

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-502241

(P2016-502241A)

(43) 公表日 平成28年1月21日 (2016.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	5 H O 5 0
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)		

(21) 出願番号 特願2015-544107 (P2015-544107)
(86) (22) 出願日 平成25年11月20日 (2013.11.20)
(85) 翻訳文提出日 平成27年7月7日 (2015.7.7)
(86) 国際出願番号 PCT/US2013/070937
(87) 国際公開番号 W02014/081786
(87) 国際公開日 平成26年5月30日 (2014.5.30)
(31) 優先権主張番号 61/729,093
(32) 優先日 平成24年11月21日 (2012.11.21)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
-3427, セント ポール, ポスト オ
フィス ボックス 33427, スリーエ
ム センター
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100107456
弁理士 池田 成人
(74) 代理人 100128381
弁理士 清水 義憲
(74) 代理人 100162352
弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウムイオン電池用のアノード組成物及びそれを製作する方法

(57) 【要約】

ナトリウムイオン電池が開示される。この電池は、ナトリウムを含むカソードと、ナトリウムを含む電解液と、電気化学的に活性なアノード材料とを備える。電気化学的に活性なアノード材料は、電気化学的に活性な相と電気化学的に不活性な相とを含む。電気化学的に活性な相と電気化学的に不活性な相とは少なくとも1つの共通の相境界を共有する。電気化学的に活性な相は、酸素、硫黄、又はハロゲンを含まない。電気化学的に活性な相は、40 nmを超える結晶粒を本質的に含まない。

【選択図】 図4

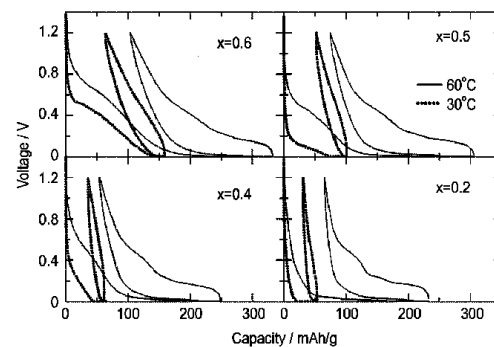


FIG. 4

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ナトリウムを含むカソードと、
ナトリウムを含む電解液と、
電気化学的に活性な化学元素及び電気化学的に不活性な化学元素を含む電気化学的に活性な相を含む電気化学的に活性なアノード材料と、を備え、
前記電気化学的に活性な化学元素は、酸素、硫黄、又はハロゲンを含まず、
前記電気化学的に活性な相は、40 nmを超える結晶粒を本質的に含まない、ナトリウムイオン電池。

【請求項 2】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、電気化学的に不活性な相を含む、請求項 1 に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 3】

ナトリウムを含むカソードと、
ナトリウムを含む電解液と、
電気化学的に活性な相及び電気化学的に不活性な相を含む電気化学的に活性なアノード材料と、を備え、
前記電気化学的に活性な相と前記電気化学的に不活性な相とは、少なくとも 1 つの共通の相境界を共有し、
前記電気化学的に活性な化学元素は、酸素、硫黄、又はハロゲンを含まず、
前記電気化学的に活性な相は、40 nmを超える結晶粒を本質的に含まない、ナトリウムイオン電池。

【請求項 4】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、40 nmを超える結晶粒を本質的に含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 5】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、30 nmを超える結晶粒を本質的に含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 6】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、本質的に無定形である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 7】

前記電気化学的に活性な相が、本質的に無定形である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 8】

前記電気化学的に不活性な相が、40 nmを超える結晶粒を本質的に含まない、請求項 2 ~ 5 及び 7 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 9】

前記電気化学的に不活性な相が非晶質である、請求項 2 ~ 5 及び 7 ~ 8 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 10】

前記電気化学的に不活性な相と前記電気化学的に活性な相の両方が、本質的に非晶質である、請求項 2 ~ 5 及び 7 ~ 9 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 11】

前記電気化学的に不活性な相と前記電気化学的に活性な相の両方が、40 nmを超える結晶粒を本質的に含まない、請求項 2 ~ 5 及び 7 ~ 9 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 12】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、スズ又は炭素を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、遷移金属を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 14】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、合金を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 15】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、粉末の形態である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 16】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、薄膜の形態である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 17】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、20 nm を超える結晶粒を本質的に含まない、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 18】

前記電気化学的に活性なアノード材料が、10 nm を超える結晶粒を本質的に含まない、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載のナトリウムイオン電池を備える、電子デバイス。

【請求項 20】

ナトリウム電池を製作する方法であって、
ナトリウムを含むカソードを提供する工程と、
アノードを提供する工程であって、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の電気化学的に活性なアノード材料の前駆体を組み合わせるステップ、及び前記前駆体をボールミリングするステップを含む、工程と、

電解液を含む電池に前記カソード及びアノードを組み込む工程であって、前記電解液がナトリウムを含む工程と、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、2012年11月21日に提出された米国仮出願第61/729093号の利点を主張するものであり、この米国仮出願第61/729093号の開示内容は、全体として参照によって本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、ナトリウムイオン電池用のアノードとして有用な組成物並びにそれを調製及び使用するための方法に関するものである。

【背景技術】

【0003】

様々なアノード組成物が、ナトリウムイオン二次電池で使用するために導入されてきた。そのような組成物が例えば、Jian Wei Wangら著の「Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during In Situ Sodium Insertion and Extraction」(Nano Letters)、Yunhua Xuら著の「Electrochemical Performance of Porous Carbon/Tin Composite Anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries」(Advanced Energy Mat

10

20

30

40

50

erials)、Lifen Xiaoら著の「High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications」(Chem. Comm. 48 (2012) 3321)、米国特許出願公開第2012/0199785号、Tuan T. Tranら著「Alloy Negative Electrodes for High Energy Density Metal-Ion Cells」(J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A1411)、及びV. L. Chevrierら著の「Challenges for Na-ion Negative Electrodes」(J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A1011)に記載されている。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

いくつかの実施形態において、ナトリウムイオン電池が提供される。この電池は、ナトリウムを含むカソードと、ナトリウムを含む電解液と、電気化学的に活性なアノード材料とを備える。電気化学的に活性なアノード材料は、電気化学的に活性な相を含む。電気化学的に活性な相は、電気化学的に活性な化学元素と電気化学的に不活性な化学元素とを含む。電気化学的に活性な化学元素は、酸素、硫黄、又はハロゲンを含まない。電気化学的に活性な相は、40 nmを超える結晶粒を本質的に含まない。

【0005】

20

種々の実施形態において、ナトリウムイオン電池が提供される。この電池は、ナトリウムを含むカソードと、ナトリウムを含む電解液と、電気化学的に活性なアノード材料とを備える。電気化学的に活性なアノード材料は、電気化学的に活性な相と電気化学的に不活性な相とを含む。電気化学的に活性な相と電気化学的に不活性な相とは、少なくとも1つの共通の相境界を共有する。電気化学的に活性な相は、酸素、硫黄、又はハロゲンを含まない。電気化学的に活性な相は、40 nmを超える結晶粒を本質的に含まない。

【0006】

例示的な実施形態において、ナトリウム電池を製作する方法が提供される。この方法は、ナトリウムを含むカソードを提供する工程と、アノードを提供する工程を含む。アノードを提供する工程は、電気化学的に活性なアノード材料の前駆体を組み合わせるステップ、及びそれらの前駆体をボールミリングするステップを含む。この方法は、電解液を含む電池にカソード及びアノードを組み込む工程を更に含む。この電解液はナトリウムを含む。

30

【0007】

上記の本開示の概要は、本発明の各実施形態を説明することを目的としたものではない。本開示の1又は複数の実施形態の詳細について以下の説明文においても記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、その説明文から、また特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0008】

40

本開示の様々な実施形態についての以降の詳細な説明を添付の図面と共に検討することで、本開示はより完全に理解され得る。

【図1】比較例1と、実施例2の物質を活物質として備える負極の、60 及び30 における放電容量対サイクル数を示している。

【図2】実施例2の粉末のX線回折パターンを示している。

【図3】実施例1～4の試料のX線回折パターンを示している。

【図4】実施例1～4の負電極を活物質として構成されたセルの電圧曲線を示している。

【図5】実施例5の試料のX線回折パターンを示している。

【図6】ナトリウム半電池における実施例5の試料の電圧曲線を示している。

【図7】実施例5の電池の容量をサイクル数の関数として示している。

50

【発明を実施するための形態】

【0009】

ナトリウムイオン電池は、低コストで高エネルギー密度の電池として興味深いものである。ナトリウムイオン電池で使用するのに適した負電極物質として、硬質炭素が提案されてきた。しかしながら、硬質炭素はわずか約450Ah/Lの容量を有するに過ぎない。これは、リチウムイオン電池における黒鉛の容量の3分の2未満である。

【0010】

合金に基づく高エネルギー密度の負電極物質が、硬質炭素に代わるものとして導入されてきた。しかしながら、既知の合金に基づく電極物質に伴う問題には、それらの電極物質がナトリウム化(sodiation)及び非ナトリウム化(desodiation)の結果として電池の動作の間に大きな体積膨張を経験するということと、それらの電極物質が不十分なサイクル寿命を有するということが含まれる。

【0011】

概して、本開示は、低度な体積膨張と改善されたサイクル寿命を有する、高エネルギー密度の負電極物質に関する。この負電極物質は、電気化学的に活性な相を含む合金粒子から製作され得る。この合金粒子はまた、電気化学的に不活性な化学元素又は相を含んでもよい。この合金粒子は、40ナノメートルを超える結晶粒を持つ相のないものであってもよい。理論に束縛されることを意図するものではないが、不活性の化学元素又は相を含めることによって、完全にナトリウム化する際の体積膨張が制限され、また、結晶粒度が40ナノメートル未満となるようにすることによってサイクル寿命が改善されと考えられる。

【0012】

定義

本明細書では、

「ナトリウム化する」及び「ナトリウム化」という用語は、ナトリウムを電極物質に加えるプロセスを指し、

「非ナトリウム化する」及び「非ナトリウム化」という用語は、ナトリウムを電極物質から除去するプロセスを指し、

「充電する」及び「充電」という用語は、電気化学的エネルギーを電池に与えるプロセスを指し、

「放電する」及び「放電」という用語は、例えば電池を使用して所望の作業を行うときに、電気化学的エネルギーを電池から取り出すプロセスを指し、

「カソード」という用語は、放電プロセス中に電気化学的還元及びナトリウム化が生じる電極(しばしば正電極と呼ばれる)を指し、

「アノード」という用語は、放電プロセス中に電気化学的酸化及び非ナトリウム化が生じる電極(しばしば負電極と呼ばれる)を指し、

「合金」という用語は、金属、メタロイド、セミメタルのいずれか又はすべてを含む物質を指し、

「電気化学的に活性なアノード材料」又は「活性なアノード材料」という語句は、ナトリウムイオン電池のアノードの構成成分である活性物質を指し、

「電気化学的に活性な物質」又は「活性な物質」という語句は、ナトリウムイオン電池における充電及び放電中に通常、遭遇する条件下でナトリウムと可逆的に反応する単一の相又は複数の相を含み得る物質を指し、

「電気化学的に活性な相」又は「活性な相」という語句は、ナトリウムイオン電池における充電及び放電中に通常、遭遇する条件下でナトリウムと可逆的に反応する電気化学的に活性な物質の相を指し、

「電気化学的に不活性な相」又は「不活性な相」という語句は、ナトリウムイオン電池における充電及び放電中に通常、遭遇する条件下でナトリウムと反応しない電気化学的に活性な物質の相を指し、

「電気化学的に活性な化学元素」又は「活性な化学元素」という語句は、ナトリウムイ

10

20

30

40

50

オン電池における充電及び放電中に通常、遭遇する条件下でナトリウムと可逆的に反応する化学元素を指し、

「電気化学的に不活性な化学元素」又は「不活性な化学元素」という語句は、ナトリウムイオン電池における充電及び放電中に通常、遭遇する条件下でナトリウムと反応しない化学元素を指し、

「非晶質」という用語は、X線回折又は透過型電子顕微鏡法で観察したときに、長距離に及ぶ結晶性物質の原子規則性に欠ける物質を指し、

「ナノ結晶相」という語句は、約40ナノメートル(nm)以下の結晶粒を有する相を指し、

「粉末」という用語は、粒子の平均粒度が200マイクロメートル未満である複数の粒子を含む微粒子の形態で存在する物質を指し、

「薄膜」という語句は、100マイクロメートル未満の平均厚さに形成された1種類以上の物質の層を指し、

「本質的に含まない」という語句は、この語句の前に挙げられた物質の特性に物質的に影響を及ぼす、この語句の後に挙げられた一定量の物質を、この語句の前に挙げられた物質が含まないことを意味する。

【0013】

本明細書で使用する場合、単数形「a」、「an」及び「the」は、その内容について特に明確な断りがない限り、複数の指示対象を包含するものとする。本明細書及び添付の実施形態において使用する場合、用語「又は」は、その内容が特に明確に指示しない限り、一般的に「及び/又は」を包含する意味で用いられる。

【0014】

本明細書で使用する場合、末端値による数値範囲での記述には、その範囲内に包含されるあらゆる数値が含まれる(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及び5を含む)。

【0015】

特に指示がない限り、明細書及び実施形態で使用する成分の量、性質の測定値などを表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により修飾されていることを理解されたい。したがって、そうでないことが示されていないかぎり、先行の本明細書及び添付の実施形態の列挙に記載の数値的パラメータは、本開示の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化する可能性がある。最低限でも、また、請求項に記載の実施形態の範囲への均等論の適用を制限しようとする試みとしてもなく、各数値パラメータは既報の有効数字の数を踏まえて通常の上捨五入法を当てはめることによって解釈されなければならない。

【0016】

いくつかの実施形態において、本開示はナトリウムイオン電池に関する。ナトリウムイオン電池は、ナトリウムを含むカソード組成物と、ナトリウムを含む電解液組成物とを有してもよい。ナトリウムイオン電池は、電気化学的に活性なアノード材料を含むアノードを更に有してもよい。一般に、電気化学的に活性なアノード材料は、1つ以上の電気化学的に活性な相を含んでもよく、その電気化学的に活性な相は、活性な化学元素(酸素、硫黄若しくはハロゲンを除く)、合金、又はそれらの組み合わせの形態をなすか、あるいはそれらの組み合わせを含むものである。いくつかの実施形態において、電気化学的に活性な相は、単体のスズ、炭素、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、及びそれらの組み合わせを含んでもよい。電気化学的に活性な相は、単体のスズ、炭素、又はそれらの組み合わせを含んでもよい。いくつかの実施形態において、電気化学的に活性な相は窒素を含まない。いくつかの実施形態において、電気化学的に活性な相は、アルミニウム、ボロン、遷移金属(例えばチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅)、アルカリ土類金属、希土類金属、又はそれらの組み合わせを含めて、不活性な化学元素を含んでもよい。電気化学的に活性なアノード材料は、粉末又は薄膜の形態をなしてもよい。

10

20

30

40

50

【0017】

いくつかの実施形態において、電気化学的に活性なアノード材料は、電気化学的に活性な相と電気化学的に不活性な相とが少なくとも1つの共通する相境界を共有するように、電気化学的に不活性な相を含んでもよい。様々な実施形態において、電気化学的に不活性な相は、アルミニウム、ボロン、遷移金属（例えばチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅）、アルカリ土類金属、希土類金属、又はそれらの組み合わせを含めて、電気化学的に不活性な化学元素の形態であっても、あるいは電気化学的に不活性な化学元素を含んでもよい。様々な実施形態において、電気化学的に不活性な相は、合金の形態をなしてもよい。様々な実施形態において、電気化学的に不活性な相は、遷移金属又はその組み合わせを含んでもよい。電気化学的に不活性な相は、例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びそれらの組み合わせなど、第一遷移金属を含んでもよい。電気化学的に不活性な相は、コバルト、銅、及びそれらの組み合わせを含んでもよい。電気化学的に不活性な相は、ボロン又はアルミニウム、及びそれらの組み合わせを含んでもよい。いくつかの実施形態において、電気化学的に不活性な相は、スズ、炭素、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、ビスマス、及びそれらの組み合わせを含めて、活性な化学元素を含んでもよい。電気化学的に不活性な相は、ケイ化物、アルミニウム化物、ホウ化物、窒化物又はスズ化物（stannides）などの化合物を含んでもよい。電気化学的に不活性な相は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム又は酸化ナトリウムアルミニウムなどの酸化物を含んでもよい。

10

20

【0018】

いくつかの実施形態において、ナトリウムイオン電池用の電氣的に活性なアノード材料が、以下の式を有してもよい。



ここでMは1種類以上の金属元素であり、xは少なくとも5、少なくとも20、又は少なくとも60であり、xは90未満であるか、xは50未満であるか、若しくはxは10未満であり、xは10~30、30~60、又は60~90であり、yは少なくとも5、少なくとも20、又は少なくとも60であり、yは90未満であるか、yは50未満であるか、若しくはyは30未満であり、あるいはyは10~30、30~60、又は60~90であり、(1-x-y)は少なくとも5、少なくとも20、又は少なくとも50であり、zは60未満であるか、zは30未満であるか、若しくはzは10未満であり、あるいはzは5~10、10~20、又は20~30である。様々な実施形態において、Mは、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、ランタン、アルミニウム、ボロン、及びそれらの組み合わせから選択された1種類以上の金属元素を含んでもよい。

30

【0019】

図示の実施形態において、アノード組成物の具体的な例には、式 $S n_{30} C o_{30} C_{40}$ 、 $S n_{25} C u_{31} C_{44}$ 、 $S n_{30} F e_{30} C_{40}$ 又は $S n_{50} M n_{10} C_{40}$ を有するものを挙げることができる。他の例示的な実施形態において、アノード組成物の具体的な例には、式 $M n S b$ 、 $N i S b_2$ 、 $S n_4 (S i O_2)_2$ 、 $S n_4 (T i N)_3$ 、 $S n A l_2$ 、及び $P b_{60} L a_{20} A l_{30}$ を有するものを挙げることができる。

40

【0020】

例示的な実施形態において、電気化学的に活性なアノード材料の任意の電気化学的に活性な相及び任意の電気化学的に不活性な相がナノ結晶質であってもよく、40nmを超える、30nmを超える、20nmを超える、10nmを超える、更には5nmを超える結晶粒を含まないものであってもよい。それに代わって、電気化学的に活性な相と電気化学的に不活性な相の一方が非晶質であってもよく、もう一方がナノ結晶質であり、40nmを超える、30nmを超える、20nmを超える、10nmを超える、更には5nmを超える結晶粒を含まないものであってもよい。更なる代替例において、電気化学的に活性な相のみがナノ結晶質であり、40nmを超える、30nmを超える、20nmを超える、

50

10 nmを超える、更には5 nmを超える結晶粒を含まないか、あるいは非晶質であってもよい。更にまた、電気化学的に活性な相と電気化学的に不活性な相の各々が非晶質であってもよい。更にまた、電気化学的に活性なアノード材料は、本質的に非晶質であってもよい(すなわち、電気化学的に活性なアノード材料は、物質の特性に実質的に影響を及ぼす非非晶質の相/成分を含まなくてもよい)。様々な実施形態において、電気化学的に活性なアノード材料は、大きさが40 nmを超える結晶粒をまったく含まないものであってもよい。一般に、存在する場合、結晶粒の大きさは、シェラー(Scherrer)の式を用いてX線回折のピーク幅から決定され得る。X線回折のピークがより狭いことは、粒度がより大きいことに対応する。ナノ結晶質の物質に対するX線回折のピークは通常、銅ターゲット(すなわち、銅K₁線、銅K₂線、又はそれらの組み合わせ)を使用して、0.5度を超える2 θ 、1度を超える2 θ 、2度を超える2 θ 、3度を超える2 θ 、又は4度を超える2 θ に対応するピーク幅を最大ピーク高さの半分に有し得る。ここで2 θ は10°~80°の範囲にある。

10

【0021】

いくつかの実施形態において、本開示の電気化学的に活性なアノード材料を含むアノードは、結合剤、導電性希釈剤、充填剤、接着促進剤、粘度調整剤をコーティングするための増粘剤(カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリフッ化ビニリデンなど)、カーボンブラック、及び当業者に知られる他の添加剤など、1種類以上の添加剤を更に含んでもよい。いくつかの実施形態において、本開示の電気化学的に活性なアノード材料を含むアノードは、D. A. Stevens and J. R. Dahn, J. Electrochem Electrochem. Soc., 148(2001)A803に記載されているような硬質炭素、又は、Premkumar Senguttuvan, Gwenaëlle Rousse, Vincent Seznec, Jean-Marie Tarascon, and M. Rosa Palacin, Chem. Mater. 23(2011)4109に記載されているような、Na₂Ti₃O₇などの金属酸化物の活性なアノード材料など、他の活性なアノード材料を更に含んでもよい。

20

【0022】

いくつかの実施形態において、本開示の電気化学的に活性なアノード材料を含むアノードは、ナトリウムイオン電池に組み込まれ、複数回の充電/放電サイクルを経てサイクルされると、高度な比容量(mAh/g)の保留性(すなわち改善されたサイクル寿命)を有し得る。例えば、そのようなアノードは、0 V~2 V vs. Na、又は5 mV~1.2 V vs. Naでサイクルされ、温度が略室温(25℃)に、若しくは30℃に、若しくは60℃以上に維持されると、50 mAh/gを超える、100 mAh/gを超える、500 mAh/gを超える、又は1000 mAh/gを超える比容量を有し得る。

30

【0023】

いくつかの実施形態において、本開示の電気化学的に活性なアノード材料を含むアノードは、ナトリウムイオン電池に組み込まれると、ナトリウム化を受けるときに膨張し得る。アノードのこの体積膨張を制限することが望ましいこととなり得る。これは例えば、1種類以上の不活性な化学元素を含めることによって達成されてもよい。例示的な実施形態において、アノードは、200%未満、150%未満、120%未満、更には100%未満の体積膨張率を有し得る。

40

【0024】

本開示は更に、上述の電気化学的に活性なアノード材料を製作する方法に関する。様々な実施形態において、電気化学的に活性なアノード組成物は、ナノ結晶質又は非晶質相を得るのに適した任意の方法、例えば、高速凝固法、を超える高速凝固法、機械的加工法、スパッタリング法、噴霧法、ミリング法、米国特許第8257864号に記載されているような低エネルギーローラミリング法によって合成され得る。電気化学的に活性なアノード材料はまた、加熱によって活性な相の結晶粒の形成が40 nmを越えない限り、上述の処理法の後に加熱されてもよい。いくつかの実施形態において、いかなる加熱工程によっても、活性なアノード材料における結晶粒の形成が40 nmを超えることはない。

50

【0025】

本開示は更に、電極を製作する方法に関する。いくつかの実施形態において、この方法は、上述の電気化学的に活性なアノード材料を、結合材、導電性希釈剤、充填剤、接着促進剤、粘度調整剤をコーティングするための増粘剤、及び当業者に知られている他の添加剤などの任意の添加剤と、水又はNメチルピロリジノンなどの好適なコーティング溶媒中で混合して、コーティング用ディスパーション又はコーティング用混合物を形成することを含んでもよい。このディスパーションは完全に混合され、次いで、ナイフコーティング、ノッチバーコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、エレクトロスプレーコーティング、又はグラビアコーティングなど、任意の適切なコーティング技術で箔集電材に塗布され得る。集電材は、例えば銅、アルミニウム、ステンレス鋼、又はニッケル箔など、導電性金属の薄箔であってもよい。このスラリーは、集電材の箔の上にコーティングされ、次いで空気又は真空中で乾燥され、また任意選択により、典型的には約80°～約300°の加熱されたオープン中で約1時間にわたって乾燥されることによって溶媒を除去されてもよい。

10

【0026】

本開示の電極は、ナトリウムイオン電池の負電極として特に有用である。電池を調製するために、負電極は、電解液及びカソードと組み合わせられてもよい。好適なカソードの例には、式 Na_xMO_2 のナトリウム遷移金属酸化物など、ナトリウム含有カソードが挙げられ、ここでMは遷移金属であり、xは0.7～1.2である。好適なカソード物質の具体的な例には、 NaCrO_2 、 NaCoO_2 、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ が挙げられる。電解質は、液体、固体、又はゲルの形態をなしてよい。電解液は通常、塩と溶媒とを含む。固体の電解質溶媒の例には、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素含有コポリマー、及びそれらの組み合わせなどのポリマーが挙げられる。液体の電解質溶媒の例には、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、及びそれらの組み合わせが挙げられる。電解質塩の例には、 NaPF_6 及び NaClO_4 、 $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ 、 NaCF_3SO_3 及び NaBF_4 など、塩を含むナトリウムが挙げられる。負電極が直接、正電極と接触するのを防ぐために、ノースカロライナ州シャーロット(Charlotte)のセルガード社(Celgard LLC)から入手可能な細孔物質などの細孔セパレータが電池に組み込まれ、使用されてもよい。

20

30

【0027】

開示する電気化学的電池は、限定するものではないが、ポータブルコンピュータ、タブレットディスプレイ、携帯情報端末、携帯電話、電動式デバイス(例えば、個人用又は家庭用の機器及び乗物)、計器、照明デバイス(例えばフラッシュライト)及び加熱デバイスを含む多様なデバイスに使用され得る。本発明の1つ以上の電気化学電池が組み合わされてバッテリーパックが提供され得る。

【0028】

本開示の働きについて、以下の詳細な例に関連させて更に説明することにする。これらの例は、種々の具体的な実施形態及び技術を更に説明するために提示するものである。しかしながら、本開示の範囲内で多くの変更及び改変がなされ得ることは理解されるべきである。

40

【実施例】

【0029】

X線回折計測

銅ターゲットX線管と回折ビームモノクロメータを装備したX線粉末回折計でXRDパターンを計測した。計測は、ステップ当たり0.05度、10秒のカウント時間で、10度～70度の2θで行った。

【0030】

($\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$)_{1-x}C_xの調製

Sn単体(シグマアルドリッチ社(Sigma-Aldrich))、<150μm、9

50

9.5%)とCoをアーク溶融し、次いで、500 で24時間にわたってアルゴン流下でそれぞれ焼きなましすることによって、 CoSn_2 を調製した。焼きなましした材料を次いで、粉碎して粉末にした。2,215個の直径0.64cmのステンレス鋼球と、 CoSn_2 粉末、Co(シグマアルドリッチ社、 $<150\mu\text{m}$ 、99.9+%)、及び最終組成物 $(\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-x}\text{C}_x$ を得るための黒鉛(Fluka、purum)の化学量論的混合気30gとをアルゴン雰囲気中で直径16.5cm、幅1.6インチ(4.1cm)の水平ロールミルバイアルに加えた。このバイアルを次いで、106rpmの回転速度で336時間にわたってロールミル処理した。

【0031】

電極コーティングの調製

スラリーにした活性な粉末をポリアクリル酸(35%の水溶液、アルドリッチ社)と90:10の重量比で混合することによって、 $(\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-x}\text{C}_x$ 、 CoSn_2 又はSn(シグマアルドリッチ社、 $<150\mu\text{m}$ 、99.5%)の電極を作製した。脱イオン水を加えて、スラリーに適度な粘度を与えた。2個の炭化タングステン球を用いて、このスラリーを1時間にわたって遊星ミル中で120rpmにて混合した。次いで、0.002インチの間隙を設けたドクターブレードを使用して、このスラリーを銅箔の上にコーティングし、対流オープン中にて90 で4時間にわたって風乾した。

【0032】

コイン電池の構成(比較例1~3及び実施例1~4)

面積が 1.3cm^2 で、約 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ の理論容量を有する電極を、上述の電極コーティングから打ち抜いた。Na金属(アルドリッチ社、ACS grade、箔にロール掛け)を対電極とし、EC/DEC(体積比1:2)電解液(ノボライトテクノロジー社(Novolyte Technologies))を1M NaPF₆(アルドリッチ社、98%)とした2325型コイン電池に、これらの電極を作用電極として組み込んだ。2層のCelgard 2301と1層のポリプロピレンブローンマイクロファイバー(スリーエム社(3M Co.))をセパレータとして使用した。

【0033】

電気化学的試験(比較例1~3及び実施例1~4)

Maccor Series 4000 Automated Test Systemを使用して電気化学試験を実施した。30 又は60 のいずれかの温度調整式チャンバにて、5mV~1.2Vの間で、C/25の速度で、電池試験器(オクラホマ州タルサ(Tulsa)のマッコール社(Maccor Inc.))を使用してコイン電池をサイクルさせた。完全なナトリウム化が達成された後、電流がC/50へ減少するまで、電池は5mVの定電圧に保たれた。

【0034】

比較例1

シェラーの式に従って、約42nmの粒度を有する純結晶Snを使用する電極を調製し、電気化学電池にてサイクルさせた。サイクル性能を図1に示す。4回の充電/放電サイクルの後、容量はゼロに弱まった。

【0035】

比較例2

0.7378gのコバルトと3.036gのスズをアーク炉に入れて溶融することによって、 CoSn_2 の铸塊を調製した。この铸塊を次いで、アルゴン下で125 で2時間にわたって加熱し、続いて510 で60時間にわたって加熱し、次いで室温に冷却し、最後に粉碎して粉末にし、 $53\mu\text{m}$ のふるいに通した。図2に示すこの粉末のX線回折パターンは、このパターンが単相の CoSn_2 からなることを示している。シェラーの式によれば、この粉末は、73nmの粒度を有する CoSn_2 からなる。 CoSn_2 粉末から作製したコーティングを用いて、電気化学電池を試験した。これらの電池は、いかなる容量も有しなかった。この実施例の CoSn_2 は、ナトリウム電池において電気化学的に不活性であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

比較例 3

ナトリウム箔をリチウム箔（ウィスコンシン州ミルウォーキー（M i l w a u k e e）のアルドリッチ社（A l d r i c h）から入手可能な 0 . 3 8 m m 厚のリチウムリボンから切断）と取り替え、電解液を、1 M L i P F ₆ をエチレンカーボネート（E C）：ジエチレンカーボネート（D E C）（1 : 2 v / v）（ノボライトテクノロジーズ社（N o v o l y t e T e c h n o l o g i e s））に溶かしたものと取り替えたことを除き、実施例 2 と同じ技法を用いて、電気化学電池を製作した。ナトリウム電池とは対照的に、リチウム電池は、充電及び放電されることが可能であり、6 0 0 m A h / g の第 1 放電容量を有していた。

10

【 0 0 3 7 】

（実施例 1 ~ 4）

【 0 0 3 8 】

【表 1】

表 1

実施例	組成物
実施例 1	(S n _{0.5} C o _{0.5}) _{0.8} C _{0.2}
実施例 2	(S n _{0.5} C o _{0.5}) _{0.6} C _{0.4}
実施例 3	(S n _{0.5} C o _{0.5}) _{0.5} C _{0.5}
実施例 4	(S n _{0.5} C o _{0.5}) _{0.4} C _{0.6}

20

【 0 0 3 9 】

図 3 は、調製した (S n _{0.5} C o _{0.5}) _{1-x} C _x の試料 (x > 0) の X 線回折パターンを示している。これらの試料について、表 1 にまとめられている。これらのパターンは、2 つの広範なピークを 3 0 ° 及び 4 5 ° に示している。これら 2 つのピークは、非晶質又はナノ結晶質の S n C o に特有のものである。シェラーの式によれば、S n C o 相はおよそ 1 . 4 n m の粒度を有し、本質的に非晶質である。3 6 ° にある小さなピークは、未反応の C o S n ₂ の出発物質が少量あることを示している。この相は、x > 0 . 2 の試料に存在した。シェラーの式によれば、C o S n ₂ 相はおよそ 1 0 . 4 n m の粒度を有する。これより大きな結晶粒は検出されなかった。

30

【 0 0 4 0 】

図 4 は、負電極に実施例 1 ~ 4 を活物質として含ませた電池の電圧曲線を示している。これらの電池を 6 0 ° と 3 0 ° でサイクルさせた。S n 含有率が高いとき、又はサイクル温度がより高いときに、より高い容量を得ることができた。

【 0 0 4 1 】

図 1 は、負電極に実施例 2 を活物質として含ませて製作した電池の、6 0 ° 及び 3 0 ° におけるサイクル寿命のプロットを示している。電極の容量は、1 6 サイクル後も依然としてほぼ一定である。

40

【 0 0 4 2 】

（実施例 5）

直径が 5 . 0 8 c m であるターゲットからスパッタリングによって S n ₂₅ C u ₃₁ C ₄₄ の薄膜を調製した。0 . 6 3 5 c m 厚の C u 板（純度 9 9 . 9 %）から C u のターゲットを切断した。0 . 6 3 5 c m のカーボンのスパッタリングターゲットを、ペンシルバニア州クレアトン（C l a i r t o n）のカート・J・レスカー社（K u r t J . L e s k e r C o .）から入手した（純度 9 9 . 9 9 9 %）。マサチューセッツ州ワードヒル（W a r d H i l l）のアルファエイサー社（A l f a A e s a r）から入手した 0 . 3 3 c m 厚の S n プレートから、スズのスパッタリングターゲットを切断した。ニ

50

ニューヨーク州バッファロー (Buffalo) のウィリアムズ・アドバンスド、マテリアルズ社 (Williams Advanced Materials) による Silver Tech PT-1 銀エポキシを使用して、すべてのターゲットを 0.318 cm 厚の銅支持板に装着した。コロラド州フォートコリンズ (Fort Collins) のアドバンスド・エネルギー社 (Advanced Energy) から入手可能な DC 電源の MDX-1K を使用して、Sn、Cu 及び C ターゲットに、それぞれ 16 W、28 W 及び 148 W のターゲット電力で電圧を印加した。膜の組成物を電子マイクロプローブで確認し、JEOL JXA-8200 Superprobe で測定を行った。

【0043】

ナトリウム半電池を、 1.267 cm^2 の円形 Cu ディスク上に蒸着されたスパッタ物質を使用して構成し、1:2 の EC:DEC に溶解された 1M NaPF₆ を含有する電解液を使用する 2325 サイズのコイン型電池に組み込んだ。2 枚の Celgard セパレータ、1 枚のブローンポリプロピレンマイクロファイバー、及びナトリウム箔の対ノ基準電極をセルの構成に使用した。アルゴンを充填したグローブボックス内で組立を行った。ばねとステンレス鋼のスペーサを使用して、一定の積重ね圧力を確保した。計測した組成物に基づいて Sn 原子 1 つ当たり 15/4 Na の予想容量を仮定して一定の電流を用い、C/10 の速度を仮定して、電池試験器 (オクラホマ州タルサ (Tulsa) のマッコーネル社 (Maccor Inc.)) を使用して 30 で電池をサイクルさせた。Cu ターゲットの X 線管を装備した X 線発生器に結合された INEL CPS 120 曲面位置検知形検出器を使用して、Si ウェーハ上にスパッタリングされた膜に対して X 線回折計測を実施した。入射束の経路にあるモノクロメータにより、Cu K 放射が原因で試料に衝突する波長が限定された。

10

20

【0044】

図 5 は、Sn_{2.5}Cu_{3.1}C_{4.4} の試料の XRD パターンを示している。この試料は完全に非晶質である。

【0045】

図 6 は、ナトリウム半電池における Sn_{2.5}Cu_{3.1}C_{4.4} の試料の電圧曲線を示し、図 7 は、この電池の容量をサイクル数の関数として示している。10 ~ 48 サイクルの間に容量の低下は観察されない。

【 図 1 】

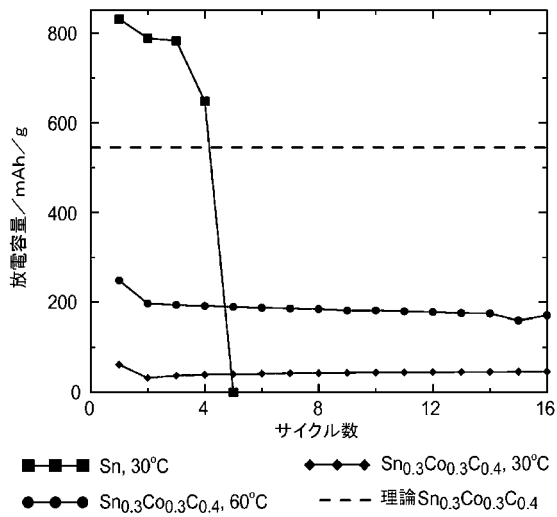


FIG. 1

【 図 2 】

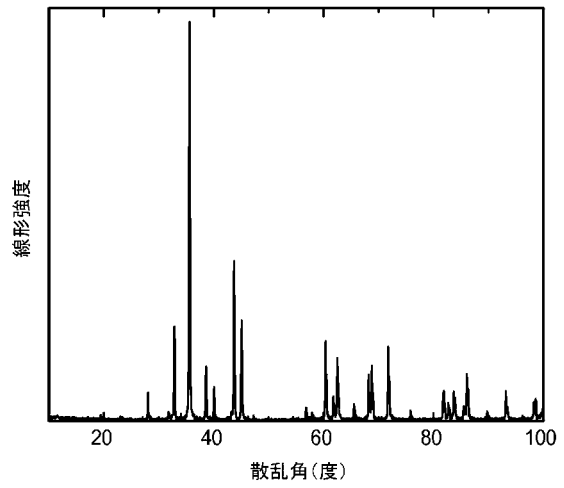


FIG. 2

【 図 3 】

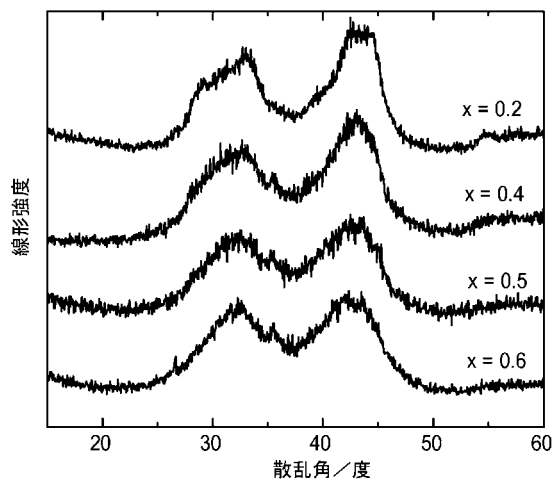


FIG. 3

【 図 4 】

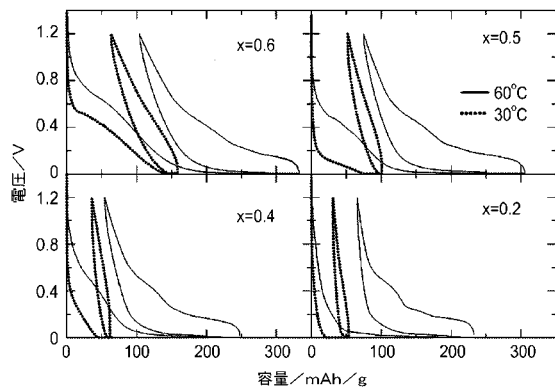


FIG. 4

【 図 5 】

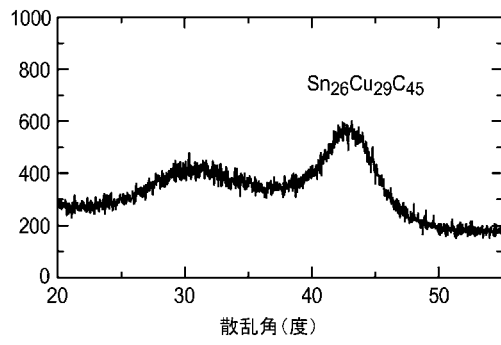


FIG. 5

【 図 6 】

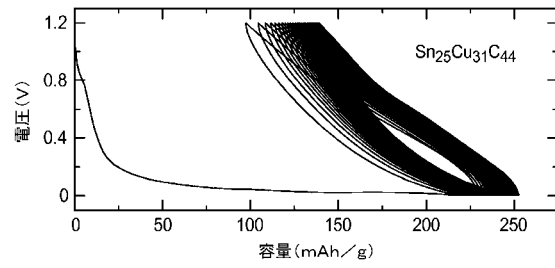


FIG. 6

【 図 7 】

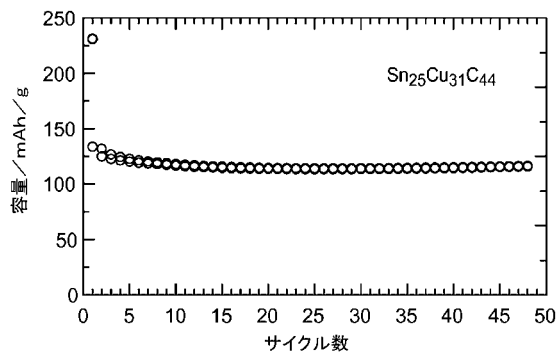


FIG. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/070937
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 4/13 (2014.01) USPC - 429/218.1 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) IPC(8) - H01M 4/13, 4/58, 10/16 (2014.01) USPC - 429/209, 218.1, 231.2, 231.5, 231.9 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC - H01M 10/052, 10/0525, 4/485 (2013.01) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, ProQuest		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011/0052986 A1 (BARKER et al) 03 March 2011 (03.03.2011) entire document	1-6
Y	US 2006/0046144 A1 (OBROVAC) 02 March 2006 (02.03.2006) entire document	1-6
A	US 2007/0031730 A1 (KAWAKAMI et al) 08 February 2007 (08.02.2007) entire document	1-6
A	US 2012/0183837 A1 (JOHNSON et al) 19 July 2012 (19.07.2012) entire document	1-6
A	US 2009/0263716 A1 (RAMASUBRAMANIAN et al) 22 October 2009 (22.10.2009) entire document	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 18 March 2014		Date of mailing of the international search report 14 APR 2014
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenhaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2013/070937

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 7-20
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 オブローバック, マーク エヌ.

カナダ, ノバスコシア ビー 3 エイチ 4 アール 2, ハリファックス, オックスフォード
ストリート 1 4 5 9

(72)発明者 エリス, リア ディー.

カナダ, ノバスコシア ビー 3 エイチ 4 アール 2, ハリファックス, コバーク ロード
6 2 7 4

(72)発明者 ソーン, ジョン エス.

カナダ, ノバスコシア ビー 3 エイチ 4 アール 2, ハリファックス, コバーク ロード
6 2 7 4

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL11 AM02 AM03 AM05 AM07 AM16
CJ01 CJ08 DJ16 DJ18 HJ06
5H050 AA07 AA08 BA15 CA07 CA08 CA09 CB01 CB11 FA17 FA20
GA05 GA10 HA05