

(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2016-157674

(P2016-157674A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

(51) Int.Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

F I

H01M 4/58

テーマコード (参考)

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2015-189422 (P2015-189422)
 (22) 出願日 平成27年9月28日 (2015.9.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-35544 (P2015-35544)
 (32) 優先日 平成27年2月25日 (2015.2.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 304021288
 国立大学法人長岡技術科学大学
 新潟県長岡市上富岡町1603-1
 (71) 出願人 000232243
 日本電気硝子株式会社
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
 (74) 代理人 110000486
 とこしえ特許業務法人
 (72) 発明者 本間 剛
 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立
 大学法人長岡技術科学大学内
 (72) 発明者 小松 高行
 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立
 大学法人長岡技術科学大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリイオン二次電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】エネルギー密度が高く、充放電特性に優れたアルカリイオン二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】下記酸化物換算のモル%で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20~55%、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10~60%、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20~55%を含有し、かつ、非晶質相を50質量%以上含有することを特徴とするアルカリイオン二次電池用正極活物質。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60％、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55％を含有し、かつ、非晶質相を50質量％以上含有することを特徴とするアルカリイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{NiO}$ 10～60％、 P_2O_5 20～55％を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリイオン二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 FeO 10～60％、 P_2O_5 20～55％を含有することを特徴とする請求項 2 に記載のアルカリイオン二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウムイオン二次電池等のアルカリイオン二次電池の電極材料として使用される正極活物質に関する。

【背景技術】

20

【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。一方で、リチウムイオン二次電池に使用されるリチウムは世界的な原材料の高騰等の問題が懸念されていることから、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も行われている。

【0003】

アルカリイオン二次電池には、高エネルギー密度化を達成するため、高電圧化または高容量化が求められている。特に、リチウムイオンとナトリウムイオンの酸化還元基準電位はナトリウムがリチウムより0.3V高いため、正極活物質のアルカリイオンをリチウムからナトリウムにすると作動電位が低下する。このため、ナトリウムイオン二次電池には、リチウムイオン二次電池と同等の高エネルギー密度化を達成するため、高電圧化または高容量化のニーズが比較的高い。例えば、非特許文献 1 には $\text{Na}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < y < 1$) からなる正極活物質が開示されている。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】Prabeer Barpanda et al., Solid State Ionics, 2014 (DOI: 10.1016/j.ssi.2014.03.011)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

非特許文献 1 に記載の $\text{Na}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ からなる正極活物質は、高電圧化するために Mn の含有量を増やすに従い急激な容量低下が起こることが報告されている。したがって、上記活物質は高電圧と高容量の両立が難しくエネルギー密度が低いため、実仕様に耐えうる充放電特性を有していないという課題があった。

【0006】

以上に鑑み、本発明は、エネルギー密度が高く、充放電特性に優れたアルカリイオン二次電池用正極活物質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】

50

本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60％、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55％を含有し、かつ、非晶質相を50質量％以上含有することを特徴とする。なお、本明細書において「○+○+・・・」は各成分の含有量の含量を意味する。

【0008】

本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質（以下、単に正極活物質ともいう）は、非晶質相を50質量％以上含有することを特徴としており、それに起因してアルカリイオン（ナトリウムイオンやリチウムイオン）の拡散性に優れる。その結果、充放電に伴うアルカリイオンの挿入脱離が容易になるため、高容量化が可能となる。また、結晶からなる正極活物質と比較して組成設計の自由度が高いため、高電圧化や高容量化を容易に達成できるという利点がある。

10

【0009】

本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{NiO}$ 10～60％、 P_2O_5 20～55％を含有することが好ましい。

【0010】

本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 FeO 10～60％、 P_2O_5 20～55％を含有することが好ましい。

20

【0011】

本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 Na_2O 20～55％、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60％、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55％を含有するナトリウムイオン二次電池用正極活物質とすることができる。

あるいは、本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 Li_2O 20～55％、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60％、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55％を含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質とすることができる。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、エネルギー密度が高く、充放電特性に優れたアルカリイオン二次電池用正極活物質を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のアルカリイオン二次電池用正極活物質は、下記酸化物換算のモル％で、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ 20～55％、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 10～60％、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 20～55％を含有する。このように組成を限定した理由を以下に説明する。なお、以下の各成分の含有量に関する説明において、特に断りのない限り「％」は「モル％」を意味する。

40

【0014】

Na_2O 、 Li_2O は充放電の際に正極活物質と負極活物質の間を移動するアルカリイオンの供給源となる。 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含有量は20～55％であり、23～52％、特に25～40％であることが好ましい。 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含有量が少なすぎると、吸蔵、放出に関与するアルカリ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、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含有量が多すぎると、 Na_3PO_4 、 Li_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。なお、アルカリイオン二次電池用正極活物質を、 Na_2O 、 $\text{CrO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{CoO} + \text{NiO}$ 、及び、 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ を含有するものとする場合には、 Na_2O の含有量は20～55％であり、23～52％、特に25～40％であること

50

が好ましい。

【0015】

遷移金属酸化物であるCrO、FeO、MnO、CoO及びNiOは充放電の際に価数変化することにより、正極活物質の酸化還元電位を高める役割を有する。なかでも、MnO及びNiOは酸化還元電位を高める効果が高い。また、FeOは上記に加えて充放電時における正極活物質の構造を安定化し、サイクル特性を向上させる効果もある。よって、目的とする特性に応じて、遷移金属酸化物を適宜選択、場合によっては混合して使用することが好ましい。

【0016】

なお、Cr、Fe、Mn、Co及びNiは低価数、特に2価であることが好ましい。初回充電に伴いアルカリイオンが正極活物質から放出される際、電荷補償として遷移金属イオンの酸化反応（例えば $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ）が進行する。この電荷補償に寄与する低価数（特に2価）の遷移金属イオンの割合が多いほど、正極活物質から放出されるアルカリイオンの量も多くなり、高い充放電容量を示しやすくなる。

【0017】

CrO+FeO+MnO+CoO+NiOの含有量は10～60%であり、15～55%、特に30～50%であることが好ましい。CrO+FeO+MnO+CoO+NiOの含有量が少なすぎると、酸化還元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、放出に関与するアルカリ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、CrO+FeO+MnO+CoO+NiOの含有量が多すぎると、NaFePO₄、Li₃PO₄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。なお、FeO+MnO+NiOの含有量は10～60%、15～55%、特に30～50%であることが好ましい。また、CrO、FeO、MnO、CoO及びNiOの含有量は、各々0～60%、10～60%、15～55%、特に30～50%であることが好ましい。本発明において、2価以外の遷移金属酸化物（例えばCr₂O₃、Fe₂O₃、MnO₂等）の含有量は、2価の遷移金属酸化物に換算して表すものとする。

【0018】

P₂O₅、SiO₂及びB₂O₃は3次元網目構造を形成して、正極活物質の構造を安定化させる成分である。これらの成分を含有することにより、非晶質相が形成されやすくなり、アルカリイオン伝導性が向上しやすくなる。特に、P₂O₅はアルカリイオン伝導性に優れるため好ましい。P₂O₅+SiO₂+B₂O₃の含有量は20～55%であり、23～52%、特に25～40%であることが好ましい。P₂O₅+SiO₂+B₂O₃の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、P₂O₅+SiO₂+B₂O₃の含有量が多すぎると、P₂O₅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。P₂O₅、SiO₂及びB₂O₃の含有量は、各々0～55%、20～55%、23～52%、特に25～40%であることが好ましい。

【0019】

正極活物質における非晶質相の含有量は、質量%で、50%以上であり、70%以上、80%以上、85%以上、95%以上、特に100%であることが好ましい。非晶質相の含有量が少なすぎると、アルカリイオン伝導性が低下しやすくなり、充放電特性（特に高速充放電特性）やサイクル特性が低下しやすくなる。なお、本発明の正極活物質は、後述する方法（溶融急冷法）により製造することにより、所望の非晶質相含有量を達成しやすくなる。

【0020】

正極活物質における非晶質相の含有量は、CuKα線を用いた粉末X線回折測定によって得られる2θ値で10～60°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、10～45°におけるブロードな回折

10

20

30

40

50

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 とした場合、非晶質相の含有量 X_g は次式から求められる。

【0021】

$$X_g = \{ 1 - \{ I_c / (I_c + I_a) \} \} \times 100 \text{ (質量\%)} \quad 10$$

【0022】

正極活物質の形状は特に限定されないが、粉末状であることが好ましい。粉末状であれば、比表面積が大きくなってアルカリイオンの吸蔵、放出のサイトが多くなるため、充放電容量が向上しやすくなる。正極活物質の平均粒子径は $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に $0.6 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、最大粒子径は $150 \mu\text{m}$ 以下、 $100 \mu\text{m}$ 以下、 $75 \mu\text{m}$ 以下、特に $55 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒子径または最大粒子径が大きすぎると、充放電時においてアルカリイオンの吸蔵及び放出が行いにくくなるため、充放電容量が低下する傾向にある。一方、平均粒子径が小さすぎると、ペースト化した際に粉末の分散状態に劣り、均一な電極を製造することが困難になる傾向がある。

【0023】

ここで、平均粒子径と最大粒子径は、それぞれ一次粒子のメジアン径で D_{50} （ 50% 体積累積径）と D_{99} （ 99% 体積累積径）を示し、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定された値をいう。

【0024】

次に、本発明の正極活物質の製造方法について説明する。まず、上記組成となるように原料粉末を調製して原料バッチを得る。次に、得られた原料バッチを溶融する。溶融温度は、原料バッチが十分に溶解して均質な溶融物が得られるよう適宜調整すればよい。具体的には、溶融温度は 800 以上、特に 900 以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、溶融温度が高すぎるとエネルギーロスやアルカリ成分の蒸発につながるため、 1500 以下、特に 1400 以下であることが好ましい。

【0025】

なお、2価の Fe 元素を含む原料は大気中で溶融した場合、 Fe 元素が3価に酸化される傾向がある。例えば、原料として FeO を用いた場合、大気中で溶融すると Fe_2O_3 に変化しやすくなる。正極活物質内で3価の Fe イオンの割合が多くなると、電荷補償に寄与する2価の Fe イオンが少なくなり、初回充放電容量が低下しやすくなる。そこで、還元雰囲気または不活性雰囲気中で溶融を行うことで、溶融時における Fe イオンの酸化を抑制でき、初回充放電特性に優れた正極活物質を得ることが可能となる。

【0026】

還元雰囲気中で溶融するには、溶融槽中へ還元性ガスを供給することが好ましい。還元性ガスとしては、体積%で、 N_2 $90 \sim 99.5\%$ 、 H_2 $0.5 \sim 10\%$ 、特に N_2 $92 \sim 99\%$ 、 H_2 が $1 \sim 8\%$ の混合気体を用いることが好ましい。

【0027】

不活性雰囲気中で溶融する場合は、溶融槽中へ不活性ガスを供給することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムの内いずれかを用いることが好ましい。

【0028】

還元性ガスまたは不活性ガスは、溶融槽において溶融物の上部雰囲気に供給してもよいし、バブリングノズルから溶融物中に直接供給してもよく、両手法を同時に行ってもよい。

【0029】

原料粉末として複合酸化物を使用することにより、非晶質相の割合を向上させることが可能となる。また、均質性に優れた正極活物質が得られやすくなり、当該正極活物質を用いたアルカリイオン二次電池の充放電容量を安定化しやすくなる。複合酸化物としては、メタリン酸ナトリウム（ NaPO_3 ）、第三リン酸ナトリウム（ Na_3PO_4 ）、メタリン酸リチウム（ LiPO_3 ）、第三リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

続いて、得られた溶融物を冷却固化する（溶融固化物）ことにより、非晶質相を含有する正極活物質を得る。成形方法としては特に限定されず、例えば、溶融物を一對の冷却ロール間に流し込み、急冷しながらフィルム状に成形してもよいし、あるいは、溶融物を鋳型に流し出し、インゴット状に成形しても構わない。

【 0 0 3 1 】

なお、上記の溶融固化物が3価のFeイオンを含有する場合、2価のFeイオンに還元することが好ましい。Feイオンの還元方法としては、還元雰囲気での焼成が挙げられる。還元雰囲気としては、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 H_2S 及び SiH_4 から選ばれる少なくとも一種の還元性ガスを含む雰囲気、特に雰囲気中に H_2 、 NH_3 及び CO から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましく、雰囲気中に H_2 ガスを含むことがさらに好ましい。なお、 H_2 ガスを使用する場合、焼成中における爆発等の危険性を低減するため、 N_2 等の不活性ガスを混合することが好ましい。具体的には、還元性ガスが、体積%で、 N_2 90～99.9%、及び H_2 0.1～10%、 N_2 90～99.5%、及び H_2 0.5～10%、特に N_2 92～99%、及び H_2 が1～4%を含有することが好ましい。

10

【 0 0 3 2 】

焼成温度（最高温度）は溶融固化物のガラス転移点以上、かつ結晶化温度以下で行うことが望ましく、具体的には350～610、400～600、420～550、特に425～450であることが好ましい。焼成温度が低すぎると、溶融固化物中のFeイオンが3価から2価に還元されにくい。一方、焼成温度が高すぎると、溶融固化物から結晶が析出して、得られる正極活物質中の非晶質相の割合が低下しやすくなる。

20

【 0 0 3 3 】

焼成における最高温度の保持時間は10分以上、特に30分以上であることが好ましい。保持時間が短すぎると、付与される熱エネルギーが少ないため、溶融固化物中のFeイオンが3価から2価に還元されにくくなる。一方、上限は特に限定されないが、溶融固化物が粉末状である場合は、保持時間が長すぎると粉末同士が過剰に融着して、得られる正極活物質の充放電容量が低下しやすくなる。

【 0 0 3 4 】

焼成には、電気加熱炉、ロータリーキルン、マイクロ波加熱炉、高周波加熱炉等を用いることができる。

30

【 0 0 3 5 】

なお、溶融固化物と導電性炭素とを粉砕しながら混合することで、得られる正極活物質に導電性を付与することができる。また、溶融固化物における3価のFeイオンを2価に効率的に還元することができ、高い充放電容量と良好なサイクル特性とを有する正極活物質が得られやすくなる。炭素源としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の高導電性カーボンブラック、グラファイト等のカーボン粉末、炭素繊維等を用いることができる。なかでも、電子伝導性が高いアセチレンブラックが好ましい。溶融固化物と導電性炭素の混合割合は、質量%で、溶融固化物 80～99.5%、導電性炭素 0.5～20%、特に溶融固化物 85～98%、導電性炭素 2～15%であることが好ましい。溶融固化物と導電性炭素の混合割合が上記範囲内であれば、充放電容量とサイクル特性の向上効果が得られやすい。

40

【 0 0 3 6 】

粉砕しながら混合する方法としては、乳鉢、らいかい機、ボールミル、アトライター、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、ビーズミル等の一般的な粉砕機を用いる方法が挙げられる。なかでも、遊星型ボールミルを使用するのが好ましい。遊星型ボールミルは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転し、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができ、溶融固化物中に導電性炭素を均質に分散させることが可能となるだけでなく、溶融固化物中に非晶質相が形成されやすくなる。

【 0 0 3 7 】

50

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アルカリイオン二次電池（ナトリウムイオン二次電池やリチ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アルカリイオン二次電池（全固体ナトリウムイオン二次電池や全固体リチ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、2は、実施例1～8と比較例1～3を示す。

10

【表1】

表1

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
組成 (モル%)	Na ₂ O	33.3	30	27.5	25	33.3	33.3	33.3
	FeO	33.3	40	45	50		33.3	
	MnO					33.3		33.3
	P ₂ O ₅	33.3	30	27.5	25	33.3	33.3	33.3
非晶質相(質量%)		100	100	100	100	100	2	1
析出結晶種		—	—	—	—	—	Na ₂ FeP ₂ O ₇	Na ₂ MnP ₂ O ₇
放電容量(mAh/g)		103	112	118	124	90	89	16
平均放電電圧(V)		2.5	2.48	2.48	2.45	3.5	2.81	2.8
エネルギー密度(Wh/kg)		258	278	293	304	315	250	45

20

【0040】

【表2】

表2

		実施例			比較例
		6	7	8	3
組成 (モル%)	Li ₂ O	30	25	33.3	25
	FeO				
	MnO	25	50	33.3	50
	P ₂ O ₅	45	25	33.3	25
非晶質相(質量%)		100	100	100	8
析出結晶種		—	—	—	LiMnPO ₄
放電容量(mAh/g)		70	91	78	14
平均放電電圧(V)		3.68	3.66	3.75	3.58
エネルギー密度(Wh/kg)		258	333	293	50

30

40

【0041】

(a) 正極活物質の作製

リン酸水素ナトリウム(NaH₂PO₄)、シュウ酸鉄(FeC₂O₄・2H₂O)、シュウ酸マンガン(MnC₂O₄)、リン酸ニアンモニウム((NH₄)₂HPO₄)、液体リン酸(H₃PO₄)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)、メタリン酸リチウム(LiPO₃)、炭酸リチウム(Li₂CO₃)等を原料とし、表1、2に記載の組成となるように調合して原料バッチを作製した。原料バッチを900℃にて30分間、窒素雰囲気中にて溶融した。溶融物を鉄板上に流し込み急冷することで、溶融固化物を得た。この溶融固化物を遊星ボールミル(Fritsch社製P7)で粉碎して粉末状の正極活物質を

50

得た。なお、比較例 1 ~ 3 については、上記で得られた粉末を窒素中 620 °C で 3 時間焼成することで結晶化させたものを正極活物質として評価した。

【0042】

得られた正極活物質について X 線回折パターンを確認したところ、実施例 1 ~ 8 では結晶性の回折線が確認されなかった。一方、比較例 1 ~ 3 の正極活物質については、結晶性の回折線が確認された。なお X 線回折パターンについて、解析・定量ソフトとして Materials Data Inc. 製 JADE Ver.6.0 を用いてデータ解析を行い、結晶含有量を求めた。結果を表 1、2 に示す。

【0043】

(b) 導電性炭素との粉碎混合

上記で得られた正極活物質と、導電性炭素としてデンカブラックとを、質量 % で、正極活物質 90 %、デンカブラック 10 % の割合で秤量し、遊星ボールミルに投入した。大気雰囲気中で 800 rpm、15 分間の粉碎混合工程を 4 回繰り返すことにより正極活物質に導電性炭素を複合化させた。

【0044】

(c) アルカリイオン二次電池の作製

(c-1) ナトリウムイオン二次電池の作製 (実施例 1 ~ 5、比較例 1、2)

導電性炭素と複合化後の正極活物質に対し、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いて、複合化後の正極活物質 : バインダー = 95 : 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。

【0045】

次に、隙間 50 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 °C で乾燥後、一對の回転ローラー間に通し、1 t / cm^2 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 °C で 6 時間乾燥させ、円形の作用極を得た。

【0046】

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 °C で 8 時間乾燥させたガラスフィルター、60 °C 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、体積比) を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度 -70 °C 以下、酸素濃度 0.2 ppm 未満のアルゴン雰囲気環境下で行った。

【0047】

(c-2) リチウムイオン二次電池の作製 (実施例 6 ~ 8、比較例 3)

対極として金属リチウム、電解液として 1 M LiPF₆ 溶液 / EC : DEC = 1 : 1 (体積比) を用いたこと以外は、上記のナトリウムイオン二次電池と同様にして試験電池を作製した。

【0048】

(d) 充放電試験

ナトリウムイオン二次電池の充放電試験は次のように行った。3.0 V で開回路電圧 (OCV) から 4.3 V まで CC (定電流) 充電 (正極活物質からのナトリウムイオン放出) を行った。次に、4.3 V から 1.5 V まで CC 放電 (正極活物質へのナトリウムイオン吸蔵) を行った。なお、充放電の C レートは 0.1 C とした。得られた充放電曲線から、初回充放電サイクルにおける放電容量 (正極活物質の単位質量当たりから放電された電気量) 及び平均放電電圧と、それらの積で表されるエネルギー密度を求めた。結果を表 1 に示す。

【0049】

10

20

30

40

50

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 5 の正極活物質は、放電容量が 90 mAh/g 以上と高く、エネルギー密度も 258 Wh/kg 以上と高かった。一方、比較例 1、2 の正極活物質は、放電容量が 89 mAh/g 以下と低く、エネルギー密度も 250 Wh/kg 以下と低かった。

【0050】

リチウムイオン二次電池の充放電試験は次のように行った。30 で開回路電圧 (OCV) から 4.8 V まで CC 充電 (正極活物質からのリチウムイオン放出) を行った。次に、4.8 V から 2.0 V まで CC 放電 (正極活物質へのリチウムイオン吸蔵) を行った。なお、充放電の C レートは 0.1 C とした。得られた充放電曲線から、初回充放電サイクルにおける放電容量及び平均放電電圧と、エネルギー密度を求めた。結果を表 2 に示す。

10

【0051】

表 2 に示すように、実施例 6 ~ 8 の正極活物質は、放電容量が 70 mAh/g 以上と高く、エネルギー密度も 258 Wh/kg 以上と高かった。一方、比較例 3 の正極活物質は、放電容量が 14 mAh/g と低く、エネルギー密度も 50 Wh/kg と低かった。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明のアルカリ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に用いられるアルカリイオン二次電池の電極材料として好適である。

フロントページの続き

- (72)発明者 仲田 諭史
新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 - 1 国立大学法人長岡技術科学大学内
- (72)発明者 山内 英郎
滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内
- (72)発明者 佐藤 史雄
滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内
- F ターム(参考) 5H050 AA02 AA08 BA15 CA01 FA20 HA02