

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年8月10日 (10.08.2006)

PCT

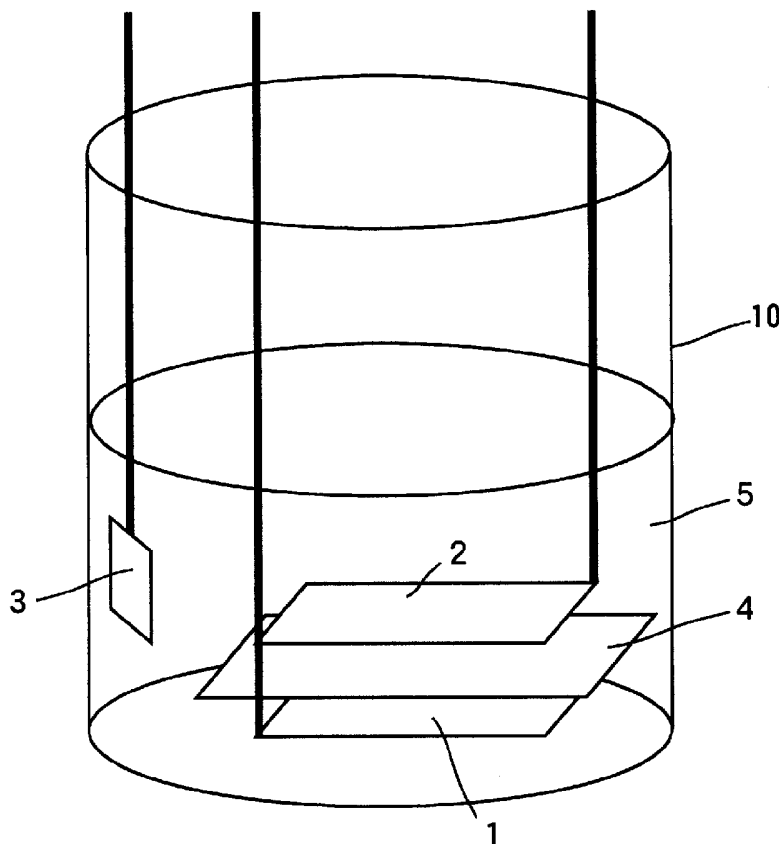
(10) 国際公開番号
WO 2006/082719 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300880
- (22) 国際出願日: 2006年1月20日 (20.01.2006)
- (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2005-030892 2005年2月7日 (07.02.2005) JP
特願2005-030890 2005年2月7日 (07.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 尊夫 (INOUE, Takao). 藤本 正久 (FUJIMOTO, Masahisa). 金井 久美子 (KANAI, Kumiko).
- (74) 代理人: 福島 祥人 (FUKUSHIMA, Yoshito); 〒5640052 大阪府吹田市広芝町4番1号江坂・ミタカビル6階 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 正極および非水電解質二次電池



(57) Abstract: There is prepared a material (hereinafter referred to a positive electrode material) containing a sodium manganate powder as positive electrode active material, a carbon black powder as conductive agent and a polytetrafluoroethylene as binder. A slurry as positive electrode mix is obtained by mixing the positive electrode material with an N-methylpyrrolidone solution. A working electrode is formed by applying this slurry onto a positive electrode collector. There is also formed a negative electrode which contains tin or germanium. An electrolyte obtained by adding sodium hexafluorophosphate as electrolyte salt in a nonaqueous solvent wherein an ethylene carbonate and a diethyl carbonate are mixed is used as nonaqueous electrolyte.

(57) 要約: 正極活物質としてのマンガン酸ナトリウム粉末、導電剤としてのカーボンブラック粉末および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンをそれぞれ含む材料(以下、正極材料と呼ぶ)を用意する。この正極材料をN-メチルピロリドン溶液に混合することにより正極合剤としてのスラリーを作製する。このスラリーを正極集電体上に塗布することにより作用極を作製する。ま

た、錫またはゲルマニウムを含む負極を作製する。さらに、非水電解質としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを混合した非水溶媒に、電解質塩として

[続葉有]

WO 2006/082719 A1



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

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

正極および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極ならびに当該正極、負極および非水電解質からなる非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 現在、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解質を使用し、例えば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非水電解質二次電池が多く利用されている。

[0003] このような非水電解質二次電池において、一般に正極としてニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)等の層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が用いられ、負極としてリチウムの吸蔵および放出が可能な炭素材料、リチウム金属、リチウム合金等が用いられている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] 上記非水電解質二次電池を用いることにより、150~180mAh/gの放電容量、約4Vの電位および約260mAh/gの理論容量を得ることができる。

[0005] また、非水電解質として、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等の有機溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)等の電解質塩を溶解させたものが使用されている。

特許文献1:特開2003-151549号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記従来のようなリチウムイオンを利用した非水電解質二次電池においては、その正極として主にコバルト(Co)またはニッケル(Ni)の酸化物を使用するため、資源的に限りがある。

[0007] また、上記非水電解質二次電池においてニッケル酸リチウムまたはコバルト酸リチウムから全てのリチウムイオンが放出されると、ニッケル酸リチウムまたはコバルト酸リチウムの結晶構造が崩壊する。その結果、ニッケル酸リチウムまたはコバルト酸リチウ

ムから酸素が放出され、安全性が懸念される。そのため、上記の放電容量をさらに向上させることができない。

- [0008] 一方、ニッケルまたはコバルトの代わりに資源的に豊富なマンガン(Mn)を用いる場合もあるが、この場合、非水電解質二次電池の容量が半減する。
- [0009] また、マンガンを用いる場合には、リチウムイオンの移動性を向上させるための層状構造を有するマンガン酸リチウム(LiMnO_2)が作製しにくい。それにより、一般にスピネル構造を有するマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)が用いられる。上記 LiMn_2O_4 においては、リチウムイオンが全て放出されても、 MnO_2 の状態が維持される。マンガンは4価の状態が安定なため、酸素を放出することもなく、安全性は優れている。
- [0010] しかしながら、 LiMn_2O_4 を用いる場合には、4Vの電位を得ることができるが、100～120mAh/gの放電容量しか得ることができない。
- [0011] また、層状構造を有する LiMnO_2 の作製の試みはなされているが、電位が3V程度と低くなるとともに、充放電サイクルを繰り返し行くと、上記 LiMnO_2 がスピネル構造の LiMn_2O_4 に変化してしまう。なお、層状構造の LiMnO_2 が化学的に安定でないのは、リチウムイオンの半径が小さいためであるとされている。
- [0012] 一方、最近では、リチウムイオンの代わりにナトリウムイオンを利用した非水電解質二次電池の研究が始められている。
- [0013] ナトリウムイオンを利用した非水電解質二次電池において、リチウムイオンを利用した非水電解質二次電池と同様に、リチウムイオンを吸蔵および放出することができる実用性の高い炭素を含む負極を用いた場合、この負極に対してナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出されず、高い充放電容量密度を得ることができない。
- [0014] また、ナトリウムイオンを利用した非水電解質二次電池において、珪素を含む負極を用いた場合、この負極に対してはナトリウムイオンが吸蔵および放出されない。
- [0015] そこで、ナトリウムイオンを利用した非水電解質二次電池の負極として、ナトリウムを含む金属を用いる研究が進められている。ナトリウムは海水中に豊富に含まれ、ナトリウムを利用することにより低コスト化を図ることができる。
- [0016] しかしながら、この非水電解質二次電池の充放電反応は、ナトリウムイオンの溶解および析出により行われるため、充放電効率および充放電特性が良好でない。

[0017] また、充放電を繰り返し行くと、非水電解質中に樹枝状の析出物(デンドライト)が生成されやすくなる。そのため、上記デンドライトにより内部短絡が発生する場合があります、十分な安全性の確保が困難である。

[0018] 本発明の目的は、安価な材料からなりかつイオンを十分に吸蔵および放出することが可能な正極を提供することである。

[0019] 本発明の他の目的は、可逆的な充放電を行うことが可能で、良好なサイクル特性を得ることが可能で安価な非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明の一局面に従う正極は、ナトリウムおよびマンガンを含む酸化物からなるものである。

[0021] 本発明に係る正極においては、正極がナトリウムおよびマンガンを含む酸化物からなることにより、ナトリウムイオンが正極に対して十分に吸蔵および放出される。また、資源的に豊富なナトリウムを使用することにより低コスト化が図れる。

[0022] 酸化物は、 $\text{Na}_x \text{MnO}_{2+y}$ を含み、 x は0より大きく1以下であり、 y は-0.1より大きく0.1より小さくてもよい。それにより、ナトリウムイオンが正極に対して確実に吸蔵および放出される。

[0023] 酸化物の結晶系は、六方晶系、斜方晶系、単斜晶系または正方晶系であってもよい。この場合、ナトリウムイオンが正極に対して効率よく吸蔵および放出される。

[0024] 本発明の他の局面に従う非水電解質二次電池は、正極と、負極と、ナトリウムイオンを含む非水電解質とを備え、正極は、ナトリウムおよびマンガンを含む酸化物からなるものである。

[0025] 本発明に係る非水電解質二次電池においては、ナトリウムおよびマンガンを含む酸化物からなる正極を用いることにより、ナトリウムイオンが正極に対して十分に吸蔵および放出される。

[0026] また、上記のような正極を用いることにより、可逆的な充放電を行うことが可能で良好なサイクル特性を得ることが可能な非水電解質二次電池を提供することができる。さらに、資源的に豊富なナトリウムを使用することにより非水電解質二次電池の低コスト化が図れる。

- [0027] 負極は、錫単体またはゲルマニウム単体を含んでもよい。この場合、負極に対してナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出される。
- [0028] 負極は、金属からなる集電体を含み、錫単体およびゲルマニウム単体は、集電体上に薄膜状に形成されてもよい。この場合、錫単体およびゲルマニウム単体が集電体上に薄膜として容易に形成される。
- [0029] 集電体の表面は、粗面化されていてもよい。この場合、表面が粗面化された負極の集電体上に錫単体またはゲルマニウム単体を堆積させると、この堆積された錫単体またはゲルマニウム単体からなる層（以下、負極活物質層と呼ぶ）の表面は、粗面化による集電体上の凹凸形状に対応した形状となる。
- [0030] このような負極活物質層を用いて充放電を行うと、負極活物質層の膨張および収縮に伴う応力が負極活物質層の凹凸部に集中し、負極活物質層の凹凸部に切れ目が形成される。この切れ目によって充放電により発生する応力が分散される。それにより、可逆的な充放電が行われやすくなり、優れた充放電特性を得ることができる。
- [0031] 集電体の表面の算術平均粗さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。この場合、可逆的な充放電がより行われやすくなり、より優れた充放電特性を得ることができる。
- [0032] 非水電解質は、六フッ化リン酸ナトリウムを含んでもよい。この場合、安全性が向上される。
- [0033] 非水電解質は、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類およびアミド類からなる群から選択される1種または2種以上を含んでもよい。この場合、低コスト化が図れるとともに安全性が向上される。

発明の効果

- [0034] 本発明の正極によれば、ナトリウムイオンが正極に対して十分に吸蔵および放出される。また、資源的に豊富なナトリウムを使用することにより低コスト化を図ることができる。
- [0035] 本発明の非水電解質二次電池によれば、上記正極を用いることにより、可逆的な充放電を行うことができ、資源的に豊富なナトリウムを使用することにより低コスト化が

図れる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]図1は第1の実施の形態に係る非水電解質二次電池の試験セルの概略説明図である。

[図2]図2は第2の実施の形態に係る非水電解質二次電池を示す斜視図である。

[図3]図3は図2の非水電解質二次電池の模式的断面図である。

[図4]図4はスパッタリング装置の概略模式図である。

[図5]図5は実施例1の非水電解質二次電池の充放電特性を示したグラフである。

[図6]図6は実施例2の非水電解質二次電池の充放電特性を示したグラフである。

[図7]図7は実施例3の非水電解質二次電池の充放電特性を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0037] 以下の実施の形態に係る非水電解質二次電池は、作用極(以下、正極と呼ぶ)、対極(以下、負極と呼ぶ)、および非水電解質により構成される。

[0038] なお、以下に説明する各種材料および当該材料の厚さおよび濃度等は以下の記載に限定されるものではなく、適宜設定することができる。

[0039] (1)第1の実施の形態

(正極の作製)

例えば85重量部の正極活物質としてのマンガン酸ナトリウム($\text{Na}_x\text{MnO}_{2+y}$) (例えば、 $0 < x \leq 1$, $-0.1 < y < 0.1$)粉末、10重量部の導電剤としてのカーボンブラック粉末であるケッチェンブラックおよび5重量部の結着剤としてのポリフッ化ビニリデンをそれぞれ含む材料(以下、正極材料と呼ぶ)を用意する。なお、上記正極活物質のマンガン酸ナトリウムとして、例えば上記xが0.7である場合の $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2+y}$ を用いる。

[0040] 本実施の形態では、上記マンガン酸ナトリウムとして、約6000種類の無機化合物および有機化合物のX線回折データが収録されているJCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)における結晶系(結晶構造)が六方晶系のカード番号270751のマンガン酸ナトリウムを用いる。

[0041] なお、上記カード番号270751のマンガン酸ナトリウムの代わりに、結晶系が斜方

晶系 (S.G. Pmmn) のカード番号 250844、720415 および 720831 のマンガン酸ナトリウム、斜方晶系 (S.G. C) のカード番号 270747 および 270752 のマンガン酸ナトリウム、斜方晶系のカード番号 380965 のマンガン酸ナトリウム、単斜晶系 (b 軸) のカード番号 250845 および 270749 のマンガン酸ナトリウム、単斜晶系 (b 軸) (S.G. C2/m) のカード番号 720830 のマンガン酸ナトリウム、ならびに正方晶系 (S.G. I) のカード番号 270747 のマンガン酸ナトリウムを用いることができる。

[0042] 上記正極材料を、この正極材料に対して例えば 10 重量% の N-メチルピロリドン溶液に混合することにより正極合剤としてのスラリーを作製する。

[0043] 次に、ドクターブレード法により、上記スラリーを正極集電体である例えば厚さ 18 μ m のアルミニウム箔における 3cm \times 3cm の領域の上に塗布した後、乾燥させることにより正極活物質層を形成する。

[0044] 次に、正極活物質層を形成しないアルミニウム箔の領域の上に正極タブを取り付けることにより正極を作製する。

[0045] なお、上記正極材料の結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンの代わりに、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアセテート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエンラバー、カルボキシメチルセルロース等から選択される少なくとも 1 種を用いることができる。

[0046] なお、結着剤の量が多いと、正極材料に含まれる正極活物質の割合が少なくなるため、高いエネルギー密度が得られなくなる。したがって、結着剤の量は、正極材料の全体の 0~30 重量% の範囲とし、好ましくは 0~20 重量% の範囲とし、より好ましくは 0~10 重量% の範囲とする。

[0047] また、上記正極材料の導電剤としては、ケッチェンブラックの代わりに、例えばアセチレンブラックおよび黒鉛等の他の炭素材料を用いることができる。なお、導電剤の添加量が少ないと、正極材料における導電性を充分に向上させることができない一方、その添加量が多くなり過ぎると、正極材料に含まれる正極活物質の割合が少なくなり高いエネルギー密度が得られなくなる。したがって、導電剤の量は、正極材料の全体の 0~30 重量% の範囲とし、好ましくは 0~20 重量% の範囲とし、より好ましくは

0～10重量%の範囲とする。

[0048] さらに、正極集電体としては、電子導電性を高めるために発砲アルミニウム、発砲ニッケル等を用いることも可能である。

[0049] (非水電解質の作製)

非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させたものを用いることができる。

[0050] 非水溶媒としては、通常電池用の非水溶媒として用いられる環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類等およびこれらの組合せからなるものが挙げられる。

[0051] 環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられ、これらの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能で、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、フルオロエチルカーボネート等が挙げられる。

[0052] 鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられ、これらの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能である。

[0053] エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。環状エーテル類としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ジオキサソラン、1,3,5-トリオキサソラン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

[0054] 鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメキ

シベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等が挙げられる。

[0055] ニトリル類としては、アセトニトリル等が挙げられ、アミド類としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

[0056] 電解質塩としては、例えば六フッ化リン酸ナトリウム(NaPF_6)、四フッ化ホウ酸ナトリウム(NaBF_4)、 NaCF_3SO_3 、 NaBeTi 等の非水溶媒に可溶性な過酸化物でない安全性の高いものを用いる。なお、上記の電解質塩のうち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。

[0057] 本実施の形態では、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比50:50の割合で混合した非水溶媒に、電解質塩としての六フッ化リン酸ナトリウムを1mol/lの濃度になるように添加したものを用いる。

[0058] (非水電解質二次電池の作製)

図1は、本実施の形態に係る非水電解質二次電池の試験セルの概略説明図である。

[0059] 図1に示すように、不活性雰囲気下において、正極1にリードを取り付けるとともに、例えばナトリウム金属からなる負極2にリードを取り付ける。なお、ナトリウム金属からなる負極2の代わりに、ナトリウムイオンを吸蔵および放出することが可能な例えば炭素材料等の他の材料からなる負極2を用いてもよい。

[0060] 次に、正極1と負極2との間にセパレータ4を挿入し、セル容器10内に正極1、負極2および例えばナトリウム金属からなる参照極3を配置する。そして、セル容器10内に上記非水電解質5を注入することにより試験セルを作製する。

[0061] (第1の実施の形態における効果)

本実施の形態に係る正極を用いることにより、ナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出される。また、資源的に豊富なナトリウムを使用することにより低コスト化が図れる。

[0062] さらに、本実施の形態においては、上記のような正極を非水電解質二次電池に用

いることにより、可逆的な充放電を行うことが可能となるとともに、安価な非水電解質二次電池を提供することができる。

[0063] (2) 第2の実施の形態

(正極の作製)

上述の第1の実施の形態と同じ正極を作製する。

[0064] (負極の作製)

負極集電体として、電解法により銅が析出されることにより表面が凹凸状に形成された粗面化銅からなる例えば厚さ $26\ \mu\text{m}$ の圧延箔を用意する。

[0065] 上記圧延箔上に、例えば厚さ $2\ \mu\text{m}$ の錫(Sn)単体を堆積させることにより負極活物質層を形成する。なお、堆積された錫単体は非晶質である。

[0066] 次に、負極活物質層が形成された圧延箔を $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ の大きさに切り取り、負極タブを圧延箔に取り付けることにより負極を作製する。

[0067] ここで、上記粗面化された圧延箔における日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められた表面粗さを表すパラメータである算術平均粗さRaは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。算術平均粗さRaは、例えば触針式表面粗さ計により測定することができる。

[0068] 表面が凹凸状に形成された圧延箔からなる負極集電体上に非晶質の負極活物質層を堆積させると、負極活物質層の表面は、負極集電体上の凹凸形状に対応した形状となる。

[0069] このような負極活物質層を用いて充放電を行うと、負極活物質層の膨張および収縮に伴う応力が負極活物質層の凹凸部に集中し、負極活物質層の凹凸部に切れ目が形成される。この切れ目によって充放電により発生する応力が分散される。それにより、可逆的な充放電が行われやすくなり、優れた充放電特性を得ることができる。

[0070] (非水電解質の作製)

上述の第1の実施の形態と同じ非水電解質を作製する。

[0071] (非水電解質二次電池の作製)

上記の正極、負極および非水電解質を用いて、以下に示すように、非水電解質二次電池を作製する。

- [0072] 図2は、本実施の形態に係る非水電解質二次電池を示す斜視図である。
- [0073] 図2に示すように、本実施の形態に係る非水電解質二次電池は、外装体40を備え、負極タブ47および正極タブ48が外装体40内から外部に引き出されるように設けられている。
- [0074] 図3は、図2の非水電解質二次電池の模式的断面図である。外装体40は、例えばアルミニウムからなるラミネートフィルムにより形成される。
- [0075] 図3に示すように、外装体40内に負極集電体41および正極集電体43が設けられている。
- [0076] 負極集電体41上には錫を含む負極活物質層42が形成されており、正極集電体43上には正極活物質層44が形成されている。
- [0077] 負極集電体41上に形成された負極活物質層42および正極集電体43上に形成された正極活物質層44は、セパレータ45を介して互いに対向するように設けられている。
- [0078] また、外装体40内には非水電解質46が注入されている。負極タブ47および正極タブ48が引き出されている側の外装体40の端部には、溶着により封口された封口部40aが形成されている。
- [0079] 負極集電体41に接続された負極タブ47は、上記封口部40aを介して外部に引き出されている。なお、図3において図示していないが、正極集電体43に接続された正極タブ48についても、負極タブ47と同様に、封口部40aを介して外部に引き出されている。
- [0080] (第2の実施の形態における効果)
- 本実施の形態に係る正極に対しては、ナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出される。また、錫単体を含む負極に対してもナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出される。
- [0081] また、本実施の形態においては、上記のような正極および負極を用いることにより、可逆的な充放電を行うことが可能で良好なサイクル特性を得ることが可能な非水電解質二次電池を提供することができる。さらに、資源的に豊富なナトリウムを使用することにより非水電解質二次電池の低コスト化が図れる。

[0082] (3)第3の実施の形態

本実施の形態に係る非水電解質二次電池が、上記第2の実施の形態に係る非水電解質二次電池と異なる点は、負極の構成が異なる点である。以下、詳細に説明する。

[0083] (負極の作製)

負極集電体41として、電解法により銅が析出されることにより表面が凹凸状に形成された粗面化銅からなる例えば厚さ26 μm の圧延箔を用意する。

[0084] 上記圧延箔からなる負極集電体41上に、図4に示すスパッタリング装置を用いて、例えば厚さ0.5 μm のゲルマニウム(Ge)単体からなる負極活物質層42を以下のように堆積させる。堆積条件を表1に示す。なお、堆積されたゲルマニウム単体は非晶質である。

[0085] [表1]

スパッタ源	高周波周波数	13.56 MHz
	高周波電力	200 W
アルゴン流量		50 sccm
ガス圧力		1.7 ~ 1.8 $\times 10^{-1}$ Pa
時間		30分
厚さ		0.5 μm

[0086] 最初に、チャンバ50内を 1×10^{-4} Paまで真空排気した後、チャンバ50内にアルゴンを導入し、チャンバ50内のガス圧力が1.7 ~ 1.8 $\times 10^{-1}$ Paになるようにガス圧力を安定させる。

[0087] 次に、チャンバ50内のガス圧力が安定した状態で、高周波電源52によりゲルマニウム単体のスパッタ源51に高周波電力を所定時間印加する。それにより、負極集電体41上にゲルマニウム単体からなる負極活物質層42が堆積される。

[0088] 次に、ゲルマニウム単体からなる負極活物質層42が堆積された負極集電体41を、2cm \times 2cmの大きさに切り取り、負極タブ47をこれに取り付けることにより負極を作製する。

[0089] ここで、上記粗面化された圧延箔における日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められた算術平均粗さRaは、0.1 μm 以上10 μm 以下であることが好ましい。

[0090] (第3の実施の形態における効果)

本実施の形態に係る正極に対しては、ナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出される。また、ゲルマニウム単体を含む負極に対してもナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出される。

[0091] また、本実施の形態においては、上記のような正極および負極を用いることにより、可逆的な充放電を行うことが可能で良好なサイクル特性を得ることが可能な非水電解質二次電池を提供することができる。さらに、資源的に豊富なナトリウムを使用することにより非水電解質二次電池の低コスト化が図れる。

実施例

[0092] (実施例1およびその評価)

以下に示すように、上記第1の実施の形態に基づいて作製した試験セルを用いて非水電解質二次電池の充放電特性を調べた。

[0093] 図5は、実施例1の非水電解質二次電池の充放電特性を示したグラフである。

[0094] 作製した試験セルにおいて、0.15mAの定電流で、参照極3を基準とする正極1の電位が4.2Vに達するまで充電を行った。

[0095] その後、0.15mAの定電流で、参照極3を基準とする正極1の電位が1.5Vに達するまで放電を行うことにより充放電特性を調べた。

[0096] その結果、正極活物質1g当たりの放電容量密度が約151mAh/gとなり、良好に充放電が行われていることがわかった。

[0097] すなわち、ナトリウムイオンが正極1に対して可逆的に吸蔵および放出されていることが明らかになった。それにより、リチウムイオンを利用する従来の非水電解質二次電池に代わる新たな非水電解質二次電池の有効性を確認することができた。

[0098] (実施例2およびその評価)

以下に示すように、上記第2の実施の形態に基づいて作製した非水電解質二次電池の充放電特性を調べた。

[0099] 図6は、実施例2の非水電解質二次電池の充放電特性を示したグラフである。

[0100] 上記の非水電解質二次電池において、1.2mAの定電流で負極活物質1g当たりの充電容量密度が約225mAh/gになるまで充電を行い、1.2mAの定電流で放

電終止電圧が1.5Vになるまで放電を行った。

[0101] 上記の結果、充放電の1サイクル目において、負極活物質1g当たりの放電容量密度が約197mAh/gとなり、良好に充放電が行われていることがわかった。

[0102] また、同様に、充放電の5サイクル目において、負極活物質1g当たりの放電容量密度が約207mAh/gとなり、良好なサイクル特性が得られた。

[0103] すなわち、ナトリウムイオンが正極および負極に対して可逆的に吸蔵および放出されていることが明らかになった。それにより、リチウムイオンを利用する従来の非水電解質二次電池に代わる新たな非水電解質二次電池の有効性を確認することができた。

[0104] (実施例3およびその評価)

以下に示すように、上記第3の実施の形態に基づいて作製した非水電解質二次電池の充放電特性を調べた。

[0105] 図7は、実施例3の非水電解質二次電池の充放電特性を示したグラフである。

[0106] 上記の非水電解質二次電池において、0.2mAの定電流で負極活物質1g当たりの充電容量密度が約412mAh/gになるまで充電を行い、0.2mAの定電流で放電終止電圧が1.5Vになるまで放電を行った。

[0107] 上記の結果、充放電の1サイクル目において、負極活物質1g当たりの放電容量密度が約398mAh/gとなり、良好に充放電が行われていることがわかった。

[0108] また、同様に、充放電の10サイクル目において、負極活物質1g当たりの放電容量密度が約400mAh/gとなり、良好なサイクル特性が得られた。

[0109] すなわち、ナトリウムイオンが正極および負極に対して可逆的に吸蔵および放出されていることが明らかになった。それにより、リチウムイオンを利用する従来の非水電解質二次電池に代わる新たな非水電解質二次電池の有効性を確認することができた。

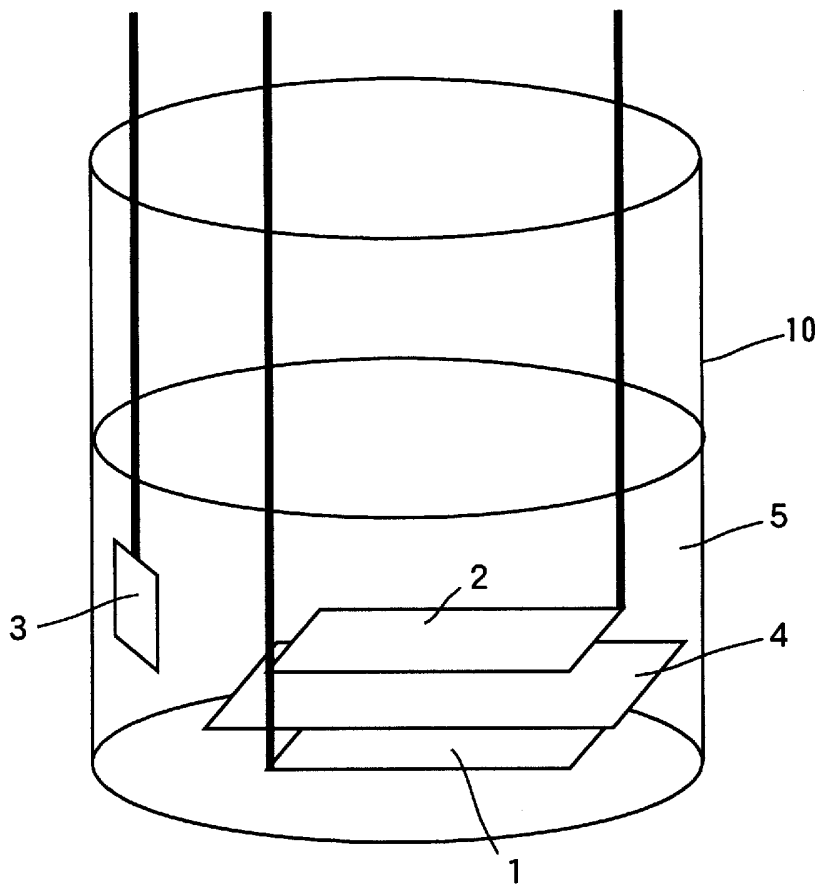
産業上の利用可能性

[0110] 本発明に係る非水電解質二次電池は、携帯用電源、自動車用電源等の種々の電源として利用することができる。

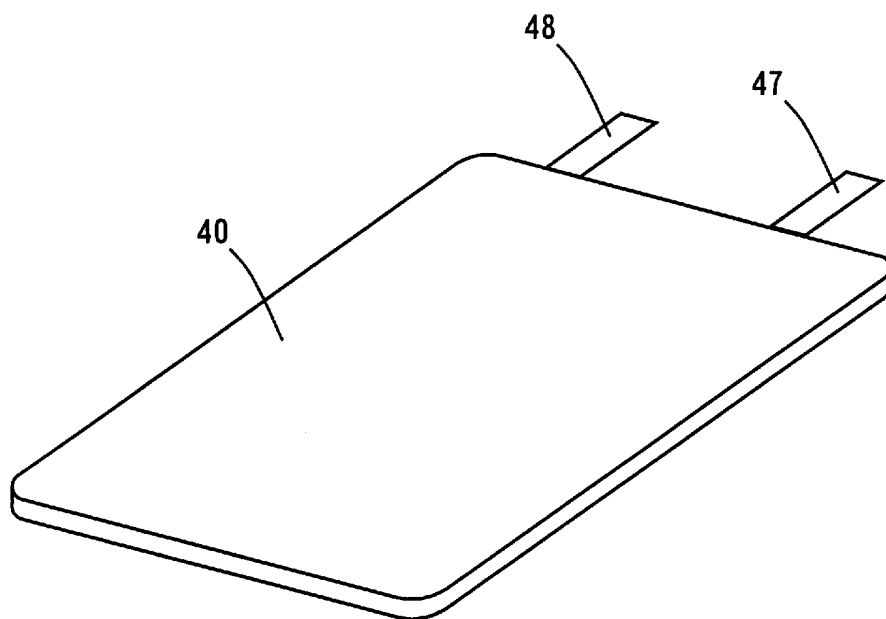
請求の範囲

- [1] ナトリウムおよびマンガンを含む酸化物からなる、正極。
- [2] 前記酸化物は、 $\text{Na}_x \text{MnO}_{2+y}$ を含み、前記 x は0より大きく1以下であり、前記 y は -0.1 より大きく 0.1 より小さい、請求項1記載の正極。
- [3] 前記酸化物の結晶系は、六方晶系、斜方晶系、単斜晶系または正方晶系である、請求項1記載の正極。
- [4] 正極と、負極と、ナトリウムイオンを含む非水電解質とを備え、前記正極は、ナトリウムおよびマンガンを含む酸化物からなる、非水電解質二次電池。
- [5] 前記負極は、錫単体またはゲルマニウム単体を含む、請求項4記載の非水電解質二次電池。
- [6] 前記負極は、金属からなる集電体を含み、
前記錫単体およびゲルマニウム単体は、前記集電体上に薄膜状に形成された、請求項5記載の非水電解質二次電池。
- [7] 前記集電体の表面は、粗面化されている、請求項6記載の非水電解質二次電池。
- [8] 前記集電体の表面の算術平均粗さは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項6記載の非水電解質二次電池。
- [9] 前記非水電解質は、六フッ化リン酸ナトリウムを含む、請求項4記載の非水電解質二次電池。
- [10] 前記非水電解質は、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類およびアミド類からなる群から選択される1種または2種以上を含む、請求項4記載の非水電解質二次電池。

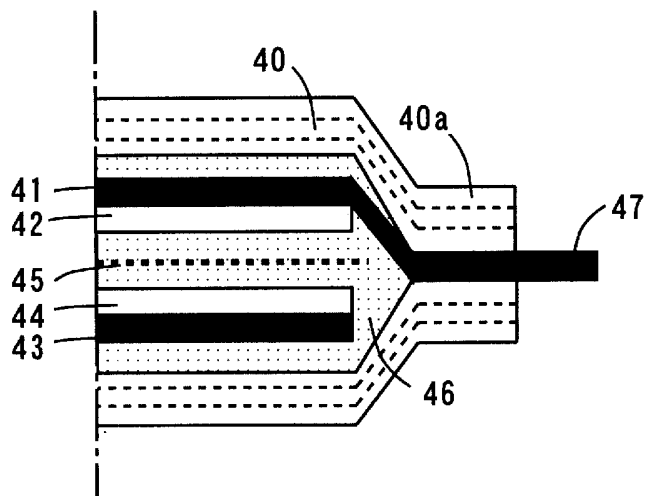
[図1]



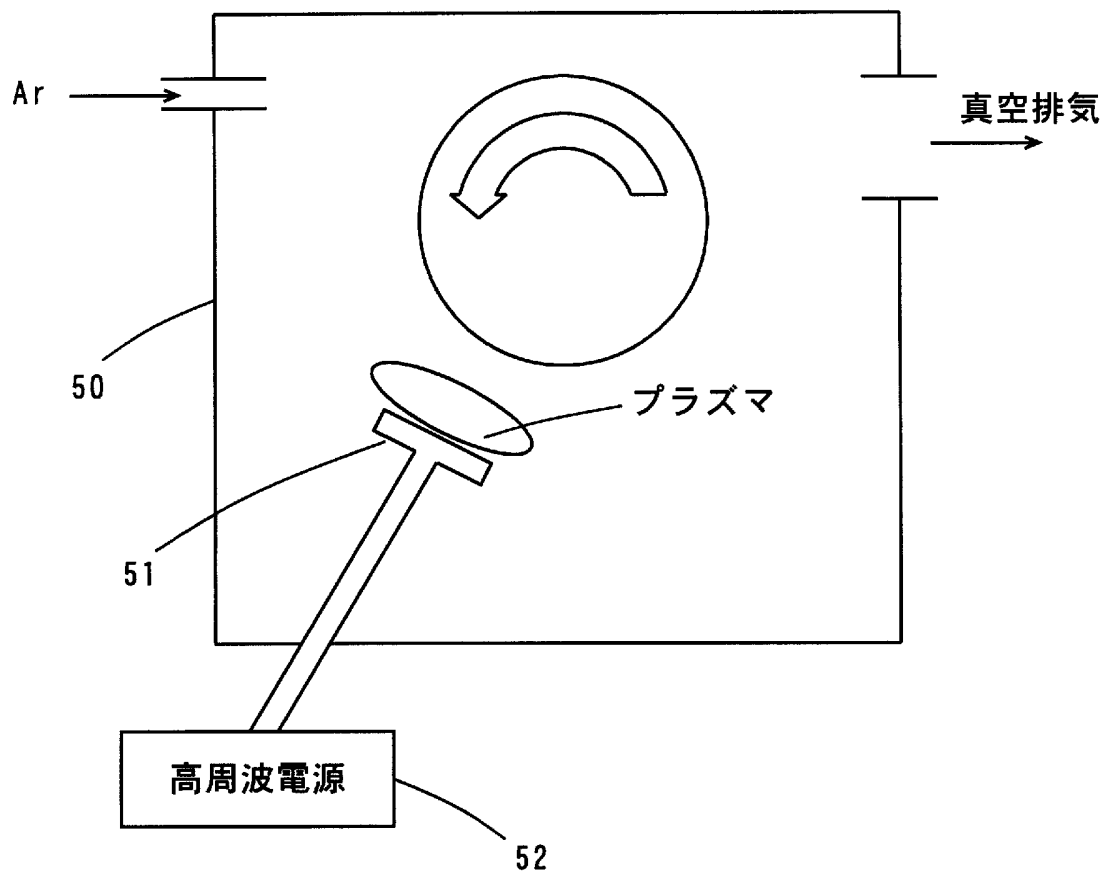
[図2]



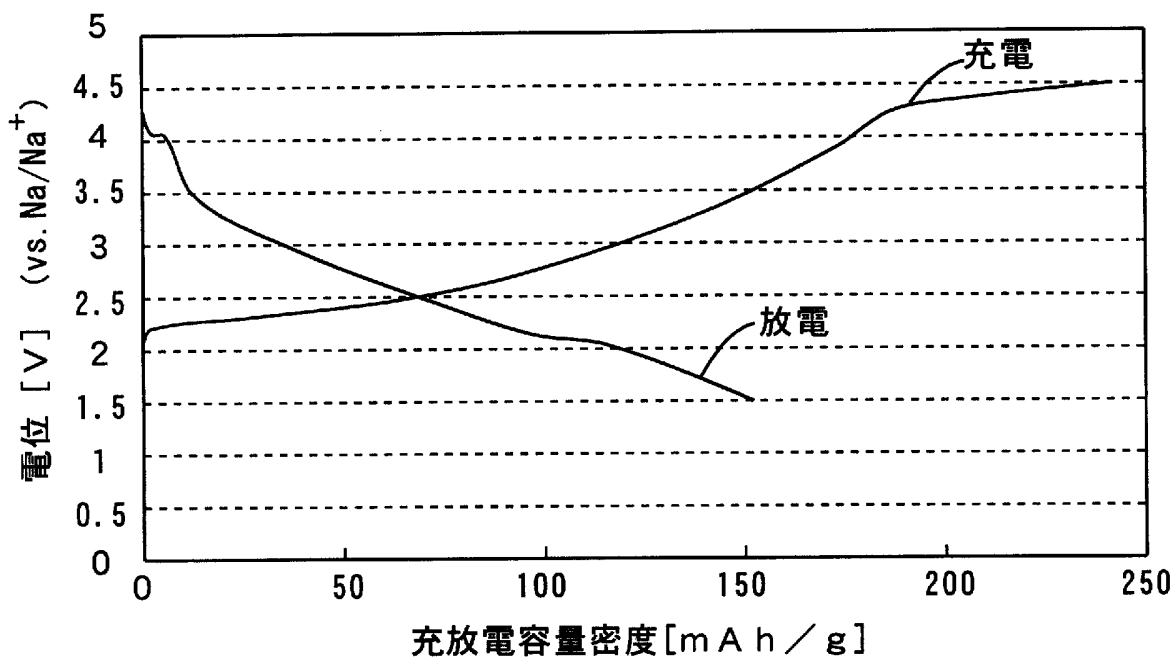
[図3]



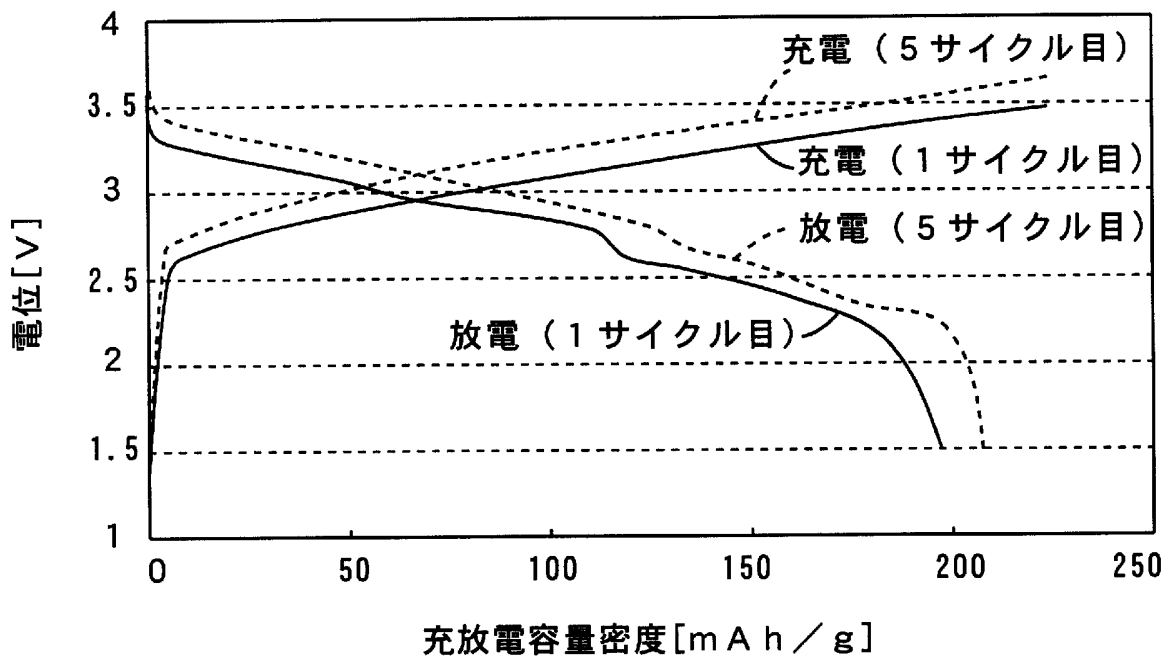
[図4]



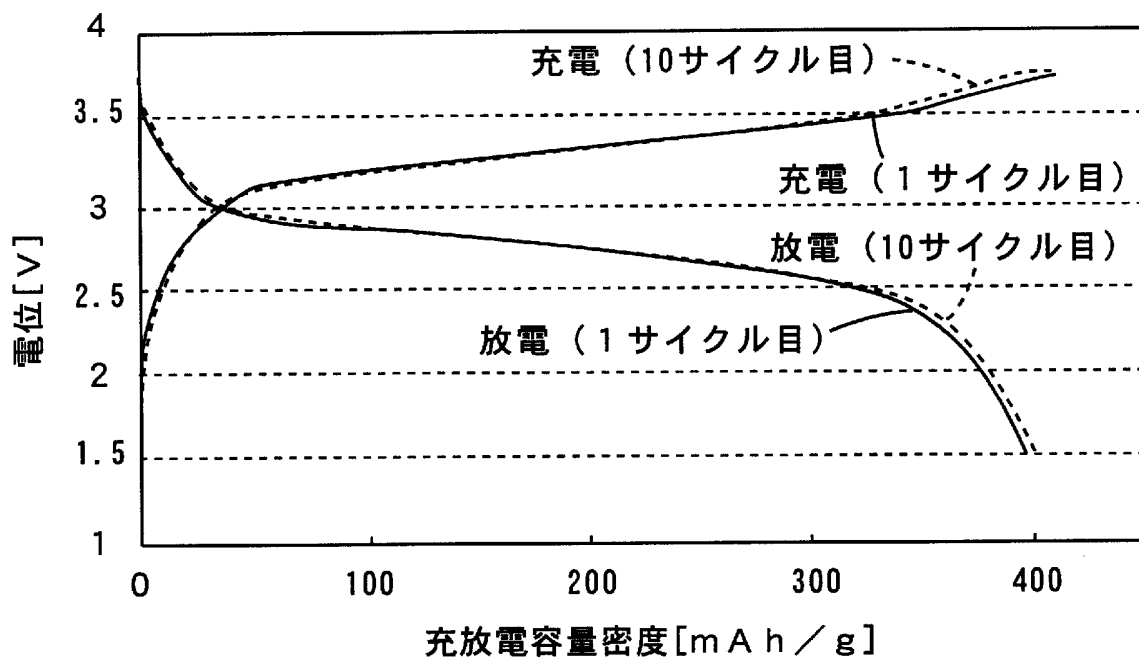
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M4/58</i> (2006.01), <i>H01M4/02</i> (2006.01), <i>H01M4/38</i> (2006.01), <i>H01M4/70</i> (2006.01), <i>H01M10/40</i> (2006.01)		
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) <i>H01M4/00-4/62</i> (2006.01), <i>H01M4/70</i> (2006.01), <i>H01M10/40</i> (2006.01)		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-86179 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 20 March, 2003 (20.03.03), Claims 1, 6, 7; Par. Nos. [0031], [0037]; Fig. 3 (Family: none)	1-4, 10 5-10
X Y	JP 2001-332256 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 30 November, 2001 (30.11.01), Claims 1, 3; Par. No. [0016] (Family: none)	1, 2, 4, 10 5-10
<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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 19 April, 2006 (19.04.06)	Date of mailing of the international search report 02 May, 2006 (02.05.06)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300880

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-332258 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 30 November, 2001 (30.11.01), Claims 1, 3; Par. Nos. [0002], [0003], [0036] to [0043] (Family: none)	1, 2, 4 5-10
Y	JP 2002-280078 A (Sony Corp.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claims 6, 10, 11; Par. Nos. [0051], [0082] (Family: none)	5-8, 10
Y	JP 2002-280080 A (Sony Corp.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claims 2, 6, 7; Par. Nos. [0051], [0078], [0080] (Family: none)	5-8, 10
Y	JP 2002-279995 A (Sony Corp.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claims 1, 8, 9; Par. Nos. [0058], [0139] (Family: none)	5-8, 10
Y	JP 2004-296270 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Claim 1; Par. Nos. [0017] to [0020], [0027], [0028] (Family: none)	6-8
Y	JP 2004-111329 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims 1, 2; Par. Nos. [0014], [0015] (Family: none)	6-8
Y	JP 2003-109594 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 11 April, 2003 (11.04.03), Par. No. [0123] (Family: none)	9
Y	JP 11-171912 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 29 June, 1999 (29.06.99), Par. No. [0036] (Family: none)	9
Y	JP 11-171910 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 29 June, 1999 (29.06.99), Par. No. [0038] (Family: none)	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300880

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:
See 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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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/JP2006/300880

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

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. The group of inventions of claims 1-10 is linked by the technical feature of "positive electrode composed of an oxide containing sodium and manganese". This technical feature, however, cannot be a special technical feature since it is disclosed in prior art documents such as those mentioned below.

Document 1: JP 2003-86179 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 20 March, 2003 (20.03.03), paragraphs [0037]-[0042]

Document 2: JP 2001-332256 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 30 November, 2001 (30.11.01), claim 1 and claim 3

Document 3: JP 2003-229130 A (NEC Corp.), 15 August, 2003 (15.08.03), paragraphs [0039]-[0042]

Consequently, it is considered that there exists no special technical feature so linking a group of inventions recited in claims 1-10 as to form a single general inventive concept. Therefore, it is obvious that the group of inventions of claims 1-10 does not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of groups of invention recited in the claims of the international application so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined.

The technical feature of claim 2 is in that "the oxide containing sodium and manganese" is represented by a specific chemical formula, while the technical feature of claim 3 is in that "the oxide containing sodium and manganese" is of a specific crystal system.

Therefore, this international application is considered to contain three groups of inventions: the inventions of claims 1, 4-10; the invention of claims 2; and the invention of claim 3.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/58(2006.01), H01M4/02(2006.01), H01M4/38(2006.01), H01M4/70(2006.01), H01M10/40(2006.01)

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. H01M4/00-4/62(2006.01), H01M4/70(2006.01), H01M10/40(2006.01)

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-86179 A (日本電信電話株式会社) 2003.03.20, 【請求項 1】、 【請求項 6】、【請求項 7】、【0031】、【0037】、図 3 (ファミリーなし)	1-4, 10 5-10
X Y	JP 2001-332256 A (日本電信電話株式会社) 2001.11.30, 【請求項 1】、 【請求項 3】、【0016】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 10 5-10
X Y	JP 2001-332258 A (日本電信電話株式会社) 2001.11.30, 【請求項 1】、 【請求項 3】、【0002】、【0003】、【0036】 - 【0043】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 5-10

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 19.04.2006	国際調査報告の発送日 02.05.2006
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) 原 賢一 4 X 3559 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-280078 A (ソニー株式会社) 2002. 09. 27, 【請求項 6】、【請求項 10】、【請求項 11】、【0051】、【0082】 (ファミリーなし)	5-8, 10
Y	JP 2002-280080 A (ソニー株式会社) 2002. 09. 27, 【請求項 2】、【請求項 6】、【請求項 7】、【0051】、【0078】、【0080】 (ファミリーなし)	5-8, 10
Y	JP 2002-279995 A (ソニー株式会社) 2002. 09. 27, 【請求項 1】、【請求項 8】、【請求項 9】、【0058】、【0139】 (ファミリーなし)	5-8, 10
Y	JP 2004-296270 A (三洋電機株式会社) 2004. 10. 21, 【請求項 1】、【0017】 - 【0020】、【0027】、【0028】 (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 2004-111329 A (三洋電機株式会社) 2004. 04. 08, 【請求項 1】、【請求項 2】、【0014】、【0015】 (ファミリーなし)	6-8
Y	JP 2003-109594 A (昭和電工株式会社) 2003. 04. 11, 【0123】 (ファミリーなし)	9
Y	JP 11-171912 A (昭和電工株式会社) 1999. 06. 29, 【0036】 (ファミリーなし)	9
Y	JP 11-171910 A (昭和電工株式会社) 1999. 06. 29, 【0038】 (ファミリーなし)	9

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. 請求の範囲 _____ 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. 請求の範囲 _____ 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. 請求の範囲 _____ 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この国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

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の範囲について作成した。
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の範囲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ため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲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ため、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の範囲について作成した。

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を伴う異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1-10に記載されている発明は、「ナトリウムおよびマンガンを含む酸化物からなる、正極」という点で一応関連しているものの、この事項は、先行技術文献、例えば、

文献1：JP 2003-86179 A(日本電信電話株式会社), 2003. 03. 20 段落【0037】 - 【0042】

文献2：JP 2001-332256 A(日本電信電話株式会社), 2001. 11. 30 【請求項1】 , 【請求項3】

文献3：JP 2003-229130 A(日本電気株式会社), 2003. 08. 15 【0039】 - 【0042】

等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1-10に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないこととなる。そのため、請求の範囲1-10に記載されている一群の発明が発明の単一性を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

請求の範囲2は、「ナトリウムおよびマンガンを含む酸化物」が、特定の化学式のものであることを特別な技術的特徴とするものであり、請求の範囲3は、「ナトリウムおよびマンガンを含む酸化物」が、特定の結晶系であることを特別な技術的特徴とするものである。

したがって、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1、4-10と、請求の範囲2と、請求の範囲3に区分される3個の発明が記載されているものと認める。