



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112683057 A

(43) 申请公布日 2021.04.20

(21) 申请号 202011564895.3

B22D 7/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.25

B22D 11/06 (2006.01)

(71) 申请人 东北大学

B22F 9/08 (2006.01)

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路3  
巷11号

B33Y 30/00 (2015.01)

(72) 发明人 刘坤 陈艺 迟小宇 姜玥  
陈树雷 姜曦灼 巴德纯

(74) 专利代理机构 长沙楚为知识产权代理事务  
所(普通合伙) 43217

代理人 陶祥珩

(51) Int. Cl.

F27B 14/06 (2006.01)

F27B 14/14 (2006.01)

F27B 14/20 (2006.01)

H01M 10/058 (2010.01)

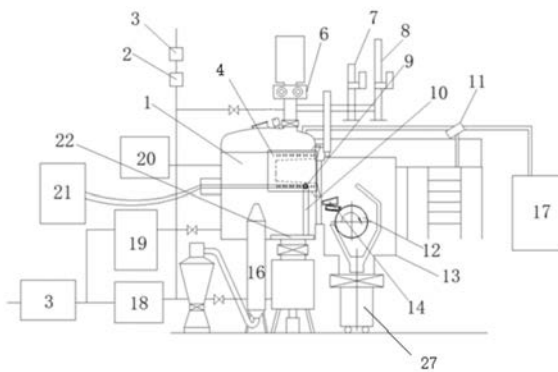
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于制备固态电解质材料的多模块真空设备

(57) 摘要

一种用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,主要包括熔炼模块、快淬模块、铸锭模块、喷雾模块,熔炼模块包括熔炼室和设于熔炼室内的感应熔炼装置,感应熔炼装置具有浇口,并设有驱动机构和翻转机构,翻转机构能在驱动机构的驱动下翻转并带动感应熔炼装置从浇口倾倒入熔液;感应熔炼装置还设有转动机构,用于调整浇口的位置,当感应熔炼装置的浇口对应快淬模块,设备处于快淬模式;当感应熔炼装置的浇口对应喷雾模块,设备处于喷雾模式;当感应熔炼装置的浇口对应铸锭模块,设备处于铸锭模式。该设备具有三种工作模式,快淬工作模式和喷雾工作模式可以获得小粒径、粒度集中的固态电解质材料;铸锭工作模式可以铸成一定尺寸的铸坯金属材料。



1. 一种用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,其特征在于,主要包括熔炼模块、快淬模块、铸锭模块、喷雾模块,其中:

熔炼模块包括熔炼室和设于熔炼室内的感应熔炼装置,所述感应熔炼装置具有浇口,并设有驱动机构和翻转机构,翻转机构能在驱动机构的驱动下翻转并带动感应熔炼装置从浇口倾倒入熔液;

所述感应熔炼装置还设有转动机构,转动机构用于调整感应熔炼装置的浇口的位置,当感应熔炼装置的浇口对应快淬模块,则设备处于快淬模式;当感应熔炼装置的浇口对应喷雾模块,则设备处于喷雾模式;当感应熔炼装置的浇口对应铸锭模块,则设备处于铸锭模式。

2. 根据权利要求1所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,其特征在于,

所述快淬模块包括快淬室和设于快淬室内的快淬辊装置、中间包;快淬模式下,感应熔炼装置的浇口对应中间包的进料口,所述中间包用于接收从感应熔炼装置倾倒入的熔液并浇注到快淬辊装置上,在快淬辊装置的高速旋转下快淬形成不同粒径大小的材料。

3. 根据权利要求1所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,其特征在于,

所述喷雾模块包括雾化塔及与雾化塔出料口连接的粉末分级装置;喷雾模式下,感应熔炼装置的浇口对应雾化塔的进料口,雾化塔内设有雾化室,雾化室用于接收从感应熔炼装置倾倒入的熔液并通过高压气体使熔液快速冷凝雾化;粉末分级装置用于对雾化后的物料进行分级得到具有一定粒径的材料。

4. 根据权利要求2所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,其特征在于,

所述快淬辊装置主要由两个安装座和一个旋转轴组成,旋转轴的两端分别架设在两个安装座上,所述旋转轴具有辊面,且旋转轴内设有冷却水通道;

所述快淬辊装置的辊面的线速度在1~100m/s范围内且辊面的圆跳动控制在3 $\mu$ m以内。

5. 根据权利要求1所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,其特征在于,

所述熔炼室设有在线组分监控系统,所述在线组分监控系统包括在线取样分析装置和组分调节装置;所述在线取样分析装置用于在精炼时对感应熔炼装置内的熔液进行在线取样分析;所述组分调节装置用于在当熔液的成分存在偏差时,提供需要添加的组分调节物料,并将该组分调节物料加入感应熔炼装置内的熔液中进行成分调节。

6. 根据权利要求1所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,其特征在于,

多模块真空设备还包括保护进料装置,保护进料装置通过进料通道与熔炼室连通,所述感应熔炼装置对应设置在进料通道的出料端的下方;所述进料通道上设有进料隔离阀门;

所述保护进料装置内部抽真空和/或充填保护气体,保护进料装置用于在隔绝外部大气和水分的环境下将原料装填入感应熔炼装置中。

7. 根据权利要求6所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,其特征在于,

所述进料保护装置包括进料室和手套箱,进料室和手套箱之间设有阀门;手套箱为具有称重功能的手套箱,且手套箱上设置有粉状原料容器接口、颗粒状容器接口和/或块状原料容器接口。

8. 根据权利要求2所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,其特征在于,

快淬模块还包括接料装置,所述接料装置通过出料通道与快淬室连通,能接收、储存由

快淬辊装置形成的材料；所述接料装置内部抽真空和/或充填保护气体，且接料装置自带水冷结构；出料通道上设有出料阀门。

9. 根据权利要求1所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备，其特征在于，所述熔炼模块、快淬模块内设有氧气和水分监测仪器。

10. 根据权利要求1所述的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备，其特征在于，所述多模块真空设备向外界排放气体的上游设有过滤系统；所述过滤系统主要包括外壳、过滤网和吸收材料；滤网用于除去一部分固体污染物；所述吸收材料为溶剂类气体吸收材料、固态气体吸收材料中的一种或两者，用于通过物理吸附和/或化学中和的方式对排放气体中可能含有的有毒害气体进行过滤去除。

## 一种用于制备固态电解质材料的多模块真空设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固态电解质制备的技术领域,具体涉及一种用于制备固态电解质材料的多模块真空设备。

### 技术背景

[0002] 随着煤炭和石油等传统化石能源的过度使用,能源危机、环境污染及生态问题等问题凸显。锂离子电池具有能量密度高、电化学窗口宽、环境友好等优势,被视为最具竞争力的电化学储能技术之一,在储能中的应用越来越广泛。但众所周知,动力电池直接对应新能源车产品的性价比,而能量密度是动力电池的关键指标,基于液体电解质的锂离子电池将难以满足10年后的能量密度需求。固态电池采用不可燃的固态电解质替换可燃性的有机液态电解质,能大幅度提升电池系统的安全性,同时能够更好适配高能量正负极并减轻系统重量,实现能量密度同步提升。在固态电池的车用领域方面,以丰田、比亚迪等为代表的车企则投入了大量人力物力,且目前在该领域处于领先地位。

[0003] 固态电池的产业化进程与电芯制备工艺、制备环境有关。在制备工艺方面,固态电解质膜柔韧性不佳,以叠片为主的固态电池组装难以实现;在制造装备方面,与传统锂离子电池的制备相比,生产固态电池需定制涂布、封装设备,需严格控制制备环境,对外围环境要求较高。

[0004] 现阶段对于固态电解质的制备,一种方法是在严格控制水分的环境中,将电解质材料溶于溶剂中,快速搅拌使其充分分散;再取高分子量的PEO缓慢加入到上述混合液中,加热并搅拌混合物成为均匀的浆状物为止,然后再采用涂覆工艺,将浆料涂覆在基材上,经过干燥、压片进而完成制备,但是这样难以实现低成本、大规模、高效率的生产。

[0005] 另一种提出采用多腔室镀膜技术,通过物理气相沉积的方法,采用串联的真空腔室分别沉积相应的膜层,通过循环重复沉积,将相关膜层重复许多次堆叠来获得高能量密度,这种采用与生产平板显示器和光伏太阳能电池相似的薄膜沉积工艺制造固态电池电解质;还有一种是提出采用球磨的方法对固态电解质材料进行微粒化,以高能球磨处理混合后的起始原料,球磨一定时间后得到固态电解质,球磨工艺耗时长、产量低、成本高,无法实现大规模量产。

[0006] 因此,亟待研发一种能实现固态电解质大批量、高效生产的制造设备。

### 发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高效的、能实现批量化生产的制备固态电解质材料的多模块真空设备,该设备具有快淬模式、喷雾模式、铸锭模式三种工作模式,快淬工作模式和喷雾工作模式可以获得小粒径、粒度集中的固态电解质材料;铸锭工作模式可以铸成一定尺寸的铸坯金属材料。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0009] 提供一种用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,主要包括熔炼模块、快淬

模块、铸锭模块、喷雾模块,其中:

[0010] 熔炼模块包括熔炼室和设于熔炼室内的感应熔炼装置,所述感应熔炼装置具有浇口,并设有驱动机构和翻转机构,翻转机构能在驱动机构的驱动下翻转并带动感应熔炼装置从浇口倾倒入熔液;

[0011] 所述感应熔炼装置还设有转动机构,转动机构用于调整感应熔炼装置的浇口的位置,当感应熔炼装置的浇口对应快淬模块,则设备处于快淬模式;当感应熔炼装置的浇口对应喷雾模块,则设备处于喷雾模式;当感应熔炼装置的浇口对应铸锭模块,则设备处于铸锭模式。

[0012] 进一步地,

[0013] 所述快淬模块包括快淬室和设于快淬室内的快淬辊装置、中间包;快淬模式下,感应熔炼装置的浇口对应中间包的进料口,所述中间包用于接收从感应熔炼装置倾倒入的熔液并浇注到快淬辊装置上,在快淬辊装置的高速旋转下快淬形成不同粒径大小的材料。

[0014] 进一步地,

[0015] 所述喷雾模块包括雾化塔及与雾化塔出料口连接的粉末分级装置;喷雾模式下,感应熔炼装置的浇口对应雾化塔的进料口,雾化塔内设有雾化室,雾化室用于接收从感应熔炼装置倾倒入的熔液并通过高压气体使熔液快速冷凝雾化;粉末分级装置用于对雾化后的物料进行分级得到具有一定粒径的材料。

[0016] 优选地,所述喷雾模块通过高压气体对熔融原料破碎为细小液滴,进行雾化冷凝,使得制备粉体具有球形度高、粒度小、粒度分布集中。

[0017] 进一步地,

[0018] 所述铸锭模块包括铸锭室,铸锭室连接有液压系统、冷却系统,铸锭模式下,感应熔炼装置的浇口对应铸锭室的进料口,铸锭室用于接收从感应熔炼装置倾倒入的熔液并通过冷却系统对熔液进行冷却,急速冷却成型获得一定尺寸的铸坯金属材料。

[0019] 优选的,冷却系统包括风冷系统和水冷系统,铸锭室连接风冷系统和水冷系统对熔液进行风冷及水冷。

[0020] 进一步地,

[0021] 所述快淬辊装置主要由两个安装座和一个旋转轴组成,旋转轴的两端分别架设在两个安装座上,所述旋转轴具有辊面,且旋转轴内设有冷却水通道。

[0022] 优选的,所述的快淬辊装置的辊面采用铜或铜合金制成,传热效果更好,能实现快速冷却,提高快淬效果。

[0023] 进一步地,

[0024] 本设备为用于制备固态电解质材料工业制备的真空快淬设备,为了适应这一用途,本设备的快淬辊需要在高线速度的旋转辊速下保持极低的辊面圆跳动指标,这一技术指标可以使固态电解质材料的速凝接触面(辊面)保持稳定,从而使生产出的固态电解质材料粉末颗粒均匀细小,粒度分布集中,确保固态电解质材料高品质。

[0025] 控制辊面的线速度在1~100m/s范围内可调,在1~100m/s线速度下且辊面的圆跳动控制在3 $\mu$ m以内,以获得小粒径、粒度分布集中的固态电解质材料。

[0026] 进一步地,

[0027] 所述中间包具有感应加热及温度控制和位置调整功能,在结构上为溢流式结构或

底部带喷嘴的底漏式结构。

[0028] 具体,当中间包为底部带喷嘴的底漏式结构时,底部喷嘴采用单列布置或单个长型。优选地,中间包采用耐火材料制成。

[0029] 进一步地,

[0030] 所述感应熔炼装置还设有感应线圈、坩埚,所述感应线圈用于给坩埚内的熔液加热。

[0031] 优选地,

[0032] 所述感应熔炼装置采用中频感应加热,所述感应线圈通过电极引入装置与中频电源连接,所述电极引入装置为同轴电极或水冷电缆或其它结构形式。

[0033] 由于感应熔炼装置采用中频感应加热,如果材料电磁导通性较差,在坩埚内加石墨内衬,通过热传导对物料进行加热,能提高加热效果。

[0034] 进一步地,熔炼过程中为了控制熔液的温度,所述熔炼室设有测温装置,测温装置用于实现熔液的快速测温。

[0035] 进一步地,熔炼过程为了控制熔液的组分,保证制备出来的材料的品质,所述熔炼室设有在线组分监控系统,所述在线组分监控系统包括在线取样分析装置和组分调节装置;所述在线取样分析装置用于在精炼时对感应熔炼装置内的熔液进行在线取样分析;所述组分调节装置用于在当熔液的成分存在偏差时,提供需要添加的组分调节物料,并将该组分调节物料加入感应熔炼装置内的熔液中进行成分调节。

[0036] 进一步地,多模块真空设备还包括保护进料装置,保护进料装置通过进料通道与熔炼室连通,所述感应熔炼装置对应设置在进料通道的出料端的下方;所述进料通道上设有进料隔离阀门;所述保护进料装置内部抽真空和/或充填保护气体,保护进料装置用于在隔绝外部大气和水分的环境下将原料装填入感应熔炼装置中。

[0037] 进一步地,

[0038] 所述进料保护装置包括进料室和手套箱,进料室和手套箱之间设有阀门;手套箱为具有称重功能的手套箱,且手套箱上设置有粉状原料容器接口、颗粒状容器接口和/或块状原料容器接口。

[0039] 具体的进料过程如下:固态电解质的原料经过在外部混合压块处理后或者直接将粉末、颗粒状、块状原料添加到进料室内,然后运送到特制的具有称重功能的手套箱中,再对手套箱进行抽真空且充保护气体处理,进而对原料进行保护和为加入熔炼室提供相同真空环境,熔炼室和手套箱之间用阀门在需要进行二次加料的时候两者隔离开,熔炼室仍保持真空状态,只将手套箱与大气连通,完成进料后,再对手套箱先抽真空和充氩处理,当手套箱达到一定的真空度后,再将手套箱和熔炼室连通,开始再次熔炼,实现快速加料。

[0040] 优选地,所述进料室为筒状结构或者是由多个正方体组合而成的料盒结构。做完一次熔炼以后,进行二次加料,只需将固态电解质原材料加入至进料室,打开进料室与手套箱之间阀门,让原材料进入手套箱中,再关闭进料室与手套箱之间阀门,然后对手套箱进行抽真空和充保护气体处理,使手套箱的真空条件与熔炼室一致,再打开手套箱与熔炼室之间的进料通道的进料隔离阀门,让原料通过进料通道进入感应熔炼装置,减少了对感应熔炼室的二次排气过程,大大缩短的排气的的时间,明显提高了生产效率。

[0041] 进一步地,快淬模块还包括接料装置,所述接料装置通过出料通道与快淬室连通,

能接收、储存由快淬辊装置形成的材料；所述接料装置内部抽真空和/或充填保护气体，且接料装置自带水冷结构；出料通道上设有出料阀门。

[0042] 进一步地，

[0043] 所述熔炼模块、快淬模块内设有氧气和水分监测仪器。

[0044] 优选地，喷雾模块及铸锭模块内也设有氧气和水分监测仪器。

[0045] 进一步地，

[0046] 所述多模块真空设备还包括抽真空系统，充放气系统，水冷系统以及控制系统，所述抽真空系统，充放气系统，水冷系统分别与控制系统信号连接；并分别连通至需要抽真空、充放气、水冷的区域。

[0047] 由于固态电解质材料及其原料对大气和水分非常敏感，即使是微量的大气或水分接触也会使固态电解质材料及其原料发生反应发生危险或影响材料品质，因此，本设备的原料进料、熔炼、快淬、材料出料等过程都需要在隔绝外部大气和水分的环境中进行。

[0048] 为保证生产安全和产品品质，本设备中的保护进料装置、熔炼模块、快淬模块、以及快淬模块的接料装置内均设有氧气和水分监测仪器。当环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号，提醒操作者停止相应的进程。具体地，保护进料装置内设置的氧气和水分监测仪器，在进料过程中，当进料环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号，提醒操作者停止进料进程。熔炼室内设置的氧气和水分监测仪器，在熔炼过程中，当熔炼环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号，提醒操作者停止熔炼进程。在快淬室和接料罐内设置的氧气和水分监测仪器，在出料过程中，当环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号，提醒操作者停止出料进程。

[0049] 同时设置抽真空系统、充放气系统，保证相应的工作过程（包括进料、熔炼、快淬、出料、雾化、铸锭）都能在一个相对无氧、无水的真空环境中进行。充放气系统用于对设备进行保护气体充放气，保护气体为氮气、氩气等，优选采用氩气，充放气系统能实现充氩过程自动控制，能向熔炼室、快淬室、雾化室和铸锭室内充入氩气至设定压力，放气采用自动和手动两种方式。

[0050] 水冷系统用于对电源、炉壳、感应熔炼装置及附属设备等需要冷却的设备进行冷却，保证真空快淬设备安全、可靠运行。感应熔炼装置、快淬辊装置、中间包的回水路配有流量指示计，在供水出现故障时，显示水流量的情况。

[0051] 进一步地，

[0052] 由于固态电解质材料在熔炼制备过程中会生成释放硫化氢、二氧化硫等有毒害气体物质，为了保证设备和人身安全，本设备设置过滤系统。过滤系统设置在真空快淬设备向外界排放气体的上游。

[0053] 具体地，例如在所述抽真空系统与抽真空区域之间设有过滤系统，在所述充放气系统与与充放气区域之间也设有过滤系统。

[0054] 进一步地，

[0055] 所述过滤系统主要包括外壳、过滤网和吸收材料；滤网用于除去一部分固体污染物；所述吸收材料为溶剂类气体吸收材料、固态气体吸收材料中的一种或两者，用于通过物理吸附和/或化学中和的方式对排放气体中可能含有的有毒害气体进行过滤去除。

[0056] 优选地，所述的熔炼模块、快淬模块、喷雾模块及铸锭模块都设有安全阀，当炉内

压力超出安全限值时可进行泄压保护,同时熔炼室的最高熔炼温度可达1700℃。设备中所有阀门的动作采用气动方式驱动,与系统联锁,保证在停电时所有阀门自动快速关闭,保证熔炼室的真空状态,防止因为突然断电而造成的材料不良和浪费,提高生产效率。

[0057] 优选地,所述的多模块真空设备的炉壳上可设平台供操作人员工作,平台上设置有操作盘,可供熔炼快淬操作。

[0058] 本设备中,所述的感应熔炼装置倾动和炉上盖的升降动作以及设备其它动作均为液压驱动提供驱动。所述的电控系统在电控柜上有触摸屏、PLC控制系统、真空计,浇铸控制器和记录仪,可实现过程画面实时操作、显示,并具有历史记录和各种安全保护(真空异常,水压,水温,水流量异常,阀门异常,限位开关异常,泵异常,液压系统异常,自动浇铸条件异常,气源压力低、水分或氧气含量高等)的声光报警功能。

[0059] 本发明的有益效果如下:

[0060] 本发明提供的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备具有快淬模式、喷雾模式、铸锭模式三种工作模式,快淬工作模式和喷雾工作模式可以获得小粒径、粒度集中的固态电解质材料;铸锭工作模式可以铸成一定尺寸的铸坯金属材料。

[0061] 快淬工作模式下,通过同时控制快淬辊装置的辊面的线速度和辊面的圆跳动,能获得小粒径、粒度分布集中的固态电解质材料。快淬模式下,固态电解质材料的单炉产量能实现50~1000kg,在配备大容量坩埚的情况下,可将单炉产量提升至1000kg以上。相比现有技术中固态电解质材料5~10kg量级的制备,本发明提供的设备能高效实现固态电解质材料的工业化大批量生产。

[0062] 进一步地,本真空快淬设备还可推广应用于3D打印等增材制造用粉体、高性能金属及合金超微粉体的制备。

## 附图说明

[0063] 图1为本发明提供的多模块真空设备的快淬工作模式时的结构示意图。

[0064] 图2为本发明提供的多模块真空设备的喷雾工作模式时的结构示意图。

[0065] 图3为本发明提供的多模块真空设备的铸锭工作模式时的结构示意图。

[0066] 图4为本发明提供的多模块真空设备的各模块布局俯视结构示意图。

[0067] 图5为本发明实施例过滤系统的结构示意图。

[0068] 图6为本发明实施例快淬辊装置的结构示意图。

[0069] 附图标记说明:

[0070] 熔炼模块1、充放气系统2、过滤系统3、感应熔炼装置4、保护进料装置6、在线取样分析装置7、测温装置8、翻转机构9、驱动机构10、操作盘11、快淬辊装置12、快淬模块13、中间包14、铸锭模块15、喷雾模块16、控制系统17、辅助真空系统18、主真空系统19、水冷系统20、中频电源21、转动机构22、雾化塔23、粉末分级装置24、风冷系统25、液压系统26、接料装置27、安装座1201、旋转轴1202、外壳301、过滤网302、吸收材料303。

## 具体实施方式

[0071] 为了更好地阐述该发明的内容,下面通过具体实施例对本发明进一步的验证。特在此说明,实施例只是为更直接地描述本发明,它们只是本发明的一部分,不能对本发明构

成任何限制。

[0072] 如图1-4所示,本发明提供一种用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,主要包括熔炼模块1、快淬模块13、铸锭模块15、喷雾模块16,其中:

[0073] 熔炼模块1包括熔炼室和设于熔炼室内的感应熔炼装置4,感应熔炼装置4具有浇口,并设有驱动机构10和翻转机构9,翻转机构9能在驱动机构10的驱动下翻转并带动感应熔炼装置4从浇口倾倒入熔液;本实施例中,翻转机构9具体为一转轴。

[0074] 感应熔炼装置4还设有转动机构22,转动机构22用于调整感应熔炼装置4的浇口的位置,当感应熔炼装置4的浇口对应快淬模块13,则设备处于快淬模式;当感应熔炼装置4的浇口对应喷雾模块16,则设备处于喷雾模式;当感应熔炼装置4的浇口对应铸锭模块15,则设备处于铸锭模式。如图4所示,本实施例中,转动机构22具体为转盘,转盘与驱动机构10连接用于带动感应熔炼装置4转动调整其浇口的位置分别对应快淬模块13、喷雾模块16、铸锭模块15。

[0075] 如图1所示,快淬模块13包括快淬室和设于快淬室内的快淬辊装置12、中间包14;快淬模式下,感应熔炼装置4的浇口对应中间包14的进料口,中间包14用于接收从感应熔炼装置4倾倒入的熔液并浇注到快淬辊装置12上,在快淬辊装置12的高速旋转下快淬形成不同粒径大小的材料。

[0076] 如图2所示,喷雾模块16包括雾化塔23及与雾化塔23出料口连接的粉末分级装置24;喷雾模式下,感应熔炼装置4的浇口对应雾化塔23的进料口,雾化塔23内设有雾化室,雾化室用于接收从感应熔炼装置4倾倒入的熔液并通过高压气体使熔液快速冷凝雾化;粉末分级装置24用于对雾化后的物料进行分级得到具有一定粒径的材料。

[0077] 具体地,喷雾模块16的雾化塔23通过高压气体对熔融原料破碎为细小液滴,进行雾化冷凝,使得制备粉体具有球形度高、粒度小、粒度分布集中。

[0078] 如图3所示,铸锭模块15包括铸锭室,铸锭室连接有液压系统25、风冷系统26及水冷系统,铸锭模式下,感应熔炼装置4的浇口对应铸锭室的进料口,铸锭室用于接收从感应熔炼装置倾倒入的熔液并通过风冷系统及水冷系统对熔液进行风冷及水冷,急速冷却成型获得一定尺寸的铸坯金属材料。

[0079] 作为优选实施例,如图6所示,快淬辊装置12主要由两个安装座1201和一个旋转轴1202组成,旋转轴1202的两端分别架设在两个安装座1201上,旋转轴1202具有辊面,且旋转轴1202内设有冷却水通道,并与水冷系统连接。旋转轴1202的一端与驱动机构连接,在驱动机构的带动下实现旋转轴的旋转,驱动机构一般为电机。辊面采用铜或铜合金制成,传热效果更好,能实现快速冷却,提高快淬效果。

[0080] 本发明设备主要为用于制备固态电解质材料工业制备的真空快淬设备,为了适应这一用途,本设备的快淬辊装置12需要在高线速度的旋转辊速下保持极低的辊面圆跳动指标,这一技术指标可以使固态电解质材料的速凝接触面(辊面)保持稳定,从而使生产出的固态电解质材料粉末颗粒均匀细小,粒度分布集中,确保固态电解质材料高品质。控制辊面的线速度在1~100m/s范围内可调,在1~100m/s线速度下且辊面的圆跳动控制在3 $\mu$ m以内,以获得小粒径、粒度分布集中的固态电解质材料。

[0081] 作为优选实施例,中间包14具有感应加热及温度控制和位置调整功能,在结构上为溢流式结构或底部带喷嘴的底漏式结构,采用当中间包为底部带喷嘴的底漏式结构时,

底部喷嘴采用单列布置或单个长型。本实施例中,采用溢流式结构的中间包,中间包采用耐火材料制成。

[0082] 作为优选实施例,感应熔炼装置4还设有感应线圈、坩埚,所述感应线圈用于给坩埚内的熔液加热。由于感应熔炼装置采用中频感应加热,如果材料电磁导通性较差,在坩埚内加石墨内衬,通过热传导对物料进行加热,能提高加热效果。感应熔炼装置4采用中频感应加热,所述感应线圈通过电极引入装置与中频电源21连接,所述电极引入装置为同轴电极或水冷电缆或其它结构形式。

[0083] 熔炼过程为了控制熔液的温度,熔炼室设有测温装置8,测温装置8用于实现熔液快速测温。

[0084] 熔炼过程为了控制熔液的组分,保证制备出来的材料的品质,所述熔炼室设有在线组分监控系统,所述在线组分监控系统包括在线取样分析装置7和组分调节装置;在线取样分析装置7用于在精炼时对感应熔炼装置1内的熔液进行在线取样分析;所述组分调节装置用于在当熔液的成分存在偏差时,提供需要添加的组分调节物料,并将该组分调节物料加入感应熔炼装置4内的熔液中进行成分调节。

[0085] 作为优选实施例,本发明多模块真空设备还包括保护进料装置6,保护进料装置6通过进料通道与熔炼室连通,感应熔炼装置4对应设置在进料通道的出料端的下方;所述进料通道上设有进料隔离阀门;保护进料装置6内部抽真空且充填保护气体,保护进料装置6用于在隔绝外部大气和水分的环境下将原料装填入感应熔炼装置4中。

[0086] 作为优选实施例,进料保护装置6包括进料室和手套箱,进料室和手套箱之间设有阀门;手套箱为具有称重功能的手套箱,且手套箱上设置有粉状原料容器接口、颗粒状容器接口和/或块状原料容器接口。

[0087] 具体的进料过程如下:固态电解质的原料经过在外部混合压块处理后或者直接将粉末、颗粒状、块状原料添加到进料室内,然后运送到特制的具有称重功能的手套箱中,再对手套箱进行抽真空且充保护气体处理,进而对原料进行保护和为加入熔炼室提供相同真空环境,熔炼室和手套箱之间用阀门在需要进行二次加料的时候两者隔离开,熔炼室仍保持真空状态,只将手套箱与大气连通,完成进料后,再对手套箱先抽真空和充氩处理,当手套箱达到一定的真空度后,再将手套箱和熔炼室连通,开始再次熔炼,实现快速加料。

[0088] 作为优选实施例,所述进料室为筒状结构或者是由多个正方体组合而成的料盒结构。做完一次熔炼以后,进行二次加料,只需将固态电解质原材料加入至进料室,打开进料室与手套箱之间阀门,让原材料进入手套箱中,再关闭进料室与手套箱之间阀门,然后对手套箱进行抽真空和充保护气体处理,使手套箱的真空条件与熔炼室一致,再打开手套箱与熔炼室之间的进料通道的进料隔离阀门,让原料通过进料通道进入感应熔炼装置,减少了对感应熔炼室的二次排气过程,大大缩短的排气的的时间,明显提高了生产效率。

[0089] 作为优选实施例,快淬模块13还包括接料装置27,接料装置27通过出料通道与快淬室连通,能接收、储存由快淬辊装置形成的材料;接料装置27内部抽真空且充填保护气体,且接料装置27自带水冷结构;出料通道上设有出料阀门。本实施例中接料装置27具体为一接料罐。

[0090] 作为优选实施例,所述多模块真空设备还包括抽真空系统,充放气系统2,水冷系统20以及控制系统17,所述抽真空系统,充放气系统1,水冷系统20分别与控制系统信号连

接;并分别连通至需要抽真空、充放气、水冷的区域。作为优选实施例,抽真空系统包括辅助真空系统18和主真空系统19。

[0091] 由于固态电解质材料及其原料对大气和水分非常敏感,即使是微量的大气或水分接触也会使固态电解质材料及其原料发生反应发生危险或影响材料品质,因此,本设备的原料进料、熔炼、快淬、材料出料等过程都需要在隔绝外部大气和水分的环境中进行。

[0092] 为保证生产安全和产品品质,本设备中的保护进料装置6、熔炼模块1、快淬模块13、以及快淬模块13的接料装置27内均设有氧气和水分监测仪器。当环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号,提醒操作者停止相应的进程。具体地,保护进料装置内设置的氧气和水分监测仪器,在进料过程中,当进料环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号,提醒操作者停止进料进程。熔炼室内设置的氧气和水分监测仪器,在熔炼过程中,当熔炼环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号,提醒操作者停止熔炼进程。在快淬室和接料罐内设置的氧气和水分监测仪器,在出料过程中,当环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号,提醒操作者停止出料进程。

[0093] 同时设置抽真空系统、充放气系统2,保证相应的工作过程(包括进料、熔炼、快淬、出料、雾化、铸锭)都能在一个相对无氧、无水的真空环境中进行。充放气系统2用于对设备进行保护气体充放气,保护气体为氮气、氩气等,优选采用氩气,充放气系统能实现充氩过程自动控制,能向熔炼室、快淬室、雾化室和铸锭室内充入保护气体至设定压力,放气采用自动和手动两种方式。

[0094] 水冷系统20用于对电源、炉壳、感应熔炼装置及附属设备等需要冷却的设备进行冷却,保证真空快淬设备安全、可靠运行。感应熔炼装置、快淬辊装置、中间包的回水路配有流量指示计,在供水出现故障时,显示水流量的情况。

[0095] 由于固态电解质材料在熔炼制备过程中会生成释放硫化氢、二氧化硫等有毒有害气体物质,为了保证设备和人身安全,本设备设置过滤系统3。过滤系统3设置在真空快淬设备向外界排放气体的上游。具体地,所述抽真空系统与抽真空区域之间设有过滤系统3,充放气系统2与与充放气区域之间也设有过滤系统3。作为优选实施例,如图5所示,过滤系统3主要包括外壳301、过滤网302和吸收材料303;过滤网302用于除去一部分固体污染物;吸收材料303为溶剂类气体吸收材料、固态气体吸收材料中的一种或两者,用于通过物理吸附和/或化学中和的方式对排放气体中可能含有的有毒有害气体进行过滤去除。

[0096] 熔炼模块1、快淬模块13、喷雾模块16、铸锭模块15都设有安全阀,当炉内压力超出安全限值时可进行泄压保护,同时熔炼室的最高熔炼温度可达1700℃。设备中所有阀门的动作采用气动方式驱动,与系统联锁,保证在停电时所有阀门自动快速关闭,保证熔炼室的真空状态,防止因为突然断电而造成的材料不良和浪费,提高生产效率。

[0097] 所述的多模块真空设备的炉壳上可设平台供操作人员工作,平台上设置有操作盘11,可供熔炼快淬操作。

[0098] 本设备中,感应熔炼装置4倾动和炉上盖的升降动作以及设备其它动作均为液压驱动提供驱动。电控系统在电控柜17上有触摸屏、PLC控制系统、真空计,浇铸控制器和记录仪,可实现过程画面实时操作、显示,并具有历史记录和各种安全保护(真空异常,水压,水温,水流量异常,阀门异常,限位开关异常,泵异常,液压系统异常,自动浇铸条件异常,气源压力低、水分或氧气含量高等)的声光报警功能。

[0099] 具体工作过程:

[0100] 1、快淬工作模式:

[0101] 首先,将粉状、颗粒状或块状原料直接通过相应的接口装入保护进料装置6,或者先将粉状或颗粒状原料先压制成药块状原料后添加到保护进料装置6内,然后运送到特制的具有称重功能的手套箱中,称取一定质量的固态电解质原材料,然后通过进料通道加入到坩埚中。保护进料装置6内设置有氧气和水分监测仪器,当进料环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号,提醒操作者停止进料进程,避免物料与氧气或水发生有害反应,比如固态电解质原料与氧气或水会产生有毒有害的二氧化硫和硫化氢气体。加料完成后关闭进料隔离阀门,开始抽真空,使设备内本底真空度高于 $6.7 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ,然后开始启动中频电源21对炉料进行加热。为防止物料挥发损失,在熔炼过程中需要充入一定压力的保护气体。熔炼过程的加热为中频感应加热,如果材料电磁导通性较差,在坩埚内加石墨内衬,通过热传导对物料进行加热。熔炼室内设置有氧气和水分监测仪器,在熔炼过程中,当熔炼环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号,提醒操作者停止熔炼进程。当坩埚内物料完全熔化后,开始精炼过程。在精炼时通过测温装置8对熔液进行接触式测温,及时掌握熔液状态,了解熔液温度是否达到合适的浇注温度。另外,在精炼时还需要通过在线组分监控系统的在线取样分析装置7对坩埚内的熔液进行在线取样分析,当熔液的成分存在偏差时,通过在线组分监控系统的组分调节装置提供需要添加的组分调节物料,并将该组分调节物料通过保护进料装置加入坩埚内的熔液中进行成分调节。当熔液的温度和成分都达到要求时,开始进入浇注快淬过程。通过转动机构22(转盘)调整,使得感应熔炼装置4浇口处于快淬模块13,然后通过翻转机构9(转轴)进行翻转倾倒动作将坩埚内熔液注入下部的中间包14中。中间包14具有加热控温功能,可使注入其中的熔液保持一定的温度,熔液通过中间包14流出并落至高速旋转的快淬辊装置12的辊面上,通过控制辊面的线速度的大小,急速冷凝成不同粒径大小的固态电解质材料,呈非晶态的固态电解质颗粒掉落后由接料罐接收储存,接料罐带有水冷,并可抽真空或充入保护气体。最后进行制备后的排放气体,由于在固态电解质熔炼制备过程中会生成释放硫化氢等有毒有害气体物质,为了保证设备和人身安全,在多模块真空设备向外界排放气体的上游,首先通过过滤网除去一部分固体污染物,然后经过过滤系统内设置的吸收材料,通过物理吸附和/或化学中和的方式对多模块真空设备内排放气体中可能含有的有毒有害气体进行过滤去除。

[0102] 2、喷雾工作模式:

[0103] 首先:将粉状、颗粒状或块状原料直接通过相应的接口装入保护进料装置,或者先将粉状或颗粒状原料先压制成药块状原料后添加到保护进料装置9内,然后运送到特制的具有称重功能的手套箱中,称取一定质量的固态电解质原材料,然后通过进料通道加入到坩埚中。保护进料装置9内设置有氧气和水分监测仪器,当进料环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号,提醒操作者停止进料进程,避免物料与氧气或水发生有害反应,比如固态电解质原料与氧气或水会产生有毒有害的二氧化硫和硫化氢气体。加料完成后关闭进料隔离阀门,开始抽真空,使设备内本底真空度高于 $6.7 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ,然后开始启动中频电源21对炉料进行加热。为防止物料挥发损失,在熔炼过程中需要充入一定压力的保护气体。熔炼过程的加热为中频感应加热,如果材料电磁导通性较差,在坩埚内加石墨内衬,通过热传导对物料进行加热。熔炼室内设置有氧气和水分监测仪器,在熔炼过程中,当熔炼

环境中的水分或氧气浓度超出设置标准时会发出报警信号,提醒操作者停止熔炼进程。当坩埚内物料完全熔化后,开始精炼过程。在精炼时需要通过测温装置8对熔液进行接触式测温,及时掌握熔液状态,了解熔液温度是否达到合适的浇注温度。另外,在精炼时还需要通过在线组分监控系统的在线取样分析装置7对坩埚内的熔液进行在线取样分析,当熔液的成分存在偏差时,通过在线组分监控系统的组分调节装置提供需要添加的组分调节物料,并将该组分调节物料通过保护进料装置加入坩埚内的熔液中进行成分调节。当熔液的温度和成分都达到要求时,开始进入雾化制粉过程。通过转盘调整,使得感应熔炼装置4浇口处于喷雾模块16,然后通过转轴进行翻转倾倒动作将坩埚内熔液注入雾化塔23内,经过高压气体快速冷凝雾化,然后通过粉末分级装置24后形成具有一定粒径的固态电解质材料,呈非晶态的固态电解质颗粒掉落由接料罐接收储存,接料罐带有水冷,并可抽真空或充入保护气体。最后进行制备后的排放气体,同样由于在固态电解质熔炼制备过程中会生成释放硫化氢等有毒有害气体物质,为了保证设备和人身安全,在多模块真空设备向外界排放气体的上游,首先通过过滤网除去一部分固体污染物,然后经过过滤系统内设置的吸收材料,通过物理吸附和/或化学中和的方式对多模块真空设备内排放气体中可能含有的有毒有害气体进行过滤去除。

[0104] 3、铸锭工作模式:

[0105] 该模块与快淬模式和喷雾模式在熔炼阶段是完全相同的,不同在于,当熔液的温度和成分都达到要求时,通过转盘调整感应熔炼装置4浇口的位置对应铸锭模块15,开始进入铸锭过程。通过转轴进行翻转倾倒动作将坩埚内熔液注入铸锭室的模具内,通过腔室的水冷及风冷,使得铸件迅速冷却成型,进而获得一定尺寸的铸坯金属材料。

[0106] 为了说明本发明的多模块真空设备用于制备固态电解质材料的具体效果,公开如下应用实施例,尤其是在快淬工作模式下制备固态电解质材料与常规球磨工艺制备古田电解质材料的比例。

[0107] 应用实施例1:

[0108] 采用上述实施例提供的多模块真空设备制备固态电解质材料,具体工作过程在此不做重复详细描述。具体地,将硫化物固态电解质原材料以摩尔比 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiBr}:\text{LiI}=56.25:18.75:15:10$ 的方式称量,总重1000kg,将粉状、颗粒状或块状原料直接通过相应的接口装入保护进料装置,或将粉状或颗粒状原料先压制成块状原料后添加到保护进料装置内,然后运送到特制的具有称重功能的手套箱中,称取总重1000kg的固态电解质原材料,然后通过进料通道加入到坩埚中。控制坩埚的加热温度、当坩埚内物料完全熔化后,对熔液进行接触式测温,及时掌握熔液状态,并对熔液组分进行监控调节,当熔液温度和成分都达到要求时,通过转轴进行翻转倾倒动作将坩埚内熔液注入下部的中间包中。中间包具有加热控温功能,可使注入其中的熔液保持一定的温度。熔液通过中间包喷到高速旋转的快淬辊面上,通过控制辊面线速度的大小,急速冷凝成不同粒径大小的固态电解质材料,辊面线速度设置为60m/s,同时保证在60m/s线速度下的辊面圆跳动控制在 $3\mu\text{m}$ 以内,呈非晶态的固态电解质颗粒掉落由接料罐接收储存,接料罐带有水冷,并抽真空且充入保护气体。最后进行制备后的排气。

[0109] 本实施例的整个制备过程从最开始的真空环境获得、固态电解质原料的加入到最终固态电解质的制备完成,所花费的时间约为3小时,而且可以实现大批量生产。经过粒度

测试后发现,使用该设备制备的固态电解质材料的平均粒径约为 $3\mu\text{m}$ ,并且粒径在 $2\text{-}5\mu\text{m}$ 区间内的颗粒分布比例约占90%,粒度分布较集中。

[0110] 应用实施例2:

[0111] 与制备实施例1的不同之处在于:

[0112] 本制备实施例称取硫化物固态电解质原材料总重500kg,原材料中各组分的摩尔比 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiBr}:\text{LiI}=56.25:18.75:15:10$ ,具体操作过程参照设备的具体工作过程。

[0113] 制备过程中控制快淬辊装置8的辊面的线速度为 $35\text{m/s}$ ,同时保证在 $35\text{m/s}$ 线速度下的辊面的圆跳动控制在 $3\mu\text{m}$ 以内,呈非晶态的固态电解质颗粒掉落由接料罐接收储存。同样最后进行制备后的排放气体。

[0114] 制备实施例2的整个制备过程从最开始的真空环境获得、固态电解质原料的加入到最终固态电解质的制备完成,所花费的时间约为2小时,也能实现大批量生产。经过粒度测试后发现,使用该设备制备的固态电解质材料的平均粒径约为 $5\mu\text{m}$ ,并且粒径在 $3\text{-}7\mu\text{m}$ 区间内的颗粒分布比例约占85%,粒度分布较集中。

[0115] 比较例:

[0116] 采用现有常用的球磨工艺路线,进行制备硫化物固态电解质材料。

[0117] 首先,合成固态电解质,主要是将固态电解质原料以摩尔比成为 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiBr}:\text{LiI}=56.25:18.75:15:10$ 的方式称量,将称量的电解质原料与十三烷一起投入行星式球磨机的容器( $45\text{ml}$ , $\text{ZrO}_2$ 制),再将直径 $5\text{mm}$ 的 $\text{ZrO}_2$ 球投入容器,将容器完全密封。以 $310\text{rpm}$ 进行机械研磨持续21小时,由此将电解质原料非晶化,合成硫化物固体电解质材料 $75(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5) \cdot 15\text{LiBr} \cdot 10\text{LiI}$ 。然后进行微粒化处理,将从合成工序后的容器回收的硫化物固体电解质材料 $85\text{g}$ 、脱水庚烷 $130\text{g}$ 和脱水正丁基醚 $90\text{g}$ ,以及 $\text{ZrO}_2$ 制粉碎介质(粒径) $450\text{g}$ 投入 $\text{ZrO}_2$ 制罐中,将罐完全密封( $\text{Ar}$ 气氛)。将该罐安装于行星式球磨机,以 $200\text{rpm}$ 进行湿式机械研磨持续21小时,由此将硫化物固体电解质材料微粒化,最后在干燥及加热处理,制得硫化物电解质,此过程大约花费24小时制备,而且只制备约 $85\text{g}$ 的固态电解质材料。经过粒度测试后发现,球磨工艺制备的固态电解质材料的平均粒径为 $9\mu\text{m}$ ,并且粒径在 $6\text{-}12\mu\text{m}$ 区间内的颗粒分布比例约占50%,粒度分布较分散。

[0118] 综上本发明提供的用于制备固态电解质材料的多模块真空设备,集合多种制备固态电解质材料方法的功能,同时具有快淬模式、喷雾模式、铸锭模式三种工作模式,能够大大减少制备固态电解质的时间,同时获得粒径更小且粒度分布更集中的固态电解质,实现大批量的生产,能极大的提高生产效率,同时能够进行铸锭工艺,能够实现制备具有一定尺寸的金属铸坯材料。本真空快淬设备还可推广应用于3D打印等增材制造用粉体、高性能金属及合金超微粉体的制备。

[0119] 需要说明的是,本领域的普通技术人员应当理解,对本发明的技术方案进行修改或等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

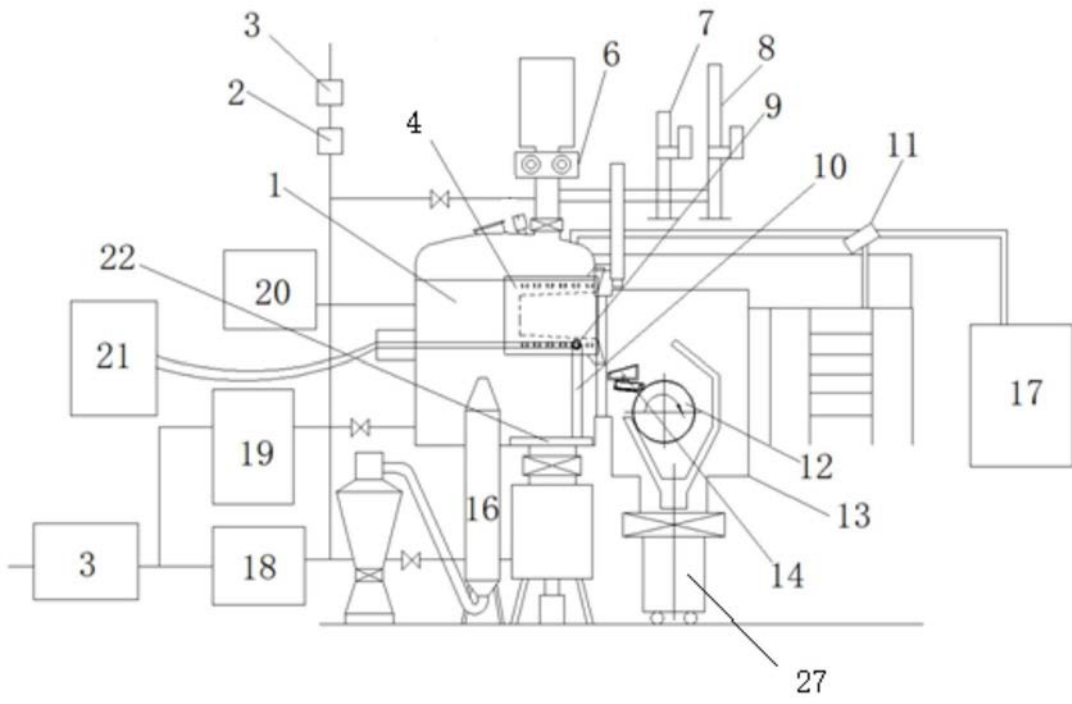


图1

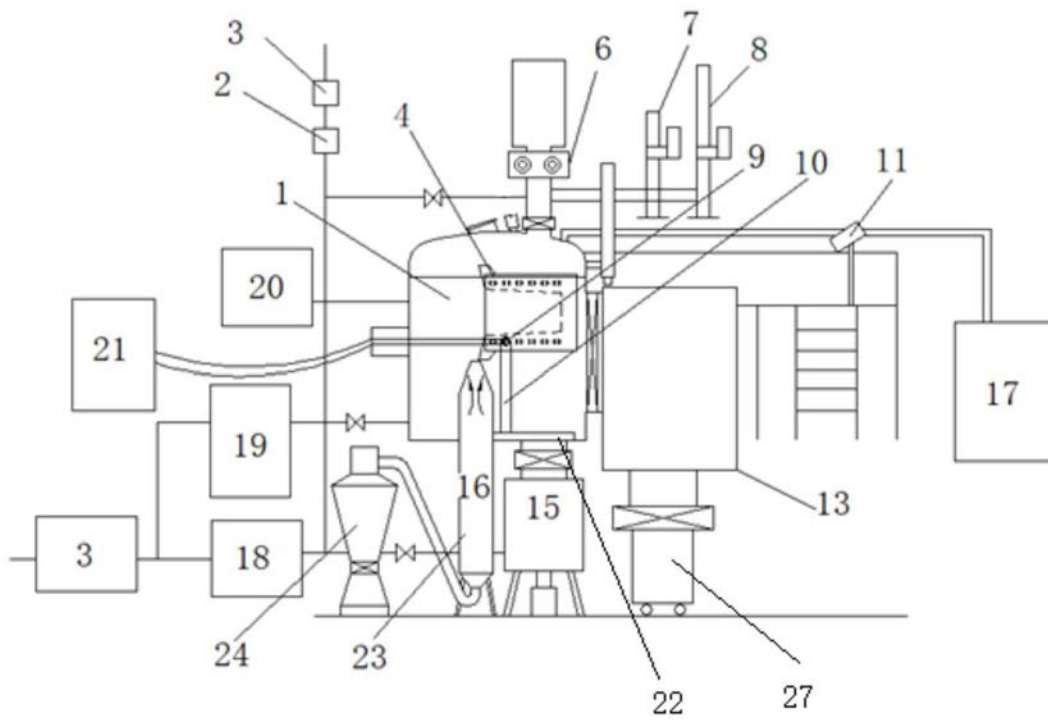


图2

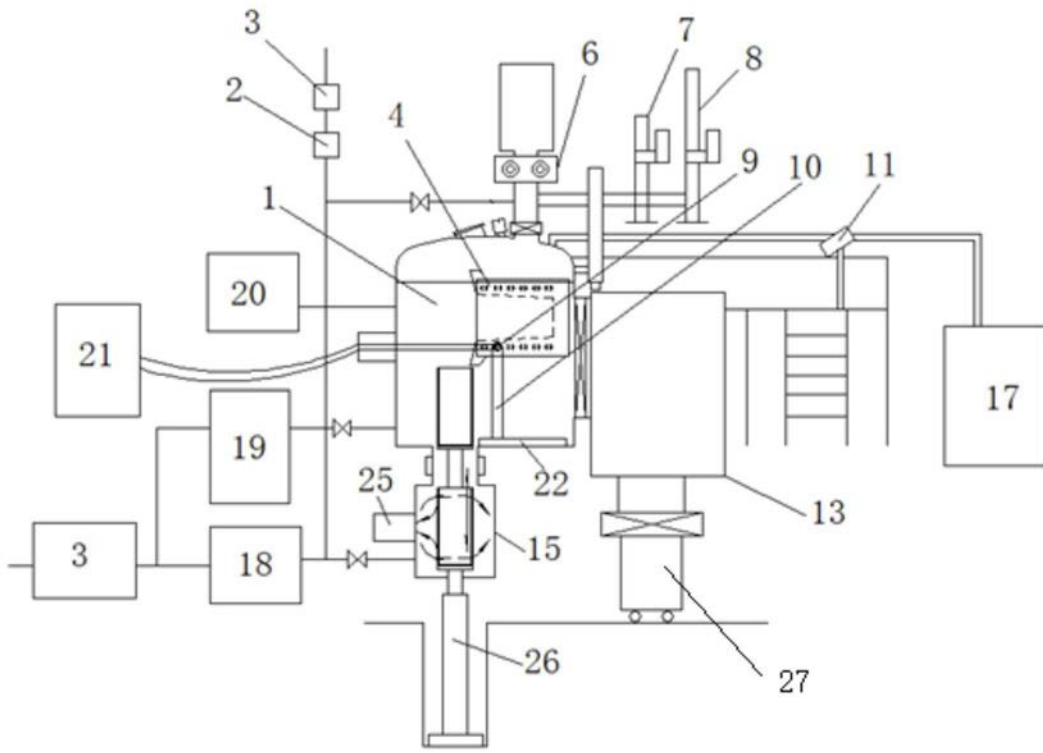


图3

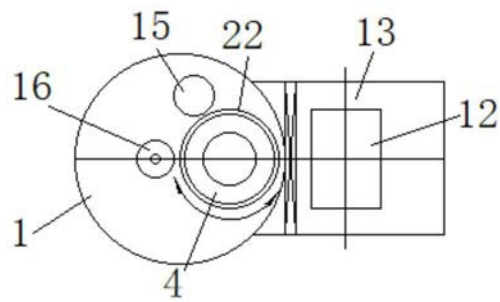


图4

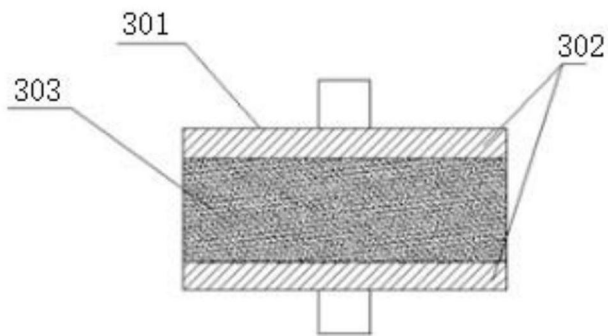


图5

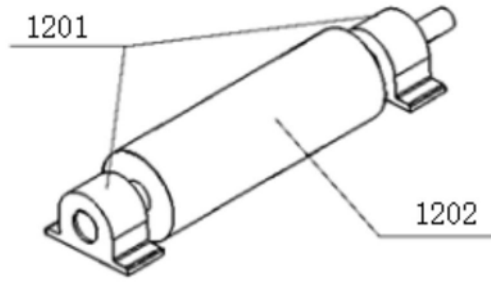


图6