

(19)日本国特許庁(JP) (12)公表特許公報(A) (11)特許出願公表番号
特表2023-507228
(P2023-507228A)
(43)公表日 令和5年2月21日(2023.2.21)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
H 0 1 B 1/06 (2006.01)		H 0 1 B 1/06	A		4 G 0 4 8
C 0 1 G 25/00 (2006.01)		C 0 1 G 25/00			5 G 3 0 1
C 0 1 B 25/45 (2006.01)		C 0 1 B 25/45	H		5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/0562 (2010.01)		C 0 1 B 25/45	T		5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 10/0562			
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号	特願2022-538769(P2022-538769)	(71)出願人	504299782
(86)(22)出願日	令和2年10月13日(2020.10.13)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(85)翻訳文提出日	令和4年7月22日(2022.7.22)		SCHOTT AG
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/078726		ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10
(87)国際公開番号	W02021/129964		H a t t e n b e r g s t r . 1 0 ,
(87)国際公開日	令和3年7月1日(2021.7.1)		5 5 1 2 2 M a i n z , G e r m a n y
(31)優先権主張番号	102019135702.0	(74)代理人	100114890
(32)優先日	令和1年12月23日(2019.12.23)		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
			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】 固体リチウムイオン伝導体材料、固体イオン伝導体材料製の粉末、およびその製造方法

(57)【要約】

本発明は、リチウムイオン伝導性材料製の粒子を有する粉末、該粉末を含むリチウムイオン伝導体、並びにその製造方法に関する。本発明は、本発明によるリチウムイオン伝導体の、殊にセパレータ、アノード、カソード、電池および蓄電池における使用にも関する。本発明は殊に、電池、殊にリチウム電池において使用するための固体イオン伝導体、およびその製造方法に関する。

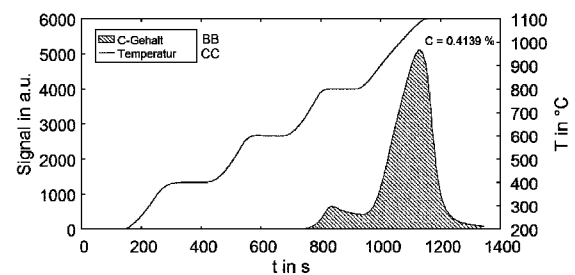


Figure 1

BB C content
CC temperature

【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子が少なくとも 10^{-5} S/cm の伝導率を有するリチウムイオン伝導性材料からなる粉末であって、

- ・ 前記粉末は0.4質量%未満の無機炭素含有率（英語のTotal Inorganic Carbon Content (TIC)）および／または0.1質量%未満の有機炭素含有率（英語のTotal Organic Carbon Content (TOC)）を有し、
 - ・ d50値として記述する場合の粒径が $0.05 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であり、且つ
 - ・ 粒径分布log (d90/d10) が4未満である、
- 前記粉末。

10

【請求項2】

前記粉末が Li_2O を含み、無機炭素含有率（質量%）の Li_2O 含有率（モル%）に対する比率が80ppm/モル%未満であり、且つ／または有機炭素含有率（質量%）の Li_2O 含有率（モル%）に対する比率が20ppm/モル%未満である、請求項1に記載の粉末。

【請求項3】

前記粉末が少なくとも $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、請求項1または2に記載の粉末。

【請求項4】

前記粉末が最高5質量%の含水率を有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の粉末。

20

【請求項5】

前記リチウムイオン伝導性材料が酸化物材料を含む、請求項1から4までのいずれか1項に記載の粉末。

【請求項6】

前記リチウムイオン伝導性材料がジルコン酸リチウムランタン（LLZO）、NaSICON、ガーネット状結晶相、および／またはリン酸リチウムアルミニウムチタン（LATP）を含む、請求項1から5までのいずれか1項に記載の粉末。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項に記載の粉末を含む、リチウムイオン伝導体。

30

【請求項8】

セパレータ、アノード、カソード、電池および／または蓄電池における、請求項7に記載のリチウムイオン伝導体の使用。

【請求項9】

請求項1から6までのいずれか1項に記載の粉末の製造方法であって、以下の段階：

- a) 少なくとも 900°C の温度を含む加熱プロセスを用いて粗生成物を準備する段階、および
 - b) 前記粗生成物を、 CO_2 源の排除下および／または有機炭素源の排除下で細分化する段階、
- を含む、前記方法。

40

【請求項10】

前記加熱プロセスが、(i) 溶融、(ii) 反応焼結、(iii) ゾルゲル前駆体のか焼、および(iv) 脈動反応器におけるボトムアップ合成からなる群から選択される、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記細分化段階b) が、1つ以上の以下の段階：

- b1) ハンマおよびのみを用いた細分化、
- b2) ジョー・クラッシャー、ボールミルおよび／またはハンマミルを用いた細分化、
- b3) ボールミル、インパクトミル、および／またはプラネタリーミルを用いた細分化

50

、
b 4) プロセスガスまたは水蒸気を用いて稼働するカウンタジェットミル、乾式ボールミルおよび／または湿式ボールミル、乾式アトリションミルおよび／または湿式アトリションミルを用いた、および／または高動力ローターボールミルにおける高エネルギー粉碎による細分化

を含む、請求項9または10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン伝導性材料製の粒子を有する粉末、該粉末を含むリチウムイオン伝導体、並びにその製造方法に関する。本発明は、本発明によるリチウムイオン伝導体の、殊にセパレータ、アノード、カソード、電池および蓄電池における使用にも関する。本発明は殊に、電池、殊にリチウム電池において使用するための固体イオン伝導体、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体リチウムイオン伝導体は、ますます興味が持たれており、なぜなら、それらは、引火しやすいかまたは有毒であることが多い液体電解質を置き換え、それによってリチウムに基づく電池の安全性の改善を可能にするからである。

【0003】

電池への組み込みは通常、粉末形態で行われ、その際、固体伝導体は他の電池構成要素、例えば活物質、またはポリマーと混合されて任意に焼結されるか、またはさらなる添加剤と共に焼結またはプレスされるかのいずれかである。しかしながら、この場合、高い接触抵抗が生じることが多いか、または焼結された構成要素における低い伝導性しか達成されない。

【0004】

相応の粉末材料を焼結して、セラミックの電池構成要素、例えばセパレータ膜にする、または蓄電材料および他の構成要素を組み合わせてカソード複合体にする際、このプロセス段階は状況によっては還元製雰囲気下で行われなければならないことにさらに留意すべきである。例えば、元素状の銅からなる導線は、セラミック加工が空气中または酸素中で行われる場合、酸化によって非常に損傷され、その結果、その機能を失うことがある。

【0005】

これらの問題を、本発明に記載される材料によって解決できる。

【0006】

実際の使用において、固体リチウムイオン伝導体は、製造の際に既に空気中の湿分および二酸化炭素と反応し、それが水酸化リチウムの形成、および下流または並行して行われるプロセスにおいて炭酸リチウムの形成を表面上でもたらすという欠点を有する。このプロセスは、例えばリチウムガーネットについてDuanらによってSolid State Ionics (2018) 318、45ページに記載されている。しかしながら、水酸化リチウムの形成は、炭酸リチウムの形成についての必須の前提条件ではない。

【0007】

特に粉末状のイオン伝導体を使用する場合、この反応は問題であり、なぜならここでは特に高い表面積が存在するからである。再現性の悪い結果はこれに関連してもたらされることが多く、極端な場合、これらの反応およびそれに続く材料中でのリチウムの欠乏は、伝導性の著しい損失をもたらすことがある。他の場合、例えば $\text{Li}(\text{Ti}, \text{Al})_2(\text{PO}_4)_3$ に基づく材料の場合、高すぎる温度で結晶相がアモルファス化し、その際、伝導性の低下がもたらされることがある。場合によっては、先に結晶相内でのAlの欠乏、および AlPO_4 の形成が生じることがあり、このことも伝導性の損失と関連し得る。

【0008】

これらの反応を回避するために、種々の手段が提案された。巨視的な試料の場合、たとえ

10

20

30

40

50

煩雑でも、機械的な除去が可能であるが、粉末状のイオン伝導体の場合には解決策ではない。酸処理で表面をプロトン化することが、米国特許出願公開第2016/0149260号明細書(US 2016/0149260 A1)内で提案されている。これはCO₂形成に対する安定性を高めるとはいえ、そのようなプロセスもリチウムの欠乏ももたらし、ひいては伝導性の損失をもたらすことがある。さらに、それは製造コストに悪影響を及ぼすさらなる工程段階である。米国特許出願公開第2016/0149260号明細書は、薄いガーネットコーティングまたはガーネット膜の表面処理を記載している。粉末の酸処理は開示されていない。さらに、酸処理された試料は高められた温度での処理に対して非常に敏感なので、従来の乾燥温度で既に、水の損失による分解につながりかねない。

【0009】

10

例えば特開2013-219017号公報(JP 2013-219017 A)内に記載されるように、高温処理による水およびCO₂の除去は、他の可能性を提供する。しかし、これは>650℃の比較的高い温度を必要とし、その際既に、蒸発によるリチウムの損失、および粉末の場合には焼結が生じることがある。さらに、特開2013-219017号公報は、高温処理を焼結されたペレットで実証している。粉末は理論的な可能性として挙げられているに過ぎず、その特性に関してさらに評価はされていない。その方法を粉末で実施できるか、どのように実施できるかについては、明らかではない。

【0010】

20

周囲の空気との反応に対してあまり敏感ではない組成物の変形態様も、例えば特開2017-061397号公報(JP 2017-061397A)内で提案された。しかしながら一般に、特に高い伝導性を有するリチウムイオン伝導体はまさに、それに関連する高いリチウム移動度に基づき、空気と、および殊にそこに含有される湿分と反応する傾向があることが予測される。このことは、高いリチウム含有率を有する材料に特に該当する。

【0011】

固体イオン伝導体におけるLi₂CO₃についてのさらなる源は、固相反応の際の原料としてのLi₂CO₃の使用である。この場合、プロセスに関連して、材料中で未反応のCO₂の残留が生じることがある。

【0012】

30

一部では、例えば両者とも粉末には関していない米国特許出願公開第2017/0214084号明細書(US2017/0214084 A1)または特開2017-199539号公報(JP2017-199539 A)のように、化学的および電気化学的安定性の改善を達成するために、炭酸リチウム層の形成が意図的に促進される。しかし、このためには炭酸塩含有率を制御することが必須であり、そのことは通常、記載された発明によって確保され得る基本プロセスにおける少ない含有率によってのみ実現できる。

【0013】

40

固体電解質と組み合わせた炭素の使用も記載されている。特開2014-220173号公報(JP2014-220173 A)および特開2014-220175号公報(JP2014-220175 A)においては結晶の成分として炭素を含有するリチウムガーネット材料が記載されており、それは不利であり、なぜなら、それは電子伝導性の増加を伴うからである。乾燥雰囲気中で実施されるエージング段階も不利である。

【0014】

コーティングプロセスによる薄膜電解質の製造に際し、レーザーで追加的に照射することにより炭酸リチウムの形成を低減することができる(特許第5841014号公報(JP5841014 B2)参照)。しかしながらこれは比較的煩雑なプロセスであり、薄膜電解質のためにしか使用できない。

【0015】

50

リチウムイオン伝導体における炭酸リチウムの形成は、ガーネットの類からの材料の場合にのみ起きるのではなく、硫化物についてもその問題が記載されている。米国特許出願公開第2015/0171428号明細書(US2015/0171428 A1)においては、炭酸リチウムの形成が電池パッケージにおける低いCO₂分圧によって抑制されている。これに対し、

保護ガス雰囲気下の製造は勧められない。さらに、米国特許出願公開第2015/0171428号明細書は粉末に関していない。

【0016】

しかし、無機炭素成分（無機炭素）のみが不利な影響を有するのではない。リチウムイオン伝導性粉末材料を製造するために細分化段階が実施される方式によっては、炭素を含有する有機成分（有機炭素）が粒子表面に負荷されることがある。例えばこれは、粉碎媒体としての特定の有機溶剤中で湿式の方式を使用して粉碎を実施する場合に起こり得る。その結果、溶剤分子は、物理的相互作用ゆえに、形成された粒子の表面にある程度付着する。極端な場合、共有結合性の化学結合を形成する化学的な束縛も生じかねない。そのような粉末が今度は、続く処理において高温に曝露され（これは例えば焼結が該当する）、且つその際同時に還元性条件が支配的であると（これは例えば窒素雰囲気下で焼結過程を行う場合が該当する）、付着している有機成分が元素の、カーボンブラックまたはグラファイト状の炭素（元素状炭素）に変換される。その結果、生じる生成物、例えば焼結された膜が強い変色を有し、それは灰色～黒に見えることがある。さらに、生成物中で高すぎる電気（電子）伝導性が生じ、ひいてはこれが電池において使用するためにはもはや適さないという危険がある。酸化性条件下での、例えば空気または酸素雰囲気中での温度処理の場合、通常、元素状炭素の形成の影響は生じず、なぜなら、ここでは粉末粒子表面上での有機成分が燃焼して二酸化炭素および水になるからである。ただし、この場合、この際に形成された二酸化炭素がリチウムイオン伝導体と反応によって結合し、それによって無機炭素（炭酸塩）の発生がもたらされる危険がある。これは900℃以上の温度で除去できるが、それは追加的な労力を意味することがある。従って、有機炭素の含有率も低く保つことが有利である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】米国特許出願公開第2016/0149260号明細書

【特許文献2】特開2013-219017号公報

【特許文献3】特開2017-061397号公報

【特許文献4】米国特許出願公開第2017/0214084号明細書

【特許文献5】特開2017-199539号公報

【特許文献6】特開2014-220173号公報

【特許文献7】特開2014-220175号公報

【特許文献8】特許第5841014号公報

【特許文献9】米国特許出願公開第2015/0171428号明細書

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】Duan et al., Solid State Ionics (2018) 318, 45ページ

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

従って、本発明の課題は、他の電池材料に対する、殊にポリマー・固体複合材におけるポリマーに対する低い接触抵抗、および焼結材料として高い伝導性を有するリチウムイオン伝導体を提供することである。電極材料に対する接触抵抗も低くなければならない。さらに、リチウムイオン伝導体は、粉末粒子の表面上で有機成分不含であるか、または少なくとも非常に少ない割合で有機成分を有することにより、還元性雰囲気中でのその高温処理の際に元素状炭素が形成され得ないか、または少なくとも元素状炭素が顕著な量で生じないようにすべきである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

この課題は、特許請求の範囲の対象によって解決される。前記の課題は殊に、粒子が少なくとも 10^{-5} S/cm の伝導率を有するリチウムイオン伝導性材料からなる粉末であって

・ 前記粉末は0.4質量%未満の無機炭素含有率（英語のTotal Inorganic Carbon Content (TIC)）および／または0.1質量%未満の有機炭素含有率（Total Organic Carbon Content (TOC)）を有し、

・ d50値として記述する場合の粒径が $0.05 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であり、且つ

・ 粒径分布 $\log(d90/d10)$ が4未満である、

前記粉末によって解決される。

10

【0021】

「無機炭素含有率」および「TIC含有率」、もしくは「有機炭素含有率」および「TOC含有率」との用語は、本発明によれば同義的に使用される。

【0022】

「粒径」、「粒度」および「粒子サイズ」との用語は、本発明によれば同義的に使用される。同じことが「粒径分布」および「粒度分布」との用語に該当する。

【0023】

「伝導率」、「イオン伝導率」および「リチウムイオン伝導率」との文言は、特段記載されない限り、リチウムイオンの伝導率を記載するために使用される。これに対し、「電子伝導率」との文言は、電子の伝導率を記載する。

20

【0024】

リチウムイオン伝導率の特定は、好ましくは中実の試料で実施される。これは例えば、冷却された溶融体から作製してもよいし、または粉末をプレスして、引き続き焼結してペレットにしてもよい。測定は好ましくは電気化学インピーダンス分光法(EIS)によって行われる。好ましくは、前記リチウムイオン伝導性材料は少なくとも $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、さらに好ましくは少なくとも $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、なおもさらに好ましくは少なくとも $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の伝導率を有する。好ましくは、前記伝導率は最高 10^{-1} S/cm 、さらに好ましくは最高 10^{-2} S/cm である。リチウムイオン伝導率の値についての全ての記述は室温に対する。

【0025】

電子伝導率は本発明によればできるだけ小さくしなければならない。好ましくは、リチウムイオン伝導率：電子伝導率の比は少なくとも10000：1である。

30

【0026】

本発明の粉末は好ましくは0.4質量%未満のTIC含有率を有する。さらに好ましくは、TIC含有率は0.35質量%未満、さらに好ましくは0.3質量%未満、さらに好ましくは0.25質量%未満、さらに好ましくは0.2質量%未満、さらに好ましくは0.15質量%未満、さらに好ましくは0.1質量%未満、さらに好ましくは0.05質量%未満、さらに好ましくは最高0.04質量%、さらに好ましくは最高0.03質量%である。少なくとも0.0001質量%、少なくとも0.001質量%、または少なくとも0.01質量%のTIC含有率が、特定の実施形態において存在し得る。

40

【0027】

本発明の粉末は好ましくは0.1質量%未満のTOC含有率を有する。さらに好ましくは、TOC含有率は0.0875質量%未満、さらに好ましくは0.075質量%未満、さらに好ましくは0.0625質量%未満、さらに好ましくは0.05質量%未満、さらに好ましくは0.0375質量%未満、さらに好ましくは0.025質量%未満、さらに好ましくは0.0125質量%未満、さらに好ましくは最高0.01質量%、さらに好ましくは最高0.00875質量%である。少なくとも0.0001質量%、または少なくとも0.001質量%のTOC含有率が、特定の実施形態において存在し得る。

【0028】

本発明の粉末は好ましくは0.4質量%未満のTIC含有率および0.1質量%未満のT

50

OC含有率を有する。さらに好ましくはTIC含有率は0.35質量%未満であり、且つTOC含有率は0.0875質量%未満である。TIC含有率0.3質量%未満且つTOC含有率0.075質量%未満がさらに好ましく、TIC含有率0.25質量%未満且つTOC含有率0.0625質量%未満がさらに好ましく、TIC含有率0.2質量%未満且つTOC含有率0.05質量%未満がさらに好ましく、TIC含有率0.15質量%未満且つTOC含有率0.0375質量%未満がさらに好ましく、TIC含有率0.1質量%未満且つTOC含有率0.025質量%未満がさらに好ましく、TIC含有率0.05質量%未満且つTOC含有率0.0125質量%未満がさらに好ましく、TIC含有率最高0.04質量%且つTOC含有率最高0.01質量%がさらに好ましく、TIC含有率最高0.03質量%且つTOC含有率最高0.00875質量%がさらに好ましい。

10

【0029】

TIC+TOCの含有率は、TIC含有率とTOC含有率との合計として計算される。本発明の粉末は好ましくは0.5質量%未満のTIC+TOCの含有率を有する。さらに好ましくは、TIC+TOCの含有率は0.4375質量%未満、さらに好ましくは0.375質量%未満、さらに好ましくは0.3125質量%未満、さらに好ましくは0.25質量%未満、さらに好ましくは0.1875質量%未満、さらに好ましくは0.125質量%未満、さらに好ましくは0.0625質量%未満、さらに好ましくは最高0.05質量%、さらに好ましくは最高0.03875質量%である。少なくとも0.0001質量%、少なくとも0.001質量%、または少なくとも0.01質量%のTIC+TOCの含有率が、特定の実施形態において存在し得る。

20

【0030】

TIC含有率およびTOC含有率は、好ましくはDIN19539:2016-12に準拠する温度分画炭素相分析を用いて特定される。TIC含有率は本質的に炭酸塩含有率によって特定されるので、TIC含有率は炭酸塩含有率についての良好な尺度である。本発明の粉末の少ないTIC含有率は有利であり、なぜなら、高い炭酸リチウム含有率は再現性の悪い結果と関連し、材料中でのリチウムの欠乏をもたらしかねず、それはまた伝導性の著しい損失をもたらすからである。

【0031】

本発明による粉末は Li_2O を含む。前記粉末の無機炭素含有率(質量%)の Li_2O 含有率(モル%)に対する比率は、好ましくは80ppm/モル%未満、さらに好ましくは70ppm/モル%未満、さらに好ましくは60ppm/モル%未満、さらに好ましくは50ppm/モル%未満、さらに好ましくは40ppm/モル%未満、さらに好ましくは30ppm/モル%未満、さらに好ましくは25ppm/モル%未満、さらに好ましくは20ppm/モル%未満、さらに好ましくは15ppm/モル%未満である。前記の比率は、TIC含有率(質量%)を Li_2O の割合(モル%)によって除算することによって算出される。粉末のTIC含有率0.04質量%(400ppm)且つ Li_2O の割合40モル%の場合、例えば40モル%の Li_2O あたり400ppmのTICの比率、つまり10ppm/モル%の比率が得られる。固体イオン伝導体材料の吸湿性の挙動および炭酸塩負荷の傾向は本質的にそこにあるLiによって引き起こされると考えられる。これは材料によって異なる含有率で存在するので、TIC含有率を Li_2O 含有率に対して正規化することが合理的である。

30

40

【0032】

前記粉末の有機炭素含有率(質量%)の Li_2O 含有率(モル%)に対する比率は、好ましくは20ppm/モル%未満、さらに好ましくは17.5ppm/モル%未満、さらに好ましくは15ppm/モル%未満、さらに好ましくは12.5ppm/モル%未満、さらに好ましくは10ppm/モル%未満、さらに好ましくは7.5ppm/モル%未満、さらに好ましくは6.25ppm/モル%未満、さらに好ましくは5ppm/モル%未満、さらに好ましくは3.75ppm/モル%未満である。前記の比率は、TOC含有率(質量%)を Li_2O の割合(モル%)によって除算することによって算出される。粉末でのTOC含有率0.04質量%(400ppm)且つ Li_2O の割合40モル%の場合、

50

例えば40モル%の Li_2O あたり400ppmのTOCの比率、つまり10ppm/モル%の比率が得られる。

【0033】

前記粉末のTIC+TOCの含有率(質量%)の Li_2O 含有率(モル%)に対する比率は、好ましくは100ppm/モル%未満、さらに好ましくは87.5ppm/モル%未満、さらに好ましくは75ppm/モル%未満、さらに好ましくは62.5ppm/モル%未満、さらに好ましくは50ppm/モル%未満、さらに好ましくは37.5ppm/モル%未満、さらに好ましくは31.25ppm/モル%未満、さらに好ましくは25ppm/モル%未満、さらに好ましくは18.75ppm/モル%未満である。前記の比率は、TIC+TOCの含有率(質量%)を Li_2O の割合(モル%)によって除算することによって算出される。粉末のTIC+TOCの含有率0.04質量%(400ppm)且つ Li_2O の割合40モル%の場合、例えば40モル%の Li_2O あたり400ppmのTIC+TOCの比率、つまり10ppm/モル%の比率が得られる。

10

【0034】

本発明による粉末の粒径は、 d_{50} 値で記述する場合、 $0.05\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の範囲である。非常に小さな粒径は技術的に有利ではない。粒子サイズは、とりわけ、いくつかの用途については、例えば粒子が非常に薄い膜部材へと統合されるべき場合、上方に制限される。さらに、比表面積は大きくなっていく粒子直径と相反的に減少するので、非常に大きな粒径は有利ではない。請求される粒径の利点は殊に、低い接触抵抗および良好な焼結性である。焼結性は比表面積に伴って非常に増加し、従って粒径の増加に伴って減少する。 d_{50} 値は、粒子の50%が記述された値よりも小さいことを示す。粒径は本発明によれば粒子の直径を示す。粒径の測定を、好ましくは静的光散乱法を使用して、殊にCILAS社の1064型の粒子サイズ測定器で行う。その測定は好ましくは媒体としてのイソプロパノール(屈折率: 1.33)中で実施し、フラウンホーファー法に従って評価する。ミー法($R_e=1.8$ 、 $I_m=0.8$)に従った評価も可能である。好ましくは、粒径の特定をISO 13320:2009-12-01に準拠して行う。

20

【0035】

粒度分布は $\log(d_{90}/d_{10})$ として記述され、且つ本発明によれば4未満、好ましくは3未満、好ましくは2未満である。「 d_{90} 」および「 d_{10} 」との記述は、粒子の90%(d_{90})もしくは10%(d_{10})が記述された値よりも小さいことを示し、ここで粒径は粒子の直径を示す。「 \log 」との記述は、底10に対する対数を示す。本発明による粒度分布は粉末の均一性に関して有利である。狭いサイズ分布は、粒子集団の比表面積との比較的厳密な相関を示す。これは、粉末の製造方法がより狭いサイズ分布をもたらす場合、より良好に調節され得る。狭い分布はいくつかの応用技術の問題の観点でも有利である。例えば、いわゆる「過粗粒」、つまりいくつかの非常に大きな粒子の存在は非常に薄い膜部材の実現の際には不利である。

30

【0036】

本発明による粉末は、好ましくは少なくとも $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは少なくとも $0.1\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。

40

【0037】

本発明の粉末は好ましくは最高30質量%、さらに好ましくは最高25質量%、さらに好ましくは最高20質量%、さらに好ましくは最高15質量%、さらに好ましくは最高10質量%、さらに好ましくは最高5質量%、さらに好ましくは最高3質量%、さらに好ましくは最高2.6質量%、さらに好ましくは最高1.5質量%、さらに好ましくは最高1.0質量%、さらに好ましくは最高0.5質量%、さらに好ましくは最高0.2質量%、さらに好ましくは最高0.1質量%の含水率を有する。含水率は、好ましくはDIN 19539:2016-12に準拠する温度分画炭素相分析を用いて特定される。その際、粉末を空気流または酸素流中で連続的に、ある温度勾配を介して室温から最高1200°Cにもたらし。その際、有機成分は200~400°Cの温度範囲で燃え尽き、ここで CO_2 およ

50

び H_2O が生じる。算出された含水率は、一方では有機物の燃焼からの生成物としての H_2O であることに留意すべきである。他方で、それは元々、物理的に粒子表面上に付着していたか、もしくは結晶水としてバルク材料中で結合されて存在していた水である。本発明によれば、含水率はこれらの種々の割合の合計を示す。

【0038】

固体電解質の場合、イオン伝導率は少なくとも $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 、より良好には少なくとも $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ が必要とされる。同時に、電池の自己放電を回避するために、電子伝導率は少なくとも4～5桁下にあるべきである。さらに、電池内で使用される全ての材料に対する、殊に金属リチウムに対する化学的耐性が期待される。当然のことながら、電池の充放電（サイクル）に際する十分な電気化学的安定性ももたらされるべきである。そのような要件は、いくつかの公知の材料のみで満たされる。一方では主成分のリチウム、リンおよび硫黄を有する硫化物系、他方では NaSICON またはガーネット結晶相を有する酸化物系（酸化物材料）がこれに属する。これに関して、「酸化物材料」とは、少なくとも70モル%、好ましくは少なくとも90モル%の酸化物含有率を有する材料、または本質的に酸化物からなる材料を意味する。これに関して、「硫化物材料」とは、少なくとも70モル%、好ましくは少なくとも90モル%の硫化物含有率を有する材料、または本質的に硫化物からなる材料を意味する。硫化物組成物、例えば Li-S-P 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ または $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{Li-S-P}$ および $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ は、保護ガス下で出発材料を粉碎し、引き続き（同様に通常は保護ガス下で）温度処理することにより製造されることが多い（これについて米国特許出願公開第2005/0107239号明細書(US2005/0107239 A1)、米国特許出願公開第2009/0159839号明細書(US2009/0159839 A1)を参照）。ただし、そのような材料の大規模生産は煩雑であり、なぜなら、それらの材料は空気中で安定ではないので、それは空気の遮断下で行われなければならないからである。特に少量の水の存在中でさえも、急速な分解が観察される。これは製造および加工のコストを高め、安全技術的な問題を表す。

【0039】

この理由から、本発明においては酸化物固体イオン伝導体、例えばジルコン酸リチウムランタン（LLZO）、リン酸リチウムアルミニウムチタン（LATP）、 LiSICON および/または NaSICON が好ましい。

【0040】

好ましくは、本発明のリチウムイオン伝導性材料は、ガーネット構造、 LiSICON 構造、および NaSICON 構造からなる群から選択される構造を有する。 LiSICON は、英語の文言「Lithium Super Ionic Conductor」を表す。これに類似して、「 NaSICON 」は「Sodium Super Ionic Conductor」の文言を表す。

【0041】

元の NaSICON はリン酸ジルコニウムナトリウム（ $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 、 $0 < x < 3$ ）であった。良好な伝導性ゆえに、この物質は「 $\text{NaSICON}=\text{Sodium Super Ion Conductor}$ 」と称された。後に、しかしLATPの発見前に、他の同様に非常に良好なイオン伝導体： $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ が発見された。この構造は、 NaSICON に類似して LiSICON と名付けられた。 LiSICON 構造は現在、とりわけ硫化物系のために重要である。例えば $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ はこの構造に結晶化する。 LiSICON 構造の詳細な説明は例えばCao et al. (Frontiers in Energy Research, 2014年6月, Volume 2, Article 25) 内で見出される。

【0042】

好ましくは、本発明のリチウムイオン伝導性材料は以下の成分を記述された割合（酸化物に基づく質量%）で含む：

10

20

30

40

50

【表 1】

成分	割合(質量%)
Li ₂ O	10-25
ランタノイドの酸化物、好ましくは少なくとも部分的に La ₂ O ₃ 、特に好ましくは La ₂ O ₃	40-60
Σ ZrO ₂ 、Hf ₂ O、SnO ₂ 、TiO ₂	15-35
Σ Al ₂ O ₃ 、Bi ₂ O ₃ 、Ga ₂ O ₃ 、Y ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、Cr ₂ O ₃ 、In ₂ O ₃ 、As ₂ O ₃ 、Sb ₂ O ₃	0-10
Σ Ta ₂ O ₅ 、Nb ₂ O ₅ 、V ₂ O ₅ 、P ₂ O ₅	0-20
Σ アルカリ土類酸化物、ZnO	0-10

10

【0043】

代替的に、前記リチウムイオン伝導性材料は、好ましくは以下の成分を記述された割合（酸化物に基づく質量%）で含む：

20

【表 2】

成分	割合(質量%)
Li ₂ O	2-12
Al ₂ O ₃	>0-20
TiO ₂	0-35
GeO ₂	0-35、好ましくは 0
P ₂ O ₅	30-55
ZrO ₂	0-16
SiO ₂	0-15
Σ Nb ₂ O ₅ 、Ta ₂ O ₅	0-30
Σ Cr ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃	0-15
Ga ₂ O ₃	0-15
Y ₂ O ₃	0-15

30

40

【0044】

好ましくは、前記リチウムイオン伝導性材料はジルコン酸リチウムランタン（LLZO）および／またはリン酸リチウムアルミニウムチタン（LATP）を含む。

【0045】

本発明の特に好ましいリチウムイオン伝導性材料は、

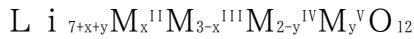
50



であり、前記式中、 x および y は $0 \sim 1$ の範囲であり、 $(1+x-y) > 1$ であり、且つ M は価数 $+3$ 、 $+4$ または $+5$ のカチオンである。上記の組成式はとりわけLATPに関し、且つNaSICON構造にも対応する。LATPはNaSICON構造を有するリチウムイオン伝導体である。 M^{5+} は有利には Ta^{5+} または Nb^{5+} である。 M^{3+} は好ましくは Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} または Fe^{3+} である。 M^{4+} は好ましくは Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Si^{4+} または Ge^{4+} である。

【0046】

本発明のさらに特に好ましいリチウムイオン伝導性材料は、



であり、前記式中、 M^{II} は二価のカチオン、 M^{III} は三価のカチオン、 M^{IV} は四価のカチオン、 M^{V} は五価のカチオンであり、ここで有利には $0 \leq x < 3$ 、さらに好ましくは $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、および特に好ましくは $0 \leq y \leq 1$ である。上記の組成式は、とりわけLLZOに関する。

【0047】

本発明は本発明の粉末を含むリチウムイオン伝導体にも関する。

【0048】

前記粉末は例えば充填剤としてポリマー電解質中もしくは多価電解質中に組み込まれ得る。得られる複合材は、本発明によればハイブリッド電解質と称される。従って、本発明のリチウムイオン伝導体は、本発明による粉末の他に少なくとも1つのポリマー電解質および／または多価電解質を含むハイブリッド電解質であることができる。有利には架橋または非架橋ポリマーが使用される。好ましい実施態様において、前記ポリマーはポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド／プロピレンオキシドコポリマー、三官能性ウレタンで架橋されたポリエチレンオキシド、ポリ(ビス(メトキシエトキシエトキシド))ーホスファゼン(MEEP)、二官能性ウレタンで架橋されたトリオール型ポリエチレンオキシド、ポリ((オリゴ)オキシエチレン)メタクリレートーcoーアルカリ金属メタクリレート、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリメチルアクリロニトリル(PMAN)、ポリシロキサン並びにそれらのコポリマーおよび誘導体、ポリフッ化ビニリデンまたはポリ塩化ビニリデン並びにそれらのコポリマーおよび誘導体、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、ポリ(エチレンークロロトリフルオロエチレン)、ポリ(フッ化エチレンープロピレン)、アクリレート系ポリマー、それらの縮合または架橋された組み合わせ、および／またはそれらの物理的混合物を含む群から選択される。

【0049】

さらに、前記ポリマーは有利には少なくとも1つのリチウムイオン含有化合物、好ましくは少なくとも1つのリチウム塩、殊にビストリフルオロメタンスルホンイミド酸リチウム(LiTFSI)を含有する。前記リチウムイオン含有化合物は、好ましくはリチウムイオン伝導性化合物として作用する。前記ポリマーは、1つ以上のかかる化合物を含むことができる。

【0050】

適したリチウム塩は、例えば、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiSbF_6 、 LiPtCl_6 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiSCN 、 LiAlO_4 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3)\text{SO}_3(\text{LiTf})$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、リン酸塩系リチウム塩、有利には LiPF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3(\text{LiFAP})$ および $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{LiTFOB})$ 、ホウ酸塩系リチウム塩、有利には LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{LiBOB})$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{LiDFOB})$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_3\text{O}_4)(\text{LiMOB})$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3)(\text{LiFAB})$ および $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}(\text{LiDFB})$ 、および／またはスルホンイミドのリチウム塩、有利には $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2(\text{LiFSSI})$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{LiTFSI})$ および／または $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{LiBETI})$ を含む群から選択される。

10

20

30

40

50

【0051】

上記のポリマー電解質の他に、選択的に多価電解質も使用できる。ここで、それは好ましくは、 Li^+ を対イオンとして有するポリマー、例えばポリスチレンスルホネート（PSS）、または、イミダゾリウム、ピリジニウム、ホスホニウムまたはグアニジウムに基づく重合されたイオン性液体であって、離散数の化学結合したイオン性基を有し且つその理由から本質的にリチウムイオン伝導性であるものである。

【0052】

本発明による粉末を、（結合剤を添加せずに、または添加して）圧縮物へとプレスするか、またはセラミックスラリーに追加して、成形プロセス、例えばフィルムキャストイング、予備成形体へのキャストイング、スクリーン印刷、デジタル印刷、スロットキャストイング、カーテン塗布、射出成型、ブレード塗布、圧延に供することも可能である。両方の場合（圧縮物／スラリー）において、温度下で、前記材料を（純粋な）無機のイオン伝導性成形体へと焼結することができる。それによって、殊に無機のセラミックスの固体イオン伝導体を得ることができる。従って、本発明のリチウムイオン伝導体はセラミックスの固体イオン伝導体であることができる。

【0053】

本発明のリチウムイオン伝導体は、好ましくは少なくとも1つの結晶相および少なくとも1つの（X線での）アモルファス相、殊に正確に1つの結晶相および正確に1つの（X線での）アモルファス相を有する。しかしながら、（X線での）アモルファス相を有さないリチウムイオン伝導体も本発明による。

【0054】

本発明は、例えばセパレータ、アノード、カソード、電池および／または蓄電池における、前記リチウムイオン伝導体の使用にも関する。殊に前記リチウムイオン伝導体は、固体リチウムイオン電池（英語の「all-solid-state batteries（ASSB）」）、リチウム空気電池またはリチウム硫黄電池、リチウムポリマー電池およびそれらの組み合わせにおいて使用され得る。本発明によれば殊に、充電式リチウム電池における固体電解質としてのリチウムイオン伝導体の使用である。

【0055】

一方で、本発明はセパレータとしてのリチウムイオン伝導体の使用に関する。電極間に導入し、これをセパレータが望ましくない短絡から保護し、且つそのことによりシステム全体の機能性を確保する。前記リチウムイオン伝導体を、層として一方または両方の電極上に施与するか、または固体電解質としての自立式の膜として、電池に組み込むことができる。

【0056】

他方で、電極活物質との配合も本発明による。好ましくはこれを、ハイブリッド電解質の場合には、ハイブリッド電解質配合物中に電極活物質を包含させることによって行う。これに対し、純粋な無機のセラミック電解質（イオン伝導体）の場合、好ましくは電極活物質との共焼結によってこの配合を行う。この場合、固体電解質は、電池が放電または充電されているか次第で、関連する電荷担体（リチウムイオンおよび電子）が電極材料へ、および伝導性電極へ、向かうもしくはそこから離れる輸送をもたらす。

【0057】

本発明は、本発明の、本発明による粉末の製造方法にも関する。前記方法は以下の段階：

a) 少なくとも900℃の温度を含む加熱プロセスを用いて粗生成物を準備する段階、および

b) 前記粗生成物を、CO₂源の排除下および／または有機炭素源の排除下で細分化する段階、を含む。

【0058】

本発明による方法の段階a)によれば、少なくとも900℃の温度を含む加熱プロセスを用いて粗生成物を準備する。好ましくは前記加熱プロセスは少なくとも950℃、さらに

好ましくは少なくとも1000℃、さらに好ましくは少なくとも1050℃の温度を含む。この高温が有利であり、なぜなら炭酸塩の分解は900℃から顕著に開始し、なおも高い温度の際に本格化するからである。本発明の特別な利点は、そのような高温の使用によって、原料として Li_2CO_3 が使用される場合ですら、特に低い無機炭素含有率を達成できることである。従来技術においては、固相反応の際、原料としての Li_2CO_3 に伴う問題があり、なぜなら、プロセスに関連して、材料中で未反応の CO_2 の残留が生じることがあることは既に上述した。これに対し、本発明は Li_2CO_3 の使用を可能にする。

【0059】

非常に一般的に、炭酸塩不含のリチウムイオン伝導体材料、つまり少ないTIC含有率に達するためには、加熱プロセスを900℃より高い温度で行わなければならない。引き続き細分化プロセスは理論上では任意に実施され得るのだが、実際には通常、必須であり、なぜなら上記の温度での加熱処理は通常、粒子サイズ分布が特定された範囲外である顆粒状の粉末形態をもたらすからである。極端な場合、塊状のブロックすら得られ、それを第1の段階において非常に粗い方法で予め細分化しなければならない。細分化は乾式または湿式で行うことができる。いずれの場合も、材料の負荷が起きないことに留意すべきである。乾式粉碎の場合、これは CO_2 不含のプロセスガス、窒素、脱炭素化された空気と共に粉碎されることを意味する。さらに、粉末粒子表面上に有機残留物を残さない粉碎添加剤のみを使用してよい。同じことが湿式粉碎にも該当する。乾式粉碎について、これは、無機の粉碎添加剤、例えば熱分解法シリカのみを使用してよいこと、または有機物に基づく変形形態である場合、これが易揮発性であることを意味する。湿式粉碎の場合、一般に有機溶剤の使用は除くべきであり、なぜなら、ここでは常に溶剤分子による粒子表面の化学的または少なくとも物理的な占有が予期されるからである。ここでは水中での粉碎が好ましい。つまり、有機成分が粉末中に残っていると、これを追加的な熱処理段階で燃やし尽くさなければならず、その際、 CO_2 および H_2O が生じる。前者は、炭酸の無水物として、通常は非常に塩基性のリチウムイオン伝導体材料で直接的に「捕捉」されて炭酸塩を形成し、それによってTIC含有率の増加を引き起こす。

【0060】

有機物不含のイオン伝導体粉末材料を合成する場合、乾式混合は無機の添加材料のみを用いて、または易揮発性である有機物に基づく変形形態のみを用いて実施してよい。湿式粉碎は粉碎媒体としての水中のみで行うべきである。還元性条件下での焼結のためには、有機物不含の材料が前提条件である。この場合、相応の残留物の元素状炭素への変換を絶対に回避すべきである。900℃を上回る焼結温度であれば、ここで炭酸塩の存在は許容され、なぜなら、それも上記の条件下で分解するからである。

【0061】

ハイブリッド電解質において使用するために、炭酸塩の存在は絶対に回避すべきであり、なぜならここで、セラミックのイオン伝導体とポリマー系のイオン伝導体との間に望ましくない高い界面抵抗が発生し、それによってハイブリッド電解質の有用性が無効になるという危険が非常に高いからである。この場合、特定の状況下では、有機残基での修飾が有用であることがある。

【0062】

好ましくは、前記加熱プロセスは、(i) 溶融、(ii) 反応焼結、(iii) ゴルゲル前駆体のか焼、および(iv) 脈動反応器におけるボトムアップ合成からなる群から選択される。前記溶融は殊に、ガラスに基づく溶融である。

【0063】

例えば殊に、少なくとも900℃、好ましくは少なくとも950℃、さらに好ましくは少なくとも1000℃、さらに好ましくは少なくとも1050℃の温度での反応焼結を介したLLZOおよび／またはLATPの準備が挙げられる。

【0064】

焼結の際にゴルゲル前駆体を所望の最終生成物に変換するためには、少なくとも900℃、好ましくは少なくとも950℃、さらに好ましくは少なくとも1000℃、さらに好ま

10

20

30

40

50

しくは少なくとも1050℃の温度も特に有利である。殊に、前記粗生成物を温度処理によってセラミック化して結晶相を形成できる。立方晶構造が特に好ましい。これらの構造はゾルゲル前駆体のか焼を介した製造に限定されるのではなく、溶融物からの製造の場合、反応焼結の場合、および脈動反応器におけるボトムアップ合成の場合にも得ることができる。

【0065】

ゾルゲル前駆体のか焼を介した粗生成物の準備のために、出発材料を好ましくは蒸留水中で溶解する。LLZOの準備のための好ましい出発材料は、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ランタン1.5水和物、酢酸リチウム二水和物および塩化アルミニウム六水和物である。出発材料を含有する反応混合物を、好ましくは8～16時間、好ましくは12時間の間、室温で、つまり20℃～25℃で攪拌する。引き続き、溶剤を好ましくは蒸発によって、例えばロータリーエバポレータを用いて除去する。少なくとも900℃、好ましくは少なくとも950℃、さらに好ましくは少なくとも1000℃、さらに好ましくは少なくとも1050℃の温度での引き続き焼結を、好ましくは5時間を超える時間の間、さらに好ましくは6～8時間の間行う。これは、所望の結晶相の形成のために有利であるだけでなく、TOC含有率およびTIC含有率のさらなる低減のためにも有利であり、その際、TOC含有率の低減は400～600℃の温度でほぼ終了する。これに対し、TIC含有率の低減は900℃以上の温度で初めて顕著に開始する。か焼は好ましくはCO₂不含の合成空気下で実施される。これによって、材料、殊にLLZOまたはLATPが、雰囲気からの水および殊にCO₂で再度負荷されることを回避できる。

【0066】

ボトムアップ合成のために、出発材料を好ましくは硝酸に溶解させる。LLZOのボトムアップ合成のためには、好ましくは炭酸ジルコニウム水和物、炭酸ランタン水和物、炭酸リチウムおよび硝酸アルミニウム九水和物を出発材料として使用する。出発材料を含有する反応混合物を、好ましくは8～16時間、好ましくは12時間の間、室温で、つまり20℃～25℃で攪拌し、引き続き、熱ガスの脈動流中に搬送し、そこでノズルを介して反応器内部に噴霧し、そこで熱処理する。燃焼室において、好ましくは振動する酸水素火炎、殊にわずかな酸化特性を有するものが生成される。H₂/O₂の体積流量比は好ましくは1.5/1～2/1の範囲、さらに好ましくは1.85/1である。酸水素火炎はCO₂がないことに基づいて特に有利であり、従って代替的に使用可能な都市ガス火炎より好ましい。他方で、熱ガスの脈動流において、非常に短い滞留時間に基づき、中間生成物のみが生成され、それを後続の熱処理段階において本来の最終生成物に変換しなければならない可能性がある。この場合、好ましくは900℃以上の温度が選択される。この条件下で、都市ガスまたは液化ガスの使用の結果、中間生成物において中間的に形成されることがある炭酸塩も再度分解され得る。従って、都市ガスまたは液化ガスの使用も可能である。

【0067】

共鳴管の温度は好ましくは750℃～900℃、特に好ましくは800℃～850℃の範囲である。得られた粉末（殊にLLZO粉末またはLATP粉末）を、好ましくは引き続きCO₂不含の酸素雰囲気中で少なくとも900℃、好ましくは少なくとも950℃、さらに好ましくは少なくとも1000℃、さらに好ましくは少なくとも1050℃の温度にする。これによって粉末粒子の圧密化を達成できる。さらに、TIC含有率を前記高温によってさらに低減できる。CO₂不含の酸素雰囲気中でのCO₂の質量割合は、好ましくは最高300ppm、さらに好ましくは最高200ppm、さらに好ましくは最高100ppm、さらに好ましくは最高50ppmである。CO₂不含の雰囲気（空気、酸素またはさらには窒素）の使用は助けになるが、絶対に必要なわけではない。温度900℃では、通常の雰囲気中で一般的である割合で雰囲気中にCO₂が存在する場合であっても、CO₂の放出と共にTIC含有率は著しく減少し始める。上記の温度ではこれによって分解反応が幾分遅れるものの、妨げられはしない。殊に、処理の間に生成物上にわずかにガスが流される場合、この欠点はむしろ無視でき、なぜなら、この場合、分解反応に由来するCO₂が連続的に反応室から搬出されるという流動平衡が生じるからである。従って、CO₂不

含の雰囲気は絶対に必要なわけではない。

【0068】

記載される全ての加熱プロセスに際し、炭酸塩が中間生成物として発生する場合、有害ではなく、なぜなら、これは最終的には高温によって再度うまく分解されるからである。従って、殊に取り扱いおよび後処理によって少ないTIC含有率が得られるので、 Li_2CO_3 を原料として加熱プロセスにおいて使用することが可能である。さらに、本発明により溶融プロセスにおいて使用される顕著に高い温度は、低いTIC含有率を有するLiイオン伝導体、例えば炭酸塩不含のLiイオン伝導体または非常にわずかな炭酸塩含有率を有するものを製造するためのさらなる手段である。

【0069】

段階a)によって準備される粗生成物は、好ましくはモノリス状のブロック、塊、(砕けた)帯(リボン)、グリット、フリット、フレークまたは粗粉末として存在する。

【0070】

本発明による方法の段階b)によれば、粗生成物を CO_2 源の排除下で細分化する。換言すれば、粉碎用材料が空気からの、または他の潜在的な CO_2 源からの CO_2 と接触しないことが確保される。前記細分化を、乾式粉碎または湿式粉碎を介して達成できる。段階b)は単独の段階であることができる。代替的に、段階b)は2以上の細分化段階を含んでもよい。段階b)によって、粗生成物が所望の粒径および粒度分布を有する粉末形態へと変換される。好ましくは、細分化段階b)は、1つ以上の以下の段階：

b1) ハンマおよびのみを用いた細分化、

b2) ジョー・クラッシャー、ボールミルおよび／またはハンマミルを用いた細分化、

b3) ボールミル、インパクトミル、および／またはプラネタリーミルを用いた細分化

b4) プロセスガスまたは水蒸気を用いて稼働するカウンタジェットミル、乾式ボールミルおよび／または湿式ボールミル、乾式アトリションミル(ruehrwerkskugelmuehle)および／または湿式アトリションミルを用いた、および／または高動力ローターボールミルにおける高エネルギー粉碎による細分化

を含む。

【0071】

特に好ましくは、細分化段階b)は段階b4)を含む。

【0072】

高動力ローターボールミルは、粉碎メディアがこのミル内で好ましくは15m/秒まで、さらに好ましくは20m/秒までの速度にもたらされることを特徴とする。5m/秒を上回る速度が好ましく、10m/秒を上回る速度がさらに好ましい。

【0073】

段階b1)は殊にモノリス状のブロックの細分化に関する。段階b2)は殊に塊または(砕かれた)帯(=リボン)の形態での粗生成物の細分化に関する。段階b3)は殊に、d50値として記述する場合に好ましくは1~10mmの範囲の粒径を有する、グリット、フリット、フレークまたは粗粉末の細分化に関する。段階b4)は殊に、d50値として記述する場合に好ましくは0.05mm~<1mmの範囲の粒径を有する粗い粉末の細分化に関する。

【0074】

粒径は好ましくはふるい分析によって特定される。その際、試験すべき粉末を、異なるメッシュの微細度(上部の粗いメッシュ~下部の微細なメッシュ)を有するふるいのカスケードからなるふるい塔に入れる。それは、ふるいを適切に動かすこと(振とう、振動など)により、種々のふるいを通過する。粒子が特定の微細度を有するメッシュに対して大きすぎると、それは相応のメッシュで引き留められ、もはやさらに落下しない。そのようにして、粉末は異なるサイズの画分に分離される。有意なアスペクト比を有する非球形の粒子の場合、(投影方向において)最小の幾何学的な幅を有する箇所が網目通過性について決定的である。より微細な粗粉末(粒径<100μmを有する)では、粒径分布は静的光

10

20

30

40

50

散乱法を用いて特定される。好ましくは、この粒径の特定を I S O 1 3 3 2 0 : 2 0 0 9 - 1 2 - 0 1 に準拠して行う。

【0075】

乾式で行われる細分化段階の場合、好ましくはC O₂不含の雰囲気下（例えば不活性ガス、例えば窒素またはアルゴン、脱炭素化空気または合成空気、または（好ましくは純粋な）酸素雰囲気など）で作業される。異なるC O₂不含ガスの混合物も可能である。C O₂不含の雰囲気中でのC O₂の質量割合は、好ましくは最高3 0 0 p p m、さらに好ましくは最高2 0 0 p p m、さらに好ましくは最高1 0 0 p p m、さらに好ましくは最高5 0 p p mである。ハイブリッド電解質におけるセラミックの固体イオン伝導体とポリマー系の固体イオン伝導体との間の十分に低い界面抵抗を確保するために、並びに（酸化性条件下または還元性条件下に関わらず）9 0 0℃未満の温度で焼結されるべき（ガラス）セラミックの固体イオン伝導体のためにも、C O₂不含の雰囲気は絶対に必要な前提条件である。雰囲気のリドックス電位には関わらず、9 0 0℃を上回る温度で圧密化されるべき固体イオン伝導体材料製の粉末については、これは該当しない。

【0076】

原理的に、乾式粉砕の間に、凝集物の形成を低減する目的で粉砕用材料に粉砕添加剤を添加することができる。理想的にはこの添加剤は無機化合物に基づく（例えば熱分解法シリカの使用、この場合はアモルファスS i O₂である）。そのような添加剤は例えば低分子アルコール（メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール）またはケトン（アセトン、エチルメチルケトン）であってよい。しかし、有機系の添加剤も、それらが十分に揮発性であり且つリチウムイオン伝導性材料からなる粉末粒子の表面上に有機残留物の付着をもたらさない限り、プロセスに添加することができる。このことは、焼結の際に使用される温度に関わらず、還元性条件下で焼結されるべき固体イオン伝導体にとって絶対に必要である。これに対し、ハイブリッド電解質に組み込まれるべき固体イオン伝導体にとっては必ずしもそうではない。ここで、特定の状況下では、特別な有機残基での目標通りの修飾が有用であることがある。場合によっては、最終的になしで済ませられないこともある。

【0077】

乾式で行われるプロセスとは対照的に、湿式で行われるプロセスは殊に、粗生成物が最大6 0体積%、さらに好ましくは最大4 0体積%、特に好ましくは最大3 0体積%の固形分含有率の懸濁液中で作業されるものである。液相は雰囲気からのC O₂の接触に対する保護として作用するが、それ自体が、上記の細分化段階においても、可能性のある後続の他の処理段階（例えば温度処理）においても、有機残留物の付加および／またはC O₂形成の原因であるべきではない。液相は例えば水であることができる。好ましくは、液相は有機溶剤ではなく、殊にイソプロパノールではない。なぜなら、液相は粒子表面上の有機残留物の付加、および／またはC O₂の形成およびそれが固体イオン伝導体材料との反応後に炭酸塩を形成する原因であってはならないからである。これは殊に、リチウムイオン伝導性粉末材料がその後、9 0 0℃未満の温度で、還元性条件下で焼結されるべき場合に該当する。中程度の温度、例えば4 0 0～6 0 0℃で酸化性雰囲気中で有機物を予め燃やし尽くす形態でのさらなる上流の温度処理段階がないと、潜在的により高い焼結温度の際にも、これは実行可能ではない。たしかに、この際、有機物は分解する。しかし、この際に反応生成物として形成されたC O₂は、通常は（非常に）塩基性の特性を有するリチウムイオン伝導体材料で捕捉されて炭酸塩を形成する。後続の焼結段階において、その除去はもはや可能ではなく、なぜならこの場合、温度はこのために必要な9 0 0℃を下回っているからである。これは、より高い焼結温度の場合にのみ再度可能である。

【0078】

イソプロパノール中での粉砕の場合、この際に粒子表面のエステル化が生じ、つまり、有機残基が表面に共有結合して、そこでロータリーエバポレータ内での乾燥段階後にも相変わらず存在することが判明した。空气中、T<9 0 0℃で穏やかに行われる温度処理の結果、これがC O₂およびH₂Oへと熱分解されて、ここで上記の望ましくない炭酸塩の形成

をみちびく。これは必ずしも全ての有機溶剤に該当するわけではない。粒子表面にそのようにしっかりと付着しておらず、且つ乾燥段階の間または温度処理の初期に物理的に粒子表面から再度離れ、この際、 CO_2 を形成する顕著な熱分解は起きない変形形態もある。しかしながら、好ましくは液相は有機溶剤ではない。好ましくは液相は水である。

【0079】

段階b4)による細分化は、例えばプロセスガスを用いて稼働するカウンタジェットミルを用いて行われる。窒素ガスは特に好ましくはプロセスガスである。好ましくは、プロセスガスは4 bar~8 bar、殊に5 bar~7 barの範囲の加圧で使用される。

【0080】

段階b4)による細分化は、例えばボールミルを用いて、殊に乾式ボールミルを用いて行うこともできる。好ましくは前記細分化は窒素ガス雰囲気下で実施される。粉碎メディアとして、好ましくは円筒形の Al_2O_3 の粉碎メディア、好ましくはシルペブであって、殊に直径15 mm~25 mmの範囲、例えば21 mmを有するものが使用される。粉碎メディアは、ふるいによって本発明による粉末から分離することができる。

【0081】

段階b4)による細分化は、例えば湿式アトリションミルを用いて行うこともできる。水は粗生成物の分散液を製造するための液体の粉碎媒体として特に適している。粉碎メディアとして、例えば、殊に直径約1 mmを有する ZrO_2 粉碎ボールを使用できる。細分化は、粗生成物、液体の粉碎媒体、および場合により安定化のために添加される分散剤からの粉碎スラリー中で実施される。好ましくは分散剤は省かれ、従って粉碎スラリーは好ましくは粉碎されるべき粗生成物と液体の粉碎媒体のみからなる。同様に存在する粉碎メディアは定義によれば粉碎スラリーの成分とは称されない。細分化後、粉碎スラリーを乾燥、殊に凍結乾燥、例えば $-20^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは -30°C の温度で、且つ0.5~1.0 barの範囲の圧力での乾燥に供する。引き続き加熱によって、例えば約10~30時間、好ましくは20時間の間、凍結した水を固形のスラリー残留物から徐々に昇華させて除去できる。本発明による粉末を乾燥後に、例えば窒素ガスを貫流させた炉内で、2~6時間、好ましくは4時間、 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは 700°C の温度でバークすることが有利である。

【0082】

要約すると、還元性条件下での焼結のためには、相応の残留物の元素状炭素への変換を回避するために、少ないTOC含有率を有する材料が必要とされることが確認される。 900°C を上回る焼結温度であれば、ここで炭酸塩の存在は許容され、なぜなら、それは上記の条件下でも分解するからである。

【0083】

これに対し、ハイブリッド電解質において使用するためには、炭酸塩の存在はできるだけ回避すべきであり、なぜならここで、セラミックのイオン伝導体とポリマー系のイオン伝導体との間に望ましくない高い界面抵抗が発生し、それによってハイブリッド電解質の有用性が損なわれるか、またはこれが使用すらできなくなる危険が非常に高いからである。これに対し、この場合、特定の状況下では有機残基での修飾が有用であることがある。

【0084】

リチウムイオン伝導性粉末を製造するための本発明による方法は、段階a)およびb)の他に、1つ以上のさらなる段階を含み得る。好ましくは、前記方法は以下の段階：
c) 段階b)によって得られた粉末から、分級機および／またはサイクロンを用いて粉末画分を分離する段階を含む。

【0085】

段階c)も CO_2 源の排除下で行われる。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】図1は、比較例7の、DIN19539に準拠する温度分画炭素相分析の結果を

10

20

30

40

50

示す。分析の際に用いられた温度プロファイルは実線として示され、右の y 軸に関する。T I C 含有率は破線の外縁を有する斜線の領域として示され、左の y 軸に関する。x 軸は時間を秒で示す。

【図 2】図 2 は、本発明による実施例 3 の、D I N 1 9 5 3 9 に準拠する温度分別炭素相分析の結果を示す。分析の際に用いられた温度プロファイルは実線として示され、右の y 軸に関する。T I C 含有率は破線の外縁を有する斜線の領域として示され、左の y 軸に関する。x 軸は時間を秒で示す。

【図 3】図 3 は、比較例 9 の、D I N 1 9 5 3 9 に準拠する温度分別炭素相分析の結果を示す。分析の際に用いられた温度プロファイルは実線として示され、右の y 軸に関する。T O C 含有率は破線の外縁を有する斜線の領域として示され、左の y 軸に関する。x 軸は時間を秒で示す。

【実施例】

【0087】

本発明の実施例

1. 原料として Li_2CO_3 を使用した溶融プロセスを介して製造された炭酸塩不含の L L Z O 粉末

炭酸塩不含の L L Z O 粉末を以下に記載されるとおり、原料として Li_2CO_3 を使用して溶融できる：例えば独国特許第 1 9 9 3 9 7 8 2 号明細書(DE19939782C1)内に記載されるように、いわゆるスカルをつぼを使用する。スカル技術の場合、水冷されたるつぼが使用され、その中で、溶融の間に、溶融されるべき材料からより冷たい保護層が形成される。従って、溶融プロセスの間になるつぼ材料は溶解しない。溶融物へのエネルギーの投入を、取り囲む誘導コイルを介した溶融材料への高周波結合を用いて実現する。この場合の条件は溶融物の十分な伝導性であり、それはリチウムガーネットの溶融物の場合には、高いリチウム含有率によってもたらされる。溶融プロセスの間にリチウムの蒸発が生じ、それは過剰なりチウムによって容易に補正され得る。このために、通常の場合はわずかにリチウム過剰で作業する。

【0088】

例において La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 および ZrO_2 を混合物として使用して、組成式 $\text{Li}_{7+x}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ を有する Nb ドープジルコニウム酸リチウムランタンを製造した。組成に応じて原料を混合し、上向きに空いたスカルをつぼに充填した。特定の最低限の伝導性を達成するために、その混合物をまず予熱する必要があった。このために、バーナー加熱を使用した。結合温度に達した後、誘導コイルを介した高周波結合によって、溶融物のさらなる加熱および均質化を達成した。溶融物の均質化を改善するために、水冷された攪拌機で攪拌した。完全に均質化した後、溶融物から直接試料を取り出す一方で、溶融物の残りは高周波の遮断によってゆっくりと冷却した。この経路で製造された材料は原則的に、溶融物からの直接的な凝固によって、または温度処理（セラミック化）に続く急冷によってのいずれかで、ガーネット型の主結晶相を有するガラスセラミック材料へと変換され得る。溶融物から直接取り出された試料は、冷却とは関係せず自発的な結晶化を示したので、後続のセラミック化処理を省略できた。

【0089】

細分化を、例えば例 2 ～ 4 の 1 つのように実施できる。

【0090】

2. 水中での湿式粉碎と、引き続き凍結乾燥および減圧下で 700°C での温度処理によって製造された固体リチウムイオン伝導体としての炭酸塩および有機物不含の L L Z O 粉末

粒度 $< 63 \mu\text{m}$ を有する粗く破碎された酸化リチウムランタンジルコニウム粉末 1 kg を、溶解機を使用して 2.33 L の水中にできるだけ凝集物がないように分散させる。引き続き、その懸濁液をアトリションミルのリザーバーに充填し、ピンミル攪拌機を備えた粉碎チャンバーを使用し、マルチパス方式を利用して、2.5 時間粉碎する。その際、粉碎チャンバーは ZrO_2 からなる直径約 1 mm を有する粉碎ボールが充填されている（充填

度： 74 %）。粉碎スラリー内に存在する粒子の50 %が直径およそ $0.78 \mu\text{m}$ 、90 %が直径約 $1.63 \mu\text{m}$ 、および99 %が直径約 $2.71 \mu\text{m}$ になったら、粉碎を終了する。粒子サイズの測定を、静的光散乱法を使用して、CILAS社の1064型の粒子サイズ測定器で行う。その測定は媒体としての水（屈折率： 1.33）中で実施し、ミー法に従って（ $R_e = 1.8$ 、 $I_m = 0.8$ ）評価する。

【0091】

粉碎後、粉碎スラリーを凍結乾燥機での乾燥に供する。このために、まずその使用目的のために準備された製品トレイにそれを大面積で注ぎ、引き続き、 $0.5 \sim 1.0 \text{ bar}$ の減圧下で、 -30°C の温度で凍結させる。引き続き製品トレイの底部を連続的に加熱することにより、凍結した水を約20時間の間、固形のスラリー残留物から徐々に穏やかに昇華させて除去する。DIN 19539に準拠する温度分画炭素相分析を用いて、水中で湿式粉碎されたLLZO粉末のTOC含有率とTIC含有率との合計は0.4 %と特定され、その際、検出された炭素は大部分、無機炭素である。含水率は25 %と特定される。合計の炭素含有率は、この場合、TOC含有率とTIC含有率との合計と合致し、なぜならEC（元素状炭素）の寄与がないからである。

【0092】

水および殊に CO_2 での負荷を低減するために、LLZO粉末を凍結乾燥の直後に、窒素ガスが貫流するNabertherm社のN20/H型の炉に直接入れて、 700°C で4時間、バークする。

【0093】

バーク後、窒素ガスが貫流する冷却された炉からLLZO粉末を取り出し、金属被覆されたポリエチレンからなる袋に直接真空パックする。

【0094】

DIN 19539に準拠する温度分画炭素相分析を用いて、水中で湿式粉碎され且つ凍結乾燥後に真空中、 700°C で4時間バークされたLLZO粉末のTIC含有率は0.09 %、含水率は0.8 %と特定される。合計の炭素含有率は、この場合、TICと合致し、なぜならTOCおよびECの寄与がないからである。

【0095】

3. プロセスガスとして窒素を使用するカウンタジェットミルでの乾式粉碎によって製造された固体リチウムイオン伝導体としての炭酸塩および有機物不含のLLZO粉末粒度 $< 1 \text{ mm}$ を有する粗く破碎された酸化リチウムランタンジルコニウム粉末5 kgをカウンタジェットミルに入れる。ジェット粉碎を、セラミックノズルを通じて、粉碎媒体としての窒素ガスを使用して6 barの加圧で行う。後続の分級機で粉末画分が得られ、それは、（サイクロンにおける微細部分のさらなる分離後に）粒子サイズ分布 $d_{50} = 2.0 \mu\text{m}$ 、 $d_{90} = 5.9 \mu\text{m}$ 、および $d_{99} = 6.7 \mu\text{m}$ を有する。

【0096】

DIN 19539に準拠する温度分画炭素相分析を用いて、カウンタジェットミルでプロセスガスとして窒素を使用して細分化されたLLZO粉末のTIC含有率は0.04 %、含水率は0.4 %と特定される。合計の炭素含有率は、この場合もTICと合致し、なぜならTOCおよびECの寄与がないからである。TIC含有率の特定結果を図2に示す。

【0097】

4. プロセスガスとして窒素を使用するボールミルでの乾式粉碎によって製造された固体リチウムイオン伝導体としての炭酸塩および有機物不含のLATP粉末
ボール粉碎プロセスにおいてリン酸リチウムアルミニウムチタンを細分化するために、160 gの固体イオン伝導体材料を、2.16 kgの円筒状粉碎メディア（ Al_2O_3 シルベブ、 $\Phi = 21 \text{ mm}$ 、 $H = 21 \text{ mm}$ ）と共に、気密の3.6 Lのポリエチレンドラムに入れ（ $\Phi = 198 \text{ mm}$ 、 $H = 171 \text{ mm}$ ）、回転速度 1.45 m/秒 でローラー式攪拌機（回転数： 140 rpm）上で5時間回転させた。材料が通常の空気雰囲気からの水および CO_2 で負荷されることを回避するために、ドラムの装填および引き続き試料の準備を、

窒素ガス雰囲気下で、移動式グローブボックス内で実施する。

【0098】

引き続き、粉碎用材料を商標C a p t a i r（登録商標）P y r a m i dの移動式のグローブボックス内で、窒素ガス雰囲気下、湿度2%未満で、ふるいを通じて粉碎メディアから分離して、金属被覆されたポリエチレンからなる袋に直接真空パックする。

【0099】

D I N 19539に準拠する温度分画炭素相分析を用いて、ボールミルでプロセスガスとして窒素を使用して細分化されたL L Z O粉末のT I C含有率は0.03%、含水率は0.1%と特定される。この場合も、炭素の総含有率とT I Cとは、たまたま同一である。T O Cの寄与およびE Cの寄与は検出できない。

10

【0100】

5. 酸水素火炎から生成された熱ガスの脈動流中で製造された固体リチウムイオン伝導体としての炭酸塩および有機物不含L L Z O粉末

1. 56kg (4.7mol)の炭酸ジルコニウム水和物を、適した反応容器内で、少なくとも10.0kg、2.7Mの硝酸中に溶解した。3.83kg (7mol)の炭酸ランタン水和物をさらなる反応容器内で10kg、2.7Mの硝酸中に溶解した。1.33kg (18mol)の炭酸リチウムおよび0.22kg (0.58mol)の硝酸アルミニウム九水和物を、第3の反応容器内で5.0kg、2.7Mの硝酸中に溶解した。該成分を完全に溶解した後、それらの溶液を一緒にし、生じる反応混合物を12時間、室温で攪拌した。前記溶液を、蠕動ポンプを用いて熱ガスの脈動流に3kg/時間の体積流で搬送し、そこで1.8mmのチタンノズルを介して反応器内部に微細噴霧し、そこで熱処理する。このために、わずかな酸化特性を有する振動する酸水素火炎を燃焼室で生成する (H_2/O_2 -体積流の比=1.85/1)。共鳴管の温度は825°Cに保つ。

20

【0101】

熱ガスの脈動流中で生成された、主にアモルファスの粉末状中間生成物を、角形のコランダムるつぼに充填し、チャンバー炉に入れる。焼成される材料を炉内で、CO₂不含の雰囲気中で1050°Cの温度にして、所望の結晶性L L Z O相へと完全に変換する。

【0102】

D I N 19539に準拠する温度分画炭素相分析を用いて、酸水素火炎を使用して生成された熱ガスの脈動流中で製造されたL L Z O粉末のT I C含有率は0.06%、含水率は0.9%と特定される。ここでもまた、炭素の総含有率とT I C含有率とは、たまたま同一である。

30

【0103】

6. ゾルゲル反応を介して、この際に生じる中間生成物を引き続きCO₂不含の合成空気の使用下で焼して製造された固体リチウムイオン伝導体としての炭酸塩不含L L Z O粉末

水性のゾルゲル前駆体を製造するために、22.9g (0.047mol)のジルコニウムアセチルアセトネートを少なくとも100mL (5.56mol)の蒸留水中に溶解する。これと並行して、24.0g (0.07mol)の酢酸ランタン1.5水和物をさらなる反応容器内で100mL (5.56mol)の蒸留水中に溶解する。さらに、第3の反応容器内で、18.4g (0.18mol)の酢酸リチウム二水和物および1.4g (0.0058mol)の塩化アルミニウム六水和物を50mL (2.78mol)の蒸留水中に溶解する。

40

【0104】

最後に、3つ全ての上記の溶液を一緒にし、生じる反応混合物を12時間、室温で攪拌する。

【0105】

溶剤を除去するために、好ましくはロータリーエバポレータを用いて作業する。水浴温度90°Cおよび連続的な減圧で、前駆体の急速な濃縮が可能である。

【0106】

50

結晶性のイオン伝導性粉末を得るために、得られた中間生成物（前駆体粉末または樹脂）をるつぼ中、放射炉内でか焼する。この際、立方晶変態を得るために、少なくとも1000℃の温度および5時間を上回る保持時間が有利である。最適な温度・時間条件として、1000℃および7時間が示され得る。前駆体化合物に伴ってもたらされるか、もしくは溶液中並びに乾燥した前駆体中で形成されるか、もしくはか焼の初期に中間的に生じる炭酸塩成分全体が、か焼の間に温度の影響によって分解される。前駆体中に存在する有機成分の、完全な残留物のない燃焼を確保するために、しかし同時に、完全にか焼された材料が雰囲気からの水および殊にCO₂で再度負荷されるのを避けるために、か焼の間、炉にCO₂不含の合成空気を供給する。

【0107】

10

D I N 19539に準拠する温度分画炭素相分析を用いて、ゾルゲル法を介して製造され且つ合成空気を使用してか焼されたLLZO粉末のT I C含有率は0.08%、含水率は1.4%と特定される。ここでも、またもや炭素の総含有率=T I C含有率である。

【0108】

本発明によらない比較例

7. イソプロパノール中での湿式粉碎と、引き続きローラリーエバポレータ内での乾燥および700℃で周囲空気中での温度処理によって製造された固体リチウムイオン伝導体としての炭酸塩含有LLZO粉末

粒度<63μmを有する粗く破碎された酸化リチウムランタンジルコニウム粉末1kgを、溶解機を使用して2.33Lのイソプロパノール中にできるだけ凝集物がないように分散させる。引き続き、その懸濁液をアトリションミルのリザーバーに充填し、ピンミル攪拌機を備えた粉碎チャンバーを使用し、マルチパス方式を利用して、2.5時間粉碎する。その際、粉碎チャンバーはZrO₂からなる直径約1mmを有する粉碎ボールが充填されている（充填度：74%）。粉碎スラリー内に存在する粒子の50%が直径およそ1.64μm、90%が直径約5.01μm、および99%が直径約7.83μmになったら、粉碎を終了する。粒子サイズの測定を、静的光散乱法を使用して、C I L A S社の1064型の粒子サイズ測定器で行う。その測定は媒体としてのイソプロパノール（屈折率：1.33）中で実施し、フラウンホーファー法に従って評価する。

20

【0109】

粉碎後、粉碎スラリーをローラリーエバポレータでの乾燥に供する。このために、まずそれを20Lの丸底フラスコに移す。引き続き、イソプロパノール10～15時間の間、25～50mbarの圧力の減圧下で、加熱された水浴中に浸漬されたフラスコを、ある回転数で回転させることによって留去し、その際、水浴の温度は55～60℃である。

30

【0110】

引き続き、ローラリーエバポレータで乾燥された粉末を、周囲空気下で稼働されるN a b e r t h e r m社のN20/H型の炉に入れて、4時間、700℃で空気雰囲気中でベークし、その温度処理の後、室温に冷却する。

【0111】

D I N 19539に準拠する温度分画炭素相分析を用いて、アトリションミル（Rueckwerk kugelmuehle）においてイソプロパノール中で粉碎され且つ空気中、700℃で4時間、後の熱処理をされたLLZO粉末のT I C含有率は0.4%と特定される。700℃で4時間の温度処理の際、粉碎後に粒子表面上に結合された有機残留物（T O C）がCO₂と水とに熱分解する。固体イオン伝導体材料との反応によって、CO₂が炭酸塩に変換され、炭素相分析の間にT I Cとして検出される。T O Cの寄与およびE Cの寄与は、ここではもはや検出可能ではない。結果を図1に示す。炭素はここでも、800℃を上回る温度で関連する量が解放され、つまり、それは炭酸塩化合物に由来するいわゆる無機炭素である。材料の含水率は約5%である。

40

【0112】

8. プロセスガスとして圧縮空気を使用するカウンタジェットミルでの乾式粉碎によって製造された固体リチウムイオン伝導体としての炭酸塩含有LLZO粉末

50

粒度 $<1\text{ mm}$ を有する粗く破碎された酸化リチウムランタンジルコニウム粉末 5 kg を、Hosokawa-Alpine社のマルチプロセス装置に設置されるカウンタジェットミルモジュールAFG100に入れる。ジェット粉碎を、直径 1.9 mm を有するセラミックノズルを通じて、粉碎媒体としての圧縮空気を使用して 6 bar の加圧で行う。回転数 10000 rpm で回転する後続の分級機で粉末画分が得られ、それは、(サイクロンにおける微細部分のさらなる分離後に)粒子サイズ分布 $d_{50}=2.5\text{ }\mu\text{ m}$ 、 $d_{90}=6.7\text{ }\mu\text{ m}$ 、および $d_{99}=7.9\text{ }\mu\text{ m}$ を有する。

【0113】

DIN 19539に準拠する温度分画炭素相分析を用いて、カウンタジェットミルでプロセスガスとして圧縮空気を使用して細分化されたLLZO粉末のTIC含有率は 0.83% 、含水率は 2.8% と特定される。記載されるように粉碎を実施すると、プロセスガスとして使用される空気からの CO_2 が固体イオン伝導体材料と反応して炭酸塩になり、後続の炭素相解析においてTIC含有率として再度検出される。TOCの寄与およびECの寄与は、この場合、再度検出可能ではない。

【0114】

9. イソプロパノール中での湿式粉碎とロータリーエバポレータにおける引き続く乾燥によって製造された固体リチウムイオン伝導体としての有機残留物を抱えるLATP粉末粒度 $<63\text{ }\mu\text{ m}$ を有するプラネタリーミル中で粗く破碎されたリン酸リチウムアルミニウムチタン粉末 1 kg を、溶解機を使用して 2.33 L のイソプロパノール中にできるだけ凝集物がないように分散させる。引き続き、懸濁液をアトリションミルのリザーバーに充填し、ピンミル攪拌機を備えた粉碎チャンバーを使用し、マルチパス方式を利用して、 30 分間粉碎する。その際、粉碎チャンバーは ZrO_2 からなる直径約 1 mm を有する粉碎ボールが充填されている(充填度： 74%)。粉碎スラリー内に存在する粒子の 50% が直径およそ $1.03\text{ }\mu\text{ m}$ 、 90% が直径約 $2.44\text{ }\mu\text{ m}$ 、および 99% が直径約 $3.78\text{ }\mu\text{ m}$ になったら、粉碎を終了する。粒子サイズの測定を、静的光散乱法を使用して、CILAS社の1064型の粒子サイズ測定器で行う。その測定は媒体としての水中で実施し、フラウンホーファー法に従って評価する。

【0115】

粉碎後、粉碎スラリーをロータリーエバポレータでの乾燥に供する。このために、まずそれを 20 L の丸底フラスコに移す。引き続き、イソプロパノール $10\sim15$ 時間の間、 $25\sim50\text{ mbar}$ の圧力の減圧下で、加熱された水浴中に浸漬されたフラスコを、ある回転数で回転させることによって留去し、その際、水浴の温度は $55\sim60^\circ\text{C}$ である。

【0116】

DIN 19539に準拠する温度分画炭素相分析の方法を用いて、アトリションミルにおいてイソプロパノール中で粉碎され且つロータリーエバポレータで乾燥されたLATP粉末のTOC含有率は 0.14% と特定される。TICの寄与およびECの寄与はここでは検出可能ではなく、つまり、炭素の全含有率はこの場合、TOC含有率と同一である。結果を図3に示す。材料の含水率は約 0.7% である。

10

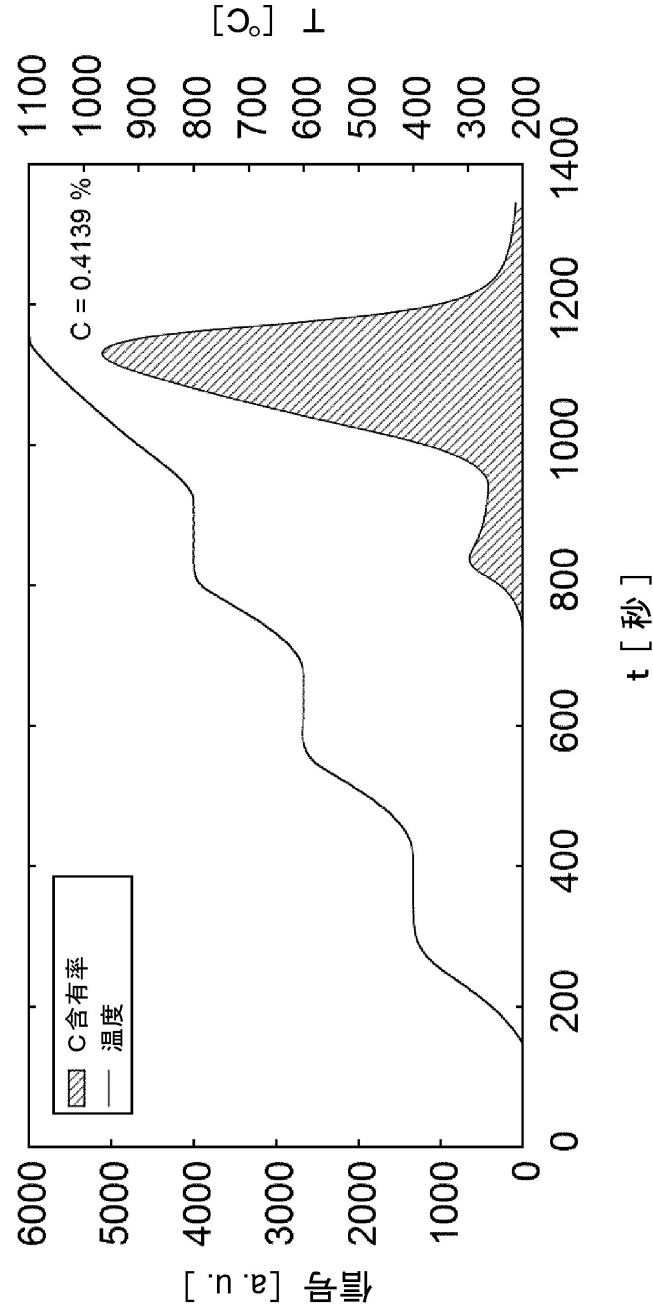
20

30

40

50

【図 1】



10

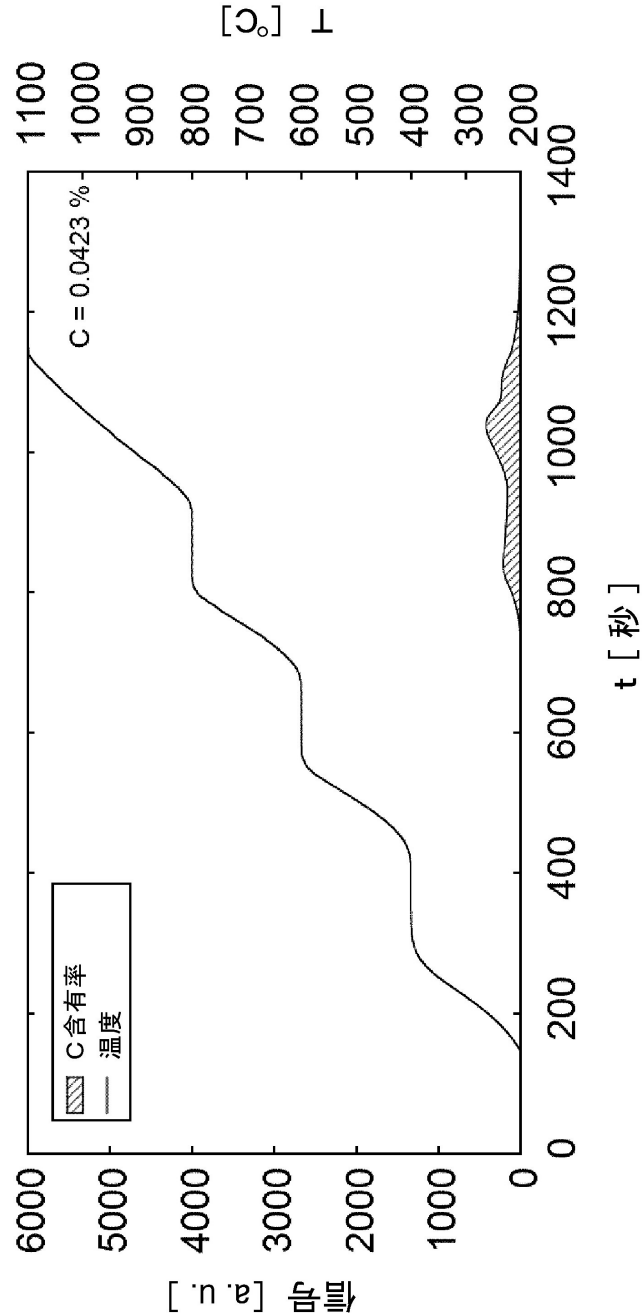
20

30

40

50

【図 2】



10

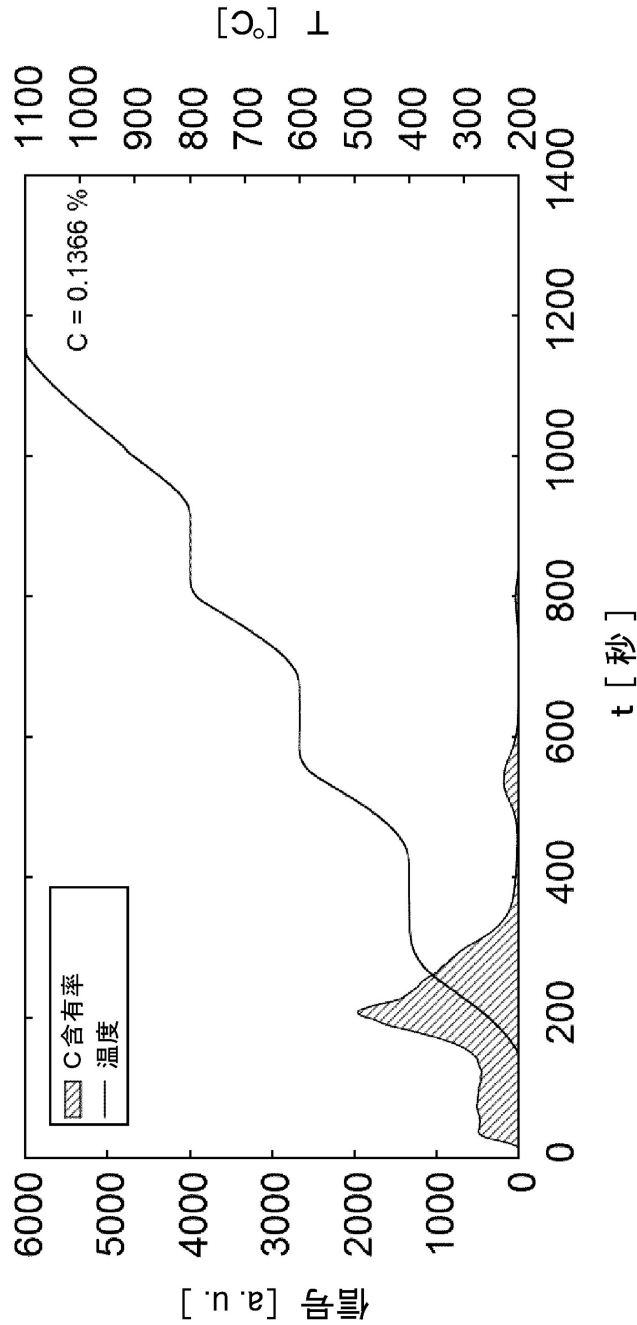
20

30

40

50

【図 3】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2020/078726												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/131 (2010.01)j According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2014080006 A1 (OGASA KAZUHIITO [JP]) 20 March 2014 (2014-03-20) paragraph [0077] - paragraph [0095]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>XIAOXIONG XU ET AL. "Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of Li 1.5 Al 0.5 Ge 1.5 (PO 4) 3 - xLi 2 O (x=0.0-0.20) with Good Electrical and Electrochemical Properties" <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY</i>, Vol. 90, No. 9, 25 June 2007 (2007-06-25), pages 2802-2806 DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x ISSN: 0002-7820, XP055128879 page 2802 - page 2805; figure 6</td> <td>1,9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 20170008539 A (RES INST IND SCIENCE & TECH [KR]) 24 January 2017 (2017-01-24) claims; paragraph [0171]</td> <td>1,9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2014080006 A1 (OGASA KAZUHIITO [JP]) 20 March 2014 (2014-03-20) paragraph [0077] - paragraph [0095]	1-11	X	XIAOXIONG XU ET AL. "Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of Li 1.5 Al 0.5 Ge 1.5 (PO 4) 3 - xLi 2 O (x=0.0-0.20) with Good Electrical and Electrochemical Properties" <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY</i> , Vol. 90, No. 9, 25 June 2007 (2007-06-25), pages 2802-2806 DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x ISSN: 0002-7820, XP055128879 page 2802 - page 2805; figure 6	1,9	X	KR 20170008539 A (RES INST IND SCIENCE & TECH [KR]) 24 January 2017 (2017-01-24) claims; paragraph [0171]	1,9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 2014080006 A1 (OGASA KAZUHIITO [JP]) 20 March 2014 (2014-03-20) paragraph [0077] - paragraph [0095]	1-11												
X	XIAOXIONG XU ET AL. "Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of Li 1.5 Al 0.5 Ge 1.5 (PO 4) 3 - xLi 2 O (x=0.0-0.20) with Good Electrical and Electrochemical Properties" <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY</i> , Vol. 90, No. 9, 25 June 2007 (2007-06-25), pages 2802-2806 DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x ISSN: 0002-7820, XP055128879 page 2802 - page 2805; figure 6	1,9												
X	KR 20170008539 A (RES INST IND SCIENCE & TECH [KR]) 24 January 2017 (2017-01-24) claims; paragraph [0171]	1,9												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 05 January 2021		Date of mailing of the international search report 18 January 2021												
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Radeck, Stephanie Telephone No.												

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/078726

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HIDEYUKI MORIMOTO ET AL. "Preparation of lithium ion conducting solid electrolyte of NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3$) obtained by using the mechanochemical method and its application as surface modification materials of LiCoO_2 cathode for lithium cell" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES</i> , CH, Vol. 240, 18 March 2013 (2013-03-18), pages 636-643 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.039 ISSN: 0378-7753, XP055761580 abstract; figure 4	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International application No. PCT/EP2020/078726			
Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
US	2014080006	A1	20 March 2014	JP	6164812 B2	19 July 2017	
				JP	2014060084 A	03 April 2014	
				US	2014080006 A1	20 March 2014	
<hr/>							
KR	20170008539	A	24 January 2017	NONE			
<hr/>							

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/078726

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01M4/131

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2014/080006 A1 (OGASA KAZUHITO [JP]) 20. März 2014 (2014-03-20) Absatz [0077] - Absatz [0095] -----	1-11
X	XIAOXIONG XU ET AL: "Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of Li 1.5 Al 0.5 Ge 1.5 (PO 4) 3 - xLi 2 O (x=0.0-0.20) with Good Electrical and Electrochemical Properties", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 90, Nr. 9, 25. Juni 2007 (2007-06-25), Seiten 2802-2806, XP055128879, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x Seite 2802 - Seite 2805; Abbildung 6 ----- -/--	1,9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Januar 2021

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/01/2021

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radeck, Stephanie

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/078726

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KR 2017 0008539 A (RES INST IND SCIENCE & TECH [KR]) 24. Januar 2017 (2017-01-24) Ansprüche; Absatz [0171] -----	1,9
X	HIDEYUKI MORIMOTO ET AL: "Preparation of lithium ion conducting solid electrolyte of NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3$) obtained by using the mechanochemical method and its application as surface modification materials of LiCoO_2 cathode for lithium cell", JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 240, 18. März 2013 (2013-03-18), Seiten 636-643, XP055761580, CH ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.039 Zusammenfassung; Abbildung 4 -----	1,9

10

20

30

40

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/078726

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2014080006 A1	20-03-2014	JP 6164812 B2	19-07-2017
		JP 2014060084 A	03-04-2014
		US 2014080006 A1	20-03-2014

KR 20170008539 A	24-01-2017	KEINE	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>H O 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M	10/052
<i>H O 1 M</i>	<i>10/056</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M	4/62
			H O 1 M	10/056
				Z

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 イェアク シューマツハー

ドイツ連邦共和国 コアンヴェストハイム ヴァイマールシュトラーセ 1 2

(72)発明者 フィリップ トライス

ドイツ連邦共和国 ザンクト・アルデグント ベアクシュトラーセ 1

(72)発明者 ヨヘン ドレヴケ

ドイツ連邦共和国 ベヒトルスハイム ドルゲスハイマー シュトラーセ 8アー

(72)発明者 ハンスーヨアヒム シュミット

ドイツ連邦共和国 オッケンハイム アム シュポアトフェルト 7

(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 フリーデンシュトラーセ 4

(72)発明者 アンドレアス ロータース

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 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 ルートヴィヒーハンゾーネーシュトラーセ 1 7

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB03 AC08 AD04 AE05 AE06 AE08

5G301 CA16 CA17 CA19 CA25 CD01

5H029 AJ06 AJ14 AM12 AM16 CJ02 CJ28 DJ09 HJ14

5H050 AA12 AA19 BA16 BA17 DA13 EA11 EA12 GA02 GA05 GA27

HA01 HA05 HA14 HA17