

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年10月29日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/163045 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)  
H01M 4/1397 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057990
- (22) 国際出願日: 2015年3月18日(18.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-091866 2014年4月25日(25.04.2014) JP
- (71) 出願人: 住友大阪セメント株式会社(SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 忍足 暁(OSHITARI Satoru); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 休石 紘史(YASUMIISHI Hirofumi); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 北川 高郎(KITAGAWA Takao); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 中別府 哲也(NAKABEPPU Tetsuya); 〒1028465 東京都千代田区六番町6番地28 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2015/163045 A1

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, PASTE, AND SODIUM ION CELL

(54) 発明の名称: 正極材料、ペースト及びナトリウムイオン電池

(57) Abstract: A positive electrode material that has exceptional water resistance, high electron conductivity and suitability for use in a sodium ion secondary cell, wherein the positive electrode material contains carbonaceous electrode active material composite particles that comprise: positive electrode active material particles and a carbonaceous coating covering the surface of the positive electrode active material particles. Said particles contain a sodium sulfate salt compound that is represented by  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$  (where M represents one or more elements selected from the group consisting of Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, and Ag, and  $1.6 \leq x \leq 2.4$ ,  $1.6 \leq y \leq 2.4$ , and  $2.4 \leq z \leq 3.6$ ) having an  $\text{M}_2\text{O}_{10}$  dimer crystal structure in which a dimer is formed by edge-sharing between two  $\text{MO}_6$  in a structure.

(57) 要約: 耐水性に優れ、電子伝導性が高く、ナトリウムイオン二次電池に好適に用いられる正極材料であって、構造内の2つの $\text{MO}_6$ が稜共有して二量体を形成した $\text{M}_2\text{O}_{10}$ 二量体結晶構造を有する $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$  (但し、MはSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Agの群から選択される1種または2種以上、 $1.6 \leq x \leq 2.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.4$ 、 $2.4 \leq z \leq 3.6$ ) で表されるナトリウム硫酸塩化合物を含有してなる正極活物質粒子と、該正極活物質粒子の表面を被覆する炭素質被膜とからなる炭素質電極活物質複合粒子を含む。

## 明 細 書

発明の名称：正極材料、ペースト及びナトリウムイオン電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、正極材料、ペースト及びナトリウムイオン電池に関する。

本願は、2014年4月25日に日本に出願された特願2014-91866号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 近年、電力負荷平準化、非常用電源としての利用、再生可能エネルギーの安定化等、エネルギーコスト削減や環境負荷低減への取り組みにおいて、定置型二次電池の検討が行われている。特に、このような取り組みでは、安価な材料を使用したナトリウムイオン二次電池が検討されている（例えば、特許文献1、2参照）。

また、電子伝導性を高めるために、有機物の熱分解により、正極活物質の粒子の表面を炭素質材料で均一に被覆し、この正極活物質の電流密度を向上させた正極材料が知られている（例えば、特許文献3参照）。

[0003] 新規のナトリウムイオン電池用の正極活物質である、構造内の2つの $MO_6$ が稜共有してなる $M_2O_{10}$ 二量体結晶構造を有する $Na_xM_y(SO_4)_y$ で表わされるナトリウム硫酸塩化合物を含む正極活物質（ $Na_2M_2(SO_4)_3$ （但し、MはFe、Mn、Co、Ni等の遷移金属元素））が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

この正極活物質は、従来の単斜晶構造やナシコン型構造のナトリウム硫酸塩化合物と異なり、正極材料として用いた場合、3.6V vs. Na以上で放電反応を起こす。その上更に、Na、Fe、S、O等の資源量が豊富な元素から構成される低コスト材料であるので、ナトリウムイオン電池用正極活物質として非常に有望な材料として期待されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特表2000-509193号公報

特許文献2：特開2009-266821号公報

特許文献3：特開2001-015111号公報

### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：<https://ecs.confex.com/ecs/imlb2014/webprogram/Paper34490.html> 216. Materials Exploration in Na-Fe-S-O System: Crystal Structure (17th International Meeting on Lithium Batteries, 2014)

非特許文献2：<https://ecs.confex.com/ecs/imlb2014/webprogram/Paper35323.html> 217. Comparative Studies of Li Versus Na System: Phase Diagram and New Polyanion Cathodes (17th International Meeting on Lithium Batteries, 2014)

非特許文献3：<https://ecs.confex.com/ecs/imlb2014/webprogram/Paper34514.html> 218. Materials Exploration in Na-Fe-S-O System: Synthesis and Electrochemistry (17th International Meeting on Lithium Batteries, 2014)

非特許文献4：<https://ecs.confex.com/ecs/imlb2014/webprogram/Paper35663.html> 219. Na-Fe-S-O System As Cathode Materials for Na-Ion Batteries: An Ab Initio Study (17th International Meeting on Lithium Batteries, 2014)

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、新規の結晶構造を有する、ナトリウム硫酸塩化合物を含む正極活物質については、電子伝導性が低く、水への溶解性に問題がある。そのため、高速充放電レートにおける放電容量等の電池特性やサイクル特性を向上させるためには、ナトリウム硫酸塩化合物粒子表面に炭素質材料を均一に被覆する必要がある。

また、従来、有機物の熱分解により、正極活物質の粒子の表面を炭素質材料で均一に被覆しているが、ナトリウム硫酸塩化合物を含む正極活物質は熱

安定性が低いため、低温プロセスにより炭素質材料を被覆する必要がある。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、耐水性に優れ、電子伝導性が高く、ナトリウムイオン二次電池に好適に用いられる正極材料、ペースト及びナトリウムイオン電池を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明の正極材料は、構造内の2つの $MO_6$ が稜共有して二量体を形成した $M_2O_{10}$ 二量体結晶構造を有する $Na_xM_y(SO_4)_z$ （但し、MはSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Agの群から選択される1種または2種以上、 $1.6 \leq x \leq 2.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.4$ 、 $2.4 \leq z \leq 3.6$ ）で表されるナトリウム硫酸塩化合物を含有してなる正極活物質粒子と、該正極活物質粒子の表面を被覆する炭素質被膜とからなる炭素質電極活物質複合粒子を含むことを特徴とする。

[0009] 本発明のペーストは、本発明の正極材料と、導電助剤と、結着剤と、を含有してなることを特徴とする。

[0010] 本発明のナトリウムイオン電池は、本発明のペーストを用いて集電体の一主面に正極が形成されてなる電極板を備えてなることを特徴とする。

### 発明の効果

[0011] 本発明の正極材料によれば、構造内の2つの $MO_6$ が稜共有して二量体を形成した $M_2O_{10}$ 二量体結晶構造を有する $Na_xM_y(SO_4)_z$ で表されるナトリウム硫酸塩化合物を含有してなる正極活物質粒子の一次粒子の表面における炭素質被膜の被覆率が高い。そのため、耐水性に優れ、電子伝導性が高いため、ナトリウムイオン二次電池に好適に用いることができる。これにより、電池容量のサイクル劣化を大幅に改善できる。

[0012] 本発明のペーストによれば、本発明の正極材料を含有しているので、このペーストを集電体の一主面に塗布して正極を形成し、電極板とした場合に、高容量かつ高エネルギー密度である電極板を提供することができる。

[0013] 本発明のナトリウムイオン電池によれば、本発明の正極材料を含有するペ

ーストを用いて集電体の一主面に正極が形成されてなる電極板を備えている。そのため、高容量かつ高エネルギー密度であるナトリウムイオン電池を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本発明の正極材料、ペースト及びナトリウムイオン電池を実施するための形態について説明する。

なお、この形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0015] [正極材料]

本実施形態の正極材料は、構造内の2つの $\text{MO}_6$ が稜共有して二量体を形成した $\text{M}_2\text{O}_{10}$ 二量体結晶構造を有する $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ （但し、MはSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Agの群から選択される1種または2種以上、 $1.6 \leq x \leq 2.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.4$ 、 $2.4 \leq z \leq 3.6$ )で表されるナトリウム硫酸塩化合物を含有してなる正極活物質粒子と、該正極活物質粒子の表面を被覆する炭素質被膜とからなる炭素質電極活物質複合粒子を含むことを特徴とする。

[0016] 本実施形態において、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ で表されるナトリウム硫酸塩化合物の粒子は、非特許文献3 (<https://ecs.confex.com/ecs/imlb2014/webprogram/Paper34514.html>) に記載されている、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ と、 $\text{FeSO}_4$ （無水）とを原料とする製造方法（合成方法）に基づいて作製される。

[0017] Mについては、Fe、Mn、Co、Niが、高い放電電位等の点から好ましい。

また、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ は、 $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ であることが好ましく、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ であることがより好ましい。

[0018] 本実施形態では、炭素質被膜が、後述する $500^\circ\text{C}$ 以下の低温プロセスによって形成されたものであることが好ましい。炭素質被膜が、 $500^\circ\text{C}$ 以下の低温プロセスによって形成されることにより、熱安定性の低い、上記のナ

トリウム硫酸塩化合物を含む正極活物質粒子を、熱により劣化させることなく、高い被覆率で炭素質被膜を形成することができる。

ここで、炭素質とは、炭素単体または炭素を主成分とする炭素材料のことである。

また、「正極活物質粒子の表面が炭素質被膜で被覆されている」とは、以下のいずれか一種以上の状態をいう。すなわち、正極活物質粒子の表面を炭素質からなる被膜（炭素質被膜）が覆っている状態、正極活物質粒子の表面に炭素単体からなる粒子または炭素を主成分とする炭素材料からなる粒子が複数個付着または結合している状態、若しくは、正極活物質粒子の表面に炭素単体からなる粒子または炭素を主成分とする炭素材料からなる粒子が複数個凝集してなる凝集体が複数個付着または結合している状態である。

[0019] 炭素質被膜で被覆された正極活物質粒子（炭素質電極活物質複合粒子）の一次粒子の平均粒子径は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

ここで、炭素質電極活物質複合粒子の一次粒子の平均粒子径が、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい理由は、以下の通りである。炭素質電極活物質複合粒子の一次粒子の平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ 未満では、炭素質電極活物質複合粒子の比表面積が増えるために必要な炭素の質量が増加し、充放電容量が低減する。更に、炭素被覆が困難となり、十分な被覆率の一次粒子を得ることができず、電解液への遷移金属イオン溶出の抑制効果が十分に得られないからである。一方、炭素質電極活物質複合粒子の一次粒子の平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ を超えると、炭素質電極活物質複合粒子内のナトリウムイオンの移動または電子の移動に時間がかかる。その結果、内部抵抗が増加し、出力特性が悪化するので好ましくない。さらに、本実施形態のペーストを用いて塗膜を形成した場合に、塗膜にダマ状やブツ状の異物やスジ状の凹みが発生し、均一な厚さの塗膜を得られないからである。

[0020] 本実施形態の正極材料では、炭素質電極活物質複合粒子が、炭素質被膜で被覆された正極活物質粒子の一次粒子を複数個凝集した凝集粒子からなり、

かつ、その一次粒子間に炭素質被膜を介在させてなることが好ましい。炭素質被膜によって、正極材料から電解液へ遷移金属イオンが溶出するのを抑制し、正極活物質粒子同士の間でイオン伝導性を高めるためである。

炭素質電極活物質複合粒子を、炭素質被膜で被覆された正極活物質粒子の一次粒子を複数個凝集した凝集粒子とした場合、この凝集粒子の平均凝集粒子径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0021] ここで、凝集粒子の平均凝集粒子径を上記の範囲とした理由は、平均凝集粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 未満では、凝集粒子が細かすぎるために舞い易くなり、正極形成用ペーストを作製する際に取り扱いが困難になるからである。一方、平均凝集粒子径が $100\ \mu\text{m}$ を超えると、電池用正極を作製した際に、乾燥後の正極の膜厚を超える大きさの凝集粒子が存在する可能性が高くなり、正極の膜厚の均一性を保持することができなくなるからである。

[0022] 凝集粒子の平均凝集粒子径は、炭素質被膜で被覆されている、正極活物質粒子の平均粒子径の測定方法と同様、SEM等を用いて観察してもよく、水等に分散させてレーザー回折散乱式粒度分布測定装置等を用いて個数平均粒子径を測定してもよい。

[0023] 凝集体の体積密度は、水銀ポロシメーターを用いて測定することができる。この凝集粒子を中実とした場合の体積密度の40体積%以上かつ95体積%以下が好ましく、より好ましくは60体積%以上かつ90体積%以下である。

[0024] このように、凝集粒子の体積密度を40体積%以上とすることで、凝集粒子が緻密化することにより凝集粒子の強度が増す。例えば、本実施形態の正極材料をバインダー、導電助剤、溶媒と混合して電極スラリーを調製する際に凝集粒子が崩れ難くなる。そしてその結果、電極スラリーの粘度の上昇が抑制され、かつ流動性が保たれることにより、塗工性が良くなるとともに、電極スラリーの塗膜における電極材料の充填性の向上を図ることもできる。

[0025] 正極活物質粒子の表面における炭素質被膜の被覆率は、透過電子顕微鏡（

TEM)、エネルギー分散型X線分光器(EDX)等を用いて測定することができる。

本実施形態における正極活物質粒子では、ナトリウムイオン電池の正極材料として用いる際にナトリウムイオンの脱挿入に関わる反応を正極活物質粒子の表面全体で均一に行うことが求められる。そのため、正極活物質粒子の表面の60%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上が炭素質被膜にて被覆されていることが好ましい。

ここで、正極活物質粒子の表面における炭素質被膜の被覆率を60%以上とした理由は、被覆率が60%未満では、正極活物質粒子の表面が露出して水分が吸着し易くなる。その結果、この吸着した水分により生成するフッ化水素酸により電池構成部材が劣化し、また、充放電による水の分解によりガス発生が発生して電池内の内圧が増大し、電池が破壊するおそれがあるので好ましくないからである。

本実施形態において、正極活物質粒子の表面における炭素質被膜の被覆率は、次のようにして求める。すなわち、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて得られる正極活物質粒子断面の粒子表面長さに対して、炭素質被膜で覆われている表面長さの割合を測定し、50個の粒子に対して同様に測定して平均した値とする。

[0026] この炭素質中の酸素量は、末端または末端近傍に水酸基(-OH)、カルボニル基(>C=O)、カルボキシル基(-COOH)、エーテル結合、エステル結合のいずれか1種を含む酸素含有官能基の量に依存する。

そこで、この炭素質中の酸素含有率は、5.0質量%以下が好ましく、より好ましくは3.0質量%以下である。

[0027] ここで、炭素質中の酸素含有率を5.0質量%以下とした理由は、炭素質中の酸素含有率が5.0質量%を超えると、充電時に炭素質中に存在する酸素含有官能基が酸化されて発生するガスにより、ナトリウムイオン電池内の内圧が増大する。そしてその結果、ナトリウムイオン電池の破壊を引き起こすおそれがあるので好ましくないからである。

また、炭素質中の酸素含有率が5.0質量%を超えると、炭素質中の酸素含有官能基に吸着する水分量が増大し、ナトリウムイオン電池とした際に残存する水分により電解質である $\text{NaPF}_6$ が分解する。この分解により生成するフッ化水素酸が電池構成部材を劣化させる虞が生じるので好ましくないからである。

[0028] 炭素質被膜の厚み（平均値）は、0.1nm以上かつ20nm以下であることが好ましい。

炭素質被膜の厚みを上記の範囲とした理由は、炭素質被膜の厚みが0.1nm未満であると、炭素質被膜の厚みが薄すぎるために所望の抵抗値を有する膜を形成することができなくなる。そしてその結果、導電性が低下し、正極材料としての導電性を確保することができなくなるからである。一方、炭素質被膜の厚みが20nmを超えると、電池活性、例えば、正極材料の単位質量あたりの電池容量が低下するからである。

[0029] 本実施形態の正極材料では、炭素質電極活物質複合粒子が、炭素質被膜で被覆された正極活物質粒子の一次粒子を複数個凝集した凝集粒子からなり、かつ、その一次粒子間に炭素質被膜を介在させてなることが好ましい。炭素質被膜によって、正極材料から電解液へ遷移金属イオンが溶出するのを抑制し、正極活物質粒子同士の間でイオン伝導性を高めるためである。

[0030] 炭素質電極活物質複合粒子の比表面積は、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

ここで、炭素質電極活物質複合粒子の比表面積を $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下と限定した理由は、炭素質電極活物質複合粒子の比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、炭素質電極活物質複合粒子内でのナトリウムイオンの移動または電子の移動に時間がかかる。そのため内部抵抗が増加し、出力特性が悪化するので好ましくないからである。一方、炭素質電極活物質複合粒子の比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、炭素質電極活物質複合粒子の比表面積が増える結果、必要な炭素の質量が増加し、充放電容量が低減するので好

ましくないからである。

[0031] なお、ここでいう「内部抵抗」とは、主として電子抵抗とナトリウムイオン移動抵抗とを合算したものである。電子抵抗は炭素量、炭素の密度及び結晶性に比例し、ナトリウムイオン移動抵抗は炭素量、炭素の密度及び結晶性に反比例する。

内部抵抗の評価方法としては、例えば、電流休止法等が用いられる。この電流休止法では、内部抵抗は、配線抵抗、接触抵抗、電荷移動抵抗、ナトリウムイオン移動抵抗、正負電極におけるナトリウム反応抵抗、正負極間距離によって定まる極間抵抗、ナトリウムイオンの溶媒和、脱溶媒和に関わる抵抗およびナトリウムイオンのSEI (Solid Electrolyte Interface) 移動抵抗の総和として測定される。

[0032] 炭素質電極活物質複合粒子の含水率は、5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは2.5質量%以下である。

ここで、炭素質電極活物質複合粒子の含水率を5質量%以下とした理由は、含水率が5質量%を超えると、この炭素質電極活物質複合粒子を用いてナトリウムイオン電池としたときに、残存する水分により電解質であるNaPF<sub>6</sub>が分解する。この分解により生成するフッ化水素酸が電池構成部材を劣化させるので好ましくないからである。

[0033] 炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率は、0.3質量%以上かつ8.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上かつ5.0質量%以下である。

ここで、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率を0.3質量%以上かつ8.0質量%以下とした理由は以下の通りである。即ち、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率が0.3質量%未満では、電池を形成した場合に高速充放電レートにおける放電容量が低くなり、十分な充放電レート性能を実現することが困難となるので好ましくない。一方、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率が8.0質量%を超えると、炭素中をナトリウムイオンが移動する距離が増加する。その結果、ナトリウムイオンが炭素質被膜中を

拡散する際にナトリウムイオンの拡散速度の遅い炭素質被膜中を移動する距離が長くなる。そのため、高速充放電レートにおける電圧低下が無視できなくなるので好ましくないからである。

[0034] [電極材料の製造方法]

本実施形態の電極材料の製造方法は特に限定されない。例えば、500℃以下の低温プロセスによって、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ 粒子（一次粒子）の表面を炭素質被膜で被覆する工程を有する方法が挙げられる。

[0035]  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ 粒子は、非特許文献3 (<https://ecs.confex.com/ecs/imlb2014/webprogram/Paper34514.html>) に記載されている、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ と、 $\text{FeSO}_4$ （無水）とを原料とする製造方法（合成方法）に基づいて作製される。

[0036]  $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ 粒子の表面を炭素質被膜で被覆する方法としては、500℃以下の低温プロセスによって、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ 粒子の表面に炭素質被膜を形成することができれば、特に限定されない。例えば、化学気相成長（Chemical Vapor Deposition、CVD）、物理気相成長（Physical Vapor Deposition、PVD）を用いた蒸着法、スパッタリングにより炭素質被膜を形成する方法、ビーズミルや遊星ミルを用いて、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ 粒子と炭素源とを混合する方法、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ 粒子と炭素源とを衝突させて、炭素質被膜を形成するハオブリダイゼーション法、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ 粒子と炭素源とを混合した後、この混合物を加熱して、炭化させる方法等が挙げられる。

[0037] CVDで用いられる炭素源としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、メタン、アセチレン等のガスが挙げられる。

PVD及びスパッタリングで用いられる炭素源としては、例えば、黒鉛やグラファイトのターゲット材が挙げられる。

ビーズミルや遊星ミルを用いる方法及びハオブリダイゼーション法で用いられる炭素源としては、次のものが挙げられる。例えば、アセチレンブラック、導電ファーネス、ケッチェンブラック、グラファイト、グラフェン、酸

化グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ等の炭素粉末である。

$\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$  粒子と炭素源の混合物を加熱して、炭化させる方法で用いられる炭素源としては、次のものが挙げられる。例えば、グルコース、ラクトースやスクロースなどの糖類；グリセリンやエチレングリコールなどの有機溶剤；ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等のポリマー；ビニルピロリドン、ビニルアルコール等のモノマー；アセチレンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ等の炭素粉末等である。

[0038] これらの炭素質被膜の形成方法によれば、熱安定性の低い、上記のナトリウム硫酸塩化合物を含む正極活物質粒子を、熱により劣化させることなく、高い被覆率で炭素質被膜を形成することができる。

[0039] [ペースト]

本実施形態のペーストは、本実施形態の正極材料と、導電助剤と、結着剤と、を含有してなる。

[0040] 正極材料は、正極材料と導電助剤と結着剤の合計質量を100質量%とした場合に、70質量%以上かつ98質量%以下含有されるのが好ましく、85質量%以上かつ95質量%以下含有されるのがより好ましい。

上記の範囲で正極材料が含有されることにより、電池特性に優れた正極を得ることができる。

[0041] 導電助剤としては、特に限定されるものではない。例えば、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、気相成長炭素繊維（VGCF）、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素の群から選択される1種または2種以上を用いることができる。

[0042] 導電助剤は、正極材料と導電助剤と結着剤の合計質量を100質量%とした場合に、0.5質量%以上かつ15質量%以下含有されるのが好ましく、1質量%以上かつ10質量%以下含有されるのがより好ましく、2質量%以上かつ8質量%以下含有されるのがさらに好ましい。

ここで、導電助剤の含有量を上記の範囲とした理由は、以下の通りである

。即ち、導電助剤の含有量が0.5質量%未満では、本実施形態のペーストを用いて正極を形成した場合に、電子伝導性が十分ではなく、電池容量や充放電レートが低下するので好ましくないからである。一方、導電助剤の含有量が1.5質量%を超えると、正極中に占める正極材料が相対的に減少し、単位体積あたりのナトリウムイオン電池の電池容量が低下するので好ましくないからである。

[0043] 結着剤としては、特に限定されるものではない。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）、スチレンーブタジエンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン等の群から選択される1種または2種以上が挙げられる。

[0044] 結着剤は、正極材料と導電助剤と結着剤の合計質量を100質量%とした場合に、0.5質量%以上かつ10質量%以下含有されるのが好ましく、1質量%以上かつ7質量%以下含有されるのがより好ましい。

ここで、結着剤の含有量を上記の範囲とした理由は、結着剤の含有量が0.5質量%未満では、本実施形態のペーストを用いて塗膜を形成した場合に、塗膜と集電体の結着性が十分ではなく、正極の圧延形成時等において塗膜の割れや脱落が生じる場合があり好ましくないからである。

また、電池の充放電過程において塗膜が集電体から剥離し、電池容量や充放電レートが低下する場合があるため好ましくないからである。

一方、結着剤の含有量が10質量%を超えると、正極材料の内部抵抗が増大し、高速充放電レートにおける電池容量が低下する場合があるため好ましくないからである。

[0045] 溶媒は、ペーストを塗布しやすくするために適宜混合すればよい。溶媒の種類は特に限定されない。例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール（イソプロピルアルコール：IPA）、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエ

ーテルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類；ジエチルエーテル、エチレングルコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングルコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチレングルコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。これらは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0046] 溶媒は、ペースト中に30質量%以上かつ70質量%以下となるように混合されるのが好ましい。換言すれば、正極材料と導電助剤と結着剤の合計質量は、ペースト中に30質量%以上かつ70質量%以下となるように含有されるのが好ましく、40質量%以上かつ60質量%以下含有されるのがより好ましい。このような範囲で混合されることにより、正極形成に優れ、かつ電池特性に優れた、正極形成用のペーストを得ることができる。

[0047] 本実施形態のペーストの製造方法は、正極材料、導電助剤、結着剤、溶媒を均一に混合できる方法であれば特に限定されない。例えば、ボールミル、サンドミル、プラネタリー（遊星式）ミキサー、ペイントシェーカー、ホモジナイザー等の混錬機を用いた方法が挙げられる。

[0048] [電極板]

本実施形態の電極板は、本実施形態のペーストを用いて集電体の一主面に正極を形成したものである。この電極板は、ナトリウムイオン電池の正極に用いられるものである。

[0049] 本実施形態の電極板の製造方法は、本実施形態の正極材料を用いて集電体の一方の面に正極を形成できる方法であれば特に限定されない。

例えば、本実施形態のペーストを、集電体の一方の面に塗布して塗膜を形

成し、この塗膜を乾燥し、次いで、加圧圧着することにより、集電体の一方の面に正極が形成された電極板を得ることができる。

[0050] [ナトリウムイオン電池]

本実施形態のナトリウムイオン電池は、本実施形態の電極板を備えてなることを特徴とする。

[0051] 本実施形態のナトリウムイオン電池は、本実施形態の電極板からなる正極と、負極と、セパレーターと、電解液と、から構成されている。

[0052] 本実施形態のナトリウムイオン電池では、負極、電解液、セパレーター等は特に限定されない。

負極としては、例えば、金属Na、炭素材料、Na合金、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $Na_4Ti_5O_{12}$ 、 $Na_2Ti_3O_7$ 、スズ系合金、ケイ素化合物等の負極材料を用いることができる。

また、電解液とセパレーターの代わりに、固体電解質を用いても良い。

[0053] 電解液は、例えば、エチレンカーボネート（EC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）とを、体積比で1：1となるように混合し、得られた混合溶媒に六フッ化リン酸ナトリウム（ $NaPF_6$ ）を、例えば、濃度1モル/ $dm^3$ となるように溶解することで作製することができる。

セパレーターとしては、例えば、多孔質プロピレンを用いることができる。

[0054] 本実施形態のナトリウムイオン電池では、本実施形態の電極板を正極として用いたので、高容量かつ高エネルギー密度である。

[0055] 以上説明したように、本実施形態の正極材料によれば、構造内の2つの $MO_6$ が稜共有して二量体を形成した $M_2O_{10}$ 二量体結晶構造を有する $Na_xM_y(SO_4)_y$ で表されるナトリウム硫酸塩化合物を含有してなる正極活物質粒子の一次粒子の表面における炭素質被膜の被覆率が高い。その結果、耐水性に優れ、電子伝導性が高いため、ナトリウムイオン二次電池に好適に用いることができる。また、 $Na_xM_y(SO_4)_y$ と電解液とが直接接触する面積が低減し、電解液へ遷移金属イオンが溶出するのを抑制することができる。

さらに、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$ から溶出した遷移金属イオンが炭素質被膜に捕捉され、負極へ遷移金属イオンが泳動するのを抑制することができる。これらの効果により、負極に到達する遷移金属イオン量を低減することができ、電池容量のサイクル劣化を大幅に改善できる。

[0056] 本実施形態のペーストによれば、本実施形態の正極材料を含有しているので、このペーストを集電体の一主面に塗布して正極を形成し、電極板とした場合に、高容量かつ高エネルギー密度である電極板を提供することができる。

[0057] 本実施形態の電極板によれば、本実施形態の正極材料を含有しているので、高容量かつ高エネルギー密度である電極板を提供することができる。

[0058] 本実施形態のナトリウムイオン電池によれば、本実施形態の正極材料を含有するペーストを用いて集電体の一主面に正極が形成されてなる電極板を備えているので、高容量かつ高エネルギー密度であるナトリウムイオン電池を提供することができる。

## 実施例

[0059] 以下、実施例1～6及び比較例1、2により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0060] [実施例1]

(正極材料の作製)

非特許文献3 (<https://ecs.confex.com/ecs/imlb2014/webprogram/Paper34514.html>) に記載されている方法により、平均一次粒径が $5.84\ \mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を作製した。

原料となる $\text{Na}_2\text{SO}_4$ と、 $\text{FeSO}_4$  (無水) とを、直径5 mmのジルコニアビーズとともにポットに入れ、ボールミル装置を用いて回転数300 rpmで1時間混合した。

このようにして得られた混合粉末をアルミナボードに入れ、管状加熱炉を用い、 $350^\circ\text{C}$ にて12時間、アルゴン (Ar) 気流中で加熱することにより、所望の $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を得た。

この $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の表面に、プラズマCVD法により、平均厚さ2.1nmの炭素質被膜を形成し、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子と、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子の表面を被覆する炭素質被膜とからなる炭素質電極活物質複合粒子を含む実施例1の正極材料を得た。この炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率は、93%であった。

得られた正極材料において、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率は、0.71質量%であった。

実施例1の正極材料における $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均一次粒径、炭素質被膜の平均厚さ、炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率等を表1および表2に示す。

[0061] (ナトリウムイオン電池の作製)

上記の正極材料と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)と、導電助剤としてアセチレンブラック(AB)とを、質量比が85:10:5となるように混合し、さらに溶媒としてN-メチル-2-ピロリジノン(NMP)を加えて流動性を付与し、スラリーを調製した。

次いで、このスラリーを厚み15 $\mu\text{m}$ のアルミニウム(Al)箔上に塗布し、乾燥した。その後、600kgf/cm<sup>2</sup>の圧力にて加圧し、実施例1のナトリウムイオン電池の正極を作製した。

[0062] このナトリウムイオン電池の正極に対し、負極としてナトリウム金属を配置し、これら正極と負極の間に多孔質ポリプロピレンからなるセパレーターを配置し、電池用部材とした。

一方、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとを1:1(質量比)にて混合し、さらに1Mの $\text{NaPF}_6$ 溶液を加えて、ナトリウムイオン伝導性を有する電解質溶液を作製した。

次いで、上記の電池用部材を上記の電解質溶液に浸漬し、実施例1のナトリウムイオン電池を作製した。

[0063] (ナトリウムイオン電池の評価)

上記のナトリウムイオン電池の充放電特性の評価を行った。

ここでは、上記のナトリウムイオン電池について、60℃にて、1C電流値で充電電圧が4.2Vとなるまで定電流充電を行った後、定電圧充電に切り替えて電流値が0.01Cとなった時点で充電を終了した。その後、放電電流1Cでの放電を行い、電池電圧が2.5Vとなった時点で放電を終了した。その際の放電容量を測定し、初回放電容量とした。

また、同様の条件にて充放電を繰り返し、50サイクル目の放電容量を測定して、初回放電容量に対する容量維持率を算出した。評価結果を表2に示す。

[0064] [実施例2]

実施例1と同様にして、平均一次粒径が7.63 $\mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を作製した。

この $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の表面に、熱CVD法により、平均厚さ5.9nmの炭素質被膜を形成し、炭素質電極活物質複合粒子を含む実施例2の正極材料を得た。この炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率は、85%であった。

得られた正極材料において、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率は、1.34質量%であった。

実施例2の正極材料における $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均一次粒径、炭素質被膜の平均厚さ、炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率等を表1および表2に示す。

また、実施例1と同様にして、実施例2の正極材料を用いて、ナトリウムイオン電池を作製し、そのナトリウムイオン電池の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0065] [実施例3]

実施例1と同様にして、平均一次粒径が12.73 $\mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を作製した。

この $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の表面に、スパッタリング法により、平均厚さ7.1nmの炭素質被膜を形成し、炭素質電極活物質複合粒子を含む実施例3の正極材料を得た。

この炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率は、96%であった。

得られた正極材料において、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率は、2.98質量%であった。

実施例3の正極材料における $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均一次粒径、炭素質被膜の平均厚さ、炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率等を表1および表2に示す。

また、実施例1と同様にして、実施例3の正極材料を用いて、ナトリウムイオン電池を作製し、そのナトリウムイオン電池の評価を行った。評価結果を表2に示す。

#### [0066] [実施例4]

実施例1と同様にして、平均一次粒径が18.76 $\mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を作製した。

次いで、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子と、炭素源としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム粉末とを、質量比で96.5:3.5となるように混合した。

次いで、この混合物を、遊星ボールミル装置により、2時間処理し、正極材料の前駆体を得た。

次いで、この前駆体を、アルゴン(Ar)気流中、450℃にて12時間熱処理することにより、カルボキシメチルセルロースナトリウム粉末を炭化し、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の表面に、平均厚さ12.6nmの炭素質被膜を形成し、炭素質電極活物質複合粒子を含む実施例4の正極材料を得た。この炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率は、76%であった。

得られた正極材料において、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率は、4.33質量%であった。

実施例4の正極材料における $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均一次粒径、炭素質被膜の平均厚さ、炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率等を表1および表2に示す。

また、実施例1と同様にして、実施例4の正極材料を用いて、ナトリウムイオン電池を作製し、そのナトリウムイオン電池の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0067] [実施例5]

実施例1と同様にして、平均一次粒径が $14.92\ \mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を作製した。

次いで、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子と、炭素源としてのアセチレンブラック粉末とを、質量比で96.5:3.5となるように混合した。

次いで、この混合物を、遊星ボールミル装置により、2時間処理し、正極材料の前駆体を得た。

次いで、この前駆体を、アルゴン(Ar)気流中、 $450^\circ\text{C}$ にて12時間熱処理することにより、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の表面に、平均厚さ $8.7\ \text{nm}$ の炭素質被膜を形成し、炭素質電極活物質複合粒子を含む実施例5の正極材料を得た。この炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率は、64%であった。

得られた正極材料において、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率は、2.26質量%であった。

実施例5の正極材料における $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均一次粒径、炭素質被膜の平均厚さ、炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率等を表1および表2に示す。

また、実施例1と同様にして、実施例5の正極材料を用いて、ナトリウム

イオン電池を作製し、そのナトリウムイオン電池の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0068] [実施例6]

実施例1と同様にして、平均一次粒径が $9.96\ \mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を作製した。

次いで、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子と、炭素源としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム粉末およびアセチレンブラック粉末とを、質量比で $96:2.5:1.5$ となるように混合した。

次いで、この混合物を、遊星ボールミル装置により、2時間処理し、正極材料の前駆体を得た。

次いで、この前駆体を、アルゴン(Ar)気流中、 $450^\circ\text{C}$ にて12時間熱処理することにより、カルボキシメチルセルロースナトリウム粉末を炭化し、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の表面に、平均厚さ $16.3\ \text{nm}$ の炭素質被膜を形成し、炭素質電極活物質複合粒子を含む実施例6の正極材料を得た。この炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率は、 $87\%$ であった。

得られた正極材料において、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率は、 $7.12\ \text{質量}\%$ であった。

実施例6の正極材料における $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の平均一次粒径、炭素質被膜の平均厚さ、炭素質電極活物質複合粒子の表面における炭素質被膜の被覆率、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率等を表1および表2に示す。

また、実施例1と同様にして、実施例6の正極材料を用いて、ナトリウムイオン電池を作製し、そのナトリウムイオン電池の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0069] [比較例1]

実施例1と同様にして得られた、平均一次粒径が $5.84\ \mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子の表面を、炭素質被膜で被覆することなく、そのまま用いて

、実施例 1 と同様にして、ナトリウムイオン電池を作製し、そのナトリウムイオン電池の評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

また、比較例 1 の正極材料における  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  の平均一次粒径、炭素質電極活物質複合粒子の炭素の含有率等を表 1 および表 2 に示す。

[0070] [比較例 2]

実施例 1 と同様にして、平均一次粒径が  $5.99 \mu\text{m}$  の  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  を作製した。

次いで、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  粒子と、炭素源としてのカルボキシメチルセルロースナトリウム粉末とを、質量比で  $96.5 : 3.5$  となるように混合した。

次いで、この混合物を、遊星ボールミル装置により、2 時間処理し、正極材料の前駆体を得た。

次いで、この前駆体を、アルゴン (Ar) 気流中、 $550^\circ\text{C}$  にて 12 時間熱処理した。

すると、結晶構造が  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  から変わってしまい、所望の正極材料が得られなかった。

[0071]

[表1]

	炭素質被膜形成方法	炭素源	生成物の結晶構造	Na <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> の平均一次粒径 [μm]	炭素質被膜の平均厚さ [nm]
実施例 1	プラズマCVD法	アセチレンガス	○	5.84	2.1
実施例 2	熱CVD法	アセチレンガス	○	7.63	5.9
実施例 3	スパッタリング法	高純度黒鉛ターゲット材	○	12.73	7.1
実施例 4	炭素源と混合後、 Ar気流中450°C, 12時間加熱	カルボキシメチル セルロースナトリウム粉末	○	18.76	12.6
実施例 5	炭素源と混合後、 Ar気流中450°C, 12時間加熱	アセチレンブラック粉末	○	14.92	8.7
実施例 6	炭素源と混合後、 Ar気流中450°C, 12時間加熱	カルボキシメチル セルロースナトリウム粉末 及びアセチレンブラック粉末	○	9.96	16.3
比較例 1	炭素質被膜なし	—	○	5.84	—
比較例 2	炭素源と混合後、 Ar気流中550°C, 12時間加熱	カルボキシメチル セルロースナトリウム粉末	×	—	—

[0072] [表2]

	炭素質被膜の 被覆率 [%]	炭素の含有率 [質量%]	初回放電容量 [mAh/g]	50サイクル後 容量維持率 [%]	50サイクル後 負極のFe含有量 [ppm]
実施例 1	93	0.71	102	95	21
実施例 2	85	1.34	97	92	37
実施例 3	96	2.98	94	98	32
実施例 4	76	4.33	92	91	41
実施例 5	64	2.26	104	90	48
実施例 6	87	7.12	95	95	16
比較例 1	—	—	91	62	540
比較例 2	—	—	—	—	—

[0073] 表2の結果から、実施例1～6の正極材料は、450℃で熱処理すること

により、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子が炭素質被膜で被覆されているので、電解液へ遷移金属イオンが溶出するのが抑制され、優れた充放電サイクル特性を示していることが分かった。

[0074] 一方、比較例1の正極材料は、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子が炭素質被膜で被覆されていないので、電解液へ遷移金属イオンが溶出するのを抑制することができず、充放電サイクル特性が大きく低下していることが分かった。

### 産業上の利用可能性

[0075] 本発明の正極材料は、 $500^\circ\text{C}$ 以下の低温プロセスによって、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子が炭素質被膜で被覆されているので、炭素質被膜の被覆率が高く、耐水性に優れ、電子伝導性が高いため、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 粒子の有する、高容量かつ高エネルギー効果を十分に発揮することができるから、より高電圧、高エネルギー密度、高負荷特性及び高速充放電特性が期待される次世代の二次電池に対しても適用することが可能であり、次世代の二次電池の場合、その効果は非常に大きなものである。

## 請求の範囲

- [請求項1] 構造内の2つの $\text{MO}_6$ が稜共有して二量体を形成した $\text{M}_2\text{O}_{10}$ 二量体結晶構造を有する $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{SO}_4)_z$  (但し、MはSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Agの群から選択される1種または2種以上、 $1.6 \leq x \leq 2.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.4$ 、 $2.4 \leq z \leq 3.6$ ) で表されるナトリウム硫酸塩化合物を含有してなる正極活物質粒子と、該正極活物質粒子の表面を被覆する炭素質被膜とからなる炭素質電極活物質複合粒子を含むことを特徴とする正極材料。
- [請求項2] 前記炭素質被膜が、 $500^\circ\text{C}$ 以下の低温プロセスによって形成されたことを特徴とする請求項1に記載の正極材料。
- [請求項3] 前記正極活物質粒子の表面における前記炭素質被膜の被覆率は、60%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の正極材料。
- [請求項4] 前記炭素質電極活物質複合粒子は、前記炭素質被膜で被覆された前記正極活物質粒子の一次粒子を複数個凝集した凝集粒子からなり、かつ、前記一次粒子間に前記炭素質被膜を介在させてなることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の正極材料。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか1項に記載の正極材料と、導電助剤と、結着剤と、を含有してなることを特徴とするペースト。
- [請求項6] 請求項5に記載のペーストを用いて集電体の一主面に正極が形成されてなる電極板を備えてなることを特徴とするナトリウムイオン電池。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/057990

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M4/58(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/054(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M4/58, H01M4/136, H01M4/1397, H01M4/36, H01M10/054

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 2015/037489 A1 (The University of Tokyo), 19 March 2015 (19.03.2015), paragraphs [0013], [0026] (Family: none)	1-6
Y	WO 2013/114102 A1 (FARADION LTD.), 08 August 2013 (08.08.2013), pages 3, 4 & US 2015/0024269 A1 & EP 2810324 A1	1-6
Y	JP 2011-076931 A (Nagoya University, Toyota Motor Corp., NU Eco Engineering Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0008], [0034] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 April 2015 (28.04.15)	Date of mailing of the international search report 19 May 2015 (19.05.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/057990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/036690 A1 (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), claim 5 & US 2007/0072084 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/054(2010.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/58, H01M4/136, H01M4/1397, H01M4/36, H01M10/054		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E, X	WO 2015/037489 A1（国立大学法人東京大学）2015.03.19, 0013, 0026 段落（ファミリーなし）	1-6
Y	WO 2013/114102 A1（FARADION LTD）2013.08.08, 3, 4 頁 & US 2015/0024269 A1 & EP 2810324 A1	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.04.2015	国際調査報告の発送日 19.05.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 赤樫 祐樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X    3 4 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-076931 A (国立大学法人名古屋大学, トヨタ自動車株式会社, NUエコ・エンジニアリング株式会社) 2011. 04. 14, 0008, 0034 段落 (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2005/036690 A1 (日本電池株式会社) 2005. 04. 21, 請求の範囲 5 & US 2007/0072084 A1	1-6