

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7616253号
(P7616253)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類		F I			
H 0 1 M	10/0585(2010.01)	H 0 1 M	10/0585		
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A	
H 0 1 M	4/70 (2006.01)	H 0 1 M	4/70	A	
H 0 1 M	10/054 (2010.01)	H 0 1 M	10/054		
H 0 1 M	10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562		
請求項の数 7 (全24頁)					
(21)出願番号 特願2023-7263(P2023-7263)		(73)特許権者	000232243		
(22)出願日 令和5年1月20日(2023.1.20)			日本電気硝子株式会社		
(62)分割の表示 特願2019-549191(P2019-549191)の分割		(74)代理人	110001232		
原出願日 平成30年10月3日(2018.10.3)			弁理士法人大阪フロント特許事務所		
(65)公開番号 特開2023-33608(P2023-33608A)		(72)発明者	山内 英郎		
(43)公開日 令和5年3月10日(2023.3.10)			滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本		
審査請求日 令和5年1月20日(2023.1.20)			電気硝子株式会社内		
(31)優先権主張番号 特願2017-200915(P2017-200915)		(72)発明者	角田 啓		
(32)優先日 平成29年10月17日(2017.10.17)			滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本		
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)			電気硝子株式会社内		
		審査官	上野 文城		
最終頁に続く					

(54)【発明の名称】 バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナトリウムを吸蔵・放出可能である正極層と、ナトリウムイオン伝導性酸化物からなる固体電解質層と、ナトリウムを吸蔵・放出可能である負極層とがこの順序で積層された、複数の全固体ナトリウムイオン二次電池と、

前記全固体ナトリウムイオン二次電池の前記正極層と、他の前記全固体ナトリウムイオン二次電池の前記負極層との間に設けられており、前記正極層及び前記負極層に共有された集電体層とを備え、

平面視において、前記集電体層の外周縁に連ねられており、かつ前記正極層及び／または前記負極層の外周縁より外側に突出している突出部が設けられており、

前記突出部の厚みが、0．1 μm以上、15 μm以下であり、

前記突出部が前記集電体層と異なる材料から形成されている、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池。

【請求項2】

ナトリウムを吸蔵・放出可能である正極層と、ナトリウムイオン伝導性酸化物からなる固体電解質層と、ナトリウムを吸蔵・放出可能である負極層とがこの順序で積層された、複数の全固体ナトリウムイオン二次電池と、

前記全固体ナトリウムイオン二次電池の前記正極層と、他の前記全固体ナトリウムイオン二次電池の前記負極層との間に設けられており、前記正極層及び前記負極層に共有された集電体層とを備え、

平面視において、前記集電体層の外周縁に連ねられており、かつ前記正極層及び／または前記負極層の外周縁より外側に突出している突出部が設けられており、

平面視において、前記突出部の面積が、前記突出部及び前記集電体層の面積の合計の 1 % 以上、50 % 以下であり、

前記突出部が前記集電体層と異なる材料から形成されている、 バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記固体電解質層が、平面視において、前記正極層及び／または前記負極層の外周縁より外側に突出している部分を有する、請求項 1 又は 2 に記載のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池。

10

【請求項 4】

平面視において、前記正極層及び／または前記負極層の外周縁より外側に前記固体電解質層が突出している部分の面積が、前記固体電解質層の面積の 1 % 以上、50 % 以下である、請求項 3 に記載のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池。

【請求項 5】

ナトリウムを吸蔵・放出可能である正極層と、ナトリウムイオン伝導性酸化物からなる固体電解質層と、ナトリウムを吸蔵・放出可能である負極層とがこの順序で積層された、複数の全固体ナトリウムイオン二次電池と、

前記全固体ナトリウムイオン二次電池の前記正極層と、他の前記全固体ナトリウムイオン二次電池の前記負極層との間に設けられており、前記正極層及び前記負極層に共有された集電体層とを備え、

20

前記固体電解質層が、平面視において、前記正極層及び／または前記負極層の外周縁より外側に突出している部分を有し、

平面視において、前記正極層及び／または前記負極層の外周縁より外側に前記固体電解質層が突出している部分の面積が、前記固体電解質層の面積の 1 % 以上、50 % 以下であり、

前記固体電解質層が、前記正極層及び前記負極層の側面を覆っていない、 バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記集電体層が、アルミニウム、チタン、銀、銅、ステンレス鋼及びこれらの金属を含む合金並びに黒鉛からなる群から選択される少なくとも 1 種からなる、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池。

30

【請求項 7】

前記固体電解質層が、 β -アルミナ、 β'' -アルミナ及び NASICON 型結晶のうち少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、モバイル機器や電気自動車等に不可欠な、高容量で軽量の電源としての地位を確立している。しかし、現行のリチウムイオン二次電池には、電解質として有機系電解液が主に用いられているため、単電池において得られる電圧は 3.7 V 程度と低い。そのため、高い電圧とするためには、複数の単電池を直列に接続することを要する。しかしながら、複数の単電池を接続部を介して接続すると、接続部の電気抵抗により、電圧が大幅に低下するという問題がある。さらに、接続部を有する電池は、電圧を高めることに寄与しない部分を多く含むこととなるため、体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度（以下、両者をまとめて「エネルギー密度」と呼ぶ）が低下するという問題

50

がある。

【 0 0 0 3 】

この問題を解決する方法として、バイポーラ電池が提案されている。下記の特許文献 1 においては、バイポーラ電池の一例として、電解液を含むポリマー電解質層を有するリチウム二次電池が開示されている。このバイポーラ電池は、正極合材層、ポリマー電解質層及び負極合材層がこの順序で積層された発電要素を有する。複数の発電要素が、集電体層を介して直列に接続されている。

【 0 0 0 4 】

一方で、下記の特許文献 2 においては、硫化物系の固体電解質を用いた二次電池が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【文献】特開 2 0 0 2 - 0 7 5 5 4 4 号公報

【文献】特開 2 0 1 7 - 1 4 7 1 7 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

バイポーラ電池においては、単電池中において正極と負極とが繰り返し積層される。そのため、特許文献 1 に記載のバイポーラ電池では、電解液がポリマー電解質層から漏洩することにより、正極と負極との短絡が生じるおそれがあった。さらに、その結果、電解液が分解電位である 4 . 5 V 以上の高電圧下にさらされるおそれがあった。そのため、電池内において電解液が分解されることによってガスが生じ、電池が破裂し、発火する可能性があるという、安全性の問題をも有していた。このように、二次電池において、電圧を高めることに伴い、安全性を損なうという問題があった。

20

【 0 0 0 7 】

一方で、特許文献 2 に記載の二次電池のように、固体電解質を用いる場合、電解液の分解に起因する発火は生じない。しかしながら、硫化物系の固体電解質は、大気雰囲気に触れると硫化水素等が生じるという安全性の問題があった。なお、硫化物系の固体電解質と大気雰囲気との反応性は高く、二次電池において硫化水素等が生じない程度に大気雰囲気を遮断することは困難であった。

30

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、安全性を損なわずして電圧を高めることができる、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池は、ナトリウムを吸蔵・放出可能である正極層と、ナトリウムイオン伝導性酸化物からなる固体電解質層と、ナトリウムを吸蔵・放出可能である負極層とがこの順序で積層された、複数の全固体ナトリウムイオン二次電池と、全固体ナトリウムイオン二次電池の正極層と、他の全固体ナトリウムイオン二次電池の負極層との間に設けられており、正極層及び負極層に共有された集電体層とを備えることを特徴とする。

40

【 0 0 1 0 】

平面視において、集電体層の外周縁に連ねられており、かつ正極層及び／または負極層の外周縁より外側に突出している突出部が設けられていることが好ましい。この場合、突出部が集電体層と同じ材料から形成されていてもよい。あるいは、突出部が集電体層と異なる材料から形成されていてもよい。平面視において、突出部の面積が、突出部及び集電体層の面積の合計の 1 % 以上、5 0 % 以下であることがより好ましい。

【 0 0 1 1 】

固体電解質層が、平面視において、正極層及び／または負極層の外周縁より外側に突出

50

している部分を有することが好ましい。この場合、平面視において、正極層及び／または負極層の外周縁より外側に固体電解質層が突出している部分の面積が、固体電解質層の面積の１％以上、５０％以下であることがより好ましい。

【００１２】

集電体層が、アルミニウム、チタン、銀、銅、ステンレス鋼及びこれらの金属を含む合金並びに黒鉛からなる群から選択される少なくとも１種からなってもよい。

【００１３】

固体電解質層が、 β -アルミナ、 β'' -アルミナ及びNASICON型結晶のうち少なくとも１種を含むことが好ましい。

【発明の効果】

10

【００１４】

本発明によれば、安全性を損なわずして電圧を高めることができるバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１】図１は、本発明の第１の実施形態のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

【図２】図２は、本発明の第１の実施形態のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池における、２つの全固体ナトリウムイオン二次電池が集電体層を介して接続されている部分を示す、正極層側から見た模式的平面図である。

20

【図３】図３は、本発明の第１の実施形態における全固体ナトリウムイオン二次電池を示す、正極層側から見た模式的平面図である。

【図４】図４は、本発明の第１の実施形態において、負極層からNaデンドライトが析出した場合の状態を説明するための模式的断面図である。

【図５】図５は、本発明の第１の実施形態の第１の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

【図６】図６は、本発明の第１の実施形態の第２の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

【図７】図７は、本発明の第１の実施形態の第３の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

30

【図８】図８は、本発明の第１の実施形態の第４の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

【図９】図９は、本発明の第１の実施形態の第５の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

【図１０】図１０は、本発明の第１の実施形態の第６の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

【図１１】図１１は、実施例１のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

【図１２】図１２は、比較例１の評価用電池の充放電曲線を示す図である。

【図１３】図１３は、実施例１の評価用電池の充放電曲線を示す図である。

40

【図１４】図１４は、実施例２、実施例３及び比較例２の評価用電池の充放電曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下、好ましい実施形態について説明する。但し、以下の実施形態は単なる例示であり、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また、各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照する場合がある。

【００１７】

（第１の実施形態）

図１は、本発明の第１の実施形態のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示

50

す模式的断面図である。図 1 に示すように、本実施形態のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 は、複数の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 を備え、複数の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 の間に設けられている集電体層 2 をさらに備える。複数の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 は、集電体層 2 を介して直列に接続されている。バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 における全固体ナトリウムイオン二次電池 1 の個数は 2 個に限定されず、3 個以上であってもよい。

【0018】

全固体ナトリウムイオン二次電池 1 においては、ナトリウムを吸蔵・放出可能である正極層 3 と、ナトリウムイオン伝導性酸化物からなる固体電解質層 4 と、ナトリウムを吸蔵・放出可能である負極層 5 とがこの順序で積層されている。集電体層 2 を介して隣り合う複数の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 のうち一方の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 の正極層 3 と、他方の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 の負極層 5 とにより、集電体層 2 が共有されている。

10

【0019】

集電体層 2 は、正極層 3 側に位置する第 1 の主面 2a と、負極層 5 側に位置する第 2 の主面 2b とを有する。固体電解質層 4 は、正極層 3 側に位置する第 3 の主面 4a と、負極層 5 側に位置する第 4 の主面 4b とを有する。

【0020】

集電体層 2 は、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、チタン、銀、銅、ステンレス鋼及びこれらの金属を含む合金並びに黒鉛からなる群から選択される少なくとも 1 種からなる。本実施形態では、集電体層 2 はアルミニウムからなる。集電体層 2 の厚みは、特に限定されないが、本実施形態では 3 μ m である。

20

【0021】

バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 の積層方向において、最も外側に位置する正極層 3 上には、集電用の第 1 の金属膜 7 が設けられている。上記積層方向において、最も外側に位置する負極層 5 上には、集電用の第 2 の金属膜 8 が設けられている。第 1 の金属膜 7 及び第 2 の金属膜 8 には、集電体層 2 と同様の材料を用いることができる。なお、第 1 の金属膜 7 及び第 2 の金属膜 8 は、必ずしも設けられていなくともよい。もっとも、第 1 の金属膜 7 及び第 2 の金属膜 8 を有することにより、効率的に集電することができる。

30

【0022】

図 2 は、本発明の第 1 の実施形態のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池における、2 つの全固体ナトリウムイオン二次電池が集電体層 2 を介して接続されている部分を示す、正極層 3 側から見た模式的平面図である。なお、図 2 においては、固体電解質層等は省略している。

【0023】

図 2 に示すように、平面視において、集電体層 2 の外周縁の全体に連ねられており、かつ正極層 3 及び負極層 5 の外周縁より外側に突出している、突出部 6 が設けられている。なお、突出部 6 は、平面視において、正極層 3 及び / または負極層 5 の外周縁の少なくとも一部より外側に突出していればよい。突出部 6 は、集電体層 2 の外周縁の少なくとも一部に連ねられていればよい。本実施形態においては、集電体層 2 と突出部 6 とは、同じ材料により一体として設けられている。突出部 6 の厚みは、集電体層 2 と同様に、3 μ m である。なお、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 は、突出部 6 を必ずしも有しなくともよい。

40

【0024】

図 3 は、本発明の第 1 の実施形態における全固体ナトリウムイオン二次電池を示す、正極層 3 側から見た模式的平面図である。図 3 に示すように、固体電解質層 4 は、平面視において、正極層 3 及び負極層 5 の外周縁より外側に突出している部分である、固体電解質層突出部 9 を有する。なお、固体電解質層突出部 9 は、平面視において、正極層 3 及び / または負極層 5 の外周縁の少なくとも一部より外側に突出していればよい。なお、固体電

50

解質層 4 は、固体電解質層突出部 9 を必ずしも有しなくともよい。

【 0 0 2 5 】

本実施形態の特徴は、複数の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 が集電体層 2 を介して直列に接続されていることにある。それによって、電圧を効果的に高めることができる。全固体ナトリウムイオン二次電池 1 は、ナトリウムイオン伝導性酸化物からなる固体電解質層 4 を用いるため、上述したような電解液の分解に起因する発火等は生じ難く、大気雰囲気との反応による有害なガスの発生等も生じ難い。従って、安全性を損なわずして、電圧を効果的に高めることができる。

【 0 0 2 6 】

ところで、全固体ナトリウムイオン二次電池 1 においては、充電の際、負極層 5 において Na の針状結晶である Na デンドライトが析出する可能性がある。充放電を繰り返すことにより、Na デンドライトが成長する可能性がある。なお、Na デンドライトが析出する場合、集電体層 2 及び固体電解質層 4 に接触していない、負極層 5 の側面から析出する可能性が高い。Na デンドライトが成長すると、正極層 3 と接触して短絡が生じるおそれがある。一方、本実施形態においては、Na デンドライトが成長したとしても、負極層 5 と正極層 3 との短絡が生じ難い。これを、下記の図 4 を参照して説明する。

【 0 0 2 7 】

図 4 は、本発明の第 1 の実施形態において、負極層から Na デンドライトが析出した場合の状態を説明するための模式的断面図である。

【 0 0 2 8 】

図 4 に示すように、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 は、平面視において負極層 5 の外周縁より外側に突出している、突出部 6 を有する。よって、負極層 5 に集電体層 2 を介して接続された他の全固体ナトリウムイオン二次電池 1 の正極層 3 側に向かい、Na デンドライト A が成長し、進行したとしても、Na デンドライト A の進行は突出部 6 により阻害される。よって、各全固体ナトリウムイオン二次電池 1 間の短絡が生じ難い。加えて、突出部 6 は、平面視において正極層 3 の外周縁より外側に突出している。よって、仮に Na デンドライト A が突出部 6 を乗り越えたとしても、Na デンドライト A が負極層 5 から正極層 3 に至るために進行を要する距離が長くなる。従って、全固体ナトリウムイオン二次電池 1 間の短絡がより一層生じ難い。

【 0 0 2 9 】

さらに本実施形態においては、固体電解質層 4 が、平面視において負極層 5 の外周縁より外側に突出している固体電解質層突出部 9 を有する。よって、全固体ナトリウムイオン二次電池 1 内における正極層 3 に向かい、Na デンドライト A が進行したとしても、固体電解質層突出部 9 により、Na デンドライト A の進行が阻害される。よって、全固体ナトリウムイオン二次電池 1 内における負極層 5 と正極層 3 との短絡が生じ難い。加えて、固体電解質層突出部 9 は、平面視において正極層 3 の外周縁より外側に突出している。よって、仮に Na デンドライト A が突出部 6 を乗り越えたとしても、Na デンドライト A が負極層 5 から正極層 3 に至るために進行を要する距離が長くなる。従って、全固体ナトリウムイオン二次電池 1 内における短絡がより一層生じ難い。

【 0 0 3 0 】

集電体層 2 の第 1 の主面 2 a 側からの平面視において、突出部 6 の面積は、突出部 6 及び集電体層 2 の面積の合計の 1 % 以上、3 % 以上、特に 10 % 以上であることが好ましい。この場合には、Na デンドライト A が負極層 5 から正極層 3 に至るために進行を要する距離を長くすることができる。よって、負極層 5 と正極層 3 とがより一層短絡し難い。集電体層 2 の第 2 の主面 2 b 側からの平面視において、突出部 6 の面積は、突出部 6 及び集電体層 2 の面積の合計の 1 % 以上、5 % 以上、特に 15 % 以上であることが好ましい。この場合には、Na デンドライト A の進行を効果的に阻害することができる。よって、負極層 5 と正極層 3 とがより一層短絡し難い。

【 0 0 3 1 】

集電体層 2 の第 1 の主面 2 a 側からの平面視において、突出部 6 の面積は、突出部 6 及

10

20

30

40

50

び集電体層 2 の面積の合計の 50 % 以下、40 % 以下、特に 35 % 以下であることが好ましい。集電体層 2 の第 2 の主面 2 b 側からの平面視において、突出部 6 の面積は、突出部 6 及び集電体層 2 の面積の合計の 50 % 以下、40 % 以下、特に 35 % 以下であることが好ましい。上記の面積比が大きすぎると、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 の小型化が困難となる場合がある。

【0032】

固体電解質層 4 の第 3 の主面 4 a 側からの平面視において、固体電解質層突出部 9 の面積は、固体電解質層 4 の面積の 1 % 以上、3 % 以上、特に 10 % 以上であることが好ましい。この場合には、Na デンドライト A が負極層 5 から正極層 3 に至るために進行を要する距離を長くすることができる。よって、負極層 5 と正極層 3 とがより一層短絡し難い。固体電解質層 4 の第 4 の主面 4 b 側からの平面視において、固体電解質層突出部 9 の面積は、固体電解質層 4 の面積の 1 % 以上、5 % 以上、特に 15 % 以上であることが好ましい。この場合には、Na デンドライト A の進行を効果的に阻害することができる。よって、負極層 5 と正極層 3 とがより一層短絡し難い。

10

【0033】

固体電解質層 4 の第 3 の主面 4 a 側からの平面視において、固体電解質層突出部 9 の面積は、固体電解質層 4 の面積の 50 % 以下、40 % 以下、特に 35 % 以下であることが好ましい。上記の面積比が大きすぎると、正極層 3 の面積が小さくなるため、充放電容量を十分に大きくすることができないおそれがある。固体電解質層 4 の第 4 の主面 4 b 側からの平面視において、固体電解質層突出部 9 の面積は、固体電解質層 4 の面積の 50 % 以下、40 % 以下、特に 35 % 以下であることが好ましい。上記の面積比が大きすぎると、負極層 5 の面積が小さくなるため、充放電容量を十分に大きくすることができないおそれがある。

20

【0034】

集電体層 2 の厚みは、0.1 μm 以上であることが好ましく、3 μm 以上であることがより好ましい。集電体層 2 の厚みを上記範囲とすることにより、集電体層 2 を介して隣り合う正極層 3 と負極層 5 との間での短絡を抑制することができる。集電体層 2 の厚みは、50 μm 以下であることが好ましく、15 μm 以下であることがより好ましい。集電体層 2 が厚すぎると、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 のエネルギー密度が低下する傾向がある。

30

【0035】

突出部 6 の厚みは、0.1 μm 以上であることが好ましく、3 μm 以上であることがより好ましい。突出部 6 の厚みを上記範囲とすることにより、Na デンドライト A により突出部 6 が破損し難く、負極層 5 と正極層 3 とがより一層短絡し難い。突出部 6 の厚みは、50 μm 以下であることが好ましく、15 μm 以下であることがより好ましい。突出部 6 が厚すぎると、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 のエネルギー密度が低下する傾向がある。

【0036】

以下において、第 1 の実施形態の第 1 ~ 第 6 の変形例を示す。第 1 ~ 第 6 の変形例においても、第 1 の実施形態と同様に、安全性を損なわずして電圧を高めることができ、かつ短絡が生じ難い。

40

【0037】

図 5 は、本発明の第 1 の実施形態の第 1 の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。本変形例においては、正極層 3 と集電体層 2 との間に第 1 の金属膜 27 が設けられており、負極層 5 と集電体層 2 との間に第 2 の金属膜 28 が設けられている。

【0038】

第 1 の金属膜 27 の厚みは、集電体層 2 の厚みよりも薄いことが好ましい。それによって、第 1 の金属膜 27 の表面の形状を正極層 3 の表面の形状に追従させ易く、第 1 の金属膜 27 と正極層 3 との密着性を高めることができる。同様に、第 2 の金属膜 28 の厚みも

50

集電体層 2 の厚みより薄いことが好ましく、第 2 の金属膜 28 と負極層 5 との密着性を高めることができる。従って、集電効率を効果的に高めることができる。第 1 の金属膜 27 及び第 2 の金属膜 28 には、集電体層 2 と同様の材料を用いることができる。第 1 の金属膜 27 及び第 2 の金属膜 28 は、例えば、スパッタリング法や真空蒸着法等により設けることができる。

【0039】

図 6 は、本発明の第 1 の実施形態の第 2 の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。本変形例においては、固体電解質層 34 の固体電解質層突出部 39 は、平面視において正極層 3 の外周縁のみから外側に突出している。

【0040】

図 7 は、本発明の第 1 の実施形態の第 3 の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。本変形例においては、固体電解質層 44 は固体電解質層突出部を有しない。

【0041】

図 8 は、本発明の第 1 の実施形態の第 4 の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。本変形例においては、突出部 56 及び固体電解質層 54 の固体電解質層突出部 59 は、平面視において負極層 5 の外周縁のみから外側に突出している。

【0042】

図 9 は、本発明の第 1 の実施形態の第 5 の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。本変形例においては、集電体層 2 の外周縁に連なる突出部は設けられていない。

【0043】

図 10 は、本発明の第 1 の実施形態の第 6 の変形例のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。本変形例では、集電体層 2 と突出部 66 との材料が異なる。突出部 66 は、適宜の金属からなってもよく、あるいは、適宜の樹脂やセラミックス等からなってもよい。

【0044】

以下において、本実施形態のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池 10 に用いられる固体電解質層 4、正極層 3 及び負極層 5 の詳細について説明する。

【0045】

(固体電解質層)

本実施形態において、固体電解質層 4 は、ナトリウムイオン伝導性酸化物から形成されている。ナトリウムイオン伝導性酸化物としては、Al、Y、Zr、Si 及び P から選ばれる少なくとも 1 種、Na、並びに O を含有する化合物が挙げられ、その具体例としては、β-アルミナ、β"-アルミナ、及び NASICON 型結晶が挙げられる。これらは、ナトリウムイオン伝導性に優れているため好ましく用いられる。

【0046】

β-アルミナや β"-アルミナを含有する酸化物材料としては、モル%で、 Al_2O_3 65%~98%、 Na_2O 2%~20%、 $MgO + Li_2O$ 0.3%~15%を含有するものが挙げられる。組成をこのように限定した理由を以下に説明する。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。また「○+○+・・・」は該当する各成分の含量を意味する。

【0047】

Al_2O_3 は、β-アルミナ及び β"-アルミナを構成する主成分である。 Al_2O_3 の含有量は 65%~98%、特に 70%~95%であることが好ましい。 Al_2O_3 が少なすぎると、イオン伝導性が低下しやすくなる。一方、 Al_2O_3 が多すぎると、イオン伝導性を有さない α-アルミナが残存し、イオン伝導性が低下しやすくなる。

【0048】

Na_2O は、固体電解質層 4 にナトリウムイオン伝導性を付与する成分である。 Na_2

10

20

30

40

50

Oの含有量は2%～20%、3%～18%、特に4%～16%であることが好ましい。Na₂Oが少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、Na₂Oが多すぎると、余剰のナトリウムがNaAlO₂等のイオン伝導性に寄与しない化合物を形成するため、イオン伝導性が低下しやすくなる。

【0049】

MgO及びLi₂Oはβ-アルミナ及びβ"-アルミナの構造を安定化させる成分(安定化剤)である。MgO+Li₂Oの含有量は0.3%～15%、0.5%～10%、特に0.8%～8%であることが好ましい。MgO+Li₂Oが少なすぎると、固体電解質層4にα-アルミナが残存してイオン伝導性が低下しやすくなる。一方、MgO+Li₂Oが多すぎると、安定化剤として機能しなかったMgOまたはLi₂Oが固体電解質層4に残存して、イオン伝導性が低下しやすくなる。

10

【0050】

固体電解質層4は、上記成分以外にも、ZrO₂やY₂O₃を含有することが好ましい。ZrO₂及びY₂O₃は、原料を焼成して固体電解質層4を作製する際のβ-アルミナ及び/またはβ"-アルミナの異常粒成長を抑制し、β-アルミナ及び/またはβ"-アルミナの各粒子の密着性を向上させる効果がある。ZrO₂の含有量は0%～15%、1%～13%、特に2%～10%であることが好ましい。また、Y₂O₃の含有量は0%～5%、0.01%～4%、特に0.02%～3%であることが好ましい。ZrO₂またはY₂O₃が多すぎると、β-アルミナ及び/またはβ"-アルミナの生成量が低下して、イオン伝導性が低下しやすくなる。

20

【0051】

NASICON型結晶としては、一般式Na_sA_{1t}A_{2u}O_v(A₁はAl、Y、Yb、Nd、Nb、Ti、Hf及びZrから選択される少なくとも1種、A₂はSi及びPから選択される少なくとも1種、s=1.4～5.2、t=1～2.9、u=2.8～4.1、v=9～14)で表される結晶を含有するものが挙げられる。なお上記結晶の好ましい形態としては、A₁はY、Nb、Ti及びZrから選択される少なくとも1種、s=2.5～3.5、t=1～2.5、u=2.8～4、v=9.5～12である。このようにすることでイオン伝導性に優れた結晶を得ることができる。特に、単斜晶系または三方晶系のNASICON型結晶であればイオン伝導性に優れるため好ましい。

【0052】

上記一般式Na_sA_{1t}A_{2u}O_vで表される結晶の具体例としては、Na₃Zr₂Si₂PO₁₂、Na_{3.2}Zr_{1.3}Si_{2.2}PO_{10.5}、Na₃Zr_{1.6}Ti_{0.4}Si₂PO₁₂、Na₃Hf₂Si₂PO₁₂、Na_{3.4}Zr_{0.9}Hf_{1.4}Al_{0.6}Si_{1.2}P_{1.8}O₁₂、Na₃Zr_{1.7}Nb_{0.24}Si₂PO₁₂、Na_{3.6}Ti_{0.2}Y_{0.8}Si_{2.8}O₉、Na₃Zr_{1.88}Y_{0.12}Si₂PO₁₂、Na_{3.12}Zr_{1.88}Y_{0.12}Si₂PO₁₂、Na_{3.6}Zr_{0.13}Yb_{1.67}Si_{0.11}P_{2.9}O₁₂等が挙げられる。

30

【0053】

固体電解質層4の厚みは、10μm～2000μmの範囲であることが好ましく、50μm～200μmの範囲であることがさらに好ましい。固体電解質層4の厚みが薄すぎると、機械的強度が低下して破損しやすくなる。また、内部短絡が起こりやすくなる。固体電解質層4の厚みが厚すぎると、充放電に伴うイオン伝導距離が長くなるため内部抵抗が大きくなり、放電容量及び作動電圧が低下しやすくなる。また、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池10のエネルギー密度も低下する傾向にある。

40

【0054】

固体電解質層4は、原料粉末を混合し、混合した原料粉末を成形した後、焼成することにより製造することができる。例えば、原料粉末をスラリー化してグリーンシートを作製した後、グリーンシートを焼成することにより製造することができる。また、ゾルゲル法により製造してもよい。

【0055】

50

(正極層)

本実施形態における正極層3は、ナトリウムを吸蔵・放出可能な正極活物質を含み、正極層3として機能するものであれば特に限定されない。例えば、ガラス粉末等の活物質前駆体粉末を焼成して形成してもよい。活物質前駆体粉末を焼成することにより、活物質結晶が析出し、この活物質結晶が正極活物質として作用する。

【0056】

正極活物質として作用する活物質結晶としては、Na、M(MはCr、Fe、Mn、Co、V及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素)、P及びOを含むナトリウム遷移金属リン酸塩結晶が挙げられる。具体例としては、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_{3.64}\text{Ni}_{2.18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_3\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_{3.64}\text{Co}_{2.18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 等が挙げられる。当該ナトリウム遷移金属リン酸塩結晶は、高容量で化学的安定性に優れるため好ましい。なかでも空間群P1またはP-1に属する三斜晶系結晶、特に一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ ($1.2 \leq x \leq 2.8$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.6$ 、 $6.5 \leq z \leq 8$)で表される結晶がサイクル特性に優れるため好ましい。その他に正極活物質として作用する活物質結晶としては、 NaCrO_2 、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ 、 $\text{NaFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ 等の層状ナトリウム遷移金属酸化物結晶が挙げられる。なお、正極層に含まれる正極活物質結晶は、1種類の結晶のみが析出した単相であってもよく、複数種類の結晶が析出した混相であってもよい。

【0057】

活物質前駆体粉末としては、(i)Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Ti及びNbから選択される少なくとも1種の遷移金属元素、(ii)P、Si及びBから選択される少なくとも1種の元素、並びに(iii)Oを含むものが挙げられる。

【0058】

正極活物質前駆体粉末としては、特にリン酸塩、珪酸塩及びホウ酸塩のうち少なくとも一種を含み、ナトリウムを吸蔵・放出可能であるもの、具体的には酸化物換算のモル%で、 Na_2O 8%~55%、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10%~70%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 15%~70%を含有するものが挙げられる。各成分をこのように限定した理由を以下に説明する。なお、以下の各成分の含有量に関する説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。

【0059】

Na_2O は、充放電の際に正極活物質と負極活物質との間を移動するナトリウムイオンの供給源となる。 Na_2O の含有量は8%~55%、15%~45%、特に25%~35%であることが好ましい。 Na_2O が少なすぎると、吸蔵及び放出に寄与するナトリウムイオンが少なくなるため、放電容量が低下する傾向にある。一方、 Na_2O が多すぎると、 Na_3PO_4 等の充放電に寄与しない異種結晶が析出しやすくなるため、放電容量が低下する傾向にある。

【0060】

CrO、FeO、MnO、CoO、NiOは、充放電の際に各遷移元素の価数が変化してレドックス反応を起こすことにより、ナトリウムイオンの吸蔵及び放出の駆動力として作用する成分である。なかでも、NiO及びMnOは酸化還元電位を高める効果が大い。また、FeOは充放電において特に構造を安定化させやすく、サイクル特性を向上させやすい。 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ の含有量は10%~70%、15%~60%、20%~55%、23%~50%、25%~40%、特に26%~36%であることが好ましい。 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ が少なすぎると、充放電に伴うレドックス反応が起こりにくくなり、吸蔵及び放出されるナトリウムイオンが少なくなるため放電容量が低下する傾向にある。一方、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ が多すぎると、異種結晶が析出して放電容量が低下する傾向にある。

【0061】

P_2O_5 、 SiO_2 及び B_2O_3 は3次元網目構造を形成するため、正極活物質の構造を

10

20

30

40

50

安定化させる効果を有する。特に、 P_2O_5 、 SiO_2 がイオン伝導性に優れるために好ましく、 P_2O_5 が最も好ましい。 $P_2O_5 + SiO_2 + B_2O_3$ の含有量は15%～70%であり、20%～60%、特に25%～45%であることが好ましい。 $P_2O_5 + SiO_2 + B_2O_3$ が少なすぎると、繰り返し充放電した際に放電容量が低下しやすくなる傾向にある。一方、 $P_2O_5 + SiO_2 + B_2O_3$ が多すぎると、 P_2O_5 等の充放電に寄与しない異種結晶が析出する傾向にある。なお、 P_2O_5 、 SiO_2 及び B_2O_3 の各成分の含有量は各々0%～70%、15%～70%、20%～60%、特に25%～45%であることが好ましい。

【0062】

また、正極活物質としての効果を損なわない範囲で、上記成分に加えて種々の成分を含有させることでガラス化を容易にすることができる。このような成分としては、酸化物表記で MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 CuO 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 Sb_2O_5 が挙げられ、特に網目形成酸化物として働く Al_2O_3 や活物質成分となる V_2O_5 が好ましい。上記成分の含有量は、含量で0%～30%、0.1%～20%、特に0.5%～10%であることが好ましい。

【0063】

正極活物質前駆体粉末は、焼成により、正極活物質結晶とともに非晶質相が形成されるものであることが好ましい。非晶質相が形成されることにより、正極層3内及び正極層3と固体電解質層4との界面におけるナトリウムイオン伝導性を向上させることができる。

【0064】

活物質前駆体粉末の平均粒子径は0.01 μm ～15 μm 、0.05 μm ～12 μm 、特に0.1 μm ～10 μm であることが好ましい。活物質前駆体粉末の平均粒子径が小さすぎると、活物質前駆体粉末同士の凝集力が強くなり、ペースト化した際に分散性に劣る傾向がある。その結果、電池の内部抵抗が大きくなり作動電圧が低下しやすくなる。また、電極密度が低下して電池の単位体積あたりの容量が低下する傾向がある。一方、活物質前駆体粉末の平均粒子径が大きすぎると、ナトリウムイオンが拡散しにくくなるとともに、内部抵抗が大きくなる傾向がある。また、電極の表面平滑性に劣る傾向がある。

【0065】

なお、本発明において、平均粒子径はD50（体積基準の平均粒子径）を意味し、レーザー回折散乱法により測定された値を指すものとする。

【0066】

正極層3の厚みは、3 μm ～300 μm の範囲であることが好ましく、10 μm ～150 μm の範囲であることがさらに好ましい。正極層3の厚みが薄すぎると、パイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池10自体の容量が小さくなるためエネルギー密度が低下する傾向にある。正極層3の厚みが厚すぎると、電子伝導に対する抵抗が大きくなるため放電容量及び作動電圧が低下する傾向にある。

【0067】

正極層3には、必要に応じて、固体電解質粉末が含まれていてもよい。固体電解質粉末としては、上述の固体電解質層4と同様の材料の粉末を用いることができる。固体電解質粉末を含むことにより、正極層3内及び正極層3と固体電解質層4との界面におけるナトリウムイオン伝導性を向上させることができる。固体電解質粉末の平均粒子径は、好ましくは0.01 μm ～15 μm 、より好ましくは0.05 μm ～10 μm 、さらに好ましくは0.1 μm ～5 μm である。固体電解質粉末の平均粒子径が大きすぎると、ナトリウムイオン伝導に要する距離が長くなりナトリウムイオン伝導性が低下する傾向がある。また、正極活物質粉末と固体電解質粉末との間のナトリウムイオン伝導パスが減少する傾向がある。結果として、放電容量が低下しやすくなる。一方、固体電解質粉末の平均粒子径が小さすぎると、ナトリウムイオンの溶出や炭酸ガスとの反応による劣化が起こってナトリウムイオン伝導性が低下しやすくなる。また、空隙が形成されやすくなるため電極密度も低下しやすくなる。結果として、放電容量が低下する傾向がある。

【0068】

活物質前駆体粉末と固体電解質粉末の体積比は20 : 80 ~ 95 : 5、30 : 70 ~ 90 : 10、特に35 : 65 ~ 88 : 12であることが好ましい。

【0069】

また、正極層3には、必要に応じて、カーボン粉末等の導電助剤が含まれていてもよい。導電助剤が含まれることにより、正極層3の内部抵抗を小さくすることができる。導電助剤は、正極層3中に0質量% ~ 20質量%で含有させることが好ましく、1質量% ~ 10質量%の割合で含有させることがより好ましい。

【0070】

(負極層)

負極層5は、ナトリウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を含み、負極層として機能するものであれば特に限定されない。負極活物質は、例えば、ガラス粉末等の負極活物質前駆体粉末を焼成して形成してもよい。負極活物質前駆体粉末を焼成することにより、負極活物質結晶が析出し、この負極活物質結晶が負極活物質として作用する。

10

【0071】

負極活物質として作用する負極活物質結晶としては、例えば、Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶、Sn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種の金属結晶、またはSn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種を含む合金結晶を挙げることができる。

【0072】

Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶は、サイクル特性に優れるため好ましい。さらに、Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶が、Na及び/またはLiを含むと、充放電効率(充電容量に対する放電容量の比率)が高まり、高い充放電容量を維持することができるため好ましい。なかでも、Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶が、斜方晶系結晶、六方晶系結晶、立方晶系結晶または単斜晶系結晶、特に空間群 $P2_1/m$ に属する単斜晶系結晶であれば、大電流で充放電しても容量の低下が起こりにくいため、より好ましい。

20

【0073】

斜方晶系結晶としては、 $NaTi_2O_4$ 等が挙げられる。六方晶系結晶としては、 Na_2TiO_3 、 $NaTi_8O_{13}$ 、 $NaTiO_2$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiNbO_2$ 、 Li_7NbO_6 、 $Li_2Ti_3O_7$ 等が挙げられる。立方晶系結晶としては、 Na_2TiO_3 、 $NaNbO_3$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 Li_3NbO_4 等が挙げられる。単斜晶系結晶としては、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 、 $NaTi_2O_4$ 、 Na_2TiO_3 、 $Na_4Ti_5O_{12}$ 、 $Na_2Ti_4O_9$ 、 $Na_2Ti_9O_{19}$ 、 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Li_{1.7}Nb_2O_5$ 、 $Li_{1.9}Nb_2O_5$ 、 $Li_{12}Nb_{13}O_{33}$ 、 $LiNb_3O_8$ 等が挙げられる。空間群 $P2_1/m$ に属する単斜晶系結晶としては、 $Na_2Ti_3O_7$ 等が挙げられる。

30

【0074】

Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶は、さらに、B、Si、P及びGeから選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。これらの成分は、負極活物質結晶とともに非晶質相を形成させやすくし、ナトリウムイオン伝導性をより一層向上させる効果を有する。

40

【0075】

その他に、Na金属結晶、または少なくともNaを含む合金結晶(例えばNa-Sn合金、Na-In合金)や、Sn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種の金属結晶、Sn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種を含む合金結晶(例えばSn-Cu合金、Bi-Cu合金、Bi-Zn合金)、Sn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種を含有するガラスを用いることができる。これらは、高容量であり、大電流で充放電しても容量の低下が起こりにくいため好ましい。

【0076】

負極活物質前駆体粉末としては、特にリン酸塩、珪酸塩及びホウ酸塩のうち少なくとも一種を含み、ナトリウムを吸蔵・放出可能であるもの、具体的には酸化物換算のモル%で

50

、 SnO 0%～90%、 Bi_2O_3 0%～90%、 TiO_2 0%～90%、 Fe_2O_3 0%～90%、 Nb_2O_5 0%～90%、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 5%～75%、 Na_2O 0%～80%を含有することが好ましい。上記構成にすることにより、負極活物質成分である Sn イオン、 Bi イオン、 Ti イオン、 Fe イオンまたは Nb イオンが、 Si 、 B または P を含有する酸化物マトリクス中により均一に分散した構造が形成される。また、 Na_2O を含有することにより、ナトリウムイオン伝導性により一層優れた材料となる。結果として、ナトリウムイオンを吸蔵及び放出する際の体積変化を抑制でき、サイクル特性により一層優れた負極活物質を得ることが可能となる。

【0077】

負極活物質前駆体粉末の組成を上記の通り限定した理由を以下に説明する。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。また、「○+○+・・・」は該当する各成分の含量を意味する。

10

【0078】

SnO 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 及び Nb_2O_5 は、アルカリイオンを吸蔵及び放出するサイトとなる負極活物質成分である。これらの成分を含有させることにより、負極活物質の単位質量当たりの放電容量がより大きくなり、かつ、初回充放電時の充放電効率（充電容量に対する放電容量の比率）がより向上しやすくなる。但し、これらの成分の含有量が多すぎると、充放電時のナトリウムイオンの吸蔵及び放出に伴う体積変化を緩和できずに、サイクル特性が低下する傾向がある。以上に鑑み、各成分の含有量範囲は以下の通りとすることが好ましい。

20

【0079】

SnO の含有量は、0%～90%、45%～85%、55%～75%、特に60%～72%であることが好ましい。

【0080】

Bi_2O_3 の含有量は、0%～90%、10%～70%、15%～65%、特に25%～55%であることが好ましい。

【0081】

TiO_2 の含有量は、0%～90%、5%～72%、10%～68%、12%～58%、15%～49%、特に15%～39%であることが好ましい。

【0082】

30

Fe_2O_3 の含有量は、0%～90%、15%～85%、20%～80%、特に25%～75%であることが好ましい。

【0083】

Nb_2O_5 の含有量は、0%～90%、7%～79%、9%～69%、11%～59%、13%～49%、特に15%～39%であることが好ましい。なお、 $\text{SnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ は、0%～90%、5%～85%、特に10%～80%であることが好ましい。

【0084】

また、 SiO_2 、 B_2O_3 及び P_2O_5 は、網目形成酸化物であり、上記負極活物質成分におけるナトリウムイオンの吸蔵及び放出サイトを取り囲み、サイクル特性をより一層向上させる作用がある。なかでも、 SiO_2 及び P_2O_5 は、サイクル特性をより一層向上させるだけでなく、ナトリウムイオン伝導性に優れるため、レート特性をより一層向上させる効果がある。

40

【0085】

$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ は、5%～85%、6%～79%、7%～69%、8%～59%、9%～49%、特に10%～39%であることが好ましい。 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ が少なすぎると、充放電時のナトリウムイオンの吸蔵及び放出に伴う負極活物質成分の体積変化を緩和できず構造破壊を起こすため、サイクル特性が低下しやすくなる。一方、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ が多すぎると、相対的に負極活物質成分の含有量が少なくなり、負極活物質の単位質量当たりの充放電容量が小さくなる傾向がある。

50

【0086】

なお、 SiO_2 、 B_2O_3 及び P_2O_5 の各々の含有量の好ましい範囲は以下の通りである。

【0087】

SiO_2 の含有量は、0%～75%、5%～75%、7%～60%、10%～50%、12%～40%、特に20%～35%であることが好ましい。 SiO_2 の含有量が多すぎると、放電容量が低下しやすくなる。

【0088】

P_2O_5 の含有量は、5%～75%、7%～60%、10%～50%、12%～40%、特に20%～35%であることが好ましい。 P_2O_5 の含有量が少なすぎると、上記の効果が得られにくくなる。一方、 P_2O_5 の含有量が多すぎると、放電容量が低下しやすくなるとともに、耐水性が低下しやすくなる。また、水系電極ペーストを作製した際に、望まない異種結晶が生じて P_2O_5 ネットワークが切断されるため、サイクル特性が低下しやすくなる。

10

【0089】

B_2O_3 の含有量は、0%～75%、5%～75%、7%～60%、10%～50%、12%～40%、特に20%～35%であることが好ましい。 B_2O_3 の含有量が多すぎると、放電容量が低下しやすくなるとともに、化学的耐久性が低下しやすくなる。

【0090】

負極活物質前駆体粉末は、焼成により、負極活物質結晶とともに非晶質相が形成されるものであることが好ましい。非晶質相が形成されることにより、負極層5内及び負極層5と固体電解質層4との界面におけるナトリウムイオン伝導性を向上させることができる。

20

【0091】

負極活物質前駆体粉末の平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 、特に $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。負極活物質前駆体粉末の平均粒子径が小さすぎると、負極活物質前駆体粉末同士の凝集力が強くなり、ペースト化した際に分散性に劣る傾向がある。その結果、電池の内部抵抗が高くなり作動電圧が低下しやすくなる。また、電極密度が低下して電池の単位体積あたりの容量が低下する傾向がある。一方、負極活物質前駆体粉末の平均粒子径が大きすぎると、ナトリウムイオンが拡散しにくくなるとともに、内部抵抗が大きくなる傾向がある。また、電極の表面平滑性に劣る傾向がある。

30

【0092】

なお、本発明において、平均粒子径は、D50（体積基準の平均粒子径）を意味し、レーザー回折散乱法により測定された値を指すものとする。

【0093】

負極層5の厚みは、 $0.3\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $3\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。負極層5の厚みが薄すぎると、負極の絶対容量(mAh)が低下する傾向にある。負極層5の厚みが厚すぎると、抵抗が大きくなるため容量(mAh/g)が低下する傾向にある。

【0094】

負極層5には、固体電解質粉末、導電助剤等が含有されていてもよい。固体電解質粉末を含有させ負極合材とすることにより、負極活物質と固体電解質粉末の接触界面が増加し、充放電に伴うナトリウムイオンの吸蔵・放出が行いやすくなり、その結果レート特性をより一層向上させることができる。

40

【0095】

固体電解質粉末としては、上述の固体電解質層4と同様の材料の粉末を用いることができる。固体電解質粉末の平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、特に $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0096】

固体電解質粉末の平均粒子径が大きすぎると、ナトリウムイオン伝導に要する距離が長

50

くなりナトリウムイオン伝導性が低下する傾向がある。また、負極活物質粉末と固体電解質粉末との間のナトリウムイオン伝導パスが減少する傾向がある。結果として、放電容量が低下しやすくなる。一方、固体電解質粉末の平均粒子径が小さすぎると、ナトリウムイオンの溶出や炭酸ガスとの反応による劣化が起こってナトリウムイオン伝導性が低下しやすくなる。また、空隙が形成されやすくなるため電極密度も低下しやすくなる。結果として、放電容量が低下する傾向がある。

【0097】

負極活物質前駆体粉末と固体電解質粉末の体積比は、20：80～95：5、30：70～90：10、特に35：65～88：12であることが好ましい。

【0098】

導電助剤としては、例えば、カーボン粉末等が挙げられる。導電助剤が含まれることにより、負極層5の内部抵抗を小さくすることができる。導電助剤は、負極層5中に0質量%～20質量%で含有させることが好ましく、1質量%～10質量%の割合で含有させることがより好ましい。

【0099】

<実施例>

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0100】

(実施例1)

(1-a) 固体電解質の作製

(1-a-1) 固体電解質粉末の作製

炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化イットリウム(Y_2O_3)を用いて、モル%で、 Na_2O 14.2%、 MgO 5.5%、 Al_2O_3 75.4%、 ZrO_2 4.7%、 Y_2O_3 0.2%の組成となるように原料粉末を調合した。原料粉末をφ20mmの金型を用いて40MPaで一軸プレスにより成型し、1600℃で30分間焼成してβ"-アルミナを得た。なお、焼成後のβ"-アルミナの取り扱いには露点-40℃以下の雰囲気下で行った。

【0101】

得られたβ"-アルミナをアルミナ乳鉢及び乳棒で粉碎し、目開き300μmのメッシュを通過させた。通過した粉末を、φ5mmのYTZ(イットリア安定化ジルコニア)玉石を投入したFritsch社製、「遊星ボールミルP6」を用いて300rpmで30分間(15分毎に15分間休止)粉碎し、さらに目開き20μmのメッシュを通過させた。その後、空気分級機(日本ニューマチック工業株式会社製、「MDS-1型」)を使用して空気分級することにより、β"-アルミナからなる固体電解質粉末を得た。なお、いずれの作業も露点-40℃以下の雰囲気下で行った。

【0102】

(1-a-2) 固体電解質層の作製

炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化イットリウム(Y_2O_3)を用いて、モル%で、 Na_2O 14.2%、 MgO 5.5%、 Al_2O_3 75.4%、 ZrO_2 4.7%、 Y_2O_3 0.2%の組成となるように原料粉末を調合した。その後、エタノールを媒体として原料粉末を4時間湿式混合した。エタノールを蒸発させた後、バインダーとしてアクリル酸エステル系共重合体(共栄社化学製、「オリコックス1700」)、可塑剤としてフタル酸ベンジルブチルを用い、原料粉末：バインダー：可塑剤=83.5：15：1.5(質量比)となるように秤量し、これらをN-メチルピロリドン中に分散させ、自転・公転ミキサーで十分に攪拌してスラリー化した。

【0103】

PETフィルム上に、間隙 $250\text{ }\mu\text{m}$ のドクターブレードを用いて上記で得られたスラリーを塗布し、 70°C で乾燥することによりグリーンシートを得た。その後、得られたグリーンシートを、等方圧プレス装置を用いて、 90°C 、 40MPa で5分間プレスした。

【0104】

プレス後のグリーンシートを 1600°C で30分間焼成することにより、 12mm 角、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の β -Al₂O₃からなる固体電解質層（固体電解質シート）を得た。なお、焼成後の固体電解質層の取り扱いは露点 -40°C 以下の雰囲気下で行った。

【0105】

(1-b) 正極活物質前駆体粉末の作製

原料としてメタリン酸ソーダ(NaPO₃)、酸化コバルト(CoO)、炭酸ソーダ(Na₂CO₃)、オルトリン酸(H₃PO₄)を用いて、モル%で、Na₂O 30.3%、CoO 36.3%、及びP₂O₅ 33.3%の組成となるように原料粉末を調製した。原料粉末を石英ルツボに投入し、電気炉を用いて大気中にて 1300°C で90分間の溶解を行った。次いで、熔融ガラスを一对の回転ローラー間に流し出し、急冷しながら成形し、厚み $0.1\text{mm}\sim 2\text{mm}$ のフィルム状のガラス体を得た。

【0106】

得られたフィルム状のガラス体について、 $\phi 20\text{mm}$ のZrO₂玉石を使用したボールミル粉碎を5時間行い、目開き $120\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂製篩に通過させ、平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ のガラス粗粉末を得た。次いで、このガラス粗粉末に対し、粉碎助剤にエタノールを用い、 $\phi 3\text{mm}$ のZrO₂玉石を使用したボールミル粉碎を80時間行うことで、平均粒子径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ のガラス粉末（正極活物質前駆体粉末）を得た。

【0107】

(1-c) 正極層（正極合材層）の作製

質量%で、正極活物質前駆体粉末 72%、(1-a-1)で作製した固体電解質粉末 25%、アセチレンブラック 3%（正極活物質前駆体粉末と固体電解質粉末の体積比は76:24）となるように秤量し、メノウ製の乳鉢及び乳棒を用いて2時間混合した。得られた混合粉末100質量部に対し、N-メチルピロリドン(10質量%のポリプロピレンカーボネートを含む)添加して、自転・公転ミキサーを用いて十分に攪拌し、スラリー化した。なお、上記の操作はすべて露点 -40°C 以下の雰囲気下で行った。

【0108】

得られたスラリーを、(1-a-2)で作製した固体電解質層の一方の主面の中央に、 10mm 角、 $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、 70°C で3時間乾燥させた。次に、窒素ガス雰囲気中 500°C にて30分間焼成した。これにより、固体電解質層の一方の主面に正極層を形成した。固体電解質層の正極層が形成された主面側からの平面視において、固体電解質層突出部の面積は、固体電解質層の面積の30.6%である。得られた正極層を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果、一部の領域において結晶構造に相当する格子像は見られず、非晶質相の存在が確認された。なお、正極層を構成する材料について粉末X線回折パターンを確認したところ、Na_{3.64}Co_{2.18}(P₂O₇)₂結晶由来の回折線と、使用した各固体電解質粉末に由来する結晶性回折線が確認された。

【0109】

(1-d) 全固体ナトリウムイオン二次電池の作製

(1-c)で得られた固体電解質と正極層との積層体における正極層上に、スパッタ装置(サンヨー電子株式会社製、「SC-701AT」)を用いて、Alからなる第1の金属膜形成した。その後、露点 -60°C 以下のアルゴン雰囲気中にて、 10mm 角の負極層となる金属ナトリウム(厚み: $70\text{ }\mu\text{m}$)を、固体電解質の正極層とは反対側の主面の中央に圧着した。

【0110】

なお、上記(1-a)~(1-d)の工程に従い、2つの全固体ナトリウムイオン二次電池を作製した。

【0111】

10

20

30

40

50

(1 - e) バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池の作製

(a) ~ (d) で得られた 2 つの全固体ナトリウムイオン二次電池を、12 mm 角の A 1 箔 (厚み : 3 μ m) からなる集電体層 (集電体シート) を介して積層し、コインセルの下蓋の上に載置した後、上蓋を被せて C R 2 0 3 2 型試験電池を作製した。このとき、平面視において、集電体層が正極層及び負極層より外側に突出した突出部を有するように、2 つの全固体ナトリウムイオン二次電池及び集電体層を積層した。集電体層の正極層が積層された主面側からの平面視において、突出部の面積は、突出部及び集電体層の面積の合計の 3 0 . 6 % である。集電体層の負極層が積層された主面側からの平面視において、突出部の面積は、突出部及び集電体層の面積の合計の 3 0 . 6 % である。以上により、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を得た。図 1 1 に、実施例 1 のバイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池の模式的断面図を示す。

10

【 0 1 1 2 】

(比較例 1)

比較例 1 として、実施例 1 の (1 - a) ~ (1 - d) と同様の方法により、全固体ナトリウムイオン二次電池を作製し、コインセルの下蓋の上に載置した後、上蓋を被せて C R 2 0 3 2 型試験電池を作製した。なお、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池とはしていない。

【 0 1 1 3 】

(充放電試験)

作製した実施例 1 及び比較例 1 の評価用電池について、30 で開回路電圧から C C (定電流) 充電を 1 0 時間行った。次に、30 で C C 放電を行った。充電及び放電において、C レート 0 . 1 C とした。

20

【 0 1 1 4 】

図 1 2 は、比較例 1 の評価用電池の充放電曲線を示す図である。図 1 3 は、実施例 1 の評価用電池の充放電曲線を示す図である。

【 0 1 1 5 】

図 1 2 に示すように、比較例 1 の評価用電池においては、得られる電圧は 4 . 3 V である。これに対して、図 1 3 に示すように、実施例 1 の評価用電池においては、得られる電圧は 8 . 4 V となっている。このように、実施例 1 においては、高い電圧を得られることがわかる。

30

【 0 1 1 6 】

(実施例 2)

(2 - a) 固体電解質の作製

(2 - a - 1) 固体電解質粉末の作製

実施例 1 と同様にして β " - アルミナからなる固体電解質粉末を作製した。

【 0 1 1 7 】

(2 - a - 2) 固体電解質層の作製

実施例 1 と同様にして β " - アルミナからなる固体電解質層 (固体電解質シート) を作製した。なお、本実施例では、固体電解質層のサイズが 11 mm 角、厚さ 50 μ m となるように作製した。

40

【 0 1 1 8 】

(2 - b) 正極活物質前駆体粉末の作製

原料としてメタリン酸ソーダ (NaPO_3)、酸化鉄 (I I I) (Fe_2O_3)、炭酸ソーダ (Na_2CO_3)、オルトリン酸 (H_3PO_4) を用いて、モル % で、 Na_2O 40 %、 Fe_2O_3 20 %、及び P_2O_5 40 % の組成となるように原料粉末を調製した。原料粉末を白金ルツボに投入し、電気炉を用いて大気中にて 1300 で 90 分間の熔融を行った。次いで、熔融ガラスを一对の回転ローラー間に流し出し、急冷しながら成形し、厚み 0 . 1 mm ~ 2 mm のフィルム状のガラス体を得た。

【 0 1 1 9 】

得られたフィルム状のガラス体について、 ϕ 20 mm の ZrO_2 玉石を使用したボール

50

ミル粉碎を5時間行い、目開き120 μm の樹脂製篩に通過させ、平均粒子径18 μm のガラス粗粉末を得た。次いで、このガラス粗粉末に対し、粉碎助剤にエタノールを用い、 ϕ 3mmの ZrO_2 玉石を使用したボールミル粉碎を80時間行うことで、平均粒子径0.6 μm のガラス粉末（正極活物質前駆体粉末）を得た。

【0120】

（2-c）正極層（正極合材層）の作製

質量%で、正極活物質前駆体粉末72%、（2-a-1）で作製した固体電解質粉末25%、アセチレンブラック3%（正極活物質前駆体粉末と固体電解質粉末の体積比は76:24）となるように秤量し、メノウ製の乳鉢及び乳棒を用いて2時間混合した。得られた混合粉末100質量部に対し、N-メチルピロリドン（10質量%のポリプロピレンカーボネートを含む）添加して、自転・公転ミキサーを用いて十分に攪拌し、スラリー化した。なお、上記の操作はすべて露点-40以下の雰囲気下で行った。

10

【0121】

得られたスラリーを、（2-a-2）で作製した固体電解質層の一方の主面の中央に、10mm角、70 μm の厚さで塗布し、70℃で3時間乾燥させた。次に、4体積% H_2 /96体積% N_2 の混合ガス雰囲気中530℃にて60分間焼成した。これにより、固体電解質層の一方の主面に正極層を形成した。固体電解質層の正極層が形成された主面側からの平面視において、固体電解質層突出部の面積は、固体電解質層の面積の17.4%である。得られた正極層を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察した結果、一部の領域において結晶構造に相当する格子像は見られず、非晶質相の存在が確認された。また、正極合材層を構成する材料について粉末X線回折パターンを確認したところ、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶由来の回折線と、使用した各固体電解質粉末に由来する結晶性回折線が確認された。

20

【0122】

（2-d）全固体ナトリウムイオン二次電池の作製

（2-c）で得られた固体電解質と正極層との積層体における正極層上に、スパッタ装置（サンヨー電子株式会社製、「SC-701AT」）を用いて、Alからなる第1の金属膜を形成した。その後、露点-60以下のアルゴン雰囲気中にて、10mm角の負極層となる金属ナトリウム（厚み：70 μm ）を、固体電解質の正極層とは反対側の主面の中央に圧着した。なお、上記（2-a）～（2-d）により、2つの全固体ナトリウムイオン二次電池を作製した。

30

【0123】

（2-e）バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池の作製

上記（2-a）～（2-d）で得られた2つの全固体ナトリウムイオン二次電池を、10.5mm角のAl箔（厚み：3 μm ）からなる集電体層（集電体シート）を介して積層し、コインセルの下蓋の上に載置した後、上蓋を被せてCR2032型試験電池を作製した。このとき、平面視において、集電体層が正極層及び負極層より外側に突出した突出部を有するように、2つの全固体ナトリウムイオン二次電池及び集電体層を積層した。集電体層の正極層が積層された主面側からの平面視において、突出部の面積は、突出部及び集電体層の面積の合計の9.3%である。集電体層の負極層が積層された主面側からの平面視において、突出部の面積は、突出部及び集電体層の面積の合計の9.3%である。以上により、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を得た。

40

【0124】

（実施例3）

実施例2と同様の方法により、3つの全固体ナトリウムイオン二次電池を作製した。3つの全固体ナトリウムイオン二次電池を、隣接する各全固体ナトリウムイオン二次電池の間に10.5mm角のAl箔（厚み：3 μm ）からなる集電体層（集電体シート）を介在させた状態で積層することにより積層体を作製した。積層体をコインセルの下蓋の上に載置した後、上蓋を被せてCR2032型試験電池を作製した。このとき、平面視において、集電体層が正極層及び負極層より外側に突出した突出部を有するように、3つの全固体ナトリウムイオン二次電池及び集電体層を積層した。集電体層の正極層が積層された主面

50

側からの平面視において、突出部の面積は、突出部及び集電体層の面積の合計の 9.3% である。集電体層の負極層が積層された主面側からの平面視において、突出部の面積は、突出部及び集電体層の面積の合計の 9.3% である。以上により、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池を得た。

【0125】

(比較例2)

比較例として、実施例2の(2-a)~(2-d)と同様の方法により、全固体ナトリウムイオン二次電池を作製し、コインセルの下蓋の上に載置した後、上蓋を被せてCR2032型試験電池を作製した。なお、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池とはしていない。

10

【0126】

(充放電試験)

作製した実施例2、実施例3及び比較例2の評価用電池について、60で開回路電圧からCC(定電流)充電を100時間行った。次に、60でCC放電を行った。充電及び放電において、Cレート0.01Cとした。

【0127】

図14は、実施例2、実施例3及び比較例2の評価用電池の充放電曲線を示す図である。図14中の実線は実施例2の結果を示し、二点鎖線は実施例3の結果を示し、破線は比較例2の結果を示す。

【0128】

20

図14に示すように、比較例2の評価用電池においては、得られる電圧は2.8Vである。これに対して、実施例2の評価用電池においては、得られる電圧は5.7V、実施例3の評価用電池においては得られる電圧は8.3Vとなっている。このように、実施例2及び実施例3においては、高い電圧を得られることがわかる。

【0129】

(実施例4)

(4-a) 固体電解質の作製

実施例2の(2-a)と同様にして、固体電解質粉末及び固体電解質層を作製した。

【0130】

(4-b) 正極活物質前駆体粉末の作製

30

原料としてメタリン酸ソーダ(NaPO_3)、酸化ニッケル(NiO)、炭酸ソーダ(Na_2CO_3)、オルトリン酸(H_3PO_4)を用いて、モル%で、 Na_2O 30.3%、 NiO 36.4%、及び P_2O_5 33.3%の組成となるように原料粉末を調製したこと以外は実施例2の(2-b)と同様にして、正極活物質前駆体粉末を作製した。

【0131】

(4-c) 正極層(正極合材層)の作製

(4-a)で得られた固体電解質粉末及び固体電解質層、(4-b)で得られた正極活物質前駆体粉末を用い、焼成条件を N_2 ガス雰囲気中625にて30分間としたこと以外は実施例2の(2-c)と同様にして、固体電解質層の一方の主面に正極層を形成した。得られた正極層を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果、一部の領域において結晶構造に相当する格子像は見られず、非晶質相の存在が確認された。また、正極合材層を構成する材料について粉末X線回折パターンを確認したところ、 $\text{Na}_{3.64}\text{Ni}_{2.18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 結晶由来の回折線と、使用した固体電解質粉末に由来する結晶性回折線が確認された。

40

【0132】

(4-d) 全固体ナトリウムイオン二次電池の作製

実施例2の(2-d)と同様にして、2つの全固体ナトリウムイオン二次電池を作製した。

【0133】

(4-e) バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池の作製

50

実施例 2 の (2 - e) と同様にして、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池は作製した。

【 0 1 3 4 】

(比較例 3)

比較例として、実施例 4 の (4 - a) ~ (4 - d) と同様の方法により、全固体ナトリウムイオン二次電池を作製し、コインセルの下蓋の上に載置した後、上蓋を被せて C R 2 0 3 2 型試験電池を作製した。なお、バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池とはしていない。

【 0 1 3 5 】

(充放電試験)

作製した実施例 4 及び比較例 3 の評価用電池について、6 0 で開回路電圧から C C (定電流) 充電を 1 0 0 時間行った。次に、6 0 で C C 放電を行った。充電及び放電において、C レート 0 . 0 1 C とした。なお、実施例 4 は充電終止電圧を 1 0 . 4 V 、放電終止電圧を 4 V とし、比較例 3 は充電終止電圧を 5 . 2 V 、放電終止電圧を 2 V とした。

【 0 1 3 6 】

比較例 3 の評価用電池においては、得られる放電電圧は 4 . 7 V 、放電容量は 5 1 m A h / g である。これに対して、実施例 4 の評価用電池においては、得られる放電電圧は 9 . 4 V 、放電容量は 5 0 m A h / g であった。このように、実施例 4 においては、高い電圧を得られることがわかる。

【 符号の説明 】

【 0 1 3 7 】

1 ... 全固体ナトリウムイオン二次電池

2 ... 集電体層

2 a ... 第 1 の主面

2 b ... 第 2 の主面

3 ... 正極層

4 ... 固体電解質層

4 a ... 第 3 の主面

4 b ... 第 4 の主面

5 ... 負極層

6 ... 突出部

7 ... 第 1 の金属膜

8 ... 第 2 の金属膜

9 ... 固体電解質層突出部

1 0 ... バイポーラ型全固体ナトリウムイオン二次電池

2 7 ... 第 1 の金属膜

2 8 ... 第 2 の金属膜

3 4 ... 固体電解質層

3 9 ... 固体電解質層突出部

4 4 ... 固体電解質層

5 4 ... 固体電解質層

5 6 ... 突出部

5 9 ... 固体電解質層突出部

6 6 ... 突出部

10

20

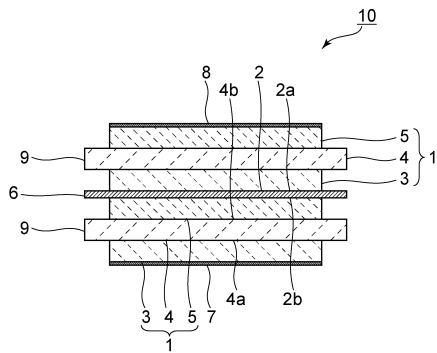
30

40

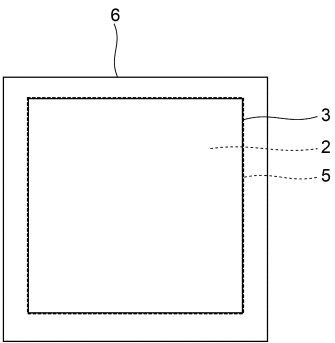
50

【図面】

【図 1】

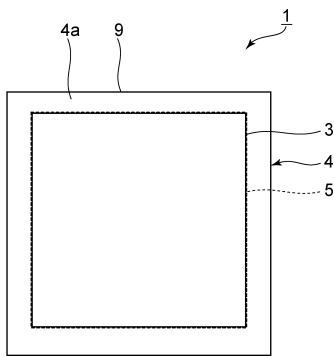


【図 2】

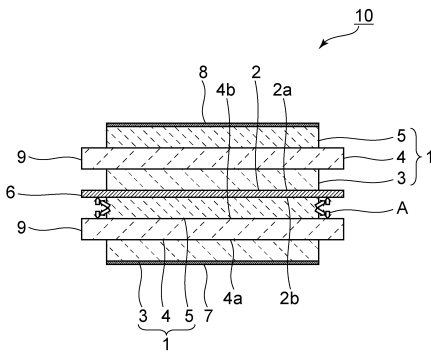


10

【図 3】

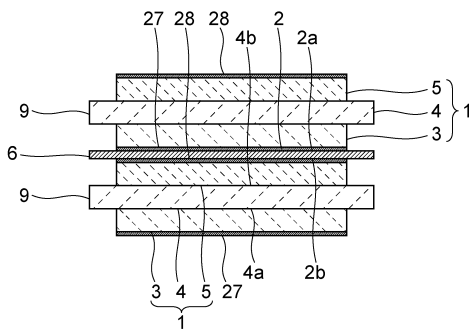


【図 4】

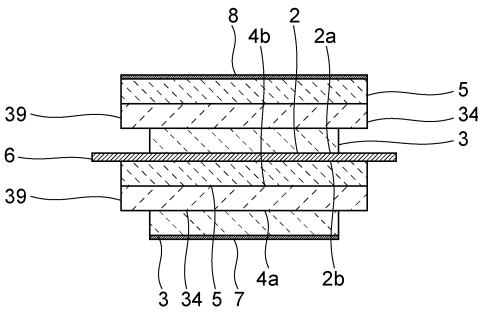


20

【図 5】



【図 6】

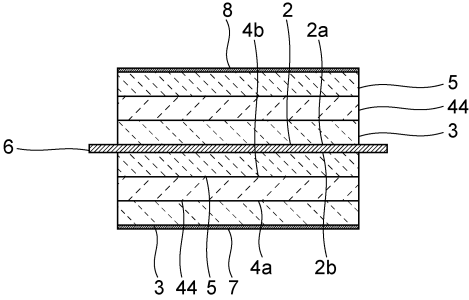


30

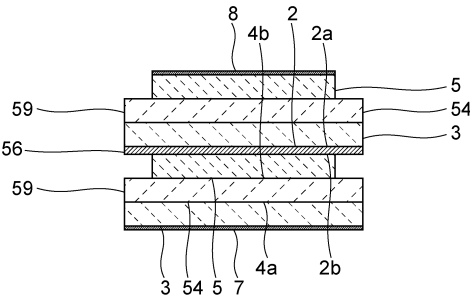
40

50

【図 7】

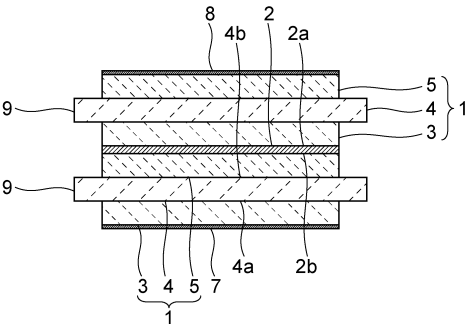


【図 8】

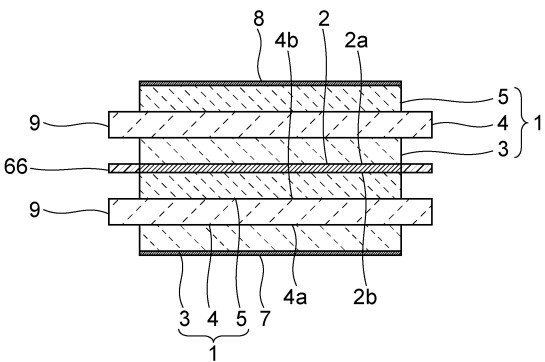


10

【図 9】

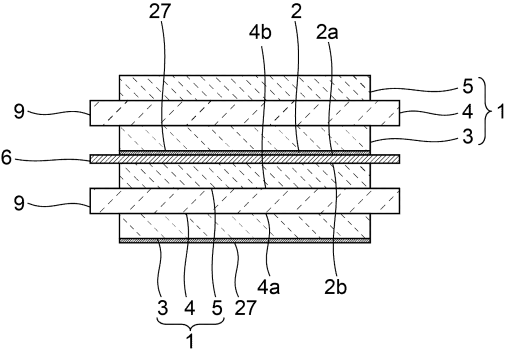


【図 10】

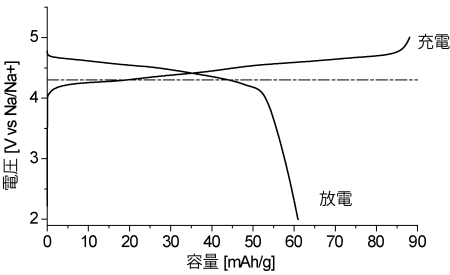


20

【図 11】



【図 12】

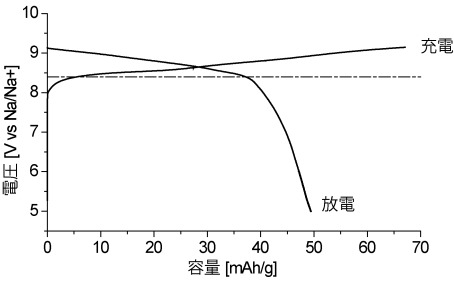


30

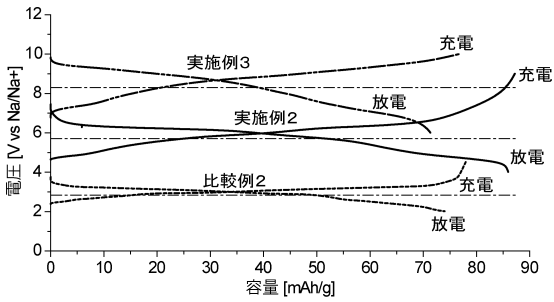
40

50

【図 1 3】



【図 1 4】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 4 6 4 2 (W O , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 2 0 7 4 8 9 (U S , A 1)
特開 2 0 0 6 - 1 7 3 0 0 0 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 4 - 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 6 4 - 8 4