

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190592 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008731

(22) 国際出願日: 2024年3月7日(07.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-038300 2023年3月13日(13.03.2023) JP

(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).

(72) 発明者: 田中 歩(TANAKA Ayumu); 〒5208639 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 Shiga (JP). 角田 啓(TSUNODA Kei); 〒5208639 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 Shiga (JP). 池尻 純一(IKEJIRI Junichi); 〒5208639 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 Shiga (JP). 山内 英郎(YAMAUCHI Hideo); 〒5208639 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 Shiga

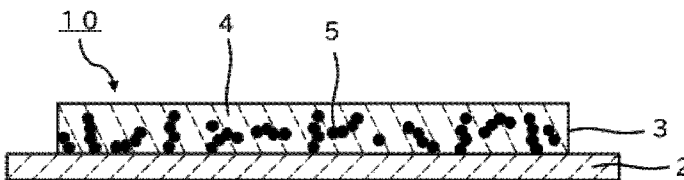
(JP). 狩野 巖太郎(KANO Gentaro); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用電極及びその製造方法、並びに全固体二次電池



(57) Abstract: Provided are an electrode for a secondary battery which makes it possible to effectively increase the capacity of a secondary battery and has excellent charge/discharge cycle characteristics, a method for producing the electrode for a secondary battery, and an all-solid-state secondary battery. The electrode for a secondary battery is characterized by comprising: an electrode layer substantially comprising an electrode active material including electrode active material crystals and an amorphous phase, and a conductive auxiliary agent; and a current collector.

(57) 要約: 二次電池の容量を効果的に高めることができ、充放電によるサイクル特性に優れる、二次電池用電極及びその製造方法、並びに全固体二次電池を提供する。実質的に電極活物質結晶及び非晶質相を含む電極活物質と導電助剤からなる電極層と、集電体とからなることを特徴とする二次電池用電極。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

二次電池用電極及びその製造方法、並びに全固体二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用電極及びその製造方法、並びに該二次電池用電極を用いた全固体二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に用いられる電極は、充放電によりリチウムイオンを吸蔵・放出する電極活物質、電子伝導を助ける導電助剤、これらを集電する基材に結着させるために必要な結着剤で構成される。この結着剤にはポリフッ化ビニリデンやスチレンブタジエンゴムなどが使用されている。

[0003] また、下記の特許文献1には、正極活物質と固体電解質とを少なくとも含む正極活物質層を有する二次電池用正極が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-143133号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のような結着剤は、電池が60℃以上の高温にさらされると結着剤が電解液と反応し、膨潤するため結着性が低下し、集電するための基材から電極合材が剥離してしまうため電池が急激に劣化する原因となっていた。

[0006] また、特許文献1に記載の二次電池用正極は、エネルギー密度があまり高くなかった。

[0007] 本発明の目的は、二次電池の容量を効果的に高めることができ、充放電によるサイクル特性に優れる、二次電池用電極及びその製造方法、並びに全固体二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決する二次電池用電極及びその製造方法、並びに全固体二次電池の各態様について説明する。
- [0009] 本発明の態様1に係る二次電池用電極は、集電体と、実質的に電極活物質結晶及び非晶質相を含む電極活物質と導電助剤からなる電極層とからなることを特徴としている。
- [0010] 態様2に係る二次電池用電極では、態様1において、前記電極層には、 β - γ - アルミナ、 β - アルミナ、及びNASICON結晶を実質的に含まないことが好ましい。
- [0011] 態様3に係る二次電池用電極では、態様1又は態様2において、前記電極層は、無機材料のみで構成されていることが好ましい。
- [0012] 態様4に係る二次電池用電極では、態様1から態様3のいずれか一つの態様において、前記集電体の両主面上に前記電極層が形成されていることが好ましい。
- [0013] 本発明の態様5に係る二次電池用電極の製造方法は、態様1から態様4のいずれか一つの態様の二次電池用電極の製造方法であって、集電体の主面上に、電極活物質前駆体及び導電助剤とを含んだ電極材料層を形成し、該電極材料層を焼成することにより前記電極層が形成されることを特徴とする。
- [0014] 本発明の態様6に係る全固体二次電池は、態様1から態様4のいずれか一つの態様の二次電池用電極を備えることを特徴としている。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、二次電池の容量を効果的に高めることができ、充放電によるサイクル特性に優れる、二次電池用電極及びその製造方法、並びに全固体二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る二次電池用電極を示す模式的断面図である。
- [図2]図2は、本発明の別の実施形態に係る二次電池用電極を示す模式的断面

図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係る全固体二次電池を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、好ましい実施形態について説明する。但し、以下の実施形態は単なる例示であり、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また、各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照する場合がある。

[0018] (二次電池用電極)

図1は、本発明の一実施形態に係る二次電池用電極を示す模式的断面図である。図1に示すように、本実施形態の二次電池用電極10は、集電体2及び電極層3を備える。電極層3は実質的に電極活物質4及び導電助剤5からなる。

[0019] なお、「実質的に電極活物質4及び導電助剤5からなる」とは、主成分が電極活物質4及び導電助剤5であることを意味し、例えば、電極層3における電極活物質4及び導電助剤5の含有量の合計が99質量%以上であることを意味する。

[0020] (集電体)

本実施形態において、集電体2は、電子伝導性を有するものであれば、特に限定されない。集電体としては、アルミニウム、チタン、銀、銅、ステンレス鋼又はこれらの合金などの金属材料が挙げられる。上記金属材料は、単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。なお、これらの合金とは、少なくとも1種の上記金属を含む合金である。上記金属材料は、電子伝導性が高く、二次電池の充放電の際に化学反応が起こりにくいため、二次電池の容量を効果的に高めることができ、充放電によるサイクル特性に優れる。

[0021] この中でも、集電体2は、アルミニウム又は該アルミニウムを含む合金により構成されていることが好ましい。アルミニウム又は該アルミニウムを含む合金は、金属材料の中でも低密度であるため、二次電池の容量を効果的に

高めることができる。また、アルミニウム又は該アルミニウムを含む合金により構成されている集電体は、表面にカーボンコートされていることが好ましい。このようにすることにより、電極の焼成時に集電体2の表面に不動態酸化皮膜を形成することを防止できるため、二次電池の充放電によるサイクル特性に優れる。

[0022] 集電体2は、金属箔であることが好ましい。金属箔は柔軟性があるため、電極層との接触面積を高めることができ、二次電池として使用した時に取り出し電極と一体化できるため、二次電池の容量を効果的に高めることができ、充放電によるサイクル特性に優れる。

[0023] また、集電体は、発泡金属であることが好ましい。発泡金属は比表面積が高いため、電極層との接触面積を高めることができ、二次電池の充放電によるサイクル特性に優れる。

[0024] 集電体2の厚みは、10nm以上、100 μ m以下であることが好ましい。集電体2の厚みは、好ましくは50 μ m以下であり、より好ましくは30 μ m以下である。この場合、二次電池のエネルギー密度をより一層高めることができる。また、集電体2の厚みは、好ましくは30nm以上であり、より好ましくは50nm以上である。この場合、導電性の低下により電池の内部抵抗が増加して放電容量が低下すること、及び、それに起因する重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の低下をより一層抑制することができる。

[0025] (電極活物質)

電極活物質4は、正極活物質又は負極活物質である。電極活物質4は、電極活物質結晶(正極活物質結晶または負極活物質結晶)と非晶質相からなる。

[0026] (正極活物質)

正極活物質としては、ナトリウムイオンやリチウムイオン等のアルカリイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質結晶と非晶質相からなり、電極層として機能するものであれば特に限定されない。正極活物質は、例えば、ガラス粉

末等の正極活物質前駆体粉末を焼成して形成してもよい。正極活物質前駆体粉末を焼成することにより、正極活物質結晶が析出する。また、焼成により、正極活物質結晶とともに非晶質相が形成される。非晶質相が形成されることにより、電極層3内におけるアルカリイオン伝導性を向上させることができる。また、集電体2と電極層3との密着性を向上させることができる。

[0027] 正極活物質として作用する正極活物質結晶としては、ナトリウムを含む正極活物質結晶であることが好ましく、Na、M (MはCr、Fe、Mn、Co、V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、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_{3.64}\text{Fe}_{2.18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Mn}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_{3.64}\text{Mn}_{2.18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 NaNiPO_4 、 $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Ni}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_{3.64}\text{Ni}_{2.18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Na}_3\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 NaCoPO_4 、 $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Co}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 、 $\text{Na}_{3.64}\text{Co}_{2.18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 等が挙げられる。当該ナトリウム遷移金属リン酸塩結晶は、高容量で化学的安定性に優れるため好ましい。なかでも空間群P1またはP-1に属する三斜晶系結晶、特に一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ ($1.2 \leq x \leq 2.8$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.6$ 、 $6.5 \leq z \leq 8$)で表される結晶がサイクル特性に優れるため好ましい。その他に正極活物質として作用する正極活物質結晶としては、 NaCrO_2 、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ 、 $\text{NaFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ 等の層状ナトリウム遷移金属酸化物結晶が挙げられる。

[0028] (負極活物質)

負極活物質としては、ナトリウムイオンやリチウムイオン等のアルカリイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質結晶と非晶質相を含み、電極層として機

能するものであれば特に限定されない。負極活物質は、例えば、ガラス粉末等の負極活物質前駆体粉末を焼成して形成してもよい。負極活物質前駆体粉末を焼成することにより、負極活物質結晶が析出する。さらに、焼成により、負極活物質結晶とともに非晶質相が形成される。非晶質相が形成されることにより、電極層3内におけるアルカリイオン伝導性を向上させることができる。また、集電体2と電極層3との密着性を向上させることができる。

[0029] 負極活物質として作用する負極活物質結晶としては、例えば、Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶、Sn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種の金属結晶、またはSn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種を含む合金結晶を挙げることができる。

[0030] Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶は、サイクル特性に優れるため好ましい。さらに、Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶が、Na及び/又はLiを含むと、充放電効率（充電容量に対する放電容量の比率）が高まり、高い充放電容量を維持することができるため好ましい。なかでも、Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶が、斜方晶系結晶、六方晶系結晶、立方晶系結晶又は単斜晶系結晶、特に空間群 $P21/m$ に属する単斜晶系結晶であれば、大電流で充放電しても容量の低下が起こりにくいため、より好ましい。

[0031] 斜方晶系結晶としては、 $NaTi_2O_4$ 等が挙げられる。六方晶系結晶としては、 Na_2TiO_3 、 $NaTi_8O_{13}$ 、 $NaTiO_2$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiNbO_2$ 、 Li_7NbO_6 、 $Li_2Ti_3O_7$ 等が挙げられる。立方晶系結晶としては、 Na_2TiO_3 、 $NaNbO_3$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 Li_3NbO_4 等が挙げられる。単斜晶系結晶としては、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 、 $NaTi_2O_4$ 、 Na_2TiO_3 、 $Na_4Ti_5O_{12}$ 、 $Na_2Ti_4O_9$ 、 $Na_2Ti_9O_{19}$ 、 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Li_{1.7}Nb_2O_5$ 、 $Li_{1.9}Nb_2O_5$ 、 $Li_{12}Nb_{13}O_3$ 、 $LiNb_3O_8$ 等が挙げられる。空間群 $P21/m$ 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。

[0032] Nb及びTiから選ばれる少なくとも1種及びOを含む結晶は、さらに、

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

[0033] その他に、Sn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種の金属結晶や、Sn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種を含む合金結晶（例えばSn-Cu合金、Bi-Cu合金、Bi-Zn合金）、Sn、Bi及びSbから選ばれる少なくとも1種を含有するガラスを用いることができる。これらは、高容量であり、大電流で充放電しても容量の低下が起こりにくいいため好ましい。

[0034] （導電助剤）

導電助剤5としては、例えば、導電性炭素を用いることができる。導電性炭素としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相法炭素繊維炭素導電助剤（VGCF）、カーボンナノチューブ等を挙げることができる。導電助剤は、このような炭素系導電助剤であることが好ましい。

[0035] 電極層3中の導電助剤の含有量は、質量%で、好ましくは0.05%以上、より好ましくは0.1%以上、さらに好ましくは0.5%以上であり、特に好ましくは1%以上であり、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である。電極層3中の導電助剤の含有量が上記範囲内にある場合、電極内における高い電子伝導性を確保しつつ、イオン伝導性をより一層向上させることができ、二次電池の電池特性をより一層効果的に向上させることができる。

[0036] 電極活物質4が正極活物質の場合、電極層3の厚みは、 $3\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。電極層3の厚みが薄すぎると、二次電池自体の容量が小さくなることから、エネルギー密度が低下する場合がある。電極層3の厚みが厚すぎると、電子伝導に対する抵抗が大きくなるため放電容量及び作動電圧が低下する傾向にある。

- [0037] 電極活物質4が負極活物質の場合、電極層3の厚みは、 $0.3\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $3\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。電極層3の厚みが薄すぎると、負極の絶対容量(mAh)が低下する傾向にある。電極層3の厚みが厚すぎると、抵抗が大きくなるため容量(mAh/g)が低下する傾向にある。
- [0038] 電極層3には、 β' -アルミナ、 β -アルミナ、及びNASICON結晶等の固体電解質を実質的に含まないことが好ましい。これらの固体電解質は、正極活物質前駆体粉末や負極活物質前駆体粉末を焼成して、電極活物質結晶と非晶質相が形成される際に、電極活物質4の焼結性を低下させ、集電体2と電極層3との密着性を低下させる虞がある。
- [0039] なお、「固体電解質を実質的に含まない」とは、例えば、電極層3における固体電解質の含有量が1質量%未満であることを意味する。
- [0040] 電極層3は、金属酸化物や導電性炭素や金属等の無機材料のみで構成されていることが好ましい。結着剤等の有機材料が含まれていると、二次電池が 60°C 以上の高温にさらされると結着剤が電解液と反応し、膨潤するため結着性が低下し、集電するための基材から電極合材が剥離してしまうため電池が急激に劣化する原因になる。また、電極層3の緻密性が低下し放電容量が低下する傾向にある。
- [0041] 集電体2の厚みに対する電極層3の厚みの比(電極層/集電体)は、1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、5以上であることがさらに好ましく、10以上であることが特に好ましく、1000以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、200以下であることがさらに好ましく、100以下であることが特に好ましい。このような範囲にすることにより、二次電池用電極10の反りを防止して機械的強度を高めたり、集電体2と電極層3との密着性を向上させたり、残留歪を低減させたりできるため、二次電池の容量を効果的に高めることができ、充放電によるサイクル特性に優れる。
- [0042] 図2は、本発明の別の実施形態に係る二次電池用電極を示す模式的断面図

である。図2に示すように、本実施形態の二次電池用電極20は、集電体2及び電極層3からなる。ここで、集電体2の両主面上に電極層3を備える。それぞれの電極層3は電極活物質4及び導電助剤5からなる。このような構成にすることにより、1つの集電体2に対し2つの電極層3を形成することができるので、二次電池の容量をさらに効果的に高めることができる。

[0043] 本実施形態では、集電体2の主面に穴が開いた構造を有する、あるいは集電体2がメッシュ状であることが好ましい。このような構成にすることにより、集電体2の両主面上に設けられた電極層3同士も融着することができ、密着性がさらに高められるとともに、電極内部の反応分布が均質化しやすくなるため、入出力特性を向上させることができる。

[0044] (二次電池用電極の製造方法)

本発明の二次電池用電極10は、例えば、集電体2の一方側の主面上に、電極活物質前駆体（正極活物質前駆体または負極活物質前駆体）及び導電助剤とを含んだ電極材料層を形成し、該電極材料層を焼成することにより電極層3を形成することができる。電極材料層は、例えば、電極活物質前駆体及び導電助剤とを含んだペーストを塗布し、乾燥することにより得ることができる。なお、ペーストには、必要に応じて、バインダー、可塑剤、又は溶剤等が含まれていてもよい。なお、電極材料層は、圧粉体であってもよい。

[0045] ペーストの乾燥温度としては、特に限定されないが、例えば、40℃以上、120℃以下とすることができる。また、ペーストの乾燥時間としては、特に限定されないが、例えば、3分以上、600分以下とすることができる。

[0046] 焼成時の雰囲気は不活性雰囲気または還元雰囲気であることが好ましい。焼成温度（最高温度）は、例えば、400℃～800℃とすることができ、その温度での保持時間は、例えば、1分間～2時間とすることができる。

[0047] 正極活物質前駆体粉末としては、(i) Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Ti及びNbからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、(ii) P、Si及びBから選択される少なくとも1種の元素、並びに(iii)

) Oを含むものが挙げられる。

[0048] 正極活物質前駆体粉末としては、特に酸化物換算のモル%で、 Na_2O 8%~55%、 $\text{CrO}+\text{FeO}+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 10%~70%、 $\text{P}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ 15%~70%を含有するものが挙げられる。各成分をこのように限定した理由を以下に説明する。なお、以下の各成分の含有量に関する説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。また、「O+O+・・・」は該当する各成分の含量を意味する。

[0049] 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、好ましくは8%~55%、より好ましくは15%~45%、さらに好ましくは25%~35%である。 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。

[0050] CrO 、 FeO 、 MnO 、 CoO 、 NiO は、充放電の際に各遷移元素の価数が増減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高い。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、好ましくは10%~70%、より好ましくは15%~60%、さらに好ましくは20%~55%、さらに好ましくは23%~50%、特に好ましくは25%~40%、最も好ましくは26%~36%である。 $\text{CrO}+\text{FeO}+\text{MnO}+\text{CoO}+\text{NiO}$ 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。

[0051] 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 がナトリウムイオン伝導性に優れるために好ましく、 P_2O_5 がより好ましい。 $P_2O_5+SiO_2+B_2O_3$ の含有量は、好ましくは15%~70%、より好ましくは20%~60%、さらに好ましくは25%~45%である。 $P_2O_5+SiO_2+B_2O_3$ が少なすぎると、繰り返し充放電した際に放電容量が低下しやすくなる傾向にある。一方、 $P_2O_5+SiO_2+B_2O_3$ が多すぎると、 P_2O_5 等の充放電に寄与しない異種結晶が析出する傾向にある。なお、 P_2O_5 、 SiO_2 及び B_2O_3 の各成分の含有量は各々好ましくは0%~70%、より好ましくは15%~70%、さらに好ましくは20%~60%、特に好ましくは25%~45%である。

[0052] また、正極活物質としての効果を損なわない範囲で、上記成分に加えて種々の成分を含有させることでガラス化を容易にすることができる。このような成分としては、酸化物表記で MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 CuO 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 Sb_2O_5 が挙げられ、特に網目形成酸化物として働く Al_2O_3 や活物質成分となる V_2O_5 が好ましい。上記成分の含有量は、合量で、好ましくは0%~30%、より好ましくは0.1%~20%、さらに好ましくは0.5%~10%である。

[0053] 正極活物質前駆体粉末は、焼成により、正極活物質結晶とともに非晶質相が形成される。非晶質相が形成されることにより、電極層3内におけるナトリウムイオン伝導性を向上させることができる。また、集電体2と電極層3との密着性を向上させることができる。

[0054] 正極活物質前駆体粉末の平均粒子径は、好ましくは $0.01\mu m\sim 15\mu m$ 、より好ましくは $0.05\mu m\sim 12\mu m$ 、さらに好ましくは $0.1\mu m\sim 10\mu m$ である。正極活物質前駆体粉末の平均粒子径が小さすぎると、正極活物質前駆体粉末同士の凝集力が強くなり、ペースト化した際に分散性に劣る傾向がある。その結果、電池の内部抵抗が高くなり作動電圧が低下しやすくなる。また、電極密度が低下して電池の単位体積あたりの容量が低下す

る傾向がある。一方、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。

[0055] なお、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。

[0056] 負極活物質前駆体粉末としては、酸化物換算のモル%で、 SnO 0%~90%、 Bi_2O_3 0%~90%、 TiO_2 0%~90%、 Fe_2O_3 0%~90%、 Nb_2O_5 0%~90%、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ 5%~75%、 Na_2O 0%~80%を含有することが好ましい。上記構成にすることにより、負極活物質成分であるSnイオン、Biイオン、Tiイオン、Feイオン又はNbイオンが、Si、B又はPを含有する酸化物マトリクス中により均一に分散した構造が形成される。また、 Na_2O を含有することにより、ナトリウムイオン伝導性により一層優れた材料となる。結果として、ナトリウムイオンを吸蔵及び放出する際の体積変化を抑制でき、サイクル特性により一層優れた負極活物質を得ることが可能となる。

[0057] 負極活物質前駆体粉末の組成を上記の通り限定した理由を以下に説明する。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。また、「○+○+・・・」は該当する各成分の含量を意味する。

[0058] SnO 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 及び Nb_2O_5 は、アルカリイオンを吸蔵及び放出するサイトとなる負極活物質成分である。これらの成分を含有させることにより、負極活物質の単位質量当たりの放電容量がより大きくなり、かつ、初回充放電時の充放電効率（充電容量に対する放電容量の比率）がより向上しやすくなる。但し、これらの成分の含有量が多すぎると、充放電時のナトリウムイオンの吸蔵及び放出に伴う体積変化を緩和できずに、サイクル特性が低下する傾向がある。以上に鑑み、各成分の含有量範囲は以下の通りとすることが好ましい。

[0059] SnO の含有量は、好ましくは0%~90%、より好ましくは45%~85%、さらに好ましくは55%~75%、特に好ましくは60%~72%で

ある。

[0060] Bi_2O_3 の含有量は、好ましくは0%~90%、より好ましくは10%~70%、さらに好ましくは15%~65%、特に好ましくは25%~55%である。

[0061] TiO_2 の含有量は、好ましくは0%~90%、より好ましくは5%~72%、さらに好ましくは10%~68%、さらに好ましくは12%~58%、特に好ましくは15%~49%、最も好ましくは15%~39%である。

[0062] Fe_2O_3 の含有量は、好ましくは0%~90%、より好ましくは15%~85%、さらに好ましくは20%~80%、特に好ましくは25%~75%である。

[0063] Nb_2O_5 の含有量は、好ましくは0%~90%、より好ましくは7%~79%、さらに好ましくは9%~69%、さらに好ましくは11%~59%、特に好ましくは13%~49%、最も好ましくは15%~39%である。なお、 $\text{SnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ は、好ましくは0%~90%、より好ましくは5%~85%、さらに好ましくは10%~80%である。

[0064] また、 SiO_2 、 B_2O_3 及び P_2O_5 は、網目形成酸化物であり、上記負極活物質成分におけるナトリウムイオンの吸蔵及び放出するサイトを取り囲み、サイクル特性をより一層向上させる作用がある。なかでも、 SiO_2 及び P_2O_5 は、サイクル特性をより一層向上させるだけでなく、ナトリウムイオン伝導性に優れるため、レート特性をより一層向上させる効果がある。

[0065] $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ は、好ましくは5%~85%、より好ましくは6%~79%、さらに好ましくは7%~69%、さらに好ましくは8%~59%、特に好ましくは9%~49%、最も好ましくは10%~39%である。 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ が少なすぎると、充放電時のナトリウムイオンの吸蔵及び放出に伴う負極活物質成分の体積変化を緩和できず構造破壊を起こすため、サイクル特性が低下しやすくなる。一方、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ が多すぎると、相対的に負極活物質成分の含有量が少なくなり、負極活物質の

単位質量当たりの充放電容量が小さくなる傾向がある。

[0066] 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。

[0067] SiO_2 の含有量は、好ましくは0%~75%、より好ましくは5%~75%、さらに好ましくは7%~60%、さらに好ましくは10%~50%、特に好ましくは12%~40%、最も好ましくは20%~35%である。 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。

[0068] P_2O_5 の含有量は、好ましくは5%~75%、より好ましくは7%~60%、さらに好ましくは10%~50%、特に好ましくは12%~40%、最も好ましくは20%~35%である。 P_2O_5 の含有量が少なすぎると、上記サイクル特性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。

[0069] B_2O_3 の含有量は、好ましくは0%~75%、より好ましくは5%~75%、さらに好ましくは7%~60%、さらに好ましくは10%~50%、特に好ましくは12%~40%、最も好ましくは20%~35%である。 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。

[0070] 負極活物質前駆体粉末は、焼成により、負極活物質結晶とともに非晶質相が形成される。非晶質相が形成されることにより、電極層3内におけるナトリウムイオン伝導性を向上させることができる。また、集電体2と電極層3との密着性を向上させることができる。

[0071] 負極活物質前駆体粉末の平均粒子径は、好ましくは0.01 μm ~15 μm 、より好ましくは0.05 μm ~12 μm 、さらに好ましくは0.1 μm ~10 μm である。負極活物質前駆体粉末の平均粒子径が小さすぎると、負極活物質前駆体粉末同士の凝集力が強くなり、ペースト化した際に分散性に劣る傾向がある。その結果、電池の内部抵抗が高くなり作動電圧が低下しや

すくなる。また、電極密度が低下して電池の単位体積あたりの容量が低下する傾向がある。一方、負極活物質前駆体粉末の平均粒子径が大きすぎると、ナトリウムイオンが拡散しにくくなるとともに、内部抵抗が大きくなる傾向がある。また、電極の表面平滑性に劣る傾向がある。

[0072] 電極活物質前駆体粉末は、原料バッチを溶融、成形することにより作製することが好ましい。当該作製方法によれば、均質性に優れた非晶質の電極活物質前駆体粉末を得やすくなるため好ましい。具体的には、電極活物質前駆体粉末は以下のようにして作製することができる。

[0073] まず、所望の組成となるように原料を調製して原料バッチを得る。次に、得られた原料バッチを溶融する。溶融温度は、原料バッチが均質に溶融されるよう適宜調整すればよい。例えば、溶融温度は800℃以上であることが好ましく、900℃以上であることがより好ましい。溶融温度の上限は、特に限定されないが、溶融温度が高すぎるとエネルギーロスや、ナトリウム成分等の蒸発につながることから、1500℃以下であることが好ましく、1400℃以下であることがより好ましい。

[0074] 次に、得られた溶融物を成形する。成形方法としては、特に限定されず、例えば、溶融物を一对の冷却ロール間に流し込み、急冷しながらフィルム状に成形してもよいし、あるいは、溶融物を鋳型に流し出し、インゴット状に成形してもよい。続いて、得られた成形体を粉砕することにより電極活物質前駆体粉末を得る。

[0075] また、電極活物質前駆体粉末は、原料バッチを加圧成形後、焼成することにより作成してもよい。具体的には、以下のようにして作製することができる。

[0076] まず、所望の組成となるように原料を調製して原料バッチを得る。次に、得られた原料バッチを仮焼成して仮焼成原料を得る。仮焼成温度及び仮焼成時間は、原料バッチの脱ガスが適切にできるよう適宜調整すればよい。例えば、仮焼成温度は800℃以上であることが好ましく、900℃以上であることがより好ましい。仮焼成温度の上限は、特に限定されないが、仮焼成温

度が高すぎるとエネルギーロスや、ナトリウム成分等の蒸発につながることから、 1500°C 以下であることが好ましく、 1400°C 以下であることがより好ましい。

[0077] 次に、得られた仮焼成原料を加圧成形して圧粉体を得る。加圧成形する圧力は、緻密な圧粉体ができるよう適宜調整すればよい。例えば、圧力は $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $400\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましい。

[0078] 次に、得られた圧粉体を焼成して焼成体を得る。焼成温度及び焼成時間は、圧粉体が均質に反応されるよう適宜調整すればよい。例えば、焼成温度は 800°C 以上であることが好ましく、 900°C 以上であることがより好ましい。焼成温度の上限は、特に限定されないが、焼成温度が高すぎるとエネルギーロスや、ナトリウム成分等の蒸発につながることから、 1500°C 以下であることが好ましく、 1400°C 以下であることがより好ましい。続いて、得られた焼成体を粉砕することにより電極活物質前駆体粉末を得る。

[0079] (全固体二次電池)

図3は、本発明の一実施形態に係る全固体二次電池を示す模式的断面図である。図3に示すように、全固体二次電池30は、集電体2と、電極層3と、固体電解質層34と、対極層35と、第2の集電体36とを備える。

[0080] 集電体2の両方の主面上に、電極層3が設けられている。また、それぞれの電極層3の集電体2とは反対側の主面上に固体電解質層34が設けられている。それぞれの固体電解質層34の電極層3とは反対側の主面上に対極層35が設けられている。それぞれの対極層35の固体電解質層34とは反対側の主面上に第2の集電体36が設けられている。なお、第2の集電体36は設けられていなくてもよい。

[0081] 以下、本発明の全固体ナトリウムイオン二次電池における各層の詳細について説明する。

[0082] (固体電解質層)

固体電解質層34を構成する固体電解質は、ナトリウムイオン伝導性酸化

物から形成されていることが好ましい。ナトリウムイオン伝導性酸化物としては、Al、Y、Zr、Si、及びPから選ばれる少なくとも1種、Na、並びにOを含有する化合物が挙げられる。ナトリウムイオン伝導性酸化物の具体例としては、ナトリウムイオン伝導性に優れるベータアルミナまたはNASICON結晶が挙げられる。なかでも、ナトリウムイオン伝導性酸化物は、 β' -アルミナ、 β -アルミナ、及びNASICON結晶からなる群から選択される少なくとも1種のナトリウムイオン伝導性酸化物であることが好ましい。ナトリウムイオン伝導性酸化物は、 β -アルミナ又は β' -アルミナであることがより好ましい。これらは、ナトリウムイオン伝導性により一層優れている。

[0083] ベータアルミナには、 β -アルミナ（理論組成式： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ）と β' -アルミナ（理論組成式： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ）の2種類の結晶型が存在する。 β' -アルミナは、準安定物質であるため、通常、 Li_2O や MgO を安定化剤として添加したものが用いられる。 β -アルミナよりも β' -アルミナの方がナトリウムイオン伝導度が高いため、 β' -アルミナ単独、または β' -アルミナと β -アルミナとの混合物を用いることが好ましく、 Li_2O 安定化 β' -アルミナ（ $\text{Na}_{1.7}\text{Li}_{0.3}\text{Al}_{10.7}\text{O}_{17}$ ）または MgO 安定化 β' -アルミナ（ $(\text{Al}_{10.32}\text{Mg}_{0.68}\text{O}_{16})$ （ $\text{Na}_{1.68}\text{O}$ ））を用いることがより好ましい。

[0084] NASICON結晶としては、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{1.4}\text{Al}_{10.6}\text{Si}_{1.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Nb}_{0.24}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Si}_{2.8}\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_{1.88}\text{Y}_{0.12}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.05}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.06}\text{P}_{0.95}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{2.8}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.6}\text{Zr}_{0.13}\text{Yb}_{1.67}\text{Si}_{0.11}\text{P}_{2.9}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ 等の結晶が挙げられる。なかでも、NASIC

ON結晶は、 $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ 又は $\text{Na}_{3.05}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.06}\text{P}_{0.95}\text{O}_{12}$ であることが好ましい。この場合、ナトリウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。

[0085] 固体電解質層34は、原料粉末を混合し、混合した原料粉末を成形した後、焼成することにより製造することができる。例えば、原料粉末をスラリー化してグリーンシートを作製した後、グリーンシートを焼成することにより製造することができる。また、ゾルゲル法により製造してもよい。

[0086] 固体電解質層34の厚みは、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $800\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下である。固体電解質層34の厚みが薄すぎると、機械的強度が低下して破損しやすくなるため、内部短絡が起こりやすくなる。固体電解質層34の厚みが厚すぎると、充放電に伴うナトリウムイオン伝導距離が長くなるため内部抵抗が高くなり、放電容量及び作動電圧が低下しやすくなる。また、全固体二次電池30の単位体積当たりのエネルギー密度も低下しやすくなる。

[0087] なお、固体電解質層34は、緻密層である第1の固体電解質層と、多孔質層である第2の固体電解質層とを備えていてもよい。第1の固体電解質層及び第2の固体電解質層は、固体電解質層34と同じ材料を用いることができる。

[0088] 第1の固体電解質層は、固体電解質本来の役割だけでなく、固体電解質層34の機械的強度を確保するための基材層としての機能も有する。そのため、第1の固体電解質層は、第2の固体電解質層よりも緻密な構造を有している。

[0089] 第1の固体電解質層は、第2の固体電解質層よりも空隙率が小さいことが望ましい。また、第1の固体電解質層は、下記式(1)により定義される空隙率が、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。空隙率の下限値は、特に限定されないが、例えば、0.1%とすることができる。

[0090] 空隙率 = $(1 - p / p_0) \times 100$ (%) …式 (1)

[0091] なお、式 (1) 中、 p はかさ密度であり、 p_0 は真密度である。

[0092] 第1の固体電解質層の厚みは、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $300 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下である。第1の固体電解質層の厚みが小さすぎると、機械的強度が低下したり、電極層3と対極層35とが短絡したりするおそれがある。一方、第1の固体電解質層の厚みが大きすぎると、固体電解質層34のイオン伝導性が低下しやすくなる。また、全固体二次電池30の単位体積当たりのエネルギー密度が高くなる傾向がある。

[0093] 第2の固体電解質層は、固体電解質と3次元的に連通した空隙を有する多孔質層である。なお、第2の固体電解質層の表面上に、電極層3及び対極層35が設けられる。この際、第2の固体電解質層は、3次元的に連通した空隙を有するため、電極層3及び対極層35を構成する材料（活物質粉末等）が空隙に入り込み易くなる。従って、緻密層である第1の固体電解質層上に、多孔質層である第2の固体電解質層を設けることにより、固体電解質層34と電極層3及び対極層35との密着性を高めることができる。

[0094] 第2の固体電解質層は、上記式 (1) により定義される空隙率が、好ましくは25%以上、より好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上、好ましくは97%以下、より好ましくは95%以下、さらに好ましくは90%以下である。第2の固体電解質層の空隙率が上記範囲内にある場合、3次元的に連通した空隙をより一層容易に形成することができ、固体電解質層34と電極層3及び対極層35との密着性をより一層高めることができる。

[0095] 第2の固体電解質層の厚みは、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1000 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $800 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $300 \mu\text{m}$ 以下である。

[0096] 第2の固体電解質層の厚みが小さすぎると、電極層3及び対極層35を構成する材料が第2の固体電解質層の空隙に入り込む量が少なくなるため、固体電解質層34と電極層3及び対極層35との接触面積が小さくなり密着性が低下し易くなる。この場合、固体電解質層34と電極層3及び対極層35との界面におけるイオン伝導パスが少なくなるため、全固体二次電池30の内部抵抗が高くなる傾向にある。結果として、全固体二次電池30の急速充放電特性が低下し易くなる。

[0097] 緻密層である第1の固体電解質層と、多孔質層である第2の固体電解質層とを備える、固体電解質層34は、例えば、国際公開第2021/045039号に記載の固体電解質シートの製造方法により形成することができる。

[0098] (対極層)

対極層35に含まれる電極活物質は、二次電池用電極10の電極層3に含まれる電極活物質が正極活物質である場合は、負極活物質であり、二次電池用電極10の電極層3に含まれる電極活物質が負極活物質である場合は、正極活物質である。

[0099] 対極層35に含まれる負極活物質としては、特に限定されないが、例えば、ハードカーボンやソフトカーボン等の炭素電極材料を用いることができる。炭素電極材料は、ハードカーボンであることが好ましい。もっとも、負極活物質は、スズやビスマス、鉛、リン等のナトリウムを吸蔵できる合金系負極活物質や金属ナトリウムを含んでいてもよい。なお、対極層35は、金属ナトリウム及び金属ナトリウムを含む負極層ではないことが好ましい。

[0100] 負極活物質を含む対極層35は、さらにナトリウムイオン伝導性固体電解質や導電助剤を含んでいてもよい。負極活物質を含む対極層35における各材料の比率は、例えば、質量%で、負極活物質 60%~95%、ナトリウムイオン伝導性固体電解質 5%~35%、及び導電助剤 0%~5%とすることができる。なお、ナトリウムイオン伝導性固体電解質は、例えば、固体電解質層34の欄で説明したナトリウムイオン伝導性酸化物を用いることができる。導電助剤は、例えば、電極層3の欄で説明したものをを用いること

ができる。

[0101] なお、負極活物質を含む対極層35の厚みは、 $0.3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。負極活物質を含む対極層35の厚みが上記下限値以上である場合、全固体二次電池30の充放電容量をより一層高めることができる。他方、負極活物質を含む対極層35の厚みが厚すぎると、電子伝導に対する抵抗が大きくなり、全固体二次電池30の放電容量及び作動電圧が低下することがある。

[0102] 対極層35に含まれる正極活物質としては、特に限定されないが、一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_z\text{O}_7$ ($1 \leq x \leq 2.8$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.6$ 、 $6.5 \leq z \leq 8$ 、MはFe、Ni、Co、Mn、及びCrからなる群から選択される少なくとも1種) で表される結晶を含む結晶化ガラスからなる正極活物質であることが好ましい。なかでも、一般式 $\text{Na}_x\text{MP}_2\text{O}_7$ ($1 \leq x \leq 2$ 、MはFe、Ni、Co、Mn、及びCrからなる群から選択される少なくとも1種) で表される結晶を含む結晶化ガラスからなる正極活物質であることがより好ましい。このような正極活物質結晶としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ 等を用いることができる。

[0103] また、正極活物質を含む対極層35は、固体電解質や、導電助剤を含んでもよい。正極活物質を含む対極層35における各材料の比率は、例えば、質量%で、正極活物質 30%~95%、固体電解質 5%~70%、及び導電助剤 0%~20%とすることができる。

[0104] なお、固体電解質としては、固体電解質層34の欄で説明したものをを用いることができる。導電助剤としては、例えば、導電性炭素を用いることができる。導電性炭素としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相法炭素繊維炭素導電助剤(VGCF)等を挙げることができる。導電助剤は、上記のような材料からなる、炭素系導電助剤であることが好ましい。

[0105] なお、正極活物質を含む対極層35の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $700\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。正極活物質を含む対極層35の厚みが上記下限値以上である場合、全固体二次電池30の充放電容量をより一層高めることができる。なお、正極活物質を含む対極層35の厚みが厚すぎると、電子伝導に対する抵抗が大きくなり、全固体二次電池30の放電容量及び作動電圧が低下することがあるほか、焼成時の収縮による応力が大きくなり剥離につながることもある。

[0106] (第2の集電体)

第2の集電体36の材料としては、特に限定されないが、それぞれ、アルミニウム、チタン、銀、銅、ステンレス鋼又はこれらの合金などの金属材料を用いることができる。上記金属材料は、単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。なお、これらの合金とは、少なくとも1種の上記金属を含む合金である。第2の集電体36の厚みは、特に限定されないが、それぞれ、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0107] 第2の集電体36の形成方法としては、特に限定されず、例えば、蒸着又はスパッタリング等の物理的気相法や、熱CVD法、MOCVD法、プラズマCVD法等の化学的気相法が挙げられる。第2の集電体36のその他の形成方法としては、メッキ、ゾルゲル法、スピコートによる液相成膜法が挙げられる。もっとも、第2の集電体36は、それぞれ、対極層35上にスパッタリング法により形成することが、密着性に優れるため好ましい。

[0108] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0109] (実施例1~4)

(a) 正極活物質前駆体粉末の作製

炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、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、表1に記載の組成となるように原料粉末を調合し、 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ にて90分間、大気雰囲気中にて熔融を行った。その後、熔融物を一對の回転ローラー間に流し出し、急冷しながら成形し、厚み $0.1\text{mm}\sim 2\text{mm}$ のフィルム状のガラスを得た。得られたフィルム状のガラスに対し、ボールミル及び遊星ボールミルでの粉碎を行うことにより、平均粒子径 (D_{50}) が $0.5\ \mu\text{m}$ であるガラス粉末 (正極活物質前駆体粉末) を得た。

[0110] (b) 正極ペーストの作製

得られた正極活物質前駆体粉末と、導電性炭素 (導電助剤) としてのアセチレンブラック (TIMCAL社製、SUPER C65) を表1に記載の組成となるようにそれぞれ秤量し、ビーズミルを用いて混合し、正極合材粉末を作製した。作製した正極合材粉末100質量部に、ポリプロピレンカーボネート (PPC) を15質量部添加し、さらにN-メチルピロリドン (NMP) を30質量部添加した。これらを自転・公転ミキサーを用いて十分に攪拌し、スラリー化して正極ペーストを作製した。

[0111] (c) 正極層 (電極層) の形成

集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の一方側の主面上に、厚さ $80\ \mu\text{m}$ で、正極ペーストを塗布し、 70°C で3時間乾燥させ、正極材料層を形成した。集電体の主面上に形成した正極材料層を、電極打ち抜き機で直径 11mm に打ち抜き、表1に記載の条件で30分間焼成することにより、集電体の一方側の主面上に、正極層 (電極層) を形成し、二次電池用電極を得た。

[0112] (d) 粉末X線回折測定

得られた二次電池用電極の粉末X線回折測定を行った。X線源としては、 $\text{CuK}\alpha$ 線 (波長 $1.541\ \text{\AA}$) を用いた。また、X線回折装置としては、リガク社製、品番「SmartLab」を用いた。粉末X線回折測定に対しRietveld解析を行うことにより結晶構造の同定と非晶質相の含有量を評価した。結果を表1に示す。

[0113] (e) 試験電池組み立て

得られた二次電池用電極を、アルミニウム箔面を下に向けてコインセルの下蓋の上に載置し、その上に70℃で8時間減圧乾燥した直径16mmのポリプロピレン多孔質膜からなるセパレータ、対極である金属ナトリウム、さらにコインセルの上蓋をこの順に積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1M NaPF₆溶液/EC:DEC=1:1 (EC=エチレンカーボネート、DEC=ジエチルカーボネート)を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度-70℃以下の環境で行った。

[0114] (f) 電池特性の評価

得られた試験電池について、80℃で開回路電圧から4.5VまでCC(定電流)充電を行い、単位質量当たりの正極合材へ充電された電気量(初回充電容量)を求めた。次に、4.5Vから2VまでCC放電を行い、単位質量当たりの電極層から放電された電気量(初回放電容量)を求めた。また、初回放電時の作動電圧と放電容量から電極層のエネルギー密度を求めた。「容量維持率」は初回放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合で評価した。なお、Cレートは0.2Cとした。結果を表1に示す。

[0115] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
電極層	組成 (wt%)	97	97	97	97
	正極活物質	3	3	3	3
	導電助剤	600	625	525	500
		N ₂ /H ₂	N ₂ /H ₂	N ₂ /H ₂	N ₂ /H ₂
正極活物質	焼成温度 (°C)	26.7	18.6	30.3	33.3
	焼成雰囲気	40	47.5	36.3	33.3
	電極活物質前駆体組成 (モル%)	33.3	33.5	33.3	33.3
	Na ₂ O	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)	Na ₄ Fe ₆ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) ₂	Na _{3.64} Fe _{2.18} (P ₂ O ₇) ₂	Na ₂ FeP ₂ O ₇
	FeO	斜方晶 Pn21a	単斜晶 P21/c	三斜晶 P-1	三斜晶 P-1
P ₂ O ₅	96	94	93	91	
正極活物質結晶	種類				
結晶系					
含有量 (wt%)					
非晶質相	含有量 (wt%)	4	6	7	9
遊離助剤	種類	アセチレンブラック	アセチレンブラック	アセチレンブラック	アセチレンブラック
電池特性	作動電圧 (V)	3.01	2.95	2.9	2.8
	電極層の単位質量あたりの容量 (mAh/g)	106	100	97	90
	電極層のエネルギー密度 (Wh/kg)	320	294	282	251
	80℃-50サイクル容量維持率 (%)	92	93	95	96

[0116] (実施例5~8)

(a) 正極活物質前駆体粉末の作製

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、メタリン酸ナトリウム (NaPO₃)、二酸化マンガン (MnO₂) 及びオルソリン酸 (H₃PO₄) を原料とし、表

2に記載の組成となるように原料粉末を調合し、1200～1500℃にて90分間、大気雰囲気中にて熔融を行った。その後、熔融物を一對の回転ローラー間に流し出し、急冷しながら成形し、厚み0.1mm～2mmのフィルム状のガラスを得た。得られたフィルム状のガラスに対し、ボールミル及び遊星ボールミルでの粉碎を行うことにより、平均粒子径(D_{50})が0.3 μm であるガラス粉末(正極活物質前駆体粉末)を得た。

[0117] (b) 正極ペーストの作製

得られた正極活物質前駆体粉末と、導電性炭素(導電助剤)としてのカーボンナノチューブ(C-nano社製、品番「LB116」、BET比表面積:300 m^2/g 、径:10nm、長さ:20 μm)を表2に記載の組成となるようにそれぞれ秤量し、ビーズミルを用いて混合し、正極合材粉末を作製した。作製した正極合材粉末100質量部に、ポリプロピレンカーボネート(PPC)を15質量部添加し、さらにN-メチルピロリドン(30質量部)を30質量部添加した。これらを自転・公転ミキサーを用いて十分に攪拌し、スラリー化して正極ペーストを作製した。

[0118] (c) 正極層(電極層)の形成

集電体である厚さ20 μm のアルミニウム箔の一方側の主面上に、厚さ80 μm で、正極ペーストを塗布し、70℃で3時間乾燥させ、正極材料層を形成した。集電体の主面上に形成した正極材料層を、電極打ち抜き機で直径1.1mmに打ち抜き、表2に記載の条件で30分間焼成することにより、集電体の一方側の主面上に、正極層(電極層)を形成し、二次電池用電極を得た。

[0119] (d) 粉末X線回折測定

得られた二次電池用電極の粉末X線回折測定を行った。X線源としては、CuK α 線(波長1.541Å)を用いた。また、X線回折装置としては、リガク社製、品番「SmartLab」を用いた。粉末X線回折測定に対しRietveld解析を行うことにより結晶構造の同定と非晶質相の含有量を評価した。結果を表2に示す。

[0120] (e) 試験電池組み立て

得られた二次電池用電極を、アルミニウム箔面を下に向けてコインセルの下蓋の上に載置し、その上に70℃で8時間減圧乾燥した直径16mmのポリプロピレン多孔質膜からなるセパレータ、対極である金属ナトリウム、さらにコインセルの上蓋をこの順に積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1M NaPF₆溶液/EC:DEC=1:1 (EC=エチレンカーボネート、DEC=ジエチルカーボネート)を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度-70℃以下の環境で行った。

[0121] (f) 電池特性の評価

得られた試験電池について、80℃で開回路電圧から4.5VまでCC(定電流)充電を行い、単位質量当たりの正極合材へ充電された電気量(初回充電容量)を求めた。次に、4.5Vから2VまでCC放電を行い、単位質量当たりの電極層から放電された電気量(初回放電容量)を求めた。また、初回放電時の作動電圧と放電容量から電極層のエネルギー密度を求めた。「容量維持率」は初回放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合で評価した。なお、Cレートは0.2Cとした。結果を表2に示す。

[0122] [表2]

電極層	組成 (wt%)	正極活物質	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
			導電助剤	99	99	99
	焼成温度 (°C)		1	1	1	1
	焼成雰囲気		600	625	525	500
			N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
正極活物質	電極活物質前駆体組成 (モル%)	Na ₂ O	26.7	18.6	30.3	33.3
		MnO	40	47.5	36.3	33.3
		P ₂ O ₅	33.3	33.5	33.3	33.3
	正極活物質結晶	種類	Na ₂ Mn ₅ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)	Na ₄ Mn ₅ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) ₂	Na _{3.64} Mn _{2.18} (P ₃ O ₇) ₂	Na ₂ Mn ₂ O ₇
	結晶系	斜方晶 Pn21a	単斜晶 P21/c	三斜晶 P-1	三斜晶 P-1	
	含有率 (wt%)		93	96	91	87
	非晶相	含有率 (wt%)	7	4	9	13
導電助剤	種類		カーボンナノチューブ	カーボンナノチューブ	カーボンナノチューブ	カーボンナノチューブ
電池特性	作動電圧 (V)		3.63	3.67	3.61	3.61
	電極層の単位質量あたりの容量 (mAh/g)		74	66	63	58
	電極層のエネルギー密度 (Wh/kg)		270	241	228	210
	80℃-50サイクル容量維持率 (%)		91	89	92	93

[0123] (実施例9~13)

(a) 正極活物質前駆体粉末の作製

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、メタリン酸ナトリウム (NaPO₃)、酸化ニッケル (NiO) 及びオルソリン酸 (H₃PO₄) を原料とし、表3に

記載の組成となるように原料粉末を調合し、1200～1500℃にて90分間、大気雰囲気中にて溶融を行った。その後、溶融物を一對の回転ローラ間に流し出し、急冷しながら成形し、厚み0.1mm～2mmのフィルム状のガラスを得た。得られたフィルム状のガラスに対し、ボールミル及び遊星ボールミルでの粉碎を行うことにより、平均粒子径 (D_{50}) が0.5 μm であるガラス粉末（正極活物質前駆体粉末）を得た。

[0124] (b) 正極ペーストの作製

得られた正極活物質前駆体粉末と、導電性炭素（導電助剤）としてのアセチレンブラック（TIMCAL社製、SUPER C65）を表3に記載の組成となるようにそれぞれ秤量し、ビーズミルを用いて混合し、正極合材粉末を作製した。作製した正極合材粉末100質量部に、ポリプロピレンカーボネート（PPC）を10質量部添加し、さらにN-メチルピロリドン（NMP）を30質量部添加した。これらを自転・公転ミキサーを用いて十分に攪拌し、スラリー化して正極ペーストを作製した。

[0125] (c) 正極層（電極層）の形成

集電体である厚さ20 μm のアルミニウム箔の一方側の主面上に、厚さ80 μm で、正極ペーストを塗布し、70℃で3時間乾燥させ、正極材料層を形成した。集電体の主面上に形成した正極材料層を、電極打ち抜き機で直径11mmに打ち抜き、表3に記載の条件で30分間焼成することにより、集電体の一方側の主面上に、正極層（電極層）を形成し、二次電池用電極を得た。

[0126] (d) 粉末X線回折測定

得られた二次電池用電極の粉末X線回折測定を行った。X線源としては、CuK α 線（波長1.541 Å）を用いた。また、X線回折装置としては、リガク社製、品番「SmartLab」を用いた。粉末X線回折測定に対しRietveld解析を行うことにより結晶構造の同定と非晶質相の含有量を評価した。結果を表3に示す。

[0127] (e) 試験電池組み立て

得られた二次電池用電極を、アルミニウム箔面を下に向けてコインセルの下蓋の上に載置し、その上に70℃で8時間減圧乾燥した直径16mmのポリプロピレン多孔質膜からなるセパレータ、対極である金属ナトリウム、さらにコインセルの上蓋をこの順に積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1M NaPF₆溶液/EC:DEC=1:1 (EC=エチレンカーボネート、DEC=ジエチルカーボネート)を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度-70℃以下の環境で行った。

[0128] (f) 電池特性の評価

得られた試験電池について、80℃で開回路電圧から5.2VまでCC(定電流)充電を行い、単位質量当たりの正極合材へ充電された電気量(初回充電容量)を求めた。次に、5.2Vから2VまでCC放電を行い、単位質量当たりの電極層から放電された電気量(初回放電容量)を求めた。また、初回放電時の作動電圧と放電容量から電極層のエネルギー密度を求めた。「容量維持率」は初回放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合で評価した。なお、Cレートは0.2Cとした。結果を表3に示す。

[0129] [表3]

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	
電極層	組成 (wt%)	97	97	97	97	97	
	正極活物質	3	3	3	3	3	
	導電剤	650	625	650	625	575	
焼成雰囲気		N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	
正極活物質	電池活物質前駆体組成 (モル%)	Na ₂ O NiO P ₂ O ₅	22.2 44.4 33.3	26.7 40 33.3	18.6 47.5 33.5	30.3 36.3 33.3	33.3 33.3 33.3
	正極活物質結晶	種類	NaNiPO ₄	Na ₂ Ni ₂ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) Na ₂ Ni ₂ (PO ₄) ₂	Na ₂ Ni ₂ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) ₂	Na _{2.64} Ni _{2.18} (P ₂ O ₇) ₂	Na ₂ NiP ₂ O ₇
	結晶系	斜方晶 P212121		斜方晶 Pn21a 単斜晶 Cm	単斜晶 P21/c	三斜晶 P-1	三斜晶 P-1
	含有量 (wt%)	84	87	81	92	94	
	非晶純相	含有量 (wt%)	16	13	19	8	6
導電剤	種類	アセチレンブラック	アセチレンブラック	アセチレンブラック	アセチレンブラック	アセチレンブラック	
電池特性	作動電圧 (V)	4.6	4.55	4.65	4.53	4.52	
	電極活物質の単位質量あたりの容量 (mAh/g)	67	58	52	51	49	
	電極活物質のエネルギー密度 (Wh/kg)	309	262	241	229	224	
	80℃-50リサイクル容量維持率 (%)	70	72	67	82	88	

[0130] (実施例14~16)

(a) 正極活物質前駆体粉末の作製

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、メタリン酸ナトリウム (NaPO₃)、酸化ニッケル (NiO) 及びオルソリン酸 (H₃PO₄) を原料とし、表4に記載の組成となるように原料粉末を調合し、電気炉中にて1100℃で6時間仮焼成することで脱ガスした。その後、仮焼成した原料バッチを500k

g / cm^2 で加圧成形して、大気雰囲気中、 $900^{\circ}C$ で12時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体に対し、ボールミル及び遊星ボールミルでの粉砕を行うことにより、平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu m$ である固相反応粉末（正極活物質前駆体粉末）を得た。

[0131] また、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、メタリン酸ナトリウム ($NaPO_3$)、酸化ニッケル (NiO) 及びオルソリン酸 (H_3PO_4) を原料とし、表4に記載の組成となるように原料粉末を調合し、 $1200 \sim 1500^{\circ}C$ にて90分間、大気雰囲気中にて溶融を行った。その後、溶融物を一對の回転ローラー間に流し出し、急冷しながら成形し、厚み $0.1 mm \sim 2 mm$ のフィルム状のガラスを得た。得られたフィルム状のガラスに対し、ボールミル及び遊星ボールミルでの粉砕を行うことにより、平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu m$ であるガラス粉末（正極活物質前駆体粉末）を得た。

[0132] (b) 正極ペーストの作製

得られた正極活物質前駆体粉末（固相反応粉末とガラス粉末）と、導電性炭素（導電助剤）としてのアセチレンブラック（TIMCAL社製、SUPER C65）を表4に記載の組成となるようにそれぞれ秤量し、ビーズミルを用いて混合し、正極合材粉末を作製した。作製した正極合材粉末100質量部に、ポリプロピレンカーボネート（PPC）を15質量部添加し、さらにN-メチルピロリドン（NMP）を30質量部添加した。これらを自転・公転ミキサーを用いて十分に攪拌し、スラリー化して正極ペーストを作製した。

[0133] (c) 正極層（電極層）の形成

集電体である厚さ $20 \mu m$ のアルミニウム箔の一方側の主面上に、厚さ $80 \mu m$ で、正極ペーストを塗布し、 $70^{\circ}C$ で3時間乾燥させ、正極材料層を形成した。集電体の主面上に形成した正極材料層を、電極打ち抜き機で直径 $11 mm$ に打ち抜き、表4に記載の条件で30分間焼成することにより、集電体の一方側の主面上に、正極層（電極層）を形成し、二次電池用電極を得た。

[0134] (d) 粉末X線回折測定

得られた二次電池用電極の粉末X線回折測定を行った。X線源としては、CuK α 線（波長1.541Å）を用いた。また、X線回折装置としては、リガク社製、品番「SmartLab」を用いた。粉末X線回折測定に対しRietveld解析を行うことにより結晶構造の同定と非晶質相の含有量を評価した。結果を表4に示す。

[0135] (e) 試験電池組み立て

得られた二次電池用電極を、アルミニウム箔面を下に向けてコインセルの下蓋の上に載置し、その上に70°Cで8時間減圧乾燥した直径16mmのポリプロピレン多孔質膜からなるセパレータ、対極である金属ナトリウム、さらにコインセルの上蓋をこの順に積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1M NaPF₆溶液/EC:DEC=1:1（EC=エチレンカーボネート、DEC=ジエチルカーボネート）を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度-70°C以下の環境で行った。

[0136] (f) 電池特性の評価

得られた試験電池について、80°Cで開回路電圧から5.2VまでCC（定電流）充電を行い、単位質量当たりの正極合材へ充電された電気量（初回充電容量）を求めた。次に、5.2Vから2VまでCC放電を行い、単位質量当たりの電極層から放電された電気量（初回放電容量）を求めた。また、初回放電時の作動電圧と放電容量から電極層のエネルギー密度を求めた。「容量維持率」は初回放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合で評価した。なお、Cレートは0.2Cとした。結果を表4に示す。

[0137]

[表4]

		実施例14	実施例15	実施例16
電極層	組成 (wt%)			
	正極活物質	97	97	97
	導電助剤	3	3	3
	焼成温度 (°C)	700	700	700
	焼成雰囲気	N ₂	N ₂	N ₂
正極活物質	電極活物質前駆体組成 (モル%)			
	固相反応粉末			
	Na ₂ O	25	28.6	20
	NiO	50	42.9	50
	P ₂ O ₅	25	28.5	30
	ガラス粉末			
	Na ₂ O	33.3	33.3	33.3
	NiO	33.3	33.3	33.3
	P ₂ O ₅	33.3	33.3	33.3
	固相反応粉末:ガラス粉末 混合重量比	33:67	33:67	33:67
正極活物質結晶	種類	NaNiPO ₄ Na ₂ NiP ₂ O ₇	Na ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) Na ₂ NiP ₂ O ₇	Na ₄ Ni ₅ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) ₂ Na ₂ NiP ₂ O ₇
	結晶系	斜方晶 P212121 三斜晶 P-1	斜方晶 Pn21a 三斜晶 P-1	単斜晶 P21/c 三斜晶 P-1
	含有量 (wt%)	96	93	86
	非晶質相	4	7	14
導電助剤	種類	アセチレンブラック	アセチレンブラック	アセチレンブラック
電池特性	作動電圧 (V)	4.56	4.53	4.52
	電極層の単位重量あたりの容量 (mAh/g)	74	60	66
	電極層のエネルギー密度 (Wh/kg)	339	271	297
	80°C-50サイクル容量維持率 (%)	70	72	71

[0138] (比較例 1 ~ 3)

(a) 正極活物質前駆体粉末の作製

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、メタリン酸ナトリウム (NaPO₃)、酸化第二鉄 (Fe₂O₃)、二酸化マンガン (MnO₂)、酸化ニッケル (NiO) 及びオルソリン酸 (H₃PO₄) を原料とし、表5に記載の組成となるように原料粉末を調合し、電気炉中にて1100°Cで6時間仮焼成することで脱ガスした。その後、仮焼成した原料バッチを500kgf/cm²で加圧成形して、比較例1については、窒素・水素混合雰囲気中、比較例2、3については、窒素雰囲気中、900°Cで12時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体に対し、ボールミル及び遊星ボールミルでの粉砕を行うことにより、平均粒子径 (D₅₀) が0.5 μmである正極活物質前駆体粉末を得た。

[0139] (b) 正極ペーストの作製

得られた正極活物質前駆体粉末 (固相反応粉末とガラス粉末) と、導電性炭素 (導電助剤) としてのアセチレンブラック (TIMCAL社製、SUPER C65) と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を表5に記載の組成となるようにそれぞれ秤量し、ビーズミルを用いて混合し、正極合材粉末を作製した。作製した正極合材粉末100質量部に、さらにN-メ

チルピロリドン₂を30質量部添加した。これらを自転・公転ミキサーを用いて十分に攪拌し、スラリー化して正極ペーストを作製した。

[0140] (c) 正極層（電極層）の形成

集電体である厚さ20 μ mのアルミニウム箔の一方側の主面上に、厚さ80 μ mで、正極ペーストを塗布し、70 $^{\circ}$ Cで3時間乾燥させ、正極層を形成した。集電体の主面上に形成した正極層を、電極打ち抜き機で直径11mmに打ち抜き、集電体の一方側の主面上に、正極層（電極層）を形成し、二次電池用電極を得た。

[0141] (d) 粉末X線回折測定

得られた二次電池用電極の粉末X線回折測定を行った。X線源としては、CuK α 線（波長1.541 \AA ）を用いた。また、X線回折装置としては、リガク社製、品番「SmartLab」を用いた。粉末X線回折測定に対しRietveld解析を行うことにより結晶構造の同定と非晶質相の含有量を評価した。結果を表5に示す。

[0142] (e) 試験電池組み立て

得られた二次電池用電極を、アルミニウム箔面を下に向けてコインセルの下蓋の上に載置し、その上に70 $^{\circ}$ Cで8時間減圧乾燥した直径16mmのポリプロピレン多孔質膜からなるセパレータ、対極である金属ナトリウム、さらにコインセルの上蓋をこの順に積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1M NaPF₆溶液/EC:DEC=1:1（EC=エチレンカーボネート、DEC=ジエチルカーボネート）を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度-70 $^{\circ}$ C以下の環境で行った。

[0143] (f) 電池特性の評価

得られた試験電池について、80 $^{\circ}$ Cで開回路電圧から4.5Vまで（比較例3は5.2Vまで）CC（定電流）充電を行い、単位質量当たりの正極合材へ充電された電気量（初回充電容量）を求めた。次に、4.5Vから（比較例3は5.2Vから）2VまでCC放電を行い、単位質量当たりの電極層から放電された電気量（初回放電容量）を求めた。また、初回放電時の作動

電圧と放電容量から電極層のエネルギー密度を求めた。「容量維持率」は初回放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合で評価した。なお、Cレートは0.2Cとした。結果を表5に示す。

[0144] [表5]

		比較例1	比較例2	比較例3
電極層	組成 (wt%)			
	正極活物質	85	88	85
	結着材	10	10	10
	導電助剤	5	2	5
	焼成温度 (°C)	500	500	575
	焼成雰囲気	N ₂ /H ₂	N ₂	N ₂
正極活物質	電極活物質前駆体組成 (モル%)			
	Na ₂ O	33.3	33.3	33.3
	FeO	33.3		
	MnO		33.3	
	NiO			33.3
	P ₂ O ₅	33.3	33.3	33.3
正極活物質結晶	種類	Na ₂ FeP ₂ O ₇	Na ₂ MnP ₂ O ₇	Na ₂ NiP ₂ O ₇
	結晶系	三斜晶 P-1	三斜晶 P-1	三斜晶 P-1
	含有量 (wt%)	91	87	94
	非晶質相	9	13	6
結着材	種類	PVDF	PVDF	PVDF
導電助剤	種類	アセチレンブラック	カーボンナノチューブ	アセチレンブラック
電池特性	作動電圧 (V)	2.8	2.95	4.5
	電極層の単位重量あたりの容量 (mAh/g)	65	42	33
	電極層のエネルギー密度 (Wh/kg)	183	125	147
	80°C-50サイクル容量維持率 (%)	23	21	2

[0145] 実施例1～16の二次電池用電極では、電極層のエネルギー密度は210 Wh/kg以上であり、50サイクルの容量維持率は67%以上であった。一方、比較例1～3の二次電池用電極では、電極層のエネルギー密度は183 Wh/kg以下であり、50サイクルの容量維持率は23%以下であった。

[0146] (実施例17)

(a) 第1の固体電解質層形成用グリーンシートの作製

炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、酸化アルミニウム (Al₂O₃) 及び酸化マグネシウム (MgO)、酸化ジルコニウム (ZrO₂)、酸化イットリウム (Y₂O₃) を原料とし、モル%で、Na₂O 14.2%、Al₂O₃ 75.4%、MgO 5.4%、ZrO₂ 4.9%、Y₂O₃ 0.1%となるように原料粉末を調製し、1250°Cで4時間仮焼した後、平均粒径2 μmになるよう粉碎した。そして、この粉末100質量部に対して、バインダーとしてのポリビニルブチラル樹脂 (積水化学社製、商品名「BM-SZ」) を12.5質量部添加し、N-メチルピロリドンに分散させた後、自転・公転

ミキサーで十分に攪拌してスラリー化した。得られたスラリーをポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上に、ドクターブレードを用いて塗布し、70℃で乾燥した後、PETフィルムから剥離することにより第1の固体電解質層形成用グリーンシートを得た。

[0147] (b) 第2の固体電解質層形成用グリーンシートの作製

炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）及び酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）を原料とし、モル%で、 Na_2O 14.2%、 Al_2O_3 75.4%、 MgO 5.4%、 ZrO_2 4.9%、 Y_2O_3 0.1%となるように原料粉末を調製し、1250℃で4時間仮焼した後、平均粒径2 μm になるよう粉碎した。そして、この粉末35質量部と、高分子粒子としての架橋ポリメタクリル酸メチル粒子（積水化成品社製、品番「MBX-50」、平均粒子径50 μm ）65質量部を秤量し、混合した。これらの混合物100質量部に対して、バインダーとしてのポリビニルブチラール樹脂（積水化学社製、商品名「BM-SZ」）を12.5質量部添加し、N-メチルピロリドンに分散させた後、自転・公転ミキサーで十分に攪拌してスラリー化した。得られたスラリーをPETフィルム上に、ドクターブレードを用いて塗布し、70℃で乾燥した後、PETフィルムから剥離することにより第2の固体電解質層形成用グリーンシートを得た。

[0148] (c) 積層体の作製

得られた第1の固体電解質層形成用グリーンシートの両側の主面上に、得られた第2の固体電解質層形成用グリーンシートを積層し、90℃、40MPaで5分間等方圧プレスすることにより、積層体を作製した。

[0149] (d) 積層体の焼成

得られた積層体を、 47.25mm で打ち抜いた後、1550℃で30分間焼成することにより、緻密層である第1の固体電解質層の両側の主面上に、多孔質層である第2の固体電解質層が設けられてなる固体電解質層（厚み70 μm ）を作製した。なお、得られた固体電解質層の大きさは 38mm

mであり、第1の固体電解質層の厚みは20 μ mであり、第2の固体電解質層の厚みは、それぞれ、25 μ mであった。また、第1の固体電解質層の空隙率は、5%であり、第2の固体電解質層の空隙率は、78%であった。

[0150] (e) 正極ペーストの作製

正極ペーストは、実施例1と同様にして得た。

[0151] (f) 負極ペーストの作製

炭素電極材料前駆体である、ハードカーボン源のスクロース（ショ糖）と、 β' -アルミナ粉末とを、重量比で4：1となるように、スターラ中で1時間混合することにより、混合物を得た。次に、上記混合物を、60 $^{\circ}$ Cの恒温槽において12時間乾燥させ、その後、100 $^{\circ}$ Cにおいて6時間真空乾燥させることにより、ナトリウムイオン伝導性固体電解質前駆体及び炭素電極材料前駆体の混合物の粉末を得た。次に、上記混合物の粉末をメノウ乳鉢で粉砕して粉末状とした。

[0152] ナトリウムイオン伝導性固体電解質前駆体及び炭素電極材料前駆体の混合物の粉末とハードカーボン粉末（平均粒径D50=1 μ m）と導電助剤（アセチレンブラック）とを、重量比で57：40：3となるように秤量し、混合して混合粉末を得た。さらに、負極合材粉末100質量%に対して、バインダーとしてのポリプロピレンカーボネート（PPC）を15質量%加え、負極合材粉末の濃度が50質量%となるように、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを加えた。これを自公転ミキサーで混合することで、負極ペーストを作製した。

[0153] (g) 負極の形成

38mm \square 、厚み75 μ mの固体電解質層の一方側主面中央に、33mm \square 、厚みが70 μ mになるように負極ペーストを塗工した。80 $^{\circ}$ Cの恒温槽で1時間乾燥を行った。その後、N₂（99.99%）雰囲気中において、800 $^{\circ}$ C、2時間の条件で焼成を行い負極を形成した。負極の担持重量は、（負極形成後の積層体の重量）－（固体電解質層の重量）から求めた。求めた担持重量に、このうちの活物質の比率0.8をかけてハードカーボン活物質

重量を算出した。また、ハードカーボンの容量を 385 mAh/g として、負極の容量を算出した。その結果、負極の容量は、 0.3 mAh/cm^2 であった。

[0154] (h) 正極ペーストの塗工

固体電解質層の負極とは反対側の主面中央に、 33 mm 口、厚みが $300 \mu\text{m}$ になるように正極ペーストを塗工した。その後、 80°C の恒温槽で2時間乾燥した。

[0155] (i) 正極の形成

上記、正極ペースト塗工、乾燥後の固体電解質層を2枚、および、集電体としてのアルミ箔（厚さ $20 \mu\text{m}$ ）を用意し、固体電解質層—アルミ箔—固体電解質層の順番で重ねた。その際、いずれの固体電解質層も正極ペーストを塗工した主面がアルミ箔と接するように重ねた。その状態で、 N_2/H_2 （ $96/4$ 体積%）雰囲気中において、 500°C 、30分間保持の条件で焼成を行った。これにより、二次電池用電極合材（正極）を形成するとともに、1枚のアルミ箔に対して2つの正極層が形成された全固体電池を作製した。なお、正極の担持重量は、（正極形成後の積層体の重量）—（正極形成前の積層体の重量）—（アルミ箔重量）から求めた。求めた担持重量に、このうちの活物質の比率 0.865 をかけて $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 活物質の重量を算出した。 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶化ガラス（ $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 活物質）の容量を理論容量の 97 mAh/g として、正極の容量を算出した。その結果、正極の容量は、 0.5 mAh/cm^2 であった。また、負極の容量を正極の容量で除し、 N/P 比（負極容量/正極容量）を求めたところ、 N/P 比は、 0.6 であった。

[0156] (j) 充放電試験

全固体ナトリウムイオン二次電池を、アルミラミネートを用いて封入した。その際、正極層、負極層、第3の電極それぞれにタブを出した。次に、 60°C 及び 0.02 C の条件で全固体ナトリウムイオン二次電池の充放電を行った。

[0157] 実施例 17 の全固体二次電池では、エネルギー密度は 70 Wh/kg であり、50 サイクルの容量維持率は 95% であった。

符号の説明

[0158] 10, 20…二次電池用電極

2…集電体

3…電極層

30…全固体二次電池

34…固体電解質層

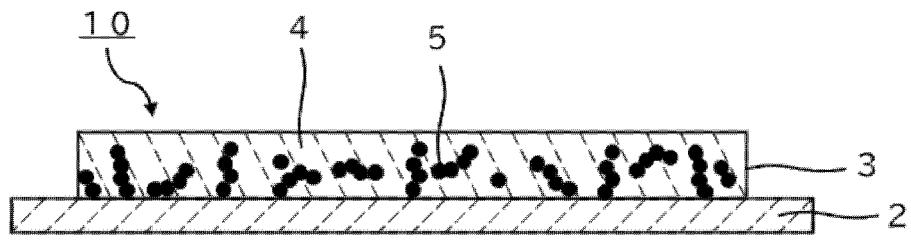
35…対極層

36…第2の集電体

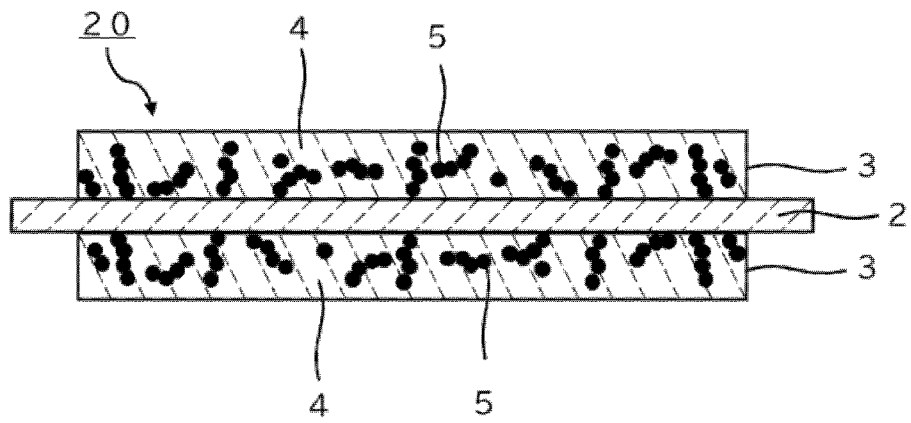
請求の範囲

- [請求項1] 集電体と、実質的に電極活物質結晶及び非晶質相を含む電極活物質と導電助剤からなる電極層とからなることを特徴とする二次電池用電極。
- [請求項2] 前記電極層には、 β' -アルミナ、 β -アルミナ、及びNASICON結晶を実質的に含まないことを特徴とする請求項1に記載の二次電池用電極。
- [請求項3] 前記電極層は、無機材料のみで構成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池用電極。
- [請求項4] 前記集電体の両主面上に前記電極層が形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池用電極。
- [請求項5] 請求項1又は2に記載の二次電池用電極の製造方法であって、集電体の主面上に、電極活物質前駆体及び導電助剤とを含んだ電極材料層を形成し、該電極材料層を焼成することにより前記電極層が形成されることを特徴とする二次電池用電極の製造方法。
- [請求項6] 請求項1又は2に記載の二次電池用電極を備える、全固体二次電池。

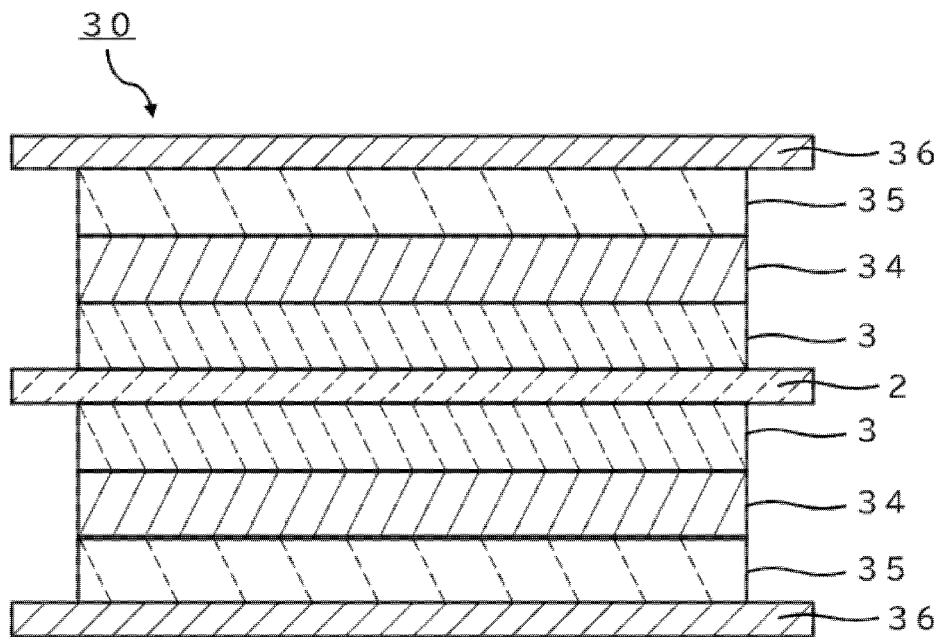
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/054</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/1391; H01M4/62 Z; H01M10/054; H01M10/0562		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/13; H01M4/1391; H01M4/62; H01M10/054; H01M10/0562		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-125547 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 25 July 2019 (2019-07-25)	1-6
A	WO 2017/073457 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 04 May 2017 (2017-05-04)	1-6
A	WO 2019/088139 A1 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 09 May 2019 (2019-05-09)	1-6
A	WO 2018/235828 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 27 December 2018 (2018-12-27)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/008731

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-125547 A	25 July 2019	(Family: none)	
WO 2017/073457 A1	04 May 2017	US 2018/0183044 A1 CN 108352530 A CN 115832288 A	
WO 2019/088139 A1	09 May 2019	US 2020/0259165 A1 EP 3706212 A1 CN 111433948 A CN 117352667 A	
WO 2018/235828 A1	27 December 2018	US 2020/0176774 A1 CN 110799671 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/1391; H01M4/62 Z; H01M10/054; H01M10/0562</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13; H01M4/1391; H01M4/62; H01M10/054; H01M10/0562</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-125547 A（日本電気硝子株式会社）25.07.2019（2019-07-25）</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/073457 A1（日本電気硝子株式会社）04.05.2017（2017-05-04）</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/088139 A1（国立大学法人東京大学）09.05.2019（2019-05-09）</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/235828 A1（株式会社村田製作所）27.12.2018（2018-12-27）</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2019-125547 A（日本電気硝子株式会社）25.07.2019（2019-07-25）	1-6	A	WO 2017/073457 A1（日本電気硝子株式会社）04.05.2017（2017-05-04）	1-6	A	WO 2019/088139 A1（国立大学法人東京大学）09.05.2019（2019-05-09）	1-6	A	WO 2018/235828 A1（株式会社村田製作所）27.12.2018（2018-12-27）	1-6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
A	JP 2019-125547 A（日本電気硝子株式会社）25.07.2019（2019-07-25）	1-6															
A	WO 2017/073457 A1（日本電気硝子株式会社）04.05.2017（2017-05-04）	1-6															
A	WO 2019/088139 A1（国立大学法人東京大学）09.05.2019（2019-05-09）	1-6															
A	WO 2018/235828 A1（株式会社村田製作所）27.12.2018（2018-12-27）	1-6															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16.05.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.05.2024</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>梅野 太郎 4M 1966</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/008731

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-125547 A	25.07.2019	(ファミリーなし)	
WO 2017/073457 A1	04.05.2017	US 2018/0183044 A1 CN 108352530 A CN 115832288 A	
WO 2019/088139 A1	09.05.2019	US 2020/0259165 A1 EP 3706212 A1 CN 111433948 A CN 117352667 A	
WO 2018/235828 A1	27.12.2018	US 2020/0176774 A1 CN 110799671 A	