

(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2016-4692

(P2016-4692A)

(43) 公開日 平成28年1月12日 (2016.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	5 H O 2 9
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H O 5 0
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-124596 (P2014-124596)	(71) 出願人	000002130
(22) 出願日	平成26年6月17日 (2014.6.17)		住友電気工業株式会社
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 真一
		(74) 代理人	100156030
			弁理士 辻本 孝臣
		(74) 代理人	100190713
			弁理士 津村 祐子
		(72) 発明者	新田 耕司
			大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
			住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	酒井 将一郎
			大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
			住友電気工業株式会社大阪製作所内
			最終頁に続く

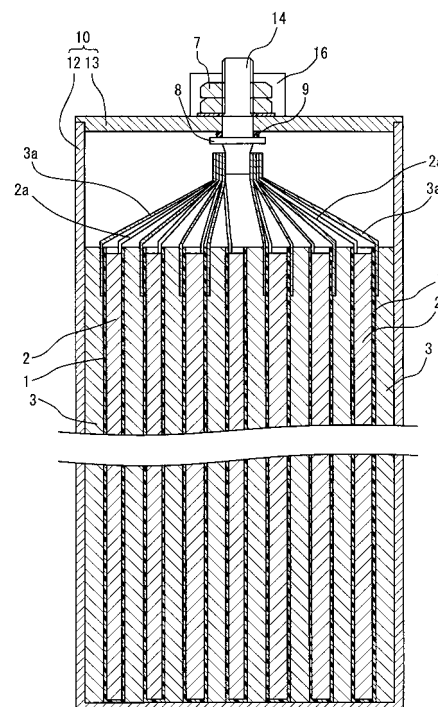
(54) 【発明の名称】 ナトリウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】耐過充電性に優れるナトリウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】ナトリウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極と、これらの間に介在するセパレータと、ナトリウムイオンを含む電解質とを含み、前記正極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出するナトリウム含有遷移金属酸化物を含み、前記ナトリウム含有遷移金属酸化物は、可逆的な充放電における満充電状態において、遷移金属原子に対するナトリウム原子の比： Na/M_T が、 $\text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ を充足し、正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} に対する、負極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{nt} の比： C_{nt}/C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt}$ を充足する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極および前記負極の間に介在するセパレータと、電解質とを含み、

前記電解質は、ナトリウムイオンを含む非水電解質であり、

前記正極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出するナトリウム含有遷移金属酸化物を含み、

前記負極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する第 1 材料およびナトリウムと合金化する第 2 材料からなる群より選択される少なくとも一種を含み、

前記ナトリウム含有遷移金属酸化物は、満充電状態において、遷移金属原子に対するナトリウム原子の比： $N a / M_T$ が、 $N a / M_T \leq 0.3$ を充足し、

前記正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} に対する、前記負極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{nt} の比： C_{nt} / C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt} / C_{pt}$ を充足する、ナトリウムイオン二次電池。

10

【請求項 2】

前記ナトリウム含有遷移金属酸化物は、前記遷移金属原子として、 $N i$ 、 $T i$ および $M n$ を含む、請求項 1 に記載のナトリウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記ナトリウム含有遷移金属酸化物は、式 (1)： $N a_x T i_y N i_z M n_{1-y-z} O_2$ (x は充放電により変動し、 $0 \leq x \leq 0.67$ であり、 $0.15 \leq y \leq 0.2$ であり、 $0.3 \leq z \leq 0.35$ である) で表される化合物である、請求項 1 または請求項 2 に記載のナトリウムイオン二次電池。

20

【請求項 4】

前記比 C_{nt} / C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt} / C_{pt} \leq 1.3$ を充足する、請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載のナトリウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記電解質に含まれるナトリウムイオンの総量に相当する容量を C_e とするとき、前記 C_{nt} は、 $C_{nt} \geq (C_{pt} + C_e)$ を充足する、請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載のナトリウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記電解質は、イオン液体を 70 質量% 以上含み、前記イオン液体は、アニオンとナトリウムイオンとを含む、請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載のナトリウムイオン二次電池。

30

【請求項 7】

前記第 1 材料は、ソフトカーボン、ハードカーボン、およびアルカリ金属含有チタン酸化物からなる群より選択される少なくとも一種であり、

前記第 2 材料は、亜鉛、インジウム、スズ、ケイ素、リン、アンチモン、鉛、およびビスマスからなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載のナトリウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウムイオンを可逆的に担持するナトリウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いたナトリウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、太陽光または風力などの自然エネルギーを電気エネルギーに変換する技術が注目を集めている。また、多くの電気エネルギーを蓄えることができる高エネルギー密度の電池として、非水電解質二次電池の需要が拡大している。非水電解質二次電池の中では、軽量かつ高い起電力を有する点で、リチウムイオン二次電池が有望である。しかし、非水電

50

解質二次電池の市場の拡大に伴い、リチウム資源の価格も上昇しつつある。

【0003】

そこで、安価なナトリウムを利用するナトリウムイオン二次電池の開発が進められている。また、ナトリウムイオンを含む溶融塩を用いる溶融塩電池も期待されている。ナトリウム溶融塩電池は、ナトリウムイオンを用いるため製造コストも安価であることに加え、熱安定性に優れ、安全性の確保が比較的容易であり、かつ、高温域での継続的使用にも適している。

【0004】

特許文献1では、ナトリウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用い、ナトリウムイオンを含む溶融塩を電解質として用いたナトリウム溶融塩電池が提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-182087号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ナトリウム溶融塩電池などのナトリウムイオン二次電池では、正極および負極の各活物質により、ナトリウムイオンの放出および吸蔵が繰り返されることで充放電が行われる。しかし、過充電状態になると、正常な充放電時には正極活物質から放出されない不可逆容量分のナトリウムイオンまでも放出される。そのため、負極活物質が多量のナトリウムイオンを吸蔵し切れずに、ナトリウムが析出し易くなる。

20

【0007】

本発明の目的は、ナトリウムイオン二次電池において、過充電時のナトリウムの析出を抑制することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一局面は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極および前記負極の間に介在するセパレータと、電解質とを含み、

前記電解質は、ナトリウムイオンを含む非水電解質であり、

30

前記正極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出するナトリウム含有遷移金属酸化物を含み、

前記負極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する第1材料およびナトリウムと合金化する第2材料からなる群より選択される少なくとも一種を含み、

前記ナトリウム含有遷移金属酸化物は、満充電状態において、遷移金属原子に対するナトリウム原子の比： Na/M_T が、 $Na/M_T \leq 0.3$ を充足し、

前記正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} に対する、前記負極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{nt} の比： C_{nt}/C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt}$ を充足する、ナトリウムイオン二次電池に関する。

【発明の効果】

40

【0009】

本発明によれば、ナトリウムイオン二次電池において、過充電時でも、ナトリウムの析出を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施形態に係るナトリウムイオン二次電池を概略的に示す縦断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係るナトリウムイオン二次電池を用いた充放電システムを概略的に示す構成図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0011】

[発明の実施形態の説明]

最初に、本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

本発明の一実施形態に係るナトリウムイオン二次電池は、(1) 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、正極および負極の間に介在するセパレータと、電解質とを含む。電解質は、ナトリウムイオンを含む非水電解質である。正極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出するナトリウム含有遷移金属酸化物を含む。負極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料(第1材料)およびナトリウムと合金化する材料(第2材料)からなる群より選択される少なくとも一種を含む。ナトリウム含有遷移金属酸化物は、満充電状態において、遷移金属原子に対するナトリウム原子の比： Na/M_T が、 $\text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ を充足する。また、正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} に対する、負極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{nt} の比： C_{nt}/C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt}$ を充足する。

10

【0012】

このように、上記実施形態では、満充電状態において、比 $\text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ であるナトリウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いる。つまり、可逆的に深く充放電することができる正極活物質を用いることで、正極の不可逆容量を小さくすることができる。さらに、負極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{nt} を、正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} と同じか、または C_{pt} よりも大きくする。そのため、過充電時に、正極活物質から不可逆容量分のナトリウムイオンが全て放出されても、負極に安定して吸蔵(もしくは挿入)または合金化することができる。従って、ナトリウムの析出を抑制することができる。上記のような正極活物質を用いることで、エネルギー密度を高めることもできる。

20

【0013】

満充電状態とは、ナトリウムイオン二次電池の充電率(SOC: state of charge)が100%であるときの状態、つまり、可逆的な充放電の範囲で予め設定された充電終止電圧まで、ナトリウムイオン二次電池を充電した状態を意味する。充電終止電圧は、活物質の種類などに応じて、各ナトリウムイオン二次電池についてメーカーにより設定される電池特性の1つである。ナトリウムイオン二次電池は、通常、設定された充電終止電圧よりも高い電圧(つまり、SOC100%を超える充電率)まで充電されないように、充電器などの電圧制御回路によって制御される。しかし、充電器の劣化、故障、および/またはユーザーの誤った使用方法などにより、電池が過充電される場合がある。本発明の実施形態では、満充電状態における比 Na/M_T が、 $\text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ を充足するように、満充電状態(SOC100%)が設定される。

30

【0014】

負極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{nt} は、ナトリウム金属を対極とするハーフセルを作製し、充放電を行うことにより求めることができる。

正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} は、全てのナトリウム原子が正極から脱離した場合の容量として見積もることができる。本明細書中、正極の不可逆容量は、バッファ分の容量を含む場合がある。

40

【0015】

(2) ナトリウム含有遷移金属酸化物は、遷移金属原子として、Ni、Ti、およびMnを含むことが好ましい。このようなナトリウム含有遷移金属酸化物は、不可逆容量が小さくなり易い。

【0016】

(3) 好ましい実施形態では、ナトリウム含有遷移金属酸化物は、式(1): $\text{Na}_x\text{T i}_y\text{N i}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ (x は充放電により変動し、 $0 \leq x \leq 0.67$ であり、 $0.15 \leq y \leq 0.2$ であり、 $0.3 \leq z \leq 0.35$ である)で表される化合物である。このような化合物は、特に不可逆容量が小さく、エネルギー密度が高い。

【0017】

50

(4) 比 C_{nt}/C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt} \leq 1.3$ を充足することが好ましい。この場合、耐過充電性を高めながらも、正常な充放電（つまり、可逆的な充放電）に寄与しない負極の容量（および体積）が過度に増加することが抑制されるため、エネルギー密度をさらに高めることができる。

【0018】

(5) 電解質に含まれるナトリウムイオンの総量に相当する容量を C_e とするとき、 C_{nt} は、 $C_{nt} \geq (C_{pt} + C_e)$ を充足することが好ましい。過充電が進行すると、正極からのナトリウムイオンの放出が停止して、正極で副反応などが進行する場合がある。正極で副反応が進行している間も、負極では充電反応が起こり、電解質中のナトリウムイオンが負極に吸蔵または合金化される。電解質中には多量のナトリウムイオンが含まれるため、ナトリウムの析出が起こり易い状態となる。このような状態においても、 $C_{nt} \geq (C_{pt} + C_e)$ とすることで、ナトリウムの析出を効果的に抑制することができる。

C_e は、電解質に含まれる全てのナトリウムイオンを吸蔵または合金化する負極（または正極）の容量分に相当する。

【0019】

(6) 電解質は、イオン液体を70質量%以上含み、イオン液体は、アニオンとナトリウムイオンとを含むことが好ましい。このような電解質は、熔融塩電解質とも呼ばれる。イオン液体の含有量が上記のように高い熔融塩電解質は、粘度が高く、ナトリウムイオンが移動し難い（つまり、イオン伝導性が低い）ため、特に、電池内でのナトリウムの析出を招き易い。本発明の実施形態によれば、ナトリウムの析出が顕著になり易い熔融塩電解質を用いる場合でも、過充電時のナトリウムの析出を抑制することができる。従って、このようなナトリウムイオン二次電池（ナトリウム熔融塩電池）は、耐過充電性に優れている。

【0020】

なお、熔融塩電池とは、熔融塩電解質を用いる電池である。熔融塩電解質とは、イオン液体を主体とする電解質である。上記実施形態では、熔融塩電解質は、イオン液体を70質量%以上含む。イオン液体は、熔融状態の塩（熔融塩）と同義であり、アニオンとカチオンとで構成される液状イオン性物質である。ナトリウム熔融塩電池とは、ナトリウムイオン伝導性を示す熔融塩を電解質として含み、ナトリウムイオンが、充放電反応に関与する電荷のキャリアとなるものを言う。

【0021】

(7) 第1材料は、ソフトカーボン、ハードカーボン、およびアルカリ金属含有チタン酸化物からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。第2材料は、好ましくは、亜鉛、インジウム、スズ、ケイ素、リン、アンチモン、鉛、およびビスマスからなる群より選択される少なくとも一種を含む。これらの材料は、ナトリウムイオンの吸蔵および放出、もしくはナトリウムの合金化および脱合金化を安定して行うことができるため、本発明の実施形態に係るナトリウムイオン二次電池に適している。

【0022】

[発明の実施形態の詳細]

本発明の実施形態に係るナトリウムイオン二次電池の具体例を、適宜図面を参照しつつ以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

【0023】

ナトリウムイオン二次電池は、正極と、負極と、正極および負極の間に介在するセパレータと、ナトリウムイオンを含む電解質とを含む。

以下、ナトリウムイオン二次電池の構成要素についてより詳細に説明する。

【0024】

(正極)

(正極活物質)

正極に含まれる正極活物質は、ナトリウム含有遷移金属酸化物を含み、このナトリウム含有遷移金属酸化物は、電気化学的にナトリウムイオンを吸蔵および放出（または、挿入および脱離）するファラデー反応により容量を発現するものである。そして、ナトリウム含有遷移金属酸化物は、SOCが100%の状態において、 Na/M_T が、 $\text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ を充足する。 Na/M_T は、SOC100%の状態において、ナトリウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属原子に対するナトリウム原子の比である。

【0025】

例えば、亜クロム酸ナトリウム (NaCrO_2) は、ナトリウムイオン二次電池において、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する正極活物質として使用できる。しかし、亜クロム酸ナトリウムの場合、可逆的な充放電の範囲内で Na/M_T ができるだけ小さくなるように満充電状態 (SOC = 100%) を設定しても、SOCが100%の状態における Na/M_T は0.5程度である。このような活物質は、不可逆容量が比較的多いため、過充電時にナトリウムイオンが多量に放出され易く、ナトリウムの析出が顕著になり易い。また、過充電時にナトリウムの析出を確実に防ぐには、正極の不可逆容量分を負極が有する必要がある。このような容量バランスは、エネルギー密度を顕著に減少させる。よって、通常、正極の可逆容量の1.1倍～1.2倍程度、負極の容量を大きくすることが現実的である。

【0026】

一方、本発明の実施形態では、SOCが100%の状態における Na/M_T が0.3以下であるナトリウム含有遷移金属酸化物を含む正極活物質、つまり、不可逆容量が小さい正極活物質を用いる。よって、過充電時に正極活物質から放出されるナトリウムイオンの量を低減でき、負極を過度に大きくしなくても、ナトリウムイオンの析出を抑制できる。また、上記のナトリウム含有遷移金属酸化物を用いることで、可逆的な充放電の深度を大きくすることもできるため、エネルギー密度を高めることもできる。

【0027】

Na/M_T は、理論的には、ナトリウム含有遷移金属酸化物中の遷移金属原子の比率を大きくすれば、相対的に小さくなる。しかし、実際には、ナトリウム含有遷移金属酸化物に含まれ得る遷移金属原子の比率はほぼ一定である。そのため、 Na/M_T は（特に、層状P2型または層状O3型結晶構造の場合には）、ナトリウム含有遷移金属酸化物におけるNaの比率と考えることができる。

【0028】

SOCが100%の状態における Na/M_T は、0.3以下であり、0.2以下または0.1以下としてもよい。 Na/M_T が小さくなるほど、ナトリウム含有遷移金属酸化物における不可逆容量（ひいては、正極活物質および正極の不可逆容量）が小さくなり、過充電時のナトリウム析出を抑制する効果を高めることができる。また、エネルギー密度を高めることもできる。SOCが100%の状態における Na/M_T は、 $0 \leq \text{Na}/\text{M}_T$ であり、 $0 < \text{Na}/\text{M}_T$ 、 $0.05 \leq \text{Na}/\text{M}_T$ または $0.1 \leq \text{Na}/\text{M}_T$ であってもよい。これらの上限値と下限値とは任意に組み合わせることができる。SOCが100%の状態における Na/M_T は、 $0 \leq \text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ 、 $0 \leq \text{Na}/\text{M}_T \leq 0.2$ 、 $0.05 \leq \text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ 、または $0.1 \leq \text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ であってもよい。

【0029】

ナトリウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素としては、Ti、V、Mn、Fe、Co、およびNiからなる群より選択される少なくとも一種（好ましくは少なくとも二種）が挙げられ、必要に応じて、さらにCrを含んでもよい。ナトリウム含有遷移金属酸化物としては、遷移金属原子として、Ni、TiおよびMnを含むものが好ましく、必要に応じて、他の遷移金属原子（V、Fe、Co、および/またはCr）および/または他の原子（典型元素など）を含んでもよい。

【0030】

Ni、TiおよびMnを含むナトリウム含有遷移金属酸化物は、不可逆容量が小さくなり易く、SOCが100%のときの Na/M_T を小さくする上で有利である。中でも、

式(1) : $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ (x は充放電により変動し、 $0 \leq x \leq 0.67$ であり、 $0.15 \leq y \leq 0.2$ であり、 $0.3 \leq z \leq 0.35$ である)で表される化合物を、上記のナトリウム含有遷移金属酸化物として用いると、SOCが100%のときの比 Na/M_T を小さくする上で特に有利である。

【0031】

式(1)の化合物は、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ が取り得る結晶構造(つまり、P2型層状構造)を形成し易く、充放電を安定に行うことができる。

ナトリウム原子の比率 x は、放電時には増加し、充電時には減少する。SOCが100%におけるナトリウムイオンの比率 x は、上記の比 Na/M_T に相当する。

【0032】

ナトリウム含有遷移金属酸化物には、式(1)において、Ti、NiおよびMnの少なくともいずれか1つを、上記の他の遷移金属原子または典型元素などで置換したものも含まれる。

ナトリウム含有遷移金属酸化物は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて用いてもよい。式(1)の化合物の中でも、不可逆容量が小さく、高エネルギー密度である観点から、 $\text{Na}_x\text{Ti}_{1/6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ が好ましい。

【0033】

ナトリウム含有遷移金属酸化物は、公知の方法により製造できる。ナトリウム含有遷移金属酸化物は、例えば、Na化合物(酸化物、水酸化物、および/または炭酸塩など)と、遷移金属化合物(酸化物、水酸化物、および/または炭酸塩など)との混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成する方法などにより得ることができる。ナトリウム含有遷移金属酸化物が複数の遷移金属原子を含む場合、個々の遷移金属原子を含む複数の化合物を用いてもよく、複数の遷移金属原子を含む化合物(複合酸化物など)を用いてもよい。

【0034】

正極活物質は、必要により、上記ナトリウム含有遷移金属酸化物以外の活物質(具体的には、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料)を含んでもよい。正極活物質に占める上記ナトリウム含有遷移金属酸化物の比率は、例えば、80~100質量%、好ましくは90~100質量%である。正極活物質を、上記ナトリウム含有遷移金属酸化物のみで構成してもよい。

【0035】

(その他)

正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} に対する、負極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{nt} の比： C_{nt}/C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt}$ を充足する。比 C_{nt}/C_{pt} が大きくなると、耐過充電特性は高まる傾向がある。しかし、比 C_{nt}/C_{pt} が過度に大きくなると、正極の不可逆容量分に備えて多くの容量の負極を用いることになり、電池に占める可逆的な充放電(正常な充放電)に利用されない負極の体積が大きくなる。

【0036】

そのため、電池のエネルギー密度を高める観点からは、比 C_{nt}/C_{pt} は、例えば、1.5以下であることが好ましく、1.4以下、または1.3以下であってもよい。比 C_{nt}/C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt}$ であればよく、 $1 < C_{nt}/C_{pt}$ または $1.1 \leq C_{nt}/C_{pt}$ であってもよい。これらの上限値と下限値とは任意に組み合わせることができる。比 C_{nt}/C_{pt} は、例えば、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt} \leq 1.5$ 、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt} \leq 1.3$ 、 $1 < C_{nt}/C_{pt} \leq 1.3$ 、 $1.1 \leq C_{nt}/C_{pt} \leq 1.5$ 、または $1.1 \leq C_{nt}/C_{pt} \leq 1.3$ であってもよい。

【0037】

正極は、正極活物質(または正極活物質を含む正極合剤)と、正極活物質(または正極合剤)を担持する正極集電体とを含むことができる。

正極集電体は、金属箔でもよく、金属多孔体(金属繊維の不織布、および/または金属多孔体シートなど)であってもよい。金属多孔体としては、三次元網目状の骨格(特に、中空の骨格)を有する金属多孔体も使用できる。正極集電体の材質としては、特に限定されないが、正極電位での安定性の観点から、アルミニウム、および/またはアルミニウム

10

20

30

40

50

合金などが好ましい。金属箔の厚みは、例えば $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、金属多孔体の厚みは、例えば $100 \sim 2000 \mu\text{m}$ である。

【0038】

正極合剤は、正極活物質に加え、さらに導電助剤および／またはバインダを含むことができる。正極は、正極集電体に正極合剤を塗布または充填し、乾燥し、必要に応じて、厚み方向に圧縮（または圧延）することにより形成できる。正極合剤は、通常、分散媒を含むスラリー（またはペースト）の形態で使用される。分散媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP：N-methyl-2-pyrrolidone）などの有機溶媒、および／または水などが用いられる。

【0039】

導電助剤としては、特に制限されないが、例えば、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維（気相法炭素繊維など）、および／またはカーボンナノチューブなどが挙げられる。導電性を高める観点から、導電助剤は、正極活物質粒子の表面に被覆されていてもよい。なお、導電助剤による被覆は、導電助剤を、正極活物質粒子の表面にまぶし付けることにより行ってもよく、メカノケミカル処理（メカノフュージョン処理も含む）などにより行ってもよい。

導電助剤の量は、正極活物質 100 質量部当たり、例えば、 $1 \sim 25$ 質量部の範囲から適宜選択でき、 $5 \sim 20$ 質量部であってもよい。

【0040】

バインダとしては、特に制限されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂；ポリオレフィン樹脂；スチレンブタジエンゴムなどのゴム状重合体；ポリアミド樹脂（芳香族ポリアミドなど）；ポリイミド、ポリアミドイミドなどのポリイミド樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリビニルアルコール；および／またはセルロースエーテル（カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩などのカルボキシアルキルセルロースおよびその塩など）などが挙げられる。

【0041】

バインダの量は、特に制限されないが、高い結着性および容量を確保し易い観点から、正極活物質 100 質量部当たり、例えば、 $0.5 \sim 15$ 質量部程度の範囲から選択でき、好ましくは $1 \sim 12$ 質量部であってもよい。

【0042】

（負極）

負極は、負極活物質を含む。負極は、負極集電体と、負極集電体に担持された負極活物質（または負極合剤）とを含んでもよい。

負極集電体は、正極集電体について記載したような金属箔または金属多孔体であってもよい。負極集電体の材質としては、特に制限されないが、ナトリウムと合金化せず、負極電位で安定であることから、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、および／またはステンレス鋼などが好ましい。負極集電体の厚みは、正極集電体の場合について記載した範囲から適宜選択できる。

【0043】

負極活物質としては、ナトリウムイオンを可逆的に担持する材料が挙げられる。このような材料としては、例えば、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出（もしくは挿入および脱離）する材料（第1材料）、ナトリウムと合金化（具体的には、可逆的に合金化および脱合金化）する材料（第2材料）などが挙げられる。第1材料および第2材料は、ファラデー反応により容量を発現する材料である。

【0044】

第1材料としては、例えば、炭素質材料および／または金属化合物が挙げられる。炭素質材料としては、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、および／または難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）などが例示できる。金属化合物としては、チタン化合物、例えば、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ および／または $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ など）などのリチウム含有チタン酸化物、およびチタン酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ および／または $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ など）などが例示できる。

10

20

30

40

50

₂など)などのナトリウム含有チタン酸化物(アルカリ金属含有チタン酸化物など)が例示できる。リチウム含有チタン酸化物(またはナトリウム含有チタン酸化物)において、チタンの一部、および/またはリチウム(またはナトリウム)の一部を他元素で置換してもよい。第1材料として、ソフトカーボン、ハードカーボン、およびアルカリ金属含有チタン酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を用いてもよい。

【0045】

第2材料としては、例えば、亜鉛、インジウム、スズ、ケイ素、リン、アンチモン、鉛、およびビスマスからなる群より選択される少なくとも一種を含む材料が挙げられる。このような材料としては、上記の元素を含む金属、合金、および化合物などが例示できる。

【0046】

負極活物質は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用できる。これらの材料のうち、高いエネルギー密度が得られやすい観点からは、第1材料、例えば、上記化合物(ナトリウム含有チタン酸化物など)、および/または炭素質材料(ハードカーボンなど)が好ましい。

【0047】

C_{nt} は、 C_{pt} と同じかまたはそれより大きければよいが、過充電時のナトリウムイオンの析出をさらに効果的に抑制する観点からは、 $C_{nt} \geq (C_{pt} + C_e)$ であることが好ましい。この場合、過充電が進行して、電解質に含まれるナトリウムイオンが充電に関与する状態となった場合でも、負極に吸蔵または合金化させることができる。

C_e は、例えば、 $0.01 \text{ mAh} \sim 1 \times C_{pt} \text{ mAh}$ であり、 $0.1 \text{ mAh} \sim 1 \text{ mAh}$ または $0.2 \text{ mAh} \sim 0.8 \text{ mAh}$ であってもよい。

【0048】

負極は、正極の場合に準じて、例えば、負極集電体に、負極活物質を含む負極合剤を塗布または充填し、乾燥し、必要に応じて、乾燥物を厚み方向に圧縮(または圧延)することにより形成できる。また、負極としては、負極集電体の表面に、蒸着、またはスパッタリングなどの気相法で負極活物質の堆積膜を形成することにより得られるものを用いてもよい。また、シート状の金属または合金を、そのまま負極として用いてもよく、集電体に圧着したものを負極として用いてもよい。

【0049】

負極合剤は、負極活物質に加え、さらに導電助剤および/またはバインダを含むことができる。結着剤および導電助剤としては、それぞれ、正極について例示したものから適宜選択できる。負極活物質に対する結着剤および導電助剤の量も、正極について例示した範囲から適宜選択できる。負極合剤は、通常、分散媒を含むスラリー(またはペースト)の形態で使用される。分散媒としては、正極について例示したものから適宜選択できる。

【0050】

(セパレータ)

セパレータとしては、例えば、樹脂製の微多孔膜、および/または不織布などが使用できる。セパレータの材質は、電池の使用温度を考慮して選択できる。微多孔膜または不織布を形成する繊維に含まれる樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアミド樹脂(芳香族ポリアミド樹脂など)、および/またはポリイミド樹脂などが例示できる。不織布を形成する繊維は、ガラス繊維などの無機繊維であってもよい。セパレータは、セラミックス粒子などの無機フィラーを含んでもよい。

セパレータの厚みは、特に限定されないが、例えば、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度の範囲から選択できる。

【0051】

(電解質)

電解質としては、ナトリウムイオンを含む非水電解質が使用される。非水電解質としては、例えば、非水溶媒(または有機溶媒)にナトリウムイオンとアニオンとの塩(ナトリウム塩)を溶解させた電解質(有機電解質)、およびカチオン(ナトリウムイオンを含むカチオン)とアニオンとを含むイオン液体(溶融塩電解質)などが用いられる。

10

20

30

40

50

【0052】

低温特性などの観点からは、非水溶媒（有機溶媒）を含む電解質を用いることが好ましい。電解質の分解をできるだけ抑制する観点からは、イオン液体を含む電解質を用いることが好ましく、イオン液体および非水溶媒を含む電解質を用いてもよい。

電解質におけるナトリウム塩またはナトリウムイオンの濃度は、例えば、 $0.3 \sim 10 \text{ mol/L}$ の範囲から適宜選択できる。

【0053】

（有機電解質）

有機電解質は、非水溶媒（有機溶媒）およびナトリウム塩に加え、イオン液体および／または添加剤などを含むことができるが、電解質中の非水溶媒およびナトリウム塩の含有量の合計は、例えば、60質量%以上、好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上である。電解質中の非水溶媒およびナトリウム塩の含有量の合計は、例えば、100質量%以下、または95質量%以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。電解質中の非水溶媒およびナトリウム塩の含有量の合計は、例えば、60～100質量%、または75～95質量%であってもよい。

【0054】

ナトリウム塩を構成するアニオン（第1アニオン）の種類は特に限定されず、例えば、フッ素含有酸のアニオン〔ヘキサフルオロリン酸イオンなどのフッ素含有リン酸アニオン；テトラフルオロホウ酸イオンなどのフッ素含有ホウ酸アニオンなど〕、塩素含有酸のアニオン〔過塩素酸イオンなど〕、オキサレート基を有する酸素酸のアニオン〔ビス（オキサラト）ボレートイオン（ $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ）などのオキサラトボレートイオン；トリス（オキサラト）ホスフェートイオン（ $\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-$ ）などのオキサラトホスフェートイオンなど〕、フルオロアルカンスルホン酸のアニオン〔トリフルオロメタンスルホン酸イオン（ CF_3SO_3^- ）など〕、およびビススルホニルアミドアニオンなどが挙げられる。

ナトリウム塩は、一種を単独で用いてもよく、第1アニオンの種類が異なるナトリウム塩を二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0055】

上記のビススルホニルアミドアニオンとしては、例えば、ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオン（FSA: bis(fluorosulfonyl) amide anion）、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオン（TFSA: bis(trifluoromethylsulfonyl) amide anion）、（フルオロスルホニル）（パーフルオロアルキルスルホニル）アミドアニオン〔 $(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ など〕、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）アミドアニオン〔 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ など〕などが挙げられる。これらのうち、特に、FSAおよび／またはTFSAが好ましい。

【0056】

非水溶媒は、特に限定されず、ナトリウムイオン二次電池に使用される公知の非水溶媒が使用できる。非水溶媒は、イオン伝導度の観点から、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、およびブチレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、およびエチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；ならびに、 γ -ブチロラクトンなどの環状炭酸エステルなどを好ましく用いることができる。非水溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0057】

（溶融塩電解質）

電解質として、イオン液体を含む溶融塩電解質を用いる場合、電解質は、カチオンとアニオンとを含むイオン液体に加え、非水溶媒および／または添加剤などを含むことができるが、電解質中のイオン液体の含有量は、70質量%以上であることが好ましい。電解質中のイオン液体の含有量は、70～100質量%であることが好ましく、80～100質量%または90～100質量%であってもよい。本発明の実施形態によれば、このように

イオン液体の含有量が多い場合にも、過充電時のナトリウムの析出を抑制することができる。

【0058】

熔融塩電解質（またはそのカチオン）は、ナトリウムイオン（第2カチオン）に加え、ナトリウムイオン以外のカチオン（第3カチオン）を含むことができる。第3カチオンとしては、有機カチオン、およびナトリウムイオン以外の無機カチオンなどが例示できる。熔融塩電解質（またはそのカチオン）は、第3カチオンを、一種含んでもよく、二種以上組合せて含んでもよい。

【0059】

有機カチオンとしては、脂肪族アミン、脂環族アミンまたは芳香族アミンに由来するカチオン（例えば、第4級アンモニウムカチオンなど）、および窒素含有ヘテロ環を有するカチオン（つまり、環状アミンに由来するカチオン）などの窒素含有オニウムカチオン；イオウ含有オニウムカチオン；および／またはリン含有オニウムカチオンなどが例示できる。

窒素含有有機オニウムカチオンのうち、特に、第4級アンモニウムカチオン、および窒素含有ヘテロ環骨格として、ピロリジン、ピリジン、またはイミダゾール骨格を有するカチオンが好ましい。

【0060】

窒素含有有機オニウムカチオンの具体例としては、テトラエチルアンモニウムカチオン（TEA: tetraethyl ammonium cation）、メチルトリエチルアンモニウムカチオン（TEMA: methyltriethyl ammonium cation）などのテトラアルキルアンモニウムカチオン；1-メチル-1-プロピルピロリジニウムカチオン（MPPYまたはPy13: 1-methyl-1-propyl pyrrolidinium cation）、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオン（MBPYまたはPy14: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation）；1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン（EMI: 1-ethyl-3-methylimidazolium cation）、および／または1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン（BMI: 1-butyl-3-methylimidazolium cation）などが挙げられる。

【0061】

無機カチオンとしては、例えば、ナトリウムイオン以外のアルカリ金属イオン（カリウムイオンなど）、および／またはアルカリ土類金属イオン（マグネシウムイオン、カルシウムイオンなど）、アンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0062】

熔融塩電解質（またはそのカチオン）は、有機カチオンを含むことが好ましい。有機カチオンを含むイオン液体を用いることで、熔融塩電解質の融点および／または粘度を低下させることができるため、ナトリウムイオン伝導性を高め易く、高容量を確保し易くなる。なお、熔融塩電解質（またはそのカチオン）は、第3カチオンとして、有機カチオンと無機カチオンとを含んでもよい。

【0063】

アニオンとしては、ビススルホニルアミドアニオンを用いることが好ましい。ビススルホニルアミドアニオンとしては、有機電解質について例示したものから適宜選択できる。ビススルホニルアミドアニオンのうち、特に、FSAおよび／またはTFSAが好ましい。

【0064】

イオン液体は、ナトリウムイオン（第2カチオン）とアニオン（第2アニオン）との塩（第2塩）を含み、必要に応じて、第3カチオンとアニオン（第3アニオン）との塩（第3塩）を含むことができる。第2塩は、一種であってもよく、第2アニオンの種類が異なる二種類以上の塩であってもよい。第3塩は、一種であってもよく、第3カチオンおよび／または第3アニオンの種類が異なる二種類以上の塩であってもよい。第2および第3アニ

10

20

30

40

50

オンは、上記アニオンから適宜選択できる。

【0065】

第2塩の中では、ナトリウムイオンとFSAとの塩(Na・FSA)、および／またはナトリウムイオンとTFSAとの塩(Na・TFSA)などが特に好ましい。

第3塩の具体例としては、Py13とFSAとの塩(Py13・FSA)、PY13とTFSAとの塩(Py13・TFSA)、Py14とFSAとの塩(Py14・FSA)、PY14とTFSAとの塩(Py14・TFSA)、BMIとFSAとの塩(BMI・FSA)、BMIとTFSAとの塩(BMI・TFSA)、EMIとFSAとの塩(EMI・FSA)、EMIとTFSAとの塩(EMI・TFSA)、TEMAとFSAとの塩(TEMA・FSA)、TEMAとTFSAとの塩(TEMA・TFSA)、TEAとFSAとの塩(TEA・FSA)、およびTEAとTFSAとの塩(TEA・TFSA)などが挙げられる。これらの第3塩は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。

10

【0066】

第2塩と第3塩との合計に占める第2塩の比率(つまり、ナトリウムイオンと第3カチオンとの合計に占めるナトリウムイオンの比率)は、各塩の種類に応じて、例えば、5～95モル%の範囲から適宜選択することができる。

【0067】

第3カチオンが有機カチオンである場合、第2塩の比率は、10モル%以上、15モル%以上、20モル%以上または25モル%以上であることが好ましく、30モル%以上または40モル%以上であることがさらに好ましい。また、第2塩の比率は、65モル%以下であることが好ましく、55モル%以下であることがさらに好ましい。このような溶融塩電解質は、比較的粘度であり、高容量が得られ易い。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせ好ましい範囲を設定することができる。例えば、第2塩の比率は、10～65モル%、15～55モル%、または25～55モル%であってもよい。

20

【0068】

ナトリウム溶融塩電池の作動温度は、溶融塩電解質の組成によって調節することができる。ナトリウム溶融塩電池は、例えば、-20℃から90℃を超える高温域までの広い温度範囲で作動させることができる。

【0069】

ナトリウムイオン二次電池は、例えば、(a)正極と、負極と、正極および負極の間に介在するセパレータとで電極群を形成する工程、ならびに(b)電極群および電解質を電池ケース内に収容する工程を経ることにより製造できる。

30

【0070】

図1は、本発明の一実施形態に係るナトリウムイオン二次電池を概略的に示す縦断面図である。ナトリウムイオン二次電池は、積層型の電極群、電解質(図示せず)およびこれらを収容する角型のアルミニウム製の電池ケース10を具備する。電池ケース10は、上部が開口した有底の容器本体12と、上部開口を塞ぐ蓋体13とで構成されている。

【0071】

ナトリウムイオン二次電池を組み立てる際には、まず、正極2と負極3とをこれらの間にセパレータ1を介在させた状態で積層することにより電極群が構成され、構成された電極群が電池ケース10の容器本体12に挿入される。その後、容器本体12に電解質を注液し、電極群を構成するセパレータ1、正極2および負極3の空隙に電解質を含浸させる工程が行われる。あるいは、電解質が溶融塩電解質の場合、溶融塩電解質に電極群を含浸し、その後、溶融塩電解質を含んだ状態の電極群を容器本体12に収容してもよい。

40

【0072】

蓋体13の中央には、電池ケース10の内圧が上昇したときに内部で発生したガスを放出するための安全弁16が設けられている。安全弁16を中央にして、蓋体13の一方側寄りには、蓋体13を貫通する外部正極端子14が設けられ、蓋体13の他方側寄りの位置には、蓋体13を貫通する外部負極端子が設けられる。

50

【0073】

積層型の電極群は、いずれも矩形のシート状である、複数の正極2と複数の負極3およびこれらの間に介在する複数のセパレータ1により構成されている。図1では、セパレータ1は、正極2を包囲するように袋状に形成されているが、セパレータの形態は特に限定されない。複数の正極2と複数の負極3は、電極群内で積層方向に交互に配置される。

【0074】

各正極2の一端部には、正極リード片2aを形成してもよい。複数の正極2の正極リード片2aを束ねるとともに、電池ケース10の蓋体13に設けられた外部正極端子14に接続することにより、複数の正極2が並列に接続される。同様に、各負極3の一端部には、負極リード片3aを形成してもよい。複数の負極3の負極リード片3aを束ねるとともに、電池ケース10の蓋体13に設けられた外部負極端子に接続することにより、複数の負極3が並列に接続される。正極リード片2aの束と負極リード片3aの束は、互いの接触を避けるように、電極群の一端面の左右に、間隔を空けて配置することが望ましい。

10

【0075】

外部正極端子14および外部負極端子は、いずれも柱状であり、少なくとも外部に露出する部分が螺子溝を有する。各端子の螺子溝にはナット7が嵌められ、ナット7を回転することにより蓋体13に対してナット7が固定される。各端子の電池ケース10内部に収容される部分には、鏝部8が設けられており、ナット7の回転により、鏝部8が、蓋体13の内面に、ワッシャ9を介して固定される。

【0076】

20

電極群は、積層タイプに限らず、正極と負極とをセパレータを介して捲回することにより形成したものであってもよい。負極に金属ナトリウムが析出するのを防止する観点から、正極よりも負極の寸法を大きくしてもよい。

【0077】

ナトリウムイオン二次電池の充放電は、通常、予め設定された電圧範囲内で行われる。具体的には、予め設定された上限電圧（充電終止電圧）に達するまでナトリウムイオン二次電池を充電し、予め設定された終止電圧（放電終止電圧）に達するまでナトリウムイオン二次電池を放電する。充電と放電は、通常、ナトリウムイオン二次電池を含む充放電システムにおける充電制御ユニットおよび放電制御ユニットが担う。本発明の実施形態には、ナトリウムイオン二次電池と、ナトリウムイオン二次電池の充電を制御する充電制御ユニットと、ナトリウムイオン二次電池の放電を制御する放電制御ユニットとを含む充放電システムも包含される。放電制御ユニットは、ナトリウムイオン二次電池から供給される電力を消費する負荷機器を含んでもよい。

30

【0078】

図2は、本発明の一実施形態に係る充放電システムを概略的に示す構成図である。

充放電システム100は、ナトリウムイオン二次電池101と、ナトリウムイオン二次電池101の充放電を制御する充放電制御ユニット102と、ナトリウムイオン二次電池101から供給される電力を消費する負荷機器103とを含む。充放電制御ユニット102は、ナトリウムイオン二次電池101を充電する際の電流および／または電圧などを制御する充電制御ユニット102aと、ナトリウムイオン二次電池101を放電する際の電流および／または電圧などを制御する放電制御ユニット102bとを含む。充電制御ユニット102aは、外部電源104およびナトリウムイオン二次電池101と接続しており、放電制御ユニット102bは、ナトリウムイオン二次電池101と接続している。ナトリウムイオン二次電池101には、負荷機器103が接続している。

40

【0079】

以上の実施形態に関し、さらに以下の付記を開示する。

(付記1)

付記1のナトリウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、正極および負極の間に介在するセパレータと、電解質とを含む。電解質は、ナトリウムイオンを含む非水電解質である。正極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵お

50

よび放出するナトリウム含有遷移金属酸化物を含む。負極活物質は、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する第1材料およびナトリウムと合金化する第2材料からなる群より選択される少なくとも一種を含む。ナトリウム含有遷移金属酸化物は、満充電状態において、遷移金属原子に対するナトリウム原子の比： Na/M_T が、 $\text{Na}/\text{M}_T \leq 0.3$ を充足する。正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} に対する、負極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{nt} の比： C_{nt}/C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt}$ を充足する。付記1の電池では、過充電時でも、ナトリウムの析出を抑制することができる。

【0080】

(付記2)

付記1のナトリウムイオン二次電池において、ナトリウム含有遷移金属酸化物は、式(1)： $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ (x は充放電により変動し、 $0 \leq x \leq 0.67$ であり、 $0.15 \leq y \leq 0.2$ であり、 $0.3 \leq z \leq 0.35$ である)で表される化合物であり、比 C_{nt}/C_{pt} は、 $1 \leq C_{nt}/C_{pt} \leq 1.3$ を充足することが好ましい。このような場合、高い耐過充電性を確保できるとともに、エネルギー密度をさらに高めることができる。

10

【0081】

(付記3)

付記3は、上記付記1のナトリウムイオン二次電池と、ナトリウムイオン二次電池の充電を制御する充電制御ユニットと、ナトリウムイオン二次電池の放電を制御する放電制御ユニットとを含む充放電システムに関する。このような充放電システムでは、ナトリウムイオン二次電池が過充電状態となった場合でも、ナトリウムの析出を抑制することができる。

20

【実施例】

【0082】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0083】

実施例1

(1) ナトリウム含有遷移金属酸化物： $\text{Na}_{2/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の合成

炭酸ナトリウム、水酸化ニッケル、酸化チタンおよび炭酸マンガンを得られるナトリウム含有遷移金属酸化物が上記の組成となるような割合で混合した。得られた混合物を、大気雰囲気中、 900°C で12時間焼成することにより、 $\text{Na}_{2/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ を合成した。焼成物の組成は、X線回折スペクトルにより確認した。

30

【0084】

(2) 正極の作製

上記(1)で得られた $\text{Na}_{2/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (正極活物質) と、アセチレンブラック(導電助剤)と、ポリフッ化ビニリデン(バインダ)のNMP溶液とを混合することにより、正極合剤ペーストを調製した。このとき、正極活物質と、導電助剤と、バインダとの質量比を100:10:5とした。正極合剤ペーストを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布し、十分に乾燥させ、圧縮して、厚さ約 $52\mu\text{m}$ の正極を作製した。正極は、直径 12mm のコイン型に打ち抜いた。

40

【0085】

(3) 負極の作製

ハードカーボン(負極活物質)100質量部および(結着剤)4質量部を、N-メチル-2-ピロリドンとともに混合して、負極合剤ペーストを調製した。得られた負極合剤ペーストを、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、十分に乾燥させ、圧縮して、厚さ $100\mu\text{m}$ の負極を作製した。負極は、直径 12mm のコイン型に打ち抜いた。

【0086】

(4) ナトリウム溶融塩電池の作製

コイン型の正極、負極およびセパレータを、 0.3Pa の減圧下で、 90°C 以上で加熱

50

して十分に乾燥させた。その後、浅底の円筒型の A l / S U S クラッド製容器に、コイン型の負極を載置し、その上にコイン型のセパレータを介してコイン型の正極を載置し、所定量の溶融塩電解質を容器内に注液した。その後、周縁に絶縁ガスケットを具備する浅底の円筒型の A l / S U S クラッド製封口板で、容器の開口を封口した。これにより、容器底面と封口板との間で、負極、セパレータおよび正極からなる電極群に圧力を印加し、部材間の接触を確保した。こうして、コイン型のナトリウム溶融塩電池 A 1 を作製した。なお、セパレータとしては、ポリオレフィン製微多孔膜（日本板硝子株式会社製、N P S 厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。溶融塩電解質としては、 $\text{Na} \cdot \text{FSA}$ と $\text{Py} 13 \cdot \text{FSA}$ とを、 $40:60$ のモル比で含むイオン液体（溶融塩電解質中のイオン液体の含有量： 100 質量％）を 0.014 g 用いた。使用した溶融塩電解質に含まれるナトリウムイオンの総量から、 C_e を求めたところ、 0.69 mAh であった。

【0087】

（5）評価

（a） C_{pt} 、 C_{nt}/C_{pt} 、および $C_{nt}/(C_{pt}+C_e)$

上記（3）で得られた負極と、対極としてのナトリウム電極とを用いる以外は、上記（3）と同様にして、ナトリウム溶融塩電池（ハーフセル）を作製した。ナトリウム電極としては、アルミニウム箔にナトリウム金属を貼り付けたコイン型電極（厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ 、直径 12 mm ）を用いた。得られたハーフセルを 25°C に保温し、 0.1 C で 0.02 V まで充電し、 0.1 C で 1.5 V まで放電するサイクルを 2 回繰り返して、負極の可逆容量および不可逆容量をそれぞれ求め、これらの合計 C_{nt} を算出した。

【0088】

正極の可逆容量および不可逆容量の合計 C_{pt} は、全てのナトリウム原子が正極から脱離した場合の容量として算出した。なお、作製した正極の可逆的な充放電ができない部分の容量に相当する比 Na/M_T は、 0.1 である。

C_{nt} 、 C_{pt} および C_e の値から、 C_{nt}/C_{pt} 、および $C_{nt}/(C_{pt}+C_e)$ を算出した。

【0089】

（b）エネルギー密度

上記（4）で得られたナトリウム溶融塩電池を、 25°C で保温し、SOC が 100% のときの比 Na/M_T が所定の値（実施例 1 では、 0.3 ）となるように設定した充電終止電圧（ 4.0 V ）まで 0.1 C で充電し、 0.1 C で 2.0 V まで放電する充放電サイクルを 1 サイクルとして充放電を行った。1 サイクル目の放電容量（初期電池容量）を求めた。そして、初期容量（Ah）を正極、負極およびセパレータの合計体積（L）で除することにより、エネルギー密度（Ah/L）を求めた。なお、正極、および負極の体積（見かけ体積）は、それぞれのサイズから算出した。

【0090】

（c）耐過充電試験

上記（4）で得られたナトリウム溶融塩電池を、 25°C で満充電状態（SOC = 100% ）になるまで充電した。電池温度を測定しながら、満充電状態から、さらに 0.5 C で 4 時間、電池を過充電した。そして、過充電を行っている間の電池温度の最大値（最高温度）（ $^\circ\text{C}$ ）を求めた。

【0091】

実施例 2

正極合剤ペーストの塗布量を調整して、正極の厚みを表 1 に示すように変更する以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製した。得られた正極を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてナトリウム溶融塩電池 A 2 を作製し、評価を行った。ただし、SOC が 100% のときの比 Na/M_T を 0.1 に変更し、これに伴って、エネルギー密度の評価では、充電終止電圧を 4.3 V に設定した。

【0092】

比較例 1

$\text{Na}_{2/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ に代えて、亜クロム酸ナトリウムを用いる以外は、

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様にして正極を作製した。得られた正極を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、ナトリウム溶融塩電池 B 1 を作製し、評価を行った。ただし、亜クロム酸ナトリウムの満充電状態での比 Na / M_T は 0.5 である。そのため、エネルギー密度の評価では、SOC が 100 % のときの比 Na / M_T が 0.5 となるように充電終止電圧を 3.5 V に設定した。なお、作製した正極の可逆的な充放電ができない部分の容量に相当する比 Na / M_T は、0.5 である。

【0093】

比較例 2

正極合剤ペーストの塗布量を調整して、正極の厚みを表 1 に示すように変更する以外は、比較例 1 と同様にして正極を作製した。得られた正極を用いる以外は、比較例 1 と同様にして、ナトリウム溶融塩電池 B 2 を作製し、評価を行った。

10

【0094】

比較例 3

正極合剤ペーストの塗布量を調整して、正極の厚みを表 1 に示すように変更する以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製した。得られた正極を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、ナトリウム溶融塩電池 B 3 を作製し、評価を行った。

実施例および比較例の結果を表 1 に示す。

【0095】

【表 1】

電池	電池の構成条件						電池特性		
	正極活物質	比Na/M _T SOC=100%	正極厚み (μm)	C _{pt} (mAh)	負極厚み (μm)	C _{nt} /C _{pt}	C _{nt} /(C _{pt} +C _e)	エネルギー密度 (Ah/L)	耐過充電 (°C)
A1	Na _{2/3} Ti _{1/6} Ni _{1/3} Mn _{1/2} O ₂	0.3	51.8	2.78	100	1.25	1.00	56.9	40
A2	Na _{2/3} Ti _{1/6} Ni _{1/3} Mn _{1/2} O ₂	0.1	66.6	2.78	100	1.25	1.00	68.9	39
B1	NaCrO ₂	0.5	60.0	4.50	100	0.77	0.67	63.7	>180
B2	NaCrO ₂	0.5	46.3	3.47	100	1.00	0.83	52.0	85
B3	Na _{2/3} Ti _{1/6} Ni _{1/3} Mn _{1/2} O ₂	0.3	77.1	4.13	100	0.84	0.72	76.6	>180

【0096】

表1に示されるように、比 C_{nt}/C_{pt} が1以上である実施例の電池では、エネルギー密度が高く、過充電しても、電池温度の上昇が抑制され、耐過充電性に優れる結果が得られた。比 C_{nt}/C_{pt} が1未満である比較例の電池B1およびB3では、ある程度高いエネルギー密度を確保できるものの、過充電時の電池温度は180℃よりも高くなり、耐過充電性が顕著に劣る結果となった。比 C_{nt}/C_{pt} が1以上であっても、満充電時の比Na/M_Tが0.3を超えると、正極の不可逆容量が大きくなり、エネルギー密度が低下した（電

10

20

30

40

50

池 B 2)。電池 B 2 では、電池温度が 85℃にまで上昇した。比較例において、過充電時の電池温度が高くなったのは、過充電時に、負極にナトリウムが析出したことで、正極と負極との間で内部短絡が起きたためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明の一実施形態に係るナトリウムイオン二次電池は、耐過充電性に優れることから、例えば、家庭用または工業用の大型電力貯蔵装置、電気自動車、ハイブリッド自動車などの電源として有用である。

【符号の説明】

【0098】

- 1：セパレータ
- 2：正極
- 2a：正極リード片
- 3：負極
- 3a：負極リード片
- 7：ナット
- 8：鍔部
- 9：ワッシャ
- 10：電池ケース
- 12：容器本体
- 13：蓋体
- 14：外部正極端子
- 16：安全弁

【0099】

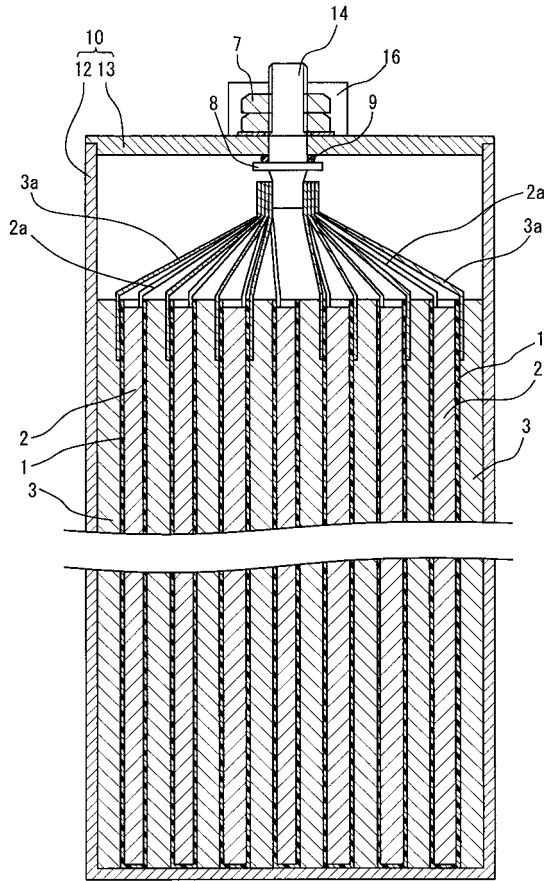
- 100：充放電システム
- 101：ナトリウムイオン二次電池
- 102：充放電制御ユニット
- 102a：充電制御ユニット
- 102b：放電制御ユニット
- 103：負荷機器
- 104：外部電源

10

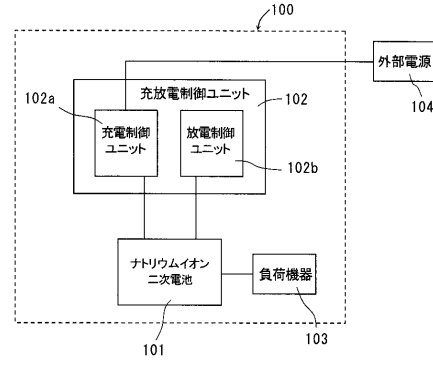
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/587 (2010.01)	H O 1 M 4/587	
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/485	

(72)発明者 福永 篤史
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 今▲崎▼ 瑛子
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 沼田 昂真
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL03 AL06 AL11 AM03 AM07 AM09 HJ01
HJ02 HJ19
5H050 AA03 AA15 BA15 CA08 CA09 CB03 CB07 CB11 HA01 HA02
HA19