

(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
2010 年 4 月 29 日(29.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/047359 A1

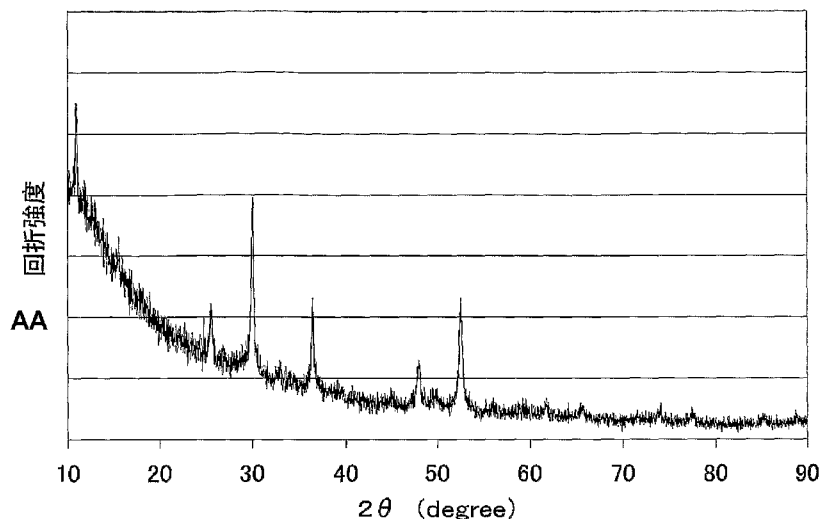
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068152
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 15 日(15.10.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-272783 2008 年 10 月 23 日(23.10.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ピテルセドリック(PITTELOUD, Cedric) [CH/JP]; 〒3050031 茨城県つくば市吾妻 4-1 5-5-2 0 2
- Ibaraki (JP). 久世 智 (KUZE, Satoru) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園 2-1 3-1-1-1 0 1 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SODIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ナトリウム二次電池

図 1



AA DIFFRACTION INTENSITY

(57) Abstract: Disclosed is a sodium secondary battery. The sodium secondary battery comprises a first electrode, a second electrode and a nonaqueous electrolyte solution, and the first electrode contains a compound represented by formula (I) which can be doped and dedoped with a sodium ion. M_3Z_4 (I) In the formula, M represents one or more elements selected from the group consisting of transition metal elements, and Z represents one or more elements selected from the group consisting of group 16 elements of the IUPAC periodic table.

(57) 要約: 本発明はナトリウム二次電池を提供する。ナトリウム二次電池は、第 1 電極、第 2 電極および非水電解液を備え、第 1 電極がナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることのできる式 (I) で表される化合物を含む。 M_3Z_4 (I) ここで、M は遷移金属元素からなる群より選ばれる 1 種以上を表し、Z は IUPAC 周期表の第 16 族元素からなる群より選ばれる 1 種以上を表す。

WO 2010/047359 A1



(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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

ナトリウム二次電池

5 技術分野

本発明は、ナトリウム二次電池に関する。

背景技術

ナトリウム二次電池は、正極、負極および非水電解液を有する二次電池である。二次電池としては、リチウム二次電池が代表的であり、携帯電話やノートパソコンなどの小型電源として既に実用化され、さらに、電気自動車、ハイブリッド自動車等の自動車用電源や分散型電力貯蔵用電源等の大型電源として使用可能であることから、その需要は増大しつつある。しかしながら、リチウム二次電池において、それを構成する材料の製造には、リチウム等の稀少金属元素を含有する原料を多く使用し、大型電源の需要の増大に対応するための前記原料の供給が懸念されている。

これに対し、上記の供給懸念を解決することのできる二次電池として、ナトリウム二次電池の検討がなされている。ナトリウム二次電池において、その材料には供給量が豊富でしかも安価な原料を用いることができ、これを実用化することにより、大型電源を大量に供給可能になるものと期待されている。

そして、従来のナトリウム二次電池としては、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ；エレクトロケミカル・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Electrochemical Society；Electrochemical Science and Technology）、米国、1980年、第127巻、第2097～2099頁に、正極材料として TiS_2 を、負極材料としてナトリウム金属を用いたナトリウム二次電池が具体的に記載されている。

発明の開示

しかしながら、上記のナトリウム二次電池は、放電容量が十分とはいえない。本発明の目的は、より大きな放電容量を与えるナトリウム二次電池を提供することにある。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ね、本発明に至った。すなわち、

5 本発明は、＜１＞～＜４＞を提供する。

＜１＞第１電極、第２電極および非水電解液を備え、第１電極がナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピングすることのできる式（Ⅰ）で表される化合物を含むナトリウム二次電池。



10 ここで、Mは遷移金属元素からなる群より選ばれる１種以上を表し、ZはIUPAC周期表の第１６族元素からなる群より選ばれる１種以上を表す。

＜２＞ZがSを含む＜１＞記載のナトリウム二次電池。

＜３＞MがFeを含む＜１＞または＜２＞記載のナトリウム二次電池。

＜４＞第２電極が、ナトリウム金属またはナトリウム合金を含む＜１＞～＜３＞のいずれ
15 かに記載のナトリウム二次電池。

図面の簡単な説明

図１は、電極活物質１の粉末X線回折図形である。

図２は、電極活物質１のSEM写真である。

20 図３は、電極活物質２の粉末X線回折図形である。

図４は、電極活物質２のSEM写真である。

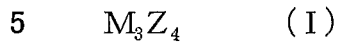
発明を実施するための形態

＜ナトリウム二次電池＞

25 本発明のナトリウム二次電池は、第１電極、第２電極および非水電解液を備える。

<第1電極>

第1電極は、ナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピングすることのできる式(I)で表される化合物を含む。



ここで、Mは遷移金属元素からなる群より選ばれる1種以上を表し、ZはIUPAC周期表の第16族元素からなる群より選ばれる1種以上を表す。この化合物は、ナトリウム二次電池の電極活物質として作用し、通常、第1電極は、正極として作用する。式(I)において、M:Zのモル比(原子比)は3:4である。Mは、遷移金属元素からなる群より

- 10 選ばれる1種以上を表し、具体的には、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)およびチタン(Ti)からなる群より選ばれる1種以上を挙げることができる。より高い放電容量と遷移金属元素の入手容易性の観点から、Mは、Fe、MnおよびNiから選ばれる1種以上を含むことが好ましく、より好ましくは、Feを含むことである。また、Zは、IUPAC周期表の第16族元素からなる群より選ばれる1
- 15 種以上を表し、具体的には、酸素(O)、硫黄(S)、セレン(Se)およびテルル(Te)からなる群より選ばれる1種以上を挙げることができる。放電容量をより高くするため、Sを含むことが好ましい。これらの中でも、特に好ましいのは、MがFeであり、かつZがSである。

Mが1種である式(I)で表される化合物は、例えば、

- 20 Fe_3S_4 、 Mn_3S_4 、 Ni_3S_4 、 Co_3S_4 、 Ti_3S_4 、
 Fe_3Se_4 、 Mn_3Se_4 、 Ni_3Se_4 、 Co_3Se_4 、 Ti_3Se_4 、および
 Fe_3Te_4 、 Mn_3Te_4 、 Ni_3Te_4 、 Co_3Te_4 、 Ti_3Te_4 であり、

Mが2種である式(I)で表される化合物は、例えば、

- (Fe, Mn) $_3S_4$ 、(Fe, Ni) $_3S_4$ 、(Fe, Co) $_3S_4$ 、(Fe, Ti) $_3S_4$ 、
 25 (Mn, Ni) $_3S_4$ 、(Mn, Co) $_3S_4$ 、(Mn, Ti) $_3S_4$ 、

- (Ni, Co)₃S₄、(Ni, Ti)₃S₄、
 (Co, Ti)₃S₄、
 (Fe, Mn)₃Se₄、(Fe, Ni)₃Se₄、(Fe, Co)₃Se₄、(Fe, T
 i)₃Se₄、
 5 (Mn, Ni)₃Se₄、(Mn, Co)₃Se₄、(Mn, Ti)₃Se₄、
 (Ni, Co)₃Se₄、(Ni, Ti)₃Se₄、
 (Co, Ti)₃Se₄、
 (Fe, Mn)₃Te₄、(Fe, Ni)₃Te₄、(Fe, Co)₃Te₄、(Fe, T
 i)₃Te₄、
 10 (Mn, Ni)₃Te₄、(Mn, Co)₃Te₄、(Mn, Ti)₃Te₄、
 (Ni, Co)₃Te₄、(Ni, Ti)₃Te₄、および
 (Co, Ti)₃Te₄である。

式(I)で表される化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で、Mの一部が、Mを構成する遷移金属元素以外の金属元素で置換されていてもよい。

- 15 また、式(I)で表される化合物は、通常、粒状であり、その形状は、例えば、球状、板状であり、電極の製造のしやすさの観点で、好ましくは球状である。化合物は、粒径が通常約10nm～約100μmである。

<第1電極におけるM₃Z₄の製造方法>

- 20 M₃Z₄を製造する方法としては、例えば、M₃Z₄の前駆体を加熱する工程を含む製造方法が挙げられる。M₃Z₄の前駆体としては、例えば、M含有原料とZ含有原料とを所定の組成となるように秤量し混合して得られる混合物を挙げられる。好ましい組成の一つであるFe₃S₄で表される遷移金属カルコゲン化合物は、金属Fe粉末および硫黄粉末の各原料を、Fe:Sのモル比(原子比)が3:4となるように秤量し、それらを混合し、得ら
 25 れた混合物を加熱することによって製造することができる。

M含有原料は、Mの金属や、Mの酸化物、Mの化合物（例えば水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩等）などである。Z含有原料は、Z単体、もしくはZ化合物などである。Mの硫酸塩などは、 M_3Z_4 の前駆体として用いることもできる。M含有原料およびZ含有原料の混合には、ボールミル、V型混合機、攪拌機等、工業的に通常用い

5 られている装置を用いればよく、乾式混合、湿式混合のいずれによってもよい。

M_3Z_4 前駆体を加熱する条件は、Mの種類、Zの種類によるが、例えば、温度：200℃～1500℃、時間：0.5時間～100時間である。 M_3Z_4 前駆体は、加熱前に、加熱温度より低い温度で予備加熱してもよい。また、予備加熱後に粉碎を行ってもよい。

加熱雰囲気としては、例えば、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気である。ZがSである

10 場合には、加熱雰囲気は、例えば、硫化水素、二硫化炭素等の雰囲気であってもよい。この場合には、前駆体におけるZ含有原料を必要としないこともある。予備加熱雰囲気は、不活性ガス雰囲気、酸化性雰囲気または還元性雰囲気のいずれでもよい。

M含有原料として、Mのフッ化物、塩化物等を用いて、生成する M_3Z_4 の結晶性を高めることおよび／または平均粒径を大きくすることができる。また、この目的に関して、前

15 駆体に、適量のフラックスを添加してもよい。フラックスとしては、例えば前記のフッ化物、塩化物のほか、 NH_4Cl 、 NH_4I などを挙げることもできる。

ZがSである場合には、 M_3S_4 を製造する好適な方法として、Mの塩化物およびチオ尿素を用いて、これらを所定の組成となるように秤量し、多価アルコール中で、Mの塩化物とチオ尿素とを接触させて析出物を得て、析出物を液相から分離し乾燥することによって、

20 製造する方法を挙げることもできる。この製造方法において、析出物を得るために、Mの塩化物とチオ尿素とが溶解した多価アルコール溶液を、40℃～200℃の温度範囲、0.5時間～100時間の条件で加熱してもよいし、攪拌を行ってもよい。好ましい組成の一つである Fe_3S_4 で表される化合物を得る場合には、例えば、Mの塩化物としての塩化鉄（III）六水和物（ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ）、チオ尿素（ $(NH_2)_2CS$ ）の各原料を、Fe：Sのモル比（原子比）が3：4となるように秤量し、これらをエチレングリコールに

25

加え、混合して得られる溶液を、 180°C で2時間保持することによって析出物を得て、ろ過、ロータリーエバポレータ等の固液分離により析出物を回収して、製造することができる。この方法は、高温に加熱する工程も必要とせず有用である。上記において、塩化鉄(Ⅲ)六水和物にかえて、塩化鉄(Ⅱ)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を用いても、 Fe_3S_4 を製造することができる。Mの塩化物(ここで、MはFeである。)において、Feの価数が三価(例えば、塩化鉄(Ⅲ)六水和物)である場合には、得られる Fe_3S_4 の粒子の形状は球状になる傾向にあり、Feの価数が二価(塩化鉄(Ⅱ)四水和物)である場合には、得られる Fe_3S_4 の粒子の形状は板状になる傾向にある。

多価アルコールとしては、1, 2-エタングリコール(エチレングリコール)、1, 2-プロパングリコール(プロピレングリコール)、2, 2'-オキシジエタノール(ジエチレングリコール)などの2価アルコール(グリコール類)；1, 2, 3-プロパントリオールなどの3価アルコール(グリセロール類)などを挙げることができる。入手容易性の観点では、2価アルコールが好ましく、より好ましくはエチレングリコールである。

多価アルコール中で、Mの塩化物とチオ尿素とを接触させて析出物を得る際の雰囲気としては、不活性雰囲気、酸化性雰囲気または還元性雰囲気のいずれでもよい。ZがSである場合には、 M_3S_4 の収量を高めるため、不活性雰囲気が好ましい。例えば、不活性雰囲気とするには、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いればよい。

上記の M_3Z_4 や、 M_3Z_4 の前駆体、M含有原料、Z含有原料について、随意にボールミルやジェットミル等を用いた粉碎、洗浄、分級等を行って、粒度、結晶純度を調節することが好ましいことがある。加熱を2回以上行ってもよい。また、 M_3Z_4 の粒子表面をSi、Al、Ti、Y等を含む無機物質で被覆する等の表面処理を施してもよい。

<第1電極の製造方法>

第1電極は、 M_3Z_4 、導電材およびバインダーを含む電極合剤を、集電体に担持させて製造することができる。

導電材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（以下では「PVDF」としても言及する）、ポリテトラフルオロエチレン、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂；ならびにポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂等を挙げることができる。集電体としては、Al、Ni、ステンレス鋼などを用いることができる。

- 集電体に電極合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、電極合剤について有機溶媒等を用いてペースト化し、集電体上に塗工し、乾燥後プレスするなどして固着する方法等が挙げられる。ペースト化する場合、 M_3Z_4 、導電材、バインダーおよび有機溶媒からなるスラリーを調製する。有機溶媒としては、N，N-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系；エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のエーテル系；メチルエチルケトン等のケトン系；酢酸メチル等のエステル系；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。電極合剤を集電体へ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、静電スプレー法等が挙げられる。

<非水電解液>

- 20 非水電解液は、通常、有機溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

電解質としては、例えば $NaClO_4$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaAsF_6$ 、 $NaSbF_6$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaN(SO_2CF_3)_2$ 、低級脂肪族カルボン酸ナトリウム塩、 $NaAlCl_4$ などが挙げられ、これらを2種以上混合して使用してもよい。これらの中でもフッ素を含む $NaPF_6$ 、 $NaAsF_6$ 、 $NaSbF_6$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaCF_3SO_3$ および $NaN(SO_2CF_3)_2$ からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

- 有機溶媒としては、例えば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、4-トリフルオロメチルー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）エタンなどのカーボネート類；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などのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチルー2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物；または上記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものが挙げられる。これらの有機溶媒を、2種以上を混合して使用してもよい。

- 非水電解液における電解質の濃度は、通常、約0.1モル/L～約2モル/Lであり、好ましくは、約0.3モル/L～約1.5モル/Lである。

<第2電極>

- 第2電極は、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることができる材料を含む。第2電極としては、ナトリウムを含有する活物質を含む電極合剤を集電体に担持したもの、ナトリウム金属またはナトリウム合金などを挙げることができる。ナトリウム合金におけるナトリウム以外の金属元素としては、例えば、Pb、Sn、Geなどを挙げることができる。第2電極としては、ナトリウム金属またはナトリウム合金が好ましく用いられ、この場合、第2電極は、ナトリウム二次電池における負極として作用する。

- <第2電極の製造方法>

第2電極は、上記の電極合剤を、集電体に担持させて製造することができる。集電体としては、Al、Cu、Ni、ステンレス鋼などを挙げることができる。集電体に電極合剤を担持させる方法は、第1電極の場合と同様であり、加圧成型する方法、ペースト化して集電体上に塗工し、乾燥後にプレスするなどして固着する方法等が挙げられる。また、ナトリウム金属またはナトリウム合金のシートをそのまま第2電極として用いることもできるし、シートを集電体に積層して用いてもよい。

<セパレータ>

ナトリウム二次電池は、通常、セパレータを更に有する。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、含窒素芳香族重合体などの材料からなる、多孔質フィルム、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材料を2種以上用いた単層または積層セパレータとしてもよい。セパレータとしては、例えば特開2000-30686号公報、特開平10-324758号公報等に記載のセパレータを挙げることができる。セパレータの厚みは、電池の体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるという点で、機械的強度が保たれる限り薄いほど好ましい。セパレータの厚みは一般に、5～200 μm 程度が好ましく、より好ましくは5～40 μm 程度である。セパレータは、イオン透過性との観点から、ガーレー法による透気度において、透気度が50～300秒/100ccであることが好ましく、50～200秒/100ccであることがさらに好ましい。また、セパレータの空孔率は、通常30～80体積%、好ましくは40～70体積%である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

<ナトリウム二次電池の製造方法>

ナトリウム二次電池がセパレータを有する場合には、例えば、上述の第1電極、セパレータおよび第2電極をこの順に積層および必要に応じて巻回することによって電極群を得、

この電極群を電池缶等の電池ケース内に収納し、非水電解液を電極群に含浸させることによって、製造することができる。

- 電極群の形状としては例えば、この電極群を巻回の軸と垂直方向に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形等となるような形状を挙げることができる。また、二次電池の形状としては、例えば、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

上述のナトリウム二次電池は、より大きな放電容量を与え、さらには、充放電を繰り返した際の容量低下を抑制されたサイクル性に優れる二次電池である。

10 実施例

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものでもない。充放電試験用の電極および二次電池の製造方法を以下に示す。

(1) 第1電極（正極）の製造

- 15 電極活物質 (M_3Z_4)、導電材（アセチレンブラック、電気化学工業株式会社製）およびバインダーPVDF（株式会社クレハ製、PolyVinylideneDifluoride Pol y f l o n）を、 M_3Z_4 ：導電材：バインダー＝89：9：2（重量比）の組成となるようにそれぞれ秤量した。

- 20 まず、 M_3Z_4 と導電材をメノウ乳鉢で十分に混合して混合物を得た。この混合物に、N-メチル-2-ピロリドン（NMP：東京化成工業株式会社製）を適量加え、さらにバインダーを加えて引き続き均一になるように混合して、薄く延ばし、シート化した。得られたシートをコルクローラーで直径1.0 cmに打ち抜いた後、集電体であるステンレス鋼メッシュにハンドプレスにて十分に圧着し、さらに乾燥機に入れ、十分に乾燥して第1電極（正極）を得た。

(2) ナトリウム二次電池の製造

- 第1電極（正極）と、それ以外の部材としては、セパレータとしてポリプロピレン多孔質フィルム（厚み $20\mu\text{m}$ ）、第2電極（負極）として金属ナトリウム（アルドリッチ社製）、非水電解液として 1M の NaClO_4 /プロピレンカーボネートを用いて、ナトリウム二次電池を製造した。すなわち、コインセル（宝泉株式会社製）の下側パーツの窪みに、第1電極をステンレス鋼メッシュが下側に向くように（電極活物質が上側を向くように）置き、その上にセパレータを置き、非水電解液をピペットで 0.2mL 注入した。さらに、第2電極（負極）と中蓋とを組み合わせ、ガスケットを介して上側パーツで蓋をし、かしめ機でかしめてナトリウム二次電池を製造した。なお、電池の組み立てはアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

比較例1 (TiS_2)

- 第1電極（正極）における電極活物質として、 TiS_2 （Alfa Aesar社製）を用いた以外は、上記と同じ方法により、第1電極（正極）、ナトリウム二次電池R1を製造し、以下の条件で定電流充放電試験を実施した。

充放電条件：

レストポテンシャルから 1.0V まで 0.2mA cm^{-2} でCC（コンスタントカレント：定電流）放電を行った。次に、充電は、放電速度と同じ速度で、CC充電を行い、電圧 2.5V でカットオフした。

- 1サイクル目の放電容量を 100 とした。以下、ナトリウム二次電池における放電容量は、ナトリウム二次電池R1の1サイクル目の放電容量を 100 とした相対放電容量として示した。

次サイクル以降の放電および充電も、上記充放電速度と同じ 0.2mA cm^{-2} で行い、1サイクル目と同様に、放電電圧 1.0V 、充電電圧 2.5V でカットオフした。3サイ

クル目の相対放電容量は67であり、1サイクル目に対する3サイクル目の放電容量維持率は67%となった。

実施例1 (Fe_3S_4)

5 (1) Fe_3S_4 の製造

金属含有化合物としての、塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)およびチオ尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$)の各原料を、 $\text{Fe}:\text{S}$ のモル比(原子比)が3:4となるように秤量し、これらをエチレングリコールに加え、混合して得られる溶液を、窒素雰囲気下において180°Cで2時間保持することによって析出物を得て、ロータリーエバポレータを用いてエチレングリコールを分離することによって、電極活物質1(Fe_3S_4)を得た。

10 電極活物質1の粉末X線回折図形を図1に示し、SEM写真を図2に示す。図2には、電極活物質1は板状粒子を含むことが示されている。なお、粉末X線回折測定は、粉末X線回折測定装置(株式会社パナリティカル製X'Pert PRO MPD型)を用いて行った。測定は、活物質を専用の基板に充填し、 $\text{CuK}\alpha$ 線源を用いて、回折角 $2\theta = 1$

15 $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にて行った。また、SEM観察には、走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製、JSM-5500型)を用いた。

(2) ナトリウム二次電池の正極活物質としての充放電性能評価

電極活物質1(Fe_3S_4)を用いて、上記の方法により、第1電極(正極)、ナトリウム二次電池E1を製造し、比較例1の場合と同様の条件で、定電流充放電試験を実施した。

20 このナトリウム二次電池E1の1サイクル目の相対放電容量は110であった。

次サイクル以降の放電および充電も、比較例1と同様の条件で行ったところ、3サイクル目の相対放電容量は94であり、1サイクル目に対する3サイクル目の放電容量維持率は86%となった。

実施例 2 (Fe_3S_4)

(1) 複合金属酸化物の製造

金属含有化合物としての、塩化鉄 (I I I) 六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) およびチオ尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) の各原料を、 $\text{Fe} : \text{S}$ のモル比 (原子比) が 3 : 4 となるように秤量し、これらをエチレングリコールに加え、混合して得られる溶液を、窒素雰囲気下において 180°C で 2 時間保持することによって析出物を得て、ロータリーエバポレータを用いてエチレングリコールを分離することによって、電極活物質 2 (Fe_3S_4) を得た。電極活物質 2 の粉末 X 線回折図形を図 3 に示し、SEM 写真を図 4 に示す。図 4 には、電極活物質 2 は球状粒子からなることが示されている。

10

(2) ナトリウム二次電池の正極活物質としての充放電性能評価

電極活物質 2 (Fe_3S_4) を用いて、上記の方法により、第 1 電極 (正極)、ナトリウム二次電池 E 2 を製造し、比較例 1 の場合と同様の条件で、定電流充放電試験を実施した。このナトリウム二次電池 E 2 の 1 サイクル目の相対放電容量は 126 であった。

15 次サイクル以降の放電および充電も、比較例 1 と同様の条件で行ったところ、3 サイクル目の相対放電容量は 94 であり、1 サイクル目に対する 3 サイクル目の放電容量維持率は 75% となった。

第 1 電極が Fe_3S_4 であるナトリウム二次電池を説明したが、第 1 電極が他の化合物 (例えば、 Mn_3S_4 、 Ni_3S_4 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Ti})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Mn}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Mn}, \text{Ti})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{S}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Ti})_3\text{S}_4$) あるナトリウム二次電池についても Fe_3S_4 と場合と同様に製造することができ、得られるナトリウム二次電池はより大きな放電容量を有する。

25 産業上の利用可能性

本発明によれば、より大きな放電容量を与えるナトリウム二次電池を提供することができ、さらには、充放電を繰り返した際の容量低下を抑制することも可能である。しかも、リチウムの使用量を減少させ、安価な材料を用いて構成することができる。

請求の範囲

1. 第1電極、第2電極および非水電解液を備え、第1電極がナトリウムイオンをドー
 プかつ脱ドーピングすることのできる式 (I) で表される化合物を含むナトリウム二次電
 5 池。



ここで、Mは遷移金属元素からなる群より選ばれる1種以上を表し、ZはIUPAC
 周期表の第16族元素からなる群より選ばれる1種以上を表す。

2. ZがSを含む請求項1記載のナトリウム二次電池。
- 10 3. MがFeを含む請求項1または2記載のナトリウム二次電池。
4. 第2電極が、ナトリウム金属またはナトリウム合金を含む請求項1～3のいずれか
 に記載のナトリウム二次電池。

図 1

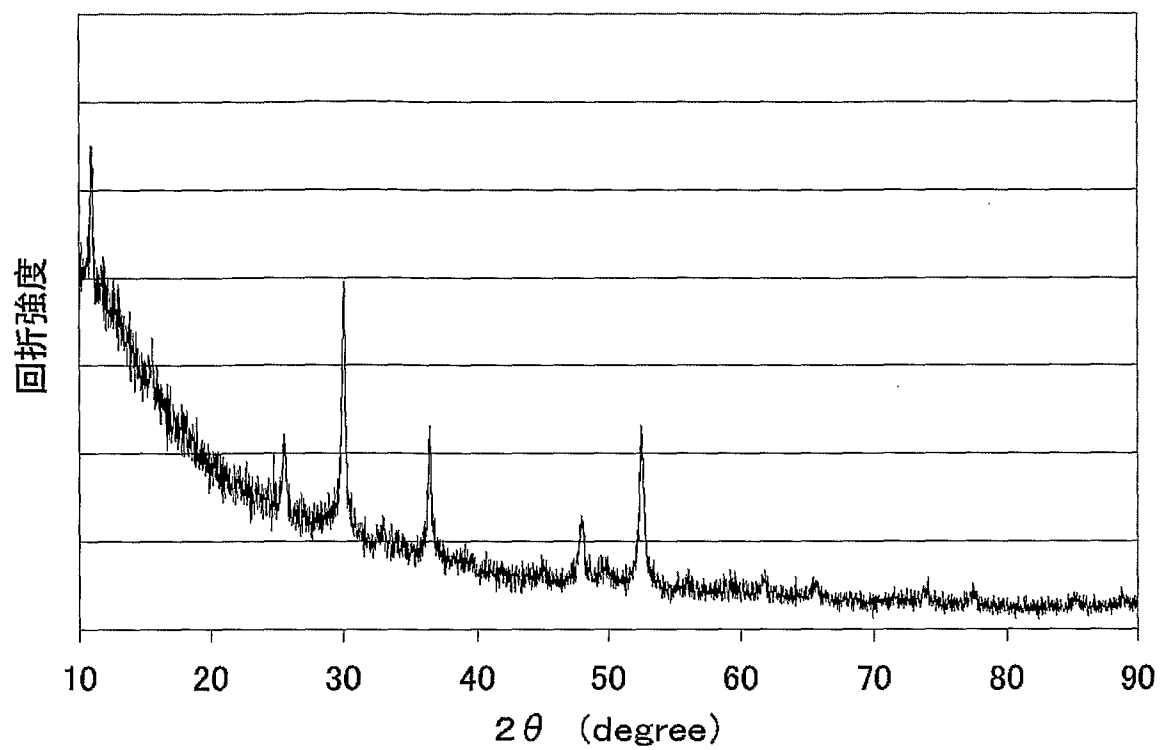


図 2

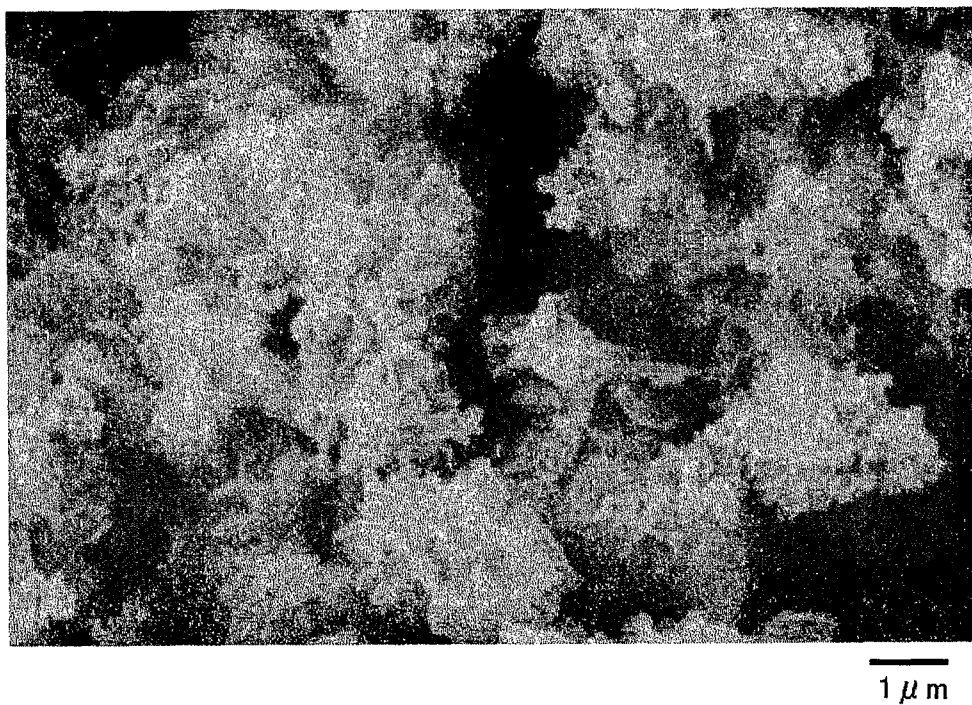


図 3

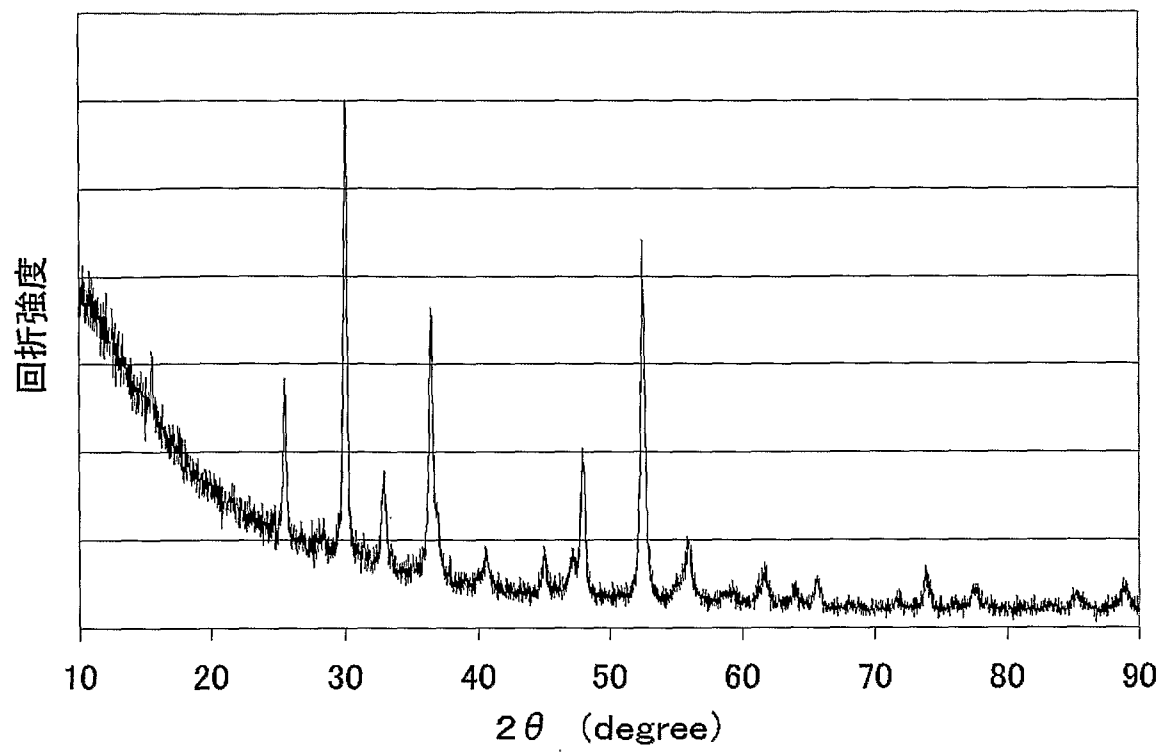
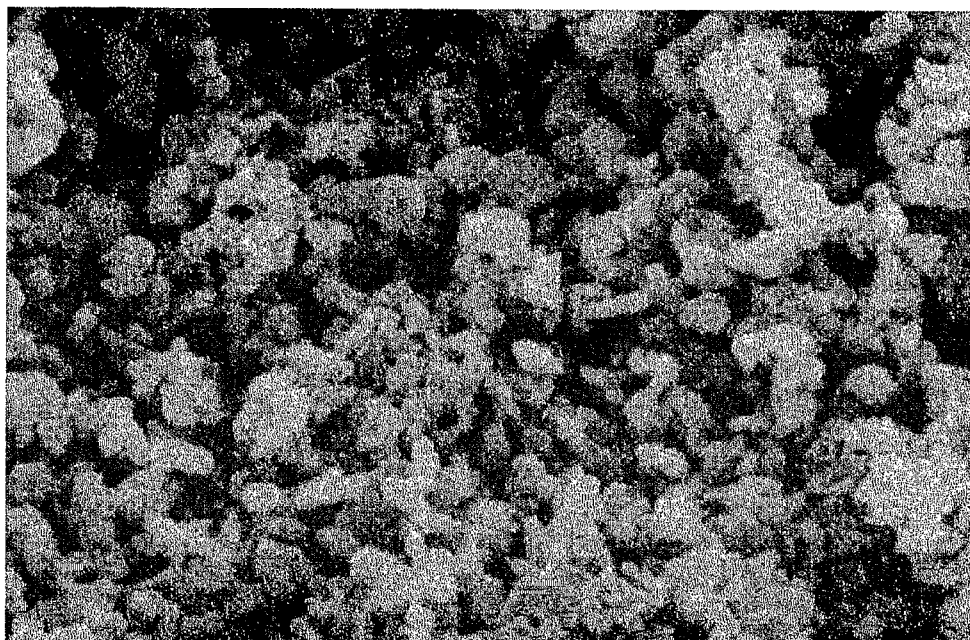


図 4



1 μ m

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/40(2006.01) i, H01M4/40(2006.01) i, H01M4/58(2006.01) 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)

H01M10/40, H01M4/40, H01M4/58

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
Y	US 4136233 A (Electrochimica Corp.), 23 January 1979 (23.01.1979), entire text (Family: none)	1-4
Y	Gerald H. Newman, Ambient Temperature Cycling of an Na-TiS ₂ Cell, Journal of Electrochemical Society, 1980.10, vol.127, 2097-2099	1-4
A	JP 2004-207210 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), claims 9, 12; paragraphs [0005], [0011] (Family: none)	1-4

☐

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

14 December, 2009 (14.12.09)

Date of mailing of the international search report

28 December, 2009 (28.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/40 (2006.01)i, H01M4/40 (2006.01)i, H01M4/58 (2006.01)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. H01M10/40, H01M4/40, H01M4/58

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
Y	US 4136233 A (Electrochimica Corporation) 1979.01.23, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	Gerald H. Newman, Ambient Temperature Cycling of an Na-TiS ₂ Cell, Journal of Electrochemical Society, 1980.10, 1 2 7 巻, 2 0 9 7 - 2 0 9 9	1 - 4
A	JP 2004-207210 A (三洋電機株式会社) 2004.07.22, 請求項 9, 請求項 1 2、段落 0 0 0 5, 0 0 1 1 (ファミリーなし)	1 - 4

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 4 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 0 9

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)

清水 康

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