

(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  
2012年10月4日(04.10.2012)



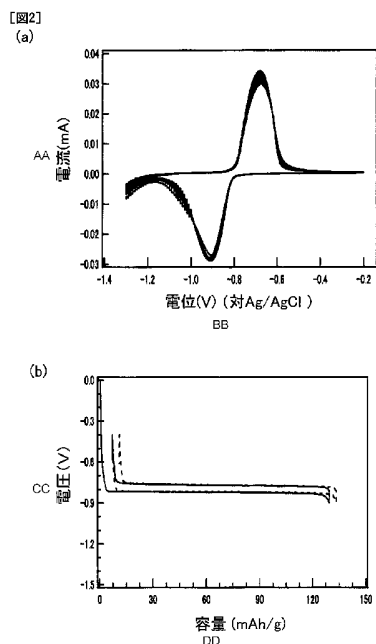
(10) 国際公開番号  
WO 2012/133527 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/36 (2010.01)  
H01M 10/054 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058123
- (22) 国際出願日: 2012年3月28日(28.03.2012)
- (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 2011-070784 2011年3月28日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立  
大学法人九州大学(Kyushu University, National Uni-  
versity Corporation) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡  
市東区箱崎6丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡田 重人  
(OKADA Shigeto) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市  
東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州  
大学内 Fukuoka (JP). 朴 選一(PARK Sun-II)
- [KR/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目  
10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka  
(JP). 喜多條 鮎子(KITAJOU Ayuko) [JP/JP]; 〒  
8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1  
号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 小林  
栄次(KOBAYASHI Eiji) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福  
岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人  
九州大学内 Fukuoka (JP). 山木 準一(YAMAKI Ju-  
nichi) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6  
丁目10番1号 国立大学法人九州大学内  
Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 平井 安雄, 外(HIRAI Yasuo et al.); 〒  
8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目2  
0-1 大博多ビル9階 Fukuoka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: SODIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ナトリウムイオン二次電池



(57) Abstract: As a secondary battery wherein charge and discharge reactions are carried out by sodium ions in the electrolyte solution, disclosed is a sodium ion secondary battery which is provided with: a negative electrode that contains a negative electrode active material composed of a sodium-containing phosphate  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$  (wherein M represents one metal element selected from among Ti, Fe, V, Mn, Co and Ni); a positive electrode that contains a positive electrode active material composed of a material that does not contain lithium; and an electrolyte solution that contains an electrolyte composed of a sodium salt.

(57) 要約: 電解液中でナトリウムイオンが充放電反応を担う二次電池として、ナトリウム含有リン酸塩  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$  (MはTi、Fe、V、Mn、CoまたはNiのうちのいずれかの金属元素を表す) から成る負極活物質を含む負極、リチウムを含有しない物質から成る正極活物質を含む正極、及びナトリウム塩から成る電解質を含む電解液を備えるナトリウムイオン二次電池が開示されている。

AA... CURRENT (mA)  
BB... POTENTIAL (V) (VS. Ag/AgCl)  
CC... VOLTAGE (V)  
DD... CAPACITY (mAh/g)

WO 2012/133527 A1



LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称： ナトリウムイオン二次電池**

### 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池の技術分野に属し、特に、ナトリウムイオンが電解液中の充放電反応を担うナトリウムイオン二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオンが電解液中の充放電反応を担うリチウムイオン二次電池は、高電圧で高エネルギー密度を達成できる二次電池として携帯電話やノートパソコンなどの小型電源として実用化され、さらに、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も使用が期待されて、その需要が増大している。しかしながら、リチウムイオン二次電池は、その電極および／または電解液に稀少金属であり高価なリチウムを使用しており、原料の安定的供給の可否が懸念されている。

[0003] この観点から、電池の構成材料として供給量が豊富で安価なナトリウムを使用しナトリウムイオンが電解液中の充放電反応を担うナトリウムイオン二次電池が注目されている。ナトリウムイオン二次電池としては、非水系の電解液を使用するものが提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2および特許文献3参照）。

[0004] しかし、これまでのところ、水系の電解液を使用しナトリウムイオンが電解液中の充放電反応を担うナトリウムイオン二次電池（水系ナトリウムイオン二次電池）で実用化されているものは見当たらない。これは、水系の電解液を使用することで、二次電池の作動電位領域が水の電気分解反応が発生しない電位範囲内に限定されることから、二次電池として実用化できる十分な充放電動作が得られていないためである。

[0005] 特開2011-86402号公報（特許文献4）およびそれに対応する米国特許出願公開公報US2011/0086266A1（特許文献5）には、「ナトリウムを溶解した水溶液系二次電池」と称している電池について記

載されている。

[0006] この特許文献に具体的に記載されている電池では（実施例1、実施例2）、電解液として $\text{NaNO}_3$ 水溶液が用いられているが、正極活物質として $\text{LiFePO}_4$ を使用している。したがって、正極における充電反応式は、 $\text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + e^-$ となる。ところが、このときに生成される $\text{FePO}_4$ は斜方晶体で、三方晶体の $\text{FePO}_4$ ではないので、放電時、 $\text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + e^-$ という逆反応は起こっても、 $\text{NaFePO}_4 \leftarrow \text{FePO}_4 + \text{Na}^+ + e^-$ という反応は起きないことが知られている〔非特許文献1（特に表1）：非特許文献2（特に、Fig.6およびTable 1）参照〕。すなわち、電解液にナトリウムイオンが含まれていても実際に正極に出入りしているのはリチウムイオンということになる。当該文献には、「正極活物質の $\text{LiFePO}_4$ は初回充電時にそれ自身の持つリチウムを放出し、その後、ナトリウムイオンが溶解している電解液中ではナトリウムを挿入脱離する特性を有している」と記載されているが、斜方晶体 $\text{FePO}_4$ にリチウムイオンよりイオン体積が2倍大きなナトリウムイオンが挿入反応することはあり得ず、この電池構成ではほとんど容量がとれない。

[0007] また、この特許文献の電池においては、負極活物質として $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いる例（実施例2）が示されているが、「実施例2の $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に含まれているナトリウムは、結晶構造に組み込まれており、充放電時に放出されたりはしない特性を有している」と記載されている通り、この負極のナトリウムは充電では取り出せない。すなわち、特許文献4および5に記載されているのは、ナトリウムイオンそのものが電解液中で充放電反応を担ういわゆるナトリウムイオン二次電池としては機能せず、実際には $\text{LiFePO}_4$ を正極から充電で取り出されるリチウムが電荷担体として機能するリチウムイオン二次電池として機能しているにすぎない。

[0008] 特表2011-519122号公報（特許文献6）には、「ナトリウムイオンを用いた水性電解質系電気化学的二次エネルギー貯蔵装置」と称している装置について記載されている。

当該装置は、アノード電極と、ナトリウムカチオンを可逆的に挿入できるカソード電極と、ナトリウムカチオンを含む水性電解質とを含む旨記述されている。カソード電極（正極）としては、 $\text{NaMnO}_2$ などのNa含有化合物が例示されており、これらがナトリウムカチオンを可逆的に挿入し得るとしている。

[0009] しかしながら、アノード電極（負極）は、ナトリウムイオンの挿入／脱離現象を示さず、表面吸着／電気化学二重層キャパシタンス効果によりナトリウムイオンを可逆的に貯蔵するためのものである旨、明記されている（例えば、段落番号

[0010]、

[0011] 等）。このことは、アノード（負極）として、専ら、活性炭が使用されていることから理解される。すなわち、特許文献6に記載されているのは、ナトリウムイオンが電解液中で充放電反応を担うナトリウムイオン二次電池ではなく、電解液に溶けている正負両イオンの電離、会合で起電するキャパシタである。つまり、この特許文献に記載の蓄電容量は電解液中のイオン濃度でその上限が決まってしまうため、ナトリウムイオン電池に比べて、極めて小さい。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0012] 特許文献1：特開2009-129741号公報

特許文献2：特開2010-160965号公報

特許文献3：特開2011-009202号公報

特許文献4：特開2011-86402号公報

特許文献5：米国特許出願公開公報US2011/0086266A1

特許文献6：特表2011-519122号公報

### 非特許文献

[0013] 非特許文献1：化学Vol.65, No.5, 36-40 (2010)

非特許文献2：J. Electrochem. Soc., Vol.144, No.4, 1188-1194 (1997)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、上記課題を解決するために提案されたものであり、水系電解液中においても、ナトリウムイオンが充放電反応を担うナトリウムイオン二次電池を具現化する新しい技術を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、鋭意研究の結果、特定の負極活物質を特定の正極活物質と組み合わせて用いることにより上記目的が達成され得ることを見出し、本発明を導き出したものである。

かくして、本発明に従えば、ナトリウム含有リン酸塩  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$  (MはTi、Fe、V、Mn、CoまたはNiのうちのいずれかの金属元素を表す) から成る負極活物質を含む負極、リチウムを含有しない物質から成る正極活物を含む正極、及びナトリウム塩から成る電解質を含む電解液を備えることを特徴とするナトリウムイオン二次電池が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のナトリウムイオン二次電池に用いられるペレット電極および塗布電極の概略図を示す。

[図2]本発明のナトリウムイオン二次電池に用いられる負極活物質  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  のサイクリックボルタンメトリーの測定結果 (a) および充放電試験結果 (b) を示す。

### 発明を実施するための形態

[0017] 本発明に係るナトリウムイオン二次電池用の負極活物質は、ナトリウム含有リン酸塩  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$  から成ることを特徴としている。Mとして好ましいのは、Ti、Fe、V、Mn、CoまたはNiであり、このうち、特に電位と取扱いの容易性の点からTiが好ましい。

[0018] 本発明のナトリウムイオン二次電池の別の特徴は、上記のナトリウム含有リン酸塩を負極活物質として用いるとともに、リチウム含有しない物質を正

極活物質として使用することにある。そのような正極活物質としては、従来から正極活物質に適用された各種の物質が原理的に使用可能である。例えば、ナトリウム含有リン酸  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$  負極活物質に対する正極活物質としては、従来から二次電池でよく用いられている亜鉛が好ましい。この他の正極活物質では、ナトリウム含有リン酸塩  $\text{NaM}'_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}'$  は  $\text{Fe}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  のうちいずれかの遷移金属) を用いることもできるが、これらに限定されるものではない。本発明に従うナトリウムイオン二次電池における好ましい組合せとして、負極活物質が  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  から成り、正極活物質が亜鉛から成るものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0019] 本発明のナトリウムイオン二次電池は、水系の電解液に使用することに限定されず、非水系の電解液に使用することも可能である。本発明のナトリウムイオン二次電池において、電解液は、ナトリウム塩を主電解質とするものであれば特に限定されない。この主電解質となるナトリウム塩としては、水系電解液の場合には、例えば、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{Na}_2\text{S}$  等が挙げられる。これらのナトリウム塩は、各々単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、非水系電解液の場合には、例えば、電解質  $\text{NaClO}_4$  を、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との混合溶媒に溶解させたものを電解液として使用することができる。

[0020] 本発明のナトリウムイオン二次電池の電極活物質を構成するナトリウム含有リン酸塩  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$  または  $\text{NaM}'_2(\text{PO}_4)_3$  は、公知の手段を使用して製造することができ、例えば、クエン酸塩法 (Pechini法) を使用して製造することができる。クエン酸塩法を使用する場合には、上記の金属元素  $\text{M}$  を含有する金属アルコキシドと、キレート剤を pH 調整剤に加え、得られたキレート化合物に対して、ポリアルコールとナトリウム源とリン酸源とを加えて加熱することで、ナトリウム含有リン酸塩を得ることができる。

- [0021] pH調整剤としては、溶液のpHを中性付近、特にpH6～7に調整できるものであれば特に限定されず、例えば、過酸化水素溶液とアンモニア水の混合溶液を使用することができるが、アンモニア水のみでもよい。ポリアルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1-メチル-1,8-オクタンジオール、3-メチル-1,6-ヘキサジオール、4-メチル-1,7-ヘプタンジオール、4-メチル-1,8-オクタンジオール、4-プロピル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールを挙げることができる。このうち取り扱いの容易性から、エチレングリコールが好ましい。
- [0022] 金属アルコキシドについては、金属アルコキシドのアルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、入手容易性から炭素数1～4のものが好ましく、より好ましくは、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7-i)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 等のチタンアルコキシドであり、例えば、 $Ti(OC_4H_9)_4$  (チタン(IV)ブトキシド)を使用することができる。キレート剤としてはクエン酸を使用することができる。
- [0023] ナトリウム源としては、炭酸ナトリウム( $Na_2CO_3$ )、硝酸ナトリウム( $NaNO_3$ )、水酸化ナトリウム( $NaOH$ )、酢酸ナトリウム( $NaCH_3COOH$ )、硫酸ナトリウム( $Na_2SO_4$ )などを使用することができ、例えば、炭酸ナトリウム( $Na_2CO_3$ )を使用することができる。
- [0024] リン酸源としては、リン酸二水素アンモニウム( $NH_4H_2PO_4$ )、リン酸水素二アンモニウム [ $(NH_4)_2HPO_4$ ]、リン酸 $H_3PO_4$ などを使用することができ、例えば、リン酸二水素アンモニウムを使用することができる。
- [0025] 上記の製造方法の一例として、上記の金属元素Mがチタン(Ti)である場合には、過酸化水素溶液とアンモニア水から成る混合溶液に、チタン(IV)ブトキシドとクエン酸を加え、得られたキレート化合物に対して、エチ



レングリコールと炭酸ナトリウムの硝酸溶液とリン酸二水素アンモニウム水溶液とを加えて加熱することで、ナトリウム含有リン酸チタニウム  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  が得られる。

上記の電極活物質を、ナトリウムイオン二次電池の電極としてそのまま用いてもよいが、電極のレート特性を向上させるために、公知の導電材との複合体を形成させてもよい。

[0026] すなわち、レート特性を向上させる観点から、上記で得られた電極活物質であるナトリウム含有リン酸塩  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$  を、不活性ガス雰囲気下で炭素微粒子と共に粉碎・混合することにより、カーボンコートすることができる。該炭素微粒子としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等を使用することができるが、電極として使用する際の導電性の高さからアセチレンブラックが好適である。不活性ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガス等を用いることができ、例えば、アルゴンガスを用いることができる。

[0027] カーボンコートの際の粉碎・混合に適用される具体的手段は、特に限定されるものではなく、固形物質の粉碎・混合の目的で従来から用いられている各種の手段が適用可能であるが、好ましいのは、ボールミルであり、そのうち特に、原料を十分に粉碎・混合することができる点から遊星型ボールミル (planetary ball milling) を用いることが好ましい。

[0028] 本発明に従う電極を作製する際には、上記の電極活物質を用いるほかは公知の電極の作製方法に従えばよい。例えば、上記活物質の粉末を必要に応じてポリエチレン等の公知の結着材、さらに必要に応じてアセチレンブラック等の公知の導電材と混合した後、得られた混合粉末をステンレス鋼製の支持体上に圧着成形したり、金属製容器に充填したりすることができる。このような電極の例として、ペレット電極がある。ペレット電極としては、例えば、図1(a)に示すように、ペレット電極10aと、スペーサー11aと、コインセル容器(下蓋)12と、チタン製のチタンメッシュ13とから構成することができる。ペレット電極10aは、例えば、10mmの厚さとす

ることができる。スペーサー 11 a は、チタンメッシュ 13 を載置し、このチタンメッシュ 13 上にペレット電極 10 a を載置する。

[0029] また、例えば、上記混合粉末をトルエン等の有機溶剤と混合して得られたスラリーをアルミニウム、ニッケル、ステンレス、銅等の金属基板上に塗布する等の方法によっても本発明の電極を作製することができる。このような電極の例として、塗布電極がある。塗布電極としては、例えば、図 1 (b) に示すように、塗布電極 10 b と、スペーサー 11 b と、コインセル容器 (下蓋) 12 とから構成することができる。塗布電極 10 b は、例えば、10 mm の電極径とすることができる。スペーサー 11 b は、上面中央部に塗布電極 10 b がスポット溶接される。

その他の構成要素としては、公知のナトリウムイオン二次電池に使用されるものを構成要素として使用できる。

[0030] 本発明に係るナトリウムイオン二次電池は、セパレータ、電池ケース他、構造材料等の要素についても従来公知の各種材料を使用することができ、特に制限はない。本発明に係るナトリウムイオン二次電池は、上記の電池要素を用いて公知の方法に従って組み立てればよい。この場合、電池形状についても特に制限されることはなく、例えば円筒状、角型、コイン型等種々の形状、サイズを適宜採用することができる。

以下に、本発明の特徴をさらに具体的に示すために実施例を記すが、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。

## 実施例 1

[0031] ナトリウムイオン二次電池の作製および特性評価

負極活物質  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  を次のように合成した。過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 40 mL とアンモニア水 ( $\text{NH}_3$ ) 15 mL の混合溶液に 0.01 M のチタン (IV) ブトキシドとキレート剤としてクエン酸を加えた。ここで、チタン : クエン酸 = 1 : 2 (モル比) とした。十分に攪拌した溶液に炭酸ナトリウムの硝酸溶液 ( $\text{HNO}_3$ ) とリン酸二水素アンモニウムの水溶液を  $\text{Na} : \text{Ti} : \text{PO}_4 = 1 : 2 : 3$  の重量比となるように加えた。これを 80°C で 2

時間攪拌し、140℃で2時間乾燥させた。その後、大気中で350℃で3時間仮焼成し、800℃で12時間本焼成を行った。

[0032] 得られた活物質 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と導電剤(アセチレンブラック:AB)、結着材(ポリテトラフルオロエチレン:PTFE)を70:25:5の重量比で混合し、成型したものを電極とした。水系電解液におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)と充放電特性測定は、3電極セルで行った。ここで、参照極に $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 電極、対極にZn、作用極はNiメッシュ集電体に $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ペレットを圧着させたものを用いた。

[0033] 図2(a)に示すように、電解液に2Mの $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いたCV測定の結果、本実施例で得られた負極 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の放電電位は-0.9V(対 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )となった。この結果は、対Naとして換算した場合、2.04Vであり、非水系ナトリウムイオン二次電池での $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の放電電圧値とほぼ一致した。一方、水溶液の電位窓は、Nernstの式から $1.23 - 0.059 \text{pH} > E > -0.059 \text{pH}$ と求まる。よって、水の還元電位は標準水素電極基準で0V~-0.7092V、ナトリウム極基準では2.71V~2.008Vとなり、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の充放電電圧は、pHに依存するものの過電圧分も加味すると、ネルンストの式に基づく水溶液の電位窓の範囲内におおむね位置すると推定できた。

[0034] 図2(b)に示すように、作用極に $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた水系半電池による充放電特性を確認した結果、その可逆容量は122mAh/gに達し、理論容量に近い容量を得ることができた。また、2サイクル目も大きな容量劣化はなかった。この結果から、実際に本発明に係る負極活物質 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ は、水系の電解液にて、水の電気分解を発生させることなくナトリウムの挿入および脱離が可能であることがわかり、水系二次電池にインサージョンゲストとして $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ をもちいることで、従来に無いナトリウムイオン二次電池が得られることが示された。

## 符号の説明

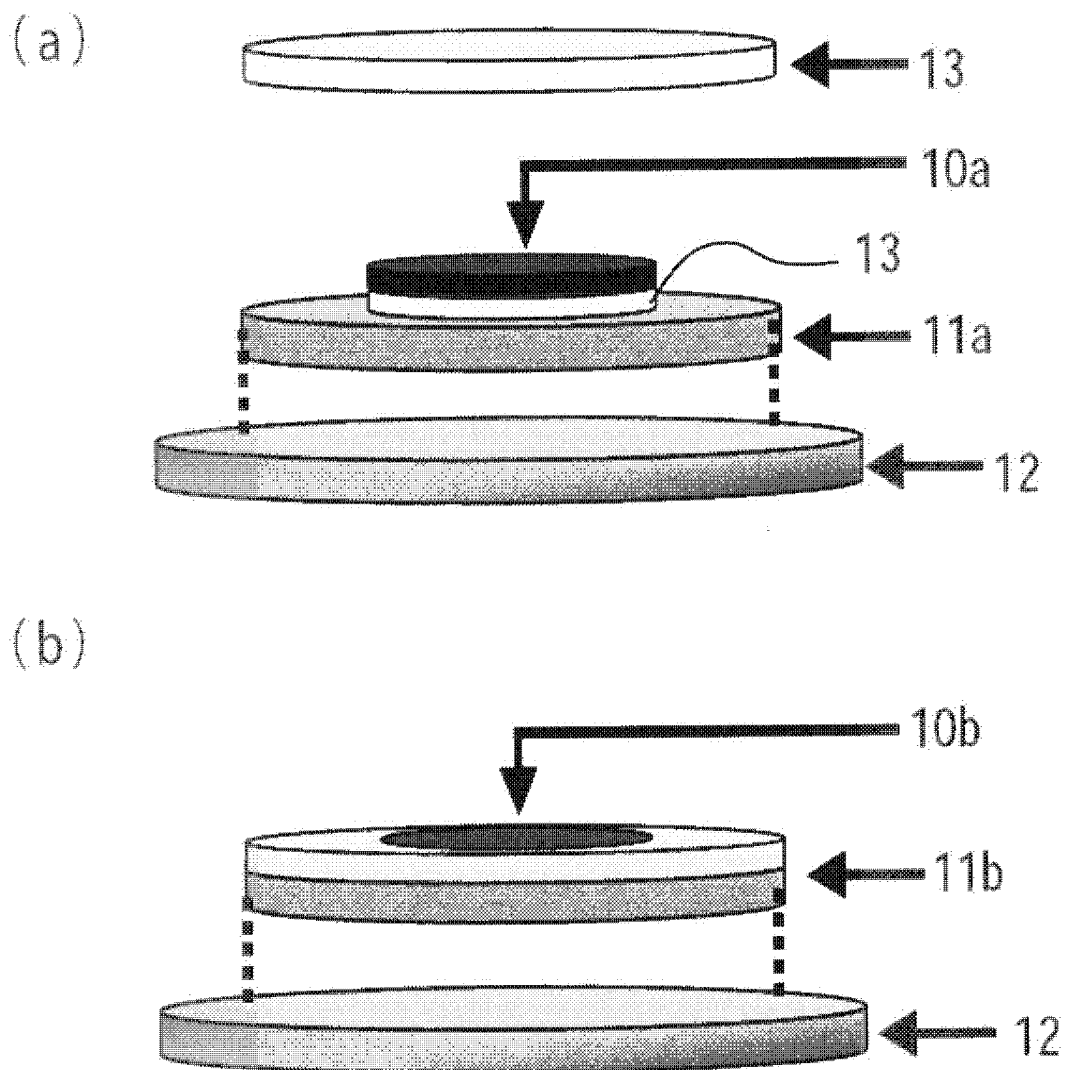
[0035] 10a ペレット電極

- 1 0 b 塗布電極
- 1 1 a スペーサー
- 1 1 b スペーサー
- 1 2 コインセル容器 (下蓋)
- 1 3 チタンメッシュ

## 請求の範囲

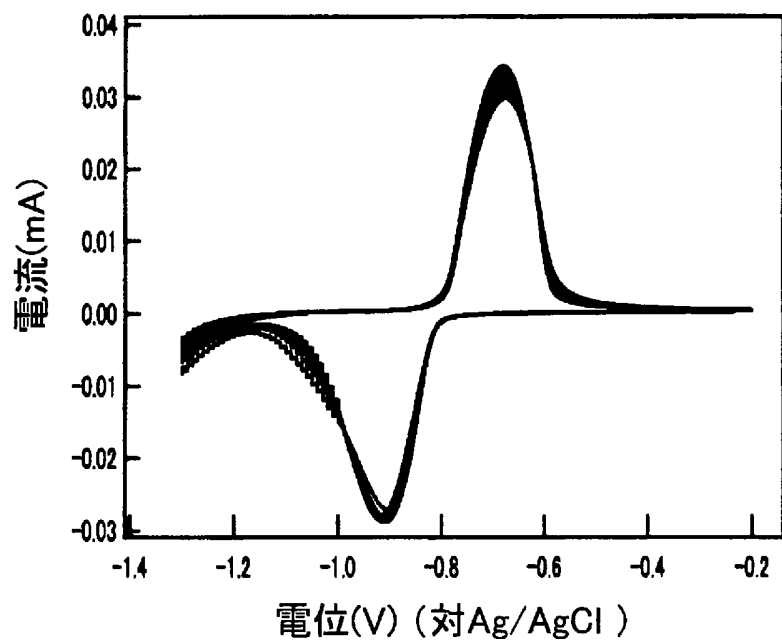
- [請求項1] ナトリウム含有リン酸塩  $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$  (MはTi、Fe、V、Mn、CoまたはNiにうちのいずれかの金属元素を表す) から成る負極活物質を含む負極、リチウムを含有しない物質から成る正極活物質を含む正極、及びナトリウム塩から成る電解質を含む電解液を備えることを特徴とするナトリウムイオン二次電池。
- [請求項2] 負極活物質が  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  から成り、正極活物質が亜鉛から成る請求項1に記載のナトリウムイオン二次電池。
- [請求項3] 正極活物質が、亜鉛、またはナトリウム含有リン酸塩  $\text{NaM}'_2(\text{PO}_4)_3$  (M'は、Fe、V、Mn、CoまたはNiのうちのいずれかの金属元素を表す) から成る請求項1に記載のナトリウムイオン二次電池。
- [請求項4] 電解液がナトリウム塩の水溶液から成る請求項1から3のいずれかに記載のナトリウムイオン二次電池。

[図1]

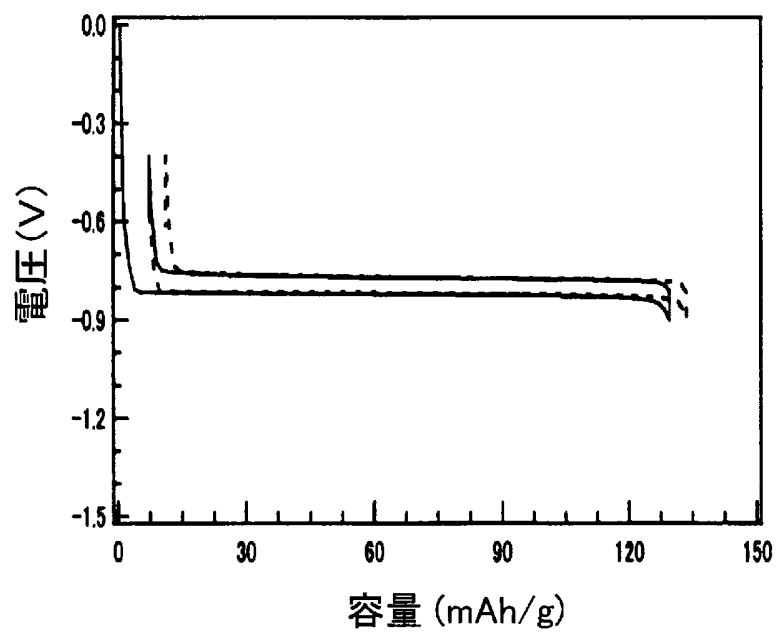


[図2]

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058123

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01) i, H01M10/054(2010.01) i, H01M10/36(2010.01) i

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)

H01M4/58, H01M10/054, H01M10/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), YB04030K/CC\*NATORIUMU|Na (5A)RINSAN|PO (5A)CHITAN|TETSU|BANAJIUMU|MANGAN|KOBARUTO|NIKKERU|Ti|Fe|V|Mn|Co|Ni (in Japanese)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Sun Il Park, Irina Gocheva, Shigeto Okada, and Jun-ichi Yamaki, Electrochemical Properties of NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 2011.07.27, Vol.158, Issue.10, pp.A1067-A1070	1-4
P, X	JP 2012-003928 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 05 January 2012 (05.01.2012), paragraphs [0001] to [0009], [0015]; example 1 (Family: none)	1, 4

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
  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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 May, 2012 (14.05.12)Date of mailing of the international search report  
22 May, 2012 (22.05.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058123

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2012-054208 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0001] to [0009], [0016]; example 1 (Family: none)	1, 4
A	JP 2008-235260 A (Kyushu University), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text; all drawings & US 2008/0213674 A1 & EP 1968141 A1	1-4
A	WO 2010/110465 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text; all drawings & JP 2010-225525 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/36(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. H01M4/58, H01M10/054, H01M10/36

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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)  
 JSTPlus (JDreamII)、YB04030K/CC\*ナトリウム|Na(5A)リン酸|PO(5A)チタン|鉄|バナジウム|マンガン|コバルト|ニッケル|Ti|Fe|V|Mn|Co|Ni

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
P, X	Sun Il Park, Irina Gocheva, Shigeto Okada, and Jun-ichi Yamaki, Electrochemical Properties of NaTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 2011.07.27, Vol.158, Issue.10, pp.A1067-A1070	1-4
P, X	JP 2012-003928 A (株式会社豊田中央研究所) 2012.01.05, 段落【0001】 - 【0009】, 【0015】, 実施例1等 (ファミリーなし)	1, 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。  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 14.05.2012	国際調査報告の発送日 22.05.2012
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) 長谷山 健 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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, X	JP 2012-054208 A (株式会社豊田中央研究所) 2012.03.15, 段落【0001】 - 【0009】, 【0016】, 実施例1等 (ファミリーなし)	1, 4
A	JP 2008-235260 A (国立大学法人九州大学) 2008.10.02, 全文, 全図 & US 2008/0213674 A1 & EP 1968141 A1	1-4
A	WO 2010/110465 A1 (住友化学株式会社) 2010.09.30, 全文, 全図 & JP 2010-225525 A	1-4