



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201626618 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：104139044

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/13 (2010.01)**

(30)優先權：2014/11/26 日本

2014-238508

(71)申請人：日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：山內英郎 YAMAUCHI, HIDEO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

蓄電裝置用正極材料及其製造方法

(57)摘要

本發明製造一種抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩的熔合或反應、充放電電容優異的蓄電裝置用正極材料。本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法用以製造包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質的蓄電裝置用正極材料，其特徵在於包括：於還原環境中以 $400^\circ\text{C} \sim 610^\circ\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。



申請日: 104.11.25

IPC分類: H01M 4/13 (2010.01)

201626618

【發明摘要】

【中文發明名稱】蓄電裝置用正極材料的製造方法

【中文】

本發明製造一種抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩的熔合或反應、充放電電容優異的蓄電裝置用正極材料。本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法用以製造包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素, $1.2 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $0 \leq a \leq 0.9$, $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質的蓄電裝置用正極材料, 其特徵在於包括: 於還原環境中以 $400^\circ\text{C} \sim 610^\circ\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

4100100

【發明說明書】

【中文發明名稱】蓄電裝置用正極材料的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種用於鈉離子二次電池等蓄電裝置中的正極材料的製造方法。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池確立了作為對可攜式電子終端機或電動汽車等來說不可或缺、高電容且輕量的電源的地位，作為其正極活性物質，包含由通式 LiFePO_4 所表示的橄欖石型結晶的活性物質正受到關注。然而，擔心鋰存在作為世界性的原材料而價格高漲等問題，故近年來正在進行作為其替代物的鈉離子二次電池的研究。專利文獻 1 中揭示有一種包含 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶（M 為選自 Fe、Cr、Mn、Co 及 Ni 中的至少一種以上的過渡金屬元素， $1.20 \leq x \leq 2.10$ ， $0.95 \leq y \leq 1.60$ ）的正極活性物質。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]國際公開第 2013/133369 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 專利文獻 1 中所記載的鈉離子二次電池用正極活性物質中，為了表現出電池特性，需要於高溫下進行煅燒而將玻璃粉末中的 Fe 離子自三價還原為二價。然而，煅燒時玻璃粉末粒子彼此

過剩地熔合而形成粗大的粒子，故正極活性物質的比表面積變小，存在無法獲得所需的電池特性的問題。

【0005】 另外，於製作全固態二次電池時，將正極活性物質與包含 β 氧化鋁或鈉超離子導體 (Na-superionic conductor, NASICON) 結晶的固體電解質粉末混合來製作正極混合材料 (positive electrode mixture)，然後進行煅燒。然而，此種情況下，正極活性物質與固體電解質發生反應，無助於充放電的鐵鹽 (malysite) 型 NaFePO_4 結晶析出，故存在充放電電容降低的問題。

【0006】 鑒於以上，本發明的目的在於製造一種抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩的熔合或反應、充放電電容優異的蓄電裝置用正極材料。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法用以製造包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_7$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質的蓄電裝置用正極材料，其特徵在於包括：於還原環境中以 $400^\circ\text{C} \sim 610^\circ\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。

【0008】 藉由於氫等還原環境中對作為原料的氧化物材料進行煅燒，即便煅燒溫度相對較低，亦可充分地進行氧化物材料中的 Fe 離子的自三價至二價的還原。藉此，能夠製造抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩熔合、充放電電容優異的鈉離子二次電池用正

極材料。

【0009】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為氧化物材料為非晶質。

【0010】 根據所述構成，氧化物材料於煅燒時軟化流動，氧化物材料彼此的接觸面積增加，從而容易形成離子傳導通路。

【0011】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為氧化物材料以莫耳 % 計而含有 Na_2O 25% ~ 55%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10% ~ 30%、及 P_2O_5 25% ~ 55%。再者，「 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 」是指該些成分的合計量。

【0012】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為氧化物材料的平均粒徑 D_{50} 為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 。

【0013】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，亦可包含鈉離子傳導性固體電解質作為原料。

【0014】 藉由對作為原料的氧化物材料混合鈉離子傳導性固體電解質（以下，亦稱為固體電解質），可用作全固態二次電池的正極混合材料。此種情況下，亦藉由於還原環境中以相對較低的溫度進行正極混合材料的煅燒，可抑制鐵鹽型 NaFePO_4 結晶等無助於充放電的結晶的析出。作為結果，能夠製造充放電電容優異的鈉離子二次電池用正極材料。

【0015】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為鈉離子傳導性固體電解質為 β 氧化鋁結晶或 NASICON 結晶。

【0016】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為原

料以質量%計而含有氧化物材料 30%~100%、導電性碳 0%~20%、及鈉離子傳導性固體電解質 0%~70%。

【0017】 本發明的蓄電裝置用正極材料包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質，其特徵在於：正極活性物質的平均粒徑 D_{50} 為 20 μm 以下。

【0018】 本發明的蓄電裝置用正極材料含有正極活性物質與鈉離子傳導性固體電解質，其特徵在於：正極活性物質由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示。

[發明的效果]

【0019】 根據本發明，可製造一種抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩的熔合或反應、充放電電容優異的鈉離子二次電池用正極材料。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0020】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法用以製造包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ，

$0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質的蓄電裝置用正極材料，其特徵在於包括：於還原環境中以 $400^{\circ}\text{C} \sim 610^{\circ}\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。

【0021】 以下，逐一對構成要件進行詳細說明。

【0022】 (1) 正極活性物質

正極活性物質由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示。以下，對如上述般規定各成分的係數的範圍的理由進行說明。

【0023】 Na 成為充放電時於正極材料與負極材料之間移動的鈉離子的供給源。x 為 $1.2 \sim 2.8$ ，較佳為 $1.3 \sim 2.3$ ，尤其較佳為 $1.5 \sim 2.2$ 。若 x 過小，則參與吸藏及釋放的鈉離子變少，故存在充放電電容降低的傾向。另一方面，若 x 過大，則容易析出 Na_3PO_4 等不參與充放電的異種結晶，故存在充放電電容降低的傾向。

【0024】 Fe 於伴隨充放電而鈉離子自正極材料脫離或吸藏於正極材料時，Fe 離子的價數發生變化，藉此引起氧化還原反應。因該氧化還原反應，正極材料顯示出高的氧化還原電位。此外，Fe 為充放電時對正極活性物質賦予高的結構穩定性，從而使循環特性提升的成分。另外，M 亦與 Fe 同樣，藉由於充放電時價數變化，而具有提高正極材料的氧化還原電位的作用。尤其，Mn 及 Ni 顯示出比較高的氧化還原電位，故較佳。y 為 $0.95 \sim 1.6$ ，較佳為 $0.95 \sim 1.4$ ，尤其較佳為 $0.95 \sim 1.25$ 。若 y 過小，則因引起氧化還原反

應的過渡金屬元素變少，從而參與吸藏及釋放的鈉離子變少，故存在充放電電容降低的傾向。另一方面，若 y 過大，則容易析出 NaFePO_4 等不參與充放電的異種結晶，故存在充放電電容降低的傾向。 a 為 $0 \sim 0.9$ ，較佳為 $0 \sim 0.5$ ，尤其較佳為 $0 \sim 0.3$ 。 a 越小，於用作蓄電裝置用正極活性物質的情況下，循環特性越容易穩定化。尤其較佳為 $a=0$ 。例如，由 $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF 卡編號 83-0225) 所表示的三斜晶系結晶表現出理論充放電電容為 96.4 mAh/g 及理論放電電壓為 2.9 V 的優異的特性。

【0025】 P_2O_z 形成三維網眼結構，具有使正極材料的結構穩定化的效果。 z 為 $7 \sim 8$ ，較佳為 $7 \sim 7.8$ ，尤其較佳為 $7 \sim 7.5$ 。若 z 過小，則 Fe 及 M 的價數小於二價，伴隨充放電而容易析出金屬。所析出的金屬溶出至電解質中，於負極側以金屬樹枝狀結晶 (dendrite) 的形式析出，故存在引起內部短路之虞。另一方面，若 z 過大，則 Fe 及 M 的價數大於二價，難以引起伴隨電池的充放電的氧化還原反應。其結果，所吸藏及釋放的鈉離子變少，故存在充放電電容降低的傾向。

【0026】 藉由本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法所得的正極材料中的正極活性物質的結晶度較佳為 40 質量%、50 質量%以上，尤其較佳為 60 質量%以上。若正極活性物質的結晶度過低，則存在充放電電容降低的傾向。再者，關於上限並無特別限定，實際上為 99 質量%以下。

【0027】 正極活性物質的結晶度可藉由如下方式而求出：在以藉

由利用 $\text{CuK}\alpha$ 射線的粉末 X 射線繞射測定所得的 2θ 值計為 $10^\circ \sim 60^\circ$ 的繞射線輪廓中，對結晶性繞射線與非晶質量進行峰值分離。具體而言，根據自繞射線輪廓除去背景 (background) 所得的全散射曲線，對 $10^\circ \sim 45^\circ$ 中的寬 (broad) 的繞射線 (非晶質量) 進行峰值分離而求出積分強度，將其設為 I_a ，對 $10^\circ \sim 60^\circ$ 中所檢出的源自 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶的結晶性繞射線進行峰值分離而求出積分強度的總和，將其設為 I_c ，且根據其他結晶性繞射線而求出積分強度的總和，將其設為 I_o ，於此種情況下，可根據下式求出結晶的含量 X_c 。

$$\text{【0028】 } X_c = [I_c / (I_c + I_a + I_o)] \times 100 (\%)$$

【0029】 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶的微晶尺寸越小，越能夠使正極活性物質粒子的平均粒徑小，從而可使電導性提升。具體而言， $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶的微晶尺寸較佳為 100 nm 以下，尤佳為 80 nm 以下。關於下限並無特別限定，實際上為 1 nm 以上，進而為 10 nm 以上。微晶尺寸是自粉末 X 射線繞射的解析結果根據謝樂公式 (Scherrer's formula) 而求出。

【0030】 (2) 氧化物材料

氧化物材料若為藉由煅燒而生成由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質結晶者，則並無特別限定。氧化物材料可為結晶質亦可為非晶質，若為非晶質，則於煅燒時軟化流動，生成正極活性物質結晶的同時形成非晶質相，從而形成與電解質的離子傳導通路，故較佳。

【0031】 氧化物材料較佳為以下述氧化物換算的莫耳%計而含有 Na_2O 25%~55%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 10%~30%、及 P_2O_5 25%~55%。以下，對如此限定組成的理由進行說明。

【0032】 Na_2O 為由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質的主成分。 Na_2O 的含量較佳為 25%~55%，尤其較佳為 30%~50%。若 Na_2O 的含量過少或過多，則存在充放電電容降低的傾向。

【0033】 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 CoO 及 NiO 亦為由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質的主成分。 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 的含量較佳為 10%~30%，尤其較佳為 15%~25%。若 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 的含量過少，則存在充放電電容降低的傾向。另一方面，若 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 的含量過多，則容易析出不期望的 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 CoO 或 NiO 等結晶。再者， Fe_2O_3 的含量較佳為 1%~30%、5%~30%、10%~30%，尤其較佳為 15%~25%。 Cr_2O_3 、 MnO 、 CoO 及 NiO 各成分的含量分別較佳為 0%~30%、10%~30%，尤其較佳為 15%~25%。再者，為了使循環特性提升，較佳為積極地含有 Fe_2O_3 。

【0034】 P_2O_5 亦為由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的氧化物材料的主成分。 P_2O_5 的含量較佳為 25%~55%，尤其較佳為 30%~50%。若 P_2O_5 的含量過少或過多，則存在充放電電容降低的傾向。

【0035】 於氧化物材料中除了所述成分以外，亦可含有 Nb_2O_5 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 Sc_2O_3 。該些成分具有提高電導性的

效果，故容易提升高速充放電特性。所述成分的含量以合計量計，較佳為 0%~25%，尤其較佳為 0.2%~10%。若所述成分的含量過多，則生成無助於電池特性的異種結晶，充放電電容容易降低。

【0036】 另外，除了所述成分以外，亦可含有 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_3 或 Bi_2O_3 。藉由含有該些成分，玻璃形成能力提升，容易獲得均質的氧化物材料。所述成分的含量以合計量計，較佳為 0%~25%，尤其較佳為 0.2%~10%。所述成分無助於電池特性，故若其含量過多，則存在充放電電容降低的傾向。

【0037】 氧化物材料較佳為藉由將原料批量（material batch）熔融、成形而製作。根據該方法，容易獲得均質性優異的氧化物材料，故較佳。具體而言，氧化物材料可以如下方式進行製造。首先，以成為所需組成的方式製備原料粉末而獲得原料批量。繼而，將所得的原料批量熔融。只要將熔融溫度適宜調整為使原料批量均質地熔融即可。例如，熔融溫度較佳為 800℃ 以上，尤其較佳為 900℃ 以上。上限並無特別限定，但若熔融溫度過高，則會導致能量損耗或鈉成分的蒸發，故較佳為 1500℃ 以下，尤其較佳為 1400℃ 以下。

【0038】 藉由將所得的熔融物成形而獲得氧化物材料。作為成形方法並無特別限定。例如，可使熔融物流入至一對冷卻輥間，一面進行驟冷一面成形為膜狀，或者，亦可使熔融物流出至模具而成形為錠狀。於成形後的氧化物材料中亦可包含結晶。

【0039】 所得的成形體視需要進行粉碎而製成粉末狀。氧化物材

料粉末的平均粒徑 D_{50} 較佳為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 1.2\ \mu\text{m}$ ，尤其較佳為 $0.3\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 。若平均粒徑 D_{50} 過小，則於進行膏化而使用的情況下粒子彼此的凝聚力變強，於膏中難以分散。另外，於與鈉離子傳導性固體電解質等混合的情況下，難以將氧化物材料粉末均勻地分散於混合物中。結果，正極材料凝聚而偏析存在，或與鈉離子傳導性固體電解質的鈉離子授受受到阻礙，故內部電阻變高，從而電壓特性容易降低。另一方面，若平均粒徑 D_{50} 過大，則正極材料的每單位表面積的鈉離子擴散量減少，故存在內部電阻變大的傾向。另外，於與鈉離子傳導性固體電解質混合的情況下，氧化物材料與固體電解質的密接性降低，故存在正極層的機械強度降低或正極層與固體電解質層剝離的傾向。結果，存在電壓特性或充放電電容降低的傾向。

【0040】再者，本發明中，平均粒徑是指 D_{50} （體積基準的平均粒徑），且是指藉由雷射繞射散射法所測定的值。

【0041】（3）其他原料

（3-1）導電性碳

導電性碳為於正極材料中形成電子傳導通路的成分。於添加導電性碳的情況下，較佳為於將氧化物材料粉碎時添加。導電性碳發揮粉碎助劑的作用，不僅能夠與氧化物材料均質地混合，而且抑制煅燒時的氧化物材料粒子彼此的過剩的熔合，從而確保導電性，故容易提升急速充放電特性。

【0042】作為導電性碳，可使用乙炔黑或科琴黑（Ketjen black）

等高導電性碳黑、石墨等碳粉末、碳纖維等。其中，較佳為導電性高的乙炔黑。

【0043】 (3-2) 鈉離子傳導性固體電解質

鈉離子傳導性固體電解質為於全固態型的蓄電裝置中承擔正極與負極之間的鈉離子傳導的成分。

【0044】 鈉離子傳導性固體電解質為 β 氧化鋁或 NASICON 結晶的情況下，鈉離子傳導性優異，故較佳。 β 氧化鋁存在有 β 氧化鋁（理論組成式： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ）與 β'' 氧化鋁（理論組成式： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.3\text{Al}_2\text{O}_3$ ）這兩種結晶型。 β'' 氧化鋁為準穩定物質，故通常使用添加有 Li_2O 或 MgO 作為穩定劑者。相比於 β 氧化鋁， β'' 氧化鋁的鈉離子傳導度高，故較佳為單獨使用 β'' 氧化鋁或使用 β'' 氧化鋁與 β 氧化鋁的混合物，更佳為使用 Li_2O 穩定化 β'' 氧化鋁（ $\text{Na}_{1.7}\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.7}\text{O}_{17}$ ）或 MgO 穩定化 β'' 氧化鋁（ $\text{Na}_{1.68}\text{O}$ ）。

【0045】 作為 NASICON 結晶，較佳為包含 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{1.4}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{1.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Nb}_{0.24}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.6}\text{Zr}_{0.13}\text{Yb}_{1.67}\text{Si}_{0.11}\text{P}_{2.9}\text{O}_{12}$ 等結晶的煅燒物，尤其 $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的鈉離子傳導性優異，故較佳。

【0046】 鈉離子傳導性固體電解質的平均粒徑 D_{50} 較佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $25\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ ，尤其較佳為 $1.2\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$ 。若鈉離子傳

導性固體電解質的平均粒徑 D_{50} 過小，則不僅難以與氧化物材料一起均勻地混合，而且吸濕而進行碳酸鹽化，故離子傳導容易降低。結果，存在內部電阻變高、電壓特性及充放電電容降低的傾向。另一方面，若鈉離子傳導性固體電解質的平均粒徑 D_{50} 過大，則明顯阻礙氧化物材料的軟化流動，故存在所得的正極層的平滑性差而機械強度降低、或內部電阻變大的傾向。

【0047】 (4) 正極材料的構成

作為原料，較佳為以質量%計而含有氧化物材料 30%～100%、導電性碳 0%～20%、及鈉離子傳導性固體電解質 0%～70%。若氧化物材料的含量過少，則伴隨正極材料中的充放電而吸藏或釋放鈉離子的成分變少，故存在蓄電裝置的充放電電容降低的傾向。若導電性碳或鈉離子傳導性固體電解質的含量過多，則氧化物材料的黏結性降低且內部電阻變高，故存在電壓特性或充放電電容降低的傾向。

【0048】 再者，原料的構成比較佳為根據使用的電解質的種類而適宜選擇。例如，於使用水系或有機溶劑系的溶液系電解質的蓄電裝置中，原料以質量%計，較佳為氧化物材料 80%～100%、導電性碳 0%～20%，更佳為氧化物材料 85%～98%、導電性碳 2%～15%，進而更佳為氧化物材料 90%～95%、導電性碳 5%～10%。另外，於使用鈉離子傳導性固體電解質的固態型蓄電裝置中，原料以質量%計，較佳為氧化物材料 44.5%～94.5%、固體電解質 5%～55%、導電性碳 0.5%～15%，更佳為氧化物材料 50%～92%、固

體電解質 7%~50%、導電性碳 1%~10%。

【0049】 原料的混合可使用自轉公轉混合機、轉鼓混合機等混合器，或研鉢、搗潰機、球磨機、磨碎機、振動球磨機、衛星球磨機、行星球磨機、噴射磨機、珠磨機等普通的粉碎機。尤其，較佳為使用行星式球磨機。行星式球磨機的球磨罐進行自轉旋轉的同時，台盤進行公轉旋轉，從而可高效地產生非常高的剪切能量，故能夠均質地將原料彼此分散。

【0050】 (5) 煅燒條件

煅燒是於還原環境下進行。作為還原環境，可列舉包含選自 H_2 、 NH_3 、 CO 、 H_2S 及 SiH_4 中的至少一種還原性氣體的環境。再者，就有效地將氧化物材料中的 Fe 離子自三價還原為二價的觀點而言，較佳為於環境中含有選自 H_2 、 NH_3 及 CO 中的至少一種，尤佳為含有 H_2 氣體。再者，於使用 H_2 氣體的情況下，為了降低煅燒中爆炸等危險性，較佳為混合 N_2 等惰性氣體。具體而言，還原性氣體較佳為以體積%計而含有 N_2 90%~99.9%及 H_2 0.1%~10%、 N_2 90%~99.5%及 H_2 0.5%~10%，尤其較佳為含有 N_2 92%~99%及 H_2 1%~4%。

【0051】 煅燒溫度（最高溫度）為 400°C ~ 610°C ，較佳為 410°C ~ 580°C 、 420°C ~ 500°C ，尤其較佳為 425°C ~ 450°C 。若煅燒溫度過低，則氧化物材料中的 Fe 離子無法自三價還原為二價的 Fe 離子，存在電壓特性及充放電電容降低的傾向。另一方面，若煅燒溫度過高，則原料粉末彼此過剩地熔合，或氧化物材料與鈉離子

傳導性固體電解質進行反應而容易析出異種結晶，故存在正極材料的充放電電容降低的傾向。

【0052】 煅燒中的最高溫度的保持時間較佳為 10 分鐘～600 分鐘，更佳為 30 分鐘～120 分鐘。若保持時間過短，則被賦予的熱能少，故氧化物材料中的 Fe 離子難以自三價還原為二價。另一方面，若保持時間過長，則原料粉末彼此過剩地熔合，故正極材料的充放電電容容易降低。

【0053】 於煅燒中可使用電熱爐、旋轉窯、微波加熱爐、高頻加熱爐等。

【0054】 藉由於以上的條件下進行煅燒，氧化物材料粉末彼此的過剩熔合得以抑制，故所得的正極材料中的正極活性物質的粒徑變小，成為充放電電容優異的鈉離子二次電池用正極材料。具體而言，於本發明的鈉離子二次電池用正極材料中，能夠將由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質的平均粒徑 D_{50} 設為 20 μm 以下、10 μm 以下、5 μm 以下、2 μm 以下，進而設為 1 μm 以下。再者，正極活性物質的平均粒徑 D_{50} 的下限並無特別限定，實際上為 0.1 μm 以上。

【0055】 另外，於對氧化物材料混合鈉離子傳導性固體電解質並進行煅燒時，藉由於所述的條件下進行煅燒，可抑制鐵鹽型 NaFePO_4 結晶等無助於充放電的結晶的析出，且可使表示通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 的結晶析出。即，可有效地獲得含有由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質與鈉離子傳導性固體電

解質（具體而言，包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_7$ 所表示的正極活性物質與鈉離子傳導性固體電解質的燒結體）的蓄電裝置用正極材料。作為結果，成為充放電電容優異的鈉離子二次電池用正極材料。

【0056】（6）正極的構成

進而視需要，對藉由本發明的製造方法所得的蓄電裝置用正極材料添加黏結劑或導電助劑，並塗佈於發揮作為集電器的作用的金屬箔等的表面，然後進行煅燒，藉此可用作蓄電裝置用正極。或者，視需要將黏結劑添加於藉由本發明的製造方法所得的蓄電裝置用正極材料後，塗佈於鈉離子傳導性固體電解質層的表面並進行煅燒，藉此可用作全固態型蓄電裝置用正極。

【0057】 作為黏結劑，可列舉：羧甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羥丙基纖維素、羥乙基纖維素、乙基纖維素、羥甲基纖維素等纖維素衍生物或聚乙烯醇等水溶性高分子；熱硬化性聚醯亞胺、酚樹脂、環氧樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯等熱硬化性樹脂；聚碳酸伸丙酯等聚碳酸酯系樹脂、聚偏二氟乙烯等。

【0058】 作為導電助劑，可列舉：乙炔黑或科琴黑等高導電性碳黑、石墨等碳粉末、碳纖維等。

[實施例 1]

【0059】 以下，基於實施例對本發明進行詳細說明。再者，本發明並不受以下實施例的任何限定。

【0060】 表 1～表 4 表示實施例 1～實施例 23 及比較例 1～比較例 8。

【0061】 [表 1]

		實施例			比較例		
		1	2	1	2	3	4
正極	正極材料 (質量%)	85	85	85	85	85	85
	氧化物材料 導電性碳	-	5	-	5	-	-
	煅燒條件 環境 溫度/時間	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 450°C/1 小時	N ₂ 620°C/1 小時	N ₂ 620°C/1 小時	N ₂ 620°C/1 小時	N ₂ 450°C/1 小時	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 620°C/1 小時
	導電助劑 (質量%)	5	-	5	-	5	5
電池特性	黏結劑 (質量%)	10	10	10	10	10	10
	析出結晶	Na ₂ FeP ₂ O ₇		Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Na ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄		Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Na ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	
	平均粒徑 (μm)	0.8	0.7	26	32	0.8	36
	放電電壓 (V)	2.95	3	無法充放電	2.61	無法充放電	2.8
充放電電容 (mAh/g)		68	87	15	15	無法充放電	32

【0062】 [表 2]

		實施例						比較例		
		3	4	5	6	7	5	6	7	8
正極材料 (質量%)	氧化物材料	76	81	76	76	81	76	76	76	76
	β"-氧化鋁 (穩定劑)	21 (Li ₂ O)	17 (Li ₂ O)	21 (MgO)	-	-	21 (Li ₂ O)	21 (Li ₂ O)	21 (Li ₂ O)	-
	固體電解質	-	-	-	21	17	-	-	-	21
	NASICON 結晶	3	2	3	3	2	3	3	3	3
煅燒條件	導電性碳	Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁		MgO 穩定化 β"-氧化鋁		NASICON 結晶		Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁		NASICON 結晶
	固體電解質	Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁		MgO 穩定化 β"-氧化鋁		NASICON 結晶		Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁		NASICON 結晶
	環境	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%)		N ₂ /H ₂ (96/4 體積%)		N ₂		N ₂		N ₂ /H ₂ (96/4 體積%)
	溫度/時間	450°C/1 小時		450°C/1 小時		620°C/1 小時		450°C/1 小時		620°C/1 小時
析出結晶		Na ₂ FeP ₂ O ₇		Na ₂ FeP ₂ O ₇		NaFePO ₄		Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃		NaFePO ₄

電池特性	放電電壓 (V) 充放電電容 (mAh/g)	2.78 68	2.65 56	2.83 71	2.85 73	2.6 61	無法充放電	2.4 3	2 2
------	---------------------------	------------	------------	------------	------------	-----------	-------	----------	--------

【0063】 [表 3]

		實施例				
		8	9	10	11	12
正極材料 (質量%)	氧化物材料	72				
	固體電解質 β''-氧化鋁 (穩定劑)	25 (Li ₂ O)				
	導電性碳	3				
	固體電解質	Li ₂ O 穩定化 β''-氧化鋁				
煅燒條件	環境 溫度/時間	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 450°C/1 小時 485°C/1 小時 520°C/1 小時 550°C/1 小時 570°C/1 小時				
	析出結晶	Na _{1.56} Fe _{1.22} P ₂ O ₇				
電池特性	放電電壓 (V)	2.60	2.63	2.63	2.67	2.68
	充放電電容 (mAh/g)	29	30	32	45	35

【0064】 [表 4]

		實施例										
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
正極材料 (質量%)	氧化物材料	74	73	70	68	84.7	72.0	66.7	62.6	55.4	49.7	32.0
	固體電解質 β"-氧化鋁 (穩定劑)	25 (Li ₂ O)	25 (Li ₂ O)	25 (Li ₂ O)	25 (Li ₂ O)	11.8 (Li ₂ O)	25.0 (Li ₂ O)	30.6 (Li ₂ O)	34.8 (Li ₂ O)	42.3 (Li ₂ O)	48.3 (Li ₂ O)	66.7 (Li ₂ O)
	導電性碳	1	2	5	7	3.5	3.0	2.8	2.6	2.3	2.1	1.3
固體電解質		Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁										
煅燒條件	環境 溫度/時間	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 550℃/1 小時										
	析出結晶	Na _{1.56} Fe _{1.22} P ₂ O ₇										
電池特性	放電電壓 (V)	2.50	2.58	2.67	2.55	2.80	2.66	2.65	2.76	2.72	2.66	2.75
	充放電電容 (mAh/g)	16	32	43	6	30	45	53	67	59	55	38

【0065】 (a) 氧化物材料的製作

將偏磷酸鈉 (NaPO_3)、氧化鐵 (Fe_2O_3) 及正磷酸鹽 (H_3PO_4) 作為原料，利用以莫耳%計而成為 Na_2O 40%、 Fe_2O_3 20%及 P_2O_5 40%的組成的方式調配原料粉末，於 1250°C 下在大氣環境中進行 45 分鐘熔融。然後，使熔融玻璃流出至一對旋轉輥間，一面進行驟冷一面成形，從而獲得厚度為 $0.1\text{ mm}\sim 2\text{ mm}$ 的膜狀的玻璃。對該膜狀玻璃進行 5 小時的使用 $\phi 20\text{ mm}$ 的 ZrO_2 圓石 (cobblestone) 的球磨機粉碎，並使其通過孔徑為 $120\text{ }\mu\text{m}$ 的樹脂製篩，從而獲得平均粒徑為 $3\text{ }\mu\text{m}\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃粗粉末。

【0066】 其次，使用乙醇作為粉碎助劑，對該玻璃粗粉末進行 80 小時的使用 $\phi 3\text{ mm}$ 的 ZrO_2 圓石的球磨機粉碎，藉此獲得平均粒徑為 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃粉末。粉末 X 射線繞射 (X-ray diffraction, XRD) 測定的結果確認到玻璃粉末為非晶質。

【0067】 (b) 鈉離子傳導性固體電解質的製作

(Li_2O 穩定化 β'' 氧化鋁)

將 Ionotec 公司製造的組成式為 $\text{Na}_{1.7}\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.7}\text{O}_{17}$ 的 Li_2O 穩定化 β'' 氧化鋁加工成厚度為 0.5 mm 的片狀。使用瑪瑙 (menou) 製研鉢及研棒 (pestle) 來將片狀的 Li_2O 穩定化 β'' 氧化鋁粉碎，並使其通過孔徑為 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的篩，藉此獲得平均粒徑為 $17\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末狀固體電解質。

【0068】 (MgO 穩定化 β'' 氧化鋁)

將碳酸鈉 (Na_2CO_3)、氧化鋁 (Al_2O_3) 及氧化鎂 (MgO) 作

為原料，利用以莫耳%計而成為 Na_2O 13.0%、 Al_2O_3 80.2%及 MgO 6.8%的方式調配原料粉末，於乙醇中藉由使用 $\phi 5$ mm 的 Al_2O_3 圓石的球磨機來進行 10 小時的粉碎及混合。將所得的粉末成形為厚度為 0.5 mm 的片狀後，在大氣環境中於 1640°C 下進行 1 小時熱處理，藉此獲得 MgO 穩定化 β'' 氧化鋁。使用瑪瑙製研鉢及研棒來將片狀的 MgO 穩定化 β'' 氧化鋁粉碎，並使其通過孔徑為 $20\ \mu\text{m}$ 的篩，藉此獲得平均粒徑為 $17\ \mu\text{m}$ 的粉末狀固體電解質。對 MgO 穩定化 β'' 氧化鋁確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到來源於屬於空間群 R-3m 的三方晶系結晶 ($(\text{Al}_{10.32}\text{Mg}_{0.68}\text{O}_{16})(\text{Na}_{1.68}\text{O})$) 的繞射線。

【0069】 (NASICON 結晶)

將偏磷酸鈉 (NaPO_3)、氧化釔穩定氧化鋯 ($(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$)、碳酸鈉 (Na_2CO_3) 及二氧化矽 (SiO_2) 作為原料，利用以莫耳%計而成為 Na_2O 25.3%、 ZrO_2 31.6%、 Y_2O_3 1.0%、 P_2O_5 8.4%、 SiO_2 33.7%的方式調配原料粉末，在大氣環境中於 1100°C 下進行 8 小時煅燒。對煅燒後的粉末進行 24 小時的使用 $\phi 20$ mm 的 Al_2O_3 圓石的球磨機粉碎。然後，藉由空氣分級而獲得平均粒徑 D_{50} 為 $2.0\ \mu\text{m}$ 的粉末。將所得的粉末成形為厚度為 0.5 mm 的片狀後，在大氣環境中於 1250°C 下進行 2 小時熱處理，藉此獲得 NASICON 結晶。使用瑪瑙製研鉢及研棒來將片狀的 NASICON 結晶粉碎，並使其通過孔徑為 $20\ \mu\text{m}$ 的篩，藉此獲得平均粒徑為 $17\ \mu\text{m}$ 的粉末狀固體電解質。對 NASICON 結晶確認粉

末 X 射線繞射圖案，結果確認到來源於屬於空間群 R-3c 的三方晶系結晶 ($\text{Na}_{3.05}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_{12}$) 的繞射線。

【0070】 (c) 試驗電池的製作

(c-1) 溶液系鈉離子二次電池的製作

於實施例 1 及比較例 1、比較例 3 及比較例 4 中，將所述所得的氧化物材料直接用作正極材料的原料。於實施例 2 及比較例 2 中，以表 1 中記載的比例來秤量所述所得的氧化物材料與作為導電性碳的乙炔黑（特密高（TIMCAL）公司製造的 SUPER C65），將使用 $\phi 5$ mm 的 ZrO_2 圓石來進行 2 小時球磨機混合而成者用作正極材料的原料。將實施例 1 及實施例 2、比較例 1～比較例 4 的正極材料的原料裝入碳容器中，藉由於表 1 中記載的煅燒條件下分別進行煅燒而獲得正極材料。

【0071】 對所得的正極材料確認粉末 X 射線繞射圖案，結果於實施例 1 及實施例 2、比較例 2 及比較例 4 中，確認到來源於 Fe 為二價的 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線，於比較例 1 及比較例 3 中，確認到來源於 Fe 為三價的 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶及 $\text{Na}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 結晶的繞射線。另外，藉由雷射繞射散射法來測定正極材料的平均粒徑 D_{50} ，結果確認到比較例 1、比較例 2 及比較例 4 中因煅燒時的熔合所引起的粒徑的粗大化。

【0072】 關於實施例 1 及比較例 1、比較例 3 及比較例 4 的正極材料，以表 1 中記載的比例來秤量作為導電助劑的所述乙炔黑與作為黏結劑的聚偏二氟乙烯（PolyVinylidene DiFluoride，PVDF），

對於實施例 2 及比較例 2，向所得的正極材料中以表 1 中記載的比例分別僅添加黏結劑。其次，分散於 N-甲基吡咯啉酮中後，利用自轉・公轉混合機充分地攪拌來進行漿料化，並使用間隙為 75 μm 的刮刀，於作為正極集電器的厚度為 20 μm 的鋁箔上塗佈所得的漿料，利用乾燥機於 70°C 下進行乾燥後，貫通至一對旋轉輥間，藉由以 1 t/cm² 進行擠壓來獲得電極片。利用電極沖裁機來將電極片沖裁成直徑為 11 mm，於 140°C 下進行 6 小時乾燥，從而獲得圓形的工作電極。

【0073】 繼而，將所得的工作電極以鋁箔面朝下而載置於鈕扣電池的下蓋之上，於其上積層在 200°C 下乾燥 8 小時後的玻璃濾光片、包含在 60°C 下減壓乾燥 8 小時後的直徑為 16 mm 的聚丙烯多孔質膜（赫斯特塞拉尼斯（Hoechst Celaness）公司製造的 Celgard # 2400）的隔片、及作為相對電極的金屬鈉，從而製作 CR2032 型試驗電池。作為電解液，使用 1M NaPF₆ 溶液/EC:DEC=1:1（EC=碳酸伸乙酯、DEC=碳酸二乙酯）。再者，試驗電池的組裝是於露點溫度為 -70°C 以下的氬環境中進行。

【0074】 （c-2）固態型鈉離子二次電池的製作

實施例 3～實施例 23 及比較例 5～比較例 8 中，分別以表 2～表 4 中記載的比例來秤量所述所得的氧化物材料、固體電解質、作為導電性碳的乙炔黑（特密高（TIMCAL）公司製造的 SUPER C65），使用瑪瑙製研鉢及研棒來進行 30 分鐘混合。向混合的粉末 100 質量份中添加 10 質量份的聚碳酸伸丙酯（住友精化股份有限

公司製造)，進而添加 30 質量份的 N-甲基吡咯啉酮，並利用自轉・公轉混合機充分地攪拌來進行漿料化。

【0075】 將所得的漿料以面積 1 cm^2 、厚度 $80\text{ }\mu\text{m}$ 塗佈於表 2～表 4 中記載的厚度為 0.5 mm 的固體電解質的其中一個表面，於 70°C 下進行 3 小時乾燥。繼而，裝入至碳容器中，藉由於表 2～表 4 中記載的條件下進行煅燒，從而於鈉離子傳導性固體電解質層的其中一個表面形成正極材料。再者，所述操作均是在露點為 -40°C 以下的環境下進行。

【0076】 對所得的正極材料確認粉末 X 射線繞射圖案，結果於實施例 3～實施例 7 中，確認到來源於 Fe 為二價的 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射。另外，於實施例 8～實施例 23 中，確認到來源於 Fe 為二價的 $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射。另一方面，於比較例 5、比較例 7 及比較例 8 中，確認到 Fe 的價數為二價的鐵鹽型 NaFePO_4 結晶，於比較例 6 中，確認到 Fe 的價數為三價的 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶。再者，於任一正極材料中均確認到來源於所使用的各固體電解質的結晶性繞射線。

【0077】 繼而，使用濺鍍裝置（三洋（SANYU）電子股份有限公司製造的 SC-701AT），於正極材料的表面形成包含厚度為 300 nm 的金電極的集電器。然後，於露點為 -60°C 以下的氬環境中，將作為相對電極的金屬鈉壓接於所述鈉離子傳導性固體電解質層的其中另一表面上，並載置於鈕扣電池的下蓋之上後，被覆上蓋而製作 CR2032 型試驗電池。

【0078】 (d) 充放電試驗

於 30℃ 下對表 1 中記載的實施例 1、實施例 2 及比較例 1～比較例 4 的溶液系鈉離子二次電池進行充放電試驗，測定充放電電容及平均放電電壓。將結果示於表 1。再者，於充放電試驗中，充電(自正極材料的鈉離子釋放)是藉由自開路電壓(Open Circuit Voltage, OCV)至 4.3V 為止的定電流(Constant Current, CC)充電來進行，放電(向正極材料的鈉離子吸藏)是藉由自 4V 至 2V 為止的 CC 放電來進行。將 C 速率設為 0.1C。

【0079】 於 60℃ 下對表 2～表 4 中記載的實施例 3～實施例 23 及比較例 5～比較例 8 的固態型鈉離子二次電池進行充放電試驗，測定充放電電容及平均放電電壓。將結果示於表 2。再者，於充放電試驗中，充電是藉由自開路電壓(OCV)至 4.3V 為止的定電流(CC)充電來進行，放電是藉由自 4V 至 2V 為止的 CC 放電來進行。將 C 速率設為 0.1C。

【0080】 再者，將充放電電容設為放電至正極材料的原料中所含的氧化物材料的每單位重量的電量。

【0081】 如由表 1 所明示般，於實施例 1 及實施例 2 中，放電電壓為 2.95V～3V，充放電電容為 68 mAh/g～87 mAh/g，各特性優異。另一方面，於比較例 1 及比較例 3 中無法充放電，於比較例 2 及比較例 4 中，放電電壓為 2.61V～2.8V，充放電電容為 15 mAh/g～32 mAh/g，各特性差。

【0082】 另外，如由表 2～表 4 所明示般，於實施例 3～實施例

23 中，放電電壓為 $2.50\text{V} \sim 2.85\text{V}$ ，充放電電容為 $6 \text{ mAh/g} \sim 73 \text{ mAh/g}$ ，相對於此，於比較例 5 及比較例 6 中無法充放電，於比較例 7 及比較例 8 中，放電電壓為 $2\text{V} \sim 2.4\text{V}$ ，充放電電容為 $2 \text{ mAh/g} \sim 3 \text{ mAh/g}$ ，各特性差。

【符號說明】

【0083】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種蓄電裝置用正極材料的製造方法，其用以製造蓄電裝置用正極材料，所述蓄電裝置用正極材料包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr 、 Mn 、 Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質，所述蓄電裝置用正極材料的製造方法的特徵在於包括：

於還原環境中以 $400^\circ\text{C} \sim 610^\circ\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中氧化物材料為非晶質。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中氧化物材料以莫耳%計而含有 Na_2O 25% ~ 55%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10% ~ 30%、及 P_2O_5 25% ~ 55%。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中氧化物材料的平均粒徑 D_{50} 為 $0.05 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中包含導電性碳作為原料。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中包含鈉離子傳導性固體電解質

作為原料。

【第 7 項】如申請專利範圍第 6 項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中鈉離子傳導性固體電解質為 β 氧化鋁或鈉超離子導體結晶。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中原料以質量%計而含有氧化物材料 30%~100%、導電性碳 0%~20%、及鈉離子傳導性固體電解質 0%~70%。

【第 9 項】一種蓄電裝置用正極材料，其包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質，所述蓄電裝置用正極材料的特徵在於：正極活性物質的平均粒徑 D_{50} 為 20 μm 以下。

【第 10 項】一種蓄電裝置用正極材料，其含有正極活性物質與鈉離子傳導性固體電解質，所述蓄電裝置用正極材料的特徵在於：

正極活性物質由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示。



本發明係以中文撰寫，其內容係以中文為準。

【發明摘要】

申請日:

月 23 日

IPC分類:

H01M 4/13 (2010.01)

【中文發明名稱】蓄電裝置用正極材料及其製造方法

【中文】

本發明製造一種抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩的熔合或反應、充放電電容優異的蓄電裝置用正極材料。本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法用以製造包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質的蓄電裝置用正極材料，其特徵在於包括：於還原環境中以 $400^\circ\text{C} \sim 610^\circ\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

110.01.09

【發明說明書】**【中文發明名稱】** 蓄電裝置用正極材料及其製造方法**【技術領域】**

【0001】 本發明是有關於一種用於鈉離子二次電池等蓄電裝置中的正極材料的製造方法。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池確立了作為對可攜式電子終端機或電動汽車等來說不可或缺、高電容且輕量的電源的地位，作為其正極活性物質，包含由通式 LiFePO_4 所表示的橄欖石型結晶的活性物質正受到關注。然而，擔心鋰存在作為世界性的原材料而價格高漲等問題，故近年來正在進行作為其替代物的鈉離子二次電池的研究。專利文獻 1 中揭示有一種包含 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶（M 為選自 Fe、Cr、Mn、Co 及 Ni 中的至少一種以上的過渡金屬元素， $1.20 \leq x \leq 2.10$ ， $0.95 \leq y \leq 1.60$ ）的正極活性物質。

[現有技術文獻]**[專利文獻]**

【0003】 [專利文獻 1]國際公開第 2013/133369 號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0004】 專利文獻 1 中所記載的鈉離子二次電池用正極活性物質中，為了表現出電池特性，需要於高溫下進行煅燒而將玻璃粉末中的 Fe 離子自三價還原為二價。然而，煅燒時玻璃粉末粒子彼此

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

過剩地熔合而形成粗大的粒子，故正極活性物質的比表面積變小，存在無法獲得所需的電池特性的問題。

【0005】 另外，於製作全固態二次電池時，將正極活性物質與包含 β 氧化鋁或鈉超離子導體 (Na-superionic conductor, NASICON) 結晶的固體電解質粉末混合來製作正極混合材料 (positive electrode mixture)，然後進行煅燒。然而，此種情況下，正極活性物質與固體電解質發生反應，無助於充放電的鐵鹽 (malysite) 型 NaFePO_4 結晶析出，故存在充放電電容降低的問題。

【0006】 鑒於以上，本發明的目的在於製造一種抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩的熔合或反應、充放電電容優異的蓄電裝置用正極材料。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法用以製造包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr 、 Mn 、 Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質的蓄電裝置用正極材料，其特徵在於包括：於還原環境中以 $400^\circ\text{C} \sim 610^\circ\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。

【0008】 藉由於氫等還原環境中對作為原料的氧化物材料進行煅燒，即便煅燒溫度相對較低，亦可充分地進行氧化物材料中的 Fe 離子的自三價至二價的還原。藉此，能夠製造抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩熔合、充放電電容優異的鈉離子二次電池用正

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

極材料。

【0009】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為氧化物材料為非晶質。

【0010】 根據所述構成，氧化物材料於煅燒時軟化流動，氧化物材料彼此的接觸面積增加，從而容易形成離子傳導通路。

【0011】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為氧化物材料以莫耳 % 計而含有 Na_2O 25% ~ 55%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10% ~ 30%、及 P_2O_5 25% ~ 55%。再者，「 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 」是指該些成分的合計量。

【0012】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為氧化物材料的平均粒徑 D_{50} 為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 。

【0013】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，亦可包含鈉離子傳導性固體電解質作為原料。

【0014】 藉由對作為原料的氧化物材料混合鈉離子傳導性固體電解質（以下，亦稱為固體電解質），可用作全固態二次電池的正極混合材料。此種情況下，亦藉由於還原環境中以相對較低的溫度進行正極混合材料的煅燒，可抑制鐵鹽型 NaFePO_4 結晶等無助於充放電的結晶的析出。作為結果，能夠製造充放電電容優異的鈉離子二次電池用正極材料。

【0015】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為鈉離子傳導性固體電解質為 β 氧化鋁結晶或 NASICON 結晶。

【0016】 本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法中，較佳為原

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

料以質量%計而含有氧化物材料 30%~100%、導電性碳 0%~20%、及鈉離子傳導性固體電解質 0%~70%。

【0017】本發明的蓄電裝置用正極材料包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質，其特徵在於：正極活性物質的平均粒徑 D_{50} 為 20 μm 以下。

【0018】本發明的蓄電裝置用正極材料含有正極活性物質與鈉離子傳導性固體電解質，其特徵在於：正極活性物質由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$) 所表示。

[發明的效果]

【0019】根據本發明，可製造一種抑制煅燒時的原料粉末彼此的過剩的熔合或反應、充放電電容優異的鈉離子二次電池用正極材料。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0020】本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法用以製造包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ，

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

$0.95 \leq y \leq 1.6$, $0 \leq a \leq 0.9$, $7 \leq z \leq 8$) 所表示的正極活性物質的蓄電裝置用正極材料，其特徵在於包括：於還原環境中以 $400^{\circ}\text{C} \sim 610^{\circ}\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。

【0021】 以下，逐一對構成要件進行詳細說明。

【0022】 (1) 正極活性物質

正極活性物質由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$, $0.95 \leq y \leq 1.6$, $0 \leq a \leq 0.9$, $7 \leq z \leq 8$) 所表示。以下，對如上述般規定各成分的係數的範圍的理由進行說明。

【0023】 Na 成為充放電時於正極材料與負極材料之間移動的鈉離子的供給源。x 為 $1.2 \sim 2.8$ ，較佳為 $1.3 \sim 2.3$ ，尤其較佳為 $1.5 \sim 2.2$ 。若 x 過小，則參與吸藏及釋放的鈉離子變少，故存在充放電電容降低的傾向。另一方面，若 x 過大，則容易析出 Na_3PO_4 等不參與充放電的異種結晶，故存在充放電電容降低的傾向。

【0024】 Fe 於伴隨充放電而鈉離子自正極材料脫離或吸藏於正極材料時，Fe 離子的價數發生變化，藉此引起氧化還原反應。因該氧化還原反應，正極材料顯示出高的氧化還原電位。此外，Fe 為充放電時對正極活性物質賦予高的結構穩定性，從而使循環特性提升的成分。另外，M 亦與 Fe 同樣，藉由於充放電時價數變化，而具有提高正極材料的氧化還原電位的作用。尤其，Mn 及 Ni 顯示出比較高的氧化還原電位，故較佳。y 為 $0.95 \sim 1.6$ ，較佳為 $0.95 \sim 1.4$ ，尤其較佳為 $0.95 \sim 1.25$ 。若 y 過小，則因引起氧化還原反

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

應的過渡金屬元素變少，從而參與吸藏及釋放的鈉離子變少，故存在充放電電容降低的傾向。另一方面，若 y 過大，則容易析出 NaFePO_4 等不參與充放電的異種結晶，故存在充放電電容降低的傾向。 a 為 $0 \sim 0.9$ ，較佳為 $0 \sim 0.5$ ，尤其較佳為 $0 \sim 0.3$ 。 a 越小，於用作蓄電裝置用正極活性物質的情況下，循環特性越容易穩定化。尤其較佳為 $a=0$ 。例如，由 $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF 卡編號 83-0225) 所表示的三斜晶系結晶表現出理論充放電電容為 96.4 mAh/g 及理論放電電壓為 2.9 V 的優異的特性。

【0025】 P_2O_z 形成三維網眼結構，具有使正極材料的結構穩定化的效果。 z 為 $7 \sim 8$ ，較佳為 $7 \sim 7.8$ ，尤其較佳為 $7 \sim 7.5$ 。若 z 過小，則 Fe 及 M 的價數小於二價，伴隨充放電而容易析出金屬。所析出的金屬溶出至電解質中，於負極側以金屬樹枝狀結晶 (dendrite) 的形式析出，故存在引起內部短路之虞。另一方面，若 z 過大，則 Fe 及 M 的價數大於二價，難以引起伴隨電池的充放電的氧化還原反應。其結果，所吸藏及釋放的鈉離子變少，故存在充放電電容降低的傾向。

【0026】 藉由本發明的蓄電裝置用正極材料的製造方法所得的正極材料中的正極活性物質的結晶度為 40 質量%、較佳為 50 質量%以上，尤其較佳為 60 質量%以上。若正極活性物質的結晶度過低，則存在充放電電容降低的傾向。再者，關於上限並無特別限定，實際上為 99 質量%以下。

【0027】 正極活性物質的結晶度可藉由如下方式而求出：在以藉

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本 修正日期:105 年 2 月 23 日

由利用 $\text{CuK}\alpha$ 射線的粉末 X 射線繞射測定所得的 2θ 值計為 $10^\circ \sim 60^\circ$ 的繞射線輪廓中，對結晶性繞射線與非晶質量進行峰值分離。具體而言，根據自繞射線輪廓除去背景 (background) 所得的全散射曲線，對 $10^\circ \sim 45^\circ$ 中的寬 (broad) 的繞射線 (非晶質量) 進行峰值分離而求出積分強度，將其設為 I_a ，對 $10^\circ \sim 60^\circ$ 中所檢出的源自 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶的結晶性繞射線進行峰值分離而求出積分強度的總和，將其設為 I_c ，且根據其他結晶性繞射線而求出積分強度的總和，將其設為 I_o ，於此種情況下，可根據下式求出結晶的含量 X_c 。

$$\text{【0028】 } X_c = [I_c / (I_c + I_a + I_o)] \times 100 (\%)$$

【0029】 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶的微晶尺寸越小，越能夠使正極活性物質粒子的平均粒徑小，從而可使電導性提升。具體而言， $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶的微晶尺寸較佳為 100 nm 以下，尤佳為 80 nm 以下。關於下限並無特別限定，實際上為 1 nm 以上，進而為 10 nm 以上。微晶尺寸是自粉末 X 射線繞射的解析結果根據謝樂公式 (Scherrer's formula) 而求出。

【0030】 (2) 氧化物材料

氧化物材料若為藉由煅燒而生成由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質結晶者，則並無特別限定。氧化物材料可為結晶質亦可為非晶質，若為非晶質，則於煅燒時軟化流動，生成正極活性物質結晶的同時形成非晶質相，從而形成與電解質的離子傳導通路，故較佳。

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

【0031】 氧化物材料較佳為以下述氧化物換算的莫耳%計而含有 Na_2O 25%~55%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 10%~30%、及 P_2O_5 25%~55%。以下，對如此限定組成的理由進行說明。

【0032】 Na_2O 為由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質的主成分。 Na_2O 的含量較佳為 25%~55%，尤其較佳為 30%~50%。若 Na_2O 的含量過少或過多，則存在充放電電容降低的傾向。

【0033】 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 CoO 及 NiO 亦為由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質的主成分。 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 的含量較佳為 10%~30%，尤其較佳為 15%~25%。若 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 的含量過少，則存在充放電電容降低的傾向。另一方面，若 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 的含量過多，則容易析出不期望的 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 CoO 或 NiO 等結晶。再者， Fe_2O_3 的含量較佳為 1%~30%、5%~30%、10%~30%，尤其較佳為 15%~25%。 Cr_2O_3 、 MnO 、 CoO 及 NiO 各成分的含量分別較佳為 0%~30%、10%~30%，尤其較佳為 15%~25%。再者，為了使循環特性提升，較佳為積極地含有 Fe_2O_3 。

【0034】 P_2O_5 亦為由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的氧化物材料的主成分。 P_2O_5 的含量較佳為 25%~55%，尤其較佳為 30%~50%。若 P_2O_5 的含量過少或過多，則存在充放電電容降低的傾向。

【0035】 於氧化物材料中除了所述成分以外，亦可含有 Nb_2O_5 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 Sc_2O_3 。該些成分具有提高電導性的

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

效果，故容易提升高速充放電特性。所述成分的含量以合計量計，較佳為 0%~25%，尤其較佳為 0.2%~10%。若所述成分的含量過多，則生成無助於電池特性的異種結晶，充放電電容容易降低。

【0036】 另外，除了所述成分以外，亦可含有 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_3 或 Bi_2O_3 。藉由含有該些成分，玻璃形成能力提升，容易獲得均質的氧化物材料。所述成分的含量以合計量計，較佳為 0%~25%，尤其較佳為 0.2%~10%。所述成分無助於電池特性，故若其含量過多，則存在充放電電容降低的傾向。

【0037】 氧化物材料較佳為藉由將原料批量（material batch）熔融、成形而製作。根據該方法，容易獲得均質性優異的氧化物材料，故較佳。具體而言，氧化物材料可以如下方式進行製造。首先，以成為所需組成的方式製備原料粉末而獲得原料批量。繼而，將所得的原料批量熔融。只要將熔融溫度適宜調整為使原料批量均質地熔融即可。例如，熔融溫度較佳為 800℃ 以上，尤其較佳為 900℃ 以上。上限並無特別限定，但若熔融溫度過高，則會導致能量損耗或鈉成分的蒸發，故較佳為 1500℃ 以下，尤其較佳為 1400℃ 以下。

【0038】 藉由將所得的熔融物成形而獲得氧化物材料。作為成形方法並無特別限定。例如，可使熔融物流入至一對冷卻輥間，一面進行驟冷一面成形為膜狀，或者，亦可使熔融物流出至模具而成形為錠狀。於成形後的氧化物材料中亦可包含結晶。

【0039】 所得的成形體視需要進行粉碎而製成粉末狀。氧化物材

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

料粉末的平均粒徑 D_{50} 較佳為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 1.2\ \mu\text{m}$ ，尤其較佳為 $0.3\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 。若平均粒徑 D_{50} 過小，則於進行膏化而使用的情況下粒子彼此的凝聚力變強，於膏中難以分散。另外，於與鈉離子傳導性固體電解質等混合的情況下，難以將氧化物材料粉末均勻地分散於混合物中。結果，正極材料凝聚而偏析存在，或與鈉離子傳導性固體電解質的鈉離子授受受到阻礙，故內部電阻變高，從而電壓特性容易降低。另一方面，若平均粒徑 D_{50} 過大，則正極材料的每單位表面積的鈉離子擴散量減少，故存在內部電阻變大的傾向。另外，於與鈉離子傳導性固體電解質混合的情況下，氧化物材料與固體電解質的密接性降低，故存在正極層的機械強度降低或正極層與固體電解質層剝離的傾向。結果，存在電壓特性或充放電電容降低的傾向。

【0040】再者，本發明中，平均粒徑是指 D_{50} （體積基準的平均粒徑），且是指藉由雷射繞射散射法所測定的值。

【0041】（3）其他原料

（3-1）導電性碳

導電性碳為於正極材料中形成電子傳導通路的成分。於添加導電性碳的情況下，較佳為於將氧化物材料粉碎時添加。導電性碳發揮粉碎助劑的作用，不僅能夠與氧化物材料均質地混合，而且抑制煅燒時的氧化物材料粒子彼此的過剩的熔合，從而確保導電性，故容易提升急速充放電特性。

【0042】作為導電性碳，可使用乙炔黑或科琴黑（Ketjen black）

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本 修正日期:105 年 2 月 23 日
等高導電性碳黑、石墨等碳粉末、碳纖維等。其中，較佳為電導性高的乙炔黑。

【0043】 (3-2) 鈉離子傳導性固體電解質

鈉離子傳導性固體電解質為於全固態型的蓄電裝置中承擔正極與負極之間的鈉離子傳導的成分。

【0044】 鈉離子傳導性固體電解質為 β 氧化鋁或 NASICON 結晶的情況下，鈉離子傳導性優異，故較佳。 β 氧化鋁存在有 β 氧化鋁（理論組成式： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ）與 β'' 氧化鋁（理論組成式： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.3\text{Al}_2\text{O}_3$ ）這兩種結晶型。 β'' 氧化鋁為準穩定物質，故通常使用添加有 Li_2O 或 MgO 作為穩定劑者。相比於 β 氧化鋁， β'' 氧化鋁的鈉離子傳導度高，故較佳為單獨使用 β'' 氧化鋁或使用 β'' 氧化鋁與 β 氧化鋁的混合物，更佳為使用 Li_2O 穩定化 β'' 氧化鋁（ $\text{Na}_{1.7}\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.7}\text{O}_{17}$ ）或 MgO 穩定化 β'' 氧化鋁（ $(\text{Al}_{10.32}\text{Mg}_{0.68}\text{O}_{16})(\text{Na}_{1.68}\text{O})$ ）。

【0045】 作為 NASICON 結晶，較佳為包含 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{1.4}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{1.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Nb}_{0.24}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.6}\text{Zr}_{0.13}\text{Yb}_{1.67}\text{Si}_{0.11}\text{P}_{2.9}\text{O}_{12}$ 等結晶的煅燒物，尤其 $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的鈉離子傳導性優異，故較佳。

【0046】 鈉離子傳導性固體電解質的平均粒徑 D_{50} 較佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $25\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ ，尤其較佳為 $1.2\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$ 。若鈉離子傳

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

導性固體電解質的平均粒徑 D_{50} 過小，則不僅難以與氧化物材料一起均勻地混合，而且吸濕而進行碳酸鹽化，故離子傳導性容易降低。結果，存在內部電阻變高、電壓特性及充放電電容降低的傾向。另一方面，若鈉離子傳導性固體電解質的平均粒徑 D_{50} 過大，則明顯阻礙氧化物材料的軟化流動，故存在所得的正極層的平滑性差而機械強度降低、或內部電阻變大的傾向。

【0047】 (4) 正極材料的構成

作為原料，較佳為以質量%計而含有氧化物材料 30%～100%、導電性碳 0%～20%、及鈉離子傳導性固體電解質 0%～70%。若氧化物材料的含量過少，則伴隨正極材料中的充放電而吸藏或釋放鈉離子的成分變少，故存在蓄電裝置的充放電電容降低的傾向。若導電性碳或鈉離子傳導性固體電解質的含量過多，則氧化物材料的黏結性降低且內部電阻變高，故存在電壓特性或充放電電容降低的傾向。

【0048】 再者，原料的構成比較佳為根據使用的電解質的種類而適宜選擇。例如，於使用水系或有機溶劑系的溶液系電解質的蓄電裝置中，原料以質量%計，較佳為氧化物材料 80%～100%、導電性碳 0%～20%，更佳為氧化物材料 85%～98%、導電性碳 2%～15%，進而更佳為氧化物材料 90%～95%、導電性碳 5%～10%。另外，於使用鈉離子傳導性固體電解質的固態型蓄電裝置中，原料以質量%計，較佳為氧化物材料 44.5%～94.5%、固體電解質 5%～55%、導電性碳 0.5%～15%，更佳為氧化物材料 50%～92%、固

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

體電解質 7%~50%、導電性碳 1%~10%。

【0049】 原料的混合可使用自轉公轉混合機、轉鼓混合機等混合器，或研鉢、搗潰機、球磨機、磨碎機、振動球磨機、衛星球磨機、行星球磨機、噴射磨機、珠磨機等普通的粉碎機。尤其，較佳為使用行星式球磨機。行星式球磨機的球磨罐進行自轉旋轉的同時，台盤進行公轉旋轉，從而可高效地產生非常高的剪切能量，故能夠均質地將原料彼此分散。

【0050】 (5) 煅燒條件

煅燒是於還原環境下進行。作為還原環境，可列舉包含選自 H_2 、 NH_3 、 CO 、 H_2S 及 SiH_4 中的至少一種還原性氣體的環境。再者，就有效地將氧化物材料中的 Fe 離子自三價還原為二價的觀點而言，較佳為於環境中含有選自 H_2 、 NH_3 及 CO 中的至少一種，尤佳為含有 H_2 氣體。再者，於使用 H_2 氣體的情況下，為了降低煅燒中爆炸等危險性，較佳為混合 N_2 等惰性氣體。具體而言，還原性氣體較佳為以體積%計而含有 N_2 90%~99.9%及 H_2 0.1%~10%、 N_2 90%~99.5%及 H_2 0.5%~10%，尤其較佳為含有 N_2 92%~99%及 H_2 1%~4%。

【0051】 煅燒溫度（最高溫度）為 400°C ~ 610°C ，較佳為 410°C ~ 580°C 、 420°C ~ 500°C ，尤其較佳為 425°C ~ 450°C 。若煅燒溫度過低，則氧化物材料中的 Fe 離子無法自三價還原為二價的 Fe 離子，存在電壓特性及充放電電容降低的傾向。另一方面，若煅燒溫度過高，則原料粉末彼此過剩地熔合，或氧化物材料與鈉離子

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

傳導性固體電解質進行反應而容易析出異種結晶，故存在正極材料的充放電電容降低的傾向。

【0052】 煅燒中的最高溫度的保持時間較佳為 10 分鐘～600 分鐘，更佳為 30 分鐘～120 分鐘。若保持時間過短，則被賦予的熱能少，故氧化物材料中的 Fe 離子難以自三價還原為二價。另一方面，若保持時間過長，則原料粉末彼此過剩地熔合，故正極材料的充放電電容容易降低。

● 【0053】 於煅燒中可使用電熱爐、旋轉窯、微波加熱爐、高頻加熱爐等。

● 【0054】 藉由於以上的條件下進行煅燒，氧化物材料粉末彼此的過剩熔合得以抑制，故所得的正極材料中的正極活性物質的粒徑變小，成為充放電電容優異的鈉離子二次電池用正極材料。具體而言，於本發明的鈉離子二次電池用正極材料中，能夠將由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質的平均粒徑 D_{50} 設為 20 μm 以下、10 μm 以下、5 μm 以下、2 μm 以下，進而設為 1 μm 以下。再者，正極活性物質的平均粒徑 D_{50} 的下限並無特別限定，實際上為 0.1 μm 以上。

【0055】 另外，於對氧化物材料混合鈉離子傳導性固體電解質並進行煅燒時，藉由於所述的條件下進行煅燒，可抑制鐵鹽型 NaFePO_4 結晶等無助於充放電的結晶的析出，且可使表示通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 的結晶析出。即，可有效地獲得含有由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質與鈉離子傳導性固體電

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

解質（具體而言，包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_7$ 所表示的正極活性物質與鈉離子傳導性固體電解質的燒結體）的蓄電裝置用正極材料。作為結果，成為充放電電容優異的鈉離子二次電池用正極材料。

【0056】（6）正極的構成

進而視需要，對藉由本發明的製造方法所得的蓄電裝置用正極材料添加黏結劑或導電助劑，並塗佈於發揮作為集電器的作用的金屬箔等的表面，然後進行煅燒，藉此可用作蓄電裝置用正極。或者，視需要將黏結劑添加於藉由本發明的製造方法所得的蓄電裝置用正極材料後，塗佈於鈉離子傳導性固體電解質層的表面並進行煅燒，藉此可用作全固態型蓄電裝置用正極。

【0057】 作為黏結劑，可列舉：羧甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羥丙基纖維素、羥乙基纖維素、乙基纖維素、羥甲基纖維素等纖維素衍生物或聚乙烯醇等水溶性高分子；熱硬化性聚醯亞胺、酚樹脂、環氧樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯等熱硬化性樹脂；聚碳酸伸丙酯等聚碳酸酯系樹脂、聚偏二氟乙烯等。

【0058】 作為導電助劑，可列舉：乙炔黑或科琴黑等高導電性碳黑、石墨等碳粉末、碳纖維等。

[實施例 1]

【0059】 以下，基於實施例對本發明進行詳細說明。再者，本發明並不受以下實施例的任何限定。

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

【0060】 表 1～表 4 表示實施例 1～實施例 23 及比較例 1～比較例 8。

【0061】 [表 1]

		實施例			比較例		
		1	2	1	2	3	4
正極	正極材料 (質量%)	85	85	85	85	85	85
	氧化物材料 導電性碳	-	5	-	5	-	-
	煅燒條件 環境 溫度/時間	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 450°C/1 小時	N ₂ (96/4 體積%) 450°C/1 小時	N ₂ 620°C/1 小時	N ₂ 620°C/1 小時	N ₂ 450°C/1 小時	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 620°C/1 小時
	導電助劑 (質量%)	5	-	5	-	5	5
	析出結晶	Na ₂ FeP ₂ O ₇	Na ₂ FeP ₂ O ₇	Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Na ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	Na ₃ FeP ₂ O ₇	Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Na ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	Na ₂ FeP ₂ O ₇
	平均粒徑 (μm)	0.8	0.7	26	32	0.8	36
	放電電壓 (V)	2.95	3	無法充放電	2.61	無法充放電	2.8
	充放電電容 (mAh/g)	68	87		15		32

【0062】 [表 2]

		實施例						比較例		
		3	4	5	6	7		5	6	7
正極材料 (質量%)	氧化物材料	76	81	76	76	81		76	76	76
	β"-氧化鋁 (穩定劑)	21 (Li ₂ O)	17 (Li ₂ O)	21 (MgO)	-	-		21 (Li ₂ O)	21 (Li ₂ O)	21 (Li ₂ O)
	固體電解質 (NASICON 結晶)	-	-	-	21	17		-	-	-
	導電性碳	3	2	3	3	2		3	3	3
煅燒條件	固體電解質	Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁	Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁	MgO 穩定化 β"-氧化鋁	NASICON 結晶	NASICON 結晶		Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁	NASICON 結晶	NASICON 結晶
	環境	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 450°C/1 小時						N ₂ 620°C/1 小時	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 620°C/1 小時	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 620°C/1 小時
	溫度/時間							450°C/1 小時	450°C/1 小時	450°C/1 小時
	析出結晶	Na ₂ FeP ₂ O ₇						NaFePO ₄	Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	NaFePO ₄

電池特性	放電電壓 (V) 充放電電容 (mAh/g)	2.78 68	2.65 56	2.83 71	2.85 73	2.6 61	無法充放電	2.4 3	2 2
------	---------------------------	------------	------------	------------	------------	-----------	-------	----------	--------

【0063】 [表 3]

		實施例				
		8	9	10	11	12
正極材料 (質量%)	氧化物材料	72				
	固體電解質 (穩定劑)	25 (Li ₂ O)				
	導電性碳	3				
	固體電解質	Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁				
煅燒條件	環境 溫度/時間	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 450°C/1 小時 485°C/1 小時 520°C/1 小時 550°C/1 小時 570°C/1 小時				
電池特性	析出結晶	Na _{1.56} Fe _{1.22} P ₂ O ₇				
	放電電壓 (V) 充放電電容 (mAh/g)	2.60 29	2.63 30	2.63 32	2.67 45	2.68 35

【0064】 [表 4]

		實施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
正極材料 (質量%)	氧化物材料	74	73	70	68	84.7	72.0	66.7	62.6	55.4	49.7	32.0	
	固體電解質 β"-氧化鋁 (穩定劑)	25 (Li ₂ O)	25 (Li ₂ O)	25 (Li ₂ O)	25 (Li ₂ O)	11.8 (Li ₂ O)	25.0 (Li ₂ O)	30.6 (Li ₂ O)	34.8 (Li ₂ O)	42.3 (Li ₂ O)	48.3 (Li ₂ O)	66.7 (Li ₂ O)	
	導電性碳	1	2	5	7	3.5	3.0	2.8	2.6	2.3	2.1	1.3	
固體電解質		Li ₂ O 穩定化 β"-氧化鋁											
煅燒條件	環境 溫度/時間	N ₂ /H ₂ (96/4 體積%) 550°C/1 小時											
	析出結晶	Na _{1.56} Fe _{1.22} P ₂ O ₇											
電池特性	放電電壓 (V)	2.50	2.58	2.67	2.55	2.80	2.66	2.65	2.76	2.72	2.66	2.75	
	充放電電容 (mAh/g)	16	32	43	6	30	45	53	67	59	55	38	

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

【0065】 (a) 氧化物材料的製作

將偏磷酸鈉 (NaPO_3)、氧化鐵 (Fe_2O_3) 及正磷酸鹽 (H_3PO_4) 作為原料，利用以莫耳%計而成為 Na_2O 40%、 Fe_2O_3 20%及 P_2O_5 40%的組成的方式調配原料粉末，於 1250°C 下在大氣環境中進行 45 分鐘熔融。然後，使熔融玻璃流出至一對旋轉輥間，一面進行驟冷一面成形，從而獲得厚度為 0.1 mm~2 mm 的膜狀的玻璃。對該膜狀玻璃進行 5 小時的使用 $\phi 20$ mm 的 ZrO_2 圓石 (cobblestone) 的球磨機粉碎，並使其通過孔徑為 120 μm 的樹脂製篩，從而獲得平均粒徑為 3 μm ~15 μm 的玻璃粗粉末。

【0066】 其次，使用乙醇作為粉碎助劑，對該玻璃粗粉末進行 80 小時的使用 $\phi 3$ mm 的 ZrO_2 圓石的球磨機粉碎，藉此獲得平均粒徑為 0.7 μm 的玻璃粉末。粉末 X 射線繞射 (X-ray diffraction, XRD) 測定的結果確認到玻璃粉末為非晶質。

【0067】 (b) 鈉離子傳導性固體電解質的製作

(Li_2O 穩定化 β'' 氧化鋁)

將 Ionotec 公司製造的組成式為 $\text{Na}_{1.7}\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.7}\text{O}_{17}$ 的 Li_2O 穩定化 β'' 氧化鋁加工成厚度為 0.5 mm 的片狀。使用瑪瑙 (menou) 製研鉢及研棒 (pestle) 來將片狀的 Li_2O 穩定化 β'' 氧化鋁粉碎，並使其通過孔徑為 20 μm 的篩，藉此獲得平均粒徑為 17 μm 的粉末狀固體電解質。

【0068】 (MgO 穩定化 β'' 氧化鋁)

將碳酸鈉 (Na_2CO_3)、氧化鋁 (Al_2O_3) 及氧化鎂 (MgO) 作

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

為原料，利用以莫耳%計而成為 Na_2O 13.0%、 Al_2O_3 80.2%及 MgO 6.8%的方式調配原料粉末，於乙醇中藉由使用 $\phi 5$ mm 的 Al_2O_3 圓石的球磨機來進行 10 小時的粉碎及混合。將所得的粉末成形為厚度為 0.5 mm 的片狀後，在大氣環境中於 1640°C 下進行 1 小時熱處理，藉此獲得 MgO 穩定化 β'' 氧化鋁。使用瑪瑙製研鉢及研棒來將片狀的 MgO 穩定化 β'' 氧化鋁粉碎，並使其通過孔徑為 $20\ \mu\text{m}$ 的篩，藉此獲得平均粒徑為 $17\ \mu\text{m}$ 的粉末狀固體電解質。對 MgO 穩定化 β'' 氧化鋁確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到來源於屬於空間群 R-3m 的三方晶系結晶 ($(\text{Al}_{10.32}\text{Mg}_{0.68}\text{O}_{16})(\text{Na}_{1.68}\text{O})$) 的繞射線。

【0069】 (NASICON 結晶)

將偏磷酸鈉 (NaPO_3)、氧化釔穩定氧化鋯 ($(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$)、碳酸鈉 (Na_2CO_3) 及二氧化矽 (SiO_2) 作為原料，利用以莫耳%計而成為 Na_2O 25.3%、 ZrO_2 31.6%、 Y_2O_3 1.0%、 P_2O_5 8.4%、 SiO_2 33.7%的方式調配原料粉末，在大氣環境中於 1100°C 下進行 8 小時煅燒。對煅燒後的粉末進行 24 小時的使用 $\phi 20$ mm 的 Al_2O_3 圓石的球磨機粉碎。然後，藉由空氣分級而獲得平均粒徑 D_{50} 為 $2.0\ \mu\text{m}$ 的粉末。將所得的粉末成形為厚度為 0.5 mm 的片狀後，在大氣環境中於 1250°C 下進行 2 小時熱處理，藉此獲得 NASICON 結晶。使用瑪瑙製研鉢及研棒來將片狀的 NASICON 結晶粉碎，並使其通過孔徑為 $20\ \mu\text{m}$ 的篩，藉此獲得平均粒徑為 $17\ \mu\text{m}$ 的粉末狀固體電解質。對 NASICON 結晶確認粉

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

末 X 射線繞射圖案，結果確認到來源於屬於空間群 R-3c 的三方晶系結晶 ($\text{Na}_{3.05}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.05}\text{P}_{0.95}\text{O}_{12}$) 的繞射線。

【0070】 (c) 試驗電池的製作

(c-1) 溶液系鈉離子二次電池的製作

於實施例 1 及比較例 1、比較例 3 及比較例 4 中，將所述所得的氧化物材料直接用作正極材料的原料。於實施例 2 及比較例 2 中，以表 1 中記載的比例來秤量所述所得的氧化物材料與作為導電性碳的乙炔黑（特密高（TIMCAL）公司製造的 SUPER C65），將使用 $\phi 5\text{ mm}$ 的 ZrO_2 圓石來進行 2 小時球磨機混合而成者用作正極材料的原料。將實施例 1 及實施例 2、比較例 1～比較例 4 的正極材料的原料裝入碳容器中，藉由於表 1 中記載的煅燒條件下分別進行煅燒而獲得正極材料。

【0071】 對所得的正極材料確認粉末 X 射線繞射圖案，結果於實施例 1 及實施例 2、比較例 2 及比較例 4 中，確認到來源於 Fe 為二價的 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線，於比較例 1 及比較例 3 中，確認到來源於 Fe 為三價的 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶及 $\text{Na}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ 結晶的繞射線。另外，藉由雷射繞射散射法來測定正極材料的平均粒徑 D_{50} ，結果確認到比較例 1、比較例 2 及比較例 4 中因煅燒時的融合所引起的粒徑的粗大化。

【0072】 關於實施例 1 及比較例 1、比較例 3 及比較例 4 的正極材料，以表 1 中記載的比例來秤量作為導電助劑的所述乙炔黑與作為黏結劑的聚偏二氟乙烯（PolyVinylidene DiFluoride，PVDF），

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

對於實施例 2 及比較例 2，向所得的正極材料中以表 1 中記載的比例分別僅添加黏結劑。其次，分散於 N-甲基吡咯啉酮中後，利用自轉・公轉混合機充分地攪拌來進行漿料化，並使用間隙為 75 μm 的刮刀，於作為正極集電器的厚度為 20 μm 的鋁箔上塗佈所得的漿料，利用乾燥機於 70°C 下進行乾燥後，貫通至一對旋轉輥間，藉由以 1 t/cm² 進行擠壓來獲得電極片。利用電極沖裁機來將電極片沖裁成直徑為 11 mm，於 140°C 下進行 6 小時乾燥，從而獲得圓形的工作電極。

【0073】 繼而，將所得的工作電極以鋁箔面朝下而載置於鈕扣電池的下蓋之上，於其上積層在 200°C 下乾燥 8 小時後的玻璃濾光片、包含在 60°C 下減壓乾燥 8 小時後的直徑為 16 mm 的聚丙烯多孔質膜（赫斯特塞拉尼斯（Hoechst Celaness）公司製造的 Celgard # 2400）的隔片、及作為相對電極的金屬鈉，從而製作 CR2032 型試驗電池。作為電解液，使用 1M NaPF₆ 溶液/EC:DEC=1:1（EC=碳酸伸乙酯、DEC=碳酸二乙酯）。再者，試驗電池的組裝是於露點溫度為 -70°C 以下的氬環境中進行。

【0074】 （c-2）固態型鈉離子二次電池的製作

實施例 3～實施例 23 及比較例 5～比較例 8 中，分別以表 2～表 4 中記載的比例來秤量所述所得的氧化物材料、固體電解質、作為導電性碳的乙炔黑（特密高（TIMCAL）公司製造的 SUPER C65），使用瑪瑙製研鉢及研棒來進行 30 分鐘混合。向混合的粉末 100 質量份中添加 10 質量份的聚碳酸伸丙酯（住友精化股份有限

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

公司製造)，進而添加 30 質量份的 N-甲基吡咯啉酮，並利用自轉・公轉混合機充分地攪拌來進行漿料化。

【0075】 將所得的漿料以面積 1 cm^2 、厚度 $80\text{ }\mu\text{m}$ 塗佈於表 2～表 4 中記載的厚度為 0.5 mm 的固體電解質的其中一個表面，於 70°C 下進行 3 小時乾燥。繼而，裝入至碳容器中，藉由於表 2～表 4 中記載的條件下進行煅燒，從而於鈉離子傳導性固體電解質層的其中一個表面形成正極材料。再者，所述操作均是在露點為 -40°C 以下的環境下進行。

【0076】 對所得的正極材料確認粉末 X 射線繞射圖案，結果於實施例 3～實施例 7 中，確認到來源於 Fe 為二價的 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。另外，於實施例 8～實施例 23 中，確認到來源於 Fe 為二價的 $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。另一方面，於比較例 5、比較例 7 及比較例 8 中，確認到 Fe 的價數為二價的鐵鹽型 NaFePO_4 結晶，於比較例 6 中，確認到 Fe 的價數為三價的 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶。再者，於任一正極材料中均確認到來源於所使用的各固體電解質的結晶性繞射線。

【0077】 繼而，使用濺鍍裝置（三洋（SANYU）電子股份有限公司製造的 SC-701AT），於正極材料的表面形成包含厚度為 300 nm 的金電極的集電器。然後，於露點為 -60°C 以下的氬環境中，將作為相對電極的金屬鈉壓接於所述鈉離子傳導性固體電解質層的其中另一表面上，並載置於鈕扣電池的下蓋之上後，被覆上蓋而製作 CR2032 型試驗電池。

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

【0078】 (d) 充放電試驗

於 30℃ 下對表 1 中記載的實施例 1、實施例 2 及比較例 1～比較例 4 的溶液系鈉離子二次電池進行充放電試驗，測定充放電電容及平均放電電壓。將結果示於表 1。再者，於充放電試驗中，充電(自正極材料的鈉離子釋放)是藉由自開路電壓(Open Circuit Voltage, OCV)至 4.3V 為止的定電流(Constant Current, CC)充電來進行，放電(向正極材料的鈉離子吸藏)是藉由自 4V 至 2V 為止的 CC 放電來進行。將 C 速率設為 0.1C。

【0079】 於 60℃ 下對表 2～表 4 中記載的實施例 3～實施例 23 及比較例 5～比較例 8 的固態型鈉離子二次電池進行充放電試驗，測定充放電電容及平均放電電壓。將結果示於表 2。再者，於充放電試驗中，充電是藉由自開路電壓(OCV)至 4.3V 為止的定電流(CC)充電來進行，放電是藉由自 4V 至 2V 為止的 CC 放電來進行。將 C 速率設為 0.1C。

【0080】 再者，將充放電電容設為放電至正極材料的原料中所含的氧化物材料的每單位重量的電量。

【0081】 如由表 1 所明示般，於實施例 1 及實施例 2 中，放電電壓為 2.95V～3V，充放電電容為 68 mAh/g～87 mAh/g，各特性優異。另一方面，於比較例 1 及比較例 3 中無法充放電，於比較例 2 及比較例 4 中，放電電壓為 2.61V～2.8V，充放電電容為 15 mAh/g～32 mAh/g，各特性差。

【0082】 另外，如由表 2～表 4 所明示般，於實施例 3～實施例

為第 104139044 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

23 中，放電電壓為 2.50V $\sim$ 2.85V，充放電電容為 6 mAh/g $\sim$ 73 mAh/g，相對於此，於比較例 5 及比較例 6 中無法充放電，於比較例 7 及比較例 8 中，放電電壓為 2V $\sim$ 2.4V，充放電電容為 2 mAh/g $\sim$ 3 mAh/g，各特性差。

【符號說明】

【0083】

無

為第 104139044 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種蓄電裝置用正極材料的製造方法，其用以製造蓄電裝置用正極材料，所述蓄電裝置用正極材料包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質，其中 M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$ ，所述蓄電裝置用正極材料的製造方法的特徵在於包括：

於還原環境中以 $400^\circ\text{C} \sim 610^\circ\text{C}$ 來對作為原料的氧化物材料進行煅燒的步驟。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中所述氧化物材料為非晶質。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中所述氧化物材料以莫耳%計而含有 Na_2O 25%～55%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10%～30%、及 P_2O_5 25%～55%。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中所述氧化物材料的平均粒徑 D_{50} 為 $0.05 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中包含導電性碳作為所述原料。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中包含鈉離子傳導性固體電解質作為所述原料。

【第 7 項】如申請專利範圍第 6 項所述的蓄電裝置用正極材料的

為第 104139044 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:105 年 2 月 23 日

製造方法，其中所述鈉離子傳導性固體電解質為 β 氧化鋁或鈉超離子導體結晶。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的蓄電裝置用正極材料的製造方法，其中所述原料以質量%計而含有所述氧化物材料 30%~100%、所述導電性碳 0%~20%、及所述鈉離子傳導性固體電解質 0%~70%。

【第 9 項】一種蓄電裝置用正極材料，其包含由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示的正極活性物質，其中 M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$ ，所述蓄電裝置用正極材料的特徵在於：正極活性物質的平均粒徑 D_{50} 為 20 μm 以下。

【第 10 項】一種蓄電裝置用正極材料，其含有正極活性物質與鈉離子傳導性固體電解質，所述蓄電裝置用正極材料的特徵在於：

正極活性物質由通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ 所表示，其中 M 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的組群中的至少一種過渡金屬元素， $1.2 \leq x \leq 2.8$ ， $0.95 \leq y \leq 1.6$ ， $0 \leq a \leq 0.9$ ， $7 \leq z \leq 8$ 。