



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104364946 B

(45)授权公告日 2018.01.05

(21)申请号 201380030591.0

(22)申请日 2013.05.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104364946 A

(43)申请公布日 2015.02.18

(30)优先权数据
2012-132810 2012.06.12 JP
2012-250516 2012.11.14 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/063217 2013.05.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/187160 JA 2013.12.19

(73)专利权人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县

(72)发明人 野濑雅文

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51)Int.Cl.
H01M 4/58(2006.01)
C01B 25/45(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 10/054(2006.01)

(56)对比文件
CN 1641915 A,2005.07.20,
Masafumi Nose,et al..Novel Cathode
Materials of Sodium-containing Metal
Phosphates as Highly Voltage Sodium-ion
Batteries.《Honolulu PRIME 2012,2012 The
Electrochemical Society》.2012,Astract
MA2012-02 1847页.

审查员 钟丽敏

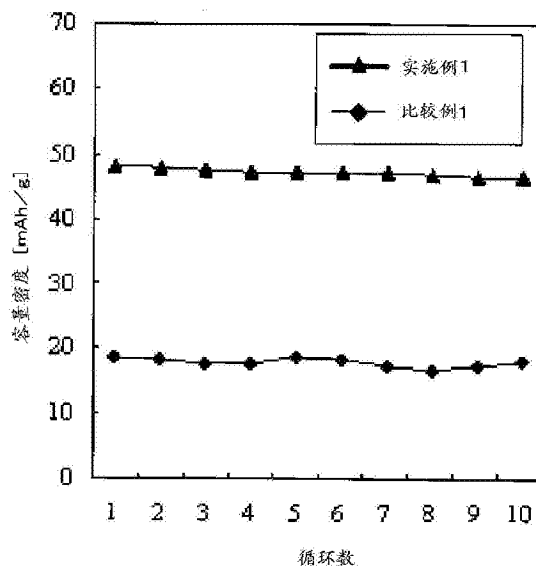
权利要求书1页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

钠电池用正极材料及其制造方法

(57)摘要

本发明提供工作电位高、能以高电位进行充放电的钠电池用正极材料及其制造方法。以含有由下述通式(1)表示的正极活性物质粒子和被覆上述正极活性物质粒子的表面的至少一部分的导电性碳材料为特征的钠电池用正极材料及其制造方法。通式(1): $Na_xM_y(AO_4)_z(P_2O_7)_w$ (式(1)中,M是选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的至少1种,A是选自Al、Si、P、S、Ti、V以及W中的至少1种,x满足 $4 \geq x \geq 2$,y满足 $4 \geq y \geq 1$,z满足 $4 \geq z \geq 0$,w满足 $1 \geq w \geq 0$,z和w中的至少一者为1以上)。



1. 一种钠电池用正极材料,其特征在于,含有由化学式 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 表示的正极活性物质粒子和被覆所述正极活性物质粒子的表面的至少一部分的导电性碳材料。

2. 一种钠电池用正极材料的制造方法,所述钠电池用正极材料含有由化学式 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 表示的正极活性物质粒子和被覆所述正极活性物质粒子的表面的至少一部分的导电性碳材料,所述制造方法的特征在于,具有如下工序:

准备工序,在所述正极活性物质粒子的表面利用机械化学处理压合所述导电性碳材料,准备含有所述正极活性物质粒子和压合于该正极活性物质粒子的表面的所述导电性碳材料的复合体;以及

将所述复合体在非活性气氛下或还原气氛下进行热处理的工序。

钠电池用正极材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钠电池用正极材料及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着个人计算机、摄像机、手机等信息相关设备、通信设备等的迅速普及,用作其电源的电池的开发受到重视。另外,在汽车产业界也开展了电动车、混合动力汽车用的高输出且高容量的电池的开发。在各种电池中,锂电池由于能量密度和输出高而受到注目。

[0003] 在锂电池中,通常使用镍酸锂、钴酸锂等具有层状结构的锂金属复合氧化物作为正极活性物质,使用能够吸留·放出锂离子的碳材料、锂金属、锂合金等作为负极活性物质。另外,作为介于正极与负极之间的电解质,使用溶解有锂盐的电解液、含有锂的固体电解质等。

[0004] 如上所述,锂电池的能量密度、输出优异,另一方面,伴随锂电池的需要增大,锂的价格升高、锂的储量受限等而成为批量生产、大型化的瓶颈。

[0005] 因此,也开展了使用资源储量丰富且成本低的钠来代替锂的钠电池的研究。

[0006] 例如,专利文献1中公开了由 $\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{P}_z\text{O}_7$ (Ma表示Na、Li、Ca、或Mg, Mb表示4价以上且稳定存在的过渡金属, $0 \leq x \leq 4$, $0.5 \leq y \leq 3$, $6 \leq z \leq 14$) 表示的非水电解质二次电池用正极活性物质。在专利文献1中,实施例1中实际制作、评价的是 MoP_2O_7 。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2004-158348号公报

发明内容

[0010] 然而,使用专利文献1的实施例1中制作、评价的 MoP_2O_7 作为钠电池的正极活性物质时,存在工作电位低的问题。另外,目前一般的钠电池用的正极活性物质的工作电位即使高也为3.5V左右。

[0011] 另外,专利文献1中实际制作、评价的 MoP_2O_7 不含有Na,因此在用作钠电池的正极活性物质时,钠电池的工作需要由Na离子的插入(放电反应)引发。因此,作为组合的负极活性物质,需要使用预先含有Na的活性物质。然而,能够在低电位区域工作并确保足够电动势的含Na负极活性物质目前没有报道,也存在难以实用化的问题。

[0012] 另外,如果活性物质的电子传导性低,则充放电时的电阻变大,其结果存在容量变小的问题。因此,对活性物质要求良好的电子传导性。

[0013] 本发明是鉴于上述实际情况完成的,本发明的目的是提供工作电位高、能以高电位进行充放电且具有良好的电子传导性的钠电池用正极材料及其制造方法。

[0014] 本发明的钠电池用正极材料的特征在于,含有由下述通式(1)表示的正极活性物质粒子和被覆上述正极活性物质粒子的表面的至少一部分的导电性碳材料。

[0015] 通式(1): $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{AO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_w$

[0016] (式(1)中, M是选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的至少1种, A是选自Al、Si、P、S、Ti、V以及W中的至少1种, x满足 $4 \geq x \geq 2$, y满足 $4 \geq y \geq 1$, z满足 $4 \geq z \geq 0$, w满足 $1 \geq w \geq 0$, z和w中的至少一者为1以上。)

[0017] 本发明的钠电池用正极材料的工作电位高且具有良好的电子传导性。因此, 根据本发明, 能够实现钠电池的高能量密度化以及初次放电容量、初次充放电效率和充放电循环后的放电容量的提高。

[0018] 上述式(1)中, 上述M优选在充电前为2价。这是由于通过在充电时成为3价以上的高氧化状态, 能够以高电位进行工作。

[0019] 上述正极活性物质优选具有归属于空间群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ 的晶体结构。具有归属于空间群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ 的晶体结构时, 晶体结构内的全部Na离子排列于a轴、b轴以及c轴中的任一方向, 非常有利于Na离子的传导。

[0020] 作为本发明的钠电池用正极活性物质优选的具体方式, 可举出以下方式: 上述式(1)中, 上述M是选自Mn、Co和Ni中的至少1种, 其一部分可以被选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的与该M不同的至少1种置换。这种方式的钠电池用正极活性物质容易采取归属于空间群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ 的晶体结构, Na离子传导性优异。

[0021] 作为上述正极活性物质更优选的具体方式, 可举出以下方式: 上述式(1)中, 上述M为Mn, Mn的一部分可以被选自Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的至少1种置换。

[0022] 另外, 作为上述正极活性物质优选的具体方式, 可举出以下方式: 上述式(1)中, 上述A为P, P的一部分可以被选自Al、Si、S、Ti、V以及W中的至少1种置换。这种方式的正极活性物质容易采取归属于空间群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ 的晶体结构, Na离子传导性优异。

[0023] 作为本发明中使用的正极活性物质的具体例, 可举出由通式 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 表示的正极活性物质。

[0024] 本发明的钠电池用正极材料的制造方法是含有由下述通式(1)表示的正极活性物质粒子和被覆上述正极活性物质粒子的表面的至少一部分的导电性碳材料的钠电池用正极材料的制造方法, 其特征在于, 具有如下工序:

[0025] 准备工序, 在上述正极活性物质粒子的表面利用机械化学处理压合上述导电性碳材料, 准备含有上述正极活性物质粒子和压合于该正极活性物质粒子的表面的上述导电性碳材料的复合体; 以及

[0026] 将上述复合体在非活性气氛下或还原气氛下进行热处理的工序。

[0027] 通式(1): $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{AO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_w$

[0028] (式(1)中, M是选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的至少1种, A是选自Al、Si、P、S、Ti、V以及W中的至少1种, x满足 $4 \geq x \geq 2$, y满足 $4 \geq y \geq 1$, z满足 $4 \geq z \geq 0$, w满足 $1 \geq w \geq 0$, z和w中的至少一者为1以上。)

[0029] 根据本发明的制造方法, 能够制作工作电位高且具有良好的电子传导性的钠电池用正极材料, 能够实现钠电池的高能量密度化以及初次放电容量、初次充放电效率和充放电循环后的放电容量的提高。

[0030] 上述式(1)中, 上述M优选在充电前为2价。

[0031] 本发明的制造方法中使用的正极活性物质优选具有归属于空间群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ 的晶体结

构。

[0032] 作为上述正极活性物质优选的具体方式,可举出以下方式:上述式(1)中,上述M是选自Mn、Co和Ni中的至少1种,其一部分可以被选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的与该M不同的至少1种置换。

[0033] 作为上述正极活性物质更优选的具体方式,可举出以下方式:上述式(1)中,上述M为Mn,Mn的一部分可以被选自Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的至少1种置换。

[0034] 另外,作为上述正极活性物质优选的具体方式,可举出以下方式:上述式(1)中,上述A为P,P的一部分可以被选自Al、Si、S、Ti、V以及W中的至少1种置换。这种方式的正极活性物质容易采取归属于空间群Pn2₁a的晶体结构,Na离子传导性优异。

[0035] 作为上述正极活性物质的具体例,可举出由通式Na₄Mn₃(PO₄)₂(P₂O₇)表示的正极活性物质。

[0036] 根据本发明,能够提供工作电位高且具有良好的电子传导性的钠电池用正极材料及其制造方法。

附图说明

[0037] 图1是从a轴方向观察空间群Pn2₁a的晶体结构的图。

[0038] 图2是从b轴方向观察空间群Pn2₁a的晶体结构的图。

[0039] 图3是从c轴方观察向空间群Pn2₁a的晶体结构的图。

[0040] 图4是表示钠电池一个方式的例子的截面示意图。

[0041] 图5表示实施例1、比较例1的初次充放电曲线。

[0042] 图6表示实施例1、比较例1的循环特性。

[0043] 图7表示实施例2的充放电试验结果。

[0044] 图8表示比较例2的充放电试验结果。

具体实施方式

[0045] 以下,对本发明的钠电池用正极材料(以下,有时简称为正极材料)及其制造方法进行详细说明。

[0046] [钠电池用正极材料]

[0047] 本发明的钠电池用正极材料的特征在于,含有由下述通式(1)表示的正极活性物质粒子和被覆上述正极活性物质粒子的表面的至少一部分的导电性碳材料。

[0048] 通式(1):Na_xM_y(AO₄)_z(P₂O₇)_w

[0049] (式(1)中,M是选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的至少1种,A是选自Al、Si、P、S、Ti、V以及W中的至少1种,x满足4≥x≥2,y满足4≥y≥1,z满足4≥z≥0,w满足1≥w≥0,z和w中的至少一者为1以上。)

[0050] 如上所述,现有的一般的钠电池用的正极活性物质的工作电位为3.5V以下左右、较低。

[0051] 另外,将锂电池用活性物质的Li置换成Na时,存在其工作电位大幅降低的趋势。并且,以往认为由于Na离子的离子半径比Li离子大,所以将含Li活性物质的Li置换成Na时Na离子变得难以移动。出于这样的理由,通常的看法是:在锂电池用的活性物质中,即使仅将

锂置换成钠,也无法获得有用的高电位工作型的钠电池用活性物质。

[0052] 然而,本发明人发现由上述通式(1) $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{AO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_w$ 表示的化合物能够作为钠电池的正极活性物质使用,并且在3.0~5.0V这样的高电位区域进行工作。

[0053] 因此,该正极活性物质在25℃这样的较低温区域能够呈现出高电位工作性。

[0054] 由上述通式(1) $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{AO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_w$ 表示的化合物能够作为钠电池的正极活性物质在高电位区域进行工作的理由认为如下。即,在通式(1)中,M是电化学活性的2价以上的过渡金属。另外,M是确认有高电位工作性的Mn(参照实施例)或具有与Mn接近的离子半径的元素。

[0055] 另外,在通式(1)中,A是确认有高电位工作性的P(参照实施例)或与P同样地容易采取四面体结构的元素。这里,四面体结构是指在以4个氧原子为顶点的四面体的空隙中嵌有与这4个氧原子共价键合的1个A的结构。

[0056] 另外,对于作为聚阴离子部的 (AO_4) 和 (P_2O_7) ,认为只要表示正极活性物质中的 (AO_4) 的组成比的z和表示 (P_2O_7) 的组成比的w中的至少一者为1以上,则由于由 (AO_4) 和 (P_2O_7) 中的至少一者带来的对M-O键的诱导效应,而使得到的正极活性物质在高电位区域进行工作。诱导效应是指由于构成 (AO_4) 的A-O键和构成 (P_2O_7) 的P-O键的高共价键合性,而使M-O键的电子被拉向A-O键和P-O键侧,M-O间的共价键合性降低,杂化轨道的能隙减小,结果M的氧化还原能级降低,与钠的能量差增大,对钠的氧化还原电位增高。

[0057] 本发明人通过将由通式(1)表示的化合物用作钠电池的正极活性物质,能够在呈现出钠电池的高电位工作性方面取得一定程度的成果。

[0058] 但是,在通式(1)中,根据M的种类而出现正极活性物质的电子传导性降低的情况,具体而言,M为Mn时,与M为其他金属的情况相比,出现了正极活性物质的电子传导性为 $1.0 \times 10^{-12}\text{S/cm}$ 以下、极低的情况。因此,M为Mn时会产生充放电时的内部电阻大、容量密度只得到18mAh/g左右的问题。

[0059] 本发明人经过深入研究,结果发现利用机械化学处理将导电性碳材料压合于正极活性物质粒子表面,进行热处理,由此能够使正极活性物质粒子表面的至少一部分被导电性碳材料被覆,通过将这样得到的钠电池用正极材料用于钠电池的正极,能够解决M为Mn这样的正极活性物质的低电子传导性的问题。

[0060] 在本发明中,导电性碳材料被覆正极活性物质粒子表面的至少一部分是指在正极活性物质粒子的表面的至少一部分,正极活性物质的结晶相与导电性碳材料的非晶相接触。

[0061] 正极活性物质粒子表面是否被导电性碳材料被覆可通过用透射式电子显微镜(TEM)观测钠电池用正极材料的正极活性物质粒子表面来确认。

[0062] 利用TEM的电子衍射,可确认作为结晶体的正极活性物质粒子为具有来源于其周期性结构的晶格状图案的相(结晶相)。

[0063] 另一方面,导电性碳材料为非晶质(无定形),因此确认为不具有像正极活性物质那样的晶格状图案。

[0064] 因此,通过TEM观察,只要能够在正极活性物质表面观察到具有晶格状图案的正极活性物质的结晶相与不具有晶格状图案的导电性碳材料的非晶体相无缝隙地接触的部分,就可以说导电性碳材料被覆了正极活性物质粒子表面的至少一部分。

[0065] 只要能够确认电子衍射图像,透射式电子显微镜的测定条件就没有特别限定,例如优选以测定倍率为200000~500000倍进行测定。

[0066] 导电性碳材料在正极活性物质粒子表面的被覆面积越大越好,优选覆盖正极活性物质的表面整体。

[0067] 在本发明中,能够解决正极活性物质的低电子传导性的问题的理由认为如下。即,通过用导电性碳材料如上所述以原子水平被覆正极活性物质粒子表面的至少一部分,从而导电性碳材料能够补充正极活性物质的电子传导性。

[0068] 本发明的钠电池用正极材料具有良好的电子传导性,因此通过用于钠电池的正极,能够显著提高钠电池的初次放电容量、初次充放电效率、循环后的放电容量。

[0069] 以下,对本发明的正极材料的构成进行详细说明。

[0070] 在本发明的正极材料中的正极活性物质中,上述M是选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的至少1种金属种即可,其中,优选在充电前的状态下为2价。这是由于M在充电前的状态下为2价的金属种时,在充电时成为3价以上的高氧化状态,由此能够以高电位进行工作。

[0071] 另外,上述M之中特别优选选自Mn、Co和Ni中的至少1种。这是由于Mn、Co和Ni在充电前的状态下为2价。应予说明,这些Mn、Co和Ni的一部分可以被选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的与该M(即,选自Mn、Co和Ni中的至少1种)不同的至少1种置换。

[0072] 根据本发明,导电性碳材料能够补充正极活性物质的电子传导性,能够确保高电子传导性。因此,即使像M为Mn的情况那样在正极活性物质本身的电子传导性低的情况下,也能够提高电子传导性,得到适宜的正极材料。应予说明,Mn可以被选自Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu以及Zn中的至少1种置换。

[0073] 在本发明的正极材料中使用的正极活性物质中,上述A是选自Al、Si、P、S、Ti、V以及W中的至少1种即可,但优选为选自Si、P和S中的至少1种。这是由于Si、P和S特别容易形成4面体结构,Si和S能够形成与P相同的晶体结构。其中,上述A优选为P。应予说明,这些Si、P和S的一部分可以被选自Al、Si、P、S、Ti、V以及W中的与该A(即,选自Si、P和S中的至少1种)不同的至少1种置换。

[0074] 式(1)中, x 满足 $4 \geq x \geq 2$, y 满足 $4 \geq y \geq 1$, z 满足 $4 \geq z \geq 0$, w 满足 $1 \geq w \geq 0$, z 和 w 中的至少一者为1以上即可。

[0075] z 和 w 均为1以上时,聚阴离子部含有 AO_4 四面体和与 AO_4 四面体共有1个氧的 P_2O_7 ,因此,对M-O键的诱导效应增高,其结果,获得更高电位的正极活性物质,因而优选。

[0076] 在本发明中,作为正极活性物质的具体物质,可举出由 $Na_4Mn_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ 表示的化合物。这是因为 $Na_4Mn_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ 含有Mn作为氧化还原元素,而且具有 (PO_4) 和 (P_2O_7) 作为聚阴离子部,因此通过如上所述的导电性碳材料产生的电子传导性的辅助可确保高电子传导性,并且具有由高诱导效应带来的高电位工作性。此外,由于M为Mn,所以在这种状态下无法确保充分的电子传导性,因此可以说由导电性碳材料的被覆带来的电子传导性的提高效果特别高。

[0077] 另外, $Na_4Mn_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ 具有归属于空间群 $Pn2_1a$ 的晶体结构。图1~3中表示从a轴方向观察归属于空间群 $Pn2_1a$ 的晶体结构($Na_4Mn_3(PO_4)_2(P_2O_7)$)的图(图1)、从b轴方向观察的图(图2)、以及从c轴方向观察的图(图3)。

[0078] 由图1~3可知,在归属于空间群Pn2₁a的晶体结构中,晶体结构中的全部Na离子排列于a轴、b轴和c轴中的任一方向,Na离子的移动性非常高。即,归属于空间群Pn2₁a的晶体结构非常有利于Na离子的传导,从而Na离子的插入和脱离顺利地进行。

[0079] 出于以上理由,本发明的正极材料中的正极活性物质优选具有归属于空间群Pn2₁a的晶体结构。

[0080] 正极活性物质粒子的平均粒径没有特别限定,例如为1nm~100 μ m的范围内,其中优选为10nm~30 μ m的范围内。正极活性物质粒子的平均粒径例如可利用扫描式电子显微镜(SEM)、透射式电子显微镜(TEM)等测定。

[0081] 正极活性物质粒子的制造方法没有特别限定,例如可举出经由如下工序的方法等:临时煅烧工序,将至少含有含Na化合物、含M化合物、含A化合物以及含P化合物的原料混合物在大气气氛下以150~500 $^{\circ}$ C进行煅烧;以及正式煅烧工序,在上述临时煅烧后,将所得临时煅烧物在大气气氛下以500~800 $^{\circ}$ C进行煅烧。

[0082] 如上所述,首先对原料混合物以比正式煅烧工序低的150~500 $^{\circ}$ C进行临时煅烧后,以500~800 $^{\circ}$ C进行正式煅烧,由此能够使反应均匀地进行、合成单相的正极活性物质。

[0083] 含Na化合物、含M化合物、含A化合物以及含P化合物是正极活性物质Na_xM_y(AO₄)_z(P₂O₇)_w的原料,分别成为Na源、M源、A源以及P源。

[0084] 含Na化合物、含M化合物、含A化合物以及含P化合物没有特别限定,可适当地选择。各化合物可以单独使用1种或者可以组合2种以上使用。另外,1个化合物可以含有Na、M、A以及P中的2种以上。另外,M和A含有共同的原子时,含M化合物与含A化合物可以是相同的化合物,在A为P时,含A化合物和含P化合物也可以是相同的化合物。

[0085] 作为成为Na源的含Na化合物,例如可举出Na₄P₂O₇、Na₂CO₃、Na₂O、Na₂O₂、Na₃PO₄以及CH₃COONa等。

[0086] 作为成为M源的含M化合物,例如作为含Ti化合物可举出TiO₂和Ti₂O₃等,作为含V化合物可举出V₂O₃、V₂O₅和NH₄VO₃等,作为含Cr化合物可举出Cr₂O₃和Cr(NO₃)₃等,作为含Mn化合物可举出MnCO₃和(CH₃COO)₂Mn等,作为含Fe化合物可举出FeO、Fe₂O₃和Fe(NO₃)₃等,作为含Co化合物可举出CoCO₃、(CH₃COO)₂Co、CoO和Co₂O₃等,作为含Ni化合物可举出(CH₃COO)₂Ni、NiCO₃、和NiO等,作为含Cu化合物可举出(CH₃COO)₂Cu和CuO等,作为含Zn化合物可举出(CH₃COO)₂Zn和ZnO等。

[0087] 作为成为A源的含A化合物,例如作为含Al化合物可举出Al(NO₃)₃、Al₂O₃和Al(OH)₃等,作为含Si化合物可举出SiO₂和SiO等,作为含P化合物可举出NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄、H₃PO₄、Na₂P₂O₇和Na₃PO₄等,作为含S化合物可举出(NH₄)₂SO₄、Na₂SO₄和H₂SO₄等,作为含Ti化合物可举出TiO₂和Ti₂O₃等,作为含V化合物可举出V₂O₃、V₂O₅和NH₄VO₃等,作为含W化合物可举出WO₃和Na₂WO₄等。

[0088] 作为成为P源的含P化合物,可举出Na₄P₂O₇、NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄、H₃PO₄、Na₂P₂O₇以及Na₃PO₄等。

[0089] 原料混合物中,上述含Na化合物、含M化合物、含A化合物以及含P化合物的混合比例根据要合成的Na_xM_y(AO₄)_z(P₂O₇)_w中的x、y、z以及w适当地设定即可。典型的是可以以原料混合物中的Na、M、A以及P的比例(mol比)成为Na:M:A:P=x:y:z:2w的方式混合各化合物。

[0090] 原料混合物的制备方法没有特别限定,可采用任意的混合方法、搅拌方法等。

[0091] 应予说明,原料混合物中,各化合物的粒子的尺寸没有特别限定,但为了使反应均匀地进行,优选粒子间的接触面积大,因此优选在临时煅烧前预先将各化合物粉碎。即,优选在临时煅烧前设置对原料混合物中的含Na化合物、含M化合物、含A化合物以及含P化合物进行粉碎的粉碎工序。在粉碎工序中,化合物的粉碎可以对多个化合物同时进行也可以逐个化合物地进行。另外,粉碎方法没有特别限定,可采用任意方法,也可以采用兼顾原料混合物的混合、搅拌和粉碎的方法。例如球磨、珠磨等也可以在粉碎原料混合物的同时进行混合、搅拌。

[0092] 临时煅烧的温度低于正式煅烧工序、为150~500℃的范围内即可,但优选为180~450℃,更优选为250~350℃。临时煅烧时间没有特别限定,适当设定即可,例如可以为1~5小时左右。

[0093] 作为临时煅烧工序的气氛的大气气氛是指含氧气体气氛。

[0094] 在正式煅烧工序中,将临时煅烧工序中得到的临时煅烧物在大气气氛下以500~800℃进行煅烧。

[0095] 正式煅烧工序中的煅烧温度优选为550~750℃。

[0096] 正式煅烧时间没有特别限定,可适当地设定,例如可以为1~30小时左右。

[0097] 作为正式煅烧工序的气氛的大气气氛与临时煅烧工序的大气气氛相同。

[0098] 应予说明,正极活性物质粒子的制造方法不限于上述方法。例如也可以利用以下方法制造。即,首先将作为Na源的含Na化合物、作为M源的含M化合物、作为A源的含A化合物以及作为P源的含P化合物与凝胶化剂一起在酸性溶液中溶解、加热,制备凝胶,接着,将所得凝胶在大气气氛下进行煅烧的方法。

[0099] 作为含Na化合物、含M化合物、含A化合物以及含P化合物,只要可溶解于酸性溶液即可,可适当地选择。各化合物可以单独使用1种或者可以组合2种以上使用。另外,1个化合物也可以含有Na、M、A以及P中的2种以上。另外,M和A含有共同的原子时,含M化合物与含A化合物可以是相同的化合物,在A为P时,含A化合物与含P化合物也可以是相同的化合物。

[0100] 具体而言,作为含Na化合物,例如可举出 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2O 、 Na_2O_2 以及 CH_3COONa 等。

[0101] 作为含M化合物,例如作为含Ti化合物可举出 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 等,作为含V化合物可举出 V_2O_3 和 V_2O_5 等,作为含Cr化合物可举出 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 等,作为含Mn化合物可举出 MnCO_3 、 MnO 、 MnO_2 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ 等,作为含Fe化合物可举出 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeC_2O_4 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ 等,作为含Co化合物可举出 CoCO_3 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ 和 Co_2O_3 等,作为含Ni化合物可举出 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ 等,作为含Cu化合物可举出 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ 等,作为含Zn化合物可举出 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 等。

[0102] 作为含A化合物,例如作为含Al化合物可举出 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等,作为含Si化合物可举出 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ 等,作为含P化合物可举出 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 H_3PO_4 等,作为含S化合物可举出 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 等,作为含Ti化合物可举出 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 等,作为含V化合物,可举出 V_2O_3 和 V_2O_5 等,作为含W化合物可举出 WO_3 和 Na_2WO_4 等。

[0103] 作为含P化合物,例如可举出 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 H_3PO_4 等。

[0104] 原料混合物中,上述含Na化合物、含M化合物、含A化合物以及含P化合物的混合比例与临时煅烧工序同样地根据要合成的 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{AO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_w$ 中的x、y、z以及w适当地设定即可。

[0105] 作为凝胶化剂,例如可举出乙醇酸等。另外,作为酸性溶液,例如可举出硝酸水溶液等。

[0106] 凝胶制备时的上述加热温度只要能够使上述各化合物溶解于酸性溶液中制备凝胶即可,例如可以为60~120℃。

[0107] 凝胶的煅烧温度例如可以为500~800℃,优选为600~750℃。凝胶煅烧时的大气气氛与上述临时煅烧工序的大气气氛相同。

[0108] 作为导电性碳材料,只要能够补充正极活性物质的电子传导性就没有特别限定,例如可举出乙炔黑、石墨、科琴黑等。

[0109] 导电性碳材料在正极材料中所占的含量没有特别限定,从获得电子传导性辅助效果的观点出发,优选为1重量%以上,特别优选为5重量%以上,从确保正极活性物质质量的观点出发,优选为35重量%以下。

[0110] 被覆正极活性物质粒子表面的导电性碳材料的厚度没有特别限定,但优选为1~30nm。

[0111] 应予说明,在本发明中,以提高循环特性、提高氧化耐压特性、提高高速率放电特性·保存特性等为目的,正极活性物质粒子可以含有Li、Mg、Al、Ca、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Ir、Bi、镧族(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb等)等元素。

[0112] 另外,在本发明中,以提高循环特性、提高氧化耐压特性、提高高速率放电特性·保存特性等为目的,正极活性物质粒子的表面的全部或一部分可以被选自下述物质中的至少1种被覆:Li、Na、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Ir、Bi、镧系元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb等)等金属,以及这些金属的氧化物、氟化物、氟氧化物、磷化物、氮化物、硫化物、碳化物、硼化物、氯化物、溴化物、碘化物、磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐以及钛酸盐。该被覆部的厚度没有特别限定,但优选为1nm~200nm的范围内。应予说明,对于具有这样的被覆部的正极活性物质粒子,该被覆部可以被导电性碳材料被覆,未被被覆部被覆的区域也可以被导电性碳材料被覆。

[0113] 作为含有上述元素的正极活性物质的合成方法,例如可举出如下方法:在合成正极活性物质时将成为上述元素源的原料(含有上述元素的化合物等)与其他正极活性物质材料混合,采用基于固相法的煅烧、溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法等进行合成,根据情况进一步进行加热。

[0114] 另外,作为具有上述被覆部的正极活性物质的合成方法,例如可举出如下方法:在合成正极活性物质后,利用气相法(例如,溅射法、蒸镀法、原子层沉积法(ALD法)等)、液相法(例如,溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法等)、旋涂法以及基于喷雾的喷涂等,对该正极活性物质表面被覆上述被覆部的构成材料,根据情况进一步进行加热。

[0115] 但是,以上合成方法并不限于此,可广泛利用公知的合成工艺。

[0116] [正极材料的制造方法]

[0117] 制造本发明的正极材料的方法没有特别限定,作为优选的方法,可举出以下说明的制造方法。

[0118] 本发明的钠电池用正极材料的制造方法的特征在于,具有如下工序:

[0119] 准备工序,在正极活性物质粒子的表面利用机械化学处理压合导电性碳材料,准备含有上述正极活性物质粒子和压合于该正极活性物质粒子的表面的上述导电性碳材料

的复合体;以及

[0120] 将上述复合体在非活性气氛下或还原气氛下进行热处理的工序。

[0121] 以下,对本发明的正极材料的制造方法的各工序进行说明。

[0122] (准备工序)

[0123] 准备工序是在正极活性物质粒子的表面利用机械化学处理压合导电性碳材料,准备含有正极活性物质粒子和压合于该正极活性物质粒子的表面的导电性碳材料的复合体的工序。

[0124] 正极活性物质粒子和导电性碳材料已在上述“钠电池用正极材料”的说明中进行了阐述,因此省略这里的说明。

[0125] 作为机械化学处理,只要是能够对正极活性物质粒子和导电性碳材料赋予机械能量,将导电性碳材料压合于正极活性物质粒子的表面,准备含有正极活性物质粒子和压合于该正极活性物质粒子的表面的导电性碳材料的复合体的处理,就没有特别限定,例如可举出行星式球磨、珠磨、石磨等处理。

[0126] 使用行星式球磨机时的旋转速度没有特别限定,例如可以为80~450rpm。另外,使用行星式球磨机时的混炼时间没有特别限定,例如可以为1~30小时。

[0127] 使用行星式球磨机时的球的材质没有特别限定,例如可举出氧化锆等,优选硬度高的材质。

[0128] 使用行星式球磨机时的球的直径没有特别限定,例如可以为1~10mm。

[0129] (热处理工序)

[0130] 热处理工序是将准备工序中得到的复合体在非活性气氛下或还原气氛下进行热处理的工序。

[0131] 热处理工序中的热处理温度的下限值优选为500℃以上,更优选为550℃以上,特别优选为600℃以上。

[0132] 热处理工序中的热处理温度的上限值优选为800℃以下,更优选为750℃以下。

[0133] 热处理时间没有特别限定,适当地设定即可,例如可以为1~24小时,更优选为3~10小时左右。

[0134] 作为非活性气氛,可举出含氩气体气氛、含氮气体气氛等,作为还原气氛,可举出含氢气气氛等。通过非活性气氛下或还原气氛下进行,能够防止由碳燃烧带来的损耗。

[0135] [钠电池]

[0136] 由本发明提供的正极材料可优选用于钠电池的正极。钠电池可以是一次电池也可以是二次电池。以下,以钠二次电池为例对使用了由本发明提供的正极材料的钠电池进行说明。

[0137] 图4中示出了钠二次电池一个方式的例子的截面示意图。如图4所示,钠二次电池8通常具有配置成电解质层3介于负极1与正极2之间的结构。负极1具有含有负极活性物质的负极活性物质层4和进行负极活性物质层4的集电的负极集电体5。正极2具有含有正极活性物质的正极活性物质层6和进行正极活性物质层6的集电的正极集电体7。

[0138] 以下,对各构成进行说明。

[0139] 负极含有能够放出和获取钠离子的负极活性物质。负极通常具有至少含有负极活性物质的负极活性物质层,根据需要进一步具备进行负极活性物质层的集电的负极集电

体。

[0140] 作为负极活性物质,例如可举出Na金属、钛氧化物(例如, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)、碳(例如,硬碳、碳微球、碳纳米管等)、与Na形成合金的物质(例如,含有选自Sn、Sb、Pb、Ge、Se、S、Te、Tl以及Si中的至少1种元素的金属种或化合物等)、发生转化反应的物质(例如, Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 SnO 、 MoO_3 、 NiCoO_4 等)、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 、以及 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 等,但并不局限于此。

[0141] 负极活性物质层可以仅含有负极活性物质,也可以除负极活性物质以外还含有粘接剂、导电性材料、电解质等。例如负极活性物质为板状、箔状等时,能够制成仅含有负极活性物质的负极层。另一方面,负极活性物质为粉末状时,能够制成除了负极活性物质以外还含有粘接剂的负极层。

[0142] 作为粘接剂,例如可举出聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、聚酰亚胺、聚丙烯酰胺、纤维素类(例如羧甲基纤维素(CMC)等)、聚丙烯酸盐(例如聚丙烯酸钠等)以及公知的导电性高分子等,但并不局限于此。

[0143] 作为导电性材料,例如可举出炭黑、活性炭、碳纤维(例如碳纳米管、碳纳米纤维等)、石墨等碳材料等。

[0144] 负极活性物质层的厚度根据目标钠二次电池的构成而大为不同,例如优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 的范围内。

[0145] 正极通常含有能够放出和获取钠离子的正极活性物质。在本发明中,正极具有至少含有钠电池用正极材料正极活性物质层,根据需要进一步具备进行正极活性物质层的集电的正极集电体,上述钠电池用正极材料含有由通式(1)表示的正极活性物质粒子和被覆上述正极活性物质粒子的表面的至少一部分的导电性碳材料。

[0146] 正极材料可以使用本发明的正极材料和利用本发明的制造方法制得的正极材料中的至少任一方。

[0147] 正极活性物质层可以仅含有正极材料,也可以除正极材料以外还含有导电性材料、粘接剂、电解质、电极催化剂等。正极活性物质层中的导电性材料、粘接剂可以使用与负极活性物质层相同的材料,因此省略这里的说明。

[0148] 以提高循环特性、提高氧化耐压特性、提高高速率放电特性·保存特性等为目的,正极活性物质层可以在正极活性物质层中和/或正极活性物质层表面含有选自下述材料中的至少1种:Li、Na、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Ir、Bi、镧系元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb等)等金属,这些金属的氧化物、氟化物、氟氧化物、磷化物、氮化物、硫化物、碳化物、硼化物、氯化物、溴化物、碘化物、磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐和钛酸盐、公知的Li二次电池用正极材料以及公知的Na二次电池用正极材料。

[0149] 正极活性物质层中的上述金属、金属化合物等的含量没有特别限定,优选为 $0.1\text{重量}\%\sim 35\text{重量}\%$ 的范围内。

[0150] 正极活性物质层的厚度根据目标钠二次电池的构成而大为不同,例如为 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 的范围内,其中优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 的范围内。

[0151] 负极活性物质层和正极活性物质层例如能够通过将含有各材料的浆料采用浸涂法、喷涂法、辊涂法、刮刀法、凹版涂布法、丝网印刷法等任意涂布方法进行涂布、干燥,根据

需要进行压延来形成电极活性物质层。

[0152] 作为含有上述金属、金属化合物等的正极活性物质层的制作方法,例如可举出以下方法。

[0153] 即,在形成正极活性物质层时,将规定量的上述金属、金属化合物的材料的粉末与其他正极活性物质层材料混合,由此能够使正极活性物质层中含有上述金属、金属化合物等。

[0154] 另外,在使用除上述金属、金属化合物的材料以外的材料形成正极活性物质层后,在该正极活性物质层的表面利用气相法(例如,溅射法、蒸镀法、ALD法等)、液相法(例如,溶胶-凝胶法、水热法等)、旋涂法以及喷雾等被覆上述金属、金属化合物等后,根据情况进行加热,由此能够形成表面含有上述金属、金属化合物等的正极活性物质层。另外,在正极集电体表面预先利用气相法(例如,溅射法、蒸镀法、ALD法等)、液相法(例如,溶胶-凝胶法、水热法等)、旋涂法以及喷雾等被覆上述金属、金属化合物等后,根据情况进行加热,在集电体的该被覆面的表面制作正极活性物质层,由此能够形成表面含有上述金属、金属化合物等的正极活性物质层。

[0155] 但是,含有上述金属、金属化合物等的正极活性物质层的制作方法不限于于此。

[0156] 作为正极集电体和负极集电体,只要是具有所希望的电子传导性且在电池内环境下不与钠离子发生合金化反应的材料,则对其材料、结构、形状没有特别限定。

[0157] 作为正极集电体的材料,例如可举出不锈钢、镍、铝、铁、钛、铜等金属材料,碳纤维、碳纸等碳原料,氮化钛等高电子传导性陶瓷材料等。电池壳体可以兼具作为正极集电体的功能。

[0158] 作为负极集电体的材料,可举出铜、不锈钢、镍、铝等。电池壳体可以具有作为负极集电体的功能。

[0159] 作为正极集电体和负极集电体的形状,例如可举出板状、箔状、网状等,其中优选网状。

[0160] 电解质层至少含有能够进行正极与负极之间的钠离子传导的电解质。

[0161] 作为电解质,具有钠离子传导性即可,例如可举出电解液、使用聚合物等使电解液凝胶化而成的凝胶状电解质、固体电解质等。

[0162] 作为具有钠离子传导性的电解液,例如可举出将钠盐溶解于水系溶剂或非水溶剂中而得到的电解液。

[0163] 作为非水溶剂,没有特别限定,例如可举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)以及氟代碳酸亚乙酯(FEC)等环状碳酸酯; γ -丁内酯(GBL)等环状酯;碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)以及碳酸甲乙酯(EMC)等链状碳酸酯;乙酸甲酯、乙酸乙酯、二氟乙酸甲酯以及三氟乙酸乙酯等酯系溶剂;四甘醇二甲醚和三甘醇二甲醚等甘醇二甲醚类;呋喃、2,5-二甲基呋喃、四氢吡喃以及二噁烷等环状醚系溶剂等。

[0164] 作为非水溶剂,也可使用离子性液体,例如可举出以季铵为阳离子的物质(例如,(N,N,N-三甲基-N-丙基铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺:简称TMPA TFSI)等)、以哌啶鎓为阳离子的物质(例如,(N-甲基-N-丙基哌啶鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺:简称PP13TFSI)等)、吡咯烷鎓(例如,(N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺:简称P14TFSI)等)、N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺:简称DEME TFSI、以季

磷为阳离子的物质(例如, (三乙基戊基磷双(三氟甲磺酰基)酰亚胺:简称P2225TFSI) 和三乙基辛基磷双(三氟甲磺酰基)酰亚胺:简称P2228TFSI) 等)、以咪唑鎓为阳离子的物质(例如, 1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺等) 等。这些离子性液体的阴离子种在上述具体例中例示了双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(TFSI), 但也可以对上述具体例中的阳离子种组合双(磺酰基)酰亚胺(简称:FSI)、四氟硼酸根(BF_4^-)以及六氟磷酸根(PF_6^-)等阴离子种。

[0165] 这些非水溶剂可以单独使用1种也可以组合2种以上使用。另外, 也可以将在链状饱和烃化合物的末端键合有CN基的腈系化合物(例如己二腈、乙腈、丙腈、戊二腈等)、环状砜(例如环丁砜、3-甲基环丁砜等)、磷酸酯(例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等)等混合于非水溶剂中进行使用。通过非水溶剂系电解液中添加腈系化合物, 能够获得即使在本发明的钠电池用正极材料工作的这种高电位区域也不会分解的稳定的非水溶剂系电解液。

[0166] 作为钠盐, 没有特别限定, 例如可举出 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaClO_4 、 NaCF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NNa}$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等。这些钠盐可以单独使用1种也可以组合2种以上使用。特别优选在高电位区域也稳定的 NaPF_6 。

[0167] 在非水电解液中, 钠盐的浓度例如为 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3 \sim 5\text{mol}/\text{dm}^3$ 的范围内, 其中优选为 $0.5\text{mol}/\text{dm}^3 \sim 1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 的范围内。这是由于如果钠盐的浓度过高, 则存在粘性增高而产生低温下的容量降低的可能性, 另一方面, 如果钠盐的浓度过低, 则存在产生高速率时的容量降低的可能性。

[0168] 非水系电解液也可以添加聚合物而凝胶化来使用。作为非水系电解液的凝胶化的方法, 例如可举出在非水系电解液中添加聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVdF)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等聚合物的方法。

[0169] 作为固体电解质, 只要具有Na离子传导性就没有特别限定。例如作为氧化物固体电解质, 可举出 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$ 、 β -氧化铝固体电解质(例如 $\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)等。另外, 作为硫化物固体电解质, 可举出 $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等。另外, 作为配合物氢化物固体电解质, 可举出 $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ 等。这些固体电解质通过也混合在正极内、负极内, 能够使钠二次电池作为全固体电池发挥功能。

[0170] 固体电解质可以是非晶质也可以是晶质。另外, 固体电解质的平均粒径(D_{50})例如为 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ 的范围内, 其中优选为 $10\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$ 的范围内。固体电解质的平均粒径(D_{50})例如可利用扫描式电子显微镜(SEM)、透射式电子显微镜(TEM)等测定。

[0171] 使用电解液作为电解质时, 通过在正极与负极之间配置作为绝缘性多孔体的隔离件, 并使电解液浸渗于该隔离件, 能够确保正极与负极的绝缘。作为隔离件, 例如可举出聚乙烯多孔膜、聚丙烯多孔膜等多孔膜; 以及树脂无纺布、玻璃纤维无纺布等无纺布等。

[0172] 电解质层的厚度根据目标钠二次电池的构成而大为不同, 例如为 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 的范围内, 其中优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 的范围内。

[0173] 作为收容负极、电解质层和正极的电池壳体, 例如可使用具有硬币型、平板型、圆筒型、层压型等通常形状的电池壳体。

[0174] 为采用将以正极、电解质层、负极的顺序配置的层叠体反复重叠几层的结构的电池时, 从安全性的观点出发, 可以在正极与负极之间具备由绝缘性材料构成的隔离件。作为这样的隔离件, 例如可举出聚乙烯多孔膜、聚丙烯多孔膜等多孔膜; 以及树脂无纺布、玻璃

纤维无纺布等无纺布等。

[0175] 另外,在各电极的集电体中可以分别设置作为与外部的连接部的端子。

[0176] 实施例

[0177] [实施例1]

[0178] (钠电池用正极材料的合成)

[0179] 将 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (含Na化合物)、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ (Mn含有化合物) 以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (含P化合物) 以 $\text{Na}:\text{Mn}:\text{P}=4:3:4$ (mol比) 的方式混合,与乙醇酸(凝胶化剂)一起溶解于硝酸水溶液中,在 80°C 进行搅拌。将所得混合物在大气气氛下以 700°C 进行15小时煅烧,得到正极活性物质粒子。

[0180] 将煅烧得到的正极活性物质粒子的粉末与科琴黑以5:1(重量比)混合,利用行星式球磨机(氧化锆球)以300rpm混炼24小时,在正极活性物质粒子的表面上压合导电性碳材料,准备复合体。

[0181] 将准备好的复合体的粉末在Ar气氛下以 700°C 进行5时间热处理,得到钠电池用正极材料。

[0182] (钠电池用正极材料的评价)

[0183] <正极的制作>

[0184] 以 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (正极材料中的正极活性物质粒子):科琴黑(正极材料中的导电性碳材料):碳(导电助剂):PVdF(粘接剂)=75:15:5:5(重量比)的方式将上述合成的正极材料、碳和PVdF混合,使其分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(分散剂)中制备浆料。

[0185] 将上述浆料涂布在铝箔(集电体)上,进行干燥和压延,制成层叠有集电体和正极活性物质层的正极。

[0186] <评价用电池单元的制作>

[0187] 首先,将箔状的钠金属冲裁,得到对电极。

[0188] 另一方面,在以1:1(体积比)混合有碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂中添加钠盐(NaPF_6),得到钠盐浓度为 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 的非水溶剂系电解液。

[0189] 将上述制成的正极、多孔膜(隔离件)和对电极依次层叠,所述多孔膜(隔离件)是依次层叠聚丙烯制多孔膜、聚乙烯制多孔膜和聚丙烯制多孔膜而成的。此时,以正极活性物质层成为隔离件侧的方式层叠正极。

[0190] 使上述非水溶剂系电解液浸渗于上述层叠体的隔离件,制成硬币型的评价用电池单元。

[0191] <评价方法>

[0192] 使用上述制成的评价用电池单元,按下述条件进行充放电试验。将结果示于图5和图6。

[0193] • 电位范围:上限4.1V、下限2.5V

[0194] • 电流密度:8.5mA/g

[0195] • 温度: 25°C

[0196] • 循环数:10

[0197] [比较例1]

[0198] 利用与实施例1相同的方法得到正极活性物质粒子。不进行正极活性物质粒子和

导电性碳材料的复合体化以及热处理。

[0199] 以 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (正极活性物质粒子) : 碳 (导电助剂) : PVdF (粘接剂) = 75 : 20 : 5 (重量比) 的方式混合上述合成的正极活性物质、碳和PVdF, 除此之外, 与实施例1同样地制成正极评价用电池单元。使用所得评价用电池单元与实施例1同样地进行充放电试验。将结果示于图5和图6。

[0200] 如图5所示, 确认了实施例1相对于比较例1, 初次放电容量 (单位mAh) 增大2倍以上, 充放电效率从51%提高到79%。另外, 如图6所示, 确认了实施例1相对于比较例1, 在10次循环后也能够维持2倍以上的容量密度 (单位mAh/g)。

[0201] [实施例2]

[0202] (钠电池用正极材料的合成)

[0203] 将 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (含Na化合物)、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ (Co含有化合物), 以及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (含P化合物) 以Na : Co : P = 4 : 3 : 4 (mol比) 的方式混合, 并与乙醇酸 (凝胶化剂) 一起溶解于硝酸水溶液中, 在80°C进行搅拌。将所得混合物在大气气氛下以700°C进行15小时煅烧, 得到正极活性物质粒子。

[0204] 将由煅烧得到的正极活性物质粒子的粉末与科琴黑以5 : 1 (重量比) 混合, 利用行星式球磨机 (氧化锆球) 以300rpm混炼24小时, 在正极活性物质粒子的表面上压合导电性碳材料, 准备复合体。

[0205] 将准备好的复合体的粉末在Ar气氛下以700°C进行5小时热处理, 得到钠电池用正极材料。

[0206] (钠电池用正极材料的评价)

[0207] <正极的制作>

[0208] 以 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (正极材料中的正极活性物质粒子) : 科琴黑 (正极材料中的导电性碳材料) : 碳 (导电助剂) : PVdF (粘接剂) = 75 : 15 : 5 : 5 (重量比) 的方式混合上述合成的正极材料、碳和PVdF, 使其分散于N-甲基-2-吡咯烷酮 (分散剂) 中制备浆料。

[0209] 将上述浆料涂布于铝箔 (集电体) 上, 进行干燥和压延, 制成层叠有集电体和正极活性物质层的正极。

[0210] <评价用电池单元的制作>

[0211] 与实施例1同样地制作硬币型的评价电池单元, 按下述条件进行充放电试验。将结果示于图7。

[0212] • 电位范围: 上限4.7V、下限3.0V

[0213] • 电流密度: 17mA/g

[0214] • 温度: 25°C

[0215] [比较例2]

[0216] 利用与实施例2相同的方法得到正极活性物质粒子。不进行正极活性物质粒子和导电性碳材料的复合体化以及热处理。

[0217] 以 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (正极活性物质粒子) : 碳 (导电助剂) : PVdF (粘接剂) = 75 : 20 : 5 (重量比) 的方式混合上述合成的正极活性物质、碳和PVdF, 除此之外, 与实施例2同样地制成正极评价用电池单元。使用所得评价用电池单元与实施例2同样地进行充放电试验。将结果示于图8。

[0218] 如图8所示,比较例2的放电容量(初次放电容量)为 90mAhg^{-1} 。与此相对,如图7所示,实施例2的放电容量(初次放电容量)为 98mAhg^{-1} ,确认了与比较例2相比放电容量的增大。

[0219] 符号说明

[0220] 1…负极

[0221] 2…正极

[0222] 3…电解质层

[0223] 4…负极活性物质层

[0224] 5…负极集电体

[0225] 6…正极活性物质层

[0226] 7…正极集电体

[0227] 8…钠二次电池

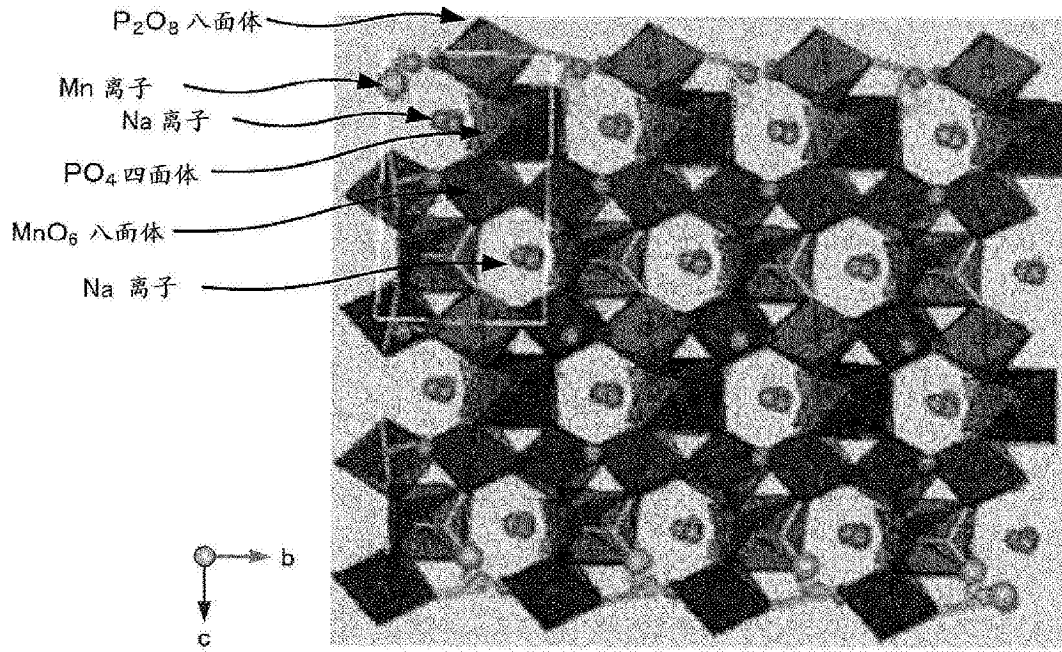


图1

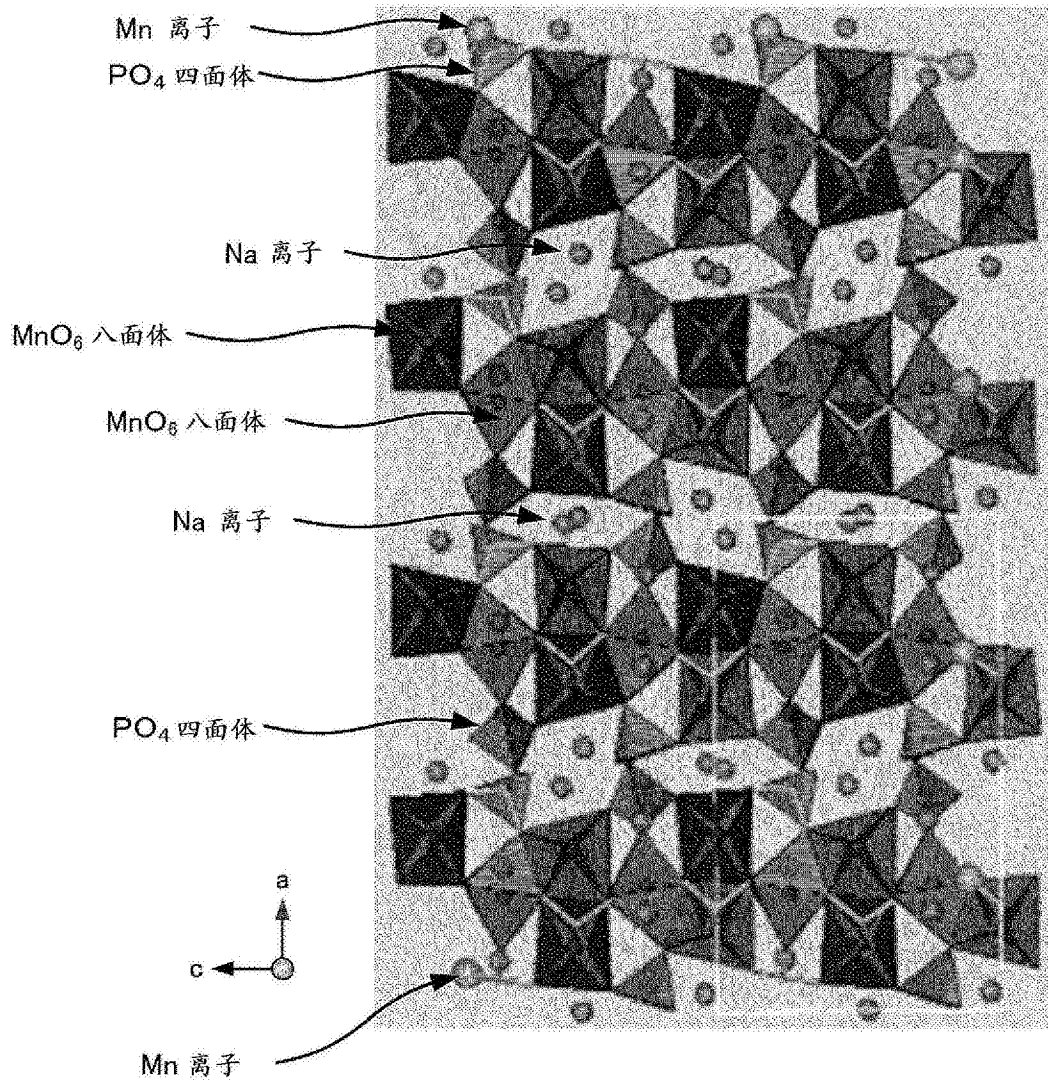


图2

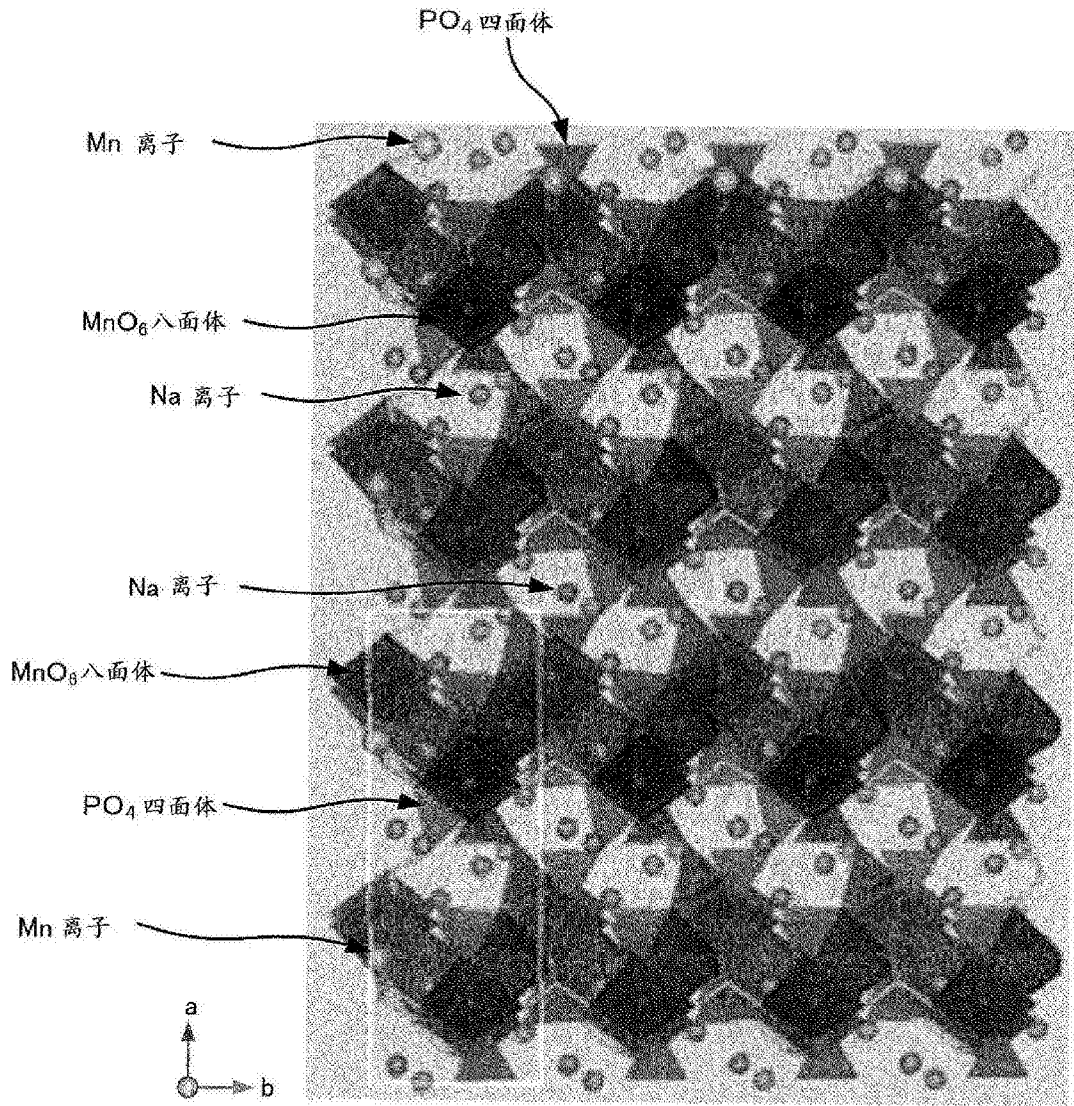


图3

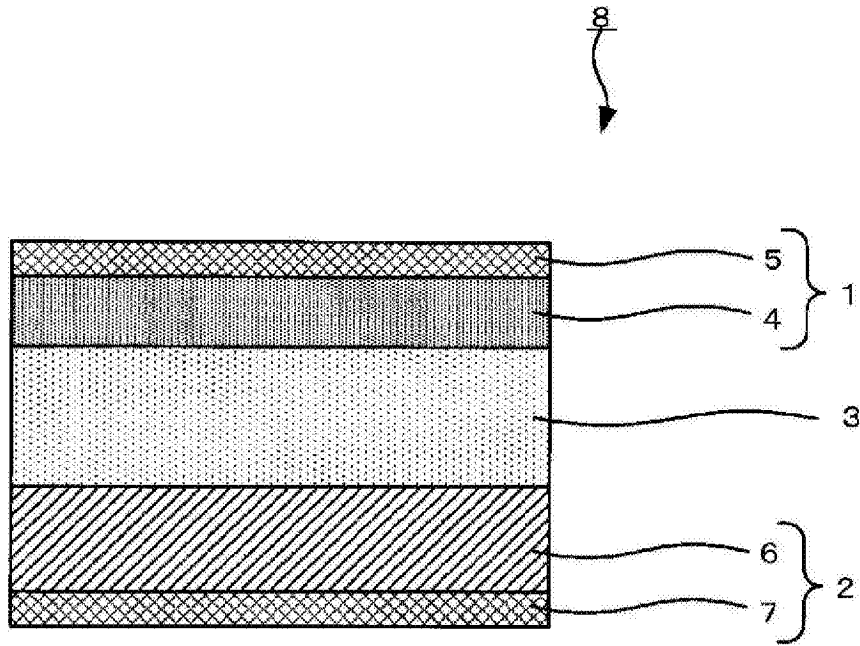


图4

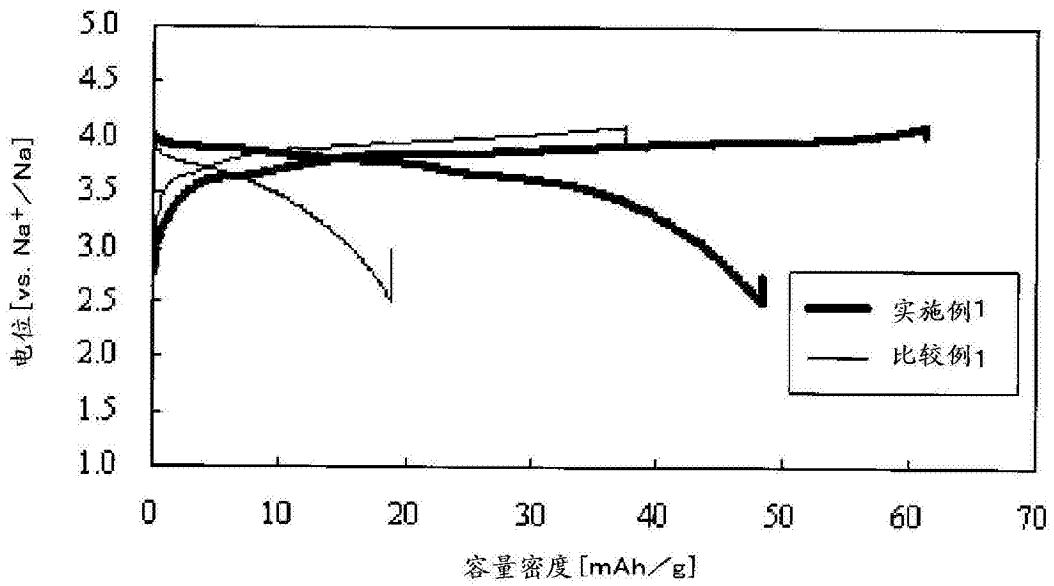


图5

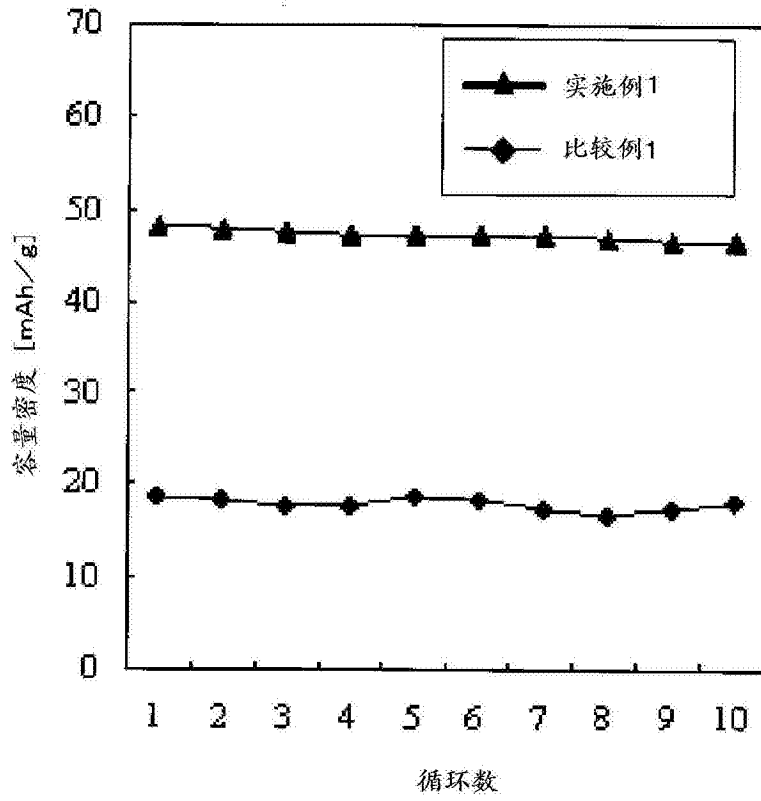


图6

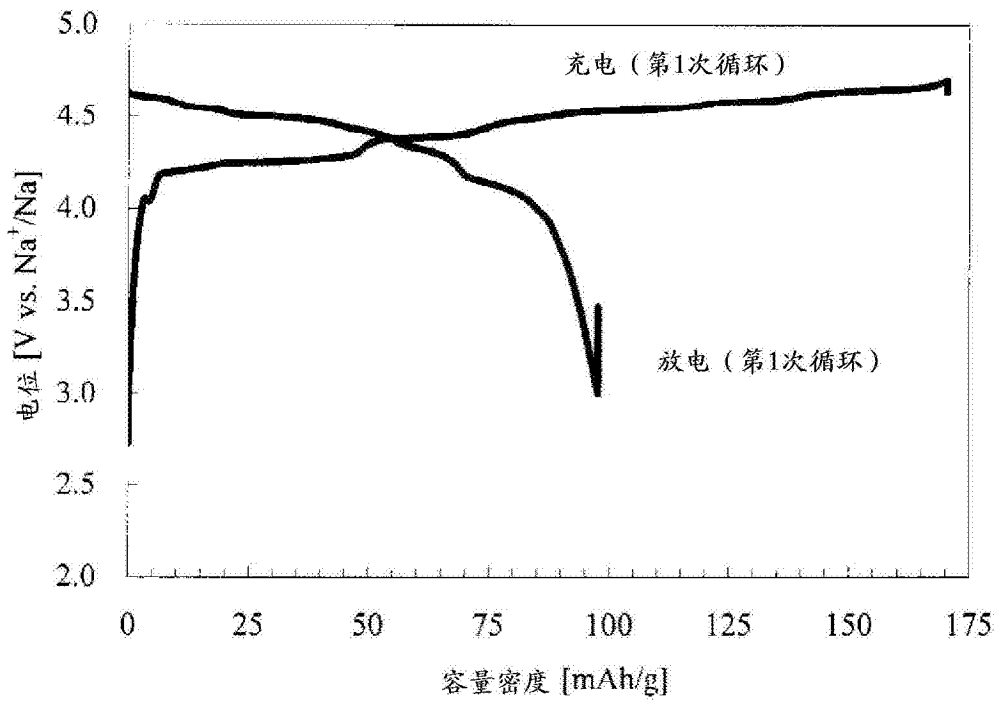


图7

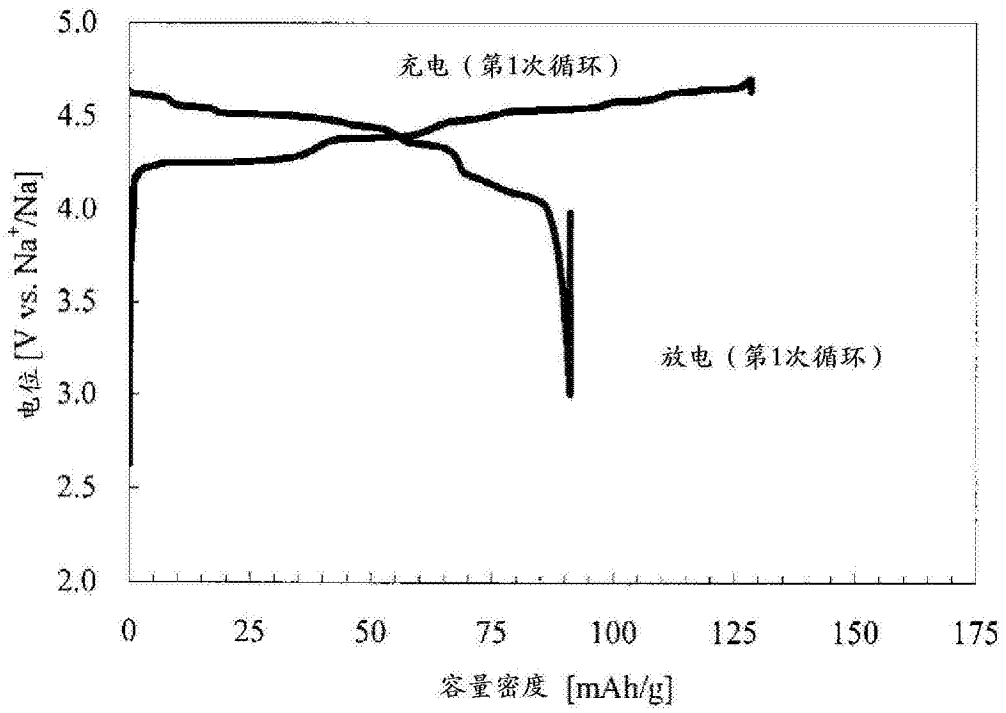


图8