



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110127598 A

(43)申请公布日 2019.08.16

(21)申请号 201910476750.9

(22)申请日 2012.11.29

(30)优先权数据

13/306,011 2011.11.29 US

(62)分案原申请数据

201280067770.7 2012.11.29

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 B·G·艾特肯 M·E·波丁

G·H·比尔 C·R·费克特

L·W·克斯特 R·M·莫伦纳

宋真

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

(51)Int.Cl.

B82Y 30/00(2011.01)

C03B 19/06(2006.01)

C03C 3/16(2006.01)

C03C 3/253(2006.01)

C03C 8/14(2006.01)

C03C 8/20(2006.01)

C04B 35/447(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/0562(2010.01)

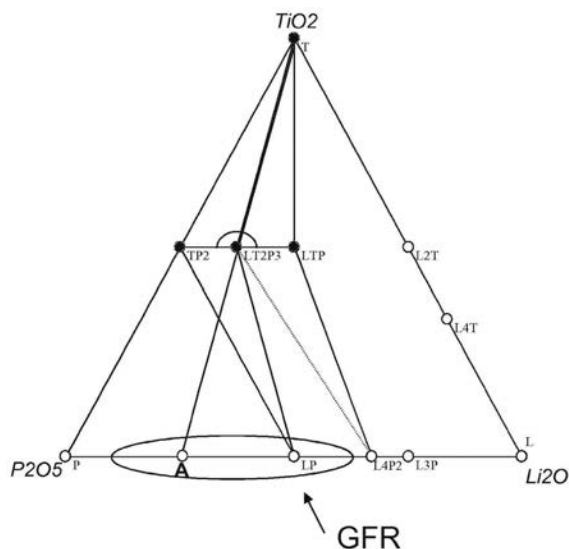
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

陶瓷锂离子固体电解质的反应性烧结

(57)摘要

一种形成固体、致密、气密的锂离子电解质膜的方法,所述方法包括把无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物与耐火氧化物反应物混合来形成一种混合物,浇铸该混合物来形成生坯体,以及烧结该生坯体来形成固体膜。所得电解质膜可结合到锂离子电池中。



1. 一种形成固体锂离子电解质膜的方法,所述方法包括:  
混合无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物与耐火氧化物反应物,形成混合物,其中所述耐火氧化物选自下组:氧化钛、氧化锡和氧化锆;  
浇铸所述混合物来形成生坯体;以及  
反应性烧结所述生坯体来形成固体膜;  
其中所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物选自下组:磷酸锆玻璃、磷酸锂铝玻璃和晶体磷酸锂铝陶瓷,其中,所述形成所述膜的最大加工温度,包括所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物的熔融温度,小于1300℃。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物还包括氧化物改性剂。
3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述氧化物改性剂选自下组:TiO<sub>2</sub>,GeO<sub>2</sub>,SiO<sub>2</sub>,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SnO<sub>2</sub>。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物的平均粒度小于0.5微米,所述耐火氧化物的平均粒度小于0.5微米。
5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烧结温度小于1100℃。
6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烧结温度小于1050℃。
7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述浇铸包括带材浇铸。
8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述生坯体包括粘合剂和增塑剂中一种或多种。
9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膜的厚度小于200微米。
10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膜的厚度小于50微米。
11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膜的电导率大于10<sup>-4</sup>S/cm。
12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膜的密度为该膜理论密度的至少95%。
13. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述膜的组成通过通式 $Li_{1+x-y}M_xM'^{2-x-y}M''_y(PO_4)_3$ 表示,其中M是3<sup>+</sup>离子,M'是4<sup>+</sup>离子,M''是5<sup>+</sup>离子,0≤x≤2且0≤y≤2。
14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,M是Al或Fe,M'选自下组:Ti,Sn,Nb和Ge,以及M''是Nb。
15. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烧结温度小于1000℃。
16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烧结温度小于950℃。
17. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烧结温度小于900℃。
18. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烧结温度小于850℃。
19. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于1250℃。
20. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于1200℃。
21. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于1150℃。
22. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于1100℃。

23. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于1050℃。

24. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于1000℃。

25. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于950℃。

26. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于900℃。

27. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其特征在于,所述形成所述膜的最大加工温度小于850℃。

## 陶瓷锂离子固体电解质的反应性烧结

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/US2012/066968,国际申请日为2012年11月29日,进入中国国家阶段的申请号为201280067770.7,发明名称为“陶瓷锂离子固体电解质的反应性烧结”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请交叉参考

[0003] 本申请根据35U.S.C.§120要求2011年11月29日提交的美国申请序列13/306,011号的优先权,本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

[0004] 背景

[0005] 本发明总体涉及形成陶瓷锂离子固体电解质,具体来说,涉及用于形成致密、气密电解质膜的反应性烧结方法。

[0006] 固体电解质也称为快速离子导体,是可用作固态离子导体的材料,且可用于例如固体氧化物燃料电池和锂离子电池中。例如在锂离子电池中,放电时锂离子通过固体电解质从负极移动到正极(充电时从正极移动回负极)。例如磷酸锂铝钛(LATP)的固体电解质,可通过LATP晶格中的空穴来传导锂离子。在Li-离子电池中,固体电解质膜可在阳极和阴极之间提供气密性阻挡,从而防止阳极和阴极共享相同的电解质溶液。

[0007] 因此,对于开发Li-离子电池而言非常重要是致密、可传导锂离子电解质膜的可利用性。这种膜的主要挑战是期望把合适的材料烧结到足够的密度,从而该膜是气密性的同时提供足够的电导率和经济性。常规的气密性膜例如通常使用玻璃陶瓷方法制备膜,可以是致密和气密的,但通常需要牺牲其它性能特征例如电导率和成本。常规玻璃陶瓷方法面临的挑战是需要理想的组成来形成稳定的玻璃。

[0008] 鉴于上述,本领域期望开发一种用于形成致密、气密、可传导Li-离子的陶瓷电解质膜但对稳定的玻璃形成没有这种限制的方法。在本文中,气密性的膜基本上不能渗透液体或气体的扩散。

[0009] 在以下的详细描述中给出了本发明的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的发明而被认识。

[0010] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述都提出了本发明的实施方式,目的是提供理解要求保护的本发明的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对本发明的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图举例说明了本发明的各种实施方式,并与描述一起用来解释本发明的原理和操作。

[0011] 概述

[0012] 本文揭示的是一种用于形成传导Li-离子的陶瓷电解质膜的反应性烧结方法。所述方法涉及至少两种固态反应物的反应性烧结。在一些实施方式中,所述反应性组分是粉末,混合和加热所述组分来同时使所述组分反应和使所述反应产物致密化。可使用如带材浇铸的方法,使用加热步骤来把所述反应产物成形为膜。

[0013] 一种形成固体锂离子电解质膜的方法,所述方法包括混合无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物与耐火氧化物反应物,形成一种混合物,浇铸该混合物来形成生

坯体,以及烧结该生坯体来形成固体膜。如本文所使用,玻璃态材料的软化点小于850℃,低熔融温度的固体反应物的熔融温度小于或等于850℃,以及耐火氧化物的熔融温度大于850℃。因此,在各种实施方式中,所述反应物包括玻璃态材料和陶瓷材料。所述耐火氧化物可以是无定形的材料,包括玻璃。在一种补充实施方式中,所述反应物包括与至少一种耐火氧化物结合的至少一种无定形材料、至少一种玻璃态材料、至少一种低熔融温度的材料。在各实施方式中,至少一种反应物是无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物,以及至少一种反应物是耐火氧化物。

[0014] 各反应物可包括粉末材料,例如该粉末材料具有亚微米粒度分布。在一种示例方法中,反应性烧结温度小于1100℃,例如小于1000℃。

[0015] 还揭示了一种固体锂离子电解质膜,所述膜的组成通过通式 $\text{Li}_{1+x-y}\text{M}_x\text{M}'_{2-x-y}\text{M}''_y(\text{PO}_4)_3$ 表示,其中M是 $3^+$ 离子,M'是 $4^+$ 离子,M''是 $5^+$ 离子。在上述通式中, $0 \leq x \leq 2$ 且 $0 \leq y \leq 2$ 。在一种示例性实施方式中,所述产物组合物是锂金属磷酸盐,其具有 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (“NZP”) 晶体结构。例如,实施方式涉及致密、气密的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 锂离子电解质膜。

[0016] 所得膜可具有小于200微米的平均厚度,例如小于150微米,其中所述电解质材料组分可具有小于10微米的平均颗粒尺寸,例如小于1微米。对于某些组合物,可形成薄至30微米的自支撑陶瓷膜。

[0017] 根据另一种实施方式,一种固体电解质膜包括第一粉末和第二粉末的烧结反应产物。所述第一粉末包括第一无机、非锂离子传导的玻璃或陶瓷,以及所述第二粉末包括第二无机、非锂离子传导的玻璃或陶瓷。因此,所述第一和第二无机玻璃或陶瓷粉末中的至少一种的组成包含锂,但不是锂离子导体。在其他实施方式中,所有反应物都不是锂离子导体。如本文所定义,锂离子导体的电导率为至少 $10^{-6}\text{S/cm}$ 。

[0018] 附图简要说明

[0019] 图1是一种实施方式的示意图,该实施方式包括使磷酸锂玻璃(A)与二氧化钛反应来制备水稳定的膜,且主相为 $\text{LiTi}_2(\text{PO})_3$ ;

[0020] 图2显示了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 组成空间中的玻璃形成区域;

[0021] 图3显示了根据本发明的一实施方式制备的LATP膜的SEM横截面显微图片;

[0022] 图4显示了用于示例磷酸钛粉末的一组XRD扫描;以及

[0023] 图5显示了用于示例磷酸铝钛粉末的一组XRD扫描。

[0024] 详细描述

[0025] 可使用常规的玻璃陶瓷方法来成形某些锂金属磷酸盐电解质组合物。但是,玻璃陶瓷方法固有地限制于通常能在超过1000℃的温度下形成均匀玻璃的起始组合物。此外,因为挥发性锂和/或磷酸盐物质在约1000℃以上的温度时的蒸发,所以难以把陶瓷Li-离子电解质材料烧结到足以制备气密性膜的密度。除了对加工条件的控制受限以外,这些限制也约束了用于优化如电导率和环境稳定性的重要性质的可用组成空间(compositional space)。

[0026] 根据揭示的形成固体锂离子电解质膜的方法,把无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体反应物与耐火氧化物反应物结合,形成混合物。然后,把浇铸所述混合物来形成生坯体,烧结该生坯体来形成固体膜。无定形的、玻璃态或者低熔融温度的固体与耐火氧化物反应产生最终的膜组合物和结构的致密化同时发生,即在加热时反应和致密化的作用至少

部分相互重叠。

[0027] 在揭示的方法中,所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的反应物固定了反应物组分的扩散,这促进烧结,且它们完全或基本上完全反应并转化成目标Li-离子陶瓷电解质组合物。这样,提供了固定玻璃或低熔融温度液相的益处,却没有环境不稳定性的问题,因为在得到产物相的形成反应中,所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的组分基本上消耗掉。

[0028] 所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的反应物可包括例如磷酸锂玻璃或磷酸锂铝玻璃(例如,39%Li<sub>2</sub>O+11%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+50%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。其它示例玻璃包括磷酸锆(例如,75%GeO<sub>2</sub>+25%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)和无定形的磷酸铝钛。其它示例反应物包括结晶的磷酸锂铝陶瓷。所述耐火氧化物可包括各种氧化物陶瓷,例如氧化钛、氧化锡和氧化锆(即MO<sub>2</sub>氧化物和陶瓷)。

[0029] 所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的反应物还可包括氧化物改性剂,例如TiO<sub>2</sub>,GeO<sub>2</sub>,SiO<sub>2</sub>,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SnO<sub>2</sub>。如果使用了氧化物改性剂,把它限制到最多占所述无定形的、玻璃态或者低熔融温度的反应物的30摩尔%。例如,氧化物改性剂的浓度可为1,2,5,10,20,25或30摩尔%的无定形的、玻璃态或者低熔融温度的反应物。

[0030] 在一种实施方式中,各反应物的平均粒度可小于0.5微米(例如,d<sub>50</sub><0.5微米)。一种或所有反应物的平均粒度可小于0.5,0.1,0.05或0.01微米。

[0031] 可在小于1100℃(例如,小于1100,1050,1000,950,900或850℃)的烧结温度下进行反应性烧结,且所得固体膜的厚度小于200微米(例如,小于200,150,100或50微米)。在一些实施方式中,最大加工温度(例如玻璃的熔融温度)小于1300℃(例如,小于1300,1250,1200,1150,1100,1050,1000,950,900或850℃)。通过最小化烧结(加工)温度,可最小化锂或磷酸盐组分的损失。在一些实施方式中,电解质膜的电导率大于10<sup>-4</sup>S/cm(例如,大于1x10<sup>-4</sup>,2x10<sup>-4</sup>,5x10<sup>-4</sup>或1x10<sup>-5</sup>S/cm)。所述电解质膜可以是完全致密的或密度是其理论密度的至少95%(例如,至少95,96,97,98,99,99.9或99.99%)。

[0032] 通过下文的实施例可更好的理解本发明。

[0033] 实施例1-通过LP玻璃和TiO<sub>2</sub>的LTP。

[0034] 促进烧结的方法之一是添加过量的锂,这可导致形成低熔点的磷酸锂液相。但这种方法也可能导致残留磷酸锂相,在水性环境中该磷酸锂相会从成品膜中浸出,导致机械脆弱和/或膜失效。根据实施方式,可通过使用低熔点的反应物来成形水稳定的膜,该低熔点的反应物在烧结时形成液相,但是烧结时该低熔点的反应物被消耗。

[0035] 参考图1所示的Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>组成相图,评估了该图中标示的各种相的水稳定性。用实心圆标示的相在水中是稳定的,而用空心圆标示的相在水中是不稳定的。通过把各相暴露于蒸馏水并测量浸出物的电导率,来测定稳定性。如果观察到浸出物的电导率显著增加,则认为该相在水中是不稳定的。

[0036] 根据本实施例,且仍参考图1,通过熔融和淬冷适当的组合物,来制备组成“A”(25%Li<sub>2</sub>O:75%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)的磷酸锂玻璃。组成“A”的玻璃位于玻璃形成区域中。研磨该玻璃,并添加到研磨的TiO<sub>2</sub>来制备一种组合物,该组合物标称地相当于LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>但TiO<sub>2</sub>稍稍过量。通过合适的粘合剂和流变改性剂把研磨的粉末结合进入带材浇铸粉浆,把该粉浆浇铸成生坯带材,干燥、切割、脱模和烧结,来制备陶瓷电解质膜。在制备LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>时磷酸锂消耗以后,这种方法形成水稳定的相。在反应完成之前,磷酸锂玻璃提供增强的对反应物组分的固

定,这促进烧结和致密化。

[0037] 实施例2-通过LAP玻璃和TiO<sub>2</sub>的LATP。

[0038] 形成具有组成Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的锂离子陶瓷电解质。已经表明,这种铝掺杂的材料具有超过10<sup>-4</sup>S/cm的锂离子电导率。

[0039] 与磷酸锂玻璃相比,Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>玻璃是更不吸湿的,且可研磨至亚微米粒度。图2显示了在Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“LAP”组成空间之中的玻璃形成区域。区域“1”对应于在熔融时形成透明玻璃的组成范围,而在区域“2”中的组合物形成部分结晶的玻璃。

[0040] 在本实施例中,通过熔融适当数量的碳酸锂、偏磷酸铝和磷酸,来制备组合物(摩尔%) 29.2%Li<sub>2</sub>O,8.3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和62.5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(组成“B”)的LAP玻璃。在铂坩锅中混合组分,在250℃下过夜干燥,并在1000℃下熔融。在一种情况下,把液体熔体倒入钢板上淬冷,形成部分结晶的玻璃。通过粉末X射线衍射来鉴定部分结晶,其确认在其它玻璃态基质中形成了晶体Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。在另一种情况下,除了把液体熔体倒入钢板上以外,还辊淬冷倒入的玻璃,这增加了淬冷速率并得到透明的玻璃。

[0041] 粉碎和干磨形成的玻璃,形成自由流动的粉末。在包含乙醇、丁醇、丙二醇和Emphos分散剂的溶剂混合物中混合粉末玻璃。在高能磨碎机中把粉末湿磨到d<sub>50</sub><0.5微米的粒度。独立地,通过在相似的溶剂系统中混合纳米-TiO<sub>2</sub>和磨碎研磨到d<sub>50</sub><0.5微米的聚集体尺寸,来制备纳米颗粒TiO<sub>2</sub>(奥德里奇公司(Aldrich),15纳米初级粒度)。

[0042] 不限于理论,通过提供具有小粒度的反应物,可控制(即,最小化)成品膜中的粒度。

[0043] 混合来自两种研磨批料(LAP玻璃,纳米-TiO<sub>2</sub>)的固体,得到组合物Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,并进一步研磨来促进这两种反应物材料的良好混合。把聚乙烯醇缩丁醛粘合剂和增塑剂溶于研磨批料,制备带材浇铸粉浆。在实施方式中,带材浇铸粉浆可包括粘合剂和增塑剂中的一种或两种。带材浇铸该粉浆,干燥、脱模并在850℃下烧制2小时来制备样品电解质膜。

[0044] 把来自样品膜的样品切割成1英寸直径的盘并通过SEM分析来表征微结构,用XRD表征相组成,以及用阻抗光谱表征电导率。一种横截面SEM图像见图3。膜300是自立式的(即,未用基材支撑)、致密的、气密的,且平均颗粒尺寸小于1微米,且厚度为约30微米。阻抗光谱表明电导率为3x10<sup>-4</sup>S/cm。XRD表明反射几乎与纯Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>一致。

[0045] 与可涉及大于1300℃的加工温度的玻璃陶瓷方法相比,本实施例中涉及的相对地的加工温度最小化了锂和磷的损失,这得到更加可重复的、低成本的方法。

[0046] 实施例3-LAGP。

[0047] 把实施例2所述的LAP玻璃与一种研磨批料混合,该研磨批料包含研磨至d<sub>50</sub>小于0.5微米的GeO<sub>2</sub>。以类似于实施例2中所用的方式,来制备带材浇铸生坯带材。干燥、切割、脱模该带材,并在900℃下烧制2小时来制备膜样品。把样品切割成1英寸直径的盘,并用SEM、XRD和阻抗光谱来表征该样品。所得膜是致密的、气密的,且平均颗粒尺寸小于1微米。XRD表明为几乎纯Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ge<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。通过阻抗光谱测得电导率为1.8x10<sup>-4</sup>S/cm。

[0048] 实施例4-LASnP。

[0049] 把实施例2所述的LAP玻璃与一种研磨批料混合,该研磨批料包含研磨至d<sub>50</sub>小于0.5微米的SnO<sub>2</sub>。以类似于实施例2中所用的方式,来制备带材浇铸生坯带材。干燥、切割、脱

模该带材,并在900℃下烧制2小时来制备膜样品。把样品切割成1英寸直径的盘,并用SEM、XRD和阻抗光谱来表征该样品。所得膜是致密的、气密的,且平均颗粒尺寸小于1微米。XRD表明为几乎纯 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 。通过阻抗光谱测得电导率为 $2.1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0050] 因为氧化锡在玻璃相中的溶解度有限,申请人相信本实施例中的LASnP组合物不能通过玻璃陶瓷方法来制备。

[0051] 实施例5-改性的LAP玻璃。

[0052] 为了降低起始LAP玻璃的吸湿性,和通过升高玻璃的玻璃化转变温度来减少研磨时间,可通过包括部分的过渡金属来改性起始LAP玻璃,且该过渡金属是最终NASICON材料中所需的。下表比较了各种“LAP+M”熔体为了取得 $d_{50}$ 小于0.5微米所要求的吸湿行为和研磨时间。在表1中,在编号栏中的“a”标示Al下标的量,即 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{M}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 。所述 $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ 和 $\text{GeO}_2$ 组成以摩尔%标示。熔融温度 $T_m$ 单位是℃。表中第9栏指示了该玻璃是否吸湿。第10栏中给出了研磨时间,单位是小时。参考样品5-8可知,添加 $\text{TiO}_2$ 和/或 $\text{GeO}_2$ 可减少吸湿行为和减少研磨时间。表1.改性的LAP玻璃组合物

[0053]

	编号	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{GeO}_2$	$T_m$	吸湿	研磨
1	LATP	0.175	0.050	0.375	0.400	0.000	--		
2	LP, a=0	0.250	0.000	0.750	0.000	0.000	1100	是	
3	LP+G, a=0	0.225	0.000	0.675	0.000	0.100	1200	是	
4	LAP, a=0.2	0.273	0.045	0.682	0.000	0.000	1100	是	
5	LAP+T, a=0.2	0.245	0.041	0.614	0.100	0.000	1200	否	
6	LAP, a=0.4	0.292	0.083	0.625	0.000	0.000	1000	否	240
7	LAP+T, a=0.4	0.263	0.075	0.563	0.100	0.000	1300	否	96
8	LAP+G, a=0.4	0.263	0.075	0.563	0.000	0.100	1200	否	96

[0054] 在表1中,通过XRD确定样品5-7的主相分别是 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 和 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ 。样品8的XRD扫描是无定形的。

[0055] 实施例6-无定形的火焰喷涂粉末。

[0056] 在其它实施方式中,可通过来自无定形磷酸钛(TP)和/或磷酸铝钛(ATP)材料的反应性烧结,来制备气密性LATP膜。使用火焰喷涂热解(FSP)方法来产生无定形的TP和ATP纳米粉末。在FSP方法中,把Ti、Al和P前体例如Ti-异丙醇氧化物、Al三仲丁基氧化物、 $\text{AlCl}_3$ 、磷酸三甲酯等,溶于有机溶剂如乙醇、异丙醇、2-甲氧基乙醇等。因为某些前体的高挥发性,在溶液中的前体浓度可为至少30%(例如,至少40%),从而最小化燃烧时前体材料的损失。在一种示例方法中,通过被 $\text{CH}_4/\text{O}_2$ 火焰环绕的喷嘴来喷涂溶液,燃烧喷涂的液滴。在火焰中,前体材料反应,形成纳米粉末产物。

[0057] 表2.TP和ATP材料的前体和粉末组成

[0058]

	溶液	粉末	LATP目标
样品	P/Ti	P/Ti	P/Ti
TP1	2.4	1.24	1.857



TP2	2.2	1.48	
TP3	1.8	1.48	
	P/ (Al+Ti)	P/ (Al+Ti)	P/ (Al+Ti)
ATP1	1.95	1.03	1.5
ATP2	1.08	1.02	
ATP3	1.27	1.44	

[0059] 表2同时列出了用于示例TP和ATP材料的示例性前体(溶液)组成和相应的粉末组成。所得粉末的XRD衍射扫描见图4(TP)和图5(ATP)。

[0060] 在一种示例合成中,通过火焰喷涂热解技术,制备了基本上无定形的ATP粉末。所述ATP粉末组成(以摩尔%计)是 $0.1065\text{Al}_2\text{O}_3-0.518\text{TiO}_2-0.376\text{P}_2\text{O}_5$ 。湿磨所述无定形的ATP纳米粉末,并与 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的晶体粉末混合,然后用磨碎机湿磨所得混合物至粒度小于0.5微米。带材浇铸所述粉末混合物,并在 $850^\circ\text{C}$ 下加热2小时来形成具有亚微米平均颗粒尺寸的气密LATP膜。所述LATP膜的组成(以摩尔%计)是 $0.175\text{Li}_2\text{O}-0.05\text{Al}_2\text{O}_3-0.4\text{TiO}_2-0.375\text{P}_2\text{O}_5$ 。

[0061] 本文揭示的是一种用于制备致密、气密、传导Li<sup>-</sup>离子的陶瓷电解质膜的方法。因为不要求均匀的玻璃起始相,所述方法可适用于比适用常规玻璃陶瓷方法所能达到的宽得多的组成空间。此外,因为与玻璃陶瓷方法中所用的那些相比,所用反应物材料通常具有更低的加工温度,可实现呈现有更好过程控制的、更低成本的方法,特别是当存在挥发性磷酸锂物质时。

[0062] 如本文所用,单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代对象,除非文中另有明确说明。因此,例如,提到的一个“反应物”包括具有两个或更多个这样的“反应物”的例子,除非文中另行明确指明。

[0063] 在本文中,范围可以表示为自“约”一个具体值始,和/或至“约”另一个具体值止。表述这样的范围时,其例子包括自一个具体值始和/或至另一个具体值止。类似地,当使用先行词“约”表示数值为近似值时,应理解,具体数值构成另一个方面。应当进一步理解,各范围的端点与另一端点相关和无关时,都是有意义的。

[0064] 除非另有明确说明,否则,不应将本文所述的任何方法解释为必须按照特定的顺序进行其步骤。因此,当方法权利要求实际上没有陈述其步骤应遵循的顺序的时候,或者当权利要求或说明书中没有另外具体说明所述步骤应限于特定顺序的时候,不应推断出任何特定顺序。

[0065] 还要注意本文关于将本发明的组分“构造成”或“使其适于”是以特定的方式起作用的描述。关于这方面,将这样一个组分“构造成”或“使其适于”体现特定的性质,或者以特定的方式起作用,这样的描述是结构性的描述,而不是对预定应用的描述。更具体来说,本文所述的将组件“构造成”或“使其适于”的方式表示该组件现有的物理条件,因此可以将其看作该组件的结构特征的限定性描述。

[0066] 对本领域技术人员显而易见的是,可以在不偏离本发明的精神和范围的情况下对本发明作出各种修改和变化。因为本领域技术人员可以结合本发明的精神和实质,对所述的实施方式各种改良组合、子项组合和变化,应认为本发明包括所附权利要求书范围内的全部内容及其等同内容。

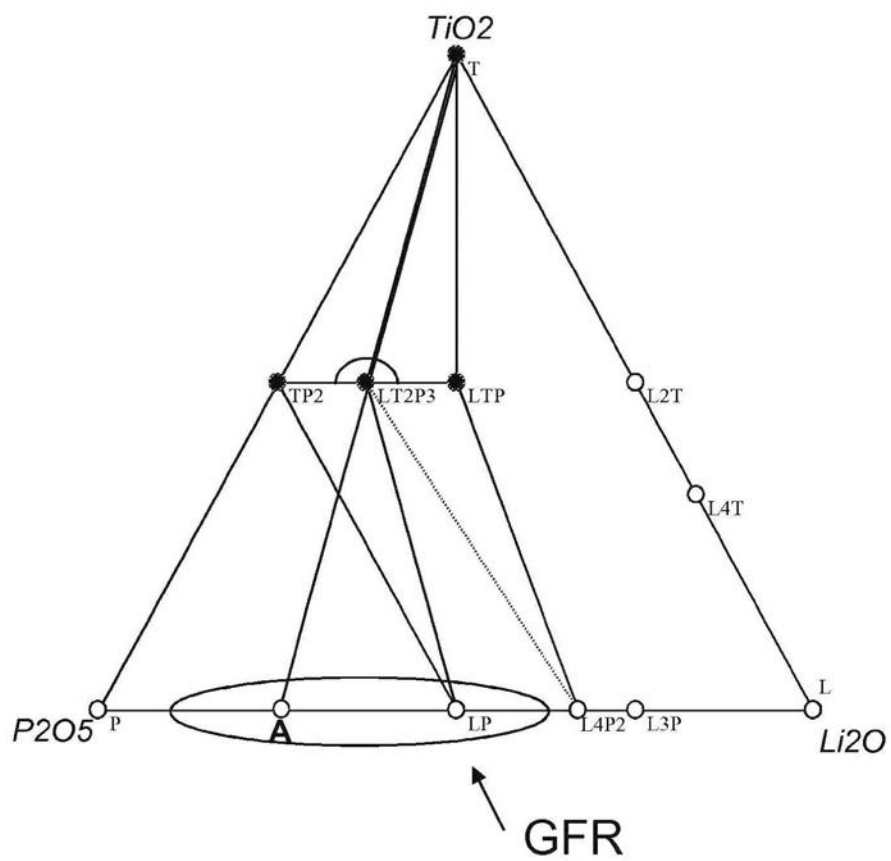


图1

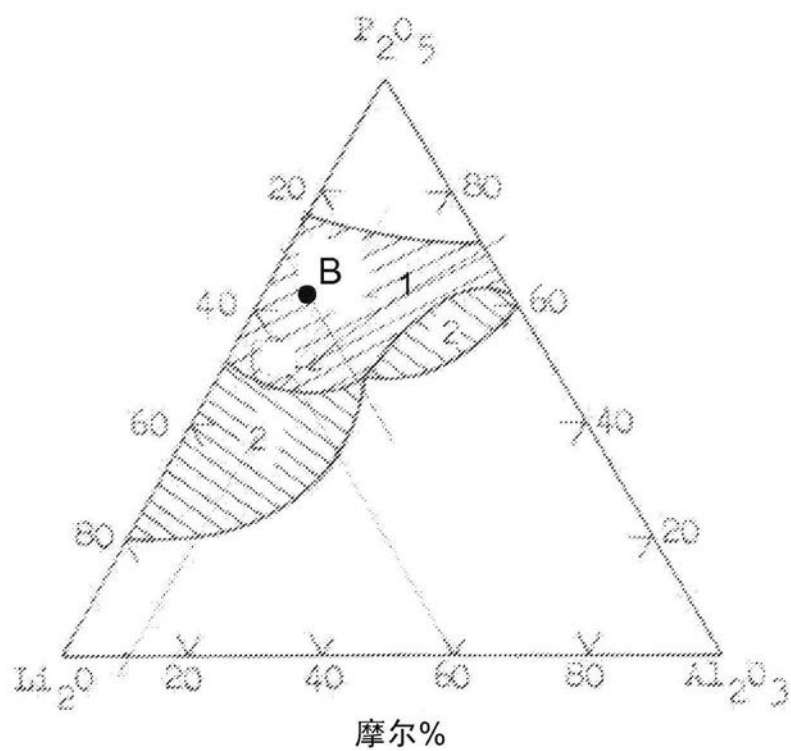


图2

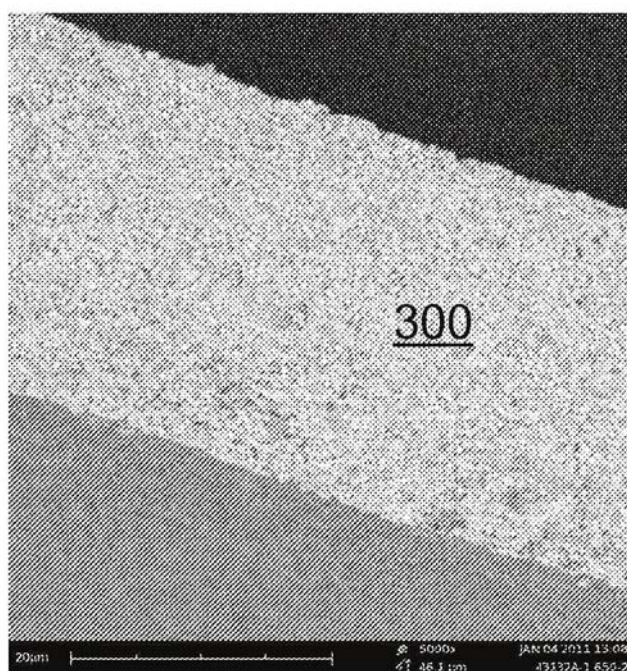


图3

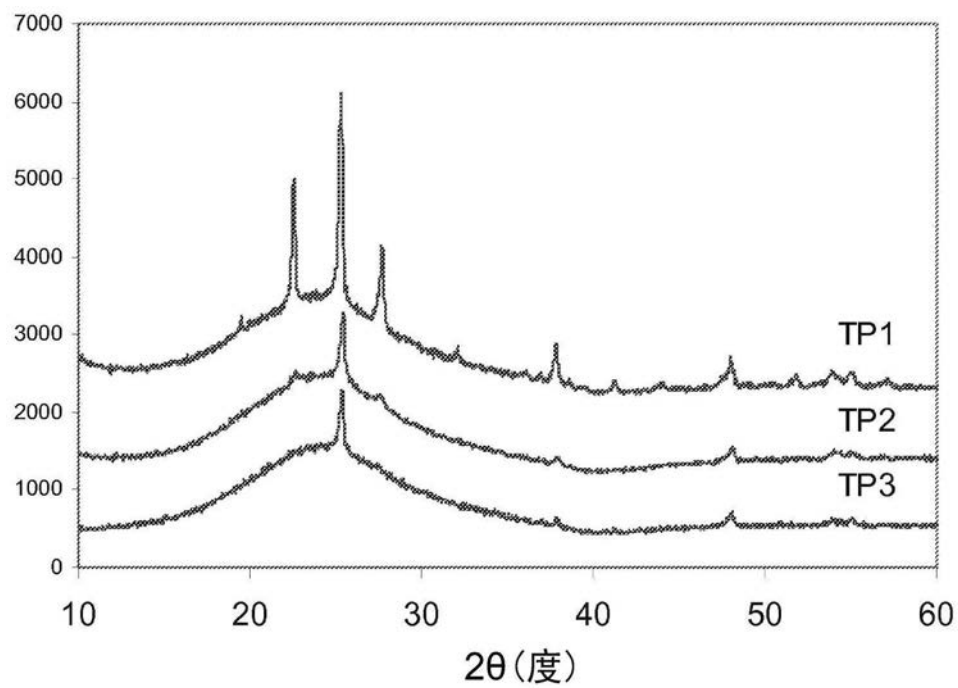


图4

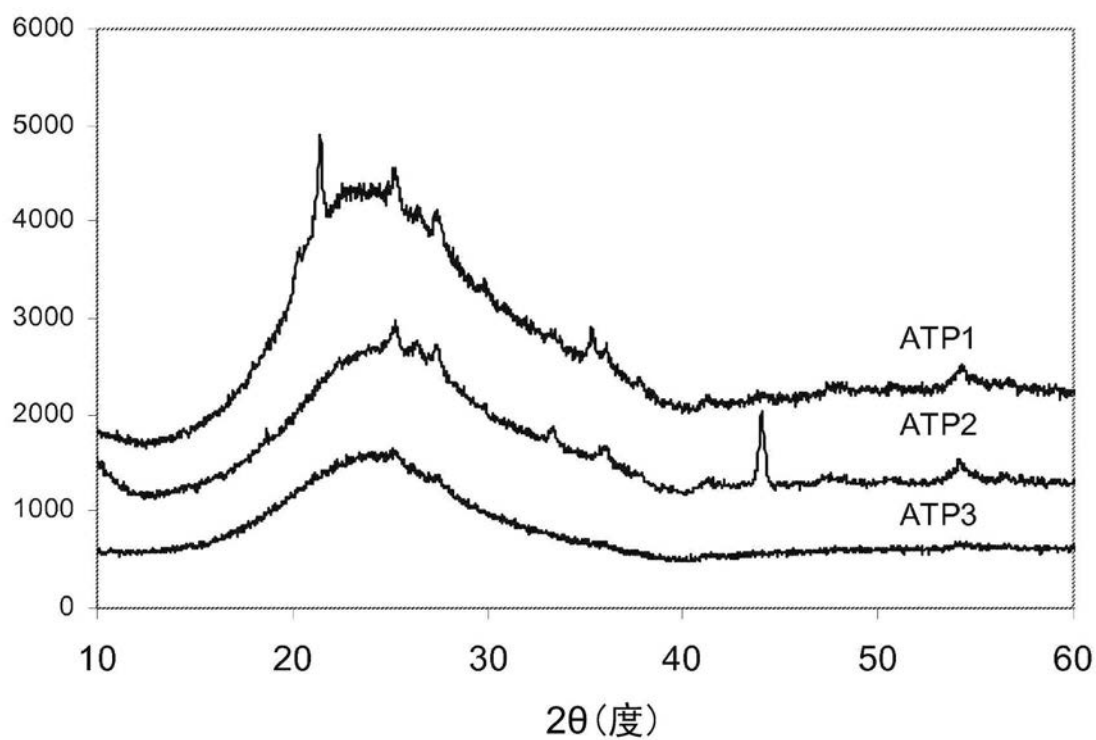


图5