



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112331908 A

(43) 申请公布日 2021.02.05

(21) 申请号 202010742426.X

C01G 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.29

(30) 优先权数据

10-2019-0094937 2019.08.05 KR

10-2020-0083272 2020.07.07 KR

(71) 申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 权赫祚 郑成均 金岭希 金世元

金柱植

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟粲

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

权利要求书4页 说明书19页 附图8页

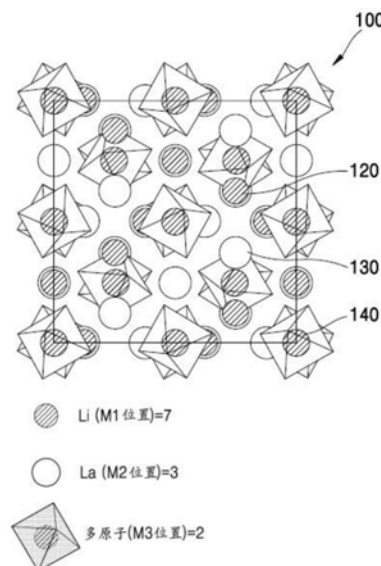
(54) 发明名称

氧化物、其制备方法、包括氧化物的固体电解质和包括氧化物的电化学装置

(57) 摘要

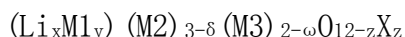
本发明涉及氧化物、其制备方法、包括氧化物的固体电解质和包括氧化物的电化学装置。氧化物包括由式1表示的化合物,其中,在式1中, $6 \leq x \leq 8$, $0 \leq y < 2$, $-0.2 \leq \delta \leq 0.2$, $-0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$; M1为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合; M2为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合; M3为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子、五价阳离子、六价阳离子、或其组合; 其中M1、M2或M3的至少一个包括至少四种元素; 和X为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合。式1 ($\text{Li}_x \text{M1}_y$)

(M2)_{3- δ} (M3)_{2- ω} O_{12-z} X_z。



1. 氧化物,其包括由式1表示的化合物:

式1



其中,在式1中,

$6 \leq x \leq 8, 0 \leq y < 2, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$;

M1为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合;

M2为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合;

M3为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子、五价阳离子、六价阳离子、或其组合;

其中M1、M2或M3的至少一个包括至少四种元素;和

X为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合。

2. 如权利要求1所述的氧化物,其中M1和M2的至少一个包括至少一种元素,且M3包括至少四种元素。

3. 如权利要求1所述的氧化物,其中M1或M2的至少一个包括至少两种元素,且M3包括至少四种元素。

4. 如权利要求1所述的氧化物,其中M3包括如下的组合:

四种四价阳离子;

两种四价阳离子、一种三价阳离子和一种五价阳离子;

两种四价阳离子、一种二价阳离子和一种六价阳离子;

三种四价阳离子、一种三价阳离子和一种五价阳离子;

三种四价阳离子、一种二价阳离子和一种六价阳离子;

一种四价阳离子、两种三价阳离子和两种五价阳离子;

四种四价阳离子、一种三价阳离子和一种五价阳离子;

四种四价阳离子、一种二价阳离子和一种六价阳离子;

两种四价阳离子、两种三价阳离子和两种五价阳离子;或

两种四价阳离子、两种二价阳离子和两种六价阳离子。

5. 如权利要求1所述的氧化物,其中,在式1中,X为碘、氯、溴、氟、氰根、氰酸根、硫氰酸根、叠氮根、或其组合。

6. 如权利要求1所述的氧化物,其中当通过使用Cu K α 辐射的X-射线衍射进行分析时,所述氧化物具有在约 $16^\circ 2\theta$ 至约 $20^\circ 2\theta$ 的衍射角处的单重峰。

7. 如权利要求1所述的氧化物,其中所述氧化物具有包括立方相的石榴石结构。

8. 如权利要求1所述的氧化物,其中在 25°C 下所述氧化物的锂离子传导率为至少约 1×10^{-4} 西门子/厘米。

9. 如权利要求1所述的氧化物,其中由式1表示的化合物为由式2表示的化合物:

式2



其中,在式2中,

M1为氢、铁、镓、铝、硼、铍、或其组合,

M4为钡、钙、锶、钇、铋、镨、钆、铜、钕、钆、或其组合,和

M5至M9各自独立地为锆、钪、锡、铌、钛、钒、铬、锰、钴、镍、铜、钼、钨、钽、镁、镨、钕、钯、铱、铪、铟、锑、碲、铊、铂、硅、铝、或其组合；

$6 \leq x \leq 8, 0 \leq y < 2, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$;

$a_1 + a_2 = 1, 0 < a_1 \leq 1$, 和 $0 \leq a_2 < 1$;

$b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 1, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 \leq b_5 < 1$; 和

X为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合, 且M5至M9彼此不同。

10. 如权利要求1所述的氧化物, 其中由式1表示的化合物为由式3表示的化合物:

式3

$\text{Li}_x (\text{La}_{a_1} \text{M}_{10} a_2)_{3-\delta} (\text{M}_{11} b_1 \text{M}_{12} b_2 \text{M}_{13} b_3 \text{M}_{14} b_4 \text{M}_{15} b_5)_{2-\omega} \text{O}_{12-z} \text{X}_z$

其中, 在式3中,

M10为钡、钙、锶、铊、铋、镱、铕、钆、钇、或其组合,

M11为锆、钪、或其组合, 和

M12至M15各自独立地为锆、钪、锡、铌、钛、钒、铬、锰、钴、镍、铜、钼、钨、钽、镁、镨、钕、钯、铱、铪、铟、锑、碲、铊、铂、硅、铝、或其组合;

$6 \leq x \leq 8, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$;

$a_1 + a_2 = 1, 0 < a_1 \leq 1$, 和 $0 \leq a_2 < 1$;

$b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 1, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 < b_5 < 1$; 和

X为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合, 且M12至M15彼此不同。

11. 如权利要求10所述的氧化物, 其中, 在式3中,

M10为钡,

M11为锆,

M12为钪, 和

M13至M15各自独立地为锡、铌、钛、钒、铬、锰、钴、镍、铜、钼、钨、钽、镁、镨、钕、钯、铱、铪、铟、锑、碲、铊、铂、硅、或其组合; 和

z为0, 或者X为氟或氯。

12. 如权利要求10所述的氧化物, 其中M13至M15各自独立地为锡、铌、钪、铟、或其组合, 和

z为0, 或者X为氟或氯。

13. 如权利要求1所述的氧化物, 其中, 在式1中,

M2为镧、钡、或其组合,

M3包括选自如下的至少四种元素: 锆、钪、锡、铌、钪或铟, 和

z为0, 或者X为氟。

14. 如权利要求1所述的氧化物, 其中所述氧化物为

$\text{Li}_x \text{La}_3 \text{Zr}_{b_1} \text{Hf}_{b_2} \text{Sc}_{b_3} \text{Nb}_{b_4} \text{Sn}_{b_5} \text{O}_{12}$, 其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 < b_5 < 1$,

$\text{Li}_x \text{La}_3 \text{Zr}_{b_1} \text{Hf}_{b_2} \text{In}_{b_3} \text{Nb}_{b_4} \text{O}_{12}$, 其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 = 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1$, 和 $0 < b_4 < 1$,

$\text{Li}_x \text{La}_3 \text{Zr}_{b_1} \text{Hf}_{b_2} \text{Sc}_{b_3} \text{Nb}_{b_4} \text{O}_{12}$, 其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 = 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1$, 和 $0 < b_4 < 1$,

$\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b1}\text{Hf}_{b2}\text{Sn}_{b3}\text{Ru}_{b4}\text{O}_{12}$, 其中 $6 \leq x \leq 8$, $b1+b2+b3+b4=2$, $0 < b1 < 1$, $0 < b2 < 1$, $0 < b3 < 1$, 和 $0 < b4 < 1$,

$\text{Li}_x\text{La}_{a1}\text{Ba}_{a2}\text{Zr}_{b1}\text{Hf}_{b2}\text{In}_{b3}\text{Nb}_{b4}\text{Sn}_{b5}\text{O}_{12}$, 其中 $6 \leq x \leq 8$, $a1+a2=3$, $b1+b2+b3+b4+b5=2$, $0 < a1 < 3$, $0 < a2 < 3$, $0 < b1 < 1$, $0 < b2 < 1$, $0 < b3 < 1$, $0 < b4 < 1$, 和 $0 < b5 < 1$,

$\text{Li}_x\text{La}_{a1}\text{Ba}_{a2}\text{Zr}_{b1}\text{Hf}_{b2}\text{Sc}_{b3}\text{Nb}_{b4}\text{Sn}_{b5}\text{O}_{12}$, 其中 $6 \leq x \leq 8$, $a1+a2=3$, $b1+b2+b3+b4+b5=2$, $0 < a1 < 3$, $0 < a2 < 3$, $0 < b1 < 1$, $0 < b2 < 1$, $0 < b3 < 1$, $0 < b4 < 1$, 和 $0 < b5 < 1$,

$\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b1}\text{Hf}_{b2}\text{Sn}_{b3}\text{Sc}_{b4}\text{Nb}_{b5}\text{O}_{12-z}\text{F}_z$, 其中 $6 \leq x \leq 8$, $b1+b2+b3+b4+b5=2$, $0 < b1 < 1$, $0 < b2 < 1$, $0 < b3 < 1$, $0 < b4 < 1$, $0 < b5 < 1$, 和 $0 \leq z \leq 2$,

$\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b1}\text{Hf}_{b2}\text{Sn}_{b3}\text{Sc}_{b4}\text{Nb}_{b5}\text{O}_{12-z}\text{Cl}_z$, 其中 $6 \leq x \leq 8$, $b1+b2+b3+b4+b5=2$, $0 \leq z \leq 2$, $0 < b1 < 1$, $0 < b2 < 1$, $0 < b3 < 1$, $0 < b4 < 1$, 和 $0 < b5 < 1$, 或

其组合。

15. 如权利要求1所述的氧化物, 其中所述氧化物为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.0}\text{La}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{Cl}_{0.2}$, 或其组合。

16. 制备如权利要求1-15任一项所述的氧化物的方法, 所述方法包括:

提供包括锂前体、任选地M1前体、M2前体、M3前体和任选地X前体的前体混合物; 和
在氧化性气体中热处理所述前体混合物以制备由式1表示的化合物。

17. 如权利要求16所述的方法, 其中热处理所述前体混合物包括在约600°C至约1100°C的温度下热处理。

18. 如权利要求16所述的方法, 其进一步包括在热处理所述前体混合物之前研磨所述前体混合物。

19. 如权利要求16所述的方法, 其进一步包括:

压制经热处理的前体混合物以形成片; 和

在约900°C至约1500°C的范围内的温度下热处理所述片。

20. 如权利要求19所述的方法, 其中热处理所述片包括在比所述前体混合物的热处理

的温度大的温度下热处理。

21. 固体电解质, 包括:

如权利要求1-15任一项所述的氧化物。

22. 电化学装置, 包括:

正极;

负极; 和

固体电解质;

其中所述正极、负极、固体电解质、或其组合包括如权利要求1-15任一项所述的氧化物。

23. 如权利要求22所述的电化学装置, 其中所述固体电解质在所述正极和所述负极之间。

24. 如权利要求22所述的电化学装置,

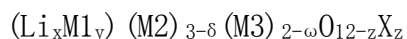
其中所述固体电解质为保护层的形式, 和

其中所述保护层在所述正极、所述负极、或其组合上, 或者所述固体电解质为电解质保护层。

25. 如权利要求22所述的电化学装置, 其中所述电化学装置为全固体电池。

26. 氧化物, 其包括由式1表示的化合物:

式1



其中, 在式1中,

$6 \leq x \leq 8$, $0 \leq y < 2$, $-0.2 \leq \delta \leq 0.2$, $-0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$;

M1为氢、铁、镓、铝、硼、铍、或其组合;

M2为镧、钡、或其组合; 和

M3为锆、钪、锡、铌、钽、或其组合;

其中M1、M2或M3的至少一个包括至少四种元素; 和

X为卤素、拟卤素、或其组合。

氧化物、其制备方法、包括氧化物的固体电解质和包括氧化物的电化学装置

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在韩国知识产权局于2019年8月5日提交的韩国专利申请No.10-2019-0094937的优先权和权益、以及由其产生的所有权益,将其内容全部通过引用引入本文中。

技术领域

[0003] 本公开内容涉及氧化物、制备所述氧化物的方法、包括所述氧化物的固体电解质、和包括所述氧化物的电化学装置。

背景技术

[0004] 由于锂二次电池的高的电化学容量、高的工作电位、和优异的充电/放电循环特性,对于锂二次电池的需求已经增加。锂二次电池用在便携式信息终端、便携式电子装置、小型家用电力储存装置、摩托车、电动车和混合动力电动车中。随着锂二次电池日益增加地用在多种装置中,需要锂二次电池的改善的安全性和提高的性能。

[0005] 可商购获得的锂二次电池使用暴露于空气中的水时容易地引燃的液体电解质,且因此稳定性是关于这些电池的问题。随着电动车的出现,稳定性问题已经变得突出。因此,以改善安全性为目的,已经研究使用由无机材料形成的固体电解质的全固态二次电池。基于其稳定性、高的能量密度、高的输出、长的寿命、简化的制备工艺、增加的尺寸、紧凑的尺寸和降低的价格,全固态二次电池已经作为下一代二次电池受到关注。

[0006] 全固态二次电池包括正极、固体电解质和负极。固体电解质具有高的离子传导率和低的电子传导率是重要的。全固态二次电池的固体电解质的实例包括基于硫化物的固体电解质或基于氧化物的固体电解质。

[0007] 尽管基于氧化物的固体电解质在制备过程期间不产生有毒的材料并且材料的稳定性是可接受的,但是与基于硫化物的固体电解质在室温下的离子传导率相比,基于氧化物的固体电解质在室温下的离子传导率是低的。因此,仍然存在对于具有高的在室温下的离子传导率的改善的基于氧化物的固体电解质的需要。

发明内容

[0008] 提供具有改善的离子传导率的氧化物和制备所述氧化物的方法。

[0009] 提供包括所述氧化物的固体电解质。

[0010] 提供包括所述氧化物的电化学装置。

[0011] 另外的方面将部分地在随后的描述中阐明且部分地将由所述描述明晰。

[0012] 根据一个方面,氧化物包括由式1表示的化合物:

[0013] 式1

[0014] $(\text{Li}_x\text{M1}_y)(\text{M2})_{3-6}(\text{M3})_{2-\omega}\text{O}_{12-z}\text{X}_z$

[0015] 其中,在式1中,

- [0016] $6 \leq x \leq 8, 0 \leq y < 2, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$;
- [0017] M1为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合,
- [0018] M2为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合,
- [0019] M3为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子、五价阳离子、六价阳离子、或其组合, 和
- [0020] 其中M1、M2或M3的至少一个包括至少四种元素; 和
- [0021] X为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合。
- [0022] 根据一个方面, 制备氧化物的方法包括:
- [0023] 提供包括锂前体、任选地M1前体、M2前体、M3前体和任选地X前体的前体混合物; 和
- [0024] 在氧化性气体中热处理所述前体混合物以制备由式1表示的化合物:
- [0025] 式1
- [0026] $(\text{Li}_x\text{M1}_y)(\text{M2})_{3-\delta}(\text{M3})_{2-\omega}\text{O}_{12-z}\text{X}_z$
- [0027] 其中, 在式1中,
- [0028] $6 \leq x \leq 8, 0 \leq y < 2, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$;
- [0029] M1为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合,
- [0030] M2为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合,
- [0031] M3为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子、五价阳离子、六价阳离子、或其组合, 和
- [0032] 其中M1、M2或M3的至少一个包括至少四种元素; 和
- [0033] X为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合。
- [0034] 根据一个方面, 固体电解质包括粘结剂和所述氧化物。
- [0035] 根据一个方面, 电化学装置包括正极、负极和固体电解质, 其中正极、负极、固体电解质、或其组合包括所述氧化物。
- [0036] 电化学装置可为电化学电池, 其中固体电解质可在正极和负极之间。
- [0037] 固体电解质可为保护层的形式, 其中保护层在正极、负极、或其组合上。
- [0038] 根据一个方面, 氧化物包括由式1表示的化合物:
- [0039] 式1
- [0040] $(\text{Li}_x\text{M1}_y)(\text{M2})_{3-\delta}(\text{M3})_{2-\omega}\text{O}_{12-z}\text{X}_z$
- [0041] 其中, 在式1中,
- [0042] $6 \leq x \leq 8, 0 \leq y < 2, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$;
- [0043] M1为氢、铁、镓、铝、硼、铍、或其组合;
- [0044] M2为镧、钡、或其组合; 和
- [0045] M3为锆、钪、锡、铌、钽、或其组合;
- [0046] 其中M1、M2或M3的至少一个包括至少四种元素; 和
- [0047] X为卤素、拟卤素、或其组合。

附图说明

- [0048] 由结合附图考虑的以下描述, 本公开内容的一些实施方式的以上和其它方面、特征和优点将更加明晰, 其中:

[0049] 图1为氧化物的晶体结构的实施方式的示意图；

[0050] 图2A为强度(任意单位(a.u.))对衍射角($^{\circ}$, 2θ)的图并且显示当通过使用Cu K α 辐射的X-射线衍射(XRD)进行分析时在实施例1、实施例3、对比例1和对比例2中制备的氧化物的X-射线衍射分析的结果；

[0051] 图2B显示图2A的一部分的放大图；

[0052] 图3A为传导率(log(对数), 西门子/厘米(S/cm))对温度(1000/开(K))的图, 其显示在实施例3中制备的氧化物的活化能；

[0053] 图3B为传导率(log, 西门子/厘米(S/cm))对温度(1000/开(K))的图, 其显示在实施例1中制备的氧化物的活化能；

[0054] 图3C为传导率(log, 西门子/厘米(S/cm))对温度(1000/开(K))的图, 其显示在对比例1中制备的氧化物的活化能；

[0055] 图3D为传导率(log, 西门子/厘米(S/cm))对温度(1000/开(K))的图, 其显示在对比例2中制备的氧化物的活化能；和

[0056] 图4至6各自为全固体电池的示意性结构的实施方式的横截面图。

具体实施方式

[0057] 现在将对实施方式详细地进行介绍, 其实例说明于附图中, 其中相同的附图标记始终指的是相同的元件。在这点上, 本实施方式可具有不同的形式并且不应被解释为限于本文中阐明的描述。因此, 下面仅通过参考附图描述实施方式以说明方面。如本文中使用的, 术语“和/或”包括相关列举项目的一个或多个的任何和全部组合。表述例如“的至少一个(种)”当在要素列表之前或之后时, 修饰整个要素列表且不修饰所述列表的单独要素。

[0058] 将理解, 当一个元件被称为“在”另外的元件“上”时, 其可直接在所述另外的元件上, 或者在其间可存在中间元件。相反, 当一个元件被称为“直接在”另外的元件“上”时, 不存在中间元件。

[0059] 将理解, 尽管术语“第一”、“第二”、“第三”等可在本文中用来描述各种元件、组分、区域、层和/或部分, 但这些元件、组分、区域、层和/或部分不应被这些术语限制。这些术语仅用来使一个元件、组分、区域、层或部分区别于另外的元件、组分、区域、层或部分。因此, 在不背离本文中的教导的情况下, 下面讨论的“第一元件”、“组分”、“区域”、“层”或“部分”可称为第二元件、组分、区域、层或部分。

[0060] 本文中使用的术语仅出于描述具体实施方式的目的且不意图为限制性的。如本文中使用的, “一个(种)(不定冠词)(a, an)”、“所述(该)”和“至少一个(种)”不表示量的限制, 且意图覆盖单数和复数两者, 除非上下文清楚地另外说明。例如, “(一个)元件”具有与“至少一个元件”相同的含义, 除非上下文清楚地另外说明。“至少一个(种)”将不被解释为限制“一个(种)”。“或”意味着“和/或”。如本文中使用的, 术语“和/或”包括相关列举项目的一个或多个的任何和全部组合。将进一步理解, 术语“包含”或“包括”当用在本说明书中时, 表明存在所陈述的特征、区域、整体、步骤、操作、元件和/或组分, 但不排除存在或添加一种或多种另外的特征、区域、整体、步骤、操作、元件、组分、和/或其集合。

[0061] 此外, 在本文中可使用相对术语例如“下部”或“底部”以及“上部”或“顶部”来描述如图中所示的一个元件与另外的元件的关系。将理解, 除图中所示的方位之外, 相对术语还

意图包括装置的不同方位。例如,如果将图之一中的装置翻转,被描述为在其它元件的“下部”侧上的元件则将定向在所述其它元件的“上部”侧上。因此,取决于图的具体方位,示例性术语“下部”可包括“下部”和“上部”两种方位。类似地,如果将图之一中的装置翻转,被描述为“在”其它元件“下面”或“之下”的元件则将定向“在”所述其它元件“上方”。因此,示例性术语“在……下面”或“在……之下”可包括在……上方和在……下面两种方位。

[0062] 如本文中使用的“约”或“大约”包括所陈述的值且意味着在如由本领域普通技术人员考虑到所讨论的测量和与具体量的测量有关的误差(即,测量系统的限制)而确定的对于具体值的可接受的偏差范围内。例如,“约”可意味着相对于所陈述的值在一种或多种标准偏差内,或者在 $\pm 30\%$ 、 20% 、 10% 或 5% 内。

[0063] 除非另外定义,本文中使用的所有术语(包括技术和科学术语)具有与本公开内容所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。将进一步理解,术语,例如在常用字典中定义的那些,应被解释为具有与它们在相关领域的背景和本公开内容中的含义一致的含义,并且将不以理想化或过于形式的意义进行解释,除非在本文中清楚地如此定义。

[0064] 在本文中参照作为理想化实施方式的示意图的横截面图描述示例性实施方式。这样,将预料到作为例如制造技术和/或公差的结果的与图的形状的偏差。因此,本文中描述的实施方式不应解释为限于如本文中所图示的区域的具体形状,而是包括由例如制造导致的形状上的偏差。例如,图示或描述为平坦的区域可典型地具有粗糙的和/或非线性的特征。而且,图示的尖锐的角可为圆化的。因此,图中图示的区域在本质上是示意性的并且它们的形状不意图说明区域的精确形状且不意图限制本权利要求的范围。

[0065] 下文中,根据实施方式,将进一步详细地描述氧化物、制备所述氧化物的方法、包括所述氧化物的固体电解质、和包括所述氧化物的电化学装置。

[0066] 根据实施方式,氧化物包括由式1表示的化合物:

[0067] 式1

[0068] $(\text{Li}_x\text{M1}_y)(\text{M2})_{3-6}(\text{M3})_{2-\omega}\text{O}_{12-z}\text{X}_z$

[0069] 在式1中,

[0070] $6 \leq x \leq 8, 0 \leq y < 2, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$;

[0071] M1为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合,

[0072] M2为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、或其组合,

[0073] M3为单价阳离子、二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子、五价阳离子、六价阳离子、或其组合,和

[0074] 其中M1、M2或M3的至少一个包括至少四种元素;和

[0075] X为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合。

[0076] 例如,在所述氧化物中,M1、M2、或其组合可包括至少一种元素,且M3可包括多元素组合、例如至少四种元素。

[0077] 在根据实施方式的氧化物中,M1、M2、或其组合可包括至少两种元素,且M3可包括多元素组合、例如至少四种元素的组合。

[0078] M1、M2或M3的至少一个包括至少四种元素可例如指的是包括至少四种元素的组合。

[0079] 包括至少四种元素的组合可为包括至少四种元素的第一组合,其中所述至少四种

元素可在氧化物的结构中的M1位置、M2位置或M3位置上,并且一至三种不同的元素可在氧化物的结构中的剩余位置上。例如,一种元素可在M1位置上,两种不同的元素可在M2位置上,并且四种不同的元素可在M3位置上。

[0080] 包括至少四种元素的组合可为包括至少四种元素的第二组合,其中所述至少四种元素可在M1位置和M2位置两者、M2位置和M3位置两者、或者M1位置和M3位置两者上,并且一至三种不同的元素可在剩余的位置上。

[0081] 包括至少四种元素的组合可为包括至少四种元素的第三组合,其中所述至少四种元素可被引入到M1位置、M2位置和M3位置的全部。

[0082] 如本文中使用的,术语“至少四种元素”可指的是例如四种、五种、六种或七种元素。

[0083] 例如,在所述氧化物中,M1或M2的至少一个可包括至少两种元素;M3可包括至少四种元素或者、例如四种或五种元素的多元素组合;和 z 可为0,或者 X 可为F。

[0084] 在式1中,M2可为La、Ba、或其组合;M3可包括锆(Zr)、铪(Hf)、锡(Sn)、铌(Nb)、钽(Sc)、铟(In)、或其组合,且包括至少四种元素或者、例如四种或五种元素的元素组合;和 z 可为0,或者 X 可为F。

[0085] 例如,在式1中,作为 X 的单价阴离子可为卤素、拟卤素、或其组合;作为 X 的二价阴离子可为 S^{2-} 或 Se^{2-} ;和作为 X 的三价阴离子可为 N^{3-} 。

[0086] 在式1中, $6.6 \leq x \leq 8$, $6.7 \leq x \leq 7.5$, 或者 $6.8 \leq x \leq 7.1$ 。

[0087] 如本文中使用的,术语“拟卤素”指的是类似游离态(自由态)的卤素的由至少两个负电性原子形成并且产生与卤根离子类似的阴离子的分子。拟卤素的实例可包括氰根、氰酸根、硫氰酸根、叠氮根、或其组合。

[0088] 卤素的实例可包括碘(I)、氯(Cl)、溴(Br)、氟(F)、或其组合。

[0089] 三价阴离子的实例可为 N^{3-} 。

[0090] 为了增加具有石榴石结构的氧化物固体电解质的锂离子传导率,已提出通过将少量的掺杂剂引入到所述氧化物固体电解质来减少所述氧化物固体电解质中的锂的量的方法。

[0091] 然而,当使用该方法时,氧化物固体电解质的锂的量可降低且因此可限制离子传导率的增加,并且当具有降低量的锂的氧化物设置在锂金属上时,在氧化物和锂金属之间的界面稳定性可恶化。

[0092] 因此,提供通过使氧化物的立方相稳定化而具有增加的离子传导率的氧化物。不希望受理论束缚,理解,通过经由增加在石榴石结构或类石榴石晶体结构的特定位置处的元素的种类的数量而增加立方相的位形熵,防止锂的量的减少。当将至少四种元素引入到式1的氧化物的M1、M2或M3位置的至少一个时,氧化物中的锂的量不降低;且因此提供与不具有所述额外的元素的氧化物的那些相比具有改善的锂稳定性、例如对于还原的稳定性或还原稳定性的氧化物。

[0093] 所述氧化物可为电中性的。为了提供氧化物的电中性,可向氧化物引入 Li^+ 空位。这里,引入的空位可变成能够进行 Li^+ 跳跃的位置,且因此用于 Li 迁移的活化能可降低。而且,如上所述,所述氧化物可包括立方相,且因此可具有低的活化能。当活化能降低时,在低温下的离子传导率可进一步增加。

[0094] 所述氧化物可具有石榴石结构,并且可具有立方相。将在下文中详细地描述所述氧化物的位形熵的增加。

[0095] 具有石榴石结构的氧化物100的组成可表示为 $A_xX_3Q_2O_{12}$ ($6 \leq x \leq 10$),其含有A位置120、X位置130、和Q位置140,如图1中所示。这里,位于A、X和Q位置处的元素可具有相互不同的氧配位。

[0096] 石榴石结构可为多形的(polymorphic),并且可具有四方相或立方相,且在相对高的温度下立方相可比四方相稳定。在 $Li_7X_3Q_2O_{12}$ 的组成中,已知立方相是在相对高的温度下稳定的,且四方相是在室温下稳定的,且因此具有石榴石结构的氧化物通常作为具有四方相而获得。因此,当氧化物具有石榴石结构期望地具有立方相时,通过掺杂以在氧化物中形成立方相,锂的量被控制为低于7。

[0097] 在根据实施方式的氧化物中,当位于A、X或Q的特定晶体学位置处的不同元素的数量增加时,随着如方程1中所示,吉布斯自由能(ΔG)基于位形熵(ΔS)的增加而降低,相稳定性可增加。这通过降低立方相的相稳定化温度范围而容许氧化物的室温稳定化。

[0098] 方程1

$$[0099] \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$[0100] \quad S = S_{\text{热力学}} + S_{\text{位形}}$$

$$[0101] \quad \Delta S \uparrow \rightarrow \Delta G \downarrow$$

[0102] 与常规的具有石榴石结构的氧化物不同,根据实施方式的氧化物可降低立方相的相稳定温度而不通过在氧化物中掺杂掺杂剂或者进行高温热处理过程降低锂量,且因此可含有立方相。

[0103] 图1为根据实施方式的氧化物的晶体结构的示意图。

[0104] 参考图1,根据实施方式的氧化物100具有包括Li (M1位置) 120、La (M2位置) 130、和多原子 (M3位置) 140的石榴石晶体结构。

[0105] 与包括掺杂的元素的具有石榴石晶体结构的现有技术氧化物不同,根据实施方式的氧化物不具有Li空位,且因此氧化物中的锂量被保持。而且,在氧化物中的石榴石结构的特定晶体学位置中的元素的数量增加,这引起位形熵的增加,且因此立方相可被稳定化,且离子传导率可改善。这里,占据特定晶体学位置例如M3位置的元素可为至少四种元素、或者四种或五种元素。

[0106] 而且,X可引入到氧化物的氧(O)位置。卤素例如氯或氟、或拟卤素可作为X引入。当引入有卤素或拟卤素的氧化物用在固体电解质的制备中时,在锂金属电极和含有根据实施方式的氧化物的固体电解质之间可形成包括氟的钝化层,其可改善固体电解质的锂稳定性,并且LiF或LiCl可存在于固体电解质的晶界区域中,其可增加在晶界处的Li离子传导率。

[0107] 所述氧化物可用作锂导体。

[0108] 在式1中,单价阳离子的实例可包括Na、K、Rb、Cs、H或Fr,和二价阳离子的实例可包括Mg、Ca、Ba或Sr。三价阳离子的实例可包括In、Sc、Cr、Au、B、Al或Ga,和四价阳离子的实例可包括Sn、Ti、Mn、Ir、Ru、Pd、Mo、Hf、Ge、V或Si。

[0109] 五价阳离子的实例可包括Nb、Ta、Sb、V或P。

[0110] M3可包括四价阳离子。在一个方面中,M3包括四价阳离子。在一个方面中,M3可为

四种四价阳离子(组合1);两种四价阳离子、一种三价阳离子、和一种五价阳离子的组合(组合2);两种四价阳离子、一种二价阳离子、和一种六价阳离子的组合(组合3);三种四价阳离子、一种三价阳离子、和一种五价阳离子的组合(组合4);三种四价阳离子、一种二价阳离子、和一种六价阳离子的组合(组合5);一种四价阳离子、两种三价阳离子、和两种五价阳离子的组合(组合6);四种四价阳离子、一种三价阳离子、和一种五价阳离子的组合(组合7);四种四价阳离子、一种二价阳离子、和一种六价阳离子的组合(组合8);两种四价阳离子、两种三价阳离子、和两种五价阳离子的组合(组合9);或两种四价阳离子、两种二价阳离子、和两种六价阳离子的组合(组合10)。

[0111] 组合1的实例可包括Zr/Hf/Sn/Ru、Zr/Hf/Sn/Mo、Zr/Hf/Sn/Ir、Zr/Hf/Sn/Pd、Zr/Hf/Ru/Ir、Zr/Hf/Ru/Mo、Zr/Hf/Ru/Pd、Zr/Hf/Ir/Mo、Zr/Hf/Ir/Pd、Zr/Hf/Mo/Pd、或其组合。

[0112] 组合2的实例可包括Zr/Hf/In/Nb、Zr/Hf/In/Ta、Zr/Hf/In/Sb、Zr/Hf/Sc/Nb、Zr/Hf/Sc/Ta、Zr/Hf/Sc/Sb、Zr/Hf/Cr/Nb、Zr/Hf/Cr/Ta、Zr/Hf/Cr/Sb、Sn/Hf/In/Nb、Sn/Hf/In/Ta、Sn/Hf/In/Sb、Sn/Hf/Sc/Nb、Sn/Hf/Sc/Ta、Sn/Hf/Sc/Sb、Sn/Hf/Cr/Nb、Sn/Hf/Cr/Ta、Sn/Hf/Cr/Sb、Zr/Sn/In/Nb、Zr/Sn/In/Ta、Zr/Sn/In/Sb、Zr/Sn/Sc/Nb、Zr/Sn/Sc/Ta、Zr/Sn/Sc/Sb、Zr/Sn/Cr/Nb、Zr/Sn/Cr/Ta、Zr/Sn/Cr/Sb、或其组合。

[0113] 组合3的实例可包括Zr/Hf/Ni/Ru、Zr/Hf/Ni/Mo、Zr/Hf/Cu/Ru、Zr/Hf/Cu/Mo、Zr/Hf/Mg/Ru、Zr/Hf/Mg/Mo、Sn/Hf/Ni/Ru、Sn/Hf/Ni/Mo、Sn/Hf/Cu/Ru、Sn/Hf/Cu/Mo、Sn/Hf/Mg/Ru、Sn/Hf/Mg/Mo、Zr/Sn/Ni/Ru、Zr/Sn/Ni/Mo、Zr/Sn/Cu/Ru、Zr/Sn/Cu/Mo、Zr/Sn/Mg/Ru、Zr/Sn/Mg/Mo、或其组合。

[0114] 组合4的实例可包括Zr/Hf/Sn/In/Nb、Zr/Hf/Sn/In/Ta、Zr/Hf/Sn/In/Sb、Zr/Hf/Sn/Sc/Nb、Zr/Hf/Sn/Sc/Ta、Zr/Hf/Sn/Sc/Sb、Zr/Hf/Sn/Cr/Nb、Zr/Hf/Sn/Cr/Ta、Zr/Hf/Sn/Cr/Sb、Zr/Hf/Ru/In/Nb、Zr/Hf/Ru/In/Ta、Zr/Hf/Ru/In/Sb、Zr/Hf/Ru/Sc/Nb、Zr/Hf/Ru/Sc/Ta、Zr/Hf/Ru/Sc/Sb、Zr/Hf/Ru/Cr/Nb、Zr/Hf/Ru/Cr/Ta、Zr/Hf/Ru/Cr/Sb、Zr/Mo/Sn/In/Nb、Zr/Mo/Sn/In/Ta、Zr/Mo/Sn/In/Sb、Zr/Mo/Sn/Sc/Nb、Zr/Mo/Sn/Sc/Ta、Zr/Mo/Sn/Sc/Sb、Zr/Mo/Sn/Cr/Nb、Zr/Mo/Sn/Cr/Ta、Zr/Mo/Sn/Cr/Sb、或其组合。

[0115] 组合5的实例可包括Zr/Hf/Sn/Ni/Ru、Zr/Hf/Sn/Ni/Mo、Zr/Hf/Sn/Cu/Ru、Zr/Hf/Sn/Cu/Mo、Zr/Hf/Sn/Mg/Ru、Zr/Hf/Sn/Mg/Mo、Zr/Hf/Pd/Ni/Ru、Zr/Hf/Pd/Ni/Mo、Zr/Hf/Pd/Cu/Ru、Zr/Hf/Pd/Cu/Mo、Zr/Hf/Pd/Mg/Ru、Zr/Hf/Pd/Mg/Mo、或其组合。

[0116] 组合6的实例可包括Zr/In/Sc/Nb/Ta、Zr/In/Sc/Nb/Sb、Zr/In/Sc/Ta/Sb、Zr/In/Cr/Nb/Ta、Zr/In/Cr/Nb/Sb、Zr/In/Cr/Ta/Sb、Zr/Cr/Sc/Nb/Ta、Zr/Cr/Sc/Nb/Sb、Zr/Cr/Sc/Ta/Sb、Hf/In/Sc/Nb/Ta、Hf/In/Sc/Nb/Sb、Hf/In/Sc/Ta/Sb、Hf/In/Cr/Nb/Ta、Hf/In/Cr/Nb/Sb、Hf/In/Cr/Ta/Sb、Hf/Cr/Sc/Nb/Ta、Hf/Cr/Sc/Nb/Sb、Hf/Cr/Sc/Ta/Sb、Sn/In/Sc/Nb/Ta、Sn/In/Sc/Nb/Sb、Sn/In/Sc/Ta/Sb、Sn/In/Cr/Nb/Ta、Sn/In/Cr/Nb/Sb、Sn/In/Cr/Ta/Sb、Sn/Cr/Sc/Nb/Ta、Sn/Cr/Sc/Nb/Sb、Sn/Cr/Sc/Ta/Sb、或其组合。

[0117] 组合7的实例可包括Zr/Hf/Sn/Ru/In/Nb、Zr/Hf/Sn/Ru/In/Ta、Zr/Hf/Sn/Ru/In/Sb、Zr/Hf/Sn/Ru/Sc/Nb、Zr/Hf/Sn/Ru/Sc/Ta、Zr/Hf/Sn/Ru/Sc/Sb、Zr/Hf/Sn/Ru/Cr/Nb、Zr/Hf/Sn/Ru/Cr/Ta、Zr/Hf/Sn/Ru/Cr/Sb、Zr/Hf/Sn/Mo/In/Nb、Zr/Hf/Sn/Mo/In/Ta、Zr/Hf/Sn/Mo/In/Sb、Zr/Hf/Sn/Mo/Sc/Nb、Zr/Hf/Sn/Mo/Sc/Ta、Zr/Hf/Sn/Mo/Sc/Sb、Zr/Hf/

Sn/Mo/Cr/Nb、Zr/Hf/Sn/Mo/Cr/Ta、Zr/Hf/Sn/Mo/Cr/Sb、或其组合。

[0118] 组合8的实例可包括Zr/Hf/Sn/Mn/Ni/Ru、Zr/Hf/Sn/Mn/Ni/Mo、Zr/Hf/Sn/Mn/Cu/Ru、Zr/Hf/Sn/Mn/Cu/Mo、Zr/Hf/Sn/Mn/Mg/Ru、Zr/Hf/Sn/Mn/Mg/Mo、Zr/Hf/Sn/Pd/Ni/Ru、Zr/Hf/Sn/Pd/Ni/Mo、Zr/Hf/Sn/Pd/Cu/Ru、Zr/Hf/Sn/Pd/Cu/Mo、Zr/Hf/Sn/Pd/Mg/Ru、Zr/Hf/Sn/Pd/Mg/Mo、或其组合。

[0119] 组合9的实例可包括Zr/Hf/In/Sc/Nb/Ta、Zr/Hf/In/Sc/Nb/Sb、Zr/Hf/In/Sc/Ta/Sb、Zr/Hf/In/Cr/Nb/Ta、Zr/Hf/In/Cr/Nb/Sb、Zr/Hf/In/Cr/Ta/Sb、Zr/Hf/Cr/Sc/Nb/Ta、Zr/Hf/Cr/Sc/Nb/Sb、Zr/Hf/Cr/Sc/Ta/Sb、或其组合。

[0120] 组合10的实例可包括Zr/Hf/Cu/Ni/Ru/Mo、Zr/Sn/Cu/Ni/Ru/Mo、Zr/Mn/Cu/Ni/Ru/Mo、Zr/Pd/Cu/Ni/Ru/Mo、Hf/Sn/Cu/Ni/Ru/Mo、Hf/Mn/Cu/Ni/Ru/Mo、Hf/Pd/Cu/Ni/Ru/Mo、Sn/Mn/Cu/Ni/Ru/Mo、Sn/Pd/Cu/Ni/Ru/Mo、或其组合。

[0121] 在组合中,斜线符号即“/”意指,所示出的元素以任意化学计量存在。

[0122] 组合1至10中的元素的总数量可为 $2-\omega$ (其中 $-0.2 \leq \omega \leq 0.2$)。例如,构成组合的元素的混合比率可改变,使得组合1至10中的元素的总数量为2。例如,当组合具有四种不同的元素时,四种元素的混合比率的实例可包括5:5:5:5、4:6:4:6、6:4:6:4、4:4:6:6、6:6:4:4、3:3:7:7、7:7:3:3、8:2:8:2、7:3:7:3、8:8:2:2、或2:2:8:8。

[0123] 当组合具有五种不同的元素时,五种元素的混合比率的实例可包括4:4:4:4:4、3:5:3:5:4、5:3:5:3:4、3:5:4:3:5、或5:3:4:5:3。

[0124] 由式1表示的化合物可为由式2表示的氧化物:

[0125] 式2

[0126] $(\text{Li}_x\text{M1}_y)(\text{La}_{a1}\text{M4}_{a2})_{3-\delta}(\text{M5}_{b1}\text{M6}_{b2}\text{M7}_{b3}\text{M8}_{b4}\text{M9}_{b5})_{2-\omega}\text{O}_{12-z}\text{X}_z$

[0127] 在式2中,

[0128] M1可为氢(H)、铁(Fe)、镓(Ga)、铝(Al)、硼(B)、铍(Be)、或其组合,

[0129] M4可为钡(Ba)、钙(Ca)、锶(Sr)、钇(Y)、铋(Bi)、镨(Pr)、钕(Nd)、镧(Ac)、钐(Sm)、钆(Gd)、或其组合,和

[0130] M5至M9可各自独立地为锆(Zr)、铪(Hf)、锡(Sn)、铌(Nb)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钼(Mo)、钨(W)、钽(Ta)、镁(Mg)、锝(Tc)、钌(Ru)、钯(Pd)、铱(Ir)、铪(Sc)、镉(Cd)、铟(In)、锑(Sb)、碲(Te)、铊(Tl)、铂(Pt)、硅(Si)、铝(Al)、或其组合;

[0131] $6 \leq x \leq 8, 0 \leq y < 2, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2, 0 \leq z \leq 2,$

[0132] $a_1 + a_2 = 1$, 其中 $0 < a_1 \leq 1, 0 \leq a_2 < 1$,

[0133] $b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 1$, 其中 $0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 \leq b_5 < 1$; 和

[0134] X可为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合,且M5至M9彼此不同。

[0135] 在式1中,M5可为锆(Zr)、铪(Hf)、或其组合。而且,例如,b1至b5可各自独立地在约0.1至约0.9、例如约0.2至约0.8、约0.3至约0.7、或约0.4至约0.6的范围内。

[0136] 关于根据实施方式的氧化物,由式1表示的化合物可为由式3表示的化合物:

[0137] 式3

[0138] $\text{Li}_x(\text{La}_{a1}\text{M10}_{a2})_{3-\delta}(\text{M11}_{b1}\text{M12}_{b2}\text{M13}_{b3}\text{M14}_{b4}\text{M15}_{b5})_{2-\omega}\text{O}_{12-z}\text{X}_z$

[0139] 在式3中,

[0140] M10可为钡(Ba)、钙(Ca)、锶(Sr)、钇(Y)、铋(Bi)、镨(Pr)、钕(Nd)、镧(Ac)、钐(Sm)、钆(Gd)、或其组合,

[0141] M11可为锆(Zr)、铪(Hf)、或其组合,和

[0142] M12至M15可各自独立地为锆(Zr)、铪(Hf)、锡(Sn)、铌(Nb)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钼(Mo)、钨(W)、钽(Ta)、镁(Mg)、铼(Te)、钌(Ru)、钯(Pd)、铱(Ir)、铊(Sc)、镉(Cd)、铟(In)、锑(Sb)、碲(Te)、铊(Tl)、铂(Pt)、硅(Si)、铝(Al)、或其组合;

[0143] $6 \leq x \leq 8, -0.2 \leq \delta \leq 0.2, -0.2 \leq \omega \leq 0.2$, 和 $0 \leq z \leq 2$,

[0144] $a_1 + a_2 = 1$, 其中 $0 < a_1 \leq 1, 0 \leq a_2 < 1$,

[0145] $b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 1$, 其中 $0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 < b_5 < 1$; 和

[0146] X可为单价阴离子、二价阴离子、三价阴离子、或其组合,且M12至M15彼此不同。

[0147] 在式3中,M10可为钡(Ba),M11可为锆(Zr),M12可为铪(Hf),和M13至M15可各自独立地为锡(Sn)、铌(Nb)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钼(Mo)、钨(W)、钽(Ta)、镁(Mg)、铼(Te)、钌(Ru)、钯(Pd)、铱(Ir)、铊(Sc)、镉(Cd)、铟(In)、锑(Sb)、碲(Te)、铊(Tl)、铂(Pt)、硅(Si)、或其组合;和z可为0,或者如果z不为0,X可为F或Cl。

[0148] 在式3中,例如,M13至M15可各自独立地为Sn、Nb、Sc、In、或其组合;和z可为0,或者如果z不为0,X可为F或Cl。

[0149] 在式3中,例如,b1至b5可各自独立地在约0.1至约0.9或者例如约0.2至约0.8、约0.3至约0.7、或约0.4至约0.6的范围内。

[0150] 当阴离子X替代氧的一些位置时,作为诱导效应的结果,Li离子传导率可增加。而且,当形成包括F的钝化层时,锂稳定性可改善;和由于在晶界区域处的LiF或LiCl的存在,在晶界处的Li离子传导率可增加。

[0151] 例如,所述氧化物可为 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b_1}\text{Hf}_{b_2}\text{Sc}_{b_3}\text{Nb}_{b_4}\text{Sn}_{b_5}\text{O}_{12}$ (其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 < b_5 < 1$)、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b_1}\text{Hf}_{b_2}\text{In}_{b_3}\text{Nb}_{b_4}\text{O}_{12}$ (其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 = 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1$, 和 $0 < b_4 < 1$)、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b_1}\text{Hf}_{b_2}\text{Sc}_{b_3}\text{Nb}_{b_4}\text{O}_{12}$ (其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 = 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1$, 和 $0 < b_4 < 1$)、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b_1}\text{Hf}_{b_2}\text{Sc}_{b_3}\text{Ru}_{b_4}\text{O}_{12}$ (其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 = 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1$, 和 $0 < b_4 < 1$)、 $\text{Li}_x\text{La}_{a_1}\text{Ba}_{a_2}\text{Zr}_{b_1}\text{Hf}_{b_2}\text{In}_{b_3}\text{Nb}_{b_4}\text{Sn}_{b_5}\text{O}_{12}$ (其中 $6 \leq x \leq 8, a_1 + a_2 = 3, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 2, 0 < a_1 < 3, 0 < a_2 < 3, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 < b_5 < 1$)、 $\text{Li}_x\text{La}_{a_1}\text{Ba}_{a_2}\text{Zr}_{b_1}\text{Hf}_{b_2}\text{Sc}_{b_3}\text{Nb}_{b_4}\text{Sn}_{b_5}\text{O}_{12}$ (其中 $6 \leq x \leq 8, a_1 + a_2 = 3, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 2, 0 < a_1 < 3, 0 < a_2 < 3, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 < b_5 < 1$)、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b_1}\text{Hf}_{b_2}\text{Sn}_{b_3}\text{Sc}_{b_4}\text{Nb}_{b_5}\text{O}_{12-z}\text{F}_z$ (其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1, 0 < b_5 < 1$, 和 $0 \leq z \leq 2$)、 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{b_1}\text{Hf}_{b_2}\text{Sn}_{b_3}\text{Sc}_{b_4}\text{Nb}_{b_5}\text{O}_{12-z}\text{Cl}_z$ (其中 $6 \leq x \leq 8, b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 = 2, 0 \leq z \leq 2, 0 < b_1 < 1, 0 < b_2 < 1, 0 < b_3 < 1, 0 < b_4 < 1$, 和 $0 < b_5 < 1$)、或其组合。

[0152] 例如,根据实施方式的氧化物可为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{12}$,

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.6}\text{Hf}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sn}_{0.5}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.0}\text{La}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{Cl}_{0.2}$, 或其组合。

[0153] 位于所述氧化物中的石榴石结构的特定位置中的元素的数量可通过X-射线衍射(XRD)分析、电感耦合等离子体(ICP)分析、和/或中子衍射分析确认。

[0154] 在一些实施方式中,通过所述氧化物的X-射线衍射(XRD)分析测定的单重峰出现于在约 16° 至约 20° 或者例如约 16° 至约 17.5° 和/或约 19° 至约 20° 的范围内的衍射角 2θ 处。由所述单重峰的存在,可知晓氧化物具有包括立方相的石榴石或类石榴石晶体结构。

[0155] 在实施方式中,包括式1的氧化物的锂导体的在室温(25°C)下的离子传导率可为至少约 $1.0 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 或者例如至少约 $2.0 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 、至少约 $2.73 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 、或至少约 $3.78 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 、或约 $3.78 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $1 \times 10^{-1}\text{S/cm}$ 。例如,所述锂导体的离子传导率可为约 $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $1 \times 10^{-1}\text{S/cm}$ 、约 $2 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $1 \times 10^{-1}\text{S/cm}$ 、约 $2 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $9 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 、约 $4 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $9 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 、约 $4 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $5 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 、约 $5 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $2 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 、约 $6 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $1 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 、约 $7 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $9 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 、约 $8 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $8 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 、约 $9 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 至约 $7 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 、约 $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 至约 $7 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 、约 $5 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 至约 $8 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 、或约 $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 至约 $5 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 。

[0156] 当所述氧化物具有这样的高的室温离子传导率时,包括所述氧化物的电化学电池的内阻可进一步降低。

[0157] 因为所述氧化物具有高的室温离子传导率,所以所述氧化物可用作固体电解质。所述固体电解质可用作电化学电池的固体电解质、或者例如锂二次电池或全固体电池的固体电解质。

[0158] 根据实施方式的氧化物可用作电极添加剂。根据实施方式的氧化物可例如在相对于锂金属的约 2.0V 至约 4.0V 的范围内的电压下是电化学稳定的。

[0159] 所述氧化物可为颗粒的形式。颗粒的平均颗粒直径可例如在约5纳米(nm)至约500微米(μm)或者例如约100nm至约100 μm 或约 $1\mu\text{m}$ 至约50 μm 的范围内;和颗粒的比表面积可在约 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 或者例如约 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。比表面积可如在E.P.Barrett, L.G.Joyner, P.P.Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, 373-380中所描述地测定,将其内容全部通过引用引入本文中。

[0160] 下文中,将描述制备根据实施方式的氧化物的方法。

[0161] 例如,制备氧化物的方法可通过使用例如固态方法说明,但可使用不同于固态方

法的其它方法例如火花等离子体烧结(放电等离子体烧结)方法作为制备氧化物的方法,且所述方法不限于固态方法。

[0162] 可将用于形成根据实施方式的氧化物的前体混合以制备前体混合物,并且可将前体混合物热处理。

[0163] 提供用于制备氧化物的前体混合物。可制备、预先制备、或购买前体混合物。

[0164] 在前体混合物的制备期间,可使用具有至少四种元素的组合的金属前体作为M1前体、M2前体、和M3前体的至少一个,以获得式1的氧化物。

[0165] 在式1中,当y为0时,前体混合物可通过将锂前体、M2前体和M3前体混合而获得。在式1中,当z不为0时,可向前体混合物进一步添加含有X的锂前体。含有X的锂前体的实例可包括LiCl或LiF。

[0166] 前体混合物可通过使用合适的方法例如研磨、共混或溅射来混合。研磨的实例可包括球磨、喷气磨、珠磨、辊磨或行星式研磨。

[0167] 当制备前体混合物时,例如,混合可通过如下进行:进行用于形成氧化物的前体的研磨过程。

[0168] 在前体混合物中,可使用可溶解或分散锂前体、M1前体、M2前体和M3前体的任何合适的材料。溶剂的实例可包括丙酮、乙醇、水、乙二醇、异丙醇、或其组合。基于100重量份的前体化合物的总重量,溶剂的量可在约50重量份至约1,000重量份或者例如约100重量份至约300重量份的范围内。

[0169] 锂前体可为例如选自氧化锂、碳酸锂、氯化锂、硫酸锂、硝酸锂、磷酸锂、和氢氧化锂的至少一种。

[0170] M1前体、M2前体或M3前体各自可为例如选自分别含有M1、M2或M3的氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、氮化物、氧化物、磷酸盐和硝酸盐的至少一种。

[0171] 当M2前体为镧前体时,镧前体的实例可包括氧化镧和硫酸镧。当M2前体为钡前体时,钡前体的实例可包括氧化钡、氢氧化钡和氯化钡。

[0172] 当M3前体为锆前体时,锆前体的实例可包括氧化锆、硫酸锆、碳酸锆和氢氧化锆。而且,当M3前体为钪前体时,钪前体的实例可包括氧化钪、硫酸钪、碳酸钪和氢氧化钪。

[0173] M3前体的实例可包括氧化钨、碳酸钨、氯化钨、氧化碲、氢氧化碲、氯化碲、氧化硒、氢氧化硒、氯化硒、氧化铌、氢氧化铌、氯化铌、氧化铟、氯化铟、氢氧化铟、硫酸铟、氧化锡、氯化锡、氢氧化锡、氧化钽、氧化钽、氯化钽、或其组合。

[0174] 可按化学计量选择锂前体、M1、前体、M2前体和M3前体的量,使得可获得由式1表示的氧化物。

[0175] 前体混合物的热处理可在约600℃至约1100℃或约700℃至约1000℃的范围内的温度下进行,并且可进行例如约1小时至约48小时、约1小时至约30小时、约2小时至约15小时、或约5小时至约12小时。

[0176] 当在这些温度和时间范围内进行热处理时,可获得具有期望的晶体结构的氧化物。

[0177] 随后,可由所述氧化物获得模塑(模制)产物。模塑产物为例如粉末颗粒的形式。通过粉碎获得的模塑产物(粉末颗粒)的尺寸可为约10μm或更小。当粉碎的颗粒尺寸在该范围内时,颗粒尺寸足够小,使得颗粒的粉碎和混合可充分地进行,这可促进晶相的形成。

[0178] 如本文中使用的,术语“尺寸”当颗粒具有球形状时可表示平均直径,并且当颗粒不具有球形状时可表示纵向长度。所述尺寸可通过使用电子扫描显微镜或颗粒尺寸分析仪测量。

[0179] 可对模塑产物进行另外的热处理。所述热处理的温度增加速率可在约1℃/分钟至约10℃/分钟的范围内。另外的热处理例如二次热处理可在约900℃至约1500℃或者例如约1000℃至约1200℃的范围内的温度下进行。模塑产物的热处理温度(T_2)可高于前体混合物的热处理的热处理温度(T_1)。

[0180] 如上所述,当在高的温度下进行所述热处理时,由其得到的氧化物可具有高的密度。

[0181] 在实施方式中,在如上所述的模塑产物的热处理之前,可向模塑产物施加压力。例如,模塑产物可通过如下以片(圆片)形式制备:向模塑产物进行单轴加压过程。当进行片形式的模塑产物的热处理时,用于使待热处理的材料扩散的距离缩短,且因此可制备期望的氧化物。当对粉末颗粒(即,不是片形式)实施热处理时,可制造氧化物,但是可使用更长的热处理时间和更高的温度,因为与片形式中的扩散距离相比,在粉末颗粒中扩散距离增加。

[0182] 而且,热处理可通过如下进行:将热处理的模塑产物(粉末)覆盖在片的顶部上。当将氧化物以该方式热处理时,可防止锂从片的挥发或组成的改变。

[0183] 模塑产物和片的热处理可例如在氧化性气体气氛、还原性气体气氛或惰性气体气氛中进行。氧化性气体气氛可通过使用例如空气或氧气制备;和还原性气体气氛可通过使用例如还原性气体例如氢气和惰性气体例如氮气、氩气或氦气制备。

[0184] 模塑产物和片的热处理时间可取决于热处理温度而改变,并且可在约1小时至约50小时或者例如约2小时至约10小时的范围内。

[0185] 而且,根据实施方式的另一方面,电化学装置包括所述氧化物。电化学装置可为电化学电池、蓄电池、超级电容器、燃料电池、传感器或变色元件。

[0186] 根据另一方面,电化学电池包括:正极;负极;以及设置在正极和负极之间并且包括所述氧化物的固体电解质。

[0187] 电化学电池可包括:正极;包括锂的负极;以及设置在正极和负极之间并且包括所述氧化物的固体电解质。所述固体电解质可进一步包括粘结剂。

[0188] 电化学电池可为锂二次电池、锂空气电池或全固体电池。而且,电化学电池可用于一次电池和二次电池两者。电化学电池的形状没有特别限制,且形状的实例可包括硬币、钮扣、片、堆、圆柱、板和圆锥。根据实施方式的电化学电池可应用于对于电动车的中到大型电池。

[0189] 电化学电池可为例如包括通常的负极活性材料的全固体电池或使用沉积负极的全固体电池。

[0190] 沉积负极表示这样的负极:其在电化学电池被组装时具有不含负极活性材料的无负极涂层,但是在电化学电池的充电之后负极材料例如锂金属沉积在其上。

[0191] 固体电解质可为保护层的形式,其中保护层在正极、负极、或其组合上。

[0192] 根据实施方式的固体电解质可在使用基于硫化物的固体电解质的电池中用作正极保护层,并且可减少在基于硫化物的固体电解质和正极之间的反应。而且,根据实施方式的固体电解质可用作正极涂层材料且因此用作正极保护层。而且,所述固体电解质具有高

的氧化电位,其可用作正极电解质或者例如用在全固体电池阴极电解质(正极电解质)中。

[0193] 根据实施方式,电化学电池可为全固体电池。

[0194] 全固体二次电池1的结构显示于图4中。全固体二次电池1可包括正极10、负极20和含有所述氧化物的固体电解质30。

[0195] 正极10可包括正极集流体11和正极活性材料层12。正极集流体11可为由例如铟(In)、铜(Cu)、镁(Mg)、不锈钢、钛(Ti)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)、铝(Al)、锗(Ge)、锂(Li)、或其合金形成的板或箔。可省略正极集流体11。

[0196] 正极活性材料层12可包括正极活性材料和固体电解质。而且,正极10中包括的固体电解质可与固体电解质30中包括的固体电解质类似(相同)或不同。

[0197] 正极活性材料可为能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子的正极活性材料。

[0198] 例如,正极活性材料可通过使用如下形成:锂钴氧化物(下文中,也称为“ LiCoO_2 ”)、锂镍氧化物、锂镍钴氧化物、锂镍钴铝氧化物(下文中,也称为“ NCA ”)、锂镍钴锰氧化物(下文中,也称为“ NCM ”)、锰酸锂、锂盐例如磷酸铁锂、镍硫化物、铜硫化物、锂硫化物、铁氧化物、或钒氧化物。正极活性材料的实例可单独地或者作为选自其的至少两种的组合使用。

[0199] 而且,正极活性材料可为例如表示为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) (其中, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, 和 $x+y+z=1$) 的三元过渡金属氧化物的锂盐。

[0200] 正极活性材料可被包覆层覆盖。这里,包覆层可为可用作根据实施方式的全固体二次电池的正极活性材料的包覆层的任何材料。包覆层的实例可包括 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ 。

[0201] 而且,正极活性材料可由三元过渡金属的锂盐例如 NCA 或 NCM 形成。使用所述正极活性材料的全固体二次电池1可具有改善的长期稳定性和改善的循环特性。

[0202] 这里,正极活性材料的形状可为例如颗粒形状例如真球形状或椭球形状。而且,正极活性材料的颗粒直径没有特别限制,但是可在适用于全固体二次电池的正极活性材料的范围内。此外,正极10的正极活性材料的量没有特别限制,并且可在对于全固体二次电池的正极而言合适的范围内。

[0203] 此外,除了正极活性材料和固体电解质之外,可向正极10以适当的比率添加添加剂例如导电剂、粘结剂、填料、分散剂和离子传导剂。

[0204] 可添加到正极10的导电剂的实例可包括石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维和金属粉末。而且,可添加到正极10的粘结剂的实例可包括苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯和聚乙烯。而且,添加到正极10的填料、分散剂和离子传导剂可为适于用在固体二次电池的电极中的材料。

[0205] 负极20可包括负极集流体21和无负极涂层22。图4中显示的不含负极涂层22可为合适的负极活性材料层。

[0206] 例如,无负极涂层22可含有半金属例如硅和碳,并且可具有如下结构:其中导电粘结剂布置在金属和碳周围。

[0207] 无负极涂层22的厚度可在约 $1\mu\text{m}$ 至约 $20\mu\text{m}$ 、或约 $5\mu\text{m}$ 至约 $15\mu\text{m}$ 的范围内。负极集流体21可由如下材料形成:其不与锂反应,即不与锂形成合金或化合物。负极集流体21可由例如铜(Cu)、不锈钢、钛(Ti)、铁(Fe)、钴(Co)、或镍(Ni)形成。负极集流体21可由单独的选自其的任何金属形成或者可由至少两种不同的金属的合金或涂层材料形成。负极集流体21可为例如板状型或薄膜型。

[0208] 这里,如图5中所示,薄层24可在负极集流体21的表面上形成。薄层24可包括可形成锂的合金的元素。能够形成锂的合金的元素的实例可包括金、银、锌、锡、铟、硅、铝和铋。薄层24可由单独的选自其的金属或多种类型的合金形成。当薄层24存在时,图6中所示的金属层23可为平的,且全固体二次电池1的特性可进一步改善。

[0209] 这里,薄层24的厚度没有限制,但可在约1nm至约500nm的范围内。当薄层24的厚度在该范围内时,从负极20沉积的锂的量可适于提供全固体二次电池1的优异的特性。薄层24可通过使用例如真空气相沉积、溅射或镀敷形成于负极集流体21上。

[0210] 无负极涂层22可包括与锂一起形成合金或化合物的负极活性材料。

[0211] 负极活性材料的实例可包括无定形碳、金(Au)、铂(Pt)、钯(Pd)、硅(Si)、银(Ag)、铝(Al)、铋(Bi)、锡(Sn)、或锌(Zn)。这里,无定形碳的实例可包括炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、炉黑(FB)、科琴黑(KB)和石墨烯。

[0212] 无负极涂层22可包括这些负极活性材料之一或选自其的至少两种负极活性材料。例如,无负极涂层22可包括仅无定形碳作为负极活性材料或者可包括至少一种金属例如金、铂、钯、硅、银、铝、铋、锡或锌。而且,无负极涂层22可包括无定形碳与金、铂、钯、硅、银、铝、铋、锡或锌的至少一种的混合物。混合物中的无定形碳和金、铂、钯、硅、银、铝、铋、锡或锌的至少一种的混合重量比可例如在约10:1至约1:2的范围内。当负极活性材料由这些材料形成时,全固体二次电池1的特性可改善。

[0213] 这里,当负极活性材料为选自金、铂、钯、硅、银、铝、铋、锡或锌的至少一种时,负极活性材料的颗粒尺寸(例如,平均颗粒直径)可为约4 μm 或更小。在此情况下,全固体二次电池1的特性可改善。这里,负极活性材料的颗粒直径可为通过使用例如激光型粒度分布仪测量的中值直径(D50)。在实施例和对比例中,颗粒直径是使用该方法测量的。颗粒直径的下限没有特别限制,但可为约10nm或更小。

[0214] 而且,负极活性材料可包括由无定形碳形成的第一颗粒和由金属或半金属形成的第二颗粒的混合物。金属或半金属的实例可包括金、铂、钯、硅、银、铝、铋、锡或锌。这里,基于混合物的总重量,第二颗粒的量可在约8%重量(重量%)至约60重量%或约10重量%至约50重量%的范围内。包括该负极活性材料的全固体二次电池1的特性可进一步改善。

[0215] 无负极涂层22的厚度可在约1 μm 至约20 μm 的范围内。当无负极涂层22的厚度在该范围内时,全固体二次电池1的特性可充分地改善。当使用粘结剂时,无负极涂层22可容易地具有适当的厚度。

[0216] 在无负极涂层22中,可适当地添加用在全固体电池中的添加剂例如填料、分散剂和离子传导剂。

[0217] 固体电解质可为包括所述氧化物的固体电解质,或者除了包括所述氧化物的固体电解质之外,可使用另外的固体电解质。

[0218] 所述另外的固体电解质可例如由基于硫化物的固体电解质材料形成。基于硫化物的固体电解质材料的实例可包括 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (其中X为卤素、例如I或Cl)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{ZmSn}$ (其中m和n为正整数,和Z为Ge、Zn或Ga)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、或 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_p\text{MO}_q$ (其中p和q为正整数,和M为P、Si、Ge、B、Al、Ga或In)。这里,基于硫化物的固体电解质材料通过如下制备:

将起始材料(例如 Li_2S 或 P_2S_5)熔化和淬火,或者将起始材料机械研磨。随后,可将所得物热处理。固体电解质可为无定形或结晶的,且可为其混合形式。

[0219] 而且,固体电解质30可包括硫(S)、磷(P)、锂(Li)、或其组合作为基于硫化物的固体电解质材料中的组成元素,和例如 Li_2S - P_2S_5 可用作固体电解质30。这里,当 Li_2S - P_2S_5 用作形成固体电解质30的基于硫化物的固体电解质材料时, Li_2S 和 P_2S_5 的摩尔比($\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$)可例如在约50:50至约90:10的范围内选择。而且,固体电解质层30可进一步包括粘结剂。固体电解质层30中包括的粘结剂可为苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、或聚乙烯。固体电解质层30中包括的粘结剂可与正极活性材料层12和无负极涂层22中包括的粘结剂相同或不同。

[0220] 现在将参照下列实施例更详细地描述一种或多种实施方式。然而,这些实施例不意图限制所公开的实施方式的范围。

[0221] 实施例

[0222] 氧化物的制备

[0223] 实施例1

[0224] 将作为锂前体的 Li_2O 、作为镧前体的 La_2O_3 、作为锆前体的 ZrO_2 、作为铪前体的 HfO_2 、作为钪前体的 Sc_2O_3 、作为铌前体的 Nb_2O_5 和作为锡前体的 SnO_2 根据表1中显示的氧化物的组成比以化学计量比混合。将所述前体通过使用具有氧化锆球的行星式磨机(Pulverisette 7premium line)混合10分钟并且休息5分钟。将这些研磨和休息过程重复12次以获得前体混合物。

[0225] 将前体混合物放到氧化铝炉中并且用以约 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的温度增加速率在约 1000°C 的温度下进行一次热处理12小时以获得氧化物。

[0226] 表1

[0227]	样品	组成
	实施例 1	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
	实施例 2	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$
	实施例 3	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$
	实施例 4	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{12}$
[0228]	实施例 5	$\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
	实施例 6	$\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
	实施例 7	$\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$
	对比例 1	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$
	对比例 2	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2/3}\text{Hf}_{2/3}\text{Sn}_{2/3}\text{O}_{12}$

[0229] 实施例2

[0230] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 In_2O_3 和 Nb_2O_5 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2

的混合物。

[0231] 实施例3

[0232] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 和 Nb_2O_5 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物。

[0233] 实施例4

[0234] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 SnO_2 、和 RuO_2 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物。

[0235] 实施例5

[0236] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 BaO 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 In_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物。

[0237] 实施例6

[0238] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 BaO 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物。

[0239] 实施例7

[0240] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 和 LiF 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物。根据表1中的组成比的化学计量比控制 LiF 的量。

[0241] 实施例8-19

[0242] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:改变前体各自的摩尔混合比,使得获得具有表2中显示的组成的氧化物。

[0243] 表2

[0244]

样品	组成
实施例8	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
实施例9	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$
实施例10	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$
实施例11	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{12}$
实施例12	$\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
实施例13	$\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
实施例14	$\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.3}\text{Nb}_{0.5}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
实施例15	$\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$
实施例16	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
实施例17	$\text{Li}_{7.0}\text{La}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$
实施例18	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$
实施例19	$\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{Cl}_{0.2}$

[0245] 对比例1

[0246] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 La_2O_3 和 HfO_2 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物。

[0247] 对比例2

[0248] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 和 SnO_2 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物。

[0249] 对比例3 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$

[0250] 以与实施例1中相同的方式制备氧化物,除了如下之外:使用 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 和 Nb_2O_3 的混合物作为前体混合物代替 Li_2O 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Nb_2O_5 和 SnO_2 的混合物。

[0251] 根据对比例3的氧化物具有相对减少的量的锂,且因此当氧化物设置在锂金属上时呈现出减小的在氧化物和锂金属之间的界面稳定性。

[0252] 评价实施例1:X-射线衍射(XRD)分析光谱

[0253] 获得在实施例1和3以及对比例1和2中制备的氧化物的XRD光谱,且结果显示于图2A和2B中。图2B为图2A的一部分的放大图。X-射线衍射分析是通过使用可得自Bruker的D8 Advance进行的,并且在XRD光谱的测量中使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射。

[0254] 参考图2A,通过XRD图谱分析可显示,在实施例1和3中制备的氧化物和对比例1和2的氧化物一样具有石榴石晶体结构,且通过参考图2B,可显示,实施例1和3的氧化物具有立方相。

[0255] 如图2B中所示,实施例1和3的氧化物在约 16° 至约 17.5° 的范围内的衍射角 2θ 处具有单重峰,其表明实施例1和3的氧化物具有包括立方相的石榴石晶体结构。在实施例1和3的氧化物中,位形熵增加以使立方相稳定。立方相具有增加的离子传导率。

[0256] 而对比例1和2的氧化物在约 16° 至约 17.5° 的范围内的衍射角 2θ 处具有通过XRD图谱分析测定的作为分裂峰的多重峰,其表明,与实施例1和3的氧化物不同,对比例1和2的氧化物具有包括四方相的石榴石晶体结构。

[0257] 由XRD分析,可确认,实施例1和3的氧化物具有含有立方相的石榴石结构,其基于位形熵的增加而在高温下是稳定的。

[0258] 评价实施例2:离子传导率和活化能的测量

[0259] 将1.5g在实施例1至7以及对比例1和2中制备的氧化物各自放入具有1英寸的直径的片中,并且通过使用单轴压力施加5吨的重量2分钟而压制氧化物,且由此制备圆盘形式的片。将所述片放在 MgO 单晶上,并且将所述片的周边用一次热处理的氧化物粉末覆盖以防止锂挥发和组成改变。然后,将所述片用以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的温度增加速率在 1200°C 的温度下热处理4小时。

[0260] 通过顺序地使用1200/2000/4000/7000砂纸使在二次热处理过程之后获得的片经历镜面抛光,并且通过经由使用溅射设备在片的两个表面上进行溅射而沉积具有8mm的直径的Au以形成Au电极,由此完成包括Au电极/氧化物片/Au电极的组件的制备

[0261] 在包括Au电极/氧化物片/Au电极的组件中,将电线连接到在片的两个表面上的Au电极的每一个,并且使用电子阻抗谱法(EIS)进行分析。以约10毫伏(mV)的振幅和范围约0.1赫兹(Hz)至约 10^6Hz 的频率进行EIS分析。

[0262] EIS评价的结果显示于表3中。由阻抗结果获得总电阻($R_{\text{总}}$)值,并且基于总电阻值修正电极表面面积和片厚度以计算传导率值。而且,在EIS测量期间,由通过改变装载有氧

化物的各样品的室的温度而测量的结果计算关于Li离子传导的活化能 E_a 。将按照在约298K至约378K的范围内的温度测量的传导率值使用方程2转换成阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 图,使得由从阿仑尼乌斯图确定的斜率值计算活化能 E_a 。

[0263] 方程2

[0264] $\sigma T = A \exp(E_a/RT)$

[0265] 在方程2中, E_a 表示活化能, T 表示绝对温度, A 表示指前因子, R 表示气体常数,和 σ 表示传导率。

[0266] 所获得的活化能分析的结果示于表3以及图3A至3D中。

[0267] 表3

样品	组成	$\sigma(\text{S/cm, @25}^\circ\text{C})$	E_a (meV)
[0268]	实施例 1	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$	2.6×10^{-4}
	实施例 2	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$	1.27×10^{-4}
[0269]	实施例 3	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$	2.73×10^{-4}
	实施例 4	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{12}$	-
	实施例 5	$\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{In}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$	2.00×10^{-4}
	实施例 6	$\text{Li}_{7.1}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_{12}$	1.94×10^{-4}
	实施例 7	$\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Sn}_{0.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$	2.31×10^{-4}
	对比例 1	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$	1.70×10^{-6}
	对比例 2	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2/3}\text{Hf}_{2/3}\text{Sn}_{2/3}\text{O}_{12}$	9.5×10^{-7}

[0270] 如表3中所示,可知,与在对比例1和2中制备的氧化物的那些相比,在实施例1至7中制备的氧化物具有改善的在室温(25℃)下的离子传导率。

[0271] 而且,如表3和图3A至3D中所示,与对比例1和2的氧化物的活化能(图3C和3D)相比,实施例1和3的氧化物具有较小的值。当氧化物的活化能像这样降低时,作为结果,在低温下的离子传导率可改善。

[0272] 参考图3C,在对比例1的氧化物中,石榴石组成 $(\text{Li}_x\text{M}_1)_y(\text{M}_2)_3(\text{M}_3)_2\text{A}_{12}$ 中的位于M3位置处的元素的数量 N 为1,其中Hf被引入所述组成中。作为测量离子传导率的结果,确认在室温下 $1.7 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 的离子传导率(其中活化能为 $E_a=459.5$ 毫电子伏(meV))。与在当 $N=3$ 时的对比例2中一样,位形熵不足以使立方相稳定,且因此确认当 N 为1时对比例1的氧化物具有四方相,其导致离子传导率的急剧降低。

[0273] 参考图3D,对比例2的氧化物为当石榴石组成 $(\text{Li}_x\text{M}_1)_y(\text{M}_2)_3(\text{M}_3)_2\text{A}_{12}$ 中位于M3位置处的元素的数量 N 为3时的情况,其中Zr、Hf和Sn被引入所述组成中。如图3D中所示,确认对比例2的氧化物具有 $1.7 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 的在室温下的离子传导率(其中活化能为 $E_a=510.6\text{meV}$)。当 N 小于4时,位形熵不足以使立方相稳定,且因此证实所述氧化物具有四方相,其导致离子传导率的快速降低。

[0274] 而且,以与测量实施例1至7的氧化物的离子传导率和活化能相同的方式分析实施例8至15的氧化物的离子传导率和活化能。

[0275] 作为分析的结果,实施例8至19的氧化物各自分别具有与实施例1至7的氧化物类似的离子传导率和活化能。

[0276] 评价实施例3:电感耦合等离子体分析

[0277] 对根据实施例1、3和4制备的氧化物进行电感耦合等离子体分析,且显示分析的结果。

[0278] 使用可得自SHIMADZU的ICPS-8100进行电感耦合等离子体分析。

[0279] 参考电感耦合等离子体分析,在实施例1至3中制备的氧化物的各元素的组成被确认。

[0280] 如上所述,根据一种或多种实施方式,所述氧化物可具有优异的锂金属稳定性并且具有改善的离子传导率。当使用所述氧化物时,可制备具有改善的性能的电化学装置。

[0281] 应理解,本文中描述的实施方式应仅在描述的意义考虑且不用于限制的目的。在各实施方式中的特征、方面或优点的描述应被认为可用于其它实施方式中的其它类似特征、方面或优点。尽管已经参照附图描述了一种或多种实施方式,但是本领域普通技术人员将理解,在不背离如由所附权利要求所限定的精神和范围的情况下,可在其中进行形式和细节方面的多种变化。

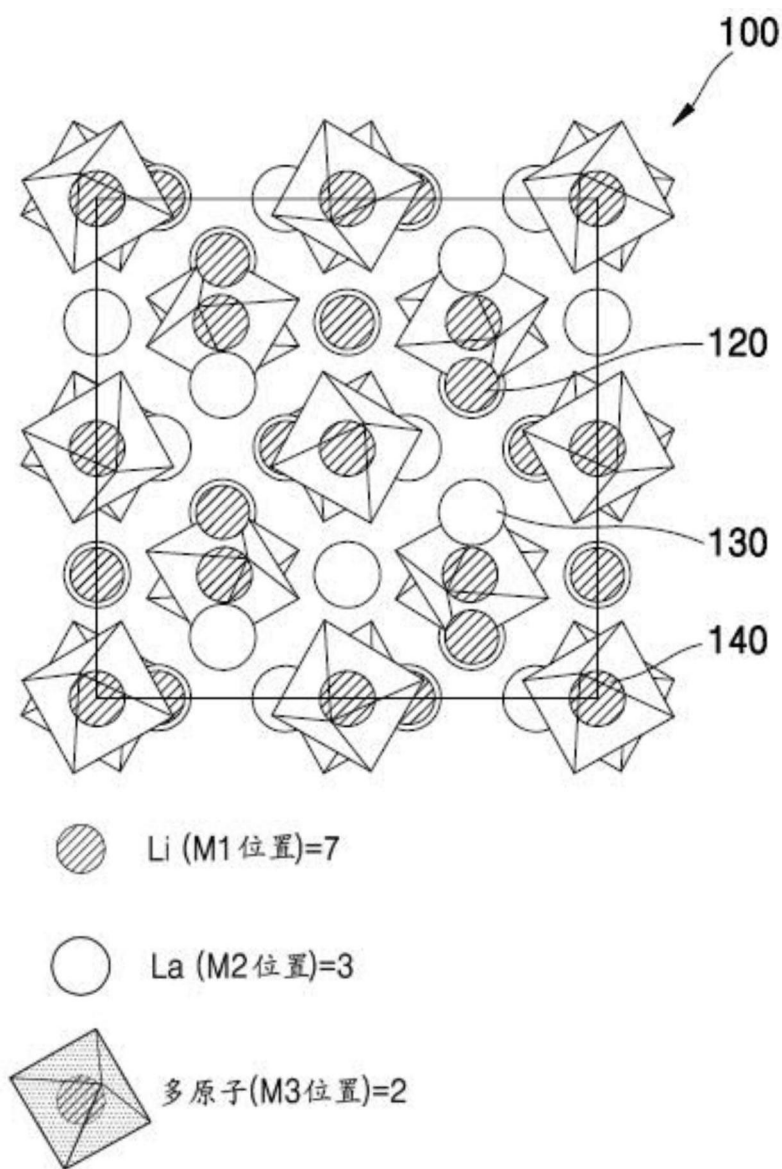


图1

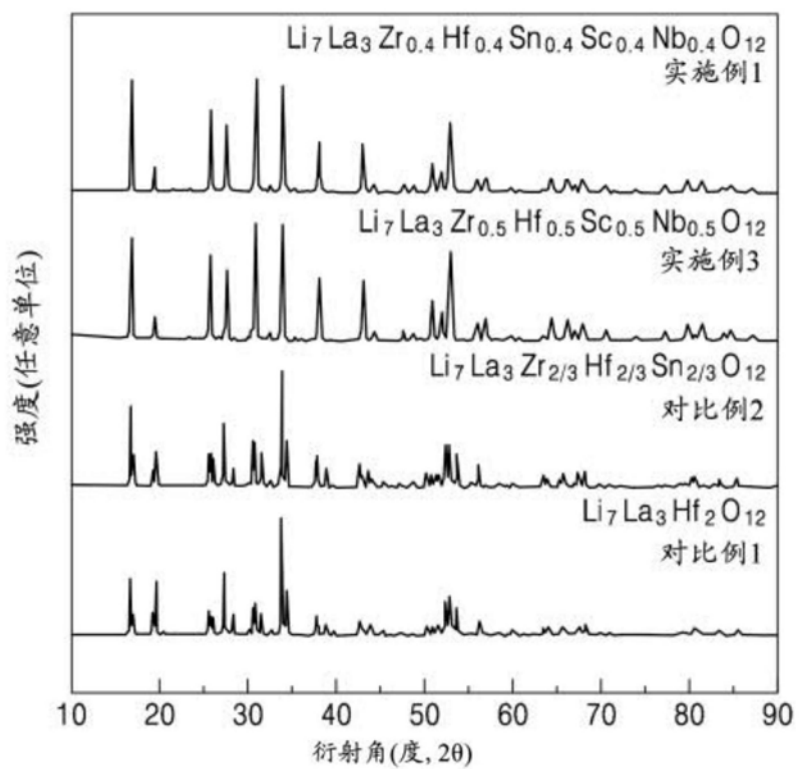


图2A

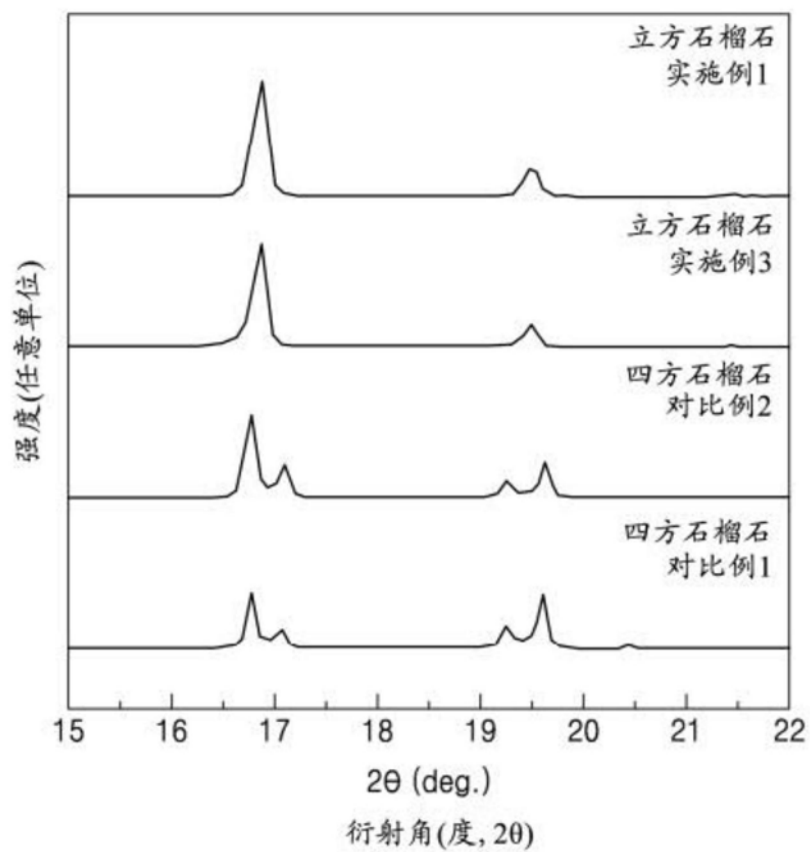


图2B

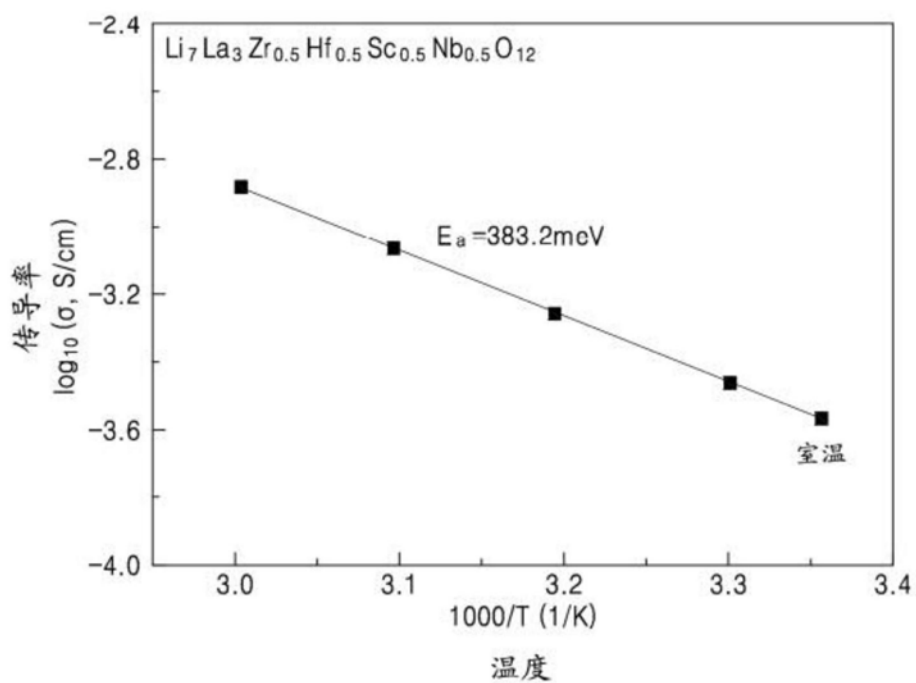


图3A

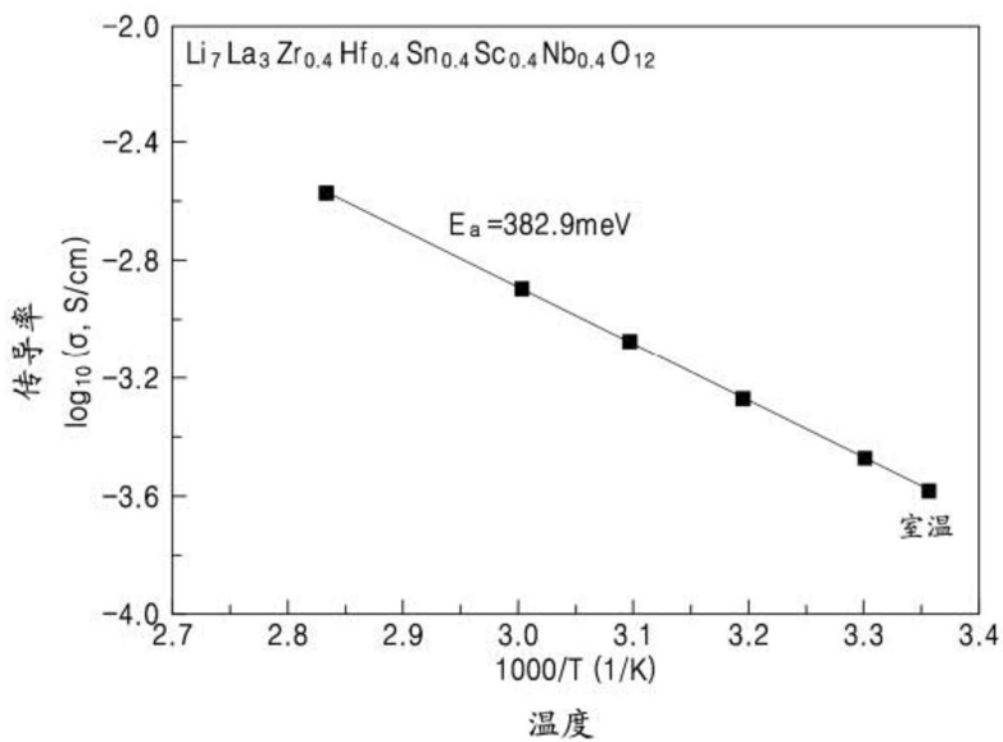


图3B

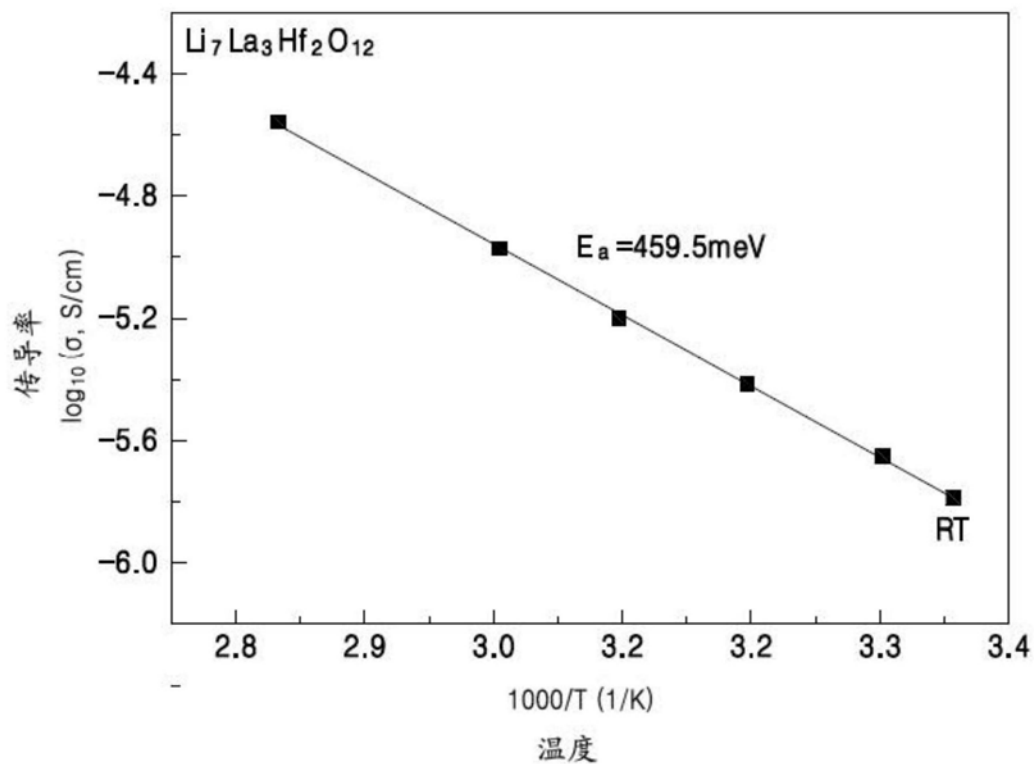


图3C

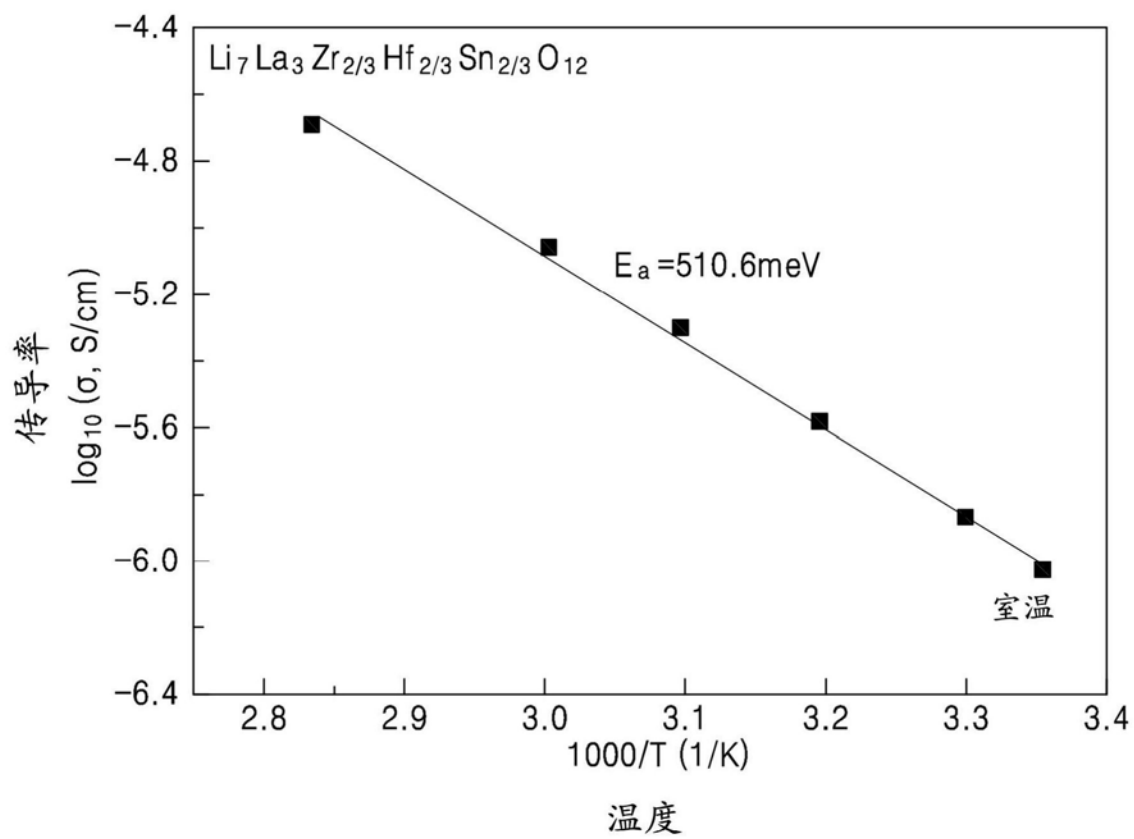


图3D

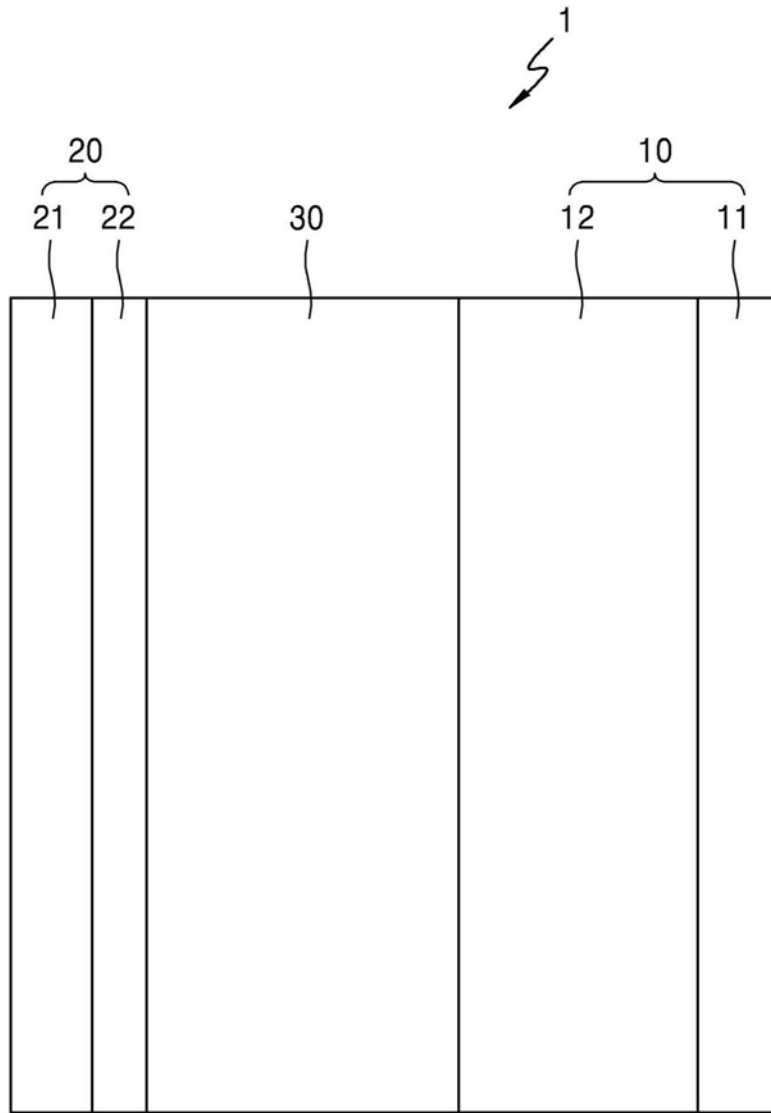


图4

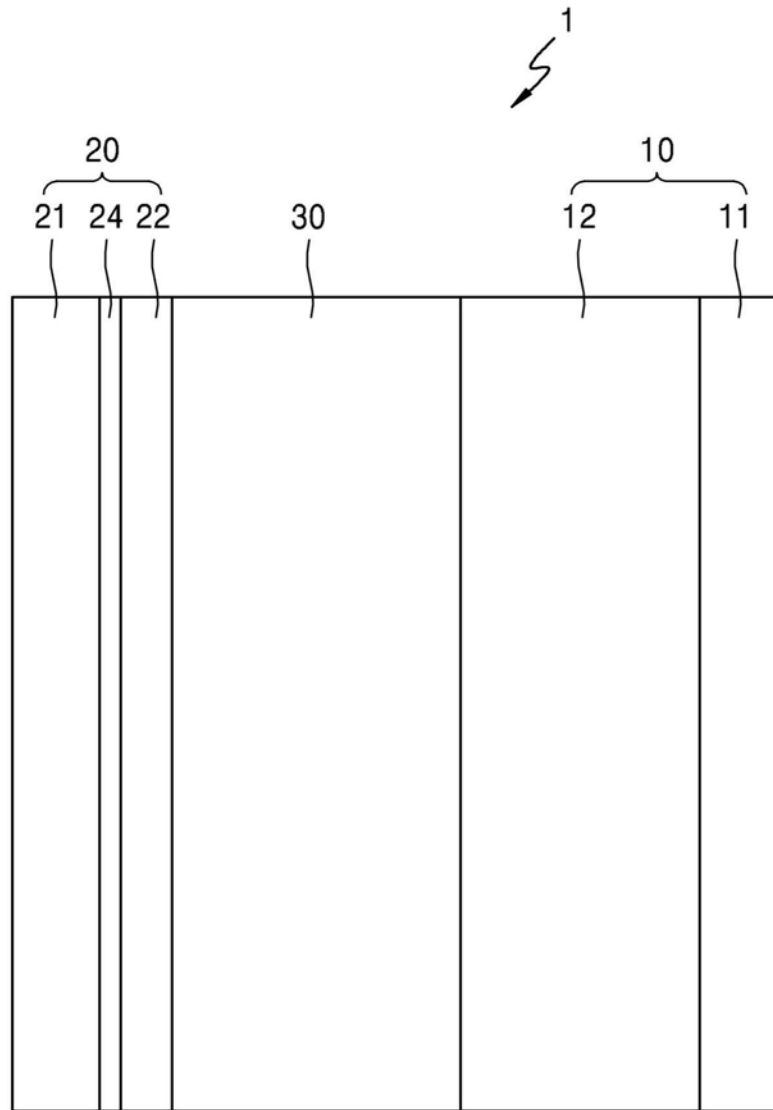


图5

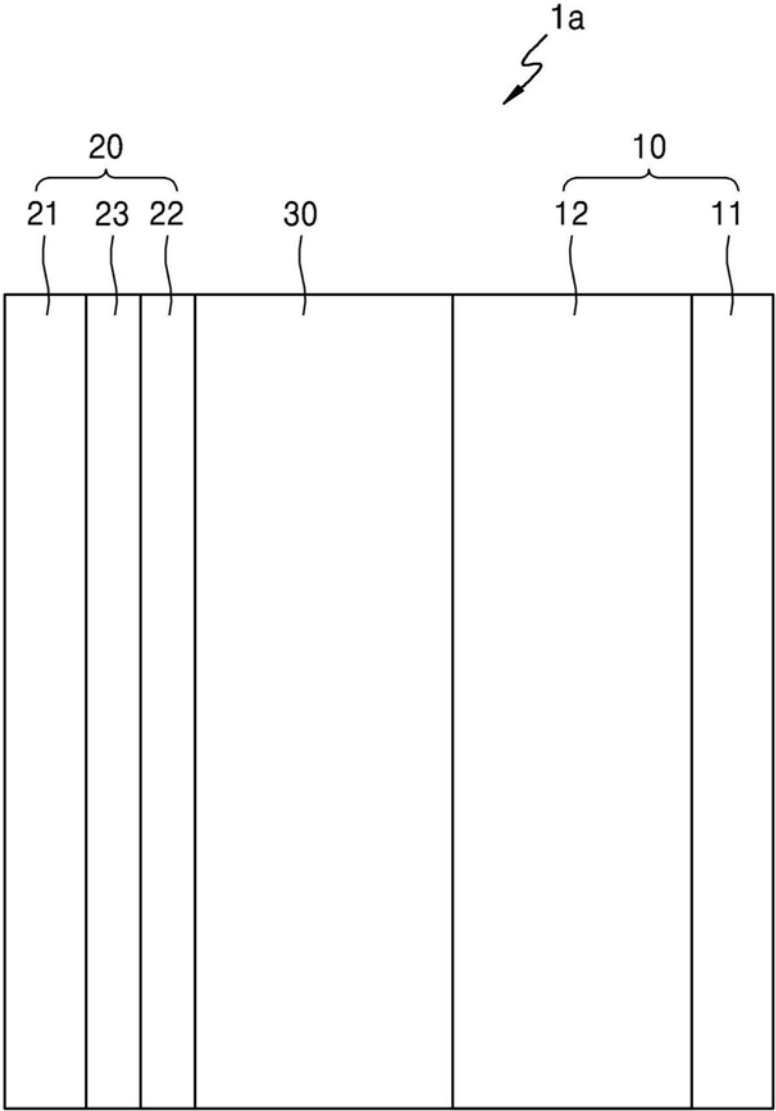


图6