(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118715639 A
(43)申请公布日 2024.09.27

(21)申请号 202280091613.3
(22)申请日 2022.12.12
(30)优先权数据
21306819.0 2021.12.17 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/085278 2022.12.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/110697 EN 2023.06.22
(71)申请人 法国特种经营公司
地址 法国里昂
(72)发明人 A·埃默里 M-D·布雷达
T·勒梅西耶 N·马扎里
S·穆伊 L·埃尔科勒
(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)
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20页

(54)发明名称

包含Li、Mg、P、S和卤素元素的固体材料

(57)摘要

本发明涉及一种具有高的计算离子电导率的根据如下通式(I)的固体材料,以及涉及一种用于生产所述固体材料的方法:$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(I),其中:-X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;-x是如0.01≤x≤0.4的数,并且-y是如0.5≤y<1的数。本披露还涉及此固体材料作为尤其用于电化学装置(如电池)的固体电解质的用途。

CN 118715639 A

1.一种根据如下通式(I)的固体材料:

$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

其中:

-X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

-x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

-y是如0.5≤y<1的数。

2.根据权利要求1所述的固体材料,其中,X是Cl。

3.根据权利要求1或2所述的固体材料,其中,

-0.01≤x≤0.125,并且

-0.5≤y≤0.8。

4.根据权利要求1或2所述的固体材料,其中,

-0.125≤x≤0.4,并且

-0.65≤y≤0.85。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的固体材料,其呈现出至少3.3mS/cm的离子电导率,如通过阻抗谱法在压制(500MPa)粒料上所测量的。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的固体材料,其中,该固体材料呈粉末形式,其粒径分布呈现出:

-小于50μm的d50值,

-大于0.05μm的d10值,和/或

-小于100μm的d90值,

如通过激光衍射法在对二甲苯中所测量的。

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

a)通过任选地在一种或多种溶剂中混合原材料来获得组合物;

b)任选地对步骤a)中获得的该组合物施加机械处理;

c)任选地从步骤b)中获得的该组合物中去除该一种或多种溶剂的至少一部分,以便获得固体残余物;

d)任选地将来自步骤c)的该固体残余物压制成粒料;

e)将步骤c)中获得的例如呈粒料形式的所获残余物在惰性气氛下加热至350℃至580℃范围内的温度,持续范围为1至12小时的时间段,从而形成该固体材料;以及

f)任选地将步骤e)中获得的该固体材料处理成所需的粒度分布。

8.根据权利要求7所述的方法,其中,在步骤b)中,该机械处理通过湿法或干法研磨来进行。

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

a')通过在一种或多种溶剂中混合原材料来获得溶液;

b')从步骤a')中获得的该组合物中去除该一种或多种溶剂的至少一部分,以便获得固体残余物;

c')任选地将来自步骤b')的该固体残余物压制成粒料;

d')任选地将步骤b')中获得的例如呈粒料形式的所获残余物在惰性气氛下加热至350℃至580℃范围内的温度,持续范围为1至12小时的时间段,从而形成该固体材料;以及

e')任选地将步骤d')中获得的该固体材料处理成所需的粒度分布。

10.根据权利要求7至9中任一项所述的方法,其中,这些原材料至少是硫化锂(Li_2S),硫化磷(P_2S_5),氯化锂(LiCl),以及选自硫化镁(MgS)、氯化镁($MgCl_2$)及其混合物的镁化合物。

11.一种固体材料,其易于通过根据权利要求7至10中任一项所述的方法获得。

12.根据权利要求1至6所述的固体材料作为固体电解质的用途。

13.一种固体电解质,其至少包含根据权利要求1至6所述的固体材料。

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)根据权利要求1至6所述的固体材料;

(ii)至少一种电活性化合物(EAC);

(iii)任选地至少一种除本发明的固体材料之外的锂离子传导材料(LiCM);

(iv)任选地至少一种导电材料(ECM);

(v)任选地锂盐(LIS);

(vi)任选地至少一种聚合物粘合材料(P)。

15.一种隔膜,其至少包含:

-根据权利要求1至6所述的固体材料;

-任选地至少一种聚合物粘合材料(P);

-任选地至少一种金属盐,尤其是锂盐;

-任选地至少一种增塑剂。

包含Li、Mg、P、S和卤素元素的固体材料

[0001] 本申请要求于2021年12月17日提交的欧洲专利申请号21306819.0的优先权,出于所有目的将此申请的全部内容通过援引并入本文。

[0002] 本发明涉及一种具有高的计算离子电导率的根据如下通式(I)的固体材料,以及涉及一种用于生产所述固体材料的方法:

[0003] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0004] 其中:

[0005] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0006] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0007] -y是如0.5≤y<1的数。

[0008] 本披露还涉及此固体材料作为尤其用于电化学装置(如电池)的固体电解质的用途。

背景技术

[0009] 锂电池因其高能量密度和功率密度而被用于为便携式电子设备和电动车辆供能。常规的锂电池使用由溶解在有机溶剂中的锂盐构成的液体电解质。上述体系产生了安全问题,因为有机溶剂是可燃的。锂枝晶形成并穿过液体电解质介质可能造成短路并产生热量,这造成导致严重伤害的事故。由于电解质溶液是可燃液体因此当用于电池中时人们担心出现泄漏、点燃或类似问题。在考虑到这些担心的情况下,期望开发具有更高安全度的固体电解质作为用于下一代锂电池的电解质。

[0010] 不可燃无机固体电解质为安全问题提供了解决方案。另外,它们的机械稳定性有助于抑制锂枝晶形成,从而防止自放电和加热问题,并且延长电池的使用寿命。

[0011] 固体硫化物电解质由于其高离子电导率和机械特性而有利于锂电池应用。这些电解质可以通过冷压被造粒并附着到电极材料上,这消除了高温组装步骤的必要性。去除高温烧结步骤消除了在锂电池中使用锂金属阳极的挑战之一。由于全固态锂电池的广泛使用,对锂离子具有高电导率的固态电解质的需求日益增加。此类固体电解质的重要类别是具有硫银锗矿结构的组成为Li_6PS_5X(X=Cl、Br)的材料。

[0012] 基于硫化物的固体电解质,如具有硫银锗矿晶体结构的Li_6PS_5X(X=Cl、Br、I),是具有高电化学稳定性和离子电导率的超离子导体。由于这些有趣的特性,此类材料成为许多研究的主题,其中一些研究涉及使用掺杂剂。US2021/047195描述了使用亲硫金属(如Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Hg、和Mo)来改变硫银锗矿的结构以防止H_2S的形成,从而使材料稳定。

[0013] US2020/0194827描述了掺杂有碱土金属以改善其离子电导率的基于硫化物的固体电解质及其制造方法。由式$Li_{6-2x}Me_xPS_5Ha$表示(其中Me是碱性稀土元素,Ha是卤素元素,并且0<x≤0.5)的基于硫化物的固体电解质展现出比具有式Li_6PS_5Cl的未经掺杂的硫银锗矿更高的离子电导率。然而,离子电导率的增加相当有限。

[0014] WO 2021117869描述了基于硫化物的固体电解质及其制造方法,该固体电解质掺杂有多种金属以改善耐水分性并减少H_2S生成,同时维持其离子电导率。该基于硫化物的固

体电解质由式$Li_aM_bPS_cX_d$表示,其中3.0≤a≤6.5,0<b≤2.0,3.5≤c≤5.5,并且0.5≤d≤3.0,其中X是卤素并且其中M可以是Mg。然而,针对例示性的含Mg硫化物所测量的离子电导率也相当有限。

[0015] 然而,需要一种新型固体硫化物电解质,其具有优化的性能如更高的离子电导率和更低的活化能,而不损害其他重要特性像化学和机械稳定性。

发明内容

[0016] 响应于下式的固体硫化物化合物LiMgPSX的离子电导率是在广泛范围的组成上经计算估计:

[0017] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$

[0018] 其中X是卤素,其中x范围为0至0.5并且y范围为0.5至1.2。因此,由基于深度神经网络势的分子动力学详细绘制了电导率图,其显示出不同的组成和其经预测的室温锂离子电导率。

[0019] 令人惊讶地,已经发现与i)具有其他组成的固体硫化物化合物LiMgPSX、ii)常见的Li_6PS_5Cl材料和iii)现有技术中披露的LiMgPSX固体材料相比,具有明确界定的组成的固体硫化物电解质(其将在下文详述)具有更高的计算离子电导率。本发明的LiMgPSX固体材料还至少展现出与那些常规的锂硫银锗矿类似的化学和机械稳定性以及可加工性。本发明的固体材料还可以以提高的生产率来制备并且允许控制所获得产物的形貌。

[0020] 因此,本发明涉及一种经计算出具有高的离子电导率的根据如下通式(I)的固体材料:

[0021] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0022] 其中:

[0023] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0024] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0025] -y是如0.5≤y<1的数。

[0026] 本发明还涉及用于制备根据如下通式(I)的固体材料的方法:

[0027] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0028] 其中:

[0029] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0030] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0031] -y是如0.5≤y<1的数,

[0032] 该方法包括以下步骤:

[0033] a)通过任选地在一种或多种溶剂中混合原材料来获得组合物;

[0034] b)任选地对步骤a)中获得的该组合物施加机械处理;

[0035] c)任选地从步骤b)中获得的该组合物中去除该一种或多种溶剂的至少一部分,以便获得固体残余物;

[0036] d)任选地将来自步骤c)的该固体残余物压制成粒料;

[0037] e)将步骤c)中获得的例如呈粒料形式的所获残余物加热至350℃至580℃范围内的温度,持续范围为1至12小时的时间段,从而形成该固体材料;以及

[0038] f)任选地将步骤e)中获得的该固体材料处理成所需的粒度分布。

[0039] 本发明还涉及用于制备根据如下通式(I)的固体材料的方法：

[0040] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0041] 其中：

[0042] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素；

[0043] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0044] -y是如0.5≤y<1的数，

[0045] 该方法包括以下步骤：

[0046] a')通过在一种或多种溶剂中混合原材料来获得溶液；

[0047] b')从步骤a')中获得的该组合物中去除该一种或多种溶剂的至少一部分,以便获得固体残余物；

[0048] c')任选地将来自步骤b')的该固体残余物压制成粒料；

[0049] d')任选地将步骤b')中获得的例如呈粒料形式的所获残余物在惰性气氛下加热至350℃至580℃范围内的温度,持续范围为1至12小时的时间段,从而形成该固体材料;以及

[0050] e')任选地将步骤d')中获得的该固体材料处理成所需的粒度分布。

[0051] 此外,本发明涉及一种易于通过所述方法获得的固体材料。

[0052] 本发明还涉及具有如下式(I)的固体材料作为固体电解质的用途：

[0053] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0054] 其中：

[0055] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素；

[0056] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0057] -y是如0.5≤y<1的数。

[0058] 本发明还涉及一种固体电解质,该固体电解质至少包含具有如下式(I)的固体材料：

[0059] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0060] 其中：

[0061] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素；

[0062] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0063] -y是如0.5≤y<1的数。

[0064] 本发明还涉及一种电化学装置,该电化学装置至少包括固体电解质,该固体电解质至少包含具有如下式(I)的固体材料：

[0065] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0066] 其中：

[0067] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素；

[0068] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0069] -y是如0.5≤y≤1的数。

[0070] 本发明还涉及一种固态电池,该固态电池至少包括固体电解质,该固体电解质至少包含具有如下式(I)的固体材料：

[0071] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(I)

[0072] 其中:

[0073] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0074] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0075] -y是如0.5≤y<1的数。

[0076] 本发明还涉及一种车辆,该车辆至少包括固态电池,该固态电池至少包括固体电解质,该固体电解质至少包含具有如下式(I)的固体材料:

[0077] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(I)

[0078] 其中:

[0079] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0080] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0081] -y是如0.5≤y<1的数。

[0082] 本发明还涉及一种电极,该电极至少包括:

[0083] -金属基底;

[0084] -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:

[0085] (i)具有如下式(I)的固体材料:

[0086] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(I)

[0087] 其中:

[0088] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0089] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0090] -y是如0.5≤y<1的数;

[0091] (ii)至少一种电活性化合物(EAC);

[0092] (iii)任选地至少一种除本发明的固体材料之外的锂离子传导材料(LiCM);

[0093] (iv)任选地至少一种导电材料(ECM);

[0094] (v)任选地锂盐(LIS);

[0095] (vi)任选地至少一种聚合物粘合材料(P)。

[0096] 本发明还涉及一种隔膜,该隔膜至少包含:

[0097] -具有如下式(I)的固体材料:

[0098] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(I)

[0099] 其中:

[0100] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0101] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0102] -y是如0.5≤y<1的数;

[0103] -任选地至少一种聚合物粘合材料(P);

[0104] -任选地至少一种金属盐,尤其是锂盐;

[0105] -任选地至少一种增塑剂。

[0106] 定义

[0107] 贯穿本说明书,除非上下文另有要求,否则词语“包含(comprise)”或“包括

(include)”或者变体如“包含(comprises)”、“包含(comprising)”、“包括(includes)”、“包括(including)”将理解为暗示包含所陈述的要素或方法步骤或要素组或方法步骤组,但是不排除任何其他的要素或方法步骤或要素组或方法步骤组。根据优选的实施例,术语“包含”和“包括”及其变体意指“排他地由……组成”。

[0108] 如本说明书中所使用的,除非上下文另有明确指示,否则单数形式“一个/一种(a/an)”和“该(the)”包括复数情况。术语“和/或”包括含义“和”、“或”还有与此术语相关联的要素的所有其他可能的组合。

[0109] 术语“在……之间”应理解为包括限值。

[0110] 比率、浓度、量和其他数值数据在本文中可以以范围形式来呈现。应理解的是,使用这样的范围形式仅仅是为了方便和简洁,并且应灵活地解释为不仅包括作为范围限值明确提及的数值,而且还包括被涵盖在此范围之内的所有单独的数值或子范围,如同每个数值和子范围都被明确提及一样。例如,约120℃至约150℃的温度范围应解释为不仅包括明确提及的限值约120℃至约150℃,而且还包括子范围,如125℃至145℃、130℃至150℃等等,以及所指定范围内的单独的量、包括小数量,例如像122.2℃、140.6℃和141.3℃。

[0111] 术语“电解质”具体是指允许离子例如Li^+迁移穿过其中但是不允许电子穿过其中传导的材料。电解质对于在允许离子例如Li^+穿过电解质传输的同时将电池的阴极和阳极电绝缘而言是有用的。根据本发明的“固体电解质”具体意指其中离子例如Li^+可以到处移动而材料处于固态的任何种类的材料。

[0112] 如本文所用,术语“硫银锗矿”或“硫银锗矿晶体”是指晶体结构或晶体键合排列。这种晶体结构或键合排列是基于天然矿物硫银锗矿的晶体结构,其是特征在于化学式Ag_8GeS_6的硫化银锗矿物。这种晶体结构也通过同晶的硫银锗矿矿物Ag_8SnS_6来举例说明。

[0113] 如本文所用,术语“晶相”是指展现出结晶特性(例如如通过X射线衍射(XRD)测量的经充分限定的x射线衍射峰)的材料或材料的一部分。

[0114] 如本文所用,术语“峰”是指强度相对于角度(2θ)的XRD粉末谱图的x轴上的具有显著大于背景的峰强度的(2θ)位置。在一系列XRD粉末谱图峰中,主峰是与被分析的化合物或相相关联的最高强度的峰。第二主峰是具有第二高强度的峰。第三主峰是具有第三高强度的峰。

[0115] 术语“电化学装置”具体是指例如通过电化学和/或静电过程生成和/或储存电能的装置。电化学装置可以包括电化学电池单元,如电池、尤其是固态电池。电池可以是一次(即单次或“一次性”使用的)电池或二次(即可再充电的)电池。

[0116] 如本文所用,术语“阴极”和“阳极”是指电池的电极。在Li二次电池的充电循环期间,Li离子离开阴极并且移动穿过电解质到达阳极。在充电循环期间,电子离开阴极并且移动穿过外电路到达阳极。在Li二次电池的放电循环期间,Li离子从阳极并且穿过电解质向阴极迁移。在放电循环期间,电子离开阳极并且移动穿过外电路到达阴极。

[0117] 应理解,如本文所用,术语“车辆”或“车辆的”或其他类似术语包含如乘用汽车包括运动型多功能车辆(SUV)、公交车、卡车、各种商用车辆的一般而言的机动车辆,包括各种小船和船舶的水运交通工具,飞行器等等,并且包括混合动力车辆、电动车辆、插入式混合电动车辆、氢能车辆和其他替代燃料车辆(例如衍生自除石油以外的其他资源的燃料)。如本文中所指的,混合动力车辆是具有两种或更多种不同动力源的车辆,例如同时用汽油和

电力供能的车辆。

具体实施方式

[0118] 本发明然后涉及一种根据通式(I)的固体材料

[0119] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(I)

[0120] 其中:

[0121] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0122] -x是如0.01≤x≤0.4的数,并且

[0123] -y是如0.5≤y<1的数。

[0124] 本发明的固体材料是电中性的。应理解的是,式(I)是通过元素分析确定的经验式(粗略式)。因此,式(I)定义了对固体材料中存在的所有相平均的组成。

[0125] X优选地是Cl。

[0126] 一般0.01≤x≤0.4。在一些实施例中,0.01≤x≤0.125;在一些其他实施例中,0.125≤x≤0.4。

[0127] 一般0.5≤y<1。在一些实施例中,0.5≤y≤0.8;在一些其他实施例中,0.65≤x≤0.85。

[0128] 以下式计算得出的离子电导率尤其高:

[0129] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(I)

[0130] 其中0.01≤x≤0.25,并且0.5≤y≤0.8。因此,在一些实施例中,0.01≤x≤0.25,并且0.5≤y≤0.8。

[0131] 此外,以下式计算得出的离子电导率也尤其高:

[0132] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$(I)

[0133] 其中0.125≤x≤0.4,并且0.65≤y≤0.8。因此,在一些其他实施例中,0.125≤x≤0.4,并且0.65≤y≤0.85。

[0134] 本发明的固体材料可以是非晶形(玻璃)和/或结晶的(玻璃陶瓷)。仅固体材料的一部分可以是结晶的。固体材料的结晶部分可以仅包括一种晶体结构或者可以包括多种晶体结构。固体材料的结晶度(其离子电导率高于非晶形体的离子导电率的晶体结构的结晶度)优选地包括在80%至100%。

[0135] 本发明的固体材料优选地包括由结晶相组成的部分,其中所述结晶相之一具有硫银锗矿结构。优选地,所述具有硫银锗矿相的结晶相占由结晶相组成的部分的总重量的90%至100%。这种部分可以通过X射线衍射通过对总衍射图进行Rietveld精修来测量。这种精修可以用FullProf软件通过使用多相精修选项来完成。

[0136] 本发明的固体材料可包括结构单元PS_4^{3-}和结构单元PO_4^{3-},其中优选地结构单元PS_4^{3-}的量与结构单元PO_4^{3-}的量之间的比率在1000:1至9:1的范围内。

[0137] 本发明的固体材料可至少包括在以下位置处的峰:15.65°+/-0.5°、25.53°+/-0.5°、30.16°+/-0.5°、和31.52°+/-0.5°(2θ),当在25℃下使用CuKα辐射通过x射线衍射分析时。

[0138] 本发明的固体材料的结晶学空间群优选地是空间群226($F\bar{4}3m$)。在这个空间群中,本发明的固体材料的晶胞参数可在从9,680埃至9,840埃的范围内,如在25℃下使用CuK

α辐射通过x射线衍射测量的,并进一步用专用软件(如Fullprof软件)使用精修方法(如Rietveld和Le Bail精修)计算。

[0139] 在一些实施例中,根据本发明的具有式(I)的固体材料可以如下:

[0140]

x	y		Li	Mg	P	S	Cl
0.01	0.5		6.48	0.01	1	5.5	0.5
0.025	0.5		6.45	0.025	1	5.5	0.5
0.05	0.5		6.4	0.05	1	5.5	0.5
0.075	0.5		6.35	0.075	1	5.5	0.5
0.1	0.5		6.3	0.1	1	5.5	0.5
0.125	0.5		6.25	0.125	1	5.5	0.5
0.01	0.55		6.43	0.01	1	5.45	0.55
0.025	0.55		6.4	0.025	1	5.45	0.55

[0141]

0.05	0.55		6.35	0.05	1	5.45	0.55
0.075	0.55		6.3	0.075	1	5.45	0.55
0.1	0.55		6.25	0.1	1	5.45	0.55
0.125	0.55		6.2	0.125	1	5.45	0.55
0.01	0.65		6.33	0.01	1	5.35	0.65
0.025	0.65		6.3	0.025	1	5.35	0.65
0.05	0.65		6.25	0.05	1	5.35	0.65
0.075	0.65		6.2	0.075	1	5.35	0.65
0.1	0.65		6.15	0.1	1	5.35	0.65
0.125	0.65		6.1	0.125	1	5.35	0.65
0.01	0.75		6.23	0.01	1	5.25	0.75
0.025	0.75		6.2	0.025	1	5.25	0.75
0.05	0.75		6.15	0.05	1	5.25	0.75
0.075	0.75		6.1	0.075	1	5.25	0.75
0.1	0.75		6.05	0.1	1	5.25	0.75
0.125	0.75		6	0.125	1	5.25	0.75
0.01	0.8		6.18	0.01	1	5.2	0.8
0.025	0.8		6.15	0.025	1	5.2	0.8
0.05	0.8		6.1	0.05	1	5.2	0.8
0.075	0.8		6.05	0.075	1	5.2	0.8
0.1	0.8		6	0.1	1	5.2	0.8
0.125	0.8		5.95	0.125	1	5.2	0.8

[0142] 在一些其他实施例中,根据本发明的具有式(I)的固体材料可以如下:

[0143]

X	**Y**		**Li**	**Mg**	**P**	**S**	**Cl**
0.125	0.65		6.1	0.125	1	5.35	0.65
0.15	0.65		6.05	0.15	1	5.35	0.65
0.2	0.65		5.95	0.2	1	5.35	0.65
0.25	0.65		5.85	0.25	1	5.35	0.65
0.3	0.65		5.75	0.3	1	5.35	0.65
0.35	0.65		5.65	0.35	1	5.35	0.65

[0144]

0.4	0.65		5.55	0.4	1	5.35	0.65
0.125	0.7		6.05	0.125	1	5.3	0.7
0.15	0.7		6	0.15	1	5.3	0.7
0.2	0.7		5.9	0.2	1	5.3	0.7
0.25	0.7		5.8	0.25	1	5.3	0.7
0.3	0.7		5.7	0.3	1	5.3	0.7
0.35	0.7		5.6	0.35	1	5.3	0.7
0.4	0.7		5.5	0.4	1	5.3	0.7
0.125	0.75		6	0.125	1	5.25	0.75
0.15	0.75		5.95	0.15	1	5.25	0.75
0.2	0.75		5.85	0.2	1	5.25	0.75
0.25	0.75		5.75	0.25	1	5.25	0.75
0.3	0.75		5.65	0.3	1	5.25	0.75
0.35	0.75		5.55	0.35	1	5.25	0.75
0.4	0.75		5.45	0.4	1	5.25	0.75
0.125	0.8		5.95	0.125	1	5.2	0.8
0.15	0.8		5.9	0.15	1	5.2	0.8
0.2	0.8		5.8	0.2	1	5.2	0.8
0.25	0.8		5.7	0.25	1	5.2	0.8
0.3	0.8		5.6	0.3	1	5.2	0.8
0.35	0.8		5.5	0.35	1	5.2	0.8
0.4	0.8		5.4	0.4	1	5.2	0.8
0.125	0.85		5.9	0.125	1	5.15	0.85
0.15	0.85		5.85	0.15	1	5.15	0.85
0.2	0.85		5.75	0.2	1	5.15	0.85
0.25	0.85		5.65	0.25	1	5.15	0.85
0.3	0.85		5.55	0.3	1	5.15	0.85
0.35	0.85		5.45	0.35	1	5.15	0.85
0.4	0.85		5.35	0.4	1	5.15	0.85

[0145] 具有式(I)的化合物的组成可以尤其通过化学分析使用技术人员熟知的技术(例如像X射线衍射(XRD)和电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS))来确定。

[0146] 本发明的固体材料可以呈粉末形式。粉末可以特征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:

[0147] -小于50μm、例如小于40μm、小于30μm或小于20μm的d50值，

[0148] -大于0.05μm的d10值，和/或

[0149] -小于100μm、例如小于90μm、小于80μm或小于70μm的d90值，

[0150] 如通过激光衍射法在对二甲苯中所测量的。

[0151] 粉末可以由聚集的颗粒组成。

[0152] 粒度分布(PSD)，例如d50值、d10值和d90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，它可以通过激光衍射法在对二甲苯中进行。

[0153] d50值具有在粒度分布领域中通常使用的含义。dn值对应于n％的颗粒具有小于dn的直径的粒径。d50(中位数)定义为对应于累计分布达50％的粒度值。这些参数通常由固体材料颗粒在溶液中的分散体的直径的体积分布来确定，利用激光衍射仪、使用仪器软件预定的标准流程来获得。激光衍射仪使用激光衍射技术通过测量在激光束穿过分散的颗粒状样品时衍射光的强度来测量颗粒大小。激光衍射仪可以为例如由马尔文公司(Malvern)制造的Mastersizer 3000。

[0154] 尤其可以在超声波下处理之后测量D50。超声波下的处理可以包括将超声波探针插入到固体材料在溶液中的分散体中，并且使分散体经受超声处理。

[0155] 粉末的颗粒可以是球形的。

[0156] 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：

[0157] $SR=4\pi A/P^2$

[0158] 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)。

[0159] 本发明的粉末的特征还可在于在给定条件下H_2S的低排放。该特性可以通过将粉末暴露于潮湿的气氛中并通过测量粉末与所述气氛接触的前50分钟期间释放的H_2S的量来测量。

[0160] 固体材料可有利地展现出至少3.3mS/cm、例如至少3.4mS/cm、例如在3.5与15.0mS/cm之间、或在3.8与10.0mS/cm之间的离子电导率，如通过阻抗谱法在压制(500MPa)粒料上所测量的。

[0161] 离子电导率的测量是在压制粒料上进行的。典型地，压制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。测量是在典型地在2MPa与200MPa之间的单轴压力下进行的。

[0162] 本发明还涉及一种用于生产根据通式(I)的固体材料的方法，该方法至少包括任选地在一种或多种溶剂中至少引入硫化锂、硫化磷、卤素化合物和镁化合物。可以使用一种或多种硫化锂、硫化磷、卤素化合物和镁化合物。

[0163] 值得注意地，本发明还涉及一种用于生产根据通式(I)的固体材料的方法，该方法至少包括任选地在一种或多种溶剂中至少使硫化锂、硫化磷、卤素化合物和镁化合物反应。可以使用一种或多种硫化锂、硫化磷、卤素化合物和镁化合物。

[0164] 本发明的固体材料可通过现有技术中使用的已知用于生产基于硫化物的玻璃固体电解质的任何方法来生产,例如像熔融萃取法、全溶液法、机械研磨法或浆料法,在这些方法中使原材料任选地在一种或多种溶剂中反应。

[0165] 本发明然后涉及一种用于制备根据通式(I)的固体材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0166] a)通过任选地在一种或多种溶剂中混合原材料来获得组合物;

[0167] b)任选地对步骤a)中获得的该组合物施加机械处理;

[0168] c)任选地从步骤b)中获得的该组合物中去除该一种或多种溶剂的至少一部分,以便获得固体残余物;

[0169] d)任选地将来自步骤c)的该固体残余物压制成粒料;

[0170] e)将步骤c)中获得的例如呈粒料形式的所获残余物在惰性气氛下加热至350℃至580℃范围内的温度,持续范围为1至12小时的时间段,从而形成该固体材料;以及

[0171] f)任选地将步骤e)中获得的该固体材料处理成所需的粒度分布。

[0172] 在一些实施例中,步骤a)是在惰性气氛下进行的。如步骤a)中使用的惰性气氛是指使用惰性气体;即在反应条件下不发生有害化学反应的气体。惰性气体一般用于避免发生不希望的化学反应,如与空气中的氧气和水分的氧化和水解反应。因此,惰性气体意指不与在特定化学反应中存在的其他试剂发生化学反应的气体。在本披露的上下文中,术语"惰性气体"意指不与固体材料前体发生反应的气体。"惰性气体"的实例包括但不限于氮、氦、氩、二氧化碳、氖、氙、H_2S、O_2,其具有小于1000ppm的液态和气态形式的水,包括冷凝水。气体还可以被加压。

[0173] 优选的是,当使原材料在惰性气体如氮气或氩气的气氛中彼此接触时可以进行搅拌。惰性气体的露点优选为-20℃或更低、特别优选-40℃或更低。压力可以为0.0001Pa至100MPa、优选0.001Pa至20MPa、优选0.01Pa至0.5MPa。

[0174] 优选地在步骤a)中,惰性气氛包括惰性气体,如H_2S、干燥的N_2、干燥的氩气或干燥的空气(干燥的可以是指具有小于800ppm的液态和气态形式的水(包括冷凝水)的气体)。

[0175] 可以在生产固体材料时通过调节原材料化合物的量来控制每种元素的组成比。原材料及其摩尔比根据目标化学计量比来选择。目标化学计量比定义了元素Li、Mg、P、S与X之间的比率,该比率可以在没有副反应和其他损失的情况下在完全转化条件下由施加的前体的量获得。

[0176] 硫化锂是指包括以下项的化合物:一个或多个硫原子和一个或多个锂原子,或者可替代地,一个或多个含硫的离子基团和一个或多个含锂的离子基团。在某些优选的方面,硫化锂可以由硫原子和锂原子组成。优选地,硫化锂是Li_2S。

[0177] 硫化磷是指包括以下项的化合物:一个或多个硫原子和一个或多个磷原子,或者可替代地,一个或多个含硫的离子基团和一个或多个含磷的离子基团。在某些优选的方面,硫化磷可以由硫原子和磷原子组成。非限制性的示例性的硫化磷可包括但不限于P_2S_5、P_4S_3、P_4S_{10}、P_4S_4、P_4S_5、P_4S_6、P_4S_7、P_4S_8和P_4S_9。

[0178] 卤素化合物是指包括通过化学键(例如,离子键或共价键)键合至构成化合物的其他原子的一个或多个卤素原子(如F、Cl、Br或I)的化合物。在某个优选的方面,卤素化合物可包括F、Cl、Br、I或其组合中的一个或多个,以及一个或多个金属原子。在其他优选的方

面,卤素化合物可包括F、Cl、Br、I或其组合中的一个或多个,以及一个或多个非金属原子。非限制性实例可以适当地包括金属卤化物,如LiF、LiBr、LiCl、LiI、NaF、NaBr、NaCl、NaI、KaF、KBr、KCl、KI等。在某个优选的方面,适合用于全固态Li离子电池的固体电解质中的卤素化合物可包括一个或多个卤素原子和Li。优选地,卤素化合物可选自由以下组成的组:溴化锂(LiBr)、氯化锂(LiCl)、碘化锂(LiI)及其组合。

[0179] 镁化合物是指包括通过化学键(例如,离子键或共价键)键合至构成化合物的其他原子的一个或多个Mg原子的化合物。在另一个方面,镁化合物可以是金属镁。在某个优选的方面,镁化合物可以包含一个或多个Mg原子,一个或多个非金属原子,如S、Cl或Br。镁化合物优选地在由以下项组成的组中选择:MgS、$MgCl_2$及其混合物。本发明的镁化合物还可以是金属镁和元素硫的共混物。

[0180] 在一些实施例中,硫化锂是Li_2S,硫化磷是P_2S_5,卤素化合物是LiCl,并且镁化合物选自MgS、$MgCl_2$及其混合物。

[0181] 优选地,本发明的固体材料通过使用至少如下原材料制成:Li_2S,P_2S_5,LiCl,以及选自MgS、$MgCl_2$及其混合物的镁化合物。在一些实施例中,本发明的固体材料通过使用至少如下原材料制成:Li_2S、P_2S_5、LiCl和MgS。在一些其他实施例中,本发明的固体材料通过使用至少如下原材料制成:Li_2S、P_2S_5、LiCl和$MgCl_2$。

[0182] 优选地,硫化锂、硫化磷、卤素化合物和镁化合物呈粉末形式,其具有在0.5μm与400μm之间的平均粒径。粒度可以用SEM图像分析或激光衍射分析来进行评估。

[0183] 溶剂可以适当地选自极性或非极性溶剂中的一种或多种,这些溶剂可以基本上溶解选自以下项的至少一种化合物:硫化锂、硫化磷、卤素化合物和镁化合物。所述溶剂也可基本上悬浮、溶解或以其他方式混合上述组分,例如,硫化锂、硫化磷、卤素化合物和镁化合物。

[0184] 然后,本发明的溶剂在步骤a)中构成具有上述组分中的一种或多种的分散体的连续相。

[0185] 然后,取决于组分和溶剂,这些组分中的一部分在相当程度上溶解、部分溶解或呈浆料的形式。(即一种或多种组分未溶解,并且然后与溶剂形成浆料)。

[0186] 在某个优选的方面,溶剂可以适当地是极性溶剂。溶剂优选地是极性溶剂,其优选地在由以下项组成的组中选择:烷醇,尤其是具有1至6个碳原子的烷醇,如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇;碳酸酯,如碳酸二甲酯;乙酸酯,如乙酸乙酯;醚,如二甲醚;有机腈,如乙腈;脂肪族烃,如己烷、戊烷、2-乙基己烷、庚烷、癸烷和环己烷;和芳香族烃,如四氢呋喃、二甲苯和甲苯。

[0187] 应理解的是,本文中提及的“溶剂”包括一种或多种混合溶剂。

[0188] 基于粉末混合物和溶剂的总重量,可以将约1wt%至80wt%的量的粉末混合物和约20wt%至99wt%的量的溶剂混合。优选地,基于粉末混合物和溶剂的总重量,可以将约25wt%至75wt%的量的粉末混合物和25wt%至75wt%的量的溶剂混合。特别地,基于粉末混合物和溶剂的总重量,可以将约40wt%至60wt%的量的粉末混合物和约40wt%至60wt%的量的溶剂混合。

[0189] 在存在溶剂的情况下,步骤a)的温度优选在所选溶剂的熔化温度与所选溶剂的沸腾温度之间,处于溶剂与混合化合物之间不存在不希望的反应性的温度。优选地,步骤a)

在-20℃与40℃之间、并且更优选在15℃与40℃之间完成。在不存在溶剂的情况下,步骤a)在-20℃与200℃之间、并且优选在15℃与40℃之间的温度下完成。

[0190] 步骤a)的持续时间优选在1分钟与1小时之间。

[0191] 在步骤b)中对组合物的机械处理可通过湿法或干法研磨进行;尤其通过将粉末混合物添加到溶剂中并且然后以约100rpm至1000rpm研磨来进行,尤其持续10分钟至80小时、更优选约4小时至40小时的持续时间。

[0192] 所述研磨在常规的锂硫银锗矿合成中也被称为反应性研磨。

[0193] 机械研磨法还具有以下优点,即,与玻璃混合物的生产同时发生粉末化。在机械研磨法中,可以使用各种方法,如旋转球磨、滚筒球磨、振动球磨和行星球磨等。机械研磨可以在有或没有球如ZrO_2的情况下进行。

[0194] 在这种条件下,允许硫化锂、硫化磷、卤素化合物和镁化合物任选地在溶剂中反应预定的时间段。

[0195] 在存在溶剂的情况下,步骤b)的温度在所选溶剂的熔化温度与所选溶剂的沸腾温度之间,处于溶剂与化合物之间不存在不希望的反应性的温度。优选地,步骤b)在-20℃与80℃之间、并且更优选在15℃与40℃之间的温度下完成。在不存在溶剂的情况下,步骤a)在-20℃与200℃之间、并且优选在15℃与40℃之间完成。

[0196] 在步骤b)中对组合物的机械处理也可以通过搅拌进行,尤其通过使用本领域熟知的技术进行,如通过使用标准的粉末或浆料混合器进行。

[0197] 在步骤b)结束时通常可以获得糊料或者糊料和液体溶剂的共混物。

[0198] 在步骤c)中,去除溶剂的至少一部分尤其意指去除所使用的溶剂的总重量的至少约30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或100%,或包括在这些值之间的任何范围。去除溶剂可以通过本领域中所用的已知方法来进行,如倾析、过滤、离心、干燥或其组合。

[0199] 步骤c)中的温度被选择为允许去除溶剂。当选择干燥作为用于去除溶剂的方法时,优选将温度选择为低于沸腾温度且作为所选溶剂的蒸气分压的函数来进行选择。

[0200] 步骤c)的持续时间在1秒与100小时之间,优选地在1小时与20小时之间。这样短的持续时间可以例如通过使用闪蒸、如通过喷雾干燥来实现。

[0201] 优选的是,步骤c)在惰性气体如氮气或氩气气氛下进行。惰性气体的露点优选为-20℃或更低、特别优选-40℃或更低。压力可以为0.0001Pa至100MPa、优选0.001Pa至20MPa、优选0.01Pa至20MPa。尤其通过使用超真空技术,压力范围尤其可以为0.0001Pa至0.001Pa。通过使用主真空技术,压力范围尤其可以为0.01Pa至0.1MPa。

[0202] 在步骤d)中,可将来自步骤c)的固体残余物压制成粒料。例如,可在模具中压制固体残余物以形成粒料。模制可以用本领域技术人员众所周知的设备进行。举例来说,模制可以使用单轴压机或单冲压片机运行。

[0203] 在步骤e)中,加热或热处理步骤c)中获得的例如呈粒料形式的残余物尤其可以允许将以上获得的非晶化粉末混合物(玻璃)转化为固体材料晶体、或玻璃和晶体的混合物(玻璃陶瓷)。

[0204] 热处理是在350℃至580℃、例如370℃至550℃或390℃至530℃范围内的温度下进行,尤其持续1小时至12小时、更优选地2小时至10小时或3小时至7小时的持续时间。可以直

接在高温下或者经过以包括在1℃/min至20℃/min之间的速率的温度坡度开始热处理。可以利用空气骤冷或者从加热温度经过自然冷却或者经过以包括在1℃/min至20℃/min之间的速率的受控温度坡度来完成热处理。

[0205] 优选地,在步骤e)中,惰性气氛包括如干燥N_2或干燥氩气的惰性气体(干燥可以是指具有小于800ppm的液态和气态形式的水(包括冷凝水)的气体)。优选地,在步骤e)中,惰性气氛是所使用的保护性气体气氛,以便最小化、优选排除氧气和水分的进入。

[0206] 在加热时的压力可以是正常压力或减压。气氛可以是惰性气体,如氮气和氩气。惰性气体的露点优选为-20℃或更低、特别优选为-40℃或更低。压力可以为0.0001Pa至100MPa、优选0.001Pa至20MPa、优选0.01Pa至20MPa。尤其通过使用超真空技术,压力范围尤其可以为0.0001Pa至0.001Pa。通过使用主真空技术,压力范围尤其可以为0.01Pa至0.1MPa。

[0207] 在步骤f)中,可以将固体材料处理成所需的粒度分布。如果必要,将通过根据如上所述的本发明的方法获得的固体材料碾磨(例如,研磨)成粉末。优选地,所述粉末具有小于50μm、更优选小于10μm、甚至更优选小于5μm的粒度分布的D50值,如通过动态光散射或图像分析所确定的。

[0208] 优选地,所述粉末具有小于100μm、更优选小于10μm、甚至更优选小于5μm的粒度分布的D90值,如通过动态光散射或图像分析所确定的。所述粉末尤其具有包括在1μm至100的粒度分布的D90值。

[0209] 本发明然后还涉及一种用于制备根据通式(I)的固体材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0210] a')通过在惰性气氛下在一种或多种溶剂中混合原材料来获得溶液;

[0211] b')从如在步骤a')中获得的组合物中去除该一种或多种溶剂的至少一部分,以便获得固体残余物;

[0212] c')任选地将来自步骤b')的该固体残余物压制成粒料;

[0213] d')任选地在惰性气氛下,在350℃至580℃范围内的温度下加热如在步骤b')中获得的例如呈粒料形式的固体残余物,从而形成该固体材料;以及

[0214] e')任选地将步骤d')中获得的该固体材料处理成所需的粒度分布。

[0215] 步骤a')的各种特征基本类似于步骤a)的各种特征,例如像关于前体和溶剂的特征。步骤a')中的温度范围优选地为-200℃至100℃、优选地为-200℃至10℃。

[0216] 如步骤b')中提到的溶剂去除中的特征可以类似于如步骤c)中表述的那些特征。优选地在步骤b')中,温度在30℃至200℃的范围内,在惰性气氛下并且优选地在0.0001Pa至100MPa的压力下。

[0217] 在步骤c')中,可将来自步骤b')的固体残余物压制成如步骤d)中所表述的粒料。

[0218] 步骤d')的加热可以在如步骤e)中所表述的特征下进行。优选地在350℃至580℃范围内的温度下,在惰性气氛下并且优选地在0.0001Pa至100MPa的压力下。

[0219] 如步骤e')中提到的处理固体材料的特征可以类似于如步骤f)中所表述的那些特征。

[0220] 本发明还涉及一种作为固体电解质的具有式(I)的固体材料,以及一种至少包含具有式(I)的固体材料的固体电解质。

[0221] 所述固体电解质然后至少包含具有式(I)的固体材料和任选地至少一种除本发明的固体材料之外的锂离子传导材料(LiCM),如锂硫银锗矿、硫代磷酸锂(如玻璃或玻璃陶瓷Li_3PS_4、Li_7PS_{11})以及传导锂的氧化物(如锂填充石榴石$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO))。

[0222] 所述固体电解质还可以任选地包含聚合物(如苯乙烯丁二烯橡胶)、有机或无机稳定剂(如SiO_2)或分散剂。

[0223] 本发明还涉及一种电化学装置,该电化学装置包括固体电解质,该固体电解质至少包含具有式(I)的固体材料。

[0224] 优选地,在电化学装置、特别是可再充电的电化学装置中,固体电解质是电化学装置的选自由阴极、阳极和隔膜组成的组的固体结构的组分。

[0225] 本发明的另一个方面涉及电池、更优选地涉及碱金属电池、特别是涉及包括至少一个(例如两个或更多个)本发明电化学装置的锂电池。电化学装置可以在本发明的碱金属电池中彼此组合,例如串联连接或并联连接。

[0226] 本发明还涉及一种固态电池,该固态电池包括固体电解质,该固体电解质至少包含具有式(I)的固体材料。

[0227] 典型地,锂固态电池包括含有正极活性材料的正极活性材料层、含有负极活性材料的负极活性材料层、以及在正极活性材料层与负极活性材料层之间形成的固体电解质层。正极活性材料层、负极活性材料层以及固体电解质层中的至少一个包括如上所定义的固体电解质。

[0228] 除了活性阴极材料之外,全固态电化学装置的阴极通常还包括固体电解质作为另外的组分。而且,除了活性阳极材料之外,全固态电化学装置的阳极通常还包括固体电解质作为另外的组分。

[0229] 电化学装置、特别是全固态锂电池的固体结构的形式具体地取决于所产生的电化学装置自身的形式。本发明还提供了一种用于电化学装置的固体结构,其中该固体结构选自由阴极、阳极和隔膜组成的组,其中用于电化学装置的固体结构包括根据本发明的固体材料。

[0230] 多个电化学电池单元可以被组合成具有固体电极和固体电解质两者的全固态电池。

[0231] 上文披露的固体材料可以用于制备电极。该电极可以是正极或负极。

[0232] 电极典型地包含:

[0233] -金属基底;

[0234] -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:

[0235] (i)具有如下式(I)的固体材料:

[0236] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0237] 其中:

[0238] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0239] -x是如$0.01 \leqslant x \leqslant 0.4$的数,并且

[0240] -y是如$0.5 \leqslant y < 1$的数;

[0241] (ii)至少一种电活性化合物(EAC);

[0242] (iii)任选地至少一种除本发明的固体材料之外的锂离子传导材料(LiCM);

[0243] (iv)任选地至少一种导电材料(ECM);

[0244] (v)任选地锂盐(LIS);

[0245] (vi)任选地至少一种聚合物粘合材料(P)。

[0246] 数x和y可能属于先前所述的其他范围。

[0247] 电活性化合物(EAC)表示在电化学装置的充电阶段和放电阶段期间能够将锂离子结合或插入到其结构中并且能够释放锂离子的化合物。EAC可以是能够使锂离子嵌入到其结构中并且能够使锂离子脱嵌的化合物。对于正极(阴极)而言,EAC可以是具有式$LiMeQ_2$的复合金属硫族化物,其中:

[0248] -Me是至少一种在由Co、Ni、Fe、Mn、Cr、Al和V组成的组中选择的金属;

[0249] -Q是硫族元素如O或S。

[0250] 更具体地,EAC可以具有式$LiMeO_2$。EAC的优选实例包括$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$(0<x<1)、$LiNi_xCo_yMn_zO_2$(0<x,y,z<1并且x+y+z=1),例如$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$、$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$、$Li(Ni_xCo_yAl_z)O_2$(x+y+z=1)以及尖晶石结构的$LiMn_2O_4$和$Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4$。

[0251] EAC还可以是具有式$M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$的基于锂化的或部分锂化的过渡金属氧阴离子的电活性材料,其中:

[0252] -M_1是锂,其可以被占M_1的小于20%的另一碱金属部分取代;

[0253] -M_2是氧化价为+2的选自Fe、Co、Mn、Ni或其混合物的过渡金属,其可以被氧化价在+1与+5之间并且占M_2金属的小于35%(包括0)的一种或多种额外的金属部分取代;

[0254] -JO_4是其中J为P、S、V、Si、Nb、Mo或其组合的任何氧阴离子;

[0255] -E是氟阴离子、氢氧根阴离子或氯阴离子;

[0256] -f是JO_4氧阴离子的摩尔分数,其通常包括在0.75与1之间。

[0257] 如上定义的$M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$电活性材料优选是基于磷酸盐的。它可以表现出有序的或改性的橄榄石结构。

[0258] 对于正极而言,EAC还可以是硫或Li_2S。

[0259] 对于正极而言,EAC还可以是转换型材料,如FeS_2或FeF_2或FeF_3。

[0260] 对于负极而言,EAC可以在由能够使锂嵌入的石墨碳组成的组中选择。关于这种类型的EAC的更多细节可以在Carbon[碳]2000,38,1031-1041中找到。这种类型的EAC典型地以粉末、薄片、纤维或球体(例如中间相碳微珠)的形式存在。

[0261] EAC还可以是:锂金属;锂合金组合物(例如US 6,203,944和WO 00/03444中描述的那些);钛酸锂,通常由式$Li_4Ti_5O_{12}$表示;这些化合物通常被认为是“零应变”插入材料,这些材料在吸收可移动离子(即Li^+)后具有低水平的物理膨胀;锂-硅合金,通常被称为具有高Li/Si比的硅化锂,特别是具有式$Li_{4.4}Si$的硅化锂,以及锂-锗合金,包括具有式$Li_{4.4}Ge$的结晶相。EAC还可以是基于含碳材料与硅和/或硅氧化物的复合材料,尤其是石墨碳/硅和石墨/硅氧化物,其中石墨碳由一种或若干种能够使锂嵌入的碳构成。

[0262] ECM典型地在由导电含碳材料和金属粉末或纤维组成的组中选择。导电含碳材料可以例如在由炭黑、碳纳米管、石墨、石墨烯和石墨纤维及其组合组成的组中选择。炭黑的实例包括科琴黑和乙炔黑。金属粉末或纤维包括镍和铝的粉末或纤维。

[0263] 锂盐(LIS)可以在由以下组成的组中选择:$LiPF_6$、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAlO_4$、$LiNO_3$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiN(SO_3CF_3)_2$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiCF_3SO_3$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、LiF、LiBr、LiCl、LiOH和2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂。

[0264] 聚合物粘合材料(P)的功能是将组合物的组分保持在一起。聚合物粘合材料通常是惰性的。它优选地还应是化学上稳定的并且有助于电子和离子传输。聚合物粘合材料是本领域中众所周知的。聚合物材料(P)的非限制性实例尤其包括:(1)基于VDF或TFE的聚合物,尤其是呈共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物的形式;(2)氢化或非氢化的基于二烯的橡胶聚合物,尤其是呈嵌段共聚物和接枝聚合物的形式,如聚异丁烯(PIB)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、(氢化的)丙烯腈丁二烯橡胶((h)NBR)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)等;(3)包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物,尤其是呈共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物的形式,如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯-丙烯酸丁酯(ST-BA)、苯乙烯丙烯酸甲酯(ST-MA)、丙烯酸丁酯-丙烯腈(BA-CN)等;(4)基于多糖的聚合物、共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物,如羧甲基纤维素(CMC)、瓜尔胶等;(5)基于丙烯腈的聚合物,尤其是呈共聚物、嵌段共聚物和接枝聚合物的形式,如聚(丙烯腈)(PAN)、丙烯腈-丙烯酸甲酯(PAN-MA)、苯乙烯-丙烯腈(SAN)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)等;(6)聚酰胺酰亚胺(PAI)聚合物、共聚物、嵌段共聚物和接枝聚合物。

[0265] 聚合物材料(P)可以在由基于偏二氟乙烯(VDF)的(共)聚合物组成的列表中选择。聚合物材料(P)可以更特别地是包含VDF和六氟丙烯(HFP)单元或由其组成的共聚物。

[0266] 聚合物材料(P)可以在由基于苯乙烯的任选地氢化的热塑性弹性体组成的列表中选择。聚合物材料(P)可以更特别地是苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)或苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)。

[0267] 聚合物材料(P)可以在由包含丙烯腈单元的聚合物组成的列表中选择。聚合物材料(P)可以更特别地是丙烯腈、丁二烯和/或丙烯酸丁酯的共聚物。

[0268] 本发明的固体材料在组合物中的比例可以是基于组合物的总重量在0.1wt%至80wt%之间。特别地,这一比例可以在1.0wt%至60wt%之间、更特别地在5wt%至30wt%之间。电极的厚度不受特别限定并且应关于应用中所要求的能量和功率来进行适配。例如,电极的厚度可以在0.01mm至1,000mm之间。

[0269] 本发明的固体材料还可以用于制备隔膜。隔膜是放置在电池的阳极与阴极之间的可透过离子的膜。其功能是允许锂离子透过同时阻挡电子并且确保电极之间的物理隔离。

[0270] 本发明的隔膜典型地至少包括:

[0271] -具有如下式(I)的固体材料:

[0272] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ (I)

[0273] 其中:

[0274] -X是选自由F、Cl、I和Br或其组合组成的组的卤素;

[0275] -x是如$0.01 \leqslant x \leqslant 0.4$的数,并且

[0276] -y是如$0.5 \leqslant y < 1$的数;

[0277] -任选地至少一种聚合物粘合材料(P);

[0278] -任选地至少一种金属盐,尤其是锂盐;

[0279] -任选地至少一种增塑剂。

[0280] 数x和y可能属于先前所述的其他范围。

[0281] 可以使用技术人员熟知的方法来制备电极和隔膜。这通常包括将组分在适当的溶剂中混合并且去除溶剂。例如,可以通过包括以下步骤的方法来制备电极:

[0282] -将包含组合物的组分和至少一种溶剂的浆料施加到金属基底上;

[0283] -去除溶剂。

[0284] 技术人员已知的常用技术是以下技术:涂覆和压延、干法和湿法挤出、3D打印、多孔泡沫烧结随后浸渍。制备电极和隔膜的常用技术在Journal of Power Sources[电源杂志],2018 382,160-175中提供。可以使用其他技术,如挤出、糊状物挤出、(电)喷涂、捏合随后压延。

[0285] 电化学装置、尤其是电池(如本文中所述的固态电池)可以用于制造或操作汽车、计算机、个人数字助理、移动电话、手表、便携摄像机、数字相机、温度计、计算器、膝上计算机BIOS、通信设备或远程汽车锁、以及固定应用如用于电厂的储能装置。

[0286] 电化学装置、尤其是电池(如本文中所述的固态电池)可以尤其用于机动车辆、由电机操作的自行车、机器人、飞行器(例如包括无人机的无人飞行器)、船舶或固定储能器。优选的是移动装置,如车辆,例如汽车、自行车、飞行器或水上交通工具如小船或船舶。移动装置的其他实例是便携式移动装置,例如计算机、尤其是膝上计算机、电话或电力工具,例如来自建筑领域,尤其是钻头、电池驱动的螺丝刀或电池驱动的敲钉器。

[0287] 如果通过援引方式并入本申请的任何专利、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。

[0288] 实验部分

[0289] X射线衍射

[0290] 用来自马尔文帕纳科公司(Malvern Panalytical)的Aeris Research衍射仪(Cu,600W,40kV和15mA,索勒狭缝0.02°)收集样品的X射线衍射。在2小时内收集10°至90°范围内的衍射图。通过使用Full-Prof Suite拟合衍射曲线来确定晶格参数。使用硫银锗矿的F-43M空间群进行曲线拟合。

[0291] 电导率和电化学阻抗谱(EIS)

[0292] 为了进行阻抗谱分析,将粉末夹在两个经预干燥的碳纸电极(Papyex柔性石墨,厚度为0.2mm,来自美尔森公司(Mersen))之间,并且将其冷压到在500MPa下的6mm模具(单轴手动压机MS15-MDD,Eurolabo公司)中。然后将所获得的粒料装载到气密型测量电池单元(EQ-PSC,来自MTI公司)中。所有测量均在40MPa的压力下进行。

[0293] 离子电导率:在通过宾德(binder)恒温室控制样品温度的同时,使用Biologic VMP3收集AC阻抗谱。将该电池单元连接到恒电流-恒电位仪上,并且记录PEIS光谱,条件是在OCV周围1MHz至10kHz的20mV正弦扰动,每十倍记录25个点,每个点从50次测量取平均值。使用模型电路来拟合曲线并提取离子电阻。在每一温度下以2h的步长进行温度测试,在测试结束时记录光谱。温度从-20℃设置到60℃,并设置回到30℃。

[0294] 电子电导率通过在2伏特下进行DC测量来测量,并在1小时后通过渐近法来确定。

[0295] EIS测量结果表明,当与根据现有技术的LiPSMgX材料的电导率和活化能相比时,根据本发明的LiPSMgX固体材料具有改进的离子电导率和更低或相似的活化能。

[0296] 建模

[0297] 由基于深度神经网络势的分子动力学详细绘制了电导率图,其显示出不同的组成和其经预测的室温锂离子电导率。这一技术依赖于原子间相互作用势的机器学习模型以运行经典的分子动力学模拟。这些神经网络势是基于从头计算的分子动力学进行训练的,其中作用于不同原子的力拟合到直接来自从头计算的模拟的力。训练集是基于以下的传统晶胞生成的:$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}Cl_y$,其中x=0和0.5;y=0.5、1.0和1.2,含有48-54个原子。模拟在1000K下进行,持续约120ps,并且每隔约6ps对其拍摄一张快照(含有总能量和每个原子上的力),以生成训练集。经过训练后,这些神经网络势用于对比用从头计算的分子动力学通常在计算上可行的大得多的系统、更低的温度或具有更多缺陷的系统建模。在本文中的情况下,针对含有384至432个原子的传统晶胞的2×2×2超晶胞,分别在1250K、1000K、830K、715K和625K下持续200ps、250ps、300ps、400ps和800ps进行模拟,由此推算出室温(300K)下的Li离子电导率。

[0298] 响应于下式的固体硫化物化合物LiMgPSX的离子电导率是在广泛范围的组成上经计算估计:

[0299] $Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$,其中X是卤素,其中x范围为0至0.5,并且y范围为0.5至1.2。

[0300] 对比实例1:Li_6PS_5Cl的合成

[0301] 在填充Ar的手套箱中,称重Li_2S(Lorad Chemical公司)、LiCl(西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich))和P_2S_5(西格玛奥德里奇公司)并且以化学计量比混合,得到4g所希望组成的Li_6PS_5Cl。然后将混合物转移到填充有5mm氧化锆(YSZ)球的45mL ZrO_2罐中。使球与粉末的比率固定在16.5。将罐密封,从手套箱中取出并且放入Fritsch行星式微型磨粉机(Planetary Micro Mill Pulverisette)7中。将混合物以500RPM转速球磨2小时,同时每研磨30分钟休息15分钟。在填充Ar的手套箱(<1ppm H_2O、<1ppm O_2)中回收粉末。将所得粉末转移到封闭的SiC坩埚中。将该坩埚在N_2气氛下在管式炉中以5℃/min加热速率加热至500℃,并且保持在这一温度下12小时。然后将样品冷却至室温。在填充Ar的手套箱中回收该样品并且在研钵中使其解聚。

[0302] 鉴别硫银锗矿相,该相为纯的,晶胞参数为9.8519 Å。

[0303] 与0.38eV的活化能相关,在30℃下的离子电导率为3.2mS/cm。在30℃下的电子电导率为4×10^{-9}S/cm。

[0304] 对比实例2:$Li_{5.8}Mg_{0.1}PS_5Cl$的合成

[0305] 在填充Ar的手套箱中,称重Li_2S(Lorad Chemical公司)、LiCl(西格玛奥德里奇公司)、$MgCl_2$(西格玛奥德里奇公司)和P_2S_5(西格玛奥德里奇公司)并且以化学计量比混合,得到4g所希望组成的$Li_{5,8}Mg_{0.1}PS_5Cl$。然后将混合物转移到填充有5mm氧化锆(YSZ)球的45mL ZrO_2罐中。使球与粉末的比率固定在16.5。将罐密封,从手套箱中取出并且放入Fritsch行星式微型磨粉机7中。将混合物以500RPM转速球磨2小时,同时每研磨30分钟休息15分钟。在填充Ar的手套箱(<1ppm H_2O、<1ppm O_2)中回收粉末。将所得粉末转移到封闭的SiC坩埚中。

[0306] 将该坩埚在N_2气氛下在管式炉中以5℃/min加热速率加热至500℃,并且保持在这一温度下12小时。然后将样品冷却至室温。在填充Ar的手套箱中回收该样品并且在研钵中使其解聚。

[0307] 鉴别硫银锗矿相,该相为纯的,晶胞参数为9.8457 Å。

[0308] 与0.38eV的活化能相关,在30℃下的离子电导率为1.6mS/cm。在30℃下的电子电导率为3.10^{-9}S/cm。

[0309] 对比实例3:$Li_{5.25}Mg_{0.25}PS_{4.75}Cl_{1.25}$的合成

[0310] 在填充Ar的手套箱中,称重Li_2S(Lorad Chemical公司)、LiCl(西格玛奥德里奇公司)、$MgCl_2$(西格玛奥德里奇公司)和P2S5(西格玛奥德里奇公司)并且以化学计量比混合,得到4g所希望组成的$Li_{5.25}Mg_{0.25}PS_{4.75}Cl_{1.25}$。然后将混合物转移到填充有5mm氧化锆(YSZ)球的45mL ZrO_2罐中。使球与粉末的比率固定在16.5。将罐密封,从手套箱中取出并且放入Fritsch行星式微型磨粉机7中。将混合物以500RPM转速球磨2小时,同时每研磨30分钟休息15分钟。在填充Ar的手套箱(<1ppm H_20、<1ppm O_2)中回收粉末。将所得粉末转移到封闭的SiC坩埚中。将该坩埚在N_2气氛下在管式炉中以5℃/min加热速率加热至500℃,并且保持在这一温度下12小时。然后将样品冷却至室温。在填充Ar的手套箱中回收该样品并且在研钵中使其解聚。

[0311] 鉴别硫银锗矿相,该相为准纯的。还观察到一些痕量的MgS。硫银锗矿晶胞参数为9.8188 Å。

[0312] 与0.38eV的活化能相关,在30℃下的离子电导率为2.6mS/cm。在30℃下的电子电导率为2×10^{-9}S/cm。