



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202128554 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：109145102 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : *C01B25/45 (2006.01)* *C04B35/447 (2006.01)*
C04B35/622 (2006.01) *C04B35/64 (2006.01)*
H01M10/0562(2010.01) *H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2019/12/20 日本 2019-230658

(71)申請人：日商同和電子科技股份有限公司(日本) DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：阿部大介 ABE, DAISUKE (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：6 共 57 頁

(54)名稱

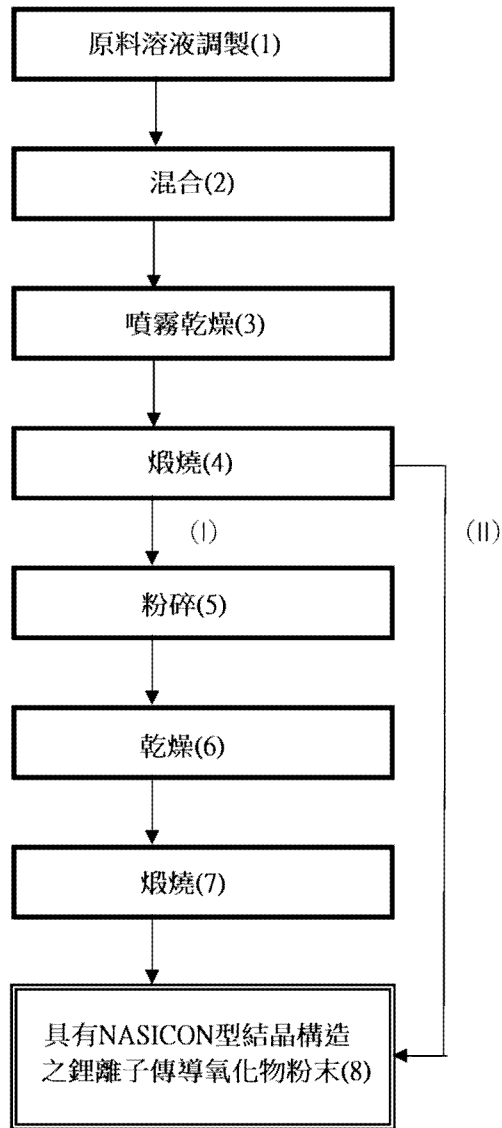
非晶質鋰離子傳導氧化物粉末及其製造方法、暨具有 NASICON 型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法

(57)摘要

本發明係提供：利用結晶化成為 NASICON(鈉超離子導體)型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末，能發揮高離子傳導度的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末；利用廉價的原料成本與生產成本製造該非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法；以及發揮更高離子傳導度的 NASICON 型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末。

本發明所提供的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，係含有：鋰：0.5 質量%以上且 6.5 質量%以下、鋁：超過 0 質量%且 25.0 質量%以下、銻：超過 0 質量%且 65.0 質量%以下、磷：10 質量%以上且 30 質量%以下、碳：超過 0 質量%且 0.35 質量%以下；且，依 BET 單點法所計測的比表面積係 15m²/g 以上且 100m²/g 以下。

指定代表圖：



【圖1】



202128554

【發明摘要】

【中文發明名稱】 非晶質鋰離子傳導氧化物粉末及其製造方法、暨具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法

【英文發明名稱】 AMORPHOUS LITHIUM ION CONDUCTING OXIDE POWDER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCTION OF LITHIUM ION CONDUCTING OXIDE POWDER HAVING NASICON-TYPE CRYSTAL STRUCTURE

【中文】

本發明係提供：利用結晶化成為NASICON(鈉超離子導體)型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末，能發揮高離子傳導度的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末；利用廉價的原料成本與生產成本製造該非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法；以及發揮更高離子傳導度的NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末。

本發明所提供的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，係含有：鋰：0.5質量%以上且6.5質量%以下、鋁：超過0質量%且25.0質量%以下、鍺：超過0質量%且65.0質量%以下、磷：10質量%以上且30質量%以下、碳：超過0質量%且0.35質量%以下；且，依BET單點法所計測的比表面積係 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無

第1頁，共1頁(發明摘要)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 非晶質鋰離子傳導氧化物粉末及其製造方法、暨具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法

【英文發明名稱】 AMORPHOUS LITHIUM ION CONDUCTING OXIDE POWDER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCTION OF LITHIUM ION CONDUCTING OXIDE POWDER HAVING NASICON-TYPE CRYSTAL STRUCTURE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於非晶質鋰離子傳導氧化物粉末及其製造方法、暨具有NASICON(鈉超離子導體)型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法。

【先前技術】

【0002】 全固態電池的固態電解質材料，係離子傳導度較高的NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體，其中一者為公知一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (x 之範圍係 $0 < x \leq 1$)所記載的鋰離子傳導體(本發明中有時記載為「LAGP」)。

【0003】 再者，所謂「NASICON型結晶構造」係具有空間群 $R3c$ ，且已知具有較高鋰離子傳導度的結晶構造。測定對象是否為NASICON型結晶構造，可利用粉末X射線繞射測定判斷。例如，前述LAGP的情況，藉由施行JCPDS卡No.01-080-1922比對便可鑑定。

【0004】 NASICON型結晶構造的鋰離子傳導體為能獲得高離子傳導度，已知有如專利文獻1與2般在使用非晶質狀態之LAGP進行成形後，煅燒而使結晶化的手法。

【0005】 非晶質LAGP的製造方法，已知有以下方法：

1.利用使用金屬烷氧化物之溶膠-凝膠法，製造非晶質LAGP的方法(參照專利文獻1)。

2.利用玻璃熔融法，製造非晶質LAGP的方法(參照專利文獻2段落[0018])。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利特開2018-37341號公報

[專利文獻2]日本專利特開2018-101467號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】 然而，根據本發明者等的檢討，即便是使用依照專利文獻1、2所記載方法製造的非晶質LAGP製作成形體，然後，藉由將該成形體煅燒而使結晶化的LAGP，離子傳導度仍偏低。所以，為更加提升全固態電池的輸出，便想到要求一種非晶質鋰離子傳導體，其係藉由煅燒使結晶化，便能成為可發揮更高離子傳導度的NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體。

【0008】再者，專利文獻1所記載的煅燒步驟，為提高離子傳導度，便要求抑制屬於沒有離子傳導性電阻成分的 GeO_2 之生成，因而需要惰性環境下的煅燒步驟，屬於原料成本與生產成本較為龐大的方法。

再者，專利文獻2所記載的玻璃熔融法，亦是為提高離子傳導度，需要具 $2.1\mu\text{m}$ 以上且 $2.5\mu\text{m}$ 以下粒徑的第1LAGP粉體、與具 $0.18\mu\text{m}$ 以上且 $0.25\mu\text{m}$ 以下粒徑的第2LAGP粉體等2種LAGP，屬於原料成本與生產成本較龐大的方法。此外，需要高溫下的原料熔融，導致屬於容易揮發元素的鋰與鋇在熔融中揮發，存在發生組成偏差的課題。

【0009】本發明係有鑑於上述狀況下完成，所欲解決的課題在於提供：利用結晶化能獲得發揮高離子傳導度的NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末且屬於NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末前驅物的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末；利用廉價的原料成本與生產成本製造該非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法；以及發揮更高離子傳導度的NASICON型結晶構造鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法。

(解決問題之技術手段)

【0010】為解決上述課題，發現藉由既定量含有鋰、鋁、鋇、及磷等元素的粉末，且該粉末的碳含量與BET比表面積設為既定範圍所獲得的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，係利用結晶化成為NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末，並發揮高離子傳導度。

【0011】根據上述發現，本發明者等想到：除屬於非晶質鋰離子傳導氧化物粉末構成元素的鋰、鋁、鋇、磷等主構成元素之外，尚含有視

所需置換上述屬於主構成元素的鋁或鍺元素、及視所需屬於添加元素的磷與矽等元素的原料，係使用未含碳之無機化合物的構成；以及將含有上述構成元素之無機化合物的水溶液予以混合，利用共沉法將含有鋰離子傳導體構成元素的漿料施行噴霧乾燥，再將混合物依300°C以上且500°C以下施行煅燒的構成，遂解決上述課題。

【0012】 即，用於解決上述課題之第1發明係一種非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，係含有：

鋰：0.5質量%以上且6.5質量%以下、

鋁：超過0質量%且25.0質量%以下、

鍺：超過0質量%且65.0質量%以下、

磷：10質量%以上且30質量%以下；且，

依BET單點法所計測的比表面積係15m²/g以上且100m²/g以下。

第2發明係如第1發明所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，含有：

鋰：1質量%以上且4質量%以下、

鋁：超過0質量%且6質量%以下、

鍺：超過15質量%且35質量%以下。

第3發明係如第1或第2發明所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有碳：0.01質量%以上且0.35質量%以下。

第4發明係如第1至第3發明中任一項所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，上述依BET單點法所計測的比表面積係20m²/g以上且100m²/g以下。

第5發明係如第1至第4發明中任一項所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有從鈦、鋯、鉛中選擇之至少一種元素。

第6發明係如第1至第5發明中任一項所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有矽：10質量%以下。

第7發明係如第1至第6發明中任一項所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，上述非晶質鋰離子傳導氧化物粉末係依一般式 $\text{Li}_{1+x+w}(\text{Al}_{1-y}\text{M1}_y)_x(\text{Ge}_{1-z}\text{M2}_z)_{2-x}\text{P}_{3-w}\text{Si}_w\text{O}_{12}$ 式所示，M1係從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之1種以上，M2係從鈦、鋯及鉛中選擇之1種以上，x之範圍係 $0 < x \leq 1.0$ ，y之範圍係 $0 \leq y \leq 1.0$ ，z之範圍係 $0 \leq z \leq 1.0$ ，w之範圍係 $0 \leq w \leq 1.0$ 。

第8發明係如第1至第6發明中任一項所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之至少一種元素。

第9發明係一種非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，係包括有：

將鋰化合物水溶液、鋁化合物水溶液、鍺化合物水溶液、以及磷酸銨鹽水溶液予以混合，而獲得共沉物懸浮液的漿料形成步驟；

將上述漿料施行噴霧乾燥，而獲得漿料乾燥物的步驟；以及

將上述漿料乾燥物依300°C以上且500°C以下施行煅燒的步驟。

第10發明係如第9發明所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合含有從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之至少一種元素的化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

第11發明係如第9或第10發明所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合含有從鈦、鋳及鉛中選擇之至少一種元素的化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

第12發明係如第9至第11發明中任一項所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合矽化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

第13發明係如第9至第12發明中任一項所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中的上述懸浮液形成，係藉由混合經調整為pH8以上的上述鍍化合物水溶液而實施。

第14發明係一種具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，係包括有：將第1至第8發明中任一項所記載的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，依高於500°C之溫度施行煅燒的步驟。

第15發明係一種具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，係包括有：

將鋰化合物水溶液、鋁化合物水溶液、鍍化合物水溶液、以及磷酸銨鹽水溶液予以混合，而獲得共沉物懸浮液的漿料形成步驟；

將上述漿料施行噴霧乾燥，而獲得漿料乾燥物的步驟；以及

將上述漿料乾燥物依高於500°C之溫度施行煅燒的步驟。

(對照先前技術之功效)

【0013】 根據本發明，可提供：利用結晶化能獲得發揮高離子傳導度的NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末且屬於NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末前驅物的非晶質鋰離子傳導氧化物

粉末；利用廉價的原料成本與生產成本製造該非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法；以及發揮更高離子傳導度的NASICON型結晶構造鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖1係表示本發明的鋰離子傳導氧化物粉末之製造步驟流程圖。

圖2係實施例1、比較例1、2的鋰離子傳導氧化物粉體之30,000倍SEM照片。

圖3係實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD光譜。

圖4係實施例1的具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的XRD光譜。

圖5係表示比較例1的鋰離子傳導氧化物粉末之製造步驟流程圖。

圖6係表示比較例2的鋰離子傳導氧化物粉末之製造步驟流程圖。

【實施方式】

【0015】 本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，係藉由煅燒使結晶化，便可獲得NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的前驅物。本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末及NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末，係例如一般式 $\text{Li}_{1+x+w}(\text{Al}_{1-y}\text{M1}_y)_x(\text{Ge}_{1-z}\text{M2}_z)_{2-x}\text{P}_{3-w}\text{Si}_w\text{O}_{12}$ (其中，M1係從鎵、鏷、銻及鉍中選擇之1種以上，M2係從鈦、鋯及鉛中選擇之1種以上，x之範圍係 $0 < x \leq 1.0$ ，y之範圍係 $0 \leq y \leq 1.0$ ，z之範圍係 $0 \leq z \leq 1.0$ ，w之範圍係 $0 \leq w \leq 1.0$)所示。

將本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末例如成形為顆粒狀、或成形為片狀之後，藉由將該成形物煨燒而使結晶化，便可製造具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的煨燒體。該具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的煨燒體，係依固態電解質之形式使用於全固態電池。

以下，針對本發明的鋰離子傳導氧化物粉末及其製造方法、以及具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，依照[1]構成元素、[2]BET比表面積、[3]製造方法的順序進行說明。

【0016】

[1]構成元素

本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，構成元素係至少含有鋰、鋁、鍺、磷。鋰係提供 Li^+ 載子，使鋰離子能傳導的元素。鋁係置換後述屬於4價金屬元素的鍺，當作電荷補償在增加 Li^+ 載子之目的下添加的3價元素。鍺係在結晶化時為使鋰離子傳導氧化物粉末能成為NASICON型結晶構造的必要4價金屬元素；磷係在結晶化時為使鋰離子傳導氧化物粉末能成為NASICON型結晶構造的必要5價金屬元素。

【0017】 再者，上述屬於構成元素的鋁、鍺亦可將其一部分置換為其他元素。鋁係其一部分可利用從鎵、鏷、銻及釷中選擇之1種以上元素置換。鍺係其一部分可利用從鈦、錳及鉛中選擇之1種以上元素置換。

【0018】 磷係其一部分可置換為矽。藉由將5價的磷置換為4價的矽，便可增加 Li^+ 載子，有助於Li離子傳導性的提升。

【0019】 此處，針對主要構成物質的含有比例進行說明。

鋰係依鋰元素之形式含有0.5質量%以上且6.5質量%以下。

其理由係，若鋰含量達0.5質量%以上，便可確保鋰離子傳導度。另一方面，若鋰含量在6.5質量%以下，則在結晶化時，鋰離子傳導氧化物粉末會成為NASICON構造。鋰含量較佳係1.0質量%以上、更佳係1.5質量%以上、特佳係1.8質量%以上，又，較佳係4.0質量%以下、更佳係3.5質量%以下、特佳係3.3質量%以下。

【0020】 鋁係依鋁元素之形式含有超過0質量%且25.0質量%以下。

其理由係，藉由添加鋁，便可提升具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末中的鋰離子傳導度。

若鋁含量在25.0質量%以下，則在結晶化時，鋰離子傳導氧化物粉末會成為NASICON型結晶構造。鋁含量較佳係0.5質量%以上、更佳係1.0質量%以上，又，較佳係6.0質量%以下、更佳係5.5質量%以下、特佳係5.0質量%以下。

【0021】 銻係依銻元素之形式含有超過0質量%且65.0質量%以下。

若銻含量超過0質量%，則形成玻璃，可成為非晶質。另一方面，若銻含量在65.0質量%以下，則在結晶化時，鋰離子傳導氧化物粉末會成為NASICON型結晶構造。銻含量較佳係15質量%以上、更佳係20質量%以上、特佳係22質量%以上，又，較佳係35質量%以下、更佳係33質量%以下、特佳係30質量%以下。

【0022】 本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中，磷係依磷元素之形式含有10質量%以上且30質量%以下。此情況下，形成玻璃，可成為非晶質。另一方面，在結晶化時，鋰離子傳導氧化物粉末會成為NASICON型結晶構造。磷含量較佳係15質量%以上、更佳係20質量%以上，又，較佳係28質量%以下、更佳係25質量%以下。

【0023】 以上所說明本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的各元素含量(質量%)，係將非晶質鋰離子傳導氧化物粉末製作成鹼溶液的溶解液，再使用發光分析裝置(Agilent公司製 ICP-720)，對該溶解液進行各構成元素的定量分析所獲得各構成元素的定量分析結果的值。

【0024】 本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中，碳含量較佳係0.35質量%以下。藉由碳含量在0.35質量%以下，可抑制當為結晶化而施行煅燒時，因該碳燃燒，使該部分生成孔隙，而導致離子傳導度惡化的情形。非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的碳含量係可設為例如0.01質量%以上且0.35質量%以下。碳含量較佳係0.3質量%以下、更佳係0.25質量%以下。

再者，關於碳含量的測定方法，容在實施例中說明。

【0025】 再者，本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中，所含有的鋰元素、鋁元素、鍺元素、視所需添加的上述置換金屬元素、磷元素、碳、以及氧的合計，係90.0質量%以上且100.0質量%以下，更佳係95.0質量%以上。其餘係雜質。

【0026】 另一方面，關於本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之氧量，係由上述各金屬元素與磷為氧化物，以及依ICP分析所測定各金屬

元素與磷的量計算出。非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中的氧量較佳係25~60質量%。而，關於雜質量係從100質量%中扣減掉各金屬元素、磷、碳、氧的各量而求得。

關於計算的具體例，容在實施例中說明。

【0027】 再者，本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，亦可更進一步含有矽10質量%以下。藉由添加矽，便更容易形成玻璃。若矽的添加量超過10質量%，則在結晶化時，鋰離子傳導氧化物粉末無法成為NASICON型結晶構造，結果導致離子傳導度惡化。矽含量較佳係5質量%以下、更佳係3質量%以下。

【0028】 當本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末係含有矽的情況，所含有的鋰元素、鋁元素、鍺元素、磷元素、碳、氧、及矽原子的合計將成為90.0質量%以上且100.0質量%以下，更佳係95.0質量%以上。

【0029】 另一方面，本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末係除鋰元素、鋁元素、鍺元素、視所需而添加的上述置換金屬元素、磷元素、碳、氧之外，尚存在含有10質量%左右、較佳為3.0質量%左右之雜質的情況。該雜質可認為係製造該非晶質鋰離子傳導氧化物粉末時所使用球珠的二氧化鍺等，若屬於該程度的含量，則在成為NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體時，不會對鋰離子傳導特性造成特別的不良影響。

【0030】

[2]BET比表面積

本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的BET比表面積係 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。其理由係，若具有 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下的

BET比表面積，則在該鋰離子傳導氧化物粉末施行煨燒時，可對所含鋰離子傳導體粒子均勻地加熱，藉由粒子全體均勻地產生結晶化，便可提升離子傳導度。BET比表面積較佳係 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更佳係 $22\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且較佳係 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更佳係 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

再者，關於BET比表面積的具體測定方法，容在實施例中說明。

【0031】

[3]製造方法

針對本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末、以及具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，進行說明。

在製造本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末、以及具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末時，首先，使含有各構成元素的原料分別完全溶解於水中形成水溶液，使各構成元素呈離子狀態。將該各構成元素的水溶液予以混合，使各構成元素沉澱而獲得漿料。對所獲得漿料施行噴霧乾燥形成粉體後，將煨燒所獲得的煨燒物施行粉碎而獲得粉末。從溶解了各構成元素的水溶液生成沉澱時，亦可預先使酸性溶液彼此、鹼性溶液彼此混合。

【0032】 以下，針對本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末、以及具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，參照表示該非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造步驟流程圖的圖1，依照下述順序進行說明：(1)原料水溶液調製、(2)混合、(3)噴霧處理、(4)煨燒、(5)粉碎、(6)乾燥、(7)煨燒、(8)具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造。

【0033】**(1)原料水溶液調製**

將含有本發明屬於鋰離子傳導氧化物粉末之構成元素的鋰、鋁、鋇、磷及視需要的鋁與鋇之置換元素、及屬於添加元素的磷與矽之各元素的原料，分別完全溶解於水中形成水溶液。此時，若原料係未含碳的水溶性鹽、或依液性而溶解的元素，則亦可對各元素的氧化物添加酸或鹼而使溶解。

【0034】 另一方面，當使用含碳原料、例如各元素的醋酸鹽或有機酸鹽的情況，在本發明的鋰離子傳導氧化物粉末中會有該碳殘存的可能性。從該觀點而言，含有各構成元素的原料較佳係無機化合物。

【0035】 依上述，適用於原料水溶液調製的各元素之原料化合物之例，係示於表1。此時，表1中，溶解後的水溶液pH呈酸性者，亦可將該酸性原料水溶液彼此混合。又，亦可在酸性原料水溶液中，更進一步添加其他原料粉末並使溶解。鹼性原料水溶液彼此的情況亦同。

【0036】 例如，原料化合物係二氧化鋇的情況，一邊在純水中添加二氧化鋇並攪拌，更進一步添加鹼便可調製鋇水溶液。此時，溶解時的溫度並無必要特別檢討，可進行加溫、亦可沒有加溫。其理由係二氧化鋇在水溶液pH值8至12程度之範圍內便會溶解。

【0037】 當原料化合物係使用非水溶性者時，便調整溶液的液性，但鹼較佳係使用不會殘存雜質的氨。酸係可使用：硝酸、硫酸、鹽酸等。又，鹼亦可使用氫氧化鋰水溶液。此時，當然亦可秤量使用該氫氧化鋰作為鋰的原料化合物。

【0038】 [表1]

含有元素	化合物例		
	原料	溶解後的液性	
Li	硝酸鋰	酸性	
	硫酸鋰	酸性	
	氯化鋰	鹼性	
	氫氧化鋰	鹼性	
Al	硝酸鋁九水合物	酸性	
	硫酸鋁	酸性	
	氯化鋁	酸性	
Ge	利用氨水溶解二氧化鍺的水溶液	鹼性	
	利用 LiOH 水溶液溶解二氧化鍺的水溶液	鹼性	
p	磷酸	酸性	
	磷酸二氫銨	酸性	
	磷酸氫二銨	鹼性	
M1	Ga	硝酸鎳	酸性
	La	硝酸鏷	酸性
	In	硝酸銦(III) 三水合物	酸性
	Y	硝酸釷	酸性
M2	Ti	鈦的過氧化銨錯合物水溶液	鹼性
		硫酸鈦	酸性
	Zr	硝酸鋯	酸性
		硫酸鋯	酸性
		氯化鋯	酸性
	Hf	氯化鈷	酸性
Si	利用 LiOH 水溶液溶解 SiO ₂ 的水溶液		鹼性

【0039】

(2)混合(漿料化)

將依上述(1)所調製的原料水溶液，配合目標鋰離子傳導氧化物粉末的組成進行混合，利用共沉法，獲得含有鋰離子傳導體構成元素之漿料的步驟。例如，在利用氨溶解的鹼性鍺水溶液中，添加已溶解硝酸鋰、硝酸鋁九水合物、磷酸二氫銨的酸性水溶液，然後馬上利用渾濁、共沉法，便可獲得含有鋰、鋁、鍺、磷等的漿料。該混合步驟的液溫並無需要特別檢討，可進行加溫、亦可沒有加溫。可認為在該漿料中存在有依

氫氧化物之形式析出的構成元素、與依離子之形式存在的構成元素。又，為降低漿料中源自碳酸的碳量，較佳構成係對該漿料施行氫沖洗。

【0040】 本發明中，將原料水溶液混合，再利用共沉法獲得含有鋰離子傳導體構成元素的漿料，係為了藉由採用共沉法，而實現混合液中之構成元素的離子濃度積較高於溶解度積的過飽和狀態。其理由係，藉由實現該過飽和狀態，所生成沉澱物的核數會增加，結果所析出沉澱物的粒徑變小，最終可獲得提高非晶質鋰離子傳導體粒子之BET比表面積的效果。又，本發明的共沉法，亦可認為無法使鋰離子傳導體的構成元素全部沉澱，但大部分構成元素會共沉，亦可獲得提升非晶質鋰離子傳導體粒子之構成元素均勻性的效果。

【0041】 相對於此，當從使構成元素完全溶解的原料水溶液進行脫水時，利用溶解度變化會析出，並不會經過如上述的共沉法般利用pH變化呈現急遽的過飽和態。結果，所生成沉澱物的核數減少，導致所析出沉澱物的粒徑變大。又，因為依照構成元素會有不同的溶解度，因而在脫水過程中，溶解度低的構成元素會先析出，而溶解度高的構成元素會較後析出，所以亦會有所生成粒子呈現不均勻性的可能性。

【0042】

(3)噴霧乾燥

將上述(2)所獲得漿料使用噴霧乾燥機等施行噴霧乾燥，使上述漿料中的水分蒸發而獲得粉體的步驟。

此處，設計乾燥步驟的理由係，在上述(2)所獲得漿料中，屬於構成元素的鋰、鋁、鍺、磷、以及視所需而添加的上述置換金屬元素，雖大

部分會共沉，但亦有依離子存在者。例如，若使用從該漿料利用過濾步驟回收的粉體，則認為將無法獲得具理論組成的鋰離子傳導體。

【0043】 另一方面，從所獲得漿料，未採用噴霧乾燥，而是採取使用加熱板等進行的蒸發乾固，亦可獲得粉體。但是，若脫水時間過長，則因漿料中依離子存在的構成元素間之溶解度差，會有導致構成元素呈不均勻析出的虞慮。

此處，藉由儘可能及早施行脫水，便可減輕因構成元素間的溶解度差所造成的析出不均勻度。所以，可認為相較於例如蒸發乾固之類的手法，採取噴霧乾燥法較具有粒子組成均勻性的效果。又，從生產面的觀點而言，較佳係短時間內便能除去溶媒的噴霧乾燥法。

【0044】 藉由施行噴霧乾燥，在乾燥粉末中會殘存漿料中所含的元素，但藉由將所獲得乾燥粉施行煨燒，剩餘的雜質便可利用熱而揮散除去。又，為除去雜質，亦可追加將乾燥粉水洗除去雜質，再施行乾燥的步驟。

【0045】

(4)煨燒

將上述(3)所獲得粉體施行煨燒，除去該粉體中殘存源自原料的氨及硝酸成分等，而獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的步驟；或在未經由該非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的情況下，獲得具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的步驟。以下，針對(I)獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末時；以及(II)獲得具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末時的步驟進行說明。

【0046】**(I)獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的情況**

如上述，藉由將非晶質鋰離子傳導體粉末施行壓粉煅燒，便可獲得緻密的成形體，但在非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中會有氨及硝酸成分等雜質存在，若在含有該雜質狀態下進行煅燒，便會因雜質燃燒或揮發，導致該部分出現孔隙，而有無法獲得緻密顆粒的情況。所以，依500℃以下的溫度施行非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的煅燒。

【0047】 具體而言，在氧化鋁製等容器中，裝入上述(3)所獲得非晶質鋰離子傳導體粉末，從室溫起依升溫速度0.1~20℃/min升溫至300℃~500℃。藉由依300℃以上施行煅燒，便可輕易除去氨及硝酸成分等。另一方面，若設在500℃以下，便可迴避鋰離子傳導體的結晶化。

再者，藉由在到達300℃~500℃之後施行60~180分鐘的煅燒，便可獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。煅燒環境不侷限於大氣環境，亦可為氮環境，但從成本及生產性的觀點而言，較佳係大氣環境；從抑制碳酸鋰生成的觀點而言，較佳係氮環境。

【0048】**(II)獲得具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的情況**

具體而言，如上述，在氧化鋁製等容器中，裝入上述(3)所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，為能獲得具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末，便依超過500℃、較佳為550℃以上且900℃以下的溫度施行煅燒，使結晶化，便可獲得具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末。升溫速度並無特別的限制，較佳係1~20℃/min。煅燒

環境並無特別的限制，較佳係大氣環境。煅燒時間並無特別的限制，較佳係在到達超過500°C且900°C以下之後，施行30分鐘以上且300分鐘以下。

【0049】

(5)粉碎

對依上述(4)所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，施行粉碎直到後續步驟所要求之粒徑為止的步驟。非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的粒徑係不會對離子傳導度造成影響。但是，例如將鋰離子傳導氧化物粉末成形為片狀的情況，較佳並非存在目標片材厚以上的粒子，而是必需調整粒徑。粉碎的方法係可使用公知方法，最好係使用珠磨機等的濕式粉碎。實施濕式粉碎的情況，在處理後便實施固液分離，再將鋰離子傳導氧化物粉末施行乾燥。例如，非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的較佳粒徑係體積基準累積50%粒徑(D₅₀)為1 μm~5 μm。

【0050】 濕式粉碎時的溶媒較佳係有機溶媒，具體而言，較佳係IPA。其理由係，IPA在粉碎後的乾燥時會揮發，因而在鋰離子傳導氧化物粉末中不會殘存。

溶媒為水的情況，鋰會與質子進行離子交換，會有導致鋰離子傳導度惡化的情況。

再者，當粉碎係使用珠磨機時，球珠較佳係二氧化鋯球珠。

經由以上(1)至(5)的步驟，便可獲得本發明的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。

【0051】

(6) 乾燥

當在上述(5)的步驟中，對非晶質鋰離子傳導氧化物粉末施行濕式粉碎的情況，接著實施過濾等固液分離，依所使用溶媒之沸點以上的溫度、且上述(4)的步驟所實施煅燒溫度以下的溫度範圍進行乾燥，而除去所使用的溶媒，便可獲得本發明的鋰離子傳導氧化物粉末。

尤其，在上述(5)的步驟中，對鋰離子傳導氧化物粉末實施乾式粉碎的情況，即便省略該乾燥步驟，亦可獲得本發明的鋰離子傳導氧化物粉末。

【0052】 鋰離子傳導氧化物粉末是否為非晶質，係利用粉末X射線繞射(XRD)測定，藉由在 $2\theta: 15^\circ \sim 40^\circ$ 的區域觀察光暈便可確認。又，所謂「光暈」係觀察到X射線強度徐緩起伏，且X射線圖中出現寬廣壟起。且，該光暈的半值寬係 $2\theta: 2^\circ$ 以上。

【0053】

(7) 煅燒

藉由將上述(6)所獲得屬於非晶質的鋰離子傳導氧化物粉末施行煅燒，使結晶化，便可製造具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末。

煅燒溫度係超過 500°C 、較佳係 550°C 以上且 900°C 以下。

煅燒環境並無特別的限制，較佳係大氣環境。

煅燒時間並無特別的限制，較佳係在到達超過 500°C 且 900°C 以下之後施行30分鐘以上且300分鐘以下。

【0054】

(8)具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末

以上，藉由所說明的步驟，便可製造具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末。

具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末，係含有與上述結晶化前的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末所含元素相同的元素。

本發明是否為NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體，係使用XRD裝置進行測定獲得XRD分佈。使用XRD裝置附設的電子計算機，將所獲得XRD分佈與JCPDS卡No.01-080-1922進行比對，便可鑑定結晶構造。

[實施例]

【0055】

(實施例1)

根據上述非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造步驟流程，製造實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。然後，針對所製造實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，實施分析與特性評價。

【0056】

(1)原料水溶液調製

實施例1中，原料水溶液係調製(I)鍍水溶液：鹼性、以及(II)含鋰、鋁及磷之水溶液：酸性。以下，分別進行說明。

【0057】

(I)鍍水溶液

在純水4000g中添加二氧化鋯192.5g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，再添加作為鹼之濃度28質量%的氨水97.5g，而調製已溶解上述二氧化鋯的鋯水溶液。所調製水溶液的pH值係10.7，屬於鹼性。

【0058】

(II)含鋰、鋁及磷之水溶液

在純水150g中添加硝酸鋰21.7g、硝酸鋁九水合物39.4g及磷酸二氫鋁72.5g，調製含鋰、鋁及磷之水溶液。所調製含鋰、鋁及磷之水溶液的pH值係1.4，屬於酸性。

【0059】

(2)混合(漿料化)

分取上述屬於鹼性的鋯水溶液720g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，在其中添加上述屬於酸性的含鋰、鋁及磷之水溶液全量(283.7g)，水溶液在剛進行該添加之後馬上呈白濁，獲得白色漿料。所獲得白色漿料的pH值係4.3。

【0060】

(3)噴霧乾燥

將上述白色漿料使用噴霧乾燥機(東京理化器械股份有限公司製SD-1000)施行噴霧乾燥，使上述白色漿料中的水分蒸發，而一口氣進行固相析出，獲得白色粉末。又，噴霧乾燥的條件設為：入口溫度180°C、出口溫度90°C、上述白色漿料的添加速度10g/min。

【0061】

(4)煨燒

在氧化鋁製容器中，裝入依上述噴霧乾燥所獲得白色粉末，依升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從室溫升溫至 400°C ，在到達 400°C 之後，便於大氣環境下施行120分鐘煅燒，獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。

所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的30,000倍SEM照片示於圖2(實施例1)。

【0062】

(5)濕式粉碎

將上述非晶質鋰離子傳導氧化物粉末40g，一起與 $\phi 1\text{mm}$ Zr球珠160g及IPA:94.32g裝填於珠磨機中，施行120分鐘濕式粉碎而調整粒度，獲得經調整粒度的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。

【0063】

(6)乾燥

將經調整粒度的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末裝入乾燥機中，依 100°C 施行3小時乾燥，而除去IPA，獲得該實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。

該實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之體積基準累積50%粒徑(D_{50})，依Helos(分散壓5bar)進行測定，結果為 $1.8\mu\text{m}$ 。該值記於表3中。

【0064】

(7)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末

針對所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，實施：(I)組成分析、(II)碳量分析、(III)氧量計算、(IV)BET比表面積測定、(V)非晶質鋰離子傳

導氧化物粉末之XRD測定、(VI)離子傳導度評價、(VII)鋰離子傳導體之壓粉煨燒體的XRD測定。以下，針對各方法及結果進行說明。

【0065】

(I)組成分析

將實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，使用作為熔融劑之碳酸鈉，施行鹼溶解。然後，對該溶解液使用ICP裝置(Agilent公司製 ICP-720)施行元素分析，獲得：鋰：2.43質量%、鋁：3.02質量%、鍺：25.1質量%、及磷：21.7質量%。各構成元素的分析值記於表2中。

【0066】

(II)碳量分析

將實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中之碳量，使用微量碳·硫分析裝置(堀場製作所股份有限公司製 EMIA-U510)進行測定，結果為0.16質量%。該值記於表2中。

【0067】

(III)氧量計算

非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中的氧量，係如下計算出。

屬於1價鋰的氧化物係 Li_2O ，因而鋰氧化物的氧量係依下式標記：

鋰氧化物的氧量 $=(\text{Li濃度} \times (\text{Li}_2\text{O的式量} / \text{Li}_2\text{O的Li原子個數}) \div \text{Li的式量}) - \text{Li濃度} \cdots (\text{式})$

另一方面，利用上述(I)施行鋰濃度的ICP分析結果係2.43質量%，因而成立下式：

鋰氧化物的氧量 $= (2.43 \times (29.88 / 2) \div 6.94) - 2.43 = 2.80 \text{質量}\%$

【0068】 3價鋁的氧化物係 Al_2O_3 ，因而鋁氧化物的氧含量係依下式標記：

鋁氧化物的氧含量 $=(\text{Al濃度} \times (\text{Al}_2\text{O}_3\text{的式量} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{的Al原子個數}) \div \text{Al的式量}) - \text{Al濃度} \dots (\text{式})$

另一方面，鋁濃度的ICP分析結果係3.02質量%，因而成立下式：

鋁氧化物的氧含量 $= (3.02 \times (101.96/2) \div 26.98) - 3.02 = 2.69$ 質量%

【0069】 4價銻的氧化物係 GeO_2 ，因而銻氧化物的氧含量係依下式標記：

銻氧化物的氧含量 $=(\text{Ge濃度} \times (\text{GeO}_2\text{的式量} / \text{GeO}_2\text{的Ge原子個數}) \div \text{Ge的式量}) - \text{Ge濃度} \dots (\text{式})$

另一方面，銻濃度的ICP分析結果係25.1質量%，因而成立下式：

銻氧化物的氧含量 $= (25.1 \times (104.61/1) \div 72.61) - 25.1 = 11.06$ 質量%

【0070】 5價磷的氧化物係 P_2O_5 ，因而磷氧化物的氧含量係依下式標記：

磷氧化物的氧含量 $=(\text{P濃度} \times (\text{P}_2\text{O}_5\text{的式量} / \text{P}_2\text{O}_5\text{的P原子個數}) \div \text{P的式量}) - \text{P濃度} \dots (\text{式})$

另一方面，磷濃度的ICP分析結果係21.7質量%，因而成立下式：

磷氧化物的氧含量 $= (21.7 \times (141.94/2) \div 30.97) - 21.7 = 28.02$ 質量%

【0071】 由上述計算結果，若將各金屬元素氧化物與磷氧化物的氧含量合計，成為 $2.80 + 2.69 + 11.06 + 28.02 = 44.6$ 質量%。該值記於表2中。

所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。

再者，從上述金屬元素、磷、碳、氧的各量，計算出雜質量係3.0質量%。該值記於表2中。

【0072】

(IV) BET比表面積測定

實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之BET比表面積，係使用BET比表面積測定器(MOUNTECH股份有限公司製 Macsorb)進行測定。在該測定器內，於105°C下流通20分鐘氮氣而脫氣後，一邊流通氮與氦的混合氣體(N₂：30體積%、He：70體積%)，一邊利用BET單點法測定實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之BET比表面積，結果為27.7m²/g。該值記於表3中。

【0073】

(V) 非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD測定

針對實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末實施XRD測定。測定條件係記於表4，所獲得XRD光譜係示於圖3。

由圖3可確認實施例1的鋰離子傳導體係具有非晶質構造。此事記載於表3中。此項係利用XRD測定，在2θ：15°~40°的區域有觀察到光暈而確定。又，所謂「光暈」係觀察到X射線強度徐緩起伏，且X射線圖中出現寬廣壟起。

再者，該光暈的半值寬係2θ：2°以上。

【0074】

(VI) 離子傳導度評價

將實施例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末0.5g，裝入直徑10mm的圓筒絕緣容器中，利用不鏽鋼集電體與衝壓機，依360MPa施行衝壓而獲得壓粉體。

將所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的壓粉體，在爐內溫度到達700°C之後施行120分鐘的煅燒，便製得經結晶化且具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$)的壓粉煅燒體。

【0075】 對依上述煅燒所製造具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的壓粉煅燒體，在大氣環境下、依溫度25°C，使用恆電位/恆電流儀(Solartron公司製 1470E)與頻率響應分析器(Solartron公司製 1255B)，利用交流阻抗法依100Hz~4MHz的範圍進行測定。然後，從該測定值的Cole-Cole描點(複數阻抗平面描點)求取具NASICON型結晶構造之壓粉煅燒體的電阻值，由所獲得電阻值計算出非晶質鋰離子傳導氧化物粉末經結晶化之具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的離子傳導度，結果為 $6.4 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。該值記於表3中。

【0076】

(VII) 鋰離子傳導體之壓粉煅燒體的XRD測定

將依700°C施行120分鐘煅燒而結晶化的鋰離子傳導體之壓粉煅燒體，依上述「(V)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD測定」所記載條件施行XRD測定，經與JCPDS卡No.01-080-1922進行比對，結果有觀察到屬於NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體的LAGP結晶尖峰，得知實施例1的鋰離子傳導氧化物粉末之壓粉煅燒體，係具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體。所獲得XRD光譜係示於圖4。

【0077】

(實施例2~8)

除將實施例1所說明「(1)原料水溶液調製」及「(2)混合(漿料化)」的步驟，依後述方式變更之外，其餘均實施與實施例1同樣的操作，製得實施例2~8的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。

然後，使用所製造實施例2~8的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，施行實施例1在「(7)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末」所說明的「(I)組成分析、(II)碳量分析、(III)氧量分析、(IV)BET比表面積測定、(V)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD測定、(VI)離子傳導度評價、(VII)鋰離子傳導體之壓粉煨燒體的XRD測定」。

【0078】 實施例2~8的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中，各構成元素的組成分析結果、氧量、碳量及雜質量，係記於表2，利用Helos(分散壓5bar)測定體積基準累積50%粒徑(D₅₀)的值、結晶相及BET比表面積，係記於表3中。又，實施例2~8的具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之離子傳導度，係記於表3中。

再者，實施例5~7的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末所含Ti、Zr、Si的氧量計算方法，在各實施例中有說明。又，實施例5~7中，除Ti、Zr、Si以外的元素之氧量計算方法，係與實施例1相同。

【0079】

< 實施例2 > (1)原料水溶液調製

(I)鍺水溶液

在純水4000g中添加二氧化鋯192.5g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，再添加作為鹼之濃度28質量%的氨水97.5g，而調製已溶解上述二氧化鋯的鋯水溶液。所調製水溶液的pH值係10.7，屬於鹼性。

【0080】

(II)含鋰、鋁及磷之水溶液

在純水150g中添加硝酸鋰18.8g、硝酸鋁九水合物23.6g及磷酸二氫鉍72.5g，調製含鋰、鋁及磷之水溶液。所調製含鋰、鋁及磷之水溶液的pH值係1.5，屬於酸性。

【0081】

(2)混合(漿料化)

分取上述屬於鹼性的鋯水溶液816g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，在其中添加上述屬於酸性的含鋰、鋁、磷及鈦之水溶液全量，水溶液在剛進行該添加之後馬上呈白濁，獲得白色漿料。所獲得白色漿料的pH值係6.7。

【0082】

(3)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末

使用所獲得白色漿料，施行與實施例1同樣的操作，獲得實施例2的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的組成式係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。

使用實施例2的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果在 $2\theta: 15^\circ\sim 40^\circ$ 的區域有觀察到光暈，光暈的半值寬係 $2\theta: 2^\circ$ 以上。

【0083】 使用實施例2的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例2的鋰離子傳導氧化物粉末，且獲得鋰離子傳導體的壓粉煨燒體。

使用實施例2的鋰離子傳導體之壓粉煨燒體，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果得知實施例2的鋰離子傳導氧化物粉末係具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末(組成式： $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$)。

【0084】

<實施例3> (1)原料水溶液調製

(I) 鍺水溶液

在純水4000g中添加二氧化鍺192.5g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，再添加作為鹼之濃度28質量%的氨水97.5g，而調製已溶解上述二氧化鍺的鍺水溶液。所調製水溶液的pH值係10.7，屬於鹼性。

【0085】

(II) 含鋰、鋁及磷之水溶液

在純水150g中添加硝酸鋰22.7g、硝酸鋁九水合物23.6g及磷酸二氫鉍72.5g，調製含鋰、鋁及磷之水溶液。所調製含鋰、鋁及磷之水溶液的pH值係1.4，屬於酸性。

【0086】

(2) 混合(漿料化)

分取上述屬於鹼性的鍺水溶液816g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，在其中添加上述屬於酸性的含鋰、鋁、磷及鈦之水溶液全量，水溶液在剛

進行該添加之後馬上呈白濁，獲得白色漿料。所獲得白色漿料的pH值係4.1。

【0087】

(3)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末

使用所獲得白色漿料，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例3的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的組成式係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。

使用實施例3的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果在 $2\theta: 15^\circ\sim 40^\circ$ 的區域有觀察到光暈，光暈的半值寬係 $2\theta: 2^\circ$ 以上。

【0088】 使用實施例3的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例3的鋰離子傳導氧化物粉末，且獲得鋰離子傳導體的壓粉煨燒體。

使用實施例3的鋰離子傳導體之壓粉煨燒體，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果得知實施例3的鋰離子傳導氧化物粉末，係具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末(組成式： $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$)。

【0089】

<實施例4> (1)原料水溶液調製

(I)鍺水溶液

在純水4000g中添加二氧化鋯192.5g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，再添加作為鹼之濃度28質量%的氨水97.5g，而調製已溶解上述二氧化鋯的鋯水溶液。所調製水溶液的pH值係10.7，屬於鹼性。

【0090】

(II)含鋰、鋁及磷之水溶液

在純水150g中添加硝酸鋰24.8g、硝酸鋁九水合物57.9g及磷酸二氫鉍72.5g，調製含鋰、鋁及磷之水溶液。所調製含鋰、鋁及磷之水溶液的pH值係1.3，屬於酸性。

【0091】

(2)混合(漿料化)

分取上述屬於鹼性的鋯水溶液600g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，在其中添加上述屬於酸性的含鋰、鋁、磷及鈦之水溶液全量，水溶液在剛進行該添加之後馬上呈白濁，獲得白色漿料。所獲得白色漿料的pH值係3.9。

【0092】

(3)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末

使用所獲得白色漿料，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例4的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的組成式係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。

使用實施例4的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果在 $2\theta: 15^\circ\sim 40^\circ$ 的區域有觀察到光暈，光暈的半值寬係 $2\theta: 2^\circ$ 以上。

【0093】 使用實施例4的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例4的鋰離子傳導氧化物粉末，且獲得鋰離子傳導體的壓粉煨燒體。

使用實施例4的鋰離子傳導體之壓粉煨燒體，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果得知實施例4的鋰離子傳導氧化物粉末，係具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末(組成式： $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$)。

【0094】

<實施例5> (1)原料水溶液調製

(I)鍺水溶液

在純水4000g中添加二氧化鍺192.5g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，再添加作為鹼之濃度28質量%的氨水97.5g，而調製已溶解上述二氧化鍺的鍺水溶液。所調製水溶液的pH值係10.7，屬於鹼性。

【0095】

(II)含鋰、鋁及磷之水溶液

在純水150g中添加硝酸鋰21.7g、硝酸鋁九水合物39.4g及磷酸二氫鉍72.5g，調製含鋰、鋁及磷之水溶液。所調製含鋰、鋁及磷之水溶液的pH值係1.4，屬於酸性。

【0096】

(III)含鈦水溶液

在濃度35質量%的過氧化氫水35.8g中添加濃度28質量%的氨水3.0g之後，再添加偏鈦酸1.51g，攪拌直到完全溶解為止。在該溶液中添加前述含鋰、鋁及磷之水溶液。此時點的pH值係4.0。

【0097】

(2)混合(漿料化)

分取上述屬於鹼性的鍺水溶液684g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，在其中添加上述屬於酸性的含鋰、鋁、磷及鈦之水溶液全量，水溶液在剛進行該添加之後馬上呈白濁，獲得白色漿料。所獲得白色漿料的pH值係6.7。

【0098】

(3)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末

使用所獲得白色漿料，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例5的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的組成式係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{Ge}_{1.4}\text{Ti}_{0.1})\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。

使用實施例5的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果在 $2\theta: 15^\circ\sim 40^\circ$ 的區域有觀察到光暈，光暈的半值寬係 $2\theta: 2^\circ$ 以上。

【0099】

(I)氧量計算

非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中所含鈦的氧量，係如下計算出。

屬於4價鈦的氧化物係 TiO_2 ，因而鈦氧化物的氧量係依下式標記：

鈦氧化物的氧量=(Ti濃度×(TiO₂的式量/TiO₂的Ti原子個數)÷Ti的式量)-Ti濃度 . . . (式)

另一方面，鈦濃度的ICP分析結果係0.8質量%，因而成立下式：

鈦氧化物的氧量=(0.8×(79.88/1)÷47.88)-0.8=0.53質量%

【0100】 將實施例5的非晶質鋰離子傳導體粉末，依700°C施行120分鐘的煅燒，獲得經結晶化的鋰離子傳導體，且獲得鋰離子傳導體的壓粉煅燒體。將該鋰離子傳導體的壓粉煅燒體，依上述「(V)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD測定」所記載條件施行XRD測定，與JCPDS卡No.01-080-1922進行比對，結果與屬於NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體的LiGeP₃O₁₂之結晶尖峰一致。藉此，得知實施例5的鋰離子傳導氧化物粉末之壓粉煅燒體，係具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體。

【0101】

<實施例6> (1)原料水溶液調製

(I)鍺水溶液

在純水4000g中添加二氧化鍺192.5g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，再添加作為鹼之濃度28質量%的氨水97.5g，而調製已溶解上述二氧化鍺的鍺水溶液。所調製水溶液的pH值係10.7，屬於鹼性。

【0102】

(II)含鋰、鋁及磷之水溶液

在純水150g中添加硝酸鋰21.7g、硝酸鋁九水合物39.4g及磷酸二氫鉍72.5g，調製含鋰、鋁及磷之水溶液。所調製含鋰、鋁及磷之水溶液的pH值係0.9，屬於酸性。

(2)混合(漿料化)

分取上述屬於鹼性的鍺水溶液684g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，添加硝酸氧鍺4.1g使完全溶解。在其中添加上述屬於酸性的含鋰、鋁及磷之水溶液全量，結果水溶液在該添加後馬上呈白濁，獲得白色漿料。所獲得白色漿料的pH值係3.9。

【0103】

(3)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末

使用所獲得白色漿料，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例5的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的組成式係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{Ge}_{1.4}\text{Zr}_{0.1})\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。

使用實施例5的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果在 $2\theta: 15^\circ\sim 40^\circ$ 的區域有觀察到光暈，光暈的半值寬係 $2\theta: 2^\circ$ 以上。

【0104】

(I)氧量計算

非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中所含鍺的氧量，係如下計算出。

屬於4價鍺的氧化物係 ZrO_2 ，因而鍺氧化物的氧量係依下式標記：

鍺氧化物的氧量= $(\text{Zr濃度} \times (\text{ZrO}_2\text{的式量}/\text{ZrO}_2\text{的Zr原子個數}) \div \text{Zr的式量}) - \text{Zr濃度} \cdots \cdots$ (式)

另一方面，銻濃度的ICP分析結果係1.5質量%，因而成立下式：

$$\text{銻氧化物的氧量} = (1.5 \times (123.22/1) \div 91.22) - 1.5 = 0.53 \text{ 質量\%}$$

【0105】 將實施例6的非晶質鋰離子傳導體粉末，依700°C施行120分鐘的煅燒，獲得經結晶化的鋰離子傳導體，且獲得鋰離子傳導體的壓粉煅燒體。將該鋰離子傳導體的壓粉煅燒體，依上述「(V)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD測定」所記載條件施行XRD測定，與JCPDS卡No.01-080-1922進行比對，結果與屬於NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體的 $\text{LiGeP}_3\text{O}_{12}$ 之結晶尖峰一致。藉此，得知實施例6的鋰離子傳導氧化物粉末之壓粉煅燒體，係具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體。

【0106】

<實施例7> (1)原料水溶液調製

(I)銻水溶液

在純水4000g中添加二氧化銻192.5g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，再添加作為鹼之濃度28質量%的氨水97.5g，而調製已溶解上述二氧化銻的銻水溶液。所調製水溶液的pH值係10.7，屬於鹼性。

【0107】

(II)含鋰、鋁及磷之水溶液

在純水150g中添加硝酸鋰23.9g、硝酸鋁九水合物39.4g及磷酸二氫銻68.9g，調製含鋰、鋁及磷之水溶液。所調製含鋰、鋁及磷之水溶液的pH值係1.6，屬於酸性。

【0108】

(2)混合(漿料化)

分取上述屬於鹼性的鍺水溶液720g，添加 $\text{Li}_2\text{O}_{11}\text{Si}_5$ 溶液(SIGMA-ALDRICH製)10.2g。將該溶液一邊攪拌一邊加溫至 40°C ，在其中添加上述屬於酸性的含鋰、鋁、磷及鈦之水溶液全量，水溶液在剛進行該添加之後馬上呈白濁，獲得白色漿料。

【0109】

(3)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末

使用所獲得白色漿料，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例7的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的組成式係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{P}_{2.96}\text{Si}_{0.04})\text{O}_{12}$ 。

使用實施例7的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果在 $2\theta: 15^\circ\sim 40^\circ$ 的區域有觀察到光暈，光暈的半值寬係 $2\theta: 2^\circ$ 以上。

【0110】

(I)氧量計算

非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中所含矽的氧量，係如下計算出。

屬於4價矽的氧化物係 SiO_2 ，因而矽氧化物的氧量係依下式標記：

矽氧化物的氧量 $=(\text{Si濃度}\times(\text{SiO}_2\text{的式量}/\text{SiO}_2\text{的Si原子個數})\div\text{Si的式量})-\text{Si濃度}\cdots(\text{式})$

另一方面，矽濃度的ICP分析結果係0.2質量%，因而成立下式：

矽氧化物的氧量 $= (0.2\times(60.08/1)\div 28.09)-0.2=0.23\text{質量}\%$

【0111】 將實施例7的非晶質鋰離子傳導體粉末，依700°C施行120分鐘的煅燒，獲得經結晶化的鋰離子傳導體，且獲得鋰離子傳導體的壓粉煅燒體。將該鋰離子傳導體的壓粉煅燒體，依上述「(V)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD測定」所記載條件施行XRD測定，與JCPDS卡No.01-080-1922進行比對，結果與屬於NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體的 $\text{LiGeP}_3\text{O}_{12}$ 之結晶尖峰一致。藉此，得知實施例7的鋰離子傳導氧化物粉末之壓粉煅燒體，係具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體。

【0112】

<實施例8> (1)原料水溶液調製

(I)鍺水溶液

在純水4000g中添加二氧化鍺192.5g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，再添加作為鹼之濃度28質量%的氨水97.5g，而調製已溶解上述二氧化鍺的鍺水溶液。所調製水溶液的pH值係10.7，屬於鹼性。

【0113】

(II)含鋰、鋁及磷之水溶液

在純水150g中添加醋酸鋰22.9g、硝酸鋁九水合物39.4g及磷酸二氫鉍72.5g，調製含鋰、鋁及磷之水溶液。所調製含鋰、鋁及磷之水溶液的pH值係1.8，屬於酸性。

【0114】

(2)混合(漿料化)

分取上述屬於鹼性的鍍水溶液720g，一邊攪拌一邊加溫至40°C，在其中添加上述屬於酸性的含鋰、鋁、磷及鈦之水溶液全量，水溶液在剛進行該添加之後馬上呈白濁，獲得白色漿料。所獲得白色漿料的pH值係4.5。

【0115】

(3)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末

使用所獲得白色漿料，依照施行與實施例1同樣的操作，獲得實施例8的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的組成式係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。

使用實施例8的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果在 $2\theta: 15^\circ\sim 40^\circ$ 的區域有觀察到光暈，光暈的半值寬係 $2\theta: 2^\circ$ 以上。

【0116】 使用實施例8的非晶質鋰離子傳導體粉末，依照與實施例1同樣的操作，獲得實施例8的鋰離子傳導氧化物粉末，且獲得鋰離子傳導體的壓粉煅燒體。

使用實施例8的鋰離子傳導體之壓粉煅燒體，依照與實施例1同樣的操作實施XRD測定，結果得知實施例8的鋰離子傳導氧化物粉末，係具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末(組成式： $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$)。

【0117】

(比較例1)

根據圖5所示比較例1的鋰離子傳導氧化物粉末之製造步驟流程圖，製造比較例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。然後，針對所製得比較例1的鋰離子傳導氧化物粉末，施行分析與特性評價。

【0118】

(1) 鍺、鋁溶液調製

在丁醇97.68g中添加Ge(OEt)₄10g與Al(OEt)₃33.25g，使溶解而調製Ge、Al溶液。

【0119】

(2) 鋰、磷溶液調製

在純水379.64g中添加LiCOOCH₃：2.61g與(NH₄)₂HPO₄：9.098g，使溶解而調製鋰、磷溶液。

【0120】

(3) 混合(溶膠化)

將上述鍺、鋁溶液與上述鋰、磷溶液進行混合，獲得混合溶液。

【0121】

(4) 乾燥→真空乾燥

上述混合溶液在100°C的環境下施行乾燥，然後依110°C施行真空乾燥，獲得粉體。

【0122】

(5) 煅燒

將上述真空乾燥所獲得粉體，在氮環境下依400°C施行煅燒，獲得比較例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。

所獲得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末的30,000倍SEM照片，係示於圖2。

【0123】

(6)粉碎

將比較例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末40g，一起與 $\phi 1\text{mm}$ Zr球珠160g及IPA：94.32g裝填於珠磨機中，施行120分鐘粉碎，獲得經調整粒度的鋰離子傳導氧化物粉末。

(7)乾燥

將經調整粒度的鋰離子傳導氧化物粉末裝入乾燥機中，依100°C施行3小時乾燥，而除去IPA，獲得該比較例1的鋰離子傳導氧化物粉末。

該比較例1的鋰離子傳導氧化物粉末之體積基準累積50%粒徑(D₅₀)，依Helos(分散壓5bar)進行測定，結果為1.5 μm 。

【0124】

(8)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之組成分析

將比較例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末與實施例1同樣地施行元素分析，獲得Li：2.40(質量%)、Al：2.94(質量%)、Ge：25.2(質量%)、及P：21.7(質量%)。各構成元素的組成係示於表2中。

【0125】

(9)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之碳量與氧量分析

比較例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中之碳量與氧量，係與實施例1同樣地施行測定，結果碳量係0.38質量%、氧量係44.5質量%。所獲

得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。又，從上述金屬元素、磷、碳、氧的各量，計算出雜質量係2.9質量%。該值記於表2中。

【0126】

(10)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之BET比表面積測定

比較例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之BET比表面積，係與實施例1同樣地施行測定，結果為 $12.3\text{m}^2/\text{g}$ 。該值記於表3中。

【0127】

(11)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD測定

針對比較例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，在與實施例1同樣的測定條件下實施XRD測定。所獲得XRD光譜係與實施例1同樣地確認到光暈，藉此，可確認到比較例1的鋰離子傳導體係非晶質。此事記載於表3中。

【0128】

(12)具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的離子傳導性評價

針對比較例1的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，施行與實施例1同樣的操作，而製造比較例1的具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的壓粉煅燒體。

針對所製造比較例1的具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的壓粉煅燒體，依照與實施例1同樣的離子傳導度計算，結果係 $4.6 \times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 。該值記於表3中。

再者，比較例1之具有NASICON型結晶構造的壓粉煨燒體，與實施例1同樣地施行XRD測定，結果得知屬於具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體。

【0129】

(比較例2)

根據圖6所示比較例2的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造步驟流程圖，製造比較例2的鋰離子傳導氧化物粉末($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$)。然後，針對所製得比較例2的鋰離子傳導氧化物粉末，施行分析與特性評價。

【0130】

(1)原料秤量、混合

原料粉末係秤量： Li_2CO_3 ：2.85g、 Al_2O_3 ：1.31g、 GeO_2 ：8.08g、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ：17.76g。然後，將所秤量的各原料粉末裝入陶瓷製研鉢中，進行混合，獲得混合粉末。

【0131】

(2)煨燒

將所獲得混合粉末裝入氧化鋁坩堝中，在大氣環境下依 400°C 的溫度施行5小時煨燒，獲得煨燒粉。

【0132】

(3)熔解

將所獲得煨燒粉裝入白金坩堝中，依 1200°C 的溫度加熱1小時，形成熔解物。

【0133】

(4)急冷

施行上述溶解物的急冷，施行玻璃化，獲得玻璃體的粉體。

所獲得玻璃體的10,000倍SEM照片，係示於圖2。

【0134】

(5)粉碎

將所獲得玻璃體的粉體利用研鉢施行粗破碎，獲得粒徑200 μm 以下的粉體。然後，與實施例1同樣地使用溶媒IPA，實施濕式粉碎，獲得經調整粒度的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末。

【0135】

(6)乾燥

將經調整粒度的鋰離子傳導氧化物粉末裝入乾燥機中，依100 $^{\circ}\text{C}$ 施行3小時乾燥，除去IPA，獲得該比較例2的非晶質鋰離子傳導體粉體。

【0136】

(7)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之組成分析

針對比較例2的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，與實施例1同樣地施行元素分析，獲得Li：2.39(質量%)、Al：2.98(質量%)、Ge：24.5(質量%)、及P：21.8(質量%)。各構成元素的組成值，係示於表2中。

【0137】

(8)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之碳量與氧量分析

比較例2的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末中之碳量與氧量，係與實施例1同樣地施行測定，結果碳量係0.041質量%、氧量係44.4質量%。所獲

得非晶質鋰離子傳導氧化物粉末係 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{3.0}\text{O}_{12}$ 。又，從上述金屬元素、磷、碳、氧的各量，計算出雜質量係3.9質量%。該值記於表2中。

【0138】

(9)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之BET比表面積測定

比較例2的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之BET比表面積，係與實施例1同樣地施行測定，結果為 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 。該值記於表3中。

【0139】

(10)非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之XRD測定

針對比較例2的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，在與實施例1同樣的測定條件下實施XRD測定。所獲得XRD光譜係與實施例1同樣地確認到光暈，藉此，可確認到比較例2的非晶質鋰離子傳導體係非晶質。此事記載於表3中。

【0140】

(11)具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的離子傳導性評價

針對比較例2的非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，施行與實施例1同樣的操作，而製造比較例2的具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的壓粉煨燒體。

針對所製造比較例2的具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末的壓粉煨燒體，與實施例1同樣地計算離子傳導度，結果係 $2.2 \times 10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 。該值記於表3中。

再者，針對比較例2之具有NASICON型結晶構造的壓粉煨燒體，與實施例1同樣地實施XRD測定，結果得知屬於具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導體。

【0141】 [表2]

	構成元素									
	Li	Al	Ge	P	Ti	Zr	Si	氧量	碳量	雜質量
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
實施例1	2.43	3.02	25.1	21.7	0.0	0.0	0.0	44.6	0.16	3.0
實施例2	2.08	1.86	28.8	21.3	0.0	0.0	0.0	44.2	0.12	1.6
實施例3	2.59	1.94	28.5	21.0	0.0	0.0	0.0	44.4	0.11	1.5
實施例4	3.04	4.74	21.5	22.4	0.0	0.0	0.0	46.1	0.26	1.9
實施例5	2.35	2.93	22.2	20.3	0.8	0.0	0.0	41.8	0.12	9.6
實施例6	2.40	2.99	22.2	20.7	0.0	1.5	0.0	42.4	0.18	7.6
實施例7	2.38	2.96	23.4	20.3	0.0	0.0	0.2	42.1	0.22	8.4
實施例8	2.35	3.10	23.9	20.7	0.0	0.0	0.0	42.7	0.30	6.9
比較例1	2.40	2.94	25.2	21.7	0.0	0.0	0.0	44.5	0.38	2.9
比較例2	2.39	2.98	24.5	21.8	0.0	0.0	0.0	44.4	0.04	3.9

[表3]

	BET	累積50%粒徑	結晶相	離子傳導度
	(m ² /g)	(μ m)		(S/cm)
實施例1	27.7	1.8	非晶質	6.4E-05
實施例2	24.2	1.7	非晶質	5.2E-05
實施例3	25.0	1.5	非晶質	5.7E-05
實施例4	25.4	1.8	非晶質	6.1E-05
實施例5	31.0	1.8	非晶質	4.0E-05
實施例6	24.0	1.7	非晶質	3.8E-05
實施例7	45.0	1.9	非晶質	4.3E-05
實施例8	26.3	1.6	非晶質	3.8E-05
比較例1	12.3	1.5	非晶質	4.6E-06
比較例2	3.3	1.6	非晶質	2.2E-05

[表4]

裝置名	XRD-6100 (島津製作所製)
管球	Cu
管電壓	40kV
管電流	30mA
發散狹縫	1.0°
散射狹縫	1.0°
受光狹縫	0.3mm
步階寬度	0.02°/step
計測時間	0.25sec

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，係含有：

鋰：0.5質量%以上且6.5質量%以下、

鋁：超過0質量%且25.0質量%以下、

鍺：超過0質量%且65.0質量%以下、

磷：10質量%以上且30質量%以下；且，

依BET單點法所計測的比表面積係 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【請求項2】 如請求項1之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，含有：

鋰：1質量%以上且4質量%以下、

鋁：超過0質量%且6質量%以下、

鍺：超過15質量%且35質量%以下。

【請求項3】 如請求項1或2之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有碳：0.01質量%以上且0.35質量%以下。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，上述依BET單點法所計測的比表面積係 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有從鈦、鋯、鉛中選擇之至少一種元素。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有矽：10質量%以下。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，上述非晶質鋰離子傳導氧化物粉末係依一般式 $\text{Li}_{1+x+w}(\text{Al}_{1-y}$

$M1_y)_x(Ge_{1-z}M2_z)_{2-x}P_{3-w}Si_wO_{12}$ 式所示，M1係從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之1種以上，M2係從鈦、鋳及鉛中選擇之1種以上，x之範圍係 $0 < x \leq 1.0$ ，y之範圍係 $0 \leq y \leq 1.0$ ，z之範圍係 $0 \leq z \leq 1.0$ ，w之範圍係 $0 \leq w \leq 1.0$ 。

【請求項8】 如請求項1至6中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之至少一種元素。

【請求項9】 一種非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，係包括有：

將鋰化合物水溶液、鋁化合物水溶液、鍍化合物水溶液、以及磷酸銨鹽水溶液予以混合，而獲得共沉物懸浮液的漿料形成步驟；

將上述漿料施行噴霧乾燥，而獲得漿料乾燥物的步驟；以及

將上述漿料乾燥物依 300°C 以上且 500°C 以下施行煨燒的步驟。

【請求項10】 如請求項9之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合含有從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之至少一種元素的化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

【請求項11】 如請求項9或10之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合含有從鈦、鋳及鉛中選擇之至少一種元素的化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

【請求項12】 如請求項9至11中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合矽化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

【請求項13】 如請求項9至12中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中的上述懸浮液形成，係藉由混合經調整為pH8以上的上述銻化合物水溶液而實施。

【請求項14】 一種具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，係包括有：將請求項1至8中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，依高於500°C之溫度施行煅燒的步驟。

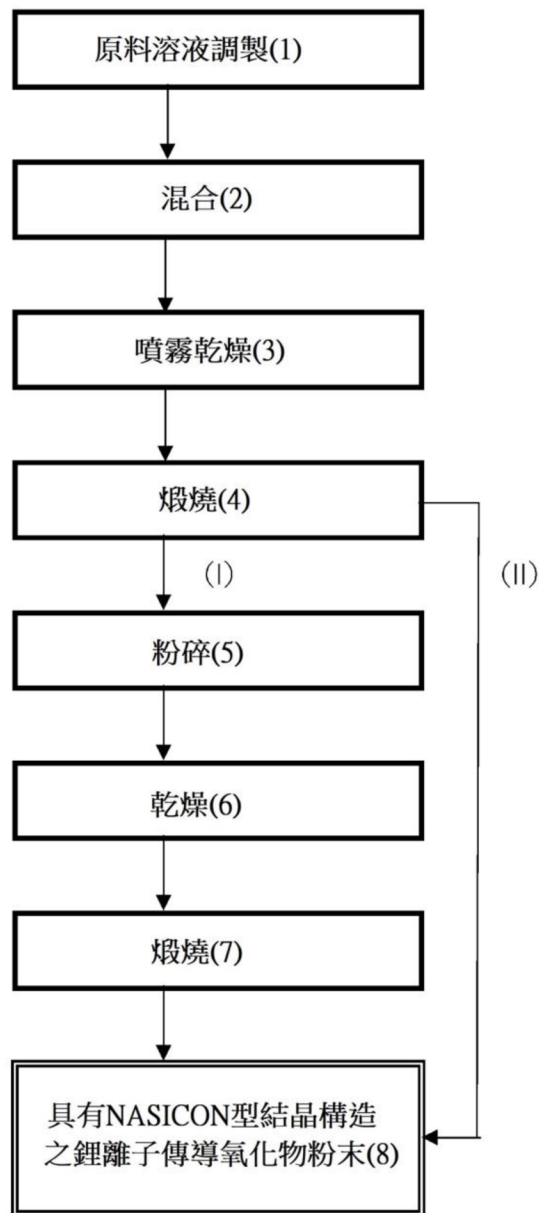
【請求項15】 一種具有NASICON型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，係包括有：

將鋰化合物水溶液、鋁化合物水溶液、銻化合物水溶液、以及磷酸銨鹽水溶液予以混合，而獲得共沉物懸浮液的漿料形成步驟；

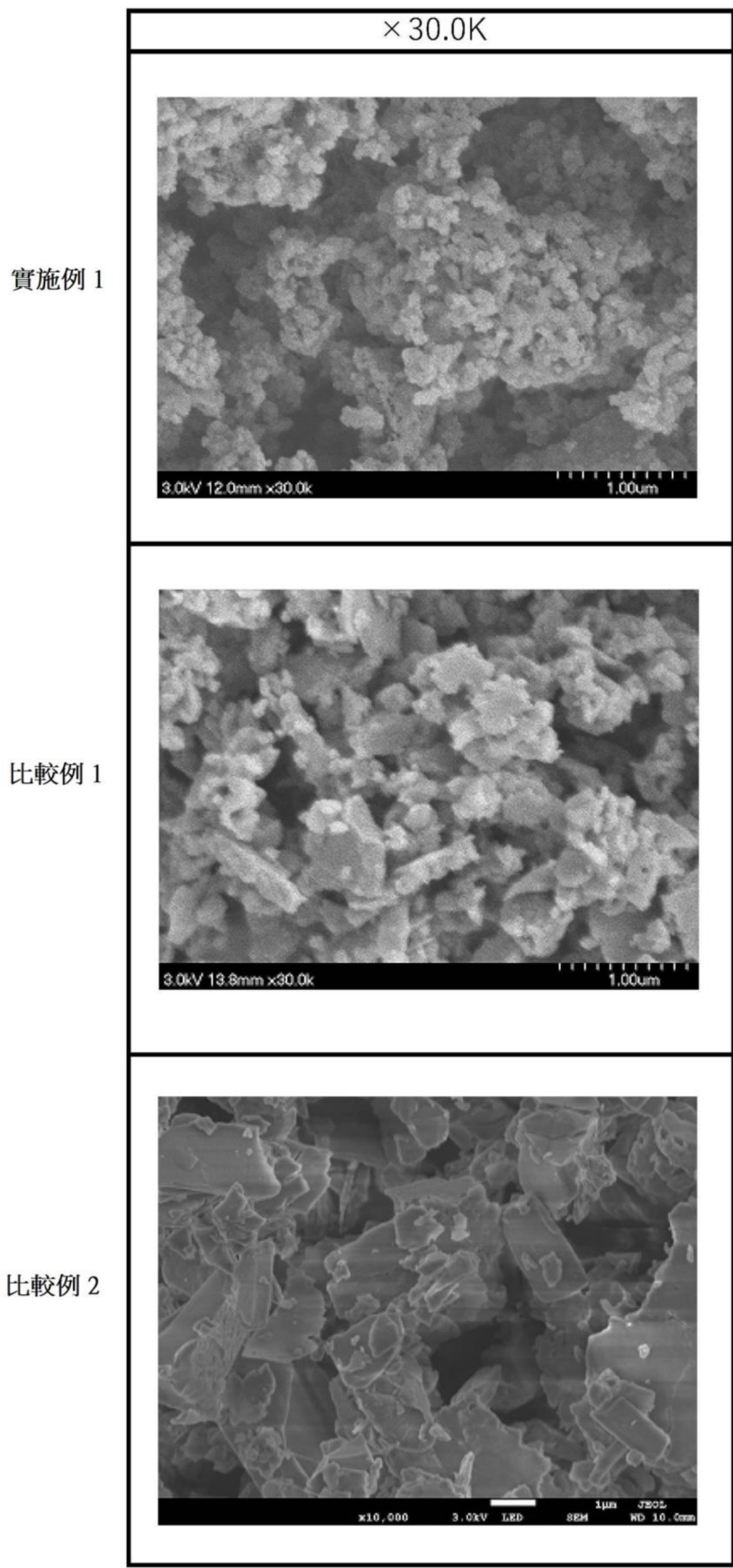
將上述漿料施行噴霧乾燥，而獲得漿料乾燥物的步驟；以及

將上述漿料乾燥物依高於500°C之溫度施行煅燒的步驟。

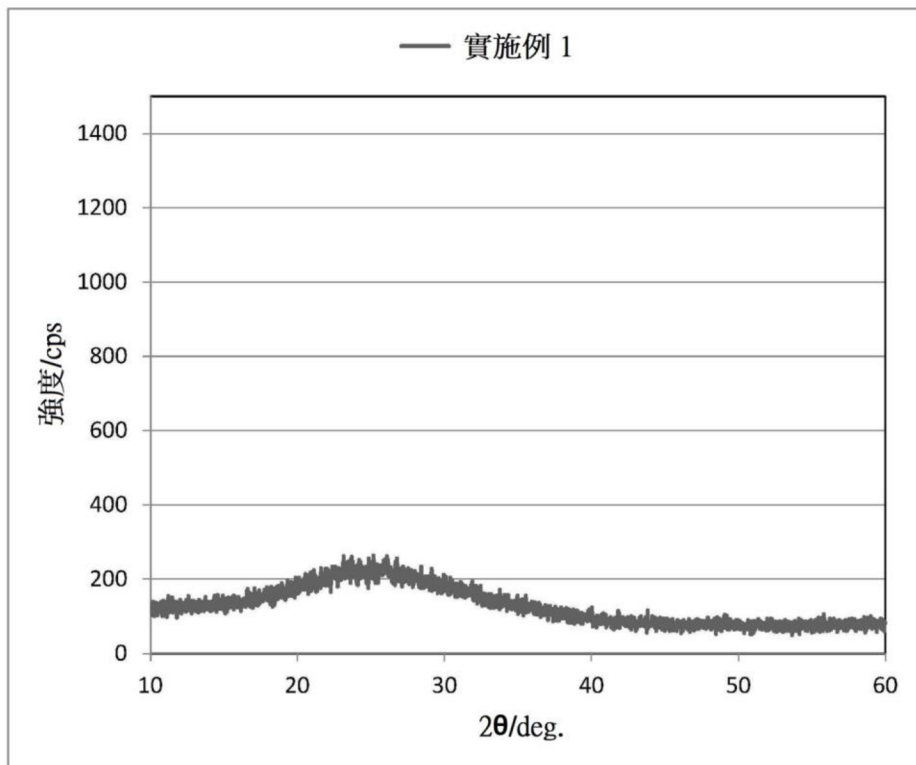
【發明圖式】



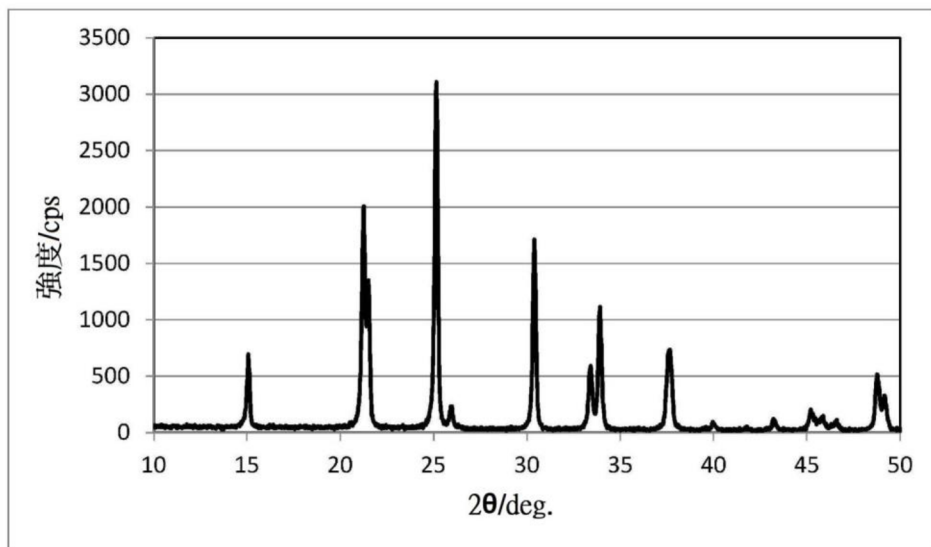
【圖1】



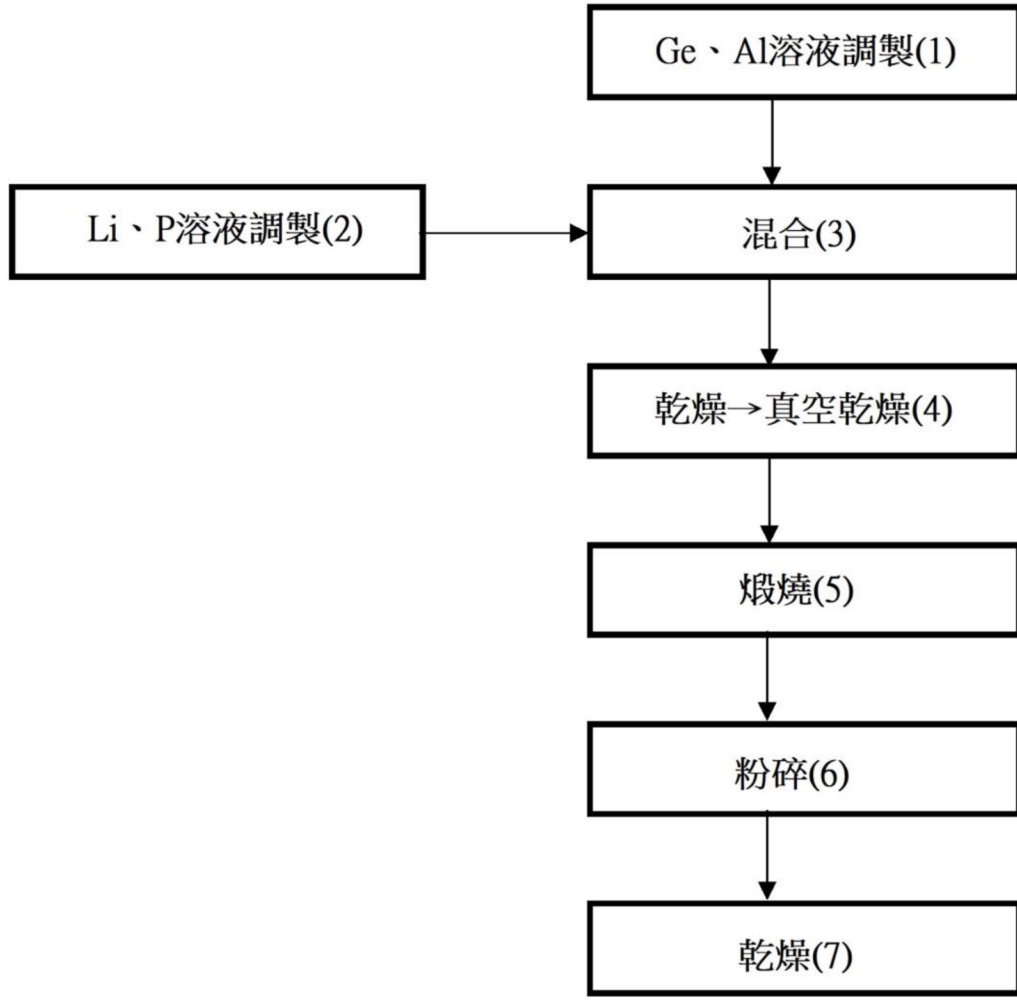
【圖2】



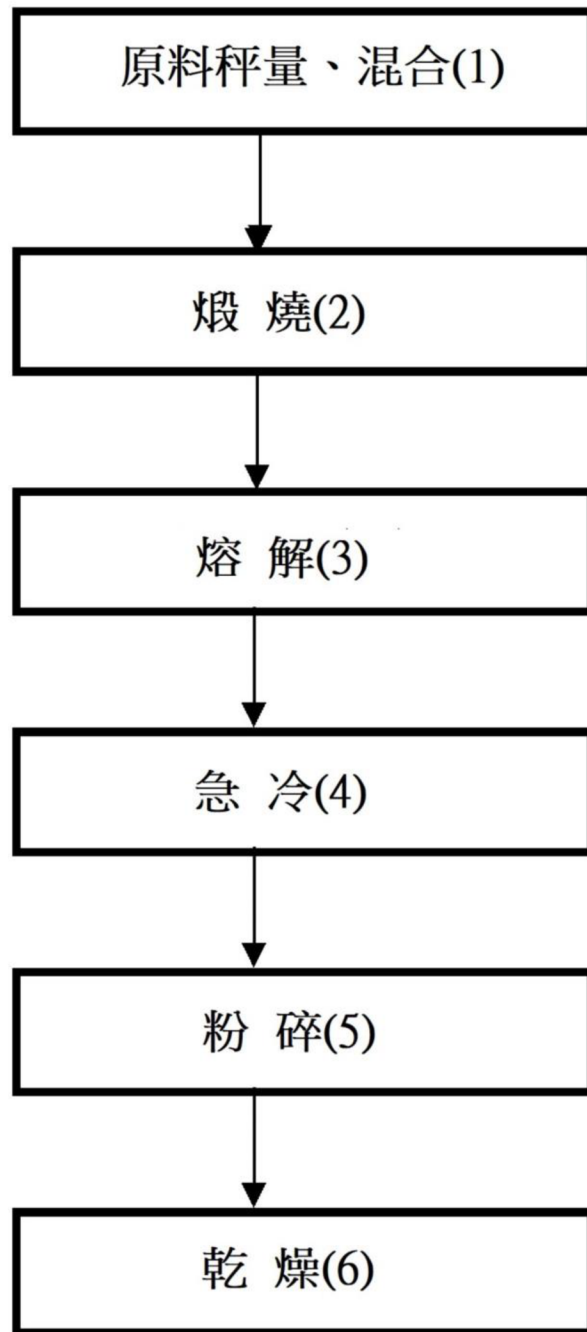
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，係含有：

鋰：0.5 質量%以上且 6.5 質量%以下、

鋁：超過 0 質量%且 25.0 質量%以下、

鍺：超過 0 質量%且 65.0 質量%以下、

磷：10 質量%以上且 30 質量%以下；且，

依 BET 單點法所計測的比表面積係 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【請求項2】 如請求項 1 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，含有：

鋰：1 質量%以上且 4 質量%以下、

鋁：超過 0 質量%且 6 質量%以下、

鍺：超過 15 質量%且 35 質量%以下。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有碳：0.01 質量%以上且 0.35 質量%以下。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，上述依 BET 單點法所計測的比表面積係 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有從鈦、鋯、鉛中選擇之至少一種元素。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有矽：10 質量%以下。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其中，上述非晶質鋰離子傳導氧化物粉末係依一般式 $\text{Li}_{1+x+w}(\text{Al}_{1-y}\text{M1}_y)_x(\text{Ge}_{1-z}\text{M2}_z)_{2-x}\text{P}_{3-w}\text{Si}_w\text{O}_{12}$ 式所示，M1 係從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之 1 種以

上，M2 係從鈦、鋯及鉛中選擇之 1 種以上， x 之範圍係 $0 < x \leq 1.0$ ， y 之範圍係 $0 \leq y \leq 1.0$ ， z 之範圍係 $0 \leq z \leq 1.0$ ， w 之範圍係 $0 \leq w \leq 1.0$ 。

【請求項8】 如請求項 1 或 2 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，其更進一步含有從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之至少一種元素。

【請求項9】 一種非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，係包括有：
將鋰化合物水溶液、鋁化合物水溶液、鍍化合物水溶液、以及磷酸銨鹽水溶液予以混合，而獲得共沉物懸浮液的漿料形成步驟；

將上述漿料施行噴霧乾燥，而獲得漿料乾燥物的步驟；以及

將上述漿料乾燥物依 300°C 以上且 500°C 以下施行煨燒的步驟。

【請求項10】 如請求項 9 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合含有從鎵、鐳、銻及鉍中選擇之至少一種元素的化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

【請求項11】 如請求項 9 或 10 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合含有從鈦、鋯及鉛中選擇之至少一種元素的化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

【請求項12】 如請求項 9 或 10 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中，更進一步混合矽化合物水溶液，而獲得共沉物懸浮液。

【請求項13】 如請求項 9 或 10 之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，其中，上述漿料形成步驟中的上述懸浮液形成，係藉由混合經調整為 pH8 以上的上述鍍化合物水溶液而實施。

【請求項14】 一種具有 NASICON 型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉

末之製造方法，係包括有：將請求項 1 至 8 中任一項之非晶質鋰離子傳導氧化物粉末，依高於 500°C 之溫度施行煨燒的步驟。

【請求項15】 一種具有 NASICON 型結晶構造之鋰離子傳導氧化物粉末之製造方法，係包括有：

將鋰化合物水溶液、鋁化合物水溶液、鍺化合物水溶液、以及磷酸銨鹽水溶液予以混合，而獲得共沉物懸浮液的漿料形成步驟；

將上述漿料施行噴霧乾燥，而獲得漿料乾燥物的步驟；以及

將上述漿料乾燥物依高於 500°C 之溫度施行煨燒的步驟。