

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6306935号  
(P6306935)

(45) 発行日 平成30年4月4日(2018.4.4)

(24) 登録日 平成30年3月16日(2018.3.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
	HO 1 M 2/16 M

請求項の数 18 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-97592 (P2014-97592)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成26年5月9日(2014.5.9)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2015-215998 (P2015-215998A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成27年12月3日(2015.12.3)	(74) 代理人	100113365
審査請求日	平成29年1月18日(2017.1.18)		弁理士 高村 雅晴
		(74) 代理人	100131842
			弁理士 加島 広基
		(72) 発明者	林 洋志
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		審査官	神野 将志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム空気電池用セパレータ及びその製造方法、並びにリチウム空気電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体からなるリチウムイオン伝導性セパレータ本体と、

前記セパレータ本体の一方の面に形成され、N A S I C O N型結晶構造を有する酸化物からなるリチウムイオン伝導性保護膜と、  
を備えてなり、前記保護膜が結晶質である、リチウム空気電池用セパレータ。

【請求項2】

前記保護膜が、300 以下の温度で行われる結晶性をもたらず成膜法により形成されたものである、請求項1に記載のセパレータ。

【請求項3】

前記成膜法がエアロゾルデポジション(A D)法である、請求項2に記載のセパレータ。

【請求項4】

前記ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造が少なくともLi、La、Zr及びOを含む構成元素で構成される、請求項1~3のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項5】

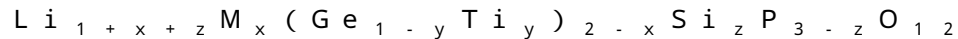
前記構成元素がTa、Nb及び/又はBiをさらに含む、請求項4に記載のセパレータ。

【請求項6】

前記酸化物焼結体が、添加元素としてAlをさらに含む、請求項4又は5に記載のセパレータ。

【請求項7】

前記NASICON型結晶構造を有する酸化物が、下記一般式：



(式中、 $0 < x < 0.8$ 、 $0.1 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、MがAl及びGaから選択される少なくとも1種である)

で表される組成を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項8】

前記一般式が、 $Li_{1+x+z}Al_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$  (式中、 $0 < x < 0.8$ 、 $0.1 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ )である、請求項7に記載のセパレータ。

10

【請求項9】

前記一般式が、 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}P_3O_{12}$  (式中、 $0 < x < 0.8$ )である、請求項7に記載のセパレータ。

【請求項10】

前記セパレータ本体が $10^{-5} S/cm$ 以上のリチウムイオン伝導率を有する、請求項1～9のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項11】

前記セパレータ本体が板状の形状を有する、請求項1～10のいずれか一項に記載のセパレータ。

20

【請求項12】

前記セパレータ本体の厚さが $0.05 \sim 1.0 mm$ である、請求項11に記載のセパレータ。

【請求項13】

前記保護膜の厚さが $0.5 \sim 10 \mu m$ である、請求項1～12のいずれか一項に記載のセパレータ。

【請求項14】

前記保護膜の厚さの、セパレータ本体の厚さに対する比が $0.0005 \sim 0.2$ である、請求項1～13のいずれか一項に記載のセパレータ。

30

【請求項15】

空気極と、リチウムを含む負極と、電解液と、前記負極及び前記電解液の間に介在する請求項1～14のいずれか一項に記載のセパレータとを備えてなり、前記セパレータの前記保護膜の側に前記電解液が配置され、かつ、前記セパレータの前記保護膜を有しない側に前記負極が配置されてなる、リチウム空気電池。

【請求項16】

前記電解液が水系電解液である、請求項15に記載のリチウム空気電池。

【請求項17】

リチウム空気電池用セパレータの製造方法であって、  
ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体からなるリチウムイオン伝導性セパレータ本体を用意する工程と、

40

前記セパレータ本体の一方の面に、NASICON型結晶構造を有する酸化物からなるリチウムイオン伝導性保護膜を、 $300$ 以下の温度で行われる結晶性をもたらす成膜法により形成する工程と、  
を含んでなる、方法。

【請求項18】

前記成膜法がエアロゾルデポジション(AD)法である、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、リチウム空気電池用セパレータ及びその製造方法、並びにリチウム空気電池に関する。

【背景技術】

【0002】

金属空気電池は、リチウム、亜鉛等の金属を負極活物質とし、空気中の酸素を正極活物質として利用する電池である。典型的な金属空気電池は、酸素又は空気を取り入れるガス拡散層中に酸素の酸化還元を促進するための触媒を含んでなる正極と、電解液と、金属負極とを備えてなる。

【0003】

このような金属空気電池の負極金属としてリチウムを用いたリチウム空気電池が、高エネルギー密度を有する電池として期待されている。しかしながら、アルカリ水溶液を電解液に用いた場合、負極リチウムと電解液中の水分が接すると反応してしまうという問題がある。また、充電反応に伴いリチウムがデンドライト状に析出し、最終的には正極に到達してショートを引き起こしうるとの問題もある。

【0004】

かかる問題等に対処すべく、正極と負極との間にセパレータを設けることが行われている。例えば、特許文献1(特表2006-503416号公報)には、リチウム負極を保護するためのセパレータとして、水分透過性が少ないリチウムイオン伝導性のガラスセラミックスを用いることが開示されている。しかしながら、ガラスセラミックスは長期間にわたって水系電解液に接していると、その正極側表面が水分と反応してイオン伝導性が低下し、それにより電池性能が劣化してしまうという問題がある。また、負極側表面はリチウム金属と反応し、イオン伝導性が低下してしまうとの問題もある。そこで、特許文献2(特開2010-56026号公報)では、ガラスセラミックスの一方の面に水への溶解度が低い保護膜を形成し、他方の面にリチウム金属に安定な保護層を形成することが開示されている。しかしながら、この方法では両面に保護膜を形成するため、工程数、保護膜の抵抗、及び保護膜とガラスセラミックス界面の抵抗が増加するという問題がある。

【0005】

ところで、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質として、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ に代表されるLi-La-Zr-O系複合酸化物(以下、LLZという)の組成を有するガーネット型のセラミックス材料が注目されている。LLZはリチウム金属に対して安定であるため、セパレータとして用いる場合、Li負極側に保護層を形成する必要が無い点で有利である。例えば、特許文献3(国際公開第2013/161516号)には、負極とアルカリ電解液とを隔離するセパレータとしてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いたリチウム空気二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2006-503416号公報

【特許文献2】特開2010-56026号公報

【特許文献3】国際公開第2013/161516号

【発明の概要】

【0007】

しかしながら、LLZは二酸化炭素や水分を吸収するため、アルカリ水溶液中で不安定であるとの問題がある。

【0008】

本発明者らは、今般、LLZ等のガーネット系酸化物焼結体からなるセパレータ本体の一方の面に、NASICON型結晶構造を有する酸化物からなる保護膜を、結晶性を損なうことなく形成することにより、片面被覆のみの簡素化された構成ないし工程でありながら、水系電解液に対する安定性(すなわち耐水性)とリチウム含有負極に対する安定性(すなわち耐リチウム性)の両方を兼ね備えた、リチウム空気電池用の低抵抗なセパレータ

10

20

30

40

50

を提供できるとの知見を得た。

【0009】

したがって、本発明の目的は、水系電解液に対する安定性（すなわち耐水性）とリチウム含有負極に対する安定性（すなわち耐リチウム性）の両方を兼ね備えた、リチウム空気電池用の低抵抗なセパレータを提供することにある。

【0010】

本発明の一態様によれば、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体からなるリチウムイオン伝導性セパレータ本体と、

前記セパレータ本体の一方の面に形成され、NASICON型結晶構造を有する酸化物からなるリチウムイオン伝導性保護膜と、

を備えてなり、前記保護膜が結晶質である、リチウム空気電池用セパレータが提供される。

10

【0011】

本発明の別の態様によれば、空気極と、リチウムを含む負極と、電解液と、前記負極及び前記電解液の間に介在する本発明のセパレータとを備えてなり、前記セパレータの前記保護膜の側に前記電解液が配置され、かつ、前記セパレータの前記保護膜を有しない側に前記負極が配置されてなる、リチウム空気電池が提供される。

【0012】

本発明のさらに別の態様によれば、リチウム空気電池用セパレータの製造方法であって、

20

ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体からなるリチウムイオン伝導性セパレータ本体を用意する工程と、

前記セパレータ本体の一方の面に、NASICON型結晶構造を有する酸化物からなるリチウムイオン伝導性保護膜を、300 以下の温度で行われる結晶性をもたらす成膜法により形成する工程と、

を含んでなる、方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明のセパレータの一例を示す模式断面図である。

【図2】エアロゾルデポジション（AD）成膜装置の構成を示す模式断面図である。

30

【図3】例1及び2で用いた電気化学測定系を示す模式断面図である。

【図4】例1においてLLZT板について測定された交流インピーダンス特性を示す図である。

【図5】例2においてLATP被覆LLZT板について測定されたXRDスペクトルである。

【図6】例2においてLATP被覆LLZT板の断面を撮影したSEM写真である。

【図7】例2においてLATP被覆LLZT板について測定された交流インピーダンス特性を示す図である。この図には、比較のため、例1で測定されたLLZT板について測定された交流インピーダンス特性も併せて示してある。

【発明を実施するための形態】

40

【0014】

#### セパレータ及びその製造方法

本発明のセパレータはリチウム空気電池に用いられるものである。図1にセパレータの一例が模式的に示される。図1に示されるセパレータ10は、リチウムイオン伝導性セパレータ本体12（以下、セパレータ本体12という）と、セパレータ本体12の一方の面に形成されるリチウムイオン伝導性保護膜14（以下、保護膜14という）とを備えてなる。このセパレータ10は、リチウム空気電池に組み込まれる場合、保護膜14の側に電解液が配置され、かつ、セパレータ10の保護膜を有しない側（セパレータ本体12が露出した側）にリチウム含有負極が配置されることになるものである。

【0015】

50

セパレータ本体 12 は、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体（以下、ガーネット系焼結体ともいう）からなり、リチウムイオン伝導性を有する典型的には板状の部材である。一方、保護膜 14 は、NASICON 型結晶構造を有する酸化物からなり、リチウムイオン伝導性を有する結晶質の膜である。前述のとおり、LLZ に代表されるガーネット系焼結体はリチウム金属に対して安定なリチウムイオン伝導性固体電解質であるため、セパレータ本体 12 の負極側の面に保護層を設けることなく、リチウム含有負極に対する安定性（すなわち耐リチウム性）を確保することができる。そして、セパレータ本体 12 の電解液側の面に NASICON 型結晶構造を有する酸化物からなる保護膜 14 が設けられることで、水系電解液に対する安定性（すなわち耐水性）をも確保することができる。この点、セパレータ本体 12 単独の場合には、セパレータ本体 12 の電解液中での抵抗が高くなるが、セパレータ本体 12 と電解液との間に保護膜 14 を介在させることで、優れたリチウムイオン伝導性を確保しながら、望ましく低い抵抗を実現することができる。その上、前述のように、セパレータ本体 12 の負極側の面には耐リチウム保護層を設ける必要が無いことから、そのような保護層及びその界面に起因する抵抗の増大をも回避することができる。その結果、本発明のセパレータ 10 はリチウム空気電池に組み込まれた場合に望ましく低い抵抗を実現することができる。そして、かかる本発明のセパレータ 10 は片面被覆のみの簡素化された構成であるため、特許文献 2 に開示されるような両面被覆のセパレータと比べて、より簡素化された工程でより安価に製造できるとの利点もある。

#### 【0016】

セパレータ本体 12 は、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体からなる。ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造は少なくとも Li、La、Zr 及び O を含む構成元素で構成されるのが好ましい。ガーネット系セラミックス材料は、負極リチウムと直接接触しても反応が起きないリチウムイオン伝導材料であるが、とりわけ、Li、La、Zr 及び O を含んで構成されるガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体が、焼結性に優れて緻密化しやすく、かつ、イオン伝導率も高い。この種の組成のガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造は LLZ 結晶構造と呼ばれ、CSD (Cambridge Structural Database) の X 線回折ファイル No. 422259 ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) に類似の XRD パターンを有する。なお、No. 422259 と比較すると構成元素が異なり、またセラミックス中の Li 濃度などが異なる可能性があるため、回折角度や回折強度比が異なる場合もある。La に対する Li のモル数の比  $\text{Li}/\text{La}$  は 2.0 以上 2.5 以下であることが好ましく、La に対する Zr のモル比  $\text{Zr}/\text{La}$  は 0.5 以上 0.67 以下であるのが好ましい。このガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造は Ta、Nb 及び / 又は Bi をさらに含んで構成されるものであってもよい。すなわち、LLZ の Zr の一部が Ta、Nb 及び / 又は Bi で置換されることにより、置換前に比べて伝導率を向上させることができ、Ta で置換されるのが特に効果的である。Zr の Nb 及び / 又は Ta による置換量（モル比）は、 $(\text{Ta} + \text{Nb} + \text{Bi})/\text{La}$  のモル比が 0.03 以上 0.20 以下となる量にすることが好ましい。また、このガーネット系酸化物焼結体は添加元素として Al をさらに含んでいるのが好ましく、これらの元素は結晶格子に存在してもよいし、結晶格子以外に存在していてもよい。Al の添加量は焼結体の 0.01 ~ 1 質量% とするのが好ましく、La に対する Al のモル比  $\text{Al}/\text{La}$  は、0.008 ~ 0.12 であるのが好ましい。

#### 【0017】

セパレータ本体 12 は、電解液及び水酸化物イオン等が通過する連通孔が存在すると負極の劣化に繋がるため緻密であることが望ましく、例えば、90% 以上の相対密度を有するのが好ましく、より好ましくは 95% 以上であり、このような高い相対密度は原料粉末の粒径及び焼結温度等を適宜制御することにより実現することができる。なお、相対密度は、アルキメデス法により測定することができる。セパレータ本体 12 は  $10^{-5} \text{ S/cm}$  以上のリチウムイオン伝導率を有するのが好ましく、より好ましくは  $10^{-4} \text{ S/cm}$  以上のリチウムイオン伝導率を有する。

## 【0018】

セパレータ本体12の形状は特に限定されないが、板状に形成されるのが典型的である。板状のセパレータ本体12の厚さは、好ましくは0.05~1.0mmであり、より好ましくは0.05~0.5mmであり、さらに好ましくは0.05~0.2mmである。

## 【0019】

保護膜14は、セパレータ本体の一方の面に形成され、NASICON型結晶構造を有する酸化物からなる。NASICON型結晶構造を有する酸化物は、一般式： $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_2-xSi_zP_{3-z}O_{12}$ （式中、 $0 < x < 0.8$ 、 $0.1 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ 、MがAl及びGaから選択される少なくとも1種である）で表される組成を有するのが好ましい。xの範囲は $0 < x < 0.8$ であり、好ましくは $0 < x < 0.65$ であり、より好ましくは $0 < x < 0.5$ である。yの範囲は $0.1 < y < 1.0$ であり、好ましくは $0.3 < y < 1.0$ であり、より好ましくは $0.5 < y < 1.0$ である。zの範囲は $0 < z < 0.6$ であり、好ましくは $0 < z < 0.5$ であり、より好ましくは $0 < z < 0.4$ である。上記一般式においてMがAlであるのがより好ましく、この場合、上記一般式は、 $Li_{1+x+z}Al_x(Ge_{1-y}Ti_y)_2-xSi_zP_{3-z}O_{12}$ （式中、 $0 < x < 0.8$ 、 $0.1 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.6$ ）と表すことができる。Alを含むことでイオン伝導率が向上する。特に好ましくは $y = 1.0$ であり、この場合、上記一般式は $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}P_3O_{12}$ （式中、 $0 < x < 0.8$ ）と表すことができ、この組成はLATPと一般的に称されている。

## 【0020】

保護膜14は結晶質であり、好ましくは高い結晶性及び高い緻密性を有する。結晶質であること、特に高い結晶性及び高い緻密性は、リチウムイオン伝導性及び耐水性の向上、並びに低抵抗化の実現に寄与する。保護膜14はNASICON型結晶構造を有する酸化物からなるため、結晶質であることは当然に要求される特性ともいえるが、実際にNASICON型酸化物をLLZ等のガーネット系焼結体上に成膜して結晶質を確保することは必ずしも容易なことではない。というのも、一般的に行われる成膜法の多くが、NASICON型酸化物（例えばLATP）からなる膜に望ましくない変質ないし劣化をもたらさうからである。例えば、セラミックスを成膜する一般的な方法としてスパッタリング法等が挙げられるが、このような方法を採用した場合、膜の結晶性が低下し、それにより膜のイオン伝導性が低下してしまう。その上、結晶性の向上を試みるべくスパッタリング等により形成された膜（例えばLATP膜）に熱処理を施すと、結晶性が回復する温度より低い温度（例えば400）でセパレータ本体12（例えばLLZ板）と保護膜14（例えばLATP膜）が反応し、界面に高抵抗の層を形成してしまう。

## 【0021】

そこで、保護膜14は、300以下の温度で行われる結晶性をもたらす成膜法により形成されるのが好ましく、より好ましい成膜温度は200以下である。成膜温度の下限値は特に限定されないが、常温であってよい。そのような成膜法の好ましい例としては、エアロゾルデポジション（AD）法、パウダージェットデポジション（PJD）法、水熱合成法が挙げられる。もっとも、LLZは水に溶解しうるため、水の不存在下で行われる成膜法がより好ましく、そのような例としては、エアロゾルデポジション（AD）法、パウダージェットデポジション（PJD）法が挙げられる。

## 【0022】

特に、エアロゾルデポジション（AD）法が、低温で結晶性の高い保護膜14を形成することができる点で特に好ましい。AD法は、近年、緻密なセラミックス膜を常温で形成できる手法として注目されている成膜法である。このAD法は、エアロゾル化された原料粒子が高速で基板に衝突した際、発生した応力によって粒子が塑性変形し、活性となった粒子表面と基板とのメカノケミカル反応により成膜されると考えられている。

## 【0023】

AD法による成膜は、原料粉末を用い、図2に示される成膜装置20により行うことができる。図2に示される成膜装置20は、大気圧より低い気圧の雰囲気下で原料粉末を基

10

20

30

40

50

板上に噴射するAD法に用いられる装置として構成されている。この成膜装置20は、原料成分を含む原料粉末のエアロゾルを生成するエアロゾル生成部22と、原料粉末を基板21に噴射して原料成分を含む膜を形成する成膜部30とを備えている。エアロゾル生成部22は、原料粉末を収容し図示しないガスボンベからのキャリアガスの供給を受けてエアロゾルを生成するエアロゾル生成室23と、生成したエアロゾルを成膜部30へ供給する原料供給管24とを備えている。成膜部30は、基板21にエアロゾルを噴射する成膜チャンバ32と、成膜チャンバ32の内部に配設され基板21を固定する基板ホルダ34と、基板ホルダ34をX軸-Y軸方向に移動するX-Yステージ33とを備えている。また、成膜部30は、先端にスリット37が形成されエアロゾルを基板21へ噴射する噴射ノズル36と、成膜チャンバ32を減圧する真空ポンプ38とを備えている。

10

## 【0024】

保護膜14の厚さは特に限定されないが、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ である。特に、本発明のセパレータ10において、保護膜14の厚さの、セパレータ本体12の厚さに対する比が、 $0.0005 \sim 0.2$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.0005 \sim 0.1$ であり、さらに好ましくは $0.0005 \sim 0.05$ である。

## 【0025】

リチウム空気電池

本発明のセパレータを用いてリチウム空気電池を作製することができる。このようなリチウム空気電池は、空気極と、リチウムを含む負極と、電解液と、負極及び電解液の間に介在する本発明のセパレータとを備えてなるものであればよい。セパレータ10の保護膜14の側に電解液が配置され、かつ、セパレータ10の保護膜14を有しない側(すなわち保護膜14と反対側)に負極が配置されてなる。セパレータ以外の構成は、特許文献3に記載されるような公知の構成を採用すればよく特に限定されない。

20

## 【0026】

空気極は、リチウム空気電池における正極として機能するものであれば特に限定されず、酸素を正極活物質として利用可能な種々の空気極が使用可能である。空気極の好ましい例としては、黒鉛等の酸化還元触媒機能を有するカーボン系材料、白金、ニッケル等の酸化還元触媒機能を有する金属、ペロブスカイト型酸化物、二酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、スピネル酸化物等の酸化還元触媒機能を有する無機酸化物といった触媒材料が挙げられ、中でも、酸化還元触媒機能を有する触媒が担持された多孔質炭素材料であるのが好ましい。空気極は導電材及び/又はバインダーを含んでいてもよい。

30

## 【0027】

負極はリチウムを含んで構成され、放電時に負極でリチウムがリチウムイオンに酸化されるものであれば特に限定されない。負極を構成する材料の好ましい例としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウム化合物等が挙げられ、リチウム合金の例としては、リチウムアルミニウム、リチウムシリコン、リチウムインジウム、リチウム錫などが挙げられ、リチウム化合物の例としては、窒化リチウム、リチウムカーボン等が挙げられるが、金属リチウムが大容量及びサイクル安定性の観点からより好ましい。

## 【0028】

電解液が水系電解液であるのが好ましく、より好ましくは水系アルカリ電解液である。そのようなアルカリ電解液の好ましい例としては、水酸化リチウムを水又は水系溶媒に溶解させたものが挙げられ、特に好ましくは水酸化リチウム水溶液である。また、アルカリ電解液はリチウムハライドを含むものであってもよく、リチウムハライドの好ましい例としては、フッ化リチウム(LiF)、塩化リチウム(LiCl)、臭化リチウム(LiBr)、ヨウ化リチウム(LiI)等が挙げられる。

40

## 【実施例】

## 【0029】

本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

## 【0030】

50

例 1 : LLZT板 (セパレータ本体) の作製及び評価

## (1) LLZT板の作製

セパレータ本体に相当する部材として、ZrがTaで一部置換され且つ焼結助剤としてAlが添加されたLLZ系酸化物焼結体からなる板 (以下、LLZT板という) を以下のようにして作製した。

## 【0031】

焼成用原料調製のための各原料成分として、水酸化リチウム (関東化学株式会社)、水酸化ランタン (信越化学工業株式会社)、酸化ジルコニウム (東ソー株式会社)、酸化 tantalum を用意した。これらの粉末を

$LiOH : La(OH)_3 : ZrO_2 : Ta_2O_5 = 7 : 3 : 1.625 : 0.1875$  10  
になるように秤量及び配合し、ライカイ機にて混合して焼成用原料を得た。

## 【0032】

第1の熱処理工程として、上記焼成用原料をマグネシア坩堝に入れて大気雰囲気にて600 / 時間にて昇温し900 にて10時間保持した。

## 【0033】

第2の熱処理工程として、第1の熱処理工程で得られた粉末に対し  $-Al_2O_3$  を1.5質量%の濃度で添加し、この粉末と玉石を混合し振動ミルを用いて3時間粉碎した。粉碎後、本粉末を篩通しした後、これらの粉末を、金型を用いて約100MPaにてプレス成形してペレット状にした。得られたペレットをマグネシアセッター上に乗せ、セッターごとマグネシア製のサヤ内に入れて、Ar雰囲気にて200 / 時間で昇温し、105 20  
0 で36時間保持することにより焼結体板 (すなわちLLZT板) を得た。なお、Ar雰囲気として、事前に容量約3Lの炉内を真空引きした後、純度99.99%以上のArガスを電気炉に1L / 分で流した。

## 【0034】

## (2) LLZT板の評価

得られたLLZT板について以下の測定を行った。

## 【0035】

< 電解液中でのLLZT板の抵抗測定 >

電解液中でのLLZT板 (直径12mm x 厚さ約1mm) の抵抗を図3に示される電気化学測定系を用いて以下のようにして測定した。被測定試料SとしてLLZT板をテフロン製の一对の評価セル42で挟んだ。この評価セル42内を電解液44であるLiCl飽和水溶液で満たすとともに、評価セル42内の試料Sから離れた所定の位置に、電極46として白金メッシュを配設した。こうして作製された電気化学測定系40に真空引きを5分間行って電解液44を脱泡した後、電気化学測定システム (ポテンショ/ガルバノスタッド-周波数応答アナライザ、ソーラトロン社製) を用いて、周波数: 1MHz ~ 0.1Hz、電圧: 10mVにて交流インピーダンス測定を行った。その測定結果は図4に示されるとおりであった。図4に示される結果から、電解液中でのLLZT板の抵抗は約20000  $\cdot cm^2$  と非常に大きいことが分かった。これは、LLZT板が水溶液と接したことでLLZT表面が変質したことに起因するものと考えられる。

## 【0036】

例 2 : LATP被覆LLZT板 (セパレータ) の作製及び評価

## (1) LLZT板の作製

セパレータ本体に相当する部材として、例1(1)と同様の手順によりLLZT板を作製した。#4000番のSiC研磨紙でLLZT板の表面を研磨し、基板焼結直後から低下したイオン伝導率を回復させるためにアルゴン雰囲気下800 にて1時間保持した。こうして9.5mm x 9.5mmのサイズで厚さ約1mmのLLZT板を用意した。

## 【0037】

## (2) LATP膜の作製

LLZT板の一方の面に、リチウムイオン伝導性保護膜として、LATP系酸化物からなる膜 (以下、LATP膜という) を、AD法を用いて以下のようにして作製した。

10

20

30

40

50



## 【0038】

## (2a) 原料粉末の作製

AD法に用いる原料粉末として $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 粉末(以下、LATP粉末という)の合成を固相法により行った。具体的には、先ず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (本荘ケミカル製)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (日本軽金属製)、 $\text{TiO}_2$ (石原産業製)及び $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (太平化学製)を化学量論比で秤量した後、らいかい機にて混合した。混合粉末をテフロン製のビーカーに入れ250℃で4時間熱処理した。熱処理した粉末をらいかい機にて粉碎混合した後、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製の坩堝にて大気雰囲気下500℃で2時間仮焼した。仮焼粉末に対して振動ミルで3時間粉碎を行った。振動ミルから取り出した粉末をらいかい機にてさらに粉碎混合し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 製の坩堝にて大気雰囲気下900℃で4時間焼成し、振動ミルにて3時間微粉碎を行った。得られた微粉碎粉末を、再度大気雰囲気下900℃で4時間焼成し、振動ミルで3時間微粉碎を施してLATP粉末を得た。得られたLATP粉末の粒度分布を、粒度分布測定機(LA950、堀場製作所製)で測定したところ、体積基準D50平均粒子径は $1.49\mu\text{m}$ であった。

10

## 【0039】

## (2b) AD成膜

得られたLATP粉末( $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 粉末)を用いて、LLZT板の一方の面に厚さ約 $10\mu\text{m}$ のLATP膜をAD法により形成した。AD成膜は前述した図2に示される構成の成膜装置20を用いて以下の条件で行った。

- ・原料粉末： $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 粉末
- ・基板：LLZT板(9.5mm×9.5mm×1mm)
- ・雰囲気：He
- ・ノズル距離：5mm
- ・ノズル口径： $0.4\text{mm}\times 10\text{mm}$
- ・走査回数：2回
- ・チャンバ圧：120Pa
- ・ガス流量：5L/min
- ・到達真空度：2Pa
- ・走査速度： $2000\mu\text{m}/\text{sec}$

20

## 【0040】

## (3) LATP被覆LLZT板の評価

こうして得られたLATP被覆LLZT板からなるセパレータ試料に対して、以下の測定を行った。

## 【0041】

## &lt;構造評価&gt;

LATP被覆LLZT板のXRD線回折測定を行ったところ、図5に示されるXRDスペクトルが得られた。図5から分かるように、得られたXRDスペクトルには異相は見られず、LLZT基板とLATPに由来する回折パターンが確認された。回折ピークからLATPの結晶性の低下は見られなかった。

30

## 【0042】

## &lt;SEM観察&gt;

LATP被覆LLZT板の断面をSEMにより観察したところ、図6に示される画像が得られた。図6から分かるように、LLZT板の表面に厚さ約5~ $10\mu\text{m}$ の緻密なLATP膜が成膜されている様子が観察された。

40

## 【0043】

## &lt;抵抗測定&gt;

被測定試料SとしてLATP被覆LLZT板を用いたこと以外は例1(2)と同様にして交流インピーダンス測定を行った。その結果は図7に示されるとおりであった。電解液中でのLLZT板の抵抗は $20000\cdot\text{cm}^2$ であったのに対し、LATP被覆LLZT板の抵抗は約 $500\cdot\text{cm}^2$ と顕著に小さいものであった。

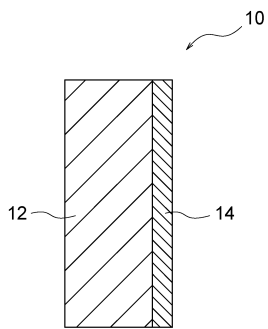
50

【符号の説明】

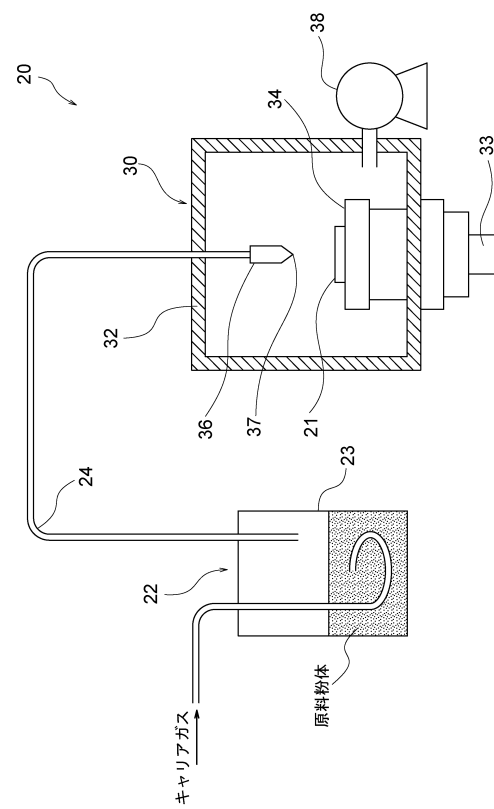
【0044】

- 10 セパレータ
- 12 セパレータ本体
- 14 保護膜

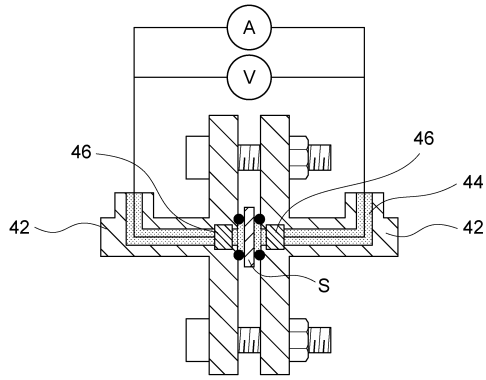
【図1】



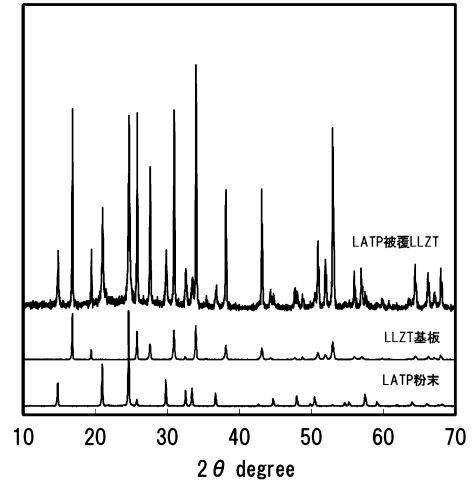
【図2】



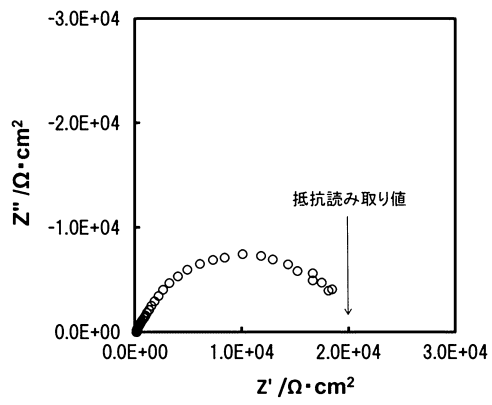
【 図 3 】



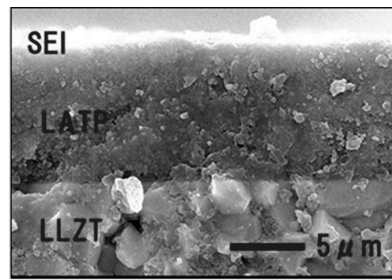
【 図 5 】



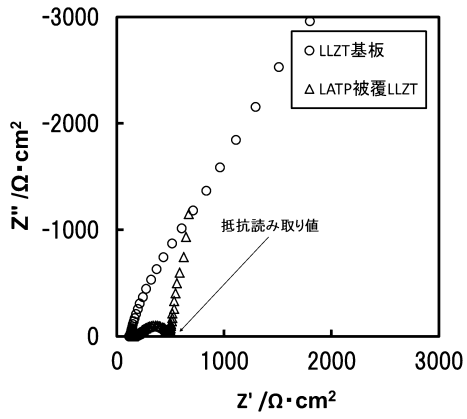
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-043569(JP,A)  
特開2013-004422(JP,A)  
特開2013-026031(JP,A)  
特表2017-517842(JP,A)  
特開2011-073962(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 12/08、2/16