

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/147853 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *C03C 10/02* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
C03C 3/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056270
- (22) 国際出願日: 2016年3月1日(01.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-054273 2015年3月18日(18.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 池尻 純一(IKEJIRI Junichi); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 山内 英郎(YAMAUCHI Hideo); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

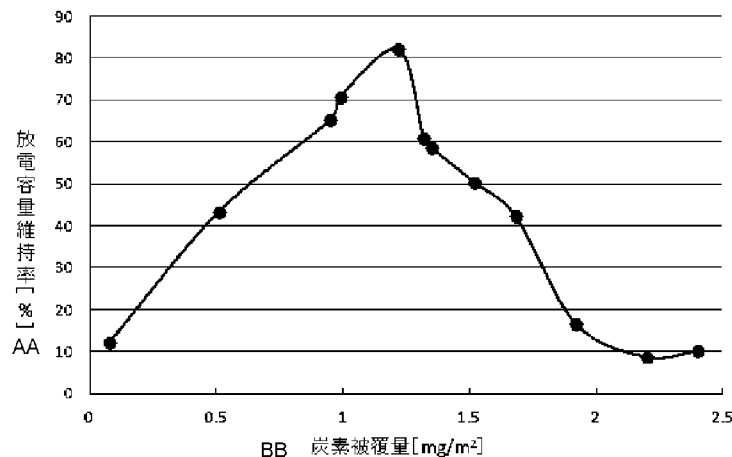
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL POWDER FOR SODIUM ION SECONDARY CELLS

(54) 発明の名称: ナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末



AA Discharge capacity retention (%)

BB Carbon coating amount (mg/m²)

(57) Abstract: Provided is a carbon-coated positive electrode active material powder for sodium ion secondary cells, said positive electrode material powder having excellent rapid charge-discharge capacity. A positive electrode active material powder for sodium ion secondary cells which is obtained by coating carbon on the surfaces of an inorganic powder containing Na, P, O, and at least one transition metal element selected from the group consisting of Cr, Fe, Mn, Co, and Ni, said positive electrode active material powder for a sodium ion secondary cell being characterized in that the amount of carbon coated on the surfaces of the inorganic powder is 0.1-1.8 mg/m².

(57) 要約: 炭素で被覆されたナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末であって、急速充放電容量に優れた正極活物質粉末を提供する。Cr、Fe、Mn、Co及びNiからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、Na、P及びOを含有する無機粉末の表面に炭素が被覆されてなるナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末であって、無機粉末の表面における炭素被覆量が0.1~1.8 mg/m²であることを特徴とするナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末。



WO 2016/147853 A1

明 細 書

発明の名称： ナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末

技術分野

[0001] この発明は、ナトリウムイオン二次電池に用いられる正極活物質粉末に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池は、携帯電子端末や電気自動車等に不可欠な、高容量で軽量の電源としての地位を確立している。しかしながら、リチウムイオン二次電池に使用されているリチウムは世界的な原材料の高騰などの問題が懸念されている。そのため、リチウムの代替としてナトリウムを使用したナトリウムイオン二次電池の研究が行われている。

[0003] 特許文献1には、正極活物質として、一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ （MはCr、Fe、Mn、Co及びNiから選択される少なくとも1種、 $1.20 \leq x \leq 2.10$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.60$ である。）結晶を含む活物質が開示されている。また、正極活物質の表面に導電性炭素を被覆することにより、電子伝導性を高めて電池特性を向上させることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2013／133369号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載されている正極活物質は、電池特性、特に急速充放電特性に劣るという問題がある。

[0006] 以上に鑑み、本発明は、炭素で被覆されたナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末であって、急速充放電特性に優れた正極活物質粉末を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末は、C r、F e、M n、C o及びN iからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、N a、P及びOを含有する無機粉末の表面に炭素が被覆されてなるものであって、無機粉末の表面における炭素被覆量が $0.1 \sim 1.8 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とする。

[0008] 本発明者らが鋭意検討した結果、正極活物質として機能する無機粉末の表面に、導電層として炭素を被覆するに際し、炭素被覆量を上記の通り規制することで、急速充放電特性を顕著に向上できることを見出した。

[0009] 本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末において、無機粉末として、一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ （MはC r、F e、M n、C o及びN iから選択される少なくとも1種の遷移金属元素、 $1.2 \leq x \leq 2.8$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.6$ 、 $6.5 \leq z \leq 8$ ）で表される結晶を含有するものを用いることができる。上記一般式で表される結晶は、ナトリウムイオン二次電池用正極活物質として使用した場合、充放電容量、急速充放電特性、サイクル特性等の電池特性に優れるため好ましい。

[0010] 無機粉末の比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末。

[0011] このようにすれば、充放電特性に優れた正極活物質粉末が得られやすくなる。なお本発明において、比表面積は吸着質として窒素を使用したBET一点法により測定した値をいう。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、炭素で被覆されたナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末であって、電池特性に優れた正極活物質粉末を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例及び比較例の試験電池において、炭素被覆量と放電容量維持率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末は、Cr、Fe、Mn、Co及びNiからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、Na、P及びOを含有する無機粉末の表面に炭素が被覆されてなるものである。
- [0015] 無機粉末において、Naは充放電の際にナトリウムイオンの供給源となる。Cr、Fe、Mn、Co及びNiからなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素は、充放電の際に価数変化して（すなわちレドックス反応を起こして）、ナトリウムイオンが正極活物質から脱離したり、正極活物質に吸蔵する駆動力として作用する成分である。P及びOは PO_4 四面体ユニットを形成して正極活物質の結晶構造を安定化させる成分である。
- [0016] 無機粉末としては、一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ （MはCr、Fe、Mn、Co及びNiから選択される少なくとも1種の遷移金属元素、 $1.2 \leq x \leq 2.8$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.6$ 、 $6.5 \leq z \leq 8$ ）で表される結晶を含有するものが挙げられる。
- [0017] 上記一般式において、 x は $1.2 \sim 2.8$ であり、 $1.3 \sim 2.3$ 、特に $1.5 \sim 2.2$ であることが好ましい。 x が小さすぎると、吸蔵及び放出に関与するナトリウムイオンが少なくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。一方、 x が大きすぎると、 Na_3PO_4 等の充放電に関与しない異種結晶が析出しやすくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。
- [0018] 上記一般式において、 y は $0.95 \sim 1.6$ であり、 $0.95 \sim 1.4$ 、特に $0.95 \sim 1.25$ であることが好ましい。 y が小さすぎると、レドックス反応を起こす遷移金属元素が少なくなることにより、吸蔵及び放出に関与するナトリウムイオンが少なくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。一方、 y が大きすぎると、 NaFePO_4 等の充放電に関与しない異種結晶が析出しやすくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。
- [0019] P_2O_z は3次元網目構造を形成し、正極活物質の構造を安定化する効果を有する。 z は $6.5 \sim 8$ であり、 $7 \sim 7.8$ 、 $7 \sim 7.5$ 、特に $7 \sim 7.3$ であることが好ましい。 z が小さすぎると、Mの価数が2価より小さくなっ

て、充放電に伴い金属が析出しやすくなる。析出した金属は電解質中に溶出し、負極側で金属デンドライトとして析出するため、内部短絡の原因となるおそれがある。一方、 z が大きすぎると、 M の価数が2価より大きくなって、電池の充放電に伴うレドックス反応が起こりにくくなる。その結果、吸蔵及び放出されるナトリウムイオンが少なくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。

[0020] 特に、一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ からなる結晶が、一般式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-a}\text{M}^{\prime}_a)_y\text{P}_2\text{O}_z$ ($\text{M}^{\prime}$ は Cr 、 Mn 、 Co 及び Ni からなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、 $1.2 \leq x \leq 2.8$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.6$ 、 $6.5 \leq z \leq 8$ 、 $0 \leq a < 1$) からなる結晶であれば、サイクル特性がさらに良好となるため好ましい。ここで、 a は $0 \sim 1$ (1 を含まない) であり、 $0 \sim 0.9$ 、 $0 \sim 0.5$ 、特に $0 \sim 0.3$ であることが好ましい。 a が小さいほど、サイクル特性が安定化しやすくなる。特に $a = 0$ であることが好ましい。例えば、 $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ (PDFカード番号 83-0225) で表される三斜晶系結晶は、理論充放電容量 96.4 mAh/g 及び理論放電電圧 2.9 V と優れた特性を示す。

[0021] 無機粉末は非晶質相を含むことが好ましい。非晶質相を含有することにより、正極活物質のナトリウムイオン伝導性（特に、正極活物質と電解質の界面におけるナトリウムイオン伝導性）が向上するため、急速充放電特性が向上しやすくなる。

[0022] 無機粉末は結晶化ガラスからなることが好ましい。結晶化ガラスであれば、 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶と非晶質相の両方を容易に複合化することができるため、充放電容量と急速充放電特性の両立が可能となる。

[0023] 無機粉末における $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶の含有量は 70 質量%以上、 80 質量%以上、特に 90 質量%以上であることが好ましい。 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶の結晶化度が低すぎると、充放電容量が低下する傾向がある。なお、上限については特に限定されないが、現実的には 99 質量%以下である。

[0024] $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶の含有量は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定に

よって得られる 2θ 値で $10 \sim 60^\circ$ の回折線プロファイルにおいて、結晶性回折線と非晶質ハローにピーク分離することで求められる。具体的には、回折線プロファイルからバックグラウンドを差し引いて得られた全散乱曲線から、 $10 \sim 45^\circ$ におけるブロードな回折線（非晶質ハロー）をピーク分離して求めた積分強度を I_a 、 $10 \sim 60^\circ$ において検出される $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶由来の結晶性回折線をピーク分離して求めた積分強度の総和を I_c 、その他の結晶性回折線から求めた積分強度の総和を I_o とした場合、 $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶の含有量 X_c は次式から求められる。

$$[0025] \quad X_c = [I_c / (I_c + I_a + I_o)] \times 100 (\%)$$

[0026] $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶の結晶子サイズが小さいほど、無機粉末の平均粒子径の低減が容易になる。具体的には、 $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶の結晶子サイズは 100 nm 以下であることが好ましく、 80 nm 以下であることが特に好ましい。下限については特に限定されないが、現実的には 1 nm 以上、さらには 10 nm 以上である。結晶子サイズは、粉末X線回折の解析結果からシェラーの式に従って求められる。

[0027] 無機粉末が結晶化ガラスからなる場合、その前駆体ガラスは、下記酸化物換算のモル%で、 Na_2O $25 \sim 55\%$ 、 $CrO + FeO + MnO + CoO + NiO$ $20 \sim 60\%$ 、 P_2O_5 $25 \sim 55\%$ を含有することが好ましい。組成を上記のように限定した理由を以下に説明する。

[0028] Na_2O は $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶を構成する成分である。 Na_2O の含有量は $25 \sim 55\%$ 、特に $30 \sim 50\%$ であることが好ましい。 Na_2O の含有量が少なすぎる、あるいは、多すぎると、 $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶が析出しにくくなる。

[0029] CrO 、 FeO 、 MnO 、 CoO 及び NiO も、 $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶を構成する成分である。 CrO 、 FeO 、 MnO 、 CoO 及び NiO の含有量は、合量で $20 \sim 60\%$ 、特に $30 \sim 50\%$ であることが好ましい。これらの成分の含有量が少なすぎると $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶が析出しにくくなり、多すぎると $Na_xM_yP_2O_z$ 結晶が析出しにくくなるとともに、望まない CrO 、

FeO 、 MnO 、 CoO 、 NiO 等の結晶が析出しやすくなる。特に、サイクル特性や急速充放電特性を向上させるためには、 FeO を積極的に含有させることが好ましい。

[0030] P_2O_5 も $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶を構成する成分である。 P_2O_5 の含有量は25～55%、特に30～50%であることが好ましい。 P_2O_5 の含有量が少なすぎる、あるいは、多すぎると、 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶が析出しにくくなる。

[0031] 前駆体ガラスは上記成分以外にも、 Nb_2O_5 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 または Sc_2O_3 を含有していてもよい。これらの成分は $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶に取り込まれ、電子伝導度を高めるため、急速充放電特性が向上しやすくなる。上記成分の含有量は、合量で0～25%、特に0.2～10%であることが好ましい。上記成分の含有量が多すぎると、異種結晶が生じ、 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶の析出量が低下しやすくなる。

[0032] また、前駆体ガラスは SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_3 または Bi_2O_3 を含有していてもよい。これらの成分はガラス形成能を高めるため、均質な非晶質体を得られやすくなる。上記成分の含有量は、合量で0～25%、特に0.2～10%であることが好ましい。上記成分の含有量が多すぎると、 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ 結晶の析出量が低下しやすくなる。

[0033] 無機粉末の比表面積は3～50 m^2/g 、5～40 m^2/g 、特に6～30 m^2/g であることが好ましい。無機粉末の比表面積が小さすぎると、ナトリウムイオンが吸蔵及び脱離しにくくなるとともに、内部抵抗が大きくなる傾向がある。結果として、急速充放電容量が低下しやすくなる。一方、無機粉末の比表面積が大きすぎると、凝集しやすくなるため、ペースト化に多量の分散媒が必要となる。その結果、電極密度が低下して、電極の単位体積あたりの充放電容量が低下する傾向がある。また、電解質中に無機粉末成分が溶出し、電池の寿命が短くなるおそれがある。

[0034] 無機粉末の平均粒子径は0.1～4 μm 、0.2～2 μm 、特に0.3～1 μm であることが好ましい。無機粉末の平均粒子径が小さすぎると、無機

粉末同士の凝集力が強くなり、ペースト化した際に分散しにくくなる。その結果、電池の内部抵抗が高くなる傾向がある。また、電極密度が低下して、電池の単位体積あたりの充放電容量が低下する傾向がある。一方、無機粉末の平均粒子径が大きすぎると、比表面積が小さくなりやすく、ナトリウムイオンが吸蔵及び脱離しにくくなるとともに、内部抵抗が大きくなる傾向がある。結果として、急速充放電容量が低下しやすくなる。また、電極の表面平滑性に劣る傾向がある。

[0035] なお、本発明において、平均粒子径はD50（50%体積累積径）を意味し、レーザー回折散乱法により測定された値を指すものとする。

[0036] 本発明の正極活物質粉末において、無機粉末の表面における炭素被覆量（無機粉末の表面1m²当たりの炭素被覆量）は0.1～1.8mg/m²以下であり、0.5～1.6mg/m²以下、特に0.8～1.5mg/m²以下であることが好ましい。炭素被覆量が少なすぎると、無機粉末表面における電子伝導性が低下して電池特性に劣る傾向がある。一方、炭素被覆量が多すぎると、イオン拡散性を阻害することに加え、正極活物質粉末における無機粉末の含有量が相対的に小さくなるため、急速充放電容量が低下しやすくなる。

[0037] 本発明の正極活物質は、水系溶媒、非水系溶媒、イオン液体等の電解液を用いたナトリウムイオン二次電池に使用可能である。また、固体電解質を用いた全固体ナトリウムイオン二次電池にも使用可能である。

実施例

[0038] 以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0039] 表1及び2は、本願発明の実施例（N o. 2～9）及び比較例（N o. 1、10～12）を示す。

[0040]

[表1]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
無機粉末の種類	d	d	c	d	d	d
無機粉末の比表面積[m ² /g]	14.7	14.7	8.2	14.7	14.7	14.7
界面活性剤の添加量 (炭素換算量)[質量%]	4.7 (3)	11 (7)	14.2 (9)	18.9 (12)	23.5 (15)	39.3 (25)
炭素被覆量[mg/m ²]	0.08	0.51	0.95	0.99	1.22	1.32
放電容量維持率[%]	12.4	43.4	65.3	70.8	82.1	60.8

[0041] [表2]

	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12
無機粉末の種類	b	d	a	d	c	a
無機粉末の比表面積[m ² /g]	6.7	14.7	4.8	14.7	8.2	4.8
界面活性剤の添加量 (炭素換算量)[質量%]	14.2 (9)	55 (35)	11 (7)	70.7 (45)	23.5 (15)	18.9 (12)
炭素被覆量[mg/m ²]	1.35	1.52	1.68	1.92	2.2	2.4
放電容量維持率[%]	58.7	50.4	42.5	16.7	8.9	10.3

[0042] (1) 無機粉末の作製

メタリン酸ソーダ(NaPO_3)、酸化第二鉄(Fe_2O_3)を原料とし、モル%で、 Na_2O 40%、 Fe_2O_3 20%、 P_2O_5 40%の組成となるように原料粉末を調合し、1200℃で45分間、大気雰囲気中にて熔融を行った。その後、熔融ガラスをカーボン型に流し込み、冷却することでインゴット状の前駆体ガラスを得た。得られた前駆体ガラスを、大気雰囲気中にて620℃、3時間熱処理し、結晶化ガラスを得た。結晶化ガラスに対し、下記の粉砕を施すことにより無機粉末a～dを得た。

[0043] 結晶化ガラスに対し、エタノール中でφ5mmの ZrO_2 玉石、φ3mmの ZrO_2 玉石、φ1mmの ZrO_2 玉石を混合して使用したボールミル粉砕を30時間行うことにより、比表面積が4.8m²/gの無機粉末aを得た。

[0044] 結晶化ガラスに対し、エタノール中でφ5mmの ZrO_2 玉石、φ3mmの

ZrO₂玉石、φ 1 mmのZrO₂玉石を混合して使用したボールミル粉碎を50時間行うことにより、比表面積が6.7 m²/gの無機粉末bを得た

[0045] 結晶化ガラスに対し、エタノール中でφ 5 mmのZrO₂玉石、φ 3 mmのZrO₂玉石、φ 1 mmのZrO₂玉石を混合して使用したボールミル粉碎を60時間行うことにより、比表面積が8.2 m²/gの無機粉末cを得た。

[0046] 結晶化ガラスに対し、エタノール中でφ 20 mmのZrO₂玉石を使用したボールミル粉碎を10時間、さらにエタノール中でφ 5 mmのZrO₂玉石、φ 3 mmのZrO₂玉石、φ 1 mmのZrO₂玉石を混合して使用したボールミル粉碎を80時間行うことにより、比表面積が14.7 m²/gの無機粉末dを得た。

[0047] (2) 正極活物質粉末の作製

上記で得られた無機粉末100質量部に対して、炭素源として非イオン性界面活性剤であるポリエチレンオキシドノニルフェニルエーテル（HLB値：13.3、質量平均分子量：660）を表1及び2に示す割合で添加し、さらに純水を60質量部十分に混合した後、100℃で約1時間乾燥させた。その後、窒素雰囲気下で620℃、30分間焼成を行い、無機粉末の表面に炭素が被覆された正極活物質粉末を得た。得られた正極活物質粉末において、添加した炭素量を無機粉末の比表面積で除することにより、無機粉末1 m²当たりの炭素被覆量を算出した。結果を表1及び2に示す。なお、得られた正極活物質粉末について粉末X線回折パターンを確認したところ、いずれもNa₂FeP₂O₇結晶由来の回折線が確認された。

[0048] (3) ナトリウムイオン二次電池の作製

上記で得られた正極活物質粉末に対し、バインダーとしてのフッ化ポリビニリデン、導電性物質としての導電性カーボンブラックを、正極活物質粉末：バインダー：導電性物質＝90：5：5（質量比）となるように秤量し、これらをN-メチルピロリドン中に分散した後、自転・公転ミキサーで十分に攪拌してスラリー化した。次に、隙間75 μmのドクターブレードを用いて、正極集電体である厚さ20 μmのアルミ箔上に、得られたスラリーをコ

ートし、乾燥機にて70℃で乾燥後、一對の回転ローラー間に通し、1 t / cm²でプレスすることにより電極シートを得た。電極シートを電極打ち抜き機で直径11 mmに打ち抜き、160℃で6時間乾燥させ、円形の作用極を得た。

[0049] 次に、得られた作用極を、コインセルの下蓋の上に、アルミ箔面を下に向けて載置し、その上に200℃で8時間乾燥させたガラスフィルター、60℃で8時間減圧乾燥した直径16 mmのポリプロピレン多孔質膜（ヘキストセラニーズ社製 セルガード#2400）からなるセパレータ、及び、対極である金属ナトリウムを積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1 M NaPF₆溶液／EC：DEC＝1：1（EC＝エチレンカーボネート DEC＝ジエチルカーボネート）を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度－70℃以下の環境で行った。

[0050] （4）充放電試験

上記で得られた試験電池に対し、30℃で開回路電圧（OCV）から3.8 VまでCC（定電流）充電（正極活物質粉末からのナトリウムイオン放出）を行い、正極活物質粉末の単位質量中に充電された電気量（充電容量）を求めた。次に、3.8 Vから2 VまでCC放電（正極活物質粉末へのナトリウムイオン吸蔵）させ、正極活物質粉末の単位質量中から放電された電気量（放電容量）を求めた。以降は、2 Vと3.8 Vの間で繰り返しCC充放電させて充放電容量を求めた。なお、Cレートは0.1 Cから5 Cまで段階的に変化させた。充電とその直後の放電のCレートは同一とした。結果を表1及び2、図1に示した。データは、0.1 Cレートにおける放電容量に対する、5 Cレートにおける放電容量の割合を「放電容量維持率」として示した。放電容量維持率が高いほど、急速充放電特性に優れていると言える。

[0051] 表1及び2、図1に示すように、実施例であるNo. 2～9では、無機粉末の表面における炭素被覆量が0.51～1.68 mg / m²であり、放電容量維持率が42.5～82.1%と優れていた。一方、比較例であるNo. 1では、無機粉末の表面における炭素被覆量が0.08 mg / m²と少なく、

放電容量維持率が12.4%と著しく劣っていた。また、比較例であるNo. 10～12では、無機粉末の表面における炭素被覆量が1.92～2.4 mg/m²と多く、放電容量維持率が8.9～16.7%と著しく劣っていた。

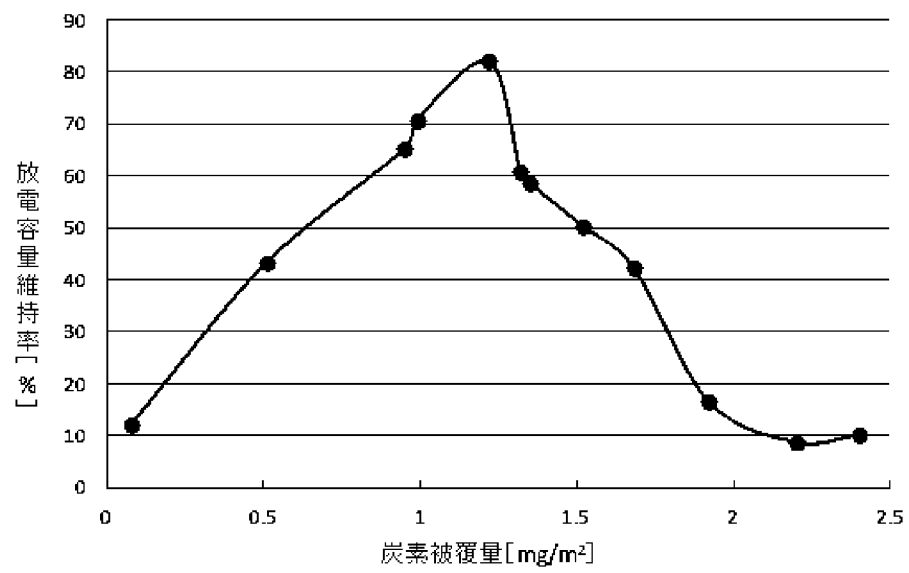
産業上の利用可能性

[0052] 本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質は、電気自動車、電気工具、バックアップ用非常電源等の構成材料として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] Cr 、 Fe 、 Mn 、 Co 及び Ni からなる群より選ばれた少なくとも1種の遷移金属元素、 Na 、 P 及び O を含有する無機粉末の表面に炭素が被覆されてなるナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末であって、無機粉末の表面における炭素被覆量が $0.1 \sim 1.8 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とするナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末。
- [請求項2] 無機粉末が、一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_z$ (M は Cr 、 Fe 、 Mn 、 Co 及び Ni から選択される少なくとも1種の遷移金属元素、 $1.2 \leq x \leq 2.8$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.6$ 、 $6.5 \leq z \leq 8$)で表される結晶を含有することを特徴とする請求項1に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末。
- [請求項3] 無機粉末の比表面積が $3 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末。
- [請求項4] 無機粉末が非晶質を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末。
- [請求項5] 無機粉末が結晶化ガラスからなることを特徴とする請求項5に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質粉末。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C03C3/16
(2006.01)i, C03C10/02(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/054(2010.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, C01B25/45, C01B31/02, C03C3/16, C03C10/02, H01M4/36, H01M10/054

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/035572 A1 (The University of Tokyo), 14 March 2013 (14.03.2013), claims 6 to 8; paragraphs [0010], [0028], [0029], [0045], [0046]; fig. 10 & JP 2014-221690 A	1-5
Y	WO 2014/185494 A1 (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 20 November 2014 (20.11.2014), claim 1; paragraphs [0006] to [0007], [0033], [0041], [0074] to [0080] & JP 5708895 B1 & US 2015/0255787 A1 claim 1; paragraphs [0013] to [0016], [0059] to [0062], [0079] to [0080], [0137] to [0164] & EP 2999031 A1 & CN 105210216 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April 2016 (15.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056270

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-041455 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 02 March 2015 (02.03.2015), paragraphs [0076] to [0077] (Family: none)	4, 5
Y	JP 2014-207157 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 30 October 2014 (30.10.2014), claims 3 to 5; paragraphs [0029] to [0031], [0041], [0054] to [0055] (Family: none)	4, 5
Y	WO 2013/133369 A1 (Nagaoka University of Technology), 12 September 2013 (12.09.2013), claims 1 to 15; paragraphs [0047], [0050] to [0065] & US 2015/0303470 A1 claims 16 to 30; paragraphs [0088], [0091] to [0109] & CN 104247103 A & KR 10-2014-0142703 A & TW 201342696 A	4, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C03C3/16(2006.01)i, C03C10/02(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/054(2010.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58, C01B25/45, C01B31/02, C03C3/16, C03C10/02, H01M4/36, H01M10/054

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	W0 2013/035572 A1（国立大学法人東京大学） 2013.03.14, 請求項 6-8, [0010], [0028], [0029], [0045], [0046], [図 10] & JP 2014-221690 A	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌子

4 X

6 1 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/185494 A1 (住友大阪セメント株式会社) 2014.11.20, 請求項 1, [0006]-[0007], [0033], [0041], [0074]-[0080] & JP 5708895 B1 & US 2015/0255787 A1, claim 1, [0013]-[0016], [0059]-[0062], [0079]-[0080], [0137]-[0164] & EP 2999031 A1 & CN 105210216 A	1-5
Y	JP 2015-041455 A (日本電気硝子株式会社) 2015.03.02, [0076]-[0077] (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 2014-207157 A (日本電気硝子株式会社) 2014.10.30, 請求項 3-5, [0029]-[0031], [0041], [0054]-[0055] (ファミリーなし)	4, 5
Y	WO 2013/133369 A1 (国立大学法人長岡技術科学大学) 2013.09.12, 請求項 1-15, [0047], [0050]-[0065] & US 2015/0303470 A1, claims 16-30, [0088], [0091]-[0109] & CN 104247103 A & KR 10-2014-0142703 A & TW 201342696 A	4, 5