

(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2015-22983

(P2015-22983A)

(43) 公開日 平成27年2月2日(2015.2.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	5HO29
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5HO50
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-152617 (P2013-152617)  
 (22) 出願日 平成25年7月23日 (2013.7.23)

(71) 出願人 000004226  
 日本電信電話株式会社  
 東京都千代田区大手町一丁目5番1号  
 (74) 代理人 110001243  
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所  
 (72) 発明者 由井 悠基  
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日  
 本電信電話株式会社内  
 (72) 発明者 林 政彦  
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日  
 本電信電話株式会社内  
 (72) 発明者 小野 陽子  
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日  
 本電信電話株式会社内

最終頁に続く

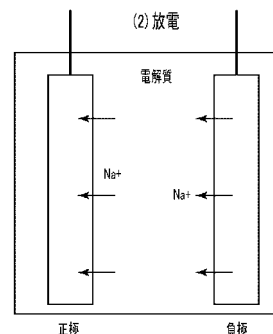
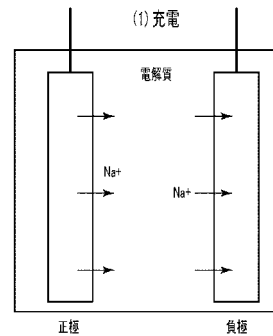
(54) 【発明の名称】 ナトリウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明は、サイクル特性に優れたナトリウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、ナトリウム二次電池に関する。このナトリウム二次電池は、ナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な正極、スズ合金を含む負極、及びナトリウムイオン導電性を有する電解質を含み、前記スズ合金が、 $Sn - M$  [式(1)] (式中、 $M$ は $Co$ 、 $Fe$ 、 $Mn$ 、 $Ni$ 又は $Cu$ である。)で表されるものであることを特徴とする。

【選択図】 図1

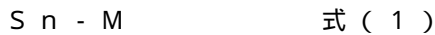


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な正極、スズ合金を含む負極、及びナトリウムイオン導電性を有する電解質を含むナトリウム二次電池であって、

前記スズ合金が、以下の式(1)



(式中、MはCo、Fe、Mn、Ni又はCuである。)

で表されるものであることを特徴とするナトリウム二次電池。

## 【請求項 2】

前記式(1)において、MがCoであり、Coの含有量が1~60wt%であることを特徴とする請求項1に記載のナトリウム二次電池。 10

## 【請求項 3】

前記負極は、カーボン粒子を更に含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のナトリウム二次電池。

## 【請求項 4】

前記スズ合金と前記カーボン粒子を粉碎混合するボールミル処理を行った材料を含むことを特徴とする請求項3に記載のナトリウム二次電池。

## 【請求項 5】

前記電解質が、ナトリウムイオンを含む有機電解液であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のナトリウム二次電池。 20

## 【請求項 6】

前記電解質が、ナトリウムイオンを通す固体電解質又はポリマー電解質であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の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、ナトリウム二次電池に関する。特に本発明は、負極にスズ合金を含む材料を用いたリサイクル特性に優れたナトリウム二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ナトリウムイオンの挿入及び脱離反応を用いるナトリウム二次電池は、現在、広範に使用されているリチウム二次電池よりも、ナトリウムの資源の優位性から、コスト性に優れた二次電池として期待されており、電極材料や電解質材料に関する研究開発が進められている。 30

## 【0003】

松浦らは、非特許文献1で、有機電解液中でハードカーボンを負極として用いたナトリウム二次電池において、電流密度25mA/gで充放電した場合、30サイクルにわたり、約250mAh/gの安定な可逆容量を示すことを報告している。また、同文献には、スズを負極として用いた場合、5回という少ないサイクル回数であるが、初回の可逆容量は550mAh/gと高いことが記載されている。 40

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献1】松浦ら、第13回化学電池材料研究会ミーティング講演要旨集、2~23(2011)97

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上記のように、ナトリウム二次電池では、負極材料によって、放電容量がリチウム二次電池に比べ低いという問題、或いは、十分なサイクル特性が得られないという問題があっ 50

た。

【0006】

従って、本発明は、サイクル特性に優れたナトリウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ナトリウム二次電池に関し、このナトリウム二次電池は、ナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を含む正極、スズ合金を含む負極、及びナトリウムイオン導電性を有する電解質を含むナトリウム二次電池であり、前記スズ合金が、以下の式(1)で表されるものであることを特徴とする。

$S n - M$  式(1)

(式中、MはCo、Fe、Mn、Ni又はCuである。)

【0008】

本発明では、前記式(1)において、MがCoであり、Coの含有量が1~60wt%であることを特徴とする。

【0009】

本発明の一実施形態では、前記負極は、カーボン粒子を更に含むことが好ましい。本発明において、負極にカーボン粒子を含む場合、負極材料は、前記スズ合金と前記カーボン粒子を粉碎混合するボールミル処理を行った材料であることが好ましい。

【0010】

本発明の一実施形態では、前記電解質は、ナトリウムイオンを含む有機電解液であることを特徴とする。

【0011】

本発明の一実施形態では、前記電解質が、ナトリウムイオンを通す固体電解質又はポリマー電解質であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、サイクル特性に優れたナトリウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明のナトリウム二次電池の構成を示す概略図である。

【図2】本発明の一実施形態のナトリウム二次電池の構造を示す概略図である。

【図3】図2に示した本発明の実施形態のナトリウム二次電池の充放電曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、ナトリウム二次電池、特に、負極が、下記式(1)のスズ合金であるものに関する。

$S n - M$  式(1)

(式中、Mは、Co、Fe、Mn、Ni又はCuである。)

【0015】

以下に、本発明のナトリウム二次電池の実施形態について説明する。

【0016】

本発明のナトリウム二次電池は、正極、負極及び電解質を少なくとも含む。正極はナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を含むものであり、負極はスズ合金[式(1):  $S n - M$  (式中、Mは、Co、Fe、Mn、Ni又はCuである。)]を含むものであり、電解質はナトリウムイオン導電性を有するものである。

【0017】

本発明では、負極は、上述の通り、スズ合金[式(1):  $S n - M$  (式中、Mは、Co、Fe、Mn、Ni又はCuである。)]を含むものである。本発明では、式(1)のス

10

20

30

40

50

ズ合金において、Mの含有量は、Sn-Mの総重量を基準として1~60重量%であることが好ましく、5~30重量%樽ことがより好ましい。特に、本発明では、MがCoである場合、式(1)で表されるズ合金におけるCoの含有量は、1~60重量%であることが好ましい。

【0018】

本発明では、上記ズ合金は、ズ粉末及び金属(M)の粉末を、所望の混合割合となるように混合し、250~900 で0.5~48時間、熔融炉のような炉中で焼成することによる調製することができる。

【0019】

本発明のナトリウム二次電池の負極は、上記ズ合金と、カーボン粉末のようなカーボン材料とを混合したものを含むことが好ましい。

10

【0020】

このようなカーボン材料を含む負極は、例えば以下のような手段により調製することができるが、本発明はこれらに限定されない。

【0021】

まず、カーボン粉末(例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック粉末などカーボン類)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)のような結着剤粉末、及び、ズ合金を混合し、次いでロールプレス機等の圧延機により圧延し、所定サイズに切り抜いてペレット状に成型することにより、負極を調製することができる。なお、カーボン粉末、結着剤等は、例えば市販試薬として入手可能である。

20

【0022】

本発明では、負極材料中のカーボン粉末と、ズ合金の均一性及び分散性を向上させ、二次電池の性能を改善するために、負極を製造する際に、カーボン粉末とズ合金を混合し、ボールミル等の粉碎機により粉碎混合し、得られたボールミル(BM)処理混合物に、更に結着剤粉末を混合した後、上記のように圧延成形して負極を形成してもよい。

【0023】

或いは、前述のカーボン粉末、結着剤粉末及びズ合金の混合物を有機溶剤(例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP))等の溶媒中に分散してスラリー状にした後、例えば銅箔のような金属箔上に塗布し、乾燥することにより、負極を調製できる。

【0024】

本発明では、ズ合金を含む負極の導電性を向上させるために、負極物質であるズ合金を導電材料であるカーボン粒子と混合し、ボールミルで粉碎混合するボールミル処理を行うことが好ましい。このようなボールミル処理により、より優れた電池特性を得ることができる。ボールミル処理の時間は、15時間未満、好ましくは3~12時間、より好ましくは、3~9時間である。

30

【0025】

上記の負極を含む本発明のナトリウム二次電池は、ナトリウムイオンを含む有機電解液を電解質として用いることができる。更に、上記の負極を含むナトリウム二次電池は、ナトリウムイオンを通す固体電解質又はポリマー電解質を電解質として用いることもできる。

40

【0026】

正極は、ナトリウム二次電池で使用可能な、ナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を含むものであれば特に限定されない。例えば、ナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質として、金属ナトリウム、 $\text{NaCrO}_2$ 、 $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ などのナトリウム複合酸化物等の化合物を挙げることができる。正極は、このようなナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を、例えばカーボン粉末のような導電性材料と混合したものであることが好ましい。

【0027】

上述の正極は、例えば以下のような手段により調製することができるが、本発明はこれらに限定されない。

50

## 【0028】

まず、カーボン粉末（例えば、アセチレンブラック粉末、ケッチェンブラック粉末などのカーボンブラック類）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のような結着剤粉末、及び、ナトリウム複合酸化物などのナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質（本明細書において、正極活物質とも称する）を混合し、次いでロールプレス機等の圧延機により圧延し、所定サイズに切り抜いてペレット状に成型することにより、正極を作製することができる。

## 【0029】

或いは、前述のカーボン粉末、結着剤粉末及び正極活物質の混合物を有機溶剤（例えばNMP）等の溶媒中に分散してスラリー状にした後、例えばアルミ箔のような金属箔上に塗布し、乾燥することによっても、正極を作製できる。

10

## 【0030】

上述の正極に含まれる材料は、市販品として入手可能であるか、適宜合成により調製することができる。例えば、 $\text{NaCrO}_2$ のようなナトリウム複合酸化物は、市販試薬の炭酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 及び酸化クロム $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を、所定の割合で混合し、不活性雰囲気中で焼成することにより得ることができる。また、カーボン粉末、結着剤等は、例えば市販試薬として入手可能である。

## 【0031】

電解質は、ナトリウムイオン導電性を有する物質で電子導電性を有しない物質であれば、ナトリウムを含む有機電解液を使用することができる。また、ナトリウムイオンを含む固体電解質やポリマー電解質などの固体状の電解質も使用することができる。

20

## 【0032】

電解液としては、ナトリウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド（NaTFSI）、過塩素酸ナトリウム（ $\text{NaClO}_4$ ）、六フッ化リン酸ナトリウム（ $\text{NaPF}_6$ ）などのナトリウムイオンを含む金属塩を、例えば炭酸エチレン（EC）及び炭酸ジメチル（DMC）（体積比1：1）の混合溶媒、EC及び炭酸ジエチル（DEC）などのような混合溶媒、又は炭酸プロピレン（PC）のような単独溶媒に溶解した有機電解液を挙げることができる（但し、これらに限定されない）。

## 【0033】

本発明のナトリウム二次電池の他の電解質として、ナトリウムイオン導電性を有する固体電解質〔例えば、 $75\text{Na}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ などのガラス状物質、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ などのNASICON（ $\text{Na}^+$  Super Ionic Conductor）〕、ナトリウムイオン導電性を有するポリマー電解質（例えば、上記有機電解質とポリエチレンオキシド（PEO）をコンポジット化した物質）などを挙げることができるが、これらに限定されない。本発明では、ナトリウム二次電池で使用される公知のナトリウムイオンを通す固体電解質又はナトリウムイオンを通すポリマー電解質であれば使用することができる。

30

## 【0034】

本発明のナトリウム二次電池は、セパレータ、電池ケース等の構造材料などの他の要素を含むこともできる。これらの要素についても、従来公知の二次電池に用いられる各種材料が使用でき、特に制限はない。

40

## 【0035】

上記のような正極、負極、電解液等を使用する電池はコイン形、円筒形、ラミネート形など従来の形状で作製することができる。そして、これらの二次電池の製造方法も従来と同様の方法を用いることができる。

## 【0036】

例えば、本発明のナトリウム二次電池は、例えば、図1に示すような、正極及び負極と、これら両極に接する電解質からなる。本発明では、正極及び負極の間にセパレータが含まれていてもよい。有機電解質を電解質として用いる場合には、例えば、セパレータに電解質を含浸させて使用することができる。また、有機電解質は、ポリマー電解質等に含浸

50

させてもよい。また、固体電解質、ポリマー電解質等を用いる場合には、両極がこれらに接するように配置すればよい。

【0037】

さらに図1には明記していないが、本発明のナトリウム二次電池は、正極、負極、電解質、セパレータ等を被う電池ケース等を含むことができる。本発明では、スズ合金を負極の材料として用いることが特に好ましい。

【0038】

より具体的な一実施形態としてはコインセル型二次電池を利用して本発明を適用することができる。図2に示されるように、コインセル型二次電池は、正極1及び負極3を含み、これらの電極の間に電解液を含有したセパレータ2をさらに含む。さらに二次電池構造体は正極ケース4、ガスケット5、及び負極ケース6を含むことができる。この二次電池は、例えば、上記の正極1、負極3、及び電解液を含有したセパレータ2を、正極ケース4及び負極ケース6に所望の通りに配置し、各構成要素を配置した両ケースを固定することで調製することができる。

10

【0039】

本発明では、セパレータに代えて又は加えて、上述したような固体電解質、ポリマー電解質等を使用することができる。

【0040】

[実験例]

以下に図面を参照して、本発明のナトリウム二次電池についての実験例を詳細に説明する。なお、本発明は下記実験例に示したものに限定されるのではなく、本発明の趣旨及び範囲を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

20

【0041】

(実験例1)

対極に金属ナトリウムシートを用い、作用極にスズ合金(Sn-Co合金)を用いて、スズ合金単独の性能評価を行った。

【0042】

(i)性能評価用テストセルの作製

性能評価用のテストセルは、以下の手順で作製した。

【0043】

スズ合金材料を以下の手順で調製した。市販試薬のスズ粉末(関東化学製)とコバルト粉末(関東化学製)を、コバルト粉末の重量が5wt%になるように秤量し、400で5時間、溶融炉で焼成し、次に、これを粉砕して粉末状にすることで活物質を得た。得られた活物質(スズ-コバルト合金粉末)、アセチレンブラック粉末(電気化学工業社製)及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末(ダイキン社製)を70:25:5の重量比で、らいかい機を用いて十分に粉砕混合し、次いで、ロール成形して、シートペレット状の電極(厚さ:0.5mm)を作製した。このシート状電極を直径15mmの円形に切り抜いた。対極は、市販の試薬であるナトリウム塊(関東化学製)を、0.8mmの厚さまでプレスし、直径15mmの円形シート状に成型することによって作製した。電解液は、炭酸エチレン(EC)(キシダ化学製)と炭酸ジメチル(DMC)(キシダ化学製)を体積比1:1で混合して調製した混合溶媒に、1mol/Lの濃度でナトリウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(NaTFSI)(キシダ化学製)を溶解することにより調製した。セパレータは、リチウム二次電池用のポリプロピレン製のもの(セルガード社製)を用いた。

30

40

【0044】

性能評価用のテストセルは、図2に示すような2320コイン型のものである。作用極は、上記のペレット電極を作用極ケース4にセットし、チタンメッシュ(ニラコ製)(図示せず)で覆い、その周縁部をスポット溶接により固定した。対極は、対極ケース6にチタンメッシュ(ニラコ製)(図示せず)をスポット溶接で固定し、その上にナトリウムシートを圧着することにより固定した。次に、ペレットを固定した作用極ケースに、セパレ

50

ータ2をセットし、さらにセパレータ2に電解液を注入し、ナトリウムシートを固定した対極ケースを被せ、コインセルかしめ機で作用極ケース4及び対極ケース6をかしめることにより、ポリプロピレン製ガスケット5を含むコインセルを作製した。なお、性能評価用のテストセルの作製は、露点が-85以下のアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

【0045】

(ii) 充放電試験

性能評価用のテストセルの放電試験は、市販の充放電測定システム(北斗電工社製)を用いて、作用極の有効面積当たりの電流密度で $0.5\text{ mA/cm}^2$ を通電し、充電終止電圧 $1.5\text{ V}$ 、放電終止電圧 $0.0\text{ V}$ の電圧範囲で行った。本実験例のナトリウム二次電池の充放電試験の測定は、25の恒温槽内(雰囲気は通常の大気環境下)で行った。

10

【0046】

本実験例で作製した性能評価用テストセルの充放電曲線を、図3に示す。また、表1に、30サイクル目及び50サイクル目の放電容量を示す。図より、スズ-コバルト合金は充放電が可能であり、初回放電容量 $561\text{ mAh/g}$ (スズ-コバルト合金粉末重量当たりで規格化)、平均放電電圧 $0.4\text{ V}$ 、2回目の放電容量 $450\text{ mAh/g}$ 、平均放電電圧 $0.2\text{ V}$ であることがわかる。2回目のサイクルで容量は低下したものの、その後は放電容量を維持しており、安定したサイクル特性を有していることが分かる。

【0047】

上記のように、本実験例によりスズ-コバルト合金は、サイクル特性に優れ、充放電可能であることが分かった。

20

【0048】

【表1】

表1

実験例	初回サイクル		2回目サイクル		30回目の放電容量 (mAh/g)	50回目の放電容量 (mAh/g)
	平均放電電圧(V)	放電容量 (mAh/g)	平均放電電圧(V)	放電容量 (mAh/g)		
1	0.4	561	0.2	450	443	423

30

【0049】

(実験例2~4)

対極に金属ナトリウムシートを用い、作用極の活物質に本発明のスズ合金としてSn-Coを用いて、スズ合金単独の性能評価を行った。実験例2~4では、スズ-コバルト合金粉末のスズとコバルトの含有量を変更して実験を行った。

【0050】

スズ粉末に対してコバルト粉末の重量が、 $1\text{ wt}\%$ (実験例2)、 $10\text{ wt}\%$ (実験例3)、 $60\text{ wt}\%$ (実験例4)となるように秤量し、混合した。得られた混合物を400で5時間、溶融炉で焼成し、これを粉砕して粉末状にすることで活物質を得た。

40

【0051】

得られた活物質を、実験例1と同様にして作用極ペレットを作製した。このペレットを用いて、実験例1と同様にして、コインセルを作製した。また、充放電試験も、実験例1と同様に行った。

【0052】

充放電試験の結果を、表2に示す。

【0053】

【表 2】

表 2

実験例	初回サイクル		2回目サイクル		30回目の 放電容量 (mAh/g)	50回目の 放電容量 (mAh/g)
	平均放電 電圧(V)	放電容量 (mAh/g)	平均放電 電圧(V)	放電容量 (mAh/g)		
2 (1wt%) <sup>1)</sup>	0.4	572	0.2	431	335	321
3 (10wt%) <sup>1)</sup>	0.4	535	0.2	434	422	415
4 (60wt%) <sup>1)</sup>	0.4	271	0.2	153	132	115

1) : スズ合金におけるC oの割合

## 【 0 0 5 4 】

スズ - コバルト合金におけるコバルトの含有量の割合が小さければ、初回の放電容量が大きい、サイクルによる劣化が激しいことが分かる。これは、ナトリウムと合金化するスズの比率が大きい為に、初回の放電容量が大きくなっているものの、充放電に伴う膨張が大きく、活物質が膨張により微粉化した為と推察される。

## 【 0 0 5 5 】

一方、スズ - コバルト合金におけるコバルトの含有量の割合が大きくなると、初回容量は小さくなるが、コバルトの割合が増えるにつれてサイクル特性が改善されることが分かる。これはナトリウムと合金化するスズの比率が小さい為に、初回の放電容量が小さくなるが、活物質中でコバルトがマトリックス状になり、合金の膨張を抑制する為にサイクル特性が向上したものと推察される。

## 【 0 0 5 6 】

このように、本発明ではコバルトの割合により、放電容量とサイクル特性が変化することが明らかとなった。

## 【 0 0 5 7 】

( 実験例 5 ~ 9 )

対極に金属ナトリウムシートを用い、作用極の活物質に本発明のスズ合金として S n - C oを用いて、スズ合金単独の性能評価を行った。

## 【 0 0 5 8 】

本実験例では、スズ - コバルト合金粉末とアセチレンブラック粉末を、ボールミル ( B M ) で粉碎混合すること ( ボールミル処理 ) により、電池性能の改善を試みた。

## 【 0 0 5 9 】

スズ - コバルト合金粉末とアセチレンブラック粉末 ( 重量比 7 0 : 2 5 ) をミキサー中で数分程度、混合した。この混合物に、直径 7 m m のジルコニア製ボールを加え、 3 時間 ( 実験例 5 ) 、 6 時間 ( 実験例 6 ) 、 9 時間 ( 実験例 7 ) 、 1 2 時間 ( 実験例 8 ) 、 1 5 時間 ( 実験例 9 ) の B M 処理を行った。なお、いずれの B M 処理の場合も、スズ - コバルト合金及びアセチレンブラックの混合物とボールの混合比率は、重量比で 1 : 1 0 、 B M 処理時の回転速度は 3 0 0 r p m とした。

## 【 0 0 6 0 】

得られた B M 処理後のスズ - コバルト合金アセチレンブラック混合物は、 P T F E 結着剤を更に加え、らいかい機で混合し、実験例 1 と同様にして作用極ペレットを作製した。このペレットを用いて、実験例 1 と同様にして、コインセルを作製した。また、充放電試験も、実験例 1 と同様に行った。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 6 1 】

充放電試験の結果を、表 3 に示す。

## 【 0 0 6 2 】

## 【 表 3 】

表 3

実験例	初回サイクル		2回目サイクル		30回目の 放電容量 (mAh/g)	50回目の 放電容量 (mAh/g)
	平均放電 電圧(V)	放電容量 (mAh/g)	平均放電 電圧(V)	放電容量 (mAh/g)		
5 (BM:3h) <sup>a)</sup>	0.4	565	0.2	452	445	431
6 (BM:6h) <sup>a)</sup>	0.4	567	0.2	455	448	435
7 (BM:9h) <sup>a)</sup>	0.4	571	0.2	465	462	460
8 (BM:12h) <sup>a)</sup>	0.4	563	0.2	452	445	431
9 (BM:15h) <sup>a)</sup>	0.4	530	0.2	395	374	331

a) : ボールミルによる粉碎混合時間 (ボールミル処理時間)

## 【 0 0 6 3 】

BM 処理時間が、9 h までは特性が著しく改善した。また、9 h の BM 処理において、50 サイクル後の放電容量も 460 mAh/g の高い値を達成した。これは、BM 処理により、スズ - コバルト合金粉末とアセチレンブラック粉末の接触性が向上し、粉末間の界面抵抗が減少したためであると推察される。一方、15 h の BM 処理では、放電容量などの電池性能は低下した。これは、BM 処理時の局所的な熱の発生により、スズ - コバルト合金の変性が起こったためであると考えられる。このように、本発明では、スズ - コバルト合金を BM 処理することにより、電池性能が改善することが明らかとなった。

## 【 0 0 6 4 】

( 実験例 10 )

本実験例では、負極活物質にスズ - コバルト合金を用い、正極に  $\text{NaCrO}_2$  を用いて、ナトリウム二次電池を作製した。

## 【 0 0 6 5 】

( i ) ナトリウム二次電池の作製

負極は、実験例 7 の条件で作製したスズ - コバルト合金 / アセチレンブラック混合物を用いた。

## 【 0 0 6 6 】

正極には、クロム酸ナトリウム  $\text{NaCrO}_2$  を合成し、これを正極活物質として利用した。クロム酸ナトリウム  $\text{NaCrO}_2$  は以下の手順で合成した。市販試薬の炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( 関東化学製 ) 10.6 g と酸化クロム  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( 関東化学製 ) 15.2 g を混合し、1000 で 6 時間、アルゴン雰囲気中で焼成することによりクロム酸ナトリウム  $\text{NaCrO}_2$  を得た。

## 【 0 0 6 7 】

$\text{NaCrO}_2$  と、アセチレンブラック粉末 ( 電気化学工業社製 ) 及びポリテトラフルオロエチレン ( PTFE ) 粉末 ( ダイキン社製 ) を 70 : 25 : 5 の重量比で、らいかい機

を用いて十分に粉碎混合し、次いで、ロール成形して、シートペレット状の電極（厚さ：0.5 mm）を作製した。このシート状電極を直径15 mmの円形に切り抜いた。セパレータは、リチウム二次電池用のポリプロピレン製のもの（セルガード社製）を用いた。

【0068】

ナトリウム二次電池は、性能評価用のテストセルと同様に図2に示すような2320コイン型のものである。正極は、上記のペレット電極を正極ケース4にセットし、チタンメッシュ（ニラコ製）（図示せず）で覆い、その周縁部をスポット溶接により固定した。負極は、負極ケース6にチタンメッシュ（ニラコ製）（図示せず）をスポット溶接で固定し、その上にナトリウムシートを圧着することにより固定した。次に、ペレットを固定した正極ケースに、セパレータ2をセットし、さらにセパレータ2に電解液（実験例1と同様のもの）を注入し、ナトリウムシートを固定した負極ケースを被せ、コインセルかしめ機で正極ケース4及び負極ケース6をかしめることにより、ポリプロピレン製ガスケット5を含むコインセルを作製した。なお、ナトリウム二次電池の作製は、露点が-85以下のアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

10

【0069】

(ii) 充放電試験

ナトリウム二次電池の充放電試験は、市販の充放電測定システム（北斗電工社製）を用いて、正極の有効面積当たりの電流密度で $0.5 \text{ mA/cm}^2$ を通電し、充電終止電圧4V、放電終止電圧0.0Vの電圧範囲で行った。電池の充放電試験は、25の恒温槽内（雰囲気は通常の大気環境下）で測定を行った。

20

【0070】

表4に、初回サイクル、2回目サイクルの平均放電電圧と放電容量、30サイクル目、50サイクル目の放電容量を示す。

【0071】

【表4】

表4

実験例	初回サイクル		2回目サイクル		30回目の放電容量 (mAh/g)	50回目の放電容量 (mAh/g)
	平均放電電圧(V)	放電容量 (mAh/g)	平均放電電圧(V)	放電容量 (mAh/g)		
10	3.2	520	3.3	442	439	435

30

【0072】

本発明によるナトリウム二次電池は、充放電が可能であり、初回サイクルの放電容量 $520 \text{ mAh/g}$ （負極活物質重量当たりで規格化）、平均放電電圧 $3.2 \text{ V}$ 、2回目サイクルの放電容量 $442 \text{ mAh/g}$ （負極活物質重量当たりで規格化）、平均放電電圧 $3.3 \text{ V}$ を示した。表4に、30サイクル目、50サイクル目の放電容量を併せて示す。表4より、本発明のナトリウム二次電池は安定したサイクル特性を有していることが分かる。

【0073】

上記のように、本実験例によるナトリウム二次電池は、サイクル特性に優れ、充放電可能であることが分かった。

40

【0074】

(実験例11~12)

実験例11及び12は、本発明のナトリウム二次電池において固体電解質を用いた場合の例である。

【0075】

(ア) 実験例11

固体電解質として $\text{NASICON} (\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12})$ を、正極として実験例10で用いた $\text{NaCrO}_2$ を含むものを、そして負極として実験例7の条件で作製した

50

スズ - コバルト合金アセチレンブラック混合物を、それぞれ用いた。

【0076】

NASICONディスクは、以下の手順で調製した。まず、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$  (関東化学株式会社)、 $NH_4H_2PO_4$  (関東化学株式会社)、及び $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  (関東化学株式会社)を、 $Na : Zr : Si : P = 3 : 2 : 2 : 1$ となるように混合し、850 で仮焼成を行った。得られた粉末を、ペレット成型機でディスク状に成型し、1100 で24時間の本焼成を行い、NASICONディスクを得た。

【0077】

実験例10と同様にして、コインセルを作製した。なお、固体電解質はコインセル内に収まるようにディスク(厚さ:約1mm)状に作製し、図示したセパレータ部分にセットした。また、正極/固体電解質/負極のそれぞれの界面に隙間ができないように、コインセルケースに任意の厚さのコインセルと同材質のディスク状のスペーサを溶接した。

10

【0078】

電池の放電試験は、実験例10とほぼ同様に、充放電測定システムを用いて、正極の有効面積当たりの電流密度で $0.5 mA/cm^2$ を通電し、充電終止電圧4.0V、放電終止電圧0.0Vの電圧範囲で行った。

【0079】

充放電試験の結果を、表5に示す。表5には、参考として、実験例10の結果を併せて示した。実験例10と比較して、正極/電解質及び負極/電解質の界面の接触抵抗が増大するために、電圧は0.2Vの減少を示し、若干ではあるが放電容量も減少する。しかしながら、放電容量で示されるサイクル安定性に大きな変化は見られなかった。本実験例により、固体電解質を含む本発明のナトリウム二次電池が作動可能であることが確認された。

20

【0080】

(イ) 実験例12

電解質としてポリエチレンオキシド(PEO)系高分子電解質膜を、正極として実験例10で用いた $NaCrO_2$ を含むものを、そして負極として実験例7の条件で作製したスズ - コバルト合金アセチレンブラック混合物を、それぞれ用いた。

【0081】

PEO系高分子電解質膜(厚さ:約2mm)は、以下の手順で調製した。まず、PEO(Aldrich、 $Mw = 6 \times 10^5$ )と溶質であるLiTFSI(キシダ化学)が $Li/O = 1/18$ になるように10wt%の $BaTiO_3$ フィラーとともにアセトニトリル溶媒(キシダ化学)に添加した。なお、 $BaTiO_3$ は、アルドリッチ製市販試薬(粒子径: $< 0.2 \mu m$ )を用いた。一晚、攪拌した後に、得られた混合物をPTFE板上に塗布し、完全にアセトニトリルを揮発させた。その後、真空下で90、12時間乾燥することによってPEO系高分子電解質膜を得た。

30

【0082】

実験例7と同様にして、コインセルを作製した。なお、高分子電解質膜はコインセル内に収まるようにディスク状に切り抜き、図示したセパレータ部分にセットした。また、正極/固体電解質/負極のそれぞれの界面に隙間ができないように、コインセルケースに任意の厚さのコインセルと同材質のディスク状のスペーサの溶接を行って用いた。

40

【0083】

電池の放電試験は、実験例10とほぼ同様に、充放電測定システムを用いて、正極の有効面積当たりの電流密度で $0.5 mA/cm^2$ を通電し、充電終止電圧4.0V、放電終止電圧0.0Vの電圧範囲で充放電試験を行った。

【0084】

充放電試験の結果を、表5に示す。表5には、参考として、実験例10の結果を併せて示した。実験例10と比較して、正極/電解質及び負極/電解質の界面の接触抵抗が増大するために、電圧は0.2Vの減少を示し、若干ではあるが放電容量も減少する。しかしながら、放電容量で示されるサイクル安定性に大きな変化は見られなかった。本実験例に

50

より、高分子電解質を含む本発明のナトリウム二次電池が作動可能であることが確認された。

【 0 0 8 5 】

【 表 5 】

表 5

実験例	初回サイクル		2回目サイクル		30回目の 放電容量 (mAh/g)	50回目の 放電容量 (mAh/g)
	平均放電 電圧(V)	放電容量 (mAh/g)	平均放電電圧 (V)	放電容量 (mAh/g)		
10	3.2	520	3.3	442	439	435
11	3.0	512	3.1	420	415	409
12	3.0	516	3.2	426	423	421

10

【 0 0 8 6 】

( 実験例 13 ~ 16 )

本実験例は、Sn - M ( M = Fe、Mn、Ni 又は Cu ) 合金粉末を活物質として使用した場合の例である。

20

【 0 0 8 7 】

対極に金属ナトリウムシートを用い、作用極の活物質に Sn - M ( M = Fe、Mn、Ni、又は Cu ) 合金粉末を用いて、スズ合金単独の性能評価を行った。

【 0 0 8 8 】

スズ粉末に対して鉄 ( Fe ) ( 実験例 13 )、マンガ ( Mn ) ( 実験例 14 )、ニッケル ( Ni ) ( 実験例 15 )、又は銅 ( Cu ) ( 実験例 16 ) を 5 wt % となるように秤量して混合した。この混合物を、400 で 5 時間、溶融炉で焼成した後粉碎し、粉末状にした。得られた粉末を作用極の活物質として利用した。

30

【 0 0 8 9 】

得られた活物質を用いて、実験例 1 と同様にして作用極ペレットを作製した。このペレットを用いて、実験例 1 と同様にして、コインセルを作製した。また、充放電試験も、実験例 1 と同様に行った。

【 0 0 9 0 】

充放電試験の結果を、表 6 に示す。

【 0 0 9 1 】

## 【表 6】

表 6

実験例	初回サイクル		2回目サイクル		30回目の 放電容量 (mAh/g)	50回目の 放電容量 (mAh/g)
	平均放電 電圧(V)	放電容量 (mAh/g)	平均放電 電圧(V)	放電容量 (mAh/g)		
13 Sn-M(M=Fe)	0.5	423	0.3	365	357	322
14 Sn-M(M=Mn)	0.6	370	0.3	298	253	241
15 Sn-M(M=Ni)	0.5	250	0.2	178	153	142
16 Sn-M(M=Cu)	0.5	503	0.2	412	403	398

10

## 【0092】

このように、本発明では、作用極活物質として Sn - M ( M = Fe、Mn、Ni 又は Cu ) 合金粉末も使用できることが解った。また、Sn - M ( M = Fe、Mn、Ni 又は Cu ) 合金粉末は、Sn 単独の粉末を活物質として用いるよりもサイクル特性を向上できることが明らかとなった。

20

## 【0093】

(比較例)

比較例として、スズを負極活物質に用いたナトリウム二次電池を作製し、評価した。

## 【0094】

コインセルは、上記実験例 10 と同様にして作製及び評価を行った。その結果を、表 7 に実験例 10 と比較して示す。

## 【0095】

30

## 【表 7】

表 7

	初回サイクル		2回目サイクル		30回目の 放電容量 (mAh/g)	50回目の 放電容量 (mAh/g)
	平均放電電 圧(V)	放電容量 (mAh/g)	平均放電電 圧(V)	放電容量 (mAh/g)		
実験例10	3.2	520	3.3	442	439	435
比較例	3.2	563	3.3	353	125	85

40

## 【0096】

本比較例によるナトリウム二次電池は、実験例 10 で作製したナトリウム二次電池と比較して、初期特性において、放電容量は大きな値を示した。しかしながら、充放電を繰り返す(サイクル特性)と放電容量は著しく減少し、50サイクル後には、放電容量 85 mAh/g しか得られなかった。

## 【0097】

一方、実験例 10 の場合、比較例よりも放電容量の初期性能は劣る(但し、ナトリウム二次電池としては十分な性能を有する。)ものの、50サイクル後でも 435 mAh/g の放電容量を維持していた。このように、本願発明のナトリウム二次電池は、比較例のナ

50

トリウム二次電池に比べて安定性が高いことが分かった。このような比較例の放電容量の減少は、スズ単独の負極の場合、放電の際に、スズがナトリウムと合金化するにより負極活物質が膨張し、電極からの剥離などの現象により、負極が失活したことが原因ではないかと考えられる。

【0098】

以上のように、本発明によるナトリウム二次電池は、安定した充放電サイクル特性を有した高性能電池あることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明により、サイクル特性に優れたナトリウム二次電池を作製することができ、様々な電子機器の駆動源等として使用することができる。

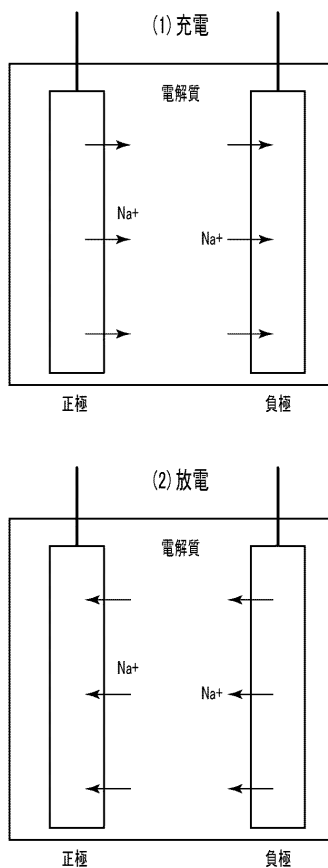
10

【符号の説明】

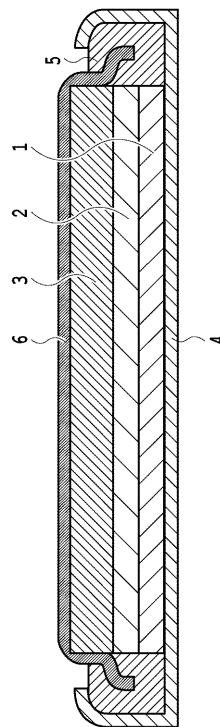
【0100】

- 1 正極（又は作用極）
- 2 セパレータ（電解質液を含浸）
- 3 負極（又は対極）
- 4 正極（又は作用極）ケース
- 5 ガスケット
- 6 負極（又は対極）ケース

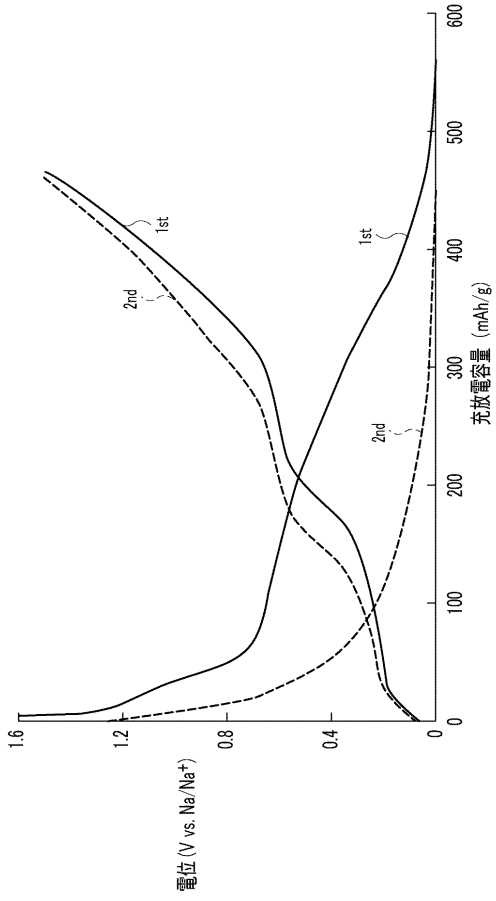
【図1】



【図2】



【 図 3 】



## 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	10/0568 (2010.01)	H 0 1 M	10/0568	
H 0 1 M	10/0565 (2010.01)	H 0 1 M	10/0565	
H 0 1 M	10/0562 (2010.01)	H 0 1 M	10/0562	
C 2 2 C	13/00 (2006.01)	C 2 2 C	13/00	
C 2 2 C	38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 2 Z
C 2 2 C	9/02 (2006.01)	C 2 2 C	9/02	
C 2 2 C	9/05 (2006.01)	C 2 2 C	9/05	
C 2 2 C	9/06 (2006.01)	C 2 2 C	9/06	
C 2 2 C	19/07 (2006.01)	C 2 2 C	19/07	M
C 2 2 C	19/03 (2006.01)	C 2 2 C	19/03	M
C 2 2 C	22/00 (2006.01)	C 2 2 C	22/00	
C 2 2 C	38/16 (2006.01)	C 2 2 C	38/16	

(72)発明者 朝倉 薫

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 北林 博人

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AK11 AL11 AM03 AM05 AM07 AM12 AM16 CJ08  
 CJ30 DJ08 DJ16 EJ04 HJ01 HJ02  
 5H050 AA07 BA15 CA07 CA08 CA09 CA17 CB11 DA03 DA10 EA08  
 GA05 GA10 GA29 HA01 HA02