



(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 I559599 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：101144527 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 28 日

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

(30)優先權：2011/11/29 美國 13/306,011

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)
美國(72)發明人：阿提肯布魯斯加迪納 AITKEN, BRUCE GARDINER (US)；巴汀邁克愛德華
BADDING, MICHAEL EDWARD (US)；畢歐喬治哈爾西 BEALL, GEORGE
HALSEY (US)；費凱提柯提斯羅伯特 FEKETY, CURTIS ROBERT (US)；凱斯特
蘭瑞克韋恩 KESTER, LANRIK WAYNE (US)；莫雷納羅伯特麥可 MORENA,
ROBERT MICHAEL (US)；宋真 SONG, ZHEN (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：
US 2007/0117026A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：5 共 27 頁

(54)名稱

陶瓷鋰離子固體電解質之反應燒結

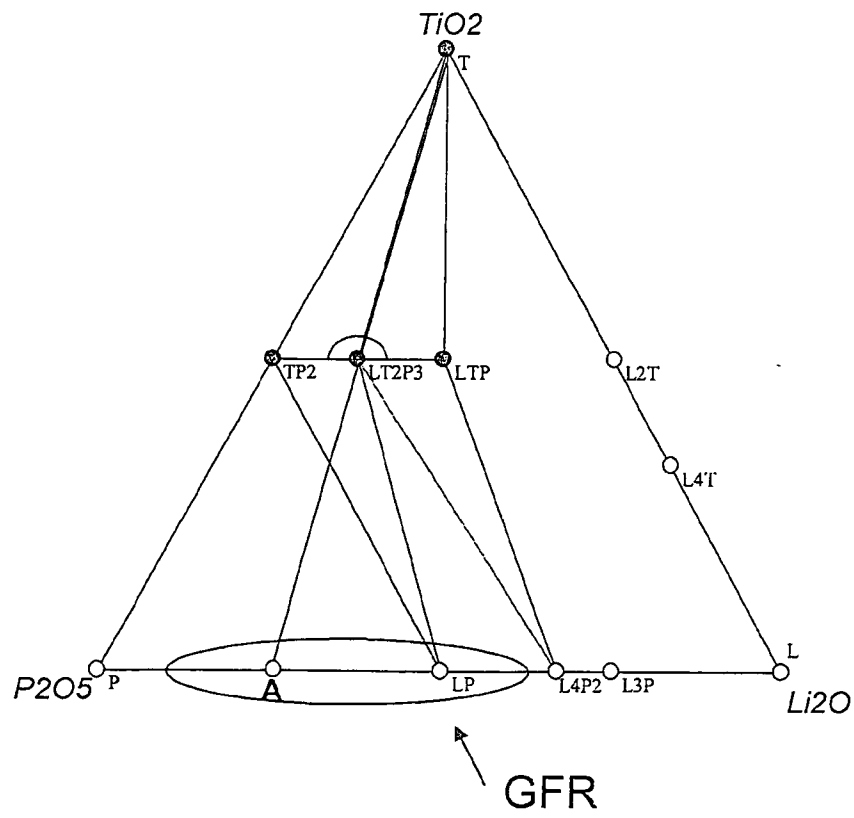
REACTIVE SINTERING OF CERAMIC LITHIUM-ION SOLID ELECTROLYTES

(57)摘要

一種形成固體、緻密、密封的鋰離子電解質膜的方法，包含以下步驟：將非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物結合耐火氧化物反應物而形成混合物，澆鑄該混合物以形成生坯，以及燒結該生坯以形成固體膜。該所得的電解質膜可併入鋰離子電池中。

A method of forming a solid, dense, hermetic lithium-ion electrolyte membrane comprises combining an amorphous, glassy, or low melting temperature solid reactant with a refractory oxide reactant to form a mixture, casting the mixture to form a green body, and sintering the green body to form a solid membrane. The resulting electrolyte membranes can be incorporated into lithium-ion batteries.

指定代表圖：



第1圖

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：101144527

※ 申請日：101 年 11 月 28 日

※IPC 分類：

H01M 2/16 (2006.01)
B22 2/00 (2009.01)**【發明名稱】（中文/英文）**

陶瓷鋰離子固體電解質之反應燒結

REACTIVE SINTERING OF CERAMIC LITHIUM-ION
SOLID ELECTROLYTES**【中文】**

一種形成固體、緻密、密封的鋰離子電解質膜的方法，包含以下步驟：將非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物結合耐火氧化物反應物而形成混合物，澆鑄該混合物以形成生坯，以及燒結該生坯以形成固體膜。該所得的電解質膜可併入鋰離子電池中。

【英文】

A method of forming a solid, dense, hermetic lithium-ion electrolyte membrane comprises combining an amorphous, glassy, or low melting temperature solid reactant with a refractory oxide reactant to form a mixture, casting the mixture to form a green body, and sintering the green body to form a solid membrane. The resulting electrolyte membranes can be incorporated into lithium-ion batteries.

【代表圖】**【本案指定代表圖】：**第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【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)

陶瓷鋰離子固體電解質之反應燒結

REACTIVE SINTERING OF CERAMIC LITHIUM-ION
SOLID ELECTROLYTES

【相關申請案之交互參照】

【0001】此申請案依照專利法主張美國申請案 13/306,011 之權益，該美國申請案於 2011 年 11 月 29 日提出申請，本申請案仰賴該美國申請案之內容，且該美國申請案之內容整體在此以參考形式併入本文。

【技術領域】

【0002】本發明所揭露之內容大體上關於陶瓷鋰離子固體電解質的形成，且更詳細而言，是關於用於形成緻密、密封的電解質膜 (membrane) 的反應性燒結製程。

【先前技術】

【0003】固體電解質也已知為快速離子導體，此類電解質是能夠作用為固態離子導體且可用在例如固體氧化物燃料電池與鋰離子電池中的材料。舉例而言，在鋰離子電池中，鋰離子在放電期間經由固體電解質從負電極移動到正電極，而在充電期間反向移動。固體電解質(諸如磷酸鋰鋁鈦(LATP))可將鋰離子傳導通過 LATP 晶格中的空位。鋰離子電池中，該固體電解質膜可提供陽極與陰極之間的密封性阻障，以防

止陽極與陰極共用共通的電解質溶液。

【0004】 因此，取得緻密、導電性的鋰離子電解質膜對開發鋰離子電池而言是相當重要的。此類膜的主要挑戰是，期望將適合的材料燒結至充分的密度，使得該膜具密封性且同時提供充分導電度以及節約成本。習知的密封性膜（例如通常使用玻璃陶瓷製程所製的膜）可被製成緻密且密封，但一般卻犧牲了諸如導電度及成本之類的其他特質。習知玻璃陶瓷製程面臨的挑戰是在期望的組成物形成穩定玻璃方面的需求。

【0005】 根據前文所述，期望開發一種製程以形成緻密、密封的鋰離子導電陶瓷電解質膜，而無對於穩定玻璃形成的此般限制。如在此所用，密封性膜實質上對於液體或氣體的擴散具有抗滲性。

【發明內容】

【0006】 在此揭露的是用於形成鋰離子導電陶瓷電解質膜的反應性燒結方法。該製程涉及反應性燒結至少兩種固態反應物。多個實施例中，該等反應性成分為粉末，該等粉末經結合且加熱以同時使該等成分反應並且使反應產物緻密化。該加熱步驟可用於透過使用諸如薄片注漿（tape casting）而將反應產物形成為膜。

【0007】 一種形成固體鋰離子電解質膜的方法包含以下步驟：將非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物結合耐火氧化物反應物以形成混合物，澆鑄該混合物以形成生坯，以及燒結該生坯以形成固體膜。如在此所用，玻璃性材

料具有低於 850°C 的軟化點，低熔融溫度固體反應物具有低於或等於 850°C 的熔融溫度，且耐火氧化物具有大於 850°C 的熔融溫度。因此，在各實施例中，該等反應物包括玻璃性材料與陶瓷材料。該耐火氧化物可以是非晶形材料，包括玻璃。在補充性實施例中，該等反應物包括至少一種非晶形材料、至少一種玻璃性材料、至少一種低熔融溫度材料，前述材料與至少一種耐火氧化物結合。在該等實施例之每一者中，該等反應物中的至少一者是非晶形、玻璃性、或低熔融溫度固體反應物，且該等反應物中的至少一者是耐火氧化物。

【0008】該等反應物中的每一者可包含粉末材料，該粉末材料具有例如次微米粒徑分佈。示範性方法中，該反應性燒結溫度低於 1100°C ，例如低於 1000°C 。

【0009】在此也揭露固體鋰離子電解質膜，該電解質膜具有一組成物，該組成物是以化學式 $\text{Li}_{1+x-y}\text{M}_x\text{M}'_{2-x-y}\text{M}''_y(\text{PO}_4)_3$ 表達，其中 M 是 3^+ 離子， M' 是 4^+ 離子，且 M'' 是 5^+ 離子。前文中， $0 \leq x \leq 2$ 且 $0 \leq y \leq 2$ 。示範性實施例中，產物的組成物是鋰金屬磷酸鹽，具有 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (“NZP”) 晶體結構。例如，多個實施例關於緻密、密封的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 鋰離子電解質膜。

【0010】所得的膜可具有低於 200 微米的平均厚度（例如低於 150 微米），其中組分電解質材料可具有低於 10 微米的平均粒徑（例如低於 1 微米）。對於某些組成物，可形成薄如 30 微米的自持（self-supporting）陶瓷膜。

【0011】根據進一步之實施例，固體電解質膜包含第一粉

末與第二粉末的燒結反應產物。第一粉末包含第一無機、非鋰離子導電（non-lithium-ion-conductive）玻璃或陶瓷，該第二粉末包含第二無機、非鋰離子導電玻璃或陶瓷。因此，該第一與第二無機玻璃或陶瓷粉末中之至少一者在組成物中含有鋰，但並非為鋰離子導體。進一步的實施例中，該等反應物中無一者是鋰離子導體。如在此所界定，鋰離子導體具有至少 10^{-6} S/m 的導電率。

【圖式簡單說明】

【0012】第 1 圖是一個實施例的概略示意圖，該實施例包含磷酸鋰玻璃（A）與二氧化鈦的反應，以產生水溶性膜，該膜中以 $\text{LiTi}_2(\text{PO})_3$ 為主要相；

【0013】第 2 圖是 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 組成物空間中玻璃形成區域的示意圖；

【0014】第 3 圖是根據實施例製作的 LATP 膜的 SEM 剖面顯微照片；

【0015】第 4 圖是示範性磷酸鈦粉末的 XRD 掃描的礦物族；以及

【0016】第 5 圖是示範性磷酸鋁鈦粉末的 XRD 掃描的礦物族

【0017】本發明額外的特徵與優點將於下文的【實施方式】中提出，並且在某種程度上發明所屬技術領域中具有通常知識者從該敘述中將很容易理解該些特徵與優點，或藉由實施此述的發明（包括隨後的【實施方式】、請求項、以及附圖），而能夠認識該些特徵與優點。

【0018】應瞭解，前文的【發明內容】與下文的【實施方式】都僅是呈現本發明的實施例，申請人希望前文的【發明內容】與下文的【實施方式】提供概述或框架以使世人理解本發明所主張之本質與特質。在此納入附圖以提供對本發明之進一步之理解，且該等附圖併入說明書且構成本說明書之一部分。該等圖式繪示了本發明的各個實施例，並連同說明書以解釋本發明之原則與操作。

【實施方式】

【0019】習知的玻璃陶瓷方法可用於形成某些鋰金屬磷酸鹽電解質組成物。但是，玻璃陶瓷方法本質上受限於起始組成物，該等起始組成物一般在超過 1000°C 的溫度下可形成勻相玻璃。進一步而言，將陶瓷鋰離子電解質材料燒結至足以產生密封性膜的密度可能是困難的，這是因為在超過約 1000°C 的溫度下，揮發性鋰及/或磷酸鹽物種會氣化。這些限制在除了限制製程條件的控制之外，也限制了可用於最佳化重要性質（類似導電度與環境穩定性）的組成空間。

【0020】根據所揭露的形成固體鋰離子電解質膜的方法，非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物與耐火氧化物反應物結合而形成混合物。該混合物隨後澆鑄而形成生坯，該生坯經燒結而形成固體膜。非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體與耐火氧化物的反應（此反應產生最終膜組成物）是與結構的緻密化同時發生，即反應與緻密化之動作在加熱期間至少部分彼此重疊。

【0021】所揭露的方法中，非晶形、玻璃性、或低熔融溫

度的反應物調動 (mobilize) 反應物成分的擴散 (而促進燒結) 並且完全或實質上完全反應且轉換成目標的鋰離子陶瓷電解質組成物。以此方式，提供調動玻璃或低熔融溫度液相的優點，而無環境不穩定的問題，因為非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的成分實質上在產生產物相的形成反應期間消耗。

【0022】非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的反應物可包含例如磷酸鋰玻璃或磷酸鋰鋁玻璃，例如 39% Li_2O +11% Al_2O_3 +50 % P_2O_5 。額外的示範性玻璃包括磷酸鍺（例如 75% GeO_2 +25% P_2O_5 ）以及非晶形磷酸鋁鈦。進一步的示範性反應物包括結晶的磷酸鋰鋁陶瓷。耐火氧化物可包括各種氧化物陶瓷，諸如氧化鈦、氧化錫、以及氧化鍺（即 MO_2 氧化物與陶瓷）。

【0023】非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的反應物可進一步包含氧化物修飾劑，諸如 TiO_2 、 GeO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 與 SnO_2 。若使用氧化物修飾劑，則該氧化物修飾劑限於至多佔 30 mol.%（莫耳百分比）的該非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的反應物。例如，氧化物修飾劑的濃度可為 1、2、5、10、20、25 或 30 mol.%的該非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的反應物。

【0024】多個實施例中，各別反應物的平均粒徑可低於 0.5 微米（例如， $d_{50}<0.5\text{ }\mu\text{m}$ ）。該等反應物之一者或全部的平均粒徑可低於 0.5、0.1、0.05、或 0.01 微米。

【0025】反應性燒結可在低於 1100°C 的燒結溫度下執行（例如低於 1100、1050、1000、950、900 或 850°C ），且造

成固體膜具有低於 200 微米的厚度（例如低於 200、150、100、或 50 微米）。多個實施例中，最高處理溫度（例如玻璃的熔融溫度）低於 1300°C（例如低於 1300、1250、1200、1150、1100、1050、1000、950、900 或 850°C）。透過使燒結（處理）溫度降至最低，可使鋰或磷酸鹽組分的損失降至最低。多個實施例中，電解質膜的導電率大於 10^{-4} S/cm（例如大於 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、或 1×10^{-5} S/cm）。電解質膜可完全緻密或具有至少為該膜之理論密度的 95%（例如至少 95%、96%、97%、98%、99%、99.9%或 99.99%）的密度。

【0026】透過下述範例，可更加瞭解本發明。

範例 1 – 透過 LP 玻璃與 TiO_2 的 LTP

【0027】一種促進燒結的方法是添加過量鋰，此舉可能造成低熔點的磷酸鋰液相形成。然而，此方法也可能造成在水性環境中從最終膜瀝濾而出的殘餘磷酸鋰相，而導致機械性缺點及/或膜失效。根據多個實施例，可透過使用低熔點反應物形成水穩定性膜，所述低熔點反應物在燒結期間形成液相，但其中該低熔點反應物在燒結期間消耗。

【0028】參考第 1 圖所示的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 組成物圖，已評估此圖所指出的各相的水穩定性。實心圓所指的相是穩定的，但空心圓所指的相在水中是不穩定的。穩定度是透過將每一相暴露至去離子水且測量瀝濾物的導電率而確定。若觀察到瀝濾物的導電率中有實質上的增加，則該相被視為在水中不穩定。

【0029】根據本範例，且仍參考第 1 圖，組成物「A」的磷酸鋰玻璃（25% Li_2O :75% P_2O_5 ）是透過熔融及淬火適當組成物而製成。組成物「A」之玻璃位在玻璃形成區域內。該玻璃經研磨（mill）且被添加至研磨過的 TiO_2 ，以產生與 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 名目上等效的組成物，其中 TiO_2 稍微過量。研磨過的粉末與適當的黏結劑和流變性修飾劑結合成薄片注漿的泥漿（slip），澆鑄成生薄片（green tape）、經乾燥、裁切、釋放及燒結而製成陶瓷電解質膜。製作 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中消耗磷酸鋰後，此製程形成水穩定相。完成該反應前，磷酸鋰玻璃提供強化的反應物成分可動性，而助於燒結與緻密化。

範例 2 – 透過 LAP 玻璃與 TiO_2 的 LATP

【0030】形成具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 之組成物的鋰離子陶瓷電解質。此材料受鋁摻雜，已顯示具有超過 10^{-4} S/cm 的高鋰離子導電率。

【0031】相較於磷酸鋰玻璃， $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃較不吸濕，且可被研磨至次微米的粒徑。第 2 圖顯示 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 「LAP」組成物空間內的玻璃形成區域。區域「1」對應熔融後立刻形成澄澈玻璃的組成範圍，而區域「2」內的組成物形成部分結晶的玻璃。

【0032】此範例中，組成物（以 mol.% 計）為 29.2% Li_2O 、8.3% Al_2O_3 及 62.5% P_2O_5 （組成物 B）的 LAP 玻璃是透過熔融適當量的碳酸鋰、偏磷酸鋁、與磷酸的混合物而製成。這些成份在鉑坩堝中混合，在 250°C 隔夜乾燥、且在 1000°C 熔

融。一個情況中，該液體熔融物被澆倒至鋼板上而淬火，故產生部分結晶的玻璃。部分結晶是由粉末 x 光繞射所鑑定，粉末 x 光繞射確認結晶的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 形成在其他另外的玻璃性間質中。在不同的情況中，除了將液體熔融物澆倒至鋼板上之外，該澆倒的液體經滾輪淬火，此舉增加淬火速率並且產生澄澈的玻璃。

【0033】使所形成的玻璃破裂並且進行乾式研磨，而形成自由流動的粉末。粉末化的玻璃在溶劑混合物中混合，該溶劑混合物含有乙醇、丁醇、丙二醇、與 Emphos 分散劑。該粉末在高能量磨粉式（attrition）研磨中濕式研磨至 $d_{50} < 0.5$ 微米的粒徑。另外，透過在類似的溶劑系統中混合奈米 TiO_2 且磨粉式研磨至 $d_{50} < 0.5$ 微米的聚集尺寸，而製備奈米顆粒 TiO_2 （Aldrich，15 nm 的主要粒徑）。

【0034】透過提供具有小粒徑的反應物，可控制（即最小化）最終膜內的粒徑；但申請人不希望被理論所束縛。

【0035】來自兩種研磨批料（LAP 玻璃、奈米 TiO_2 ）的固體混合成所得的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 組成物，且經進一步的研磨而促進該兩種反應物材料良好混合。聚乙烯醇縮丁醛黏結劑與塑化劑溶解至該研磨批料，以製作薄片注漿的泥漿。多個實施例中，薄片注漿的泥漿可視情況包括黏結劑與塑化劑之一或二者。該泥漿經薄片注漿、乾燥、釋放與在 850°C 燒製（fire）兩小時，以製作樣本電解質膜。

【0036】來自樣本膜的樣本被裁切成直徑 1”的碟狀物，並且透過 SEM 分析微結構、XRD 分析相組成、以及阻抗頻譜術

分析導電率而辨識特徵。剖面 SEM 影像顯示於第 3 圖。膜 300 是自立的（free-standing，即未受基材支撐）、緻密的、密封的，且具有低於 1 微米的平均粒徑以及約 30 微米的厚度。阻抗頻譜術顯示 3×10^{-4} S/cm 的導電率。XRD 顯示反射與幾近純的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 一致。

【0037】相較於玻璃陶瓷方法（該方法可涉及超過 1300°C 的處理溫度），與本範例相關的相對低的處理溫度盡量減少鋰與磷的損失，而造成更可再現、較低成本的製程。

範例 3 – LAGP

【0038】描述於範例 2 的 LAP 玻璃與含 GeO_2 的研磨批料混合，該研磨批料被研磨至 d50 低於 0.5 微米。薄片注漿的生薄片是以類似範例 2 所用的方式製備。該薄片經乾燥、裁切、釋放、及在 900°C 燒結 2 小時，以製作膜樣本。樣本被切成直徑 1”的碟狀物，並且由 SEM、XRD、與阻抗頻譜術辨識特徵。所得的膜緻密、密封、且具有低於 1 微米的平均粒徑。XRD 顯示幾近純的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 。阻抗頻譜術測量到 1.8×10^{-4} S/cm 的導電率。

範例 4 – LASnP

【0039】描述於範例 2 的 LAP 玻璃與含 SnO_2 的研磨批料混合，該研磨批料被研磨至 d50 低於 0.5 微米。薄片注漿的生薄片是以類似範例 2 所用的方式製備。該薄片經乾燥、裁切、釋放、及在 900°C 燒結 2 小時，以製作膜樣本。樣本被切成

直徑 1”的碟狀物，並且由 SEM、XRD、與阻抗頻譜術辨識特徵。所得的膜緻密、密封、且具有低於 1 微米的平均粒徑。XRD 顯示幾近純的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 。阻抗頻譜術測量到 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的導電率。

【0040】 由於玻璃相中氧化錫的有限溶解度，故申請人相信本範例的 LASnP 組成物不能透過玻璃陶瓷方法產生。

範例 5 – 經修飾的 LAP 玻璃

【0041】 爲了減少起始 LAP 玻璃的吸濕性，且爲了透過增加玻璃的玻璃轉移溫度而減少研磨時間，起始 LAP 玻璃可透過納入最終的 NASICON 材料中期望的一小部分過渡金屬而修飾。下文中的表比較各種「LAP+M」熔融物的吸濕表現以及達成 d50 低於 0.5 微米的所需研磨時間。表 1 中，在 ID 欄中的標號「a」代表 Al 取代的量，即 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{M}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 。 Li_2O 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 TiO_2 與 GeO_2 組成物是以 mol.% 記敘。熔融溫度 T_m 是給定爲攝氏度數。表的第 9 欄指出該玻璃是否吸濕。第 10 欄中，研磨時間給定爲小時。如參考範例 5-8 所見，添加 TiO_2 及/或 GeO_2 可減少吸濕表現並且減少研磨時間。

表 1 修飾過的 LAP 玻璃組成物

	ID	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	GeO ₂	T _m	吸濕	研磨
1	LATP	0.175	0.050	0.375	0.400	0.000	--		
2	LP, _a = 0	0.250	0.000	0.750	0.000	0.000	1100	是	
3	LP+G	0.225	0.000	0.675	0.000	0.100	1200	是	

	,a=0								
4	LAP,a =0.2	0.273	0.045	0.682	0.000	0.000	1100	是	
5	LAP+ T,a=0. 2	0.245	0.041	0.614	0.100	0.000	1200	否	
6	LAP,a =0.4	0.292	0.083	0.625	0.000	0.000	1000	否	240
7	LAP+ T,a=0. 4	0.263	0.075	0.563	0.100	0.000	1300	否	96
8	LAP+ G,a=0 .4	0.263	0.075	0.563	0.000	0.100	1200	否	96

【0042】表 1 中，就範例 5-7 而言，由 XRD 所鑑定的主要相各別為 TiP_2O_7 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 與 TiP_2O_7 。對樣本 8 的 XRD 掃描為非晶形。

範例 6 – 非晶形的火焰噴霧粉末

【0043】在進一步的實施例中，密封的 LATP 膜可由非晶形磷酸鈦（TP）及/或磷酸鋁鈦（ATP）材料透過反應性燒結製成。火焰噴霧熱解（flame spray pyrolysis (FSP)）方法用於生成非晶形的 TP 與 ATP 奈米粉末。在 FSP 製程中，Ti、Al、與 P 前驅物溶解於有機溶劑中，所述 Ti、Al、與 P 前驅物諸如異丙醇鈦、三-二級丁醇鋁（Al tri-sec butoxide）、 AlCl_3 、

磷酸三甲酯等，而有機溶劑諸如為乙醇、異丙醇、乙二醇單甲醚等。由於某些前驅物具高揮發性，所以溶液中的前驅物濃度可為至少 30%（例如至少 40%），以盡量減少燃燒期間前驅物材料的損失。示範性製程中，該溶液透過噴嘴噴霧（該噴嘴被 CH_4/O_2 火焰環繞），以燃燒噴霧的液滴。火焰中，前驅物材料反應而形成奈米粉末產物。

表 2 TP 與 ATP 材料的前驅物與粉末組成物

	溶液	粉末	LATP 目標
樣本	P/Ti	P/Ti	P/Ti
TP1	2.4	1.24	1.857
TP2	2.2	1.48	
TP3	1.8	1.48	
	P/(Al+Ti)	P/(Al+Ti)	P/(Al+Ti)
ATP1	1.95	1.03	1.5
ATP2	1.08	1.02	
ATP3	1.27	1.44	

【0044】表 2 列出示範性 TP 與 ATP 材料的示範性前驅物（溶液）組成物以及相對應的粉末組成物。所得粉末的 XRD 繞射掃描顯示於第 4 圖（TP）與第 5 圖（ATP）。

【0045】示範性的合成中，實質上非晶形的 ATP 粉末是由火焰噴霧熱解技術製造。ATP 粉末組成物（以 mol.%計）為 $0.1065 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.518 \text{ TiO}_2 - 0.376 \text{ P}_2\text{O}_5$ 。非晶形 ATP 奈米粉末是與 TiP_2O_7 、 Li_3PO_4 與 Li_2CO_3 的結晶粉末混合的濕式研磨物，且該混合物經磨粉式濕式研磨至低於 0.5 微米的粒徑。該粉末混合物經薄片注漿及在 850°C 加熱兩個小時，以形成

具次微米平均粒徑的密封 LATP 膜。LATP 膜的組成物（以 mol.% 計）為 $0.175 \text{ Li}_2\text{O} - 0.05 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.4 \text{ TiO}_2 - 0.375 \text{ P}_2\text{O}_5$ 。

【0046】在此揭露的是用於製作緻密、密封、鋰離子導電性陶瓷電解質膜的方法。由於不需要勻相的玻璃起始相，相較於使用習知玻璃陶瓷製程可得的組成空間，該方法可應用至更為寬廣的組成空間。此外，因為相較於用於玻璃陶瓷常規方法中的處理溫度，所使用的反應物材料一般具有較低的處理溫度，所以可達成顯現更佳製程控制的較低成本的製程，尤其是存在揮發性磷酸鋰物種時。

【0047】如在此所用，除非上下文中另外清楚地指示，否則單數形式的「一」與「該」包括複數形式參考物。因此，例如，除非上下文中另外清楚地指示，否則「一反應物」的參考物包括具有兩個或更多個此類「反應物」的範例。

【0048】範圍在此可表達成從「大約」一個特定數值及/或到「大約」另一特定數值。當表達這樣的範圍時，範例包括從該一個特定數值及/或至其餘特定數值。類似地，當透過使用前置詞「大約」將數值表達成近似值時，應瞭解該特定數值形成另一態樣。應進一步瞭解，每一範圍的端點無論涉及其餘端點或與其餘端點無涉，皆是有意義的。

【0049】除非另外明確陳述，否則申請人不希望在此提出的任何方法被詮釋成需要以特定順序執行該方法之步驟。因此，當方法請求項不確切記載該請求項之步驟所依循的順序或在請求項或說明書中無另外特定陳述該等步驟受限於特定順序時，申請人不希望推斷任何特定的順序。

【0050】也應注意，在此的記載是指本發明的部件（或成分）是「經設置」或「適於」以特定方式作用。在這方面，這樣的部件（或成分）是「經設置」或「適於」實施特定性質，或以特定方式作用，其中這樣的記載是結構性記載，而非所希望的用途之記載。更詳細而言，在此對於部件（或成分）「經設置」或「適於」的方式的參考物是標注該部件（或成分）的現存實體條件，且就此而言，被視為該部件（或成分）的結構性特徵的明確記載。

【0051】對於發明所屬技術領域中具有通常知識者而言，將明瞭可對本發明製做各種修飾形式與變化形式，但不可背離本發明的精神與範疇。由於發明所屬技術領域中具有通常知識者能夠思及結合本發明之精神與本質的所揭露之實施例的修飾形式組合、次組合、與變化形式，因此應將本發明理解成包括在如附的請求項（及該等請求項之等效物）範圍內的一切。

【符號說明】

【0052】 300 膜

【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

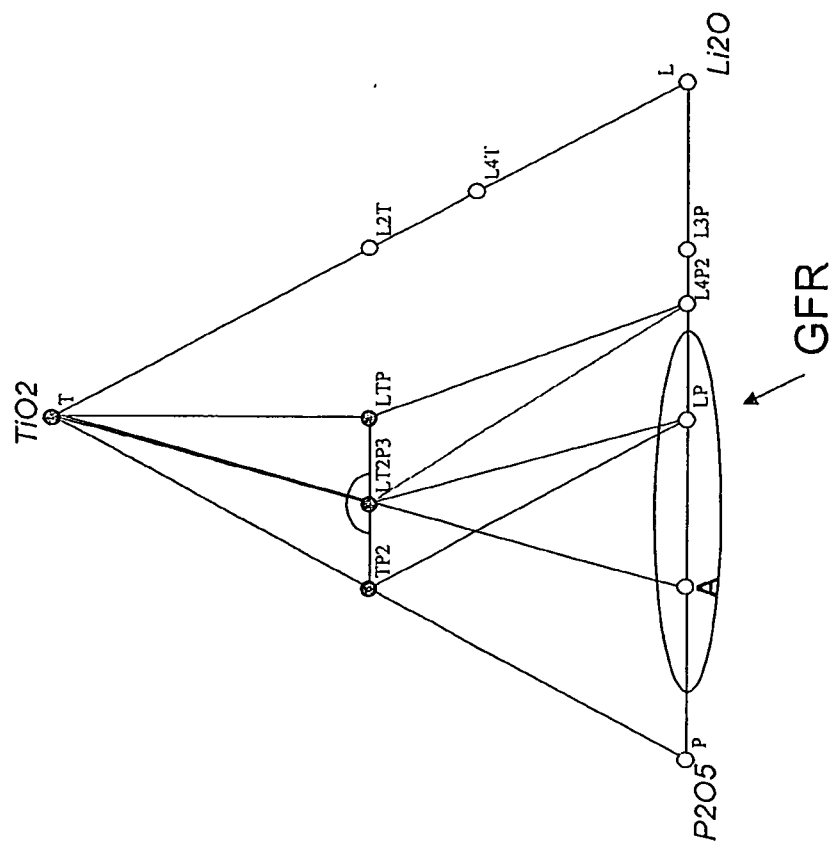
申請專利範圍

1. 一種形成一固體鋰離子電解質膜的方法，該方法包含以下步驟：
將一非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物結合一耐火氧化物反應物以形成混合物；
澆鑄該混合物以形成一生坯，以及
燒結該生坯以形成一固體膜。
2. 如請求項 1 所述之方法，其中該非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物是選自由以下物質所構成之群組：磷酸鋰玻璃、磷酸鍺玻璃、磷酸鋰鋁玻璃、與結晶的磷酸鋰鋁陶瓷。
3. 如請求項 1 所述之方法，其中該非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物進一步包含一氧化物修飾劑。
4. 如請求項 3 所述之方法，其中該氧化物修飾劑選自由 TiO_2 、 GeO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 與 SnO_2 構成的群組。
5. 如請求項 1 所述之方法，其中該非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物是非晶形磷酸鋁鈦。

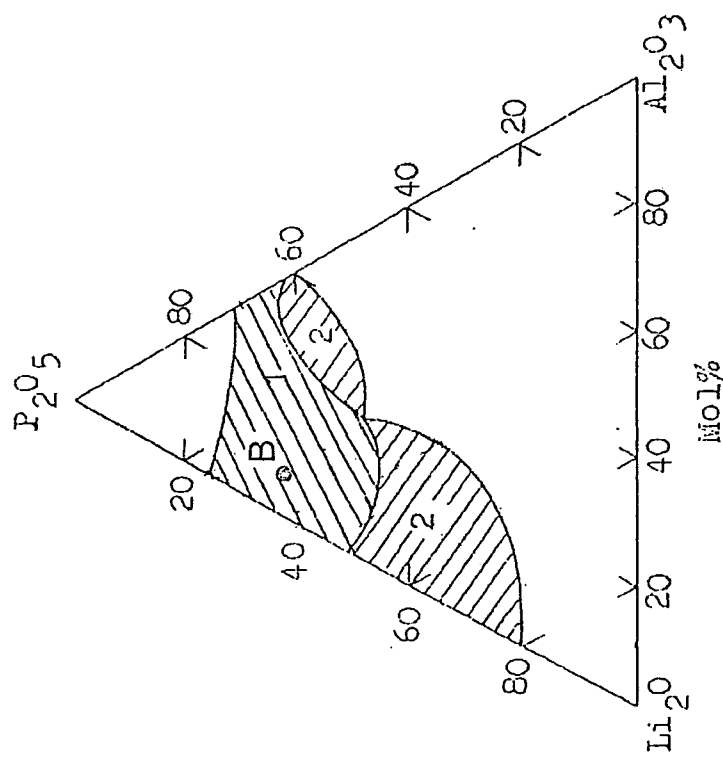
6. 如請求項 1 所述之方法，其中該耐火氧化物反應物選自由氧化鈦、氧化錫、與氧化鋯所構成的群組。
7. 如請求項 1 所述之方法，其中該非晶形、玻璃性、或低熔融溫度的固體反應物的一平均粒徑低於 0.5 微米，且該耐火氧化物反應物的一平均粒徑低於 0.5 微米。
8. 如請求項 1 所述之方法，其中一燒結溫度低於 1100°C。
9. 如請求項 1 所述之方法，其中形成該膜的一最高處理溫度低於 1300°C。
10. 如請求項 1 所述之方法，其中該澆鑄包含薄片注漿。
11. 如請求項 1 所述之方法，其中該生坯包含一黏結劑與一塑化劑之一或多者。
12. 如請求項 1 所述之方法，其中該膜的一厚度低於 200 微米。
13. 如請求項 1 所述之方法，其中該膜的一厚度低於 50 微米。
14. 如請求項 1 所述之方法，其中該膜的一導電率大於 10^{-4} S/cm。

15. 如請求項 1 所述之方法，其中該膜的一密度為該膜理論密度的至少 95%。
16. 如請求項 1 所述之方法，其中該膜的一組成物是以化學式 $\text{Li}_{1+x-y}\text{M}_x\text{M}'_{2-x-y}\text{M}''_y(\text{PO}_4)_3$ 表達，其中 M 是一 3^+ 離子，M' 是一 4^+ 離子，M'' 是一 5^+ 離子，且 $0 \leq x \leq 2$ 且 $0 \leq y \leq 2$ 。
17. 如請求項 16 所述之方法，其中 M 是 Al 或 Fe，M' 是選自由 Ti、Sn、Nb、與 Ge 構成的群組，且 M'' 是 Nb。
18. 一種固體鋰離子電解質膜，該膜具有一組成物，該組成物是以化學式 $\text{Li}_{1+x-y}\text{M}_x\text{M}'_{2-x-y}\text{M}''_y(\text{PO}_4)_3$ 表達，其中 M 是一 3^+ 離子，M' 是一 4^+ 離子，M'' 是一 5^+ 離子，且 $0 \leq x \leq 2$ 且 $0 \leq y \leq 2$ 。
19. 如請求項 18 所述之電解質膜，其中 M 是 Al 或 Fe，M' 是選自由 Ti、Sn、Nb、與 Ge 構成的群組，且 M'' 是 Nb。
20. 如請求項 18 所述之電解質膜，其中該膜的一厚度低於 200 微米。
21. 如請求項 18 所述之電解質膜，其中該膜的一導電率大於 10^{-4} S/cm 。

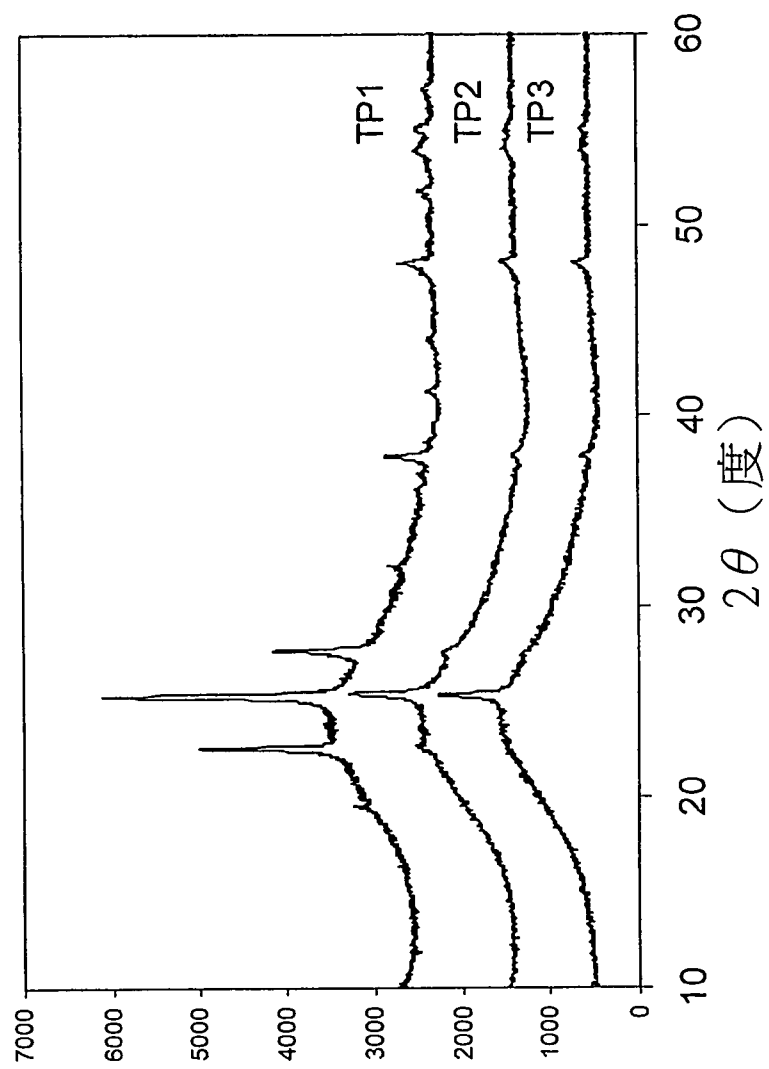
22. 如請求項 18 所述之電解質膜，其中該膜的一密度為該膜理論密度的至少 95%。
23. 一種固體電解質膜，該膜包含一第一粉末與一第二粉末的一燒結反應產物，其中
- 該第一粉末包含一第一無機、非鋰離子導電 (non-lithium-ion-conductive) 玻璃或陶瓷，以及
- 該第二粉末包含一第二無機、非鋰離子導電玻璃或陶瓷。
24. 如請求項 23 所述之固體電解質膜，其中該第一粉末包含由磷酸鋰玻璃、磷酸鋇玻璃、磷酸鋰鋁玻璃、與結晶的磷酸鋰鋁陶瓷所構成之群組選出的一材料，且該第二粉末包含由氧化鈦、氧化錫、與氧化鋇所構成之群組選出的一材料。



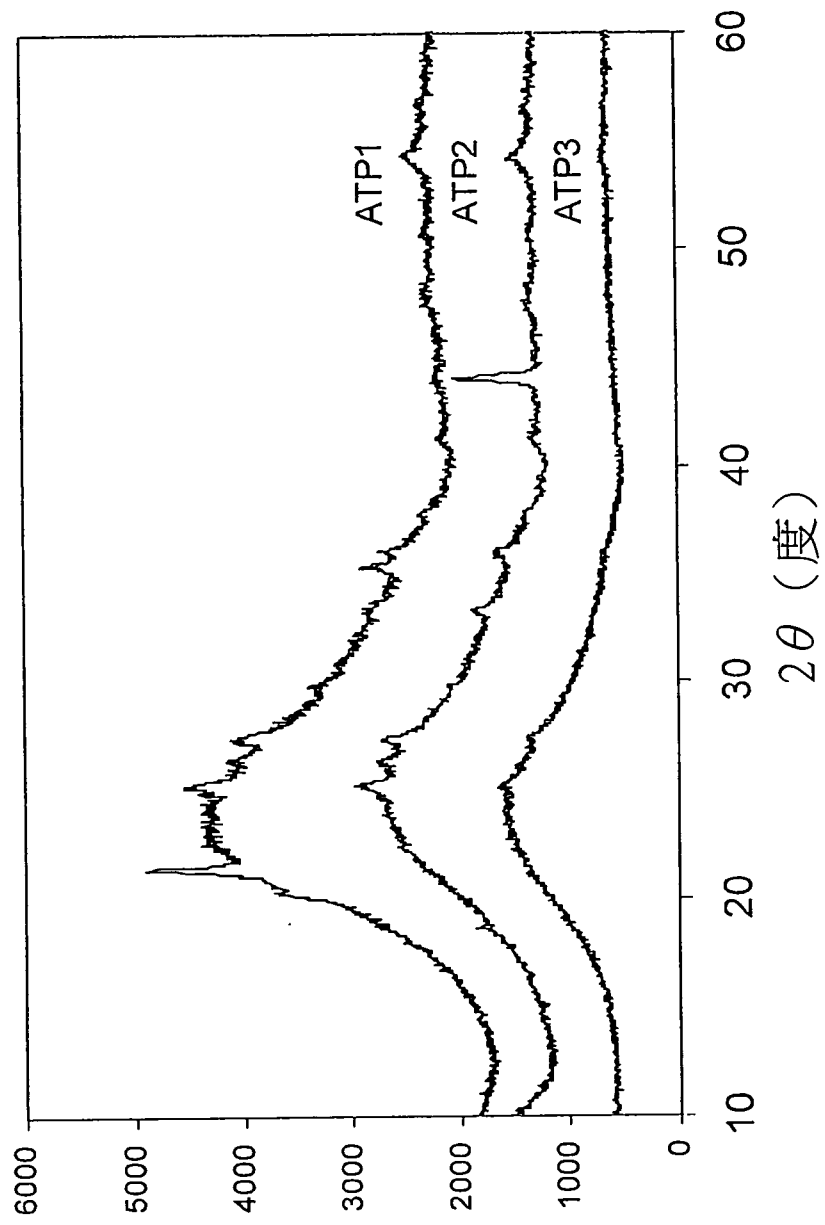
第1圖



第2圖



第4圖



第5圖