



(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 201503456 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：103111550

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0562(2010.01)**H01M2/16 (2006.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2013/03/28 美國

13/852,491

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：巴汀邁克愛德華 BADDING, MICHAEL EDWARD (US)；布朗傑奎林萊思立
BROWN, JACQUELINE LESLIE (US)；凱斯特蘭瑞克韋恩 KESTER, LANRIK
WAYNE (US)；劉鑫媛 LIU, XINYUAN (CN)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：9 共 42 頁

(54)名稱

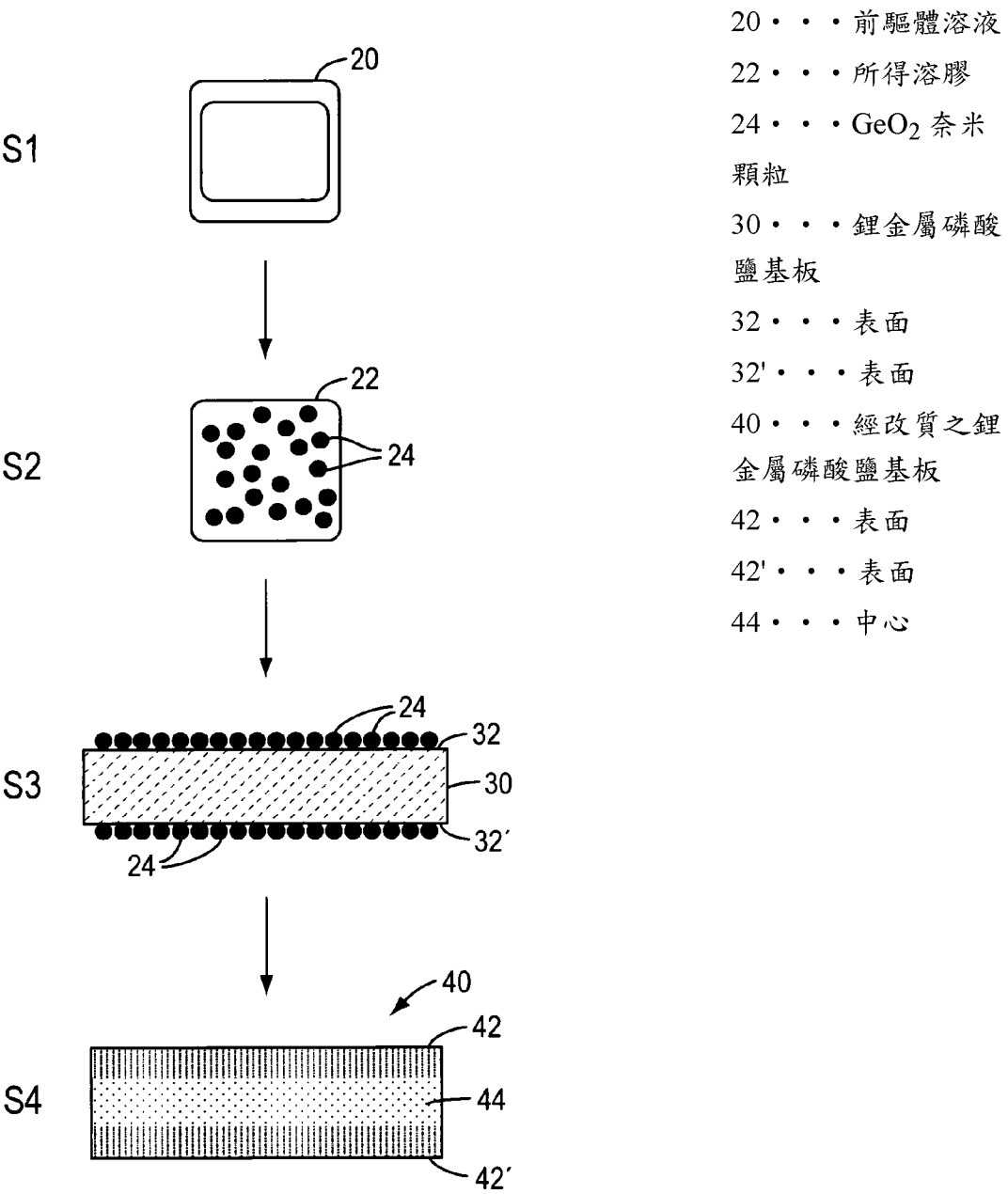
包含經改質之多晶鋰金屬磷酸鹽的陶瓷電解質材料

A CERAMIC ELECTROLYTE MATERIAL COMPRISING A MODIFIED POLYCRYSTALLINE
LITHIUM METAL PHOSPHATE

(57)摘要

本文揭示一種用於鋰空氣電池組之多晶鋰離子傳導膜，該多晶鋰離子傳導膜包含至少一個表面、包含晶界之多晶鋰離子傳導材料以及至少一個改質相，其中(a)至少一個改質相經併入晶界中，以形成包含經改質晶界之經改質多晶鋰離子傳導材料，(b)至少一個改質相經併入至少一個表面中，以形成經改質表面，或(a)與(b)兩者。本文揭示各種鋰基電池組(包括鋰離子電池組、鋰空氣電池組及鋰水電池組)，以及改質多晶鋰離子傳導膜以允許多晶鋰離子傳導膜用於此等電池組應用中之方法。

There is disclosed a polycrystalline lithium-ion conductive membrane for a lithium-air battery that comprises at least one surface, a polycrystalline lithium-ion conductive material comprising grain boundaries, and at least one modifying phase, wherein (a) the at least one modifying phase is incorporated into the grain boundaries to form a modified polycrystalline lithium-ion conductive material comprising modified grain boundaries, (b) the at least one modifying phase is incorporated into the at least one surface to form a modified surface, or both (a) and (b). Various lithium based batteries, including lithium ion, lithium-air, and lithium-water batteries are disclosed, as well as methods for modifying the polycrystalline lithium-ion conductive membrane to allow it to be used in such battery applications.



第2圖

201503456

發明摘要

※ 申請案號：103111550

※ 申請日：2014 年 03 月 27 日

※IPC 分類：

H01M 10/0562 (2010-01)
H01M 2/16 (2010-01)
H01M 10/052 (2010-01)

【發明名稱】（中文/英文）

包含經改質之多晶鋰金屬磷酸鹽的陶瓷電解質材料

A CERAMIC ELECTROLYTE MATERIAL COMPRISING A
MODIFIED POLYCRYSTALLINE LITHIUM METAL PHOSPHATE

【中文】

本文揭示一種用於鋰空氣電池組之多晶鋰離子傳導膜，該多晶鋰離子傳導膜包含至少一個表面、包含晶界之多晶鋰離子傳導材料以及至少一個改質相，其中（a）至少一個改質相經併入晶界中，以形成包含經改質晶界之經改質多晶鋰離子傳導材料，（b）至少一個改質相經併入至少一個表面中，以形成經改質表面，或（a）與（b）兩者。本文揭示各種鋰基電池組（包括鋰離子電池組、鋰空氣電池組及鋰水電池組），以及改質多晶鋰離子傳導膜以允許多晶鋰離子傳導膜用於此等電池組應用中之方法。

【英文】

There is disclosed a polycrystalline lithium-ion conductive membrane for a lithium-air battery that comprises at least one surface, a polycrystalline lithium-ion conductive material comprising grain boundaries, and at least one modifying phase, wherein (a)

the at least one modifying phase is incorporated into the grain boundaries to form a modified polycrystalline lithium-ion conductive material comprising modified grain boundaries, (b) the at least one modifying phase is incorporated into the at least one surface to form a modified surface, or both (a) and (b). Various lithium based batteries, including lithium ion, lithium-air, and lithium-water batteries are disclosed, as well as methods for modifying the polycrystalline lithium-ion conductive membrane to allow it to be used in such battery applications.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 20 前驅體溶液
- 22 所得溶膠
- 24 GeO_2 奈米顆粒
- 30 鋰金屬磷酸鹽基板
- 32 表面
- 32' 表面
- 40 經改質之鋰金屬磷酸鹽基板
- 42 表面
- 42' 表面
- 44 中心

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

包含經改質之多晶鋰金屬磷酸鹽的陶瓷電解質材料

A CERAMIC ELECTROLYTE MATERIAL COMPRISING A
MODIFIED POLYCRYSTALLINE LITHIUM METAL PHOSPHATE

【相關申請案之交叉引用】

【0001】本申請案根據專利法規定主張 2013 年 3 月 28 日申請之美國申請案第 13/852,491 號之優先權權益，該申請案之內容全文在此以引用之方式併入。

【技術領域】

【0002】本揭示案大體而言係關於經改質多晶材料，該多晶材料作為固體電解質用於鋰空氣電池中。示例性實施例包括多晶材料，該多晶材料在一表面處或沿多晶材料之晶界具有濃度增加之至少一個改質相。本文還揭示由揭示之多晶材料製成之鋰電池組以及製造經改質多晶材料之方法。

【先前技術】

【0003】鋰電池組之理論能量密度及比容量高，因此在混合動力高級電動汽車及可再生能源之潛在應用中引起全球關注。

【0004】在鋰空氣（「Li 空氣」）電池組、鋰水（「Li 水」）電池組或混合鋰空氣/鋰水電池組之任一者中，可使用鋰金屬陽極，且歸因於良好的電化學性能，通常首選鋰金屬陽極。然而，鋰金屬係與水之反應活高的反應性鹼金屬，且將鋰金屬與環境隔離係有益的。一種方法可包括使用固體電解質，

該電解質在陽極與陰極之間提供氣密密封。

【0005】 先前之固體電解質顯示不良環境穩定性，例如，當固體電解質暴露於或浸入水時，會發生溶解、降解或展示降低之傳導率。此不良環境穩定性不僅會導致電池組效能降低，且在受損氣密密封允許濕氣到達鋰金屬陽極時還會引起潛在的安全問題。因此，需要提高固體電解質之環境穩定性。

【發明內容】

【0006】 在各種實施例中，本揭示案係關於一種多晶鋰離子傳導膜，該傳導膜作為固體電解質用於鋰空氣（「Li 空氣」）電池、鋰水（「Li 水」）電池及/或混合 Li 空氣/Li 水電池中。多晶鋰離子傳導膜包含至少一個表面及複數個具有晶界之晶粒，且進一步包含選自金屬氧化物或磷酸鹽之至少一個改質相，其中金屬為 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或可形成二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及/或五價陽離子之任何其他金屬及以上之組合，其中該至少一個改質相：經併入晶界中以形成包含經改質晶界之經改質多晶鋰離子傳導材料，經併入至少一個表面中以形成經改質表面，或經併入晶界及至少一個表面兩者中。

【0007】 在各種實施例中，該多晶鋰離子傳導膜顯示相比未經改質多晶鋰離子傳導材料較低之水腐蝕率，及/或相比未經改質多晶鋰離子傳導材料較高之電傳導率。在某些實施例中，經改質晶界顯示相比多晶鋰離子傳導材料之晶界較低之水腐蝕率。

【0008】 在一個實施例中，多晶鋰離子傳導材料為包含

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 之鋰金屬磷酸鹽，其中 $0 < x < 0.6$ 。在一個實施例中，經改質表面相包含 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 < x < 0.6$ 且 $0 < y < 2$ ，且經改質晶界相包含氧化物或磷酸鹽相或富集在鍺中之相，例如 GeO_2 。

【0009】 在各種實施例中，經改質表面之厚度小於約 15 微米。在一個實施例中，多晶鋰離子傳導膜包含兩個經改質表面，該等兩個經改質表面位於經改質多晶鋰離子傳導膜之兩個相反表面上，以形成具有改質相濃度之梯度的結構，其中該濃度在相反側處比在結構之中心處高。

【0010】 在各種實施例中，多晶鋰離子傳導材料顯示為多晶鋰離子傳導材料之理論密度之至少 92% 的密度，具有約 5 微米至約 500 微米之厚度，且為氣密的以使得通過多晶鋰離子傳導膜之氮擴散小於約 $10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$ ，及/或具有大於約 10^{-4} S/cm 之傳導率。

【0011】 本文還揭示包含作為固體電解質之多晶鋰離子傳導膜之鋰電池組。鋰電池組可為鋰離子電池組、鋰空氣電池組及/或鋰水電池組。

【0012】 本文還揭示一種改質多晶鋰離子傳導膜之方法。該方法包含以下步驟：製備組合物，該組合物包含金屬氧化物或磷酸鹽或以上之前驅體，其中金屬為 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或可形成二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及/或五價陽離子之任何其他金屬及以上之組合；藉由將組合物塗覆至多晶鋰離子傳導膜之至少一個表面形成經塗佈多晶鋰離子傳導膜；以及對經塗佈多晶鋰離子傳導膜進行退火以形

成包含改質相之經改質表面、包含改質相之經改質晶界或經改質表面及經改質晶界兩者。

【0013】 在一個實施例中，組合物包含使用異丙醇鍺前驅體藉由溶膠-凝膠製程製成的 GeO_2 顆粒。 GeO_2 顆粒可具有範圍為 20 奈米至 100 奈米之平均粒徑。

【0014】 在一個實施例中，退火係在溫度範圍為約 700°C 至約 1000°C 之爐內執行達範圍為約 0.5 小時至 12 小時的時間。

【0015】 將在以下描述中部分地闡述額外目標及優點，且將部分地自描述顯而易見，或可藉由實踐本揭示案獲悉。藉助於所附申請專利範圍中特別指出之元件及組合實現及獲得該等目標及優點。

【0016】 應理解，前述一般描述及以下詳細描述兩者僅為示例性及說明性的，且不為所主張之本揭示案之限制。

【0017】 併入本文中且形成本說明書之一部分之隨附圖式圖示若干實施例，且連同此描述用以解釋本揭示案之原理。

【圖式簡單說明】

【0018】 第 1 圖為根據一個實施例之鋰空氣（「Li 空氣」）電池、鋰水（「Li 水」）電池及/或混合 Li 空氣/Li 水電池之示意圖；

【0019】 第 2 圖為用鍺改質多晶鋰金屬磷酸鹽材料之製程的示意圖；

【0020】 第 3A 圖及第 3B 圖圖示 SEM 影像，且第 3C 圖圖示根據溶膠-凝膠法合成之 GeO_2 奈米粒子之能量色散 X-射線光譜學（「EDX」）光譜；

【0021】 第 4A 圖及第 4B 圖圖示根據對比實例 1 及實例 1 在未經改質 LATP 材料及經改質 LATP 材料之表面上截取的 X 射線衍射（「XRD」）圖案之圖表；

【0022】 第 5A 圖至第 5D 圖圖示 a)根據對比實例 1 之未經改質 LATP 材料及 b)根據實例 1 之經改質 LATP 材料之表面的 SEM 影像，以及 c)根據對比實例 1 之未經改質 LATP 材料及 d)根據實例 1 之經改質 LATP 材料之斷裂橫截面的 SEM 影像；

【0023】 第 6A 圖至第 6B 圖圖示根據對比實例 1 及實例 1 之 a)未經改質及 d)經改質 LATP 材料之表面的 EDX 光譜；

【0024】 第 7A 圖至第 7C 圖圖示根據實例 1 之經改質 LATP 材料之斷裂橫截面的 a) SEM 影像以及 b) 區域 1 與 c) 區域 3 的 EDX 光譜；

【0025】 第 8 圖圖示根據對比實例 1 及實例 1 之 3 個未經改質 LATP 材料及 3 個經改質 LATP 材料在去離子水中的時變瀝取液傳導率；以及

【0026】 第 9 圖為圖示根據對比實例 1 及實例 1 之未經改質 LATP 材料及經改質 LATP 材料的交流阻抗的圖表。

【實施方式】

【0027】 現將參考本揭示案之實施例，在隨附圖式中圖示該等實施例之實例。在可能的情況下，將貫穿圖式使用相同元件符號指示相同或相似部件。

【0028】 本文中所使用之術語「鋰空氣電池」、「Li 空氣電池」、「Li 空氣電池組」及以上之變體意謂電化學電池，該電化學電池包括鋰基電極（例如，陽極）、電解質以及敞開在含有

氧化劑之空氣或氣體中之多孔電極（例如，陰極）。

【0029】本文中所使用之術語「鋰水電池」、「Li 水電池」、「Li 水電池組」及以上之變體意謂電化學電池，該電化學電池包括鋰基電極（例如，陽極）、電解質以及敞開在含有氧化劑之水或水溶液中之電極（例如，陰極）。

【0030】本文中所使用之術語「鋰離子電池」、「Li 離子電池」、「Li 離子電池組」及以上之變體意謂電化學電池，該電化學電池包括夾層之基於鋰化合物之電極（例如，陽極）、電解質以及電極（例如，陰極）。

【0031】本文中所使用之術語「電解質」及其變體意謂允許鋰離子輸送之材料。

【0032】本文中所使用之術語「陰極」、「空氣電極」、「水電極」及以上之變體意謂 Li 空氣電池、Li 水電池及/或混合 Li 空氣/Li 水電池之電極，在該電極處，在電池放電期間氧氣減少，且在電池充電期間產生 O_2 。

【0033】本文中所使用之術語「改質相」及其變體意謂總體組合物與正在進行改質之塊狀材料之組合物不同的固態材料。

【0034】本文中所使用之術語「多晶」及其變體意謂由具有不同尺寸及定向之許多晶粒或微晶構成之材料。本文中所使用之術語「晶界」及其變體意謂多晶材料中兩個晶粒或微晶之間的界面。

【0035】本文中所使用之術語「氣密的」及其變體意謂實質上密閉的及/或實質上防潮之材料。

【0036】在各種示例性實施例中，本揭示案係關於經改質多晶

鋰離子傳導膜，該傳導膜作為固體電解質用於鋰空氣（「Li 空氣」）電池、鋰水（「Li 水」）電池及/或混合 Li 空氣/Li 水電池中。用改質相改質多晶材料可導致由改質相改質之晶界及/或由改質相改質之表面或區域，經改質多晶材料顯示相比未經改質多晶材料較低之水腐蝕率，及/或相比未經改質多晶材料較高之電傳導率。在某些實施例中，經改質多晶材料之較低腐蝕率至少部分歸因於顯示相比未經改質多晶材料之晶界較低之水腐蝕率的經改質晶界。

【0037】 在許多實際電化學電耦中，Li 空氣電池組具有最大的比容量及能量密度。根據電解質及反應產物之性質，Li 空氣電池組之理論比能量密度為 5800 Wh/kg 至 11400 Wh/kg，遠超過約 400 Wh/kg 之鋰離子理論能量。因此 Li 空氣電池引起全球關注且在混合動力高級電動汽車及可再生能源中具有很大的潛在應用。

【0038】 在 Li 空氣電池中，鋰在鋰金屬陽極處經氧化，且自環境中直接獲取之氧氣在空氣陰極處減少以在放電期間產生電流。電解質在電極之間輸送鋰離子。主要有四種類型的 Li 空氣電池，包括質子惰性型、含水型、含水及質子惰性混合型以及固態型。質子惰性型 Li 空氣電池大體而言包括鋰金屬陽極、液體有機及/或無水電解質及多孔碳陰極。含水 Li 空氣電池類似於質子惰性型電池，不同之處在於使用含水電解質。含水及質子惰性混合型 Li 空氣電池典型地包括鋰金屬陽極側上之有機電解質、陰極側上之含水電解質以及將有機電解質與含水電解質分離之鋰傳導膜。固態 Li 空氣電池包括鋰

陽極、由陶瓷及/或玻璃製成之固體電解質以及多孔碳陰極。

【0039】 Li 水電池亦具有非常高的能量密度以及大比容量。在 Li 水電池組中，鋰在鋰金屬陽極處經氧化，且從水或水溶液（諸如鹽水或海水）中獲取的氧氣在水陰極處減少以在放電期間產生電流。如在 Li 空氣電池組中，電解質在電極之間輸送鋰離子。Li 水電池組之一種類型為混合 Li 空氣/Li 水電池，該電池併入包括鋰金屬陽極及可選固體或液體界面之 Li 空氣側以及包括固體電解質及水陰極之 Li 水側。位於鋰金屬陽極與固體電解質之間或鋰金屬陽極與陰極之間的可選固體或液體夾層可將鋰金屬陽極與 Li 水側分離。

【0040】 在 Li 空氣電池、Li 水電池或混合鋰 Li 空氣/Li 水電池之任一者中，可使用鋰金屬陽極，且歸因於良好的電化學效能，通常優選鋰金屬陽極。然而，鋰金屬為與水高度反應之反應性鹼金屬，因此必須將鋰金屬陽極與濕氣隔離。已展示 Li 空氣電池組之有吸引力的電氣效能結果，但該等結果係在乾燥的純氧氣或乾燥的氧氣與氮氣之混合氣體條件下獲得。在許多實際應用（例如電動車）中，可能難以避免空氣陰極上空氣中的所有濕氣，且電解質亦可含有水分，該水分為固有的或經由輸送來自陰極的水獲得。同樣地，來自水陰極之濕氣含量應與鋰金屬陽極隔離。

【0041】 因此，可限制 Li 空氣電池組、Li 水電池組及混合 Li 空氣/Li 水電池組在實際操作中的實際使用之挑戰為在含有水分及/或濕氣之條件下鋰陽極之穩定性。該挑戰之一個解決方案可包括使用固體電解質，該電解質在陽極與陰極之間提供

氣密密封。

【0042】陰極可為敞開在含有氧化劑（例如氧氣）之空氣或任何其他氣體中的空氣陰極，或敞開在含有氧化劑（諸如氧氣）之水或水溶液中的水陰極。來自空氣、氣體、水及/或水溶液之濕氣可滲入陰極且到達固體電解質。因此，限制 Li 空氣電池組、Li 水電池組及混合 Li 空氣/Li 水電池組在實際操作中的實際使用之另一挑戰為在含有水分及/或濕氣之條件下固體電解質之穩定性。

【0043】提出的一種解決方案包括基於 NASICON 型 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 用水穩性鋰傳導固體電解質形成保護型鋰電極（「protected lithium electrode; PLE」），其中 M 為 Ti、Ge、Sn、Zr 及/或 Hf。此結構由 MO_6 正八面體及 PO_4 四面體之開放三維框架組成。此等多面體藉由多面體之轉角聯接以形成 $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ 剛性骨架，該剛性骨架提供三維通道，鋰離子可經由此等三維通道遷移。PLE 電池組系統中的關鍵組件為要求高鋰傳導率、氣密膜及在水中具有高穩定性之固體電解質。第 1 圖圖示保護型鋰電極（PLE）電池組之示意圖。然而，缺乏合適的水穩定性固體電解質阻礙此等 PLE 電池之發展。

【0044】眾所周知，包括 Li、Al、Ti 及 P 之固體電解質的穩定性在暴露於水時可能受不利影響。例如，固體電解質 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ 浸入水中達一個月後顯示傳導率之降級，或顯示藉由經溶膠-凝膠處理之 LATP（ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ）的重量在浸入蒸餾水中達 100 小時後可如何急劇下降。甚至藉由玻璃-陶瓷製程製備之 LATP 膜在

暴露於自來水中達 65 天后亦發生輕微降解。

【0045】 作為 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 之衍生物， $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ （「LATP」）之陶瓷膜顯示 $>10^{-4} \text{ S/cm}$ 之高傳導率、低孔隙率及經由染料測試無洩漏。然而，作為鋰電池組陶瓷電解質之 LATP 膜之穩定性測試展示 LATP 膜瀝出大量的鋰及磷，原因在於在室溫下於含水電解質中測試時發生溶解。

【0046】 在超過 2000 小時之含水電解質測試中，替代性固體電解質膜 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ （「LAGP」）展現低瀝出率。因此 LAGP 為用於 Li 空氣電池、Li 水電池及/或混合 Li 空氣/Li 水電池中的具有高穩定性的有前景之陶瓷電解質。然而，用於製備 LAGP 之鍺的高成本可降低鍺之經濟效率且遏制其鍺之大規模商業可行性。

【0047】 因此，需要例如藉由表面改質來改質 LATP 膜，以改良 LATP 膜之環境穩定性，而不是改變陶瓷電解質之整體組合物及結構。

【0048】 當前之表面改質策略可概括地分為三個類別：1）將理想之材料功能添加至表面，2）將現有表面轉化為更理想之組成及/或形態，以及 3）藉由移除表面材料改變表面形態。已應用各種物理及化學技術對表面進行改質，包括物理氣相沉積、電漿噴塗、離子注入、表面加工、噴砂處理、脈衝雷射沉積、壓縮模塑製程、奈壓痕及微壓痕、濺射、電化學沉積、化學氣相沉積、化學蝕刻、溶膠-凝膠製程及聚合物吸附。

【0049】 在此等技術中，溶膠-凝膠製程歸因於其獨有的特徵而非常有吸引力。相較於物理氣相沉積或化學氣相沉積法，

溶膠-凝膠技術不需要任何高真空系統且具有若干其他優勢，諸如：容易將塗層塗覆在各種基板上，可塗佈大面積基板，成本效益，需要少量前驅體，所得薄膜薄、稠密且均質，低溫製程，塗層顯示低破裂，與基板之黏附強，以及在改變表面材料特性方面具有很大潛力。

【0050】 可使用各種溶膠-凝膠法製備 GeO_2 ，包括使用異丙醇銻及 2-丙醇之方法，該等方法涉及在 ITO 及/或玻璃基板上旋轉沉積前驅體溶膠，及在 500°C 至 700°C 之各種溫度下對所得薄膜進行退火。另外，可使用聚乙酸乙烯酯及二氧化銻溶膠依次藉由電紡絲及高溫煅燒合成 GeO_2 微米級至亞微米級纖維。已報告依次藉由甲醇銻之受控水解以及反應溶劑乙腈之快速超臨界萃取溶膠-凝膠合成單片三維 GeO_2 奈米結構氣凝膠。溶膠-凝膠衍生之 $\text{GeO}_2:\text{SiO}_2$ 玻璃質薄膜形成及旋塗在矽或 III-V 基板上，用於光學應用。其他應用包括：使用 PVP 溶膠-凝膠塗佈法在 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 固體電解質上製備 LiMn_2O_4 薄膜電極，以及藉由混合 LiMn_2O_4 粉末至 LATP 塗佈溶液及隨後對材料進行退火製備塗佈有 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 之 LiMn_2O_4 。最後，可藉由 PAN 溶液中的 LATP 顆粒之電紡絲分散製備基於 LATP-聚丙烯腈（「PAN」）複合纖維之非織造膜。

【0051】 儘管表面改質可改良 Li 空氣電池、Li 水電池及/或混合 Li 空氣/Li 水電池中固體電解質膜之穩定性，但是僅表面改質可能不能充分地促成整體特性之優勢，例如改良電傳導率。因此，需要對 LATP 膜進行改質以改良 LATP 膜之環境穩

定性及其他整體特性，而不改變陶瓷電解質之整體組成及結構。

【0052】 第 1 圖為根據一個實施例之鋰空氣（「Li 空氣」）電池、鋰水（「Li 水」）電池及/或混合 Li 空氣/Li 水電池 10 之示意圖。陽極 1 及陰極 2 藉由電解質 3 及可選地藉由夾層 4 分離。在某些實施例中，陽極 1 為鋰基陽極，例如鋰金屬陽極。在各種實施例中，陰極 2 選自空氣電極、水電極及海水電極。在示例性實施例中，電解質 3 為固體電解質。可選夾層 4 為固體或液體層，該層將陽極 1 與例如水或濕氣之物質分離，但允許鋰離子通過。

【0053】 在各種實施例中，固體電解質為包括多晶材料之膜。多晶材料具有鋰離子傳導性，且允許鋰離子在電極之間輸送。在某些實施例中，膜提供陽極與陰極之間的物理及化學分離。

【0054】 在某些實施例中，固體電解質提供陽極與濕氣之間的氣密障壁。在各種示例性實施例中，膜可將穿過膜之氬蒸散及/或擴散限制為低於約 $10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$ ，或低於約 $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$ 。

【0055】 在各種實施例中，膜之密度為形成膜之材料之理論密度的至少約 92%、至少約 95%、至少約 97%或至少約 99%。若膜之密度小於形成膜之材料之理論密度的約 92%，則膜可能不提供氣密障壁或密封。在某些示例性實施例中，膜之密度為形成膜之材料之理論密度的至少 95%。

【0056】 在某些實施例中，膜之厚度為約 1 微米至約 500 微

米、約 5 微米至約 400 微米、約 10 微米至約 300 微米或約 50 微米至約 200 微米。

【0057】 在各種示例性實施例中，膜之傳導率為至少 1×10^{-4} S/cm、至少 2×10^{-4} S/cm、至少 3×10^{-4} S/cm、至少 4×10^{-4} S/cm 或至少 5×10^{-4} S/cm。

【0058】 在某些實施例中，多晶材料包含鋰金屬磷酸鹽。在一些示例性實施例中，鋰金屬磷酸鹽包含 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $x > 0$ 。

【0059】 在各種實施例中，經改質多晶材料包含具有至少一個經改質區域之多晶材料，該經改質區域包括至少一個改質相。在一些示例性實施例中，改質相選自金屬氧化物或磷酸鹽，其中該金屬為 Ge、Al、Ca、Y 或可形成二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及/或五價陽離子之任何其他金屬及以上之組合。在某些實施例中，經改質區域為表面及/或晶界。在一些實施例中，改質相經併入多晶材料之晶界中。在各種實施例中，改質相經併入多晶材料之經改質表面層中。

【0060】 在某些示例性實施例中，改質相包含 Ge，例如 GeO_2 ，且經改質晶界及/或表面層包含 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 < x < 0.6$ 且 $0 < y < 2$ 。

【0061】 在各種示例性實施例中，改質相之濃度存在梯度，多晶材料表面附近濃度最高，而多晶材料中心附近濃度最低。在一些實施例中，改質相之濃度在多晶材料之第一表面附近最高，而在第二表面附近最低。在其他實施例中，改質相在貫穿多晶材料之晶界中均勻或近似均勻分佈。

【0062】 在一些實施例中，晶界中改質相濃度自多晶材料表面至多晶材料中心之梯度相對於晶界中改質相之均勻濃度在某些特性（例如，環境穩定性、抗滲出或水腐蝕性及/或電傳導性）方面提供優勢。

【0063】 各種實施例包括改質多晶材料之方法。改質製程之某些實施例包括製備多晶材料、引入改質相或改質相之前驅體至多晶材料之至少一個表面及加熱多晶材料。

【0064】 在某些實施例中，藉由燒制鋰金屬磷酸鹽膜製備多晶材料。在一些實施例中，此燒制可改變或實質上改變鋰金屬磷酸鹽膜之微結構。

【0065】 在各種實施例中，藉由製備包含改質相或改質相之前驅體之組合物及將該組合物塗覆至多晶材料以形成經塗佈多晶材料，將改質相引入至多晶材料。在某些實施例中，藉由浸塗、噴塗及旋塗組合物多晶材料上來塗覆組合物。在其他實施例中，可經由諸如濺射之物理氣相沉積技術塗覆組合物。

【0066】 在一個示例性實施例中，組合物為包括改質相或改質相之前驅體之溶膠-凝膠。在一些實施例中，組合物包括顆粒，例如奈米顆粒。

【0067】 在各種實施例中，加熱為進行退火以允許改質相自多晶材料之表面形成及/或擴散至多晶材料之晶界，從而形成經改質晶界。

【0068】 在某些示例性實施例中，加熱在具有範圍為約 700℃ 至約 1000℃ 之溫度的爐內執行達範圍為約 0.5 小時至 12 小時的時間。

【0069】 加熱時間及溫度可影響晶界內及/或多晶材料之表面上之改質相的分佈及/或均勻性。

【0070】 在一些實施例中，加熱可改變或實質上改變多晶材料之微結構。在其他實施例中，加熱不會改變或實質上改變多晶材料之微結構。

【0071】 第 2 圖為改質用根據溶膠-凝膠製程合成之氧化鍺（「 GeO_2 」）奈米顆粒改質多晶鋰金屬磷酸鹽材料的製程的示意圖。在步驟 1 中，前驅體溶液 20 包括添加至乙醇與水的混合物之異丙醇鍺。縮合反應發生在步驟 2 中，且 GeO_2 奈米顆粒 24 形成於所得溶膠 22 中。在步驟 3 中，鋰金屬磷酸鹽基板 30 塗佈於具有溶膠 22 之側 32、32'中之一者或兩者上，從而在鋰金屬磷酸鹽基板 30 之表面 32、32'上形成一層 GeO_2 奈米顆粒 24。經塗佈基板在步驟 4 中經退火以引起 Ge 擴散至鋰金屬磷酸鹽基板 30 之晶界內。所得經改質之鋰金屬磷酸鹽基板 40 包括併入至晶界中之 Ge。Ge 之濃度梯度可導致：經改質鋰金屬磷酸鹽基板 40 之表面 42、42'上及表面 42、42'附近之晶界內的 Ge 濃度較高，而經改質鋰金屬磷酸鹽基板 40 之中心 44 附近的晶界內的 Ge 濃度較低。

實例 GeO_2 奈米顆粒之製備

【0072】 藉由以下溶膠-凝膠法製備奈米氧化鍺（「 GeO_2 」）膠質溶膠。異丙醇鍺（IV）逐滴添加至乙醇與去離子（「DI」）水之溶液中，且用力磁性攪拌以形成漿態溶液。乙醇與去離子水之莫耳比為 1:50 至 100:10。一定量之 HCl 經添加至漿態溶液中以調節溶液 pH 至約 3，從而形成 pH 經調節之溶液。 5

在室溫條件下覆蓋並連續 24 小時攪拌該 pH 經調節之溶液，以形成溶膠溶液。藉由乾燥鋁掃描電子顯微鏡（「SEM」）分支線上之一滴溶膠溶液及在 50°C 下在烘箱內乾燥達約 10 分鐘而製備樣品。傳導碳塗層經蒸發至樣品上以減少載料。在 Zeiss 1550VP SEM 上觀察製備之氧化鋂之形態。

【0073】第 3(a)圖及第 3(b)圖圖示 SEM 影像及 (c) 根據溶膠-凝膠法合成之 GeO_2 奈米顆粒之能量色散 X-射線光譜學（「EDX」）光譜。第 3a 圖圖示密集裝填顆粒之凝聚之代表影像，且進一步圖示根據溶膠-凝膠製程合成之奈米顆粒之大規模生產。此情況表明使用溶膠-凝膠製程合成 GeO_2 奈米顆粒為可擴展的，例如擴展為大規模生產。第 3b 圖圖示製備之個別奈米顆粒尺寸範圍為約 20 nm 至約 100 nm。第 3c 圖圖示奈米顆粒中僅存在 Ge 及 O，指示製備之溶膠之組合物為氧化鋂。

對比實例 1

【0074】藉由薄帶成型 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ （「LATP」）粉末製備厚度為 150 微米之多晶膜。在 900°C 下燒結膜達 2 小時。

實例 1

【0075】藉由將 LATP 材料浸漬於溶膠溶液中達約 5 分鐘及以約 6 mm/min 至約 30 mm/min 之速率將 LATP 材料自溶膠溶液抽出，將鋂溶膠溶液浸塗至對比實例 1 之多晶 LATP 材料。浸塗 LATP 在 50°C 下在空氣中經乾燥達至少 1 小時。乾燥之經塗佈 LATP 材料於 850°C 下在爐內經退火達 2 小時，以允許氧化鋂奈米顆粒與 LATP 反應，從而在 LATP 材料之表面上及

晶界內形成鋰鋁鎢鈦磷酸鹽（「LAGTP」）。

【0076】由 Ge 改質前（對比實例 1）及後（實例 1），LATP 之組合物使用 Bruker D4 Endeavor X 射線衍射儀（功率設置為 40kV 40mA）表徵。第 4a 圖及第 4b 圖圖示根據對比實例 1 及實例 1 在未經改質 LATP 材料及經改質 LATP 材料之表面上截取的 X 射線衍射（「XRD」）圖案的圖表。如第 4a 圖所示，實例 1 之經 Ge 改質 LATP 表面顯示與對比實例 1 之未經改質 LATP 樣品類似的衍射圖案，且兩者均可容易地作為 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 菱形相（R3c）（PCPDF # 01-072-6140）編入索引。第 4b 圖圖示實例 1 之經 Ge 改質 LATP 表面相較於對比實例 1 具有朝向較小晶格參數的少量峰值轉變。表 1 中圖示實例 1 及對比實例 1 之經計算晶格常數 a 及 c，以及經計算晶胞體積。實例 1 顯示相較於對比實例 1 約 0.6% 的單位晶胞體積降低，表明薄 LAGTP 塗層形成於 LATP 表面上。

表 1

樣品	晶格常數 a Å	晶格常數 c Å	經計算晶胞體積 Å ³
實例 1	8.48	20.80	1295
對比實例 1	8.49	20.87	1303

【0077】第 5 圖圖示 a) 根據對比實例 1 之未經改質 LATP 材料及 b) 根據實例 1 之經改質 LATP 材料之表面的 SEM 影像，以及 c) 根據對比實例 1 之未經改質 LATP 材料及 d) 根據實例 1 之經改質 LATP 材料的斷裂橫截面的 SEM 影像。如第 5 圖中所見，當相較於 a) 及 c) 中展示之對比實例 1 之未經改質 LATP 時，b) 與 d) 中展示的實例 1 之經改質 LATP 未展

示膜晶體上或之間有明顯的形態差異。a) 及 b) 中展示之表面及 c) 及 d) 中展示之橫截面兩者在實例 1 與對比實例 1 中具有類似的晶體形態與結構。

【0078】第 6 圖圖示根據對比實例 1 及實例 1 之 a) 未經改質及 b) 經改質 LATP 材料之表面之能量色散 X-射線光譜學 (「EDX」) 光譜。EDX 對 a) 中展示的實例 1 之經改質 LATP 之表面處檢測的鍺進行分析，但在 b) 中展示的對比實例 1 之未經改質 LATP 之表面上未檢測到鍺。

【0079】第 7 圖圖示對實例 1 之經改質 LATP 之斷裂橫截面執行的 EDX 分析。第 7a 圖圖示根據實例 1 之經改質 LATP 材料之斷裂橫截面的 SEM 影像。第 7b 圖與第 7c 圖分別圖示第 7a 圖上標示之區域 1 與區域 3 之 EDX 光譜。在接近實例 1 之經改質 LATP 之表面取樣的區域 1 中檢測到鍺，但在相距經改質 LATP 之表面大於約 15 微米處未由 EDX 檢測到鍺。第 6 圖及第 7 圖圖示之 EDX 結果與第 4 圖圖示之僅少量峰值轉移之 XRD 觀察一致性良好，表明經改質 LATP 之表面上具有極薄 LAGTP 層。自區域 2 (未圖示) 收集之 EDX 資料類似於於自區域 1 收集之資料。

【0080】由於溶解可導致水分或濕氣暴露引起之固體電解質之降解，藉由將多晶材料暴露於去離子水及量測所得瀝取液之傳導率決定實例 1 及對比實例 1 之穩定性。溶解之多晶材料可增加瀝取液之傳導率。瀝取液傳導率之實質性增加指示樣品在水中不穩定。瀝取液之傳導率越低指示在水中之溶解越少，表明當多晶材料在鋰空氣電池或鋰水電池中用作固體

電解質時降解更低。因此，瀝取液之傳導率越低表明上電解質材料越穩定。在瀝出實驗中，分別將約 50 mg 實例 1 及對比實例 1 之經改質及未經改質 LATP 膜浸入約 30 ml 去離子水「DI H₂O」中，隨後過一段時間量測瀝取液之傳導率。

【0081】第 8 圖圖示根據對比實例 1 及實例 1 之未經改質 LATP 材料及經改質 LATP 材料（各 3 個樣品）在去離子水中的時變瀝取液傳導率。如第 8 圖所示，相較於對比實例 1 之未經改質 LATP，實例 1 之經改質之 LATP 顯示降低之瀝取液傳導率。浸入 DI H₂O 達約 400 小時後，LATP1 之瀝取液傳導率在經改質樣品與未經改質樣品之間減少約 50.8%，且 LATP2 之瀝取液傳導率減少約 58.3%。浸入 DI H₂O 達約 700 小時後，相較於未經改質 LATP1（未圖示），經改質 LATP1 顯示瀝取液傳導率減少約 54.3%。瀝出測試結果指示多晶材料之所揭示表面及/或晶界改質為改良含水或潮濕環境中的穩定性之有用途徑。

【0082】第 9 圖為圖示根據對比實例 1 及實例 1 之未經改質 LATP 材料及經改質 LATP 材料的交流阻抗的圖表。如第 9 圖及表 2 所示，相較於對比實例 1 之未經改質 LATP，實例 1 之經改質 LATP 藉由阻抗頻譜法量測之總計鋰離子傳導率實質上較高。相較於未經改質 LATP2 材料，表 2 中之經改質 LATP2 材料顯示傳導率增加 20%。

表 2

樣品	傳導率 S/cm
實例 1	3.04×10 ⁻⁴

對比實例 1	5.71×10^{-5}
經改質 LATP2	1.41×10^{-4}
未經改質 LATP2	1.17×10^{-4}

【0083】如本文中所使用，術語「一」及「該」意欲涵蓋複數形式及單數形式。換言之，僅為便於參考，本文中可使用術語「一」或「該」，諸如「一多晶材料」、「一元件」、「該陰極」等，但除非明確相反指示，該等術語意欲意謂「至少一個」，諸如「至少一個多晶材料」、「至少一個元件」、「該至少一個陰極」等。即使在一種情況下使用術語「至少一個」，在另一情況（例如同一段落或章節中）下使用「一」或「該」亦是如此。此外，如本文中所使用，片語「至少一個」意謂一或多個，且因此包括個別組分及混合物及/或組合。

【0084】如本文中所使用之術語「包含」（及其語法變體）以包含性意義「具有」或「包括」使用，可互換使用。除非明確規定，此等術語不能解釋為以排他性意義「僅由...構成」使用。

【0085】除非另有明確指示，表示成分及/或反應條件之數量之所有數字在所有情況下應理解為由術語「約」修飾。此術語包括諸如「所有」或「無」及以上之變體之術語。如本文中所使用，修飾語「約」意謂在熟習此項技術者關於所界定之特定數量應預期的範圍內；在各種實施例中，此範圍可為（例如）所指示數字之 $\pm 10\%$ 、所指示數字之 $\pm 5\%$ 、所指示數字之 $\pm 2\%$ 、所指示數字之 $\pm 1\%$ 、所指示數字之 $\pm 0.5\%$ 或所指示數字之 $\pm 0.1\%$ 。

【0086】另外，在給定範圍的情況下，應理解，範圍之端點界

定額外實施例，且包括未明確陳述之端點之子範圍亦意欲包括額外實施例。

【0087】 如本文中所使用，「由...形成」、「藉由...產生」及以上之變體意謂通過化學反應獲得，其中「化學反應」包括自發性化學反應及誘發性化學反應。如本文中所使用，片語「由...形成」及「藉由...產生」為開放式的且不將組合物之組分限制為所列組分。

【0088】 根據本揭示案之組合物及方法可包含、由以下組成或大體上由以下組成：本文中所描述之元件及限制以及本文中所描述或此項技術中以其他方式已知之任何額外或可選之成分、組分或限制。

【0089】 應理解，除非另有明確說明，本文中所描述之各種方法之步驟可以任何順序執行，且不必執行所有步驟，但仍意欲將此等方法包含在本揭示案之範疇內。

【0090】 將瞭解，上文揭示及其他特徵與功能之變體或以上之替代可組合至許多其他不同系統或應用中。熟習此項技術者隨後可作出各種目前未預見或未預料之替代、修改、變體或改良，亦意欲將該等替代、修改、變體或改良涵蓋在以下申請專利範圍內。

【符號說明】

【0091】

- 1 陽極
- 2 陰極
- 3 電解質

- 4 夾層
- 10 電池
- 20 前驅體溶液
- 22 所得溶膠
- 24 GeO₂ 奈米顆粒
- 30 鋰金屬磷酸鹽基板
- 32 表面
- 32' 表面
- 40 經改質之鋰金屬磷酸鹽基板
- 42 表面
- 42' 表面
- 44 中心

【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

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種多晶鋰離子傳導膜，該傳導膜包含：

至少一個表面；

一多晶鋰離子傳導材料，該傳導材料包含晶界；以及

至少一個改質相，該改質相選自金屬氧化物及金屬磷酸鹽，其中該金屬包含 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或可形成二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及/或五價陽離子之任何其他金屬，及以上之組合，

其中，（a）該至少一個改質相經併入該等晶界中，以形成包含經改質晶界的一經改質多晶鋰離子傳導材料，（b）該至少一個改質相經併入該至少一個表面中，以形成一經改質表面，或（a）與（b）兩者。

2. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該經改質多晶鋰離子傳導材料顯示以下中之一者：（c）相比該多晶鋰離子傳導材料較低之水腐蝕率，（d）相比該多晶鋰離子傳導材料較高之電傳導率，或（c）與（d）兩者。

3. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該等經改質晶界顯示相比該多晶鋰離子傳導材料之該等晶界較低之水腐蝕率。

4. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該多晶鋰離子傳導材料包含一鋰金屬磷酸鹽，該鋰金屬磷酸鹽包含 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $x>0$ 。
5. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該改質相包含 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0<x<0.6$ 且 $0<y<2$ 。
6. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該經改質表面之厚度低於約 15 微米。
7. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該多晶鋰離子傳導膜包含兩個經改質表面，該等兩個經改質表面位於該經改質多晶鋰離子傳導膜之兩個相反表面上，以形成具有改質相濃度之一梯度的一結構，其中該濃度在該等相反表面處比在該結構之一中心處高。
8. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該多晶鋰離子傳導材料顯示為該多晶鋰離子傳導材料之一理論密度之至少 92% 之一密度。
9. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該多晶鋰離子傳導膜之一厚度範圍為約 5 微米至約 500 微米。

10. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該多晶鋰離子傳導膜係氣密的，且穿過該多晶鋰離子傳導膜之氮擴散小於約 $10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$ 。

11. 如請求項 1 所述之多晶鋰離子傳導膜，其中該多晶鋰離子傳導膜之一傳導率大於約 10^{-4} S/cm 。

12. 一種鋰電池組，該鋰電池組包含：

一陽極，該陽極包含鋰；

一陰極；以及

一多晶鋰離子傳導膜，該傳導膜位於該陽極與該陰極之間，

該多晶鋰離子傳導膜包含：

至少一個表面；

一多晶鋰離子傳導材料，該材料包含晶界；以及

至少一個改質相，該改質相選自金屬氧化物及金屬磷酸鹽，其中該金屬包含 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或可形成二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及/或五價陽離子之任何其他金屬，及以上之組合，

其中，（a）該至少一個改質相經併入該等晶界中，以形成包含經改質晶界之一經改質多晶鋰離子傳導材料，（b）該至少一個改質相經併入該至少一個表面中，以形成一經改質表面，或（a）與（b）兩者。

13. 如請求項 12 所述之鋰電池組，其中該鋰電池組選自鋰離子電池組、鋰空氣電池組、鋰水電池組及以上之組合。

14. 一種改質一多晶鋰離子傳導膜之方法，該多晶鋰離子傳導膜包含：

至少一個表面，以及

一多晶鋰離子傳導材料，該材料包含晶界，

該方法包含以下步驟：

製備一組合物，該組合物包含一改質相或一改質相之一前驅體，其中該改質相選自金屬氧化物及金屬磷酸鹽，其中該金屬包含 Ge、Al、Ca、Y、Si、Mg、Ga 或可形成二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及/或五價陽離子之任何其他金屬，及以上之組合；

藉由將該組合物塗覆至該多晶鋰離子傳導膜之該至少一個表面，形成一經塗佈多晶鋰離子傳導膜；以及

對該經塗佈多晶鋰離子傳導膜進行退火，以形成 (e) 包含該改質相之一經改質表面，(f) 包含該改質相之經改質晶界，或 (e) 與 (f) 兩者。

15. 如請求項 14 所述之方法，其中該多晶鋰離子傳導材料包含鋰金屬磷酸鹽，且其中該改質相包含 Ge。

16. 如請求項 14 所述之方法，其中該組合物包含 GeO_2 顆粒，該等 GeO_2 顆粒係使用一異丙醇銻前驅體由一溶膠-凝膠製程製成。

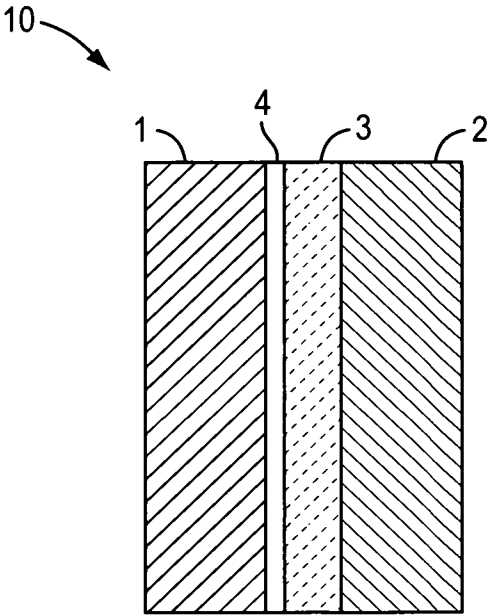
17. 如請求項 16 所述之方法，其中該等 GeO_2 顆粒之平均粒徑之範圍為 20 奈米至 100 奈米。

18. 如請求項 14 所述之方法，其中塗覆該組合物之步驟包含以下步驟：將該組合物浸塗至該多晶鋰離子傳導膜上。

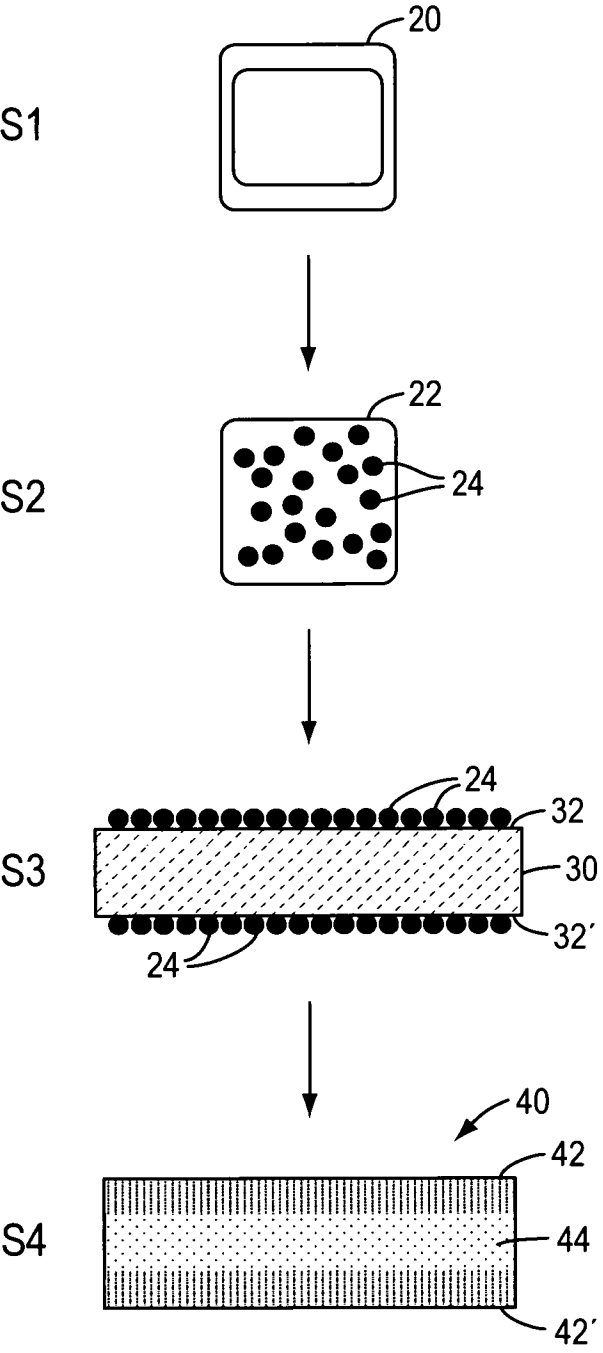
19. 如請求項 14 所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：在該退火步驟之前乾燥該經塗佈多晶鋰離子傳導膜。

20. 如請求項 14 所述之方法，其中該退火步驟係在具有範圍為約 700°C 至約 1000°C 之一溫度的一爐內執行達範圍為約 0.5 小時至 12 小時的一時間。

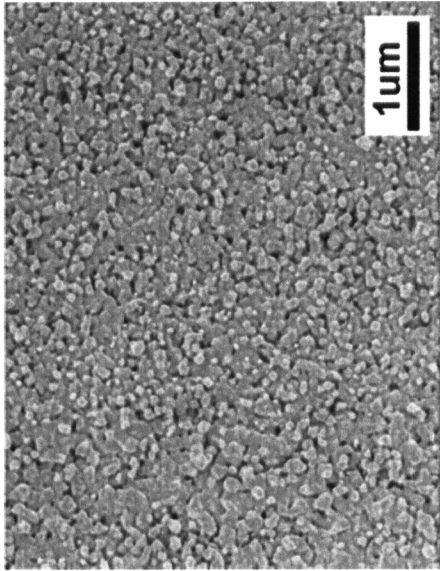
圖式



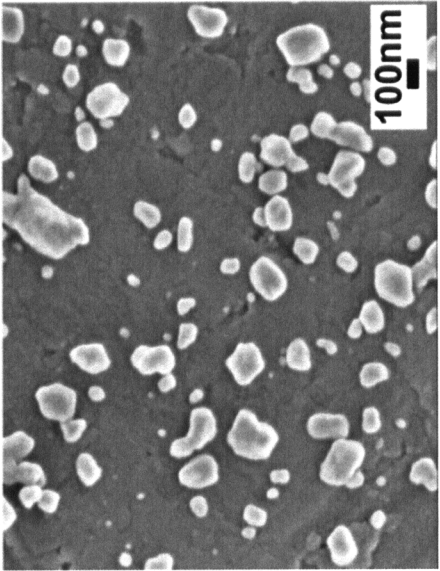
第1圖



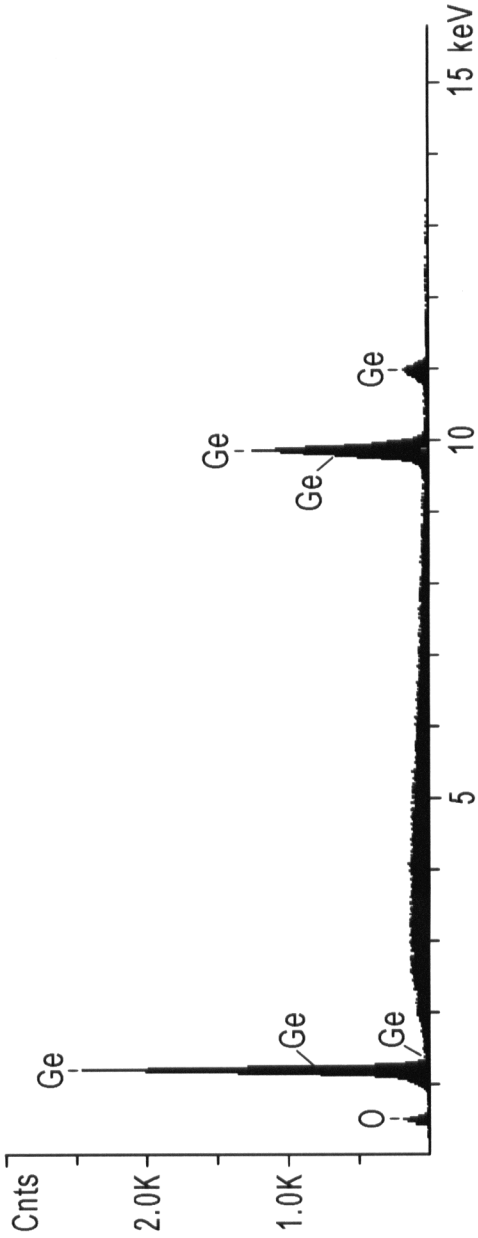
第2圖



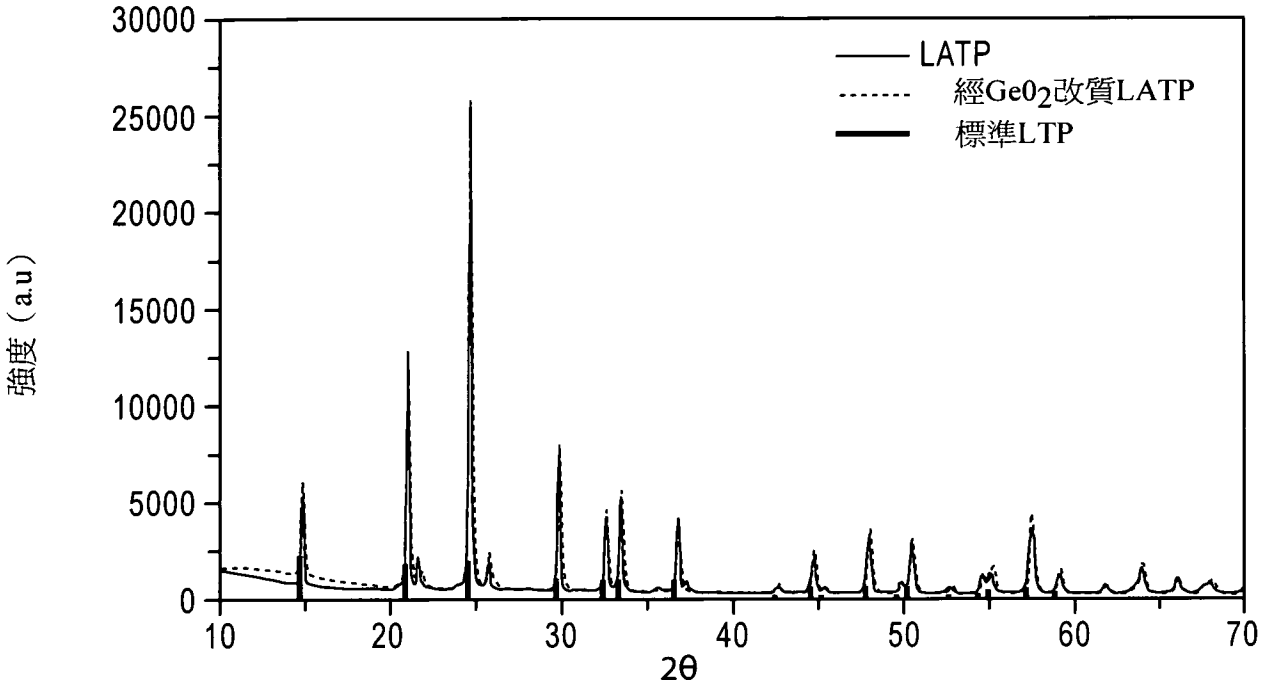
第3A圖



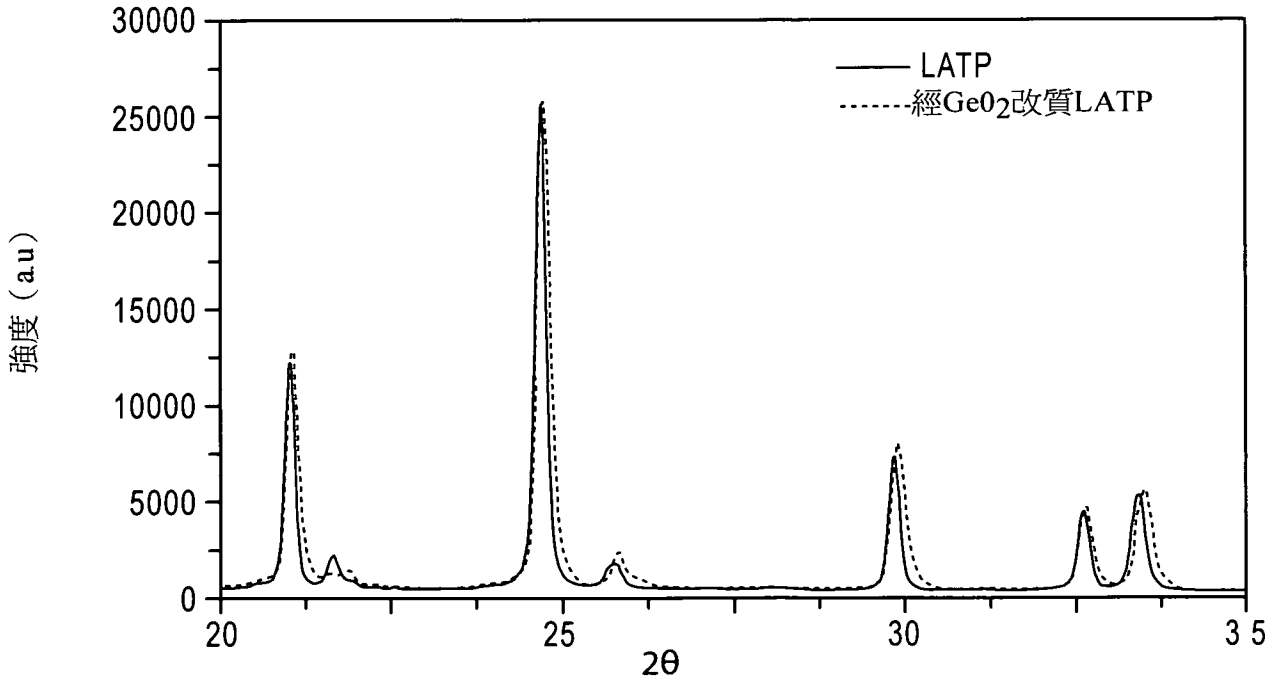
第3B圖



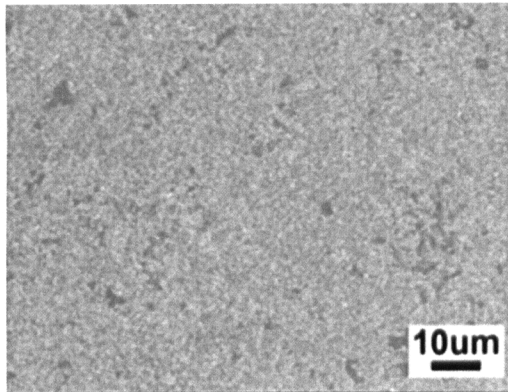
第3C圖



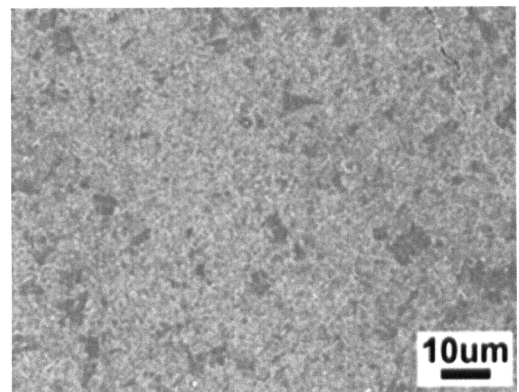
第4A圖



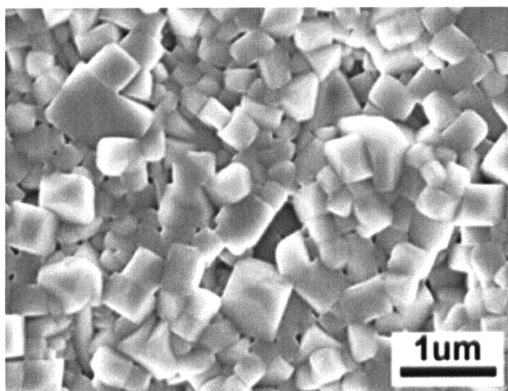
第4B圖



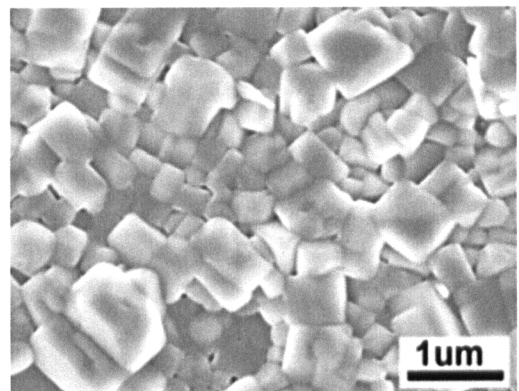
第5A圖



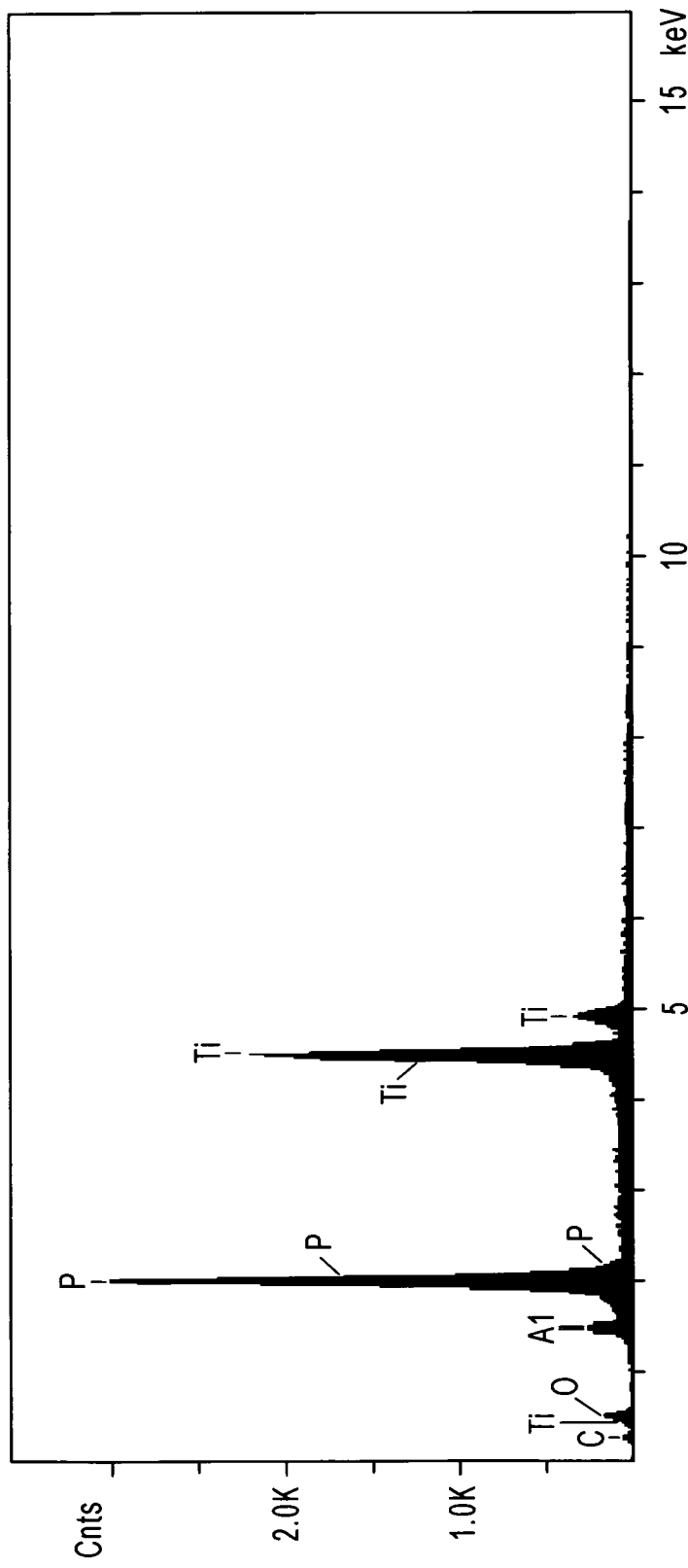
第5B圖



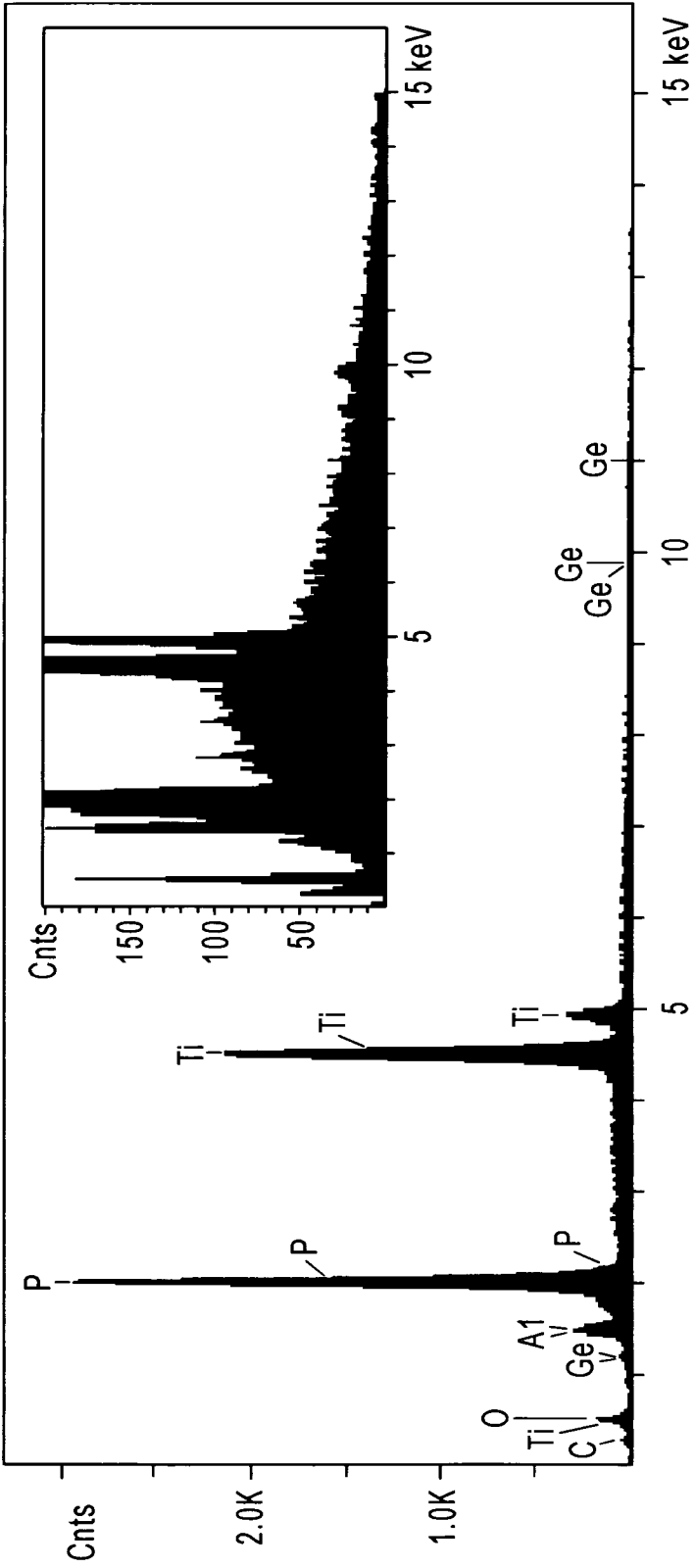
第5C圖



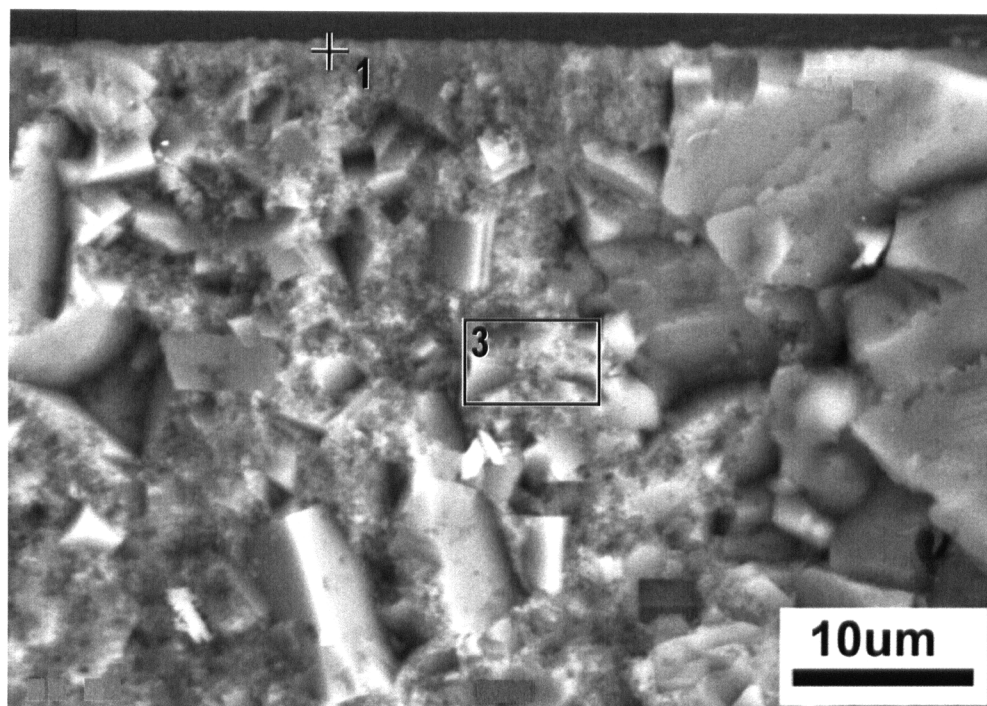
第5D圖



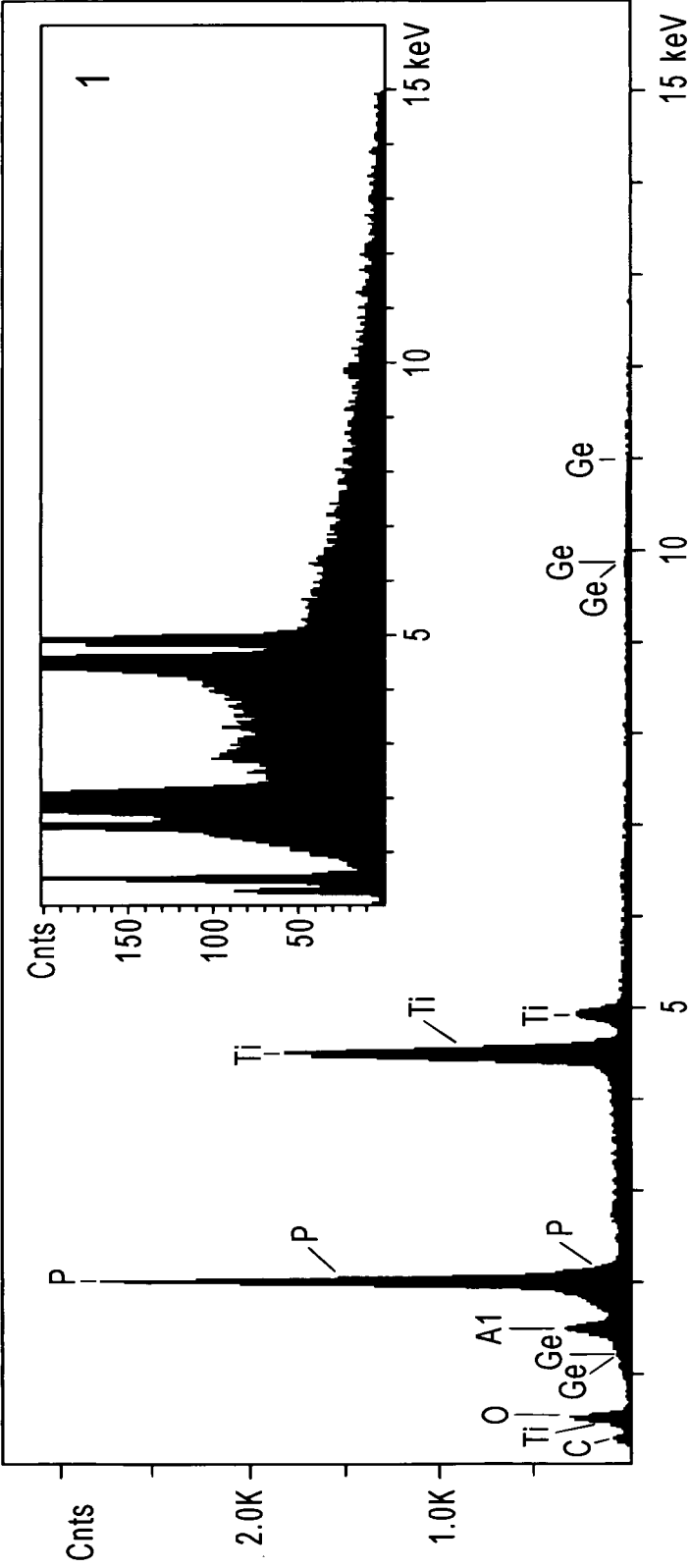
第6A圖



第6B圖



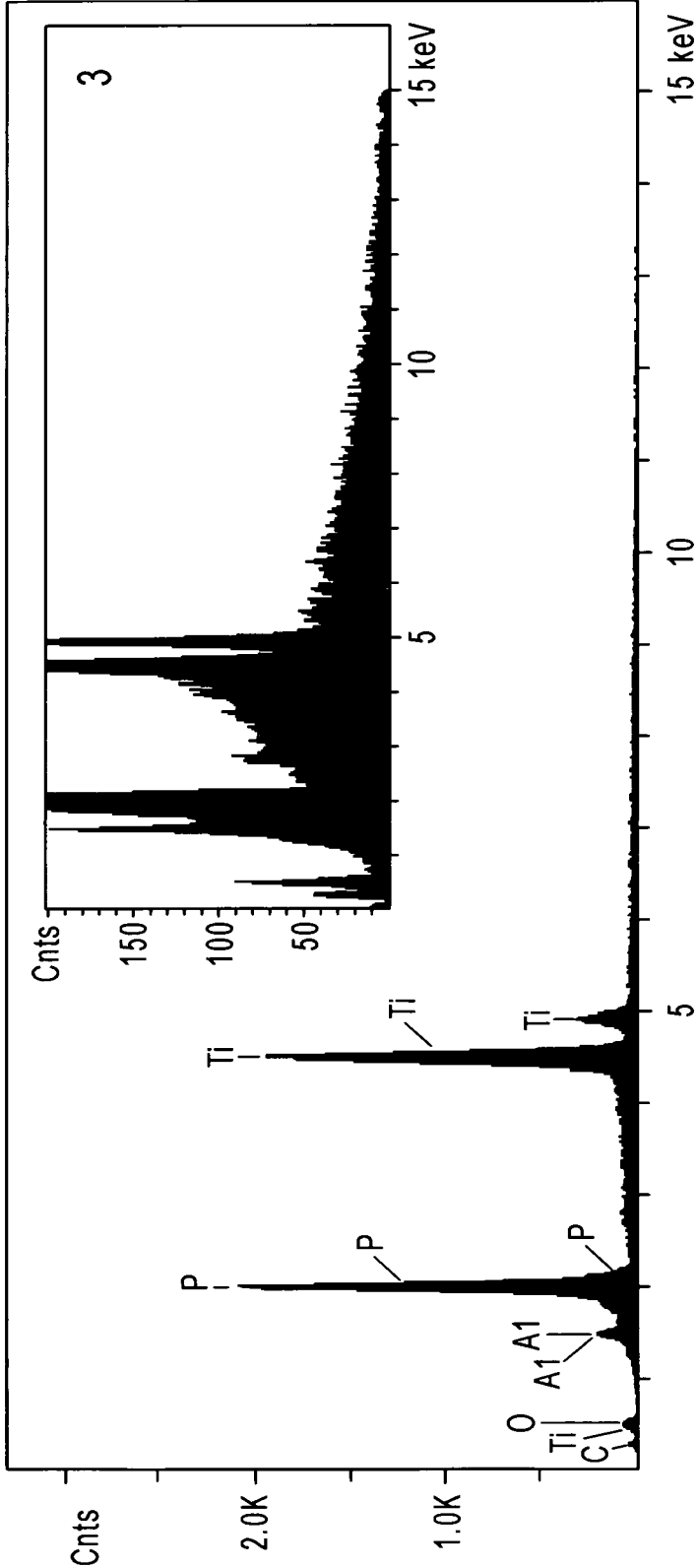
第7A圖



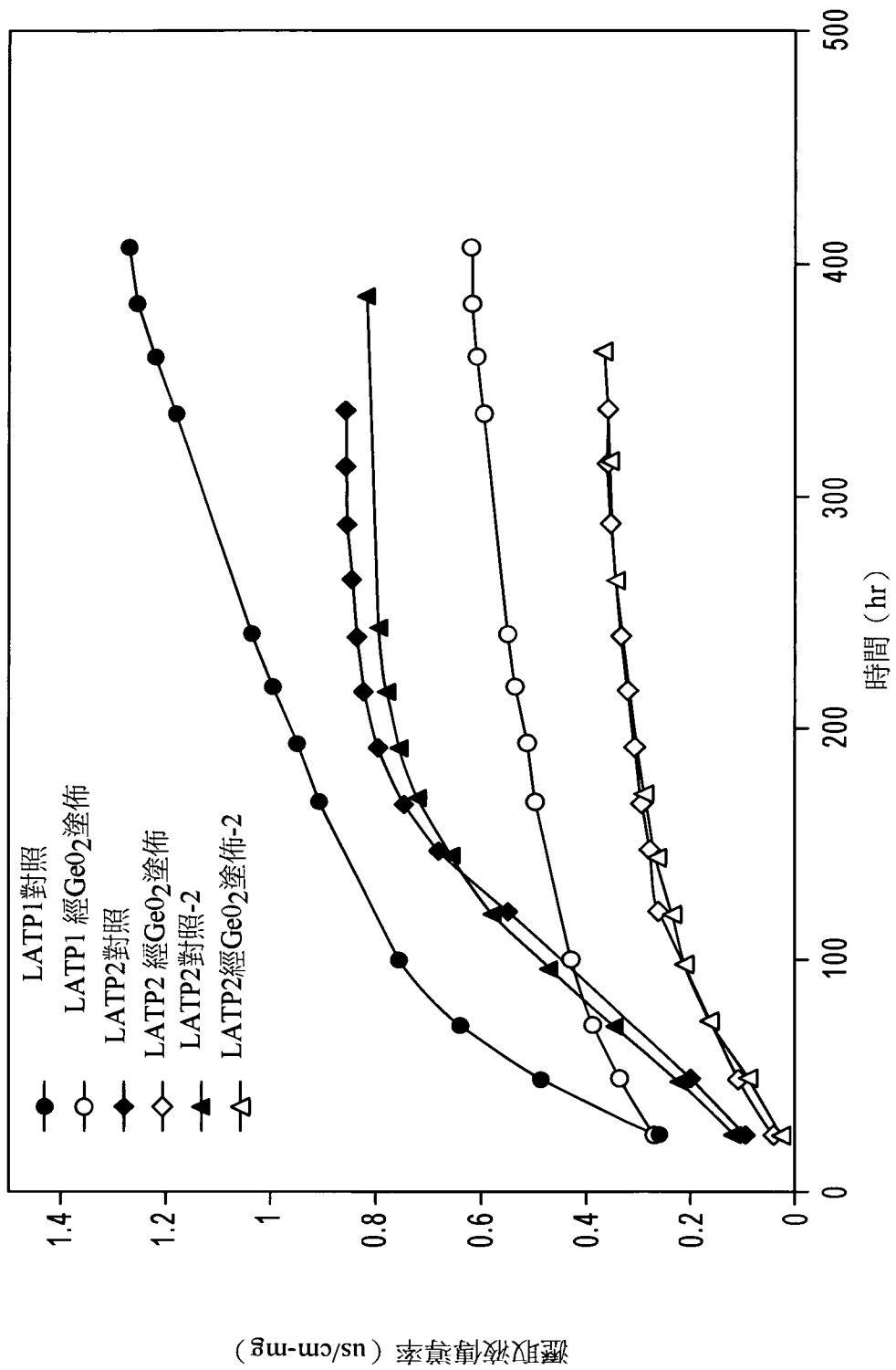
第7B圖

1. 2. 3.

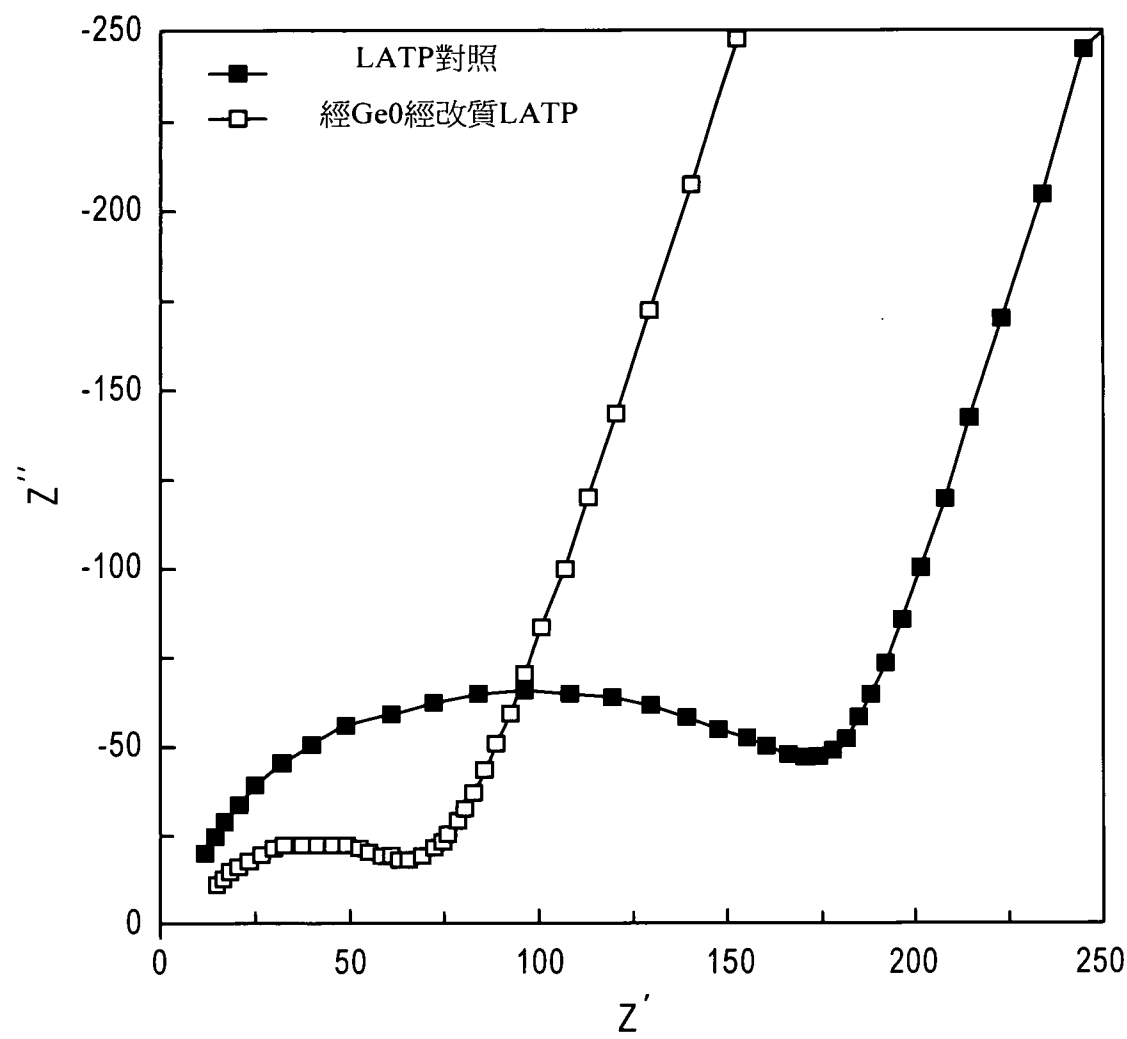
1. 2.



第7C圖



第8圖



第9圖