面微米的锂(约4mAh/cm^2)在8mm的电极接触区域内循环5次。对于能继续循环的样品(非短路样品),在80℃下将电流增加至3mAh/cm^2。对于能继续循环的样品,在80℃下将电流增加到4mAh/cm^2,然后在80℃下将能继续循环的样品增加到5mAh/cm^2。

[0522] 实施例9

[0523] 通过将3mol份量的$LiBH_4$、3mol份量的$LiNH_2$与1mol份量的LiCl混合来制备LBHClN。然后将混合物在氧化锆容器中以300rpm的速度进行8h的两次研磨,然后在180℃下的密封容器中退火2小时,冷却形成LBHClN粉末。

[0524] 按照实施例5方法制备锂填充的石榴石膜,并在一侧上涂覆锂金属。然后将LBHClN粉末滴在锂填充的石榴石膜的另一侧。然后将上面装有LBHClN粉末的锂填充的石榴石加热到80-140℃,使LBHClN粉末熔化。

[0525] 制备含固态阴极膜(SSC)的硫化物。所述SSC包括硫化物阴极电解质、LSTPS和具有LSTPS的阴极活性材料(NCA),所述LSTPS:NCA的体积比约为1/3和2/3。将约0-5wt%的少量碳和粘合剂添加到LSTPS和NCA中。将这些所得的LSTPS/NCA/碳/粘合剂的混合物以甲苯中20%粉末的质量荷载悬浮在甲苯中。然后将悬浮液用Flacktek和Filmix分别混合15分钟和

6分钟。然后将混合物浇注到碳涂覆的铝箔上,并在氩气气氛中干燥至甲苯蒸发。将所述膜冲压至所需尺寸。在180℃及300,000PSI的压力下,将SSC膜压实。

[0526] 将所述SSC薄膜放置在熔化的LBHClN粉末的顶部。然后将SSC薄膜以10-2000磅/平方英寸(PSI)的压力压制,同时冷却至室温。所述单电池在45℃下以C/10的速率循环。

[0527] 实施例10

[0528] 按照如上所述方法制备LBHXN粉末,其中X为Cl、Br或I或其混合物。通过旋转浇注将LBHXN薄膜的粘合层沉积到锂填充的石榴石上。在此过程中,将少量LBHXN粉末添加到锂填充的石榴石的中心,所述石榴石放置在旋涂机的卡盘上,加热到LBHXN熔化温度(约100-280℃)。达到熔化温度后,LBHXN熔化。使用平铲将熔化的LBHXN浇注在基底上并覆盖该区域。当卡盘仍处于熔化LBHXN所需的温度时,将旋涂机打开至100rpm至5000rpm的速度。1-10分钟后关闭旋涂机。冷却至室温后,在基底上获得LBHXN均匀涂层。

[0529] 实施例11

[0530] 向LSTPS粉末的混合物中加入有机的非水、非质子溶剂,以形成固体荷载至少约为35%的浆料。然后将所述浆料用涂布机浇注并涂布到金属箔上。然后将缓冲层与阴极材料层接触。至少用约1000psi或更大的力压实所述的层。

[0531] 实施例12

[0532] 通过滴注法将组合物$LiNH_2$:$LiBH_4$:LiI(3:3:2)涂覆在固态阴极膜上。具体而言,制备LBHIN粉末并将其浇注在压实的固态阴极上。在20-2000PSI和20-350℃下,将未涂覆的锂填充薄膜(根据实施例5制备)压在LBHIN层上。

[0533] 实施例13

[0534] 制备固态正极层(阴极层,SSC)。制备在20-70%的甲苯中具有30-80wt%的固体荷载的浆料。所述固体荷载包括70-95wt%的锂锆氧化物(LZO)涂覆的锂化镍钴铝氧化物活性材料(NCA)、13wt%的LSTPS和2wt%的粘合剂。所述LSTPS组合物表征为$Li_aSi_bSn_cP_dS_e$,其中a为5、b为0.75、c为0.25、d为1、e为6,并且还包含大于0至15at%的氧元素,根据标题为“SOLID STATE CATHOLYTES AND ELECTROLYTES FOR ENERGY STORAGE DEVICES”、2015年10月27日授权的第9,172,114号美国专利中所述方法制备,出于各种目的其全部内容通过引用合并在本申请中。

[0535] 在实施例5中制备的锂填充石榴石薄膜的一侧添加锂金属。

[0536] 将LPSI浇注到锂填充的石榴石薄膜上与具有锂金属的一侧相对的一侧上。

[0537] 锂填充石榴石薄膜的厚度为约100μm。所述阴极的厚度为约150μm。所述LPSI的厚度为约10μm。

[0538] 将得到的电化学单电池在45℃、30psi的条件下,以C/10的速率循环。结果如图9所示。

[0539] 上述实施例和实例仅是说明性的而非限制性的。本领域技术人员能够认识到或仅使用常规实验就可以确定许多等效的具体化合物、材料和程序。所有这些等同的形式都被认为在所附权利要求的范围内。

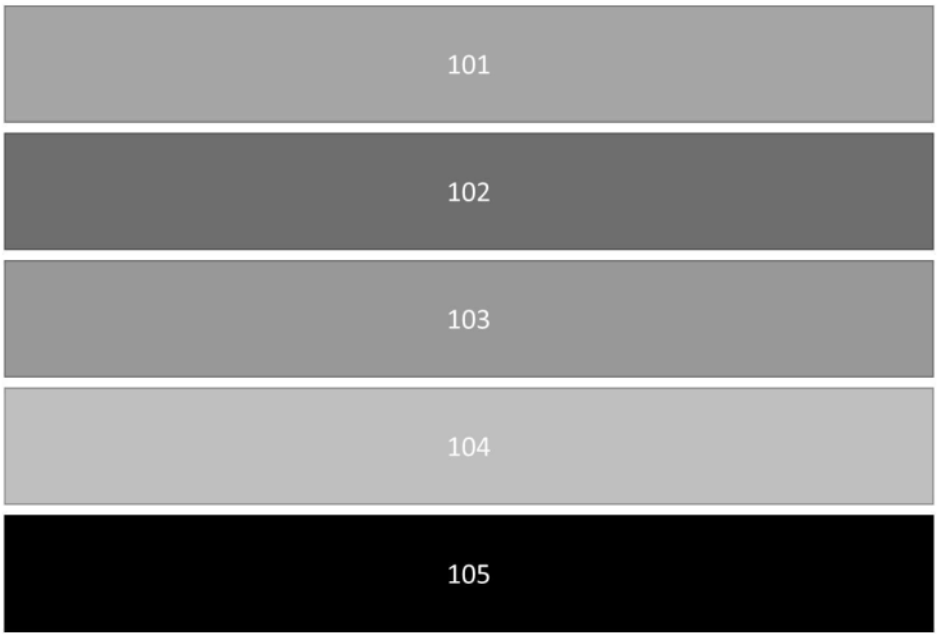


图1

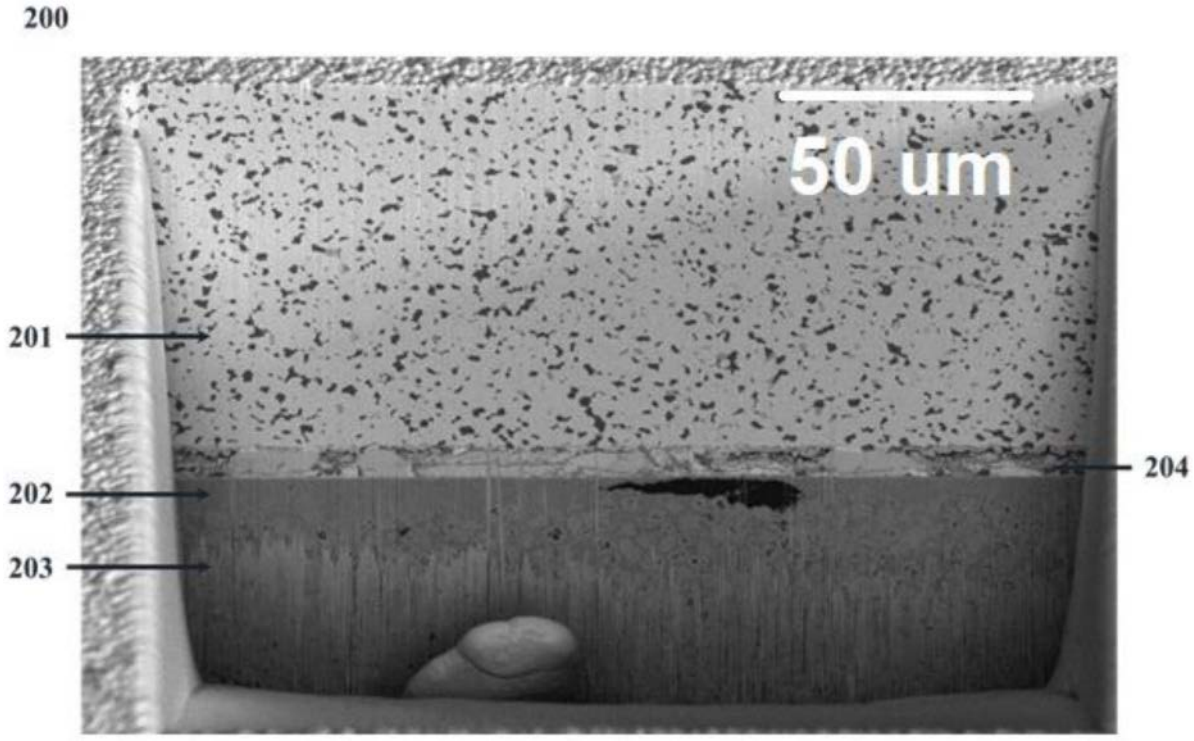


图2

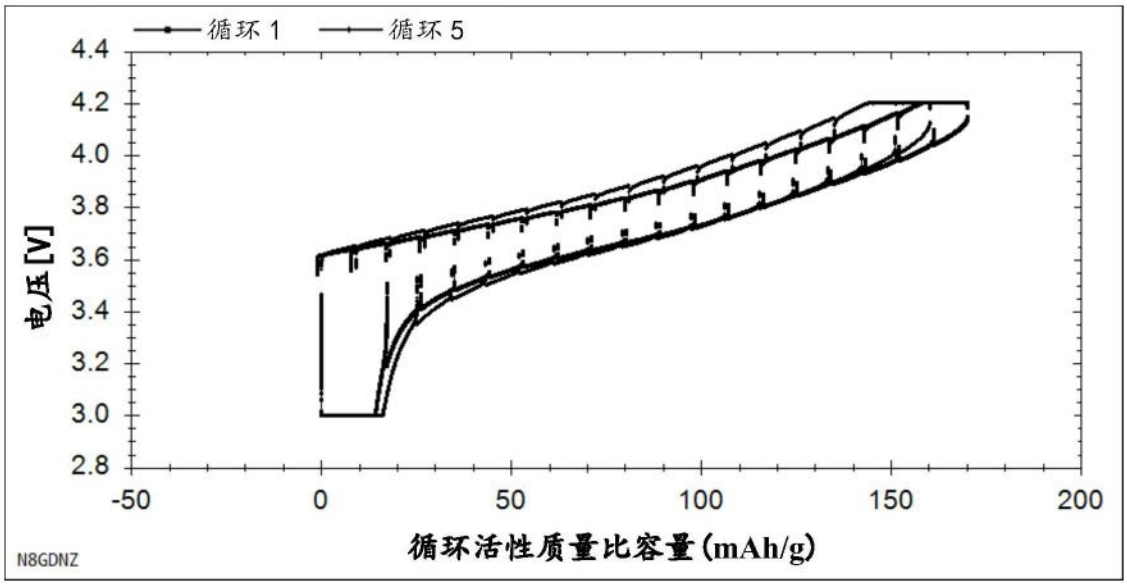

循环 1
循环 5
电压[V]
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
-50
0
50
100
150
200
循环活性质量比容量(mAh/g)
N8GDNZ

图3

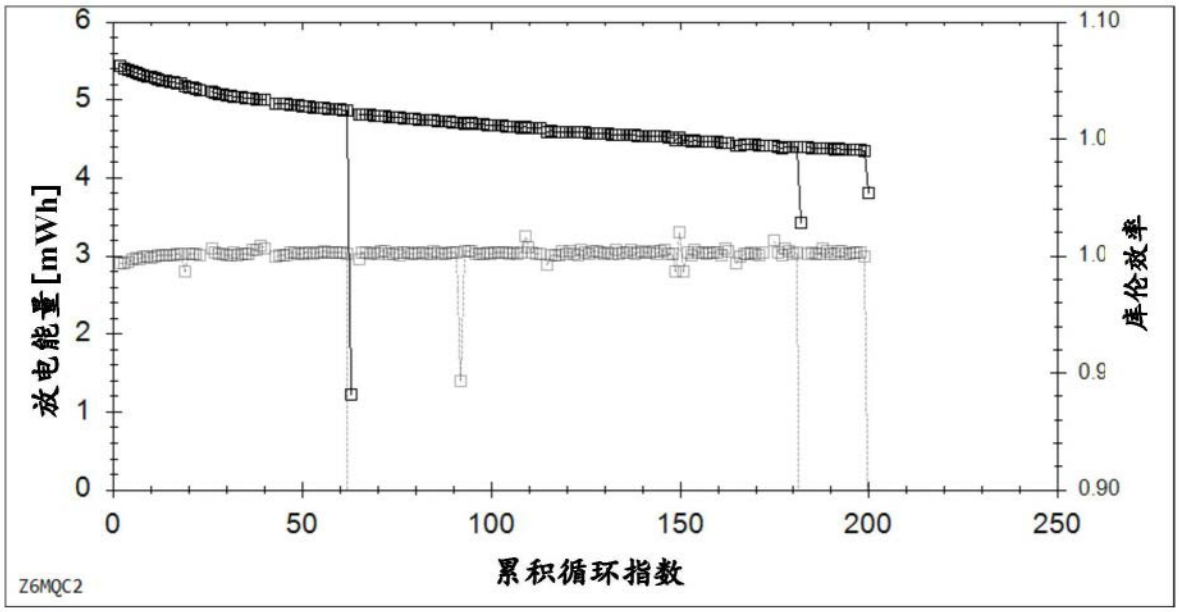

放电能量[mWh]
6
5
4
3
2
1
0
1.10
1.0
1.0
0.9
0.90
库伦效率
0
50
100
150
200
250
累积循环指数
Z6MQC2

图4

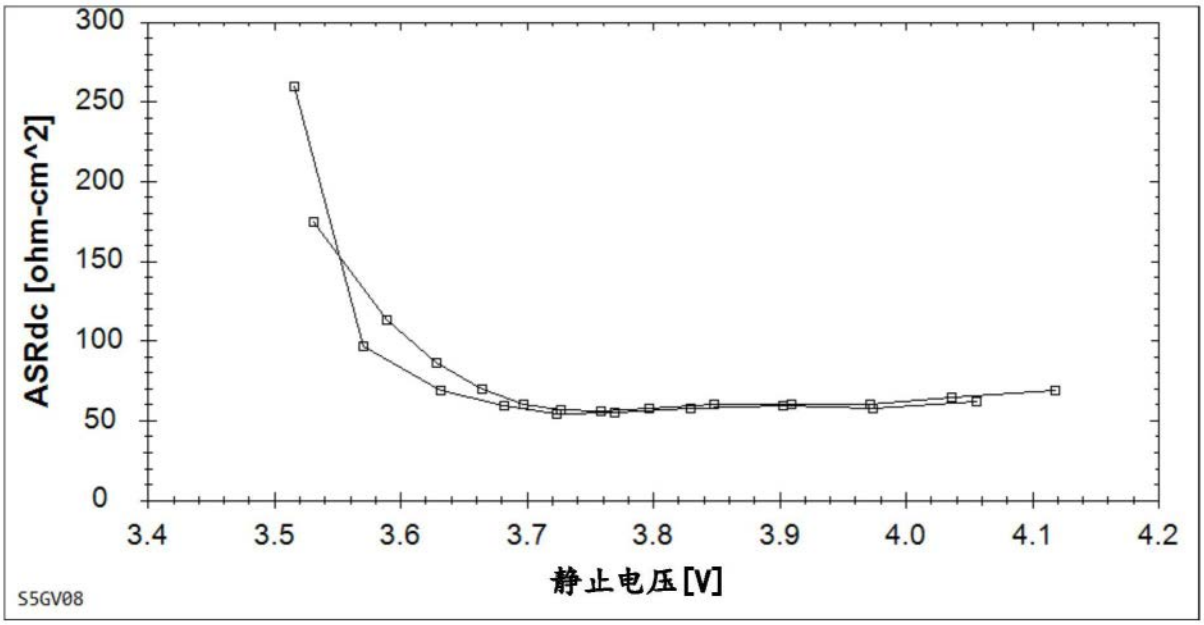

300
250
200
150
100
50
0
ASRdc [ohm-cm^2]
3.4
3.5
3.6
3.7
3.8
3.9
4.0
4.1
4.2
静止电压[V]
S5GV08

图5


701
702
704
705

图6

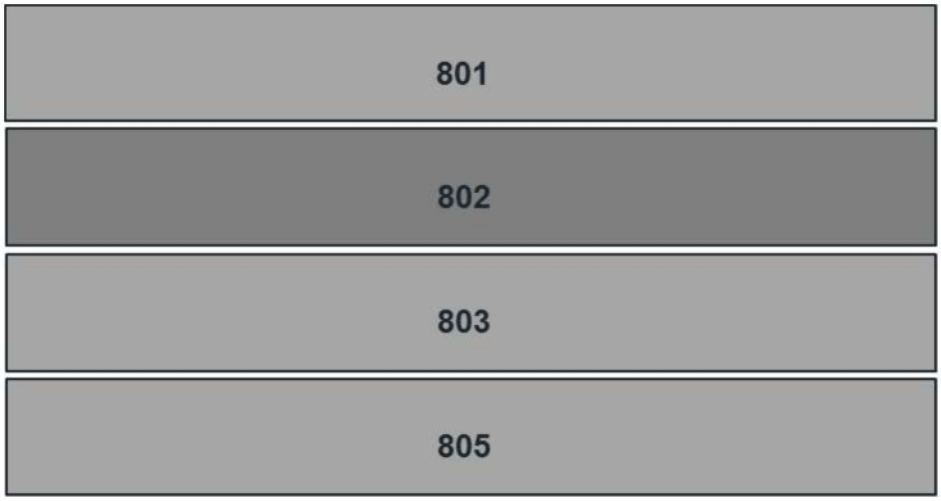
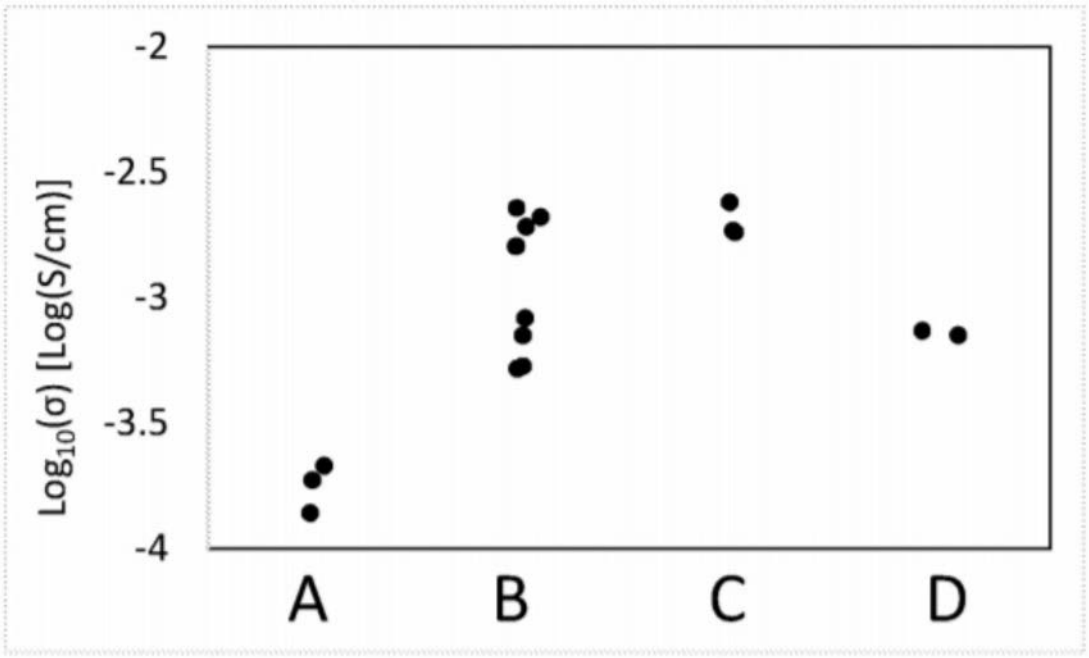


图7



A 是 $LiBH_4$:LiI (3:1)
B 是 $LiNH_2$:$LiBH_4$:LiI (3:3:2)
C 是 $LiNH_2$:$LiBH_4$:LiI (9:3:4)
D 是 $LiNH_2$:$LiBH_4$:LiI (9:3:2)

图8

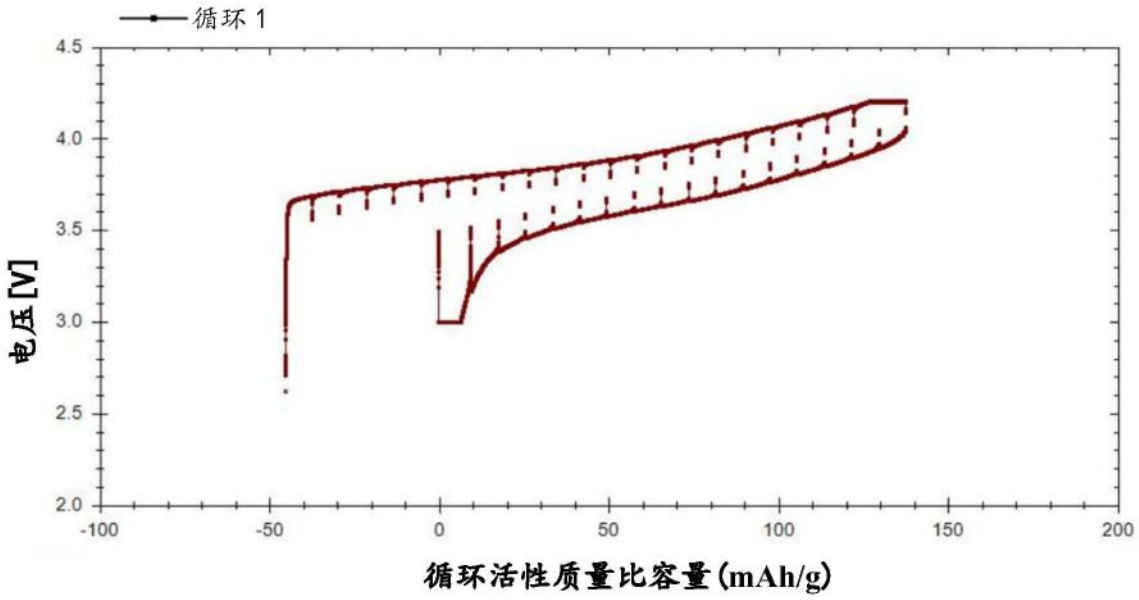


图9