



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104995764 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380053856.9
 (22)申请日 2013.08.21
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 104995764 A
 (43)申请公布日 2015.10.21
 (30)优先权数据
 13/597,871 2012.08.29 US
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2015.04.15
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2013/055943 2013.08.21
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02014/035753 EN 2014.03.06
 (73)专利权人 康宁股份有限公司
 地址 美国纽约州
 (72)发明人 M·E·拜丁 J·L·布朗
 K·A·芬克 A·V·加戈夫
 C·W·坦纳
 (74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
 司 31100
 代理人 郭辉 沙永生

(51)Int.Cl.
 H01M 2/16(2006.01)
 H01M 10/056(2010.01)
 H01M 10/39(2006.01)
 H01M 8/02(2016.01)
 H01M 8/1016(2016.01)
 H01M 6/18(2006.01)
 H01M 10/0525(2010.01)
 (56)对比文件
 US 2010015494 A1,2010.01.21,
 CN 101040401 A,2007.09.19,
 CN 101103485 A,2008.01.09,
 EP 0977296 A1,2000.02.02,
 EP 0948074 A2,1999.10.06,
 US 2006004112 A1,2006.01.05,
 CN 101015074 A,2007.08.08,
 审查员 张闵

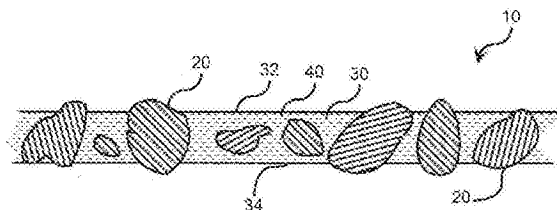
权利要求书3页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称
 离子导电复合电解质

(57)摘要

提供离子导电复合电解质,其包括路径工程化的离子导电陶瓷电解质颗粒和固体聚合物基质。该路径工程化的颗粒特征在于具有各向异性晶体结构,以及晶体结构在与路径工程化的颗粒的一个晶面相关的较佳的电导率方向H上的离子电导率大于晶体结构在与路径工程化的颗粒的另一个晶面相关的降低的电导率方向L上的离子电导率。把该路径工程化的颗粒形成到所需尺寸并设置在聚合物基质中,从而大多数路径工程化的颗粒冲破基质主体的两个相对的主表面并在聚合物基质中取向,从而与降低的电导率方向L

相比,较佳的电导率方向H更接近地对齐横跨基质主体厚度的最小路径长度。



1. 一种离子导电复合电解质,其包括离子导电陶瓷电解质颗粒和固体聚合物基质,其中:

所述固体聚合物基质包括第一主表面、与该第一主表面相反的第二主表面、在该第一主表面和第二主表面之间限定的基质主体,以及横跨该基质主体厚度的最小路径长度 x ;

所述离子导电陶瓷电解质颗粒特征在于各向异性晶体结构,其包括多个晶面;

大多数离子导电陶瓷电解质颗粒的每个离子导电陶瓷电解质颗粒包括第一晶面和第二晶面;

第一晶面沿着方向 H 延伸,并包括在方向 H 上的第一离子电导率;

第二晶面沿着方向 L 延伸,并包括在方向 L 上的第二离子电导率,且该方向 L 不同于方向 H ;

在方向 H 上的第一离子电导率大于在方向 L 上的第二离子电导率;

大多数离子导电陶瓷电解质颗粒的每个离子导电陶瓷电解质颗粒在所述固体聚合物基质中取向,从而方向 H 比方向 L 更接近地对齐该最小路径长度 x ;和

定制大多数离子导电陶瓷电解质颗粒的每个离子导电陶瓷电解质颗粒的尺寸并设置在固体聚合物基质中,从而冲破所述固体聚合物基质的第一主表面和第二主表面。

2. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,晶体结构在方向 H 上的离子电导率比晶体结构在方向 L 上的离子电导率一个数量级。

3. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,

定制大多数的离子导电陶瓷电解质颗粒的尺寸,从而离子导电陶瓷电解质颗粒在方向 H 上的尺寸小于离子导电陶瓷电解质颗粒在方向 L 上的尺寸;和

所述离子导电陶瓷电解质颗粒的各尺寸维度中的差异促进该离子导电陶瓷电解质颗粒在固体聚合物基质中的自我对齐,其中,与方向 L 相比,方向 H 更接近地对齐横跨基质主体厚度的最小路径长度 x 。

4. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,

该离子导电陶瓷电解质颗粒特征在于六方晶体结构;

六方晶体结构在存在于晶面内的方向 H 上的离子电导率大于六方晶体结构在垂直于晶面的方向 L 上的离子电导率;和

使大多数离子导电陶瓷电解质颗粒在固体聚合物基质中取向,从而与方向 L 相比,横跨基质主体厚度的最小路径长度 x 更接近地对齐方向 H 。

5. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,

该离子导电陶瓷电解质颗粒特征在于六方晶体结构;

六方晶体结构在存在于晶面内的方向 H 上的离子电导率大于六方晶体结构在垂直于晶面的方向 L 上的离子电导率;和

使全部的离子导电陶瓷电解质颗粒在固体聚合物基质中取向,从而与方向 L 相比,横跨基质主体厚度的最小路径长度 x 更接近地对齐方向 H 。

6. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,大多数冲破表面的离子导电陶瓷电解质颗粒包括内部包含物和晶粒边界,并在固体聚合物基质中取向以包括冲破横截面,该冲破横截面限定了不受冲破表面的离子导电陶瓷电解质颗粒的一种或多种次相包含物和晶粒边界阻碍的穿过主体的线性离子电导路径。

7. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,
在各颗粒中,各冲破表面的离子导电陶瓷电解质颗粒以体积计包括大多数单品;
该大多数单品不含晶粒边界;和
各冲破表面的离子导电陶瓷电解质颗粒的剩余体积包括不同晶体取向的主相包含物、次相包含物、孔或其组合。
8. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,在平行于基质主体主表面的方向上,晶粒边界横跨小于大多数冲破表面的离子导电陶瓷电解质颗粒的冲破横截面。
9. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,大多数冲破表面的离子导电陶瓷电解质颗粒包括内部包含物、晶粒边界和封闭的孔,并在固体聚合物基质中取向以包括冲破横截面,该冲破横截面限定了不受冲破表面的离子导电陶瓷电解质颗粒的一种或多种次相包含物、晶粒边界和封闭的孔阻碍的穿过主体的线性离子导电路径。
10. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述离子导电陶瓷电解质颗粒包括离子导电陶瓷。
11. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述离子导电陶瓷电解质颗粒包括锂离子导电陶瓷。
12. 如权利要求11所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述锂离子导电陶瓷包括磷酸钛铝锂(LATP)或其衍生物。
13. 如权利要求12所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述一种或多种内部包含物包括磷酸铝、二氧化钛、氧化铝或其组合的包含物。
14. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述离子导电陶瓷电解质颗粒包括选自下组的离子导电陶瓷:锂金属磷酸盐、钠氧化锆磷酸盐、 β 铝酸钠、萤石和具有石榴石类晶体结构的陶瓷氧化物。
15. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,烧结离子导电陶瓷电解质颗粒。
16. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述离子导电陶瓷电解质颗粒限定平均尺寸(d_{50})为 $10\mu\text{m}$ - 1mm ,且尺寸分散度 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 小于1.0。
17. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述离子导电复合电解质特征在于离子电导率在 10^{-4}S/cm 或更大的量级。
18. 如权利要求17所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述复合电解质包括至少20体积%的大多数离子导电陶瓷电解质颗粒。
19. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,复合电解质限定 $10\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 的厚度。
20. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述复合电解质还包括分布在整个固体聚合物基质的纤维硬化剂组分。
21. 如权利要求1所述的离子导电复合电解质,其特征在于,所述复合电解质包括在锂离子电池、钠硫电池、固体氧化物燃料电池、氧分离器、传感器、脱氢化学反应器或包括由复合电解质分离的阴极和阳极的装置之内。
22. 一种离子导电复合电解质,其包括离子导电陶瓷电解质颗粒和固体聚合物基质,其中:

所述固体聚合物基质包括第一主表面、与该第一主表面相反的第二主表面,以及在该第一主表面和第二主表面之间限定的基质主体;

所述离子导电陶瓷电解质颗粒特征在于各向同性晶体结构,其包括多个晶面;和

定制离子导电陶瓷电解质颗粒的尺寸并设置在固体聚合物基质中,从而大多数离子导电陶瓷电解质颗粒冲破所述固体聚合物基质的第一主表面和第二主表面。

23. 一种制备离子导电复合电解质的方法,所述离子导电复合电解质包括离子导电陶瓷电解质颗粒和固体聚合物基质,所述方法包括一下步骤:

通过对陶瓷前体晶体进行热诱导的微观断裂,来制备用于包含进入固体聚合物基质的离子导电陶瓷电解质颗粒;和

将微观断裂的前体晶体分离成单个离子导电陶瓷电解质颗粒,

其中:

所述固体聚合物基质包括第一主表面、与该第一主表面相反的第二主表面,以及在该第一主表面和第二主表面之间限定的基质主体;

定制大多数离子导电陶瓷电解质颗粒的每个离子导电陶瓷电解质颗粒的尺寸并设置在固体聚合物基质中,从而冲破所述固体聚合物基质的第一主表面和第二主表面;

该离子导电陶瓷电解质颗粒特征在于各向异性晶体结构;和

大多数冲破表面的离子导电陶瓷电解质颗粒包括内部包含物和晶粒边界,并在固体聚合物基质中取向以包括冲破横截面,该冲破横截面限定了不受冲破表面的颗粒的一种或多种次相包含物和晶粒边界阻碍的穿过主体的线性离子导电路径。

24. 一种离子导电复合电解质,其包括离子导电陶瓷电解质颗粒和固体聚合物基质,其中:

所述固体聚合物基质包括第一主表面、与该第一主表面相反的第二主表面,以及在该第一主表面和第二主表面之间限定的基质主体;

定制离子导电陶瓷电解质颗粒的尺寸并设置在固体聚合物基质中,从而大多数离子导电陶瓷电解质颗粒冲破基质主体的第一主表面和第二主表面;和

所述离子导电复合电解质特征在于离子电导率在 10^{-4} S/cm或更大的量级。

离子导电复合电解质

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C.§120,要求2012年8月29日提交的美国申请系列号13/597,871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。

背景技术

[0003] 领域

[0004] 本发明涉及离子导电电解质和包括该离子导电电解质的组件。

背景技术

[0005] 已提出将离子导电电解质用于各种技术应用,包括锂离子电池、钠硫电池、固体氧化物燃料电池、氧分离器、电解器、传感器、化学反应器等。

发明内容

[0006] 发明人认识到离子导电陶瓷电解质中大量未实现的潜能,且将这种未实现的潜能归因于求助多晶陶瓷电解质的总体趋势,与单晶陶瓷电解质相比,制造多晶陶瓷电解质常常更加可行。

[0007] 但是,多晶陶瓷电解质中的晶粒边界限制电解质的离子电导率。

[0008] 此外,多晶陶瓷电解质常常呈现低劣的机械性能,常常难以制造和结合进入电化学装置中。

[0009] 根据本发明的主题的离子导电复合电解质包括设置在固体聚合物基质中的路径工程化(path-engineered)的离子导电陶瓷电解质颗粒,且可构造成提供超过常规陶瓷电解质所能形成的柔性和应变公差。

[0010] 根据本发明的各种实施方式,提供离子导电复合电解质,其包括路径工程化的离子导电陶瓷电解质颗粒和固体聚合物基质。

[0011] 该路径工程化的颗粒特征在于各向异性晶体微观结构,其中晶体结构在与路径工程化的颗粒的一个晶面相关的较佳的电导率方向H上的离子电导率大于晶体结构在与路径工程化的颗粒的另一个晶面相关的降低的电导率方向L上的离子电导率。

[0012] 定制(size)该路径工程化的颗粒的尺寸并设置在聚合物基质中,从而大多数路径工程化的颗粒冲破(breach)基质主体的两个相对的主表面并在聚合物基质中取向,从而与降低的电导率方向L相比,较佳的电导率方向H更接近地对齐横跨基质主体厚度的最小路径长度。

[0013] 根据本发明的其它实施方式,提供离子导电复合电解质,其中路径工程化的颗粒的特征是各向同性晶体结构。

[0014] 还根据本发明的其它实施方式,提供制备离子导电复合电解质的方法,该方法涉及通过对陶瓷前体晶体进行热诱导的微观断裂,制备用于包含进入聚合物基质的路径工程化的颗粒。

[0015] 可将微观断裂的前体晶体分离成单个路径工程化的离子导电陶瓷电解质颗粒。

附图说明

[0016] 当结合以下附图阅读下面对本发明的具体实施方式的详细描述时,可对其形成最好的理解,附图中相同的结构用相同的附图标记表示,其中:

[0017] 图1A是根据本发明的一种离子导电复合电解质一部分的示意图;

[0018] 图1B和1C显示其中可使路径工程化的颗粒在根据本发明的离子导电复合电解质中进行取向的许多方式中一些的示意图;

[0019] 图2是用于根据本发明的离子导电复合电解质的路径工程化的颗粒的详细示意图;

[0020] 图3显示包括受阻的线性离子导电路径的颗粒;

[0021] 图4显示电化学装置,其包括由复合电解质分离的阴极和阳极;和

[0022] 图5是面积比电阻和膜厚度的作图。

[0023] 具体描述

[0024] 首先参考图1A,示意性地显示了一部分的离子导电复合电解质10,其包括路径工程化的离子导电陶瓷电解质颗粒20,固体聚合物基质30,和任选地分布在整个聚合物基质30的纤维硬化剂组分40。

[0025] 路径工程化的颗粒20各自的性质可从颗粒到颗粒显著变化,且图1A中没有显示地特别精确。

[0026] 相反,显示图1A的路径工程化的颗粒20只是为了表明它们存在于聚合物基质30中和表明它们的尺寸和形状通常穿过复合电解质30而变化。

[0027] 类似地,如下文所更加详细描述,为了说明性目的,故意将图1B和1C所示的路径工程化的颗粒简化。

[0028] 如图1A所示,聚合物基质限定一对相对的主表面32,34,在该主表面之间限定基质主体。

[0029] 定制路径工程化的颗粒20的尺寸并设置在聚合物基质30中,从而大多数路径工程化的颗粒20冲破(即,齐平或延伸超出)基质主体的两个相对的主表面32,34。

[0030] 设想了路径工程化的颗粒可优选的具有各向异性晶体结构,但也设想了各向同性晶体结构。

[0031] 例如参考图1B和1C中所示的六方晶体结构,设想了可选定路径工程化的颗粒20从而它们具有各向异性晶体结构。

[0032] 无论如何,可选定颗粒从而在与路径工程化的颗粒20的一个晶面相关的较佳的电导率方向H的晶体结构的离子电导率大于在与路径工程化的颗粒20的一个不同的晶面相关的降低的电导率方向L晶体结构的离子电导率。

[0033] 这样,基本上全部或至少大多数的路径工程化的颗粒20可在聚合物基质30中进行取向,从而较佳的电导率方向H更接近地与横跨基质主体厚度的最小路径长度x对齐,即,比降低的电导率方向L更加接近地对齐。

[0034] 这种对齐如图1B和1C示意性地显示,可得到具有增强离子电导率的复合电解质,通常在约 10^{-4} S/cm或更大的量级。

[0035] 例如但不限于,在磷酸钛铝锂(LATP)路径工程化的颗粒20的情况下,在较佳的电导率方向H的晶体结构的离子电导率约比在降低的电导率方向L的晶体结构的离子电导率大一个数量级。

[0036] 为了促进上述取向,设想了可把路径工程化的颗粒20形成到所需尺寸,从而在较佳的电导率方向H的路径工程化的颗粒20的尺寸大小小于在降低的电导率方向L的路径工程化的颗粒20的尺寸大小。

[0037] 路径工程化的颗粒20各自的尺寸维度的差异可用来促进路径工程化的颗粒在上述取向中的自我对齐,在本文所述的许多设想的制造过程中,颗粒自然地趋于在一个方向沉降,这受到颗粒在不同的方向的相对尺寸大小的强烈影响。

[0038] 对于具有各向同性晶体结构的路径工程化的颗粒,上述选择性取向通常不是必须的。

[0039] 各向同性晶体结构的合适示例包括,但不限于:具有立方石榴石结构的锂离子导体例如铝稳定的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,或具有钙铁矿结构例如 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$,和通常得到具有增强离子电导率的复合电解质,通常在约 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的量级或更大。

[0040] 本文所述的具体实施方式涉及优选地使用具有六方晶体结构的路径工程化的颗粒20。

[0041] 具体来说,参考图1B,在包括六方晶体结构的路径工程化的颗粒20情况下,本发明发明人认识到可通过下述增强复合电解质10的离子电导率:确保大多数或基本上全部路径工程化的颗粒20在聚合物基质30中取向,从而横跨基质主体厚度的最小路径长度x比较低电导率晶体学方向L更加接近对齐较高电导率晶体学方向H。

[0042] 在具体实施方式中,考虑设想的根据本发明的路径工程化的颗粒20的组合物,路径工程化的颗粒20包括离子导电陶瓷,例如,例如锂离子导电陶瓷如LATP或其衍生物。

[0043] 这种材料可具有内部包含物,其通常包括磷酸铝、二氧化钛、氧化铝或其组合。

[0044] 其它设想的实施方式包括路径工程化的颗粒,其包括选自下述的离子导电陶瓷:锂金属磷酸盐、钠氧化锆磷酸盐、 β 铝酸钠(sodium beta aluminate)、萤石和具有石榴石类晶体结构的陶瓷氧化物。

[0045] 选定材料的组合物和选择时,部分基于能用常规技术例如直拉法(Czochralski)进行生长晶体的能力。

[0046] 这种材料的示例是 LiNbO_3 , YVO_4 , Al_2O_3 , 和 Ce_2O_3 -掺杂的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Ce)。

[0047] 应注意,设想的复合电解质的组成分布可通过掺杂来控制以获得所需性质。

[0048] 如图2所示,设想了大多数冲破表面的路径工程化的颗粒20可包括下述形式的内部包含物:主包含物22和次相包含物24,晶粒边界26,孔28,或其组合。

[0049] 在本文中,路径工程化的颗粒20可在聚合物基质30取向以包括冲破横截面,这种示例如图1和2示意性地显示。

[0050] 冲破横截面限定穿过主体的线性离子导电路径(+),其不受内部包含物22,24,晶粒边界26,和孔28颗粒20的阻碍。

[0051] 相反,为了清楚,图3所示的颗粒20'的线性离子导电路径(+)受到内部包含物22',24',晶粒边界26'和孔28'的阻碍,并因此不是穿过主体的线性离子导电路径。

[0052] 通过包括上述穿过主体的线性离子导电路径,根据本发明的复合电解质消除或基

本上降低了晶粒边界对离子传输的影响。

[0053] 如图2的示例所示,设想了根据本发明的冲破表面的路径工程化的颗粒20以体积计可包括大多数没有晶粒边界的单晶,尽管颗粒自身的其余体积包括少量晶粒边界26,内部包含物22,24和孔28。

[0054] 通常,剩余体积包括具有不同晶体取向的主相包含物、次相包含物、孔或其组合,并以体积计占据约0.1%-约20%的冲破表面的路径工程化的颗粒20。

[0055] 还设想了可通过下述更易于实现上述未受阻的线性离子导电路径(+):确保在基本上平行于基质主体主表面的方向,路径工程化的颗粒20的晶粒边界26横跨小于大多数冲破表面的路径工程化的颗粒的冲破横截面。

[0056] 满足这种条件的晶粒边界的一个示例见图2,而图3所示的包括晶粒边界26'的右侧颗粒20'不满足这种条件。

[0057] 还如图2所示,优选地,至少大多数路径工程化的颗粒20在聚合物基质30中取向,从而颗粒20的各冲破横截面限定穿过主体的线性离子导电路径,其不受冲破表面的路径工程化的颗粒20的次相包含物24,晶粒边界26,和封闭孔28的阻碍。

[0058] 考虑到复合电解质10的体积组成,设想了以体积计具体实施方式包括(i)约10%-约95%冲破表面的路径工程化的颗粒20(ii)约5%-约90%聚合物基质30,和(iii)约0.1%-约20%路径受阻的-离子导电陶瓷电解质颗粒20'。

[0059] 出于限定和描述本发明之目的,应注意路径受阻的离子导电颗粒20'是下述颗粒:其不包括如上所述的未受阻的穿过主体的线性离子导电路径,要么它们被包含物24',晶粒边界26',和/或孔28'主导,要么它们是多晶,或不冲破基质主体的两个相对的主表面。

[0060] 更优选地,设想了,在一些实施方式中,复合电解质10以体积计包括至少约20%冲破表面的路径工程化的颗粒20。

[0061] 考虑复合电解质10的大小特征,设想了,在具体实施方式中,路径工程化的颗粒限定平均尺寸(d_{50})为约10 μm -约1mm且尺寸分散度($(d_{90}-d_{10})/d_{50}$)小于约1.0。

[0062] 还设想了复合电解质10常常优选地限定厚度为约10 μm -约50 μm 。

[0063] 设想了对于任何给定应用,根据本发明的复合电解质的厚度电导率的厚度随它的电导率、机械强度和制备方法变化。

[0064] 它可从几微米变化到约1毫米。

[0065] 在给定复合电解质膜之内,具有窄的尺寸分散度的路径工程化的颗粒20是优选的。

[0066] 太大的晶粒将突出聚合物表面以上太多,且潜在地影响板成形过程、组装等。

[0067] 小于聚合物厚度的颗粒不能横跨膜和提供导电路径。

[0068] 用于本发明的复合电解质的晶体结构无需具有规则形状,也无需组成均匀或者不含包含物。

[0069] 可通过例如延长烧结以晶粒生长或者通过从熔体缓慢冷却的技术来有效地制备复合电解质所需类型的晶体。

[0070] 然后,可研磨任一过程的产品,并选择性地通过筛分、风选等来形成到所需尺寸。

[0071] 制备根据本发明的离子导电复合电解质10的方法涉及通过将陶瓷前体晶体暴露于热诱导的微观断裂制备用于包含进入聚合物基质30的路径工程化的颗粒20。

[0072] 然后,可将微观断裂的前体晶体分离成单个路径工程化的离子导电陶瓷电解质颗粒20。

[0073] 可通过多种合适的技术组装包括路径工程化的颗粒20的复合电解质10以及聚合物基质30,包括,但不限于:单独地注射模制、压缩模制、辊模制、膜铸造、旋转涂布,或与后形成等离子体蚀刻技术、机械磨损、激光烧蚀结合以使粒子暴露并使得能传导离子。

[0074] 在一些实施方式中,设想的复合电解质膜可通过聚合物加工技术无需烧结来形成。

[0075] 例如但不限于,可通过延伸烧结来制备较大的锂离子导电LATP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$)的晶体。

[0076] 将下表所列的用于两种批料的反应物干燥共混,其各自的总量为约2千克,转移到铂坩锅,在190℃下反应12小时,在800℃下反应12小时,以部分形成LATP晶体结构,然后振动研磨。

批料材料	重量百分数	
	625EQP	625EQM
L22 - Li_2CO_3	11.656	-
[0077] L510 - LiH_2PO_4	-	33.205
A121 - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	19.213	19.457
T26 - TiO_2	32.962	33.383
P4 - P_2O_5	36.169	13.955

[0078] 将研磨的粉末通过单轴压制成形为~25毫米直径的丸。

[0079] 在表2所示的温度和时间下烧结丸,以诱导晶粒生长。

[0080]

样品/温度/ 时间	相的重量百分数			麦奇克 (Microtrac)PSD(μm)			$(d_{90}-d_{10})$ d_{50}
	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	TiO_2 (金 红石)	AlPO_4	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
EQM1150° C 100 小时	97	1.5	2	185	359	530	0.96
EQM1150° C 150 小时	89	5.2	6.3	74	288	481	1.41
EQM1150° C 240 小时	93	1.6	5.4	165	355	535	1.04
EQP1150° C 100 小时	98	0.7	0.8	126	303	466	1.12
EQP1150° C 150 小时	94	2.9	3	38	89	257	2.47
EQP1150° C 240 小时	96	0.6	3.5	44	102	373	3.23
S-70 钢砂				253	318	410	0.49

[0081] 所得晶粒大致等轴,且视觉测定的尺寸为300到大于1000微米。

[0082] 丸中的晶粒进一步加工成粉末,其由自身主要是单晶的颗粒制成。

[0083] 尽管能想像研磨、喷射研磨或者另一种高能技术来分离颗粒和降低它们的尺寸,但对于LATP来说不是必须的。

[0084] LATP的晶体结构不是立方的,且因为它的大热膨胀系数各向异性而进行微观断裂。

[0085] 估算的用于微观断裂的临界晶粒尺寸是约0.5微米。

[0086] 这种临界晶粒尺寸几乎比通过延长烧结获得的那些小两个数量级。

[0087] 充分微观断裂丸,借助最温和的力粉碎成单个晶体。

[0088] 设想了通过从熔体成核和生长可取得较大的晶体。

[0089] 在一实施例中,使用起始于下表所述的反应物来生长LATP晶体:

[0090]

批料材料	625EQT	625EQU	625EQV
	$\text{Li}_{1.15}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$
L510 - LiH_2PO_4	29.418	33.205	35.724
A121-Al $(\text{PO}_3)_3$	9.743	19.458	25.918

[0091]

T26 - TiO ₂	36.382	33.383	31.388
P4 - P ₂ O ₅	24.457	13.954	6.970

[0092] 干燥共混所得原料,转移进入坩锅,在~100℃/小时下加热到1600℃,然后以10℃/小时的速率冷却到100℃。

[0093] 坩锅中产物的形貌表明通过这个技术获得尺寸远远大于1毫米的晶体。

[0094] 人们无需预测非化学计量比的组合将进行结晶以得到几乎单一相的产物。

[0095] 因此,设想了该方法可适用于LATP或设置用于复合电解质的其它离子导电材料。

[0096] 在一种实施方式中,使用旋涂和化学蚀刻来制备复合电解质膜,起始于4g的5:1PDMS溶液、1g的625EQU(其研磨和筛分到尺寸为250-355μm的颗粒),在500rpm下旋涂10秒,最后在NMB/TBAF浴中把两个表面蚀刻15分钟以去除残留的硅酮。

[0097] 刚完成的膜中即LATP颗粒之间的硅酮的厚度是约140微米,其显著比锂离子导电晶体颗粒更薄。

[0098] 对于活性面积为72.4mm²的样品,膜的DC电阻认为约175Ω。

[0099] 考虑到电解质膜的几何因素,这转化成 2.7×10^{-4} S/cm的锂离子电导率,是相同组合物的多晶样品报道的最高值的四倍多。

[0100] 对于许多成形技术,导电颗粒表面上存在残留的涂覆聚合物是过程的固有结果。

[0101] 这种残留物能阻挡电解质携带的可动离子的移动,并降低电导率。

[0102] 可通过各种技术去除这种残留物,包括,但不限于:化学蚀刻、抛光、机械磨损、折射离子蚀刻、臭氧等离子体处理和激光烧蚀。

[0103] 参考图4,应注意根据本发明的复合电解质10提供了几个参数,可调节和定制该参数来改善包括电解质10的电化学装置50的性能。

[0104] 设想的参数包括,但不限于:平均粒度,它们的尺寸的分散度,颗粒单晶组分的电导率,它们的取向,聚合物膜的厚度,和颗粒超出设置该颗粒的聚合物基质的主表面的暴露程度。

[0105] 可选定这些和其它参数,来改善电化学性能特征例如功率密度或响应速度和/或机械性能特征,其促进加工、使用耐久性或者装置寿命。

[0106] 从电化学的角度看,与传导相同离子物质的优化多晶膜取得的相比,复合电解质形成的主要益处是较高的离子电导率和相等或更低的面积比电阻(ASR)。

[0107] 例如,掺杂的多晶磷酸钛锂和磷酸锆锂陶瓷的晶体的离子电导率比作为整体的多晶状态实现的大50-100倍。

[0108] 平均来说,这些掺杂的磷酸钛和磷酸锆的单晶电导率接近或超过 10^{-3} S/cm。

[0109] 参考图5,应注意ASR是用于平均电化学装置或其组件即其电解质膜的功率产生容量益处的关键参数。

[0110] 如果装置的电导率低且膜厚较大,电解质的ASR是装置总ASR的主要贡献者。

[0111] 在图5中,将基于组成Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₃)₃的单晶的复合电解质C的ASR与相同组成的烧结的多晶电解质P的ASR随膜厚度x的变化进行比较。

[0112] 该图显示了复合电解质中两种固体含量即25%和50%的单晶。

- [0113] 还假设单晶与聚合物表面对齐,即它们不从电解质的表面凸起。
- [0114] 还假设单晶表面完全暴露,即没有聚合物顶涂,且晶体具有均匀地横截面和垂直于膜的平面取向。
- [0115] 在这些条件下,甚至在膜中含量只有25体积%时,复合电解质提供比相同厚度的多晶电解质低4倍的ASR。
- [0116] 当单晶的体积含量增加到50%时,这种优势变得更大。
- [0117] 不必使用膜的低ASR来改善电化学性能。
- [0118] 它可用于交换其它特征。
- [0119] 例如,从应用于装置的电化学角度看,薄的多晶电解质的ASR可为可接受的。
- [0120] 但是,它的薄的性质使制造困难或者损坏装置的耐久性。
- [0121] 因为它固有的高电导率,复合电解质可制造成具有相同的ASR但具有大得多的厚度来克服这种问题。
- [0122] 另一种可能性是赋予膜最大水平的柔性。
- [0123] 这可通过最小化复合材料中单晶离子导体的量来实现。
- [0124] 图5所述的ASR计算提供用于这些可能的的基础。
- [0125] 设想了本文所述的复合电解质可为相对于现有技术的许多优势的来源。
- [0126] 例如,设想的复合电解质能呈现比从比较性多晶陶瓷电解质可取得的离子电导率更大的离子电导率。
- [0127] 此外,设想的复合电解质结果在加工和装置装配步骤中更意义处理,且更不容易遭受突然的或不可预测的机械失效。
- [0128] 通过加厚电解质同时仍然保持足够高的电化学性能,设想的复合电解质结构的离子电导率可用于交换增加的机械完整性。
- [0129] 尽管本文主要参考复合电解质结构描述了本发明的概念,设想了所述概念将适用于使用电解质结构的任何装置。
- [0130] 例如但不限于,设想了本发明的概念适用于各种电化学装置,其包括,但不限于:锂离子电池、钠硫电池、固体氧化物燃料电池、氧分离器、电解器、传感器、化学反应器等。
- [0131] 例如但不限于,图4显示电化学装置50,其包括由复合电解质10分离的阴极60和阳极70。
- [0132] 应当指出,本文所用的诸如“优选地”、“通常”和“典型”之类的词语不是用来限制本发明要求保护的的范围,也不表示某些特征对本发明要求保护的结构或者功能来说是重要的、关键的、或者甚至是必不可少的。
- [0133] 相反地,这些术语仅仅用来表示本发明实施方式的特定方面,或者强调可以或者不可以用于本发明特定实施方式的替代的或附加的特征。
- [0134] 出于描述和限定本发明的目的,应当指出,词语“基本上”和“约”在本文中用来表示可归属于任何定量比较、数值、测量或其他表达的固有不确定程度。
- [0135] 本文所用术语“基本”和“约”还用来表示数量的表达值与所述的参比值的偏离程度,这种偏离不会导致所讨论的主题的基本功能发生改变。
- [0136] 在结合具体实施方式详细描述了本发明的主题之后,应当指出,本文披露的各种细节,甚至在各附图中显示了特定元件的情况下,不应理解为暗示着这些细节涉及属于本

文所述各种实施方式的实质性组成的要素。

[0137] 相反,本文所附权利要求书应理解为唯一表达了本发明的广度和本文所述各项发明的相应范围。

[0138] 此外,在不背离所附权利要求书所限定的本发明范围的前提下,显然可以作出各种改变和变化。

[0139] 具体来说,尽管本发明的一些方面被认为是优选的或者特别有益的,但是考虑本发明不一定限于本发明的这些优选的方面。

[0140] 应注意,以下权利要求书中的一项或多项权利要求使用术语“其特征在于”作为过渡语。

[0141] 出于限定本发明的目的,应当指出,在权利要求中用该术语作为开放式过渡短语来引出对一系列结构特征的描述,应当对其作出与更常用的开放式引导语“包含”类似的解释。

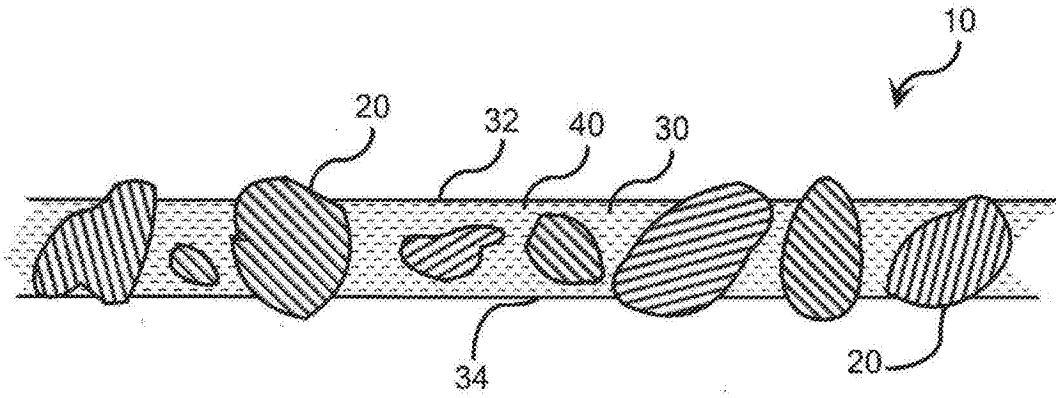


图1A

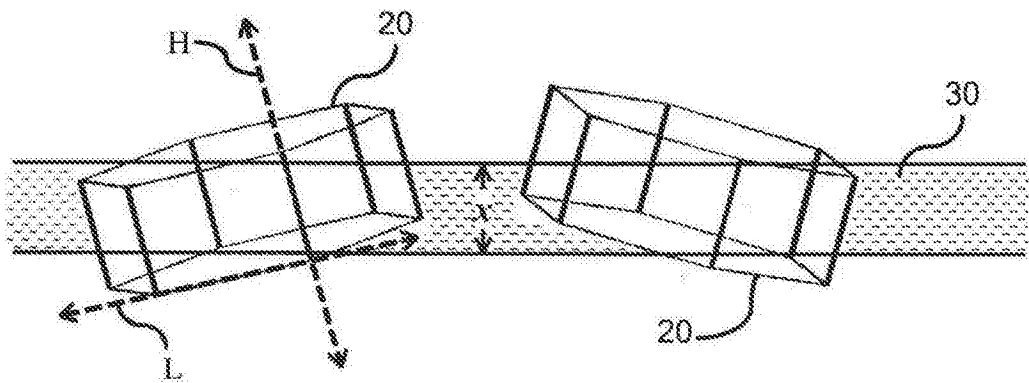


图1B

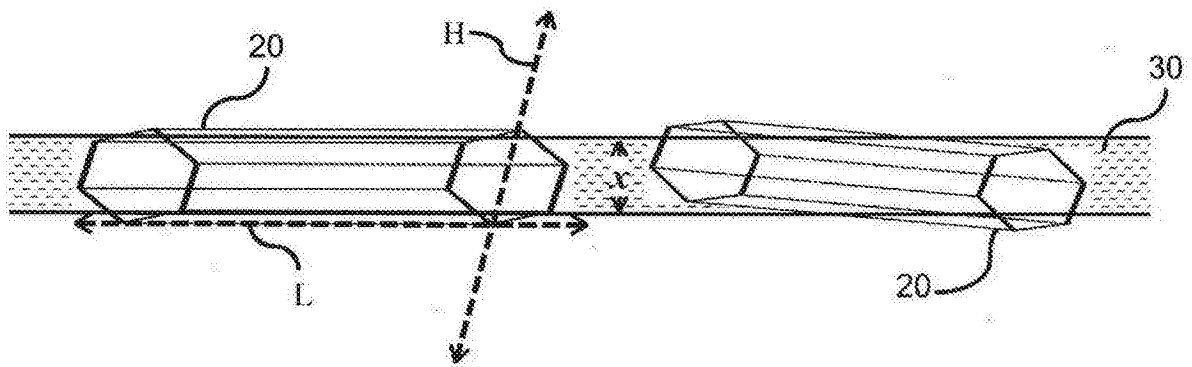


图1C

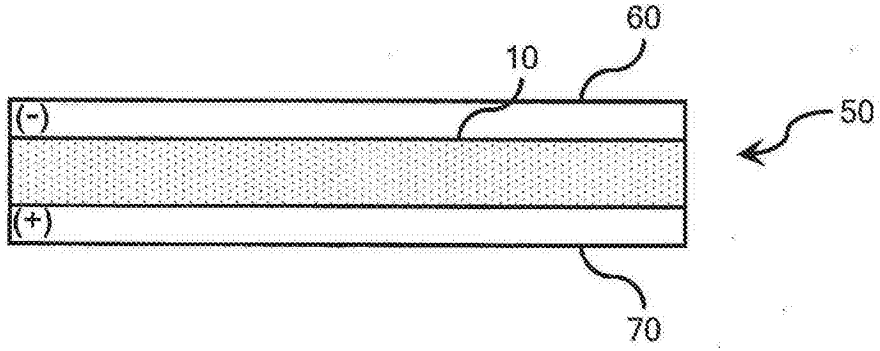


图4

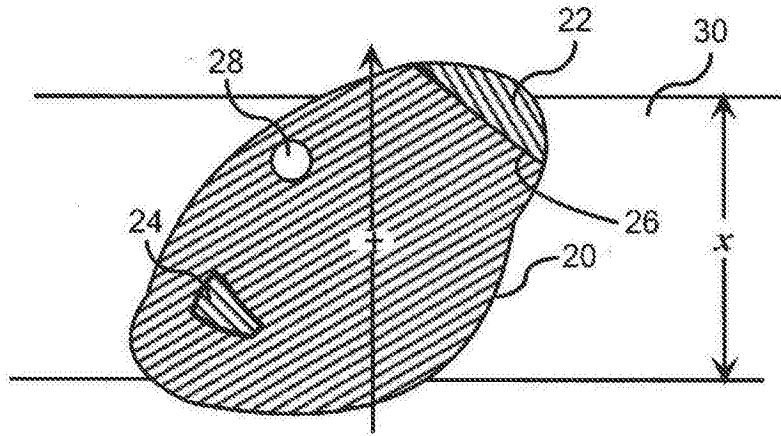


图2

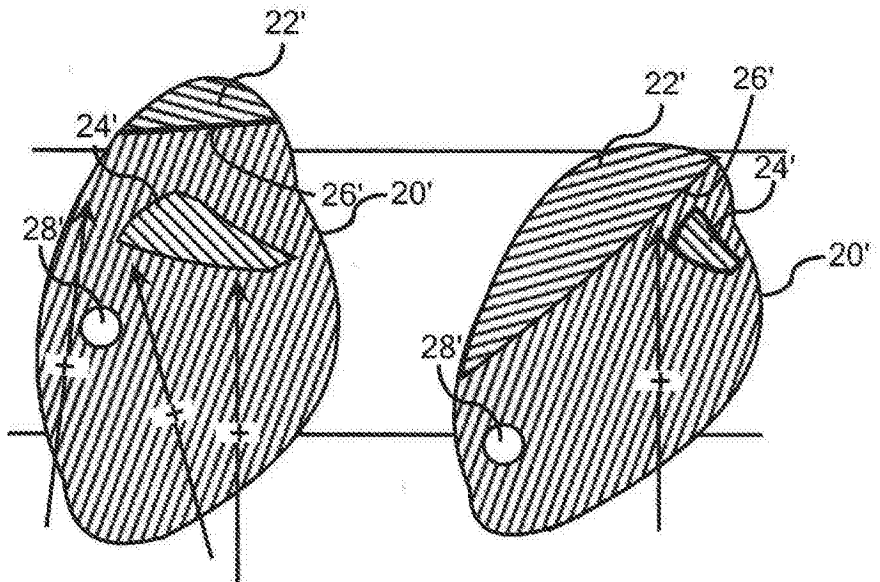


图3

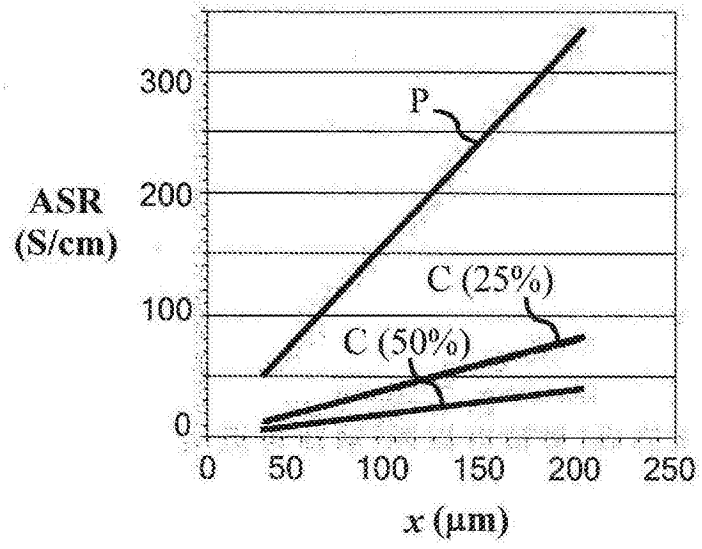


图5