

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105247713 B

(45)授权公告日 2017.06.06

(21)申请号 201480029124.0

(73)专利权人 松下知识产权经营株式会社

(22)申请日 2014.05.22

地址 日本大阪府

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 蚊野聰 北条伸彦 藤本正久

申请公布号 CN 105247713 A

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(43)申请公布日 2016.01.13

11247

(30)优先权数据

代理人 王潇悦 段承恩

2013-107891 2013.05.22 JP

(51)Int.Cl.

2013-244986 2013.11.27 JP

H01M 4/587(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/054(2006.01)

2015.11.19

审查员 郑雨

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/002686 2014.05.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/188722 JA 2014.11.27

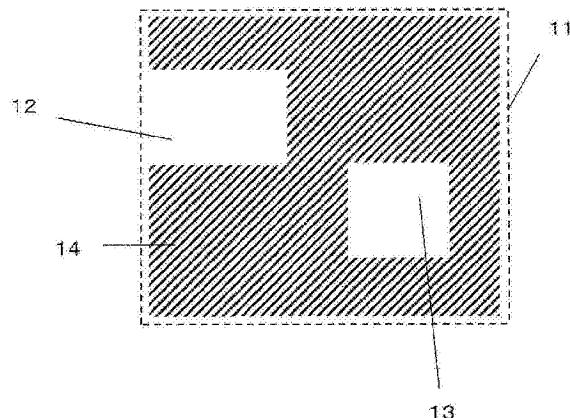
权利要求书3页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

钠离子二次电池用负极活性物质、其制造方法和钠离子二次电池

(57)摘要

本发明的钠离子二次电池用负极活性物质包含多孔性碳材料(10)，所述多孔性碳材料(10)具有：连通到表面(11)的多个开孔(12)、未连通到表面(11)的多个闭孔(13)、和包含碳材料的固体部(14)，固体部(14)的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上，多个闭孔相对于多个开孔(12)、多个闭孔(13)和固体部(14)的容积之和的容积比率为30%以上且90%以下。



1. 一种钠离子二次电池用负极活性物质，包含多孔性碳材料，所述多孔性碳材料具有：连通到表面的多个开孔、未连通到所述表面的多个闭孔、和包含碳材料的固体部，

所述固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上0.41nm以下，

所述多个闭孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为30%以上90%以下。

2. 根据权利要求1所述的钠离子二次电池用负极活性物质，所述多个开孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为7%以下。

3. 根据权利要求1所述的钠离子二次电池用负极活性物质，所述多个开孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为3%以下。

4. 一种钠离子二次电池，包含：

负极，所述负极包含权利要求1~3的任一项所述的负极活性物质；

正极，所述正极包含能够吸藏、放出钠的正极活性物质；和

电解质，所述电解质包含钠离子。

5. 一种钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法，包括以下工序：

准备成为碳源的有机材料的工序；和

通过在惰性气氛下对所述有机材料进行热处理，得到多孔性碳材料的工序，

所述有机材料是纤维素系树脂，

所述多孔性碳材料具有：连通到表面的多个开孔、未连通到所述表面的多个闭孔、和包含碳材料的固体部，

所述固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上0.41nm以下，

所述多个闭孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为30%以上90%以下。

6. 一种钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法，包括以下工序：

准备成为碳源的有机材料的工序；

将所述有机材料用研钵粉碎的工序；和

通过在惰性气氛下对粉碎了的所述有机材料进行热处理，得到多孔性碳材料的工序，

所述有机材料是酚酞，

所述多孔性碳材料具有：连通到表面的多个开孔、未连通到所述表面的多个闭孔、和包含碳材料的固体部，

所述固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上0.41nm以下，

所述多个闭孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为30%以上90%以下。

7. 一种钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法，包括以下工序：

准备具有多孔性的碳材料的工序；和

通过在惰性气氛下对所述具有多孔性的碳材料进行热处理，得到多孔性碳材料的工序，

所述具有多孔性的碳材料是活性炭材料，

所述多孔性碳材料具有：连通到表面的多个开孔、未连通到所述表面的多个闭孔、和包含碳材料的固体部，

所述固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上0.41nm以下，

所述多个闭孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为30%以上90%以下。

8.一种钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,包括以下工序:

准备具有多孔性的碳材料的工序;和

通过在惰性气氛下对所述具有多孔性的碳材料进行热处理,得到多孔性碳材料的工序,

所述具有多孔性的碳材料是模板碳材料,

所述多孔性碳材料具有:连通到表面的多个开孔、未连通到所述表面的多个闭孔、和包含碳材料的固体部,

所述固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上0.41nm以下，

所述多个闭孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为30%以上90%以下。

9.根据权利要求8所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,所述准备具有多孔性的碳材料的工序中,将金属有机酸盐作为起始原料生成所述模板碳材料。

10.根据权利要求8所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,所述准备具有多孔性的碳材料的工序包括以下工序:

将金属有机酸盐在惰性气氛下以600℃以上900℃以下的温度进行烧成,得到烧成物的工序;和

用酸洗涤所述烧成物,从烧成物中将构成所述金属有机酸盐的金属或包含所述金属的化合物除去的工序。

11.根据权利要求9或10所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,所述金属有机酸盐是有机酸镁。

12.根据权利要求5或6所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,所述热处理温度为1400℃以上2000℃以下。

13.根据权利要求7所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,所述热处理温度为1900℃以上2300℃以下。

14.根据权利要求8所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,所述热处理温度为1900℃以上。

15.根据权利要求5~10、13、14的任一项所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,对所述有机材料或具有多孔性的碳材料进行热处理后,不进行粉碎处理。

16.根据权利要求5所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,在将所述有机材料进行热处理的工序之前,还包括:

使所述有机材料碳化而得到碳化物的工序;和

将所述碳化物粉碎的工序,

对所述有机材料进行热处理的工序中,对粉碎了的所述碳化物进行热处理。

17.根据权利要求6所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,在将所述有机材料进行热处理的工序和将所述有机材料进行粉碎的工序之前,还包括使所述有机材料碳化而得到碳化物的工序,

将所述有机材料粉碎的工序中,将所述碳化物粉碎,
进行所述热处理的工序中,对粉碎了的所述碳化物进行热处理。

18. 根据权利要求11所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,对所述有机材料或具有多孔性的碳材料进行热处理后,不进行粉碎处理。

19. 根据权利要求12所述的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,对所述有机材料或具有多孔性的碳材料进行热处理后,不进行粉碎处理。

钠离子二次电池用负极活性物质、其制造方法和钠离子二次电池

技术领域

[0001] 本申请涉及钠离子二次电池用负极活性物质、其制造方法和钠离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为电动车、混合动力车和插入式混合动力车等交通运输设备、以及家庭用和商业用的大型蓄电装置的电源,二次电池的需求不断增大。作为这些电源,广泛应用锂离子二次电池。锂离子二次电池使用锂离子作为电荷载体。但是,锂是稀有金属,除了昂贵以外,还存在产出量少这样的问题。

[0003] 作为新的二次电池,正在进行钠离子二次电池的研究。钠离子二次电池使用钠离子作为电荷载体。钠与锂相比丰富地存在,并且能够便宜地获得,因此作为低成本且能够大型化的二次电池受到关注。但是,已知以往即使原样使用能够用作锂离子二次电池的负极活性物质的材料(例如石墨等石墨化程度高的结构的碳材料)作为钠离子二次电池的负极活性物质,也非常难以实现具有充分性能的钠离子二次电池(参照专利文献1)。因此,面向钠离子二次电池的实用化,期望开发正负极材料、尤其是高容量的负极材料。

[0004] 例如专利文献1中提出了使用非晶质的玻璃状碳材料作为钠离子二次电池的负极活性物质。并报告了由此可得到最大为265mAh/g的单位重量的放电容量。

[0005] 另外,专利文献2中记载了在使用了包含某种特定的电解液添加剂的非水电解液的钠离子二次电池中,使用硬碳作为负极活性物质。并报告了由此可得到最大约为250mAh/g的单位重量的放电容量。

[0006] 在先技术文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2009/069559号

[0008] 专利文献2:国际公开第2010/109889号

发明内容

[0009] 以往的钠离子二次电池中,需求单位重量的放电容量更高的负极活性物质。

[0010] 本申请的非限定性例示的一实施方式,提供单位重量的放电容量更高的钠离子二次电池用负极活性物质、其制造方法和使用它的钠离子二次电池。

[0011] 本发明的一方式涉及的钠离子二次电池用负极活性物质,包含多孔性碳材料,所述多孔性碳材料具有:连通到表面的多个开孔、未连通到所述表面的多个闭孔、和包含碳材料的固体部,所述固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上0.41nm以下,所述多个闭孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为30%以上90%以下。

[0012] 根据本发明的一方式,能够提供单位重量的容量大的钠离子二次电池用负极活性物质。另外,能够实现高容量的钠离子二次电池。

附图说明

- [0013] 图1是表示例示的实施方式的钠离子二次电池用负极活性物质的截面图。
- [0014] 图2是表示例示的实施方式的钠离子二次电池的截面图。
- [0015] 图3是表示实施例1～10和比较例1、比较例7、比较例11的钠离子二次电池的初次放电容量与负极活性物质的闭孔比率的关系的图。

具体实施方式

[0016] 本申请发明人对专利文献1和专利文献2所公开的技术进行了详细研究。专利文献1和2中,作为钠离子二次电池用的负极活性物质(以下为“钠离子二次电池用负极活性物质”),提出了玻璃状碳和硬碳。但它们都是结晶性低的碳材料,因此与使用了被用作锂离子二次电池用负极活性物质的结晶性高的碳材料(例如石墨)作为锂离子二次电池用负极活性物质的情况相比,单位重量的放电容量减小。

[0017] 另外,专利文献1、2记载了作为钠离子二次电池的负极活性物质,能够使用玻璃状碳、硬碳,但更详细地,没有公开玻璃状碳、硬碳的什么样的碳结构会对钠离子的充放电容量带来影响。

[0018] 本申请发明人着眼于作为钠离子二次电池用负极活性物质的碳材料,对各种各样的碳材料的结构分析、和这些碳材料与钠离子的反应性进行了研究。结果发现特定结构的碳材料作为钠离子二次电池用负极活性物质,显示出比以往大的单位重量容量。本发明的一方式的概要如下所述。

[0019] 本发明的一方式涉及的钠离子二次电池用负极活性物质,包含多孔性碳材料,所述多孔性碳材料具有:连通到表面的多个开孔、未连通到所述表面的多个闭孔、和包含碳材料的固体部,所述固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上0.41nm以下,所述多个闭孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为30%以上90%以下。

[0020] 所述多个开孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为7%以下。

[0021] 所述多个开孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为3%以下。

[0022] 本发明的一方式涉及的钠离子二次电池,包含:负极,所述负极包含上述任一项记载的负极活性物质;正极,所述正极包含能够吸藏、放出钠的正极活性物质;和电解质,所述电解质包含钠离子。

[0023] 本发明的一方式涉及的钠离子二次电池用负极活性物质的制造方法,包括以下工序:准备成为碳源的有机材料或多孔性碳材料的工序;和通过在惰性气氛下对所述有机材料或所述多孔性碳材料进行热处理,得到多孔性碳材料的工序,所述多孔性碳材料具有:连通到表面的多个开孔、未连通到所述表面的多个闭孔、和包含碳材料的固体部,所述固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上0.41nm以下,所述多个闭孔相对于所述多个开孔、所述多个闭孔和所述固体部的容积之和的容积比率为30%以上90%以下。

[0024] 所述有机材料可以是纤维素系树脂。

- [0025] 所述有机材料可以是酚酞。
- [0026] 所述多孔性碳材料可以是活性炭材料。
- [0027] 所述多孔性碳材料可以是模板碳材料。
- [0028] 所述多孔性碳材料是模板碳材料,准备成为所述碳源的有机材料或多孔性碳材料的工序中,可以将金属有机酸盐作为起始原料生成所述模板碳材料。
- [0029] 关于所述模板碳材料,可以包括以下工序:将金属有机酸盐在惰性气体下以600℃以上900℃以下的温度进行烧成,得到烧成物的工序;和用酸洗涤所述烧成物,从烧成物中将构成所述金属有机酸盐的所述金属或包含所述金属的化合物除去的工序。
- [0030] 所述金属有机酸盐可以是有机酸镁。
- [0031] 所述热处理温度可以为1400℃以上2000℃以下。
- [0032] 所述热处理温度可以为1900℃以上2300℃以下。
- [0033] 所述热处理温度可以为1900℃以上。
- [0034] (实施方式1)
- [0035] 以下,一边参照附图,一边对本发明的钠离子二次电池用负极活性物质的实施方式说明。
- [0036] 本实施方式的钠离子二次电池用负极活性物质包含多孔性碳材料。图1示意性地表示多孔性碳材料10的结构。多孔性碳材料10具有:连通到多孔性碳材料10的表面11的多个开孔12、未连通到表面11的多个闭孔13;和固体部14。图1中示意性地各示出了一个开孔12和闭孔13。
- [0037] 多孔性碳材料10只要具备上述的具有开孔12、闭孔13和固体部14的结构,就可以具有各种形状,可以具备作为钠二次电池用的活性物质一般所采用的各种形状。具体而言,多孔性碳材料10可以具有粒子形状、鳞片形状或薄膜形状。多孔性碳材料10具有粒子形状的情况下,其平均粒径例如为0.01μm以上100μm以下,优选为1μm以上50μm以下。平均粒径小于1μm的情况下,表面活性高,有可能难以操作。另一方面,大于50μm的情况下,作为负极活性物质的反应速度有可能变慢。
- [0038] 另外,钠离子二次电池用负极活性物质主要包含多孔性碳材料即可,也可以包含其它负极活性物质、添加剂等。“主要”是指相对于整体以50重量%以上的比例包含。优选钠离子二次电池用负极活性物质相对于整体以70重量%以上的比例包含多孔性碳材料。
- [0039] 固体部14由碳材料构成。在此,碳材料是指主要仅包含碳,具备由碳-碳键形成的结构的各种物质。根据碳材料的制造方法,除了碳以外可以包含氢、氮等少量的其它元素,在碳材料整体之中可以局部地存在包含除了碳以外的元素的部分。
- [0040] 本实施方式中,在构成固体部14的至少一部分中的碳材料中,通过sp₂杂化轨道而形成的碳骨架的(002)面间的距离为0.36nm以上。另外,闭孔13的容积比率为30%以上。由此,本实施方式的钠离子二次电池用负极活性物质具备大的单位重量的充放电容量。
- [0041] 根据本申请发明人的详细研究,认为在多孔性碳材料中,作为钠的吸藏、放出位点发挥作用的部位是固体部14和未连通到表面11的闭孔13。即,充电时,在固体部14和闭孔13的内部吸藏钠,并且放电时,将吸藏的钠向外部放出。
- [0042] 为了使钠从外部到达闭孔13的内部,需要使钠通过固体部14。因此认为固体部14不仅作为钠吸藏放出位点发挥作用,还发挥作为钠的通道的作用。推测在固体部14中通过

的钠不被溶剂化。已知为了作为这样的钠的通道发挥作用，优选固体部14的通过sp₂杂化轨道而形成的碳骨架的(002)面间的距离为0.36nm以上0.41nm以下，所述0.41nm是一般的非晶质碳材料的(002)面间距的最大值。另外认为如果在固体部14的至少一部分中(002)面间的距离为0.36nm以上，则即使还包含(002)面间的距离为0.36nm以下的固体部，钠选择性地在(002)面间的距离为0.36nm以上的部分中通过，由此也能够使钠从外部到达闭孔13的内部。

[0043] 如上所述，由于在多孔性碳材料的闭孔13和固体部14吸藏钠，因此如果它们的容积增大，则多孔性碳材料的容量也增大。固体部14也会增大作为多孔性碳材料的质量，与此相对，由于闭孔13是空洞，因此即使闭孔13增大也不会增加质量。因此，在本实施方式的钠离子二次电池用负极活性物质中，为了提高单位重量的充放电容量，优选闭孔13的容积比率大。通过闭孔13相对于开孔12、闭孔13和固体部14的容积之和的容积比率为30%以上，能够实现单位重量的充放电容量更大的钠离子二次电池用负极活性物质。再者，如果增大闭孔13的容积比率，则虽然多孔性碳材料的质量不增加，但体积增大。因此，闭孔13的容积比率增大了的情况下、单位体积的充放电容量的变化与单位重量的充放电容量的变化会不同。

[0044] 另一方面，认为开孔12通过钠二次电池中可与非水电解溶剂直接接触，吸藏溶剂化了的钠离子。但是，认为如果溶剂化了的钠离子被开孔12吸藏，则通过将溶剂、电解质还原会引起不可逆反应，因此可逆的钠的吸藏、放出在开孔12中难以发生。因此，优选开孔12少，开孔的容积比率优选为7%以下。开孔12的容积比率为7%以下的情况下，能够在初次充放电时抑制成为不可逆容量的钠，能够提供初次充放电时的效率高的负极活性物质。特别是，如果开孔12的容积比率为3%以下，则初次充放电时的不可逆容量进一步减少，能够实现与锂离子二次电池中的石墨负极同等水平的负极活性物质的初始充放电效率高的负极活性物质。即，能够提供在初次充放电时的效率非常高的负极活性物质。

[0045] 根据本申请发明人的研究，只要开孔12和闭孔13是能够插入钠原子的大小，则特别是孔内部的大小(与孔的延伸方向垂直的截面的大小)和长度就不特别限制，没有观察到这些对充放电容量带来显著的影响。认为如果考虑到钠的原子半径约为0.2nm，碳酸亚丙酯溶剂化了的Na离子的直径为0.4nm左右(采用Stokes法算出的结果)，则开孔12和闭孔13的截面的大小(直径)大致为0.4nm以上即可。另外，氦、氩、氮的直径为0.3~0.4nm左右，如以下说明那样，上述的容积比率由通过利用这些气体进行测定而得到的值定义。因此，认为开孔12和闭孔13的与长度方向垂直的截面内接圆大小为0.4nm以上。另一方面，如果开孔12和闭孔13的截面大于几nm，则在闭孔13的截面能够配置多个钠原子。但实际上认为，通过钠原子彼此的反弹等，难以在闭孔13内吸藏钠以使钠原子以高密度排列于闭孔13的截面。因此认为，如果考虑到有效利用闭孔13的空间，则闭孔13的与长度方向垂直的截面内接圆大小优选大致为100nm以下。另外，使用上述气体的情况下，能够精度良好地测定直径大致为100nm以下的细孔的容积。

[0046] 像这样，本实施方式的钠离子二次电池用负极活性物质，在构成多孔性碳材料的固体部14的至少一部分中的碳材料中，由sp₂杂化轨道形成的碳骨架的(002)面间的距离为0.36nm以上，由此能够使钠在固体部14中通过并到达固体部14的内部和/或闭孔13，将钠吸藏。另外，吸藏了的钠可逆地被放出。因此，可以实现能够可逆地吸藏、放出钠的负极活性物

质。

[0047] 另外,闭孔13能够不增大作为活性物质的质量而增大充放电容量。通过闭孔13相对于开孔12、闭孔13和固体部14的容积之和的容积比率为30%以上,能够实现单位重量的充放电容量比以往大的钠离子二次电池用负极活性物质。

[0048] 本实施方式的钠离子二次电池用负极活性物质中所含的多孔性碳材料的(002)面间距,可以通过X射线衍射测定求出。以样品制备、测量、分析的循序对具体的测量步骤的一例进行说明。样品制备,例如使多孔性碳材料在120℃、真空下干燥2小时。接着,称量相对于多孔性碳材料为10重量%的标准Si(NIST 640d),并将干燥后的多孔性碳材料与标准Si用研钵混合。由此,能够调制X射线衍射测定用试料。测定例如可以采用Cu-K α 射线作为X射线源。以管电压为40kV、管电流为40mA的输出产生X射线,采用2θ/θ法在20度~30度(2θ)的范围扫描试料,由此检测衍射线。

[0049] 分析,采用JIS R7651记载的方法、利用标准Si(111)的峰位置对测定结果进行修正,对于所得到的修正值,根据在大致23~26度附近所观测到的碳(002)峰值(2θ),利用Bragg公式($d_{002} = \lambda / \sin \theta_c / 2$)求出碳骨架结构的(002)面间距。Cu-K α 射线的情况下, $\lambda = 0.15419\text{nm}$ 。

[0050] 再者,对于多孔性碳材料而言,通过制造多孔性碳材料时的热处理等而仅使固体部的一部分石墨化,由此有时在23~26度附近观测到2个以上碳的(002)峰。在26度附近所观测到的尖峰是起因于局部石墨化了的固体部的峰,在最低角度侧所观测到的宽峰是起因于结晶性更低的固体部的峰。为了作为钠的通道发挥作用,优选碳骨架结构的(002)面间距为0.36nm以上,因此对于出现2个以上碳的(002)的峰的碳材料,将在最低角度侧所观测到的宽峰作为碳的(002)峰,由其峰值(2θ)求出(002)面间距。

[0051] 另外,本实施方式的钠离子二次电池用负极活性物质中所含的碳材料的闭孔的容积比率(以下有时简称为闭孔比率),可以如以下那样求出。首先,通过气体吸附测定求出碳材料的单位重量的开孔12的容积 V_{OP} (cc/g)。另外,可以通过密度测定以多孔性碳材料的表观密度 d_{He} (g/cc)的倒数,求出多孔性碳材料的固体部14和闭孔13的容积。

[0052] 闭孔的容积比率 R_{CP} (%)由以下的公式求出。

$$R_{CP}(\%) = (1/d_{He} - 1/2.26) / (V_{OP} + 1/d_{He}) \times 100$$

[0054] 其中,作为上述公式的分母的($V_{OP} + 1/d_{He}$)是每1g碳材料的开孔12、闭孔13和固体部14的容积之和,分子($1/d_{He} - 1/2.26$)是由每1g多孔性碳材料的固体部14和闭孔13的容积之和减去固体部的容积($1/2.26$)而得到的值,表示闭孔13的容积。将上述分子除以上述分母,并将所得到的值转换为百分率,由此能够得到碳材料的闭孔的容积比率 R_{CP} (%)。固体部14的体积($1/2.26$)根据碳的真密度2.26g/cc算出。

[0055] 示出闭孔的容积比率 R_{CP} (%)的具体测定方法的一例。例如,可以使用作为预处理在120℃、真空下干燥了2小时的碳材料,并且使用氩气或氮气作为吸附气体,通过全自动气体吸附量测定装置,根据相对压力为0.99时的气体吸附量求出碳材料的单位重量的开孔12的容积 V_{OP} (cc/g)。全自动气体吸附量测定装置被用作测定总细孔容积(cc/g)的装置,而在该测定中闭孔不会吸附气体,因此能够测定单位重量的开孔12的容积 V_{OP} (cc/g)。

[0056] 可以使用作为预处理在120℃、真空下干燥了2小时的碳材料,并且使用氦气作为测定气体,通过超比重计求出碳材料的表观密度(g/cc)。

[0057] 另外,碳材料的开孔的容积比率(以下有时简称为开孔比率) R_{OP} ,可以利用 V_{OP} 和 d_{He} ,通过以下的公式算出。

$$[0058] R_{OP} (\%) = V_{OP} / (V_{OP} + 1/d_{He}) \times 100$$

[0059] 本实施方式的钠离子二次电池用负极活性物质中所含的碳材料,例如可以通过将成为碳源的有机材料、多孔性碳材料在惰性气体下烧成而得到。作为成为碳源的有机材料,优选纤维素系树脂、酚酞。纤维素系树脂、酚酞的形状可以是纤维状、粒子等。如果考虑到对烧成后的活性物质粒子的加工,优选几 μm ~几十 μm 大小的粒子状或短纤维状的纤维素系树脂、酚酞。作为便宜的纤维素系材料,可使用木炭、木屑、纸等。热处理温度优选为1400℃~2000℃,烧成气氛只要是惰性就不特别限定,可优选使用氮气、氩气、氦气、氖气等气体。通过热处理,能够从作为碳源使用的原料中使除了碳以外的元素蒸发,谋求原料的碳化,并且将开孔堵塞,转换为闭孔。

[0060] 在为了将多孔性碳材料造粒等而需要进行粉碎的情况下,优选在进行热处理之前,将有机材料、多孔性碳材料粉碎。将通过热处理而得到的多孔性碳材料粉碎的情况下,多孔性碳材料的结构有可能发生变化,使闭孔转换为开孔。

[0061] 作为多孔性碳材料,优选活性炭材料、模板碳材料。活性炭材料的形状可以是纤维状、粒子等。如果考虑到对烧成后的活性物质粒子的加工,期望几 μm ~几十 μm 大小的粒子状或短纤维状的活性炭材料。作为便宜的活性炭材料,可以使用水蒸气活化炭。热处理温度优选为1900℃~2300℃。烧成气氛只要是惰性就不特别限定,可优选使用氮气、氩气、氦气、氖气等气体。一般地活性炭材料具有开孔,几乎没有闭孔。通过上述的烧成,能够将开孔堵塞,转换为闭孔。

[0062] 模板碳材料的形状可以是纤维状、粒子等。如果考虑到对烧成后的活性物质粒子的加工,期望几 μm ~几十 μm 大小的粒子状或短纤维状的模板碳材料。一般地模板碳材料是将无机物或有机物作为模板而合成的多孔质碳材料。作为起始原料,可以使用金属有机酸盐、2种以上金属有机酸盐的混合物、2种以上有机材料的混合物、有机材料和金属酸化物的混合物等。作为便宜的模板碳材料的起始原料,可举出金属有机酸盐。

[0063] 为了更有效地除去模板成分,增大孔的容积比率,模板碳材料可以通过将起始原料在惰性气氛下以600℃以上900℃以下烧成后,进行酸洗涤处理而制造。通过将起始原料在上述的温度范围烧成,形成由有机化合物、金属或包含金属的化合物构成的模板,得到在模板的空间部分填充了碳材料的烧成物。通过用酸洗涤烧成物,将模板溶出,能够生成具有开孔的模板碳材料。从容易操作这样的观点出发,作为金属有机酸盐,可以优选使用有机酸镁。作为便宜的有机酸镁,可使用葡萄糖酸镁、柠檬酸镁、乙酸镁、苹果酸镁、谷氨酸镁、苯甲酸镁、硬脂酸镁等。热处理温度优选为1900℃以上。烧成气氛只要是惰性就不特别限定,可优选使用氮气、氩气、氦气、氖气等气体。一般地模板碳材料具有开孔,几乎没有闭孔。通过上述的烧成,能够将开孔堵塞,转换为闭孔。

[0064] 碳的(002)面间距和闭孔的容积比率,可通过选择作为碳源使用的原料和热处理温度来调整。根据本申请发明者的研究,如果热处理温度升高,则闭孔的容积比率增大,但(002)面间距也减小。因此,优选选择作为碳源使用的原料和热处理温度,使得在(002)面间距为0.36nm以上的范围内,闭孔的容积比率提高。

[0065] (实施方式2)

[0066] 对本发明的钠离子二次电池的实施方式进行说明。图2是对本实施方式的钠离子二次电池的构成进行例示的示意性截面图。钠离子二次电池具备正极23、负极26、被正极23和负极26夹持的隔板27、和电解质。

[0067] 在图2所示的例子中，正极23具有正极集电体21、和在正极集电体21上形成的包含正极活性物质的正极合剂层22。负极26具有负极集电体24、和在负极集电体24上形成的包含负极活性物质的负极合剂层25。正极23和负极26隔着隔板27以正极合剂层22与负极合剂层25相对的方式配置，构成电极群。电极群由外装体28覆盖。

[0068] 负极合剂层25包含实施方式1中说明的钠离子二次电池用负极活性物质。负极合剂层25除了负极活性物质以外，可以根据需要包含导电助剂、离子导体和/或粘合剂。不含导电助剂、离子导体、粘合剂的情况下，负极活性物质可以是在负极集电体24上形成的薄膜状。

[0069] 如实施方式1中说明的那样，负极活性物质包含多孔性碳材料，所述多孔性碳材料具有：连通到表面的开孔12、未连通到表面的闭孔13、和固体部14。固体部的至少一部分中的碳的(002)面间距为0.36nm以上。另外，闭孔13的容积比率为30%以上90%以下。由后述的实施例可知，包含这样的多孔性碳材料的负极活性物质，具有比以往的钠离子二次电池用负极活性物质高的单位重量容量。因此，根据本实施方式，能够实现与以往相比重量轻且容量高的钠离子二次电池。

[0070] 导电助剂和离子导体被用于降低电极电阻。作为导电助剂，可举出炭黑、石墨、乙炔黑等碳材料(碳导电助剂)、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等导电性高分子化合物。作为离子导体，可举出聚甲基丙烯酸甲酯(ポリメチルメタクリレート)、聚甲基丙烯酸甲酯(ポリメタクリル酸メチル)等凝胶电解质、聚环氧乙烷等固体电解质。

[0071] 粘合剂被用于提高构成电极的材料的粘合性。作为具体例，可举出聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素、聚丙烯酸，苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺等。

[0072] 作为负极集电体24，可以使用由铝、不锈钢、镍、铜、和它们的合金等金属材料作成的多孔质或无孔的片或薄膜。铝及其合金具有便宜且容易薄膜化这样的优点。作为片或薄膜，可使用金属箔、网等。为了电阻值的降低、催化效果的赋予、由使负极合剂层25与负极集电体24化学或物理地结合带来的负极合剂层25与负极集电体24的结合强化，可以在负极集电体24的表面涂布碳等碳材料作为导电性辅助材料。

[0073] 正极合剂层22包含能够吸藏、放出钠离子的正极活性物质。正极合剂层22除了正极活性物质以外可以根据需要包含导电助剂、离子导体和/或粘合剂。

[0074] 作为正极活性物质，只要是吸藏和放出钠离子的材料就不特别限制，例如可举出含有钠的过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子和氟化聚阴离子材料、以及过渡金属硫化物等。具体而言，作为含有钠的过渡金属氧化物，可以使用 $\text{Na}_x\text{Me}^1\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1, 0.95 \leq y < 1.05$, Me^1 包含选自Fe、Mn、Ni、Co、Cr和Ti中的至少1种) 等。作为过渡金属氟化物，可以使用 NaFeF_3 、 NaMnF_3 和 NaNiF_3 等。作为聚阴离子和氟化聚阴离子材料，可以使用 NaMe^2PO_4 、 $\text{Na}_3\text{Me}^2_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Me}^2_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Me}^2\text{PO}_4\text{F}$ 和 $\text{Na}_3\text{Me}^2_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (Me^2 包含选自Fe、Mn、Ni、Co、Ti、V和Mo中的至少1种) 等。作为过渡金属硫化物，可以使用 Ni_3S_2 、 FeS_2 和 TiS_2 等。其中，如果使用含有Na的过渡金属氧化物，则具有制造成本便宜、平均放电电压高这样的优点。导电助

剂、离子导体、粘合剂可以使用与负极合剂层15同样的物质。

[0075] 作为正极集电体21，可以使用由铝、不锈钢、钛、和它们的合金等金属材料作成的多孔质或无孔的片或薄膜。铝及其合金具有便宜且容易薄膜化等优点。作为片或薄膜，可使用金属箔、网等。为了电阻值的降低、催化效果的赋予、由使正极合剂层22与正极集电体21化学或物理地结合带来的正极合剂层22与正极集电体21的结合强化，可以在正极集电体21的表面涂布碳等碳材料作为导电性辅助材料。

[0076] 隔板27可使用由聚乙烯、聚丙烯、玻璃、纤维素、陶瓷等制成的多孔质膜，可在细孔内部浸渗电解质使用。

[0077] 作为电池所使用的非水电解质，可例示包含钠盐的非水溶剂、凝胶电解质或固体电解质。

[0078] 作为钠盐的种类，可以使用六氟磷酸钠(NaPF_6)、四氟硼酸钠(NaBF_4)、高氯酸钠(NaClO_4)、双三氟甲基磺酰亚胺钠($\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、双全氟乙基磺酰亚胺钠($\text{NaN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)、双氟甲基磺酰亚胺钠($\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、 NaAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、或二氟草酸硼酸钠等。从电池的安全性、热稳定性和离子传导性的观点出发，优选使用 NaPF_6 。再者，上述电解质盐之中可以使用1种，或者也可以组合2种以上使用。

[0079] 作为非水溶剂，可举出通常作为电池用的非水溶剂所使用的环状碳酸酯、链状碳酸酯、酯类、环状醚类、链状醚类、腈类、酰胺类等。这些溶剂可以单独使用1种，也可以组合2种以上使用。

[0080] 作为环状碳酸酯，可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等，也可以使用它们的氨基的一部分或全部被氟化的碳酸酯，例如可举出三氟碳酸亚丙酯、氟代碳酸乙酯等。

[0081] 作为链状碳酸酯，可举出碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、甲基异丙基碳酸酯等，也可以使用它们的氨基的一部分或全部被氟化的碳酸酯。

[0082] 作为酯类，可举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等。作为环状醚类，可举出1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,4-二恶烷、1,3,5-三恶烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉树脑、冠醚等。

[0083] 作为链状醚类，可举出1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、甲基苯基醚、乙基苯基醚、丁基苯基醚、戊基苯基醚、甲氧基甲苯、苯基乙醚、二苯醚、二苯醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等。

[0084] 作为腈类，可举出乙腈等，作为酰胺类，可举出二甲基甲酰胺等。

[0085] <实施例和比较例>

[0086] 作为实施例和比较例，制作了以负极活性物质为试验电极、使用钠金属作为对电极的评价用单元电池，并测定了特性。以下，对评价用单元电池的制造方法和特性的测定结果进行说明。以下说明的实施例是一个例子，本发明的实施方式不限定于以下说明的实施例。

[0087] 1. 单元电池的制作

[0088] (实施例1)

[0089] 负极活性物质的制作

[0090] 通过以下的碳化工序、分级工序、热处理工序3个阶段的步骤制作了成为负极活性物质的多孔性碳材料。

[0091] 首先,对碳化工序进行说明。使用 α -纤维素(Whatman公司制定量滤纸(No.40))作为碳源,在Ar气氛下的环状炉(Ar气体流量为1L/min)中加热,以每分钟10℃的速率从室温升温到达1000℃,在1000℃保持了1小时。然后,停止加热,在自然冷却后从管状炉中取出了碳化物。

[0092] 接着,对分级工序进行说明。将上述碳化工序中得到的碳化物在玛瑙研钵中粉碎,使用网格为40μm的SUS制标准筛进行分级,得到了碳粉末。

[0093] 最后,对热处理工序进行说明。使用上述的碳粉末,在Ar气氛下的管状炉(Ar气体流量为1L/min)中加热,以每分钟10℃的速率从室温升温到达1500℃,在1500℃保持了1小时。然后停止加热,在自然冷却后从管状炉中取出碳材料,得到了包含多孔性碳材料的负极活性物质。

[0094] 钠二次电池的制作

[0095] 将采用上述方法制作出的碳材料作为负极活性物质,并使用铜箔作为集电体,制作了试验电极。将作为负极活性物质的上述多孔性碳材料和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯以重量比为9:1进行称量,并分散于NMP溶剂中,得到了浆液。使用涂布机将所得到的浆液涂布在铜箔上。使用轧制机对涂布后的极板进行轧制,冲压成一边为20mm的正方形,并加工为电极状态,得到了试验电极。

[0096] 接着,使用上述的试验电极,制作了以钠金属为对电极的钠二次电池(评价用单元电池)。

[0097] 电解液的调和、以及评价用单元电池的制作,在露点-60度以下、氧气值1ppm以下的Ar气氛的手套箱内进行。作为电解液,使用了在将碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯以体积比为1:1混合的溶剂中溶解了浓度为1摩尔的六氟磷酸钠(NaPF₆)的电解液。另外,将钠金属与一边为20mm的正方形的镍网压合,形成了对电极。

[0098] 将上述的试验电极和对电极以隔着浸渗了电解液的聚乙烯微多孔膜的隔板相对的状态收纳在外装体内,并将外装体密封,得到了评价用单元电池。

[0099] (实施例2)

[0100] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例1相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为1400℃。

[0101] (实施例3)

[0102] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例1相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为1600℃。

[0103] (实施例4)

[0104] 除了碳源和碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例1相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。使用活性炭材料(比表面积为2300m²/g,平均粒径为2.9μm)作为碳源,热处理温度为2100℃。

[0105] (实施例5)

[0106] 除了碳源和碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例1相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。使用活性炭材料(比表面积为 $1900\text{m}^2/\text{g}$,平均粒径为 $20\mu\text{m}$)作为碳源,热处理温度为 2100°C 。

[0107] (实施例6)

[0108] 除了碳源和碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例1相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。使用酚酞(和光纯药工业公司制)作为碳源,热处理温度为 1400°C 。

[0109] (实施例7)

[0110] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例6相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例6相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为 1600°C 。

[0111] (实施例8)

[0112] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例6相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例6相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为 1800°C 。

[0113] (实施例9)

[0114] 除了碳源、碳化工序和碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例1相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。使用葡萄糖酸镁(东京化成工业公司制)作为碳源,在Ar气氛下的管状炉(Ar气体流量为 $1\text{L}/\text{min}$)加热,以每分钟 10°C 的速率从室温升温到达 900°C ,在 900°C 保持了1小时。然后停止加热,在自然冷却后从管状炉中取出了碳化物。接着,利用盐酸进行搅拌洗涤,除去了氧化镁。热处理温度为 2100°C 。

[0115] (实施例10)

[0116] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例9相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例9相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为 2400°C 。

[0117] (比较例1)

[0118] 除了使用硬碳的碳材料(CarbotronP,クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン制)作为负极活性物质以外,采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。

[0119] (比较例2)

[0120] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例1相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为 2100°C 。

[0121] (比较例3)

[0122] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例1相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为 2400°C 。

[0123] (比较例4)

[0124] 除了使用软碳的碳材料(1200℃烧成的煤沥青焦炭)作为负极活性物质以外,采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。

[0125] (比较例5)

[0126] 除了使用活性炭材料(比表面积为 $2300\text{m}^2/\text{g}$,平均粒径为 $2.9\mu\text{m}$)作为负极活性物质以外,采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。

[0127] (比较例6)

[0128] 除了使用活性炭材料(比表面积为 $1900\text{m}^2/\text{g}$,平均粒径为 $20\mu\text{m}$)作为负极活性物质以外,采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。

[0129] (比较例7)

[0130] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例5相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例5相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为1800℃。

[0131] (比较例8)

[0132] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例5相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例5相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为2400℃。

[0133] (比较例9)

[0134] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例6相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例6相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为2100℃。

[0135] (比较例10)

[0136] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例9相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例9相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为1000℃。

[0137] (比较例11)

[0138] 除了碳材料的热处理工序的温度不同以外,采用与实施例9相同的方法制作了负极活性物质,并且采用与实施例9相同的方法制作了评价用单元电池。热处理温度为1800℃。

[0139] (比较例12)

[0140] 除了使用炭黑碳材料(科琴黑,ライオン製)作为负极活性物质以外,采用与实施例1相同的方法制作了评价用单元电池。

[0141] 2.特性的评价

[0142] (A)多孔性碳材料的开孔比率、闭孔比率和层间距的测定

[0143] 对实施例1~10和比较例1~12的多孔性碳材料的开孔比率、闭孔比率和层间距进行了测定。通过以下的步骤测定了开孔比率、闭孔比率。

[0144] 使用全自动气体吸附量测定装置(Quantachrome公司制AS1-MP-9),进行利用了氩气的多孔性碳材料的气体吸附测定,根据相对压力为0.99时的气体吸附量求出了多孔性碳材料的总细孔容积 V_{OP} (cc/g)。

[0145] 使用超比重计(Quantachrome公司制Ultramic1200e),利用氦气作为测定气体,求

出了多孔性碳材料的表观密度 d_{He} 。

[0146] 另外,根据由气体吸附测定和密度测定的结果得到的 V_{OP} 、 d_{He} ,通过下式求出了负极活性物质的开孔比率、闭孔比率。

$$[0147] \text{开孔比率 } R_{OP} (\%) = 100 \times V_{OP} / (V_{OP} + 1/d_{He})$$

$$[0148] \text{闭孔比率 } R_{CP} (\%) = 100 \times (1/d_{He} - 1/2.26) / (V_{OP} + 1/d_{He})$$

[0149] 通过以下的步骤测定了多孔性碳材料的面间距。提取相对于多孔性碳材料为10质量%的标准Si (NIST 640d),并在研钵中充分混合,作为X射线衍射测定用试料。X射线衍射测定装置使用了Rigaku公司制RINT2000。使用Cu-K α 射线作为X射线源,测定输出设为管电压40kV、管电流40mA,采用 $2\theta/\theta$ 法扫描20度~30度(2θ),由此进行了测定。通过标准Si (111)的峰位置修正23~26度附近的碳(002)峰,根据Bragg公式($d = \lambda / \sin \theta_c / 2$)求出了固体部的(002)面间距。

[0150] (B) 负极活性物质的充放电试验的方法

[0151] 进行实施例1~10和比较例1~12的评价用单元电池的充放电试验,评价了充放电特性。对其方法和结果进行说明。

[0152] 评价用单元电池的充放电试验在25℃的恒温槽内进行。在充放电试验中进行了下述试验:进行包含负极活性物质的试验电极的充电,并在中止20分钟后进行放电。充放电是以负极电极的单位面积为0.05mA的电流值在恒流下进行的。另外,充电终止是在电压到达0V的时刻(充电终止电压:0V)。放电终止是在电压到达2.0V的时刻(放电终止电压:2.0V)。将初次的放电容量除以负极活性物质的单位重量而得到的值作为初次放电容量(mAh/g),并且将初次的放电容量除以初次的充电容量而得到的值作为初次充放电效率(%)算出。

[0153] 将实施例1~10和比较例1~12的评价用单元电池的充放电试验的结果与负极活性物质的闭孔比率、开孔比率、面间距一并示于表1。

[0154] 再者,表1中所示的实施例4、实施例5、实施例9、实施例10和比较例2、比较例3、比较例8、比较例9的碳材料,通过20~30度的X射线衍射测定出现了2个以上碳(002)峰,将在最低角度侧出现的宽峰作为碳(002)峰并根据该峰值(2θ)求出了固体部的(002)面间距。另外,比较例5和比较例6的碳材料,由于通过20~30度的X射线衍射测定没有观察到d(002)峰,因此意味着无法测定固体部的(002)面间距,标记为“_”。

[0155] 表1

	碳材料结构			充放电试验	
	开孔比率	闭孔比率	面间距	初次放电容量	初次充放电效率
				%	%
[0156]	实施例 1	2.4	35.8	0.383	288
	实施例 2	2.6	30.9	0.372	270
	实施例 3	2.6	34.5	0.370	274
	实施例 4	17.4	32.8	0.364	359
	实施例 5	6.1	42.7	0.364	413
	实施例 6	1.4	30.8	0.382	266
	实施例 7	2.5	36.8	0.366	301
	实施例 8	2.1	38.8	0.360	269
	实施例 9	1.3	43.0	0.362	420
	实施例 10	1.0	52.5	0.360	438
	比较例 1	2.4	11.0	0.379	223
	比较例 2	2.9	36.2	0.354	237
	比较例 3	2.8	34.1	0.350	230
	比较例 4	4.1	14.7	0.354	74
	比较例 5	80.2	0.1	-	77
	比较例 6	65.9	1.9	-	105
	比较例 7	10.9	15.8	0.373	231
	比较例 8	6.0	41.9	0.357	186
	比较例 9	2.3	37.8	0.352	243
	比较例 10	59.6	4.5	0.383	62
	比较例 11	24.2	8.7	0.369	228
	比较例 12	89.6	1.2	0.365	148

[0157] 3. 考察

[0158] 实施例1~10和比较例1~12中,都使用多孔性碳材料作为负极活性物质,但由表1所示的结果可知,根据多孔性碳材料的结构,作为其负极活性物质的放电容量会有很大不同。

[0159] 实施例5的负极活性物质,闭孔比率为42.7%,包含许多作为钠吸藏放出位点发挥作用的部位(闭孔),因此显示出413mAh/g的大的单位重量放电容量。但是,比较例8的负极活性物质,尽管闭孔比率为41.9%,包含与实施例5同等的闭孔,但是初次放电容量的值小,为186mAh/g。认为该结果表示,由于比较例8的负极活性物质的固体部的(002)面间距小,为0.357nm,因此固体部没有作为用于使钠从外部到达闭孔的内部的通道充分发挥作用,使得钠无法充分到达闭孔的内部,因此虽然包含许多闭孔但却显示出小的单位重量放电容量。

由该结果可知,为了得到大的单位重量放电容量,需要固体部的(002)面间距为0.36nm以上。

[0160] 将包含固体部的(002)面间距为0.36nm以上的固体部的实施例1~10和比较例1、比较例7、比较例11的评价用单元电池的充放电试验的初次放电容量与负极活性物质的闭孔比率的关系示于图3。实施例1~10的负极活性物质,闭孔的容积比率都为30%以上,且固体部的(002)面间距都为0.36nm以上。另外,单位重量的初次放电容量都显示为265mAh/g以上。由该结果可知,如果(002)面间距为0.36nm以上,闭孔的容积比率为30%以上,则可实现比以往的使用了非晶质的玻璃状碳材料作为负极活性物质的钠离子电池的单位重量的最大容量大的容量。

[0161] 比较例1、比较例7和比较例11的负极活性物质,由于固体部的(002)面间距大,为0.379nm、0.373nm和0.369nm,因此能够确保钠的通道,但成为钠的吸藏位点的闭孔比率小,为11%、15.8%和8.7%。认为因此导致初次放电容量小,为223mAh/g、231mAh/g和228mAh/g。

[0162] 另外,比较例2、比较例3和比较例9的负极活性物质,虽然闭孔比率具有大的值,为36.2%、34.1%和37.8%,但是固体部的(002)面间距稍小,为0.354nm、0.350nm和0.352nm。因此认为虽然具有充分的成为钠的吸藏位点的闭孔,但是无法充分确保钠的通道,其结果导致初次放电容量的值稍小,为237mAh/g、230mAh/g和243mAh/g。比较例10的负极活性物质,由于固体部的(002)面间距大,为0.383nm,因此能够确保钠的通道,但是成为钠的吸藏位点的闭孔比率非常小,为4.5%。认为因此导致初次放电容量非常小,为62mAh/g。比较例4的负极活性物质,闭孔比率小,为14.7%,并且固体部的(002)面间距也小,为0.354nm。即,无法充分确保钠的通道,并且也不具有足够的成为钠的吸藏位点的闭孔。认为因此导致初次放电容量的值小,为74mAh/g。

[0163] 另外,实施例1~3和实施例5~10的负极活性物质,开孔比率为30%以上,固体部的(002)面间距为0.36nm以上,开孔比率为6.1%以下。认为因此使初次充放电效率为90%以上,显示出比比较例1的初次充放电效率高的初次充放电效率。

[0164] 另外,实施例1~3和实施例6~10的负极活性物质,开孔比率为30%以上,固体部的(002)面间距为0.36nm以上,闭孔比率为2.6%以下。认为因此使初次充放电效率为92%以上,显示出高的初次充放电效率。该初始充放电效率的值是与锂离子二次电池的石墨负极同等水平的非常高的值。

[0165] 比较例1~4和比较例9的负极活性物质,虽然开孔比率的值较小,为4.1%以下,但闭孔比率或固体部的(002)面间距的任一者、或该两者的值不充分。认为因此初次充放电效率都为90%以下,得不到足够高的值。另外,像比较例5、比较例6、比较例10和比较例12这样,开孔比率极大,为80.2%、65.9%、59.6%和89.6%的情况下,初次充放电效率极低,为24%以下。由此确认开孔比率大的情况下,初次充放电效率降低。

[0166] 由以上的结果可确认,作为由连通到表面的开孔、未连通到表面的闭孔、和固体部构成的多孔性碳材料,包含所述固体部的(002)面间距为0.36nm以上的固体部、且所述闭孔的容积比率为30%以上的多孔性碳材料,作为钠离子二次电池用负极活性物质具有265mAh/g以上的大的单位重量放电容量。除此之外,确认了开孔的容积比率为7%以下的多孔性碳材料,初次充放电效率具有90%以上的高的值,并且,开孔的容积比率为3%以下的

碳材料，初次充放电效率具有92%以上的与锂离子二次电池的石墨负极同等水平的高的值。

[0167] 另外，使用了这些单位重量放电容量大的负极活性物质的钠离子二次电池，显示出能够提供其单位重量容量大的、即重量轻的蓄电池。

[0168] 再者，上述实施方式中，对以容积比率最大为52.5%存在闭孔的负极活性物质进行了详细描述。闭孔的容积比率优选尽可能大，并没有将闭孔的容积比率更大的负极活性物质除外。闭孔的容积比率更大的负极活性物质，认为例如能够通过适当地选择用于关闭开孔的热处理条件而实现，可以增大闭孔的容积比率直到开孔的容积比率的最大即90%左右。

[0169] 另外，上述实施方式中，对至少一部分存在开孔的负极活性物质进行了描述。开孔的容积比率优选尽可能小，并没有将不存在开孔的负极活性物质除外。不存在开孔的负极活性物质，认为可以通过例如适当地选择用于关闭开孔的热处理条件而实现。

[0170] 产业可利用性

[0171] 本发明的一方式的钠离子二次电池，能够很好地使用于：便携式电子设备等的电源；与火力发电、风力发电、燃料电池发电等的发电设备组合使用的用于电力平准化的蓄电装置；用于一般家庭和基体住宅的应急蓄电系统、夜间蓄电系统等的电源；不间断电源；电动车、混合动力车、插入式混合动力车这样的交通运输设备等的电源。

[0172] 附图标记说明

- [0173] 10 负极活性物质
- [0174] 11 表面
- [0175] 12 开孔
- [0176] 13 闭孔
- [0177] 14 碳部
- [0178] 15 负极合剂层
- [0179] 21 正极集电体
- [0180] 22 正极合剂层
- [0181] 23 正极
- [0182] 24 负极集电体
- [0183] 25 负极合剂层
- [0184] 26 负极
- [0185] 27 隔板
- [0186] 28 外装体

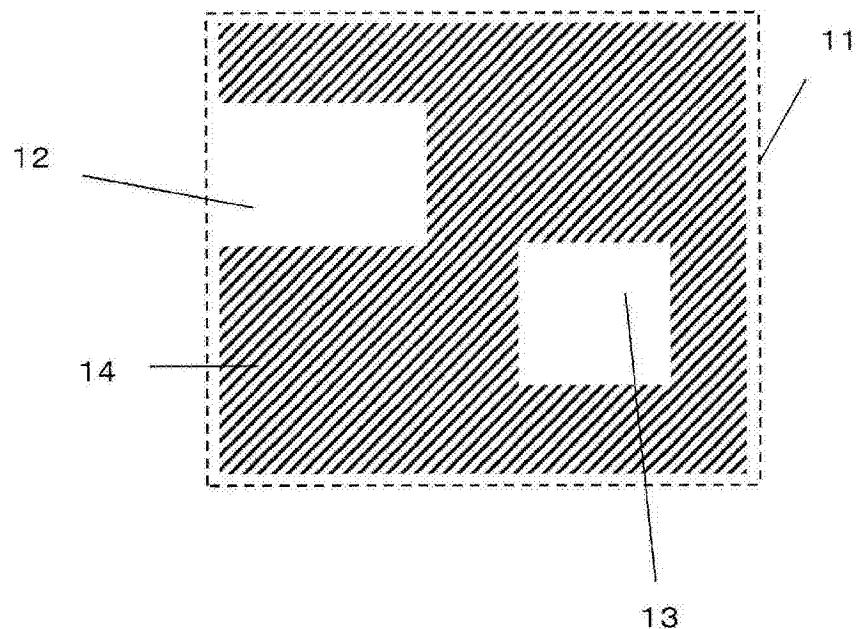


图1

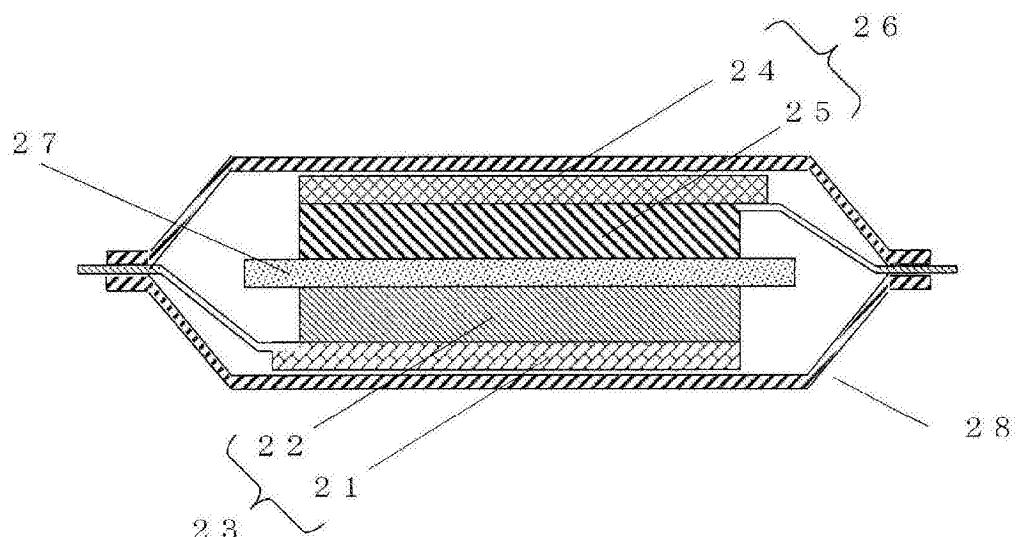


图2

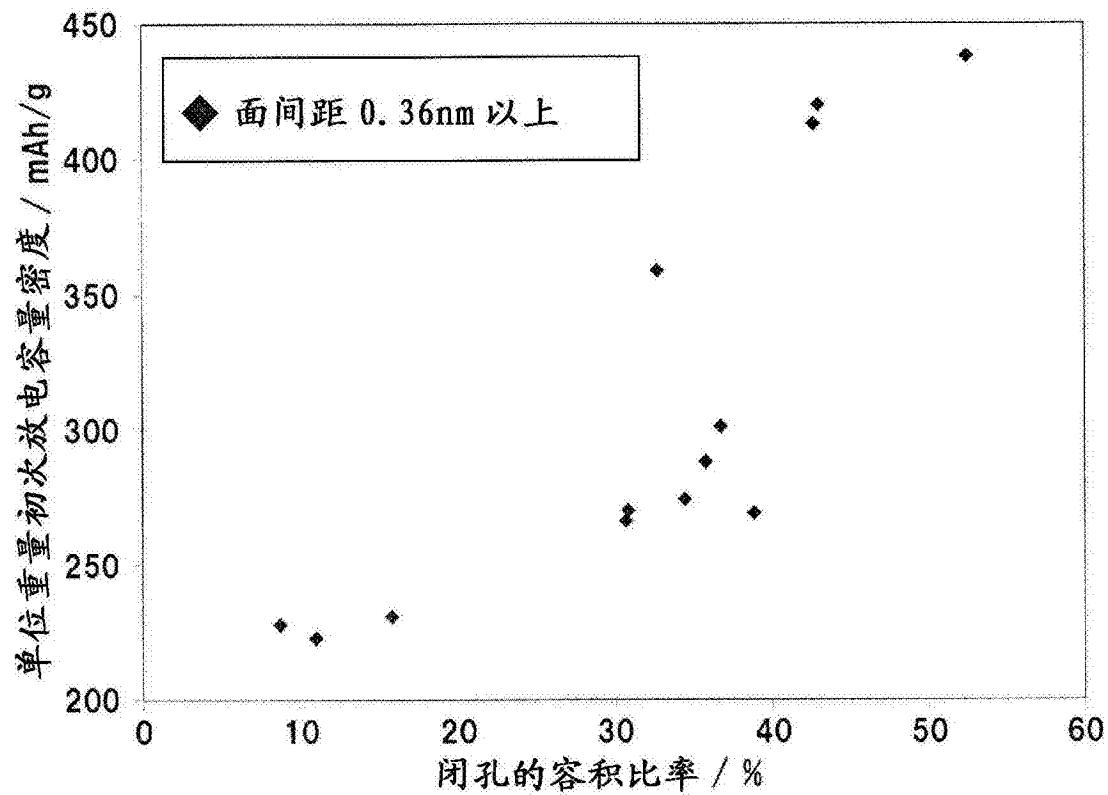


图3