

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6002669号
(P6002669)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
請求項の数 8 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-525738 (P2013-525738)	(73) 特許権者	503360115
(86) (22) 出願日	平成24年7月25日(2012.7.25)		国立研究開発法人科学技術振興機構
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/068852		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(87) 国際公開番号	W02013/015321	(74) 代理人	100065248
(87) 国際公開日	平成25年1月31日(2013.1.31)		弁理士 野河 信太郎
審査請求日	平成27年3月27日(2015.3.27)	(74) 代理人	100159385
(31) 優先権主張番号	特願2011-163257 (P2011-163257)		弁理士 甲斐 伸二
(32) 優先日	平成23年7月26日(2011.7.26)	(74) 代理人	100163407
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 金子 裕輔
		(74) 代理人	100166936
			弁理士 稲本 潔
		(74) 代理人	100174883
			弁理士 富田 雅己
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ナトリウム全固体二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極、及び前記正極と前記負極間に位置する固体電解質層とを少なくとも備え、前記正極が、 Na_xS_x ($x = 1 \sim 8$) からなる正極活物質を含み、前記固体電解質層が、一般式(I)： $Na_xS - M_yS_y$ (MはP、Si、Ge、B、Alから選択され、 x 及び y は、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数であり、 Na_xS が67モル%より大きく、80モル%未満含まれる)で示されるイオン伝導性ガラスセラミックスを含むナトリウム全固体二次電池。

【請求項2】

前記 Na_xS_x が、 Na_xS である請求項1に記載のナトリウム全固体二次電池。

【請求項3】

前記 $Na_xS - M_yS_y$ が、 $Na_xS - P_yS_y$ である請求項1又は2に記載のナトリウム全固体二次電池。

【請求項4】

前記 $Na_xS - P_yS_y$ が、67モル%より多く、80モル%未満の Na_xS を含む請求項3に記載のナトリウム全固体二次電池。

【請求項5】

前記イオン伝導性ガラスセラミックスが、非晶質状態のガラス成分中に、結晶質部が分散した状態を有する請求項1～4のいずれか1つに記載のナトリウム全固体二次電池。

【請求項6】

10

20

前記結晶質部が、前記イオン伝導性ガラスセラミックス全体に対して、50重量%以上含まれる請求項5に記載のナトリウム全固体二次電池。

【請求項7】

前記正極が、前記固体電解質層に使用される $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_1\text{S}_3$ を更に含み、前記正極活物質が、前記正極中、10～90重量%の範囲で含まれる請求項1～6のいずれか1つに記載のナトリウム全固体二次電池。

【請求項8】

前記負極が、前記固体電解質層に使用される $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_1\text{S}_3$ と、Snとを含む請求項1～7のいずれか1つに記載のナトリウム全固体二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウム全固体二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、豊富なナトリウム資源を背景にした低コストで高容量なナトリウム全固体二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、高電圧で高容量を有するため、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ノートパソコン、電気自動車等の電源として多用されている。一般に流通しているリチウム二次電池は、電解質として、電解塩を非水系溶媒に溶解した液状電解質を使用している。非水系溶媒には、可燃性の溶媒が多く含まれているため、安全性の確保が望まれている。

また、近年、電気自動車、ハイブリッド自動車等の自動車、太陽電池、風力発電等の発電装置等において、電力を貯蔵するためにリチウム二次電池の需要が増大している。しかし、リチウム二次電池は、埋蔵量が少なく、かつ産出地が偏在しているリチウムを使用するため、需要に供給が追いつかないという懸念があると共に、高コストであるという課題があった。

上記課題を解決するため、溶媒を使用しない全固体電池として、ナトリウム二次電池の一種である、ナトリウム-硫黄電池(NAS電池)が電力貯蔵用の大型電池として注目されている。

【0003】

NAS電池は、300以上の高温で作動させるため、液状のナトリウムの取り扱いに注意が必要であり、安全性に課題があった。

また、NAS電池では、そのナトリウムイオン伝導性固体(電解質)として、アルミナが用いられている。アルミナは室温で 10^1 S cm^{-1} 以上のナトリウムイオン伝導性を示す[文献：X. Lu et al., Journal of Power Sources, 195 (2010) 2431-2442.]。しかし、アルミナの製造には1600以上の高温焼成が必要であり、正極活物質との固体界面接合が困難であるという課題があった。

従って、安全性の高いナトリウム全固体二次電池を提供するために、作動温度を室温程度まで下げることが望まれていた。更に、高温での焼成を必要とせず、プレスのみで得られる粉末成形体として高い導電率を示す材料が、低温作動型の全固体電池の正極-電解質界面構築には重要となる。

そこで、本発明の発明者等は、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックスを固体電解質として使用することを提案している(第36回固体イオニクス討論会講演要旨集(2010)p.120)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】第36回固体イオニクス討論会講演要旨集(2010)p.120

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

上記文献では、十分な導電性の固体電解質が得られている。しかしながら、低温動作型のナトリウム全固体二次電池は、極めて新しい技術であるため、実際に電池に組み上げるために必要な正極活物質の選択について検討の余地がある。

正極活物質を選択する際に、種々の基準がある。その1つの重要な基準は、電池の容量である。電池の容量が大きくなれば、電池が小さくても電力を大量に貯蔵することが可能であり、産業上の価値は高い。

従って、本発明は、低温動作型のナトリウム全固体二次電池において、電池の容量を向上可能な、 Na_2S と硫化物とから構成されるガラスセラミックス製の固体電解質と正極活物質との組み合わせを提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明の発明者等は、鋭意検討した結果、正極活物質を Na_2S_x とすることで、高容量の全固体二次電池を提供可能であることを見出し本発明に至った。なお、正極活物質としての Na_2S_x と、固体電解質としての Na_2S と硫黄化合物とから構成されるガラスセラミックスとの組み合わせにより、発明者等の知る限りでは、具体的に容量が向上すると報告された文献は存在しない。

【 0 0 0 7 】

かくして本発明によれば、正極、負極、及び前記正極と前記負極間に位置する固体電解質層とを少なくとも備え、

20

前記正極が、 Na_2S_x ($x = 1 \sim 8$) からなる正極活物質を含み、

前記固体電解質層が、一般式 (I) : $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y$ (MはP、Si、Ge、B、Alから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数であり、 Na_2S が67モル%より大きく、80モル%未満含まれる) で示されるイオン伝導性ガラスセラミックスを含むナトリウム全固体二次電池が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、リチウムの資源量に依存しない、高容量の低温動作型のナトリウム全固体二次電池を提供できる。

更に、以下のいずれか1つにより又は複数組み合わせることにより、より高容量の低温動作型のナトリウム全固体二次電池を提供できる。

30

- ・ Na_2S_x が、 Na_2S である
- ・ $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y$ が、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ である
- ・ $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ が、67モル%より多く、80モル%未満の Na_2S を含む
- ・ イオン伝導性ガラスセラミックスが、非晶質状態のガラス成分中に、結晶質部が分散した状態を有する
- ・ 結晶質部が、前記イオン伝導性ガラスセラミックス全体に対して、50重量%以上含まれる
- ・ 正極が、前記固体電解質層に使用される $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y$ を更に含み、前記正極活物質が、前記正極中、10～90重量%の範囲で含まれる

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図1】実施例1のガラスのXRDパターンである。

【図2】実施例1のガラスのDTA曲線である。

【図3】実施例1のガラスのラマンスペクトルである。

【図4】図3の要部拡大図である。

【図5】実施例1のガラスの ^{31}P MAS-NMRスペクトルである。

【図6】実施例1のガラス及びガラスセラミックスの導電率の温度依存性を示すグラフである。

【図7】実施例1のガラス及びガラスセラミックスの室温における導電率及び伝導の活性

50

化エネルギーを示すグラフである。

【図8】実施例1のガラスセラミックスのXRDパターンである。

【図9】実施例1のガラスセラミックスの³¹P MAS - NMRスペクトルである。

【図10】実施例1の全固体二次電池の充放電曲線である。

【図11】比較例1の全固体二次電池の充放電曲線である。

【図12】実施例2の全固体二次電池の充放電曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の全固体二次電池（低温動作型のナトリウム全固体二次電池）は、正極、負極、及び前記正極と前記負極間に位置する固体電解質層とを少なくとも備えている。ここで、低温とは、全固体二次電池を構成する成分の融点より低く、充放電可能な温度をいい、例えば0～100の範囲を意味する。また、全固体二次電池とは、電池中の電解質に溶媒を含まない二次電池を意味する。

【0011】

（正極）

正極は、 Na_2S_x （ $x = 1 \sim 8$ ）からなる正極活物質を含んでいる。この正極活物質は、固体電解質層に含有可能な物質と共通している。そのため、正極と固体電解質層との間に、両者の非接触の界面が形成されることが防止され、正極活物質中のNaが充電時に固体電解質層に移動するための導電パスを容易に形成することができる。更に、固体電解質層に移動するNaの含有量を多くできるという利点もある。

Na_2S_x としては、 Na_2S 、 Na_2S_2 、 Na_2S_3 、 Na_2S_4 、 Na_2S_5 等の硫化物が挙げられる。これら硫化物は、1種類のみ使用しても、混合して使用してもよい。これら硫化物の内、 Na_2S 、 Na_2S_2 及び Na_2S_4 が好ましく、 Na_2S がより好ましい。

正極活物質は、 Na_2S 以外の活物質を含んでいてもよい。例えば、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 FeS 、 TiS_2 、 Mo_3S_4 、 MoS_2 、 NaCoO_2 、 NaFeO_2 、 NaCrO_2 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 NaMn_2O 等の種々の遷移金属酸化物等が挙げられる。

正極は、正極活物質のみからなってもよく、結着剤、導電剤、電解質等と混合されていてもよい。正極中の Na_2S の含有率は、10～90重量%の範囲であることが好ましい。含有率が10重量%より少ない場合、大容量の全固体二次電池を得難くなる。含有率が90重量%より多い場合、電池反応に寄与しないNa量が多くなるため、正極活物質の利用率が低下することがある。含有率は、例えば、10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%又は90重量%をとり得る。より好ましい含有率は、25～75重量%の範囲である。

【0012】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げられる。

導電剤としては、天然黒鉛、人工黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、デнкаブラック、カーボンブラック、気相成長カーボンファイバ（VGCF）等が挙げられる。

電解質としては、以下で説明する固体電解質層に使用される電解質が挙げられる。

正極は、例えば、正極活物質及び、任意に結着剤、導電剤、電解質等を混合し、得られた混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。ここで、導電剤及び電解質を正極活物質と混合する場合、混合の手段は、特に限定されない。例えば、乳鉢での混合、メカニカルミリングでの混合等が挙げられる。特に、電解質と他の成分との混合は、より均一に混合することが可能であるメカニカルミリングによることが好ましい。

正極は、ステンレススチール、Al又はCu等の集電体の上に形成されていてもよい。

【0013】

（固体電解質層）

10

20

30

40

50

固体電解質層は、一般式 (I) : $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y$ (M は P、Si、Ge、B、Al から選択され、x 及び y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える整数であり、 Na_2S が 67 モル% より大きく、80 モル% 未満含まれる) で表されるイオン伝導性ガラスセラミックスを含んでいる。ガラスセラミックスとしては、具体的には、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 及び $\text{Na}_2\text{S} - \text{Al}_2\text{S}_3$ が挙げられる。この内、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ が特に好ましい。更に、 NaI 、 Na_3PO_4 等の他のイオン伝導性材料を加えてもよい。固体電解質層中、上記イオン伝導性ガラスセラミックスが占める割合は、90 重量% 以上であることが好ましく、全量であることがより好ましい。

更に、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y$ は、67 モル% より多く、80 モル% 未満の Na_2S を含む。この範囲であれば、対応するガラスより、イオン伝導性を向上できる。 Na_2S の割合は、例えば、79 モル%、70 モル%、60 モル%、50 モル%、40 モル%、30 モル%、20 モル% 又は 10 モル% をとり得る。また、70 モル% より多く、80 モル% 未満の Na_2S を含むことがより好ましく、73 ~ 77 モル% の Na_2S を含むことが更に好ましい。

イオン伝導性ガラスセラミックスは、非晶質状態のガラス成分中に、結晶質部が分散した状態であってもよい。結晶質部の割合は、ガラスセラミックス全体に対して、50 重量% 以上であることが好ましく、80 重量% 以上であることがより好ましい。この割合は、例えば、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量% 又は 90 重量% をとり得る。なお、結晶質部の割合は固体 NMR により測定可能である。

なお、ガラスセラミックスは、対応するガラスに存在していたガラス転移点が存在しないものであることが好ましい。

固体電解質層の厚さは、1 ~ 1000 μm であることが好ましく、1 ~ 200 μm であることがより好ましい。この厚さは、例えば、1 μm 、100 μm 、200 μm 、300 μm 、400 μm 、500 μm 、600 μm 、700 μm 、800 μm 、900 μm 又は 1000 μm をとり得る。固体電解質層は、例えば、その原料をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。

【0014】

上記イオン伝導性ガラスセラミックスの製造方法は、例えば、
 (i) 一般式 (I) : $\text{Na}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y$ を与える Na_2S と M_xS_y とを所定割合で含む原料混合物をメカニカルミリング処理に付してガラスを得る工程、
 (ii) ガラスをそのガラス転移点以上の温度で熱処理することでイオン伝導性ガラスセラミックスに変換する工程
 とを含んでいる。

【0015】

(1) 工程 (i)

工程 (i) におけるメカニカルミリング処理は、原料を十分混合・反応できさえすれば、処理装置及び処理条件には特に限定されない。

処理装置としては、通常ボールミルが使用できる。ボールミルは、大きな機械的エネルギーが得られるため好ましい。ボールミルの中でも、遊星型ボールミルは、ポットが自転回転すると共に、台盤が公転回転するため、高い衝撃エネルギーを効率よく発生させることができるので、好ましい。

【0016】

処理条件は、使用する処理装置に応じて適宜設定できる。例えば、ボールミルを使用する場合、回転速度が大きいほど及び / 又は処理時間が長いほど、原料を均一に混合・反応できる。なお、「及び / 又は」は、A 及び / 又は B で表現すると、A、B 又は、A 及び B を意味する。具体的には、遊星型ボールミルを使用する場合、50 ~ 600 回転 / 分の回転速度、0.1 ~ 50 時間の処理時間、1 ~ 100 kWh / 原料混合物 1 kg の条件が挙げられる。回転速度は、例えば、50 回転 / 分、100 回転 / 分、200 回転 / 分、300 回転 / 分、400 回転 / 分、500 回転 / 分又は 600 回転 / 分をとり得る。処理時間

は、例えば、0.1時間、10時間、20時間、30時間、40時間又は50時間をとり得る。処理動力は、例えば、6kWh/原料混合物1kg、10kWh/原料混合物1kg、20kWh/原料混合物1kg、30kWh/原料混合物1kg、40kWh/原料混合物1kg、50kWh/原料混合物1kg又は60kWh/原料混合物1kgをとり得る。より好ましい処理条件としては、200～500回転/分の回転速度、1～20時間の処理時間、6～50kWh/原料混合物1kgが挙げられる。

【0017】

(2) 工程(i i)

上記工程(i)で得られたガラスを、熱処理に付すことで、イオン伝導性ガラスセラミックスに変換する。この熱処理は、ガラスのガラス転移点以上の温度で行われる。

ガラス転移点(T_g)は、 Na_2S と M_2S_3 の割合によって相違するが、例えば、 $Na_2S - P_2S_5$ の場合、180～200の範囲にある。 T_g は、例えば、180、185、190、195又は200をとり得る。また第一結晶化温度(T_c)は190～240の範囲にある。 T_c は、例えば、190、200、210、220、230又は240をとり得る。熱処理温度の上限は、特に限定されないが、通常、第一結晶化温度+100である。

熱処理時間は、ガラスをイオン伝導性ガラスセラミックスに変換し得る時間であり、熱処理温度が高いと短く、低いと長くなる。熱処理時間は、通常、0.1～10時間の範囲である。熱処理時間は、例えば、0.1時間、3時間、5時間、7時間、9時間又は10時間をとり得る。

【0018】

(負極)

負極は、特に限定されない。負極は、負極活物質のみからなってもよく、結着剤、導電剤、電解質等と混合されていてもよい。

負極活物質としては、Na、In、Sn等の金属、Na合金、グラファイト、ハードカーボン、 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、SnO等の種々の遷移金属酸化物等が挙げられる。負極活物質が負極中に占める割合の範囲は、正極活物質が正極に占める割合の範囲と同程度に設定できる。

結着剤、導電剤及び電解質は、上記正極の欄で挙げたものをいずれも使用できる。

負極は、例えば、負極活物質及び、任意に結着剤、導電剤、電解質等を混合し、得られた混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。また、負極活物質として金属又はその合金からなる金属シート(箔)を使用する場合、をそのまま使用可能である。

負極は、ステンレススチール、Al又はCu等の集電体の上に形成されていてもよい。

【0019】

(全固体二次電池の製造法)

全固体二次電池は、例えば、正極と、固体電解質層と、負極とを積層し、プレスすることにより得ることができる。

【実施例】

【0020】

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。

実施例1

(固体電解質層の製造)

工程(i)：メカニカルミリング処理

Na_2S (アルドリッチ社製純度99%)及び P_2S_5 (アルドリッチ社製純度99%)を67:33、70:30、75:25及び80:20のモル比でそれぞれ遊星型ボールミルに投入した。投入後、メカニカルミリング処理することで、67 Na_2S -33 P_2S_5 、70 Na_2S -30 P_2S_5 、75 Na_2S -25 P_2S_5 及び80 Na_2S -20 P_2S_5 を得た。

10

20

30

40

50

遊星型ボールミルは、Fritsch社製Pulverisette P-7を使用し、ポット及びボールはZrO₂製であり、45mlのポット内に直径4mmのボールが500個入っているミルを使用した。メカニカルリング処理は、510rpmの回転速度、室温、乾燥窒素グローブボックス内で20時間行った。

【0021】

なお、上記製造法は、Akitoshi Hayashi et al., Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2670-2673のExperimentalの記載に準じている。

上記4種のNa₂S - P₂S₅ 80mgをプレス(圧力370MPa/cm²)することで直径10mm、厚さ約1mmのペレットを得た。

10

【0022】

得られたガラスのXRDパターンを図1に、DTA曲線を図2に、ラマンスペクトルを図3に、図3の要部拡大図を図4に、³¹P MAS-NMRを図5にそれぞれ示す。

図1から、67Na₂S - 33P₂S₅、70Na₂S - 30P₂S₅及び75Na₂S - 25P₂S₅では、アモルファス材料が得られたことが示されており、80Na₂S - 20P₂S₅では、アモルファスに加えて一部Na₂Sが残存していることが示されている。

図2から、67Na₂S - 33P₂S₅、70Na₂S - 30P₂S₅、75Na₂S - 25P₂S₅及び80Na₂S - 20P₂S₅全てにおいてガラス転移点を確認されており、これらアモルファス材料がガラス状態であることが判る。なお、ガラス転移点は180~200の間である。

20

【0023】

図3及び4から、67Na₂S - 33P₂S₅では、P₂S₇⁴に由来するピークが主として見られる。70Na₂S - 30P₂S₅では、Na₂Sの割合の増加につれて、P₂S₇⁴に由来するピークが減少し、そのピークに代わって、P₂S₅³に由来するピークが増加し、75Na₂S - 25P₂S₅及び80Na₂S - 20P₂S₅では、P₂S₅³に由来するピークが主として見られることが示されている。なお、図3及び4の図中のピークの帰属が、P₂S₅³、P₂S₇⁴及びP₂S₆⁴にそれぞれ由来していることは、Na₂S - P₂S₅の系でのデータが入手できなかったため、Li₂S - P₂S₅の系でのデータから類推している。具体的には、P₂S₅³が419cm⁻¹、P₂S₇⁴が406cm⁻¹、P₂S₆⁴が382cm⁻¹であるとしている。

30

図5においても、図3及び4と同様の傾向が見られる。

【0024】

工程(ii): 熱処理

上記4種のガラスからなるペレットを、室温(25)から結晶化温度以上の280に向かって加熱し、ガラスをガラスセラミックス化した。更に、280に達してから、室温に向かってガラスセラミックスを冷却することで、直径10mm、厚さ1mmの固体電解質層(70mg)を得た。この加熱及び冷却サイクル中、約15毎に、ペレットの導電率を測定した。測定結果を図6(a)~(d)に示す。図中、黒丸はガラスセラミックスを、白丸はガラスを意味する。

【0025】

図6(a)から、67Na₂S - 33P₂S₅では、ガラス状態とガラスセラミックス状態での導電率に差が殆どないことが示されている。図6(b)~(d)から、70Na₂S - 30P₂S₅、75Na₂S - 25P₂S₅及び80Na₂S - 20P₂S₅では、ガラス状態とガラスセラミックス状態での導電率に差が生じていることが示されている。特に、前2者の場合、ガラスセラミックス状態の方が、ガラス状態より高い導電率を示している。

40

また、ガラスとガラスセラミックスの伝導の活性化エネルギー(E_a)を測定した結果を、室温での導電率の値と合わせて表1に示す。表1中、Gはガラス、GCはガラスセラミックスを意味する。また、表1の結果を、図7にまとめて示す。図7中、黒丸及び黒三角はガラスセラミックスを、白丸及び白三角はガラスを意味する。

【0026】

50

【表 1】

Na ₂ S のモル%	導電率 S cm ⁻¹		伝導の活性化エネルギー kJ mol ⁻¹	
	G	GC	G	GC
67	2.1×10 ⁻⁶	1.8×10 ⁻⁶	47	51
70	2.8×10 ⁻⁶	4.7×10 ⁻⁵	48	31
75	3.7×10 ⁻⁶	2.6×10 ⁻⁴	53	25
80	9.9×10 ⁻⁶	1.9×10 ⁻⁶	41	42

【0027】

図7及び表1から、導電率及び伝導の活性化エネルギーが、ガラス状態とガラスセラミックス状態とで差を生じていることが判る。

熱処理後の67Na₂S - 33P₂S₃、70Na₂S - 30P₂S₃、75Na₂S - 25P₂S₃及び80Na₂S - 20P₂S₃のXRDパターンを図8に、³¹P MAS - NMRを図9にそれぞれ示す。図8には、下記文献Aに掲載されているNa₃PS₄結晶(正方晶)のXRDパターンも示す。

文献A: M. Jansen et al., Journal of Solid State Chemistry, 92(1992)110.

【0028】

図8から、図1と比較して、結晶構造に由来するピークが存在していることから、4種のNa₂S - P₂S₃が、ガラスセラミック状態であることがわかる。また、図8から、80Na₂S - 20P₂S₃では、Na₃PS₄結晶と同様のピークパターンであるが、Na₂Sのモル%が小さくなるに従って、Na₃PS₄結晶と異なるパターンの存在が観測されるため、Na₃PS₄結晶とは異なる結晶の析出が考えられる。特に75Na₂S - 25P₂S₃では、正方晶Na₃PS₄のパターンに類似する2位置にパターンを示すが、ピークの分裂が見られないことから立方晶Na₃PS₄が存在していると考えられる。また67Na₂S - 33P₂S₃では、結晶の同定ができず、未知の結晶の析出が考えられる。また70Na₂S - 30P₂S₃では、67Na₂S - 33P₂S₃と75Na₂S - 25P₂S₃のパターンを足し合わせたパターンとなっていることがわかる。

【0029】

図9から、75Na₂S - 25P₂S₃及び80Na₂S - 20P₂S₃では、PS₄³⁻に由来するピークが主として見られ、67Na₂S - 33P₂S₃では、P₂S₇⁴⁻に由来するピークが主として見られる。70Na₂S - 30P₂S₃では、PS₄³⁻とP₂S₇⁴⁻に由来するピークが両方見られる。

【0030】

(正極の製造)

正極活物質としてNa₂Sを、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業社製HS-100)を、固体電解質として上記75Na₂S - 25P₂S₃からなるガラスセラミックスを、25:25:50の重量%(全重量15.5mg)で秤量した。

正極活物質と導電剤とを乳鉢にて10分間混合した。次いで、得られた2成分混合物を、固体電解質と共に、上記と同様のメカニカルミリング処理に付した。得られた3成分混合物をプレスすることで直径10mm、厚さ100µmの正極を得た。

(負極)

負極には直径9mm、厚さ0.1mmのIn箔を用いた。

【0031】

(全固体二次電池の製造)

得られた正極、固体電解質層(75Na₂S - 25P₂S₃)及び負極をこの順で積層し、得られた積層体を正極集電体及び負極集電体としてのステンレススチールで挟んだ後、プレスすることで、全固体二次電池を得た。得られた全固体二次電池を下記条件の充放電試験に付した。

10

20

30

40

50

充放電条件：室温下、電流密度 0.013 mA/cm^2 、電位範囲 $0 \sim 3 \text{ V (vs. Na)}$

得られた全固体二次電池の充放電曲線を図10に示す。図10から、得られた全固体二次電池は、1回目の充電において、約 200 mAh/g の容量を示した。また、2回目以降の充電においても、約 80 mAh/g の容量を示しており、得られた全固体二次電池は、十分な容量を有していた。

【0032】

比較例1

正極活物質として $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ を、電解質として実施例1の $75 \text{ Na}_2\text{S} - 25 \text{ P}_2\text{S}_5$ からなるガラスセラミックス、導電剤としてアセチレンブラックを、 $40 : 60 : 6$ の重量比（全重量 15 mg ）で秤量し、次いで混合し、プレスすることで正極を得た。

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ は次のようにして得た。まず、 Na_2CO_3 と Mn_2O_3 を $0.55 : 1$ のモル比で秤量する。 Na_2CO_3 と Mn_2O_3 を乳鉢にて30分間混合した。得られた混合物をプレスすることでペレット化した後、 800°C で12時間焼成した。得られた焼成物を実施例1と同様のメカニカルミリング処理に付すことで、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ を得た。

固体電解質層は実施例1と同じものを使用した。

負極には、初期充電時に集電体としてのステンレススチール上に金属ナトリウムを析出させたものを使用した。

全固体二次電池の製造は、上記正極、固体電解質層及び負極を使用すること以外は、実施例1と同様とした。

得られた全固体二次電池の充放電曲線を図11に示す。図11から、得られた全固体二次電池は、1回目の充電において、約 36 mAh/g の容量を示し、実施例1の電池に比べて、明らかに容量が低かった。

【0033】

実施例2

正極活物質として Na_2S を、導電剤としてアセチレンブラック（電気化学工業社製 HS-100 ）を、固体電解質として上記 $75 \text{ Na}_2\text{S} - 25 \text{ P}_2\text{S}_5$ からなるガラスセラミックスを、 $25 : 25 : 50$ の重量%（全重量 4.8 mg ）で秤量した。

正極活物質を、脱水トルエン中、 230 rpm の回転速度で10時間メカニカルミリング処理した（処理に使用した装置は実施例1と同じ）。処理された正極活物質に導電剤を添加した後、 370 rpm の回転速度で10時間メカニカルミリング処理に付した。得られた2成分混合物を、固体電解質と共に、 300 rpm の回転速度で30分間メカニカルミリング処理に付した。得られた3成分混合物をプレスすることで正極を得た。

（負極）

負極活物質として Sn を、固体電解質として上記 $75 \text{ Na}_2\text{S} - 25 \text{ P}_2\text{S}_5$ からなるガラスセラミックスを、 $70 : 30$ の重量%（全重量 42.1 mg ）で秤量した。

負極活物質と導電剤とを乳鉢にて10分間混合した。得られた2成分混合物をプレスすることで負極を得た。

【0034】

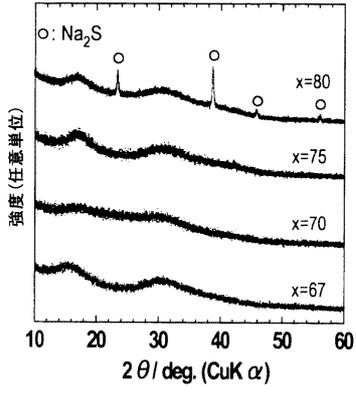
（全固体二次電池の製造）

得られた正極、固体電解質層（ $75 \text{ Na}_2\text{S} - 25 \text{ P}_2\text{S}_5$ ）及び負極から、実施例1と同様にして全固体二次電池を得た。得られた全固体二次電池を下記条件の充放電試験に付した。

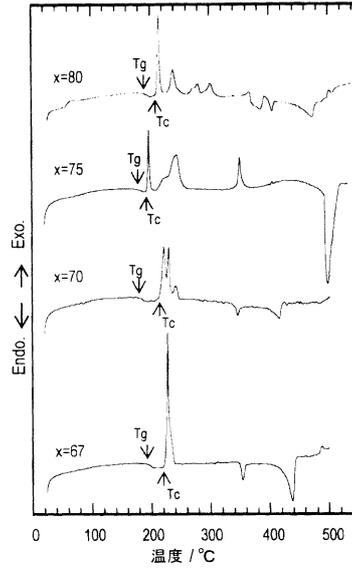
充放電条件：室温下、電流密度 0.013 mA/cm^2 、電位範囲 $0 \sim 3 \text{ V (vs. Na-Sn)}$

得られた全固体二次電池の充放電曲線を図12に示す。図12から、得られた全固体二次電池は、1回目の充電において、約 750 mAh/g の容量を示した。また、2回目以降の充電においても、約 300 mAh/g 以上の容量を示しており、得られた全固体二次電池は、十分な容量を有していた。

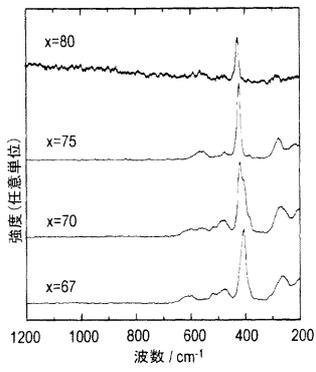
【 図 1 】



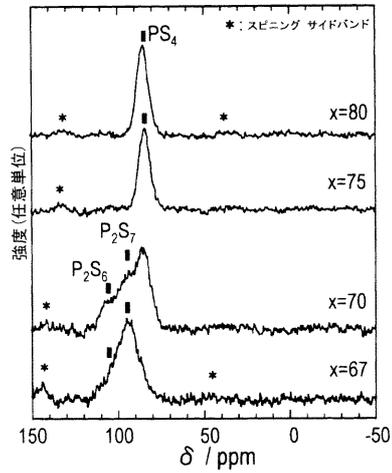
【 図 2 】



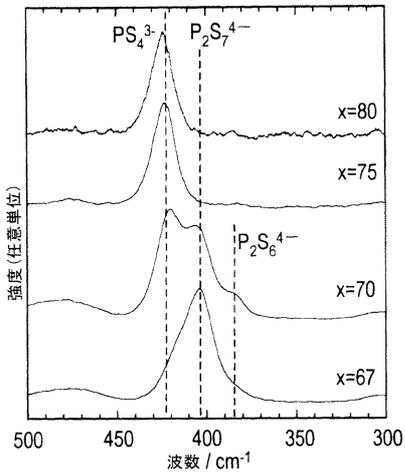
【 図 3 】



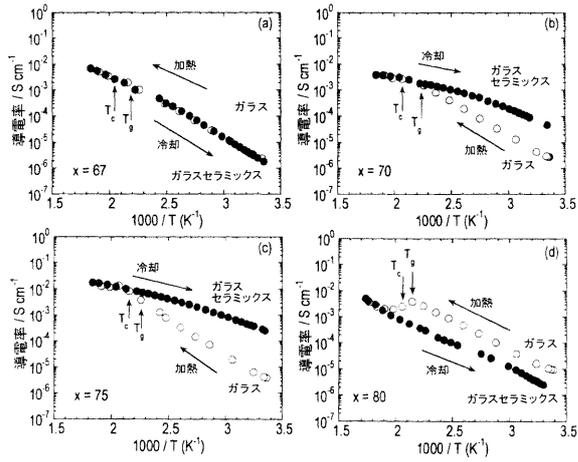
【 図 5 】



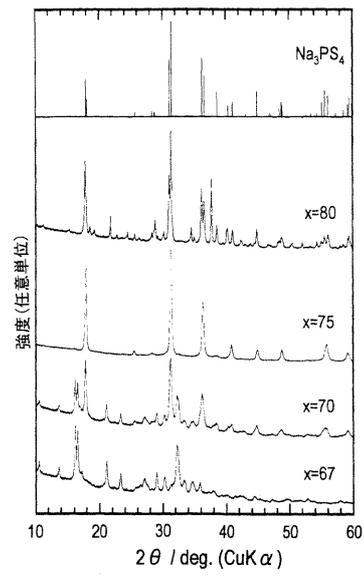
【 図 4 】



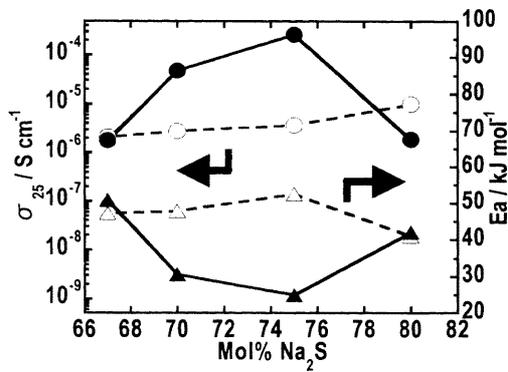
【 図 6 】



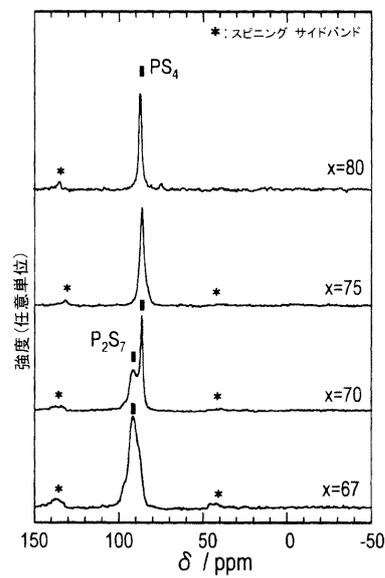
【 図 8 】



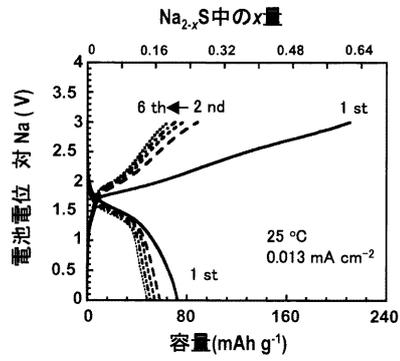
【 図 7 】



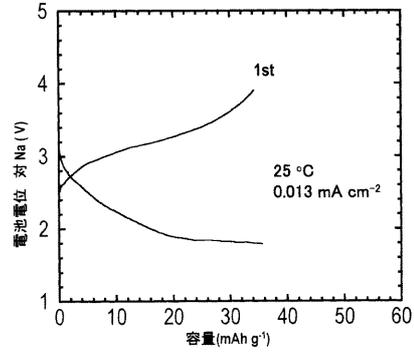
【 図 9 】



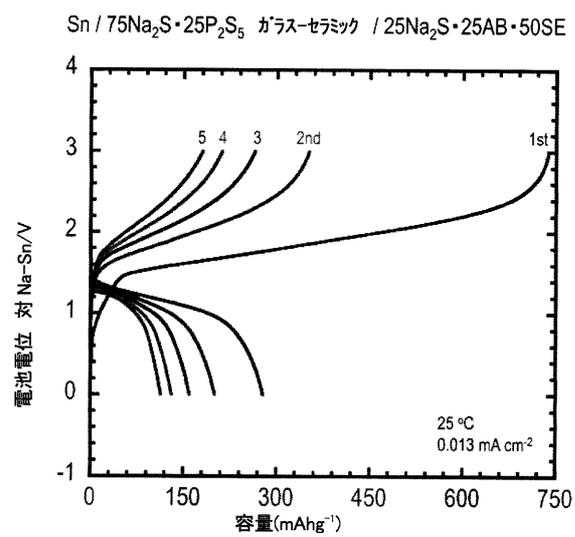
【 図 10 】



【 図 11 】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/136 (2010.01) H 0 1 M 4/136
H 0 1 M 4/134 (2010.01) H 0 1 M 4/134

(72)発明者 林 晃敏
大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内
(72)発明者 辰巳砂 昌弘
大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内

審査官 浅野 裕之

(56)参考文献 特開2011-060649(JP,A)
特開2011-096470(JP,A)
特開2011-134550(JP,A)
特開2011-009202(JP,A)
特開2010-225525(JP,A)
特開2004-103421(JP,A)
特開2002-334715(JP,A)
野井 浩祐, 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, 'ナトリウムイオン伝導性Na₂S - P₂S₅系ガラスセラミック固体電解質の作製と特性評価', 電気化学会大会講演要旨集, 2011年 3月29日, Vol.78th, 1B19
野井 浩祐, 林 晃敏, 辰巳砂 昌弘, 'Na₂S - P₂S₅系ガラスセラミック固体電解質の作製とキャラクターゼーション', 第13回化学電池材料研究会ミーティング講演要旨集, 2011年 6月 7日, p.67 68

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05 ~ 10/0587
H 0 1 M 4/13 ~ 4/62
J S T P l u s (J D r e a m I I I)