



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114447420 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 09

(21) 申请号 202111497270.4

(22) 申请日 2021.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114447420 A

(43) 申请公布日 2022.05.06

(73) 专利权人 电子科技大学长三角研究院(湖州)

地址 313000 浙江省湖州市西塞山路819号  
南太湖科技创新综合体B2幢8层

(72) 发明人 徐自强 胡鑫 方梓烜 吴孟强

(74) 专利代理机构 重庆中之信知识产权代理事  
务所(普通合伙) 50213

专利代理师 杨豪斌

(51) Int. Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 110137567 A, 2019.08.16

CN 113574019 A, 2021.10.29

CN 103594726 A, 2014.02.19

CN 105636921 A, 2016.06.01

CN 109888374 A, 2019.06.14

CN 111786014 A, 2020.10.16

CN 111934002 A, 2020.11.13

CN 113402271 A, 2021.09.17

JP 2020136235 A, 2020.08.31

US 2020127326 A1, 2020.04.23

US 2021194045 A1, 2021.06.24

Rangasamy, E. The effect of 24c-site  
(A) cation substitution on the  
tetragonal-cubic phase transition in Li  
(7-x)La(3-x)A(x)Zr(2)O(12) garnet-based  
ceramic electrolyte.《Journal of Power  
Sources》.2013,第230卷第261-266页. (续)

审查员 王可可

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

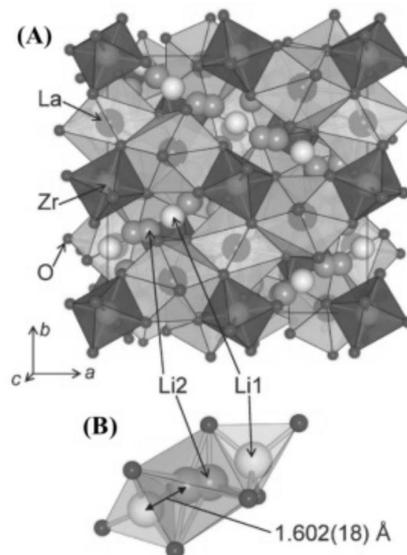
(54) 发明名称

一种抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型  
LLZO固态电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种有效抑制锂枝晶生长的  
铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,化学通式为  
 $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xCe_yO_{12}$ ,其中, $0 < x \leq 0.6, 0 < y \leq$   
 $0.4$ ,为具有高电导率的立方相结构。还提出了一种  
有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO  
固态电解质的制备方法,包括配料,一次球磨,一  
次烘干、过筛,预烧,二次球磨,二次烘干、过筛,  
模压、成型,烧结等步骤。本发明通过固相法烧结  
为晶粒提供良好的生长环境的前提条件下,综合  
调控x和y的值来控制各离子的含量,以达到综合  
调控石榴石型固体电解质材料性能的目的,从而  
保证所制备固态电解质材料的微观形貌高度致  
密、无气孔和无微裂纹,具有典型的高电导率立  
方相结构,具有更高的电导率,更低的烧结温度

和更有效的抑制锂枝晶的生长。



CN 114447420 B

[接上页]

**(56) 对比文件**

Bo Dong, Combined Experimental and Computational Study of Ce-Doped

La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Li<sub>7</sub>O<sub>12</sub> Garnet Solid-State Electrolyte.《Chem. Mater》.2020,第32卷 第215-223页.

1. 一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,其特征在于:化学通式为 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Ce}_y\text{O}_{12}$ ,其中, $x=0.6$ , $y=0.2$ ;所述电解质为具有高电导率的立方相结构;

所述电解质立方相的空间群为Ia-3d(No.230),晶格常数 $a=12.9682\text{\AA}$ ,锂离子部分填充Li1(24d)、Li2(48g)和Li3(96h)位置,其中24d为四面体间隙位置,48g为八面体间隙位置,96h为八面体两个偏心位置。

2. 一种如权利要求1所述的有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:配料;按照化学式 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Ce}_y\text{O}_{12}$ ,其中 $0 < x \leq 0.6$ , $0 < y \leq 0.4$ ,分别称量作为原料的锂源、镧源、锆源、钽源和铈源;

步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,按照混合料:球磨介质:球磨溶剂的质量比为1:(5~7):(1~1.5)投料并研磨5~10小时得到混合均匀的一次球磨料;

步骤3:一次烘干、过筛;将步骤2所得一次球磨料烘干并过筛得到一次干燥粉体;

步骤4:预烧;将步骤3所得一次干燥粉体在 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ 条件下预烧6~10小时得到预烧粉体;

步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,采用湿法球磨工艺,按照混合料:球磨介质:球磨溶剂的质量比为1:(5~7):(1.5~2)投料并研磨4~6小时得到混合均匀的二次球磨料;

步骤6:二次烘干、过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过筛得到二次干燥粉体;

步骤7:模压、成型;将步骤6所得二次干燥粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

步骤8:烧结;将步骤7所得生坯放于烧结炉中,以 $4 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温并在 $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ 下烧结1~10小时,得到石榴石型LLZO固态电解质。

3. 如权利要求2所述的一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,其特征在于:所述步骤1中使用的锂源为LiOH或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

4. 如权利要求2所述的一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,其特征在于:所述步骤1中使用的镧源为 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、锆源为 $\text{ZrO}_2$ 、钽源为 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、铈源为 $\text{CeO}_2$ 。

5. 如权利要求2所述的一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,其特征在于:所述步骤2和步骤5中,以钇稳定氧化锆球为球磨介质、以异丙醇作为球磨溶剂进行湿法研磨。

6. 如权利要求2所述的一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,其特征在于:所述步骤2和步骤5的球磨机为高能球磨机,球磨转速为 $300 \sim 800\text{r}/\text{min}$ 。

7. 如权利要求2所述的一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,其特征在于:所述步骤3和步骤6中过筛的目数为100目。

8. 如权利要求2所述的一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,其特征在于:所述步骤4的预烧过程在氧化镁坩埚中进行。

## 一种抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及全固态电解质材料制备技术领域,特别是涉及一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 固态电池具有能量密度高、耐高温范围广、安全隐患少等优点,被认为是一种很有前景的储能技术,可取代以有机液体电解质为主的锂离子电池。固态电解质作为固态电池中最关键的组成部分,在很大程度上引领着未来的电池发展。在不同类型的固态电解质中,石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (简称LLZO) 固态电解质具有特别高的离子电导率( $10^{-4}$ 至 $10^{-3}\text{S/cm}$ ) 和良好的对锂金属的化学稳定性,为固态锂金属电池。自2007年发现石榴石型LLZO以来,人们对石榴石型固态电解质和全固态电池的发展越来越感兴趣。石榴石型电解质被认为是最有前途和最重要的电池固态电解质之一,在能量密度、电化学稳定性、高温稳定性和安全性方面具有潜在优势。

[0003] 然而,石榴石型LLZO作为电池固态电解质的使用也还存在一定的问题,尤其是LLZO/锂金属负极的固-固界面存在巨大的界面电阻的问题,以及界面和内部严重的锂枝晶生长问题,这两者严重阻碍了LLZO电解质的应用。近期关于LLZO的研究证实了锂枝晶的生长在整个横截面上是可能的,包括相互连通和孤立的孔隙、晶界,但不一定在表面上。其主要原因是界面和内部离子/电子通量不均匀,晶界、孔隙和缺陷以及界面润湿性差。同时满足LLZO/锂金属的相互润湿性以降低界面电阻,而且在大电流密度和高面积容量下实现无枝晶生长仍然是一个挑战。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术中所存在的不足,本发明提供了一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质及其制备方法,以解决目前石榴石型固态电解质存在的锂枝晶生长问题和与锂金属负极接触产生的巨大界面阻抗问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用了如下的技术方案:

[0006] 首先,本发明提出了一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质,化学通式为 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Ce}_y\text{O}_{12}$ ,其中, $0 < x \leq 0.6$ ,  $0 < y \leq 0.4$ 。

[0007] 进一步的,所述电解质为具有高电导率的立方相结构。

[0008] 进一步的,所述电解质立方相的空间群为 $\text{Ia-3d}$  (No. 230),晶格常数 $a=12.9682\text{\AA}$ ,锂离子部分填充Li1 (24d)、Li2 (48g) 和Li3 (96h) 位置,其中24d为四面体间隙位置,48g为八面体间隙位置,96h为八面体两个偏心位置。相应的,锂离子部分填充Li1 (24d)、Li2 (48g) 和Li3 (96h) 位置,其中24d为四面体间隙位置,48g为八面体间隙位置,96h为八面体两个偏心位置。

[0009] 由于电荷相互排斥,相邻的两个96h位置不能被同时占据;由对称性可知单个LLZO

晶胞存在24个Li1位置、48个Li2位置和96个Li3位置。单个晶胞中存在8个 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 即56个锂离子,56个锂离子随机分布在四面体和八面体间隙位置,将产生多种随机分布的锂离子空间排布结构。 $\text{Ta}^{5+}$ 作为高价离子,作为Zr位掺杂引入晶格时将导致晶胞电荷正电荷升高,从而导致锂离子数量降低产生锂空位,起到稳定具有高电导率的LLZO立方相的作用。

[0010] 另外,铈作为丰度最高的稀土元素,掺杂LLZO时具有更低的缺陷能,作为掺杂元素进行掺杂时能有效降低烧结温度,拓宽锂离子传输通道,并且在锂金属电池放电时与锂负极在电解质表面形成Li-Ce合金,起到抑制锂枝晶生长的作用。

[0011] 本发明还提出了一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质的制备方法,包括如下步骤:

[0012] 步骤1:配料;按照化学式 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Ce}_y\text{O}_{12}$ ,其中 $0 < x \leq 0.6$ ,  $0 < y \leq 0.4$ ,分别称量作为原料的锂源、镧源、锆源、钽源和铈源;

[0013] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,按照混合料:球磨介质:球磨溶剂的质量比为1:(5~7):(1~1.5)投料并研磨5~10小时得到混合均匀的一次球磨料;

[0014] 步骤3:一次烘干、过筛;将步骤2所得一次球磨料烘干并过筛得到一次干燥粉体;

[0015] 步骤4:预烧;将步骤3所得一次干燥粉体在800~950°C条件下预烧6~10小时得到预烧粉体;

[0016] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,采用湿法球磨工艺,按照混合料:球磨介质:球磨溶剂的质量比为1:(5~7):(1.5~2)投料并研磨4~6小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0017] 步骤6:二次烘干、过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过筛得到二次干燥粉体;

[0018] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得二次干燥粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0019] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯放于烧结炉中,以4~10°C/min的升温速率升温并在1100~1250°C下烧结1~10小时,得到石榴石型LLZO固态电解质。

[0020] 优选的,所述步骤1中使用的锂源为LiOH或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

[0021] 优选的,所述步骤1中使用的镧源为 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、锆源为 $\text{ZrO}_2$ 、钽源为 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、铈源为 $\text{CeO}_2$ 。

[0022] 优选的,所述步骤2和步骤5中,以钨稳定氧化锆球为球磨介质、以异丙醇作为球磨溶剂进行湿法研磨。

[0023] 优选的,所述步骤2和步骤5的球磨机为高能球磨机,球磨转速为300~800r/min。

[0024] 优选的,所述步骤3和步骤6中过筛的目数为100目。

[0025] 优选的,所述步骤4的预烧过程在氧化镁坩埚中进行。

[0026] 本发明通过固相法烧结为晶粒提供良好的生长环境的前提条件下,综合调控x和y的值来控制Li、Zr、Ta和Ce离子的含量,以达到综合调控石榴石型固体电解质材料性能的目的,从而保证所制备固态电解质材料的微观形貌高度致密、无气孔和无微裂纹,具有典型的高电导率立方相结构。

[0027] 相比于现有技术,本发明具有如下有益效果:

[0028] 1、本发明的配方中,通过调控x和y的值来控制Li、Zr、Ta和Ce离子的含量,以达到稳定LLZO立方相结构,拓宽锂离子传输通道,提高电导率的目的,由于本发明所制备的石榴石型固态电解质材料通过Ta,Ce共掺杂的方式替代 $\text{Zr}^{4+}$ ,能在LLZO电解质中产生更多的锂空

位,从而形成更稳定的立方相结构,同时扩宽了锂离子传输通道,具有接近于1的高锂离子迁移数和 $5.2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 离子电导率。

[0029] 2、本发明加入了铈作为掺杂成分,铈作为丰度最高的稀土元素,掺杂LLZO时具有更低的缺陷能,作为掺杂元素进行掺杂时能有效降低烧结温度,拓宽锂离子传输通道,并且在锂金属电池放电时与锂负极在电解质表面形成Li-Ce合金,起到抑制锂枝晶生长的作用。由于金属锂负极表面凹凸不平,存在许多突起,导致突起处的电子电荷分布变多,导致更多的Li<sup>+</sup>被吸引而发生沉积形成锂枝晶。与此同时,掺杂的铈缺陷能较低,在陶瓷表面电子电荷分布较多的部位,会和Li<sup>+</sup>竞争电子,在表面形成金属铈,从而减少锂枝晶的数量,当枝晶状锂形成并在表面与铈接触时,它会与铈元素反应并将它们转化为铈锂合金,这有效地“终止”了金属锂枝晶的进一步生长。更重要的是,锂和铈之间的电化学反应是可逆的。也就是说,在放电过程中,当锂被剥离到阴极侧时,形成的铈锂合金中的锂和铈分别“返回”锂源和电解质内,避免形成铈锂合金的过程中消耗负极的锂金属,形成可持续的循环式结构。

### 附图说明

[0030] 图1为锂镧锆氧结构示意图,图中(A)是立方相LLZO的晶体结构,(B)为Li1、Li2周围的配位多面体。

[0031] 图2为本发明实施例6制备的固态电解质陶瓷材料的XRD分析结果。

[0032] 图3为本发明实施例3制备的固态电解质陶瓷材料的扫描电镜SEM图。

[0033] 图4为本发明实施例6制备的固态电解质陶瓷材料组装的金属锂对称电池Li|LLZTCO|Li循环性能图。

### 具体实施方式

[0034] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0035] 本发明所涉及的固态电解质,化学通式为 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Ce}_y\text{O}_{12}$ ,其中, $0 < x \leq 0.6$ , $0 < y \leq 0.4$ ,所述材料具有高电导率的立方相结构。

[0036] 一种有效抑制锂枝晶生长的铈掺杂石榴石型LLZO固态电解质的制备方法,通过调控x和y的值来控制Li、Zr、Ta和Ce离子的含量,以达到稳定LLZO立方相结构,拓宽锂离子传输通道,提高电导率的目的。

[0037] 具体包括如下步骤:

[0038] 步骤1:配料;按照化学式 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Ce}_y\text{O}_{12}$ ,其中 $0 < x \leq 0.6$ , $0 < y \leq 0.4$ ,分别称量锂源(LiOH或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、镧源( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、锆源( $\text{ZrO}_2$ )、钽源( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )和铈源( $\text{CeO}_2$ );;

[0039] 步骤2:一次球磨;使用高能球磨机,球磨转速为300~800r/min,以钇稳定氧化锆球为球磨介质、以异丙醇作为球磨溶剂进行湿法研磨,按照混合料:球磨介质:球磨溶剂的质量比为1:(5~7):(1~1.5)投料并研磨5~10小时得到混合均匀的一次球磨料;

[0040] 步骤3:一次烘干、过筛;将步骤2所得一次球磨料烘干并过100目筛得到一次干燥粉体;

[0041] 步骤4:预烧;将步骤3所得一次干燥粉体置于氧化镁坩埚中,在800~950℃条件下预烧6~10小时得到预烧粉体;

[0042] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,使用高能球磨机,球磨转速为300~800r/min,以钇稳定氧化锆球为球磨介质、以异丙醇作为球磨溶剂进行湿法研磨,按照混合料:球磨介质:球磨溶剂的质量比为1:(5~7):(1.5~2)投料并研磨4~6小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0043] 步骤6:二次烘干、过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到二次干燥粉体;

[0044] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得二次干燥粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0045] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯放于烧结炉中,以4~10℃/min的升温速率升温并在1100~1250℃下烧结1~10小时,得到石榴石型LLZO固态电解质。

[0046] 根据不同的原料配比分别进行实施例1-9的实施,各实施例的原料质量百分含量如表1所示。

实施例编号	化学式	LiOH	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CeO <sub>2</sub>	
[0047]	1	Li <sub>6.8</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.7</sub> Ta <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.1</sub> O <sub>12</sub>	10.60	68.89	13.63	5.75	1.12
	2	Li <sub>6.6</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.5</sub> Ta <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.1</sub> O <sub>12</sub>	9.91	66.35	11.59	11.08	1.08
	3	Li <sub>6.4</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.3</sub> Ta <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.1</sub> O <sub>12</sub>	9.27	63.98	9.68	16.03	1.04
	4	Li <sub>6.8</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.6</sub> Ta <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>12</sub>	10.57	68.68	12.79	5.73	2.23
	5	Li <sub>6.6</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.4</sub> Ta <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>12</sub>	9.88	66.15	10.78	11.05	2.15
	6	Li <sub>6.4</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.2</sub> Ta <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>12</sub>	9.24	63.80	8.91	15.98	2.07
	7	Li <sub>6.8</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.5</sub> Ta <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.3</sub> O <sub>12</sub>	10.53	68.46	11.95	5.72	3.34
	8	Li <sub>6.6</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.3</sub> Ta <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.3</sub> O <sub>12</sub>	9.85	65.94	9.98	11.01	3.22
	9	Li <sub>6.4</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.1</sub> Ta <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.3</sub> O <sub>12</sub>	9.21	63.61	8.15	15.93	3.10

[0048] 表1:各实施例的原料质量百分含量

[0049] 实施例1:

[0050] 步骤1:配料;将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式Li<sub>6.8</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.7</sub>Ta<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.1</sub>O<sub>12</sub>称量,其中为了避免锂源挥发,LiOH称量过量10wt%;

[0051] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨8小时得到混合均匀的球磨料;

[0052] 步骤3:烘干,过筛;将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0053] 步骤4:预烧;将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩埚中,800℃条件下预烧10小时得到预烧粉体;

[0054] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨4

小时得到混合均匀的二次球磨料；

[0055] 步骤6:烘干,过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0056] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0057] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中,以10°C/min的升温速率升温并在1100°C下烧结10小时,得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0058] 实施例2:

[0059] 步骤1:配料;将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式Li<sub>6.6</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.5</sub>Ta<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.1</sub>O<sub>12</sub>称量,其中为了避免锂源挥发,LiOH称量过量10wt%;

[0060] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨6小时得到混合均匀的球磨料;

[0061] 步骤3:烘干,过筛;将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0062] 步骤4:预烧;将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩锅中,850°C条件下预烧8小时得到预烧粉体;

[0063] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,以以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨4小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0064] 步骤6:烘干,过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过200目筛得到干燥粉体;

[0065] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0066] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中,以8°C/min的升温速率升温并在1150°C下烧结8小时,得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0067] 实施例3:

[0068] 步骤1:配料;将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.3</sub>Ta<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.1</sub>O<sub>12</sub>称量,其中为了避免锂源挥发,LiOH称量过量10wt%;

[0069] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨8小时得到混合均匀的球磨料;

[0070] 步骤3:烘干,过筛;将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0071] 步骤4:预烧;将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩锅中,900°C条件下预烧6小时得到预烧粉体;

[0072] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,以以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨6小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0073] 步骤6:烘干,过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0074] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0075] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中,以10°C/min的升温速率升温并在1200°C下烧结6小时,得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0076] 实施例4:

[0077] 步骤1:配料;将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式

Li<sub>6.8</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.5</sub>Ta<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.3</sub>O<sub>12</sub>称量,其中为了避免锂源挥发,LiOH称量过量10wt%;

[0078] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨8小时得到混合均匀的球磨料;

[0079] 步骤3:烘干,过筛;将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0080] 步骤4:预烧;将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩埚中,800℃条件下预烧10小时得到预烧粉体;

[0081] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,以以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨4小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0082] 步骤6:烘干,过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0083] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0084] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中,以10℃/min的升温速率升温并在1200℃下烧结6小时,得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0085] 实施例5:

[0086] 步骤1:配料;将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式Li<sub>6.6</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.2</sub>O<sub>12</sub>称量,其中为了避免锂源挥发,LiOH称量过量10wt%;

[0087] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨6小时得到混合均匀的球磨料;

[0088] 步骤3:烘干,过筛;将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0089] 步骤4:预烧;将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩埚中,800℃条件下预烧10小时得到预烧粉体;

[0090] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,以以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨4小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0091] 步骤6:烘干,过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0092] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0093] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中,以10℃/min的升温速率升温并在1100℃下烧结8小时,得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0094] 实施例6:

[0095] 步骤1:配料;将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.2</sub>Ta<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.2</sub>O<sub>12</sub>称量,其中为了避免锂源挥发,LiOH称量过量10wt%;

[0096] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨8小时得到混合均匀的球磨料;

[0097] 步骤3:烘干,过筛;将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0098] 步骤4:预烧;将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩埚中,800℃条件下预烧10小时得到预烧粉体;

[0099] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,以以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨6小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0100] 步骤6:烘干,过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0101] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0102] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中,以10°C/min的升温速率升温并在1100°C下烧结6小时,得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0103] 实施例7:

[0104] 步骤1:配料;将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式Li<sub>6.8</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.5</sub>Ta<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.3</sub>O<sub>12</sub>称量,其中为了避免锂源挥发,LiOH称量过量10wt%;

[0105] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨8小时得到混合均匀的球磨料;

[0106] 步骤3:烘干,过筛;将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0107] 步骤4:预烧;将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩埚中,800°C条件下预烧10小时得到预烧粉体;

[0108] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,以以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨4小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0109] 步骤6:烘干,过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0110] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0111] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中,以10°C/min的升温速率升温并在1150°C下烧结10小时,得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0112] 实施例8:

[0113] 步骤1:配料;将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式Li<sub>6.6</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.3</sub>Ta<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.3</sub>O<sub>12</sub>称量,其中为了避免锂源挥发,LiOH称量过量10wt%;

[0114] 步骤2:一次球磨;采用湿法球磨工艺,以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨6小时得到混合均匀的球磨料;

[0115] 步骤3:烘干,过筛;将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0116] 步骤4:预烧;将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩埚中,800°C条件下预烧10小时得到预烧粉体;

[0117] 步骤5:二次球磨;将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨,以以钇稳定氧化锆球为球磨介质,以异丙醇作为球磨溶剂,按照混合料:磨球:异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨4小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0118] 步骤6:烘干,过筛;将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0119] 步骤7:模压、成型;将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0120] 步骤8:烧结;将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中,以10°C/min的升温速率升温并在1150°C下烧结8小时,得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0121] 实施例9:

[0122] 步骤1: 配料; 将LiOH、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和CeO<sub>2</sub>按照化学式Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.1</sub>Ta<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.3</sub>O<sub>12</sub>称量, 其中为了避免锂源挥发, LiOH称量过量10wt%;

[0123] 步骤2: 一次球磨; 采用湿法球磨工艺, 以钇稳定氧化锆球为球磨介质, 以异丙醇作为球磨溶剂, 按照混合料: 磨球: 异丙醇的质量比为1:5:1进行研磨8小时得到混合均匀的球磨料;

[0124] 步骤3: 烘干, 过筛; 将步骤2所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0125] 步骤4: 预烧; 将步骤3所得干燥粉体置于氧化镁坩埚中, 800℃条件下预烧10小时得到预烧粉体;

[0126] 步骤5: 二次球磨; 将步骤4所得预烧粉体进行第二次球磨, 以钇稳定氧化锆球为球磨介质, 以异丙醇作为球磨溶剂, 按照混合料: 磨球: 异丙醇的质量比为1:7:2进行研磨6小时得到混合均匀的二次球磨料;

[0127] 步骤6: 烘干, 过筛; 将步骤5所得球磨料烘干并过100目筛得到干燥粉体;

[0128] 步骤7: 模压、成型; 将步骤6所得预烧粉体放入成型模具中干压成型得到生坯;

[0129] 步骤8: 烧结; 将步骤7所得生坯掩埋装置放于烧结炉中, 以10℃/min的升温速率升温并在1150℃下烧结6小时, 得到最终的石榴石型固态电解质材料。

[0130] 上述各实施例的工艺参数和性能检测结果见表2。

实施例编号	组成	一次球磨时间/二次球磨时间(h)	烧结时间(h)	烧结温度(℃)	离子电导率(mS cm <sup>-1</sup> )	锂离子迁移数	锂对称电池循环时间(h)	
[0131]	1	Li <sub>6.8</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.7</sub> Ta <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.1</sub> O <sub>12</sub>	8/4	10	1100	0.32	0.9	700
	2	Li <sub>6.6</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.5</sub> Ta <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.1</sub> O <sub>12</sub>	6/4	8	1150	0.41	0.94	800
	3	Li <sub>6.4</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.3</sub> Ta <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.1</sub> O <sub>12</sub>	8/6	6	1200	0.44	0.9	750
	4	Li <sub>6.8</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.6</sub> Ta <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>12</sub>	8/4	6	1200	0.26	0.86	200
	5	Li <sub>6.6</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.4</sub> Ta <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>12</sub>	6/4	8	1100	0.37	0.88	600
	6	Li <sub>6.4</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.2</sub> Ta <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>12</sub>	8/6	6	1100	0.53	0.94	1600
[0132]	7	Li <sub>6.8</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.5</sub> Ta <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.3</sub> O <sub>12</sub>	8/4	10	1150	0.45	0.91	500
	8	Li <sub>6.6</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.3</sub> Ta <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.3</sub> O <sub>12</sub>	6/4	8	1150	0.21	0.86	200
	9	Li <sub>6.4</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.1</sub> Ta <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.3</sub> O <sub>12</sub>	8/6	6	1150	0.33	0.87	100

[0133] 表2: 各实施例采用的工艺和电化学性能

[0134] 从表2可看出, 各实施例的石榴石型固态电解质材料, 经检测电导率在 $2.1 \times 10^{-3}$  S/cm ~  $5.3 \times 10^{-3}$  S/cm之间, 锂离子迁移数在0.86 ~ 0.94之间, 由固态电解质组装的锂对称电池在0.1mA/cm<sup>2</sup>电流密度下可稳定循环最高1600h。

[0135] 最后说明的是, 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制, 尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明, 本领域的普通技术人员应当理解, 可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换, 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。

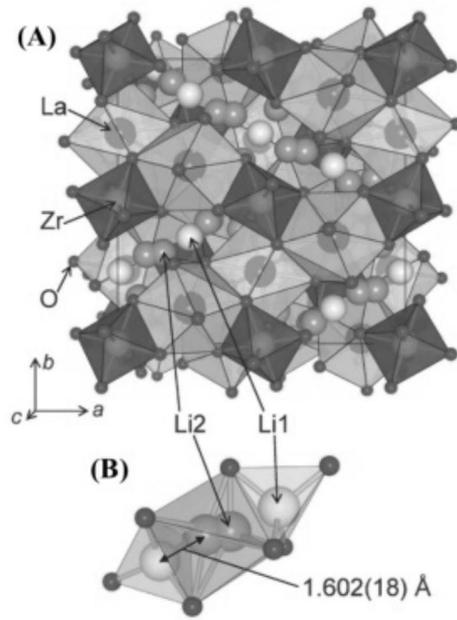


图1

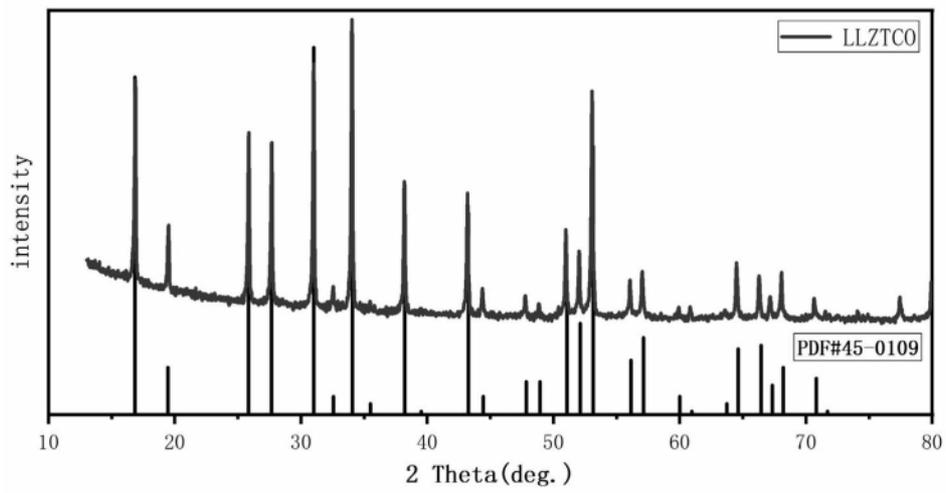


图2

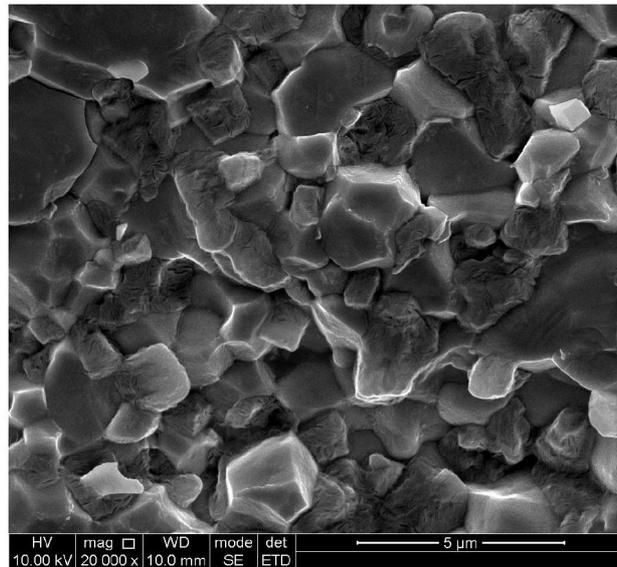


图3

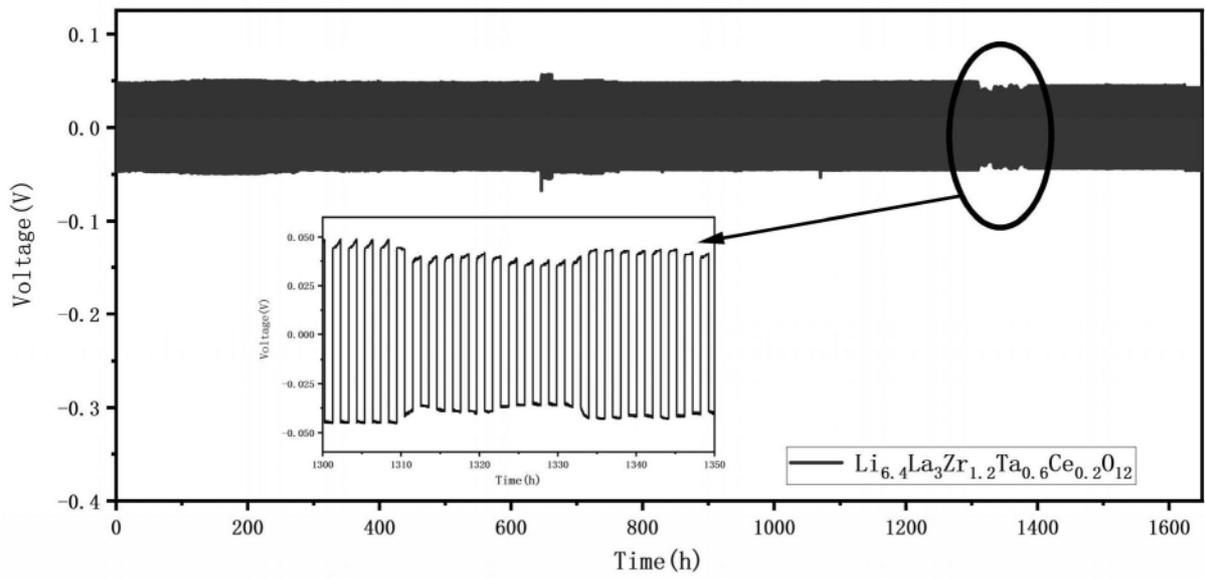


图4