

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6479629号
(P6479629)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 10/02 (2006.01)

C O 3 C 10/02

C O 3 B 3/02 (2006.01)

C O 3 B 3/02

C O 3 B 5/193 (2006.01)

C O 3 B 5/193

C O 3 B 5/235 (2006.01)

C O 3 B 5/235

C O 3 B 32/02 (2006.01)

C O 3 B 32/02

請求項の数 24 外国語出願 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-220115 (P2015-220115)
 (22) 出願日 平成27年11月10日(2015.11.10)
 (65) 公開番号 特開2016-117637 (P2016-117637A)
 (43) 公開日 平成28年6月30日(2016.6.30)
 審査請求日 平成28年1月7日(2016.1.7)
 審判番号 不服2017-16110 (P2017-16110/J1)
 審判請求日 平成29年10月31日(2017.10.31)
 (31) 優先権主張番号 10 2014 116 378.8
 (32) 優先日 平成26年11月10日(2014.11.10)
 (33) 優先権主張国 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 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100128668
 弁理士 齋藤 正巳
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一
 (74) 代理人 100102808
 弁理士 高梨 憲通

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスセラミックイオン伝導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラスセラミックイオン伝導体を含む使用済電池からリサイクル材料を準備する工程と、

前記リサイクル材料を、ガラス原料へ添加する工程と、
 前記ガラス原料に添加された前記リサイクル材料を溶融する工程と、
 得られた溶融物を均質化する工程と、
 ガラスを成形し、ガラスセラミックへと変質させる工程と、
 を含むガラスセラミックイオン伝導体の製造方法。

【請求項 2】

前記ガラスを焼戻し処理によりセラミック化する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

溶融前の前記リサイクル材料を、500 ～ 650 で焙焼処理によりか焼する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

望ましくない残渣を排除するために、溶融前の前記リサイクル材料を、550 ～ 620 の範囲で、焙焼処理によりか焼する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

まず、前記リサイクル材料を別途溶融、冷却、粉碎し、その後前記ガラス原料と混合して溶融する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

使用済電池からの固体電解質及び／又は電極部分を前記リサイクル材料として利用する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

使用済リチウムイオン電池からの固体電解質及び／又は電極部分を前記リサイクル材料として利用する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記リサイクル材料が有機成分を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記リサイクル材料及び前記ガラス原料の熔融を、酸化条件下で行う、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 10】

前記リサイクル材料及び前記ガラス原料の熔融を、700 を超える温度で行う、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記熔融を、空気下で、酸化条件を安定化させる手段を更に採用して行う、請求項 9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

リチウムイオン伝導ガラスセラミック、又は、ナトリウムイオン、カリウムイオン若しくはマグネシウムイオン伝導ガラスセラミックとして構成されるガラスセラミックを、ガラスセラミックイオン伝導体として製造する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 13】

前記リサイクル材料が、リチウムイオン伝導ガラスセラミック、又は、ナトリウムイオン、カリウムイオン若しくはマグネシウムイオン伝導ガラスセラミックから得られる、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

リン酸リチウムゲルマニウム相、リン酸リチウムチタン相、リン酸リチウムジルコニウム相、ジルコン酸リチウムランタン相、チタン酸リチウムランタン相、スピネル相、ガーネット相又はこれらの同型相を含むガラスセラミックを製造する、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 15】

NaSiCON 結晶相又は同型組成を有するガラスセラミックイオン伝導体としてのガラスセラミックを製造する、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

$\text{Li}_{1+x-y}\text{M}^{5+}_y\text{M}^{3+}_x\text{M}^{4+}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ (ここで、 $0 < x, y < 1$ であり、 $(1+x-y) > 1$ であり、M は、 $+3$ 、 $+4$ 又は $+5$ の価数を有するカチオンである) を含むガラスセラミックイオン伝導体としてガラスセラミックを製造する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

M^{5+} が Ta^{5+} 及び／又は Nb^{5+} として構成される、及び／又は、
 M^{3+} が Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 及び／又は Fe^{3+} として構成される、及び／又は、
 M^{4+} が Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Si^{4+} 及び／又は Ge^{4+} として構成される、請求項 16 に記載の方法。

40

【請求項 18】

ガーネット型結晶相を含むガラスセラミックとしてガラスセラミックイオン伝導体を製造する、請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記ガーネット型結晶相が以下の全体式を有するガーネット型結晶相である、請求項 1

50

8に記載の方法：

$$\frac{Li_{7+v-w}M^{2+}_vM^{3+}_3M^{4+}_2M^{5+}_wO_{12}}$$

 (ここで、 M^{2+} は価数2のカチオンであり、 M^{3+} は価数3のカチオンであり、 M^{4+} は価数4のカチオンであり、 M^{5+} は価数5のカチオンであり、 $0 < v < 3$ 及び $0 < w < 2$ である)。

【請求項20】

ガラスセラミックイオン伝導体を製造するために、少なくとも5重量%の前記リサイクル材料を添加する、請求項1～19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

ガラスセラミックイオン伝導体を製造するために、少なくとも10重量%の前記リサイクル材料を添加する、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

前記リサイクル材料の組成が既知の場合、最大70重量%まで前記リサイクル材料を添加する、請求項1～21のいずれか一項に記載の方法。

【請求項23】

前記リサイクル材料の組成が既知の場合、最大95重量%まで前記リサイクル材料を添加する、請求項1～21のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

前記リサイクル材料を得るために、リチウムイオン電池を完全放電させて分解し、想定される液体電解質を除去し、その組成が製造するガラスセラミックイオン伝導体の特性を損なわない限りにおいて、選択部分、特にアノード、セパレータ及び想定される固体電解質を利用する、請求項1～23のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラスセラミックイオン伝導体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電池又は蓄電池のリサイクルに関して、従来技術では使用済電池から金属をリサイクルすることに重点が置かれている。この場合、電池を面倒なやり方で完全に放電させ、分解しなければならず、その後、個々の金属を化学的にリサイクルするのが通常であるが、このようなプロセスは面倒でコストが高い。現在一般的に使用されている液体電解質のリサイクルは技術的に複雑であり、通常、費用対効果が高くない。本出願を通して、「電池」の用語は充電電池(蓄電池)も包含すると理解されるものとする。

【0003】

今後の電池設計においては部分固体電解質が利用される。固体電解質は、液体電解質又は高分子電解質と比較して可燃性ではないという利点を有し、また通常、空気又は水との接触により危険な反応物を生成しない。しかしながら、固体電解質は、希土類、貴金属又はゲルマニウム等の希少かつ高コストの出発材料を含むことが多い。これらの出発材料は、その価格のために、また一部入手し難い材料もあることから、固体電解質の大規模な利用を妨げている。

【0004】

電池からの金属のリサイクルには、様々なプロセスが知られている。これらのプロセスの多くは、歴史的な理由により、鉛酸蓄電池からの鉛のリサイクルに関する(例えば、特許文献1参照)。カドミウム及びニッケルをリサイクルするプロセス(特許文献2)、亜鉛-炭素-酸化マンガン電池のスクラップから亜鉛及びマンガンをリサイクルするプロセス(特許文献3)も知られている。

【0005】

より近代のリチウム電池に対しても、リサイクルプロセスが知られている。特許文献4によると、セパレータからの含有プラスチックのリサイクルをも可能とする複雑な方法が

10

20

30

40

50

知られている。しかしながら、通常、そのリサイクルは含有金属、特にリチウムを対象とするものである（特許文献 5、特許文献 6、特許文献 7、特許文献 8、特許文献 9 参照）。これらの方法は全て、放電した電池を分解し、できる限り何も混ぜずに溶融するものである。

【 0 0 0 6 】

液体化学法又は化学的調製と加熱との組合せを利用することも知られている（特許文献 1 0 及び特許文献 1 1 参照）。

【 0 0 0 7 】

固体電解質のリサイクルは間接的にしか記載されていない。すなわち、特許文献 1 2 によると、様々な電池成分、更に特に固体電解質からのリチウムのリサイクルが知られているが、リチウムのリサイクルのみが取り上げられている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】米国特許第 3, 3 9 5, 0 1 0 号

【特許文献 2】独国特許出願公開第 1 5 8 3 8 7 4 号

【特許文献 3】欧州特許出願公開第 0 1 5 8 6 2 7 号

【特許文献 4】韓国特許第 1 0 0 7 9 6 3 6 9 号

【特許文献 5】特開 2 0 1 0 - 0 4 0 4 5 8 号

【特許文献 6】米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 0 6 9 2 3 4 号

20

【特許文献 7】米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 1 7 4 2 5 6 号

【特許文献 8】米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 6 0 2 5 0 号

【特許文献 9】米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 1 0 2 2 5 6 号

【特許文献 1 0】米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 2 7 1 5 3 号

【特許文献 1 1】米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 3 1 3 4 8 5 号

【特許文献 1 2】米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 0 0 7 9 3 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

上記に鑑みて、本発明は、費用対効果が高く、環境を汚染しない固体電解質の製造方法を開示することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、

ガラスセラミックイオン伝導体を含む使用済電池からリサイクル材料を準備する工程と

、

ガラス原料を添加する工程と、

前記リサイクル材料を溶融する工程と、

得られた溶融物を均質化する工程と、

ガラスを成形し、ガラスセラミックへと変質させる工程と、

40

を含むガラスセラミックイオン伝導体の製造方法によって達成される。

【 0 0 1 1 】

このような方法によって、本発明の目的が完全に達成される。

【 0 0 1 2 】

本発明によると、ガラスセラミックイオン伝導体の製造に際して使用済電池からのリサイクル材料を混合し、溶融プロセスを適用することによって、簡易で費用対効果の高いリサイクル材料利用が可能となる。個々の成分の選択的リサイクルのために化学的プロセスを特に必要としないため、この方法は特に簡易で、費用対効果が高く、環境を汚染しない。

【 0 0 1 3 】

50

ガラスセラミックへの転移は、ガラス冷却の際に自然発生的に起こることもあるが、殆どの場合において、転移を達成するために特定の焼戻しプロセス（セラミック化）を行ってガラスセラミックへの変質を達成する。

【0014】

本発明の更なる展開によると、望ましくない残渣、特に有機残渣を排除するために、熔融前の前記リサイクル材料を、少なくとも500 ~ 最大で650 までで、好ましくは550 ~ 620 の範囲で、特に好ましくは約600 で焙焼処理によりか焼する。

【0015】

このような方法によって、望ましくない有機残渣を安全に排除することができる。そのため、有機残渣からリサイクル材料を事前に分離する必要がない。残渣の性質及びリサイクル材料の組成にもよるが、残渣は通常の熔融の際にも溶解することから、別途のか焼を省いてもよい。しかし、特別なプロセス順序で、特に熔融温度よりも低い温度で別途か焼を用いると、熔融物中に残渣を溶解することなく、残渣を安全に確実に排除することができる。

10

【0016】

リサイクル材料は、まず別途熔融し、冷却、粉碎してから、その後ガラス原料と混合して熔融することが好ましい。

【0017】

また、使用済電池、特に使用済リチウムイオン電池からの固体電解質及び/又は電極部分をリサイクル材料として利用することが好ましい。この場合、リサイクル材料は、電解質、特に固体電解質のみを含むか、又は付着材料若しくは含有材料と共に電解質を含むか、又は有機成分並びに電極部分、特にアノード及び場合によりセパレータの部分と共に電解質を含んでもよい。

20

【0018】

前記リサイクル材料及びガラス原料の熔融を、酸化条件下で、好ましくは700 を超える温度で行うことが好ましい。

【0019】

このような方法によって、含有イオンの望ましくない還元（ $LiSiCo$ 化合物中での Ti^{4+} から Ti^{3+} への還元等）が回避される。このような還元が起こると、望ましくない電子伝導を生じる可能性があるため、イオン伝導体の製造に弊害をもたらす可能性がある。

30

【0020】

これは、熔融を空気下で、又は、酸素バブリング等の酸化条件を安定化させる手段を更に採用して行うことによって達成することができる。

【0021】

また、本発明に係る方法は、リチウムイオン伝導体の製造に使用することができる。しかしながら、例えば、ナトリウムイオン伝導体、カリウムイオン伝導体、マグネシウムイオン伝導体等の他のガラスセラミックイオン伝導体も各々利用又は製造することができる。

【0022】

40

本発明に係る方法は、リン酸リチウムゲルマニウム相、リン酸リチウムチタン相、リン酸リチウムジルコニウム相、ジルコン酸リチウムランタン相、チタン酸リチウムランタン相、スピネル相、ガーネット相又はこれらの類似相、特に同型相（isostructural phases）を含むガラスセラミックとして構成されるガラスセラミックイオン伝導体の製造に特に好適である。

【0023】

しかしながら、700 を超える熔融温度で、酸化条件下に熔融を行い得る場合、ガラス質又は部分的に結晶質の電解質系も利用することができる。

【0024】

本発明に係る方法は、基本的に従来技術の固体電解質から知られているような（独国特

50

許第 1 0 2 0 1 1 0 1 3 0 1 8 号参照) (その全体が引用することにより本明細書の一部をなす) NaSiCON 結晶相又はこれに類似の、特に同型のリチウム化合物を含むガラスセラミックイオン伝導体の製造に適用することが好ましい。

【0025】

本明細書では、 $Li_{1+x-y}M^{5+}_yM^{3+}_xM^{4+}_{2-x-y}(PO_4)_3$ (ここで、 $0 < x, y < 1$ であり、 $(1+x-y) > 1$ であり、 M は、 $+3$ 、 $+4$ 又は $+5$ の価数を有するカチオンである) を含むガラスセラミックイオン伝導体としてガラスセラミックを使用する。

【0026】

本明細書では、 M^{5+} が Ta^{5+} 及び / 又は Nb^{5+} として構成される、及び / 又は、 M^{3+} が Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 及び / 又は Fe^{3+} として構成される、及び / 又は、

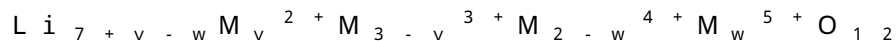
M^{4+} が Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Si^{4+} 及び / 又は Ge^{4+} として構成されることが好ましい。

【0027】

ガーネット型結晶相を含むガラスセラミックイオン伝導体としてガラスセラミックを製造する場合、製造は米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 0 5 7 1 6 2 号 (その全体が引用することにより本明細書の一部をなす) に従って行えばよい。

【0028】

したがって、ガラスセラミックは、以下の全体式のガーネット型結晶相を含む：



(ここで、 M^{2+} は価数 2 のカチオンであり、 M^{3+} は価数 3 のカチオンであり、 M^{4+} は価数 4 のカチオンであり、 M^{5+} は価数 5 のカチオンであり、好ましくは $0 < v < 3$ 、より好ましくは $0 < v < 2$ であり、 $0 < w < 2$ 、特に好ましくは $0 < w < 1$ である)。

【0029】

ガーネット型固体イオン伝導体は、自然発生的に結晶化する傾向がある。非晶質ガラスの製造は (通常の冷却速度では) 可能ではないが、望ましい結晶相が自然発生的に結晶化するため、必要でもない。

【0030】

ガラスセラミックイオン伝導体を製造するために、少なくとも 5 重量%、好ましくは少なくとも 10 重量%のリサイクル材料を添加することが好ましい。リサイクル材料に完全に何も混ざっていない場合でなくても、組成の変化が僅かであれば、最大約 70 重量%までリサイクル材料を添加してもよい。ガラスカレットの添加の際にガラス作製の原理において知られるように、リサイクル材料を添加することにより、通常、溶融挙動が改善する。

【0031】

リサイクル材料の組成が十分正確にわかっている場合は、リサイクル材料の占有率を最大約 90 重量%又は 95 重量%まで更に増加させることができる。また、リサイクル材料の組成に十分に何も混ざっていなければ、基本的に、ガラス原料を更に添加しなくてもリサイクル材料の溶融は可能である。

【0032】

望ましい組成ができる限り正確に維持されるように、リサイクル材料の既知又はほぼ既知の組成に、原料の混合物を合わせることが好ましい。

【0033】

リサイクル材料を得るために、使用済電池、特にリチウムイオン電池をまず完全放電してから、次いで分解することが好ましい。想定される液体電解質を除去し、次いで、その組成が製造するガラスセラミックイオン伝導体の特性を損なわない限りにおいて、選択部分、特にアノード (例えば、リチウム箔)、セパレータ及び想定される固体電解質を利用する。カソードも、問題のある成分を含まなければ、例えば、グラファイト又は二酸化珪素からなるものであれば、利用することができる。

【 0 0 3 4 】

リサイクル材料をガラス原料と共にガラス溶融物として均質化し、清澄 (refined) すると、キャスト成形、ドロー成形、ロール成形、箔キャスト成形等の既知の成形プロセス、例えば、ドローダウン融解プロセスによって成形することができる。場合により高分子成分を添加して、粉末調製、更にはコーティング法、スクリーン印刷等を用いた加工を続

【 0 0 3 5 】

特に本発明に従って製造したガラスセラミックイオン伝導体は、基本的に、固体電解質として、又は、好適な電池システム、特にリチウムイオン電池、全固体電池、リチウム空気電池若しくはリチウム硫黄電池用の電解質添加剤として用いることができる。

10

【 0 0 3 6 】

本明細書では、固体電解質としての直接的利用、薄層若しくは薄膜としての利用、又は、他の材料と共に電解質の一部としての利用等、全ての既知の一体化方法が想定され得る。電極又は筐体部分等の他の部分のコーティングとしての利用も可能であり、この場合高分子添加剤をバインダーとして添加することが好ましい。

【 0 0 3 7 】

本出願において、ガラスセラミックは、溶融により製造したグリーンガラスから出発した材料を、制御された条件下での選択的溫度処理 (セラミック化) により、ガラスセラミック (ガラス質相及び結晶相を含む) へと変質してなる材料であると理解される。

【 0 0 3 8 】

本出願において、特定の成分が組成に含まれるか、又は、組成が特定の成分を含む形態で組成が提示される限り、その組成はいかなる追加成分を含んでもよいと常に理解される (オープン組成)。

20

【 0 0 3 9 】

しかしながら、本発明の更なる態様においては、提示された組成は提示された特定の成分のみを含有すると理解されるものとする (クローズ組成) が、ガラス作製の性質により不可避不純物は存在してもよいものとする。利用する原料の純度に応じて、そのような不可避不純物は最大で 1 重量 %、好ましくは 0.5 重量 %、より好ましくは 0.1 重量 %、又は、更には 0.05 重量 % に制限してもよい。

【 0 0 4 0 】

本出願において、組成が特定の成分からなる形態で提示される限り、その組成は提示された成分のみを含有すると常に理解されるものとする (クローズ組成) が、ガラス作製の性質により不可避不純物は含まれていてもよいものとする。利用する原料の純度に応じて、そのような不可避不純物は最大で 1 重量 %、好ましくは 0.5 重量 %、より好ましくは 0.1 重量 %、又は、更には 0.05 重量 % に制限される。

30

【 0 0 4 1 】

本出願において、例における組成が特定の成分をリストすることによって提示される限り、そのデータはクローズ組成であると理解されるものとするが、ガラス作製の性質により不可避不純物は含まれていてもよいものとする。利用する原料の純度に応じて、そのような不可避不純物は最大で 1 重量 %、好ましくは 0.5 重量 %、より好ましくは 0.1 重量 %、又は、更には 0.05 重量 % に制限してもよい。

40

【 0 0 4 2 】

上記で説明した本発明の特徴及び以下で説明する本発明の特徴は、提示した組合せでのみ使用可能なものではなく、本発明の範囲から逸脱しない限り、異なる組合せでの使用又は独立しての使用も可能であると理解されたい。

【 0 0 4 3 】

本発明の更なる特徴及び利点が、以下の好ましい実施形態の説明から明らかとなるであろう。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 4 】

50

実施例 1

まず、 Al_2O_3 5.5 重量%、 Li_2O 4.5 重量%、 P_2O_5 4.7 重量%、 Ta_2O_5 2.1 重量%、 TiO_2 1.6 重量%、 SiO_2 6 重量%の組成を有する LiSiCon ガラスセラミックからなるガラスセラミック高分子膜及びポリエチレンオキサイド (PEO) を、600 で4時間焼し、次いで、冷却し、粉末化した。

【0045】

このようにして得られた粉末 30 g を、 Al_2O_3 5.4 重量%、 Li_2O 5.2 重量%、 P_2O_5 4.5.9 重量%、 Ta_2O_5 2.3.1 重量%、 TiO_2 1.6.4 重量%、 SiO_2 4 重量%の組成を有する混合物 70 g と混合した。

【0046】

その後、混合物を、石英ガラスポット中 1500 ~ 1650 で熔融し、均質化した後、銅板上に注ぎ、続いて、750 から室温までゆっくりと冷却炉中で冷却した。外側領域において結晶化が殆ど生じていない濃い紫色のガラスが得られた。

【0047】

続いて、ガラスを 850 で12時間セラミック化した。XRD 調査によって、主結晶相が $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に類似の LiSiCon 構造を有することがわかった。

【0048】

このようにして得られたガラスセラミックから、伝導率測定のために、直径 12 mm、厚み 1 mm のディスクを作製し、金をスパッタリングした。10⁻² Hz ~ 10⁷ Hz、25 ~ 350 の範囲で、周波数又は温度依存性インピーダンスを測定することにより伝導率を測定した。

【0049】

セラミック化サンプルの伝導率は室温で 1 × 10⁻⁵ S / cm であった。インピーダンス測定により得られた粉末コア伝導率 (grain core conductivity) は、約 1 × 10⁻⁴ S / cm であった。

【0050】

比較例 1

従来技術の LiSiCon 構造を有するガラスセラミックを以下のようにして製造した。

【0051】

Al_2O_3 5.4 重量%、 Li_2O 5.2 重量%、 P_2O_5 4.5.9 重量%、 Ta_2O_5 2.3.1 重量%、 TiO_2 1.6.4 重量%、 SiO_2 4 重量%の組成を有する粉末を混合することにより混合物を調製した。

【0052】

続いて熔融を行うことによりガラスを得た。キャスト成形及び続くセラミック化を実施例 1 に従って行った。

【0053】

ここで得られたガラスセラミックからも伝導率測定のためのサンプルを作製し、同様に測定を行った。

【0054】

測定許容範囲内の伝導率及び粉末コア伝導率は、上で実施例 1 に対して得られた結果と同様であった。また、XRD 調査によって、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に類似の LiSiCon 構造の主結晶相が得られた。

【0055】

このように、従来技術の LiSiCon 構造を有するガラスセラミックは、その特性、特に電気伝導性において、本発明に従ってリサイクル材料を添加することにより得られたガラスセラミックとほぼ同様である。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 3 C	1/02	(2006.01)	C 0 3 C	1/02	
C 0 3 C	3/062	(2006.01)	C 0 3 C	3/062	
C 0 3 C	3/068	(2006.01)	C 0 3 C	3/068	
C 0 3 C	6/02	(2006.01)	C 0 3 C	6/02	
H 0 1 M	6/18	(2006.01)	H 0 1 M	6/18	A
H 0 1 M	6/52	(2006.01)	H 0 1 M	6/52	
H 0 1 M	10/0562	(2010.01)	H 0 1 M	10/0562	
H 0 1 M	10/54	(2006.01)	H 0 1 M	10/54	

- (72)発明者 マイク シュナイダー
ドイツ 6 5 2 3 2 タウヌスシュタイン, ルートヴィッヒ - ハンスン - シュトラーセ 1 7
- (72)発明者 ミリアム クンツェ
ドイツ 5 5 2 9 1 ザウルハイム, パフスリング 1 5
- (72)発明者 ウォルフガング シュミットバウアー
ドイツ 5 5 1 2 6 マインツ, アム アイスケラー 6 3

合議体

審判長 大橋 賢一
審判官 橋本 憲一郎
審判官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開2010-010110(JP, A)
特開2007-254279(JP, A)
特開2007-254278(JP, A)
特開2006-327882(JP, A)
米国特許出願公開第2014/0057162(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 1/00- 5/44
C03C 1/00-14/00