

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5142544号
(P5142544)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 4
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 3

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-26697 (P2007-26697)	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成19年2月6日(2007.2.6)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2007-287661 (P2007-287661A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成19年11月1日(2007.11.1)	(74) 代理人	100098305
審査請求日	平成22年1月7日(2010.1.7)		弁理士 福島 祥人
(31) 優先権主張番号	特願2006-75979 (P2006-75979)	(72) 発明者	井上 尊夫
(32) 優先日	平成18年3月20日(2006.3.20)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	齊藤 元治
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	藤本 正久
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナトリウムおよび遷移金属を含む酸化物からなる正極と、負極と、非水電解質とを備え、
前記酸化物は、 $Na_a Li_b Mn_x Co_c O_{2\pm}$ を含み、前記 a は 0.6 以上 1.1 以下であり、前記 b は 0 以上 0.5 以下であり、前記 x および前記 c は 0 より大きく 1 以下であり、前記 x と前記 c との和は 0.9 以上 1.1 以下であり、前記 \pm は 0 以上 0.1 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記 b は 0 よりも大きいことを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記非水電解質は、ナトリウム塩を含むことを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記非水電解質は、六フッ化リン酸ナトリウムを含むことを特徴とする請求項3記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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 (LiNiO_2)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 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、 $150 \sim 180 \text{ mA h / g}$ の放電容量、約 4 V の電位および約 260 mA h / 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 (LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) 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) を作製しにくい。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、 4 V の電位を得ることができるが、 $100 \sim 120 \text{ mA h / g}$ 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 3 V 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】

本発明の目的は、高い放電容量密度を安定に得ることができる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】

10

20

30

40

50

【0013】

(1) 本発明に係る非水電解質二次電池は、ナトリウムおよび遷移金属を含む酸化物からなる正極と、負極と、非水電解質とを備え、遷移金属は、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルよりなる群から選択される2種以上を含むものである。

【0014】

本発明に係る非水電解質二次電池においては、正極がナトリウムおよび遷移金属を含む酸化物からなり、ナトリウムイオンが正極と負極との間で移動することにより充電および放電が行われる。

【0015】

この場合、酸化物に含まれる遷移金属が、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルよりなる群から選択される2種以上を含むことにより、酸化物の層状構造が安定に形成される。それにより、正極においてナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出され、高い放電容量密度を安定に得ることができる。

10

【0016】

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。

【0017】

(2) 酸化物は、 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_{2\pm}$ を含み、Mは、鉄、コバルトおよびニッケルよりなる群から選択される1種以上を含み、aは0.6以上1.1以下であり、bは0以上0.5以下であり、xとyとの和は0.9以上1.1以下であり、 \pm は0以上0.1以下であってもよい。

20

【0018】

この場合、酸化物がマンガンを含むことにより、高電位で酸化および還元を行なうことが可能となる。そのため、非水電解質二次電池のエネルギー密度を増加させることができるとともに、良好なサイクル特性を維持することができる。また、マンガンは資源量が豊富なため安価である。そのため、低コストで、非水電解質二次電池のエネルギー密度の増加および良好なサイクル特性の維持が可能となる。

【0019】

また、aが0.6以上であることにより、吸蔵および放出可能なナトリウムイオンが十分に存在し、高い放電容量を得ることができる。さらに、aが1.1以下であることにより、ナトリウム酸化物およびナトリウム水酸化物が過剰に生成されることが防止され、これらに起因する非水電解質二次電池内への水分の持込が防止される。したがって、電池特性の低下が防止される。

30

【0020】

また、xとyとの和が0.9以上1.1以下であることにより、酸化物の基本骨格が安定化されるため、高いエネルギー密度および良好なサイクル特性を維持することができる。

【0021】

また、 \pm が0以上0.1以下であることにより、高いエネルギー密度および良好なサイクル特性を維持することができる。

40

【0022】

(3) 酸化物は、 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Mn}_x\text{Co}_c\text{O}_{2\pm}$ を含み、aは0.6以上1.1以下であり、bは0以上0.5以下であり、xおよびcは0より大きく1以下であり、xとcとの和は0.9以上1.1以下であり、 \pm は0以上0.1以下であってもよい。

【0023】

この場合、酸化物がマンガンおよびコバルトを含むことにより、マンガンまたはコバルトを単独で含む場合よりも酸化物の結晶構造が安定化される。また、コバルトを含むことにより、マンガンを単独で含む場合に比べて、より高電位で酸化および還元を行うことが可能となる。そのため、非水電解質二次電池のエネルギー密度を増加させることができるとともに、良好なサイクル特性を維持することができる。

50

【0024】

また、 a が0.6以上であることにより、吸蔵および放出可能なナトリウムイオンが十分に存在し、高い放電容量を得ることができる。さらに、 a が1.1以下であることにより、ナトリウム酸化物およびナトリウム水酸化物が過剰に生成されることが防止され、これらに起因する非水電解質二次電池内への水分の持込が防止される。したがって、電池特性の低下が防止される。

【0025】

また、 x と c との和が0.9以上1.1以下であることにより、酸化物の基本骨格が安定化されるため、高いエネルギー密度および良好なサイクル特性を維持することができる。

10

【0026】

また、 b が0以上0.1以下であることにより、高いエネルギー密度および良好なサイクル特性を維持することができる。

【0027】

(4) b は0よりも大きくてもよい。この場合、リチウムが添加されることにより、酸化物の作製が容易となる。

【0028】

(5)非水電解質は、ナトリウム塩を含んでもよい。この場合、リチウムイオン等と比べてナトリウムイオンは小さいエネルギーで溶媒から引き離されるため、正極への挿入時に、正極の劣化を抑制することができる。したがって、良好なサイクル特性を維持することができる。

20

【0029】

(6)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、六フッ化リン酸ナトリウムは熱安定性に優れており、爆発等の危険性が低い。したがって、非水電解質二次電池の使用時における安全性が確保される。

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、正極において、酸化物の層状構造が安定に形成される。それにより、高い放電容量密度を安定に得ることができる。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。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本実施の形態に係る非水電解質二次電池について説明する。本実施の形態に係る非水電解質二次電池は、正極、負極および非水電解質により構成され、正極と負極との間におけるナトリウムイオンの移動により充放電を行う。

【0032】

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。

【0033】

(1)正極の作製

正極活物質は、ナトリウム含有遷移金属酸化物($\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$)を含む。上記 M はマンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)およびニッケル(Ni)のうち少なくとも2種を含む。

40

【0034】

なお、ナトリウム含有遷移金属酸化物中のナトリウム(Na)の量が多すぎると、ナトリウム含有遷移金属酸化物の基本骨格内に留まらない余剰のナトリウム酸化物またはナトリウム水酸化物が生成される。それにより、ナトリウム酸化物またはナトリウム水酸化物により正極活物質が高い吸湿性を有することになる。その結果、多くの水が非水電解質二次電池内に持ち込まれ、電池特性が低下する。

【0035】

50

一方、ナトリウム含有遷移金属酸化物中のナトリウム量が少なすぎると、吸蔵および放出可能なナトリウムイオンの量が少なくなり、高い放電容量を得ることができない。

【0036】

例えば、正極活物質としてマンガン酸ナトリウム (Na_aMnO_2) を用いる場合の理論容量は、上記 a が 1 の場合に約 240mAh/g であり、 a が 0.6 の場合に約 144mAh/g であり、 a が 0.5 の場合に約 120mAh/g である。このように、ナトリウム量の減少に伴って、理論容量が低下する。

【0037】

したがって、水分による電池特性の低下を防止しかつ高い放電容量を得るためには、上記 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$ における a が、0.6 以上 1.1 以下であることが好ましい。

10

【0038】

また、本実施の形態では、ナトリウム含有遷移金属酸化物がリチウムを含む。この場合、リチウムを添加することにより酸化物の作製が容易となる。ただし、リチウム量がナトリウムイオンに比べて多すぎると、正極と負極との間でナトリウムイオンを移動させて充放電を行う本発明の目的から逸脱する。また、リチウム量が多いと、ナトリウム含有遷移金属に含まれる 1 価金属の総量が多くなり、安定な結晶構造を維持できなくなる。

【0039】

そのため、上記 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$ における b は、0 以上 0.5 以下であることが好ましい。なお、酸化物を容易に作製できるのであればリチウムを添加しなくてもよい。

20

【0040】

また、上記 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$ における x は、0.9 以上 1.1 以下であることが好ましく、1 であることがより好ましい。この場合、ナトリウム含有遷移金属酸化物の基本骨格が安定化されるため、高いエネルギー密度および良好なサイクル特性を維持することができる。

【0041】

また、ナトリウム含有遷移金属酸化物に含有される酸素量が多すぎると、遷移金属 (M) やアルカリ金属 (Na) が存在すべきサイトが、酸素により占有されるおそれがある。一方、酸素量が少なすぎると、酸素欠損型の酸化物となり、結晶構造に欠陥を多く含むことになる。経験的に、上記 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$ において、 a が 0 以上 0.1 以下である場合に高いエネルギー密度および良好なサイクル特性が維持できることがわかっており、酸素量はこの範囲にあることが好ましい。

30

【0042】

また、ナトリウム含有遷移金属酸化物 ($\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$) の M としてマンガン (Mn) を含む場合、高電位で酸化および還元を行なうことが可能となる。そのため、非水電解質二次電池のエネルギー密度を増加させることができるとともに、良好なサイクル特性を維持することができる。また、マンガンは資源量が豊富なため安価である。そのため、低コストで、非水電解質二次電池のエネルギー密度の増加および良好なサイクル特性の維持が可能となる。

40

【0043】

さらに、ナトリウム含有遷移金属酸化物 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$ の M としてマンガン (Mn) およびコバルト (Co) を含む場合、マンガンまたはコバルトを単独で含む場合よりも結晶構造が安定化される。また、コバルトを含有することにより、マンガンを単独で含む場合よりもさらに高電位で酸化および還元を行なうことが可能となるため、エネルギー密度のさらなる増加およびより良好なサイクル特性の維持が可能となる。

【0044】

なお、上記ナトリウム含有遷移金属酸化物の基本骨格にチタン、バナジウム、クロム、銅、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、セリウム、ネオジウム等を添加してもよい。

50

【 0 0 4 5 】

また、上記正極活物質を作製する際に、導電剤を添加してもよい。正極活物質が導電性を有する場合には、導電剤を添加することによりさらに導電性を向上させ、良好な充放電特性を得ることができる。また、正極活物質の導電性が低い場合には、導電剤を用いることにより正極として確実に機能させることができる。

【 0 0 4 6 】

導電剤としては、導電性を有する材料であればよく、特に導電性が優れている酸化物、炭化物、窒化物および炭素材料の少なくとも1種を用いることができる。酸化物としては、酸化スズ、酸化インジウム等が挙げられる。炭化物としては、炭化タングステン、炭化ジルコニウムが挙げられる。窒化物としては、窒化チタン、窒化タンタル等が挙げられる。

10

【 0 0 4 7 】

なお、このように導電剤を添加する場合、その添加量が少ないと、正極における導電性を十分に向上させることが困難となる一方、添加量が多いと、正極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、導電剤の添加量は、正極の全体の0～30重量%以下、好ましくは、0～20重量%以下、より好ましくは、0～10重量%以下の範囲になるようにする。

【 0 0 4 8 】

電極に添加するバインダーは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、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、スチレンーブタジエンラバーおよびカルボキシメチルセルロースから選択される1種以上を用いることができる。

20

【 0 0 4 9 】

電極に添加するバインダーの量が多いと、正極に含まれる活物質の割合が小さくなるため、高いエネルギー密度が得られなくなる。そのため、バインダーの量が全体の0重量%以上30重量%以下、好ましくは、0重量%以上20重量%以下、より好ましくは、0重量%以上10重量%以下の範囲になるようにする。

【 0 0 5 0 】

(2) 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(ナトリウム塩)を溶解させたものを用いることができる。

30

【 0 0 5 1 】

なお、非水溶媒に溶解させる電解質塩としては、以下の理由により、リチウム塩を用いるよりもナトリウム塩を用いる方が好ましい。

【 0 0 5 2 】

水系における無限希釈状態を考えた場合、裸のイオン(溶媒和されていない状態のイオン)の大きさが大きいほど、水和する水分子の数が少なくなる。すなわち、裸のイオンの大きさが大きいほど、溶媒和数が小さくなる。

【 0 0 5 3 】

このことから、非水系においても同様に、裸のイオンの大きさが大きいほど、溶媒和数が小さくなる傾向があると考えられる。ここで、ナトリウムイオン(Na^+)の大きさは、リチウムイオン(Li^+)の大きさよりも大きい。そのため、ナトリウム塩を溶質として用いた非水溶液は、リチウム塩を溶質として用いた非水溶液より、溶媒和数が小さくなると考えられる。

40

【 0 0 5 4 】

正極にイオンが挿入される際には、溶媒和しているイオンが溶媒から引き離される。この場合、溶媒和エネルギー(溶媒和しているイオンを溶媒から引き離すために必要なエネルギー)が小さいほど、正極表面の劣化が抑制され、サイクル特性が高くなると考えられる。

【 0 0 5 5 】

50

溶媒和エネルギーは溶媒和数が大きいほど高くなる。すなわち、リチウム塩を用いた場合よりもナトリウム塩を用いた場合の方が、溶媒和エネルギーが小さくなり、サイクル特性に関して有利になると考えられる。

【0056】

なお、過酸化物である NaClO_4 は安全性に難があるため、電池用の電解質には不向きであり、 PF_6 等の熱安定性の高いアニオンを持つナトリウム塩を用いることが望ましい。

【0057】

非水溶媒としては、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、アミド類等およびこれらの組み合わせからなるものが挙げられる。

10

【0058】

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。

【0059】

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。

20

【0060】

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-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、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。

【0061】

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、メトキシトルエン、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*-ジメトキシベンゼン、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。

30

【0062】

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。

40

【0063】

電解質塩としては、例えば NaBF_4 、 NaPF_6 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 NaAsF_6 ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸ナトリウム等を用いることができる。

【0064】

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もよい。

【0065】

(3) 負極の構成

50

負極材料としては、ナトリウム金属またはナトリウムと合金化する金属を用いることができる。ナトリウムと合金化する金属としては、例えばゲルマニウム (Ge)、すず (Sn)、ビスマス (Bi) またはインジウム (In) 等が挙げられる。

【0066】

(4) 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。

【0067】

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。

【0068】

図1に示すように、不活性雰囲気下において上記正極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上記負極2にリードを取り付ける。

【0069】

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としての非水電解質二次電池を作製する。

【0070】

なお、本実施の形態の非水電解質二次電池においては、参照極3を基準とする正極1の電位が、例えば4.75Vに達するまで充電を行っても、非水電解質5の分解が少なく、良好なサイクル特性を得ることができる。これは、ナトリウムイオンが非水電解質5と反応することにより正極活物質の表面に安定な被膜が生成されることによるものであると推察される。

【0071】

(5) 本実施の形態における効果

本実施の形態では、正極と負極との間でナトリウムイオンを移動させることにより、充電および放電が行われる。正極においては、正極活物質として、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルのうち少なくとも2種をMを含むナトリウム含有遷移金属酸化物 ($\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$) が用いられる。

【0072】

この場合、ナトリウム含有遷移金属酸化物による層状構造が正極において安定に形成され、ナトリウムイオンが十分に吸蔵および放出される。それにより、高い放電容量密度を安定に得ることができる。

【0073】

特に、上記Mにマンガンおよびコバルトを用いることにより、より高い放電容量密度を得ることができる。

【0074】

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。

【0075】

また、本実施の形態では、非水電解質の電解質塩として、例えば六フッ化リン酸ナトリウム (NaPF_6) を用いる。六フッ化リン酸ナトリウムは、過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) 等の過酸化物に比べて、熱安定性に優れており、爆発等の危険性が低い。したがって、非水電解質二次電池の安全性が確保される。

【実施例】

【0076】

(A) 実施例1~3および比較例1, 2

実施例1~3および比較例1, 2においては、種々の組成の正極活物質を用いて非水電解質二次電池の試験セルを作製し、充放電特性を調べた。

【0077】

10

20

30

40

50

(a) 実施例 1

(a-1) 正極活物質の作製

正極活物質の出発原料として炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、酸化マンガン (Mn_2O_3) および酸化コバルト (Co_3O_4) を用いた。

【0078】

これら炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、酸化マンガン (Mn_2O_3) および酸化コバルト (Co_3O_4) をこの順で 2 : 1 : 1.5 : 1 のモル数の比で混合した。この場合、ナトリウム (Na)、マンガン (Mn) およびコバルト (Co) の組成比が $\text{Na} : \text{Mn} : \text{Co} = 0.7 : 0.5 : 0.5$ となる。

【0079】

上記の原料を混合することにより得た正極活物質の粉末をペレット (小粒) 状に成型した。その後、この正極活物質に対して 700 の空气中で 10 時間仮焼成を行い、800 の空气中で 20 時間の本焼成を行った。

【0080】

(a-2) 正極活物質の XRD 測定

次に、本焼成を行うことにより得た正極活物質を XRD (X 線回折装置) により測定した。

【0081】

図 2 (a) には、本焼成により得た正極活物質の測定結果が示される。図 2 (b) には、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 X 線回折データのうち結晶系 (結晶構造) が六方晶系であるカード番号 270751 のマンガン酸ナトリウム ($\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$) の X 線回折データが示されている。なお、XRD 測定は、X 線源として銅 (Cu) を使い、使用電圧および使用電流をそれぞれ 40 kV および 40 mA とし、5 度 / 分のスキャン速度で 2 (10 度 ~ 80 度) の範囲を測定した。

【0082】

図 2 に示す XRD 測定の結果、本焼成により得た正極活物質は、 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ と同様な六方晶の結晶構造を有していることがわかった。

【0083】

(a-3) 正極および負極の作製

導電剤としてアセチレンブラックを用い、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いた。なお、ポリフッ化ビニリデンは、N-メチル-2-ピロリドン溶液に 10 重量% の割合で溶解させた状態で用いた。正極活物質、アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンの重量比がこの順で 80 : 10 : 10 となるように各材料を混合し、正極スラリーを作製した。

【0084】

続いて、ドクターブレード法により、作製したスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布した後、乾燥させ、圧延ローラにより圧延することによって正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層を形成しなかった正極集電体の領域上にアルミニウムの集電タブを取り付けた。その後、110 の真空中で乾燥させ、成型を施すことにより正極 1 (作用極) を得た。

【0085】

また、負極 2 (対極) および参照極 3 にはナトリウム金属を用いた。

【0086】

(a-4) 非水電解質の作製

非水電解質 5 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体積比 30 : 70 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 (NaPF_6) を 1 mol / l の濃度になるように添加したものをを用いた。

【0087】

以上の正極 1、負極 2、参照極 3 および非水電解質 5 を用いて、上記実施の形態 (図 1

10

20

30

40

50

)に基づいて非水電解質二次電池の試験セルを作製した。

【0088】

(a-5) 充放電試験

作製した非水電解質二次電池において、0.4 mAの定電流で参照極3を基準とする正極1の電位が4.8 Vに達するまで充電を行った後、0.4 mAの定電流で上記電位が1.5 Vに達するまで放電を行うサイクルを2サイクル実施した。その結果を図3に示す。

【0089】

図3からわかるように、実施例1の非水電解質二次電池では、1サイクル目に173 mA h/gの放電容量密度が得られた。また、2サイクル目においても、150 mA h/g以上の放電容量密度が得られた。

10

【0090】

これにより、実施例1の非水電解質二次電池においては、可逆的な充放電を行うことができるとともに、高い放電容量密度を得ることが可能であることがわかった。

【0091】

(b) 実施例2

(b-1) 正極活物質の作製

正極活物質の出発原料として、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、酸化マンガン(Mn_2O_3)および酸化コバルト(Co_3O_4)を用いた。

【0092】

これら炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、酸化マンガン(Mn_2O_3)および酸化コバルト(Co_3O_4)をこの順で2.1:0.3:1.5:1のモル数の比で混合した。この場合、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)、マンガン(Mn)およびコバルト(Co)の組成比がNa:Li:Mn:Co=0.7:0.1:0.5:0.5となる。

20

【0093】

上記の原料を混合することにより得た正極活物質の粉末をペレット(小粒)状に成型した。その後、この正極活物質に対して700の空气中で10時間仮焼成を行い、800の空气中で20時間の本焼成を行った。

【0094】

(b-2) 正極活物質のXRD測定

次に、本焼成を行うことにより得た正極活物質を、実施例1と同様に、XRD(X線回折装置)により測定した。

30

【0095】

図4は、正極活物質のXRD測定の測定結果を示したグラフである。

【0096】

図4に示すXRD測定の結果、本焼成により得た正極活物質は、図2(b)に示したマンガン酸ナトリウム($\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$)と同様な六方晶の結晶系を有していることがわかった。

【0097】

(b-3) 非水電解質二次電池の作製

上記の正極活物質を用いる点を除いて、実施例1と同様に正極1を作製した。また、実施例1と同様に、負極2、参照極3および非水電解質5を作製し、これらを用いて、非水電解質二次電池の試験セルを作製した。

40

【0098】

(b-4) 充放電試験

作製した非水電解質二次電池において、0.4 mAの定電流で参照極3を基準とする正極1の電位が4.6 Vに達するまで充電を行った後、0.4 mAの定電流で上記電位が1.5 Vに達するまで放電を行うサイクルを2サイクル実施した。その結果を図5に示す。

【0099】

図5からわかるように、実施例2の非水電解質二次電池では、1サイクル目に169 m

50

A h / g の放電容量密度が得られた。また、2 サイクル目においても、150 m A h / g 以上の放電容量密度が得られた。

【0100】

これにより、実施例2の非水電解質二次電池においては、可逆的な充放電を行うことができるとともに、高い放電容量密度を得ることが可能であることがわかった。

【0101】

(c) 実施例3

(c-1) 正極活物質の作製

正極活物質の出発原料として、上記実施例2と同様に、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化マンガン (Mn_2O_3) および酸化コバルト (Co_3O_4) を用いた。

10

【0102】

これら炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化マンガン (Mn_2O_3) および酸化コバルト (Co_3O_4) をこの順で2.1 : 0.6 : 1.5 : 1 のモル数の比で混合した。この場合、ナトリウム (Na)、リチウム (Li)、マンガン (Mn) およびコバルト (Co) の組成比が Na : Li : Mn : Co = 0.7 : 0.2 : 0.5 : 0.5 となる。

【0103】

上記の原料を混合することにより得た正極活物質の粉末をペレット (小粒) 状に成型した。その後、この正極活物質に対して700 の空気中で10時間仮焼成を行い、800 の空気中で20時間の本焼成を行った。

20

【0104】

(c-2) 正極活物質のXRD測定

次に、本焼成を行うことにより得た正極活物質を、実施例1と同様に、XRD (X線回折装置) により測定した。

【0105】

図6は、正極活物質のXRD測定の測定結果を示したグラフである。

【0106】

図6に示すXRD測定の結果、本焼成により得た正極活物質が、図2(b)に示したマンガン酸ナトリウム ($\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$) と同様な六方晶の結晶系を有していることがわかった。

30

【0107】

(c-3) 非水電解質二次電池の作製

上記の正極活物質を用いる点を除いて、実施例1と同様に正極1を作製した。また、実施例1と同様に、負極2、参照極3および非水電解質5を作製し、これらを用いて、非水電解質二次電池の試験セルを作製した。

【0108】

(c-4) 充放電試験

作製した非水電解質二次電池において、0.4 mA の定電流で参照極3を基準とする正極1の電位が4.6 V に達するまで充電を行った後、0.4 mA の定電流で上記電位が1.5 V に達するまで放電を行った。その結果を図7に示す。

40

【0109】

図7からわかるように、実施例3の非水電解質二次電池においては、160 m A h / g の放電容量密度が得られた。

【0110】

(d) 比較例1

(d-1) 正極活物質の作製

正極活物質の出発原料として、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) および酸化コバルト (Co_3O_4) を用いた。

【0111】

50

これら炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) および酸化コバルト (Co_3O_4) を 2 : 1 : 2 のモル数の比で混合した。この場合、ナトリウム (Na) およびコバルト (Co) の組成比が $\text{Na} : \text{Co} = 0.7 : 1$ となる。

【0112】

上記の原料を混合することにより得た正極活物質の粉末をペレット (小粒) 状に成型した。その後、この正極活物質に対して 700 の空气中で 10 時間仮焼成を行い、800 の空气中で 20 時間の本焼成を行った。

【0113】

(d-2) 非水電解質二次電池の作製

上記の正極活物質を用いる点を除いて、実施例 1 と同様に正極 1 を作製した。また、実施例 1 と同様に、負極 2、参照極 3 および非水電解質 5 を作製し、これらを用いて、非水電解質二次電池の試験セルを作製した。

10

【0114】

(d-3) 充放電試験

作製した非水電解質二次電池において、0.4 mA の定電流で参照極 3 を基準とする正極 1 の電位が 4.5 V に達するまで充電を行った後、0.4 mA の定電流で上記電位が 2.3 V に達するまで放電を行った。その結果を図 8 に示す。

【0115】

図 8 からわかるように、比較例 1 の非水電解質二次電池においては、104 mAh/g の放電容量密度が得られた。また、実施例 1 ~ 3 の充放電曲線はなだらかな勾配を描いたが、比較例 1 の充放電曲線には複数のプラトーが現れた。

20

【0116】

(e) 比較例 2

(e-1) 正極活物質の作製

正極活物質の出発原料として、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) および酸化マンガン (Mn_2O_3) を用いた。

【0117】

これら炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) および酸化マンガン (Mn_2O_3) をこの順で 0.7 : 1 のモル数の比で混合した。この場合、ナトリウム (Na) およびマンガン (Mn) の組成比が $\text{Na} : \text{Mn} = 0.7 : 1$ となる。

30

【0118】

上記の原料を混合することにより得た正極活物質の粉末をペレット (小粒) 状に成型した。その後、この正極活物質に対して 700 の空气中で 10 時間仮焼成を行い、800 の空气中で 20 時間の本焼成を行った。

【0119】

(e-2) 非水電解質二次電池の作製

上記の正極活物質を用いる点を除いて、実施例 1 と同様に正極 1 を作製した。また、実施例 1 と同様に、負極 2、参照極 3 および非水電解質 5 を作製し、これらを用いて、非水電解質二次電池の試験セルを作製した。

【0120】

(e-3) 充放電試験

作製した非水電解質二次電池において、0.4 mA の定電流で参照極 3 を基準とする正極 1 の電位が 4.5 V に達するまで充電を行った後、0.4 mA の定電流で上記電位が 1.5 V に達するまで放電を行った。その結果を図 9 に示す。

40

【0121】

図 9 からわかるように、比較例 2 の非水電解質二次電池においては、153 mAh/g の放電容量密度が得られた。また、比較例 2 では、平均放電電位が実施例 1 ~ 3 に比べて低くなった。

【0122】

(f) 実施例 1 ~ 3 および比較例 1, 2 における評価

50

正極活物質としてナトリウム含有遷移金属酸化物 ($\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$) を用いることにより、高い放電容量密度が得られることがわかった。また、上記Mとして、マンガンおよびコバルトを用いた実施例1~3では、マンガンまたはコバルトを単独で用いた比較例1, 2と比べて、より高い放電容量密度が得られることがわかった。

【0123】

なお、リチウムを含まない実施例1(上記 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_x\text{O}_{2\pm}$ において、 $b=0$ の場合)においても、十分な効果が得られることがわかった。

【0124】

(B) 実施例4および実施例5

実施例4および実施例5においては、非水電解質にナトリウム塩を添加した場合およびリチウム塩を添加した場合について、充放電特性を調べた。

10

【0125】

(g) 実施例4

(g-1) 正極活物質の作製

正極活物質の出発原料として、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化マンガン (Mn_2O_3) および酸化コバルト (Co_3O_4) を用いた。

【0126】

これら炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化マンガン (Mn_2O_3) および酸化コバルト (Co_3O_4) をこの順で2.1:0.3:1.5:1のモル数の比で混合した。この場合、ナトリウム (Na)、リチウム (Li)、マンガン (Mn) およびコバルト (Co) の組成比が $\text{Na}:\text{Li}:\text{Mn}:\text{Co}=0.7:0.1:0.5:0.5$ となる。

20

【0127】

上記の原料を混合することにより得た正極活物質の粉末をペレット(小粒)状に成型した。その後、この正極活物質に対して700の空气中で10時間仮焼成を行い、800の空气中で20時間の本焼成を行った。

【0128】

(g-2) 正極および負極の作製

導電剤としてアセチレンブラックを用い、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いた。なお、ポリフッ化ビニリデンは、N-メチル-2-ピロリドン溶液に10重量%の割合で溶解させた状態で用いた。正極活物質、アセチレンブラックおよびポリフッ化ビニリデンの重量比がこの順で90:5:5となるように各材料を混合し、正極スラリーを作製した。

30

【0129】

続いて、ドクターブレード法により、作製したスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布した後、乾燥させ、圧延ローラにより圧延することによって正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層を形成しなかった正極集電体の領域上にアルミニウムの集電タブを取り付けた。その後、110の真空中で乾燥させ、成型を施すことにより正極1(作用極)を得た。

【0130】

また、負極2(対極)および参照極3にはナトリウム金属を用いた。

40

【0131】

(g-3) 非水電解質の作製

非水電解質5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体積比30:70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 (NaPF_6) を1mol/lの濃度になるように添加したものをを用いた。

【0132】

以上の正極1、負極2、参照極3および非水電解質5を用いて、上記実施の形態(図1)に基づいて非水電解質二次電池の試験セルを作製した。

【0133】

50

(g-4) 充放電試験

作製した非水電解質二次電池において、0.4 mA の定電流で参照極 3 を基準とする正極 1 の電位が 4.67 V に達するまで充電を行った後、0.4 mA (0.05 It) の定電流で上記電位が 1.67 V に達するまで放電を行うサイクルを 3 サイクル実施した。

【0134】

その結果、1 サイクル目に 167 mAh/g の放電容量密度が得られ、3 サイクル目に 165 mAh/g の放電容量密度が得られた。これにより、3 サイクルでの容量維持率が 98.8% となった。

【0135】

(h) 実施例 5

(h-1) 非水電解質二次電池の作製

上記実施例 4 と同様に正極 1 を作製した。非水電解質 5 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体積比 30 : 70 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リチウム (LiPF₆) を 1 mol/l の濃度になるように添加したものをを用いた。また、負極 2 および参照極 3 にはリチウム金属を用いた。

【0136】

以上の正極 1、負極 2、参照極 3 および非水電解質 5 を用いて、非水電解質二次電池の試験セルを作製した。

【0137】

(h-2) 充放電試験

作製した非水電解質二次電池において、0.475 mA の定電流で参照極 3 を基準とする正極 1 の電位が 5.0 V に達するまで充電を行った後、0.475 mA (0.05 It) の定電流で上記電位が 2.0 V に達するまで放電を行うサイクルを 3 サイクル実施した。

【0138】

その結果、1 サイクル目に 220 mAh/g の放電容量密度が得られ、3 サイクル目に 205 mAh/g の放電容量密度が得られた。これにより、3 サイクルでの容量維持率が 93.2% となった。

【0139】

(i) 実施例 4 および実施例 5 における評価

非水電解質が六フッ化リン酸ナトリウム等のナトリウム塩を含む場合には、六フッ化リン酸リチウム等のリチウム塩を含む場合よりも容量維持率が高くなることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0140】

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。

【図面の簡単な説明】

【0141】

【図 1】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。

【図 2】実施例 1 の正極活物質の XRD 測定の結果を示したグラフである。

【図 3】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 4】実施例 2 の正極活物質の XRD 測定の結果を示したグラフである。

【図 5】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 6】実施例 3 の正極活物質の XRD 測定の結果を示したグラフである。

【図 7】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。

【図 8】比較例 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 9】比較例 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。

【符号の説明】

【0142】

1 正極

10

20

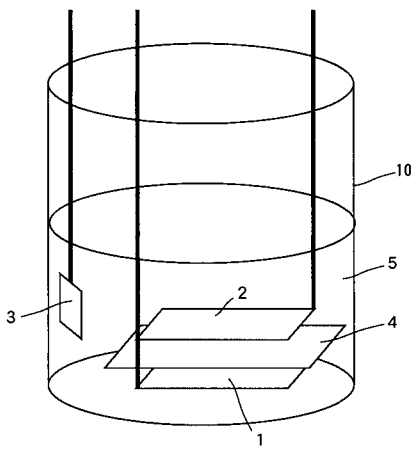
30

40

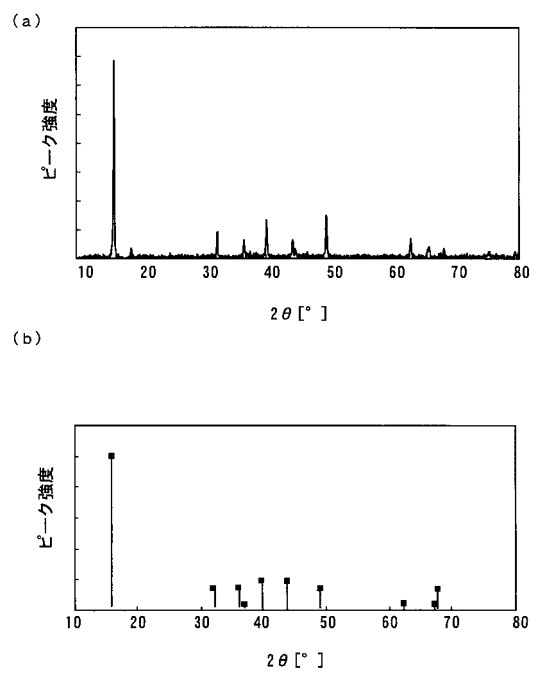
50

- 2 負極
- 3 参照極
- 4 セパレータ
- 5 非水電解質
- 10 セル容器

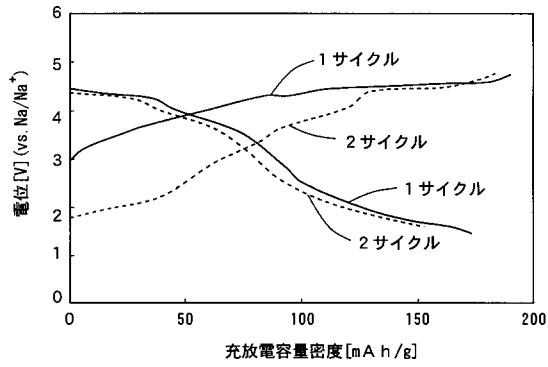
【図1】



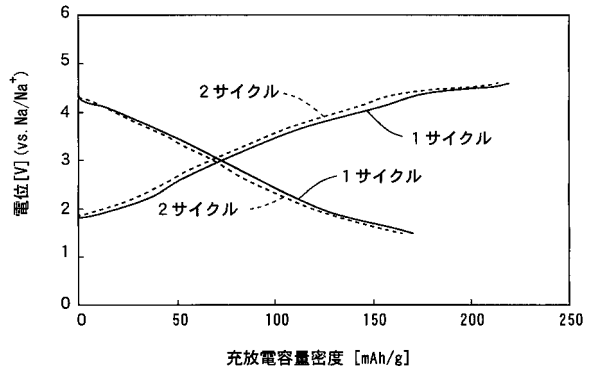
【図2】



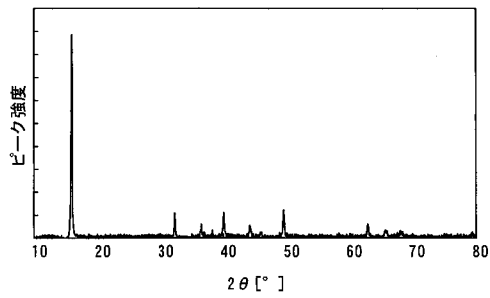
【 図 3 】



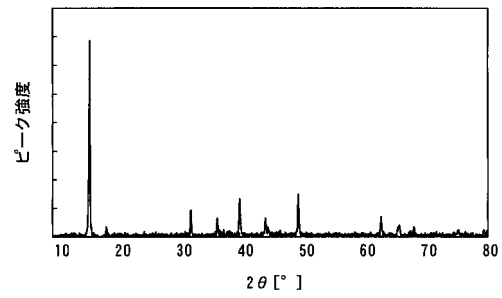
【 図 5 】



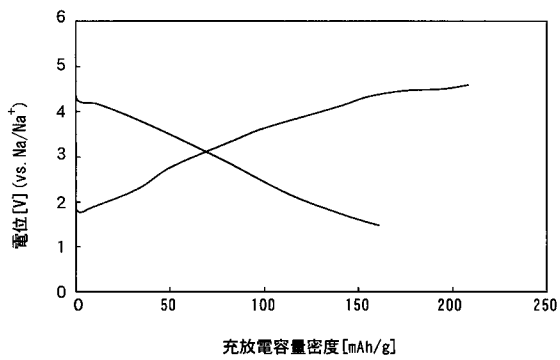
【 図 4 】



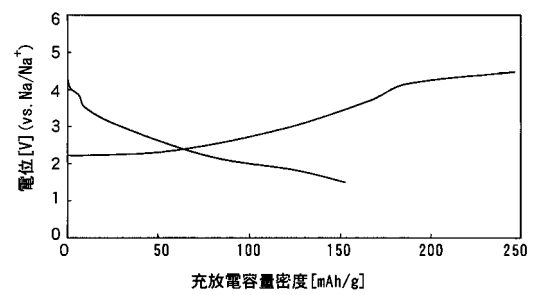
【 図 6 】



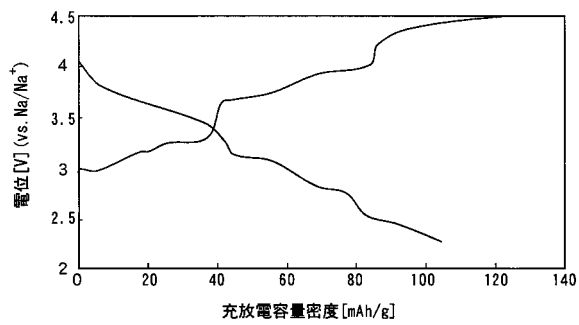
【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 板谷 昌治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特許第4832229(JP, B2)
特開平11-040156(JP, A)
特開2004-323331(JP, A)
特開平10-255795(JP, A)
特開2001-250552(JP, A)
特開平05-074451(JP, A)
特開平11-317226(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/525
H01M 10/054
H01M 4/505
H01M 10/0568