

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101786873 A

(43) 申请公布日 2010.07.28

(21) 申请号 200910045906.4

(22) 申请日 2009.01.22

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市定西路 1295 号

(72) 发明人 温兆银 许晓雄 刘宇 王秀艳
李宁 张群喜 黄颖 宋树丰

(51) Int. Cl.

C04B 35/447(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

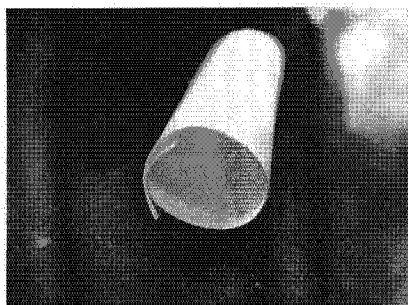
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法,具体涉及流延法制备锂离子电池电解质陶瓷膜,属于离子导电陶瓷材料领域。本发明采用流延法,选用化学式为 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \sim 1.0$) 的陶瓷粉体为原料粉体;选取三乙醇胺或磷酸酯作为分散剂;选用乙醇、丙醇、丁酮、三氯乙烯或其任意二者组成的共沸溶液作为溶剂;选用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为粘结剂;选用聚乙二醇或邻苯二甲酸二丁酯作为塑性剂;控制浆料的固含量范围控制在 $18 \sim 30\text{vol}\%$ 之间;通过球磨获得均匀浆料,浆料采用流延法获得生坯带后进行热处理后得到电解质陶瓷膜,该电解质陶瓷膜具有较好的强度和韧性,有望用于实际生产应用。



1. 锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法,采用流延法制备,其特征在于,选用化学式为 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1.6}(\text{PO}_4)_3$,陶瓷粉体为原料粉体,其中 $x = 0 \sim 1.0$; 选取三乙醇胺或磷酸酯作为分散剂; 选用乙醇、丙醇、丁酮、三氯乙烯或其任意二者组成的共沸溶液作为溶剂; 选用聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 作为粘结剂; 选用聚乙二醇或邻苯二甲酸二丁酯作为塑性剂; 控制浆料的固含量范围控制在 $18 \sim 30\text{vol}\%$ 之间; 通过球磨获得均匀浆料,浆料采用流延法获得生坯带后进行热处理。
2. 按权利要求 1 所述的锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法,其特征在于,分散剂的添加量为粉体的 $0.5\text{wt.}\% \sim 2\text{wt.}\%$ 。
3. 按权利要求 1 所述的锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法,其特征在于,粘结剂添加量为粉体为 $4\text{wt.}\% \sim 9\text{wt.}\%$ 。
4. 按权利要求 1 所述的锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法,其特征在于,粘结剂:塑性剂的重量比范围为 $1 : 1 \sim 1 : 3$ 。
5. 按权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述的锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法,其特征在于,热处理条件为 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 。
6. 按权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述的锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法,其特征在于,原料粉体可以采用各种方法合成的陶瓷粉体。

锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池电解质陶瓷膜的制备方法,具体涉及流延法制备锂离子电池电解质陶瓷膜,属于离子导电陶瓷材料领域。

背景技术

[0002] 对无机固态电解质而言, NASICON 结构的锂离子导体具有最适合锂离子迁移的隧道尺寸和骨架。NASICON 结构的锂离子固体电解质是最有希望应用于全固态锂电池的材料体系,所以,晶态及玻璃陶瓷锂离子电解质中研究最多的都是 NASICON 结构的锂离子导体。

[0003] 电解质的阻抗与陶瓷的厚度成正比,因此可以通过减少电解质陶瓷的厚度来降低电解质陶瓷的阻抗,相当于从另一个角度上提高电解质的导电率。

[0004] 膜的制备有很多种方法。物理气相沉积等方法可以精确控制厚度,得到的膜很致密,但是设备复杂,生产成本高,生产周期长,不能满足大规模生产应用的要求。流延成型是一种典型的带状生坯、二维结构薄片或板的成型方法,该方法具有设备简单,工艺稳定,可连续操作,生产效率高,可实现高度自动化等优点,广泛应用于膜的制备。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于使用结合剂、塑化剂、分散剂等有机添加剂制备良好的流变性能的浆料,并通过流延成型获得具有一定的强度和柔韧性的锂离子电池电解质生坯。通过对生坯的后续烧结,即可获得电解质陶瓷膜。

[0006] 流延成型的原料粉体可以为各种方法合成的陶瓷粉体,其化学式为 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-1.0$)。选取三乙醇胺或磷酸酯作为分散剂;选用乙醇、丙醇、丁酮、三氯乙烯或其任意二者组成的共沸溶液作为溶剂;聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 作为粘结剂,聚乙二醇、邻苯二甲酸二丁酯作为塑性剂。浆料的固含量范围控制在 18 ~ 30vol% 之间;分散剂的添加量为粉体的 0.5wt.% ~ 2wt.%;粘结剂添加量为粉体为 4wt.% ~ 9wt.%;粘结剂:塑性剂的重量比范围为 1 : 1 ~ 1 : 3。

[0007] 在上述原料粉体中加入溶剂、分散剂、粘结剂和塑性剂,通过球磨制备获得均匀的浆料。采用流延法,将浆料流延在不锈钢板或塑料基体上,在空气中自然干燥后剥离,即获得生坯带。将生坯带在 700 ~ 1000℃ 下热处理,得到电解质陶瓷。

[0008] 某些不同的溶液混合后,它们的混合液具有统一的沸点,一旦两种或多种液体混合后出现了共同的沸点,就称此混合液为共沸溶液。其溶液组成见《实用溶剂手册》(上海科学技术出版社,穆光照主编)。

附图说明

[0009] 图 1 为流延之后的素坯膜照片。

[0010] 图 2 为高能球磨 40 小时制得粉体的 TEM 照片。

[0011] 图 3 为是柠檬酸络合法制备的前驱粉体 800℃ 煅烧 2 小时得到 LATP 粉体的 TEM 照

片。

具体实施方式

[0012] 以下通过具体比较实例说明本发明的技术效果,但并非仅局限于下述实例。

[0013] 比较例 1

[0014] 首先将按照 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LAG-TP) 的化学计量比的 Li_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, GeO_2 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 球磨均匀混合,然后在 700°C 热处理 2 小时进行分解和合成,冷却后研磨,得到粉料。

[0015] 将上述粉体,加入到丁酮与乙醇的共沸溶液中,再加入粉体质量 2wt% 的三乙醇胺、7wt% 的 PVB 和 10.5wt% 的塑性剂,继续球磨 4 小时,得到流延用的浆料;流延后得到的膜具有较好的强度和韧性。素坯膜如图一所示。 900°C 烧结 12h 后得到致密的电解质陶瓷。

[0016] 实施例 1

[0017] 方法同比较例 1,按照 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ (LAG-TP) 的化学计量比的 Li_2CO_3 , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, GeO_2 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 球磨均匀混合,然后在 700°C 热处理 2 小时进行分解和合成,冷却后研磨,得到粉料。

[0018] 将上述粉体,加入到乙醇溶剂中,再加入粉体质量 2wt. % 的三乙醇胺、6wt. % 的 PVB 和 10wt. % 的塑性剂,继续球磨 4 小时,得到流延用的浆料;流延后得到的膜具有较好的强度和韧性。 900°C 烧结 12h 后得到致密的电解质陶瓷。

[0019] 实施例 2

[0020] 方法同比较例 1,按照 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LAG-TP) 的化学计量比的 Li_2CO_3 , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, GeO_2 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 球磨均匀混合,然后在 700°C 热处理 2 小时进行分解和合成,冷却后研磨,得到粉料。

[0021] 将上述粉体,加入到丙醇与三氯乙烯的共沸溶液中,再加入粉体质量 1wt% 的三乙醇胺、9wt% 的 PVB 和 10.5wt% 的塑性剂,继续球磨 4 小时,得到流延用的浆料;流延后得到的膜具有较好的强度和韧性。在 1000°C 烧结 12h 后得到致密的电解质陶瓷。

[0022] 实施例 3

[0023] 以分析纯的 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,按照 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.96}\text{Ti}_{0.64}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比,充分混合后在 700°C 热处理 4 小时使易分解产物充分分解,然后冷却研磨备用。在氩气气氛的手套箱中将一定质量的前驱料置于不锈钢的罐中,加入球磨介质不锈钢球,选择的球料比为 15 : 1,球磨的转速为 500rpm,室温下球磨,得到非晶粉体。粉体 TEM 如图 2 所示。

[0024] 将上述非晶粉体,加入到丁酮与乙醇的共沸溶液中,再加入粉体质量 0.5wt. % 的磷酸酯、4wt. % 的 PVB 和 8wt. % 的塑性剂,继续球磨 4 小时,得到流延用的浆料;流延后得到的膜具有较好的强度和韧性。 900°C 烧结 6h 后得到致密的电解质陶瓷。

[0025] 实施例 4

[0026] 以分析纯的 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,按照 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.64}\text{Ti}_{0.96}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比,充分混合。粉体合成方法同实施例 3。将得到的非晶粉体,加入到丙醇与三氯乙烯的共沸溶液中,再加入粉体质量 2wt. % 的三乙醇胺、7wt. % 的 PVB 和 10.5wt. % 的聚乙二醇,继续球磨 4 小时,得到流延用的浆料;流延后得到的膜具

有较好的强度和韧性。1000℃烧结 6h 后烧结后得到致密的电解质陶瓷。

[0027] 实施例 5

[0028] 以分析纯的 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 按照 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.32}\text{Ti}_{1.28}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比, 充分混合。粉体合成方法同实施例 3。将得到的非晶粉体, 加入到乙醇溶剂中, 再加入粉体质量 2wt. % 的三乙醇胺、5wt. % 的 PVB 和 9wt. % 的塑性剂, 继续球磨 4 小时, 得到流延用的浆料; 流延后得到的膜具有较好的强度和韧性。900℃烧结 6h 后得到致密的电解质陶瓷。

[0029] 实施例 6

[0030] 原料为化学纯钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)、分析纯硝酸锂 ($\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、分析纯硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、分析纯磷酸二氢氨 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 和分析纯柠檬酸, 去离子水为溶剂。按化学组成 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 的摩尔比准确称取各原料。待形成均匀溶液后, 加入一定体积乙二醇以提高溶液的聚合和缩聚能力。总的金属离子浓度确定为 0.2mol/L。制备的干凝胶的热处理分为两个步骤进行: 首先干凝胶在 500℃热处理 4 小时得到非晶粉体, 然后空气中 800℃热处理 2 小时制备晶相为 LAMP 的粉体。

[0031] 将上述粉体, 加入到丁酮与乙醇的共沸溶液中, 再加入粉体质量 2wt. % 的磷酸酯、8wt. % 的 PVB 和 8wt. % 的塑性剂, 继续球磨 4 小时, 得到流延用的浆料; 流延后得到的膜具有较好的强度和韧性。950℃烧结 6h 后得到致密的电解质陶瓷。

[0032] 实施例 7

[0033] 化学组成为 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$, 粉体合成方法同实施例 7。将得到的粉体加入到乙醇溶剂中, 再加入粉体质量 2wt. % 的磷酸酯、7wt. % 的 PVB 和 10.5wt. % 的塑性剂, 继续球磨 4 小时, 得到流延用的浆料; 流延后得到的膜具有较好的强度和韧性。950℃烧结 6h 后得到致密的电解质陶瓷。

[0034] 实施例 8

[0035] 化学组成为 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.16}\text{Ti}_{1.44}(\text{PO}_4)_3$, 粉体合成方法同实施例 7。将得到的粉体加入到丙醇与三氯乙烯的共沸溶液中, 再加入粉体质量 1wt. % 的三乙醇胺、8wt. % 的 PVB 和 12wt. % 的塑性剂, 继续球磨 4 小时, 得到流延用的浆料; 流延后得到的膜具有较好的强度和韧性。1000℃烧结 6h 得到致密的电解质陶瓷。

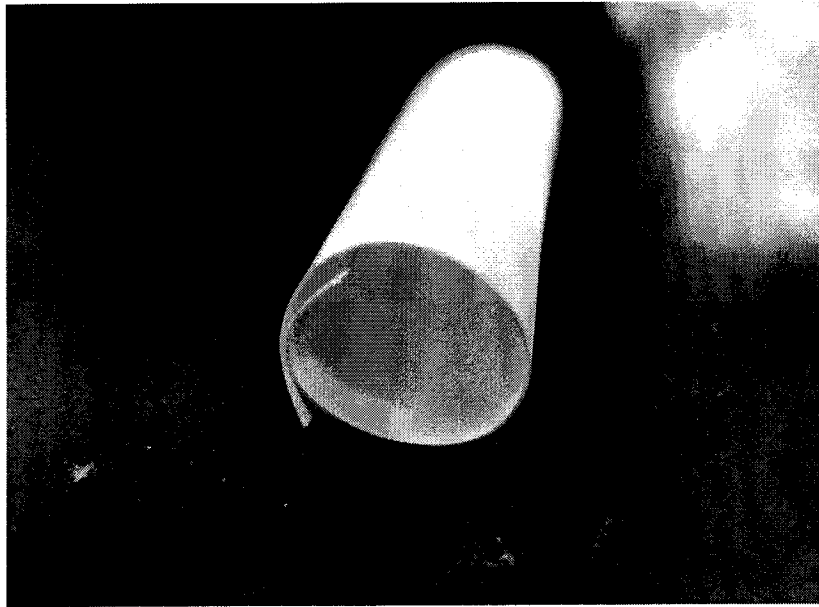


图 1

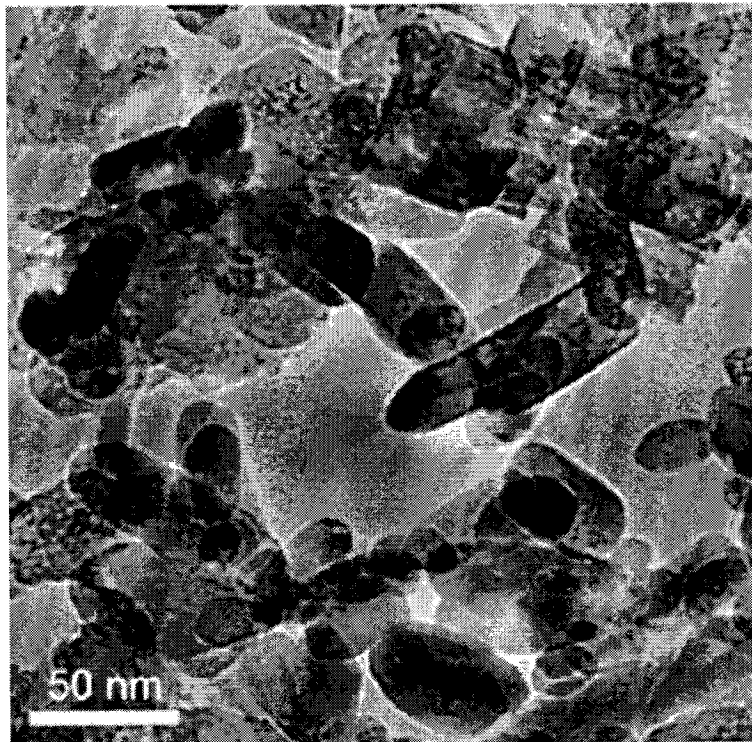


图 2

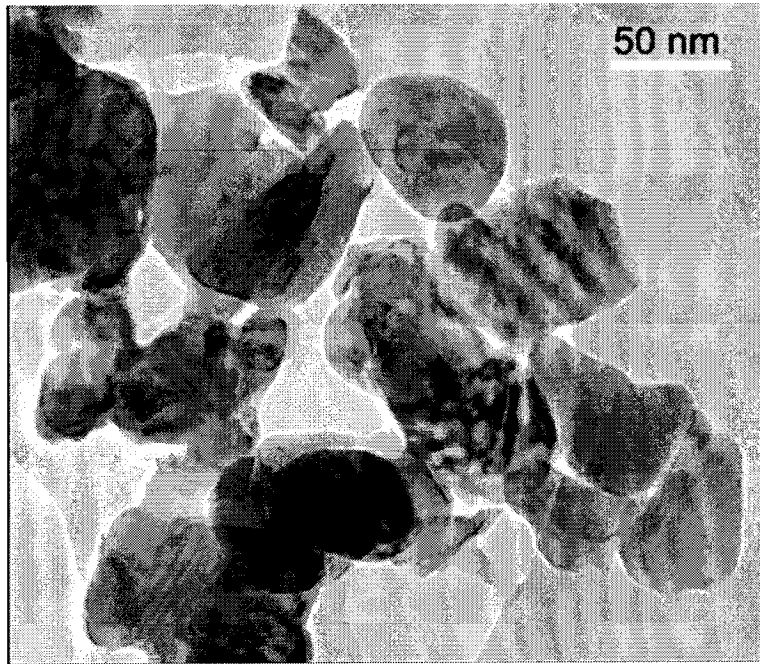


图 3