



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I776384 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：110104114

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 04 日

(51)Int. Cl.：

*H01B1/06 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M10/056 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**C03C4/14 (2006.01)**C01F17/00 (2020.01)**C01G25/00 (2006.01)*

(30)優先權：2020/04/29

德國

10 2020 111 624.1

(71)申請人：德商首德公司 (德國) SCHOTT AG (DE)

德國

(72)發明人：洛伊克爾 塞巴斯蒂安 LEUKEL, SEBASTIAN (DE)；施耐德 麥克 SCHNEIDER, MEIKE (DE)；羅特斯 安德烈亞斯 ROTERS, ANDREAS (DE)；舒馬赫 約爾格 SCHUMACHER, JORG (DE)；施密德鮑爾 沃爾夫岡 SCHMIDBAUER, WOLFGANG (DE)；呂丁格 伯恩德 RUDINGER, BERND (DE)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

CN 107768715A

CN 109935901A

CN 110128140A

JP 2019-145230A

US 2018/0301751A1

審查人員：黃珈菱

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：2 共 42 頁

(54)名稱

基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體、其構成的粉末、其製造方法及其用途

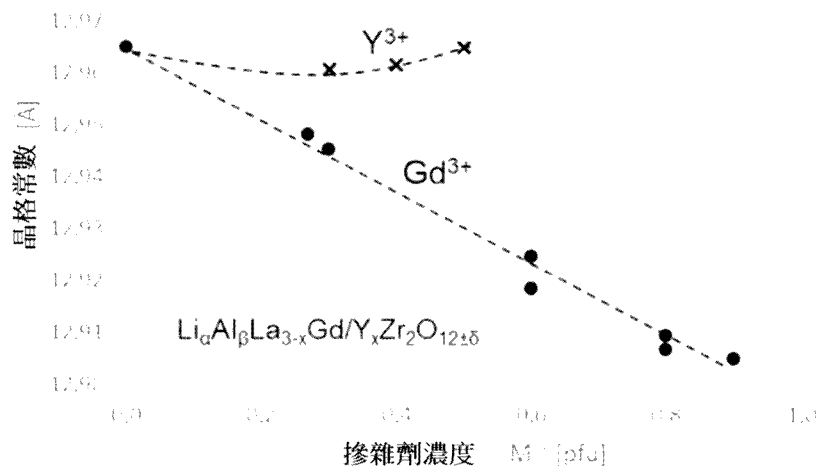
(57)摘要

本發明係關於一種基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體，其包含鋰，特定言之鋁摻雜鋁酸鋰鋯 (LLZO)，其中後者於鋰位點上共摻雜至少一種三價  $M^{3+}$  離子，其中該三價  $M^{3+}$  離子具有較  $La^{3+}$  小的離子半徑，且與化學計量石榴石結構相比，存在較高鋰含量，其限制條件為如  $M^{3+}$  係釔，則於鋰位點上共摻雜不同於  $Y^{3+}$  且具有較  $La^{3+}$  小之離子半徑的其他三價  $M^{3+}$  離子。進行共摻雜策略，其中於鋰位點上摻雜相同價數、但較小直徑之離子於立方變體之晶格幾何形狀中產生改變。此導致亦對超化學計量之量之鋰存在之立方晶體變形的穩定。

The invention relates to an aluminum-doped lithium ion conductor based on a garnet structure, comprising lanthanum, in particular an aluminum-doped lithium lanthanum zirconate (LLZO), wherein the latter is co-doped with at least one trivalent  $M^{3+}$  ion on the lanthanum site, wherein the trivalent  $M^{3+}$  ion has an ionic radius that is smaller than that of  $La^{3+}$ , and a higher lithium content is present in comparison to a stoichiometric garnet structure, with the provision that if  $M^{3+}$  is yttrium, a further trivalent  $M^{3+}$  ion, which is different than  $Y^{3+}$  and has an ionic radius that is smaller than that of  $La^{3+}$ , is co-doped on the lanthanum site. A co-doping strategy is carried out, in which a doping on the lanthanum site with ions of the same valence, but smaller diameter brings about the change in the lattice geometry to the cubic

modification. This leads to a stabilization of the cubic crystal modification that is present also with superstoichiometric quantities of lithium.

指定代表圖：



【圖1】



I776384

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體、其構成的粉末、其製造方法及其用途

【英文發明名稱】 ALUMINUM-DOPED LITHIUM ION CONDUCTOR BASED ON A GARNET STRUCTURE, POWDER COMPOSED THEREOF, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

## 【中文】

本發明係關於一種基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體，其包含鋮，特定言之鋁摻雜鋯酸鋰鋮(LLZO)，其中後者於鋮位點上共摻雜至少一種三價 $M^{3+}$ 離子，其中該三價 $M^{3+}$ 離子具有較 $La^{3+}$ 小的離子半徑，且與化學計量石榴石結構相比，存在較高鋰含量，其限制條件為如 $M^{3+}$ 係釔，則於鋮位點上共摻雜不同於 $Y^{3+}$ 且具有較 $La^{3+}$ 小之離子半徑的其他三價 $M^{3+}$ 離子。進行共摻雜策略，其中於鋮位點上摻雜相同價數、但較小直徑之離子於立方變體之晶格幾何形狀中產生改變。此導致亦對超化學計量之量之鋰存在之立方晶體變形的穩定。

## 【英文】

The invention relates to an aluminum-doped lithium ion conductor based on a garnet structure, comprising lanthanum, in particular an aluminum-doped lithium lanthanum zirconate (LLZO), wherein the latter is co-doped with at least one trivalent  $M^{3+}$  ion on the lanthanum site, wherein the trivalent  $M^{3+}$  ion has an ionic radius that is smaller than that of  $La^{3+}$ , and a higher lithium content is

present in comparison to a stoichiometric garnet structure, with the provision that if  $M^{3+}$  is yttrium, a further trivalent  $M^{3+}$  ion, which is different than  $Y^{3+}$  and has an ionic radius that is smaller than that of  $La^{3+}$ , is co-doped on the lanthanum site. A co-doping strategy is carried out, in which a doping on the lanthanum site with ions of the same valence, but smaller diameter brings about the change in the lattice geometry to the cubic modification. This leads to a stabilization of the cubic crystal modification that is present also with superstoichiometric quantities of lithium.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體、其構成的粉末、其製造方法及其用途

【英文發明名稱】 ALUMINUM-DOPED LITHIUM ION CONDUCTOR BASED ON A GARNET STRUCTURE, POWDER COMPOSED THEREOF, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體，其製造方法以及其用途。

### 【先前技術】

【0002】 在近幾年的電池技術中，基於鋰離子的電池系統變得越來越普遍。此等電池系統的特徵尤其在於其之高能量密度及預期的長使用壽命，以致可能獲得更有效率的電池組態。鋰離子的高化學反應性及小質量以及其之高遷移率在此扮演關鍵角色。因此，對於發展固態鋰離子導體存在高度興趣。

【0003】 在固態電池或固態可再充電電池之情況中，電極及電解質兩者皆係由固體材料構成。在鋰離子電池或可再充電電池中，鋰化合物存在於電化學電池的所有三個相中，即電池包含存於負電極、正電極、及電解質中之鋰離子。在此情況，鋰基固態電池或可再充電電池的一般優點係經常容易燃燒或具毒性且具有分解傾向的液體電解質被取代，及因此可改良鋰基電池的安全性及可靠度。

【0004】 以石榴石結構或類石榴石結構結晶的鋰離子導體(其亦被稱為鋰石榴石，諸如鋇酸鋰鋁(LLZO))由於其在室溫下的高離子傳導性，

而係在固態鋰離子電池或所有固態電池(ASSB)中用作固態電解質之具有前景的材料(Murugan R., Thangadurai V., Weppner W., Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , Angew. Chem. Int. Ed. 46, 2007, 7778–7781)。

【0005】 此等材料可經由不同方法合成：藉助來自氧化物、碳酸鹽或氫氧化物之混合物的固態反應，經由溶膠-凝膠合成，基於硝酸鹽及烷氧化物之水解及縮合，藉由噴霧熱解，或自氣相或自電漿(濺鍍製程或CVD)。

【0006】 儘管在固態反應之情況中，固態反應實際上應涉及簡單的合成路徑，但此方法在實際應用中具有重要缺點。在此等高溫下需要的高燒結溫度及長滯留時間導致鋰汽化，其使得化學計量的精確控制困難。此外，由於鋰會與若干金屬形成低熔點合金，因而此汽化會對製程中所使用之烘箱及其他設備的使用壽命造成問題。

【0007】 另一問題係於產品中形成不均勻性，其經常必需藉由昂貴的額外製程(諸如重複的研磨及重複的燒結步驟)來補償。亦觀察到外來相的形成。

【0008】 基於溶劑的製造過程(諸如，比方說，溶膠-凝膠方法或噴霧熱解)具有經常必需使用大量溶劑及通常昂貴的起始材料(諸如，比方說，烷氧化物)的缺點。

【0009】 相對於此，經由熔融方法的製造，例如，經由熔融及均質化起始材料以及冷卻熔體，經由將熔體直接固化或標的、受控冷卻或淬冷，隨後接著溫度處理(陶瓷化處理)(諸如描述於，例如，DE 10 2014 100

684 A1 中)提供關於可擴展性及成本效率的若干優點。在此情況，可使用氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、及/或鹽作為起始材料，每次係根據成本及可用性來選擇。然後將起始材料熔融在一起及於熔體中均質化。其後進行冷卻過程，及視情況，用來成形、熱後處理、及壓碎的額外過程。因此，經由熔融方法進行鋰離子導體的製造尤其有利。

【0010】 已知鋇酸鋰鋯(LLZO)展現同質多晶形性，其在室溫下具有正方(tetragonal)結構及在高溫下具有立方結構。然而，僅立方高溫結構提供大於 $10^{-5}\text{S/cm}$ 的所需高傳導性，而正方變體則僅具有 $<10^{-6}\text{S/cm}$ 之明顯較小的離子傳導性。因此，使用若干摻雜劑(諸如Nb、Ta、Ga、W、Sb、Te、Al)來於室溫下穩定立方相。其之進行方式在此通常始終係藉由相同程序來達成：經由利用較高價數的另一離子取代一個離子，產生鋰空位，及以此方式，穩定立方相(Gu W., Ezbiri M., Prasada Rao R., Avdeev M., Adams S., Effects of penta- and trivalent dopants on structure and conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , Solid State Ionics, 274, 2015, 100-105)。此類型的摻雜原則上可於鋇酸鋰鋯(LLZO)的任何晶格位點處進行( $\text{Li}^+ \rightarrow \text{M}^{2/3+}$ ,  $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{M}^{5/6+}$ )。

【0011】 然而，會隨摻雜劑之類型而產生另一問題。如鋇酸鋰鋯(LLZO)欲與鋰金屬接觸使用，例如，作為全固態電池(ASSB)中之陽極，則不能使用多價摻雜劑，諸如，比方說，鈮(Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T., High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x=0-2$ ), J. Power Sources, 196, 2011, 3342-3345)、鎢(Dhivya L., Janani N., Palanivel B. 及Murugan R.,  $\text{Li}^+$

transport properties of W substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  cubic lithium garnets, AIP Advances, 3, 2013, 082115) 、銻(Ramakumar S., Satyanarayana L., Manorama S. V., Murugan R., Structure and  $\text{Li}^+$  dynamics of Sb-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  fast lithium ion conductors, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 2013, 11327-11338, Abstract) 、或碲(Deviannapoorani C., Dhivya L., Ramakumar S., Murugan R., Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  cubic lithium garnets, Journal of Power Sources, 240, 2013, 18-25) , 因其將會還原且轉化為隔離的反應產物 , 或事實上可形成導電反應產物。較低還原穩定性摻雜劑亦包括若干種由於其之高材料成本而不為商業用途重視者 , 諸如 , 比方說 , 鉍(Wang Y., Lai W., High Ionic Conductivity Lithium Garnet Oxides of  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  Compositions, Electrochem. Solid-State Lett. 15, 2012, 68-71, Abstract)及鎳(Wu J.-F., Chen E.-Y., Yu Y., Liu L., Wu Y., Pang W. K., Peterson V. K., Guo X., Gallium-Doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Garnet-Type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 2017, 1542-1552, Abstract) 。

【0012】鋁特別具有前景 , 因其尤其具有成本效益且亦對還原穩定。藉由鋁穩定立方相描述於許多發表中(例如 : Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J., The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , Solid State Ionics, 206, 2012, 28-32) 。

【0013】 然而，鋁摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO)對鋰含量之波動以及對方法溫度相當敏感。由於鋁及鋰佔據相同晶格位點，因此鋰過量(其可實際地補償製造期間的鋰損耗，且將對燒結行為有正面影響)導致較佳形成正方相及因此導致立方相的不穩定。因此，形成立方及正方鋇酸鋰鐳(LLZO)之混合物(Rangasamy E.等人, 2012, 上述引用文)。

【0014】 此問題在經由熔融方法的製造期間被強化，因此處於熔體中的擴散尤其大。此外，在立方及正方鋇酸鋰鐳(LLZO)中會發生反混合，且在冷卻期間或在下游熱製程中會於鋁摻雜、立方鋇酸鋰鐳(LLZO)中出現第二相。此對在全固態電池(ASSB)中使用鋁-鋇酸鋰鐳(LLZO)呈現明顯缺點，乃因製造經常包括於高溫下燒結。

【0015】 摻雜鋁作為單一摻雜劑描述於許多發表中。將僅作為實例提及EP 2 159 867 A1，其係關於由鋁摻雜 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 製成的固體電解質以及其製造方法。

【0016】 DE 10 2014 100 684 A1中亦描述具有類石榴石晶體結構的鋰離子傳導玻璃陶瓷。具有類石榴石主要晶體相之鋰離子傳導玻璃陶瓷具有至少5重量%之非晶形百分比。較佳地，類石榴石主要晶體相具有實驗式： $\text{Li}_{7+x-y}\text{M}_x^{\text{II}}\text{M}_{3-x}^{\text{III}}\text{M}_{2-y}^{\text{IV}}\text{M}_y^{\text{V}}\text{O}_{12}$ ，其中 $\text{M}^{\text{II}}$ 係二價陽離子， $\text{M}^{\text{III}}$ 係三價陽離子， $\text{M}^{\text{IV}}$ 係四價陽離子， $\text{M}^{\text{V}}$ 係五價陽離子，其中較佳地 $0 \leq x < 3$ ，更佳地 $0 \leq x \leq 2$ ， $0 \leq y < 2$ 及最佳地 $0 \leq y \leq 1$ 。除鋰之外較佳存在鐳及鋇，其中可包括額外摻雜劑，諸如，比方說鋁。並未描述在鐳位點上使用具有小於鐳離子之離子半徑的三價離子作為共摻雜劑。

【0017】 JP 2013-134852 A及JP 2013-149493 A中描述於鐳位點上將鋇酸鋰鐳(LLZO)摻雜三價離子。JP 2013-134852 A揭示一種作為具有化學式 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 之複合氧化物的鋰離子導體材料，其中A係選自Y、Nd、Sm及Gd之群的至少一金屬，及x係在 $0 < x < 3$ 之範圍內。JP 2013-149493 A係關於一種作為具有化學式 $\text{Li}_{7-y}\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{Zr}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{12}$ 之複合氧化物的鋰離子導體材料，其中A係選自Y、Nd、Sm及Gd之群的至少一金屬，其中 $0 < x < 3$ ，及M係選自Nb、Ta、Sb、Bi及Pb之群的至少一金屬，其中 $0 < y < 2$ 。然而，兩文件中並未描述共摻雜鋁，亦未揭示可如何藉由過量鋰穩定立方相的可能性。

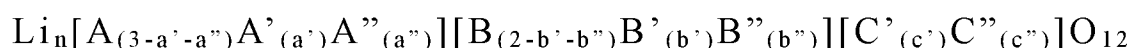
【0018】 於CN 107732298 A中，描述一種用於製造摻雜Gd，但共摻雜鋁之化學計量 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 之陶瓷的方法，其未提及與由於摻雜所引起之相關正面效應。

【0019】 此外，JP 2018-195483 A係關於一種具有石榴石結構且摻雜Y、Nd、Sm或Gd組合於鐳位點上之Nb或Ta摻雜的固體電解質。然而，未提及共摻雜鋁。

【0020】 US 2011/244337 A1描述一種具有式 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x, \text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ 的鋇酸鋰鐳(LLZO)，其可於Zr位點上摻雜下列元素中之一或多者：Sc、Ti、V、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge及Sn，其中x適用以下條件： $1.4 \leq x < 2$ 。相對於本發明，此處的摻雜係經由置換Zr而非La所產生。此亦意指無法滿足 $(\text{La}^{3+} + \text{M}^{3+} + \text{M}^{2+} + \text{M}^{1+}) / (\text{Zr}^{4+} + \text{M}^{6+} + \text{M}^{5+} + \text{M}^{4+} + \text{M}^{3+}) < 1.5$ 之條件(其中 $\text{M}^{3+}$ 始終存在及因此非零)。因此，在該美國專利申

請案中無法在超化學計量Li含量之情況中達成穩定立方相而不形成外來相。此外，此處未描述摻雜除Al、Ga及Y之外的三價離子。

【0021】 DE 10 2011 079 401 A1中描述可於鑷位點上包含La、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及Yb且視情況包含Al之具有類石榴石結構的化合物。明確言之，此處揭示具有類石榴石晶體結構的化合物，其具有以下一般化學式：



其中A、A'及A''代表類石榴石晶體結構的十二面體位置，

其中A代表選自由La、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及Yb組成之群的至少一元素，

A'代表選自由Ca、Sr及Ba組成之群的至少一元素，

A''代表選自由Na及K組成之群的至少一元素，

$$0 \leq a' < 2 \text{ 及 } 0 \leq a'' < 1,$$

其中B、B'及B''代表類石榴石晶體結構的八面體位置，

其中B代表選自由Zr、Hf及Sn組成之群的至少一元素，

B'代表選自由Ta、Nb、Sb及Bi組成之群的至少一元素，

B''代表選自由Te、W及Mo組成之群的至少一元素，

$$0 \leq b' \leq 2 \text{ 及 } 0 \leq b'' \leq 2,$$

其中C'及C''代表類石榴石晶體結構的四面體位置，

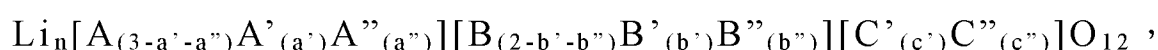
其中C'代表選自由Al及Ga組成之群的至少一元素，

C''代表選自由Si及Ge組成之群的至少一元素，

$0 \leq c' \leq 0.5$  及  $0 \leq c'' \leq 0.4$ ，且其中  $n = 7 + a' + 2 \cdot a'' - b' - 2 \cdot b'' - 3 \cdot c' - 4 \cdot c''$  及  $5.5 \leq n \leq 6.875$ ，其中如  $b' = 2$ ，則  $6.0 < n < 6.875$  或  $5.5 \leq n \leq 6.875$  及  $c' + c'' > 0$ ，及其中如  $B'$  係 Nb，則  $6.0 < n < 6.4$  或  $5.5 \leq n \leq 6.875$  及  $c' + c'' > 0$  及/或  $a' + a'' > 0$ 。

【0022】當然，在此對應於此等石榴石結構式的鋰含量必需在 5.5 與 6.875 之最大值之間，及因此對應於藉由摻雜預定的化學計量鋰含量。因此，不同於本發明中之情況，不包括超化學計量鋰含量。然而，超化學計量鋰含量，例如，經由降低燒結溫度而對燒結行為有正面作用，且用來補償於製造或進一步加工期間產生的可能鋰損耗。根據 DE 10 2011 079 401 A1，此係不可能的。

【0023】於 WO 2019/055730 A1 中提出用於自溶液萃取鹼金屬的類似材料。特定而言，該文件係關於一種離子傳導固態電解質膜，其包括具有以下通式之具有類石榴石結構的氧化物材料：



其中 A、A' 及 A'' 代表晶體的十二面體位置：

A 代表一或多種三價稀土元素，諸如 La、Ce、Sc、Y、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及 Yb，

A' 代表一或多種鹼土金屬元素諸如 Mg、Ca、Sr、及 Ba。

A'' 代表一或多種除 Li 之外的鹼金屬元素，諸如 Na 及 K。

適用以下條件： $0 < a' < 2$  及  $0 < a'' \leq 1$ 。

B、B' 及 B'' 代表晶體的八面體位置：

B 代表一或多種四價元素，諸如 Zr、Hf、及 Ti。

B'代表一或多種五價元素，諸如Ta、Nb、V、Sb、及Bi。

B''代表一或多種六價元素，諸如Te、W、及Mo。

適用以下條件： $0 < b' + b'' < 2$ 。

C及C''代表晶體結構的四面體位置：

C代表Al、Ga及硼中之一或多者。

C''代表Si及Ge中之一或多者。

適用以下條件： $0 < c' < 0.5$ 及 $0 < c'' < 0.4$ ；及 $n = 7 + a' + 2a'' - b' - 2b'' - 3c' - 4c''$ 及 $4.5 < n < 7.5$ 。

然而，在此亦明確排除可能的鋰過量。

【0024】 US 2016/268630 A1中亦揭示將鋇酸鋰鋯(LLZO)摻雜稀土，較佳Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu。描述下式： $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}A_xO_{12}$ ，其中A代表一或多種稀土元素。此外，材料可包含0.3至2重量%鋁。然而，在此摻雜係於鋇位點上產生。因此，由於未於鋯位點上發生摻雜，而完全無法滿足 $(La^{3+} + M^{3+} + M^{2+} + M^{1+}) / (Zr^{4+} + M^{6+} + M^{5+} + M^{4+} + M^{3+})$ 之比 $< 1.5$ (其中 $M^{3+}$ 始終存在及因此非零)。在US 2016/268630 A1中，於鋇位點上併入具有較 $Zr^{4+}$ 大之離子半徑的所述離子導致鋇酸鋰鋯(LLZO)之晶格常數增加。相對於此，在本發明中，於鋯位點上併入稀土離子導致晶格常數減小(見本發明之圖1，Gd摻雜)。因此，在此呈現與本發明相反的效應。

【0025】 JP 2012-031025 A中描述使用除鋁之外的其他摻雜劑。在此，描述具有下式之鋁摻雜鋰石榴石化合物



第9頁，共 33 頁(發明說明書)

其中

$L_n$ =選自由La、Pr、Nd、Sm、Lu、Y、K、Mg、Ba、Ca、Sr組成之群的一或多種元素；

$M^1$ =選自由Si、Sc、Ti、V、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、In、Sb、Te、Hf、Ta、W、Bi組成之群的一或多種元素；

$M^2$ =選自由Sc、Ti、V、Y、Nb、Hf、Ta、Si、Ga、Ge組成之群，不同於 $M^1$ 的一或多種元素；

其中 $3 \leq x \leq 8$ ； $y > 0$ 、 $z \geq 0$ ； $1.9 \leq y+z \leq 2.1$ 及 $11 \leq t \leq 13$ 。雖然此對應於指定的石榴石化學式，但於鐳位點上共摻雜具有三價離子之含鋁材料亦係可能的，此處並未揭示利用較小、較佳非多價離子的共摻雜。此外，此處未描述於鐳位點上的較佳摻雜稀土離子，諸如Gd。

【0026】 EP 3 518 251 A1揭示一種具有式 $(Li_{7-ax+y}, A_x)La_3(Zr_{2-y}B_y)O_{12}$ 的固體電解質，其中A係選自Mg、Zn、Al、Ga及Sc， $a=A$ 之價數；B係選自Al、Ga、Sc、Yb、Dy、及Y，及 $0 < x < 1.0$ ， $0 < y < 1.0$ 及 $5.5 < (7-ax+y) < 7.0$ 。因此，在此不可能將 $(La^{3+}+M^{3+}+M^{2+}+M^{1+})/(Zr^{4+}+M^{6+}+M^{5+}+M^{4+}+M^{3+})$ 之比調整至 $< 1.5$ 。此外，將藉此變得可能的超化學計量鋰含量一般藉由條件 $(7-ax+y) < 7$ 而排除。

【0027】 CN 106129463提出使用具有式 $Li_{6+x}Al_y(La_zA_{3-z})(Zr_nG_{2-n})O_{12}$ 之鋇酸鋰鐳(LLZO)材料，其與0至3重量% $SiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CuO$ 、 $MnO_2$ 、 $Co_2O_3$ 及 $SnO_2$ 混合，以改良可燒結性。可將選自Ca、Sr、Y或Ba之至少一者的元素A摻雜於鐳位點上；可將選自Ti、Nb、Ta、Sb及V之至少一者的元素G摻雜於鋇位點上。其餘參

數適用以下條件： $0 \leq x \leq 2$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $2 \leq z \leq 3$ ， $1 \leq n \leq 2$ 。並未描述有利的使用鋁組合於鐳位點上除釔之外的較小三價離子。在與本發明相關的實驗中，已顯示利用釔作為唯一的摻雜劑並無法達成於鐳位點上摻雜較小離子的期望效果，乃因在較高摻雜之情況中，此元素係部分地併入於鋁位點上，其導致形成不期望的第二相(見本發明之圖2)。因此，根據本發明，釔始終與額外的三價離子 $M^{3+}$ (其不同於 $Y^{3+}$ 且具有較 $La^{3+}$ 小的離子半徑)組合存在。此無法自先前技術達成。此外，根據本發明，較佳將使用每式單元之鋁摻雜鋰離子導體至多 $<0.2$ 的小量釔，其促進立方相之穩定且不會產生第二相。此亦無法自CN 106129463達成。

【0028】 使用鐳系元素及/或鈳系元素作為摻雜劑亦係密西根大學(University of Michigan)之US 2018/013171 A1及 US 2019/006707 A1的主題。所述陶瓷具有對應於式 $Li_w A_x Re_{3-y} M_2 O_z$ 的結構，其中A係選自B、Al、Ga、In、Zn、Cd、Y、Sc、Mg、Ca、Sr及Ba及其組合；Re包含一或多種鐳系元素及/或鈳系元素；及M包含元素Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Sn、Ge、Si、Sb、Se、Te，其中 $w=5-7.5$ ， $x=0-2$ ， $y=0.01-0.75$ ， $z=10.875-13.125$ 。雖然此處三價離子與含鐳鋁摻雜石榴石及在Re位點處之另一三價離子在純粹形式方式上亦係可能的，但此組合未明確地揭示於本文件中，且亦未描述正面效應。鋰含量藉由摻雜獨立地限制於7.5之最大值。

【0029】 CN 109888374 A描述於鋁位點上摻雜有Te、Ta、Ti、Nb、Ge、Ga、Gd或Bi之具有式 $A-Li_{7-bx} La_3 Zr_{2-x} M_x O_{12}$ 的固體電解質材料，其中A係選自 $Al_2O_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、碳酸鋁、ZnO及MgO中之至少一者；適用

條件 $0.1 \leq x \leq 1.5$ ，就四價離子M而言 $b=0$ 及就五價離子M而言 $b=1$ 。由此產生鋰的量受限於化學計量鋰量。相對於本發明，摻雜僅在鋁位點上發生，因此不滿足 $(La^{3+}+M^{3+}+M^{2+}+M^{1+})/(Zr^{4+}+M^{6+}+M^{5+}+M^{4+}+M^{3+}) < 1.5$ 。因此無法實現於鋁位點上摻雜較小離子的正面效應。

【0030】 於CN 107768715 A中提出於鋁位點上摻雜Sr、Gd及於鋁位點上摻雜Zn、Al的固體電解質材料。化學式為： $Li_{7+x+2m+n}La_{3-x-y}Sr_xGd_yZr_{2-m-n}Zn_mAl_nO_{12}$ ，其中 $0.2 \leq x \leq 0.4$ ， $0.1 \leq y \leq 0.2$ ， $0.1 \leq m \leq 0.2$ ， $0.2 \leq n \leq 0.3$ 。在先前技術中，使用鋅一般被視為完全不適於產生所需的鋰空位以確保高離子傳導性(參見Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J., The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ , Solid State Ionics, 206, 2012, 28-32)。在本發明中並未提供且不期望於鋁位點上摻雜鋁，乃因此將抗衡期望鋰空位的產生( $Zr^{4+} \rightarrow Al^{3+}+Li^+$ )。

【0031】 最後，EP 3 459 920 A1描述一種基於石榴石的離子導體，其中可同時摻雜鋁以及除鋁外之其他鋁系元素。通式為： $(Li_{x-3y-z}, E_y, H_z) L_\alpha M_\beta O_Y$ ，其中E代表Al、Ga、Fe及Si中之至少一者；L係至少一鹼土金屬或鋁系元素；M係選自與氧具有6次配位之過渡元素或於週期表第12至15族中之典型元素的至少一元素； $3 \leq x-3y-z \leq 7$ ； $0 \leq y < 0.22$ ； $0 \leq z \leq 2.8$ ； $2.5 \leq \alpha \leq 3.5$ ； $1.5 \leq \beta \leq 2.5$ ；及 $11 \leq Y \leq 13$ 。當然，此處經由利用水處理使一部分的鋰與 $H^+$ 交換而明確地防止超化學計量鋰含量。然而，此處理的缺點係電池中之效率可明顯地受 $Li^+$ 離子量之減少及可能產生之可能質子傳導的不利影響。雖然此處三價離子 $M^{3+}$ 與含鋁摻雜石榴石及在L位點

處之另一三價離子 $M^{3+}$ 以純粹形式方式亦將係可能的，但此組合未明確地揭示於本文件中，且亦未描述於L位點處摻雜較小三價陽離子 $M^{3+}$ 之正面效應。

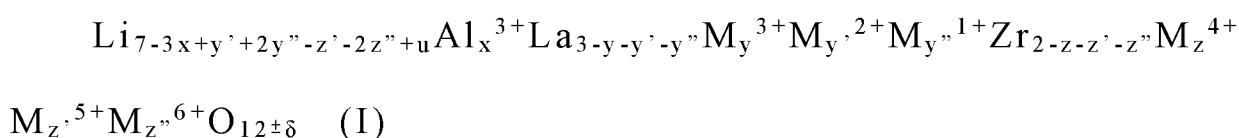
【0032】 因此，本發明係基於避免於先前技術中說明之缺點及提供基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體，特定言之具有以高於化學計量之量存在之過量鋰之鋁酸鋰鋯(LLZO)，但於立方變體中提供足夠穩定性，特定言之針對熱製程之穩定性的目的。將維持鋁摻雜的有利性質，諸如，比方說，鋁的具成本效益使用及針對與鋰金屬接觸之還原的穩定性。此外，基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體將可經由熔融方法來製造。

# 【發明內容】

【0033】 先前描述之目的係根據本發明藉由獨立項之特徵來達成。附屬項呈現本發明之較佳具體例。

【0034】 意外地確立了以上目的係藉由一種基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體來達成，其包含鋯，特定言之鋁摻雜鋁酸鋰鋯(LLZO)，其中後者於鋯位點上共摻雜至少一種三價 $M^{3+}$ 離子，其中該三價 $M^{3+}$ 離子具有較 $La^{3+}$ 小的離子半徑，且與化學計量石榴石結構相比，存在較高鋰含量(超化學計量鋰含量)，其限制條件為如 $M^{3+}$ 代表釔，則於鋯位點上共摻雜不同於 $Y^{3+}$ 且具有較 $La^{3+}$ 小之離子半徑的額外三價 $M^{3+}$ 離子。

【0035】 根據較佳具體例，本發明因此係關於一種具有以下一般化學式的鋁摻雜鋰離子導體：



其中

$M^{3+}$ ：代表一或多種除  $Al^{3+}$  外之具有較  $La^{3+}$  小之離子半徑的三價陽離子，

$M^{2+}$ ：代表一或多種二價陽離子，

$M^{1+}$ ：代表一或多種除  $Li^{+}$  外之單價陽離子，

$M^{4+}$ ：代表一或多種除  $Zr^{4+}$  外之四價陽離子，

$M^{5+}$ ：代表一或多種五價陽離子，

$M^{6+}$ ：代表一或多種六價陽離子，

$$0.1 \leq x < 1$$

$$0 < y < 2$$

$$0 \leq y' < 0.2$$

$$0 \leq y'' < 0.2$$

$$0 \leq y' + y'' < 0.2$$

$$0 \leq z < 0.5$$

$$0 \leq z' < 0.8$$

$$0 \leq z'' < 0.5$$

$$0 \leq \delta < 2,$$

其中

就超化學計量鋰含量而言， $u > 0$ ，較佳地  $u \geq 0.2$ ，

其限制條件為如  $M^{3+}$  代表釔，則於鐳位點上共摻雜不同於  $Y^{3+}$  且具有較  $La^{3+}$  小之離子半徑的額外三價  $M^{3+}$  離子。

**【0036】** 以上給定的一般化學式(I)包括鋁摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO)。

【0037】 調配物「基於石榴石結構」意指每次呈現已知的基礎結構，然而，其中可存在偏離自先前技術獲知的基礎結構。此等可係，例如，另外摻雜自先前技術獲知的其他元素。該術語因此包括歸屬於石榴石結構或類石榴石結構之一般標題下的所有化合物。

【0038】  $0.1 \leq x$  意指  $x=0.1$  及  $0.1 < x$ ，其中  $0.1 < x$  較佳意指 0.11 或更大的  $x$  值；及  $x < 1$  較佳意指 0.99 或更小的  $x$  值。

【0039】  $0 < y$  較佳意指 0.001 或更大的  $y$  值及  $y < 2$  較佳意指 1.99 或更小的  $y$  值。

【0040】  $0 \leq y'$  意指  $y'=0$  及  $0 < y'$ ，其中  $0 < y'$  較佳意指 0.01 或更大的  $y'$  值；及  $y' < 0.2$  較佳意指 0.19 或更小的  $y'$  值。

【0041】  $0 \leq y''$  意指  $y''=0$  及  $0 < y''$ ，其中  $0 < y''$  較佳意指 0.01 或更大的  $y''$  值；及  $y'' < 0.2$  較佳意指 0.19 或更小的  $y''$  值。

【0042】  $0 \leq y' + y''$  意指  $y' + y'' = 0$  及  $0 < y' + y''$ ，其中  $0 < y' + y''$  較佳意指 0.01 或更大的  $y' + y''$  值；及  $y' + y'' < 0.2$  較佳意指 0.19 或更小的  $y' + y''$  值。

【0043】  $0 \leq z$  意指  $z=0$  及  $0 < z$ ，其中  $0 < z$  較佳意指 0.01 或更大的  $z$  值；及  $z < 0.5$  較佳意指 0.49 或更小的  $z$  值。

【0044】  $0 \leq z'$  意指  $z'=0$  及  $0 < z'$ ，其中  $0 < z'$  較佳意指 0.01 或更大的  $z'$  值；及  $z' < 0.8$  較佳意指 0.79 或更小的  $z'$  值。

【0045】  $0 \leq z''$  意指  $z''=0$  及  $0 < z''$ ，其中  $0 < z''$  較佳意指 0.01 或更大的  $z''$  值；及  $z'' < 0.5$  較佳意指 0.49 或更小的  $z''$  值。

【0046】  $u > 0$  較佳意指 0.01 或更大的  $u$  值。

【0047】  $u \geq 0.2$  意指  $u = 0.2$  及  $u > 0.2$ ，其中  $u > 0.2$  較佳意指 0.21 或更大的  $u$  值。

【0048】 根據一具體例，根據以上化學式(I)之鋁摻雜鋇酸鋰鋇(LLZO)因此具有與化學計量石榴石結構相比較高的鋰含量且其在於  $u > 0$ ，較佳  $u \geq 0.2$ 。化學計量鋰含量將針對  $u = 0$  存在。後者係由  $Al^{3+}$  及  $M^{1+}$ 、 $M^{2+}$ 、 $M^{5+}$  及  $M^{6+}$  的量來確定： $Li_{7-3x+y'+2y''-z'-2z''}$ 。鋁摻雜鋰離子導體(較佳鋇酸鋰鋇(LLZO))中之化學計量鋰含量根據本發明係不期望的及因此經排除。

【0049】 已發現在式(I)中，為獲得在室溫下用來穩定經摻雜鋇酸鋰鋇(LLZO)之立方變體的足夠鋰空位( $V_{Li}$ )，如參照鋇酸鋰鋇(LLZO)之一個式單元，鋁之量  $x$  為  $0.1 \leq x < 1$  係有利的，較佳參照鋇酸鋰鋇(LLZO)之一個式單元  $0.14 \leq x < 1$ 。以下亦為特佳： $0.1 \leq x < 0.5$ ，及又更佳為  $0.14 \leq x < 0.5$ 。

【0050】 在本說明中，為簡化及為更佳理解，通常舉鋇酸鋰鋇(LLZO)作為用來解說鋁摻雜鋰離子導體之代表性實例。然而，應理解用於任何其他鋁摻雜基於石榴石之鋰離子導體之具體例將以相同方式有效。以下，亦將鋁摻雜、基於石榴石之鋰離子導體簡單地稱為鋰離子導體或鋁摻雜鋰離子導體。

【0051】 所指定之鋰離子導體之個別組分之沒有單位的數值或定量資料應理解為[pfu]，即每式單元之鋁摻雜鋰離子導體(特定言之鋁摻雜鋇酸鋰鋇(LLZO))的原子。

【0052】 鋁摻雜鋰離子導體(特定言之鋇酸鋰鋁(LLZO))之超價摻雜(即摻雜具有較待置換之離子高之價數的離子)對於產生鋰空位極具重要性，其最終導致在室溫下穩定具有較高離子傳導性之立方變體。

【0053】 因此，根據本發明，在鋰位點上出現超價摻雜鋁( $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 2\text{V}_{\text{Li}}$ ；每個 $\text{Al}^{3+}$ 產生兩個Li空位)。如已提及，摻雜鋁與鋯相比有利(基於原料的低成本，特定言之與鈮或鎳相比，以及歸因於良好的氧化還原穩定性)。然而，由於不同於摻雜鈮或鋯，摻雜鋁係直接發生在鋰位點上，因此需要鋰-鋁比的精確平衡來獲得正確的相：鋰含量增加將導致摻雜劑鋁將再次自晶體結構部分移位，以致立方鋇酸鋰鋁(LLZO)將不再於室溫下充分穩定的事實。因此，經由使用較大量的鋰起始組分來簡單地增加鋰含量係不可能的。

【0054】 因於一方面，為補償在高合成溫度下 $\text{Li}_2\text{O}$ 之汽化(獨立於製造過程：反應性燒結、溶膠-凝膠、噴霧熱解、熔體)，及於另一方面，為改良材料的燒結性質，需要增加的鋰含量，因而此情況尤其關鍵(Rangasamy E. 等人, 2012, 上述引用文)。在經由熔融過程製造鋇酸鋰鋁(LLZO)中，相組成以尤其敏感的方式反應而改變鋁-鋰比。即使係諸如可能因製造中之波動所產生之鋰含量的些微變化亦會導致與不期望之正方鋇酸鋰鋁(LLZO)相關之相含量的巨大改變。此亦顯示於本發明之實施例中。

【0055】 本發明藉由鋁摻雜鋰離子導體之特定的共摻雜策略(其針對較高鋰含量，特定而言超化學計量鋰含量穩定立方相)解決鋁摻雜鋰離子導體(特定言之鋁摻雜鋇酸鋰鋁(LLZO))之鋰敏感性的此問題。

【0056】 根據本發明之共摻雜策略包括將鋁摻雜鋰離子導體(特定言之鋁摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO))於鐳位點上摻雜一或多種三價 $M^{3+}$ 陽離子，該 $M^{3+}$ 陽離子根據Shannon (Shannon, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* 32, 1976, 751-767)的離子半徑小於 $La^{3+}$ 陽離子的離子半徑。

【0057】 使用鐳系元素之三價陽離子作為 $M^{3+}$ 為較佳；此等對應於離子半徑的所舉條件，即由銻、鐳、釹、鉅、釷、鎔、釷、鈾、鈾、鐳、鐳、鐳、鐳、鐳、鐳及鐳組成之群。亦可使用鈾系元素，諸如，比方說，釷及鐳，因其滿足離子半徑較 $La^{3+}$ 小的條件。然而，基於其放射性，應避免使用其等。此外，可使用其他滿足其具有較 $La^{3+}$ 小之離子半徑之條件的三價陽離子，諸如，比方說，釷、釷、鈾及鈾。最特佳係釷及鈾之組合。然而，本發明不受限於此。

【0058】 本發明中一般排除單獨存在鈾作為三價 $M^{3+}$ 陽離子，因其無法達成根據本發明之目的。已發現單獨使用鈾作為 $M^{3+}$ 無法展現期望的穩定作用，因穩定作用所需之 $Y^{3+}$ 的量不會完全引入至鐳位點上。隨鈾含量的增加，不期望第二相的形成遽增(見本發明之圖2及其說明)。如將使用鈾與釷相比來作詳細說明，圖1顯示晶格參數偏離韋嘎定律(Vegard's Law)(摻雜程度與晶格參數之間的線性關係)。此行為或許應歸因於與鐳系元素之結合結構相比之下不同之鈾的結合結構，其之特徵在於在鈾之情況中不存在f-軌域。因此，如 $M^{3+}$ 係鈾，則必須於鐳位點上共摻雜具有較 $La^{3+}$ 小之離子半徑且不同於 $Y^{3+}$ 之額外的三價 $M^{3+}$ 離子。

【0059】如釔應存在於鋁摻雜鋰離子導體中，則若釔係以使得  $Y^{3+} < 0.2$  每式單元之鋁摻雜鋰離子導體的量使用尤其有利。可以此方式促進立方相的穩定。

【0060】在作為  $M^{3+}$  之鑷系元素之三價陽離子中，釔為特佳。因此，每式單元之鋁摻雜鋰離子導體(特定言之鋁摻雜鋇酸鋰鑷(LLZO))使用至少0.1莫耳釔作為三價陽離子尤其有利。換言之，在以上式(I)中，三價  $M^{3+}$  陽離子特佳為釔且以下接著對  $y$  有效： $y > 0.1$  [pfu]。隨後  $y = 0.11$  或以上為特佳。鋁藉此在石榴石結構中尤其良好地經穩定化為摻雜劑，從而在鋰過量的情況中亦保留立方相。

【0061】在另一特佳具體例中，針對鋁摻雜鋰離子導體中之  $M^{3+}$  存在  $Gd^{3+}$  及  $Y^{3+}$  之組合，且較佳適用以下條件： $Y^{3+} < 0.2$  每式單元之鋁摻雜鋰離子導體及  $Gd^{3+} > 0.1$  每式單元之鋁摻雜鋰離子導體。

【0062】關於所述離子傳導性鋇酸鋰鑷(LLZO)在具有鋰陽極之電池中作為電解質的用途，如用於摻雜在鑷位點上之三價  $M^{3+}$  陽離子不為多價為較佳。換言之，當鋰陽極存在於所使用之電池中時，因此，較佳不將可具有除三價外之價數之  $M^{3+}$  離子(諸如，比方說， $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ )使用於本發明中之  $M^{3+}$ 。此外，其他陽極材料可還原多價陽離子。

【0063】基於其之較小離子半徑選擇用於鑷之摻雜劑係完全新穎的概念且其採行完全不同於整個先前技術的方法。自先前技術獲知的程序係異價(aliovalent)摻雜(摻雜不同價數的離子(例如， $Zr^{4+} \rightarrow Ta^{5+} + V_{Li}$  或  $Zr^{4+} \rightarrow Y^{3+} + Li^{+}$ ))以影響鋰空位濃度( $V_{Li}$ )。相對於此，根據本發明，藉由較小的三價陽離子(用於  $La^{3+}$  的  $M^{3+}$ )進行等價摻雜(摻雜相同價數的離

子)，其中鋰空位濃度( $V_{Li}$ )不受直接影響，而係藉由存在於晶體結構中之異價摻雜劑鋁之晶格幾何形狀中的改變穩定。此亦可稱為「二次摻雜」。因此，不同於先前技術中之尋常情況，替代鋰空位濃度( $V_{Li}$ )，直接對晶格幾何形狀產生影響。

【0064】 由於 $Al^{3+}$ 及 $Li^{+}$ 競爭相同晶格位點，因而對於超化學計量鋰含量，鋁自鋇酸鋰鋯(LLZO)結構移位。藉此期望的立方變體不再經充分穩定且部分地形成正方鋇酸鋰鋯(LLZO)。此亦顯示及實體化於本發明之實施例中。

【0065】 由於 $La^{3+}$ 被其之離子半徑較 $La^{3+}$ 小的一或多種三價 $M^{3+}$ 陽離子部分置換，因此鋇酸鋰鋯(LLZO)結構的單位晶格收縮(亦參見圖1)。由於在八面體配位中具有67.5pm或在四面體配位中具有53.5pm之根據Shannon(Shannon, R. D., 1976, 上述引用文)之離子半徑的 $Al^{3+}$ 陽離子小於在八面體配位中具有90pm或在四面體配位中具有76pm之根據Shannon(Shannon, R. D., 1976, 上述引用文)之離子半徑的 $Li^{+}$ 陽離子，因此在較小單位晶格之情況中促進 $Al^{3+}$ 之併入。因此，立方鋇酸鋰鋯(LLZO)變體的晶格常數 $a$ 較佳小於12.965Å。較佳地，此意指12.964Å或更小。歸因於鋇酸鋰鋯(LLZO)結構中之 $Al^{3+}$ 的此穩定作用，現亦可以驚人的方式實現超化學計量之量的鋰而不形成正方鋇酸鋰鋯(LLZO)。

【0066】 此效應愈強，就有愈多 $La^{3+}$ 被其之離子半徑較 $La^{3+}$ 小的一或多種三價 $M^{3+}$ 陽離子置換。然而，對於過大的摻雜程度，會發生不期望、不良離子傳導性的第二相，因此，參照一個式單元之鋁摻雜鋇酸鋰鋯(LLZO)，式(I)中之 $M^{3+}$ 之量 $y$ 受限於 $0 < y < 2$ 。

【0067】 此外，小部分的 $\text{La}^{3+}$ 可視情況經一或多種二價 $\text{M}^{2+}$ 陽離子及一或多種單價 $\text{M}^{1+}$ 陽離子置換。然而，以此方式，鋰空位的數目減少且可形成正方鋇酸鋰鋇(LLZO)。因此，應避免於鋇位點上之過高百分比的 $\text{M}^{2+}$ 及 $\text{M}^{1+}$ ，且單價及二價陽離子 $\text{M}^{2+}$ 及 $\text{M}^{1+}$ 之總和因此受限於 $<0.2$ 。

【0068】 為提高鋰空位濃度，除了於鋰位點上超價摻雜鋁之外，鋇亦可部分地經一或多種五價 $\text{M}^{5+}$ 陽離子或一或多種六價 $\text{M}^{6+}$ 陽離子置換。在此情況，五價陽離子之量 $z'$ 應小於0.8，六價陽離子之量 $z''$ 應小於0.5，每次係參照一個式單元之鋁摻雜鋇酸鋰鋇(LLZO)。鋇次晶格中之過多空位會導致傳導性減小以及促進形成外來相(例如，燒綠石)。此外，鋇可部分地經其他四價 $\text{M}^{4+}$ 陽離子置換。此例如係由於Zr原料被 $\text{Hf}^{4+}$ 污染而發生。然而，摻雜亦可以標的方式藉由鋇石位點上的四價陽離子(諸如 $\text{Si}^{4+}$ 及 $\text{Ge}^{4+}$ )發生，以影響，例如，材料的燒結性質。然而，此不會影響鋰空位濃度。

【0069】 因此，根據本發明之共摻雜策略包括於鋰位點上之超價摻雜鋁以及於鋇位點上之等價摻雜一或多種三價 $\text{M}^{3+}$ 陽離子兩者的組合，此等三價 $\text{M}^{3+}$ 陽離子的離子半徑小於 $\text{La}^{3+}$ 的離子半徑；及視情況於鋇位點上具有一或多種單價 $\text{M}^{1+}$ 陽離子及視情況具有一或多種二價 $\text{M}^{2+}$ 陽離子；以及視情況於鋇位點上具有一或多種四價 $\text{M}^{4+}$ 陽離子、視情況具有一或多種五價 $\text{M}^{5+}$ 陽離子、及視情況具有一或多種六價 $\text{M}^{6+}$ 陽離子。以此方式，獲得具有超化學計量鋰含量的鋁摻雜鋇酸鋰鋇(LLZO)且確保立方變體的穩定性及對其之偏好。

【0070】 根據本發明之共摻雜策略提供其之離子半徑較 $\text{La}^{3+}$ 小之三價 $\text{M}^{3+}$ 陽離子於鐳位點上作為等價摻雜劑的用途。於鐳位點上異價摻雜 $\text{M}^{3+}(\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{Li}^+)$ 妨礙生成鋰空位及因此係不期望的。因此，較佳調整 $(\text{La}^{3+} + \text{M}^{3+} + \text{M}^{2+} + \text{M}^{1+})/(\text{Zr}^{4+} + \text{M}^{6+} + \text{M}^{5+} + \text{M}^{4+} + \text{M}^{3+}) < 1.5$ ，較佳 $(\text{La}^{3+} + \text{M}^{3+} + \text{M}^{2+} + \text{M}^{1+})/(\text{Zr}^{4+} + \text{M}^{6+} + \text{M}^{5+} + \text{M}^{4+} + \text{M}^{3+}) < 1.35$ 之比。於此比中， $\text{M}^{3+}$ 始終存在及因此非0。 $\text{M}^{1+}$ 、 $\text{M}^{2+}$ 、 $\text{M}^{4+}$ 、 $\text{M}^{5+}$ 及 $\text{M}^{6+}$ 係視情況存在且在各情況中亦可為0。較佳地， $(\text{La}^{3+} + \text{M}^{3+} + \text{M}^{2+} + \text{M}^{1+})/(\text{Zr}^{4+} + \text{M}^{6+} + \text{M}^{5+} + \text{M}^{4+} + \text{M}^{3+})$ 之比可在1.49至1.0之範圍內，更佳在1.35至1.0之範圍內。在實施例中，明確說明此比的值及樣本計算。因此，將該比調整至指定值，以避免於鐳位點上之摻雜中形成外來相。

【0071】 熔融方法係用來製造大量離子傳導性石榴石的較佳方法。溶膠-凝膠反應及噴霧熱解因會消耗大量溶劑而不利。此外，反應性燒結(即低於起始組分之熔點的加熱)由於歸因於大表面，產生強腐蝕性 $\text{Li}_2\text{O}$ 氛圍，其會侵蝕烘箱材料及接觸材料而不利。

【0072】 然而，當使用熔融方法來進行製造時，應考慮含鋰熔體極具侵蝕性，以致無法於鉑或鉑-鎢坩堝中進行熔融。於鉑坩堝中熔融會導致侵蝕坩堝材料，及於所產生之產品中導致明顯可偵測量的貴金屬。此繼而導致經由貴金屬引起之明顯百分比的電子傳導性，其以不利方式整體作用。

【0073】 因此，經由熔融及均質化的製造較佳係於感應加熱冷坩堝(skull crucible)中進行，藉此方式將避免前述缺點。

【0074】 另一種藉由熔融技術製造的可能性係使用玻璃碳坩堝。然而，由於此等坩堝會在所需高溫下的含氧氛圍中氧化，因此必需於保護性氣體氛圍(氮氣或氬氣)中進行製造。因此，此製造模式僅適用於較小量；然而，對於大規模製造，由於其關係到額外的成本而將係不利的。

【0075】 因此，本發明亦關於一種製造鋁摻雜鋰離子導體之方法，其中該製造係利用熔融方法，較佳於冷坩堝中進行。

【0076】 冷坩堝係由複數個冷卻劑流動通過的金屬管構成，於金屬管之間具有槽狀中間空間，且具有自外部環繞金屬管的感應螺管，其中該等金屬管較佳經短接在一起。關於經由熔融方法的製造，例如，經由利用冷坩堝熔融及均質化起始材料，及經由直接固化或標的、受控冷卻、或經由淬冷來冷卻熔體，隨後進行溫度處理(陶瓷化處理)，參照DE 199 39 780 A1、DE 199 39 782 C1及DE 10 2014 100 684 A1，將其完整揭示內容以引用的方式併入此處之本揭示。

【0077】 經由熔融方法製造之鋁摻雜鋰離子導體(特定言之鋁摻雜鋇酸鋰鋇(LLZO))的特徵在於除了結晶離子傳導性石榴石外，亦可存在其中富含鋰及/或鋁及/或 $M^{3+}$ 的非晶相。此具有此非晶相之軟化點或熔點較鋇酸鋰鋇(LLZO)低，因此燒結性質經改良的優點。此意謂，例如，較低的燒結溫度及較緻密的燒結。

【0078】 本發明之標的亦係一種由根據本發明之鋁摻雜鋰離子導體構成的粉末，其具有在 $d_{50}=0.1\mu m$ 至 $30\mu m$ 範圍內之粒度。粒度係藉由雷射粒度分析儀(CILAS)來測定。

【0079】 此外，本發明係關於一種經燒結的鋁摻雜鋰離子導體，其較佳利用前述粉末來製造，其中該經燒結的鋁摻雜鋰離子導體具有大於  $10^{-5} \text{S/cm}$  之鋰離子傳導性。

【0080】 此外，本發明係關於鋁摻雜鋰離子導體(較佳呈粉末形式)於電池或可再充電電池(較佳鋰電池或鋰可再充電電池，特定而言隔板、陰極、陽極、或固體電解質)中之用途。

【0081】 根據本發明之鋁摻雜鋰離子導體(較佳呈鋰離子傳導性粉末材料之形式)單獨地或與額外的電池材料一起，例如，經燒結成純粹無機、陶瓷膜，或於可再充電鋰離子電池中，特定而言於固態鋰離子電池(全固態電池(ASSB))中作為電解質，作為填料併入於聚合物電解質或聚電解質中。另一方面，在此情況中可能使用作為隔板：經引入於電極之間，其保護其等免於不期望的短路且以此方式確保整個系統的功能性。為此，可將對應的複合物作為層引入於一或兩個電極上，或其可作為獨立式膜、作為固態電解質整合至電池中。另一方面，與電極材料共燒結或混料係可能的：在此情況，固態電解質完成相關電荷載子(鋰離子及電子)之來回輸送至電極材料及至傳導電極，每次取決於電池是否係經直接充電或放電。

【0082】 作為根據本發明之材料的額外應用，亦可設想於氣體感測器中及於化學製程中作為離子選擇性膜的用途。

【0083】 本發明之優點具有許多層面：

意外地確立了尤其當於鏤位點上利用至少一種三價  $\text{M}^{3+}$  離子進行共摻雜時(其中三價  $\text{M}^{3+}$  離子具有較  $\text{La}^{3+}$  小的離子半徑，其限制條件為三價

$M^{3+}$ 離子不僅代表釔)，隨後獲得基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體(較佳鋁摻雜鋯酸鋰鋇(LLZO))之立方變體。在超化學計量鋰含量之情況中於鋰位點上僅摻雜鋁並不足以穩定立方變體，以致僅在組合於鋇位點上等價摻雜其之離子半徑較 $La^{3+}$ 小之一或多種三價 $M^{3+}$ 陽離子時獲得立方變體的充分穩定。僅立方變體導致大於 $10^{-5} S/cm$ 之期望的高傳導性。

【0084】 將鋰離子導體基於石榴石結構摻雜鋁由於原料之低成本以及與其他元素相比之已知的良好氧化還原穩定性而有利。此外，將鋁摻雜於鋰位點上導致增加數目的鋰空位(每個 $Al^{3+}$ 產生兩個Li空位)。

【0085】 此外，與化學計量石榴石結構相比，在基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體中較高的鋰含量係可能的。此係尤其有利的，乃因增加的鋰含量在一方面補償在製造期間在高溫情況中 $Li_2O$ 之汽化，及在另一方面，改良材料的燒結性質。

【0086】 視情況，可將一或多種額外的單價 $M^{1+}$ 陽離子(除 $Li^{+}$ 外)及一或多種二價 $M^{2+}$ 陽離子摻雜於鋇位點上。然而，此減小鋰空位濃度。因此，參照一個式單元之鋁摻雜鋯酸鋰鋇(LLZO)，單價 $M^{1+}$ 陽離子(除 $Li^{+}$ 外)及二價 $M^{2+}$ 陽離子之總和受限於小於0.2。使用單價 $M^{1+}$ 陽離子(除 $Li^{+}$ 外)以及二價 $M^{2+}$ 陽離子的優點係可藉此改良燒結性質。

【0087】 使用除鋰外之單價離子，較佳使用彼等具有較鋰離子低之遷移率的離子(因此，例如， $K^{+}$ 或 $Cs^{+}$ )，以致不會不利地影響於電池中作為鋰離子的用途。

【0088】 使用二價離子，較佳使用彼等不為多價的離子(因此，例如，鹼土陽離子)，以致不會不利地影響於電池中作為鋰離子導體的用途。

【0089】此外，視情況，亦可將一或多種五價 $M^{5+}$ 陽離子及一或多種六價 $M^{6+}$ 陽離子摻雜於銻位點上，以提高鋰空位濃度。此外，一部分的 $Zr^{4+}$ 陽離子可經一或多種四價 $M^{4+}$ 陽離子(諸如 $Si^{4+}$ 及 $Ge^{4+}$ )置換。然而，鋰空位濃度保持不受此影響。

【0090】較佳地，將鐳系元素及鐳系元素與滿足其具有較 $La^{3+}$ 小之離子半徑之條件之其他三價陽離子之組合使用於三價 $M^{3+}$ 陽離子。最特佳係釷及釷與滿足其具有較 $La^{3+}$ 小之離子半徑之條件之其他三價陽離子(例如釷)之組合。

【0091】使用釷作為三價陽離子為特佳，其中較佳存在每式單元之鋁摻雜鋰離子導體(特定言之鋁摻雜銻酸鋰鐳(LLZO))至少0.1莫耳之釷。在化學式(I)中，y接著將係對 $Gd^{3+}$ 而言 $>0.1$ ，及y較佳將係0.11或更大。此係尤其有利的，乃因鋁藉此在石榴石結構中作為摻雜劑尤其係良好地穩定化，藉此在鋰過量之情況中亦維持立方相。

【0092】在具有鋰陽極之電池中將所述鋰離子導體使用作為電解質，如用於摻雜在鐳位點上之三價 $M^{3+}$ 陽離子不為多價係較佳，即其僅可作為三價存在。此外，其他陽極材料可還原多價陽離子。

【0093】因此，根據本發明，實現完全不同於先前技術的概念。替代對鋰空位之數目( $V_{Li}$ )具有直接影響之通常摻雜不同價數之離子，根據本發明，將進行異價摻雜及等價摻雜之組合，其中於鐳位點上摻雜相同價數、但較小直徑之離子於晶格幾何形狀中產生於期望方向中的變化。此「二次摻雜」導致銻酸鋰鐳(LLZO)結構之單位晶格的減小，其促進於鋰位點上併入 $Al^{3+}$ 。愈多 $La^{3+}$ 被具有較小離子半徑之一或多種三價 $M^{3+}$ 陽

離子置換，效應就變得愈清晰；然而，此置換可由於形成不利的第二相而受限。參照一個式單元之鋁摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO)，式(I)中之 $M^{3+}$ 之量 $y$ 因此受限於 $0 < y < 2$ 。

【0094】 此經由利用所選百分比之較小 $M^{3+}$ 陽離子以標的方式調整晶格常數 $a$ 而成功地進行；即較佳地 $a < 12.965 \text{ \AA}$ ，以致獲得立方變體。此 $Al^{3+}$ 之穩定作用使得可能以意料之外的方式使用超化學計量之量的鋰而不形成正方變體。

【0095】 立方相之穩定性經由在熱後處理期間於鐳位點上共摻雜較小離子而進一步地改良；未觀察到形成不期望的第二相。

【0096】 尤佳調整 $(La^{3+} + M^{3+} + M^{2+} + M^{1+}) / (Zr^{4+} + M^{6+} + M^{5+} + M^{4+} + M^{3+})$ 之比 $< 1.5$ ，藉此藉由於鐳位點上的摻雜，可避免形成外來相。

【0097】 較佳地，與化學計量石榴石結構相比，根據本發明之鋁摻雜鋰離子導體具有較高鋰含量及 $>90\%$ 至 $<10\%$ 之立方對正方晶體相之比(例如， $90.1\%$ 或以上之立方晶體變體對 $9.9\%$ 或以下之正方晶體變體)，較佳 $>95\%$ 至 $<5\%$ (例如， $95.1\%$ 或以上之立方晶體變體對 $4.9\%$ 或以下之正方晶體變體)，尤佳 $>98\%$ 至 $<2\%$ (例如， $98.1\%$ 或以上之立方晶體變體對 $1.9\%$ 或以下之正方晶體變體)。

【0098】 本發明之鋰離子導體的製造較佳係經由熔融方法進行。一般而言，以此方式可避免溶劑。藉此使用冷坩堝來進行製造為較佳。經由熔融方法製造的鋁摻雜鋰離子導體(該導體係基於石榴石結構，特定而言鋁摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO))除了結晶離子傳導性石榴石外，有利地具有其中富含鋰及/或鋁及/或 $M^{3+}$ 的非晶相。

**【圖式簡單說明】**

**【0099】** 將基於附圖更詳細地描述與本發明相關的若干態樣，但此不限制本發明。在圖式中：

圖1顯示立方Al摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO)變體之晶格常數隨釹(Gd)及鉕(Y)之摻雜劑濃度的變化；及

圖2顯示實施例14、15、16及18之x射線繞射(XRD)繞射圖之一個排列於另一個上方的片段。

**【實施方式】**

**【0100】** 在圖1中，將立方、Al摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO)變體之晶格常數(單位[Å])(y-軸)相對釹(Gd)及鉕(Y)之摻雜劑濃度(單位[pfu])(x-軸)作圖。晶格常數隨 $\text{La}^{3+}$ 被較小的 $\text{Gd}^{3+}$ 離子置換而線性減小(韋嘎定律)。在鉕摻雜之情況中的異常行為顯示無法由於單獨鉕而可靠地達成晶格常數的期望減小。

**【0101】** 為詳細研究鉕摻雜，為清楚結構，拍攝根據實施例14、15、16及18之組成的XRD x射線繞射圖。在圖2中，現展示一個排列於另一個上方之實施例14、15、16及18各者之4個XRD x射線繞射圖的片段。實施例之組成明確說明於表1。XRD顯示於實施例14、15、及16中外來相 $\text{LiYO}_2$ 隨鉕含量之增加而增加。以小散射角顯示之XRD的片段清楚可見隨鉕含量之增加，除了期望的立方LLZO變體(實線)外，亦發現不期望的第二相(虛線)(以 $\text{LiYO}_2$ 識別)增加。在連同小量 $\text{Y}^{3+}$ 共摻雜 $\text{Gd}^{3+}$ 之情況中(實施例18)，未觀察到此第二相的形成。

【0102】 因此，圖1顯示釔(Gd)，例如，尤其適用於摻雜在鐳位點上。具有較 $\text{La}^{3+}$ 離子小之離子半徑的其他元素(諸如，比方說，鐳系元素)導致相當有利的結果。可以此方式將晶格常數成功地調整至期望值，藉此以標的方式獲得Al摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO)於立方變體中之穩定作用。相對於此，圖1及2顯示單獨的釔不適用於此目的，及因此，根據本發明之教示排除單獨使用釔。

【0103】 以下將基於實施例更詳細地解說本發明，但實施例並不對本發明造成限制。

例示性具體例

【0104】 參照鋇酸鋰鐳(LLZO)之總量，於立方變體中鋇酸鋰鐳(LLZO)之以百分比指示之組成的實施例明確說明於下表1。組成經明確說明為每式單元(pfu)之鋁摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO)的原子。立方變體中鋇酸鋰鐳(LLZO)之百分比係藉由裏特沃爾德(Rietveld)分析自XRD資料測定且給定為：

$$\text{LLZO}_{\text{立方}} / \text{LLZO}_{\text{正方}} + \text{LLZO}_{\text{立方}} ,$$

其中該分析係以重量%產生。

【0105】 表1：

| 例   | Li <sup>+</sup> | Al <sup>3+</sup> | La <sup>3+</sup> | Gd <sup>3+</sup> | Y <sup>3+</sup> | Zr <sup>4+</sup> | Hf <sup>4+</sup> | Si <sup>4+</sup> | Ta <sup>5+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> | (La <sup>3+</sup> + M <sup>3+</sup> + M <sup>2+</sup> + M <sup>1+</sup> )/(Zr <sup>4+</sup> + M <sup>6+</sup> + M <sup>5+</sup> + M <sup>4+</sup> + M <sup>3+</sup> ) | 立方 LLZO 之百分比 [wt.%] | 傳導性 [S/cm] |
|-----|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| 1*  | 6.4             | 0.2              | 3                |                  |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.50                                                                                                                                                                  | 100.0               | 1.4E-04    |
| 2*  | 6.4             | 0.2              | 3                |                  |                 | 1.96             |                  |                  | 0.04             |                  |                  |                | 1.50                                                                                                                                                                  | 100.0               | 8.9E-05    |
| 3*  | 6.6             | 0.2              | 3                |                  |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.50                                                                                                                                                                  | 70.1                | 8.4E-05    |
| 4*  | 6.6             | 0.2              | 2.8              |                  |                 | 2                |                  |                  |                  |                  | 0.2              |                | 1.50                                                                                                                                                                  | 29.5                | 3.0E-5     |
| 5*  | 6.4             | 0.2              | 2.2              | 0.8              |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.07                                                                                                                                                                  | 100.0               | 2.8E-05    |
| 6*  | 6.4             | 0.2              | 2.73             | 0.27             |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.32                                                                                                                                                                  | 100.0               | 8.8E-05    |
| 7*  | 6.4             | 0.2              | 2.4              | 0.6              |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.15                                                                                                                                                                  | 100.0               | 4.2E-05    |
| 8   | 6.8             | 0.2              | 2.4              | 0.6              |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.15                                                                                                                                                                  | 100.0               | 9.0E-05    |
| 9   | 7.6             | 0.2              | 2.2              | 0.8              |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.07                                                                                                                                                                  | 100.0               | 6.4E-05    |
| 10  | 7.2             | 0.2              | 2.1              | 0.9              |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.03                                                                                                                                                                  | 100.0               | 7.8E-05    |
| 11  | 6.8             | 0.4              | 2.7              | 0.3              |                 | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.30                                                                                                                                                                  | 100.0               | 6.3E-5     |
| 12  | 7.2             | 0.4              | 2.7              | 0.3              |                 | 1.97             |                  | 0.03             |                  |                  |                  |                | 1.30                                                                                                                                                                  | 100.0               | 1.0E-04    |
| 13* | 7.2             | 0.15             | 2.8              |                  | 0.2             | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.36                                                                                                                                                                  | 40.0                | 3.8E-05    |

\* ... 非根據本發明之實施例

| 例   | Li <sup>+</sup> | Al <sup>3+</sup> | La <sup>3+</sup> | Gd <sup>3+</sup> | Y <sup>3+</sup> | Zr <sup>4+</sup> | Hf <sup>4+</sup> | Si <sup>4+</sup> | Ta <sup>5+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> | (La <sup>3+</sup> + M <sup>3+</sup> + M <sup>2+</sup> + M <sup>1+</sup> )/(Zr <sup>4+</sup> + M <sup>6+</sup> + M <sup>5+</sup> + M <sup>4+</sup> + M <sup>3+</sup> ) | 立方 LLZO 之百分比 [wt.%] | 傳導性 [S/cm] |
|-----|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| 14* | 6.8             | 0.2              | 2.7              |                  | 0.3             | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.30                                                                                                                                                                  | 100.0               | 1.0E-04    |
| 15* | 7               | 0.2              | 2.6              |                  | 0.4             | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.25                                                                                                                                                                  | 100.0               | 1.2E-04    |
| 16* | 7               | 0.2              | 2.5              |                  | 0.5             | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.20                                                                                                                                                                  | 100.0               | 1.0E-04    |
| 17  | 7               | 0.2              | 2.7              | 0.25             | 0.05            | 1.99             |                  | 0.01             |                  |                  |                  |                | 1.30                                                                                                                                                                  | 100.0               | 7.9E-5     |
| 18  | 6.7             | 0.2              | 2.7              | 0.25             | 0.05            | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.30                                                                                                                                                                  | 100.0               | 2.5E-4     |
| 19  | 7               | 0.3              | 2.7              | 0.25             | 0.05            | 2                |                  |                  |                  |                  |                  |                | 1.30                                                                                                                                                                  | 100.0               | 1.5E-4     |
| 20  | 6.7             | 0.15             | 2.7              | 0.25             | 0.05            | 1.98             | 0.02             |                  |                  |                  |                  |                | 1.30                                                                                                                                                                  | 100.0               | 1.5E-4     |
| 21  | 6.7             | 0.2              | 2.68             | 0.25             | 0.05            | 1.99             |                  | 0.01             |                  | 0.02             |                  |                | 1.30                                                                                                                                                                  | 100.0               | n.d.       |
| 22  | 7.5             | 0.4              | 2.60             | 0.3              | 0.05            | 1.97             |                  | 0.03             |                  |                  |                  | 0.05           | 1.28                                                                                                                                                                  | 100.0               | 5.3E-5     |

\* ... 非根據本發明之實施例

【0106】 實施例8至12及17至22係根據本發明。

【0107】 例示性組成及立方變體中鋇酸鋰鐳(LLZO)之對應百分比(藉由XRD資料之裏特沃爾德分析測定，參照鋇酸鋰鐳(LLZO)之總百分比)顯示於表1。實施例1至7及13至16非根據本發明。在實施例1至4中，鐳位點未經另一較小三價M<sup>3+</sup>陽離子共摻雜。在實施例5至7中，鋰係以化學計量之量存在。在實施例13至16中，利用單獨的釔進行共摻雜，藉此根據本發明排除摻雜單獨的釔作為M<sup>3+</sup>，乃因在小量下，其無法確保立方

變體的穩定(實施例13)，或在較高濃度中，實際上，儘管立方變體經穩定，但同時引起不期望第二相之形成(實施例14-16或圖2)。

【0108】 對應於根據表1之組成混合原料，及將其填充至頂部敞開的冷坩堝中。混合物須先經預熱，以獲得特定最小傳導性。將燃燒器加熱用於此目的。於達到偶合溫度後，藉由通過感應螺管之高頻偶合達成熔體的進一步加熱及均質化。為改良熔體之均質化，利用水冷卻攪拌裝置進行攪拌。於完成均質化後，直接將樣本自熔體移出(快速冷卻)，同時藉由關閉高頻緩慢冷卻剩餘的熔體。

【0109】 以此方式產生之材料可藉由自熔體直接固化或經由淬冷，隨後進行溫度處理(陶瓷化)而轉變為具有類石榴石主要晶體相的玻璃陶瓷材料。直接自熔體移除的樣本，不管其係如何冷卻，皆顯示自發結晶，以致可省去下游的陶瓷化處理。自如此獲得的玻璃陶瓷產生樣本，用於阻抗頻譜術來測定傳導性，以及用於X射線繞射(XRD)研究。為避免樣本與水接觸時的降解，樣本製備係以無水方式進行。

【0110】 在實施例5至22中滿足 $(La^{3+}+M^{3+}+M^{2+}+M^{1+})/(Zr^{4+}+M^{6+}+M^{5+}+M^{4+}+M^{3+})$ 之比 $<1.5$ ，然而，藉此僅實施例8至12及17至22係根據本發明。更詳言之，該比係計算如下：

此將基於實施例11明確地解說：

$$La^{3+}=2.7\text{pfu}$$

$$M^{3+} : Gd=0.3\text{pfu}$$

$$Zr^{4+}=2\text{pfu}$$

$M^{6+}$ 、 $M^{5+}$ 、 $M^{4+}$ 、 $M^{2+}$ 、 $M^{1+}$ 不存在；因此， $M^{6+}=M^{5+}=M^{4+}=M^{2+}=M^{1+}=0\text{pfu}$

此接著得到： $(2.7\text{pfu}+0.3\text{pfu}+0\text{pfu}+0\text{pfu})/(2\text{pfu}+0\text{pfu}+0\text{pfu}+0\text{pfu}+0.3\text{pfu})=(3\text{pfu})/(2.3\text{pfu})=1.30$

**【0111】** 可針對以上特定實施例1至22給出以下解說：

實施例1中之化學計量鋯酸鋰鐳(LLZO)組成導致形成100%立方鋯酸鋰鐳(LLZO)。在此情況，實施例2顯示於Zr位點上額外摻雜五價陽離子，保持立方結構。然而，鋰含量之小的增加(自6.4至6.6pfu)已造成立方鋯酸鋰鐳(LLZO)之含量減小至70.1重量%(見實施例3)。因此，發生解說的效應，據此增加的Li含量將導致摻雜劑鋁再次自晶體結構部分移位，以致立方鋯酸鋰鐳(LLZO)不再於室溫下充分地穩定的事實。

**【0112】** 對化學計量鋰含量添加二價 $M^{2+}$ 陽離子已導致形成不期望的正方變體(見實施例4)。

**【0113】** 實施例5至12係具有釷及鋁摻雜的組成。在化學計量組成(實施例5至7)之情況中，與釷之量無關地獲得立方變體。

**【0114】** 然而，基於在鐳位點上的等價共摻雜，如根據本發明之實施例8至12中所示，歸因於釷共摻雜，現可以意料之外的方式亦獲得具有超化學計量鋰含量的立方變體。

**【0115】** 在此情況，鋁含量可改變(實施例11及12)，且亦可額外地於鋯位點上進行摻雜而不獲得鋯酸鋰鐳(LLZO)之不期望的正方變體。

**【0116】** 實施例13至16係具有釷及鋁摻雜的組成。如釷之量過小(實施例13)，則僅部分獲得立方鋯酸鋰鐳(LLZO)。對於較高的釷含量，

此處亦顯示儘管有超化學計量Li含量，仍獲得鋇酸鋰鐳(LLZO)之立方變體的效應(實施例14至16)。然而，對於此等釔含量，不期望第二相的形成增加(見圖2)。

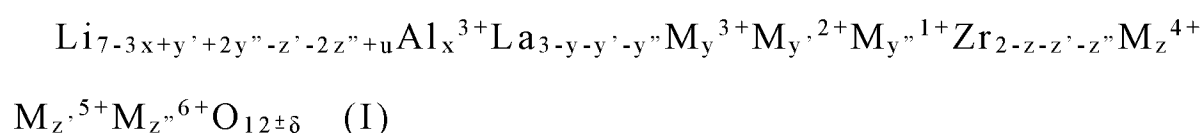
【0117】 實施例17至20係具有釷、釔、及鋁摻雜的組成。在所有此等實施例中，儘管有超化學計量Li含量，仍獲得鋇酸鋰鐳(LLZO)之立方變體。然而，歸因於較低的釔含量，未產生不期望的第二相(見圖2)。在此情況，儘管有超化學計量Li含量，鋰含量(見實施例17及18)以及鋁含量(見實施例17及19)兩者皆可改變而不形成鋇酸鋰鐳(LLZO)之正方變體。此外，少量的鋇可經取代(實施例17及20)。

【0118】 實施例21及22係具有釷(或釷及釔)及鋁摻雜，且其額外地於鐳位點上包含少量二價 $M^{2+}$ 陽離子(實施例21)及單價 $M^{1+}$ 陽離子(實施例22)的組成。該種共摻雜低價陽離子導致在鋁摻雜鋇酸鋰鐳(LLZO)之情況中，即使具有化學計量鋰含量仍形成鋇酸鋰鐳(LLZO)之不期望的正方變體(實施例4)。經由於鐳位點上共摻雜釷或釷及釔，不再以意料之外的方式形成不期望的正方變體。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體，其包含鋯，特定言之為鋁摻雜鋯酸鋰鋯(LLZO)，其中後者於鋯位點上共摻雜至少一種三價 $M^{3+}$ 離子，其中該三價 $M^{3+}$ 離子具有較 $La^{3+}$ 小的離子半徑，且與化學計量石榴石結構相比，存在較高鋰含量，其限制條件為如 $M^{3+}$ 代表釔，則於鋯位點上共摻雜不同於 $Y^{3+}$ 且具有較 $La^{3+}$ 小之離子半徑的其他三價 $M^{3+}$ 離子，以及

其中該鋁摻雜鋰離子導體具有以下一般化學式：



其中，

$M^{3+}$ ：代表一或多種除  $Al^{3+}$ 外之具有較  $La^{3+}$ 小之離子半徑的三價陽離子，

$M^{2+}$ ：代表一或多種二價陽離子，

$M^{1+}$ ：代表一或多種除  $Li^+$ 外之單價陽離子，

$M^{4+}$ ：代表一或多種除  $Zr^{4+}$ 外之四價陽離子，

$M^{5+}$ ：代表一或多種五價陽離子，

$M^{6+}$ ：代表一或多種六價陽離子，

$$0.1 \leq x < 1$$

$$0 < y < 2$$

$$0 \leq y' < 0.2$$

$$0 \leq y'' < 0.2$$

$$0 \leq y' + y'' < 0.2$$

$$0 \leq z < 0.5$$

$$0 \leq z' < 0.8$$

$$0 \leq z'' < 0.5$$

$$0 \leq \delta < 2,$$

其中

就超化學計量鋰含量而言， $u > 0$ ，

其限制條件為如  $M^{3+}$  代表釔，則於鐳位點上共摻雜不同於  $Y^{3+}$  且具有較  $La^{3+}$  小之離子半徑的額外三價  $M^{3+}$  離子。

【請求項2】 如請求項 1 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

就超化學計量鋰含量而言， $u \geq 0.2$ 。

【請求項3】 如請求項 1 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

在參照式(I)中基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體之一個式單元的各情況中，適用以下條件： $0.1 \leq x < 0.5$ 。

【請求項4】 如請求項 3 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

在參照式(I)中基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體之一個式單元的各情況中，適用以下條件： $0.14 \leq x < 0.5$ 。

【請求項5】 如請求項 1 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

$Y^{3+}$  之量係  $< 0.2$  每式單元之基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體。

【請求項6】 如請求項 1 至 3 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

$(La^{3+} + M^{3+} + M^{2+} + M^{1+}) / (Zr^{4+} + M^{6+} + M^{5+} + M^{4+} + M^{3+})$  之比係  $< 1.5$ ，其中

$M^{3+}$ 不為零，但  $M^{6+}$ 、 $M^{5+}$ 、 $M^{4+}$ 、 $M^{2+}$ 及  $M^{1+}$ 在各情況中可為零。

【請求項7】 如請求項 6 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

$(La^{3+}+M^{3+}+M^{2+}+M^{1+})/(Zr^{4+}+M^{6+}+M^{5+}+M^{4+}+M^{3+})$ 之比係 $<1.35$ ，其中

$M^{3+}$ 不為零，但  $M^{6+}$ 、 $M^{5+}$ 、 $M^{4+}$ 、 $M^{2+}$ 及  $M^{1+}$ 在各情況中可為零。

【請求項8】 如請求項 1 至 3 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

$(La^{3+}+M^{3+}+M^{2+}+M^{1+})/(Zr^{4+}+M^{6+}+M^{5+}+M^{4+}+M^{3+})$ 之比係在 1.49 至

1.0 之範圍內。

【請求項9】 如請求項 8 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

$(La^{3+}+M^{3+}+M^{2+}+M^{1+})/(Zr^{4+}+M^{6+}+M^{5+}+M^{4+}+M^{3+})$ 之比係在 1.35 至

1.0 之範圍內。

【請求項10】 如請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

該一或多種三價 $M^{3+}$ 陽離子係選自由銻、鐳、釷、鉅、釷、鎔、釷、鉍、鐳、釷、鉍、鉍及鉍組成之群。

【請求項11】 如請求項 10 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

該一或多種三價 $M^{3+}$ 陽離子係選自由釷、鉍及鉍組成之群。

【請求項12】 如請求項 11 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

該一或多種三價 $M^{3+}$ 陽離子代表釷及額外三價陽離子鉍的組合。

【請求項13】 如請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

該等三價  $M^{3+}$  陽離子中之一者代表釵且每式單元之基於石榴石結構的鋁摻雜鋰離子導體存在至少 0.1 莫耳釵。

【請求項14】 如請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

具有  $a < 12.965 \text{ \AA}$  之晶格常數。

【請求項15】 如請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

該三價  $M^{3+}$  陽離子不為多價。

【請求項16】 如請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

具有其中富含鋰及/或鋁及/或  $M^{3+}$  的非晶相。

【請求項17】 如請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

與化學計量石榴石結構相比，具有較高鋰含量且具有  $>90\%$  至  $<10\%$  之立方對正方晶體相之比。

【請求項18】 如請求項 17 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

與化學計量石榴石結構相比，具有較高鋰含量且具有  $>95\%$  至  $<5\%$  之立方對正方晶體相之比。

【請求項19】 如請求項 18 之鋁摻雜鋰離子導體，

其中，

與化學計量石榴石結構相比，具有較高鋰含量且具有  $>98\%$  至  $<2\%$  之立方對正方晶體相之比。

【請求項20】 一種由請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體構成的粉末，其具有在  $d_{50}=0.1\mu\text{m}$  至  $30\mu\text{m}$  範圍內之粒度。

【請求項21】 一種經燒結的請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體，其具有大於  $10^{-5}\text{S/cm}$  之離子傳導性。

【請求項22】 一種製造請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體之方法，

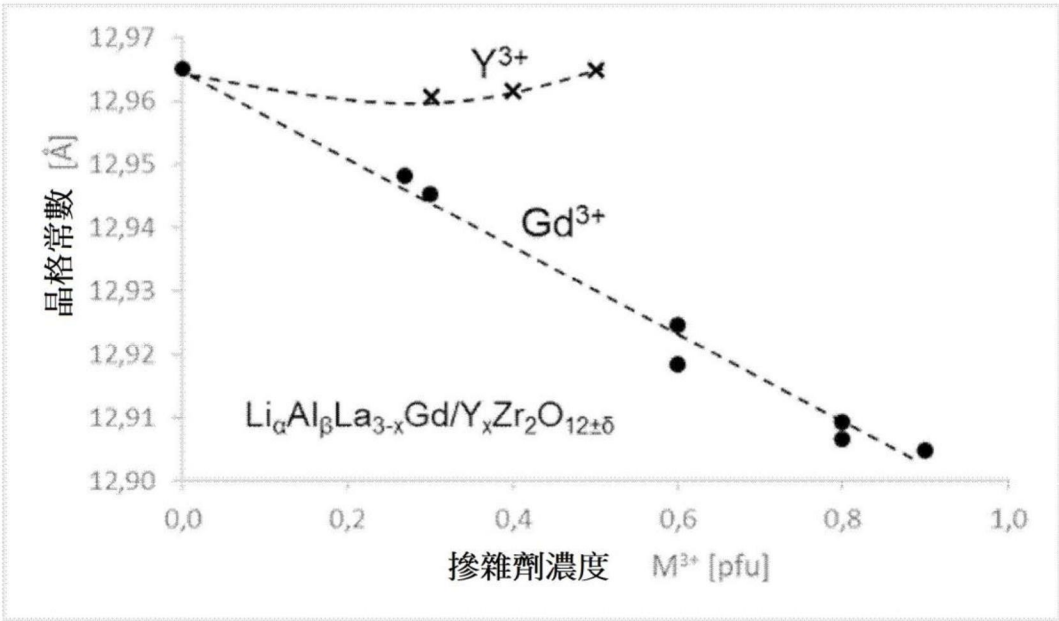
其中，

該方法係利用熔融方法於冷坩堝(skull crucible)中進行。

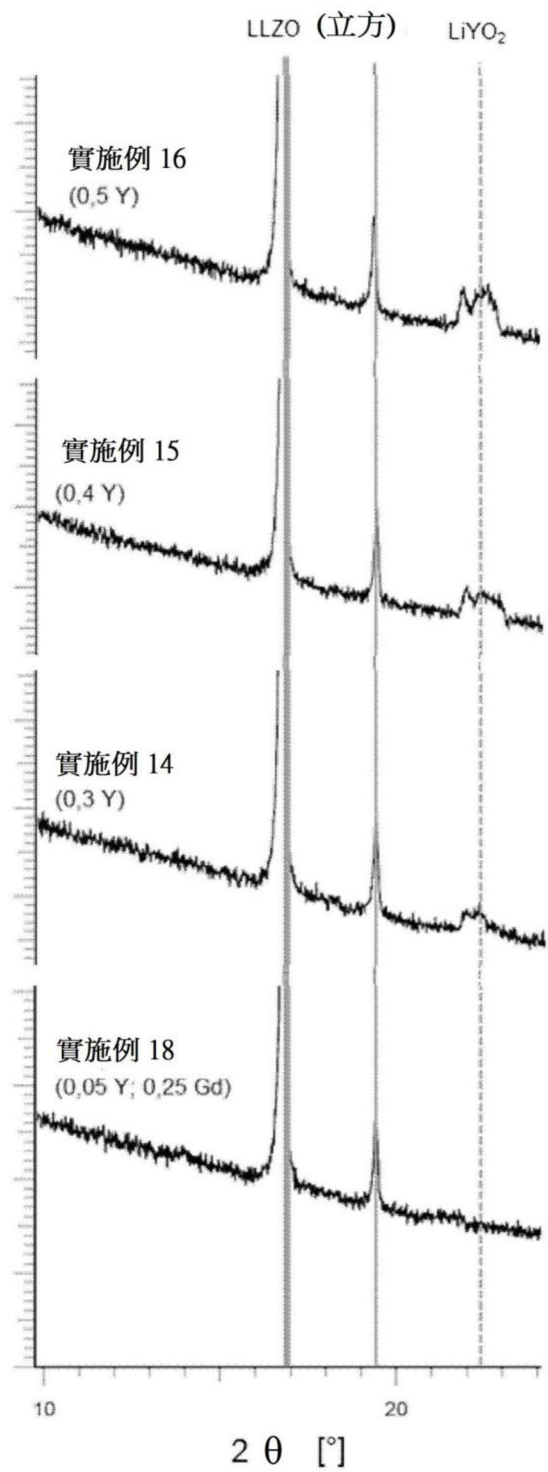
【請求項23】 一種請求項 1 至 5 中任一項之鋁摻雜鋰離子導體或粉末之用途，其係用於電池、電容器或可再充電電池中。

【請求項24】 如請求項 23 之用途，其係用於鋰電池或鋰可再充電電池中，作為隔板、陰極、陽極、或固體電解質。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】