



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110247105 A

(43)申请公布日 2019.09.17

(21)申请号 201810189069.1

(22)申请日 2018.03.07

(71)申请人 重庆市科学技术研究院

地址 401123 重庆市北部新区黄山大道杨柳路2号

(72)发明人 薛雯娟 王联 程仁菊 杨亚萍 姜爱民

(51)Int.Cl.

H01M 10/0562(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

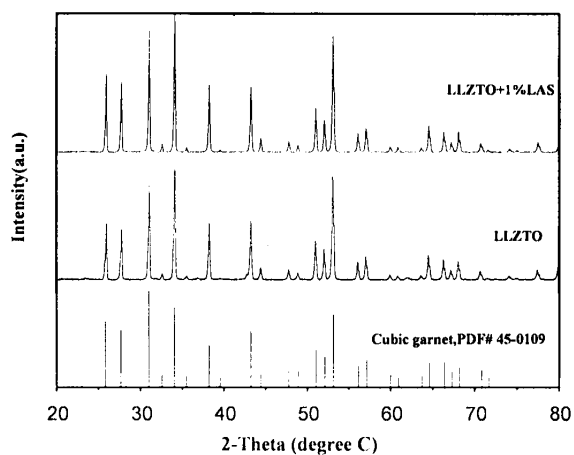
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种提高固态电解质致密度的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种提高固态电解质致密度来增强锂离子电导率的制备工艺,其中添加剂的主要成分为硅酸铝锂,含量为0.5%~4%wt。其制备工艺为:将硅酸铝锂加入到预烧的钽掺杂锂镧锆氧,球磨,加入粘结剂再次球磨后,压片,低温烧结除去粘结剂,在母粉中埋烧得到最终的电解质。得到的电解质片致密度达91.5%,锂离子电导率在常温下可达 $5.14 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ (298K)。



1. 一种提高钽掺杂锂镧锆氧固态电解质致密度的方法,其特征在于,在钽掺杂锂镧锆氧中添加硅酸铝锂。

2. 一种权利要求1所述的提高钽掺杂锂镧锆氧固态电解质致密度的方法,其特征在于,添加硅酸铝锂的量为0.5%-4wt.%。

3. 一种权利要求1所述的制备高致密度无机固态电解质的制备工艺,其特征在于,在钽掺杂锂镧锆氧前驱体900℃焙烧后加入预先制备好的硅酸铝锂,球磨,加入粘结剂压片,除胶后焙烧得到固体电解质片。

4. 如权利要求3所述的硅酸铝锂制备工艺为按化学计量比准确称量氧化铝、二氧化硅、碳酸锂,球磨,公转转速300rpm,球磨时间20h,烘干后900℃焙烧10h得到硅酸铝锂粉末。

5. 如权利要求3所述的硅酸铝锂加入到钽掺杂锂镧锆氧制备工艺,其特征在于,球磨时间为12-20h,公转转速为200-300rpm。

6. 如权利要求3所述的硅酸铝锂加入到钽掺杂锂镧锆氧制备工艺,其特征在于,使用的粘结剂为PVB,含量为1%-4%wt.。

7. 如权利要求3所述的硅酸铝锂加入到钽掺杂锂镧锆氧制备工艺,其特征在于,压片的压力为20-30MPa,压片时间为1-5min。

8. 如权利要求3所述的硅酸铝锂加入到钽掺杂锂镧锆氧制备工艺,其特征在于,焙烧电解质片时加入母粉埋烧,烧结制度为1210℃烧结10h或者1150℃烧结15h或者1150℃烧结10h或者1150℃烧结5h或者1100℃烧结15h或者1100℃烧结10h。

9. 如权利要求3所述的硅酸铝锂加入到钽掺杂锂镧锆氧制备工艺,其特征在于,优选的电解质片最佳烧结制度为1100℃烧结10h。

## 一种提高固态电解质致密度的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明主要涉及一种全固态锂离子电池技术领域,具体地说,本发明涉及一种提高固态电解质的致密度进而提高离子电导率的制备方法。

### 背景技术

[0002] 与目前的液态锂离子电池相比,全固态电池具有安全、能量密度高、循环寿命长、工作温度范围宽等特点,是未来新能源汽车的主要动力源。其中固态电解质是实现全固态电池的关键,固态电解质包括以PEO为代表的聚合物固态电解质、无机固态电解质和聚合物-无机结合的复合固态电解质,而采用无机固体电解质的全固态锂离子电池具有热稳定性高、不易燃烧爆炸、环境友好、循环稳定性高、抗冲击能力强等优势,得到了广泛的关注。同时无机固体电解质还可发挥自己单一离子传导和高稳定性的优势,应用在锂硫电池、锂空气电池等新型锂离子电池上,是未来电解质发展的主要方向。因此提高无机固态电解质的致密度,从而增强锂离子电导率、减小固态电解质与正负极的界面阻抗具有重要的实际意义。本发明中通过添加硅酸铝锂提高无机固态电解质钽掺杂锂镧锆氧致密度的方法,在诸多的文献中还未见报道。

### 发明内容

[0003] 针对现有技术现状,本发明开发了一种提高固态电解质钽掺杂锂镧锆氧致密度的方法,通过在预烧的钽掺杂锂镧锆氧( $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ,LLZTO)中加入硅酸铝锂( $\text{LiAlSiO}_4$ ,LAS)可大幅度提高致密度从而提高锂离子电导率。该方法提高致密度的效果明显,制备工艺简单。

[0004] 本发明提供的技术方案如下:

[0005] 本发明通过在钽掺杂锂镧锆氧中加入硅酸铝锂提高致密度,其中硅酸铝锂的量为0.5%-4%wt.;

[0006] 本发明采用的制备固态电解质钽掺杂锂镧锆氧中,钽的掺杂量0.6mol/mol,具体的化学式为 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ .

[0007] 本发明采用的固态电解质的制备方法为传统的固相球磨法。

[0008] 本发明的制备工艺如下:首先制备硅酸铝锂,具体工艺如下:按照化学计量比准确称量氧化铝、二氧化硅、碳酸锂,混合然后加入乙二醇球磨,烘干之后焙烧得到硅酸铝锂;其次制备硅酸铝锂-钽掺杂锂镧锆氧,具体操作如下:加入按化学计量比准确称量碳酸锂、五氧化二钽、氧化锆、氧化镧,加入乙二醇球磨,烘干之后900℃焙烧10h,得到的粉末研磨,加入硅酸铝锂粉末再次球磨,烘干后加入粘结剂PVB,压片,650℃下焙烧8h除胶,然如加入母粉在不同的焙烧制度下埋烧得到电解质片。

[0009] 本发明中为了减少在焙烧过程中锂的损失,其中碳酸锂的量过量10%wt.。

[0010] 本发明中硅酸铝锂的制备过程中球磨时间为20h,球磨公转转速为300rpm;焙烧的条件为:900℃下焙烧 10h;

- [0011] 本发明加入硅酸铝锂的量为0.5%–4%wt.。
- [0012] 本发明中制备硅酸铝锂-钽掺杂锂镧锆氧球磨的条件为：球磨时间为12–20h，球磨公转转速为200–300rpm，磨球的直径为4mm。
- [0013] 本发明中加入粘结剂为PVB，含量为1%–4%wt.。
- [0014] 本发明中压片的工艺为：压片机压力为20–30MPa，压片时间为1–5min；
- [0015] 本发明中焙烧制度为不同温度下和不同时间烧结，优选的焙烧制度为1210℃烧结15h或者1150℃烧结15h、10h、5或者1100℃烧结15h、10h。
- [0016] 所述的硅酸铝锂加入的钽掺杂锂镧锆氧的相对致密度为：91.5%。
- [0017] 所述的硅酸铝锂加入的钽掺杂锂镧锆氧的锂离子电导率为： $5.14 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  (298K)。
- [0018] 本发明的有益效果是：
- [0019] 一、通过添加硅酸铝锂可以提高钽掺杂锂镧锆氧的致密度，因而大大提高其离子电导率；
- [0020] 二、该方法简单易得，原料便宜，适合于规模化生产。所述的硅酸铝锂加入的钽掺杂锂镧锆氧的相对致密度为：91.5%，相比未加入硅酸铝锂的钽掺杂锂镧锆氧的相对致密度提高19.6%。所述的硅酸铝锂加入的钽掺杂锂镧锆氧的锂离子电导率为： $5.14 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  (298K)。
- [0021] 说明书附图
- [0022] 图1显示为硅酸铝锂加入前后钽掺杂锂镧锆氧X射线衍射图(实施例一)。
- [0023] 图2显示为硅酸铝锂加入前后钽掺杂锂镧锆氧交流阻抗图谱(298K)。(实施例三)
- [0024] 图3显示为硅酸铝锂加入前后钽掺杂锂镧锆氧电导率随温度曲线及活化能图。(实施例三)

### 具体实施方式

[0025] 以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。在不背离本发明精神和实质的情况下，对本发明方法、步骤或条件所做的修改或替换，均属于本发明的保护范围。

[0026] 实施例一：硅酸铝锂的制备工艺如下：按照化学计量比准确称量氧化铝、二氧化硅、碳酸锂，加入乙二醇以300rpm球磨20h，65℃烘干之后焙烧得到硅酸铝锂。

[0027] 硅酸铝锂加入钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备：加入按化学计量比准确称量碳酸锂、五氧化二钽、氧化锆、氧化镧，加入乙二醇以300rpm球磨10h，65℃烘干之后900℃焙烧10h，得到的粉末加入0.5%wt. 硅酸铝锂球磨，球磨时间为20h，公转速度为300rpm，65℃烘干后加入粘结剂2.7%PVB球磨，烘干后30Mpa 下压片2min，得到直径为12.7mm的电解质先驱体片，650℃下焙烧8h除胶，然后加入母粉在1210℃下焙烧15h得到电解质片。

[0028] 得到的电解质片研磨后通过X射线衍射测晶相结构，如图1所示。

[0029] 实施例二：硅酸铝锂的制备工艺如下：按照化学计量比准确称量氧化铝、二氧化硅、碳酸锂，加入乙二醇以公转速度300rpm球磨20h，65℃烘干之后焙烧得到硅酸铝锂。

[0030] 硅酸铝锂加入钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备：加入按化学计量比准确称量碳酸锂、五氧化二钽、氧化锆、氧化镧，加入乙二醇以300rpm球磨10h，65℃烘干之后900℃焙烧

10h,得到的粉末加入1%wt.硅酸铝锂球磨,球磨时间为20h,公转速度为300rpm,65℃烘干后加入粘结剂2.7%PVB球磨,烘干后30Mpa下压片2min,得到直径为12.7mm的电解质前驱体片,650℃下焙烧8h除胶,然后加入母粉在1150℃下焙烧 10h得到电解质片。

[0031] 得到的电解质片经过砂纸打磨,通过阿基米德原理测得相对致密度,如表1所示。

[0032] 实施例三:硅酸铝锂的制备工艺如下:按照化学计量比准确称量氧化铝、二氧化硅、碳酸锂,加入乙二醇以300rpm球磨20h,65℃烘干之后焙烧得到硅酸铝锂。

[0033] 硅酸铝锂加入钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备:加入按化学计量比准确称量碳酸钽、五氧化二钽、氧化锆、氧化镧,加入乙二醇以300rpm球磨10h,65℃烘干之后900℃焙烧10h,得到的粉末加入4%wt.硅酸铝锂球磨,球磨时间为20h,公转速度为300rpm,65℃烘干后加入粘结剂2.7%PVB球磨,烘干后30Mpa下压片2min,得到直径为12.7mm的电解质前驱体片,650℃下焙烧8h除胶,然后加入母粉在1100℃下焙烧 10h得到电解质片。

[0034] 得到的电解质片经过砂纸打磨后,两面涂银浆,125℃烘干10min,然后850℃下焙烧15min,将得到的 电解质片组装成不锈钢/电解质片/不锈钢阻塞电池,测试25-100℃之间的交流阻抗,交流阻抗的频率范围为10Hz-1MHz。每次采集数据前,在测试温度至少平衡30min。通过获得的交流阻抗图谱获得离子电导率 和随温度变化的活化能曲线。交流阻抗图谱如图2所示,离子电导率及活化能曲线如图3所示。

[0035] 实施例四:钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备:加入按化学计量比准确称量碳酸锂、五氧化二钽、氧化锆、氧化镧,加入乙二醇以300rpm球磨10h,65℃烘干之后900℃焙烧10h,得到的粉末加入粘结剂2.7%PVB 球磨,烘干后30Mpa下压片2min,得到直径为12.7mm的电解质前驱体片,650℃下焙烧8h除胶,然后加入母粉在1100℃下焙烧10h得到电解质片。

[0036] 得到的电解质片经过砂纸打磨后,两面涂银浆,125℃烘干10min,然后850℃下焙烧15min,将得到的电解质片组装成不锈钢/电解质片/不锈钢阻塞电池,测试室温下(25℃)之间的交流阻抗。

[0037] 实施例五:硅酸铝锂的制备工艺如下:按照化学计量比准确称量氧化铝、二氧化硅、碳酸锂,加入乙二醇以300rpm球磨10h,65℃烘干之后焙烧得到硅酸铝锂。

[0038] 硅酸铝锂加入钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备:加入按化学计量比准确称量碳酸锂、五氧化二钽、氧化锆、氧化镧,加入乙二醇以300rpm球磨10h,65℃烘干之后900℃焙烧10h,得到的粉末加入5%wt.硅酸铝锂球磨,球磨时间为20h,公转速度为300rpm,65℃烘干后加入粘结剂2.7%PVB球磨,烘干后30Mpa下压片2min,得到直径为12.7mm的电解质前驱体片,650℃下焙烧8h除胶,然如加入母粉在1100℃下焙烧 10h得到电解质片。

[0039] 得到的电解质片经过砂纸打磨后,两面涂银浆,125℃烘干10min,然后850℃下焙烧15min,将得到的电解质片组装成不锈钢/电解质片/不锈钢阻塞电池,测试室温下(25℃)之间的交流阻抗。

[0040] 实施例六:本实施例考察了硅酸铝锂加入钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备工艺中球磨条件对室温下(25℃)离子电导率的影响,其他条件如实施例三所述,结果如表2所示。

[0041] 实施例七:本实施例考察了硅酸铝锂加入钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备工艺中粘结剂添加量对室温下(25℃)离子电导率的影响,其他条件如实施例三所述,结果如表3所示。

[0042] 实施例八:本实施例考察了硅酸铝锂加入钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备工艺中

压片条件对室温下 (25℃) 离子电导率的影响,其他条件如实施例三所述,结果如表4所示。

[0043] 实施例九:本实施例考察了硅酸铝锂加入钽掺杂锂镧锆氧电解质片的制备工艺中烧结条件对室温下 (25℃) 离子电导率的影响,其他条件如实施例一所述,结果如表5所示。

[0044] 表1 硅酸铝锂加入前后钽掺杂锂镧锆氧相对致密度变化表(理论密度按 $5.5\text{g}/\text{cm}^3$ 计算)

[0045]

样品名称	烧结制度	相对致密度
LLZTO	1150℃, 10h	73.6%
LLZTO+1%LAS	1150℃, 10h	91.5%

[0046] 表2 球磨条件对室温下 (25℃) 离子电导率的影响

球磨时间 (h)	公转速度 (rpm)	锂离子电导率(S/cm)
12	200	$3.01 \times 10^{-4}$
	250	$3.21 \times 10^{-4}$
	300	$3.40 \times 10^{-4}$
16	200	$4.02 \times 10^{-4}$
	250	$4.13 \times 10^{-4}$
	300	$4.41 \times 10^{-4}$
20	200	$5.03 \times 10^{-4}$
	250	$5.11 \times 10^{-4}$
	300	$5.14 \times 10^{-4}$

[0048] 表3 粘结剂添加量对室温下 (25℃) 离子电导率的影响

[0049]

粘结剂添加量 (wt.%)	锂离子电导率 (S/cm)
1	$4.56 \times 10^{-4}$
2.7	$5.14 \times 10^{-4}$
3	$4.26 \times 10^{-4}$
4	$4.12 \times 10^{-4}$

[0050] 表4 压片条件对室温下 (25℃) 离子电导率的影响

[0051]

压片压力 (MPa)	压片时间 (min)	锂离子电导率 (S/cm)
20	1	$3.56 \times 10^{-4}$
	2	$4.12 \times 10^{-4}$
	5	$3.78 \times 10^{-4}$
25	1	$3.45 \times 10^{-4}$
	2	$3.98 \times 10^{-4}$
	5	$3.65 \times 10^{-4}$
30	1	$4.35 \times 10^{-4}$
	2	$5.14 \times 10^{-4}$
	5	$4.12 \times 10^{-4}$

[0052] 表5 烧结条件对室温下(25℃)离子电导率的影响

[0053]

烧结温度(℃)	烧结时间(h)	锂离子电导率(S/cm)
1210	15	$3.81 \times 10^{-4}$
1150	15	$3.65 \times 10^{-4}$
1150	10	$3.13 \times 10^{-4}$
1150	5	$4.37 \times 10^{-4}$
1100	15	$4.01 \times 10^{-4}$
1100	10	$5.14 \times 10^{-4}$

[0054] 实施例一至五的测试结果:

[0055] 本发明对实施例一得到的电解质片进行X射线衍射测试,与标准卡片比对,结果表明,通过该方法得到立方结构的电解质片得到非常好的立方结构。

[0056] 本发明对实施例二得到的电解质片进行致密度测试,结果表明,加入硅酸铝锂后,电解质的致密度得到很大的提升,相对致密度从73.6%提高到91.5%。

[0057] 本发明对实施例三得到的电解质片进行锂离子电导率和活化能的测试,结果表明,加入硅酸铝锂后,钽掺杂锂镧锆氧电解质的离子电导率在室温下(298K)可达 $5.14 \times 10^{-4}$ S/cm,活化能为0.37eV,说明优越的锂离子电导性。

[0058] 本发明对实施例四得到的电解质片进行锂离子电导率的测试,结果表明,未掺杂硅酸铝锂的钽掺杂锂镧锆氧电解质的离子电导率在室温下(298K)可达 $2.98 \times 10^{-4}$ S/cm,说明适量的硅酸铝锂加入可以提高钽掺杂锂镧锆氧电解质的离子电导率。

[0059] 本发明对实施例五得到的电解质片进行锂离子电导率的测试,结果表明,加入硅酸铝锂后,钽掺杂锂镧锆氧电解质的离子电导率在室温下(298K)只有 $5.26 \times 10^{-5}$ S/cm,说明过量的硅酸铝锂可降低锂离子电导率。显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所做的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或者变动。这里无需穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

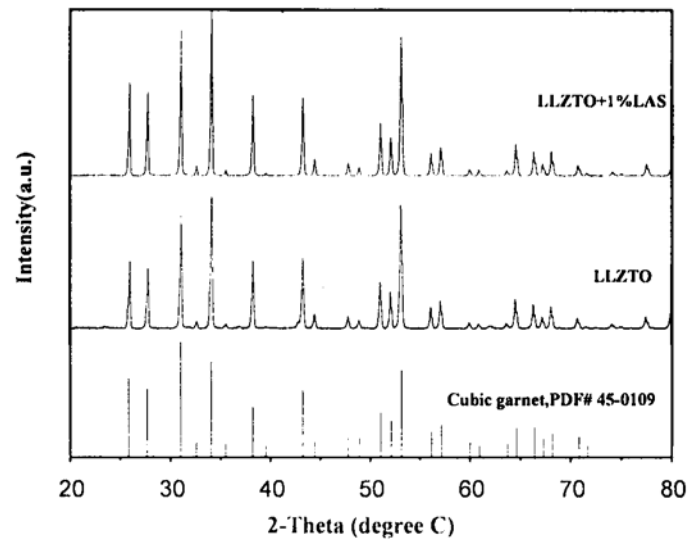


图1

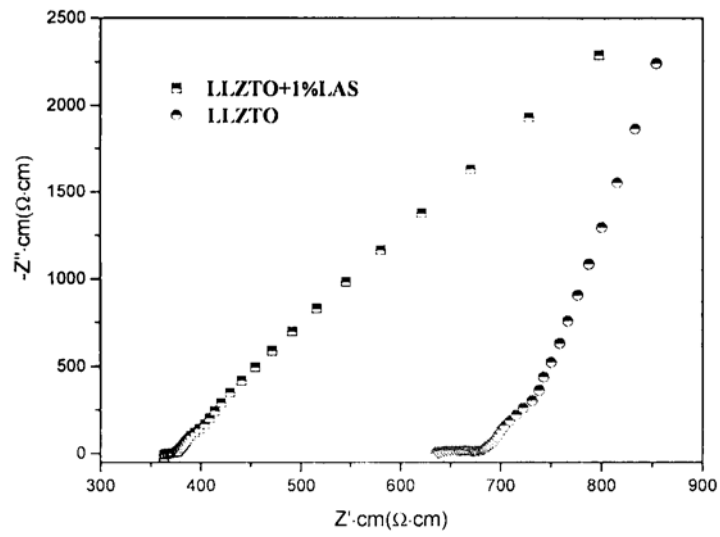


图2



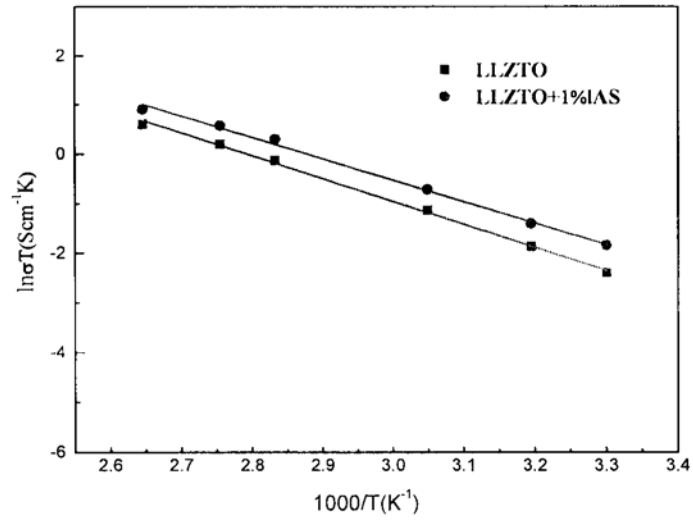


图3