

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2014-78352
(P2014-78352A)

(43) 公開日 平成26年5月1日(2014. 5. 1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	5 H O 2 4
HO 1 M 10/44 (2006.01)	HO 1 M 10/44 Q	5 H O 2 9
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P	5 H O 3 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16 Z	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-224471 (P2012-224471)	(71) 出願人 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日 平成24年10月9日 (2012. 10. 9)	(74) 代理人 100101203 弁理士 山下 昭彦
	(74) 代理人 100104499 弁理士 岸本 達人
	(74) 代理人 100129838 弁理士 山本 典輝
	(72) 発明者 中山 英樹 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
	Fターム(参考) 5H024 AA01 AA02 AA03 CC02 CC03 CC04 FF14 FF15 FF17 FF18 FF21 FF22 HH04 最終頁に続く

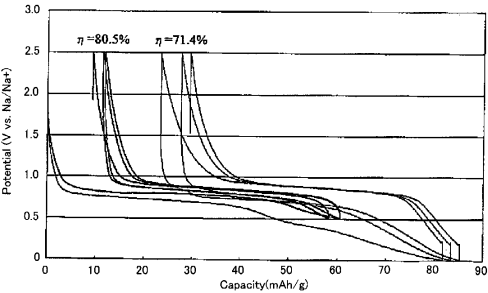
(54) 【発明の名称】 ナトリウムイオン電池システム

(57) 【要約】

【課題】本発明は、充放電効率が高いナトリウムイオン電池システムを提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、ナトリウムイオン電池と、充電制御部とを有するナトリウムイオン電池システムであって、負極活物質が $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相を有する活物質であり、負極活物質層が導電化材である炭素材料を含有し、上記充電制御部が、上記負極活物質の電位を、上記炭素材料に Na イオンが不可逆的に挿入される電位よりも高く制御することを特徴とするナトリウムイオン電池システムを提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有するナトリウムイオン電池と、

充電制御部と、

を有するナトリウムイオン電池システムであって、

前記負極活物質が、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相を有する活物質であり、

前記負極活物質層が、導電化材である炭素材料を含有し、

前記充電制御部が、前記負極活物質の電位を、前記炭素材料に Na イオンが不可逆的に挿入される電位よりも高く制御することを特徴とするナトリウムイオン電池システム。 10

【請求項 2】

前記炭素材料が、カーボンブラックであり、

前記充電制御部が、前記負極活物質の電位を、 0.5 V (vs Na/Na^+) 以上に制御することを特徴とする請求項 1 に記載のナトリウムイオン電池システム。

【請求項 3】

前記 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズが、 $190 \sim 520$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のナトリウムイオン電池システム。

【請求項 4】

前記 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相における Ti の一部が M (M は、 Fe 、 V 、 Mn 、 Mo 、 Al 、 Cr 、 Mg 、 Nb 、 W 、 Zr 、 Ta および Sn の少なくとも一つである) で置換されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載のナトリウムイオン電池システム。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、充放電効率が高いナトリウムイオン電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

ナトリウムイオン電池は、 Na イオンが正極および負極の間を移動する電池である。 Na は Li に比べて豊富に存在するため、ナトリウムイオン電池は、リチウムイオン電池に比べて低コスト化を図りやすいという利点がある。一般的に、ナトリウムイオン電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、正極活物質層および負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する。 30

【0003】

ナトリウムイオン電池に用いられる負極活物質として、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が知られている。例えば、非特許文献 1 には、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を負極活物質に用いたナトリウムイオン電池が開示されている。また、ナトリウムイオン電池ではないものの、非特許文献 2 には、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を負極活物質に用いたリチウムイオン電池が開示されている。同様の記載が、特許文献 1 の従来技術にも記載されている。また、特許文献 2 には、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を負極活物質に用いたナトリウムイオン電池が開示されている。また、特許文献 3 には、ボールミルにより、活物質および炭素材料を複合化することが開示されている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 117259 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 049126 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 048682 号公報

【非特許文献】

【 0 0 0 5 】

【非特許文献 1】N. D. Trinh et al., "Synthesis, Characterization and Electrochemical Studies of Active Materials for Sodium Ion Batteries", ECS Transactions, 35 (32) 91-98 (2011)

【非特許文献 2】J. C. Perez-Flores et al., "On the Mechanism of Lithium Insertion into $A_2Ti_6O_{13}$ ($A = Na, Li$)", ECS Transactions, 41 (41) 195-206 (2012)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

非特許文献 1 には、 $Na_2Ti_6O_{13}$ を負極活物質に用いたナトリウムイオン電池が開示されている。しかしながら、この電池は、Figure 8 に記載されているように、初回の充放電効率が約 27% と低いという問題がある。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、充放電効率が高いナトリウムイオン電池システムを提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記課題を達成するために、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有するナトリウムイオン電池と、充電制御部と、を有するナトリウムイオン電池システムであって、上記負極活物質が、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 結晶相を有する活物質であり、上記負極活物質層が、導電化材である炭素材料を含有し、上記充電制御部が、上記負極活物質の電位を、上記炭素材料に Na イオンが不可逆的に挿入される電位よりも高く制御することを特徴とするナトリウムイオン電池システムを提供する。

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、負極活物質の電位を所定の電位よりも高く制御することで、炭素材料および Na イオンの不可逆反応を抑制でき、充放電効率が高い電池とすることができる。

【 0 0 1 0 】

上記発明においては、上記炭素材料が、カーボンブラックであり、上記充電制御部が、上記負極活物質の電位を、 $0.5V$ ($v.s. Na/Na^+$) 以上に制御することが好ましい。

【 0 0 1 1 】

上記発明においては、上記 $Na_2Ti_6O_{13}$ 結晶相の結晶子サイズが、 $190 \sim 520$ の範囲内であることが好ましい。充放電効率の向上をさらに図ることができるからである。

【 0 0 1 2 】

上記発明においては、上記 $Na_2Ti_6O_{13}$ 結晶相における Ti の一部が M (M は、 Fe 、 V 、 Mn 、 Mo 、 Al 、 Cr 、 Mg 、 Nb 、 W 、 Zr 、 Ta および Sn の少なくとも一つである) で置換されていることが好ましい。レート特性の向上を図ることができるからである。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明のナトリウムイオン電池システムは、充放電効率が高いという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】本発明におけるナトリウムイオン電池の一例を示す概略断面図である。

【図 2】本発明のナトリウムイオン電池システムの一例を示す模式図である。

【図 3】本発明のナトリウムイオン電池システムの制御方法を示すフローチャートである。

【図 4】実施例 1 で得られた活物質に対する XRD 測定の結果である。

10

20

30

40

50

【図 5】実施例 1 および比較例 1 における評価用電池の充放電試験の結果である。

【図 6】実施例 2 - 1 ~ 2 - 5 で得られた評価用電池の充放電試験の結果である。

【図 7】実施例 2 - 6 で得られた評価用電池の充放電試験の結果である。

【図 8】実施例 1、3 で得られた評価用電池の充放電試験の結果である。

【図 9】実施例 1、3 で得られた評価用電池の充放電試験（充放電電流値に対する Na 脱離容量）の結果である。

【図 10】実施例 1、4 で得られた評価用電池の充放電試験（充放電電流値に対する Na 脱離容量）の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

10

以下、本発明のナトリウムイオン電池システムについて詳細に説明する。

【0016】

本発明のナトリウムイオン電池システムは、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有するナトリウムイオン電池と、充電制御部と、を有するナトリウムイオン電池システムであって、上記負極活物質が、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相を有する活物質であり、上記負極活物質層が、導電化材である炭素材料を含有し、上記充電制御部が、上記負極活物質の電位を、上記炭素材料に Na イオンが不可逆的に挿入される電位よりも高く制御することを特徴とするものである。

【0017】

20

図 1 は、本発明におけるナトリウムイオン電池の一例を示す概略断面図である。図 1 に示されるナトリウムイオン電池 10 は、正極活物質層 1 と、負極活物質層 2 と、正極活物質層 1 および負極活物質層 2 の間に形成された電解質層 3 と、正極活物質層 1 の集電を行う正極集電体 4 と、負極活物質層 2 の集電を行う負極集電体 5 と、これらの部材を収納する電池ケース 6 とを有するものである。本発明においては、負極活物質層 2 に含まれる負極活物質が、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相を有する活物質であり、負極活物質層 2 が、導電化材である炭素材料を含有する。

【0018】

図 2 は、本発明のナトリウムイオン電池システムの一例を示す模式図である。図 2 に示すように、本発明のナトリウムイオン電池システム 30 は、ナトリウムイオン電池 10 と、充電制御部 20 とを有する。充電制御部 20 は、ナトリウムイオン電池 10 における負極活物質の電位を、炭素材料に Na イオンが不可逆的に挿入される電位（所定の電位）よりも高く制御するものである。充電時に、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相を有する負極活物質には Na が挿入され、負極活物質の電位（Na 基準の電位）が低下する。本発明における充電制御部は、充電時に、負極活物質の電位が所定の電位以下とならないように制御する。具体的には、図 3 に示すように、負極活物質の電位が所定の電位に達した時点で、充電を終了する。

30

【0019】

本発明によれば、負極活物質の電位を所定の電位よりも高く制御することで、炭素材料および Na イオンの不可逆反応を抑制でき、充放電効率が高い電池とすることができる。ここで、非特許文献 1 には、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ を負極活物質に用いたナトリウムイオン電池が開示されている。しかしながら、この電池は、Figure 8 に記載されているように、初回の充放電効率が約 27% と低い。非特許文献 1 では、充放電効率が低い理由として、電解液分解による皮膜形成が副反応として生じている点が記載されている。しかしながら、本発明者は、皮膜形成の副反応だけでは、充放電効率がこれほどまで低くなることを説明できないと考え、他の理由が存在する可能性を考えた。そこで、鋭意研究を重ねた結果、炭素材料および Na イオンの不可逆反応による影響が、充放電効率に影響を与えることを見出し、負極活物質の電位が所定の電位以下とならないように制御することで、充放電効率の向上を図ることができることを確認した。

40

【0020】

50

本発明における充電制御部は、負極活物質の電位を、炭素材料にNaイオンが不可逆的に挿入される電位よりも高く制御することを一つの特徴とする。ここで、「炭素材料にNaイオンが不可逆的に挿入される電位」とは、以下の測定により定義される電位をいう。まず、対象となる炭素材料を含む電極（作用極）と、金属Na（対極）とを有する電位測定用セルを準備する。電解液には、例えば、EC（エチレンカーボネート）およびDEC（ジエチルカーボネート）を同体積で混合した溶媒にNaPF₆を濃度1mol/Lで溶解させたものを用いる。次に、電位測定用セルに対して、環境温度25℃、電流値6mA/gで充放電試験を行う。この際、1回目の充放電におけるNa挿入下限電位（測定電圧範囲の下限）をV₁とし、2回目の充放電におけるNa挿入下限電位をV₂とした場合に、V₁>V₂となる条件で充放電試験を行う。以後、V_{n-1}>V_nとなるようにn回の充放電を行う。このように、Na挿入下限電位を段階的に下げて充放電を行うと、m回目（1<m<n）の充放電で、炭素材料およびNaイオンの不可逆反応に由来する、充放電効率の低下が確認できる。本発明においては、その時の電位を、炭素材料にNaイオンが不可逆的に挿入される電位と定義できる。Na挿入下限電位は、例えば0.1V刻みで、段階的に下げることが好ましい。

10

以下、本発明のナトリウムイオン電池システムについて、構成ごとに説明する。

【0021】

1. ナトリウムイオン電池

本発明におけるナトリウムイオン電池は、負極活物質層、正極活物質層および電解質層を少なくとも有するものである。

20

【0022】

(1) 負極活物質層

まず、本発明における負極活物質層について説明する。本発明における負極活物質層は、負極活物質と、導電化材である炭素材料とを含有する層である。また、負極活物質層は、負極活物質の他に、結着材および固体電解質材料の少なくとも一つを含有していても良い。

【0023】

(i) 負極活物質

本発明における負極活物質は、通常、Na₂Ti₆O₁₃結晶相を有するものである。なお、本発明における「Na₂Ti₆O₁₃結晶相」とは、後述するように、Na₂Ti₆O₁₃結晶相におけるTiの一部が他の元素で置換されたものを包含する概念である。Na₂Ti₆O₁₃結晶相の存在は、X線回折（XRD）測定等により確認することができる。XRD測定には、例えばCuKα線を用いることができる。上記負極活物質は、例えば2θ=11.8°、14.1°、24.5°、29.8°、30.1°、30.5°、32.2°、33.5°、43.3°、44.3°、48.6°の位置にピークを有することが好ましい。なお、これらのピークの位置は、後述する実施例で得られた実測値であり、±0.5°の範囲内で前後していても良い。

30

【0024】

また、上記負極活物質は、Na₂Ti₆O₁₃結晶相の割合が多いことが好ましく、具体的にはNa₂Ti₆O₁₃結晶相を主体として含有することが好ましい。ここで、「Na₂Ti₆O₁₃結晶相を主体とする」とは、上記負極活物質に含まれる全ての結晶相の中で、Na₂Ti₆O₁₃結晶相の割合が最も大きいことをいう。上記負極活物質に含まれるNa₂Ti₆O₁₃結晶相の割合は、50mol%以上であることが好ましく、60mol%以上であることがより好ましく、70mol%以上であることがさらに好ましい。また、上記負極活物質は、Na₂Ti₆O₁₃結晶相のみから構成されるもの（単相の活物質）であっても良い。なお、上記負極活物質に含まれるNa₂Ti₆O₁₃結晶相の割合は、例えば、X線回折による定量分析法（例えば、R値による定量法、リートベルト法）により決定することができる。

40

【0025】

また、Na₂Ti₆O₁₃結晶相における2θ=11.8°のピーク強度をI_Aとし、

50

酸化チタンにおける $2\theta = 25.2^\circ$ のピーク強度を I_B とした場合、 I_B / I_A の値が、0.1 以下であることが好ましく、0.01 以下であることがより好ましい。なお、 I_B は0であっても良い。

【0026】

本発明においては、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズが、後述する所定の範囲内にあることが好ましい。充放電効率の向上をさらに図ることができるからである。ここで、本発明者は、上述した炭素材料およびNaイオンの不可逆反応による影響の他にも、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズが、充放電効率に影響を与えることを見出し、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズを所定の範囲内とすることで、充放電効率の向上を図ることができることを確認した。さらに、後述するように、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズのみならず、負極活物質と共に用いられる炭素材料の結晶性も、充放電効率に影響を与えることを見出し、炭素材料の結晶性を規定することで、充放電効率の向上を図ることができることを確認した。

10

【0027】

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズは、例えば190 以上であり、240 以上であることが好ましく、250 以上であることがより好ましい。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズが小さすぎると、不要な結晶相（例えば原料に由来する結晶相）の割合が多くなる可能性があるからである。例えば、固相法により、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズが小さい活物質を合成する場合、焼成温度を低くしたり、焼成時間を短くしたりする必要がある。その結果、例えば酸化チタンのような原料に由来する結晶相の割合が多くなる可能性があり、充放電効率の向上を十分に図ることができない可能性がある。

20

【0028】

一方、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズは、通常、520 以下であり、510 以下であることが好ましく、500 以下であることがより好ましい。 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズが大きすぎると、充放電効率が低下する可能性があるからである。充放電効率が低下する理由としては、Naイオン伝導パスおよび電子伝導パスが長くなること、および、比表面積の減少に伴い反応活性点が減少すること等が挙げられる。なお、非特許文献1では、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の合成の際に、800 で1日間焼成を行い、その後、930 で3日間焼成を行っている。この焼成条件は、後述する実施例での焼成条件に比べて、焼成温度が高く、焼成時間も長い。そのため、非特許文献1で得られた $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の結晶子サイズは、本発明における結晶子サイズよりも大きい。

30

【0029】

また、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相の結晶子サイズは、XRD測定により得られたピークの半値幅から算出することができる。例えば、上述した $2\theta = 11.8^\circ$ のピークの半値全幅 (FWHM) を用い、Scherrerの式により求めることができる。

$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$$

K : Scherrer定数、 λ : 波長、 β : 結晶子の大きさによる回折線の広がり、 θ : 回折角 $2\theta / 2$

なお、非特許文献1のFigure 5に記載されたXRDパターンから、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の結晶子サイズを正確に求めることは困難であるが、非常にピークが立っていることから、1 μm 弱程度であると推測される。

40

【0030】

また、本発明においては、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相におけるTiの一部がM (Mは、Fe、V、Mn、Mo、Al、Cr、Mg、Nb、W、Zr、TaおよびSnの少なくとも一つである) で置換されていても良い。TiをMで置換することにより、レート特性の向上を図ることができる。レート特性が向上する理由は、必ずしも明らかではないが、Tiの一部がMで置換されることにより、活物質の電子伝導性が向上したためであると推測される。なお、Mで表される元素のイオン半径は、Tiのイオン半径に近い。Mは、Fe、V、Mn、Wの少なくとも一つであることが好ましく、特にFeが好ましい。また、M

50

は、 T_i の価数(4価)とは異なる価数を有することが好ましい。具体的には、3価または5価の価数を有することが好ましい。 T_i とは価数が異なるMを導入することで、n型半導体またはp型半導体のような効果が生じ、電子伝導性が向上しやすくなるからである。

【0031】

Mの置換量($M/(M+T_i)$)は、特に限定されるものではないが、例えば0.1at%以上であることが好ましく、0.5at%以上であることがより好ましい。Mの置換量が少なすぎると、レート特性が十分に向上しない可能性があるからである。一方、Mの置換量($M/(M+T_i)$)は、例えば20at%以下であることが好ましく、10at%以下であることがより好ましい。Mの置換量が多すぎると、結晶構造が変化してしまう可能性があるからである。なお、Mの置換量は、例えばICPにより求めることができる。

10

【0032】

上記負極活物質は、金属Naに対するNa挿入電位が1.0V以下であることが好ましく、0.5V~1.0Vの範囲内であることがより好ましい。Na挿入電位が低すぎると、金属Naの析出を十分に抑制できない可能性があり、Na挿入電位が高すぎると、電池電圧が小さくなる可能性があるからである。本発明においては、上記負極活物質のNa挿入電位を、サイクリックボルタンメトリ(CV)法により決定することができる。

【0033】

上記負極活物質は、導電化材と複合化していることが好ましい。レート特性の向上を図ることができるからである。複合化される導電化材としては、所望の電子伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば炭素材料および金属材料を挙げることができ、中でも炭素材料が好ましい。炭素材料としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；VGCf等の炭素繊維；グラファイト；ハードカーボン；コークス等を挙げることができる。金属材料としては、Fe、Cu、Ni、Al等を挙げることができる。「負極活物質と導電化材とが複合化されている」とは、通常、両者にメカノケミカル処理を行うことで得られる状態をいう。例えば、両者がナノオーダーで互いに密着するように分散している状態、および、一方の表面上に他方がナノオーダーで密着するように分散している状態等がある。なお、両者の間に化学結合が存在していても良い。複合化していることは、例えば、SEM観察、TEM観察、TEM-EDS法、X線吸収微細構造(XAFS)等により確認することができる。また、メカノケミカル処理としては、例えば、機械的エネルギーを付与できる処理を挙げることができ、例えば、ボールミル等を挙げることができる。また、市販の複合化装置(例えば、ホソカワミクロン社製ノビルタ)等を用いることもできる。

20

30

【0034】

また、上記負極活物質が導電化材と複合化している場合、複合化した導電化材の割合は、例えば1重量%~30重量%の範囲内であることが好ましく、5重量%~20重量%の範囲内であることがより好ましい。複合化した導電化材の割合が少なすぎると、レート特性の向上を十分に図ることができない可能性があり、複合化した導電化材の割合が多すぎると、相対的に活物質の量が減り、容量が低下してしまう可能性があるからである。複合化した導電化材が炭素材料である場合、炭素材料の結晶性は高いことが好ましい。具体的には、後述するように、層間距離 d_{002} または D/G 比が所定の値となるように炭素材料が複合化されていることが好ましい。

40

【0035】

上記負極活物質の形状は、例えば粒子状であることが好ましい。また、その平均粒径(D_{50})は、例えば1nm~100 μ mの範囲内、中でも10nm~30 μ mの範囲内であることが好ましい。

【0036】

また、上記負極活物質の製造方法は、上述した活物質を得ることができる方法であれば特に限定されるものではないが、例えば固相法を挙げることができる。固相法の具体例と

50

しては、Na源（例えば炭酸ナトリウム）およびTi源（例えば酸化チタン）を所定の割合で混合した原料組成物を用意し、その原料組成物を焼成する方法を挙げることができる。また、結晶子サイズは、例えば焼成温度および焼成時間を調整することで、コントロールすることができる。焼成温度が高い場合および焼成時間が長い場合に、結晶子サイズが大きくなる傾向にある。焼成温度は、例えば700～900の範囲内であることが好ましく、750～850の範囲内であることがより好ましい。焼成温度が低すぎると、固相反応が生じない可能性があり、焼成温度が高すぎると、不要な結晶相が生成する可能性があるからである。焼成時間は、例えば20時間～80時間の範囲内であることが好ましく、40時間～60時間の範囲内であることがより好ましい。焼成の雰囲気は、特に限定されるものではなく、酸素が存在する雰囲気であっても良く、不活性ガス雰囲気であっても良く、減圧（真空）雰囲気であっても良い。

10

【0037】

(ii) 導電化材

本発明における負極活物質層は、通常、導電化材を含有する。導電化材は、上記負極活物質と複合化したものであっても良く、複合化ではなく負極活物質層内で負極活物質と混合された状態で存在するものであっても良く、その両者であっても良い。本発明においては、上記導電化材として、少なくとも炭素材料が用いられる。導電化材としては、所望の電子伝導性を有するものであれば特に限定されるものではなく、上記「(i) 負極活物質」に記載した内容と同様である。中でも、本発明においては、炭素材料の結晶性が高いことが好ましい。炭素材料の結晶性が高いと、Naイオンが炭素材料に挿入されにくくなり、Naイオン挿入による不可逆容量を低減できるからである。その結果、充放電効率の向上をさらに図ることができる。炭素材料の結晶性は、例えば層間距離d002およびD/G比で規定できる。

20

【0038】

上記炭素材料は、層間距離d002が、例えば3.54以下であることが好ましく、3.50以下であることがより好ましく、3.40以下であることがさらに好ましい。結晶性の高い炭素材料とすることができるからである。一方、層間距離d002は、通常3.36以上である。層間距離d002とは、炭素材料における(002)面の面間隔をいい、具体的にはグラフェン層間の距離に該当する。層間距離d002は、例えばCuK α 線を用いたX線回折(XRD)法により得られるピークから求めることができる。

30

【0039】

上記炭素材料は、ラマン分光測定により求められるD/G比が、例えば0.90以下であることが好ましく、0.80以下であることがより好ましく、0.50以下であることがさらに好ましく、0.20以下であることが特に好ましい。結晶性の高い炭素材料とすることができるからである。D/G比とは、ラマン分光測定（波長532nm）において観察される、1590cm⁻¹付近のグラファイト構造に由来するG-bandのピーク強度に対する、1350cm⁻¹付近の欠陥構造に由来するD-bandのピーク強度をいう。

【0040】

(iii) 負極活物質層

本発明における負極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材としては、化学的、電氣的に安定なものであれば特に限定されるものではないが、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系結着材、スチレンブタジエンゴム等のゴム系結着材、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)等のオレフィン系結着材、カルボキシメチルセルロース(CMC)等のセルロース系結着材等を挙げることができる。また、固体電解質材料としては、所望のイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、酸化物固体電解質材料、硫化物固体電解質材料を挙げることができる。なお、固体電解質材料については、後述する「(3) 電解質層」で詳細に説明する。

40

【0041】

50

負極活物質層における負極活物質の含有量は、容量の観点からはより多いことが好ましく、例えば60重量%～99重量%の範囲内、中でも70重量%～95重量%の範囲内であることが好ましい。また、導電化材の含有量は、所望の電子伝導性を確保できれば、より少ないことが好ましく、例えば5重量%～80重量%の範囲内、中でも10重量%～40重量%の範囲内であることが好ましい。導電化材の含有量が少なすぎると、十分な電子伝導性が得られない可能性があり、導電化材の含有量が多すぎると、相対的に活物質の量が減り、容量が低下してしまう可能性があるからである。また、結着材の含有量は、負極活物質等を安定に固定化できれば、より少ないことが好ましく、例えば1重量%～40重量%の範囲内であることが好ましい。結着剤の含有量が少なすぎると、十分な結着性が得られない可能性があり、結着剤の含有量が多すぎると、相対的に活物質の量が減り、容量が低下してしまう可能性があるからである。また、固体電解質材料の含有量は、所望のイオン伝導性を確保できれば、より少ないことが好ましく、例えば1重量%～40重量%の範囲内であることが好ましい。固体電解質材料の含有量が少なすぎると、十分なイオン伝導性が得られない可能性があり、固体電解質材料の含有量が多すぎると、相対的に活物質の量が減り、容量が低下してしまう可能性があるからである。

10

【0042】

また、負極活物質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば0.1 μm ～1000 μm の範囲内であることが好ましい。

【0043】

(2) 正極活物質層

20

次に、本発明における正極活物質層について説明する。本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層である。また、正極活物質層は、正極活物質の他に、導電化材、結着材および固体電解質材料の少なくとも一つを含有していても良い。

【0044】

正極活物質としては、例えば、層状活物質、スピネル型活物質、オリビン型活物質等を挙げることができる。正極活物質の具体例としては、 NaFeO_2 、 NaNiO_2 、 NaCoO_2 、 NaMnO_2 、 NaVO_2 、 $\text{Na}(\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Na}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 NaVPO_4F 、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等を挙げることができる。

【0045】

30

正極活物質の形状は、粒子状であることが好ましい。また、正極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば1nm～100 μm の範囲内、中でも10nm～30 μm の範囲内であることが好ましい。正極活物質層における正極活物質の含有量は、容量の観点からはより多いことが好ましく、例えば60重量%～99重量%の範囲内、中でも70重量%～95重量%の範囲内であることが好ましい。なお、正極活物質層に用いられる、導電化材、結着材および固体電解質材料の種類ならびに含有量については、上述した負極活物質層に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、正極活物質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば0.1 μm ～1000 μm の範囲内であることが好ましい。

【0046】

40

(3) 電解質層

次に、本発明における電解質層について説明する。本発明における電解質層は、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成される層である。電解質層に含まれる電解質を介して、正極活物質と負極活物質との間のイオン伝導を行う。電解質層の形態は、特に限定されるものではなく、液体電解質層、ゲル電解質層、固体電解質層等を挙げることができる。

【0047】

液体電解質層は、通常、非水電解液を用いてなる層である。非水電解液は、通常、ナトリウム塩および非水溶媒を含有する。ナトリウム塩としては、例えば NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaClO_4 および NaAsF_6 等の無機ナトリウム塩；および NaCF_3SO_3

50

、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機ナトリウム塩等を挙げることができる。非水溶媒としては、ナトリウム塩を溶解するものであれば特に限定されるものではない。例えば高誘電率溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)等の環状エステル(環状カーボネート)、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、N-メチルピロリドン(NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)等を挙げることができる。一方、低粘度溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等の鎖状エステル(鎖状カーボネート)、メチルアセテート、エチルアセテート等のアセテート類、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル等を挙げることができる。高誘電率溶媒および低粘度溶媒を混合した混合溶媒を用いても良い。非水電解液におけるナトリウム塩の濃度は、例えば $0.3\text{ mol/L} \sim 5\text{ mol/L}$ の範囲内であり、 $0.8\text{ mol/L} \sim 1.5\text{ mol/L}$ の範囲内であることが好ましい。ナトリウム塩の濃度が低すぎるとハイレート時の容量低下が生じる可能性があり、ナトリウム塩の濃度が高すぎると粘性が高くなり低温での容量低下が生じる可能性があるからである。なお、本発明においては、非水電解液として、例えばイオン性液体等の低揮発性液体を用いても良い。

10

【0048】

ゲル電解質層は、例えば、非水電解液にポリマーを添加してゲル化することによって得ることができる。具体的には、非水電解液に、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリルニトリル(PAN)またはポリメチルメタクリレート(PMMA)等のポリマーを添加することにより、ゲル化を行うことができる。

20

【0049】

固体電解質層は、固体電解質材料を用いてなる層である。固体電解質材料としては、 Na イオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば酸化物固体電解質材料および硫化物固体電解質材料を挙げることができる。酸化物固体電解質材料としては、例えば $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 β -アルミナ固体電解質($\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)等を挙げることができる。硫化物固体電解質材料としては、例えば $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等を挙げることができる。

【0050】

本発明における固体電解質材料は、非晶質であっても良く、結晶質であっても良い。また、固体電解質材料の形状は、粒子状であることが好ましい。また、固体電解質材料の平均粒径(D50)は、例えば $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $10\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

30

【0051】

電解質層の厚さは、電解質の種類および電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0052】

(4) その他の構成

本発明におけるナトリウムイオン電池は、上述した負極活物質層、正極活物質層および電解質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および、負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができる。また、正極集電体および負極集電体の形状としては、例えば、箔状、メッシュ状、多孔質状等を挙げることができる。

40

【0053】

本発明におけるナトリウムイオン電池は、正極活物質層および負極活物質層の間に、セパレータを有していても良い。より安全性の高い電池を得ることができるからである。セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、セ

50

ルロス、ポリフッ化ビニリデン等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。また、セパレータは、単層構造（例えばPE、PP）であっても良く、積層構造（例えばPP/PE/PP）であっても良い。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。

【0054】

（５）ナトリウムイオン電池

本発明におけるナトリウムイオン電池は、上述した正極活物質層、負極活物質層および電解質層を有するものであれば特に限定されるものではない。また、本発明におけるナトリウムイオン電池は、電解質層が固体電解質層である電池であっても良く、電解質層が液体電解質層である電池であっても良く、電解質層がゲル電解質層である電池であっても良い。さらに、本発明におけるナトリウムイオン電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも、二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。また、本発明におけるナトリウムイオン電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、ナトリウムイオン電池の製造方法は、特に限定されるものではなく、一般的なナトリウムイオン電池における製造方法と同様である。

【0055】

２．充電制御部

本発明における充電制御部は、上記負極活物質の電位を、上記炭素材料にNaイオンが不可逆的に挿入される電位よりも高く制御するものである。なお、この電位の測定方法については、上述した通りである。一方、ナトリウムイオン電池を作動させるため、本発明における充電制御部は、負極活物質の電位を、負極活物質のNa挿入電位よりも低く制御するものである。

【0056】

本発明における充電制御部は、負極活物質の電位を炭素材料にNaイオンが不可逆的に挿入される電位よりも高く制御するものであれば、特に限定されるものではなく、制御する下限電位は、炭素材料の種類に応じて、適宜決定される。例えば、炭素材料が、アセチレンブラックに代表されるカーボンブラックである場合、充電制御部は、負極活物質の電位を、例えば0.5V（vs Na/Na⁺）以上に制御することが好ましく、0.6V（vs Na/Na⁺）以上に制御することがより好ましい。カーボンブラックは、比較的結晶性が低いため、炭素材料にNaイオンが不可逆的に挿入される電位が高い。その電位は、Na₂Ti₆O₁₃結晶相を有する負極活物質のNa挿入電位と比較的近いため、問題が生じやすい。また、Na₂Ti₆O₁₃結晶相を有する負極活物質の影響により、カーボンブラックおよびNaイオンの不可逆反応が促進されている可能性も考えられる。

【0057】

充電制御部の構成は特に限定されるものではないが、例えば、負極活物質の電位をナトリウム基準で測定する測定部と、負極活物質の電位に応じて電流を遮断するスイッチ部とから構成されるものを挙げることができる。

【0058】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0059】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【0060】

[実施例１]

（活物質の合成）

出発原料として、炭酸ナトリウム（Na₂CO₃）および酸化チタン（anatase、Ti

10

20

30

40

50

O_2) を、 $Na_2CO_3 : TiO_2 = 1 : 6$ のモル比で秤量し、エタノール中で混合した。次に、エタノールを乾燥除去し、ペレットに成型し、マッフル炉にて $800^\circ C$ 、60 時間の条件で焼成を行った。これにより、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 結晶相を有する活物質を得た。

【0061】

(評価用電池の作製)

得られた活物質を用いた評価用電池を作製した。まず、得られた活物質と、導電化材 (アセチレンブラック、層間距離 $d_{002} = 3.54$ 、 D/G 比 $= 0.87$) と、結着材 (ポリフッ化ビニリデン、PVDF) とを、活物質 : 導電化材 : 結着材 $= 85 : 10 : 5$ の重量比で混合し、混練することにより、ペーストを得た。次に、得られたペーストを、銅箔上にドクターブレードにて塗工し、乾燥し、プレスすることにより、厚さ $20 \mu m$ の試験電極を得た。

10

【0062】

その後、CR2032 型コインセルを用い、作用極として上記試験電極を用い、対極として金属 Na を用い、セパレータとしてポリエチレン / ポリプロピレン / ポリエチレンの多孔質セパレータ (厚さ $25 \mu m$) を用いた。電解液には、EC (エチレンカーボネート) および DEC (ジエチルカーボネート) を同体積で混合した溶媒に $NaPF_6$ を濃度 $1 mol/L$ で溶解させたものを用いた。これにより、評価用電池を得た。

【0063】

[評価1]

20

(炭素材料の評価)

実施例 1 で用いたアセチレンブラックに対して、炭素材料に Na イオンが不可逆的に挿入される電位を測定した。まず、対象となる炭素材料を含む電極 (作用極) と、金属 Na (対極) とを有する電位測定用セルを準備した。電解液には、EC (エチレンカーボネート) および DEC (ジエチルカーボネート) を同体積で混合した溶媒に $NaPF_6$ を濃度 $1 mol/L$ で溶解させたものを用いた。次に、電位測定用セルに対して、環境温度 $25^\circ C$ 、電流値 $6 mA/g$ で充放電試験を行った。この際、 Na 挿入下限電位を、 $0.7 V$ から $0.1 V$ 刻みで段階的に下げた。その結果、 $0.4 V$ の時点で、炭素材料および Na イオンの不可逆反応に由来する、充放電効率の低下が確認された。そのため、炭素材料に Na イオンが不可逆的に挿入される電位を $0.4 V$ と判断した。

30

【0064】

(XRD 測定)

実施例 1 で得られた活物質に対して、 $CuK\alpha$ 線を用いた X 線回折 (XRD) 測定を行った。その結果を図 4 に示す。図 4 に示すように、実施例 1 では、 $2\theta = 11.8^\circ$ 、 14.1° 、 24.5° 、 29.8° 、 30.1° 、 30.5° 、 32.2° 、 33.5° 、 43.3° 、 44.3° 、 48.6° の位置に、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 結晶相を示す典型的なピークが確認された。また、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 結晶相における $2\theta = 11.8^\circ$ のピーク強度を I_A とし、酸化チタンにおける $2\theta = 25.2^\circ$ のピーク強度を I_B とした場合、 I_B / I_A の値は 0.08 であった。

【0065】

40

(充放電試験)

実施例 1 で得られた評価用電池に対して、充放電試験を行った。具体的には、環境温度 $25^\circ C$ 、電流値 $6 mA/g$ 、電圧範囲 $0.5 V \sim 2.5 V$ の条件で行い、初回の充放電効率を求めた。一方、比較例 1 として、電圧範囲を $1.0 mV \sim 2.5 V$ に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして初回の充放電効率を求めた。その結果を表 1 および図 5 に示す。

【0066】

【表 1】

	Na挿入下限電位 (V vs. Na/Na ⁺)	充放電効率 (%)
実施例1	0.5	80.5
比較例1	0.01	71.4

【0067】

表1および図5に示すように、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相を有する活物質の電位を、0.5 V (vs. Na/Na⁺)以上に制御することにより、充放電効率が向上することが確認できた。

10

【0068】

[実施例2-1]

(活物質の合成)

出発原料として、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)および酸化チタン(anatase、 TiO_2)を、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 6$ のモル比で秤量し、エタノール中で混合した。次に、エタノールを乾燥除去し、ペレットに成型し、マッフル炉にて700、60時間の条件で焼成を行った。これにより、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶相を有する活物質を得た。得られた活物質を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価用電池を得た。

20

【0069】

[実施例2-2]

800、30時間の条件で焼成を行ったこと以外は、実施例2-1と同様にして活物質を得た。さらに、得られた活物質を用いたこと以外は、実施例2-1と同様にして評価用電池を得た。

【0070】

[実施例2-3]

800、60時間の条件で焼成を行ったこと以外は、実施例2-1と同様にして活物質を得た。さらに、得られた活物質を用いたこと以外は、実施例2-1と同様にして評価用電池を得た。なお、実施例2-3の条件は、上述した実施例1と同じ条件である。

30

【0071】

[実施例2-4]

900、30時間の条件で焼成を行ったこと以外は、実施例2-1と同様にして活物質を得た。さらに、得られた活物質を用いたこと以外は、実施例2-1と同様にして評価用電池を得た。

【0072】

[実施例2-5]

900、60時間の条件で焼成を行ったこと以外は、実施例2-1と同様にして活物質を得た。さらに、得られた活物質を用いたこと以外は、実施例2-1と同様にして評価用電池を得た。

40

【0073】

[評価2]

(充放電試験)

実施例2-1~2-5で得られた評価用電池に対して、充放電試験を行った。具体的には、環境温度25、電流値6 mA/g、電圧範囲0.5 V~2.5 Vの条件で行い、初回の充放電効率を求めた。その結果を表2および図6に示す。

【0074】

【表 2】

	結晶子サイズ (Å)	充放電効率 (%)
実施例2-1	192	76.3
実施例2-2	248	79.8
実施例2-3	419	80.5
実施例2-4	501	80.1
実施例2-5	513	77.7

【0075】

10

表 2 および図 6 に示すように、結晶子サイズが 190 ~ 520 の範囲内にある場合に、充放電効率が向上することが明らかとなった。特に、結晶子サイズが 250 ~ 500 の範囲内にある場合には、80%を超える充放電効率を実現できた。

【0076】

[実施例 2 - 6]

導電化材として、グラファイト（層間距離 $d_{002} = 3.36$ 、 D/G 比 = 0.12）を用いたこと以外は、実施例 2 - 3 と同様にして評価用電池を得た。

【0077】

[実施例 2 - 7]

導電化材として、VGCF（層間距離 $d_{002} = 3.37$ 、 D/G 比 = 0.07）を用いたこと以外は、実施例 2 - 3 と同様にして評価用電池を得た。

20

【0078】

[評価 3]

（充放電試験）

実施例 2 - 3、2 - 6、2 - 7 で得られた評価用電池に対して、充放電試験を行った。具体的には、環境温度 25、電流値 6 mA / g、電圧範囲 0.5 V ~ 2.5 V の条件で行い、初回の充放電効率を求めた。その結果を表 3 に示す。

【0079】

【表 3】

30

	導電化材	d_{002} (Å)	D/G比	充放電効率 (%)
実施例2-3	アセチレンブラック	3.54	0.87	80.5
実施例2-6	グラファイト	3.36	0.12	82.5
実施例2-7	VGCF	3.37	0.07	82.4

【0080】

表 3 に示すように、導電化材の結晶性が高いほど（層間距離 d_{002} が小さいほど、 D/G 比が小さいほど）、充放電効率が向上することが明らかになった。図 7 は、最も充放電効率が高かった実施例 2 - 6 の結果である。

【0081】

40

[実施例 3]

実施例 1 で得られた活物質と、アセチレンブラック（層間距離 $d_{002} = 3.54$ 、 D/G 比 = 0.87）とを、活物質：アセチレンブラック = 90 : 10 の重量比となるように秤量し、これらの混合物を ZrO_2 製ボットに入れ、ボールミル処理（180 rpm × 24 時間）を行った。これにより、アセチレンブラックが複合化した活物質を得た。得られた複合化活物質を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用電池を得た。

【0082】

[評価 4]

（充放電試験）

実施例 1、3 で得られた評価用電池に対して、充放電試験を行った。具体的には、環境

50

温度 25℃、電圧範囲 0.5 V ~ 2.5 V の条件で行った。電流値は、6 mA / g、30 mA / g、150 mA / g、750 mA / g と変化させた。その結果を図 8、図 9 に示す。図 8、図 9 に示すように、実施例 3 は、実施例 1 に比べて、容量、レート特性、サイクル特性の面で優れていることが確認できた。

【0083】

[実施例 4]

出発原料として、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、酸化チタン (anatase、 TiO_2) および酸化鉄 (Fe_2O_3) を、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 5.94 : 0.03$ のモル比で秤量し、エタノール中で混合した。なお、Fe の置換量 ($\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ti})$) は 1 at % である。次に、エタノールを乾燥除去し、ペレットに成型し、マッフル炉にて 800℃、60 時間の条件で焼成を行った。これにより、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ における Ti の一部が Fe で置換された結晶相 ($\text{Na}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Fe}_x\text{O}_{13}$ 、 $x = 0.06$) を有する活物質を得た。得られた活物質を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用電池を得た。

【0084】

[評価 5]

(充放電試験)

実施例 1、4 で得られた評価用電池に対して、充放電試験を行った。具体的には、環境温度 25℃、電圧範囲 0.5 V ~ 2.5 V の条件で行った。電流値は、6 mA / g、30 mA / g、150 mA / g、750 mA / g と変化させた。その結果を図 10 に示す。図 10 に示すように、実施例 4 は、実施例 1 に比べて、全ての電流値において容量が増加した。さらに、750 mA / g と電流値が大きい時に、実施例 4 では、実施例 1 に対する容量の増加率が大きかった。このように、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ における Ti の一部を Fe で置換することにより、容量およびレート特性が向上することが確認できた。

【符号の説明】

【0085】

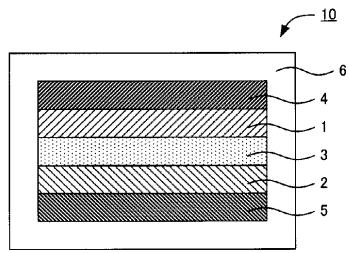
- 1 ... 正極活物質層
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 電解質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 電池ケース
- 10 ... ナトリウムイオン電池
- 20 ... 充電制御部
- 30 ... ナトリウムイオン電池システム

10

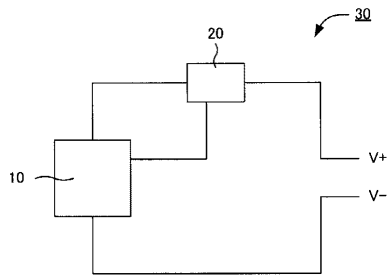
20

30

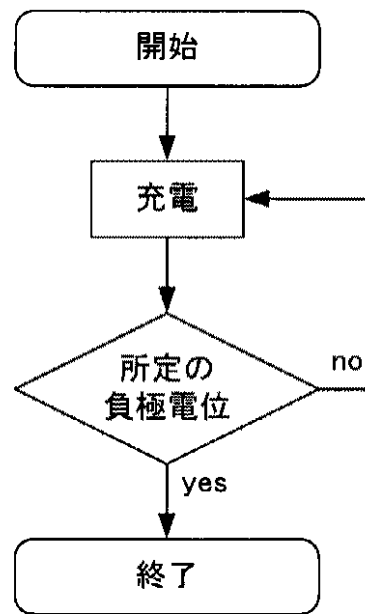
【図 1】



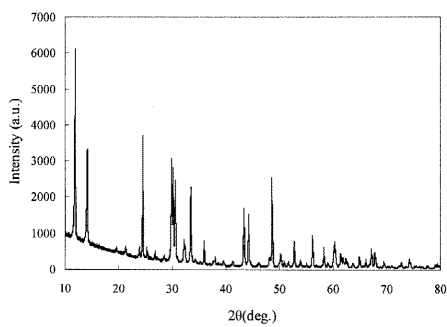
【図 2】



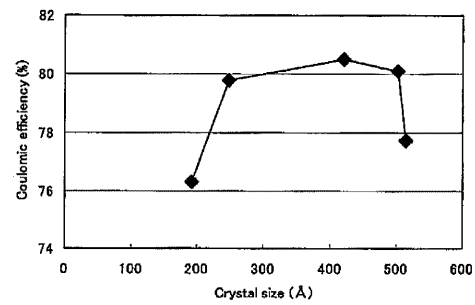
【図 3】



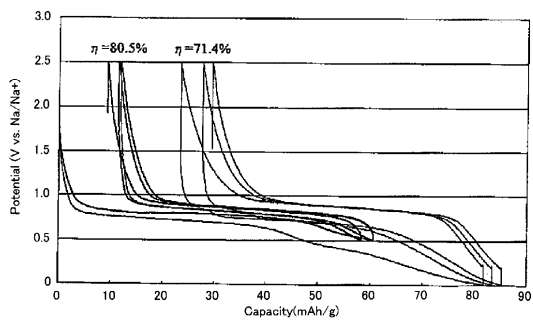
【図 4】



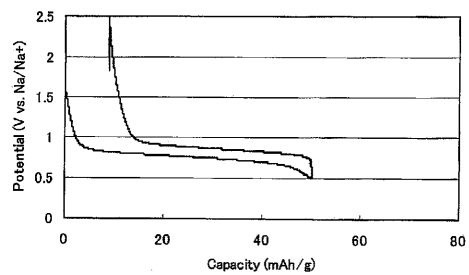
【図 6】



【図 5】

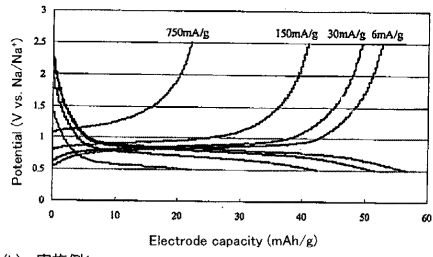


【図 7】

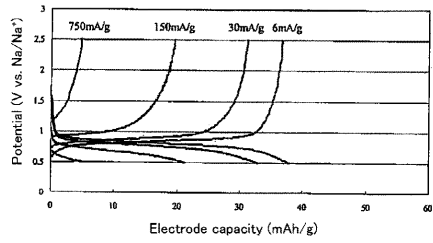


【図 8】

(a) 実施例3

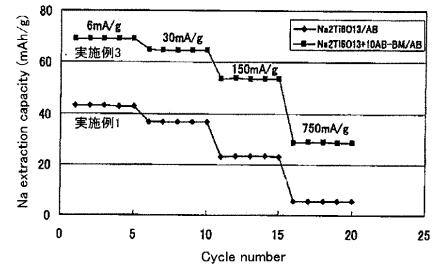


(b) 実施例1

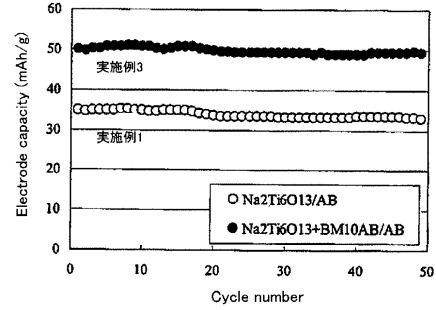


【図 9】

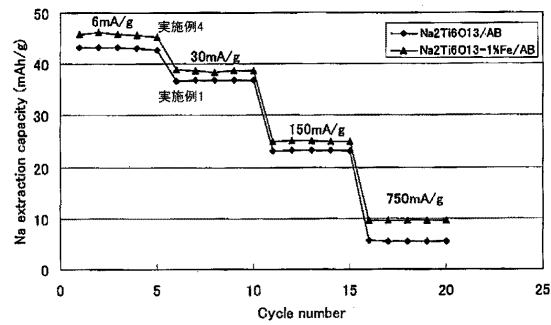
(a)



(b)



【図 10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 6/18 (2006.01)	H 0 1 M 6/18	E
H 0 1 M 4/485 (2010.01)	H 0 1 M 4/485	

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK01 AK03 AL01 AM03 AM05 AM07 AM12 AM16
BJ02 BJ03 BJ04 BJ12 CJ16 HJ02 HJ04 HJ18
5H030 AA01 BB01 FF43
5H050 AA02 AA08 BA06 BA07 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB01
DA10 EA02 EA03 EA04 EA08 EA09 EA10 EA23 EA24 FA02
GA18 HA02 HA18