

WO 2017/059838 A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

13. April 2017 (13.04.2017)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/059838 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 25/30 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)
C01B 33/32 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
C04B 35/16 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
C04B 35/447 (2006.01)

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2016/000332

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. August 2016 (27.08.2016)

(84)

Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(71) Anmelder: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH
GMBH [DE/DE]; 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder: MA, Qianli; Römerstr. 4a, 52428 Jülich (DE).
TIETZ, Frank; Auf Aderich 17, 52156 Monschau (DE).
NAQASH, Sahir; Friedrich-Ebert-Str. 38, 52428 Jülich (DE).
GUILLON, Olivier; Am Schützenhof 1, 52428 Jülich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

(54) Title: ELECTROLYTE MATERIAL HAVING A NASICON STRUCTURE FOR SOLID-STATE SODIUM ION BATTERIES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : ELEKTROLYTMATERIAL MIT NASICON-STRUKTUR FÜR FESTSTOFF-NATRIUMIONENBATTERIEN SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing electrolyte material having a NASICON structure based on a $\text{Na}_{2+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ compound where $0 \leq x < 2$, wherein initially an acidic, aqueous solution is prepared, in which sodium, scandium and zirconium are dissolved in the form of water-soluble nitrates, acetates or carbonates, as well as soluble silicates or orthosilicic acids or organic silicon compounds corresponding to the desired stoichiometry in dissolved form. Next, phosphoric acids or ammonium dihydrogen phosphate or other soluble phosphates corresponding to the desired stoichiometry are added, forming complex zirconium dioxide phosphates as colloidal precipitates. The mixture with the precipitates is then dried and calcined. The sodium ion-conducting powder, produced in this way, having a NASICON structure comprising a $\text{Na}_{2+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ compound, where $0 \leq x \leq 0.6$, has a particle size less than $0.1 \mu\text{m}$ and advantageously an ionic conductivity of greater than $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 25°C . For sodium ion-conducting powder where $0.3 \leq x \leq 0.6$, ionic conductivities of greater than $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 25°C can in fact be determined. The powder produced in this way can then advantageously be ground and compacted. This material is particularly advantageous as an impermeable membrane for solid-state sodium ion batteries.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektrolytmaterial mit einer NASICON-Struktur basierend auf einer $\text{Na}_{2+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindung mit $0 \leq x < 2$, wobei zunächst eine saure, wässrige Lösung bereit gestellt wird, in der Natrium, Scandium und Zirkonium in Form von wasserlöslichen Nitraten, Azetaten oder Karbonaten, sowie lösliche Silikate oder Ortho-kieselsäuren oder organische Siliziumverbindungen entsprechend der gewünschten Stöchiometrie in gelöster Form gelöst sind. Anschließend werden Phosphorsäure oder Ammonium Di-Hydrogenphosphat oder andere lösliche Phosphate entsprechend der gewünschten Stöchiometrie zugegeben, wobei sich komplexe Zirkoniumdioxidphosphate als kolloidale Ausfällungen ausbilden. Die Mischung mit den Ausfällungen wird anschließend getrocknet und kalziniert. Das so hergestellte Natriumionen-leitende Pulver mit einer NASICON-Struktur umfassend eine $\text{Na}_{2+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindung mit $0 \leq x \leq 0.6$, weist eine Partikelgröße kleiner als $0.1 \mu\text{m}$ und vorteilhaft eine ionische Leitfähigkeit von mehr als $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei 25°C auf. Für

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Natriumionen-leitendes Pulver mit $0,3 \leq x \leq 0,6$ konnten sogar ionische Leitfähigkeiten von mehr als $3 \cdot 10^3$ S/cm bei 25 °C ermittelt werden. Das so hergestellte Pulver kann vorteilhaft anschließend gemahlen und verpresst werden. Als dichte Membran findet dieses Material insbesondere vorteilhaft Verwendung für Feststoff-Natriumionenbatterien.

Beschreibung

Elektrolytmaterial mit NASICON-Struktur für Feststoff-Natriumionenbatterien sowie Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft neue Elektrolytmaterialien, insbesondere Elektrolytmaterialien als Festkörperelektrolyt für Natrium-Batterien, die eine hohe Ionenleitfähigkeit, insbesondere eine hohe Na-Ionenleitfähigkeit aufweisen. Die Erfindung betrifft zudem die Herstellung der vorgenannten Elektrolytmaterialien.

10 Stand der Technik

Im Unterschied zu herkömmlichen Batterien, die einen brennbaren, organischen flüssigen Elektrolyten aufweisen, weisen so genannte Festkörperbatterien (engl. all solid-state batteries) einen Festelektrolyten auf. Diese Festkörperbatterien zeigen deutlich weniger Risiken beim Einfrieren oder Erhitzen und sind daher in der Regel in einem deutlich größeren Temperaturbereich anwendbar. Auf Grund ihrer Sicherheitsvorteile, insbesondere in Bezug auf mögliche Anwendungen in größeren Anordnungen, wie beispielsweise in mit Batterie betriebenen Fahrzeugen oder auch als Speichereinheiten für erneuerbare Energiequellen, steigt in den letzten Jahren das Interesse an diesen Festkörperbatterien.

20 Obwohl die Entwicklungen nicht vergleichbar sind mit denen von Lithiumbatterien, könnten alle Natrium-Festelektrolytbatterien immer noch eine realistische Alternative darstellen, da Natrium im Unterschied zu Lithium als Rohstoff in größeren Mengen zur Verfügung steht und deutlich preiswerter ist. Allein dies ist für die Speicherung von erneuerbarer Energie, wie Solar- oder Windenergie, von großem Interesse, da hierfür ein enormer Bedarf prognostiziert wird.

Zu den möglichen Kandidaten für Natriumionen-leitende Festelektrolyte gehören die β/β'' -Aluminate, die als gut entwickelte Natriumionenleiter bereits kommerziell erhältlich sind. Die 2-dimensionale ionische Leitfähigkeit und Schwierigkeiten beim Handling führen jedoch zu einigen Problemen bei der Herstellung und der praktischen Anwendung.

Als weitere Kandidaten für Natriumionen-leitende Festelektrolyte, die die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen, sind teilsubstituierte $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ Keramiken bekannt, die als Natriumionen-leitende Festelektrolyte für den Einsatz in Festkörper-Natriumbatterien geeignet sind.

Na_{1+x}Zr₂(SiO₄)_x(PO₄)_{3-x} wurde bereits vor 40 Jahren entdeckt. Alle Modifikationen kristallisieren in einer hexagonalen rhomboedrischen Struktur (Raumgruppe R̄3c), außer in dem Intervall von 1,8 ≤ x ≤ 2,2, wo bei Raumtemperatur eine Störung in der monolithischen C2/c Raumgruppe gefunden wurde. Diese Konfigurationen werden auf Grund ihrer hohen Natriumionen-Leitfähigkeit auch NASICON (engl. Natrium Super Ionic CONductor) genannt. Mit x = 2 bis 2,5 erreichen diese Systeme typischerweise ihre höchste ionische Leitfähigkeit. Verbindungen mit einer NASICON-Struktur zeigen in der Regel keine elektronische Leitfähigkeit.

In der Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)-Struktur führt eine teilweise Substitution des Zr⁴⁺-Kations durch ein 10 3-wertiges Metallkation M³⁺, wie beispielsweise Al³⁺, Sc³⁺ oder Y³⁺, zu einem Defizit an positiver Ladung, was durch das Zufügen weiterer Na⁺-Ionen kompensiert wird, und insgesamt häufig zu einer höheren Leitfähigkeit führt.

Eins der größten Probleme der auf Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) basierten Materialien ist ihre nicht 15 ausreichend hohe Leitfähigkeit verglichen mit der von β/β"-Aluminaten. Während einkristalline β/β"-Aluminate bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von mehr als 1 · 10⁻² S/cm aufweisen, liegt die von Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) basierten Materialien bei Raumtemperatur regelmäßig 20 im Bereich von 1 · 10⁻⁴ bis 1 · 10⁻³ S/cm. Eine direkte Anwendung von einkristallinen β/β"-Aluminaten erscheint aber eher unwahrscheinlich. Allerdings liegen die Leitfähigkeiten von polykristallinen β/β"-Aluminaten bei Raumtemperatur im Bereich von 1 · 10⁻³ bis 2 · 10⁻³ S/cm, und damit immer noch höher als die von Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) basierten Materialien.

Und obwohl der Natriumionentransport in den Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) basierten Materialien vorteilhaft in allen drei Raumrichtungen erfolgt, im Unterschied zur 2-dimensionalen Leitfähigkeit der β/β"-Aluminate, und die Prozesstemperaturen von Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) basierten Materialien mit ca. 1250 °C sehr viel geringer sind als die von β/β"-Aluminaten, hat der große Unterschied in den Leitfähigkeiten bislang die Kommerzialisierung der Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) basierten Materialien verhindert.

30 In WO 2014/052439 A1 ist bereits über eine sehr hohe Leitfähigkeit von 1,9 · 10⁻³ S/cm bei Raumtemperatur (25 °C) für ein Na₄AlZr(SiO₄)₂(PO₄) berichtet worden.

Eine noch höhere Leitfähigkeit von 3 · 10⁻³ S/cm bei 20 °C wird in US 2010/0297537 A1 für 35 ein substituiertes Na_{1+x}Zr₂(SiO₄)_x(PO₄)_{3-x} offenbart. Jedoch sind hier keine weiteren Informationen bezüglich der Zusammensetzung beschrieben.

Diese letztgenannten Leitfähigkeiten liegen jedoch im Bereich von β/β'' -Aluminaten und zeigen daher erneut das Potential der $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ basierten Materialien.

Die Herstellung von $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ basierten Materialien erfolgt bislang über herkömmliche Festkörperreaktionen. Dabei werden für das Mischen und Mahlen in der Regel entsprechende Ausgangspulver mit einer Partikelgröße von größer 1 μm eingesetzt. Das nach der Festkörperreaktion erhaltene Pulver zeigt typischerweise relativ große Korngrößen, beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 μm , und weist nachteilig einige Inhomogenitäten und Unreinheiten auf.

10

Aus WO 2014/052439 A1 ist beispielsweise ein Festelektrolytkomposit umfassend $\text{Na}_{3+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ mit $\text{A} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ oder Er^{3+} und $0,01 \leq x \leq 3$, bekannt, welches durch die Schritte a) Zerkleinern von Na_2CO_3 , SiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, einer Zirkoniumquelle und eines Dotierungsstoff in einer Kugelmühle zur Erzeugung eines gemahlenen Pulvers, b) Kalzinierung des gemahlenen Pulvers zur Erzeugung eines kalzinierten Pulvers sowie c) Sinterung des kalzinierten Pulvers zur Erzeugung eines Festelektrolyten, gekennzeichnet ist.

20

In US 2014/0197351 A1 wird ein Lithiumionen leitendes keramisches Material beschrieben, bei dem das pulverförmige Precursermaterial zunächst kalziniert, anschließend gemahlen und dann gesintert wird.

25

US 2015/0099188 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines dünnen Films umfassend ein Lithiumionen leitendendes Granatmaterial, bei dem eine Reaktionsmischung aus Granatvorstufen und optional einer Lithiumquelle als Mischung oder als Schlicker auf ein Substrat aufgebracht und anschließend gesintert wird, wobei die Granatvorstufen zu einem dünnen, mit Lithium angereicherten Film reagieren.

30

Die ebenfalls bekannte alternative Herstellungsroute über eine Sol-Gel-Synthese findet auf molekularer Ebene, bzw. auf Nanometerbasis statt und führt dementsprechend regelmäßig zu sehr homogenen Materialien. Allerdings werden für diese Art der Herstellung typischerweise komplexe und daher in der Regel teure Ausgangsstoffe benötigt, sowie organische Lösungsmittel und Heizvorrichtungen. Diese Umstände machen dieses alternative Herstellungsverfahren insgesamt zu einem teuren und zeitaufwändigen Verfahren, welches sich in der Regel nur für kleine Anwendungsbereiche rechnet.

Aufgabe und Lösung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, alternative phasenreine Materialien mit einer NASICON-Struktur zur Verfügung zu stellen, die bei Raumtemperatur von 25 °C eine Natriumionen-Leitfähigkeit von wenigstens $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm aufweisen.

5

Ferner ist es die Aufgabe der Erfindung, ein kostengünstiges und einfaches Herstellungsverfahren für diese Materialien bereit zu stellen, welches auch für die Großproduktion geeignet ist.

10 Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch Materialien mit den Eigenschaften gemäß Hauptanspruch, sowie durch ein Herstellungsverfahren für solche Materialien mit den Merkmalen gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Materials oder des Herstellungsverfahrens finden sich in den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen wieder.

15 Gegenstand der Erfindung

Im Rahmen der Erfindung werden neue Materialien auf Basis von $\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindungen mit einer sehr hohen Natriumionen-Leitfähigkeit bereitgestellt, die insbesondere als Festelektrolyte für Na-Batterien, als Sensoren oder allgemein als elektrochemische Bauteile einsetzbar sind. Bei den erfindungsgemäßen Materialien handelt es sich um Natrium Scandium Zirkonium Silikat Phosphate ($\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$) mit $0 \leq x < 2$, welche bei Raumtemperatur von 25 °C regelmäßig eine Leitfähigkeit von mehr als $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm, vorteilhaft sogar mehr als $3 \cdot 10^{-3}$ S/cm aufweisen. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff der Leitfähigkeit immer die ionische Leitfähigkeit verstanden.

25 Zudem wird im Rahmen dieser Erfindung ein einfaches und kostengünstiges und zudem leicht zu kontrollierendes Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Materialien bereitgestellt.

30 Es wurde herausgefunden, dass für die Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien vorteilhaft 3-wertige Scandiumionen für die teilweise Substitution von $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ eingesetzt werden können, wobei rein rechnerisch ein Zirkoniumion mit der Oxidationszahl +IV durch ein Scandiumion mit der Oxidationszahl +III sowie durch ein weiteres Natriumion substituiert wird.

35 Unter allen 3-wertigen Metallkationen (M^{3+}), die theoretisch für eine Substitution in Frage kommen, wie beispielsweise Al^{3+} , Sc^{3+} oder Y^{3+} , ist der Ionenradius von Sc^{3+} mit 74,5 pm dem Ionenradius von Zr^{4+} mit 72 pm sehr ähnlich. Dies bedeutet, dass durch eine Substituti-

on des Zirkoniums durch Scandium vorteilhaft lediglich ein Defizit in der positiven Ladung bewirkt wird und diese Substitution nicht nachteilig auch zu einer größeren Unordnung in der Kristallstruktur führt.

- 5 Im Rahmen der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten erfindungsgemäßen Materialien bereitgestellt. Dabei handelt es sich um ein Lösungsmittel unterstütztes, Festkörperreaktionsverfahren, bei dem ausschließlich preiswerte Ausgangsstoffe eingesetzt werden können und bei dem nur einfaches Laborequipment benötigt wird. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist zudem leicht auf große Herstellungsmengen skaliert. Damit ist sowohl eine Synthese im Labormaßstab im Bereich von 10 bis 1000 g als 10 auch großtechnisch bis in den Tonnenmaßstab möglich.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der erfindungsgemäßen Natriumionen-leitenden Materialien wird zunächst eine saure, wässrige Lösung zur Verfügung gestellt, zu der die entsprechenden Ausgangschemikalien mit der bevorzugten Stöchiometrie gegeben werden. 15 Beispielsweise können Nitrate, Azetate oder Karbonate von Natrium, Zirkonium und Scandium, lösliche Silikate oder Orthokieselsäure oder organische Siliziumverbindungen, Phosphorsäure oder Ammonium Di-Hydrogenphosphat oder andere Phosphate als Ausgangsstoffe eingesetzt werden. Prinzipiell geeignet sind alle wasserlöslichen Salze oder Säuren der entsprechenden Elemente (Scandium, Natrium, Zirkonium, Silizium und Phosphor), die sich 20 bei einem späteren Brennprozess (Kalzinierung) zersetzen und keine weiteren Verunreinigungen hinterlassen. Die vielseitige Auswahl an geeigneten Ausgangsstoffen ist dabei ein weiterer Vorteil dieser Erfindung.

- 25 Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Natriumionen-leitenden Materialien ist es wichtig, dass die Zugabe der Phosphorkomponente, beispielsweise in Form von Phosphorsäure oder Ammonium Di-Hydrogenphosphat, zu dem wässrigen System als ein letzter Verfahrensschritt erfolgt. Mit Zugabe der Phosphorkomponente wechselt das zunächst homogene 30 wässrige System regelmäßig durch die Ausbildung komplexer Zirkoniumdioxid-phosphate umgehend in eine wässrige Mischung, die kolloidale Ausfällungen aufweist.

Da sich bei diesem letzten Verfahrensschritt Ausfällungen ausbilden, handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren also nicht um eine Sol-Gel-Synthese. Anders als bei einem Sol liegt bei der erfindungsgemäßen Mischung zu diesem Zeitpunkt keine Homogenität mehr im System vor. 35

Gleichzeitig handelt es sich aber auch nicht um eine Festkörperreaktion, wie sie bislang als Herstellungsmethode für NASICON-ähnliche Strukturen beschrieben wird.

Die erfindungsgemäß hergestellte wässrige Mischung mit den kolloidalen Ausfällungen wird 5 im Anschluss über einen längeren Zeitraum getrocknet, wobei die flüssigen Anteile der Mischung verdampfen. Dies kann beispielsweise in einem Zeitraum von 12 bis 24 Stunden bei Temperaturen zwischen 60 °C und 120 °C erfolgen. Der verbleibende Feststoff wird anschließend gebrannt (kalziniert). Das kann beispielsweise über einen Zeitraum von 2 bis 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C erfolgen, wobei ein weißes Pulver 10 erhalten wird.

Obwohl das Mischen der Ausgangsstoffe beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren auf Grund der Ausfällungen nicht auf molekularer Ebene oder im nano-Maßstab erfolgt, hat sich überraschenderweise gezeigt, dass das kalzinierte Pulver eine Teilchengröße im Bereich von um die 0,1 µm aufweist. Damit liegt die Teilchengröße des über das erfindungsge- 15 mäße Verfahren hergestellten Pulvers deutlich unterhalb der Teilchengröße der Pulver, die bislang über die konventionelle Festphasenreaktionsmethode erhalten werden, obwohl gerade die letztgenannte Methode die Homogenisierung beim Mischen und anschließenden Mahlen unterstützt.

20 Untersuchungen des weißen Pulvers lassen zudem den Rückschluss zu, dass das Pulver zumindest teilweise auch in einer agglomerierten Form vorliegt.

Beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren ist die Menge an synthetisiertem Pulver 25 überwiegend nur von der Größe der Trocknungseinrichtung und der Sintereinrichtung abhängig. Selbst mit einem üblichen Trockenschränke und einem Laborofen ist die Herstellung von ca. 1 kg kein Problem. Damit ist aber das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren auch deutlich vorteilhafter als die aus dem Stand der Technik bekannte alternative Sol-Gel-Methode.

30 Im Anschluss an die Kalzinierung wird das Pulver regelmäßig gemahlen. Dazu eignet sich insbesondere eine Kugelmühle. Beispielsweise kann das Mahlen des kalzinierten Pulvers in Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton oder einem anderen organischen Lösungsmittel in einer Kugelmühle mit Zirkoniumkugeln über einen Zeitraum von 24 bis 96 Stunden erfolgen.

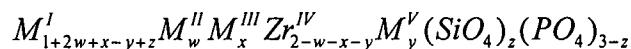
Nach dem erneuten Trocknen des nunmehr gemahlenen gebrannten Pulvers kann dieses nun zu einer hochdichten Keramik verpresst werden. Beispielsweise wurde das Pulver bei Raumtemperatur zunächst uniaxial mit einem Druck zwischen 50 und 100 MPa verpresst und anschließend über einen Zeitraum zwischen 5 und 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1300 °C gesintert.

Eine Untersuchung in einem Röntgendiffraktometer (XRD) zeigte, dass bei den dicht gesinterten Proben keinerlei Fremdphasen vorhanden waren. Die Dichte der untersuchten Proben erreichte dabei sogar mehr als 95 % der theoretischen Dichte.

10

Das vorgestellte, erfindungsgemäße Verfahren ist theoretisch dazu geeignet, eine Vielzahl von auf einer $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_z(\text{PO}_4)_3$ -Verbindung basierende Verbindungen herzustellen, die eine NASICON-Struktur auszubilden vermögen und dabei die nachfolgende allgemeine Formel aufweisen:

15



Mit M' = Natrium oder Lithium und M'', M''', M'''' = jeweils ein geeignetes 2-, 3- oder 5-wertiges Metallkation und mit $0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 2$, $0 \leq z < 3$ und $0 \leq w < 2$.

20

Die römischen Indizes $'$, $''$, $'''$, $''''$ oder $'''''$ geben dabei die Oxidationszahl an, in der die jeweiligen Metallkationen in der Verbindung vorliegen.

25

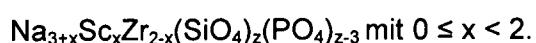
Ganz allgemein kann über den vorgestellten Herstellungsweg jegliche keramische Verbindung hergestellt werden, solange die Ausgangsmaterialien in einem einzigen Lösungsmittel- system gelöst werden können.

30

Als zweiwertige Metallkationen (M''), könnten beispielsweise Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} oder Ni^{2+} ausgewählt werden. Als geeignete dreiwertige Metallkationen (M''') wären zu nennen: Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Lu^{3+} , Fe^{3+} oder Cr^{3+} . Als geeignete fünfwertige Metallkationen (M'''') wären zu nennen: V^{5+} , Nb^{5+} oder Ta^{5+} .

Die Erfindung fokussiert sich jedoch auf die Herstellung solcher Verbindungen, bei denen das Zirkonium vorteilhaft zumindest teilweise durch Scandium und weiteres Natrium substituiert ist, das bedeutet also auf die Herstellung von Verbindungen des Typs:

35



Teilweise mit Scandium substituierte NASICON-Strukturen sind bereits aus M. A. Subramanian et al. [1] bekannt. Allerdings wurden hierfür Leitfähigkeiten im Bereich von ca. $5,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei Raumtemperatur angegeben, was für den Einsatz als Festelektrolyte für Na-Batterien unzureichend wäre.

5

Im Rahmen der Erfindung konnten nunmehr über das erfindungsgemäße Verfahren Natriumionen-leitende Materialien auf Basis von $(Na_{3+x}Sc_xZr_{2-x}(SiO_4)_2(PO_4))$ mit $0 \leq x < 2$ bereitgestellt werden. Insbesondere weisen diese Verbindungen in dem Bereich mit $0 \leq x \leq 0,6$ bei Raumtemperatur von $25^{\circ}C$ regelmäßig eine Leitfähigkeit von mehr als $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm auf, wie auch in Figur 1 dargestellt ist. Damit sind diese Materialien aber bevorzugt als Natriumionenleiter für eine Anwendung in einer elektrochemischen Zelle geeignet.

10

Durch Variation der Substitution, also durch Variation des Wertes x, konnten zudem Materialien hergestellt werden, bei denen bei Raumtemperatur von $25^{\circ}C$ sogar Leitfähigkeiten oberhalb von $3 \cdot 10^{-3}$ S/cm gemessen wurden.

15

Das erfindungsgemäß hergestellte und gesinterte Material $(Na_{3+x}Sc_xZr_{2-x}(SiO_4)_z(PO_4)_{z-3})$ zeigt bei Raumtemperatur ($25^{\circ}C$) im Bereich mit $0 \leq x \leq 0,6$ eine Gesamtleitfähigkeit zwischen $1,0 \cdot 10^{-3}$ S/cm und $4,0 \cdot 10^{-3}$ S/cm, wobei die Leitfähigkeit mit steigendem Anteil an Scandium zunächst ansteigt und dann oberhalb von $x = 0,5$ wieder abfällt.

20

25

Der anfängliche Anstieg kann gegebenenfalls darauf zurückzuführen sein, dass bei jeder Substitution eines Zirkoniumions durch ein Scandiumion zusätzlich auch ein weiteres Natriumion benötigt wird, um die fehlende positive Ladung auszugleichen, die durch den Austausch von Zirkonium durch Scandium generiert wird. Der Anstieg der ionischen Leitfähigkeit ist noch nicht endgültig geklärt. Es kann aber vermutet werden, dass es in NASICON-Verbindungen einen optimalen Bereich für das Verhältnis von mit Natriumionen belegten und freien Plätzen zwischen 0,4 und 0,5 gibt.

30

Selbst die erfindungsgemäß hergestellte unsubstituierte $Na_2Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ -Verbindung weist bei Raumtemperatur bereits eine hohe ionische Gesamtleitfähigkeit von ca. $1,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm auf. Dieser gemessene Wert ist 2-mal höher, als die bislang offenbarten Werte für diese Verbindung aus H. Y-P. Hong et al. [2] und A. Ignaszak et al. [3].

35

Die teilweise substituierten $Na_{3,4}Sc_{0,4}Zr_{1,6}(SiO_4)_2(PO_4)$ und $Na_{3,5}Sc_{0,5}Zr_{1,5}(SiO_4)_2(PO_4)$ zeigen jeweils Leitfähigkeiten um die $4,0 \cdot 10^{-3}$ S/cm bei Raumtemperatur, was eine Größenordnung

größer ist, als die bislang offenbarten Werte für mit Scandium substituiertes $\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ aus J. L. Briant et al [4].

Es wird vermutet, dass diese hohen Leitfähigkeitswerte in dem homogenen Mischen der 5 Ausgangsstoffe am Anfang des erfindungsgemäß Herstellungsverfahrens begründet sind.

In der Tabelle 1 sind die Leitfähigkeitswerte zweier im Rahmen dieser Erfindung hergestellten Verbindungen ($\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ und $\text{Na}_{3,5}\text{Sc}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$) anderen Festphasen Natrium- oder Lithiumionenleitern gegenübergestellt, welche ebenfalls hohe Ionenleitfähigkeitswerte aufweisen. Die Messwerte gelten jeweils für Raumtemperatur von 25 °C. 10

Sowohl β/β'' -Aluminium-Einkristalle als Natriumionenleiter als auch $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ als Lithiumionenleiter zeigen höhere Leitfähigkeitswerte als die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen. Allerdings ist der Einsatz von β/β'' -Aluminium-Einkristallen für eine großtechnische Anwendung aus vorgenannten Gründen relativ unwahrscheinlich.

15

Ebenso unvorteilhaft ist der Einsatz von $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ als Lithiumionenleiter aufgrund der Lufempfindlichkeit und der Instabilität dieses Materials in Bezug auf den Kontakt mit metallischem Lithium.

20

Demgegenüber weisen die im Rahmen dieser Erfindung hergestellten Verbindungen vom Typ $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_z(\text{PO}_4)_{z-3}$ mit $0 \leq x < 2$, insbesondere im Bereich von $0,35 < x < 0,55$ und besonders vorteilhaft im Bereich zwischen $0,4 \leq x \leq 0,5$ (z. B. $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ und $\text{Na}_{3,5}\text{Sc}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$) aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeitswerte ein nicht unerhebliches Potential für den Einsatz in großtechnischen Anwendungen auf, das diese Verbindungen einerseits chemisch und mechanisch stabil sind, leicht und in großen Maßstab hergestellt werden können und ihre Leitfähigkeiten für die vorgenannten Anwendungen ausreichend hoch sind.

25

Nach hiesiger Auffassung zeigen die in Rahmen dieser Erfindung hergestellten, teilweise mit Scandium substituierten $\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindungen bei Raumtemperatur (25 °C) die höchsten ionischen Leitfähigkeitswerte, die bislang für Verbindungen mit einer NASICON-Struktur veröffentlicht wurden. Ihre Leitfähigkeiten liegen sogar 2 - 3 Mal höher als die meisten, aufwändig entwickelten β/β'' Aluminium-Polykristalle als Natriumionenleiter, und auch höher als die auf $\text{Li}_7\text{Zr}_2\text{La}_3\text{O}_{12}$ basierten Lithiumionenleiter.

35

Daher sind diese erfindungsgemäßen Verbindungen aufgrund ihrer hervorragenden elektrischen Eigenschaften, ihrer preiswerten Herstellung sowie der Möglichkeit für eine Großtechnische Produktion hochgradig dazu geeignet, kommerziell verwertet zu werden.

5 Tabelle 1:

Vergleich der Gesamtleitfähigkeiten bei Raumtemperatur (25 °C) für Ausführungsbeispiele dieser Erfindung und weiteren aus dem Stand der Technik bekannten Festphasen-Natriumionenleitern und Festphasen-Lithiumionenleitern.

Materialien	Gesamt-leitfähigkeit bei 25 °C [S/cm]	Referenz
Natrium-ionenleiter	$\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ und $\text{Na}_{3,5}\text{Sc}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$	$4,0 \cdot 10^{-3}$ diese Erfindung
	β/β'' Aluminium-Einkristalle	$3,0 \cdot 10^{-2}$ [4]
	unspezifisch teilsubstituierte Verbindung basierend auf $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$ US 2010/0297537 A1
	$\text{Na}_{3,2}\text{Hf}_2\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$ [5]
	$\text{Na}_4\text{ZrAl}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$	$1,9 \cdot 10^{-3}$ WO 2014/052439 A1
	β/β'' Aluminium-Polykristalle	1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ [6]
Lithium-ionenleiter	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$ [7]
	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_3\text{S}_{12}$ mit x ????	$1,3 \cdot 10^{-3}$ [8]
	$\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Li}_{0,55}\text{Ga}_{0,15}\text{O}_{12}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$ [9]

10 Mit den erfindungsgemäß herstellbaren $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Pulvern mit $0 \leq x < 2$ ist es zudem möglich, mit Hilfe des Foliengießens dichte $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Substrate herzustellen, oder mit Hilfe des Siebdruckes dichte $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Schichten auf anderen Substraten aufzubringen, die für die weitere Herstellung von Festkörper-Natriumionenbatterien benötigt werden.

15

Mit einer Dichte von regelmäßig mehr als 90 % der theoretischen Dichte, sind die erfindungsgemäß herstellbaren $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindungen aufgrund ihrer guten Leitfähigkeitswerte vorteilhaft dazu geeignet, als feste Elektrolytmembranen in Festkörper-Batterien eingesetzt zu werden.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von einzelnen Ausführungsbeispielen und Figuren näher erläutert, ohne dass darin einen Einschränkung gesehen werden soll. Es zeigen:

- 5 Figur 1: Ionenleitfähigkeit von $\text{Na}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindungen mit x im Bereich von 0 bis 0,6 bei Raumtemperatur von 25 °C.
- Figur 2: Mikrostruktur des erfindungsgemäß hergestellten $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Pulvers nach dem Kalzinieren und dem Mahlen in einer Kugelmühle
- Figur 3: Untersuchungen der erfindungsgemäß hergestellten $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindung mit dem Röntgendiffraktometer (XRD). Als Referenz ist der kristallographische Standard (JCPDS: 01-078-1041) ebenfalls dargestellt.
- 10 Figur 4: Temperaturabhängigkeit der ionischen Gesamtleitfähigkeit der erfindungsgemäß hergestellten $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindung.

15 1. Herstellung von 13,03 g (0,025 Mol) $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Pulver

Es wurden 9,249 g $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, 6,374 g NaNO_3 und 2,310 g $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ in 100 ml deionisiertem Wasser unter Rühren gelöst. Nach dem Auflösen aller Salze wurde 10,417 g Tetraethyl-Orthosilikat zugegeben und weiterhin gerührt. Zur Beschleunigung der Hydrolyse des Tetraethyl-Orthosilikats wurde dem System noch 2 ml HNO_3 (65 Gew.-%) zugegeben. Nach der vollständigen Hydrolyse des Tetraethyl-Orthosilikats wurde ebenfalls unter Rühren 2,8769 g an $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ zugegeben. Mit der Zugabe des Phosphates wechselte das bis dahin homogen vorliegende wässrige System zu einer Mischung, die dann kolloidale Ausfällungen an komplexen Zirkoniumoxid-Phosphat-Verbindungen aufwies.

25 Die Mischung mit den kolloidalen Ausfällungen wurde im Anschluss bei 90 °C für ca. 12 Stunden getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde dann bei 800 °C für ca. 3 Stunden kalziert. Nach dem Brennvorgang wurde ein weißes Pulver erhalten, welches anschließend in einer Kugelmühle mit Zirkoniumkugeln und mit Ethanol für weitere 48 Stunden gemahlen wurde.

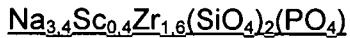
30 2. Herstellung von dichten Tabletten umfassend $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$

1 g des gemäß Ausführungsbeispiel 1 hergestellten weißen gemahlenen Pulvers wurde in eine zylindrische Presspassung mit einem Durchmesser von 13 mm überführt und unter uniaxalem Druck von 100 MPa bei Raumtemperatur verpresst. Die so gepressten Tabletten wurden anschließend bei 1260 °C für ca. 6 Stunden gesintert. Man erhielt reine, weiße Tabletten. Die Dichte dieser gesinterten Tabletten erreichten mehr als 95 % der theoretischen Dichte. Die Untersuchungen mit einem Siemens D4 Röntgendiffraktometer (XRD) mit einer

Cu K_α Strahlung, zeigte keinerlei zusätzliche Phasen in diesen Tabletten, außer der erwünschten monoklinischen Kristallstruktur, wie aus der Figur 2 ersichtlich ist. Als Referenz wurde der kristallographische Standard (JCPDS: 01-078-1041) eingesetzt, der in der Figur 2 ebenfalls zu sehen ist.

5

3. Untersuchungen der Gesamtleitfähigkeit von dichten Tabletten umfassend



Die gemäß Ausführungsbeispiel 2 hergestellten dichten, weißen gepressten Tabletten aus Na_{3,4}Sc_{0,4}Zr_{1,6}(SiO₄)₂(PO₄) wurden auf beiden flachen Seiten mit Gold beschichtet. Bei Temperaturen zwischen -20 °C und 100 °C wurden für die gepressten und gesinterten Tabletten Impedanzspektren mit einem herkömmlichen elektrochemischen System (Biologic VMP-300) mit einer AC-Frequenz von 7 MHZ bis 1 Hz aufgenommen. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie lassen sich Ionentransportvorgänge in Festkörpern untersuchen. Impedanzspektroskopische Messungen sind vergleichsweise einfach durchzuführen und liefern dennoch präzise Leitfähigkeitsergebnisse.

Zu Vergleichszwecken wurden einige der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen alternativ auch nach der sogenannten Pechini-Methode (US 3,330 697) synthetisiert. Dieser Prozess ähnelt der Sol-Gel-Herstellung. Eine wässrige Lösung entsprechender Oxide oder Salze wird mit einer α-Hydroxylkarbonsäure, beispielsweise Zitronensäure, vermischt. Dabei findet in der Lösung eine Chelatbildung oder die Ausbildung komplexer Ringverbindungen um die Metallkationen statt. Es wird ein polyhydroxyalkohol zugegeben und das Ganze auf Temperaturen zwischen 150 und 250 °C erwärmt, wodurch die Chelate polymerisieren oder große verbundene Netzwerke ausbilden. Das überschüssige Wasser wird durch Erhitzen entfernt, so dass sich ein festes Polymerharz bildet. Bei noch höheren Temperaturen zwischen 500 und 900 °C wird das Polymerharz zersetzt, bzw. verbrannt, wodurch zum Schluss ein Mischoxid erhalten wird. Die Verbindungen weisen kleine Teilchengrößen zwischen 0,5 und 1 µm auf, die auf das innige Mischen auf atomarer Ebene zurückzuführen sind, wobei sich aber auch größere Agglomerate ausbilden.

Tabelle 2: Vergleich der ionischen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur (25 °C) von Proben, die einmal erfindungsgemäß und alternativ nach der Pechini-Methode hergestellt wurden

x in $\text{Na}_{3+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_3$	Ionenleitfähigkeit für erfindungsgemäße Proben [S/cm]	Ionenleitfähigkeit für nach der Pechini-Methode hergestellte Proben [S/cm]
0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
0,1	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-
0,2	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-
0,3	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
0,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
0,5	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
0,6	$2,0 \cdot 10^{-3}$	-

Die Ergebnisse für die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen sind in der Figur 3 dargestellt. Bei Raumtemperatur wurde eine Gesamtleitfähigkeit von ca. $4,0 \cdot 10^{-3}$ S/cm für die erfindungsgemäßen $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Tabletten ermittelt.

5

Der Vergleich mit den alternativ über den Sol-Gel-Weg hergestellten Verbindungen zeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren zu deutlich verbesserten Leitfähigkeitswerten führt, die teilweise sogar um 20 % höher liegen. Es wird vermutet, dass das homogene Mischen am Anfang und die sehr kleinen Partikelgrößen des so erhaltenen Pulvers vorteilhaft zu diesen hohen ionischen Leitfähigkeitswerten führen.

10

Es sollte angeführt werden, dass die Messung der ionischen Leitfähigkeit auch von der Dichte der hergestellten Tabletten abhängt. Bei einer geringen Dichte der Tabletten würden die vorhandenen Poren das Ergebnis verfälschen. Es wird davon ausgegangen, dass man bei Proben, mit einer Dichte von mehr als 90 % der theoretischen Dichte, davon ausgehen kann, dass die gemessene Leitfähigkeit mit der ionischen Gesamtleitfähigkeit gleichgesetzt werden kann, insbesondere wenn die Proben eine Dichte von mehr als 95 % der theoretischen Dichte aufweisen.

15

20

4. Herstellung von 1000 g (1,910 Mol) $\text{Na}_{3,3}\text{Sc}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Pulver

Es wurden 750,8 g $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, 334,0 g NaNO_3 und 39,51 g Sc_2O_3 in 6 Liter deionisiertem Wasser unter Rühren gelöst. Nach dem Auflösen aller Salze wurde 1010 g Tetrapropyl-

Orthosilikat zugegeben und weiterhin gerührt. Zur Beschleunigung der Hydrolyse des Tetraethyl-Orthosilikats wurde dem System noch 650 ml HNO₃ (65 Gew.-%) zugegeben. Nach der vollständigen Hydrolyse des Tetraethyl-Orthosilikats wurde ebenfalls unter Röhren 252,2 g an (NH₃)₂HPO₄ zugegeben. Mit der Zugabe des Phosphates wechselte das bis dahin homogene vorliegende wässrige System zu einer Mischung, die dann kolloidale Ausfällungen an komplexen Zirkoniumoxid-Phosphat-Verbindungen aufwies.

Die Mischung mit den kolloidalen Ausfällungen wurde im Anschluss analog zum Ausführungsbeispiel 1 bei 90 °C für ca. 12 Stunden getrocknet und anschließend bei 800 °C für ca. 10 3 Stunden kalziniert. Nach dem Brennvorgang wurde ebenfalls ein weißes Pulver erhalten, welches anschließend in einer Kugelmühle mit Zirkoniumkugeln und mit Ethanol für weitere 48 Stunden gemahlen wurde.

Untersuchungen zur Mikrostruktur der erfindungsgemäß hergestellten
15 Na_{3+x}Sc_xZr_{2-x}(SiO₄)₂(PO₄)₃-Verbindungen mit 0 < x < 2 zeigen, dass das kalzinierte Pulver eine Teilchengröße im Bereich von nur ca. 0,1 µm aufweist. Damit liegt die Teilchengröße des über das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Pulvers deutlich unterhalb der Teilchengröße der Pulver, die bislang über die konventionelle Festphasenreaktionsmethode erhalten werden.

20

In dieser Anmeldung zitierte Literatur:

WO 2014/052439 A1;

US 2010/0297537 A1;

25 US 3,330 697;

[1] M. A. Subramanian et al., J. Solid State Chem., Vol. 60, pp. 172 - 181, 1985;

[2] H. Y-P. Hong et al, Mat. Res. Bull. Vol. 11, pp.173 - 182, 1976;

[3] A. Ignaszak et al., Thermochim. Acta., Vol. 426 pp. 7 - 14, 2005;

[4] J. L. Briant et al., J. Solid State Chem., Vol. 33, pp. 385 - 390, 1980;

30 [5] E. M. Vogel et al., Solid State Ionics, Vol. 14, pp.1 - 6, 1984;

[6] J. W. Fergus, Solid State Ionics, Vol. 227, pp. 102 - 122, 2012;

[7] N. Kamaya et al., Nat. Mater., Vol. 10, pp. 682 - 686, 2011;

[8] J. Fu et al., Solid State Ionics, Vol 96, pp. 195 - 200, 1997;

[9] C. Bernuy-Lopez et al., Chem. Mater., Vol. 26, pp. 3610 - 3617, 2014.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Elektrolytmaterial mit einer NASICON-Struktur basierend auf einer $\text{Na}_{2+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindung mit $0 \leq x < 2$, mit den Schritten:
 - es wird eine saure, wässrige Lösung bereit gestellt, die entsprechend der gewünschten Stöchiometrie Natrium, Scandium und Zirkonium in Form von wasserlöslichen Nitraten, Azetaten oder Karbonaten, sowie lösliche Silikate oder Orthokieselsäuren oder organische Siliziumverbindungen in gelöster Form umfasst,
 - anschließend werden Phosphorsäure oder Ammonium Di-Hydrogenphosphat oder andere lösliche Phosphate entsprechend der gewünschten Stöchiometrie zugegeben, wobei sich komplexe Zirkoniumdioxid-phosphate als kolloidale Ausfällungen ausbilden,
 - die Mischung wird anschließend getrocknet und kalziniert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Ausgangsstoffe entsprechend der Stöchiometrie für $0 \leq x < 2$, insbesondere für $0 \leq x < 0,6$ ausgewählt werden.
3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 2, bei dem die Mischung bei Temperaturen zwischen 60 °C und 120 °C getrocknet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem die getrocknete Mischung bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C kalziniert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die getrocknete und kalzierte Mischung als Pulver Partikel mit einer Partikelgröße um die 0,1 µm aufweist.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem das getrocknete und kalzierte Pulver anschließend gemahlen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem das getrocknete, kalzierte und gemahlene Pulver anschließend verpresst wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das getrocknete, kalzierte und gemahlene Pulver bei Temperaturen zwischen 1200 ° und 1300 °C verpresst wird.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem das getrocknete, kalzierte und gemahlene Pulver bei Drücken zwischen 50 und 100 MPa verpresst wird.

10. Natriumionen-leitendes Pulver mit einer NASICON-Struktur umfassend eine $\text{Na}_{2+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindung mit $0 \leq x \leq 0,6$, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

- mit einer Partikelgröße kleiner als $0,1 \mu\text{m}$ und
- mit einer ionischen Leitfähigkeit von mehr als $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei 25°C .

5

11. Natriumionen-leitendes Pulver mit einer NASICON-Struktur umfassend eine $\text{Na}_{2+x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ -Verbindung mit $0,3 \leq x \leq 0,6$, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

- mit einer Partikelgröße kleiner als $0,1 \mu\text{m}$ und
- mit einer ionischen Leitfähigkeit von mehr als $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei 25°C .

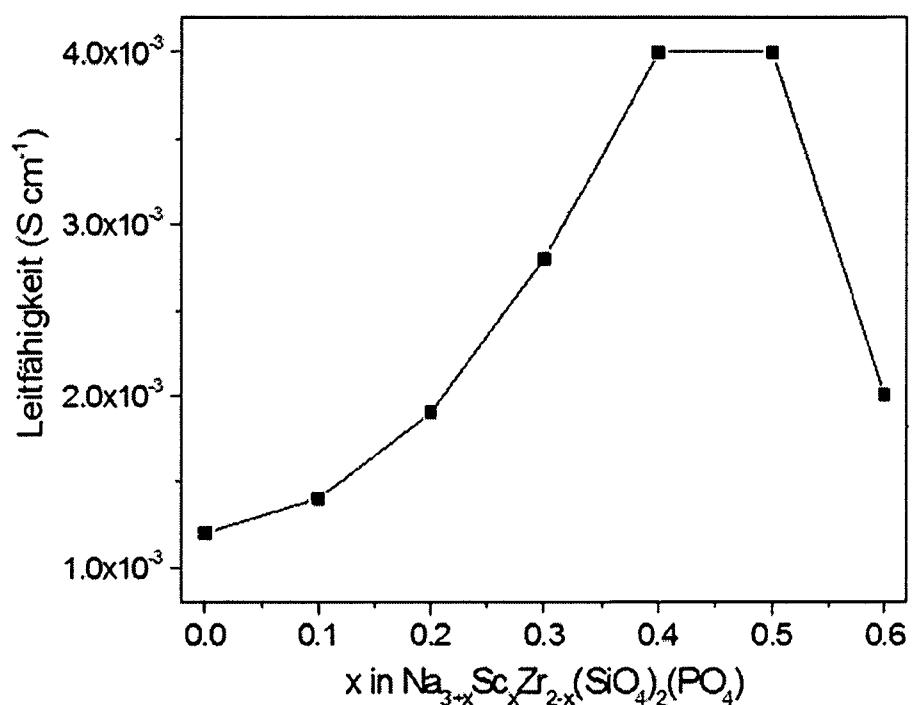
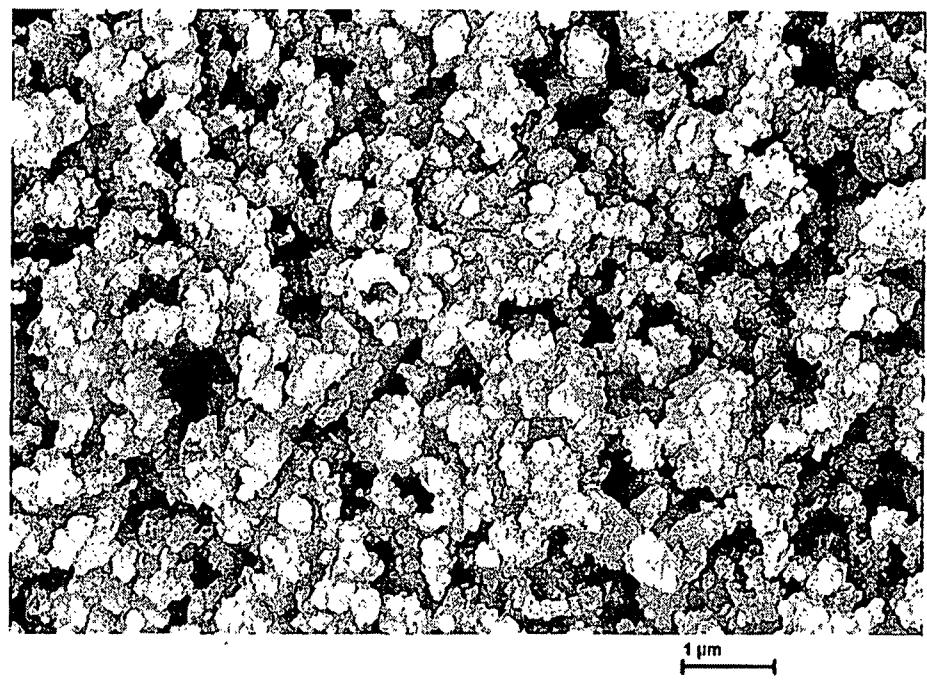
10

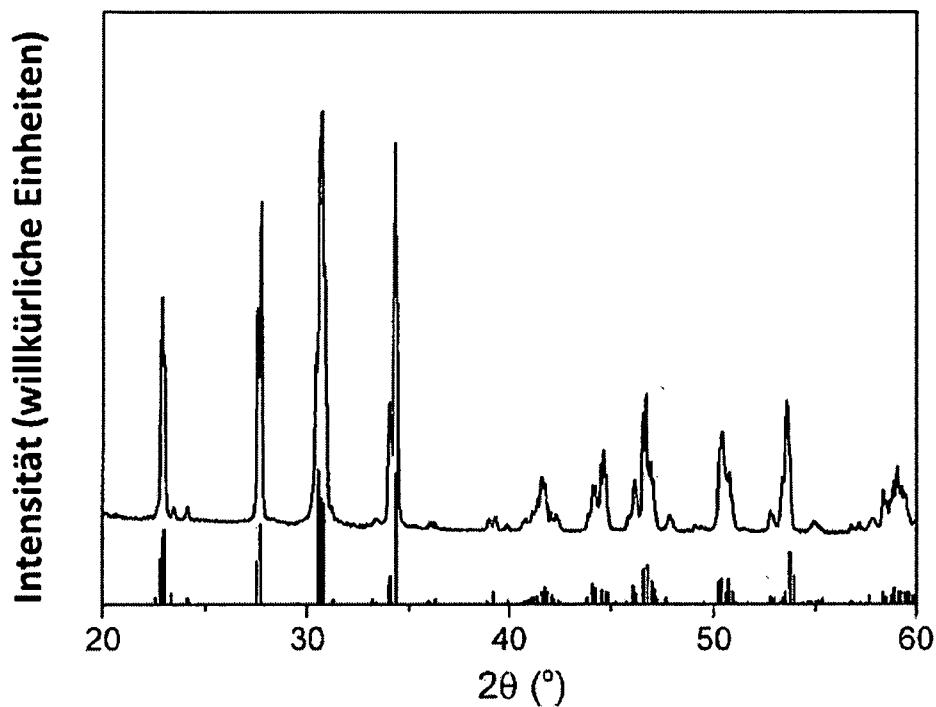
12. Natriumionen-leitende Membran umfassend Natriumionen-leitendes Pulver gemäß Anspruch 10, mit einer ionischen Leitfähigkeit von mehr als $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei 25°C .

13. Natriumionen-leitende Membran umfassend Natriumionen-leitendes Pulver gemäß Anspruch 11, mit einer ionischen Leitfähigkeit von mehr als $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei 25°C .

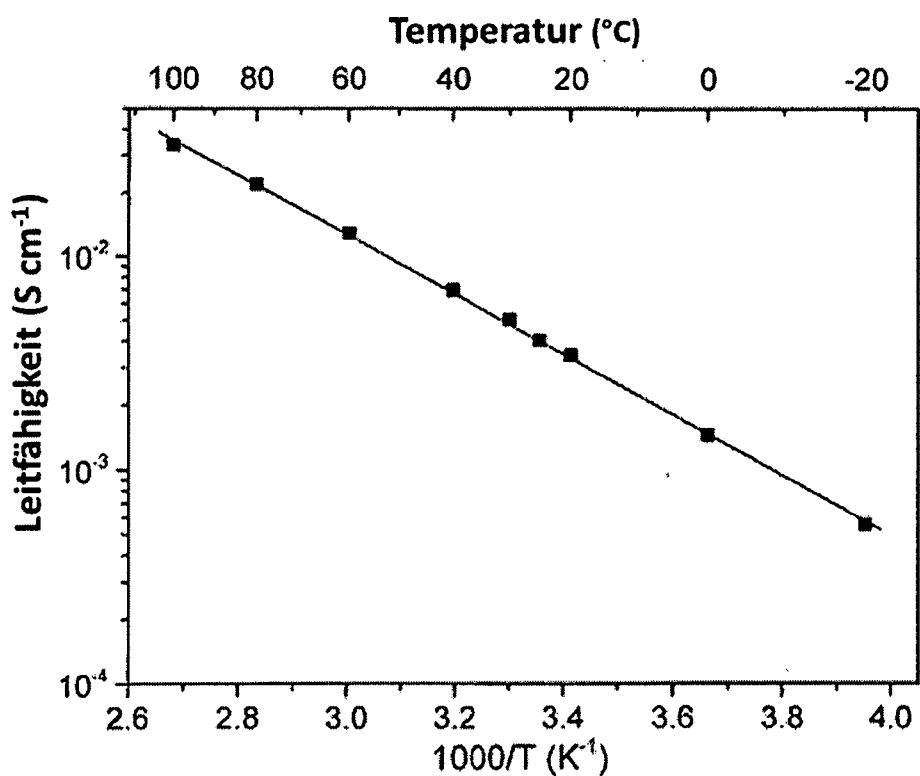
15

14. Natriumionen-leitende Membran umfassend Natriumionen-leitendes Pulver gemäß Anspruch 10 oder 11, mit einer Dichte von mehr als 90 % der theoretischen Dichte.

**Figur 1****Figur 2**



Figur 3



Figur 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2016/000332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV.	C01B25/30	C01B33/32	C04B35/16	C04B35/447	H01B1/06
ADD.	H01M10/054		H01M10/0562		

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)

C01B C04B H01B 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YOUICHI SHIMIZU ET AL: "Sol-gel synthesis of NASICON discs from aqueous solution", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 7, no. 8, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 1457-1460, XP055321921, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/a608364a Experimental; page 1487 page 1489, left-hand column, paragraph 2 ----- -/-	1-7,10, 14
Y		8,9

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

23 November 2016

08/12/2016

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

Rosciano, Fabio

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/DE2016/000332

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PH COLOMBAN: "Relations conductivité/microstructure dans des céramiques composites superconducteur (NASICON)/verre isolant", REVUE PHYS. APPL., vol. 22, no. 8, 1 August 1987 (1987-08-01), pages 719-727, XP055321931, DOI: 10.1051/rphysap:01987002208071900> abstract page 721, left-hand column, paragraph 1 -----	10,12
Y	YAROSLAVTSEV A B ET AL: "Complex phosphates with the NASICON structure (M x A2(Po4)3)", RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, NAUKA/INTERPERIODICA, MO, vol. 51, no. 1, 1 January 2006 (2006-01-01), pages S97-S116, XP019439661, ISSN: 1531-8613, DOI: 10.1134/S0036023606130043 Doping NASICON-related compounds; page S106, right-hand column -----	8,9,11, 13
A	LEE J-S ET AL: "Spark Plasma Sintering (SPS) of NASICON Ceramics", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, vol. 87, no. 2, 7 July 2008 (2008-07-07), pages 305-307, XP002591676, ISSN: 0002-7820 abstract -----	1-14
A	E A UKSHE ET AL: "Influence of the geometric capacitance on the high-frequency impedance of electrochemical solid-electrolyte cells", ELEKTROHIMIA, vol. 25, no. 7, 1 July 1989 (1989-07-01), pages 1012-1015, XP055321987, RU ISSN: 0424-8570 the whole document -----	1-14
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2016/000332

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV.	C01B25/30	C01B33/32	C04B35/16
ADD.	H01M10/054	H01M10/0562	

C04B35/447 H01B1/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C01B C04B H01B 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YOUICHI SHIMIZU ET AL: "Sol-gel synthesis of NASICON discs from aqueous solution", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, Bd. 7, Nr. 8, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 1457-1460, XP055321921, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/a608364a	1-7,10, 14
Y	Experimental; Seite 1487 Seite 1489, linke Spalte, Absatz 2 ----- -/-	8,9



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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. November 2016

08/12/2016

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

Rosciano, Fabio

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2016/000332

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PH COLOMBAN: "Relations conductivité/microstructure dans des céramiques composites superconducteur (NASICON)/verre isolant", REVUE PHYS. APPL., Bd. 22, Nr. 8, 1. August 1987 (1987-08-01), Seiten 719-727, XP055321931, DOI: 10.1051/rphysap:01987002208071900> Zusammenfassung Seite 721, linke Spalte, Absatz 1 -----	10,12
Y	YAROSLAVTSEV A B ET AL: "Complex phosphates with the NASICON structure ($M \times A_2(P_04)_3$)", RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, NAUKA/INTERPERIODICA, MO, Bd. 51, Nr. 1, 1. Januar 2006 (2006-01-01), Seiten S97-S116, XP019439661, ISSN: 1531-8613, DOI: 10.1134/S0036023606130043 Doping NASICON-related compounds; Seite S106, rechte Spalte -----	8,9,11, 13
A	LEE J-S ET AL: "Spark Plasma Sintering (SPS) of NASICON Ceramics", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, Bd. 87, Nr. 2, 7. Juli 2008 (2008-07-07), Seiten 305-307, XP002591676, ISSN: 0002-7820 Zusammenfassung -----	1-14
A	E A UKSHE ET AL: "Influence of the geometric capacitance on the high-frequency impedance of electrochemical solid-electrolyte cells", ELEKTROHIMIA, Bd. 25, Nr. 7, 1. Juli 1989 (1989-07-01), Seiten 1012-1015, XP055321987, RU ISSN: 0424-8570 das ganze Dokument -----	1-14