

(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
2014年11月27日(27.11.2014)

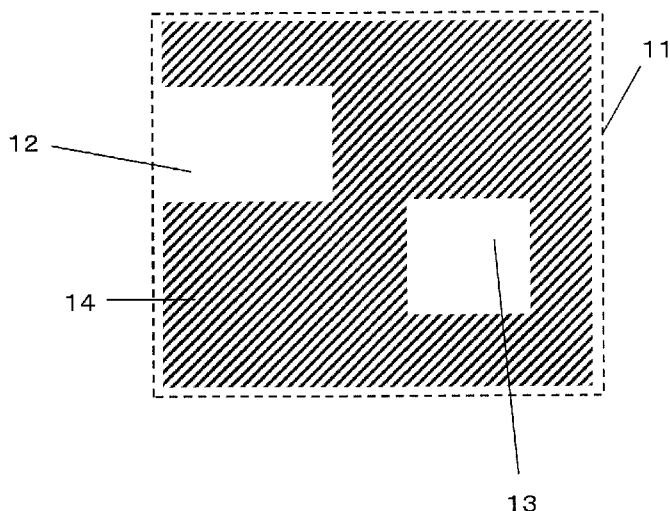


(10) 国際公開番号
WO 2014/188723 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/002698
- (22) 国際出願日: 2014年5月22日(22.05.2014)
- (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 2013-107892 2013年5月22日(22.05.2013) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 蚊野 聡 (KANO, Akira), 北條 伸彦 (HOJO, Nobuhiko), 藤本 正久 (FUJIMOTO, Masahisa).
- (74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA, Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目8番16号 大阪証券取引所ビル10階 奥田国際特許事務所 Osaka (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, 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: NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM-ION SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAID NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND SODIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ナトリウムイオン二次電池用負極活物質、その製造方法およびナトリウムイオン二次電池



(57) Abstract: This negative-electrode active material (10) for a sodium-ion secondary battery contains a porous carbon material that has the following: a plurality of open holes (12) that are open to the surface; a plurality of closed holes (13) that are not open to the surface; and a solid part (14) comprising a carbon material. The separation between the (002) planes of said solid part (14) is between 0.340 and 0.410 nm, inclusive; the volume of the closed holes (13) is between 0% and 10%, inclusive, of the combined volume of the open holes (12), the closed holes (13), and the solid part (14); and the volume of the open holes (12) is between 0% and 50%, inclusive, of the combined volume of the open holes (12), the closed holes (13), and the solid part (14).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/188723 A1



ナトリウムイオン二次電池用負極活物質 10 は、表面まで連通した複数の開孔 12 と、表面まで連通しない複数の閉孔 13 と、炭素材料からなる固体 14 とを有する多孔性炭素材料を含み、固体部 14 の (002) 面間距離が 0.340 nm 以上 0.410 nm 以下であり、複数の開孔 12、複数の閉孔 13 および固体部 14 の容積和に対する複数の閉孔 13 の容積比率が 0% 以上 10% 以下であり、複数の開孔 12、複数の閉孔 13 および固体部 14 の容積和に対する複数の開孔 12 の容積比率が 0% 以上 50% 以下である。

明 細 書

発明の名称：

ナトリウムイオン二次電池用負極活物質、その製造方法およびナトリウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本願は、ナトリウムイオン二次電池用負極活物質、その製造方法およびナトリウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車、ハイブリッド自動車およびプラグインハイブリッド自動車等の輸送機器、また、家庭用および商業用の大型蓄電デバイスの電源として、二次電池の需要が増大している。それら電源として、リチウム二次電池が広く用いられている。リチウム二次電池では電荷担体にリチウムイオンを用いる。しかし、リチウムはレアメタルで有り、高価であることに加えて、産出量が少ないという問題がある。

[0003] 新しい二次電池として、ナトリウムイオン二次電池の研究が行われている。ナトリウムイオン二次電池では電荷担体にナトリウムイオンを用いる。ナトリウムは、リチウムに比べて、豊富に存在し、また安価に入手できることから、低コストかつ大型化が可能な二次電池として注目されている。しかしながら、従来、ナトリウムイオン二次電池の負極活物質として、リチウム二次電池の負極活物質として使用可能とされている材料（例えば黒鉛などの黒鉛化度の高い構造の炭素材料）を、そのまま使用しても十分な性能を有するナトリウムイオン二次電池を実現することが非常に困難であることが知見されていた（特許文献1参照）。このため、ナトリウムイオン二次電池の実用化に向けて、正負極材料、とりわけ高容量な負極材料が要望され、開発が行われている。

[0004] 例えば特許文献1には、ナトリウムイオン二次電池の負極活物質として、非晶質のガラス状炭素材料を用いることが提案されている。これにより、最

大で265 mA h / gの単位重量あたり放電容量密度が得られることが報告されている。

- [0005] また、特許文献2には、ある特定の電解液添加剤を含む非水電解液を用いたナトリウムイオン二次電池において、負極活物質としてハードカーボンを用いることが記載されている。これにより、最大で約250 mA h / gの単位重量あたり放電容量密度が得られることが報告されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2009/069559号
特許文献2：国際公開第2010/109889号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 従来のナトリウムイオン二次電池では、単位体積あたりの放電容量がより高い負極活物質が求められていた。
- [0008] 本願の限定的ではない例示的なある実施形態は、単位体積あたりの放電容量がより高いナトリウムイオン二次電池用負極活物質、その製造方法およびそれを用いたナトリウムイオン二次電池を提供する。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するために、本発明の一態様は、表面まで連通した複数の開孔と、前記表面まで連通しない複数の閉孔と、炭素材料からなる固体部とを有する前記多孔性炭素材料を含み、前記固体部の(002)面間距離が0.340 nm以上0.410 nm以下であり、前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の閉孔の容積比率が0%以上10%以下であり、前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の開孔の容積比率が0%以上50%以下であるナトリウムイオン二次電池用負極活物質を含む。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によると、単位体積あたりの容量が大きいナトリウムイオン二次電池用負極活物質を提供する。また、高容量なナトリウムイオン二次電池を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]例示的な実施形態のナトリウムイオン二次電池用負極活物質を示す断面図である。

[図2]例示的な実施形態のナトリウムイオン二次電池を示す断面図である。

[図3]実施例1～7および比較例1、比較例6のナトリウムイオン二次電池の体積あたり初回放電容量と、負極活物質の開孔比率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本願発明者は特許文献1および特許文献2に開示された技術を、詳細に検討した。特許文献1および2は、ナトリウムイオン二次電池用の負極活物質としてガラス状炭素およびハードカーボンには、体積あたり充放電容量密度が低いという問題がある。特に特許文献2に記載のハードカーボンについては、その見かけ密度が 2 g/cc 以下と小さいので、十分な単位体積あたりの放電容量が得られない。

[0013] また、特許文献1、2は、ナトリウムイオン二次電池の負極活物質として、ガラス状炭素やハードカーボンが使用可能であると記載しているが、より詳細に、ガラス状炭素やハードカーボンのどのような炭素構造がナトリウムの充放電容量に影響を与えるかについて開示されていない。

[0014] 本願発明者らは、ナトリウムイオン二次電池用負極活物質として炭素材料に着目し、さまざまな炭素材料の構造解析と、それら炭素材料とナトリウムイオンとの反応性を検討した。この結果、特定の構造の炭素材料が、ナトリウムイオン二次電池用負極活物質として、従来よりも大きな体積あたり容量密度を示すことを見出した。

[0015] 本発明の一態様の概要は以下のとおりである。

[0016] 本発明の一態様であるナトリウムイオン二次電池用負極活物質は、表面ま

で連通した複数の開孔と、前記表面まで連通しない複数の閉孔と、炭素材料からなる固体部とを有する前記多孔性炭素材料を含み、前記固体部の（002）面間距離が0.340 nm以上0.410 nm以下であり、前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の閉孔の容積比率が0%以上10%以下であり、前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の開孔の容積比率が0%以上50%以下である。

- [0017] 前記固体部の（002）面間距離は、例えば0.36 nm以上である。
- [0018] 前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の開孔の容積比率は、例えば20%以下である。
- [0019] 本発明の一態様のナトリウムイオン二次電池は、上記の負極活物質を含む負極と、ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含む正極と、ナトリウムイオンを含む電解質とを含む。
- [0020] 本発明の一態様であるナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法は、炭素源となる有機材料または多孔性炭素材料を用意する工程と、前記有機材料または前記多孔性炭素材料を不活性雰囲気中で熱処理することにより、多孔性炭素材料を得る工程とを包含し、前記多孔性炭素材料は、表面まで連通した複数の開孔と、前記表面まで連通しない複数の閉孔と、炭素材料からなる固体部とを有し、前記固体部の少なくとも一部における炭素の（002）面間距離が0.340 nm以上0.410 nm以下であり、前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の閉孔の容積比率が0%以上10%以下であり、前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の開孔の容積比率が0%以上50%以下である。
- [0021] 前記有機材料は、例えば、セルロース系樹脂である。前記熱処理温度は、例えば、1100℃以上1300℃以下であってもよい。
- [0022] 前記有機材料は、例えば、フェノール系樹脂である。前記熱処理温度は、例えば、1000℃以上1300℃以下であってもよい。

- [0023] 前記有機材料は、例えば、フェノールフタレインである。前記熱処理温度は、例えば、 1000°C 以上 1300°C 以下であってもよい。
- [0024] 前記多孔性炭素材料は、例えば、活性炭素材料である。前記熱処理温度は、例えば、 1600°C 以上 2500°C 以下であってもよい。
- [0025] (実施の形態)
以下、図面を参照しながら、本発明によるナトリウムイオン二次電池用負極活物質の実施の形態を説明する。
- [0026] 図1は、本実施の形態のナトリウムイオン二次電池用負極活物質の構成を例示する模式的な断面図である。
- [0027] 本実施の形態のナトリウムイオン二次電池用負極活物質は多孔性炭素材料を含む。多孔性炭素材料10は、多孔性炭素材料10の表面11まで連通した複数の開孔12と、表面11まで連通しない複数の閉孔13と、固体部14を有する。図1では、模式的に開孔12および閉孔13を1つずつ示している。
- [0028] 多孔性炭素材料10は、上述した開孔12、閉孔13および固体部14を有する構造を備える限り、種々の形状を有してよく、ナトリウムイオン二次電池用の活物質として一般に用いられる種々の形状を備えていてもよい。具体的には、多孔性炭素材料10は、粒子形状、鱗片形状あるいは薄膜形状を有していてもよい。多孔性炭素材料10が粒子形状を有する場合、その平均粒子径は、例えば $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $1\mu\text{m}$ より小さい場合は、表面活性が高く、取り扱いが難しくなる可能性が有る。一方、 $50\mu\text{m}$ より大きい場合は、負極活物質としての反応速度が遅くなる可能性がある。
- [0029] また、ナトリウムイオン二次電池用負極活物質は主として多孔性炭素材料を含んでいればよく、他の負極活物質や添加剤等を含んでいてもよい。「主として」とは、全体に対して50重量%以上の割合で含むことをいう。好ましくは、ナトリウムイオン二次電池用負極活物質は全体に対して70重量%以上の割合で多孔性炭素材料を含んでいる。

- [0030] 固体部14は、炭素材料によって構成されている。ここで炭素材料とは主として炭素のみを含み、炭素-炭素結合による構造を備えた種々の物質をいう。炭素材料の製造方法に由来して、炭素以外に水素や窒素など少量の他の元素を含んでいてもよいし、炭素材料全体のうち、部分的に炭素以外の元素を含む部分が存在していてもよい。
- [0031] 本実施の形態では、固体部14の少なくとも一部を構成している炭素材料において、 sp_2 混成軌道によって形成された炭素骨格の(002)面間の距離が0.340nm以上である。また、閉孔13の容積比率が10%以下、かつ、開孔比率が50%以下である。これにより、本実施の形態のナトリウムイオン二次電池用負極活物質は、大きな単位体積あたりの充放電容量を備える。
- [0032] 本願発明者らの詳細な検討によれば、多孔性炭素材料において、ナトリウムの吸蔵・放出サイトとして機能する部位は、固体部14および、表面11まで連通しない閉孔13であると考えられる。つまり、充電時に、固体部14と閉孔13の内部に、ナトリウムが吸蔵され、かつ放電時に、吸蔵されたナトリウムが外部に放出される。
- [0033] 固体部14に吸蔵放出するナトリウムの量を十分に得るためには、固体部14の(002)面間距離が0.340nm以上であり、一般的な非晶質炭素材料の(002)面間距離の最大値0.410nm以下であることが好ましいことがわかった。
- [0034] 開孔12、閉孔13および固体部14の容積和に対する閉孔13の容積比率が10%以下であることが好ましい。上述したように、多孔性炭素材料の閉孔13および固体部14にナトリウムは吸蔵されるため、これらの容積が増大すれば多孔性炭素材料の容量も増大する。ただし、体積あたり容量密度の大きな負極活物質を得るには、表面11まで連通しない閉孔13よりも、固体部14が、最も重要である。固体部14は、多孔性炭素材料としての質量も増大させるのに対し、閉孔13は空洞であるため、閉孔13が増大しても質量は増加しない。単位体積あたりの充放電容量を高めるためには、閉孔

13の容積比率が小さいことが好ましい。閉孔13の容積比率が大きくなると、負極活物質の粒子体積である閉孔13と固体部14を合わせた体積が大きくなるため、見かけ密度(g/cc)が小さくなる。したがって、表面11まで連通しない閉孔13よりも、固体部14を大きく有することが、体積あたり容量密度の大きな負極活物質を得るうえで好ましい。特に、開孔12、閉孔13および固体部14の容積和に対する閉孔13の容積比率が10%以下であることにより、より単位体積当たりの充放電容量が大きいナトリウムイオン二次電池用負極活物質を実現することができる。なお、閉孔13の容積比率を小さくすると、多孔性炭素材料の重量が増加するため、単位重量当たりの充放電容量は低下することもある。

[0035] 一方、開孔12はナトリウムイオン二次電池中では、非水電解溶媒と直接接し得ることにより、溶媒和したナトリウムイオンを吸蔵すると考えられる。しかし、溶媒和したナトリウムイオンは開孔12に吸蔵されると、溶媒や電解質を還元することによって不可逆反応を起こし得るため、不可逆的なナトリウムの吸蔵放出が開孔12において生じにくいと考えられる。このため、開孔12は、少ないほうが好ましく、開孔12、閉孔13および固体部14の容積和に対する開孔12の容積比率は0%以上50%以下であることが好ましい。開孔12の容積比率が50%以下である場合、初回充放電時に不可逆容量となるナトリウムを抑制でき、充放電容量が大きい負極活物質を提供することが可能となる。特に、開孔12の容積比率が20%以下であれば、初回充放電時の不可逆容量がより少なくなり、充放電容量が非常に大きい負極活物質を提供することが可能となる。

[0036] 本願発明者らの検討によれば、開孔12および閉孔13は、ナトリウム原子が挿入可能な大きさであれば特に孔内部の大きさ(孔の伸びる方向に垂直な断面の大きさ)および長さ特に制限はなく、充放電容量にこれらが有意な影響を与えることは確認されていない。ナトリウムの原子半径は約0.2nmであり、プロピレンカーボネートが溶媒和したNaイオンの直径が0.4nm程度(Stokes法による算出結果)であることを考慮すると、開

孔12および閉孔13の断面の大きさ（直径）は概ね0.4 nm以上であればよいと考えられる。また、ヘリウム、アルゴン、窒素の直径が0.3~0.4 nm程度であり、以下において説明するように、上述した容積比率は、これらのガスを用いて測定することにより得られた値で定義する。したがって、開孔12および閉孔13の長手方向に垂直な断面の内接円の大きさは0.4 nm以上であると考えられる。一方、開孔12および閉孔13の断面が数nmよりも大きくなると、閉孔13の断面において複数のナトリウム原子が配置可能となる。しかし、実際には、ナトリウム原子同士の反発等によって、閉孔13の断面に高い密度でナトリウム原子が配列するように閉孔13内にナトリウムが吸蔵されにくいと考えられる。このため、閉孔13の空間を有効に利用することを考慮すると、閉孔13の長手方向に垂直な断面の内接円の大きさは概ね100 nm以下であることが好ましいと考えられる。また、上述したガスを用いる場合、概ね100 nm以下の直径の細孔の容積を精度よく測定することができる。

[0037] このように、本実施の形態のナトリウムイオン二次電池用負極活物質では、多孔性炭素材料の固体部14の少なくとも一部を構成している炭素材料において、 sp_2 混成軌道によって形成された炭素骨格の(002)面間の距離が0.340 nm以上であることにより、ナトリウムイオンの吸蔵放出サイトとして良好に機能し得る。また、吸蔵されたナトリウムは可逆的に放出される。このため、ナトリウムを可逆的に吸蔵放出し得る負極活物質を実現することができる。また、閉孔13の容積比率が10%以下、かつ開孔12の容積比率が50%以下であることによって、単位体積あたりの充放電容量が従来よりも大きい負極活物質を得ることができる。

[0038] 本実施形態のナトリウムイオン二次電池用負極活物質に含まれる多孔性炭素材料における(002)面間距離は、X線回折測定によって求めることができる。具体的な測定手順の一例を、サンプル調整、測定、解析の順に説明する。サンプル調整は、例えば、多孔性炭素材料を120℃、真空下で2時間乾燥させる。次に、多孔性炭素材料に対して10重量%の標準Si(Ni

ST 640d) を秤量し、乾燥させた多孔性炭素材料と標準Siとを乳鉢で混合する。これにより、X線回折測定用試料を調製することができる。測定には、例えば、X線源としてCu-K α 線を用いることができる。管電圧40kV、管電流40mAの出力でX線を発生させ、2 θ / θ 法で、20度～30度(2 θ)の範囲で試料を走査することによって、回折線を検出する。

[0039] 解析は、測定結果をJIS R7651記載の方法で、標準Si(111)のピーク位置を用いて補正し、得た補正值に対して、おおよそ23～26度付近に観測される炭素(002)ピーク値(2 θ)から、Braggの式($d_{002} = \lambda / \sin \theta_c / 2$)を用いて、炭素骨格構造の(002)面間距離を求める。Cu-K α 線の場合、 $\lambda = 0.15419 \text{ nm}$ である。

[0040] なお、多孔性炭素材料によっては、多孔性炭素材料を製造する際の熱処理等によって固体部の一部分のみが黒鉛化することにより、23～26度付近に、炭素の(002)ピークが2つ以上観測されることがある。26度付近に観測されるシャープなピークは部分的に黒鉛化した固体部に起因するピークであり、最も低角度側に観測されるブロードなピークはより結晶性の低い固体部に起因するピークである。ナトリウムの通り道として機能するためには、炭素骨格構造の(002)面間距離が0.36nm以上であることが好ましいため、炭素の(002)のピークが2つ現れた炭素材料については、より低角度側に観測されるブロードなピークを炭素の(002)ピークとし、そのピーク値(2 θ)から(002)面間距離を求めことができる。

[0041] また、本実施形態のナトリウムイオン二次電池用負極活物質に含まれる炭素材料における閉孔の容積比率(以下、単に、閉孔比率と呼ぶ場合がある)は、以下のようにして求めることができる。まず、炭素材料の単位重量当たりの開孔12の容積 $V_{op} (\text{cc/g})$ を、ガス吸着測定により求める。また、多孔性炭素材料の固体部14および閉孔13の容積は密度測定によって、多孔性炭素材料の見かけ密度 $d_{he} (\text{g/cc})$ の逆数として求めることができる。

[0042] 閉孔の容積比率 R_{CP} (%) は、以下の式で求められる。

$$R_{CP} (\%) = (1 / d_{He} - 1 / 2.26) / (V_{OP} + 1 / d_{He}) \times 100$$

ここで、上記の式の分母である $(V_{OP} + 1 / d_{He})$ は、炭素材料 1 g あたりの開孔 1 2、閉孔 1 3 および固体部 1 4 の容積の和であり、分子 $(1 / d_{He} - 1 / 2.26)$ は、多孔性炭素材料 1 g あたりの固体部 1 4 および閉孔 1 3 の容積の和から、固体部の容積 $(1 / 2.26)$ を引いた値であり、閉孔 1 3 の容積を示している。上記分子を上記分母で割って、得られた値を 100 分率に変換することによって、炭素材料の閉孔の容積比率 R_{CP} (%) を得ることができる。固体部 1 4 の体積 $(1 / 2.26)$ は、炭素の真密度 2.26 g/cc から算出している。

[0043] 閉孔の容積比率 R_{CP} (%) の具体的な測定方法の一例を示す。例えば、炭素材料の単位重量当たりの開孔 1 2 の容積 V_{OP} (cc/g) は、前処理として、 120°C 、真空下で 2 時間乾燥した炭素材料および吸着ガス種としてアルゴンまたは窒素ガスを用い、全自動ガス吸着量測定装置により、相対圧力 0.99 における吸着ガス量から求めることができる。全自動ガス吸着量測定装置は全細孔容積 (cc/g) を測定する装置として用いられるが、この測定では、閉孔にガスが吸着することはないため、単位重量当たりの開孔 1 2 の容積 V_{OP} (cc/g) を測定していることになる。

[0044] 炭素材料の見かけ密度 (g/cc) は、前処理として、 120°C 、真空下で 2 時間乾燥した炭素材料および測定ガスとしてヘリウムを用い、ウルトラピクノメーターにより、求めることができる。また、炭素材料における開孔の容積比率 (以下、単に、開孔比率と呼ぶ場合がある) R_{OP} は、 V_{OP} および d_{He} を用い、以下の式によって算出することができる。

$$R_{OP} (\%) = V_{OP} / (V_{OP} + 1 / d_{He}) \times 100$$

[0045] また、本発明の負極活物質における開孔の容積比率は、上記と同様の V_{OP} 、 d_{He} を用い、 $100 \times V_{OP} / (V_{OP} + 1 / d_{He})$ の式に従い、算出することができる。

[0046] 本実施形態のナトリウムイオン二次電池用負極活物質に含まれる炭素材料

は、例えば、炭素源となる有機材料や多孔質炭素材料を不活性雰囲気下で焼成することにより、得ることができる。炭素源としては、セルロース系樹脂、フェノール系樹脂およびフェノールフタレインなどが好ましい。セルロース系樹脂、フェノール系樹脂およびフェノールフタレインとしては、繊維状、粒子等の形状は問わないが、焼成後の活物質粒子への加工を考慮すると、数 μm ～数十 μm の粒子状あるいは、短繊維状であることが好ましい。

[0047] 安価なセルロース系樹脂としては、木炭、おがくず、紙などが使用しうる。熱処理温度は、好ましくは 1100°C ～ 1300°C である。焼成雰囲気は、不活性であれば特に限定されないが、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等のガスが好適に用いられる。

[0048] フェノール系樹脂としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などが使用しうる。熱処理温度は、 1000°C ～ 1300°C であることが好ましい。焼成雰囲気は、不活性であれば特に限定されないが、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等のガスが好適に用いられる。

[0049] フェノールフタレインの熱処理温度は、 1000°C ～ 1300°C であることが好ましい。焼成雰囲気は、不活性であれば特に限定されないが、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等のガスが好適に用いられる。

[0050] 多孔性炭素材料を造粒等のために、粉砕する必要がある場合には、熱処理を行う前に、有機材料や多孔性炭素材料を粉砕しておくことが好ましい。熱処理によって得られた多孔性炭素材料を粉砕する場合、多孔性炭素材料の構造が変化し、閉孔が開孔に変換する可能性がある。

[0051] 多孔性炭素材料としては、活性炭素材料が好ましい。活性炭素材料の形状は、繊維状、粒子等であってもよい。焼成後の活物質粒子への加工を考慮すると、数 μm ～数十 μm の大きさの粒子状または短繊維状の活性炭素材料であることが望ましい。安価な活性炭素材料としては、水蒸気賦活炭を用いることができる。熱処理温度は、 1600°C 以上 2500°C 以下であることが好ましい。焼成雰囲気は、不活性であれば特に限定されないが、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等のガスが好適に用いられる。

[0052] (実施の形態2)

本発明によるナトリウムイオン二次電池の実施の形態を説明する。図2は本実施の形態のナトリウムイオン二次電池の構成を例示する模式的な断面図である。

[0053] 図2に示す例では、正極23は、正極集電体21と、正極集電体21の上に形成された、正極活物質を含む正極合剤層22とを有している。負極26は、負極集電体24と、負極集電体24の上に形成された、負極活物質を含む負極合剤層25とを有している。正極23と負極26とは、セパレータ27を介して、正極合剤層22と負極合剤層25とが対向するように配置され、電極群を構成している。電極群は外装28で覆われている。

[0054] 負極合剤層25は、実施の形態1で説明したナトリウムイオン二次電池用負極活物質を含んでいる。負極合剤層25は、負極活物質以外に、必要に応じて導電助剤、イオン伝導体および／またはバインダーを含んでいてもよい。導電助剤、イオン伝導体、バインダーを含まない場合、負極活物質は負極集電体24上に形成された薄膜状であってもよい。

[0055] 負極活物質は、実施の形態1で説明したように、表面まで連通した開孔12と、表面まで連通しない閉孔13と、固体部14とを有する多孔性炭素材料を含む。固体部少なくとも一部における炭素の(002)面間距離は、0.340nm以上である。また、閉孔13の容積比率が10%以下、かつ開孔12の容積比率が50%以下である。後述する実施例から分かるように、このような多孔性炭素材料を含む負極活物質は、従来のナトリウムイオン二次電池用負極活物質よりも高い単位体積あたり容量を有している。このため、本実施形態によると、従来よりも体積あたり高容量なナトリウムイオン二次電池を実現することが可能になる。

[0056] また、負極は、さらに固体部14の(002)面間距離が0.36nm以上、または開孔12の容積比率が20%以下であってもよい。このような活物質は、従来のナトリウムイオン二次電池用負極活物質よりもさらに高い充放電容量密度を有している。このため、本実施形態によると、従来よりも体

積あたり高容量なナトリウムイオン二次電池を実現することが可能になる。

- [0057] 導電助剤およびイオン伝導体は、電極抵抗を低減するために用いられる。導電助剤としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラックなどの炭素材料（炭素導電助剤）、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物が挙げられる。イオン伝導体としては、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸メチルなどのゲル電解質、ポリエチレンオキシドなどの固体電解質が挙げられる。
- [0058] バインダーは、電極を構成する材料の結着性を向上するために用いられる。具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミドなどが挙げられる。
- [0059] 負極集電体 24 として、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、銅、およびそれらの合金などの金属材料で作られた多孔質または無孔のシートまたはフィルムを使用できる。アルミニウムおよびその合金は、安価で薄膜化しやすいという利点を有する。シートまたはフィルムとして、金属箔、メッシュなどが用いられる。抵抗値の低減、触媒効果の付与、負極合剤層 25 と負極集電体 24 とを化学的または物理的に結合させることによる負極合剤層 25 と負極集電体 24 との結合強化のため、負極集電体 24 の表面にカーボンなどの炭素材料を、導電性補助材料として塗布してもよい。
- [0060] 正極合剤層 22 は、ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含んでいる。正極合剤層 22 は、正極活物質以外に、必要に応じて導電助剤、イオン伝導体および／またはバインダーを含んでいてもよい。
- [0061] 正極活物質としては、ナトリウムイオンを吸蔵および放出する材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、ナトリウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオンおよびフッ素化ポリアニオン材料、および、遷移金属硫化物などが挙げられる。具体的には、ナトリウム含有遷移金

属酸化物として、 $\text{Na}_x\text{Me}^1\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$ 、 $0.95 \leq y < 1.05$ 、 Me^1 はFe、Mn、Ni、Co、CrおよびTiからなる群から選択される少なくとも1種を含む)などを用いることができる。遷移金属フッ化物として、 NaFeF_3 、 NaMnF_3 および NaNiF_3 などを用いることができる。ポリアニオンおよびフッ素化ポリアニオン材料として、 NaMe^2PO_4 、 $\text{Na}_3\text{Me}^2_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Me}^2_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Me}^2\text{PO}_4\text{F}$ および $\text{Na}_3\text{Me}^2_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (Me^2 はFe、Mn、Ni、Co、Ti、VおよびMoからなる群から選択される少なくとも1種を含む)などを用いることができる。遷移金属硫化物として、 Ni_3S_2 、 FeS_2 および TiS_2 などを用いることができる。その中でも、Na含有遷移金属酸化物を用いると、製造コストが安く、平均放電電圧が高いという利点がある。導電助剤、イオン伝導体、バインダーは、負極合剤層15と同様のものを使用可能である。

[0062] 正極集電体21としては、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、およびそれらの合金などの金属材料で作られた多孔質または無孔のシートまたはフィルムを使用できる。アルミニウムおよびその合金は、安価で薄膜化しやすいなどの利点を有する。シートまたはフィルムとして、金属箔、メッシュなどが用いられる。抵抗値の低減、触媒効果の付与、正極合剤層22と正極集電体21とを化学的または物理的に結合させることによる正極合剤層22と正極集電体21との結合強化のため、正極集電体21の表面にカーボンなどの炭素材料を、導電性補助材料として塗布してもよい。

[0063] セパレータ27には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ガラス、セルロース、セラミクスなどからなる多孔質膜が用いられ、細孔内部に電解質を含浸して用いられる。

[0064] 電池に用いられる非水電解質としては、ナトリウム塩を含む非水溶媒、ゲル電解質または固体電解質が例示される。

[0065] ナトリウム塩の種類としては、六フッ化リン酸ナトリウム (NaPF_6)、四フッ化ホウ酸ナトリウム (NaBF_4)、過塩素酸ナトリウム (NaClO_4)、ピストリフルオロメチルスルホニルイミドナトリウム ($\text{NaN}(\text{SO}_2\text{C}$

F₃)₂)、ビスパーフルオロエチルスルホニルイミドナトリウム (NaN(SO₂C₂F₅)₂)、ビスフルオロメチルスルホニルイミドナトリウム (NaN(SO₂F)₂)、NaAsF₆、NaCF₃SO₃またはジフルオロ(オキサラト)ホウ酸ナトリウムなどを用いることができる。電池の安全性、熱安定性およびイオン伝導性の観点から、NaPF₆が好適に用いられる。なお、上記電解質塩のうち1種を用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0066] 非水溶媒としては、通常電池用の非水溶媒として用いられる環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類などが挙げられる。これら溶媒は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。

[0067] 環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられ、これらの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能で、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、フルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。

[0068] 鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが挙げられ、これらの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能である。

[0069] エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。環状エーテル類としては、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ジオキサラン、1,3,5-トリオキサラン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテルなどが挙げられる。

[0070] 鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル

、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルなどが挙げられる。

[0071] ニトリル類としては、アセトニトリルなどが挙げられ、アミド類としては、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

[0072] <実施例および比較例>

以下、実施例および比較例として、試験電極に負極活物質を、対極にナトリウム金属を有するナトリウムイオン電池用負極活物質評価セルを作製し、評価を行ったので、その方法および結果を説明する。なお、本発明の実施形態は、以下に説明する実施例に限定されない。

[0073] 1. セルの作製

(実施例1)

負極活物質の作製

負極活物質となる炭素材料は、以下の炭化工程、分級工程、熱処理工程の3段階のステップで作製した。

[0074] まず、炭化工程について説明する。炭素源に α -セルロース(Whatman社製定量濾紙(No. 40))を用い、Ar雰囲気下の管状炉(Arガス流量1L/min)で、室温から毎分10°Cの割合で昇温して1000°Cに到達するまで加熱し、1000°Cで1時間保持した。その後、加熱を停止し、自然冷却後に管状炉から炭化物を取り出した。

[0075] つぎに、分級工程について説明する。上記炭化工程で得た炭化物をメノウ

乳鉢で粉碎し、目開き40 μ mのSUS製標準篩を用いて分級し、炭素粉末を得た。

[0076] 最後に、熱処理工程について説明する。上述の炭素粉末を用い、Ar雰囲気下の環状炉（Arガス流量1L/min）で、室温から毎分10 $^{\circ}$ Cの割合で昇温して1200 $^{\circ}$ Cに到達するまで加熱し、1200 $^{\circ}$ Cで1時間保持した。その後、加熱を停止し、自然冷却後に管状炉から炭素材料を取り出し、多孔性炭素材料からなる負極活物質を得た。

[0077] ナトリウムイオン二次電池の作製

上記方法で作製した炭素材料を負極活物質とし、集電体として銅箔を用いて、試験電極を作製した。負極活物質として上記多孔性炭素材料と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを重量比9：1となるよう秤量し、NMP溶媒中に分散させスラリーを得た。得られたスラリーを、塗工機を用いて銅箔上に塗工した。塗工した極板を圧延機で圧延し、一辺が20mmの正方形に打ち抜き、電極状態に加工して、試験電極を得た。

[0078] 次に、上記の試験電極を用いて、ナトリウム金属を対極とするナトリウムイオン二次電池（評価用セル）を作製した。

[0079] 電解液の調合、および評価用セルの作製は、露点-60度以下、酸素値1ppm以下のAr雰囲気のグローブボックス内で行った。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で1：1となるように混合した溶媒に、1モル濃度の六フッ化リン酸ナトリウム（NaPF₆）を溶解させたものを用いた。また、一辺が20mmの正方形のニッケルメッシュにナトリウム金属を圧着し、対極とした。

[0080] 上記の試験電極と対極とを、電解液を含浸させたポリエチレン微多孔膜のセパレータを介して対向させた状態で外装内に収容し、外装を封口し、評価用セルを得た。

[0081] （実施例2）

炭素源及び炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例1と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例1と同じ方法で

評価用セルを作製した。炭素源としてノボラック樹脂を用い、熱処理温度は1000℃とした。

[0082] (実施例3)

炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例2と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例2と同じ方法で評価用セルを作製した。熱処理温度は1200℃とした。

[0083] (実施例4)

炭素源及び炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例1と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例1と同じ方法で評価用セルを作製した。炭素源として活性炭素材料（比表面積2600 m²/g、平均粒子径5 μm）を用い、熱処理温度は2100℃とした。

[0084] (実施例5)

炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例4と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例4と同じ方法で評価用セルを作製した。熱処理温度は2400℃とした。

[0085] (実施例6)

炭素源及び炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例1と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例1と同じ方法で評価用セルを作製した。炭素源としてフェノールフタレインを用い、熱処理温度は1000℃とした。

[0086] (実施例7)

炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例6と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例6と同じ方法で評価用セルを作製した。熱処理温度は1200℃とした。

[0087] (比較例1)

炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例1と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例1と同じ方法で評価用セルを作製した。熱処理温度は1000℃とした。

[0088] (比較例 2)

負極活物質として、ハードカーボン炭素材料 (Carbotron P、クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン製) を用いたことを除き、その他は実施例 1 と同じ方法で、評価用セルを作製した。

[0089] (比較例 3)

炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例 1 と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例 1 と同じ方法で評価用セルを作製した。熱処理温度は 1800℃とした。

[0090] (比較例 4)

負極活物質として、黒鉛系炭素材料 (NG12、関西熱化学製) を用いたことを除き、その他は実施例 1 と同じ方法で、評価用セルを作製した。

[0091] (比較例 5)

炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例 2 と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例 2 と同じ方法で評価用セルを作製した。熱処理温度は 1500℃とした。

[0092] (比較例 6)

炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例 4 と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例 4 と同じ方法で評価用セルを作製した。熱処理温度は 1500℃とした。

[0093] (比較例 7)

炭素材料の熱処理工程の温度が異なることを除き、その他は、実施例 6 と同じ方法で、負極活物質を作製し、また、実施例 6 と同じ方法で評価用セルを作製した。熱処理温度は 1400℃とした。

[0094] 2. 特性の評価

(A) 多孔性炭素材料の開孔比率、閉孔比率、および層間距離の測定

実施例 1～7 および、比較例 1～7 の多孔性炭素材料の開孔比率、閉孔比率、および層間距離を測定した。開孔比率、閉孔比率は、以下の手順で測定した。

[0095] 全自動ガス吸着量測定装置（Quantachrome社製AS1-MP-9）を用い、アルゴンを用いた多孔性炭素材料のガス吸着測定を行い、相対圧力0.99での吸着ガス量から多孔性炭素材料の全細孔容積 V_{OP} （cc/g）を求めた。

[0096] ウルトラピクノメーター（Quantachrome社製Ultrapyc1200e）を用い、測定ガスにヘリウムを用いて、多孔性炭素材料の見かけ密度 d_{He} を求めた。

[0097] また、ガス吸着測定及び密度測定の結果より得た V_{OP} 、 d_{He} から、次式に従い、負極活物質の開孔比率、閉孔比率を求めた。

$$\text{閉孔比率 } R_{CP} (\%) = 100 \times (1/d_{He} - 1/2.26) / (V_{OP} + 1/d_{He})$$

$$\text{開孔比率 } R_{OP} (\%) = 100 \times V_{OP} / (V_{OP} + 1/d_{He})$$

[0098] 多孔性炭素材料の層間距離は、以下の手順で測定した。多孔性炭素材料に対して10mass%標準Si（NIST 640d）を採取、乳鉢で十分に混合し、X線回折測定用試料とした。X線回折測定装置はRigaku社製RINT2000を用いた。X線源としてCu-K α 線を用い、測定出力は管電圧40kV、管電流40mAとして、 $2\theta/\theta$ 法で、20度～30度（ 2θ ）を走査することで測定した。23～26度付近の炭素（002）ピークを標準Si（111）のピーク位置で補正し、Braggの式（ $d = \lambda / \sin \theta_c / 2$ ）から、固体部の（002）面間距離を求めた。

[0099] （B）負極活物質の充放電試験の方法

実施例1～7および、比較例1～7の評価用セルの充放電試験を行い、充放電特性を評価した。その方法および結果を説明する。

[0100] 評価用セルの充放電試験は25℃の恒温槽内で行った。充放電試験では、負極活物質を含む試験電極の充電を行い、20分間休止した後に放電を行う試験を行った。充放電は、負極電極の単位面積あたり0.05mAとなる電流値で、定電流で行った。また、充電終止は、電圧が0Vに到達する時点とした（充電終止電圧：0V）。放電終止は、電圧が2.0Vに到達する時点

とした（放電終止電圧：2.0V）。初回の放電容量を、負極活物質の重量あたりで割った値を重量あたり初回放電容量密度（mAh/g）として、負極活物質の体積あたりで割った値を体積あたり初回放電容量密度（mAh/cc）として算出した。

[0101] 実施例1～7、および、比較例1～7の評価用セルの充放電試験の結果を、負極活物質の閉孔比率、開孔比率、面間距離とともに表1に示す。

[0102] [表1]

	炭素材料構造			充放電試験	
	面間距離	閉孔比率	開孔比率	初回放電容量密度	
	nm	%	%	mAh/g	mAh/cc
実施例1	0.385	8.5	6.6	266	546
実施例2	0.389	9.6	18.0	259	522
実施例3	0.386	8.0	2.3	269	568
実施例4	0.362	9.1	47.4	221	462
実施例5	0.360	6.1	22.7	254	481
実施例6	0.386	9.5	26.0	249	491
実施例7	0.383	8.0	2.3	262	544
比較例1	0.388	6.4	51.3	175	343
比較例2	0.379	11.0	2.4	223	448
比較例3	0.363	35.9	4.1	250	361
比較例4	0.335	8.4	2.3	1	2
比較例5	0.379	27.2	11.0	259	416
比較例6	0.370	0.8	72.5	102	215
比較例7	0.382	30.8	1.4	266	420

[0103] 3. 考察

実施例1～7および、比較例1～7は、いずれも負極活物質として多孔性

炭素材料を用いているが、表 1 に示す結果から、多孔性炭素材料の構造により、その負極活物質としての放電容量密度は、大きく異なることが分かった。

[0104] まず、比較例 4 は、実施例 1～7、比較例 1～3 及び比較例 5～7 と比べ、初回放電容量密度が格段に低い結果が得られた。これは、固体部の (002) 面間距離が 0.335 nm と小さく、ナトリウムイオンの通り道かつナトリウムイオンの吸蔵放出サイトとして良好に機能しないことが原因であると考えられる。従って、固体部の (002) 面間距離は、0.335 nm より大きく、また、標準的な炭素材料の (002) 面間距離である 0.340 nm 以上であることが好ましい。さらに、比較例 1～3 及び比較例 5～7 では、比較例 4 に比べ高い初回放電容量密度が得られているため、固体部がナトリウムイオンの通り道かつナトリウムイオンの吸蔵放出サイトとして機能していると予測される。そのため、固体部の (002) 面間距離は、0.360 nm 以上であることが好ましい。

[0105] 次に、実施例 7 と比較例 7 の負極活物質を比較すると、重量あたり放電容量密度は同等の値を示すものの、体積あたり放電容量密度は大きく異なる結果となった。

[0106] 実施例 7 の負極活物質では、固体部の (002) 面間距離が 0.383 nm とナトリウムイオンの通り道かつナトリウムイオンの吸蔵放出サイトとして良好に機能し、544 mAh/cc と大きな体積あたり放電容量を示した。しかし、比較例 7 の負極活物質では、固体部の (002) 面間距離が 0.382 nm とほぼ同等の値であるにも関わらず、体積あたり放電容量は 420 mAh/cc と小さな値となった。この結果は、比較例 7 の負極活物質は閉孔の容積比率が 30.8% と大きいため、負極活物質の見かけ密度が減少し、重量あたり放電容量密度が同等であっても、体積あたり放電容量密度が小さくなったからと考えられる。この結果より、固体部の (002) 面間距離が 0.340 nm 以上であることに加え、閉孔の容積比率が 10% 以下であれば、単位体積あたりの放電容量を大きくできることがわかる。

[0107] 固体部の(002)面間距離が0.340nm以上であり、かつ閉孔の容積比率が10%以下を含む、実施例1~7および比較例1、比較例6の評価用セルの充放電試験の体積あたり初回放電容量密度と負極活物質の開孔の容積比率との関係を図3に示す。実施例1~7の負極活物質では、いずれも固体部の(002)面間距離が0.340nm以上であり、かつ閉孔の容積比率が10%以下、かつ開孔の容積比率が50%以下である。また、単位体積あたりの初回放電容量は448mAh/cc以上を示した。この結果から、固体部の(002)面間距離が0.340nm以上、かつ閉孔の容積比率が10%以下、かつ開孔の容積比率が50%以下であれば、従来のハードカーボン炭素材料を超える高容量が得られることがわかる。更に、実施例1~3および実施例7では、実施例4~6と比べ、高い体積あたり放電容量密度が得られた。これは、開孔の容積比率がより小さいことで、開孔表面で生じる不可逆反応が減少したからと考えられる。従って、開孔の容積比率は、20%以下であることが好ましいことが分かる。

[0108] 比較例1および比較例6の負極活物質は、固体部の(002)面間距離は0.388nmおよび0.370nmと十分に大きく、かつ閉孔比率が6.4%とおよび0.8%と小さいため、ナトリウムイオンの吸蔵サイトは十分に確保でき、かつ見かけ密度が大きいものの、開孔比率が51.3%および72.5%と大きいため、開孔表面で生じる不可逆反応が多くなり、体積あたり初回放電容量密度は343mAh/ccおよび215mAh/ccと小さな値となった。

[0109] 比較例2、比較例3および比較例5の負極活物質は、固体部の(002)面間距離は0.379nm、0.363および0.379nmと十分に大きく、かつ開孔比率が2.4%、4.1%および11.0と小さいため、ナトリウムイオンの十分な吸蔵サイトは確保でき、かつ開孔表面で生じる負可逆反応は抑制されるものの、閉孔比率が11.0%、35.9%および27.2%と大きいため、見かけ密度が小さくなり、初回放電容量密度は448mAh/cc、361mAh/cc、416mAh/ccと小さな値となった

。

[0110] 以上の結果から、表面まで連通した開孔と、表面まで連通しない閉孔と、固体部とからなる多孔性炭素材料であって、固体部の(002)面間距離が0.334nmより大きく、かつ閉孔の容積比率が10%以下、かつ、開孔の容積比率が50%以下である炭素材料は、448mAh/cc以上のナトリウムイオン二次電池用負極活物質として大きな体積あたり放電容量密度を有していることが確認された。

[0111] また、これら体積あたり放電容量密度の大きい負極活物質を用いたナトリウムイオン二次電池は、その体積あたり容量密度の大きい、すなわちコンパクトな蓄電池を提供することが可能であることを示している。

[0112] なお、上記実施形態では、少なくとも一部に開孔または閉孔が存在する負極活物質について述べた。ただし、開孔または閉孔の容積比率は出来るだけ小さいほうが好ましく、開孔または閉孔が存在しない負極活物質を除外するものではない。開孔または閉孔が存在しない負極活物質は、例えば、熱処理条件を適切に選択することによって実現できると考えられる。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明の一態様のナトリウムイオン二次電池は、携帯電子機器などの電源；火力発電、風力発電、燃料電池発電などの発電設備と組み合わせて使用される電力平準化用の蓄電デバイス；一般家庭および集合住宅用の非常用蓄電システム、深夜電力蓄電システムなどの電源；無停電電源；電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車といった輸送機器などの電源に好適に使用できる。

符号の説明

[0114] 10 負極活物質
11 表面
12 開孔
13 閉孔
14 固体部

1 5	負極合剤層
2 1	正極集電体
2 2	正極合剤層
2 3	正極
2 4	負極集電体
2 5	負極合剤層
2 6	負極
2 7	セパレータ
2 8	外装

請求の範囲

- [請求項1] 表面まで連通した複数の開孔と、前記表面まで連通しない複数の閉孔と、炭素材料からなる固体部とを有する前記多孔性炭素材料を含み、
- 前記固体部の(002)面間距離が0.340nm以上0.410nm以下であり、
- 前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の閉孔の容積比率が0%以上10%以下であり、
- 前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の開孔の容積比率が0%以上50%以下である、ナトリウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項2] 前記固体部の(002)面間距離が0.36nm以上である、請求項1に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項3] 前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の開孔の容積比率が20%以下である、請求項1に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれかに記載の負極活物質を含む負極と、ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含む正極と、ナトリウムイオンを含む電解質とを含むナトリウムイオン二次電池。
- [請求項5] 炭素源となる有機材料または多孔性炭素材料を用意する工程と、前記有機材料または前記多孔性炭素材料を不活性雰囲気酸化で熱処理することにより、多孔性炭素材料を得る工程とを含む、
- 前記多孔性炭素材料は、表面まで連通した複数の開孔と、前記表面まで連通しない複数の閉孔と、炭素材料からなる固体部とを有し、
- 前記固体部の少なくとも一部における炭素の(002)面間距離が0.340nm以上0.410nm以下であり、

前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の閉孔の容積比率が0%以上10%以下であり、

前記複数の開孔、前記複数の閉孔および前記固体部の容積和に対する前記複数の開孔の容積比率が0%以上50%以下である、ナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[請求項6] 前記有機材料は、セルロース系樹脂である請求項5に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[請求項7] 前記有機材料は、フェノール系樹脂である請求項5に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[請求項8] 前記有機材料は、フェノールフタレインである請求項5に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

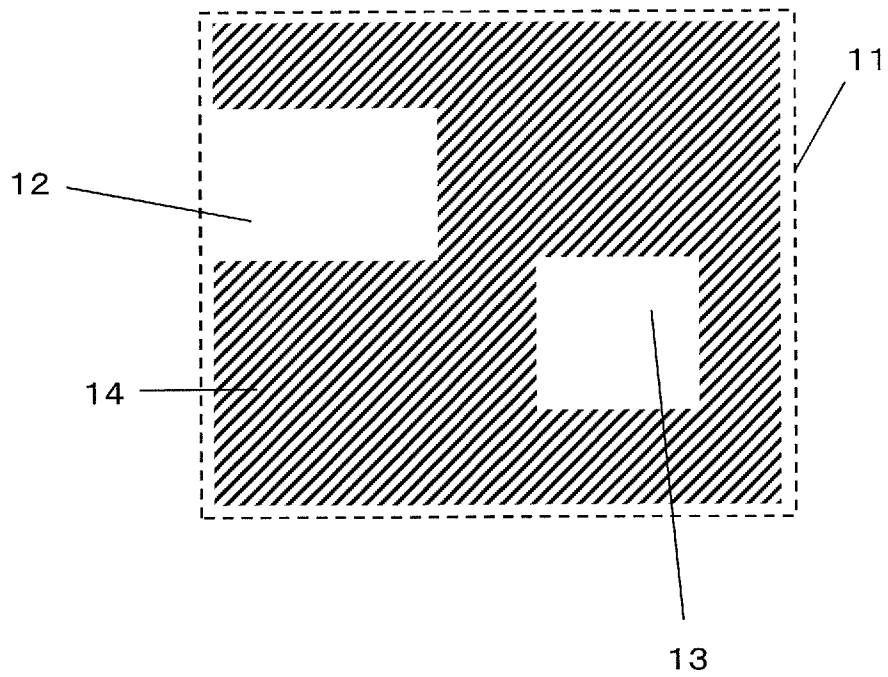
[請求項9] 前記多孔性炭素材料は、活性炭素材料である請求項5に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[請求項10] 前記熱処理温度は、1100℃以上1300℃以下である請求項6に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

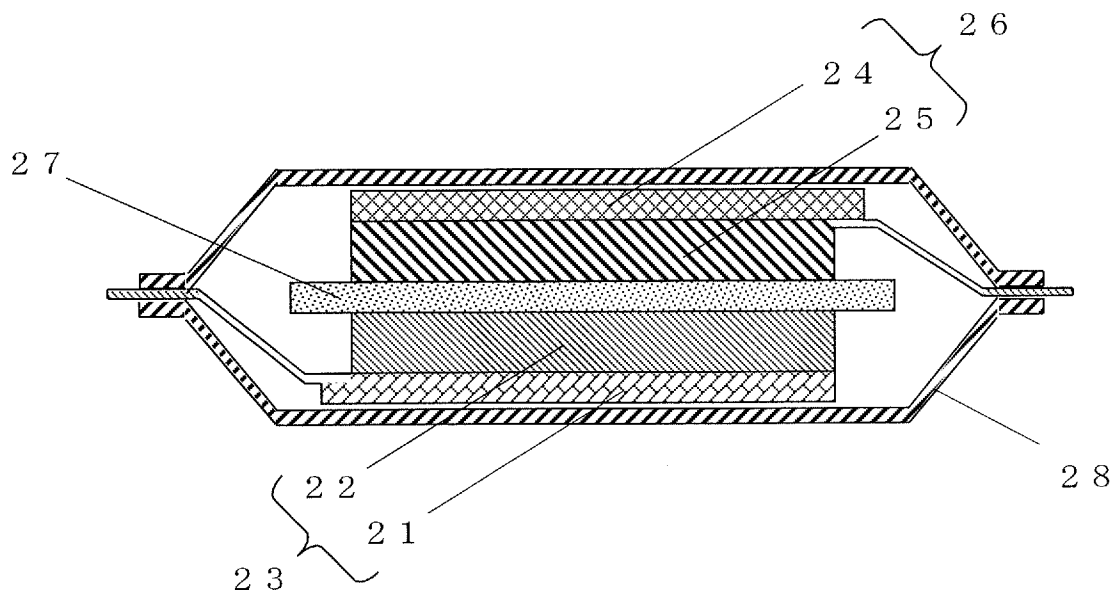
[請求項11] 前記熱処理温度は、1000℃以上1300℃以下である請求項7または8に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

[請求項12] 前記熱処理温度は、1600℃以上2500℃以下である請求項9に記載のナトリウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

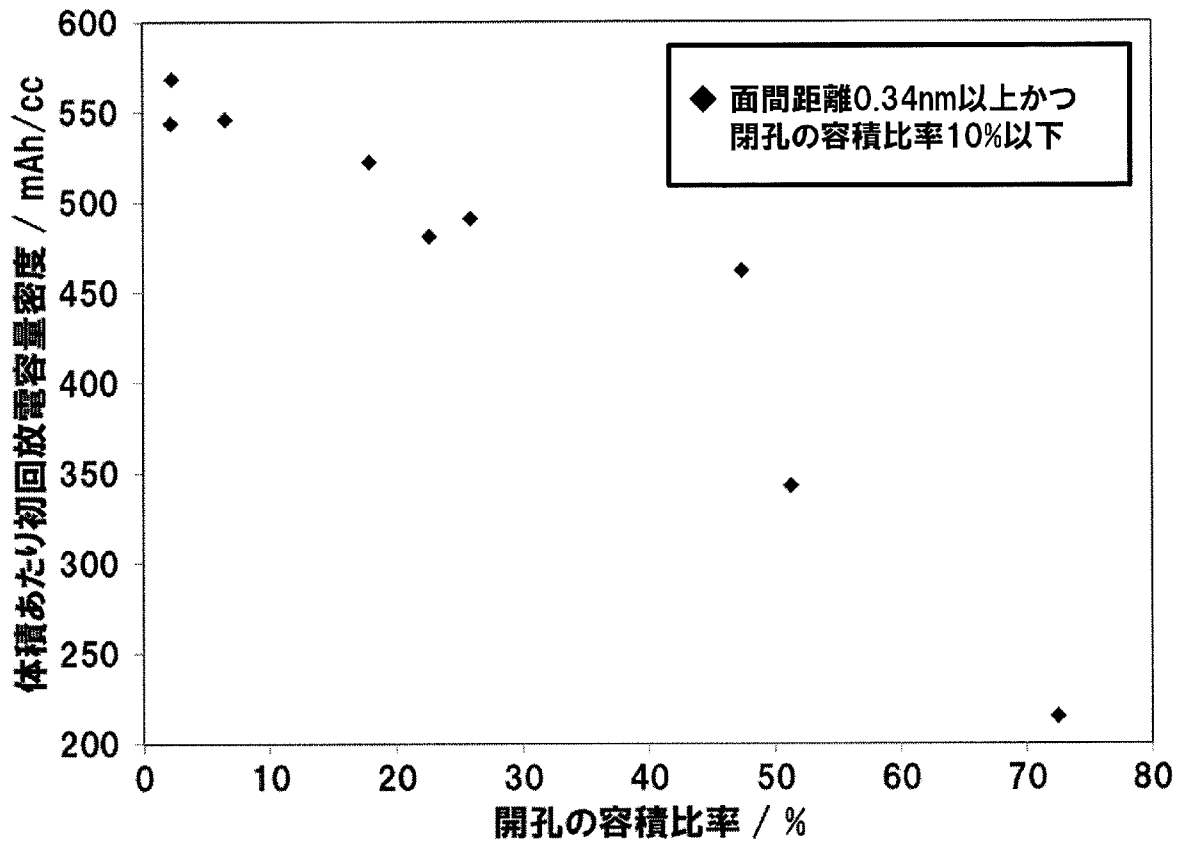
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/002698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/587(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)
H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, H01G9/00, 11/00-11/86

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-160437 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 August 2012 (23.08.2012), paragraphs [0025], [0083] to [0090] & WO 2012/096082 A1 & CN 103299460 A	1-5, 8, 11 6, 7, 9, 10, 12
X A	JP 2010-251283 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraphs [0039] to [0052], [0058], [0132] to [0138], [0152] to [0155] & US 2011/0135990 A1 & EP 2306561 A1 & WO 2010/013837 A1 & CN 102113153 A & KR 10-2011-0053953 A	1-7, 10, 11 8, 9, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 June, 2014 (16.06.14)	Date of mailing of the international search report 01 July, 2014 (01.07.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002698

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 2011-519122 A (Carnegie Mellon University), 30 June 2011 (30.06.2011), paragraphs [0048] to [0071] & US 2009/0253025 A1 & US 2011/0052945 A1 & US 2011/0311846 A1 & EP 2274789 A & WO 2009/126525 A2 & AU 2009233974 A & CA 2720600 A & IL 208581 D & KR 10-2011-0017850 A & CN 102027625 A & TW 201001784 A	9
A	JP 2009-129742 A (Kyushu University, Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 June 2009 (11.06.2009), paragraphs [0008] to [0017], [0074] to [0081] (Family: none)	1-5,7,11
P,A	JP 5472514 B1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 16 April 2014 (16.04.2014), claims 1, 12; paragraphs [0017], [0053], [0054], [0108] to [0124]; examples 2 to 7 (Family: none)	1-12
P,A	JP 5297565 B1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 25 September 2013 (25.09.2013), claims 1, 18; paragraphs [0017], [0050], [0051], [0057], [0104] to [0118]; examples 2 to 5 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/587(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 (IPC)) Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/05-10/0587, H01G9/00, 11/00-11/86		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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
X A	JP 2012-160437 A (住友化学株式会社) 2012.08.23, 【0025】、 【0083】 - 【0090】 & WO 2012/096082 A1 & CN 103299460 A	1-5, 8, 11 6, 7, 9, 10, 12
X A	JP 2010-251283 A (住友化学株式会社) 2010.11.04, 【0039】 - 【0052】、【0058】、【0132】 - 【0138】、【015 2】 - 【0155】 & US 2011/0135990 A1 & EP 2306561 A1 & WO 2010/013837 A1 & CN 102113153 A & KR 10-2011-0053953 A	1-7, 10, 11 8, 9, 12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 16.06.2014	国際調査報告の発送日 01.07.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 瀧 恭子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3559

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 2011-519122 A (カーネギー メロン ユニバーシティ) 2011.06.30, 【0048】 - 【0071】 & US 2009/0253025 A1 & US 2011/0052945 A1 & US 2011/0311846 A1 & EP 2274789 A & WO 2009/126525 A2 & AU 2009233974 A & CA 2720600 A & IL 208581 D & KR 10-2011-0017850 A & CN 102027625 A & TW 201001784 A	9
A	JP 2009-129742 A (国立大学法人九州大学、住友化学株式会社) 2009.06.11, 【0008】 - 【0017】、【0074】 - 【008 1】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 11
P, A	JP 5472514 B1 (住友ベークライト株式会社) 2014.04.16, 【請求項 1】、【請求項12】、【0017】、【0053】、【0054】、【01 08】 - 【0124】、実施例2-7 (ファミリーなし)	1-12
P, A	JP 5297565 B1 (住友ベークライト株式会社) 2013.09.25, 【請求項 1】、【請求項18】、【0017】、【0050】、【0051】、【00 57】、【0104】 - 【0118】、実施例2-5 (ファミリーなし)	1-12