



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I852298 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：112102123

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. : H01M10/0562(2010.01)

C04B35/48 (2006.01)

C04B35/64 (2006.01)

(71)申請人：鴻海精密工業股份有限公司 (中華民國) HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD. (TW)

新北市土城區中山路 66 號

芯量科技股份有限公司 (中華民國) SOLIDEDGE SOLUTION INC. (TW)

新竹市科學園區力行五路 9 號 5 樓

(72)發明人：林政廷 LIN, CHENG-TING (TW)；賴鴻政 LAI, HONG-ZHENG (TW)；張曾隆 CHANG, TSENG-LUNG (TW)

(74)代理人：李世章；秦建譜

(56)參考文獻：

CN 105406114A

CN 112768752A

CN 113929447A

CN 113943151A

審查人員：賴佩琪

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：7 共 28 頁

(54)名稱

形成固態電解質粉末的方法

(57)摘要

一種形成固態電解質粉末的方法包括以下步驟。形成鋯化合物層於容器的內表面上。放置前驅混合物於鋯化合物層上。前驅混合物包括第一鹽類群及第二鹽類群。第一鹽類群包括鋯源化合物、釷源化合物、鋁源化合物、鈦源化合物、鉭源化合物或其組合。第二鹽類群包括鋰源化合物。進行有氧燒結製程以形成固態電解質粉末。

A method of forming solid-state electrolyte powder includes the following steps. A zirconium compound layer is formed on an inner surface of a container. A precursor mixture is placed on the zirconium compound layer. The precursor mixture includes a first salt group and a second salt group. The first salt group includes zirconium source compound, lanthanum source compound, aluminum source compound, titanium source compound, tantalum source compound, or combinations thereof. The second salt group includes lithium source compound. An aerobic sintering process is performed to form a solid electrolyte powder.

指定代表圖：

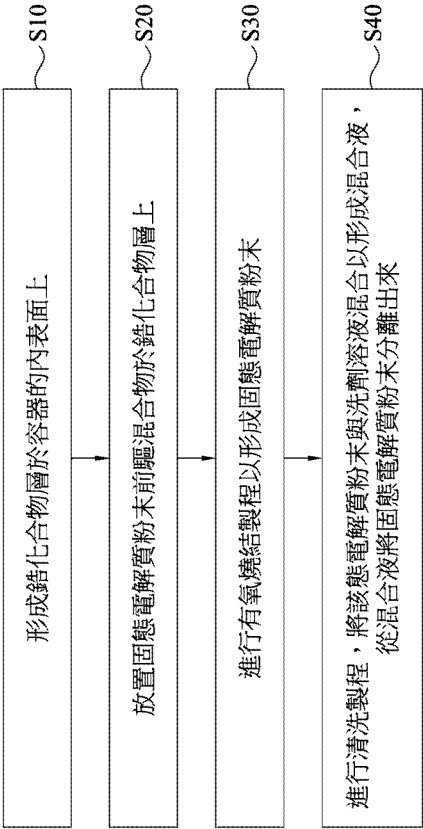
符號簡單說明：

S10：步驟

S20：步驟

S30：步驟

S40：步驟



第 1 圖

I852298

【發明摘要】

【中文發明名稱】形成固態電解質粉末的方法

【英文發明名稱】METHOD OF FORMING SOLID-STATE ELECTROLYTE POWDER

【中文】

一種形成固態電解質粉末的方法包括以下步驟。形成鋯化合物層於容器的內表面上。放置前驅混合物於鋯化合物層上。前驅混合物包括第一鹽類群及第二鹽類群。第一鹽類群包括鋯源化合物、鐳源化合物、鋁源化合物、鈦源化合物、鉭源化合物或其組合。第二鹽類群包括鋰源化合物。進行有氧燒結製程以形成固態電解質粉末。

【英文】

A method of forming solid-state electrolyte powder includes the following steps. A zirconium compound layer is formed on an inner surface of a container. A precursor mixture is placed on the zirconium compound layer. The precursor mixture includes a first salt group and a second salt group. The first salt group includes zirconium source compound, lanthanum source compound, aluminum source compound, titanium source compound, tantalum source compound, or combinations thereof. The second salt group includes lithium source compound. An aerobic sintering process is performed to form a solid electrolyte powder.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

S 1 0 : 步 驟

S 2 0 : 步 驟

S 3 0 : 步 驟

S 4 0 : 步 驟

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】形成固態電解質粉末的方法

【英文發明名稱】METHOD OF FORMING SOLID-STATE ELECTROLYTE POWDER

【技術領域】

【0001】 本揭露內容是有關於一種形成固態電解質粉末的方法。

【先前技術】

【0002】 傳統鋰離子電池需使用大量電解液浸潤隔離膜以達到良好的離子通道，但是其隔離膜容易受到高溫影響使體積產生變化，造成安全性問題。因此近年來商業用鋰電池逐漸使用固態電解質取代傳統的液態電解液，例如在安全要求程度較高的電動汽車以及儲能系統等領域。固態電解質不僅可改善電池的安全性問題，在電池結構的設計上亦具有更大的彈性，還可有效地提升電池的能量密度，進而滿足市場需求。

【0003】 固態電解質目前可分為無機陶瓷固態電解質與高分子電解質，這兩種分別有不同的離子傳導機制。其中無機陶瓷固態電解質擁有良好的熱、電穩定性且普遍具備不錯的離子電導率，一般多以壓釘片狀及高分子混和之薄膜狀使用。然而，由於無機陶瓷固態電解質的粉末表面易受

氧化形成空氣鈍化層，使介面阻抗提高以及循環性能降低。傳統處理空氣鈍化層的機械加工方法，例如研磨/拋光，無法針對粉末進行處理。因此，如何改善固態電解質粉末表面的空氣鈍化層問題實為目前業界研發的重點。

【發明內容】

【0004】 本揭示內容提供一種形成固態電解質粉末的方法，其包括以下步驟。形成銦化合物層於容器的內表面上。放置前驅混合物於銦化合物層上。前驅混合物包括第一鹽類群及第二鹽類群。第一鹽類群包括銦源化合物、鐳源化合物、鋁源化合物、鈦源化合物、鉭源化合物或其組合。第二鹽類群包括鋰源化合物。進行有氧燒結製程以形成固態電解質粉末。

【0005】 在一些實施方式中，銦化合物層包括氧化銦、氫氧化銦、硝酸銦、硝酸氧銦、磷酸氫銦、四氯化銦、氧氯化銦、硫酸銦或其組合。

【0006】 在一些實施方式中，銦化合物層的厚度介於 0.05 mm 至 0.2 mm 之間。

【0007】 在一些實施方式中，形成銦化合物層於容器的內表面上包括以下步驟：塗佈銦化合物塗層於容器的內表面上。乾燥銦化合物塗層以形成銦化合物層。乾燥的溫度介於 40 °C 至 120 °C 之間。

【0008】 在一些實施方式中，有氧燒結製程的溫度介於 850 °C 至 1280 °C 之間。

【0009】 在一些實施方式中，在進行有氧燒結製程後，進行清洗製程，將固態電解質粉末與洗劑溶液混合以形成混合液。洗劑溶液包括酸及醇。從混合液將固態電解質粉末分離出來。

【0010】 在一些實施方式中，酸包括無機酸或有機酸。無機酸包括鹽酸、磷酸、硫酸、硝酸、硼酸或其組合，有機酸包括甲酸、乙酸或其組合。

【0011】 在一些實施方式中，醇包括甲醇、乙醇、異丙醇或其組合。

【0012】 在一些實施方式中，酸為鹽酸，醇為乙醇。鹽酸在洗劑溶液中的濃度介於 0.1 wt % 至 30 wt % 之間。

【0013】 在一些實施方式中，固態電解質粉末於混合液中的固含量介於 1 % 至 50 % 之間。

【0014】 參考以下描述和所附申請專利範圍，可更理解本揭示內容的這些和其他特徵、特點和優點。應該理解的是，前述的一般性描述和下列具體說明僅僅是示例性和解釋性的，並旨在提供所要求的本揭示內容的進一步說明。

【圖式簡單說明】

【0015】

本揭示內容上述和其他態樣、特徵及其他優點參照說明書內容並配合附加圖式得到更清楚的瞭解，其中：

第 1 圖是根據本揭示內容一些實施方式形成固態電解質粉末的方法流程圖。

第 2 A 圖及第 2 B 圖是根據本揭示內容一些實施方式形成的固態電解質粉末的 X 光繞射分析 (X-ray diffraction analysis, XRD) 光譜。

第 2 C 圖及第 2 D 圖是根據本揭示內容一些實施方式形成的鋅化合物層的 XRD 光譜。

第 3 A 圖及第 3 B 圖是根據本揭示內容一些實施方式形成的經過清洗製程處理的固態電解質粉末的拉曼光譜 (Raman spectroscopy)。

【實施方式】

【0016】 在本文中，由「一數值至另一數值」表示的範圍，是一種避免在說明書中一一列舉該範圍中的所有數值的概要性表示方式。因此，某一特定數值範圍的記載，涵蓋該數值範圍內的任意數值以及由該數值範圍內的任意數值界定出的較小數值範圍，如同在說明書中明文寫出該任意數值和該較小數值範圍一樣。

【0017】 本文使用的「約」、「近似」、「本質上」、或「實質上」包括所述值和在本領域普通技術人員確定的特定值的可接受的偏差範圍內的平均值，考慮到所討論的測量和與測量相關的誤差的特定數量（即，測量系統的限制）。例如，「約」可以表示在所述值的一個或多個標準偏差內，或例如 $\pm 30\%$ 、 $\pm 20\%$ 、 $\pm 15\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 內。再者，本文使用的「約」、「近似」、「本質上」、或「實質上」可依量測性質、塗佈性質或其它性質，來選擇較可接受的

偏差範圍或標準偏差，而可不用一個標準偏差適用全部性質。

【0018】 在形成固態電解質粉末的方法中，例如鋰鑪鋯氧(lithium lanthanum zirconium oxide, LLZO)、磷酸鈦鋁鋰(lithium aluminum titanium phosphate, LATP)、鋰鑪鈦氧(lithium lanthanum titanate, LLTO)、鋰鑪鋯鉭氧(lithium lanthanum zirconium tantalum oxide, LLZTO)等，鋰作為固態電解質的原料，在燒結製程時會因高溫而流失。因此原料的配方往往會過量添加鋰，導致燒結製程後有殘存的鋰於固態電解質粉末表面。在降溫過程中，此未反應的鋰接觸空氣後會和空氣中的水氣、一氧化碳及/或二氧化碳等氣體反應形成例如碳酸鋰、氧化鋰及/或氫氧化鋰等鋰化合物的鈍化層，此鈍化層會造成介面阻抗，導致鋰離子傳導效果變差。

【0019】 鑒於上述，本揭示內容提供了一種形成固態電解質粉末的方法。在進行有氧燒結製程之前，先在承載前驅混合物的容器內表面上形成鋯化合物層。鋯具有耐高溫、高化學穩定性及易與鋰反應的特性。因此可藉由此容器上的鋯化合物層吸附燒結製程中過量的鋰，避免未反應的鋰殘留在固態電解質粉末表面。此外，因為鋯的熱傳係數較低，使容器內的前驅混合物能夠緩慢且均勻地受熱，避免固態電解質粉末表面因快速反應而緻密化(densification)而影響後續反應進行。且此鋯化合物層不會與燒結後的固態電解質粉末沾黏，能夠有效幫助固態電解質粉末形成立方

(Cubic)晶相，提高離子電導率。

【0020】 本揭示內容提供了一種形成固態電解質粉末的方法，其包括以下步驟。形成銦化合物層於容器的內表面上。放置前驅混合物於銦化合物層上。前驅混合物包括第一鹽類群及第二鹽類群。第一鹽類群包括銦源化合物、釷源化合物、鋁源化合物、鈦源化合物、鉭源化合物或其組合。第二鹽類群包括鋰源化合物。進行有氧燒結製程以形成固態電解質粉末。

【0021】 請參閱第 1 圖，第 1 圖是根據本揭示內容一些實施方式形成固態電解質粉末的方法流程圖。方法包括步驟 S10 至步驟 S40，且步驟 S10 至步驟 S40 可以是依序進行的。

【0022】 在第 1 圖的步驟 S10 中，形成銦化合物層於容器的內表面上。可以利用噴塗或任意的塗佈方式形成銦化合物層。在一些實施方式中，此步驟包括：塗佈銦化合物塗層於容器的內表面上。乾燥銦化合物塗層以形成銦化合物層。乾燥的溫度介於 40°C 至 120°C 之間，例如 40 、 50 、 60 、 70 、 80 、 90 、 100 、 110 或 120°C 。當溫度太高時，銦化合物塗層可能會因黏附性較差造成龜裂；當溫度太低時，乾燥速率可能過慢降低製程效率。在一些實施方式中，使用烘箱進行乾燥，乾燥的溫度為 80°C 。在一些實施方式中，銦化合物層包括氧化銦(ZrO_2)、氫氧化銦($\text{Zr}(\text{OH})_4$)、硝酸銦($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$)、硝酸氧銦($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$)、磷酸氫銦($\text{Zr}(\text{HPO})_4$)、四氯化銦(ZrCl_4)、氧氯化銦(ZrOCl_2)、

硫酸鋯($Zr(SO)_4$)或其組合，但不限於此。在一些實施方式中，鋯化合物層為氧化鋯。在一些實施方式中，乾燥後的鋯化合物層的厚度介於0.05 mm至0.2 mm之間，例如0.05、0.1、0.15或0.2 mm。當厚度太薄時，鋯化合物的量可能不足以反應移除過量的鋰；當厚度太厚時，容器導熱可能過慢。在一些實施方式中，容器(例如匣鉢)的材質可為例如氧化鋁、氧化矽、氧化鋯或其他材質。若容器為氧化鋯材質且其上並未覆蓋鋯化合物層，當直接在容器內進行形成固態電解質粉末的流程時，容器會參與固態電解質粉末的燒結反應，多次使用後可能會有破裂損壞的問題。在一些實施方式中，容器和鋯化合物塗層的選用材料不同。

【0023】 在第1圖的步驟S20中，放置前驅混合物於鋯化合物層上。前驅混合物包括第一鹽類群及第二鹽類群。第一鹽類群包括鋯源化合物、鐳源化合物、鋁源化合物、鈦源化合物、鉭源化合物或其組合。第二鹽類群包括鋰源化合物。在一些實施方式中，鋯源化合物可為例如氧化鋯(ZrO_2)、氫氧化鋯($Zr(OH)_4$)、硝酸鋯($Zr(NO_3)_4$)、硝酸氧鋯($ZrO(NO_3)_2$)、磷酸氫鋯($Zr(HPO)_4$)、四氯化鋯($ZrCl_4$)、氧氯化鋯($ZrOCl_2$)、硫酸鋯($Zr(SO)_4$)或其組合，但不限於此。鐳源化合物可為例如氧化鐳(La_2O_3)、氫氧化鐳($La(OH)_3$)或其組合，但不限於此。鋁源化合物可為例如三氧化二鋁(Al_2O_3)，但不限於此。鈦源化合物可為例如二氧化鈦(TiO_2)。鉭源化合物可為例如三氧化

二鉭 (Ta_2O_3)、五氧化二鉭 (Ta_2O_5) 或其組合，但不限於此。鋰源化合物可為例如碳酸鋰 (Li_2CO_3)、氫氧化鋰 (LiOH)、硝酸鋰 (LiNO_3) 或其組合，但不限於此。在一些實施方式中，前驅混合物可視情況進一步包括摻雜劑，例如鎵源化合物，諸如氧化鎵 (Ga_2O_3)。在一些實施方式中，以 100 wt% 的前驅混合物計，第一鹽類群的含量可介於 70 wt% 至 78 wt% 之間，第二鹽類群的含量可介於 22 wt% 至 30 wt% 之間，如此有助於在後續燒結製程中形成具有預期之晶體配位結構的固態電解質粉末。

【0024】 在第 1 圖的步驟 S30 中，進行有氧燒結製程以形成固態電解質粉末。在一些實施方式中，有氧燒結製程的溫度介於 850 °C 至 1280 °C 之間。例如 850、900、950、1000、1050、1100、1150、1200 或 1280 °C。詳細而言，當溫度太低時，可能容易產生晶體密實化，固態電解質的晶相容易停留四方 (Tetragonal) 晶相而非所需的立方 (cubic) 晶相，四方晶相會造成晶界阻礙，降低離子電導率；當溫度太高時，可能導致雜相的產生，降低離子電導率。在一些實施方式中，升溫速率也是影響固態電解質的晶相形成所需的立方 (cubic) 晶相的關鍵因素，基本上升溫速率會控制不超過 5 °C / 分鐘，當升溫速率太快時，可能導致雜相的產生。在一些實施方式中，可進一步根據起始物 (例如，鹽類混合物) 的量以調整有氧燒結溫度以提升配位及相轉換良率。具體而言，當進行小批量的反應時 (例如，以約 10 kg 的鹽類混合物為起始物時)，有氧燒結溫度可

介於 850°C 至 1000°C 間；當進行大批量的反應時(例如，以約 50 kg 的鹽類混合物為起始物時)，有氧燒結溫度可介於 1130°C 至 1280°C 間。當存在摻雜劑時，所需的燒結時間可能較長且燒結溫度可能較高。在一些實施方式中，通氧量可介於 6 L/min 至 40 L/min 之間，其中當進行小批量的反應時(例如，以約 $1\sim 5\text{ kg}$ 的鹽類混合物為起始物時)，通氧量可例如介於 6 L/min 至 10 L/min 間；當進行大批量的反應時(例如，以約 $10\sim 50\text{ kg}$ 的鹽類混合物為起始物時)，通氧量可例如介於 20 L/min 至 40 L/min 間。有氧燒結製程所需燒結時間視燒結粉量及燒結溫度而定。在一些實施方式中，有氧燒結製程的終端持溫燒結時間可介於 6 小時至 14 小時之間，以確實形成固態電解質粉末，並避免因過度反應導致雜相產生。

【0025】 以下進一步透過 XRD 光譜來進行驗證。應瞭解到，XRD 光譜中，縱軸代表訊號強度(Intensity)，即光子強度，其單位為計數(counts)；而橫軸代表 2θ 繞射角，即入射 X 射線的延長線與反射 X 射線的夾角，其單位為度(Degree)。

【0026】 請同時參考第 2A 圖及第 2B 圖。以下將以本揭示內容一些實施方式形成固態電解質粉末。詳細方法如下：塗佈厚度約 0.1 mm 之氧化鋯於匣鉢的內表面上。在 80°C 下乾燥以形成氧化鋯層。放置 LLZO 的前驅混合物於氧化鋯層上。在 1000°C 下進行 12 小時的有氧燒結製程以形成 LLZO。之後藉由 XRD 分析 LLZO 的晶相組成。測得的

XRD 光譜如第 2A 圖所示。另外，使用未塗佈氧化鋯層的匣鉢(材質為氧化鋁)以相同方式形成 LLZO，測得的 XRD 光譜如第 2B 圖所示。由第 2A 圖可見，使用有氧化鋯層的匣鉢形成的 LLZO 具有高純度之立方晶相。而由第 2B 圖可見，使用無氧化鋯層的匣鉢形成的 LLZO 包含大量四方晶相與少量立方晶相。換句話說，本揭示內容中，形成鋯化合物層於容器內表面可以使前驅混合物在有氧燒結製程受熱均勻，避免其表面緻密化影響反應，提高立方晶相的比例，進而降低晶界阻礙，使固態電解質粉末的離子電導率提升。

【0027】 請同時參考第 2C 圖及第 2D 圖。以下將以本揭示內容一些實施方式形成固態電解質粉末。詳細方法如下：塗佈厚度約 0.1 mm 之氧化鋯於匣鉢的內表面上。在 80 °C 下乾燥以形成氧化鋯層，以 XRD 光譜分析氧化鋯層的晶相組成(請見第 2C 圖)。放置 LLZO 的前驅混合物於氧化鋯層上。在 1000 °C 下進行 12 小時的有氧燒結製程以形成 LLZO，以 XRD 光譜分析氧化鋯層的晶相組成(請見第 2D 圖)。如第 2C 圖所示，在進行有氧燒結製程前，XRD 光譜中只有氧化鋯(ZrO_2)的訊號。而在進行有氧燒結製程後，如第 2D 圖所示，XRD 光譜中可見鋯酸鋰(Li_2ZrO_3)的訊號，這表示匣鉢上的氧化鋯層與 LLZO 表面過量未反應的鋰反應形成鋯酸鋰。換句話說，本揭示內容中，形成鋯化合物層於容器內表面，之後進行有氧燒結製程，此鋯化合物層可以與固態電解質粉末表面過量的鋰反應，避免過量

的鋰之後接觸空氣形成鈍化層，進而提高固態電解質粉末的離子電導率。

【0028】 在固態電解質粉末形成之後，一旦離開燒結製程的惰性氣氛下，容易與空氣中的水氣、一氧化碳或二氧化碳等反應形成例如碳酸鋰、氧化鋰、氫氧化鋰等鋰化合物的鈍化層。其中又以碳酸鋰最為棘手，因為碳酸鋰僅溶於水不溶於有機溶劑，因此不可藉由有機溶液將碳酸鋰去除。而水又容易破壞固態電解質粉末的晶相，降低其離子電導度。

【0029】 鑒於上述，本揭示內容提供了一種形成固態電解質粉末的方法。在進行有氧燒結製程之後，利用一洗劑溶液清洗固態電解質粉末。透過酸將碳酸鋰酸化形成較容易解離的鋰化合物（例如，碳酸鋰和鹽酸反應形成氯化鋰），再將此易解離的鋰化合物溶解於有機溶劑中。此方式可以有效溶解去除固態電解質粉末表面的鈍化層。此外，固態電解質粉末經過洗劑溶液清洗之後，表面會形成質子化保護層（例如 $\text{Li}_{(7-f)}\text{H}_f\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ，其中 f 為 $1\sim 7$ ），於空氣中不會再形成鈍化層。後續固態電解質粉末放入電池接觸到鋰離子時，表面質子化保護層的質子會與鋰離子進行交換，反應形成配位數正確之固態電解質粉末（例如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ），達到良好的離子電導率。

【0030】 在第 1 圖的步驟 S 4 0 中，在進行有氧燒結製程後，進行清洗製程，將固態電解質粉末與洗劑溶液混合以形成混合液。洗劑溶液包括酸及醇。從混合液將固態電解質粉

末分離出來。在一些實施方式中，酸包括無機酸或有機酸。無機酸包括鹽酸(HCl)、磷酸(H_3PO_4)、硫酸(H_2SO_4)、硝酸(HNO_3)、硼酸(H_3BO_3)或其組合，有機酸包括甲酸(HCOOH)、乙酸(CH_3COOH)或其組合。在一些實施方式中，醇包括甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、異丙醇($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)或其組合。在一些實施方式中，可使用無水醇類，避免水與固態電解質粉末反應破壞其晶相。在一些實施方式中，可藉由磁石攪拌與超音波震盪混合固態電解質粉末與洗劑溶液，混合時間可介於 10 分鐘至 60 分鐘。可根據固態電解質粉末於混合液中的固含量以及酸在洗劑溶液中的濃度做調整。在一些實施方式中，酸為鹽酸，醇為乙醇。鹽酸在洗劑溶液中的濃度介於 0.1 wt% 至 30 wt% 之間，例如 0.1、0.5、1、5、10、15、20、25 或 30 wt%。當鹽酸在洗劑溶液中濃度過高時，可能會破壞固態電解質粉末；當鹽酸在洗劑溶液中濃度過低時，溶解碳酸鋰的效果可能不佳。在一些實施方式中，可選擇在較低濃度下，增加清洗時間，例如濃度 10 wt% 時清洗 30 分鐘、濃度 20 wt% 時清洗 15 分鐘，對於製程上是較佳的解決方案。在一些實施方式中，固態電解質粉末於混合液中的固含量介於 1% 至 50% 之間，例如 1、5、10、20、30、40 或 50%。當固含量太高時，可能造成混合不均勻；固含量太低時，清洗效率較慢。在一些實施方式中，可藉由抽氣過濾或離心設備從混合液將固態電解質粉末分離出來，分離出的固態電解質粉末可經由真空烘箱乾燥。

【0031】 以下進一步透過 R a m a n 光譜來進行驗證。應瞭解到，R a m a n 光譜中，橫軸代表拉曼位移 (s h i f t)，即拉曼散射的譜線位移，其單位為 cm^{-1} ；而縱軸代表訊號強度 (I n t e n s i t y)，其單位為任意單位 (a . u .)。

【0032】 請同時參見第 3 A 圖及第 3 B 圖。以下將以本揭示內容一些實施方式形成固態電解質粉末 L L Z O。詳細方法如下：塗佈厚度約 0.1 m m 之氧化鋯塗層於匣鉢的內表面上。在 80 °C 下乾燥以形成氧化鋯層。放置固態電解質粉末 L L Z O 前驅混合物於氧化鋯層上。在 1000 °C 下進行 12 小時的有氧燒結製程以形成 L L Z O。之後進行清洗製程。清洗製程步驟如下：分別配置不同鹽酸濃度的鹽酸 / 乙醇洗劑溶液。將固含量 30 % 的 L L Z O 與洗劑溶液混合形成混合液。使用磁石攪拌並用超音波分別震盪 15 分鐘。使用抽氣過濾將 L L Z O 從混合液分離出來並置於真空烘箱乾燥。之後以 R a m a n 光譜分析 L L Z O 的化學組成。

【0033】 請參見第 3 A 圖，曲線 C 1、C 2、C 3、C 4 及 C 5 分別代表經由鹽酸濃度 0.1 w t %、0.5 w t %、1.0 w t %、5.0 w t % 和 10 w t % 的鹽酸 / 乙醇洗劑溶液清洗後的 L L Z O 的光譜。由第 3 A 圖可見，L L Z O 表面的鈍化層碳酸鋰的訊號 (位於 1000 - 1150 cm^{-1} 之間) 強度隨著洗劑溶液的鹽酸濃度增加而減少。換句話說，本揭示內容中，以洗劑溶液清洗固態電解質粉末，可以有效去除其表面的鈍化層，進而提高固態電解質粉末的離子電導率。

【0034】 請參見第 3 B 圖，曲線 C 6、C 7 及 C 8 分別代表經

由鹽酸濃度 0 wt %、20 wt % 和 30 wt % 的鹽酸 / 乙醇洗劑溶液清洗後的 LLZO 的光譜。由第 3 B 圖可見，LLZO 表面的鈍化層碳酸鋰的訊號強度隨著洗劑溶液的鹽酸濃度增加而減少至幾乎無訊號。換句話說，本揭示內容中，以洗劑溶液清洗固態電解質粉末，可以有效去除其表面的鈍化層，進而提高固態電解質粉末的離子電導率。

【0035】 在一些實施方式中，在進行本揭示內容的有氧燒結製程之前，可先進行一無氧燒結製程。詳細來說，固態電解質粉末製程可為兩段式燒結製程，分別在無氧及有氧的環境下分開進行，首先是在上述步驟 S10 之前對前驅混合物進行無氧燒結製程，爾後才進行上述步驟 S10~S40 的步驟。藉此，可提供穩定的量化級製程並節省製程成本，提升製程良率，改善所形成之固態電解質粉末的品質。其中無氧燒結製程溫度可介於 800 °C 至 1100 °C 之間。較佳為介於 900 °C 至 980 °C 間，使前驅混合物可先形成前驅體（例如形成固態電解質粉末 LLZO 的前驅體 LZO），提高成相率。詳細而言，當燒結溫度太低時，能量可能不足以形成前驅體；當燒結溫度太高時，可能導致雜相的產生，不利於後續固態電解質粉末的形成。此外，無氧燒結製程的時間視燒結粉量及燒結溫度而定。在一些實施方式中，無氧燒結製程的時間可介於 10 小時至 16 小時間，以確保前驅混合物確實轉換為前驅體，並避免因過度反應導致雜相產生。

【0036】 在一些實施方式中，在進行本揭示內容的有氧燒結

製程之前，可先進行一研磨製程，使前驅混合物細化並均勻分散，改善後續燒結製程中的配位準確率，以形成具有預期之晶體結構配位的固態電解質粉末。此外，經細化的前驅混合物具有均勻且小的顆粒尺寸，比表面積增加，在後續燒結製程中具有較大的反應速率，節省燒結製程的時間。在一些實施方式中，在進行兩段式燒結製程的有氧燒結製程和無氧燒結製程之前皆可分別進行研磨製程。在一些實施方式中，研磨製程可分為前段與後段兩階段研磨步驟，利用前段研磨步驟將平均粒徑較大或硬度較高的第一鹽類群初步細化之後再與平均粒徑較小或硬度較低的第二鹽類群共同進行後段研磨步驟。在一些實施方式中，研磨製程可包含濕式研磨製程、乾式研磨製程或其組合。且可彼此交替進行。

【0037】 綜合上述，本揭示內容提供了一種形成固態電解質粉末的方法。在進行有氧燒結製程之前，先在承載前驅混合物的容器內表面上形成銦化合物層。藉由此容器上的銦化合物層吸附燒結製程中過量的鋰，避免未反應的鋰殘留在固態電解質粉末表面之後接觸空氣形成鈍化層。此外，在進行有氧燒結製程之後，可進行清洗製程，以洗劑溶液清洗固態電解質粉末去除其表面的鈍化層。透過上述本揭示內容的方法可以有效提高固態電解質粉末的離子電導率。

【0038】 儘管已經參考某些實施方式相當詳細地描述了本揭示內容，但是亦可能有其他實施方式。因此，所附申請

專利範圍的精神和範圍不應限於此處包括的實施方式的描述。

【0039】 對於所屬技術領域人員來說，顯而易見的是，在不脫離本揭示內容的範圍或精神的情況下，可以對本揭示內容的結構進行各種修改和變化。鑑於前述內容，本揭示內容意圖涵蓋落入所附權利要求範圍內的本揭示內容的修改和變化。

【符號說明】

【0040】

S 1 0 : 步 驟

S 2 0 : 步 驟

S 3 0 : 步 驟

S 4 0 : 步 驟

C 1 : 曲 線

C 2 : 曲 線

C 3 : 曲 線

C 4 : 曲 線

C 5 : 曲 線

C 6 : 曲 線

C 7 : 曲 線

C 8 : 曲 線

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種形成固態電解質粉末的方法，包括：

形成一鋇化合物層於一容器的一內表面上；

放置一前驅混合物於該鋇化合物層上，其中該前驅混合物包括一第一鹽類群及一第二鹽類群，該第一鹽類群包括鋇源化合物、鏷源化合物、鋁源化合物、鈦源化合物、鉭源化合物或其組合，該第二鹽類群包括鋰源化合物；

進行一無氧燒結製程，該無氧燒結製程的溫度介於 800℃ 至 1100℃ 之間；以及

進行一有氧燒結製程，該有氧燒結製程的溫度介於 850℃ 至 1280℃ 之間，以形成一固態電解質粉末。

【請求項 2】如請求項 1 所述之方法，其中該鋇化合物層包括氧化鋇、氫氧化鋇、硝酸鋇、硝酸氧鋇、磷酸氫鋇、四氯化鋇、氧氯化鋇、硫酸鋇或其組合。

【請求項 3】如請求項 1 所述之方法，其中該鋇化合物層的厚度介於 0.05 mm 至 0.2 mm 之間。

【請求項 4】如請求項 1 所述之方法，其中形成該鋇化合物層於該容器的該內表面上包括：

塗佈一鋇化合物塗層於該容器的該內表面上；以及

乾燥該鋇化合物塗層以形成該鋇化合物層，其中乾燥的溫度介於 40℃ 至 120℃ 之間。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 任一項所述之方法，進一步包括：

在進行該有氧燒結製程後，進行一清洗製程，將該固態電解質粉末與一洗劑溶液混合以形成一混合液，其中該洗劑溶液包括一酸及一醇；以及

從該混合液將該固態電解質粉末分離出來。

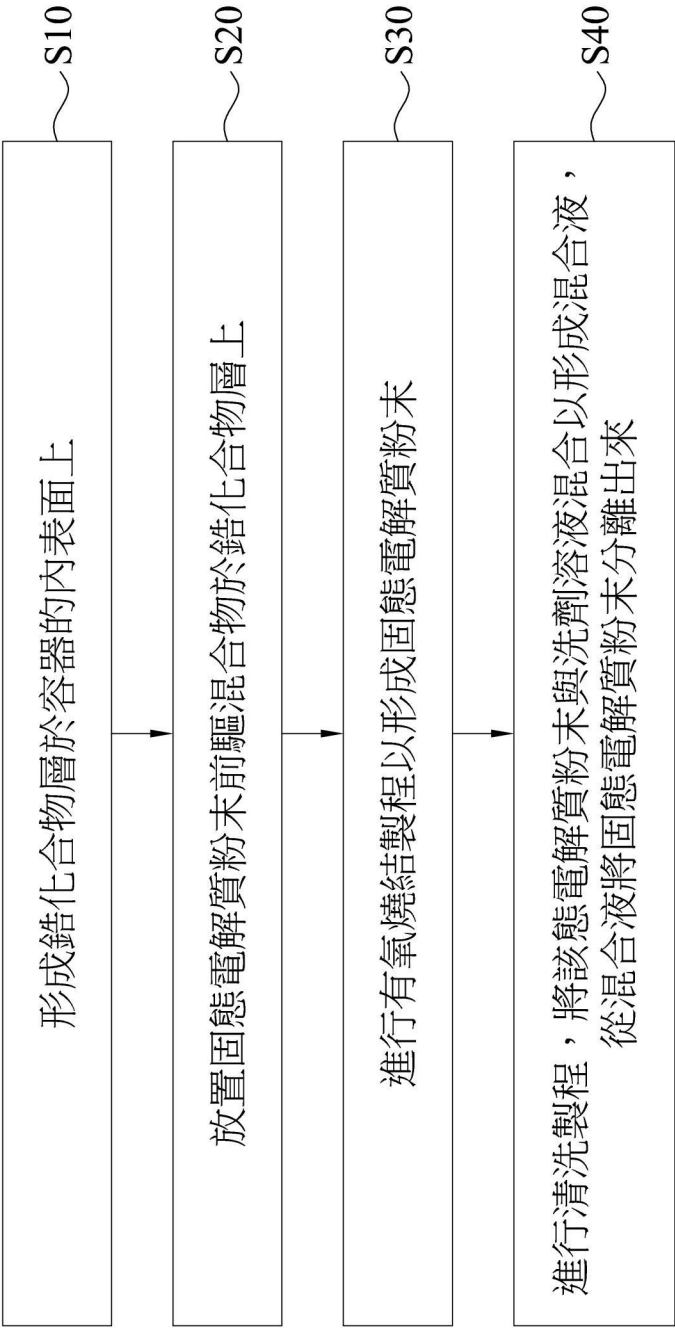
【請求項 6】如請求項 5 所述之方法，其中該酸包括一無機酸或一有機酸，該無機酸包括鹽酸、磷酸、硫酸、硝酸、硼酸或其組合，該有機酸包括甲酸、乙酸或其組合。

【請求項 7】如請求項 5 所述之方法，其中該醇包括甲醇、乙醇、異丙醇或其組合。

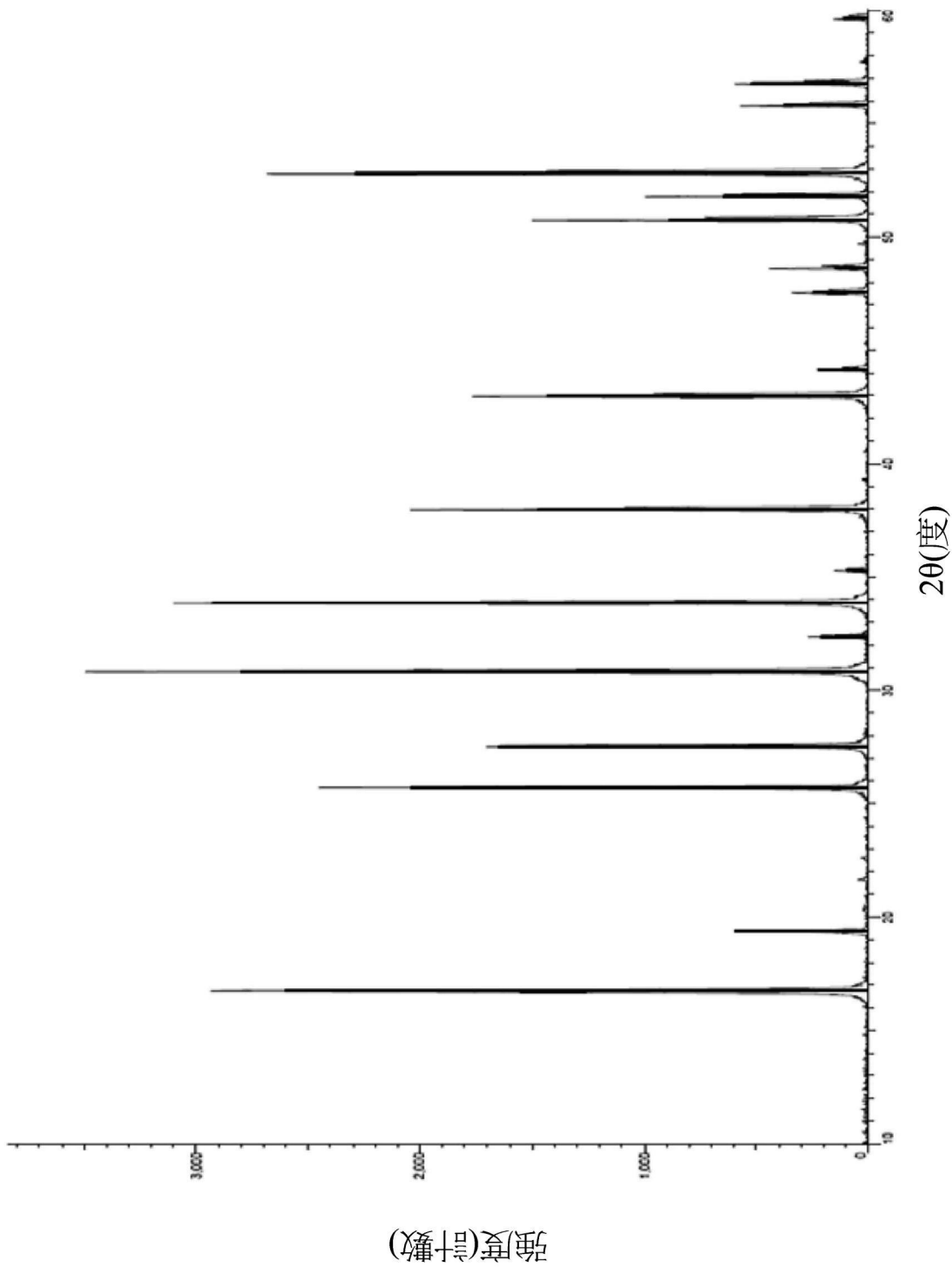
【請求項 8】如請求項 5 所述之方法，其中該酸為鹽酸，該醇為乙醇，且該鹽酸在該洗劑溶液中的濃度介於 0.1 wt % 至 30 wt % 之間。

【請求項 9】如請求項 5 所述之方法，其中該固態電解質粉末於該混合液中的固含量介於 1 % 至 50 % 之間。

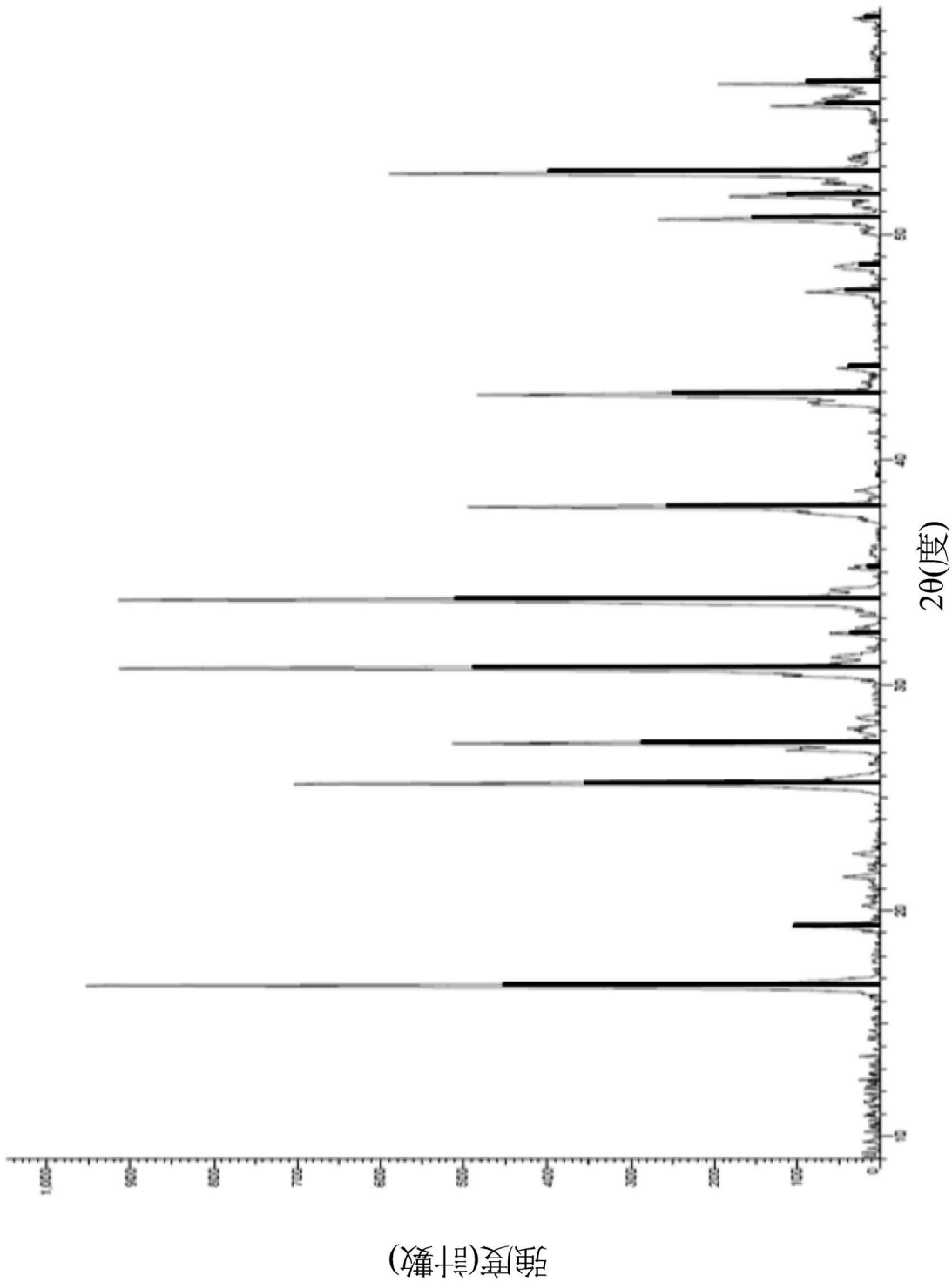
【發明圖式】



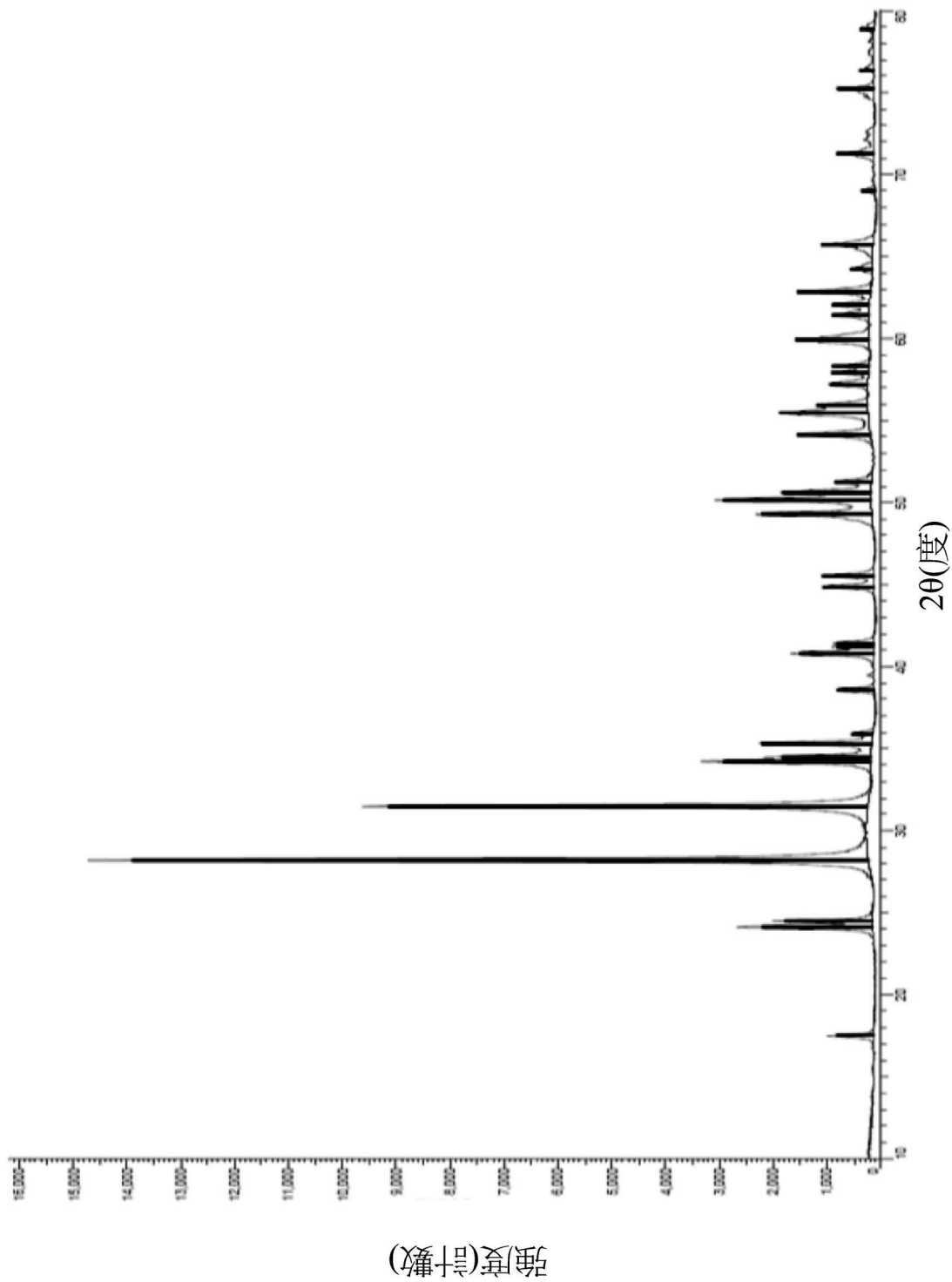
第 1 圖



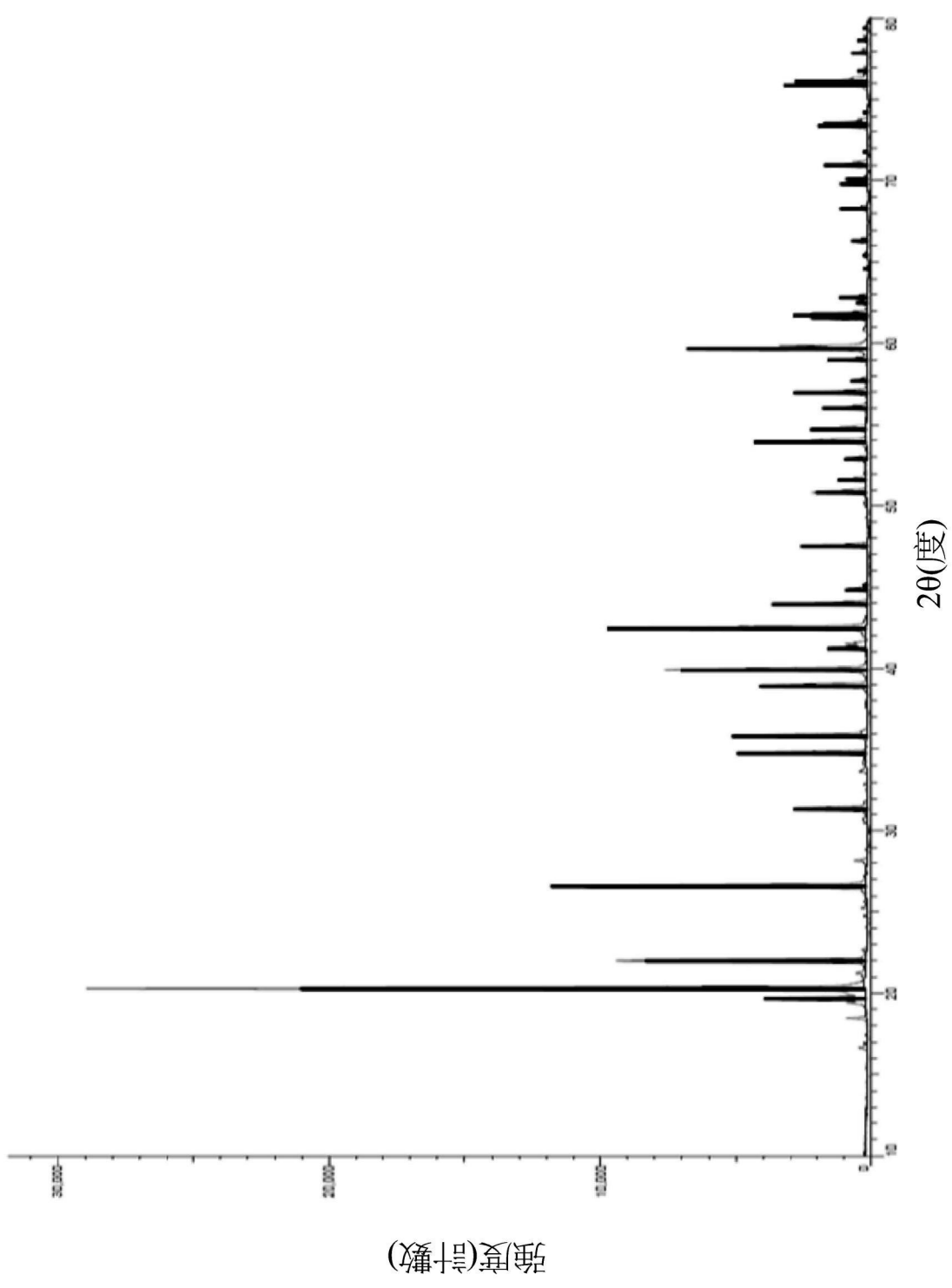
第 2A 圖



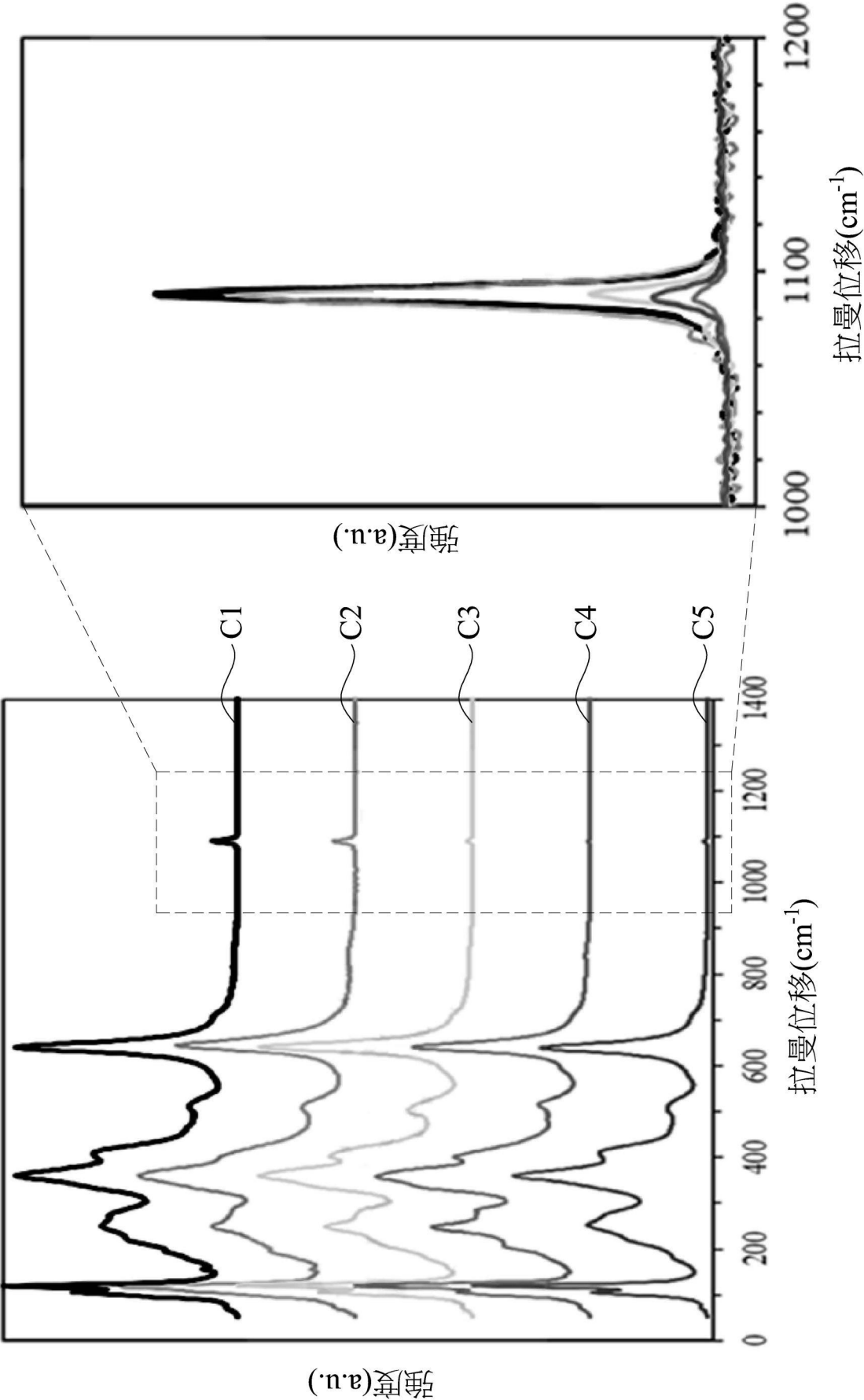
第 2B 圖



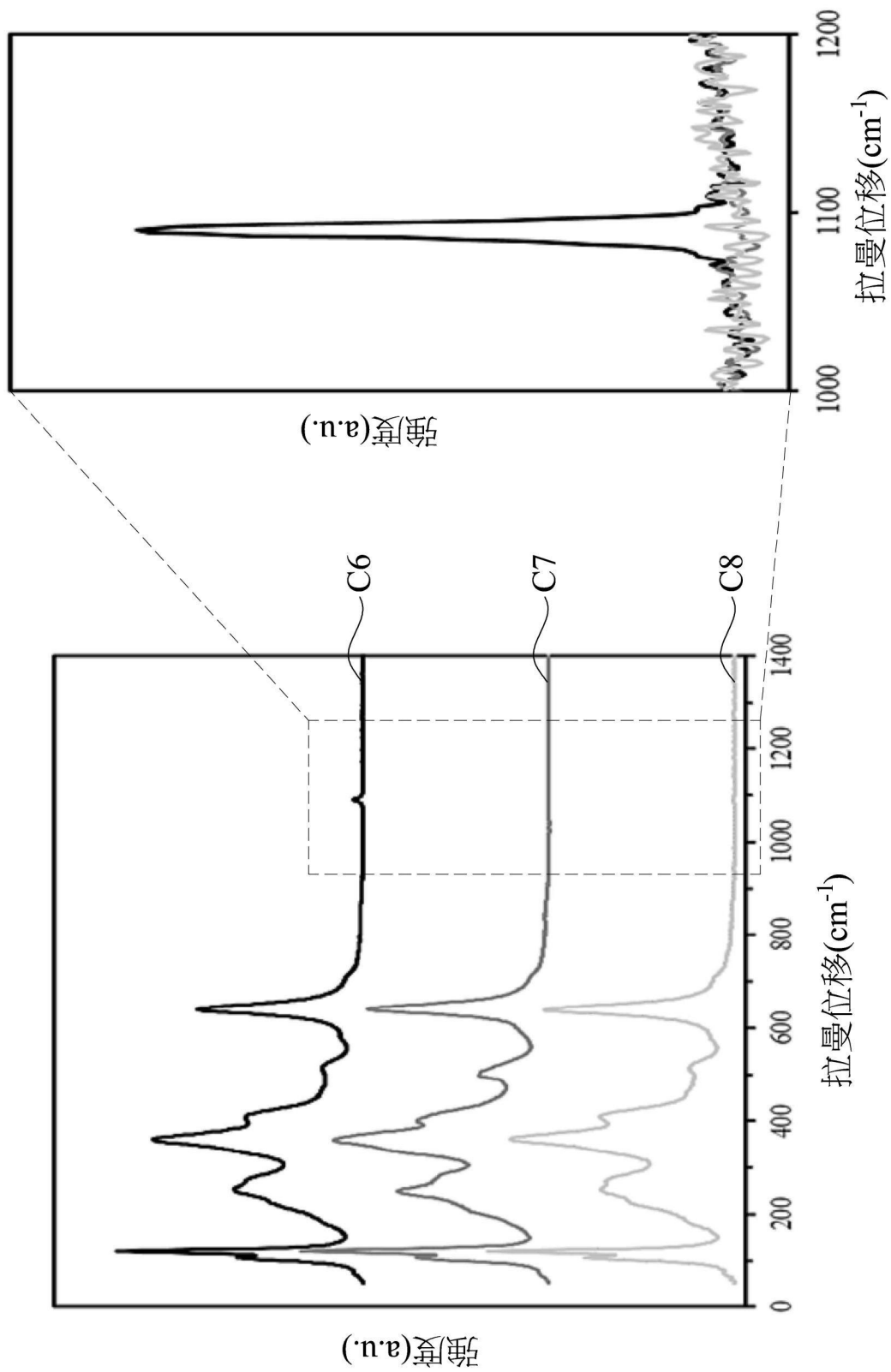
第 2C 圖



第 2D 圖



第 3A 圖



第 3B 圖