

(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2012-531709

(P2012-531709A)

(43) 公表日 平成24年12月10日 (2012. 12. 10)

(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 3 0
C 0 4 B 35/00 (2006. 01)	C 0 4 B 35/00 J	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/12 (2006. 01)	C 0 1 B 33/12 A	5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/08 (2006. 01)	H 0 1 B 1/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2012-517582 (P2012-517582)	(71) 出願人	500318449 セラマテック インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ユタ州 84119 ソ ルト レイク シティー サウス 900 ウェスト 2425
(86) (22) 出願日	平成22年6月16日 (2010. 6. 16)	(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(85) 翻訳文提出日	平成23年12月22日 (2011. 12. 22)	(74) 代理人	100134005 弁理士 澤田 達也
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/038877	(74) 代理人	100164448 弁理士 山口 雄輔
(87) 国際公開番号	W02010/151468	(72) 発明者	シェカー バラゴバル アメリカ合衆国 ユタ州 84093 サ ンディー イー 8640 エス 154 9
(87) 国際公開日	平成22年12月29日 (2010. 12. 29)		
(31) 優先権主張番号	12/492, 834		
(32) 優先日	平成21年6月26日 (2009. 6. 26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属超イオン伝導セラミック

(57) 【要約】

所定のアルカリ金属イオンおよび一価の金属イオンに対する低温での高いイオン伝導度、金属イオンの高い選択性、良好な電流効率、並びに静的及び電気機械的条件下における水及び腐食性媒体中での安定性の特徴を有する金属イオン伝導性セラミック材料が開示される。金属イオン伝導性セラミック材料は、金属イオンが欠損するように製造される。金属イオン伝導性セラミック材料の1つの一般式は、 $\text{Me}_{1+x+y-z}\text{M}^{\text{I I I}}\text{M}^{\text{I V}}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-z/2}$ であり、ここで、Meは Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、あるいはそれらの混合物であり、 $2.0 \leq x \leq 2.4$ 、 $0.0 \leq y \leq 1.0$ および $0.05 \leq z \leq 0.9$ であって、ここで、 $\text{M}^{\text{I I I}}$ は Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 In^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Y^{3+} またはそれらの混合物であり、 $\text{M}^{\text{I V}}$ は Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、あるいはそれらの混合物である。

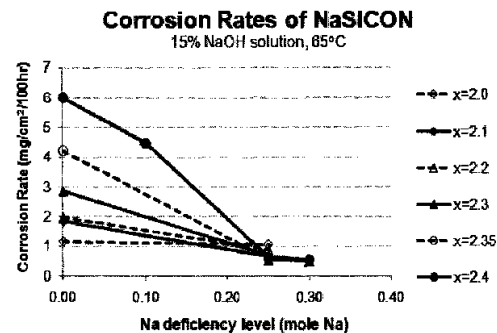
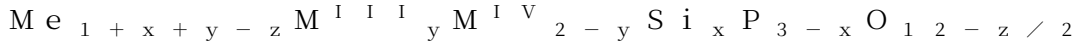


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高い金属イオン伝導度を与え以下の一般式を有する金属イオン伝導性セラミック材料。



ここで、Me は Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、あるいはそれらの混合物であり、 $2.0 \leq x \leq 2.4$ 、 $0.0 \leq y \leq 1.0$ および $0.05 \leq z \leq 0.9$ であって、ここで、 $\text{M}^{\text{I I I}}$ は Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 In^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Y^{3+} またはそれらの混合物であり、 $\text{M}^{\text{I V}}$ は Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、あるいはそれらの混合物である。

【請求項 2】

10

Me はアルカリ金属イオンである、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

【請求項 3】

$2.2 \leq x \leq 2.4$ である、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

【請求項 4】

$0.0 \leq y \leq 0.12$ である、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

【請求項 5】

$0.05 \leq z \leq 0.3$ である、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

【請求項 6】

x は約 2.2、y は約 0.05 および z は約 0.9 である、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

20

【請求項 7】

x は約 2.3、y は約 0.0 および z は約 0.9 である、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

【請求項 8】

x は約 2.3、y は約 0.05 および z は約 0.8 である、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

【請求項 9】

x は約 2.4、y は約 0.0 および z は約 0.9 である、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

30

【請求項 10】

x は約 2.4、y は約 0.0 および z は約 0.8 である、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

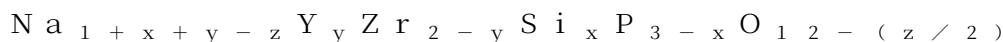
【請求項 11】

Me の一部を異なるアルカリ金属イオン、または Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ またはそれらの混合物から選択した一価の金属イオンで置換した、請求項 1 に記載の金属イオン伝導性セラミック材料。

【請求項 12】

ナトリウムイオン伝導度を与え以下の一般式を有するナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

40



ここで、 $2.0 \leq x \leq 2.4$ 、 $0.0 \leq y \leq 0.12$ および $0.05 \leq z \leq 0.9$ である。

【請求項 13】

ナトリウムイオンの一部を異なるアルカリ金属イオン、または Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ またはそれらの混合物から選択した一価の金属イオンで置換した、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

【請求項 14】

$2.2 \leq x \leq 2.4$ である、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

50

【請求項 15】

0. $0 \leq y \leq 0.12$ である、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

【請求項 16】

0. $0.05 \leq z \leq 0.3$ である、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

【請求項 17】

x は約 2.2、y は約 0.05 および z は約 0.9 である、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

【請求項 18】

x は約 2.3、y は約 0.0 および z は約 0.9 である、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

【請求項 19】

x は約 2.3、y は約 0.05 および z は約 0.8 である、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

【請求項 20】

x は約 2.4、y は約 0.0 および z は約 0.9 である、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

【請求項 21】

x は約 2.4、y は約 0.0 および z は約 0.8 である、請求項 12 に記載のナトリウムイオン伝導性セラミック材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

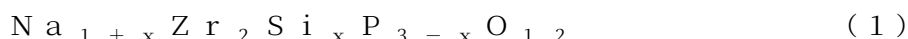
本発明は、所定のアルカリ金属イオンおよび一価の金属イオンに対する低温での高いイオン伝導度、金属イオンに対する高い選択性、良好な電流効率、並びに静的及び電気化学的条件下における水及び腐食性媒体中での安定性といった特徴を示す金属イオン伝導性セラミック材料に関するものである。その金属イオン伝導性セラミック材料は、MeSICON (Metal Super Ionic CONductor: 金属超イオン伝導体) 材料として既知の類のものを含む。金属がナトリウム (NaSICON 材料) の場合には、本発明は、一価の銀イオン Ag^+ や、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ のようなアルカリ金属イオンの、本開示の NaSICON 材料のナトリウムサイトへの完全あるいは部分的な置換を含む。本開示の金属イオンセラミック材料は多くの用途に有用であるが、特に、アルカリ金属イオンを含む溶媒の電解反応を伴う電解システムに有用である。

【背景技術】

【0002】

NaSICON 材料は、1976 年に Hong によって初めて報告された^[1]。Hong の処方では、端成分 $NaZr_2(PO_4)_3$ (別名 NZP) と $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ との一連の固溶体であり、以下の一般式で表される。

【0003】



【0004】

ここで、x は 0 から 3 まで変化する ($0 \leq x \leq 3$)。変数 'x' は、1 モルの NZP 中で P に置換された Si の量である。ケイ素は +4 価、リンは +5 価であるため、電荷的中性を維持するためには、1 モルの置換された P^{5+} に対して 1 モルの Na^+ を追加しなければならない。Si⁴⁺ の追加物は、元々 P^{5+} イオンが占有していた格子位置にそのまま置き換わるのに対して、追加した Na^+ イオンは、 $x < 3$ の NaSICON のいずれにおいても、ナトリウムイオンによって完全には占有されない 2 または 3 の等価な格子位置の 1 つを占有することが知られている。

【0005】

10

20

30

40

50

別の代表的なNaSICON型材料は、J. B. Goodenoughらによる"Fast Na⁺-ion transport skeleton structures", Materials Research Bulletin, Vol. 11, pp. 203-220, 1976、J. J. Bentzenらによる"The preparation and characterization of dense, highly conductive Na₅GdSi₄O₁₂ nasicon (NGS)", Materials Research Bulletin, Vol. 15, pp. 1737-1745, 1980、C. Delmasらによる"Crystal chemistry of the Na_{1+x}Zr_{2-x}L_x(PO₄)₃ (L = Cr, In, Yb) solid solutions", Materials Research Bulletin, Vol. 16, pp. 285-290, 1981、V. von Alpenらによる"Compositional dependence of the electrochemical and structural parameters in the NASICON system (Na_{1+x}Si_xZr₂P_{3-x}O₁₂)", Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 215-218, 1981、S. Fujitsuらによる"Conduction paths in sintered ionic conductive material Na_{1+x}Y_xZr_{2-x}(PO₄)₃", Materials Research Bulletin, Vol. 16, pp. 1299-1309, 1981、Y. Saitoらによる"Ionic conductivity of NASICON-type conductors Na_{1.5}M_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ (M: Al³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, Fe³⁺, In³⁺, Yb³⁺, Y³⁺)", Solid State Ionics, Vol. 58, pp. 327-331, 1992、J. Alamoによる"Chemistry and properties of solids with the [NZP] skeleton", Solid State Ionics, Vol. 63-65, pp. 547-561, 1993、K. Shimazuによる"Electrical conductivity and Ti⁴⁺ ion substitution range in NASICON system", Solid State Ionics, Vol. 79, pp. 106-110, 1995、Y. Miyajimaによる"Ionic conductivity of NASICON-type Na_{1+x}M_xZr_{2-x}P₃O₁₂ (M: Yb, Er, Dy)", Solid State Ionics, Vol. 84, pp. 61-64, 1996.に記載されている。

【0006】

基本的なHongの処方における多くの変更が既に文献に報告されている。これらは、4つ全ての陽イオン(Na、Zr、PおよびS)のイオン置換を含んでおり、その幾つかは、Naの追加または除去を含む。Hongによる原著は、結晶構造においてNa⁺をLi⁺、Ag⁺およびK⁺に置き換えることについて記載している。別の置換は、ZrをTi、In^[2,3]、複数の別の遷移金属^[4,5]および希土類元素での完全な、あるいは部分的な置換を含んでいる。いずれの場合にも、+4価未満の元素に対して本来のNASICON材料の化学量論を維持するために、追加のNa⁺が式に追加されている。技術論文には、これによって、1) NASICONの焼結温度を低下させること、2) 焼結微細構造中の自由なZrO₂を低減すること、3) NASICONの安定性を増加させること(特に水との)、あるいは4) 材料の伝導度を高めること、が主張されている。いずれの場合にも、NASICONセラミックスは、含有材料を、 $Me_{1+x+y}M^{I\ I\ I}_yM^{IV}_{2-y}Si_xP_{3-x}O_{12}$ として表すことができるので(式中、Meはアルカリ金属イオンまたは一価の金属イオン、M^{I I I}は+3価の陽イオン、M^{IV}は+4価の陽イオンである)、より一般的な式で表すことができる。文献に報告された全ての材料は、同じ結晶構造、同じ基本的微細構造特性、および、類似の基準Hong処方を有しているが、大抵は格子パラメータおよびのセラミックのイオン伝導度における軽微な変更がなされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

文献に報告されているNASICONの式における別の変更は、Zrが欠損したセラミックの形成を含んでおり、一部においては、化学量論を維持するためにNaリッチに調整されている。論文^[11,12]には、これらの組成物におけるZr⁴⁺の格子位置へのNa⁺の置換について報告されている。別の論文には、O²⁻アニオン副格子における空孔の形成を伴う、非化学量論的なZr欠損の組成物について報告している。最も代表的なものは、von Alpenにより最初に報告された組成物である $Na_{1+x}Zr_{2-x/3}Si_xP_{3-x}O_{12-2x/3}$ である。

【0008】

複数の組成のMeSICON群材料がここに開示される。これらの材料は、金属イオンがナトリウムイオンであるNASICON型材料および開示されたNASICON材料に基づく複数の組成のアルカリイオン伝導性セラミック材料を含んでいる。これらの組成物は、基本的には1976年に最初に報告されたHongの処方に基づいているが、基準式 $Me_{1+x+y-z}M$

$M^{I I I}_y M^{I V}_{2-y} Si_x P_{3-x} O_{12-z/2}$ から金属イオンが欠損されているという、1つの重要な点においてH o n gの化学と相違している。この特徴は、NaSICON型材料に関して報告された他の全ての文献に特有であるように思われる。

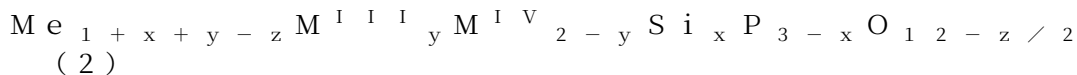
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、所定の一価のアルカリ金属に対する低温での高いイオン伝導度、金属イオンに対する高い選択性、良好な電流効率および静的及び電気化学的条件下における水及び腐食性媒体における安定性を有する金属イオン伝導性セラミック材料が提供される。セラミック材料を伝導させる金属イオンは、以下の一般式を有するMeSICON (Metal Super Ionic CONductor) 材料のような類のものを含む。

10

【0010】



【0011】

ここで、Meは Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ またはそれらの混合物であり、 $2.0 \leq x \leq 2.4$ 、 $0.0 \leq y \leq 1.0$ および $0.05 \leq z \leq 0.90$ であり、 $M^{I I I}$ は、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 In^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Y^{3+} またはそれらの混合物であり、 $M^{I V}$ は、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} またはそれらの混合物である。

20

【0012】

幾つかの非限定の実施例において、得られたMeSICON材料は、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ またはそれらの混合物から選択された、異なるアルカリ金属イオンまたは一価の金属イオンでのMeの部分的な置換を含む。

【0013】

幾つかの好適な実施例において、Meはアルカリ金属イオンまたは別の一価の金属イオンである。幾つかの実施例において、 $2.0 \leq x \leq 2.4$ である。幾つかの実施例において、 $0.0 \leq y \leq 0.12$ である。幾つかの実施例において、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ である。

【0014】

一実施例において、xは約2.2、yは約0.05、zは約0.25であり、金属イオン伝導性セラミック材料は、 $Na_{2.999} Y_{0.049} Zr_{1.951} Si_{2.2} P_{0.8} O_{11.875}$ の式を有する。一実施例において、xは約2.3、yは約0.0、zは約0.9であり、金属イオン伝導性セラミック材料は、 $Na_{2.4} Zr_2 Si_{2.3} P_{0.7} O_{11.55}$ の式を有する。一実施例において、xは約2.3、yは約0.05、zは約0.8であり、金属イオン伝導性セラミック材料は、 $Na_{2.549} Y_{0.049} Zr_{1.951} Si_{2.3} P_{0.7} O_{11.6}$ の式を有する。一実施例において、xは約2.4、yは約0.0、zは約0.9であり、金属イオン伝導性セラミック材料は、 $Na_{2.5} Zr_2 Si_{2.4} P_{0.6} O_{11.55}$ の式を有する。一実施例において、xは約2.4、yは約0.0、zは約0.8であり、金属イオン伝導性セラミック材料は、 $Na_{2.6} Zr_2 Si_{2.4} P_{0.6} O_{11.6}$ の式を有する。

30

40

【0015】

本発明の別の利点および態様は、以下の図面及び発明の詳細な説明の記載を読めば明らかになるだろう。本発明のこれら及び別の特徴並びに利点は、以下の図面、明細書および添付の請求項からより完全に明らかになり、これ以降に説明する本発明の実施例から理解できるだろう。

【0016】

本発明の上述の、及び他の特徴並びに利点が得られるような態様が完全に理解できるように、上で簡潔に説明した本発明のより特定の説明は、添付の図面に示されたその特定の実施例を参照することにより提供される。これらの図面は、本発明の典型的な実施例を表しているのみであり、従って本発明の範囲を限定する意図はないとの理解の下、添付の図

50

面を用いることにより、より明確かつ詳細に本発明を記載し説明する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】65℃の15質量%の水酸化ナトリウム溶液に暴露してからの腐食速度として測定された様々なナトリウム欠損NaSICON組成物の化学的安定性のグラフである。

【図2】65℃の50質量%の水酸化ナトリウム溶液に暴露してからの腐食速度として測定された様々なナトリウム欠損NaSICON組成物の化学的安定性のグラフである。

【図3】例3に対する時間の関数としてのセル電圧および電流密度のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の範囲内の金属イオン伝導性セラミック材料の現在好適な実施例は、以下の説明および関連する図面を参照してよく理解されるだろう。図1および2に示されているように、本発明の範囲内の金属イオン伝導性セラミック材料の以下のより詳細な説明は、特許請求の範囲に記載された発明の範囲を限定することを意図するものではなく、単なる代表的な幾つかの現在好適な実施例にすぎないことを理解されたい。

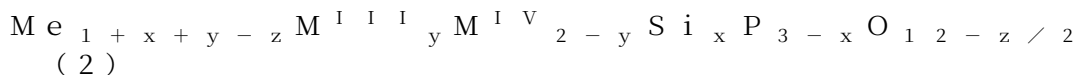
【0019】

ここに開示された金属イオン伝導性セラミック材料は、MeSICONの式を網羅、あるいは多くを含んでいるが、それらはHongのNaSICON化学に基づいており、ナトリウム欠損であり、HongのNaSICON材料である $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ （上で規定した化学式（1）、 x は0～3まで変化する（ $0 \leq x \leq 3$ ））の非化学量論的な変更物である。特に、Hongの化学式において0.05～0.9モル少ないNaで作られた組成物は、文献に報告された材料と同じ基本結晶構造及びより高い電気的特性を有する材料となる。また、これらの材料は、20～150℃の温度範囲における高塩基性水溶液に対する耐食性を改善している。このような組成物または性能が改善されたとする主張はこれまで文献には見つかっていない。

【0020】

ナトリウムに関する前述の一般式（ $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ）は、ナトリウム欠損であり、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ のようなアルカリ金属イオン、 Ag^+ のような所定の一価の金属イオン、およびそれらの混合物に適合するように書き換えることができる。本発明の範囲内の高い金属カチオン伝導を与える構造を有する金属イオン伝導性セラミック材料は、以下の一般式を有する。

【0021】



【0022】

ここで、Meは、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、または Ag^+ 、あるいはそれらの混合物であり、 $2.0 \leq x \leq 2.4$ 、 $0.0 \leq y \leq 1.0$ および $0.05 \leq z \leq 0.90$ であって、 $\text{M}^{\text{I I I}}$ は、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 In^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Y^{3+} またはそれらの混合物であり、 $\text{M}^{\text{I V}}$ は、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、あるいはそれらの混合物である。全Me量は、格子における単位式当たりのMeサイト数だけであるため、4以下でなければならない。組成は x については2.0～2.4、 y については0.0～1.0、 z については0.05～0.9の間で変化することができ、全Me量は、 $1+x+y-z$ とすべきであるため、 z の値は $x+y-3$ 以上に制限される。つまり、 $z \geq (x+y-3)$ である。

【0023】

この命名法を用いると、 x は基本的なHongの処方におけるPの代わりにSi置換のレベルを、 y は、他の幾人かによって報告されているように $\text{M}^{\text{I V}}$ の代わりに $\text{M}^{\text{I I I}}$ 置換のレベルを、そして z は基準となるHongの化学量論からの材料中の金属イオン欠損のレベルであり、 $z/2$ の酸素空孔によって補償される。

【0024】

10

20

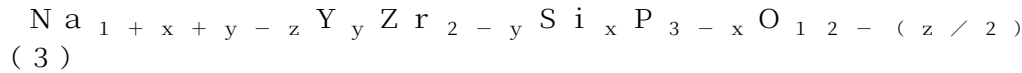
30

40

50

各特定の金属イオンに対して、一般式を表すことができる。例えば、 Me が Na 、 M^{I}
 I^{I} が Y および $\text{M}^{\text{I V}}$ が Zr の場合、ナトリウム欠損材料に対する一般式は、以下のよう
 に表すことができる。

【0025】



【0026】

ここで、 $2.0 \leq x \leq 2.4$ 、 $0.0 \leq y \leq 1.0$ および $0.05 \leq z \leq 0.9$ である。
 この命名法を用いると、‘ x ’は基本的な Hong の処方における P の代わりの Si 置
 換のレベルを、‘ y ’は、他の幾人かによって報告されているように Zr の代わりの Y 置
 換のレベルを、そして‘ z ’は、基準となる Hong の化学量論からの材料中の Na イオ
 ン欠損のレベルであり、‘ $z/2$ ’の酸素空孔によって補償される。

10

【0027】

基本的な Hong の処方に類似した組成物及び同じ結晶構造を有し、ナトリウムのイン
 ターカレーション用に製造された材料が多く文献に報告されており、 Na^+ イオンが電
 気化学的セル反応の一部として構造に追加及び除去されている。以下の引用文献セクショ
 ンにおける引用文献14～19を参照されたい。このナトリウムイオンの追加及び除去に
 は、電子の追加及び除去、並びに構造中の別のカチオンの価数の変化が伴う（最も典型的
 には、構造中の多価の金属イオンに置き換えられた Zr である）。一方、本発明の範囲内
 の金属イオン伝導性セラミック材料におけるナトリウム欠損は、酸素副格子における空孔
 により補償されており、ナトリウムイオンの正味の除去に起因するものではない。

20

【0028】

以下の例は、本発明の範囲内の特定の実施例について論じるものである。実際、これら
 の実施例は代表的なものであり、決して本発明の範囲を限定するものではないことを理解
 されたい。

【0029】

例 1

製造、分析および試験されたナトリウム欠損 NaSICON 型材料は、表1に示された複数の
 材料処方を含んでいるが、これらに限定されない。表1は、比較のために、ナトリウム欠
 損ではない幾つかの NaSICON 型材料も含んでいる。

30

【0030】

【表 1】

記号	x	y	z	NaSICON 材料式
A-01	2	0	0	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
A-02	2	0.049	0	$\text{Na}_{3.049}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
A-03	2.1	0	0	$\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{12}$
A-04	2.2	0	0	$\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$
A-05	2.3	0	0	$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{12}$
A-06	2.3	0.049	0	$\text{Na}_{3.349}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{12}$
A-07	2.35	0	0	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$
A-08	2.4	0	0	$\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$
A-09	2.4	0.049	0	$\text{Na}_{3.449}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$
B-01	2	0	0.2	$\text{Na}_{2.8}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{11.9}$
B-02	2	0	0.25	$\text{Na}_{2.75}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{11.875}$
B-03	2	0.03	0.25	$\text{Na}_{2.78}\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{1.97}\text{Si}_2\text{PO}_{11.875}$
B-04	2	0.049	0.25	$\text{Na}_{2.799}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_2\text{PO}_{11.875}$
B-05	2	0.12	0.25	$\text{Na}_{2.87}\text{Y}_{0.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Si}_2\text{PO}_{11.875}$
C-01	2.1	0	0.25	$\text{Na}_{2.85}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{11.875}$
D-01	2.2	0	0.2	$\text{Na}_{3.0}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{11.9}$
D-02	2.2	0	0.25	$\text{Na}_{2.95}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{11.875}$
D-03	2.2	0.049	0.25	$\text{Na}_{2.999}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{11.875}$
E-01	2.3	0.049	0.05	$\text{Na}_{3.299}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.975}$
E-02	2.3	0.049	0.15	$\text{Na}_{3.199}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.925}$
E-03	2.3	0	0.2	$\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.9}$
E-04	2.3	0.049	0.249	$\text{Na}_{3.1}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.8755}$
E-05	2.3	0	0.25	$\text{Na}_{3.05}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.875}$
E-06	2.3	0.03	0.25	$\text{Na}_{3.08}\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{1.97}\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.875}$
E-07	2.3	0.12	0.25	$\text{Na}_{3.17}\text{Y}_{0.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.875}$
E-08	2.3	0	0.3	$\text{Na}_{3.0}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.85}$
E-09	2.3	0.049	0.5	$\text{Na}_{2.849}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.3}\text{P}_{0.7}\text{O}_{11.75}$
F-01	2.35	0	0.25	$\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{11.875}$
F-02	2.35	0.049	0.25	$\text{Na}_{3.149}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{11.875}$
G-01	2.4	0	0.1	$\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{11.95}$
G-02	2.4	0	0.25	$\text{Na}_{3.15}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{11.875}$
G-03	2.4	0.03	0.25	$\text{Na}_{3.18}\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{1.97}\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{11.875}$
G-04	2.4	0.049	0.25	$\text{Na}_{3.199}\text{Y}_{0.049}\text{Zr}_{1.951}\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{11.875}$
G-05	2.4	0.12	0.25	$\text{Na}_{3.27}\text{Y}_{0.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{11.875}$
G-06	2.4	0	0.3	$\text{Na}_{3.1}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{11.85}$

【0031】

表 1 に開示された全ての組成物は、0.1%未満の開放気孔率で理論密度の96%以上に焼結され、漏れのない密封膜にされて試験したところ、ナトリウム水溶液中で安定であり、高レベルの伝導度(>1 mS/cm)を有することが示された。全ての組成物は、ここに記載された固体化学技術を用いて処理された。全ての組成物は、XRDにより、基準となるHongの処方のNaSICONと同じ結晶構造を有し、全てが単斜対称性を有しており、それらのナトリウムの化学量論的な対応物とつじつまが合っている。利点の中でも、試

験された組成物は、20～65℃の温度範囲の高濃度の水酸化ナトリウム水溶液（＞15質量％）に暴露されたとき、それらの化学量論的な対応物に対して改善された化学的安定性を示した。

【0032】

本発明の範囲内の組成物は、室温にて高いイオン伝導度、つまり、約1mS/cmを超える伝導度を有することが示された。組成物は、200℃未満、より好ましいことに、約100℃から150℃以下の低温でも良好な伝導度を有している。本発明の範囲内の組成物は、金属イオンに対して98％を超える高い金属イオン選択性を有していることが示された。

【0033】

例2：NaSICON組成物の化学的安定性

幾つかの異なるNaSICON膜の組成物をLLW（低レベル放射能汚染ナトリウム塩ベース廃棄物）模擬薬剤および苛性の水酸化ナトリウム水溶液に電界の影響を与えずに暴露した。暴露試験は、約60℃にて168時間（一週間）、3つの異なる水溶液中、すなわち、15質量％の水酸化ナトリウム水溶液（基準の電解液の組成物）、Na：K比がおおよそ50：1である放射性模擬水溶液“AP104”、および、Na：K比を7：1にするように十分なKOHが加えられ、膜が実際のLLWにおいて暴露されうる最高のK濃度を模した、同じ“AP104”水溶液中で行われた。結果は以下の表2に示されており、15質量％の水酸化ナトリウム水溶液と比較すると、腐食レベルは、ほとんどの場合、50：1の水溶液において著しく低い。

【0034】

【表2】

NaSICON 材料	腐食速度 (mg/cm ² /100hr)		
	15 質量% NaOH	“AP104”, 50:1 Na:K	“AP104”, 7:1 Na:K
A-01	0.97 ± 0.10	1.29 ± 0.62	3.11 ± 0.16
A-04	4.64 ± 0.78	0.45 ± 0.07	0.77 ± 0.13
E-04	0.80 ± 0.06	0.19 ± 0.02	0.28 ± 0.03
A-08	2.74 ± 0.11	0.52 ± 0.06	0.38 ± 0.11

【0035】

概して、最良の材料はNAS-GY組成物であると信じられていた。NAS-G材料は、以前に模擬LLW中での3ヶ月を超える期間の暴露実験において試験されており、化学的安定性に顕著な効果は見られなかった。

【0036】

図1及び2は、ナトリウム欠損NaSICONセラミックスの耐食性調査の結果を示している。図1及び2に報告された腐食速度の結果から、x = 2.3およびx = 2.4の場合のナトリウム欠損組成物は、腐食剤および模擬廃棄物溶剤流への暴露からの最小の腐食速度を示している。さらなる腐食結果が表3に含まれている。

【0037】

【表 3】

NaSICON 材料	腐食速度 (mg/cm ² /100hr)	
	15% NaOH	50% NaOH
A-03	1.85±0.49	13.41±4.53
A-04	4.22±0.77	24.04±0.08
A-05	2.86±1.18	15.02±2.69
A-06	1.62±0.71	44.45±0.00
A-09	3.24±0.95	35.37±0.28
B-02	1.07±0.10	2.16±0.48
B-03	0.88±0.02	3.53±0.25
B-04	0.68±0.17	3.32±0.07
B-05	0.56±0.06	2.47±0.35
C-01	0.66±0.16	1.44±0.28
D-02	0.87±0.07	2.72±0.04
D-03	0.42±0.17	1.83±0.03
E-05	0.54±0.10	2.3±0.19
E-08	0.49±0.08	1.32±0.30
E-09	1.02±0.21	2.87±0.46
F-01	0.57±0.10	1.6±0.23
F-02	0.38±0.11	1.73±0.33
G-02	0.63±0.14	1.68±0.34
G-03	0.64±0.15	3.12±0.10
G-04	0.7±0.07	3.53±0.17
G-05	0.87±0.02	7.73±0.22
G-06	0.55±0.00	2.37±0.11

10

20

30

【0038】

40

例 3

NaSICON型薄膜電解セルは、LLW模擬薬剤を模倣するAP104が混合されたナトリウム塩陽極液流および50質量%の水酸化ナトリウム陰極液中で操作された。2つのE-04薄膜電解セルを操作して、混合ナトリウム塩を含む水溶液流からNaOHを再利用し合成した。約2400時間に亘るセル作動中のセル電圧(V)及び電流密度(mA/cm²)が図3に示されている。セル電圧は、3ボルトの一定電圧に維持されていた。

【0039】

選択された組成物に対するナトリウムイオン伝導度を表4に示す。

【0040】

【表 4】

NaSICON 材料	40℃でのナトリウムイオンの伝導度 (mS/cm)		
	2-プローブ	4-プローブ法	
A-01	2.98±0.10		10
A-03	3.49±0.28		
A-04	4.43±0.14		
A-05	5.77±0.22		
A-07	8.50±0.49		
A-08	8.22±0.26	9.38	20
B-02	1.44±0.07		
B-03	1.53±0.07		
B-04	1.78±0.08		
B-05	4.07±0.1		
C-01	2.02±0.11		30
D-02	3.76±0.08		
D-03	4.44±0.14		
E-04	5.49±0.36	7.08	
E-05	6.37±0.26		
E-06	4.95±0.10		40
E-08	6.20±0.39		
F-01	5.08±0.19		
F-02	6.09±0.24		
G-01		14.4	
G-02	6.26±0.14		50
G-03	4.85±0.33		
G-04	6.83±0.21		
G-05	5.65±0.37		
A-01	2.98±0.10		

【0041】

NaSICONセラミックサンプルのNaOH腐食剤への暴露は、サンプル強度に最小の影響しか与えなかった。データの分散（ワイブル係数）は、暴露条件に鈍感なままであり、破壊試験は、材料に著しい変化がないことを明らかにした。材料はSEM/EDSの下で試験され、幾つかは、暴露前後の材料中の変化を測定するために、XRDを用い精密検査された。XRDは、暴露前後の相の集合状態において著しい変化がないことを明らかにし、結晶構造中の格子パラメータに統計的に著しい変化がないことを明らかにした。電気的な

駆動力がなければ、 K^+ の構造中への大量の拡散は、表面のごく近傍に限定され、これは、格子が膨張したときに材料を除去するのに十分であるが、XRDによって発見できるほど十分深くない。

【0042】

例 4

ナトリウム欠乏NaSICON型材料のさらなる例が、上述の例1及び2に開示された手続に従って、製造、分析および試験される。その例は、上に開示された式より大きな y および/または z の値を有する、表5に示した幾つかの材料式を含んでいるが、これらに限定されない。

【0043】

【表5】

記号	x	y	z	NaSICON 材料式
B-06	2	0	0.6	$Na_{2.4}Zr_2Si_2PO_{11.7}$
B-07	2	0.5	0.25	$Na_{3.25}Y_{0.5}Zr_{1.5}Si_2PO_{11.875}$
B-08	2	1	0.1	$Na_{3.9}YZrSi_2PO_{11.95}$
B-09	2	0.049	0.9	$Na_{2.149}Y_{0.049}Zr_{1.951}Si_2PO_{11.55}$
C-02	2.1	0.049	0.5	$Na_{2.649}Y_{0.049}Zr_{1.951}Si_{2.1}P_{0.9}O_{11.75}$
D-04	2.2	0	0.6	$Na_{2.6}Zr_2Si_{2.2}P_{0.8}O_{11.7}$
D-05	2.2	0.25	0.25	$Na_{3.2}Y_{0.25}Zr_{1.75}Si_{2.2}P_{0.8}O_{11.875}$
D-06	2.2	1	0.6	$Na_{3.6}YZrSi_{2.2}P_{0.8}O_{11.7}$
E-10	2.3	0	0.6	$Na_{2.7}Zr_2Si_{2.3}P_{0.7}O_{11.7}$
E-11	2.3	0.25	0.25	$Na_{3.3}Y_{0.25}Zr_{1.75}Si_{2.3}P_{0.7}O_{11.875}$
E-12	2.3	0.8	0.25	$Na_{3.85}Y_{0.8}Zr_{1.2}Si_{2.3}P_{0.7}O_{11.875}$
E-13	2.3	1	0.45	$Na_{3.85}YZrSi_{2.3}P_{0.7}O_{11.775}$
F-03	2.35	0.049	0.8	$Na_{2.599}Y_{0.049}Zr_{1.951}Si_{2.35}P_{0.65}O_{11.6}$
G-07	2.4	0.12	0.9	$Na_{2.62}Y_{0.12}Zr_{1.88}Si_{2.4}P_{0.6}O_{11.55}$
G-08	2.4	0	0.5	$Na_{2.9}Zr_2Si_{2.4}P_{0.6}O_{11.75}$
G-09	2.4	0.4	0.3	$Na_{3.5}Y_{0.4}Zr_{1.6}Si_{2.4}P_{0.6}O_{11.85}$
G-10	2.4	0.9	0.5	$Na_{3.8}Y_{0.9}Zr_{1.1}Si_{2.4}P_{0.6}O_{11.75}$

【0044】

本発明の範囲内のNaSICON組成物は、表5に開示された組成物を含むがそれらに限定されず、電気化学セル中における動作中に混合ナトリウム塩薬剤中に存在する K^+ 、 Cs^+ 、 H^+ のような無機汚染イオンへの暴露に対して化学的に安定であることが期待される。NaSICON薄膜の組成物は、室温にて $1 \times 10^{-4} S/cm$ を超えるナトリウムイオンの伝導度も示し、約 $50 mA/cm^2$ を超える電流密度そして $100 mA/cm^2$ を超える電流密度での動作が可能になるだろう。

【0045】

上述の例は、ナトリウムイオン伝導性セラミック材料を開示しているが、本発明はナトリウムイオン伝導性NaSICON型材料に限定されない。本発明は、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、または Ag^+ 、あるいはそれらの混合物を含むがこれらに限定されない

10

20

30

40

50

、カチオンを伝導させる金属イオン伝導性MeSICON型セラミック材料を含む。これらのMeSICON型セラミック材料は、化学的安定性、金属イオン伝導性、および上で開示したNaSICON型セラミック材料と同じか同程度の電流密度を示すことが期待される。

【0046】

幾つかの特定の実施例において、金属イオン伝導性セラミック材料は、当業者に理解されるように、以下の特長および機能、すなわち固形、約100℃以下での高いアルカリイオン伝導度、低い電気伝導度、約95%を超えるアルカリイオン変換効率（つまり高い輸率）、他のアルカリまたは非アルカリカチオンに比して、特定のアルカリカチオン（例えば Na^+ ）に対する高い選択性、アルカリイオン溶媒中および弱または強有機酸あるいは無機酸中での安定性、理論密度値の約95%を超える密度、十分な防水性、酸、アルカリ、腐食剤および／または腐食性薬品に対する耐性、の少なくとも1つを含むことができる。

10

【0047】

ここで開示された金属イオン伝導性セラミック材料は、当業者に理解されるように、適切な如何なる形状で使用又は製造してもよい。幾つかの特定の実施例において、金属イオン伝導性セラミック材料の形状は、薄膜とすることができ、以下の少なくとも1つを含むことができる。すなわち、モノリシック構造の平坦なプレート形状、平坦プレート形状の担持構造、モノリシック構造のチューブ形状、チューブ形状の担持構造、モノリシック構造のハニカム形状、ハニカム形状の担持構造である。別の実施例において、金属イオン伝導性薄膜を担持膜又は当業者に既知の構造とすることができ、担持構造または担持膜は、多孔質支持体上に担持された金属イオン伝導性セラミック材料の緻密層からなることができる。担持構造に対する様々な形状は当業者に既知であり、担持構造を有する金属イオン伝導性セラミック薄膜に対する担持薄膜を提供するのに適しているだろう。このような様々は形状には、最大密度未満で焼結され、これに伴う連続的な開放気孔率を有するセラミック層、スロット形状（細い穴あき形状）の層、穴あき形状の層、メッシュを含む拡充形状の層、あるいはそれらの組み合わせを含むがそれらに限定されない。幾つかの実施例において、多孔質支持体の気孔率は、金属イオン伝導性セラミック薄膜の各側上の溶液が、金属イオン伝導性セラミック材料の緻密層の大幅面積に密接に接触できるように、十分に連続的な開放気孔率であり、幾つかにおいては、連続的な開放気孔率は、約30体積%から約90体積%に及んでいる。本発明の幾つかの実施例において、担持構造に対する多孔質支持体金属イオン伝導性セラミック材料の緻密層の片側上に存在できる。本発明の幾つかの実施例において、担持構造に対する多孔質支持体は、金属イオン伝導性セラミック材料の緻密層の両面に存在できる。

20

30

【0048】

多孔質支持体または担持膜に対する様々な材料が当業者に既知であり、担持構造を有する金属イオン伝導性セラミック材料に対する多孔質支持体を設けるのに適しているだろう。このような様々な材料には、電極材料、 β -Al₂O₃アルミナ、 β -Al₂O₃アルミナ、他のイオン伝導性セラミック固体電解材料、およびプラスチック又はセラミック材料のような非伝導性材料、金属および金属合金を含む。一枚構造の金属イオン伝導性セラミック材料の緻密層の厚さは、一般的には約0.3mmから約5mmであり、場合によっては約0.5mmから約1.5mmである。担持構造の金属イオン伝導性セラミック材料の緻密層の厚みは、一般的には約25μmから約2mmであり、多くの場合、約0.5mmから約1.5mmである。約25μmから約0.5mmの薄さの層は、当業者には理解できるように容易に製造できる。幾つかの特定の実施例において、金属イオン伝導性セラミック薄膜は、多孔質のカソードによって構造的に支持される。これは、アルカリイオン伝導性セラミック薄膜の形状、および／またはカソード及び／またはアノードの形状の双方の特徴を決定づけるだろう。幾つかの特定の実施例において、多孔質基板は、良好な機械的強度と、同程度の熱膨張性を有して金属イオン伝導性セラミック薄膜と良好に結合する。当業者は、金属イオン伝導性セラミック薄膜を担持構造として構成するために用いる層の数及び配置は、本発明の範囲内で広く変更できることを理解するだろう。

40

50

【0049】

ここに開示された金属イオン伝導性セラミック材料の幾つかの実施例において、金属イオン伝導性セラミック薄膜は、金属イオン伝導性セラミック材料と非伝導性材料との複合材料とすることができ、非伝導性材料は、使用条件下でイオン性および電気伝導性に乏しい。様々な絶縁性非伝導性材料が従来技術として知られており、当業者によって理解されるだろう。幾つかの特定の実施例において、非伝導性材料は、少なくとも以下の1つ、すなわち、暴露される媒体中で十分に安定なセラミック材料、ポリマー及び／またはプラスチック、を含むことができる。

【0050】

積層された金属イオン伝導性セラミックポリマー複合薄膜も、本発明におけるアルカリイオン伝導性セラミック薄膜としての使用に特に適している。積層されたアルカリイオン伝導性セラミックポリマー複合薄膜は、一般的には、金属イオン伝導性セラミック材料上に積層されたイオン選択性ポリマーを備える。イオン選択性ポリマー材料は、ナトリウムイオンに対する乏しい選択性を有するという不利点を有しているが、高い化学的安定性という利点を示す。

【0051】

特定の実施例において、金属イオン伝導性セラミック薄膜は、共結合された2以上の異なる金属イオン伝導性セラミック材料からなることができる。このような共結合された金属イオン伝導性セラミック薄膜層は、ベータアルミナ等であるがこれに限定されない、別の金属イオン伝導性セラミック材料に結合された、ここに開示されたMeSICON材料を含むことができる。このような共結合層は、熱スプレー、プラズマスプレー、共焼成、焼結に続く結合等であるがこれらに限定されない方法を用いて互いに結合させることができる。他の適した結合方法は当業者に既知であり、ここに含まれる。

【0052】

エネルギー効率の観点からは、非常に薄い金属イオン伝導性セラミック薄膜が好ましい。これらは、最小のオーム抵抗およびエネルギー損失を有している。MeSICONの薄いシートは、例えば、テープキャスト法により形成できる。50 μm から0.5 mmまでの薄さのシートは容易に製造できる。このような薄いシートは、多孔質構造支持体上または支持体間に支持されることが好ましい。このような構造支持体を電極又は多孔質セラミックシートまたはプレートとすることができる。このようなセラミック支持体の気孔率は、この支持体の各側上の液体溶剤が電解薄膜の大面积と親密に接触できるように、非常に高いことが好ましい。電解支持体に対する全体積のパーセントは、約30%から約70%の気孔率に亘っている。多孔質基板は、良好な機械的強度と、同程度の熱膨張性を有して金属イオン伝導性セラミック薄膜と良好に結合する。電極材料が構造支持体として利用される場合には、これらに対する類似の特徴を示すはずである。

【0053】

ここに開示された金属イオン伝導性セラミック固体電解材料は、低温でのアルカリ金属陽イオンに対する高いイオン伝導度、アルカリ金属イオンに対する高い選択性、静的かつ電気化学的条件下での良好な電流効率および水および腐食性媒体中の安定性を有するため、特にアルカリ金属ベースの塩溶液の電気分解での使用に適している。対照的に、ベータアルミナは、約300℃の温度にて高いイオン伝導度を有するが、300℃未満の温度では低い伝導度を有しており、100℃未満での用途に対する実用性を低下させている。

【0054】

ここに記載された型のMeSICON材料を備える金属イオン伝導性セラミック薄膜は、低いまたは無視できる電気伝導度を有し、それ自体、印加ポテンシャルまたは印加電流が除去されたときにガルバニ反応の発生を除去するのに役立つ。本発明に従うMeSICON材料は、高いイオン伝導度、低い電気伝導度および比較的高い耐腐食性を与える、非常に動きやすいカチオンを有している。

【0055】

当業者は、高温固体反応処理、共沈殿処理、熱水処理、またはゾルゲル処理等の、金属

10

20

30

40

50

イオン伝導性セラミック材料に対する多くのセラミック粉末処理方法が既知であることを理解するだろう。本発明の幾つかの実施例において、金属イオン伝導性セラミック材料を高温固体反応処理によって合成できることは有利かもしれない。1つの非限定製造処理は、以下のように進められる。すなわち、金属イオン伝導性セラミック材料は、固体酸化物混合技術により系統的に合成することができる。開始時の前駆体の混合物は、ポリエチレンジャー中のメタノール中で混合できる。乾燥粉末または材料を組成に依存して約800℃から約1200℃までの温度にて焼し、その後焼した粉末を安定化ジルコニアまたはアルミナ又は当業者には既知の別の媒体等の媒体と粉碎して粒径分布の要件を達成させることができる。粒径分布の要件を達成させるために、振動粉碎法、摩擦粉碎法、ジェットミル法、ボールミル法、又は当業者に既知の別の技術等の技術を用い、必要に応じて安定化ジルコニアまたはアルミナ又は当業者に既知の別の媒体を用いて粉碎できる。

10

【0056】

当業者は、多くの従来のセラミック製造処理方法が、上述のようなセラミック薄膜を環境に優しく（グリーンフォームで）処理するのに既知であることを理解するだろう。それらの方法には、テープキャスト法、カレンダーリング、エンボス処理、パンチ処理、レーザーカッティング、溶剤結合、ラミネート処理、熱ラミネート処理、押し出し処理、共押し出し処理、遠心鑄造、スリップキャスト、ジェルキャスト、ダイキャスト、プレス、静水圧プレス、熱静水圧プレス、一軸プレスおよびゾルゲル処理等が含まれるが、それらに限定されない。得られた環境に優しいセラミック薄膜は、次いで、従来の空气中、またはアルカリイオン伝導性セラミック薄膜の個々の要素の損失を最小にするように制御された雰囲気中での熱処理等の当業者に既知の技術を用いて焼結され、アルカリイオン伝導性セラミック薄膜を形成することができる。本発明の幾つかの実施例において、ダイプレスおよび任意に静水圧プレスを行うことによりセラミック薄膜を環境に優しく製造できることは有利になりうる。本発明の別の実施例において、セラミック薄膜を、テープキャスト法、パンチ処理、レーザーカッティング、溶剤結合、熱ラミネート処理、又は当業者に既知の別の技術等の組み合わせを用いて、マルチチャネルデバイスとして環境に優しく製造できることは潜在的に有利になりうる。特に、NaSICON型材料に対しては、環境に優しいセラミック薄膜は、ダイ中でプレスし、その後静水圧プレス、続いて約925℃～約1300℃までの範囲で8時間までの間空气中で焼結し、金属イオン伝導性セラミック材料の緻密層を有する焼結金属イオン伝導性セラミック薄膜構造を形成することにより、環境に優しく形成できる。標準のX線回折分析技術を行うことにより、焼結セラミック薄膜中の金属イオン伝導性セラミック材料の結晶構造および相純度を特定することができる。

20

30

【0057】

幾つかの特定の実施例において、本発明の処理及び装置に用いるための金属イオン伝導性セラミック材料は、気相成長法により多孔質支持体上に製造でき、以下の方法、すなわち、物理気相成長法、化学気相成長法、スパッタ法、熱スプレー法、又はプラズマスプレー法の少なくとも1つを含む。気相成長法により多孔質支持体上に形成された金属イオン伝導性セラミック薄膜の厚さは、一般的には約1μmから約100μmであるが、当業者に既知であるように変更することができる。

【0058】

本発明の重要な利点の1つは、ここに開示された金属イオン伝導性セラミック材料は、陰極液および陽極液の溶剤に浸透しないことである。ここに開示されたセラミック材料の明確な利点は、低い（無視できる）電気伝導度であり、印加されたポテンシャル又は電流が除去されたときに、ガルバニ反応の発生を仮想的に抑えることができる。セラミック薄膜は、典型的には特定のイオンに非常に選択的であり、従って好適種の高い輸率を有しており、これは、電気透析または透析による非常に低い効率損失を意味している。高分子膜は、一般的に好適な種類の低い輸率を有しており、したがって、電気透析に起因して低い電流効率（<60%）を有している。

40

【0059】

ここで開示された金属イオン伝導性セラミック材料は、低温動作、金属イオンの高い選

50

択性、静的かつ電気化学的条件下での水および腐食性媒体中における良好な電流効率と安定性有益になるだろう。このような処理の非限定な例は、電気浸透処理、塩分解処理、および水溶性および非水溶性のアルカリ塩からの付加価値のあるナトリウムまたはアルカリベースの薬剤の電気合成を含む。

【0060】

開示された金属イオン伝導性セラミック材料は、以下の特徴を有する薄膜として製造できる。すなわち、(1)緻密であるため、膜は水を通さず、スケーリング、または陽極液または陰極液の溶剤中に存在する2価、3価、4価のイオンあるいは溶解固形物の沈殿により影響されない、(2)膜は、腐食剤要素の存在により劣化しない、(3)膜は、広いpHの範囲で動作できる(2~14)、(4)膜は、アルカリイオン(ナトリウム等)別のイオンの存在下で非常に高い電気効率(>95%)で選択的に通す、(5)膜は、沈殿剤による付着物またはH₂Oの電気浸透輸送がないことによる非常に低い寄生性および損失という別の利点を有する。

【0061】

本発明の特定の実施例が示され記載されたが、本発明の精神から大きく外れることなしに、多くの変更が可能であり、保護は添付の請求項の範囲によってのみ限定される。

【0062】

参考文献

1. Hong, H.Y.P., Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Materials Research Bulletin, 1976. 11(2): p. 173-182. 20
2. Miyajima, Y., et al., Solubility range and ionic conductivity of large trivalent ion doped $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (M: In, Yb, Er, Y, Dy, Tb, Gd) solid electrolytes. Solid State Ionics, 1999. 124(3-4): p. 201-211.
3. Fan, R.-q., W.-j. Wang, and F.-x. Chen, Synthesis and characterization of sodium fast ion conductors in $\text{Na}_{1+2x+y}\text{Al}_x\text{Eu}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system. 2002. 30(1): p. 102-105.
4. Tillement, O., et al., Mixed conductivity of the NASICON phase $\text{Na}_{2+x+y}\text{Zr}_{1-y}\text{Fe}_{1+x}\text{FeIII}_{1-x+y}(\text{PO}_4)_3$, Solid State Ionics, 1991. 44(3-4): p. 299-303.
5. Mariappan, CR. and G. Govindaraj, Frequency dependent electrical properties of the $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_4\text{FeCdP}_3\text{O}_{12}$ NASICON material. 2002: p. 629-636. 30
6. Fuentes, R.O., et al., Submicrometric NASICON ceramics with improved electrical conductivity obtained from mechanically activated precursors. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(4): p. 455-462.
7. Fuentes, R.O., et al., Influence of microstructure on the electrical properties of NASICON materials. Solid State Ionics, 2001. 140(1-2): p. 173-179.
8. Fuentes, R.O., et al., Reaction of NASICON with water. Solid State Ionics, 2001. 139(3-4): p. 309-314.
9. Fuentes, R., et al., Optimised NASICON ceramics for Na⁺ sensing. Ionics, 2002. 8(5): p. 383-390.
10. Smirnova, O.A., et al., Stability and Thermal Expansion of Na⁺-Conducting Ceramics. Journal of Electroceramics, 2003. 11(3): p. 179-189. 40
11. Clearfield, A., et al., Preparation of sodium zirconium phosphates of the type $\text{Na}_{1+4x}\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, Materials Research Bulletin, 1983. 18(12): p. 1561-1567.
12. Rudolf, P. R., et al., The crystal structure of a nonstoichiometric NASICON Materials Research Bulletin, 1985. 20(6): p. 643-651.
13. Von Alpen, U., M. F. Bell, and H.H. Hofer, Compositional dependence of the electrochemical and structural parameters in the Nasicon system ($\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$), Solid State Ionics, 1981. 3-4: p. 215-218.
14. Delmas, C, A. Nadiri, and J.L. Soubeyroux, The NASICON-type titanium phosphates $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ (A = lithium, sodium) as electrode materials. Solid State Ionics, 50

1988. 28-30(Pt. 1): p. 419-23.

15. Tillement, O., et al., Crystal chemistry and electrical study of sodium niobium titanium phosphate ($\text{Na}_x\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$), Solid State Ionics, 1991. 48(3-4): p. 249-55.

16. Tillement, O., et al., Electrochemical studies of mixed valence Nasicon. Solid State Ionics, 1992. 53-56(Pt. 1): p. 391-9.

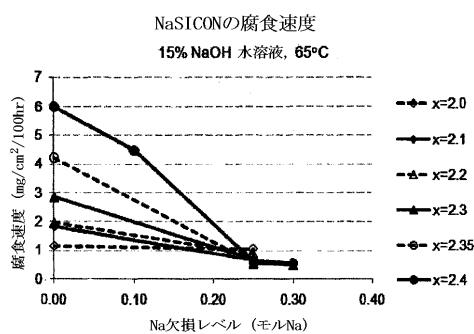
17. Znaidi, L., S. Launay, and M. Querton, Crystal chemistry and electrical properties of $\text{Na}_{1+x}\text{ScNb}(\text{PO}_4)_3$ phases. Solid State Ionics, 1997. 93(3,4): p. 273-277.

18. Straticuk, D. A., et al., Insertion of Li, Na, K, Rb, and Cs in the unfilled structure of $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 2001. 46(9): p. 1449-1452.

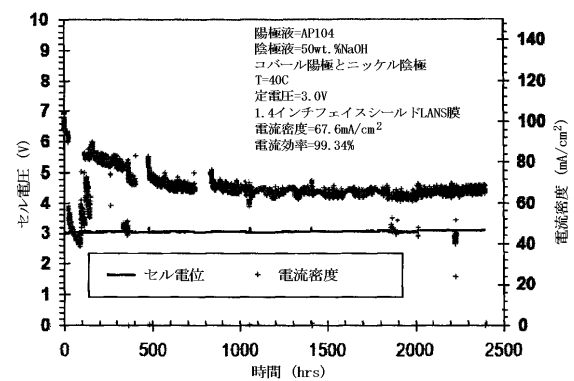
19. Patoux, S., et al., Structural and Electrochemical Studies of Rhombohedral $\text{Na}_2\text{TiM}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{0.4}\text{TiM}(\text{PO}_4)_3$ (M = Fe, Cr) Phosphates. 2003. 15(10): p. 2084-2093

10

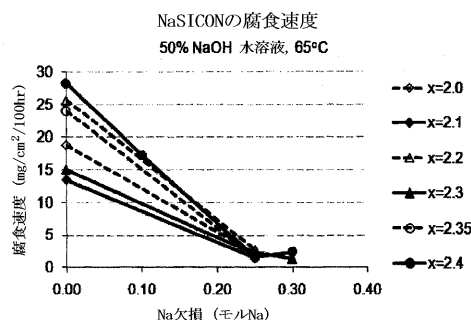
【図 1】



【図 3】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2010/038877
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C04B 35/01(2006.01)i, B01D 71/02(2006.01)i, B01D 17/06(2006.01)i, C04B 35/14(2006.01)i, C04B 35/447(2006.01)i</i>		
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) C04B 35/01; C25B 9/00; C25B 1/16; H01M 4/58		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: metal ion, conducting, ceramic, metal cation, sodium ion, alkali		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008-0245671 A1 (BALAGOPAL SHEKAR et al.) 09 October 2008 See abstract and claims 1,24	1-21
A	US 2005-0238961 A1 (JEREMY BARKER et al.) 27 October 2005 See abstract and claims 1-16	1-21
A	US 2002-0192553 A1 (JEREMY BARKER et al.) 19 December 2002 See abstract and claims 1,17,29	1-21
☐ 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 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 28 JANUARY 2011 (28.01.2011)		Date of mailing of the international search report 07 FEBRUARY 2011 (07.02.2011)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM Jun Gyu Telephone No. 82-42-481-8304 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2010/038877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008-0245671 A1	09.10.2008	AU 2008-236722 A1	16.10.2008
		EP 2142277 A1	13.01.2010
		JP 2010-523821 T	15.07.2010
		US 2008-245671 A1	09.10.2008
		WO 2008-124047 A1	16.10.2008
US 2005-0238961 A1	27.10.2005	US 2002-192553 A1	19.12.2002
		US 2005-238961 A1	27.10.2005
		US 6872492 B2	29.03.2005
		US 7759008 B2	20.07.2010
US 2002-0192553 A1	19.12.2002	US 2002-192553 A1	19.12.2002
		US 2005-238961 A1	27.10.2005
		US 6872492 B2	29.03.2005
		US 7759008 B2	20.07.2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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, 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, ID, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 マーク フリンダーズ

アメリカ合衆国 ユタ州 8 4 1 1 8 ウェスト ヴァレー エス ティカル ウェイ 5 7 5 5
Fターム(参考) 4G030 AA01 AA02 AA03 AA04 AA11 AA12 AA16 AA17 AA18 AA22
AA27 AA34 AA36 BA03 CA08 GA03 GA04 GA08 GA22 GA25
GA27
4G072 AA38 BB05 BB09 BB15 GG02 GG03 JJ21 JJ22 JJ26 MM02
RR12 RR30 TT17 UU30
5G301 CA02 CA11 CA12 CA15 CA16 CA17 CA19 CA20 CA26 CA28
CA30 CD01 CE02