(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2018-18578
(P2018-18578A)
(43)公開日　平成30年2月1日(2018.2.1)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	10/0562	(2010.01)	H01M	10/0562		4G030
H01M	10/054	(2010.01)	H01M	10/054		4G047
H01M	4/62	(2006.01)	H01M	4/62	Z	4G076
H01M	4/13	(2010.01)	H01M	4/13		5G301
H01B	1/06	(2006.01)	H01B	1/06	A	5H029

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-145045 (P2016-145045)
(22)出願日　平成28年7月25日 (2016.7.25)

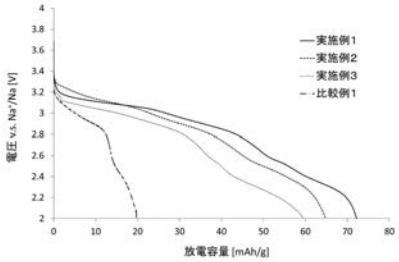
(71)出願人　000232243
日本電気硝子株式会社
滋賀県大津市晴嵐２丁目７番１号
(72)発明者　池尻　純一
滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号　日本電気硝子株式会社内
(72)発明者　山内　英郎
滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号　日本電気硝子株式会社内

Ｆターム(参考)　4G030 AA02 AA03 AA07 AA12 AA16 AA17 AA27 AA36 AA41 BA03 CA01 GA01 GA03 GA04 GA11 GA14 GA15 GA17 GA20 GA27
4G047 CA06 CB04 CC03 CD04

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体電解質粉末、並びにそれを用いてなる電極合材及び全固体ナトリウムイオン二次電池

(57)【要約】
【課題】安全性に優れ、特に電極合材として使用した場合にイオン伝導パスを多くすることができ、高容量な全固体電池を得ることが可能な固体電解質粉末を提供する。
【解決手段】ナトリウムイオン伝導性を有する酸化物材料からなり、平均粒子径が０．０１～１５μmであることを特徴とする固体電解質粉末。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ナトリウムイオン伝導性を有する酸化物材料からなり、平均粒子径が０．０１～１５μｍであることを特徴とする固体電解質粉末。
【請求項２】
ナトリウムイオン伝導性を有する酸化物材料からなり、比表面積が１．５～２００m^2／ｇであることを特徴とする固体電解質粉末。
【請求項３】
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を含有することを特徴とする請求項１または２に記載の固体電解質粉末。
【請求項４】
β－アルミナ及び／またはβ’’－アルミナを含有することを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の固体電解質粉末。
【請求項５】
モル％で、Al_2O_3　６５～９８％、Na_2O　２～２０％、$MgO+Li_2O$　０．３～１５％を含有することを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の固体電解質粉末。
【請求項６】
ナトリウムイオン二次電池用であることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の固体電解質粉末。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか一項に記載の固体電解質粉末と、活物質前駆体粉末とを含有することを特徴とする電極合材前駆体。
【請求項８】
活物質前駆体粉末の平均粒子径が０．０１～１５μｍであることを特徴とする請求項７に記載の電極合材前駆体。
【請求項９】
固体電解質粉末の平均粒子径／活物質前駆体粉末の平均粒子径が０．５～２５であることを特徴とする請求項７または８に記載の電極合材前駆体。
【請求項１０】
活物質前駆体粉末と固体電解質粉末の体積比が２０：８０～９５：５であることを特徴とする請求項７～９のいずれか一項に記載の電極合材前駆体。
【請求項１１】
請求項７～１０のいずれか一項に記載の電極合材前駆体の焼結体からなることを特徴とする電極合材。
【請求項１２】
請求項１１に記載の電極合材を用いてなることを特徴とする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、ナトリウムイオン二次電池等の蓄電デバイスに用いられる固体電解質粉末に関する。
【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、高容量で軽量な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、電解質として可燃性の有機系電解液が主に用いられているため、発火等の危険性が懸念されている。この問題を解決する方法として、有機系電解液に代えて固体電解質を使用したリチウムイオン全固体電池の開発が進められている（例えば特許文献１参照）。

【０００３】
しかしながら、リチウムは世界的な原材料の高騰の懸念がある。そこで、リチウムに代わる材料としてナトリウムが注目されており、固体電解質としてＮＡＳＩＣＯＮ型の$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$からなるナトリウムイオン伝導性結晶を使用したナトリウムイオン全固体電池が提案されている（例えば特許文献２参照）。その他、β－アルミナやβ”－アルミナといったベータアルミナ系固体電解質も高いナトリウムイオン伝導性を示すことが知られており、これらの固体電解質はナトリウム－硫黄電池用固体電解質としても使用されている。
【０００４】
上記のような全固体電池は、正極層、負極層及び固体電解質層を有する。一般的に、固体電解質層はナトリウムイオン伝導性を有する固体電解質粉末で構成される。また、正極層と負極層は、充放電に伴いナトリウムイオン及び電子を吸蔵または放出する活物質粉末と、固体電解質粉末との合材（電極合材）で構成される。
【０００５】
ナトリウム全固体電池の高容量化、高出力化及び長寿命化を達成するためには、電極層内のナトリウムイオン伝導性を高める必要があり、電極合材の緻密化が要求される。特許文献３では、軟らかく変形しやすい硫化物系固体電解質粉末を用い、電極合材を加圧成型することで活物質粉末と固体電解質粉末の接触性を向上させている。また、特許文献４では、結晶性ガラス粉末を含む活物質前駆体粉末と固体電解質粉末からなる原料粉末（電極合材前駆体）を焼成し、各粉末を融着させるとともに非晶質相を残存させることで、緻密な電極合材が得られることが記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開平５－２０５７４１号公報
【特許文献２】特開２０１０－１５７８２号公報
【特許文献３】特開２０１４－１４３１３３号公報
【特許文献４】国際公開第２０１５／０８７７３４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
特許文献３で用いられている硫化物系固体電解質粉末は、大気曝露した際に大気中の水分を吸湿し硫化水素ガスを発生するため安全性に課題がある。特許文献４に記載の固体電解質粉末は安全性の面では改善されているものの、それを用いた電極合材は、活物質粉末と固体電解質粉末間のイオン伝導パスが少なく、放電容量が小さいという問題がある。
【０００８】
以上に鑑み、本発明は、安全性に優れ、また電極合材として使用した場合にイオン伝導パスを多くすることができ、高容量な全固体電池を得ることが可能な固体電解質粉末を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明の固体電解質粉末は、ナトリウムイオン伝導性を有する酸化物材料からなり、平均粒子径が０．０１～１５μｍであることを特徴とする。本発明者等の調査の結果、電極合材中におけるイオン伝導パスは、固体電解質粉末の平均粒子径に影響を受けることがわかった。そこで、固体電解質粉末の平均粒子径を上記の通り小さくすることにより、イオン伝導パスを多くすることができ、結果として放電容量を向上できることを見出した。また、本発明の酸化物系固体電解質は、酸化物材料からなるため、大気中で安定であり安全性に優れるという特徴も有する。
【００１０】
本発明の別の形態の固体電解質粉末は、ナトリウムイオン伝導性を有する酸化物材料か

らなり、比表面積が１．５～２００m^2／ｇであることを特徴とする。固体電解質粉末の比表面積を上記の通り大きくすることによっても、電極合材中のイオン伝導パスを多くすることができ、結果として放電容量を向上できるができる。

【００１１】

本発明の固体電解質粉末は、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を含有することが好ましい。このようにすれば、ナトリウムイオン伝導性や安全性に優れる固体電解質粉末となりやすい。

【００１２】

本発明の固体電解質粉末は、β－アルミナ及び／またはβ”－アルミナを含有することが好ましい。

【００１３】

本発明の固体電解質粉末は、モル％で、Al_2O_3　６５～９８％、Na_2O　２～２０％、ＭｇＯ＋Li_2O　０．３～１５％を含有することが好ましい。なお本明細書において、「○＋○＋・・・」は各成分の合量を意味する。この場合、各成分を必ずしも必須成分として含有する必要はなく、含有しない（０％）成分があっても構わない。

【００１４】

本発明の固体電解質粉末は、ナトリウムイオン二次電池用であることが好ましい。

【００１５】

本発明の電極合材前駆体は、上記の固体電解質粉末と、活物質前駆体粉末とを含有することを特徴とする。

【００１６】

本発明の電極合材前駆体は、活物質前駆体粉末の平均粒子径が０．０１～１５μｍであることが好ましい。

【００１７】

本発明の電極合材前駆体は、固体電解質粉末の平均粒子径／活物質前駆体粉末の平均粒子径が０．５～２５であることが好ましい。このようにすれば、活物質前駆体粉末と固体電解質粉末の間の空隙が小さくなって、両粉末の接触面積が確保しやすくなるため、電極合材のイオン伝導性が向上しやすくなる。

【００１８】

本発明の電極合材前駆体は、活物質前駆体粉末と固体電解質粉末の体積比が２０：８０～９５：５であることが好ましい。

【００１９】

本発明の電極合材は、上記の電極合材前駆体の焼結体からなることを特徴とする。

【００２０】

本発明の全固体ナトリウムイオン二次電池は、上記の電極合材を用いてなることを特徴とする。

【発明の効果】

【００２１】

本発明の固体電解質粉末は、安全性に優れ、また電極合材として使用した場合にイオン伝導パスを多くすることができ、高容量な全固体電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】実施例１～３及び比較例１について、Ｃレートが０．０１Ｃでの放電曲線を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

（１）固体電解質粉末

本発明の固体電解質粉末はナトリウムイオン伝導性を有する酸化物材料からなる。例えば、本発明の固体電解質粉末は、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る。そのような化合物としては、β－ア

ルミナ及びβ”－アルミナから選択される少なくとも１種が挙げられる。これらはナトリウムイオン伝導性に優れるため好ましい。

【００２４】

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。

【００２５】

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。

【００２６】

Na_2Oは固体電解質にナトリウムイオン伝導性を付与する成分である。Na_2Oの含有量は２～２０％、３～１８％、特に４～１６％であることが好ましい。Na_2Oが少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、Na_2Oが多すぎると、余剰のナトリウムが$NaAlO_2$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。

【００２７】

ＭｇＯ及びLi_2O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。$MgO+Li_2O$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。$MgO+Li_2O$が少なすぎると、固体電解質中に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、$MgO+Li_2O$が多すぎると、安定化剤として機能しなかったＭｇＯまたはLi_2Oが固体電解質中に残存して、イオン伝導性が低下しやすくなる。

【００２８】

本発明の固体電解質粉末は、上記成分以外にも、ZrO_2やY_2O_3を含有することが好ましい。ZrO_2及びY_2O_3は、焼成時における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。ZrO_2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、Y_2O_3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。ZrO_2またはY_2O_3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。

【００２９】

固体電解質粉末としては、一般式$Na_sA1_tA2_uO_v$（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していてもよい。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。

【００３０】

上記一般式$Na_sA1_tA2_uO_v$で表される結晶の具体例としては、$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$、$Na_{3.2}Zr_{1.3}Si_{2.2}P_{0.8}O_{10.5}$、$Na_3Zr_{1.6}Ti_{0.4}Si_2PO_{12}$、$Na_3Hf_2Si_2PO_{12}$、$Na_{3.4}Zr_{0.9}Hf_{1.4}Al_{0.6}Si_{1.2}P_{1.8}O_{12}$、$Na_3Zr_{1.7}Nb_{0.24}Si_2PO_{12}$、$Na_{3.6}Ti_{0.2}Y_{0.8}Si_{2.8}O_9$、$Na_3Zr_{1.88}Y_{0.12}Si_2PO_{12}$、$Na_{3.12}Zr_{1.88}Y_{0.12}Si_2PO_{12}$、$Na_{3.6}Zr_{0.13}Yb_{1.67}Si_{0.11}P_{2.9}O_{12}$等が挙げられる。

【００３１】
本発明の固体電解質粉末の平均粒子径は０．０１～１５μｍであり、０．０５～１０μｍ、特に０．１～５μｍであることが好ましい。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イオン伝導性が低下する傾向がある。また、活物質粉末と固体電解質粉末との間の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。
【００３２】
本発明において、平均粒子径はD_{50}（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。
【００３３】
また、平均粒子径とは別の観点で、本発明の固体電解質粉末の比表面積（ＢＥＴ比表面積）は１．５～２００m^2／ｇであり、２～１００m^2／ｇ、特に２．５～５０m^2／ｇであることが好ましい。固体電解質粉末の比表面積が小さすぎると、ナトリウムイオン伝導に要する距離が長くなりイオン伝導性が低下する傾向がある。また、活物質粉末と固体電解質粉末との間の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、固体電解質粉末の比表面積が大きすぎると、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が低下しやすくなる。結果として、放電容量が低下する傾向がある。
【００３４】
なお、比表面積は、吸着質として窒素を使用したＢＥＴ一点法により測定した値を指す。
【００３５】
本発明の固体電解質粉末の２５℃におけるイオン伝導度は10^{-5}Ｓ／ｃｍ以上、特に10^{-4}Ｓ／ｃｍ以上であることが好ましい。イオン伝導度が低すぎると、イオン伝導性物質として機能しなくなる。一方、イオン伝導度の上限は特に限定されないが、現実的には１０Ｓ／ｃｍ以下、さらには１Ｓ／ｃｍ以下である。
【００３６】
本発明の固体電解質粉末は、例えば原料粉末を焼成して固相反応させて目的生成物を得た後、所定の平均粒子径または比表面積となるように粉砕することにより作製することができる。粉砕後の粉末を空気分級機等を用いて分級することにより、所望の平均粒子径を有する固体電解質粉末が得られやすくなる。
（２）電極合材
本発明の電極合材は、上記の固体電解質粉末と、活物質前駆体粉末とを含有する電極合材前駆体の焼結体からなることを特徴とする。具体的には、電極合材前駆体を焼成することにより、活物質前駆体粉末が例えば結晶化して活物質粉末になるとともに、固体電解質粉末と焼結することにより電極合材が得られる。
【００３７】
活物質前駆体粉末の平均粒子径は０．０１～１５μｍ、０．０５～１２μｍ、特に０．１～１０μｍ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、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。
【００３８】
活物質前駆体粉末に対する固体電解質粉末の平均粒子径比（固体電解質粉末の平均粒子

径／活物質前駆体粉末の平均粒子径）は０．５～２５、０．７～２０、特に１．０～１５であることが好ましい。上記平均粒子径比が小さすぎるまたは大きすぎると、活物質前駆体粉末と固体電解質粉末の間の空隙が大きくなって両者の接触面積が小さくなるため、イオン伝導性が低下する傾向がある。

【００３９】

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。活物質前駆体粉末の割合が少なすぎる（固体電解質粉末の割合が多すぎる）と、電極単位体積あたりの容量が低下し、電池のエネルギー密度が低下する傾向にある。一方、活物質前駆体粉末の割合が多すぎる（固体電解質粉末の割合が少なすぎる）と、イオン伝導パスが確保できず電極合材のイオン伝導性が低下するため、結果的に放電容量が低下する傾向がある。

【００４０】

なお電極合材前駆体の焼結体である電極合材において、活物質粉末に非晶質相が含まれることが好ましい。この場合、活物質粉末と固体電解質粉末との界面に非晶質相が介在しやすくなって、活物質粉末と固体電解質粉末の間の界面抵抗が低下しやすくなり、イオン伝導パスが多くなる。また、電極合材層と固体電解質層との界面に非晶質相が介在することにより、電極合材層と固体電解質層の接着強度が高くなる。以上により、放電容量が大きくなりやすい。また、急速充放電特性の向上が期待される。なお、活物質粉末と固体電解質粉末との界面に非晶質相が介在することにより、両者の間における原子拡散が抑制し、各粉末が化学的に分解することが抑制される。

【００４１】

電極合材前駆体の焼結体である電極合材において、下記の方法により算出される固体電解質粉末の分布密度は５０００個／mm^2以上、１００００個／mm^2以上、特に２００００個／mm^2以上であることが好ましい。固体電解質粉末の分布密度が小さすぎると、イオン伝導パスが確保できず電極合材のイオン伝導性が低下するため、結果的に放電容量が低下する傾向がある。一方、分布密度の上限は特に限定されないが、現実的には５０００００個／mm^2以下、さらには３０００００個／mm^2以下である。

【００４２】

電極合材における固体電解質粉末の分布密度の求め方は以下の通りである。電極合材の破断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、無作為に１０視野ずつ写真を撮影する。写真に撮影された固体電解質粉末の個数を計測してその平均値から分布密度（個／mm^2）を算出する。なお、固体電解質粉末の確認は、例えばＳＥＭに付属している特性Ｘ線分析装置（ＥＤＸ）を使用して行う。

【００４３】

以下、活物質粉末について詳細に説明する。活物質粉末には正極活物質粉末と負極活物質粉末があり、充放電の際にナトリウムイオンの吸蔵及び放出を行う。

【００４４】

正極活物質粉末として作用する活物質結晶としては、Ｎａ、Ｍ（ＭはＣｒ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ及びＮｉから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、$Na_2FeP_2O_7$、$NaFePO_4$、$Na_3V_2(PO_4)_3$、$Na_2NiP_2O_7$、$Na_{3.64}Ni_{2.18}(P_2O_7)_2$、$Na_3Ni_3(PO_4)_2(P_2O_7)$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$Na_xM_yP_2O_z$（$1.2 \leqq x \leqq 2.8$、$0.95 \leqq y \leqq 1.6$、$6.5 \leqq z \leqq 8$）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、$NaCrO_2$、$Na_{0.7}MnO_2$、$NaFe_{0.2}Mn_{0.4}Ni_{0.4}O_2$等の層状ナトリウム遷移金属酸化物結晶が挙げられる。

【００４５】

負極活物質粉末は、酸化物換算のモル％で、Bi_2O_3　０～９０％、TiO_2　０～

９０％、Fe_2O_3　０～９０％、Nb_2O_5　０～９０％、SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_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、活物質成分である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、サイクル特性に優れた負極活物質を得ることが可能となる。

【００４６】

負極活物質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。

【００４７】

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）が向上しやすくなる。ただし、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。

【００４８】

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。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。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。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、Bi_2O_3＋TiO_2＋Fe_2O_3＋Nb_2O_5は０～９０％、５～８５％、特に１０～８０％であることが好ましい。

【００４９】

SiO_2、B_2O_3及びP_2O_5は網目形成酸化物であり、上記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、レート特性を向上させる効果がある。SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_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。SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_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、SiO_2＋B_2O_3＋P_2O_5が多すぎると、相対的に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。

【００５０】

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。

【００５１】

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。

【００５２】

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

。

【００５３】

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。

【００５４】

また、負極活物質は一般式$R_{x1}R'_{x2}MA_yO_z$（ＲはＬｉ、Ｎａ及びＫから選択される少なくとも一種、Ｒ′はＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＺｎから選択される少なくとも一種、ＭはＴｉ、Ｖ及びＮｂから選択される少なくとも一種、ＡはＰ、Ｓｉ、Ｂ及びＡｌから選択される少なくとも一種、０≦ｘ１≦６、０≦ｘ２≦６、０＜ｙ≦１２、０．２≦ｚ≦８７、但し、ｘ1=０．５かつｘ２＝０である場合、及び、ｘ1=１．５かつｘ２＝０である場合を含まない）で表される結晶相を含有してもよい。特に、一般式$R_xTiP_yO_z$（ＲはＬｉ、Ｎａ及びＫから選択される少なくとも一種、０．５＜ｘ≦６、０．２５≦ｙ≦４、２．５≦ｚ≦１６、但しｘ=１．５を含まない）で表される結晶相を含有することが好ましい。以下、当該結晶相について詳細に説明する。

【００５５】

ｘの範囲は、０．５＜ｘ≦６、１≦ｘ≦５．８、２≦ｘ≦５．７、３≦ｘ≦５．６、４≦ｘ≦５．５、特に５≦ｘ≦５．４であることが好ましい（但し、ｘ=１．５を含まない）。ｘが小さすぎると、初回充電時にアルカリイオンが負極活物質中に吸収されやすくなり、初回充放電効率が低下しやすくなる。また、アルカリイオン伝導性が低下することで高抵抗化し、放電電圧が上昇する傾向にある。電池の作動電圧は正極の作動電圧と負極の作動電圧の差で決定されるため、負極の放電電圧が上昇すると、電池としての作動電圧が小さくなる傾向にある。一方、ｘが大きすぎると、アルカリイオンとP_2O_5からなる異種結晶（例えば$Na_4P_2O_7$、$NaPO_4$）が多量に形成され、サイクル特性が低下しやすくなる。また、活物質成分の含有量が相対的に低下するため放電容量が低下する傾向にある。

【００５６】

ｙの範囲は、０．２５≦ｙ≦４、１≦ｙ≦３．８、１．５≦ｙ≦３．６、２≦ｙ≦３．４、特に３≦ｙ≦３．２であることが好ましい。ｙが小さすぎると、アルカリイオン伝導性が低下したり、サイクル特性が低下する傾向にある。一方、ｙが大きすぎると、耐水性が低下しやすくなって、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やすくなる。その結果、負極活物質中のP_2O_5ネットワークが切断されて、サイクル特性が低下しやすくなる。

【００５７】

ｚの範囲は、２．５≦ｚ≦１６、３≦ｚ≦１５、４≦ｚ≦１４、６≦ｚ≦１３、特に９≦ｚ≦１２であることが好ましい。ｚが小さすぎると、Ｔｉが還元されて低価数化するため、充放電に伴うレドックス反応が起こりにくくなる。その結果、吸蔵及び放出されるアルカリイオンが少なくなり、蓄電デバイスの容量が低下する傾向にある。一方、ｚが大きすぎると、P_2O_5を含む異種結晶（例えば$Na_4P_2O_7$、$NaPO_4$）が多量に形成され、サイクル特性が低下しやすくなる。また、活物質成分の含有量が相対的に低下するため放電容量が低下する傾向にある。

【００５８】

一般式$R_xTiP_yO_z$で表される結晶相としては、$Na_4TiP_2O_9$［$Na_4TiO(PO_4)_2$］、$Na_5TiP_3O_{12}$［$Na_5Ti(PO_4)_3$］、$Na_3TiP_2O_{8.5}$［$Na_6(TiO)Ti(PO_4)_4$］、$Na_{3.91}TiP_2O_9$［$Na_{3.91}TiO(PO_4)_2$］、$NaTiP_{1.67}O_{6.67}$［$Na_3Ti_3(PO_4)_5$］、$Na_2TiP_2O_8$［$Na_2Ti(PO_4)_2$］、$NaTiP_{1.5}O_6$［$Na_2Ti_2(PO_4)_3$］、$NaTiP_2O_7$及び$NaTiPO_5$［$NaTiOPO_4$］から選択される少なくとも一種が好ましい（［　］内は示性式を示す）。これらの結晶相は、充放電に伴うTi^{4+}/Ti^{3+}の酸化還元電位を約１．２Ｖ（ｖｓ．Na/Na^+）まで

低下させることができる上に、充放電に伴う電圧変動が小さく一定の作動電圧が得られやすい。なかでも$Na_{3.91}(TiP_2O_9)$、$Na_4TiP_2O_9$、$Na_5TiP_3O_{12}$が好ましく、イオン伝導性に優れる$Na_5TiP_3O_{12}$が最も好ましい。なお、$Na_{3.91}TiP_2O_9$及び$Na_4TiP_2O_9$は単斜晶系結晶であり空間群Ｐ２１／ｃに属する。また、$Na_5TiP_3O_{12}$は六方晶系結晶であり空間群Ｒ３２に属する。

【００５９】

さらに、負極活物質はＮｂ及びＴｉから選ばれる少なくとも１種、並びにＯを含む結晶を含有していてもよい。当該結晶はサイクル特性に優れるため好ましい。さらに、当該結晶がＮａを含むと、充放電効率が高まり、高い放電容量を維持することができるため好ましい。なかでも当該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好ましい。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、$LiNbO_2$、$Li_2Ti_3O_7$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、$Na_4Ti_5O_{12}$、$Na_2Ti_4O_9$、$Na_2Ti_9O_{19}$、$Na_2Ti_3O_7$、$Na_2Ti_3O_7$、$Li_{1.7}Nb_2O_5$、$Li_{1.9}Nb_2O_5$、$Li_{12}Nb_{13}O_{33}$、$LiNb_3O_8$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。

【００６０】

Ｎｂ及びＴｉから選ばれる少なくとも１種、並びに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、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向上させる効果を有する。

【００６１】

（３）全固体ナトリウムイオン二次電池

全固体ナトリウムイオン二次電池は、例えば正極層及び負極層と、その間に挟持されてなる固体電解質層とを有する。本発明の全固体ナトリウムイオン二次電池では、正極層または負極層として、上記の電極合材を使用する。

【００６２】

固体電解質層に使用する固体電解質と、電極合材に使用する固体電解質粉末は同じ物質からなることが好ましい。このようにすれば、固体電解質層と電極合材層の間での界面抵抗が小さくなり、イオン伝導性が向上しやすくなる。

【実施例】

【００６３】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００６４】

表１、２は実施例１～１０及び比較例１、２を示す。

【００６５】

【表１】

		実施例					比較例
		1	2	3	4	5	1
活物質前駆体粉末	析出結晶組成	$Na_2FeP_2O_7$					
	平均粒子径(μm)	0.7	0.7	0.7	2	0.7	0.7
固体電解質粉末	平均粒子径(μm)	2	1	4	2	2	25
	比表面積(m^2/g)	3.7	6.7	2.9	3.7	3.7	0.9
平均粒子径比 固体電解質粉末／活物質前駆体粉末		2.86	1.43	5.71	1.00	2.86	35.71
活物質前駆体粉末:固体電解質粉末 (体積比)		76:24	76:24	76:24	76:24	60:40	76:24
固体電解質粉末の分布密度(個/mm^2)		25000	55000	15000	26000	25000	3000
放電容量(mAh/g)	0.01C	72	65	60	62	50	20
	0.1C	32	33	28	30	20	4

【００６６】
【表２】

		実施例					比較例
		6	7	8	9	10	2
活物質前駆体粉末	析出結晶組成	$Na_2Ti_3O_7$					
	平均粒子径(μm)	0.7	0.7	0.7	2	0.7	0.7
固体電解質粉末	平均粒子径(μm)	2	1	4	2	2	25
	比表面積(m^2/g)	3.7	6.7	2.9	3.7	3.7	0.9
平均粒子径比 固体電解質粉末／活物質前駆体粉末		2.86	1.43	5.71	1.00	2.86	35.71
活物質前駆体粉末:固体電解質粉末 (体積比)		76:24	76:24	76:24	76:24	60:40	76:24
固体電解質粉末の分布密度(個/mm^2)		25000	55000	16000	26000	24000	2500
放電容量(mAh/g)	0.01C	58	60	52	55	48	16
	0.1C	24	25	20	22	17	4

【００６７】
（ａ）固体電解質の作製
（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℃、３０分間熱処理を行うことでβ”－アルミナを得た。得られたβ”－アルミナは速やかに露点－４０℃以下の雰囲気に移し、保管した。
【００６８】
得られたβ”－アルミナをアルミナ乳鉢乳棒で粉砕し、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－３０分間（１５分毎に１５分間休止）粉砕し、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、比較例１、２では、β”－アルミナをアルミナ乳鉢乳棒で粉砕し、目開き６３μｍのメッシュを通過させて得られた固体電解質粉末を用いた。得られた固体電解質粉末の平均粒子径及びＢＥＴ比表面積を表１、２に示す。なお、いずれの作業も露点－４０℃以下の雰囲気で行った。

【００６９】

（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、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撹拌してスラリー化した。

【００７０】

ＰＥＴフィルム上に、間隙３５０μｍ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℃で乾燥することによりグリーンシートを得た。

【００７１】

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℃、４０ＭＰａで５分間プレスした。プレス後のグリーンシートを１６００℃で３０分間焼成することにより厚さ１８０μｍのβ”－アルミナからなる固体電解質層を得た。得られた固体電解質層は速やかに露点－４０℃以下の環境に移し、保管した。

【００７２】

（ｂ）活物質前駆体粉末の作製

（ｂ－１）正極活物質前駆体粉末の作製

メタリン酸ナトリウム（$NaPO_3$）、酸化第二鉄（Fe_2O_3）及びオルソリン酸（H_3PO_4）を原料とし、モル％で、Na_2O　４０％、Fe_2O_3　２０％、P_2O_5　４０％の組成となるように原料粉末を調合し、１２５０℃にて４５分間、大気雰囲気中にて溶融を行った。その後、一対の冷却ローラーに溶融ガラスを流し込み、急冷しながら成形することによりフィルム状ガラスを作製した。

【００７３】

得られたフィルム状ガラスについて、φ２０ｍｍのZrO_2玉石を使用したボールミル粉砕を５時間行い、目開き１２０μｍの樹脂製篩に通過させ、平均粒子径３～１５μｍのガラス粗粉末を得た。次いで、このガラス粗粉末に対し、粉砕助剤にエタノールを用い、φ３ｍｍのZrO_2玉石を使用したボールミル粉砕を８０時間行うことで、平均粒子径０．７μｍのガラス粉末（正極活物質前駆体粉末）を得た。なお、実施例４では、上記のガラス粗粉末を空気分級機を使用して空気分級することにより正極活物質前駆体粉末を得た。

【００７４】

析出する活物質結晶を確認するため、質量％で、正極活物質前駆体粉末　９３％、アセチレンブラック（ＴＩＭＣＡＬ社製　ＳＵＰＥＲ　Ｃ６５）　７％を十分に混合した後、窒素と水素の混合ガス雰囲気（窒素９６体積％、水素４体積％）中５５０℃にて１時間熱処理を行った。熱処理後の粉末について粉末Ｘ線回折パターンを確認したところ、空間群Ｐ－１に属する三斜晶系結晶（$Na_2FeP_2O_7$）由来の回折線が確認された。なお、粉末Ｘ線回折パターンは、Ｘ線回折装置（ＲＩＧＡＫＵ社　ＲＩＮＴ２０００）を用いて

測定した。

【００７５】

（ｂ－２）負極活物質前駆体粉末の作製

炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）、酸化チタン（TiO_2）及び無水ホウ酸（B_2O_3）を原料とし、モル％で、Na_2O　３６％、TiO_2　４９％、B_2O_3　１５％となるように原料粉末を調合し、１３００℃にて１時間、大気雰囲気中にて溶融を行った。その後、一対の冷却ローラーに溶融ガラスを流し込み、急冷しながら成形することによりフィルム状ガラスを得た。

【００７６】

得られたフィルム状ガラスについて、φ２０ｍｍのZrO_2玉石を使用したボールミル粉砕を５時間行い、目開き１２０μｍの樹脂製篩に通過させ、平均粒子径３～１５μｍのガラス粗粉末を得た。次いで、このガラス粗粉末に対し、粉砕助剤にエタノールを用い、φ３ｍｍのZrO_2玉石を使用したボールミル粉砕を８０時間行うことで、平均粒子径０．７μｍのガラス粉末（負極活物質前駆体粉末）を得た。なお、実施例９では、上記のガラス粗粉末を空気分級機を使用して空気分級することにより負極活物質前駆体粉末を得た。

【００７７】

析出する活物質結晶を確認するため、得られた負極活物質前駆体粉末を大気雰囲気中８００℃にて１時間熱処理を行った。熱処理後の粉末について粉末Ｘ線回折パターンを確認したところ、空間群$P2_1/m$に属する単斜晶系結晶（$Na_2Ti_3O_7$）由来の回折線が確認された。

【００７８】

（ｃ）電極合材層の作製

（ｃ－１）正極合材層の作製

質量％で、正極活物質前駆体粉末　７２％、（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約２時間混合した。なお、実施例５では、質量％で、正極活物質前駆体粉末　５６％、固体電解質粉末　４１％、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６０：４０）となるように秤量し、混合した。得られた混合粉末１００質量部に対し、Ｎ－メチルピロリドンを２０質量部（１０質量％のポリプロピレンカーボネート（住友精化株式会社製）を含有）添加して、自転公転ミキサーを用いて十分に撹拌し、スラリー化した。なお、上記の操作はすべて露点－４０℃以下の環境で行った。

【００７９】

得られたスラリーを、（ａ－２）で作製した固体電解質層の一方の表面に、１cm^2の面積、１００μｍの厚さで塗布し、７０℃で３時間乾燥させた。次に、窒素と水素の混合ガス雰囲気（窒素９６体積％、水素４体積％）中５５０℃にて１時間焼成した。これにより、固体電解質層の一方の表面に正極合材層を形成した。得られた正極合材層についてＸ線回折パターンを確認したところ、活物質結晶である空間群Ｐ－１に属する三斜晶系結晶（$Na_2FeP_2O_7$）、及び、ナトリウムイオン伝導性結晶である空間群Ｒ－３ｍに属する三方晶系結晶（β”－アルミナ［（$Al_{10.32}Mg_{0.68}O_{16}$）（$Na_{1.68}O$）］）由来の回折線が確認された。また、得られた正極合材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。

【００８０】

（ｃ－２）負極合材層の作製

質量％で、負極活物質前駆体粉末　７２％、（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約２時間混合した。なお、実施例１０では、質量％で、正極活物質前駆体粉末　５６％、固体電解質粉末　４１

%、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６０：４０）となるように秤量、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（住友精化株式会社製）を含有）を２０質量部添加して、自転公転ミキサーを用いて十分に撹拌し、スラリー化した。なお、上記の操作はすべて露点－４０℃以下の環境で行った。

【００８１】

得られたスラリーを、（ａ－２）で作製した固体電解質層の一方の表面に、１ｃｍ^{2}の面積、１００μｍの厚さで塗布し、７０℃で３時間乾燥させた。次に、窒素雰囲気中８００℃にて１時間焼成した。これにより、固体電解質層の一方の表面に負極合材層を形成した。得られた負極合材層についてＸ線回折パターンを確認したところ、活物質結晶である空間群Ｐ２$_{1}$／ｍに属する単斜晶系結晶（Ｎａ$_{2}$Ｔｉ$_{3}$Ｏ$_{7}$）、及び、ナトリウムイオン伝導性結晶である空間群Ｒ－３ｍに属する三方晶系結晶（β”－アルミナ［（Ａｌ$_{10.32}$Ｍｇ$_{0.68}$Ｏ$_{16}$）（Ｎａ$_{1.68}$Ｏ）］）由来の回折線が確認された。また、得られた正極合材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。

【００８２】

（ｄ）全固体電池の作製

（ｃ）で得られた固体電解質層と電極合材層の積層体について、電極合材層の固体電解質層とは反対側の表面に、スパッタ装置（サンユー電子株式会社製　ＳＣ－７０１ＡＴ）を用いて厚さ３００ｎｍの金電極からなる集電体層を形成した。その後、露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中にて、固体電解質層の電極合材層とは反対側の表面に、対極となる金属ナトリウムを圧着し、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。

【００８３】

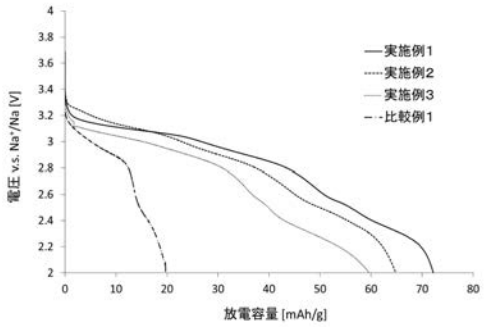
（ｅ）充放電試験

得られた試験電池を用いて６０℃で充放電試験を行い、放電容量及び平均放電電圧を測定した。なお、充放電試験において、正極活物質を用いた電池については、充電（正極活物質からのナトリウムイオン放出）は、開回路電圧（ＯＣＶ）から４．３ＶまでＣＣ（定電流）充電により行い、放電（正極活物質へのナトリウムイオン吸蔵）は、４．３Ｖから２ＶまでＣＣ放電により行った。一方、負極活物質を用いた電池については、充電（負極活物質へのナトリウムイオン吸蔵）は、開回路電圧（ＯＣＶ）から０ＶまでＣＣ充電により行い、放電（負極活物質からのナトリウムイオン放出）は、０Ｖから２ＶまでＣＣ放電により行った。Ｃレートは０．０１Ｃ及び０．１Ｃとした。なお、放電容量は、正極合材層に含まれる正極活物質の単位質量当たりに対して放電された電気量とした。結果を表１、２に示す。また実施例１～３及び比較例１について、０．０１Ｃでの放電曲線を図１に示す。

【００８４】

表１、２及び図１から明らかなように、正極活物質を用いた実施例１～５の電池は、固体電解質粉末の粒子径が１～４μｍ、ＢＥＴ比表面積が２．９～６．７ｍ^{2}／ｇであり、放電容量は０．０１Ｃで５０～７２ｍＡｈ／ｇ、０．１Ｃで２０～３３ｍＡｈ／ｇと良好であった。一方、比較例１では固体電解質粉末の平均粒子径が２５μｍであり、放電容量は０．０１Ｃで２０ｍＡｈ／ｇ、０．１Ｃで４ｍＡｈ／ｇと小さくなった。負極活物質を用いた実施例６～１０の電池では、放電容量は０．０１Ｃで４８～６０ｍＡｈ／ｇ、０．１Ｃで１７～２５ｍＡｈ／ｇと良好であったのに対し、比較例２では放電容量は０．０１Ｃで１６ｍＡｈ／ｇ、０．１Ｃで４ｍＡｈ／ｇと小さくなった。

【図１】


実施例1
実施例2
実施例3
比較例1
電圧 v.s. Na+/Na [V]
放電容量 [mAh/g]
4
3.8
3.6
3.4
3.2
3
2.8
2.6
2.4
2.2
2
0
10
20
30
40
50
60
70
80

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			ＦＩ			テーマコード（参考）
Ｃ０４Ｂ	*35/113*	*(2006.01)*	Ｃ０４Ｂ	35/10	Ａ	５Ｈ０５０
Ｃ０１Ｆ	*7/02*	*(2006.01)*	Ｃ０１Ｆ	7/02	Ｍ	
Ｃ０１Ｂ	*25/42*	*(2006.01)*	Ｃ０１Ｂ	25/42		
Ｃ０１Ｂ	*25/45*	*(2006.01)*	Ｃ０１Ｂ	25/45	Ｚ	
Ｃ０１Ｇ	*23/00*	*(2006.01)*	Ｃ０１Ｇ	23/00	Ｂ	

Ｆターム(参考) 4G076 AA02 AB02 AB09 AB11 AB12 AC06 BA24 BA38 BA39 BA46
BB08 BC02 BC08 BD02 BD04 BD06 CA02 CA26 CA28 CA29
DA04 FA03
5G301 CA02 CA12 CA16 CA17 CA26 CA28 CD01 CD04 CE02
5H029 AJ02 AJ03 AJ12 AK01 AK03 AL01 AL03 AM12 DJ09 EJ05
HJ02 HJ05 HJ07
5H050 AA02 AA08 AA15 BA15 CA01 CA08 CA09 CB01 CB03 DA13
EA12 HA02 HA05 HA07