

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7675334号
(P7675334)

(45)発行日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(24)登録日 令和7年5月1日(2025.5.1)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
C 0 1 B	25/45 (2006.01)	C 0 1 B	25/45	Z
C 0 3 C	3/062(2006.01)	C 0 3 C	3/062	
C 0 3 C	3/064(2006.01)	C 0 3 C	3/064	
C 0 3 C	3/076(2006.01)	C 0 3 C	3/076	

請求項の数 7 (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-520667(P2021-520667)
 (86)(22)出願日 令和2年4月23日(2020.4.23)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/017444
 (87)国際公開番号 WO2020/235291
 (87)国際公開日 令和2年11月26日(2020.11.26)
 審査請求日 令和5年3月8日(2023.3.8)
 (31)優先権主張番号 特願2019-93389(P2019-93389)
 (32)優先日 令和1年5月17日(2019.5.17)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 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
 (72)発明者 山崎 良憲
 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
 審査官 佐宗 千春

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナトリウムイオン二次電池用電極合材、電極層、及び全固体二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質粉末、無機フィラー粉末及び導電助剤を含有し、前記無機フィラー粉末が、Al、Mg、Si、Zr、Ce、Fe、Ti、Nb及びYからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物であり、前記活物質粉末が、ガラス粉末からなり、前記無機フィラー粉末の平均粒子径が0.1~3μmであり、前記無機フィラー粉末と前記活物質粉末の平均粒子径比(無機フィラー粉末の平均粒子径/活物質粉末の平均粒子径)が1.15~5であることを特徴とするナトリウムイオン二次電池用電極合材。

【請求項2】

前記活物質粉末が、酸化物換算のモル%で、 Na_2O 8~55%、 $CrO + FeO + MnO + CoO + NiO$ 10~70%、 $P_2O_5 + SiO_2 + B_2O_3$ 15~70%を含有することを特徴とする請求項1に記載のナトリウムイオン二次電池用電極合材。

【請求項3】

活物質粉末及び無機フィラー粉末を含有するナトリウムイオン二次電池用電極合材であって、前記無機フィラー粉末が導電性を有し、前記無機フィラー粉末が、Al、Cu、Ag及びAuからなる群より選択される少なくとも1種の金属であり、前記無機フィラー粉末の平均粒子径が0.1~3μmであり、前記無機フィラー粉末と前記活物質粉末の平均粒子径比(無機フィラー粉末の平均粒子径/活物質粉末の平均粒子径)が1.15~5であり、前記活物質粉末が、酸化物換算のモル%で、 Na_2O 8~55%、 $CrO + FeO + MnO + CoO + NiO$ 10~70%、 $P_2O_5 + SiO_2 + B_2O_3$ 15~70

%を含有することを特徴とするナトリウムイオン二次電池用電極合材。

【請求項 4】

前記活物質粉末が、ガラス粉末からなることを特徴とする請求項 3 に記載のナトリウムイオン二次電池用電極合材。

【請求項 5】

前記無機フィラー粉末の含有量が、体積%で、1～40%であ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ナトリウムイオン二次電池用電極合材。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン二次電池用電極合材の焼結体からなることを特徴とする電極層。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の電極層を備えたことを特徴とする全固体二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池等の電極材料として使用される電極合材に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、携帯電子端末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おり、その正極活物質として、一般式 $LiFePO_4$ で表されるオリビン型結晶を含む活物質が注目されている。しかし、リチウムは世界的な原材料の高騰などの問題が懸念されているため、その代替としてナトリウムを使用した、 $Na_2FeP_2O_7$ 結晶や $Na_4Ni_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ 結晶等のナトリウムイオン二次電池の研究が近年行われている（例えば特許文献 1 及び 2 参照）。

【0003】

また有機系電解液を電解質として使用した二次電池は、発火等の危険性が懸念されるため、有機系電解液に代えて固体電解質を使用した全固体ナトリウムイオン二次電池が提案されている（例えば特許文献 3 参照）。

【0004】

全固体ナトリウムイオン二次電池は、正極層、固体電解質層及び負極層の積層体から構成される。正極層及び負極層（以下、まとめて電極層という）は、例えば活物質粉末の焼結体からなる。電極層には、電子伝導パスを形成して電子伝導性を高めるため、アセチレンブラック等の導電助剤が添加される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第 5673836 号公報

【文献】特開 2016-25067 号公報

【文献】特開 2010-15782 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

電極層は、例えば活物質粉末と導電助剤の混合物（電極合材）を焼成することにより作製される。ここで、焼成前の混合物中で導電助剤が均質に分散して電子伝導パスが形成されていたとしても、焼成時に活物質粉末が軟化流動する際、導電助剤同士の連結が切れて電子伝導パスが切断される傾向がある。その結果、得られる電極層の電子伝導性に劣り、全固体電池の放電容量が低下しやすくなるという問題がある。

【0007】

以上に鑑み、本発明は、全固体電池の放電容量を高めることが可能な電極合材を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の電極合材は、活物質粉末、無機フィラー粉末及び導電助剤を含有することを特徴とする。このようにすれば、無機フィラー粉末が電極層中の導電助剤による電子伝導パスを維持するための骨格として機能する。そのため、焼成により活物質粉末が軟化流動した際に、導電助剤による電子伝導パスが切断されにくく、全固体電池の放電容量の低下を抑制することが可能となる。

【0009】

また、無機フィラー粉末を含有させることにより、導電助剤の含有量を低減しても十分に電子伝導パスを形成できる。導電助剤の含有量を低減することにより、電極合材の焼結性が向上し、結果として全固体電池の放電容量を向上させることができる。

10

【0010】

さらに、焼成後に得られる電極層と固体電解質層の熱膨張係数が異なる場合、両層の界面に応力が発生して電極層が剥離する恐れがある。一方、電極合材中に無機フィラー粉末を含有させることにより、電極層の熱膨張係数を固体電解質層の熱膨張係수에整合させることが可能となり、上記のような電極層の剥離の問題を抑制することができる。

【0011】

なお、活物質粉末がガラス粉末からなる場合、焼成時に結晶化することにより活物質としての機能を発現する（あるいは活物質としての機能が向上する）ものもある。本発明では、そのような結晶化前のガラス粉末（活物質前駆体粉末）も活物質粉末とみなす。

20

【0012】

本発明の電極合材は、無機フィラー粉末として、Al、Mg、Si、Zr、Ce、Fe、Ti、Nb及びYからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物が挙げられる。

【0013】

本発明の別の局面の電極合材は、活物質粉末及び無機フィラー粉末を含有する電極合材であって、無機フィラー粉末が導電性を有することを特徴とする。このように、導電性を有する無機フィラー粉末を電極合材中に含有させることにより、導電助剤を添加しなくても、無機フィラー粉末自体により電子伝導パスを形成することが可能となる。導電性を有する無機フィラー粉末としては、Al、Cu、Ag及びAuからなる群より選択される少なくとも1種の金属を使用することができる。

30

【0014】

本発明の電極合材は、無機フィラー粉末の平均粒子径が $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このようにすれば、無機フィラー粉末が電極層中の導電助剤による電子伝導パスを維持するための骨格として機能しやすくなる。あるいは、無機フィラー粉末が導電性を有する場合は、無機フィラー粉末による電子伝導パスが形成されやすくなる。

【0015】

本発明の電極合材は、無機フィラー粉末と活物質粉末の平均粒子径比（無機フィラー粉末の平均粒子径 / 活物質粉末の平均粒子径）が $0.5 \sim 50$ であることが好ましい。このようにすれば、無機フィラー粉末が電極層中の導電助剤による電子伝導パスを維持するための骨格として機能しやすくなる。あるいは、無機フィラー粉末が導電性を有する場合は、無機フィラー粉末による電子伝導パスが形成されやすくなる。

40

【0016】

本発明の電極合材は、無機フィラー粉末の含有量が、体積%で、 $1 \sim 40\%$ であることが好ましい。

【0017】

本発明の電極合材は、活物質粉末が、ガラス粉末からなることが好ましい。

【0018】

本発明の電極合材は、ナトリウムイオン二次電池用であることが好ましい。

【0019】

本発明の電極合材は、活物質粉末が、酸化物換算のモル%で、 $\text{Na}_2\text{O} \ 8 \sim 55\%$ 、

50

$\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10 ~ 70%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 15 ~ 70%を含有することが好ましい。

【0020】

本発明の電極層は、上記の電極合材の焼結体からなることを特徴とする。

【0021】

本発明の全固体二次電池は、上記の電極層として備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、全固体電池の放電容量を高めることが可能な電極合材を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の電極合材は、活物質粉末、無機フィラー粉末及び導電助剤を含有することを特徴とする。以下、各構成要素について説明する。

【0024】

(活物質粉末)

活物質粉末には、正極活物質粉末と負極活物質粉末がある。正極活物質粉末としては、例えばリン酸塩、ケイ酸塩及びホウ酸塩のうち少なくとも一種を含み、ナトリウムイオン等のアルカリイオンを吸蔵及び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。当該組成を有する正極活物質は、ナトリウムイオン二次電池用として好適である。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。また本明細書において、「+ + . . .」は該当する各成分の含量を意味する。

20

【0025】

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。

30

【0026】

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きい。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。

40

【0027】

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。 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 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。 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 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、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ が多すぎると、 P_2O_5 等の充放電に寄与しない異種

50

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。

【0028】

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 、 ZrO_2 、 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。

【0029】

負極活物質粉末としては、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、ナトリウム等のアルカリオンを吸蔵・放出可能であるもの、具体的には酸化物換算のモル%で、 SnO 0～90%、 Bi_2O_3 0～90%、 Nb_2O_5 0～90%、 TiO_2 0～90%、 Fe_2O_3 0～90%、 $SiO_2+B_2O_3+P_2O_5$ 5～75%、 Na_2O 0～80%を含有するものが挙げられる。当該組成を有する負極活物質粉末は、ナトリウムイオン二次電池用として好適である。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、より一層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、より一層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。

【0030】

負極活物質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。

【0031】

SnO 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 及び Fe_2O_3 は、ナトリウムイオン等のアルカリ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、充放電時のアルカリ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。

【0032】

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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

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。

【0037】

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

【0038】

10

20

30

40

50

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アルカリ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、アルカリイオン（特にナトリウムイオン）の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。

【0039】

$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 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、充放電時のアルカリ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。

10

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

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。

20

【0043】

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。

30

【0044】

Na_2O は、初回充電時に負極活物質中にナトリウムイオンを吸収させにくくさせることにより、初回放電容量を向上させる成分である。また、ナトリウムイオン伝導性を高め、負極の作動電圧を低下させる効果もある。 Na_2O の含有量は0～80%、1～70%、特に5～60%であることが好ましい。 Na_2O の含有量が多すぎると、ナトリウムイオンを含む異種結晶（ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaPO_4 等）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少なくなるため、放電容量が低下する傾向にある。

【0045】

活物質粉末の平均粒子径は0.01～15 μm 、0.05～10 μm 、0.07～5 μm 、特に0.1～0.7 μm であることが好ましい。活物質粉末の平均粒子径が小さすぎると、活物質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、均質な電極層が得にくくなる。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、あるいは、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、等の不具合が発生する恐れがある。一方、活物質粉末の平均粒子径が大きすぎると、電極層の緻密性や表面平滑性に劣る傾向がある。

40

【0046】

なお本明細書において、平均粒子径は一次粒子のメジアン径で D_{50} （50%体積累積径）を示し、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定された値をいう。

【0047】

50

活物質粉末の比表面積は $1 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $3 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $5 \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に $10 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。活物質粉末の比表面積が小さすぎると、電極層の緻密性や表面平滑性に劣る傾向がある。一方、活物質粉末の比表面積が大きすぎると、活物質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、均質な電極層が得にくくなる。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、あるいは、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等の不具合が発生する恐れがある。

【0048】

(無機フィラー粉末)

無機フィラー粉末としては、Al、Mg、Si、Zr、Ce、Fe、Ti、Nb及びYからなる群より選択される少なくとも1種の酸化物、具体的には Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 NaNbO_3 、 KNbO_3 、 BaTiO_3 、 PbZrTiO_3 が挙げられる。なかでも、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 及び Y_2O_3 は化学的安定性に優れ、充放電時に劣化しにくいいため好ましい。これらの無機フィラー粉末は、電極層中の導電助剤による電子伝導パスを維持するための骨格として機能する。そのため、焼成により活物質粉末が軟化流動した際に、導電助剤による電子伝導パスが切断されにくく、全固体電池の放電容量の低下を抑制することが可能となる。電極合材中に無機フィラー粉末を含有させることにより、電極層の熱膨張係数を固体電解質層の熱膨張係数に整合させることが可能となり、熱膨張係数差に起因する電極層の剥離の問題を抑制することができる。

【0049】

上記の無機フィラー粉末の表面は炭素で被覆されていてもよい。そのようにすれば、無機フィラー粉末に導電性が付与されるため、電極層の導電性を高めることができ、その結果、電池特性を向上させることが可能となる。

【0050】

無機フィラー粉末として、導電性を有する無機フィラー粉末を使用することも可能である。導電性を有する無機フィラー粉末を電極合材中に含有させることにより、導電助剤を添加しなくても、無機フィラー粉末自体により電子伝導パスを形成することが可能となる。導電性を有する無機フィラー粉末としては、Al、Cu、Ag及びAuからなる群より選択される少なくとも1種の金属が挙げられる。

【0051】

ところで、電極層のイオン伝導性を高める目的でベータアルミナ粉末やNASICON粉末等の固体電解質粉末を電極合材中に含有させることも考えられるが、これらの固体電解質粉末は耐候性が著しく低く、ハンドリングが困難であり、また高価であるといった問題がある。それに対し、本発明で使用する無機フィラー粉末は大気中で安定であるためハンドリングが容易であり、かつ安価であるという利点がある。また後述の実施例に示す通り、本発明の電極合材を使用すれば、電極合材中に上記のような固体電解質粉末を含有させなくても、全固体電池を作動させることが可能である。

【0052】

無機フィラー粉末の平均粒子径は $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ 、 $0.07 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。無機フィラー粉末の平均粒子径が小さすぎると、導電助剤による電子伝導パスを維持するための骨格としての機能、あるいは、無機フィラー粉末自体により電子伝導パスを形成する機能が得にくくなる。一方、無機フィラー粉末の平均粒子径が大きすぎると、焼結性が低下して緻密な焼結体が得にくくなり、放電容量が低下しやすくなる。

【0053】

無機フィラー粉末の比表面積は $1 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $2 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $3 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に $3 \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。無機フィラー粉末の比表面積が小さすぎると、焼結性が低下して緻密な焼結体が得にくくなり、放電容量が低下しやすくなる。一方、無機フィラー粉末の比表面積が大きすぎると、導電助剤による電子伝導パスを

維持するための骨格としての機能、あるいは、無機フィラー粉末自体により電子伝導パスを形成する機能が得にくくなる。

【0054】

無機フィラー粉末と活物質粉末の平均粒子径比（無機フィラー粉末の平均粒子径 / 活物質粉末の平均粒子径）は0.5～50、0.7～30、1～10、特に1.15～5であることが好ましい。当該比率が小さすぎると、導電助剤による電子伝導パスを維持するための骨格としての機能、あるいは、無機フィラー粉末自体により電子伝導パスを形成する機能が得にくくなる。一方、当該比率が大きすぎると、焼結性が低下して緻密な焼結体が得にくくなり、放電容量が低下しやすくなる。

【0055】

電極合材中における無機フィラー粉末の含有量は、体積%で、1～40%、3～30%、特に4～25%であることが好ましい。無機フィラー粉末の含有量が少なすぎると、導電助剤による電子伝導パスを維持するための骨格としての機能、あるいは、無機フィラー粉末自体により電子伝導パスを形成する機能が得にくくなる。また、電極層の熱膨張係数を調整する機能が得にくくなる。一方、無機フィラー粉末の含有量が多すぎると、電極層に占める活物質粉末の割合が少なくなったり、焼結性が低下して緻密な焼結体が得にくくなり、結果として放電容量が低下しやすくなる。

【0056】

電極合材中における活物質粉末の含有量は、体積%で5～70%、10～60%、20～55%、特に30～50%であることが好ましい。活物質粉末の含有量が少なすぎると、放電容量が低下しやすくなる。一方、活物質粉末が多すぎると、電子伝導パスを形成しにくくなり、結果として放電容量が低下しやすくなる。

【0057】

無機フィラー粉末と活物質粉末の体積%での含有量の比（無機フィラー粉末の含有量 / 活物質粉末の含有量）は、0.01～1、0.05～0.8、特に0.1～0.5であることが好ましい。当該比率が小さすぎると、電子伝導パスを形成しにくくなり、結果として放電容量が低下しやすくなる。一方、当該比率が大きすぎると焼結性が低下して緻密な焼結体が得にくくなり、放電容量が低下しやすくなる。

【0058】

（導電助剤）

導電助剤としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の高導電性カーボンブラック、グラファイト等の粉末状または繊維状の導電性炭素等が挙げられる。なかでも、導電性に優れるアセチレンブラックが好ましい。

【0059】

電極合材中における導電助剤の含有量は、体積%で、1～70%、5～65%、10～60%、20～55%、特に30～55%であることが好ましい。導電助剤の含有量が少なすぎると、電極層内に十分な電子伝導パスが形成されず、全固体電池の放電容量に劣る傾向がある。一方、導電助剤の含有量が多すぎると、電極層に占める活物質粉末の割合が少なくなったり、焼結性が低下して緻密な焼結体が得にくくなり、結果として放電容量が低下しやすくなる。なお既述の通り、無機フィラー粉末として導電性を有する無機フィラー粉末を使用する場合は、導電助剤を含有させなくてもよい。ただしその場合であっても、導電助剤を含有させることを必ずしも妨げるものではない。

【0060】

（全固体二次電池）

本発明の全固体二次電池は、上記の電極合材の焼結体からなる電極層を備えている。具体的には、全固体二次電池は、固体電解質層と、その一方の主面に形成された正極層と、他方の主面に形成された負極層を備えている。ここで、正極層及び負極層の両方が上記の電極合材の焼結体からなるものであってもよく、正極層及び負極層のいずれか一方のみが上記の電極合材の焼結体からなるものであってもよい。

【0061】

10

20

30

40

50

固体電解質層としては、ベータアルミナ（ β -アルミナまたは γ -アルミナ）やN A S I C O N 結晶が挙げられる。これらの固体電解質層は、全固体アルカリオン二次電池用として好適である。

【実施例】

【0062】

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

【0063】

表1は実施例1～4及び比較例1を示す。

【0064】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
電極 合材 組成	正極活物質 粉末	結晶組成	Na ₂ FeP ₂ O ₇					
		平均粒子径(μm)	0.7					
		含有量(体積%)	48	48	48	76	48	56
	無機フィラー 粉末	種類	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Au	Au	炭素被覆 Al ₂ O ₃	—
		平均粒子径(μm)	2	2	2	2	2	—
		正極活物質粉末に対する 平均粒子径比	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	—
		含有量(体積%)	15	15	15	24	15	0
導電助剤	含有量(体積%)	37	37	37	0	37	44	
放電容量[mAh/g]	60℃	91	87	88	80	93	5	
	30℃	68	62	59	53	78	0	

【0065】

(a) 正極活物質前駆体粉末の作製

メタリン酸ナトリウム(NaPO₃)、酸化第二鉄(Fe₂O₃)、及びオルソリン酸(H₃PO₄)を原料とし、モル%で、Na₂O 40%、Fe₂O₃ 20%、P₂O₅ 40%となるように原料粉末を調合し、1250℃にて45分間、大気雰囲気中にて熔融を行った。その後、一對のローラーに熔融ガラスを流し込み、急冷しながらフィルム状に成形することにより、正極活物質前駆体を作製した。

【0066】

得られた正極活物質前駆体について、20mmのAl₂O₃玉石を使用したボールミル粉碎を5時間、次に5mmのZrO₂玉石を使用したエタノール中でのボールミル粉碎を100時間行い、平均粒子径D₅₀ 0.7μmの正極活物質前駆体粉末を得た。

【0067】

(b) 正極合材の作製

上記の正極活物質前駆体粉末に対し、表1に記載の無機フィラー粉末と、導電助剤としてアセチレンブラック(TIMCAL社製SUPER C65)を、表1に記載の割合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30分間混合することにより正極合材を得た。なお、実施例4は導電助剤を添加しなかった。

【0068】

実施例5の無機フィラー粉末は次のように作製した。Al₂O₃粉末100質量部に対して、炭素源として非イオン性界面活性剤であるポリエチレンオキシドノニルフェニルエーテル(HLB値:13.3、質量平均分子量:660)を14.2質量部添加し、さらに純水を60質量部加えて十分に混合した後、100℃で約1時間乾燥させた。その後、

窒素雰囲気下で620、30分間焼成を行い、表面に炭素が被覆された Al_2O_3 粉末を得た。

【0069】

得られた正極合材100質量部に、10質量%のポリプロピレンカーボネートを含むN-メチルピロリドン20質量部添加して、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。

【0070】

(c) 試験電池の作製

上記のスラリー化した正極合材を、固体電解質シート(Ionotec社製 Li_2O 安定化 γ -アルミナ、組成式: $Na_{1.7}Li_{0.3}Al_{10.7}O_{17}$ 、1cm角、厚み1mm)の一方の表面に、 $1cm^2$ の面積、 $200\mu m$ の厚さで塗布し、70にて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時間焼成することにより、正極合材を焼結するとともに正極活物質前駆体粉末を結晶化させ、正極層とした。得られた正極層についてX線回折パターンを確認したところ、活物質結晶である $Na_2FeP_2O_7$ 由来の回折線が確認された。

10

【0071】

次に、スパッタ装置(サンヨー電子株式会社製SC-701AT)を用いて、集電体である厚さ300nmの金電極を正極層の表面に形成した。その後、対極となる金属ナトリウムを固体電解質シートの他方の表面に圧着し、コインセルの下蓋に載置した後、上蓋を被せてCR2032型試験電池を作製した。

20

【0072】

(d) 充放電試験

上記試験電池を用いて充放電試験を行った。結果を表1に示す。充放電試験において、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4.5Vまでの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4.5Vから2VまでCC放電により行った。Cレートは0.01Cとし、試験は60及び30で行った。なお、放電容量は正極層に含まれる正極活物質の単位重量当たりに対して放電された電気量とした。

【0073】

表1に示す通り、電極合材中に無機フィラーを添加した実施例1~5では、放電容量は60において80mAh/g以上、30において53mAh/g以上と優れていた。一方、電極合材中に無機フィラーを添加しなかった比較例1では、放電容量が60において5mAh/gと低く、30においては0mAh/g(即ち、電池が作動せず)であった。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>C 0 3 C</i>	<i>3/078(2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/078</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/083(2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/083</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/085(2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/085</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/089(2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/089</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/095(2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/095</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/097(2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/097</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/12 (2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/12</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/14 (2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/14</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/16 (2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/16</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/19 (2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/19</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>12/00 (2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>12/00</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/136(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/136</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/139(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/139</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1397(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/1397</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/054(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/054</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0562(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0562</i>

(56)参考文献

特開 2 0 1 5 - 0 4 1 4 5 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 3 / 1 2 9 8 4 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 2 - 1 0 9 2 0 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 9 / 0 0 3 8 4 6 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 6 - 1 4 9 1 9 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 1 4 7 0 5 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 0 3 8 0 1 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 9 5 0 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 2 - 2 1 6 7 4 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 9 / 0 0 4 2 8 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M