

(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2012-252962

(P2012-252962A)

(43) 公開日 平成24年12月20日(2012.12.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/485 (2010.01)	HO 1M 4/48 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1M 10/054 (2010.01)	HO 1M 10/00 1 O 4	5 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2011-126659 (P2011-126659)
 (22) 出願日 平成23年6月6日 (2011.6.6)

(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
 (71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100099508
 弁理士 加藤 久
 (74) 代理人 100093285
 弁理士 久保山 隆
 (72) 発明者 駒場 慎一
 東京都新宿区神楽坂1-3 学校法人東京
 理科大学内

最終頁に続く

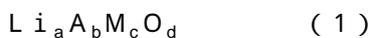
(54) 【発明の名称】 ナトリウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】従来のリチウム二次電池に比し稀少金属であるLiの使用量を減少させることができ、かつ低電圧まで使用したときの放電容量を向上させ、しかも、従来のナトリウム二次電池に比し、製造時の取り扱いが容易で、かつ、放電容量が大きいナトリウム二次電池を提供する。

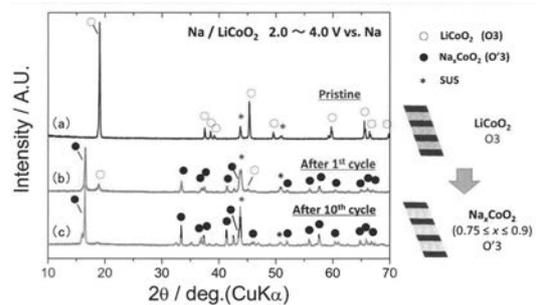
【解決手段】正極、負極およびナトリウムイオンを主に含有する非水電解質を用いるナトリウム二次電池であって、

前記正極が、以下の式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物を含む活物質を有する電極であるナトリウム二次電池。



(式(1)において、AはNaおよびKからなる群より選ばれる1種以上の元素、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、 $0 < a \leq 1.5$ 、 $0 \leq b < 1.5$ 、 $0 < c \leq 3$ 、 $0 < d \leq 6$ 、かつ、 $0 < a + b \leq 1.5$ である。)

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極およびナトリウムイオンを主に含有する非水電解質を用いるナトリウム二次電池であって、

前記正極が、以下の式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物を含む活物質を有する電極であることを特徴とするナトリウム二次電池。



(式(1)において、AはNaおよびKからなる群より選ばれる1種以上の元素、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < b < 1.5$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 6$ 、かつ、 $0 < a + b < 1.5$ である。)

10

【請求項 2】

前記式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物の結晶構造が、層状型結晶構造および/またはスピネル型結晶構造である請求項1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。

【背景技術】

【0002】

二次電池として、リチウム二次電池が携帯電話やノートパソコンなどの小型電源として既に実用化され、さらに、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。

20

しかしながら、リチウム二次電池において、それを構成する材料の製造には、リチウム等の高価な稀少金属元素を含有する原料を多く使用し、大型電源の需要の増大に対応するための前記原料の供給が懸念されている。また、リチウム二次電池は、高容量化のため低電圧まで使用すると、充放電を繰り返したときの放電容量が小さくなっていくという欠点もある。

【0003】

これに対し、上記の問題を解決することのできる二次電池として、ナトリウム二次電池の検討がなされている。ナトリウム二次電池において、その構成材料であるナトリウムは供給量が豊富で、しかも安価な原料から得ることができるため、これを実用化することにより、大型電源を大量に供給可能になるものと期待されている。

30

【0004】

そして、従来ナトリウム二次電池として、特許文献1には、NaおよびMnの組成比(Na:Mn)が、0.7:1.0の原料を焼成して得られるナトリウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いたナトリウム二次電池が具体的に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-216509号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1で開示されたナトリウム二次電池は、二次電池としての性能、例えば放電容量は十分とはいえない。

また、該ナトリウム二次電池において、正極活物質としてナトリウム含有複合金属酸化物を使用しているが、ナトリウム含有複合金属酸化物は、大気中の水分と反応して変質、劣化してしまう傾向があるため、電池製造時に活物質としての性能を維持するためには、乾燥設備などを必要とするなど取り扱いが難しい。

【0007】

50

かかる状況下、本発明の目的は、従来のリチウム二次電池に比し稀少金属であるLiの使用量を減少させることができ、かつ低電圧まで使用したときの放電容量を向上させ、しかも、従来のナトリウム二次電池に比し、製造時の取り扱いが容易で、かつ、放電容量が大きい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】

【0008】

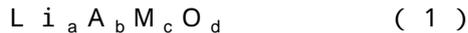
本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ね、本発明に至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記の発明を提供するものである。

< 1 > 正極、負極およびナトリウムイオンを主に含有する非水電解質を用いるナトリウム二次電池であって、

前記正極が、以下の式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物を含む活物質を有する電極であるナトリウム二次電池。



(式(1)において、AはNaおよびKからなる群より選ばれる1種以上の元素、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < b < 1.5$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 6$ 、かつ、 $0 < a + b < 1.5$ である。)

< 2 > 前記式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物の結晶構造が、層状型結晶構造および/またはスピネル型結晶構造である前記< 1 >に記載のナトリウム二次電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、上記式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物を活物質として用いているため、製造時の取り扱いが容易で充放電を繰り返した後の放電容量が大きい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】

【0011】

【図1】充放電前後の複合金属酸化物C1のX線回折パターンを示す図であり、(a)は充放電なし、(b)は充放電1サイクル目、(c)は充放電10サイクル目の結果である。

【図2】充放電前後の複合金属酸化物C1のSEM像であり、(a)は充放電なし、(b)は充放電1サイクル目の結果である。

【図3】充放電前後の複合金属酸化物C3のX線回折パターンを示す図であり、(a)は充放電なし、(b)は充放電1サイクル目、(c)は充放電10サイクル目の結果である。

【図4】充放電前後の複合金属酸化物C3のSEM像であり、(a)は充放電なし、(b)は充放電1サイクル目の結果である。

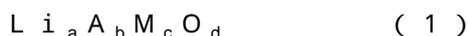
【図5】充放電前後の複合金属酸化物C4のX線回折パターン及び複合金属酸化物C5のX線回折パターンを示す図であり、(a)は充放電なし(C4)、(b)は充放電1サイクル目(C4)、(c)は充放電10サイクル目(C4)の結果であり、(d)は充放電なし(C5)の結果である。

【図6】充放電前後の複合金属酸化物C4のSEM像であり、(a)は充放電なし、(b)は充放電1サイクル目の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、正極、負極およびナトリウムイオンを主に含有する非水電解質を有するナトリウム二次電池であって、前記正極が、下記式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物を含む活物質を有する電極を有するナトリウム二次電池に関する。



(式(1)において、AはNaおよびKからなる群より選ばれる1種以上の元素、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < b < 1.5$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d$

6、かつ、 $0 < a + b \leq 1.5$ である。))

なお、本発明のナトリウム二次電池は、通常、さらにセパレータを有する。

【0013】

本発明のナトリウム二次電池は、上記式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物を含む活物質を有する電極を正極として用いていることに特徴がある。

ここで、式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物は、ナトリウムイオンを主に含有する非水電解質中において、ナトリウムイオンをドーブ・脱ドーブできるのみならず、理由は現段階では明らかではないが、充放電を繰り返した後に放電容量が大きくなる傾向にある。そのため、正極として、該リチウム含有複合金属酸化物を含む活物質を有する電極を用いることにより、高容量のナトリウム二次電池を得ることができる。

10

【0014】

以下、本発明のナトリウム二次電池の構成要素について、より詳しく説明する。

【0015】

<非水電解質>

本発明のナトリウム二次電池において非水電解質とは、アルカリイオンを含有する物質からなる液体または固体であって、アルカリイオンとして主にナトリウムイオンを含有する。

該非水電解質は、ナトリウムイオン以外にアルカリイオンを含んでいてもよく、ナトリウムイオン以外のアルカリイオンとしては、リチウムイオンおよび/またはカリウムイオンが好ましい。

20

【0016】

該非水電解質に含有されるナトリウムイオンの含有割合は、アルカリイオン全体の50重量%以上であり、好ましくは75重量%以上であり、より好ましくは80重量%以上(100重量%含む)である。

【0017】

本発明のナトリウム二次電池における非水電解質は、通常、電解質および有機溶媒を含有する非水電解液として用いられる。

該電解液における電解質の例としては、 NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、低級脂肪族カルボン酸ナトリウム塩、 NaAlCl_4 が挙げられる。これらの2種以上の混合物を使用してもよい。該電解質として、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 および $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種のフッ素含有ナトリウム塩を含むことが好ましい。

30

【0018】

上記電解液における有機溶媒としては、例えば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、ピ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)エタンなどのカーボネート類；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などのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンスルトンなどの含硫黄化合物；また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。

40

【0019】

本発明のナトリウム二次電池における非水電解質として、上記電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。

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、ポリオルガノシロ

50

キサン鎖およびポリオキシアルキレン鎖から選ばれる少なくとも1種以上を含む高分子などの高分子固体電解質に電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプの電解質や、

$\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ などの硫化物含有電解質； $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ などのNASICON型電解質；などの無機固体電解質が挙げられる。

このような固体電解質を用いると、二次電池の安全性をより高めることができることがある。なお、二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

【0020】

<正極>

本発明のナトリウム二次電池における正極は、上記式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物を含む活物質を有する電極である。

【0021】

式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物に含まれる遷移金属MとしてはCo、Ni、MnおよびFeからなる群より選ばれる1種以上の元素であることが好ましい。また、Mの一部を、上記の4元素以外の金属元素で置換してもよい。置換により、非水電解質二次電池の電池特性が向上する場合がある。Mを置換する金属としてはLi、K、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Sc、Y、Nb、Mo、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、YbおよびLu等の金属元素が挙げられる。

【0022】

式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物の具体例としては、次の化合物を挙げることができる。

すなわち、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 および LiCoO_2 等の LiMO_2 で表される層状型結晶構造を有する酸化物(但し、Mは1種以上の遷移金属元素を表す。);

$\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{1-c_1}\text{M}^1_{c_1}\text{O}_{d_1}$ で表される層状型結晶構造を有する酸化物(但し、 M^1 はMnを除く1種以上の遷移金属元素を表し、 $0 < c_1 < 1$ 、 $1.9 \leq d_1 \leq 2.1$ である。);

$\text{Li}_{a_1}(\text{Mn}_{1-c_1}\text{M}^1_{c_1})_2\text{O}_4$ で表されるスピネル型結晶構造を有する酸化物(但し、 M^1 はMnを除く1種以上の遷移金属元素を表し、 $0 < a_1 \leq 1.5$ 、 $0 \leq c_1 \leq 1$ である。);

$\text{Li}_{0.44}\text{Mn}_{1-c_1}\text{M}^1_{c_1}\text{O}_2$ で表されるトンネル型結晶構造を有する酸化物(但し、 M^1 はMnを除く1種以上の遷移金属元素を表し、 $0 < c_1 < 1$ である。);

等が挙げられる。

これらの中でも、結晶構造が、層状型結晶構造および/またはスピネル型結晶構造であるリチウム含有複合金属酸化物が好ましい。

【0023】

また、該リチウム含有複合金属酸化物は、従来ナトリウム二次電池正極活物質として用いられているナトリウム含有複合金属酸化物(例えば、Na-Mn複合酸化物)に比し、大気中の水分に対する安定性が高い傾向にあるため、製造時の取り扱いが容易である。

【0024】

上記リチウム含有複合金属酸化物のBET比表面積は、 $0.1 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、これにより特にエネルギー密度が高くなる傾向がある。BET比表面積はより好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらにより好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、BET比表面積はより好ましくは $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらにより好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0025】

<リチウム含有複合金属酸化物の製造方法>

上記式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物は、目的とするリチウム含有複合

10

20

30

40

50

金属酸化物となる組成を有する原料を焼成することによって製造できる。該原料としては金属含有化合物の混合物が挙げられる。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それぞれ所定の組成となるように秤量し、それらを混合して、混合物を得る。得られた混合物を焼成することによって複合金属酸化物を製造できる。

好ましい金属元素比の一つとして $Li : Mn = 1 : 2$ の金属元素比を有するリチウム含有複合金属酸化物は、 Li_2CO_3 、 MnO_2 の各原料を、 $Li : Mn$ のモル比が $1 : 2$ 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できる。

【0026】

前記金属含有化合物の例としては、対応する金属元素を含有する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物およびシュウ酸塩などの高温で酸化物に変化し得る化合物が挙げられる。コバルト化合物としては Co_3O_4 が好ましく、マンガン化合物としては Mn_2O_3 が好ましく、ニッケル化合物としては NiO が好ましく、鉄化合物としては Fe_3O_4 が好ましい。

リチウム化合物の例としては、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、過酸化リチウム、硫酸リチウム、炭酸水素リチウム、蔞酸リチウムおよび炭酸リチウムからなる群より選ばれる1種以上の化合物が挙げられ、これらの化合物は水和物であってもよい。取り扱い性の観点では吸湿性が低いために炭酸リチウムが好ましく、製造コストの観点では低温での反応性が高いために水酸化リチウムが好ましい。水酸化リチウムを用いれば、比較的低い焼成温度で焼成できる。これらの化合物は、水和物であってもよい。

【0027】

金属含有化合物の混合物は、以下の共沈法により得られた金属含有化合物とリチウム化合物とを混合して得ることもできる。

【0028】

具体的には、 Co 、 Mn 、 Ni および Fe それぞれの化合物として、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、蟻酸塩、蔞酸塩または硫酸塩等の化合物を用いて、これらを水に溶解し、混合水溶液を得る。該水溶液を沈殿剤と接触させることで、金属含有化合物を含有する沈殿物を得ることができる。これらの化合物の中でも、好ましくは塩化物または硫酸塩である。水に溶解し難い原料を用いる場合、例えば、酸化物、水酸化物、金属材料を用いる場合には、これらを、塩酸、硫酸、硝酸等の酸またはこれらの水溶液に溶解させて、水溶液を得ることができる。

【0029】

前記沈殿剤の例としては、 $LiOH$ (水酸化リチウム)、 $NaOH$ (水酸化ナトリウム)、 KOH (水酸化カリウム)、 Li_2CO_3 (炭酸リチウム)、 Na_2CO_3 (炭酸ナトリウム)、 K_2CO_3 (炭酸カリウム)、 $(NH_4)_2CO_3$ (炭酸アンモニウム) および $(NH_2)_2CO$ (尿素) からなる群より選ばれる化合物が挙げられる。沈殿剤は前記化合物1種以上であってもよく、前記化合物の水和物1種以上であってもよく、化合物と水和物とが併用されてもよい。これらの沈殿剤は沈殿剤水溶液であることが好ましい。沈殿剤水溶液は、沈殿剤を水に溶かして、得られる。沈殿剤水溶液における沈殿剤の濃度は、 $0.5 \sim 10$ モル/リットル程度、好ましくは、 $1 \sim 8$ モル/リットル程度である。沈殿剤は好ましくは KOH または $NaOH$ である。沈殿剤水溶液は好ましくは KOH 水溶液または $NaOH$ 水溶液である。沈殿剤水溶液として、アンモニア水を挙げることもできる。アンモニア水と他の沈殿剤水溶液とを併用してもよい。

【0030】

混合水溶液を沈殿剤と接触させる方法の例としては、混合水溶液に、沈殿剤(沈殿剤水溶液を含む。)を添加する方法、沈殿剤水溶液に、混合水溶液を添加する方法、水に、混合水溶液および沈殿剤(沈殿剤水溶液を含む。)を添加する方法が挙げられる。これらの添加は、攪拌を伴うことが好ましい。上記の方法の中では、沈殿剤水溶液に、混合水溶液を添加する方法が好ましい。この方法によれば、 pH を保ちやすく、得られる沈殿物の粒径を制御しやすい。沈殿剤水溶液に、混合水溶液を添加していくに従い、 pH が低下して

いく傾向にある。pHが9以上、好ましくは10以上となるように調節しながら、混合水溶液を添加することが好ましい。この調節は、沈殿剤水溶液の添加によって行うことができる。接触時の雰囲気は、不純物生成抑制のために、好ましくは窒素またはアルゴンである。

【0031】

上記の接触により、沈殿物を得ることができる。この沈殿物は、金属含有化合物を含有する。

【0032】

混合水溶液を沈殿剤と接触させた後は、通常、沈殿物を含有するスラリーが得られ、これを固液分離して、沈殿物を回収すればよい。固液分離はいかなる方法によってもよい。

操作性の観点では、ろ過などの固液分離が好ましい。噴霧乾燥など、加熱して液体分を揮発させる方法を用いてもよい。回収された沈殿物を洗浄、乾燥してもよい。固液分離後に得られる沈殿物には、過剰な沈殿剤の成分が付着していることもあり、洗浄により当該成分を減らすことができる。洗浄に用いる洗浄液は、好ましくは水であり、アルコール、アセトンなどの水溶性有機溶媒でもよい。乾燥の例としては、加熱乾燥、送風乾燥、真空乾燥等が挙げられる。加熱乾燥は、通常50～300で行われ、好ましくは100～200程度で行われる。洗浄、乾燥は2回以上行ってもよい。

【0033】

混合方法の例としては、乾式混合、湿式混合が挙げられる。簡便性の観点では、乾式混合が好ましい。混合装置の例としては、攪拌混合装置、V型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサーおよびボールミルが挙げられる。焼成温度は、用いるリチウム化合物の種類に依存し、通常400～1200程度の温度であり、好ましくは500～1000程度である。また、前記焼成温度で保持する時間は、通常0.1～20時間であり、好ましくは0.5～10時間である。前記焼成温度までの昇温速度は、通常50～400/時間であり、前記焼成温度から室温までの降温速度は、通常10～400/時間である。焼成の雰囲気は、大気、酸素、窒素、アルゴンおよびそれらの混合ガスが挙げられる。雰囲気制御の容易さの観点では大気が好ましく、焼成後試料の安定性の観点では酸素、窒素、アルゴンまたはこれらの混合ガスが好ましい。

【0034】

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、生成するリチウム含有複合金属酸化物の結晶性、リチウム含有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。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こともある。フラックスとしては、例えばLiF、NaF、MnF₃、FeF₂、NiF₂、CoF₂、LiCl、NaCl、MnCl₂、FeCl₂、FeCl₃、NiCl₂、CoCl₂、Li₂CO₃、Na₂CO₃、LiHCO₃、NaHCO₃、NH₄Cl、NH₄I、B₂O₃およびH₃B₃O₃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、または、混合物に適量添加して用いることができる。これらのフラックスは、水和物であってもよい。

【0035】

リチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いる場合、得られたリチウム含有複合金属酸化物を、任意にボールミル、ジェットミル、振動ミル等の工業的に通常用いられる装置を用いて、粉碎してもよいし、洗浄、分級してもよい。これらの操作により、リチウム含有複合金属酸化物の粒度を調節できることがある。焼成を2回以上行ってもよい。

リチウム含有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。

【0036】

なお、上記の表面処理後、熱処理してもよい。熱処理の温度に依存して、熱処理後の粉末のBET比表面積が、リチウム含有複合金属酸化物のBET比表面積から変化することがある。

【0037】

< 正極の製造方法 >

正極は、上記に記載したリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として含有する。正極は、正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤を、正極集電体に担持させて製造できる。

【0038】

導電材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどの炭素材料が挙げられる。

【0039】

バインダーとしては、熱可塑性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂の例として、具体的には、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などのフッ素樹脂；およびポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が挙げられる。これらの2種以上を用いてもよい。

【0040】

正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどが挙げられる。薄膜に加工しやすく、安価であるという観点で、Alが好ましい。正極集電体に正極合剤を担持させる方法の例としては、加圧成型する方法；有機溶媒などをさらに用いて正極合剤ペーストを得て、該ペーストを正極集電体に塗工し乾燥してシートを得て、得られたシートをプレスすることにより、正極合剤を集電体に固着する方法が挙げられる。正極合剤ペーストは、正極活物質、導電材、バインダーおよび有機溶媒を含有する。有機溶媒の例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸メチル等のエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等（以下、NMPということがある。）のアミド系溶媒等が挙げられる。

【0041】

正極合剤を正極集電体へ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、グラビア塗工法および静電スプレー法が挙げられる。以上により、正極を製造することができる。

【0042】

< 正極の電気化学的処理 >

上記式(1)で表されるリチウム含有複合金属酸化物は、特定の条件で電気化学的処理を行うことにより層状型結晶構造をもつナトリウム含有複合金属酸化物へ変化させることができる。

具体的には本発明のナトリウム二次電池の構成、すなわち、ナトリウムイオンを主に含有する非水電解質中において、リチウム含有複合金属酸化物を正極活物質とする正極を以下の二つの手順にて充放電を繰り返す方法が挙げられる。

(1) Na金属基準で3.8V以上、好ましくは4.0V以上まで充電(Liなどアルカリ金属元素を抜く)する。

(2) Na金属基準で3.5V以下、好ましくは3.0V以下まで放電(Naを挿入)する。

なお、詳細な理由は現段階では明らかではないが、このような条件にて充放電を繰り返した後、放電容量が大きくなる傾向にある。

電気化学処理後の活物質におけるリチウム含有複合金属酸化物とナトリウム含有複合金属酸化物との比率は、対象となるリチウム含有複合金属酸化物の種類や、必要とする電極性能を勘案して適宜決定すればよい。そのため、リチウム含有複合金属酸化物のほとんどを層状型結晶構造をもつナトリウム含有複合金属酸化物に変化させる場合もある。

【0043】

< 負極 >

本発明のナトリウム二次電池における負極として、正極よりも低い電位においてナトリウムイオンでドーブされることができ、かつ、脱ドーブされることができる電極が用いられる。

負極としては、具体的には、負極材料を含む負極合剤が負極集電体に担持された電極、または負極材料単独からなる電極が挙げられる。

負極材料としては、炭素材料、カルコゲン化合物（酸化物、硫化物など）、窒化物、金属または合金で、正極よりも低い電位で、ナトリウムイオンでドーブされることができかつ脱ドーブされることができる材料が挙げられる。これらの負極材料は混合されてもよい。

【0044】

炭素材料の例として、具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、高分子焼成体などの中で、正極よりも低い電位で、ナトリウムイオンでドーブされることができかつ脱ドーブされることができる材料が挙げられる。酸化物の例としては、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等が挙げられる。硫化物の例としては、 TiS_2 、 NiS_2 、 FeS_2 、 Fe_3S_4 等が挙げられる。窒化物の例としては、 Li_3N 、 $Li_{2.6}Co_{0.4}N$ 等の $Li_{3-x}M_xN$ （但し、Mは遷移金属元素、 $0 < x < 3$ ）、 Na_3N 、 $Na_{2.6}Co_{0.4}N$ 等の $Na_{3-x}M_xN$ （但し、Mは遷移金属元素、 $0 < x < 3$ ）等が挙げられる。

これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、併用してもよく、結晶質または非晶質のいずれでもよい。これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、主に、負極集電体に担持されて、負極として用いられる。

負極材料としての金属の例として、具体的には、ナトリウム金属、シリコン金属、スズ金属、ビスマス金属、ゲルマニウム金属などが挙げられる。合金の例としては、前記負極材料として例示された金属からなる合金や、 $Na-Al$ 、 $Na-Ni$ 、 $Na-Si$ などのナトリウム合金； $Si-Zn$ などのシリコン合金； $Sn-Mn$ 、 $Sn-Co$ 、 $Sn-Ni$ 、 $Sn-Cu$ 、 $Sn-La$ などのスズ合金； Cu_2Sb 、 $La_3Ni_2Sn_7$ などの合金が挙げられる。これらの金属、合金は、主に、単独で電極として用いられる（例えば箔状で用いられる。）。

【0045】

なお、上記負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂の例として、具体的には、PVDf、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウムなどが挙げられる。なお、電解液が後述のエチレンカーボネート含有せず、かつ負極合剤がポリエチレンカーボネートを含有する場合、得られる電池のサイクル特性と大電流放電特性とが向上することがある。

【0046】

負極集電体の例としては、 Cu 、 Ni 、ステンレス、 Al などが挙げられる。ナトリウムと合金を作り難く、薄膜に加工しやすいという観点で、 Cu または Al が好ましい。負極集電体に負極合剤を担持させる方法は、正極と同様に、加圧成型する方法；有機溶媒などをさらに用いて負極合剤ペーストを得て、該ペーストを負極集電体に塗工し乾燥してシートを得て、得られたシートをプレスすることにより、負極合剤を集電体に固着する方法が挙げられる。

【0047】

<セパレータ>

ナトリウム二次電池は、通常、セパレータを有する。本発明のナトリウム二次電池で用いることができるセパレータとしては例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質フィルム、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材質を2種以上用いた単層または積層セパレータとしてもよい。セパレータとしては、例えば特開2000-30686号公報、特開平10-324758号公報等に記載のセパレータを

10

20

30

40

50

挙げることができる。セパレータの厚みは、電池の体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるという点で、機械的強度が保たれる限り薄いほど好ましい。セパレータの厚みは一般に、5 ~ 200 μm 程度が好ましく、より好ましくは5 ~ 40 μm 程度である。

【0048】

セパレータは、好ましくは、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを有する。ナトリウム二次電池においては、通常、正極 - 負極間の短絡等が原因で電池内に異常電流が流れた際に、電流を遮断して、過大電流が流れることを阻止する（シャットダウンする）ことが重要である。したがって、セパレータには、通常の使用温度を越えた場合に、できるだけ低温でシャットダウンする（セパレータが、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを

10

有する場合には、多孔質フィルムの微細孔が閉塞する）こと、およびシャットダウンした後、ある程度の高温まで電池内の温度が上昇しても、その温度により破膜することなく、シャットダウンした状態を維持すること、換言すれば、耐熱性が高いことが求められる。セパレータとして、耐熱樹脂を含有する耐熱多孔層と熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムとが積層された積層多孔質フィルムからなるセパレータを用いることにより、熱破膜をより防ぐことが可能となる。ここで、耐熱多孔層は、多孔質フィルムの両面に積層されていてもよい。

【0049】

<ナトリウム二次電池の形態>

ナトリウム二次電池は、正極、セパレータ、負極およびセパレータをこの順に積層、または積層かつ巻回することにより得られる電極群を、電池缶などの電池ケース内に収納し、該ケース内に、電解質および有機溶媒を含有する電解液を注入することによって、製造できる。

20

なお、セパレータを有さない場合には、ナトリウム二次電池は、例えば、正極、固体電解質、負極および固体電解質をこの順に積層する、または積層かつ巻回することにより得られる電極群を、電池缶などの電池ケース内に収納して、製造できる。

【0050】

電極群の形状としては、例えば、電極群を巻回の軸に垂直に切断したときの断面または電極群を積層方向に平行に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形等となるような形状が挙げられる。電池の形状としては、例えば、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状が挙げられる。

30

【0051】

<ナトリウム二次電池の用途>

本発明のナトリウム二次電池は、エネルギー密度が高いことから、携帯電話、携帯オーディオ、ノートパソコン等の小型機器用電源である小型電池、自動車、自動二輪車、電動椅子、フォークリフト、電車、飛行機、船舶、宇宙船、潜水艦等の輸送機器用電源；耕運機等の機械用電源；キャンプ用途等の屋外電源；自動販売機用途等の屋外/屋内電源などの移動用電池である中・大型電池として好適である。

【0052】

また、本発明のナトリウム二次電池は、供給量が豊富で安価な原料を用いているため、工場、家屋用等の屋外/屋内設置電源；太陽電池用充電装置、風力発電用充電装置等の各種発電用の負荷平準化電源；冷蔵・冷凍倉庫内、極冷地等の低温環境用設置電源；砂漠等の高温環境用設置電源；宇宙ステーション用等の宇宙環境用設置電源などの定置型電池である中・大型電池として好適である。

40

【実施例】

【0053】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、特に断らない限り、充放電試験用の電極および二次電池の作製方法は、下記の通りである。

【0054】

50

(1) 電極(正極)の作製

電極活物質として後述する複合金属酸化物、導電材としてアセチレンブラック(電気化学工業株式会社製)、およびバインダーとしてPVD F (Polysciences社製、Polyvinylidene Difluoride)を使用し、複合金属酸化物:アセチレンブラック:PVD F = 8:1:1(重量比)の組成となるようにそれぞれ秤量した。その後、まず複合金属酸化物とアセチレンブラックをメノウ乳鉢で十分に混合して得られた混合物に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP:東京化成工業株式会社製)を適量加え、さらにPVD F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。得られたスラリーを、集電体であるステンレスメッシュ上に塗布し、これを乾燥機に入れ、NMPを除去させながら、十分に乾燥することによって電極(正極)を得た。

10

【0055】

(2) 電池の作製

ピーカーセル(高さ80mm、直径30mmの瓶を用いたもの)のリード線のクリップに正極を挟み、そして電解液、および負極としてのアルカリ金属を組み合わせて、電池を作製した。なお、電池の組み立てはアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

【0056】

(3) 粉末X線回折測定

測定は、株式会社リガク製の粉末X線回折測定装置RINT2500TTR型を用いて、以下の条件で行った:

X線 : CuK
 電圧 - 電流 : 40kV - 140mA
 測定角度範囲: $2\theta = 10 \sim 90^\circ$
 ステップ : 0.02°
 スキャンスピード: 4°/分

20

【0057】

(4) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

Carl Zeiss社のFE-SEM(supra40)を使用し、加速電圧10kVの条件で測定した。

【0058】

製造例1

(1) 複合金属酸化物の製造

金属含有化合物として、炭酸リチウム(Li₂CO₃:和光純薬工業株式会社製:純度99.8%)、および酸化コバルト(II、III)(Co₃O₄:株式会社高純度化学研究所製:純度99%)を用い、Li:Coのモル比が1.00:1.00となるように秤量し、乾式ボールミルで4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加熱して700℃で12時間にわたって保持して焼成した。焼成は1回行った。このようにして製造例1のリチウム含有複合金属酸化物C1を得た。複合金属酸化物C1のX線回折測定結果及びSEM像をそれぞれ図1(a)、図2(a)に示す。

30

X線回折測定の結果、複合金属酸化物C1は、層状型結晶構造を有するLiCoO₂であった。

40

【0059】

比較例1

(2) リチウム二次電池の充放電性能評価

複合金属酸化物C1を用いて電極を作製し、該電極をリチウム二次電池の正極として用い、電解液にLiClO₄/PC(キシダ化学株式会社製)、対極にリチウム金属(本城金属株式会社製)を用いた電池を作製し、以下の条件で定電流充放電試験を実施した。

【0060】

充放電条件:

充電は、4.0Vまで0.1Cレート(10時間で完全充電する速度)でCC(コンスタントカレント:定電流)充電することにより行った。放電は、該充電速度と同じ速度で

50

、CC放電を行い、電圧2.0Vでカットオフすることにより行った。次サイクル以降の充電、放電は、該充電速度と同じ速度で行い、1サイクル目と同様に、充電電圧4.0V、放電電圧2.0Vでカットオフした。

【0061】

この電池について、充放電1サイクル目の放電容量は、154mAh/gであり、充放電10サイクル目の放電容量を114mAh/gであった。充放電1サイクル目の放電容量に対する、充放電10サイクル目の放電容量の割合（放電容量維持率）は、74%であった。結果を表1に示す。

【0062】

実施例1

(3) ナトリウム二次電池の充放電性能評価

複合金属酸化物C1を用いて電極を作製し、該電極をナトリウム二次電池の正極として用い、電解液にNaClO₄/PC（キシダ化学株式会社製）、対極にナトリウム金属（アルドリッチ社製）を用いた電池を作製し、比較例1と同様の条件で定電流充放電試験を実施した。

この電池について、充放電1サイクル目の放電容量は、119mAh/gであり、充放電10サイクル目の放電容量を120mAh/gであった。充放電1サイクル目の放電容量に対する、充放電10サイクル目の放電容量の割合（放電容量維持率）は、101%であった。結果を表1に示す。

また、この電池の正極について、充放電1サイクル後、10サイクル後のX線回折測定結果をそれぞれ図1(b)、図1(c)に示す。X線回折測定の結果から、複合金属酸化物C1におけるLiCoO₂は、充放電サイクルを行うことにより、層状構造を有するNa_xCoO₂（但し、0.6 < x < 0.9）に変化することが分かった。

また、充放電1サイクル後のSEM像を図2(b)に示すが、充放電サイクル前の複合金属酸化物C1（図2(a)）と比較して、粒子表面や形態に目立った変化は確認されなかった。

【0063】

製造例2

(1) 複合金属酸化物の製造

金属含有化合物として、炭酸ナトリウム（Na₂CO₃：和光純薬工業株式会社製：純度99.8%）、および酸化コバルト（II、III）（Co₃O₄：株式会社高純度化学研究所製：純度99%）を用い、Na：Coのモル比が1.00：1.00となるように秤量し、乾式ボールミルで4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加熱して800℃で24時間にわたって保持して焼成した。焼成は1回行った。このようにして製造例2のナトリウム含有複合金属酸化物C2を得た。

X線回折測定の結果、複合金属酸化物C2は、層状型結晶構造を有するNaCoO₂であった。

【0064】

比較例2

(2) ナトリウム二次電池の充放電性能評価

複合金属酸化物C2を用いて電極を作製し、該電極をナトリウム二次電池の正極として用い、電解液にNaClO₄/PC（キシダ化学株式会社製）、対極にナトリウム金属（アルドリッチ社製）を用いた電池を作製し、以下の条件で定電流充放電試験を実施した。

【0065】

充放電条件：

充電は、4.0Vまで0.1Cレート（10時間で完全充電する速度）でCC（コンスタントカレント：定電流）充電することにより行った。放電は、該充電速度と同じ速度で、CC放電を行い、電圧2.0Vでカットオフすることにより行った。次サイクル以降の充電、放電は、該充電速度と同じ速度で行い、1サイクル目と同様に、充電電圧4.0V

10

20

30

40

50

、放電電圧 2.0 V でカットオフした。

【0066】

この電池について、充放電 1 サイクル目の放電容量は、115 mAh/g であり、充放電 10 サイクル目の放電容量を 104 mAh/g であった。充放電 1 サイクル目の放電容量に対する、充放電 10 サイクル目の放電容量の割合（放電容量維持率）は、90% であった。結果を表 1 に示す。

【0067】

市販品 1

(1) 複合金属酸化物の評価

リチウム含有複合金属酸化物 C3 として、株式会社日本化学工業製の $\text{LiCo}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ を使用した。複合金属酸化物 C3 の X 線回折測定結果を図 3 (a) に示す。X 線回折測定の結果、複合金属酸化物 C3 は、層状型結晶構造を有する $\text{LiCo}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ であることが確認された。

10

【0068】

比較例 3

(2) リチウム二次電池の充放電性能評価

複合金属酸化物 C3 を用いて電極を作製し、該電極をリチウム二次電池の正極として用い、電解液に LiClO_4/PC (キシダ化学株式会社製)、対極にリチウム金属 (本城金属株式会社製) を用いた電池を作製し、比較例 1 と同様の条件で定電流充放電試験を実施した。この電池について、充放電 1 サイクル目の放電容量は、150 mAh/g であり、充放電 10 サイクル目の放電容量を 95 mAh/g であった。充放電 1 サイクル目の放電容量に対する、充放電 10 サイクル目の放電容量の割合（放電容量維持率）は、63% であった。結果を表 1 に示す。

20

【0069】

実施例 2

(3) ナトリウム二次電池の充放電性能評価

複合金属酸化物 C3 を用いて電極を作製し、該電極をナトリウム二次電池の正極として用い、電解液に NaClO_4/PC (キシダ化学株式会社製)、対極にナトリウム金属 (アルドリッチ社製) を用いた電池を作製し、比較例 1 と同様の条件で定電流充放電試験を実施した。この電池について、充放電 1 サイクル目の放電容量は、142 mAh/g であり、充放電 10 サイクル目の放電容量を 155 mAh/g であった。充放電 1 サイクル目の放電容量に対する、充放電 10 サイクル目の放電容量の割合（放電容量維持率）は、109% であった。結果を表 1 に示す。

30

また、この電池の正極について、充放電 1 サイクル後、10 サイクル後の X 線回折測定結果をそれぞれ図 3 (b)、図 3 (c) に示す。X 線回折測定の結果から、複合金属酸化物 C1 における $\text{LiCo}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ は、充放電サイクルを行うことにより、層状構造を有する Na_xMnO_2 (但し、 $x < 1$) に変化することが分かった。

また、充放電 1 サイクル後の SEM 像を図 4 (b) に示すが、充放電サイクル前の複合金属酸化物 C3 (図 4 (a)) と比較して、粒子表面や形態に目立った変化は確認されなかった。

40

【0070】

製造例 3

(1) 複合金属酸化物の製造

金属含有化合物として、炭酸リチウム (Li_2CO_3 : 和光純薬工業株式会社製: 純度 99.8%)、および酸化マンガン (II、III) (Mn_2O_3 : 株式会社高純度化学研究所製: 純度 99%) を用い、Li: Mn のモル比が 1.00: 2.00 となるように秤量し、乾式ボールミルで 4 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加熱して 700 °C で 12 時間にわたって保持して焼成した。焼成は 1 回行った。このようにして製造例 3 のリチウム含有複合金属酸化物 C4 を得た。複合金属酸化物 C4 の

50

X線回折測定結果を図5(a)に示す。X線回折測定の結果、複合金属酸化物C4は、スピネル型結晶構造を有する LiMn_2O_4 であった。

【0071】

比較例4

(2) リチウム二次電池の充放電性能評価

複合金属酸化物C4を用いて電極を作製し、該電極をリチウム二次電池の正極として用い、電解液に LiClO_4/PC (キシダ化学株式会社製)、対極にリチウム金属(本城金属株式会社製)を用いた電池を作製し、比較例1と同様の条件で定電流充放電試験を実施した。この電池について、充放電1サイクル目の放電容量は、 250mAh/g であり、充放電10サイクル目の放電容量を 64mAh/g であった。充放電1サイクル目の放電容量に対する、充放電10サイクル目の放電容量の割合(放電容量維持率)は、 25% であった。結果を表1に示す。

10

【0072】

実施例3

(3) ナトリウム二次電池の充放電性能評価

複合金属酸化物C4を用いて電極を作製し、該電極をナトリウム二次電池の正極として用い、電解液に NaClO_4/PC (キシダ化学株式会社製)、対極にナトリウム金属(アルドリッチ社製)を用いた電池を作製し、比較例1と同様の条件で定電流充放電試験を実施した。この電池について、充放電1サイクル目の放電容量は、 199mAh/g であり、充放電10サイクル目の放電容量を 190mAh/g であった。充放電1サイクル目の放電容量に対する、充放電10サイクル目の放電容量の割合(放電容量維持率)は、 95% であった。結果を表1に示す。

20

また、この電池の正極について、充放電1サイクル後、10サイクル後のX線回折測定結果をそれぞれ図5(b)、図5(c)に示す。X線回折測定の結果から、複合金属酸化物C4における LiMn_2O_4 は、充放電サイクルを行うことにより、層状構造を有する NaMnO_2 に変化することが分かった。

また、充放電1サイクル後のSEM像を図6(b)に示すが、充放電サイクル前の複合金属酸化物C4(図6(a))と比較して、粒子表面や形態に目立った変化は確認されなかった。

30

【0073】

製造例4

(1) 複合金属酸化物の製造

金属含有化合物として、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%)、および酸化マンガン(II、III)(Mn_2O_3 :株式会社高純度化学研究所製:純度 99%)を用い、 $\text{Na}:\text{Mn}$ のモル比が $1.00:1.00$ となるように秤量し、乾式ボールミルで4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加熱して 800°C で24時間にわたって保持して焼成した。焼成は1回行った。

このようにして製造例4のナトリウム含有複合金属酸化物C5を得た。複合金属酸化物C5のX線回折測定結果を図5(d)に示す。X線回折測定の結果、複合金属酸化物C5は、層状型結晶構造を有する NaMnO_2 であった。

40

【0074】

比較例5

(2) ナトリウム二次電池の充放電性能評価

複合金属酸化物C5を用いて電極を作製し、該電極をナトリウム二次電池の正極として用い、電解液に NaClO_4/PC (キシダ化学株式会社製)、対極にナトリウム金属(アルドリッチ社製)を用いた電池を作製し、比較例2と同様の条件で定電流充放電試験を実施した。この電池について、充放電1サイクル目の放電容量は、 156mAh/g であり、充放電10サイクル目の放電容量を 92mAh/g であった。充放電1サイクル目の放電容量に対する、充放電10サイクル目の放電容量の割合(放電容量維持率)は、 59%

50

%であった。結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

	複合金属酸化物	対極	電解液 (電解質/溶媒)	放電容量 [1サイクル目] (mAh/g)	放電容量 [10サイクル目] (mAh/g)	放電容量維持率 [10サイクル /1サイクル] (%)
比較例1	C1	Li金属	LiClO ₄ /PC	154	114	74
実施例1	C1	Na金属	NaClO ₄ /PC	119	120	101
比較例2	C2	Na金属	NaClO ₄ /PC	115	104	90
比較例3	C3	Li金属	LiClO ₄ /PC	150	95	63
実施例2	C3	Na金属	NaClO ₄ /PC	142	155	109
比較例4	C4	Li金属	LiClO ₄ /PC	250	64	25
実施例3	C4	Na金属	NaClO ₄ /PC	199	190	95
比較例5	C5	Na金属	NaClO ₄ /PC	156	92	59

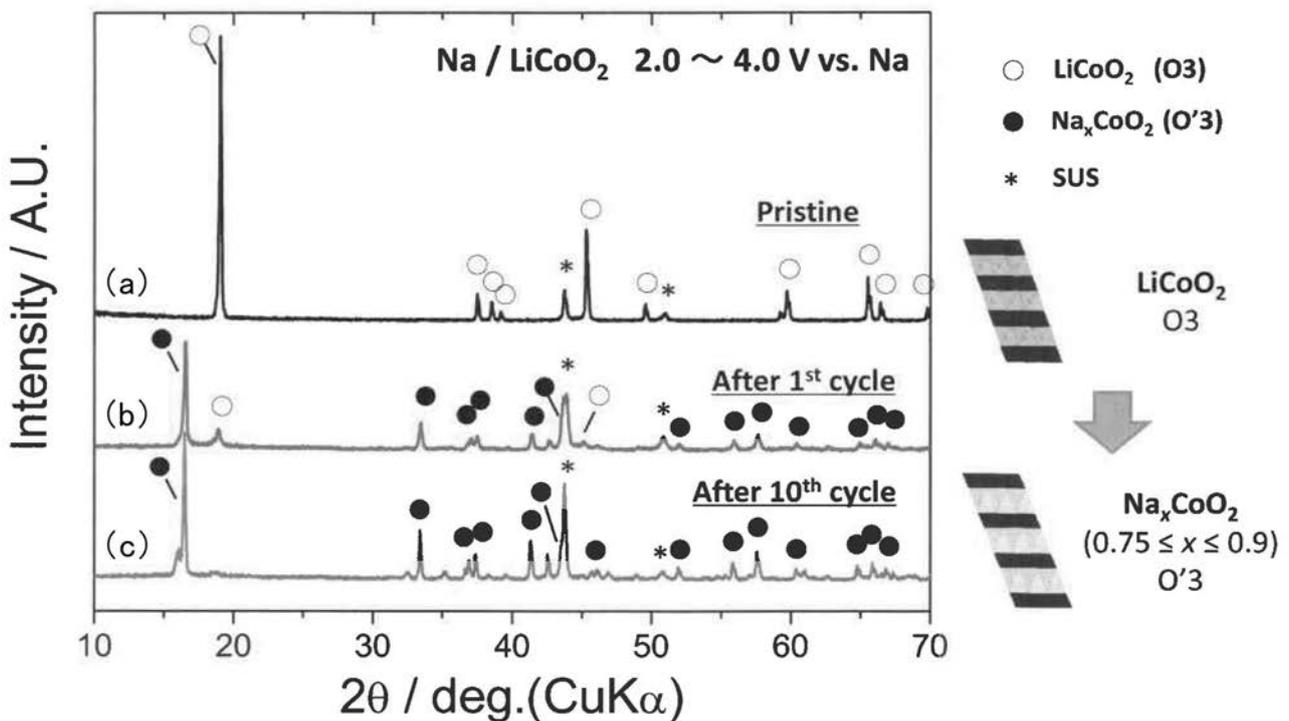
【産業上の利用可能性】

【0076】

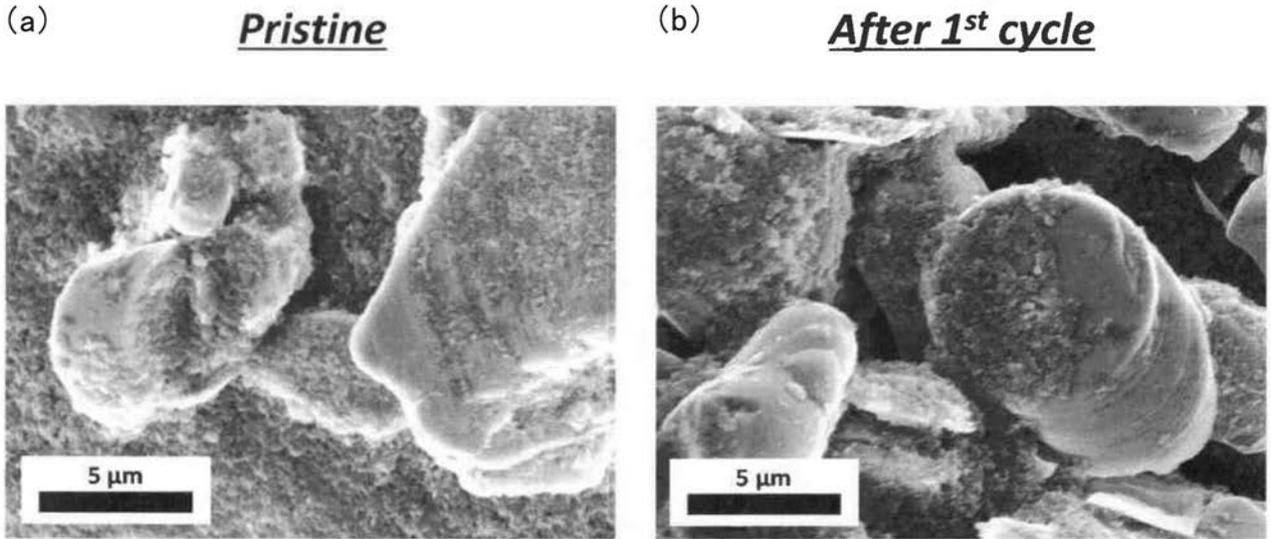
本発明のナトリウム二次電池は、充放電を繰り返しても大きな放電容量が得られ、重量当たりの放電容量が大きく、また、高価なりチウムの使用量を低減することができる。

さらに、大掛かりな乾燥設備などを必要することなく、大気雰囲気中などで容易に電極や電池の作製ができるため、本発明は工業的に極めて有用である。

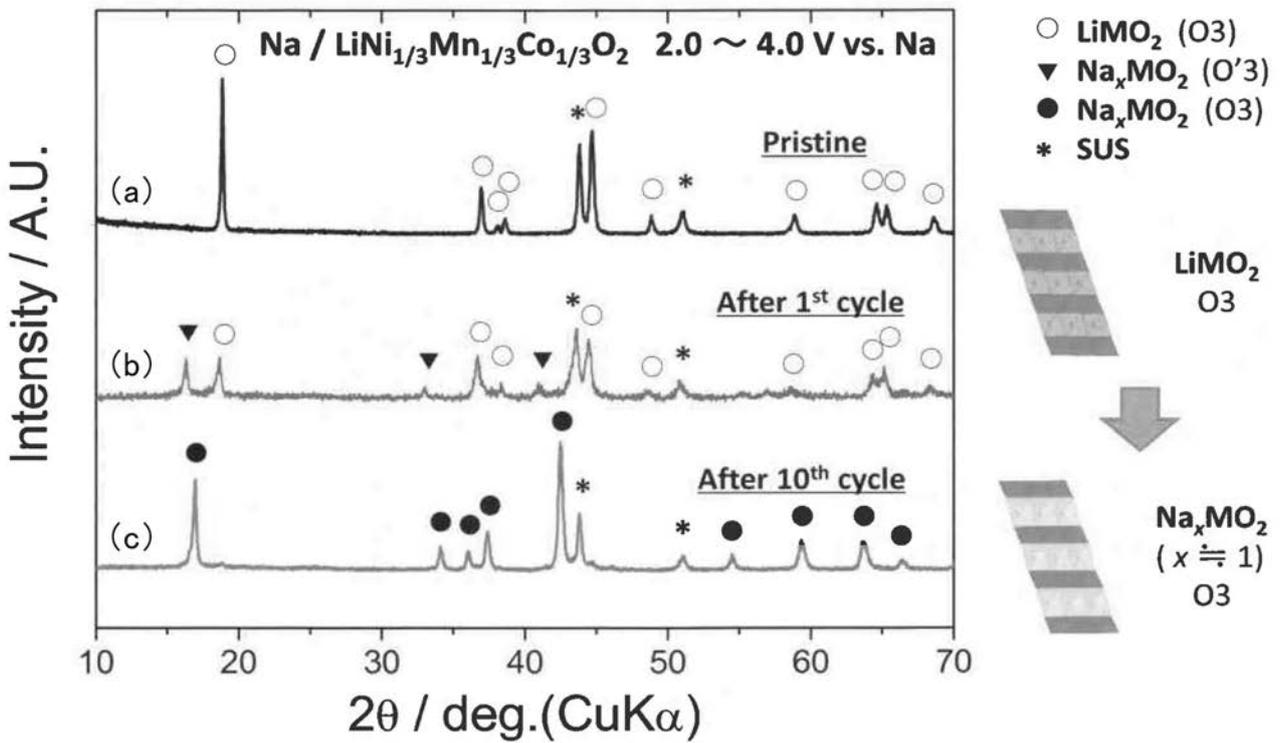
【図1】



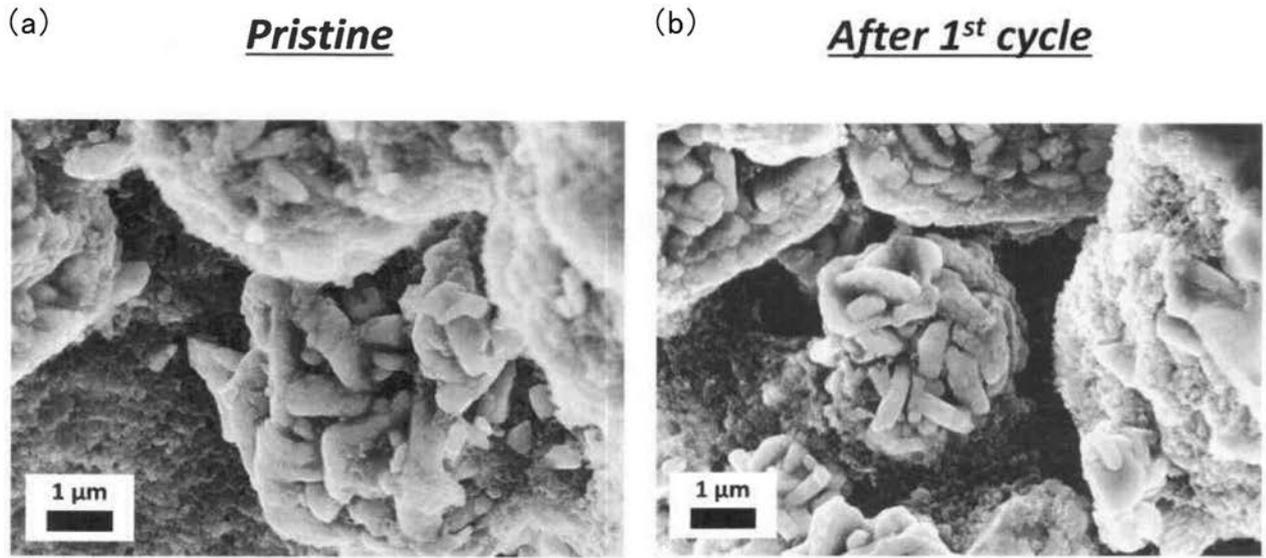
【 図 2 】



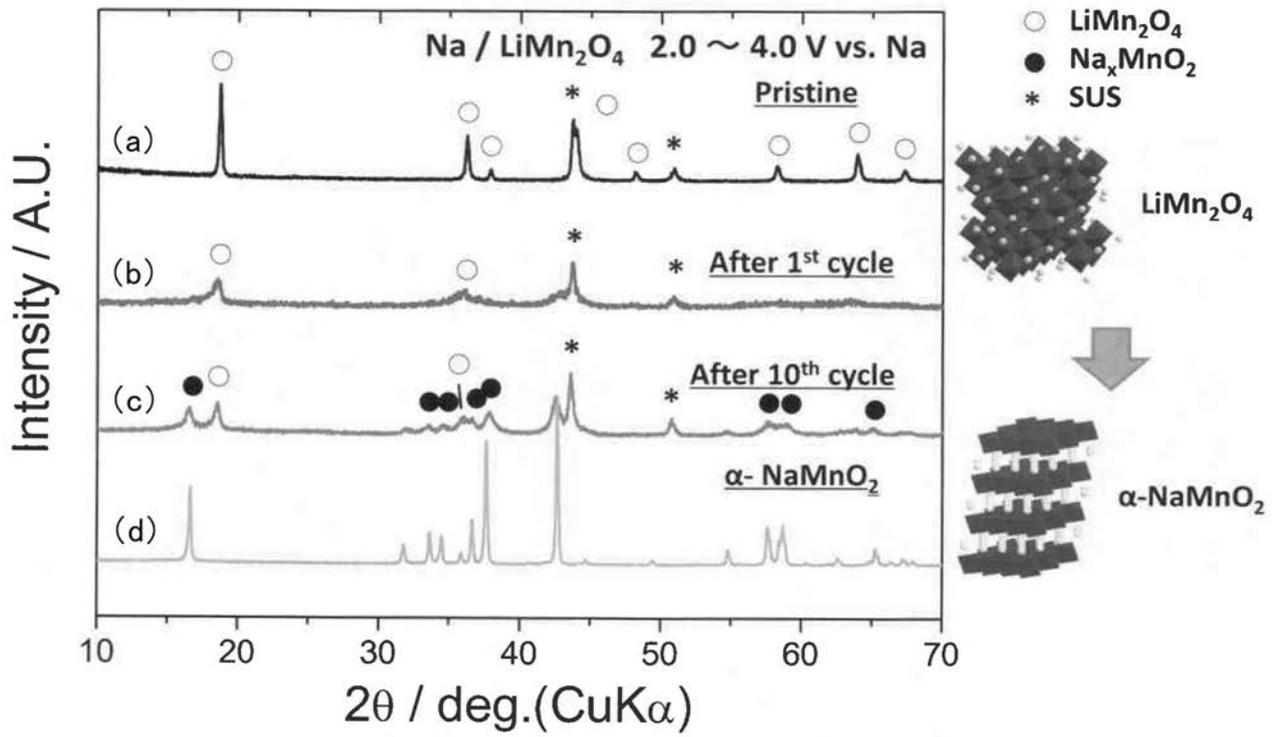
【 図 3 】



【 図 4 】



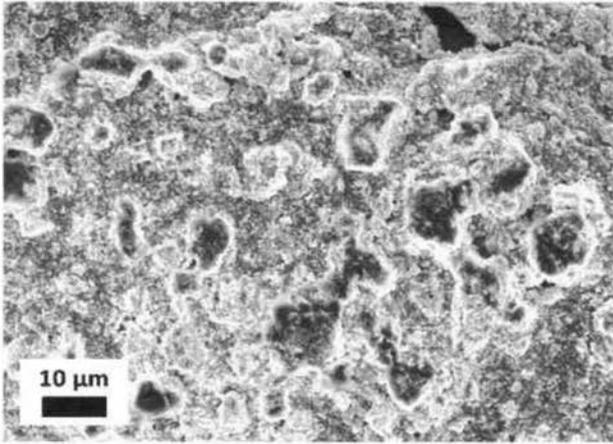
【 図 5 】



【 図 6 】

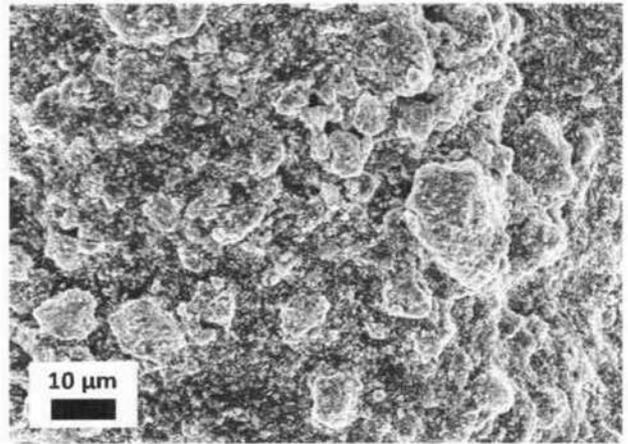
(a)

Pristine



(b)

After 1st cycle



フロントページの続き

(72)発明者 藪内 直明

東京都新宿区神楽坂 1 - 3 学校法人東京理科大学内

(72)発明者 矢野 雅也

富山県射水市寺塚原 8 1 2

(72)発明者 久世 智

茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ14 AK03 AL04 AL06 AL13 AM02 AM03 AM04 AM07

AM12 AM16 HJ02

5H050 AA08 AA19 BA15 CA07 CA08 CA09 CB02 CB04 CB05 CB07

CB12 HA02