

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6695459号
(P6695459)

(45) 発行日 令和2年5月20日 (2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月23日 (2020.4.23)

| | |
|----------------------------------|-----------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| C O 3 C 10/02 (2006.01) | C O 3 C 10/02 |
| H O 1 M 10/0562 (2010.01) | H O 1 M 10/0562 |
| H O 1 M 10/052 (2010.01) | H O 1 M 10/052 |
| H O 1 M 10/0565 (2010.01) | H O 1 M 10/0565 |
| H O 1 M 4/62 (2006.01) | H O 1 M 4/62 Z |
| 請求項の数 16 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く | |

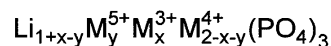
| | | | |
|--------------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2019-16961 (P2019-16961) | (73) 特許権者 | 504299782 |
| (22) 出願日 | 平成31年2月1日 (2019.2.1) | | ショット アクチエンゲゼルシャフト |
| (65) 公開番号 | 特開2019-131458 (P2019-131458A) | | Schott AG |
| (43) 公開日 | 令和1年8月8日 (2019.8.8) | | 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 |
| 審査請求日 | 平成31年3月27日 (2019.3.27) | | Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany |
| (31) 優先権主張番号 | 10 2018 102 387.1 | (74) 代理人 | 100114890 |
| (32) 優先日 | 平成30年2月2日 (2018.2.2) | | 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | ドイツ (DE) | (74) 代理人 | 100098501 |
| 早期審査対象出願 | | | 弁理士 森田 拓 |
| | | (74) 代理人 | 100116403 |
| | | | 弁理士 前川 純一 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性残留ガラス相を有するガラスセラミックおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン伝導性ガラスセラミックにおいて、前記ガラスセラミックは、化学組成【化 1】



[式中、

 M^{3+} = 1 つ以上の元素の三価のカチオン、 M^{4+} = 1 つ以上の元素の四価のカチオン、 M^{5+} = 1 つ以上の元素の五価のカチオン、

x は、0 より大でかつ最大 1 であり、

x は、y より大であり、

y は、0 ~ 1 であり、ここで

(1 + x - y) は、1 より大である]

を有する結晶相を含み、

少なくとも Al^{3+} が三価のイオンとして含まれていて、かつ少なくとも Ti^{4+} が四価のイオンとして含まれていて、

前記ガラスセラミックは、 10^{-5} S / cm 超のイオン伝導率を有するガラス相を有し、

前記ガラス相の組成は、 Li_2O 、 P_2O_5 および B_2O_3 を含み、かつ B_2O_3 の含有率は、0.2 モル% ~ 4 モル% の値を有し、かつ

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ の比率は、0.05～0.1の値を有し、かつ

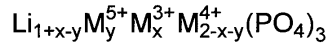
$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{O}$ の比率は、 $>0 \sim 0.25$ の値を有する

リチウムイオン伝導性ガラスセラミック。

【請求項2】

主結晶相

【化2】



は、三価のイオンとして Al^{3+} だけを含みかつ四価のイオンとして Ti^{4+} だけを含む、請求項1記載のガラスセラミック。

10

【請求項3】

温度 <1000 、好ましくは <900 でのセラミック化および/または焼結の後で、 22 で 10^{-4}S/cm 超の全体の伝導率を有する、請求項1または2記載のガラスセラミック。

【請求項4】

残留ガラス相は、主に成分 Li_2O 、 B_2O_3 および P_2O_5 からなる、請求項1から3までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

【請求項5】

B_2O_3 の含有率は、0.3モル%～3モル%、好ましくは0.5モル%～2.5モル%の値を有する、請求項1から4までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

20

【請求項6】

$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{O}$ の比率は、0.24未満、好ましくは0.23未満、さらに好ましくは0.22未満である、請求項1から5までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

【請求項7】

モル%で表して次の組成：

Al_2O_3 1～6%、好ましくは2～5%、

Li_2O 12～28%、好ましくは15～20%、

P_2O_5 32～42%、好ましくは34～40%、

TiO_2 28～45%、好ましくは36～42%、

$0.2\% < \text{B}_2\text{O}_3 < 4\%$ 、好ましくは $0.5 < \text{B}_2\text{O}_3 < 2.5\%$

30

を含む、請求項1から6までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

【請求項8】

ハロゲン化物、ヒ素、アンチモン、カドミウムおよびクロムを含まない、請求項1から7までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

【請求項9】

GeO_2 を含まない、請求項1から8までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

【請求項10】

GaO_2 を含まない、請求項1から9までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

【請求項11】

Fe_2O_3 の含有率は、0.2モル%未満、好ましくは0.1モル%未満の値を有する、請求項1から10までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

40

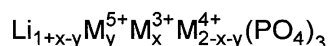
【請求項12】

前記ガラスセラミックは、ポリマー電解質との接触で $1000 / \text{cm}^2$ 未満の接触抵抗を有する、請求項1から11までのいずれか1項記載のガラスセラミック。

【請求項13】

主結晶相

【化3】



と、 22 で 10^{-5}S/cm 超の伝導率を有する残留ガラス相とを有する、請求項1から

50

12までのいずれか1項記載のガラスセラミックからなるガラスセラミック電解質材料の製造方法において、次の工程

- a) 原料の溶融および出発ガラスの均質化、
 - b) 前記出発ガラスのキャストイングおよび冷却、
 - c) 750～1000、好ましくは850～950の温度での前記出発ガラスのセラミック化、
 - d) セラミック化された前記出発ガラスの粉末への粉碎、および
 - e) 前記粉末の焼結
- を有する、ガラスセラミック電解質材料の製造方法。

【請求項14】

工程e)としてさらに、前記粉末を有機材料と混合する、請求項13記載のガラスセラミック電解質材料の製造方法。

【請求項15】

前記有機材料がポリマーである、請求項14記載のガラスセラミック電解質材料の製造方法。

【請求項16】

リチウム電池、全固体電池、ポリマー/固体電解質複合体を有する固体電池、リチウム硫黄電池またはリチウム空気電池の構成要素としての、前記電池の1つにおける電解質としてもしくは電極の一部としての、リチウムイオン電池における液体電解質に対する添加物としての、ポリマー電解質もしくは複合体電解質の構成要素としての、またはリチウム電池における電極もしくはセパレータ上の被覆としての、請求項1から12までのいずれか1項記載のガラスセラミックの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、同様にイオン伝導性である残留ガラス相を有するリチウムイオン伝導性ガラスセラミック、その製造方法およびその使用に関する。

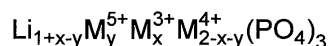
【0002】

リチウムイオン電池および次世代の電池、例えばリチウム-空気電池、リチウム-硫黄電池または全固体電池(ASSB)は、できる限り高いエネルギー密度の他に、全体の寿命にわたって保証されていなければならない安全性および信頼性に関する高い要求も満たさなければならない。この場合、液体電解質は、過去には頻繁に不都合であった、というのもこの液体電解質は易燃性であり、かつ伝導率の損失を引き起こすことがあり、かつ/または不所望な分解生成物を生じさせることがある分解現象を起こす傾向がある。

【0003】

固体電解質として使用するためのリチウムイオン伝導性ガラスセラミックは、すでに1980年代以来研究されてきた。この場合、特に、NaSICON(Natrium Super Ionic Conductor)と同形の結晶相

【化1】



を有するガラスセラミックが重要である、というのも、このガラスセラミックは、例えば、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ の組成の場合に室温で 10^{-3}S/cm までおよびそれを超える伝導率を達成できるためである。この結晶相は、含まれる元素により頻繁にLATP(LiAlTiP)とも言われる。NaSICON構造を有するイオン伝導性材料は、セラミックとして、ゾルゲルプロセスによって、またはガラスセラミックとして製造することができる。

【0004】

セラミックの製造は、原則として、材料の均一な溶融物にすることなく、部分的に焼結添加物および/または結合剤の使用下での固体反応を介して行われる。

【 0 0 0 5 】

ガラスセラミックは、原料の溶融によりガラスにされ、引き続き、所望の結晶相が結晶化する温度処理により製造される。したがって、仕上がった材料は、結晶相と、頻繁に残留ガラス相とも言われる非晶質割合とからなり、この結晶相の割合はセラミック化プロセスによって調節することができる。本出願の範囲内で、両方の名称は同義で使用される。

【 0 0 0 6 】

ガラスセラミックとしての製造は、この場合、簡単なスケラビリティの利点を提供し、これが低コストの工業生産を可能にする。さらに、ガラス工業から公知の付形方法を利用することができる。さらに、この方法の場合に、製造方法からのリサイクル材料または廃棄材料を使用することにより原料コストを低減することができる。

10

【 0 0 0 7 】

しかしながら、NaSiCon型結晶相を有するガラスセラミックの製造の場合、ガラス相が、 $< 10^{-10} \text{ S/cm}$ のオーダーの極めて低いリチウムイオン伝導率を有するだけであることが欠点である。それにより、材料の全体の伝導率は、部分的に一桁より大きく低下される。仕上がった製品内の非晶質割合をできる限り完全に回避することにより、この問題を軽減することができる場合であっても、しばしばクリスタリットの間に薄い非晶質層が残り、この薄い非晶質層がイオン伝導を妨げる。さらに、できる限り完全な結晶化を達成するためには、長い結晶化時間および/または高い温度を使用しなければならず、このことが製造のエネルギーコストを高める。

【 0 0 0 8 】

20

記載されたガラスセラミックのような固体電解質の使用は、ポリマー中に埋め込まれた粉末の形で、または頻繁にテープキャストプロセスを用い、引き続き焼結を用いて製造された焼結された材料の形で行われる。この場合、非晶質相の存在は、確かに焼結温度の低下を引き起こすが、非晶質相の低い伝導率は、ここでもクリスタリットの間に絶縁層を生じさせることがあり、この絶縁層が焼結された製品の伝導率を低下させる。

【 0 0 0 9 】

それに対して、ポリマー内へ埋め込む場合に、非晶質相の低い伝導率は、ポリマーとイオン伝導性粉末との間の接触抵抗の明らかな上昇を引き起こすことがある。

【 0 0 1 0 】

従来技術

30

文献の米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 2 0 5 4 6 7 号明細書 (US 2003 0205467 A1) は、 P_2O_5 、 TiO_2 、 SiO_2 、 M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}$ または Ga) および Li_2O からなり、主結晶相 $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Al}, \text{Ga})_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x \leq 0.8$) を有するガラスセラミックの製造を記載している。結晶化の後に、 $0.6 \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン伝導率が達成された。しかしながら、このガラスセラミックの残留ガラス相は、明らかに低い伝導率 (典型的に、室温で $< 10^{-10} \text{ S/cm}$) を有する。これは、この材料を焼結された電解質としてまたはポリマーとの複合体として使用することを困難にする。

【 0 0 1 1 】

引き続き、ガラスセラミックの多数の態様が記載された。例えば、 TiO_2 を GeO_2 に交換することは、伝導率の明らかな向上およびガラス形成の改善を引き起こす (米国特許第 6 0 3 0 9 0 9 号明細書 (US 6 030 909 A))。しかしながら、これは、商業的製造にとって高い原料価格により市場性がない。

40

【 0 0 1 2 】

LATP およびそれに類縁する材料の焼結は、できる限り低い温度で行われることが好ましい、というのも約 900 ~ 950 (焼結条件および材料に応じて部分的にこれより低い) の温度で異種相として AlPO_4 が形成されるためである。これは、例えば、Yu et al. により Functional Materials Letters, Vol. 9, No. 5 (2016) 1650066 に記載されている: 彼らは、900 で AlPO_4 (0.4 質量%) の最初の徴候を見つけ、950 ですでに 3.8 質量% に向上することを見つけている。焼結品の製造のために通常の 1 1

50

00 の温度では、すでに 11.4 質量%の AlPO_4 が見られている。この相はイオン伝導性を有することではなく、さらに結晶相のアルミニウム含有率が低下し、これがまたその伝導率を低下することを引き起こす。また微小亀裂の発生との関連も議論されている。

【0013】

焼結性の改善のために、焼結助剤の添加が提案された。セラミック工業から公知のように、それにより焼結温度を低下することができ、かつ焼結体の密度を高めることができる。米国特許出願の米国特許出願公開第 2011/003212 号明細書 (US 2011 003212 A1) および米国特許出願公開第 2012/015234 号明細書 (US 2012 015234 A1) は、いわゆる全固体電池 (ASSB) の製造のために、焼結助剤としてホウ素含有成分、好ましくは B_2O_3 を使用することを記載している。それにより、焼結プロセスの間に電池の個々の層が剥離されることが回避されたとしている。

10

【0014】

特許出願の米国特許出願公開第 2012/231349 号明細書 (US 2012 231349 A1) は、LATP およびガラス質の焼結助剤、好ましくは LiPO_3 および / または $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ からなる焼結された複合体電解質を記載している。それにより、920 の焼結温度の使用下であるが、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の伝導率を達成することができた。類似の方法を用いた ASSB の製造は、国際公開第 2013/175993 号 (WO 2013 175993 A1) に記載されている。

【0015】

他の提案された焼結助剤は、 Li_3BO_3 または $\text{Li}_{3-x}\text{C}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_3$ (米国特許出願公開第 2016/329539 号明細書 (US 2016 329539 A1)、特開 2016-103381 号公報 (JP 2016 103381 A1))、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{BPO}_4$ (国際公開第 2015/144074 号 (WO 2015 144074 A1)) または Li_2CO_3 および H_3BO_3 (米国特許出願公開第 2015/333365 号明細書 (US 2015 333365 A1)) である。

20

【0016】

出願の米国特許出願公開第 2014/220454 号明細書 (US 2014 220454 A1) は、ASSB の製造のためにガラス形成剤を有するホウ素含有焼結助剤を使用することを、例えば Li_2O および B_2O_3 を添加することを記載している。それにより、19%までの伝導率の相対的向上が達成される。しかしながら本発明とは反対に、これらの焼結助剤は、他の方法で製造された LATP と混合されており、かつガラスセラミックの残留ガラス相は見られない。これは、実際の製造の場合では、両方の成分の製造および混合は付加的プロセス工程であり、必要な均一性を達成するために部分的に手間のかかる混合プロセスを必要とするという欠点を有する。

30

【0017】

NaSICON 型結晶相中へホウ素を直接組み込むことは (LATP 中に存在するようなアルミニウムを用いたドーピングと同様に)、先行技術から公知である。特開平 2-225310 号公報 (JP 2225310 A) および特開平 2-302307 号公報 (JP 2302307 A) は、(部分的に保護ガスの使用下での) 多数のドーパントを有する $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) のセラミック製造方法を記載している。セラミック製造の際に、言うに値する非晶質ガラス相は生成されないため、ホウ素は、他のドーパントも同様に、結晶内に組み込まなければならない。

40

【0018】

セラミック製造された NaSICON において伝導率を高めるためにドーパントの亜鉛、フッ素およびホウ素を組み合わせることは、中国特許出願公開第 102456918 号明細書 (CN 102456918 A) に示されている。しかしながら、フッ素のようなハロゲン化物の使用は、製造のために必要な高い温度でしばしば蒸発の問題を引き起こし、かつ作業安全性の観点から懸念があることがある。したがって、本発明の場合には、好ましくはハロゲン化物不含の組成が使用される。

【0019】

50

少量のホウ素（例えば0.05質量％）を含んでいてよいLATPセラミックは、韓国公開特許第2016-0053147号公報（KR 2016 0053147 A）にも示されている。ここでも、結晶相中へホウ素を組み込むことが記載されている。この材料は、粉末の形でポリマー中に埋め込まれる。リチウム伝導性を有する残留ガラス相は記載されていない。本発明において記載された、 B_2O_3 の好ましい作用は、 $> 0.2 \text{ mol } \%$ （約0.1質量％に相当）の比較的高いホウ素含有率以上で初めて観察される。

【0020】

特許出願の米国特許出願公開第2007/202400号明細書（US 2007 202400 A1）は、NaSICON型電解質と、同じ構造のカソード材料とを有するASSBを請求している。この電解質は、骨格形成するポリアニオンとして BO_3 、 BO_4 または PO_4 を含む。しかしながら、 BO_4 と PO_4 との組合せの例は考察されていない。ここでも、セラミック経路での製造が行われる。

10

【0021】

NaSICON構造を有するガラスセラミック中の成分としてホウ素を使用することは、出願の特開2013-155068号公報（JP 2013 155068 A）および特開2013-199386号公報（JP 2013 199386 A）に記載されている。特開2013-155068号公報（JP 2013 155068 A）は、主相 $Li_{1-x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ （LAGP）を有するガラスセラミックに変換することができるゲルマニウム含有ガラスを請求している。このガラスは、 B_2O_3 を0.5～10％含む。しかしながら、ゲルマニウムの高い原料コストに基づいて、このようなガラスは比較的広い適用範囲にとって適していない。

20

【0022】

特開2013-199386号公報（JP 2013 199386 A）は、 B_2O_3 を2.6～10％含むLATPガラスセラミック用の出発ガラスを請求している。しかしながら、好ましくは4％の比較的高いホウ素含有率が使用されている。この場合、イオン伝導性残留ガラス相の形成にあるこの発明の有利な効果は生じない。伝導性残留ガラス相の形成を保証するために、これは主に Li_2O 、 B_2O_3 および P_2O_5 だけを含む必要がある。これには、結晶中にだけ存在する成分の Al_2O_3 と TiO_2 とのモル比が、0.05～1である場合が該当する。このモル比のより高い値は、異種相の $AlPO_4$ の形成を引き起こし、低すぎる値は、残留ガラス相中の TiO_2 の濃化を引き起こし、これは同様にその伝導率を低下させる。さらに、 $AlPO_4$ の形成を抑制するために、 Al_2O_3/Li_2O の比率は、ゼロより大でかつ最大0.25でなければならない。この関係は、これらの文献中には開示されていない。これは、 10^{-4} S/cm の範囲内の伝導率を達成するために、比較的高い焼結温度、一般に950℃を使用しなければならないことを引き起こす。

30

【0023】

特許出願の国際公開第2013/180658号（WO 2013/180658 A1）は、 $< 0.5 \%$ 、好ましくは $< 0.3 \%$ の B_2O_3 の低いホウ素含有率を有するLAGPガラスセラミックを記載している。本発明による伝導性残留ガラス相の効果は、このように低いホウ素含有率ではわずかにすぎず、かつ B_2O_3 の $< 0.2 \%$ の値では消失する。さらに、本発明の場合には、上述されたように、コストの理由からゲルマニウムの使用は除かれる。

【0024】

米国文献の米国特許出願公開第2012/237834号明細書（US 2012 237834 A1）には、ASSBの製造が請求されている。この場合、この電池は2つの異なる電解質を含み、そのうちの一方はNaSICON構造を有するガラスセラミック電解質であってよく、このガラスセラミック電解質は、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 または Sc_2O_3 を0～20％含んでよい。さらに大量の ZrO_2 を含む電解質の製造は、組み合わせられたガラスセラミック/セラミック経路によって行われる：まず ZrO_2 なしの熔融物を製造し、これを引き続き ZrO_2 と混合し、か焼する。第2の電解質は、焼結助剤として用いられ、好ましくは $T_g < 650^\circ\text{C}$ を有するガラス、例えば $LiPO_3$ が使用される。伝導性残留ガラス相およびこれを製造する経路は記載されていない。

40

【0025】

50

N Z P 構造 ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) を有するガラスセラミックにセラミック化可能であるガラスは、米国特許出願公開第 2015/064576 号明細書 (US 2015 064576 A1) に開示されている。この場合、結晶相中でリンは部分的にホウ素に置き換えられている。できる限り高い伝導率を達成するために、残留ガラス相の形成は、できれば回避され、かつ 1 つ以上のドーパントを用いたドーピングが使用される (Al および Cr、Nb、Ge、Si など)。しかしながらこれらのドーパントの使用は、Fe または Cr のような多価イオンである場合、電気伝導率を上昇させることがあり、このことが電池中での使用の際に自己放電の増大を引き起こすという欠点を有する。Nb、Ta または Ge の使用は、コストの理由から不利である。

【0026】

10

ASSB の他の態様は、中国特許出願公開第 106876707 号明細書 (CN 106876707 A) に記載されている。ここでは、結晶相のイオン伝導率を改善するために、Si、Fe またはホウ素を用いたドーピングが使用される。独自のイオン伝導率を有するホウ素含有残留ガラス相は記載されていない。

【0027】

出願の国際公開第 2017/141742 号 (WO 2017/141742 A1) は、結晶構造 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2+y}\text{M}_1\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ を有し、M1 は、好ましくは In、Ce、Y、Ca または Na であり、リンの一部は Si、B、V に置き換えられてもよいジルコニウムを基礎とする材料に記載している。しかしながら、チタンに代えてジルコニウムを使用することは、融点を著しく高めることになり、このことが比較的高い製造コストを引き起こすという欠点を有する。さらに、頻繁に、伝導率の低下が観察される。この理由から、本発明の場合にチタンの使用が優先されている。ジルコニウムを使用する場合、 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ の比率は 1 未満であることが好ましい。

20

【0028】

発明の課題

記載された問題に基づき、本発明の課題は、イオン伝導性残留ガラス相を有し、かつ比較的高い全体の伝導率を有する焼結されたイオン伝導体を製造することを可能にするかまたは低い接触抵抗でポリマー中に固体電解質粉末を埋め込むことを可能にするガラスセラミックを見出しかつ製造することである。

【0029】

30

本発明によるガラスセラミックに変換 (セラミック化) するために適した出発ガラスは、十分な結晶化安定性を有するべきであるので、この出発ガラスは、好ましくはガラス熔融物から熱間付形により、ことにキャスティングにより製造することができる。同時に、ガラスセラミックも、出発ガラスも、空気に対して十分な化学的安定性を有するので、問題のない貯蔵が可能である。セラミック化および / または焼結は、好ましくは < 1000 の温度で行われるのが好ましい。

【0030】

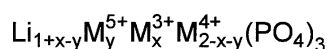
さらに、本発明によるガラスセラミックは、好ましくはリチウム電池中で使用され、かつ高伝導性固体電解質の製造を可能にするべきである。

【0031】

40

この課題は、NaSICON 構造を有するイオン伝導性結晶相

【化 2】



と、主成分として Li_2O および BPO_4 を含む伝導性残留ガラス相とを有する請求項 1 記載の本発明によるガラスセラミック、ならびに並列の独立請求項に記載されたその製造方法により解決される。好ましい実施態様は、従属請求項の主題である。

【0032】

発明の説明

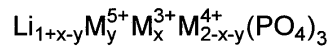
次に、本発明によるガラスセラミックおよび好ましい実施形態を説明する。

50

【 0 0 3 3 】

本発明によるガラスセラミックは、N a S I C o n と同形の結晶相であり、かつその組成は次の式により記載することができる主結晶相を有する：

【 化 3 】



ここで、x は、0 より大でかつ最大 1 であり、かつ y より大である。y は、0 ~ 1 の値をとることができる。(1 + x - y) > 1 であるという限界条件が当てはまるべきである。M は、+ 3、+ 4 または + 5 の価数のカチオンを表す。

【 0 0 3 4 】

M³⁺ は、A l、Y、S c または B から選択され、ここで、少なくとも A l が三価のカチオンとして存在している。M³⁺ は、A l、Y、S c から選択されることが好ましく、さらに好ましくは、A l、Y、S c の全ての 3 つのカチオンが本発明によるガラスセラミック中に存在する。

【 0 0 3 5 】

これとは無関係に、M⁴⁺ は、T i、S i または Z r から選択され、ここで、少なくとも T i が四価のカチオンとして存在している。

【 0 0 3 6 】

これとは無関係に、M⁵⁺ は、N b、T a または L a から選択される。

【 0 0 3 7 】

他の好ましい実施形態の場合に、A l³⁺ は、唯一の三価のイオンとして存在する。

【 0 0 3 8 】

他の好ましい実施形態の場合に、T i⁴⁺ は、唯一の四価のカチオンである。

【 0 0 3 9 】

両方の条件を満たすことがさらに好ましいので、A l³⁺ だけが、唯一の三価のカチオンとしてガラスセラミック中に存在し、かつ同時に T i⁴⁺ が、唯一の四価のカチオンとしてガラスセラミック中に存在する。

【 0 0 4 0 】

また、y = 0 であり、したがって、五価のカチオンはガラスセラミック中に存在しないという副次的条件も好ましい。

【 0 0 4 1 】

他の好ましい実施形態の場合に、A l³⁺ は、唯一の三価のカチオンであり、T i⁴⁺ は、唯一の四価のカチオンであり、かつ同時に五価のカチオンはガラスセラミック中に存在しない。

【 0 0 4 2 】

ガラスセラミックの他の好ましい実施形態は、ゲルマニウムを含まない。これは、材料についてのコストを低減することができる。

【 0 0 4 3 】

他のかつ別の好ましい実施形態は、ガリウムを含まない。原料としてのガリウムは、アルミニウムよりはるかに高価である。ガラスセラミックに関する有利な効果は、ガリウムにより理由づけられることができない。さらに好ましくは、ガラスセラミックはガリウムの酸化物を含まない。

【 0 0 4 4 】

ガラスセラミック中の他の結晶相および非イオン伝導性結晶相の割合は、有利に < 10 体積%、好ましくは < 9 体積%、< 8 体積%、< 7 体積%、< 6 体積%、および特に好ましくは < 5 体積% である。特に好ましくは、上述の主結晶相以外の他の結晶相は存在しない。

【 0 0 4 5 】

本発明によるガラスセラミックの残留ガラス相は、好ましくは 10⁻⁵ S / c m より高いリチウムイオン伝導率を有する。この残留ガラス相は、主に成分 L i₂O、B₂O₃ および

10

20

30

40

50

P_2O_5 からなり、ここで、特に B_2O_3 だけが有利に残留ガラス相中に存在する。主にとは、残留ガラス相中の別の成分の割合が、20%未満、好ましくは15%未満、さらに好ましくは10%未満であることを意味する。残留ガラス相の組成は、原則として分析によって得ることが困難であるため、組成の決定のためにモデル計算が使用されてよい。この場合、LATPの最大量は結晶化されかつ残りの全ての成分が残留ガラス相中に残留することを前提とする。LATPの組成として、化学量論的結晶 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ の組成を設定することができ、これは、 Al_2O_3 3.75モル%、 Li_2O 16.25モル%、 P_2O_5 37.5モル%および TiO_2 42.5モル%に対応する。結晶中に組み込まれたAlイオンの量が変化することがある場合であっても、このようなアプローチは、残留ガラス相の主成分の見積もりを可能にする。

10

【0046】

結晶相中へのホウ素の組み込みは、確かに可能であるが、原則として、>4モル%のホウ素含有率の場合だけで観察される。しかしながら、この高い含有率は、残留ガラス相の伝導率の不所望な低下を引き起こす。

【0047】

ガラスセラミックのホウ素含有率は、 $0.2\text{モル}\% < B_2O_3 < 4\text{モル}\%$ 、好ましくは $0.3\text{モル}\% < B_2O_3 < 3\text{モル}\%$ 、さらに好ましくは $0.5\text{モル}\% < B_2O_3 < 2.5\text{モル}\%$ である。

【0048】

ガラスセラミック中に使用されたアルミニウムおよびチタンが完全に結晶相中に組み込まれることを保証するために、ガラスセラミックは、 Al_2O_3/TiO_2 の上述の比率を含む。

20

【0049】

ガラスセラミックは、好ましい実施態様の場合に、次の組成（モル%で表す）を含む：

Al_2O_3 1~6%、さらに好ましくは2~5%、

Li_2O 12~28%、さらに好ましくは15~20%、

P_2O_5 32~42%、さらに好ましくは34~40%、

TiO_2 28~45%、さらに好ましくは36~42%、

$0.2\% < B_2O_3 < 4\%$ 、さらに好ましくは $0.5 < B_2O_3 < 2.5\%$ 、

SiO_2 0~10%、

30

ならびに他の構成要素、例えば清澄剤または融剤 0~3モル%。

【0050】

このガラスセラミックは、その好ましい実施形態の場合に、健康を害する物質を含まず、ことに、原料を介して不可避免的に導入される、<1%の範囲内の不純物を除いて、ハロゲン化物、ヒ素、アンチモン、カドミウムおよびクロムを含まない。

【0051】

リチウム電池中の電解質として使用することを可能にするために、ガラスセラミックの電気伝導率は、好ましくは、イオン伝導率よりも少なくとも 10^4 分の1である。したがって、ガラスセラミックは、好ましくは多価元素の割合をできる限り低く含む（主結晶相の結晶構成要素として利用するチタンを除く）。特に、 Fe_2O_3 の含有率は、0.2モル%未満、好ましくは0.1モル%未満である。

40

【0052】

好ましくは、ガラスセラミックは、ガラス溶融物から製造された出発ガラスから得られ、ここで、この出発ガラスは、出発ガラスの熱間付形の間に見捨てるほどの結晶化を有するかまたはもっぱらイオン伝導性結晶相の結晶化を有する。

【0053】

さらに、ガラスセラミックは、好ましくは出発ガラスから得られ、この出発ガラスはリボンロールを用いてガラスリボンに成形され、引き続きセラミック化によりガラスセラミックに変換され、引き続き粉砕される。小さな粒子の直接的な製造を可能にする付形方法が適用されてもよい（例えば、一種のスピンコーリング法）。次いで、このガラスセラミ

50

ック粉末は、焼結プロセスにおいて焼結体または焼結された層に加工されるか、またはポリマー中に埋め込まれる。例えば電極添加物として複合体中で使用することも可能である。

【0054】

セラミック化および／または焼結は、好ましくは < 1000 、さらに好ましくは < 950 、特に好ましくは 900 の温度で行われる。

【0055】

本発明によるガラスセラミックからなるイオン伝導性粉末は、伝導性ポリマーとまたは非伝導性ポリマーと（場合により、支持塩またはイオン液体のような他の添加物と）混合されてもよく、次いでこのポリマー電解質との接触で、 $< 1000 / \text{cm}^2$ の低い接触抵抗を示す。

10

【0056】

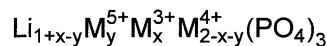
本発明によるガラスセラミックは、好ましくは、リチウム電池、好ましくは再充電可能なリチウム電池の構成要素として、リチウム電池中の電解質として、リチウム電池中の電極の一部として、リチウムイオン電池中の液体電解質への添加物として、またはリチウム電池中の電極上の被覆として使用される。

【0057】

ガラスセラミックの主結晶相として、次の組成を有する NaSiO_3 と同形の結晶相が形成される：

【化4】

20



ここで、 x は、 0 より大でかつ最大 1 であり、かつ y より大である。 y は、 $0 \sim 1$ の値をとることができる。 $(1 + x - y) > 1$ であるという限界条件が当てはまるべきである。 M は、 $+3$ 、 $+4$ または $+5$ の価数のカチオンを表し、ここで、少なくとも Al^{3+} が三価のイオンとして含まれかつ少なくとも Ti^{4+} が四価のイオンとして含まれている。

【0058】

好ましい実施形態の場合に、ガラスセラミックは、三価のカチオンとしてほぼ Al^{3+} だけを含みかつ四価のカチオンとしてほぼ Ti^{4+} だけを含む。

【0059】

30

アルミニウムの酸化物とチタンの酸化物との比率 $(\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2)$ は、 $0.05 \sim 0.1$ の値を有する。

【0060】

本発明によるガラスセラミック中に他の三価のカチオンが存在する場合、アルミニウムのカチオン (Al^{3+}) の、三価のカチオンの全含有率に対する比率は、 0.5 より大、好ましくは 0.6 より大、特に好ましくは 0.75 より大である。

【0061】

本発明によるガラスセラミック中に他の四価のカチオンが存在する場合、チタンのカチオン (Ti^{4+}) の、四価のカチオンの全含有率に対する比率は、 0.5 より大、好ましくは 0.6 より大、特に好ましくは 0.75 より大である。

40

【0062】

含まれるリチウムは、本発明によるガラスセラミック中でイオン伝導体として利用され、かつガラスセラミック中に Li_2O の形で少なくとも 12 モル%、好ましくは少なくとも 15 モル%の量で存在する。さらに、少なくとも 18 モル%、少なくとも 20 モル%、少なくとも 22 モル%までの量が好ましい。ガラスセラミック中の Li_2O の最大量は、 28 モル%、好ましくは 26 モル%、さらに好ましくは 24 モル%である。より多い量の酸化リチウムは、リチウムイオン伝導率の観点で利点をもたらさず、かつガラスセラミックの化学的安定性を損なうことがある。

【0063】

酸化リンはガラス形成剤として使用され、かつガラスセラミックの結晶相の基本骨格も

50

形成する。 P_2O_5 32 ~ 42 モル%、好ましくは34 ~ 40 モル%、さらに好ましくは36 ~ 38 モル%の含有率を有するガラスセラミックが好ましい。

【0064】

酸化アルミニウムはドーパントとして作用し、かつ結晶の伝導率を高める。しかしながら、酸化アルミニウムの高すぎる含有率は、例えば $AlPO_4$ のような異種相の形成を引き起こし、これは伝導率に対して不利に影響する。ガラスセラミック中の酸化アルミニウム(Al_2O_3)の含有率は、 Al_2O_3 1 ~ 6 モル%、好ましくは2 ~ 5 モル%である。

【0065】

Al_2O_3 と TiO_2 の含有率は、一方で異種相の形成を回避するために、他方で、残留ガラス相の伝導率を低下させる残留ガラス相中でのこれらの両方の成分の濃化を回避するために相互に調整されている。

10

【0066】

成分 Al_2O_3 および TiO_2 が完全に結晶相内に組み込まれ、それにより高い伝導率が達成されるためには、これらの両方の酸化物の比率は0.05 ~ 0.1である。

【0067】

異種相、ことに $AlPO_4$ の形成を回避するために、ガラスセラミックは、酸化アルミニウムに対する比率で酸化リチウムの十分な量を有していなければならない。 Al_2O_3/Li_2O の比率についての値は、ゼロより大でかつ0.25未満である。

【0068】

アルミニウムの三価のカチオンを、例えばY、La、Ga、Scなどのような他の三価の元素に部分的に置き換えることが可能であるが、原則としてコストの理由からむしろ不利である。

20

【0069】

鉄、クロムまたはバナジウム(Fe、Cr、V)のような多価の元素は、好ましくは使用されない。これらの割合は、その都度0.2モル%未満、好ましくは0.1モル%未満であるのが好ましい。

【0070】

二酸化チタンは主結晶相の構成要素であり、かつガラスセラミック中に十分な量で含まれているのが好ましい。好ましくは、本発明によるガラスセラミックは、 TiO_2 28 ~ 45 モル%、さらに好ましくは36 ~ 42 モル%を含む。

30

【0071】

TiO_2 を ZrO_2 に部分的に置き換えることは、好ましい実施形態の場合には可能であるが、この場合について、この ZrO_2 の割合は、全体の伝導率を低下させず、焼結温度を著しく向上させないように選択されるのが好ましい。したがって、モル%で表す ZrO_2 の含有率は、モル%で表す TiO_2 の含有率よりも少ないことが好ましい。換言すると、二酸化ジルコニウムの二酸化チタンに対する比率は、常に1未満である。

【0072】

10モル%までの SiO_2 の任意の添加は、ガラス形成および/または焼結性に好ましく影響することがあるが、より高い含有率の場合には、頻繁にイオン伝導率を示さない異種相が出現し、このことがガラスセラミックの全体の伝導率を低下させる。 SiO_2 の含有率についての好ましい値は、0 ~ 5 モル%、さらに好ましくは0 ~ 3 モル%である。

40

【0073】

他の成分として、本発明によるガラスセラミックは、他の構成要素、例えば通常の清澄剤および融剤、例えば SnO_2 、 As_2O_3 または Sb_2O_3 を、3モル%まで、好ましくは1.5モル%までの通常の量で含んでいてよい。しかしながら、環境保護の理由から、好ましくは本発明によるガラスセラミックの場合に、ヒ素およびアンチモンの使用は除かれる。

【0074】

通常の工業原料によって「持ち込まれる」他の不純物は、1質量%、好ましくは0.5質量%を超えないことが好ましい。

50

【0075】

ガラスセラミックは、リチウム電池内への望ましくないアルカリ金属イオンの導入を避けるために、他のアルカリ金属酸化物（酸化リチウムを除く）0.5モル%未満、好ましくは他のアルカリ金属酸化物0.2モル%未満を含むことが好ましい。

【0076】

ガラスセラミックとは、この出願の意味で、熔融技術により製造された出発ガラスから出発して適切な温度処理により制御されて（ガラス相と結晶相とを有する）ガラスセラミックに変換される原材料であると解釈される。固体反応またはゾルゲル法により製造された類似の組成の材料は、これに当てはまらない。

【0077】

ガラスセラミックの製造は、出発ガラス（バルク出発ガラス）からのセラミック化により直接製造されるか、または出発粉末のセラミック化および焼結および/または圧縮によって製造されてよい。

【0078】

キャストイングの際の自発的結晶化なしで製造可能である出発ガラスの特性は、焼結プロセスに対しても有利である、というのも、すでに部分結晶質のガラス粉末とは反対に、非結晶質のガラス粉末もしくは極めて低い結晶質のガラス粉末は緻密に焼結されたガラスセラミックを製造することができるためである。

【0079】

本発明によるガラスセラミックは、再充電可能なリチウム電池中の、特に固体リチウム電池中の電解質として使用することができる。このため、本発明によるガラスセラミックは、唯一の電解質としての薄層または膜として、または電解質の構成要素として他の材料と一緒に（例えばポリマーまたはイオン液体と混合して）使用してよい。このような層または膜の製造のために、出発ガラスの付形方法（キャストイング、引き出し、延伸、フローティングなど）の他に、スクリーン印刷、フィルムキャストイングまたは被覆技術のような技術を使用してよい。

【0080】

例えばスパッタ法またはCVD法による被着を用いて電極上の被覆として使用することも可能である。さらに、ガラスセラミックは、電極への添加物として（例えば電気伝導性材料と混合して）使用してもよい。液体電解質で満たされたセル中でのセパレータとしての使用も考えられる。

【0081】

本発明を、次の実施例に基づいて詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】LATP材料に関するインピーダンス測定のLiSiCon試料に対して典型的な測定曲線を示す。

【図2】ナイキストモデルを用いてフィッティングする等価回路図を示す。

【図3】実施例2に対応する試料についてのインピーダンス測定を示す。

【図4】ポリマー電解質に対するガラスセラミックの接触抵抗を決定する方法を示す。

【0083】

実施例

表1に挙げられた組成を有する個々の出発ガラスを、1500～1650で熔融し、平らなガラスブロック（厚み約3～8mm、直径30～40mm）にキャストイングし、室温に急冷した。るつぼ材料として、石英ガラスるつぼまたはPt/Rhるつぼを使用した。

【0084】

この出発ガラスから、伝導率測定およびXRD測定のために試料（20mmの直径および1mmの厚みを有する円形ディスク）を製造した。

【0085】

出発ガラスを、500 ～ 600 の温度範囲で0～4時間の核生成後に、620～850 の最大温度および6～12時間の保持時間でセラミック化した（つまりガラスセラミックに変換した）。

【0086】

使用されたセラミック化温度を、DTA測定（加熱速度5 K/min）を用いて決定した。

【0087】

試験ポリマー電解質を、グローブボックス（MBraun、水素／酸素含有率<0.1 ppm）内で製造した。このために、ポリエチレンオキシド（PEO、分子量 10^6 g/mol）を支持塩のリチウム・ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）と、Li：O = 1：18の比率で混合した。ホットプレスによって、 10^{-5} S/cm未満の伝導率を有するフレキシブルな膜が得られた。

【表 1】

| | 実施例 1 | | 実施例 2 | | 実施例 3 | | 実施例 4 | | 実施例 5 | | 比較例 1 | |
|---|--|--------|--|--------|--|--------|--|--------|--|--------|---|-------|
| | モル% | 質量% | モル% | 質量% | モル% | 質量% | モル% | 質量% | モル% | 質量% | モル% | 質量% |
| Al_2O_3 | 3.491 | 3.753 | 3.491 | 3.725 | 3.456 | 3.725 | 3.456 | 3.682 | 3.638 | 3.888 | 9.00 | 9.75 |
| Li_2O | 17.579 | 5.538 | 17.579 | 5.496 | 17.399 | 5.496 | 17.399 | 5.434 | 16.763 | 5.250 | 24.00 | 7.62 |
| P_2O_5 | 37.363 | 55.912 | 38.363 | 56.974 | 36.981 | 55.492 | 38.481 | 57.088 | 37.375 | 55.608 | 39.00 | 58.84 |
| TiO_2 | 39.568 | 33.330 | 39.568 | 33.077 | 39.164 | 33.079 | 39.164 | 32.704 | 41.225 | 34.525 | 28.00 | 23.78 |
| B_2O_3 | 2.000 | 1.468 | 1.000 | 0.728 | 3.000 | 2.208 | 1.500 | 1.091 | 1.000 | 0.730 | | |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ | 0.082 | | 0.082 | | 0.082 | | 0.082 | | 0.082 | | 0.3214 | |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ | 0.1986 | | 0.1986 | | 0.1986 | | 0.1986 | | 0.2170 | | 0.3750 | |
| 結晶化ピーク (DTA) | n. b. | | 633.9 °C | | n. b. | | 636.5 °C | | n. b. | | n. b. | |
| セラミック化 | 850 °C/12 h | | 850 °C/12 h | | 850 °C/12 h | | 850 °C/12 h | | 850 °C/12 h | | 950 °C/12 h | |
| XRD | $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ | | $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 副次相: AlPO_4 | | $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ | | $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 副次相: AlPO_4 | | $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ | | $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ AlPO_4 | |
| 全体の伝導率 ガラスセラミック (S/cm) | 2.16×10^{-4} | | 1.83×10^{-4} | | 2.19×10^{-4} | | 2.5×10^{-5} | | 2.4×10^{-4} | | 8×10^{-7} | |
| 結晶粒伝導率 ガラスセラミック (S/cm) | 9.65×10^{-4} | | 8.96×10^{-4} | | 1.28×10^{-3} | | 6.66×10^{-4} | | 6.51×10^{-4} | | 1×10^{-3} | |
| 残留ガラス相の伝導率 (S/cm) | 2.79×10^{-4} | | 2.30×10^{-4} | | 2.65×10^{-4} | | 2.6×10^{-5} | | 3.8×10^{-4} | | $< 10^{-6}$ | |

表 1

【0088】

伝導率は、金でスパッタリングされた試料に関して、室温で20 mVの電圧振幅で $10^{-2} \sim 10^7$ Hzの範囲で周波数および温度に依存するインピーダンス測定 (Novocontrol社のAlpha-A-High Performance Analyzer Mainframe) を用いて測定された。この測定は、

10

20

30

40

50

ナイキストプロット（ソフトウェア：Scribner Associates, Inc.のZView）を用いて評価し、これを結晶粒伝導率と残りの相（ここでは、場合による異種相と合計した残留ガラス相）の伝導率とに分離し、かつ全体の伝導率の決定が可能となる。図1は、LATP材料に関するインピーダンス測定の結果を示す。図2に示された等価回路図に基づきナイキストモデルを用いてフィッティングされる。

【0089】

半円として認識することができる、伝導率への2つの寄与が生じる。測定された容量に基づいてこれらの寄与を割り当てることができる：左側の小さい半円は、結晶粒伝導率、つまりクリスタリットの伝導率に相当する。第2の寄与は、ガラスセラミックの残りの構成要素の伝導率寄与を統合している。この第2の寄与は、最良の伝導率を有する割合によって占められていて、本発明によるガラスセラミックの場合には、これが残留ガラス相である（XRDは、 AlPO_4 のような異種相のわずかな量を示しただけであり、この異種相は、言うに値するイオン伝導率を有していない）。本発明によるガラスセラミックの場合に、クリスタリットおよび残留ガラス相の伝導率もしくは容量は互いに近くに並んでいるので、これらの寄与はフィットを用いることでのみ分離できるにすぎない（図3参照、これは実施例2に対応する試料についてのインピーダンス測定を示す）。

【0090】

表1中の実施例1～5は、実験的組成の有利な作用を示す。記載された組成から、上述のように、12mmの直径を有するガラスセラミックディスクを製造し、接続のために金でスパッタリングし、次いでインピーダンス分光器を用いて測定した。

【0091】

全体の伝導率は、 10^{-4} S/cm の範囲にあり、結晶粒伝導率はそれどころか 10^{-3} S/cm までである。ガラスセラミックのこの高い全体の伝導率が達成される、というのも残留ガラス相の伝導率が同様に $10^{-5} \text{ S/cm} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ の範囲内にあるためである。比較例1は、それに対して、ホウ素なしの組成を示し、これは、同様に 10^{-3} S/cm の高い結晶粒伝導率を示すが、その全体の伝導率は $8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であるにすぎない。この残留ガラス相の伝導率は、結晶粒伝導率と残留ガラス相の伝導率との間の大きさの差に基づいて、正確には決定できないが、 10^{-6} S/cm であると見積もられる。

【表 2】

| | 実施例 6 | | 比較例 2 | | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|---|--|-------|--|--------|---|--|--------|
| | モル% | 質量% | モル% | 質量% | | | |
| Al_2O_3 | 3.38 | 3.65 | 4.000 | 4.230 | 6 | 4 | 6 |
| Ga_2O_3 | | | | | | | |
| Li_2O | 17.96 | 5.69 | 16.000 | 4.960 | 18 | 20 | 18 |
| P_2O_5 | 37.08 | 55.80 | 38.000 | 55.980 | 40 | 34 | 38 |
| TiO_2 | 38.25 | 32.40 | 42.000 | 34.830 | 32 | 32 | 36 |
| B_2O_3 | 3.33 | 2.46 | | | 4 | 10 | 2 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ | 0.0882 | | 0.0952 | | 0.1875 | 0.1250 | 0.1667 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ | 0.1879 | | 0.2500 | | 0.3333 | 0.0200 | 0.3333 |
| 結晶化ピーク (DTA) | 652 °C | | 669 °C | | n. b. | n. b. | n. b. |
| セラミック化 | 850 °C/12 h | | 950 °C/12 h | | | | ガラスでない |
| XRD | $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ | | $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ | | $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ AlPO_4 , LiTiPO_5 | $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (微量: AlPO_4 , LiTiPO_5) | |
| 焼結温度 | 850 °C/12 h | | 1000 °C/12 h | | 1000 °C/30 min. | 1000 °C/30 min. | |
| 伝導率、焼結された | $4.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $1.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ | | $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | |
| 焼結温度 | 1200 °C/12 h | | 1200 °C/12 h | | | | |
| 伝導率、焼結された | $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ | | | | |

表 2

【0092】

表 2 における焼結試験について、ガラスリボンを製造した。このために、液状ガラスを 2 本の回転する金属ロールに注いだ。このリボンを、850 ~ 950 で 12 時間セラミック化し、引き続き粉碎した。こうして得られた粉末から圧粉体を製造し、焼結し、次いでこれについて伝導率を決定した。

【0093】

実施例 6 は、本発明による実施例である。850 の焼結温度ですでに、 $4.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の全体の伝導率を有する焼結品が製造されることを示す。これは、エネルギー

10

20

30

40

50

コストに関して有意義であるばかりか、例えばYu et al.によるFunctional Materials Letters, Vol. 9, No. 5 (2016) 1650066に示されたように、900 の温度で生じる AlPO_4 のような異種相形成の低減も可能にする。

【表3】

| | 実施例 7 | | 実施例 8 | | 実施例 9 | | 実施例 10 | |
|-------------------------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|--|--------|-----------------------------------|--------|
| | 47818 | | 47820 | | 49617 | | 49952 | |
| | モル% | 質量% | モル% | 質量% | 質量% | 質量% | モル% | 質量% |
| Al_2O_3 | 3.456 | 3.725 | 3.638 | 3.888 | 3.41 | 3.68 | 3.41 | 3.68 |
| Li_2O | 17.399 | 5.496 | 16.763 | 5.250 | 17.79 | 5.63 | 17.79 | 5.63 |
| P_2O_5 | 36.981 | 55.492 | 37.375 | 55.608 | 37.13 | 55.78 | 37.13 | 55.78 |
| TiO_2 | 39.164 | 33.079 | 41.225 | 34.525 | 38.68 | 32.70 | 38.68 | 32.70 |
| B_2O_3 | 3.000 | 2.208 | 1.000 | 0.730 | 3.00 | 2.21 | 3.00 | 2.21 |
| Al/Ti | 8.82% | | 8.82% | | | 8.82% | | 8.82% |
| Al/Li | 19.86% | | 21.70% | | | 19.17% | | 19.17% |
| セラミック化 | 850°C/12 h | | 850°C/12 h | | 850°C/12 h | | 850°C/12 h | |
| XRD | $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | | $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | | $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$,わずかに AlPO_4 | | $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | |
| 焼結温度 | 700°C/12 h | | 700°C/12 h | | 700°C/12 h | | 700°C/12 h | |
| 伝導率、焼結された | $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $2.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | |
| 焼結温度 | 750°C/12 h | | 750°C/12 h | | 750°C/12 h | | 750°C/12 h | |
| 伝導率、焼結された | $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ | | $7.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $4.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | n.b. | |
| 焼結温度 | 800°C/12 h | | 800°C/12 h | | 800°C/12 h | | 800°C/12 h | |
| 伝導率、焼結された | $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $8.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $3.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $5.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | |
| 焼結温度 | 850°C/12 h | | 850°C/12 h | | 850°C/12 h | | 850°C/12 h | |
| 伝導率、焼結された | $6.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | $6.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ | | n.b. | | n.b. | |

表 3

【0094】

焼結温度を700 にまで低減することを可能にする明らかに改善された焼結挙動についての他の実施例が、表3に示されている。

【0095】

700 ~ 750 の焼結温度であっても、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ までの伝導率値が実現可能であることが明らかである。

【0096】

比較例2は、ホウ素なしの組成を示し、1200 までの明らかに高い焼結温度を必要

10

20

30

40

50

とし、合わせて $1.1 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ の伝導率が達成されるだけである。

【0097】

先行技術からの比較例3は、ホウ素添加物を有するLATPガラスセラミックの公知の実施例（特開2013-1993886号公報（JP 2013 199386 A））を記載する。しかしながら、比較例3は、本発明と比べて、高すぎる $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 比率を含むため、良好な伝導率のために1000の焼結温度を必要とする。同様のことが、ここではそれどころか明らかに高いホウ素含有率が使用されているにもかかわらず、比較例4にも当てはまる。

【0098】

比較例5は、高すぎる $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{O}$ 比率の作用を示す。溶融物は十分なガラス形成を示さなかった。

10

【0099】

実施例7において、実施例2からの組成を有するガラスセラミック上でのPEOの接触抵抗を決定した。

【0100】

図4は、ポリマー電解質に対するガラスセラミックの接触抵抗を決定する方法を示す。この場合、PEO膜を60でガラスセラミック上にプレスした。ガラスセラミックの抵抗、およびポリマーの抵抗、ならびに接触抵抗が、それにより直列に接続される。ガラスセラミックの抵抗およびポリマーの抵抗を減算すると、接触抵抗だけが残る。

【0101】

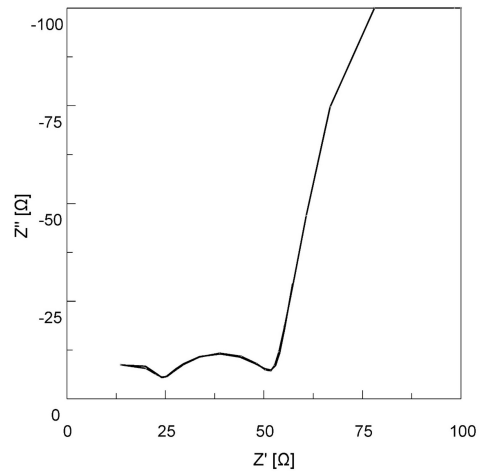
20

図4で明らかとなるように、ガラスセラミックとポリマーとの個別の寄与の分離は不可能である、というのも、このスペクトルはPEOの低い伝導率により占められているためである。しかしながら、全体の抵抗を測定することはできる。ガラスセラミックの抵抗の寄与と接触抵抗との合計は、ポリマーの抵抗よりも低く、したがって、本発明によるガラスセラミックを粉末としてPEO膜中に埋め込むことは有意義であり、かつハイブリッド系の全体の伝導率を高める。

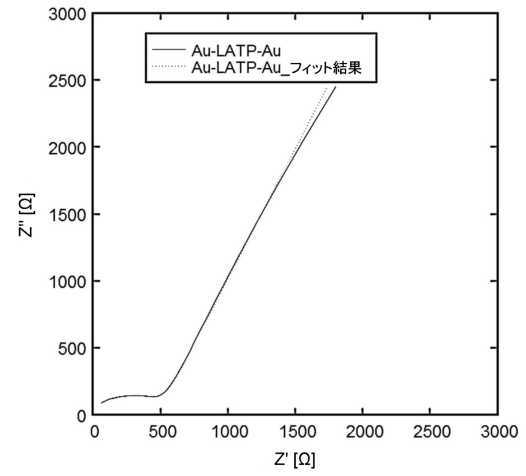
【0102】

ガラスセラミック（実施例2に対応する組成）とPEOとの間の接触抵抗として $610 / \text{cm}^2$ が決定された。

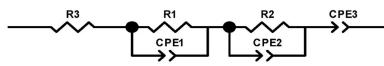
【図 1】



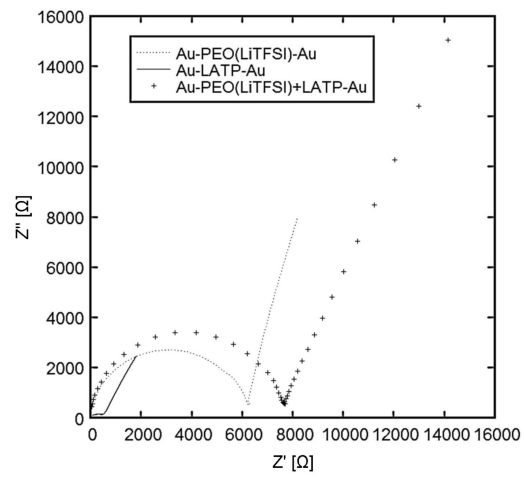
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 2/16 (2006.01) H 0 1 M 2/16 L
H 0 1 M 2/16 M

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(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 1 7

(72)発明者 アンドレアス ローター

ドイツ連邦共和国 マインツ タウヌスシュトラーセ 5 3

(72)発明者 イェルク シューマッハー

ドイツ連邦共和国 コアンヴェストハイム ヴァイマルシュトラーセ 1 2

(72)発明者 ロルフ ザムジンガー

ドイツ連邦共和国 リュッセルスハイム・アム・マイン フリーデンスシュトラーセ 4

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 4 2 8 7 4 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 0 6 4 5 7 6 (U S , A 1)

特開 2 0 1 6 - 1 5 5 7 0 7 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 0 5 1 5 6 6 (J P , A)

特表 2 0 1 4 - 5 0 8 7 0 7 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 3 1 3 4 9 (U S , A 1)

国際公開第 2 0 1 6 / 2 0 6 4 3 0 (W O , A 1)

特開 2 0 1 3 - 1 9 9 3 8 6 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 6 6 7 0 3 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 1 7 6 3 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0

I N T E R G L A D

C A p l u s (S T N)