

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/093273

発行日 令和2年11月19日(2020.11.19)

(43) 国際公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>HO 1 M 10/0562 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0562	5G301
<b>HO 1 M 10/054 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/054	5H029
<b>HO 1 M 4/58 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/58	5H050
<b>HO 1 B 1/06 (2006.01)</b>	HO 1 B 1/06	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

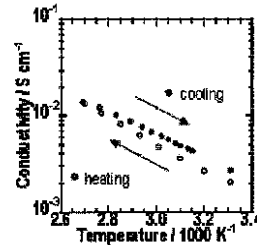
出願番号 特願2019-552777 (P2019-552777)	(71) 出願人 519135633 公立大学法人大阪 大阪府大阪市阿倍野区旭町一丁目2番7-601号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/041013	
(22) 国際出願日 平成30年11月5日(2018.11.5)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-217782 (P2017-217782)	(74) 代理人 100065248 弁理士 野河 信太郎
(32) 優先日 平成29年11月10日(2017.11.10)	(74) 代理人 100159385 弁理士 甲斐 伸二
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100163407 弁理士 金子 裕輔
	(74) 代理人 100166936 弁理士 稲本 潔
	(72) 発明者 林 晃敏 大阪府堺市中央区学園町1番1号 大阪府立 大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体ナトリウム電池用の固体電解質及び全固体ナトリウム電池

## (57) 【要約】

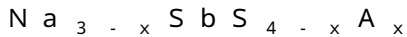
下記式： $\text{Na}_{3-x}\text{SbS}_{4-x}\text{A}_x$ （式中、Aは、F、Cl、Br、I、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{BH}_4$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{BH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 及び $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ から選択され、 $x$ は $0 < x < 3$ である）で表される全固体二次電池用の固体電解質。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式：



(式中、Aは、F、Cl、Br、I、NO<sub>3</sub>、BH<sub>4</sub>、BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、ClO<sub>4</sub>、BH<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N及び[B(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]から選択され、xは0 < x < 3である)

で表される全固体ナトリウム電池用の固体電解質。

## 【請求項 2】

前記Aが、F、Cl、Br及びIから選択される請求項1に記載の全固体ナトリウム電池用の固体電解質。 10

## 【請求項 3】

前記xは、Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>よりも大きいイオン伝導度を示す固体電解質を提供し得る範囲を示す請求項1に記載の全固体ナトリウム電池用の固体電解質。

## 【請求項 4】

前記AがClであり、前記xが0.01~0.12である請求項1に記載の全固体ナトリウム電池用の固体電解質。

## 【請求項 5】

前記AがBrであり、前記xが0.01~0.12である請求項1に記載の全固体ナトリウム電池用の固体電解質。 20

## 【請求項 6】

正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備え、

前記固体電解質層が、請求項1に記載の固体電解質を含む層である全固体ナトリウム電池。

## 【請求項 7】

前記正極が金属硫化物を正極活物質として、前記負極がNa合金を負極活物質として、それぞれ含む請求項6に記載の全固体ナトリウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、全固体ナトリウム電池用の固体電解質及び全固体ナトリウム電池に関する。更に詳しくは、本発明は、全固体ナトリウム電池用の、イオン伝導度の向上した固体電解質、及びそれを含む全固体ナトリウム電池に関する。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

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イオン電池の需要が増大している。しかし、リチウムイオン電池は、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、リチウムに代えて、資源量が豊富なナトリウムを使用することが提案されている。

また、安全性の確保の観点から、電解質に液体を使用せず、固体の電解質(固体電解質)を使用した全固体ナトリウム電池が盛んに研究されている。 40

ところで固体電解質には、全固体ナトリウム電池の放電容量等の物性を向上させる観点から、より高いイオン伝導度が求められている。特に全固体ナトリウム二次電池は、充放電容量、サイクル数等の物性を向上させる観点から、より高いイオン伝導度が固体電解質に求められている。この観点から、A. Banerjee et al., Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016) 9634. (非特許文献1)及びH. Wang et al., Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016) 9551. (非特許文献2)では、Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>が高いイオン伝導度を示し、加えて、高い大気安定性を示すことが報告されている。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】 50

## 【 0 0 0 3 】

【非特許文献 1】A. Banerjee et al., Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016) 9634.

【非特許文献 2】H. Wang et al., Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016) 9551.

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 4 】

上記  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  でも十分ではなく、より高いイオン伝導度を示す固体電解質を提供することが望まれていた。

## 【課題を解決するための手段】

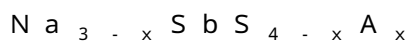
## 【 0 0 0 5 】

10

本発明の発明者等は、 $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  中の S 原子を種々の物質で置換することを試みた。その結果、特定の物質であれば、 $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  より高いイオン伝導度を示す固体電解質を提供できることを見だし本発明に到った。

## 【 0 0 0 6 】

かくして本発明によれば、下記式：



(式中、A は、F、Cl、Br、I、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{BH}_4$ 、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{BH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$  及び  $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  から選択され、x は  $0 < x < 3$  である)

で表される全固体ナトリウム電池用の固体電解質が提供される。

20

また、本発明によれば、正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備え、

前記固体電解質層が、上記固体電解質を含む層である全固体ナトリウム電池が提供される。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 0 7 】

本発明によれば、より高いイオン伝導度を示す固体電解質、及びそれを用いた全固体ナトリウム電池を提供できる。

また、以下の構成のいずれかを有する場合、より高いイオン伝導度を示す固体電解質を提供できる。

30

(1) A が、F、Cl、Br 及び I から選択される。

(2) x は、 $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  よりも大きいイオン伝導度を示す固体電解質を提供し得る範囲を示す。

(3) A が Cl であり、 $x = 0.01 \sim 0.12$  である。

(4) A が Br であり、 $x = 0.01 \sim 0.12$  である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 0 8 】

【図 1】実施例 1 及び比較例 1 のガラス状のペレットの XRD パターンである。

【図 2】実施例 1 及び比較例 1 のガラス状のペレットの DTA 曲線である。

【図 3】実施例 1 及び比較例 1 のガラス状及びガラスセラミックス状のペレットの XRD パターンである。

40

【図 4】実施例 1 のペレットの加熱冷却工程での導電率を示すグラフである。

【図 5】実施例 1 のペレットのインピーダンスプロットである。

【図 6】実施例 1 のガラス状のペレットの SEM 写真である。

【図 7】実施例 1 の 170 ° で加熱したガラスセラミックス状のペレットの SEM 写真である。

【図 8】実施例 1 の 290 ° で加熱したガラスセラミックス状のペレットの SEM 写真である。

【図 9】実施例 2 のペレットの SEM 写真である。

【図 10】実施例 1 のペレットの大気安定性評価に使用する装置の概略図である。

50

【図 1 1】実施例 1 のペレットの経時毎の  $H_2S$  量を示すグラフである。

【図 1 2】実施例 1 の固体電解質を用いた全固体ナトリウム電池の充放電挙動を示すグラフである。

【図 1 3】実施例 3 のガラスセラミックス状のペレットの XRD パターンである。

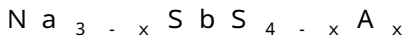
【図 1 4】実施例 4 のペレットの導電率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(全固体ナトリウム電池用の固体電解質)

固体電解質は、下記式：



で表される。式中、A は、F、Cl、Br、I、 $NO_3$ 、 $BH_4$ 、 $BF_4$ 、 $PF_6$ 、 $ClO_4$ 、 $BH_4$ 、 $CF_3SO_3$ 、 $(CF_3SO_2)_2N$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N$ 、 $(FSO_2)_2N$  及び  $[B(C_2O_4)_2]$  から選択される。A は、一種類からなってもよく、複数種の組み合わせからなってもよい。A は、ハロゲン原子、即ち、F、Cl、Br 及び I から選択されることが好ましい。

x は  $0 < x < 3$  である。x は、0.001、0.002、0.004、0.006、0.008、0.01、0.012、0.015、0.02、0.05、0.1、0.12、0.25、0.5、1.5、2.5、2.9 等の種々の値をとり得る。また、x は A の価数に応じてその範囲が変化する。x は、 $Na_3SbS_4$  よりも大きいイオン伝導度（導電率）を示す固体電解質を提供し得る範囲を示すことが好ましい。x は、A が Cl の場合、0.01 ~ 0.12 であることが好ましく、A が Br の場合、0.01 ~ 0.12 であることが好ましい。

【0010】

固体電解質は、ガラス状であっても、ガラスセラミックス状であってもよい。なお、ガラス状とは、実質的に非結晶状態を意味する。ここで、実質的とは、100%非結晶状態に加えて、結晶状態の固体電解質が微分散している場合を含んでいる。ガラスセラミックス状とは、ガラス状の固体電解質をガラス転移点以上の温度で加熱することにより生じる状態を意味する。

ガラスセラミックス状の固体電解質は、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質量%以上であってもよく、80質量%以上であってもよい。なお、結晶質部の割合は固体 NMR により測定可能である。

結晶質部は、立方晶及び / 又は正方晶からなってもよい。

更に、ガラスセラミックス状の固体電解質は、対応するガラス状の固体電解質に存在していたガラス転移点が存在しないものであってもよい。

上記固体電解質は、一種類からなってもよく、複数種の混合物からなってもよい。

【0011】

固体電解質の製造方法は、その原料を混合可能な方法であれば、特に限定されない。ここで、原料としては、例えば、 $Na_2S$ 、 $Sb_2S_3$ 、S 及び A のナトリウム塩の混合物が挙げられる。

混合可能な方法としては、より均一に各成分を混合する観点から、メカニカルミリング処理が好ましい。

メカニカルミリング処理は、均一に各成分を混合できさえすれば、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、台盤が自転の向きと逆方向に公転回転するため、高い衝撃エネルギーを効率よく発生できるので、好ましい。

【0012】

10

20

30

40

50

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、原料を均一に混合できる。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、0.1～100時間の処理時間、1～100kWh/原料1kgの条件が挙げられる。

上記メカニカルミリング処理により、ガラス状の固体電解質が得られる。ガラスセラミックス状の固体電解質は、ガラス状の固体電解質をガラス転移点以上の温度(例えば、100～400)で加熱することにより得ることができる。

#### 【0013】

(全固体ナトリウム電池)

全固体ナトリウム電池は、一次電池でも、二次電池でもよい。二次電池の場合、充放電容量及び/又はサイクル数を向上できる。

全固体ナトリウム電池は、正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備えている。

固体電解質層は、上記固体電解質を含む層である。

固体電解質層には、上記固体電解質以外に、全固体ナトリウム電池に使用されている他の成分を含んでいてもよい。例えば、P、Si、Ge、B、Al、Ga、Sn、As、Ti、Fe、Zn及びBi等の金属酸化物、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、ポリエチレン等の結着材が挙げられる。

固体電解質は、例えば、所定の厚さになるようにプレスすることにより固体電解質層とすることができる。固体電解質層の厚さは、例えば、0.1～1mmとすることができる。

#### 【0014】

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

正極活物質としては、例えば、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{NaCoO}_2$ 、 $\text{NaMnO}_2$ 、 $\text{NaVO}_2$ 、 $\text{NaCrO}_2$ 、 $\text{NaNiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{NaMn}_2\text{O}_4$ 等のNa含有酸化物、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{TiS}_2$ 等の金属硫化物、S、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。正極活物質は $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiS}$ 等の材料で被覆されていてもよい。

結着材としては、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。

導電材としては、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、デンプンブラック、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、固体電解質層に使用される電解質が挙げられる。本発明の固体電解質を使用することも可能である。

正極は、例えば、正極活物質及び、任意に結着材、導電材、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。

#### 【0015】

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、結着材、導電材、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、Sb等の金属、Na合金、グラファイト、ハードカーボン、 $\text{Na}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{SnO}$ 等の種々の遷移金属酸化物等が挙げられる。

結着材、導電材及び電解質は、上記正極の欄で挙げた物をいずれも使用できる。

負極は、例えば、負極活物質及び、任意に結着材、導電材、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

10

20

30

40

50

ある。

正極及び/又は負極は、SUS（ステンレススチール）、アルミニウム又は銅等の集電体上に形成されていてもよい。

全固体ナトリウム電池は、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。

#### 【0016】

負極と固体電解質層との間には、Au、Pt、In、Al、Sn、Si等から選択される金属層を設けてもよい。また、金属層は、正極と固体電解質層との間に設けられていてもよい。

金属層は、負極及び/又は正極の一部を覆っていてもよいが、よりサイクル寿命を延ばす観点から、全面を覆っていることが好ましい。

10

金属層は、気相法により形成できる。気相法により形成することで、固体電解質層の表面に密着性よく、かつ緻密に形成できる。その結果、充放電時のNaの溶解及び析出により生じるデンドライトの発生を抑制できるため、サイクル寿命を延ばすことが可能となる。また、金属層表面の凹凸が、固体電解質層表面の凹凸より小さくなるように、金属層が形成されていることが好ましい。このように形成することで、固体電解質層と負極及び/又は正極との密着性を向上でき、その結果、長サイクル寿命の全固体ナトリウム二次電池を提供できる。

気相法としては、蒸着法、CVD法、スパッタ法等が挙げられる。この内、蒸着法が簡便である。

20

金属層の厚さは、Naの溶解及び析出の可逆性を改善できさえすれば特に限定されない。例えば、0.01~10 $\mu$ mの厚さとすることができる。より好ましい厚さは、0.03~0.1 $\mu$ mである。

#### 【実施例】

#### 【0017】

以下、実施例及び比較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。以下の実施例及び比較例において、Na<sub>2</sub>Sはナガオ社製（純度>99.1%）、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>はAldrich社製（純度>99.995%）、SはAldrich社製（純度>99.98%）、NaClはAldrich社製（純度>99.999%）、NaBrはAldrich社製（純度>99.999%）を用いた。

30

#### 実施例1

Na<sub>2</sub>S、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、S及びNaClを2.875:1:2:0.125のモル比となるように計量し、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、ガラス状のNa<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub>（x=0.0625）を得た。

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ZrO<sub>2</sub>製であり、45mlのポット内に直径4mmのボールが2500個入っているミルを使用した。メカニカルミリング処理は、投入量2g、210rpmの回転速度、室温、乾燥アルゴングローブボックス内で50時間行った。

ガラス状のNa<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub>（x=0.0625）を室温（25 $^{\circ}$ C）から170 $^{\circ}$ C又は290 $^{\circ}$ Cで1時間加熱することで、ガラスセラミック状のNa<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub>（x=0.0625）を得た。

40

得られたガラス状及びガラスセラミック状のNa<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub>（x=0.0625）80mgを室温（約25 $^{\circ}$ C）で0.1時間プレス（圧力360MPa）することで直径10mm、厚さ約1mmのガラス状及びガラスセラミック状のペレットを得た。

#### 【0018】

#### 実施例2

170 $^{\circ}$ Cの加熱により得られたガラスセラミック状のNa<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub>（x=0.0625）のペレット製造時の温度を室温から170 $^{\circ}$ Cに変更すること以外は

50

、実施例 1 と同様にしてガラスセラミック状のペレットを得た。

比較例 1

$\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  及び  $\text{S}$  を 3 : 1 : 2 のモル比となるように計量し、遊星型ボールミルに投入すること以外は実施例 1 と同様にしてガラス状及びガラスセラミック状の  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  ( $x = 0$ ) を得た。また、実施例 1 と同様にしてガラス状及びガラスセラミック状のペレットを得た。

【0019】

(考察)

(1) 実施例 1 及び比較例 1 のガラス状のペレットの XRD 測定

得られた 2 種類のガラス状のペレットの XRD パターンを図 1 に示す。図 1 には、立方晶 (cubic) の  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  の XRD パターンも示す。図 1 から、実施例 1 及び比較例 1 では、立方晶  $\text{Na}_{3-x}\text{SbS}_{4-x}\text{Cl}_x$  が析出していることが分かる。

10

(2) 実施例 1 及び比較例 1 のガラス状のペレットの DTA 曲線の測定

得られた 2 種類のガラス状のペレットの DTA 曲線を図 2 に示す。図 2 中、矢印は、ガラス状からガラスセラミック状への加熱温度を意味する。この加熱温度は、比較例 1 のガラス状のペレットのピークに基づいて設定した。

(3) 実施例 1 及び比較例 1 のガラス状及びガラスセラミック状のペレットの XRD 測定

得られた 4 種類のガラス状及びガラスセラミック状のペレットの XRD パターンを図 3 に示す。図 3 には、立方晶の  $\text{NaSbS}_2$  の XRD パターンも示す。図 3 から、実施例 1 及び比較例 1 において、170 の加熱温度では、より高い結晶性の立方晶  $\text{Na}_{3-x}\text{SbS}_{4-x}\text{Cl}_x$  が析出していることが分かる。290 の加熱温度では、より高い結晶性の立方晶  $\text{Na}_{3-x}\text{SbS}_{4-x}\text{Cl}_x$  が析出していると共に、一部正方晶  $\text{Na}_{3-x}\text{SbS}_{4-x}\text{Cl}_x$  (図 3 中、ひし形のピーク) が析出していることが分かる。

20

(4) 実施例 1、2 及び比較例 1 のペレットの導電率及び活性化エネルギー

上記ペレットの導電率及び活性化エネルギーを表 1 に示す。表 1 中、G はガラス状態、GC はガラスセラミック状態を意味する (以下、同じ)。

【0020】

【表 1】

	状態	加熱温度	ペレット製造時 加熱有無	導電率 $\text{Scm}^{-1}$	活性化エネルギー $\text{kJmol}^{-1}$
比較例1	G	未加熱	無:室温	$3.3 \times 10^{-4}$	31
	GC	170°C	無:室温	$9.4 \times 10^{-4}$	26
	GC	290°C	無:室温	$2.4 \times 10^{-4}$	28
実施例1	G	未加熱	無:室温	$1.6 \times 10^{-3}$	27
	GC	170°C	無:室温	$2.6 \times 10^{-3}$	23
	GC	290°C	無:室温	$5.0 \times 10^{-4}$	27
実施例2	GC	170°C	有:170°C	$5.3 \times 10^{-3}$	23

30

40

【0021】

実施例 1 と比較例 1 とから、ガラス状、170 加熱及び 290 加熱のいずれにおいても、実施例 1 の Cl を含むペレットが高い導電率を示すことが分かる。実施例 1 と実施例 2 とから、ペレット製造時に加熱することで、より高い導電率を示すペレットが得られることが分かる。

(5) 実施例 1 のペレットの加熱冷却工程での導電率及びインピーダンスプロット

実施例 1 の 170 で加熱して得られたガラスセラミックのペレットの加熱冷却工程での導電率及びインピーダンスプロットを図 4 及び 5 に示す。図 4 から、冷却時の方が向上した導電率を示すことが分かる。図 5 から全固体ナトリウム二次電池に使用し得る固体

50

電解質であることが分かる。

(6) 実施例1、2及び比較例1のペレットの嵩密度、見かけ密度及び相対密度

実施例1、2及び比較例1のペレットの嵩密度、見かけ密度及び相対密度を算出した。嵩密度は、ペレットの重量と体積から算出した。見かけ密度は、乾式密度計(島津製作所製 AccuPyc II 1340)を用いて算出した。相対密度は、嵩密度÷見かけ密度により算出した。算出結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

	状態	加熱温度	ペレット製造時加熱有無	嵩密度 g/cm <sup>-3</sup>	見かけ密度 g/cm <sup>-3</sup>	相対密度 %
比較例1	G	未加熱	無:室温	2.295	2.707	84.8
	GC	170°C	無:室温	2.047	2.805	73.0
	GC	290°C	無:室温	2.104	2.858	73.6
実施例1	G	未加熱	無:室温	2.280	2.711	84.1
	GC	170°C	無:室温	1.743	2.818	61.8
	GC	290°C	無:室温	2.434	2.859	85.1
実施例2	GC	170°C	有:170°C	2.713	2.818	96.3

10

20

【0023】

実施例1と実施例2とから、ペレット製造時に加熱することで、高い相対密度を示すペレットが得られることが分かる。

(7) 実施例1及び2のSEM写真

実施例1のガラス状のペレット、170 で加熱したガラスセラミックス状のペレットの、290 で加熱したガラスセラミックス状のペレットの、それぞれのSEM写真を図6~8に示す。実施例2のペレットのSEM写真を図9に示す。図6~9において、(a)は1000倍の、(b)は5000倍の倍率のSEM写真である。これら写真から、上記表2と同様の傾向があることが分かる。

30

(8) 実施例1のプレス前の170 で加熱したガラスセラミックス状のNa<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x=0.0625)の大気安定性評価

図10に示す、室温(約25)、湿度70%に維持された内容量2000cm<sup>3</sup>のデシケータ1中に上記Na<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x=0.0625)2を約0.05g置いた。デシケータ1内には、H<sub>2</sub>Sセンサ(イチネンジコー社製GBL-HS)3を予め置いた。経時毎のH<sub>2</sub>S量を測定し、結果を図11に示した。Na<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x=0.0625)は、高湿度の大気下に長時間放置しても、分解せず、H<sub>2</sub>Sをほとんど生じないことが分かる。

【0024】

(9) 全固体ナトリウム二次電池の作製例

40

実施例1において、170 で加熱して得たNa<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x=0.0625)ガラスセラミックス状固体電解質を使用した。

負極活物質にNa<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub>合金、上記ガラスセラミックス状固体電解質、正極活物質にTiS<sub>2</sub>を用いて、全固体ナトリウム二次電池を作製した。

得られた全固体ナトリウム二次電池に、室温下、電流密度0.013mAcm<sup>-2</sup>、カットオフ電圧1.17-2.40Vで充放電した場合における充放電曲線を図12に示す。作製した電池は5回の充放電の間、TiS<sub>2</sub>の重量あたり約100mAhg<sup>-1</sup>の容量を保持した。Na<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x=0.0625)ガラスセラミックス状固体電解質は全固体ナトリウム二次電池の固体電解質として使用できることが分かる。

【0025】

50



## 実施例 3

Na<sub>2</sub>S、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、S 及び NaCl を 2.75 : 1 : 2 : 0.25 のモル比となるように計量し、加熱温度を 290 とすること以外は、実施例 1 と同様にしてガラスセラミックス状のペレット：Na<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x = 0.125) を得た。

## 実施例 4

Na<sub>2</sub>S、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、S 及び NaBr を 2.875 : 1 : 2 : 0.125 のモル比となるように計量すること以外は、実施例 2 と同様にしてガラスセラミックス状のペレット：Na<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0.0625) を得た。

【0026】

(考察)

(1) 実施例 3 のガラスセラミックス状のペレットの XRD 測定

実施例 3 のガラスセラミックス状のペレットの XRD パターンを図 13 に示す。図 13 から、主に立方晶 Na<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub> が析出していることが分かる (図中のプロット)。

(2) 実施例 3 及び 4 のペレットの導電率

上記ペレットの導電率を表 3 に示す。

【0027】

【表 3】

	状態	加熱温度	ペレット製造時 加熱有無	導電率 Scm <sup>-1</sup>
実施例 3	GC	290°C	無:室温	4.5×10 <sup>-4</sup>
実施例 4	GC	170°C	有:170°C	1.4×10 <sup>-3</sup>

【0028】

実施例 3 から、Cl (x = 0.125) を含むペレットが、Cl (x = 0.0625) と比べて低い、比較例 1 より高い導電率を示すことが分かる。

(3) 実施例 4 のペレットの導電率プロット

実施例 4 のガラスセラミックス状のペレットの導電率プロットを図 14 に示す。図 14 から、室温で高い導電率を示すことが分かる。

【符号の説明】

【0029】

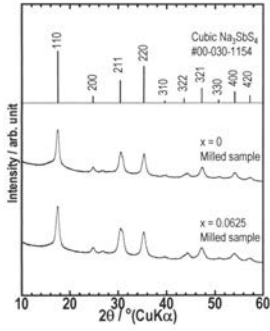
1 デシケータ 1、2 Na<sub>3-x</sub>SbS<sub>4-x</sub>Cl<sub>x</sub> (x = 0.0625)、3 H<sub>2</sub>S センサ

10

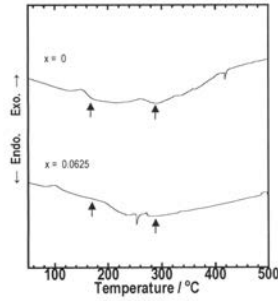
20

30

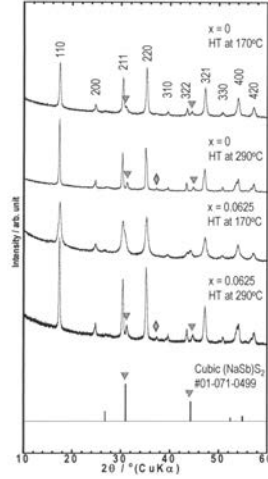
【 図 1 】



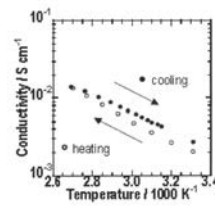
【 図 2 】



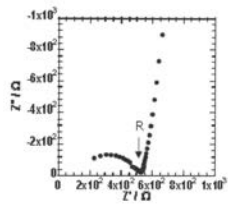
【 図 3 】



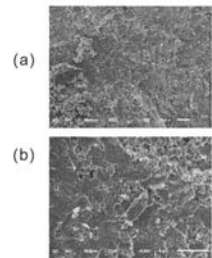
【 図 4 】



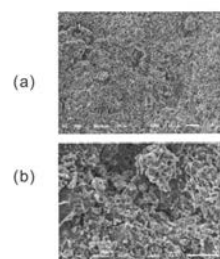
【 図 5 】



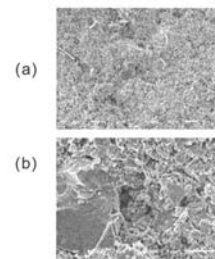
【 図 6 】



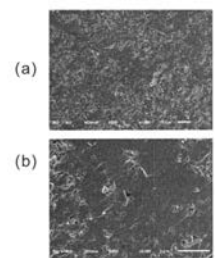
【 図 7 】



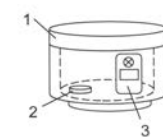
【 図 8 】



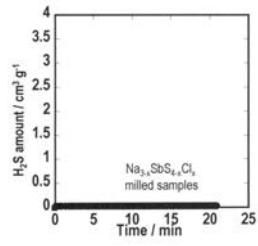
【 図 9 】



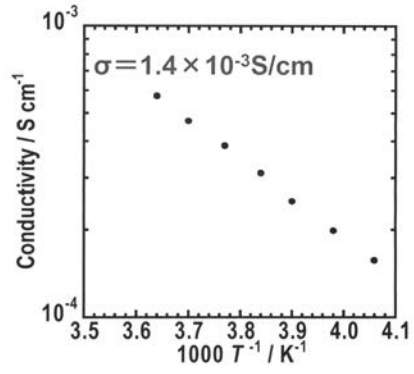
【 図 10 】



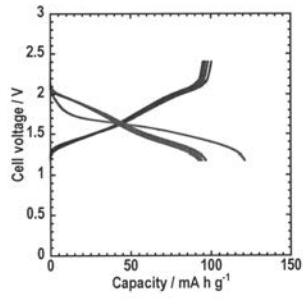
【 1 1 】



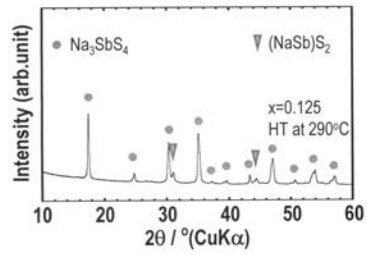
【 1 4 】



【 1 2 】



【 1 3 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/041013
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01M4/40(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M10/0562, H01B1/06, H01B1/10, H01M4/40, H01M4/58, H01M10/054		
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		1971-2019
Registered utility model specifications of Japan		1996-2019
Published registered utility model applications of Japan		1994-2019
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Angrew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 9634-9638	1-7
A	CN 106785010 A (YANSHAN UNIVERSITY) 31 May 2017, entire text (Family: none)	1-7
A	KR 10-2017-0112033 A (UNIST (ULSAN NAT INST OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 12 October 2017, entire text (Family: none)	1-7
P, X	CN 107482249 A (LU RONGHONG) 15 December 2017, claims 1-4, examples 1-5 (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 23 January 2019 (23.01.2019)		Date of mailing of the international search report 05 February 2019 (05.02.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	KR 10-2018-0033838 A (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 04 April 2018, entire text (Family: none)	1-3, 6
P, A	KR 10-2018-0072116 A (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 29 June 2018, entire text (Family: none)	1-7
P, A	KR 10-2018-0080501 A (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 12 July 2018, entire text (Family: none)	1-7
P, A	KR 10-1867555 B1 (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 14 June 2018, entire text (Family: none)	1-7
P, A	KR 10-2018-0072113 A (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 29 June 2018, entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 1 0 1 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01M4/40(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0562, H01B1/06, H01B1/10, H01M4/40, H01M4/58, H01M10/054			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年			
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)			
C. 関連すると認められる文献			
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	Angrew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 9634-9638	1-7	
A	CN 106785010 A (燕山大学) 2017.05.31, 全文 (ファミリーなし)	1-7	
A	KR 10-2017-0112033 A (UNIST(ULSAN NAT INST OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 2017.10.12, 全文 (ファミリーなし)	1-7	
P, X	CN 107482249 A (LU RONGHONG) 2017.12.15, 請求項1-4、実施例1-5、(ファミリーなし)	1-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「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		「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 23.01.2019		国際調査報告の発送日 05.02.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 瀧 恭子	4X 3559
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 1 0 1 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
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
P, A	KR 10-2018-0033838 A (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 2018. 04. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6
P, A	KR 10-2018-0072116 A (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 2018. 06. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-7
P, A	KR 10-2018-0080501 A (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 2018. 07. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-7
P, A	KR 10-1867555 B1 (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 2018. 06. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-7
P, A	KR 10-2018-0072113 A (UNIST ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECH) 2018. 06. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-7

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 辰巳砂 昌弘

大阪府堺市中区学園町1番1号 大阪府立大学内

(72)発明者 作田 敦

大阪府堺市中区学園町1番1号 大阪府立大学内

Fターム(参考) 5G301 CA05 CA17 CA22 CD01

5H029 AJ02 AK01 AK03 AK05 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11

AL13 AM12 HJ02

5H050 AA02 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CA11 CB01 CB02 CB03

CB07 CB08 CB11 CB12 HA02

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。