

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-26483

(P2015-26483A)

(43) 公開日 平成27年2月5日(2015.2.5)

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
HO 1 M	4/131	(2010.01)	HO 1 M	4/131	5H029
HO 1 M	4/58	(2010.01)	HO 1 M	4/58	5H050
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	10/054	(2010.01)	HO 1 M	10/054	
HO 1 M	10/0566	(2010.01)	HO 1 M	10/0566	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2013-154602 (P2013-154602)
 (22) 出願日 平成25年7月25日 (2013.7.25)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (72) 発明者 野瀬 雅文
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 5H029 AJ07 AK01 AL13 AM03 AM05
 AM07 BJ03 DJ09 EJ03 HJ01
 HJ02

最終頁に続く

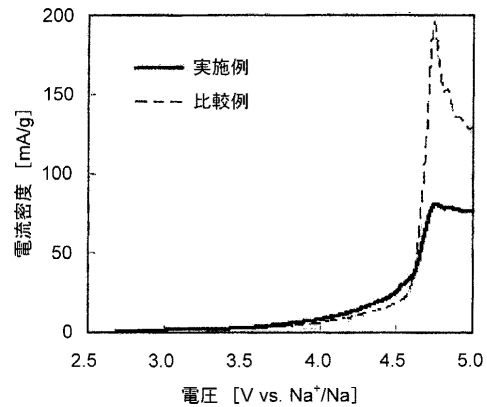
(54) 【発明の名称】 ナトリウム電池用正極及びナトリウム電池

(57) 【要約】

【課題】電解質の酸化分解を抑制可能なナトリウム電池用正極及び該正極を備えるナトリウム電池を提供する。

【解決手段】正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在する電解質層を備えるナトリウム電池に用いる正極であって、空間群 $Pna2_1$ または空間群 $Pn2_1a$ の結晶構造を有し、一般式 $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ (式中、MはNi及びCoの少なくとも一方であり、その一部がTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnよりなる群から選ばれる前記Mと異なる少なくとも1種で置換されている) で表わされる組成を有する正極活物質と、 PO_4 四面体を含むNASICON構造を有する固体電解質と、を含む正極活物質層を有するナトリウム電池用正極、並びに該正極を備えるナトリウム電池。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在する電解質層を備えるナトリウム電池に用いる正極であって、

空間群 $Pna2_1$ または空間群 $Pn2_1a$ の結晶構造を有し、一般式 $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ (式中、MはNi及びCoの少なくとも一方であり、その一部がTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnよりなる群から選ばれる前記Mと異なる少なくとも1種で置換されているもよい。) で表わされる組成を有する正極活物質と、 PO_4 四面体を含むNASICON構造を有する固体電解質と、を含む正極活物質層を有することを特徴とする、ナトリウム電池用正極。

10

【請求項2】

前記固体電解質が、 $Na_{1+x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(SiO_4)_x$ ($0 < x < 3$)、 $NaM^1_2(PO_4)_3$ (式中、 M^1 はTi、Al、Ge及びSnの少なくとも1種)、及び、 $Na_3M^2_2(PO_4)_3$ (式中、 M^2 はFe及びVの少なくとも一方)の少なくとも1つの一般式で表わされる組成を有する、請求項1に記載のナトリウム電池用正極。

【請求項3】

前記固体電解質が、 $Na_3Zr_2(PO_4)(SiO_4)_2$ である、請求項1又は2に記載のナトリウム電池用正極。

20

【請求項4】

前記正極活物質層は、前記正極活物質100質量部に対して、前記固体電解質を0.1~40質量部含有する、請求項1乃至3のいずれかに記載のナトリウム電池用正極。

【請求項5】

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在する電解質層を備えるナトリウム電池であって、

前記正極が、請求項1乃至4のいずれかに記載のナトリウム電池用正極であることを特徴とする、ナトリウム電池。

【請求項6】

前記電解質層が電解液を含有する、請求項5に記載のナトリウム電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウム電池用正極及びナトリウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報関連機器や通信機器等の電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界においても、電気自動車やハイブリッド自動車用の高出力且つ高容量の電池の開発が進められている。各種電池の中でも、エネルギー密度と出力が高いことから、リチウム電池が注目されている。

しかし、リチウム電池は、上記したようにエネルギー密度や出力に優れる一方、リチウム電池の需要拡大に伴いリチウムの価格が上昇していることや、リチウムの埋蔵量が限られていること等が、量産や大型化のボトルネックとなっている。

40

【0003】

そこで、資源埋蔵量が豊富で低コストであるナトリウムを、リチウムの代わりに用いたナトリウム電池の研究も進められている(例えば、特許文献1~3)。

例えば、特許文献1には、 $Ma_xM_y(AO_4)_z(P_2O_7)_w$ (式中、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Aは、Al、Si、P、S、Ti、V及びWよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、xは $4 > x > 2$ を満たし、yは $4 > y > 1$ を満たし、zは $4 > z > 0$ を満たし、wは $1 > w > 0$ を満たし、z及びwの少なくとも一方は1以上である。) で表わ

50

されるナトリウム電池用正極活物質が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2013/031331号

【特許文献2】国際公開第2013/045905号

【特許文献3】特開2012-252962号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

しかしながら、特許文献1に記載のナトリウム電池用正極活物質を用いると、ナトリウム電池中の電解質が酸化分解するという問題がある。特に電解質として電解液を用いる場合には上記問題が顕著となる。電解質の酸化分解は、ナトリウム電池のサイクル特性や耐久性を低下させる原因となるため、解決すべき課題である。

【0006】

本発明は上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、本発明の目的は、電解質の酸化分解を抑制可能なナトリウム電池用正極及び該正極を備えるナトリウム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

本発明のナトリウム電池用正極は、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在する電解質層を備えるナトリウム電池に用いる正極であって、

空間群 $Pn\bar{a}2_1$ または空間群 $Pn2_1a$ の結晶構造を有し、一般式 $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ (式中、MはNi及びCoの少なくとも一方であり、その一部がTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnよりなる群から選ばれる前記Mと異なる少なくとも1種で置換されていてもよい。) で表わされる組成を有する正極活物質と、 PO_4 四面体を含むNASICON構造を有する固体電解質と、を含む正極活物質層を有することを特徴とする。

【0008】

本発明のナトリウム電池用正極は、電解質の酸化分解を引き起こす上記正極活物質を含むにもかかわらず、電解質の酸化分解を抑制することが可能である。

30

【0009】

本発明のナトリウム電池用正極において、前記固体電解質としては、 $Na_{1+x}Zr_2(PO_4)_3-x(SiO_4)_x(O_{x-3})$ 、 $NaM^1_2(PO_4)_3$ (式中、 M^1 はTi、Al、Ge及びSnの少なくとも1種)、及び、 $Na_3M^2_2(PO_4)_3$ (式中、 M^2 はFe及びVの少なくとも一方)の少なくとも1つの一般式で表わされる組成を有するものが挙げられる。

本発明のナトリウム電池用正極において、前記固体電解質のより具体的な例としては、 $Na_3Zr_2(PO_4)(SiO_4)_2$ が挙げられる。

【0010】

40

本発明のナトリウム電池用正極において、前記正極活物質層は、前記正極活物質100質量部に対して、前記固体電解質を0.1~40質量部含有することが好ましい。

【0011】

本発明のナトリウム電池は、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在する電解質層を備えるナトリウム電池であって、前記正極が、上記本発明のナトリウム電池用正極であることを特徴とする。

本発明のナトリウム電池の具体的な形態としては、前記電解質層が電解液を含有する形態が挙げられる。

【発明の効果】

【0012】

50

本発明によれば、 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ で表わされる正極活物質を用いるにも関わらず、ナトリウム電池中の電解質、特に電解液の酸化分解を抑制することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】空間群 $\text{Pn}2_1a$ の結晶構造を、 a 軸方向から見た図である。

【図2】空間群 $\text{Pn}2_1a$ の結晶構造を、 b 軸方向から見た図である。

【図3】空間群 $\text{Pn}2_1a$ の結晶構造を、 c 軸方向から見た図である。

【図4】本発明のナトリウム電池の一形態例を示す断面模式図である。

【図5】リニアスイープボルタンメトリーにより計測した実施例1及び比較例1の正極を備えたナトリウム電池の電流 - 電位曲線である。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明のナトリウム電池用正極及びナトリウム電池について詳しく説明する。

[ナトリウム電池用正極]

本発明のナトリウム電池用正極は、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在する電解質層を備えるナトリウム電池に用いる正極であって、

空間群 $\text{Pna}2_1$ または空間群 $\text{Pn}2_1a$ の結晶構造を有し、一般式 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (式中、 M は Ni 及び Co の少なくとも一方であり、その一部が Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 及び Zn よりなる群から選ばれる前記 M と異なる少なくとも1種で置換されていてもよい。) で表わされる組成を有する正極活物質と、 PO_4 四面体を含む NASICON 構造を有する固体電解質と、を含む正極活物質層を有することを特徴とする。

20

【0015】

上記特定の結晶構造を有し、且つ、上記一般式 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ で表わされる組成を有する正極活物質(以下、「 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質」ということがある)は、高電位で作動するために高エネルギー密度を有する一方、ナトリウム電池内に共存する電解質の酸化分解を引き起こすという課題を有することが、本発明者によって見出された。特に、電解質として電解液(水系電解液や非水系電解液)を用いたナトリウム電池において、上記正極活物質を用いた場合、電解液が酸化分解しやすく、サイクル特性や耐久性の低下を招きやすい。また、ナトリウム二次電池の場合には、上記正極活物質が高電位で作動するために、充電時、充電反応と並行して、酸化雰囲気となった正極において、酸化分解電位に達した電解質、特に電解液の電気化学的酸化分解反応が進行してしまうことが見出された。

30

【0016】

上記課題を解決すべく、本発明者が検討した結果、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質と共に、 PO_4 四面体を含む NASICON 構造を有する固体電解質(以下、「 PO_4 四面体含有 NASICON 型固体電解質」ということがある)を用いて、正極活物質層を形成することで、ナトリウム電池内の電解質の酸化分解を抑制できることが見出された。

40

これは、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質と上記 PO_4 四面体含有 NASICON 型固体電解質を混合することで、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質と上記 PO_4 四面体含有 NASICON 型固体電解質との接触面積が増加する結果、該 PO_4 四面体含有 NASICON 型固体電解質以外の電解質(典型的には、電解質層に含有される電解質)と上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質との接触面積(接触界面)が相対的に減少するためと考えられる。

また、上記 PO_4 四面体含有 NASICON 型固体電解質は、 Na^+ 伝導性を有すると共に、ナトリウム電池内において上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質と共に共存しても酸化分解されない(典型的には、高電位でも酸化分解しない)。そのため、該 PO_4 四面体含有 NASICON 型固体電解質以外の電解質と、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$

50

P_2O_7 正極活物質との接触面積が減少しても、正極内や正極と電解質層の界面における Na^+ 伝導性を確保することができる。

ここで PO_4 四面体とは、4つの酸素を頂点とする四面体であって、四面体の中心にリンを有するものである。

【0017】

以下、本発明のナトリウム電池用正極の構成について、詳しく説明する。

尚、本発明において、ナトリウム電池とは、一次電池でも二次電池でもよいが、電解質の酸化分解が生じやすいことから、ナトリウム二次電池の場合に本発明の効果をより多く享受することができるといえる。

また、負極及び電解質層については、後述の「ナトリウム電池」の項において詳述する。

10

【0018】

(正極活物質層)

正極活物質層は、上記 $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正極活物質と上記 PO_4 四面体含有 NASICON 型固体電解質とを含む。

【0019】

< $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正極活物質 >

本発明のナトリウム電池用正極に含まれる上記 $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正極活物質は、空間群 $Pna2_1$ または空間群 $Pn2_1a$ の結晶構造を有し、一般式 $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ (式中、M は Ni 及び Co の少なくとも一方であり、その一部が Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及び Zn よりなる群から選ばれる前記 M と異なる少なくとも1種で置換されていてもよい。) で表わされる組成を有するものである。

20

【0020】

空間群 $Pna2_1$ と空間群 $Pn2_1a$ とは、格子軸を変更して結晶構造の対称性を表記しただけであって、空間群 $Pna2_1$ に帰属する結晶構造と、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造は、同じである。

ここで、図1~3に、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造 ($Na_4Ni_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ の結晶構造) を示す。図1は a 軸方向から見た図、図2は b 軸方向から見た図、図3は c 軸方向から見た図である。

30

図1~3からわかるように、空間群 $Pn2_1a$ に帰属する結晶構造において、結晶構造中の全ての Na イオン (Na^+) は、a 軸、b 軸及び c 軸のいずれかの方向に配列しており、移動性が非常に高い。すなわち、空間群 $Pn2_1a$ の結晶構造を有する正極活物質は、 Na^+ の伝導に非常に有利であり、 Na^+ の挿入・脱離がスムーズに進行する。空間群 $Pna2_1$ の結晶構造を有する正極活物質も同様である。

正極活物質の空間群は一般的な方法、例えば、X線回折 (XRD) によって確認することができる。

【0021】

上記一般式 $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ で表わされる組成を有する正極活物質において、レドックス元素、すなわち、電子の授受を行う元素 (M) は、Ni 及び Co の少なくとも一方である。レドックス元素として Ni 及び Co の少なくとも一方を有する上記正極活物質は、高電位で Na イオンの挿入・脱離を行う。すなわち、ナトリウム電池の高密度エネルギー化が可能である。また、ナトリウム二次電池においては、充電時、正極活物質層が高電位の酸化雰囲気曝されることになる。

40

上記一般式において、上記 M は、Ni であることが好ましい。すなわち、上記 $Na_4M_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正極活物質としては、 $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$ が好ましい。上記 M が Ni である場合、正極活物質が高電子伝導性を有するためである。

上記一般式において、上記 M (Ni 及び Co の少なくとも一方) は、その一部が Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及び Zn よりなる群から選ばれる、該 M と異なる少なくとも1種で置換されていてもよい。Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、

50

Cu及びZnは、イオン半径が近いこと、これらで置換されても、結晶構造は維持される。

【0022】

$\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質は、例えば、以下の方法にて製造することができる。

すなわち、まず、Na源であるNa含有化合物、M源であるM含有化合物、及び、P源であるP含有化合物を、ゲル化剤と共に、酸性溶液中に溶解、加熱し、ゲルを調製する。次に、得られたゲルを、大気雰囲気下、焼成する。

【0023】

Na含有化合物、M含有化合物、及び、P含有化合物としては、酸性溶液に溶解可能なものであればよく、適宜選択することができる。各化合物は、1種を単独で用いてもよいし、或いは、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、1つの化合物が、Na、M、及びPのうち2種以上を含むものであってもよい。

具体的には、Na含有化合物として、例えば、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2O 、 Na_2O_2 、及び CH_3COONa 等が挙げられる。

M含有化合物としては、例えば、Co含有化合物として、 CoCO_3 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ 、及び Co_2O_3 等、Ni含有化合物として、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ 等が挙げられる。

P含有化合物として、例えば、Na含有化合物である上記 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 等の他、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、及び H_3PO_4 等が挙げられる。

ゲルを調製する際、Na含有化合物、M含有化合物、及びP含有化合物の混合割合は、 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ における各元素の化学量論比に基づき、 $\text{Na}:\text{M}:\text{P}=4:3:4$ (mol比)となるようにすればよい。

【0024】

ゲル化剤としては、例えば、グリコール酸等が挙げられる。また、酸性溶液としては、例えば、硝酸水溶液等が挙げられる。

ゲル調製時の上記加熱温度は、上記各化合物を酸性溶液に溶解させ、ゲルを調製することができればよく、例えば、60~120 とすることができる。

ゲルの焼成温度は、例えば、500~800 とすることができ、好ましくは600~750 である。尚、大気雰囲気とは、酸素含有ガス雰囲気を意味する。

【0025】

< PO_4 四面体含有NASICON型固体電解質 >

本発明のナトリウム電池用正極に含まれる上記 PO_4 四面体含有NASICON型固体電解質は、 PO_4 四面体を含むNASICON構造を有するものである。

NASICON (Na Super Ionic Conductor) 構造を有する化合物は、 $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ で表わされる化合物であり、式中、Mは遷移金属、XはS、P、As等を示す。 MO_6 八面体と XO_4 四面体が頂点を共有して3次的に配列した構造を有し、結晶構造中に Na^+ などのカチオンを挿入・脱離可能であり、イオン伝導性を発現するものが多い。

本発明では、上記XがPである、すなわち、 PO_4 四面体を含むNASICON構造を有する固体電解質を、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質と組み合わせて、正極活物質層を形成する。上記正極活物質と上記固体電解質は、共に、ポリアニオン部として PO_4 四面体を有することから、これら正極活物質と固体電解質とを混合して形成された正極活物質層において、 Na^+ 伝導性に優れた正極活物質/固体電解質界面が構築されると考えられる。

固体電解質の結晶構造 (NASICON構造) は一般的な方法、例えば、X線回折 (XRD) によって確認することができる。

【0026】

PO_4 四面体含有NASICON型固体電解質としては、例えば、 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{SiO}_4)_x$ ($0 < x < 3$)、 $\text{NaM}^1_2(\text{PO}_4)_3$ (式中、 M^1 は

10

20

30

40

50

Ti、Al、Ge及びSnの少なくとも1種)、及び、 $\text{Na}_3\text{M}^2_2(\text{PO}_4)_3$ (式中、 M^2 はFe及びVの少なくとも一方)の少なくとも1つの一般式で表わされる組成を有するものが挙げられる。中でも、高イオン伝導性を有することから、 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3-x(\text{SiO}_4)_x$ で表わされる組成を有するものが好ましい。

上記固体電解質としては、特に、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ が好ましい。

【0027】

PO_4 四面体含有NASICON型固体電解質の製造方法は特に限定されない。例えば、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ は以下の方法にて製造することができる。

すなわち、まず、Na源であるNa含有化合物、Zr源であるZr含有化合物、P源であるP含有化合物、及び、Si源であるSi含有化合物を、溶媒中で混合、加熱し、溶媒が揮発した後に、得られた固形分を、大気雰囲気下、焼成する。

【0028】

Na含有化合物、Zr含有化合物、P含有化合物及びSi含有化合物としては、水またはアルコール中に溶解できるものであればよく、適宜選択することができる。各化合物は、1種を単独で用いてもよいし、或いは、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、1つの化合物が、Na、Zr、P及びSiのうちの2種以上を含むものであってもよい。

具体的には、Na含有化合物として、例えば、 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2O 、 Na_2O_2 、及び CH_3COONa 等が挙げられる。

Zr含有化合物としては、例えば、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3$ 等が挙げられる。

P含有化合物としては、例えば、Na含有化合物である上記 Na_3PO_4 等の他、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、及び H_3PO_4 等が挙げられる。

Si含有化合物としては、例えば、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ 等が挙げられる。

Na含有化合物、Zr含有化合物、P含有化合物、及び、Si含有化合物の混合割合は、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ における各元素の化学量論比に基づき、Na : Zr : P : Si = 3 : 2 : 1 : 2 (mol比)となるようにすればよい。

【0029】

溶媒としては、例えば、水とエタノールの混合溶液、水とエチレングリコールの混合溶液等が挙げられる。

上記加熱温度は、上記各化合物を溶媒に溶解させた後、溶媒を揮発させることができればよく、例えば、80~200とすることができる。

上記焼成温度は、例えば、500~1000とすることができ、好ましくは700~1000である。尚、大気雰囲気とは、酸素含有ガス雰囲気を意味する。

【0030】

正極活物質層において、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質と上記 PO_4 四面体含有NASICON型固体電解質の割合は、特に限定されないが、電解質の酸化分解の抑制、特に充電時の電解質の酸化分解の抑制と、エネルギー密度とのバランスの観点から、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質100質量部に対して、上記 PO_4 四面体含有NASICON型固体電解質を、0.1質量部以上含有することが好ましく、また、40質量部以下含有することが好ましい。

【0031】

<その他成分>

本発明において、正極活物質層は、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質及び上記 PO_4 四面体含有NASICON型固体電解質に加えて、その他の成分を含んでもよい。その他成分としては、例えば、導電助剤、結着剤、電極触媒等が挙げられる。

結着剤としては、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)、スチレンブタジエンゴム(SBR)等が挙げられる。導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、活性炭、カーボン炭素繊維(例えばカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等)、グラファイト等の炭素材料等を挙げることができる。

。

10

20

30

40

50

上記その他成分を含有する場合、正極活物質層の質量を100wt%とした場合、上記 $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 正極活物質及び上記 PO_4 四面体含有NASICON型固体電解質の合計量が占める割合は、例えば、60wt%以上であることが好ましい。

【0032】

(正極集電体)

本発明のナトリウム電池用正極は、少なくとも上記正極活物質層を有していればよいが、必要に応じて、正極活物質層の集電を行う正極集電体を備えていてもよい。

正極集電体は、所望の電子伝導性を有し、且つ、電池内環境下においてナトリウムイオンと合金化反応を起こさない材料であれば、その材料、構造や形状に特に限定はない。

正極集電体の材料としては、例えば、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、銅等の金属材料、カーボンファイバー、カーボンペーパー等の炭素材料、窒化チタン等の高電子伝導性セラミックス材料等が挙げられる。電池ケースが正極集電体としての機能を兼ね備えていてもよい。

正極集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状等が挙げられ、中でもメッシュ状が好ましい。

【0033】

本発明の正極の製造方法は、特に限定されない。例えば、まず、正極活物質層を構成する各材料を含むスラリーを調製し、該スラリーを、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等の任意の塗布方法により塗布、乾燥し、必要に応じて、圧延することで正極活物質層を形成することができる。スラリーを正極集電体上に塗布することによって、正極活物質層と正極集電体とが積層したナトリウム電池用正極を製造することができる。

【0034】

[ナトリウム電池]

本発明のナトリウム電池は、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在する電解質層を備えるナトリウム電池であって、前記正極が、上記本発明のナトリウム電池用正極であることを特徴とするものである。

以下、ナトリウム二次電池を例に、本発明により提供される正極活物質を用いたナトリウム電池について説明する。

【0035】

図4にナトリウム二次電池の一形態例を示す断面模式図を示す。図4に示すように、ナトリウム二次電池8は、負極1と正極2との間に電解質層3が介在するように配置された構造を有している。負極1は、負極活物質を含有する負極活物質層4と、負極活物質層4の集電を行う負極集電体5を有している。正極2は、正極活物質層6と、正極活物質層6の集電を行う正極集電体7を有している。

以下、各構成について説明する。尚、正極については、上記にて説明したため、ここでの説明は省略する。

【0036】

(負極)

負極は、ナトリウムイオンを放出・取り込み可能な負極活物質を含有する。負極は、通常、負極活物質を少なくとも含む負極活物質層を有し、必要に応じて、負極活物質層の集電を行う負極集電体をさらに備えていてもよい。

【0037】

負極活物質としては、例えば、ハードカーボン、Na金属、スズ等が挙げられる。

負極活物質層は、負極活物質のみを含有していてもよいが、負極活物質の他に結着剤、導電助剤、電解質等を含有していてもよい。例えば、負極活物質が板状、箔状等である場合は、負極活物質のみを含有する負極活物質層とすることができる。一方、負極活物質が粉末状である場合は、負極活物質に加えて結着剤を含有する負極活物質層とすることができる。

結着剤、導電助剤については、正極活物質層と同様の材料を用いることができる。

【0038】

負極集電体は、所望の電子伝導性を有し、且つ、電池内環境下においてナトリウムイオンと合金化反応を起こさない材料であれば、その材料、構造や形状に特に限定はない。

負極集電体の材料としては、銅、ステンレス、ニッケル、アルミニウム等が挙げられる。電池ケースが負極集電体としての機能を有していてもよい。負極集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状等が挙げられ、中でもメッシュ状が好ましい。

負極の製造方法は、特に限定されず、例えば、上記正極と同様にして製造することができる。

【0039】

(電解質層)

電解質層は、正極と負極との間のナトリウムイオンの伝導を可能とする電解質を少なくとも含有する。

電解質としては、ナトリウムイオン伝導性を有していればよく、例えば、電解液、ポリマー等を用いて電解液をゲル化したゲル状電解質、固体電解質等が挙げられる。上記したように、電解質として電解液を用いた場合、電解質の酸化分解が進行しやすいことから、本発明のナトリウム電池においては、電解質層が電解液を含む場合、特に高い効果(電解質の酸化分解抑制効果)を得ることができる。

ナトリウムイオン伝導性を有する電解液としては、例えば、ナトリウム塩を水に溶解した水系電解液や、ナトリウム塩を非水溶媒に溶解した非水系電解液が挙げられる。

【0040】

非水溶媒としては、特に限定されず、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、及びフルオロエチレンカーボネート(FEC)等の環状カーボネート、 γ -ブチロラクトン(GBL)等の環状エステル、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、及びエチルメチルカーボネート(EMC)等の鎖状カーボネート等が挙げられる。これら非水溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、鎖状飽和炭化水素化合物の末端にCN基が結合したニトリル系化合物を、非水溶媒に混合して用いてもよい。ニトリル系化合物を添加することによって、高電位領域における非水系電解液の分解を抑制することができる。

【0041】

ナトリウム塩としては、特に限定されず、例えば、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaClO_4 、 NaCF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NNa}$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられる。これらナトリウム塩は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。高電位領域においても安定な NaPF_6 が特に好ましい。

非水系電解液及び水系電解液において、ナトリウム塩の濃度は特に限定されない。

【0042】

非水系電解液は、ポリマーを添加してゲル化して用いることもできる。非水系電解液のゲル化の方法としては、例えば、非水系電解液に、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリルニトリル(PAN)、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)またはポリメチルメタクリレート(PMMA)等のポリマーを添加する方法が挙げられる。

【0043】

電解質として電解液を用いる場合、正極と負極との間に、絶縁性多孔質体であるセパレータを配置し、該セパレータに電解液を含浸させることで、正極と負極との絶縁を確保することができる。セパレータとしては、例えばポリエチレン多孔膜、ポリプロピレン多孔膜等の多孔膜; および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

【0044】

電解質層を構成する固体電解質としては、Naイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、酸化物固体電解質としては、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ 、アルミナ(Na_2O 11 Al_2O_3 等)等が挙げられ、硫化物固体電解質

10

20

30

40

50

としては、 Na_2S 、 P_2S_5 等が挙げられ、錯体水素化物固体電解質としては、 $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ 等が挙げられる。

【0045】

(その他構成)

本発明のナトリウム電池は、上記したような正極、負極、及び電解質層以外のその他構成部材を有していてもよい。

例えば、本発明のナトリウム電池は、正極、負極、及び電解質層を収納する電池ケースを有していてもよい。電池ケースとしては、例えば、コイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等の一般的な形状を有するものを用いることができる。

正極、電解質層、負極の順番で配置されている積層体を、繰り返し何層も重ねる構造を取る電池の場合には、安全性の観点から、正極および負極の間に、絶縁性材料からなるセパレータを備えることができる。このようなセパレータとしては、例えばポリエチレン多孔膜、ポリプロピレン多孔膜等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

また、各電極の集電体には、それぞれ、外部との接続部となる端子を設けることができる。

【実施例】

【0046】

[正極活物質($\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$)の合成]

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Na、P含有化合物)、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ (Ni含有化合物)、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (P含有化合物)を、 $\text{Na}:\text{Ni}:\text{P}=4:3:4$ (mol比)となるように混合し、グリコール酸(ゲル化剤)と共に硝酸水溶液中に溶解し、80で攪拌した。得られたゲルを、大気雰囲気下、700で50時間、焼成を行った。

焼成により得られた粒子の結晶構造を、X線回折装置(XRD)により分析したところ、 $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ であることが確認できた。また、得られた $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ が、空間群 $\text{Pn}2_1a$ に帰属する結晶構造を有することが確認された。

【0047】

[固体電解質($\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$)の合成]

Na_3PO_4 (Na、P含有化合物)、ジルコニウムブトキシド($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、Zr含有化合物)、及びテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、Si含有化合物)を、 $\text{Na}:\text{Zr}:\text{P}:\text{Si}=3:2:1:2$ (mol比)となるように、エタノールと水の混合溶液(エタノール:水=80vol%:20vol%)中に添加し、80で攪拌した。溶液が揮発した後、残留した固形分を、大気雰囲気下、900で1時間、焼成を行った。

焼成により得られた粒子の結晶構造を、X線回折装置(XRD)により分析したところ、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ であることが確認できた。また、得られた $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ が、NASICON型構造を有することが確認された。

【0048】

[ナトリウム電池用正極の作製]

(実施例1)

上記で合成した $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (正極活物質)、上記で合成した $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ (固体電解質)、炭素材料(導電助剤)、及びPVdF(結着剤)を、70:5:20:5(重量比)となるように混合し、N-メチル-2-ピロリドン(分散剤)中に分散させてスラリーを調製した。

上記スラリーをアルミニウム箔(集電体)上に塗布し、乾燥及び圧延し、集電体と正極活物質層とが積層した正極を作製した。

【0049】

(比較例1)

$\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ (固体電解質) を用いずに、上記で合成した $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (正極活物質)、炭素 (導電助剤)、及び PVdF (結着剤) を、75 : 20 : 5 (重量比) となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製した。

【0050】

[ナトリウム電池用正極の評価]

(評価用セルの作製)

上記にて作製した実施例 1、比較例 1 の正極をそれぞれ用いて、以下のようにして実施例 1、比較例 1 の評価用セルを作製した。

まず、対極として、ナトリウム金属を準備した。

一方、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを 1 : 1 (体積比) で混合した混合溶媒に、ナトリウム塩 (NaPF_6) を添加し、ナトリウム塩濃度が 1.0 mol/L の非水系電解液を得た。

上記正極、ポリプロピレン製多孔質膜とポリエチレン製多孔質膜とポリプロピレン製多孔質膜とがこの順序で積層した多孔質膜 (セパレータ)、及び、対極を、この順序で積層した。このとき、正極活物質層がセパレータ側となるように正極を積層した。

上記積層体のセパレータに上記非水溶媒系電解液を含浸させ、コイン型の評価用セルを作製した。

【0051】

(評価方法)

上記評価用セルを用いて、リニアスイープボルタンメトリー (Linear Sweep Voltammetry、LSV) 測定を下記条件にて行った。結果を図 5 に示す。尚、図 5 において、電流密度は、正極に含有される正極活物質 1 g 当たりの電流密度である。

- ・ 電位範囲 : OCV (開回路電圧) - 5.0 V (vs. Na^+ / Na)
- ・ 走査速度 : 0.2 mV/s
- ・ 温度 : 25

【0052】

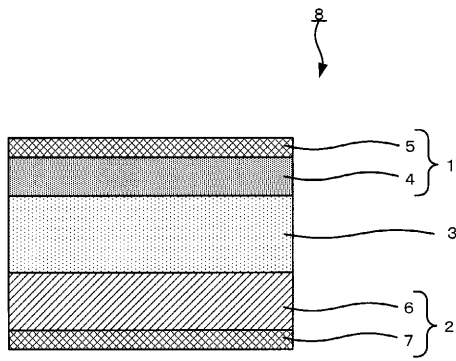
図 5 に示すように、実施例 1 及び比較例 1 のいずれにおいても、電流 - 電圧曲線上にピークが認められた。これらピークは、充電反応による酸化電流と、電解液の酸化分解による酸化電流に帰属される。図 5 において、電流密度は正極活物質 1 g 当たりの値であり、実施例 1 と比較例 1 は、同じ $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ を正極活物質として用いていることから、実施例 1 と比較例 1 の電流密度の差分は、電解液の酸化分解による酸化電流に由来すると判断できる。高電位において、電解液の酸化分解が生じやすいことから、電流密度に対する電解液の酸化分解の寄与が顕著になる 5.0 V での酸化電流値を比較すると、実施例 1 では酸化電流が減少したことが明らかであり、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ の添加によって電解液の酸化分解を抑制できることが確認された。

【符号の説明】

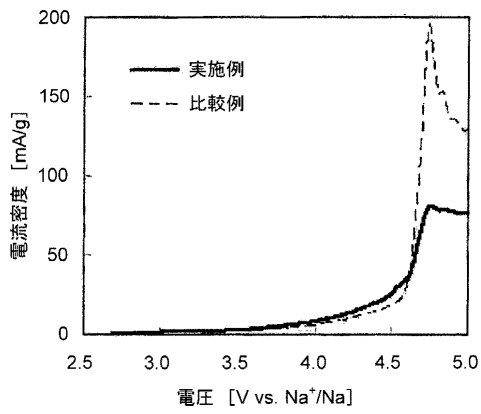
【0053】

- 1 ... 負極
- 2 ... 正極
- 3 ... 電解質層
- 4 ... 負極活物質層
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 正極活物質層
- 7 ... 正極集電体
- 8 ... ナトリウム電池

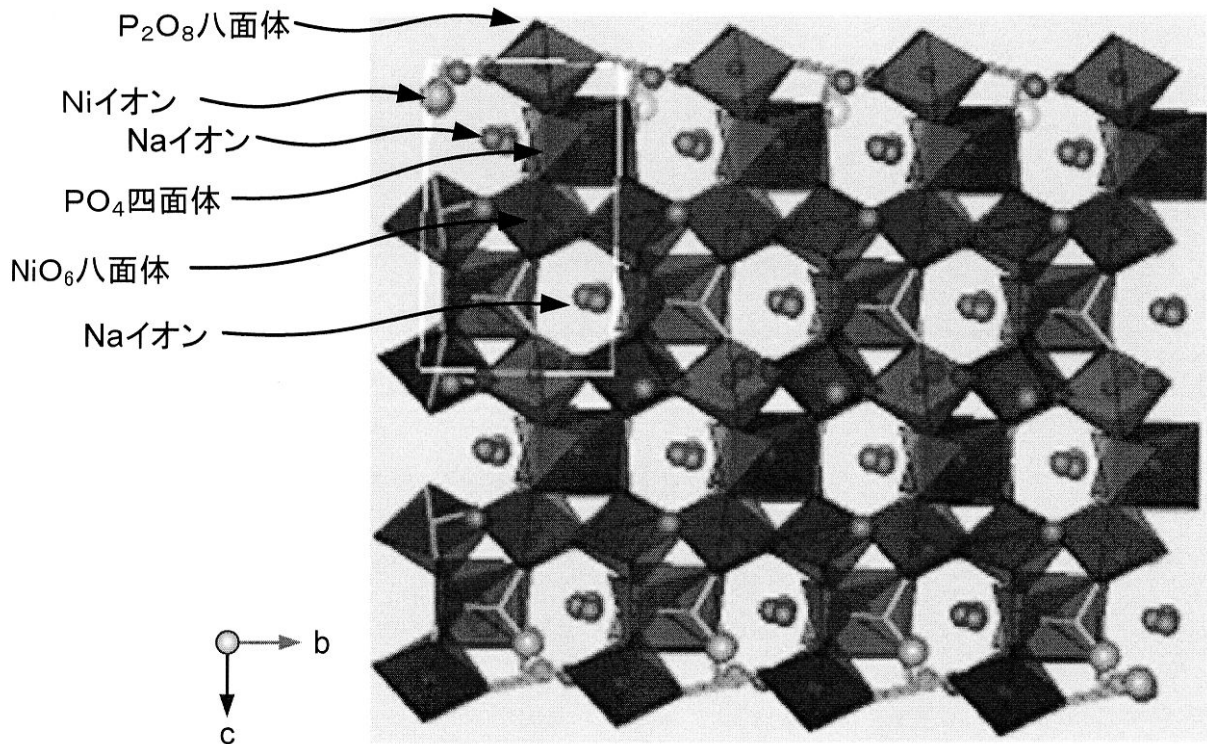
【 図 4 】



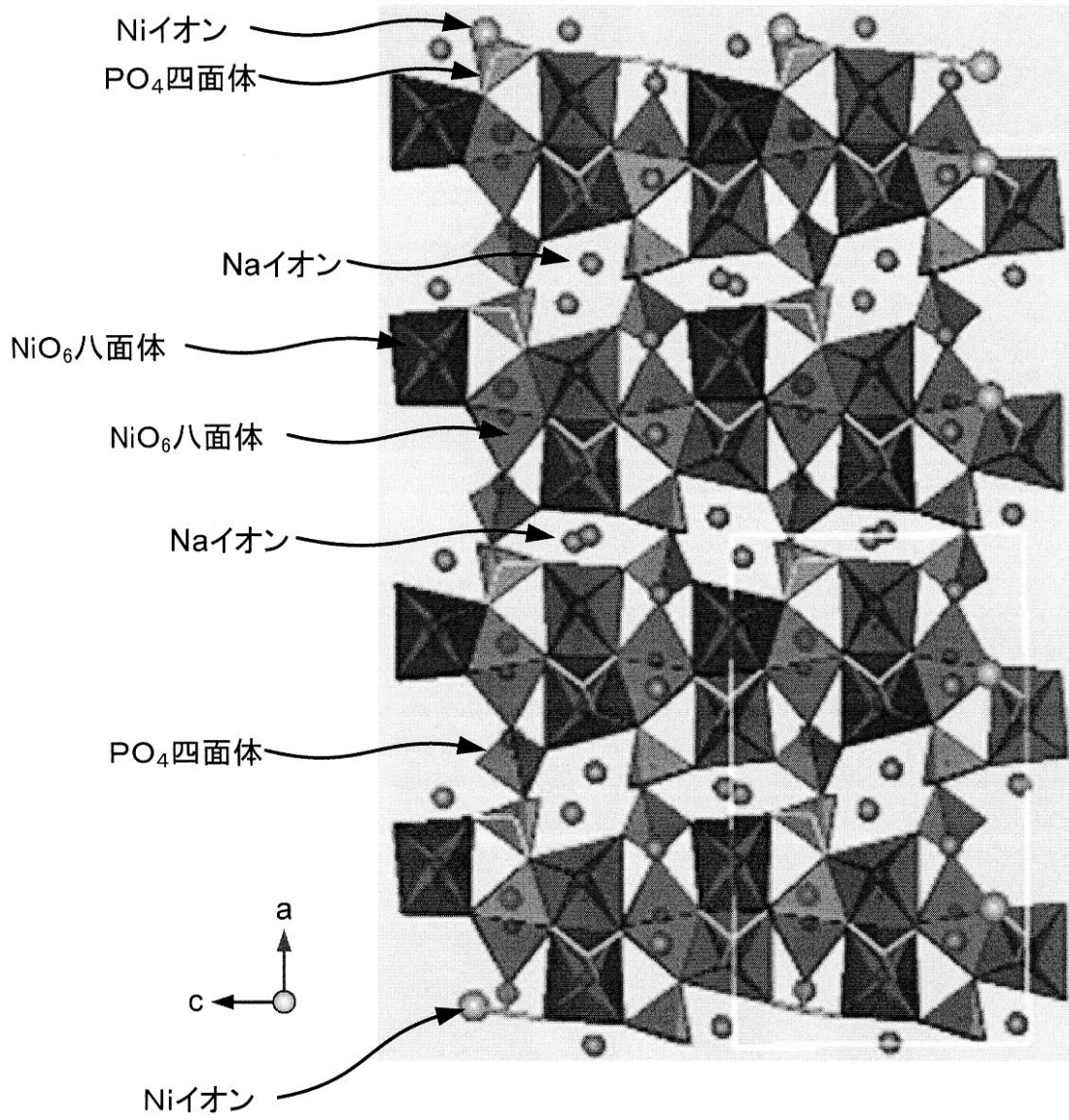
【 図 5 】



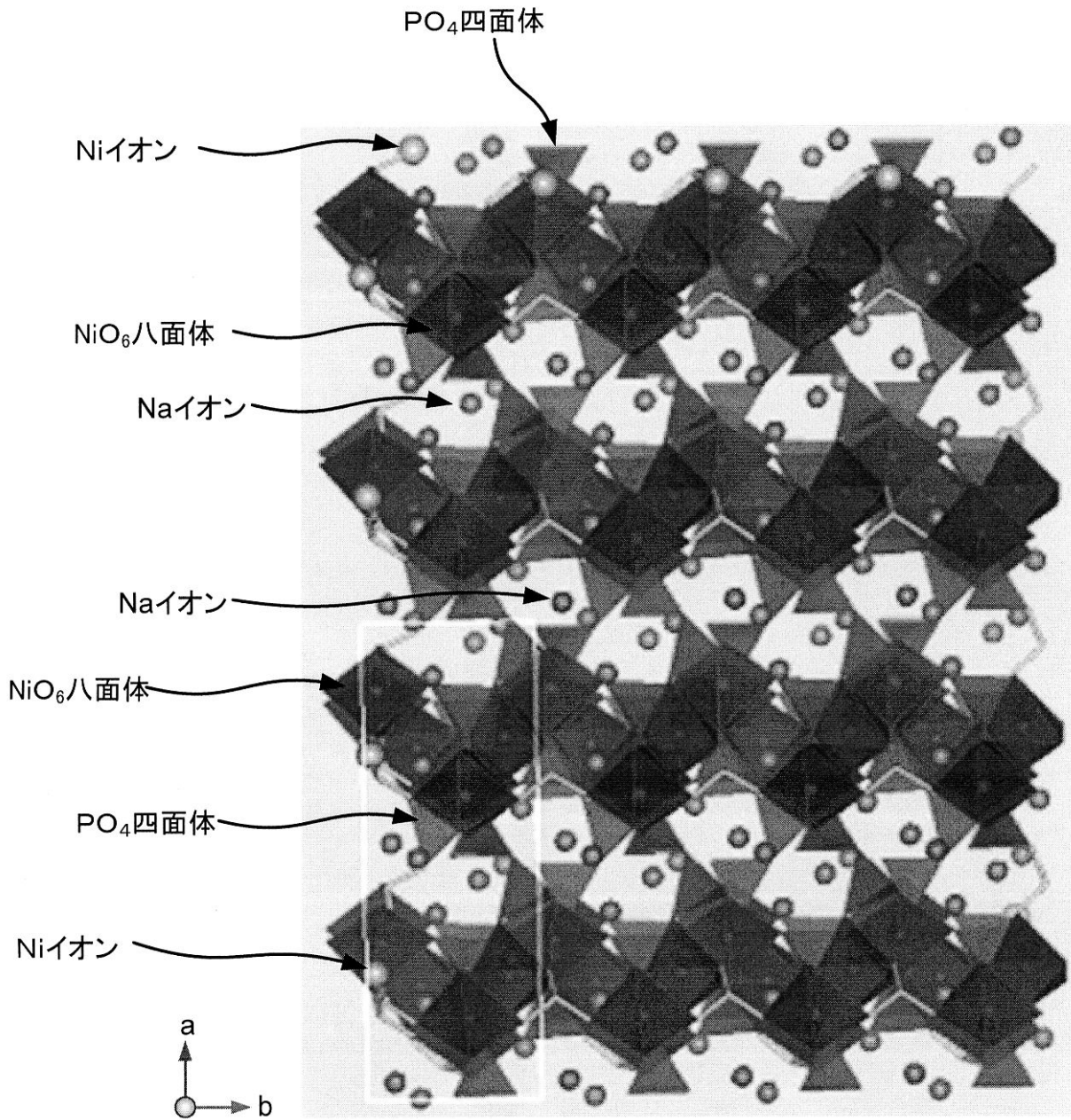
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA13 BA15 CA02 CB12 DA13 EA01 HA01 HA02