

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6632535号
(P6632535)

(45) 発行日 令和2年1月22日 (2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日 (2019.12.20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 3 C 10/02 (2006.01)

C O 3 C 10/02

C O 3 B 32/02 (2006.01)

C O 3 B 32/02

C O 3 B 5/235 (2006.01)

C O 3 B 5/235

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

Z

請求項の数 19 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-548084 (P2016-548084)
 (86) (22) 出願日 平成27年1月19日 (2015.1.19)
 (65) 公表番号 特表2017-511781 (P2017-511781A)
 (43) 公表日 平成29年4月27日 (2017.4.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/050889
 (87) 国際公開番号 W02015/110385
 (87) 国際公開日 平成27年7月30日 (2015.7.30)
 審査請求日 平成29年9月20日 (2017.9.20)
 (31) 優先権主張番号 102014100684.4
 (32) 優先日 平成26年1月22日 (2014.1.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504299782
 ショット アクチエンゲゼルシャフト
 Schott AG
 ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベ
 ルクシュトラッセ 10
 Hattenbergstr. 10, D-
 55122 Mainz, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100116403
 弁理士 前川 純一
 (74) 代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康

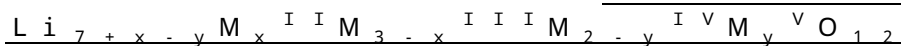
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガーネット型結晶構造を有するイオン伝導性ガラスセラミック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン電池、全固体電池、リチウム空気電池又はリチウム硫黄電池のための、
 少なくとも 5 質量%、且つ最大 40 質量%の非晶質割合を有するガーネット型主結晶相を
 含むリチウムイオン伝導性ガラスセラミックであって、以下の化学式：



(式中、 M^{II} は二価のカチオンであり、 M^{III} は三価のカチオンであり、 M^{IV} は四
 価のカチオンであり、 M^V は五価のカチオンであり、ここで、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$
 ある)

を有するガーネット型主結晶相を含み、

10 ~ 25 質量%の Li_2O 、合計 40 ~ 60 質量%の少なくとも 1 つのランタノイドの
 酸化物、15 ~ 35 質量%の ZrO_2 を含む、前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミッ
 ク。

【請求項 2】

非晶質割合が最大 30 質量%である、請求項 1 に記載のガラスセラミック。

【請求項 3】

少なくとも $5 \times 10^{-5} S/cm$ のイオン伝導性を有する、請求項 1 又は 2 に記載のガ
 ラスセラミック。

【請求項 4】

前記化学式において、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ である、請求項 1 から 3 までのいずれか

1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 5】

10 ~ 20 質量%の Li_2O を含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 6】

合計 50 ~ 60 質量%の少なくとも 1 つのランタノイドの酸化物を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 7】

15 ~ 30 質量%の ZrO_2 を含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 8】

0 ~ 10 質量%の、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 In_2O_3 及びそれらの混合物からなる群から選択される酸化物を含む、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 9】

0 ~ 20 質量%の Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 P_2O_5 及びそれらの混合物からなる群から選択される酸化物を含む、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 10】

0 ~ 10 質量%の、 TiO_2 、 HfO_2 、 SnO_2 、及びそれらの混合物からなる群から選択される酸化物を含む、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 11】

0 ~ 10 質量%の、 RO 、 ZnO 及びそれらの混合物からなる群から選択される酸化物の少なくとも 1 つを含み、その際、 R はアルカリ土類金属イオンである、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの、リチウムイオン電池、全固体電池、リチウム空気電池又はリチウム硫黄電池内の電解質又は電解質添加剤としての使用。

【請求項 13】

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの、リチウムイオン電池、全固体電池、リチウム空気電池又はリチウム硫黄電池内の電極添加剤としての使用。

【請求項 14】

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの、複合電解質の構成要素としての使用。

【請求項 15】

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの、電極上のコーティング又はコーティングの構成要素としての使用であって、前記ガラスセラミックがコーティングの 50 ~ 100 体積%を構成する、前記使用。

【請求項 16】

ガラスセラミックの出発材料を熔融し且つ均質化し、熔融物の冷却に続いてセラミック化を行うことによってガラスセラミックを生成する、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの製造方法。

【請求項 17】

熔融及び均質化を誘導加熱したスカルつぼ内で行う、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

冷却液が流れる複数の金属管からなるスカルつぼを使用し、前記金属管は、前記金属管の間にスロット状の間隔を有し、更に前記金属管を外側から取り囲む誘導コイルを有し、その際、前記金属管が互いに短絡されている、請求項 17 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 19】

溶融及び均質化を保護空気下でガラスカーボンるつぽ内で行う、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に、リチウムイオン電池又は他の電池設計、例えばリチウム - 空気電池又はリチウム - 硫黄電池に使用され得る電解質又は電解質添加剤に関する。

【0002】

リチウムイオン電池及び未来の電池設計、例えばリチウム空気電池又はリチウム硫黄電池は、高エネルギー密度は別として、安全性と信頼性に対して高い要求を満たさなければならず、これらは総耐久年数にわたり保証されなければならない。この点で液体電解質は、これまでにしばしば好ましくないことが判明している。液体電解質は溶解し易く、このことが伝導率の損失及び／又は望ましくない分解生成物をもたらすため、また、液体電解質は燃焼し易いためである。

10

【0003】

しかしながら、代替手段は、ほんのわずかなイオン伝導率しか有していない高分子電解質である。これとは対照的に、液体と高分子電解質との組み合わせであるゲル電解質は、多くの場合、優れた伝導性を有しているが、可燃性になる傾向がある。

【0004】

20

この理由のため、固体電解質を代替手段として開発することが長期間にわたり試みられてきた。固体電解質に対して、少なくとも 10^{-5} S/cm のイオン伝導率、より好ましくは少なくとも 10^{-4} S/cm のイオン伝導率が求められている。同時に電子伝導率は、電池の自己放電を回避するために、少なくとも $4 \sim 5$ 桁低くなければならない。また、電池に使用される全ての材料に対する耐薬品性は、特に金属リチウムに対して期待されている。当然ながら、十分な電気化学的安定性も、電池の充放電（サイクル）の間、存在するべきである。

【0005】

このような要求は、公知の材料によってはほとんど満たされていない。公知の材料は、一方で、主な構成要素のリチウム、リン、硫黄を有する硫化物系を含み、他方で、NaSiCon又はガーネット型結晶相を有する酸化物系を含む。

30

【0006】

Li-S-P 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 又は $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ Li-S-P 、及び $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ などの硫化組成物は、多くの場合、開始成分を保護ガス下で粉砕することによって及びその後の温度処理（通常、同様に保護ガス下で）によって製造されている（この目的のために US 2005/0107239 A1、US 2009/0159839 A1 を参照）。 10^{-3} S/cm を上回る部分的なイオン伝導率は、室温で報告されている。

【0007】

しかしながら、かかる材料の大規模生産は空気の下で行わなければならない、また、材料が空気中で安定していないため複雑である。特に、ごく少量の水の存在は、急速な崩壊をもたらすことが見出された。これは、生産及び加工コストの増加につながり、安全性の技術的な問題を引き起こす。

40

【0008】

また、 10^{-4} S/cm を上回る NaSiCon 伝導率を有する酸化物系にも、室温で到達し得る。

【0009】

しかしながら NaSiCon 材料は通常、アノードを保護するために追加の保護層を利用しなければならない金属リチウムに対して安定ではない（EP 1673818 B1 を参照）。更に、高い伝導率のために、多くの場合、ゲルマニウム、タンタル、又はガリウム

50

などの高価な原料の使用が必要となる。

【0010】

代替手段は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などのガーネット様結晶相を有する系である（US 2010/0047696 A1）。DE 102007030604 A1及びWO 2005/085138 A1から、ガーネット型結晶相（ $\text{Li}_{7+x}\text{A}_x\text{G}_3-x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （A：二価のカチオン、G：三価のカチオン）又は $\text{Li}_{5+x}\text{A}_x\text{G}_3-x\text{M}_2\text{O}_{12}$ （A：二価のカチオン、G：三価のカチオン、M：五価のカチオン））が知られている。純粋な系 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ では、室温で安定な正方晶ガーネット相から立方ガーネット相まで、可逆的な相転移が約150～200で起こる。正方晶ガーネット相は、約 $1.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ のリチウムイオン伝導率をもたらす（J. Akawaら, Journal of Solid State Chemistry 182 (2009年), 2046～2052頁を参照）。アルミニウム又はタンタルなどを用いるドーピングによって安定化可能な立方相は、室温でも 10^{-4} S/cm のオーダーの伝導率を示す（EP 2159867 Aを参照）。

10

【0011】

リチウム - ガーネット型結晶相を有する材料は通常、固体の焼結経路（多くの場合、複数の摩砕及び複数の温度処理操作を必要とする）により製造されている（EP 2159867 A1を参照）。

【0012】

この製造の問題点は、所望の結晶相を生成するために必要な約1250までの高温であり、これは同時に強力なリチウムの蒸発を引き起こす。使用するリチウム比率が高すぎると、より不良な伝導率を有する正方相の安定化につながる一方、低すぎるリチウム比率は、異相の生成につながる。これにより、高伝導性の純粋な相材料を工業的規模で製造することが、複雑になる。

20

【0013】

DE 102012207424 B3から、イオン伝導性のアルカリ含有ガラスセラミックが知られており、その際、ガラスセラミックが発火ガラスからセラミック化された後、ガラスセラミックのアルカリイオンの少なくとも一部が、異なる原子番号、好ましくはより小さい原子番号のアルカリイオンと交換される。ガラスセラミックは、主結晶相としてネフェリン又はカーネギーアイト（carnegeit）を含み、アルカリイオン交換前に、少なくとも以下の成分を含む：15～75質量%の SiO_2 、4～60質量%の Al_2O_3 、4～65質量%の Na_2O 、0～10質量%の Li_2O 、0～10質量%の TiO_2 、0～10質量%の ZrO_2 、0～5質量%の SnO_2 、0～20質量%の B_2O_3 、0～30質量%の P_2O_5 。ガラスセラミックは、出発材料を1600～1650で熔融することによって白金 - ロジウムるつぼ内で熔融し、精製し、攪拌し、それから鑄造し、次にセラミック化プログラムに従って制御されて、ガラスセラミックになる。ガラスセラミックは、 $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_2TiO_3 という組成に応じて、支配相として及び副相としてネフェリン（ NaAlSiO_4 ）を含む。 LiNO_3 浴（340で6時間）では、ナトリウムがほぼ完全にリチウムと交換される。リチウムイオン伝導率は、約 10^{-4} S/cm の範囲である。かかるガラスセラミックで重要な部分は、結晶相の内部でアルカリイオンがパーコレーション経路で、部分的には、ほぼ共有結合性の固定された結合内で生じたネットワーク内の真のチャンネル構造内で、比較的自由に移動できる1つ以上の結晶型の結晶相である。かかるネットワークは特に、酸素原子を結合させて、多価カチオン、特に三価～五価カチオンを使用して設計することに留意すべきである。このような結晶型は、ペロブスカイト型リチウム - ランタン - チタネート $\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 、ナトリウムベータ - アルミニウムネート $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 、ボレート、ホスフェート、チェーン、バンド、レイヤー及びフレームワークシリケートなどの多くの結晶系で見られるであろう。この文脈では、ガーネット型の $\text{Li}_5\text{La}_3(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_{12}$ についても言及されている（Philippe Knauth: Inorganic solid Li ion conductors: An overview, Solid State Ionics 180 (2009年) 911～916頁を参照）。しかしながら製造に関して、この点について何も開示されていない。

30

40

50

【0014】

これを勘案して本発明は、リチウムイオン電池、全固体電池、リチウム空気電池又はリチウム硫黄電池内の固体電解質として又は電解質添加剤として適した材料を開示するという課題に基づくものである。ここでは、技術的規模での生産も、可能な限り単純で且つ費用対効果の高い手段で可能になるものとする。

【0015】

本発明によればこの課題は、少なくとも5質量%、好ましくは少なくとも10質量%の非晶質部分を有するガーネット型主結晶相を有するリチウムイオン伝導性ガラスセラミックによって解決される。

【0016】

本発明の課題は、この方法で完全に解決される。

【0017】

本発明によればガラスセラミックとは、熔融技術の経路で製造され、その後の特定の温度処理によりガラスセラミックになった材料として理解される。

【0018】

本発明によるガラスセラミックは、少なくとも5質量%の非晶質割合を含む。伝導率は、非晶質割合によって良い影響を受ける。しかしながら、非晶相の割合は、40質量%を下回り、好ましくは30質量%以下でなければならない。なぜなら、それ以外の場合、総伝導率が低下するからである。

【0019】

ガラスセラミックの製造における更なる利点は、構造が特定の結晶化によって直接影響を受け、それによって伝導率が更に良い影響を受け得る可能性にある。

【0020】

本発明によるガラスセラミックは、好ましくは、少なくとも $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、好ましくは少なくとも $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ のイオン伝導率を有する。イオン伝導率は、部分的にかなり高くなることもある。

【0021】

本発明によるガラスセラミックは、好ましくは化学式： $\text{Li}_{7+x-y} \text{M}_x^{\text{I}} \text{M}_3^{\text{II}} \text{M}_2^{\text{III}} \text{M}_y^{\text{IV}} \text{O}_{12}$ （式中、 M^{I} は二価のカチオンであり、 M^{II} は三価のカチオンであり、 M^{IV} は四価のカチオンであり、 M^{V} は五価のカチオンであり、ここで、好ましくは $0 < x < 3$ 、更に好ましくは $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、特に好ましくは $0 < y < 1$ である）による、ガーネット型主結晶相を含む。

【0022】

ガラスセラミックは例えば、好ましくはリチウム、ランタン及びジルコニウムの酸化物を含むだけでなく、室温で立方ガーネット相の安定化を可能にし、且つ所望のように溶解性、加工又は電気化学的特性などの更なる特性に良い影響を与える、更なるドーピング材料も含む。

【0023】

本出願内で、特定の成分が組成物中に存在する形で、又は組成物が特定の成分を含む形で組成物が与えられる限り、これらは常に任意の追加の成分が組成物中に含まれ得ると理解されるべきである（オープン組成物）。

【0024】

しかしながら本発明の更なる構成において所定の組成物は、ガラス製造の性質に起因する不可避の汚染とは別に、それぞれの所定の成分が、その中に含有されている（クローズド組成物）とも理解される。使用される原料の純度に応じて、このような不可避の汚染は、1質量%、好ましくは0.5質量%、更に好ましくは0.1質量%、又は更に0.05質量%の最大値に制限されている。

【0025】

本出願では、組成物が特定の成分から成る形で与えられる限り、これらの組成物は常に、所定の成分のみがその中に含有されている（クローズド組成物）と理解されるべきであ

10

20

30

40

50

るが、ただし、ガラス製造の性質に起因する不可避の汚染がそこに含有され得る。使用される原料の純度に応じて、このような不可避の汚染は、1質量%、好ましくは0.5質量%、更に好ましくは0.1質量%、又は更に0.05質量%の最大値に制限される。

【0026】

本出願の組成物が、特定の成分を列記することによって実施例に示される限り、これらの記述は、クロード組成物として理解されるべきであるが、ただし、ガラス製造の性質に起因する不可避の汚染がその中に含有され得る。使用される原料の純度に応じて、かかる不可避の汚染は、1質量%、好ましくは0.5質量%、更に好ましくは0.1質量%、又は更に0.05質量%の最大値に制限される。

【0027】

10

好ましくは、ガラスセラミックは、10~25質量%の Li_2O 、特に好ましくは10~20質量%の Li_2O を含む。

【0028】

更に好ましくは、ガラスセラミックは、40~60質量%、特に好ましくは50~60質量%の少なくとも1つのランタンノイドの酸化物、好ましくは La_2O_3 を含む。

【0029】

本発明の更なる開発によれば、ガラスセラミックは15~35質量%、好ましくは15~30質量%、更に好ましくは20~30質量%の ZrO_2 を含む。

【0030】

これらの原料を使用して、所望の主結晶相を、特に簡単且つ費用対効果の高い方法で実現することができる。

20

【0031】

上記の化学式による更なるドーピング材料の添加により、更に特定の主混晶相を生成することができる、それによって伝導性を更に最適化することができる。

【0032】

本発明の更なる開発によるガラスセラミックは、好ましくは、0~10質量%、更に好ましくは0~5質量%、更に好ましくは1~5質量%の、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 In_2O_3 及びそれらの混合物からなる群から選択される酸化物を含む。

【0033】

30

本発明の更なる開発によれば、ガラスセラミックは、好ましくは0~20質量%、更に好ましくは1~20質量%、更に好ましくは0~13質量%、更に好ましくは1~13質量%、特に好ましくは5~13質量%の Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 P_2O_5 及びそれらの混合物からなる群から選択される酸化物を含む。

【0034】

本発明の更なる開発によれば、ガラスセラミックは、好ましくは0~10質量%、更に好ましくは0~5質量%、特に好ましくは1~5質量%の、 TiO_2 、 HfO_2 、 SnO_2 、及びそれらの混合物からなる群から選択される酸化物を含む。

【0035】

本発明の更なる開発によれば、ガラスセラミックは、好ましくは0~10質量%、更に好ましくは1~10質量%の、 RO 、 ZnO 及びそれらの混合物からなる群から選択される酸化物の少なくとも1つを含み、その際、 R はアルカリ土類金属イオンである。

40

【0036】

これらの添加により、所望の特性に更に良い影響を与えることができる、即ち、特に伝導性を高めることができ、電池内で使用される材料に対する化学的安定性に良い影響を与えることができ、また、熔融中の生産が部分的に単純化される。また、電池サイクルの間の十分な電気化学的安定性に良い影響を与えることができる。

【0037】

本発明によるガラスセラミックは好ましくは、リチウムイオン電池、全固体電池、リチウム空気電池又はリチウム硫黄電池内の電解質として又は電解質添加剤として使用される

50

。

【0038】

また、かかる電池における電極添加剤としてのガラスセラミックの適用が考えられる。

【0039】

薄い層又は膜などの全ての公知の統合形態が、単一の電解質として又は異なる材料と一緒にした電解質の構成要素として可能である。このような層又は膜の製造のために、ガラスの成形可能性（溶融、引裂、圧延等）とは別に、スクリーン印刷、箔キャストイング又はコーティング技術などの技術も使用され得る。

【0040】

電極上のコーティング、例えば複合電解質、好ましくは高分子固体膜の構成要素としての利用も可能である。ガラスセラミックは、コーティングの構成要素としても使用されてよく、その際、ガラスセラミックは好ましくは、コーティングの50～100体積%、更に好ましくは70～95体積%、特に好ましくは80～90体積%である。

10

【0041】

本発明によるガラスセラミックは、出発材料の溶融及び均質化によって及び溶融物の冷却によって（好ましくは、キャストイング後）、直接固化によって又は制御冷却によって、又は焼入れ後に続いてガーネット型主結晶相を有するガラスセラミック材料に温度処理（セラミック化処理）することにより製造することができる。

【0042】

好ましくは、溶融及び均質化は、誘導加熱されたスカルるつぼ内で行われる。

20

【0043】

リチウム含有ガラス溶融物は、非常に攻撃的であるため、白金又は白金ロジウムるつぼ内での溶融は、最大でも実験室規模でしか実施できない。白金るつぼ内での溶融は、るつぼ材料への攻撃、及び製造された製品内の希少な材料の検出可能画分への攻撃につながる。これも有害な影響を及ぼす電子伝導性をかなり増加させる。

【0044】

溶融技術による製造の更なる可能性はガラスカーボンるつぼの利用である。しかしながらこれらのるつぼは、必要とされる高温において、酸素含有雰囲気下で酸化されるので、生産は保護雰囲気（窒素又はアルゴン）下で行わなければならない。従ってこれらの製造方法は、より小さいロットに適しているが、大規模生産の場合、更なるコストにつながる

30

【0045】

従って、誘導加熱されたスカルるつぼ内での溶融及び均質化は、有利な製造方法であり、それによって上記の欠点が回避される。

【0046】

スカルるつぼ内での溶融の詳細については、DE 1 993 978 0 A 1 及び DE 1 993 978 2 C 1 を参照されたい（これらは、参照により本明細書に完全に援用される）。

【0047】

ここで好ましくは、冷却液が流れる複数の金属管から作られたスカルるつぼを使用し、金属管は、金属管の間にスロット状の間隔を有し、更に金属管を外部から取り囲む誘導コイルを有し、その際、前記金属管は好ましくは互いに短絡されている。

40

【0048】

上記の特徴及びその後に記載されるべき特徴は、本発明の範囲を逸脱することなく、それぞれ、所定の組み合わせだけでなく、異なる組み合わせでも又は単独でも使用できることが理解される。

【0049】

本発明の更なる特徴及び利点は、図面を参照して、有利な実施態様の以下の説明から導き出すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

50

【図 1】図 1 は、主相としての正方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及び少量の副相としての元素 Pt を含む、白金るつぼ内で溶融により製造されたガラスセラミックの X 線回析図を示す。

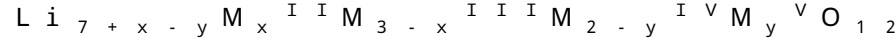
【図 2】図 2 は、溶融によって製造された $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の SEM 写真を示す。

【図 3】図 3 は、スカルるつぼ内で溶融した本発明による $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ガラスセラミックの偏光顕微鏡で撮影された写真を示し、その際、暗い領域は、非晶質相を示す。

【0051】

実施例

本発明によるガラスセラミックは、好ましくは以下の化学式：



(式中、 M^{II} は二価のカチオンであり、 M^{III} は三価のカチオンであり、 M^{IV} は四価のカチオンであり、 M^{V} は五価のカチオンであり、ここで、好ましくは $0 < x < 3$ 、更に好ましくは $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、特に好ましくは $0 < y < 1$ である) による、ガーネット型主結晶相を有する。

【0052】

表 1 は、本発明によるガラスセラミックの製造に使用された、様々な組成 (酸化物基準の質量%) を示し、立方晶、正方晶、及び非晶相の割合に関しては体積%で示される：

【表 1】

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li_2O	14.02	14.16	14.31	13.87	14.32	12.86	13.23	13.94	14.65
La_2O_3	55.24	55.15	55.06	55.34	55.12	56.07	55.83	53.64	56.37
ZrO_2	27.86	27.81	27.76	27.90	24.32	24.74	24.63	20.29	21.32
Al_2O_3	2.88	2.88	2.87	2.89					
Ta_2O_5					6.23	6.34	6.31	12.13	
Nb_2O_5									7.66
立方相	62%	55%	40%	38%	27%	49%	75%	100%	100%
正方相	38%	45%	60%	62%	73%	51%	25%		
異相	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
非晶質割合	約15%	約10%	16%	21%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
伝導率 (S/cm)	$1 \cdot 10^{-4}$	n.b.	$1 \cdot 10^{-4}$	n.b.	$3 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

n.b.= 測定されず

【0053】

溶融を、例えば DE 19939782 C 1 に記載されるように、いわゆるスカルるつぼ内で行う。

【0054】

スカル技術では水冷るつぼを使用し、その中で溶融中に溶融した材料からより冷たい保護層が形成される。従ってるつぼ材料は、溶融プロセスの間、全く溶解しない。溶融物中へのエネルギーの導入は、高周波カップリングを用いて周囲の誘導コイルを介して液体材料中にカップリングすることによって実現される。これに関する条件は、リチウムガーネット溶融物の場合、高いリチウム含有量によって確保される溶融物の十分な伝導性である。溶融プロセス中にリチウム蒸発が生じるが、これはリチウム過剰によって容易に修正できる。この目的のために通常、1.1 倍 ~ 2 倍のリチウム過剰で作業する。

【0055】

表 1 に示す組成に従って原料を混合し、次いで上部側に開放されているスカルるつぼ内に入れる。混合物は、特定の最小伝導率に到達するように最初に予備加熱しなければならない。このためにバーナー加熱を利用した。カップリング温度に到達した後、溶融物の更なる加熱及び均質化を、誘導コイルを介して高周波カップリングにより確保した。

【0056】

熔融物の均質化を改善するために、これを、水冷式攪拌機を用いて攪拌した。

【0057】

完全な均質化の後、高周波のスイッチを切ることにより熔融物の残りをゆっくりと冷却しながら、直接試料を熔融物（急速冷却）から取った。

【0058】

このように製造された材料は、基本的に、熔融物から直接又は急冷のいずれかにより固化し、続いて温度処理（セラミック化）を行ってガーネット型主結晶相を有するガラスセラミック材料にすることができる。

【0059】

冷却から個別に熔融物から取った試料は自発的な結晶化を示したので、その後のセラミック化処理を省くことができた。

10

【0060】

イオン伝導性の測定は、ガラスセラミック内に含まれる非晶相の良い影響を示したが、このことは、結晶粒界による伝導性低下の減少によって説明できる。

【0061】

このようにして得られたガラスセラミックから、インピーダンス分光法の試料を、伝導率を決定するために並びにX線回折調査（XRD）のために調製した。水と接触時の試料の分解を避けるために、試料の調製を水なしで行った。

【0062】

全ての試料におけるX線回折調査（XRD）は、正方晶相と立方晶相の混合物を示した。

20

【0063】

図1は、熔融技術によって白金るつぼ内で調製された正方晶LLZOの比較を示す。ここでは所望の主相（正方晶LLZO（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ））とは別に、副相として、白金元素の反射（ 39.8° での主ピーク）も見ることができる。これは、高度のリチウム含有熔融物による熔融るつぼへの攻撃に起因する。このため、表1に示される組成による後者の熔融プロセスを、上記のようにスカルるつぼ内で実施した。

【0064】

図2は、 $300\mu\text{m}$ までの大きさの構造を有する走査型電子顕微鏡の下でPtるつぼ内での熔融により製造されたLLZOを示す。

30

【0065】

相含有量の正確な測定のために、リートベルト解析を行った。表1によれば、アルミニウムでドーピングされた試料（図1～4）は、 $38\sim 62\%$ の間の立方相のフラクションを含有するが、タンタルでドーピングされた試料（番号5～8）は $27\sim 100\%$ の立方晶画分を含有する（それぞれ非晶質フラクションを考慮していない）。また、ニオブによるドーピングを使用することで立方相の完全な安定化が可能になる（実施例9を参照）。

【0066】

高い正方晶割合を有する試料でも、かなり高い伝導性がある。従って、 60% の正方相を含み、その伝導率が文献内で $1.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ で示される実施例3は、約 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の伝導率を示す。これはほぼ、純粋な立方相（ $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）のアルミニウムドーピングの場合に予想される伝導率に相当する。

40

【0067】

リートベルト法を用いる、又は外部標準を用いる非晶質割合の決定はそれぞれ、試料に関して、立方晶と正方晶LLZO相の強い反射重なりのために、正しい結果をもたらさなかった。従って、非晶質割合又は結晶性の決定をそれぞれ、下地を評価することによって行った。また、完全な結晶試料での測定は、結晶格子欠陥、光デバイスの影響、蛍光効果及び分散効果に起因するノイズを示す。試料が完全に結晶性ではない場合、このノイズに対する非晶相の寄与が追加される。従って一定のノイズを、規定の非晶質割合で標準試料を用いて決定した。このように、試料内での非晶質割合の決定が、表1により $10\sim 21\%$ の間で可能となった。

50

【 0 0 6 8 】

立方相及び正方相の異なる伝導率を考慮するだけでなく、部分的にかなりの量の正方相が試料内に含有される事実を考慮する場合、ガラスセラミック内に含有される非晶相が総伝導率を増加させるという結論を導くことができ、これは驚くべき結果である。

【 0 0 6 9 】

非晶質割合の決定は、間接的にしか行われなため、試料（実施例 5 による組成物）を、偏光顕微鏡を用いて試験した。ここで、試料内で発見された暗い領域は、非晶質割合の証拠である。図 3 は、非晶質領域の可視性を高めるために、2 ～ 3 日間水に移された試料の写真を示す。約 10 μm の大きな非晶質構造がはっきりと見られる。

【 図 1 】

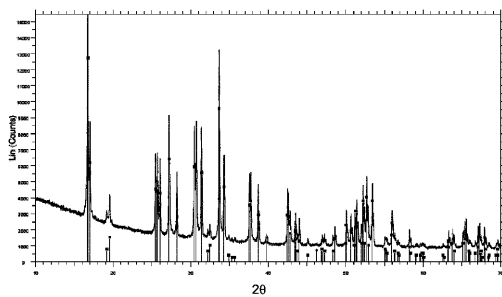


Fig. 1

【 図 2 】

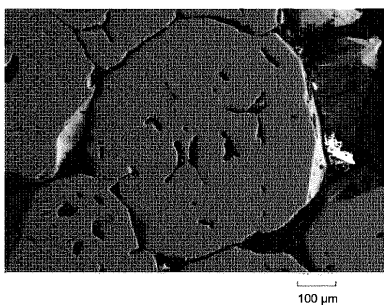


Fig. 2

【 図 3 】

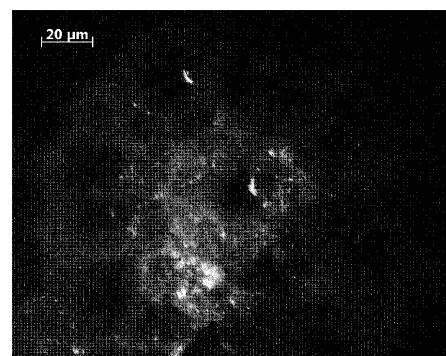


Fig. 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	12/06	(2006.01)	H 0 1 M	12/06	G
H 0 1 M	12/08	(2006.01)	H 0 1 M	12/08	K
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	4/139	(2010.01)	H 0 1 M	4/139	
H 0 1 B	1/06	(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A
H 0 1 B	13/00	(2006.01)	H 0 1 B	13/00	Z

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 マイケ シュナイダー

ドイツ連邦共和国 タウヌスシュタイン ルートヴィヒ - ハンゾン - シュトラーセ 17

(72)発明者 オリヴァー ホーホライン

ドイツ連邦共和国 マインツ アム フルートグラーベン 7

(72)発明者 ヴォルフガング シュミートバウアー

ドイツ連邦共和国 マインツ アム アイスケラー 63

(72)発明者 ミリアム クンツェ

ドイツ連邦共和国 ザウルハイム バッフスリング 15

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開2012-068073(JP,A)

特開2013-184848(JP,A)

特開2012-243743(JP,A)

特表2003-507308(JP,A)

特表平11-511591(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C1/00-14/00

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)