

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6466074号
(P6466074)

(45) 発行日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月18日(2019.1.18)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 10/054 (2010.01)

H O 1 M 10/054

C O 1 G 49/00 (2006.01)

C O 1 G 49/00

E

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2014-50203 (P2014-50203)
 (22) 出願日 平成26年3月13日 (2014. 3. 13)
 (65) 公開番号 特開2015-176662 (P2015-176662A)
 (43) 公開日 平成27年10月5日 (2015. 10. 5)
 審査請求日 平成29年3月10日 (2017. 3. 10)

(73) 特許権者 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 倉谷 健太郎
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立
 行政法人産業技術総合研究所関西センター
 内
 (72) 発明者 田淵 光春
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立
 行政法人産業技術総合研究所関西センター
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウムイオン二次電池用正極活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式： $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ （式中、Mは、平均価数が2.5～3.5の範囲にある一種又は二種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 0.35$ である）で表され、六方晶層状岩塩型構造の結晶構造を有し、且つ、Cu-K 線を用いたX線回折法により得られる回折角度 $2\theta = 16.3^\circ$ 付近の(003)面の回折ピークにおける半値幅が 0.13° 以下であるナトリウムフェライト系複合酸化物からなる、ナトリウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

x 値が $0.05 \leq x \leq 0.35$ である請求項 1 に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

(i) 水溶性鉄化合物、及び元素Mを含む化合物を含有する水溶液を加熱して水熱合成反応によって元素Mを含む Fe_3O_4 を得る工程、並びに

(ii) 工程(i)で得られた元素Mを含む Fe_3O_4 と水溶性ナトリウム化合物を混合して焼成する工程、

を含む請求項 1 又は 2 に記載されたナトリウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質を構成要素として含むナトリウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウムイオン二次電池用正極活物質、及びこれを用いるナトリウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータPCなどのポータブル電子機器用電源として、コバルト酸リチウムなどのリチウム含有遷移金属酸化物正極、炭素負極および非水系電解液を構成材料とするリチウムイオン二次電池が広く用いられており、近年では、電気自動車や風力・太陽光などの再生可能エネルギー貯蔵用電池としての用途が検討されている。このため、電池の大型化に伴う電荷担体であるリチウム資源確保や正極材料構成金属であるコバルト、ニッケル等の希少遷移金属資源確保の問題が懸念されている。

10

【0003】

これに対して、ナトリウムイオン二次電池は、ナトリウム含有遷移金属酸化物正極、難黒鉛化炭素負極および非水系電解液を主な構成材料とする電池系であり、電荷担体であるナトリウム資源がほぼ無尽蔵にあることから、車載用などの大型電池への適用が期待されている。ナトリウムイオン二次電池では、その構成部材の中で、特に、正極材料の性能（ナトリウム脱離・挿入電圧および脱離・挿入量）が、作動電圧、電池容量等の電池性能に深く関わるために、正極材料開発が最も重要な課題とされている。

【0004】

20

しかしながら、ナトリウムイオン二次電池は、ナトリウムの標準電極電位がリチウムに比べて0.3V高いために電池電圧がその分低くなるという欠点がある。さらにナトリウムイオンは、イオン体積、原子量がリチウムに比べて数倍程度大きいため、正極材料の高い放電電圧および充放電容量の確保がリチウムほど簡単ではないという問題がある。

【0005】

リチウムイオン二次電池においては、リチウムフェライト(LiFeO_2)は電気化学的にLi脱離・挿入が困難な正極材料と認知されているが、ナトリウムフェライト(NaFeO_2)については、特定の結晶構造を有する $-\text{NaFeO}_2$ 相が電気化学的にNa脱離・挿入が可能で、最も動作電圧の高い(3.3V)の正極材料となりうることが報告されている(非特許文献1、特許文献1等参照)。 $-\text{NaFeO}_2$ 相は、資源的に豊富な鉄資源を金属源として用いることから、有望な正極材料の一つと考えられるが、これまでは、充放電特性に優れた高結晶性の試料を得るための工業的製造プロセスの構築が困難と言われてきた。その原因としては、電気化学的なNaイオンの脱離・挿入が困難な $-\text{NaFeO}_2$ 相が750℃以上で安定な高温相として生じ、これがいったん生成すると、それ以下の温度に下げても試料中に残留する傾向があることが一因と考えられる。

30

【0006】

特許文献1は、 $-\text{NaFeO}_2$ 相を有する NaFeO_2 系材料の製造方法として、主にナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する混合物を、特定の雰囲気中に制御して加熱する方法を開示している。この方法で得られる複合酸化物は、非水電解質二次電池用正極材料として有用であるとされているが、本発明者の研究によれば、非水系二次電池の正極活物質として用いた場合に、放電容量が十分ではないことが明らかとなった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2005-317511号公報

【非特許文献1】第45回電池討論会講演要旨3B23、p.268 (2004)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、資

50

源として豊富な物質である鉄化合物、ナトリウム化合物等を原料として、工業的な製造方法として適した方法で得られるナトリウムフェライト系材料であって、ナトリウムイオン二次電池用正極活物質として用いた場合に、従来の材料として比較して優れた充放電性能を発揮し得る材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、原料として鉄化合物と特定の金属化合物を用い、これらの原料を水熱合成反応に供することによって、鉄の一部が他の金属元素で置換された Fe_3O_4 を得ることができ、更に、これをナトリウム化合物と混合して焼成する方法によれば、鉄の一部が平均価数2.5～3.5の範囲にある元素によって置換された高い結晶性を有するナトリウムフェライト(NaFeO_2)系複合酸化物を得ることができることを見出した。この方法で得られる生成物は、高い結晶性を有し、ナトリウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、充放電容量、初回充放電効率等の充放電性能やサイクル特性が良好で、高い体積エネルギー密度を有するものとなり、特に、無置換のナトリウムフェライト(NaFeO_2)系複合酸化物と比較した場合に、充放電容量が高く、サイクル特性も良好な正極活物質となることを見出した。

【0010】

本発明は、これらの知見に基づいて更に研究を重ねた結果、完成されたものである。

【0011】

即ち、本発明は、下記のナトリウム二次電池用正極活物質、該正極活物質の製造方法及びナトリウムイオン二次電池を提供するものである。

項1. 組成式： $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ （式中、Mは、平均価数が2.5～3.5の範囲にある一種又は二種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 0.4$ である）で表され、六方晶層状岩塩型構造の結晶構造を有するナトリウムフェライト系複合酸化物からなる、ナトリウムイオン二次電池用正極活物質。

項2. x値が0.05 ≤ x ≤ 0.4である上記項1に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質。

項3. Cu-K 線を用いたX線回折法により得られる回折角度 $2\theta = 16.3^\circ$ 付近の(003)面の回折ピークにおける半値幅が 0.13° 以下であるナトリウムフェライト系複合酸化物からなる、上記項1又は2に記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質。

項4. (i) 水溶性鉄化合物、及び元素Mを含む化合物を含有する水溶液を加熱して水熱合成反応によって元素Mを含む Fe_3O_4 を得る工程、並びに

(ii) 工程(i)で得られた元素Mを含む Fe_3O_4 と水溶性ナトリウム化合物を混合して焼成する工程、

を含む上記項1～3のいずれかに記載されたナトリウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

項5. 上記項1～3のいずれかに記載のナトリウムイオン二次電池用正極活物質を構成要素として含むナトリウムイオン二次電池。

【0012】

以下、本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質について具体的に説明する。

【0013】

本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質は、組成式： $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ （式中、Mは、平均価数が2.5～3.5の範囲にある一種又は二種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 0.4$ である）で表され、空間群

【0014】

【数1】

$R\bar{3}m$

【0015】

で表される六方晶層状岩塩型構造の結晶構造（以下、「 $R\bar{3}m$ 相」ということがある）を有す

る複合酸化物である。特に、後述する焼成工程における反応を十分に進行させることによって、Cu-K 線を用いたX線回折法により得られる回折角度 $2\theta = 16.3^\circ$ 付近の(003)面の回折ピークの半値幅が 0.13° 以下という非常に結晶性の高い複合酸化物とすることができる。

【0016】

このような特徴を有するナトリウムフェライト系複合酸化物は、従来知られているナトリウムフェライト系複合酸化物と比較して結晶性が高く、ナトリウムイオン二次電池用正極活物質として用いた場合に、高い放電容量、高い初回充放電効率等の優れた性能を発揮でき、サイクル特性も良好となる。

【0017】

上記組成式において、Mは、平均価数が $2.5 \sim 3.5$ の範囲の一種又は二種以上の元素を示す。具体的には、価数が $2.5 \sim 3.5$ の範囲にある元素であれば、一種単独で用いることができ、価数がこの範囲外の元素については、二種以上の元素の価数の平均値が $2.5 \sim 3.5$ の範囲となるように組み合わせ用いられればよい。Mの平均価数は、好ましくは、 $2.8 \sim 3.2$ であり、より好ましくは $2.9 \sim 3.1$ であり、特に好ましくは3である。Mの具体例としては、Al、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu等を挙げることができ、Al、Ti、Mn、Co、Ni等が好ましい。

【0018】

上記組成式におけるM元素導入量を表すxの値は、 $0 < x \leq 0.4$ の範囲であり、好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.4$ の範囲であり、より好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.35$ の範囲である。

【0019】

本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質は、平均価数が $2.5 \sim 3.5$ の範囲にある元素MをFeの一部の置換元素として含有することによって、元素Mを含まないナトリウムフェライト系複合酸化物と比較して、放電容量が高く、サイクル特性も良好となる。

【0020】

本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質では、上記した条件を満足する相の単相であることが好ましいが、これ以外の結晶相、例えば、斜方晶構造を有する -NaFeO_2 相(以下、単に「相」ということがある)や炭酸ナトリウム等が含まれていてもよい。これらの相以外の相については、複合酸化物全体を基準として、10重量%程度以下であることが好ましい。

【0021】

ナトリウムフェライト系複合酸化物の製造方法

上記した本願発明のナトリウム二次電池用正極活物質の有効成分である特定の条件を満足するナトリウムフェライト系複合酸化物は、例えば、下記の方法に従って、水熱合成反応によって、元素Mを含む Fe_3O_4 を得た後、ナトリウム化合物と混合して焼成する方法によって得ることができる。以下、この方法について具体的に説明する。

【0022】

(i) 水熱合成反応工程：

まず、水熱合成反応工程では、原料としては、鉄化合物、及び元素Mを含む化合物を用いる。更に、必要に応じて、鉄イオン価数を3価に安定化するための酸化剤を用いることができる。これらの化合物を含有する水溶液を加熱して水熱合成反応を行うことによって、目的とする、元素Mを含む Fe_3O_4 を得ることができる。加熱は、通常、密閉容器中で行えばよい。

【0023】

原料とする鉄化合物としては、特に限定されないが、酸化水酸化鉄(FeOOH)、酸化鉄(III)(Fe_2O_3)、マグネタイト(Fe_3O_4)、ウスタイト(FeO)、金属鉄、塩化鉄(IIまたはIII)、硝酸鉄(IIまたはIII)、硫酸鉄(IIまたはIII)などの鉄塩等を用いることができる。

【0024】

鉄塩を原料とする場合には、水熱合成反応前の原料混合時にアルカリとの急激な中和反

10

20

30

40

50

応を抑制するために、あらかじめ鉄塩を水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ溶液に徐々に添加し、形成された沈殿物を必要に応じて空気酸化など方法で熟成処理した後、濾過し、得られた沈殿物を原料として用いることが好ましい。

【0025】

また、金属鉄、マグネタイト、ウスタイトなどの鉄イオン価数が0価～2価の鉄化合物が原料に含まれる場合には、水熱合成反応時に鉄イオンの価数を3価に上げるために酸化剤（塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、過酸化水素等）を適量水熱反応時に加えることが好ましい。酸化剤の使用量については特に限定はないが、通常、鉄化合物1モルに対して、1～3モル程度とすることが好ましい。

【0026】

また、二価の鉄塩を用いる場合には、 NH_4Cl 、 NaOH 等を含む水溶液中で水熱処理して Fe_3O_4 を形成し、これを原料として用いてもよい。

【0027】

元素Mを含む化合物としては、鉄源と同様に特に限定されず、金属、酸化水酸化物（ MOOH ）、水酸化物、酸化物などを用いることができ、その他に、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の水溶性塩を用いることができる。水溶性塩を用いる場合には、鉄塩の場合と同様に、水熱合成反応前の原料混合時にアルカリとの急激な中和反応を抑制するため、鉄塩と共に水に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ溶液に徐々に添加して中和処理を行い、形成された沈殿物を必要に応じて空気酸化などの方法で熟成処理した後、濾過し、得られたFe-M沈殿物を水熱合成反応の原料として用いることが望ましい。

【0028】

原料として用いる水溶性鉄化合物、及び元素Mを含む化合物としては、無水物及び水和物のいずれを用いてもよく、それぞれの化合物は一種単独又は二種以上混合して用いることもできる。

【0029】

水熱合成反応に用いる水溶液中における水溶性鉄化合物と元素Mを含む化合物の濃度は、特に限定的ではないが、水溶性鉄化合物と元素Mを含む化合物の合計濃度として、 $10 \sim 100 \text{ mol/L}$ 程度であることが好ましく、 $20 \sim 60 \text{ mol/L}$ 程度であることがより好ましい。

【0030】

水溶性鉄化合物と元素Mを含む化合物の比率については、目的とする複合酸化物におけるFeとMの元素比と同様の比率とすればよい。

【0031】

水熱合成反応を行う際の水溶液のpHについては、通常、pH10程度以上とすることが好ましく、pH11程度以上とすることがより好ましい。上記したpH範囲に調製するためには、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物を用いればよい。

【0032】

水溶性鉄化合物、及び元素Mを含む化合物を含有する水溶液を加熱することによって、水熱合成反応を進行させることができる。水熱合成反応は、通常の水熱反応装置（例えば、市販のオートクレーブ）を用いて行うことができる。

【0033】

水熱合成反応の条件は、特に限定されるものではないが、通常 $105 \sim 300$ 程度、好ましくは $150 \sim 250$ 程度に加熱すればよい。加熱時間は、通常、 $0.5 \sim 150$ 時間程度とすればよく、 $10 \sim 100$ 時間程度とすることが好ましい。

【0034】

上記した方法で水熱合成反応を行った後、通常、原料化合物などの残存物を除去するために、反応生成物を洗浄する。洗浄には、例えば、水、水-アルコール、アセトンなどを用いることができる。次いで、生成物を濾過し、例えば、 80 以上の温度（通常は 100 程度）で乾燥することにより、Feの置換元素として元素Mを含む Fe_3O_4 を得ることができる。

【0035】

10

20

30

40

50

(ii) 焼成工程：

上記した方法で元素Mを含む Fe_3O_4 を得た後、ナトリウム化合物と混合して焼成することによって、目的とする組成式： $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ （式中、Mは、平均価数が2.5～3.5の範囲にある一種又は二種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 0.4$ である）で表される六方晶層状岩塩型構造の結晶構造を有する複合酸化物を得ることができる。

【0036】

ナトリウム化合物としては、特に限定されず、酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の水溶性ナトリウム塩、水酸化ナトリウム等を用いることができる。特に、反応性が良好であることから、 Na_2O_2 が好ましい。

【0037】

混合方法については特に限定はないが、焼成反応を効率良く進行させるためには、例えば、乳鉢などを用いて十分に混合することが好ましい。

【0038】

ナトリウム化合物の使用量については、未反応物や不純物の生成を抑制して、目的とする組成式： $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ で表される複合酸化物の収率を向上させるためには、Mを含む Fe_3O_4 における鉄と元素Mの合計モル数に対するナトリウム元素のモル比率である $\text{Na}/(\text{Fe} + \text{M})$ を0.9～1.1程度とすることが好ましく、0.95～1.05程度とすることがより好ましく、 $\text{Na}/(\text{Fe} + \text{M})$ を約1とすることが特に好ましい。

【0039】

焼成温度については、特に限定的はないが、700 程度以上とすることが好ましい。但し、元素Mの導入量を示すxの値が0.2未満の場合には、充放電に寄与しない 相（斜方晶）の生成を避けるために、730 程度以下とすることが好ましい。M元素導入量を表すxの値が0.2以上の場合には、焼成時に 相が生じ難いので、焼成温度を730 以上とすることができ、900 以上の焼成温度とすることも可能である。焼成温度を高くすることによって、該複合酸化物の結晶性がより良好となり、更に、タップ密度が向上して、高い体積エネルギー密度を有する複合酸化物とすることができる。

【0040】

焼成雰囲気については特に限定はなく、大気中、還元雰囲気中、酸化雰囲気中などの任意の雰囲気とすることができる。焼成時間についても特に限定はなく、例えば1～100時間程度とすることが好ましい。

【0041】

上記した条件の範囲内において、焼成温度を高くし、焼成時間を長くすることによって、目的とする組成式： $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ で表される複合酸化物の結晶性を向上させることができる。

【0042】

ナトリウムイオン二次電池用正極活物質

以上の方法によって、組成式： $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ （式中、Mは、平均価数が2.5～3.5の範囲にある一種又は二種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 0.4$ である）で表される六方晶層状岩塩型構造の結晶構造を有するナトリウムフェライト系複合酸化物を得ることができる。

【0043】

上記した水熱合成反応によって元素Mを含む Fe_3O_4 を得た後、ナトリウム化合物と混合し焼成して得られるナトリウムフェライト系複合酸化物は、結晶性が良好な複合酸化物であり、焼成工程において、焼成反応を十分に進行させることによって、X線回折法によって得られる（003）面からの回折ピークにおける半値幅が 0.13° 以下という結晶性の高い複合酸化物とすることができ、焼成反応を更に進行させた場合には半値幅が 0.12° 以下という非常に結晶性に優れた複合酸化物とすることもできる。

【0044】

該複合酸化物は、ナトリウムイオン二次電池用正極活物質として用いた場合に、放電容量を100mAh/g程度、又はこれを上回る高い値とすることが可能であり、優れた充放電性能

10

20

30

40

50

を有するものである。

【0045】

これに対して、原料化合物を直接焼成して得られる、ナトリウムフェライト系複合酸化物は、X線回折法によって得られる(003)面からの回折ピークにおける半値幅が 0.13° を上回る値となり、ナトリウムイオン二次電池の正極活物質として用いる場合に、十分な放電容量を得ることができず、充放電性能が劣るものとなる。

【0046】

上記したナトリウムフェライト系複合酸化物からなる正極活物質を用いるナトリウムイオン二次電池の構造については特に限定はなく、上記した複合酸化物を正極活物質として使用する他は、基本的な構造は、公知の非水系ナトリウムイオン二次電池と同様でよい。

10

【0047】

例えば、正極については、上記した複合酸化物を正極活物質として用い、更に、導電剤、バインダーなどを含む正極合剤をAl、Ni、ステンレスなどの正極集電体に担持させればよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどの炭素材料を用いることができる。

【0048】

負極としては、例えば、ナトリウム金属、ナトリウム合金、ナトリウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料などを活物質として用いることができる。これらの負極活物質についても、必要に応じて、導電剤、バインダーなどを用いて、Al、Cu、Ni、ステンレスなどからなる負極集電体に担持させればよい。

20

【0049】

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン、芳香族アラミドなどの材質からなり、多孔質膜、不織布、織布などの形態の材料を用いることができる。

【0050】

非水電解質の溶媒としては、カーボネート類、エーテル類、ニトリル類、含硫黄化合物等の非水系二次電池の溶媒として公知の溶媒を用いることができる。非水電解質として固体電解質を用いてもよく、固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などを例示できる。

30

【0051】

ナトリウムイオン二次電池の形状についても特に限定はなく、円筒型、角型などのいずれであってもよい。

【発明の効果】

【0052】

本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質を用いるナトリウムイオン二次電池は、従来の結晶性の低い複合酸化物を正極活物質として用いるナトリウムイオン二次電池と比較して、高い放電容量を有し、初回充放電効率が高く、サイクル特性も良好である。特に、元素Mを含有することによって、放電容量、サイクル特性などについて非常に優れた性能を発揮できる。

40

【0053】

従って、本発明のナトリウムイオン二次電池用正極活物質は、低コストの原料を用いて得ることができ、しかも優れた性能を有するナトリウム二次電池用正極活物質として有用性の高いものである。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】実施例1で得られた複合酸化物のX線回折図。

【図2】比較例1で得られた複合酸化物のX線回折図。

【図3】実施例1で得られた複合酸化物を正極活物質として、充電容量を100mAh/gに制限して10サイクルまでの充放電試験を行った充放電試験の結果を示す充放電曲線。矢印は、

50

サイクル経過に伴う曲線変化の傾向を示す。

【図4】比較例1で得られた複合酸化物を正極活物質として、充電容量を100mAh/gに制限して10サイクルまでの充放電試験を行った充放電試験の結果を示す充放電曲線。矢印は、サイクル経過に伴う曲線変化の傾向を示す。

【発明を実施するための形態】

【0055】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例のみには限定されない。

【0056】

実施例1

ガラスビーカーに44.48gの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.16mol)と11.24gの $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.04mol)を秤量し、蒸留水300mlを加え攪拌することにより完全に溶解させた。別のガラスビーカーに水酸化ナトリウム30gと塩化アンモニウム34.77gを秤量し、蒸留水300mlを加えて攪拌し完全に溶解させた。両者を混合し1時間攪拌した後に、混合物をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製ビーカーに入れ、これを水熱処理炉内に静置し、密閉後、220℃で20時間水熱処理を行った。水熱処理後、室温まで反応炉を冷却させてからPTFEビーカーを取り出し、蒸留水で洗浄し、濾過することによって過剰の水酸化ナトリウム等を除去し、100℃で乾燥させ、水熱処理物を得た。X線回折による定性分析により水熱処理物はFeの20モル%がCoで置換された Fe_3O_4 が主成分であり少量のCoFe合金を含むことがわかった。

【0057】

上記20%Co置換 Fe_3O_4 (0.386g)と和光純薬工業製の Na_2O_2 (0.195g)を、めのう乳鉢を用いてアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で10分間攪拌混合した。得られた混合物を金ルツボへ投入し、800℃で10時間、大気雰囲気下で焼成した。焼成後、粉碎処理を施し目的の複合酸化物を得た。

【0058】

得られた試料のX線パターン (図1) から、試料が六方晶層状岩塩型構造を有する $\text{Na}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ のみからなり、(003)面からの回折ピークの半値幅が 0.124° であることが確認できた。

【0059】

比較例1

蒸留水500mlに硝酸鉄(III)9水和物0.2mol (80.80g)を加えて良く攪拌して完全に溶解させた。別のビーカーに水酸化ナトリウム60gを蒸留水1リットルに溶解させた水酸化ナトリウム水溶液を調製した。その水酸化ナトリウム溶液に、数時間かけて徐々に硝酸鉄水溶液を滴下して沈殿物を作製した。得られた沈殿物を空気バブリング処理により一晩熟成後、濾過して溶媒を除去した。

【0060】

次いで、得られた熟成沈殿物をPTFE製ビーカーに採取し、水酸化ナトリウム270gと蒸留水100mlを加えて良く攪拌した。これを水熱反応炉内に静置し、密閉後、220℃で20時間水熱合成反応を行った。水熱合成反応後、室温まで反応炉を冷却させてからPTFEビーカーを取り出し、1リットルのエタノールで洗浄および濾過することによって過剰の水酸化ナトリウムを除去し、100℃で乾燥させることによって、目的とするナトリウムフェライト系複合酸化物を得た。

【0061】

得られた試料のXRD回折図を図2に示す。図2のXRDパターンから、試料が六方晶層状岩塩型構造を有する NaFeO_2 98重量%と炭酸ナトリウム2重量%からなり、(003)面からの回折ピークの半値幅が 0.119° であることが確認できた。

【0062】

充放電試験

実施例1で得られたCoを含有するナトリウムフェライト系複合酸化物と比較例1で得られたCoを含まないナトリウムフェライト系複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用いて

10

20

30

40

50

二極式セルを作製し、規制充電電位を 4 . 5 V、規制充電容量を100mAh/gという高い値として下記の条件で充放電試験を行った。

【 0 0 6 3 】

容量規制充放電試験条件

正極：活物質：ケッチェンブラック（KB）：ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（重量比）= 84:8:8を混合して、Alメッシュ上に圧着。

負極：金属ナトリウム。

電解液：NaPF₆をエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒中に 1 . 0 mol/Lの濃度で溶解させたもの。

試験温度：30 。

電流密度（活物質あたり）：20 mA/g

規制充電容量：100 mAh/g

規制充電電位：4 . 5 V

放電電位：1 . 0 V

【 0 0 6 4 】

上記充放電試験の結果の中で、実施例1で得られたCoを含有するナトリウムフェライト系複合酸化物（ $\text{-Na(Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{)O}_2$ ）を正極活物質とした場合の結果を図3に示し、比較例1で得られたCoを含まないナトリウムフェライト系複合酸化物（ -NaFeO_2 ）を正極活物質とした場合の結果を図4に示す。

【 0 0 6 5 】

図3に示す通り、実施例1で得られたCoを含有するナトリウムフェライト系複合酸化物を用いた場合には、放電容量は90mAh/g以上であり、10サイクル後もほとんど容量が低下しておらず、放電曲線もほとんど変化していないことが確認できた。

【 0 0 6 6 】

これに対して、比較例1で得られたCoで置換していないNaFeO₂を用いた場合には、図4に示す通り、10サイクル後に約60mAh/gまで低下し、充放電曲線が大きく変化した。

【 0 0 6 7 】

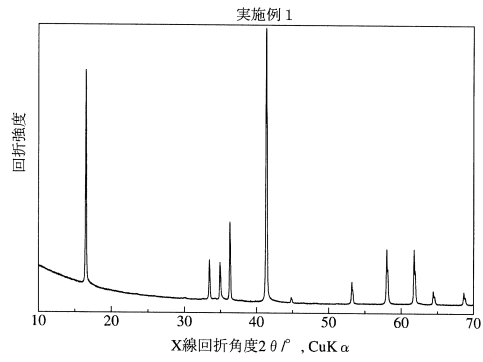
これらの結果から、20%Co置換したNa(Fe_{0.8}Co_{0.2})O₂を正極活物質とした場合には、無置換のNaFeO₂と比較して、規制充電電位が4 . 5 V、規制充電容量が100mAh/gという高い値の場合であっても良好なサイクル特性を示し、優れたサイクル特性を有することが確認できた。

10

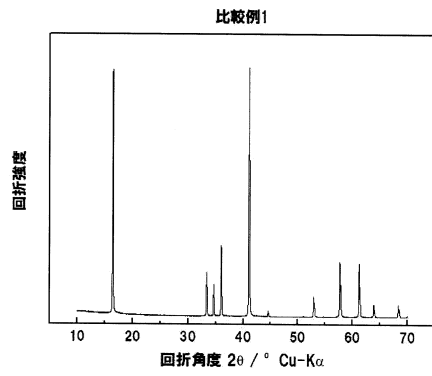
20

30

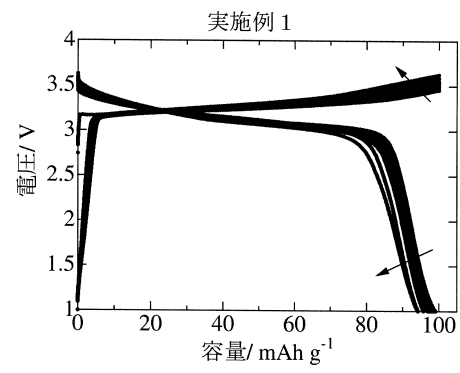
【図 1】



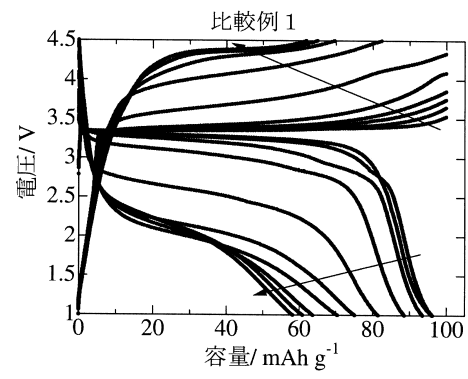
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 清林 哲

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

審査官 菊地 リチャード平八郎

(56)参考文献 国際公開第2011/129419(WO, A1)

特開2010-080424(JP, A)

特開2012-169160(JP, A)

特開2008-159495(JP, A)

特表2008-519136(JP, A)

特開2005-317511(JP, A)

特開2009-129741(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M 10/054

C01G 49/00