



(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 201420542 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102134780

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/447 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

B05D1/02 (2006.01)

B05D1/08 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/26

美國

13/627,384

(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)；費凱提柯提斯羅伯特 FEKETY, CURTIS

ROBERT (US)；宋真 SONG, ZHEN (US)

(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：17 項 圖式數：8 共 32 頁

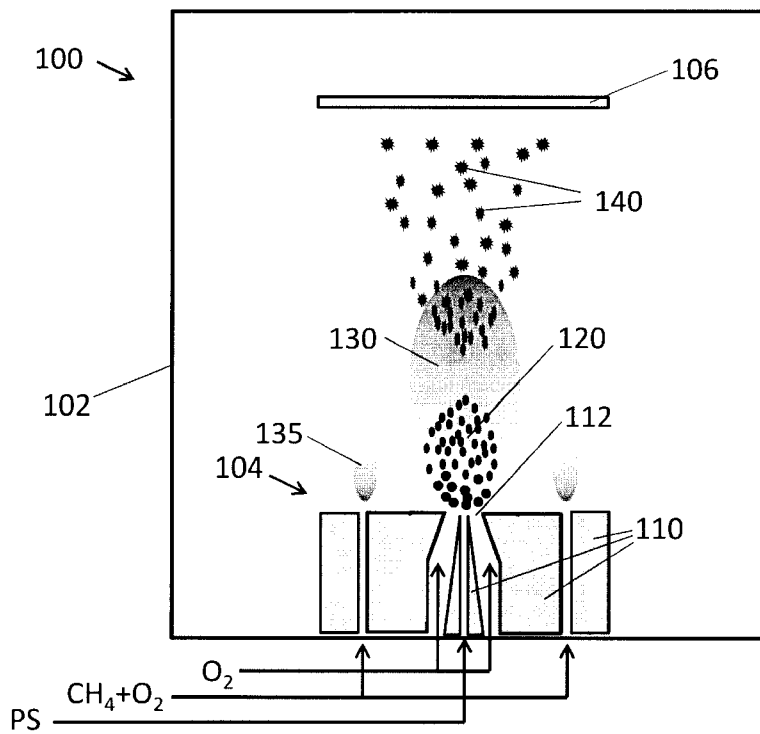
(54)名稱

用於形成奈米級鋰金屬磷酸鹽粉末的火焰噴塗熱解法

FLAME SPRAY PYROLYSIS METHOD FOR FORMING NANOSCALE LITHIUM METAL
PHOSPHATE POWDERS

(57)摘要

一種用於製作奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末的火焰噴塗熱解法包含以下步驟：提供前驅物溶液，該前驅物溶液包含溶於有機溶劑中的化學前驅物；以及將該前驅物溶液噴入氧化火焰，以形成奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末，其中該化學前驅物在該溶劑中之濃度係在從 1 M 至 20 M 的範圍中。相對於該陶瓷粉末之化學計量組成，該前驅物溶液可以包含 1%至 20%過量的鋰。該奈米級陶瓷粉末之公稱組成為 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 M 為鈦(Ti)或鍺(Ge)。



- 100：裝置
- 102：反應室
- 104：前驅物輸送系統
- 106：收集/排氣系統
- 110：點火源
- 112：噴嘴
- 120：噴霧
- 130：主燃燒火焰
- 135：引燃火焰
- 140：陶瓷粉末顆粒

第1圖



(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 201420542 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：102134780

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/447 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

B05D1/02 (2006.01)

B05D1/08 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/26

美國

13/627,384

(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)；費凱提柯提斯羅伯特 FEKETY, CURTIS

ROBERT (US)；宋真 SONG, ZHEN (US)

(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：17 項 圖式數：8 共 32 頁

(54)名稱

用於形成奈米級鋰金屬磷酸鹽粉末的火焰噴塗熱解法

FLAME SPRAY PYROLYSIS METHOD FOR FORMING NANOSCALE LITHIUM METAL
PHOSPHATE POWDERS

(57)摘要

一種用於製作奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末的火焰噴塗熱解法包含以下步驟：提供前驅物溶液，該前驅物溶液包含溶於有機溶劑中的化學前驅物；以及將該前驅物溶液噴入氧化火焰，以形成奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末，其中該化學前驅物在該溶劑中之濃度係在從 1 M 至 20 M 的範圍中。相對於該陶瓷粉末之化學計量組成，該前驅物溶液可以包含 1%至 20%過量的鋰。該奈米級陶瓷粉末之公稱組成為 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 M 為鈦(Ti)或鍺(Ge)。

發明摘要

※ 申請案號：102134780

C04B37/447(2006.01)

※ 申請日：2013 年 9 月 26 日

B82Y40/00(2011.01)

※IPC 分類：B05D1/02(2006.01)

B05D1/08(2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

用於形成奈米級鋰金屬磷酸鹽粉末的火焰噴塗熱解法

FLAME SPRAY PYROLYSIS METHOD FOR FORMING
NANOSCALE LITHIUM METAL PHOSPHATE POWDERS

【中文】

一種用於製作奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末的火焰噴塗熱解法包含以下步驟：提供前驅物溶液，該前驅物溶液包含溶於有機溶劑中的化學前驅物；以及將該前驅物溶液噴入氧化火焰，以形成奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末，其中該化學前驅物在該溶劑中之濃度係在從 1 M 至 20 M 的範圍中。相對於該陶瓷粉末之化學計量組成，該前驅物溶液可以包含 1 %至 20 %過量的鋰。該奈米級陶瓷粉末之公稱組成爲 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 M 爲鈦 (Ti) 或鍺 (Ge)。

【英文】

A flame spray pyrolysis method for making nanoscale, lithium ion-conductive ceramic powders comprises providing a precursor solution comprising chemical precursors dissolved in an organic solvent, and spraying the precursor solution into an oxidizing flame to form a

nanoscale, lithium ion-conductive ceramic powder, wherein a concentration of the chemical precursors in the solvent ranges from 1 to 20 M. The precursor solution can comprise 1-20% excess lithium with respect to a stoichiometric composition of the ceramic powder. Nominal compositions of the nanoscale, ceramic powders are $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ where M is Ti or Ge.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	裝置	102	反應室
104	前驅物輸送系統	106	收集/排氣系統
110	點火源	112	噴嘴
120	噴霧	130	主燃燒火焰
135	引燃火焰	140	陶瓷粉末顆粒

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

nanoscale, lithium ion-conductive ceramic powder, wherein a concentration of the chemical precursors in the solvent ranges from 1 to 20 M. The precursor solution can comprise 1-20% excess lithium with respect to a stoichiometric composition of the ceramic powder. Nominal compositions of the nanoscale, ceramic powders are $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ where M is Ti or Ge.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	裝置	102	反應室
104	前驅物輸送系統	106	收集/排氣系統
110	點火源	112	噴嘴
120	噴霧	130	主燃燒火焰
135	引燃火焰	140	陶瓷粉末顆粒

【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)

用於形成奈米級鋰金屬磷酸鹽粉末的火焰噴塗熱解法

FLAME SPRAY PYROLYSIS METHOD FOR FORMING

NANOSCALE LITHIUM METAL PHOSPHATE POWDERS

【相關申請案的交叉引用】

【0001】 本專利申請案根據專利法主張於 2012 年 9 月 26 日提出申請的美國專利申請案序號第 13/627,384 號的優先權權益，該申請案之全部內容以引用方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本揭示案大體而言係關於用於形成陶瓷粉末的方法，特定言之，本揭示案係關於一種用於形成鋰金屬磷酸鹽陶瓷粉末的火焰噴塗熱解法。這樣的粉末可以具有奈米級的顆粒大小，而且可以被用來形成鋰離子傳導性陶瓷膜。舉例來說，如本文所揭示的，有效的鋰離子傳導性陶瓷包括鋰鋁鈦磷酸鹽 (LATP) 和鋰鋁鍺磷酸鹽 (LAGP)，鋰鋁鈦磷酸鹽可以包括具有公稱組成 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 的材料，鋰鋁鍺磷酸鹽可以包括具有公稱組成 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 的材料。

【先前技術】

【0003】 可以將具有適當陶瓷組成的粉末澆鑄和燒結，以形成物理上和化學上耐用的膜。鋰離子傳導性膜可被用於鋰-空氣和鋰-海水電池，例如膜將空氣或水與電池內的金屬性鋰金

屬陰極分離。陶瓷鋰離子傳導性膜也可以被用於完整的固態鋰離子電池作為聚合物膜的替換品。

【0004】 習知地，LATP 和 LAGP 膜是由玻璃陶瓷製成的，經由該玻璃陶瓷相關的前驅物（例如氧化物、碳化物、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等）被混合並在高溫（例如 1500°C ）下熔化然後驟冷。產生的玻璃被研磨成粉末，該粉末通常可以具有微米級的顆粒尺寸。該粉末被熱處理而結晶成玻璃陶瓷。該玻璃陶瓷可以被帶式澆鑄而形成膜並接著被加熱（例如到 $800\text{-}900^\circ\text{C}$ ）和燒結，以形成緻密的膜。然而，使用這種玻璃陶瓷的方法需要高的熔化溫度來熔化前驅物材料，而且必須精確控制淬火步驟，以形成玻璃相。

【0005】 玻璃相的 LATP 和 LAGP 粉末也可以藉由溶膠-凝膠製程來製作。可以使產生的粉末結晶形成緻密的膜，但此方法會難以放大規模。製作結晶 LATP 粉末的另一種方法是共沉澱法。共沉澱法可被用於直接地帶式澆鑄可燒結的膜。然而，共沉澱法產生的顆粒尺寸通常過大而不利於海水應用中的膜耐用性。

【0006】 雖然由於火焰中的高溫條件和隨之而來在最終產物中保留揮發性成分的困難，火焰噴塗熱解（FSP）方法可能難以被應用於含有高揮發性組分（例如鋰）的前驅物，但 FSP 可被用於從化學前驅物形成粉末材料。鑑於上述情況，開發用以形成化學計量的（無鋰缺陷）LATP 和 LAGP 奈米級粉末的火焰噴塗熱解製程將是有利的。這種粉末可以傳導鋰離子而且可以被併入陶瓷膜用於例如先進的鋰電池應用。本文中

揭示的 LATP 和 LAGP 粉末可以被形成爲具有小的 ($< 50\text{ nm}$ 的直徑) 顆粒大小，並已被證明在形成 LATP 或 LAGP 膜上是有效的燒結助劑。

【發明內容】

【0007】 茲揭示一種用於製作鋰金屬磷酸鹽陶瓷粉末的火焰噴塗熱解法。依據該方法之實施例，藉由將鋰、鋁、鈦（或鍺）及磷前驅物溶於適當的溶劑中來製備前驅物溶液。然後將該前驅物溶液噴霧化並在火焰中燃燒，其中前驅物材料發生反應而形成結晶的鋰鋁鈦磷酸鹽（或鋰鋁鍺磷酸鹽）陶瓷粉末。

【0008】 可以使用總化學前驅物濃度在 1.5 M 至 5.5 M 範圍中（例如 2 M 至 4 M 或 2.5 M 至 3.5 M ）的前驅物溶液來製備 LATP 或 LAGP 粉末。

【0009】 示例性的前驅物包括氯化鋰（ LiCl ）、叔丁氧化鋰、三氯化鋁（ AlCl_3 ）、三-仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦、乙氧化鍺、磷酸三甲酯及磷酸三乙酯，雖然也可以使用其他適當的前驅物。示例性的溶劑包括乙醇、異丙醇及 2-甲氧基乙醇以及上述溶劑之組合。

【0010】 在實施例中，控制該前驅物溶液中的鋰含量，以在得到的粉末中產出所需的鋰含量。因爲鋰是一種揮發性的物種，前驅物溶液中過低的鋰含量可能導致併入得到的粉末中的鋰不充足，同時過高的鋰含量可能導致燃燒溫度不足以反應形成具有 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ （或 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ）作爲主要相的 LATP（或 LAGP）粉末。藉由舉例的方式，可以在前驅物溶液中使

用相對於磷含量為 1-20 %過量配料的鋰前驅物來在最終粉末中產出所需的化學計量。一般而言，濃度較高的前驅物溶液可以使用較少量的鋰前驅物過量配料。

【0011】 在示例性的製程中，經由噴嘴噴塗可以被夾帶於載送氣體（例如氧氣）的前驅物溶液，前驅物溶液在噴嘴被噴霧化並與氧化氣體（例如氧氣）反應。可以使用另外的 O_2 和 CH_4 氣體混合物來點燃燃燒火焰並促進噴霧化前驅物之間的反應。前驅物在火焰中分解並發生反應，而形成奈米級陶瓷粉末。

【0012】 火焰噴塗熱解製程可以被輕易地放大規模並可被用於合成 LATP 和 LAGP 之奈米級粉末。這些顆粒大小微細的粉末可以被直接使用來形成陶瓷膜，或是與顆粒大小較大的粉末一起作為製作 LATP 和 LAGP 膜的燒結助劑。

【0013】 示例性的方法包含以下步驟：提供由化學前驅物溶於有機溶劑所製成的前驅物溶液，以及將該前驅物溶液噴入氧化火焰，以形成奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末，其中該化學前驅物在該溶劑中的濃度係在從 1.5 M 至 5.5 M 的範圍中。在涉及形成 LATP 粉末的實施例中，可以將鋰前驅物以等於 10 %至 20 %化學計量過量的量併入該前驅物溶液中。在涉及形成 LAGP 粉末的實施例中，可以將鋰前驅物以等於 1 %至 10 %化學計量過量的量併入該前驅物溶液中。

【0014】 將在以下的實施方式中提出本發明的其他特徵和優點，並且從該些描述或藉由實施本文描述的發明（包括以下的實施方式、申請專利範圍以及附圖），本技術領域中具有通

常知識者將可輕易理解到，部分的特徵和優點是顯而易見的。

【0015】 可以瞭解的是，前面的一般性描述和以下的實施方式皆呈現本發明之實施例，並且意圖提供用於瞭解本發明之性質和特徵（如申請專利範圍中所主張的）的概述或框架。附圖被涵括，以提供對本發明更進一步的瞭解，並且附圖被併入本說明書以及構成本說明書的一部分。圖式說明了本發明的各種實施例，並與說明一起用於解釋本發明之原理和操作。

【圖式簡單說明】

【0016】 第 1 圖為火焰噴塗熱解裝置之示意圖；

【0017】 第 2 圖為使用前驅物溶液中有 34 %過量鋰前驅物的比較製程製作的 TiP_2O_7 奈米級粉末之 x 射線繞射掃描；

【0018】 第 3 圖為從使用 5.7M 前驅物溶液的比較製程產出的陶瓷粉末之 x 射線繞射掃描；

【0019】 第 4 圖為具有 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 作為主要組成相的示例性奈米級陶瓷粉末之 x 射線繞射掃描；

【0020】 第 5 圖圖示(a)由 FSP 初製備的及(b)鍛燒之後的奈米級陶瓷粉末之 x 射線繞射掃描，主要組成相為 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ；

【0021】 第 6 圖圖示(a)由 FSP 初製備並含有微量 AlPO_4 的及(b)用水洗滌之後的奈米級陶瓷粉末之 x 射線繞射掃描；

【0022】 第 7 圖為 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 奈米級粉末在 700 °C 鍛燒 2 小時之後的 x 射線繞射掃描；及

【0023】 第 8 圖為由 FSP 製作的 LAGP 奈米級粉末之 x 射線繞射掃描。

【實施方式】

【0024】 已經對火焰噴塗熱解（FSP）進行了調整，以藉由使用界定的化學前驅物之混合物而使合成的鋰離子導電性陶瓷粉末具有所需的組成。在一些實施例中，已經開發出的前驅物溶液可以在適當的熱解溫度下維持火焰並得到尺寸上和組成上均勻的奈米級陶瓷顆粒形成。

【0025】 FSP 的方法已被用於生產鋰鋁鈦磷酸鹽（LATP）和鋰鋁鍺磷酸鹽（LAGP）陶瓷粉末。已經證明的是，可以藉由提供在有機溶劑中具有 1.5-5.5 M 的總前驅物濃度之前驅物溶液來形成化學計量比或近化學計量比的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 相。將含鋰化學前驅物溶液的量調整為相對於用於形成 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的前驅物溶液之磷含量為在化學計量之 1 % 至 20 % 過量範圍內。

【0026】 火焰噴塗熱解反應器通常包括反應室、前驅物輸送系統及收集系統。在實施例中，該反應室可以是開放的環境，而且可以從周圍環境將空氣吸入反應室中，以供應額外的氧氣到火焰及/或在產品顆粒離開火焰時將產品顆粒冷卻。

【0027】 前驅物輸送系統在噴嘴產生前驅物溶液的噴霧。噴霧化的前驅物溶液同時提供進料給火焰的燃料及反應而形成奈米級顆粒的化學組分。

【0028】 可以將顆粒收集器連接到該系統。例如，可以將重力進料容器連接到該系統，或者可以使用泵、吹風機或類似者將顆粒流導引通過選擇性的過濾器元件而進入適當的顆粒收集裝置。示例性的製程牽涉到以下步驟：提供包含溶於有

機溶劑的化學前驅物之前驅物溶液以及將該前驅物溶液噴入氧化火焰，其中該前驅物燃燒並發生反應，而形成奈米級的鋰離子導電性陶瓷粉末。

【0029】 參照第 1 圖，示意性地圖示出火焰噴塗熱解裝置的實施例。裝置 100 包含反應室 102、前驅物輸送系統 104 及收集/排氣系統 106。反應室 102 通常包含點火源 110，點火源 110 可以是氣炬、電弧、雷射光束或類似者。舉例來說，氣炬可以提供穩定的火焰用於顆粒生產，而且適當的氣炬可以包含一個多通道元件，除了前驅物溶液之外，該多通道元件在一個通道中供應氧氣或空氣並且在另一個通道中供應可燃氣體，例如氫氣、甲烷或天然氣。

【0030】 在圖示的實施例中，點火源 110 包含具有複數個通道的噴嘴 112，通過該等通道可一起提供前驅物溶液（PS）及氣態燃料。噴嘴 112 設以在反應室內形成前驅物溶液的噴霧 120。從氧氣和噴霧化的前驅物溶液之混合物形成了主燃燒火焰 130。舉例來說，可以經由 FSP 主噴嘴泵送前驅物溶液並藉由加壓氧氣噴出前驅物溶液。主燃燒火焰 130 周圍的引燃火焰 135（由甲烷（ CH_4 ）和氧氣（ O_2 ）的氣體混合物所衍生的）可以與主燃燒火焰 130 混合並支援主燃燒火焰 130，使得前驅物溶液的成分發生反應而形成奈米級的陶瓷粉末顆粒 140。可以將噴嘴 112 冷卻，以防止前驅物溶液在粒化之前預先反應或分解。可以在 $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ 和粒化氧氣流之間設置惰性氣體屏蔽，例如氮氣屏蔽，以防止在噴嘴的面燃燒。示例性的氮氣屏蔽流速為約 10 slpm。

【0031】 可以藉由收集/排氣系統 106 收集顆粒 140。收集/排氣系統 106 可以包括熱泳表面集電器。可以使用一或多個石英桶來形成這樣的集電器，該等石英桶具有正切導向內表面的入口。在操作中，收集桶的整個內表面上的粉末顆粒。在收集過程中，可以將集電器加熱到例如大於 100 °C 的溫度。

【0032】 可以將反應室內的火焰方向定在選定的方向上，該選定的方向通常可以是任何的方向，例如向上、向下或水平的，以提供與收集系統適當的界面。反應室 102 可以由適當的耐熱材料形成，例如陶瓷或玻璃材料。反應室的組件或某些部分可以由外部冷卻。噴嘴 112 通常是由一或多種可以承受高火焰溫度的材料所形成。

【0033】 化學前驅物可以是提供金屬元素用於形成陶瓷顆粒的金屬化合物。前驅物通常可以被溶於適當的溶劑中。對於形成 LATP 或 LAGP 奈米級粉末，藉由一或多種化學前驅物來提供複數種金屬元素。可以調整前驅物的濃度及溶劑的量和類型，以平衡前驅物溶液的組成和流變、輸送元素進入火焰中的速率以及輸送足夠的燃料來將火焰維持在所需溫度下的能力。

【0034】 前驅物溶液可以包括各個用於最終陶瓷粉末的每個鋰、鋁、鈦（或鍺）及磷組分的化學前驅物。化學前驅物之實例包括氯化鋰、叔丁氧化鋰、三氯化鋁、三仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦、乙氧化鍺、磷酸三甲酯（TMP）以及磷酸三乙酯（TEP），雖然也可以使用其它適合的前驅物。

【0035】 可以藉由將化學前驅物溶解在適當的有機溶劑中而

形成前驅物溶液。示例性的可燃溶劑包括乙醇、異丙醇、2-甲氧基乙醇以及上述可燃溶劑之混合物。

【0036】 鋰是 LATP 和 LAGP 材料的高度揮發性組分。爲了補償揮發性，可以將過量的鋰加入前驅物溶液。發明人已經證明的是，可以藉由控制前驅物溶液的總濃度以及前驅物溶液中的鋰成分量來形成 LATP 或 LAGP 奈米級陶瓷粉末。由於溶劑的選擇將影響火焰的溫度，因此前驅物溶液中給定的溶劑量可以影響揮發性物種的摻入。具體而言，對於高濃度的化學前驅物，火焰溫度可能不夠高而無法使反應物完全反應，而對於低濃度的化學前驅物，火焰溫度可能會太高而無法保留揮發性的成分。

【0037】 爲了藉由 FSP 製作 LATP 或 LAGP，前驅物溶液中的化學前驅物之總濃度範圍可以從 1.5 M 到 5.5 M。爲了對反應提供適當的火焰溫度並形成所需的相，在實施例中，前驅物溶液中的化學前驅物之總濃度可以是 1.5 M、2 M、2.5 M、3 M、3.5 M、4 M、4.5 M、5 M 或 5.5 M。

【0038】 與前驅物溶液中的整體反應物濃度無關的是，相對於前驅物溶液中的磷前驅物含量，鋰前驅物的量可以是化學計量的量之 1 %至 20 %過量。例如在有關形成 LATP 粉末的實施例中，可以將鋰前驅物以等於 10-20 %化學計量過量的量併入前驅物溶液。在涉及形成 LAGP 粉末的替代實施例中，可以將鋰前驅物以等於 1-10 %化學計量過量的量併入前驅物溶液。

【0039】 在這樣的製程中，所收集的粉末可以有 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

(或 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$) 作為主要結晶相。其他的相也可能存在。舉例來說，諸如 AlPO_4 的少數相組分可以在 FSP 製程中形成。實證結果顯示，在相對較低的火焰溫度下往往有助於少數相的形成。具體而言，較低的火焰溫度可以由具有相對較高化學反應物濃度（相對低量的溶劑）的前驅物溶液所產生，這會導致反應物之間發生不完全的化學反應。

【0040】 在實施例中，在 FSP 合成過程中，火焰溫度可以為至少 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 及低於 $2100\text{ }^\circ\text{C}$ ，例如大於或等於 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 。在進一步的實施例中，火焰溫度可以在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 的範圍中，例如在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 的範圍中。

【0041】 可以使用兩個測量來評估粉末產物：（1）整體的元素組成及（2）相鑑別。陶瓷粉末產物的公稱目標組成為 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ （或 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ），雖然依據所揭示的方法製成的奈米級陶瓷粉末可以具有以 $\text{Li}_x\text{Al}_{2-y}\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_x\text{Al}_{2-y}\text{Ge}_y(\text{PO}_4)_3$ 表示的組成，其中 $1 \leq x \leq 2$ 及 $1.3 \leq y \leq 1.9$ 。

【0042】 可以從粉末中除去可能是水溶性的、因而對於最終陶瓷膜的耐久性潛在有害的該等少數相。在實施例中，使用水萃取法來從初合成的粉末中去除可溶性物質。藉由舉例的方式，可以將初製備的陶瓷粉末以高純度、高電阻的去離子水沖洗，以濾出可溶的內含物。水可以具有至少為 $10\text{ M}\Omega$ 或至少 $15\text{ M}\Omega$ 的電阻。在初步的沖洗步驟中，奈米級粉末會形成聚集體，接著繼續該初步的沖洗步驟或藉由使用單獨的第

二沖洗步驟來沖洗該聚集體。

【0043】 使用揭示的方法製作的奈米級陶瓷顆粒可以具有小於 100 nm 或小於 50 nm 的平均顆粒大小，即範圍從約 5 nm 至 100 nm 或約 10 nm 至 50 nm 的顆粒大小。

【0044】 可以進行選擇性的合成後奈米級陶瓷粉末精煉來修改材料的相位及/或晶粒結構。例如，可以在合成後的熱處理步驟中以大於 700 °C 的溫度加熱粉末材料，例如在空氣或氧氣中在範圍從約 700 °C 至 1000 °C 的溫度下加熱粉末材料。這樣的熱處理步驟可以在粉末內結晶出玻璃相或將一個結晶相轉換到另一個結晶相。

【0045】 可以將奈米級 LATP 或 LAGP 粉末進行帶式澆鑄來形成坯體。可以將該坯體進行燒結來形成緻密的鋰離子傳導性陶瓷膜。

【0046】 參照以下的實例來說明本揭示案的實施例。

【0047】 實例 1-比較例

【0048】 藉由將叔丁氧化鋰、三-仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦及磷酸三甲酯溶於 2-甲氧基乙醇來製備前驅物溶液。該溶液中的化學前驅物之總濃度為 1.4 M。相對於前驅物溶液中的磷含量，叔丁氧化鋰的量為 34 %，超過形成 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的化學計量之量。

【0049】 對於火焰噴塗熱解製程，將前驅物溶液夾帶於流速為 20 slpm 的氧氣中，使得前驅物溶液的流速為 10 毫升/分鐘。使用 CH_4 和 O_2 的共流來產生引燃火焰。用於引燃火焰的 CH_4 和 O_2 流速分別為 5.2 slpm 和 5.0 slpm。第 2 圖圖示產生

的粉末產物之 x 射線繞射掃描，產生的粉末產物基本上是純的 TiP_2O_7 。

【0050】 雖然前驅物溶液含有過量的鋰，但最終的粉末卻是嚴重缺乏鋰的。不希望受到理論的約束，據信前驅物溶液的相對較低整體濃度結合過量的叔丁氧化鋰會造成火焰溫度過高而無法有效地將鋰併入粉末中。取而代之的是，升高的火焰溫度會導致鋰汽化而不是將鋰併入粉末中。

【0051】 實例 2-比較例

【0052】 在第二比較例中，使用包含叔丁氧化鋰、三-仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦及磷酸三甲酯溶於 2-甲氧基乙醇的前驅物溶液來製作奈米級粉末。前驅物溶液中的鋰（叔丁氧化鋰）含量相對於前驅物溶液中的磷含量為超過化學計量的量約 19 %。前驅物溶液中所有的化學前驅物之總濃度為 5.7 M。

【0053】 在 FSP 製程中，前驅物溶液的流速為 10 毫升/分鐘。將前驅物溶液夾帶於流速為 20 slpm 的氧氣流動中。使用 CH_4 和 O_2 的共流來產生引燃火焰。用於引燃火焰的 CH_4 和 O_2 流速分別為 5.2 slpm 和 5.0 slpm。

【0054】 雖然在這個實例中將叔丁氧化鋰的量減少到過量 19 %，但產生的奈米級粉末是富含鋰的。將該粉末的 x 射線繞射掃描圖示於第 3 圖。x 射線反射與多個主要相一致，包括 LATP、 TiO_2 及幾個包括 AlPO_4 的玻璃相。據信，實例 2 的製程條件（包括前驅物溶液中相對較高的化學前驅物濃度（5.7 M））導致火焰溫度過低而無法使前驅物充分反應形成 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 相。

【0055】 實例 3-

【0056】 從叔丁氧化鋰、三-仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦及磷酸三甲酯溶於 2-甲氧基乙醇中的 2.8 M 前驅物溶液製作粉末 3，其中包括的叔丁氧化鋰前驅物之量等於化學計量的量之 13 % 過量。藉由將前驅物溶液夾帶於 20 slpm 的氧氣流動中而將前驅物溶液以 12.5 ml/min 的流速輸送到 FSP 噴嘴。使用 CH₄ 和 O₂ 的共流來產生引燃火焰，並以個別為 5.2 slpm 和 5.0 slpm 的流速提供 CH₄ 和 O₂。噴塗的壓力差為約 1 巴。

【0057】 參照第 4 圖可以看出，實例 3 的奈米級陶瓷粉末包括 LiTi₂(PO₄)₃ 作為主要的產物相。

【0058】 實例 4-

【0059】 使用包含氯化鋰 (LiCl)、三-仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦及磷酸三甲酯溶於乙醇中的前驅物溶液 (2.7M) 製作粉末 4。鋰前驅物的量為化學計量的量之過量 18 %。參照第 5 圖，雖然在初製備的奈米級粉末樣品 (曲線 A) 中發現微量的 AlPO₄，但 x 射線反射與作為主相的 LiTi₂(PO₄)₃ 一致。

【0060】 將在 700 °C 下進行熱處理 2 小時之後的粉末 4 之 x 射線繞射掃描圖示於曲線 B。由於熱處理的結果，粉末材料中的結晶尺寸增加了，此可由 x 射線波峰的銳化來驗證。

【0061】 實例 5-

【0062】 如上文所討論的，諸如 AlPO₄ 的第二相對於形成陶瓷膜是不理想的，舉例來說，因為 AlPO₄ 相是水溶性的，若將 AlPO₄ 併入陶瓷膜則會減少膜的耐久性。由於 AlPO₄ 相溶於水 (而 LATP 不會)，可以使用水萃取法來純化粉末。

【0063】 示例性的水萃取法牽涉到以下步驟：藉由在室溫下用水沖洗粉末而初步形成奈米級粉末材料的聚集體，然後進一步在室溫下用水沖洗該聚集體材料。

【0064】 第 6 圖圖示兩個粉末樣品的兩個 x 射線繞射掃描。第 6 圖中的曲線 A 對應於初製備的、具有 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 作為主要相的粉末樣品，但其中包括 AlPO_4 。參照曲線 B 可以看出的是，用 18 MΩ 的水洗滌初製備的粉末樣品之後， AlPO_4 相並不存在。

【0065】 實例 6-

【0066】 藉由合成後的熱處理步驟可以將在低的火焰溫度下產生並含有雜質相（例如參見實例 2，第 3 圖）的粉末樣品轉換成 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ （或 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ ）相。將在 700 °C 下進行熱處理 2 小時之後的粉末 2 之 x 射線繞射掃描圖示於第 7 圖。合成後的熱處理允許粉末的組分充分反應形成 LATP，並以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 作為主要相。將 LATP 合成條件的概要和產生的粉末組成提供於表 1。

【0067】 表 1. 前驅物溶液及由 FSP 製作的 LATP 粉末之樣品資料

	前驅物	溶劑	溶液濃度	P/(Al+Ti)	Ti/Al	P/Li	主要相	粉末組成
目標				1.5	4	2.14	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$
粉末 1 – 比較例	叔丁氧化鋰、三-仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦及磷酸三甲酯	2-甲氧基乙醇	1.4M	1.48	4.12	1.6	TiP_2O_7	$\text{Li}_{0.53}\text{Al}_{0.23}\text{Ti}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$

粉末 2 – 比較例	叔丁氧化 鋰、三-仲丁 氧化鋁、異 丙氧化鈦及 磷酸三甲酯	2-甲氧 基乙醇	5.7M	1.65	3.27	1.8	LiTi ₂ (PO ₄) ₃ & TiO ₂ & 玻璃相	Li _{1.55} Al _{0.42} Ti _{1.31} (PO ₄) ₃
粉末 3	叔丁氧化 鋰、三-仲丁 氧化鋁、	2-甲氧 基乙醇	2.8M	1.71	3.41	1.89	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	Li _{1.45} Al _{0.39} Ti _{1.62} (PO ₄) ₃
粉末 4	氯化鋰、三- 仲丁氧化 鋁、異丙氧 化鈦及磷酸 三甲酯	乙醇	2.7M	1.65	3.27	1.82	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	Li _{1.28} Al _{0.42} Ti _{1.36} (PO ₄) ₃

【0068】 實例 7-

【0069】 可以藉由 FSP 製作 LAGP 粉末。第 8 圖圖示藉由 FSP 使用表 2 中描述的前驅物溶液製作的 LAGP 粉末之 x 射線資料。總溶液濃度為 3.2 M，並且鋰前驅物相對於磷為鋰之化學計量的量之 2 % 過量。

【0070】 一般來說，可以在比 LATP 更低的火焰溫度下形成 LAGP，因為銻前驅物（乙氧化銻）在相對較低的溫度下分解。除了與 LAGP 合成相關的較低銻前驅物分解溫度之外，可以使用較少的化學計量過量的鋰來製備 LAGP 粉末。另外，在 LAGP 實施例中，前驅物溶液中的銻前驅物之量係相對少於在 LATP 合成中使用的鈦量。

【0071】 表 2. 前驅物溶液及由 FSP 製作的 LAGP 粉末之樣品資料

	前驅物	溶劑	溶液濃 度	P/(Al+G e)	Ge/A l	P/Li	主要相	最終粉末
目標				1.5	4	2.14	LiGe ₂ (PO ₄) ₃	Li _{1.4} Al _{0.4} Ge _{1.6} (PO ₄) ₃

粉末 5	叔丁氧化 鋰、三-仲丁 氧化鋁、乙氧 化鎢	2-甲氧基 乙醇	3.2 M	1.7	2.8	2.1	LiGe ₂ (PO ₄) ₃	Li _{1.3} Al _{0.4} Ge _{1.6} (PO ₄) ₃
------	--------------------------------	-------------	-------	-----	-----	-----	---	---

【0072】 除非內文以其他方式清楚指明，否則本文中使用的單數形「一」及「該」包括複數的指示對象。因此，舉例來說，提及「前驅物」包括具有兩個或更多個這樣的「前驅物」的實例，除非內文以其他方式清楚指明。

【0073】 本文中可以將範圍表示為從「約」一個特定值，及/或至「約」另一個特定值。當表達這樣的範圍時，實例包括從該一個特定值及/或至其他的特定值。同樣地，當值被表達為近似值時，藉由使用先行詞「約」將瞭解的是，該特定值形成了另一個態樣。將進一步瞭解的是，每個範圍的端點無論是與另一個端點相關或是獨立於另一個端點皆是有意義的。

【0074】 除非另有清楚陳述，否則絕無意圖將本文中提出的任何方法解讀為需要以特定的順序執行其步驟。因此，當方法請求項沒有實際陳述其步驟應遵循的順序或是請求項或描述中沒有另外具體陳述步驟被限制於特定的順序時，絕無意圖推斷出任何特定的順序。

【0075】 還注意到的是，本文中的陳述提及本發明的元件「設以」或「適以」以特定的方式發揮功能。在這方面，這樣的元件係「設以」或「適以」體現特定的性質，或以特定的方式發揮功能，其中這樣的陳述相對於擬定用途的陳述為結構性的陳述。更具體來說，將本文中所提及元件「設以」或「適

以」表示該元件之現存實體狀態的方式視為對該元件的結構特性之明確陳述。

【0076】 應瞭解的是，在使用連接詞「包含」來揭示特定實施例的各種特徵、元件或步驟時亦隱含替代的實施例，包括使用連接詞「由……組成」或「基本上由……組成」描述的實施例。因此，舉例來說，對於包含碳化材料的碳原料而言，所隱含的替代實施例包括碳原料由碳化材料組成的實施例以及碳原料基本上由碳化材料組成的實施例。

【0077】 對於本技術領域中具有通常知識者而言，顯而易見的是可以在不偏離本發明之精神和範疇下對本發明進行各種修改和變化。由於結合本發明之精神和本質的揭示實施例之修改組合、次組合以及變化為本技術領域中具有通常知識者可思及的，故應將本發明解讀為包括在所附申請專利範圍及其等同物之範疇內的一切。

【符號說明】

【0078】

100	裝置	102	反應室
104	前驅物輸送系統	106	收集/排氣系統
110	點火源	112	噴嘴
120	噴霧	130	主燃燒火焰
135	引燃火焰	140	陶瓷粉末顆粒

【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. 一種製作奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末的方法，該方法包含以下步驟：

提供一前驅物溶液，該前驅物溶液包含溶於一有機溶劑中的化學前驅物；及

將該前驅物溶液噴入一氧化火焰，以形成一奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末，其中該化學前驅物在該前驅物溶液中之一濃度係在從 1.5 M 至 5.5 M 的範圍中。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中該前驅物溶液中之該化學前驅物濃度係在從 2 M 至 4 M 的範圍中。

3. 如請求項 1 所述之方法，其中該化學前驅物係選自於由氯化鋰（LiCl）、叔丁氧化鋰、三氯化鋁（AlCl₃）、三-仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦、乙氧化鎳、磷酸三甲酯及磷酸三乙酯所組成之群組。

4. 如請求項 1 所述之方法，其中該溶劑係選自於由乙醇、異丙醇及 2-甲氧基乙醇所組成之群組。

5. 如請求項 1 所述之方法，其中相對於該前驅物溶液中之一磷量，該前驅物溶液中之一鋰量係一化學計量的量之 1 % 至 20 % 過量。

6. 如請求項 1 所述之方法，其中相對於該前驅物溶液中之一磷量，該前驅物溶液中之一鋰量係一化學計量的量之 1 % 至 10 % 過量。
7. 如請求項 1 所述之方法，其中相對於該前驅物溶液中之一磷量，該前驅物溶液中之一鋰量係一化學計量的量之 10 % 至 20 % 過量。
8. 如請求項 1 所述之方法，進一步包含以下步驟：使用一電阻為至少 10 M 歐姆的水洗滌該陶瓷粉末。
9. 如請求項 1 所述之方法，進一步包含以下步驟：在範圍從 700 °C 至 1000 °C 的一溫度下加熱該陶瓷粉末。
10. 如請求項 1 所述之方法，其中該陶瓷粉末之一組成具有一式 $\text{Li}_x\text{Al}_{2-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$ ，其中 M 為 Ti 或 Ge、 $1 \leq x \leq 2$ 及 $1.3 \leq y \leq 1.9$ 。
11. 如請求項 1 所述之方法，進一步包含以下步驟：將該奈米級陶瓷顆粒成型為一坯體並將該坯體進行燒結，以形成一鋰離子傳導性陶瓷膜。
12. 一種製作奈米級 LATP 陶瓷粉末的方法，該方法包含以下步驟：

提供一前驅物溶液，該前驅物溶液包含溶於一有機溶劑中的化學前驅物；及

將該前驅物溶液噴入一氧化火焰，以形成一奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末，其中該化學前驅物在該前驅物溶液中之一濃度係在從 1.5 M 至 5.5 M 的範圍中，並且相對於該前驅物溶液中之一磷量，該前驅物溶液中之一鋰量係一化學計量的量之 10 % 至 20 % 過量。

13. 如請求項 12 所述之方法，其中該化學前驅物係選自於由氯化鋰、叔丁氧化鋰、三氯化鋁、三-仲丁氧化鋁、異丙氧化鈦、磷酸三甲酯及磷酸三乙酯所組成之群組。

14. 如請求項 12 所述之方法，進一步包含以下步驟：在一大於 700 °C 的溫度下加熱該陶瓷粉末，以精煉該陶瓷粉末。

15. 一種製作奈米級 LAGP 陶瓷粉末的方法，該方法包含以下步驟：

提供一前驅物溶液，該前驅物溶液包含溶於一有機溶劑中的化學前驅物；及

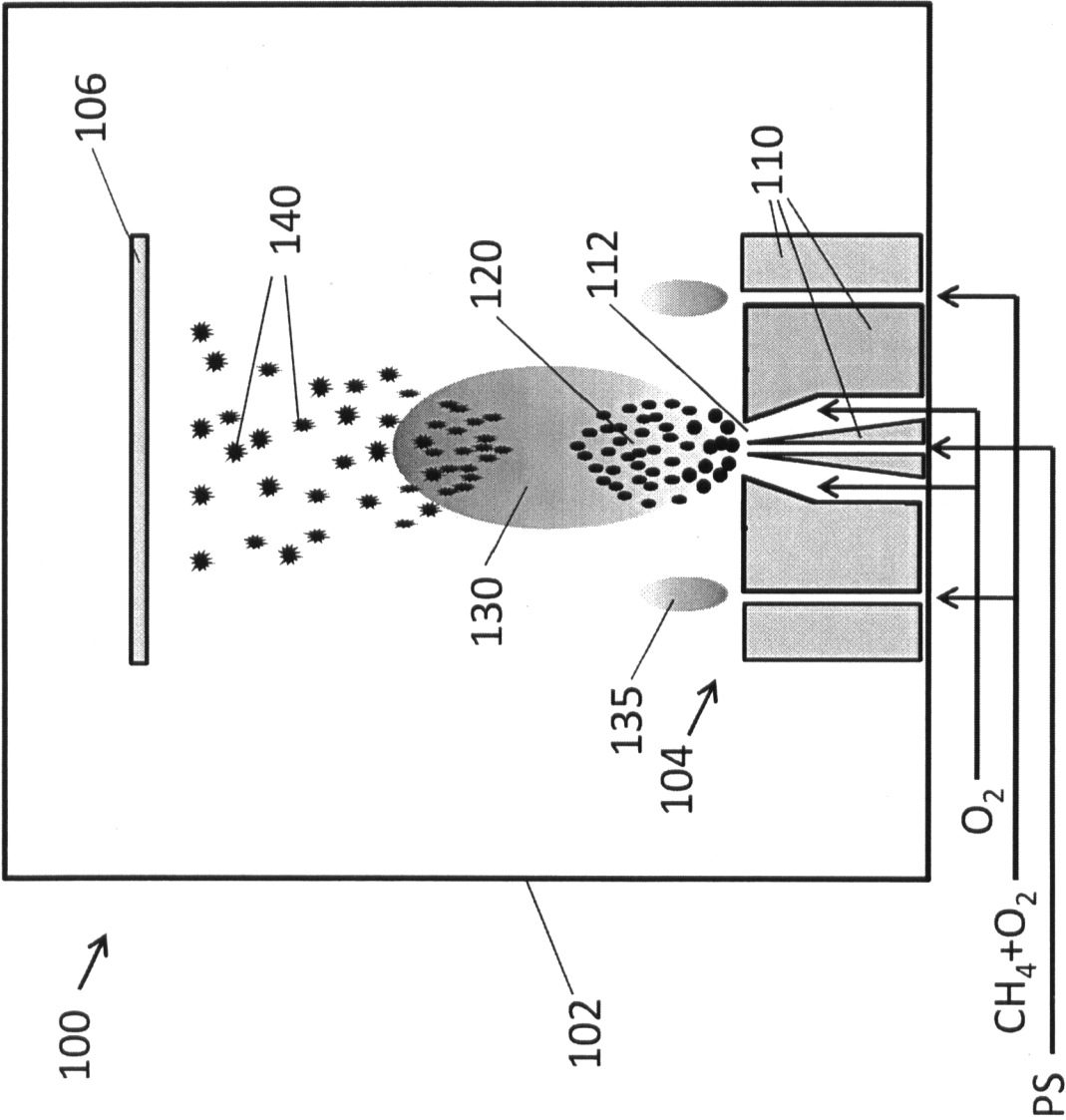
將該前驅物溶液噴入一氧化火焰，以形成一奈米級鋰離子傳導性陶瓷粉末，其中該化學前驅物在該前驅物溶液中之一濃度係在從 1.5 M 至 5.5 M 的範圍中，並且相對於該前驅物溶液中之一磷量，該前驅物溶液中之一鋰量係一化學計量的量之 1 % 至 10 % 過量。

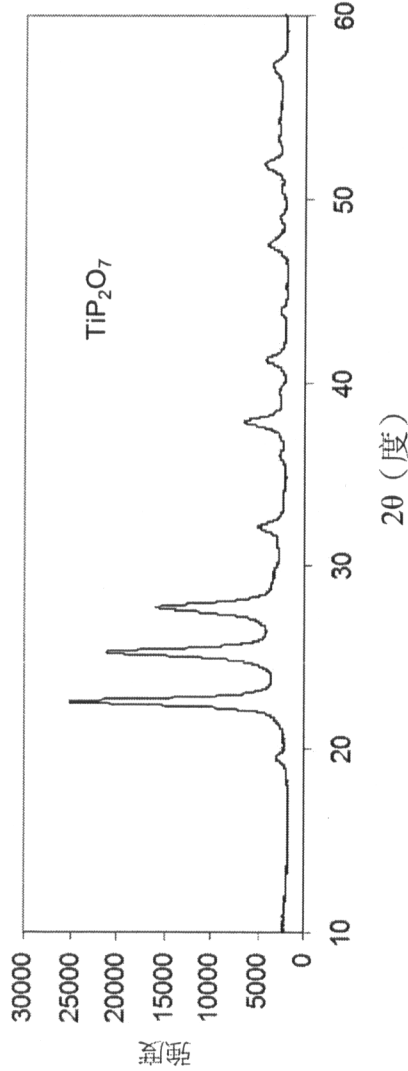
16. 如請求項 15 所述之方法，其中該化學前驅物係選自於由氯化鋰、叔丁氧化鋰、三氯化鋁、三-仲丁氧化鋁、磷酸三甲酯及磷酸三乙酯所組成之群組。

17. 如請求項 15 所述之方法，進一步包含以下步驟：在一大於 700 °C 的溫度下加熱該陶瓷粉末，以精煉該陶瓷粉末。

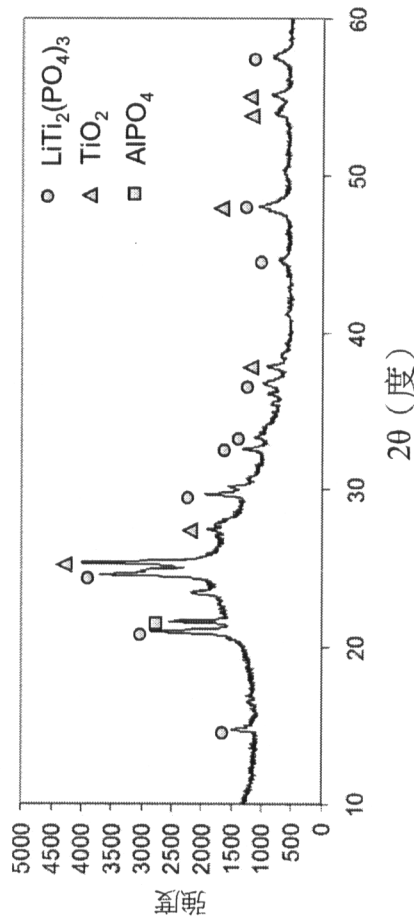
圖式

第1圖

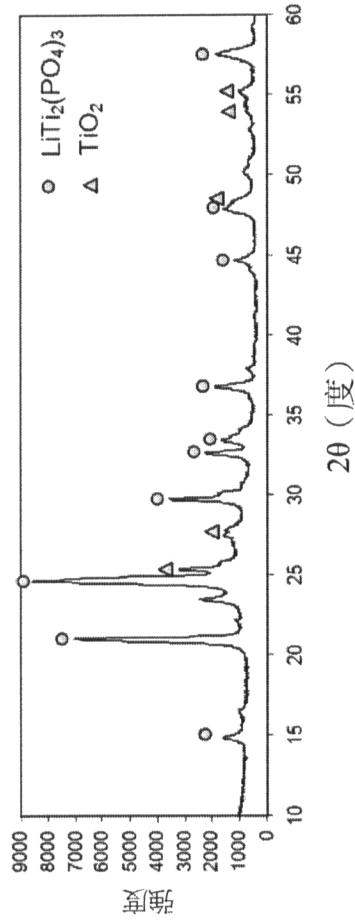




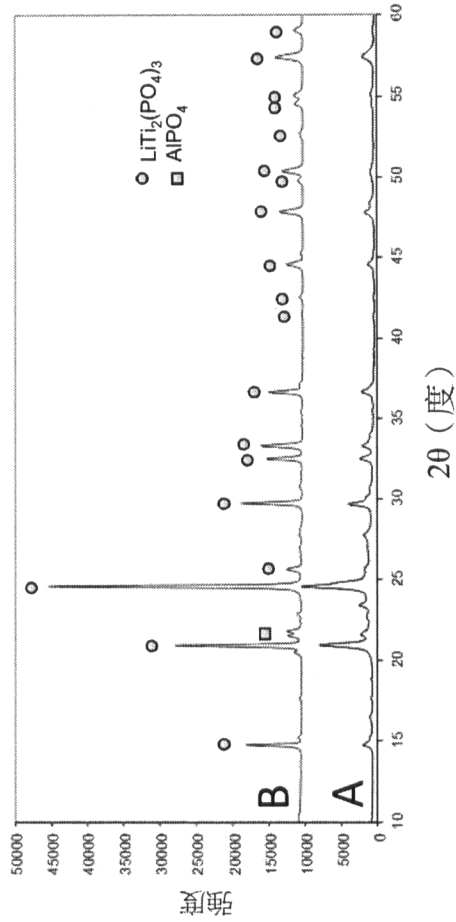
第2圖



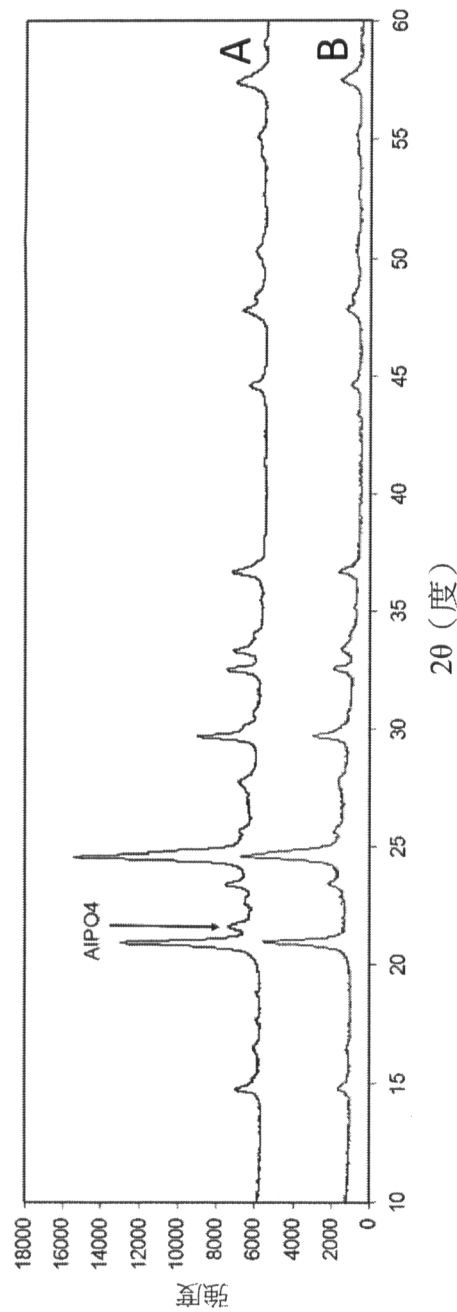
第3圖



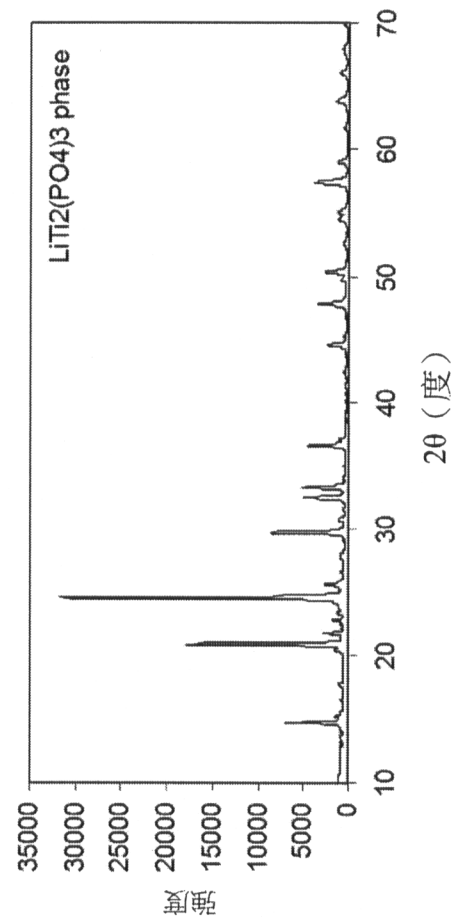
第4圖



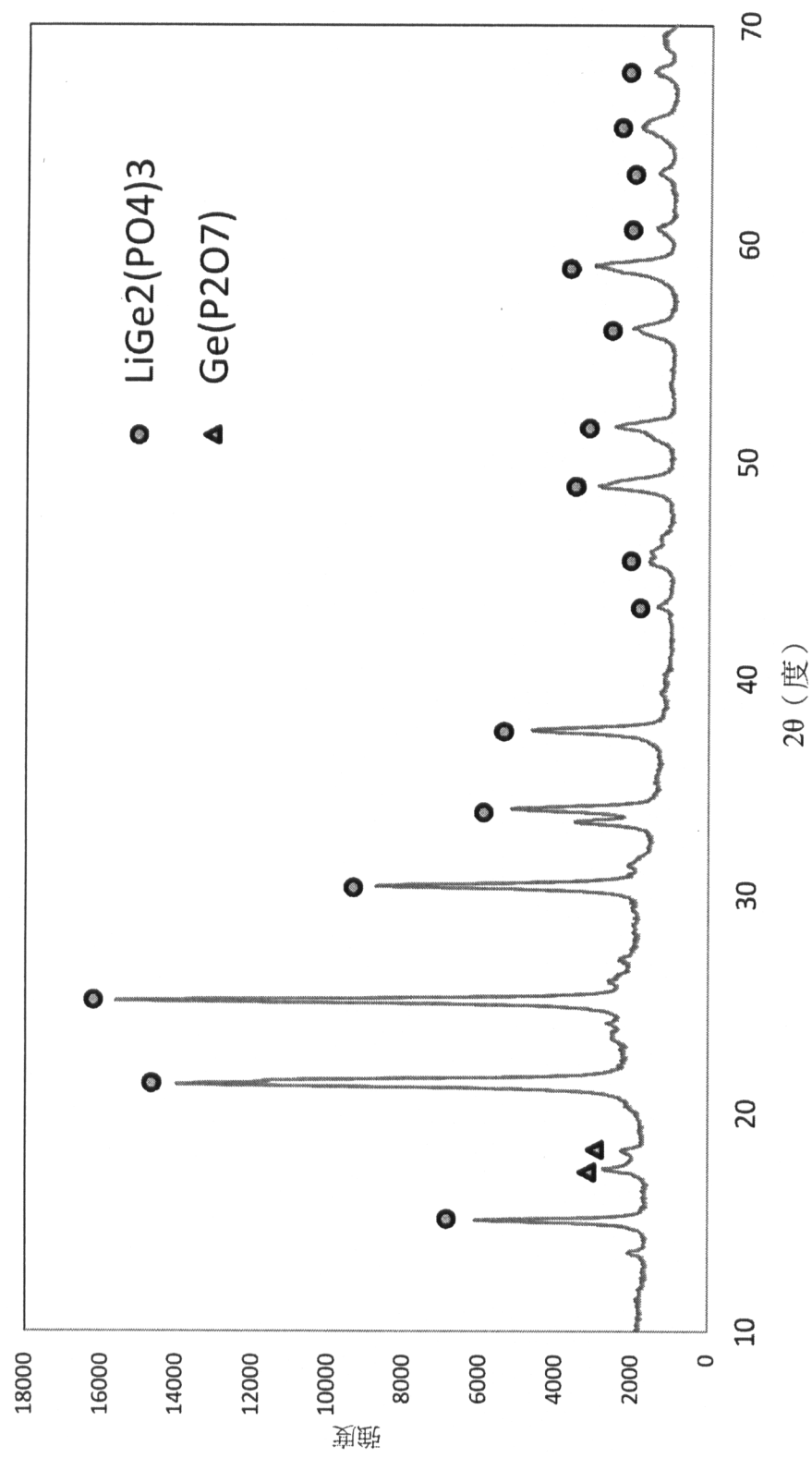
第5圖



第6圖



第7圖



第8圖