

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5850397号
(P5850397)

(45) 発行日 平成28年2月3日(2016.2.3)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 4/14 (2006.01)

C O 3 C 4/14

C O 3 C 3/253 (2006.01)

C O 3 C 3/253

C O 3 C 3/062 (2006.01)

C O 3 C 3/062

C O 3 C 10/02 (2006.01)

C O 3 C 10/02

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2011-263345 (P2011-263345)
 (22) 出願日 平成23年12月1日(2011.12.1)
 (65) 公開番号 特開2013-112599 (P2013-112599A)
 (43) 公開日 平成25年6月10日(2013.6.10)
 審査請求日 平成26年11月5日(2014.11.5)

(73) 特許権者 000232243
 日本電気硝子株式会社
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
 (72) 発明者 榎本 朋子
 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電
 気硝子株式会社内

審査官 山崎 直也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン伝導体前駆体ガラスおよびリチウムイオン伝導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス組成として、モル%で、 P_2O_5 25 ~ 34.3%、 GeO_2 25 ~ 50%、 Li_2O 10 ~ 25%、 Al_2O_3 0 ~ 10% (ただし、0%を含まない) 及び SiO_2 0 ~ 5% (ただし、5%を含まない) を含有することを特徴とするリチウムイオン伝導体前駆体ガラス。

【請求項2】

粉末状であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン伝導体前駆体ガラス。

【請求項3】

請求項1または2に記載のリチウムイオン伝導体前駆体ガラスを熱処理し、結晶化させてなることを特徴とするリチウムイオン伝導体。

【請求項4】

主結晶相として $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ 結晶 ($0 < x < 2$) が析出していることを特徴とする請求項3に記載のリチウムイオン伝導体。

【請求項5】

リチウムイオン二次電池用固体電解質に使用されることを特徴とする請求項3または4に記載のリチウムイオン伝導体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主にリチウムイオン二次電池用固体電解質として好適なリチウムイオン伝導体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子機器の小型化、高性能化に伴い、高容量で小型かつ軽量の電池が求められている。中でもリチウムイオン二次電池は、電極電位差が大きいことから高い電圧(例えば4V程度)を得ることができる。また、リチウムは原子量が小さいことから、高エネルギー密度を達成しやすい。

【0003】

リチウムイオン二次電池は基本的に正極、負極および電解質から構成されている。実用化されているリチウムイオン電池の電解質には、通常、有機溶媒からなる電解質が用いられているが、液体の電解質は液漏れが生じたり、発火しやすいといった問題があった。

【0004】

液体電解質の有する上記問題に鑑み、電解質の固体化が検討されている。例えば、リチウムイオン伝導性固体電解質としては硫化物系材料や酸化物系材料が知られている。硫化物系材料は大気中の水分と反応し硫化水素を発生するため、大量生産や取り扱いが困難であることから、化学的安定性に優れた酸化物系材料が注目を集めている。

【0005】

酸化物材料としては、固相反応法で作製したNASICON型の $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{-(P O}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Al}$ または希土類元素)(特許文献1参照)や $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{-(P O}_4)_3$ (非特許文献1参照)等が提案されている。しかしながら、固相反応法により作製された酸化物材料には気孔が多く存在しており、リチウムイオン伝導率の低下の原因となっていた。

【0006】

これに対し、ガラスを熱処理することにより、結晶化ガラスからなる酸化物材料を作製することで、気孔を減少させるとともに成形性を向上させる試みが行われている。(特許文献2および3参照)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平2-162605号公報

【特許文献2】特許3197246号公報

【特許文献3】特許4745472号公報

【非特許文献】

【0008】

【特許文献1】P. Maldonado-Manso, M.C. Martin-Sedeno, S. Bruque, J. Sanz, E.R. Losilla, 「Unexpected cationic distribution in tetrahedral/octahedral sites in nominal $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON series」, Solid State Ionics, 178, 43-52 (2007).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

既述の通り、結晶化ガラスからなる酸化物材料において、結晶間にガラス質が残存していると、当該ガラス質のリチウムイオン伝導率が極めて低いため、材料全体としてのリチウムイオン伝導率に劣る傾向がある。そこで、残存するガラス質を低減するためには結晶化度を高くする必要があるが、結晶化しやすい組成範囲ではガラスが不安定になりやすく、熔融時に失透しやすいといった問題があった。

【0010】

上記事情に鑑み、本発明は、安定に製造でき、かつ、熱処理後の結晶化度が高く、リチウムイオン伝導率が高いリチウムイオン伝導体前駆体ガラスを得ることを技術的課題とす

10

20

30

40

50

る。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、ガラス組成として、モル%で、 P_2O_5 25～35%（ただし、35%を含まない）、 GeO_2 25～50%、 Li_2O 10～25%および Al_2O_3 0～10%（ただし、0%を含まない）を含有することを特徴とするリチウムイオン伝導体前駆体ガラスに関する。

【0012】

上記ガラス組成を有するガラスであれば、溶融時に失透しにくいいため安定に製造でき、かつ、結晶化度が高くリチウムイオン伝導率が高いリチウムイオン伝導体を得ることができる。

10

【0013】

第二に、本発明のリチウムイオン伝導体前駆体ガラスは、さらに、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 0～5%（ただし、5%を含まない）を含有することが好ましい。

【0014】

当該構成により、ガラス化が安定しやすくなる。

【0015】

第三に、本発明のリチウムイオン伝導体前駆体ガラスは、粉末状であることが好ましい。

【0016】

20

当該構成によれば、例えばリチウムイオン二次電池用固体電解質として使用した際に、電極活物質との接触面積を大きくすることができ、リチウムイオン伝導性を向上させることが可能となる。

【0017】

第四に、本発明は、前記いずれかのリチウムイオン伝導体前駆体ガラスを熱処理し、結晶化させてなることを特徴とするリチウムイオン伝導体に関する。

【0018】

第五に、本発明のリチウムイオン伝導体は、主結晶相として $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ 結晶($0 < x < 2$)が析出していることが好ましい。

【0019】

30

当該構成により、リチウムイオン伝導率が高いリチウムイオン伝導体を得られやすくなる。

【0020】

第六に、本発明のリチウムイオン伝導体は、リチウムイオン二次電池用固体電解質に使用されることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明のリチウムイオン伝導体をリチウムイオン二次電池用固体電解質として使用したリチウムイオン二次電池の一実施形態を示す模式図である。

【図2】本発明のリチウムイオン伝導体をリチウムイオン二次電池用固体電解質として使用したリチウムイオン二次電池の別の実施形態を示す模式図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明のリチウムイオン伝導体前駆体ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 P_2O_5 25～35%（ただし、35%を含まない）、 GeO_2 25～50%、 Li_2O 10～25%および Al_2O_3 0～10%（ただし、0%を含まない）を含有することを特徴とする。ガラス組成をこのように限定した理由を以下に述べる。なお、以下のガラス成分の含有量の説明において、%表示は、特に断りのない限り、モル%を指す。

【0023】

P_2O_5 はリチウムイオン伝導性結晶の構成成分であるとともに、ガラスネットワーク

50

を形成する成分でもある。その含有量は25～35%（ただし、35%を含まない）であり、好ましくは30～34%である。 P_2O_5 の含有量が少なすぎると、ガラスを形成しにくくなり、また、リチウムイオン伝導性結晶が析出しにくくなる。一方、 P_2O_5 の含有量が多すぎると、ガラスは安定化するが、結晶化しにくくなるため、リチウムイオン伝導率が低下しやすくなる。

【0024】

GeO_2 はリチウムイオン伝導性結晶の構成成分である。その含有量は25～50%であり、好ましくは30～45%である。 GeO_2 の含有量が少なすぎると、ガラスを形成しにくくなり、また、リチウムイオン伝導性結晶が析出しにくくなる。一方、 GeO_2 の含有量が多すぎると、リチウムイオン伝導性結晶以外の結晶（ GeO_2 等）が析出しやすくなる。

10

【0025】

Li_2O はリチウムイオン源となる成分である。その含有量は10～25%であり、好ましくは15～25%である。 Li_2O の含有量が少なすぎると、リチウムイオン伝導率が低下しやすくなる。一方、 Li_2O の含有量が多すぎると、耐候性が低下しやすくなる。また、リチウムイオン伝導性結晶の析出量が低下したり、リチウムイオン伝導性結晶以外の結晶が析出しやすくなったりして、リチウムイオン伝導率が低下する傾向がある。

【0026】

Al_2O_3 はリチウムイオン伝導性結晶のリチウムイオン伝導率を向上させる成分である。その含有量は0～10%（ただし、0%を含まない）であり、好ましくは3～8%である。 Al_2O_3 の含有量が0%の場合は、前記効果が得られにくい。 Al_2O_3 の含有量が多すぎると、ガラス成形時に失透しやすくなる。また、リチウムイオン伝導性結晶以外の結晶が析出しやすくなり、リチウムイオン伝導性結晶のリチウムイオン伝導率がかえって低下する恐れがある。

20

【0027】

SiO_2 はガラスを安定化させる成分である。その含有量は0～5%（ただし、5%を含まない）であり、好ましくは0.1～3%である。 SiO_2 の含有量が多すぎると、ガラスは安定化するが、結晶化しにくくなりリチウムイオン伝導率が低下しやすくなる。

【0028】

上記成分以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で ZrO_2 、 TiO_2 、希土類酸化物等を含有しても構わない。

30

【0029】

本発明のリチウムイオン伝導体前駆体ガラスの形状は特に限定されず、粉末状やバルク状を採用することができる。特に、本発明のリチウムイオン伝導体前駆体ガラスが粉末状であることにより、電極活物質との接触面積を増やすことができるため、リチウムイオン伝導性を向上させやすくなる。

【0030】

リチウムイオン伝導体前駆体ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} は、上記効果を得るため、5 μm 以下、特に3 μm 以下であることが好ましい。一方、下限については特に限定されないが、小さすぎると凝集しやすくなったり、製造コストが高騰しやすくなる。したがって、リチウムイオン伝導体前駆体ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} は0.1 μm 以上であることが好ましい。

40

【0031】

リチウムイオン伝導体前駆体ガラス粉末を得るための粉碎方法（装置）としては、ボールミル、ジョークラッシャー、ジェットミル、ディスクミル、スペクトロミル、グラインダー、ミキサーミル等が利用可能であるが、ランニングコストおよび粉碎効率の観点から、ボールミルが好ましい。粉碎後、必要に応じて分級することにより所望の平均粒子径を有するガラス粉末を得ることができる。

【0032】

上記リチウムイオン伝導体前駆体ガラスを熱処理して結晶化させることにより、リチウ

50

ムイオン伝導体を得ることができる。

【0033】

リチウムイオン伝導体は主結晶相として $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 結晶 ($0 < x < 2$) が析出していることが好ましい。前駆体ガラスのリチウムイオン伝導率は低い ($\sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ 程度) ため、リチウムイオン伝導体における結晶化度が高いほどリチウムイオン伝導率が高くなる傾向がある。したがって、リチウムイオン伝導体における結晶化度は 90% 以上、95% 以上、特に 99% 以上であることが好ましい。

【0034】

また、リチウムイオン伝導性結晶以外の結晶 (例えば、 GeO_2 、 AlPO_4 等) はリチウムイオン伝導性低下の原因となるため、その含有量はなるべく少ないことが好ましい。具体的には、XRD ピーク強度で、リチウムイオン伝導性結晶以外の結晶 / リチウムイオン伝導性結晶のピーク強度比が、0.35 以下、0.30 以下、特に 0.20 以下であることが好ましい。

10

【0035】

本発明のリチウムイオン伝導体のリチウムイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、特に $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。

【0036】

次に、本発明のリチウムイオン伝導体前駆体ガラスおよびリチウムイオン伝導体の製造方法について説明する。

【0037】

20

まず、所望の組成となるように原料粉末を調整して熔融し、ガラス化する。熔融温度は $1300 \sim 1450$ であることが好ましい。熔融温度が低すぎると、未溶解の原料粉末が残存しやすく、一方、熔融温度が高すぎると、 P_2O_5 や Li_2O が揮発しやすくなり、所望のガラス組成が得られにくくなる。

【0038】

次に、熔融ガラスを成形することによりリチウムイオン伝導体前駆体ガラスが得られる。また、リチウムイオン伝導体前駆体ガラスに対し熱処理を施し、結晶化させることにより、リチウムイオン伝導体を作製することができる。ここで、パルク状のリチウムイオン伝導体前駆体ガラスに対して熱処理を行ってもよく、リチウムイオン伝導体前駆体ガラスを粉砕して得られた粉末を、プレス成形またはグリーンシート成形したものを熱処理してもよい。

30

【0039】

熱処理温度は $650 \sim 1100$ 、特に $700 \sim 1000$ であることが好ましい。熱処理温度が低すぎると、結晶の析出が不十分となり、リチウムイオン伝導率が低下する傾向がある。一方、熱処理温度が高すぎると、リチウムイオン伝導性結晶以外の結晶の成長や、析出した結晶の一部の融解により、リチウムイオン伝導率が低下する傾向がある。

【0040】

次に、本発明のリチウムイオン伝導体をリチウムイオン二次電池用固体電解質として使用した例について説明する。

【0041】

40

図1および2は、本発明のリチウムイオン伝導体をリチウムイオン二次電池用固体電解質として使用したリチウムイオン二次電池の模式図である。

【0042】

図1において、リチウムイオン二次電池1は基本的に正極2、負極3および固体電解質層4から構成されている。固体電解質層4は正極2と負極3の間に、各電極と接するように配置されている。

【0043】

正極2および負極3としては特に限定されず、公知の材料 (電極活物質) を使用することができる。正極2としては、例えばリン酸鉄リチウム、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等を使用することができる。負極3としては、黒鉛、ピ

50

ッチコークス、繊維状カーボン、ソフトカーボン等の炭素材料、Si、Sn等の金属、あるいはSnO - P₂O₅系ガラス等が挙げられる。固体電解質層4には、本発明のリチウムイオン伝導体が使用される。

【0044】

なお、リチウムイオン二次電池に固体電解質を使用した場合、固体電解質層と電極との間の界面抵抗が大きくなる傾向がある。そこで、当該界面抵抗をなるべく小さくするために、図2に示すように、正極2および固体電解質層4の間、および/または、負極3および固体電解質層4の間に、固体電解質(リチウムイオン伝導体)および電極活物質の両者を含有する中間層5を形成することが好ましい。具体的には、中間層5は例えば粉末状の固体電解質と同じく粉末状の電極活物質(正極活物質または負極活物質)の混合物から構成される。中間層5における固体電解質の割合は例えば50~100体積%で適宜調整され、固体電解質層4に近いほど高く、正極2または負極3に近いほど低くすることが好ましい。

10

【0045】

中間層5は、固体電解質粉末および電極活物質粉末を含む混合粉末の圧粉体であってもよいが、当該混合粉末をビークルとともに均一に混練してペースト化すると、取り扱いが容易になるため好ましい。ビークルは通常、溶媒と樹脂を含む。樹脂は、ペーストの粘性を調整する目的で添加される。また、必要に応じて、界面活性剤、増粘剤等を添加することもできる。作製されたペーストは例えばスクリーン印刷機等の塗布機を用いて、固体電解質層4の表面に塗布される。

20

【0046】

電極活物質、特に負極活物質の中には、大気雰囲気下で焼成すると変質してしまうものがある。したがって、固体電解質および電極活物質を含むペーストは、不活性雰囲気下(窒素雰囲気または真空雰囲気)で焼成することが好ましい。その場合、不活性雰囲気下でも分解性の良好なビークルを使用する必要がある。

【0047】

樹脂としては、脂肪族ポリプロピレンカーボネート、脂肪族ポリエチレンカーボネート、脂肪族ポリブチレンカーボネート等が不活性雰囲気下での分解性が良好であるため好ましい。中でも、脂肪族ポリプロピレンカーボネートは熱分解性が特に良好であるため好ましい。

30

【0048】

溶媒としては、N,N'-ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、ジメチルスルホキサイド、炭酸ジメチル、プロピレンカーボネート、ブチロラクトン、カプロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン等が使用可能である。特に、プロピレンカーボネートは熱分解性が良好であるため好ましい。

【実施例】

【0049】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0050】

表1および2は、本発明の実施例(試料No.1~6)および比較例(試料No.7~12)を示している。

40

【0051】

【表 1】

		実施例					
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
組成 (モル%)	Al ₂ O ₃	6.6	6.25	6.5	6.25	7	8.5
	Li ₂ O	19.8	22.25	19.5	21.75	20.5	15.5
	GeO ₂	39.6	37.5	40	39.6	40.5	41.2
	P ₂ O ₅	34	34	33.5	32.4	32	34.3
	SiO ₂	—	—	0.5	—	—	0.5
ガラス転移点(°C)		485	477	494	473	489	491
結晶化ピーク温度(°C)		610	585	616	593	590	633
焼成時の試料の状態		バルク	圧粉体	圧粉体	圧粉体	圧粉体	圧粉体
焼成温度(°C)		650	650	850	850	850	850
結晶化度		100	100	100	100	100	98
副結晶相/LAGP		0.11	0.10	0.25	0.31	0.33	0.18
リチウムイオン導電率 (S/cm)		1.1×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁴

10

【 0 0 5 2 】

【表 2】

20

		比較例					
		No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12
組成 (モル%)	Al ₂ O ₃	6	5	9.2	3.3	—	13
	Li ₂ O	15	30	9.4	13.6	18	18
	GeO ₂	37	32	42.6	50.8	36	35
	P ₂ O ₅	36	33	34.4	32.3	42.2	34
	SiO ₂	6	—	4.4	—	3.8	—
ガラス転移点(°C)		505	451	528	501	525	450
結晶化ピーク温度(°C)		682	560	730	616	647	511
焼成時の試料の状態		圧粉体	圧粉体	圧粉体	圧粉体	圧粉体	圧粉体
焼成温度(°C)		850	650	850	850	850	850
結晶化度		88	100	84	100	94	99
副結晶相/LAGP		0.12	0.40	0.37	0.39	0.21	0.89
リチウムイオン導電率 (S/cm)		3.5×10 ⁻⁵	1.7×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁵	3.9×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁵	2.7×10 ⁻⁵

30

【 0 0 5 3 】

(1) リチウムイオン伝導体前駆体ガラスの作製

まず表中の組成になるように、メタリン酸アルミニウム (Al (P O ₃) ₃)、メタリン酸リチウム (L i P O ₃)、酸化ゲルマニウム (G e O ₂)、リン酸二水素アンモニウム (N H ₄ H ₂ P O ₄) の各原料粉末を調合し、原料バッチを作製した。次に、原料バッチを白金坩堝に入れて、1350 で15分溶融した後、得られた溶融ガラスの一部を500 に熱したカーボン型に流し出し、その後、500 で30分間アニールを行うことによりバルク状ガラスを作製した。また、溶融ガラスの残りを一對の成形ローラー間に流し出すことにより、冷却しながらフィルム形状に成形した。得られたガラスフィルムをボールミルで粉砕し、平均粒子径 D ₅₀ = 5 μm のガラス粉末を得た。

40

【 0 0 5 4 】

ガラス粉末について D T A 測定を行い、ガラス転移点および結晶化ピーク温度を求めた。測定はマクロ型 D T A 装置を用い、昇温速度は10 / 分とした。

50

【 0 0 5 5 】

(2) リチウムイオン伝導体の作製

上記で得られたバルク状ガラスおよびガラス粉末を、表 1 に記載の焼成温度で 3 0 分間焼成し、結晶化させることによりリチウムイオン伝導体を得た。なお、ガラス粉末については、2 . 5 M P a の圧力でプレス成形 (圧粉体) した後に焼成を行った。析出した結晶相を X 線回折測定により同定した結果、主結晶相が $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (x は 0 . 2 ~ 1 程度) 結晶であり、副結晶相 (リチウムイオン伝導性結晶以外の結晶) が主に GeO_2 や AlPO_4 であることを確認した。なお、表中において、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 結晶は「 L A G P 」と表記している。表中の副結晶相 / L A G P は、X R D の各結晶の強度比であり、当該比率が大きいほど副結晶相の割合が多いことを表している。なお、X R D は、粉末 X 線回折装置 (リガク製 R I N T 2 1 0 0) で測定し、電圧 4 0 K V 、電流値 4 0 m A で C u ターゲットにより発生した X 線を用いて、 $2\theta = 10 \sim 60^\circ$ の範囲、 $1^\circ / \text{分}$ で測定した。なお、結晶のピーク強度が 1 0 0 c p s 以下の場合には、そのピークはノイズであると判断することができる。

10

【 0 0 5 6 】

リチウムイオン伝導体を 1 m m 厚に加工し、リチウムイオン伝導率を測定した。

【 0 0 5 7 】

リチウムイオン伝導率は次のようにして求めた。交流インピーダンス法により $10^3 \sim 10^7 \text{ Hz}$ の範囲で測定を行い、C o l e - C o l e プロットから試料の抵抗値を求め、得られた抵抗値からリチウムイオン伝導率を算出した。

20

【 0 0 5 8 】

表 1 から明らかなように、実施例である N o . 1 ~ 6 のリチウムイオン伝導体は、 $1 \sim 1.9 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ という高いリチウムイオン伝導率を示した。一方、比較例である N o . 7 および 9 のリチウムイオン伝導体は結晶化度が低いため、N o . 1 1 のリチウムイオン伝導体は Al_2O_3 が含まれておらずリチウムイオンの伝導パスが確保できていないため、N o . 8 、1 0 および 1 2 のリチウムイオン伝導体は副結晶相の割合が高いため、リチウムイオン伝導率が $1.0 \times 10^{-8} \sim 3.5 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ と低かった。

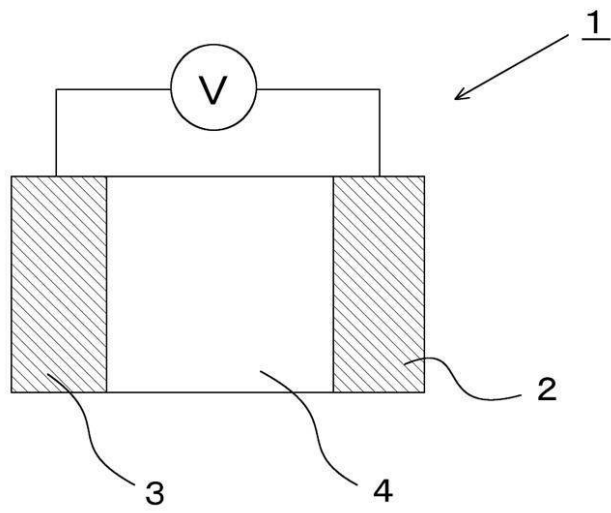
【 符号の説明 】

【 0 0 5 9 】

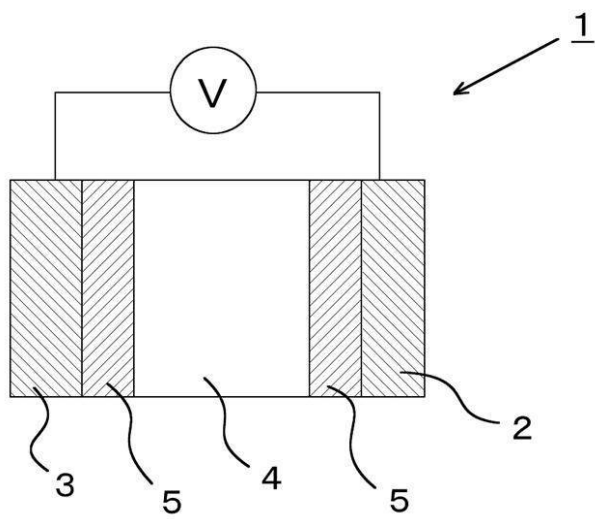
30

- 1 リチウムイオン二次電池
- 2 正極
- 3 負極
- 4 固体電解質
- 5 中間層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特許第3 1 9 7 2 4 6 (J P , B 2)

特許第4 7 4 5 4 7 2 (J P , B 2)

特開平1 1 - 0 3 1 4 1 3 (J P , A)

Ana Milena Cruz, Eduardo Bellini Ferreira, Ana Candida M. Rodrigues , Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO₄ glass-ceramic , Journal of Non-Crystalline Solids , 2 0 0 9 年 8 月 1 9 日 , 2009,355 , 2295-2301

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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

I N T E R G L A D