



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107709269 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 30

(21) 申请号 201680035342.4

G.许 A.蔡

(22) 申请日 2016.04.15

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107709269 A

代理人 彭昶 杨思捷

(43) 申请公布日 2018.02.16

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据
62/148337 2015.04.16 US

C04B 35/01 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.15

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0585 (2006.01)

H01M 10/06 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/027922 2016.04.15

(56) 对比文件

US 2015099190 A1, 2015.04.09

CN 103058634 A, 2013.04.24

CN 103531840 A, 2014.01.22

CN 102308425 A, 2012.01.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/168723 EN 2016.10.20

(73) 专利权人 昆腾斯科普电池公司
地址 美国加利福尼亚州

审查员 康学超

(72) 发明人 S.伊耶 T.霍尔梅 N.唐纳利

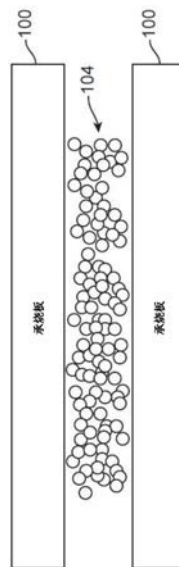
权利要求书4页 说明书26页 附图23页

(54) 发明名称

用于固体电解质制作的承烧板和用其制备致密固体电解质的方法

(57) 摘要

复合承烧板是由惰性耐火材料和锂源材料, 例如但不限于具有与石榴石Li填充固体电解质相同或基本相似组成的锂填充石榴石材料制成。本发明所述复合承烧板在烧结处理步骤中减少了Li的蒸发, 和/或减少了由所述烧结电解质扩散引起的Li的损失。考虑到加热时锂易于从所述固体电解质中扩散出来, 本发明所述复合承烧板在烧结期间还可保持对所述固体电解质的组成控制。



1. 用于制作可再充电电池的固体电解质的承烧板,所述承烧板包括:
选自 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 的至少两个成员,和特征为通式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的Li填充石榴石化合物,其中 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 \leq q \leq 1$;
从2cm至30cm的第一横向尺寸和从2cm至30cm的第二横向尺寸限定的表面;和从0.1mm至100mm的厚度。
2. 根据权利要求1所述的承烧板,其中表面是由从5cm至20cm的第一横向尺寸和从5cm至20cm的第二横向尺寸限定。
3. 根据权利要求1或2所述的承烧板,其中所述厚度是从1mm至100mm。
4. 根据权利要求1所述的承烧板,其中所述厚度是从0.1mm至10mm。
5. 根据权利要求1所述的承烧板,其中所述厚度是从0.5mm至5mm。
6. 根据权利要求1所述的承烧板,其中所述厚度是从1mm至1.5mm。
7. 根据权利要求1所述的承烧板,其中所述Li填充石榴石化合物包含从直径1微米至直径400微米的晶粒。
8. 根据权利要求1或7所述的承烧板,其中所述Li填充石榴石化合物包含晶粒度为从2微米至10微米的晶粒。
9. 根据权利要求1或7所述的承烧板,其中所述Li填充石榴石化合物包含晶粒度为从100微米至400微米的晶粒。
10. 根据权利要求1所述的承烧板,其中所述表面具有从 $1.0\mu\text{mRa}$ 至 $4\mu\text{mRa}$ 的表面粗糙度,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。
11. 根据权利要求1所述的承烧板,其中所述表面具有从 $0.5\mu\text{mRt}$ 至 $30\mu\text{mRt}$ 的表面粗糙度,其中Rt为采样表面粗糙度幅值的最大峰值高度。
12. 根据权利要求10所述的承烧板,其中所述表面粗糙度是从 $1.6\mu\text{mRa}$ 至 $2.2\mu\text{mRa}$ 。
13. 根据权利要求10所述的承烧板,其中所述表面粗糙度是从 $3.2\mu\text{mRa}$ 至 $3.7\mu\text{mRa}$ 。
14. 根据权利要求10或11所述的承烧板,其中所述表面粗糙度是从 $1\mu\text{mRt}$ 至 $28\mu\text{mRt}$ 。
15. 根据权利要求10或11所述的承烧板,其中所述表面粗糙度为是从 $10\mu\text{mRt}$ 至 $30\mu\text{mRt}$ 。
16. 根据权利要求10或11所述的承烧板,其中所述表面粗糙度是从 $15\mu\text{mRt}$ 至 $30\mu\text{mRt}$ 。
17. 根据权利要求9所述的承烧板,其中所述晶粒中的微晶尺寸为200nm至 $1\mu\text{m}$ 。
18. 根据权利要求9所述的承烧板,其中所述晶粒中的微晶尺寸为100nm至 $5\mu\text{m}$ 。
19. 根据权利要求1所述的承烧板,其中q是0.35或1。
20. 根据权利要求1所述的承烧板,其中所述通式是 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{20}\text{O}_{12} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$,其中q是0、0.05、0.1、0.11、0.125、0.2、0.3、0.35、0.5、0.75、或1.0。
21. 使用承烧板制作用于可充电电池的Li填充石榴石固体电解质的方法,所述方法包括:
将未烧结的Li填充石榴石前体材料的生膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间;和烧结在所述两个承烧板之间并且与所述两个承烧板接触的所述生膜,以形成烧结的Li填充石榴石膜;其中所述两个承烧板各自包含选自 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 的至少两个成员,和由式 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$ 表示的Li填充石榴石化合物,其中 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C \leq 2$ 、 $0 \leq D \leq 2$ 、 $0 \leq E < 2$ 、 $10 < F < 13$,并且M'和M''各自独立地选自Al、Mo、W、

Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb和Ta；其中至少一个承烧板包含Li填充石榴石；

其中所述两个承烧板各自的厚度为0.1mm至100mm。

22. 使用Li填充石榴石承烧板制作用于可充电电池的Li填充石榴石固体电解质的方法，所述方法包括：

将未烧结的Li填充石榴石前体材料的生膜配置在Li填充石榴石承烧板的顶部；其中所述Li填充石榴石承烧板包含选自 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 的至少两个成员，和由式 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$ 表示的Li填充石榴石化合物，其中 $4 < A < 8.5$ ， $1.5 < B < 4$ ， $0 \leq C \leq 2$ ， $0 \leq D \leq 2$ ， $0 \leq E < 2$ ， $10 < F < 13$ ，并且M'和M''各自独立地选自Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb和Ta；和

烧结在所述Li填充石榴石承烧板顶部的所述生膜，以形成烧结的Li填充石榴石膜。

23. 根据权利要求21所述的方法，其进步一包括在烧结所述生膜之前，将金属箔或金属粉配置在至少一个承烧板和所述生膜之间。

24. 根据权利要求23所述的方法，其中所述金属是Ni、Cu、Fe、Al、Ag、或其组合、或其合金。

25. 根据权利要求21或22所述的方法，其中所述生膜具有由从1cm至50cm的第一横向尺寸和从1cm至50cm的第二横向尺寸限定的表面。

26. 根据权利要求21或22所述的方法，其中所述生膜具有由从1cm至30cm的第一横向尺寸和从1cm至30cm的第二横向尺寸限定的表面。

27. 根据权利要求21或22所述的方法，其中所述生膜具有在 $1\mu\text{m}$ 和 $100\mu\text{m}$ 之间的厚度。

28. 根据权利要求27所述的方法，其中所述生膜具有在 $10\mu\text{m}$ 和 $80\mu\text{m}$ 之间的厚度。

29. 根据权利要求21所述的方法，其中所述烧结包括将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板加热至 450°C 和 1300°C 之间。

30. 根据权利要求22所述的方法，其中所述烧结包括将所述生膜和Li填充石榴石承烧板加热至 450°C 和 1300°C 之间。

31. 根据权利要求29所述的方法，其中所述烧结包括在所述加热过程中，将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气： H_2 的混合气氛中。

32. 根据权利要求29所述的方法，其中所述烧结包括在所述加热过程中，将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气氛中。

33. 根据权利要求29或30任一项所述的方法，其中所述生膜是流延成型的生膜。

34. 根据权利要求33所述的方法，其中所述烧结包括在所述加热过程中，将所述流延成型的生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气： H_2 ： H_2O 的混合气氛中。

35. 根据权利要求29所述的方法，其中所述烧结包括在所述加热过程中，将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于含氧气氛中。

36. 根据权利要求29所述的方法，其中所述烧结包括在所述加热过程中，将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气： H_2 为95:5的气氛中。

37. 根据权利要求21所述的方法，其中所述烧结产生小于100微米厚且大于1nm厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

38. 根据权利要求21或37所述的方法，其中所述烧结产生小于80微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

39. 根据权利要求21或37所述的方法,其中所述烧结产生小于70微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

40. 根据权利要求21或37所述的方法,其中所述烧结产生小于60微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

41. 根据权利要求21或37所述的方法,其中所述烧结产生小于50微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

42. 根据权利要求21或37所述的方法,其中所述烧结产生小于40微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

43. 根据权利要求21或37所述的方法,其中所述烧结产生小于30微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

44. 根据权利要求21或37所述的方法,其中所述烧结产生小于20微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

45. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜在50°C下具有在 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间的ASR。

46. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜在50°C下具有小于 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的ASR。

47. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜在0°C下具有小于 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的ASR。

48. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜在-30°C下具有小于 $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的ASR。

49. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜在-30°C下具有小于 $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 但大于 $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的ASR。

50. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜具有80 μm 的厚度,和在50°C下具有小于 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的ASR。

51. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜具有80 μm 的厚度,和在20°C下具有小于 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的ASR。

52. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜具有从1.0 μmRa 至4 μmRa 的表面粗糙度,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。

53. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜具有从1.6 μmRa 至2.2 μmRa 的表面粗糙度,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。

54. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结的Li填充石榴石膜具有从3.2 μmRa 至3.7 μmRa 的表面粗糙度,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。

55. 根据权利要求21所述的方法,其进一步包括在将未烧结的Li填充石榴石前体材料的流延成型膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间的步骤之前,通过在烧结循环中至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板中的每一个来时效处理所述两个Li填充石榴石承烧板。

56. 根据权利要求21所述的方法,其进一步包括在将未烧结的Li填充石榴石前体材料的流延成型膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间的步骤之前,在加热和冷却循环中至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板中的每一个来时效处理所述两个Li填充石榴石承

烧板。

57. 根据权利要求21所述的方法,其进一步包括在将未烧结的Li填充石榴石前体材料的流延成型膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间的步骤之前,在时效处理烧结循环中至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板,其中所述使用与所述两个Li填充石榴石承烧板的每一个中的晶粒度增加相关联。

58. 根据权利要求21所述的方法,其进一步包括在时效处理烧结循环中至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板,以扩大所述两个Li填充石榴石承烧板的每一个中的晶粒度。

59. 根据权利要求21所述的方法,其进一步包括在时效处理烧结循环中至少三次使用所述两个Li填充石榴石承烧板,以扩大所述两个Li填充石榴石承烧板的每一个中的晶粒度,和/或以降低在随后的烧结步骤中所述Li填充石榴石承烧板粘附至膜的倾向,其中所述时效处理是在将未烧结的Li填充石榴石前体材料的流延成型膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间的步骤之前。

60. 根据权利要求21所述的方法,其进一步包括在时效处理烧结循环中至少五次使用所述两个Li填充石榴石承烧板。

61. 根据权利要求21所述的方法,其包括在时效处理热循环中,通过至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板来消耗所述石榴石承烧板中的Li浓度。

62. 根据权利要求22的方法,其中烧结发生在承烧板之间,且和承烧板接触。

63. 电化学装置,其包括使用权利要求1-20中任一项所述的承烧板制得的锂填充石榴石电解质。

用于固体电解质制作的承烧板和用其制备致密固体电解质的方法

[0001] 本申请要求并享有于2015年4月16日提交的、题为“LITHIUM STUFFED GARNET SETTERPLATES FOR SOLID ELECTROLYTE FABRICATION”的美国临时专利申请号62/148,337的优先权。本申请的全部内容在此通过引用其整体并入本文,用于所有目的。

[0002] 发明背景

[0003] 更清洁的能量储存形式有很大需求。清洁能源储存形式的实例包括在放电期间, Li^+ 离子从负极移动至正极的可再充电锂(Li)离子电池(即Li-二次电池)。在许多应用(例如,便携式电子设备和运输系统)中,使用固态锂离子电池是有利的,所述固态锂离子电池包括固态材料,例如与包括液体组分的固态电解质(例如,易燃液体电解质)相反的固态电解质。使用完全固态组分可提高电池的安全性和能量密度,后者在某种程度上是由于电极和电解质的体积和重量减少所致。

[0004] 固态电池的组成部分包括将正极和负极进行电隔离的电解质,和与正极活性材料紧密混合以提高其中的离子电导率的阴极电解液。在一些锂离子电池中的第三种组分是与阳极材料(即,负极材料,例如Li-金属)层压或接触的阳极电解液。然而,目前可用的电解质,阴极电解液和阳极电解液材料,在固态电池工作电压范围内或当与某些阴极或阳极活性材料如锂金属阳极接触时,不稳定或不适用。

[0005] 石榴石(例如,Li填充石榴石)是一类氧化物,其具有适合用作固态电池中的阴极电解液、电解质和阳极电解液中的一种或多种的潜能。然而,石榴石材料尚未采用适当的形态(例如,可烧结成足够致密的膜或团粒的薄膜或纳米结构粉末)进行制备,使其具有足够导电性或粒子连通性,从而在商业应用中起作用。某些石榴石材料和加工技术是已知的(例如,参见美国专利号5,840,436;8,658,317;8,092,941;和7,901,658;或美国专利申请公开号2013/0085055;2011/0281175;2014/0093785;2014/0134483;2015/0099190;2014/0060723;2009/0197172;2010/00119800和2014/0170504;国际专利申请公开号WO 2010/0051345;2010/096370,或Bonderer, et al., Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11):3624-3631;和Murugan, et al., Angew Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7778-7781),但这些材料和技术存在各种缺陷。通过这些技术制成的电解质膜在用于商业应用的高电流密度和/或低温下具有不足的 Li^+ 离子传导性和/或循环寿命,并且这些技术与许多电池组分不兼容。

[0006] 某些氧化物烧结技术是已知的(例如,美国专利号5,628,849;6,447,712;和5620637),但这些方法并不能直接适用于烧结锂填充石榴石氧化物。当用于烧结锂填充氧化物时,本领域已知技术产生的氧化物膜,其不能保留适当的锂填充石榴石化学成分或晶体结构,在应用于设备中不具有足够的机械完整性,或者不够致密,缺乏缺陷,或离子导电,使得它们可适应高 Li^+ 电流密度而不形成锂枝晶。

[0007] 因此,需要改进固体电解质如烧结的锂填充石榴石电解质的制作和加工方法。

发明摘要

[0008] 本发明涉及用于锂可再充电电池的组分的制作。具体地,本发明涉及包括锂填充石榴石氧化物的承烧板(setterplate)的制作,以及使用所述这些承烧板来烧结用于锂可再充电电池的固体电解质或固体电极。在一些实施例,本发明所述承烧板可用于制备高 Li^+ 离子导电且具有低面比电阻(ASR)的锂填充石榴石氧化物的薄的、致密的膜。

[0009] 本发明所述承烧板减少了Li从烧结固体电解质(即,在其完全烧结之前,本发明称为“生膜”)中扩散或移出并进入承烧板或周围大气中的化学势,从而保存烧结的电解质的化学组成。此外,令人惊讶的是,使用含有相同或相似组成的Li填充石榴石制成的薄膜Li填充石榴石固体电解质,如本发明所述,具有优异的离子导电性,以及优异的机械完整性(例如,较低的面裂纹密度、较小的表面粗糙度变化),更小更均匀的厚度,并且与在常规承烧板之间烧结的Li填充固体电解质相比,可更好地从烧结后的承烧板释放,其中所述常规承烧板具有与由一次烧结的生膜或由其形成的固体电解质不同的化学组成或Li活性。

[0010] 本发明公开内容尤其包括可用于制作可再充电电池的固体电解质的承烧板。本发明所述承烧板提供了表面,在所述表面上,可烧结包括锂填充石榴石或其化学前体的生膜。在一些实施例,本发明所述承烧板提供表面,在所述表面之间,可烧结包括锂填充石榴石或其化学前体的生膜。通过使用本发明所述承烧板烧结生膜,可控制所述烧结膜的化学组成。控制烧结膜的化学组成,在某种程度上是由于本发明所述承烧板在烧结膜和与其接触的承烧板之间保持适当Li活性或Li化学势。控制烧结膜的化学组成,在某种程度上是由于本发明所述的承烧板在烧结膜和与其接触的气氛之间保持适当的Li活性或Li化学势。

[0011] 本发明还涉及堆叠的重复单元承烧板,其间具有生膜,所述承烧板可用于固体电解质的大规模加工。在所述这些实施例中一些,每个单元包括至少两个承烧板和位于所述承烧板之间并与所述至少两个承烧板中的每一个接触的生膜。在一些实施例,这些单元中的几个或多个,其中包括两个承烧板和位于所述承烧板之间的膜的每个单元,被排列成阵列。在一些实施例,所述阵列是进行堆叠的。在一些实施例,所述单元被堆叠成列。

[0012] 在一些实施例,所述承烧板是复合承烧板,其包括一个或多个堆叠在一起或彼此靠近配置的承烧板。在一些实施例,所述复合承烧板包括两种或更多种材料一起配制成单个承烧板。在一些实施例,每个复合承烧板包括选自惰性耐火材料,例如但不限于 Al_2O_3 、 LiAlO_2 、 LaAlO_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Li_2ZrO_2 、 Li_2TiO_3 、或其衍生物中的至少一个成员,和选自锂源,例如但不限于特征为式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的锂填充石榴石氧化物,其中 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、和 $0 \leq q \leq 1$ 、 Li_2O 、 Li 、 Li_5AlO_4 、 LiAl_5O_8 、 LiAlO_2 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SnO_3 、 LiNbO_3 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 Li_2ZrO_3 、 Li_8PbO_6 、或其衍生物,或其组合中的至少一个成员。当用于烧结锂填充石榴石电解质时,所述这些复合承烧板防止烧结膜粘附至所述承烧板上,同时在烧结膜附近提供恰当的Li活性,以便控制烧结膜的化学组成。在一些实例中的所述复合承烧板包括与烧结膜相接的表面上的涂层。在一些实施例,所述涂层包括 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 LiAlO_2 、 LaAlO_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Li_2ZrO_2 、 Li_2TiO_3 、或其衍生物。在一些实例,本发明所述复合承烧板当用于烧结生膜以制作锂填充石榴石固体电解质时,在烧结石榴石薄膜界面处保持足够的Li蒸气压,使得在烧结期间和烧结之后保持所述锂填充石榴石的化学组成和/或晶体结构。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是Li、LiO、或 Li_2O 的 1×10 至 1×10^{-3} Pa。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为氩气的混合气氛中的Li、LiO、或 Li_2O 的 1×10

至 1×10^{-3} Pa的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为氩气:H₂的混合气氛中的Li、LiO、或Li₂O的 1×10 至 1×10^{-3} Pa的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为氩气:H₂:H₂O的混合气氛中的Li、LiO、或Li₂O的 1×10 至 1×10^{-3} Pa的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为N₂的混合气氛中的Li、LiO、或Li₂O的 1×10 至 1×10^{-3} Pa的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为N₂:H₂的混合气氛中的Li、LiO、或Li₂O的 1×10 至 1×10^{-3} Pa的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为H₂的混合气氛中的Li、LiO、或Li₂O的 1×10 至 1×10^{-3} Pa的分压。在一些实例,本发明所述复合承烧板当用于烧结生膜以制作锂填充石榴石固体电解质时,防止所述烧结膜完全或局部粘附、粘合或粘着至承烧板上。

[0013] 在一些实施例,所述承烧板是特征为式Li_xLa_yZr_zO_t · qAl₂O₃的Li填充石榴石氧化物的薄的整料,其中 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、和 $0 \leq q \leq 1$ 。选择下标t的值,使得特征为式Li_xLa_yZr_zO_t · qAl₂O₃的石榴石氧化物为电荷中性。未指定的任何下标值均限于形成电荷中性化合物类型的那些下标值。在一些实施例,q是0.1。在一些实施例,q是0.2。在一些实施例,q是0.3。在一些实施例,q是0.4。在一些实施例,q是0.5。在一些实施例,q是0.6。在一些实施例,q是0.7。在一些实施例,q是0.8。在一些实施例,q是0.9。在一些实施例,q是1.0。在一些实施例,q是0.21。在一些实施例,q是0.22。在一些实施例,q是0.23。在一些实施例,q是0.24。在一些实施例,q是0.25。在一些实施例,q是0.26。在一些实施例,q是0.27。在一些实施例,q是0.28。在一些实施例,q是0.29。在一些实施例,q是0.91。在一些实施例,q是0.92。在一些实施例,q是0.93。在一些实施例,q是0.94。在一些实施例,q是0.95。在一些实施例,q是0.96。在一些实施例,q是0.97。在一些实施例,q是0.98。在一些实施例,q是0.99。在一些实施例,所述这些承烧板具有由从约5cm至约20cm的第一横向尺寸和从约5cm至约20cm的第二横向尺寸限定的表面;和从约1mm至约100mm的厚度。根据使用所述承烧板制作烧结的石榴石电解质的给定的可再充电电池的尺寸,所述这些承烧板的尺寸可以增加(例如,增加表面积)。譬如,根据使用承烧板制作烧结的石榴石电解质的给定的可再充电电池的尺寸,所述承烧板侧面为约10cm×7cm,也可为4cm×4cm,还可达15cm×25cm,甚至高达96cm×96cm,以制备具有比本发明所述特定实施例和实施方案更大尺寸的电解质。可根据本发明所述特征制备各种尺寸的承烧板。

[0014] 本发明还涉及制作承烧板的方法。在一些实施例,制作Li填充石榴石承烧板的方法包括将锂填充石榴石和/或其化学前体以一定比例混合以形成混合物,所述比例足以在反应时产生组成为Li_xLa_yZr_zO_t · qAl₂O₃的Li-填充石榴石化合物,其中 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、和 $0 \leq q \leq 1$ 。选择下标x、y、z和t以及系数q,使得所述化合物是电荷中性。在一些实施例,所述方法进一步包括煅烧所述混合物。在一些实施例,所述方法进一步包括在煅烧所述混合物之前,研磨所述混合物。在一些实施例,所述方法进一步包括在煅烧所述混合物之后,研磨所述混合物。在一些实施例,所述方法进一步包括在煅烧所述混合物之前和之后,研磨所述混合物。在一些实施例,所述方法包括将经研磨的前体材料形成(例如,压入)到包含Li填充石榴石的团粒或承烧板中;将所述团粒或承烧板配置在基底上;在从450°C至1300°C的温度下烧结所述团粒;和在空气中在1个大气压和25°C下任选地冷却所述团粒。在一些实施例,所述烧结是在至少1000°C的温度下进行。在一些实施例,所述烧结是在至少1000°C且小于1300°C的温度下进行。

[0015] 在制作承烧板的方法的一些其他实例中,所述方法包括以下步骤。第一步,将石榴石前体化学品混合以形成混合物。在一些实例,在所述第一步期间,将所述石榴石前体化学品与其他氧化物或氧化物前体化学品混合以形成混合物。第二步,研磨所述混合物。在一些实例,将所述混合物研磨以降低所述前体化学品的粒度和/或增加其表面积。在一些实例,所述前体化学品不被煅烧。在一些实例,所述混合物形成适合用作承烧板的尺寸外型。在一些实例,将所述尺寸外型烧结以形成承烧板。

[0016] 在一些实施例,本发明涉及制作复合承烧板的方法,其中所述方法包括将惰性耐火材料与锂源材料混合以形成混合物。在一些实例,所述惰性耐火材料与所述锂源材料的比例为90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:50、30:70、20:80、或10:90。在一些实例,所述方法包括对所述混合物进行球磨研磨,向所述混合物中加入粘合剂,研磨所述混合物与所述粘合剂,然后由所述研磨的混合物形成承烧板尺寸外型。在一些实例,然后在烧结条件下加热所述尺寸外型以使所述复合承烧板致密化来制备复合承烧板。在一些实施例,所述惰性耐火材料是 Al_2O_3 、 LiAlO_2 、 LaAlO_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Li_2ZrO_2 、 Li_2TiO_3 、或其衍生物、或其组合。在一些实施例,所述锂源材料是本发明所述锂填充石榴石、 Li_2O 、 Li 、 Li_5AlO_4 、 LiAl_5O_8 、 LiAlO_2 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SnO_3 、 LiNbO_3 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 Li_2ZrO_3 、 Li_8PbO_6 、或其衍生物、或其组合。在一些实施例,所述复合承烧板可以是,但不限于 Li_2ZrO_3 和 Li_2TiO_3 ;或 LiAlO_2 和具有组成为 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的Li填充石榴石化合物,其中 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、和 $0 \leq q \leq 1$ 。选择下标 x 、 y 、 z 和 t 以及系数 q ,使得所述化合物为电荷中性。在一些实施例,所述复合承烧板包括 LiAlO_2 和 Li_2ZrO_3 。在一些实施例,所述复合承烧板包括 LiAlO_2 和 Li_2ZrO_3 ,以及锂填充石榴石。在一些实施例,所述复合承烧板包括 LiAlO_2 和锂填充石榴石。

[0017] 在一些实施例,所述复合承烧板当加热至 1000°C 以上、 1100°C 以上或 1200°C 以上时,保持或提供Li、LiO、或 Li_2O 的Li蒸气压为 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。在一些实施例,所述复合承烧板当加热至 1000°C 以上、 1100°C 以上或 1200°C 以上时,保持或提供Li的Li蒸气压为 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。在一些实施例,所述复合承烧板当加热至 1000°C 以上、 1100°C 以上或 1200°C 以上时,保持或提供 Li_2O 的Li蒸气压为 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为氩气的混合气氛中的Li、LiO、或 Li_2O 的 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为氩气: H_2 的混合气氛中的Li、LiO、或 Li_2O 的 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为氩气: H_2 : H_2O 的混合气氛中的Li、LiO、或 Li_2O 的 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为 H_2 的混合气氛中的Li、LiO、或 Li_2O 的 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为 N_2 : H_2 的混合气氛中的Li、LiO、或 Li_2O 的 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的分压。在一些实施例,所述足够的Li蒸气压是其余为 N_2 的混合气氛中的Li、LiO、或 Li_2O 的 1×10 至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的分压。

[0018] 在一些实施例,本发明所述复合承烧板具有在约 $0.1\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 之间的表面粗糙度。在一些实施例,本发明所述复合承烧板具有约 $0.2\text{g}/\text{cm}^2$ 至约 $4\text{g}/\text{cm}^2$ 的质量面密度。在一些实施例,本发明所述复合承烧板具有约 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。在一些实施例,本发明所述复合承烧板具有约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 的表面平面度。在一些实施例,本发明所述复合承烧板具有约10%至50%的孔隙率。

[0019] 在一些其他实施例,本发明涉及使用承烧板的方法。使用Li填充石榴石承烧板的这些方法中的一些包括制作用于可再充电电池的Li填充石榴石固体电解质,包括将未烧结的Li填充石榴石前体材料配置在两个Li填充石榴石承烧板之间;和烧结位于所述两个Li填充石榴石承烧板之间的未烧结膜。在一些实施例,所述未烧结的Li填充石榴石前体材料是石榴石前体、粘合剂、分散剂、溶剂、聚合物和其组合的未烧结膜,本发明也称为可流延成型或以其他方式提供的生膜。使用Li填充石榴石承烧板的这些方法中的一些包括制作用于可再充电电池的Li填充石榴石固体电解质,包括将锂填充石榴石前体材料的未烧结膜配置在Li填充石榴石承烧板的顶部,并烧结位于所述锂填充石榴石承烧板顶部的所述未烧结的膜。

[0020] 附图简要说明

[0021] 图1A示出了实施方案中的承烧板和使用所述承烧板制备电池材料的方法。

[0022] 图1B示出了实施方案中通过图.1B的线A-A'得到的本发明的Li填充石榴石承烧板的平面图和横截面视图。

[0023] 图2示出了实施方案中制作Li填充石榴石承烧板的方法。

[0024] 图3A是实施方案中根据图.2所示方法制得的本发明的Li填充石榴石承烧板的横截面扫描电子显微照相图(SEM)。

[0025] 图3B是实施方案中本发明的Li填充石榴石承烧板进行热循环(即时效处理(seasoned))以增加其晶粒度并降低其粘附至烧结生膜的倾向的横截面SEM图。

[0026] 图4示出了实施方案中根据图.2所示方法制得的Li填充石榴石承烧板的四个表面粗糙度测定。

[0027] 图5A-5D分别示出了一些实施方案中抛光的小晶粒承烧板、未抛光的小晶粒承烧板、抛光的大晶粒承烧板、或未抛光的大晶粒承烧板的烧结的Li填充石榴石电解质的X射线衍射(XRD)光谱。如图.2所示的方法可知,承烧板是在其制备之后进行初次抛光。此处所述的未抛光是指承烧板已进行热循环(例如,加热,即时效处理),但在热循环之后未随后进行抛光。此处所述的抛光是指承烧板已进行热循环,并随后进行抛光。

[0028] 图6示出了实施方案中使用Li填充石榴石承烧板来烧结Li填充石榴石固体电解质的方法。

[0029] 图7示出了根据图.6所示方法,并在两个含有Li填充石榴石的承烧板之间进行烧结,制得的固态Li填充电解质膜的电阻抗图谱(EIS)结果的阿列纽斯(Arrhenius)曲线图($\log(\sigma) v. 1000/T$,开尔文(Kelvin)),其中将锂金属沉积在所述烧结的电解质上,然后在对称的Li|石榴石|Li电池中在20°C、50°C、60°C和80°C下测试离子电导率。

[0030] 图8示出了根据图.6所示方法,并在本发明的两个含有Li填充石榴石的承烧板之间进行烧结制得的Li填充石榴石电解质的DC测试结果,其中所述电解质是在对称的Li|石榴石|Li电池中进行测试。

[0031] 图9示出了使用本发明的Li填充承烧板制得的Li填充石榴石电解质在60°C下的EIS(AC阻抗)测试的实例,其中所述电解质是在对称的Li|石榴石|Li电池中进行测试。

[0032] 图10示出了根据图.6所示方法,并在两个ZrO₂承烧板(顶部,A)之间,或在两个Al₂O₃承烧板(中部,B)之间,或在两个锂填充石榴石承烧板(底部,C)之间进行烧结制得的三个锂填充石榴石膜的XRD谱。

[0033] 图11示出了实施方案中制作复合承烧板的方法。

[0034] 图12示出了其上具有烧结的锂填充石榴石固体电解质(1208)的复合承烧板(1204)。

[0035] 图13是实施方案中根据图.6所示方法,并采用复合承烧板进行烧结,制得的本发明公开的Li填充石榴石承烧板的横截面扫描电子显微照相图(SEM)。

[0036] 图14是包含Li填充石榴石材料(1400)和 LiAlO_2 (1408)材料的复合承烧板(1400)的横截面扫描电子显微照相图(SEM)。

[0037] 图15示出了实施方案中复合承烧板和使用所述复合承烧板来制备固体电解质膜的方法。

[0038] 图16示出了包括一种材料(1604)和第二种材料(1608)的复合承烧板。

[0039] 图17示出了实施方案中的复合承烧板和使用所述复合承烧板来制备固体电解质膜的方法。

[0040] 图18示出了实施方案中的复合承烧板和使用所述复合承烧板来制备固体电解质膜的方法。

[0041] 图19示出了实施方案中的复合承烧板和使用所述复合承烧板来制备固体电解质膜的方法。

[0042] 图20示出了实施方案中根据图.6所示方法,并采用复合承烧板进行烧结,制作得到的透明锂填充石榴石($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$)电解质薄膜的照片。

[0043] 图21示出了实施方案中根据图.6所示方法,并采用复合承烧板进行烧结,制得的薄膜在 -30°C (A)和 0°C (B)下的奈奎斯特(Nyquist)图。

[0044] 图22示出了顶部承烧板的每表面积的质量(g/cm^2)与锂填充石榴石承烧板之间烧结的锂填充石榴石膜的径向收缩率(%)的函数关系图。

[0045] 附图描述了本发明公开的各种实施方案/实施例,仅用于说明的目的。本领域技术人员将从下述讨论中容易认识到,在不脱离本发明所述原理的情况下,可采用本发明所示结构和方法的替代实施方案/实施例。

[0046] 发明详述

[0047] 定义

[0048] 于2014年10月7日提交的、并于2015年4月9日公开的美国专利申请公开号U.S.

[0049] 2015/0099190,其申请号为14/509,029,在此通过引用其全部内容并入本文。此申请描述了固态锂可充电电池中使用的锂填充石榴石固态电解质。所述这些Li填充石榴石一般具有组成为 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F$ 、 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F$ 、或 $\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F$,其中 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C \leq 2$ 、 $0 \leq D \leq 2$ 、 $0 \leq E < 2$ 、 $10 < F < 13$,和 M' 和 M'' 在每种情况下,各自独立地选自Al、Mo、W、Nb、Sb、Ca、Ba、Sr、Ce、Hf、Rb、或Ta,或组成为 $\text{Li}_a\text{La}_b\text{Zr}_c\text{Al}_d\text{Me}''_e\text{O}_f$,其中 $5 < a < 8.5$ 、 $2 < b < 4$ 、 $0 < c \leq 2.5$ 、 $0 \leq d < 2$ 、 $0 \leq e < 2$,和 $10 < f < 13$,和 Me'' 是选自Nb、Ta、V、W、Mo、或Sb的金属,和如美国专利申请公开号U.S.2015/0099190中另有说明的。本发明使用的锂填充石榴石和石榴石通常包括,但不限于 $\text{Li}_{7.0}\text{La}_3(\text{Zr}_{t1}+\text{Nb}_{t2}+\text{Ta}_{t3})\text{O}_{12}+0.35\text{Al}_2\text{O}_3$;其中(下标 $t1+t2+t3=$ 下标2)使得La:(Zr/Nb/Ta)比例为3:2。本发明使用的石榴石还包括,但不限于 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}+y\text{Al}_2\text{O}_3$,其中x的范围是从5.5至9;和y的范围是从0至1。在所述这些实施例中,选择x和y使得所述石榴石为电荷中性。在一些实施例,x是7和y是1.0。在一些实施例,x是5和y是1.0。在一些实施例,x

是6和y是1.0。在一些实施例,x是8和y是1.0。在一些实施例,x是9和y是1.0。在一些实施例,x是7和y是0.35。在一些实施例,x是5和y是0.35。在一些实施例,x是6和y是0.35。在一些实施例,x是8和y是0.35。在一些实施例,x是9和y是0.35。在一些实施例,x是7和y是0.7。在一些实施例,x是5和y是0.7。在一些实施例,x是6和y是0.7。在一些实施例,x是8和y是0.7。在一些实施例,x是9和y是0.7。在一些实施例,x是7和y是0.75。在一些实施例,x是5和y是0.75。在一些实施例,x是6和y是0.75。在一些实施例,x是8和y是0.75。在一些实施例,x是9和y是0.75。在一些实施例,x是7和y是0.8。在一些实施例,x是5和y是0.8。在一些实施例,x是6和y是0.8。在一些实施例,x是8和y是0.8。在一些实施例,x是9和y是0.8。在一些实施例,x是7和y是0.5。在一些实施例,x是5和y是0.5。在一些实施例,x是6和y是0.5。在一些实施例,x是8和y是0.5。在一些实施例,x是9和y是0.5。在一些实施例,x是7和y是0.4。在一些实施例,x是5和y是0.4。在一些实施例,x是6和y是0.4。在一些实施例,x是8和y是0.4。在一些实施例,x是9和y是0.4。在一些实施例,x是7和y是0.3。在一些实施例,x是5和y是0.3。在一些实施例,x是6和y是0.3。在一些实施例,x是8和y是0.3。在一些实施例,x是9和y是0.3。在一些实施例,x是7和y是0.22。在一些实施例,x是5和y是0.22。在一些实施例,x是6和y是0.22。在一些实施例,x是8和y是0.22。在一些实施例,x是9和y是0.22。本发明使用的石榴石还包括,但不限于 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}+\text{yAl}_2\text{O}_3$ 。在其中一个实施方案,用于制作本发明所述承烧板的Li填充石榴石具有组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。在另一实施方案,用于制作本发明所述承烧板的Li填充石榴石具有组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。在另一实施方案,用于制作本发明所述承烧板的Li填充石榴石具有组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.22\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在另一实施方案,用于制作本发明所述承烧板的Li填充石榴石具有组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在一些其他实施方案,用于制作本发明所述承烧板的Li填充石榴石具有组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在另一实施方案,用于制作本发明所述承烧板的Li填充石榴石具有组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot 0.75\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0050] 本发明使用的“惰性耐火材料”是指当加热至烧结温度(例如,450°C-1300°C)时基本上不变形并且与烧结生膜反应的耐热材料。与烧结生膜反应包括,譬如,但不限于,在烧结过程中以导致所述膜破裂的方式在所述生膜和所述耐火材料之间的化学物质的相互扩散,烧结膜中晶相的损失,使所述膜粘附至所述承烧板,使所述膜粘贴至所述承烧板,或使所述生膜粘着至所述惰性耐火材料上。

[0051] 本发明使用的石榴石不包括YAG-石榴石类(即钇铝石榴石类,或例如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)。本发明使用的石榴石不包括基于硅酸盐的石榴石,如镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石、肉桂石或桂榴石、铬钒钙铝榴石(tsavorite)、钙铬榴石和钙铁榴石、以及固体溶液镁铝榴石-铁铝榴石-斜煌石(spessarite)和钙铬榴石-钙铝榴石-钙铁榴石。本发明所述石榴石不包括具有通式 $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ 的岛硅酸盐类,其中X是Ca、Mg、Fe、和/或Mn;和Y是Al、Fe、和/或Cr。

[0052] 本发明使用的短语“石榴石前体化学品”、“石榴石型电解质的化学前体”、“石榴石前体”和“石榴石前体材料”是指可反应形成本发明所述锂填充石榴石材料的化学品。所述这些化学前体包括,但不限于氢氧化锂(如LiOH),氧化锂(如 Li_2O),碳酸锂(如 LiCO_3),氧化锆(如 ZrO_2),氧化镧(如 La_2O_3),氢氧化镧(如 $\text{La}(\text{OH})_3$),氧化铝(如 Al_2O_3),氢氧化铝(如 $\text{Al}(\text{OH})_3$),铝(如Al),硝酸铝(如 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$),硝酸铝九水合物,氧化铌(如 Nb_2O_5),和氧化钽(如 Ta_2O_5)。本发明涉及的相关领域中已知的其他石榴石材料前体可适用于本发明所述的方法。

[0053] 本发明使用的短语“石榴石型电解质”是指包含作为Li⁺离子导体的本发明所述锂填充石榴石材料的电解质。锂填充石榴石固态电解质的优点很多,包括作为液体替代品,和锂可充电电池中常用的易燃电解质。

[0054] 本发明使用的短语“d₅₀直径”是指通过显微技术或其他粒度分析技术,例如,但不限于扫描电子显微镜检查法或动态光散射,测定的粒度分布中的粒度中值。D₅₀描述了粒子的特征尺寸,其中50%的粒子小于所述尺寸。

[0055] 本发明使用的“晶粒度”是指限定具有均匀组成、晶体结构和晶体取向的区域的特征尺寸或最大尺寸(例如,球形晶粒的直径)。晶粒可通过高分辨率TEM或电子背散射衍射(EBSD)进行观测。

[0056] 术语“未抛光”在与承烧板连用的情况下,是指已进行热循环(例如,加热或时效处理)但随后不进行抛光处理的承烧板。

[0057] 术语“抛光”在与承烧板连用的情况下,是指已进行热循环(例如,加热或时效处理)并随后进行抛光处理的承烧板。

[0058] 本发明使用的“热循环”在与承烧板连用的情况下,是指加热承烧板而不在其上烧结生膜。

[0059] 本发明使用的短语“生膜”是指包括选自石榴石材料、石榴石材料前体、粘合剂、溶剂、碳、分散剂或其组合中的至少一个成员的未烧结膜。

[0060] 本发明使用的表面的“平面度”是指表面上的最低点和含有所述表面上三个最高点的平面之间的最大正常距离,或者,表面上最高点和含有所述表面上三个最低点的平面之间的最大正常距离。其可用AFM、高精度光学显微镜、或表面的激光干涉测量高度测绘来进行测定。

[0061] 本发明使用的主体的“孔隙率”是不被材料占据的分数体积。其可通过水银孔率法或通过横切主体并旋光测定横截面表面的二维分数孔隙率面积来进行测定。

[0062] Li填充石榴石固态电解质的高水平制备涉及制备前体材料、煅烧的石榴石材料或其组合以及粘合剂的混合物。在一些实施例,所述制备方法进一步包括将所述混合物压制、提供或形成所需的尺寸外型(如板、盘、膜、或团粒)或铸件(例如,流延成型、狭缝模具式、丝网印刷、喷射沉积、粉浆流延,凝胶流延、或刮涂)作为膜。在一些实施例,所述制备方法还包括在施加至所述烧结电解质的压力下烧结所述混合物或膜,这是基于与所述烧结混合物或膜接触的承烧板的重量。固态电解质的某些制备方法还记载在于2014年10月7日申请的、并于2015年4月9日公开的美国专利申请公开号U.S.2015/0099190中,通过引用其全部内容并入本文。

[0063] 发明概述

[0064] 与常规使用的易燃液体电解质中的离子迁移率相比,固态电解质中的离子(例如Li⁺)迁移率通常较低。为了补偿这种较低的离子迁移率,所述固体电解质的尺寸如膜的厚度减小(从约200微米或100微米至约50微米或10微米),使得通过所述固态电解质(与常规液体电解质相比)的显著降低的离子迁移距离补偿所述较低的迁移率。结果是固态电解质提供能量输送速率(即功率)与使用易燃液体电解质的二次电池的能量输送速率相当或更优。

[0065] 然而,在比约100微米更薄、且具有足够的机械完整性以在固态电池中可靠地操作

的固态电解质的制作方面,仍然存在挑战。譬如,裂纹、空隙和其他不均匀性可作为锂离子的成核位点。当锂离子在这些位置成核时,金属锂在电池放电期间可在这些位点处继续累积,并且一旦锂枝晶将阳极电连接至阴极,则会导致电池短路,反之亦然。在其他情况下,不均匀性、裂纹和/或表面粗糙度可增加固态电解质与相应的正极和负极之间的界面处的电阻。此举具有降低电池效率和功率的作用。此外,如上所述,维持固态电解质的化学计量是电池在功率和能量输送效率方面正常运行的重要因素。

[0066] 本发明的实施方案使用包含Li填充石榴石氧化物的Li填充石榴石承烧板或承烧板,以对类似、基本相似或相同组成的Li填充固体电解质膜施加压力,其中所述施加的压力与所述承烧板的重量有关。附加的外部压力通常不会施加至所述承烧板;相反,所述承烧板被设计成使得所述板的重量足以压在烧结膜上并形成光滑表面,但在烧结时或烧结之后不会使所述烧结膜破裂。如图.1所示,锂填充石榴石承烧板100用于在烧结期间对前体材料和粘合剂104的干燥浆体(在本发明和美国专利申请公开号2015-0200420中称为“生膜”)施加压力。在一些实施例,将所述干燥浆体称为生带。本发明已使用在烧结之前和烧结期间对固体电解质前体材料施加压力的“承烧板”来制作固态电解质。所述这些板通常是平坦的,并且通常不与烧结的材料反应。常规惰性承烧板可以是金属(例如铂)或陶瓷制品(例如氧化锆(ZrO_2)或氧化铝(Al_2O_3)),并且任选地可以是多孔的,以使气体和蒸气在烧结过程中扩散。然而,有几个问题与常规承烧板有关,如常规承烧板粘附至烧结薄膜上,或破坏烧结薄膜中Li填充石榴石的化学组成。

[0067] 在一些本发明所述的实施例中,可使用其他承烧板,譬如,与本发明所述锂填充石榴石承烧板组合,只要所述其他承烧板具有高熔点、高锂活性、和还原环境中的稳定性。所述这些其他材料的一些实例包括选自 Li_2ZrO_3 , $xLi_2O-(1-x)SiO_2$ (其中 $x=0.01-0.99$), $aLi_2O-bB_2O_3-cSiO_2$ (其中 $a+b+c=1$), $LiLaO_2$, $LiAlO_2$, Li_2O , Li_3PO_4 , Li填充石榴石,或其组合的成员。在一些实施方案,所述承烧板包含 Li_2ZrO_3 。在一些实施方案,所述承烧板包含 Li_2SiO_3 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 $LiLaO_2$ 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 $LiAlO_2$ 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_2O 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_3PO_4 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含Li填充石榴石。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 、 $LiLaO_2$ 、 $LiAlO_2$ 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、和Li填充石榴石中的至少两种、三种、四种、或更多种。此外,所述这些其他承烧板不应在烧结膜中引起化学势,这将导致Li从所述烧结膜中扩散出来,譬如,进入承烧板。

[0068] 虽然一些承烧板可由其他不相关的石榴石型材料制成(即,具有组成为 $X_3Y_2(SiO_4)_3$,其中X是二价阳离子(例如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+}),Y是三价阳离子(例如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+})),所述这些其他无关的石榴石型承烧板组合物,即使是结构上的石榴石,也不适用于锂二次电池的锂填充石榴石固体电解质的制作。常规和/或商业途径可获得的承烧板,当与烧结Li电解质接触时,导致在烧结过程中驱使Li损失(例如,Li从所述电解质扩散出来)的化学势并破坏Li电解质的化学组成(例如,破坏或改变锂填充石榴石的组成)。甚至假设一些所述这些其他承烧板能够用于烧结Li填充石榴石固体电解质,使其具有足够光滑的表面和足够的机械完整性(即,作为金属锂成核的机械故障的位点,很少或没有裂纹、孔或不均匀性),但缺点仍然存在。譬如,常规承烧板,无论是 ZrO_2 、 Al_2O_3 、还是具有锂的铂合金,均允许锂从所述前体材料扩散至所述承烧板中。因此,在烧结温度下,所述锂填充固体电解质会随

着锂扩散至所述承烧板中而改变组成。此举反过来又降低了由此烧结过程产生的固体电解质的性能。

[0069] 在一些实施方案,所述其他承烧板包含 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_2ZrO_3 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_2SiO_3 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_4SiO_4 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_8SiO_6 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_3BO_3 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 LiBO_2 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 LiLaO_2 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 LiAlO_2 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_2O 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含 Li_3PO_4 。在一些实施方案,所述其他承烧板包含Li填充石榴石。在一些实施方案,所述其他承烧板包含选自 Li_2ZrO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_8SiO_6 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ 、 LiLaO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2O 、 Li_3PO_4 、Li填充石榴石、或其组合中成员的至少两种、三种、四种、或更多种。

[0070] 相比之下,本发明实施方案从具有与锂填充石榴石固体电解质相同或基本相似组成的石榴石材料来制作承烧板。除了提供对固态电极前体混合物施加压力的表面之外,本发明承烧板不影响锂填充石榴石固体电解质本身的组成。此举有利于在烧结期间当加热时锂易于从固体电解质中扩散出来,保持固体电解质本身的成分控制。此外,令人惊讶的是,与在具有与固体电解质不同组成的常规承烧板之间烧结的Li填充固体电解质相比,通过使用相同或基本上相似组成的承烧板生产的Li填充固体电解质具有优异的机械完整性(例如,较低的面裂纹密度,较小的表面粗糙度变化)。

[0071] 承烧板

[0072] 在一些实施例,本发明提供了适用于制作可再充电电池的固体电解质的承烧板,其中所述承烧板包括Li-填充石榴石化合物,其特征为式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$,其中 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 \leq q \leq 1$ 。在一些实施例,所述承烧板具有由从2cm至30cm的第一横向尺寸和从2cm至30cm的第二横向尺寸限定的表面;和从0.1mm至100mm的厚度。

[0073] 在一些实施例,所述表面是由从5cm至20cm的第一横向尺寸和从5cm至20cm的第二横向尺寸限定。

[0074] 在一些实施例,所述厚度是从1mm至100mm。在其他实施例,所述厚度是从0.1mm至10mm。在其他实施例,所述厚度是从0.5mm至5mm。在一些其他实施例,所述厚度是从1mm至1.5mm。

[0075] 在一些实施例,所述Li-填充石榴石化合物包含从直径1微米至直径400微米的晶粒。在一些实施例,所述Li-填充石榴石化合物具有晶粒度为2微米至10微米的晶粒。在其他实施例,所述Li-填充石榴石化合物包含晶粒度为100微米至400微米的晶粒。

[0076] 在本发明所述承烧板的一些实施例中,所述承烧板表面具有从 $1.0\mu\text{mRa}$ 至 $4\mu\text{mRa}$ 的表面粗糙度,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。在一些实施例,所述表面具有从 $0.5\mu\text{mRt}$ 至 $30\mu\text{mRt}$ 的表面粗糙度,其中Rt为采样表面粗糙度幅值的最大峰值高度。在一些实施例,所述表面粗糙度为 $1.6\mu\text{mRa}$ 至 $2.2\mu\text{mRa}$ 。在其他实施例,所述表面粗糙度为 $3.2\mu\text{mRa}$ 至 $3.7\mu\text{mRa}$ 。在其他实施例,所述表面粗糙度为 $1\mu\text{mRt}$ 至 $28\mu\text{mRt}$ 。在一些其他实施例,所述表面粗糙度为 $10\mu\text{mRt}$ 至 $30\mu\text{mRt}$ 。在一些实施例,所述表面粗糙度为 $15\mu\text{mRt}$ 至 $30\mu\text{mRt}$ 。在一些实施例,所述晶粒中的微晶尺寸为约200nm至 $1\mu\text{m}$ 。在一些实施例,所述晶粒中的

微晶尺寸为约100nm至5 μ m。

[0077] 在一些实施例, q 是 0.35 或 1。在一些实施例, 所述承烧板的特征为式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$, 其中 q 是 0、0.3、0.35、0.5、0.75、或 1.0。

[0078] 在一些实施例, 本发明涉及适合用于制作可再充电电池的固体电解质的承烧板, 其中所述承烧板包括锂浓度大于 $0.02\text{mol}/\text{cm}^3$ 和熔点高于 1100°C 的氧化物材料。在一些实施例, 所述承烧板的表面是由从 3cm 至 30cm 的第一横向尺寸和从 3cm 至 30cm 的第二横向尺寸限定; 和厚度为 0.1mm 至 100mm。

[0079] 在一些实施例, 所述承烧板包含选自 LiLaO_2 的氧化物材料。

[0080] 在一些实施例, 所述承烧板包含选自 Al_2O_3 的氧化物材料。

[0081] 在一些实施例, 所述承烧板包含选自 ZrO_2 的氧化物材料。

[0082] 在一些实施例, 所述承烧板包含选自 La_2O_3 的氧化物材料。

[0083] 在一些实施例, 所述承烧板包含选自 LiAlO_2 的氧化物材料。

[0084] 在一些实施例, 所述承烧板包含选自 Li_2O 的氧化物材料。

[0085] 在一些实施例, 所述承烧板包含选自 Li_3PO_4 的氧化物材料。

[0086] 在一些实施例, 所述承烧板包含选自 LiLaO_2 , LiAlO_2 , Li_2O , Li_3PO_4 , 或特征为式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 Li-填充石榴石化合物, 其中 $4 < x < 10$, $1 < y < 4$, $1 < z < 3$, $6 < t < 14$, $0 \leq q \leq 1$, 或其组合的氧化物材料。

[0087] 在一些实施例, 本发明涉及用于制作可再充电电池的固体电解质的承烧板, 其中所述承烧板包括至少一种惰性耐火材料和至少一种锂源材料。在一些实施例, 所述惰性耐火材料选自 Al_2O_3 , LiAlO_2 , LaAlO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , Li_2ZrO_2 , Li_2TiO_3 , 或其衍生物。在一些实施例, 所述惰性耐火材料是 Al_2O_3 。在一些实施例, 所述惰性耐火材料是 LiAlO_2 。在一些实施例, 所述惰性耐火材料是 LaAlO_3 。在一些实施例, 所述惰性耐火材料是 Al_2O_3 。在一些实施例, 所述惰性耐火材料是 ZrO_2 。在一些实施例, 所述惰性耐火材料是 La_2O_3 。在一些实施例, 所述惰性耐火材料是 Li_2ZrO_2 。在一些实施例, 所述惰性耐火材料是 Li_2TiO_3 。在一些实施例, 所述锂源材料选自特征为式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的锂填充石榴石氧化物, 其中 $4 < x < 10$, $1 < y < 4$, $1 < z < 3$, $6 < t < 14$ 和 $0 \leq q \leq 1$, Li_2O , Li , Li_5AlO_4 , LiAl_5O_8 , LiAlO_2 , Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Li_2SnO_3 , LiNbO_3 , Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3 , Li_8PbO_6 , 或其衍生物, 或其组合。在一些实施例, 所述锂源材料是特征为式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的锂填充石榴石氧化物, 其中 $4 < x < 10$, $1 < y < 4$, $1 < z < 3$, $6 < t < 14$ 和 $0 \leq q \leq 1$ 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_2O 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_5AlO_4 。在一些实施例, 所述锂源材料是 LiAl_5O_8 。在一些实施例, 所述锂源材料是 LiAlO_2 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_2SiO_3 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_4SiO_4 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_2SnO_3 。在一些实施例, 所述锂源材料是 LiNbO_3 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_4TiO_4 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_2TiO_3 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_2ZrO_3 。在一些实施例, 所述锂源材料是 Li_8PbO_6 。

[0088] 在一些实施例, 本发明所述复合承烧板具有由从 2cm 至 30cm 的第一横向尺寸和从 2cm 至 30cm 的第二横向尺寸限定的表面; 和从 0.1mm 至 100mm 的厚度。

[0089] 在本发明的任何实施例中, 所述锂源材料是特征为式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 Li 填充石榴石化合物, 其中 $4 < x < 10$, $1 < y < 4$, $1 < z < 3$, $6 < t < 14$, $0 \leq q \leq 1$ 。

[0090] 在本发明的一些实施例中, 所述承烧板具有约 $0.2\text{g}/\text{cm}^2$ 至约 $4\text{g}/\text{cm}^2$ 的质量面密度。

在本发明的一些实施例中,所述承烧板孔隙率是10-50%。在本发明的一些实施例中,所述承烧板密度是从约2.2至3g/cm³。在本发明的一些实施例中,所述承烧板具有从约0.1μm至约30μm的表面粗糙度。在本发明的一些实施例中,所述承烧板具有从约0.1μm至约50μm的表面平面度。

[0091] 在一些实施例,本发明涉及包含使用本发明所述承烧板制得的锂填充石榴石电解质的装置。

[0092] 在一些实施例,本发明涉及包含使用本发明所述方法制得的锂填充石榴石电解质的装置。在一些实施例,描述锂填充石榴石承烧板的本发明所述任何方法可任选地包括将复合承烧板代替锂填充石榴石承烧板。

[0093] 在一些实施例,本发明涉及包括至少两个承烧板和位于所述至少两个承烧板之间的生膜的系统,其中所述至少两个承烧板中的一个为本发明所述承烧板(譬如,复合承烧板或锂填充石榴石承烧板)。

[0094] 在一些实施例,本发明涉及包括至少两个承烧板和位于所述至少两个承烧板之间的生膜的堆栈(stack),其中所述至少两个承烧板中的一个为本发明所述承烧板(譬如,复合承烧板或锂填充石榴石承烧板)。

[0095] 在一些实施例,本发明涉及包括本发明所述系统的重复单元的列(column)。

[0096] 在一些实施例,本发明涉及包括本发明所述系统的重复单元的阵列(array)。

[0097] 在一些实施例,本发明涉及复合承烧板、至少两个惰性耐火承烧板和生膜,其中所述生膜位于所述两个惰性耐火承烧板之间。

[0098] 在一些实施例,本发明涉及至少一个复合承烧板、至少两个惰性耐火承烧板和生膜,其中所述生膜位于所述两个惰性耐火承烧板之间。

[0099] 在一些实施例,本发明涉及包括至少两个复合承烧板、至少两个惰性耐火承烧板和生膜的系统,其中所述生膜位于所述两个惰性耐火承烧板之间。

[0100] 在一些实施例,本发明涉及包括至少两个复合承烧板、至少两个惰性耐火承烧板和生膜的堆栈,其中所述生膜位于所述两个惰性耐火承烧板之间。

[0101] 在一些实施例,本发明涉及包含Li源粉、至少两个惰性耐火承烧板和生膜的封闭环境,其中所述生膜位于所述两个惰性耐火承烧板之间。

[0102] 在一些实施例,所述环境选自烘箱或炉。

[0103] 在一些实施例,本发明涉及包含Li填充石榴石承烧板、至少两个惰性耐火承烧板和生膜的封闭环境,其中所述生膜位于所述两个惰性耐火承烧板之间。在一些实施例,所述环境选自烘箱或炉。

[0104] 在一些实施例,本发明涉及包括至少两个复合承烧板和生膜的系统,其中所述生膜位于所述两个复合承烧板之间。

[0105] 在一些实施例,本发明涉及包括至少两个复合承烧板和生膜的堆栈,其中所述生膜位于所述两个复合承烧板之间。

[0106] 在一些实施例,本发明涉及包括至少两个复合承烧板和生膜的系统,其中所述生膜位于所述两个复合承烧板之间。

[0107] 在一些实施例,本发明涉及包括至少两个锂填充石榴石承烧板和生膜的堆栈,其中所述生膜位于所述两个锂填充石榴石承烧板之间。

[0108] 在一些实施例,本发明涉及具有表面粗糙度为 $1.0\mu\text{mRa}$ 至 $4\mu\text{mRa}$ 的承烧板的系统或堆栈,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。

[0109] 在本发明的一些实施例中,所述承烧板具有从 $0.5\mu\text{mRt}$ 至 $30\mu\text{mRt}$ 的表面粗糙度,其中Rt为采样表面粗糙度幅值的最大峰值高度。

[0110] 在本发明的一些实施例中,所述承烧板包含锂浓度大于 $0.02\text{mol}/\text{cm}^3$ 和熔点高于 1100°C 的氧化物材料。

[0111] 在一些实施例,所述承烧板具有由从 3cm 至 30cm 的第一横向尺寸和从 3cm 至 30cm 的第二横向尺寸限定的表面;和从 0.1mm 至 100mm 的厚度。

[0112] 在本发明的一些实施例中,所述复合承烧板包含 LiLaO_2 。

[0113] 在本发明的一些实施例中,所述复合承烧板包含 Al_2O_3 。

[0114] 在本发明的一些实施例中,所述复合承烧板包含 ZrO_2 。

[0115] 在本发明的一些实施例中,所述复合承烧板包含 La_2O_3 。

[0116] 在本发明的一些实施例中,所述复合承烧板包含 LiAlO_2 。

[0117] 在本发明的一些实施例中,所述复合承烧板包含 Li_2O 。

[0118] 在本发明的一些实施例中,所述复合承烧板包含 Li_3PO_4 。

[0119] 在本发明的一些实施例中,所述复合承烧板包含 LiLaO_2 , LiAlO_2 , Li_2O , Li_3PO_4 ,特征为式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的Li填充石榴石化合物,其中 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 \leq q \leq 1$,或其组合。

[0120] 如图.12所示,在一些实施例,所述复合承烧板1204是圆形或盘状的。烧结膜1208可通过本发明公开方法制得,其中将生膜定位在两个复合承烧板1204之间,并进行烧结。

[0121] 如图.13所示,通过本发明方法制得的锂填充石榴石烧结膜包括致密锂填充石榴石,所述致密锂填充石榴石不包括大量孔隙率或缺陷。

[0122] 如图.14所示,在一些实施例,所述复合承烧板1400包括选自 LiAlO_2 的惰性耐火材料1408,和选自锂填充石榴石(例如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)的锂源材料1404。

[0123] 图.14中的复合承烧板在图.16中以图形方式示出为复合承烧板1600。在此复合承烧板中,所述承烧板包含惰性耐火材料1604和锂源材料1608。

[0124] 承烧板的制作方法

[0125] 图.1B示出了通过图.1B的线A-A'得到的本发明的Li填充石榴石承烧板的平面图和横截面视图。平面图120示出了在一个实施方案中本发明的Li填充石榴石承烧板每个边多达 10cm ,但应当理解,其他实施方案可具有大于或小于 10cm 的横向尺寸。在一些实施方案,横向尺寸低至 5cm ,高达 20cm 。在一些其他实施方案,横向尺寸低至 1cm ,高达 96cm 。而且,通常本发明所述承烧板是正方形或矩形的,但其他实施方案包括任何规则或不规则多边形,或甚至具有圆形或椭圆形横截面的承烧板。横截面视图130示出了在一个实施方案中本发明的锂填充石榴石承烧板高达 2mm 厚。在其他实施方案为在约 1mm 厚和 1.5mm 厚之间。在其他实施方案为 100mm 厚。此厚度是本发明的Li填充石榴石承烧板的优点,其即使在这些相对薄的构造中也可保持机械完整性。然而,所述承烧板不能太厚(例如,面密度大于 $1.7\text{g}/\text{cm}^2$),或者所述承烧板的重量可能会使位于所述承烧板之间的烧结膜破裂或粘附至所述烧结膜上。因此,有利的是,在一些实施例中,定型所述承烧板使得所述承烧板的重量及其尺寸导致 $1.7\text{g}/\text{cm}^2$ 或更小的面密度。

[0126] 图.2示出了用于制作Li填充石榴石承烧板的方法200的一个实施方案。如图.2所示,为了便于说明,方法200可以两个元步骤进行描述:原料的制备204;和承烧板的制作260。下面更详细地描述方法200。

[0127] 在原料制备204的元步骤中,前体材料 LiOH 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 ZrO_2 、和 La_2O_3 以对应于最终Li填充石榴石承烧板最终组成 $(\text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Zr}_E\text{O}_F, \text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Ta}_E\text{O}_F, \text{或} \text{Li}_A\text{La}_B\text{M}'_C\text{M}''_D\text{Nb}_E\text{O}_F)$,其中 $4 < A < 8.5$ 、 $1.5 < B < 4$ 、 $0 \leq C \leq 2$ 、 $0 \leq D \leq 2$ 、 $0 \leq E < 2$ 、 $10 < F < 13$,譬如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的摩尔量的量进行大量收集208,如上所述,和如2015年4月9日公开的美国专利申请公开号U.S.2015/0099190的各种实验例中所述。在其中一个实施方案,前体材料以一定比例组合,当反应时产生组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} (0.35-1.0) \text{Al}_2\text{O}_3$ 。将前体材料在 120°C 下干燥212至少45分钟。在一些实施方案,将干燥的前体材料混合,并且在一些实例中任选地在球磨机中使用0.3mm氧化钇-稳定的氧化锆研磨介质珠进行研磨6至8小时216。所得结果是具有 d_{50} 为约100nm的前体材料粒度分布。在一些实施例,所得结果是具有 d_{50} 为约100nm至600nm的前体材料粒度分布。使用Retzsch研磨机任选地粉碎所述前体材料,并使用40目筛筛分5分钟220。然后将前体材料配置在氧化铝坩埚中,封盖并在约 900°C (或在 400°C 至 1200°C 的温度范围内)煅烧224约6小时(或约2、4、6或8小时)。然后用例如研钵和研杵将煅烧产物粉碎228,尽管可使用其他研磨和研磨机制。然后通过将约62.5重量%的固体和10重量%的分散剂进行悬浮,其中悬浮介质如异丙醇弥补重量平衡(即,约27.5重量%),从而磨耗研磨232经煅烧和粉碎的前体材料。在一些实施例,步骤232包括约60g石榴石,约30g溶剂和约10g分散剂。在一些实施例,所述溶剂是异丙醇和丁醇。

[0128] 用于促进煅烧和粉碎的前体材料悬浮于异丙醇的分散剂的实例包括,但不限于磷酸酯类、RHODOLINE™ 4160、RHODOLINE™ 4188、PhoschemR6、Phoschem PD、棉安磷-131™ (phospholan-131™)、酯类如鱼油、BYK™ 22124、表面活性剂类、含氟表面活性剂类、聚乙烯吡啶(PVP)、聚丁二烯(PVB)、TRITON™、棉安磷-131™ (phospholan-131™)、BYK™ 22124、BYK™ 22416、Hypermer KD1™、聚亚烷基胺如Hypermer KD2、丙烯酸聚合物类如Hypermer KD6™、Hypermer KD7™,和其他类如Dispersbyk-118、BYK™ 22146、Hypermer KD7™。虽然在此实施例中使用异丙醇,但也可使用其他溶剂,包括甲苯、乙醇、其组合(即甲苯:乙醇/4:1)等。磨耗研磨可采用惰性氧化锆研磨介质进行约8小时,以产生从约100nm至约 $1\mu\text{m}$ (例如,从约300nm至约400nm)的 d_{50} 粒度分布。

[0129] 元步骤260开始于由元步骤232产生的浆体作为投入。任选地将所述浆体在2000rpm下离心1-12小时264。步骤264是可选的,可使用也可不使用。然而,如果将所述浆体离心264,则排出上层清液,并确定268剩余浆体中固体的百分比。如果所述浆体不进行离心,则确定固体负载并适当调整。在一些实例,所述浆体中固体的百分数在约40重量%、50重量%、60重量%或70重量%之间或任何两个所述这些值之间的任何重量%。在一些实例,调节或制备浆体,使得所述浆体分别以相对量包含约60g石榴石,约100g溶剂,约4g粘合剂(PVB)和约1g增塑剂(例如,邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸苄基丁酯等)。

[0130] 然后将所述浆体与4重量%的聚乙烯醇缩丁醛粘合剂在甲苯中的重量比为1:1进行混合。然后将所得混合物干燥,机械粉碎(例如,使用研钵和研杵),并使用例如80目筛进行筛分276。从步骤276得到的是具有约100g石榴石、4g粘合剂和1g增塑剂的浆体。

[0131] 然后使用上述技术将组合的Li填充石榴石粉、溶剂、粘合剂、和增塑剂混合并研

磨。如图.2所示,在一些实例中组合的近似组合物为:约50重量%粉、47.5重量%溶剂、2重量%粘合剂、和0.5重量%增塑剂。粘合剂和溶剂如本发明上下文中所述。然后将组合的组分进行混合和/或任选地研磨约8小时(例如,通过手动搅拌,尽管所述组分可使用合适的搅拌机或混合器进行组合)。将经混合的组分配置在热板或烘箱上以除去溶剂,如图.2中的步骤276。也可使用其他方法除去溶剂,如ROTO-VAP™或喷雾干燥。

[0132] 在干燥、粉碎和筛分276之后产生的粉状物使用机械压力机和相应的模具压制280成承烧板形式。譬如,在侧面形成约2.5cm的方形承烧板包括向所述粉状物施加2000磅的力。在其他实施例,所述方法包括在侧面形成约10cm的方形承烧板板包括向粉状物施加2000磅的力。

[0133] 然后将压制板配置在市售的(例如,铂)承烧板(或可选地在单个基底上)之间或顶部,并在从约500°C至约1300°C(优选从1075°C至约1150°C)的炉中、在氩气氛中烧结284约3小时至约6小时。在一些实施例,将所述承烧板从炉中移出并配置在室温下进行空气淬火。在一些其他实施例,将所述承烧板置于烘箱中进行冷却多个小时(例如,至少2、3、4、6、12、15、18、24、30或36小时)。炉的升温速率为约1°C/min至约10°C/min。一旦从炉中移出,所述Li填充石榴石承烧板依次用30微米、15微米、9微米和5微米氧化铝抛光粉进行抛光288。在一些实施例,所述承烧板采用30微米氧化铝抛光粉进行抛光。

[0134] 在一些实施例,然后随后将所述承烧板进行热循环(即时效处理)以降低所述承烧板粘附至给定烧结膜的倾向。本发明使用的热循环包括加热所述承烧板而不烧结在其上的生膜。此热循环与所述承烧板中的晶粒生长相关联。在热循环期间,所述承烧板可进行抛光或不抛光。如果所述承烧板在热循环之后进行抛光,则所述承烧板在本发明中被称为抛光的承烧板。如果所述承烧板在热循环之后不进行抛光,则所述承烧板在本发明中被称为未抛光的承烧板。

[0135] 在一些实施例,本发明涉及制作Li填充石榴石承烧板的方法,所述方法包括将前体材料以一定比例混合以形成混合物,所述比例足以在反应时产生组成为 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_t \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的Li-填充石榴石化合物,其中 $4 < x < 10$ 、 $1 < y < 4$ 、 $1 < z < 3$ 、 $6 < t < 14$ 、 $0 \leq q \leq 1$;任选地煅烧所述混合物以形成石榴石粉;研磨所述混合物或所述石榴石粉;形成Li填充石榴石承烧板的团粒(pellet);将所述团粒配置在基底上;在从450°C至1300°C的温度下烧结所述团粒;和在空气中在1个大气压和25°C下任选地冷却所述团粒。

[0136] 在一些实施例,本发明方法包括形成团粒,其包括将所述混合物或所述石榴石粉压入所述Li填充石榴石承烧板的团粒中。

[0137] 在一些实施例,本发明方法包括抛光所述石榴石承烧板。

[0138] 在一些实施例,本发明方法包括研磨所述经混合的前体材料,包括掺入选自腈类、丁腈橡胶、羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、PVDF-HFP、PAN、水相容性聚合物类、无规聚丙烯(aPP)、硅树脂、聚异丁烯(PIB)、乙丙橡胶(EPR)、PMX-200PDMS(聚二甲基硅氧烷/聚硅氧烷,即PDMS或硅树脂)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、或聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)的粘合剂或聚合物。

[0139] 在一些实施例,所述粘合剂是PVB、Duramax B-1000、Duramax B-1022或聚乙烯亚胺。

[0140] 在一些实施例,本发明方法包括在时效处理烧结循环中使用所述团粒。

[0141] 在一些实施例,所述基底是金属。在一些实施例,所述基底是金属铂或镍。

[0142] 在一些本发明的方法中,将所述前体材料的比例量进行混合,以在反应时产生组成为 $\text{Li}_x\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$ 的Li-填充石榴石化合物,其中q是0、0.35、0.5、0.75、或1,和x是5.0-7.7之间。

[0143] 在一些实施例,复合承烧板是通过图.11所示方法1100制得。在图.11中,方法1100描述了制作复合承烧板的示例。在第一步1104中,其包括将试剂进行组合。在一些实施例,所述这些试剂包括惰性耐火材料、锂源材料、或所述惰性耐火材料和所述锂源材料中的任一种或两者的化学前体。将这些试剂混合在一起后,在步骤1108中对其进行研磨。接着,在步骤1112中将经研磨的混合物与粘合剂混合。在步骤1116中将所述混合物与所述粘合剂进行研磨。然后,在步骤1120中,将经研磨的混合物进行脱气以除去空气、溶剂和其他挥发性物质。在涂层步骤1124中,将所述混合物形成尺寸外型。在尺寸调整步骤1128中,如有必要,尺寸外型以一定尺寸进行调整。接着,在步骤1132中,将所述尺寸外型烧结以使其致密。

[0144] 制作烧结的电解质膜的方法

[0145] 在一些实施例,制备或流延成型未烧结的薄膜,使得其可在随后的烧结过程/步骤中配置在承烧板之间。所述方法包括浆体制备步骤,其中组合物是将元步骤204所得产物的经研磨的Li填充石榴石粉与一种或多种溶剂、粘合剂和增塑剂(如邻苯二甲酸二丁酯)进行组合得到。

[0146] 在一些实施例,所述浆体包括选自异丙醇、水、丁醇、四氢呋喃(THF)的溶剂以及粘合剂(例如,PVB)和/或增塑剂。在一些实例,所述溶剂包括约10-30%w/w异丙醇、1-10%w/w水、1-10%w/w丁醇、和10-30%w/w四氢呋喃(THF)[例如,100克石榴石,12克粘合剂,12克DBP,20-30克溶剂]。在一些实施例,所述溶剂包括约20-30%w/w异丙醇、3-6%w/w水、3-6%w/w丁醇、和20-30%w/w四氢呋喃(THF)。在一些实施例,所述粘合剂是5%w/w。在一些实施例,所述增塑剂是5%w/w。在所述这些实施例中,所述石榴石或经煅烧的前体材料表示剩余的%w/w(例如,40、50、或60%w/w)。在一些实施例,在所述研磨过程中使用分散剂。在一些实施例,所述分散剂是磷酸酯。在一些实施例,所述增塑剂是邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸丁苄酯。在一些实施例,所述溶剂是丁醇和THF。在一些实施例,所述溶剂是丁醇、水和THF。在一些实施例,所述溶剂是丁醇、水、甲苯、和THF。在一些实施例,所述溶剂是丁醇和甲苯。在一些实施例,所述溶剂是丁醇、水和THF。

[0147] 溶剂的实例包括甲苯、乙醇、双丙酮醇、及其组合。溶剂的其他实例包括异丙醇、丁醇和甲苯的组合。溶剂的其他实例包括甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲苯:乙醇、丙酮,N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、双丙酮醇、乙酸乙酯、乙腈、己烷、壬烷、十二烷、甲基乙基酮(MEK)、及其组合。

[0148] 用于促进Li填充石榴石粒子之间粘附的粘合剂的实例包括,但不限于聚丙烯(PP),聚乙烯醇缩丁醛(PVB),聚甲基丙烯酸乙酯(PMMA),聚乙烯吡咯烷酮(PVP),无规聚丙烯(aPP),等规聚丙烯、乙丙橡胶(EPR),乙烯戊烯共聚物(EPC),聚异丁烯(PIB),丁苯橡胶(SBR),聚烯烃类,聚乙烯-共聚-1-辛烯(PE-共-PO);PE-共聚(亚甲基环戊烷)(PE-共-PMCP);立体嵌段聚丙烯类,聚丙烯聚甲基戊烯共聚物,聚碳酸亚丙酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,和硅树脂。其他粘合剂包括选自聚丙烯(PP),无规聚丙烯(aPP),等规聚丙烯(iPP),乙丙橡胶(EPR),乙烯戊烯共聚物(EPC),聚异丁烯(PIB),苯乙烯丁二烯(SBR),聚烯

烃类,聚乙烯-共聚-1-辛烯(PE-共-PO),PE-共聚(亚甲基环戊烯)(PE-共-PMCP),立体嵌段聚丙烯类,聚丙烯聚甲基戊烯,聚环氧乙烷(PEO),PEO嵌段共聚物类,硅树脂,及其组合的粘合剂。

[0149] 为了制作可配置在用于烧结的承烧板之间的未烧结的流延成型膜(即,生膜),可采用以下步骤。所述石榴石前体与溶剂和粘合剂以一定量组合使用,使得在烧结后,假定没有质量损失,化学反应物的比例与最终石榴石电解质膜中的组成成分的比例相匹配。将所述这些前体混合并研磨。约8小时后,以组合成分的约5重量%的量加入增塑剂。溶剂的加入量为组合成分的约5-50重量%。在加入增塑剂和溶剂另外12小时后,可任选地继续进行混合和研磨。在所述混合和研磨完成后,将所得浆体过滤以除去任何剩余的研磨介质和附聚物,或以确保其中粒度的均匀性。然后,可以例如通过刮片将所述浆体进行流延,以制备未烧结生膜的薄膜。

[0150] 在一些实施方案,然后将未烧结的生膜配置在Li填充石榴石承烧板的顶部以制作Li填充石榴石固体电解质。在此类实施方案中,所述未烧结的生膜被烧结在所述锂填充石榴石承烧板的顶部,从而形成烧结的石榴石膜。在烧结之前,可将金属箔或金属粉任选地配置在所述承烧板与所述未烧结的生膜之间。所述金属箔或金属粉可选自由Ni、Cu、Fe、Al、Ag、其合金、或其组合组成的组。其他实施方案将在下面进行更详细地描述。

[0151] 在一些实施例,将承烧板配置在所述未烧结的生膜的顶部,所述生膜本身在Li填充石榴石承烧板的顶部上,随后进行烧结以制作Li填充石榴石固体电解质。

[0152] 在一些实施例,本发明涉及使用Li填充石榴石承烧板制作用于可再充电电池的Li填充石榴石固体电解质的方法,其中所述方法包括:将未烧结的Li填充石榴石前体材料的生膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间;和烧结在所述两个Li填充石榴石承烧板之间的所述生膜。

[0153] 在一些实施例,本发明涉及使用Li填充石榴石承烧板制作用于可充电电池的Li填充石榴石固体电解质的方法,其中所述方法包括将未烧结的Li填充石榴石前体材料的生膜配置在Li填充石榴石承烧板的顶部;和烧结在所述Li填充石榴石承烧板顶部的所述生膜,以形成烧结的石榴石膜。

[0154] 在一些实施例,本发明方法进一步包括在烧结所述生膜之前,将金属箔或金属粉配置在至少一个承烧板和所述生膜之间。在一些实施例,本发明方法进一步包括在烧结所述生膜之前,将金属箔或金属粉配置在所述承烧板和所述生膜之间。

[0155] 在一些实施例,所述金属是Ni、Cu、Fe、Al、Ag、或其组合、或其合金。

[0156] 在一些实施例,所述生膜具有由从1cm至50cm的第一横向尺寸和从1cm至50cm的第二横向尺寸限定的表面。在其他实施例,所述生膜具有由从1cm至30cm的第一横向尺寸和从1cm至30cm的第二横向尺寸限定的表面。

[0157] 在一些实施例,所述生膜具有在1 μ m和约100 μ m之间的厚度。在其他实施例,所述生膜具有在20 μ m和约100 μ m之间的厚度。

[0158] 在一些实施例,所述烧结包括将所述生坯电解质膜和所述两个Li填充石榴石承烧板加热至450 $^{\circ}$ C和1300 $^{\circ}$ C之间。

[0159] 在一些实施例,所述烧结包括将所述生坯电解质膜和Li填充石榴石承烧板加热至450 $^{\circ}$ C和1300 $^{\circ}$ C之间。

[0160] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气:H₂的混合气氛中。

[0161] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气氛中。

[0162] 在一些实施例,所述生膜是未烧结的生膜。在一些实施例,所述生膜是流延成型的生膜。

[0163] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述流延成型的生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气:H₂:H₂O的混合气氛中。

[0164] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于含氧气氛中。

[0165] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于95:5/氩气:H₂的气氛中。

[0166] 在一些实施例,所述烧结产生小于100微米厚且大于1nm厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于80微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于70微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于60微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于50微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于40微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于30微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于20微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。

[0167] 在一些实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质在50°C下具有在0.5 Ω .cm²和10 Ω .cm²之间的ASR。在其他实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质在50°C下具有小于10 Ω .cm²的ASR。在其他实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质在0°C下具有小于10 Ω .cm²的ASR。在其他实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质在-30°C下具有小于20 Ω .cm²的ASR。在其他实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质在-30°C下具有小于20 Ω .cm²但大于1 Ω .cm²的ASR。在一些实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质具有80μm的厚度,和在50°C下具有小于10 Ω .cm²的ASR。在其他实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质具有80μm的厚度,和在20°C下具有小于10 Ω .cm²的ASR。

[0168] 在一些实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质具有从1.0μmRa至4μmRa的表面粗糙度,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。在一些其他实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质具有从1.6μmRa至2.2μmRa的表面粗糙度,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。在一些其他实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质具有从3.2μmRa至3.7μmRa的表面粗糙度,其中Ra为采样表面粗糙度幅值的绝对值的算术平均值。

[0169] 在一些实施例,所述方法包括在将未烧结的Li填充石榴石前体材料的流延成型膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间的步骤之前,通过在烧结循环中至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板中的每一个来时效处理所述两个Li填充石榴石承烧板。

[0170] 在一些实施例,所述方法包括在将未烧结的Li填充石榴石前体材料的流延成型膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间的步骤之前,通过在加热和冷却(热)循环中至少一次

使用所述两个Li填充石榴石承烧板中的每一个来时效处理所述两个Li填充石榴石承烧板。

[0171] 在一些实施例,所述方法包括在将未烧结的Li填充石榴石前体材料的流延成型膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间的步骤之前,在时效处理烧结循环中至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板,其中所述使用是与所述两个Li填充石榴石承烧板的每一个中的晶粒度增加相关联。

[0172] 在一些实施例,所述方法包括在时效处理烧结循环中至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板,以扩大所述两个Li填充石榴石承烧板的每一个中的晶粒度。

[0173] 在一些实施例,所述方法包括在时效处理烧结循环中至少三次使用所述两个Li填充石榴石承烧板,以扩大所述两个Li填充石榴石承烧板的每一个中的晶粒度,和/或用于降低在随后的烧结步骤中所述Li填充石榴石承烧板粘附至膜的倾向,其中所述时效处理是在将未烧结的Li填充石榴石前体材料的流延成型膜配置在两个Li填充石榴石承烧板之间的步骤之前。

[0174] 在一些实施例,所述方法包括在时效处理烧结循环中至少五次使用所述两个Li填充石榴石承烧板。

[0175] 在一些实施例,所述方法包括在时效处理热循环中,通过至少一次使用所述两个Li填充石榴石承烧板来消耗所述石榴石承烧板中的Li浓度。在所述这些方法中的一些,所述石榴石承烧板具有降低粘着或粘附于烧结薄膜的倾向。

[0176] 在一些实施方案,本发明涉及使用Li填充石榴石承烧板制作用于可再充电电池的Li填充石榴石固体电解质的方法,其中所述方法包括将未烧结的Li填充石榴石前体材料的生膜配置在两个承烧板之间,所述两个承烧板选自 Li_2ZrO_3 , $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ (其中 $x=0.01-0.99$), $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{B}_2\text{O}_3-c\text{SiO}_2$ (其中 $a+b+c=1$), LiLaO_2 , LiAlO_2 , Li_2O , Li_3PO_4 , Li填充石榴石,或其组合;和烧结在所述两个承烧板之间的所述生膜。

[0177] 在一些实施例,本发明涉及使用Li填充石榴石承烧板制作用于可再充电电池的Li填充石榴石固体电解质的方法,其中所述方法包括将未烧结的Li填充石榴石前体材料的生膜配置在两个承烧板之间,所述两个承烧板选自 Li_2ZrO_3 , $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ (其中 $x=0.01-0.99$), $a\text{Li}_2\text{O}-b\text{B}_2\text{O}_3-c\text{SiO}_2$ (其中 $a+b+c=1$), LiLaO_2 , LiAlO_2 , Li_2O , Li_3PO_4 , Li填充石榴石,或其组合;和烧结在所述两个承烧板之间的所述生膜。

[0178] 在任何本发明方法中,所述生膜可以是流延成型膜。

[0179] 在一些实施例,所述烧结气氛包括空气、氩气、氮气、氩气: H_2 的混合气氛、或氩气: H_2 : H_2O 的混合气氛。

[0180] 在一些实施例,所述粘合剂是丙烯酸粘合剂。

[0181] 在一些实施例,所述粘合剂是聚甲基丙烯酸甲酯或乙基甲基丙烯酸甲酯。

[0182] 在一些实施例,本发明涉及烧结包含Li填充石榴石或Li填充石榴石的化学前体的生膜的方法,其中所述方法提供包含Li填充石榴石或Li填充石榴石的化学前体的生膜;和烧结靠近Li填充石榴石承烧板处的所述生膜,使得所述承烧板防止Li从所述烧结生膜中流失。

[0183] 在一些实施例,本发明涉及烧结包含Li填充石榴石或Li填充石榴石的化学前体的生膜的方法,其中所述方法包括提供包含Li填充石榴石或Li填充石榴石的化学前体的生膜;和烧结靠近Li填充石榴石承烧板处的所述生膜,使得所述承烧板保持所述烧结生膜中

Li的量。

[0184] 在一些实施例,本发明涉及烧结包含Li填充石榴石或Li填充石榴石的化学前体的生膜的方法,所述方法包括提供包含Li填充石榴石或Li填充石榴石的化学前体的生膜;和烧结靠近Li填充石榴石承烧板处的所述生膜,使得所述承烧板保持所述烧结生膜中Li的量;其中所述烧结是在烘箱内或炉内进行的,其中Li(g)、LiO(g)、和/或Li₂O(g)的分压是10至10⁻⁵帕斯卡(Pa)。

[0185] 在所述这些方法中的一些,所述生膜位于至少一个Li填充石榴石承烧板的顶部。

[0186] 在一些实施例,本发明方法包括在烧结所述生膜之前,将金属箔或金属粉配置在所述承烧板和所述生膜之间。在一些实施例,所述金属是Ni、Cu、Fe、Al、Ag、或其组合,或其合金。

[0187] 在一些实施例,所述生膜具有由从1cm至50cm的第一横向尺寸和从1cm至50cm的第二横向尺寸限定的表面。在一些实施例,所述生膜具有从1μm至约100μm的厚度。在一些实施例,所述生膜具有在10μm和约50μm之间的厚度。

[0188] 在一些本发明的实施例中,所述烧结包括将所述生坯电解质膜和所述承烧板加热至450°C和1300°C之间。

[0189] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气:H₂的混合气氛中。

[0190] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述生膜和所述Li填充石榴石承烧板暴露于氩气氛中。

[0191] 在一些实施例,所述生膜是未烧结的生膜。在所述这些实施例中的一些,所述生膜是流延成型的生膜。

[0192] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述流延成型的生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于氩气:H₂:H₂O的混合气氛中。

[0193] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于含氧气氛中。

[0194] 在一些实施例,所述烧结包括在所述加热过程中,将所述生膜和所述两个Li填充石榴石承烧板暴露于95:5/氩气:H₂的气氛中。

[0195] 在一些实施例,所述烧结产生小于100微米厚且大于1nm厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些其他实施例,所述烧结产生小于50微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于40微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些其他实施例,所述烧结产生小于30微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在一些实施例,所述烧结产生小于20微米厚的烧结的Li填充石榴石固体电解质。在其他实施例,所述烧结的Li填充石榴石固体电解质在0°C下具有在0.1 Ω .cm²和10 Ω .cm²之间的ASR。

[0196] 在一些实施例,在本发明所述烧结过程中,Li(g)、LiO(g)、或Li₂O(g)的分压是10⁻¹Pa。在其他实施例,Li(g)、LiO(g)、或Li₂O(g)的分压是10⁻²Pa。在一些其他实施例,Li(g)、LiO(g)、或Li₂O(g)的分压是10⁻³Pa。在其他实施例,Li(g)、LiO(g)、或Li₂O(g)的分压是10⁻⁴Pa。在一些其他实施例,Li(g)、LiO(g)、或Li₂O(g)的分压是10⁻⁵Pa。

[0197] 抛光和相组成

[0198] 图.3A中示出了由方法200制得的示例性Li填充石榴石承烧板,其是本发明Li填充

石榴石承烧板的横截面扫描电子显微照相图。图.3A的图像包括刻度标记,并在扫描电子显微镜(SEM)中以10keV(千电子伏特)的加速电压进行放大约50x。图.3A中的比例尺为1.0mm。如图所示,图.3A中的Li填充石榴石承烧板的晶粒度为约3微米至约5微米。在其他实施方案,所述Li填充石榴石承烧板的晶粒度是在2微米和10微米之间。所述Li填充石榴石承烧板的厚度为约1.2mm。在其中一个实施方案,Li填充石榴石承烧板具有约1mm至约2mm的厚度,从5微米至10微米的晶粒度,并流延成型。所述承烧板可流延成或稍后切分成具有所需尺寸的正方形或矩形形式,譬如,每个边约10cm。薄于约0.1或0.5mm和/或具有大于约500微米 d_{50} 的晶粒的锂填充石榴石承烧板在使用期间容易发生机械故障。所述Li填充石榴石承烧板本身的重量,当与具有大约所述承烧板厚度的特征尺寸(例如,晶体边缘的直径或长度)的晶粒结合时,可导致晶粒间裂纹的形成和/或传播。所述这些裂纹可导致Li填充石榴石承烧板断裂,使其不适合作为承烧板继续使用。

[0199] 此外,优选的晶粒度和表面特征可通过在用于生产锂填充石榴石固体电解质(即,即时效处理所述承烧板)的温度下将Li填充石榴石承烧板循环使用2-5次来生产得到。此外,当将Li填充石榴石承烧板与Li填充石榴石固体电解质接触并根据2015年4月9日公开的美国专利申请公开号U.S.2005/0099190中记载的温度和压力进行循环时,产生优选的晶粒度和表面特征。此种“牺牲烧结(sacrificial sintering)”或“时效处理烧结(seasoning sintering)”具有在所述承烧板和固体电解质两者中保存锂含量和石榴石相的附加益处。在时效处理热循环期间,可抛光或不抛光所述承烧板。

[0200] 本发明所述的锂填充石榴石包括与无定形石榴石组合的结晶石榴石。所述承烧板的结晶组成是所述晶粒,其可以是单晶,或可以是多晶附聚物。在一些实施例,所述石榴石承烧板的晶粒是石榴石的单晶。在其他实施例,所述石榴石承烧板的晶粒是多晶的。在本发明所述方法中,通过热循环来时效处理所述承烧板具有调节所述承烧板意想不到的益处,使得在烧结过程中防止了所述承烧板粘附至配置在承烧板之间的烧结膜上。

[0201] 图.3B示出了用于制备Li填充石榴石固体电解质的Li填充石榴石承烧板,并因此在所述电解质烧结阶段期间重复地进行热循环(在此种情况下为在约10次和约20次之间)。如图所示,所述承烧板本身为约400微米(0.4mm)厚,和其中所述晶粒范围是从约100微米至约300微米。已发现此种晶粒度的生长与热循环相关联,此举导致较少粘着于给定烧结膜的承烧板。时效处理所述承烧板的一个优点是降低所述承烧板从烧结Li电解质中吸收Li的能力。

[0202] 其他优点还包括更加结晶的石榴石承烧板。其他优点包括缺乏表面杂质的石榴石承烧板。其他优点包括具有较低化学势以从烧结石榴石膜吸收Li的石榴石承烧板。此外,在首次使用膜之前,热循环所述承烧板可降低承烧板和膜之间粘附的倾向。在一些实施例,除了初次烧结步骤之外,承烧板应进行热循环1-5次。

[0203] 在一些实施例,在热循环的每个实例之前,抛光所述承烧板以暴露出新的表面。在没有热处理的情况下,承烧板的最初几个使用可导致承烧板与薄膜之间粘附倾向增加。

[0204] 图.4示出了通过方法200制得的四个示例性Li填充承烧板的表面粗糙度测定。顶部两张图是针对抛光的承烧板,和顶部两张图是针对未抛光的承烧板。由此可见,即使在抛光之前,承烧板的每个矩形样品区域(每个边约1.4mm至2mm)具有非常均匀的表面形貌。由此可见,高达50微米的临时突起从所述表面的部分延伸。当抛光时,此举产生具有从约

1.8Ra至约2.4Ra的小晶粒(2微米至10微米)的Li填充石榴石承烧板,相较而言,当未抛光时,产生具有从约2.0Ra至约2.7Ra的小晶粒的Li填充石榴石承烧板。对于具有大晶粒(100微米至400微米)的Li填充石榴石承烧板,当抛光或未抛光时,表面粗糙度是从3.5Ra至5.6Ra。Ra是用于量化表面粗糙度的单位,并且根据在给定样品上测定的粗糙度幅值的绝对值的算术平均值来计算。

[0205] 在一些其他实施例,描述本发明所述的Li填充石榴石承烧板的另一种方式包括等于 $R_{\text{峰}}-R_{\text{谷}}$ 的 R_t 参数,并且表示给定表面粗糙度测定中的最大峰值高度。在一些实施例,所述 R_t 可以在从约1 μm 至30 μm 的范围。在一些实施例,所述 R_t 可以在从约1 μm 至28 μm 的范围。在一些实施例,所述 R_t 可在从约10 μm 至30 μm 的范围。在一些实施例,所述 R_t 可在从约15 μm 至30 μm 的范围。

[0206] 仅具有小突起(通常在抛光期间高度移除或降低)的均匀形貌是Li填充承烧板意想不到的好处之一。此种均匀形貌促进了使用所述Li填充承烧板制得的Li-填充固体电解质上的均匀和平坦表面,其反过来又促使所述固体电解质与电池单元的相应正极和负极之间的紧密电接触。

[0207] 在其用于烧结未烧结膜之前,重新抛光(即,在热循环期间进行抛光)Li填充石榴石承烧板的效果,以及在Li填充石榴石固体电解质中产生的相上的Li填充石榴石承烧板的晶粒度也已被研究。图.5A-5D示出了由不同晶粒度的抛光和未抛光Li填充石榴石承烧板的各种组合制得的Li填充石榴石固体电解质的X射线衍射图(由Cu K- α 生成并通过2 θ 检测器配置测定)。图.5A示出了使用具有 d_{50} 为约2-10 μm 的小晶粒的再抛光Li填充石榴石承烧板制得的Li填充固体电解质的X射线衍射图。图.5B示出了使用具有 d_{50} 为约2-10 μm 的小晶粒的未抛光Li填充石榴石承烧板制得的Li填充固体电解质的X射线衍射图。图.5C示出了使用具有 d_{50} 为约100-400 μm 的大晶粒的再抛光Li填充石榴石承烧板制得的Li填充固体电解质的X射线衍射图。图.5D示出了使用具有 d_{50} 为约100-400 μm 的大晶粒的未抛光(即,在最初制作之后热循环所述承烧板之后不进行再抛光,于是在热循环之前进行抛光)Li填充石榴石承烧板制得的Li填充固体电解质的X射线衍射图。如在检查中显而易见的,所有的X射线衍射图表明在烧结的膜中存在和保持了所述Li填充石榴石相。

[0208] 高导电性石榴石电解质是使用抛光的并具有晶粒度为约100微米至约400微米的Li填充石榴石承烧板制得。其他高导电性石榴石电解质是使用晶粒度为约100微米至约400微米的未抛光的Li填充石榴石承烧板制得。一些其他高导电性石榴石电解质是使用未抛光的并具有约2微米至10微米的晶粒度的那些Li填充石榴石承烧板制得。同样导电性石榴石电解质是使用抛光的并具有约2微米至10微米的晶粒度的那些Li填充石榴石承烧板制得。

[0209] 承烧板的使用方法

[0210] 图6示出了在实施方案中使用锂填充石榴石承烧板制作锂填充石榴石固体电解质的方法600。流延成型的“生膜”(即,在2015年4月9日公布的美国专利申请公开号US 2015/0099190中所述的Li填充石榴石固体电解质的制备中使用的未烧结的Li填充石榴石前体材料、粘合剂和其他材料的膜,其通过引用并入本文),收纳604在烧结的制备中。所述流延成型的生膜配置在步骤608中本发明的两个Li填充石榴石承烧板之间。在一些实施例,流延成型膜是配置在Li填充石榴石承烧板的顶部。在其中一个实施方案,每个Li填充的石榴石承烧板的平面图大致为正方形,其四个侧面中每边约10cm,且约1mm至约2mm厚。如此配置,所

述固体电解质“生膜”是在约1100℃下、在99.94:0.06/氩气:H₂气氛中进行烧结612,尽管也发现从约850℃至约1300℃的温度在烧结的电解质中生产Li填充石榴石相是有效的。在一些实施例,所述生膜是在850℃下、在氩气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在900℃下、在氩气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在950℃下、在氩气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1000℃下、在氩气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1050℃下、在氩气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1100℃下、在氩气:H₂的气氛中进行烧结。烧结是进行0.5小时至6小时。在一些实施例,进行烧结直至所述生膜达到其最大可能的密度。在其他实施例,所述固体电解质“生膜”是在1100℃下、在95:5/氩气:H₂的气氛中进行烧结612,尽管也发现从约850℃至约1300℃的温度在烧结的电解质中生产Li填充石榴石相是有效的。然后进行烧结0.5小时至6小时(如4小时)。

[0211] 譬如,烧结可进行约0.5小时、1小时、2小时、3小时、4小时、5小时、6小时、或在任何两个所述这些值之间的任何持续时间。

[0212] 在一些实施例,所述生膜是在850℃下、在氮气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在900℃下、在氮气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在950℃下、在氮气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1000℃下、在氮气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1050℃下、在氮气:H₂的气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1100℃下、在氮气:H₂的气氛中进行烧结。

[0213] 在一些实施例,所述生膜是在850℃下、在氮气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在900℃下、在氮气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在950℃下、在氮气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1000℃下、在氮气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1050℃下、在氮气氛中进行烧结。在一些实施例,所述生膜是在1100℃下、在氮气氛中进行烧结。

[0214] 在一些实施例,在加热的烘箱内,将烘箱从室温加热至烧结温度,并将承烧板和其间的未烧结的膜进行加热。在一些其他实施例,将样品放入已经很热的烘箱中。在一些实施例,将样品从烘箱中取出即可自然冷却。譬如,可将样品从烘箱中取出并放置在室温(约22℃至25℃)下。在其他实施例,可通过缓慢降低烘箱的温度可控地冷却样品。采用冷却方案,以避免陶瓷热冲击。

[0215] 从所述炉中移出所述承烧板和固体电解质。本发明的Li填充石榴石承烧板的一个意想不到的益处(除了保存上述固体电解质的Li填充石榴石相以外)是与常规使用的市售承烧板例如多孔氧化钇稳定的氧化锆、氧化铝、石墨相比,Li填充石榴石承烧板对固体电解质的低粘附性,和Li填充石榴石承烧板的相对有利的密度。由于适当的密度和低粘附性,使得将Li填充石榴石承烧板从所述Li填充石榴石固体电解质移去,而不会损坏所述固体电解质,当仅有约10微米至约100微米厚时,所述固体电解质可能相对脆弱。如上所述,固体电解质的厚度范围对于生产具有足够离子导电性和能量输送速率的固态电池是有用的。市售的承烧板(如氧化铝、氧化锆和铂)通常不适用于(例如活性)生产Li填充石榴石固体电解质,因为它们粘附或附着在烧结的膜上,并且经常会引起10微米至100微米厚度的固体电解质的裂纹或机械故障,以及较差的电性能。

[0216] 本发明所述的锂填充石榴石承烧板和复合承烧板可以各种方法进行使用。

[0217] 如图.15所示,使用承烧板的其中一种方法包括设置1500。在此实施例中,生膜1512位于两个承烧板1504和1508之间。承烧板1504和1508分别在每种情况下,各自独立地选自本发明所述的复合承烧板或锂填充石榴石承烧板。

[0218] 如图.17所示,使用承烧板的其中一种方法包括设置1700。在此实施例中,生膜1712位于两个惰性耐火承烧板1716和1720之间。所述两个惰性耐火承烧板1716和1720位于承烧板1704和1708之间。承烧板1704和1708分别在每种情况下,各自独立地选自本发明所述的复合承烧板或锂填充石榴石承烧板。

[0219] 如图.18所示,使用承烧板的其中一种方法包括在封闭环境1804中的设置1800。在一些实施例,所述封闭环境是烘箱。在一些实施例,所述封闭环境是炉。在此实施例中,生膜1812位于两个多孔惰性耐火承烧板1808和1816之间。所述两个惰性耐火承烧板1808和1816位于具有锂源材料1820的封闭环境中,并靠近所述锂源材料。

[0220] 如图.19所示,使用承烧板的其中一种方法包括在封闭环境1904中的设置1900。在一些实施例,所述封闭环境是烘箱。在一些实施例,所述封闭环境是炉。在此实施例中,生膜1916位于两个多孔惰性耐火承烧板1912之间。锂填充石榴石承烧板1908配置在靠近所述两个多孔惰性耐火承烧板1912处。在一些实施例,所述锂填充石榴石承烧板1908配置在所述两个多孔惰性耐火承烧板1912之一的顶部。所述两个惰性耐火承烧板1912位于封闭环境1904中。在一些实施例,1920是真空的。在一些实施例,1920是本发明所述的烧结环境,例如但不限于Ar、Ar:H₂、N₂、N₂:H₂、和Ar:H₂:H₂O。

[0221] 如图.20所示,烧结的锂填充石榴石电解质2004和2008的薄膜可通过图.6所示方法制得。所述这些烧结的锂填充石榴石电解质2004和2008是致密的和薄的。如图.20所示,所述这些烧结的锂填充石榴石电解质2004和2008,在一些实施例中,足够薄以使其透明。本发明还包括图.6所示方法,但其中步骤608被将生膜配置在两个复合承烧板之间的步骤代替。

[0222] 根据本发明方法烧结的所述这些膜的奈奎斯特(Nyquist)图示于图.21中。

[0223] 图.22示出了在烧结期间和烧结之后观测的生膜的径向收缩结果与顶部承烧板的面比质量的函数关系。此图是顶部承烧板的面比质量(g/cm²)与径向收缩百分比的函数关系。图.22在某种程度上表明了对于质量面密度为约0.2g/cm²至约4g/cm²的承烧板的益处。

[0224] 电性能

[0225] 虽然上述内容已提出本发明的Li填充石榴石承烧板对于承烧板的机械性能的益处,但对于使用本发明的Li填充石榴石承烧板制得的Li填充石榴石固体电解质的电性能,尤其是离子电导率,也存在有益效果。

[0226] 锂填充石榴石膜是根据图.6所示方法制得。所述膜的特征为经验式Li₇La₃Zr₂O₁₂Al₂O₃。在1150°C下,在锂填充石榴石承烧板之间烧结所述膜6小时。烧结之后,所述膜为约50μm厚,并为具有顶表面积为约0.5cm²的圆形。于2015年4月9日公开的美国专利申请公开号为U.S.2015/0099190中所述的面比电阻或“ASR”是通过在20°C、50°C、60°C、或80°C下,所述这些膜的电阻抗光谱进行测定。在所述这些膜上进行AC和DC阻抗测试,所述膜的每个面沉积有锂电极。结果列于下表1中,其中R1表示本体电阻,R2表示界面电阻,ASR等于(R2/2)*面积,其中因数2表示测试中的2个界面。在此实施例中,所述面积为约0.5cm²。

[0227] 表1

[0228]		R1 (Ω)	R1 (Ω)	ASR ($\Omega \text{ cm}^2$)
	80°C	9.9±0.1	0.0	0
	60°C	16±0.1	0.0	0
	50°C	20.9±0.2	0.0	0
	20°C	46.2±0.4	6.5	1.6

[0229] 图.7示出了在对称Li|石榴石|Li电池中的三个Li填充石榴石固体电解质样品,分别在80°C,60°C,50°C和20°C下的EIS(AC阻抗)测试结果的阿利纽斯(Arrhenius)图。观察到60°C下的电导率值为 $1.03\text{E}-3\text{S/cm}$ 。所述这些结果表明使用本发明的石榴石承烧板制得的锂填充石榴石固体电解质具有出乎意料的高离子电导率。如图.7所示,根据方法600完成制作后,当金属锂沉积在Li填充石榴石电解质上时,可实现低界面阻抗值。图.7是所述测试膜的导电率与 $1000/T$ 之间函数关系的阿利纽斯(Arrhenius)图。

[0230] 图.8示出了锂电镀和剥离实验。在此实施例中,锂填充石榴石膜是根据图.6所示方法制得。所述膜的特征为经验式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。在1150°C下,对在锂填充石榴石承烧板之间的所述膜进行烧结6小时。烧结之后,所述膜为约50 μm 厚,并为具有顶表面积为约0.5 cm^2 的圆形。所述这些膜通过以0.1 mA/cm^2 进行Li的初始电镀步骤(进行5分钟),然后以0.2 mA/cm^2 进行Li的电镀步骤(进行5分钟),紧接着以0.4 mA/cm^2 进行Li的电镀步骤(进行15分钟),然后通过开路电压(OCV)步骤进行2分钟,进行测试。此后,在每个电极中,进行0.2 mA/cm^2 的10个循环的循环步骤120秒,然后采用OCV步骤散置30秒。随后进行包括以0.4 mA/cm^2 的Li的全部剥离的最终步骤。在对称Li|石榴石|Li电池的DC测试中观测到图.8中的数据。

[0231] 在另一实施例,锂填充石榴石膜是根据图.6所示方法制得。所述膜的特征为经验式 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在1150°C下,对在锂填充石榴石承烧板之间的所述膜进行烧结6小时。烧结之后,所述膜为约50 μm 厚,并为具有顶表面积为约0.5 cm^2 的圆形。如图.9所示对所述这些膜进行测试,其示出了在60°C下的示例EIS图。此图表明ASR(面比电阻) = (DC阻抗-AC本体阻抗)/2*面积 = $(22\ \Omega - 14.8\ \Omega) / 2 * 0.5\ \text{cm}^2 = 1.8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。所述这些结果表明使用本发明的石榴石承烧板制得的Li填充石榴石固体电解质的出乎意料的低阻抗。

[0232] 承烧板的性能

[0233] 如下所述制得一系列生膜,其中包括 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的石榴石前体,并在 ZrO_2 承烧板、 Al_2O_3 承烧板或特征在于组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的锂填充石榴石承烧板之间进行烧结。如图.10(顶部,A部分)所示,在 ZrO_2 承烧板之间烧结的膜不能保持石榴石晶体结构,并证明完全丧失此石榴石相。如图.10(中部,B部分)所示,虽然可观察到与石榴石有关的一些XRD反射,但在 Al_2O_3 承烧板之间烧结的膜也未能保持石榴石晶体结构。图.10、部分B还表明烧结后存在一些无定形物质。然而,如图.10(底部,C部分)所示,在特征在于组成为 $\text{Li}_7\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的锂填充石榴石承烧板之间烧结的膜保持了石榴石晶体结构。图.10的A部分和B部分中的结果可能是由于与在 ZrO_2 承烧板或 Al_2O_3 承烧板中相比,烧结生膜中的Li的化学势的差异导致烧结生膜中的Li的损失。

[0234] 承烧板的条件

[0235] 如Ikeda,Y.,et al.,Journal of Nuclear Materials 97(1981)47-58和Kato,Y,et al.Journal of Nuclear Materials 203(1993)27-35中所述,各种含锂的氧化物具有

可测量的Li蒸气压。当加热时,锂化合物如 Li_2ZrO_3 ,可挥发并引入气态物质,例如但不限于 $\text{Li}(\text{g})$ 、 $\text{LiO}(\text{g})$ 、 $\text{Li}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 。其他材料,如 Li_5AlO_4 或 LiAlO_2 、 LiAl_5O_8 也可使这些物质挥发。本发明发现通过使用Li填充的石榴石承烧板,可将这些物质如 $\text{Li}(\text{g})$ 、 $\text{LiO}(\text{g})$ 、或 $\text{Li}_2\text{O}(\text{g})$ 的分压保持在1至 10^{-5} 帕斯卡(Pa)范围内。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是1Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是 10^{-1} Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是1Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是 10^{-2} Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是1Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是 10^{-3} Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是1Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是 10^{-4} Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是1Pa。在一些实施例,所述挥发性Li物质的分压是 10^{-5} Pa。已发现此范围对于保持烧结生膜中的Li含量是有用的。在一些实例,本发明使用的承烧板在烧结烘箱或炉内,可保持其中的挥发性Li物质的分压。

[0236] 已呈现了本发明实施方案/实施例的前述描述并用于说明性目的;其并不旨在是详尽无遗的,也不旨在将权利要求限制为所公开的精确形式。相关领域的技术人员可以理解,鉴于上述公开内容,可进行许多修改和变化。

[0237] 说明书中使用的语言主要是为了可读性和指导目的而选择的,并且其可能并未被选定来描述或限制本发明的主题。因此,旨在本发明的范围不受此详细说明书的限制,而是由基于本申请公布的任何权利要求所限制。因此,实施方案/实施例的公开内容旨在说明而非限制本发明的范围,这将在下述权利要求书中进行阐述。

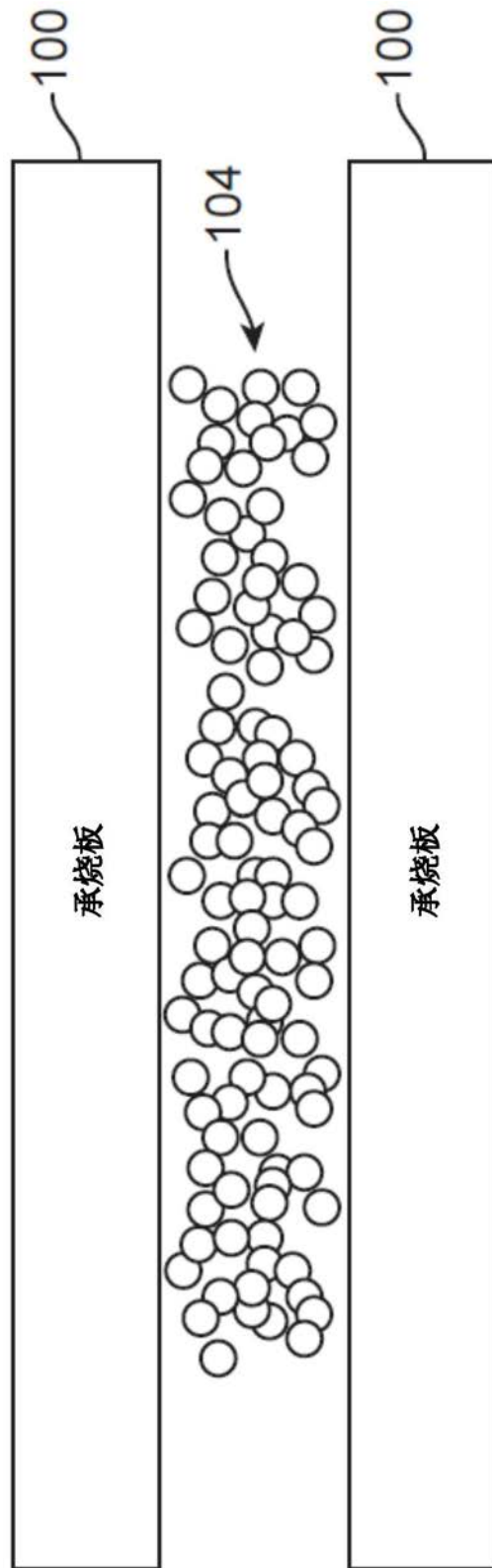


图1A

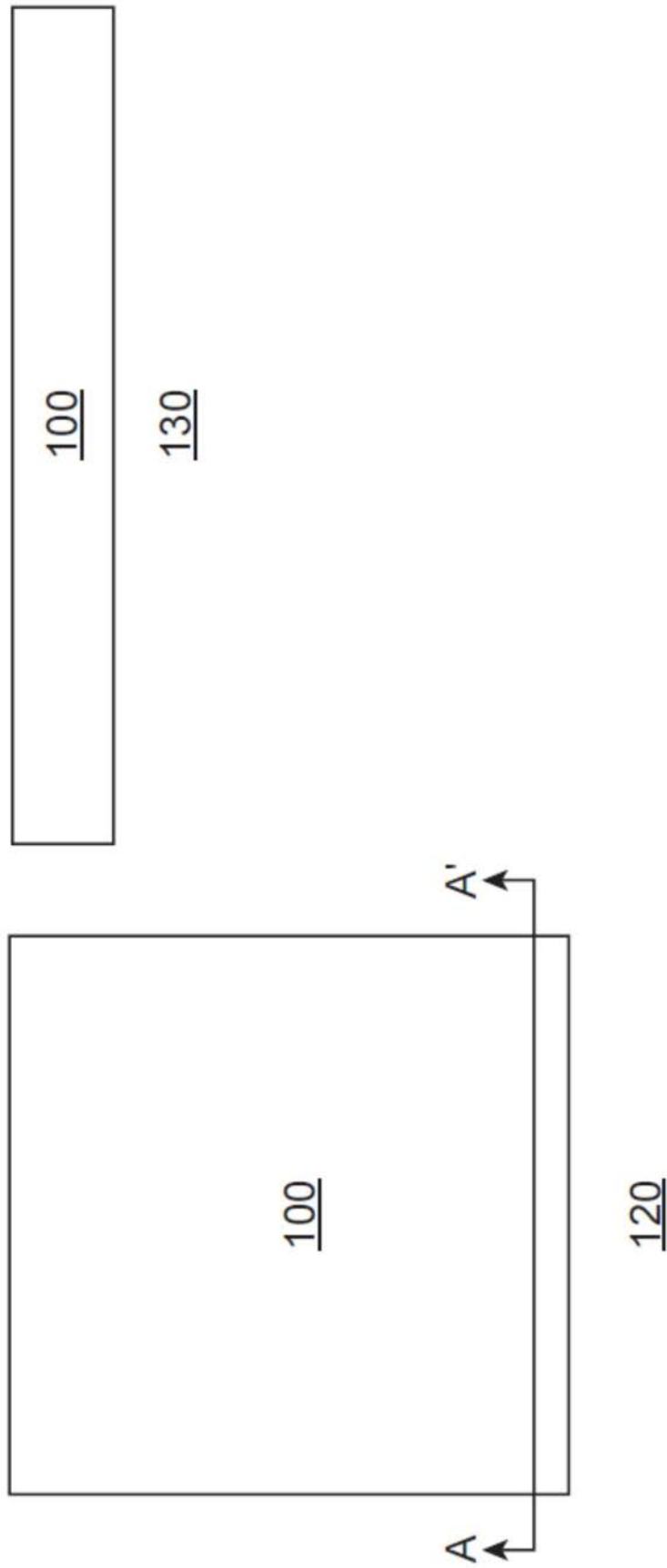


图1B

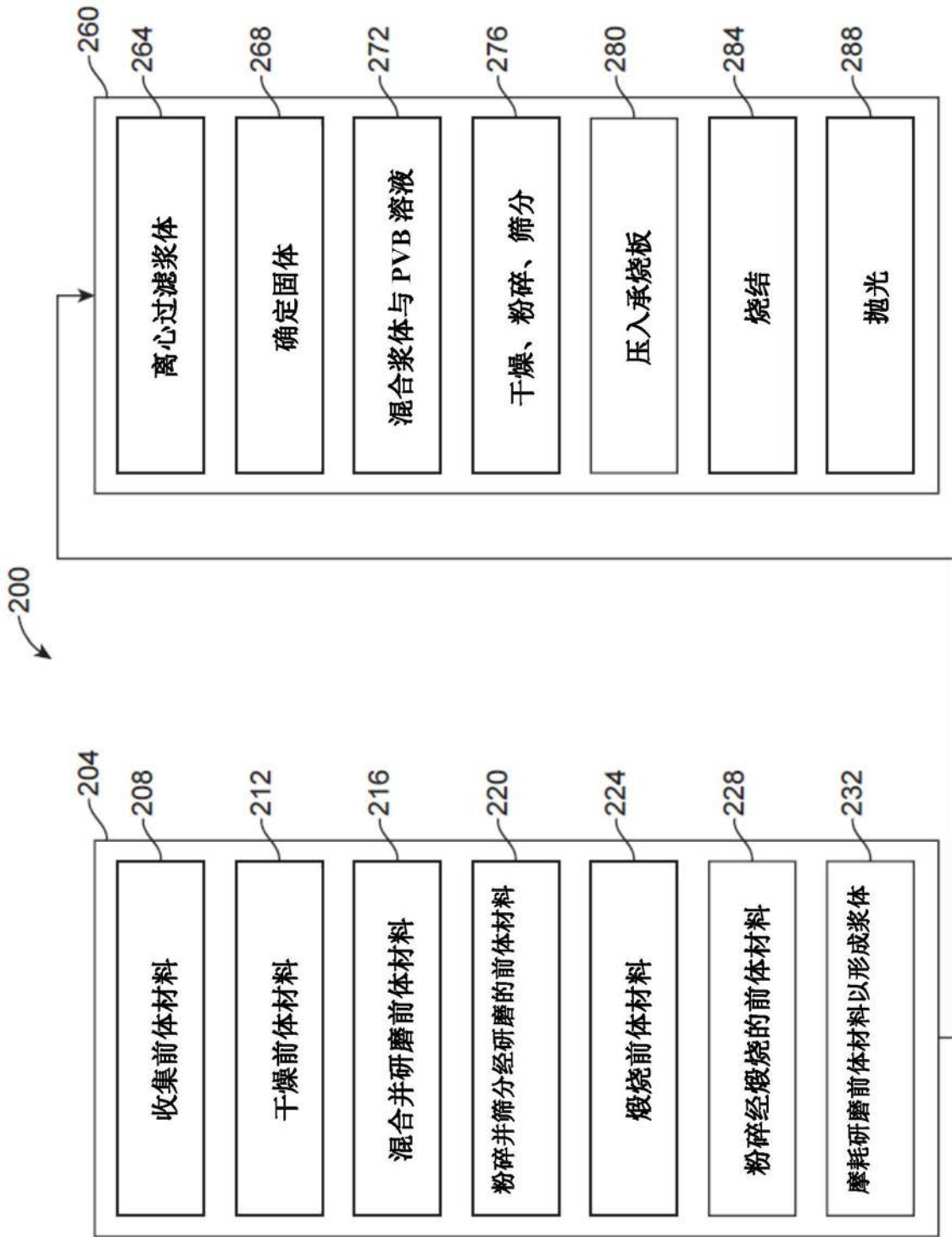


图2

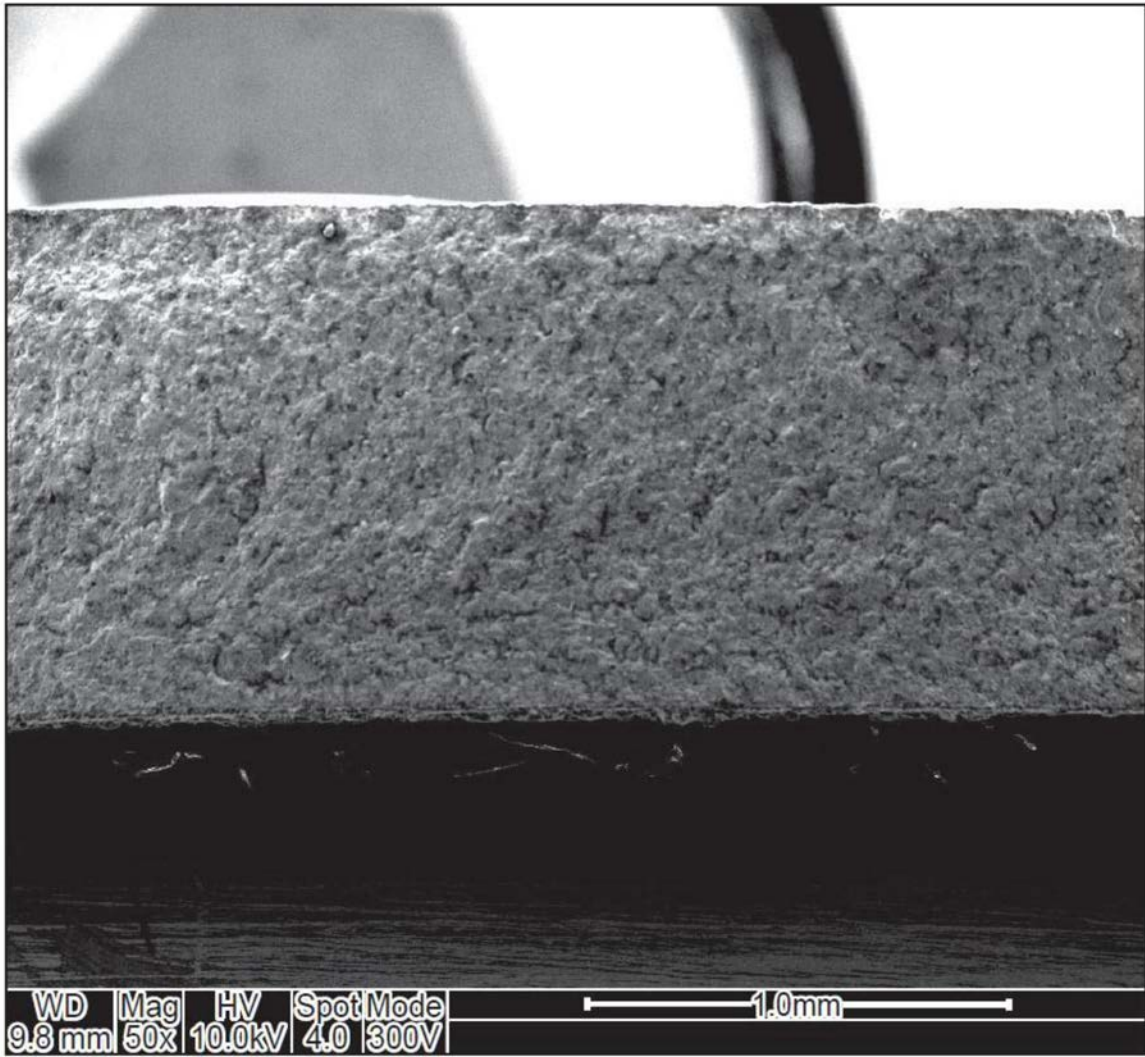


图3A

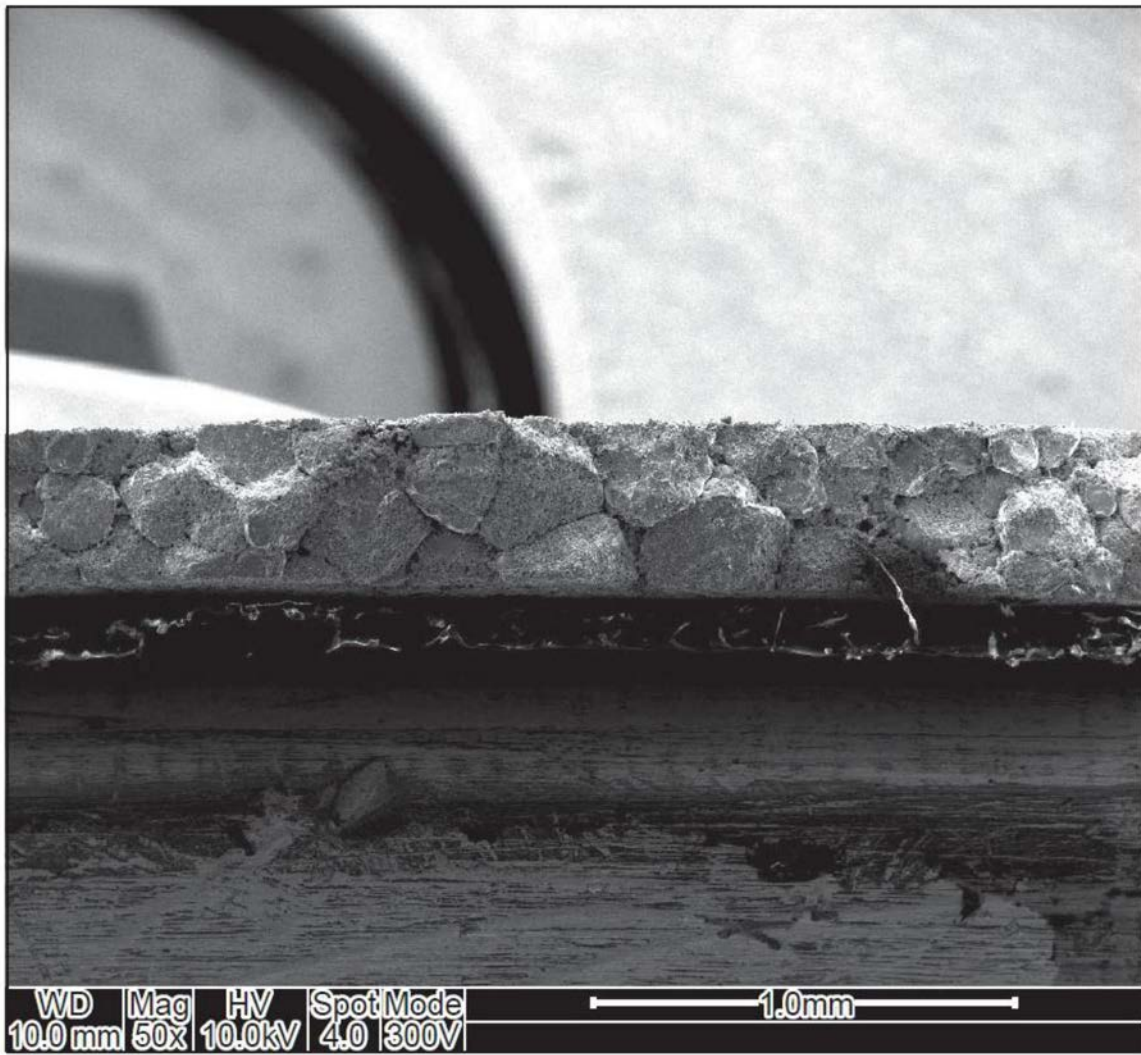


图3B

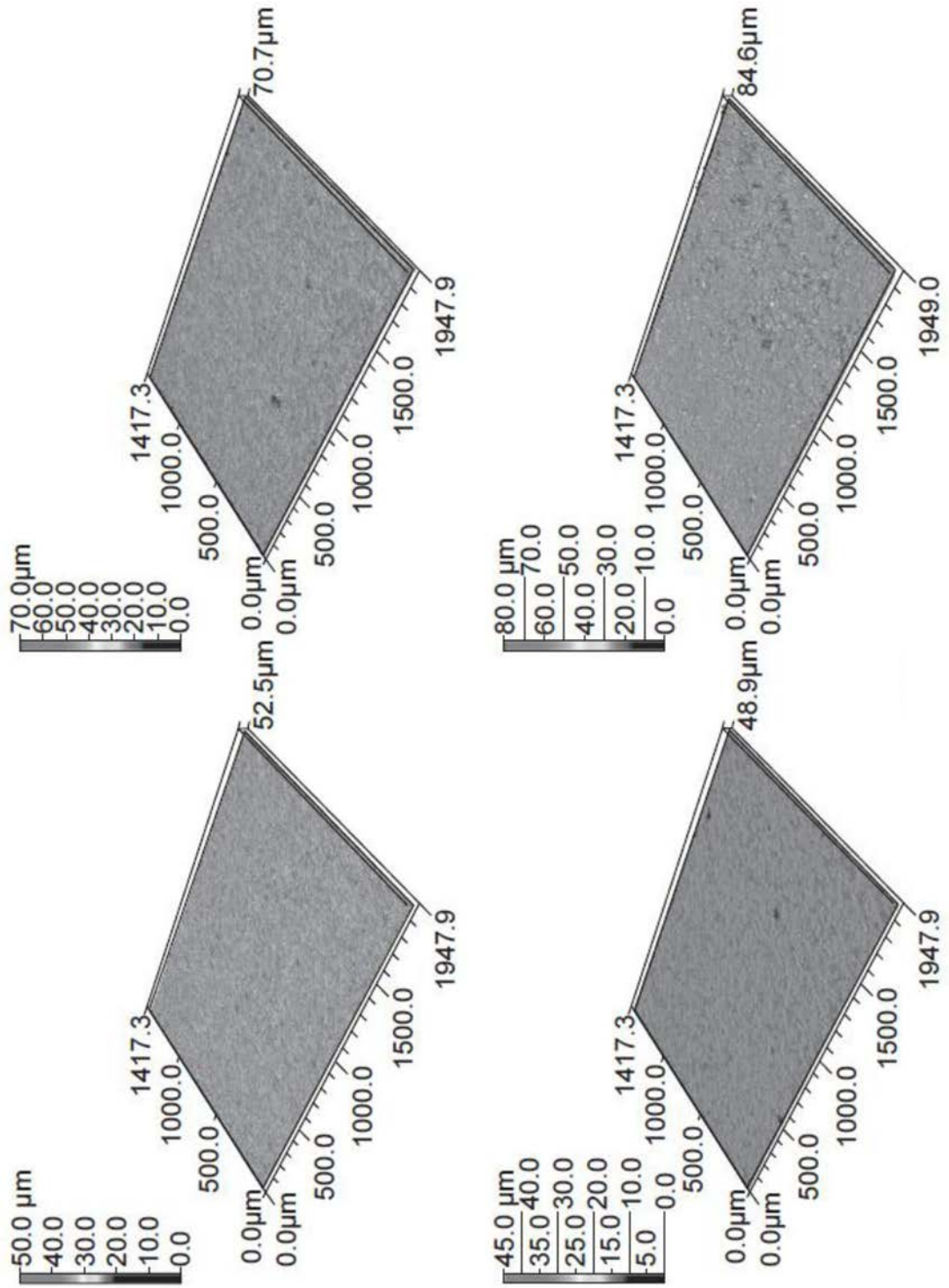


图4

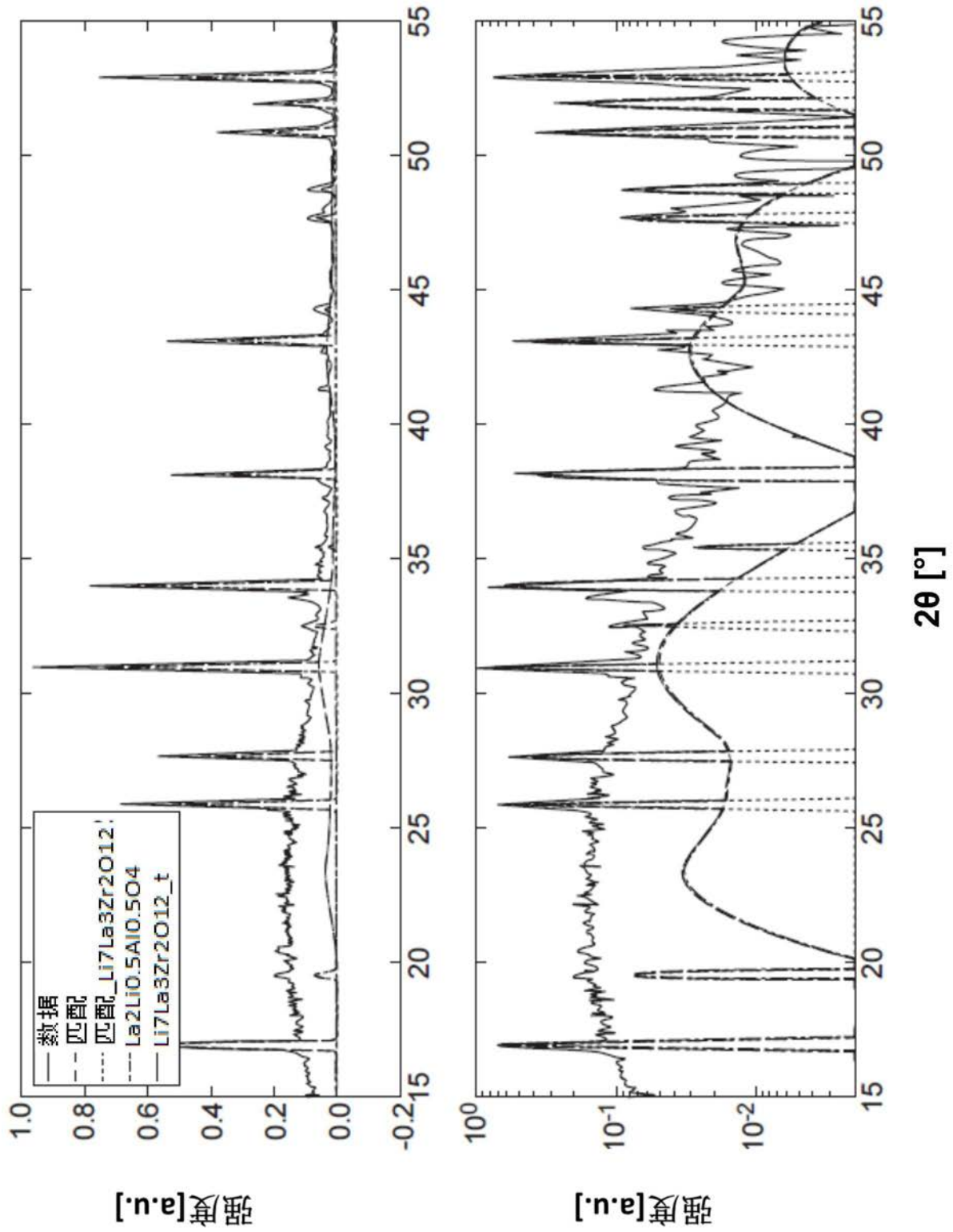


图5A

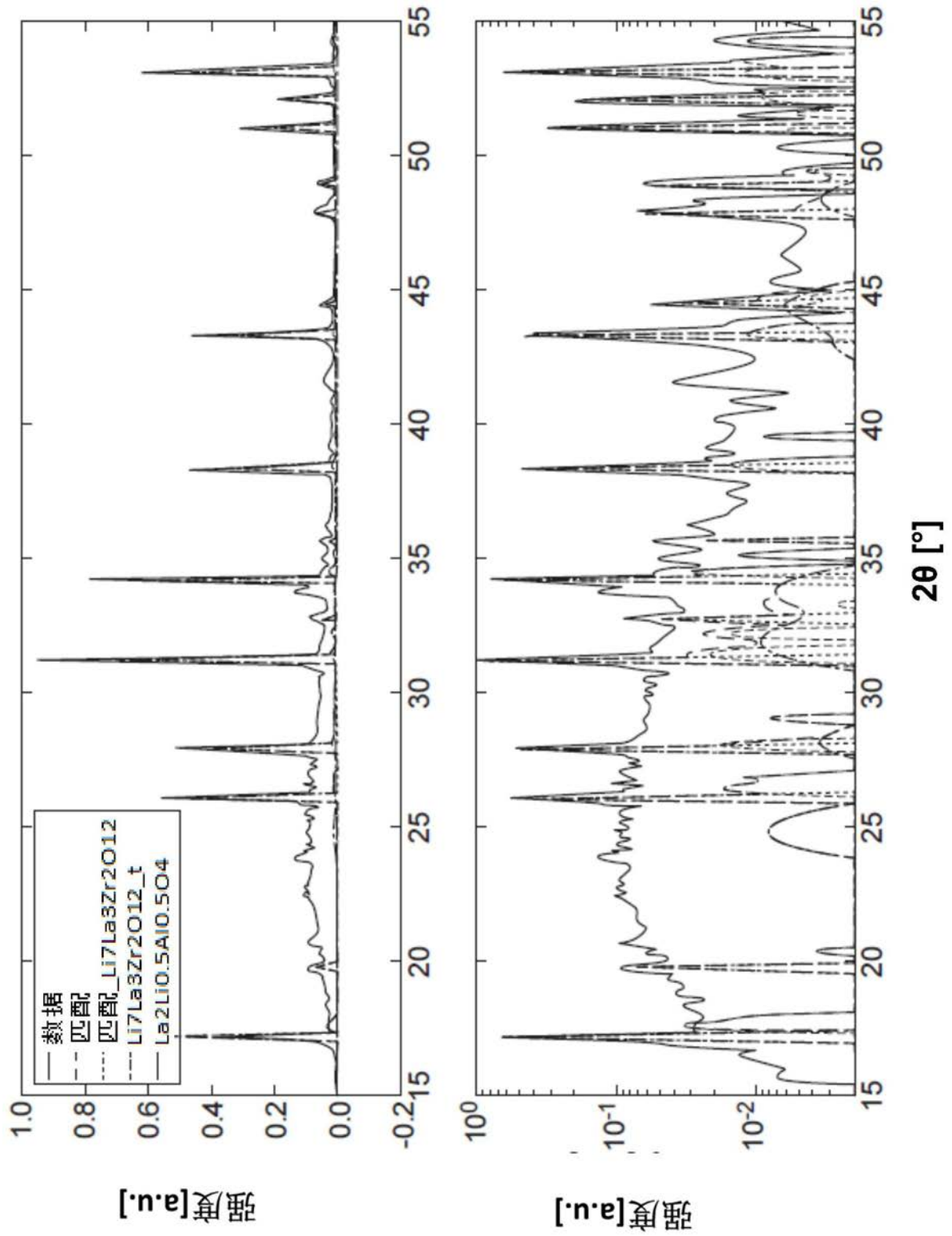


图5B

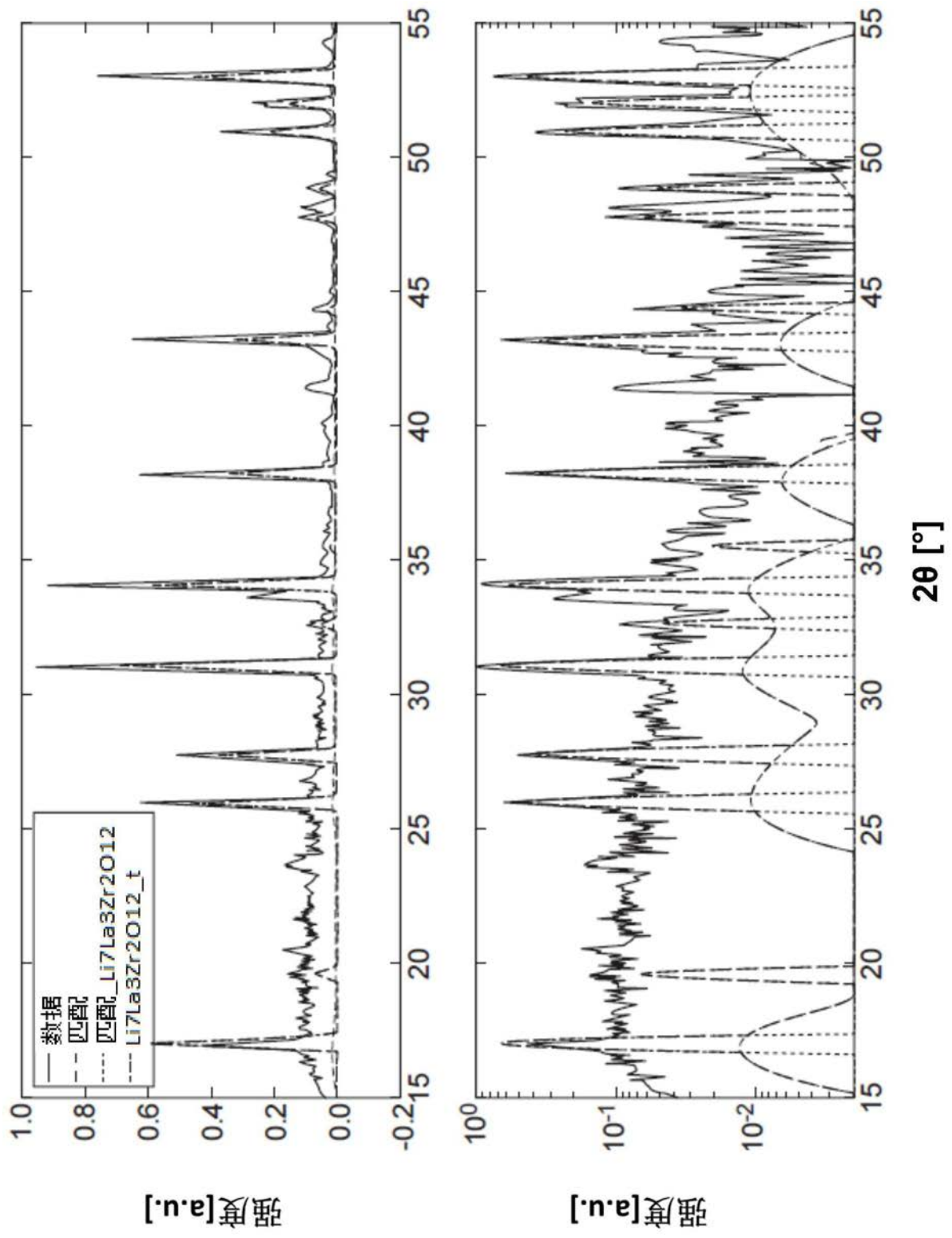


图5C

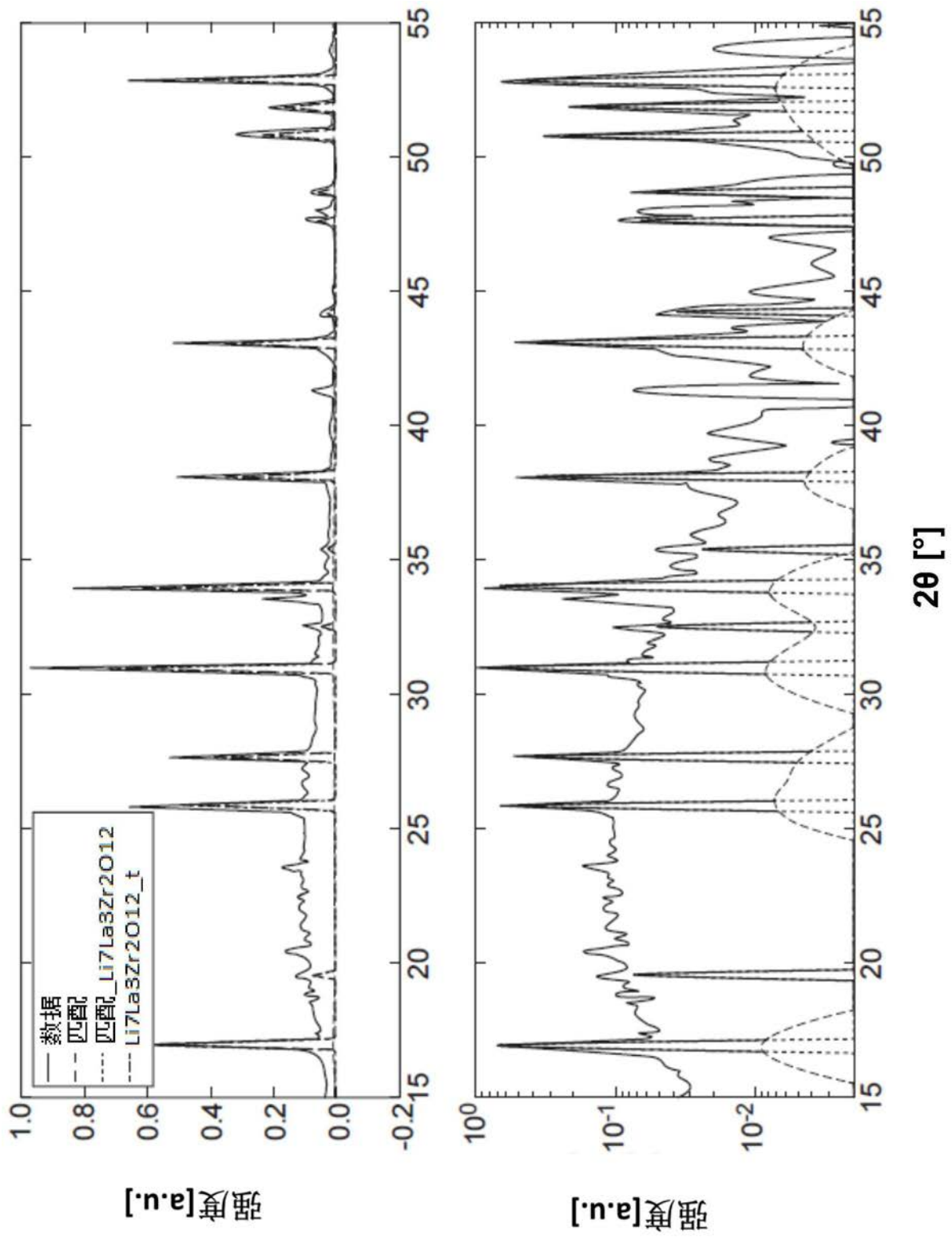


图5D

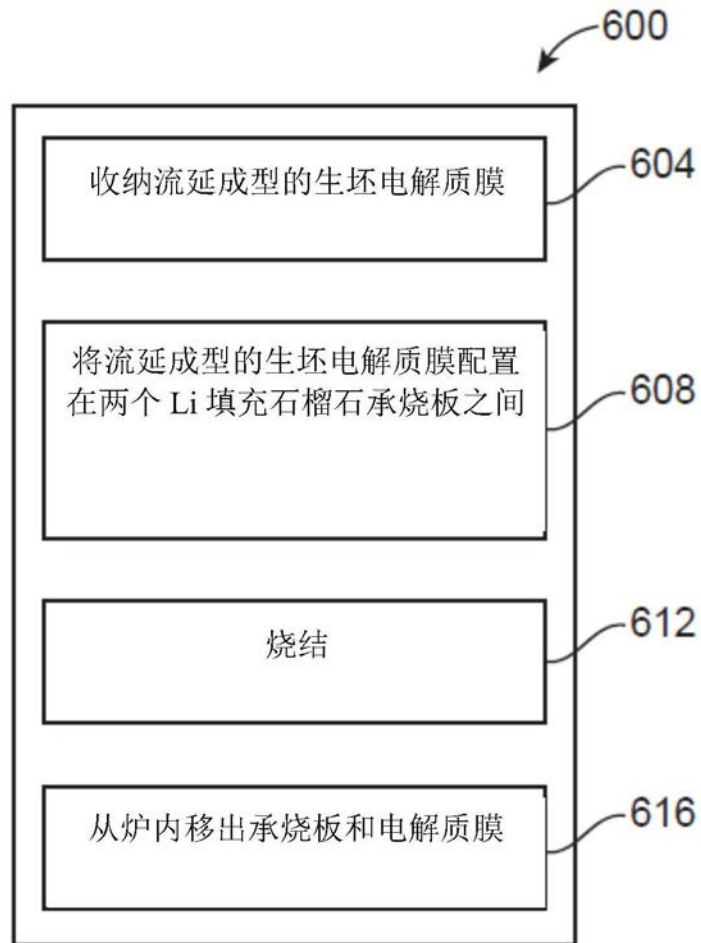


图6

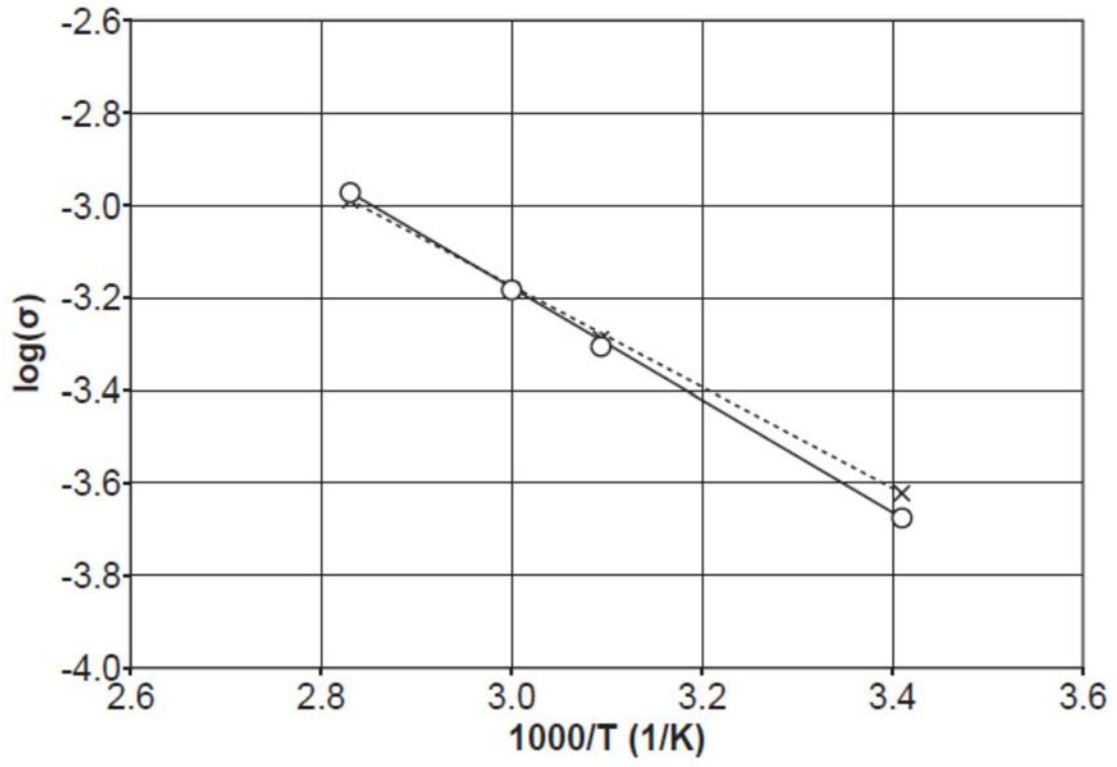


图7

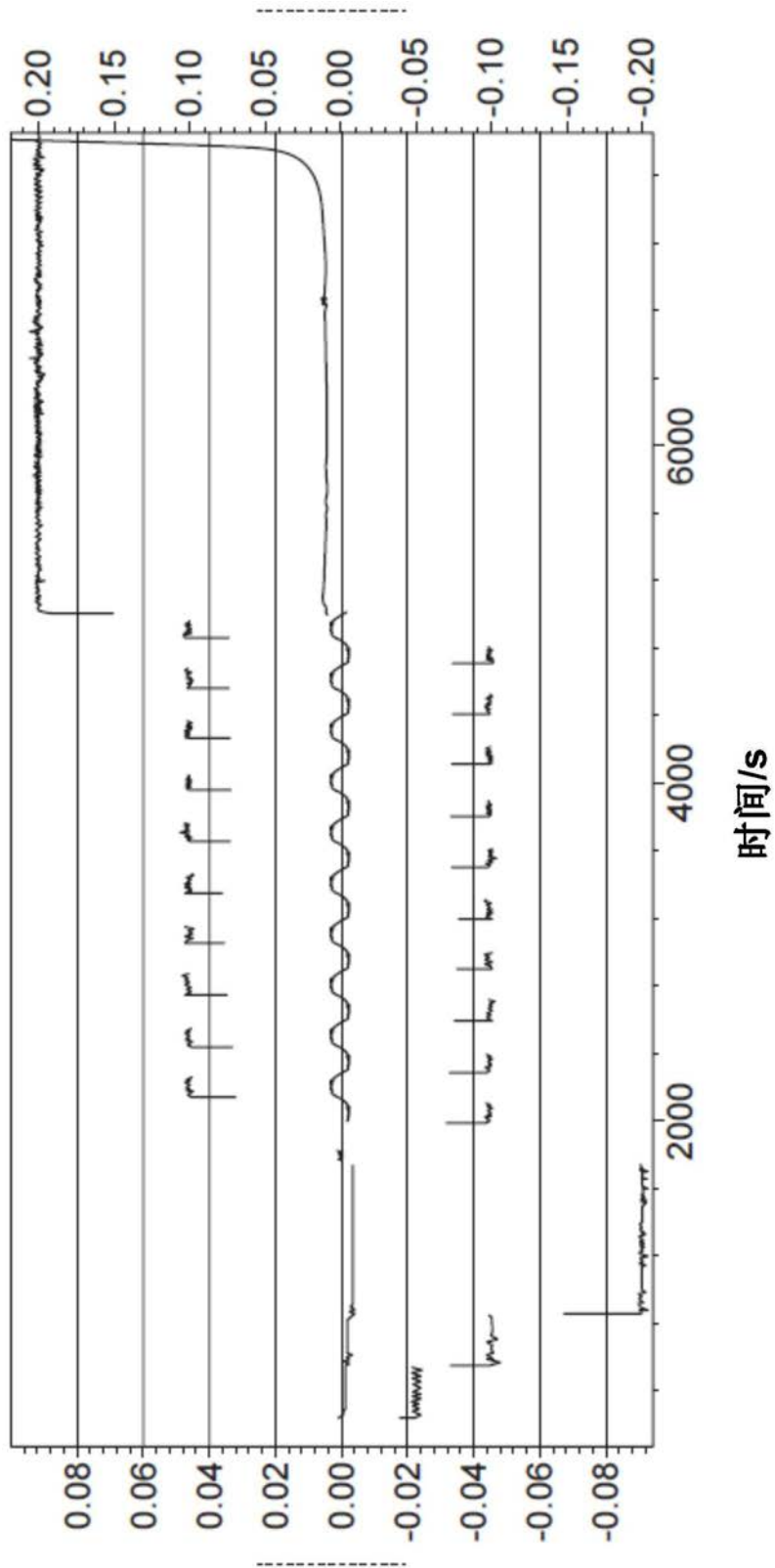


图8

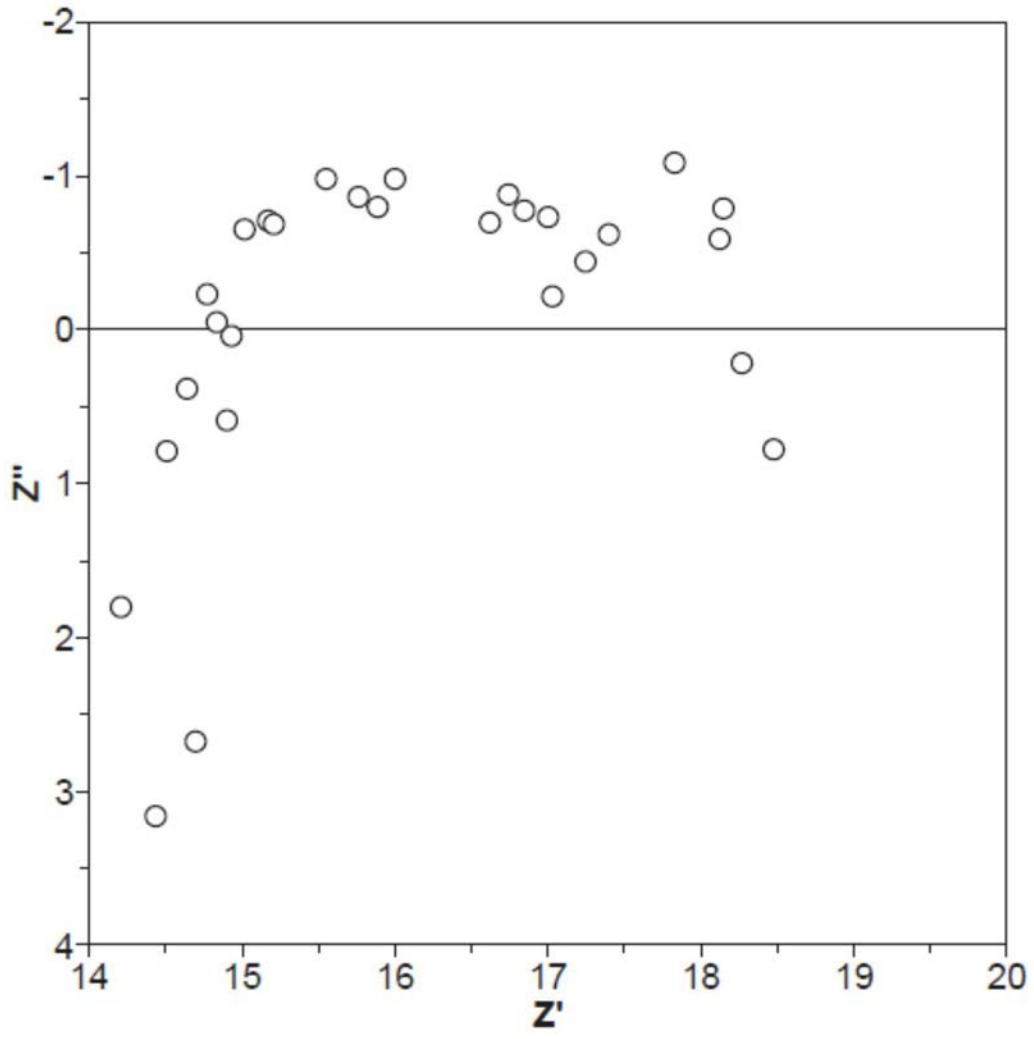


图9

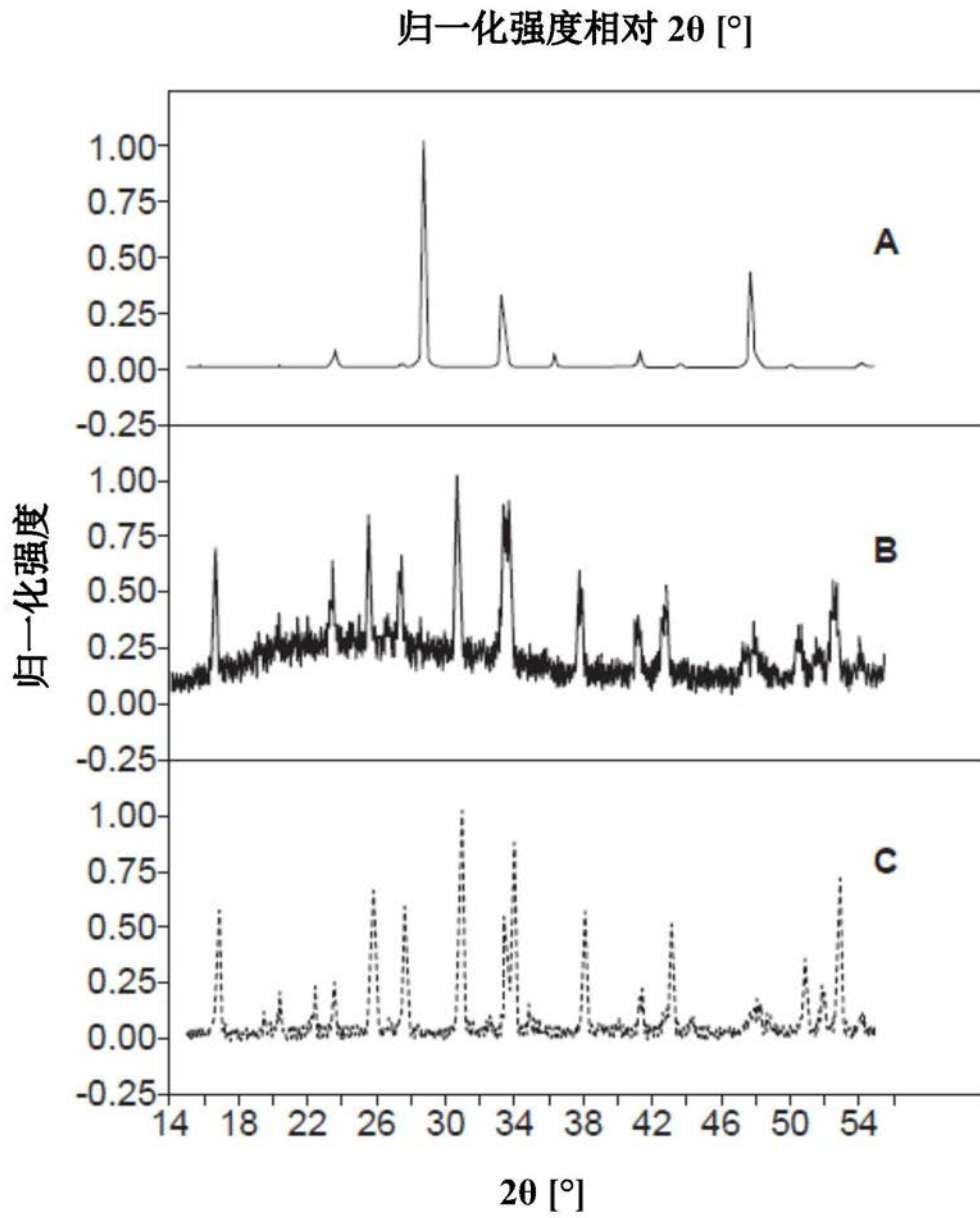


图10

1100

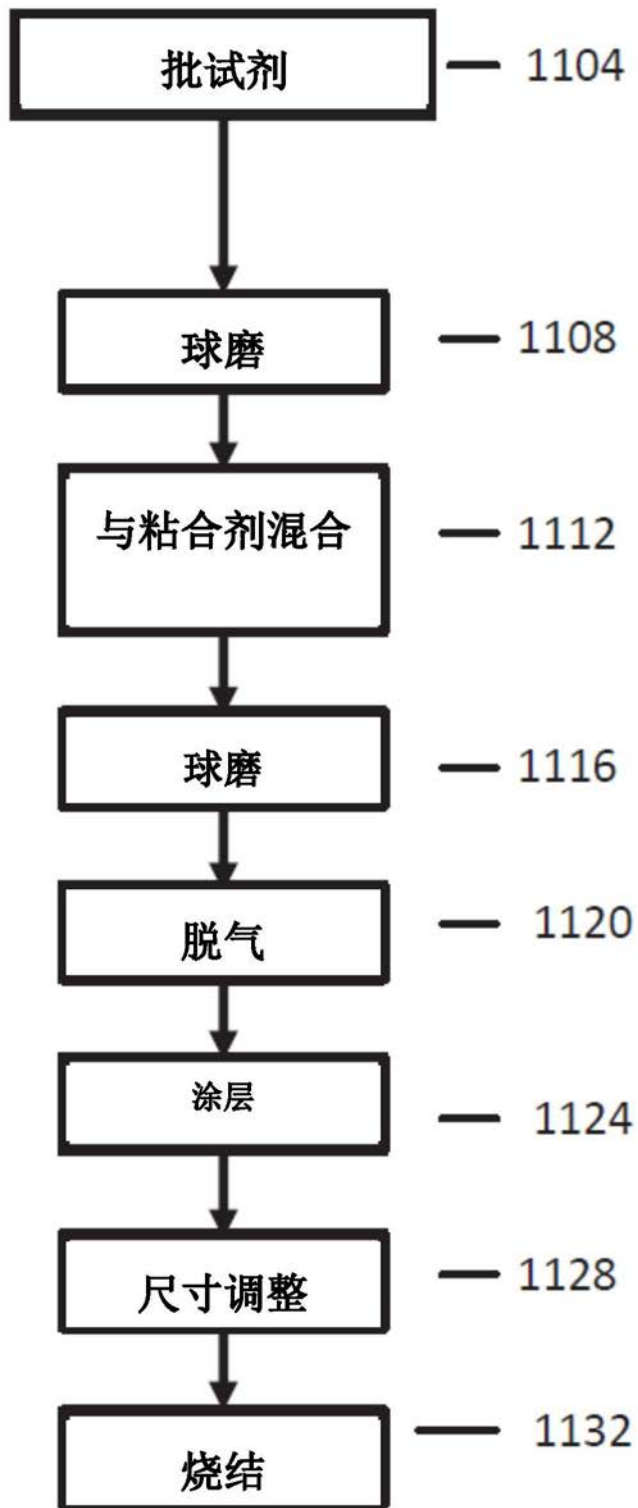


图11

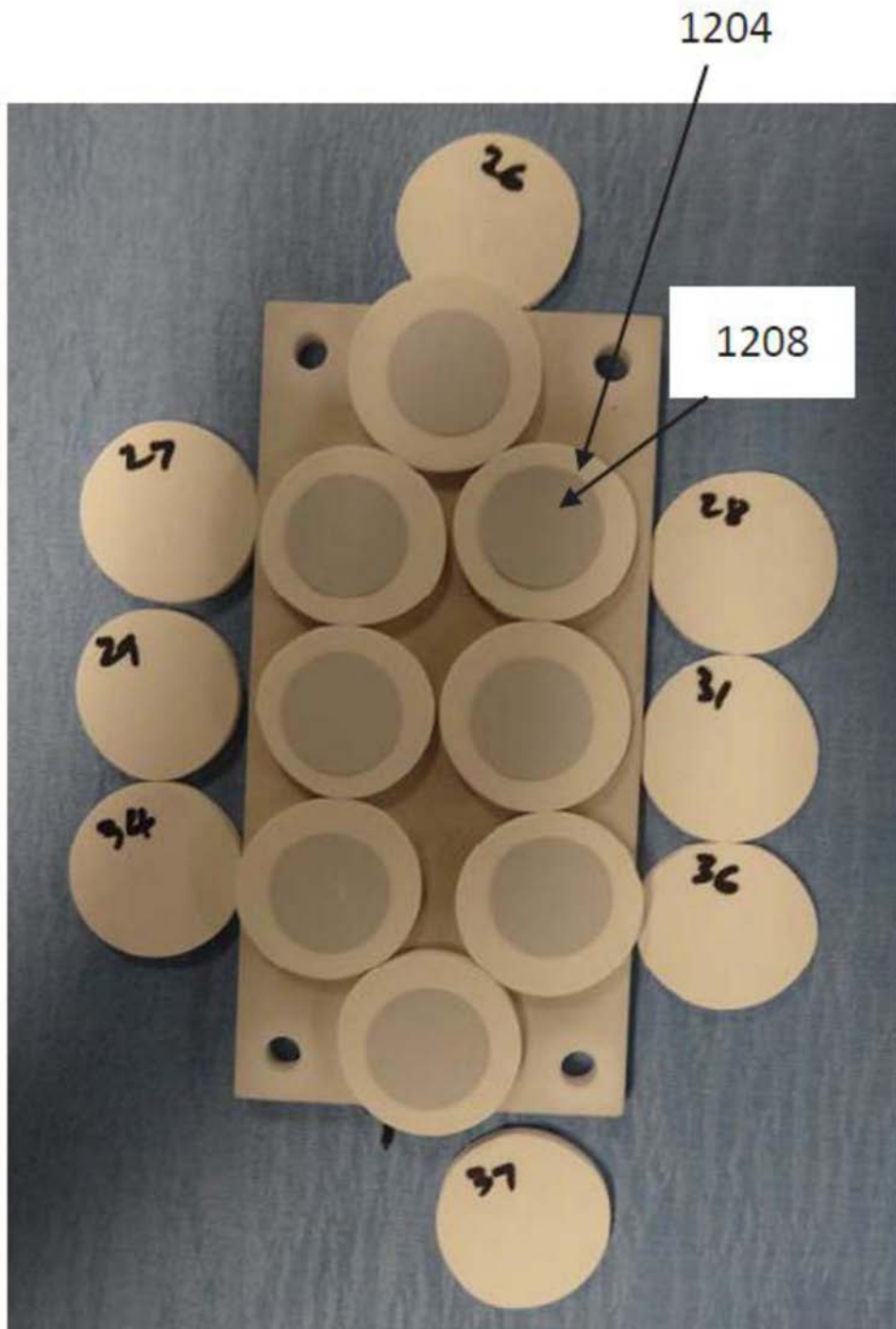


图12



图13

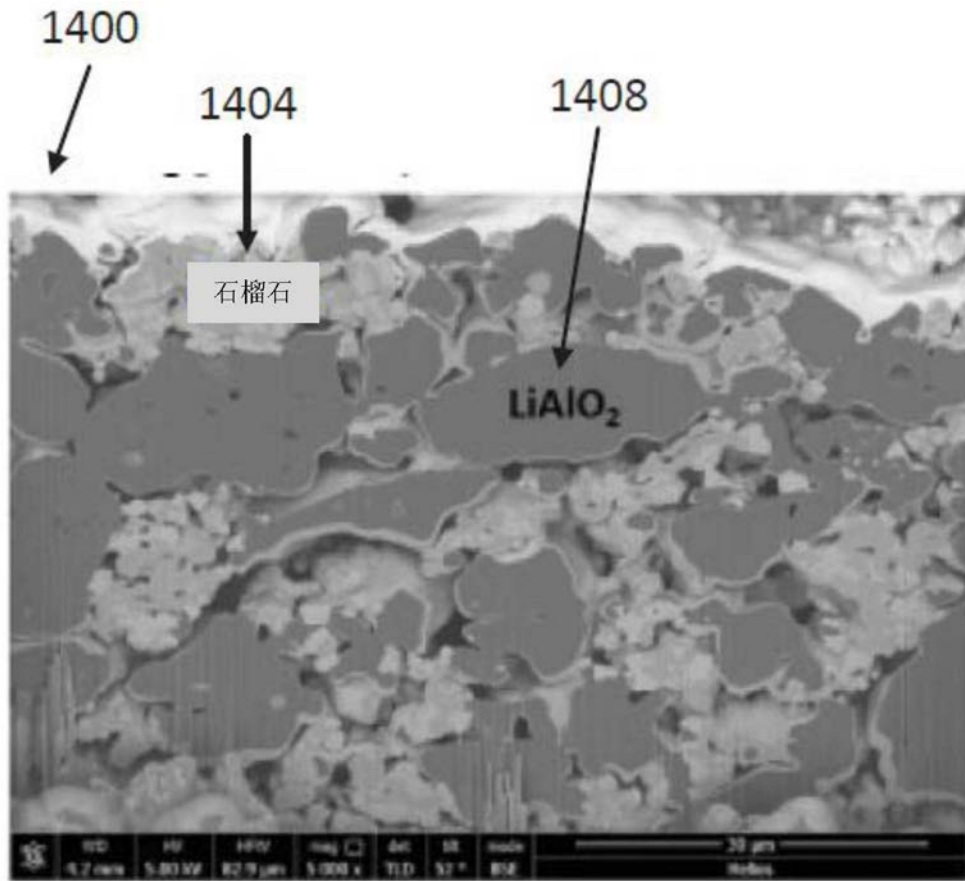


图14

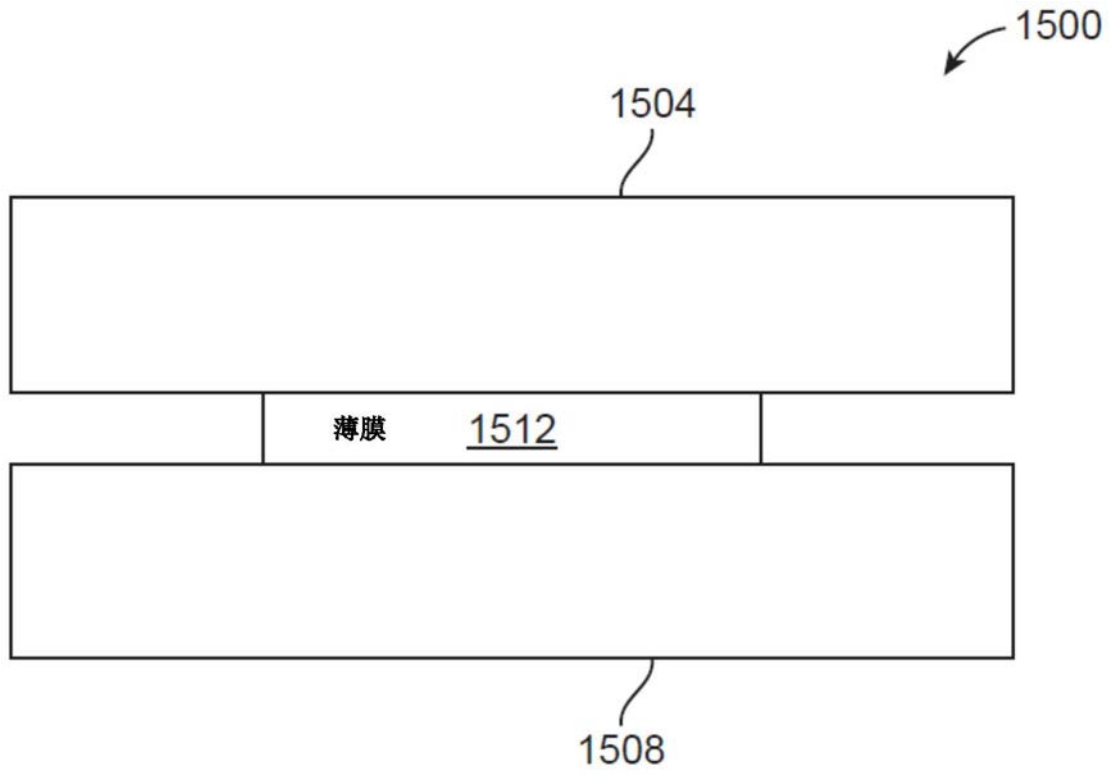


图15

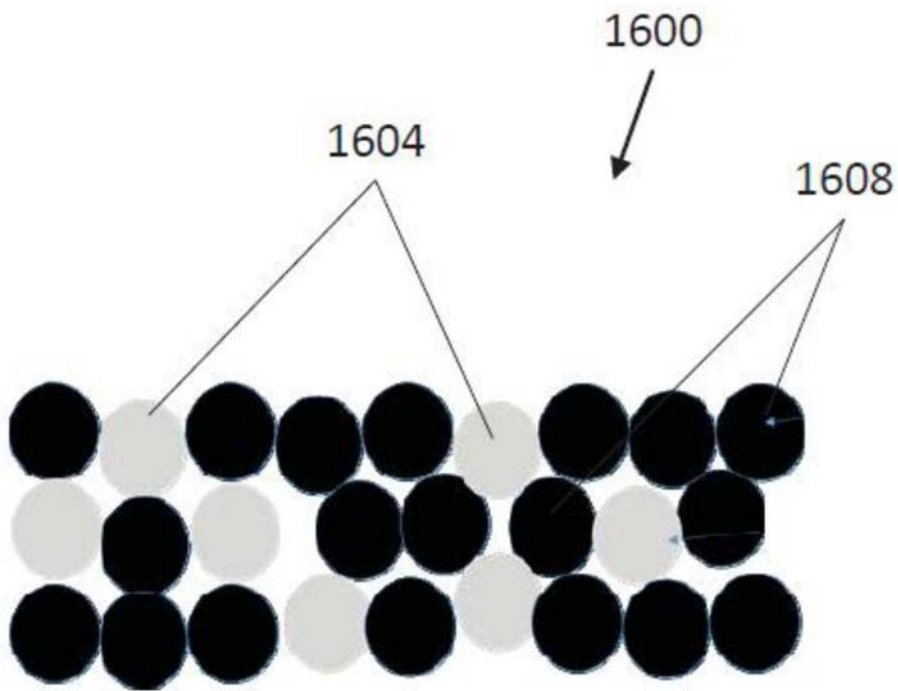


图16

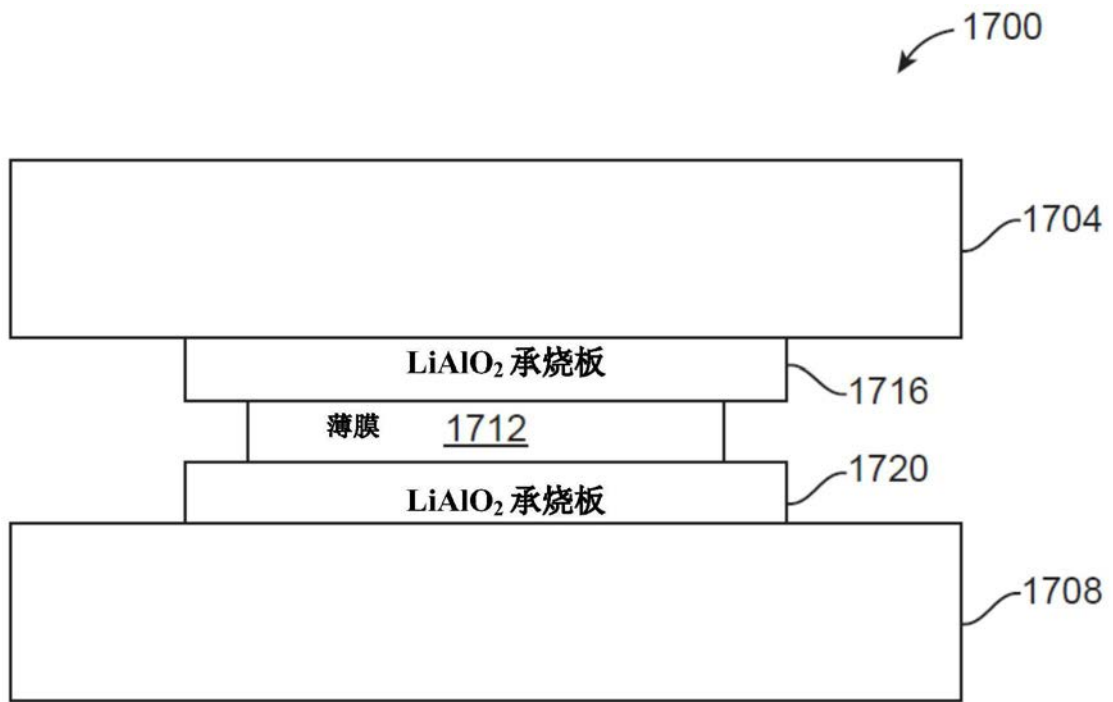


图17

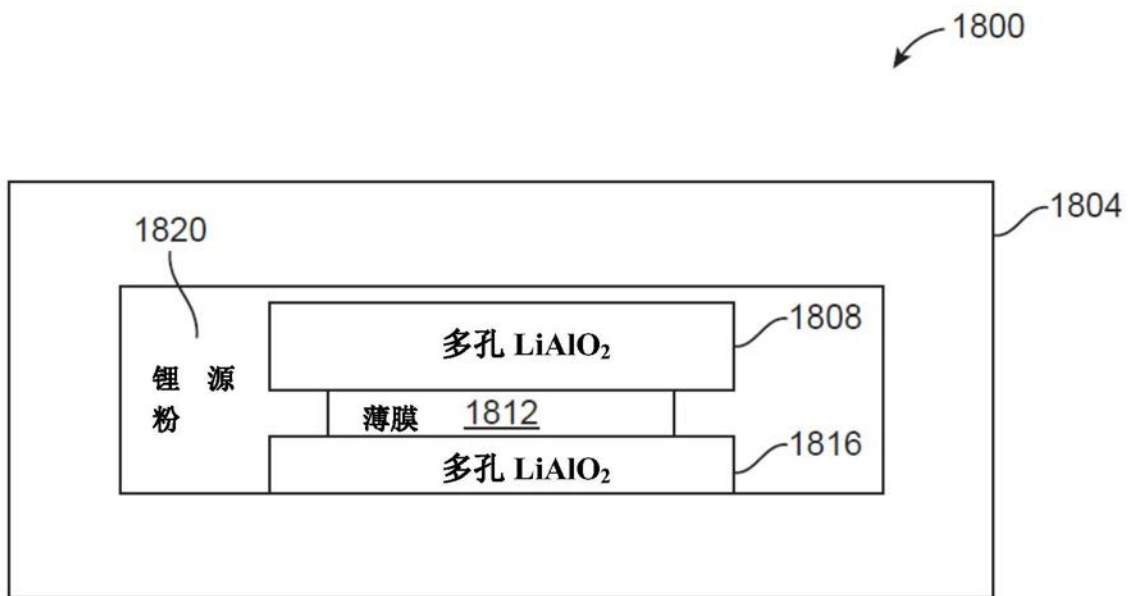


图18



图19

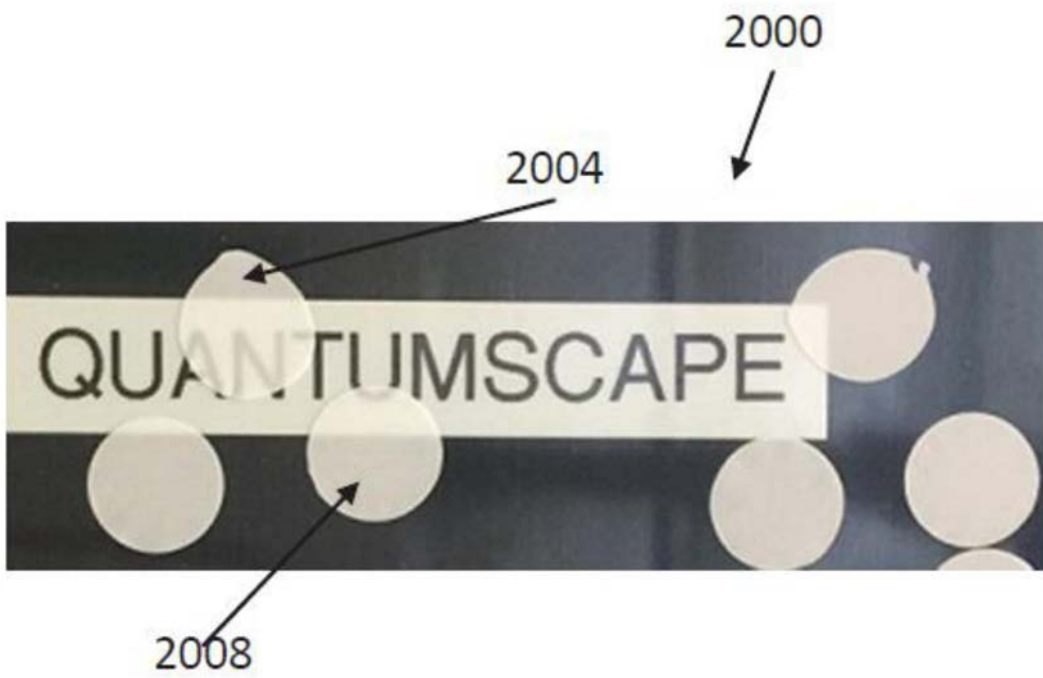


图20

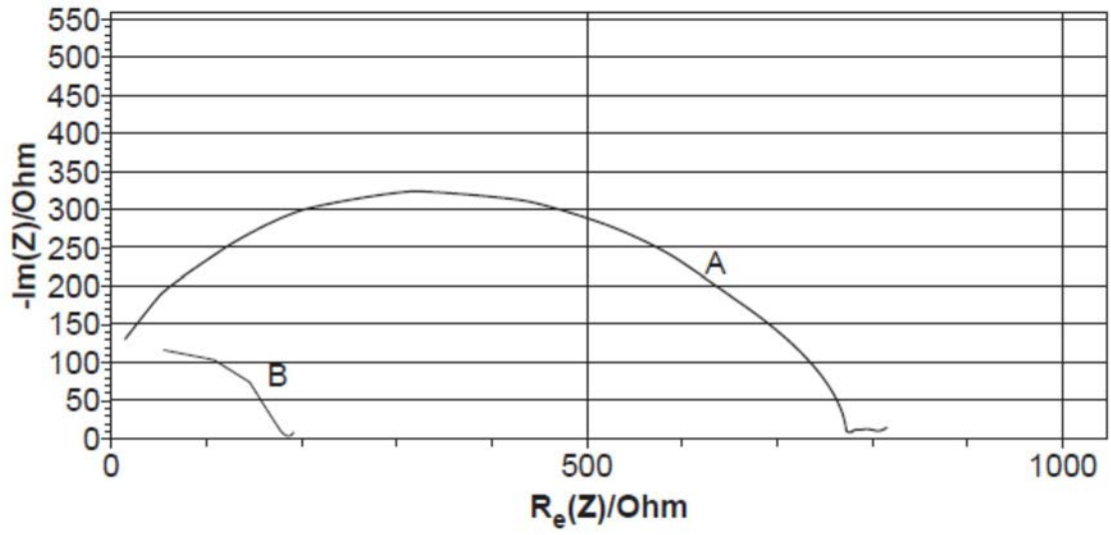


图21

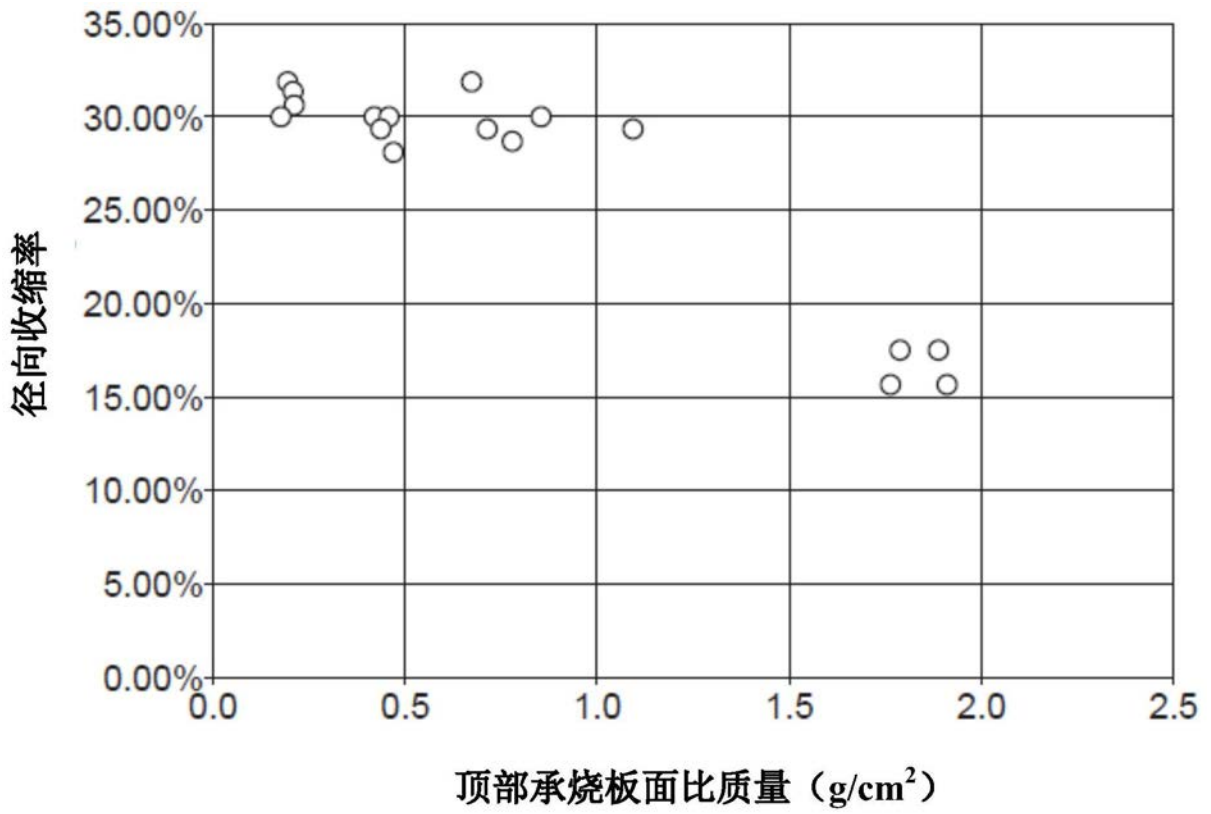


图22