

(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2015-506063

(P2015-506063A)

(43) 公表日 平成27年2月26日(2015.2.26)

(51) Int.Cl.

**H01B 13/00** (2006.01)  
**H01M 10/0562** (2010.01)  
**H01B 1/06** (2006.01)  
**H01B 1/08** (2006.01)

F 1

H01B 13/00  
H01M 10/0562  
H01B 1/06  
H01B 1/08

テーマコード(参考)

5G301  
5H029

A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-544865 (P2014-544865)  
(86) (22) 出願日 平成24年11月29日 (2012.11.29)  
(85) 翻訳文提出日 平成26年7月25日 (2014.7.25)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2012/066968  
(87) 國際公開番号 WO2013/082231  
(87) 國際公開日 平成25年6月6日 (2013.6.6)  
(31) 優先権主張番号 13/306,011  
(32) 優先日 平成23年11月29日 (2011.11.29)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

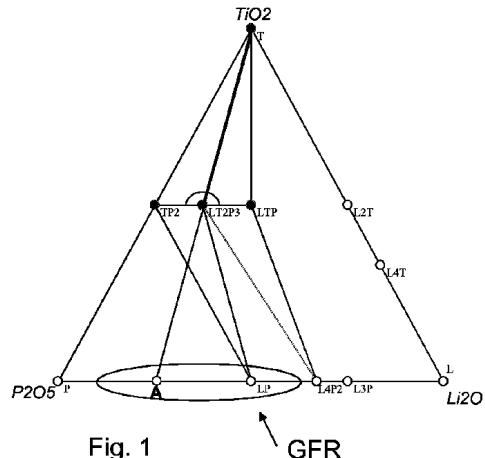
(71) 出願人 397068274  
コーニング インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
31 コーニング リヴァーフロント ブ  
ラザ 1  
(74) 代理人 100073184  
弁理士 柳田 征史  
(74) 代理人 100090468  
弁理士 佐久間 剛  
(72) 発明者 エイトキン, ブルース ガーディナー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
30 コーニング ビーヴァー ポンド  
レイン 10235

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セラミックリチウムイオン固体電解質の反応焼結

## (57) 【要約】

固体、高密度、気密性のリチウムイオン電解質膜を形成する方法は、非晶質、ガラス質または低溶融温度固体反応体を、耐火性酸化物反応体と混合し、混合物を形成する工程と、混合物をキャストして、グリーンボディを形成する工程と、グリーンボディを焼結して、固体膜を形成する工程とを含んでなる。得られた電解質膜は、リチウムイオン電池に組み込むことができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

固体リチウムイオン電解質膜を形成する方法であって、  
非晶質、ガラス質または低溶融温度固体反応体を耐火性酸化物反応体と組み合わせて、  
混合物を形成する工程と、

前記混合物をキャストして、グリーンボディを形成する工程と、  
前記グリーンボディを焼結して、固体膜を形成する工程と、  
を含んでなることを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記非晶質、ガラス質または低溶融温度固体が、リン酸リチウムガラス、リン酸ゲルマニウムガラス、リン酸リチウムアルミニウムガラスおよび結晶化リン酸リチウムアルミニウムセラミックからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

前記非晶質、ガラス質または低溶融温度固体が非晶質リン酸アルミニウムチタンであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記耐火性酸化物が、酸化チタン、酸化スズおよび酸化ゲルマニウムからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記非晶質、ガラス質または低溶融温度固体の平均粒径が 0.5 マイクロメートル未満であり、かつそして前記耐火性酸化物の平均粒径が 0.5 マイクロメートル未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。 20

## 【請求項 6】

焼結温度が 1100 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記膜の密度が、その理論的な密度の少なくとも 95 % あることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

式  $L_i_{1+x-y}M_xM'_{2-x-y}M''_y(Po_4)_3$  (式中、M は 3+ イオンで  
あり、M' は 4+ イオンであり、M'' は 5+ イオンであり、0 < x < 2 および 0 < y < 2 である) で表される組成を有することを特徴とする、固体リチウムイオン電解質膜。 30

## 【請求項 9】

M が Al または Fe であり、M' が Ti、Sn、Nb および Ge からなる群から選択され、かつ M'' が Nb であることを特徴とする、請求項 8 に記載の電解質膜。

## 【請求項 10】

前記膜の厚さが 200 マイクロメートル未満であることを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の電解質膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連出願への相互参照】

## 【0001】

本出願は、2011年11月29日出願の米国特許出願第 13/306,011 号明細書の米国特許法第 120 条に基づく優先権の利益を主張する。本明細書は上記特許出願の内容に依拠し、また上記特許出願の内容は参考によって全体的に組み込まれる。 40

## 【技術分野】

## 【0002】

本開示は、一般に、セラミックリチウムイオン固体電解質の形成、特に、高密度、気密性の電解質膜を形成するための反応焼結プロセスに関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

高速イオン導体としても知られている固体電解質は、ソリッドステートイオン導体として機能することが可能であり、かつ、例えば、固体酸化物燃料電池およびリチウムイオン電池で使用することが可能な材料である。リチウムイオン電池において、例えば、リチウムイオンは、固体電解質を経て、放電の間、陰極から陽極まで移動する（充電時は逆）。リン酸リチウムアルミニウムチタン（L A T P）などの固体電解質は、L A T P結晶格子の空孔を通してリチウムイオンを伝導することができる。リチウムイオン電池において、固体電解質膜は、陽極および陰極が共通の電解質溶液を共有することを防ぐため、陽極と陰極との間で気密性のバリアを提供することができる。

#### 【0004】

したがって、リチウムイオン電池の開発にとって、高密度、伝導性リチウムイオン電解質膜の有用性は重要である。そのような膜のための主要な課題は、十分な伝導率および経済性を提供しながら、膜が気密性であるように十分な密度まで適切な材料を焼結することが望ましいことである。従来の気密性の膜は、例えば、一般にガラスセラミックプロセスを使用して製造されるものであり、高密度および気密性に製造されることが可能であるが、典型的に伝導率および費用などの他の特性を犠牲にする。従来のガラスセラミックプロセスが直面する課題は、所望の組成物が安定なガラスを形成する必要条件である。

10

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

前記を考慮して、安定なガラス形成に対するそのような限定がない、高密度、気密性のリチウムイオン伝導性セラミック電解質膜を形成するためのプロセスを開発することが望ましい。本明細書に使用される場合、気密性の膜は、液体または気体の拡散に実質的に影響されない。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本明細書には、リチウムイオン伝導性セラミック電解質膜を形成するための反応焼結方法が開示される。このプロセスには、少なくとも2つのソリッドステート反応体の反応焼結が関与する。実施形態において、反応成分は粉末であり、これは組み合わせられて、そして成分を反応させ、同時に反応生成物の密度を高めるために加熱される。加熱工程は、テーブキャスティングなどのプロセスを使用して、膜中に反応生成物を形成するために使用することができる。

30

#### 【0007】

固体リチウムイオン電解質膜を形成する方法は、非晶質、ガラス質または低溶融温度固体反応体を耐火性酸化物反応体と組み合わせて、混合物を形成する工程と、混合物をキャストして、グリーンボディを形成する工程と、グリーンボディを焼結して、固体膜を形成する工程とを含んでなる。本明細書に使用される場合、ガラス質材料は、850未満の軟化点を有し、低溶融温度固体反応体は、850以下の溶融温度を有し、そして耐火性酸化物は、850を超える溶融温度を有する。したがって、様々な実施形態において、反応体はガラス質の材料とセラミック材料を含む。耐火性酸化物は、非晶質材料でもよく、ガラスを含む。相補的な実施形態において、反応体には、少なくとも1種の耐火性酸化物と組み合わせられる、少なくとも1種の非晶質材料、少なくとも1種のガラス質材料、少なくとも1種の低溶融温度材料が含まれる。各実施形態において、反応体の少なくとも1種は、非晶質であるか、ガラス質であるか、または低溶融温度固体反応体であり、そして反応体の少なくとも1種は耐火性酸化物である。

40

#### 【0008】

各反応体は、例えば、マイクロメートル未満の粒径分布を有する粉末材料を含んでなることができる。一例の方法において、反応焼結温度は、例えば、1100未満、1000未満である。

#### 【0009】

式  $L_i_{1+x-y}M_xM'_{2-x-y}M''_y(Po_4)_3$  （式中、Mは3<sup>+</sup>イオンで

50

あり、 $M'$  は  $4^+$  イオンであり、かつ  $M''$  は  $5^+$  イオンである) で表される組成を有する固体リチウムイオン電解質膜も開示される。上記において、 $0 \times 2$  および  $0 \ y$  2 である。一例の実施形態において、生成物組成は、 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (「NZP」) 結晶構造を有するリン酸リチウム金属である。例えば、実施形態は、高密度、気密性の  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  リチウムイオン電解質膜に関する。

## 【0010】

得られた膜は、200マイクロメートル未満、例えば、150マイクロメートル未満の平均厚さを有することができ、成分電解質材料は、10  $\mu\text{m}$  未満、例えば、1  $\mu\text{m}$  未満の平均粒度を有することができる。ある種の組成に関しては、30マイクロメートルくらいの厚さの自立セラミック膜を形成することができる。

10

## 【0011】

さらなる実施形態に従って、固体電解質膜は、第1の粉末と第2の粉末との焼結反応生成物を含んでなる。第1の粉末は、第1の無機、非リチウムイオン伝導性ガラスまたはセラミックを含んでなり、そして第2の粉末は、第2の無機、非リチウムイオン伝導性ガラスまたはセラミックを含んでなる。したがって、第1および第2の無機ガラスまたはセラミック粉末の少なくとも1種は、組成にリチウムを含有するが、リチウムイオン導体ではない。さらなる実施形態において、反応体のいずれもリチウムイオン導体ではない。本明細書に定義されるように、リチウムイオン導体は少なくとも  $10^{-6} \text{ S/cm}$  の伝導率を有する。

## 【0012】

追加的な特徴および効果は、下記の詳細な説明に明かにされ、そして部分的に、その記載から当業者に容易に明白であるか、または下記の詳細な説明、請求の範囲、ならびに添付の図面を含む、本明細書に記載されるように本発明を実施することによって認識される。

20

## 【0013】

上記の一般的な説明および下記の詳細な説明の両方は本発明の実施形態を示し、そして主張される本発明の性質および特徴を理解するための概要またはフレームワークを提供するように意図される。添付の図面は、本発明のさらなる理解を提供するために含まれ、そして本明細書に組み込まれて、本明細書の一部を構成する。図面は、本発明の様々な実施形態を説明し、そして記載と共に本発明の原理および操作を説明するために役に立つ。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】主要な相として  $\text{LiTi}_2(\text{PO})_3$  による水に安定な膜を生じるための、リン酸リチウムガラス(A)と、二酸化チタンとの反応を含んでなる一実施形態の略図である。

【図2】 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  構成空間のガラス形成領域の図である。

【図3】実施形態に従って製造されるLATP膜のSEM断面顕微鏡写真である。

【図4】XRDスキャンの系統群、例えば、リン酸チタン粉末である。

【図5】XRDスキャンの系統群、例えば、リン酸アルミニウムチタン粉末である。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

ある種のリン酸リチウム金属電解質組成を形成するために、従来のガラスセラミックアプローチを使用することができる。しかしながら、ガラスセラミックアプローチは、典型的に1000 を超える温度で均一なガラスを形成することができる開始組成に本来的に限定される。さらに、気密性の膜を生じるために十分な密度までのセラミックリチウムイオン電解質材料の焼結は、約1000 より高い温度における揮発性のリチウムおよび/またはリン酸塩種の蒸発により困難となるおそれがある。これらの限定は、プロセス条件の制御の制限に加えて、伝導率および環境安定性などの重要な特性の最適化のために利用可能な構成空間を制限する。

## 【0016】

50

固体リチウムイオン電解質膜を形成する開示された方法に従って、非晶質、ガラス質または低溶融温度固体反応体を耐火性酸化物反応体と組み合わせて、混合物を形成する。次いで、混合物をキャストして、グリーンボディを形成し、これを焼結して、固体膜を形成する。構造の最終膜組成および高密度化を生じるための、非晶質、ガラス質または低溶融温度固体と耐火性酸化物との反応は同時に起こり、すなわち、反応および高密度化の作用は、加熱の間、少なくとも部分的に互いに重複する。

#### 【0017】

開示されたアプローチにおいて、非晶質、ガラス質または低溶融温度反応体は、反応体成分の拡散を流通させ、それによって焼結が促進され、そして完全に、または実質的に完全に反応して、標的リチウムイオンセラミック電解質組成に変換される。このように、流通するガラスまたは低溶融温度液相の利点は、非晶質、ガラス質または低溶融温度成分は、生成物相を与える形成反応の間に実質的に消費されるため、環境不安定性の問題がなく、提供される。

10

#### 【0018】

非晶質、ガラス質または低溶融温度反応体は、例えば、リン酸リチウムガラス、またはリン酸リチウムアルミニウムガラス（例えば、39% Li<sub>2</sub>O + 11% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）を含んでなることができる。追加的な例のガラスには、リン酸ゲルマニウム（例えば、75% GeO<sub>2</sub> + 25% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）および非晶質リン酸アルミニウムチタンが含まれる。さらなる例の反応体には、結晶化リン酸リチウムアルミニウムセラミックが含まれる。耐火性酸化物には、例えば、酸化チタン、酸化スズおよび酸化ゲルマニウム（すなわち、MO<sub>2</sub>酸化物およびセラミック）などの様々な酸化物セラミックが含まれることができる。

20

#### 【0019】

非晶質、ガラス質または低溶融温度反応体は、TiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびSnO<sub>2</sub>などの酸化物変性剤をさらに含んでなってよい。酸化物変性剤は、使用する場合、非晶質、ガラス質または低溶融温度反応体の多くとも30モル%までに限定される。例えば、酸化物変性剤の濃度は、非晶質、ガラス質または低溶融温度反応体の1、2、5、10、20、25または30モル%であることができる。

30

#### 【0020】

実施形態において、それぞれの反応体の平均粒径は、0.5マイクロメートル未満（例えばd<sub>50</sub> < 0.5マイクロメートル）であることができる。1つまたは全ての反応体の平均粒径は、0.5、0.1、0.05または0.01マイクロメートル未満であることができる。

#### 【0021】

反応焼結は、1100未満（例えば、1100、1050、1000、950、900または850未満）の焼結温度で実行することができ、200マイクロメートル未満（例えば、200、150、100または50マイクロメートル未満）の厚さを有する固体膜を得ることができる。実施形態において、最大加工温度（例えば、ガラスの溶融温度）は、1300未満（例えば、1300、1250、1200、1150、1100、1050、1000、950、900または850未満）である。焼結（加工）温度を最小化することによって、リチウムまたはリン酸塩成分の損失を最小化することができる。実施形態において、電解質膜の伝導率は、10<sup>-4</sup>S/cmより大きい（例えば、1 × 10<sup>-4</sup>、2 × 10<sup>-4</sup>、5 × 10<sup>-4</sup>または1 × 10<sup>-5</sup>S/cmより大きい）。電解質膜は完全高密度であることができるか、またはその理論的な密度の少なくとも95%（例えば、少なくとも95、96、97、98、99、99.9または99.99%）の密度を有することができる。

40

#### 【0022】

本発明は、以下の実施例を通して、より適切に理解され得る。

#### 【実施例】

50

## 【0023】

実施例1 - L P ガラスおよびTiO<sub>2</sub>によるLTP

焼結を促進する1つのアプローチは、過剰量のリチウムを添加することであり、これによって、低融点リン酸リチウム液相の形成を生じることができる。しかしながら、このアプローチは、最終的な膜から水性環境に浸出する残留リン酸リチウム相を生じ得、機械的な弱さおよび/または膜破損をもたらし得る。実施形態に従って、焼結の間に液相を形成する低融点反応体を使用して、水に安定な膜を形成することができるが、低融点反応体は、焼結の間に消費される。

## 【0024】

図1に示されるLi<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>組成図を参照して、この図中に示される様々な相の水安定性を評価した。黒丸で示される相は安定であるのに対し、白丸で示される相は水中で不安定である。安定性は、各相を蒸留水に曝露し、そして浸出液の伝導率を測定することで測定された。浸出液伝導率の実質的な増加が観察される場合、相は水中で不安定であると考えられる。

10

## 【0025】

本実施例に従って、そして図1を参照して、組成「A」(25% Li<sub>2</sub>O: 75% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)のリン酸リチウムガラスは、適切な組成物を溶融および急冷することによって製造される。組成「A」のガラスは、ガラス形成領域中に位置する。ガラスを粉碎し、そして粉碎されたTiO<sub>2</sub>に添加して、わずかにTiO<sub>2</sub>が過剰なLi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>に名目上等しい組成物が得られる。粉碎された粉末は、適切な結合剤および流動学的変性剤と一緒にテープキャスティングスリップに組み込まれ、グリーンテープにキャストされ、乾燥、切断、剥離され、そして焼結されてセラミック電解質膜が製造される。このプロセスでは、リン酸リチウム塩がLi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>と製造する際に消費された後に、水に安定な相が形成される。反応完了の前に、リン酸リチウムガラスは、反応体成分の移動性向上をもたらし、焼結および高密度化を促進する。

20

## 【0026】

実施例2 - LAP ガラスおよびTiO<sub>2</sub>によるLATP

組成Li<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を有するリチウムイオンセラミック電解質が形成される。この材料はアルミニウムがドーピングされて、10<sup>-4</sup> S/cmより高い高リチウムイオン伝導率を有することが示された。

30

## 【0027】

リン酸リチウムガラスと比較して、Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスは吸湿性が低く、マイクロメートル未満の粒径まで粉碎することができる。図2は、Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>「LAP」構成空間中のガラス形成領域を示す。領域「1」は、溶融時に透明ガラスを形成する構成範囲と一致し、領域「2」内の組成物は、部分的に結晶化するガラスを形成する。

## 【0028】

本実施例において、組成(モル%) 29.2% Li<sub>2</sub>O、8.3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および62.5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(組成物「B」)のLAPガラスは、適切な量の炭酸リチウム、メタリソ酸アルミニウムおよびリン酸の混合物を溶融することによって製造された。成分を白金るつぼで混合し、250で一晩乾燥させ、1000で溶融させた。1つのケースにおいて、液体溶融物を急冷するために板金上に注ぎ、そして部分的に結晶化したガラスが得られた。部分的結晶化は、粉末X線回折によって識別され、これによって、その他のガラス質マトリックス中の結晶Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の形成を確認した。別のケースにおいて、板金上に液体溶融物を注ぐことに加えて、注がれたガラスをローラー急冷し、それによって急冷速度が増加し、透明ガラスが得られた。

40

## 【0029】

形成されたガラスを破壊し、乾燥粉碎して、自由流動性粉末を形成した。粉末状ガラスは、エタノール、ブタノール、プロピレングリコールおよびEmphos分散剤を含有する溶媒混合物中で混合した。粉末を、d50<0.5マイクロメートルの粒径まで、高工

50

エネルギーの摩擦ミルで湿式粉碎した。別々に、同様の溶媒系においてナノTiO<sub>2</sub>を混合し、そして凝集体径d50<0.5マイクロメートルまで摩擦ミルすることによって、ナノ粒子TiO<sub>2</sub>(Aldrich、一次粒径15nm)を調製した。

#### 【0030】

理論に拘束されることを望まないが、小さい粒径を有する反応体を提供することによって、最終的な膜内の粒径を制御することができる(すなわち、最小化される)。

#### 【0031】

2つのミルバッチからの固体(LAPガラス、ナノTiO<sub>2</sub>)を混合し、Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の組成物が得られ、そして2つの反応体材料の良好な混合を促進するために、さらに粉碎した。ポリビニルブチラル結合剤および可塑剤をミルバッチに溶解し、テープキャスティングスリップを製造した。実施形態において、テープキャスティングスリップは、任意選択的に結合剤および可塑剤の一方または両方を含むことができる。このスリップをテープキャストして、乾燥させ、剥離し、そして2時間850度焼結して、試料電解質膜を製造した。

10

#### 【0032】

試料膜からの試料を直径1インチ(2.54cm)のディスクに切断し、そして微細構造に関してSEM分析、相組成に関してXRDおよび伝導率に関してインピーダンス分光法によって特徴決定した。横断面SEM像は図3に示される。膜300は、自立(すなわち、基材によって支持されていない)、高密度、気密性であり、そして1マイクロメートル未満の平均粒度および約30マイクロメートルの厚さを有する。インピーダンス分光法は、3×10<sup>-4</sup>S/cmの伝導率を示す。XRDは、ほぼ純粋なLi<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>と合致した反射を示す。

20

#### 【0033】

1300より高い加工温度が関与する可能性のあるガラスセラミック法と比較して、本実施例と関連した相対的に低い加工温度は、リチウムおよびリン損失を最小化し、それによって、より再生可能な、より低成本のプロセスがもたらされる。

#### 【0034】

##### 実施例3-LAGP

実施例2に記載されるLAPガラスを、0.5マイクロメートル未満のd50まで粉碎されたGeO<sub>2</sub>を含有するミルバッチと混合した。テープキャストグリーンテープは、実施例2で使用されるものと同様の方法で調製された。このテープを、乾燥させ、切断し、剥離し、そして2時間900度焼結して、膜試料を製造した。試料を直径1インチ(2.54cm)のディスクに切断し、SEM、XRDおよびインピーダンス分光法によって特徴決定した。得られた膜は、高密度、気密性であり、そして1マイクロメートル未満の平均粒度を有する。XRDによって、ほぼ純粋なLi<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ge<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が示される。インピーダンス分光法によって、1.8×10<sup>-4</sup>S/cmの伝導率が示される。

30

#### 【0035】

##### 実施例4-LASN P

実施例2に記載されるLAPガラスを、0.5マイクロメートル未満のd50まで粉碎されたSnO<sub>2</sub>を含有するミルバッチと混合した。テープキャストグリーンテープは、実施例2で使用されるものと同様の方法で調製された。このテープを、乾燥させ、切断し、剥離し、そして2時間900度焼結して、膜試料を製造した。試料を直径1インチ(2.54cm)のディスクに切断し、SEM、XRDおよびインピーダンス分光法によって特徴決定した。得られた膜は、高密度、気密性であり、そして1マイクロメートル未満の平均粒度を有する。XRDによって、ほぼ純粋なLi<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Sn<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が示される。インピーダンス分光法によって、2.1×10<sup>-4</sup>S/cmの伝導率が示される。

40

#### 【0036】

ガラス相中の酸化スズの制限された溶解性のために、出願者は、本実施例のLASN P

50

組成物はガラスセラミック法によって製造することができないと考えている。

【0037】

実施例5 - 変性LAPガラス

ガラスのガラス転移温度を増加させることによって、出発LAPガラスの吸湿状を低下させるため、そして粉碎時間を低下させるため、出発LAPガラスは、最終的なNASICON材料に所望の遷移金属のフラクションを含むことによって変性されてもよい。下記の表で、様々な「LAP+M」溶融物に関して0.5マイクロメートル未満のd50を達成するために必要とされる吸湿性挙動および粉碎時間が比較される。表1に、ID桁の名称「a」は、Al置換、すなわち、 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{M}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ の量を表す。 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{GeO}_2$ 組成は、モル%で報告される。溶融温度Tmはセ氏度で記載される。表の第9桁は、ガラスが吸湿性であったかどうか示す。第10桁に、粉碎時間が時間で記載される。試料5~8に関して見られるように、 $\text{TiO}_2$ および/または $\text{GeO}_2$ の添加によって、吸湿性挙動を低下させることができ、粉碎時間を短縮することができる。

10

20

30

40

50

【0038】

【表1】

表1. 変性LAPガラス組成

	ID	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{GeO}_2$	T <sub>m</sub>	吸湿性	粉碎
1	LATP	0.175	0.050	0.375	0.400	0.000	--		
2	LP,a=0	0.250	0.000	0.750	0.000	0.000	1100	有	
3	LP+G,a=0	0.225	0.000	0.675	0.000	0.100	1200	有	
4	LAP,a=0.2	0.273	0.045	0.682	0.000	0.000	1100	有	
5	LAP+T,a=0.2	0.245	0.041	0.614	0.100	0.000	1200	無	
6	LAP,a=0.4	0.292	0.083	0.625	0.000	0.000	1000	無	240
7	LAP+T,a=0.4	0.263	0.075	0.563	0.100	0.000	1300	無	96
8	LAP+G,a=0.4	0.263	0.075	0.563	0.000	0.100	1200	無	96

【0039】

表1中、試料5~7のXRDによって識別される一次相は、それぞれ、 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ および $\text{TiP}_2\text{O}_7$ であった。試料8からのXRDスキャンは、非晶質だった。

【0040】

実施例6 - 非晶質フレームスプレー粉末

さらなる実施形態において、気密性LATP膜は、非晶質リン酸チタン(TP)および/またはリン酸アルミニウムチタン(ATP)材料から反応焼結を通して製造することができる。フレームスプレー熱分解(FSP)法を使用して、非晶質TPおよびATPナノ粉末を生成した。FSPプロセスにおいて、 $\text{Ti}-\text{イソプロポキシド}$ 、 $\text{Alトリ-s}\text{e}\text{c}-\text{ブトキシド}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、トリメチルホスフェートなどのTi、AlおよびP前駆体を、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノールなどの有機溶媒に溶解する。ある種の前駆体の高い揮発性のために、溶液の前駆体濃度は、燃焼の間に前駆体材料の損失を最小化するために、少なくとも30%（例えは少なくとも40%）であることがで

きる。実施例プロセスでは、スプレーされた液滴を燃焼するために、 $\text{CH}_4 / \text{O}_2$  フレームによって取り囲まれるノズルを通して溶液がスプレーされる。フレーム中、前駆体材料は反応して、ナノ粉末生成物を形成する。

## 【0041】

## 【表2】

表2. 前駆体およびTPおよびATP材料の粉末組成

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

10

20

## 【0042】

表2に、相当する粉末組成、例えばTPおよびATP材料と共に、実施例前駆体(溶液)組成を記載する。得られた粉末のXRD回折スキャンは、図4(TP)および図5(ATP)に示される。

## 【0043】

実施例の合成において、実質的に非晶質ATP粉末は、フレームスプレー熱分解技術によって製造された。ATP粉末組成(モル%)は、0.1065  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0.518  $\text{TiO}_2$  - 0.376  $\text{P}_2\text{O}_5$  であった。非晶質ATPナノ粒子を、 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ および $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の結晶粉末と湿式粉碎混合し、そして混合物を0.5マイクロメートル未満の粒径まで湿式摩擦粉碎した。この粉末混合物をテープキャストして、2時間850で加熱し、マイクロメートル未満の平均粒度を有する気密性のLATP膜を形成した。LATP膜組成(モル%)は、0.175  $\text{Li}_2\text{O}$  - 0.05  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0.4  $\text{TiO}_2$  - 0.375  $\text{P}_2\text{O}_5$  であった。

30

## 【0044】

高密度、気密性のリチウムイオン伝導性セラミック電解質膜を製造する方法が本明細書に開示される。均一なガラス出発相が必要とされないので、この方法は、従来のガラスセラミックプロセスを使用して利用可能であるよりも、非常に広い構成空間に適用されてもよい。加えて、典型的に使用される反応体材料が、ガラスセラミックルートで使用されるものと比較して、より低い加工温度を有するため、特に揮発性リン酸リチウムが存在する場合、より良好なプロセス制御を示す、より低コストのプロセスが達成可能である。

40

## 【0045】

本明細書に使用される場合、単数形には、文脈で他に明確に記載されない限り、複数形が含まれる。したがって、たとえば、「反応体」という記載には、文脈で他に明確に記載されない限り、2種以上のそのような「反応体」を有する実施例が含まれる。

## 【0046】

範囲は、本明細書中、「約」1つの特定の値から、および/または「約」もう1つの特定の値までとして表すことができる。そのような範囲が表される場合、実施例は、1つの特定の値から、および/または他の特定の値までを含む。同様に、「約」という先行詞の用法によって、近似値として値が表される場合、特定の値がもう1つの態様を形成することが理解されよう。さらには、各範囲の終点は、他の終点に関連して、そして他の終点か

50

ら独立しての両方で有意であることも理解されよう。

【0047】

他に明白に明示されない限り、本明細書に明かにされるいづれの方法も、その工程が特定の順番で実行されが必要とされるように解釈されるようには意図されない。したがって、方法請求項が、その工程によって従われる順番を実際に列挙しない場合、あるいは工程が特定の順番に限定されることが請求項または記載において他に特に明示されない場合、いづれかの特定の順番が推測されることは意図されない。

【0048】

本発明の成分に関しての本明細書中の説明が、特定の様式で機能するように「構成される」または「適応される」ことにも留意する。この態様において、そのような成分は、特定の特性を具体化するために、または特定の様式で機能するように「構成される」か、もしくは「適応され」、そのような説明は、意図された使用の説明と対比する構造的な説明である。特に、成分が、成分の既存の物理的条件を示すために「構成される」か、または「適応される」様式で本明細書中に記載されることは、それ自体、成分の構造的な特徴の明確な説明として考えられる。

【0049】

本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本発明に様々な修正および変更を行うことができることは当業者に明白である。本発明の精神および内容を組み込む開示された実施形態の修正の組合せ、下位の組合せおよび変形を当業者は思いつき得るため、本発明は、添付の請求の範囲およびそれらの同等物に全てが含まれるように解釈されなければならない。

10

20

【図1】

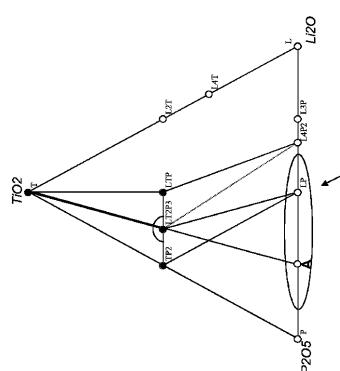


Fig. 1

【図3】

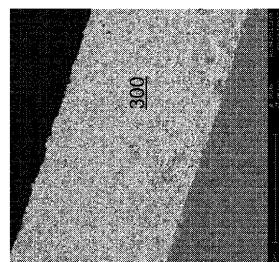
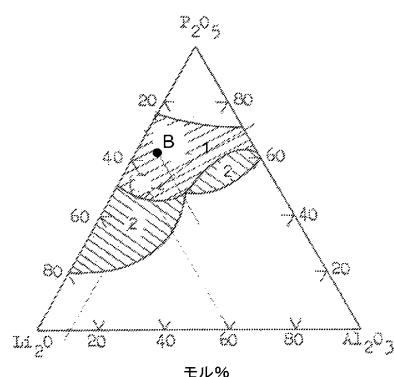
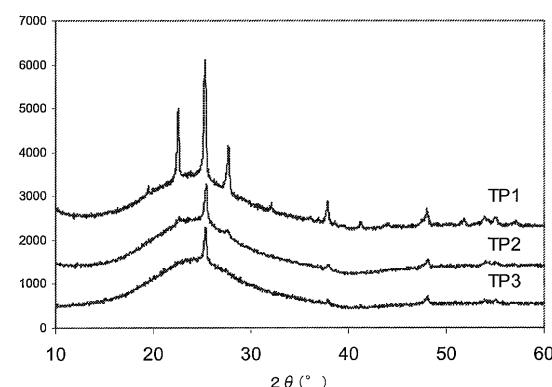


Fig. 3

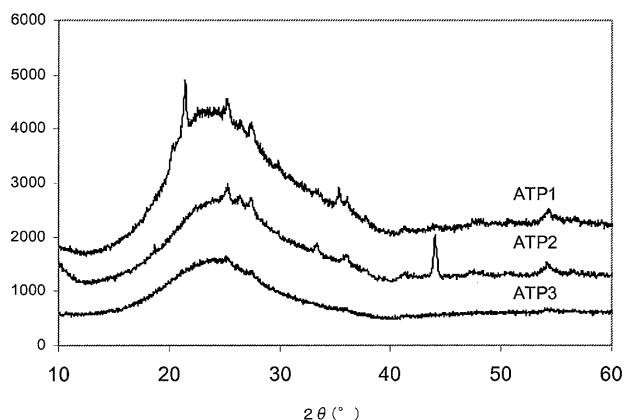
【図2】



【図4】



【図5】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2012/066968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01M2/14 H01M2/16 H01M10/0562 H01M10/0525  
ADD.

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, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KUMAR B ET AL: "Ionic conduction through heterogeneous solids: Delineation of the blocking and space charge effects", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 160, no. 2, 6 October 2006 (2006-10-06), pages 1329-1335, XP027938185, ISSN: 0378-7753 [retrieved on 2006-10-06] 2.1.2. LATP-Al2O3 and LATP-0.6BST systems; table 1 ----- -/-	1-16,18, 20-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

Date of mailing of the international search report

30 January 2013

06/02/2013

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiliaan, Sven

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/066968
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>HE L X ET AL: "Effects of B-site ion (M) substitution on the ionic conductivity of <math>(\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x})_{1+y/2}(\text{M}_y\text{Ti}_{1-y})_3</math> (<math>\text{M}=\text{Al, Cr}</math>)", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 48, no. 10, 30 April 2003 (2003-04-30), pages 1357-1366, XP004415604, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00848-4</p> <p>2. Experimental; figure 6; table 2</p> <p>-----</p>	1,3,4, 6-15,23
X	<p>US 2007/231704 A1 (INDA YASUSHI [JP]) 4 October 2007 (2007-10-04)</p> <p>example 8</p> <p>-----</p>	1-5,8,9, 14, 16-18, 21,23

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2012/066968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007231704 A1 04-10-2007	JP 2012015119 A US 2007231704 A1 US 2011300451 A1	19-01-2012 04-10-2007 08-12-2011	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 バディング ,マイケル エドワード

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14821 キャンベル ウォーターズ ロード 5165

(72)発明者 ビール ,ジョージ ハルゼー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814 ビッグ フラツツ ウッドランド ドライヴ 1  
6

(72)発明者 フェケティー ,カーティス ロバート

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング パーク アヴェニュー 409

(72)発明者 ケスター ,ランリック ウェイン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14879 サヴォナ ヴェリー ロード 7048

(72)発明者 モリーナ ,ロバート マイケル

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14858 リンドレー ブラウンタウン ロード 1090  
4

(72)発明者 ソン ,ヂエン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870ペインテッド ポスト コンホクトン ロード  
3507

F ターム(参考) 5G301 CA02 CA12 CA18 CA19 CA23 CA25 CA30 CD01  
5H029 AM12 CJ08 CJ22 HJ02 HJ04 HJ05 HJ14