

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/060295

発行日 平成26年5月12日 (2014.5.12)

(43) 国際公開日 平成24年5月10日 (2012.5.10)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)			
<b>CO 1 G</b>	<b>49/00</b>	(2006.01)	CO 1 G	49/00	A	4 G 0 0 2
<b>HO 1 M</b>	<b>4/36</b>	(2006.01)	HO 1 M	4/36	A	5 H 0 2 9
<b>HO 1 M</b>	<b>10/054</b>	(2010.01)	HO 1 M	4/36	D	5 H 0 5 0
<b>HO 1 M</b>	<b>4/505</b>	(2010.01)	HO 1 M	10/054		
<b>HO 1 M</b>	<b>4/525</b>	(2010.01)	HO 1 M	4/505		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2012-541834 (P2012-541834)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2011/074950  
 (22) 国際出願日 平成23年10月28日 (2011.10.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-248531 (P2010-248531)  
 (32) 優先日 平成22年11月5日 (2010.11.5)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 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 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 岩立 淳一  
 東京都江戸川区本一色三丁目6番2号  
 Fターム(参考) 4G002 AA06 AB01 AE05

最終頁に続く

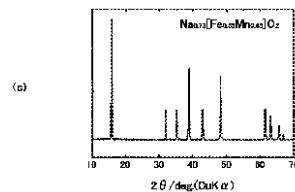
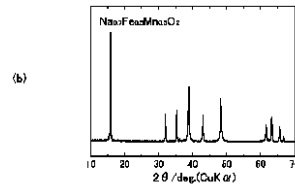
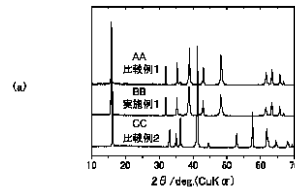
(54) 【発明の名称】 複合金属酸化物、当該複合金属酸化物の製造方法、ナトリウム二次電池用正極活物質、ナトリウム二次電池用正極、及びナトリウム二次電池

(57) 【要約】

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。

複合金属酸化物が、下記式 (I) で表され、P 2 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。層状酸化物としては、O 3 構造を有する酸化物であることが好ましい。

【図1】



AA Comparative example 1  
 BB Example 1  
 CC Comparative example 2

**【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  $2/3$  を超え  $1$  未満であり、 $y$  は  $0$  を超え  $2/3$  未満である。)

P 2 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、O 3 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。

**【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 以下、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。

**【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】**

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

【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】

【 0 0 0 7 】

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。

10

【 0 0 0 8 】

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。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、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。

20

【 0 0 1 0 】

(1) 下記式(I)で表され、

$Na_x Fe_y Mn_{1-y} O_2 \cdots$  (I)

(式(I)中のxは2/3を超え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。

【 0 0 1 1 】

(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。

30

【 0 0 1 2 】

(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。

【 0 0 1 3 】

(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以下、2～24時間の条件で焼成する複合金属酸化物の製造方法。

【 0 0 1 4 】

(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。

40

【 0 0 1 5 】

(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。

【 0 0 1 6 】

(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】

【 0 0 1 7 】

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。

50

## 【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。

【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】

【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。

$$\text{Na}_x \text{Fe}_y \text{Mn}_{1-y} \text{O}_2 \cdots \text{(I)}$$

(式(I)中のxは2/3を超え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。)

【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、正極活物質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。

【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。

【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。

【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 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ が好ましく、取り扱い性の観点で、より好ましくは $\text{Na}_2\text{CO}_3$ である。マンガン化合物としては $\text{MnO}_2$ が好ましく、鉄化合物としては $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が好ましい。また、これらの金属含有化合物は、水和物であってもよい。

【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。本発明の正極活物質の製造方法においては、焼成条件を $800 \sim 1000$ の範囲、 $2 \sim 24$ 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 $\text{Fe}$ 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 $800 \sim 900$ の場合には、焼成時間を $12 \sim 24$ 時間に設定することで、焼成温度が $900 \sim 1000$ の場合には、焼成時間を $2 \sim 12$ 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 $\text{Fe}$ 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、 $400 \sim 1600$ 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。また仮焼後に粉碎することもできる。

【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 $0.1 \sim 10$ 体積%含有する水素含有窒素、水素を $0.1 \sim 10$ 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

10

20

30

40

50

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、MnF<sub>3</sub>、FeF<sub>2</sub>、NiF<sub>2</sub>、CoF<sub>2</sub>、NaCl、MnCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、NiCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>I、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>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。

10

【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碎、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。

20

【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。

30

【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にもできる。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。

40

【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

50

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。

10

【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、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。

20

【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。

【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。

30

【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。

【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。

40

【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。

【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。

50

## 【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。

## 【0055】

## &lt; 電解質 &gt;

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。

## 【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。

## 【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。

## 【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、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 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。

10

20

30

40

50



## 【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3～0.1 mol/lであることが好ましく、1.5～0.5 mol/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。

10

## 【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、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。

## 【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。

20

## 【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】

## &lt;実施例1&gt;

炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ：和光純薬工業株式会社製：純度99.8%）、酸化マンガン（IV）（ $\text{MnO}_2$ ：株式会社高純度化学研究所製：純度99.9%）、及び酸化鉄（II、III）（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ：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。

30

## 【0067】

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リニ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1.0 cm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。

40

## 【0068】

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ピリニデン10質量%からなる固形

50

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。

【0069】

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（ $\text{NaClO}_4$ ）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。

10

【0070】

<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を作製した。

【0071】

<実施例3>

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。

20

【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、 $\text{Na} : \text{Mn} : \text{Fe}$ 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。

30

【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）。

40

X線：CuK

電圧 - 電流：30kV - 20mA

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°/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

50

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 D I F F a X 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 D I F F a X 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 D I F F a X 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。

10

20

30

40

50

【0076】

< 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。

【0077】

充放電の際に設定する電流密度の条件を 12 mA / g の条件に設定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。

【0078】

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 mA h / 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。

【0079】

< 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 )。

【0080】

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。

【0081】

< 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。

【0082】

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。

【0083】

## &lt; 評価 5 &gt;

充放電の際に設定する電流密度の条件を  $12 \text{ mA/g}$  に設定し、充電電圧を  $4 \text{ V}$ 、放電電圧を  $2.2 \text{ V}$  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。

【 0084 】

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。

【 0085 】

## &lt; 評価 6 &gt;

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  $12 \text{ mA/g}$  の電流になるように設定し、 $4.3 \text{ V}$  (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  $12 \text{ mA/g}$  の電流になるように設定し、 $1.5 \text{ V}$  (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。

10

【 0086 】

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  $200 \text{ mAh/g}$  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  $200 \text{ mAh/g}$  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。

20

【 0087 】

## &lt; 評価 7 &gt;

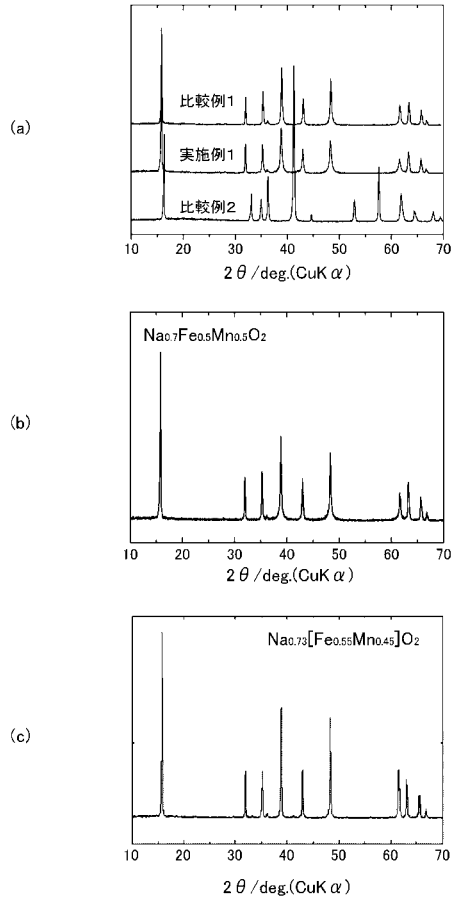
実施例 3 のナトリウム二次電池の充放電評価を、実施例 2 のナトリウム二次電池の充放電評価と同様の方法で行った。1 サイクル目から  $10$  サイクル目までのサイクル数と放電容量との関係を図 7 に示した。

【 0088 】

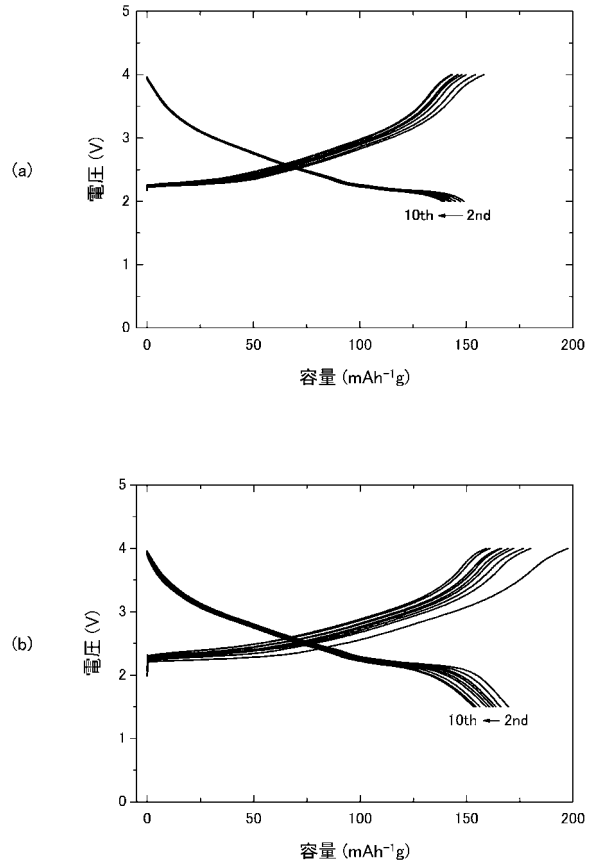
図 7 に示す通り、実施例 3 のナトリウム二次電池は、条件によっては、数サイクル充放電しても、およそ  $150 \text{ mAh/g}$  を超える高い放電容量 (容量) を示すことが確認された。

30

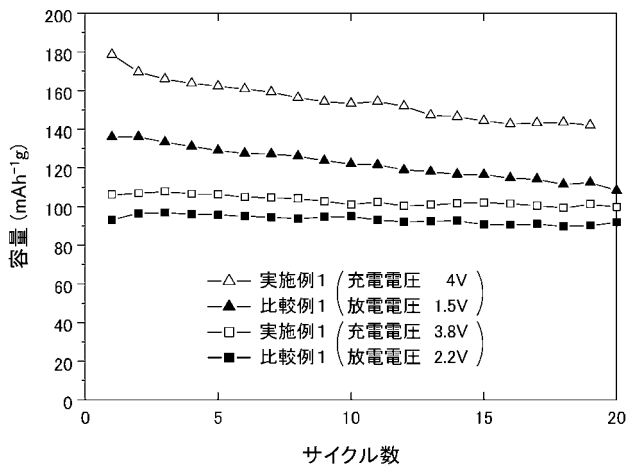
【 図 1 】



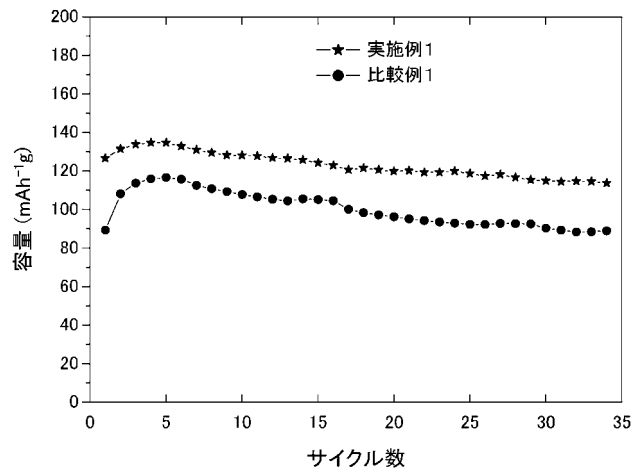
【 図 2 】



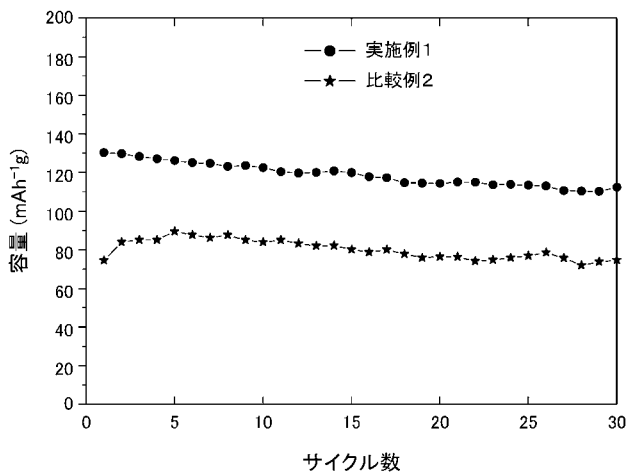
【 図 3 】



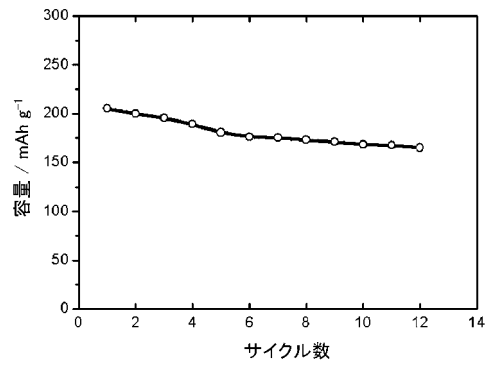
【 図 4 】



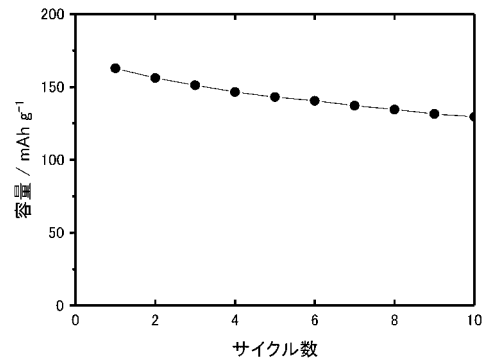
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】平成24年8月8日 (2012.8.8)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 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  $2/3$  以上  $1$  未満であり、 $y$  は  $1/3$  以上  $2/3$  未満である。)

P 2 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、O 3 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。

【 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 以下、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。

【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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

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。

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。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

[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

[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。

[ 0 0 2 0 ]

< 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、P 2 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。

$\text{Na}_x \text{Fe}_y \text{Mn}_{1-y} \text{O}_2 \cdots$  ( I )

( 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。 )

[ 0 0 2 1 ]

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。

[ 0 0 2 2 ]

ここで、 $x$ 、 $y$  の値は、正極活物質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。

[ 0 0 2 3 ]

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、O 2 構造を有する酸化物、O 3 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、O 3 構造を有する酸化物であることが好ましい。

[ 0 0 2 4 ]

複合金属酸化物が P 2 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。

[ 0 0 2 5 ]

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

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 6 】

で行った。

[ 0 0 7 7 ]

放電電圧を  $1.5 \text{ V}$  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。

[ 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  $150 \text{ mAh/g}$  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  $12 \text{ mA/g}$  に設定し、充電電圧を  $4 \text{ V}$ 、放電電圧を  $1.5 \text{ V}$  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  $3.8 \text{ V}$ 、放電電圧を  $2.2 \text{ V}$  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 )。



[ 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  $12 \text{ mA/g}$  に設定し、充電電圧を  $3.8$  もしくは  $4.0 \text{ V}$ 、放電電圧を  $2.2$  もしくは  $1.5 \text{ V}$  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。

[ 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  $12 \text{ mA/g}$  に設定し、充電電圧を  $4 \text{ V}$ 、放電電圧を  $2.2 \text{ V}$  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

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 4 月 24 日 (2013.4.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表され、

$\text{Na}_x \text{Fe}_y \text{Mn}_{1-y} \text{O}_2 \cdots \text{(I)}$

(式 (I) 中の  $x$  は  $2/3$  以上  $1$  未満であり、 $y$  は  $1/3$  以上  $2/3$  未満である。)

P 2 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、O 3 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。

【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  $3 \sim 15$  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、 $800 \sim 1000$  °C、 $2 \sim 24$  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。

【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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 0

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【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。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【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。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【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。)

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【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。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【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。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

正極を製造する方法としては、先ず、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。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

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ビ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 $\mu$ mのアルミ箔上に、アプリケーションを用いて80 $\mu$ m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。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

図1(a)の、比較例1の結果から48 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

放電電圧を1.5V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。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2011/074950
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C01G49/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)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) C01G49/00, H01M4/36, H01M10/054  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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/099061 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), examples 1 to 3; fig. 3 to 5 & JP 2009-209037 A & EP 2242131 A1 & US 2011/0003192 A1 & KR 10-2010-0120138 A	1-7
A	J.M.PAULSEN et al., O2 Structure Li <sub>2/3</sub> [Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>2/3</sub> ]O <sub>2</sub> : A New Layered Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries III. Ion Exchange, Journal of The Electrochemical Society, 2000.08, Vol.147, No.8, p.2862-2867	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 06 January, 2012 (06.01.12)		Date of mailing of the international search report 24 January, 2012 (24.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074950

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/060828 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), examples 4 to 6; fig. 7 to 9 & JP 2009-135092 A & EP 2216298 A1 & US 2010/0248001 A1 & KR 10-2010-0093038 A & CN 101855173 A	1-7
A	WO 2010/024304 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), examples 1 to 3; fig. 2, 5, 8 & JP 2010-080424 A	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074950

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The following document 1, which is cited in this international search report, discloses composite metal oxide specified in claim 1, the invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1 and does not have a special technical feature.

As a result of judging special technical features with respect to claims dependent on claim 1, the inventions of claims 1-3 and 5-7 are classified into a main invention group and the inventions of other claims are classified into different invention groups.

(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/074950

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: WO 2009/099061 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 August  
2009 (13.08.2009), & JP 2009-209037 A & EP 2242131 A1 &  
US 2011/0003192 A1 & KR 10-2010-0120138 A



国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 7 4 9 5 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G49/00(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)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. C01G49/00, H01M4/36, 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 <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>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				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
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/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CAplus(STN), REGISTRY(STN)											
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									
X	WO 2009/099061 A1 (住友化学株式会社) 2009.08.13 実施例 1-3、図 3-5 & JP 2009-209037 A & EP 2242131 A1 & US 2011/0003192 A1 & KR 10-2010-0120138 A	1-7									
A	J.M.PAULSEN et al., O2 Structure $Li_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ : A New Layered Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries III. Ion Exchange, Journal of The Electrochemical Society, 2000.08, Vol.147, No.8, p.2862-2867	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 「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 「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 「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									
国際調査を完了した日 06.01.2012		国際調査報告の発送日 24.01.2012									
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) 壺内 信吾	4G 3773								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2011/074950
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
A	WO 2009/060828 A1 (住友化学株式会社) 2009.05.14 実施例 4-6、図 7-9 & JP 2009-135092 A & EP 2216298 A1 & US 2010/0248001 A1 & KR 10-2010-0093038 A & CN 101855173 A	1-7
A	WO 2010/024304 A1 (住友化学株式会社) 2010.03.04 実施例 1-3、図 2, 5, 8 & JP 2010-080424 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 7 4 9 5 0

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

下記の国際調査報告で引用した文献1には、請求項1に規定される複合金属酸化物が記載されており、請求項1に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そこで、請求項1の従属請求項について特別な技術的特徴を判断すると、請求項1-3, 5-7に係る発明が主発明に区分され、それ以外の請求項に係る発明は別発明に区分される。

文献1：WO 2009/099061 A1 (住友化学株式会社) 2009.08.13  
& JP 2009-209037 A & EP 2242131 A1 & US 2011/0003192 A1 & KR 10-2010-0120138 A

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2009年7月)

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/525

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T  
J, 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, R  
O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, H  
U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AK03 AK19 AL06 AL07 AL08 AM01 AM02 AM03 AM06  
AM07 CJ02 HJ02 HJ07 HJ14  
5H050 AA01 BA15 CA07 CA09 CB07 CB08 CB09 GA02 HA02 HA07  
HA14 HA20

(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。