

(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2016-526757

(P2016-526757A)

(43) 公表日 平成28年9月5日 (2016. 9. 5)

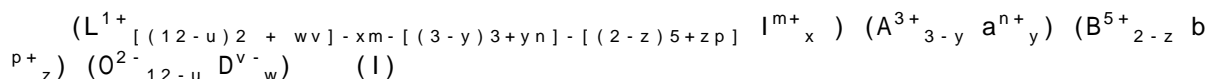
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/16 M	5 H O 2 9
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/054	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-520768 (P2016-520768)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年5月27日 (2014. 5. 27)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成28年2月19日 (2016. 2. 19)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/IB2014/061752		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02014/203100		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成26年12月24日 (2014. 12. 24)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	13172768.7	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成25年6月19日 (2013. 6. 19)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ゾンマー, ハイノ
			ドイツ、76344 エッゲンシュタイン-レオポルツハーフェン、デン ハーガーシュトラッセ 3
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 再充電可能な電気化学セル用のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ

## (57) 【要約】

本発明は、多孔質膜 (A) と、多孔質膜 (A) の一方の主表面の上に配置されたアルカリイオン伝導性フィルム (B) とを含み、アルカリイオン伝導性フィルム (B) が一般式 (I)



の無機材料を含むアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリに関する。本発明は、さらに、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリの製造方法及びアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリを含む再充電可能な電気化学セルに関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

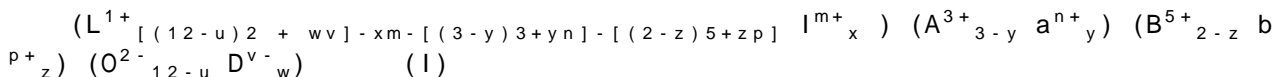
アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリであって、

(A) 無機、電気絶縁性、かつ、アルカリイオン非伝導性材料からなる少なくとも 1 種の多孔質膜 (A) であって、膜の一方の主表面から反対側の主表面まで延在する貫通孔を有する膜と、

(B) 該多孔質膜 (A) の一方の主表面の上に配置されたアルカリイオン伝導性フィルム (B) と

を含み、

多孔質膜 (A) の貫通孔がアルカリイオン伝導性フィルム (B) によって封止されており、アルカリイオン伝導性フィルム (B) が下記の一般式 (I) の無機材料を含むことを特徴とするアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ



(上記式中、各記号は各々下記のとおり定義する。

L はアルカリ金属であり、

I は Mg、Al、又は Ga であり、

A はランタニドであり、

a はアルカリ金属、アルカリ土類金属又はランタニドであり、

B は Nb 又は Ta であり、

b は Nb、Ta、Zr、Hf、Ce、Y、W、Mo、Sb、Te、Bi、Sn、Ti、又は Pr であり、

D は F (フッ素)、S (硫黄)、N (窒素) 又は C (炭素) であり、

m は Mg について 2、Al 又は Ga について 3 であり、

n はアルカリ金属について 1、アルカリ土類金属について 2、又はランタニドについて 2、3 又は 4 であり、

p は金属 b の酸化状態に応じて 2、3、4、5 又は 6 であり、

v は F (フッ素) について 1、S (硫黄) について 2、N (窒素) について 3、又は C (炭素) について 4 であり、

w は 0 ~ 12 の範囲であり、

u は 0 ~ 12 の範囲であり、

x は 0 ~ 0.75 の範囲であり、

y は 0 ~ 3 の範囲であり、

z は 0 ~ 2 の範囲である)。

## 【請求項 2】

前記多孔質膜 (A) の無機、電気絶縁性、かつ、アルカリイオン非伝導性材料は、セラミック、焼結セラミック、ガラス-セラミック及びガラスからなる群から選択される請求項 1 に記載のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ。

## 【請求項 3】

前記多孔質膜 (A) の平均厚さが 5 ~ 500 μm の範囲である請求項 1 又は 2 に記載のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ。

## 【請求項 4】

前記アルカリイオン伝導性フィルム (B) の平均厚さが 0.01 ~ 40 μm の範囲である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ。

## 【請求項 5】

有機溶媒に対して不透過性である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリの製造方法であって、次のプロセス工程、

10

20

30

40

50

(a) アルカリイオン伝導性又は熱処理後若しくは化学処理後にアルカリイオン伝導性となる材料の層を、無機、電気絶縁性かつアルカリイオン非伝導性材料からなり、膜の一方の主表面から反対側の主表面に延びる貫通孔を有する多孔質膜(A)の一方の主表面上に堆積する工程と、

(b) 必要に応じて、プロセス工程(a)で形成した堆積層と共に多孔質膜を100～1500の温度範囲で焼成する工程、  
を有することを特徴とする方法。

【請求項7】

再充電可能な電気化学セルであって、

(a) 少なくとも1つのカソード(a)と、

(b) 少なくとも1つのアノード(b)と、

(c) 少なくとも1種の電解質組成物(c)であって、

(c1) 少なくとも1種の非プロトン性有機溶媒(c1)と、

(c2) 少なくとも1種のアルカリ金属塩(c2)と

を含む電解質組成物と、

(d) 少なくとも1つの、請求項1～5のいずれか1項に記載のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリと

を含むことを特徴とする再充電可能な電気化学セル。

【請求項8】

前記少なくとも1つのカソード(a)が電気活性カルコゲン含有材料を含む請求項7に記載の再充電可能な電気化学セル。

【請求項9】

前記少なくとも1つのアノード(b)がアルカリ金属を含む請求項7又は8に記載の再充電可能な電気化学セル。

【請求項10】

前記非プロトン性有機溶媒(c)が重合体、環式又は非環式エーテル、非環式又は環式アセタール及び環式又は非環式有機カーボネートから選択される請求項7～9のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学セル。

【請求項11】

前記アルカリ金属塩(c2)がリチウム塩又はナトリウム塩である請求項7～10のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学セル。

【請求項12】

前記アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリが、多孔質、無機、アルカリイオン非伝導性膜(A)であって、当該膜の一方の主表面から反対側の主表面まで延在する貫通孔が形成された膜を1つ有し、

多孔質で、無機、アルカリイオン非伝導性膜(A)の1つの主表面の上にはアルカリイオン伝導性フィルム(B)が配置され、

多孔質膜(A)は電解質組成物(c)で充填された請求項7～11のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学セル。

【請求項13】

請求項7～12のいずれか1項に記載の、少なくとも1つの再充電可能な電気化学セルを含むことを特徴とするアルカリ金属イオン電池。

【請求項14】

請求項7～12のいずれか1項に記載の、少なくとも1つの再充電可能な電気化学セルを含むことを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質膜(A)と、多孔質膜(A)の一方の主表面上に配置されたアルカリイオン伝導性フィルム(B)とを含み、かつ、アルカリイオン伝導性フィルム(B)がー

10

20

30

40

50

般式 ( I ) :

$$(L^{1+}_{[(12-u)2 + wv] - xm - [(3-y)3 + yn] - [(2-z)5 + zp]} I^{m+}_x) (A^{3+}_{3-y} a^{n+}_y) (B^{5+}_{2-z} b^{p+}_z) (O^{2-}_{12-u} D^{v-}_w) \quad (I).$$

の無機材料を含むことよなる、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリに関する。

#### 【 0 0 0 2 】

本発明は、さらに、かかるアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリを製造する方法、及び、かかるアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリを具備する再充電可能な電気化学セル ( rechargeable electrochemical cell ) に関する。

#### 【 背景技術 】

#### 【 0 0 0 3 】

二次電池、蓄電池、又は「再充電可能な電池 ( battery ) 」が、発生した電気エネルギーを蓄えることができ、また、必要に応じてこれを使用することを可能にする、いくつかの適切な実施形態である。近年は、出力 ( 電力 ) 密度が著しく良好なことから、電池開発が水系二次電池から電池セル内での電荷輸送がリチウムイオンにより行われるような電池へと移行してきている。

#### 【 0 0 0 4 】

しかし、従来のリチウムイオン蓄電池は、炭素アノードと金属酸化物系カソードを具備してなるものであるが、そのエネルギー密度は制限されている。エネルギー密度に関する新しい展望が、リチウム - 硫黄セルによって、さらには、アルカリ金属 - 酸素セルによって開かれている。リチウム - 硫黄セルでは、硫黄は、硫黄カソード内でポリ硫化物イオンを介して  $S^{2-}$  に還元され、セルの充電時に、再度酸化されて硫黄 - 硫黄結合を形成する。アルカリ金属 - 酸素セル中で、リチウム又はナトリウムなどのアルカリ金属は、大気中の酸素により非水性電解質内で酸化されて酸化物、過酸化物又は超酸化物を形成し、すなわち、 $Li_2O$  又は  $Li_2O_2$  を形成する。一方、充電の過程で、酸化物、過酸化物又は超酸化物イオンは酸素に酸化される。

#### 【 0 0 0 5 】

電気化学セルでは、正に帯電した電極組成物と負に帯電した電極組成物とは、内部の放電を回避するために、セパレーターとして知られている、導電性ではない層によって互いに機械的に分離されている。高分子膜や不織布のような多くの一般的に使用されるセパレーターは、それらの微孔構造の故に、電気化学セルの動作中電流を継続して取り出すための基本的な前提条件であるリチウムカチオンのような正のイオン電荷の輸送を可能にしないだけでなく、ポリ硫化物イオン又は還元性帯電酸素種がカソードから金属アノードへ移動することは望ましくないことであるが、これを取り除くこともしない。これらの寄生プロセスを避けるために、それに代わるセパレーターが検討されている。固体  $Li$  イオン伝導体のような固体リチウム電解質が提案され、電気化学セルにおけるセパレーターとして研究されている。このようなセパレーターが満たすべき基本的な要件は、室温及びそれ以下の温度においてでも、両方の活性電極組成物に対して化学的及び電気化学的に安定であること、デンドライト成長と高セル温度に対する抵抗性、可動電極成分や液体電解質成分に対する不透過性、及び高イオン伝導性を有することである。

#### 【 0 0 0 6 】

WO 2 0 0 5 / 0 8 5 1 3 8 及び WO 2 0 0 9 / 0 0 3 6 9 5 にはガーネット構造を持ついくつかのイオン伝導体が記載されている。

#### 【 0 0 0 7 】

アブストラクト # 3 1 6、第 2 2 3 回 E C S 会議 2 0 1 3 には酸化アルミニウム基板上に  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  薄膜を堆積する際のアルミニウム移動について開示されている。

#### 【 0 0 0 8 】

US 8 , 3 2 3 , 8 1 7 には水不透過性で、アルカリイオン伝導性のセラミック膜をセパレーターとして持つガルバーニ電池が記載されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

US 2012 / 0270112 にはモノリシック型固体電解質ベース成分を含む複合固体電解質が記載されている。このモノリシック型固体電解質ベース成分は無機活性金属イオン伝導体と固体電解質内の貫通細孔を除去するために使用する充填剤成分とからなる連続マトリックスである。

## 【 0 0 1 0 】

WO 2012 / 013603 には無機電解質膜が記載されている。当該膜は端部で開いている貫通細孔又は貫通チャネルをもつ電氣的絶縁性の金属又は半金属の酸化物からなる多孔質膜である。また、当該電解質膜では、電解質が膜の細孔内に閉じ込められている。

## 【 0 0 1 1 】

これらの文献から知られるセパレーターは、アルカリイオン伝導性材料を含むものではあるが、セパレーターにとって所望の特性、例えば、厚みが薄いこと、単位面積当たりの重量が低いこと、金属デンドライトの成長に対して電池の処理中又は動作中の機械的安定性が良好であること、又は耐熱性が優れていること、イオン伝導性が良好であること、及び有機溶媒に対する不透過性が完全であることなどのうち1つ以上の点で不十分である。既知のセパレーターが、このようにいくつかの欠陥をもっていることから、最終的には、かかるセパレーターをもつ電気化学セルの寿命が短くなり、又はその性能も限られたものとなる。また、原則的に、セパレーターは、機械的にも化学的にも、カソード材料、アノード材料及び電解質に対して安定でなければならない。リチウム - 硫黄セルの分野では、カソードからアノードへのポリ硫化物イオンの移動に起因してリチウム - 硫黄セルが早期に電池切れを起こすことを防止するセパレーターが望まれる。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 WO 2005 / 085138

【 特許文献 2 】 WO 2009 / 003695

【 特許文献 3 】 US 8,323,817

【 特許文献 4 】 US 2012 / 0270112

【 特許文献 5 】 WO 2012 / 013603

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 1 3 】

【 非特許文献 1 】 アブストラクト # 316、223 回 E C S 会議 2013

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 4 】

したがって、本発明の目的は、長寿命の電気化学セル用の、特に、リチウム - 硫黄セル又はアルカリ金属 - 酸素セル用の安価なセパレーターであって、既知のセパレーターに比して1つ又はそれ以上の特性の点で利点を有するセパレーターを提供することにある。特に、本発明の目的は、十分なイオン伝導性、高い熱安定性及び良好な機械的特性を発揮するセパレーターを提供することにある。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 図 1 は ( A A O 上の L B L T O ) S A . 1 の S E M 断面を示す。

【 図 2 】 図 2 は電気化学セル E C . 1 の各種の層の概略構成を示す。

【 図 3 】 図 3 は L i / S セル E C . 1 の電圧プロファイルを示す。

【 図 4 】 図 4 は L i / S セル E C . 1 の電気化学的性能を示している。

【 図 5 】 図 5 は電気化学セル E C . 2 の各種層の概略構成を示している。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 6 】

上記の目的は、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリであって、

(A) 少なくとも１種の無機、電気絶縁性、かつ、アルカリイオン非伝導性材料からなる多孔質膜(A)であって、膜の一方の主表面から反対側の主表面まで延在する貫通孔を有する膜と、

(B) 該多孔質膜(A)の一方の主表面の上に配置されたアルカリイオン伝導性フィルム(B)と

を含み、

多孔質膜(A)の貫通孔がアルカリイオン伝導性フィルム(B)によって封止されており、アルカリイオン伝導性フィルム(B)が下記の一般式(I)の無機材料を含むことを特徴とするアルカリイオン伝導性セパレータアセンブリを用いて達成される。

【0017】

$$(L^{1+}_{[(12-u)^2 + wv] - xm - [(3-y)^3 + yn] - [(2-z)^5 + zp]} I^{m+}_x) (A^{3+}_{3-y} a^{n+}_y) (B^{5+}_{2-z} b^{p+}_z) (O^{2-}_{12-u} D^{v-}_w) \quad (I)$$

【0018】

上記式中、各記号は各々下記のとおり定義される。

【0019】

Lは、Li、Na、又はKのようなアルカリ金属であり、好ましくはリチウムである。

【0020】

Iは、Mg、Al、又はGaであり、好ましくはAlである。

【0021】

Aは、ランタニドであり、好ましくはLaである。

【0022】

aは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はランタニドであり、好ましくはBaである。

【0023】

Bは、Nb又はTaであり、好ましくはTaである。

【0024】

bは、Nb、Ta、Zr、Hf、Ce、Y、W、Mo、Sb、Te、Bi、Sn、Ti、又はPrであり、好ましくはZrである。

【0025】

Dは、F(フッ素)、S(硫黄)、N(窒素)又はC(炭素)である。

【0026】

mは、Mgについて2、Al又はGaについて3である。

【0027】

nは、アルカリ金属について1、アルカリ土類金属について2、又はランタニドについて2、3又は4である。

【0028】

pは、金属bの酸化状態に応じて2、3、4、5又は6であり、

vは、F(フッ素)について1、S(硫黄)について2、N(窒素)について3、又はC(炭素)について4である。

【0029】

wは、0～12の範囲にあり、好ましくは0～6の範囲にあり、特には0～3である。

【0030】

uは、0～12の範囲にあり、好ましくは0～wv/2の範囲にあり、特にはwv/2である。

【0031】

xは、0～0.75の範囲にあり、好ましくは0.25～0.35の範囲にあり、特には0.29である。

【0032】

yは、好ましくは0～3の範囲にあり、好ましくは0～1の範囲にある。

【0033】

10

20

30

40

50

z は、好ましくは 0 ~ 2 の範囲にあり、好ましくは 0 . 5 ~ 1 . 7 5 の範囲にある。

【 0 0 3 4 】

ランタニドの例としては、L a、C e、P r、N d、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b又はL uがある。

【 0 0 3 5 】

本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは上述のように少なくとも1つの多孔質膜(A)と少なくとも1つのアルカリイオン伝導性フィルム(B)を意味する、少なくとも2つの層を含む。本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリの厚さは広い範囲で変えることができる。好ましくは、本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリの平均厚さは、1 ~ 1 0 0 0  $\mu$ mの範囲、好ましくは5 ~ 5 0 0  $\mu$ mの範囲、特に好ましくは5 ~ 1 0 0  $\mu$ mの範囲である。

10

【 0 0 3 6 】

本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、好ましくは、1つの多孔質膜(A)からなるものであり、この多孔質膜の一方の側は1つ以上のアルカリイオン伝導性フィルム(B)、好ましくは、1つのアルカリイオン伝導性フィルム(B)により密閉(シール)されている。

【 0 0 3 7 】

多孔質膜(A)は少なくとも1種の無機の電気絶縁性及びアルカリイオン非伝導性材料からなり、膜(A)の一方の主表面から対向する主表面に延びた貫通孔を有している。多孔質膜(A)自体は電氣的に絶縁性である。好ましくは、多孔質膜(A)は、1種の無機の電気絶縁性、かつアルカリイオン非伝導性材料からなる。

20

【 0 0 3 8 】

本発明に関し、用語「電気絶縁性」は材料の導電率が25 で  $10^{-8}$  S / c m未満であることを意味する。

【 0 0 3 9 】

無機の、電気絶縁性かつ非アルカリイオン伝導性材料は、当業者に公知の広い範囲の材料から適切なものを選択することができる。好ましい材料は、セラミック、焼結セラミック、ガラス-セラミック、及びガラスからなる群から選択され、好ましくはセラミックである。好適なセラミックは、S i O<sub>2</sub>、A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、M g O、M g A l<sub>2</sub> O<sub>4</sub>、T i O<sub>2</sub>、Z r O<sub>2</sub>、S i C及びS i<sub>3</sub> N<sub>4</sub>からなる群から選択され、好ましくはS i O<sub>2</sub>、A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>及びM g Oからなる群から選択され、特に好ましくはS i O<sub>2</sub>及びA l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>からなる群から選択され、特にA l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>である。

30

【 0 0 4 0 】

本発明の一実施形態において、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、多孔質膜(A)の無機の、電気絶縁性、かつ、アルカリイオン非伝導性材料がセラミック、焼結セラミック、ガラス-セラミック、及びガラスからなる群から選択されたものであり、好ましくはセラミックであり、特に陽極酸化アルミニウム(アルマイト処理酸化アルミニウム(A A O)、A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub>)であることを特徴とする。

【 0 0 4 1 】

陽極酸化アルミニウム(A A O)から気孔率が制御された膜を形成することは当業者に知られている。

40

【 0 0 4 2 】

多孔質膜(A)の厚さは広い範囲で変えることができる。多孔質膜(A)の平均厚さは1 ~ 1 0 0 0  $\mu$ mの範囲、好ましくは5 ~ 5 0 0  $\mu$ mの範囲、特に5 ~ 1 0 0  $\mu$ mの範囲である。

【 0 0 4 3 】

本発明の一実施形態において、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、多孔質膜(A)の平均厚さが5 ~ 5 0 0  $\mu$ mの範囲であることを特徴とする。

【 0 0 4 4 】

多孔質膜(A)の貫通孔の平均直径は広範囲に変えることができる。好ましいのは、貫

50

通孔の平均直径は  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好適であるが、さらには、好ましくは  $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲、特に  $0.04 \sim 0.4 \mu\text{m}$  の範囲である。

【0045】

多孔質膜 (A) の気孔率は広い範囲で変えることができる。好ましくは、多孔質膜 (A) の気孔率は、膜の総容積に対する容量基準で  $10 \sim 90\%$  の範囲にあり、より好ましくは  $15 \sim 75\%$  の範囲に、特に好ましくは  $20 \sim 60\%$  の範囲にある。

【0046】

アルカリイオン伝導性フィルム (B) は多孔質膜 (A) の貫通孔をシールする目的で多孔質膜 (A) の一方の主表面に配置されるが、上記の一般式 (I) の無機物質を含む。

【0047】

特に、一般式 (I) であって、下記に示す定義をもつ式 (I) の無機材料が好ましい。

【0048】

この場合、

L は Li であり、I は Al であり、A は La であり、a は Ba であり、B は Ta であり、b は Zr であり、m は 3 であり、n は 2 であり、p は 4 であり、x は  $0 \sim 0.75$  の範囲であり、y は  $0 \sim 3$  の範囲であり、z は  $0 \sim 2$  の範囲であり、w は 0 であり、u は 0 である。

【0049】

好ましい化合物の例としては、例えば  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5.755}\text{Al}_{0.29}\text{La}_3\text{Ta}_{0.375}\text{Zr}_{1.625}\text{O}_{12}$ 、又は  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$  がある。

【0050】

一般式 (I) の無機材料の調製は当業者に公知であり、例えば WO 2005 / 085138 又は WO 2009 / 003695 号パンフレットに記載されている。

【0051】

アルカリイオン伝導フィルム (B) の厚さは広い範囲で変えることができる。好ましくは、アルカリイオン伝導フィルム (B) の平均厚さは  $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$  の範囲であり、さらに好ましくは  $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$  の範囲、特に好ましくは  $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$  の範囲である。

【0052】

本発明の一実施形態では、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、アルカリイオン伝導性フィルム (B) の平均厚さが  $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$  の範囲に、好ましくは、 $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とする。

【0053】

好適には、アルカリイオン伝導性フィルム (B) は、少なくとも  $80$  質量%、好ましくは少なくとも  $90$  質量%、特に好ましくは  $95$  質量%  $\sim 100$  質量% の範囲の、少なくとも 1 つの、好ましくは 1 つ又は 2 つの、特に好ましくは 1 つの、一般式 (I) の無機材料からなる。

【0054】

多孔質膜 (A) の厚さ及びアルカリイオン伝導性フィルム (B) の厚さ、並びに多孔質膜 (A) の貫通孔の平均直径は、走査型電子顕微鏡 (SEM、断面解析) 又は透過型電子顕微鏡 (TEM) による測定法に従い測定することができる。

【0055】

多孔質膜 (A) 自体は有機溶媒に対して透過性を示すが、アルカリイオン伝導性フィルム (B) は有機溶媒に対して不透過性である。したがって、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、同様に、有機溶媒に対して不透過性である。

【0056】

本発明の一実施形態では、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリが有機溶媒に対して不透過性であることを特徴とする。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 5 7 】

本発明は、さらに、

( A ) 少なくとも 1 種の無機、電気絶縁性、かつ、アルカリイオン非伝導性の材料からなる多孔質膜 ( A ) であって、膜の一方の主表面から反対側の主表面に延在する貫通孔を有する膜と、

( B ) 多孔質膜 ( A ) の一方の主表面上に配置されたアルカリイオン伝導性フィルム ( B ) と

を含み、

多孔質膜 ( A ) の貫通孔がアルカリイオン伝導性フィルム ( B ) により封止 ( シール ) されており、アルカリイオン伝導性フィルム ( B ) が下記の一般式 ( I )

$$(L^{1+}_{[(12-u)^2 + wv] - xm - [(3-y)^3 + yn] - [(2-z)^5 + zp]} I^{m+}_x) (A^{3+}_{3-y} a^{n+}_y) (B^{5+}_{2-z} b^{p+}_z) (O^{2-}_{12-u} D^{v-}_w) \quad (I)$$

( 式中、各記号は下記のとおり定義される。

L は、L i、N a、又は K のようなアルカリ金属であり、好ましくはリチウムである。

I は、M g、A l、又は G a であり、好ましくは A l である。

A は、ランタニドであり、好ましくは、L a である。

a は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はランタニドであり、好ましくは B a である。

。

B は、N b 又は T a であり、好ましくは T a である。

b は、N b、T a、Z r、H f、C e、Y、W、M o、S b、T e、B i、S n、T i、又は P r であり、好ましくは Z r である。

D は、F ( フッ素 )、S ( 硫黄 )、N ( 窒素 ) 又は C ( 炭素 ) である。

m は、M g について 2、A l 又は G a について 3 である。

n は、アルカリ金属について 1、アルカリ土類金属について 2、又はランタニドについて 2、3 又は 4 である。

p は、金属 b の酸化状態に応じて 2、3、4、5 又は 6 であり、

v は、F ( フッ素 ) について 1、S ( 硫黄 ) について 2、N ( 窒素 ) について 3、又は C ( 炭素 ) について 4 である。

w は、0 ~ 12 の範囲にあり、好ましくは 0 ~ 6 の範囲にあり、特には 0 ~ 3 である。

u は、0 ~ 12 の範囲にあり、好ましくは 0 ~ w v / 2 の範囲にあり、特には w v / 2 である。

x は、0 ~ 0.75 の範囲にあり、好ましくは 0.25 ~ 0.35 の範囲にあり、特には 0.29 である。

y は、好ましくは 0 ~ 3 の範囲にあり、好ましくは 0 ~ 1 の範囲にある。

z は、好ましくは 0 ~ 2 の範囲にあり、好ましくは 0.5 ~ 1.75 の範囲にある。) の無機材料を含む、

アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリを製造する方法であって、次のプロセス工程、すなわち、

( a ) アルカリイオン伝導性であるか、又は熱処理又は化学処理、好適には熱処理を施した後アルカリイオン伝導性となる材料の層を、無機、電気絶縁性、かつ、アルカリイオン非伝導性材料からなり、膜の一方の主表面から反対側の主表面に延在する貫通孔を有する多孔質膜 ( A ) の一方の主表面上に堆積する工程と、

( b ) 必要に応じて、プロセス工程 ( a ) で形成した堆積層をもつ多孔質膜を 100 ~ 1500 の温度範囲で、好ましくは 500 ~ 900 の温度範囲で焼成する任意工程、

を含むアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリを製造する方法を提供する。

## 【 0 0 5 8 】

本発明の方法における、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ及びその構成要素についての説明及び好適な態様、特に、第 1 の構成要素としての多孔質膜 ( A ) の説明及び第 2 の構成要素としてのアルカリイオン伝導性フィルム ( B ) の説明は、本発明のア

10

20

30

40

50

ルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリを構成する各要素について前述した説明が対応する。

【0059】

プロセス工程(a)では、アルカリイオン伝導性であるか、又は熱処理又は化学処理、好適には熱処理を施した後アルカリイオン伝導性となる材料からなる層を無機、電気絶縁性、かつ、アルカリイオン非伝導性材料からなり、膜の一方の主表面から反対側の主表面に延びる貫通孔を有する多孔質膜(A)の一方の主表面上に堆積する。

【0060】

アルカリイオン伝導性であるか、又は熱処理又は化学処理、好適には熱処理を施した後アルカリイオン伝導性となる材料からなる層は下記一般式(I)で表される無機材料の少なくとも1種を含むのが好ましい。

【0061】

$$(L^{1+}_{[(12-u)2 + wv] - xm - [(3-y)3+yn] - [(2-z)5+zp]} I^{m+}_x) (A^{3+}_{3-y} a^{n+}_y) (B^{5+}_{2-z} b^{p+}_z) (O^{2-}_{12-u} D^{v-}_w) \quad (I)$$

【0062】

この式は上記したところであり、式(I)の記号、添え字についての説明及び好適な実施態様についての説明は、前述した式(I)の無機材料についての説明に相当する。一般式(I)の無機材料のうち異なった少なくとも2種以上と一緒に、又は次々と膜(A)の一方の表面上に堆積させることもできる。好適には、当該材料からなる層は、少なくとも80質量%の、好ましくは少なくとも90質量%の、特に95質量%~100質量%の範囲の、少なくとも1種の、好ましくは1種又は2種の、特に好ましくは1種の、一般式(I)の無機材料からなる。

【0063】

無機ターゲットの表面上に膜形態で無機材料を堆積させる様々な方法が当業者に知られている。好ましい堆積方法は、パルスレーザー堆積法(PLD)、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)、スパッタリング技術又は(スプレー)鑄造法(casting)(スプレー/浸漬塗布/ゾル-ゲル)である。特に好適な堆積方法はパルスレーザー堆積法(PLD)である。

【0064】

本発明の一実施形態では、本発明の方法は、プロセス工程(a)では、アルカリイオン伝導性であるか、又は熱処理又は化学処理、好ましくは熱処理を施した後にアルカリイオン伝導性となる材料を多孔質膜(A)の表面上にパルスレーザー堆積(PLD)によって堆積することを特徴とする。

【0065】

アルカリイオン伝導性であるか、又は熱処理又は化学処理、好ましくは熱処理を施した後にアルカリイオン伝導性となる材料からなる堆積層はアルカリイオン伝導性であるか、又は熱処理又は化学処理、好ましくは熱処理を施した後にアルカリイオン伝導性となるフィルムを形成する。このフィルムは多孔質膜(A)の一つの主表面上で膜(A)の貫通孔を封止(シール)する。

【0066】

任意のプロセス工程(b)では、プロセス工程(a)で形成した堆積層を有する多孔質膜を、100~1500までの温度範囲で、好ましくは500~900の温度範囲で焼成する。この焼成工程により、堆積方法に起因して引き起こされる可能性のある、当該材料の層内の不均一性(inhomogeneities)を取り除くことができ、また、堆積した材料のアルカリイオン-非伝導型からアルカリイオン伝導型への変換もあり得る。不均一性は、層厚の違いに、又は層平坦性(evenness)に、又は層の化学的組成又は構造的組成の違いに関連する可能性がある。また、焼成工程により堆積した材料の結晶構造の変換が起こる可能性もある。

【0067】

あるいは、堆積した材料を改質する目的で、プロセス工程(a)で形成した堆積層を化

学処理することもできる。

【0068】

堆積層を化学処理するための可能な方法としては、気相反応（規定の分圧を有する、例えば、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $N_yO_x$ 、 $H_2S$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $H_2$ 、 $F_2$ 、 $HF$ 、 $Cl_2$ 、 $HCl$ 及びこれら2種以上の気体の組み合わせ）、溶融した化合物又は溶融した元素（例えば、 $(Li/Na)OH$ 、 $(Li/Na)_2O$ 、 $(Li/Na)NO_3$ 又は $Li/Na$ ）との反応、蒸発した化合物又は元素（例えば、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Li$ 又は $Na$ ）との反応、水又は有機/イオン液体に溶解したアルカリイオン含有の化合物（例えば、 $(Li/Na)OH$ 、 $(Li/Na)_2O$ 、 $(Li/Na)NO_3$ 、 $(Li/Na)(B/Al)H_4$ ）及び/又はアルカリイオンを含まない化合物（例えば $H_2O_2$ 、 $N_2H_4$ 、 $NH_3$ 、 $HNO_3/HNO_2$ 、 $H_2S$ 、 $H_2SO_4$ 、 $H_2SO_3$ ）との反応、プラズマ処理（例えば、規定の圧力をもつ、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2$ 又は $Ar/He$ 及び2種以上の前述のプラズマの組合せ）、及び、多孔質膜（A）が設けられた堆積層又は（B）を形成する2つ以上の堆積材料層又は式（I）について説明した組成以外の追加的に堆積した層のいずれかと（B）の材料との固体-固体反応が挙げられ、これらにより（B）の化学組成及び物理化学特性を改質する。

10

【0069】

プロセス工程（a）で堆積した層、及びさらに化学処理又は熱処理した層は、本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリのアルカリイオン伝導性フィルム（B）を構成する。

20

【0070】

本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、電気化学セルの、特に再充電可能な電気化学セルの、セパレーターとして、又はセパレーターの構成要素として特に適している。

【0071】

本発明においては、電気化学セル(electrochemical cell)又は電池(battery)の用語は、いかなるタイプの電池、キャパシタ及び蓄電池（二次電池）をも包含し、特に、アルカリ金属セル又は電池、例えば、リチウム、リチウムイオン、リチウム-硫黄、アルカリ金属-酸素及びアルカリ土類金属電池及び蓄電池を包含し、さらには高エネルギー又は高電力システムの形態のものも含み、また、同様に、スーパーキャップス（Super caps）、ゴールドキャップス（Gold caps）、ブーストキャップス（Boost caps）又はウルトラキャップス（Ultra caps）の名称で知られている、電解質キャパシタ及び二重層キャパシタが包含される。

30

【0072】

本発明はさらに、少なくとも1つの、上記のようなアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリを含む再充電可能な電気化学セルを提供する。

【0073】

本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、アルカリ金属イオンの移動に基づく電気化学セル用として好ましく適切で、特に、リチウム金属、リチウム-硫黄、アルカリ金属-酸素及びリチウムイオンセル又は電池用として適切であり、さらに特に、リチウムイオン二次セルや二次電池用として適切である。本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、リチウム-硫黄セル及びアルカリ金属-酸素セルの群から選ばれる再充電可能な電気化学セルのために特に適している。

40

【0074】

本発明は、さらに、

（a）少なくとも1つのカソード（a）、

（b）少なくとも1つのアノード、好ましくは少なくとも1種のアルカリ金属を含むアノード、

（c）少なくとも1種の電解質組成物（c）であって、

（c1）少なくとも1種の非プロトン性有機溶媒（c1）と

50

(c2) 少なくとも1種のアルカリ金属塩(c2)とを含む電解質組成物、及び

(d) 少なくとも1つの、上記したアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリを有する再充電可能な電気化学セルを提供する。

【0075】

適切なカソード材料、適切なアノード材料、適切な電解質及び可能性のある配置構成に関して、参考として、関連する先行技術、例えば、適切な研究論文や参考資料が挙げられる。例えば、Wakihara et al. (編集): Lithium ion Batteries, 第1版, Wiley VCH, Weinheim, 1998; David Linden: Handbook of Batteries (McGraw-Hill Handbooks), 第3版, McGraw-Hill Professional, New York 2008; J.O. Besenhard: Handbook of Battery Materials. Wiley-VCH, 1998がある。

10

【0076】

本発明については、放電の際に正味の正電荷が生じる側の電極をカソードと呼ぶ。

【0077】

本発明の再充電可能な電気化学セルは少なくとも一つのカソード(a)をもつ。可能性のあるカソードとしては、特に、カソード材料が電気活性成分としてリチウム-遷移金属酸化物を含むカソードがある。例えば、リチウム-コバルト酸化物、リチウム-ニッケル酸化物、リチウム-コバルト-ニッケル酸化物、リチウム-マンガン酸化物(スピネル)、リチウム-ニッケル-コバルト-アルミニウム酸化物、リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン酸化物又はリチウム-バナジウム酸化物、 $Li_2S$ 、 $Li_2S_8$ 、 $Li_2S_6$ 、 $Li_2S_4$ 又は $Li_2S_3$ などのリチウム硫化物又はリチウムポリ硫化物、又は、リチウム-鉄リン酸塩などのリチウム-遷移金属リン酸塩を含むカソードがある。電気活性成分としてヨウ素、酸素、硫黄などを含むカソード材料も適切である。しかし、硫黄を含有する材料又はポリサルファイド架橋を含むポリマーをカソード材料として使用する場合には、電気化学セルが放電され再充電される前に、アノードが $Li^0$ で充電されることが保証されなければならない。この目的のために、アルカリイオン伝導性膜(B)の開放面にリチウムを直接堆積させることができる(例えば、蒸着、好ましくはスパッタリング、熱蒸着又はパルスレーザー堆積、特に好ましいのは熱蒸着)。なお、アルカリイオン伝導性フィルム(B)の開放面の反対側表面が多孔質膜(A)の上に位置している。酸化性ガスに対して、特に酸素分子 $O_2$ に対して透過性であるガス拡散電極が知られており、アルカリ金属-酸素セル中のカソードとして使用される。アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、好ましくは、少なくとも一つのカソード(a)が電気活性なカルコゲン含有材料、好ましくは酸素又は硫黄含有材料、特に好ましくは元素状硫黄を含む、本発明の再充電可能な電気化学セルに使用するのが好適である。

20

30

【0078】

本発明の一実施形態では、本発明の再充電可能な電気化学セルは、その少なくとも一つのカソード(a)が電気活性なカルコゲン含有材料、好ましくは酸素又は硫黄含有材料、特に好ましくは原子状硫黄を含むことを特徴とする。

40

【0079】

カソード(a)は1種以上の成分を含有することができる。例えば、カソード(a)は、例えば、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン又はこれら物質の少なくとも2種の混合物から選択される、導電性多形体の炭素を含むことができる。

【0080】

また、カソード(a)は1種以上の結合剤、例えば1種以上の有機ポリマーを含むことができる。好適な結合剤は、WO2011/161598、第6頁第28行~第8頁第15行に記載のバインダーから選択することができる。当該文献の該当箇所では、かかるバ

50

インダーはポリマー (C) 又は結合剤 (C) と呼ばれている。

【0081】

カソード (a) のために特に好適な結合剤は、特に、ポリビニルアルコール、及びハロゲン化 (コ) ポリマーであり、例えば、ポリビニルクロライド又はポリビニリデンクロライド、特に、ポリビニルフルオライドのようなフッ素化 (コ) ポリマー、特に、ポリビニリデンフルオライド及びポリテトラフルオロエチレンである。

【0082】

また、カソード (a) はさらにそれ自体慣用の成分、例えば、出力 (用) 導体を有していてもよく、金属線材、金属格子、金属メッシュ、エキスパンドメタル、金属シート又は金属箔の形に構成することができる。適切な金属箔は、特にアルミニウム箔である。

10

【0083】

本発明の一実施形態では、カソード (a) は、出力導体を除いた厚さを基準として  $25 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $30 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲の厚さを有する。

【0084】

本発明の再充電可能な電気化学セルはさらに本発明のアルカリイオン伝導セパレーターアセンブリと、カソード (a) と、少なくとも一つのアノード (b) とを有している。

【0085】

本発明では、放電の際に正味の負電荷を発生する側の電極をアノードと呼ぶ。

【0086】

本発明の一実施形態では、アノード (b) としては、炭素からなるアノード、 $\text{S}_n$  又は  $\text{S}_i$  を含むアノード、式  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (式中、 $x$  は 0 を超えて 3 までの数値 (from >0 to 3) である) のチタン酸リチウムを含むアノード、アルカリ金属、好ましくはリチウム又はナトリウム、特にリチウムを含むアノードの中から選択することができる。カーボンからなるアノードは、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラフェン、グラファイト、特にグラファイト、層間 (intercalated) グラファイト、これらカーボンの 2 種以上の混合物の中から選択することができる。 $\text{S}_n$  又は  $\text{S}_i$  を含むアノードは、例えば、ナノ粒子の  $\text{S}_i$  又は  $\text{S}_n$  粉末、 $\text{S}_i$  又は  $\text{S}_n$  繊維、炭素 -  $\text{S}_i$  又は炭素 -  $\text{S}_n$  複合材料、及び  $\text{S}_i$  - 金属又は  $\text{S}_n$  - 金属合金の中から選択することができる。アルカリ金属、好ましくはリチウム又はナトリウム、特にリチウムは、純粋なアルカリ金属の形態で、又はアルカリ金属と少なくとも 1 つの別の金属との合金の形で、又はアルカリ金属炭素層間 (intercalation) 化合物の形で存在してもよい。アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリは、好ましくは、少なくとも 1 つのアノード (b) がアルカリ金属、好ましくはリチウム又はナトリウムを、特に、リチウムを含む、本発明の再充電可能な電気化学セルに使用される。

20

30

【0087】

本発明の一実施形態では、本発明の再充電可能な電気化学セルは、少なくとも 1 つのアノード (b) がアルカリ金属、好ましくはリチウム又はナトリウムを、特に、リチウムを含むことを特徴とする。上述したように、セパレーターアセンブリのアルカリイオン伝導性フィルム (B) の開放面に、例えば、蒸着又は同様な技術により、特に、熱蒸着又はパルスレーザ堆積、好ましくは熱蒸着により、リチウムを直接堆積することもできる。

40

【0088】

電気活性構成成分とは別に、アノード (b) は下記に示すようなさらなる成分を含むこともできる。

【0089】

例えば、

- カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、又は導電性ポリマーなどの、導電性又は電気活性構成成分；
- ポリエチレンオキサイド (PEO)、セルロース、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル - メチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレン

50

、スチレン - ブタジエン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンジフルオライド ( P V d F )、ポリビニリデンジフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 ( P V d F - H F P )、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキル - ビニルエーテル共重合体、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライド - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体 ( リチウム / ナトリウムイオンを含有する場合、及び、含有しない場合 )、エチレン - メタクリル酸共重合体 ( リチウム / ナトリウムイオンを含有する場合、及び、含有しない場合 )、エチレン - メタクリル酸エステル共重合体 ( リチウム / ナトリウムイオンを含有する場合、及び、含有しない場合 )、ポリイミド及びポリイソブテンなどの、結合剤。

10

#### 【 0 0 9 0 】

また、陽極 ( b ) は、それ自体慣用のさらに別の構成部品を有してもよく、例えば、金属線、金属格子、金属メッシュ、エキスパンドメタル、金属箔又は金属シートの形態に構成することができる出力導体を有してもよい。適切な金属箔としては、特に銅箔である。

#### 【 0 0 9 1 】

本発明の一実施形態では、陽極 ( b ) の厚さは、出力導体を除いた厚さを基準として 1 5 ~ 2 0 0  $\mu$  m、好ましくは、3 0 ~ 1 0 0  $\mu$  m の範囲内である。

#### 【 0 0 9 2 】

本発明の再充電可能な電気化学セルは、さらに、本発明のアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ、カソード ( a )、及びアノード ( b ) と、少なくとも 1 種の電解質組成物 ( c ) を含む。電解質組成物は

20

( c 1 ) 少なくとも 1 種の非プロトン性有機溶媒 ( c 1 )、及び

( c 2 ) 少なくとも 1 種のアルカリ金属塩 ( c 2 )

を含む。

#### 【 0 0 9 3 】

可能性のある非プロトン性有機溶媒 ( c 1 ) は、室温で液体又は固体であってもよく、好ましくは、室温で液体である。溶媒 ( c 1 ) としては、好ましくは、ポリマー、環式又は非環式エーテル、環式又は非環式アセタール、環式又は非環式有機カーボネート及びイオン性液体から選択する。

30

#### 【 0 0 9 4 】

本発明の一実施形態では、本発明の再充電可能な電気化学セルは、非プロトン性有機溶媒 ( c 1 ) がポリマー、環式又は非環式エーテル、非環式又は環式アセタール及び環式又は非環式有機カーボネートから選択されることを特徴とする。

#### 【 0 0 9 5 】

適切なポリマーの例としては、特に、ポリアルキレングリコールが挙げられ、好ましくはポリ C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキレングリコール、特にポリエチレングリコールである。ポリエチレングリコールは共重合形態で 1 種以上の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキレングリコールを最大 2 0 モル % まで含むことができます。ポリアルキレングリコールは、好ましくは、メチル又はエチルで二重にキャップされた ( doubly-capped ) ポリアルキレングリコールである。

40

#### 【 0 0 9 6 】

適切なポリアルキレングリコール及び、特に、適切なポリエチレングリコールの分子量 M<sub>w</sub> は少なくとも 4 0 0 g / m o l であってもよい。

#### 【 0 0 9 7 】

適切なポリアルキレングリコール及び、特に、適切なポリエチレングリコールの分子量 M<sub>w</sub> は最大 5 , 0 0 0 , 0 0 0 g / m o l まで、好ましくは最大 2 , 0 0 0 , 0 0 0 g / m o l までであってもよい。

#### 【 0 0 9 8 】

適切な非環式エーテルの例としては、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジ - n - ブチ

50

ルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタンが挙げられ、好ましいのは1, 2 - ジメトキシエタンである。

【0099】

適切な環式エーテルの例としては、テトラヒドロフラン及び1, 4 - ジオキサンが挙げられる。

【0100】

適切な非環式アセタールの例としては、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1, 1 - ジメトキシエタン、及び1, 1 - ジエトキシエタンが挙げられる。

【0101】

適切な環式アセタールの例としては、1, 3 - ジオキサン、特に1, 3 - ジオキソラン

10

である。

【0102】

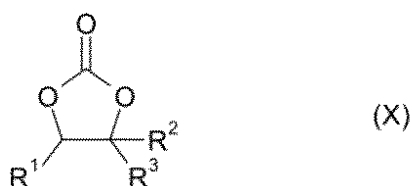
適切な非環式有機カーボネートの例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートがある。

【0103】

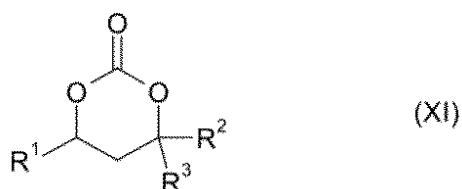
適切な環式有機カーボネートの例としては、一般式(X)及び(XI)の化合物がある。

【0104】

【化1】



20



30

【0105】

式中、R¹、R²及びR³は、同一でも異なってもよく、例えば、水素及びC<sub>1</sub> ~ C - アルキルから選択され、このアルキルとしては、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル及びtert - ブチルがある。R²及びR³は、好ましくは、両方とも、tert - ブチルではない。

【0106】

特に好ましい実施形態では、R¹はメチルであり、R²及びR³は、それぞれ水素であり、又はR¹、R²及びR³はそれぞれ水素である。

【0107】

別の好ましい環式有機カーボネートはビニレンカーボネート、式(VII)である。

40

【0108】

【化2】



【0109】

前記溶媒の使用は、無水状態と呼ばれる状態で、すなわち、水分含有量が1 ppm ~ 0.1質量%の範囲内で行うことが好ましい。その水分含有量は、例えば、カールフィッシ

50

ャー滴定によって測定することができる。

【0110】

導電性塩として使用される可能性のあるアルカリ金属塩(c2)は非プロトン性有機溶媒(c1)に可溶性でなければならない。好ましいアルカリ金属塩(c2)はリチウム塩又はナトリウム塩であり、特に、リチウム塩である。

【0111】

本発明の一実施形態では、本発明の再充電可能な電気化学セルは、アルカリ金属塩(c2)がリチウム塩又はナトリウム塩であり、好ましくは、リチウム塩である。

【0112】

適切なアルカリ金属塩は、特に、リチウム塩である。適切なリチウム塩の例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$  (式中、nは1から20の範囲の整数である) のようなリチウムイミド、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、及び一般式  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$  (式中、mは下記のとおり定義する) の塩が挙げられる：

Xが酸素及び硫黄から選択される場合、m = 1であり、

Xが窒素及びリンから選択される場合、m = 2であり、

Xは炭素及びケイ素から選択される場合、m = 3である。

【0113】

好ましいアルカリ金属塩は、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  から選択され、特に好ましいのは  $\text{LiPF}_6$  及び  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  である。

【0114】

多孔質膜(A)の貫通孔は封止(シール)用アルカリイオン伝導性フィルム(B)の反対側の主表面に開いていて、適切なカソード材料、適切なアノード材料又は適切な電解質のいずれかを充填することができる。好ましくは、多孔質膜(A)の細孔は上記した電解質組成物(c)で充填する。

【0115】

本発明の一実施形態では、本発明の再充電可能な電気化学セルは、アルカリイオン伝導性セパレータアセンブリが、1つの多孔質で、無機の、アルカリイオン非伝導性膜(A)を含み、この膜がその一方の主表面から反対側の主表面まで延在する貫通孔を有し、また、多孔質で、無機の、アルカリイオン非伝導性膜(A)の一方の主表面の上へアルカリイオン伝導性フィルム(B)を配置し、かつ、多孔質膜(A)が電解質組成物(c)で充填されていることを特徴とする。

【0116】

本発明の再充電可能な電気化学セルは、さらに、例えば、立方体状、又は円筒の形状などのような任意の形状とすることができるハウジングを含む。別の実施形態では、本発明の再充電可能な電気化学セルはプリズムの形状を有する。一変形例では、使用するハウジングはポーチ(pouch)のように加工された金属-プラスチック複合フィルムである。

【0117】

本発明の再充電可能な電気化学セルは充電式電池(battery)に組み立てることができる。好ましくは、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池やナトリウム空気電池のような再充電可能なアルカリ金属イオン電池、特に、リチウム硫黄電池に組み立てることができる。

【0118】

したがって、本発明は、また、上述した本発明の再充電可能な電気化学セルを再充電可能な電池、特に再充電可能なリチウム硫黄電池内で使用することをも提供する。

【0119】

本発明は、さらに、上記の、少なくとも1つの再充電可能な電気化学セルを含むアルカリ金属イオン電池を提供する。本発明の再充電可能な電気化学セルは、本発明のアルカリ

10

20

30

40

50



金属イオン電池内で、例えば、直列接続又は並列接続で互いに組み合わせて用いることができる。直列接続が好ましい。

【0120】

本発明の再充電可能な電気化学セルは、特に高容量であり、かつ、充電を繰り返しても高い性能をもち、電池切れを大幅に遅延させる点で注目値する。本発明の再充電可能な電気化学セルは、自動車、電気モータで作動する自転車（例えばpedelecs）、航空機、船舶、及びボートに、又は定置型エネルギーの貯蔵に使用するのに非常に適している。このような用途は本発明の主題のさらなる一部を形成する。

【0121】

本発明は、さらに、自動車、電気モータで作動する自転車、航空機、船舶、及びボートで、又は定置型エネルギー貯蔵で、上述した本発明の再充電可能な電気化学セルを使用する方法を提供する。

10

【0122】

デバイス類に本発明の再充電可能な電気化学セルを使用すると、再充電するまでの実行時間（run time）を延長することができ、さらには、実行時間を延長してもその間の容量ロスは少ないものであるという優位性がもたらされる。もしも、エネルギー密度がより低い電気化学セルの使用によって同等の実行時間を達成することを意図する場合には、電気化学セルの重量が大きくなってこれを受け入れなくてはならないであろう。

【0123】

したがって、本発明は、さらに、装置類、特に移動式装置類（mobile devices）での、本発明の再充電可能な電気化学セルの使用を提供する。移動式装置類の例には、乗り物又は車両（vehicles）、例えば自動車、自転車、航空機、又は水上乗り物、例えばボートや船舶などがある。移動式装置類の他の例には、携帯できるもの、例えばコンピュータ、特にラップトップ、電話、又は電動工具、例えば、建築分野からいえば、特に、ドリル、電池駆動ドライバー、又は電池駆動タッカーなどがある。

20

【0124】

本発明は、さらに、少なくとも1つの、上記の再充電可能な電気化学セルを含む装置を提供する。

【実施例】

【0125】

本発明の説明を以下の実施例により行うが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

30

【0126】

パーセント中の数字は、特に明記しない限り、各々、質量%基準である。

【0127】

パルスレーザー堆積法（PLD）の標的材料として用いる  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  の製造は J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa 及び J. Akimoto、Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182, 2046 に記載の固相反応により行った。

【0128】

I. アルマイト処理酸化アルミニウム（AAO）膜上に  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  フィルムを堆積させることによるアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリの製造  
多孔質 AAO 上へのリチウムイオン伝導性ガーネット型材料の堆積をパルスレーザー堆積法（PLD）により行った。試料が空気に接触するのを避けるために、PLD（Surface GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, ドイツ）は、直接、アルゴンガス充填のグローブボックス（M. Buraun GmbH, Garching, ドイツ）に取り付けた。  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  をターゲットとして使用した。直径 13 mm、平均孔径 100 nm、厚さ 60  $\mu\text{m}$  の AAO ディスク（Anopore（登録商標）無機質膜（Anodisc（登録商標））、Whatman plc, Maidstone, Kent, 英国）を基板とした。ガーネット型薄膜の堆積

40

50

には、波長 248 nm の KrF エキシマレーザー (Complex 201F、Coherent Inc., Santa Clara、CA、米国) を使用した。アブレーションに先立って、PLD チャンバーを  $1 \times 10^{-5}$  mbar まで排気した。堆積プロセスは、純粋な  $5 \times 10^{-2}$  mbar の酸素雰囲気で行った (より高い圧力値でも、また、より低い圧力値でも可能であり、例えば、 $2 \times 10^{-2}$  mbar 酸素雰囲気中での堆積も可能だった)。ターゲットと基板との間の距離を 45 mm に設定した。このパラメータ (距離) は、40 mm ~ 85 mm に調整することができるが、堆積された材料の結晶構造にほとんど影響をすることはなかったが、堆積速度及び膜形態には大きな影響を与えることが判明した。12 mm の孔を有するマスクによって、基板を金属製基板ホルダーに装着し、基板ホルダーを IR - レーザーヒーターによって 840 °C に加熱した。しかし、この温度は高温計 (パイロメータ) で基板ホルダーの裏面で測定した温度であり、基板の表面温度ではない。この基板の表面温度は 500 °C ~ 800 °C の範囲内であったとみられた。ヒーター、IR - レーザーの種類や熱源の種類は無関係である。レーザーのフルエンスは  $2 \text{ J} / \text{cm}^2 \sim 4 \text{ J} / \text{cm}^2$  の範囲に調整した。レーザー周波数を 10 Hz に調整した。レーザー周波数は堆積速度に影響を与える。これら薄膜フィルムの厚みは  $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0129】

I . 1 アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ SA . 1

SA . 1 を実施例 I で説明したように作製した。パラメーターは以下のとおりである。

#### 【0130】

基板：           ワットマン社の AAO - ディスク；  
                  直径 13 mm、細孔サイズ 100 nm、厚さ  $60 \mu\text{m}$

ターゲット：化学組成： $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$   
                  (Ba、La 及び Ta について ICP - OES、EDS)  
                  電気伝導度： $6 \sim 7 \times 10^{-7} \text{ S} / \text{cm}$   
                  (電気化学インピーダンス分光法)

SA . 1：   アルカリイオン伝導性フィルム (B) の厚み： $1 \mu\text{m}$  (SEM、断面)  
          アルカリイオン伝導性フィルム (B) の直径：12 mm (マスクにより画

定)

モルフォロジー：緻密、かつ、視覚的に均質 (SEM、上面) な薄膜  
気孔率：視覚的に (SEM、断面及び上面) 開放気孔なし  
結晶構造：立方晶ガーネット型相 (XRD、優先配向)

#### 【0131】

図 1 は (AAO 上の LBLTO) SA . 1 の SEM 断面を示す。

#### 【0132】

I . 2 アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ SA . 2

実験 I . において、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  の代わりに  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  をターゲットとして使用した以外は当該実験の操作を繰り返して、アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリ SA . 2 を製造した。 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  は J . Power Sources 2012、236 - 244 に従って調製した。

#### 【0133】

基板：           ワットマン社の AAO - ディスク；  
                  直径 13 mm、細孔サイズ 100 nm、厚さ  $60 \mu\text{m}$

ターゲット：化学組成： $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$

#### 【0134】

II . アルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリの電気化学的試験

#### 【0135】

カソード (a)

カソード (a) の製造に当たり、硫黄、導電性カーボン添加剤 (Printex XE

10

20

30

40

50

2 (Orion) 及び Super C65 (TIMCAL (登録商標)) : 両者の比 1 : 1、及びポリ(ビニルアルコール)(Aldrich社製)を水中で 60 : 35 : 5 の質量比で混合してスラリーを形成した。次いで、スラリーをドクターブレードでアルミニウム箔(20  $\mu$ m)上にコーティングし、40 16 時間真空乾燥した。

【0136】

アノード(b)

リチウム箔(China Lithium Ltd.、600  $\mu$ m、8mm)

【0137】

電解質(c)

電解質としては、12 質量%のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)(Aldrich、99.95%)、44 質量%の1,2-ジメトキシエタン(DME)(Alfa Aesar、99+%)、及び44 質量%の1,3-ジオキソラン(DOL)(Acros、99.8%)溶液を使用した。電解質溶媒はアルゴン雰囲気下ナトリウム・カリウム合金から蒸留により精製した。

10

【0138】

II. 1 本発明の電気化学セルEC. 1の製造と試験

【0139】

アルゴンを充填したグローブボックス中で、電極直径が8mmの硫黄カソード(a)と、I. 1に従い製造したアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリSA. 1(直径それぞれ(A)13mm及び(B)12mm)と、負極(アノード(b))としてリチウム箔(China Lithium Ltd.、600  $\mu$ m、8mm)とを使用して、コイン型セルを作製した。また、アノード(b)及びリチウムイオン伝導性フィルム(B)との間にガラス繊維セパレーター(GF/A、Whatman)を配置した。リチウムイオン伝導性フィルム(B)の反対側で、直接、多孔質膜(A)の上にカソード電極(a)を組み立てた。ガラス繊維セパレーター(C)と正極(a)に電解質(c)を含ませた。

20

【0140】

セルの放電-充電サイクルを、最初のサイクルについては0.036mA(使用したカソード電極についてC/50のレートに対応する)で放電カットオフ電圧1.7V及び充電カットオフ2.5Vで実施した。その後のサイクルについては、0.36mAの放電電流、及び0.22mAの充電電流を印加した。これは、このセルのC/5の放電率とC/8の充電率に対応する。この電気化学的実験はよく制御された、一定の環境条件下で行った。

30

【0141】

図2に電気化学セルEC. 1の各種の層の概略構成を示す。図2の各符号は下記の構成要素を意味する：

(A) 多孔質膜(A)

(B) Liイオン伝導性フィルム(B)

(C) ガラス繊維セパレーター(C)

(D) アノード(b)

(E) カソード(a)

40

【0142】

図3にLi/SセルEC. 1の電圧プロファイルを示す。充電及び放電のときに印加電流が0.036mAである最初のサイクルと、放電電流が0.36mAで充電電流が0.22mAの第2サイクル目とについてプロットしてある。

【0143】

図4はLi/SセルEC. 1の電気化学的性能を示している。

【0144】

II. 2 本発明の電気化学セルEC. 2の製造

アルゴンを充填したグローブボックス中で、電極直径が8mmの硫黄カソード(a)と、I. 1に従い製造したアルカリイオン伝導性セパレーターアセンブリSA. 1(直径そ

50

れぞれ (A) 13 mm 及び (B) 12 mm) とを使用して、コイン型セルの作製を行った。ここでは、リチウムの層 (F) を熱蒸着によってセパレータアセンブリ S A . 1 の L i イオン伝導性フィルム (B) 上に直接堆積した。正極 (硫黄カソード (a)) に電解質を含ませた。一方、リチウム堆積 (F) 膜 (A) + (B) の区画部分には電解質が全く含まれていない。

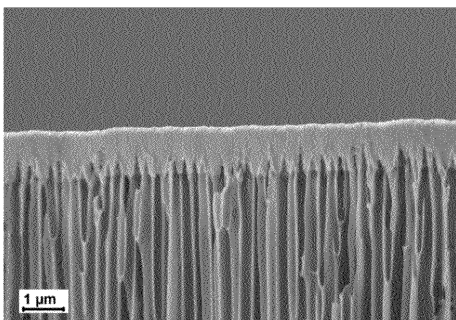
#### 【0145】

図5は電気化学セル E C . 2 の各種層の概略構成を示している。図5の各符号は下記の構成要素を意味する：

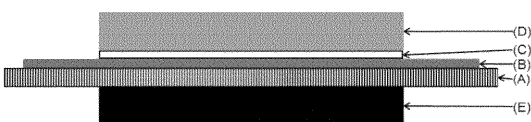
- (A) 多孔質膜 (A)
- (B) L i イオン伝導性膜 (B)
- (F) アノード (b)
- (E) カソード (a)

10

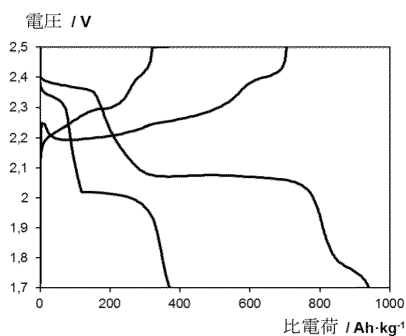
【図1】



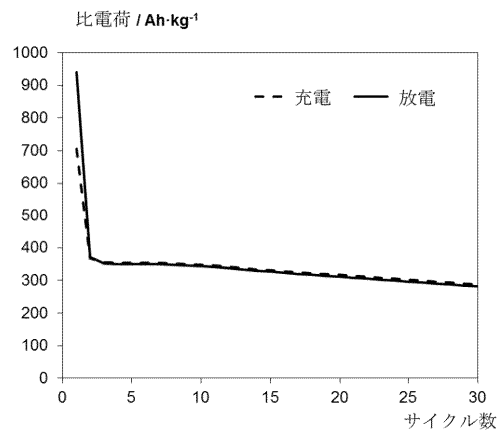
【図2】



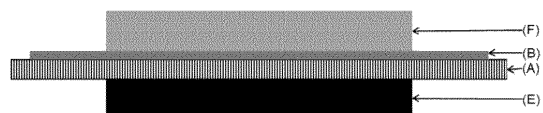
【図3】



【図4】



【図5】



## 【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/IB2014/061752</b>												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01M 10/38(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, EPODOC, WPI, CJFD: cell, separator, La, conduct+, porous, alkali+, Li, Ta, O														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011159528 A (TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV) 18 August 2011 (2011-08-18) description, paragraphs [0011]-[0013], [0017]-[0020]</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011113655 A (TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV) 09 June 2011 (2011-06-09) claims 1-3</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011053002 A1 (NGK INSULATORS LTD) 03 March 2011 (2011-03-03) description, paragraphs [0033]-[0038]</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2011159528 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 18 August 2011 (2011-08-18) description, paragraphs [0011]-[0013], [0017]-[0020]	1-14	X	JP 2011113655 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 09 June 2011 (2011-06-09) claims 1-3	1-14	A	US 2011053002 A1 (NGK INSULATORS LTD) 03 March 2011 (2011-03-03) description, paragraphs [0033]-[0038]	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 2011159528 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 18 August 2011 (2011-08-18) description, paragraphs [0011]-[0013], [0017]-[0020]	1-14												
X	JP 2011113655 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 09 June 2011 (2011-06-09) claims 1-3	1-14												
A	US 2011053002 A1 (NGK INSULATORS LTD) 03 March 2011 (2011-03-03) description, paragraphs [0033]-[0038]	1-14												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 another 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 <b>02 December 2014</b>		Date of mailing of the international search report <b>30 December 2014</b>												
Name and mailing address of the ISA/CN <b>STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.CHINA(ISA/CN)</b> <b>6,Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088 China</b> Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer <b>FENG,Zhiqiang</b> Telephone No. (86-10)82245537												

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/IB2014/061752**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2011159528	A	18 August 2011	JP	5471527	B2	16 April 2014
JP	2011113655	A	09 June 2011	JP	5381640	B2	08 January 2014
US	2011053002	A1	03 March 2011	JP	2011073962	A	14 April 2011
				US	8841033	B2	23 September 2014
				EP	2317596	A1	04 May 2011
				CN	102010183	A	13 April 2011
				JP	5525388	B2	18 June 2014

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/0569

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ライナッハー, ヨッヘン

ドイツ、3 5 3 9 0 ギーセン、バーンホーフシュトラッセ 4 8

(72)発明者 ヤネク, イェルゲン

ドイツ、3 5 3 9 2 ギーセン、ホルナッカーリング 6

(72)発明者 バレンツ, シュテファン

ドイツ、3 5 3 9 2 ギーセン、ライゲシュテルナー ヴェーク 3

Fターム(参考) 5H021 BB01 BB12 CC04 EE21 EE22 EE28 HH03 HH06

5H029 AJ04 AK03 AK05 AL01 AL03 AL06 AL07 AL11 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 AM12 BJ04 DJ04 HJ02 HJ04