

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-203565  
(P2013-203565A)

(43) 公開日 平成25年10月7日(2013.10.7)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO1G	51/00 (2006.01)	CO1G 51/00 B	4G002
CO1G	49/00 (2006.01)	CO1G 49/00 A	4G048
HO1M	4/525 (2010.01)	HO1M 4/52 102	5H029
HO1M	10/054 (2010.01)	HO1M 10/00 104	5H050

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2012-72126 (P2012-72126)  
(22) 出願日 平成24年3月27日 (2012. 3. 27)

(71) 出願人 803000115  
学校法人東京理科大学  
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地  
(74) 代理人 100106002  
弁理士 正林 真之  
(72) 発明者 駒場 慎一  
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内  
(72) 発明者 藪内 直明  
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内  
(72) 発明者 吉田 紘章  
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内  
Fターム(参考) 4G002 AA10 AB02 AD04 AE05  
最終頁に続く

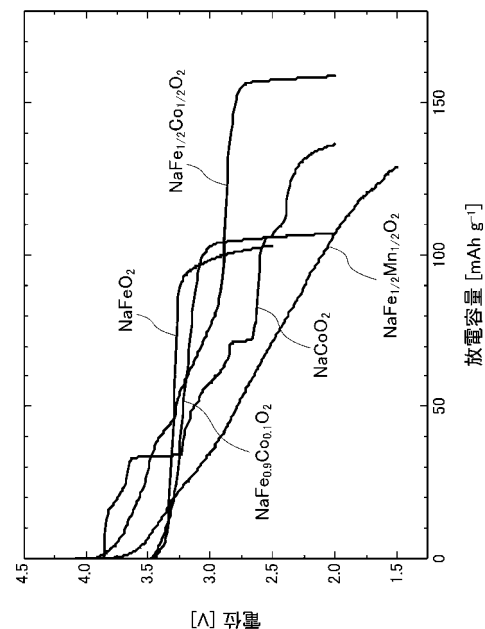
(54) 【発明の名称】 複合金属酸化物、ナトリウム二次電池用正極活物質、ナトリウム二次電池用正極、及びナトリウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電位領域で高い放電容量を発揮でき、充放電を繰り返した際の放電容量維持率が大きいナトリウム二次電池を得るための技術を提供する。

【解決手段】  $\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  (式中のxは2/3以上1以下であり、yは1/3以上0.95以下である。) で表され、O3型層状構造を有する酸化物から構成される複合金属酸化物を用いる。上記式におけるyの値は1/3以上2/3以下であるものが好ましい。

【選択図】 図6



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 ( I ) で表され、O 3 型層状構造を有する酸化物から構成される複合金属酸化物



(式 ( I ) 中の x は 2 / 3 以上 1 以下であり、y は 1 / 3 以上 0 . 9 5 以下である。)

## 【請求項 2】

前記 y は、1 / 3 以上 2 / 3 以下である請求項 1 に記載の複合金属酸化物。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の複合金属酸化物から構成されるナトリウム二次電池用正極活物質。 10

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の正極活物質を備えたナトリウム二次電池用正極。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載の正極を備えたナトリウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複合金属酸化物、ナトリウム二次電池用正極活物質、ナトリウム二次電池用正極、及びナトリウム二次電池に関する。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、高エネルギー密度の二次電池として、電解質塩を非水溶媒に溶解させた非水電解液を使用し、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにしたリチウム二次電池が多く利用されている。具体的に、リチウム二次電池は、携帯電話やノートパソコン等の小型電源として既に実用化されている。また、リチウム二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車等の自動車用電源や分散型電力貯蔵用電源等の大型電源として使用可能であることから、その需要は増大しつつある。

## 【0003】

しかしながら、リチウム二次電池は、電極を構成する材料に、リチウム等の稀少金属元素が多く含有されている。このため、大型電源の需要の増大に対応するための上記材料の供給不安定が懸念されている。 30

## 【0004】

上記の供給懸念を解決するために、ナトリウム二次電池の研究が進められている。ナトリウム二次電池に用いられる正極活物質は、リチウムの代わりに、資源量が豊富でしかも安価なナトリウムを含む。したがって、ナトリウム二次電池を実用化することができれば、大型電源を大量に供給可能になる。

## 【0005】

ナトリウム二次電池用の正極活物質としては、Na、Mn、Fe等の複合金属酸化物が使用されている。特に、充放電を繰り返した際の放電容量維持率が大きいナトリウム二次電池を実現できる正極活物質が、特許文献 1 に開示されている。 40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特開 2010 - 80424 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

特許文献 1 に記載の正極活物質を用いて製造されたナトリウム二次電池であっても、そのナトリウム二次電池の性能は、現在実用化されているリチウム二次電池の性能と比較し 50

て十分とはいえない。そこで、ナトリウム二次電池の実用化のために、ナトリウム二次電池の性能向上が求められる。

【0008】

本発明は、ナトリウム二次電池の性能を向上するためになされたものであり、その目的は、高電位領域で高い放電容量を発揮でき、充放電を繰り返した際の放電容量維持率が大きいナトリウム二次電池を得るための技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、 $\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中の $x$ は $2/3$ 以上 $1$ 以下であり、 $y$ は $1/3$ 以上 $0.95$ 以下である。）で表され、 $\text{O}_3$ 型層状構造を有する酸化物から構成される複合金属酸化物を用いれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には本発明は以下のものを提供する。

10

【0010】

(1) 下記式(I)で表され、 $\text{O}_3$ 型層状構造を有する酸化物から構成される複合金属酸化物。



(式(I)中の $x$ は $2/3$ 以上 $1$ 以下であり、 $y$ は $1/3$ 以上 $0.95$ 以下である。)

【0011】

(2) 前記 $y$ は、 $1/3$ 以上 $2/3$ 以下である(1)に記載の複合金属酸化物。

20

【0012】

(3) (1)又は(2)に記載の複合金属酸化物から構成されるナトリウム二次電池用正極活物質。

【0013】

(4) (3)に記載の正極活物質を備えたナトリウム二次電池用正極。

【0014】

(5) (4)に記載の正極を備えたナトリウム二次電池。

【発明の効果】

【0015】

本発明の複合金属酸化物を、ナトリウム二次電池の正極の正極活物質として用いれば、ナトリウム二次電池は高電位領域で高い放電容量を示し、充放電を繰り返した際の放電容量維持率が高い。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は実施例1の複合金属酸化物のX線回折パターンである。

【図2】図2は実施例2の複合金属酸化物のX線回折パターンである。

【図3】図3は比較例1の複合金属酸化物のX線回折パターンである。

【図4】図4は比較例2の複合金属酸化物のX線回折パターンである。

【図5】図5は比較例3の複合金属酸化物のX線回折パターンである。

【図6】図6は実施例及び比較例の放電曲線を示す図である。

40

【図7】図7は実施例及び比較例の、サイクル数と放電容量との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

【0018】

<複合金属酸化物>

本発明の複合金属酸化物は下記式(I)で表され、 $\text{O}_3$ 型層状構造を有する酸化物から構成される。この複合金属酸化物がナトリウム二次電池用の正極活物質として用いられることで、ナトリウム二次電池は高電位領域で高い放電容量を示し、充放電を繰り返した際

50

の放電容量維持率も高い値を示す。



(式(I)中の $x$ は $2/3$ 以上 $1$ 以下であり、 $y$ は $1/3$ 以上 $0.95$ 以下である。)

【0019】

本発明の複合金属酸化物はO3型層状構造を有する酸化物である。O3型層状構造であることは、複合金属酸化物のX線回折パターンにより確認することができる。具体的には実施例に記載の方法で確認することができる。

【0020】

また、本発明の複合金属酸化物は、充電時にナトリウムの脱離とともにO3型層状構造からP3型層状構造に変化し、その後P3型層状構造からO3型層状構造に変化する。このような構造変化を経る複合金属酸化物を正極活物質として用いることで、ナトリウム二次電池は高電位領域で高い放電容量を示し、放電容量維持率が高い値を示すと考えられる。なお、上記構造変化は、複合金属酸化物のX線回折パターンにより確認することができる。

【0021】

式(I)中の $x$ は複合金属酸化物中のナトリウムの含有割合を表しており $2/3$ 以上 $1$ 以下である。ナトリウム二次電池の正極活物質として本発明の複合金属酸化物を用いる観点から、 $x$ は $2/3$ 以上 $5/6$ 以下であることが好ましい。

【0022】

式(I)中の $y$ はFeの含有割合とCoの含有割合を表し、 $1/3$ 以上 $0.95$ 以下である。本発明の複合金属酸化物では、FeとCoとの合計量に対するFeの含有量が $1/3$ 以上でありFeの含有量が多いため、複合金属酸化物の製造コストが抑えられる。

【0023】

Feの含有量とCoの含有量との比(Fe:Co)が $1:1$ に近い複合金属酸化物をナトリウム二次電池の正極活物質として用いた場合、非常に高い放電容量を示すナトリウム二次電池になり、放電容量維持率も高い値を示す。「 $1:1$ に近い」とは $y$ が $1/3$ 以上 $2/3$ 以下の範囲である。

【0024】

複合金属酸化物は、複合金属酸化物となり得る組成を有する原料を焼成することによって製造できる。原料としては金属含有化合物の混合物が挙げられる。この混合物を焼成することによって、本発明の複合金属酸化物を製造できる。

【0025】

具体的には、まず、対応する金属元素を含有する金属含有化合物をそれぞれ所定の組成となるように秤量し、それらを混合して混合物を得て、次いで、得られた混合物を焼成することによって複合金属酸化物を製造できる。例えば、 $\text{Na}:\text{Fe}:\text{Co}=1:1/2:1/2$ の金属元素比(モル比)を有する複合金属酸化物は、ナトリウム化合物と鉄化合物とコバルト化合物とを、金属元素のモル比が $\text{Na}:\text{Fe}:\text{Co}=1:1/2:1/2$ になるように秤量し、それらを混合し、得られた混合物を焼成することによって製造できる。

【0026】

金属含有化合物の例としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物及びシュウ酸塩等の高温で酸化物に変化し得る化合物が挙げられる。これらの金属含有化合物は水和物であってもよい。また、各金属元素の金属含有化合物を少なくとも一種用いればよい。本発明においては、ナトリウム化合物の中でも過酸化ナトリウムを用いることが好ましく、鉄化合物の中でも硝酸鉄の水和物を用いることが好ましく、コバルト化合物の中でも硝酸コバルトの水和物を用いることが好ましい。

【0027】

本発明においては、以下の共沈法により得られた前駆体とナトリウム化合物とを混合してなる混合物を原料とし、これを焼成して複合金属酸化物を製造することが好ましい。以下、この方法で複合金属酸化物を製造する場合を例にして複合金属酸化物の製造方法を説明する。

10

20

30

40

50

## 【0028】

前駆体は鉄化合物及びコバルト化合物を用いて製造される。具体的には、先ず、鉄化合物及びコバルト化合物を水に溶解して混合水溶液を得て、次いで、この混合水溶液を沈殿剤と接触させることで、前駆体となる沈殿物を生成させることができる。

## 【0029】

沈殿剤としては、 $\text{LiOH}$ （水酸化リチウム）、 $\text{NaOH}$ （水酸化ナトリウム）、 $\text{KOH}$ （水酸化カリウム）、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ （炭酸リチウム）、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （炭酸ナトリウム）、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ （炭酸カリウム）、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ （炭酸アンモニウム）及び $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ （尿素）等が挙げられる。複数の沈殿剤を併用してよい。本発明においては沈殿剤として水酸化カリウムを用いることが好ましい。

10

## 【0030】

また、沈殿剤を水に溶かして沈殿剤水溶液とし、この沈殿剤水溶液を上記混合水溶液とを接触させて前駆体を得る方法が好ましい。沈殿剤水溶液における沈殿剤の濃度は、0.1モル以上/10モル/L以下程度、好ましくは、0.5モル/L以上6モル/リットル以下程度である。

## 【0031】

混合水溶液を沈殿剤と接触させる方法の例としては、混合水溶液に沈殿剤（沈殿剤水溶液であってもよい）を添加する方法、沈殿剤水溶液に混合水溶液を添加する方法、水に混合水溶液及び沈殿剤（沈殿剤水溶液であってもよい）を添加する方法が挙げられる。これらの添加は、攪拌を伴うことが好ましい。上記の方法の中では、混合水溶液に沈殿剤水溶液を滴下する方法が好ましい。

20

## 【0032】

上記の混合水溶液と沈殿剤との接触によって、前駆体を含有するスラリーが得られる。このスラリーを固液分離することで、前駆体を得られる。固液分離の方法は特に限定されず、例えば、ろ過する方法、噴霧乾燥等の加熱により液体を揮発させる方法等が挙げられる。必要に応じて、固液分離後の前駆体を洗浄、乾燥してもよい。この洗浄及び乾燥により、前駆体に付着した沈殿剤等の成分を取り除くことができる。洗浄に用いる洗浄液は、好ましくは水（特にイオン交換水が好ましい）であり、アルコール、アセトン等の水溶性有機溶媒でもよい。乾燥の例としては、加熱乾燥、送風乾燥、真空乾燥等が挙げられる。加熱乾燥は、通常30 以上300 以下で行われ、好ましくは40 以上100 以下

30

## 【0033】

前駆体とナトリウム化合物との混合方法は特に限定されない。混合方法としては、例えば、乾式混合、湿式混合が挙げられる。混合に用いる混合装置の例としては、攪拌混合装置、V型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサー及びボールミルが挙げられる。この混合により原料となる混合物が得られる。

## 【0034】

混合物を焼成する際の焼成温度は、特に限定されないが目安としては、400 以上1200 以下であり、好ましくは500 以上1000 以下である。また、焼成時間も特に限定されないが目安としては、0.1時間以上20時間以下であり、好ましくは0.5時間以上10時間以下である。室温から上記焼成温度までの昇温速度も特に限定されないが、目安としては50 /時間以上400 /時間以下であり、上記焼成温度から室温までの降温速度も特に限定されないが目安としては、10 /時間以上400 /時間以下である。焼成の雰囲気例としては、大気、酸素、窒素、アルゴン又はそれらの混合ガスが挙げられる。雰囲気制御の容易さの観点では大気が好ましい。

40

## 【0035】

上記のようにして混合物を焼成することで、本発明の複合金属酸化物が得られる。また、得られる複合金属酸化物は粒子状である。

## 【0036】

粒子状の複合金属酸化物の結晶性や平均粒径を制御する方法として、反応促進剤を用い

50

る方法がある。反応促進剤とは、Na、FeやMnのハロゲン化物（ハロゲン化物の水和物であってもよい）である。この反応促進剤と前駆体とナトリウム化合物との混合物を原料として複合金属酸化物を製造することで、生成する複合金属酸化物の結晶性、複合金属酸化物を構成する粒子の平均粒径を制御することができる。

【0037】

また、本発明の複合金属酸化物を正極活物質として用いる場合には、ボールミルやジェットミル等を用いた粉碎、洗浄、分級等を行って、複合金属酸化物の粒度を調節することが好ましい。また、焼成を2回以上行ってもよい。また、複合金属酸化物の粒子表面をSi、Al、Ti、Y等を含有する無機物質で被覆する等の表面処理をしてもよい。また、複合金属酸化物は、その結晶構造がトンネル構造でないものが好ましい。

10

【0038】

<ナトリウム二次電池>

本発明のナトリウム二次電池は、上記複合金属酸化物から構成される正極活物質を有する正極と、ナトリウムイオンを吸蔵及び脱離することができる負極と、電解質とを備える。以下、正極、負極、電解質について説明する。

【0039】

[正極]

正極は、集電体と、その集電体の表面に形成された正極活物質層とを有する。正極活物質層は、正極活物質、導電材及び結着剤を含む。

【0040】

正極活物質は本発明の複合金属酸化物である。正極活物質層中の正極活物質の含有量は特に限定されないが、80質量%以上95質量%以下であることが好ましい。

20

【0041】

導電材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。正極活物質層中の導電材の含有量は特に限定されないが、5質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

【0042】

結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体等が挙げられる。これらをそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。結着剤のその他の例示としては、例えば、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース等の多糖類及びその誘導体等が挙げられる。また、使用可能な結着剤として、無機の微粒子、例えばコロイダルシリカ等を挙げることもできる。正極活物質層中の結着剤の含有量は特に限定されないが、5質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

30

【0043】

集電体としては、ニッケル、アルミニウム、ステンレス（SUS）等の導電性の材料を用いた箔、メッシュ、エキスパンドグリッド（エキスパンドメタル）、パンチドメタル等が挙げられる。メッシュの目開き、線径、メッシュ数等は、特に限定されず従来公知のものを使用できる。集電体の一般的な厚さは、5 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下である。ただし、この範囲を外れる厚さの集電体を用いてもよい。

40

【0044】

集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。大型の電池に用いられる大型の電極を作製するのであれば、面積の大きな集電体が用いられる。小型の電極を作製するのであれば、面積の小さな集電体が用いられる。

【0045】

正極を製造する方法は、特に限定されないが、例えば以下の方法で製造することができ

50

る。まず、正極活物質と導電材と結着剤と有機溶媒とを混合させて正極活物質スラリーを調製する。ここで、使用可能な有機溶媒としては、N,N-ジメチルアミノプロピリアミン、ジエチルトリアミン等のアミン系；エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のエーテル系；メチルエチルケトン等のケトン系；酢酸メチル等のエステル系；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0046】

次いで、上記正極活物質スラリーを集電体上に塗工し、乾燥後プレスする等して固着する。ここで、正極活物質スラリーを正極集電体上に塗工する方法としては、例えばスリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等を挙げることができる。

10

【0047】

なお、正極活物質層を、正極集電体上に形成する方法としては、上記の方法以外に、正極活物質、導電材、結着剤の混合物を正極集電体上に設置し、加圧成型する方法でもよい。

【0048】

[負極]

負極は、集電体と、その集電体の表面に形成された負極活物質層とを備える。負極活物質層は、負極活物質及び結着剤を含む。また、ナトリウム金属又はナトリウム合金等のナトリウムイオンを吸蔵・脱離可能な金属を負極として用いることができる。

20

【0049】

負極活物質としては、ナトリウムイオンを吸蔵・脱離することのできる天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、ハードカーボン、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体等の炭素材料が挙げられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、又は微粉末の凝集体等のいずれでもよい。ここで、炭素材料は、導電材としての役割を果たす場合もある。

【0050】

負極活物質は、特定のものに限定されないが、ハードカーボンを使用することが好ましい。負極活物質として、ハードカーボンを使用することで、負極活物質が原因となる電池性能の低下を抑えやすい。

30

【0051】

ハードカーボンは、2000 以上の高温で熱処理してもほとんど積層秩序が変化しない炭素材料であり、難黒鉛化炭素ともよばれる。ハードカーボンとしては、炭素繊維の製造過程の中間生成物である不融化系を1000 以上1400 以下で炭化した炭素繊維、有機化合物を150 以上300 以下で空気酸化した後、1000 以上1400 以下で炭化した炭素材料等が例示できる。ハードカーボンの製造方法は特に限定されず、従来公知の方法により製造されたハードカーボンを使用することができる。

【0052】

ハードカーボンの平均粒径、真密度、(002)面の面間隔等は特に限定されず、適宜好ましいものを選択できる。

40

【0053】

負極活物質層中の負極活物質の含有量は特に限定されないが、80質量%以上95質量%以下であることが好ましい。

【0054】

結着剤としては、正極に使用可能なものと同様のものが使用可能であるため、これについては説明を省略する。集電体としては、ニッケル、銅、ステンレス(SUS)等の導電性の材料を用いる。集電体は正極用の集電体と同様に、箔、メッシュ、エキスパンドグリッド(エキスパンドメタル)、パンチドメタル等から構成される。

【0055】

また、負極活物質層を集電体上に形成する方法としては、正極活物質層を集電体上に形

50

成する方法と同様の方法を採用することができる。

【0056】

< 電解質 >

電解質は、特に限定されず、一般的な電解液、固体電解質のいずれも使用可能である。電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、イソプロピルメチルカーボネート、ビニレンカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタン等のカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドン等のカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトン等の含硫黄化合物；又は上記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものをを用いることができる。通常は有機溶媒として、これらのうちの二種以上を混合して用いる。

10

【0057】

上記電解液の中でも、実質的に飽和環状カーボネート(ただし、エチレンカーボネートの単独使用を除く)、又は飽和環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒からなる非水溶媒を採用することが好ましい。特に、これらの非水溶媒の中からいずれかを採用し、負極活物質としてハードカーボンを採用すると、ナトリウムイオン二次電池は、優れた充放電効率及び充放電特性を持つ。

20

【0058】

ここで、「実質的に」とは、飽和環状カーボネートのみからなる非水溶媒(ただし、エチレンカーボネートの単独使用を除く)、飽和環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒からなる非水溶媒の他、充放電特性等のナトリウムイオン二次電池の性能に影響を与えない範囲で、他の溶媒を本発明に用いる上記非水溶媒に含んだ溶媒も含むことを指す。

30

【0059】

飽和環状カーボネートの中でもプロピレンカーボネートの使用が好ましい。また、混合溶媒の中でもエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒、又はエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒の使用が好ましい。

【0060】

電解質として、電解液を採用した場合に使用可能な電解質塩は、特に限定されず、ナトリウム二次電池に一般的に用いられる電解質塩を使用できる。

【0061】

ナトリウム二次電池に一般的に用いられる電解質塩としては、例えば、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等を挙げることができる。なお、上記電解質塩のうち1種を用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0062】

また、電解液中の電解質塩の濃度は、特に限定されないが、上記電解質塩の濃度は3~0.1mol/lであることが好ましく、1.5~0.5mol/lであることがより好ましい。

【0063】

固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物

50



等の有機系固体電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。また、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 等の無機系固体電解質を用いてもよい。

#### 【0064】

##### [ナトリウム二次電池の構造]

本発明のナトリウム二次電池の構造としては、特に限定されず、形態・構造で区別した場合には、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池等、従来公知のいずれの形態・構造にも適用しうるものである。また、ナトリウムイオン二次電池内の電気的な接続形態（電極構造）で見た場合、（内部並列接続タイプ）電池及び双極型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用しうるものである。

10

#### 【実施例】

#### 【0065】

以下、本発明について、実施例を挙げて詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0066】

##### <実施例1>

実施例1では、以下の方法で、 $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ の複合金属酸化物を製造し、この複合金属酸化物を用いてナトリウム二次電池を製造した。

20

#### 【0067】

##### [前駆体の製造]

まず、硝酸鉄（III）9水和物（関東化学製、純度99.0%）及び硝酸コバルト（II）6水和物（キシダ化学製、純度：98.0%）をイオン交換水に溶かし、混合水溶液を作製した。次いで、水酸化カリウム（和光製、85%以上）を過剰に溶かした水溶液を、上記混合水溶液に滴下して沈殿物を生成させた。この沈殿物を固液分離により分取した後、沈殿物をイオン交換水で十分に洗浄した。その後、洗浄後の沈殿物を、50程度で数日乾燥することで前駆体を得た。前駆体に含まれるFe、Coの比が目的の組成であることを、ICP（Inductively Coupled Plasma）測定により確認した。なお、ICP測定に用いた測定溶液は試料を希塩酸に溶解させて調製した。

30

#### 【0068】

##### [複合金属酸化物の製造]

こうして得られた前駆体に、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ （Aldrich製、純度：97%）を化学量論比で所定量を加え、これらを十分に混合した。その後、上記混合により得た混合物をペレット化した試料を、空气中、900、12時間の条件で焼成し、その後、焼結体を室温まで急冷することで複合金属酸化物（ $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ ）を得た。

#### 【0069】

##### [ナトリウム二次電池の製造]

上記複合金属酸化物とアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを、質量比（複合金属酸化物：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン）が8：1：1になるように混合したものを、N-メチルピロリドンに分散させスラリー状にした。このスラリーをアルミ箔上に塗布し、真空中、80の条件で一晩かけて乾燥させて電極シートを得た。この電極シートを電極打ち抜き機で直径1.0cmに打ち抜いたものを正極として用いた。

40

#### 【0070】

負極としては、直径1cmの円形にくり抜いたNa金属を使用した。また、電解液としてはポリカーボネート（PC）溶液を使用した。ポリカーボネート溶液には、Na金属と電解液との反応を防ぐために、フルオロエチレンカーボネート（FEC）が98：2の質量比（PC：FEC）で含まれる。また、セルにはコインセルを使用し、セパレータとしてはガラスフィルターを使用した。セルの組み立ては露点が-70度以下に維持されたArグローブボックス内で行った。

50

## 【0071】

## &lt;実施例2&gt;

$\text{Na}_2\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich製、純度：97%)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (硝酸コバルト (II) 6水和物 (キシダ化学、純度：98.0%)) を400~600 で数時間加熱したことで得たもの)、及び $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (関東化学製、純度：95%) を、 $\text{Na}:\text{Fe}:\text{Co}$  のモル比が1:0.9:0.1となるように秤量し、メノウ乳鉢で1時間にわたって混合して金属含有化合物の混合物を得た。得られた混合物をペレット化し、このペレットを空气中、900、12時間の条件で焼成することによって、実施例2の複合金属酸化物 ( $\text{NaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ) を得た。

## 【0072】

実施例2の複合金属酸化物を用いた以外は、実施例1のナトリウム二次電池の製造方法と同様の方法で、実施例2のナトリウム二次電池を製造した。

## 【0073】

## &lt;比較例1&gt;

$\text{Na}_2\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich製、純度：97%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (和光純薬製、純度：99.8%)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{MnCO}_3$  (キシダ化学製)) を700 で5時間焼成することで調整) を、 $\text{Na}:\text{Fe}:\text{Mn}$  のモル比が1:1/2:1/2となるように秤量した以外は、実施例2と同様の方法で、比較例1の複合金属酸化物 ( $\text{NaFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ) を得た。

## 【0074】

比較例1の複合金属酸化物を用いた以外は、実施例1のナトリウム二次電池の製造方法と同様の方法で、比較例1のナトリウム二次電池を製造した。

## 【0075】

## &lt;比較例2&gt;

$\text{Na}_2\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich製、純度：97%) 及び $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (関東化学製、純度：95%) を、 $\text{Na}:\text{Fe}$  のモル比が1:1となるように秤量し、焼成温度の条件を650 に変更した以外は、実施例2と同様の方法で、比較例2の複合金属酸化物 ( $\text{NaFeO}_2$ ) を得た。

## 【0076】

比較例2の複合金属酸化物を用いた以外は、実施例1のナトリウム二次電池の製造方法と同様の方法で、比較例2のナトリウム二次電池を製造した。

## 【0077】

## &lt;比較例3&gt;

$\text{Na}_2\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich製、純度：97%)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (関東化学製、純度：95%) を、 $\text{Na}:\text{Co}$  のモル比が1:1となるように秤量し、焼成温度の条件を600、焼成時間を24時間に変更した以外は、実施例2と同様の方法で、比較例3の複合金属酸化物 ( $\text{NaCoO}_2$ ) を得た。

## 【0078】

比較例3の複合金属酸化物を用いた以外は、実施例1のナトリウム二次電池の製造方法と同様の方法で、比較例3のナトリウム二次電池を製造した。

## 【0079】

## &lt;評価1&gt;

実施例1~2、比較例1~3で使用した複合金属酸化物について粉末X線回折測定を行った。具体的には、リガク製の粉末X線回折測定装置MultiFlexを用いて、以下の条件で測定を行った。測定結果を図1~5に示した(図1には実施例1の結果、図2には実施例2の結果、図3には比較例1の結果、図4には比較例2の結果、図5には比較例3の結果を示した)。

X線：CuK

電圧 - 電流：40kV - 20mA

測定角度範囲： $2\theta = 10 \sim 70^\circ$

10

20

30

40

50

ステップ：0.02°

スキャンスピード：1°/分

【0080】

この種の複合金属酸化物において、03型層状構造を有する場合には、X線回折測定において $2\theta = 43^\circ$ 付近に鋭いピークが出現するので、このピークの有無により03型層状構造の存在を確認することができる。この点、図1～5の全てにおいて $2\theta = 43^\circ$ 付近に鋭いピークが観察されており、このことから、いずれの複合金属酸化物も03型層状構造の酸化物であることが確認された。

【0081】

<評価2>

実施例及び比較例のナトリウム二次電池の充放電評価を行った。各電極に対して電流密度が12mA/gの電流になるように設定し、下記表1に示す充電電圧まで定電流充電を行った。充電後、各電極に対して電流密度が12mA/gの電流になるように設定し、下記表1に示す放電電圧まで定電流放電を行った。この充放電を20サイクル行い（実施例2に関しては16サイクル）、1サイクル目の放電曲線を図6に示した。また、サイクル数と放電容量との関係を図7に示した。

【表1】

	充電電圧 (V)	放電電圧 (V)
実施例1	4.0	2.0
実施例2	4.0	1.5
比較例1	2.0	3.5
比較例2	2.5	3.5
比較例3	1.5	4.0

【0082】

図6及び図7から、実施例1及び2のナトリウム二次電池は3V付近の高電位領域においても、高い放電容量を示すことが確認された。さらに、実施例1及び2のナトリウム二次電池は、充放電を繰り返しても放電容量の低下が小さく、放電容量維持率が高いことが確認された。特に、実施例1は、充放電を繰り返しても極めて高い放電容量を示すことが確認された。一方、比較例1は高電位で高い放電容量を示さないことに加えて、充放電を繰り返したときの放電容量の低下がやや大きいことも確認された。また、比較例2は高電位で高い放電容量を示すものの、充放電を繰り返したときの放電容量の低下が大きいことが確認された。また、比較例3は充放電を繰り返したときの放電容量維持率は高いものの、高電位領域における放電容量が小さいことが確認された。

【0083】

つまり、本評価から、FeとCoとを特定の範囲で含む複合金属酸化物をナトリウム二次電池の正極活物質として用いれば、高電位領域で高い放電容量を示すとともに、充放電を繰り返しても放電容量が低下しにくいことが確認された。

【0084】

<評価3>

実施例1のナトリウム二次電池について、3.5Vまで充電された複合金属酸化物、3.8Vまで充電された複合金属酸化物、4.0Vまで充電された複合金属酸化物を用いて、粉末X線回折測定を行った。測定条件は評価1に記載した条件と同様である。

【0085】

その結果、3.5Vまで充電された複合金属酸化物の測定結果から $43^\circ$ 付近のピークが消失しており、 $45^\circ \sim 46^\circ$ の間にピークが現れることが確認された。つまり、3.5Vまでの充電で03型層状構造からP3型層状構造に変化していることになる。そして、3.8Vまで充電された複合金属酸化物の結果、4.0Vまで充電された複合金属酸化物の結果から、高電位になるにしたがって、 $43^\circ$ 付近のピークが大きくなり、 $45^\circ \sim 46^\circ$ の間のピークが小さくなることが確認された。そして、4.0Vまで充電された複

10

20

30

40

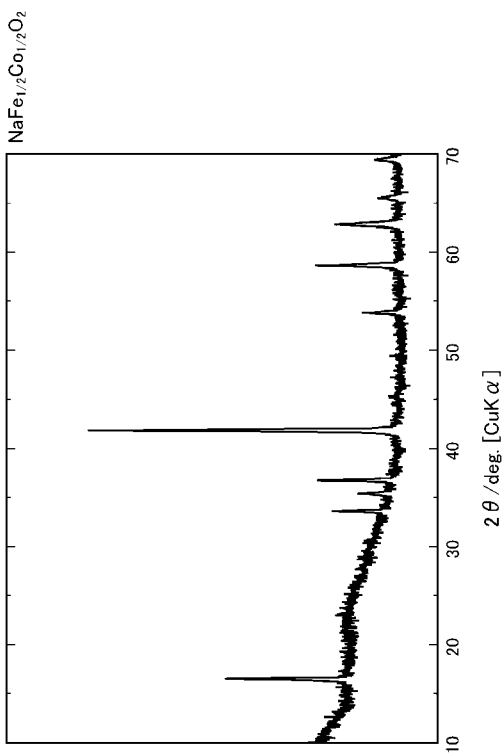
50

合金金属酸化物の結果には  $45^\circ \sim 46^\circ$  の間のピークが存在しないことが確認された。

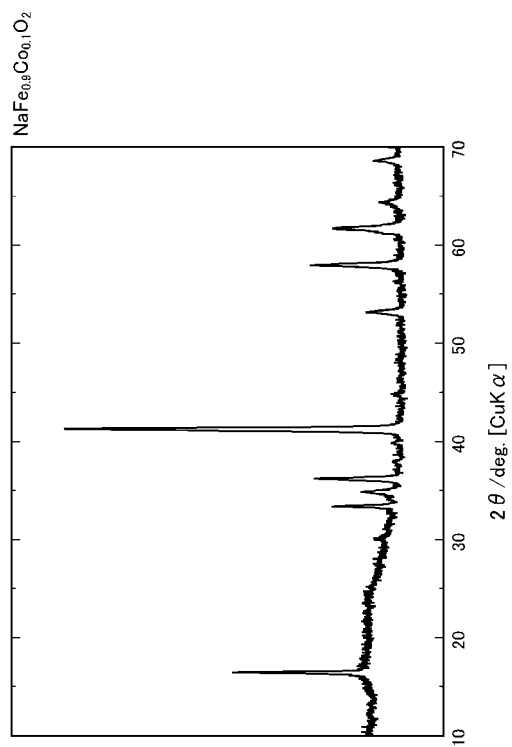
【 0 0 8 6 】

なお、比較例 2、3 についても同様の評価を行ったところ、この構造変化は確認されなかった。

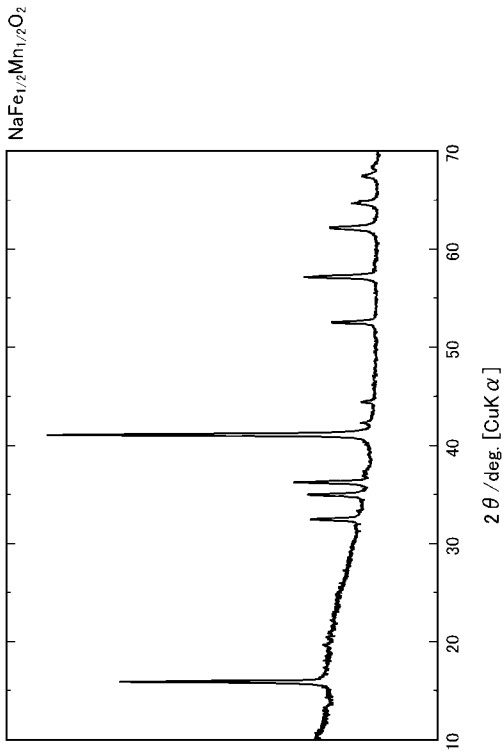
【 図 1 】



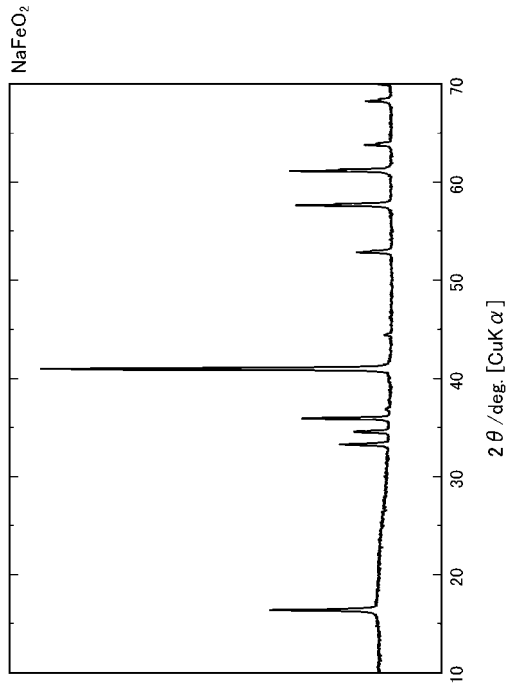
【 図 2 】



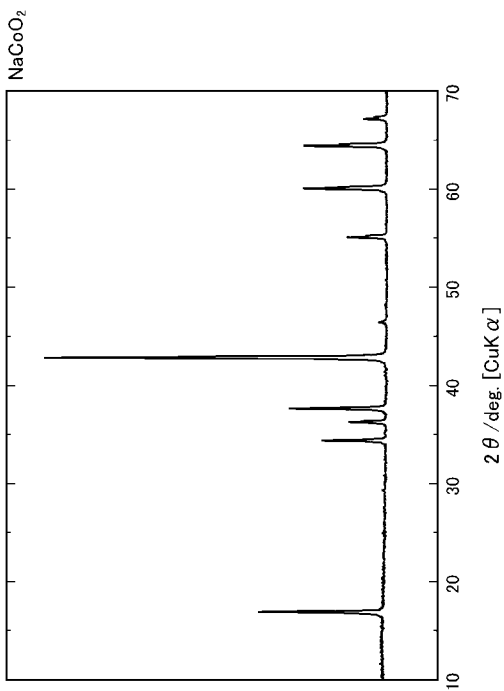
【 図 3 】



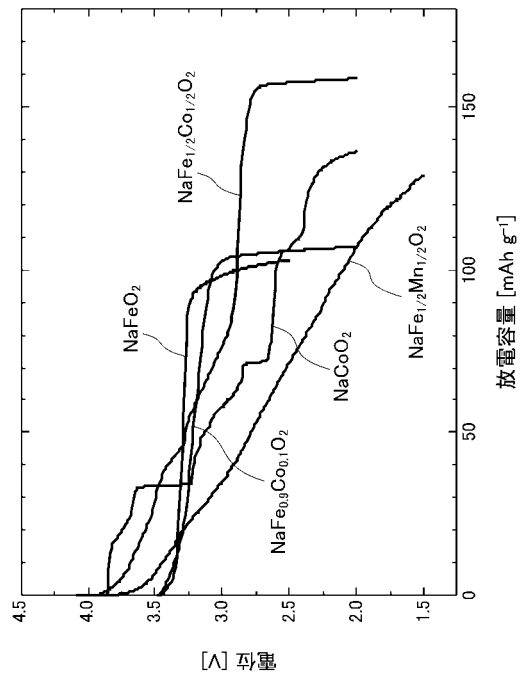
【 図 4 】



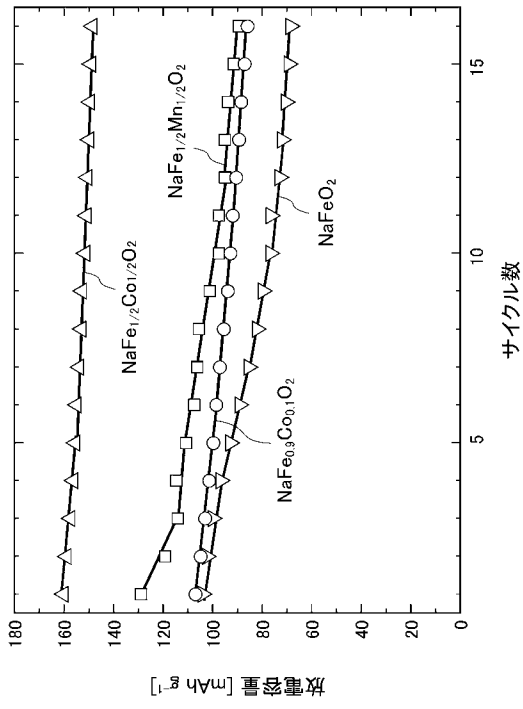
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD06 AE07  
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL08 AL13 AM02 AM03  
AM04 AM05 AM07 AM12 AM16 DJ17 HJ02  
5H050 AA02 AA07 AA08 BA15 CA07 CA08 CB07 CB08 CB09 CB12  
EA10 EA24 FA19 HA02