



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109301315 A

(43)申请公布日 2019.02.01

(21)申请号 201811103225.4

(22)申请日 2018.09.20

(71)申请人 上海交通大学

地址 200030 上海市徐汇区华山路1954号

(72)发明人 段华南 郑鸿鹏 黑泽峯

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 赵志远

(51)Int.Cl.

H01M 10/0562(2010.01)

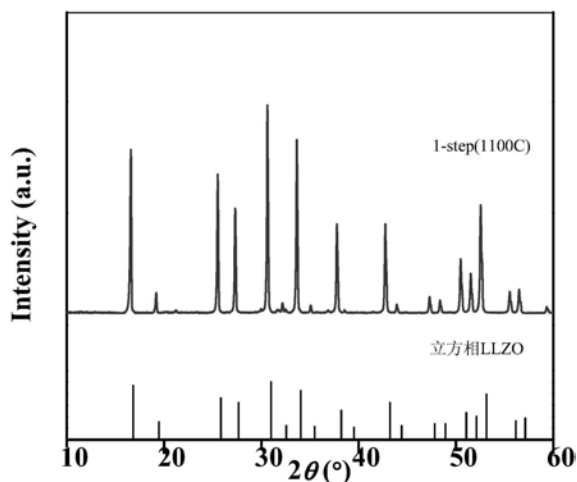
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种固态电解质粉末及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种固态电解质粉末及其制备方法,将碳酸锂、氧化镧、氧化钽和氧化锆按照一定的比例混合,转移至马弗炉中固相烧结,冷却至室温后进行球磨,降低颗粒度后,在惰性气氛中进行热处理,从而获得一种颗粒度在微纳米级别的含锂石榴石电解质粉末。与现有的技术相比,本发明所制备得到的电解质具有高的锂离子传导率、高纯度(有效降低表层碳酸锂)、对金属锂稳定等优点。



1. 一种固态电解质粉末,其特征在于,该固态电解质粉末的晶相为立方相石榴石结构,且所述固态电解质粉末中包括氧化锂、氧化镧、氧化锆和氧化钽,所述氧化锂、氧化镧、氧化锆和氧化钽的质量比为(6~10.1):(45~50):(15~20):(10~15)。

2. 一种如权利要求1所述固态电解质粉末的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将碳酸锂、氧化镧、氧化锆和氧化钽混合,并通过干磨法进行研磨,然后烧结,得到固相反应物;

(2) 将固相反应物进行球磨,干燥后转移至在惰性气氛下进行热处理,然后冷却至室温,即得所述固态电解质粉末。

3. 根据权利要求2所述的一种固态电解质粉末的制备方法,其特征在于,所述的碳酸锂、氧化镧、氧化锆和氧化钽的质量比为(15~25):(45~50):(15~20):(10~15)。

4. 根据权利要求2所述的一种固态电解质粉末的制备方法,其特征在于,所述干磨的时间为45~90min。

5. 根据权利要求2所述的一种固态电解质粉末的制备方法,其特征在于,所述烧结采用如下条件:以2~10°C/min的温升升温至850~900°C,然后保温2~6h,然后以2~10°C/min的温升升温至1100~1200°C,然后保温10~25h。

6. 根据权利要求2所述的一种固态电解质粉末的制备方法,其特征在于,所述球磨以异丙醇、甲基丙烯酸甲酯或环己烷中的一种作为球磨剂,所述球磨的转速为500~1000r/min,球磨时间为10~60min。

7. 根据权利要求2所述的一种固态电解质粉末的制备方法,其特征在于,所述热处理采用如下条件:以2~10°C/min的温升升温至500~800°C,然后保温2~10h。

8. 根据权利要求2所述的一种固态电解质粉末的制备方法,其特征在于,所述惰性气氛为流动惰性气体。

## 一种固态电解质粉末及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体涉及一种固态电解质粉末及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池作为最主要的储能器件之一,已经被广泛应用到人们的生产生活中,如何进一步提高电池的能量密度、容量密度和安全性,一直都是锂离子电池研究的重点,也是近几年能源行业的热点。随着世界经济和科技的发展,电子和汽车行业对储能器件的要求越来越高,锂电池作为储能器件的重要组成,具有极大的发展空间。其中电解质作为锂电池最为重要的组成部分,在锂离子电池中起着传输锂离子的作用,对于维持着电池体系的循环稳定、提升电池的倍率性能有着重要的意义。目前市场上应用的锂离子电池几乎都在使用液态电解质,但是这其中存在着诸多弊端,比如锂盐中常见的LiPF<sub>6</sub>容易分解形成HF,有机溶剂本身具有易燃易爆的特点,这些都存在着安全问题。特别是随着市场对于电池能量密度和容量密度的追求,液态电解质的安全问题日益突出。

[0003] 在传统的锂离子电池中,正负极材料是固态导电材料,电解质为液体或者胶体离子导体。当电池受到撞击或者处于高温环境下的时候,容易发生爆炸。并且,随着市场对于锂离子电池的能量密度不断求,正极材料的电极电势越来越高,氧化性强,同时为了追求体积密度,也将隔膜不断减薄,这两个极端方向的不断发展,导致了电池内部的短路爆炸可能性不断提高。为了从根本上解决电池的安全性问题,几乎所有的电池能源研究者都提出了固态电解质粉末的研究方向。

[0004] 固态电解质大致分为有机固态电解质和无机固态电解质。无机固态电解质是由高配位的金属离子组成的多面体骨架和可自由穿梭于稳定骨架中的移动锂离子组成的晶体或者非晶体。无机电解质的导电机理在于,与理想的晶体点阵相比,实际的晶体种存在着各种无序的原子,包括空隙以及间隙原子,在一些化合物当中,由于上述缺陷结构比较多,大量的离子处于无序的状态,成为所谓的无序结构,离子可以从一个位置跳跃到另外一个位置,从而产生了离子导电,特别值得一提的是,当跳跃所需要的活化能较低的时候,离子电导率可与液态电解质相当。无机固态锂离子导体相比于现在使用的液态电解质有着诸多的优点,比如,较高的热稳定性,没有泄露和污染,并且具有很大的电化学稳定窗口。此外,含锂石榴石中高的弹性模量使其适用于刚性薄膜电池。当前的无机固态锂离子导体可以分为以下的四种: NASICON型、钙钛矿型、LIPON型和石榴石型。

[0005] 在各种各样的固态电解质中,含锂石榴石(以下简称LLZO)引起了科学工作者的极大兴趣,它与电极有着良好的化学稳定性和电化学稳定性,室温传导率较高( $>10^{-4}$ S/cm)。于2003年,由Thangadurai等团队首次使用固相烧结方法合成了含锂石榴石,随后,这种性能优异的电解质含锂石榴石材料受到了越来越多的研究者的关注。LLZO是一种锂离子的快速导体,具有这高的室温传导率,高的机械强度,同时对金属锂呈现高的稳定性和化学稳定性。

[0006] 尽管LLZO存在在诸多优点,但是距离市场化的生产与应用仍然有较大的距离。Lei

Cheng团队通过DFT计算,模拟了LLZO暴露在空气中的情况,其中存在两种生成表面碳酸锂的过程,而这10~100nm厚度的碳酸锂极大影响了对金属锂的界面性能,使得界面电阻增大了近一个数量级。同时,由于LLZO本身硬度较高,难于很好与正负极进行匹配,为了解决这个问题,越来越多科学研究者使用含锂石榴石-聚合物复合柔性电解质,因此为了提升与正负极的匹配性,降低界面电阻,如何获得高纯度的含锂石榴石粉末就成为柔性复合电解质的关键第一步。因此开发一种高效、成本低、重复率高的方法来制备具有高纯度立方相的固态含锂石榴石电解质粉末具有十分重要的意义。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种高效、成本低的固态电解质粉末及其制备方法。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:一种固态电解质粉末,该固态电解质粉末的晶相为立方相石榴石结构,且所述固态电解质粉末中包括氧化锂、氧化镧、氧化锆和氧化钽,所述氧化锂、氧化镧、氧化锆和氧化钽的质量比为(6~10.1):(45~50):(15~20):(10~15)。一般情况下,含锂石榴石表面在空气氛围中极容易生成碳酸锂,会明显提高对金属锂的界面电阻,而本发明正是通过热处理来降低石榴石粉末表面的碳酸锂从而提高对金属锂的界面性能。

[0009] 一种如上所述固态电解质粉末的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1)将碳酸锂、氧化镧、氧化锆和氧化钽混合,并通过干磨法进行研磨,然后烧结,得到固相反应物;

[0011] (2)将固相反应物进行球磨,干燥后转移至在惰性气氛下进行热处理,然后冷却至室温,即得所述固态电解质粉末。

[0012] 所述的碳酸锂、氧化镧、氧化锆和氧化钽的质量比为(15~25):(45~50):(15~20):(10~15)。在实际制备过程中,碳酸锂的可适当过量,以补偿高温下烧结的锂挥发。

[0013] 所述干磨的时间为45~90min。

[0014] 所述烧结采用如下条件:以2~10°C/min的温升升温至850~900°C,然后保温2~6h,然后以2~10°C/min的温升升温至1100~1200°C,然后保温10~25h。在此烧结过程中,原混料首先在900°C形成了四方相晶型,稳定一段时间后,在1150°C形成了立方相结构,对于含锂石榴石结构而言,后者有着更高的锂离子传导率( $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ S/cm左右)。

[0015] 所述球磨以异丙醇、甲基丙烯酸甲酯或环己烷中的一种作为球磨剂,所述球磨的转速为500~1000r/min,球磨时间为10~60min。研磨剂采用的是异丙醇或者甲基丙烯酸甲酯或者环己烷。此过程的目的在于降低含锂石榴石粉末的颗粒度。

[0016] 所述热处理采用如下条件:以2~10°C/min的温升升温至500~800°C,然后保温2~10h。

[0017] 所述惰性气氛为流动惰性气体。为了减小高温烧结降温过程和球磨过程含锂石榴石表面形成的碳酸锂,后续步骤采用了热处理的方式,在惰性气氛中进行热处理,通过降低二氧化碳的分压来促进碳酸锂的分解过程。由此可以得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在以下几方面:

[0019] (1) 本发明的固体电解质表面的碳酸锂含量极低,具有高的锂离子传导率、高纯度、对金属锂稳定等优点,能有效降低界面电阻;

[0020] (2) 本发明的制备方法高效、成本低且重复率高。

### 附图说明

[0021] 图1为制备的含锂石榴石粉末的X射线衍射图;

[0022] 图2为制备的含锂石榴石粉末热处理前后的拉曼对比图;

[0023] 图3为制备的含锂石榴石粉末热处理前后的XPS对比图;

[0024] 图4为制备的含锂石榴石粉末的电镜图。

### 具体实施方式

[0025] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

#### [0026] 实施例1

[0027] 第一步:按照质量分数分别是15%,50%,20%和15%依次称量碳酸锂,氧化镧,氧化锆和氧化钽,干料研磨15分钟,使用干磨代替湿磨可以一定程度上缩短湿磨溶剂挥发时间,提高生产效率。

[0028] 第二步:将上述的混合物置于带盖的坩埚中,在马弗炉中进行烧结。烧结的温度是以5°C/min升温速率上升到950°C,并在950°C下保温2小时,使得上述混合物初步反应,形成四方相的含锂石榴石。随后以5°C/min的速率继续升温到1200°C,并在该温度下保温10小时,此时有利于立方相的形成以及立方相的稳定化过程。随后随炉冷却到室温,取出得到母粉。

[0029] 第三步:将步骤二中的母粉转移到高能球磨机中,加入适量球磨剂异丙醇至覆盖全部母粉即可,设置转速800r/min,有效研磨时间为40min。球磨结束后进行干燥。

[0030] 第四步:将步骤三的产物转移到管式炉中,在惰性气氛中,以5°C/min的升温速率上升到650°C,并在650°C下保温6小时。此过程在的目的在于通过降低二氧化碳的分压,从而促进母粉表面少量碳酸锂的分解,得到更高纯度的立方相含锂石榴石粉末。冷却至室温后,从管式炉中将产物取出,得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。

[0031] 将本实施例的步骤制备得到的石榴石电解质粉末进行XRD表征,所得到的衍射图谱如图1所示,与标准的立方相含锂石榴石的PDF卡片(JCPDS NO.45-0109)对比,可以看出此方法制备得到的含锂石榴石为纯净的立方相结构,没有其他杂质。

#### [0032] 实施例2

[0033] 第一步:按照质量分数分别是20%,50%,20%和10%依次称量碳酸锂,氧化镧,氧化锆和氧化钽,干料研磨50分钟,使用干磨代替湿磨可以一定程度上缩短湿磨溶剂挥发时间,提高生产效率。

[0034] 第二步:将上述的混合物置于带盖的坩埚中,在马弗炉中进行烧结。烧结的温度是以5°C/min升温速率上升到900°C,并在900°C下保温4小时,使得上述混合物初步反应,形成四方相的含锂石榴石。随后以5°C/min的速率继续升温到1150°C,并在该温度下保温16小

时,此时有利于立方相的形成以及立方相的稳定化过程。随后随炉冷却到室温,取出得到母粉。

[0035] 第三步:将步骤二中的母粉转移到高能球磨机中,加入适量球磨剂异丙醇至覆盖全部母粉即可,设置转速800r/min,有效研磨时间为40min。球磨结束后进行干燥。

[0036] 第四步:将步骤三中的产物转移到管式炉中,在惰性气氛中,以5°C/min的升温速率上升到650°C,并在650°C下保温6小时。此过程在的目的在于通过降低二氧化碳的分压,从而促进母粉表面少量碳酸锂的分解,得到更高纯度的立方相含锂石榴石粉末。冷却至室温后,从管式炉中将产物取出,得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。

[0037] 使用拉曼表征的方法测试本实施例中热处理步骤前后的样品,如图2所示,在热处理前,分别是200 $\text{cm}^{-1}$ 和700 $\text{cm}^{-1}$ 附近检测到碳酸锂的对应峰,而经过热处理之后,样品没有检测出任何碳酸锂的对应峰,由此可见,热处理可以有效减少含锂石榴石表面的碳酸锂。

[0038] 实施例3

[0039] 第一步:按照质量分数分别是25%,50%,15%和10%依次称量碳酸锂,氧化镧,氧化锆和氧化钽,干料研磨60分钟,使用干磨代替湿磨可以一定程度上缩短湿磨溶剂挥发时间,提高生产效率。

[0040] 第二步:将上述的混合物置于带盖的坩埚中,在马弗炉中进行烧结。烧结的温度是以5°C/min升温速率上升到850°C,并在850°C下保温6小时,使得上述混合物初步反应,形成四方相的含锂石榴石。随后以5°C/min的速率继续升温到1100°C,并在该温度下保温25小时,此时有利于立方相的形成以及立方相的稳定化过程。随后随炉冷却到室温,取出得到母粉。

[0041] 第三步:将步骤二中的母粉转移到高能球磨机中,加入适量球磨剂异丙醇至覆盖全部母粉即可,设置转速800r/min,有效研磨时间为40min。球磨结束后进行干燥。

[0042] 第四步:将步骤三中的产物转移到管式炉中,在惰性气氛中,以2°C/min的升温速率上升到600°C,并在600°C下保温2小时。此过程在的目的在于通过降低二氧化碳的分压,从而促进母粉表面少量碳酸锂的分解,得到更高纯度的立方相含锂石榴石粉末。冷却至室温后,从管式炉中将产物取出,得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。

[0043] 使用X射线光电子能谱分析的方法测试本实施例中热处理步骤前后的样品,如图3所示,经过热处理之后,碳酸锂对应的峰值能够明显降低,这意味着热处理的方法能够有效降低含锂石榴石表面的碳酸锂含量。

[0044] 实施例4

[0045] 第一步:按照质量分数分别是20%,50%,15%和15%依次称量碳酸锂,氧化镧,氧化锆和氧化钽,干料研磨65分钟,使用干磨代替湿磨可以一定程度上缩短湿磨溶剂挥发时间,提高生产效率。

[0046] 第二步:将上述的混合物置于带盖的坩埚中,在马弗炉中进行烧结。烧结的温度是以5°C/min升温速率上升到900°C,并在900°C下保温4小时,使得上述混合物初步反应,形成四方相的含锂石榴石。随后以5°C/min的速率继续升温到1150°C,并在该温度下保温16小时,此时有利于立方相的形成以及立方相的稳定化过程。随后随炉冷却到室温,取出得到母粉。

[0047] 第三步:将步骤二中的母粉转移到高能球磨机中,加入适量球磨剂甲基丙烯酸甲

酯至覆盖全部母粉即可,设置转速800r/min,有效研磨时间为40min。球磨结束后进行干燥。

[0048] 第四步:将步骤三种的产物转移到管式炉中,在惰性气氛中,以2°C/min的升温速率上升到800°C,并在800°C下保温2小时。此过程在的目的在于通过降低二氧化碳的分压,从而促进母粉表面少量碳酸锂的分解,得到更高纯度的立方相含锂石榴石粉末。冷却至室温后,从管式炉中将产物取出,得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。

[0049] 使用电子扫描显微镜分析的方法表征本实施例中得到最后得到的含锂石榴石粉末,通过图4可以看出,该实施例得到的含锂石榴石粉末颗粒度不一,大部分在10微米的数量级左右。

[0050] 实施例5

[0051] 第一步:按照质量分数分别是20%,45%,20%和15%依次称量碳酸锂,氧化镧,氧化锆和氧化钽,干料研磨70分钟,使用干磨代替湿磨可以一定程度上缩短湿磨溶剂挥发时间,提高生产效率。

[0052] 第二步:将上述的混合物置于带盖的坩埚中,在马弗炉中进行烧结。烧结的温度是以5°C/min升温速率上升到900°C,并在900°C下保温4小时,使得上述混合物初步反应,形成四方相的含锂石榴石。随后以5°C/min的速率继续升温到1150°C,并在该温度下保温16小时,此时有利于立方相的形成以及立方相的稳定化过程。随后随炉冷却到室温,取出得到母粉。

[0053] 第三步:将步骤二中的母粉转移到高能球磨机中,加入适量球磨剂甲基丙烯酸甲酯至覆盖全部母粉即可,设置转速800r/min,有效研磨时间为40min。球磨结束后进行干燥。

[0054] 第四步:将步骤三种的产物转移到管式炉中,在惰性气氛中,以10°C/min的升温速率上升到500°C,并在500°C下保温10小时。此过程在的目的在于通过降低二氧化碳的分压,从而促进母粉表面少量碳酸锂的分解,得到更高纯度的立方相含锂石榴石粉末。冷却至室温后,从管式炉中将产物取出,得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。

[0055] 实施例6

[0056] 第一步:按照质量分数分别是20%,45%,20%和15%依次称量碳酸锂,氧化镧,氧化锆和氧化钽,干料研磨75分钟,使用干磨代替湿磨可以一定程度上缩短湿磨溶剂挥发时间,提高生产效率。

[0057] 第二步:将上述的混合物置于带盖的坩埚中,在马弗炉中进行烧结。烧结的温度是以10°C/min升温速率上升到900°C,并在900°C下保温4小时,使得上述混合物初步反应,形成四方相的含锂石榴石。随后以10°C/min的速率继续升温到1150°C,并在该温度下保温16小时,此时有利于立方相的形成以及立方相的稳定化过程。随后随炉冷却到室温,取出得到母粉。

[0058] 第三步:将步骤二中的母粉转移到高能球磨机中,加入适量球磨剂甲基丙烯酸甲酯至覆盖全部母粉即可,设置转速500r/min,有效研磨时间为60min。球磨结束后进行干燥。

[0059] 第四步:将步骤三种的产物转移到管式炉中,在惰性气氛中,以10°C/min的升温速率上升到500°C,并在500°C下保温10小时。此过程在的目的在于通过降低二氧化碳的分压,从而促进母粉表面少量碳酸锂的分解,得到更高纯度的立方相含锂石榴石粉末。冷却至室温后,从管式炉中将产物取出,得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。

[0060] 实施例7

[0061] 第一步:按照质量分数分别是20%,45%,20%和15%依次称量碳酸锂,氧化镧,氧化锆和氧化钽,干料研磨80分钟,使用干磨代替湿磨可以一定程度上缩短湿磨溶剂挥发时间,提高生产效率。

[0062] 第二步:将上述的混合物置于带盖的坩埚中,在马弗炉中进行烧结。烧结的温度是以5°C/min升温速率上升到900°C,并在900°C下保温4小时,使得上述混合物初步反应,形成四方相的含锂石榴石。随后以5°C/min的速率继续升温到1150°C,并在该温度下保温16小时,此时有利于立方相的形成以及立方相的稳定化过程。随后随炉冷却到室温,取出得到母粉。

[0063] 第三步:将步骤二中的母粉转移到高能球磨机中,加入适量球磨剂甲基丙烯酸甲酯至覆盖全部母粉即可,设置转速800r/min,有效研磨时间为40min。球磨结束后进行干燥。

[0064] 第四步:将步骤三中的产物转移到管式炉中,在惰性气氛中,以10°C/min的升温速率上升到500°C,并在500°C下保温10小时。此过程在的目的在于通过降低二氧化碳的分压,从而促进母粉表面少量碳酸锂的分解,得到更高纯度的立方相含锂石榴石粉末。冷却至室温后,从管式炉中将产物取出,得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。

[0065] 实施例8

[0066] 第一步:按照质量分数分别是20%,45%,20%和15%依次称量碳酸锂,氧化镧,氧化锆和氧化钽,干料研磨90分钟,使用干磨代替湿磨可以一定程度上缩短湿磨溶剂挥发时间,提高生产效率。

[0067] 第二步:将上述的混合物置于带盖的坩埚中,在马弗炉中进行烧结。烧结的温度是以2°C/min升温速率上升到900°C,并在900°C下保温4小时,使得上述混合物初步反应,形成四方相的含锂石榴石。随后以5°C/min的速率继续升温到1150°C,并在该温度下保温16小时,此时有利于立方相的形成以及立方相的稳定化过程。随后随炉冷却到室温,取出得到母粉。

[0068] 第三步:将步骤二中的母粉转移到高能球磨机中,加入适量球磨剂环己烷至覆盖全部母粉即可,设置转速1000r/min,有效研磨时间为10min。球磨结束后进行干燥。

[0069] 第四步:将步骤三中的产物转移到管式炉中,在惰性气氛中,以10°C/min的升温速率上升到500°C,并在500°C下保温10小时。此过程在的目的在于通过降低二氧化碳的分压,从而促进母粉表面少量碳酸锂的分解,得到更高纯度的立方相含锂石榴石粉末。冷却至室温后,从管式炉中将产物取出,得到高纯度的含锂石榴石电解质粉末。



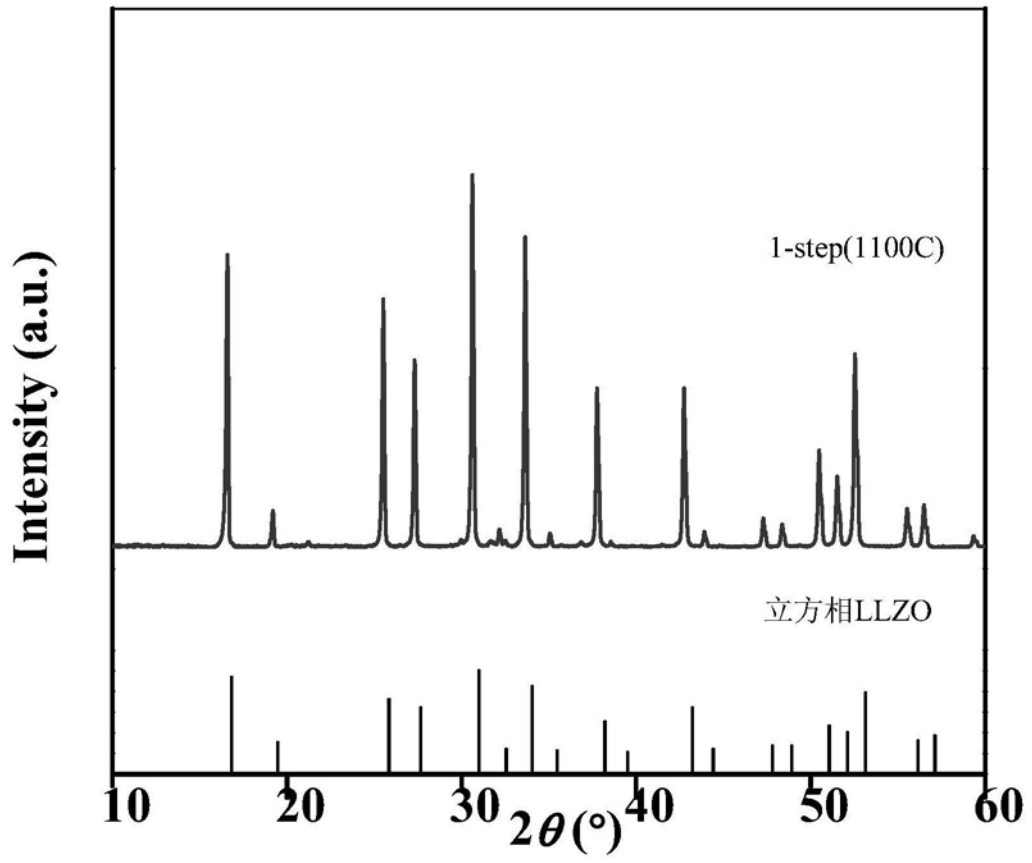


图1

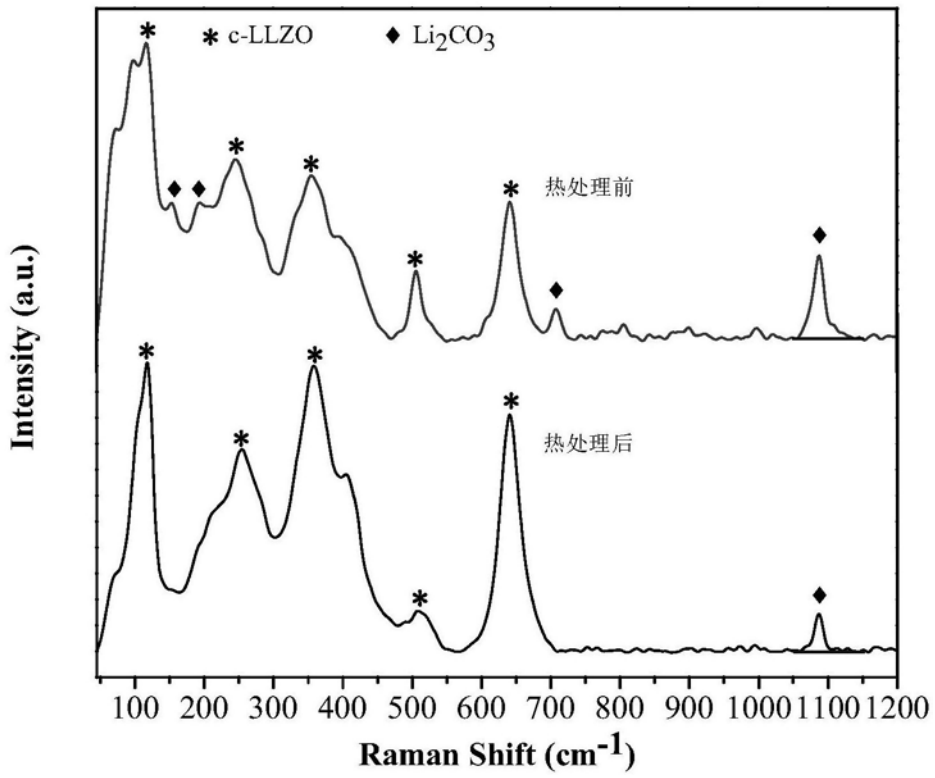


图2

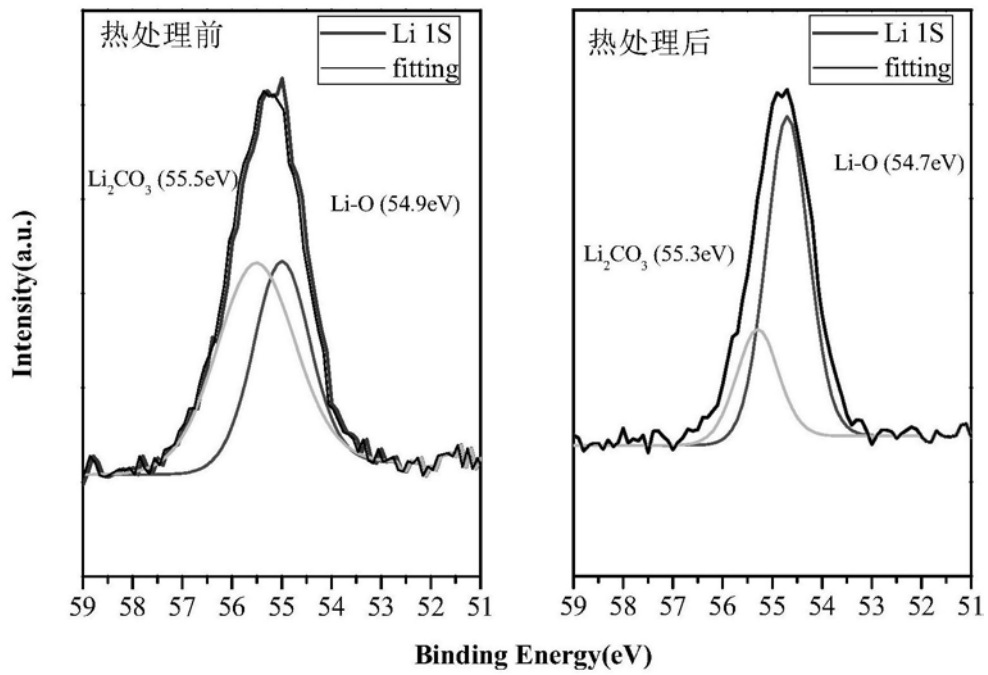


图3

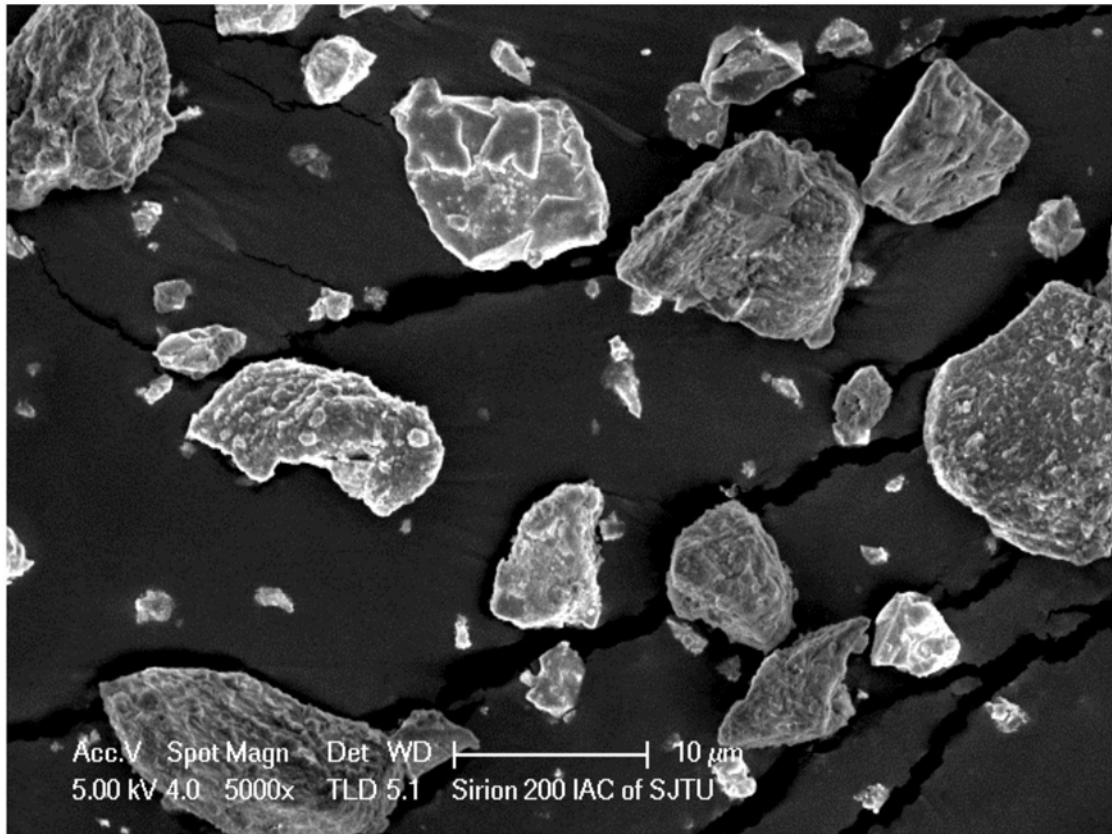


图4