

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7640985号
(P7640985)

(45)発行日 令和7年3月6日(2025.3.6)

(24)登録日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 4/587(2010.01)

H O 1 M 10/054(2010.01)

C O 1 B 32/05 (2017.01)

H O 1 M 4/587

H O 1 M 10/054

C O 1 B 32/05

請求項の数 12 (全21頁)

(21)出願番号	特願2020-176224(P2020-176224)	(73)特許権者	000125370
(22)出願日	令和2年10月20日(2020.10.20)		学校法人東京理科大学
(65)公開番号	特開2021-77635(P2021-77635A)		東京都新宿区神楽坂一丁目3番地
(43)公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(74)代理人	110001519
審査請求日	令和5年9月14日(2023.9.14)		弁理士法人太陽国際特許事務所
(31)優先権主張番号	特願2019-199910(P2019-199910)	(72)発明者	駒場 慎一
(32)優先日	令和1年11月1日(2019.11.1)		東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	法人東京理科大学内
(出願人による申告) 文部科学省平成31年度及び令和2年度科学技術試験研究委託事業、委託事業名「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願		(72)発明者	久保田 圭
			東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校
		(72)発明者	法人東京理科大学内
		(72)発明者	神山 梓
			東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校
			法人東京理科大学内
		審査官	片山 真紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負極活物質、負極活物質の製造方法、負極、及びナトリウムイオン電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に開孔を有する炭素材料を含み、
下記式で表される前記開孔の容積比率R1が、28%～60%であり、かつ、
前記炭素材料の層間距離が0.37nm～0.41nmであり、
前記炭素材料は、BET法で測定した比表面積が、 $400\text{m}^2/\text{g} \sim 800\text{m}^2/\text{g}$ である、
ナトリウムイオン電池に用いられる負極活物質。
$$R1 = (1 - d_B / d_{He}) \times 100$$
式中、 d_B は炭素材料のブタノール真密度 (g/cm^3)、 d_{He} は炭素材料のヘリウム真密度 (g/cm^3) を意味する。

【請求項2】

前記炭素材料は、小角X線散乱法で測定した内部細孔直径が、1.0nm～1.6nmである請求項1に記載の負極活物質。

【請求項3】

前記炭素材料は、ヘリウム真密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項1又は請求項2に記載の負極活物質。

【請求項4】

前記炭素材料は、ブタノール真密度が $1.10\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.50\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の負極活物質。

【請求項 5】

前記炭素材料は、BET法で測定した表面細孔容積が、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の負極活物質。

【請求項 6】

前記炭素材料は、BET法で測定した表面細孔直径が、 $1.6 \text{ nm} \sim 1.9 \text{ nm}$ である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の負極活物質。

【請求項 7】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の負極活物質を含む負極。

【請求項 8】

請求項7に記載の負極を備えたナトリウムイオン電池。

10

【請求項 9】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の負極活物質を製造する負極活物質の製造方法であり、

有機酸マグネシウムと糖とを混合する混合工程と、
前記混合工程で得られた混合物を、 $1350^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成して炭素材料を得る焼成工程と、を含む負極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記混合工程と、前記焼成工程との間に、
前記混合工程で得られた混合物を、 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理する熱処理工程と、
熱処理によって得られた熱処理物を酸で洗浄する洗浄工程と、
洗浄によって得られた前駆体を乾燥させる乾燥工程と、をさらに有する請求項9に記載の負極活物質の製造方法。

20

【請求項 11】

前記混合工程は、
前記有機酸マグネシウムと、前記糖と、水とを混合して水溶液を得る工程と、
前記水溶液を凍結乾燥させる工程と、
を含む請求項9又は請求項10に記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記有機酸マグネシウムと前記糖との混合比（モル比）は、 $1:3 \sim 3:1$ である、請求項9～請求項11のいずれか1項に記載の負極活物質の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極活物質、負極活物質の製造方法、負極、及びナトリウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解質を使用し、例えばリチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電が行われる非水電解質二次電池が多く利用されている。

40

【0003】

このような非水電解質二次電池において、一般に正極としてニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）等の層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物が用いられ、負極としてリチウムの吸蔵及び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。

【0004】

充放電可能な電池である二次電池としては、高電圧で高エネルギー密度を達成できるリチウムイオン二次電池がこれまでのところ主として使用されているが、リチウムは、資源量が比較的限定されており、高価である。また、資源が南米に偏在しており、日本では全量を海外からの輸入に依存している。そこで、低コスト化及び安定的な供給のために、リ

50

チウムイオン二次電池に代わるナトリウムイオン二次電池についても現在開発が進められている。

【0005】

例えば、特許文献1には、ナトリウムイオン二次電池に用いられる負極活物質として、表面まで連通した複数の開孔と、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多孔性炭素材料を含み、固体部の少なくとも一部における炭素の(002)面間距離が0.36nm以上0.41nm以下であり、複数の開孔、複数の閉孔及び固体部の容積和に対する複数の閉孔の容積比率が30%以上90%以下である、ナトリウムイオン二次電池用負極活物質が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開第2014/188722号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ナトリウムイオン電池において、さらなる高容量化が要求されている。

【0008】

上記事情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、放電容量が高いナトリウムイオン電池が得られる負極活物質及びその製造方法、負極活物質を含む負極、並びに、負極を備えたナトリウムイオン電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

<1>表面に開孔を有する炭素材料を含み、開孔の容積比率が、炭素材料の全容積に対して、28%~60%であり、かつ、炭素材料の層間距離が0.37nm~0.41nmであるナトリウムイオン電池に用いられる負極活物質。

<2>炭素材料は、小角X線散乱法で測定した内部細孔直径が、1.0nm~1.6nmである<1>に記載の負極活物質。

<3>炭素材料は、ヘリウム真密度が1.7g/cm³~2.2g/cm³である<1>又は<2>に記載の負極活物質。

<4>炭素材料は、ブタノール真密度が1.10g/cm³~1.50g/cm³である<1>~<3>のいずれか1つに記載の負極活物質。

<5>炭素材料は、BET法で測定した比表面積が、400m²/g~800m²/gである<1>~<4>のいずれか1つに記載の負極活物質。

<6>炭素材料は、BET法で測定した表面細孔容積が、0.1cm³/g~0.5cm³/gである<1>~<5>のいずれか1つに記載の負極活物質。

<7>炭素材料は、BET法で測定した表面細孔直径が、1.6nm~1.9nmである<1>~<6>のいずれか1つに記載の負極活物質。

<8><1>~<7>のいずれか1つに記載の負極活物質を含む負極。

<9><8>に記載の負極を備えたナトリウムイオン電池。

<10><1>~<7>のいずれか1つに記載の負極活物質を製造する負極活物質の製造方法であり、有機酸マグネシウムと糖とを混合する混合工程と、1350℃~1700℃で焼成して炭素材料を得る焼成工程と、を含む負極活物質の製造方法。

<11>混合工程と、焼成工程との間に、500℃~800℃で熱処理する熱処理工程と、熱処理によって得られた熱処理物を酸で洗浄する洗浄工程と、洗浄によって得られた前駆体を乾燥させる乾燥工程と、をさらに有する<10>に記載の負極活物質の製造方法。

<12>混合工程は、有機酸マグネシウムと、糖と、水とを混合して水溶液を得る工程と、水溶液を凍結乾燥させる工程と、を含む<10>又は<11>に記載の負極活物質の製造方法。

<13>有機酸マグネシウムと糖との混合比(モル比)は、1:3~3:1である、<1

10

20

30

40

50

0 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 つに記載の負極活物質の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、放電容量が高いナトリウムイオン電池が得られる負極活物質及びその製造方法、負極活物質を含む負極、並びに、負極を備えたナトリウムイオン電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本実施形態に係るナトリウムイオン電池10の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本願明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本実施形態において2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0013】

<負極活物質>

本実施形態に係る負極活物質は、表面に開孔を有する炭素材料を含み、開孔の容積比率が、炭素材料の全容積に対して、28%~60%であり、かつ、炭素材料の層間距離が0.37nm~0.41nmである。本実施形態に係る負極活物質は、ナトリウムイオン電池に用いられる。すなわち、本実施形態に係る負極活物質は、ナトリウムイオン電池用負極活物質である。

【0014】

本実施形態に係る負極活物質は、開孔の容積比率及び層間距離が上記範囲であることにより、放電容量が高いナトリウムイオン電池を得ることができる。放電容量が高いナトリウムイオン電池が得られる理由は定かではないが、以下のように考えられる。

【0015】

本実施形態に係る負極活物質は、表面に開孔を有する炭素材料を含み、開孔の容積比率が、炭素材料の全容積に対して、28%~60%であり、かつ、炭素材料の層間距離が0.37nm~0.41nmであることにより、炭素材料の炭素間にもナトリウムイオンが入り込むことが可能であるためと考えられる。

【0016】

以下、負極活物質について詳細に説明する。

【0017】

(炭素材料)

本実施形態に係る負極活物質は、表面に開孔を有する炭素材料を含む。開孔とは、炭素材料の表面に開口を有する孔のことをいう。一方、閉孔とは、炭素材料の表面に開口を有さず、炭素材料の内部に形成されている孔のことをいう。炭素材料は、開孔と共に、閉孔を有することが好ましい。負極活物質は、開孔、閉孔及び炭素部分とから構成される炭素材料を含むことが好ましい。

【0018】

負極活物質は、表面に開孔を有する炭素材料以外に種々の添加剤を含んでいてもよい。表面に開孔を有する炭素材料は、例えば、有機酸マグネシウムと糖を用いて、後述する製造方法によって製造することができる。

【0019】

(開孔の容積比率)

本実施形態に係る負極活物質において、開孔の容積比率は、炭素材料の全容積に対して、28%~60%であり、好ましくは30%~55%であり、より好ましくは30%~50%であり、さらに好ましくは30%~45%である。

10

20

30

40

50

【0020】

開孔の容積比率が28%以上であると、放電容量が高いナトリウムイオン電池を得ることができる。また、製造適性の観点から、開孔の容積比率は60%以下である。

【0021】

本実施形態において、開孔の容積比率は、以下の式で算出される。以下の式で算出される開孔の容積比率を「容積比率R1」とする。

$$R1 = (1 - d_B / d_{He}) \times 100$$

式中、 d_B は炭素材料のブタノール真密度 (g/cm^3)、 d_{He} は炭素材料のヘリウム真密度 (g/cm^3) を意味する。

炭素材料のブタノール真密度及びヘリウム真密度については、後述する。

10

【0022】

なお、開孔の容積比率は、以下の式で算出することもできる。以下の式で算出される開孔の容積比率を「容積比率R2」とする。

$$R2 = V_{OP} / (V_{OP} + 1 / d_{He}) \times 100$$

式中、 V_{OP} は開孔の容積 (cm^3/g)、 d_{He} は炭素材料のヘリウム真密度 (g/cm^3) を意味する。「 $V_{OP} + 1/d_{He}$ 」は、炭素材料の全容積 (cm^3/g) を意味する。

【0023】

開孔の容積は、吸着ガスとして窒素を用い、比表面積・細孔分布測定装置で測定される値である。具体的な測定方法は、実施例で説明する。また、炭素材料のヘリウム真密度については、後述する。

20

【0024】

(ブタノール真密度)

本実施形態に係る負極活物質において、炭素材料は、ブタノール真密度が $1.10 g/cm^3 \sim 1.50 g/cm^3$ であることが好ましく、より好ましくは $1.10 g/cm^3 \sim 1.40 g/cm^3$ であり、さらに好ましくは $1.10 g/cm^3 \sim 1.30 g/cm^3$ である。

【0025】

炭素材料のブタノール真密度は、JIS R7212:1995に記載の試験方法に準拠し、ブタノールを用いたピクノメーター法により測定される値である。測定は比重びんを用いて行われ、比重びんとして、例えば、柴田科学社製のゲーリュサック形比重びんが用いられる。

30

【0026】

(ヘリウム真密度)

本実施形態に係る負極活物質において、炭素材料は、ヘリウム真密度が $1.7 g/cm^3 \sim 2.2 g/cm^3$ であることが好ましく、より好ましくは $1.8 g/cm^3 \sim 2.2 g/cm^3$ であり、さらに好ましくは $1.9 g/cm^3 \sim 2.1 g/cm^3$ である。

【0027】

炭素材料のヘリウム真密度は、ヘリウムを用いて真密度測定装置によって測定される値である。具体的な測定方法は、実施例で説明する。

40

【0028】

なお、本明細書では、ブタノール及びヘリウムを用いて測定した密度について、いずれも「真密度」と表記しているが、本実施形態に係る負極活物質を構成する炭素材料は非常に複雑な構造を有しており、内部にも細孔を有しているため、厳密には「見掛け密度」ともいえる。

【0029】

本実施形態に係る負極活物質において、炭素材料は、ブタノール真密度に対するヘリウム真密度の比率が $1.13 \sim 2.25$ であることが好ましく、より好ましくは $1.3 \sim 2.0$ であり、さらに好ましくは $1.5 \sim 1.8$ である。

【0030】

50

(層間距離)

本実施形態に係る負極活物質において、炭素材料の層間距離は、 $0.37\text{ nm} \sim 0.41\text{ nm}$ であり、好ましくは $0.375\text{ nm} \sim 0.395\text{ nm}$ であり、より好ましくは $0.38\text{ nm} \sim 0.39\text{ nm}$ である。

【0031】

炭素材料の層間距離が 0.37 nm 以上であると、放電容量が高いナトリウムイオン電池が得られる。また、炭素材料の層間距離が 0.41 nm を超えると、表面積が大きくなり、初期効率が低下する。そのため、炭素材料の層間距離は 0.41 nm 以下である。

【0032】

炭素材料の層間距離は、粉末X線回折装置によって測定される値である。具体的な測定方法は、実施例で説明する。

10

【0033】

(比表面積)

本実施形態に係る負極活物質において、炭素材料は、放電容量を高める観点から、BET法で測定した比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g} \sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 750\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0034】

炭素材料の比表面積は、BET法により比表面積測定装置を用いて測定される値である。具体的な測定方法は、実施例で説明する。

【0035】

20

(表面細孔容積)

本実施形態に係る負極活物質において、炭素材料は、放電容量を高める観点から、BET法で測定した表面細孔容積が $0.1\text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2\text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0036】

炭素材料の表面細孔容積は、BET法により細孔分布測定装置を用いて測定される値である。具体的な測定方法は、実施例で説明する。

【0037】

(表面細孔直径)

本実施形態に係る負極活物質において、炭素材料は、放電容量を高める観点から、BET法で測定した表面細孔直径が $1.6\text{ nm} \sim 1.9\text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.65\text{ nm} \sim 1.85\text{ nm}$ である。

30

【0038】

炭素材料の表面細孔直径は、BET法により細孔分布測定装置を用いて測定される値である。具体的な測定方法は、実施例で説明する。

【0039】

(内部細孔直径)

本実施形態に係る負極活物質において、炭素材料は、放電容量を高める観点から、小角X線散乱法で測定した内部細孔直径が $1.1\text{ nm} \sim 1.4\text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.15\text{ nm} \sim 1.35\text{ nm}$ である。

40

【0040】

炭素材料の内部細孔直径は、小角X線散乱法により粉末X線回折装置によって測定される値である。具体的な測定方法は、実施例で説明する。

【0041】

<負極活物質の製造方法>

本実施形態に係る負極活物質の製造方法は、有機酸マグネシウムと糖とを混合する混合工程と、混合物を $1350^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成して炭素材料を得る焼成工程と、を含むことが好ましい。すなわち、本実施形態に係る負極活物質は、有機酸マグネシウムと糖とを混合する混合工程と、混合物を $1350^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成して炭素材料を得る焼成工程と、を含む製造方法によって製造される負極活物質であることが好ましい。

50

【0042】

上記混合工程と上記焼成工程とを含む製造方法で製造される炭素材料が具体的にどのような構造を有しているかを分析する方法は現在のところ限られており、他の製造方法で製造される炭素材料との区別は非常に難しい。本発明者らが、このような製造方法で製造された炭素材料を分析したところ、炭素材料は、表面に開孔を有し、開孔の容積比率が、炭素材料の全容積に対して、28%～60%であり、かつ、炭素材料の層間距離が0.37nm～0.41nmであった。そして、上記混合工程と上記焼成工程とを含む製造方法で製造される負極活物質を用いると、放電容量が非常に高いナトリウムイオン電池が得られることが分かった。

【0043】

(混合工程)

本実施形態に係る負極活物質の製造方法は、有機酸マグネシウムと糖とを混合する工程を含む。

【0044】

有機酸マグネシウムは、マグネシウムと有機酸との塩であり、例えば、グルコン酸マグネシウム、オロチン酸マグネシウム、グリシン酸マグネシウム、グルタミン酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、クエン酸マグネシウム、リンゴ酸マグネシウム、安息香酸マグネシウム、及びステアリン酸マグネシウムが挙げられる。中でも、水への溶解性の観点から、有機酸マグネシウムは、グルコン酸マグネシウムであることが好ましい。

【0045】

糖は、単糖類、二糖類、少糖類、及び多糖類のいずれであってもよい。糖は、単糖類であることが好ましく、具体的には、グルコース、ガラクトース及びフルクトースが挙げられる。中でも、水への溶解性の観点から、糖は、グルコースであることが好ましい。

【0046】

有機酸マグネシウムと糖との混合比（モル比）は特に限定されないが、1：3～3：1であることが好ましく、より好ましくは1：2～2：1であり、さらに好ましくは1：1.5～1.5：1である。

【0047】

有機酸マグネシウムと糖との混合方法は特に限定されないが、有機酸マグネシウムと糖とをより均一に混合させる観点から、有機酸マグネシウムと糖と水とを混合して水溶液を得ることが好ましい。水溶液の濃度は特に限定されないが、有機酸マグネシウムと糖とをより均一に混合させる観点から、0.5mol/L～2.0mol/Lであることが好ましい。

【0048】

有機酸マグネシウムと糖を含む水溶液は、凍結させた後に減圧下で水を昇華させる、すなわち凍結乾燥させることが好ましい。凍結乾燥は、例えば、東京理科器械社製の凍結乾燥装置（製品名「FDU-1100型」）を用いて、10³Pa～10⁴Paの圧力で行われる。

【0049】

凍結乾燥の後、凍結乾燥によって得られた凍結乾燥物を粉砕することが好ましい。粉砕方法は特に限定されず、公知の粉砕方法を用いることができる。

【0050】

すなわち、本実施形態に係る負極活物質の製造方法において、混合工程は、有機酸マグネシウムと、糖と、水とを混合して水溶液を得る工程と、水溶液を凍結乾燥させる工程と、を含むことがより好ましい。言い換えれば、本実施形態に係る負極活物質の製造方法は、有機酸マグネシウムと、糖と、水とを混合して水溶液を得る工程と、水溶液を凍結乾燥させる工程と、1350℃～1700℃で焼成して炭素材料を得る焼成工程と、を含むことがより好ましい。また、本実施形態に係る負極活物質は、有機酸マグネシウムと、糖と、水とを混合して水溶液を得る工程と、水溶液を凍結乾燥させる工程と、1350℃～1700℃で焼成して炭素材料を得る焼成工程と、を含む製造方法によって製造される負極

10

20

30

40

50

活物質であることがより好ましい。

【0051】

上記製造方法によって製造される負極活物質を用いると、放電容量が非常に高いナトリウムイオン電池が得られる。

【0052】

(焼成工程)

本実施形態に係る負極活物質の製造方法は、混合物を1350℃～1700℃で焼成して炭素材料を得る工程を含む。

【0053】

本工程は、不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス及びアルゴンガスが挙げられる。不活性ガスの流量は50mL/分～300mL/分であることが好ましい。

10

【0054】

焼成方法は特に限定されず、例えば、管状炉を用いて行われる。焼成温度は、1350℃～1700℃であることが好ましく、より好ましくは1400℃～1600℃である。混合物を1350℃～1700℃で焼成することにより、炭素材料の構造がナトリウムイオンの貯蔵により適した構造になると考えられる。最終到達温度までの温度上昇速度は、5℃/分～20℃/分であることが好ましい。最終到達温度に達した後の焼成時間は、30分～2時間であることが好ましい。

【0055】

20

焼成後、室温まで放冷し、焼成によって得られた焼成物を粉砕することが好ましい。粉砕された焼成物をそのまま負極活物質として用いてもよく、焼成物に添加剤を混合したものを負極活物質として用いてもよい。粉砕方法は特に限定されず、公知の粉砕方法を用いることができる。

【0056】

(その他の工程)

本実施形態に係る負極活物質の製造方法は、上記混合工程と上記焼成工程以外の工程を含んでもよい。

【0057】

具体的には、上記混合工程と、上記焼成工程との間に、500℃～800℃で熱処理する熱処理工程と、熱処理によって得られた熱処理物を酸で洗浄する洗浄工程と、洗浄によって得られた前駆体を乾燥させる乾燥工程と、をさらに有することが好ましい。

30

【0058】

熱処理工程は、不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス及びアルゴンガスが挙げられる。不活性ガスの流量は50mL/分～300mL/分であることが好ましい。

【0059】

熱処理方法は特に限定されず、例えば、管状炉を用いて行われる。熱処理温度は、500℃～800℃であることが好ましく、より好ましくは500℃～700℃であり、さらに好ましくは550℃～650℃である。混合物をあらかじめ熱処理し、その後焼成を行うことにより、炭素材料の構造がナトリウムイオンの貯蔵にさらに適した構造になると考えられる。最終到達温度までの温度上昇速度は、5℃/分～20℃/分であることが好ましい。最終到達温度に達した後の熱処理時間は、30分～2時間であることが好ましい。

40

【0060】

熱処理後、室温まで放冷し、熱処理によって得られた熱処理物を粉砕することが好ましい。粉砕方法は特に限定されず、公知の粉砕方法を用いることができる。

【0061】

洗浄工程において、酸の種類は特に限定されないが、取り扱いやすさの観点から、塩酸であることが好ましい。塩酸の濃度は、洗浄効率の観点から、0.5mol/L～2mol/Lであることが好ましい。

50

【0062】

洗浄方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。洗浄効率の観点から、洗浄液である酸溶液に超音波振動を与えながら洗浄することが好ましい。

【0063】

洗浄時間は特に限定されず、例えば30分～2時間である。

【0064】

酸での洗浄後、酸洗浄された混合物をイオン交換水で洗浄することが好ましい。イオン交換水での洗浄は、洗浄によって排出される水の電気伝導率が 0.2 mS/m 以下になるまで行われることが好ましい。

【0065】

イオン交換水での洗浄後、洗浄によって得られた前駆体を乾燥させることが好ましい。乾燥は減圧下、例えば、 $1000\text{ Pa} \sim 20000\text{ Pa}$ の圧力で行われる。乾燥温度は、例えば、 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ である。

【0066】

すなわち、本実施形態に係る負極活物質の製造方法は、有機酸マグネシウムと、糖と、水とを混合して水溶液を得る工程と、水溶液を凍結乾燥させる工程と、 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理する熱処理工程と、熱処理によって得られた熱処理物を酸で洗浄する洗浄工程と、洗浄によって得られた前駆体を乾燥させる乾燥工程と、前駆体を $1350^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成して炭素材料を得る焼成工程と、を含むことがさらに好ましい。また、本実施形態に係る負極活物質は、有機酸マグネシウムと、糖と、水とを混合して水溶液を得る工程と、水溶液を凍結乾燥させる工程と、 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理する熱処理工程と、熱処理によって得られた熱処理物を酸で洗浄する洗浄工程と、洗浄によって得られた前駆体を乾燥させる乾燥工程と、前駆体を $1350^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成して炭素材料を得る焼成工程と、を含む製造方法によって製造される負極活物質であることがさらに好ましい。

【0067】

上記製造方法によって製造される負極活物質を用いると、放電容量が非常に高いナトリウムイオン電池が得られる。

【0068】

<負極>

本実施形態に係る負極は、本実施形態に係る負極活物質を含む。負極としては、例えば、負極活物質からなるもの、及び、集電体とその集電体の表面に形成された負極活物質層とを有し、負極活物質層が負極活物質及び添加剤を含むものが挙げられる。添加剤としては、導電剤及び結着剤が挙げられる。

【0069】

導電剤としては、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ(CNT)、気相成長炭素繊維(VGCF)等の炭素が挙げられる。

【0070】

カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、オイルファーネス及びケッチェンブラックが挙げられる。中でも、導電性の観点から、アセチレンブラック及びケッチェンブラックよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、アセチレンブラック又はケッチェンブラックであることがより好ましい。

【0071】

導電剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。負極活物質層における導電剤の含有量は特に限定されないが、負極活物質層の全質量に対し、1質量%～30質量%であることが好ましく、2質量%～20質量%であることがより好ましく、3質量%～10質量%であることがさらに好ましい。上記範囲であると、より高出力の負極が得られ、また、負極の耐久性に優れる。

【0072】

－結着剤－

結着剤としては特に限定されず、公知の結着剤を用いることができ、例えば、高分子化

10

20

30

40

50

化合物が挙げられる。高分子化合物としては、具体的には、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ゴム状重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、グルタミン酸、デンプン、セルロース系化合物、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム及びポリアクリロニトリルが挙げられる。

【0073】

フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（V D F－H F P系フッ素ゴム）、及びビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（V D F－H F P－T F E系フッ素ゴム）が挙げられる。

【0074】

ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、シンジオタクチックー1，2ーポリブタジエン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、及びプロピレンー α ーオレフィン（炭素数2～12）共重合体が挙げられる。

【0075】

ゴム状重合体としては、スチレンーブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレンープロピレンゴム、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレンーエチレンーブタジエンスチレン共重合体、並びに、スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体及びその水素添加物が挙げられる。

【0076】

セルロース系化合物としては、セルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、及びニトロセルロースが挙げられる。

【0077】

中でも、結着剤は、分散媒として水が使用可能であり結着力に優れるという観点から、ポリアクリル酸ナトリウムであることが好ましい。

【0078】

結着剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。負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、負極活物質層の全質量に対し、1質量%～30質量%であることが好ましく、2質量%～20質量%であることがより好ましく、5質量%～15質量%であることがさらに好ましい。上記範囲であると、負極の成形性及び耐久性に優れる。

【0079】

負極活物質と導電剤と結着剤とを含む負極の製造方法としては、特に限定されず、例えば、負極活物質と導電助剤と結着剤とを混合して加圧成形を行う方法であってもよいし、後述するスラリーを調製した後に、集電体上に塗工する方法であってもよい。

【0080】

集電体としては、ニッケル、アルミニウム、ステンレス（S U S）等の導電性の材料を用いた箔、メッシュ、エキスパンドグリッド（エキスパンドメタル）及びパンチドメタルが挙げられる。メッシュの目開き、線径、及びメッシュ数は特に限定されない。集電体としては、アルミニウム集電体が好ましい。

【0081】

集電体に負極を形成する方法は、特に限定されないが、負極活物質と添加剤と溶媒とを混合させてスラリーを調製し、スラリーを集電体上に塗工する方法が挙げられる。溶剤としては、N，Nージメチルアミノプロピリアミン、ジエチルトリアミン等のアミン；エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のエーテル；メチルエチルケトン等のケトン；酢酸メチル等のエステル、ジメチルアセトアミド、Nーメチルー2ーピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、及び水が挙げられる。

【0082】

負極は、例えば、調製したスラリーを集電体上に塗工し、乾燥させることにより製造さ

10

20

30

40

50

れる。スラリーを集電体上に塗工する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、及び静電スプレー法が挙げられる。

【0083】

本実施形態に係る負極の形状及び大きさは、特に限定されず、使用する電池の形状及び大きさに合わせればよい。

【0084】

本実施形態に係る負極は、負極活物質を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。負極活物質層中の負極活物質の含有量は特に限定されないが、80質量%～95質量%であることが好ましい。

【0085】

<ナトリウムイオン電池>

本実施形態に係るナトリウムイオン電池は、本実施形態に係る負極を備えたナトリウムイオン電池である。本実施形態に係るナトリウムイオン電池は、ナトリウムイオン二次電池として好適に用いることができる。

【0086】

本実施形態に係るナトリウムイオン電池は、負極以外に、正極及び電解液を備えることが好ましく、負極以外に、正極、電解液及びセパレータを備えることがより好ましい。

【0087】

本実施形態に係るナトリウムイオン電池は、電池ケース、スペーサー、ガスケット、スプリング等のリチウムイオン電池で使用される公知の各種材料を備えていてもよい。

【0088】

本実施形態に係るナトリウムイオン電池を作製する方法は特に限定されず、公知の方法に従って実施することができる。作製される電池の形状は特に限定されず、例えば、円筒状、角型、コイン型等の種々の形状が挙げられる。

【0089】

(正極)

本実施形態に係るナトリウムイオン電池は、正極を備えることが好ましい。正極は、正極活物質を含むことが好ましい。また、正極は、正極活物質以外の他の化合物を含んでいてもよい。

【0090】

他の化合物としては、特に限定されず、電池の正極の作製に用いられる公知の添加剤を用いることができる。添加剤としては、導電剤、結着剤、及び集電体が挙げられる。導電剤、結着剤、及び集電体としては、上述したものをを用いることができる。

【0091】

本実施形態に係る正極の形状及び大きさは、特に限定されず、使用する電池の形状及び大きさに合わせ、所望の形状及び大きさとすることができる。

【0092】

正極活物質としては、特に制限はなく、公知のナトリウムイオン電池用正極活物質を用いることができる。ナトリウムイオン電池用正極活物質は、充放電容量及び出力特性の観点から、ナトリウム含有化合物であることが好ましく、ナトリウム-遷移金属複合酸化物であることがより好ましい。ナトリウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、 NaMn_2O_4 、 NaNiO_2 、 NaCoO_2 、 NaFeO_2 、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、及び $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ が挙げられる。

【0093】

(電解液)

本実施形態に係るナトリウムイオン電池は、電解液を備えることが好ましい。

【0094】

電解液は、ナトリウム塩を主電解質とするものであれば特に限定されない。ナトリウム塩としては、水系電解液の場合には、例えば、 NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaNO_3 、N

10

20

30

40

50

aOH、NaCl、Na₂SO₄、及び、Na₂Sが挙げられる。

【0095】

また、ナトリウム塩としては、非水系電解液の場合には、例えば、NaPF₆、NaBF₄、CF₃SO₃Na、NaAsF₆、NaB(C₆H₅)₄、CH₃SO₃Na、NaN(SO₂CF₃)₂、NaN(SO₂C₂F₅)₂、NaC(SO₂CF₃)₃、及びNaN(SO₃CF₃)₂が挙げられる。これらのナトリウム塩は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、ナトリウム塩は、NaPF₆であることが好ましい。

【0096】

電解液は、ナトリウム塩と溶媒とを含むことが好ましい。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、イソプロピルメチルカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタン等のカーボネート；

1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル；

ギ酸メチル、酢酸メチル、γ-ブチロラクトン等のエステル；

アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル；

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド；

3-メチル-2-オキサゾリドン等のカーバメート；

スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトン等の含硫黄化合物；及び上記化合物において水素原子をフッ素原子に置換した化合物が挙げられる。

【0097】

溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよいが、2種以上を混合して用いることが好ましい。

【0098】

中でも、溶媒は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒であることが好ましく、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも2種の混合溶媒であることがより好ましい。

【0099】

また、電解液中のナトリウム塩の濃度は、特に限定されないが、0.1mol/L以上2mol/L以下であることが好ましく、0.5mol/L以上1.5mol/L以下であることがより好ましい。

【0100】

(セパレータ)

本実施形態に係るナトリウムイオン電池は、セパレータを備えることが好ましい。

【0101】

セパレータは、正極と負極とを物理的に隔絶して、内部短絡を防止する役割を果たす。セパレータは、多孔質材料からなり、その空隙には電解液が含浸され、電池反応を確保するために、イオン透過性（特に、少なくともナトリウムイオン透過性）を有する。

【0102】

セパレータとしては、例えば、樹脂製の多孔膜、及び不織布が挙げられる。セパレータは、多孔膜の層又は不織布の層からなる単層であってもよく、複数の層で構成される積層体であってもよい。積層体としては、組成の異なる複数の多孔膜の層を有する積層体、及び、多孔膜の層と不織布の層とを有する積層体が挙げられる。

【0103】

セパレータの材質は、電池の使用温度、電解液の組成等の条件を考慮して選択できる。多孔膜及び不織布を形成する繊維に含まれる樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリ

10

20

30

40

50

プロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン樹脂；ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンサルファイドケトン等のポリフェニレンサルファイド樹脂；芳香族ポリアミド樹脂等のポリアミド樹脂；及びポリイミド樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、不織布を形成する繊維は、ガラス繊維等の無機繊維であってもよい。

【０１０４】

セパレータは、ガラス、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂及びポリフェニレンサルファイド樹脂よりなる群から選択される少なくとも一種の材質を含むセパレータであることが好ましい。中でも、セパレータとしては、ガラス繊維製のフィルターが好ましい。

【０１０５】

セパレータは、無機フィラーを含んでもよい。無機フィラーとしては、セラミックス（例えば、シリカ、アルミナ、ゼオライト及びチタニア）、タルク、マイカ、及びウォラストナイトが挙げられる。無機フィラーは、粒子状又は繊維状であることが好ましい。

【０１０６】

セパレータ中の無機フィラーの含有量は、１０質量％～９０質量％であることが好ましく、２０質量％～８０質量％であることがより好ましい。

【０１０７】

セパレータの形状や大きさは、特に限定されず、所望の電池の形状に合わせて適宜選択すればよい。

【０１０８】

図１は、本実施形態に係るナトリウムイオン電池１０の構成の一例を示す模式図である。ただし、本実施形態に係るナトリウムイオン電池が、これに限定されない。図１に示すナトリウムイオン電池１０は、コイン型電池であり、電池ケース１２、ガasket １４、負極１６、セパレータ１８、正極２０、スペーサー２２、スプリング２４、及び、正極側の電池ケース２６を備えている。セパレータ１８には、電解液（不図示）が含浸されている。

【実施例】

【０１０９】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【０１１０】

<負極活物質の調製>

（実施例１）

－混合工程（液相混合）－

フラスコに、グルコン酸マグネシウム（II）水和物（東京化成工業社製）６mmolと、D-グルコース（関東化学社製）６mmolと、６０mLの水を加え、１０分間攪拌し、混合した。すなわち、液相混合を行った。次に、凍結乾燥装置（製品名「FDU-1100型」、東京理科器械社製）を用いて、６Paの圧力下で２４時間凍結乾燥させた。凍結乾燥物を、メノウ乳鉢を用いて粉碎した。

【０１１１】

－熱処理工程－

混合工程で得られた粉碎物を、管状炉でアルゴンガス雰囲気下、６００℃で１時間熱処理を行った。ガスの流量は２００mL／分とし、最終到達温度（６００℃）までの温度上昇速度は、１０℃／分とした。熱処理後、室温まで放冷した。得られた熱処理物を、メノウ乳鉢を用いて粉碎した。

【０１１２】

－洗浄工程－

熱処理工程で得られた粉碎物を、１mol／Lの塩酸で、超音波洗浄装置（製品名「ASUCLEANER ASU-3M」、アズワン社製）を用いて、超音波振動を与えながら洗浄した。酸洗浄物をイオン交換水で洗浄し、洗浄によって排出される水の電気伝導度

10

20

30

40

50

が 0.2 mS/m 以下になったことを確認した。

【0113】

－乾燥工程－

洗浄工程で得られた前駆体を 2000 Pa の圧力下、 110°C で3日間乾燥させた。

【0114】

－焼成工程－

乾燥工程で得られた乾燥物を、管状炉でアルゴンガス雰囲気下、 1500°C で1時間熱処理を行った。ガスの流量は 200 mL/分 とし、最終到達温度 (1500°C) までの温度上昇速度は、 10°C/分 とした。焼成後、室温まで放冷した。得られた焼成物を、メノウ乳鉢を用いて粉碎し、負極活物質を得た。

【0115】

(実施例2、比較例1、参考例1、参考例2、参考例5～参考例7)

混合工程において、グルコン酸マグネシウム (II)水和物とD-グルコースとの混合比を表1に示す混合比に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で負極活物質を得た。

【0116】

(参考例3)

混合工程において、D-グルコースを用いずに、フラスコに、グルコン酸マグネシウム (II)水和物 10 mmol と、 100 mL の水を加え、10分間攪拌し、混合したこと以外は、実施例1と同様の方法で負極活物質を得た。なお、グルコン酸マグネシウム (II)水和物とD-グルコースとを混合していないため、表1中、混合比を「1:0」と記載した。

【0117】

(参考例4)

混合工程において、グルコン酸マグネシウム (II)水和物を用いずに、フラスコに、D-グルコース 10 mmol と、 100 mL の水を加え、10分間攪拌し、混合したこと以外は、実施例1と同様の方法で負極活物質を得た。なお、グルコン酸マグネシウム (II)水和物とD-グルコースとを混合していないため、表1中、混合比を「0:1」と記載した。

【0118】

(参考例8)

熱処理工程で得られた粉碎物に対して、洗浄工程を実施せずに、焼成工程を実施したこと以外は、実施例1と同様の方法で負極活物質を得た。

【0119】

(参考例9)

実施例1では、混合工程において液相混合を行ったが、参考例9では、粉末混合を行ったこと以外は、実施例1と同様の方法で負極活物質を得た。

－混合工程(粉末混合)－

軟膏容器に、グルコン酸マグネシウム (II)水和物(東京化成工業社製) 6 mmol と、D-グルコース(関東化学社製) 6 mmol と、を入れた。自転・公転ミキサー(製品名「ARE-310」、シンキー社製)に軟膏容器をセットして、攪拌した。軟膏容器から混合物を取り出し、メノウ乳鉢を用いて粉碎した。

【0120】

(参考例10、参考例11)

混合工程において、グルコン酸マグネシウム (II)水和物とD-グルコースとの混合比を表1に示す混合比に変更したこと以外は、実施例9と同様の方法で負極活物質を得た。

【0121】

(参考例12)

混合工程を実施せずに、グルコン酸マグネシウム (II)水和物 10 mmol を熱処理工程で用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で負極活物質を得た。なお、グルコン酸マグネシウム (II)水和物とD-グルコースとを混合していないため、表1中、混合比を「1:0」と記載した。

【0122】

10

20

30

40

50

(参考例 13)

混合工程を実施せずに、D-グルコース 10 mmol を熱処理工程で用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で負極活物質を得た。なお、グルコン酸マグネシウム (II) 水和物と D-グルコースとを混合していないため、表 1 中、混合比を「0 : 1」と記載した。

【0123】

調製した負極活物質について、開孔の容積比率 (R1、R2)、層間距離、ブタノール真密度、ヘリウム真密度、真密度の比率、比表面積、表面細孔容積、表面細孔直径、及び内部細孔直径を測定した。測定方法は、以下のとおりである。なお、真密度の比率とは、ブタノール真密度に対するヘリウム真密度を意味する。測定結果を表 1 に示す。表 1 中、空欄部分は、未測定であることを意味する。

10

【0124】

[開孔の容積比率]

—開孔の容積比率 R1—

開孔の容積比率 R1 は、以下の式で算出した。

$$R1 = (1 - d_B / d_{He}) \times 100$$

式中、 d_B は炭素材料のブタノール真密度 (g/cm^3)、 d_{He} は炭素材料のヘリウム真密度 (g/cm^3) を意味する。

—開孔の容積比率 R2—

開孔の容積比率 R2 は、以下の式で算出した。

$$R2 = V_{OP} / (V_{OP} + 1 / d_{He}) \times 100$$

式中、 V_{OP} は開孔の容積 (cm^3/g)、 d_{He} は炭素材料のヘリウム真密度 (g/cm^3) を意味する。「 $V_{OP} + 1/d_{He}$ 」は、炭素材料の全容積 (cm^3/g) を意味する。

20

開孔の容積は、吸着ガスとして窒素を用い、比表面積・細孔分布測定装置 (製品名「Bel sorp-minii」、マイクロトラックベル社製) で測定した。測定方法は、以下のとおりである。

試料の細孔内に吸着している水を取り除くため、測定前に前処理として 300 °C で 5 時間真空乾燥を行った。測定温度は 77 K とし、吸着ガスとして窒素を用いた。吸着量は、平衡圧が吸着側目標相対圧に達するまで、ガスの導入と吸着を繰り返すことで測定した。脱着量は、平衡圧が脱着側目標相対圧に達するまで、減圧と脱着を繰り返すことで測定した。

30

開孔の容積 V_{OP} は、得られた吸着等温線データにおいて、相対圧力 0.99 における吸着ガスの量 V (cm^3/g^{-1}) を、下記式から液体状態の吸着質の体積に換算することで得た。

$$V_{OP} = (V / 22414) \times (M_g / \rho_g)$$

式中、 M_g は吸着質の分子量、 ρ_g は吸着質の密度 (g/cm^3) を意味する。

【0125】

[層間距離]

層間距離は、粉末 X 線回折装置 (製品名「SmartLab (登録商標)」、リガク社製) を用いて測定した。測定方法は、以下のとおりである。

40

試料をガラス製試料ホルダーに充填し、X 線源に Cu 管球を用い、Ni フィルターで K β 線を減衰させ、管電圧 40 kV、管電流 45 mA とし、検出器として高速一次元検出器 (製品名「D/tex Ultra 250」、リガク社製) を用い、ブラッグ・ブレンターノ型光学系で、測定範囲 10 ° ~ 80 °、ステップ幅 0.02 ° の条件で測定した。測定した回折線はカーブフィッティングプログラム fityk を用いてピークフィッティングを行った。具体的には、まず、回折線における 2 つの極小点を結んだ直線をバックグラウンドとした。次に、002 回折線のみを選択しピークフィッティングを行うことで、回折線の位置を調べた。用いた関数は PseudoVoigt である。層間距離は 002 のピーク位置からブラッグの式を用いて算出した。

【0126】

50

[ブタノール真密度]

J I S R 7 2 1 2 : 1 9 9 5 に記載の試験方法に準拠し、柴田科学社製のゲーリュサック形比重びんが用いて測定した。

[0127]

[ヘリウム真密度]

ヘリウム真密度は、真密度測定装置（製品名「BELPycno」、マイクロトラックベル社製）を用いて測定した。測定方法は、以下のとおりである。

測定時の周囲温度は、25℃一定とした。本測定での圧力はいずれもゲージ圧力であり、絶対圧力から周囲圧力を差し引いた圧力である。

上記測定装置は、試料室及び膨張室を具備し、試料室は室内の圧力を測定するための圧力計を備えている。試料室と膨張室はバルブを備える連結管により接続されている。試料室にはバルブを備えるヘリウムガス導入管が接続され、膨張室にはバルブを備えるヘリウムガス排出管が接続されている。

まず、試料室の容積 V_{CELL} (cm^3) 及び膨張室の容積 V_{EXP} (cm^3) を標準球を用いてあらかじめ測定した。試料室に試料を入れ、試料室のヘリウムガス導入管、連結管、及び、膨張室のヘリウムガス排出管を通して、ヘリウムガスを3回パージし、前処理を行った。次に、試料室と膨張室との間のバルブと、膨張室に接続されているヘリウムガス排出管のバルブを閉じた。これにより、膨張室には周囲圧力と同じ圧力のヘリウムガスが残った。試料室に、ヘリウム導入管を通じてヘリウムガスを145 kPaになるまで導入した後、ヘリウムガス導入管のバルブを閉じた。平衡状態(具体的には、30秒間60 Pa以上の圧力変化がない状態)における試料室の圧力 P_1 を測定した。次に、試料室と膨張室との間のバルブを開いてヘリウムガスを膨張室に移送した際の、試料室と膨張室を含む系内全体の圧力 P_2 を測定した。10回分の測定結果の精度が0.10%以内に入るまで測定を続けた。

試料の体積 V_{SAMP} (cm^3) を下記式に基づいて算出した。

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - V_{EXP} / \{ (P_1 / P_2) - 1 \}$$

ヘリウム真密度 d_{He} (g / cm^3) を下記式に基づいて算出した。

$$d_{He} = V_{SAMP} / W_{SAMP}$$

式中、 W_{SAMP} は、試料の重量 (g) を意味する。

[0128]

[真密度の比率]

測定したブタノール真密度とヘリウム真密度に基づいて、ブタノール真密度に対するヘリウム真密度を算出した。

[0129]

[比表面積]

比表面積は、比表面積・細孔分布測定装置（製品名「Belsorp-miniII」、マイクロトラックベル社製）を用いて測定した。測定方法は、以下のとおりである。

試料の細孔内に吸着している水を取り除くため、測定前に前処理として300℃で5時間真空乾燥を行った。測定温度は77 Kとし、吸着ガスとして窒素ガスを用いた。吸着量は、平衡圧が吸着側目標相対圧に達するまで、ガスの導入と吸着を繰り返すことで測定した。脱着量は、平衡圧が脱着側目標相対圧に達するまで、減圧と脱着を繰り返すことで測定した。

表面積は、BET式から誘導された近似式、 $V_m = V_\alpha (1 - p / p_0)$ を用いて液体窒素温度における、窒素吸着による1点法により算出した。 V_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量 (cm^3 / g)、 V_α は実測される吸着量 (cm^3 / g)、 p / p_0 は相対圧力である。

比表面積 S は、単分子層を形成するのに十分な吸着量（単分子層吸着量 V_m (cm^3 / g)）と、吸着したガス分子が固体状で占める面積（分子占有断面積 (nm^2)）から算出することができる。窒素の分子占有断面積は0.162 nm^2 であるため、下記式に基づいて比表面積 S (m^2 / g) を算出した。

$$S = 4.35 V_m$$

【0130】

〔表面細孔容積〕

表面細孔容積は、比表面積・細孔分布測定装置（製品名「Belsorp-miniII」、マイクロトラックベル社製）を用いて測定した。測定方法は、以下のとおりである。

試料の細孔内に吸着している水を取り除くため、測定前に前処理として300℃で5時間真空乾燥を行った。測定温度は77Kとし、吸着ガスとして窒素ガスを用いた。吸着量は、平衡圧が吸着側目標相対圧に達するまで、ガスの導入と吸着を繰り返すことで測定した。脱着量は、平衡圧が脱着側目標相対圧に達するまで、減圧と脱着を繰り返すことで測定した。

10

表面積は、BET式から誘導された近似式、 $V_m = V_a (1 - p/p_0)$ を用いて液体窒素温度における、窒素吸着による1点法により算出した。 V_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量(cm^3/g)、 V_a は実測される吸着量(cm^3/g)、 p/p_0 は相対圧力である。

表面細孔容積は相対圧力が0.99における吸着量を液体置換することで算出した。

【0131】

〔表面細孔直径〕

表面細孔直径は、上記開孔の容積 V_{OP} (cm^3/g) と、上記比表面積 S (m^2/g) とを用いて下記の式に基づいて算出した。

$$\text{表面細孔直径 (nm)} = (4 \times V_{OP}) / S \times 10^3$$

20

【0132】

〔内部細孔直径〕

内部細孔直径は、粉末X線回折装置（製品名「SmartLab(登録商標)」、リガク社製）を用いて測定した。測定方法は、以下のとおりである。

試料をボロシリケートガラスキャピラリーに詰めて、X線源にCu管球を用い、管電圧40kV、管電流45mAとし、検出器としてシンチレーションカウンタ(製品名「SC-70」、リガク社製)を用い、角度範囲0.06°～9.98°、スキャンスピード0.99° min^{-1} の条件で測定した。得られたスペクトルは、粒径・空孔径解析ソフトウェア（製品名「NANO-Solver3.7」、リガク社製）を用いてフィッティングを行い、細孔の形状が球状であると仮定し細孔直径の算出を行った。

30

【0133】

＜作用極の作製＞

調製した負極活物質と、導電剤であるアセチレンブラック(製品名「Li-400」、デンカ社製)、結着剤であるポリアクリル酸ナトリウム(キシダ化学社製)とを、重量比85:5:10となるように秤量し、溶媒である水と混合してスラリーを得た。得られたスラリーを集電体(アルミニウム箔、宝泉株式会社製、厚さ0.017mm)上にドクターブレードを用いて塗工した。塗工物を乾燥機中で、80℃で2時間乾燥した後、150℃で12時間真空乾燥を行い、電極シートを得た。電極シートを電極打ち抜き機で直径10mmの円形に打ち抜いたものを作用極とした。

【0134】

＜対極の作製＞

ナトリウム金属(関東化学社製)を電極打ち抜き機で直径10mmの円形に打ち抜いたものを対極とした。

40

【0135】

＜電解液の調製＞

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液に、1モル濃度の六フッ化リン酸ナトリウム(キシダ化学社製)を溶解させることにより、電解液を調製した。

【0136】

＜測定用ナトリウムイオン電池（半電池）の作製＞

50

本実施例では、負極活物質を用いて作用極を作製し、対極にナトリウム金属を用いてナトリウムイオン電池の負極特性を半電池として評価した。

測定用ナトリウムイオン電池の作製は、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で行った。作製した作用極、セパレータ（製品名「GB-100R」、厚さ380 μm、直径1.8 cmの円形のガラス繊維ろ紙）、作製した対極を、この順に重ね合わせた。これをSUS電池ケースに入れ、調製した電解液を注入した。ポリプロピレン製ガasket（製品名「CR2032」、宝泉社製）、スペーサー（材質：SUS、直径16 mm×高さ0.5 mm、宝泉社製）、及び板ばね（材質：SUS、内径10 mm、高さ2.0 mm、厚さ0.25 mm、宝泉社製ワッシャー）を用いて封をして測定用ナトリウムイオン電池（半電池）を得た。なお、電解液の注入量は、セパレータが電解液で十分満たされる量（200 μl）とした。

10

【0137】

作製した測定用ナトリウムイオン電池を用いて、充放電試験を行った。充放電試験方法は、以下のとおりである。評価結果を表1に示す。

【0138】

〔充放電試験〕

作製した測定用ナトリウムイオン電池を24時間放置した。次に、作製した測定用ナトリウムイオン電池を用いて、電流密度25 mA/g、充電終止電圧0.002 V（終止電圧に到達した後、終止電圧で8時間保持）、充電後休止時間5分間、放電終止電圧2 V及び放電後の休止時間5分間の条件にて充放電試験を行った。充放電試験には充放電試験装置（製品名「TOSCAT-3100」、東洋システム社製）を用いた。測定で得られた単位重量当たりの充電容量と、単位重量当たりの放電容量に基づいて、クーロン効率を算出した。

20

クーロン効率（%）＝（単位重量当たりの放電容量／単位重量当たりの充電容量）×100

【0139】

30

40

50

【表 1】

	混合工程		熱処理工程		焼成工程		酸洗浄工程	開孔の容積比率		層間距離 (nm)	ブタノール真密度 (g/cm ³)	ヘリウム真密度 (g/cm ³)	真密度の比率	比表面積 (m ² /g)	表面細孔容積 (cm ³ /g)	表面細孔直径 (nm)	内部細孔直径 (nm)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	クーロン効率 (%)
	方法	混合比	温度(℃)	温度(℃)	温度(℃)	温度(℃)		R 1 (%)	R 2 (%)											
実施例1	液相混合	1 : 1	600	600	1500	1500	あり	39.2	38.1	0.385	1.21	1.99	1.64	681	0.309	1.81	1.22	544	477	88
実施例2	液相混合	1 : 1	800	800	1500	1500	あり	57.2	39.1	0.3891	0.89	2.08	2.34	747	0.309	1.81	1.19	535	458	86
比較例1	液相混合	1 : 1	400	400	1500	1500	あり	24.7	0.11	0.3733	1.16	1.54	1.33	3.1	0.00071	0.916	1.21	332	294	89
参考例1	液相混合	1 : 3	600	600	1500	1500	あり			0.3790				234	0.085	1.46	1.06	458	393	86
参考例2	液相混合	3 : 1	600	600	1500	1500	あり			0.3742				707	0.334	1.89	1.21	386	189	49
参考例3	液相混合	1 : 0	600	600	1500	1500	あり			0.3761				831	0.378	1.82	1.22	394	123	31
参考例4	液相混合	0 : 1	600	600	1500	1500	あり			0.3698				4.01	0.002	1.86	1.14	382	340	89
参考例5	液相混合	1 : 1	550	550	1500	1500	あり			0.3806		2.18					1.00	509	447	88
参考例6	液相混合	1 : 1	650	650	1500	1500	あり		39.9	0.3886		2.15		678	0.309	1.82	1.21	499	440	88
参考例7	液相混合	1 : 1	600	600	1300	1300	あり			0.3690				735	0.33	1.8	1.26	422	142	34
参考例8	液相混合	1 : 1	600	600	1500	1500	なし			0.3798				723	0.321	1.78		454	237	52
参考例9	粉末混合	1 : 1	600	600	1500	1500	あり			0.3761				354	0.161	1.82	1.15	488	418	86
参考例10	粉末混合	1 : 3	600	600	1500	1500	あり			0.3781				221	0.092	1.66	1.11	427	363	85
参考例11	粉末混合	3 : 1	600	600	1500	1500	あり			0.3736				457	0.205	1.79	1.25	438	358	82
参考例12	粉末混合	1 : 0	600	600	1500	1500	あり			0.3771				484	0.22	1.82	1.54	404	329	81
参考例13	粉末混合	0 : 1	600	600	1500	1500	あり			0.3719				4.59	0.007	6.19	1.03	360	331	92

【0140】

表 1 に示すように、実施例 1 及び実施例 2 の負極活物質を用いたナトリウムイオン電池は、放電容量が非常に高いことが分かった。

【0141】

一方、比較例 1 では、開孔の容積比率 R 1 が 28 % 未満であるため、放電容量が低いことが分かった。

【符号の説明】

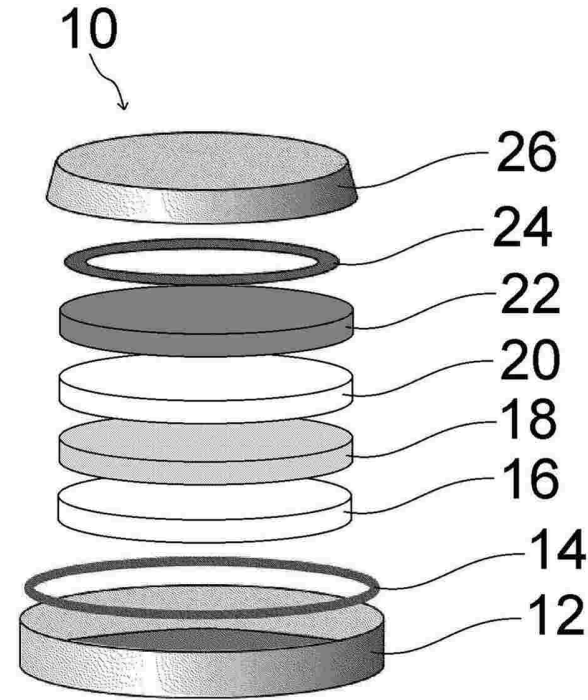
【0142】

10 : ナトリウムイオン電池、12 : 電池ケース (負極側)、14 : ガスケット、16

：負極、18：セパレータ、20：正極、22：スペーサー、24：板ばね、26：電池
ケース（正極側）

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2014/188722 (WO, A1)
国際公開第2014/188723 (WO, A1)
国際公開第2017/057146 (WO, A1)
特開2017-107856 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M4/00-4/62
H01M10/05-10/0587, 10/36-10/39
C01B32/00-32/991