

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6748058号  
(P6748058)

(45) 発行日 令和2年8月26日 (2020.8.26)

(24) 登録日 令和2年8月11日 (2020.8.11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 B 13/00 (2006.01)

H O 1 B 13/00

Z

C O 4 B 35/447 (2006.01)

C O 4 B 35/447

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2017-250681 (P2017-250681)  
 (22) 出願日 平成29年12月27日 (2017.12.27)  
 (62) 分割の表示 特願2014-544865 (P2014-544865)  
                   の分割  
           原出願日 平成24年11月29日 (2012.11.29)  
 (65) 公開番号 特開2018-92936 (P2018-92936A)  
 (43) 公開日 平成30年6月14日 (2018.6.14)  
           審査請求日 平成30年1月25日 (2018.1.25)  
 (31) 優先権主張番号 13/306,011  
 (32) 優先日 平成23年11月29日 (2011.11.29)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
                   米国 (US)

(73) 特許権者 397068274  
                   コーニング インコーポレイテッド  
                   アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
                   31 コーニング リヴァーフロント ブ  
                   ラザ 1  
 (74) 代理人 100073184  
                   弁理士 柳田 征史  
 (72) 発明者 ブルース ガーディナー エイトキン  
                   アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
                   30 コーニング ビーヴァー ポンド  
                   レイン 10235  
 (72) 発明者 マイケル エドワード バディング  
                   アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
                   21 キャンベル ウォーターズ ロード  
                   5165

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックリチウムイオン固体電解質の反応焼結

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体リチウムイオン電解質膜を形成する方法であって、

リン酸リチウムガラス、リン酸ゲルマニウムガラス、リン酸リチウムアルミニウムガラスおよび結晶化リン酸リチウムアルミニウムセラミックからなる群から選択された、非晶質、ガラス質または低溶融温度固体反応体を、耐火性酸化物反応体と組み合わせて、混合物を形成する工程と、

前記混合物をキャストして、グリーンボディを形成する工程と、

前記グリーンボディを焼結して、固体膜を形成する工程であって、その焼結の間に、前記低溶融温度固体反応体が前記耐火性酸化物反応体と反応して前記固体膜を形成する工程と、

を含んでなり、

前記耐火性酸化物反応体が、酸化チタン、酸化スズおよび酸化ゲルマニウムからなる群から選択されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記低溶融温度固体反応体は、前記反応の間に実質的に消費されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記低溶融温度固体反応体の平均粒径が 0.5 マイクロメートル未満であり、そして前記耐火性酸化物反応体の平均粒径が 0.5 マイクロメートル未満であることを特徴とする

10

20

、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

焼結温度が 1 1 0 0 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記膜の密度が、その理論的な密度の少なくとも 9 5 % であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願への相互参照】

【0 0 0 1】

本出願は、2 0 1 1 年 1 1 月 2 9 日出願の米国特許出願第 1 3 / 3 0 6 , 0 1 1 号明細書の米国特許法第 1 2 0 条に基づく優先権の利益を主張する。本明細書は上記特許出願の内容に依拠し、また上記特許出願の内容は参照によって全体的に組み込まれる。

【技術分野】

【0 0 0 2】

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

【背景技術】

【0 0 0 3】

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

【0 0 0 4】

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

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

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

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

10

20

30

40

50

## 【0007】

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

10

## 【0008】

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

## 【0009】

式  $Li_{1+x-y}M_xM'_{2-x-y}M''_y(PO_4)_3$  (式中、Mは3<sup>+</sup>イオンであり、M'は4<sup>+</sup>イオンであり、かつM''は5<sup>+</sup>イオンである) で表される組成を有する固体リチウムイオン電解質膜も開示される。上記において、0 ≤ x ≤ 2 および 0 ≤ y ≤ 2 である。一例の実施形態において、生成物組成は、 $NaZr_2(PO_4)_3$  (「NZP」) 結晶構造を有するリン酸リチウム金属である。例えば、実施形態は、高密度、気密性の  $Li_{1.4}Al_{0.4}Sn_{1.6}(PO_4)_3$  リチウムイオン電解質膜に関する。

20

## 【0010】

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

## 【0011】

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

30

## 【0012】

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

40

## 【0013】

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

## 【図面の簡単な説明】

50

## 【0014】

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

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

【図3】実施形態に従って製造されるLATP膜のSEM断面顕微鏡写真である。

【図4】XRDスキンの系統群、例えば、リン酸チタン粉末である。

【図5】XRDスキンの系統群、例えば、リン酸アルミニウムチタン粉末である。

【発明を実施するための形態】

## 【0015】

10

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

## 【0016】

20

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

## 【0017】

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

30

## 【0018】

非晶質、ガラス質または低熔融温度反応体は、例えば、リン酸リチウムガラス、またはリン酸リチウムアルミニウムガラス(例えば、39% $\text{Li}_2\text{O}+11\%\text{Al}_2\text{O}_3+50\%\text{P}_2\text{O}_5$ )を含んでなることができる。追加的な例のガラスには、リン酸ゲルマニウム(例えば、75% $\text{GeO}_2+25\%\text{P}_2\text{O}_5$ )および非晶質リン酸アルミニウムチタンが含まれる。さらなる例の反応体には、結晶化リン酸リチウムアルミニウムセラミックが含まれる。耐火性酸化物には、例えば、酸化チタン、酸化スズおよび酸化ゲルマニウム(すなわち、 $\text{MO}_2$ 酸化物およびセラミック)などの様々な酸化物セラミックが含まれることができる。

40

## 【0019】

非晶質、ガラス質または低熔融温度反応体は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ および $\text{SnO}_2$ などの酸化物変性剤をさらに含んでなってもよい。酸化物変性剤は、使用する場合、非晶質、ガラス質または低熔融温度反応体の多くとも30モル%までに限定される。例えば、酸化物変性剤の濃度は、非晶質、ガラス質または低熔融温度反応体の1、2、5、10、20、25または30モル%であることができる。

## 【0020】

実施形態において、それぞれの反応体の平均粒径は、0.5マイクロメートル未満(例

50

例えば  $d_{50} < 0.5$  マイクロメートル) であることができる。1つまたは全ての反応体の平均粒径は、0.5、0.1、0.05 または 0.01 マイクロメートル未満であることができる。

#### 【0021】

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

10

#### 【0022】

本発明は、以下の実施例を通して、より適切に理解され得る。

#### 【実施例】

#### 【0023】

20

実施例 1 - LP ガラスおよび  $\text{TiO}_2$  による LTP

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

#### 【0024】

図 1 に示される  $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  組成図を参照して、この図中に示される様々な相の水安定性を評価した。黒丸で示される相は安定であるのに対し、白丸で示される相は水中で不安定である。安定性は、各相を蒸留水に曝露し、そして浸出液の伝導率を測定することで測定された。浸出液伝導率の実質的な増加が観察される場合、相は水中で不安定であると考えられる。

30

#### 【0025】

本実施例に従って、そして図 1 を参照して、組成「A」( $25\% \text{Li}_2\text{O} : 75\% \text{P}_2\text{O}_5$ ) のリン酸リチウムガラスは、適切な組成物を溶融および急冷することによって製造される。組成「A」のガラスは、ガラス形成領域中に位置する。ガラスを粉砕し、そして粉砕された  $\text{TiO}_2$  に添加して、わずかに  $\text{TiO}_2$  が過剰な  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  に名目上等しい組成物が得られる。粉砕された粉末は、適切な結合剤および流動学的変性剤と一緒にテープキャストスリップに組み込まれ、グリーンテープにキャストされ、乾燥、切断、剥離され、そして焼結されてセラミック電解質膜が製造される。このプロセスでは、リン酸リチウム塩が  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  と製造する際に消費された後に、水に安定な相が形成される。反応完了の前に、リン酸リチウムガラスは、反応体成分の移動性向上をもたらす、焼結および高密度化を促進する。

40

#### 【0026】

実施例 2 - LAP ガラスおよび  $\text{TiO}_2$  による LATP

組成  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_2 - x(\text{PO}_4)_3$  を有するリチウムイオンセラミック電解質が形成される。この材料はアルミニウムがドーピングされて、 $10^{-4} \text{ S/cm}$  より高い高リチウムイオン伝導率を有することが示された。

#### 【0027】

50

リン酸リチウムガラスと比較して、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  ガラスは吸湿性が低く、マイクロメートル未満の粒径まで粉砕することができる。図2は、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  「LAP」構成空間中のガラス形成領域を示す。領域「1」は、熔融時に透明ガラスを形成する構成範囲と一致し、領域「2」内の組成物は、部分的に結晶化するガラスを形成する。

#### 【0028】

本実施例において、組成（モル％）29.2%  $\text{Li}_2\text{O}$ 、8.3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および62.5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ （組成物「B」）のLAPガラスは、適切な量の炭酸リチウム、メタリン酸アルミニウムおよびリン酸の混合物を溶融することによって製造された。成分を白金るつばで混合し、250℃で一晩乾燥させ、1000℃で溶融させた。1つのケースにおいて、液体溶融物を急冷するために板金上に注ぎ、そして部分的に結晶化したガラスが得られた。部分的結晶化は、粉末X線回折によって識別され、これによって、その他のガラス質マトリックス中の結晶  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  の形成を確認した。別のケースにおいて、板金上に液体溶融物を注ぐことに加えて、注がれたガラスをローラー急冷し、それによって急冷速度が増加し、透明ガラスが得られた。

#### 【0029】

形成されたガラスを破壊し、乾燥粉砕して、自由流動性粉末を形成した。粉末状ガラスは、エタノール、ブタノール、プロピレングリコールおよびEmphos分散剤を含有する溶媒混合物中で混合した。粉末を、 $d_{50} < 0.5$  マイクロメートルの粒径まで、高エネルギーの摩擦ミルで湿式粉砕した。別々に、同様の溶媒系においてナノ  $\text{TiO}_2$  を混合し、そして凝集体径  $d_{50} < 0.5$  マイクロメートルまで摩擦ミルすることによって、ナノ粒子  $\text{TiO}_2$ （Aldrich、一次粒径15nm）を調製した。

#### 【0030】

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

#### 【0031】

2つのミルバッチからの固体（LAPガラス、ナノ  $\text{TiO}_2$ ）を混合し、 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  の組成物が得られ、そして2つの反応体材料の良好な混合を促進するために、さらに粉砕した。ポリビニルブチラル結合剤および可塑剤をミルバッチに溶解し、テープキャスティングスリップを製造した。実施形態において、テープキャスティングスリップは、任意選択的に結合剤および可塑剤の一方または両方を含むことができる。このスリップをテープキャストして、乾燥させ、剥離し、そして2時間850℃で焼結して、試料電解質膜を製造した。

#### 【0032】

試料膜からの試料を直径1インチ（2.54cm）のディスクに切断し、そして微細構造に関してSEM分析、相組成に関してXRDおよび伝導率に関してインピーダンス分光法によって特徴決定した。横断面SEM像は図3に示される。膜300は、自立（すなわち、基材によって支持されていない）、高密度、気密性であり、そして1マイクロメートル未満の平均粒度および約30マイクロメートルの厚さを有する。インピーダンス分光法は、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の伝導率を示す。XRDは、ほぼ純粋な  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  と合致した反射を示す。

#### 【0033】

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

#### 【0034】

##### 実施例3 - LAGP

実施例2に記載されるLAPガラスを、0.5マイクロメートル未満の  $d_{50}$  まで粉砕された  $\text{GeO}_2$  を含有するミルバッチと混合した。テープキャストグリーンテープは、実施例2で使用されるものと同様の方法で調製された。このテープを、乾燥させ、切断し、

10

20

30

40

50

剥離し、そして2時間900 で焼結して、膜試料を製造した。試料を直径1インチ(2.54cm)のディスクに切断し、SEM、XRDおよびインピーダンス分光法によって特徴決定した。得られた膜は、高密度、気密性であり、そして1マイクロメートル未満の平均粒度を有する。XRDによって、ほぼ純粋な $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ が示される。インピーダンス分光法によって、 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の伝導率が示される。

#### 【0035】

##### 実施例4 - LASnP

実施例2に記載されるLAPガラスを、0.5マイクロメートル未満のd50まで粉碎された $\text{SnO}_2$ を含有するミルバッチと混合した。テープキャストグリーンテープは、実施例2で使用されるものと同様の方法で調製された。このテープを、乾燥させ、切断し、剥離し、そして2時間900 で焼結して、膜試料を製造した。試料を直径1インチ(2.54cm)のディスクに切断し、SEM、XRDおよびインピーダンス分光法によって特徴決定した。得られた膜は、高密度、気密性であり、そして1マイクロメートル未満の平均粒度を有する。XRDによって、ほぼ純粋な $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ が示される。インピーダンス分光法によって、 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の伝導率が示される。

#### 【0036】

ガラス相中の酸化スズの制限された溶解性のために、出願者は、本実施例のLASnP組成物はガラスセラミック法によって製造することができないと考えている。

#### 【0037】

##### 実施例5 - 変性LAPガラス

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

#### 【0038】

10

20

30

【表 1】

表 1. 変性 LAP ガラス組成

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

## 【0039】

表 1 中、試料 5 ~ 7 の XRD によって識別される一次相は、それぞれ、 $TiP_2O_7$ 、 $Al(PO_3)_3$  および  $TiP_2O_7$  であった。試料 8 からの XRD スキャンは、非晶質だった。

## 【0040】

## 実施例 6 - 非晶質フレイムスプレー粉末

さらなる実施形態において、気密性 LATP 膜は、非晶質リン酸チタン (TP) および / またはリン酸アルミニウムチタン (ATP) 材料から反応焼結を通して製造することができる。フレイムスプレー熱分解 (FSP) 法を使用して、非晶質 TP および ATP ナノ粉末を生成した。FSP プロセスにおいて、Ti - イソプロポキシド、Al トリ - sec - ブトキシド、 $AlCl_3$ 、トリメチルホスフェートなどの Ti、Al および P 前駆体を、エタノール、イソプロパノール、2 - メトキシエタノールなどの有機溶媒に溶解する。ある種の前駆体の高い揮発性のために、溶液の前駆体濃度は、燃焼の間に前駆体材料の損失を最小化するために、少なくとも 30 % (例えば少なくとも 40 %) であることができる。実施例プロセスでは、スプレーされた液滴を燃焼させるために、 $CH_4/O_2$  フレイムによって取り囲まれるノズルを通して溶液がスプレーされる。フレイム中、前駆体材料は反応して、ナノ粉末生成物を形成する。

## 【0041】

10

20

30

40



## 【表 2】

表 2. 前駆体および TP および ATP 材料の粉末組成

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

10

## 【0042】

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

20

## 【0043】

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

## 【0044】

30

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

## 【0045】

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

40

## 【0046】

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

## 【0047】

他に明白に明示されない限り、本明細書に明かにされるいずれの方法も、その工程が特定の順番で実行されることが必要とされるように解釈されるようには意図されない。した

50

がって、方法請求項が、その工程によって従われる順番を実際に列挙しない場合、あるいは工程が特定の順番に限定されることが請求項または記載において他に特に明示されない場合、いずれかの特定の順番が推測されることは意図されない。

【 0 0 4 8 】

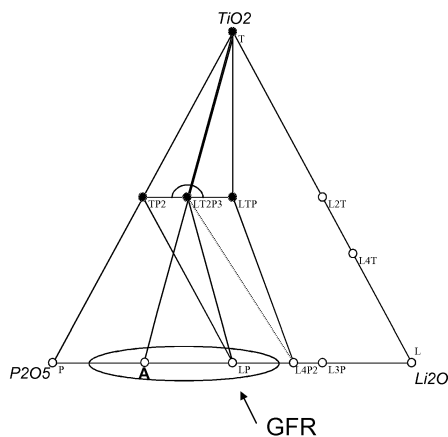
本発明の成分に関する本明細書中の説明が、特定の様式で機能するように「構成される」または「適応される」ことにも留意する。この態様において、そのような成分は、特定の特性を具体化するために、または特定の様式で機能するように「構成される」か、もしくは「適応され」、そのような説明は、意図された使用の説明と対比する構造的な説明である。特に、成分が、成分の既存の物理的条件を示すために「構成される」か、または「適応される」様式で本明細書中に記載されることは、それ自体、成分の構造的な特徴の明確な説明として考えられる。

10

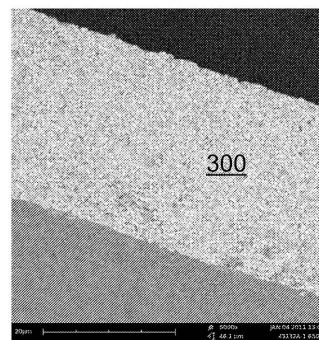
【 0 0 4 9 】

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

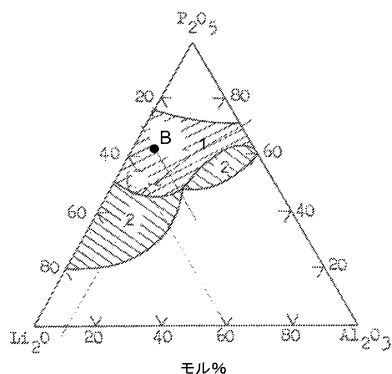
【 図 1 】



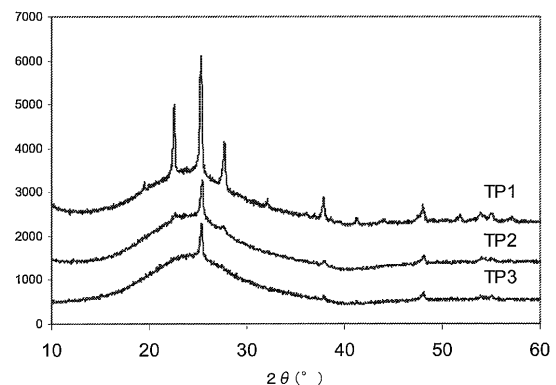
【 図 3 】



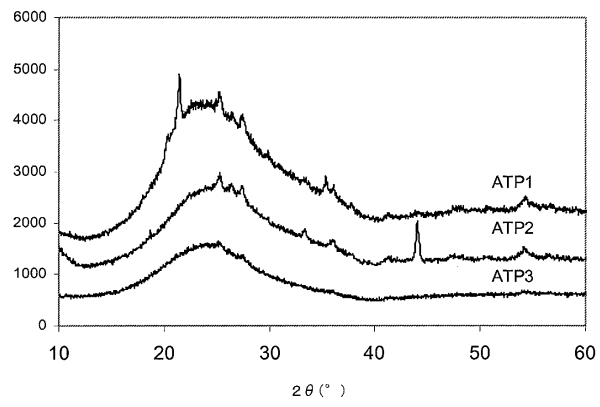
【 図 2 】



【 図 4 】



【図 5】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ジョージ ハルゼー ビール  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 1 4 ビッグ フラッツ ウッドランド ドライヴ 1  
6
- (72)発明者 カーティス ロバート フェケティ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング パーク アヴェニュー 4 0 9
- (72)発明者 ランリック ウェイン ケスター  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 9 サヴォナ ヴェリー ロード 7 0 4 8
- (72)発明者 ロバート マイケル モリーナ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 8 リンドレー ブラウンタウン ロード 1 0 9 0  
4
- (72)発明者 チエン ソン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト コンホクトン ロード  
3 5 0 7

審査官 北嶋 賢二

- (56)参考文献 特開2011-150817(JP, A)  
特開2009-187911(JP, A)  
特開2008-091328(JP, A)  
特開2002-151142(JP, A)  
特開2009-193894(JP, A)  
特開2009-080970(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0562  
C04B 35/447  
H01B 13/00