



(21)申請案號：105101560

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*H01M8/10 (2016.01)**H01M10/0562(2010.01)**C04B35/447 (2006.01)**C04B35/653 (2006.01)**C04B35/64 (2006.01)*

(30)優先權：2015/01/19

美國

14/599,692

(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)；杜塔尹朵拉吉特 DUTTA, INDRAJIT (IN)；賴爾絲瑞姆藍加拉真 LYER, SRIRAM RANGARAJAN (IN)；坎特布萊恩艾倫 KENT, BRIAN ALAN (US)；隆羅納賈特雷沙 LONNROTH, NADJA TERESIA (FI)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 35 頁

(54)名稱

陶瓷鋰離子電解質膜的反應性燒結

REACTIVE SINTERING OF CERAMIC LITHIUM ION ELECTROLYTE MEMBRANES

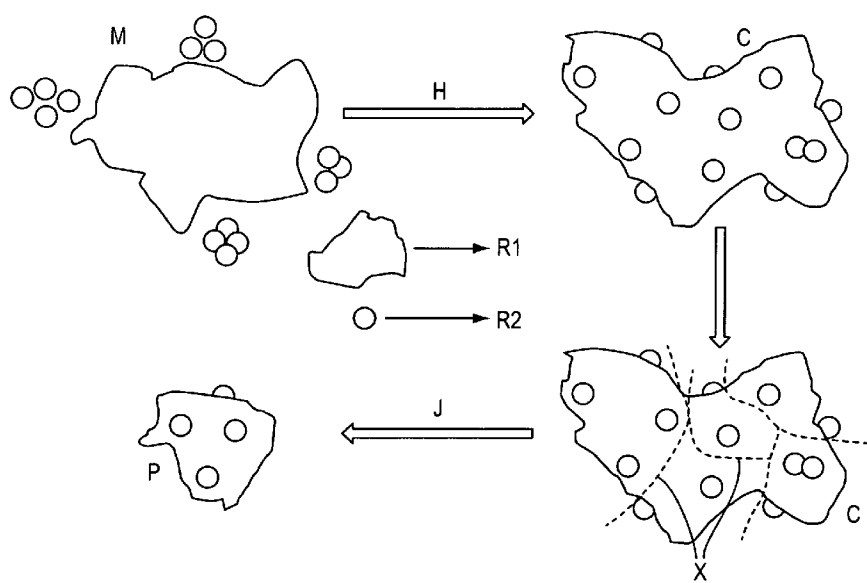
(57)摘要

本案中揭示用來製造固態鋰離子電解質膜的方法，該等方法包括使選自於無定形、玻璃態或低熔化溫度固態反應物中的第一反應物與選自於耐火氧化物中的第二反應物混合以形成混合物；加熱該混合物達第一溫度以形成均質複合物，其中該第一溫度介於該第一反應物的玻璃轉化溫度與該混合物的結晶起始溫度之間；碾磨該均質複合物以形成均質粒子；將該均質粒子鑄造成生坯；及於第二溫度下燒結該生坯以形成固態膜。本案中亦揭示根據此等方法所製成的固態鋰離子電解質膜。

Disclosed herein are methods for making a solid lithium ion electrolyte membrane, the methods comprising combining a first reactant chosen from amorphous, glassy, or low melting temperature solid reactants with a second reactant chosen from refractory oxides to form a mixture; heating the mixture to a first temperature to form a homogenized composite, wherein the first temperature is between a glass transition temperature of the first reactant and a crystallization onset temperature of the mixture; milling the homogenized composite to form homogenized particles; casting the homogenized particles to form a green body; and sintering the green body at a second temperature to form a solid membrane. Solid lithium ion electrolyte membranes manufactured according to these methods are also disclosed herein.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- C . . . 均質複合物
 - H . . . 加熱步驟
 - J . . . 碾磨步驟
 - M . . . 初始混合物
 - P . . . 複合物粒子
 - R1 . . . 第一反應物
 - R2 . . . 第二反應物
 - X . . . 線



第1圖

201635623

【發明摘要】

【中文發明名稱】陶瓷鋰離子電解質膜的反應性燒結

【英文發明名稱】REACTIVE SINTERING OF CERAMIC LITHIUM ION

ELECTROLYTE MEMBRANES

【中文】

本 案 中 揭 示 用 來 製 造 固 態 鋰 離 子 電 解 質 膜 的 方 法，該 等 方 法 包 括 使 選 自 於 無 定 形、玻 璃 態 或 低 熔 化 溫 度 固 態 反 應 物 中 的 第 一 反 應 物 與 選 自 於 耐 火 氧 化 物 中 的 第 二 反 應 物 混 合 以 形 成 混 合 物；加 熱 該 混 合 物 達 第 一 溫 度 以 形 成 均 質 複 合 物，其 中 該 第 一 溫 度 介 於 該 第 一 反 應 物 的 玻 璃 轉 化 溫 度 與 該 混 合 物 的 結 晶 起 始 溫 度 之 間；碾 磨 該 均 質 複 合 物 以 形 成 均 質 粒 子；將 該 均 質 粒 子 鑄 造 成 生 坯；及 於 第 二 溫 度 下 燒 結 該 生 坯 以 形 成 固 態 膜。本 案 中 亦 揭 示 根 據 此 等 方 法 所 製 成 的 固 態 鋰 離 子 電 解 質 膜。

【英文】

Disclosed herein are methods for making a solid lithium ion electrolyte membrane, the methods comprising combining a first reactant chosen from amorphous, glassy, or low melting temperature solid reactants with a second reactant chosen from refractory oxides to form a mixture; heating the mixture to a first temperature to form a homogenized composite, wherein the first temperature is between a glass transition temperature of the first reactant and a crystallization onset temperature of the mixture; milling the homogenized composite to form homogenized particles; casting the homogenized particles to form a green body; and sintering the green body at a second temperature to form a solid membrane. Solid lithium ion

electrolyte membranes manufactured according to these methods are also disclosed herein.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

C 均質複合物

H 加熱步驟

J 碾磨步驟

M 初始混合物

P 複合物粒子

R 1 第一反應物

R 2 第二反應物

X 線

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】陶瓷鋰離子電解質膜的反應性燒結

【英文發明名稱】REACTIVE SINTERING OF CERAMIC LITHIUM ION
ELECTROLYTE MEMBRANES

【相關申請案之交互參照】

【0001】 此申請案依據專利法主張享有2015年1月19號申請之美國專利申請案第14/599,692號的優先權，本案仰賴該案內容且該案內容以引用方式全文併入本案。

【政府授與權利】

【0002】 本發明是依據卓越獎(PRIME AWARD) DE-EE-0005757號在美國政府資助下由康寧公司依能源部頒發的分包契約授予號PPBC-CORNING IMI 10-2012所執行完成。美國政府對於此發明具有一定權利。

【技術領域】

【0003】 本發明大體上關於用來製造陶瓷鋰離子固態電解質的方法，更明確言之，本發明是有關用來形成緻密均質電解質膜的反應性燒結製程。

【先前技術】

【0004】 固態電解質(亦稱為快速離子導體)是能作為固態離子導體的材料並可例如用在固態氧化物燃料電池及鋰離子電池中。在鋰離子電池中，例如，在放電期間鋰離子透過固態電解質從負電極移動至正電極且當充電

時則透過固態電解質從正電極回到負電極。固態電解質(例如磷酸鋰鋁鈦(LATP))可通過LATP晶格中的空位來傳導鋰離子。在鋰離子電池中，固態電解質膜亦可在陽極與陰極之間提供密封障壁而可防止陽極與陰極共用同一個電解質溶液。

【0005】 因此能製造出緻密導電性鋰離子電解質膜的能力對鋰離子電池的發展很重要。在製造此等膜的過程中可能存在各種挑戰，包括製造出具有足夠密度以達到密封且同時仍能提供足夠傳導率及經濟效益的膜。製造密封性膜的習知製程(例如，玻璃-陶瓷製程)可製造緻密的密封性膜，但經常得犧牲其他屬性，例如傳導率及製造成本。但玻璃-陶瓷製程因起始組成侷限在該些可形成安定玻璃的組成上，從而使該玻璃-陶瓷途徑侷限於特定的組成(例如，玻璃形成區)，因此玻璃-陶瓷製程亦可能頗具挑戰性。

【0006】 玻璃-陶瓷製程亦可能受限於高操作溫度，該溫度可能超過 1000°C 。由於揮發性的鋰及/或磷酸鹽物種在高於 1000°C 的溫度下會汽化，導致可能難以將陶瓷鋰離子電解質材料燒結至達到足以生成密封性膜的密度。此等限制除了會侷限對該等製程條件的控制之外，還會限制可用來提供改善性質(例如傳導率及環境安定性)的成分組成空間(compositional space)。

【0007】 為了解決這些問題及其他問題，本案申請人早先已揭示一種用來形成緻密且密封性電解質膜的反應

性燒結方法。在美國專利申請案公開號第2013/0137010號中揭示了此種方法，且該案以引用方式全文併入本案中。該反應性燒結方法包括：混合反應性粉末，及加熱該等反應性粉末以使該等成分同時進行反應並使該反應產物緻密化。例如，可使無定形、玻璃態或低熔化溫度的固態反應物與耐火氧化物反應物混合以形成混合物，隨後將該混合物鑄造成生坯並進行反應性燒結。

【0008】 該反應性燒結方法與習知的玻璃-陶瓷法相比具有顯著的優勢，例如能製備更多各種具有較高傳導率及/或密度的組成。然而，本案申請人發現該反應性燒結製程可能仍具有一或更多個缺點。例如，由於電解質膜可能非常薄，例如小於200微米或甚至小於100微米，因此不均勻性(例如由不當混合的成分或從該混合物中沈澱出之成分所形成的局部口袋)可能會大幅影響此等薄膜的性能。再者，根據該反應性燒結方法所製成的膜在燒製期間及/或燒製後可能會例如因生坯中的有機材料及/或在燒製時生坯黏附在承燒板上而產生皺折及/或導致破裂。故而可能需要進行蠕變平坦化步驟(*creep flattening step*)，例如在重物加壓下對該膜進行退火，藉以製造出具有足夠平坦度的最終產物，當然此步驟可能增加製造製程的複雜度及/或成本。

【0009】 因此，若能改進申請人早先揭示的反應性燒結方法以提供具有增進密度、均勻性及/或平坦度的密封

性電解質膜將會是有利的。提供可在較低溫度下製造此種膜的方法，從而降低成本及/或提高製程控制，也將有所助益。

【發明內容】

【0010】 本發明在不同實施例中有關於數種用來製造固態鋰離子電解質膜的方法，該等方法包括：使選自於無定形固態反應物、玻璃態固態反應物或低熔化溫度固態反應物中的第一反應物與選自於耐火氧化物中的第二反應物混合以形成混合物；加熱該混合物達第一溫度以形成均質(homogenized)複合物，其中該第一溫度介於該第一反應物的玻璃轉化溫度與該混合物的結晶起始溫度之間；碾磨該均質複合物以形成均質粒子；將該均質粒子鑄造成生坯(green body)；及於第二溫度下燒結該生坯以形成固態膜。

【0011】 本發明中亦揭示具有化學式 $\text{Li}_{1+x-y}\text{M}_x\text{M}'_{2-x-y}\text{M}''_y(\text{PO}_4)_3$ 所示組成的固態鋰離子電解質膜，其中M為3+離子，M'為4+離子，M''為5+離子， $0 \leq x \leq 2$ ，及 $0 \leq y \leq 2$ ，及其中該等固態鋰電解質膜為實質平坦。在某些實施例中，該等固態膜的厚度可小於約200微米，該等固態膜的密度為該固態膜之理論密度的至少約95%，及該等固態膜的傳導率(conductivity)為至少約 1×10^{-5} 西門子/公分(S/cm)，例如至少約 1×10^{-4} 西門子/公分。

【0012】 如文中所述般製成的固態電解質膜可具有適合用來形成密封障壁(hermetic barrier)的高密度，同時亦提供高傳導率。對均質粒子進行鑄造(casting)亦可提高生坯中的固體含量(solid loading)而能提高該膜的最終密度。此外，該等膜可具有改善的均勻性而可提高該膜的安定性及/或壽命。再者，生坯中的固體含量較高可能解釋成有相對少的有機材料，例如黏合劑、塑化劑等等，而可增進最終產物的平坦度及/或完整性。例如，根據本案中揭示方法所製成的膜可能不需要附加的蠕變平坦化步驟，而可提高產率及/或效率。最後，相較於習知的玻璃-陶瓷法及本案申請人自己早先所揭示的反應性燒結法這兩種方法而言，本案中所揭示的方法允許在較低溫度下進行燒結。降低製程溫度可從而降低製造成本及/或增進製程控制，尤其是在存在有揮發性物種，例如鋰及磷酸鹽，的情況下更是如此。然而應注意的是，根據本發明的各種不同實施例可能不具備此等特性之中的其中一個或更多個特性，但本發明範圍亦涵蓋此等實施例。

【0013】 以下詳細說明內容中將舉出本發明的附加特徵及優點，且所屬技術領域中熟悉該項技藝者可藉由說明內容或如文中所述(包括以下實施方式、申請專利範圍及附圖)般實施本發明將可輕易明白或領會本發明的部分特徵及優點。

【0014】應明白，以上概要說明及以下詳細描述內容兩者皆舉出本發明的各種實施例，且意欲提供整體概觀或框架以供瞭解所請專利範圍的本質及特性。所含附圖可供進一步瞭解本發明，且該等附圖併入本案說明書中並構成本案說明書的一部分。該等圖式示出本發明的各種實施例且配合說明內容用來解釋本發明的原理及操作。

【圖式簡單說明】

【0015】配合附圖閱讀以下實施方式，可最佳地瞭解實施方式，其中：

【0016】第1圖為根據本案揭示方法之各種實施例示出形成均質粒子的流程圖；

【0017】第2圖示出在使用比較例方法製造LAGP電解質膜的不同製造階段期間所取得的LAGP電解質膜SEM影像；

【0018】第3A圖至第3B圖是根據本發明各種實施例所示方法製造而成的LAGP電解質膜的SEM影像；及

【0019】第4A圖至第4B圖是根據本發明各種實施例所示方法及利用比較例方法製造而成的LAGP電解質膜的影像。

【實施方式】

方法

【0020】本文中揭示用來製造固態鋰離子電解質膜的方法，該等方法包括：使選自於無定形、玻璃態或低熔

化溫度之固態反應物中的第一反應物與選自於耐火氧化物中的第二反應物混合以形成混合物；加熱該混合物達第一溫度以形成均質複合物，其中該第一溫度介於該第一反應物的玻璃轉化溫度與該混合物的結晶起始溫度之間；碾磨該均質複合物以形成均質粒子；將該均質粒子鑄造成生坯；及於第二溫度下燒結該生坯以形成固態膜。

【0021】 將參閱第1圖來討論本發明實施例，第1圖示出根據本發明的非限制性實施例製造均質粒子的流程圖。以下整體說明內容意欲提供所請方法的概觀綜述，且在本發明中，將參照多個非限制性實施例更具體地討論各種態樣，下所述概括方法之內容中的此等實施例可彼此互換。

【0022】 如第1圖所示，初始混合物M可包括作為不同成份的第一反應物R1及第二反應物R2。在第一溫度下進行加熱(或均質化)步驟H之後，可製造出均質複合物C，該均質複合物包含已結合(但未反應)的成分：第一反應物R1及第二反應物R2。進行碾磨步驟J之後，使該複合物C破碎成分散的複合物粒子P(例如，沿著示範線X碎開)。個別複合物粒子P各自包含第一反應物R1及第二反應物R2，但此等成分保持未反應或實質上未反應。

【0023】 如本文中所使用的，玻璃態材料意指具有小於850°C之軟化點的材料，低熔化溫度固態反應物具有小於或等於850°C的熔化溫度，及耐火氧化物具有高於850°C的熔化溫度。因此，在各種實施例中，該等反應

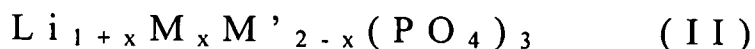
物可包括玻璃材料及陶瓷材料。耐火氧化物可為無定形材料，包括玻璃。在附加實施例中，該等反應物可包括至少一無定形材料、至少一玻璃材料及至少一低熔化溫度材料及混合有至少一耐火氧化物。在各實施例中，該等反應物中的至少一反應物為無定形、玻璃態或低熔化溫度的固態反應物，且該等反應物中的至少一反應物為耐火氧化物。

【0024】 無定形、玻璃態或低熔化溫度之固態反應物的非限制性實例包括例如：磷酸鋰(LP)玻璃(例如，25%的 Li_2O + 75%的 P_2O_5)、磷酸鋰鋁(LAP)玻璃(例如，39%的 Li_2O + 11%的 Al_2O_3 + 50%的 P_2O_5)、磷酸鍺玻璃(例如，75%的 GeO_2 + 25%的 P_2O_5)、無定形磷酸鋁鈦、結晶LAP陶瓷及諸如此類者。該等無定形、玻璃態或低熔化溫度的固態反應物可進一步包括至少一種氧化物改質劑，例如 TiO_2 、 GeO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 CoO 、 WO_3 及 SnO_2 。若使用氧化物改質劑，在該第一反應物中所含的氧化物改質劑濃度可小於或等於約30莫耳%。例如，該至少一種氧化改質劑的濃度可占該無定形、玻璃態或低熔化溫度固態反應物的約1莫耳%、2莫耳%、5莫耳%、10莫耳%、20莫耳%、25莫耳%或30莫耳%。合適的耐火氧化物可包括但不限於金屬氧化物，例如化學式為 MO_2 的氧化物，例如 TiO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 ，等等。

【0025】 根據各種實施例，第一反應物及第二反應物的種類及用量可加以選擇以得到具有以下最終化學計量的產物：



其中 M 為 3+ 離子，M' 為 4+ 離子，M'' 為 5+ 離子， $0 \leq x \leq 2$ ，及 $0 \leq y \leq 2$ 。M 可選自於例如 Al、Cr、Co 或 Fe 之中；M' 可選自於例如 Ti、Ge、Sn 或 Si 之中；及 M'' 可選自於例如 Nb、Sb、V 或 W 之中；但亦可採用其他組合。在替代實施例中，該最終化學計量可為式 (II)：



其中 M、M' 及 x 如以上所界定者。

【0026】 以非限制性的實例為例，在式 (I) 中，若 M 是 Al，M' 是 Ti，x 為 1，及 y 為 0，該第一反應物可為 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ，及該第二反應物可為 TiO_2 ，且可添加適量的第一反應物及第二反應物以達成期望的化學計量。須注意的是，該第一反應物中可包含部分的 TiO_2 (或其他耐火氧化物)，從而減少用來平衡化學計量時所需的 TiO_2 (或其他耐火氧化物) 用量。根據各種實施例，該第一反應物可包含全部或大部份的 Li_2O 及 P_2O_5 成分及包含部分的該最終化學計量組成物中所欲附加之金屬氧化物。該附加的金屬氧化物需選自於該些能用 Li_2O 及 P_2O_5 製成玻璃的氧化物。

【0027】 第一反應物及第二反應物可採用粉末形式，該等粉末可具有例如次微米級 (submicron) 的粒度分

佈。在某些實施例中，該等反應物的平均粒度可小於約10微米(例如， $d_{50} < 10$ 微米)。例如其中一反應物或全部反應物的平均粒度可小於約10、9.5、9、8.5、8、7.5、7、6.5、6、5.5、5、4.5、4、3.5、3、2.5、2、1.5、1、0.5、0.1、0.05或0.02微米，包括以上數值之間的所有範圍或子範圍。在某些非限制性的實施例中，第一反應物的平均粒度可小於約5微米，例如介於約1微米至約3微米的範圍間，而第二反應物的平均粒度可為約1微米或更小，例如介於約0.015微米至約0.2微米的範圍間。

【0028】 在混合之前，可先製備或提供該等反應物。在某些實施例中，可提供或購買該等反應物並直接使用，及/或可視需要經碾磨以達到所欲的粒度。在其他實施例中，可製備該等反應物之中的一或更多種反應物。例如，可用生原料來製備第一反應物，例如以LAP玻璃為例，原料可包括 LiH_2PO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 及 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 。該等生原料的形式可例如為粉末、液體或粉末及液體的組合物。

【0029】 可例如在坩鍋中混合該等原料，且視情況需要可出現溶劑。例如，合適的溶劑可包括水、醇類、液態烴類及上述溶劑之組合物。隨後該原料混合物可經煅燒。選出適合達成所欲最終產物的適當煅燒條件(例如溫度、設備及/或煅燒時間)屬於所屬技術領域中熟悉該項技藝者的能力範圍內。根據某些實施例，煅燒溫度範圍

可在約 200°C 至約 400°C ，例如約 250°C 至約 375°C ，或約 300°C 至約 350°C 間，包括以上範圍間的所有範圍及子範圍。煅燒滯留時間的範圍可例如約 4 小時至約 24 小時或更長，例如約 6 小時至約 12 小時，或約 8 小時至約 10 小時，包括以上範圍間的所有範圍及子範圍。

【0030】在煅燒後，可例如在爐內以足以熔化該等原料的溫度和時間來加熱該混合物並形成第一反應物，例如形成所欲的無定形、玻璃態或低熔化溫度的固態反應物。同樣地，選出適合獲得所欲最終產物的適當參數屬於所屬技術領域中熟悉該項技藝者的能力範圍。示例性的溫度範圍可例如約 1000°C 至約 1300°C ，例如約 1050°C 至約 1250°C ，或約 1100°C 至約 1200°C ，包括以上範圍間的所有範圍及子範圍。以非限制性的實例為例，該滯留時間亦可介在約 1 小時至約 6 小時的範圍間，例如約 2 小時至約 5 小時，或約 3 小時至約 4 小時，包括以上範圍間的所有範圍及子範圍。

【0031】應注意的是，在某些實施例中，第一反應物中可能包含某些金屬離子，而該些金屬離子可能需要相對高的溫度來進行熔化或增強去玻作用 (devitrification)。為了達到完全均質熔化，可能需要使用高溫，例如高於約 1000°C 或在某些情況下高於 1200°C 。然而，在此種高溫下，各種原料可能會揮發，例如 Li_2O 及 P_2O_5 可能會揮發。因此，在某些實施例中，

超量 (overbatch)，例如含有過多原料 (例如 Li_2O 及 P_2O_5) 可能是有利的。以非限制性的實例為例，使在高溫下可能會揮發的原料 (例如 Li_2O 及 P_2O_5) 超量約 0.5 莫耳 % 至約 3 莫耳 % (例如超量約 0.5 莫耳 %、1 莫耳 %、1.5 莫耳 %、2 莫耳 %、2.5 莫耳 %、3 莫耳 %) 可能足以抵銷例如熔化時間在約 2 小時至約 4 小時範圍內的揮發作用。當然，將該批材料的量調整到適合達成所欲的最終化學計量是屬於所屬技術領域中熟悉該項技藝者的能力範圍內。

【0032】 待熔化後，可例如藉著將該液態熔融物倒在不鏽鋼桌上並進行輥式淬火使該液態熔融物冷卻以形成薄片。在某些情況下，藉著在不鏽鋼上進行輥式淬火或利用所屬技術領域中已知的適當快速冷卻製程來達到快速冷卻可以降低去玻作用。隨後該已淬火的熔融物可經碾磨或經製備以形成第一反應物 (例如粒子或粉末狀)。

【0033】 根據本發明中揭示的該等方法，可使用所屬技術領域中已知的任何方法來混合該等反應物以形成混合物。例如，該等反應物可採用乾粒子的方式進行混合 (例如，不使用溶劑) 或可添加溶劑 (例如水性溶劑或醇類溶劑) 進行混合以形成漿料。在某些實施例中，使用選自於醇類的溶劑 (例如，乙醇) 來混合該等反應物。

【0034】 隨後可加熱該混合物達到第一溫度，該第一溫度介於該第一反應物的玻璃轉化溫度 (T_g) 與該混合物的結晶起始溫度 (T_{onset}) 之間。該第一溫度可例如是

該等反應物將要形成複合結構但彼此間不進行反應的溫度。例如可依據針對所期望之第一反應物與第二反應物的混合物(例如,選出用來達成期望化學計量的第一反應物與第二反應物之混合物)收集到的DSC-TGA數據來選擇該第一溫度。

【0035】 在某些實施例中,該第一溫度經過選擇,以使該第一反應物加熱到足以使該第一反應物熔化並在第二反應物粒子周圍流動的溫度。因此該第一溫度可高於第一反應物的 T_g 。根據不同實施例,選擇高於約 350°C 的第一溫度及/或選擇具有高於 350°C 之 T_g 的第一反應物材料可能是有利的。夠高的 T_g (且從而可使用夠高的第一溫度)可確保該製程中所使用的任何有機材料在與玻璃粒子燒結在一起之前就會先被燒掉。如此一來,可能能夠減少或消除在更高溫度下進行之後續處理步驟中出現的氣泡或已碳化材料,從而變得具有較低的膜孔隙度(變得具有更高密度)。

【0036】 在附加實施例中,選擇第一反應物及第二反應物以使 T_g 與 T_{onset} 相差夠多(例如相差至少約 50°C ,例如相差至少約 75°C 或至少約 100°C)可能是有利的。 T_g 與 T_{onset} 之間具有較大差異可提供較大的可供發生均質化(例如形成複合結構)的溫度範圍。選擇足夠接近 T_{onset} 但不超過 T_{onset} 的第一溫度以促進該第一反應物熔化及流動但又不會或實質上不會引起兩種成分之間進行反應,可能更加有利。

【0037】 在某些實施例中，示例性的均質化溫度範圍可在約 350°C 至約 550°C 間，例如約 375°C 至約 525°C、約 400°C 至約 500°C、約 415°C 至約 475°C 或約 425°C 至約 450°C 間，包括以上範圍間的所有範圍及子範圍。在某些實施例中，該等第一反應物及第二反應物可保持處在第一溫度持續任何足以形成複合結構的期望滯留時間。例如，該滯留時間的範圍可為約 1 小時至約 12 小時，例如約 2 小時至約 8 小時、約 4 小時至約 6 小時，包括以上範圍間的所有範圍及子範圍。

【0038】 在加熱後，可使所產生的均質複合物冷卻至例如室溫且隨後進行碾磨。在某些實施例中，該均質複合物可碾磨至小於或等於約 2 微米的平均粒度（例如， $d_{50} < 2$ 微米）。例如，該複合物粒子可具有小於或等於約 2 微米、1.9 微米、1.8 微米、1.7 微米、1.6 微米、1.5 微米、1.4 微米、1.3 微米、1.2 微米、1.1 微米或 1 微米的平均粒度，包括以上數值間的所有範圍及子範圍。經碾磨後，所得到的複合物粒子可含有玻璃及耐火氧化物兩者，因此相較於由兩種不同粉末所組成的混合物而言，該複合物粒子提供更佳的分散度。

【0039】 應明白，加熱（或均質化）步驟及碾磨步驟提供仍含有原始第一反應物及原始第二反應物（例如，玻璃及耐火氧化物）的複合粒子。換言之，儘管該第二反應物可能散佈或包埋在第一反應物中，但該兩種成分保持未反應或實質未反應，且所改變的僅是分散特性而已。亦

應明白，已均質化的複合物及/或複合物粒子可包含占小量百分比的已完全反應材料，例如包含少於約5%的已反應材料，例如少於約4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%或0.01%，包括以上數值間的所有範圍及子範圍。在某些實施例中，該已均質化的成分及/或複合物粒子不含已反應的材料。在其他實施例中，該已均質化的成分及/或複合物粒子實質上不含已反應的材料。

【0040】 此處揭示的加熱(或均質化)步驟相較於其他方法可能具有諸多優點。例如，相較於噴霧乾燥法而言，噴霧乾燥法實質上是在漿料中混合兩種成分並霧化該混合物以製成微粒(由兩種不同成分組成的微粒)，而本發明的快速均質化方法則形成由該兩種反應物經物理性結合而成的複合物，例如該第二反應物可能包埋或散佈在由第一反應物所形成的基質(matrix)中。因此，與噴霧乾燥法不同的是，該後續的產物能承受嚴格的碾磨且破裂成較小片的複合物，而不是變成較小片的各別成分(例如見第1圖)。再者，相較於電漿熔融均質化方法而言，由於該快速方法是在低於 T_{onset} 的溫度下進行處理，因此利用該快速方法所製成的複合物粒子保持未反應或實質上未反應。因此，該等粒子可接受研磨並鑄造成生坯，且隨後在燒結步驟期間，該等生坯可同時進行反應及緻密化。因此，與根據習知方法所製成的膜相較之下，根據本案中揭示方法所製成的膜可具有明顯較高的密度。

【0041】 經碾磨後，可利用例如帶狀鑄造法(tape casting)或類似技術將該等複合物粒子鑄造成生坯，且隨後燒結該生坯以形成膜。在某些實施例中，使複合物粒子與不同量的第一反應物及第二反應物(例如，未經均質化的反應物)混合可能是有利的。例如，在某些情況下，該等複合物粒子的化學計量可能未落在該膜的最終目標化學計量中。因此宜使該等複合粒子與一定量的第一反應物或第二反應物混合以達成正確的化學計量。例如，富含第二反應物的複合物粒子可與第一反應物混合以修正化學計量，且反之亦然。

【0042】 在進行反應性燒結期間，第一反應物與第二反應物(例如混合在複合物粒子中或分別添加的第一反應物及第二反應物)會進行反應以生成最終的膜產物，且其結構也同時進行緻密化。換言之，在燒結期間，該反應製程及緻密化製程彼此至少部分重疊。根據不同實施例，該第一反應物可調動該等反應物成分的擴散作用，而可促進燒結。如此可提供流動性玻璃或低熔化溫度液相的優勢，又因在燒結步驟期間會大量消耗第一反應物以生成最終產物，故不會帶來環境不安定性的問題。

【0043】 決定用於燒結步驟的合適方法及條件(舉例而言，例如包括設備、溫度及時間長度在內的煅燒條件)屬於所屬技術領域中熟悉該項技藝者的能力範圍。此等方法及條件可取決於例如生坯的性質(例如，組成)及期望之所得產物的性質。以非限制性的實例為例，合適的

燒結溫度可包括低於約 1100°C 的溫度，例如低於約 1100°C 、 1050°C 、 1000°C 、 950°C 、 900°C 或 850°C ，包括以上數值之間的所有範圍或子範圍。此外，在燒結溫度下的示例性滯留時間可例如在約30分鐘至約12小時的範圍間，例如約1小時至約10小時、約2小時至約8小時或約4小時至約6小時，包括以上數值之間的所有範圍或子範圍。燒結期間，該膜可放置在兩個承燒板之間。承燒板可包括任何適合用來在期望溫度下進行燒結的材料，舉幾個來說，例如氧化鋁、氧化鋯及其他耐火陶瓷材料。

【0044】根據不同實施例，該燒結溫度可低於約 900°C 。在較低溫度下進行燒結可提供數個優點，包括增進製程控制及/或減少材料損失，例如減少鋰及磷酸鹽的損失（鋰及磷酸鹽在超過 1000°C 的溫度下會揮發）。燒結期間較少揮發亦可解釋成降低孔隙度，即，提高密度。此外，較低的燒結溫度可減少或消除在高溫下析出 GeO_2 的情形。

【0045】在燒結後，可根據所述技術領域中任何已知的習知技術對該膜做進一步處理。例如，可利用文中所揭示的蠕變平坦化步驟來增進該膜的平坦度。在某些實施例中，該膜在燒結後呈實質平坦，且因此該方法可不包括平坦化步驟。其他選用性的處理步驟包括對該膜進行修剪、切割或塑形，諸如此類者。

固態電解質膜

【0046】 第2圖示出在非根據本發明之製程(例如，沒有均質化步驟)中於不同製造階段期間所取得之LAGP電解質膜的掃描式電子顯微(SEM)影像。影像(a)至影像(c)分別示出在燒掉有機物後的該膜之表面、截面及對比增強截面。同樣地，影像(d)至影像(f)分別示出在700°C下燒結數小時後的該膜之表面、截面及對比增強截面。影像(g)至影像(i)分別示出在900°C下燒結數小時後的該膜之表面、截面及對比增強截面。此等影像呈現出該膜在燒結製程期間的微結構發展情形。從第2圖可看出，從該膜鑄成帶狀生坯開始，該膜各處中都存在不均勻性(以散佈狀的GeO₂口袋形式呈現)，在整個燒結製程期間明顯出現偏析作用(segregation)。GeO₂的偏析作用可能在晶界處形成GeO₂富含相，這可能影響該晶界的溶解度並有損該膜的可靠度。

【0047】 本文中揭示的各種實施例大體上是關於緻密且均質的電解質膜，該膜可能不具有以上所討論之缺點的其中一或更多個缺點。例如，本文中揭示具有式 $Li_{1+x-y}M_xM'_{2-x-y}M''_y(PO_4)_3$ 所示之組成的固態鋰離子電解質膜，其中M為3+離子，M'為4+離子，M''為5+離子， $0 \leq x \leq 2$ ，及 $0 \leq y \leq 2$ ，及其中該等固態鋰電解質膜為實質平坦。在某些實施例中，該等固態膜的厚度小於約200微米，該等固態膜的密度達到該固態膜之理論密度的至少約95%，及該等固態膜的傳導率為至少約 1×10^{-5} 西門子/公分(S/cm)，例如至少約 1×10^{-4} 西

門子/公分。在不同實施例中，該等固態膜可為密封性且均質或實質均質。

【0048】如文中所使用的術語「均質」、「實質均質」及其各種相似用語，意指該等經均質化的複合物、經均質化的粒子、鑄造生坯及/或膜在其約等於一或更多個維度(dimension)的整個長度範圍內表現出化學均勻性。例如，以具有1微米之平均粒度的均質粒子為例，該粒子在約等於1微米的整個長度範圍內可為實質均勻。同樣地，平均厚度約100微米的膜在約100微米的整個長度範圍內可為均勻的。例如，該膜在約10微米至約200微米、約20微米至約190微米、約30微米至約180微米、約40微米至約170微米、約50微米至約160微米、約60微米至約150微米、約70微米至約140微米、約80微米至約130微米、約90微米至約120微米、約100微米至約110微米及以上範圍間之所有範圍及子範圍的整個長度範圍內可為均勻的。

【0049】如文中所使用的術語「密封性(hermetic)」一詞意指該膜實質上防止液體或氣體在例如陽極與陰極之間進行擴散。該膜的密封性質可取決於例如該膜的密度而定。根據不同實施例，本案中揭示方法所提供之電解質膜的密度可達到該膜之理論密度的至少約95%，例如至少約96%、97%、98%、99%、99.9%或99.99%，包括以上數值之間的所有範圍及子範圍。

【0050】 根據本案揭示方法所製備而成的電解質膜亦可呈平坦或實質平坦且無需進行蠕變平坦化步驟便可達到以上所討論的這些性質。根據不同實施例，「平坦度」及其相似用語是用來表示不具有可見突起或凹陷處的實質平坦表面。例如，可能是由於經處理後，該膜(例如因黏附在承燒板上導致)產生皺摺或撕裂而造成這類突起或凹陷。在某些實施例中，實質平坦是用來界定一膜在每1公分的平面長度(in-plane length)中測得超出平面(out-of-plane)的距離小於約1毫米，例如在每1公分的平面長度中超出平面的距離小於約0.9毫米、0.8毫米、0.7毫米、0.6毫米、0.5毫米、0.4毫米、0.3毫米、0.2毫米或0.1毫米。

【0051】 以非限制性的實例為例，本案例揭示的該等電解質膜所具有的厚度可小於約200微米，例如小於約150微米、小於約100微米或小於約50微米，包括以上數值間之所有範圍及子範圍。再者，該膜的傳導率可高於約 1×10^{-5} 西門子/公分，例如高於約 1×10^{-4} 西門子/公分。在某些例子中，該傳導率可高於約 2×10^{-4} 西門子/公分，例如高於約 3×10^{-4} 西門子/公分、 4×10^{-4} 西門子/公分或約 5×10^{-4} 西門子/公分，包括以上數值之間的所有範圍及子範圍。

【0052】 應明白，所揭示的各種實施例可包括配合該具體實施例所描述的特定特徵、要素或步驟。亦應明白，儘管某一特定特徵、要素或步驟是配合某一具體實施例

來進行描述，但該特定特徵、要素或步驟可能可與其他實施例以各種未示出的組合或排列方式進行互換或組合。

【0053】亦明白，文中所使用的用語「該」、「一」或「一個」意指「至少一個」之意，且除非有明確指出不同之意，否則不應將該等用語侷限於「僅有一個」之意。因此，例如提及「一溶劑」時，除非文中另有明確指示，否則應包括具有兩個或更多個此類「溶劑」的實施例。

【0054】在本文中，可以用「約」一特定值及/或至「約」令一特定值的方式來表示範圍。當表示此種範圍時，實施例涵蓋從該一特定值及/或至該另一特定值。同樣地，當藉著使用先行詞「約」以近似值的方式來表達數值時，應明白該特定值會形成另一態樣。可進一步理解到，每個範圍的端點值與另一端點值顯著相關又可與該另一端點值獨立看待。

【0055】除了該等實施例之外，除非另有明確指示，否則不論是否用「約」來表示，文中表達的所有數值皆解釋為包括「約」字之意。然而需進一步明白的是，無論一數值是否以「約」該值的方式來表示，所載明的每個數值都需予以同樣嚴謹的考慮。因此，「低於 1000°C 之溫度」及「低於約 1000°C 之溫度」兩者皆包括「低於約 1000°C 之溫度」及「低於 1000°C 之溫度」的實施例。

【0056】 除非文中另有清楚載明，否則本文中舉出的任何方法絕不可解釋成要求該方法的步驟需以特定順序來進行。因此，當方法請求項中未明確載明該方法的步驟依照某一順序進行，或在該等請求項或說明內容中並未具體載明該等步驟限於某一特定順序時，都不應推定為任何特定順序。

【0057】 雖然可使用轉折語「包括」來揭示具體實施例的各種特徵、要件或步驟，但應明白也暗示具有其他實施例，包括該些可能使用「由...所組成」或「實質上由...所組成」之轉折語所描述的實施例。因此，例如蘊含混合物包括 $A + B + C$ 之意的其他實施例可包括混合物由 $A + B + C$ 所組成的實施例及混合物實質上由 $A + B + C$ 所組成的實施例。

【0058】 所屬技術領域中熟悉該項技藝者應理解，在不偏離本發明精神與範圍下，當可對本發明做出各種修飾及變化。由於所屬技術領域中熟悉技藝者可針對所揭示的實施例做出包含本發明精神與本質的修飾、組合、子組合及變化態樣，因此本發明應解釋為涵蓋落入後附請求項範圍內的所有事物及其均等物。

【0059】 以下實施例為非限制性實例且僅作示範說明之用，且本發明範圍由後附請求項所界定。

實施例

由 LAP 玻璃及 GeO_2 製備 LAGP

【0060】 根據以下製程製備具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 組成的鋰離子陶瓷電解質。在 650 cc 的有蓋白金 (Pt) 坩鍋中混合 LiH_2PO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 及 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (並使 Li_2O 超量 1 莫耳%) 共 400 公克並以 1200°C 加熱 2 小時以熔化該混合物而先製備出具有 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 組成 (含量分別為 29.15 莫耳%、8.66 莫耳%、62.19 莫耳%) 的鋰-鋁-磷酸鹽 (LAP) 玻璃。該混合步驟 (batching) 的進行是先乾式混合該等粉末來源，隨後將該粉末混合物混入含有液體磷酸銨的 Pt 坩鍋中。隨後該漿料在 300°C 下煅燒過夜，經煅燒後，將該坩鍋移至爐中以 1200°C 煅燒 2 小時。把所得熔融物倒在不鏽鋼桌上進行輥式淬火以形成薄片。

【0061】 將該 LAP 玻璃碾磨成粉並與 GeO_2 粉末混合。使用微差掃描熱量法 (DSC) 分析所得混合物，測得該混合物的 T_g 為 380°C ， T_{onset} 為 495°C 及 T_{peak} 為 515°C 。因此該第一溫度 (均質化溫度) 設為 415°C 。加熱該混合物達到該第一溫度並保持在該溫度持續 6 小時。於加熱步驟後，進行 X-射線繞射分析。該 XRD 圖譜顯示在玻璃態背景中僅有 GeO_2 繞射峰，表示在加熱期間，該兩種反應物之間沒有發生反應。隨後使用噴射研磨機將該已均質化的複合物碾磨至 1 微米的平均粒度。

【0062】 所形成的均質粒子隨後與以乙醇為基礎的溶劑系統及其他有機物 (例如，分散劑、黏合劑及塑化劑)

混合以得到約48體積%的固體含量。將該混合物裝入滑動式鑄帶機(tape casting slip)中以鑄造成生坯，並置於兩個 Al_2O_3 承燒板之間以 910°C 煅燒8小時。第3A圖及第3B圖分別示出該膜之表面及該膜之截面的SEM影像。第3A圖示出緻密均勻的截面且實質上沒有 GeO_2 偏析情形(相較於第2圖的影像(b)、影像(e)、影像(h)而言)。此外，如第3B圖中所示，該最終產物的晶粒大小顯得非常均勻一致且具有約1微米的平均粒度。

比較例的研究

【0063】 傳導率：測得以上製成之膜的傳導率在 2.17×10^{-4} 西門子/公分至 2.21×10^{-4} 西門子/公分的範圍間。相較之下，在未進行加熱(均質化)步驟並在 950°C 進行煅燒所製成的類似膜則具有範圍介於 1.93×10^{-5} 西門子/公分至 1.91×10^{-4} 西門子/公分間的傳導率。在不希望受到理論束縛的情況下，相較於比較例(未經均質化)的膜而言，根據本發明所做之膜中的傳導率提高相信是因為膜中缺少或減少第二相(不均勻相)所造成。

【0064】 平坦度：製備兩個帶狀生坯，其中一個是使用上述包含均質化步驟的方法製成，且另一個是使用不包含均質化步驟的方法所製成。該等帶狀生坯置於兩個 Al_2O_3 承燒板之間以 910°C 煅燒8小時。第4A圖示出使用現行製程(不具有均質化步驟)所製成的成品膜(final membrane)，及第4B圖示出使用本案中所揭

示知該等方法製成的成品膜。從第 4 A 圖與第 4 B 圖的比較中可看出，根據本案揭示方法所製備而成的膜相較於未經均質化步驟所製成的膜而言有著明顯改善。使用現行製程所製成的帶狀生坯在燒結過程中會黏附至承燒板，而導致該帶狀生坯起皺折及破裂，而使用本案揭示方法所製成的帶狀生坯不會黏附於承燒板上且因此得到實質平坦的成品膜。

【符號說明】

【 0 0 6 5 】

C 均質複合物

H 加熱步驟

J 碾磨步驟

M 初始混合物

P 複合物粒子

R 1 第一反應物

R 2 第二反應物

X 線

【生物材料寄存】

【 0 0 6 6 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 6 7 】 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

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種製造固態鋰離子電解質膜的方法，包括以下步驟：

使選自於無定形固態反應物、玻璃態固態反應物或低熔化溫度固態反應物中的一第一反應物與選自於耐火氧化物中的一第二反應物混合以形成一混合物；

加熱該混合物達一第一溫度以形成一均質複合物，其中該第一溫度介於該第一反應物的一玻璃轉化溫度與該混合物的一結晶起始溫度之間；

碾磨該均質複合物以形成均質粒子；

將該均質粒子鑄造成一生坯；及

於一第二溫度下燒結該生坯以形成一固態膜。

【第2項】 如請求項1所述之方法，其中該第一反應物選自於磷酸鋰玻璃、磷酸鍺玻璃、磷酸鋰鋁玻璃及結晶化磷酸鋰鋁陶瓷之中。

【第3項】 如請求項1所述之方法，其中該第一反應物進一步包括一氧化物改質劑。

【第4項】 如請求項1所述之方法，其中該氧化物改質劑選自於 TiO_2 、 GeO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Sb_2O_3 、 CoO 、 WO_3 、 SnO_2 及以上化合物之組合物之中。

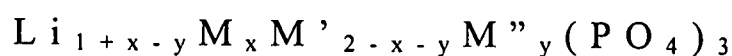
- 【第5項】 如請求項1所述之方法，其中該第一反應物為磷酸鋰鋁。
- 【第6項】 如請求項1所述之方法，其中該第一反應物選自於 TiO_2 、 SnO_2 、 GeO_2 及以上化合物之組合物之中。
- 【第7項】 如請求項1所述之方法，其中該第一反應物具有小於約10微米的一平均粒度，及該第二反應物具有小於約1微米的一平均粒度。
- 【第8項】 如請求項1所述之方法，其中該第一溫度為至少約 350°C 。
- 【第9項】 如請求項1所述之方法，其中該第一溫度的範圍約 350°C 至 550°C 。
- 【第10項】 如請求項1所述之方法，其中該均質粒子具有範圍介在約1微米至約2微米間的一平均直徑。
- 【第11項】 如請求項1所述之方法，其中該第二溫度低於約 1100°C 。
- 【第12項】 如請求項1所述之方法，其中該鑄造步驟包括以下步驟：使該均質粒子進行帶狀鑄造以形成一帶狀生坯。
- 【第13項】 如請求項1所述之方法，其中該固態膜的厚度小於約200微米，該固態膜的密度為該固態膜之理論密度的至少約95%，及該固態膜的傳導率為至少

約 1×10^{-4} 西門子 / 公分。

【第 14 項】 如請求項 1 所述之方法，其中該固態膜為實質平坦。

【第 15 項】 如請求項 14 所述之方法，其中該方法在該燒結步驟之後不包括一平坦化步驟。

【第 16 項】 一種具有以下化學式之組成的固態鋰離子電解質膜：



其中 M 為 3+ 離子，M' 為 4+ 離子，M'' 為 5+ 離子， $0 \leq x \leq 2$ ，及 $0 \leq y \leq 2$ ，及

其中該固態鋰離子電解質膜為實質平坦。

【第 17 項】 如請求項 16 所述之固態鋰離子電解質膜，其中 M 選自於 Al、Cr、Co 及 Fe 之中；M' 選自於 Ti、Ge、Sn 及 Si 之中；及 M'' 選自於 Nb、Sb、V 及 W 之中。

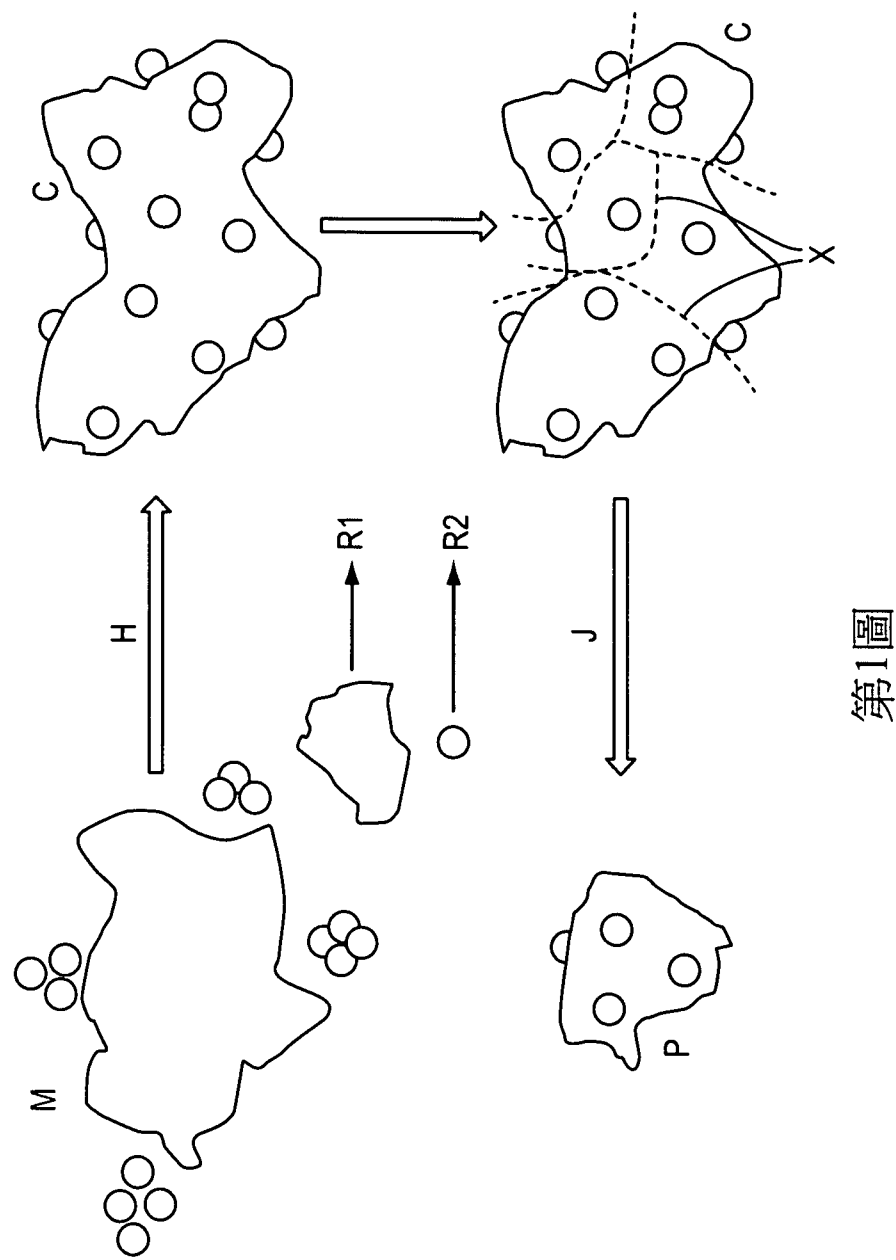
【第 18 項】 如請求項 16 所述之固態鋰離子電解質膜，該固態鋰離子電解質膜具有小於約 200 微米的一厚度。

【第 19 項】 如請求項 16 所述之固態鋰離子電解質膜，該固態鋰離子電解質膜的密度為該固態鋰離子電解質膜之理論密度的至少約 95%。

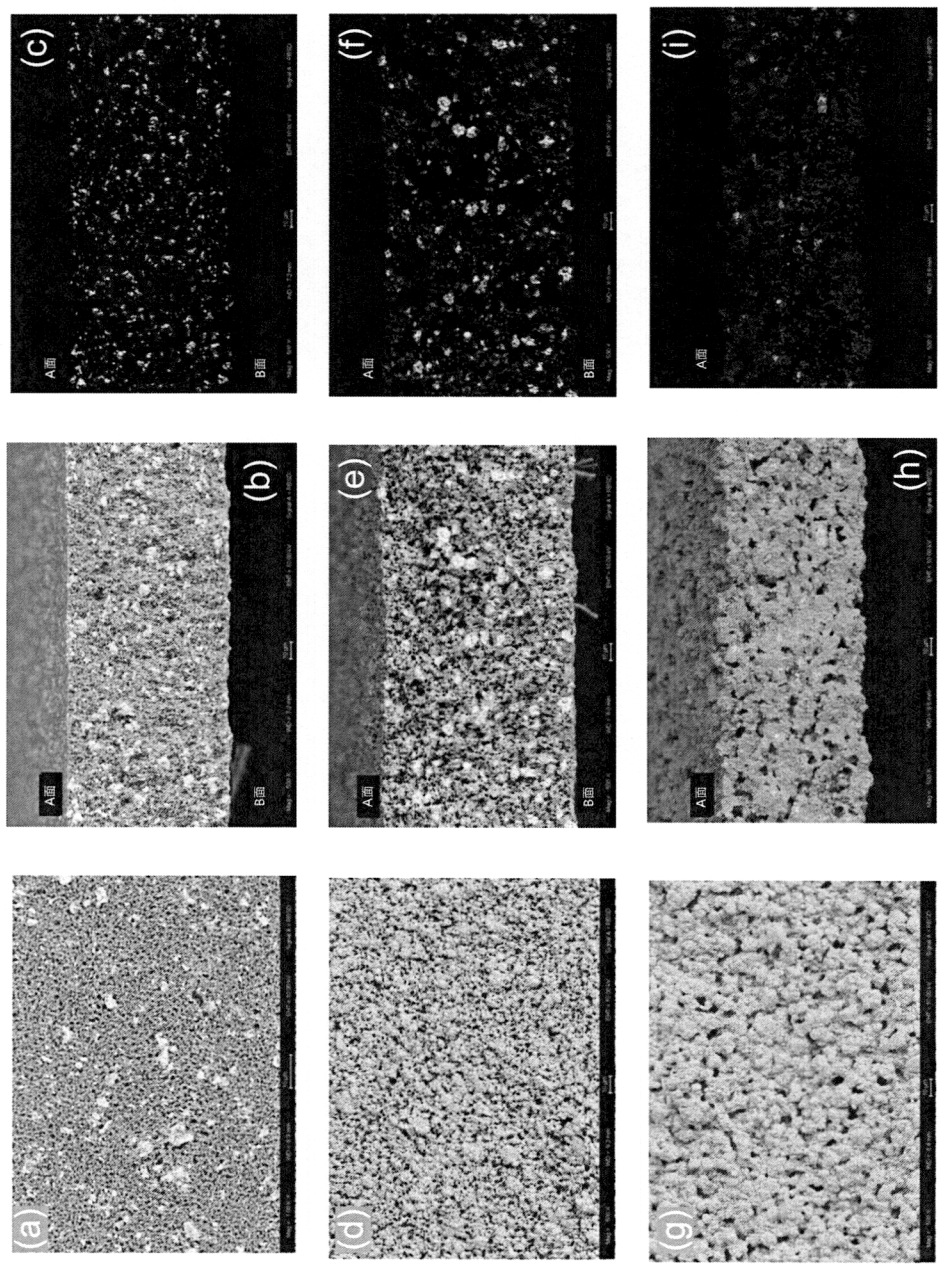
【第 20 項】 如請求項 16 所述之固態鋰離子電解質

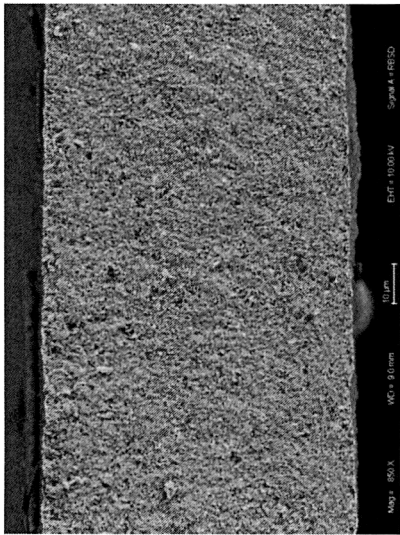
膜，該固態鋰離子電解質膜具有至少約 1×10^{-4} 西門子 / 公分的一傳導率。

圖式



第1圖





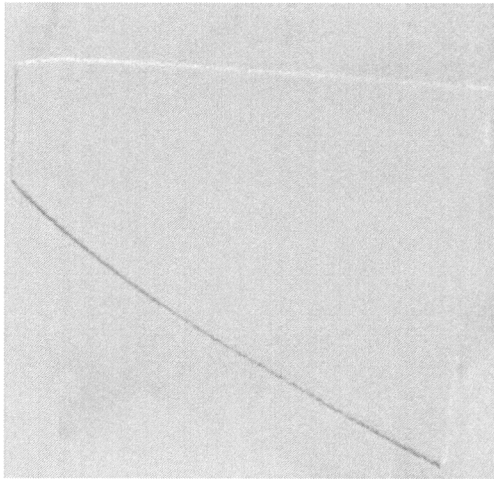
第3A圖



第3B圖



第4A圖



第4B圖