

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5940101号
(P5940101)

(45) 発行日 平成28年6月29日 (2016. 6. 29)

(24) 登録日 平成28年5月27日 (2016. 5. 27)

(51) Int. Cl.		F I	
CO3C	10/02	(2006.01)	CO3C 10/02
HO1M	10/0562	(2010.01)	HO1M 10/0562
HO1M	10/0567	(2010.01)	HO1M 10/0567
HO1M	4/62	(2006.01)	HO1M 4/62 Z
HO1M	4/13	(2010.01)	HO1M 4/13

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-557019 (P2013-557019)	(73) 特許権者	504299782
(86) (22) 出願日	平成24年2月2日 (2012. 2. 2)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2014-508707 (P2014-508707A)		Schott AG
(43) 公表日	平成26年4月10日 (2014. 4. 10)		ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/051750		Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany
(87) 国際公開番号	W02012/119820	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成24年9月13日 (2012. 9. 13)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
審査請求日	平成26年10月31日 (2014. 10. 31)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	102011013018.7		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成23年3月4日 (2011. 3. 4)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン伝導性ガラスセラミック及び前記ガラスセラミックの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1のリチウムイオン伝導性結晶相を含み、かつ、少なくとも0.5質量%の Ta_2O_5 全含有量を有することを特徴とするガラスセラミックであって、
前記ガラスセラミックは0質量%の GeO_2 を含有し、
前記リチウムイオン伝導性結晶相が、実質的に $Li_{1+x-y}M^{5+}_yM^{3+}_xM^{4+}_2$
 $-x-y (PO_4)_3$ [式中、x及びyは0~1の範囲にあり、 $(1+x-y) > 1$ であり、Mは+3、+4又は+5の原子価のカチオンである] からなるか又は含み、
 M^{5+} が Ta^{5+} であり、

前記ガラスセラミックが、少なくとも1の以下の組成物成分(質量%で)：

- Al_2O_3 0 ~ 20
- Li_2O 2 ~ 12
- P_2O_5 30 ~ 55
- TiO_2 0 ~ 35
- ZrO_2 0 ~ 16
- SiO_2 0 ~ 15
- $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$ 0 ~ 15
- Ga_2O_3 0 ~ 15
- Ta_2O_5 0.5 ~ 36.5
- Nb_2O_5 0 ~ 30

ハロゲン化物 5 未満

M_2O 1 未満 (式中、Mは、 Li^+ を除くアルカリ金属カチオンである)

清澄剤又はフラックス 0 ~ 10 質量%

を有する

ことを特徴とする、前記ガラスセラミック。

【請求項 2】

$10^{-6} S/cm$ より高い、 25 でのリチウムイオン伝導性、及び/又は、 $10^{-9} S/cm$ より低い、 25 での電気伝導性を有することを特徴とする請求項 1 記載のガラスセラミック。

【請求項 3】

測定した密度が理論密度の少なくとも 90% であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガラスセラミック。

【請求項 4】

M^{3+} が Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 及び/又は Fe^{3+} 、及び/又は M^{4+} が Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Si^{4+} 及び/又は Ge^{4+} であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載のガラスセラミック。

【請求項 5】

ガラスセラミックがガラス溶融物から製造したガラスから得られ、前記ガラスは加熱成形され、加熱成形の間に無視できる結晶化を示すことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載のガラスセラミックの製造方法。

【請求項 6】

ガラス粉末を、温度焼結プロセスによってガラスセラミックに変換することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載のガラスセラミックの製造方法。

【請求項 7】

リチウムイオンバッテリーの構成要素としての、
リチウムイオンバッテリー中の電解質としての、
リチウムイオンバッテリー中の電極部分としての、
リチウムイオンバッテリー中の液状電解質への添加剤としての、又は
リチウムイオンバッテリー中の電極上のコーティングとしての、
請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載のガラスセラミックの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン伝導性ガラスセラミック並びにその使用、特にリチウムイオンバッテリーにおけるその使用に関する。

【0002】

充電可能なリチウムイオンバッテリーは通常は液状電解質又はポリマー電解質を含む。そのような電解質は、バッテリーのオーバーヒート又は漏れの場合に発火することがあり、したがって安全リスクを作り出す。液状電解質の使用はさらに、バッテリー中のアノード及びカソードに不所望な二次反応を生じ、これはその容量及び寿命を低下させることがある。同時に、前記バッテリー中ではエネルギー密度が制限されており、それというのも、アノードとしての純粋なリチウム金属の使用は、電解質の化学的又は電気化学的な安定性が足りないために可能でないからである。その代わりに、グラファイトのような、リチウムがその中にインターカレーションされる材料が使用され、それによって、より少ないエネルギー密度を生じる。その場合に、更に問題であるのは、カソードが、充電及び放電の際に強い体積変化を経ることであり、それによって複合体中にストレスが発生する。

【0003】

リチウムイオンバッテリーの安全性、寿命及びエネルギー密度の向上といったこれらの問題は、固体電解質の使用によって解決されることができる。

【0004】

10

20

30

40

50

しかし、今日提供可能な固体電解質は、多くの場合に、少なすぎるイオン伝導性又は深刻な欠点をその製造及びハンドリングにおいて示す。

【0005】

刊行物 DE 102007030604 A1及びUS 2010/0047696 A1は、結晶相を有するセラミック材料、例えば、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_{7+x}A_xG_3-xZrO_{12}$ (A:二価カチオン、G:三価カチオン)の使用を提案する。これら材料は、大抵は固体反応によって製造される。この製造経路の欠点は、生じる材料が、通常は、リチウムイオン伝導に不利に作用することがある残存多孔度を有することにある。さらに、残存多孔度のために、例えばリチウム-空気-セル中の使用のために必要であろう、ガス密な電解質の製造は困難である。

10

【0006】

セラミック材料に対する代替策は、ガラスセラミックであり、その場合に、まずは出発ガラスを溶融し、加熱成形(例えば鋳造)する。出発ガラスは、第二工程において、直接的に(「バルク-ガラスセラミック」)又は粉末として(「焼結ガラスセラミック」)セラミック化される。

【0007】

セラミック化では、相応して選択された温度-時間-管理によって、制御された結晶化が行われることができ、それによってリチウムイオン伝導性のために最適化したガラスセラミック組織の調節が可能になる。それによって、10倍を超える規模での伝導性の改善が達成できる。

20

【0008】

既に様々なリチウムイオン伝導性ガラスセラミックが知られている。一方では、硫化物ガラスセラミック組成物、例えば $Li-S-P$ 、 $Li_2S-B_2S_3-Li_4SiO_4$ 又は $Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ を、他方では酸化物ガラスセラミックを挙げることができる。

【0009】

硫化物組成物 $Li-S-P$ 及び $Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ は、一部では、保護ガス下での出発材料の破碎及び引き続く温度処理(同様に、通常は保護ガス下にある)によって製造される。 $Li-P-S$ ガラスセラミックの製造は、刊行物US 20050107239 A1、US 2009159839 A、JP 2008120666 Aに記載されている。

30

【0010】

$Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ は、例えばA. Hayashi et al., Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 1919-1923が説明するように、粉碎工程を介しても製造されることができ、溶融物を介しても製造されることができ、 $Li_2S-B_2S_3-Li_4SiO_4$ 系からのガラスセラミックもまた、溶融物経路及び引き続く急冷によって製造されることができ、但し、これらプロセス工程もまた空気排除下で実施しなければならない(US 2009011339 A及びY. Seino et al., Solid State Ionics 177 (2006) 2601-2603参照)。達成可能なリチウムイオン伝導性は、室温で $2 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-3} S/cm$ である。

40

【0011】

しかし、保護ガス下での製造及び部分的に手間のかかる粉碎は、硫化物ガラスセラミックの製造価格を高める。加えて、大抵は、ハンドリング及び貯蔵もまた、保護ガス下又は少なくとも水不含雰囲気中で行われなければならない、このことはリチウムバッテリーの製造にとって著しい欠点を意味することがある。

【0012】

これとは対照的に、酸化物系を基礎とするガラスセラミックは、より簡易な、ひいてはより安価な製造及びより高い化学的安定性に優れる。主として、NASICON (Sodium Super-Ionic Conductor)に類似の結晶構造を有する結晶相を有する、ホスファートベースの組成物が知られている。

50

【0013】

刊行物US 20030205467 A1は、主結晶相 $Li_{(1+x)}(Al, Ga)_xTi_{(2-x)}(PO_4)_3$ ($0 < x < 0.8$)を有する P_2O_5 、 TiO_2 、 SiO_2 、 M_2O_3 ($M = Al$ 又は Ga)及び Li_2O からのガラスセラミックの製造を記載する。結晶化により、 $0.6 \sim 1.5 \times 10^{-3} S/cm$ のイオン伝導性が達成された。出発ガラスは、極めて結晶化しやすく、そして、制御できない結晶化を回避すべく、金属プレート上で急冷されなければならない。このことは、成形手段及びガラスセラミック中の組織調節を制限する。

【0014】

刊行物US 6,030,909及びUS 6,485,622では、更に GeO_2 及び ZrO_2 がガラスセラミック中に導入される。 GeO_2 はガラス形成領域を拡大し、そして、結晶化傾向を低下させる。しかし、実地では、この好ましい作用は、ゲルマニウムの高価な原料価格によって制限される。これに対して、 ZrO_2 は、結晶化の強化を生じる。前記刊行物中に挙げられている出発ガラスもまた、制御できない結晶化の傾向があり、そして、通常は、適した出発ガラスを得るべく、急冷されなければならない。Xu et al.は、Electrochem. Commun., 6 (2004) 1233-1237又はMaterials Letters, 58 (2004), 3428-3431において、同様に高い伝導性 $5.7 \times 10^{-4} \sim 6.8 \times 10^{-4} S/cm$ を有する $Li_2O - Cr_2O_3 - P_2O_5$ ガラスセラミックを記載する。しかし、この出発ガラスもまた、強力な結晶化傾向のために、急冷されなければならない。

【0015】

Fe_2O_3 を含むガラスセラミックも記載される(K. Nagamine et al., Solid State Ionics, 179 (2008) 508-515)。ここでは、 $3 \times 10^{-6} S/cm$ のイオン伝導性が見出された。但し、鉄(又は他の多価元素)の使用は、大抵は、固体電解質中で回避しなければならない電気伝導性の発生を生じる。したがって、前記ガラスセラミックは、JP 2008047412 Aに応じて、好ましくはカソード材料として使用され、それというのは、ここでは、カソードのコンタクトを容易にするために、電気伝導性が所望されているからである。

【0016】

前記技術水準から出発して、本発明の課題は、室温で好ましくは少なくとも $10^{-6} S/cm$ のリチウムイオン伝導性を有し、かつ、好ましくはより少ない電気伝導性を有することが望ましい、リチウムイオン伝導性ガラスセラミックを見出し、かつ、製造することである。

【0017】

本発明のガラスセラミックへの変換(セラミック化)のために、好適な出発ガラスは、十分な結晶化安定性を有し、その結果、好ましくはガラス熔融物から加熱成形によって、特に鑄造によって、急冷の必要なしに製造できることが望ましい。同時に、ガラスセラミックも出発ガラスも、空気に対して十分な化学的安定性を有し、その結果、問題の無い貯蔵が可能であることが望ましい。

【0018】

さらに、本発明のガラスセラミックは好ましくはリチウムイオンバッテリー中で使用され、かつ、代替りの製造方法、例えば出発ガラス粉末のセラミック化及び焼結によっても入手可能であることが望ましい。

【0019】

本発明によれば、前記課題は、請求項1に応じて、少なくとも1のリチウムイオン伝導性結晶相を含み、かつ、少なくとも0.5質量%の Ta_2O_5 全含有量を有するガラスセラミックによって解決される。

【0020】

以下では、本発明のガラスセラミックの好ましい実施態様が記載される。

【0021】

10

20

30

40

50

ガラスセラミックは好ましくは 2.5 で 10^{-6} S/cm 超のリチウムイオン伝導性を有する。

【0022】

ガラスセラミックは好ましくは 2.5 で 10^{-9} S/cm 未満、特に 10^{-10} S/cm 未満の電気伝導性を有する。

【0023】

ガラスセラミックの測定した密度は、好ましくは理論密度の少なくとも 90% 、特に少なくとも 95% である。

【0024】

ガラスセラミックのリチウムイオン伝導性結晶相は、好ましくは実質的にNASICONと同形律の Li 化合物からなるか又は前記化合物を含む。前記 Li 化合物は、特に $\text{Li}_{1+x-y}\text{M}^{5+}_y\text{M}^{3+}_x\text{M}^{4+}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ [式中、 x 及び y は $0 \sim 1$ の範囲にあり、 $(1+x-y) > 1$ であり、 M は $+3$ 、 $+4$ 又は $+5$ の原子価のカチオンである]からのものである。

10

【0025】

M^{5+} は好ましくは Ta^{5+} 及び/又は Nb^{5+} 、 M^{3+} は好ましくは Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 及び/又は Fe^{3+} 、及び/又は M^{4+} は好ましくは Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Si^{4+} 及び/又は Ge^{4+} である。

【0026】

好ましくは前記ガラスセラミックは以下の組成物成分の少なくとも 1 を、以下の質量%で有する：

20

Al_2O_3 $0 \sim 20$ 、好ましくは $4 \sim 18$ 、特に好ましくは $6 \sim 15.5$

GeO_2 $0 \sim 38$ 、好ましくは < 20 、特に好ましくは < 10

Li_2O $2 \sim 12$ 、好ましくは $4 \sim 8$

P_2O_5 $30 \sim 55$

TiO_2 $0 \sim 35$

ZrO_2 $0 \sim 16$

SiO_2 $0 \sim 15$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ $0 \sim 15$

Ga_2O_3 $0 \sim 15$

Ta_2O_5 $0.5 \sim 36.5$

Nb_2O_5 $0 \sim 30$

ハロゲン化物 < 5 、好ましくは < 3 、特に好ましくは < 0.3

$\text{M}_2\text{O} < 1$ 、好ましくは < 0.1 (式中、 M は、 Li^+ を除くアルカリ金属カチオンである)

30

並びに更なる成分、例えば清澄剤又はフラックス $0 \sim 10$ 質量%。

【0027】

好ましくは、ガラスセラミックは、ガラス溶融物から製造した出発ガラスから得られ、前記出発ガラスは出発ガラスの加熱成形の間に無視できる結晶化を示す。無視できる結晶化は、ガラスセラミックへと変換可能な出発ガラスがレントゲン無定形である場合に、特に存在する。

40

【0028】

さらに、ガラスセラミックは好ましくは、粉碎して粉末にし、引き続き温度焼結プロセスによってガラスセラミックに変換させた出発ガラスから得られる。

【0029】

本発明のガラスセラミックは好ましくは、リチウムイオンバッテリー、好ましくは再充電可能なリチウムイオンバッテリーの構成要素として、リチウムイオンバッテリー中の電解質として、リチウムイオンバッテリー中の電極部分として、リチウムイオンバッテリー中の液状電解質への添加剤として、又はリチウムイオンバッテリー中の電極上のコーティングとして使用される。

50

【0030】

少なくとも1のリチウムイオン伝導性結晶相及び少なくとも0.5質量%の Ta_2O_5 全含有量を有する本発明のガラスセラミックは、本発明の課題の解決のために特に良好に適しており、それというも、 Ta_2O_5 含有量は出発ガラスの結晶化安定性を実質的に改善するからである。

【0031】

さらに、 Ta_2O_5 は、リチウムイオン伝導性結晶相へと組み込まれることができるため、リチウムイオン伝導性結晶相含分を高めることによって、ガラスセラミックのリチウムイオン伝導性に好ましく作用することができる。しかし、同時に、(電解質の)ガラスセラミックの相対的伝導性はより少ない役割を果たし、それというも、より良好な成形(より少ない結晶化傾向で簡易になる)は、より薄い電解質フィルムの製造を可能にし、その結果、電解質の全体的な抵抗性は低下するためである。

10

【0032】

加えて、 Ta_2O_5 の組み込みは、結晶相の伝導性に好ましく作用し、これは Ta_2O_5/Al_2O_3 比及び/又は Ta_2O_5/TiO_2 比の最適化によってさらに改善される。

【0033】

酸化タンタルの使用の更なる利点は、酸化ゲルマニウムに対して顕著に低下した混合コスト(Gemengekost)である。 Ta_2O_5 の原料コストは GeO_2 のコストの約1/3であり、このことはガラスセラミックからの固体電解質の経済的な製造を初めて可能にする。

【0034】

ガラスセラミックは好ましくは0.5~30質量%の Ta_2O_5 、特に好ましくは0.5~20質量%の Ta_2O_5 を含む。

20

【0035】

ガラスセラミックの主結晶相として、好ましくは通常は、NASICON構造を有する $Li_{1+x-y}M^{3+}_xM^{4+}_{2-x-y}M^{5+}_y(PO_4)_3$ が形成される[式中、 M^{5+} は、 Ta 及び場合によって Nb 、 M^{3+} は Al 、 Cr 、 Ga 、 Fe 及び M^{4+} は Ti 、 Zr 、 Si 、 Ge であってよい]。

【0036】

含まれるリチウムは、この場合に、イオン伝導体として利用され、したがって、十分な濃度(少なくとも2質量%、より良好には少なくとも4質量%の Li_2O)でガラスセラミック中に含まれてなければならない。しかし、12質量%超の高過ぎる濃度は、リチウムイオン伝導性に関して利点を生じず、そして、ガラスセラミックの化学的安定性を損なう可能性がある。酸化リンはガラス形成剤として使用され、かつ、ガラスセラミックの結晶相の基本骨格も形成する。ここで30~55質量%の P_2O_5 を有する組成物が好ましいことが判明した。

30

【0037】

酸化ゲルマニウムは、出発ガラスの安定性を改善し、かつ、ガラスセラミックの結晶相へと組み込まれる。この好ましい作用は、30質量%超の GeO_2 では経済的な製造が疑わしく見える高い原料コストによって相対化される。

【0038】

酸化アルミニウムは、ネットワークコンバーターとして作用し、かつ、タンタル及びニオブの五価酸化物と組み合わせて結晶相中へ組み込まれる。

40

【0039】

酸化チタン及び酸化ジルコニウムもまた結晶相へと組み込まれることができる。特別に酸化チタンにとって、イオン伝導性への好ましい作用が知られている。但し、両方の酸化物は結晶化を支援するため、その結果、その量は限定されることが望ましい。 TiO_2 では、さらに、 Ti^{4+} から Ti^{3+} への可能性のある還元によって電気化学的安定性が低下し、結果として、電氣的伝導性が生じることがあり、これはガラスセラミックを電解質として使用する場合には不所望である、という問題が生じることがある。

【0040】

50

15質量%までのSiO₂の添加はガラス形成に好ましく作用することがあるが、より高い含有量ではしばしばイオン伝導性なしの異種相(Fremdphase)が生じることがあり、このことはガラスセラミックの全体的な伝導性を低下させる。

【0041】

同様に結晶相へと組み込まれてよい酸化クロム及び酸化鉄の使用は可能である。但し、TiO₂の場合と同様に、この量は、ガラスセラミックの電気化学的安定性が維持されたままであり、そして、電解質としての使用の場合に電氣的伝導性が低下されるように制限すべきである。

【0042】

これに対して、ガラスセラミックが電極の構成要素として使用されることが望ましい場合には、電流誘導をより容易にするために、ガラスセラミックの電氣的伝導性が所望される。

10

【0043】

Ga₂O₃の使用は、Al₂O₃の使用に似て作用するが、しかし、より高い原料コストに制限されて、極めて希少な利点しか生じない。

【0044】

更なる成分として、本発明のガラスセラミックは他の成分を含むことができ、例えば通常の清澄剤及びフラックス、例えばAs₂O₃、Sb₂O₃を、10質量%までの、好ましくは5質量%までの通常の量において含むことができる。

【0045】

通常の工業的原料と共に「持ち込まれる」更なる不純物は、1質量%、好ましくは0.5質量%を超えないことが望ましい。

20

【0046】

ガラスセラミックは、出発ガラスの溶融挙動の改善のために、5質量%までの、好ましくは3質量%未満のハロゲン化物を含むことができる。しかし、特に好ましくは、実質的にハロゲン化物不含の組成物であり、それというのも、環境保護の理由及び作業保護の理由から、出発ガラスの溶融プロセスの間のハロゲン化物の蒸発は不所望であるからである。

【0047】

ガラスセラミックは、リチウムバッテリーへの不所望なアルカリイオンの導入を回避するために、1質量%未満、好ましくは0.1質量%未満の他のアルカリ金属酸化物(リチウム酸化物を除く)を含むことが望ましい。

30

【0048】

ガラスセラミックとは、本願の意味合いにおいて、溶融技術によって製造される出発ガラスから出発して、狙いを定めた温度処理によって、制御されてガラスセラミック(ガラス相及び結晶相を有する)へと変換される原材料が理解される。固体反応によって製造された類似組成物の材料はこれには該当しない。

【0049】

ガラスセラミックの製造は出発ガラス(バルク出発ガラス)からセラミック化によって又は出発ガラス粉末のセラミック化及び焼結及び/又はプレス処理によって製造されることができ。

40

【0050】

鑄造の際に自然発生的な結晶化なしに製造可能であるという出発ガラスの特性は、焼結プロセスの場合にも好ましく、それというのも、既に部分結晶性のガラス粉末とは対照的に、結晶性でないか又はきわめてわずかにのみ結晶性であるガラス粉末を用いて、より密に焼結したガラスセラミックが製造できるからである。

【0051】

本発明のガラスセラミックは、再充電可能なリチウムイオンバッテリー中の、特に固体-リチウムイオンバッテリー中の電解質として使用できる。そのために、本発明のガラスセラミックは、薄層又は膜として、単独の電解質として又は複数の電解質の構成要素とし

50

て他の材料と一緒に（例えば、ポリマー又はイオン液体と混合して）、使用できる。そのような層又は膜の製造には、出発ガラスの成形手段（鋳造、延伸、ロール、フロート等）の他に、スクリーン印刷、シート鋳造又はコーティング技術といった技術を使用することができる。

【0052】

例えばスパッタ法又はCVD法による塗布を用いた、電極上のコーティングとしての使用もまた可能である。さらに、ガラスセラミックは、電極への添加剤としても使用できる（例えば、電子伝導材料と混合して）。液状電解質で充填したセル中でのセパレーターとしての使用もまた考えられる。

【0053】

実施例：

本発明は、表にまとめた例に基づきさらに説明される。

【0054】

表に挙げた組成を有する個々の出発ガラスを、石英るつぼ中で1500～1650で溶融させ、鋳造して平らな鋳造ブロックにした（厚さ約3～8mm、直径30～40mm）。引き続き、この出発ガラスブロックをガラス転移温度 T_g 未満の温度で放圧し、ゆっくりと室温に冷却した。出発ガラスをまず結晶化の発生に関して光学的に評価し、そして、疑わしい場合にはレントゲン回折を用いて検査した（XRD測定）。本発明の出発ガラスは、鋳造後に無視できる結晶化を示し、全てレントゲン無定形であった。レントゲン無定形とは、出発ガラス試料がXRD測定において回折反射の形の結晶化の兆しを示さないことが理解される。このことは通常は、出発ガラス試料中の1体積%未満の結晶相に相応する。

【0055】

出発ガラスからは、伝導性測定（直径20mm及び厚さ1mmを有する円形スライス）、XRD測定及び部分的密度測定のための試料を製造した。

【0056】

出発ガラスを核形成後に500～600の温度範囲で0～4時間、最高温度620～850及び維持時間6～12時間でセラミック化した（すなわち、ガラスセラミックへ変換した）。

【0057】

使用した核形成温度及びセラミック化温度を、DTA測定（加熱時間5K/分）で測定した。

【0058】

伝導性を、 $10^{-2} \sim 10^7$ Hz及び25～350の範囲内の周波数及び温度依存性のインピーダンス測定を用いてCr/Agスパッタした試料に対して測定した。

【0059】

表中、星（*）をつけた例は比較例である。

【0060】

文献に記載の、リチウムイオン伝導性ガラスセラミックは、強力な失透傾向を示す、すなわち、出発ガラスは、通常は急冷によってのみガラス質に製造される（例えば、比較例6*～8*から認識できるとおり）か、又は、著しい量（>37質量%）の GeO_2 を含み、このことは製造コストを著しく高くする（例5*）。例1及び2は、リチウム伝導性を阻止することなく、ゲルマニウム含分が酸化タンタルによって置換可能であることを示す。 Ta_2O_5 の価格は、 GeO_2 よりも遙かに安価であるので、こうして製造コストは低下させることができる。

【0061】

例3では、 GeO_2 割合がさらに低下されており、そして、ここでも $10^{-6} S/cm$ を超える高いイオン伝導性が測定された。

【0062】

これら例の比較は、伝導性が確かに例5*のタンタル不含の試料に比較してまず低下す

10

20

30

40

50

るが、しかし引き続き、残存するゲルマニウム含有量とは無関係に $5 \times 10^{-6} \text{ S / cm} \sim 10^{-5} \text{ S / cm}$ 範囲に存続し続けることを示す。

【0063】

文献においては、ゲルマニウム含分の減少のための代替的な経路として、酸化チタンの使用が記載される（比較例 5*、6* 及び 8*）。しかし、このことは、出発ガラスが既に鋳造の際に結晶化することを生じる。例 4 は、酸化タンタルの好ましい作用を説明する。このガラスは 16 質量% 超の TiO_2 を含むものの、急冷なしにガラス質に製造される。同時に、そこから製造されたガラスセラミックは、イオン伝導性 $2.2 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ を有し、かつ、ゲルマニウムを含まないためにコスト安に製造可能である。

【0064】

本発明のガラスセラミックは、焼結ガラスセラミックとしても製造できる。そのために、出発ガラスは、上記のように、熔融され、そして、バンド成形機械（リボン機械）で成形される。この場合に、液状ガラスは冷却した金属ロール上に注ぎ出され、そしてガラスリボンへと加工される。引き続きガラスリボンを、イソプロパノール中で粉碎した。生じるガラス粉末を、回転蒸発器中で乾燥させ、冷間等方加工プレスした。このプレス体をその後、上述の試料に類似してセラミック化し、インピーダンス測定を用いて特性決定した。この試料で測定した伝導性は $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S / cm}$ の規模にあり、このことは、本発明のガラスセラミックが焼結プロセスを介しても製造できることを示す。

【0065】

そして、例えば、実施例 4 と同一の組成を有する溶融物を、上記のように製造した。ガラスリボンの一部をまずセラミック化（850 / 12 h）し、その後粉碎した。他の部分を、事前のセラミック化なしに粉碎してガラス粉末にした。両方の粉末で、 $d_{50} = 0.4 \mu\text{m}$ の匹敵する粒径を測定した。

【0066】

引き続き、両方の粉末からプレス体を製造し、850 / 12 h で焼結させた。ガラス質材料から製造した試料の伝導性は $1 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ であり、それに対して、セラミック化材料から製造した試料は $8.5 \times 10^{-6} \text{ S / cm}$ の伝導性を示した。

【0067】

表（本発明のガラスセラミックの例及び比較例）

10

20

【表 1】

	例 1	例 2	例 3	例 4
Al ₂ O ₃	5,98	5,89	4,93	5,35
GeO ₂	36,33	35,27	25,98	---
Li ₂ O	5,61	5,52	4,81	5,22
P ₂ O ₅	49,98	49,19	42,31	45,91
Ta ₂ O ₅	2,1	4,13	21,97	23,17
TiO ₂	---	---	---	16,41
SiO ₂	---	---	---	3,94
出発ガラス の外観	透明	透明	白色, 曇り (entmischt)	暗い (紫色)
DTA ピーク	623,6°C	620,5°C	660,6°C	699,7°C, 745,4°C
セラミック化	550°C/4 h + 620°C/12 h	550°C/4 h + 620°C/12 h	550°C/4 h + 700°C/12 h	550°C/4 h + 745°C/12 h
ガラス セラミック密度	3,2216 g/cm ³	3,2 g/cm ³	3,4757 g/cm ³	3,1963 g/cm ³
25°Cでの ガラスセラミック 伝導性	6,16 x 10 ⁻⁶ S/cm	1,06 x 10 ⁻⁵ S/cm	5,71 x 10 ⁻⁶ S/cm	1,8 x 10 ⁻⁵ S/cm
結晶相	Li(Ge,Ta) ₂ (PO ₄) ₃	Li(Ge,Ta) ₂ (PO ₄) ₃	Li(Ge,Ta) ₂ (PO ₄) ₃ , TaPO ₅	LiTi ₂ (PO ₄) ₃
セラミック化	850°C/12 h	850°C/12 h	850°C/12 h	850°C/12 h
25°Cでの ガラスセラミック 伝導性	1,1 x 10 ⁻⁴ S/cm	1,5 x 10 ⁻⁴ S/cm	1 x 10 ⁻⁵ S/cm	2,2 x 10 ⁻⁵ S/cm

10

20

30

40

【 0 0 6 8 】

【表 2】

表続き

	例 5*	例 6*	例 7*	例 8*
Al ₂ O ₃	6,08	8,13	8,06	9,26
GeO ₂	37,43	16,69	---	---
Li ₂ O	5,7	4,47	4,72	4,22
P ₂ O ₅	50,79	52,37	52,37	55,87
Ta ₂ O ₅	---	---	---	---
TiO ₂	---	15,94	32	30,64
SiO ₂	---	2,4	2,85	---
出発ガラス の外観	透明	鑄造で結晶化 部分的にガラス質	鑄造で結晶化	鑄造で結晶化 紫色
DTA ピーク	612,1°C	649,9°C	1069,9°C, 1231,4°C, 1323,9°C	691,6°C; 777,8°C
セラミック化	850°C/12 h	900°C/12 h	900°C/12 h	950°C/12 h
ガラス セラミック密度	n.b.	多孔質 試料	n.b.	n.b.
25°Cでの ガラスセラミック 伝導性	1,64 x 10 ⁻⁴ S/cm	調製可能でない	6,17 x 10 ⁻⁶ S/cm	5,99 x 10 ⁻⁶ S/cm
結晶相	n.b.	Li(Ti,Ge) ₂ (PO ₄) ₃ , アナターゼ	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	LiTi ₂ (PO ₄) ₃ , AlPO ₄

n.b. = 決定せず

【 0 0 6 9 】

【表 3】

表続き

	例 5*	例 6*	例 7*	例 8*
Al ₂ O ₃	6,08	8,13	8,06	9,26
GeO ₂	37,43	16,69	---	---
Li ₂ O	5,7	4,47	4,72	4,22
P ₂ O ₅	50,79	52,37	52,37	55,87
Ta ₂ O ₅	---	---	---	---
TiO ₂	---	15,94	32	30,64
SiO ₂	---	2,4	2,85	---
出発ガラス の外観	透明	鑄造で結晶化 部分的にガラス質	鑄造で結晶化	鑄造で結晶化 紫色
DTA-ピーク	612,1°C	649,9°C	1069,9°C, 1231,4°C, 1323,9°C	691,6°C; 777,8°C
セラミック化	850°C/12 h	900°C/12 h	900°C/12 h	950°C/12 h
ガラス セラミック密度	n.b.	多孔質 試料	n.b.	n.b.
25°Cでの ガラスセラミック 伝導性	1,64 x 10 ⁻⁴ S/cm	調製可能でない	6,17 x 10 ⁻⁶ S/cm	5,99 x 10 ⁻⁶ S/cm
結晶相	n.b.	Li(Ti,Ge) ₂ (PO ₄) ₃ , アナターゼ	LiTi ₂ (PO ₄) ₃	LiTi ₂ (PO ₄) ₃ , AlPO ₄

n.b. = 決定せず

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

【表 4】

表続き

	例 9	例 10	例 11	例 12
Al ₂ O ₃	6,68	6,67	5,38	4,88
GeO ₂	-	-	-	-
Li ₂ O	4,9	5,38	5,78	4,77
P ₂ O ₅	43,02	42,95	46,15	41,93
Ta ₂ O ₅	28,95	28,91	23,3	31,75
TiO ₂	12,76	15,35	16,49	13,07
SiO ₂	3,69	0,74	2,9	3,6
出発ガラス の外観	紫色	紫色	紫色	紫色
DTA-ピーク	726,5°C, 789,7°C	721°C, 857°C	697,1°C	740,7°C
セラミック化	800°C/12 h	860°C/12 h	850°C/12 h	850°C/12 h
25°Cでの ガラスセラミック 伝導性	1,5 x 10 ⁻⁵ S/cm	2,3 x 10 ⁻⁶ S/cm	3,1 x 10 ⁻⁵ S/cm	3,2 x 10 ⁻⁵ S/cm
セラミック化	900°C/12 h	-	-	900°C/12 h
25°Cでの ガラスセラミック 伝導性	3,8 x 10 ⁻⁵ S/cm	-	-	2,7 x 10 ⁻⁵ S/cm

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

【表 5】

表続き

	例 13	例 14
Al ₂ O ₃	5,40	4,93
GeO ₂	-	-
Li ₂ O	5,27	4,81
P ₂ O ₅	46,35	42,31
Ta ₂ O ₅	23,40	21,36
TiO ₂	12,69	7,72
SiO ₂	6,89	18,86
出発ガラス の外観	紫色	紫-灰色
DTA-ピーク	699,9°C	n.b.
セラミック化	850°C/12 h	850°C/12 h
25°Cでの ガラスセラミック 伝導性	4,7 x 10 ⁻⁶ S/cm	2,2 x 10 ⁻⁷ S/cm
セラミック化	900°C/12 h	-
25°Cでの ガラスセラミック 伝導性	2,5 x 10 ⁻⁶ S/cm	-

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 マイケ シュナイダー
ドイツ連邦共和国 タウヌスシュタイン ルートヴィヒ - ハンゾン - シュトラーセ 17
- (72)発明者 ヴォルフガング シュミートパウアー
ドイツ連邦共和国 マインツ アム アイスケラー 63
- (72)発明者 オリヴァー ホーホライン
ドイツ連邦共和国 マインツ アム フルートグラーベン 7
- (72)発明者 トーマス プファイファー
ドイツ連邦共和国 インゲルハイム アウトウンシュトラーセ 3
- (72)発明者 ソーニャ ラウアー
ドイツ連邦共和国 ビショフスハイム カールスバーダー シュトラーセ 8

審査官 立木 林

- (56)参考文献 特開2000-034134(JP, A)
特開平10-97811(JP, A)
特開昭59-162147(JP, A)
特開平11-139845(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00 - 14/00
H01M 6/18
H01M 8/10
INTERGLAD