



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108475813 B

(45) 授权公告日 2021.07.02

(21) 申请号 201680077738.5

(22) 申请日 2016.10.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108475813 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据
2016-001234 2016.01.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/080845 2016.10.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/119171 JA 2017.07.13

(73) 专利权人 株式会社村田制作所
地址 日本京都

(72) 发明人 菅野直之

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 玉昌峰 纪秀凤

(51) Int.Cl.

H01M 10/054 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/136 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 2015163045 A1, 2015.10.29

W0 2015163045 A1, 2015.10.29

US 2015147621 A1, 2015.05.28

US 2011294007 A1, 2011.12.01

审查员 袁佳伟

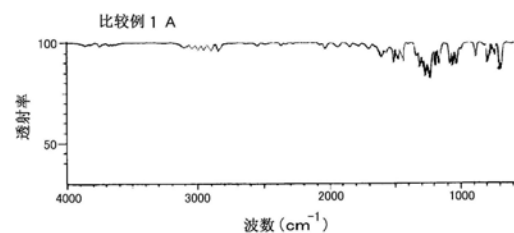
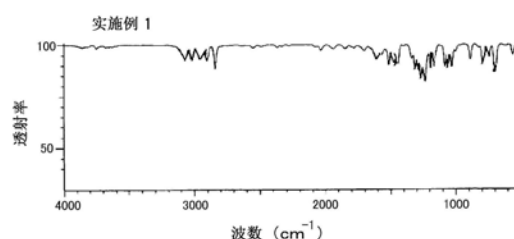
权利要求书1页 说明书27页 附图19页

(54) 发明名称

非水二次电池、用于非水二次电池的正极活性物质及其制造方法

(57) 摘要

一种非水二次电池,具备:正极部件,包括由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成的正极活性物质、导电材料及粘结剂;负极部件,包括能够嵌入和脱嵌钠离子的负极活性物质及粘结剂;以及隔膜,其中,正极活性物质的表面被含有氢基的碳质层覆盖。



1. 一种非水二次电池,其特征在于,具备:

正极部件,包括由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 构成的正极活性物质、导电材料及粘结剂,其中, $0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$;

负极部件,包括能够嵌入和脱嵌钠离子的负极活性物质及粘结剂;以及
隔膜,

其中,正极活性物质的表面被含有氢基的碳质层覆盖,

在正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中, $2\theta = 14$ 度附近的峰的半值宽度在0.4度以上。

2. 根据权利要求1所述的非水二次电池,其中,负极活性物质由 $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ 构成,其中, $0 < p < 0.5, 0 < q < 0.5, 1 \leq r \leq 2$,M为Na以外的碱金属元素。

3. 根据权利要求1所述的非水二次电池,其中,负极活性物质由硬碳、 NaTiO_2 系材料或 NaFePO_4 系材料构成。

4. 根据权利要求1所述的非水二次电池,其中,构成负极部件的粘结剂至少包含聚丙烯酸钠。

5. 根据权利要求4所述的非水二次电池,其中,构成负极部件的粘结剂还包含羧甲基纤维素。

6. 根据权利要求1所述的非水二次电池,其中,

隔膜由具有细孔的聚烯烃系材料构成,

在隔膜的两面上形成有具有钠离子传导性的无机化合物粉末层。

7. 根据权利要求6所述的非水二次电池,其中,无机化合物粉末层由 β 氧化铝构成。

8. 根据权利要求1所述的非水二次电池,其中,构成正极活性物质的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 由 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ 构成。

9. 根据权利要求1所述的非水二次电池,其中,

满足正极合剂厚度 > 负极合剂厚度 > (隔膜厚度) $\times 6$, 并且

满足隔膜面积 > 负极部件面积 > 正极部件面积。

10. 根据权利要求1所述的非水二次电池,其中,负极部件包含导电材料。

11. 一种用于非水二次电池的正极活性物质,其特征在于,所述用于非水二次电池的正极活性物质由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 构成,并且表面被含有氢基的碳质层覆盖,其中, $0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$,

利用Cu-K α 射线的X射线衍射中的 $2\theta = 14$ 度附近的峰的半值宽度为0.4度以上。

12. 一种用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述用于非水二次电池的正极活性物质由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 构成,其中, $0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$,

所述用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,在使用碳系材料覆盖正极活性物质的表面之后,在惰性气体气氛中,在400℃以下烧结碳系材料,由此得到表面覆盖含有氢基的碳质层的正极活性物质,

在正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中, $2\theta = 14$ 度附近的峰的半值宽度为0.4度以上。

13. 根据权利要求12所述的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,其中,在300℃至400℃的惰性气体气氛中烧结碳系材料12小时至24小时。

非水二次电池、用于非水二次电池的正极活性物质及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非水二次电池、用于非水二次电池的正极活性物质及其制造方法。

背景技术

[0002] 正在开发使用含有钠(Na)的材料作为活性物质的非水二次电池。例如, W02015/037489A1公开了一种含有由 $\text{Na}_m\text{M}_n(\text{SO}_4)_3$ 表示的含有硫酸盐的用于钠离子二次电池的正极活性物质, 其中“M”是过渡金属元素。其中, 正极活性物质被导电材料覆盖, 导电材料的实例包括黑铅、软碳、硬碳、炭黑、科琴黑、乙炔黑、石墨、活性碳、碳纳米管、碳纤维、介孔碳。然后, 将正极活性物质和导电材料粉碎并混合, 以制作电极。或者, 通过将正极活性物质的粉体浸入含有导电材料或导电材料的前驱体的溶液中, 然后, 进行热处理, 以使导电材料在粉体表面上析出, 以制作电极。或者, 通过使正极活性物质的粉体在含有导电材料或导电材料的前驱体的气相中流动, 然后, 根据需要进行热处理, 以制作电极。

[0003] 另外, 日本特开2015-115283号公报公开了一种钠二次电池, 其包括: 包含能够嵌入和脱嵌钠离子且物质结构中含有钠离子的物质的正极; 包含金属钠、含钠物质或能够嵌入和脱嵌钠离子的物质的负极; 以及含有具有钠离子传导性的电解质。其中, 能够嵌入和脱嵌钠离子的物质包括 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($0 < x \leq 2$)。此外, 在该专利公开公报中, 正极由通过进行将 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和碳粒子(具体为乙炔黑或科琴黑)粉碎并混合的球磨处理而得到的材料制成。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1: W02015/037489A1

[0007] 专利文献2: 日本特开2015-115283。

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 但是, 这些国际公开公报或专利公开公报中公开的技术存在下述问题, 即: 由黑铅等制成的导电材料或碳粒子妨碍了钠离子顺利地嵌入到正极活性物质中, 以及钠离子平滑地从正极活性物质中脱嵌; 由于钠离子从正极活性物质脱嵌而导致正极活性物质的晶体结构崩溃。并且, 其结果, 难以得到具有优异的长期可靠性的非水二次电池。

[0010] 因此, 本发明的目的在于提供具有优异的长期可靠性的非水二次电池、适用于这种非水二次电池的正极活性物质及其制造方法。

[0011] 解决问题的手段

[0012] 为了实现上述目的, 本发明的非水二次电池具备: 正极部件, 包括由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成的正极活性物质、导电材料及粘结剂; 负极部件, 包括能够嵌入并脱嵌钠离子的负极活性物质及粘结剂; 以及隔膜, 其中, 正极活性物质的表面被含

有氢基的碳质层覆盖。

[0013] 为实现上述目的,本发明的用于非水二次电池的正极活性物质由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成,表面被含有氢基的碳质层覆盖。

[0014] 为实现上述目的,本发明的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述用于非水二次电池的正极活性物质由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成,在使用碳系材料覆盖正极活性物质的表面之后,在惰性气体气氛中,在 400°C 以下进行烧成,由此得到表面覆盖含有氢基的碳质层的正极活性物质。

[0015] 发明效果

[0016] 本发明的非水二次电池、本发明的用于非水二次电池的正极活性物质、以及通过本发明的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法而得到的正极活性物质,由于其表面被含氢基的碳质层覆盖,因此,能够赋予正极活性物质以导电性,而且,钠离子向正极活性物质中的嵌入和钠离子从正极活性物质中的脱嵌几乎不受碳质层的阻碍,能够顺利地进行反应。其中,由于形成含氢基的碳质层,钠离子从正极活性物质脱嵌时,正极活性物质的结晶层间的应变分散,从而能够可靠地抑制晶体结构的崩溃。另外,即使在大电流充放电的情况下,也能够实现晶体的稳定化,并能够获得优异的长期可靠性。另一方面,当表面被不含氢基的碳质层覆盖时,正极活性物质的结晶层间的排列被这种碳质层固化,钠离子脱嵌之后,正极活性物质的晶体层的状态变得不稳定,容易发生晶体崩溃。另外,本说明书中描述的效果仅仅是示例,并不意在限制,并且可能具有附加效果。

附图说明

[0017] 图1中,图1A是示出实施例1、比较例1A、比较例1B以及比较例1C的非水二次电池的初始充放电曲线(横轴为容量(单位:毫安时/克),纵轴为电压(单位:伏特))的曲线图,图1B是示出检查实施例1、比较例1A、比较例1B以及比较例1C的非水二次电池的充放电循环次数与放电容量保持率(%)的关系的结果的曲线图。

[0018] 图2是示出检查实施例1、比较例1A、比较例1B以及比较例1C的非水二次电池的负载电流(单位:毫安/ cm^2)和容量(单位:毫安时/克)的关系的结果的曲线图。

[0019] 图3中,图3A以及图3B分别是示出基于反射红外光谱对构成实施例1以及比较例1A的非水二次电池的正极活性物质中的碳质层是否含有氢基进行测定的检查结果的曲线图。

[0020] 图4中,图4A以及图4B分别是示出构成实施例1以及比较例1A的非水二次电池的正极活性物质的拉曼分光光谱的曲线图。

[0021] 图5中,图5A是示出实施例1、比较例1D-1、比较例1D-2以及比较例1D-3的非水二次电池的放电电流(单位:安培)和放电容量(单位:安培小时)的关系的检查结果的曲线图,图5B是示出实施例1、比较例1D-1、比较例1D-2以及比较例1D-3的非水二次电池的充放电循环次数与容量(单位:安培小时)的关系的检查结果的曲线图。

[0022] 图6中,图6A是示出实施例2A、实施例2B以及比较例2的非水二次电池的放电电流(单位:安培)和放电容量(单位:安培小时)的关系的检查结果的曲线图,图6B是示出实施例2A、实施例2B以及比较例2的非水二次电池的充放电循环次数与容量(单位:安培小时)的关系的检查结果的曲线图。

[0023] 图7是示出实施例3中得到的负极活性物质($\text{Na}_{1.6}\text{Li}_{1.6}\text{K}_{0.8}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)的X射线衍射数据

的图。

[0024] 图8中,图8A是实施例5、比较例5A以及比较例5B的非水二次电池的初始充放电曲线(横轴为容量(单位:毫安时/克),纵轴为电压(单位:伏特)),图8B示出检查实施例5、比较例5A以及比较例5B的非水二次电池的充放电循环次数与容量(单位:毫安时/克)的关系的曲线的图。

[0025] 图9是示出实施例5、比较例5A以及比较例5B的非水二次电池的负载电流(单位:毫安/cm²)和容量(单位:毫安时/克)之间的关系的检查结果的曲线图。

[0026] 图10中,图10A是实施例6以及比较例6A的非水二次电池的初始充放电曲线(横轴为容量(单位:毫安时/克),纵轴为电压(单位:伏特)),图10B是示出了实施例6以及比较例6A的非水二次电池的充放电循环次数与放电容量保持率(%)的关系的检查结果的曲线图。

[0027] 图11是示出实施例6以及比较例6A的非水二次电池的负载电流(单位:毫安/cm²)与容量(单位:毫安时/克)的关系的检查结果的曲线图。

[0028] 图12中,图12A是示出实施例7以及比较例7的非水二次电池的初始充放电曲线(横轴为容量(单位:毫安时/克),纵轴为电压(单位:伏特))的曲线图,图12B是示出实施例7以及比较例7的非水二次电池的充放电循环次数与放电容量保持率(%)的关系的检查结果的曲线图。

[0029] 图13是示出实施例7和比较例7的非水二次电池的负载电流(单位:毫安/cm²)与容量(单位:毫安时/克)的关系的检查结果的曲线图。

[0030] 图14中,图14A是示出基于反射红外光谱对构成实施例6的非水二次电池的正极活性物质中的碳质层是否含有氢基进行测定的检查结果的曲线图,图14B是示出基于反射红外光谱对构成比较例6B的非水二次电池的正极活性物质中的碳质层是否含有氢基进行测定的检查结果的曲线图。

[0031] 图15中,图15A是示出构成实施例6的非水二次电池的正极活性物质的拉曼分光光谱的曲线图,图15B是示出构成实施例7的非水二次电池的正极活性物质的拉曼分光光谱的曲线图。

[0032] 图16是实施例1的圆筒形非水二次电池(钠离子二次电池)的示意性截面图。

[0033] 图17是实施例8的层压膜型角型非水二次电池(钠离子二次电池)的示意性分解立体图。

[0034] 图18中,图18A是处于与图17所示的状态不同的状态的、实施例8的层压膜型非水二次电池(钠离子二次电池)的示意性分解立体图,图18B是实施例8的层压膜型非水二次电池(钠离子二次电池)的电极层叠体的沿图17和图18A的箭头A-A截取的示意性截面图。

[0035] 图19是实施例8中的本发明的非水二次电池(钠离子二次电池)的应用例(电池组:单电池)的示意性分解立体图。

[0036] 图20中,图20A以及图20B是表示实施例1~实施例8中的本发明(钠离子二次电池)的应用例(电池组:单电池)的构成的框图。

[0037] 图21中,图21A、图21B以及图21C分别是表示构成实施例1~实施例8的本发明的非水二次电池(钠离子二次电池)的应用例(电动车辆)的构成的框图、实施例1~实施例8的本发明的非水二次电池(钠离子二次电池)的应用例(电力储存系统)的构成的框图、实施例1~实施例8的本发明的非水二次电池(钠离子二次电池)的应用例(电动工具)的构成的框

图。

具体实施方式

[0038] 以下,将参照附图基于实施例对本发明进行说明,但本发明不限于这些实施例,实施例中的各种数值和材料只是示例。另外,将按照以下顺序进行说明:

[0039] 1.涉及本发明的非水二次电池、用于非水二次电池的正极活性物质及其制造方法的整体的描述

[0040] 2.实施例1(本发明的非水二次电池、用于非水二次电池的正极活性物质及其制造方法)

[0041] 3.实施例2(实施例1的变形)

[0042] 4.实施例3(实施例1的其他变形)

[0043] 5.实施例4(实施例3的变形)

[0044] 6.实施例5(实施例1以及实施例4的变形)

[0045] 7.实施例6(实施例1~实施例5的变形)

[0046] 8.实施例7(实施例1~实施例5的其他变形)

[0047] 9.实施例8(实施例1~实施例7的变形)

[0048] 10.实施例9(实施例1~实施例8的二次电池的应用)

[0049] 11.其他

[0050] <涉及本发明的非水二次电池、用于非水二次电池的正极活性物质及其制造方法整体的说明>

[0051] 在本发明的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法中,优选将碳系材料在300℃至400℃的惰性气体气氛中烧结12小时至24小时。

[0052] 在本发明的非水二次电池、本发明的用于非水二次电池的正极活性物质、通过包括上述优选方式的本发明的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法得到的正极活性物质(以下统称为“本发明的正极活性物质等”)中,在正极活性物质的利用Cu-K α 射线(波长:1.54184埃)的X射线衍射中,2 θ =14度附近的峰值的半值宽度优选为0.4度以上。由此,能够缓和离子半径大的钠离子的嵌入和脱嵌时的正极活性物质的结晶层间的膨胀和收缩,防止正极活性物质的结晶崩溃,其结果,能够提供包含具有优异的长期循环特性的正极活性物质的非水二次电池。

[0053] 在包括上述优选实施方式的本发明的非水二次电池中,负极活性物质可以是 $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ ($0 < p < 0.5$, $0 < q < 0.5$, $1 \leq r \leq 2$, M是Na以外的碱金属元素)的形式。 $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ 中“M”的具体实例包括锂(Li)、钾(K)或锂(Li)和钾(K)的组合,更具体而言,可举例如 $\text{Na}_p\text{Li}_{0.5-q}\text{M}'_q\text{TiO}_r$ 、 $\text{Na}_p\text{K}_{0.5-q}\text{M}'_q\text{TiO}_r$ 、 $\text{Na}_p(\text{K}+\text{Li})_{0.5-q}\text{M}'_q\text{TiO}_r$ (其中M'是稀土元素)。或者,在包括上述优选实施方式的本发明的非水二次电池中,负极活性物质可以是硬碳、 NaTiO_2 系材料或 NaFePO_4 系材料的形式。其中, NaTiO_2 系材料的具体例子包括 NaTiO_2 、 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等。 $\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{PO}_z$ 系材料可以列举: $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaFe}(\text{PO}_4)_3$ 等。另外,使用与用于负极部件的正极活性物质相同的活性物质,也能够获得所谓的摇椅型非水二次电池。

[0054] 在包括上述各种优选实施方式的本发明的非水二次电池中,构成负极部件的粘结

剂可以是至少包括聚丙烯酸钠 (PACNa) 的方式,或者构成负极部件的粘结剂可以是包括聚丙烯酸钠 (PACNa) 和羧甲基纤维素 (CMC) 的形式。这些粘结剂与负极活性物质的亲和性和与负极活性物质之间的分散状态优异,不会阻碍充放电反应,不会妨碍钠离子向负极活性物质的顺利嵌入以及钠离子从负极活性物质中顺利脱嵌。

[0055] 此外,在包括上述各种优选实施方式的本发明的非水二次电池中,隔膜由具有细孔的聚烯烃系材料制成,在隔膜的两个表面可以形成由具有钠离子传导性的绝缘材料构成的无机化合物粉末层,这种情况下,无机化合物粉末层可以由 β 氧化铝制成。通过采用这种隔膜的构成,能够提高钠离子的传导性,并能够进一步增加电极的厚度。即,能够增加非水二次电池的充放电容量。然而,构成无机化合物粉末层的材料不限于 β 氧化铝,可以是勃姆石、含 K_2O 的氧化铝、氧化锆、 $NaZrO_x$ 、 $NaSiO_x$ 、 $NaPO_x$ 等。然后,通过使用例如适当的粘结剂,可以在隔膜上形成无机化合物粉末层。然后,通过使用例如适当的粘合剂,可以在隔膜上形成无机化合物粉末层。构成隔膜的聚烯烃系材料可以列举:聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 等聚烯烃树脂、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 树脂、聚四氟乙烯树脂、聚苯硫醚树脂。无机化合物粉末层的厚度,考虑隔膜所需的耐热性和电池容量等来确定即可,例如可以为 $2\mu m$ 至 $10\mu m$,优选 $3\mu m$ 至 $7\mu m$ 。在一些情况下,可以在隔膜的一个表面形成由具有钠离子传导性的绝缘材料制成的无机化合物粉末层。无机化合物粉末层优选含有耐热树脂。耐热性树脂具体可列举主链中含有氮原子和芳族环的聚合物,更具体而言,例如芳族聚酰胺、芳族聚酰亚胺、芳族聚酰胺酰亚胺等。优选隔膜的厚度为 $5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下,更优选为 $7\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下。如果隔膜太厚,则活性材料的填充量减少,电池容量降低,同时,离子传导性降低,电流特性变差。相反,如果太薄,则隔膜的机械强度会降低。

[0056] 此外,在包括上述各种优选实施方式的本发明的非水二次电池中,优选负极部件的电容量的值大于正极部件的电容量的值,并且,如果构成具备由相同活性物质制成的正极部件和负极部件的摇椅型非水二次电池,则钠不太可能在负极部件中析出。

[0057] 此外,在包含上述各种优选实施方式的本发明的正极活性物质等中,构成正极活性物质的 $Na_xFe_y(SO_4)_z$ 具体可以使用 $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Na_2Fe(SO_4)_3$ 、 $Na_2Fe(SO_4)_4$ 、 $NaFe(SO_4)_2$ 或 $Na_2Fe(SO_4)_2$ 来构成。其中, $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Na_2Fe(SO_4)_3$ 、 $Na_2Fe(SO_4)_4$ 、 $NaFe(SO_4)_2$ 、 $Na_2Fe(SO_4)_2$ 中包含非化学计量状态。

[0058] 另外,在包括上述各种优选实施方式和构成的本发明的非水二次电池中,优选满足正极合剂厚度>负极合剂厚度>(隔膜厚度) $\times 6$,且满足隔膜的面积>负极部件的面积>正极部件的面积,或隔膜的宽度>负极部件的宽度>正极部件的宽度。通过如此地规定正极合剂、负极合剂和隔膜的规格,能够构成其中的合剂层比现有的非水二次电池更厚的电极。然而,通过减小电极的厚度,能够改善大电流时的充放电特性,但本发明使用的NASICON型活性物质钠离子的离子导电性高,活性物质的电子传导性也得到改善,因此,有可能使用比锂离子更厚的合剂。但是,如果超过隔膜的厚度(例如 $20\mu m$ 至 $50\mu m$)的6倍,则在制作卷绕电极层叠体时会发生电极(合剂)的破裂,活性物质的脱落,并且,由于脱落物而产生内部短路等不良情况,从而可能导致循环寿命缩短,因此,希望以隔膜厚度的6倍为合剂的目标厚度来实际制备非水二次电池。

[0059] 此外,在包括上述各种优选实施方式的本发明的非水二次电池中,负极部件可以包括导电材料。

[0060] 在本发明的正极活性物质等中,用于得到含氢基的碳质层的原料,优选使用蔗糖、来自植物的果糖类、聚乙烯醇(PVA)及其化合物、羧甲基纤维素(CMC)等水溶性纤维素衍生物、聚环氧乙烷化合物、聚丙烯酸化合物等,这些材料在水中溶解性良好,能够容易地得到水溶液,并能够容易且可靠地覆盖正极活性物质的表面。是否形成含氢基的碳质层,可以基于红外光谱法检查。具体而言,可以基于反射式红外光谱测量评价“C-H”键的存在。即,在基于反射式红外光谱测量进行评价时,如果在 2800cm^{-1} 附近观察到由“C-H”振动引起的吸收,则可判断为碳质层含有氢基。另外,在 $1000\text{cm}^{-1}\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处可观察到由“C=C”振动引起的吸收。

[0061] 构成正极部件的导电材料可以列举例如:科琴黑(KB)、气相生长碳纤维、乙炔黑(AB)和石墨。构成正极部件的粘结剂可以列举例如:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)和乙烯四氟乙烯(ETFE)等氟系树脂或它们的共聚物、改性产物;聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃系树脂;以及聚丙烯腈和聚丙烯酸酯等丙烯酸树脂。偏二氟乙烯的共聚物,更具体而言,可以列举例如:偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物。另外,也可以将上述例举的共聚物与另一种烯键式不饱和单体共聚。正极部件还可以包括正极集电体。正极集电体的双面或一个表面形成含有正极活性物质(正极活性物质层、正极合剂层)的层。构成正极集电体的材料可以由例如铝(Al)及其合金、镍(Ni)及其合金、铜(Cu)及其合金和不锈钢构成。正极集电体连接有正极引线部。正极集电体或以下描述的负极集电体的形式,例如有箔状材料、无纺布状材料、网状材料、多孔片状材料、棒状材料和板状材料。正极活性物质层或后述的负极活性物质层可以例如通过涂布法形成。即,可以在将粒子(粉末)状的正极活性物质或负极活性物质与正极粘结剂和负极粘结剂等混合后,将该混合物分散在有机溶剂等溶剂中,基于涂布正极集电体或负极集电体的方法而形成。

[0062] 构成负极部件的导电材料,例如,在使用 NaTiO_2 系材料或 NaFeSO_4 系材料作为负极活性物质时,可以使用与构成正极部件的导电材料相同的导电材料。此外,当使用碳材料或金属化合物作为负极活性物质时,除了这些材料以外,可以使用镍(Ni)或铜(Cu)的粉末。负极部件还可以包括负极集电体。在负极集电体的双面或一个表面形成包含负极活性物质(负极活性物质层、负极合剂层)的层。构成负极集电体的材料,可以列举例如:铜(Cu)及其合金、镍(Ni)及其合金、铝(Al)及其合金和不锈钢。根据所谓的锚定效应,从提高负极活性物质层与负极集电体的密合性的观点出发,优选使负极集电体的表面粗糙化。在这种情况下,至少负极集电体的待形成负极活性物质层的区域的表面可以被粗糙化。粗糙化的方法,例如,可以举出使用电解处理来形成微粒的方法。电解处理是通过在电解槽中使用电解法在负极集电体的表面上形成微粒,从而在负极集电体的表面上形成凹凸的方法。负极集电体上连接有负极引线部。

[0063] 正极引线部可以基于点焊或超声波焊接附接到正极集电体。优选正极引线部为金属箔或网状物,但只要其电化学和化学稳定且能够导电,也可以是非金属。正极引线部的材料,例如可以举出铝(Al)、镍(Ni)等。负极引线部可以基于点焊或超声波焊接附接到负极集电体。优选负极引线部为金属箔或网状物,但只要其电化学和化学稳定且能够导电,也可以是非金属。负极引线部的材料,例如可以举出铜(Cu)、镍(Ni)等。

[0064] 作为电解质,可以使用能够传导钠离子的 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 NaClO_4 、 NaNO_3 、

NaOH、NaCl、 Na_2SO_4 、 Na_2S 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等,可以单独使用,或者两种以上组合使用。另外,作为溶解它们的溶剂,可以使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、 γ -丁内酯、碳酸酯类、二甲基亚砷等溶剂、聚醚化合物、聚偏二氟乙烯以及可使电解质溶解于聚丙烯酸化合物等高分子的可流动或不可流动的混合化合物。电解质盐的浓度,例如可以是0.5摩尔/升至1.5摩尔/升。

[0065] 另外,有机溶剂可以列举例如:碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚丁酯(BC)等环状碳酸酯;碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸丙基甲基酯(PMC)、碳酸丙基乙基酯(PEC)等链状碳酸酯;四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)、1,3-二氧戊环(DOL)、4-甲基-1,3-二氧戊环(4-MeDOL)等环状醚;1,2-二甲氧基乙烷(DME)和1,2-二乙氧基乙烷(DEE)等链状醚; γ -丁内酯(GBL)和 γ -戊内酯(GVL)等环状酯;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、丁酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯等链状酯。或者,有机溶剂可以列举例如:四氢吡喃、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-甲基恶唑烷酮(NMO)、N,N'-二甲基咪唑烷酮(DMI)、二甲基亚砷(DMSO)、磷酸三甲酯(TMP)、硝基乙烷(NM)、硝基乙烷(NE)、环丁砜(SL)、甲基环丁砜、乙腈(AN)、茴香醚、丙腈、戊二腈(GLN)、谷氨酰胺(GLN)、己二腈(ADN)、甲氧基乙腈(MAN)、3-甲氧基丙腈(MPN)、二乙醚。或者,可以使用离子液体。离子液体可以使用现有已知的离子液体,可以根据需要选择。

[0066] 电解质层也可以由非水电解液以及用于保持的高分子化合物构成。非水电解液例如通过用于保持的高分子化合物而保持。这种形式的电解质层是凝胶状电解质,可以获得高的离子传导率(例如,在室温下为1mS/cm或更高),同时可防止非水电解液的泄漏。电解质可以是液体电解质,或凝胶状电解质。

[0067] 用于保持的高分子化合物,具体可以列举:聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚氟乙烯(PVF)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、全氟烷氧基氟树脂(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯、聚碳酸酯、氯乙烯。它们可以单独使用,也可以混合使用。此外,用于保持的高分子化合物可以是共聚物。作为共聚物,具体而言,可以举出偏二氟乙烯和六氟苯的共聚物等,其中,从电化学稳定性的观点出发,作为均聚物,优选聚偏二氟乙烯,作为共聚物,优选偏二氟乙烯和六氟苯的共聚物。

[0068] 通过隔着隔膜多次卷绕正极部件和负极部件,能够得到螺旋状或平板状的电极层叠体。或者,通过隔着隔膜多次层叠正极部件和负极部件,能够得到层叠状态的电极层叠体。

[0069] 非水二次电池的形状,可以举例如圆筒型、圆盘型、硬币型、角型、扁平型、层压型(层压薄膜型),作为外装体,可以举例如:具有底部的圆筒形的电池容器(壳体)、具有底部的角型电池容器(壳体)、以及通过将铝等和树脂膜的层压材料成型为预定形状而获得的层压电池容器(壳体)。

[0070] 作为电池容器(电池罐)的材料,可以举出例如铁(Fe)、镍(Ni)、铝(Al)、钛(Ti)等,或者它们的合金、不锈钢(SUS)等。为防止伴随非水二次电池的充放电的电化学腐蚀,优选在电池罐上进行例如镍等的电镀。优选层压型(层压膜型)非水二次电池的外装部件是具有

塑料材料层(熔合层)、金属层和塑料材料层(表面保护层)的层压结构的形式,即,层压膜的形式。在形成层压膜型非水二次电池时,例如,将外装部件折叠成使得熔合层隔着电极层叠体彼此相对,然后将熔合层的外周边缘部分熔合。然而,外装部件可以是其中两个层压膜经由粘接剂等贴合的部件。熔合层由烯烃树脂的薄膜制成,例如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、改性聚丙烯、以及它们的聚合物等。金属层由例如铝箔、不锈钢箔、镍箔等制成。表面保护层由例如尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯等制成。其中,外装部件优选为依次层叠有聚乙烯薄膜、铝箔和尼龙薄膜的铝层压薄膜。然而,外装部件可以是具有其他层压结构的层压膜,可以是聚丙烯等高分子膜,或金属膜。

[0071] 本发明的非水二次电池可以作为下述设备的驱动电源或辅助电源使用,例如:个人计算机、各种显示装置、PDA(个人数字助理、便携信息终端)、手机、智能手机、无绳电话的母机和子机、视频电影(摄影机和摄像机)、数码相机、电子书籍(电子书)和电子报纸等电子纸、电子辞典、音乐播放器、便携式音乐播放器、收音机、便携式收音机、耳机、耳机音响、游戏机、导航系统、存储卡、心脏起搏器、助听器、电动工具、电动剃须刀、冰箱、空调、电视接收机、立体声音响、热水器、微波炉、洗碗机、洗衣机、烘干机、包括室内灯等的照明装置、各种电子设备(包括便携式电子设备)、玩具、医疗设备、机器人、负荷调节器、交通信号灯、铁路车辆、高尔夫球车、电动车、电动汽车(包括混合动力车)等。此外,可以将其安装在房屋等建筑物或发电设备等的电力储存电源等之中,也可以用于向这些电源供电。在电动汽车中,通过供电将电力转换成驱动力的转换装置通常是电机。执行与车辆控制有关的信息处理的控制装置,包括基于二次电池的剩余量的信息而进行二次电池剩余量的显示的控制装置等。此外,二次电池可以在所谓的智能电网中的蓄电装置中使用。此外,二次电池也可以在所谓的智能电网中的蓄电装置中使用。这种蓄电装置不仅供应电力,还能够通过从其他电源供应电力来蓄电。其他动力源,例如可以使用火力发电、核能发电、水力发电、太阳能电池、风力发电、地热发电、燃料电池(包括生物燃料电池)等。

[0072] 本发明的非水二次电池能够应用于非水二次电池、进行与非水二次电池相关的控制的控制装置、以及具有内置非水二次电池的外部封装的电池组的非水二次电池。在该电池组中,控制装置进行例如与非水二次电池相关的充放电、过度放电或过度充电的控制。

[0073] 本发明的非水二次电池可应用于从非水二次电池接收电力供应的电子设备中的非水二次电池。

[0074] 本发明的非水二次电池能够应用于从非水二次电池接收电力供应并转化为车辆的驱动力的转换装置,以及具有基于非水二次电池相关的信息进行车辆控制相关的信息处理的控制装置的机动车辆中的非水二次电池。在该机动车辆中,转换装置典型地从非水二次电池接收电力供应来驱动电机,产生驱动力。再生能量也能够用于电机的驱动。此外,控制装置例如,基于非水二次电池的电池剩余量执行与车辆控制有关的信息处理。该机动车辆包括例如电动汽车、电动摩托车、电动自行车、铁路车辆等以及所谓的混合动力车。

[0075] 本发明的非水二次电池能够应用于以接收来自非水二次电池的电力供应和/或从电力源向非水二次电池供应电力的方式构成的电力系统中的非水二次电池。该电力系统可以是任何电力系统,只要它大致使用电力即可,也包括单纯的电力设备。该电力系统例如包括智能电网、家庭能源管理系统(HEMS)、车辆等,还能够储存电力。

[0076] 本发明的非水二次电池能够应用于具有非水二次电池,且以与被供给电力的电子

设备连接的方式构成的电力储存电源中的非水二次电池。无论该电力储存电源的用途如何,基本能够用于任何电力系统或电力设备,例如能够用于智能电网。

[0077] 实施例1

[0078] 实施例1涉及本发明的非水二次电池(具体为钠离子二次电池)和用于非水二次电池的正极活性物质及其制造方法。

[0079] 实施例1或后述的各种实施例的用于非水二次电池的正极活性物质由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成,表面被含氢基的碳质层覆盖。

[0080] 另外,实施例1或以下所述的各种实施例的非水二次电池(具体为钠离子二次电池)具备:包含由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成的正极物质、导电材料及粘结剂的正极部件;包含能够嵌入和脱嵌钠离子的负极活性物质及粘结剂的负极部件;以及隔膜,正极活性物质的表面被含氢基的碳质层覆盖。

[0081] 其中,在实施例1或下述各实施例(但是,除实施例6、实施例7以外)中,构成正极活性物质的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 具体是由 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 构成。

[0082] 如此地,通过由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 构成正极活性物质,能够提高离子传导性,其结果是,能够使电极比锂离子二次电池厚。反应速率的确定取决于负极部件中钠离子的内部扩散。然后,当钠离子的传导路径在初次充电时建立时,则其循环转换基本上和锂离子相同。另外,在实施例1的正极活性物质的晶体结构中,即使在钠离子嵌入和脱嵌时,晶格间距的波动也小,并且膨胀和收缩也小,程度和 LiFePO_4 等大致相同。因此,在充放电时晶体结构的破坏不会进行,即使长时间重复充放电循环,也能够保持稳定的充放电容量。

[0083] 另外,通过由硬碳构成负极活性物质,或者使用 NaTiO_2 系材料或 NaFePO_4 系材料等,能够将钠离子嵌入到负极活性物质的结晶的空隙中,并且,能够使钠离子从负极活性物质的晶体的空隙中脱嵌,赋予稍大的空间晶体结构。

[0084] 以下,对实施例1的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法以及非水二次电池的制造方法进行说明。其中,实施例1的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法是制造由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成的用于非水二次电池的正极活性物质的方法,其中,在使用碳系材料覆盖正极活性物质的表面之后,在 400°C 以下的惰性气体气氛中烧结,由此获得表面被含氢基的碳质层覆盖的正极活性物质。

[0085] [工序-100]

[0086] 首先,以摩尔比1:2称量 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,然后,将它们在室温下分散在含有3质量%蔗糖的水中,同时进行混合。然后,逐渐升高水温,如果达到 60°C ,则将其在 60°C 保持约2小时,继续混合并搅拌。接下来,将水温升高至 90°C ,保持1小时,混合并搅拌,然后冷却至室温。然后,为了从混合溶液中分离固形物,将固形物分散在醇中并洗涤,过滤并分离固形物,然后将固形物轻微碎裂,获得粉末状固形物(正极活性物质的表面被碳系材料覆盖的粉末状固形物)。接下来,将粉末状固形物放入由氧化铝制成的容器中,输送至干燥设备中,加热至 200°C ,并在 200°C 下通入干燥空气使其干燥12小时。接着,将其装入电炉中,一边通入氮气,一边以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度升温至 300°C ,在 300°C 下保持6小时后,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温至 350°C ,并在 350°C 保持12小时,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 进一步升温至 380°C ,并在 380°C 保持12小时。之后,将温度以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 降低并冷却至接近室温。由此,可以得到表面被含氢基的碳质层(碳和氢共存的所谓夹生状态的碳质层)覆盖的正极活性物质。另外,为防止钠氧化,

优选烧成条件例如是在惰性气氛中温度为500℃以下,优选400℃以下,更优选300℃至400℃,12小时至24小时。

[0087] 推测粉末状的正极活性物质呈黑色,蔗糖为碳化状态。即,推测在正极活性物质的表层上形成有呈现导电性的碳质层。当正极活性物质暴露在正常湿度的气氛中时,会随时吸收水分,水滴状物附着在表面上。推测这是由于正极活性物质为含有Na的化合物而与大气中的水分反应而形成的化合物。另外,基于不含蔗糖的溶液而制造的正极活性物质会呈接近于乳白色的颜色。

[0088] 在充满氮气的手套箱中,将正极活性物质转移到玛瑙研钵中,粉碎并搅拌。使用X射线衍射装置收集正极活性物质的X射线衍射数据(XRD数据)。根据XRD的数据,可以推断它是与Nature Comm.20140717中公开的X射线衍射峰一致的化合物。也就是说,可得到具有能够接近 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的晶体结构的衍射峰的结果。在该正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中, $2\theta=14$ 度附近的峰的半值宽度为0.5度以上,具体而言为0.5度至0.7度。

[0089] [工序-110]

[0090] 然后,在充满氮气的手套箱中称量并混合91.5质量份的正极活性物质、3.5质量份由科琴黑(KB)构成的导电材料和5质量份由聚偏二氟乙烯(PVDF)制成的粘结剂。随后,添加N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称为“NMP”)作为稀释溶剂,得到固形分为50质量%的浆状正极合剂。随后,将正极合剂涂布到由厚度为15 μm 的铝箔制成的正极集电体的一个表面上,并将稀释溶剂干燥,获得具有均匀厚度的正极合剂层。同样地,在正极集电体的另一个表面上也形成正极合剂层。另外,在正极集电体的各个表面(单个表面)上涂布正极合剂,以使加压成形后的正极合剂层的厚度为170 μm 。另外,“涂布正极合剂层或负极合剂层,以使正极合剂层或负极合剂层的厚度在加压成形后成为 $L\mu\text{m}$ ”是指在正极部件或负极部件内置于非水二次电池的状态下,正极合剂或负极合剂的厚度为 $L\mu\text{m}$ 。将由正极集电体和正极合剂层构成的正极部件切断为预定的宽度和长度,在端部焊接铝制的正极引线部,从而形成正极部件。

[0091] [工序-120]

[0092] 另一方面,作为负极活性物质,使用由煅烧有机物而得的难石墨化碳(硬质碳)构成的碳材料,将95质量份碳材料和5质量份由聚丙烯酸钠(PAcNa)构成的粘结剂混合,向该混合物中加入作为稀释剂溶剂的NMP,使得固形分含量为50质量%,从而获得浆状负极合剂。然后,将负极合剂涂布到由厚度为10 μm 的铜箔制成的负极集电体的一个表面上,将稀释溶剂缓慢干燥,获得具有均匀厚度的负极合剂层。同样地,在负极集电器的另一个表面上也形成负极合剂层。另外,在负极集电体的各个表面(单个表面)上,涂布负极合剂,以使负极合剂层的厚度在加压成形后达到160 μm 。将由负极集电体和负极混合物层构成的负极部件切割成预定的宽度和长度,并将由镍制成的负极引线部分焊接到该端部以形成负极部件。

[0093] [工序-130]

[0094] 正极部件和负极部件隔着隔膜多次卷绕,得到螺旋状的电极层叠体。其中,隔膜由具有细孔的聚烯烃系材料(具体为厚度25 μm 的微多孔聚乙烯(PE))构成,在隔膜的双面形成具有钠离子传导性的厚度5 μm 的无机化合物粉末层。无机化合物粉末层由 β 氧化铝构成。

[0095] 图16是实施例1的圆筒形非水二次电池(钠离子二次电池)的示意性截面图。在实施例1的非水二次电池中,将电极层叠体(层叠结构体)20和一对绝缘板12、13收纳在大致中空圆柱状的电池罐11的内部。

[0096] 电池罐11具有其中一个端部封闭而另一个端部开口的中空结构,由铁(Fe)或铝(Al)等制成。镍(Ni)等可以电镀在电池罐11的表面上。一对绝缘板12、13以夹着电极层叠体20且垂直于电极层叠体20的卷绕周面而延伸的方式配置。电池盖14、安全阀机构15和热敏电阻元件(PTC元件,正温度系数元件)16经由垫圈17嵌塞到电池罐11的开口端,由此,电池罐11被密封。电池盖14例如,由与电池罐11相同的材料制成。安全阀机构15和热敏电阻元件16设置在电池盖14的内侧,安全阀机构15经由热敏电阻元件16电连接到电池盖14。在安全阀机构15中,当内部压力由于内部短路或外部加热等而变得等于或高于一定水平时,盘形板15A翻转。于是,由此,电池盖14与电极层压体20之间的电连接断开。为防止由于大电流引起的异常发热,热敏电阻元件16的电阻随着温度的升高而增大。垫圈17由例如绝缘材料制成。垫圈17的表面可以涂布沥青等。

[0097] 中心销18嵌入到电极层叠体20的卷绕中心。然而,中心销18也可以不嵌入卷绕中心。在正极部件22上连接有由铝等导电材料制成的正极引线部23。负极部件24上连接有由铜等导电材料制成的负极引线部25。负极引线部25被焊接到电池罐11并与电池罐11电连接。正极引线部23焊接到安全阀机构15并电连接到电池盖14。另外,在图16所示的例子中,负极引线部25设置在一处(卷绕的电极层叠体的最外周部),但有时也设置在两处(卷绕的电极层叠体的最外周部以及最内周部)。在电池罐11的内部注入碳酸亚丙酯:碳酸二乙酯=1:1的混合液作为电解液,其中溶解有1摩尔/升的 NaPF_6 。

[0098] 钠离子二次电池例如可以按照以下的顺序制造。即,首先,如上所述,通过隔膜26将正极部件22和负极部件24多次卷绕,得到螺旋状的电极层叠体。之后,将中心销18嵌入到电极层叠体20的中央。接下来,在用一对绝缘板12、13夹持电极层叠体20的同时,将电极层叠体20收容在电池罐11的内部。在这种情况下,使用焊接法等,将正极引线部23的前端部安装于安全阀机构15,同时将负极引线部25的前端部安装于电池罐11。之后,基于减压法而将电解液注入到产品内部,并使隔膜26含浸电解液。接下来,电池盖14、安全阀机构15以及热敏电阻元件16经由垫圈17铆接到电池罐11的开口端。

[0099] 上述隔膜可以通过以下方法制造。即,将在NMP中干燥的无水氯化钙溶解,制备6质量%的氯化钙溶液。将纤维状芳香族聚酰胺树脂(以下称为“芳族聚酰胺树脂”)添加到氯化钙的NMP溶液中,以制备芳族聚酰胺树脂NMP溶液。接着,在芳族聚酰胺树脂NMP溶液中添加 β 氧化铝,使芳族聚酰胺树脂:氧化铝=40:60(质量比),制备分散有 β -氧化铝($\text{NaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)的芳族聚酰胺溶液。接着,使用刮刀(用于涂布合剂的装置),在厚度为 $25\mu\text{m}$ 的微多孔聚乙烯的单面涂布分散有 β 氧化铝的芳族聚酰胺溶液,在 80°C 的热空气下干燥,形成由 β 氧化铝构成的厚度 $5\mu\text{m}$ 的无机化合物粉末层。并且,基于同样的方法,在微多孔聚乙烯的另一个表面上形成厚度为 $5\mu\text{m}$ 的由 β 氧化铝构成的无机化合物粉末层。然后,用纯水彻底清洗无机化合物粉末层以除去氯化钙,同时在无机化合物粉末层中形成微细孔并干燥。以这种方式,能够得到在微多孔聚乙烯的两个表面上形成厚度为 $5\mu\text{m}$ 的无机化合物粉末层的具有耐热性的隔膜。

[0100] 通过使用这种在两个表面均具备具有钠离子传导性的无机化合物粉末层(具体而言是由 β 氧化铝构成的无机化合物粉末层)的隔膜,能够进行重负荷(大电流)下的充放电。另外,由于能够抑制充放电循环中的内部电阻的增加,其结果,能够实现长循环寿命,并能够抑制非水二次电池的内部电阻,从而能够减少串联连接大量非水二次电池时的电阻损

耗,并能够进一步增加装配成组合电池时的电池容量。另外,即使在非水二次电池(电池)的内部发生异常的情况下,隔膜也具有耐热性,因此,能够抑制对发生异常的非水二次电池以外的非水二次电池的不良影响,提高组合电池的安全性。

[0101] 在由 β 氧化铝构成的无机化合物粉末层中不规则地形成有微细孔部,使用扫描电子显微镜(SEM)观察隔膜的截面,结果平均孔径约为 $0.7\mu\text{m}$,孔隙率大约是50%。并且,使用粒子分析仪测量所使用的 β 氧化铝的粒径分布,结果确认粒径分布为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $2\mu\text{m}$,粒径分布中存在峰值。50%粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 。考虑待形成的无机化合物粉末层的厚度和所期望的耐热性确定要使用的 β 氧化铝的粒径即可。另外,无机化合物粉末层含有纤维状的芳族聚酰胺树脂,由此能够得到具有微细孔部的无机化合物粉末层。

[0102] 以0.5安培的充电电流和4.1伏特的上限电压对所制作的非水二次电池进行CC-CV(恒流-恒压)充电。然后,以0.5安培的放电电流和2.5伏的最终电压进行了充放电测试。另外,在以下实施例和比较例中,充放电测试在相同条件下进行。

[0103] [比较例1A]

[0104] 在比较例1A中,与实施例1同样地得到正极活性物质的表面被碳材料覆盖的粉末状的固形物。然后,以与实施例1相同的方式,将粉末状固形物放入由氧化铝制成的容器中,装入干燥设备中,加热至 200°C ,使干燥的空气在 200°C 下流动12小时,将其干燥。随后,将其装入电炉中,在流通氮气的同时以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度加热至 300°C ,在 300°C 下保持6小时。以上操作与实施例1相同。

[0105] 之后,与实施例1不同,将温度以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升高至 500°C ,在 500°C 保持12小时,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 进一步升温至 600°C ,在 600°C 下保持12小时。之后,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 降温,并冷却至室温附近。由此,得到比较例1A的正极活性物质。推测粉末状的正极活性物质呈黑色,蔗糖为碳化状态。也就是说,可以推断在正极活性物质的表层上形成有具有导电性的碳质层。

[0106] 按照与实施例1相同的方式对比较例1A的正极活性物质的XRD数据进行采样。其结果,得到具有能够接近 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的晶体结构的衍射峰。但是,比较例1A的正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中, $2\theta=14$ 度附近的峰的半值宽度与实施例1不同,小于0.3度(具体为0.28度)。于是,基于比较例1A的正极活性物质,和实施例1同样地制作了非水二次电池。

[0107] [比较例1B]

[0108] 在比较例1B中,首先,以1:2的摩尔比称量 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。随后,不同于实施例1,将它们在室温下混合,同时分散在分散有科琴黑(KB)的水中。之后,和实施例1同样地得到了比较例1B的正极活性物质。

[0109] 以与实施例1相同的方式收集比较例1B的正极活性物质的XRD数据。由此,得到具有能够接近 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的晶体结构的衍射峰的结果。并且,测量了科琴黑(KB)的X射线衍射峰。比较例1B的利用正极活性物质的Cu-K α 射线的X射线衍射中, $2\theta=14$ 度附近的峰的半值宽度与实施例1不同,小于0.3度(具体为0.29度)。并且,基于比较例1B的正极活性物质,和实施例1同样地制作了非水二次电池。

[0110] [比较例1C]

[0111] 在比较例1C中,首先,与比较例1B同样,以1:2的摩尔比称量 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。然后,不同于实施例1,将它们在室温下混合,同时分散在分散有科琴黑(KB)的水中。并且,

不用于比较例1B,之后,与比较例1A同样地得到了比较例1C的正极活性物质。

[0112] 以和实施例1同样的方式收集比较例1C的正极活性材料的XRD数据。由此,得到具有能够接近 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的晶体结构的衍射峰的结果。并且,测量了科琴黑(KB)的X射线衍射峰。比较例1C的正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中的 $2\theta=14$ 度附近的峰的半值宽度与实施例1不同,小于0.3度。然后,基于比较例1C的正极活性物质,和实施例1同样地制作了非水二次电池。

[0113] 实施例1、比较例1A、比较例1B以及比较例1C的非水二次电池的初始充放电曲线(横轴为容量(单位:毫安时/克),纵轴为电压(单位:伏特))示于图1A,检查充放电循环次数与放电容量保持率(%)之间关系的结果示于图1B,检查负载电流(单位:毫安/ cm^2)与容量(单位:毫安时/克)之间关系的结果示于图2。由图1A、图1B和图2可知,实施例1的非水二次电池与比较例1A、比较例1B和比较例1C的非水二次电池相比,显示出优异的充放电特性,此外,即使长时间重复充放电循环,也能够保持稳定的放电容量。

[0114] 图3A(实施例1)以及图3B(比较例1A)中示出了基于反射式红外光谱测量而检查碳质层是否含有氢基的结果。在表示实施例1的结果的图3A中,在 2800cm^{-1} 附近清楚地观察到由“C-H”振动引起的吸收。另一方面,在表示比较例1A的结果的图3B中,在 2800cm^{-1} 附近未清楚地观察到由“C-H”振动引起的吸收。即,在实施例1中,可判断形成有含氢基的碳质层,但在比较例1A中,不能判断形成有含氢基的碳质层。另外,在实施例1和比较例1A的任一种情况下,在 $1000\text{cm}^{-1}\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处观察到由“C=C”振动引起的吸收。并且,在比较例1B和比较例1C中,在 2800cm^{-1} 附近未清楚地观察到由“C-H”振动引起的吸收。

[0115] 使用波长为513nm的氩激光的拉曼分光光谱测量的以 1580cm^{-1} 为中心的峰值(峰值强度: I_{1580})表示有规律地层叠有黑铅的六角形网面的状态。另一方面,以 1360cm^{-1} 为中心的峰值(峰值强度: I_{1360})被认为表示六角形网面的层叠的崩塌,从钠离子观察,该六角形网面的层叠崩塌在层叠的六角形网面的端面进行。其中,当R值($=I_{1360}/I_{1580}$)低于0.65时(即,峰值强度 I_{1360} 相对于峰值强度 I_{1580} 变得相对较小时),端面的比率小,规律性高。另一方面,当R值($=I_{1360}/I_{1580}$)超过1.00(即,当峰值强度 I_{1360} 变得大于峰值强度 I_{1580} 时),六角形网面不规则,结构形态紊乱。也就是说,六角形网面的层叠紊乱变大,其结果,具有大离子半径的钠离子的嵌入和脱嵌反应成为可能。

[0116] 图4A表示实施例1的正极活性物质的拉曼分光光谱,图4B表示比较例1A的正极活性物质的拉曼分光光谱。在实施例1中,一般认为,由于碳质层含有氢基(即混合了碳和氢),六角形网面不发达,部分由于氢基残留而形成石墨结晶性受干扰的具有不规则性的碳质层(碳涂层)。另一方面,比较例1A显示高结晶度。当在实施例1的正极活性材料的制备条件下、在和实施例1的正极活性材料的制备条件相同的条件下煅烧蔗糖时,碳和氢的残存比率为94:6的元素比。另一方面,在实施例1的正极活性物质中,碳和氢的残存比率被认为是在95:5~92:8的元素比的范围内。

[0117] 在实施例1的非水二次电池中,

[0118] 正极合剂厚度= $170\mu\text{m}$

[0119] 负极合剂厚度= $160\mu\text{m}$

[0120] (隔膜的厚度) $\times 6=150\mu\text{m}$,

[0121] 且满足下述条件:

[0122] 正极合剂厚度 > 负极合剂厚度 (A)

[0123] 负极合剂厚度 > (隔膜厚度) × 6 (B)。

[0124] 此外,隔膜的面积 > 负极部件的面积 > 正极部件的面积,或隔膜的宽度 > 负极部件的宽度 > 正极部件的宽度。

[0125] [比较例1D]

[0126] 在比较例1D中,按照下述表1所示改变实施例1中的正极合剂厚度和负极合剂厚度(单位:μm)。另外,在表1中,“厚度A”表示“(隔板的厚度) × 6”。

[0127] <表1>

[0128]	比较例1D-1	比较例1D-2	比较例1D-3
正极合剂厚度	120	160	110
负极合剂厚度	110	170	120
厚度A	150	150	150

[0129] 比较例1D-1不满足式(B)。比较例1D-2不满足式(A)。比较例1D-3不满足式(A)和式(B)。

[0130] 检查实施例1、比较例1D-1、比较例1D-2和比较例1D-3的非水二次电池的放电电流(单位:安培)与放电容量(单位:安培时)之间的关系,结果示于图5A,检查充放电循环次数与容量(单位:安培时)之间的关系,结果示于图5B。可以看出,实施例1的非水二次电池比较例1D-1、比较例1D-2和比较例1D-3的非水二次电池具有更优异的特性。而且,当不满足公式(B)时,可知特性大大降低。

[0131] [实施例1的变形例]

[0132] 在正极活性物质的制造中,将粉末状的固形物投入电炉,一边流通氮气一边以5℃/分钟的升温速度升温至300℃,在300℃下保持6小时,进一步以5℃/分钟的速度加热至350℃,在350℃下保持12小时。之后,不升温至380℃,立即以5℃/分钟的速度降温,并冷却至室温附近,得到实施例1的变形例的正极活性物质。在所得到的实施例1的变形例的正极活性物质的利用Cu-Kα射线的X射线衍射中,2θ=14度附近的峰的半值宽度超过0.4度。在2800cm⁻¹附近清楚地观察到归因于“C-H”振动的吸收。然后,基于实施例1的变形例的正极活性物质制作非水二次电池,对其特性进行评价,结果得到与上述实施例1的非水二次电池同等的特性。

[0133] 另外,通过使用Na₂Fe(SO₄)₃、Na₂Fe(SO₄)₄、Na₃Fe(SO₄)₃作为正极活性物质,能够得到与Na₂Fe₂(SO₄)₃同样的结果。

[0134] [实施例1的其他变形例]

[0135] 负极活性物质由NaTiO₂或NaFePO₄构成。然后,制作正极部件和负极部件具有相同的结构的所谓摇椅型非水二次电池。除了正极活性物质和负极活性物质的构成以外,非水二次电池的构成和结构与实施例1的非水二次电池的构成和结构相同。然后,以0.5安培的充电电流和3.5伏特的上限电压对所制造的非水二次电池进行CC-CV(恒流-恒压)充电。然后,以0.5安培的放电电流和1.5伏特的最终电压进行充放电测试。其结果,获得与实施例1的非水二次电池相同的循环性能。另外,作为充放电容量,得到了实施例1的非水二次电池的2/3充放电容量。另外,结果是平均电压比实施例1的非水二次电池低0.5伏特。

[0136] 在实施例1的非水二次电池(具体而言为钠离子二次电池)中、在实施例1的用于非

水二次电池的正极活性物质中、在通过实施例1的用于非水二次电池的正极活性物质的制备方法而得到的正极活性物质中,表面均被含氢基的碳质层覆盖。因此,能够对正极活性物质赋予导电性,而且,钠离子向正极活性物质的嵌入和脱嵌几乎不被碳质层阻碍,能够顺利地进行反应,其结果,能够抑制正极活性物质的晶体结构的崩溃。另外,即使在大电流充放电的情况下也能够实现晶体的稳定化,并能够获得优异的长期可靠性。另一方面,如比较例1A、比较例1B和比较例1C那样,在表面被不含氢基的碳质层覆盖的情况下,正极活性物质的结晶层间的配置会被这样的碳质层固化,如果钠离子脱嵌,则正极活性物质的晶体层的状态会变得不稳定,晶体容易发生崩溃。

[0137] 而且,能够实现不含稀有元素的非水二次电池,并能够消除对资源的限制。另外,可以将钠离子用于非水二次电池,并能够实现具有高能量密度的非水二次电池。而且,由于能够得到不含金属钠的非水二次电池,因此,能够确保高安全性。另外,与传统的锂(Li)相比,能够以更低的能量制造正极活性物质,这在经济上是有利的。而且,由于充放电电压处于与锂离子二次电池兼容的区域,能够实现可与锂离子二次电池相互使用的非水二次电池,因此,能够继承迄今为止的设计要素,利用控制和设计资产,并在几乎相同的使用条件下灵活运用于电池组(组合电池)。

[0138] 实施例2

[0139] 实施例2是实施例1的变形。在实施例2中,以与实施例1相同的方式制作正极部件。但是,使用3质量份的气相生长碳纤维作为导电材料,代替3质量份的科琴黑(KB)。

[0140] 另一方面,作为负极活性物质,使用由煅烧有机物而得到的难石墨化碳(硬质碳)构成的碳材料,将95质量份碳材料、4.5质量份由聚丙烯酸钠(PAcNa)构成的粘结剂和0.5质量份由羧甲基纤维素(CMC)构成的粘结剂混合,并向该混合物中加入作为稀释溶剂的NMP,以使固形分为50质量%,从而得到浆状的负极合剂。接着,与实施例1同样地制作负极部件。并且,使用该负极部件和实施例2的正极部件,与实施例1同样操作,得到了实施例2A的非水二次电池。

[0141] 另外,使用由上述正极活性物质构成的正极部件、和在实施例1中说明的负极部件(其中粘结剂由5质量份的聚丙烯酸钠(PAcNa)构成),和实施例1同样地,得到了实施例2B的非水二次电池。

[0142] [比较例2]

[0143] 在比较例2中,使用聚偏二氟乙烯(PVDF)作为构成负极部件的粘结剂。即,在比较例2中,使用难石墨化碳(硬碳)作为负极活性物质,使用95质量份负极活性物质和5质量份由聚偏二氟乙烯(PVDF)制成的粘结剂,将其混合,添加作为稀释溶剂的NMP,得到固形分为50质量%的浆状的负极合剂。然后,以与实施例2A同样的方式制作负极部件。此外,使用该负极部件和实施例2的正极部件,与实施例1同样地得到比较例2的非水二次电池。

[0144] 图6A示出了检查实施例2A、实施例2B和比较例2的非水二次电池的放电电流(单位:安培)和放电容量(单位:安培时)之间关系的结果,图6B示出了检查充放电循环数和容量(单位:安培时)之间关系的结果。使用PAcNa、CMC或PAcNa作为构成负极部件的粘结剂的实施例2A和实施例2B的非水二次电池能够进行稳定的充放电。另一方面,在使用PVDF作为构成负极部件的粘结剂的比较例2的非水二次电池中,在放电电流大的情况下,或是长时间重复充放电循环的情况下,则可观察到放电容量降低。

[0145] 实施例3

[0146] 第三实施例也是第一实施例的修改。在实施例3中,负极活性物质由 $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ ($0 < P < 0.5, 0 < Q < 0.5, 1 \leq R \leq 2$, M为Na以外的碱金属元素)制造。具体而言, $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ 是 $\text{Na}_{1.6}\text{Li}_{1.6}\text{K}_{0.8}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($P=0.32, Q=0.48, R=2.4$, M是锂(Li)和钾(K))。

[0147] 在实施例3中,首先,与实施例1同样地得到正极活性物质。然后,在充满氮气的手套箱中称量并混合92质量份正极活性物质、3质量份由科琴黑(KB)构成的导电材料和5质量份由聚偏二氟乙烯(PVDF)制成的粘结剂。然后,添加NMP作为稀释溶剂,得到固形分为50质量%的浆状的正极合剂。随后,和实施例1同样的方式得到正极部件。

[0148] 另一方面,在纯水中分别加入氢氧化锂以及氢氧化钠各0.4mol、以及0.2mol氢氧化钾形成溶液,在该溶液中投入1mol锐钛矿型氧化钛,搅拌并干燥,将其作为负极活性物质。然后,将该混合物放入氧化铝容器中,装入大气中的电炉内,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 加热并在 780°C 保持10小时,进行烧成处理,在得到Na和Li和K的比例为0.4:0.4:0.2的尖晶石型锂-钾-钛复合氧化物($\text{Na}_{1.6}\text{Li}_{1.6}\text{K}_{0.8}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)之后,移入玛瑙研钵,进行解体和搅拌。

[0149] 另外,负极活性物质的 $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ 的烧成可以在 680°C 以上 1000°C 以下,进行1小时以上24小时以下,但优选 720°C 以上 800°C 以下,5小时以上10小时以下。此外,烧成气氛可以在大气中,也可以在氧气气氛、氮气气氛或氩气气氛等惰性气体气氛中进行。Li等的含量比“Q”可以适当调整。

[0150] 使用X射线衍射装置收集所得粉末(负极活性物质)的X射线衍射数据(XRD数据)。将结果显示在图7的图表中。

[0151] 将90质量份负极活性物质、5质量份由科琴黑(KB)构成的导电材料和4.5质量份作为粘结剂的羧甲基纤维素混合,添加5%羧甲基纤维素(CMC)/聚丙烯酸钠离子的水溶液作为稀释溶剂,得到固形分为50质量%的浆状的负极合剂。然后,将负极合剂涂布到由厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜箔制成的负极集电体的一个表面上,并将稀释溶剂缓慢干燥,得到厚度均匀的负极合剂层。同样地,在负极集电体的另一个表面上也形成负极合剂层。将由负极集电体和负极合剂层构成的负极部件切割成预定的宽度和长度,并将由镍制成的负极引线部焊接到端部,从而形成了负极部件。

[0152] 然后,使用该正极部件和负极部件,与实施例1同样地得到实施例3的非水二次电池。在所得到的实施例3的非水二次电池中,得到与上述实施例1的非水二次电池相同的特性。

[0153] $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ 作为NASICON材料,是一种优异的材料,其作为能够嵌入和脱嵌钠离子的负极活性物质而具有优异的特性,通过预先将碱金属嵌入钛酸中,能够平稳地进行充放电时的钠离子的扩散、脱嵌和嵌入,并能够在不析出钠离子的情况下进行充放电。也就是说,与碳负极相比,在快速大电流充电或低温充电时没有Na的析出,并且循环寿命能够进一步延长。这是由于钠离子向 $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ 的扩散迅速进行,因此不易发生钠的析出。

[0154] 基于实施例1的变形例的正极活性物质,和实施例3同样地得到正极部件。然后,基于该正极部件,和实施例3同样地得到非水二次电池。在所得的非水二次电池中,获得与上述实施例1的非水二次电池相同的特性。并且,负极活性物质除了 $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ 之外,可以使用硬质碳、Si、 $\text{Si} \cdot \text{SiO}_x$ 、Sn化合物等能够嵌入和嵌脱钠离子的化合物,并且,有时也可以使用石墨碳等,即使在使用基于这些而得到的负极部件和实施例3的正极部件,和实施例1同样

地得到的非水二次电池中,也获得了与上述实施例1的非水二次电池相同的特性。

[0155] 实施例4

[0156] 实施例4是实施例3的变形。在实施例4中,和实施例3同样地得到了正极部件。

[0157] 另外,将实施例3中记载的负极活性物质90质量份、由科琴黑(KB)构成的导电材料5质量份、由聚丙烯酸钠(PAcNa)制成的粘结剂5质量份在通风室内称重并混合。然后,加入5%羧甲基纤维素(CMC)水溶液作为稀释溶剂,得到固形分为50质量%的浆状的负极合剂。接着,和实施例1同样地制作了负极部件。

[0158] 然后,使用该正极部件和负极部件,和实施例1同样地得到实施例4的非水二次电池。在所得到的实施例4的非水二次电池中,获得与上述实施例1的非水二次电池相同的特性。

[0159] [比较例4A]

[0160] 在比较例4A中,以元素比1:1称量 Na_2CO_3 和 Co_3O_4 ,在研钵中混合,然后放入由氧化铝制成的容器中,在大气中以5℃/分钟加热并使其达到900℃,保持12小时之后,一边流通 CO_2 气体一边冷却至室温,得到正极活性物质。之后,将其轻轻破碎,然后在研钵中粉碎。使用X射线衍射装置对粉末(正极活性物质)进行衍射图案化,得到衍射峰数据。通过与JCPDS的峰值衍射强度值比较,证实它是与 NaCoO_2 一致的衍射图案。使用该正极活性物质,和实施例4同样地得到非水二次电池。

[0161] [比较例4B]

[0162] 在比较例4B中,混合草酸铁(FeC_2O_4)、磷酸氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和碳酸钠作为正极活性物质,添加含有蔗糖的水溶液并进一步混合。随后,将其放入由氧化铝制成的容器中,加热并干燥,然后在氮气中加热并在300℃下预烧成12小时。接着,在650℃的氮气中烧成12小时后,冷却至室温,得到粉末(正极活性物质)。使用X射线衍射装置测量粉末的衍射峰。通过比较衍射峰和JCPDS数据,证实它与 NaFePO_4 几乎一致。使用该正极活性物质,和实施例4同样地得到非水二次电池。

[0163] 在比较例4A的非水二次电池中,由于使用 NaCoO_2 作为正极活性物质,因此在室温条件下反复进行充放电时,经过50次循环之后充放电容量开始下降,经过100次循环之后充放电容量迅速下降,并降至初始阶段的50%以下。在比较例4B的非水二次电池中,在650℃下烧成的 NaFePO_4 的表面上形成有碳质层为正极活性物质。并且,在充放电的初始阶段,充放电循环与实施例4几乎相同,但在100次循环后开始下降,在200次循环后,充放电容量的下降逐渐变得明显,在300次循环后,与实施例4相比,充放电容量明显降低,导致长周期中的稳定性和可靠性差的结果。

[0164] 实施例5

[0165] 实施例5是实施例1和实施例4的变形例。在实施例5中,和实施例4同样地制作了正极部件。此外,和实施例1同样地制作了负极部件。

[0166] [比较例5A]

[0167] 在比较例5A中,和实施例4同样地制作正极部件。此外,和实施例1同样地制作负极部件。和实施例1同样,隔膜由具有细孔的聚烯烃系材料(具体而言,为厚度25μm的微多孔聚乙烯)构成,但与实施例1不同,在隔膜的两个表面没有形成无机化合物粉末层。然后,使用该正极部件和负极部件,和实施例1同样地得到比较例5A的非水二次电池。

[0168] [比较例5B]

[0169] 在比较例5B中,和实施例4同样地制作正极部件。此外,和实施例1同样地制作负极部件。和实施例1同样,隔膜由具有细孔的聚烯烃系材料(具体而言,为厚度25 μm 的微多孔聚乙烯)构成,但与实施例1不同,在隔膜的两个表面形成有由 α 氧化铝制成的无机化合物粉末层。然后,使用该正极部件和负极部件,和实施例1同样地得到比较例5B的非水二次电池。

[0170] 另外,比较例5B中的隔膜可以通过以下方法制作。即,将在NMP中干燥的无水氯化钙溶解,制备6质量%的氯化钙溶液。然后,将纤维状芳族聚酰胺树脂加入氯化钙NMP溶液中以制备芳族聚酰胺树脂NMP溶液。接着,在芳族聚酰胺树脂NMP溶液中添加 α -氧化铝,使得芳族聚酰胺树脂:氧化铝的比例=40:60(质量比),从而制备分散有 α 氧化铝(纯 Al_2O_3)的芳族聚酰胺溶液。接着,使用刮刀(用于涂布合剂的装置),在厚度为16 μm 的微多孔聚乙烯的一个表面涂布分散有 α 氧化铝的芳族聚酰胺溶液,在80 $^{\circ}\text{C}$ 的热空气下干燥,形成由 α 氧化铝构成的4 μm 厚的无机化合物粉末层。此外,基于相同的方法,在微多孔聚乙烯的另一个表面上形成由 α 氧化铝构成的4 μm 厚的无机化合物粉末层。然后,使用纯水彻底清洗无机化合物粉末层以除去氯化钙,同时在无机化合物粉末层中形成微细孔部并干燥。通过这种方式,在微多孔聚乙烯的两个表面上形成厚度为4 μm 的无机化合物粉末层,从而能够得到具有耐热性的比较例5B中的隔膜。

[0171] 在由 α 氧化铝构成的无机化合物粉末层中随机形成微细孔部,使用扫描型电子显微镜(SEM)观察隔膜的截面,结果平均孔径约为0.5 μm ,空隙率大概是45%。另外,使用粒子分析仪测量所使用的 α 氧化铝的粒径分布,结果50%粒径为0.4 μm 。

[0172] 图8A示出了实施例5、比较例5A以及比较例5B的非水二次电池的初期充放电曲线(横轴为容量(单位:毫安时/克),纵轴为电压(单位:伏特)),图8B示出了检查充放电循环次数与容量(单位:毫安时/克)之间关系的结果。另外,图9示出了检查实施例5、比较例5A以及比较例5B的非水二次电池的负载电流(单位:毫安/ cm^2)与容量(单位:毫安时/克)的关系的结果。另外,在图8A中,实施例5和比较例5A的数据重叠。实施例5的非水二次电池的初期特性与比较例5A的非水二次电池的初期特性相同,优于比较例5B的非水二次电池的初期特性。另外,实施例5的非水二次电池能够稳定地进行充放电,显示出优于比较例5A和比较例5B的特性。

[0173] 实施例6

[0174] 实施例6是实施例1~实施例5的变形。在实施例1中,使用 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为构成正极活性物质的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 。另一方面,在实施例6中,构成正极活性物质的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 具体由 $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ 构成。

[0175] 以下,对实施例6的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法以及非水二次电池的制造方法进行说明。

[0176] 首先,以摩尔比1:2称量 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。然后,将它们在室温下分散在含有3质量%蔗糖的水中,同时进行混合。然后,逐渐升高水温,达到60 $^{\circ}\text{C}$ 后,将其在60 $^{\circ}\text{C}$ 保持约2小时,继续混合并搅拌。接下来,将水温升高至90 $^{\circ}\text{C}$,保持1小时,混合并搅拌,然后冷却至室温。然后,为了从混合溶液中分离固形物,将固形物分散在醇中并洗涤,然后,过滤并分离固形物,将固形物轻微破碎,得到粉末状的固形物(正极活性物质的表面被碳系材料覆盖的粉末状的固形物)。接下来,将粉末状固形物放入由氧化铝制成的容器中,输送至干燥设备中,

加热至200℃,在200℃下通入干燥空气流动,使其干燥12小时。接着,将其装入电炉中,一边流通氮气,一边以5℃/分钟的升温速度升温至300℃,在300℃下保持6小时后,进一步以5℃/分钟的速度升温至350℃,并在350℃保持12小时,再进一步以5℃/分钟升温至380℃,并在380℃保持12小时。之后,以5℃/分钟降温,冷却至接近室温。由此,能够得到表面被含氢基的碳质层(碳和氢共存的所谓的夹生状态的碳质层)覆盖的正极活性物质。

[0177] 在充满氮气的手套箱中,将正极活性物质转移到玛瑙研钵中,粉碎,搅拌。然后,使用X射线衍射装置收集正极活性物质的X射线衍射数据(XRD数据)。根据XRD数据,可以推断它是与能源与环境科学,“Eldfellite, $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$:低成本钠离子电池的嵌入式阴极主体”,2015.第10卷(2015.9.2,网络发布)中公开的X射线衍射峰匹配的化合物。即,得到具有能够接近于 $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ 的晶体结构的衍射峰这一结果。在该正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中,2 θ =14度附近的峰的半值宽度为0.5度以上,具体而言为0.5度至0.7度。

[0178] 然后,和实施例1的[工序-110]同样地制作正极部件。并且,和实施例1的[工序-120]同样地制作负极部件。接着,和实施例1的[工序-130]同样地卷绕,得到螺旋状的电极层叠体。然后,进一步地,和实施例1同样地得到钠离子二次电池。

[0179] [比较例6A]

[0180] 在比较例6A中,首先,以摩尔比1:2称量 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。然后,不同于实施例6,将它们在室温下混合,同时分散在分散有科琴黑(KB)的水中。之后,与实施例6同样地得到比较例6A的正极活性物质。于是,基于比较例6A的正极活性物质,和实施例6同样地制作了非水二次电池。

[0181] [比较例6B]

[0182] 比较例6B中,和实施例6同样地得到正极活性物质的表面被碳系材料覆盖的粉末状的固形物。接着,和实施例6同样,将粉末状的固形物放入氧化铝制的容器中,装入干燥装置中,加热至200℃,通入干燥空气在200℃下流通12小时使其干燥。随后,将其装入电炉中,在流通氮气的同时以5℃/分钟的加热速度加热至300℃,并在300℃保持6小时。以上操作与实施例6相同。之后,不同于实施例6,以5℃/分钟的速度升温至500℃,在500℃保持12小时,再以5℃/分钟的速度升温至600℃,在600℃保持12小时。之后,以5℃/分钟降温并冷却至室温附近。由此,得到比较例6B的正极活性物质。粉末状的正极活性物质呈黑色,推测蔗糖为碳化状态。也就是说,可以推断在正极活性物质的表层上已形成具有导电性的碳质层。然后,基于比较例6B的正极活性物质,与实施例6同样地制作了非水二次电池。

[0183] 实施例7

[0184] 实施例7也是实施例1~实施例5的变形例。在实施例7中,具体而言,构成正极活性物质的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 由 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 构成。

[0185] 以下,对实施例7的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法及非水二次电池的制造方法进行说明。

[0186] 首先,以摩尔比1:1称量 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。然后,将它们在室温下分散在含有3质量%蔗糖的水中,同时进行混合。然后,逐渐升高水温,达到60℃之后,将其在60℃保持约2小时,继续混合并搅拌。接着,将水温升至90℃,保持1小时,混合并搅拌后,冷却至室温。此后,为了从混合溶液中分离固形物,将固形物分散在醇中并洗涤,然后过滤分离出固形物,使固形物轻微破裂,得到粉末状的固形物(正极活性物质的表面被碳系材料覆盖的粉末状

的固形物)。接下来,将粉末状固形物放入由氧化铝制成的容器中,输送至干燥设备中,加热至200℃,在通入干燥空气在200℃下流动12小时的同时使其干燥。接着,将其装入电炉中,一边流通氮气,一边以5℃/分钟的升温速度升温至300℃,在300℃保持6小时后,以5℃/分钟的速度升温至350℃并在350℃保持12小时,进一步以5℃/分钟升温至380℃并在380℃保持12小时。之后,以5℃/分钟的速度降温并冷却至接近室温。由此,能够得到表面被含氢基的碳质层(碳和氢共存的所谓夹生状态的碳质层)覆盖的正极活性物质。

[0187] 在充满氮气的手套箱中,将正极活性物质转移到玛瑙研钵中,粉碎并搅拌。并且,使用X射线衍射装置收集正极活性物质的X射线衍射数据(XRD数据)。从XRD数据可以推断出它是与日本特表2015-515084号公开的X射线衍射峰一致的化合物。即,得到具有能够近似于 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 的晶体结构的衍射峰这一结果。在该正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中,2 θ =14度附近的峰的半值宽度为0.5度以上,具体而言为0.5度至0.7度。

[0188] 然后,和实施例1的[工序-110]同样地制作正极部件。并且,和实施例1的[工序-120]同样地制作负极部件。接着,和实施例1的[工序-130]同样的方式,通过卷绕而得到螺旋状的电极层叠体。然后,进一步采取和实施例1同样的方式,得到钠离子二次电池。

[0189] [比较例7]

[0190] 在比较例7中,首先,以摩尔比1:1称量 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。与实施例7不同,将它们室温下混合,同时分散在分散有科琴黑(KB)的水中。之后,与实施例7同样地得到比较例7的正极活性物质。然后,基于比较例7的正极活性物质,与实施例7同样地制作非水二次电池。

[0191] 图10A表示实施例6和比较例6A的非水二次电池的初始充放电曲线(横轴为容量(单位:毫安时/克),纵轴为电压(单位:伏特)),图10B表示对充放电循环次数与放电容量保持率(%)之间关系进行检查的结果,图11表示对负载电流(单位:毫安/ cm^2)和容量(单位:毫安时/克)之间关系进行检查的结果,可知实施例6的非水二次电池与比较例6A的非水二次电池相比,显示出优异的充放电特性,即使长时间重复充放电循环,也能够保持稳定的放电容量。

[0192] 而且,图12A表示实施例7和比较例7的非水二次电池的初始充放电曲线(横轴为容量(单位:毫安时/克),纵轴为电压(单位:伏特)),图12B表示对充放电循环次数与放电容量保持率(%)之间关系进行检查的结果,图13表示对负载电流(单位:毫安/ cm^2)和容量(单位:毫安时/克)之间关系进行检查的结果,可知实施例7的非水二次电池与比较例7的非水二次电池相比,显示出优异的充放电特性,即使长时间重复充放电循环,也能够保持稳定的放电容量。

[0193] 图14A(实施例6)和图14B(比较例6B)表示基于反射式红外光谱测量来检查碳质层是否含有氢基的结果。在表示实施例6的结果的图14A中,在 2800cm^{-1} 附近清楚地观察到由“C-H”振动引起的吸收。另一方面,在显示比较例6B的结果的图14B中,在 2800cm^{-1} 附近未清楚地观察到由“C-H”振动引起的吸收。即,在实施例6中,可判断形成有含氢基的碳质层,但在比较例6B中,不能判断形成有含氢基的碳质层。另外,在实施例6和比较例6B的任一种情况下,在 1000cm^{-1} 至 800cm^{-1} 均可观察到由“C=C”振动引起的吸收。

[0194] 图15A表示实施例6的正极活性物质的拉曼分光光谱,图15B表示实施例7的正极活性物质的拉曼分光光谱。在实施例6和实施例7中,一般认为,由于碳质层含有氢基(即碳和

氢混合),六角形网面不发达,部分由于氢基残留而形成石墨结晶性受干扰的具有不规则性的碳质层(碳涂层)。

[0195] 将实施例6中描述的正极活性物质 $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ 和实施例7中描述的正极活性物质 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 应用于实施例3、实施例4和实施例5中的非水二次电池的正极部件时,得到与实施例3、实施例4和实施例5相同的结果。

[0196] 实施例8

[0197] 实施例8是实施例1~实施例5的变形例,其是卷绕正极部、隔膜和负极部件而成的平板型层压膜型钠离子二次电池。在图17以及图18A中示出了钠离子二次电池的示意性分解立体图,图18B中示出沿图18A中所示的电极层叠体(层叠结构体)的箭头A-A截取的示意性的放大截面图(沿YZ平面的示意性的放大截面图)。

[0198] 在实施例8的钠离子二次电池中,基本上将与实施例1~实施例5相同的电极层叠体20容纳在由层压膜制成的外装部件300的内部。电极层叠体20可以隔着隔膜26以及电解质层27将正极部件22和负极部件24层叠后,卷绕该层叠结构体来制作。正极引线部23安装于正极部件22,负极引线部25安装于负极部件24。电极层叠体20的最外周部分由保护带28保护。

[0199] 正极引线部23以及负极引线部25从外装部件300的内部向外部相同的方向突出。正极引线部23由铝等导电材料形成。负极引线部25由铜、镍、不锈钢等导电材料形成。这些导电材料例如是薄板状或网状。

[0200] 外装部件300是能够沿图17中所示的箭头R的方向折叠的单张膜,且外装部件300的一部分设置有助于容纳电极层叠体20的凹部(凹凸)。外装部件300例如是由熔合层、金属层和表面保护层依照该顺序层叠的层压膜。在钠离子二次电池的制造过程中,将外装部件300折叠成使得熔合层夹着电极层叠体20而彼此相对,然后将熔合层的外周边缘部熔接。然而,外装部件300可以是由两张层压膜经由粘接剂等贴合的部件。熔合层例如由聚乙烯、聚丙烯等的薄膜构成。金属层例如由铝箔等构成。表面保护层由例如尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯等制成。其中,优选外装部件300为依次层叠有聚乙烯薄膜、铝箔、尼龙薄膜的铝层压膜。然而,外装部件300可以是具有其他层叠结构的层压膜,可以是聚丙烯等高分子膜,也可以是金属膜。具体而言,由从外侧依次层叠的尼龙膜(厚度 $30\mu\text{m}$)、铝箔(厚度 $40\mu\text{m}$)、未拉伸聚丙烯膜(厚度 $30\mu\text{m}$)而制成的耐湿铝层压膜(总厚度100微米)构成。

[0201] 为了防止外部空气的侵入,在外装部件300与正极引线部23之间以及外装部件300与负极引线部25之间插入密合膜301。密合膜301由对正极引线部23和负极引线部25具有密合性的材料制成,例如聚烯烃树脂等,更具体而言,是由聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、改性聚丙烯等聚烯烃树脂制成。

[0202] 如图18B所示,正极部件22在正极集电体22A的一个表面或两个表面具有正极活性物质层22B。此外,负极部件24在负极集电体24A的一个表面或两个表面具有负极活性物质层24B。

[0203] 实施例9

[0204] 在实施例9中,对本发明的非水二次电池的应用例进行说明。

[0205] 本发明的非水二次电池的用途,只要是能够将本发明的非水二次电池作为用于驱动/操作电源或用于储存电力的电力储存源来利用的机械、设备、仪器、装置和系统(多个设

备等的集合体),则没有特别的限制。用作电源的非水二次电池(具体为钠离子二次电池)可以是主电源(优先使用的电源),也可以是辅助电源(代替主电源,或从主电源切换使用的电源)。当使用钠离子二次电池作为辅助电源时,主电源不限于钠离子二次电池。

[0206] 本发明的非水二次电池(具体为钠离子二次电池)的用途,如上所述,具体而言,可以列举:摄影机或摄像机、数码相机、手机、个人计算机、电视接收机、各种显示装置、无绳电话、耳机立体声、音乐播放器、便携式收音机、电子书籍和电子报纸之类的电子纸、包括PDA(个人数字助理)的便携式信息终端等各种电子设备、电气设备(包括便携式电子设备);玩具;电动剃须刀等便携式生活用具;室内灯等照明器具;起搏器或助听器等医疗电子设备;存储卡等存储装置;用于个人计算机等作为可拆卸电源的电池组;电钻或电锯等电动工具;为了应对紧急情况等而蓄积电力的家庭用电池系统等电力储存装置或家庭能源服务器(家庭用电力储存装置);蓄电单元和备用电源;电动汽车、电动摩托车、电动自行车、Segway(注册商标)等电动车辆;飞机和船舶的电力驱动力转换装置(具体而言,例如用于动力的电机)的驱动,但不限于这些用途。

[0207] 其中,本发明的非水二次电池(具体为钠离子二次电池)可有效应用于电池组、电动车辆、电力储存系统、电动工具、电子设备,电气设备等。由于需要优异的电池特性,因此,通过使用本发明的钠离子二次电池,能够有效地提高性能。电池组是使用钠离子二次电池的电源,是所谓的组合电池等。电动车辆是使用钠离子二次电池作为驱动电源而工作(行驶)的车辆,可以是同时还包括非水二次电池以外的驱动源的汽车(混合动力车辆等)。电力储存系统是使用钠离子二次电池作为电力储存源的系统。例如,在家庭用电力储存系统中,电力储存在作为电力储存源的钠离子二次电池中,使得能够通过利用电力来使用家用电器等。电动工具是一种将钠离子二次电池作为用于驱动电源,且其中的可动部(例如钻头)能够移动的工具。电子设备和电气设备是通过使用钠离子二次电池作为用于操作的电源(电力供给源)来执行各种功能的设备。

[0208] 下面将具体描述钠离子二次电池的几个应用例。另外,下面描述的各个应用例的构成仅仅是示例,可以适当地改变构成。

[0209] 图19示出了使用单电池的电池组被分解的示意性立体图,图20A示出了表示电池组(单电池)的构成的框图。电池组是使用一个钠离子二次电池的简易型电池组(所谓的软包装),例如安装在以智能手机为代表的电子设备等上。电池组包括由实施例1~实施例8(图示例中的实施例8)的钠离子二次电池构成的电源301以及连接至电源301的电路基板305。正极引线部23和负极引线部25连接到电源301。

[0210] 一对胶带307被固定到电源301的两个侧面。电路基板305设置有保护电路(PCM:保护电路模块)。电路基板305经由接线片304A连接到正电极引线部23,并经由接线片304B连接到负电极引线部25。用于外部连接的连接器引线306连接到电路基板305。在电路基板305连接到电源301的状态下,电路基板305被标签308以及绝缘片309从上至下保护起来。通过粘贴标签308,电路基板305和绝缘片309被固定。电路基板305包括控制部41、开关部42、PTC元件43、温度检测部44和温度检测元件44A。电源301经由正极端子45A以及负极端子45B而与外部连接,进行充放电。电源301经由正极端子45A和负极端子45B进行充放电。温度检测部44能够经由温度检测元件44A检测温度。

[0211] 控制整个电池组的操作(包括电源301的使用状态)的控制部41包括中央处理单元

(CPU) 以及存储器等。当电池电压达到过充电检测电压时,控制部41断开开关部42,使得没有充电电流流过电源301的电流路径。并且,当充电期间流过大电流时,控制部41断开开关部42,并切断充电电流。此外,当电池电压达到过放电检测电压时,控制部41断开开关部42,使得没有放电电流流过电源301的电流路径。并且,当放电期间流过大电流时,控制部41切断开关部42,并切断放电电流。

[0212] 钠离子二次电池的过充电检测电压例如为4.20伏 $\pm$ 0.05伏,过放电检测电压例如为2.4伏 $\pm$ 0.1伏。

[0213] 切换部42根据控制部41的指示,切换电源301的使用状态(电源301与外部设备之间可否连接)。开关部42设置有充电控制开关和放电控制开关等。充电控制开关和放电控制开关例如由使用金属氧化物半导体的场效应晶体管(MOSFET)等半导体开关构成。充放电电流是例如基于开关部42的导通电阻而检测。包括热敏电阻的温度检测元件44A的温度检测部44测量电源301的温度,并将测量结果输出到控制部41。温度检测部44的测量结果被用于控制部41在异常发热时的充放电控制、以及由控制部41计算剩余容量时的校正处理等。电路基板305上可以不设置PTC元件43,在这种情况下,PTC元件可以分开地设置在电路基板305上。

[0214] 接下来,图20B是示出表示与图20A所示不同的另一电池组(组合电池)的构造的框图。该电池组例如在由塑料材料等制作的箱体50的内部具备控制部51、存储器52、电压检测部53、电流测量部54、电流检测电阻器54A、温度检测部55、温度检测元件55A、开关控制部56、开关部57、电源58、正极端子59A以及负极端子59B。

[0215] 控制部51控制整个电池组的操作(包括电源58的使用状态),包括例如CPU等。电源58例如是包括在实施例1~实施例8中描述的两个以上的钠离子二次电池(未图示出)的组合电池,钠离子二次电池的连接形式可以串联,也可以并联,也可能是两者的混合型。举例来说,电源58包括六个钠离子二次电池,连接成三个1组串联,再2组并联。

[0216] 开关部57根据控制部51的指令切换电源58的使用状态(电源58和外部装置之间可否连接)。开关部57设置有例如充电控制开关、放电控制开关、充电二极管和放电二极管(均未图示出)。充电控制开关和放电控制开关例如由MOSFET等半导体开关构成。

[0217] 电流测量部54使用电流检测电阻器54A测量电流,并将测量结果输出到控制部51。温度检测部55使用温度检测元件55A来测量温度,并将测量结果输出到控制部51。温度测量结果例如,被用于控制部51在异常发热时的充放电控制、由控制部51计算剩余容量时的校正处理等。电压检测部53测量电源58中的钠离子二次电池的电压,对测量电压进行模数转换,并提供给控制部51。

[0218] 开关控制部56根据从电流测量部54以及电压检测部53输入的信号来控制开关部57的操作。开关控制部56例如,当电池电压达到过充电检测电压时,断开开关部57(充电控制开关)并进行控制,使得充电电流不流过电源58的电流路径。由此,在电源58中,仅经由放电二极管进行放电成为可能。此外,开关控制部56会在例如充电期间流过大电流时,切断充电电流。此外,例如,当电池电压达到过放电检测电压时,开关控制部56断开开关部57(放电控制开关),使得放电电流不流过电源58的电流路径。结果,在电源58中,仅经由充电二极管进行充电成为可能。另外,开关控制部56例如在放电期间流过大电流时,切断放电电流。

[0219] 钠离子二次电池的过充电检测电压例如为4.20伏 $\pm$ 0.05伏,过放电检测电压例如

为2.4伏 $\pm$ 0.1伏。

[0220] 存储器52例如是由非易失性存储器的EEPROM等构成。存储器52存储例如由控制部51计算的数值、或在制造工序阶段测量的关于钠离子二次电池的信息(例如,初始状态下的内部电阻等)。如果钠离子二次电池的满充电容量被存储在存储器52中,则控制部51能够掌握剩余容量等信息。由热敏电阻等构成的温度检测元件55A测量电源58的温度,并将测量结果输出到控制部51。正电极端子59A和负电极端子59B是连接到由电池组操作的外部设备(例如个人计算机)或用于对电池组充电的外部设备等(例如充电器等)的端子。电源58的充放电经由正极端子59A和负极端子59B进行。

[0221] 接着,图21A示出了表示电动车辆的一例的混合动力车等电动车辆的构成的框图。电动车辆在其金属箱体60的内部包括例如控制器61、各种传感器62、电源63、发动机71、发电机72、逆变器73和74、用于驱动的电机电75、差动装置76、变速器77和离合器78。此外,电动车辆例如包括连接到差动装置76、变速器77的前轮81、前轮驱动轴82、后轮83和后轮驱动轴84。

[0222] 电动车辆例如可以使用发动机71或电动机75作为驱动源来运行。发动机71是主要的动力源,例如汽油发动机等。当发动机71用作动力源时,发动机71的驱动力(旋转力)经由例如驱动部的差动装置76、变速器77和离合器78传递到前轮81或后轮83。发动机71的旋转力也被传递到发电机72,发电机72利用该旋转力产生交流电力,交流电力经由逆变器74被转换成直流电力,并蓄积在电源63中。另一方面,当使用转换部即电机75作为动力源时,从电源63供应的电力(直流电力)经由逆变器73转换为交流电力,并使用交流电力驱动电机75。通过电机75由电力转换而来的驱动力(旋转力)经由例如驱动部即差动装置76、变速器77和离合器78传递到前轮81或后轮83。

[0223] 当电动车辆经由未图示出的制动机构减速时,减速时的阻力可以作为旋转力传递到电机75,电机75可以通过利用该旋转力来产生交流电力。交流电力经由逆变器73被转换成直流电力,直流再生电力被蓄积在电源63中。

[0224] 控制部61控制整个电动车辆的操作,例如包括CPU等。电源63包括在实施例1~实施例8中描述的一个或两个以上钠离子二次电池(未图示出)。电源63也可以是连接到外部电源,通过接收来自外部电源的电力供应来储存电力的构成。各种传感器62例如用于控制发动机71的转速并控制节气阀(未图示出)的开度(节气门开度)。各种传感器62例如包括速度传感器、加速度传感器、发动机转速传感器等。

[0225] 另外,尽管对电动车辆是混合动力汽车的情况进行了说明,但电动车辆也可以是不使用发动机71而仅使用电源63和电机75进行操作的车辆(电动汽车)。

[0226] 接着,在图21B中示出表示电力储存系统的构成的框图。电力储存系统例如包括一般住宅和商业建筑等住宅90的内部的控制部91、电源92、智能电表93和电力集线器94。

[0227] 电源92与例如安装在住宅90的内部的电气设备(电子设备)95连接,并能够连接至停在住宅90外部的电动车辆97。此外,电源92例如经由电力集线器94连接到安装在住宅90中的家庭发电机96,同时能够经由智能电表93和电力集线器94连接到外部的集中型电力系统98。电气设备(电子设备)95包括例如一个或多个家用电器。家用电器可以列举例如冰箱、空调、电视接收机、热水器等。家庭发电机96例如由太阳能发电机、风力发电机等构成。电动车辆97的示例包括电动汽车、混合动力汽车、电动摩托车、电动自行车、Segway(注册商标)

等。集中型电力系统98可以列举例如：商用电源、发电装置、输电网络、智能电网（下一代输电网络）；另外，可以列举例如：火力发电厂、核电厂、水力发电厂、风力发电厂等；设置在集中型电力系统98中的发电装置，可以例举各种太阳能电池、燃料电池、风力发电装置、微水力发电装置、地热发电装置等，但并不限于此。

[0228] 控制部91控制整个电力储存系统的操作（包括电源92的使用状态），例如包括CPU等。电源92包括在实施例1～实施例8中描述的一个或多个钠离子二次电池（未图示出）。智能电表93例如是在电力需求侧的住宅90中安装的网络兼容型电表，并且能够与电力供应侧进行通信。然后，智能电表93能够在与外部通信的同时控制住宅90内的需求和供应的平衡，由此实现高效和稳定的能源供应。

[0229] 在该电力储存系统中，例如，从外部电源的集中型电力系统经由智能电表93和电力集线器94，同时经由电力集线器94从独立电源的家庭发电机96将电力蓄积在电源92中。由于储存在电源92中的电力根据控制部91的指令被供应给电气设备（电子设备）95和电动车辆97，因此电气设备（电子设备）95的操作成为可能，同时电动车辆97的充电成为可能。即，电力储存系统是能够使用电源92在住宅90中储存和供应电力的系统。

[0230] 蓄积在电源92中的电力可以任意使用。因此，例如，可以在电费便宜的午夜时间从集中型电力系统98将电力存储在电源92中，在电费贵的白天使用储存在电源92中的电力。

[0231] 上述的电力储存系统可以安装在1个独户（1个家庭）中，或者可以多户（多个家庭）合装一台。

[0232] 接着，在图21C中示出表示电动工具的构成的框图。电动工具例如是电钻，在由塑料材料等制成的工具主体100的内部具备控制部101和电源102。在工具主体100上可旋转地安装有例如可动部的钻孔部103。控制部101控制整个电动工具的操作（包括电源102的使用状态），例如包括CPU等。电源102包括在实施例1～实施例8中描述的一个或多个钠离子二次电池（未图示出）。控制部101根据操作开关（未图示出）的操作，从电源102向钻孔部103供应电力。

[0233] 虽然已经基于优选实施例描述了本发明，但本发明不限于这些实施例，可以有各种变形。实施例中描述的非水二次电池（具体为钠离子二次电池）的构成和结构只是示例，可以适当地改变。电极层叠体（层叠结构体）除了卷绕状态以外，还可以是堆叠状态。

[0234] 另外，本发明也可以采取下述构成。

[0235] [A01]《非水二次电池》

[0236] 一种非水二次电池，具备：

[0237] 正极部件，包括由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成的正极活性物质、导电材料及粘结剂；

[0238] 负极部件，包括能够嵌入和脱嵌钠离子的负极活性物质和粘结剂；以及

[0239] 隔膜。

[0240] 其中，正极活性物质的表面被含氢基的碳质层覆盖。

[0241] [A02]根据[A01]中记载的非水二次电池，在正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中， $2\theta = 14$ 度附近的峰的半值宽度为0.4度以上。

[0242] [A03]根据[A01]或[A02]中记载的非水二次电池，其负极活性物质由 $\text{Na}_p\text{M}_q\text{TiO}_r$ ($0 < p < 0.5, 0 < q < 0.5, 1 \leq r \leq 2, \text{M为Na以外的碱金属元素}$) 构成。

[0243] [A04]根据[A01]或[A02]中记载的非水二次电池,负极活性物质由硬碳、 NaTiO_2 材料或 NaFePO_4 材料构成。

[0244] [A05]根据[A01]至[A04]中任一项记载的非水二次电池,构成负极部件的粘结剂至少含有聚丙烯酸钠。

[0245] [A06]根据[A05]中记载的非水二次电池,构成负极部件的粘结剂还包括羧甲基纤维素。

[0246] [A07]根据[A01]至[A06]中任一项记载的非水二次电池,其中,

[0247] 隔膜由具有细孔的聚烯烃材料构成,

[0248] 在隔膜的两面上形成有具有钠离子传导性的无机化合物粉末层。

[0249] [A08]根据[A07]中记载的非水二次电池,无机化合物粉末层由 β 氧化铝构成。

[0250] [A09]根据[A01]至[A08]中任一项记载的非水二次电池,负极部件的电气容量的值大于正极部件的电气容量的值。

[0251] [A10]根据[A01]至[A09]中任一项记载的非水二次电池,构成正极活性物质的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 由 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ 构成。

[0252] [A11]根据[A01]至[A10]中任一项记载的非水二次电池,满足正极合剂厚度>负极合剂厚度>(隔膜厚度) $\times 6$,且满足

[0253] 隔膜面积>负极部件面积>正极部件面积,或隔膜宽度>负极部件宽度>正极部件宽度。

[0254] [A12]根据[A01]至[A11]中任一项记载的非水二次电池,负极部件中含有导电材料。

[0255] [B01]《用于非水二次电池的正极活性物质》

[0256] 一种用于非水二次电池的正极活性物质,其由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成,表面被含氢基的碳质层覆盖。

[0257] [B02]根据[B01]中记载的用于非水二次电池的正极活性物质,其使用Cu-K α 射线的X射线衍射中的 $2\theta = 14$ 度附近的峰的半值宽度为0.4度以上。

[0258] [B03]根据[B02]中记载的用于非水二次电池的正极活性物质,其中,构成正极活性物质的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 由 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ 构成。

[0259] [C01]《用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法》

[0260] 一种用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,是由 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ ($0 < x \leq 3, 1 \leq y \leq 3, 2 \leq z \leq 4$) 构成的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,其中:

[0261] 在使用碳系材料覆盖正极活性物质的表面之后,在惰性气体气氛中在400℃以下烧结碳系材料,由此得到覆盖含有氢基的碳质层的正极活性物质。

[0262] [C02]根据[C01]中记载的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,在300℃至400℃的惰性气体气氛下烧结碳系材料12小时至24小时。

[0263] [C03]根据[C01]或[C02]中记载的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,在正极活性物质的利用Cu-K α 射线的X射线衍射中, $2\theta = 14$ 度附近的峰的半值宽度为0.4度以上。

[0264] [C03]根据[C01]或[C02]中记载的用于非水二次电池的正极活性物质的制造方法,构成正极活性物质的 $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_z$ 由 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ 构成。

- [0265] [D01]《电池组》
- [0266] 一种电池组,包括:
- [0267] [A01]至[A12]中任一项所述的二次电池;
- [0268] 控制二次电池的的操作的控制部;以及
- [0269] 根据控制部的指示切换二次电池的的操作的开关部。
- [0270] [D02]《电动车辆》
- [0271] 一种电动车辆,包括:
- [0272] [A01]至[A12]中任一项所述的二次电池;
- [0273] 用于将二次电池供应的电力转换成驱动力的转换部;
- [0274] 根据驱动力驱动的驱动部;以及
- [0275] 用于控制二次电池的的操作的控制部。
- [0276] [D03]《电力储存系统》
- [0277] 一种电力储存系统,包括:
- [0278] [A01]至[A12]中任一项所述的二次电池;
- [0279] 从二次电池向其供应电力的一个或多个电气设备;以及
- [0280] 控制二次电池向电气设备供应电力的控制部。
- [0281] [D04]《电动工具》
- [0282] 一种电动工具,包括:
- [0283] [A01]至[A12]中任一项所述的二次电池;以及
- [0284] 由二次电池供应电力的可动部。
- [0285] [D05]《电子设备》
- [0286] 具备[A01]至[A12]中任一项所述的二次电池作为电力供应源。
- [0287] 附图标记说明
- [0288] 11...电池罐;12、13...绝缘板;14...电池盖;15...安全阀机构;15A...盘形板;16...热敏电阻元件(PTC元件);17...垫圈;18...中心销;20...电极层叠体(层叠结构体);22...正极部件;22A...正极集电体;22B...正极活性物质层;23...正极引线部;24...负极部件;24A...负极集电体;24B...负极活性物质层;25...负极引线部;26...隔膜;27...电解质层;28...保护带;41...控制部;42...开关部;43...PTC元件;44...温度检测部;44A...温度检测元件;45A...正极端子;45B...负极端子;50...箱体;51...控制部;52...存储器;53...电压检测部;54...电流测量部;54A...电流检测电阻;55...温度检测部;55A...温度检测元件;56...开关控制部;57...开关部;58...电源;59A...正极端子;59B...负极端子;60...箱体;61...控制部;62...各种传感器;63...电源;71...发动机;72...发电机;73、74...逆变器;75...电机;76...差动装置;77...变速器;78...离合器;81...前轮;82...前轮驱动轴;83...后轮;84...后轮驱动轴;90...住宅;91...控制部;92...电源;93...智能电表;94...电力集线器;95...电气设备(电子设备);96...家庭发电机;97...电动车辆;98...集中型电力系统;100...工具主体;101...控制部;102...电源;103...钻头部;301...电源;304A、304B...标签;305...电路基板;306...带有连接器的引线;307...胶带;308...标签;309...绝缘片。

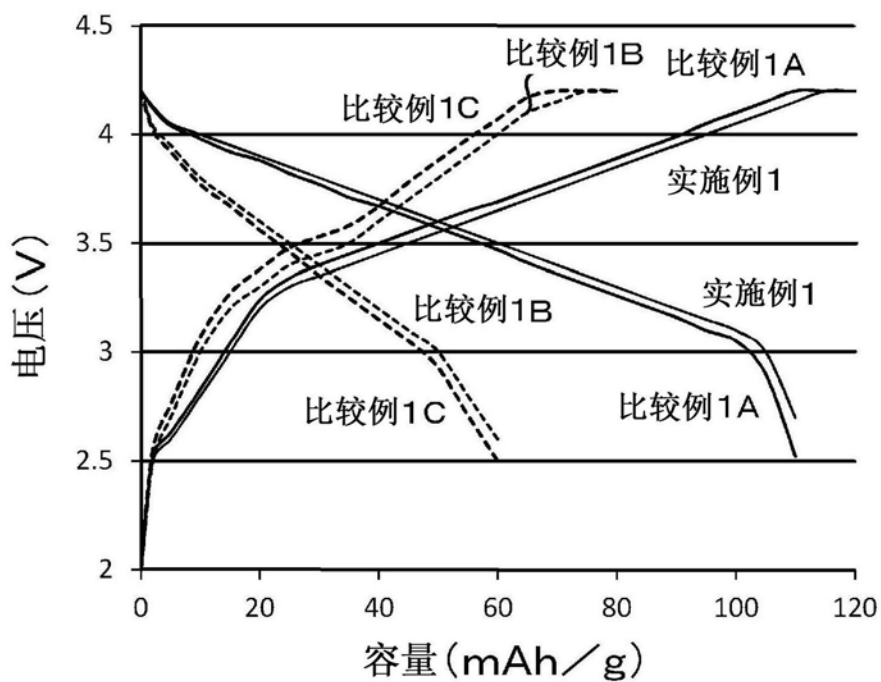


图1A

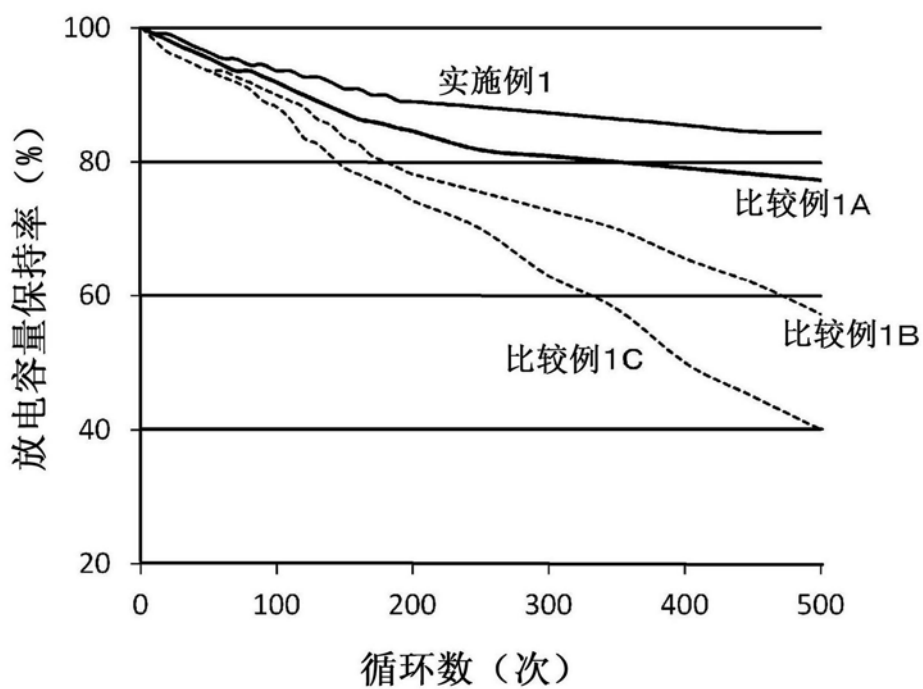


图1B

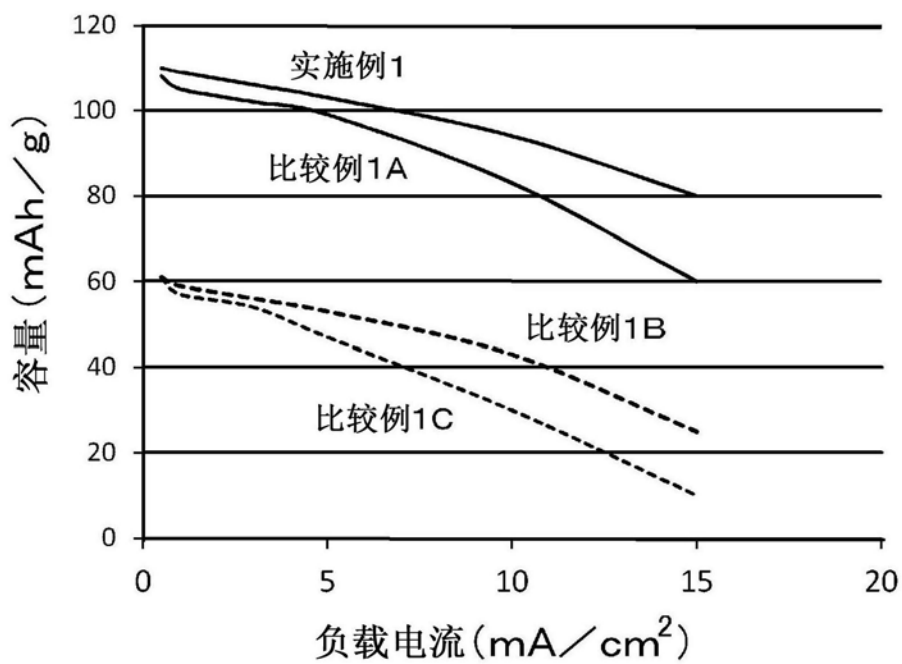


图2

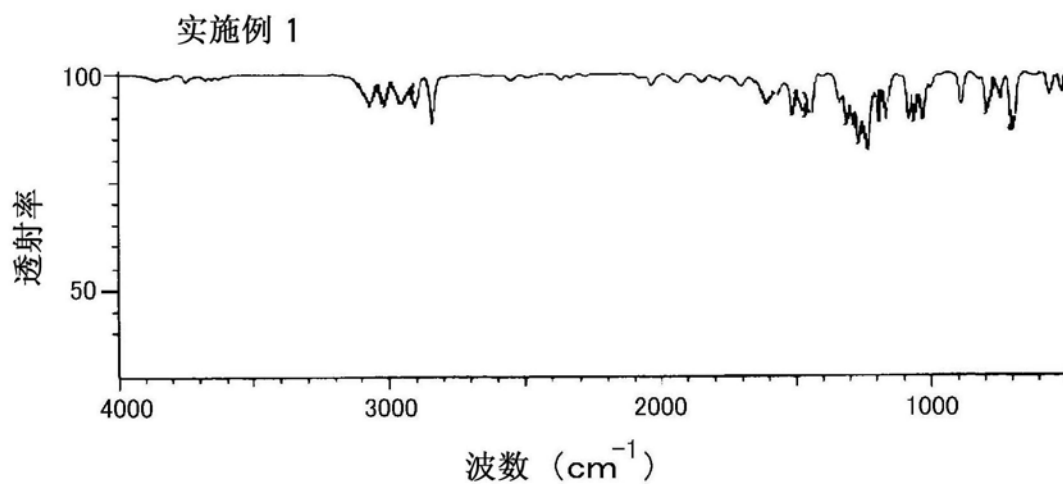


图3A

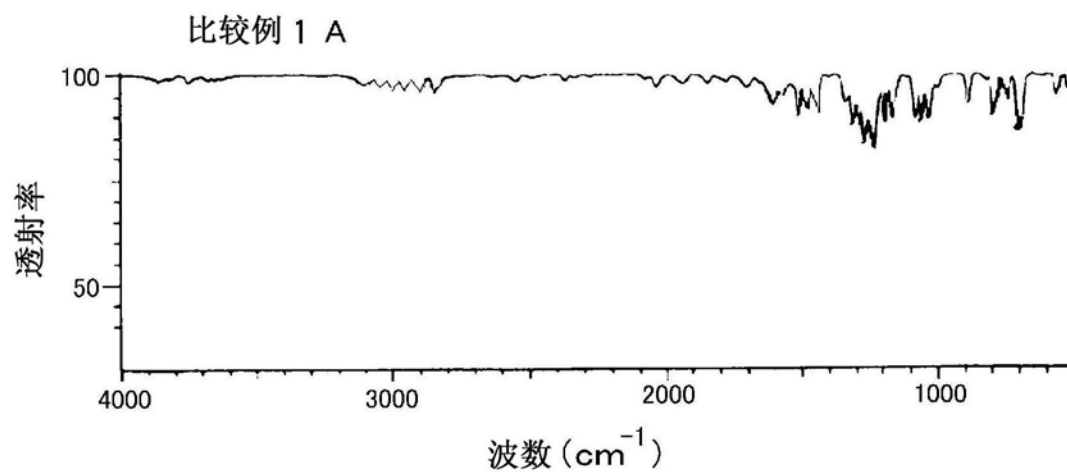


图3B

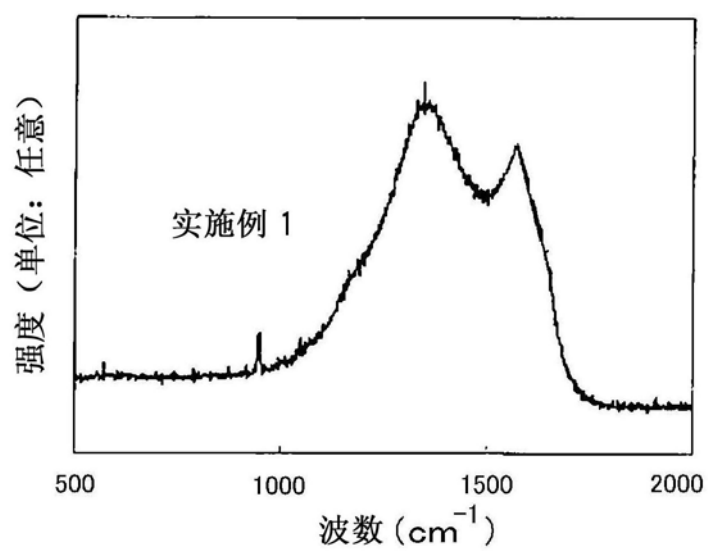


图4A

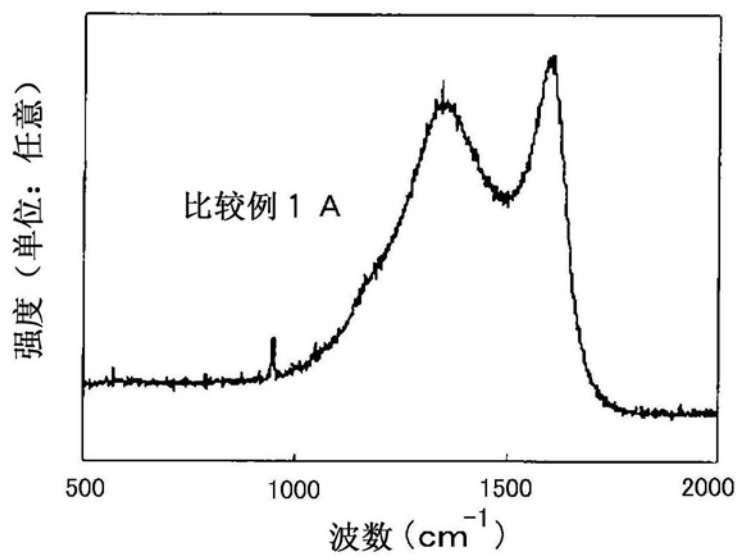


图4B

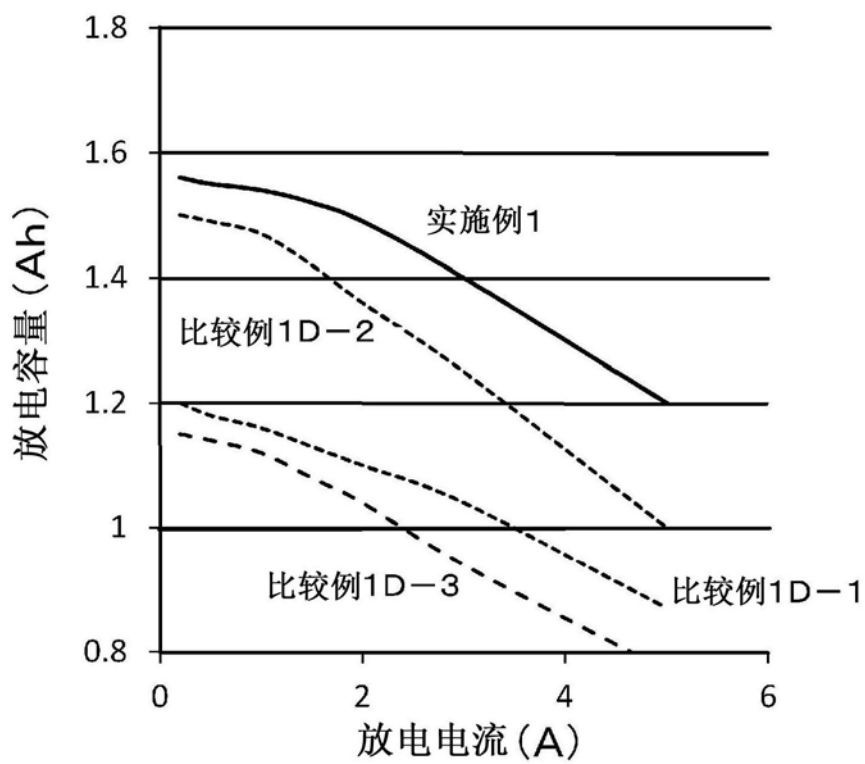


图5A

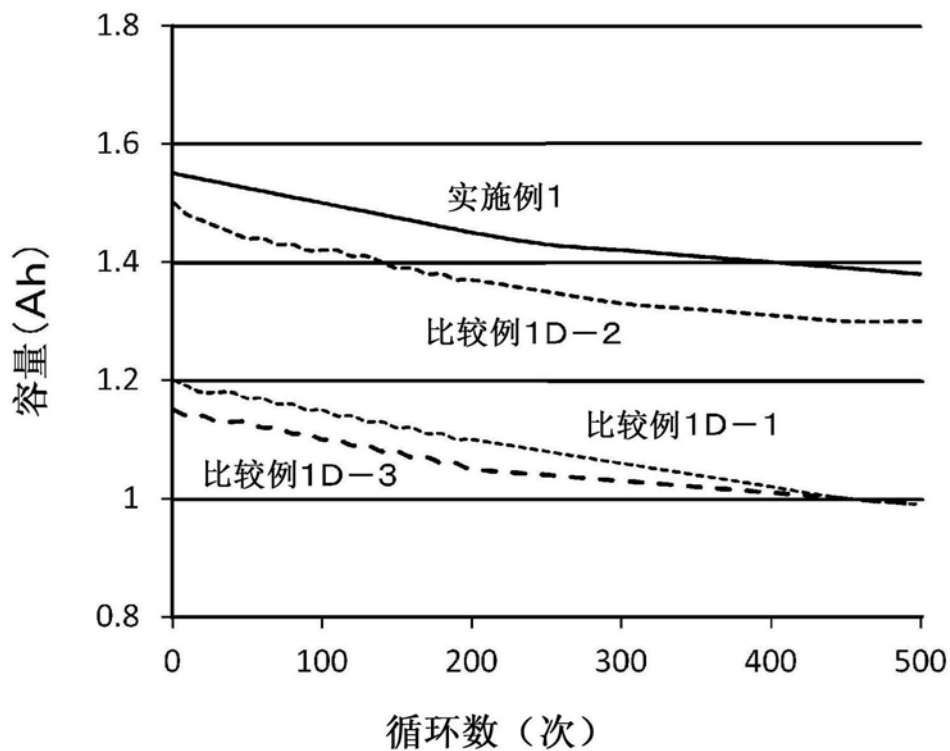


图5B

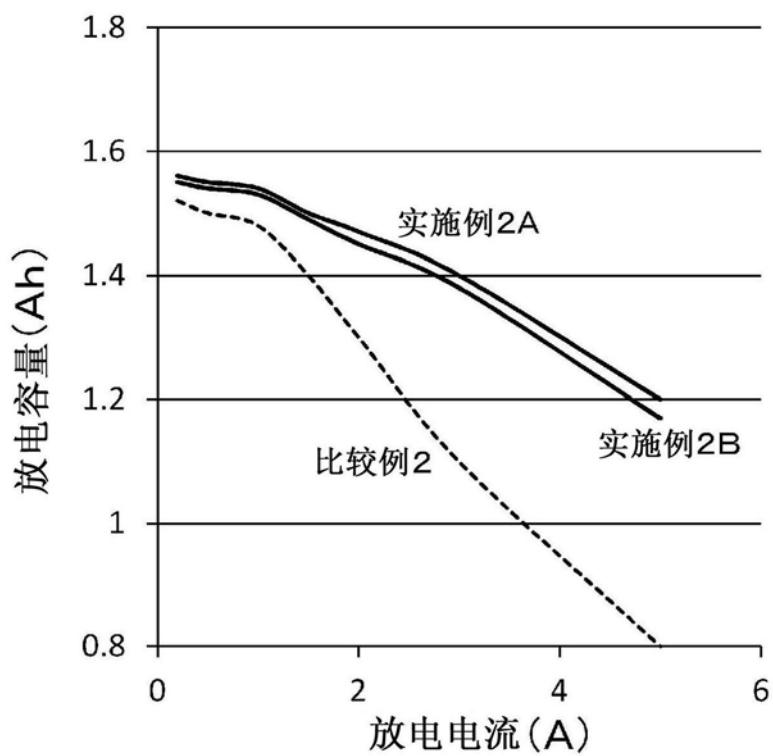


图6A

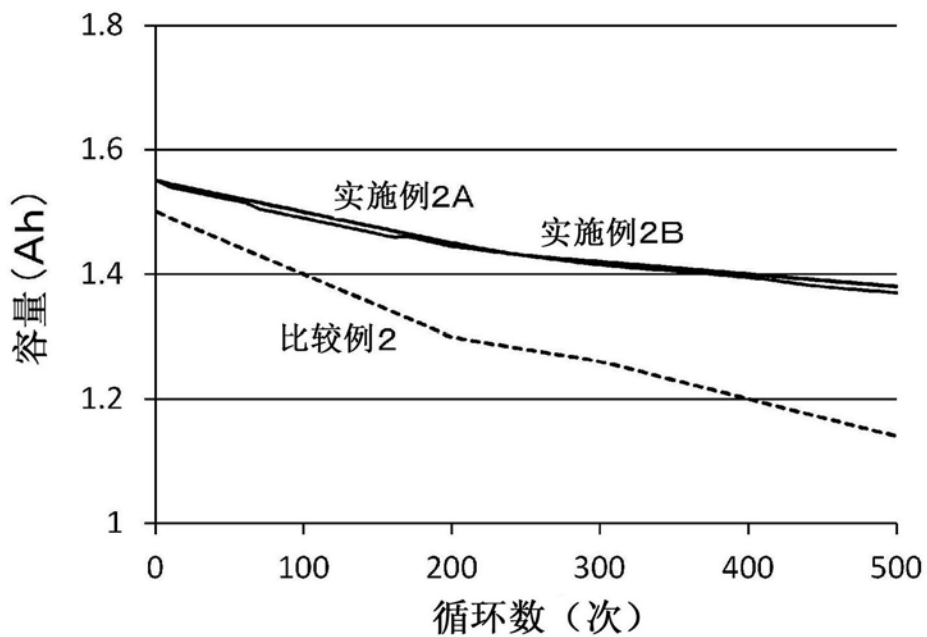


图6B

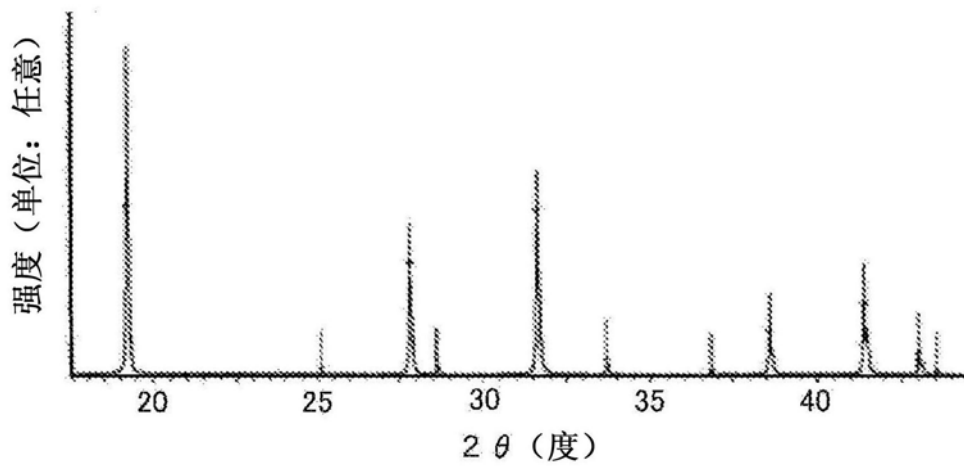


图7

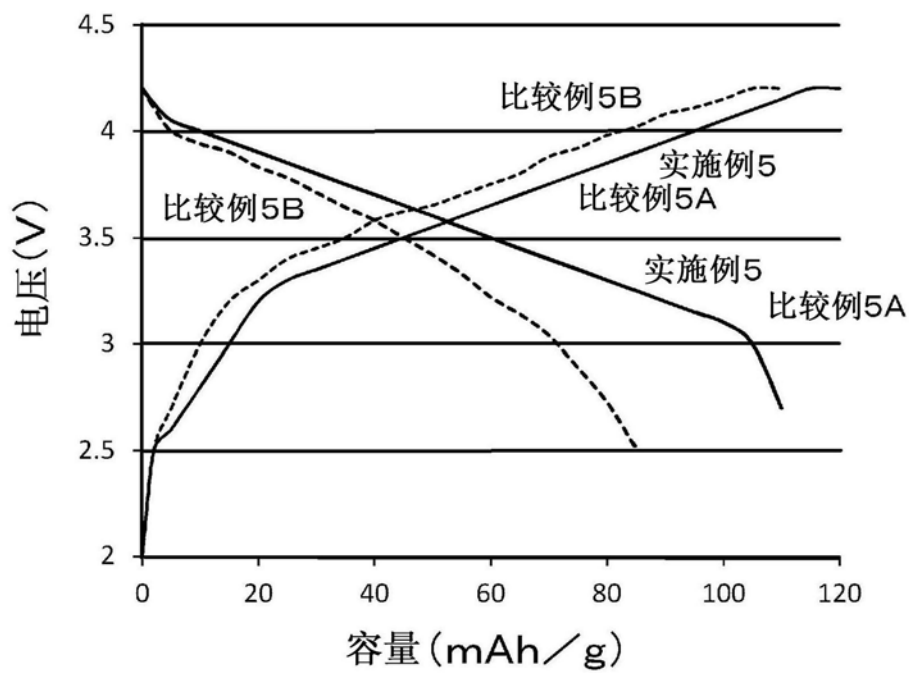


图8A

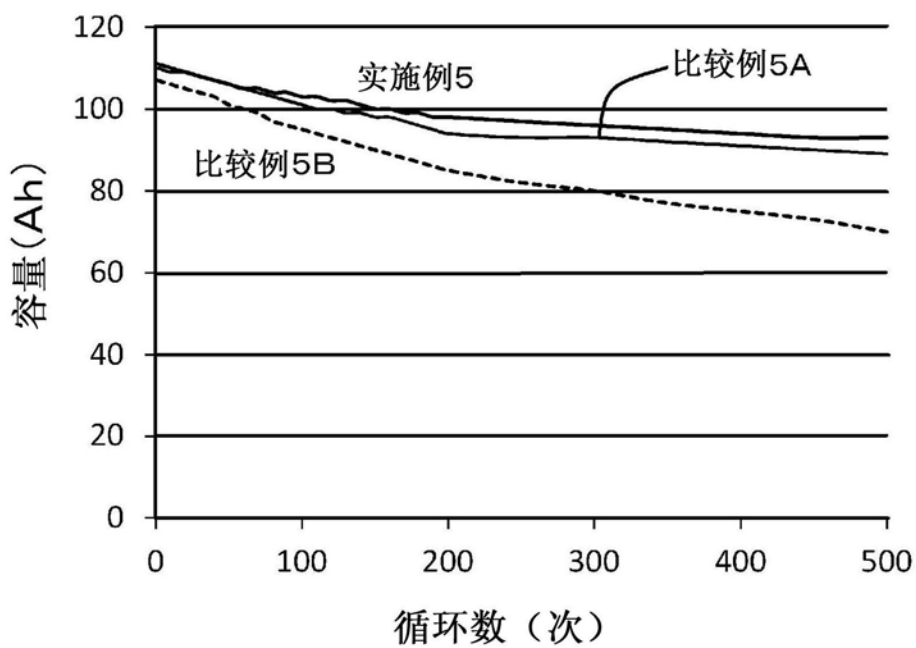


图8B

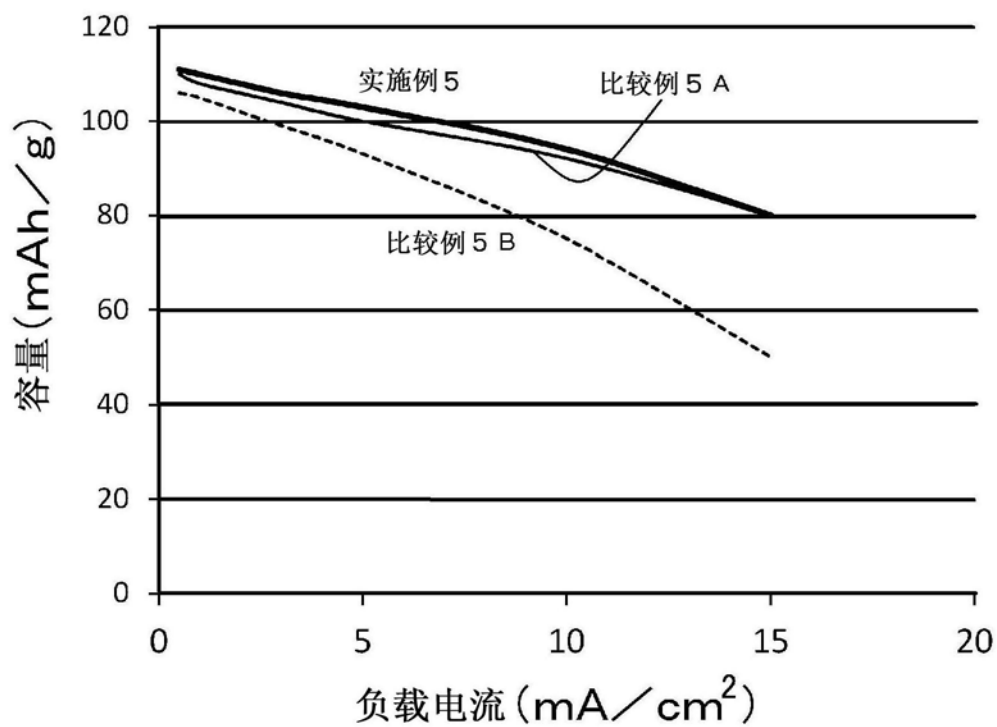


图9

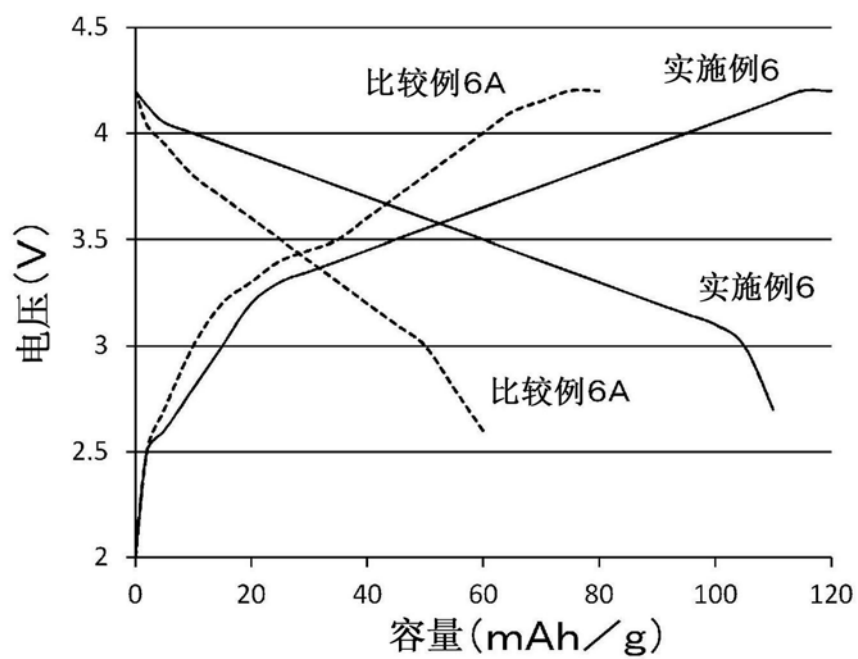


图10A

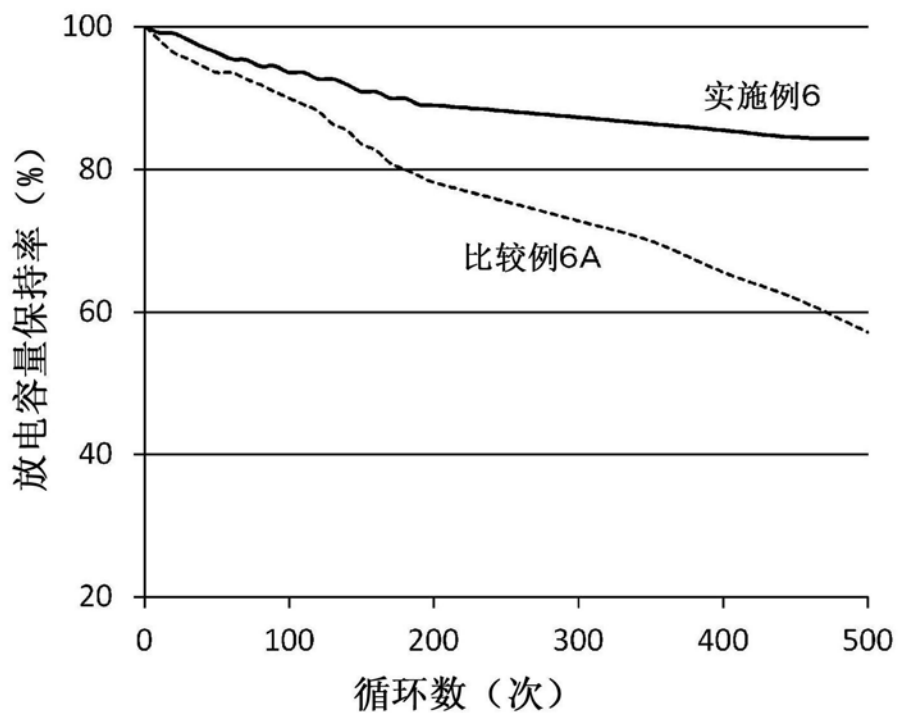


图10B

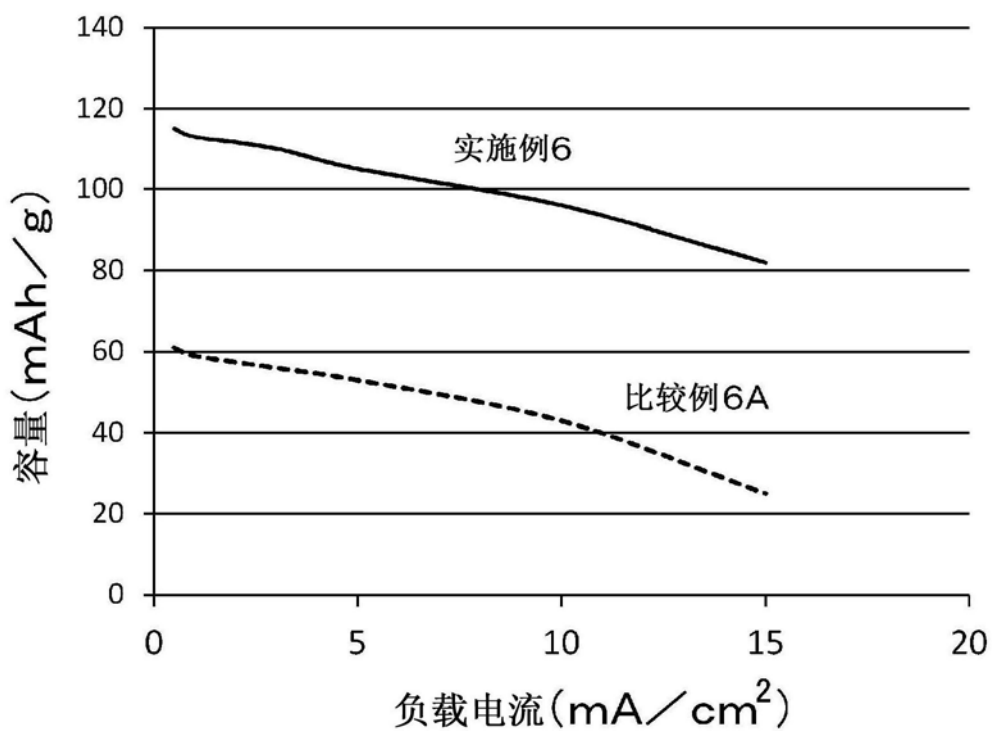


图11

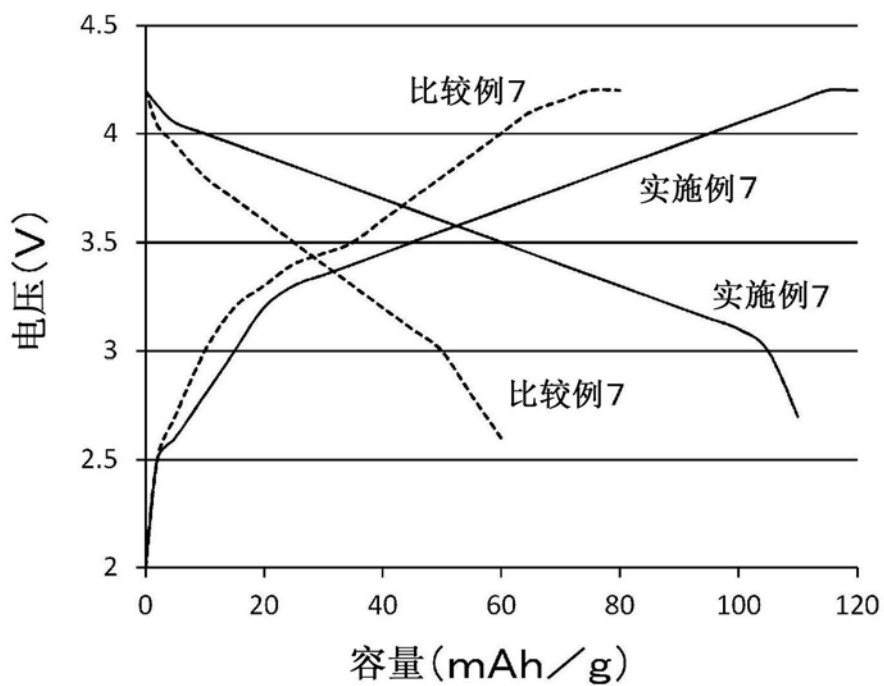


图12A

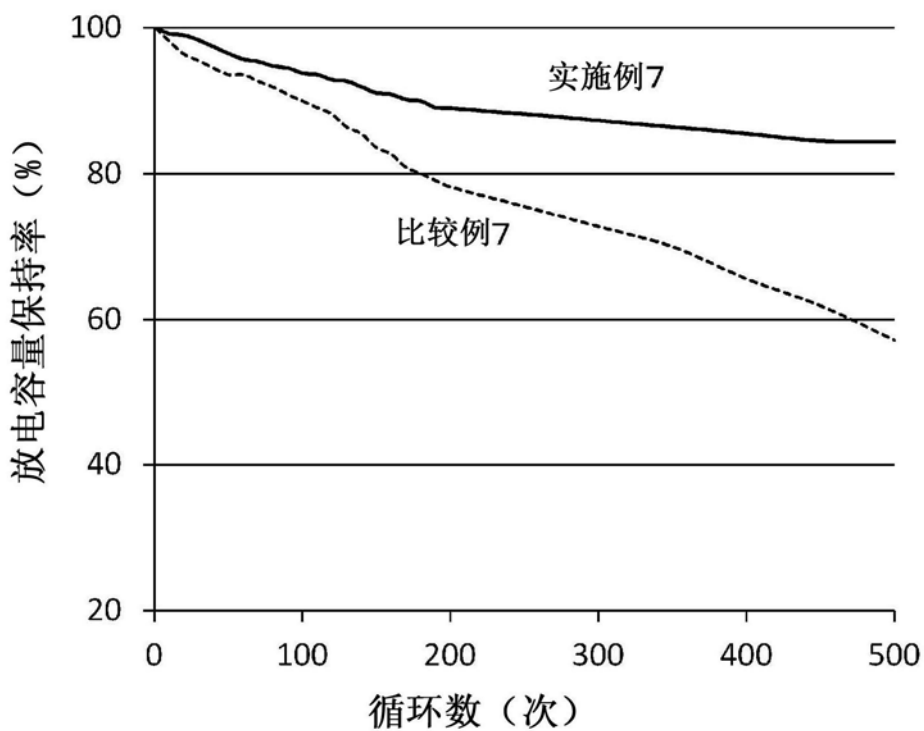


图12B

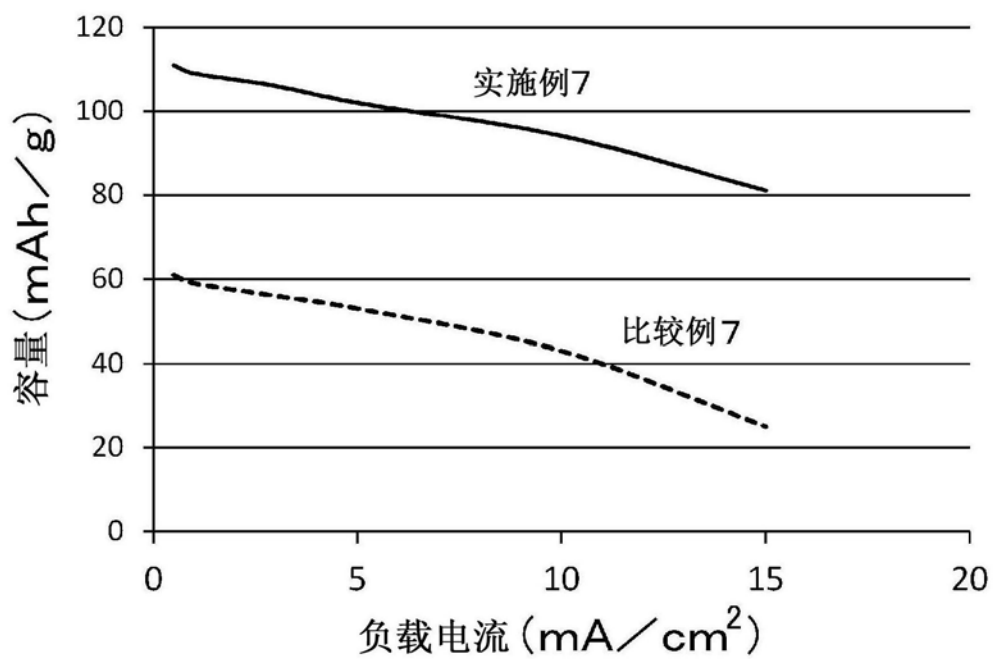


图13

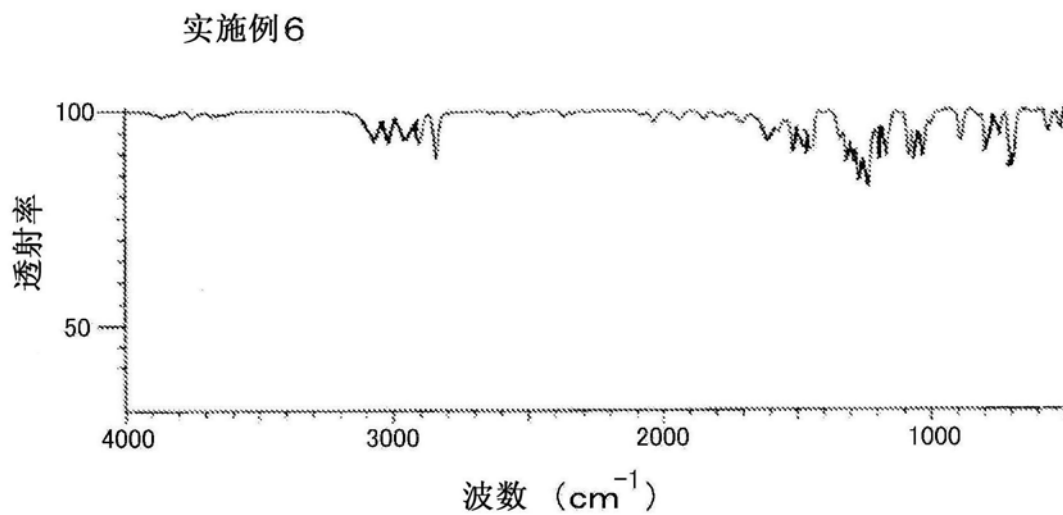


图14A

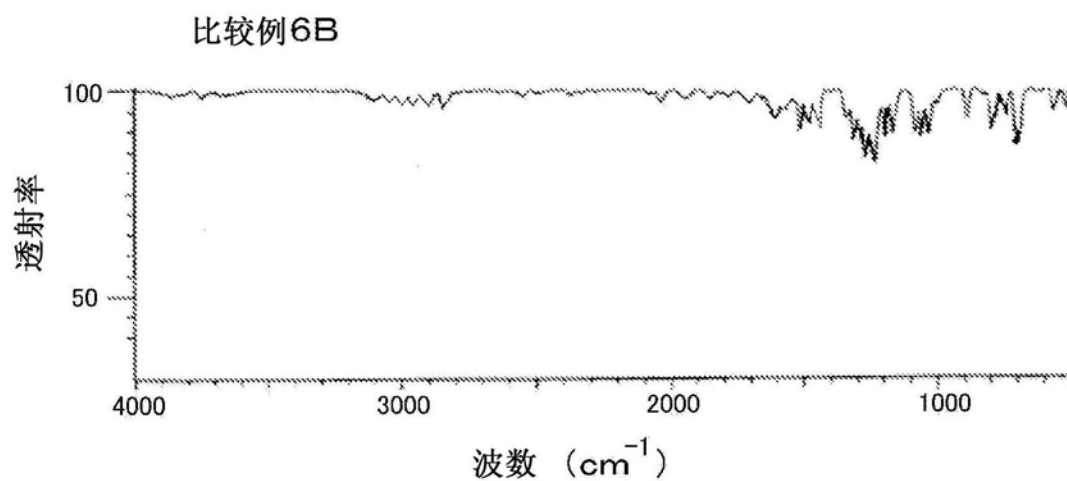


图14B

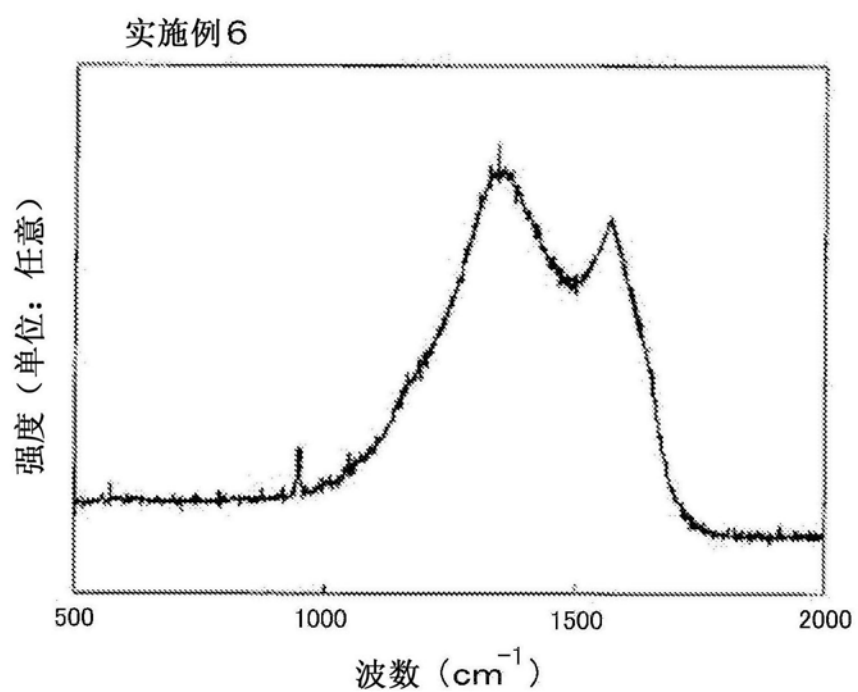


图15A

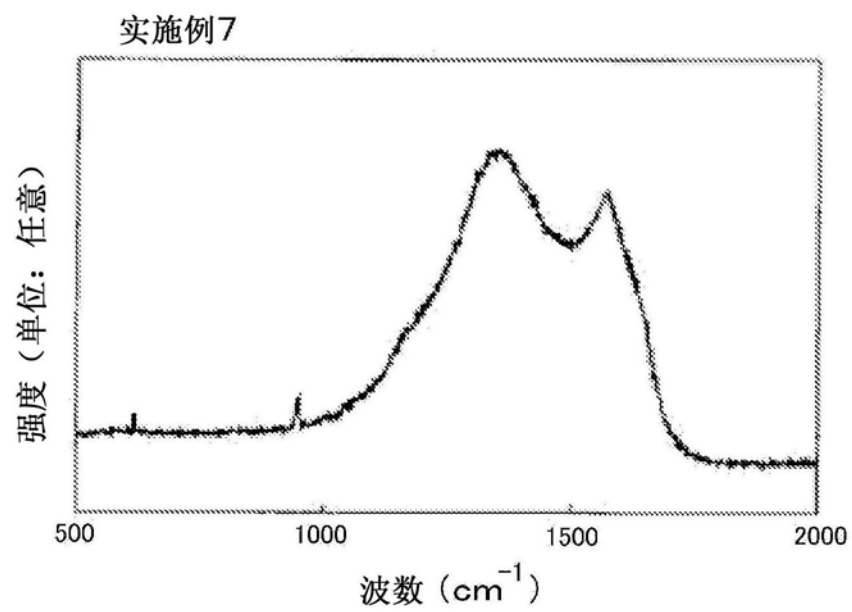


图15B

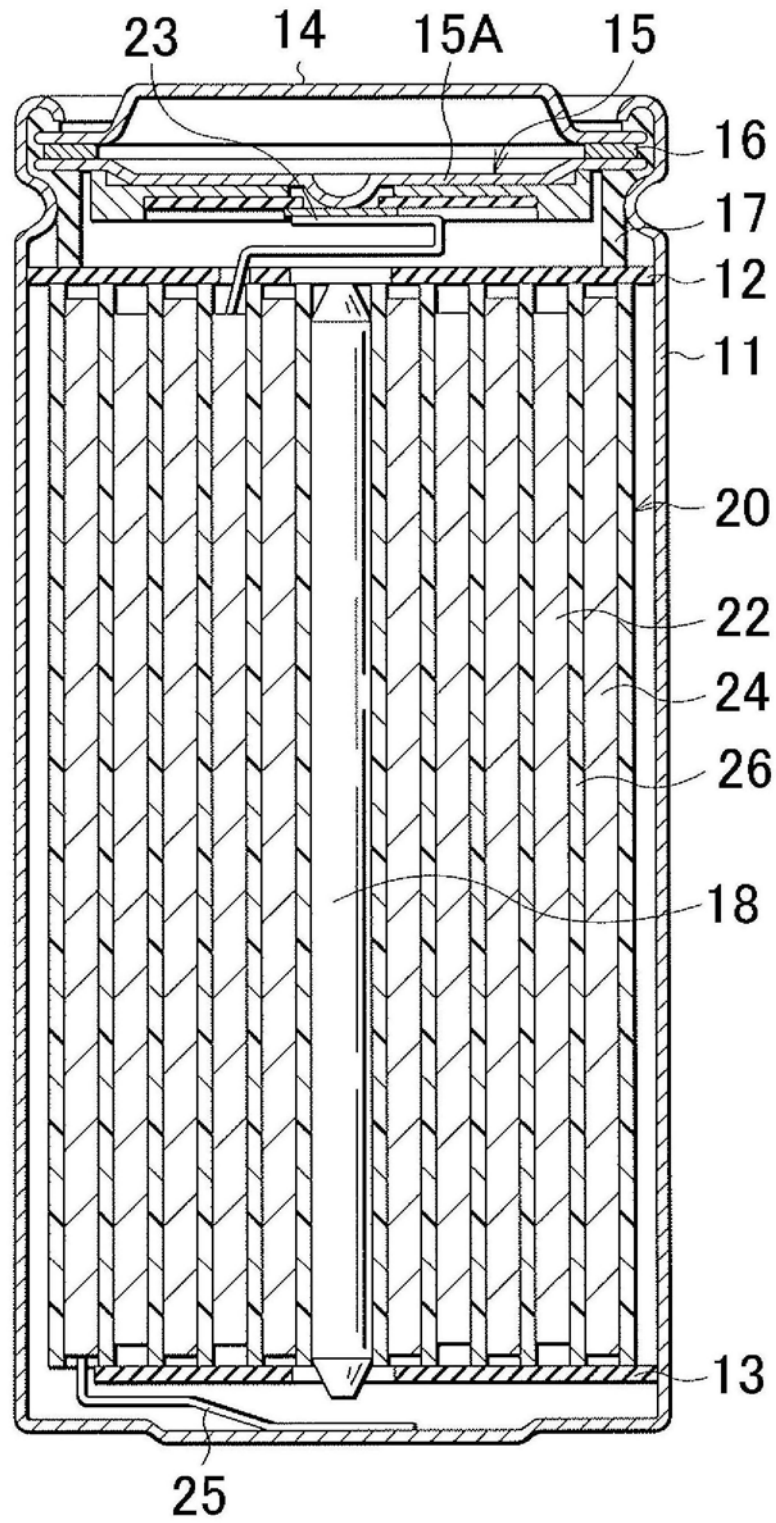


图16

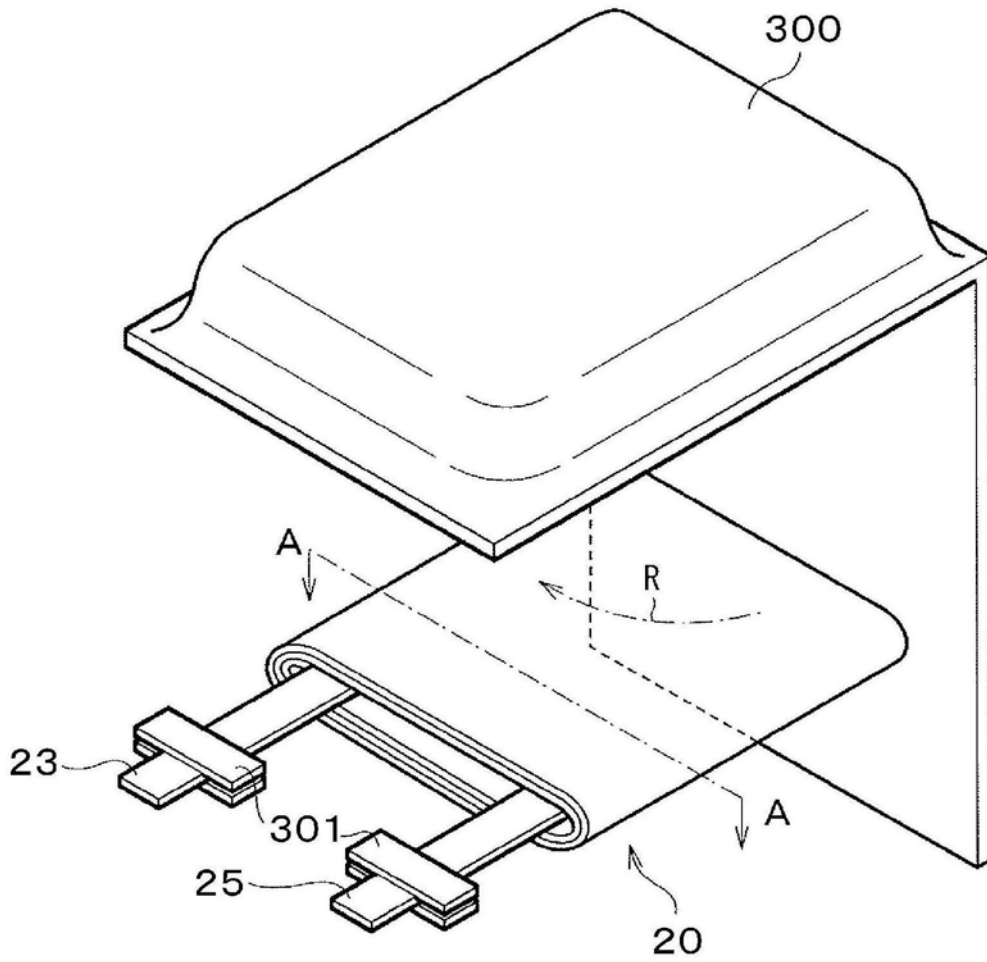


图17

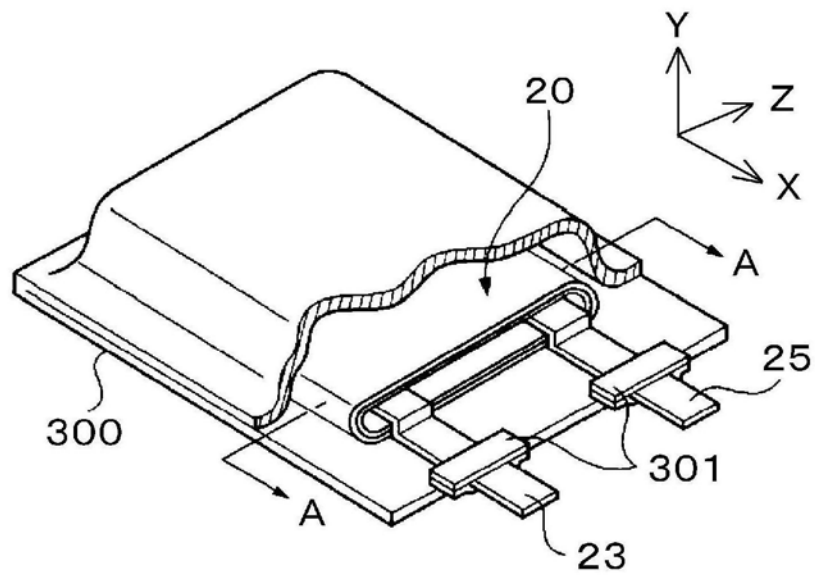


图18A

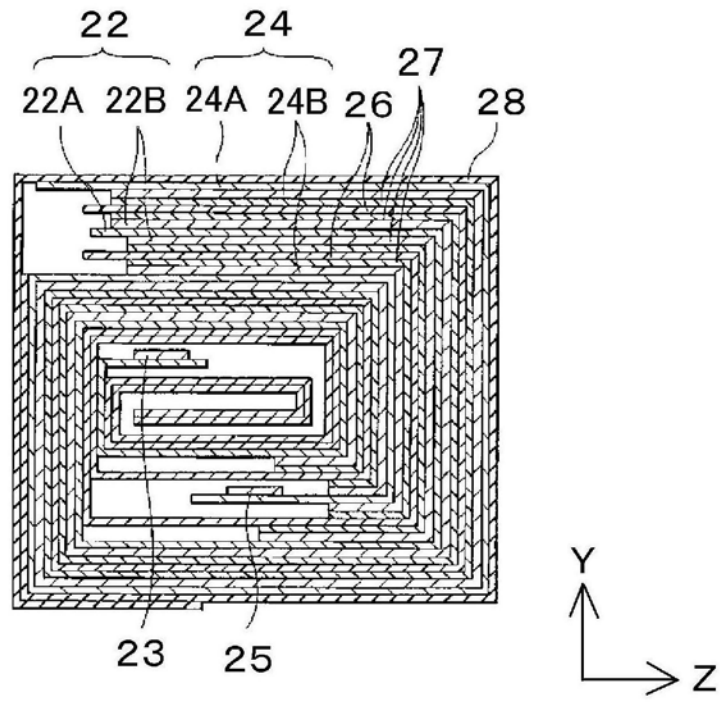


图18B

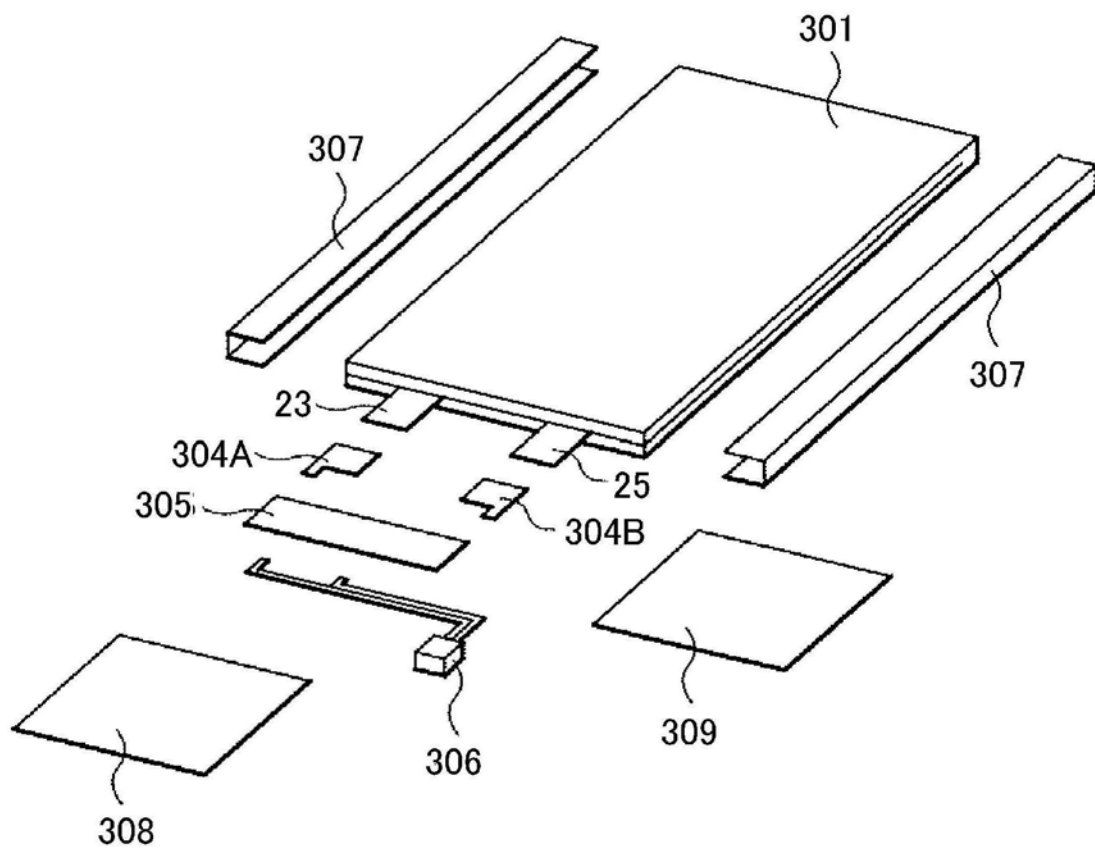


图19

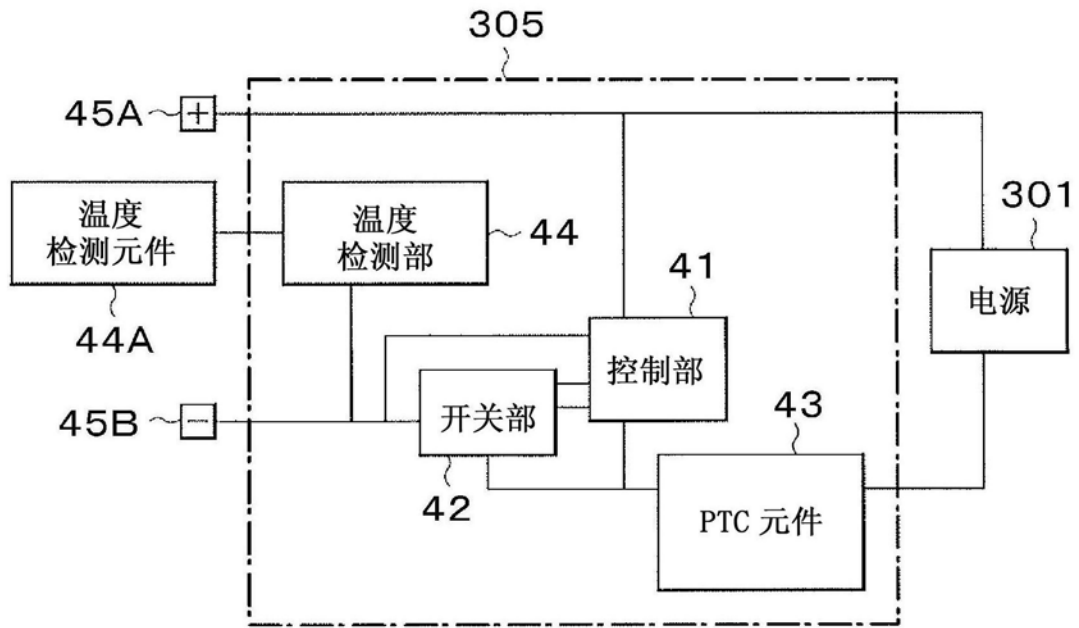


图20A

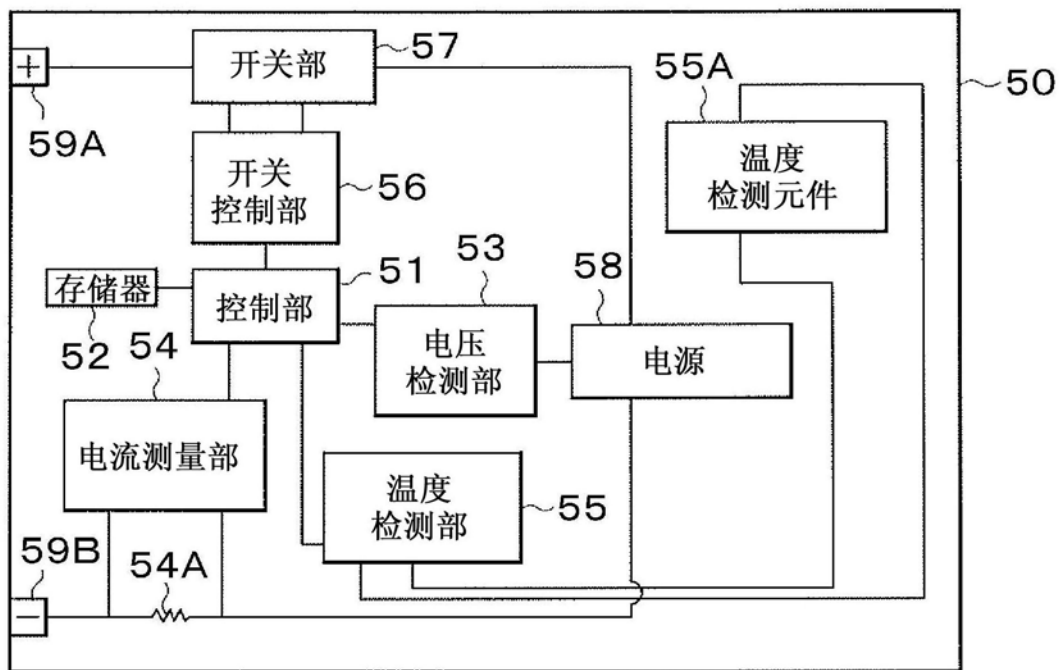


图20B

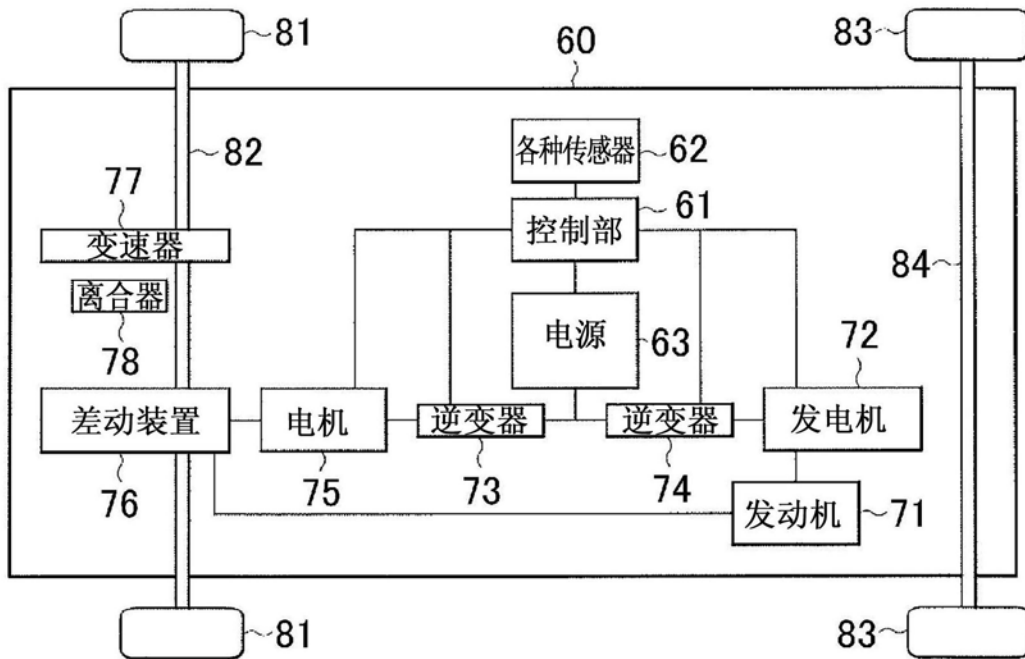


图21A

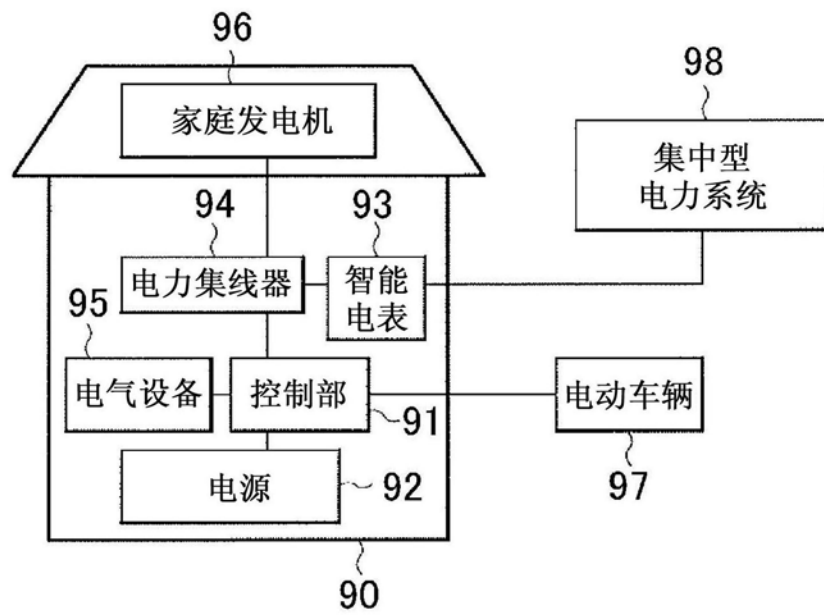


图21B

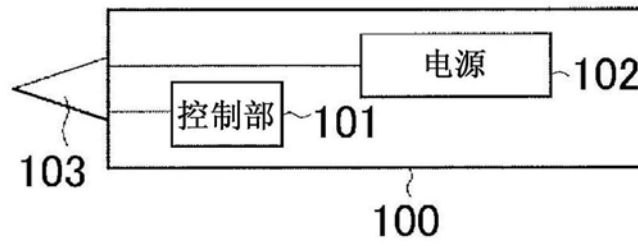


图21C