

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成26年11月6日(2014.11.6)

【公開番号】特開2013-54987(P2013-54987A)
 【公開日】平成25年3月21日(2013.3.21)
 【年通号数】公開・登録公報2013-014
 【出願番号】特願2011-193704(P2011-193704)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 10/054 (2010.01)
 H 0 1 M 10/0569 (2010.01)
 H 0 1 M 10/0568 (2010.01)
 H 0 1 M 4/134 (2010.01)
 H 0 1 M 4/136 (2010.01)
 H 0 1 M 4/13 (2010.01)
 H 0 1 M 4/62 (2006.01)
 H 0 1 M 4/1397 (2010.01)
 H 0 1 M 4/139 (2010.01)
 H 0 1 M 4/58 (2010.01)
 H 0 1 M 4/48 (2010.01)
 H 0 1 M 4/66 (2006.01)
 H 0 1 M 4/1395 (2010.01)
 H 0 1 M 4/38 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 M 10/00 1 0 4
 H 0 1 M 10/00 1 1 4
 H 0 1 M 10/00 1 1 3
 H 0 1 M 4/02 1 0 5
 H 0 1 M 4/02 1 0 6
 H 0 1 M 4/02 1 0 1
 H 0 1 M 4/62 Z
 H 0 1 M 4/02 1 1 3
 H 0 1 M 4/02 1 0 8
 H 0 1 M 4/58 1 0 1
 H 0 1 M 4/48 1 0 1
 H 0 1 M 4/66 A
 H 0 1 M 4/02 1 1 2
 H 0 1 M 4/38 Z

【手続補正書】
 【提出日】平成26年9月3日(2014.9.3)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項1】

アニオンを吸蔵および放出が可能な炭素系正極活物質を有する正極と、ナトリウムの吸蔵および放出が可能な負極活物質(Y)を有する負極と、電解液とを備える密閉型のナト

リウム二次電池であって、

前記負極が、 Na X 〔ただし、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 O 、 S 、 Se および Te から選択される一種以上の元素、 a は1～2、 b は1～5である。〕およびバインダを含有するナトリウム二次電池。

【請求項2】

前記負極活物質(Y)が、 Sn 、 Ge 、もしくはこれらを主成分とする合金、または、これら混合物である請求項1に記載のナトリウム二次電池。

【請求項3】

前記負極バインダが、ポリイミドを含む請求項1または2に記載のナトリウム二次電池。

【請求項4】

負極が、下記(1)式で求められる T が $0.1 \sim 0.85$ の範囲である請求項1から3までのいずれかに記載のナトリウム二次電池。

$$T = M_B / (M_A + M_B) \quad (1)$$

ただし、(1)式中の各記号の意味は下記の通りである。

M_A : 負極活物質のモル数 (mol)

M_B : Na X のモル数 (mol)

【請求項5】

電解液が、エチレンカーボネートを溶媒として含有しており、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートから選択される一種以上の溶液に NaPF_6 を溶解させたものである請求項1から4に記載のナトリウム二次電池。

【請求項6】

下記の(1)～(3)の工程を経て請求項1から5までのいずれかに記載の負極を得る、ナトリウムイオン電池用負極の製造方法。

(1) $\text{Y}_a \text{X}_b$ 〔但し、 Y は Sn または Ge の一種または二種、 X は F 、 Cl 、 Br 、 I 、 O 、 S 、 Se および Te から選択される一種以上の元素、 a は1～2、 b は1～5〕と、バインダとを含むスラリーを得る工程、

(2) 前記スラリーをアルミニウム集電体に塗布し、これに熱処理を行って負極前駆体を得る工程、および、

(3) 前記負極前駆体の活物質層上に金属ナトリウムを圧着した後、 $20 \sim 150$ の温度で1時間以上保持する熱処理を行う工程。

【請求項7】

前記 $\text{Y}_a \text{X}_b$ における b が2以上である請求項6に記載のナトリウム電池用負極の製造方法。

【請求項8】

前記 $\text{Y}_a \text{X}_b$ における Y が、 Sn である請求項6または7に記載のナトリウム電池用負極の製造方法。

【請求項9】

前記 $\text{Y}_a \text{X}_b$ における X が、 F および S の一方または両方である請求項6から8までのいずれかに記載のナトリウム電池用負極の製造方法。

【請求項10】

請求項1から5に記載のナトリウム二次電池を用いたことを特徴とする電気機器。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

(F) 下記の(1)～(3)の工程を経て上記(A)～(E)のいずれかの負極を得る

、ナトリウムイオン電池用負極の製造方法。

(1) $Y_a X_b$ [但し、 Y はSnまたはGeの一種または二種、 X はF、Cl、Br、I、O、S、SeおよびTeから選択される一種以上の元素、 a は1~2、 b は1~5]と、バインダとを含むスラリーを得る工程、

(2) 前記スラリーをアルミニウム集電体に塗布し、これに熱処理を行って負極前駆体を得る工程、および、

(3) 前記負極前駆体の活物質層上に金属ナトリウムを圧着した後、20~150の温度で1時間以上保持する熱処理を行う工程。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

(G) 前記 $Y_a X_b$ における b が2以上である上記(F)のナトリウム電池用負極の製造方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

(H) 前記 $Y_a X_b$ における Y が、Snである上記(F)または(G)のナトリウム電池用負極の製造方法。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

(I) 前記 $Y_a X_b$ における X が、FおよびSの一方または両方である上記(F)~(H)のいずれかのナトリウム電池用負極の製造方法。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

ナトリウムの吸蔵および放出が可能な負極活物質(Y)と、 $Na X$ は単に混ぜ合わせただけの状態で存在していることよりも、分子レベルで混合されていることが好ましい。

ここで、「 Y と $Na X$ が分子レベルで均一に混合されている」とは、 $Y_a X_b$ をナトリウム還元すると、 Y と $Na X$ に分解され、 Y と $Na X$ が均一に混合された状態を意味する。

Y と $Na X$ が分子レベルで均一に混合していることで、充放電による Y の膨張・収縮応力を効果的に緩和できる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

本発明に係るナトリウムイオン電池に用いられる負極は、例えば、下記の(1)～(3)の工程を経て製造することができる。

(1) $Y_a X_b$ 〔但し、YはSnまたはGeの一種または二種、XはF、Cl、Br、I、O、S、SeおよびTeから選択される一種以上の元素、aは1～2、bは1～5〕と、バインダとを含むスラリーを得る工程、

(2) 前記スラリーをアルミニウム集電体に塗布し、これに熱処理を行って負極前駆体を得る工程、および、

(3) 前記負極前駆体の活物質層上に金属ナトリウムを圧着した後、20～150の温度で1時間以上保持する熱処理を行う工程。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

ここで、 $Y_a X_b$ としては、初期の充電の過程で、上記のようなバッファ層のみに分解する化合物よりも、バッファ層に加えてナトリウムイオンを吸蔵・放出することができる物質に分解する化合物がより好ましい。このため、 $Y_a X_b$ としては、例えば、SnO、SnO₂、SnC₂O₄などの酸化物、SnS、SnS₂などのカルコゲン化合物、SnF₂、SnCl₂、SnI₂、SnI₄などのハロゲン化合物、SnSeなどのセレン化合物、SnTeなどのテルル化合物等が挙げられる。中でもSnのフッ化物および硫化物の一方または両方を用いるのが好ましい。また、bが大きいと、放電容量を大きくできるとともに、サイクル寿命を向上させることができる。よって、bは2以上とすることが好ましい。中でも、サイクル寿命が特に良好であるのは、SnS₂およびSnF₂である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

$Y_a X_b$ は、特に、Sn化合物であることが好ましい。具体的には、SnO、SnO₂、SnS、SnS₂、SnSe、SnSe₂、SnTe、SnTe₂、SnF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂、などが挙げられる。これは、初期の充電時にNa還元され、分子レベルで均一に混合した活物質(Y)とバッファ層(Na X)が構築され、さらにバッファ層(Na X)がイオン導電性に優れるため、サイクル寿命が良好であるという理由による。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

ここで、負極活物質前駆体として、 $Y_a X_b$ を用いた場合は、初期不可逆容量が大きくなるという問題がある。この初期不可逆容量が大きいと、全電池を作製しても正常に動作しないことがある。そのため、負極にはあらかじめナトリウムをドーブし、容量補償していることが好ましい。ナトリウムのドーブ方法としては、特に制限されないが、例えば、(i)負極集電体上の本発明の負極材料がない部分に金属ナトリウムを貼り付け、注液することでローカルセルを形成し、負極活物質中にナトリウムをドーブする方法、(ii)

本発明の負極材料上に蒸着やスパッタにより金属ナトリウムを成膜し、固相反応で本発明の負極材料中にナトリウムをドーピングする方法、(iii)電池構成前の負極に、電解液中で電気化学的にナトリウムをドーピングする方法、(iv)本発明で使用する複合粉末の作成の際に金属ナトリウムを加え混合処理することで、本発明の負極材料中にナトリウムをドーピングする方法、等の方法が挙げられる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

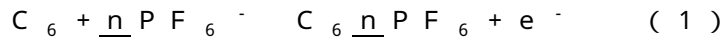
【補正方法】変更

【補正の内容】

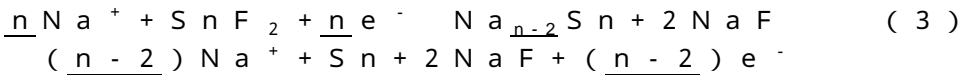
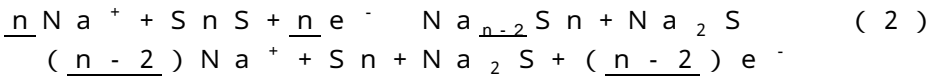
【0069】

上述の構造のナトリウム二次電池によれば、以下の化学式(1)~(3)に示す充放電反応により、二次電池として機能する。以下の化学式(1)は、正極としてグラファイトを用いた場合の、正極における充放電反応を示す。次に、化学式(2)および(3)は、本発明の負極の主な充放電反応を示す。

[正極]



[負極]



【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

【表 2】

表 2

区分	負極活物質 前躯体	負極 活物質	$\text{Na}_\alpha\text{X}_\beta$ の形態	T#	バインダ	活物質放電容量(mAh/g)			50cycle後の 容量維持率(%)		
						1cycle	10cycle	50cycle			
本発明例	11	SnO	<u>Sn</u>	<u>Na₂O</u>	0.500	PI	189	190	141	75	
	12	SnO ₂	<u>Sn</u>	<u>Na₂O</u>	0.667		142	141	128	90	
	13	SnS _{0.1}	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.091		495	111	30	6	
	14	SnS _{0.5}	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.333		447	439	315	71	
	15	SnS	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.500		400	402	378	95	
	16	SnS ₂	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.667		330	344	315	96	
	17	SnS ₃	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.750		279	283	224	80	
	18	SnF _{0.1}	<u>Sn</u>	<u>NaF</u>	0.091		227	239	31	14	
	19	SnF _{0.5}	<u>Sn</u>	<u>NaF</u>	0.333		202	232	83	41	
	20	SnF	<u>Sn</u>	<u>NaF</u>	0.500		182	220	60	33	
	21	SnF ₂	<u>Sn</u>	<u>NaF</u>	0.667		152	154	148	97	
	22	SnCl ₂	<u>Sn</u>	<u>NaCl</u>	0.667		42	47	38	91	
	23	SnI ₂	<u>Sn</u>	<u>NaI</u>	0.667		83	75	75	90	
	24	GeO	<u>Ge</u>	<u>Na₂O</u>	0.500		137	124	96	70	
	25	GeO ₂	<u>Ge</u>	<u>Na₂O</u>	0.667		78	73	62	80	
	26	SnS _{0.1}	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.091		PVdF	441	99	22	5
	27	SnS _{0.5}	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.333			405	119	20	5
	28	SnS	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.500			349	120	34	10
	29	SnS ₂	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.667			301	137	22	7
	30	SnS ₃	<u>Sn</u>	<u>Na₂S</u>	0.750			268	136	18	7

$$\#: T = M_B / (M_A + M_B)$$

M_A : 負極活物質のモル数 (mol)

M_B : $\text{Na}_\alpha\text{X}_\beta$ のモル数 (mol)

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 8】

【表 3】

表 3

区分	負極活物質 前駆体	負極 活物質	$\text{Na}_\alpha\text{X}_\beta$ の形態	T#	バインダ	活物質放電容量 (mAh/g)			50cycle後の容 量維持率 (%)	
						1cycle	10cycle	50cycle		
参考例	1	TiO ₂	Ti	Na_2O	0.667	PI	11	10	6	55
	2	NiO	Ni	Na_2O	0.500		11	10	7	64
	3	ZnO	Zn	Na_2O	0.500		11	10	7	64
	4	CuO	Cu	Na_2O	0.500		50	43	32	64
	5	SiO	Si	Na_2O	0.500		12	12	10	83
比較例	1	Sn	-	-	0	PI	508	68	18	3
	2	Ge	-	-	0		178	41	20	11
	3	グラファイト	-	-	0		0	0	0	0
	4	Zn	-	-	0		3	3	3	100
	5	In	-	-	0		7	6	6	86
	6	Ga	-	-	0		1	0	0	0
	7	Si	-	-	0		9	8	5	55

$$\# : T = M_B / (M_A + M_B)$$

M_A : 負極活物質のモル数 (mol)

M_B : $\text{Na}_\alpha\text{X}_\beta$ のモル数 (mol)