

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 278**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2017** **PCT/US2017/039069**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2018** **WO18236394**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2017** **E 17734963 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3642899**

54 Título: **Electrolitos de granate rellenos de litio con inclusiones de fase secundaria**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
19.06.2024

73 Titular/es:

QUANTUMSCAPE BATTERY, INC. (100.0%)
1730 Technology Drive
San Jose, CA 95110, US

72 Inventor/es:

BECK, LARRY;
CHAO, CHENG-CHIEH;
CHENG, LEI;
DONNELLY, NIAL;
GARDNER, WILLIAM H.;
HOLME, TIM;
HUDSON, WILL;
IYER, SRIRAM;
KARPENKO, OLEH;
LI, YANG y
XU, GENGFU

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 973 278 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrolitos de granate rellenos de litio con inclusiones de fase secundaria

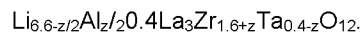
Antecedentes de la invención

Hay una gran demanda de formas más limpias de almacenamiento de energía. Ejemplos de almacenamiento de energía limpia incluyen baterías recargables de iones de litio (Li) (es decir, baterías secundarias de Li), en las que los iones de Li^+ se mueven desde el electrodo negativo al electrodo positivo durante la descarga. En numerosas aplicaciones (por ejemplo, dispositivos electrónicos portátiles y transporte), es ventajoso utilizar una batería de iones de litio en estado sólido que consta principalmente de materiales en estado sólido en lugar de una que incluye componentes líquidos (por ejemplo, electrolitos líquidos inflamables que incluyen disolventes orgánicos tales como carbonatos de alquileno), debido a consideraciones de seguridad y densidad de energía. Las baterías de iones de litio en estado sólido, que incorporan un electrodo negativo de litio metálico, tienen ventajosamente volúmenes de electrodos significativamente más bajos y, en consecuencia, mayores densidades de energía.

Los componentes de una batería en estado sólido incluyen el electrolito en estado sólido, que aísla eléctricamente los electrodos positivo y negativo, y, a menudo, también un católito, que se mezcla con un material activo del electrodo positivo para mejorar la conductividad iónica en el espacio entre las partículas de material activo del electrodo positivo dentro de la región del electrodo positivo. Las limitaciones de los electrolitos en estado sólido han sido un factor que impide la comercialización de baterías en estado sólido. Un tercer componente, en algunas baterías en estado sólido de iones de Li, es un anólito, que está laminado o en contacto con un material de electrodo negativo (por ejemplo, Li metálico). Sin embargo, muchos materiales de electrolitos, católitos y anólitos disponibles actualmente pueden no ser estables dentro de los intervalos de voltaje operativo de las baterías en estado sólido o cuando están en contacto con ciertos cátodos (por ejemplo, fluoruros metálicos) o materiales activos de ánodos (por ejemplo, Li metálico).

El granate relleno de Li es una clase de óxidos que tiene el potencial de ser adecuado para su uso como católito, electrolito y/o anólito en una batería en estado sólido. Se conocen ciertos materiales y técnicas de procesamiento del granate (por ejemplo, patentes de los Estados Unidos Nos. 8,658,317; 8,092,941; y 7,901,658; publicaciones de solicitudes de patente de los Estados Unidos Nos. 2013/0085055, 2011/0281175, 2014/0093785 y 2014/0170504; también Bonderer, et al. "Free-Standing Ultrathin Ceramic Foils", Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11): 3624 - 3631; y Murugan, et al., Angew Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7778-7781), pero estos materiales y técnicas adolecen de deficiencias que deben superarse para que las baterías en estado sólido sean comercialmente viables.

El estado de la técnica enseña que los electrolitos a base de granate rellenos de litio, cuando se usan para baterías recargables de iones de Li, deben ser de fase pura - $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cúbico, únicamente, o $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cúbico dopado con la cantidad mínima de Al y/o Al_2O_3 que no formarán fases cristalinas secundarias ni inclusiones en la fase cúbica primaria de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. El estado de la técnica enseña que para preparar un electrolito a base de granate relleno de litio con la mayor conductividad iónica de Li^+ es importante hacer que la fase de granate sea pura - teniendo presente sólo un único tipo de fase cristalina. Por ejemplo, el estado de la técnica enseña que es importante mantener la cantidad de Al y/o Al_2O_3 por debajo de su límite de solubilidad en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ para no precipitar fases cristalinas secundarias insolubles. Véase, por ejemplo, Matsuda, et al., RSC Adv., 2016, 6, 78210, que establece que las estructuras de granate en fase cúbica tienen una conductividad iónica mayor que las estructuras de granate en fase tetragonal y que también establece ciertas composiciones, por ejemplo, un granate dopado con aluminio en fase tetragonal, $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, que permanece tetragonal cuando $x+3y<0.4$ y que se transforma en un granate cúbico cuando la fórmula empírica es



Se sabe que ciertos granates, que no incluyen litio, tienen una cierta cantidad de contenido de fase secundaria (por ejemplo, patente de los Estados Unidos No. 8,461.535; publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2016/0362341).

El granate relleno de litio tiene la fórmula empírica $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (y se denomina en la técnica "LLZO" o "LLZ"). Esta composición puede existir en una variedad de fases cristalinas. Por ejemplo, esta composición es estable en una fase tetragonal a temperatura ambiente y esta fase tetragonal tiene una baja conductividad del litio. Esta composición también forma una fase cúbica, que tiene una conductividad mucho mayor que la fase tetragonal. La fase cúbica se forma dopando LLZO con dopantes aliovalentes como aluminio (Al), niobio (Nb), tantalio (Ta) y dopantes similares. Otro ejemplo de LLZO es $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, donde x es un número racional mayor que cero y menor o igual a 0.2. En $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, el límite de solubilidad del aluminio (Al) en la red de LLZO está cerca de 0.2. Esto significa que, si están presentes más de 0.2 moles de Al por mol de LLZO, esa cantidad adicional de Al precipitará como fase secundaria (por ejemplo, LaAlO_3 , LiAlO_2 y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). El estado de la técnica enseña que LLZO no debe doparse con Al más allá de este límite de solubilidad porque estas fases secundarias precipitarán. Por ejemplo, véase Kotobuki, et al., Journal of Power Sources 196 (2011) 7750-7754, que enseña que las impurezas de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (un tipo de fase secundaria) deben evitarse durante la formación de LLZO para producir un electrolito basado en LLZO de fase pura que tiene una alta conductividad de iones de litio.

Se necesitan mejoras adicionales en los electrolitos a base de granate para poder comercializar baterías en estado sólido. En el presente documento se establecen dichas mejoras además de otras divulgaciones.

Sumario de la invención

De acuerdo con un aspecto, se divulga una composición que comprende: un granate relleno de litio de fase cúbica primaria caracterizado por la fórmula química $\text{Li}_A\text{La}_B\text{Al}_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, en la que $5 < A < 8$, $1.5 < B < 4$, $0.1 < C < 2$, $0 \leq D < 2$, $1 < E < 3$, $10 < F < 13$, y M'' se selecciona del grupo que consiste en Mo, W, Nb, Y, Ta, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf y Rb; una inclusión de fase secundaria en el granate relleno de litio de fase cúbica primaria; en la que: el granate relleno de litio de fase cúbica primaria está presente en aproximadamente 70-99.9 % en volumen con respecto al volumen de la composición; y la inclusión de fase secundaria está presente en aproximadamente 30-0.1 % en volumen con respecto al volumen de la composición; en la que la inclusión de fase secundaria se selecciona entre LiAlO_2 , LaAlO_3 , Li_2ZrO_3 y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto, se divulga un electrolito en estado sólido de película delgada multifase que comprende la composición divulgada anteriormente.

De acuerdo con un aspecto adicional, se divulga una película sinterizada que comprende la composición divulgada anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) y una imagen de microscopía de haz de iones enfocado (FIB) del granate relleno de litio de película delgada sinterizada del Ejemplo 8. Las imágenes de SEM muestran la fracción de volumen de las fases secundarias en el granate relleno de litio. La Figura 1A muestra una vista en planta de la película delgada de granate rellena de litio con inclusiones de fase secundaria. La Figura 1B muestra una sección transversal de un haz de iones enfocado (FIB) que muestra las inclusiones de la segunda fase LiAlO_2 y Li_2ZrO_3 .

La Figura 2 muestra patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) superpuestos del polvo calcinado preparado en el Ejemplo 1 (gráfico inferior) y un sedimento sinterizado preparado en el Ejemplo 2 (gráfico superior).

La Figura 3 muestra patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) superpuestos del polvo calcinado preparado en el Ejemplo 3 (gráfico superior) y un sedimento sinterizado w preparado en el Ejemplo 4 (gráfico inferior).

La Figura 4 muestra los resultados del patrón de difracción de rayos X (XRD) del experimento de recocido en el Ejemplo 9.

La Figura 5 muestra un gráfico de dispersión de tamaños de grano d_{50} para las películas sinterizadas preparadas en el Ejemplo 9, en el que el tamaño de grano se representa en función del contenido de litio (Li) en el granate relleno de litio y de la temperatura de sinterización.

La Figura 6 muestra un gráfico del tamaño de grano d_{50} para las películas sinterizadas preparadas en el Ejemplo 9 en función del contenido de aluminio (Al) en el granate relleno de litio y del porcentaje en peso de las inclusiones de fase secundaria.

La Figura 7 muestra gráficos de conductividad aparente para las películas sinterizadas preparadas en el Ejemplo 9 en función del contenido de Li en el granate relleno de litio, también en función del contenido de Al en el granate relleno de litio y en función de la temperatura de sinterización a la que se sinterizó la película de granate rellena de litio. El eje y muestra la cantidad molar de Li en el granate relleno de litio. El eje x muestra la cantidad molar de Al en el granate relleno de litio. La parte superior de cada gráfico indica la temperatura a la que se sinterizó la película sinterizada.

La Figura 8 muestra la resistencia específica del área superficial (ASR) para la película delgada sinterizada preparada en el Ejemplo 8.

La Figura 9 muestra una imagen de SEM de una película delgada sinterizada del Ejemplo 8 utilizada para la obtención de imágenes retrodispersadas y la cuantificación de las fases primaria y secundaria.

La Figura 10 muestra un gráfico de la Energía de Descarga Normalizada en función del índice de ciclo acumulativo para la celda electroquímica descrita en el ejemplo 10.

La Figura 11 muestra los resultados de la prueba de resistencia a la flexión anillo sobre anillo del experimento del Ejemplo 11. El eje y muestra la resistencia a la fractura. El eje x muestra números de referencia de muestra arbitrarios.

Descripción detallada de la invención

En el presente documento se describen procesos para fabricar y usar electrolitos de granate rellenos de litio de película delgada, que, además de un granate relleno de litio de fase cúbica primaria, también incorporan inclusiones de fase secundaria, tales como, entre otras, granate tetragonal, aluminato de litio, circonato de litio, aluminato de lantano, circonato de lantano, óxido de lantano y óxido de litio y lantano. A diferencia de los materiales conocidos de granates

rellenos de litio en fase cúbica pura, los procesos y materiales establecidos en este documento están diseñados exclusivamente para dispositivos electroquímicos (por ejemplo, baterías en estado sólido) y tienen una microestructura, estabilidad entre 0 y 4.5 voltios (V) versus (v.) Litio (Li), compatibilidad química con el Li metálico, resistencia mecánica y sinterabilidad a alta densidad, que mejora lo que se conoce en la técnica relevante. Por ejemplo, al exceder con creces el límite de solubilidad de Al en LLZO, la presente divulgación muestra cómo producir electrolitos de granate rellenos de litio con inclusiones de fase secundaria que tienen propiedades electroquímicas y de procesamiento que son mejoradas con respecto a las conocidas en la técnica relevante.

La siguiente descripción se presenta para permitir que un experto en la técnica realice y utilice las invenciones expuestas en el presente documento e incorpore estas invenciones en el contexto de aplicaciones particulares. Para los expertos en la técnica quedarán claras diversas modificaciones, así como una variedad de usos en diferentes aplicaciones, y los principios generales definidos en el presente documento se pueden aplicar a una amplia gama de realizaciones. Por lo tanto, no se pretende que la presente invención se limite a las realizaciones presentes, sino que se le conceda el alcance más amplio consistente con los principios y características novedosas divulgadas en el presente documento.

La atención del lector se dirige a todos los artículos y documentos que se archivan simultáneamente con esta especificación y que están abiertos a la inspección pública con esta especificación. A menos que se indique expresamente lo contrario, cada característica divulgada es solo un ejemplo de una serie de características equivalentes o similares.

Además, cualquier elemento en una reivindicación que no indique explícitamente "medios para" realizar una función específica, o "etapa para" realizar una función específica no debe interpretarse particularmente como una cláusula de "medios" o "etapa" como se especifica en la Ley de Invenciones posterior de los Estados Unidos título 35 del Código de los Estados Unidos Sección 112(f).

Tenga en cuenta que, si se usan, las etiquetas izquierda, derecha, frente, atrás, arriba, abajo, adelante, atrás, en el sentido de las agujas del reloj y en el sentido contrario a las agujas del reloj se han usado solo con fines de conveniencia y no pretenden implicar ninguna dirección fija en particular. En cambio, se utilizan para reflejar ubicaciones y/o direcciones relativas entre varias partes de un objeto.

I. Definiciones

Como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente", cuando califica un número, por ejemplo, 15 % p/p, se refiere al número calificado y opcionalmente a los números incluidos en un intervalo alrededor de ese número calificado que incluye ± 10 % del número. Por ejemplo, aproximadamente 15 % p/p incluye 15 % p/p así como 13.5 % p/p, 14 % p/p, 14.5 % p/p, 15.5 % p/p, 16 % p/p o 16.5 % p/p. Por ejemplo, "aproximadamente 75 °C", incluye 75 °C, así como 68 °C, 69 °C, 70 °C, 71 °C, 72 °C, 73 °C, 74 °C, 75 °C, 76 °C, 77 °C, 78 °C, 79 °C, 80 °C, 81 °C, 82 °C u 83 °C.

Como se usa en el presente documento, la expresión "al menos un miembro seleccionado del grupo" incluye un único miembro del grupo, más de un miembro del grupo o una combinación de miembros del grupo. Al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en A, B y C incluye, por ejemplo, solo A, solo B, o solo C, así como A y B, así como A y C así como B y C así como A, B y C o cualquier combinación de A, B y C.

Como se utiliza en el presente documento, el término "electrolito" se refiere a un material iónicamente conductor y eléctricamente aislante. Los electrolitos son útiles para aislar eléctricamente los electrodos positivo y negativo de una batería recargable permitiendo al mismo tiempo la conducción de iones, por ejemplo, Li^+ , a través del electrolito.

Como se usa en el presente documento, la expresión "granate relleno de litio" se refiere a óxidos que se caracterizan por una estructura cristalina relacionada con una estructura cristalina de granate. Los granates rellenos de litio incluyen compuestos que tienen la fórmula $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, o $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_{D-Nb}\text{O}_F$, en la que $4 < A < 8.5$, $1.5 < B < 4$, $0 \leq C \leq 2$, $0 \leq D < 2$, $0 \leq E < 2$, $10 < F < 13$, y M' y M'' se seleccionan cada uno, independientemente en cada caso, de Al, Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, Rb y Ta; o $\text{Li}_A\text{La}_B\text{Zr}_C\text{Al}_D\text{Me}_E\text{O}_F$, en la que $5 < A < 7.7$; $2 < B < 4$; $0 < C \leq 2.5$; $0 \leq D < 2$; $0 \leq E < 2$, $10 < F < 13$ y Me es un metal seleccionado entre Nb, V, W, Mo y Sb. Los granates, como se usan en el presente documento, también incluyen aquellos granates descritos anteriormente que están dopados con Al o Al_2O_3 . Además, los granates tal como se usan en este documento incluyen, entre otros, $\text{Li}_x\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ + y Al_2O_3 . Tal como se usan en este documento, el granate no incluye granates YAG (es decir, granates de itrio y aluminio o, por ejemplo, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Como se usa en este documento, el granate no incluye granates a base de silicato como el piropo, almandino, espesartina, grosularia, hessonita o piedra de canela, tsavorita, uvarovita y andradita y las soluciones sólidas piropo-almandino-espesartina y uvarovita-grosular-andradita. Los granates aquí no incluyen nesosilicatos que tienen la fórmula general $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ en la que X es Ca, Mg, Fe, y, o, Mn; y Y es Al, Fe, y, o, Cr.

Como se usa en el presente documento, la expresión "fase pura" se refiere a un material caracterizado por tener una sola fase (es decir, tipo de materia sólida) según lo determinado mediante análisis de difracción de rayos X en polvo (XRD). Por ejemplo, el granate relleno de litio cúbico de fase pura es un material que tiene una estructura cristalina cúbica. El material incluye litio (Li), lantano (La), circonio (Zr), oxígeno (O) y, opcionalmente, átomos dopantes (por ejemplo, Al) unidos en una matriz policristalina, en la que cada celda unitaria del cristalito tiene simetría cúbica. El

granate relleno de litio puro en fase incluye el material sólido, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, en el que las cantidades de Li, La, Zr y O pueden variar siempre que el material siga siendo policristalino, con simetría cristalina cúbica. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ puede formar varias fases cristalinas. Una fase que forma $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ además de una fase cúbica es una fase cristalina tetragonal que incluye átomos de Li, La, Zr y O unidos en una matriz policristalina, en la que cada celda unitaria dentro del cristalito tiene simetría tetragonal. El granate relleno de litio cúbico de fase pura es un granate relleno de litio que tiene al menos un 99 % o más en volumen de granate relleno de litio cúbico. El granate relleno de litio cúbico de fase pura es puro de fase incluso aunque las cantidades respectivas de Li, La, Zr, O y/o Al cambien siempre que el granate relleno de litio permanezca policristalino, con simetría cristalina cúbica. Por ejemplo, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ se puede dopar con Al o Al_2O_3 y permanecer en fase pura siempre que la composición dopada, por ejemplo, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$, sea policristalina, teniendo cada celda unitaria simetría cristalina cúbica. Un granate relleno de litio que incluye más que trazas (más del 1 % en volumen) de fases secundarias no es fase pura.

Como se usa en el presente documento, la expresión "fase secundaria" se refiere a una fase distinta dentro o adyacente a una fase primaria, en la que la fase primaria es la fase presente en mayor cantidad. Por ejemplo, una pequeña cantidad de fase de LiAlO_2 dentro de una fase masiva de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_x$ es una fase secundaria. La fase secundaria puede identificarse y cuantificarse, por ejemplo, mediante análisis cuantitativo de difracción de rayos X en polvo. La fase secundaria puede identificarse y cuantificarse, por ejemplo, mediante microscopía electrónica cuantitativa, por ejemplo, SEM en modo de imágenes electrónicas retrodispersadas, que muestra el contraste de densidad. Como otro ejemplo, la XRD de incidencia indirecta se puede utilizar para identificar pequeñas fases secundarias en la superficie de un cuerpo, tales como, entre otras, una pella o una película delgada. Como otro ejemplo, los patrones de difracción de rayos X de áreas seleccionadas en microscopía electrónica de transmisión pueden identificar fases secundarias microscópicas. Algunas fases secundarias pueden ser amorfas, débilmente difractantes o lo suficientemente delgadas o pequeñas como para no ser fácilmente identificables mediante técnicas de difracción. Cuando el granate relleno de litio cúbico es la fase primaria (es decir, la fase presente en mayor cantidad en volumen), las fases secundarias incluyen, entre otras, granate en fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; LaAlO_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ; LiZr_2O_3 ; $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra; $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra; $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra; $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra; $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra; $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq v \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u, v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra; y cualquier combinación de los mismos.

Como se usa en el presente documento, la expresión "electrolito en estado sólido de película delgada multifase", se refiere a un electrolito en estado sólido en un formato de película en el que la película tiene un espesor de 10 nm a 100 μm y en el que la película incluye al menos dos diferentes fases, por ejemplo, granate relleno de litio cúbico y LiZr_2O_3 .

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "granate relleno de litio de fase cúbica primaria" se refiere a un material en el que la fase presente en mayores cantidades es granate relleno de litio en fase cúbica.

Como se usa en el presente documento, la expresión "inclusión de fase secundaria en el granate relleno de litio de fase cúbica primaria", se refiere a una fase secundaria que está atrapada, rodeada, encerrada, incluida dentro o encapsulada de otro modo por una fase cúbica primaria de litio-granate relleno. La inclusión de fase secundaria puede estar incluida dentro del granate relleno de litio amorfo o cristalino.

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "productos químicos precursores del granate" o "precursor químico de un electrolito de tipo granate" o "precursores químicos" se refiere a productos químicos que reaccionan para formar un material de granate relleno de litio descrito en el presente documento. Estos precursores químicos incluyen, entre otros, hidróxido de litio (por ejemplo, LiOH), óxido de litio (por ejemplo, Li_2O), óxido de circonio (por ejemplo, ZrO_2), nitrato de circonio, acetato de circonio, óxido de lantano (por ejemplo, La_2O_3), nitrato de lantano, acetato de lantano, óxido de aluminio (por ejemplo, Al_2O_3), aluminio (por ejemplo, Al), nitrato de aluminio (por ejemplo, AlNO_3), nitrato de aluminio nonahidrato, (oxi)hidróxido de aluminio (gibbsita y boehmita), óxido de galio, corindón, óxido de niobio (por ejemplo, Nb_2O_5), óxido de tantalio (por ejemplo, Ta_2O_5).

Como se usa en el presente documento, la expresión "electrolito de tipo granate" o "electrolito a base de granate" se refiere a un electrolito que incluye un granate o un material de granate relleno de litio descrito en el presente documento como conductor iónico.

Como se usa en el presente documento, el término "granos" se refiere a dominios de material dentro de la masa de un material que tienen un límite físico que distingue el grano del resto del material. Por ejemplo, en algunos materiales, los componentes cristalinos y amorfos de un material, que a menudo tienen la misma composición química, se distinguen entre sí por el límite entre el componente cristalino y el componente amorfo. Como otro ejemplo, dos "granos" cristalinos, o regiones de diferente orientación, tienen un límite en el lugar donde se encuentran. El diámetro aproximado de las regiones entre los límites de un componente cristalino con una orientación, o de un componente amorfo, se denomina aquí tamaño de grano.

Como se usa en el presente documento, la expresión "tamaño de grano d_{50} ", "diámetro d_{50} " o "diámetro medio (d_{50})" se refiere al tamaño medio, en una distribución de tamaños, medida mediante técnicas de microscopía u otras técnicas de análisis del tamaño de partículas, tales como, entre otros, microscopía electrónica de barrido o dispersión dinámica de luz. D_{50} por número describe una dimensión característica de las partículas en un conjunto de partículas en la que el 50 % de las partículas del conjunto son más pequeñas que el tamaño indicado. D_{50} por volumen describe una dimensión característica de las partículas en un conjunto de partículas en el que el 50 % del volumen está ocupado por partículas más pequeñas. A menos que se especifique lo contrario, en el presente documento un D_{50} se refiere a un D_{50} por volumen. D_{50} por área describe una dimensión característica de las partículas en un conjunto de partículas en el que el 50 % del área está ocupada por partículas más pequeñas; el área D_{50} puede medirse mediante microscopía electrónica de sección transversal.

Como se usa en el presente documento, la expresión "los subíndices y coeficientes molares en las fórmulas empíricas se basan en las cantidades de materias primas inicialmente mezcladas para hacer los ejemplos descritos" significa los subíndices (por ejemplo, 7, 3, 2, 12 en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y el coeficiente 0.35 en $0.35\text{Al}_2\text{O}_3$) se refieren a las respectivas proporciones elementales en los precursores químicos (por ejemplo, LiOH , La_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3) utilizados para preparar un material determinado (por ejemplo, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$).

Como se usa en el presente documento, el término "número racional" se refiere a cualquier número, que puede expresarse como el cociente o fracción (por ejemplo, p/q) de dos números enteros (por ejemplo, p y q), con el denominador (por ejemplo, q) no igual a cero. Los números racionales de ejemplo incluyen, entre otros, 1, 1.1, 1.52, 2, 2.5, 3, 3.12 y 7.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "celda electroquímica" o "celda de batería", a menos que se especifique lo contrario, significarán una sola celda que incluye un electrodo positivo y un electrodo negativo, que tienen comunicación iónica entre los dos usando un electrolito. En algunas realizaciones, una batería o módulo incluye múltiples electrodos positivos y/o múltiples electrodos negativos encerrados en un contenedor, es decir, pilas de celdas electroquímicas. Una celda simétrica es, a menos que se especifique lo contrario, una celda que tiene dos ánodos metálicos de Li separados por un electrolito en estado sólido.

Como se usa en el presente documento, la expresión "pila electroquímica" se refiere a una o más unidades, cada una de las cuales incluye al menos un electrodo negativo (por ejemplo, Li, LiC_6), un electrodo positivo (por ejemplo, $\text{Li-níquel-óxido de manganeso}$ o FeF_3 , opcionalmente combinado con un electrolito en estado sólido o un electrolito en gel), y un electrolito sólido (por ejemplo, electrolito de granate relleno de litio expuesto en el presente documento) entre y en contacto con los electrodos positivo y negativo. En algunos ejemplos, entre el electrolito sólido y el electrodo positivo, hay una capa adicional que comprende un electrolito en gel. Una pila electroquímica puede incluir una de estas unidades antes mencionadas. Una pila electroquímica puede incluir varias de estas unidades antes mencionadas dispuestas en comunicación eléctrica (por ejemplo, conexión eléctrica en serie o en paralelo). En algunos ejemplos, cuando la pila electroquímica incluye varias unidades, las unidades se superponen o laminan juntas en una columna. En algunos ejemplos, cuando la pila electroquímica incluye varias unidades, las unidades se superponen o laminan juntas en una matriz. En algunos ejemplos, cuando la pila electroquímica incluye varias unidades, las pilas están dispuestas de manera que un electrodo negativo se comparte con dos o más electrodos positivos. Alternativamente, en algunos ejemplos, cuando la pila electroquímica incluye varias unidades, las pilas están dispuestas de manera que un electrodo positivo se comparte con dos o más electrodos negativos. A menos que se especifique lo contrario, una pila electroquímica incluye un electrodo positivo, un electrolito sólido y un electrodo negativo, y opcionalmente incluye una capa de electrolito en gel entre el electrodo positivo y el electrolito sólido.

Como se usa en el presente documento, la expresión "batería en estado sólido" se refiere a una batería en la que todos los componentes están en un estado no líquido; pueden ser de gel, cerámicos, sólidos y/o poliméricos. El catolito de una batería en estado sólido puede ser un polímero, un gel o un sólido. El separador de electrolitos de una batería en estado sólido puede ser un polímero, un gel o un sólido. Un gel en una batería en estado sólido puede estar infiltrado con un líquido, pero el gel, macroscópicamente, tiene propiedades de estado no líquido.

Como se usa en el presente documento, la expresión "gel" se refiere a un material que tiene un módulo de almacenamiento que excede el módulo de pérdida medido por reometría. Un gel puede ser un polímero hinchado o infiltrado por un líquido, o un material bifásico con un polímero poroso con poros ocupados por líquido. Un gel no fluye apreciablemente en respuesta a la gravedad en tiempos cortos (minutos). Los ejemplos incluyen, entre otros, un PVDF-HFP con disolvente electrolítico y sal, y PAN con disolvente electrolítico y sal.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "electrolito en gel", a menos que se especifique lo contrario, se refieren a un gel conductor de iones Li^+ adecuado o electrolito de base líquida, por ejemplo, los geles establecidos en la patente de los Estados Unidos No. 5,296,318, titulada RECHARGEABLE LITHIUM INTERCALATION BATTERY WITH HYBRID POLYMERIC ELECTROLYTE. Un electrolito en gel tiene una conductividad de iones de litio superior a 10^{-5} S/cm a temperatura ambiente, un número de transferencia de litio entre 0.05-0.95 y un módulo de almacenamiento mayor que el módulo de pérdida a cierta temperatura. Un gel puede comprender una matriz

polimérica, un disolvente que gelifica el polímero y una sal que contiene litio que está al menos parcialmente disociada en iones y aniones de Li^+ .

Como se usa en el presente documento, la expresión "electrodo positivo" se refiere al electrodo en una batería secundaria hacia la cual se conducen iones positivos, por ejemplo, Li^+ , durante la descarga de la batería. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "electrodo negativo" se refiere al electrodo de una batería secundaria desde donde se conducen iones positivos, por ejemplo, Li^+ , durante la descarga de la batería. En una batería compuesta por un electrodo de metal Li y un electrodo de química de conversión (es decir, material activo; por ejemplo, NiF_x), el electrodo que tiene los materiales de química de conversión se denomina electrodo positivo. En algunos usos comunes, se usa un cátodo en lugar de un electrodo positivo y un ánodo en lugar de un electrodo negativo. Cuando se carga una batería secundaria de Li, los iones de Li se conducen desde el electrodo positivo (por ejemplo, NiF_x) hacia el electrodo negativo (Li metálico). Cuando se descarga una batería secundaria de Li, los iones de Li se conducen hacia el electrodo positivo (por ejemplo, NiF_x ; es decir, el cátodo) y desde el electrodo negativo (por ejemplo, Li metálico; es decir, el ánodo).

Como se usa en el presente documento, la expresión "material de electrodo activo" o "material activo" se refiere a un material que es adecuado para su uso como batería recargable de Li y que sufre una reacción química mayoritariamente reversible durante los ciclos de carga y descarga. Por ejemplo, y "material catódico activo", incluye un fluoruro metálico que se convierte en metal y fluoruro de litio durante el ciclo de descarga de una batería recargable de Li.

Como se usa en el presente documento, la expresión "material de ánodo activo" se refiere a un material de ánodo que es adecuado para su uso en una batería recargable de Li que incluye un material de cátodo activo como se definió anteriormente. En algunos ejemplos, el material activo es litio metálico. En algunos de los procesos establecidos en el presente documento, las temperaturas de sinterización son lo suficientemente altas como para fundir el litio metálico utilizado como material de ánodo activo.

Como se usa en el presente documento, la expresión "colector de corriente" se refiere a un componente o capa en una batería secundaria a través de los cuales se conducen electrones, hacia o desde un electrodo para completar un circuito externo, y que están en contacto directo con el electrodo hacia o desde el cual se conducen los electrones. En algunos ejemplos, el colector de corriente es una capa de metal (por ejemplo, Al, Cu o Ni, acero, aleaciones de los mismos o combinaciones de los mismos), que está laminada con un electrodo positivo o negativo. Durante la carga y descarga, los electrones se conducen en dirección opuesta al flujo de iones de Li y pasan a través del colector de corriente al entrar o salir de un electrodo.

Como se usa en el presente documento, el término "laminar" se refiere al proceso de depositar secuencialmente una capa de una especie precursora, por ejemplo, una especie precursora de litio, sobre un sustrato de deposición y luego depositar posteriormente una capa adicional sobre una capa ya depositada usando una segunda especie precursora, por ejemplo, una especie precursora de metal de transición. Este proceso de laminación se puede repetir para formar varias capas de fases de vapor depositadas. Como se usa en el presente documento, el término "laminación" también se refiere al proceso mediante el cual una capa que comprende un electrodo, por ejemplo, una capa que comprende un electrodo positivo o un material activo catódico, se pone en contacto con una capa que comprende otro material, por ejemplo, electrolito de granate. El proceso de laminación puede incluir una reacción o uso de un aglutinante que se adhiere o mantiene físicamente el contacto entre las capas que se laminan.

Como se usa en el presente documento, la expresión "película verde" se refiere a una película no sinterizada que incluye al menos un miembro seleccionado entre materiales de granate, precursores de materiales de granate, aglutinante, disolvente, carbón, dispersante o combinaciones de los mismos.

Como se usa en el presente documento, la expresión "catolito en estado sólido" o el término "catolito" se refiere a un electrolito que está íntimamente mezclado con, o rodeado por, un material activo de cátodo (es decir, electrodo positivo) (por ejemplo, un fluoruro metálico, incluido opcionalmente litio).

Como se usa en el presente documento, la expresión "película" se refiere a una membrana delgada de menos de 0.5 mm de espesor y mayor de 5 mm en una dimensión lateral. Una "película" puede producirse mediante un proceso continuo como la fundición en cinta, la fundición en barbotina o la serigrafía. Una película puede ser una "película verde", es decir, antes de calentar, calcinar o sinterizar, o una "película sinterizada", es decir, después de sinterizar a temperaturas elevadas para provocar la densificación.

Como se usa en el presente documento, la expresión "espesor de la película" se refiere a la distancia, o distancia media medida, entre las caras superior e inferior de una película. Como se usa en el presente documento, las caras superior e inferior se refieren a los lados de la película que tienen la mayor superficie.

Como se usa en el presente documento, el término "pella" se refiere a una masa de material producida mediante un proceso discontinuo con al menos una etapa de compactación. La pella puede ser una "pella verde", es decir, antes de calentar o sinterizar, o una "pella sinterizada", es decir, después de calentar o sinterizar a temperaturas elevadas para provocar la densificación.

Como se usa en el presente documento, la expresión "monolito" se refiere a un cuerpo de material que, en una escala de longitud de ≥ 0.1 mm, es sustancialmente uniforme u homogéneo en estructura y composición.

Como se usa en el presente documento, la expresión "sinterizar la película" se refiere a un proceso mediante el cual una película delgada, como se describe en el presente documento, se densifica (se hace más densa o se hace con una porosidad reducida) usando calor y/o presión. La sinterización incluye el proceso de formar una masa sólida de material mediante calor y/o presión sin fundirla hasta el punto de licuefacción completa.

Como se utiliza en el presente documento, el término "aglutinante" se refiere a un material que ayuda en la adhesión de otro material. Por ejemplo, como se usa en el presente documento, el polivinilbutiral es un aglutinante porque es útil para adherir materiales de granate. Otros aglutinantes incluyen policarbonatos. Otros aglutinantes pueden incluir polimetilmetacrilatos. Estos ejemplos de aglutinantes no limitan todo el alcance de los aglutinantes aquí contemplados, sino que sirven simplemente como ejemplos.

Como se usa en el presente documento, la expresión "fundir una película", se refiere al proceso de suministrar o transferir un líquido o una suspensión a un molde, o sobre un sustrato, de manera que el líquido o la suspensión se forme, o se forme, una película. La fundición se puede realizar mediante racleta, varilla de Meyer, recubridor de coma, recubridor de huecogrado, micrograbado, recubridor de coma inversa, matriz de ranura, colada con deslizamiento y/o cinta, y otros procesos conocidos por los expertos en la técnica.

Como se usa en el presente documento, la expresión "estable a voltajes superiores a aproximadamente 3.8 V", se refiere a un material que no sufre una reacción química destructiva cuando se aplica un voltaje de más de 3.8 V con respecto a un electrodo de referencia de litio que se le aplica. Una reacción química destructiva como se usa en el presente documento se refiere a una reacción química que degrada la funcionalidad del material para el cual se usa el material.

Como se usa en el presente documento, la expresión "resistencia a la fractura" se refiere a una medida de fuerza requerida para romper un material, por ejemplo, un electrolito de película delgada, induciendo una grieta o fractura en el mismo. Los valores de resistencia a la fractura mencionados en este documento se midieron utilizando la prueba de anillo sobre anillo. La prueba de anillo sobre anillo es una medida de resistencia a la flexión equibiaxial y puede medirse según lo especificado en la norma ASTM C1499-09. La prueba se realiza a temperatura ambiente a menos que se indique explícitamente lo contrario.

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "densidad determinada mediante mediciones geométricas" se refiere a mediciones de densidad obtenidas mediante mediciones físicas de masa y volumen. La densidad está determinada por la relación entre la masa medida y el volumen medido. Para tales determinaciones se pueden emplear técnicas habituales, incluido el método de Arquímedes. A menos que se indique lo contrario, la densidad determinada mediante medidas geométricas es el método de Arquímedes.

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "densidad medida por el método de Arquímedes" se refiere a una medición de densidad que incluye la porosidad cerrada, pero excluye la porosidad abierta. Se miden las dimensiones de un material seco y se calcula y registra el volumen como V_d ; la masa del material seco se mide y registra como m_d . La infiltración al vacío del material con un disolvente como tolueno o IPA se lleva a cabo, por ejemplo, aplicando un vacío en el material durante al menos una hora a una presión inferior a -20 pulgadas de Hg y luego sumergiendo el material en un disolvente para infiltrar el material con el disolvente durante al menos 30 minutos. A continuación, se libera el vacío, manteniendo el material sumergido en el disolvente. Luego, se limpia el líquido de la superficie del material. A continuación, se registra la masa, m_w , del material cuando está húmedo. Finalmente, se registra la masa, m_s , del material cuando está sumergido. La densidad aparente de Arquímedes se calcula como $m_d/(m_w - m_s)\rho_s$, donde ρ_s es la densidad del disolvente y la porosidad abierta es $(m_w - m_d)/(m_w - m_s)$.

Como se usan en el presente documento, las expresiones "densidad determinada por microscopía electrónica de barrido (SEM)" y "porosidad determinada por SEM" se refieren al análisis de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). Este análisis incluye medir las cantidades relativas del separador de electrolito que son porosos o vacíos con respecto al separador de electrolito que es completamente denso. Las imágenes de SEM útiles para este análisis incluyen las obtenidas mediante análisis transversal de SEM utilizando fresado con haz de iones enfocados (FIB). La medición de la densidad utiliza un software de análisis de imágenes y una imagen de SEM. Primero, un usuario o el software asigna píxeles y/o regiones de una imagen de SEM como porosidad. En segundo lugar, el software suma la fracción de área de esas regiones. La fracción de porosidad determinada por SEM es igual a la fracción de área de la región porosa de la imagen.

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "película delgada independiente" se refiere a una película que no está adherida ni soportada por un sustrato subyacente. En algunos ejemplos, una película delgada independiente es una película que es autoportante, que puede manipularse o moverse mecánicamente sin necesidad de que se adhiera o fije un sustrato a la misma.

II. Películas multifase

- En algunos ejemplos, en el presente documento se expone un electrolito en estado sólido de película delgada multifase que es policristalina y tiene un espesor de entre 10 nm y 200 μm . La fase mayoritaria en los policristalitos es un granate relleno de litio de fase cúbica primaria caracterizado por la fórmula química $\text{Li}_A\text{La}_B\text{Al}_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, en la que $5 < A < 8$, $1.5 < B < 4$, $0.1 < C < 2$, $0 \leq D < 2$; $1 < E < 3$, $10 < F < 13$ y M'' se selecciona del grupo que consiste en Mo, W, Nb, Y, Ta, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf y Rb. También está presente en la película multifase una inclusión de fase secundaria en el granate relleno de litio de fase cúbica primaria; en el que el granate relleno de litio de fase cúbica primaria está presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en aproximadamente 70-99.9 % en volumen con respecto al volumen del electrolito de película delgada multifase, y la inclusión de fase secundaria está presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase a aproximadamente 30-0.1 % en volumen con respecto al volumen del electrolito de película delgada multifase.
- En algunos ejemplos, la película multifase es una película sinterizada hecha sinterizando una película verde (es decir, no sinterizada) que comprende precursores químicos para granate relleno de litio y/o granate relleno de litio. En algunos ejemplos, la cantidad de material primario con respecto a la cantidad de material secundario es mayor en la película sinterizada que la que está presente en las películas no sinterizadas correspondientes antes de que se sinterizara la película no sinterizada. Las películas delgadas multifase en el presente documento pueden fabricarse, en parte, proporcionando películas verdes con fases secundarias, que ayudan en la sinterización y densificación del granate relleno de litio cúbico en fase primaria. En algunos ejemplos, las películas verdes incluyen polvos calcinados, que incluyen granate relleno de litio cúbico en fase primaria y fases secundarias, que ayudan en la sinterización de la película verde para fabricar las películas sinterizadas del presente documento.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la cantidad de granate relleno de litio de fase cúbica primaria y la cantidad de inclusión de fase secundaria suman la cantidad total de material en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria es inferior a 10 μm .
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria es de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 10 μm .
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es más pequeño que el tamaño de grano d_{50} de la inclusión de fase secundaria.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 20 μm .
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es de aproximadamente 0.5 μm -10 μm .
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{90} de cualquier fase en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase es de aproximadamente 1 μm a 5 μm .
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, los tamaños de grano d_{50} son sustancialmente como se muestra en cualquiera de las Fig. 1a, 1B, 9, o 12.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, las inclusiones de fase secundaria se distribuyen homogéneamente en la película multifase.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, las inclusiones de fase secundaria incluyen más de un tipo de inclusiones de fase secundaria.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, las inclusiones de fase secundaria incluyen al menos dos, tres o cuatro tipos de inclusiones de fase secundaria.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, las inclusiones de fase secundaria se distribuyen homogéneamente en un volumen de 100 μm^3 o más.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, las inclusiones se distribuyen homogéneamente en un volumen de 1000 μm^3 o más.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la relación entre el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria con respecto al tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria está entre 0.1 y 10.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada multifase tiene una resistencia a la fractura de 50 MPa-1000 MPa medida en una prueba de resistencia a la flexión de anillo sobre anillo.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada multifase tiene una resistencia a la fractura de 50 MPa-2000 MPa medida en una prueba de resistencia a la flexión de anillo sobre anillo.

- 5 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada multifase tiene una resistencia a la fractura de 50 MPa-1200 MPa medida en una prueba de resistencia a la flexión de anillo sobre anillo.

10 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada multifase tiene una resistencia a la fractura de 200 MPa - 800 MPa medida en una prueba de resistencia a la flexión de anillo sobre anillo.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada multifase tiene una resistencia a la fractura de al menos 50 MPa medida mediante una prueba de resistencia a la flexión de anillo sobre anillo.

- 15 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada multifase tiene una resistencia a la fractura de al menos 25 MPa medida mediante una prueba de resistencia a la flexión de anillo sobre anillo.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el espesor del electrolito en estado sólido de película delgada está entre aproximadamente 0.1 μm y aproximadamente 200 μm .

- 20 En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el espesor del electrolito en estado sólido de película delgada está entre 10 nm y 100 μm .

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada es un disco de forma circular que tiene un diámetro de al menos 10 mm.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada tiene un área de al menos 25 cm^2 .

- 25 La inclusión de fase secundaria se selecciona entre LiAlO_2 , LaAlO_3 , Li_2ZrO_3 y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de inclusiones de fase secundaria son materiales seleccionados del grupo que consiste en:

granate de fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ;
 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra;

- 30 $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra;

$\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra;

- 35 $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra;

$\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra;

- 40 $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq p \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u, v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra; y

combinaciones de los mismos.

Otros ejemplos de inclusiones de fase secundaria incluyen al menos dos materiales seleccionados del grupo que consiste en:

granate de fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ;
 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra;

- 45 $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra;

$\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra;

- 50 $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra;

$\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra; y

- 55 $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq p \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u, v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra.

Otros ejemplos de inclusiones de fase secundaria incluyen al menos tres materiales seleccionados del grupo que consiste en:

- granate de fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ;
 5 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra;
 $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra;
 10 $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra; y
 15 $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq p \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u, v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra.

Otros ejemplos de inclusiones de fase secundaria incluyen al menos cuatro materiales seleccionados del grupo que consiste en:

- granate de fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ;
 20 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra;
 $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra;
 25 $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra; y
 30 $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq p \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u, v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la cantidad total de inclusión de fase secundaria es 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 % en volumen.

- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la inclusión de fase secundaria en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase incluye LiAlO_2 presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en aproximadamente 0.1-25 % en volumen, Li_2ZrO_3 presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en aproximadamente 0.1-15 % en volumen y LaAlO_3 presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en aproximadamente 0.1-15 % en volumen, según lo medido por XRD cuantitativa.

- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la inclusión de fase secundaria en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase incluye LiAlO_2 presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en aproximadamente 3-8 % en volumen, Li_2ZrO_3 presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en aproximadamente 1-10 % en volumen y LaAlO_3 presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en aproximadamente 1-8 % en volumen, según lo medido mediante XRD cuantitativa.

- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la densidad del electrolito en estado sólido de película delgada multifase es 4.6-5.2 g/cm³, medida mediante el método de Arquímedes.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la densidad del electrolito en estado sólido de película delgada multifase es de aproximadamente 4.9 g/cm³, medida mediante el método de Arquímedes.

- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el pirocloro está presente en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en menos del 20 % en volumen, medido por XRD cuantitativa después de que la película multifase se calienta a 850 °C durante 2 horas.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la conductividad aparente es superior a 1.5×10^{-4} S/cm a 20 °C.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la conductividad aparente es superior a 2×10^{-4} S/cm a 20 °C.

- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la resistencia específica del área interfacial (ASR) del electrolito en estado sólido de película delgada multifase con metal de litio es 1-200 S² cm² a -15 °C.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la ASR interfacial del electrolito en estado sólido de película delgada multifase con metal de litio es $2000 \text{ S}^2 \text{ cm}^2$ a -15°C .

5 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la ASR interfacial del electrolito en estado sólido de película delgada multifase con metal de litio es inferior a 2000 S cm^2 a -15°C .

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la ASR específica del electrolito en estado sólido de película delgada multifase con metal de litio es inferior a 10^{-2} S cm^2 a -15°C .

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el electrolito en estado sólido de película delgada multifase tiene una porosidad total de menos del 5 % en volumen según se determina mediante SEM.

10 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el poro más grande del percentil 90 no tiene una extensión lateral mayor que 5 μm medida mediante microscopía electrónica de sección transversal.

[illegible]

En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 1 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 2 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 3 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 4 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 5 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 6 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 7 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 8 μm . En algunos de estos ejemplos, la

[illegible][illegible]

aproximadamente 89 μm . En ciertos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 90 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 91 μm . En algunos otros ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 92 μm . En ciertos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 93 μm . En algunos otros ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 94 μm . En algunos otros ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 95 μm . En algunos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 96 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 97 μm . En algunos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 98 μm . En algunos otros ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 99 μm . En ciertos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 100 μm .

[illegible]

En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 141 μm . En algunos otros ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 142 μm . En ciertos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 143 μm . En algunos otros ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 144 μm . En algunos otros ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 145 μm . En algunos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 146 μm . En algunos de estos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 147 μm . En algunos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 148 μm . En algunos otros ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 149 μm . En ciertos ejemplos, la película multifase tiene un espesor de aproximadamente 150 μm .

En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una película multifase que tiene granos con un diámetro d_{50} inferior a 10 nm. En ciertos ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 900 nm. En otros ejemplos, los granos tienen un diámetro d_{50} inferior a 800 nm. En algunos ejemplos, los granos tienen un diámetro d_{50} inferior a 700 nm. En ciertos ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 600 nm. En otros ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 500 nm. En algunos ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 400 nm. En otros ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 300 nm. En ciertos ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 200 nm. En otros ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 100 nm.

En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una película multifase que tiene granos con un diámetro d_{50} inferior a 10 μm . En ciertos ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 9 μm . En otros ejemplos, los granos tienen un diámetro d_{50} inferior a 8 μm . En algunos ejemplos, los granos tienen

- un diámetro d_{50} inferior a 7 μm . En ciertos ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 6 μm . En otros ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 5 μm . En algunos ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 4 μm . En otros ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 3 μm . En ciertos ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 2 μm . En otros ejemplos, la película multifase tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 1 μm .
- En algunos ejemplos, los granos en las películas multifase expuestas en el presente documento tienen diámetros d_{50} de entre 10 nm y 10 μm . En algunos ejemplos, los granos en las películas multifase expuestas en el presente documento tienen diámetros d_{50} de entre 100 nm y 10 μm .
- En algunos ejemplos, la divulgación expuesta en el presente documento establece un electrolito independiente basado en granate de película multifase preparado mediante el proceso expuesto en el presente documento.
- En algunas realizaciones, el espesor de la película independiente es inferior a 50 μm . En determinadas realizaciones, el espesor de la película es inferior a 40 μm . En algunas realizaciones, el espesor de la película es inferior a 30 μm . En algunas otras realizaciones, el espesor de la película es inferior a 20 μm . En otras realizaciones, el espesor de la película es inferior a 10 μm . En otras realizaciones más, el espesor de la película es inferior a 5 μm .
- En algunas realizaciones, el espesor de la película es inferior a 45 μm . En determinadas realizaciones, el espesor de la película es inferior a 35 μm . En algunas realizaciones, el espesor de la película es inferior a 25 μm . En algunas otras realizaciones, el espesor de la película es inferior a 15 μm . En otras realizaciones, el espesor de la película es inferior a 5 μm . En otras realizaciones más, el espesor de la película es inferior a 1 μm .
- En algunas realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 50 μm . En determinadas realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 50 μm . En algunas realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 50 μm . En algunas otras realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 30 μm a aproximadamente 50 μm . En otras realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 40 μm a aproximadamente 50 μm .
- En algunas realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 40 μm . En determinadas realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 40 μm . En algunas realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 40 μm . En algunas otras realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 30 μm a aproximadamente 40 μm . En otras realizaciones, el espesor de la película es de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 30 μm .
- En algunos ejemplos, en el presente documento se expone una película de granate sinterizada delgada e independiente, en la que el espesor de la película es inferior a 50 μm y superior a 10 nm, y en la que la película es sustancialmente plana; y en el que el granate está opcionalmente unido a una película colectora de corriente (CC) que incluye un metal o polvo metálico en al menos un lado de la película. Una película independiente se puede unir a un colector de corriente o a otros componentes, pero la película independiente es sólo una película independiente cuando no está unida a un colector de corriente ni a otros componentes.
- En algunos ejemplos, la película de granate sinterizada delgada e independiente tiene un espesor inferior a 20 μm o inferior a 10 μm . En algunos ejemplos, la película de granate sinterizada delgada e independiente tiene una rugosidad superficial de menos de 5 μm . En algunos ejemplos, la película de granate sinterizada delgada e independiente tiene una rugosidad superficial de menos de 4 μm . En algunos ejemplos, la película de granate sinterizada delgada e independiente tiene una rugosidad superficial de menos de 2 μm . En algunos ejemplos, la película de granate sinterizada delgada e independiente tiene una rugosidad superficial de menos de 1 μm . En determinados ejemplos, el granate tiene un tamaño de grano medio de entre 0.1 μm y 10 μm . En ciertos ejemplos, el granate tiene un tamaño de grano medio de entre 2.0 μm y 5.0 μm .
- En algunas de las películas multifase expuestas en el presente documento, la película multifase está unida a un sustrato que se selecciona entre un polímero, un vidrio o un metal. En algunos de estos ejemplos, el sustrato adherido o unido a la película multifase es un colector de corriente (CC). En algunos de estos ejemplos, el CC incluye un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel (Ni), cobre (Cu), combinaciones de los mismos y aleaciones de los mismos. En algunos de estos ejemplos, la película multifase está unida a un colector de corriente metálico (CC) en un lado de la película multifase. En algunos otros ejemplos, la película multifase está unida a un colector de corriente metálico (CC) en dos lados de la película multifase. En otros ejemplos más, el CC se coloca entre, y en contacto, con dos películas multifase.
- En algunos ejemplos, en el presente documento se expone una tricapa que incluye una lámina metálica o un polvo metálico colocado entre, y en contacto con, dos películas delgadas multifase de granate rellenas de litio distintas. En algunos ejemplos, la capa intermedia es una lámina metálica. En algunos otros ejemplos, la capa intermedia es un polvo metálico. En algunos ejemplos, el metal es Ni. En otros ejemplos, el metal es Al. En otros ejemplos más, el metal es Fe. En algunos ejemplos, el metal es acero o acero inoxidable. En algunos ejemplos, el metal es una aleación o combinación de Ni, Cu, Al o Fe. En algunos ejemplos, la tricapa tiene una estructura. En algunos ejemplos, la tricapa tiene una estructura.

En algunos ejemplos, en el presente documento se expone una bicapa que incluye una lámina metálica o un polvo metálico colocado en contacto con una película multifase delgada de granate rellena de litio. En algunos ejemplos, una capa de la bicapa es una lámina metálica. En otros ejemplos, una capa de la bicapa es un polvo metálico. En algunos ejemplos, el metal es Ni. En otros ejemplos, el metal es Al. En otros ejemplos, el metal es Cu. En otros ejemplos más, el metal es Fe. En algunos ejemplos, el metal es acero o acero inoxidable. En algunos ejemplos, el metal es una aleación o combinación de Ni, Cu, Al o Fe. En algunos ejemplos, la bicapa tiene una estructura. En algunos ejemplos, la bicapa tiene la estructura que se muestra entre las placas de sinterización.

En algunos ejemplos, se exponen en el presente documento múltiples pilas o combinaciones de las capas, bicapas y/o tricapas antes mencionadas. En algunos ejemplos, se apilan dos o más bicapas en combinación en serie. En algunos otros ejemplos, se apilan dos o más tricapas en combinación en serie. En algunos ejemplos, entre estas pilas de combinación en serie se interponen materiales activos catódicos, materiales activos anódicos, y, o, colectores de corriente.

En algunos ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 50 μm de espesor. En algunos otros ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 45 μm de espesor. En ciertos ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 40 μm de espesor. En otros ejemplos más, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 35 μm de espesor. En algunos ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 30 μm de espesor. En algunos otros ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 25 μm de espesor. En ciertos ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 20 μm de espesor. En otros ejemplos más, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 15 μm de espesor. En algunos ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 10 μm de espesor. En algunos otros ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 5 μm de espesor. En ciertos ejemplos, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 0.5 μm de espesor. En otros ejemplos más, las películas delgadas multifase expuestas en el presente documento tienen menos de 0.1 μm de espesor.

En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una composición formulada como una película delgada que tiene un espesor de película de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 100 μm . En determinados ejemplos, el espesor es de aproximadamente 50 μm . En otros ejemplos, el espesor es de aproximadamente 40 μm . En algunos ejemplos, el espesor es de aproximadamente 30 μm . En otros ejemplos, el espesor es de aproximadamente 20 μm . En determinados ejemplos, el espesor es de aproximadamente 10 μm . En otros ejemplos, el espesor es de aproximadamente 5 μm . En algunos ejemplos, el espesor es de aproximadamente 1 μm . En otros ejemplos más, el espesor es de aproximadamente 0.5 μm .

En algunos de estos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 1 mm en al menos una dimensión lateral. En algunos otros de estos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 5 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos más, las películas multifase tienen aproximadamente 10 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos más, las películas multifase tienen aproximadamente 15 mm en al menos una dimensión lateral. En ciertos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 25 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 30 mm en al menos una dimensión lateral. En algunos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 35 mm en al menos una dimensión lateral. En algunos otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 40 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos más, las películas multifase tienen aproximadamente 45 mm en al menos una dimensión lateral. En ciertos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 50 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 30 mm en al menos una dimensión lateral. En algunos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 55 mm en al menos una dimensión lateral. En algunos otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 60 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos más, las películas multifase tienen aproximadamente 65 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos más, las películas multifase tienen aproximadamente 70 mm en al menos una dimensión lateral. En ciertos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 75 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 80 mm en al menos una dimensión lateral. En algunos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 85 mm en al menos una dimensión lateral. En algunos otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 90 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos más, las películas multifase tienen aproximadamente 95 mm en al menos una dimensión lateral. En ciertos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 100 mm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 30 mm en al menos una dimensión lateral.

En algunos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 1 cm en al menos una dimensión lateral. En algunos otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 2 cm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 3 cm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos más, las películas multifase tienen aproximadamente 4 cm en al menos una dimensión lateral. En algunos ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 5 cm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos, las películas multifase tienen aproximadamente 6 cm en al menos una dimensión lateral. En otros ejemplos más, las

[illegible]

[illegible]

En algunos ejemplos, las películas multifase a base de granate se preparan como un monolito útil para una celda de batería secundaria de litio. En algunas de estas células, el factor de forma de la película a base de granate es una película con una superficie superior de aproximadamente 10 cm². En determinadas celdas, el factor de forma de la película a base de granate tiene una superficie superior de aproximadamente 100 cm².

En algunos ejemplos, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen un Módulo de Young de aproximadamente 130-150 GPa. En algunos otros ejemplos, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen una dureza de Vicker de aproximadamente 5-7 GPa.

En algunos ejemplos, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 20 %. En otros ejemplos, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 10 %. En otros ejemplos más, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 5 %. En otros ejemplos más, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 4 %. En otros ejemplos más, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 3 %. En otros ejemplos más, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 2 %. En otros ejemplos más, las películas multifase expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 1 %. El porcentaje (%) de porosidad es en volumen.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, se proporciona en el presente documento una celda electroquímica que tiene un electrolito que es una película multifase descrita en el presente documento.

III. Polvos

- 5 En el presente documento se exponen polvos. En algunos ejemplos, los polvos incluyen mezclas que incluyen precursores químicos del granate relleno de litio. En algunos ejemplos, los polvos incluyen productos calcinados de mezclas, que incluyen precursores químicos del granate relleno de litio. En algunos ejemplos, los polvos incluyen los productos sinterizados de los productos calcinados de mezclas que incluyen precursores químicos del granate relleno de litio.
- 10 Los polvos divulgados en el presente documento incluyen un granate relleno de litio de fase cúbica primaria caracterizado por la fórmula química $\text{Li}_A\text{La}_B\text{Al}_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, en la que $5 < A < 8$, $1.5 < B < 4$, $0.1 < C < 2$, $0 \leq D < 2$, $1 < E < 3$, $10 < F < 13$ y M'' se selecciona del grupo que consiste en Mo, W, Nb, Y, Ta, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf y Rb; una inclusión de fase secundaria en el granate relleno de litio de fase cúbica primaria; en la que: el granate relleno de litio de fase cúbica primaria está presente en aproximadamente 70-99.9 % en volumen con respecto al volumen de la composición; y la inclusión de fase secundaria está presente en aproximadamente 30-0.1 % en volumen con respecto al volumen de la composición; en la que la inclusión de fase secundaria se selecciona entre LiAlO_2 , LaAlO_3 , Li_2ZrO_3 y combinaciones de los mismos.
- 15 En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la cantidad de granate relleno de litio de fase cúbica primaria y la cantidad de inclusión de fase secundaria suman la cantidad total de material en la composición.
- 20 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria es inferior a 10 μm .
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria es de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 10 μm .
- 25 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es más pequeño que el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria. En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es mayor que el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 20 μm .
- 30 En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es de aproximadamente 0.5 μm -10 μm .
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el tamaño de grano d_{90} de cualquier fase en el polvo es de aproximadamente 1 μm a 5 μm .
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, los tamaños de grano d_{50} son sustancialmente como se muestra en cualquiera de las Figs. 1B o 9.
- 35 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, las inclusiones de fase secundaria se distribuyen homogéneamente.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, las inclusiones de fase secundaria incluyen más de un tipo de inclusiones de fase secundaria.
- 40 En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, las inclusiones de fase secundaria incluyen al menos dos, tres o cuatro tipos de inclusiones de fase secundaria.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, las inclusiones de fase secundaria se distribuyen homogéneamente en un volumen de 10000 μm^3 o más.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, las inclusiones se distribuyen homogéneamente en un volumen de 1000 μm^3 o más.
- 45 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la relación entre el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria con respecto al tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria está entre 0.1 y 10.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el polvo está presente en una pella.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el polvo está presente en una película verde.

La inclusión de fase secundaria se selecciona entre LiAlO_2 , LaAlO_3 , Li_2ZrO_3 y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de inclusiones de fase secundaria incluyen materiales seleccionados del grupo que consiste en:

- granate de fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ;
 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra;
 5 $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra;
 10 $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra;
 $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq p \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u, v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra; y
 15 combinaciones de los mismos.

Otros ejemplos de inclusiones de fase secundaria incluyen al menos dos materiales seleccionados del grupo que consiste en:

- granate de fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ;
 20 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra;
 $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra;
 25 $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra; y
 30 $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq p \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u, v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra.

Otros ejemplos de inclusiones de fase secundaria incluyen al menos tres materiales seleccionados del grupo que consiste en:

- granate de fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ;
 35 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra;
 $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra;
 40 $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra; y
 45 $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq p \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u, v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra.

Otros ejemplos de inclusiones de fase secundaria incluyen al menos cuatro materiales seleccionados del grupo que consiste en:

- granate de fase tetragonal; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; La_2O_3 ; $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_4$; LiLaO_2 ;
 50 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$, en el que $1 \leq a \leq 8$, $1 \leq b \leq 2$ y $1 \leq c \leq 7$, y en el que los subíndices a, b y c se seleccionan de modo que $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ tenga carga neutra;
 $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, en el que $1 \leq g \leq 5$, $1 \leq h \leq 5$ y $2 \leq i \leq 8$, y en el que los subíndices g, h, i se seleccionan de modo que $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$, en el que $1 \leq d \leq 3$, $1 \leq e \leq 7$ y $4 \leq f \leq 19$, y en el que los subíndices d, e y f se seleccionan de modo que $\text{La}_d\text{Ta}_e\text{O}_f$ tenga carga neutra;
 55 $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$, en el que $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 3$ y $3 \leq t \leq 7$, y en el que los subíndices r, s y t se seleccionan de modo que $\text{Li}_r\text{Ta}_s\text{O}_t$ tenga carga neutra;
 $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$, en el que $1 \leq n \leq 3$, $1 \leq p \leq 7$ y $4 \leq q \leq 19$, y en el que los subíndices n, p y q se seleccionan de modo que $\text{La}_n\text{Nb}_p\text{O}_q$ tenga carga neutra; y

$\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$, en el que $1 \leq u \leq 3$, $1 \leq v \leq 3$ y $3 \leq x \leq 9$, y en el que los subíndices u , v y x se seleccionan de modo que $\text{Li}_u\text{Nb}_v\text{O}_x$ tenga carga neutra.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la cantidad total de inclusión de fase secundaria es 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 % en volumen.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la inclusión de fase secundaria en el polvo incluye LiAlO_2 presente en la composición en aproximadamente 0.1-25 % en volumen, Li_2ZrO_3 presente en la composición en aproximadamente 0.1-15 % en volumen y LaAlO_3 presente en la composición a aproximadamente 0.1-15 % en volumen, según lo medido mediante XRD cuantitativa.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la inclusión de fase secundaria en la composición comprende LiAlO_2 presente en la composición en aproximadamente 3-8 % en volumen, Li_2ZrO_3 presente en la composición en aproximadamente 1-10 % en volumen y LaAlO_3 presente en la composición a aproximadamente 1-8 % en volumen, según lo medido mediante XRD cuantitativa.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la densidad de la composición es 4.6-5.2 g/cm³ medida mediante el método de Arquímedes.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, la densidad de la composición es aproximadamente 4.9 g/cm³ medida por el método de Arquímedes.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el pirocloro está presente en el polvo en menos del 20 % en volumen, medido mediante XRD cuantitativa después de calentar el electrolito a 850 °C durante 2 horas.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la composición tiene una porosidad total de menos del 5 % en volumen según se determina por SEM.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el poro más grande del percentil 90 no tiene una extensión lateral superior a 5 µm medida mediante microscopía electrónica de sección transversal.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, en el presente documento se proporciona una película verde que comprende un polvo.

En algunos ejemplos, los polvos de granate rellenos de litio expuestos en el presente documento están nanodimensionados o nanoestructurados. Como tales, estos polvos comprenden dominios cristalinos de granate relleno de litio en los que los dominios cristalinos medianos tienen un tamaño de dominio cristalino mediano d_{50} de aproximadamente 0.5 nm a aproximadamente 10 µm en dimensiones físicas (por ejemplo, diámetro). Granos, se usa en el presente documento indistintamente para describir dominios cristalinos, a menos que se especifique lo contrario. En algunos ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 0.5 nm de diámetro. En algunos otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 1 nm de diámetro. En otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 1.5 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 2 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 2.5 nm de diámetro. En algunos ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 3.0 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 3.5 nm de diámetro. En otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 4.0 nm de diámetro. En algunos ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 5 nm de diámetro. En algunos otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 5.5 nm de diámetro. En otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 6.0 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 6.5 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 7.0 nm de diámetro. En algunos ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 7.5 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 8.0 nm de diámetro. En otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 8.5 nm de diámetro. En algunos ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 8.5 nm de diámetro. En algunos otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 9 nm de diámetro. En otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 9.5 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 10 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 10.5 nm de diámetro. En algunos ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 11.0 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 11.5 nm de diámetro. En otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 12.0 nm de diámetro. En algunos ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 12.5 nm de diámetro. En algunos otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 13.5 nm de diámetro. En otros ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 14.0 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 14.5 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 15.0 nm de diámetro. En algunos ejemplos, los dominios cristalinos medianos tienen aproximadamente 15.5 nm de diámetro. En otros ejemplos más, los dominios cristalinos medianos tienen

[illegible]

IV. Materiales de granate adecuados para su uso en las películas y polvos multifase

- En algunos ejemplos, en el presente documento se divulgan polvos nanoestructurados a base de granate rellenos de litio. Además, en el presente documento se divulgan películas delgadas de granate rellenas de litio que tienen granos de menos de 10 μm en dimensiones físicas, por ejemplo, tamaños de grano d_{50} inferiores a 10 μm . En algunos ejemplos, estas películas tienen un espesor de película inferior a 200 μm . En algunos ejemplos, estas películas tienen un espesor de película inferior a 100 μm . En algunos ejemplos, estas películas tienen un espesor de película inferior a 75 μm . En algunos ejemplos, estas películas tienen un espesor de película inferior a 50 μm . En algunos de estos ejemplos, las películas, que tienen menos de 50 μm de espesor, tienen una longitud de varios centímetros a varios metros. En algunos ejemplos, las películas tienen una conductividad iónica elevada, que en algunos ejemplos es superior a 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente. En algunos ejemplos, las películas son fuertes, tienen buena integridad mecánica y evitan la entrada de dendritas de litio cuando se usan como electrolito en baterías secundarias de litio. Algunas de estas películas se superponen sobre materiales activos catódicos y, opcionalmente, sobre aglutinantes, dispersantes, disolventes, sales y otros conductores iónicos y de electrones.
- El material de granate se caracteriza por la fórmula química $\text{Li}_A\text{La}_B\text{Al}_C\text{M}'_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, en la que $5 < A < 8$, $1.5 < B < 4$, $0.1 < C < 2$, $0 \leq D < 2$; $1 < E < 3$, $10 < F < 13$, y M' se selecciona del grupo que consiste en Mo, W, Nb, Y, Ta, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf y Rb.
- En ciertos ejemplos, el material de granate se selecciona de $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, en el que $5 < A < 8$, $1.5 < B < 4$, $0.1 < C < 2$, $0 \leq D < 2$; $1 < E < 3$, $10 < F < 13$, y $\text{M}' = \text{Al}$ y M'' se selecciona entre Mo, W, Y, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf y Rb.
- En ciertos ejemplos, el material granate se selecciona de $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{M}''_e\text{O}_f$, en el que $5 < a < 7.7$; $2 < b < 4$; $1 < c < 2.5$; $0.1 < d < 2$; $0 \leq e < 2$, $10 < f < 13$ y M'' es un metal seleccionado entre Nb, Ta, V, W, Ga, Mo y Sb.
- [En algunos ejemplos, el material de granate descrito en el presente documento se utiliza como electrolito. En algunas de estas realizaciones, el granate tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot y/2\text{Al}_2\text{O}_3$, en la que $5.0 < x < 9$ y $0.1 < y < 1.5$. En algunos de estos ejemplos, el electrolito es $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$. En otro de estos ejemplos, el electrolito es $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$.
- En algunos de los ejemplos en los que el granate es un electrolito, el granate no incluye Nb, W o Mo.
- En algunos ejemplos, el granate relleno de litio es $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) y está dopado con alúmina. En ciertos ejemplos, el LLZ se dopa añadiendo Al_2O_3 a la mezcla de precursores químicos que se utiliza para fabricar el LLZ. En algunos otros ejemplos, el LLZ está dopado por el aluminio en un recipiente de reacción de aluminio que hace contacto con el LLZ.
- En algunos ejemplos, el LLZ dopado con alúmina tiene una alta conductividad iónica, por ejemplo, superior a 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente.
- En algunos ejemplos, se observa una conductividad más alta cuando parte del Zr en LLZ se reemplaza parcialmente por una especie de valencia más alta, por ejemplo, Nb, Sb o combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, la conductividad alcanza hasta 10^{-3} S/cm a temperatura ambiente.
- En algunos ejemplos, el granate relleno de litio expuesto en el presente documento está dopado con $\text{Li}_x\text{A}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ con una cantidad molar de 0.35 de Al por $\text{Li}_x\text{A}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$. En algunos de estos ejemplos, x es aproximadamente 5. En algunos otros ejemplos, x es aproximadamente 5.5. En otros ejemplos más, x es aproximadamente 6.0. En algunos otros ejemplos, x es aproximadamente 6.5. En otros ejemplos más, x es aproximadamente 7.0. En algunos otros ejemplos, x es aproximadamente 7.5.
- En algunos ejemplos, el granate relleno de litio está dopado con aproximadamente una cantidad 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95 o 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 molar de Al por $\text{Li}_x\text{A}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$.
- En algunos ejemplos, el granate relleno de litio está dopado con una cantidad 0.35 molar de Al por $\text{Li}_x\text{A}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$.
- En los ejemplos del presente documento, los subíndices y coeficientes molares en las fórmulas empíricas se basan en las cantidades de materias primas inicialmente mezcladas para elaborar los ejemplos descritos.
- En algunos ejemplos, la presente divulgación proporciona una composición que incluye un granate relleno de litio y Al_2O_3 . En ciertos ejemplos, el granate relleno de litio está dopado con alúmina. En algunos ejemplos, el granate relleno de litio se caracteriza por la fórmula empírica $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$, en la que $5 < A < 8$, $1.5 < B < 4$, $0.1 < C < 2$, $0 \leq D < 2$; $1 < E < 3$, $10 < F < 13$, y $\text{M}' = \text{Al}$ y M'' está ausente o se selecciona independientemente entre Mo, W, Nb, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf y Rb; y en el que la relación molar de granate: Al_2O_3 está entre 1:0.05 y 1:0.7.
- En algunos ejemplos, el granate relleno de litio es $\text{Li}_A\text{La}_B\text{Zr}_C\text{M}'_D\text{M}''_E\text{O}_{12}$ y $5 < A < 7.7$, $2 < B < 4$, $1 < C < 2.5$, M' comprende un dopante metálico seleccionado de un material que incluye Al y $0 < D < 2$, M'' comprende un dopante metálico seleccionado de un material que incluye Nb, V, W, Mo, Sb, y en el que $0 < E < 2$.
- En algunos de los ejemplos anteriores, A es aproximadamente 5.9-7. En algunos ejemplos, A es 5.9. En otros ejemplos, A es 6.0. En algunos otros ejemplos, A es 6.1. En algunos ejemplos, A es 6.2. En algunos ejemplos, A es

- 6.3. En algunos ejemplos, A es 6.4. En algunos ejemplos, A es 6.5. En algunos otros ejemplos, A es 6.6. En otros ejemplos, A es 6.6. En algunos ejemplos, A es 6.7. En algunos otros ejemplos, A es 6.8. En algunos ejemplos, A es 6.9. En algunos ejemplos, A es 7.0. En otros ejemplos, A es 7.1. En algunos ejemplos, A es 7.2. En algunos otros ejemplos, A es 7.3. En algunos ejemplos, A es 7.4. En algunos otros ejemplos, A es 7.5. En algunos ejemplos, A es 7.6. En algunos otros ejemplos, A es 7.7. En algunos ejemplos, A es 7.8. En algunos otros ejemplos, A es 7.9.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, B es aproximadamente 2. En algunos otros ejemplos, B es aproximadamente 2.5. En otros ejemplos, B es aproximadamente 3.0. En algunos otros ejemplos, B es aproximadamente 3.5. En otros ejemplos más, B es aproximadamente 3.5.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, C es 0.5. En otros ejemplos, C es 0.6. En algunos otros ejemplos, C es 0.7. En algunos otros ejemplos, C es 0.8. En algunos otros ejemplos, C es 0.9. En otros ejemplos, C es 1.0. En otros ejemplos más, C es 1.1. En ciertos ejemplos, C es 1.2. En otros ejemplos, C es 1.3. En algunos otros ejemplos, C es 1.4. En algunos otros ejemplos, C es 1.5. En algunos otros ejemplos, C es 1.6. En otros ejemplos, C es 1.7. En otros ejemplos más, C es 1.8. En ciertos ejemplos, C es 1.9.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, D es 0.5. En otros ejemplos, D es 0.6. En algunos otros ejemplos, D es 0.7. En algunos otros ejemplos, D es 0.8. En algunos otros ejemplos, D es 0.9. En otros ejemplos, D es 1.0. En otros ejemplos más, D es 1.1. En ciertos ejemplos, D es 1.2. En otros ejemplos, D es 1.3. En algunos otros ejemplos, D es 1.4. En algunos otros ejemplos, D es 1.5. En algunos otros ejemplos, D es 1.6. En otros ejemplos, D es 1.7. En otros ejemplos más, D es 1.8. En ciertos ejemplos, D es 1.9.
- En otros ejemplos más, E es 1.1. En ciertos ejemplos, E es 1.2. En otros ejemplos, E es 1.3. En algunos otros ejemplos, E es 1.4. En algunos otros ejemplos, E es 1.5. En algunos otros ejemplos, E es 1.6. En otros ejemplos, E es 1.7. En otros ejemplos más, E es 1.8. En ciertos ejemplos, E es 1.9. En otros ejemplos más, E es 2.0. En otros ejemplos, E es 2.1. En algunos otros ejemplos, E es 2.2. En algunos otros ejemplos, E es 2.3. En algunos otros ejemplos, E es 2.4. En otros ejemplos, E es 2.5. En otros ejemplos más, E es 2.6. En ciertos ejemplos, E es 2.7. En otros ejemplos más, E es 2.8. En otros ejemplos, E es 2.9.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, F es 11.1. En otros ejemplos, F es 11.2. En algunos otros ejemplos, F es 11.3. En algunos otros ejemplos, F es 11.4. En algunos otros ejemplos, F es 11.5. En otros ejemplos, F es 11.6. En otros ejemplos más, F es 11.7. En ciertos ejemplos, F es 11.8. En otros ejemplos, F es 11.9. En algunos otros ejemplos, F es 12. En algunos otros ejemplos, F es 12.1. En algunos otros ejemplos, F es 12.2. En otros ejemplos, F es 12.3. En otros ejemplos más, F es 12.3. En ciertos ejemplos, F es 12.4. En otros ejemplos más, F es 12.5. En otros ejemplos, F es 12.6. En algunos otros ejemplos, F es 12.7. En algunos otros ejemplos, F es 12.8. En algunos otros ejemplos, F es 12.9.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, se proporciona en el presente documento una composición caracterizada por la fórmula empírica $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot y\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$; en la que $5.0 < x < 9$ y $0.1 < y < 1.5$. En algunos ejemplos, x es 5. En otros ejemplos, x es 5.5. En algunos ejemplos, x es 6. En algunos ejemplos, x es 6.5. En otros ejemplos, x es 7. En algunos ejemplos, x es 7.5. En otros ejemplos, x es 8. En algunos ejemplos, y es 0.3. En algunos ejemplos, y es 0.35. En otros ejemplos, y es 0.4. En algunos ejemplos, y es 0.45. En algunos ejemplos, y es 0.5. En otros ejemplos, y es 0.55. En algunos ejemplos, y es 0.6. En otros ejemplos y es 0.7. En algunos ejemplos, y es 0.75. En otros ejemplos, y es 0.8. En algunos ejemplos, y es 0.85. En otros ejemplos y es 0.9. En algunos ejemplos, y es 0.95. En otros ejemplos, y es 1.0. x e y se seleccionan para que el compuesto, $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot y\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$, tenga carga neutra.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, en el presente documento se presenta una composición que se caracteriza por la fórmula empírica $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, A es 6 o 7. En ciertos ejemplos, en los que A es 7.
- En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, E es 1.5 o 2. En ciertos ejemplos, E es 2.
- En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, D es 0.
- En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una composición en la que la relación molar de granate: Al_2O_3 está entre 1:0.1 y 1:0.65.
- En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una composición en la que la relación molar de granate: Al_2O_3 está entre 1:0.15 y 1:0.55.
- En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una composición en la que la relación molar de granate: Al_2O_3 está entre 1:0.25 y 1:0.45.
- En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una composición en la que la relación molar de granate: Al_2O_3 es 1:0.35.
- En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una composición en la que la relación molar de Al a granate es 0.35.

En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una composición en la que el granate relleno de litio se caracteriza por la fórmula empírica $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y está dopado con aluminio.

En algunos ejemplos, el granate relleno de litio es $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) y está dopado con alúmina. En ciertos ejemplos, el LLZ se dopa agregando Al_2O_3 a la mezcla de precursores reactivos que se usa para fabricar el LLZ. En algunos otros ejemplos, el LLZ está dopado por el aluminio en un recipiente de reacción de aluminio que hace contacto con el LLZ. Cuando el LLZ está dopado con alúmina, los resultados sugieren que, sin estar ligados a ninguna teoría, Al^{3+} reemplaza a Li^+ . En estos ejemplos, un Al^{3+} reemplaza a 3 iones Li^+ . Al dopar Al^{3+} en LLZ se crean vacantes de Li^+ . Estas vacantes de Li^+ crean agujeros por los que pueden conducir iones Li^+ conductores. Dopar granates rellenos de litio con alúmina (o reemplazar Li^+ con Al^{3+}) aumenta la estabilidad de la fase conductora cúbica del granate relleno de litio en relación con la fase tetragonal de menor conductividad del granate. En algunos ejemplos, este aumento de conductividad se denomina aumento de conductividad iónica. En algunos ejemplos, este aumento de la conductividad se denomina aumento de la conductividad del Li.

V. Fases secundarias en las películas y polvos multifase

En el presente documento se exponen composiciones, polvos, películas, películas multifase, pellas y monolitos que incluyen granate relleno de litio cúbico y fases secundarias.

La fase secundaria se selecciona entre LiAlO_2 , LaAlO_3 , Li_2ZrO_3 y combinaciones de los mismos.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la fase secundaria es LiZr_2O_3 y LaAlO_3 .

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la fase secundaria, el material total de la fase secundaria, está entre 30-0.1 % en volumen, medido por XRD cuantitativa o microscopía electrónica retrodispersada con análisis de imagen cuantitativa después de la preparación mediante una sección transversal de haz de iones enfocados.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es 0.1 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es 0.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 1 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es 1.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 2 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 2.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 3 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 3.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 4 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 4.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 5.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 6 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 6.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 7 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 7.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 8 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 8.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 9 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 9.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 10 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 10.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 11 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es 11.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 12 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 12.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 13 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 13.5 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase secundaria presente, con respecto a la cantidad total de fases primaria y secundaria, es del 14 % en volumen. En algunos ejemplos, la cantidad de fase

[illegible]

Los tamaños de grano, como se usan en el presente documento y a menos que se especifique lo contrario, se miden mediante microscopía, por ejemplo, microscopía electrónica de transmisión o microscopía electrónica de barrido, o mediante procesos de difracción de rayos X.

En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una película que tiene granos con un diámetro d_{50} inferior a 10 μm . En ciertos ejemplos, la película tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 9 μm . En otros ejemplos, los granos tienen un diámetro d_{50} inferior a 8 μm . En algunos ejemplos, los granos tienen un diámetro d_{50} inferior a 7 μm . En ciertos ejemplos, la película tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 6 μm . En otros ejemplos, la película tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 5 μm . En algunos ejemplos, la película tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 4 μm . En otros ejemplos, la película tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 3 μm . En ciertos ejemplos, la película tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 2 μm . En otros ejemplos, la película tiene granos que tienen un diámetro d_{50} inferior a 1 μm .

En algunos ejemplos, los granos en las películas expuestas en el presente documento tienen diámetros d_{50} de entre 10 nm y 10 μ m. En algunos ejemplos, los granos de las películas expuestas en el presente documento tienen diámetros d_{50} de entre 100 nm y 10 μ m.

En algunos ejemplos, las películas expuestas en el presente documento tienen un módulo de Young de aproximadamente 130-150 GPa. En algunos otros ejemplos, las películas expuestas en el presente documento tienen una dureza de Vicker de aproximadamente 5-7 GPa.

En algunos ejemplos, las películas expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 20 % en volumen. En otros ejemplos, las películas expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 10 %

en volumen. En otros ejemplos más, las películas expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 5 % en volumen. Aún en otros ejemplos, las películas expuestas en el presente documento tienen una porosidad inferior al 3 % en volumen medida mediante el método de Arquímedes o mediante análisis cuantitativo de imágenes de secciones transversales de microscopio electrónico.

5 VI. Gránulos

En el presente documento se exponen pellas que incluyen polvos de granate calcinados, opcionalmente con fases secundarias presentes. También se exponen en el presente documento polvos precursores de granate tales como hidróxidos, óxidos y/o nitratos de aluminio. Los precursores también pueden incluir carbonato de litio, hidróxido de litio, óxido de litio, óxido de circonio, óxido de lantano, nitrato de lantano, óxido de galio, nitrato de galio, óxido de niobio, etc. Los precursores del granate pueden ser o no hidratos. Las pellas pueden incluir opcionalmente un aglutinante, dispersante, tensioactivo y/o plastificante. Las pellas se forman en una prensa, por centrifugación o por fundición de gel. Las pellas se pueden densificar aún más mediante un proceso WIP o CIP.

Las pellas no sinterizadas expuestas en el presente documento se pueden sinterizar calentando las pellas a aproximadamente 200 °C a 1200 °C durante aproximadamente 20 minutos a 30 horas o hasta que se produzca la cristalización. La sinterización puede ocurrir con la ayuda de presión, como en la sinterización FAST, sinterización por prensa en caliente, forja sinterizada, WIP o HIP. La sinterización puede ocurrir con la ayuda de un campo eléctrico, como en la sinterización FAST o SPS.

VII. Procesos de elaboración de los materiales divulgados en el presente documento

En el presente documento se exponen procesos para elaborar una composición. La composición puede ser un polvo, una pella, una película delgada o un monolito.

En algunos ejemplos, la composición incluye: un granate relleno de litio de fase cúbica primaria caracterizado por la fórmula química $\text{Li}_A\text{La}_B\text{Al}_C\text{M}^n\text{DZr}_E\text{O}_F$, en la que $5 < A < 8$, $1.5 < B < 4$, $0.1 < C < 2$, $0 \leq D < 2$, $1 < E < 3$, $10 < F < 13$ y M^n se selecciona del grupo que consiste en Mo, W, Nb, Y, Ta, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf y Rb; una inclusión de fase secundaria en el granate relleno de litio de fase cúbica primaria; en el que el granate relleno de litio de fase cúbica primaria está presente en aproximadamente 70-99.9 % en volumen con respecto al volumen de la composición; y la inclusión de fase secundaria está presente en aproximadamente 30-0.1 % en volumen con respecto al volumen de la composición.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el proceso incluye las siguientes etapas: (a) proporcionar una mezcla de precursores químicos a la composición, en la que la cantidad de Al en la mezcla excede el límite de solubilidad de Al en LLZO; y (b) calcinar la mezcla calentándola hasta al menos 800 °C.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, los precursores químicos incluyen un precursor seleccionado de hidróxido de litio (por ejemplo, LiOH), óxido de litio (por ejemplo, Li_2O), óxido de circonio (por ejemplo, ZrO_2), nitrato de circonio, acetato de circonio, óxido de lantano (por ejemplo, La_2O_3), nitrato de lantano, acetato de lantano, óxido de aluminio (por ejemplo, Al_2O_3), aluminio (por ejemplo, Al), nitrato de aluminio (por ejemplo, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), nitrato de aluminio noahidratado, (oxi)hidróxido de aluminio (gibbsita y boehmita), óxido de galio, corindón, óxido de niobio (por ejemplo, Nb_2O_5), óxido de tantalio (por ejemplo, Ta_2O_5) y combinaciones de los mismos.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el calentamiento es en aire.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el calentamiento es en argón o nitrógeno.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el calentamiento es de 800-1000 °C durante dos a diez horas.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, antes de la etapa (b), el proceso incluye la etapa (a)(1) proporcionando una película verde haciendo una suspensión de la composición y fundiendo la suspensión sobre un sustrato. En algunos ejemplos, la película verde incluye fases secundarias además del granate relleno de litio y los precursores químicos del granate relleno de litio.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la película verde comprende inclusiones de fase secundaria.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, el proceso incluye la etapa (c) sinterizando la película verde. En algunos ejemplos, incluidos cualquiera de los anteriores, la sinterización está asistida por la presencia de fases secundarias. Por ejemplo, en algunos ejemplos, la sinterización da como resultado una película más densa cuando están presentes fases secundarias en la película verde que se sinteriza en comparación con la película verde sinterizada que no incluye fases secundarias. En algunos ejemplos, las fases secundarias están presentes porque la cantidad de Al o Al_2O_3 en la película verde excede una cantidad umbral. En algunos ejemplos, esta cantidad umbral es el límite de solubilidad de Al o Al_2O_3 en LLZO, por ejemplo, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Debido a que el Al excede el límite de solubilidad, el Al precipita como una nueva fase o hace que precipiten otras fases además de la fase de granate rellena de litio cúbico.

En algunos ejemplos, incluyendo cualquiera de los anteriores, la sinterización de la película verde incluye la sinterización entre placas de fijación. En algunos ejemplos, la sinterización incluye cualquier proceso de sinterización establecido en la Solicitud de Patente Internacional PCT No. PCT/US2016/027922, presentada el 15 de abril de 2016, SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION AND METHODS OF USING THE SAME TO PREPARE DENSE SOLID ELECTROLYTES. En algunos de los procesos divulgados en el presente documento, la sinterización se produce entre placas de fijación inertes, es decir, placas de fijación que no reaccionan ni se adhieren a la película. En algunos ejemplos, cuando la sinterización se produce entre placas de fijación inertes, las placas de fijación aplican una presión sobre la película de sinterización. En ciertos ejemplos, la presión está entre 0.1 y 1000 libras por pulgada cuadrada (PSI). En algunos ejemplos, la presión es de 0.1 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 0.2 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 0.3 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 0.4 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 0.5 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 1 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 2 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 10 PSI. En otros, la presión es de 20 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 30 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 40 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 50 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 60 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 70 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 80 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 90 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 100 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 110 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 120 PSI. En otros, la presión es de 130 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 140 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 150 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 160 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 170 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 180 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 190 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 200 PSI. En otros ejemplos más, la presión es 210 PSI.

En algunos de los ejemplos anteriores, la presión es 220 PSI. En otros ejemplos, la presión es 230 PSI. En otros, la presión es de 240 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 250 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 260 PSI. En otros ejemplos más, la presión es 270 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 280 PSI. En otros ejemplos más, la presión es 290 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 300 PSI. En otros ejemplos, la presión es 310 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 320 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 330 PSI. En otros ejemplos, la presión es 340 PSI. En otros, la presión es de 350 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 360 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 370 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 380 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 390 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 400 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 410 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 420 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 430 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 440 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 450 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 460 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 470 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 480 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 490 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 500 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 510 PSI.

En algunos de los ejemplos anteriores, la presión es de 520 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 530 PSI. En otros, la presión es de 540 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 550 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 560 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 570 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 580 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 590 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 600 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 610 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 620 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 630 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 640 PSI. En otros, la presión es de 650 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 660 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 670 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 680 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 690 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 700 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 710 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 720 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 730 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 740 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 750 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 760 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 770 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 780 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 790 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 800 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 810 PSI.

En otros ejemplos, la presión es de 820 PSI. En ciertos ejemplos antes mencionados, la presión es de 830 PSI. En otros, la presión es de 840 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 850 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 860 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 870 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 880 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 890 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 900 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 910 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 920 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 930 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 940 PSI. En otros, la presión es de 950 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 960 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 970 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 980 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 990 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 1000 PSI.

En algunos ejemplos, las placas de fijación a base de granate son útiles para impartir propiedades superficiales beneficiosas a la película sinterizada. Estas propiedades superficiales beneficiosas incluyen planitud y conductividad útiles para aplicaciones de baterías. Estas propiedades beneficiosas también incluyen la prevención de la evaporación del Li durante la sinterización. Estas propiedades beneficiosas también pueden incluir preferir una estructura cristalina de granate particular.

En ciertos procesos divulgados en el presente documento, las placas de fijación inertes se seleccionan entre placas porosas de óxido de circonio, grafito o metal conductor. En algunos de estos procesos, las placas de fijación inertes son óxido de circonio poroso. En algunos otros de estos procesos, las placas de fijación inertes son de grafito. En

otros procesos más, las placas de fijación inertes son placas metálicas conductoras. Las placas de fijación incluyen, entre otras, las placas de fijación establecidas en la Solicitud de Patente Internacional No. PCT/US2016/027886, titulada LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION, presentada el 15 de abril de 2016; también la Solicitud de Patente Internacional No. PCT/US2016/027922, titulada SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION AND METHODS OF USING THE SAME TO PREPARE DENSE SOLID ELECTROLYTES, presentada el 15 de abril de 2016; también la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 15/286,509, titulada LITHIUM STUFFED GARNET SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION, presentada el 5 de octubre de 2016; también la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 15/431,645, titulada SETTER PLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION AND METHODS OF USING THE SAME TO PREPARE DENSE SOLID ELECTROLYTES, presentada el 13 de febrero de 2017.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, el proceso incluye la etapa (d) recocido de la película verde. En algunos ejemplos, el recocido incluye cualquier método de recocido establecido en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 15/007,908, presentada el 27 de enero de 2016, titulada ANNEALED GARNET ELECTROLYTE SEPARATORS.

En algunos ejemplos, en el presente documento se proporciona una película delgada hecha mediante un proceso divulgado en el presente documento. En algunos otros ejemplos, se proporciona en el presente documento un dispositivo electroquímico que incluye una película delgada hecha mediante un proceso divulgado en el presente documento.

También se incluye en el presente documento un vehículo eléctrico que incluye cualquier dispositivo electroquímico descrito en el presente documento.

a. Procesos de molienda y calcinación

En algunos ejemplos, los procesos en el presente documento incluyen proporcionar un precursor químico a un granate relleno de litio en una cantidad y densidad específicas. En ciertos ejemplos, los precursores químicos se caracterizan por, o ser molidos hasta, un tamaño de partícula medio de aproximadamente 100 nm a 10 μ m. En algunos ejemplos, el tamaño medio de partícula es de 800 nm a 2 μ m.

En algunos ejemplos, los procesos en el presente documento incluyen proporcionar un granate relleno de litio en una cantidad y densidad específicas. En ciertos ejemplos, el polvo se caracteriza por, o ser molido hasta, un tamaño de partícula medio de aproximadamente 100 nm a 10 μ m. En algunos ejemplos, el tamaño medio de partícula es de 800 nm a 2 μ m.

Como se describe en el presente documento, algunos procesos incluyen etapas relacionadas con el mezclado y, o, etapas de proceso relacionadas con la molienda. La molienda incluye molienda de bolas. La molienda también incluye procesos de molienda que utilizan disolventes inertes tales como, entre otros, etanol, isopropanol, tolueno, acetato de etilo, acetato de metilo, THF, MEK, DME, acetona, acetonitrilo o combinaciones de los mismos.

En algunos ejemplos, la molienda es molienda de bolas. En algunos ejemplos, la molienda es molienda horizontal. En algunos ejemplos, la molienda es molienda por desgaste. En algunos ejemplos, la molienda es molienda por inmersión. En algunos ejemplos, la molienda es molienda de alta energía. En algunos ejemplos, el proceso de molienda de alta energía da como resultado una distribución del tamaño de partículas molidas con d_{50} de 10 nm. En algunos ejemplos, el proceso de molienda de alta energía da como resultado una distribución del tamaño de partículas molidas con d_{50} de 10 μ m. En algunos ejemplos, el proceso de molienda de alta energía da como resultado una distribución del tamaño de partículas molidas con d_{50} de 1 μ m. En algunos ejemplos, el proceso de molienda de alta energía da como resultado una distribución del tamaño de partículas molidas con d_{50} de 100 nm. En algunos ejemplos, el proceso de molienda de alta energía da como resultado una distribución del tamaño de partículas molidas con d_{50} de 100 μ m. En algunos ejemplos, la molienda es por molienda por inmersión.

En algunos ejemplos, la molienda incluye un proceso de molienda húmeda de alta energía con perlas de medios de molienda de óxido de circonio estabilizadas con óxido de ytrio de 0.3 mm. En algunos otros ejemplos, se puede utilizar molienda de bolas, molienda horizontal, molienda por desgaste o molienda por inmersión. En algunos ejemplos, el uso de un proceso de molienda de alta energía produce una distribución del tamaño de partículas de aproximadamente $d_{50} \sim 100$ nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 100-200 nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 200-300 nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 300-400 nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 400-500 nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 500-600 nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 600-700 nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 700-800 nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 800-900 nm. En algunos ejemplos, un proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula con d_{50} entre 900-1000 nm.

En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a temperaturas de 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C o 1450 °C. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C o 1100 °C. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a 800 °C. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a 850 °C. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a 900 °C. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a 950 °C. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a 1000 °C. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a 1050 °C. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina a 1100 °C. En algunos de estos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina durante 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10 horas. En algunos ejemplos, la mezcla se calcina durante 4, 5, 6, 7, u 8 horas. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina durante 4 horas. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina durante 5 horas. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina durante 6 horas. En algunos ejemplos, la mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se calcina durante 7 horas. En algunos de estos ejemplos, la temperatura de calcinación se logra mediante una velocidad de rampa de calentamiento de aproximadamente 1 °C/min, 2 °C/min, 5 °C/min, o aproximadamente 10 °C/min. En algunos de estos ejemplos, la mezcla calcinada se muele luego para romper los aglomerados. En algunos de estos ejemplos, la mezcla calcinada se muele luego para reducir el tamaño medio de partícula primaria. En ciertos ejemplos, la mezcla calcinada molida se sinteriza luego a temperaturas de aproximadamente 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C o 1450 °C. En algunos ejemplos, la sinterización se realiza a temperaturas de 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C o 1450 °C. En algunos ejemplos, la sinterización se realiza a temperaturas de 1000 °C, 1200 °C, o 1400 °C. En estos ejemplos, la sinterización es durante 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 minutos. En algunos ejemplos, la sinterización es durante 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 o 14 horas.

En algunos ejemplos, los polvos calcinados (por ejemplo, cualquiera de los ejemplos antes mencionados de granate relleno de litio calcinado) se proporcionan en una suspensión con disolventes y componentes adicionales tales como aglutinantes y dispersantes. En algunos ejemplos, la suspensión luego se vierte sobre un sustrato para formar una película que tiene un espesor entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 250 µm. Esta película se conoce como película verde. En algunos ejemplos, la fundición sobre un sustrato se logra mediante fundición con ranura, fundición con rasqueta o recubriendo por inmersión un sustrato en el fundente. Luego se seca la suspensión para eliminar el disolvente. En algunos ejemplos, el calentamiento se logra a 1 °C/min y a una temperatura de aproximadamente 200 °C, o aproximadamente 250 °C, o aproximadamente 300 °C, o aproximadamente 350 °C, o aproximadamente 350 °C, o aproximadamente 400 °C, o aproximadamente 450 °C, o aproximadamente 500 °C. La suspensión seca y no sinterizada se denomina en el presente documento película verde.

En algunos ejemplos, los materiales activos de electrodo positivo se mezclan con polvos de granate y también componentes de fundente para formar una mezcla. Esta mezcla se puede depositar en uno, dos o más lados de un colector de corriente. Una vez que se procesa el fundente, como se establece en este documento, y eventualmente se elimina, una mezcla íntima de materiales de granate y materiales activos permanece en contacto directo con un colector de corriente.

En cualquiera de estos ejemplos, el sustrato, por ejemplo, un colector de corriente, se puede recubrir con un material de granate que incluye opcionalmente un material activo de electrodo positivo recubriendo por inmersión el sustrato en un fundente que tiene el granate, precursores de granate, material activo o combinaciones de los mismos. En cualquiera de estos ejemplos, el sustrato, por ejemplo, un colector de corriente, puede recubrirse con un material de granate que incluye opcionalmente un material activo de electrodo positivo fundiendo el fundente que tiene el granate, precursores de granate, material activo o combinaciones de los mismos sobre el sustrato. En estos ejemplos, la fundición puede ser una fundición con rasqueta. En estos ejemplos, la fundición puede ser una fundición por ranura. En estos ejemplos, la fundición puede ser un recubrimiento por inmersión.

Detalles adicionales, ejemplos y realizaciones de estos procesos de fabricación de materiales de granate se encuentran, por ejemplo, en la Solicitud de Patente internacional PCT No. PCT/US2014/059578, titulada GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES, presentada el 7 de octubre de 2014, o en la Solicitud de Patente Internacional PCT No. PCT/US2014/059575, titulada GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES, también presentada el 7 de octubre de 2014.

En algunos ejemplos, los precursores se muelen opcionalmente y se mezclan con un fundente (etapa a) y se calientan para disolver los precursores en el fundente (etapa b). El fundente con precursores disueltos se funde (etapa c) y se calcina (etapa d) para hacer reaccionar los precursores y para obtener partículas más grandes y cristalinas (etapa e) que son densificadas por el fundente. En algunos ejemplos, se elimina el fundente (etapa f).

b. Fundentes

En algunos ejemplos, se establece en el presente documento un proceso que incluye una mezcla de precursores químicos para una película o polvo de granate relleno de litio, en el que se usan uno o más materiales fundentes, que tienen un punto de fusión inferior a 400 °C para mezclar, disolver, y, o, compactar la cerámica sobre o alrededor de un sustrato.

- 5 En algunos ejemplos, una mezcla de precursores químicos de un granate relleno de litio se mezcla con dos o más materiales fundentes a una temperatura inferior a 400 °C para formar un material en polvo fluido. A este material en polvo fundente se le da forma y se calienta nuevamente a una temperatura inferior a 400 °C para formar un material conductor de litio denso.

- 10 En algunos ejemplos, los procesos en el presente documento incluyen proporcionar una mezcla de precursores químicos a un granate relleno de litio en una cantidad y densidad específicas. En ciertos ejemplos, la mezcla se caracteriza por, o se muele hasta, un tamaño de partícula medio de aproximadamente 100 nm a 10 µm. En algunos ejemplos, el tamaño medio de partícula es de 800 nm a 2 µm. En algunos de estos ejemplos, se proporciona un material fundente en una segunda cantidad y densidad especificadas. En ciertos ejemplos, el material fundente proporcionado en segundo lugar es menos del 51 % (p/p) de la mezcla. Este material fundente es típicamente un
- 15 material que contiene litio que se funde entre aproximadamente 500 °C y 900 °C. También se pueden proporcionar materiales fundentes adicionales en la mezcla de reacción. En algunos ejemplos, los polvos y materiales fundentes, en diversas combinaciones, se mezclan para formar mezclas eutécticas. En algunos de estos ejemplos, las mezclas eutécticas tienen un punto de fusión inferior a 500 °C. En algunos ejemplos adicionales, las mezclas eutécticas se calientan a una temperatura de aproximadamente 400 a 800 °C. En algunos ejemplos, las mezclas calentadas se mezclan. En otros ejemplos más, las mezclas se calientan luego y se les da forma, tales como, entre otras, láminas,
- 20 películas gruesas (mayores de 100 µm de espesor), películas delgadas (menos de 100 µm de espesor), rollos, esferas, discos, láminas, pellas y cilindros. Después de un tiempo de reacción o calentamiento adicional, los polvos y materiales fundentes se enfrían opcionalmente. En algunos ejemplos, el fundente se separa o elimina de los productos formados en el mismo usando un disolvente tal como, entre otros, agua, acetona, etanol, THF, IPA, tolueno o combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, el calentamiento adicional es a temperaturas inferiores a 500 °C. Este método, y sus variantes, dan como resultado polvos cerámicos conductores de litio densos, que a menudo son un 20 % más densos que la densidad inicial de los reactivos y/o los fundentes. En ciertos ejemplos, los polvos y materiales fundentes incluyen, entre otros, granates formados, tales como $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, y óxidos, tales como LiOH , La_2O_3 , ZrO_2 . En ciertos ejemplos, los polvos de granate se forman mezclando precursores de granate tales como, entre otros, LiOH , Li_2CO_3 ,
- 25 La_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , boehmita, gibbsita, bayerita, doileita, nordstrandita, bauxita, corindón, Al_2O_3 , nitrato de Al, o combinaciones de los mismos.

C. Soluciones y suspensiones

- En algunos ejemplos, los procesos en el presente documento incluyen el uso de soluciones y suspensiones que se vierten o depositan sobre sustratos. En ciertos ejemplos, los precursores de granate en las suspensiones se muelen según los procesos de molienda establecidos en el presente documento. En algunos ejemplos, estos precursores se
- 35 formulan en forma de suspensión. En algunos ejemplos, estos precursores molidos se formulan en una suspensión. Después de la molienda, en algunos ejemplos, los precursores se formulan en formulaciones de recubrimiento, por ejemplo, suspensiones con aglutinantes y disolventes. Estas suspensiones y formulaciones son disolventes, aglutinantes, dispersantes y tensioactivos. En algunos ejemplos, el aglutinante polivinilbutiral (PVB) y el disolvente es tolueno y/o etanol y/o diacetona alcohol. En algunos ejemplos, el PVB es a la vez un aglutinante y un dispersante. En
- 40 algunos ejemplos, los aglutinantes también incluyen PVB, PVP, etilcelulosa, celulosas, acetato, PVA y PVDF. En algunos ejemplos, los dispersantes incluyen tensioactivos, aceite de pescado, tensioactivos de flúor, Triton, alcohol oleílico, ácido oleico, oleilamina, PVB y PVP. En algunas suspensiones, del 10 % al 60 % en peso (p/p) de la suspensión son precursores sólidos. En algunas suspensiones, los aglutinantes y dispersantes pueden constituir cada uno, en algunas suspensiones, el 50 % p/p de la suspensión, comprendiendo los disolventes los porcentajes en peso restantes.

- En algunos ejemplos, el disolvente se selecciona entre MEK, DME, tolueno, etanol, tolueno:etanol o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones divulgadas en el presente documento, el aglutinante es polivinilbutiral (PVB). En ciertas realizaciones divulgadas en el presente documento, el aglutinante es carbonato de polipropileno. En ciertas
- 50 realizaciones divulgadas en el presente documento, el aglutinante es un polimetilmetacrilato.

En algunos ejemplos, el disolvente es tolueno, etanol, tolueno:etanol o combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, el aglutinante es polivinilbutiral (PVB). En otros ejemplos, el aglutinante es carbonato de polipropileno. En otros ejemplos más, el aglutinante es un polimetilmetacrilato.

- En algunas realizaciones divulgadas en el presente documento, la eliminación del disolvente incluye evaporar el disolvente. En algunas de estas realizaciones, la eliminación del disolvente incluye calentar la película. En algunas realizaciones, la eliminación incluye el uso de una atmósfera reducida. En otras realizaciones más, la eliminación incluye el uso de un vacío para eliminar el disolvente. En otras realizaciones más, la eliminación incluye calentar la película y usar un vacío para eliminar el disolvente.
- 55

En algunos ejemplos, las suspensiones establecidas en el presente documento se depositan sobre sustratos usando técnicas de fundición que incluyen recubrimiento con matriz ranurada, fundición con ranura, fundición con rasqueta, fundición en molde, recubrimiento con rodillo, huecogrado, micrograbado, serigrafía, flexografía y/u otros procesos relacionados.

- 5 Otros procesos de la fundición se establecen en la Solicitud de Patente Internacional PCT No. PCT/US2014/059578, titulada GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES, presentada el 7 de octubre de 2014, o en la Solicitud de Patente Internacional PCT No. PCT/US2014/059575, titulada GARNET MATERIALS FOR LI SECONDARY BATTERIES, también presentada el 7 de octubre de 2014.

- 10 En algunos ejemplos, las suspensiones de precursores de granate, expuestas en el presente documento, se colocan en capas, se depositan o se laminan en películas verdes no calcinadas de granates rellenos de litio para formar varias capas de granates rellenos de litio. En algunos ejemplos, se deposita una suspensión mediante cuchilla rascadora y luego se deja secar la suspensión depositada. Una vez seca, se deposita otra capa de suspensión sobre la suspensión seca depositada primero. En algunos ejemplos, las suspensiones de precursores de granate, expuestas a continuación, se colocan en capas, se depositan o se laminan en películas calcinadas de granates rellenos de litio para infiltrarse en espacios vacíos o porosos dentro de granates rellenos de litio sin calcinar. Estas suspensiones secas se denominan películas verdes.

En algunos ejemplos, las películas verdes también incluyen al menos un miembro seleccionado de un aglutinante, un disolvente, un dispersante o combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, la carga sólida de granate es al menos el 30 % en peso (p/p). En algunos ejemplos, el espesor de la película es inferior a 100 μm .

- 20 En ciertos ejemplos, los dispersantes son BYK-R™ 607, Rhodalina, DISPERBYK-2013™, BYK-300™, BYK-081™, SOLSPERSE™ M387, aceite de pescado y Alcohol oleílico.

- 25 En algunos ejemplos, las películas incluyen un sustrato adherido a las mismas. En determinados ejemplos, el sustrato es un polímero, una lámina metálica o un polvo metálico. En algunos de estos ejemplos, el sustrato es una lámina metálica. En algunos ejemplos, el sustrato es un polvo metálico. En algunos de estos ejemplos, el metal se selecciona entre Ni, Cu, Al, acero, aleaciones o combinaciones de los mismos.

- 30 En algunos ejemplos, la carga sólida en la película verde es al menos 35 % p/p. En este documento, la carga sólida se refiere a la cantidad de material inorgánico que permanecerá en una película una vez que los disolventes, los componentes volátiles y los componentes orgánicos se eliminan de la película mediante evaporación, procesos de calcinación o procesos de sinterización, o cualquier combinación de los mismos. En algunos ejemplos, las películas verdes tienen una carga sólida de al menos 40 % p/p. En algunos ejemplos, las películas verdes tienen una carga sólida de al menos 45 % p/p. En algunos ejemplos, las películas verdes tienen una carga sólida de al menos 50 % p/p. En otros ejemplos, la carga sólida es al menos 55 % p/p. En algunos otros ejemplos, la carga sólida es al menos 60 % p/p. En algunos ejemplos, la carga sólida es al menos 65 % p/p. En algunos otros ejemplos, la carga sólida es al menos 70 % p/p. En algunos otros ejemplos, la carga sólida es al menos 75 % p/p. En algunos ejemplos, la carga sólida es al menos el 80 % p/p.

- 40 En algunos ejemplos, las películas verdes sin calcinar tienen un espesor de película inferior a 75 μm y superior a 10 nm. En algunos ejemplos, las películas verdes sin calcinar tienen un espesor inferior a 50 μm y superior a 10 nm. En algunos ejemplos, las películas verdes sin calcinar tienen partículas con un d_{50} inferior a 1 μm en la dimensión física máxima de la partícula. En algunos ejemplos, las películas verdes sin calcinar tienen un tamaño de grano medio de entre 0.1 μm y 10 μm . En algunos ejemplos, las películas verdes sin calcinar no están adheridas a ningún sustrato.

Las películas verdes sin calcinar expuestas en el presente documento se pueden calcinar calentando las películas verdes a aproximadamente 200 °C a 1200 °C durante aproximadamente 20 minutos a 10 horas o hasta que se produzca la cristalización.

En algunos ejemplos, las películas verdes no están sinterizadas y tienen una longitud en centímetros.

- 45 En algunos ejemplos, las películas verdes no están sinterizadas y tienen una longitud en metros.

En algunos ejemplos, las películas verdes no están sinterizadas y tienen una longitud en kilómetros.

- 50 En una realización, la divulgación establece en el presente documento un proceso que incluye proporcionar una película delgada no sinterizada; en la que la película delgada no sinterizada comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un electrolito tipo granate, un material de electrodo activo, un aditivo conductor, un disolvente, un aglutinante y combinaciones de los mismos; eliminar el disolvente, si está presente en la película fina no sinterizada; opcionalmente laminar la película sobre una superficie; retirar el aglutinante, si está presente en la película; sinterizar la película, en la que la sinterización comprende sinterización por calor o sinterización asistida en campo (FAST); en el que la sinterización por calor incluye calentar la película en el intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1200 °C durante aproximadamente 1 a aproximadamente 600 minutos y en una atmósfera que tiene una presión parcial de oxígeno entre 10^{-1} atm y 10^{-15} atm; y en el que la sinterización FAST incluye calentar la

película en el intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 900 °C y aplicar un campo eléctrico de C.C. o C.A. a la película delgada.

En algunos de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 100 µm. En algunos otros de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 100 µm. En algunos de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 100 µm. En algunos otros de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 40 µm a aproximadamente 100 µm. En otros procesos más divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 100 µm. En otros procesos más divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 60 µm a aproximadamente 100 µm. En algunos otros procesos más divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 70 µm a aproximadamente 100 µm. En algunos de los procesos aquí descritos, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 80 µm a aproximadamente 100 µm. En algunos otros de los procesos aquí descritos, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 90 µm a aproximadamente 100 µm.

En algunos de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 90 µm. En algunos otros de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 80 µm. En algunos de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 70 µm. En algunos otros de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 40 µm a aproximadamente 60 µm. En otros procesos más divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 90 µm. En otros procesos más divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 60 µm a aproximadamente 90 µm. En algunos otros procesos más divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 70 µm a aproximadamente 90 µm. En algunos de los procesos divulgados en el presente documento, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 80 µm a aproximadamente 90 µm. En algunos otros de los procesos aquí descritos, la película delgada no sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 60 µm.

En algunos ejemplos, las películas no sinterizadas son aproximadamente un 50 por ciento más grandes en volumen que las películas sinterizadas. En algunos ejemplos, las películas sinterizadas tienen un espesor de aproximadamente 1-150 µm. En algunos de estos ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 1 µm. En algunos otros ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 2 µm. En ciertos ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 3 µm. En algunos otros ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 4 µm. En algunos otros ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 5 µm. En algunos ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 6 µm. En algunos de estos ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 7 µm. En algunos ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 8 µm. En algunos otros ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 9 µm. En ciertos ejemplos, la película sinterizada tiene un espesor de aproximadamente 10 µm.

d. Fabricación de ciertas composiciones

En algunos ejemplos, se proporcionan en el presente documento procesos para fabricar un granate relleno de litio dopado con aluminio, comprendiendo los procesos proporcionar precursores de granate en una combinación predeterminada. En algunos ejemplos, los procesos incluyen además moler la combinación durante 5 a 10 horas. En otros ejemplos, los procesos comprenden además calcinar la combinación en recipientes de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1200 °C durante aproximadamente 4 a aproximadamente 10 horas para formar un granate. En otros ejemplos, los procesos incluyen además moler el granate formado hasta que el tamaño de partícula d_{50} esté entre 200 y 400 nm. En otros ejemplos más, los procesos incluyen además mezclar el granate formador molido con un aglutinante para formar una suspensión. En algunos de estos ejemplos, antes de sinterizar la suspensión, los procesos incluyen proporcionar una película verde moldeando la suspensión como una película. En otros ejemplos, los procesos incluyen además filtrar la suspensión. En otros ejemplos más, los procesos incluyen además proporcionar opcionalmente pellas de suspensión filtrada. En algunos de estos ejemplos, antes de sinterizar la suspensión, los procesos incluyen proporcionar una película verde fundiendo la suspensión. En otros ejemplos más, los procesos incluyen además sinterizar la suspensión filtrada. En los ejemplos, en los que se sinteriza la suspensión, la sinterización incluye aplicar presión a la suspensión con placas de fraguado, calentar la suspensión bajo un flujo de gas inerte entre 140 °C y 400 °C durante aproximadamente 1 a aproximadamente 6 horas, y sinterizar por calor o sinterizar asistida de campo durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 10 horas.

En ciertos ejemplos, los precursores del granate se seleccionan entre LiOH, La_2O_3 , ZrO_2 y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

En algunos ejemplos, los precursores de granate se calcinan en recipientes a 900 °C durante 6 horas. En ciertos ejemplos, los recipientes son recipientes de alúmina (es decir, Al_2O_3).

En ciertos ejemplos, la molienda es hasta que el tamaño de partícula d_{50} del granate formado es de aproximadamente 300 nm. En algunos otros ejemplos, la molienda se realiza hasta que el tamaño de partícula d_{50} del granate formado sea de aproximadamente 100 nm. En algunos ejemplos, la molienda se realiza hasta que el tamaño de partícula d_{50} del granate formado sea de aproximadamente 200 nm. En ciertos ejemplos, la molienda se realiza hasta que el tamaño de partícula d_{50} del granate formado sea de aproximadamente 250 nm. En ciertos ejemplos, se realiza hasta que el tamaño de partícula d_{50} del granate formado sea de aproximadamente 350 nm. En ciertos ejemplos, la molienda se realiza hasta que el tamaño de partícula d_{50} del granate formado sea de aproximadamente 400 nm.

En algunos ejemplos, la mezcla del granate formador molido con un aglutinante para formar una suspensión incluye aproximadamente 4 % p/p de aglutinante. En algunos ejemplos, el aglutinante es polivinilbutiral.

En algunos ejemplos, el filtrado de la suspensión incluye el filtrado con un tamiz de malla 80. En algunos ejemplos, el filtrado de la suspensión incluye el filtrado con un tamiz de malla 100. En algunos ejemplos, el filtrado de la suspensión incluye el filtrado con un tamiz de malla 120. En algunos ejemplos, el filtrado de la suspensión incluye el filtrado con un tamiz de malla 140. En algunos ejemplos, el filtrado de la suspensión incluye el filtrado con un tamiz de malla 170. En algunos ejemplos, el filtrado de la suspensión incluye el filtrado con un tamiz de malla 200.

En algunos ejemplos, en el presente documento se proporcionan pellas de suspensión seca y filtrada que tienen 13 mm de diámetro. En algunos ejemplos, los pellas tienen un diámetro de 10 mm, 11 mm, 12 mm, 13 mm, 14 mm, 15 mm, 16 mm, 17 mm, 18 mm, 19 mm o 20 mm.

En algunos ejemplos, la aplicación de presión a la pella con placas de fijación incluye aplicar una presión de 3 toneladas métricas. En algunos otros ejemplos, la aplicación de presión a la pella con placas de fijación incluye aplicar una presión de 2 toneladas métricas. En algunos ejemplos, la aplicación de presión a la pella con placas de fijación incluye aplicar una presión de 1 tonelada métrica. En algunos ejemplos, la aplicación de presión a la pella con placas de fijación incluye aplicar una presión de 3.5 toneladas métricas.

En algunos ejemplos, las placas de fijación son placas de fijación de Pt. En otros ejemplos, las placas de fijación son placas de fijación de granate. En ciertos ejemplos, las placas de fijación son placas de fijación porosas. En otros ejemplos más, las placas de fijación son placas de fijación de granate porosas. En otros ejemplos más, las placas de fijación son placas de fijación porosas de óxido de circonio.

En algunos ejemplos, los procesos incluyen hacer fluir gas inerte como gas argón que fluye a un caudal de 315 sccm.

En algunos ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen calentar la suspensión bajo un flujo de gas inerte que incluye permanencias separadas a 100-200 °C y 300-400 °C durante 2 horas (horas) cada una bajo un flujo de argón humidificado.

e. Fabricar granates rellenos de litio de grano fino

En algunos ejemplos, en el presente documento se proporcionan procesos para fabricar películas delgadas con granos finos de granates rellenos de litio dopados con alúmina. En algunos ejemplos, para producir estos granos finos, las películas descritas en el presente documento se sinterizan por calor a una temperatura máxima de 1150 °C. En algunos ejemplos, para producir estos granos finos, las películas descritas en el presente documento se sinterizan por calor a una temperatura máxima de 1150 °C durante no más de 6 horas. En algunos ejemplos, para producir estos granos finos, las películas descritas en el presente documento se sinterizan por calor a una temperatura máxima de 1075 °C. En algunos ejemplos, para producir estos granos finos, las películas descritas en el presente documento se sinterizan por calor a una temperatura máxima de 1075 °C durante no más de 6 horas. En ciertos ejemplos, cuando las películas se sinterizan sólo durante 15 minutos, se utilizan temperaturas de sinterización por calor de 1200 °C, como máximo.

Los granos crecen a medida que aumenta la temperatura. Además, los granos crecen a una temperatura determinada mientras que el tiempo de permanencia a esa temperatura aumenta. Por esta razón, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a temperaturas inferiores a 1200 °C, o inferiores a 1150 °C, o inferiores a 1075 °C. En algunos de estos ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a estas temperaturas durante no más de 6 horas. En algunos ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor durante no más de 15 minutos. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 1050 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 1000 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 950 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 900 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 850 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 800 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 750 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 700 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el

presente documento incluyen sinterización por calor a 650 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 600 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 550 °C. En algunos otros ejemplos, los procesos establecidos en el presente documento incluyen sinterización por calor a 500 °C.

- 5 En algunos ejemplos, cantidades más pequeñas de Li en el granate relleno de litio conducen a granos más pequeños en las películas expuestas en el presente documento.

f. Procesos de sinterización

- 10 Si bien ciertos conductores iónicos en estado sólido pueden sinterizarse en un proceso convencional presionando pequeñas pellas, que tienen aproximadamente 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor, los procesos conocidos para fabricar películas delgadas de materiales a base de granate son insuficientes para aplicaciones en baterías, que requieren dimensiones de película de aproximadamente 10 cm y que tienen un espesor de 100 nm a 50 µm.

- 15 La sinterización de películas delgadas, particularmente películas que incluyen granate (por ejemplo, granate relleno de litio), usando corrientes y voltajes eléctricos aplicados es inherentemente un desafío. En parte, esto está relacionado con el calentamiento resistivo que se produce en el material del granate cuando la corriente fluye a través del mismo y, por lo tanto, provoca un efecto de sinterización. Por ejemplo, cuando se utiliza electricidad para sinterizar granate, como se hace con la sinterización FAST, la electricidad calienta y sinteriza resistivamente el material del granate principalmente donde la impedancia es mayor. A medida que el granate se sinteriza y la impedancia disminuye, el calor resistivo asociado con una corriente eléctrica que pasa a través del granate también disminuye. A medida que la impedancia disminuye en ciertas partes del material del granate, la corriente eléctrica que pasa toma principalmente el camino de menor resistencia (es decir, el camino donde la impedancia es más baja) y no calienta resistivamente las partes no sinterizadas del granate donde la impedancia es significativamente mayor. A medida que se sinteriza más granate y disminuye la impedancia, se vuelve más difícil sinterizar las porciones no sinterizadas restantes del granate y particularmente donde la impedancia es mayor debido a las porciones de granate donde la impedancia es más pequeña.

- 25 Para superar este desafío, se puede utilizar un factor de forma cilíndrica. Al dirigir una corriente eléctrica aplicada entre electrodos espaciados en los extremos longitudinales de un cilindro, el factor de forma cilíndrico supera los desafíos antes mencionados ya que la corriente eléctrica pasa a través de la porción más larga del material de sinterización. Sin embargo, para varias de las aplicaciones consideradas en el presente documento y con la presente solicitud de patente, se requiere un factor de forma que sea una película delgada. En algunos ejemplos, este factor de forma es rectangular con respecto a su forma. En algunos otros ejemplos, este factor de forma es rectangular con respecto a su forma. Estas películas, películas delgadas y factores de forma rectangulares, son difíciles de sinterizar en parte porque los electrodos, a través de los cuales se aplica una corriente eléctrica, no transmiten electricidad a través de la porción más larga de la muestra de película. Para películas delgadas, la corriente eléctrica aplicada pasa a través de la dirección z de la película, que es uno de los caminos más cortos a través de la mayor parte del material.

- 35 Además de los desafíos antes mencionados, para muchas aplicaciones es preferible que la película delgada se densifique principalmente en la dirección z y no en las direcciones x o y. Esto significa que la contracción de la película se produce principalmente en la dirección z y más que en la dirección x o y. Lograr este tipo de densificación y contracción también es un desafío al que se enfrenta la presente solicitud. La presente solicitud establece varios procesos de sinterización para superar estos y otros desafíos de sinterización.

- 40 Un ejemplo de procesos de sinterización incluye colocar electrodos en un factor de forma de película delgada de modo que una corriente eléctrica aplicada pase a través de la dirección z de la película. En esta orientación, se emplea la sinterización FAST de acuerdo con los procesos de sinterización establecidos en el presente documento.

- 45 Otro ejemplo de proceso de sinterización incluye el uso de placas de sinterización. En algunos ejemplos, la corriente eléctrica aplicada pasa a través de las placas de sinterización. En algunos otros ejemplos, la corriente eléctrica aplicada pasa a través de las placas de sinterización mientras se aplica una presión de acuerdo con los valores de presión indicados en esta solicitud en el presente documento y anteriormente. En ciertos otros ejemplos, la corriente eléctrica aplicada se aplica directamente a la película delgada mientras las placas de fijación aplican independientemente una presión de acuerdo con un valor de presión indicado en esta solicitud, en el presente documento y anteriormente. En algunos otros ejemplos más, se insertan una o más capas de lámina metálica entre una placa de fijación y la película delgada y la corriente eléctrica aplicada se aplica a la lámina metálica insertada.

- 50 En algunos ejemplos, se inserta un polvo metálico entre las placas de fijación y la película de granate a sinterizar. En algunos de estos ejemplos, a medida que se sinteriza la película de granate, el polvo metálico también se sinteriza y se adhiere a la película de sinterización.

- 55 En algunos de estos ejemplos, la placa de fijación es una placa de fijación porosa. En algunos de estos ejemplos, la placa de fijación es una placa de fijación a base de granate. En algunos de estos ejemplos, la placa de fijación es una placa de fijación porosa a base de granate. En algunos de estos ejemplos, la placa de fijación es una placa de fijación metálica. Como se usa en el presente documento, las placas de fijación a base de granate incluyen una placa de fijación que comprende un material de granate descrito en el presente documento.

En algunos ejemplos, las placas utilizadas para sinterizar y opcionalmente para aplicar presión pueden tener puntos de contacto direccionables individualmente de modo que la corriente eléctrica aplicada se dirija a posiciones específicas en la película de sinterización. El extremo ahusado de la pluralidad de formas (100) trapezoidales indica estos puntos de contacto direccionables individualmente. Como se usa en el presente documento, direccionable individualmente se refiere a la capacidad de aplicar de manera controlable e individual una corriente o un voltaje a un punto de contacto que puede ser diferente de la corriente o voltaje aplicado de manera controlable a otro punto de contacto.

En algunos ejemplos, las placas utilizadas para sinterizar y opcionalmente para aplicar presión pueden tener una estructura de rejilla. En algunos ejemplos, esta estructura de rejilla es móvil de modo que pueda colocarse sobre la película de sinterización en diferentes posiciones durante el proceso de sinterización.

En algunos ejemplos, el factor de forma de película delgada se sinteriza mientras se mueve a través de rodillos de calandria. En estos ejemplos, los rodillos de calandria aplican una presión según un valor de presión establecido en el presente documento y también proporcionan un conducto para una corriente o voltaje eléctrico aplicado según sea necesario para la sinterización, por ejemplo, sinterización FAST. La flecha más grande, que no está rodeada por un círculo y es paralela a la dirección x de la película, indica la dirección del movimiento de la película de sinterización a medida que avanza a través de los rodillos de la calandria.

En algunos de los ejemplos, donde se sinteriza un factor de forma de película delgada mientras se mueve a través de rodillos de calandria, los rodillos de calandria tienen puntos (200) de contacto direccionables individualmente de modo que una corriente o voltaje eléctrico se puede aplicar de manera controlable e individual a los película de sinterización en diferentes posiciones.

En algunos de los ejemplos en los que se sinteriza un factor de forma de película delgada mientras se mueve a través de rodillos de calandria, uno de los rodillos de calandria es un electrodo de tierra.

En algunos de los ejemplos en los que se sinteriza un factor de forma de película delgada mientras se mueve a través de rodillos de calandria, uno de los rodillos de calandria es un diseño en espiral que puede girar alrededor de su eje longitudinal y también moverse paralelo a su eje longitudinal. Este diseño en espiral permite que la corriente o voltaje eléctrico aplicado se dirija a la película de sinterización.

i. Sinterización reactiva

En algunos ejemplos, lo expuesto en el presente documento son procesos de sinterización reactiva. En estos ejemplos, se mezclan precursores de granate para formar una mezcla. En estos ejemplos, los precursores incluyen los precursores de granate expuestos en la presente solicitud de patente. En algunos ejemplos, la mezcla se muele según los procesos de molienda establecidos en la presente solicitud de patente. En algunos ejemplos, la mezcla se formula como una suspensión de materiales precursores molidos para formar una suspensión. En algunos ejemplos, la suspensión luego se recubre sobre un sustrato mediante procesos tales como, entre otros, fundición con rasqueta, fundición con ranura o recubrimiento por inmersión. En algunos otros ejemplos, la suspensión se vierte sobre un sustrato según un proceso de fundición expuesto en la presente solicitud de patente. En algunos de estos ejemplos, la suspensión luego se seca para eliminar el disolvente o líquido que contiene. En algunos ejemplos, la suspensión seca se calandra. En algunos ejemplos adicionales, la suspensión seca se lamina con otras capas de componentes de la batería. En algunos de estos ejemplos, se aplica presión para adherir o unir las capas laminadas entre sí. En ciertos ejemplos, las capas de suspensión seca a las que se aplica presión se sinterizan según los procesos establecidos en el presente documento. En esos ejemplos, en los que la sinterización se produce con precursores de granate en un formato de suspensión o suspensión seca, la sinterización se produce simultáneamente con una reacción química de los precursores de granate para formar granate sinterizado.

ii. Prensado en caliente

En algunos ejemplos, se exponen en el presente documento procesos de prensado en caliente para fabricar películas finas de granate. En estos ejemplos, las cintas verdes, como se describió anteriormente, se sinterizan bajo una presión uniaxial aplicada. En ciertos ejemplos, primero se elimina el aglutinante antes de realizar la sinterización. En estos ejemplos particulares, el aglutinante se puede eliminar quemándolo a una temperatura de aproximadamente 200, 300, 400, 500 o 600 °C. En algunos ejemplos, la sinterización se realiza calentando la película a una temperatura de sinterización de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1200 °C bajo una presión de carga uniaxial de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 MPa. En estos ejemplos, la presión aplicada evita que la película se deforme o pandee durante la sinterización y proporciona una fuerza impulsora adicional para la sinterización en la dirección perpendicular a la superficie de la película y para preparar una película densa.

En algunos ejemplos, la película verde se puede sinterizar fundiendo primero la película sobre una lámina metálica. En algunos ejemplos, el aglutinante se quema antes de realizar la sinterización. En algunos de estos ejemplos, la sinterización incluye calentar la película bajo una presión aplicada a una temperatura inferior al punto de fusión del metal o metales que comprenden el sustrato de lámina metálica. Como tal, se pueden usar temperaturas de sinterización más altas cuando se usan sustratos de Ni en comparación con cuando se usan sustratos de Cu.

iii. Sinterización restringida

En algunos ejemplos, la película verde se puede sinterizar colocándola entre placas de fijación, pero solo se aplica una pequeña cantidad de presión para restringir la película y evitar faltas de homogeneidad que estresen y deformen la película durante el proceso de sinterización. En algunos de estos ejemplos, es beneficioso fabricar las placas de fijación que sean porosas, por ejemplo, óxido de circonio poroso estabilizado con itrio. Estas placas porosas en estos ejemplos permiten que el aglutinante se difunda fuera de la película durante la etapa de quemado o sinterización. En algunos de estos ejemplos, la etapa de quemado y sinterización se puede realizar simultáneamente en parte gracias a estas placas de fijación porosas. En algunos ejemplos, la pequeña cantidad de presión es solo la presión aplicada por el peso de la placa de fijación que descansa sobre la película verde durante el proceso de sinterización sin que se aplique presión adicional externamente.

iv. Sinterización al vacío

En algunos ejemplos, la sinterización se realiza como se describió anteriormente, pero con la película de sinterización en una cámara de vacío. En este ejemplo, se proporciona un vacío para retirar los gases atrapados dentro de la cerámica que se está sinterizando. En algunos de estos ejemplos, los gases atrapados dentro de la cerámica evitan que la cerámica se sinterice más aplicando una presión dentro de los espacios porosos que puede evitar que la cerámica de sinterización se densifique más allá de un cierto punto. Al eliminar los gases atrapados utilizando un sistema de vacío, los poros que contenían gas se pueden sinterizar y densificar más que si el sistema de vacío no retirara los gases atrapados.

v. Sinterización asistida por campo, ultrarrápida, y FAST

La técnica de sinterización asistida por campo (FAST) es capaz de mejorar la cinética de sinterización. La aplicación de un campo moverá electrones, huecos y/o iones en el material de sinterización, que luego calentarán el material mediante calentamiento Joule. El calentamiento se centra en los puntos donde la resistencia es mayor ($P = I^2R$, donde I es corriente y R es resistencia) que tienden a estar en los cuellos entre partículas. Estos puntos son precisamente donde se desea la sinterización, por lo que la sinterización FAST puede ser especialmente efectiva. Un procedimiento estándar de sinterización de granate puede, en algunos ejemplos, tardar entre 6-36 horas a 1050-1200 °C. Por el contrario, la sinterización FAST de granates puede ocurrir a 600 °C y en menos de 5 minutos. Las ventajas son un menor coste de procesamiento (mayor rendimiento), una menor reactividad (a menor temperatura, es menos probable que el granate reaccione con otros componentes) y una menor pérdida de litio (la evaporación del litio es un modo de falla dominante que impide una sinterización efectiva). La sinterización FAST de granates es más eficaz a baja corriente y durante poco tiempo. Dado que el material del granate tiene una alta conductividad iónica, es preferible una corriente baja, al igual que la corriente CA, para que no se produzca un transporte masivo de iones. Los parámetros pueden abarcar: 1 min < tiempo < 1 hora, 500 < temperatura < 1050 °C, 1 Hz < frecuencia < 1 MHz, 1 V < VAC rms < 20 V. En algunos ejemplos, la sinterización FAST se utiliza junto con el prensado en caliente, que incluye la aplicación de una presión uniaxial a la película durante la sinterización. En algunos ejemplos, la sinterización FAST se usa junto con el prensado en caliente sobre un sustrato permanente, tal como un metal, por ejemplo, un colector de corriente. En algunos ejemplos, la sinterización FAST se usa junto con la sinterización restringida, en la que la película está fijada con alfileres o restringida físicamente, pero sin una cantidad significativa de presión. En algunos ejemplos, la sinterización FAST se usa junto con la sinterización bicapa (y la sinterización tricapa, por ejemplo, electrolito-metal-electrolito), para proporcionar soporte mecánico y formar simultáneamente un colector de corriente en una etapa. En algunos ejemplos, la sinterización FAST se usa junto con la sinterización al vacío, en la que la sinterización se produce a una presión absoluta baja para promover la eliminación de los poros.

En algunas realizaciones, en el presente documento se divulga un proceso para fabricar películas delgadas, que incluye proporcionar una película delgada no sinterizada; en el que la película delgada no sinterizada incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un electrolito de tipo granate, un material de electrodo activo, un aditivo conductor, un disolvente, un aglutinante y combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, los procesos incluyen además eliminar el disolvente, si está presente en la película delgada no sinterizada. En algunos ejemplos, el proceso incluye opcionalmente laminar la película sobre una superficie. En algunos ejemplos, el proceso incluye eliminar el aglutinante, si está presente en la película. En algunos ejemplos, el proceso incluye sinterizar la película, en el que la sinterización comprende sinterización por calor o sinterización asistida en campo (FAST). En algunos de estos ejemplos, la sinterización por calor incluye calentar la película en el intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1200 °C durante aproximadamente 1 a aproximadamente 600 minutos y en una atmósfera que tiene una presión parcial de oxígeno en el intervalo de $1 \cdot 10^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-15}$ atm. En otros ejemplos, la sinterización FAST incluye calentar la película en el intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 900 °C y aplicar un campo eléctrico de C.C. o C.A. a la película delgada.

En algunas realizaciones, en el presente documento se divulga un proceso para fabricar una película, que incluye proporcionar una película delgada no sinterizada; en el que la película delgada no sinterizada incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un electrolito de tipo granate, un material de electrodo activo (por ejemplo, cátodo), un aditivo conductor, un disolvente, un aglutinante y combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, los procesos incluyen además eliminar el disolvente, si está presente en la película delgada no sinterizada. En algunos ejemplos, el proceso incluye opcionalmente laminar la película sobre una superficie. En algunos ejemplos,

el proceso incluye eliminar el aglutinante, si está presente en la película. En algunos ejemplos, el proceso incluye sinterizar la película, en la que la sinterización comprende sinterización por calor. En algunos de estos ejemplos, la sinterización por calor incluye calentar la película en el intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1200 °C durante aproximadamente 1 a aproximadamente 600 minutos y en una atmósfera que tiene una presión parcial de oxígeno en el intervalo de $1 \cdot 10^{-1}$ atmósferas a $1 \cdot 10^{-15}$ atmósferas.

En algunas realizaciones, en el presente documento se divulga un proceso para fabricar una película, que incluye proporcionar una película delgada no sinterizada; en el que la película delgada no sinterizada incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un electrolito de tipo granate, un material de electrodo activo, un aditivo conductor, un disolvente, un aglutinante y combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, los procesos incluyen además eliminar el disolvente, si está presente en la película delgada no sinterizada. En algunos ejemplos, el proceso incluye opcionalmente laminar la película sobre una superficie. En algunos ejemplos, el proceso incluye eliminar el aglutinante, si está presente en la película. En algunos ejemplos, el proceso incluye sinterizar la película, en el que la sinterización incluye sinterización asistida en campo (FAST). En algunos de estos ejemplos, la sinterización FAST incluye calentar la película en el intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 900 °C y aplicar un campo eléctrico de C.C. o C.A. a la película delgada.

En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la película delgada no sinterizada puede incluir un electrolito de granate relleno de litio o precursores del mismo. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la película delgada no sinterizada puede incluir un electrolito de granate relleno de litio dopado con alúmina.

En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1200 °C; o aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1200 °C; o aproximadamente 900 °C a aproximadamente 1200 °C; o aproximadamente 1000 °C a aproximadamente 1200 °C; o aproximadamente 1100 °C a aproximadamente 1200 °C.

En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 20 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 30 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 40 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 50 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 60 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 70 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 80 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 90 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 100 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 120 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 140 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 160 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 180 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 200 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 300 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 350 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 400 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 450 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 500 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 500 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 400 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 300 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 200 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 100 minutos. En cualquiera de los

PSI. En otros ejemplos, la presión es de 120 PSI. En otros, la presión es de 130 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 140 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 150 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 160 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 170 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 180 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 190 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 200 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 210 PSI. En algunos de los ejemplos anteriores, la presión es de 220 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 230 PSI. En otros, la presión es de 240 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 250 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 260 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 270 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 280 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 290 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 300 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 310 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 320 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 330 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 340 PSI. En otros, la presión es de 350 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 360 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 370 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 380 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 390 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 400 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 410 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 420 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 430 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 440 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 450 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 460 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 470 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 480 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 490 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 500 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 510 PSI. En algunos de los ejemplos anteriores, la presión es de 520 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 530 PSI. En otros, la presión es de 540 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 550 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 560 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 570 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 580 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 590 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 600 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 610 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 620 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 630 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 640 PSI. En otros, la presión es de 650 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 660 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 670 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 680 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 690 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 700 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 710 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 720 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 730 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 740 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 750 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 760 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 770 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 780 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 790 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 800 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 810 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 820 PSI. En ciertos ejemplos antes mencionados, la presión es de 830 PSI. En otros, la presión es de 840 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 850 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 860 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 870 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 880 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 890 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 900 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 910 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 920 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 930 PSI. En otros ejemplos, la presión es de 940 PSI. En otros, la presión es de 950 PSI. En algunos otros ejemplos, la presión es de 960 PSI. En ciertos ejemplos, la presión es de 970 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 980 PSI. En algunos ejemplos, la presión es de 990 PSI. En otros ejemplos más, la presión es de 1000 PSI.

En algunos ejemplos, las placas de fijación pueden ser porosas. En algunos otros ejemplos, las placas de fijación no son porosas. En otro caso, las placas de fijación pueden estar hechas de un material granate descrito en el presente documento. En algunos ejemplos, las placas de fijación pueden ser placas de fijación de granate porosas. En otro caso, las placas de fijación pueden estar hechas de óxido de circonio. En algunos ejemplos, las placas de fijación pueden ser placas de fijación porosas de circonio. En otro caso, las placas de fijación pueden estar hechas de un material metálico descrito en el presente documento. En algunos ejemplos, las placas de fijación pueden ser placas de fijación de metal poroso.

En algunos ejemplos, las placas de fijación a base de granate son útiles para impartir propiedades superficiales beneficiosas a la película sinterizada. Estas propiedades superficiales beneficiosas incluyen planitud y conductividad útiles para aplicaciones de baterías. Estas propiedades beneficiosas también incluyen la prevención de la evaporación del Li durante la sinterización. Estas propiedades beneficiosas también pueden incluir preferir una estructura cristalina de granate particular. En ciertos procesos divulgados en el presente documento, las placas de fijación inertes se seleccionan entre placas porosas de óxido de circonio, grafito o metal conductor. En algunos otros de estos procesos, las placas de fijación inertes son de grafito. En otros procesos más, las placas de fijación inertes son placas metálicas conductoras.

vi. Sinterización bicapa y tricapa

En algunos ejemplos, las películas que se sinterizan se proporcionan como capas de un electrolito a base de granate en contacto con una capa de metal que luego está en contacto con otra capa de electrolito a base de granate.

vii. Sinterización por calor

En algunas realizaciones, en el presente documento se divulga un proceso para fabricar un electrodo de almacenamiento de energía, que incluye proporcionar una película delgada no sinterizada; en la que la película delgada no sinterizada incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un electrolito a base de granate, un material de electrodo activo, un aditivo conductor, un disolvente, un aglutinante y combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, los procesos incluyen además eliminar el disolvente, si está presente en la película

delgada no sinterizada. En algunos ejemplos, el proceso incluye opcionalmente laminar la película sobre una superficie. En algunos ejemplos, el proceso incluye eliminar el aglutinante, si está presente en la película. En algunos ejemplos, el proceso incluye sinterizar la película, en el que la sinterización comprende sinterización por calor. En algunos de estos ejemplos, la sinterización por calor incluye calentar la película en el intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1200 °C durante aproximadamente 1 a aproximadamente 600 minutos y en una atmósfera que tiene una presión parcial de oxígeno en el intervalo de 10^{-1} atm a 10^{-21} atm.

En algunas realizaciones, en el presente documento se divulga un proceso para fabricar un electrodo de almacenamiento de energía, que incluye proporcionar una película delgada no sinterizada; en el que la película delgada no sinterizada incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un electrolito de tipo granate, un material de electrodo activo, un aditivo conductor, un disolvente, un aglutinante y combinaciones de los mismos. En algunos ejemplos, los procesos incluyen además eliminar el disolvente, si está presente en la película delgada no sinterizada. En algunos ejemplos, el proceso incluye opcionalmente laminar la película sobre una superficie. En algunos ejemplos, el proceso incluye eliminar el aglutinante, si está presente en la película. En algunos ejemplos, el proceso incluye sinterizar la película, en el que la sinterización incluye sinterización asistida en campo (FAST). En algunos de estos ejemplos, la sinterización FAST incluye calentar la película en el intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 900 °C y aplicar un campo eléctrico de C.C. o C.A. a la película delgada.

En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la película delgada no sinterizada puede incluir un electrolito de tipo granate. En otros procesos, la película delgada no sinterizada puede incluir un material de electrodo activo. En otros procesos más, la película delgada no sinterizada puede incluir un aditivo conductor. En ciertos procesos, la película delgada no sinterizada puede incluir un disolvente. En ciertos procesos, la película delgada no sinterizada puede incluir un aglutinante.

En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película en el intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1200 °C; o aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1200 °C; o aproximadamente 900 °C a aproximadamente 1200 °C; o aproximadamente 1000 °C a aproximadamente 1200 °C; o aproximadamente 1100 °C a aproximadamente 1200 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película en el intervalo de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1100 °C; o aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1000 °C; o aproximadamente 700 °C a aproximadamente 900 °C; o aproximadamente 700 °C a aproximadamente 800 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a aproximadamente 700 °C, aproximadamente 750 °C, aproximadamente 850 °C, aproximadamente 800 °C, aproximadamente 900 °C, aproximadamente 950 °C, aproximadamente 1000 °C, aproximadamente 1050 °C, aproximadamente 1100 °C, aproximadamente 1150 °C o aproximadamente 1200 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 700 °C, 750 °C, 850 °C, 800 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C o 1200 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 700 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 750 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 850 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 900 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 950 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 1000 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 1050 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en este documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 1100 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 1150 °C. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, la sinterización por calor puede incluir calentar la película a 1200 °C.

En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 20 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 30 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 40 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 50 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 60 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 70 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 80 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 90 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 100 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante

aproximadamente 120 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 140 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 160 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 180 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 200 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 300 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 350 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 400 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 450 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 500 a aproximadamente 600 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 500 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 400 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 300 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 200 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 100 minutos. En cualquiera de los procesos establecidos en el presente documento, los procesos pueden incluir calentar la película durante aproximadamente 1 a aproximadamente 50 minutos.

viii. Laminado

En algunos de los procesos establecidos en el presente documento, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 1000 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 750 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En algunas otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 700 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 650 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En algunas otras realizaciones, laminar incluye aplicar una presión inferior a 600 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 550 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En algunas otras realizaciones, laminar incluye aplicar una presión inferior a 500 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 450 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En algunas otras realizaciones, laminar incluye aplicar una presión inferior a 400 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 350 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En algunas otras realizaciones, laminar incluye aplicar una presión inferior a 300 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 250 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En algunas otras realizaciones, laminar incluye aplicar una presión inferior a 200 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 150 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película.

En algunas otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 100 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En otras realizaciones, la laminación incluye aplicar una presión inferior a 50 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. En algunas otras realizaciones, laminar incluye aplicar una presión inferior a 10 libras por pulgada cuadrada (PSI) y calentar la película. Algunos de los procesos de laminación establecidos en el presente documento incluyen calentar la película a aproximadamente 80 °C. Algunos de los procesos de laminación establecidos en el presente documento incluyen calentar la película desde aproximadamente 25 °C hasta aproximadamente 180 °C. Algunos de los procesos de laminación son sustancialmente uniaxiales, mientras que algunos de los procesos de laminación establecidos en el presente documento incluyen la aplicación de presión sustancialmente isostática.

En algunos de los procesos divulgados en el presente documento, la etapa de laminación incluye laminar un electrolito de película delgada no sinterizada a un electrodo compuesto; en el que el electrodo compuesto incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un electrolito, un material de electrodo activo, un aditivo conductor y combinaciones de los mismos. En algunas de estas realizaciones, el electrodo compuesto incluye un electrolito. En algunas otras de estas realizaciones, el electrodo compuesto incluye un material de electrodo activo. En algunas otras de estas realizaciones, el electrodo compuesto incluye un aditivo conductor.

VIII. Aplicaciones

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, se establece en el presente documento una celda electroquímica, que incluye un electrolito, polvo, pella, película, película multifase o monolito como se establece en el presente documento.

- 5 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, se establece en el presente documento una batería, que incluye una celda electroquímica descrita en el presente documento.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, se establece en el presente documento un vehículo eléctrico, que incluye una celda electroquímica descrita en el presente documento.

En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, se establece en el presente documento una batería, que incluye un electrolito, polvo, pella, película, película multifase o monolito como se establece en el presente documento.

- 10 En algunos ejemplos, incluido cualquiera de los anteriores, se establece en el presente documento un vehículo eléctrico, que incluye una batería descrita en el presente documento.

Ejemplos

- 15 Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 400, un Helios 600i o un Helios 660 FIB-SEM. La XRD se realizó en un Bruker D8 Advance ECO o un Rigaku Miniflex 2. Las imágenes de sección transversal se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Quanta 400F. La sección transversal se preparó fracturando la muestra y seguido de una fina capa de recubrimiento de Au. La espectroscopía de impedancia eléctrica (EIS) y las mediciones de conductividad se realizaron con un instrumento Biologic VMP3, VSP, VSP-300, SP-150 o SP-200. El ciclo de CC se realizó con un Arbin BT-2043 o BT-G. Los reactivos químicos y disolventes se adquirieron comercialmente y se utilizaron sin purificación, a menos que se indique lo contrario. Las celdas electroquímicas se construyeron con electrodos de bloqueo a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1: Fabricación de un polvo que tiene un granate relleno de litio de fase cúbica primaria con trazas de inclusiones de fase secundaria

- 25 Este ejemplo muestra cómo preparar un polvo, que es principalmente granate relleno de litio en fase cúbica, pero que incluye trazas de inclusiones de fase secundaria en la fase primaria.

- En este ejemplo, se preparó un polvo de granate relleno de litio en fase cúbica, caracterizado como $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(0.22-0.025)\text{Al}_2\text{O}_3$. En primer lugar, se preparó una mezcla que incluía 61.4 g de hidróxido de litio, 195.5 g de óxido de lantano, 99.6 g de óxido de circonio y 53.6 g de nitrato de aluminio noahidratado. Esta mezcla se colocó en un frasco Nalgene con medio de óxido de circonio estabilizado con itria y 2-propanol. La mezcla se molió con bolas durante 18-28 horas para reducir el tamaño de partícula de la mezcla. Se eliminó el 2-propanol de la mezcla usando una herramienta de evaporación rotatoria. El polvo resultante se secó. Una vez seco el polvo, se trituró y se tamizó a través de un tamiz de malla 80. El polvo tamizado se colocó en un crisol de alúmina (Al_2O_3) y se calentó en un horno de caja a una velocidad de 2-8 °C/min hasta 700-1100 °C durante un tiempo de permanencia de 4-8 horas. El polvo calcinado resultante se recogió y analizó mediante XRD, cuyos resultados se muestran en la Fig. 2 (gráfico inferior etiquetado como polvo calcinado). Las líneas de trazos verticales en la Fig. 2 son un patrón de referencia que indica los picos de XRD para granate relleno de litio que tiene la fórmula química $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3$, en la que x representa el intervalo de solubilidad de Al_2O_3 en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. La Fig. 2 muestra que el polvo calcinado incluye granate relleno de litio y también incluye fases secundarias. Las fases secundarias están indicadas por los picos de XRD que no están asociados con las líneas del patrón de referencia de guiones verticales.

- 40 Ejemplo 2: Fabricación de una pella sinterizada a partir del polvo del Ejemplo 1

Este ejemplo muestra cómo fabricar una pella sinterizada.

- El polvo calcinado del Ejemplo 1 se procesó adicionalmente mediante molienda por desgaste en un disolvente hasta un tamaño de partícula medio de $d_{50} = 2.7 \mu\text{m}$. En la suspensión de partículas molidas se disolvió un aglutinante polimérico de polivinilbutileno en una proporción del 4 % en peso con respecto al peso de sólidos inorgánicos (es decir, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3$, en el que x representa el intervalo de solubilidad de Al_2O_3 más cualquier fase secundaria). Esta suspensión se secó y el polvo resultante se trituró y tamizó a través de un tamiz de malla 80. El polvo tamizado se prensó en una matriz de 13 mm a una presión de 4000 libras y las pellas resultantes se sinterizaron a 1000-1250 °C durante 4-8 horas. La pella sinterizada resultante se analizó mediante XRD, cuyos resultados se muestran en la Fig. 2 (gráfico superior etiquetado como pella sinterizada). La Fig. 2 muestra que, en la pella sinterizada, todo el patrón XRD es principalmente $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{x})\text{Al}_2\text{O}_3$, en el que x representa el intervalo de solubilidad de Al_2O_3 en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Los pequeños picos asociados con las fases secundarias en el polvo calcinado son menos evidentes (es decir, no están presentes en cantidades suficientemente grandes) en la pella sinterizada.

La composición metálica de la pella sinterizada se midió mediante espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP), cuyos resultados se muestran en la Tabla 1 (a continuación). Los resultados muestran una ligera desviación de

la composición del lote ($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\cdot 0.175\text{Al}_2\text{O}_3$). El contenido de Al ligeramente mayor observado en las pellas sinterizadas se debe a la reacción con los crisoles de alúmina utilizados para procesar el material.

Tabla 1: Resultados de ICP

Elemento	Li	La	Zr	Al
Relación molar por lotes de la mezcla en el Ejemplo 1 antes de la calcinación	6.4	3.00	2.00	0.35
Relación molar por ICP de la pella sinterizada en el Ejemplo 2	6.3	3.08	2.00	0.446

- 5 Ejemplo 3: Fabricación de una pella utilizando el polvo que tiene un granate relleno de litio de fase cúbica primaria con más inclusiones de fase secundaria que en el Ejemplo 1

Este ejemplo muestra cómo preparar un polvo que es principalmente granate relleno de litio en fase cúbica pero que incluye más inclusiones de fase secundaria en la fase primaria que en el Ejemplo 1.

- 10 En este ejemplo, se preparó un polvo de granate relleno de litio en fase cúbica, caracterizado como $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(0.5)\text{Al}_2\text{O}_3$. En primer lugar, se preparó una mezcla que incluía 63.0 g de hidróxido de litio, 181.0 g de óxido de lantano, 92.2 g de óxido de circonio y 141.8 g de nitrato de aluminio nonahidratado. Por lotes, esta mezcla tenía las siguientes relaciones molares empíricas de átomos constituyentes: $\text{Li}_{7.1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$. Esta mezcla se colocó en un frasco de Nalgene con medio de óxido de circonio estabilizado con itrio y 2-propanol. La mezcla se molió con bolas durante 18-28 horas para reducir el tamaño de partícula de la mezcla. Se eliminó el 2-propanol de la mezcla usando una herramienta de evaporación rotatoria. El polvo resultante se secó. Una vez seco el polvo, se trituró y se tamizó a través de un tamiz de malla 80. El polvo tamizado se colocó en un crisol de alúmina (Al_2O_3) y se calentó en un horno de caja a una velocidad de 2-8 °C/min hasta 700-1100 °C durante un tiempo de permanencia de 4-8 horas. El polvo calcinado resultante se recogió y analizó mediante XRD, cuyos resultados se muestran en la Fig. 3 (gráfico superior denominado Polvo calcinado). Las líneas de trazos verticales en la Fig. 2 son un patrón de referencia que indica los picos de XRD para granate relleno de litio que tiene la fórmula química $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(x)\text{Al}_2\text{O}_3$, en la que x representa el intervalo de solubilidad de Al_2O_3 en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. La Fig. 2 muestra que el polvo calcinado incluye granate relleno de litio y también incluye fases secundarias. Las fases secundarias están indicadas por los picos de XRD que no están asociados con las líneas del patrón de referencia discontinuas verticales. Además de las líneas discontinuas, se observan otras líneas de difracción correspondientes a las fases secundarias LiAlO_2 , LaAlO_3 y Li_2ZrO_3 .
- 25 Después de la calcinación, la composición química del polvo se determinó mediante espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP), cuyos resultados se muestran en la Tabla 2 (a continuación). Se produjo una pequeña pérdida de Li durante el procesamiento, además de un aumento relativamente menor en el contenido de aluminio, debido a la reacción con los crisoles de alúmina.

Ejemplo 4: Fabricación de una pella sinterizada a partir del polvo del Ejemplo 1

- 30 Este ejemplo muestra cómo hacer una pella sinterizada.

- El polvo calcinado del Ejemplo 3 se procesó adicionalmente mediante molienda por desgaste en un disolvente hasta un tamaño de partícula medio de $d_{50} = 2.7 \mu\text{m}$. En la suspensión de partículas molidas se disolvió un aglutinante polimérico de polivinilbutileno en una proporción de 2-4 % en peso con respecto al peso de sólidos inorgánicos (es decir, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(x)\text{Al}_2\text{O}_3$, en el que x representa el intervalo de solubilidad de Al_2O_3 más cualquiera de las fases secundarias). Esta suspensión se secó y el polvo resultante se trituró y tamizó a través de un tamiz de malla 80. El polvo tamizado se prensó en una matriz de 13 mm a una presión de 4000 libras y las pellas resultantes se sinterizaron a 1000-1150 °C durante 4-6 horas. La pella sinterizada resultante se analizó mediante XRD, cuyos resultados se muestran en la Fig. 3 (gráfico inferior etiquetado como pella sinterizada).

- 40 La composición metálica de la pella sinterizada se midió mediante espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP), cuyos resultados se muestran en la Tabla 2 (a continuación).

Tabla 2: Resultados de ICP

Elemento	Li	La	Zr	Al
Relación molar por lotes de la mezcla en el Ejemplo 3 antes de calcinación	7.1	3.0	2.0	1.00
Relación molar por ICP de polvo calcinado en el Ejemplo 3	6.97	3.0	2.0	1.05
Relación molar por ICP de pella sinterizada en el Ejemplo 4	6.74	3.0	2.0	1.04

- 45 La Fig. 3 muestra que la pella sinterizada tiene menos inclusiones de fase secundaria que el polvo calcinado. Sin embargo, hubo más inclusiones de fase secundaria en el polvo calcinado y la pella sinterizada de los Ejemplos 3 y 4, respectivamente, que en el polvo calcinado y la pella sinterizada de los Ejemplos 1 y 2, respectivamente.

La Tabla 2 muestra que la pella sinterizada tenía una cantidad relativa aumentada de litio en comparación con el polvo calcinado, pero pocos cambios en las cantidades de los otros componentes.

Ejemplo 5: Fabricación de una pella de granate relleno de litio y fases secundarias

Este ejemplo muestra cómo fabricar una pella sinterizada.

- 5 En este ejemplo, el polvo reducido, tamizado y recubierto de aglutinante del Ejemplo 3 se prensó en una prensa uniaxial a 5000 psi para formar una pella verde de 13 mm de diámetro. La pella verde se colocó sobre fijadores de platino en un horno tubular. El aglutinante se eliminó calentando la pella verde a una velocidad de 2-8 °C/min hasta una temperatura máxima de 120-200 °C durante un tiempo de permanencia de 2-6 horas a la temperatura máxima. A continuación, la pella calentada se calentó adicionalmente a una velocidad de 2-8 °C/min hasta una temperatura máxima de 200-500 °C durante un tiempo de permanencia de 2-4 horas. A continuación, la pella resultante se sinterizó calentando la pella a una velocidad de calentamiento de 2-8 °C/min hasta una temperatura máxima de 1100-1175 °C durante un tiempo de permanencia de 2-6 horas a esa temperatura máxima. Se preparó una serie de estas pellas. La densidad de cada pella se midió mediante el proceso de Arquímedes. La densidad de las pellas de granate rellenas de litio preparadas según este ejemplo osciló entre más del 95 % al 98.5 %, incluido el granate relleno de litio y las inclusiones de fase secundaria.

Ejemplo 6: Fabricación de una cinta verde de granate relleno de litio con inclusiones de fase secundaria

Este ejemplo muestra cómo fabricar una cinta verde, que se puede sinterizar para formar una película delgada que es principalmente granate relleno de litio en fase cúbica pero que incluye inclusiones de fase secundaria en la fase primaria.

- 20 En este ejemplo, el polvo de granate calcinado del Ejemplo 3 se redujo con una masa igual de disolvente usando un molino de desgaste. Luego la suspensión se secó usando un proceso de evaporación rotatoria. Se añadieron 50 g del polvo reducido resultante, 6 g de un dispersante, 18 g de una mezcla de 2-butanona y etanol a un frasco Nalgene y se molieron con bolas durante 24 horas. Se preparó una solución aglutinante de un acrílico en 2-butanona y, junto con un plastificante, se añadió al frasco de Nalgene de la etapa anterior. Esta mezcla se colocó en un molino de rodillos a baja velocidad durante 24 horas de molienda de bolas.

La suspensión de granate se coló sobre un portador de Mylar recubierto de silicona usando una rasqueta con una altura de separación entre cuchillas fijada en 350 µm. La cinta verde resultante se secó a temperatura ambiente durante una hora.

Ejemplo 7: Fabricación de una cinta verde de granate relleno de litio con inclusiones de fase secundaria

- 30 Este ejemplo muestra cómo fabricar una cinta verde, que se puede sinterizar para formar una película delgada que es principalmente granate relleno de litio en fase cúbica pero que incluye inclusiones de fase secundaria en la fase primaria.

- 35 En este ejemplo, el polvo de granate calcinado del Ejemplo 3 se redujo con un disolvente usando un molino de desgaste. Luego la suspensión se secó usando un proceso de evaporación rotatoria. Se añadieron 50 g del polvo reducido resultante de 4 µm, 6 g de un dispersante, 18 g de una mezcla de alcoholes minerales y 2-propanol (proporción 2:1 en peso de alcoholes minerales:2-propanol) a un frasco de Nalgene y se molieron con bolas durante 24 horas. Se preparó una solución de aglutinante que incluía aglutinante de polivinilbutiral (PVB) en etanol y xilenos.

- 40 Esta mezcla se colocó en un molino de rodillos a baja velocidad durante 24 horas de molienda de bolas. La suspensión de granate se coló sobre un portador de Mylar recubierto de silicona usando una rasqueta con una altura de separación entre cuchillas fijada en 350 µm. La cinta verde resultante se secó a temperatura ambiente durante una hora.

Ejemplo 8: Fabricación de películas delgadas de granate relleno de litio sinterizado con inclusiones de fase secundaria

- 45 En este ejemplo, la cinta verde granate del Ejemplo 6-7 se perforó usando un punzón de 16 mm de diámetro. Los discos de forma circular resultantes se colocaron entre dos placas de fijación cuadradas también compuestas de granate sinterizado. Los discos de forma circular se sinterizaron en un horno tubular de 3" de diámetro según los siguientes protocolos: la velocidad de calentamiento fue de 1-5 °C/min, hasta 400 °C-700 °C, seguido de un tiempo de permanencia de 2 horas en atmósfera de argón seco. A esto le siguió una velocidad de calentamiento de 0.5-10 °C/min hasta 1125 °C con un tiempo de permanencia de 6 horas bajo argón H2/argón seco. Este proceso produjo una película delgada sinterizada que tenía inclusiones de fase secundaria. La SEM de esta película delgada sinterizada se muestra en las Figuras 1A, 1B y 9.

- 50 La cinta verde tiene más fases secundarias que la película sinterizada. La reacción para formar granate se completa a una temperatura más alta y durante más tiempo durante la sinterización.

En la Fig. 1A, 101 indica partículas de granate rellenas de litio. 102 indica aluminato de litio de inclusión de fase secundaria (LiAlO₂). 103 también muestra una inclusión en partículas de granate rellenas de litio.

En la Fig. 1B, 104 indica partículas de granate rellenas de litio. 105 indica aluminato de litio de inclusión de fase secundaria (LiAlO_2). 106 también muestra la inclusión de circonato de litio (LiZr_2O_3) en partículas de granate rellenas de litio. Es probable que también esté presente aluminato de lantano, pero es casi indistinguible mediante microscopía electrónica de retrodispersión (BSE).

- 5 En la Fig. 9, 901, 902, 903 y 904, indican cuatro fases - granate relleno de litio, aluminato de litio (LiAlO_4), circonato de litio y aluminato de lantano.

Las películas sinterizadas se recocieron a 700-1000 °C como se establece en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 15/007,908, presentada el 27 de enero de 2016, titulada ANNEALED GARNET ELECTROLYTE SEPARATORS.

- 10 En la Fig. 4 se muestra el análisis de XRD de las películas antes y después del recocido. En la Fig. 4, el gráfico superior muestra un patrón de XRD para una película delgada, procesada por lotes como $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(1)\text{Al}_2\text{O}_3$, después del recocido. El segundo gráfico desde el gráfico superior muestra un patrón de XRD para una película delgada, procesada por lotes como $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(1)\text{Al}_2\text{O}_3$, antes del recocido. El tercer gráfico desde el gráfico superior muestra un patrón de XRD para una película delgada, procesada por lotes como $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(0.22)\text{Al}_2\text{O}_3$, después del recocido. El gráfico inferior muestra un patrón de XRD para una película delgada, procesada por lotes como $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(0.22)\text{Al}_2\text{O}_3$, antes del recocido.

Los resultados muestran pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) presente en el $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(0.22)\text{Al}_2\text{O}_3$ después del recocido, pero no en el $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(1)\text{Al}_2\text{O}_3$ después del recocido.

- 20 Los resultados muestran una estabilidad térmica mejorada debido a las fases secundarias presentes en $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(1)\text{Al}_2\text{O}_3$.

La ASR de la película se midió mediante espectroscopia de impedancia eléctrica a 15 °C negativos. Los resultados se muestran en la Fig. 8. Se proporcionó una pila electroquímica simétrica que tenía electrodos de metal de Li y el electrolito de película delgada sinterizada en este ejemplo entre ellos. Esta configuración se denomina celda simétrica de $\text{Li}|\text{granate}|\text{Li}$. Se realizó espectroscopia EIS en esta celda simétrica. El segundo semicírculo en el gráfico de Nyquist es la resistencia interfacial, aproximadamente 200 Ω en la medición mostrada (1765 Ω -1538 Ω); la ASR es área * resistencia = 0.5 $\text{cm}^2 \times 200 \Omega = 100 \Omega\text{cm}^2$.

- 30 La película delgada sinterizada se analizó mediante microscopía SEM de electrones retrodispersados (BSE). Se utilizó un haz de iones enfocado para revelar una sección transversal. Se utilizó el modo de imagen de electrones retrodispersados (BSE) para identificar el contraste químico entre diferentes fases. Tanto el granate relleno de litio como el LaAlO_3 , al ser rico en lantano, parecen muy similares en las imágenes de EEB y, por lo tanto, no se separaron fácilmente. Sin embargo, tanto LiAlO_2 como Li_2ZrO_3 aparecieron con diferente contraste y fueron fácilmente identificados. Se utilizó software de procesamiento de imágenes para cuantificar la proporción relativa de estas dos fases en esta imagen. Véase la Figura 12. Los resultados de % en volumen de esto se muestran a continuación en la Tabla 3:

- 35 Tabla 3: Cuantificación de las fases secundarias mediante obtención de imágenes de electrones retrodispersados en SEM.h

Muestra	% LiAlO_2	% Li_2ZrO_3	% LaAlO_3
1	7.48	1.52	
2	9.82	5.6	
3	7.19	2.48	0.15
4	11	1.91	
Promedio	8.76	2.32	

La Fig. 12 muestra una imagen utilizada para el análisis de BSE.

Ejemplo 9: Propiedades de las películas delgadas de granate con inclusiones de fase secundaria

- 40 Se estudiaron las películas del Ejemplo 6-7 mediante varias técnicas diferentes.

Se determinó el tamaño de grano d_{50} de las películas delgadas, cuyos resultados se exponen en la Fig. 5.

Se determinó la conductividad de las películas delgadas, cuyos resultados se exponen en la Fig. 7.

- 45 La Fig. 7 muestra el tamaño de grano d_{50} en el eje vertical izquierdo. La cantidad molar de Li por LLZO se muestra en el eje vertical derecho. La cantidad molar de Al por LLZO se muestra en el eje y. Este gráfico muestra grandes granos sinterizados con altas cantidades de Li. El gráfico muestra pequeños granos sinterizados con altas cantidades de Al. Los granos sinterizados más pequeños están asociados con una mayor densidad, ya que los granos más pequeños pueden empaquetarse entre sí de una manera más densa que los granos más grandes.

Estos resultados muestran que, en cantidades elevadas de Al, en las que están presentes inclusiones de fase secundaria, las películas delgadas en este caso tienen una propiedad de sinterabilidad mejorada. Las películas delgadas de este documento, que tienen inclusiones de fase secundaria, se pueden sinterizar de manera más densa que la fase de bolsa de LLZO.

5 Ejemplo 10: Prueba de una película delgada de granate rellena de litio

Se montó una celda electroquímica completa que tenía la película delgada sinterizada del Ejemplo 8 como electrolito en estado sólido. El cátodo incluía un material activo de cátodo de óxido de níquel, manganeso y cobalto. El ánodo incluía una lámina de Li metálico. La celda electroquímica se cicló entre 2.7-4.5 V versus Li, a una velocidad de C/3 y a 45 °C. Los resultados de la energía de descarga versus el recuento de ciclos se muestran en la Figura 10.

- 10 La celda electroquímica incluía un catolito en gel. La celda se mantuvo a una presión de aproximadamente 20-300 psi. El electrolito en gel incluía carbonato de etileno:carbonato de etilmetilo (EC:EMC) en una proporción de 3:7 p/p + LiPF₆ 1 M a 2 p/p de FEC.

Ejemplo 11: Prueba de resistencia a la fractura de una película delgada de granate rellena de litio

- 15 En este ejemplo, se seleccionaron películas de granate similares a la del Ejemplo 6-7 para las mediciones de resistencia.

Se realizó una prueba de resistencia a la flexión de anillo sobre anillo en la serie de películas delgadas sinterizadas. Los resultados de los cuales se muestran en la Fig. 11. La Fig. 11 muestra que se logró una alta resistencia RoR para estas muestras.

Ejemplo 12: Ejemplo que muestra un XRD cuantitativo

- 20 Las fases en películas delgadas sinterizadas se cuantificaron mediante XRD cuantitativo de la siguiente manera: los patrones de difracción de XRD se analizaron usando un programa de software llamado TOPAS desarrollado por Bruker. Este software realizó el refinamiento de Rietveld comparando el patrón medido con un patrón calculado basado en estructura(s) cristalina(s) de la base de datos ICDD PDF-4+. Las fracciones de masa se determinaron utilizando las propiedades físicas de cada fase y la intensidad del pico y los parámetros cristalinos del patrón calculado.

- 25 La descripción anterior de las realizaciones de la divulgación se ha presentado con fines ilustrativos; no pretende ser exhaustiva ni limitar las reivindicaciones a las formas precisas divulgadas. Los expertos en la técnica relevante podrán apreciar que son posibles muchas modificaciones y variaciones a la luz de la divulgación anterior.

- 30 El lenguaje utilizado en la memoria descriptiva se ha seleccionado principalmente con fines de legibilidad y de instrucción, y es posible que no se haya seleccionado para delinear o circunscribir el tema de la invención. Por lo tanto, se pretende que el alcance de la divulgación no esté limitado por esta descripción detallada, sino más bien por cualquier reivindicación que surja de una solicitud basada en la misma. Por consiguiente, la divulgación de las realizaciones pretende ser ilustrativa, pero no limitativa, del alcance de la divulgación, que se establece en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

un granate relleno de litio de fase cúbica primaria caracterizado por la fórmula química $\text{Li}_A\text{La}_B\text{Al}_C\text{M}^n\text{Zr}_E\text{O}_F$, en la que $5 < A < 8$, $1.5 < B < 4$, $0.1 < C < 2$, $0 \leq D < 2$, $1 < E < 3$, $10 < F < 13$, y M^n se selecciona del grupo que consiste en Mo, W, Nb, Y, Ta, Ga, Sb, Ca, Ba, Sr, Ce, Hf, y Rb;

una inclusión de fase secundaria en el granate relleno de litio de fase cúbica primaria;

en la que:

el granate relleno de litio de fase cúbica primaria está presente en aproximadamente 70-99.9 % en volumen con respecto al volumen de la composición; y

la inclusión de fase secundaria está presente en aproximadamente 30-0.1 % en volumen con respecto al volumen de la composición; en la que la inclusión de fase secundaria se selecciona entre LiAlO_2 , LaAlO_3 , Li_2ZrO_3 y combinaciones de los mismos.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición es un polvo.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que la inclusión de fase secundaria en la composición comprende LiAlO_2 presente en la composición en aproximadamente 0.1-25 % en volumen, Li_2ZrO_3 presente en la composición en aproximadamente 0.1-15 % en volumen y LaAlO_3 presente en la composición en aproximadamente 0.1-15 % en volumen, medido mediante XRD cuantitativa; o en la que la inclusión de fase secundaria en la composición comprende LiAlO_2 presente en la composición en aproximadamente 3-8 % en volumen, Li_2ZrO_3 presente en la composición en aproximadamente 1-10 % en volumen y LaAlO_3 presente en la composición en aproximadamente 1-8 % en volumen, medido por XRD cuantitativa.

4. Un electrolito en estado sólido de película delgada multifase que comprende la composición de la reivindicación 1.

5. El electrolito en estado sólido de película delgada multifase de la reivindicación 4, en el que el tamaño de grano d_{90} de cualquier fase en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase es de aproximadamente 1 μm a 5 μm .

6. El electrolito en estado sólido de película delgada multifase de la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que el espesor del electrolito en estado sólido de película delgada está entre aproximadamente 0.1 μm y aproximadamente 200 μm ; o en el que el espesor del electrolito en estado sólido de película delgada está entre 10 nm y 100 μm .

7. El electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el electrolito en estado sólido de película delgada es un disco de forma circular que tiene un diámetro de al menos 10 mm; o en el que el electrolito en estado sólido de película delgada tiene un área de al menos 25 cm^2 .

8. El electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que la conductividad aparente medida según la descripción es mayor que $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a 20 °C; por ejemplo, en el que la conductividad aparente es superior a $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a 20 °C.

9. El electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la resistencia específica del área interfacial del electrolito en estado sólido de película delgada multifase con metal de litio es 2000 $\text{S}^2 \text{ cm}^2$ a -15 °C o menor a 2000 $\text{S}^2 \text{ cm}^2$ a -15 °C; por ejemplo 1-200 $\Omega \text{ cm}^2$ a -15 °C; por ejemplo, menor a 10 $\Omega \text{ cm}^2$ a -15 °C, en el que la resistencia específica del área interfacial se mide usando espectroscopia de impedancia eléctrica.

10. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que la cantidad de granate relleno de litio de fase cúbica primaria y la cantidad de inclusión de fase secundaria suman la cantidad total de material en la composición; o en la que la cantidad de granate relleno de litio de fase cúbica primaria y la cantidad de inclusión de fase secundaria suman la cantidad total de material en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase.

11. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria es menor o igual a 10 μm ; por ejemplo, en la que el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria es de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 10 μm .

12. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es menor que el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria.

13. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 20 μm .

14. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que el tamaño de grano d_{50} del granate relleno de litio de fase cúbica primaria es de aproximadamente 0.5 μm -10 μm .

15. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que las inclusiones de fase secundaria comprenden más de un tipo de inclusiones de fase secundaria, por ejemplo, en la que las inclusiones de fase secundaria comprenden al menos dos, tres o cuatro tipos de inclusiones de fase secundaria.
- 5 16. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que las inclusiones de fase secundaria están distribuidas homogéneamente sobre un volumen de $1000\ \mu\text{m}^3$ o más; por ejemplo, en la que las inclusiones están distribuidas homogéneamente en un volumen de $100\ \mu\text{m}^3$ o más; por ejemplo, en la que las inclusiones de fase secundaria están distribuidas homogéneamente en un volumen de $10.000\ \mu\text{m}^3$ o más.
- 10 17. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que la relación entre el tamaño de grano d_{50} de inclusión de fase secundaria con respecto al tamaño de grano d_{50} de granate relleno de litio de fase cúbica primaria está entre 0.1 y 10.
- 15 18. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que la cantidad total de inclusión de fase secundaria es 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, o 30 % en volumen.
19. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que la densidad de la composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase es $4.6\text{--}5.2\ \text{g/cm}^3$ medida por el método de Arquímedes; por ejemplo, en la que la densidad de la composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase es aproximadamente $4.9\ \text{g/cm}^3$, medida mediante el método de Arquímedes.
- 20 20. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que el pirocloro está presente en la composición o en el electrolito en estado sólido de película delgada multifase en menos del 20 % en volumen, medido por XRD cuantitativa después de que el electrolito en estado sólido de película delgada multifase se calienta a $850\ ^\circ\text{C}$ durante 2 horas.
- 25 21. La composición o electrolito en estado sólido de película delgada multifase de cualquier reivindicación anterior, en la que el electrolito en estado sólido de película delgada multifase tiene una porosidad total de menos del 5 % en volumen según se determina por SEM.
22. Una película sinterizada que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 10 a 21.

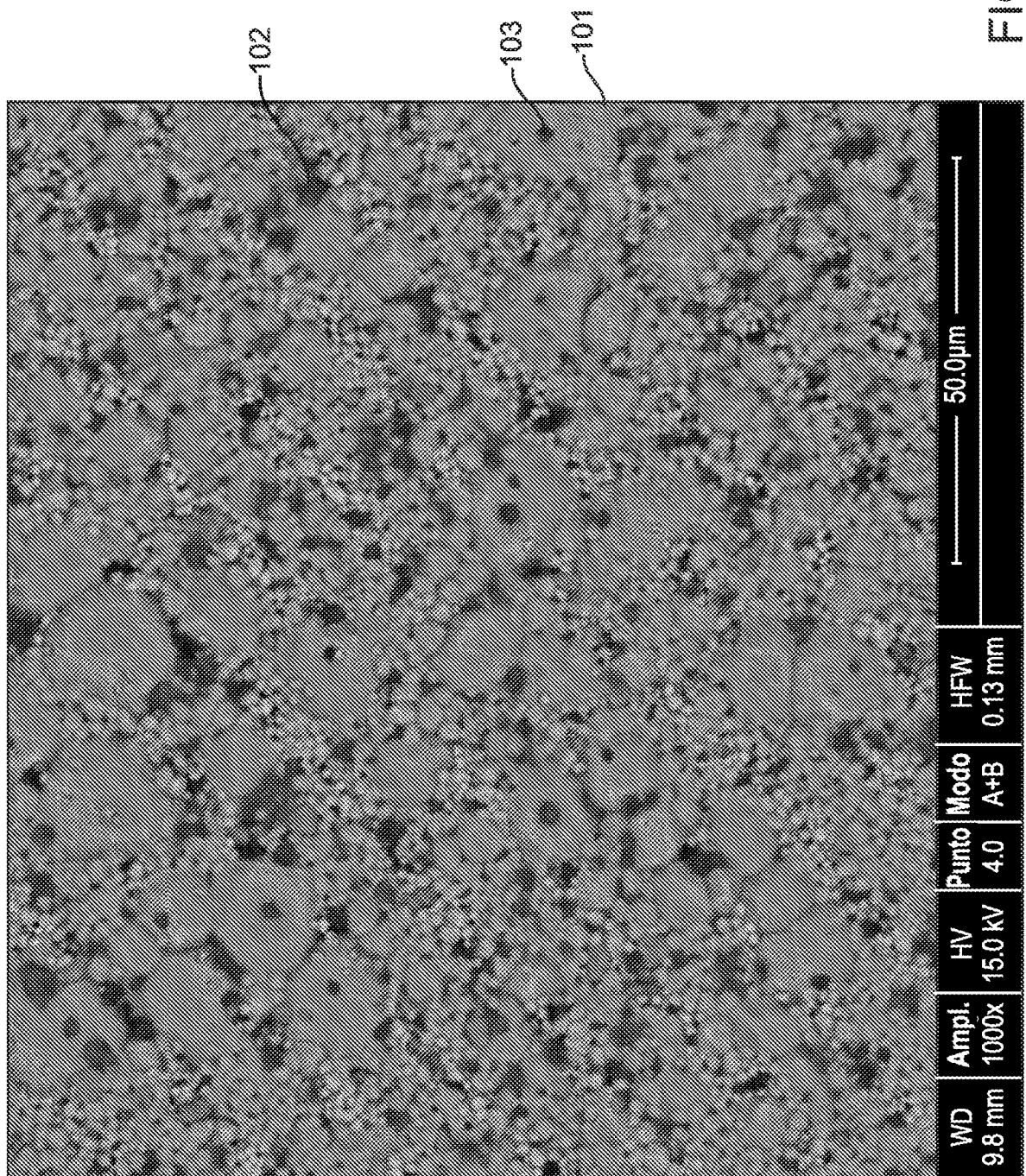


FIG. 1A

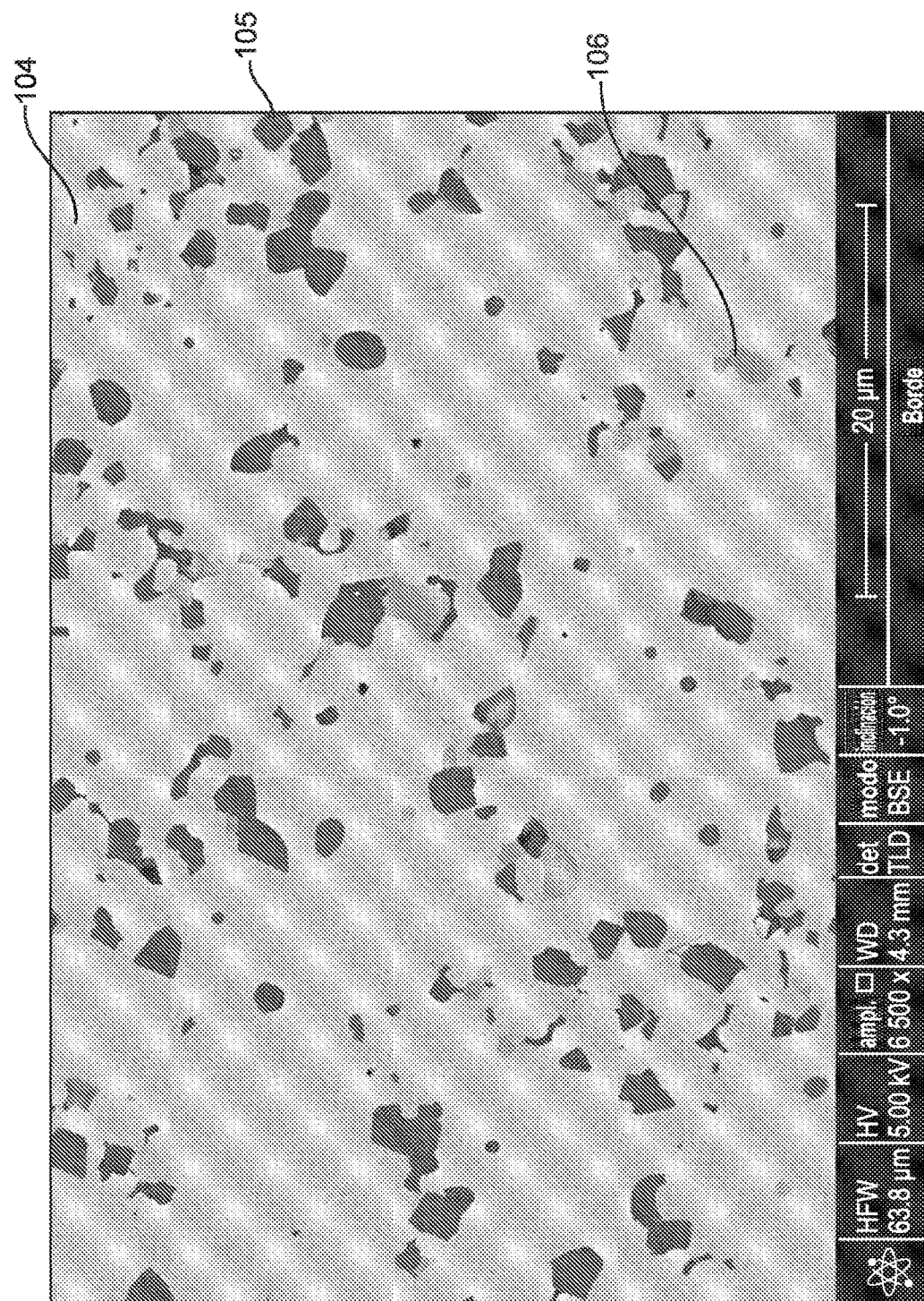


FIG. 1B

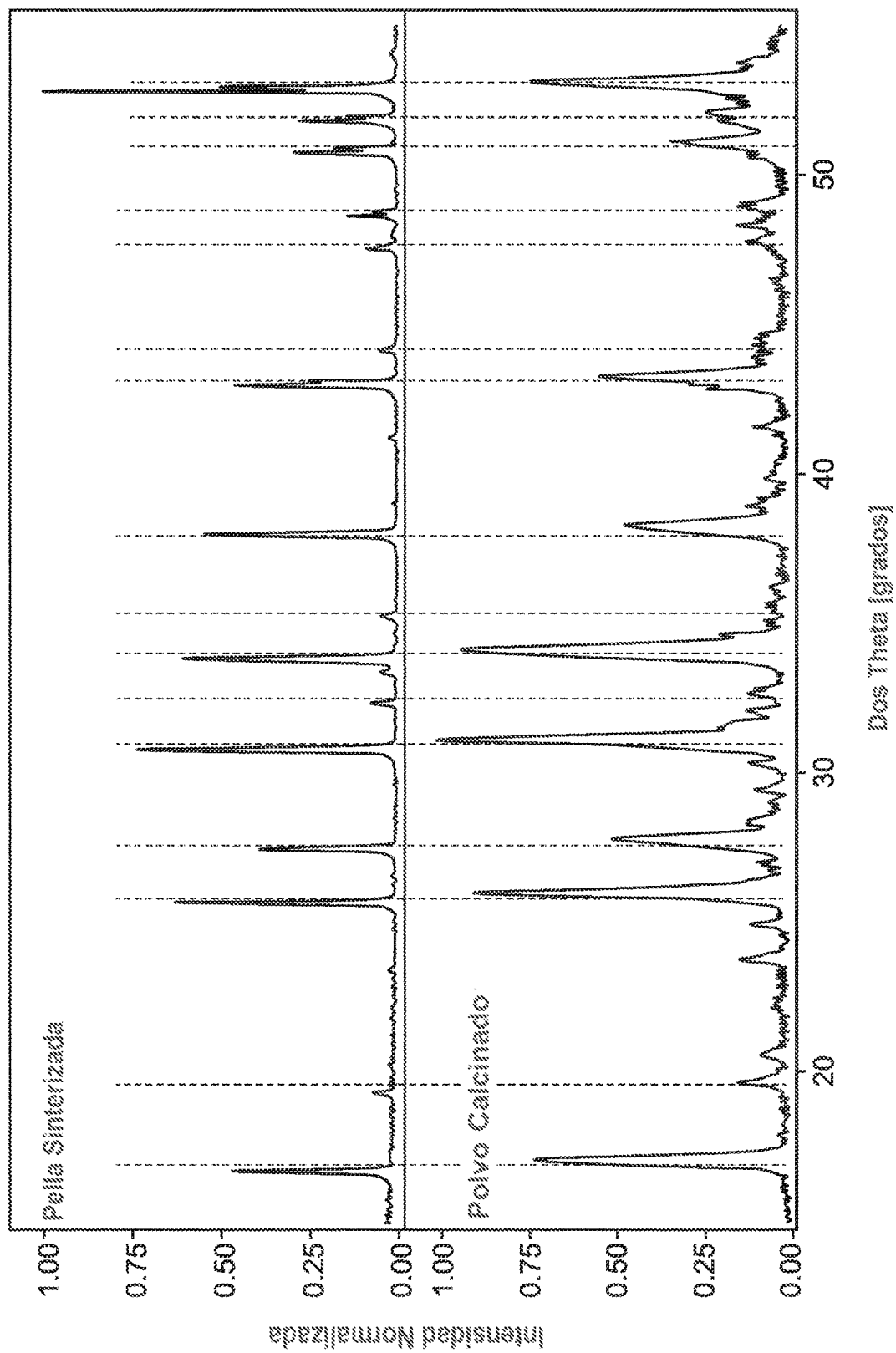


FIG. 2

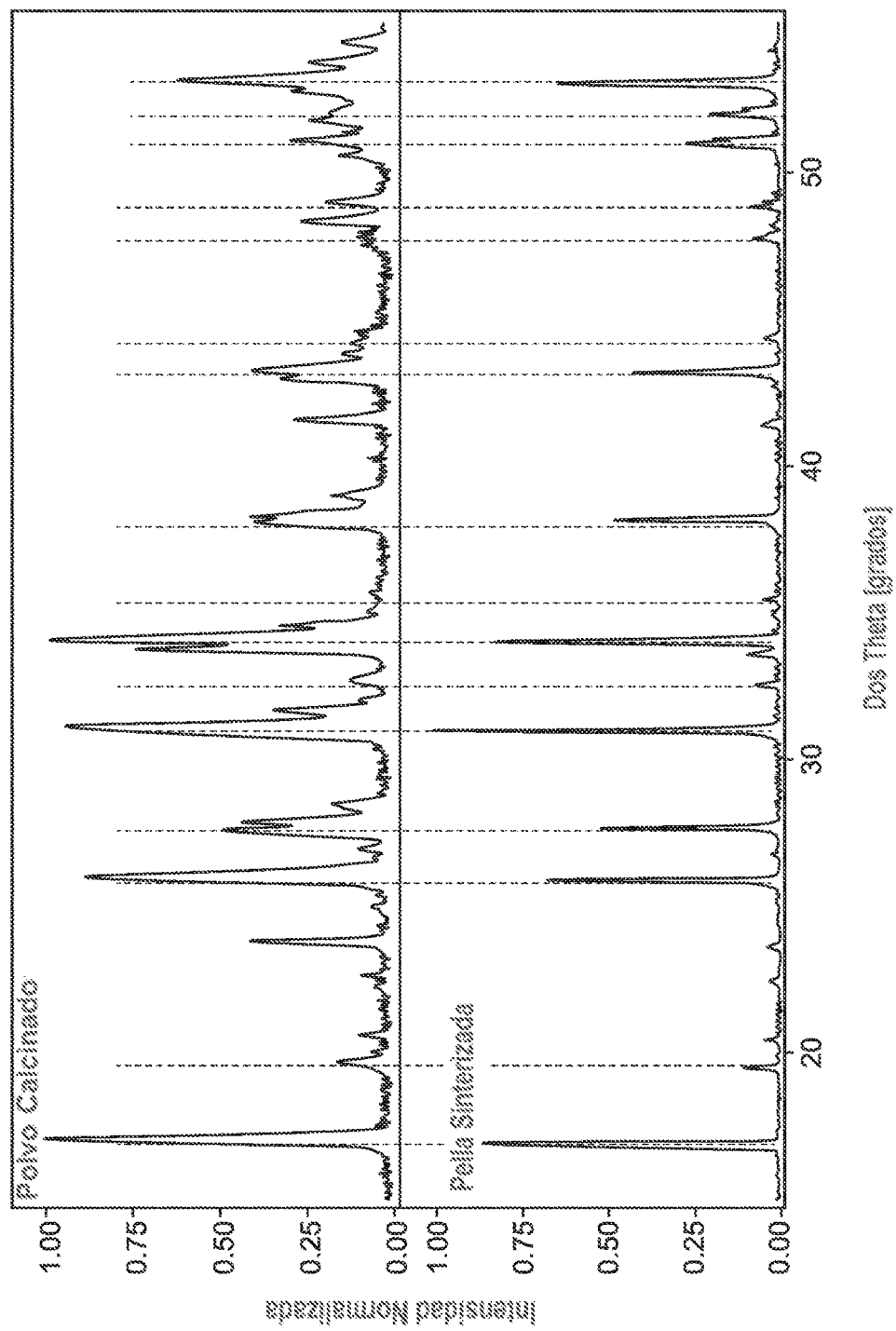


FIG. 3

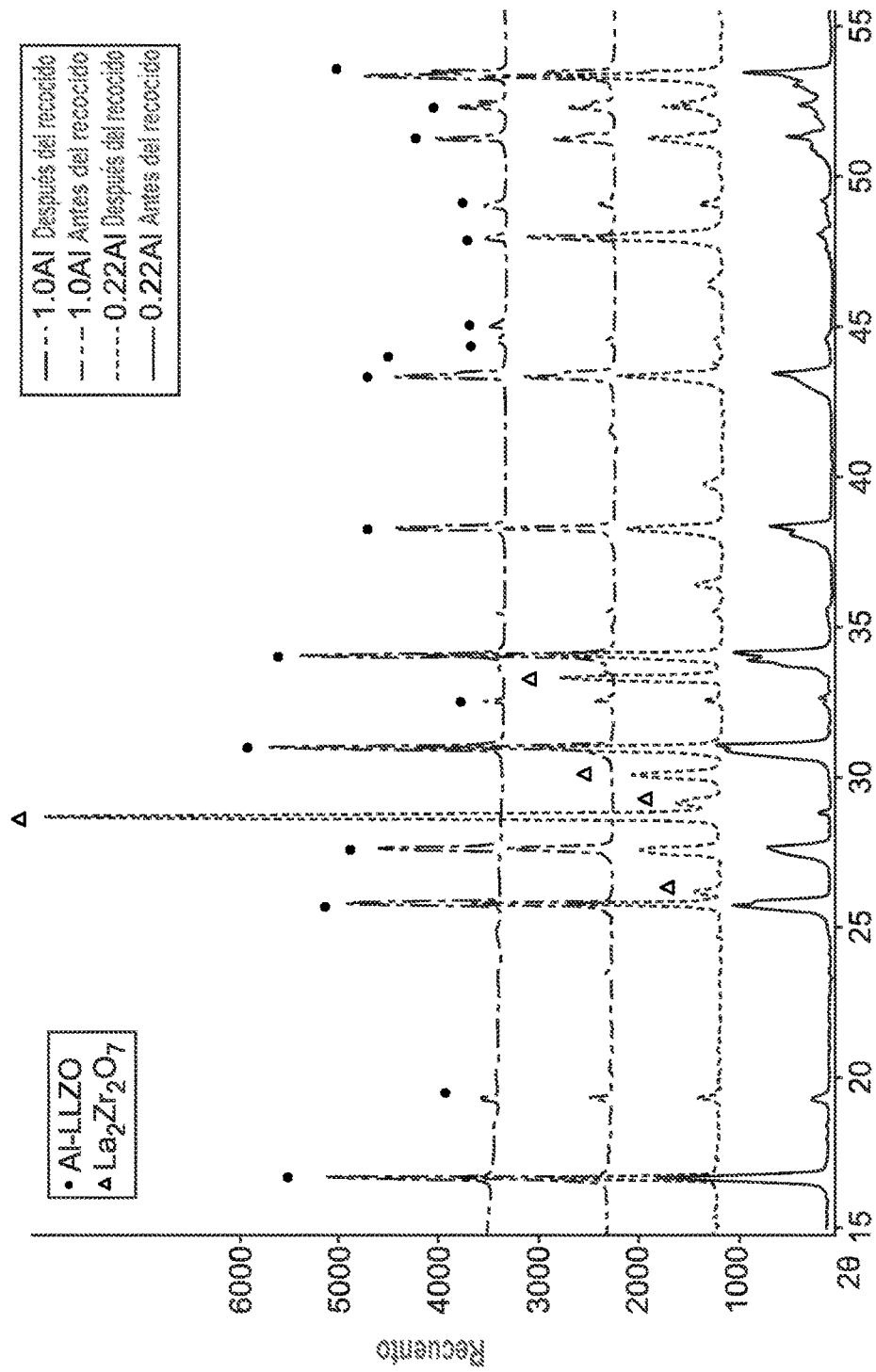


FIG. 4

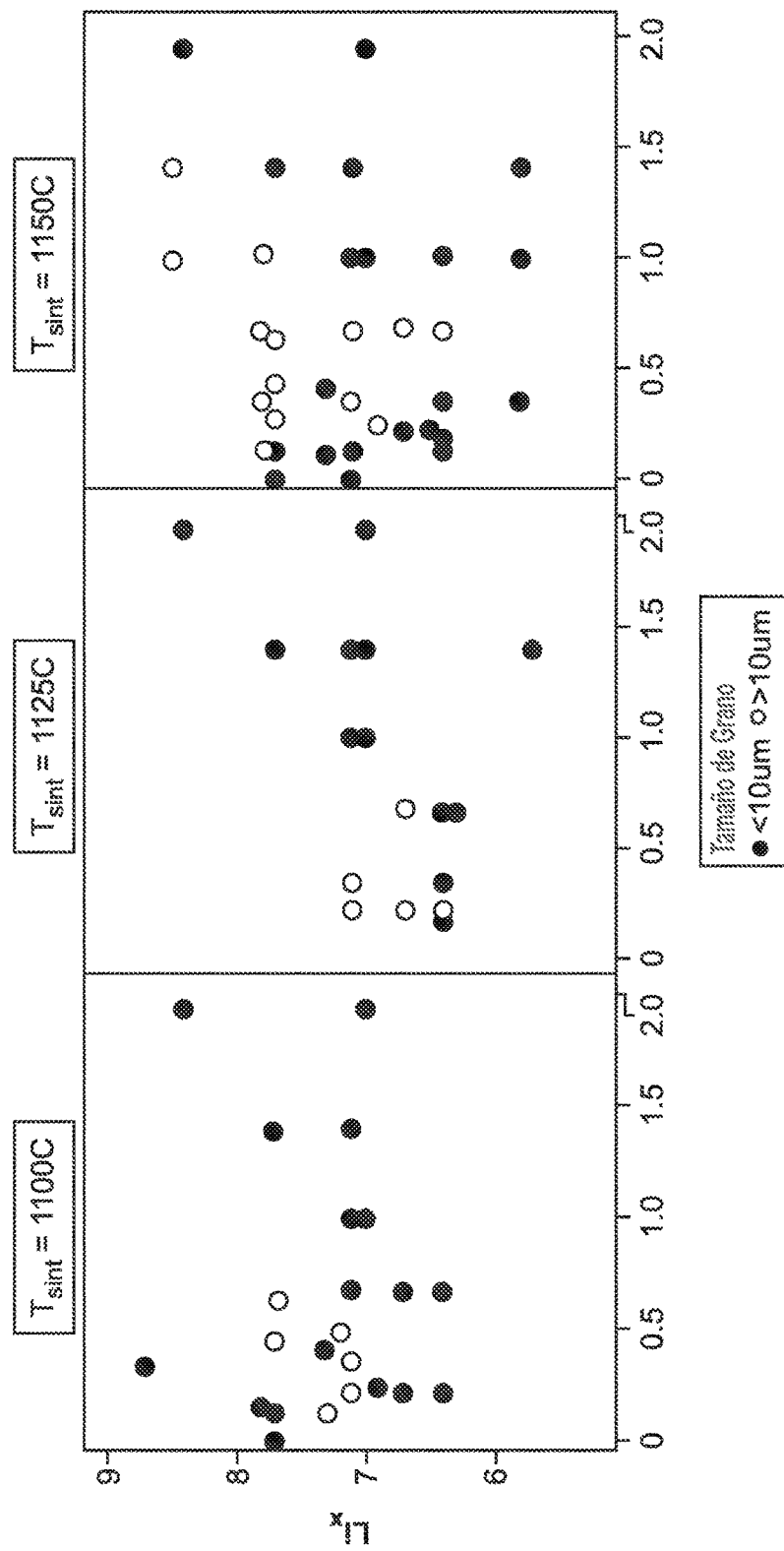


FIG. 5

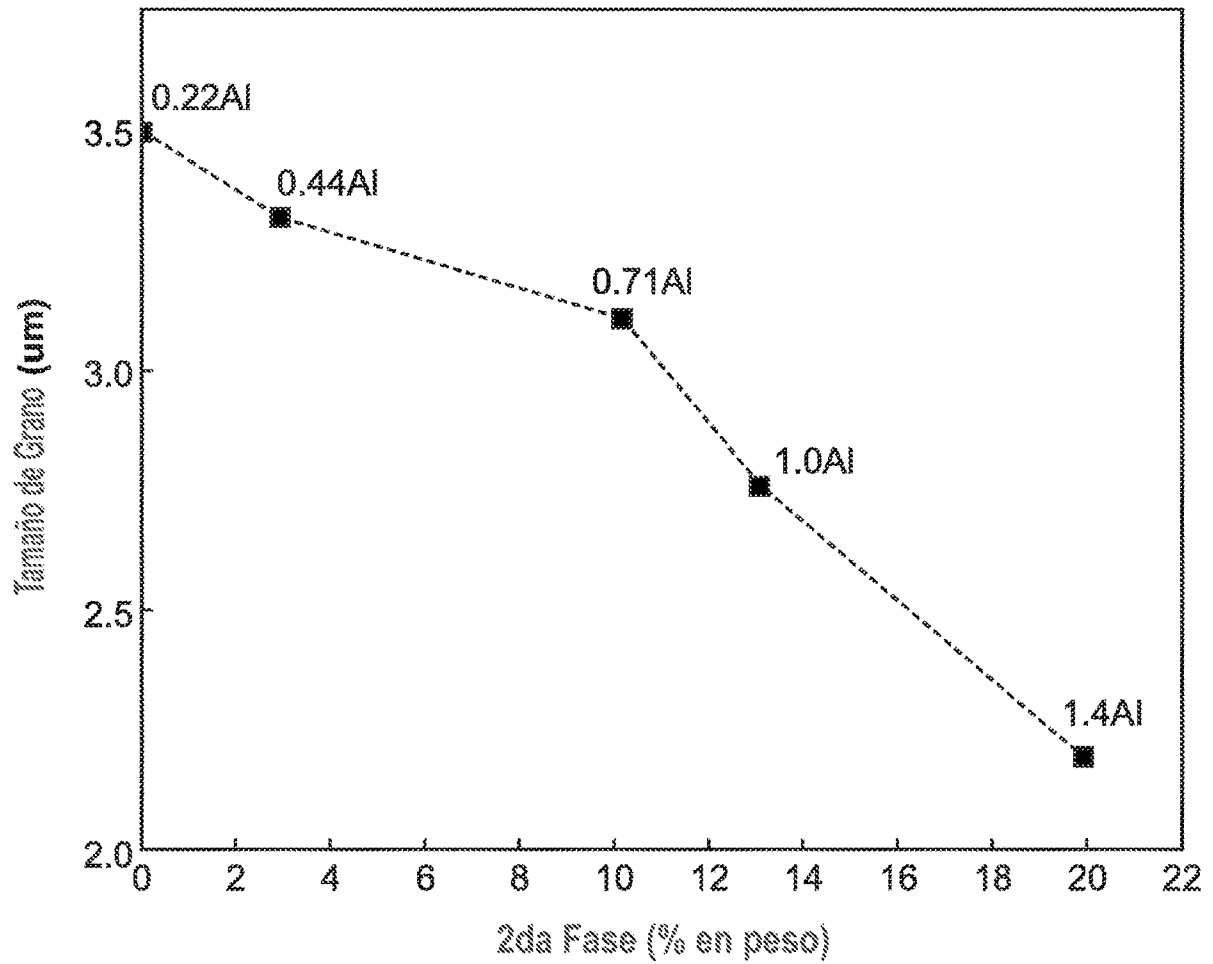


FIG. 6

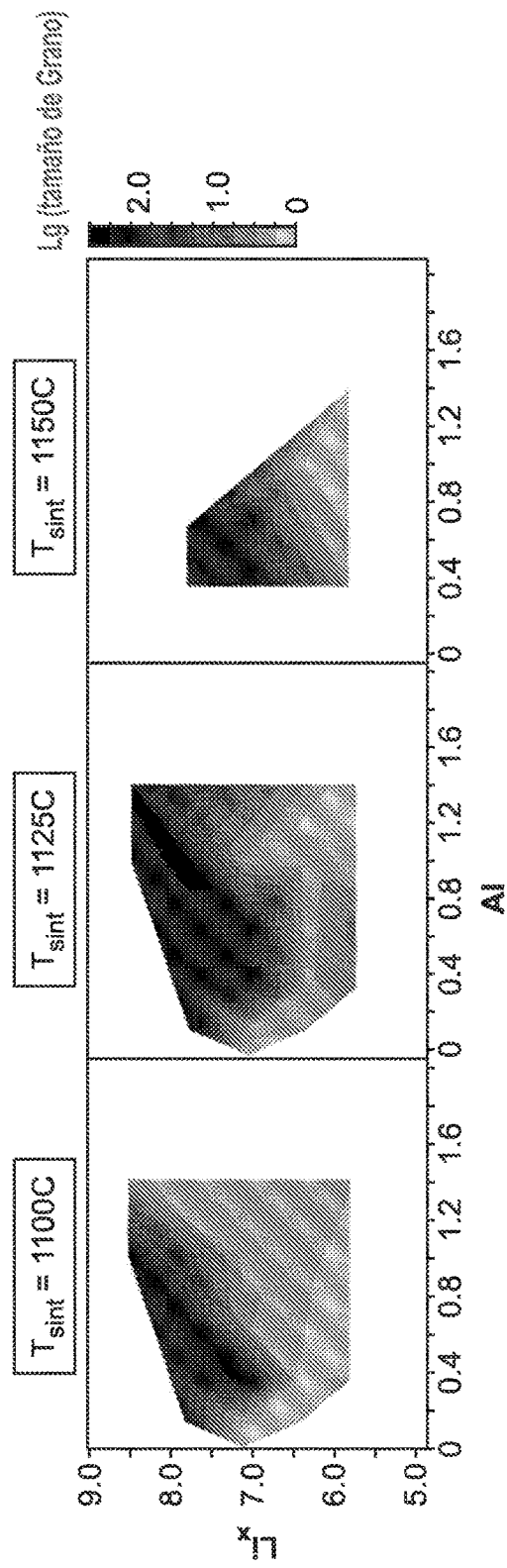


FIG. 7

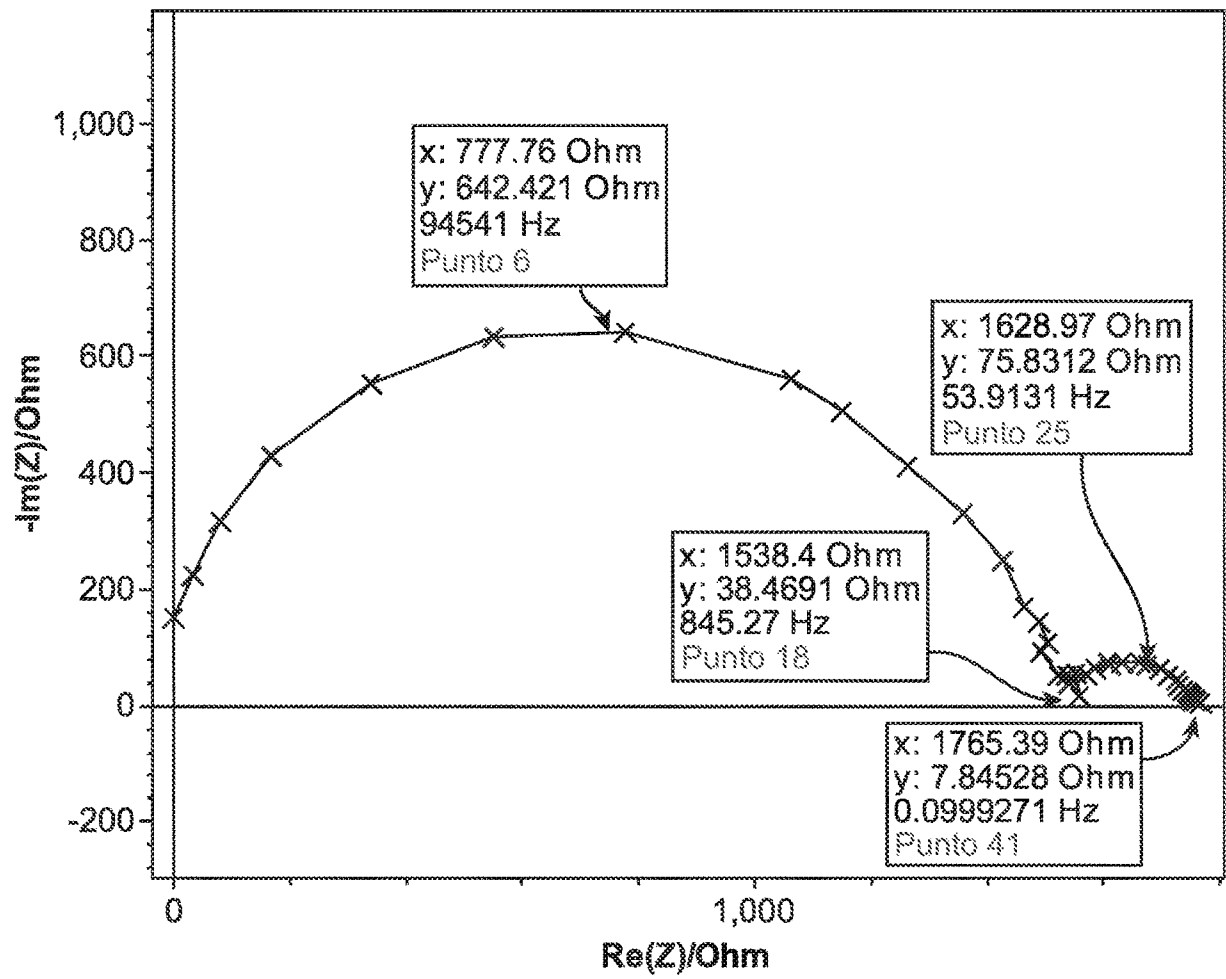


FIG. 8

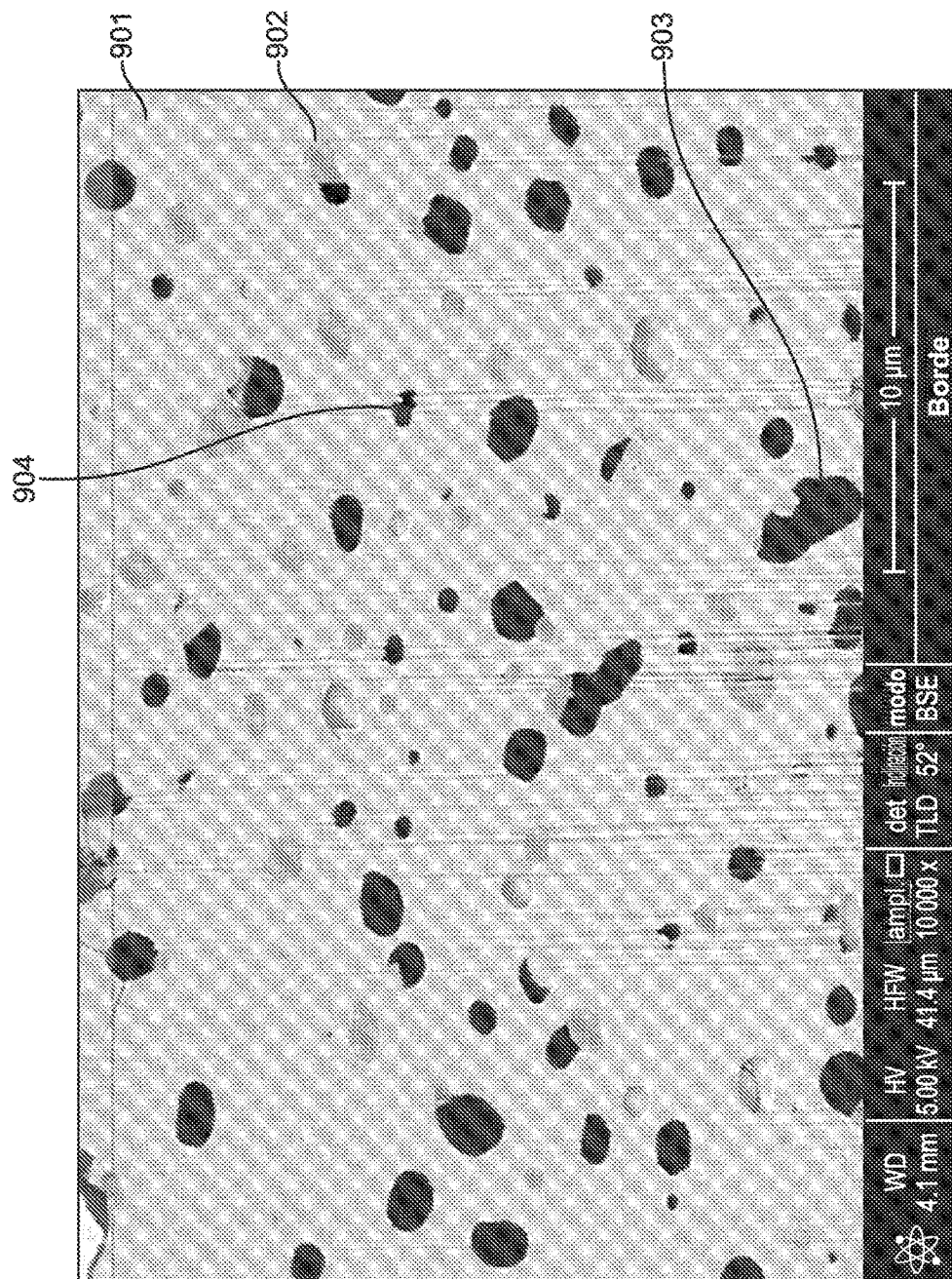


FIG. 9

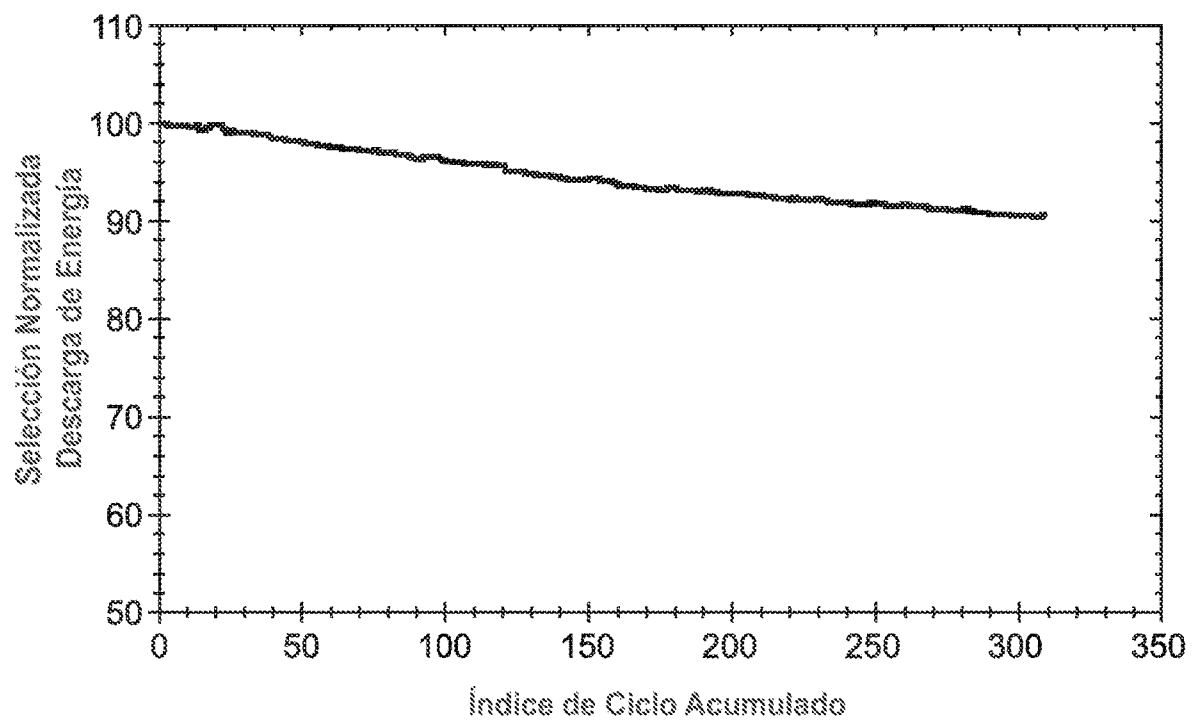


FIG. 10

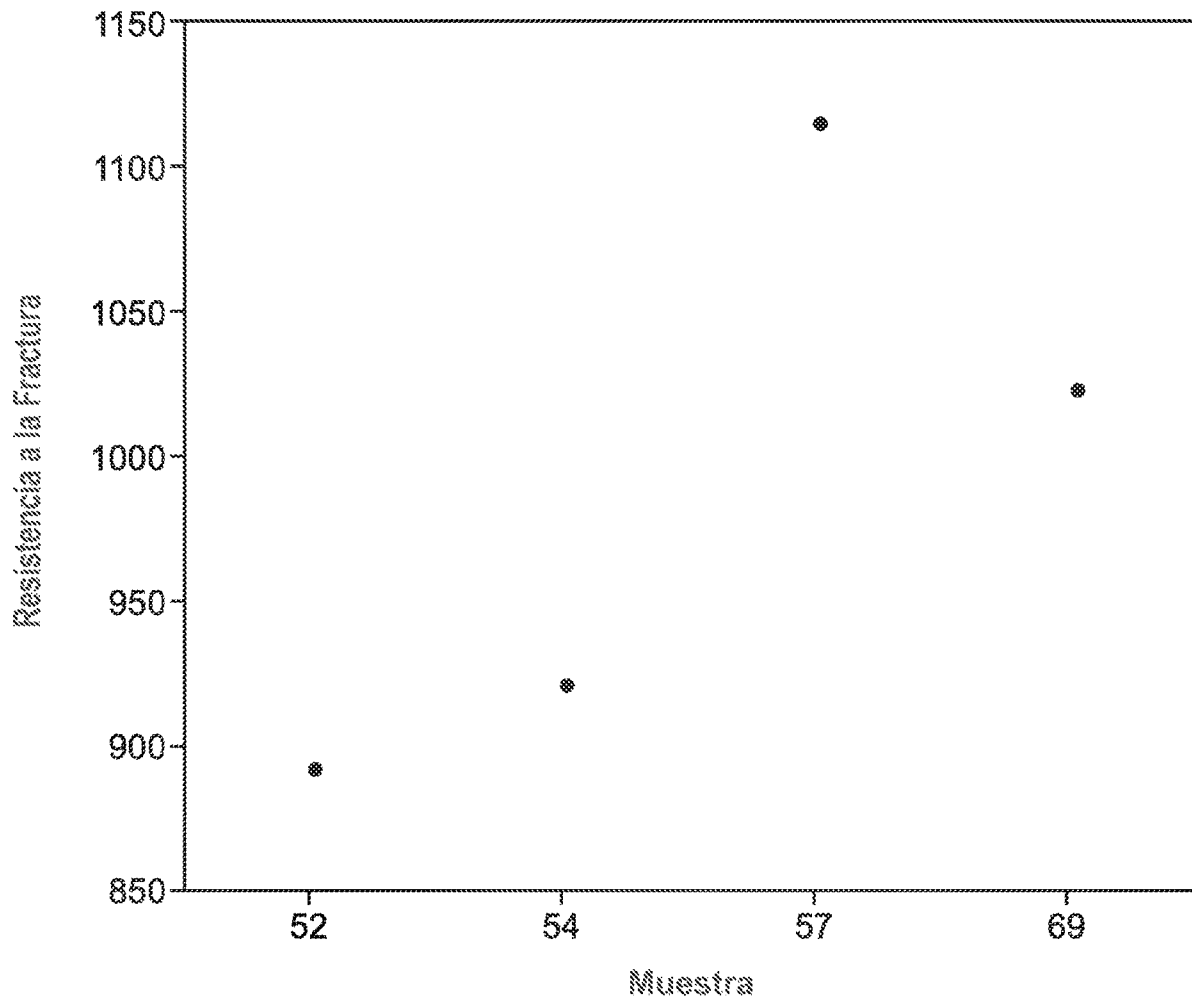


FIG. 11