

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5870930号
(P5870930)

(45) 発行日 平成28年3月1日(2016.3.1)

(24) 登録日 平成28年1月22日(2016.1.22)

(51) Int.Cl.	F I	
CO1G 49/00 (2006.01)	CO1G 49/00	A
HO1M 4/36 (2006.01)	HO1M 4/36	A
HO1M 10/054 (2010.01)	HO1M 4/36	D
HO1M 4/505 (2010.01)	HO1M 10/054	
HO1M 4/525 (2010.01)	HO1M 4/505	

請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-541834 (P2012-541834)	(73) 特許権者	000125370
(86) (22) 出願日	平成23年10月28日 (2011.10.28)		学校法人東京理科大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/074950		東京都新宿区神楽坂1-3
(87) 国際公開番号	W02012/060295	(74) 代理人	100106002
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012.5.10)		弁理士 正林 真之
審査請求日	平成26年9月12日 (2014.9.12)	(72) 発明者	藪内 直明
(31) 優先権主張番号	特願2010-248531 (P2010-248531)		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
(32) 優先日	平成22年11月5日 (2010.11.5)	(72) 発明者	駒場 慎一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		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	岩立 淳一
			東京都江戸川区本一色三丁目6番2号
		審査官	壺内 信吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合金属酸化物、当該複合金属酸化物の製造方法、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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(I)で表され、



(式(I)中のxは $\frac{2}{3} < x < \frac{5}{6}$ の範囲にあり、yは $\frac{1}{3} < y < \frac{1}{2}$ の範囲にある。)

P2構造を有する酸化物と、積層欠陥としての八面体構造及び/又は三角柱構造を有する層状酸化物とから構成される複合金属酸化物。

【請求項2】

前記層状酸化物は、O3構造を有する酸化物である請求項1に記載の複合金属酸化物。

10

【請求項3】

前記複合金属酸化物中における、前記層状酸化物の占める割合が3~15体積%である請求項1又は2に記載の複合金属酸化物。

【請求項4】

請求項1から3のいずれかに記載の複合金属酸化物の製造方法であって、ナトリウム化合物と、マンガン化合物と、鉄化合物との混合物を、800~1000、2~24時間の条件で焼成する複合金属酸化物の製造方法。

【請求項5】

請求項1から3のいずれか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。

20

【請求項 6】

請求項 5 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 7】

請求項 6 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、当該複合金属酸化物の製造方法、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。

【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。

【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】

ところで、ナトリウム二次電池用の正極活物質としては、Na、Mn、Feの複合金属酸化物が使用されている（特許文献1～3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-135092号公報

【特許文献2】特開2009-209037号公報

【特許文献3】特開2010-080424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1～3に開示された複合金属酸化物からなる正極活物質を用いた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、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、ナトリウム二次電池の電池性能を向上させることができる複合金属酸化物、当該複合金属酸化物の製造方法、当該複合金属酸化物により構成される正極活物質、当該正極活物質を用いて作製した正極、当該正極を備えるナトリウム二次電池を提供することにある。

10

20

30

40

50

【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、Na、Mn、Feの複合金属酸化物であり、P2構造を有する酸化物と、積層欠陥としての八面体構造を有する層状酸化物とから構成されることで上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的に、本発明は以下のものを提供する。

【0010】

(1) 下記式(I)で表され、



(式(I)中のxは2/3以上1未満であり、yは0を超え2/3未満である。)

P2構造を有する酸化物と、積層欠陥としての八面体及び/又は三角柱構造を有する層状酸化物とから構成される複合金属酸化物。

10

【0011】

(2) 前記層状酸化物は、O3構造を有する酸化物である(1)に記載の複合金属酸化物。

【0012】

(3) 前記複合金属酸化物中における、前記層状酸化物の占める割合が3~15体積%である(1)又は(2)に記載の複合金属酸化物。

【0013】

(4) (1)から(3)のいずれかに記載の複合金属酸化物の製造方法であって、ナトリウム化合物と、マンガン化合物と、鉄化合物との混合物を、800~1000℃、2~24時間の条件で焼成する複合金属酸化物の製造方法。

20

【0014】

(5) (1)から(3)のいずれか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。

【0015】

(6) (5)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。

【0016】

(7) (6)に記載の正極を備えたナトリウム二次電池。

【発明の効果】

30

【0017】

本発明の複合金属酸化物を、ナトリウム二次電池用正極活物質として使用すれば、ナトリウム二次電池の電池性能を、従来のナトリウム二次電池の性能と比較して、向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1~3、比較例1、2で使用した複合金属酸化物の粉末X線回折測定の結果を示す図である。

【図2】実施例1のナトリウム二次電池の充放電曲線を示す図である。

【図3】実施例1、比較例1のナトリウム二次電池について、評価3でのサイクル数と容量との関係を示す図である。

40

【図4】実施例1、比較例1のナトリウム二次電池について、評価4でのサイクル数と容量との関係を示す図である。

【図5】実施例1、比較例2のナトリウム二次電池について、サイクル数と容量との関係を示す図である。

【図6】実施例2のナトリウム二次電池について、サイクル数と容量との関係を示す図である。

【図7】実施例3のナトリウム二次電池について、サイクル数と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】

50

【0019】

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

【0020】

<複合金属酸化物>

本発明の複合金属酸化物は、下記式(I)で表される組成を有し、P2構造を有する酸化物と、積層欠陥としての八面体構造及び/又は三角柱構造を有する層状酸化物とから構成される。このような複合金属酸化物をナトリウム二次電池用正極活物質として用いることで、ナトリウム二次電池の電池性能が向上する。



(式(I)中のxは2/3以上1未満であり、yは0を超え2/3未満である。より好ましくはyは1/3を超え0.6未満である。)

10

【0021】

複合金属酸化物が、上記結晶構造及び上記層状結晶構造の両者をより含有しやすいx及びyの範囲は、それぞれ、 $2/3 < x < 5/6$ 、 $1/3 < y < 1/2$ である。yを上記範囲の中で高い値に設定する場合には、xを上記範囲内で低い値に設定することが好ましい。

【0022】

ここで、x、yの値は、複合金属酸化物を製造する際の原料の使用量、製造条件等を調整することで調整することができる。詳細は後述する。

20

【0023】

積層欠陥としての八面体構造、三角柱構造を有する層状酸化物としては、O2構造を有する酸化物、O3構造とその類似の酸素配列を有する酸化物を例示することができる。本発明において、上記層状酸化物は、O3構造を有する酸化物であることが好ましい。

【0024】

複合金属酸化物がP2構造を有する酸化物、上記層状酸化物を含有するか否かは、X線回折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。

【0025】

上記のX線回折によれば、複合金属酸化物中における、層状酸化物の占める割合も確認することができる。本発明において、層状酸化物の占める割合は特に限定されないが、3~15体積%であることが好ましい。

30

【0026】

複合金属酸化物は、焼成により本発明における複合金属酸化物となり得る組成を有する金属含有化合物の混合物を焼成することによって製造できる。

【0027】

具体的には、対応する金属元素を含有する金属含有化合物を所定の組成となるように秤量し混合した後に、得られた混合物を焼成することによって製造できる。

【0028】

例えば、 $\text{Na} : \text{Fe} : \text{Mn} = 2/3 : 1/3 : 2/3$ で表される金属元素比を有する複合金属酸化物は、炭酸ナトリウムと、酸化鉄と、酸化マンガンの各原料を、 $\text{Na} : \text{Fe} : \text{Mn}$ のモル比が $2/3 : 1/3 : 2/3$ となるように秤量し、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することができる。

40

【0029】

複合金属酸化物を製造するために用いることができる金属含有化合物としては、酸化物、ならびに高温で分解及び/又は酸化したときに酸化物になり得る化合物、例えば水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩を用いることができる。ナトリウム化合物としては Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2O_2 が好ましく、取り扱い性の観点で、より好ましくは Na_2CO_3 である。マンガン化合物としては MnO_2 が好ましく、鉄化合物としては Fe_3O_4 が好ましい。また、これらの金属含有化合物は、水和物

50

であってもよい。

【0030】

金属含有化合物の混合には、ボールミル、V型混合機、攪拌機等の、工業的に通常用いられている装置を用いることができる。このときの混合は、乾式混合、湿式混合のいずれによってもよい。また晶析法によって、所定の組成の金属含有化合物の混合物を得てもよい。

【0031】

上記の金属含有化合物の混合物を焼成することによって、上記複合金属酸化物を得ることができる。本発明の複合金属酸化物の製造方法においては、焼成条件を800～1000の範囲、2～24時間の範囲に設定する必要がある。焼成温度が800度以上であれば、過度な積層欠陥の生成を抑制するという理由で好ましく、焼成温度が1000以下であれば一次粒子サイズを低減するという理由で好ましい。また、焼成時間が2時間以上であれば単一粒子での均一な化学組成を得るという理由で好ましく、焼成時間が24時間未満であればFeの含有成分が多い場合には低温で積層欠陥を維持したまま結晶成長を行わせることも可能になるという理由で好ましい。

【0032】

複合金属酸化物が、P2構造を有する酸化物と八面体構造を有する層状酸化物との両者を含有するか否かは、焼成温度及び焼成時間の範囲にも依存する。例えば、焼成温度が800～900の場合には、焼成時間を12～24時間に設定することで、焼成温度が900～1000の場合には、焼成時間を2～12時間に設定することで、P2構造を有する酸化物と八面体構造を有する層状酸化物との両者を含有する複合金属酸化物が得られやすい。特にFeの組成が増える場合には800で24時間ほど焼成することにより積層欠陥の濃度を上げることが可能になる。

【0033】

金属含有化合物の混合物として、高温で分解及び/又は酸化しうる化合物、例えば水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩を使用した場合、400～1600の温度範囲で保持して仮焼を行って、酸化物にしたり、結晶水を除去したりした後で、上記の焼成を行うことも可能である。仮焼を行う雰囲気は、不活性ガス雰囲気、酸化性雰囲気又は還元性雰囲気のいずれでもよい。また仮焼後に粉砕することもできる。

【0034】

焼成時の雰囲気としては、例えば、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気；空気、酸素、酸素含有窒素、酸素含有アルゴン等の酸化性雰囲気；及び水素を0.1～10体積%含有する水素含有窒素、水素を0.1～10体積%含有する水素含有アルゴン等の還元性雰囲気のいずれでもよい。強い還元性の雰囲気で焼成するためには、適量の炭素を金属含有化合物の混合物に含有させて焼成してもよい。好ましくは空気等の酸化性雰囲気において、焼成を行う。

【0035】

金属含有化合物として、フッ化物、塩化物等のハロゲン化物を適量用いることによって、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。この場合、ハロゲン化物は、反応促進剤（フラックス）としての役割を果たす場合もある。フラックスとしては、例えばNaF、MnF₃、FeF₂、NiF₂、CoF₂、NaCl、MnCl₂、FeCl₂、FeCl₃、NiCl₂、CoCl₂、Na₂CO₃、NaHCO₃、NH₄Cl、NH₄I、B₂O₃、H₃BO₃等を挙げることができ、これらを混合物の原料（金属含有化合物）として、あるいは、混合物に適量添加して用いることができる。また、これらのフラックスは、水和物であってもよい。

【0036】

また、上記のようにして得られる複合金属酸化物に、随意にボールミルやジェットミル等を用いた粉砕、洗浄、分級等を行って、粒度を調節することが好ましいことがある。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

10

20

30

40

50

は、その結晶構造がトンネル構造でないものが好ましい。

【0037】

<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。

【0038】

[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、導電材、結着剤を含む正極活物質層とを有する。

【0039】

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、80～95質量%であることが好ましい。

【0040】

本発明に使用可能な導電材としては、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、5～10質量%であることが好ましい。

【0041】

本発明に使用可能な結着剤としては、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。正極活物質中の結着剤の含有量は特に限定されないが、5～10質量%であることが好ましい。

【0042】

本発明に使用可能な集電体としては、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、5～30μm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。

【0043】

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。

【0044】

正極を製造する方法としては、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ルアミン、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。

【0045】

次いで、上記正極活物質スラリーを正極集電体上に塗工し、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

10

20

30

40

50

、静電スプレー法等を挙げることができる。

【0046】

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。

【0047】

[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及び結着剤を含む負極活物質層とを有する。また、ナトリウムイオンを吸蔵・脱離可能な材料からなる電極を負極として使用してもよい。

10

【0048】

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。

【0049】

上記の通り、本発明において負極活物質は、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られる。

20

【0050】

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1000～1400程度で炭化した炭素繊維、有機化合物を150～300程度で空気酸化した後、1000～1400程度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。

【0051】

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して実施することができる。

30

【0052】

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、80～95質量%であることが好ましい。

【0053】

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、これら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。

【0054】

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成する方法と同様の方法を採用することができる。

40

【0055】

<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-ジオキサラン-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

50

、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、 γ -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。

【0056】

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。

10

【0057】

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。

20

【0058】

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。

【0059】

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。

【0060】

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、 NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 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用いてもよい。

30

【0061】

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。

【0062】

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。

40

【0063】

負極としては、負極活物質を含む負極合剤を負極集電体に担持したものの、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・脱離可能な電極を用いることができる。

50

【 0 0 6 4 】

[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氣的な接続形態（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。

【 実施例 】

【 0 0 6 5 】

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。

10

【 0 0 6 6 】

< 実施例 1 >

炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ：和光純薬工業株式会社製：純度99.8%）、酸化マンガン（IV）（ MnO_2 ：株式会社高純度化学研究所製：純度99.9%）、及び酸化鉄（II、III）（ Fe_3O_4 ：株式会社高純度化学研究所製：純度99%）を、 $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Fe}$ のモル比が $2/3:2/3:1/3$ 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、アルミナボートに充填し、電気炉を用いて空気雰囲気において900℃で12時間の条件で焼成することによって、実施例1の複合金属酸化物（ $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ ）を得た。

20

【 0 0 6 7 】

複合金属酸化物からなる正極活物質、導電材としてのアセチレンブラック、及び結着剤としてのポリピニリデンフルオライドを、正極活物質：導電材：結着剤 = 80：10：10（質量比）の組成となるようにそれぞれ秤量した。その後、先ず、正極活物質と導電材をメノウ乳鉢で十分に混合し、この混合物に、N-メチルピロリドンを加えて引き続き均一になるように混合して、スラリー化した。得られた正極活物質スラリーを、集電体である厚さ20 μm のアルミ箔上に、アプリケーションを用いて80 μm の厚さで塗布し、これを乾燥機に入れ、N-メチルピロリドンを除去させながら、十分に乾燥することによっ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に打ち抜いた後、ハンドプレスにて十分に圧着し、正極を得た。

30

【 0 0 6 8 】

負極活物質である平均粒子径約10 μm のハードカーボン（「カーボトロンP」、株式会社クレハ製）90質量%、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量%からなる固相分に対し、溶媒であるNMP（N-メチルピロリドン）を適量添加して、負極活物質スラリーを調製した。一方、負極用の集電体として、ニッケルメッシュを準備した。準備した集電体の一方の表面に、上記で調製した負極活物質スラリーをドクターブレード法により塗布し、塗膜を形成させた。次いでこの塗膜を90℃中で真空乾燥させた。

【 0 0 6 9 】

次いで、二極式のコイン型ナトリウム二次電池の作製を行った。作用極に上記のハードカーボンを用いて作製した負極を、対極に複合金属酸化物を用いて作製した正極を使用して、コイン型ナトリウム二次電池を作製した。電解液としては、1Mの電解質塩（ NaClO_4 ）を非水溶媒（プロピレンカーボネート）に溶解させたものを用いた。また、ナトリウム二次電池の作製はアルゴンを満たしたグローブボックス中にて行った。

40

【 0 0 7 0 】

< 実施例 2 >

複合金属酸化物の製造において、 $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Fe}$ のモル比を7：5：5に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2の複合金属酸化物（ $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ）を製造した。そして、実施例2の複合金属酸化物を用いて作製した正極を対極に使用した以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2のコイン型ナトリウム二次電池

50

を作製した。

【0071】

<実施例3>

複合金属酸化物の製造において、Na : Mn : Feのモル比を73 : 45 : 55に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、実施例3の複合金属酸化物 ($\text{Na}_{0.73}\text{Fe}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$) を製造した。そして、実施例3の複合金属酸化物を用いて作製した正極を対極に使用した以外は、実施例1と同様の方法で、実施例3のコイン型ナトリウム二次電池を作製した。

【0072】

<比較例1>

金属含有化合物の混合物を、アルミナボートに充填し、電気炉を用いて空気雰囲気において1000 で12時間の条件で焼成する以外は、上記実施例1と同様の手法によりコイン型ナトリウム二次電池を作製した。

【0073】

<比較例2>

原料となる金属含有化合物を、Na : Mn : Feのモル比が1 : 1/3 : 2/3となるように秤量した以外は実施例1と同様の手法によりコイン型ナトリウム二次電池を作製した。

【0074】

<評価1>

実施例1~3、比較例1、2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。測定は、リガク製の粉末X線回折測定装置MultiFlexを用いて、以下の条件で行った。測定結果を図1に示した(図1(a)には実施例1、比較例1、2の結果を示し、(b)には実施例2の結果を示し、(c)には実施例3の結果を示した)。

X線 : CuK

電圧 - 電流 : 30 kV - 20 mA

測定角度範囲 : $2\theta = 10 \sim 70^\circ$

ステップ : 0.01°

スキャンスピード : $1^\circ/\text{分}$

【0075】

図1(a)の、比較例1の結果から 48° 付近のピークの幅が 0.3 度程度であることが確認できる。これにより、比較例1の複合金属酸化物は、P2構造を有する酸化物であることが確認された。比較例2の結果から 48° 付近にピークが存在しないことが確認できる。これにより、比較例2の複合金属酸化物はO3構造を有する酸化物であることが確認された。実施例1の結果から 48° 付近のピークの幅が 0.5 度程度であることが確認できる。これにより、実施例1の複合金属酸化物には、P2構造を有する酸化物と、O3構造を有する酸化物とが含まれることが確認され、正極活物質である複合金属酸化物中に、O3構造を有する酸化物が5体積%含まれることがDIFFAXプログラムを用いた解析で確認された。また、図1(b)の実施例2の結果から、 48° 付近のピークの幅、特に裾の部分で2度程度と大きく広がることが確認できる。これにより、P2構造を有する酸化物と、O3構造及びP3構造を有する酸化物とが含まれることが確認され、正極活物質である複合金属酸化物中に、O3構造を有する酸化物が局所的に20体積%程度含まれることがDIFFAXプログラムを用いた解析で確認された。粒子平均としては5体積%程度となる。また、図1(c)の実施例3の結果から 48° 付近のピークの幅、特に裾の部分で1度程度とやや大きく広がることが確認できる。これにより、P2構造を有する酸化物と、O3構造及びP3構造を有する酸化物とが含まれることが確認され、正極活物質である複合金属酸化物中に、O3構造を有する酸化物が局所的に10体積%程度含まれることがDIFFAXプログラムを用いた解析で確認された。粒子平均としては2体積%程度となる。

【0076】

10

20

30

40

50

< 評価 2 >

実施例 1 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 12 mA/g の電流になるように設定し、 4 V (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 12 mA/g の電流になるように設定し、 2.2 V (放電電圧) まで定電流放電を行った。この充放電を 10 サイクル行い、2 サイクル目から 10 サイクル目までの充放電曲線を図 2 (a) に示した。なお、評価 1 の充放電は、温度 25 の条件下で行った。

【 0 0 7 7 】

放電電圧を 1.5 V にした以外は上記と同様の方法で、充放電を 10 サイクル行い、2 サイクル目から 10 サイクル目までの充放電曲線を図 2 (b) に示した。

10

【 0 0 7 8 】

図 2 の結果から明らかなように、実施例 1 のナトリウム二次電池は、条件によっては、およそ 150 mAh/g を超える高い放電容量 (容量) を、数サイクル充放電しても示すことが確認された。

【 0 0 7 9 】

< 評価 3 >

充放電の際に設定する電流密度の条件を 12 mA/g に設定し、充電電圧を 4 V 、放電電圧を 1.5 V にして、20 サイクルの充放電を、実施例 1、比較例 1 のナトリウム二次電池について行った。サイクル数と容量との関係を図 3 に示した (図 3 中の三角形のプロット)。また、充電電圧を 3.8 V 、放電電圧を 2.2 V とした場合についても、同様に 20 サイクルの充放電を行い、その結果を図 3 に示した (図 3 中の四角形のプロット)。

20

【 0 0 8 0 】

実施例 1 のナトリウム二次電池は、比較例 1 のナトリウム二次電池と比較して、高い容量を安定して示すことが確認された。

【 0 0 8 1 】

< 評価 4 >

充放電の際に設定する電流密度の条件を 12 mA/g に設定し、充電電圧を 3.8 もしくは 4.0 V 、放電電圧を 2.2 もしくは 1.5 V にして、35 サイクルの充放電を、実施例 1、比較例 1 のナトリウム二次電池について行った。サイクル数と容量との関係を図 4 に示した。

30

【 0 0 8 2 】

評価 3 とは異なる条件で充放電を行っても、実施例 1 のナトリウム二次電池は、比較例 1 のナトリウム二次電池と比較して、高い容量を安定して示すことが確認された。

【 0 0 8 3 】

< 評価 5 >

充放電の際に設定する電流密度の条件を 12 mA/g に設定し、充電電圧を 4 V 、放電電圧を 2.2 V にして、30 サイクルの充放電を、実施例 1、比較例 2 のナトリウム二次電池について行った。サイクル数と容量との関係を図 5 に示した。

【 0 0 8 4 】

実施例 1 のナトリウム二次電池は、比較例 2 のナトリウム二次電池と比較して、高い容量を安定して示すことが確認された。

40

【 0 0 8 5 】

< 評価 6 >

実施例 2 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 12 mA/g の電流になるように設定し、 4.3 V (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 12 mA/g の電流になるように設定し、 1.5 V (放電電圧) まで定電流放電を行った。この充放電を 30 サイクル行い、1 サイクル目から 12 サイクル目までのサイクル数と放電容量との関係を図 6 に示した。なお、評価 6 の充放電は、温度 25 の条件下で行った。

【 0 0 8 6 】

50

図6の結果から明らかなように、実施例2のナトリウム二次電池は、条件によっては、数サイクル充放電しても、およそ200mAh/gを超える高い放電容量(容量)を示すことが確認された。また、充放電を繰り返すと放電容量が200mAh/gを若干下回ることがあるものの、高い放電容量を安定して示すことが確認された。

【0087】

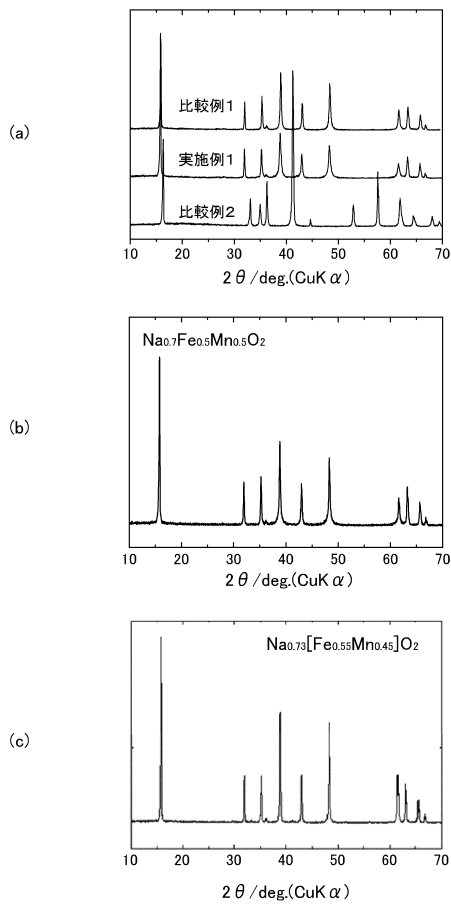
<評価7>

実施例3のナトリウム二次電池の充放電評価を、実施例2のナトリウム二次電池の充放電評価と同様の方法で行った。1サイクル目から10サイクル目までのサイクル数と放電容量との関係を図7に示した。

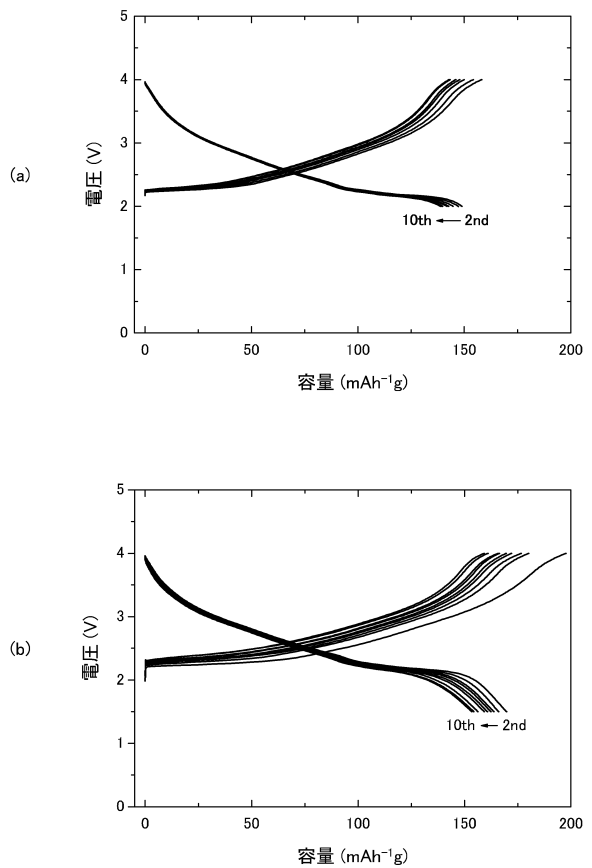
【0088】

図7に示す通り、実施例3のナトリウム二次電池は、条件によっては、数サイクル充放電しても、およそ150mAh/gを超える高い放電容量(容量)を示すことが確認された。

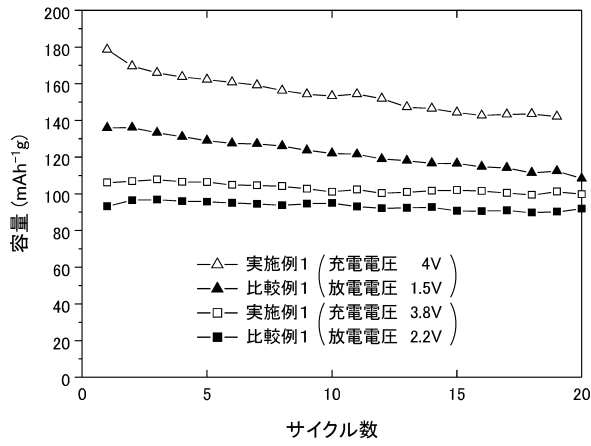
【図1】



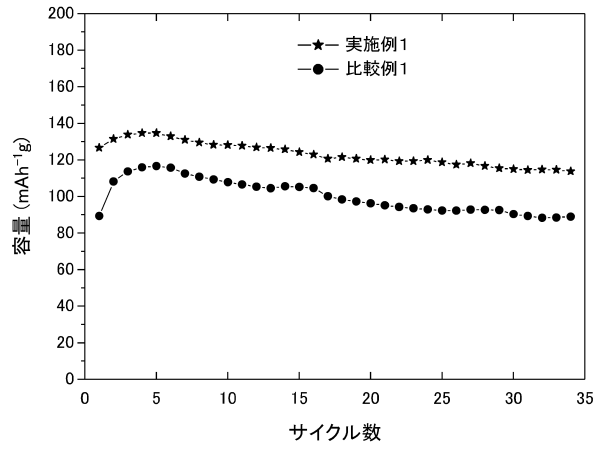
【図2】



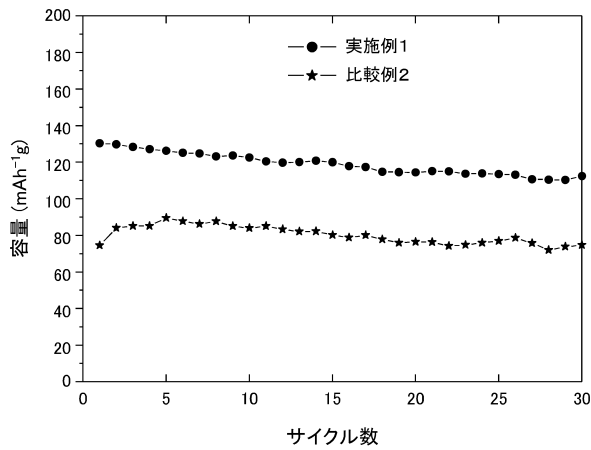
【 図 3 】



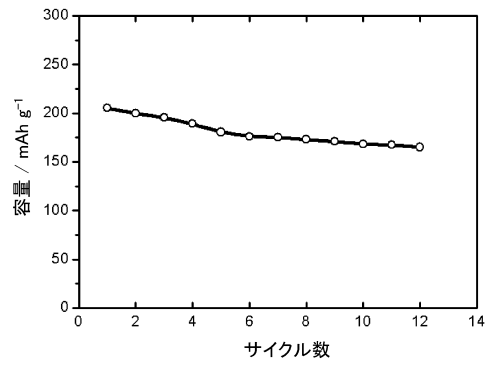
【 図 4 】



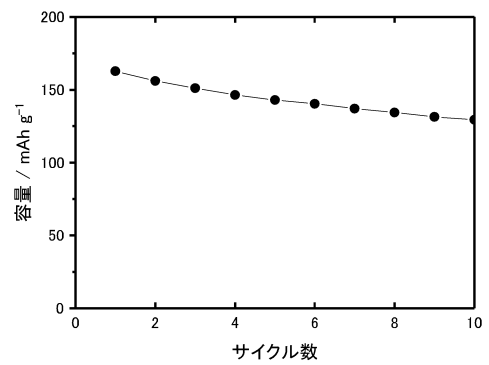
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/525

(56)参考文献 国際公開第2009/099061(WO,A1)
国際公開第2009/060828(WO,A1)
国際公開第2010/024304(WO,A1)
J. M. PAULSEN et al. , 02 Structure Li₂/3[Ni₁/3Mn₂/3]O₂: A New Layered Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries III. Ion Exchange, Journal of The Electrochemical Society, 2000年 8月, Vol.147, No.8, p.2862-2867

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 9 9 / 0 0

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 3 9

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)