

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5812482号
(P5812482)

(45) 発行日 平成27年11月11日(2015.11.11)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62
	Z
	請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-193704 (P2011-193704)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成23年9月6日(2011.9.6)		国立研究開発法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2013-54987 (P2013-54987A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成25年3月21日(2013.3.21)	(74) 代理人	110002044
審査請求日	平成26年9月4日(2014.9.4)		特許業務法人ブライタス
		(74) 代理人	100093469
			弁理士 杉岡 幹二
		(74) 代理人	100134980
			弁理士 千原 清誠
		(72) 発明者	向井 孝志
			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】 ナトリウム二次電池、ナトリウム二次電池用負極の製造方法および電気機器

(57) 【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、は1~2、は1~5である。]およびバインダを含有し、

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ナトリウム二次電池。

【請求項2】

前記負極バインダが、ポリイミドを含む請求項1に記載のナトリウム二次電池。

【請求項3】

負極が、下記(1)式で求められるTが0.1~0.85の範囲である請求項1または2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4】

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 3 までのいずれかに記載のナトリウム二次電池。

【請求項 5】

下記の (1) ~ (3) の工程を経て請求項 1 から 4 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) $Y_a X_b$ (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。

【請求項 6】

前記 $Y_a X_b$ における b が 2 以上である請求項 5 に記載のナトリウム電池用負極の製造方法。

【請求項 7】

前記 $Y_a X_b$ における Y が、Sn である請求項 5 または 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 $Y_a X_b$ における X が、F および S の一方または両方である請求項 5 から 7 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 9】

請求項 1 から 4 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウム二次電池、ナトリウム二次電池用負極の製造方法および電気機器に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池等のリチウム二次電池は、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等と比較して高電圧、高容量を有し、しかも軽量である。そのため、近年では、移動体通信機器、携帯用電子機器、電動自転車、電動二輪車、電気自動車等の主電源としての利用が拡大している。

【0003】

例えば、現行のリチウムイオン電池は、一般に正極にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、磷酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等のリチウム含有遷移金属複合酸化物が用いられ、負極には、リチウムの吸蔵および放出が可能なグラファイト、ハードカーボン等が用いられる。また、リチウムイオン電池に使用される電解液は、主として、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) 等の環状カーボネートと、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 等の鎖状カーボネートとの混合有機溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、六フッ化砒酸リチウム (LiAsF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、リチウムビストリフルオロメタンスルホンアミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、三フッ化メタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3) 等の電解質塩を溶解させたものが使用されている。

【0004】

請求項 1 から 4 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。

【0004】

10

20

30

40

50

現状のリチウムイオン電池が抱える大きな問題点として、リチウム資源の地域的な偏在が挙げられる。そんな中、近年、リチウムイオンの代わりにナトリウムイオンを利用した非水電解質二次電池の研究が始められている。ナトリウムは海水中に豊富に含まれ、地球上で6番目に多い元素であり、安価で、入手しやすい元素でもある。つまり、近年のレアアースフリーの流れからも非常に魅力的な元素といえる。また、負極の集電体は、リチウムイオン電池では銅箔であるが、ナトリウムイオン電池では安価なアルミニウム箔が使用できるというメリットもある。また、ナトリウムは、リチウムと同様のアルカリ金属元素であり、性質が似ており、ナトリウムイオン電池の理論自体は、古くから検討されている。

【0005】

10

しかし、ナトリウムイオン電池には大きな課題を有する。例えば、リチウムイオン電池は、リチウムイオンが負極活物質であるグラファイトと正極活物質である LiCoO_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物間を相互に移動し、各々の材料の分子間に移動するインターカレーション現象を起こすことで充放電を行う。グラファイトは、層状の分子構造であり、この層間にリチウムイオンが出入りしてもグラファイトの構造が破壊されることがない。また、理論上 372mAh/g のリチウムイオンが吸蔵できる。一方で、ナトリウムイオンは、イオン半径が大きく、グラファイト層間に進入できないため、容量を示さない。

【0006】

20

特許文献1には、ナトリウム金属を含むアルカリ金属を負極材料とした二次電池の発明が開示されている。例えば、ナトリウム金属(Na)を負極材料とすれば、理論的には、高い容量が得られることが予想されるが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すことによって正極側に達して、内部短絡の現象が起こるといった大きな欠点がある。また、析出したデンドライトは、比表面積が大きいため反応活性度が高く、その表面で電子伝導性のない溶媒の分解生成物からなる界面被膜が形成され、これにより電池の内部抵抗が高くなって充放電効率の低下を生じる。このような理由により、ナトリウム金属を用いるナトリウムイオン電池は、信頼性が低く、サイクル寿命が短いという欠点がある。

【0007】

30

このような背景から、ナトリウム金属以外の材料からなり、内部短絡が起こらないような負極材料が望まれている。

【0008】

特許文献2には、負極に直径 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の繊維状炭素材料を用いたナトリウムイオン二次電池に関する発明が記載されている。

【0009】

特許文献3には、ハードカーボン負極に用いられる電解液の溶媒は、プロピレンカーボネート又はプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒が好ましいとしている。

【0010】

40

非特許文献1には、リチウムイオン電池で一般的に用いられるEC:DMC系において、ナトリウムセルのハードカーボン電極は良好なサイクル特性を得ることができなかったことを示し、PC系の電解液がEC:DMCやPC:DMC系よりも良好なサイクル特性が得られる旨の結果が報告されている。

【0011】

すなわち、特許文献3および非特許文献1には、電解液にサイクル特性が大きく依存することを示している。

【0012】

特許文献4には、Sn単体またはGe単体を含む負極を用いた非水電解質二次電池において、非水電解質にナトリウムイオンが含まれる例が開示されている。

【0013】

50

特許文献5には、リチウムイオン電池に用いられる正極活物質は、ナトリウムイオン電池に使用する正極活物質として利用できるものも多いこと、例えば、リン酸鉄 (FePO_4) は、イオン体積の小さなリチウムイオンのみならず、それより2.5倍イオン体積の大きなナトリウムイオンに対してもインターカレーションホストとして機能しうることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開昭58-73968号公報

【特許文献2】特開平3-155062号公報

【特許文献3】WO2010/109889A1

【特許文献4】特開2006-244976号公報

【特許文献5】特開2007-12491号公報

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】村田涉ほか、ナトリウムイオン電池用ハードカーボン、第50回電池討論会, 1D05, pp. 233, 2009年11月30日発行

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

特許文献2に記載される直径 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の繊維状炭素材料を用いた負極の場合、サイクル寿命は良好であるが、エネルギー密度が小さいという問題がある。

【0017】

特許文献3および非特許文献1には、ハードカーボンを用いる場合の検討がなされているに過ぎず、合金系での電解液の検討はなされていない。

【0018】

特許文献4に記載されるSn単体またはGe単体を含む負極の場合、充電・放電時に起こるナトリウム吸蔵・放出により、大きな体積膨張・収縮を生じる。その結果、電極そのものが瓦解することがあり、サイクル寿命が悪いという問題がある。また、電解液の検討はなされていない。

【0019】

特許文献5に記載される正極材料はリチウムイオン電池用の正極材料で、リチウムをナトリウムに代えた構造であるため、リチウムイオン電池と比べれば、動作電圧が低くなる。これは、ナトリウムが、リチウムよりも標準酸化還元電位が 0.3V ほど高く、リチウムイオン電池と比べると、ナトリウムイオン電池の動作電圧が低くなるためである。

【0020】

本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、動作電圧が 4V 以上あり、サイクル寿命が良好であるナトリウム二次電池およびナトリウムイオン二次電池用負極の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意研究を行い、本発明を完成させた。本発明の要旨は、下記のとおりである。

【0022】

(A) 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、 n は1~2、 m は1~5である。]およびバインダを含有し、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ナトリウム二次電池。

10

20

30

40

50

【0024】

(B)前記負極バインダが、ポリイミドを含む上記(A)のナトリウム二次電池。

【0025】

(C)負極が、下記(1)式で求められるTが0.1~0.85の範囲である上記(A)または(B)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)

【0026】

(D)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上記(A)~(C)のいずれかのナトリウム二次電池。

【0027】

(E)下記の(1)~(3)の工程を経て上記(A)~(D)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。

【0028】

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

【0029】

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

【0030】

(H)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(E)~(G)のいずれかのナトリウム電池用負極の製造方法。

【0031】

(I)上記(A)~(D)のいずれか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。

【発明の効果】

【0032】

本発明に係るナトリウム二次電池は、平均動作電圧が4V(vs. Na^+ / Na)以上と高く、高エネルギー密度で、サイクル寿命特性が良好である。特に、ナトリウムは、安価で、入手しやすい元素であり、リチウム資源のような地域的な偏在がない上、ナトリウムイオン電池では負極の集電体として安価なアルミニウム箔を使用することができるため、現在、二次電池の主流となっているリチウムイオン二次電池に置き換えることができるれば、これまでよりも安価に二次電池を製造することが可能となる。このように、本発明は、二次電池市場の更なる発展に大きく寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明例3の充放電曲線

【図2】本発明例41の充放電曲線

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

< 正極 >

本発明のナトリウム二次電池用の正極は、アニオンの吸蔵および放出が可能な炭素材料を含有するものである。

【 0 0 3 5 】

ここで、アニオンの吸蔵および放出が可能な炭素材料とは、初期の充電において電解液または固体電解質中のアニオンを吸蔵することができ、且つ、その後の充放電時においてアニオンを吸蔵・放出することができるものであれば特に限定はされない。例えば、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラッシーカーボン、アモルファスカーボン、気相炭素繊維 (V G C F)、カーボンナノチューブ (C N T)、メソフェーズ小球体、ナノポーラスカーボン、フラーレン、カーボンブラックおよび活性炭から選択される一種以上の材料であればよい。

10

【 0 0 3 6 】

炭素材料は、放電プラトリーの領域が 3 ~ 6 V (対ナトリウム電位) の範囲内に観測でき、且つその放電容量が高く、サイクル寿命が良いことが好ましく、上記の例のうち、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラッシーカーボン、アモルファスカーボンから選択される一種以上の材料を用いるのが好ましく、グラファイトがより好ましい。

【 0 0 3 7 】

グラファイトは、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよいが、平均粒径が 0 . 5 ~ 5 0 μ m の範囲内であるグラファイト、X線回折における格子面 (0 0 2) 面の d 値 (d 0 0 2) が 3 . 2 ~ 3 . 5 の範囲内であるグラファイト、比表面積が 0 . 1 ~ 1 0 0 m² / g の範囲内であるグラファイト、真密度が 1 . 5 ~ 3 . 0 g / c m³ の範囲内であるグラファイトを用いることが好ましく、さらに、X線回折における a 軸方向の結晶子の大きさ L a が 1 4 0 以上であり、H / C の原子比の値が 0 . 1 以下であり、ラマン分析における G 値 (1 3 6 0 c m⁻¹ / 1 5 9 0 c m⁻¹) が 0 . 0 4 以上であるグラファイトを用いることがより好ましい。

20

【 0 0 3 8 】

アニオンとは、電解液中に存在し、初期の充電 (アニオン吸蔵の過程) で、マイナス電荷を帯びた原子団である。

【 0 0 3 9 】

例えば、P F₆⁻、B F₄⁻、C l O₄⁻、T i F₄⁻、V F₅⁻、A s F₆⁻、S b F₆⁻、C F₃ S O₃⁻、(C₂ F₅ S O₂)₂ N⁻、B (C₂ O₄)₂⁻、B₁₀ C l₁₀⁻、B₁₂ C l₁₂⁻、C F₃ C O O⁻、S₂ O₄²⁻、N O₃⁻、S O₄²⁻、P F₃ (C₂ F₅)₃⁻、B (C₆ F₅)₄⁻ および (C F₃ S O₂)₃ C⁻ などが挙げられる。

30

【 0 0 4 0 】

アニオンは、イオン半径が 0 . 2 3 ~ 0 . 2 9 n m の範囲内であることが好ましい。これは、0 . 2 3 n m よりも値が小さいと炭素材料が吸蔵したアニオンを放出しにくく、0 . 2 9 n m を超える値であると、炭素材料がアニオンを吸蔵しにくいからである。また、アニオンは、ファンデルワールス体積が、0 . 0 4 ~ 0 . 1 0 n m³ の範囲内であることが好ましい。これは、0 . 0 4 n m³ よりも値が小さいと炭素材料が吸蔵したアニオンを放出しにくく、0 . 1 0 n m³ を超える値であると、炭素材料がアニオンを吸蔵しにくいからである。

40

【 0 0 4 1 】

故に、上記の例のうち、P F₆⁻、B F₄⁻、C l O₄⁻、T i F₄⁻、V F₅⁻、A s F₆⁻、S b F₆⁻、C F₃ S O₃⁻、C F₃ C O O⁻、S₂ O₄²⁻、N O₃⁻ および S O₄²⁻ から選択される一種以上のアニオンを用いるのが好ましい。このうち、放電容量の観点から、P F₆⁻、B F₄⁻、C l O₄⁻、A s F₆⁻、S b F₆⁻ または C F₃ S O₃⁻ が好ましく、サイクル寿命と放電容量の観点から、P F₆⁻ が好ましい。

【 0 0 4 2 】

50

本発明に係るナトリウム二次電池用の正極には、上記の炭素材料自身が導電性を有するため、必須ではないが、導電性をさらに向上させるため、必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。導電助剤の種類は特に制約はなく、例えば、KB、AB、VGCF、Al粉等の一般によく利用されている導電助剤を採用することができる。

【0043】

本発明に係るナトリウム二次電池用の正極は、バインダを含んでもよい。バインダの種類は特に制約はなく、例えば、ポリフッ化ビニリデン(Polyvinylidene Difluoride; PVDF)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの一般によく利用されているバインダを採用することができる。本発明に係るナトリウム二次電池用の正極には、上記のほか、ナトリウムイオンを吸蔵および放出することが可能な、NaFePO₄、NaMnPO₄、NaCoPO₄、Na₂FeSiO₄、Na₂Mn₂SiO₄、Na₃Fe₂SiPO₄、Na₃Mn₂SiPO₄、NaV₂O₅、Na₃V₂(PO₄)₃、NaCoO₂、NaNiO₂、NaFeO₂、NaCrO₂、NaMnO₂、NaMn₂O₄、NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂およびNaCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂から選択される一種以上を含有させてもよい。

10

【0044】

本発明のナトリウム二次電池用の正極に用いる集電体としては、特に限定されないが、例えば、Al、SUS、Ni-Cr合金、Ti、Co、WC、カーボンなどを用いることができる。集電体の形状は、特に限定されないが、例えば、箔状、板状、メッシュ、織布、不織布、発泡体、エキスパンド、パンチングメタルなどが挙げられる。このうち、コストや製造の容易性を考慮すると、Al、SUSの箔状のものが好ましい。

20

【0045】

本発明のナトリウム二次電池用の正極は、下限電圧2.0V以上(vs. Na⁺/Na)、上限電圧5.5V以下(vs. Na⁺/Na)で充放電を行うことが好ましい。2V未満まで放電を行っても、容量は得られず無駄であるばかりか、負極が酸化される可能性が高い。5.5Vを超える充電は、電解液が分解されやすいだけでなく、負極が過充電され、ナトリウムデンドライドが析出する可能性がある。下限電圧は、2Vとするのがより好ましく、さらに好ましいのは3.0Vである。また、上限電圧は、5.0Vとするのがより好ましく、さらに好ましいのは4.95Vである。

【0046】

<負極>

本発明のナトリウム二次電池用の負極は、ナトリウムの吸蔵および放出が可能な負極活物質(Y)、NaXおよびバインダを含有するものである。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、 α は1~2、 β は1~5である。

30

【0047】

ここで、ナトリウムの吸蔵および放出が可能な負極活物質(Y)は、初期の充電においてナトリウムイオンを吸蔵することができ、且つ、その後の充放電時においてナトリウムイオンを吸蔵・放出することができるものであれば特に限定はされない。例えば、Na、ハードカーボン、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、PbおよびBiから選択される一種以上の元素、これらの元素を用いた合金が好ましい。

40

【0048】

負極活物質(Y)は、放電プラトーの領域が0~1V(対ナトリウム電位)の範囲内に観測でき、且つその放電容量が高いことが好ましく、上記の例のうち、Sn、Ge、Sb等が好ましく、合金としては、Al-Ge、Si-Ge、Si-Sn、Zn-Sn、Ge-Ag、Ge-Sn、Ge-Sb、Ag-Sn、Ag-Ge、Sn-Sb、Sn-CuおよびSn-Ni等の各組み合わせ等が好ましい。なお、負極活物質(Y)は2種以上使用しても何ら問題ない。

50

【0049】

Na X は、初期の充電（ナトリウムイオン吸蔵の過程）で、ナトリウム化合物となり、その後の充放電過程で電気化学的に反応しないもの、すなわち、ナトリウム還元され、バッファ層に分解した化合物である。このバッファ層は、ナトリウムイオンの吸蔵・放出の過程で、負極材料の体積変化を抑制する働きをするものである。バッファ層としては、ナトリウムイオン導電性を有する物質が好ましい。

【0050】

上記の目的を達成できる材料であれば、特に制約はないが、Na X としては、ハロゲン化ナトリウム（NaF、NaCl、NaBr、NaIなど）、カルコゲンナトリウム（Na₂O、Na₂O₂、Na₂O₃、Na₂S、Na₂Se、Na₂Teなど）、チッ 10
化ナトリウム（Na₃N）、チッ化リン酸ナトリウム（NaPON）、シュウ酸ナトリウム（Na₂C₂O₄）、NaClO₃、NaAlCl₄、Na₂SO₄、NaNO₃、Na₃PO₄、Na₄SiO₄、Na₃VO₄、Na₄GeO₄、Na₄SiO₄、Na₄ZrO₄、NaMoO₄、NaAlF₄、Na₃Ni₂、NaBF₄、NaCF₃SO₃ 20
等が挙げられ、これらの一種以上を使用することができる。しかし、チッ化ナトリウム（Na₃N）、チッ化リン酸ナトリウム（NaPON）、シュウ酸ナトリウム（Na₂C₂O₄）、NaClO₃、NaAlCl₄、Na₂SO₄、Na₂SO₄、NaNO₃、Na₃PO₄、Na₄SiO₄、Na₃VO₄、Na₄GeO₄、Na₄SiO₄、Na₄ZrO₄、NaMoO₄、NaAlF₄、Na₃Ni₂、NaBF₄、NaCF₃SO₃ 20
等はかさ密度が大きいため、電池容量密度の向上が難しい。そのため、Na X は、ハロゲン化ナトリウム（NaF、NaCl、NaBr、NaIなど）、カルコゲンナトリウム（Na₂O、Na₂O₂、Na₂O₃、Na₂S、Na₂Se、Na₂Teなど）が好ましい。

【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。

【0052】

本発明に係るナトリウム二次電池用の負極は、上記の負極活物質およびNa X に加え、バインダを含む。バインダの種類は特に制約はなく、例えば、ポリフッ化ビニリデン（Polyvinylidene Difluoride；PVDF）などの一般によく利用されているバインダを採用することができるが、二次電池の放電容量を向上させる観点からは、ポリイミドを含むバインダを用いるのが好ましい。本発明に係るナトリウム二次電池用の負極には、上記のほか、導電性を向上するため、必要に応じて導電助剤を含んでもよい。導電助剤の種類は特に制約はなく、例えば、KB、AB、グラファイト、VG 40
CF、Cu粉、Al粉、Ni粉等の一般によく利用されている導電助剤を含有させてもよい。

【0053】

本発明に係るナトリウム二次電池用の負極においては、下記（1）式で求められるTが0.10～0.85の範囲であることが好ましい。Tがこの範囲にある負極であれば、放電容量が良好であり、サイクル寿命も良好である。Tの下限は、0.40とするのがより好ましく、さらに好ましいのは0.50である。Tの上限は、0.75とするのが好ましく、さらに好ましいのは0.70である。

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

ただし、（1）式中の各記号の意味は下記の通りである。

10

20

30

40

50

M_A : 負極活物質 (Y) のモル数 (mol)

M_B : $Na X$ のモル数 (mol)

【0054】

なお、Tが0.50以上の場合、活物質質量当たりの放電容量を200~400mAh/g程度の良好な範囲としつつ、長寿命の負極が得られる。一方、Tが0.50未満の場合、サイクル寿命が若干劣るものの、活物質質量当たりの放電容量が300~500mAh/gと高い負極が得られる。

【0055】

本発明のナトリウム二次電池用の負極に用いる集電体としては、特に限定されないが、例えば、Cu、Al、Ni、Cr、TiもしくはFeまたはこれらの合金を用いることができる。このうち、コストまたは製造の容易性を考慮すると、Cu、Al、Feもしくはこれらの合金を用いるのが好ましい。但し、負極材料として、S、F、Cl、Br、Iなどを含有させると、熱処理によって集電体を腐食するため、耐腐食性の強いAlもしくはAl合金またはステンレス鋼を用いるのが好ましい。例えば、 SnS_2 を負極活物質とする場合、集電体にCuを使用すると、熱処理により硫化銅が生成し、集電体の強度が極端に低下し、電極として機能しない場合がある。

10

【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、

20

(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。

【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 、 SnO_2 、 SnC_2O_4 などの酸化物、 SnS 、 SnS_2 などのカルコゲン化物、 SnF_2 、 $SnCl_2$ 、 SnI_2 、 SnI_4 などのハロゲン化物、 $SnSe$ などのセレン化物、 $SnTe$ などのテルル化物等が挙げられる。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、 SnS_2 および SnF_2 である。

30

【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 、 SnO_2 、 SnS 、 SnS_2 、 $SnSe$ 、 $SnSe_2$ 、 $SnTe$ 、 $SnTe_2$ 、 SnF_2 、 $SnCl_2$ 、 $SnBr_2$ 、 SnI_2 、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。

40

【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)

50

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。

【0060】

ただし、上記(i)では、局部的に金属ナトリウムが存在するため、負極全域に均一にナトリウムイオンが拡散しにくい。上記(ii)では、蒸着装置やスパッタ装置等の大掛かりな装置が必要となり、生産性に改善の余地がある。上記(iii)では、予めナトリウムドーピング用の電池を構成する必要がある。上記(iv)では、得られる負極材料がナトリウム化しているため、軟らかく取り扱いが困難であり、また通常雰囲気中(湿度のある空気中)でスラリーを作製できない傾向がある。

10

【0061】

このような問題点を解消するためには、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得た負極前駆体の活物質層上に直接、金属ナトリウム箔を圧着した後、熱処理するのが有効である。これにより、特殊な装置を用いることなく、負極全域に均一にナトリウムイオンをドーピングすることができる。なお、金属ナトリウム箔の厚さは、取り扱いの容易さと均一にナトリウムイオンをドーピングできることを考慮し、金属ナトリウム箔は1~30 μm のものを用いることが好ましく、5~20 μm のものを用いることがより好ましい。

20

【0062】

ナトリウムイオンをドーピングするための熱処理の条件としては、低温でも本発明の負極材料にナトリウムドーピングすることは可能であるが、反応速度が遅いため、20~150で、少なくとも1時間以上とすることが好ましい。この熱処理は、電解液中で行うのが良い。加熱温度をこの条件とすれば、電極自身にダメージを与えず、また電解液を蒸発させずに、ナトリウムイオンをドーピングすることができる。なお、熱処理温度の下限は、30とするのが好ましく、上限は90とするのが好ましい。

【0063】

<電池>

上記の正極と負極とを電解液で満たされた外装材内に密閉することによりナトリウムイオン二次電池が得られる。

30

【0064】

本発明に係るナトリウム二次電池において、電解液の溶媒は、特に限定されないが、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のような環状カーボネート系、テトラヒドロフランなどのエーテル系、ヘキサンなどの炭化水素系、 γ -ブチラクトンなどのラクトン系、などを用いることができる。中でも、電解液溶媒はECを含有する溶媒が好ましい。ECを含有する溶媒を用いることで、負極のサイクル寿命を改善する効果が高まる。

【0065】

通常、ECは常温では固体であるため、EC単独では電解液としての機能を果たさない。しかし、PC、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)などとの混合溶媒とすることで、常温でも使用可能な電解液として機能する。

40

【0066】

本発明のナトリウム二次電池に用いる電解液の塩は、特に限定されないが、ナトリウム二次電池に一般的に使用される塩を用いることができる。例えば、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaClO_4 、 NaTiF_4 、 NaVF_5 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{Na}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{NaB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{NaB}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 NaCF_3COO 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{NaPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、および $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ など

50

の塩を用いることができる。なお、上記塩のうち1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

【0067】

中でも、電解液塩は NaPF_6 が好ましい。 NaPF_6 を塩として用いることで、正極の放電容量とサイクル寿命を改善し、負極のサイクル寿命を改善する効果が高まる。また、電解液の濃度(溶媒中の塩の濃度)は、特に限定されないが、 $0.1 \sim 3 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ であることが更に好ましい。

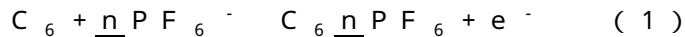
【0068】

ナトリウム二次電池の構造としては、特に限定されないが、積層式電池、捲回式電池などの既存の電池形態・構造に適用できる。

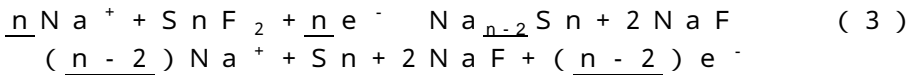
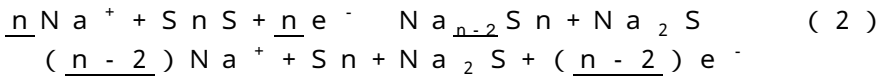
【0069】

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]



【0070】

<二次電池の用途>

本発明のナトリウム二次電池は、動作電圧が高く、高エネルギー密度であり、且つ低コスト材料で構成されるため、電動工具、自動車等の電源として使用ができるだけでなく、電気機器、電気製品、または、乗り物等の用途での使用が可能となる。また、バックアップ用の電源としても使用可能である。

【0071】

電気機器、電気製品、または、乗り物には、例えば、エアコン、洗濯機、テレビ、冷蔵庫、冷凍庫、冷房機器、ノートパソコン、パソコンキーボード、パソコン用ディスプレイ、デスクトップ型パソコン、ノート型パソコン、CRTモニター、パソコンラック、プリンター、一体型パソコン、マウス、ハードディスク、パソコン周辺機器、アイロン、衣類乾燥機、ウインドウファン、トランシーバー、送風機、換気扇、テレビ、音楽レコーダー、音楽プレーヤー、オープン、レンジ、洗浄機能付便座、温風ヒーター、カーコンポ、カーナビ、懐中電灯、加湿器、携帯カラオケ機、換気扇、乾燥機、乾電池、空気清浄器、携帯電話、非常用電灯、ゲーム機、血圧計、コーヒーミル、コーヒーメーカー、こたつ、コピー機、ディスクチェンジャー、ラジオ、シェーバー、ジューサー、シュレッダー、浄水器、照明器具、除湿器、食器乾燥機、炊飯器、ステレオ、ストーブ、スピーカー、ズボンプレス機、掃除機、体脂肪計、体重計、ヘルスメーター、ムービープレーヤー、電気カーペット、電気釜、炊飯器、電気かみそり、電気スタンド、電気ポット、電子ゲーム機、携帯ゲーム機、電子辞書、電子手帳、電子レンジ、電磁調理器、電卓、電動カート、電動車椅子、電動工具、電動歯ブラシ、あんか、散髪器具、電話機、時計、インターホン、エアサーキュレーター、電撃殺虫器、複写機、ホットプレート、トースター、ドライヤー、電動ドリル、給湯器、パネルヒーター、粉碎機、はんだごて、ミシン、ビデオカメラ、ビデオデッキ、ファクシミリ、ファンヒーター、フードプロセッサー、布団乾燥機、ヘッドホン、電気ポット、ホットカーペット、マイク、マッサージ機、豆電球、ミキサー、ミシン、もちつき機、床暖房パネル、ランタン、リモコン、冷温庫、冷水器、冷凍ストッカー、冷風器、ワープロ、泡だて器、電子楽器、オートバイ、おもちゃ類、芝刈り機、うき、自転車、自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車、鉄道

10

20

30

40

50

、船、飛行機、非常用蓄電池などが挙げられる。

【実施例 1】

【0072】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0073】

<正極>

グラファイト(球状、平均粒径: 7 μm、X線回折における格子面(002)面のd値(d002): 3.36、比表面積: 5 m²/g、真密度: 2.25 g/cm³)を正極活物質として用い、正極活物質94質量%、KB2質量%、CMCバイнда4質量%を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ18 μmのアルミニウム箔上に塗布・乾燥後、ロールプレス機により、アルミニウム箔と塗膜とを密着接合させ、次いで、加熱処理(減圧中、160、1時間以上)して試験電極(正極)を得た。対極として、試験電極計算容量の約50倍の容量を有している金属ナトリウム箔を用い、セパレータとしてガラスフィルタ、表1に示した塩を所定濃度となるようEC:DMC(=50:50vol%)に溶解した電解液を具備したコインセル(CR2032)を作製した。充放電条件は、温度雰囲気: 30、カットオフ電位: 3-4.95V(vs.Na⁺/Na)、電流密度: 0.2C率とした。

10

【0074】

このうち、最も正極性能が良好であった本発明例3の充放電曲線を図1に示す。図1からわかるように、4V以上と非常に高い電圧で動作していることが確認でき、またサイクル寿命特性も良好であることがわかる。

20

【0075】

【表1】

表 1

区分	塩		アニオン			活物質放電容量(mAh/g)			
	種類	濃度(mol/L)	種類	半径(nm)	ファンデルワールス体(nm ³)	1cycle	10cycle	200cycle	
本発明例	1	NaPF ₆	PF ₆ ⁻	0.255	0.069	43	32	26	
	2					73	72	71	
	3					75	75	75	
	4					77	76	75	
	5	NaBF ₄	0.5	BF ₄ ⁻	0.227	0.049	29	27	25
	6	NaClO ₄		ClO ₄ ⁻	0.234	0.054	49	47	46
	7	NaAsF ₆		AsF ₆ ⁻	0.259	0.073	56	56	54
	8	NaSbF ₆		SbF ₆ ⁻	0.265	0.079	49	47	47
	9	NaC ₄ F ₉ SO ₃		C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻	0.335	0.158	0	0	0
	10	NaB(C ₆ F ₅) ₄		B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	0.460	0.408	0	1	0

30

【0076】

<負極>

表2および3に示した化合物を負極活物質前駆体として用い、負極活物質前駆体80質量%、KB5質量%、バイнда15質量%を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ18 μmのアルミニウム箔上に塗布・乾燥後、ロールプレス機により、アルミニウム箔と塗膜とを密着接合させ、次いで、加熱処理(減圧中、230、1時間以上)して試験電極(負極)を得た。対極として、試験電極計算容量の約50倍の容量を有している金属ナトリウム箔を用い、セパレータとしてガラスフィルタ、NaPF₆をEC:DMC(=50:50vol%)1mol/Lを電解液として具備したコインセル(CR2032)を作製した。充放電条件は、温度雰囲気: 30、カットオフ電位: 0-1V(vs.Na⁺

40

50

/Na)、電流密度：0.5C率とした。表2は、負極について充放電を繰り返し行い、50サイクル後の容量維持率(初期電池容量に対する放電容量の割合(%))を示している。

【0077】

【表2】

表 2

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			
本発明例	11	SnO	Sn	Na_2O	0.500	PI	189	190	141	75	
	12	SnO ₂	Sn	Na_2O	0.667		142	141	128	90	
	13	SnS _{0.1}	Sn	Na_2S	0.091		495	111	30	6	
	14	SnS _{0.5}	Sn	Na_2S	0.333		447	439	315	71	
	15	SnS	Sn	Na_2S	0.500		400	402	378	95	
	16	SnS ₂	Sn	Na_2S	0.667		330	344	315	96	
	17	SnS ₃	Sn	Na_2S	0.750		279	283	224	80	
	18	SnF _{0.1}	Sn	NaF	0.091		227	239	31	14	
	19	SnF _{0.5}	Sn	NaF	0.333		202	232	83	41	
	20	SnF	Sn	NaF	0.500		182	220	60	33	
	21	SnF ₂	Sn	NaF	0.667		152	154	148	97	
	22	SnCl ₂	Sn	NaCl	0.667		42	47	38	91	
	23	SnI ₂	Sn	NaI	0.667		83	75	75	90	
	24	GeO	Ge	Na_2O	0.500		137	124	96	70	
	25	GeO ₂	Ge	Na_2O	0.667		78	73	62	80	
	26	SnS _{0.1}	Sn	Na_2S	0.091		PVdF	441	99	22	5
	27	SnS _{0.5}	Sn	Na_2S	0.333			405	119	20	5
	28	SnS	Sn	Na_2S	0.500			349	120	34	10
	29	SnS ₂	Sn	Na_2S	0.667			301	137	22	7
	30	SnS ₃	Sn	Na_2S	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)

【0078】

【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)

【0079】

次に、SnSを活物質として使い、表4に示した電解液を具備したコインセル (CR2032) を作製した。その他の条件は、同様である。

【0080】

【表4】

区分	塩		溶媒		活物質放電容量 (mAh/g)				
	種類	濃度 (mol/L)	種類	溶媒比 (vol %)	1cycle	10cycle	50cycle		
本発明例	31	NaPF ₆	1mol/L	PC	100	300	444	61	
	32			PC/DMC	50/50	296	432	184	
	33			EC/EMC	50/50	333	315	282	
	34			EC/DEC	50/50	322	286	420	
	35			EC/DMC	75/25	394	363	320	
	36	NaClO ₄		PC	100	351	399	21	
	37			EC/DEC	50/50	408	421	50	
	38			EC/DMC	50/50	416	463	33	
	39			NaBF ₄	EC/DEC	50/50	355	374	46
	40				EC/DMC	50/50	376	393	37

【0081】

表4に示すように、SnSを活物質として使い、各種の電解液を検討した結果、塩は、NaPF₆、NaClO₄およびNaBF₄の順に好ましく、溶媒は、EC/DEC、EC/DMC、EC/EMC、PC/DMCおよびPCの順に好ましい。少なくともSn系の活物質に関しては同様の傾向があると思われる。

【0082】

なお、本発明例13~17の集電体をアルミニウム箔から、銅箔に変更したところ、熱

処理により、銅箔が腐食し、負極評価に至らなかった。熱処理により、硫化銅が生成したものである。

【実施例 2】

【0083】

グラファイト（球状、平均粒径：7 μm、X線回折における格子面（002）面のd値（d002）：3.36、比表面積：5 m²/g、真密度：2.25 g/cm³）を正極活物質として用い、正極活物質94質量%、KB2質量%、CMCバイнда4質量%を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ18 μmのアルミニウム箔上に塗布・乾燥後、ロールプレス機により、アルミニウム箔と塗膜とを密着接合させ、次いで、加熱処理（減圧中、160、1時間以上）して正極を得た。

10

【0084】

対極として、SnSを負極活物質前駆体として用い、負極活物質前駆体80質量%、KB5質量%、PIバイнда15質量%を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ18 μmのアルミニウム箔上に塗布・乾燥後、ロールプレス機により、アルミニウム箔と塗膜とを密着接合させ、次いで、加熱処理（減圧中、230、1時間以上）した。続いて、負極活物質層上に10 μmの金属ナトリウム箔を圧着した後、50の電解液（1 mol/LのNaPF₆/EC：DEC（50：50 vol%））中で2時間熱処理し、不可逆容量分のナトリウムをドープし、これを負極として用いた。

【0085】

なお、セパレータとしてガラスフィルタ、NaPF₆をEC：DEC（=50：50 vol%）1 mol/Lを電解液として具備したラミネート型セル（0.25 Ah/cell）を作製した（本発明例41）。負極容量/正極容量の比（N/P比）は、1.25とした。また、充放電条件は、温度雰囲気：30、カットオフ電位：3-4.95 V、電流密度：0.4 C率（但し、初期サイクルのみ0.1 C率）とした。

20

【0086】

図2に全電池の充放電曲線を示す。図2に示すように、非常に高い電圧で動作しており、サイクル寿命も良好であることがわかる。

【0087】

なお、ナトリウムドープせずに全電池を同様に試験したとすれば、負極由来の初期不可逆容量にナトリウムイオンが消費されるため、電池として機能しないことが容易に推測される。したがって、図2は、あらかじめ、負極にナトリウムをドープすることで、不可逆容量分の容量をキャンセルできることを示している。

30

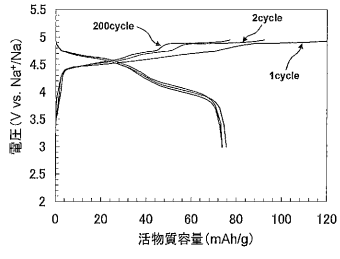
【産業上の利用可能性】

【0088】

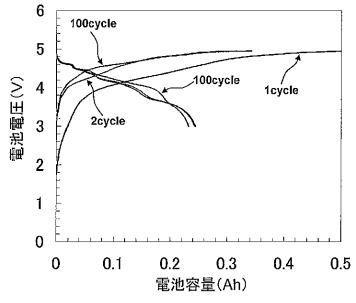
本発明に係るナトリウム二次電池は、作動電圧が高く、高エネルギー密度であるとともに、サイクル寿命が良好である。特に、ナトリウムは、安価で、入手しやすい元素であり、リチウム資源のような地域的な偏在がない上、ナトリウムイオン電池では負極の集電体として安価なアルミニウム箔を使用することができるため、現在、二次電池の主流となっているリチウムイオン二次電池に置き換えることができれば、これまでよりも安価に二次電池を製造することが可能となる。このように、本発明は、二次電池市場の更なる発展に大きく寄与するものである。

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/1395	(2010.01)	H 0 1 M	4/1395	
H 0 1 M	4/583	(2010.01)	H 0 1 M	4/583	
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M	4/66	A

(72)発明者 境 哲男

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 吉澤 章博

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2009-135074(JP,A)

特開2013-048077(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 4

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 6 6

J S T P l u s / J S T C h i n a / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)