

(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
2015年4月30日(30.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/059998 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072172
- (22) 国際出願日: 2014年8月25日(25.08.2014)
- (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 2013-221302 2013年10月24日(24.10.2013) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 野瀬 雅文 (NOSE, Masafumi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番1

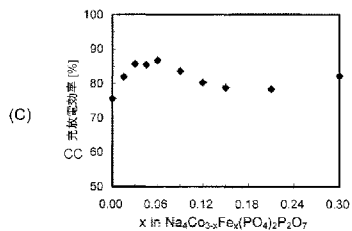
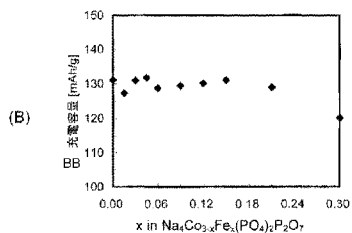
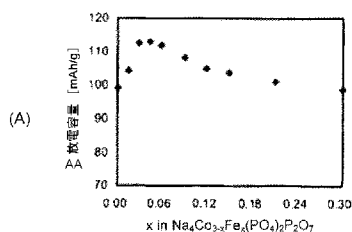
0号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

- (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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), ユーロッパ (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),

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM BATTERIES, AND SODIUM BATTERY

(54) 発明の名称: ナトリウム電池用正極活物質及びナトリウム電池



AA Discharge capacity [mAh/g]
BB Charge capacity [mAh/g]
CC Charge and discharge efficiency [%]

(57) Abstract: Provided are: a positive electrode active material for sodium batteries, which has excellent discharge capacity; and a sodium battery which is provided with this positive electrode active material. A positive electrode active material for sodium batteries, which is characterized by being represented by general formula $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. In the formula, M represents one element selected from among Fe, Cr, Mn and Al; and x satisfies $0.015 \leq x \leq 0.21$ in cases where M is Fe, satisfies $0.03 \leq x \leq 0.18$ in cases where M is Cr, satisfies $0.006 \leq x \leq 0.24$ in cases where M is Mn, and satisfies $0.03 \leq x \leq 0.06$ in cases where M is Al.

(57) 要約: 放電容量に優れたナトリウム電池用正極活物質及び該正極活物質を備えたナトリウム電池を提供する。一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ で表わされ、前記MはFe、Cr、Mn、Alのいずれかであり、前記xは、前記MがFeの場合は、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ であり、前記MがCrの場合は、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ であり、前記MがMnの場合は、 $0.006 \leq x \leq 0.24$ であり、前記MがAlの場合は、 $0.03 \leq x \leq 0.06$ である、ことを特徴とするナトリウム電池用の正極活物質。

WO 2015/059998 A1

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))

明 細 書

発明の名称： ナトリウム電池用正極活物質及びナトリウム電池 技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウム電池用正極活物質及びナトリウム電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界においても、電気自動車やハイブリッド自動車用の高出力且つ高容量の電池の開発が進められている。各種電池の中でも、エネルギー密度と出力が高いことから、リチウム電池が注目されている。

[0003] リチウム電池において、一般的には、正極活物質として、ニッケル酸リチウムやコバルト酸リチウム等の層状構造を有するリチウム金属複合酸化物が用いられ、負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料、リチウム金属、リチウム合金等が用いられている。また、正極と負極との間に介在する電解質には、リチウム塩を溶解させた電解液や、リチウムを含有する固体電解質等が用いられている。

リチウム電池は、上記したようにエネルギー密度や出力に優れる一方、リチウム電池の需要拡大に伴いリチウムの価格が上昇していることや、リチウムの埋蔵量が限られていること等が、量産や大型化のボトルネックとなっている。

[0004] そこで、資源埋蔵量が豊富で低コストであるナトリウムを、リチウムの代わりに用いたナトリウム電池の研究も進められている（例えば、特許文献1、2）。

例えば、特許文献1には、一般式 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{AO}_4)_z\text{P}_2\text{O}_7$ で表わされるナトリウム電池用正極活物質であって、前記MがNi、Mn、Coのいずれかであり、その一部がTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnよりなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい旨が記

載されている。また、特許文献1には、上記一般式で表わされるナトリウム電池用正極活物質において、前記MがCoであって、その一部をMn及びNiの少なくとも一方で置換した正極活物質が合成、評価されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013/031331号

特許文献2：国際公開第2013/045905号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1は、ナトリウム電池用正極活物質は作動電位が低いことを問題とし、作動電位が高いナトリウム電池用正極活物質を提供することを課題としており、放電容量については十分に検討していない。そして、特許文献1の実施例で実際に合成、評価されている、MとしてCoを含む正極活物質は、放電容量が低いという問題があることが本発明者によって見出された。

[0007] 本発明は上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、本発明の目的は、放電容量に優れたナトリウム電池用正極活物質及び該正極活物質を備えたナトリウム電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ で表わされ、前記MはFe、Cr、Mn、Alのいずれかであり、前記xは、前記MがFeの場合は、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ であり、前記MがCrの場合は、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ であり、前記MがMnの場合は、 $0.006 \leq x \leq 0.24$ であり、前記MがAlの場合は、 $0.03 \leq x \leq 0.06$ であることを特徴とするものである。

本発明によれば、上記一般式で表される化合物群において、Coの一部を、3価となり得る特定の金属Mで置換し、その置換する量xを適切な範囲内

に調整することによって、放電容量に優れたナトリウム電池用正極活物質を提供することができる。

[0009] 本発明のナトリウム電池用正極活物質は、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有することが好ましい。空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有する場合、結晶構造内の Na イオンの全てが、 a 軸、 b 軸、及び c 軸のいずれかの方向に配列し、 Na イオンの伝導に非常に有利であるためである。

[0010] 本発明のナトリウム電池は、上記本発明のナトリウム電池用正極活物質を含む正極を備えることを特徴とするものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高い放電容量を有するナトリウム電池用正極活物質を提供することができる。従って、本発明のナトリウム電池用正極活物質を用いることによって、ナトリウム電池の高エネルギー密度化が可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] $Na_4Co_{(3-x)}M_x(PO_4)_2P_2O_7$ (空間群 $Pn2_1a$) の結晶構造を、 a 軸方向から見た図である。

[図2] $Na_4Co_{(3-x)}M_x(PO_4)_2P_2O_7$ (空間群 $Pn2_1a$) の結晶構造を、 b 軸方向から見た図である。

[図3] $Na_4Co_{(3-x)}M_x(PO_4)_2P_2O_7$ (空間群 $Pn2_1a$) の結晶構造を、 c 軸方向から見た図である。

[図4] ナトリウム電池の一形態例を示す断面模式図である。

[図5] 実施例 1～8 及び比較例 1、2 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図6] 実施例 9～13 及び比較例 1、3 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図7] 比較例 1、4～6 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図8] 比較例 1、7～9 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図9]比較例 1、10～12 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図10]比較例 1、13～15 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図11]実施例 14～19 及び比較例 1、16 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図12]実施例 20、21 及び比較例 1、17 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図13]比較例 1、18～20 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

[図14]比較例 1、21～23 の正極活物質を含む二次電池の放電容量を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のナトリウム電池用正極活物質（以下、単に正極活物質ということがある）及びナトリウム電池について詳しく説明する。

[0014] [ナトリウム電池用正極活物質]

本発明のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ で表わされ、前記 M は Fe、Cr、Mn、Al のいずれかであり、前記 x は、前記 M が Fe の場合は、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ であり、前記 M が Cr の場合は、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ であり、前記 M が Mn の場合は、 $0.006 \leq x \leq 0.24$ であり、前記 M が Al の場合は、 $0.03 \leq x \leq 0.06$ であることを特徴とするものである。

本発明には、次の第一から第四の正極活物質が含まれる。

第一のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ （式中、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ ）で表わされることを特徴とするものである。

第二のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ （式中、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ ）で表わされることを特徴と

するものである。

第三のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 $0.006 \leq x \leq 0.24$) で表わされることを特徴とするものである。

また、第四のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 $0.03 \leq x \leq 0.06$) で表わされることを特徴とするものである。

[0015] 本発明者の鋭意検討の結果、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ で表わされる化合物は、ナトリウム電池の正極活物質として使用可能であり、また、高電位域で作動することが見出されている。しかしながら、本発明者のさらなる検討の結果、特許文献1で実際に合成、評価されている $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ や $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の Co の一部が Mn 及び Ni の少なくとも一方で置換されたものは、放電容量が低いという問題が見出された。

具体的には、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の放電容量は、特許文献1の実施例3の結果によると、約 90mAh/g である (段落0092、図11)。本明細書において後述する比較例の結果も、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、つまり置換量 $x=0$ の場合の放電容量は、 100mAh/g を超えないことを示している。

また、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の Co の一部が Mn で置換されたものの放電容量は、特許文献1の実施例4～8の結果によると、 Mn の置換量 x が 0.3 から 0.9 の範囲において、 $90 \sim 103\text{mAh/g}$ である (段落0101、図13、図14)。本明細書において後述する比較例の結果も、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の Co の一部が Mn で置換されたものは、 Mn の置換量 x が 0.3 の場合、つまり特許文献1で開示された置換量の場合の放電容量は、約 100mAh/g であることを示している。

また、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の Co の一部が Mn 及び Ni で置換されたものの放電容量は、特許文献1の実施例9～12の結果によると、 Mn と Ni の合計置換量 X が 0.6 から 2.0 の範囲において、 $90 \sim 95\text{mAh/g}$

h/gである（段落0111、図16）。Niのみで置換した場合に関し、本明細書において後述する比較例は、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ のCoの一部がNiで置換されたものは、Niの置換量xが0.03から0.15の場合の放電容量は、100mAh/gを超えないことを示している。

$\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等の上記正極活物質の放電容量が低い要因の一つとして、充電時に脱離した Na^+ の一部が放電時に挿入されないために、不可逆容量が発生することが挙げられる。充電時に脱離した Na^+ の一部が放電時に戻らないのは、放電末端における正極活物質内部の Na^+ の拡散性が低いためと推察される。

[0016] 本発明者は、放電容量（可逆容量）を増加させるべく検討したところ、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ のCoの一部を、3価となり得る特定の金属元素Mで、特定の割合（Co量/金属M量＝ $(3-x)/x$ ）で置換することによって、放電容量を向上できることを見出した。具体的には、Coの一部を、Feで且つ $0.015 \leq x \leq 0.21$ の割合で置換する、或いは、Coの一部を、Crで且つ $0.03 \leq x \leq 0.18$ の割合で置換する、或いは、Coの一部を、Mnで且つ $0.006 \leq x \leq 0.24$ の割合で置換する、或いは、Coの一部を、Alで且つ $0.03 \leq x \leq 0.06$ の割合で置換することによって、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ よりも放電容量が大きいナトリウム電池用正極活物質が得られることを見出した。本発明によれば、100mAh/gを大幅に上回る大きな放電容量を実現することができる。

正極活物質の放電容量の増加は、充放電効率の向上に大きく寄与し、また、電気自動車の航続距離の増加等、一回の充電での電池の作動時間の増加をもたらす。

[0017] 本発明のナトリウム電池用正極活物質は、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ を構成するCoの一部を、3価となり得る特定の金属（特定の金属イオン）で置換し、その置換する量xを適切な範囲内に調整するという共通の手段によって、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ よりも高い放電容量を達成するという共通の効果を奏するものである。

本発明のナトリウム電池用正極活物質の放電容量が、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ と比べて高くなる理由は現時点では明らかではないが、 Co の一部（特定量）を Fe 、 Cr 、 Mn 、 Al 等の3価となり得る金属で置換することによって、放電時の正極活物質の結晶構造の可逆性が高くなること、また、放電末端の正極活物質内部での Na^+ の拡散性が向上することが、要因として考えられる。

尚、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ を構成する Co の一部を、 Mg 、 Ca 等の2価で安定な金属（金属イオン）で置換しても、放電容量を向上できないこと、及び、3価となり得る金属であっても、上記特定の金属以外のもの、例えば、 Cu 、 Zn 、 Ni 、 Zr 等の金属で置換しても、放電容量を向上できないことが、本発明者によって確認されている（後述の比較例参照）。

[0018] 以下、本発明の第一及び第二のナトリウム電池用正極活物質の構成について、それぞれ説明する。

（第一のナトリウム電池用正極活物質）

第一のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ （式中、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ ）で表わされるものである。

第一のナトリウム電池用正極活物質において、 Fe による Co の置換量を表す x は、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ の範囲内であればよいが、より高い放電容量及び高い充放電効率が得られることから、 $0.03 \leq x$ であることが好ましい。同様の観点から、 $x \leq 0.09$ であることが好ましく、特に $x \leq 0.06$ であることが好ましい。

[0019] 第一のナトリウム電池用正極活物質は、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有していることが好ましい。

図1～3に空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造（ $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）を、 a 軸方向から見た図（図1）、 b 軸方向から見た図（図2）、及び c 軸方向から見た図（図3）を示す。尚、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中、 M は、 Co の一部と置換された金属であり、第一のナト

リウム電池用正極活物質においてはFeである。

図1～3において、Coイオンの占有率及びMイオンの占有率、並びに、 CoO_6 八面体の占有率及び MO_6 八面体の占有率は、CoのMによる置換量xの値に応じて変わる。

すなわち、Coイオンの占有率及び CoO_6 八面体の占有率は $(3-x)/3 \times 100\%$ であり、Mイオンの占有率及び MO_6 八面体の占有率は $x/3 \times 100\%$ である。

第一のナトリウム電池用正極活物質においては、Coイオンの占有率及び CoO_6 八面体の占有率は $(3-x)/3 \times 100\%$ （式中、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ ）であり、MイオンすなわちFeイオンの占有率、及び、 MO_6 八面体すなわち FeO_6 八面体の占有率は、 $x/3 \times 100\%$ （式中、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ ）である。

[0020] 図1～3からわかるように、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造において、結晶構造中の全てのNaイオンが、a軸、b軸及びc軸のいずれかの方向に配列しており、Naイオンの移動性が非常に高い。すなわち、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造は、Naイオンの伝導に非常に有利であり、Naイオンの挿入・脱離がスムーズに進行する。

以上のような理由から、第一のナトリウム電池用正極活物質は、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有することが好ましい。

尚、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造は、格子軸を変更して結晶構造の対称性を表記した空間群 $Pna2_1$ に帰属する結晶構造と同じである。

尚、ナトリウム電池用正極活物質が、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有することは、X線回折により確認することができる。

[0021] （第二のナトリウム電池用正極活物質）

第二のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ （式中、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ ）で表わされるものである。

第二のナトリウム電池用正極活物質において、CrによるCoの置換量を表すxは、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ の範囲内であればよいが、より高い放電

容量及び高い充放電効率が得られることから、 $0.09 \leq x$ であることが好ましく、特に $0.12 \leq x$ であることが好ましい。同様の観点から、 $x \leq 0.15$ であることが好ましい。

[0022] 第二のナトリウム電池用正極活物質は、第一のナトリウム電池用正極活物質と同様の理由から、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有していることが好ましい。図1～3において、MがCrである場合に、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有する第二のナトリウム電池用正極活物質の結晶構造が示される。また、図1～3に示された占有率について、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有する第二のナトリウム電池用正極活物質においては、Coイオンの占有率及び CoO_6 八面体の占有率が $(3-x)/3 \times 100\%$ （式中、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ ）であり、Crイオンの占有率及び CrO_6 八面体の占有率が $x/3 \times 100\%$ （式中、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ ）となる。

[0023] （第三のナトリウム電池用正極活物質）

第三のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $Na_4Co_{(3-x)}Mn_x(P_4O_4)_2P_2O_7$ （式中、 $0.006 \leq x \leq 0.24$ ）で表わされるものである。

第三のナトリウム電池用正極活物質において、MnによるCoの置換量を表すxは、 $0.006 \leq x \leq 0.24$ の範囲内であればよいが、より高い放電容量及び高い充放電効率が得られることから、 $0.03 \leq x$ であることが好ましい。同様の観点から、 $x \leq 0.15$ であることが好ましい。

[0024] 第三のナトリウム電池用正極活物質は、第一のナトリウム電池用正極活物質と同様の理由から、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有していることが好ましい。図1～3において、MがMnである場合に、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有する第二のナトリウム電池用正極活物質の結晶構造が示される。また、図1～3に示された占有率について、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有する第三のナトリウム電池用正極活物質においては、Coイオンの占有率及び CoO_6 八面体の占有率が $(3-x)/3 \times 100\%$ （

式中、 $0.006 \leq x \leq 0.24$) であり、Mn イオンの占有率及び MnO_6 八面体の占有率が $x / 3 \times 100\%$ (式中、 $0.006 \leq x \leq 0.24$) となる。

[0025] (第四のナトリウム電池用正極活物質)

第四のナトリウム電池用正極活物質は、一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 $0.03 \leq x \leq 0.06$) で表わされるものである。

第四のナトリウム電池用正極活物質において、Al による Co の置換量を表す x は、 $0.03 \leq x \leq 0.06$ の範囲内であればよい。

[0026] 第四のナトリウム電池用正極活物質は、第一のナトリウム電池用正極活物質と同様の理由から、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有していることが好ましい。図 1～3 において、M が Al である場合に、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有する第四のナトリウム電池用正極活物質の結晶構造が示される。また、図 1～3 に示された占有率について、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有する第四のナトリウム電池用正極活物質においては、Co イオンの占有率及び CoO_6 八面体の占有率が $(3-x) / 3 \times 100\%$ (式中、 $0.03 \leq x \leq 0.06$) であり、Al イオンの占有率及び AlO_6 八面体の占有率が $x / 3 \times 100\%$ (式中、 $0.03 \leq x \leq 0.06$) となる。

[0027] 本発明のナトリウム電池用正極活物質 (第一、第二、第三、第四のナトリウム電池用正極活物質) は、粒子状であることが好ましく、正極活物質粒子内部の Na^+ 拡散性向上の観点から、特に平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下、さらに $3 \mu\text{m}$ 以下を有する粒子状であることが好ましい。一方、電解液の安定性及び活物質の安定性の観点からは、通常、平均粒径は 10nm 以上であることが好ましい。

本発明において、ナトリウム電池用正極活物質の平均粒径は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察することにより測定することができる。

[0028] 本発明のナトリウム電池用正極活物質は、例えば、以下の方法によって製

造することが可能である。すなわち、まず、Na源であるNa含有化合物と、Co源であるCo含有化合物と、置換元素源である置換元素含有化合物（Fe含有化合物、Cr含有化合物、Mn含有化合物、Al含有化合物など）と、P源であるP含有化合物とを、酸性溶液中に溶解し、ゲル化剤を添加した後、加熱して水分を揮発させることによってゲルを調製する。次に、得られたゲルを、大気雰囲気下、焼成する方法である。

[0029] Na含有化合物、Co含有化合物、置換元素含有化合物、及び、P含有化合物としては、酸性溶液に溶解可能なものであればよく、適宜選択することができる。各化合物は、1種を単独で用いてもよいし、或いは、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、1つの化合物が、Na、Co、置換元素、及びPのうちの2種以上を含むものであってもよい。

[0030] 具体的には、Na含有化合物として、例えば、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2O 、 Na_2O_2 、 CH_3COONa 及びこれらの水和物等が挙げられる。

Co含有化合物として、例えば、 CoCO_3 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ 、 Co_2O_3 及びこれらの水和物等が挙げられる。

P含有化合物としては、例えば、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、及び H_3PO_4 等が挙げられる。

[0031] 置換元素含有化合物として、Fe含有化合物としては、例えば、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeC_2O_4 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ 及びこれらの水和物等が挙げられる。Cr含有化合物としては、例えば、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 CrO_3 及びこれらの水和物等が挙げられる。Mn含有化合物としては、例えば、 $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnCO_3 、 MnO 及びこれらの水和物等が挙げられる。また、Al含有化合物としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 及びこれらの水和物等が挙げられる。

[0032] ゲル調製において、Na含有化合物と、Co含有化合物と、置換元素含有化合物と、P含有化合物の混合割合は、合成する正極活物質における各元素の化学量論比に応じて、適宜設定すればよい。具体的には、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}$

$\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ を合成する場合、ゲル中におけるNa、Co、Fe及びPの割合（mol比）が、 $\text{Na}:\text{Co}:\text{Fe}:\text{P}=4:3-x:x:4$ となるように各化合物を混合すればよい。 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ を合成する場合、ゲル中におけるNa、Co、Cr及びPの割合（mol比）が $\text{Na}:\text{Co}:\text{Cr}:\text{P}=4:3-x:x:4$ となるように、各化合物を混合すればよい。 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ を合成する場合、ゲル中におけるNa、Co、Mn及びPの割合（mol比）が $\text{Na}:\text{Co}:\text{Mn}:\text{P}=4:3-x:x:4$ となるように、各化合物を混合すればよい。また、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ を合成する場合、ゲル中におけるNa、Co、Al及びPの割合（mol比）が $\text{Na}:\text{Co}:\text{Al}:\text{P}=4:3-x:x:4$ となるように、各化合物を混合すればよい。

[0033] ゲル化剤としては、例えば、グリコール酸等が挙げられる。また、酸性溶液としては、例えば、硝酸水溶液等が挙げられる。

[0034] ゲル調製時の上記加熱温度は、上記各化合物を酸性溶液に溶解させ、ゲルを調製することができればよく、例えば、 $60\sim120^\circ\text{C}$ とすることができる。

ゲルの焼成温度は、例えば、 $500\sim800^\circ\text{C}$ とすることができ、好ましくは $600\sim750^\circ\text{C}$ である。焼成時間は特に限定されないが、例えば、 $1\sim100$ 時間とすることができる。ゲル焼成時の大気雰囲気とは、酸素含有ガス雰囲気を意味する。

[0035] 微細な粒子状の正極活物質を得る観点から、焼成後に得られた正極活物質は、導電性炭素粒子と混練した後、不活性雰囲気下で焼成することが好ましい。

導電性炭素粒子と混練することによって、正極活物質を微粒子化することができる。導電性炭素粒子との混練により、正極活物質の結晶性が低下する場合があるが、混練後、不活性雰囲気下で焼成することによって、正極活物質の低下した結晶性を向上させることが可能である。また、導電性炭素粒子は、正極において導電助剤として作用するため、正極活物質と共に正極を構

成する材料として使用可能である。

[0036] 導電性炭素粒子としては、電子伝導性を有する炭素材料であれば特に限定されないが、例えば、アセチレンブラック、グラファイト、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等が挙げられる。

[0037] 混練する正極活物質と導電性炭素粒子との割合は、特に限定されないが、正極活物質層における正極活物質と導電性材料との割合の範囲内であることが好ましい。例えば、電極内の電子伝導性を促進する観点から、正極活物質 100 重量部に対して、導電性炭素粒子が 1 重量部以上、特に 3 重量部以上であることが好ましく、エネルギー密度の観点から、正極活物質 100 重量部に対して、導電性炭素粒子が 40 重量部以下、特に 30 重量部以下であることが好ましい。

[0038] 正極活物質と導電性炭素粒子との混練方法は、特に限定されないが、例えば、ビーズミル、ボールミル、ハンドミル等の方法が挙げられる。

[0039] [ナトリウム電池]

本発明により提供される正極活物質は、ナトリウム電池の正極活物質として好適に使用することができる。ナトリウム電池は一次電池でも二次電池でもよいが、本発明の正極活物質が充電時の可逆性に優れることから、二次電池として特に有用である。以下、ナトリウム二次電池を例に、本発明により提供される正極活物質を用いたナトリウム電池について説明する。

[0040] 図 4 にナトリウム二次電池の一形態例を示す断面模式図を示す。図 4 に示すように、ナトリウム二次電池 8 は、通常、負極 1 と正極 2 との間に電解質層 3 が介在するように配置された構造を有している。負極 1 は、負極活物質を含有する負極活物質層 4 と、負極活物質層 4 の集電を行う負極集電体 5 を有している。正極 2 は、正極活物質を含有する正極活物質層 6 と、正極活物質層 6 の集電を行う正極集電体 7 を有している。

以下、各構成について説明する。

[0041] 正極は、ナトリウムイオンを放出・取り込み可能な正極活物質を含有する。正極は、通常、正極活物質を少なくとも含む正極活物質層を有し、必要に

応じて、正極活物質層の集電を行う正極集電体をさらに備える。

本発明のナトリウム電池において、正極は、上記にて説明した本発明の正極活物質を含む。典型的には、正極は、本発明の正極活物質を含む正極活物質層を備える。正極活物質については、上記「ナトリウム電池用正極活物質」の項にて説明したため、ここでの説明は省略する。

[0042] 正極活物質層は、正極活物質のみを含有するものであってもよいが、正極活物質の他に結着剤、導電性材料、電解質等を含有するものであってもよい。例えば、正極活物質が板状、箔状等である場合は、正極活物質のみを含有する正極活物質層とすることができる。

一方、正極活物質が粒子状である場合は、正極活物質に加えて結着剤を含有する正極活物質層とすることができる。正極活物質層における正極活物質の含有量は特に限定されないが、正極活物質層の重量を100としたときに、60～98重量部の範囲内であることが好ましい。

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。正極活物質層における結着剤の含有量は特に限定されないが、正極活物質層の重量を100としたときに、1～20重量部の範囲内であることが好ましい。

導電性材料としては、例えば、カーボンブラック、活性炭、カーボン炭素繊維（例えばカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等）、グラファイト等の炭素材料等を挙げることができる。正極活物質層における導電性材料の含有量は特に限定されないが、正極活物質層の重量を100としたときに、1～20重量部の範囲内であることが好ましい。

[0043] 負極は、ナトリウムイオンを放出・取り込み可能な負極活物質を含有する。負極は、通常、負極活物質を少なくとも含む負極活物質層を有し、必要に応じて、負極活物質層の集電を行う負極集電体をさらに備える。

[0044] 負極活物質としては、例えば、ハードカーボン、Na金属、スズ等が挙げられる。

正極活物質層と同様、負極活物質層は、負極活物質のみを含有するものであってもよいが、負極活物質の他に導電性材料や、結着剤、電解質等を含有するものであってもよい。

負極活物質における導電性材料、結着剤については、正極活物質層と同様の材料を用いることができるため、ここでの説明は省略する。

[0045] 正極活物質層及び負極活物質層は、例えば、各材料を含むスラリーを、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等の任意の塗布方法により塗布、乾燥し、必要に応じて、圧延することで各電極活物質層を形成することができる。

[0046] 正極集電体及び負極集電体としては、所望の電子伝導性を有し、且つ、電池内環境下においてナトリウムイオンと合金化反応を起こさない材料であれば、その材料、構造や形状に特に限定はない。

正極集電体の材料としては、例えば、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、銅等の金属材料、カーボンファイバー、カーボンペーパー等のカーボン材料、窒化チタン等の高電子伝導性セラミックス材料等が挙げられる。電池ケースが正極集電体としての機能を兼ね備えていてもよい。

負極集電体の材料としては、銅、ステンレス、ニッケル、アルミニウム等が挙げられる。電池ケースが負極集電体としての機能を有していてもよい。

正極集電体及び負極集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状等が挙げられる。

[0047] 電解質層は、正極と負極との間のナトリウムイオンの伝導を可能とする電解質を少なくとも含有する。

電解質としては、ナトリウムイオン伝導性を有していればよく、例えば、電解液、電解液をポリマー等を用いてゲル化したゲル状電解質、固体電解質等が挙げられる。

ナトリウムイオン伝導性を有する電解液としては、例えば、ナトリウム塩を水系溶媒に溶解した水系電解液、ナトリウム塩を非水溶媒に溶解した非水

系電解液が挙げられる。

[0048] 非水溶媒としては、特に限定されず、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、及びフルオロエチレンカーボネート（FEC）等の環状カーボネート、 γ -ブチロラクトン（GBL）等の環状エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、及びエチルメチルカーボネート（EMC）等の鎖状カーボネート等が挙げられる。これら非水溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、鎖状飽和炭化水素化合物の末端にCN基が結合したニトリル系化合物を、非水溶媒に混合して用いてもよい。ニトリル系化合物を非水系電解液に添加することで、本発明のナトリウム電池用正極活物質が作動するような高電位領域においても、分解しない安定な非水系電解液を得ることができる。

[0049] ナトリウム塩としては、特に限定されず、例えば、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaClO_4 、 NaCF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NNa}$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられる。これらナトリウム塩は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。高電位領域においても安定な NaPF_6 が特に好ましい。

非水系電解液において、ナトリウム塩の濃度は特に限定されない。

[0050] 非水系電解液は、ポリマーを添加してゲル化して用いることもできる。非水系電解液のゲル化の方法としては、例えば、非水系電解液に、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリルニトリル（PAN）、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）またはポリメチルメタクリレート（PMMA）等のポリマーを添加する方法が挙げられる。

[0051] 電解質として電解液を用いる場合、正極と負極との間に、絶縁性多孔質体であるセパレータを配置し、該セパレータに電解液を含浸させることで、正極と負極との絶縁を確保することができる。セパレータとしては、例えばポリエチレン多孔膜、ポリプロピレン多孔膜等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

[0052] 負極、電解質層及び正極を収容する電池ケースとしては、例えば、コイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等の一般的な形状を有するものを用いることができる。

正極、電解質層、負極の順番で配置されている積層体を、繰り返し何層も重ねる構造を取る電池の場合には、安全性の観点から、正極および負極の間に、絶縁性材料からなるセパレータを備えることができる。このようなセパレータとしては、例えばポリエチレン多孔膜、ポリプロピレン多孔膜等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

また、各電極の集電体には、それぞれ、外部との接続部となる端子を設けることができる。

実施例

[0053] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の合成]
(実施例 1～8)

出発原料として、下記表 1 に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を、硝酸水溶液中へ溶解させた。

上記溶液に、ゲル化材として、グリコール酸を添加し、 80°C で攪拌した。水分が揮発した後、得られたゲルを、大気雰囲気下、 700°C で 50 時間焼成し、正極活物質 $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ を合成した。

得られた正極活物質の粉末 1.0 g を、小径化するために、それぞれ、第 1 の導電性炭素 0.2 g と混練した。その後、該混練により低下した正極活物質の結晶性を向上させるために、混練物を、アルゴン雰囲気下、 700°C で 5 時間、再焼成した。

[0054] 尚、得られた実施例 1～8 の正極活物質 $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ を、X 線回折装置 (XRD) により分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表 1 に示す値 ($x = 0.0$

15、0.03、0.045、0.06、0.09、0.12、0.15)の組成を有することが確認された。

また、実施例1～8で得られた正極活物質 ($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0055] (比較例1～2)

出発原料の仕込み量 (mg) を、表1に示す量に変更したこと以外は、実施例1～8と同様にして正極活物質 ($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) を得た。

得られた比較例1～2の正極活物質 ($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) をXRDにより分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ におけるxが表1に示す値 ($x=0$ 、0.3) の組成を有することが確認された。また、比較例1～2で得られた正極活物質 ($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0056] [表1]

表1: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
実施例1	0.015	7.4350	0.0606	4.4606	2.3006
実施例2	0.03	7.3977	0.1212	4.4606	2.3006
実施例3	0.045	7.3603	0.1818	4.4606	2.3006
実施例4	0.06	7.3230	0.2424	4.4606	2.3006
実施例5	0.09	7.2482	0.3636	4.4606	2.3006
実施例6	0.12	7.1735	0.4848	4.4606	2.3006
実施例7	0.15	7.0988	0.6060	4.4606	2.3006
実施例8	0.21	6.9493	0.8484	4.4606	2.3006
比較例2	0.3	6.7252	1.2120	4.4606	2.3006

[0057] [$\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の評価]

(実施例1～8、比較例1～2)

<正極の作製>

上記にて得られた実施例1～8の正極活物質と第1の導電性炭素の混練物

を焼成したものを、それぞれ、第2の導電性炭素（導電助剤）及びPVdF（結着材）と混合し、N-メチル-2-ピロリドン（分散剤）中に分散させてスラリーを調製した。

尚、スラリーは、正極活物質：導電性炭素（焼成した混練物中の第1の導電性炭素+添加した第2の導電性炭素）：PVdF＝75：20：5（重量比）となるように、各成分を混合して調製した。すなわち、スラリーにおいて、導電性炭素の重量比20の内訳が、第1の導電性炭素15、第2の導電性炭素5となるようにした。

各スラリーをアルミニウム箔（集電体）上に塗布し、乾燥及び圧延し、集電体と正極活物質層とが積層した正極を作製した。

[0058] <ナトリウム二次電池の作製>

まず、箔状のナトリウム金属を打ち抜き、負極を作製した。

一方、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを1：1（体積比）で混合した混合溶媒に、ナトリウム塩（ NaPF_6 ）を添加し、ナトリウム塩濃度が 1.0 mol/dm^3 の非水溶媒系電解液を調製した。

上記にて作製した各正極と、ポリプロピレン製多孔質膜とポリエチレン製多孔質膜とポリプロピレン製多孔質膜とがこの順序で積層した多孔質膜（セパレータ）、及び上記にて作製した負極を、この順序で積層した。このとき、正極活物質層がセパレータ側となるように正極を積層した。

各積層体のセパレータに上記非水溶媒系電解液を含浸させ、コイン型のナトリウム二次電池を作製した。

[0059] <評価方法>

上記にて作製した各二次電池を用いて、下記条件にて充放電試験を行った。1サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を、図5の（A）、（B）、（C）にそれぞれ示す。尚、図5において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x である。また、充放電効率は、放電容量／充電容量×100%より算出した。

- ・ 電位範囲：上限電圧 4.7 V、下限電圧 2.0 V
- ・ 電流密度：34 mA/g
- ・ 温度：25℃

[0060] 図5に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ の範囲内である実施例1～8は、いずれも、 $x=0$ である比較例1と比べて、高い放電容量を有していた。また、実施例1～8は、比較例1よりも高い充放電効率を示した。中でも、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、 $0.03 \leq x \leq 0.09$ の範囲内である実施例2～5、特に $0.03 \leq x \leq 0.06$ の範囲内である実施例2～4は、特に高い放電容量を有すると共に充放電効率にも優れていた。

一方、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ において、 $x=0.3$ である比較例2は、比較例1よりも低い放電容量を示した。尚、比較例2の充放電効率は比較例1よりも高いが、これは比較例2の充電容量が低いためである。

[0061] [$\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の合成]

(実施例9～13、比較例3)

出発原料として、下記表2に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例1～8と同様にして正極活物質 ($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) を得た。

得られた実施例9～13、比較例3の正極活物質をXRDにより分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表2に示す値 (実施例9～13： $x=0.03$ 、 0.09 、 0.12 、 0.15 、 0.18 、比較例3： $x=0.21$) の組成を有することが確認された。尚、表2には、比較例1の組成についても示した。また、実施例9～13、比較例3で得られた正極活物質が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0062]

[表2]

表2: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
実施例9	0.03	7.3977	0.1200	4.4606	2.3006
実施例10	0.09	7.2482	0.3601	4.4606	2.3006
実施例11	0.12	7.1735	0.4802	4.4606	2.3006
実施例12	0.15	7.0988	0.6002	4.4606	2.3006
実施例13	0.18	7.0241	0.7203	4.4606	2.3006
比較例3	0.21	6.9493	0.8403	4.4606	2.3006

[0063] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の評価]

(実施例9～13、比較例3)

実施例1～8及び比較例1～2と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を、図6の(A)、(B)、(C)にそれぞれ示す。尚、図6において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ におけるxであり、図6には比較例1の結果も示した。

図6に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ におけるxが、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ の範囲内である実施例9～13は、いずれも、 $x=0$ である比較例1と比べて、高い放電容量を有していた。また、実施例10～13は、比較例1よりも高い充放電効率を示した。中でも、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ におけるxが、 $0.12 \leq x \leq 0.18$ の範囲内である実施例11～13、特に $0.12 \leq x \leq 0.15$ の範囲内である実施例11～12は、特に高い放電容量を有すると共に充放電効率にも優れていた。

一方、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ において、 $x=0.21$ である比較例3は、比較例1よりも大幅に低い放電容量を示した。尚、比較例3の充放電効率は比較例1及び実施例9～13よりも高いが、これは比較例3の充電容量が非常に低いためである。

[0064] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の合成]

(比較例4～6)

出発原料として、下記表3に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例1～8と同様にして正極活物質 $(\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7)$ を得た。

得られた比較例4～6の正極活物質をXRDにより分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表3に示す値 ($x=0.03$ 、 0.09 、 0.15) の組成を有することが確認された。尚、表3には、比較例1の組成についても示した。また、比較例4～6で得られた正極活物質が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0065] [表3]

表3: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
比較例4	0.03	7.3977	0.0599	4.4606	2.3006
比較例5	0.09	7.2482	0.1797	4.4606	2.3006
比較例6	0.15	7.0988	0.2995	4.4606	2.3006

[0066] [$\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の評価]

(比較例4～6)

実施例1～8及び比較例1～2と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を図7の(A)、(B)、(C)にそれぞれに示す。尚、図7において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x であり、図7には比較例1の結果も示した。

図7に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、0より大きい ($0.03 \leq x \leq 0.15$) 比較例4～6は、いずれも、 $x=0$ である比較例1と比べて、低い放電容量を有しており、 x の増加に伴い放電容量が低下する傾向を示した。また、充放電効率についても、比較例4～6は、比較例1と比較して、 x の増加に伴い低くなる傾向が見られた。

[0067] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の合成]

(比較例 7～9)

出発原料として、下記表 4 に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例 1～8 と同様にして正極活物質 $(\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7)$ を得た。

得られた比較例 7～9 の正極活物質を XRD により分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表 4 に示す値 ($x = 0.03$ 、 0.09 、 0.15) の組成を有することが確認された。尚、表 4 には、比較例 1 の組成についても示した。また、比較例 7～9 で得られた正極活物質が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0068] [表 4]

表 4: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例 1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
比較例 7	0.03	7.3977	0.0529	4.4606	2.3006
比較例 8	0.09	7.2482	0.1586	4.4606	2.3006
比較例 9	0.15	7.0988	0.2643	4.4606	2.3006

[0069] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の評価]

(比較例 7～9)

実施例 1～8 及び比較例 1～2 と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1 サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電容量を図 8 の (A)、(B)、(C) にそれぞれ示す。尚、図 8 において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x であり、図 8 には比較例 1 の結果も示した。

図 8 に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、0 より大きい ($0.03 \leq x \leq 0.15$) 比較例 7～9 は、いずれも、 $x = 0$ である比較例 1 と比べて、低い放電容量を有しており、 x の増加に伴い

放電容量が低下する傾向を示した。また、充放電効率についても、比較例 7～9 は、比較例 1 よりも低かった。

[0070] $[\text{Na}_4\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の合成]

(比較例 10～12)

出発原料として、下記表 5 に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例 1～8 と同様にして正極活物質 $(\text{Na}_4\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7)$ を得た。

得られた比較例 10～12 の正極活物質を XRD により分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表 5 に示す値 ($x = 0, 0.03, 0.09, 0.15$) の組成を有することが確認された。尚、表 5 には、比較例 1 の組成についても示した。また、比較例 10～12 で得られた正極活物質が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0071] [表 5]

表 5: $\text{Na}_4\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例 1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
比較例 10	0.03	7.3977	0.0643	4.4606	2.3006
比較例 11	0.09	7.2482	0.1930	4.4606	2.3006
比較例 12	0.15	7.0988	0.3217	4.4606	2.3006

[0072] $[\text{Na}_4\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の評価]

(比較例 10～12)

実施例 1～8 及び比較例 1～2 と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1 サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を図 9 の (A)、(B)、(C) にそれぞれ示す。尚、図 9 において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x であり、図 9 には比較例 1 の結果も示した。

図 9 に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が

、0より大きい ($0.03 \leq x \leq 0.15$) 比較例10～12は、いずれも、 $x=0$ である比較例1と比べて、低い放電容量を有しており、 x の増加に伴い放電容量が低下する傾向を示した。また、充放電効率についても、比較例10～12は、比較例1と比較して、 x の増加に伴い低くなる傾向が見られた。

[0073] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の合成]

(比較例13～15)

出発原料として、下記表6に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例1～8と同様にして正極活物質 $(\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7)$ を得た。

得られた比較例13～15の正極活物質をXRDにより分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表6に示す値 ($x=0.03$ 、 0.09 、 0.15) の組成を有することが確認された。尚、表6には、比較例1の組成についても示した。また、比較例13～15で得られた正極活物質が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0074] [表6]

表6: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
比較例13	0.03	7.3977	0.0659	4.4606	2.3006
比較例14	0.09	7.2482	0.1976	4.4606	2.3006
比較例15	0.15	7.0988	0.3293	4.4606	2.3006

[0075] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の評価]

(比較例13～15)

実施例1～8及び比較例1～2と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を図10の(A)、(B)、(C)にそれぞれ示す。尚、図10に

において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x であり、図10には比較例1の結果も示した。

図10に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、0より大きい($0.03 \leq x \leq 0.15$)比較例13～15は、いずれも、 $x=0$ である比較例1と比べて、低い放電容量を有しており、 x の増加に伴い放電容量が低下する傾向を示した。また、充放電効率についても、比較例13～15は、比較例1よりも低かった。

[0076] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の合成]

(実施例14～19、比較例16)

出発原料として、下記表7に示す仕込み量(mg)の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例1～8と同様にして正極活物質($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$)を得た。

得られた実施例14～19、比較例16の正極活物質をXRDにより分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表7に示す値(実施例14～19： $x=0.006$ 、 0.015 、 0.03 、 0.09 、 0.15 、 0.24 、比較例16： $x=0.3$)の組成を有することが確認された。尚、表7には、比較例1の組成についても示した。また、実施例14～19、比較例16で得られた正極活物質が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0077] [表7]

表7: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量(mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
実施例14	0.006	7.4575	0.0147	4.4606	2.3006
実施例15	0.015	7.4350	0.0368	4.4606	2.3006
実施例16	0.03	7.3977	0.0735	4.4606	2.3006
実施例17	0.09	7.2482	0.2206	4.4606	2.3006
実施例18	0.15	7.0988	0.3676	4.4606	2.3006
実施例19	0.24	6.8746	0.5882	4.4606	2.3006
比較例16	0.3	6.7252	0.7353	4.4606	2.3006

[0078] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の評価]

(実施例 14～19、比較例 16)

実施例 1～8 及び比較例 1～2 と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1 サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を、図 11 の (A)、(B)、(C) にそれぞれ示す。尚、図 11 において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x であり、図 11 には比較例 1 の結果も示した。

図 11 に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、 $0.006 \leq x \leq 0.24$ の範囲内である実施例 14～19 は、いずれも、 $x=0$ である比較例 1 と比べて、高い放電容量を有していた。また、実施例 14～19 は、比較例 1 よりも高い充放電効率を示した。中でも、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、 $0.03 \leq x \leq 0.15$ の範囲内である実施例 16～18 は、特に高い放電容量を有すると共に充放電効率にも優れていた。

一方、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ において、 $x=0.3$ である比較例 16 は、比較例 1 よりも低い放電容量を示した。

[0079] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の合成]

(実施例 20、21、比較例 17)

出発原料として、下記表 8 に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例 1～8 と同様にして正極活物質 ($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) を得た。

得られた実施例 20、21、比較例 17 の正極活物質を XRD により分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表 8 に示す値 (実施例 20、21 : $x=0.03$ 、 0.06 、比較例 17 : $x=0.09$) の組成を有することが確認された。尚、表 8 には、比較例 1 の組成についても示した。また、実施例 20、21、比較例 17 で得られた正極活物質が、空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有することが確認さ

れた。

[0080] [表8]

表8: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
実施例20	0.03	7.3977	0.1125	4.4606	2.3006
実施例21	0.06	7.3230	0.2251	4.4606	2.3006
比較例17	0.09	7.2482	0.3376	4.4606	2.3006

[0081] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の評価]

(実施例20、21、比較例17)

実施例1～8及び比較例1～2と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を、図12の(A)、(B)、(C)にそれぞれ示す。尚、図12において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ におけるxであり、図12には比較例1の結果も示した。

図12に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ におけるxが、 $0.03 \leq x \leq 0.06$ の範囲内である実施例20、21は、いずれも、 $x=0$ である比較例1と比べて、高い放電容量を有していた。また、実施例20、21は、比較例1よりも高い充放電効率を示した。

一方、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ において、 $x=0.09$ である比較例17は、比較例1よりも低い放電容量を示した。

[0082] $[\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の合成]

(比較例18～20)

出発原料として、下記表9に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例1～8と同様にして正極活物質 ($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) を得た。

得られた比較例18～20の正極活物質をXRDにより分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ におけるxが表9に示す

値 ($x = 0.03, 0.09, 0.15$) の組成を有することが確認された。尚、表9には、比較例1の組成についても示した。また、比較例18～20で得られた正極活物質が、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0083] [表9]

表9: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
比較例18	0.03	7.3977	0.0747	4.4606	2.3006
比較例19	0.09	7.2482	0.2240	4.4606	2.3006
比較例20	0.15	7.0988	0.3733	4.4606	2.3006

[0084] [$\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の評価]

(比較例18～20)

実施例1～8及び比較例1～2と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を図13の(A)、(B)、(C)にそれぞれ示す。尚、図13において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x であり、図13には比較例1の結果も示した。

図13に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、0より大きい ($0.03 \leq x \leq 0.15$) 比較例18～20は、いずれも、 $x = 0$ である比較例1と比べて、低い放電容量を有しており、 x の増加に伴い放電容量が低下する傾向を示した。

[0085] [$\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の合成]

(比較例21～23)

出発原料として、下記表10に示す仕込み量 (mg) の $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いたこと以外は、実施例1～8と同様にして正極活物質 ($\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) を得た。

得られた比較例21～23の正極活物質をXRDにより分析したところ、それぞれ、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が表10に示

す値 ($x = 0.03, 0.09, 0.15$) の組成を有することが確認された。尚、表 10 には、比較例 1 の組成についても示した。また、比較例 21 ~ 23 で得られた正極活物質が、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

[0086] [表10]

表 10: $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$

	x	仕込み量 (mg)			
		$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
比較例 1	0	7.4724	0.0000	4.4606	2.3006
比較例 21	0.03	7.3977	0.0401	4.4606	2.3006
比較例 22	0.09	7.2482	0.1203	4.4606	2.3006
比較例 23	0.15	7.0988	0.2004	4.4606	2.3006

[0087] [$\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ の評価]

(比較例 21 ~ 23)

実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 2 と同様にして、正極、ナトリウム二次電池を作製し、充放電試験を行った。1 サイクル目の放電容量、充電容量及び充放電効率を図 14 の (A)、(B)、(C) にそれぞれ示す。尚、図 14 において、横軸は、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x であり、図 14 には比較例 1 の結果も示した。

図 14 に示すように、 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における x が、0 より大きい ($0.03 \leq x \leq 0.15$) 比較例 21 ~ 23 は、いずれも、 $x = 0$ である比較例 1 と比べて、低い放電容量を有しており、 x の増加に伴い放電容量が低下する傾向を示した。また、充放電効率についても、比較例 21 ~ 23 は、比較例 1 よりも低かった。

符号の説明

- [0088]
- 1 … 負極
 - 2 … 正極
 - 3 … 電解質層
 - 4 … 負極活物質層
 - 5 … 負極集電体

6…正極活物質層

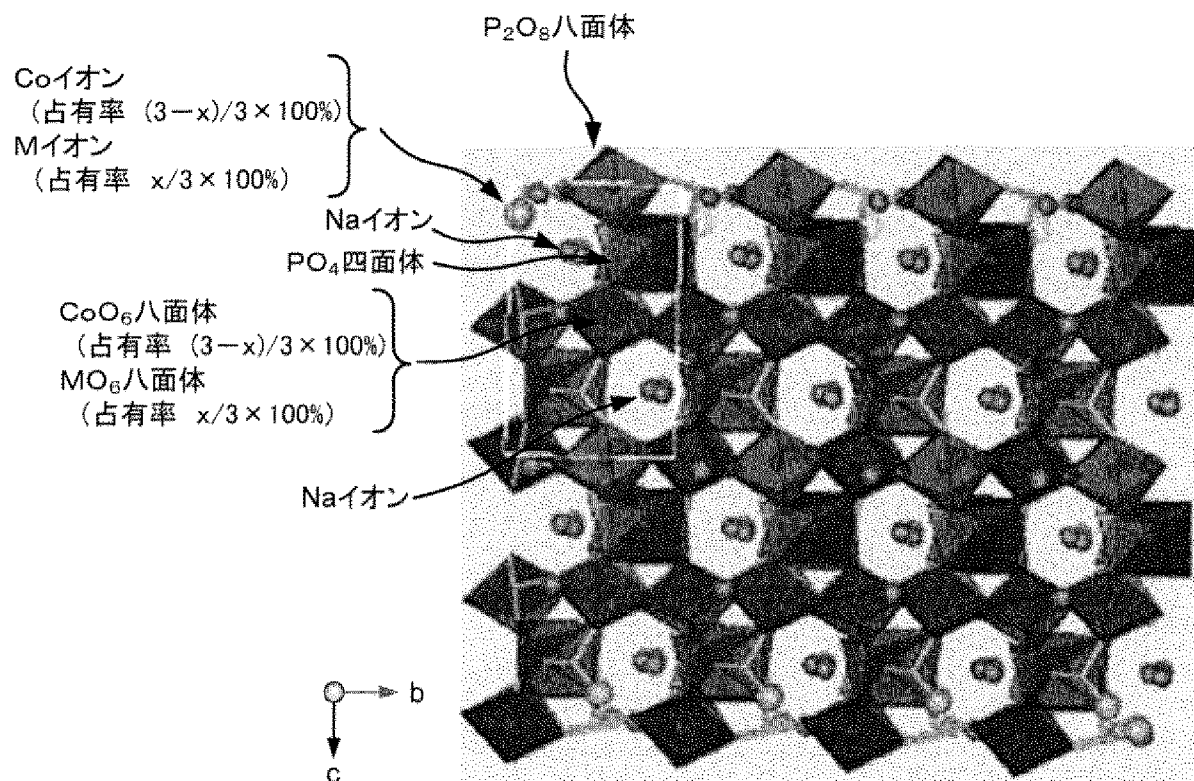
7…正極集電体

8…ナトリウム二次電池

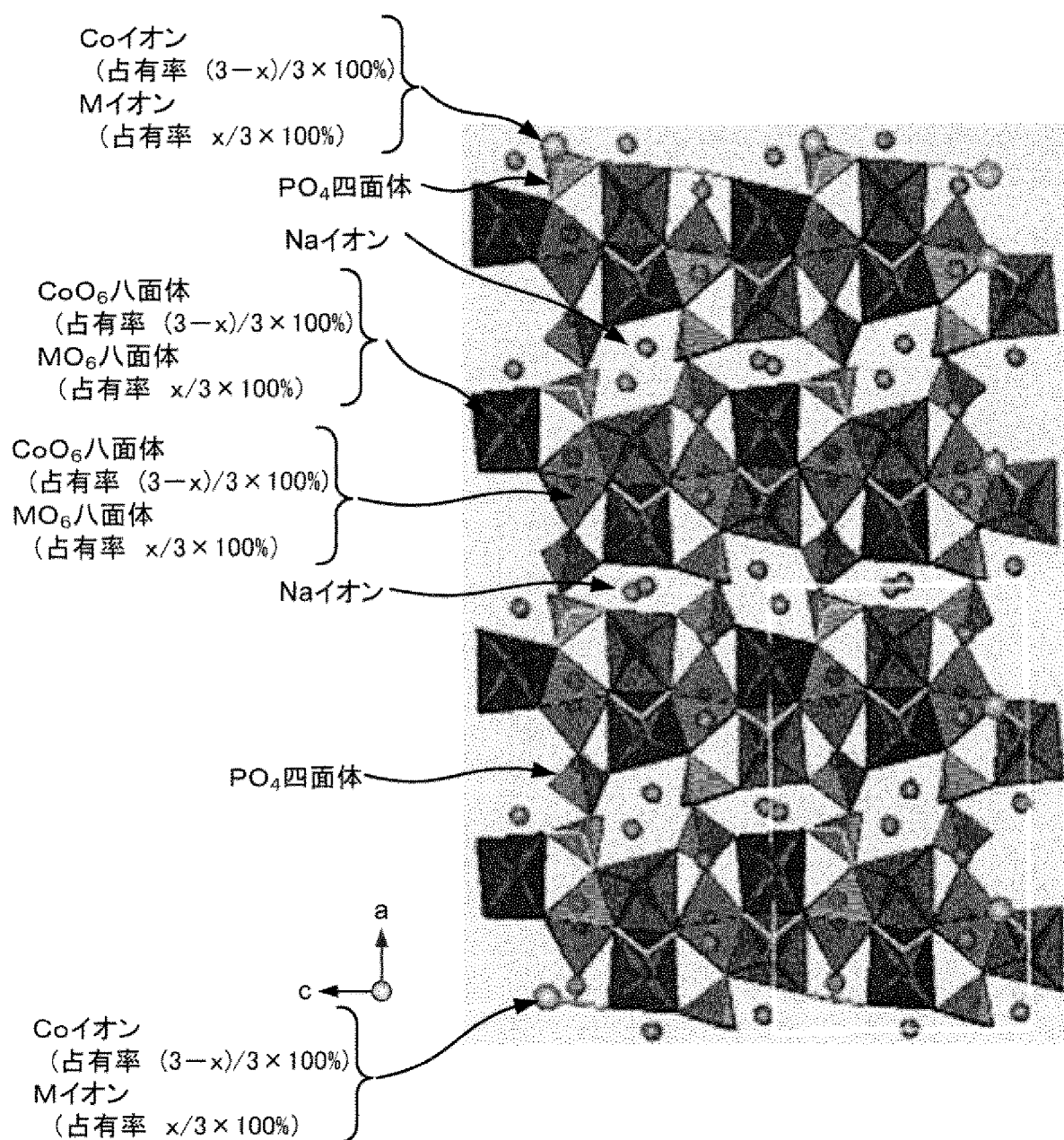
請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ で表わされ、
前記MはFe、Cr、Mn、Alのいずれかであり、
前記Xは、前記MがFeの場合は、 $0.015 \leq x \leq 0.21$ であり、
前記MがCrの場合は、 $0.03 \leq x \leq 0.18$ であり、前記MがMnの場合は、 $0.006 \leq x \leq 0.24$ であり、前記MがAlの場合は、 $0.03 \leq x \leq 0.06$ である、
ことを特徴とする、ナトリウム電池用の正極活物質。
- [請求項2] 一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 $0.015 \leq x \leq 0.21$) で表されることを特徴とする、請求項1に記載のナトリウム電池用正極活物質。
- [請求項3] 一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 $0.03 \leq x \leq 0.18$) で表されることを特徴とする、請求項1に記載のナトリウム電池用正極活物質。
- [請求項4] 一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 $0.006 \leq x \leq 0.24$) で表されることを特徴とする、請求項1に記載のナトリウム電池用正極活物質。
- [請求項5] 一般式 $\text{Na}_4\text{Co}_{(3-x)}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 $0.03 \leq x \leq 0.06$) で表されることを特徴とする、請求項1に記載のナトリウム電池用正極活物質。
- [請求項6] 空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ に帰属する結晶構造を有する、請求項1乃至請求項5に記載のナトリウム電池用正極活物質。
- [請求項7] 請求項1乃至6のいずれか一項に記載のナトリウム電池用正極活物質を含む正極を備えることを特徴とする、ナトリウム電池。

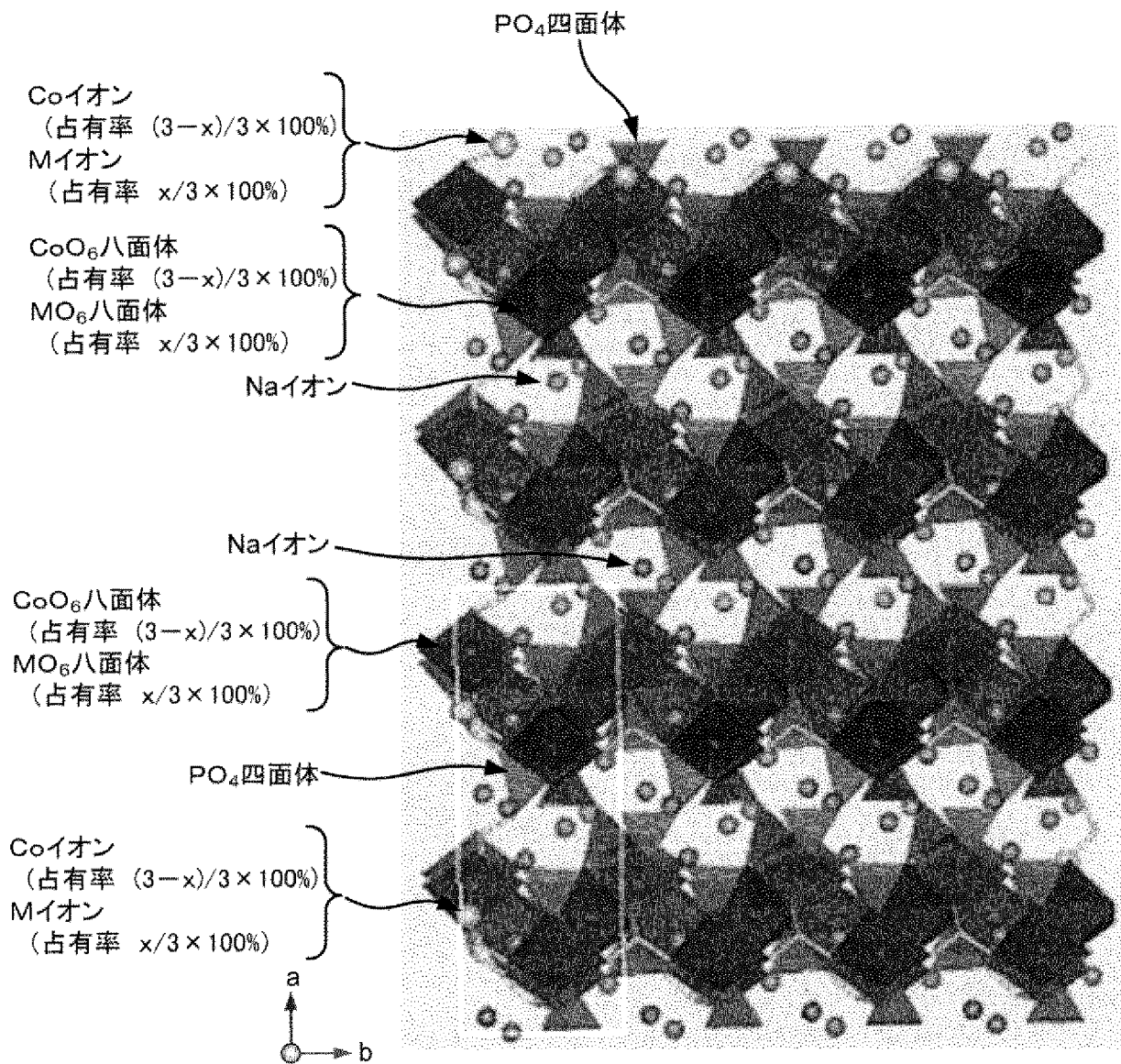
[図1]



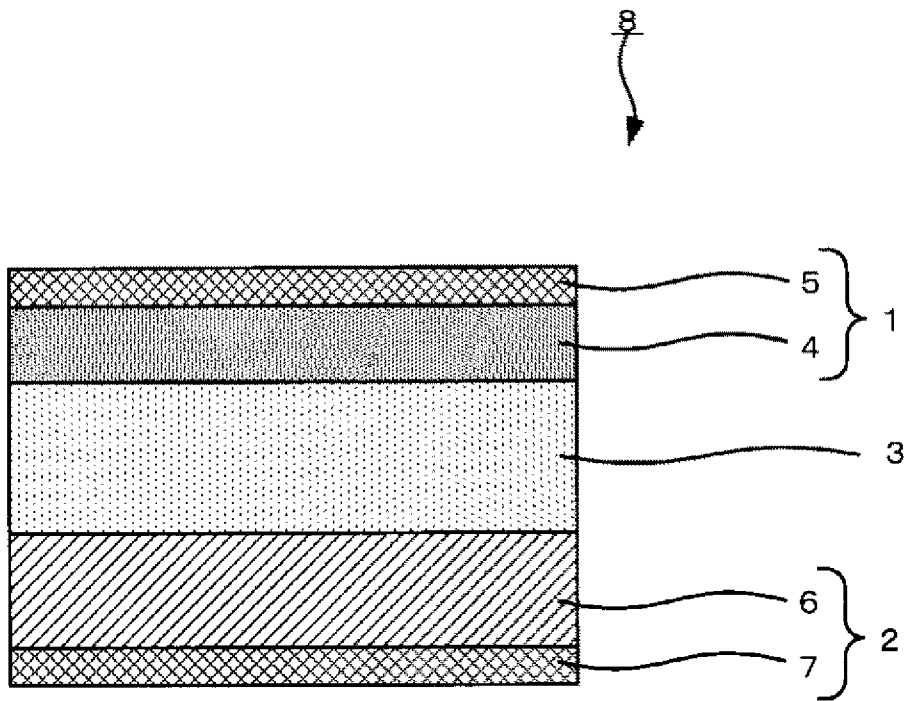
[図2]



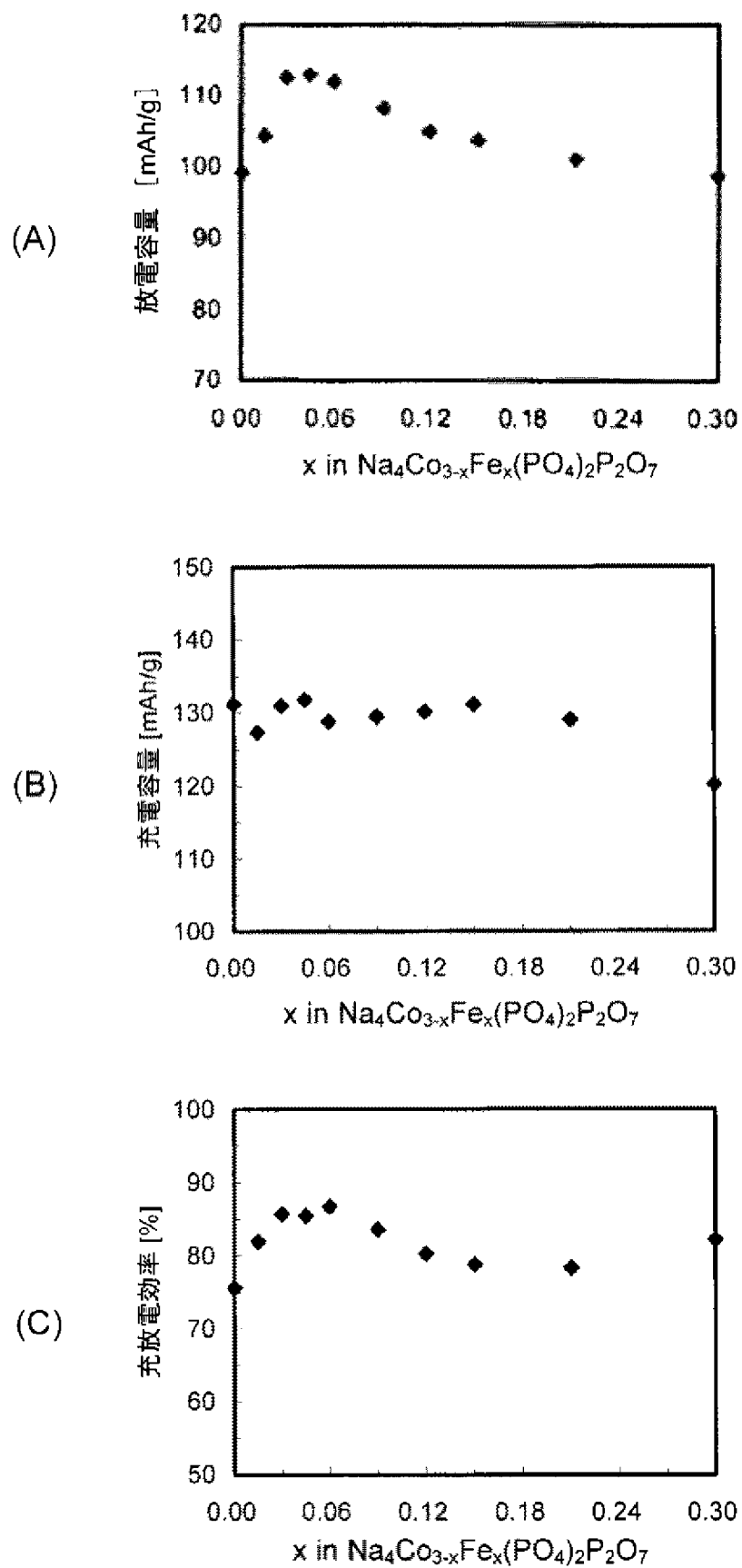
[図3]



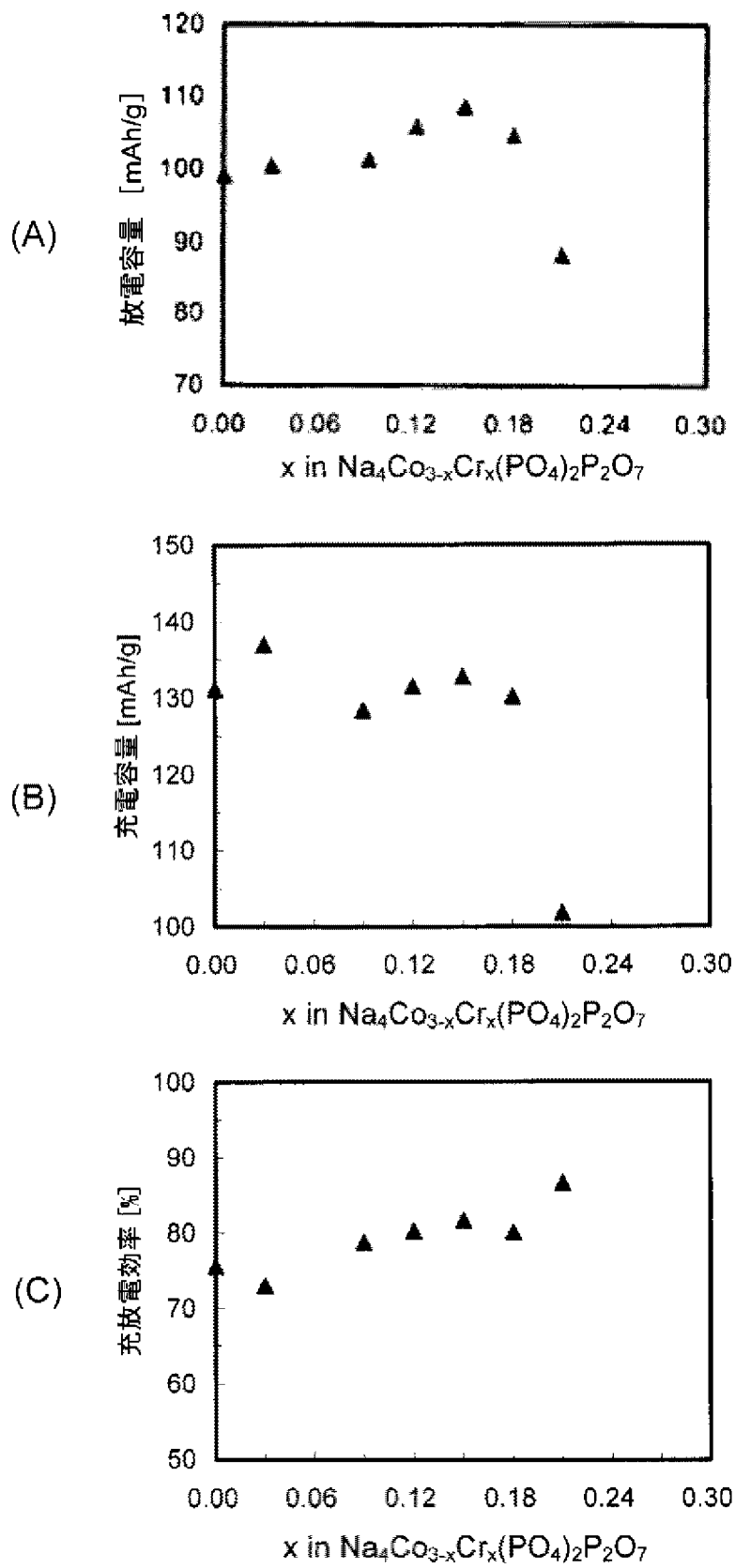
[図4]



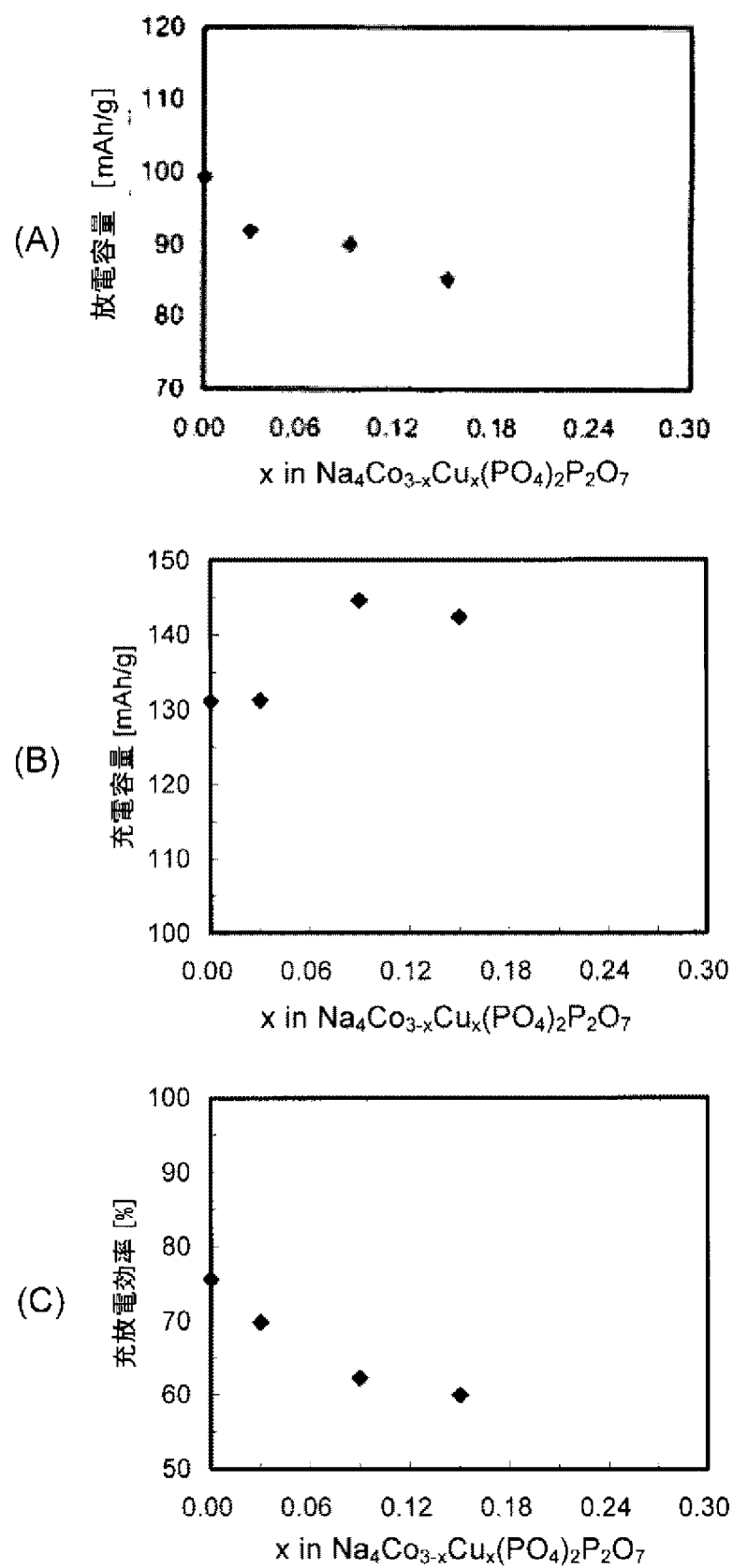
[図5]



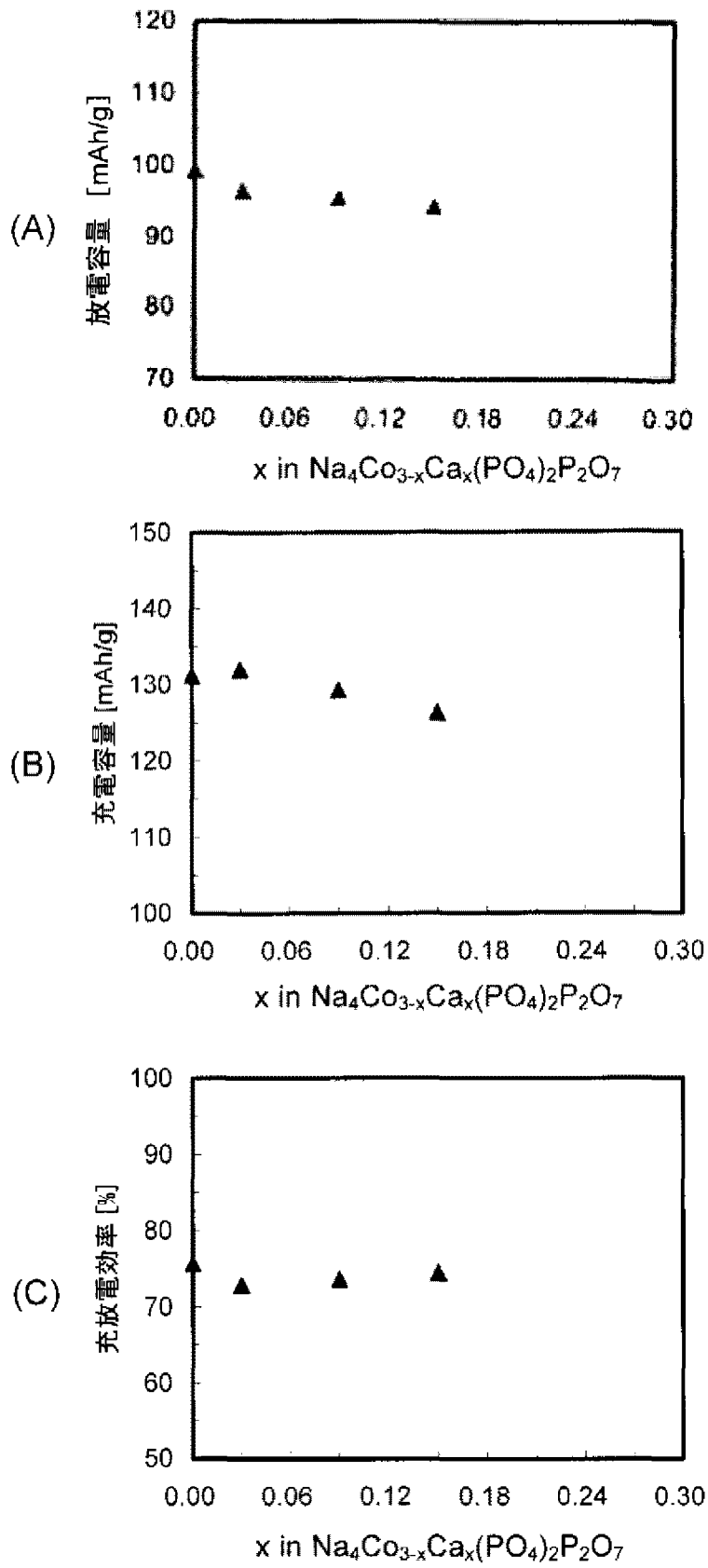
[図6]



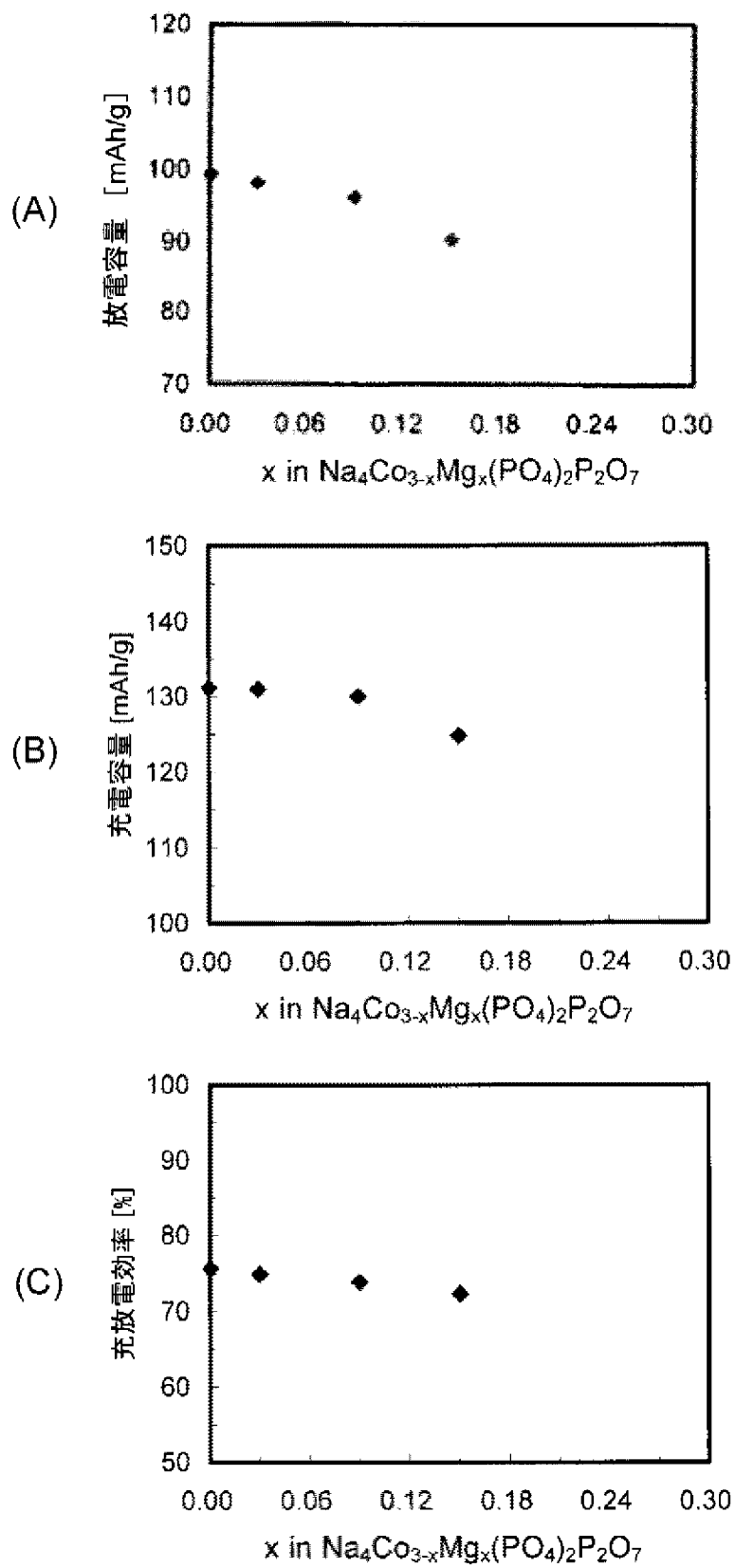
[図7]



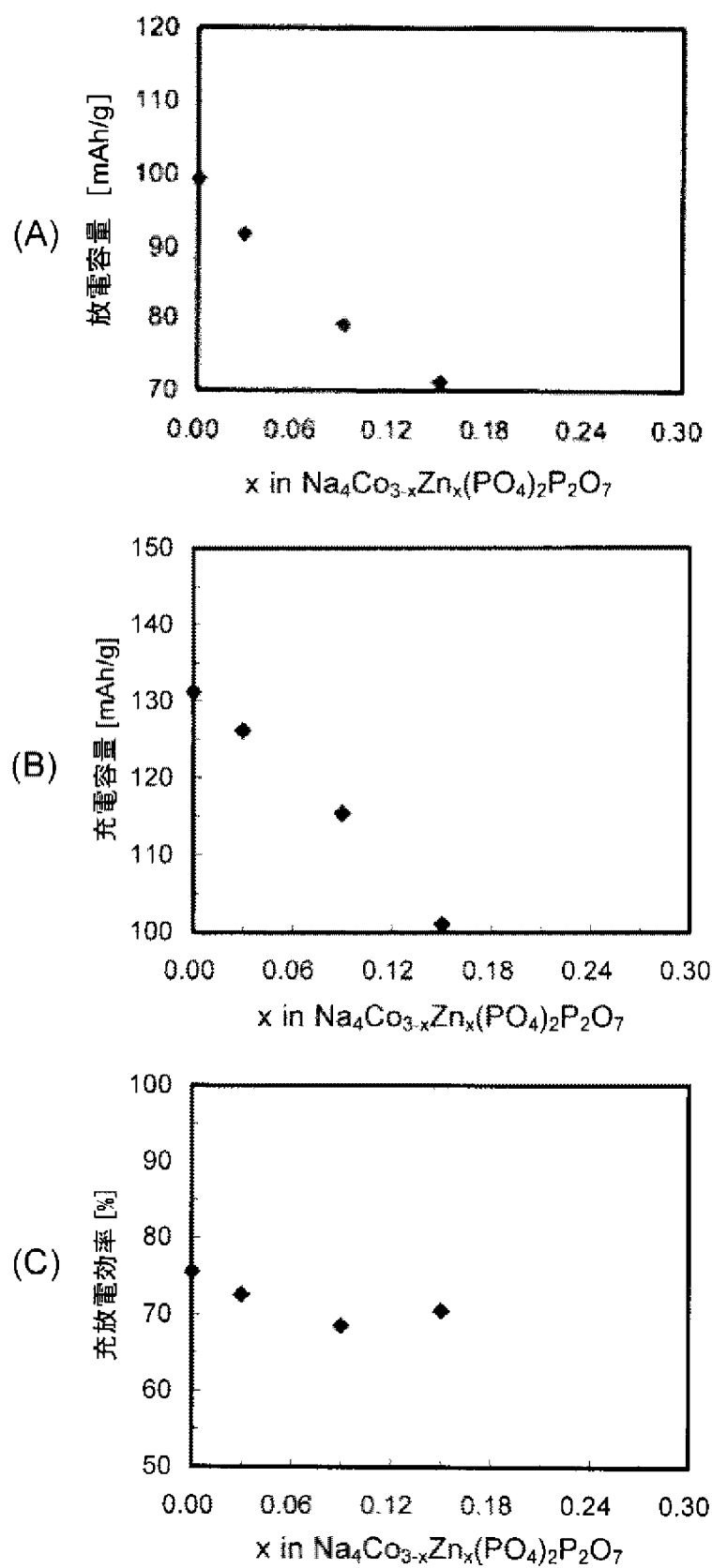
[図8]



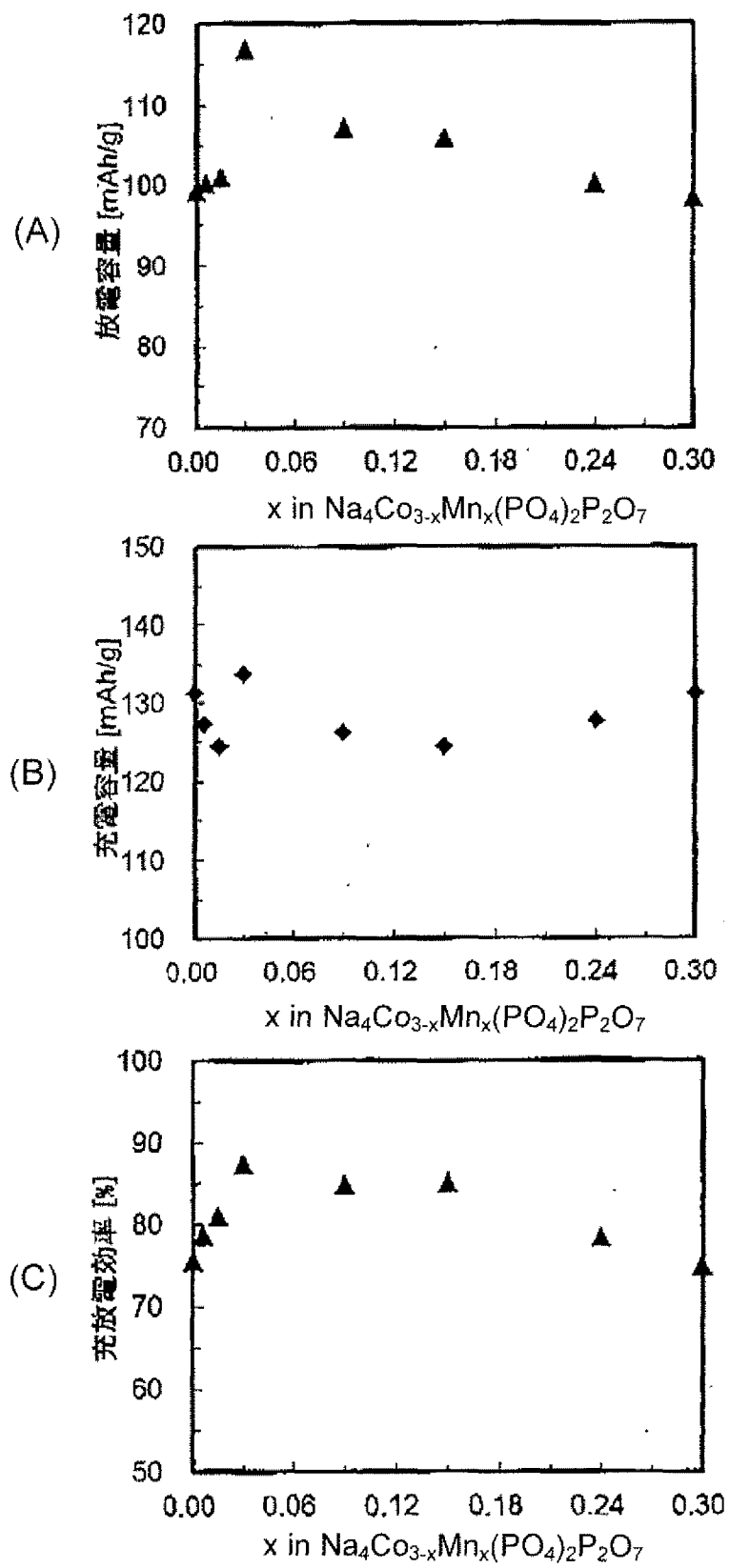
[図9]



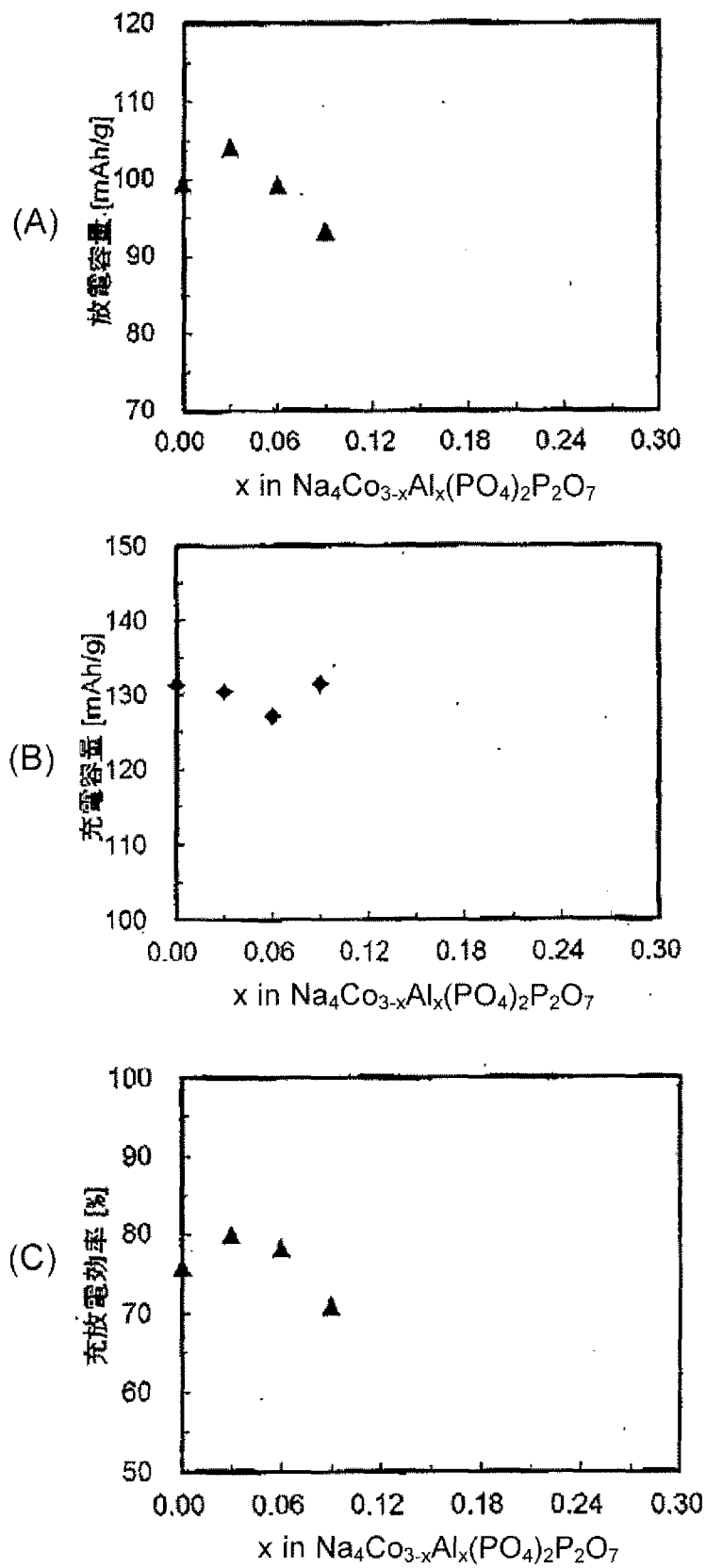
[図10]



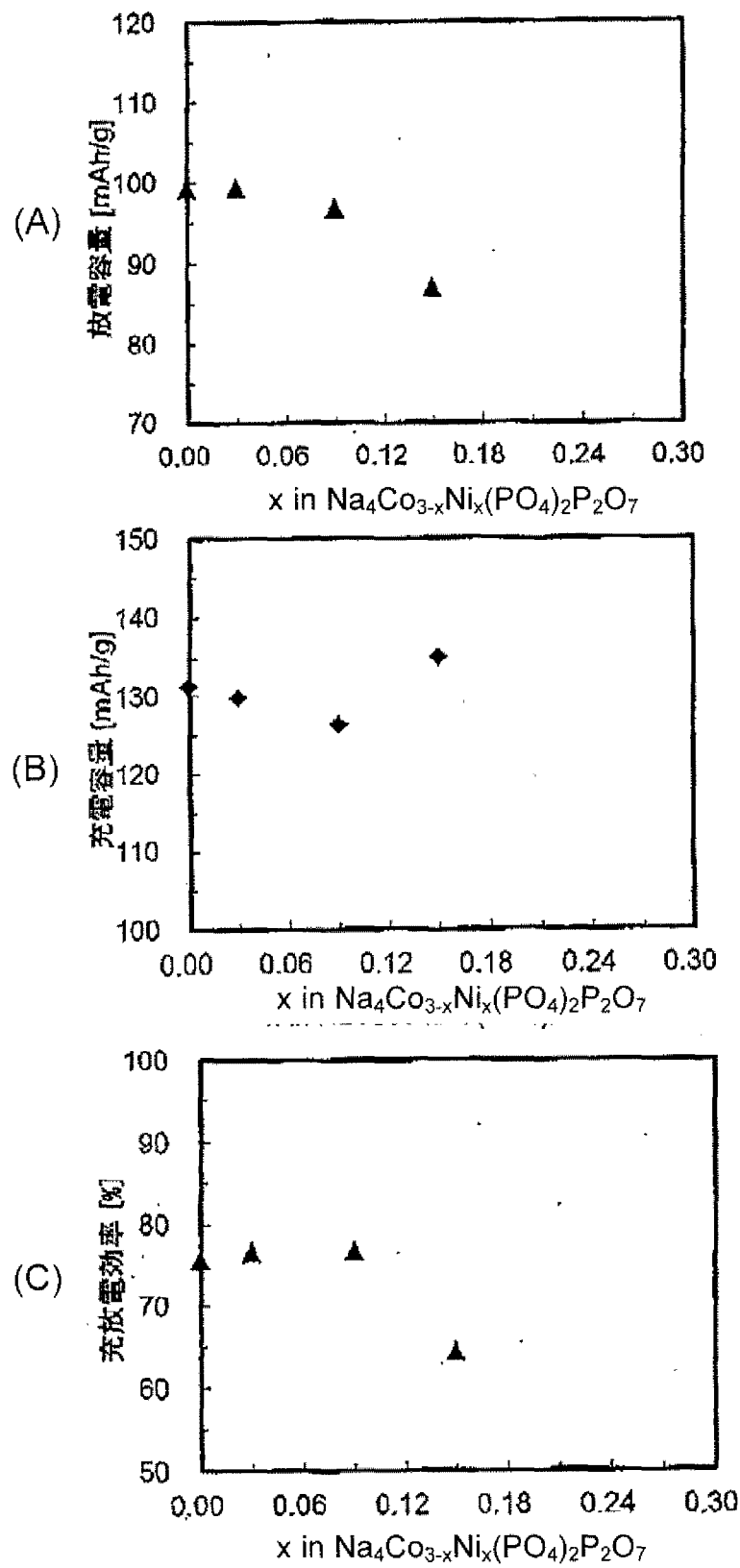
[図11]



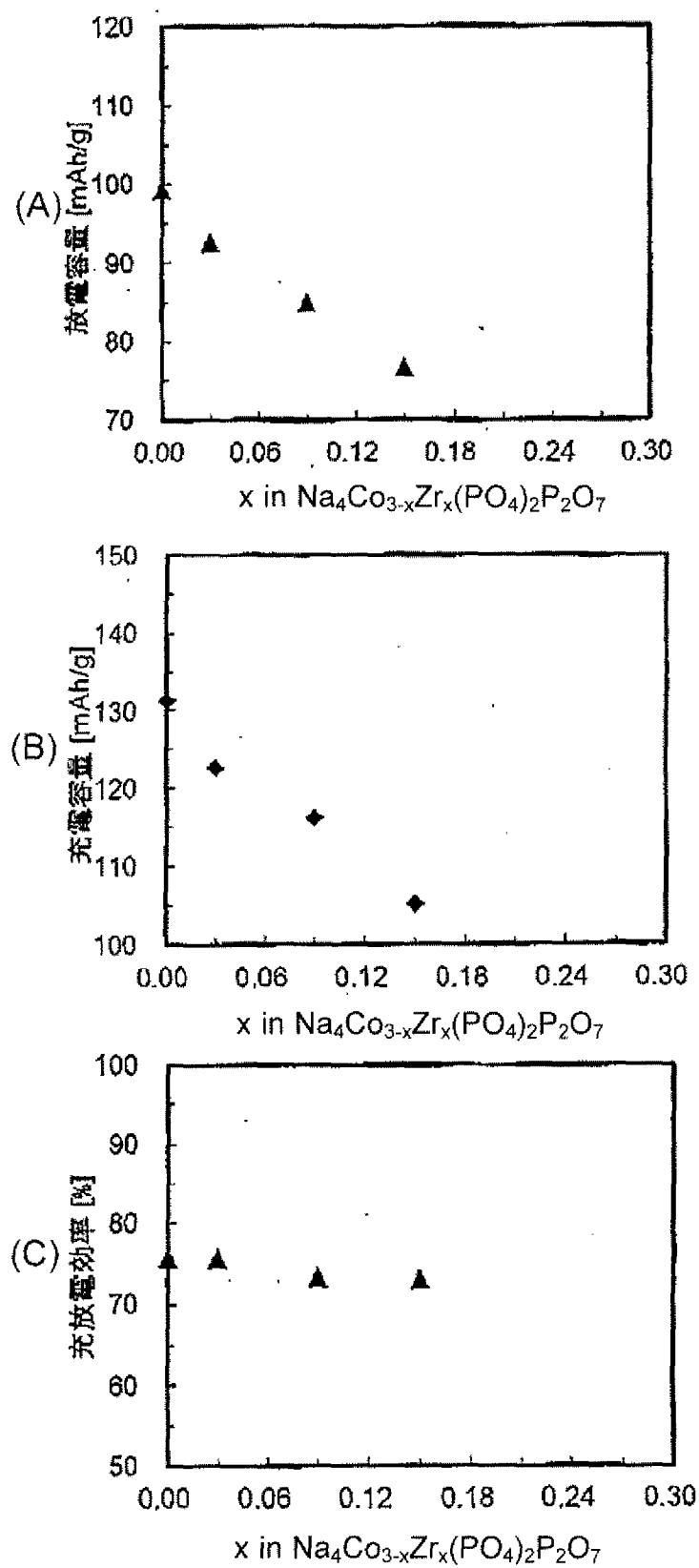
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i

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, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/031331 A1 (Toyota Motor Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text & AU 2012303284 A & CA 2846472 A & CN 103765640 A	1-7
A	Masafumi NOSE et al., "Natoriumu Ion Denchi-yo no Na4Co3-xMx(PO4)2P2O7[M=Mn,Ni] Seikyoku no Denki Kagaku Tokusei", Dai 54 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, 06 October 2013 (06.10.2013), 274	1-7
A	Shinji NAKANISHI et al., "Na4M3(PO4)2P2O7 Seikyoku o Mochiita Natoriumu Ion Niji Denchi no Kenkyu", Dai 54 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, 06 October 2013 (06.10. 2013), 280	1-7

☒ 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
16 October, 2014 (16.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-523930 A (Valence Technology, Inc.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text & US 2004/0206938 A1 & US 2006/0091363 A1 & WO 2004/092065 A1 & CA 2521366 A & KR 10-2005-0120789 A	1-7

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, H01M10/054(2010.01)i

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, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

JSTPlus/ JST7580(JDreamIII)

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
A	WO 2013/031331 A1（トヨタ自動車株式会社）2013.03.07, 全文 & AU 2012303284 A & CA 2846472 A & CN 103765640 A	1 - 7
A	野瀬雅文ら, ナトリウムイオン電池用の Na ₄ Co ₃ -xMx(P04)2P207[M=Mn, Ni]正極の電気化学特性, 第54回電池 討論会 講演要旨集, 2013.10.06, 274	1 - 7
A	中西真二ら, Na ₄ M3(P04)2P207 正極を用いたナトリウムイオン二次 電池の研究, 第54回電池討論会 講演要旨集, 2013.10.06, 280	1 - 7

☒ 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

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

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）

小森 利永子

4 X

4 4 9 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
A	JP 2006-523930 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテッド) 2006.10.19, 全文 & US 2004/0206938 A1 & US 2006/0091363 A1 & WO 2004/092065 A1 & CA 2521366 A & KR 10-2005-0120789 A	1 - 7