



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105190940 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201480017952. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 03. 21

H01M 2/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 2/16(2006. 01)

13/852, 491 2013. 03. 28 US

H01M 10/052(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/031405 2014. 03. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/160598 EN 2014. 10. 02

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·E·波丁 J·L·布朗

L·W·克斯特 刘鑫媛

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 徐鑫 项丹

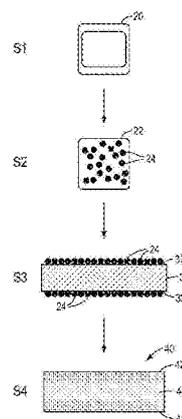
权利要求书2页 说明书10页 附图12页

(54) 发明名称

包含改性多晶锂金属磷酸盐的陶瓷电解质材料

(57) 摘要

揭示了用于锂-空气电池的多晶锂离子导电隔膜,其包含至少一个表面,包含晶粒边界的多晶锂离子导电材料以及至少一个改性相,其中(a)所述至少一个改性相被结合到晶粒边界中以形成包含改性的晶粒边界的改性多晶锂离子导电材料,和/或(b)所述至少一个改性相被结合到所述至少一个表面中,以形成改性表面。揭示了各种锂基电池,包括锂离子、锂-空气和锂-水电池,以及对多晶锂离子导电隔膜进行改性以实现将其用于此类电池应用的方法。



1. 一种多晶锂离子导电隔膜,其包括:
至少一个表面;
包含晶粒边界的多晶锂离子导电材料;以及
至少一个改性相,其选自金属氧化物和金属磷酸盐,所述金属包括 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或者任意其他能够形成二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子和 / 或五价阳离子的金属,及其组合,
其中, (a) 所述至少一个改性相被结合到所述晶粒边界中以形成包含改性晶粒边界的改性多晶锂离子导电材料,和 / 或 (b) 所述至少一个改性相被结合到所述至少一个表面中,以形成改性表面。
2. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述改性多晶锂离子导电材料展现出以下一种性质:(c) 水的蚀刻速率低于所述多晶锂离子导电材料,和 / 或 (d) 电导率高于所述多晶锂离子导电材料。
3. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述改性晶粒边界所展现出的水的蚀刻速率低于所述多晶锂离子导电材料的晶粒边界。
4. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述多晶锂离子导电材料包括锂金属磷酸盐,其包含 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 其中 $x>0$ 。
5. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述改性相包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$, 其中 $0<x<0.6$ 且 $0<y<2$ 。
6. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述改性表面的厚度小于约 15 微米。
7. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述多晶锂离子导电隔膜包括位于所述改性多晶锂离子导电隔膜的两个相反表面上的两个改性表面,从而形成具有改性相浓度梯度的结构,在所述相反表面处的浓度高于所述结构的中心处。
8. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述多晶锂离子导电材料展现出的密度是所述多晶锂离子导电材料的理论密度的至少 92%。
9. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述多晶锂离子导电隔膜的厚度约为 5-500 μm 。
10. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述多晶锂离子导电隔膜是密封的,并且扩散通过所述多晶锂离子导电隔膜的氦气小于约 $10^2\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$ 。
11. 如权利要求 1 所述的多晶锂离子导电隔膜,其特征在于,所述多晶锂离子导电隔膜的电导率大于约 $10^4\text{S}/\text{cm}$ 。
12. 一种锂电池,其包括:
包含锂的阳极;
阴极;以及
位于所述阳极和阴极之间的多晶锂离子导电隔膜,
所述多晶锂离子导电隔膜包括:
至少一个表面;
包含晶粒边界的多晶锂离子导电材料;以及
至少一个改性相,其选自金属氧化物和金属磷酸盐,所述金属包括 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、

Ga 或者任意其他能够形成二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子和 / 或五价阳离子的金属, 及其组合,

其中, (a) 所述至少一个改性相被结合到所述晶粒边界中以形成包含改性晶粒边界的改性多晶锂离子导电材料, 和 / 或 (b) 所述至少一个改性相被结合到所述至少一个表面中, 以形成改性表面。

13. 如权利要求 12 所述的锂电池, 其特征在于, 所述锂电池选自: 锂离子电池、锂-空气电池、锂-水电池, 及其组合。

14. 一种对多晶锂离子导电隔膜进行改性的方法, 所述多晶锂离子导电隔膜包括:

至少一个表面; 以及

包含晶粒边界的多晶锂离子导电材料,

所述方法包括:

制备包含改性相或者改性相的前体的组合物, 所述改性相选自金属氧化物和金属磷酸盐, 所述金属包括 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或者任意其他能够形成二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子和 / 或五价阳离子的金属, 及其组合;

通过将所述组合物施加到所述多晶锂离子导电隔膜的至少一个表面, 形成经涂覆的多晶锂离子导电隔膜; 以及

退火所述经涂覆的多晶锂离子导电隔膜以形成 (e) 包含所述改性相的改性表面, 和 / 或 (f) 包含所述改性相的改性晶粒边界。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 所述多晶锂离子导电材料包含锂金属磷酸盐, 所述改性相包含 Ge。

16. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 所述组合物包含采用异丙醇锆前体通过溶胶凝胶法制造的 GeO_2 颗粒。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其特征在于, 所述 GeO_2 颗粒的平均粒度为 20-100nm。

18. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 施加所述组合物的步骤包括将所述组合物浸涂到所述多晶锂离子导电隔膜上。

19. 如权利要求 14 所述的方法, 在所述退火之前, 所述方法还包括对所述经涂覆的多晶锂离子导电隔膜进行干燥。

20. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 在温度范围约为 700-1000°C 的炉中进行所述退火, 持续时间范围约为 0.5-12 小时。

包含改性多晶锂金属磷酸盐的陶瓷电解质材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据 35 U. S. C. § 120, 要求 2013 年 3 月 28 日提交的美国申请系列第 13/852, 491 号的优先权, 本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

技术领域

[0003] 本发明一般地涉及用作锂-空气电池中的固体电解质的改性多晶材料。示例性实施方式包括这样的多晶材料, 在所述多晶材料的表面处或者沿着晶粒边界, 具有增加浓度的至少一种改性相。还揭示了用所揭示的多晶材料制造的锂电池, 以及制造改性多晶材料的方法。

背景技术

[0004] 锂电池具有高的理论能量密度和比电容, 因此对于混合动力和先进电动汽车以及可再生能源的潜在应用吸引了全世界的关注。

[0005] 在锂-空气 (“Li-空气”)、锂-水 (“Li-水”) 或混合的 Li-空气 / Li-水电池中, 可以使用锂金属阳极, 并且由于良好的电化学性质, 这通常是优选的。但是, 锂金属是反应性碱金属, 其对于水具有高度反应性, 将锂金属与环境隔离开来是有利的。一种方法可包括使用固体电解质, 其提供了阳极和阴极之间的密封。

[0006] 现有的固体电解质展现出差的环境稳定性, 例如, 当暴露于水或者浸在水中的时候, 发生溶解、降解或者展现出导电性的下降。这种差的环境稳定性不仅会导致电池性能的降低, 如果损坏的密封允许水分到达锂金属阳极的话, 还会导致潜在的安全问题。因此, 希望改进固体电解质的环境稳定性。

发明内容

[0007] 在各个实施方式中, 本发明涉及多晶锂离子导电隔膜, 其用作锂-空气 (“Li-空气”)、锂-水 (“Li-水”) 和 / 或混合的 Li-空气 / Li-水电池中的固体电解质。多晶锂离子导电隔膜包括至少一个表面和多个具有晶粒边界的晶粒, 并且还包括至少一个改性相, 其选自金属氧化物或磷酸盐, 其中, 所述金属是 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或者任意其他能够形成二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子和 / 或五价阳离子的金属, 及其组合; 其中, 所述至少一个改性相是: 结合到晶粒边界中以形成包含改性的晶粒边界的改性多晶锂离子导电材料, 结合到所述至少一个表面中以形成改性表面, 或者同时结合到晶粒边界中和至少一个表面中。

[0008] 在各个实施方式中, 多晶锂离子导电隔膜比未改性的多晶锂离子导电材料展现出较低的水蚀刻速率, 和 / 或多晶锂离子导电隔膜比未改性的多晶锂离子导电材料展现出较高的导电率。在某些实施方式中, 改性的晶粒边界比多晶锂离子导电材料展现出较低的水蚀刻速率。

[0009] 在一个实施方式中, 多晶锂离子导电材料是锂金属磷酸盐, 其包括

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 其中 $0 < x < 0.6$ 。在一个实施方式中, 改性的表面相包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$, 其中 $0 < x < 0.6$ 且 $0 < y < 2$, 改性的晶粒边界相包括富集了锗的氧化物或磷酸盐相, 例如 GeO_2 。

[0010] 在各个实施方式中, 改性的表面的厚度小于约 15 微米。在一个实施方式中, 多晶锂离子导电隔膜包括位于改性多晶锂离子导电隔膜的两个相反表面上的两个改性表面, 以形成如下结构, 该结构具有改性相浓度梯度, 其中, 在相反侧的浓度高于结构中心的浓度。

[0011] 在各个实施方式中, 多晶锂离子导电材料展现出多晶锂离子导电材料的理论密度的至少 92% 的密度, 具有约 5-500 μm 的厚度, 并且是密封的, 从而扩散通过多晶锂离子导电隔膜的氦气小于约 $10^{-2} \text{cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$, 和 / 或具有大于约 $10^{-4} \text{S}/\text{cm}$ 的导电性。

[0012] 还揭示了包含多晶锂离子导电隔膜作为固体电解质的锂电池。锂电池可以是锂离子电池、锂-空气电池和 / 或锂-水电池。

[0013] 还揭示了对多晶锂离子导电隔膜进行改性的方法。方法包括: 制备组合物, 所述组合物包括金属氧化物或磷酸盐或其前体, 其中, 所述金属是 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或者任意其他能够形成二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子和 / 或五价阳离子的金属, 及其组合; 通过将组合物施加到多晶锂离子导电隔膜的至少一个表面, 形成经涂覆的多晶锂离子导电隔膜; 以及对经涂覆的多晶锂离子导电隔膜进行退火, 以形成包含改性相的改性表面、包含改性相的改性晶粒边界或者同时形成改性表面和改性晶粒边界。

[0014] 在一个实施方式中, 组合物包含采用异丙醇锗前体通过溶胶凝胶法制造的 GeO_2 颗粒。 GeO_2 颗粒的平均粒度为 20-100nm。

[0015] 在一个实施方式中, 在温度范围约为 700-1000 $^{\circ}\text{C}$ 的炉中进行退火, 持续时间范围约为 0.5-12 小时。

[0016] 其它的目的和优点将部分在随后的描述中部分陈述, 部分由该描述可明显看出, 或可通过实施本发明而了解到。通过所附权利要求中特别指出的要素和组合将会认识和获得目的和优点。

[0017] 应理解, 前面的一般性描述和下面的详细描述都只是示例性和解释性的, 不对要求专利保护的本发明构成限制。

[0018] 附图被结合在本说明书中, 并构成说明书的一部分, 附图说明了本发明的一些实施方式, 并与描述部分一起用来说明本发明的原理。

附图说明

[0019] 图 1 是根据一个实施方式的锂-空气 (“Li-空气”)、锂-水 (“Li-水”) 和 / 或混合的 Li-空气 / Li-水电池的示意图;

[0020] 图 2 是用锗对多晶锂金属磷酸盐材料进行改性的工艺示意图;

[0021] 图 3A 和 3B 显示通过溶胶凝胶法合成的 GeO_2 纳米颗粒的 SEM 图像, 图 3C 显示其能量色散 X 射线光谱 (“EDX”) 谱图;

[0022] 图 4A 和 4B 显示根据比较例 1 和实施例 1 的未改性和改性 LATP 材料的表面上拍摄的 X 射线衍射 (“XRD”) 图案;

[0023] 图 5A-5D 显示如下表面的 SEM 图: a) 根据比较例 1 的未改性 LATP 材料, 和 b) 根据实施例 1 的改性 LATP 材料, 以及如下断裂截面的 SEM 图: c) 根据比较例 1 的未改性 LATP

材料,和 d) 根据实施例 1 的改性 LATP 材料;

[0024] 图 6A-6B 显示如下表面的 EDX 谱图:根据比较例 1 和实施例 1 的 a) 未改性和 b) 改性 LATP 材料;

[0025] 图 7A-7C 显示根据实施例 1 的改性 LATP 材料的断裂截面的:a)SEM 图以及 b) 区域 1 和 c) 区域 3 的 EDX 谱图;

[0026] 图 8 显示根据比较例 1 和实施例 1 的三个未改性和三个改性 LATP 材料的去离子水的时间依赖性浸出液导电率;以及

[0027] 图 9 所示是根据比较例 1 和实施例 1 的未改性和改性 LATP 材料的 AC 阻抗图。

具体实施方式

[0028] 下面详细说明本发明的实施方式,这些实施方式的例子在附图中示出。只要可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部分。

[0029] 本文所用术语“锂-空气电池”、“Li-空气电池”、“Li 空气电池”及其变化形式表示电化学电池,其包括锂基电极(例如阳极);电解质;以及多孔电极(例如阴极),其对于空气或者含氧化剂的气体是开放的。

[0030] 本文所用术语“锂-水电池”、“Li-水电池”、“Li 水电池”及其变化形式表示电化学电池,其包括锂基电极(例如阳极);电解质;以及电极,例如对于水或者含氧化剂的水性溶液是开放的阴极。

[0031] 本文所用术语“锂离子电池”、“Li 离子电池”、“Li-离子电池”及其变化形式表示电化学电池,其包括夹层的基于锂化合物的电极(例如阳极);电解质;以及电极(例如阴极)。

[0032] 本文所用术语“电解质”及其变化形式表示允许传输锂离子的材料。

[0033] 本文所用术语“阴极”、“空气电极”及其变化形式表示 Li-空气电池、Li-水电池和/或混合的 Li-空气电池 /Li-水电池的电极,其中,在电池放电过程中氧发生还原,并在电池充电过程中产生 O₂。

[0034] 本文所用术语“改性相”及其变化形式表示固态材料,其总体组成不同于被改性的块材料(bulk material)的组成。

[0035] 本文所用术语“多晶”及其变化形式表示由具有不同尺寸和朝向的许多晶粒或微晶构成的材料。本文所用术语“晶粒边界”及其变化形式表示多晶材料中的两个晶粒或微晶之间的界面。

[0036] 本文所用术语“密封”及其变化形式表示基本上气密和/或基本上不透水分的材料。

[0037] 在各个示例性实施方式中,本发明涉及改性的多晶材料,其用作锂-空气(“Li-空气”)、锂-水(“Li-水”)和/或混合的 Li-空气 /Li-水电池的固体电解质。用改性相对多晶材料进行改性,可导致晶粒边界被改性相改性和/或表面或区域被改性相改性,改进的多晶材料展现出比未改性的多晶材料较低的水蚀刻速率,和/或展现出比未改性的多晶材料较高的导电率。在某些实施方式中,改性的多晶材料的较低的水蚀刻速率至少部分是由于改性的晶粒边界展现出比未改性的多晶材料的晶粒边界较低的水蚀刻速率导致的。

[0038] 在许多实际电化学组合中,Li 空气具有最大比容量和能量密度。取决于电解质和

反应产物的特性, Li-空气电池具有 5800-11400Wh/kg 的理论比能量密度, 这远超过约 400Wh/kg 的锂离子理论能量。因此 Li-空气电池吸引了全世界的关注, 对于混合动力和先进电动汽车以及可再生能源具有极大的潜在应用。

[0039] 在 Li-空气电池中, 锂在锂金属阳极发生氧化, 直接来自于环境的氧在空气阴极发生还原, 从而在放电过程中产生电流。电解质在电极之间传输锂离子。存在 4 种主要类型的 Li-空气电池, 包括质子惰性的、水性的、混合水性-质子惰性的以及固态的。质子惰性的 Li-空气电池通常包含锂金属阳极、液态有机和 / 或非水性电解质以及多孔碳阴极。水性 Li-空气电池类似于质子惰性电池, 不同之处在于使用水性电解质。混合的水性-质子惰性的 Li-空气电池通常包含: 锂金属阳极侧上的有机电解质、阴极侧上的水性电解质以及将有机电解质与水性电解质分隔开的锂导电隔膜。固态 Li-空气电池包含锂阳极、由陶瓷和 / 或玻璃制造的固态电解质以及多孔碳阴极。

[0040] Li-水电池还具有非常高的能量密度和大的比容量。在 Li-水电池中, 锂在锂金属阳极发生氧化, 来自水或水性溶液 (例如盐水或海水) 的氧在水阴极发生还原, 从而在放电过程中产生电流。如同在 Li-空气电池中那样, 电解质在电极之间传输锂离子。一种类型的 Li-水电池是混合的 Li-空气 / Li-水电池, 其结合了包含锂金属阳极和任选的固态或液态界面的 Li-空气侧, 以及包含固体电解质和水阴极的 Li-水侧。任选的固体或液体夹层, 位于锂金属阳极和固体电解质之间, 或者位于锂金属阳极和阴极之间, 其可以将锂金属阳极与 Li-水侧分隔开。

[0041] 在 Li-空气、Li-水或混合的 Li-空气 / Li-水电池中, 可以使用锂金属阳极, 并且由于良好的电化学性质, 这通常是优选的。但是, 锂金属是反应性碱金属, 其对于水具有高度反应性, 必须将锂金属阳极与水分分隔开。显示了 Li-空气电池诱人的电性能, 尽管它们是在干燥的纯氧气或者干燥的氧气和氮气混合气体下获得的。在许多实际应用中, 例如电动汽车中, 难以避免空气阴极上的空气中的所有水分, 并且电解质也可能含有水, 这是固有的或者通过来自阴极的水传输。锂金属阳极也应该类似地隔绝来自水阴极的水分含量。

[0042] 因此, 可能限制 Li-空气、Li-水和混合的 Li-空气 / Li-水电池的实际使用的一个困难在于, 锂阳极在含水和 / 或水分条件下的稳定性。该困难的一个解决方案可包括使用固体电解质, 其提供了阳极和阴极之间的密封。

[0043] 阴极可以是对空气或者任意其他含有氧化剂的气体 (例如氧气) 开放的空气阴极, 或者可以是对水或含有氧化剂 (例如氧气) 的水性溶液开放的水阴极。来自空气、气体、水和 / 或水性溶液的水分可渗透阴极并到达固体电解质。因此, 限制 Li-空气、Li-水和混合的 Li-空气 / Li-水电池的实际用于实际操作的另一个困难在于, 固体电解质在含水和 / 或水分条件下的稳定性。

[0044] 提出的一种解决方案包括形成受保护的锂电电极 (“PLE”), 其具有基于 NASICON-型 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 的水稳定的锂导电固体电解质, 其中 M 是 Ti、Ge、Sn、Zr 和 / 或 Hf。该结构由 MO_6 八面体和 PO_4 四面体的开放三维框架构成。这些多面体通过它们的角相连形成 $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$ 刚性骨架, 其提供了可以通过其来移动锂离子的三维通道。PLE 电池体系中的关键组分是固体电解质, 其要求水中的高稳定性、密封隔膜和高的锂导电性。图 1 显示受保护的锂电电极 (PLE) 电池的示意图。但是, 合适且水稳定的固体电解质的缺乏阻碍了此类 PLE 电池的发展。

[0045] 已知的是,当暴露于水时,固体电解质(包含 Li、Al、Ti 和 P)的稳定性会受到负面影响。例如,固体电解质 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_3\text{Si}_y\text{O}_{12}$ 在浸入水中 1 个月之后导电性的劣化,或者溶胶凝胶加工的 L ATP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) 在浸入蒸馏水 100 个小时之后是如何损失其大部分重量的。在暴露于自来水 65 天之后,通过玻璃陶瓷工艺制备的 L ATP 隔膜中甚至发生小的劣化。

[0046] $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (“L ATP”) 的陶瓷隔膜, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的衍生物,展现出 $>10^{-4}\text{S/cm}$ 的高导电性、低孔隙率以及干燥测试时没有泄露。但是, L ATP 隔膜作为锂电池陶瓷电解质的稳定性测试显示 L ATP 隔膜浸出大量的锂和磷,这是由于当在室温下的水性电解质中测试时发生溶解导致的。

[0047] 替代的固体电解质隔膜, $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (“L AGP”) 证实在超过 2000 小时的水性电解质测试中具有低浸出。因此, L AGP 是一种有前途的陶瓷电解质,其在用于 Li- 空气、Li- 水和 / 或 Li- 空气 / Li- 水电池中具有高的稳定性。但是,用于制备 L AGP 的锗的高成本会降低其低经济效率并抑制其大规模商业可行性。

[0048] 因此,希望对 L ATP 隔膜进行改性,例如通过表面改性,来改进其环境稳定性而不是改变陶瓷电解质的总组成和结构。

[0049] 现有的表面改性策略可宽泛地分成三类:1) 向表面增加所需的材料功能的那些,2) 将已经存在的表面转变成更合乎希望的组成和 / 或形貌的那些,以及 3) 通过去除表面材料来改变表面形貌的那些。将各种物理和化学技术用于对表面进行改性,包括:物理气相沉积、等离子体喷涂、离子注入、表面机械加工、喷砂、脉冲激光沉积、压模工艺、纳米和微米压印、喷溅、电化学沉积、化学气相沉积、化学蚀刻、溶胶凝胶工艺和聚合物吸附。

[0050] 在这些技术中,溶胶凝胶工艺由于其独特的特性是非常吸引人的。相比于物理气相沉积或者化学气相沉积方法,溶胶凝胶技术不需要任何高真空系统并且具有数种其他优势,例如易于在各种基材上施涂涂层;涂覆大面积基材的可能性;成本有效;需要少量的前体;得到薄的、致密且均匀的膜;低温工艺;涂层展现出低开裂;与基材的强粘附;以及改变表面材料性质的巨大潜力。

[0051] 可提出各种溶胶凝胶法来制备 GeO_2 , 包含采用异丙醇锗和 2- 丙醇的方法,其涉及将前体溶胶旋涂沉积到 ITO 和 / 或玻璃基材上,以及在 500-700°C 的各种温度下对所得到的膜进行退火。此外,可以采用聚(乙酸乙烯酯)和二氧化锗,通过电旋涂之后进行高温煅烧,来合成 GeO_2 的微米规格至亚微米纤维。已经记录了通过甲醇锗的受控水解,之后对反应溶剂乙腈进行快速超临界萃取的整体式三维 GeO_2 纳米结构气凝胶的溶胶凝胶合成。已经开发了源自溶胶凝胶的 $\text{GeO}_2:\text{SiO}_2$ 玻璃状膜,并旋涂到硅或 III-V 基材上,用于光学应用。其他应用包括:采用 PVP 溶胶凝胶涂覆方法在 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 固体电解质上制备 LiMn_2O_4 薄膜电极;以及通过将 LiMn_2O_4 粉末混合入 L ATP 涂覆溶液中,然后对材料进行退火制备 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ - 涂覆的 LiMn_2O_4 。最后,可以通过 PAN 溶液中的 L ATP 颗粒的电旋涂分散来制备基于 L ATP- 聚丙烯腈 (“PAN”) 复合纤维的非纺织隔膜。

[0052] 虽然表面改性可改善固体电解质隔膜在 Li- 空气、Li- 水和 / 或混合的 Li- 空气 / Li- 水电池中的稳定性,单独的表面改性不足以为整体性质带来优势,例如改进的导电性。因此,希望对 L ATP 隔膜进行改性,以改善其环境稳定性和其他整体性质,但是不改变陶瓷电解质的整体组成和结构。

[0053] 图 1 是根据一个实施方式的锂 - 空气 (“Li- 空气”)、锂 - 水 (“Li- 水”) 和 / 或混合的 Li- 空气 /Li- 水电池 10 的示意图。阳极 1 和阴极 2 被电解质 3 和任选的夹层 4 分隔开。在某些实施方式中, 阳极 1 是锂基阳极, 例如锂金属阳极。在各个实施方式中, 阴极 2 选自空气电极、水电极和海水电极。在示例性实施方式中, 电解质 3 是固体电解质。任选的夹层 4 是固体层或液体层, 其将阳极 1 与诸如水或水分之类的物质分隔开, 但是允许锂离子通过。

[0054] 在各个实施方式中, 固体电解质是包含多晶材料的隔膜。多晶材料是锂离子导电性的, 并且允许在电极之间传输锂离子。在某些实施方式中, 隔膜提供阳极与阴极的物理和化学分隔。

[0055] 在某些实施方式中, 固体电解质提供了阳极和水分之间的密封阻隔。在各个示例性实施方式中, 隔膜可将氦气蒸腾和 / 或扩散通过隔膜限制到小于约 $10^2 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$, 或者小于约 $10^3 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$ 。

[0056] 在各个实施方式中, 隔膜的密度是形成隔膜的材料理论密度的至少约 92%、至少约 95%、至少约 97% 或者至少约 99%。如果隔膜的密度小于形成隔膜的材料理论密度的至少约 92%, 则隔膜可能无法提供密封阻隔或密封。在某些示例性实施方式中, 隔膜的密度是形成隔膜的材料理论密度的至少 95%。

[0057] 在某些实施方式中, 隔膜的厚度约为 1-500 μm 、约为 5-400 μm 、约为 10-300 μm 或者约为 50-200 μm 。

[0058] 在各个示例性实施方式中, 隔膜的导电率至少 $1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 、至少 $2 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 、至少 $3 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 至少 $4 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 或者至少 $5 \times 10^4 \text{ S/cm}$ 。

[0059] 在某些实施方式中, 多晶材料包括锂金属磷酸盐。在某些示例性实施方式中, 锂金属磷酸盐包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 其中, $x > 0$ 。

[0060] 在各个示例性实施方式中, 改性的多晶材料包括具有至少一个改性区域的多晶材料, 所述至少一个改性区域保护至少一个改性相。在某些示例性实施方式中, 改性相选自金属氧化物或磷酸盐, 其中, 所述金属是 Ge、Al、Ca、Y 或者任意其他能够形成二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子和 / 或五价阳离子的金属, 及其组合。在某些实施方式中, 改性区域是表面和 / 或晶粒边界。在一些实施方式中, 改性相被结合到多晶材料的晶粒边界中。在各个实施方式中, 改性相被结合到多晶材料的改性表面层中。

[0061] 在某些示例性实施方式中, 改性相包括 Ge, 例如 GeO_2 , 改性的晶粒边界和 / 或表面层包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$, 其中 $0 < x < 0.6$ 且 $0 < y < 2$ 。

[0062] 在各个示例性实施方式中, 改性相的浓度存在梯度, 最高浓度靠近表面, 最低浓度靠近多晶材料的芯。在一些实施方式中, 改性相的最高浓度是靠近第一表面, 最低浓度靠近多晶材料的第二表面。在其他实施方式中, 改性相在整个多晶材料的晶粒边界中是均匀或近乎均匀分布的。

[0063] 在一些实施方式中, 晶粒边界中的改性相从多晶材料的表面到芯的浓度梯度相对于晶粒边界中的改性相的均匀浓度提供了某些性质的优点: 例如环境稳定性、水中的抗浸出或抗蚀刻性和 / 或导电性。

[0064] 各种实施方式包括对多晶材料进行改性的方法。改性过程的某些实施方式包括: 制备多晶材料, 将改性相或其前体引入到多晶材料的至少一个表面, 以及对多晶材料进行

加热。

[0065] 在某些实施方式中,通过烧制锂金属磷酸盐隔膜来制备多晶材料。在一些实施方式中,该烧制可改变或显著改变锂金属磷酸盐隔膜的微结构。

[0066] 在各个实施方式中,通过如下方式将改性相引入到多晶材料:制备包含改性相或者改性相的前体的组合物,将组合物施加到多晶材料以形成经涂覆的多晶材料。在某些实施方式中,通过浸涂、喷涂、旋涂将组合物施涂到多晶材料上。在其他实施方式中,可以通过物理气相沉积技术(例如喷溅)来施涂组合物。

[0067] 在一个示例性实施方式中,组合物是包含改性相或改性相的前体的溶胶凝胶。在一些实施方式中,组合物包括颗粒,例如纳米颗粒。

[0068] 在各个实施方式中,加热是退火,以实现改性相从表面形成和/或扩散进入到多晶材料的晶粒边界,从而形成改性的晶粒边界。

[0069] 在某些示例性实施方式中,在温度范围约为 700-1000°C 的炉中进行加热,持续时间范围约为 0.5-12 小时。

[0070] 加热的时间和温度会影响改性相在多晶材料的晶粒边界中和/或表面上的分布和/或均匀性。

[0071] 在一些实施方式中,加热可改变或显著改变多晶材料的微结构。在一些实施方式中,加热不改变或不显著改变多晶材料的微结构。

[0072] 图 2 是用由溶胶凝胶工艺合成的氧化锗 (“GeO₂”) 纳米颗粒对多晶锂金属磷酸盐材料进行改性的工艺示意图。在步骤 1 中,前体溶液 20 包含加入到乙醇和水的混合物中的异丙醇锗。在步骤 2 中进行缩合反应,在所得到的溶胶 22 中形成 GeO₂ 纳米颗粒 24。在步骤 3 中,用溶胶 22 涂覆锂金属磷酸盐基材 30 的一侧或两侧 32、32', 从而在锂金属磷酸盐基材 30 的表面 32、32' 上形成一层 GeO₂ 纳米颗粒 24。在步骤 4 中对经涂覆的基材进行退火,以诱发 Ge 扩散进入锂金属磷酸盐基材 30 的晶粒边界中。所得到的改性的锂金属磷酸盐基材 40 包含结合到晶粒边界中的 Ge。Ge 的浓度梯度会导致,在表面 42、42' 上以及靠近改性的锂金属磷酸盐基材 40 的表面 42、42' 的晶粒边界内较高的 Ge 浓度,以及靠近改性的锂金属磷酸盐基材 40 的芯 44 的晶粒边界内较低的 Ge 浓度。

[0073] 实施例

[0074] 制备 GeO₂ 纳米颗粒

[0075] 可以通过如下溶胶凝胶法制备纳米氧化锗 (“GeO₂”) 胶体溶胶。将异丙醇锗 (IV) 逐滴加入到乙醇和去离子 (“DI”) 水的溶液中,剧烈磁力搅拌以形成浆料溶液。乙醇与 DI 水的摩尔比为 1:50-100:10。向浆料溶液中加入一定量的 HCl,将溶液 pH 调整至约为 3,以形成 pH 经调节的溶液。在室温下对 pH 经调节的溶液遮盖并连续搅拌 24 小时,以形成溶胶溶液。通过如下方式制备样品:对铝扫描电子显微镜 (“SEM”) 托上的溶胶溶液滴进行干燥,然后在 50°C 的烘箱中干燥约 10 分钟。将导电性碳涂层蒸发到样品上,以降低带电。在 Zeiss 1550VP SEM 上观察如此制备的氧化锗的形貌。

[0076] 图 3(a) 和 (b) 显示通过溶胶凝胶法合成的 GeO₂ 纳米颗粒的 SEM 图像,以及图 3(c) 显示其能量色散 X 射线光谱 (“EDX”) 谱图。图 3a 显示密集填塞的颗粒的团聚的代表图,还显示从溶胶凝胶法合成的纳米颗粒的大规模生产。这意味着采用溶胶凝胶法合成 GeO₂ 纳米颗粒是可规模化的,例如,大规模制造。图 3b 显示如此制备的单个纳米颗粒尺寸范围约

为 20–100nm。图 3c 显示纳米颗粒中仅存在 Ge 和 O, 这表示如此制备的溶胶的组成是氧化锆。

[0077] 比较例 1

[0078] 通过条带浇铸 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (“LATP”) 粉末来制备 150 微米厚的多晶隔膜。隔膜在 900°C 烧结 2 小时。

[0079] 实施例 1

[0080] 通过如下方式将锆溶胶溶液浸涂到比较例 1 的多晶 LATP 材料上: 将 LATP 材料浸入溶胶溶液中持续约 5 分钟, 以约 6–30mm/ 分钟的速率从溶胶溶液撤回 LATP 材料。经浸涂的 LATP 在 50°C 的空气中干燥至少 1 小时。经干燥、经涂覆的 LATP 材料在 850°C 的炉中退火约 2 小时, 实现氧化锆纳米颗粒与 LATP 反应, 从而在 LATP 材料的表面上和晶粒边界内形成锂铝锆钛磷酸盐 (“LAGTP”)。

[0081] 采用 Bruker D4 Endeavor X 射线衍射计 (粉末设置为 40kV 40mA) 对 Ge 改性之前的 LATP (比较例 1) 和 Ge 改性之后的 LATP (实施例 1) 的组成进行表征。图 4a 和 4b 显示根据比较例 1 和实施例 1 的未改性和改性 LATP 材料的表面上拍摄的 X 射线衍射 (“XRD”) 图案。如图 4a 所示, 实施例 1 的 Ge 改性的 LATP 表面展现出与比较例 1 的未改性的 LATP 样品相似的衍射图案, 它们都可容易地标记为 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱形相 (R3c) (PCPDF#01-072-6140)。图 4b 显示相比于比较例 1, 实施例 1 的 Ge 改性的 LATP 表面具有朝向较小晶格参数的略微峰偏移。实施例 1 和比较例 1 的计算的晶格常数 a 和 c 以及计算的室体积如表 1 所示。相比于比较例 1, 实施例 1 展现出约为 0.6% 的单位室体积下降, 这意味着在 LATP 表面上形成薄的 LAGTP 涂层。

[0082] 表 1

[0083]

样品	晶格参数 a Å	晶格参数 c Å	计算的室体积 Å ³
实施例 1	8.48	20.80	1295
比较例 1	8.49	20.87	1303

[0084] 图 5 显示如下表面的 SEM 图: a) 根据比较例 1 的未改性 LATP 材料, 和 b) 根据实施例 1 的改性 LATP 材料, 以及如下断裂截面的 SEM 图: c) 根据比较例 1 的未改性 LATP 材料, 和 d) 根据实施例 1 的改性 LATP 材料。从图 5 可以看出, 相比于 a) 和 c) 中所示的比较例 1 的未改性 LATP, b) 和 d) 中所示的实施例 1 的改性 LATP 不展现出隔膜晶体上或之间的明显形貌差异。实施例 1 和比较例 1 中的两个表面 (a) 和 b) 中所示) 和截面 (c) 和 d) 中所示) 具有相似的晶体形貌和结构。

[0085] 图 6 显示如下表面的能量色散 X 射线光谱 (“EDX”) 谱图: 根据比较例 1 和实施例 1 的 a) 未改性和 b) 改性 LATP 材料。EDX 分析在 a) 中所示的实施例 1 的改性 LATP 的表面上检测到锆, 但是没有在 b) 中所示的比较例 1 的未改性 LATP 的表面上检测到锆。

[0086] 图 7 所示是实施例 1 的改性 LATP 的断裂截面上进行的 EDX 分析。图 7a 显示根据实施例 1 的改性 LATP 材料的断裂截面的 SEM 图。图 7a 中标记为 1 和 3 的区域的 EDX 谱图

分别如图 7b 和 7c 所示。在取样靠近实施例 1 的改性 LATP 的表面检测到锗,但是 EDX 没有从距离改性 LATP 的表面约 15 μm 检测到锗。图 6 和 7 所示的 EDX 结果与图 4 中所示的仅仅略微峰偏移的 XRD 观察良好吻合,这意味着改性的 LATP 表面上的非常薄的 LAGTP 层。区域 2 收集的 EDX 数据(未示出)与区域 1 的数据相似。

[0087] 因为溶解会引起由于暴露于水或水分所导致的固体电解质的退化,通过将多晶材料暴露于去离子水并测量所得到的浸出液的导电率来确定实施例 1 和比较例 1 的稳定性。溶解的多晶材料会增加浸出液的导电性。浸出液导电性的明显增加表示样品被认为在水中是不稳定的。较低的浸出液导电性表明水中溶解较少,这意味着当用作锂-空气或锂-水电池中的固态电解质时,多晶材料的劣化较少。因此,较低的浸出液导电性意味着更为稳定的电解质材料。在浸出实验中,将约 50mg 的实施例 1 和比较例 1 的改性和未改性 LATP 隔膜分别浸入约 30mL 的去离子水(“DI H_2O ”)中,然后随时间测量浸出液的导电性。

[0088] 图 8 显示根据比较例 1 和实施例 1 的未改性和改性 LATP 材料(分别 3 个样品)的去离子水中的时间依赖性浸出液导电率。如图 8 所示,相比于比较例 1 的未改性 LATP,实施例 1 的改性 LATP 展现出下降的浸出液导电性。在浸入 DI H_2O 持续约 400 小时之后,改性和未改性的样品之间的 LATP1 的浸出液导电性下降约 50.8%, LATP2 的浸出液导电性下降约 58.3%。在浸入 DI H_2O 持续约 700 小时之后,相比于未改性的 LATP1(未示出),改性的 LATP1 展现出浸出液导电性下降约 54.3%。浸出测试结果表明所揭示的多晶材料的表面和/或晶粒边界改性对于改善水性或潮湿环境中的稳定性是有用的方法。

[0089] 图 9 所示是根据比较例 1 和实施例 1 的未改性和改性 LATP 材料的 AC 阻抗图。如图 9 和表 2 所示,相比于比较例 1 的未改性 LATP,实施例 1 的改性 LATP 的通过阻抗谱图测得的总锂离子导电率明显更高。相比于未改性 LATP2 材料,表 2 中改性 LATP2 材料展现出 20% 的导电率增加。

[0090] 表 2

[0091]

样品	导电率 S/cm
实施例 1	3.04×10^{-4}
比较例 1	5.71×10^{-5}
改性 LATP2	1.41×10^{-4}

[0092]

未改性 LATP2	1.17×10^{-4}
-----------	-----------------------

[0093] 本文中术语“一个”、“一种”和“该”包括复数形式和单数形式。也就是说,仅仅是为了方便参考,术语“一个”、“一种”或“该”在本文中可用作例如“一种多晶材料”、“一种元素”、“该阴极”等,但是表示的是“至少一种”,例如“至少一种多晶材料”、“至少一种元素”、“至少一个阴极”等,除非明确有相反的说明。即使当在一种情况下使用术语“至少一种”并在另一种情况下使用“一个”、“一种”或者“该”的时候(例如在同一段或者同一部分

中),这同样适用。此外,本文所用术语“至少一种”表示一种或多种,因而包括单个组分以及混合物和/或组合。

[0094] 本文所用术语“包含”(及其语法变形)表示“具有”或者“包括”的包容性,它们可互换使用。这些术语不应理解为排他性地“仅有……组成”,除非明确有相反的说明。

[0095] 除非另有说明,否则表示组分数、反应条件等的所有数字应理解为在所有情况中都用词“约”修饰。这包括诸如“所有”或“没有”之类的术语,及其变化形式。本文所用修饰词“约”表示本领域技术人员能预期到的所定义的具体量的限值内;例如,在各种实施方式中,所指数量的 $\pm 10\%$ 之内,所指数量的 $\pm 5\%$ 之内,所指数量的 $\pm 2\%$ 之内,所指数量的 $\pm 1\%$ 之内,所指数量的 $\pm 0.5\%$ 之内,所指数量的 $\pm 0.1\%$ 之内。

[0096] 此外当给出范围时,应理解范围的端点定义另外的实施方式,并且未明确记载的子范围也包括另外的实施方式。

[0097] 本文所用术语“由……形成”、“由……产生”及其变化形式指的是通过化学反应所得到的,其中“化学反应”包括自发的化学反应以及诱发的化学反应。本文所用术语“由……形成”、“由……产生”是开放式的,并非将组合物限定为那些所列出的组分。

[0098] 本发明所述的组合物和方法可包含本文所述的元素和限制、主要由本文所述的元素和限制组成或由本文所述的元素和限制组成,以及任意其他或任选的组成、成分或者本文所述或本领域已知的限制。

[0099] 应理解,除非另有相反的说明,否则可以以任意顺序进行本文所述各种方法的步骤,并且不必进行所有的步骤,而方法仍然落在本发明的保护范围内。

[0100] 应理解以上内容的各种变形以及其他特征和或者或其变形,可与许多其他不同的系统或应用结合。随后,本领域技术人员可进行各种目前未预见或未预料到的替代方案、变形、变化或改进,它们也包括在所附权利要求书中。

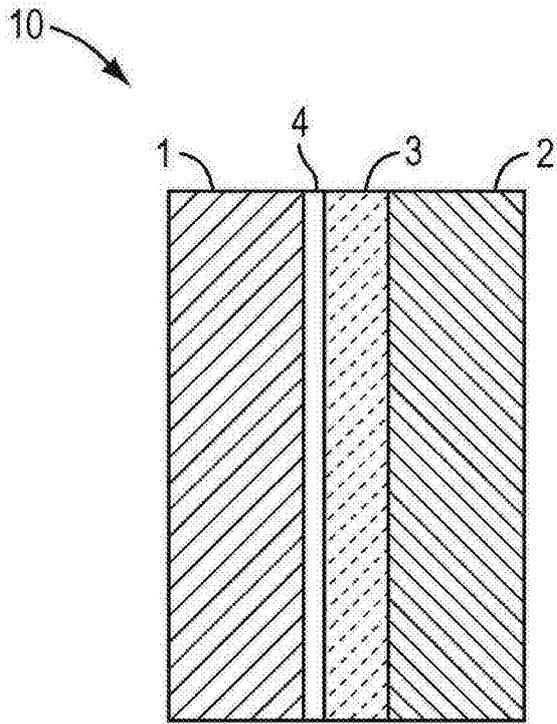


图 1

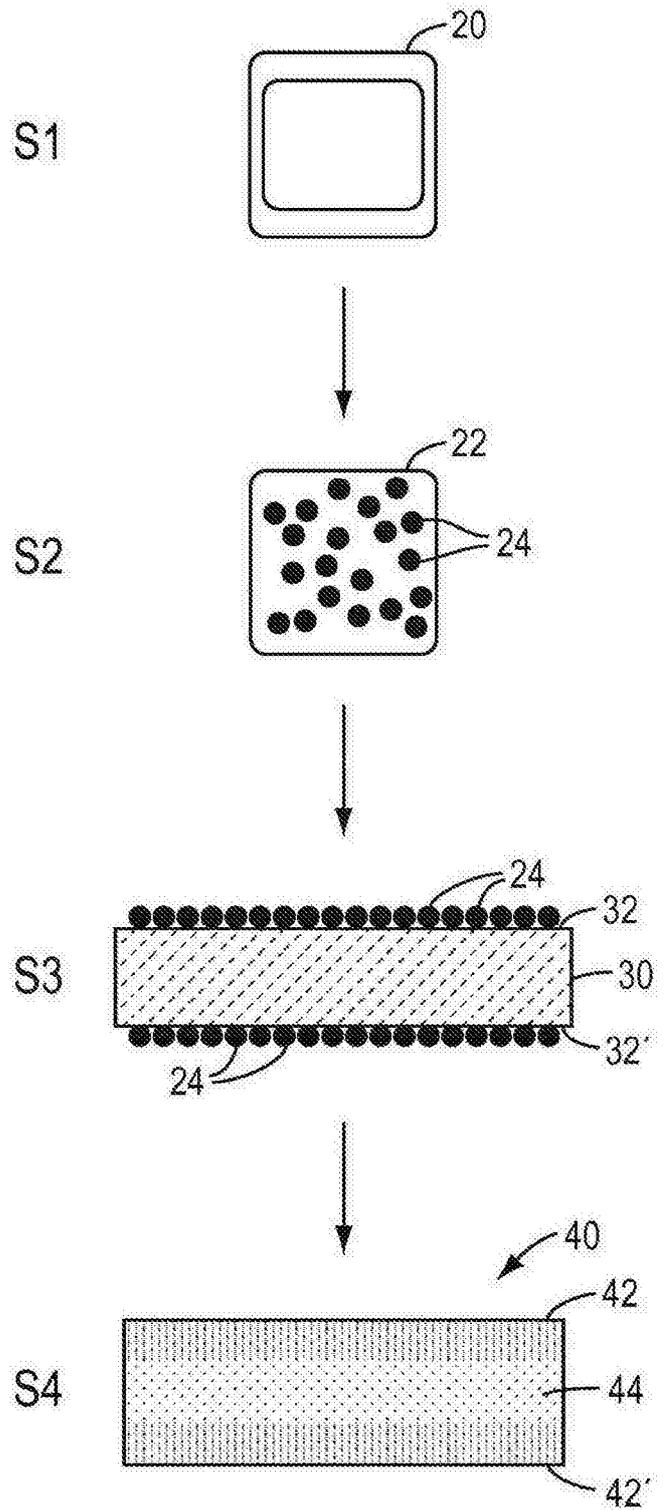


图 2

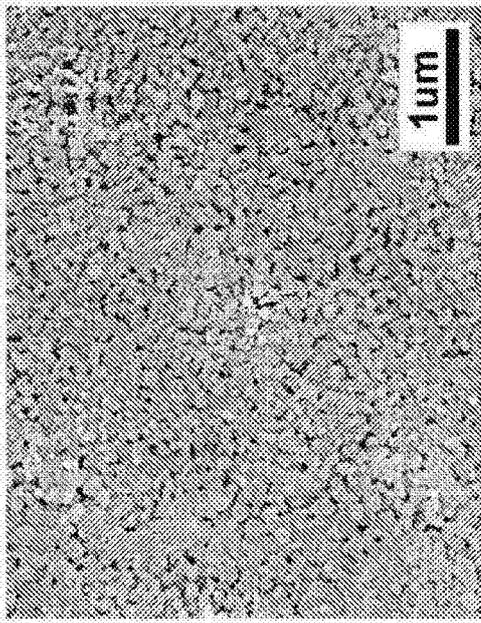


图 3A

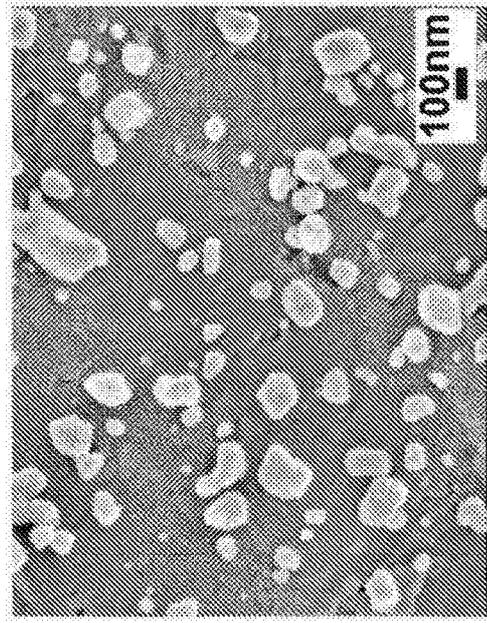


图 3B

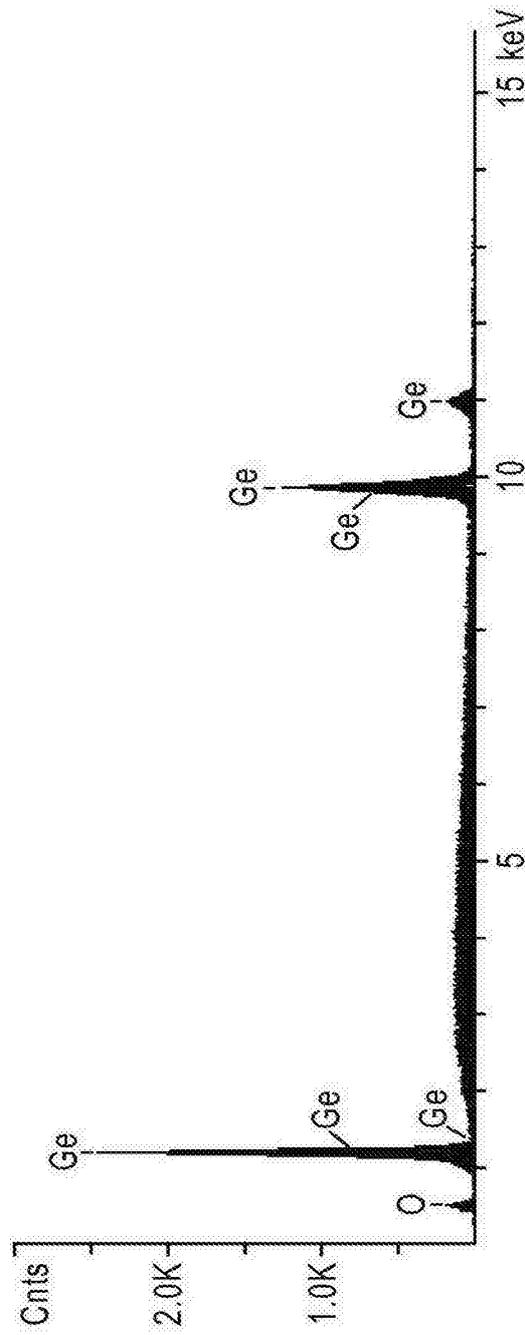


图 3C

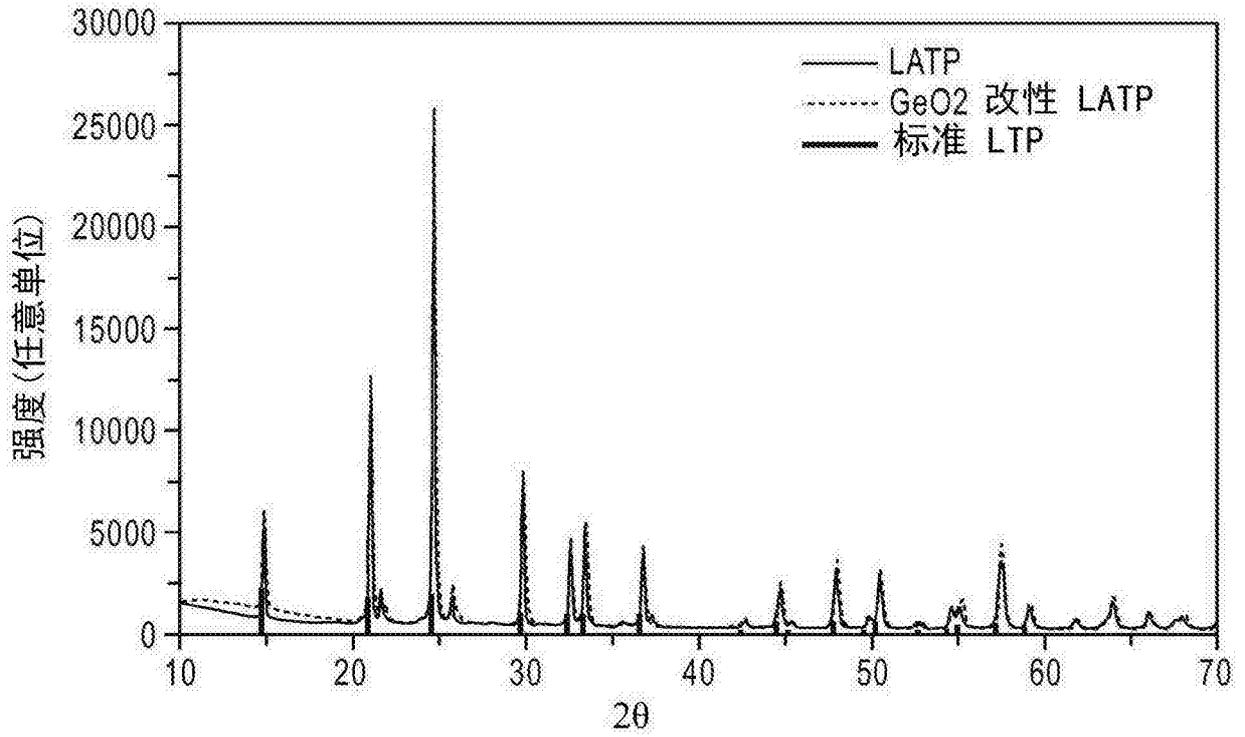


图 4A

改性 LTP

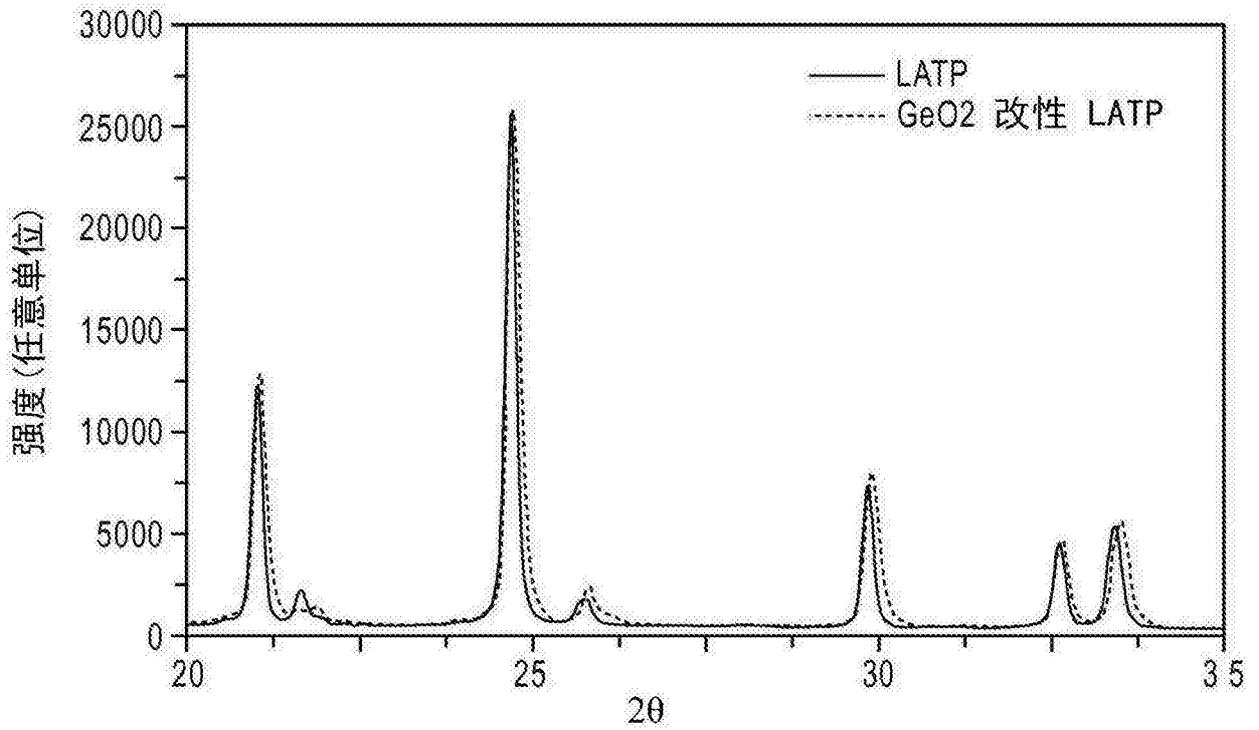


图 4B

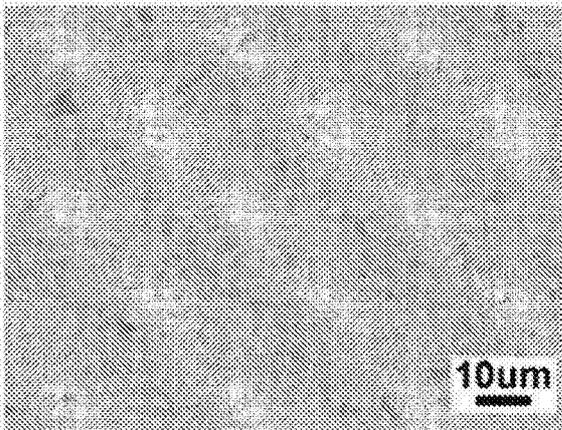


图 5A

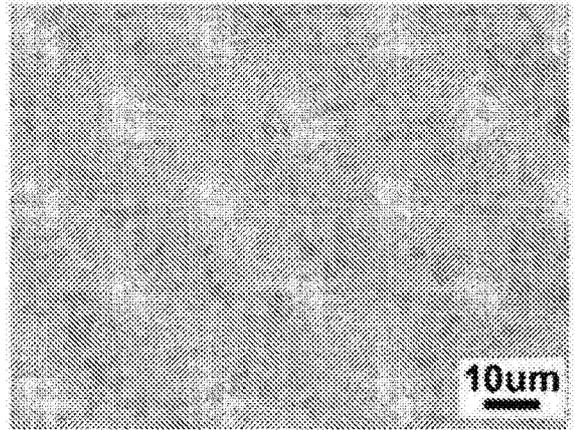


图 5B

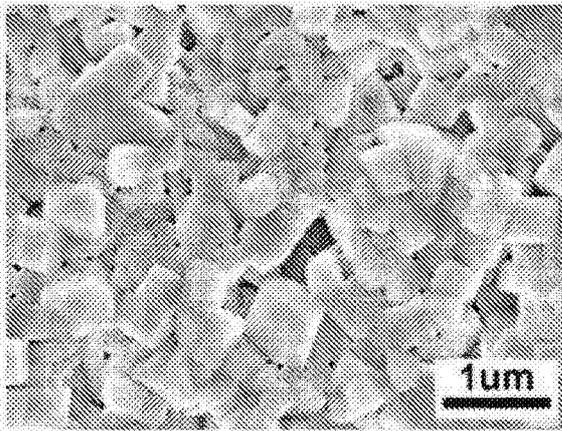


图 5C

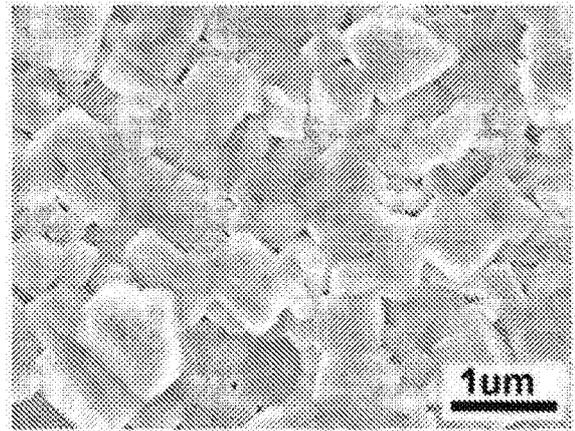


图 5D

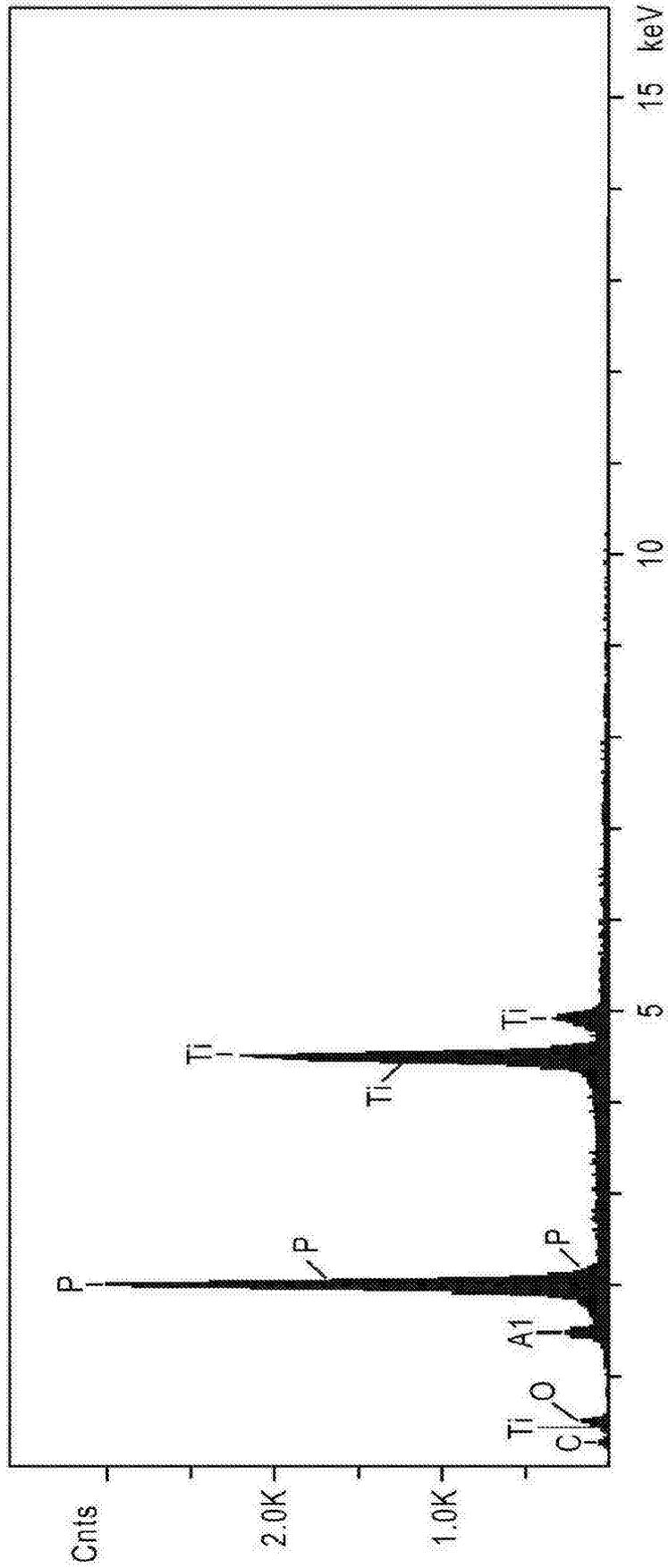


图 6A

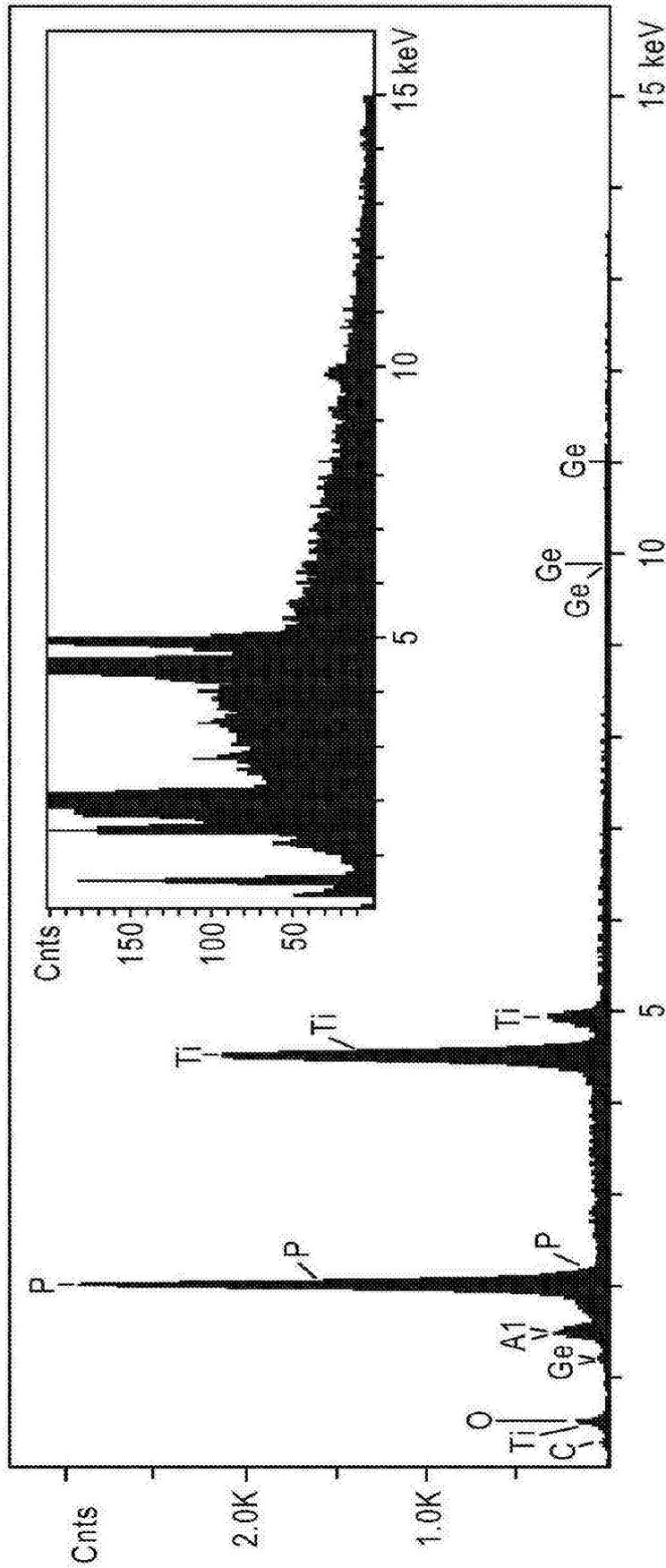


图 6B

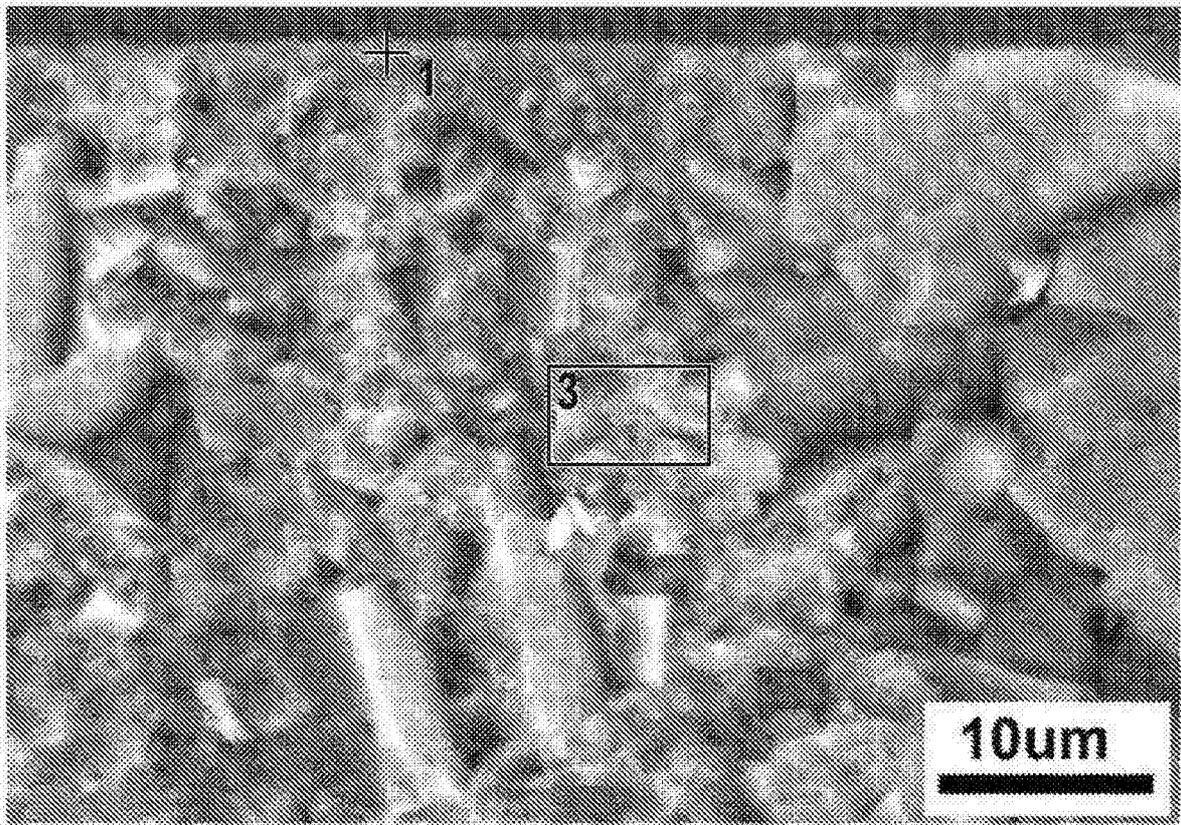


图 7A

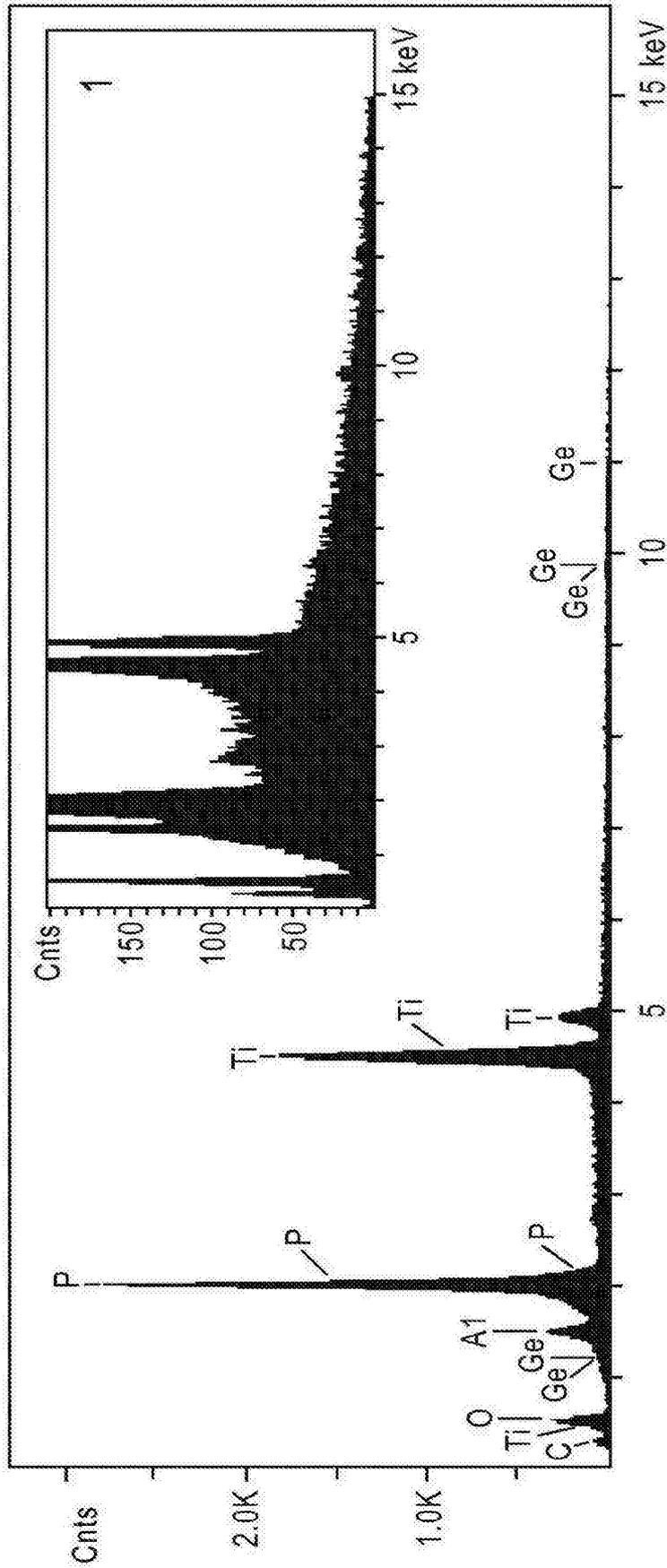


图 7B

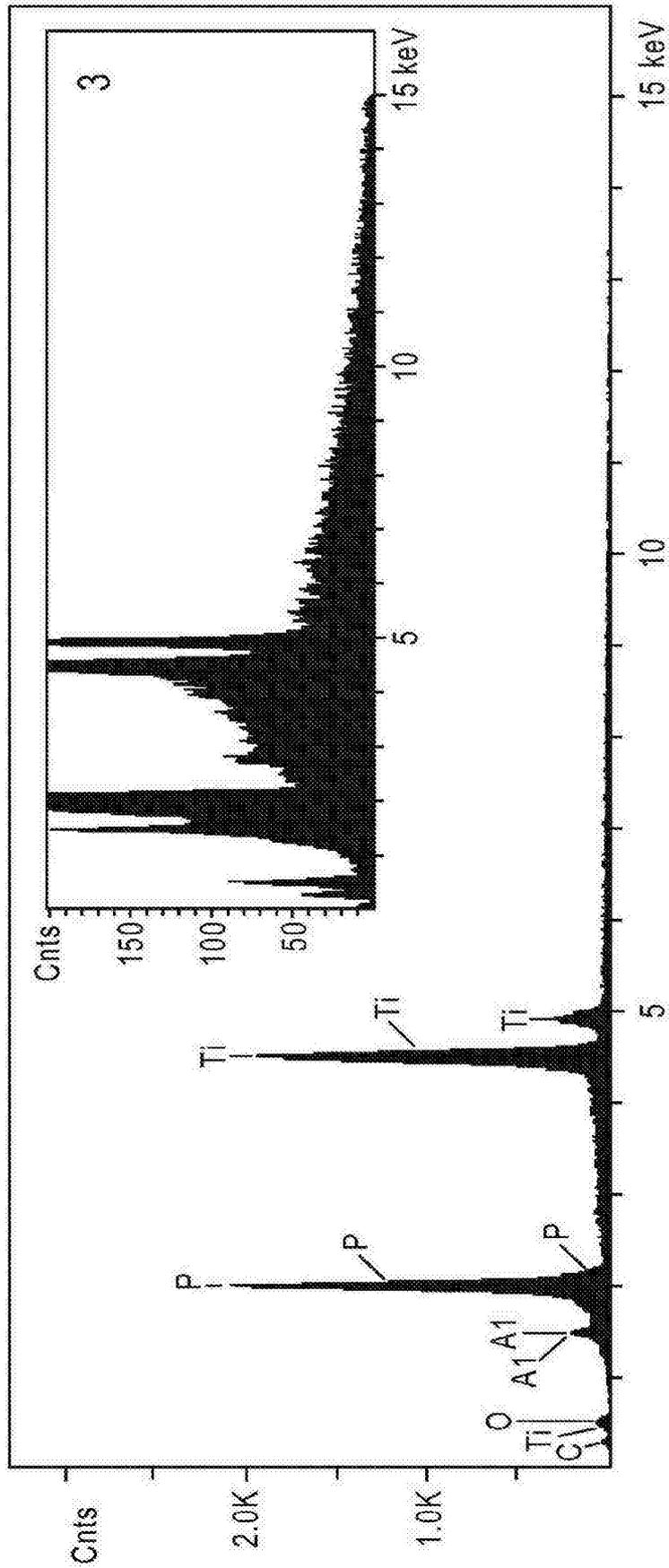


图 7C

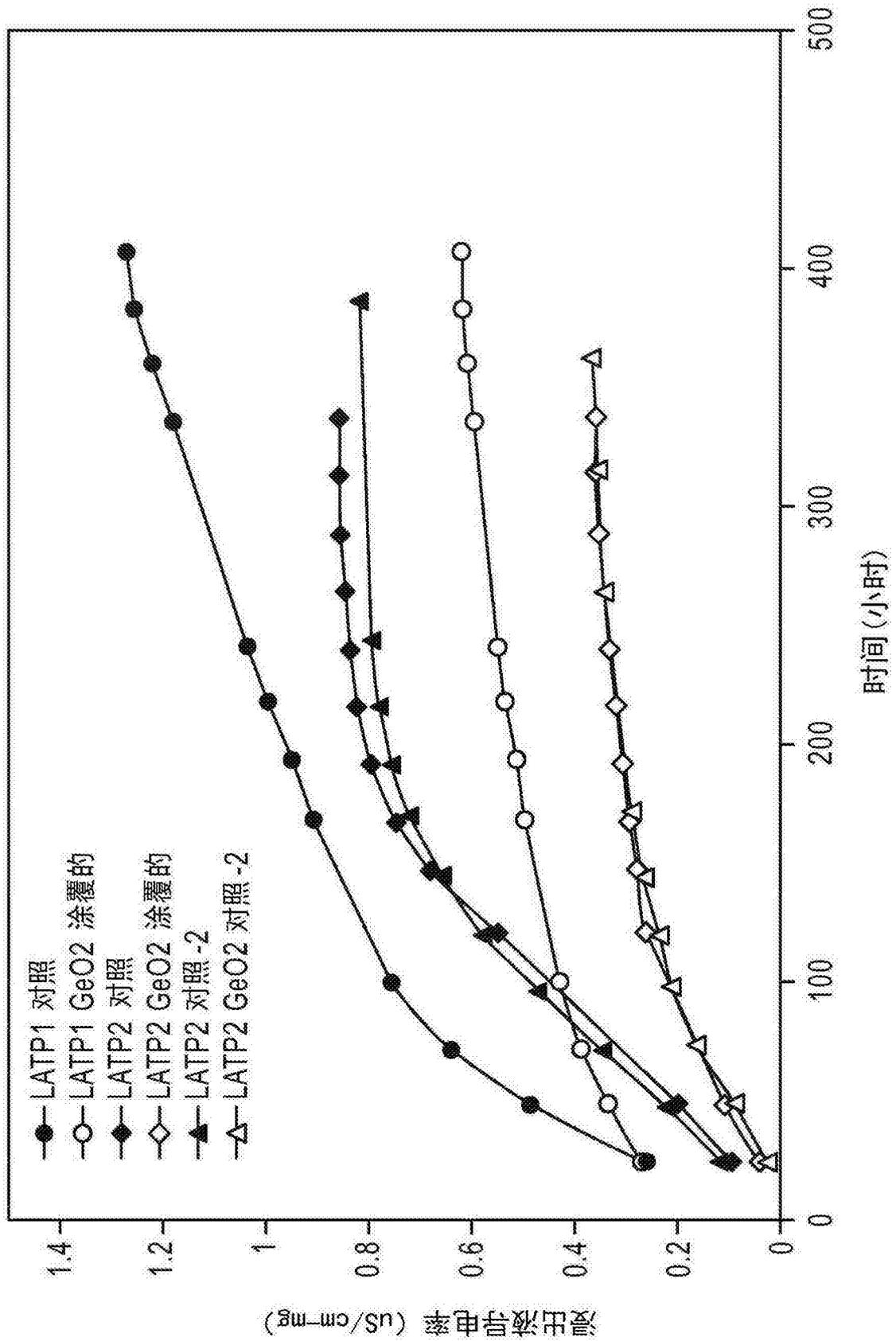


图 8

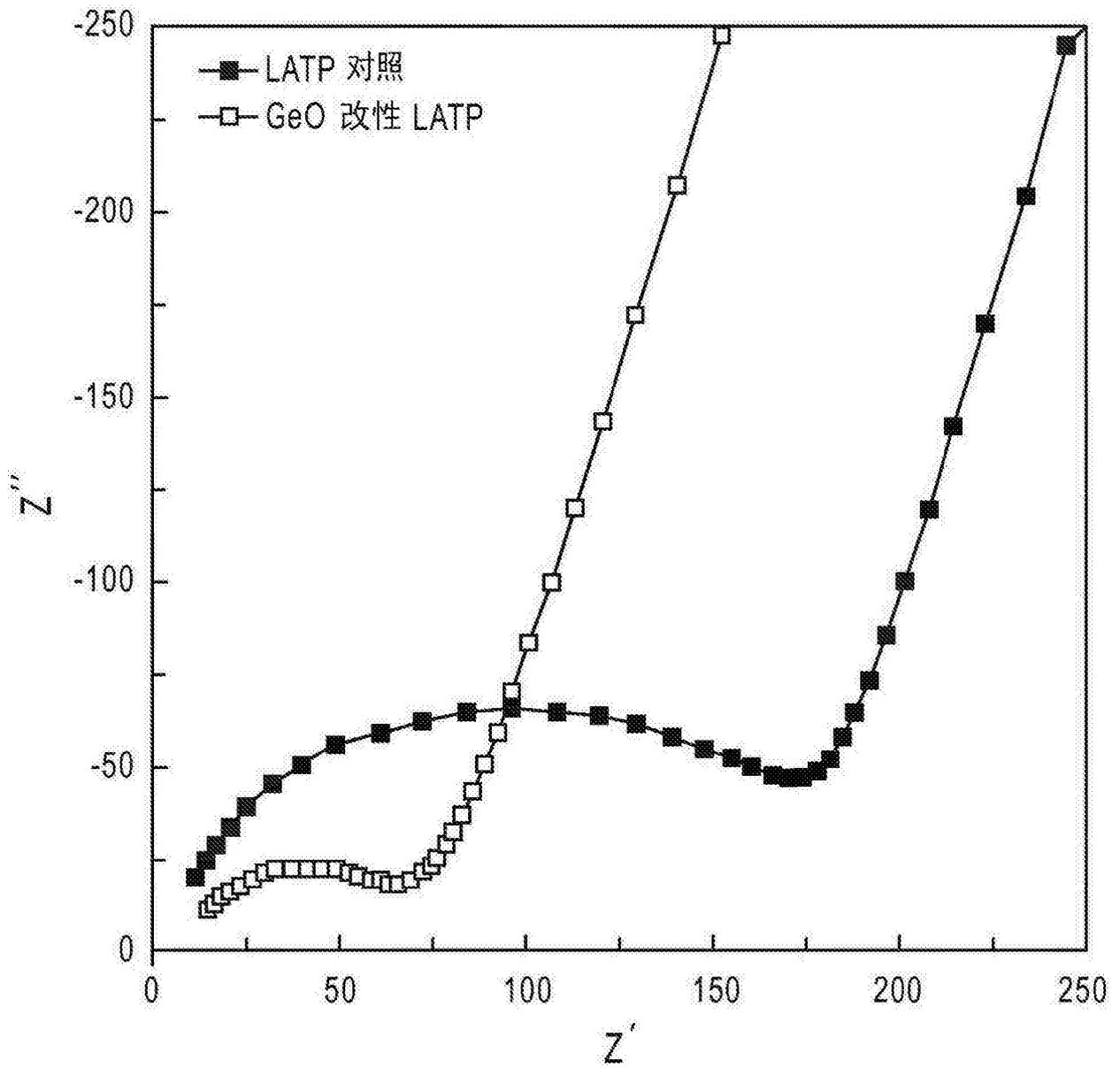


图 9