



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201611394 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：104127067

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/485 (2010.01)*

C01B25/45 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/25 日本

2014-170444

(71)申請人：日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：池尻純一 IKEJIRI, JUNICHI (JP) ; 山内英郎 YAMAUCHI, HIDEO (JP) ; 佐藤史
雄 SATO, FUMIO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

鈉離子二次電池用正極活物質及其製造方法

(57)摘要

本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的特徵在於：包括含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末，且 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

201611394

專利案號： 104127067



申請案號：

201611394

申請日： 104. 8. 20

IPC分類: H01M 4/04 (2010.01)
C01B 25/45 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鈉離子二次電池用正極活物質及其製造方法

【中文】

本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的特徵在於：包括含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末，且 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鈉離子二次電池用正極活物質及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鈉離子二次電池用正極活物質及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池已確立作為可攜式電子終端或電動車等中不可或缺的高容量且輕量的電源的地位，作為其正極活物質，包含由通式 LiFePO_4 所表示的橄欖石型結晶的活物質受到矚目。已知該活物質藉由減小其粒徑而增加參與鋰離子的吸入·脫離的反應的比表面積，且反應活化，因此電池特性提昇（例如，參照專利文獻 1）。

【0003】 但是，鋰離子二次電池中所使用的鋰的全世界原材料價格上漲等問題令人擔憂。因此，近年來正進行使用鈉來代替鋰的鈉離子二次電池的研究。於專利文獻 2 中揭示有一種包含 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ （M 為選自 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 中的至少一種以上的過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，且 y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$ ）結晶的活物質作為正極活物質。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2002-15735 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2013/133369 號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0005】 於專利文獻 2 中所記載的鈉離子二次電池用正極活物質中，為了提昇快速充放電特性等電池特性，而減小粒徑、並增大正極活物質的比表面積，結果於煅燒時產生粒子彼此的熔接，而形成粗大的粒子。其結果，存在所獲得的正極活物質的比表面積不增大，且電池特性未如期待般提昇這一問題。

【0006】 本發明的目的在於提供一種防止煅燒時的粉末彼此的熔接、且快速充放電特性優異的鈉離子二次電池用正極活物質及其製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的特徵在於：其為含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末，且布厄特 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0008】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為含有包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ (M 為選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$) 的結晶。

【0009】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為以莫耳%計，含有 25% ~ 55% 的 Na_2O 、10% ~ 30% 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{CoO} + \text{NiO}$ 、25% ~ 55% 的 P_2O_5 。

【0010】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法是包括含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末的鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法，其特徵在於包括：(a) 非晶質體形成步驟，使含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的原料熔融，而獲得非晶質體；(b) 結晶體形成步驟，對所述非晶質體進行熱處理，而獲得結晶體；(c) 粉碎步驟，將所述結晶體粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末；以及 (d) 煅燒步驟，對所述結晶體粉末進行熱處理，而使包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶析出。

[發明的效果]

【0011】 根據本發明，可獲得一種防止煅燒時的粉末彼此的熔接、且快速充放電特性優異的鈉離子二次電池用正極活物質。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的特徵在於：其為含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末，且 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0013】 Na 成為於電池的充放電時在正極活物質與負極活物質之間移動的鈉離子的供給源。選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組

成的群組中的至少一種過渡金屬元素藉由在電池的充放電時該些過渡金屬元素離子的價數變化，而作為鈉離子自正極活物質中脫離、或吸入至正極活物質中的驅動力發揮作用。P 及 O 具有形成 PO_4 四面體單元而使正極活物質的結晶結構穩定化的效果。

【0014】 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $6 \text{ m}^2/\text{g} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若 BET 比表面積過小，則存在鈉離子難以吸入·脫離，並且內部電阻變大的傾向。作為結果，於快速放電時放電容量下降。另一方面，若正極活物質的 BET 比表面積過大，則為了進行膏化而需要大量的分散媒，作為結果，存在電極密度下降且電極的每單位體積的放電容量下降的傾向。另外，存在無機粉末的金屬成分溶出至電解質中，電池的壽命變短等問題。再者，BET 比表面積藉由將氮用作吸附質的 BET 一點法來測定。

【0015】 正極活物質的平均粒徑較佳為 $0.1 \text{ }\mu\text{m} \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.2 \text{ }\mu\text{m} \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ ，進而更佳為 $0.3 \text{ }\mu\text{m} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ ，特佳為 $0.4 \text{ }\mu\text{m} \sim 0.8 \text{ }\mu\text{m}$ 。若正極活物質的平均粒徑過小，則正極活物質粒子彼此的凝聚力變強，於經膏化時難以分散。其結果，電池的內部電阻變高且放電電壓容易下降。另外，存在電極密度下降且電池的每單位體積的放電容量下降的傾向。另一方面，若正極活物質的平均粒徑過大，則存在正極活物質的 BET 比表面積容易變小，鈉離子難以擴散，並且內部電阻變大的傾向。另外，存在電極的表面平滑性欠佳的傾向。

【0016】 再者，於本發明中，平均粒徑表示 D50（體積基準的平均粒徑），且是指藉由雷射繞射散射法所測定的值。

【0017】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為含有包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ （M 為選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$ ）的結晶。藉由設為所述構成，作為鈉離子二次電池用正極活物質，可獲得具有高理論容量（約 97 mAh/g）、高放電電壓（約 3 V）及良好的循環特性的鈉離子二次電池用正極活物質。尤其，較佳為包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶為包含通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-z}\text{M}'_z)_y\text{P}_2\text{O}_7$ （M' 為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$ ，z 為 $0 \leq z < 1$ ）的結晶，其原因在於：循環特性變得更良好。

【0018】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為含有非晶質相。藉由含有非晶質相，正極活物質的鈉離子傳導性提昇，因此高速充放電特性容易提昇。

【0019】 進而，本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為包含結晶化玻璃。若為結晶化玻璃，則可容易地使 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶與非晶質相兩者複合化，因此存在正極活物質的放電容量與高速充放電特性兩者提昇的傾向。

【0020】 正極活物質中的 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度較佳為 70 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，特佳為 90 質量%以上。若

$\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度過低，則存在放電容量下降的傾向。再者，上限並無特別限定，但現實的是 99 質量%以下。

【0021】 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度為藉由使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線的粉末 X 射線繞射測定所獲得的 2θ 值，且藉由在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 的繞射線分佈中，峰值分離成結晶性繞射線與非晶量 (amorphous halo) 來求出。具體而言，當將根據自繞射線分佈中減去背景所獲得的全散射曲線，對 $10^\circ \sim 45^\circ$ 中的寬廣的繞射線 (非晶量) 進行峰值分離所求出的積分強度設為 I_a ，將對在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 中所檢測出的源自 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶性繞射線進行峰值分離所求出的積分強度的總和設為 I_c ，將根據其他結晶性繞射線所求出的積分強度的總和設為 I_o 時，結晶的含量 X_c 由下式求出。

$$X_c = [I_c / (I_c + I_a + I_o)] \times 100 (\%)$$

【0022】 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的微晶尺寸越小，越可減小正極活物質粒子的平均粒徑，且越可提昇導電性。具體而言， $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的微晶尺寸較佳為 100 nm 以下，特佳為 80 nm 以下。下限並無特別限定，但現實的是 1 nm 以上，進而為 10 nm 以上。微晶尺寸是根據粉末 X 射線繞射的分析結果並依據謝樂爾公式 (Formula of Scherrer) 來求出。

【0023】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為以莫耳%計，含有 25% ~ 55% 的 Na_2O 、10% ~ 30% 的

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{CoO} + \text{NiO}$ 、25%~55%的 P_2O_5 。以下說明如所述般限定組成的理由。

【0024】 Na_2O 為 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的主成分。 Na_2O 的含量較佳為 25%~55%，更佳為 30%~50%。若 Na_2O 的含量過少或過多，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶難以析出。

【0025】 選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種亦為 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的主成分。選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種的含量較佳為 10%~30%，更佳為 15%~25%。若選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種的含量過少，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶難以析出。另一方面，若選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種的含量過多，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶難以析出，並且不期望的 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 、 NiO 等的結晶容易析出。尤其，為了提昇循環特性或快速充放電特性，選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種較佳為 Fe_2O_3 。

【0026】 P_2O_5 亦為 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的主成分。 P_2O_5 的含量較佳為 25%~55%，更佳為 30%~50%。若 P_2O_5 的含量過少或過多，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶難以析出。另外，本發明的鈉離子二次電池用正極活物質亦可含有 Nb_2O_5 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 Sc_2O_3 。藉由含有該些成分，該些成分被導入至 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶中，容易生成電子傳導度更高的 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶，因此高速充放電特性容易

提昇。所述成分的含量的合計較佳為 0~25%，特佳為 0.2%~10%。若所述成分的含量過多，則產生異種結晶， $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度容易下降，因此放電容量容易下降。

【0027】 另外，除所述成分以外，亦可含有例如 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_3 或 Bi_2O_3 。藉由進而含有該些成分，玻璃形成能力提昇，容易獲得均質的非晶質體。所述成分的含量的合計較佳為 0~25%，特佳為 0.2%~10%。若所述成分的含量過多，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度容易下降。

【0028】 進而，較佳為本發明的鈉離子二次電池用正極活物質為粒子狀、且粒子表面由導電性碳包覆。藉由粒子表面由導電性碳包覆，電子傳導度性變高，且高速充放電特性容易提昇。

【0029】 碳的含量以質量%計較佳為 0.01%~10%，更佳為 0.03%~7%，進而更佳為 0.05%~5%，特佳為 0.07 質量%~4 質量%。若碳的含量過少，則存在利用含碳層的包覆變得不充分、電子的傳導性欠佳的傾向。另一方面，若碳的含量過多，則正極活物質粒子的含量相對地變小，因此存在放電容量變小的傾向。

【0030】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為拉曼分光法中的 1300 cm^{-1} ~ 1400 cm^{-1} 的峰值強度 D 對於 1550 cm^{-1} ~ 1650 cm^{-1} 的峰值強度 G 的比 (D/G) 為 1 以下，特佳為 0.8 以下，且 800 cm^{-1} ~ 1100 cm^{-1} 的峰值強度 F 對於峰值強度 G 的比 (F/G) 為 0.5 以下，特佳為 0.1 以下。藉由該些峰值強度比滿足所述範圍，而存在正極活物質的電子傳導性變高的傾向。

【0031】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為振實密度 (tap density) 為 0.3 g/ml 以上，特佳為 0.5 g/ml 以上。若振實密度過小，則存在電極密度變小且電池的每單位體積的放電容量下降的傾向。上限大概變成相當於真比重的值，但若考慮粉末的粒塊化，則現實的是 5 g/ml 以下，特別是 4 g/ml 以下。再者，於本發明中，振實密度是指藉由叩擊行程：10 mm、叩擊次數：250 次、叩擊速度：2 次/1 秒的叩擊條件所測定的值。

【0032】 本發明的正極活物質可用於使用水系溶媒、非水系溶媒、離子液體等電解液的鈉離子二次電池。另外，亦可用於使用固體電解質的全固體鈉離子二次電池。本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法是製造包括含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末的鈉離子二次電池用正極活物質的方法，其特徵在於包括：(a) 非晶質體形成步驟，使含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的原料熔融，而獲得非晶質體；(b) 結晶體形成步驟，對所述非晶質體進行熱處理，而獲得結晶體；(c) 粉碎步驟，將所述結晶體粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末；以及 (d) 煅燒步驟，對所述結晶體粉末進行熱處理，而使包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶析出。藉由設為所述製造方法，可防止煅燒步驟中的粉末彼此的熔接，獲得快速充放電特性優異的鈉離子二次電池用正極活物質。

【0033】 於使含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的原料熔融，而獲得非晶質體的非晶質體形成步驟中，熔融溫度只要以原料粉末被均質地熔融的方式適宜調整即可。具體而言，較佳為 800℃ 以上，更佳為 900℃ 以上。上限並無特別限定，但若過高，則會導致能量損失、鈉的蒸發，因此較佳為 1500℃ 以下，更佳為 1400℃ 以下。

【0034】 作為使非晶質體成形的的方法，並無特別限定。例如可使非晶質體流入至一對冷卻輥間，一面快速冷卻一面成形為膜狀，或者亦可使非晶質體流出至鑄模中，並成形為鑄錠狀。

【0035】 於對所獲得的非晶質體進行熱處理，而獲得結晶體的結晶體形成步驟中，熱處理例如在可控制溫度的電爐中進行。當不進行結晶體形成步驟時，於後述的煅燒步驟中，結晶體粉末彼此熔接，因此所獲得的正極活物質的 BET 比表面積下降。因此，難以製作 BET 比表面積為 3 m²/g 以上的正極活物質粉末，所獲得的正極活物質的電池特性下降。

【0036】 結晶體形成步驟的熱處理溫度較佳為玻璃轉移溫度以上，更佳為結晶化溫度以上。具體而言，較佳為 350℃ 以上，更佳為 400℃ 以上。若熱處理溫度過低，則於後述的煅燒步驟中，存在 Na_xM_yP₂O₇ 結晶的析出變得不充分的可能性。

【0037】 熱處理時間是以非晶質體的結晶化充分地進行的方式適宜調整。具體而言，較佳為 20 分鐘～300 分鐘，更佳為 30 分鐘～240 分鐘。

【0038】 所獲得的結晶體只要結晶以高比例析出即可，亦可為含有非晶質相的結晶化玻璃。

【0039】 於將所獲得的結晶體粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末的粉碎步驟中，粉碎方法並無特別限定，可使用球磨機或珠磨機等一般的粉碎裝置。

【0040】 結晶體粉末的 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $6 \text{ m}^2/\text{g} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若結晶體粉末的 BET 比表面積過小，則存在如下的傾向：於經過後述的煅燒步驟而製成正極活物質時，正極活物質的 BET 比表面積變小，因此鈉離子難以擴散，並且內部電阻變大。作為結果，於快速放電時放電容量下降。另一方面，若結晶體粉末的 BET 比表面積過大，則存在如下的傾向：於經過後述的步驟而製成正極活物質時，為了進行膏化而需要大量的分散媒，作為結果，電極密度下降且電極的每單位體積的放電容量下降。另外，存在無機粉末的金屬成分溶出至電解質中，電池的壽命變短等問題。

【0041】 於對所獲得的結晶體粉末進行熱處理，而使包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶析出的煅燒步驟中，當 M 含有 Fe 時，藉由煅燒來使結晶體粉末中的鐵還原，並使 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶析出。當於氫氣或氮氣等惰性環境中進行煅燒時，較佳為事先使有機化合物包覆結晶體粉末的表面後，進行煅燒。進行包覆的有機化合物成為還原劑，使結晶體粉末中的鐵還原。亦可於包含氫氣等還原性氣體的環境中進行煅燒，而使結晶體粉末的鐵還原。還原性氣體亦

可包含於氮氣等惰性氣體中，此時的還原性氣體的含量較佳為 4.0 vol%以上。

【0042】 煅燒溫度較佳為 350℃ 以上，更佳為 400℃ 以上。若煅燒溫度過低，則存在結晶的析出變得不充分且放電容量下降之虞。另一方面，煅燒溫度的上限較佳為 800℃，更佳為 750℃。若煅燒溫度過高，則存在異種結晶容易析出，放電容量下降之虞。

【0043】 煅燒時間是以結晶的析出充分地進行的方式適宜調整。具體而言，較佳為 20 分鐘～300 分鐘，更佳為 30 分鐘～240 分鐘。

[實施例]

【0044】 以下，根據實施例對本發明進行詳細說明。再者，本發明並不受以下的實施例任何限定。以下的實施例僅為例示。

【0045】 （實施例 1）

（a）非晶質體形成步驟

將偏磷酸鈉（ NaPO_3 ）、氧化鐵（ Fe_2O_3 ）作為原料，以莫耳%計，以變成 40%的 Na_2O 、20%的 Fe_2O_3 、40%的 P_2O_5 的組成的方式調配原料粉末，並於 1200℃ 下，在大氣環境中進行 45 分鐘熔融。其後，流入至碳的夾具中，藉由鑄錠成形來獲得非晶質體。

【0046】 （b）結晶體形成步驟

於大氣環境中，以 620℃ 對所獲得的非晶質體進行 3 小時熱處理，而獲得結晶體。

【0047】 （c）粉碎步驟

對所獲得的結晶體進行 10 小時使用 $\phi 20$ mm 的 ZrO_2 玉石的球磨機粉碎，繼而，進行 80 小時將 $\phi 5$ mm 的 ZrO_2 玉石、 $\phi 3$ mm 的 ZrO_2 玉石、 $\phi 1$ mm 的 ZrO_2 玉石混合使用的於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $14.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末。

【0048】 (d) 煅燒步驟

相對於結晶體粉末 100 質量份，使作為碳源的非離子性界面活性劑即聚環氧乙烷壬基苯基醚（親水親油平衡（Hydrophile-Lipophile Balance, HLB）值：13.3，質量平均分子量：660）27.8 質量份（以碳換算計相當於 15 質量份）、及純水 60 質量份充分地混合後，於 100°C 下進行約 1 小時乾燥。其後，於氮氣環境下，以 620°C 進行 30 分鐘煅燒，而獲得正極活物質。

【0049】 對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $14.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳，碳的含量為 1.8%。

【0050】 (實施例 2)

於粉碎步驟中，進行 70 小時於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末，除此以外，以與實施例 1 實質上相同的方式製作正極活物質。對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $13.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳。

【0051】（實施例 3）

於粉碎步驟中，進行 40 小時於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末，除此以外，以與實施例 1 實質上相同的方式製作正極活物質。對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳。

【0052】（比較例 1）

將偏磷酸鈉（ NaPO_3 ）、氧化鐵（ Fe_2O_3 ）作為原料，以莫耳%計，以變成 40%的 Na_2O 、20%的 Fe_2O_3 、40%的 P_2O_5 的組成的方式調配原料粉末，並於 1200°C 下，在大氣環境中進行 45 分鐘熔融。其後，流入至碳的夾具中，藉由鑄錠成形來獲得非晶質體。

【0053】 對所獲得的非晶質體進行 10 小時使用 $\phi 20 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 玉石的球磨機粉碎，繼而，進行 80 小時將 $\phi 5 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 玉石、 $\phi 3 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 玉石、 $\phi 1 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 玉石混合使用的於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的非晶質體粉末。

【0054】 相對於非晶質體粉末 100 質量份，使作為碳源的非離子性界面活性劑即聚環氧乙烷壬基苯基醚（HLB 值：13.3，質量平均分子量：660）27.8 質量份（以碳換算計相當於 15 質量份）、及純水 60 質量份充分地混合後，於 100°C 下進行約 1 小時乾燥。其後，於氮氣環境下，以 620°C 進行 30 分鐘煅燒，而獲得正極活物質。對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確

認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳。

【0055】（比較例 2）

進行 40 小時於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $6.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的非晶質體粉末，除此以外，以與比較例 1 實質上相同的方式製作正極活物質。對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳。

【0056】（鈉離子二次電池的製作）

針對實施例 1～實施例 3 及比較例 1、比較例 2 的正極活物質，以變成正極活物質：黏合劑：導電性物質=90：5：5（質量比）的方式秤量作為黏合劑的聚偏二氟乙烯、作為導電性物質的導電性碳黑，使該些分散於 N-甲基吡咯啉酮中後，利用自轉·公轉混合機充分地攪拌來進行漿料化。繼而，使用間隙為 $75 \mu\text{m}$ 的刮刀片，將所獲得的漿料塗佈於作為正極集電體的厚度為 $20 \mu\text{m}$ 的鋁箔上，利用乾燥機於 70°C 下進行乾燥後，在一對旋轉輥間通過，並以 $1 \text{ t}/\text{cm}^2$ 進行按壓，藉此獲得電極片。利用電極沖裁機將電極片沖裁成直徑為 11 mm ，並於 160°C 進行 6 小時乾燥，而獲得圓形的工作電極。

【0057】 繼而，將所獲得的工作電極以鋁箔面朝下的方式載置於鈕扣電池（coin cell）的下蓋上，於其上積層以 200°C 進行了 8 小

時乾燥的玻璃濾光片、以 60℃ 進行了 8 小時減壓乾燥的直徑為 16 mm 的包含聚丙烯多孔質膜（赫斯特賽拉尼斯（Hoechst Celanese）公司製造 CELGARD#2400）的間隔片、及作為對極的金屬鈉，而製作試驗電池。作為電解液，使用 1 M 的 NaPF_6 溶液/EC:DEC=1:1（EC=碳酸仲乙酯 DEC=碳酸二乙酯）。再者，試驗電池的組裝是於露點溫度為 -70℃ 以下的環境中進行。

【0058】（充放電試驗）

充放電試驗如以下般進行。於 30℃ 下，自開路電壓（Open Circuit Voltage, OCV）至 4.2 V 為止進行 CC（恆定電流）充電（自正極活物質中放出鈉離子），並求出充電至正極活物質的單位質量中的電量（充電容量）。繼而，自 4.2 V 至 2 V 為止進行 CC 放電（朝正極活物質中吸入鈉離子），並求出放電至正極活物質的單位質量中的電量（放電容量）。以後，於 2 V～4.2 V 中重複進行 CC 充放電並求出充放電容量。再者，C 倍率（C-rate）自 0.1C 至 20C 為止進行變化，將充電與其之後的放電的 C 倍率設為相同。將結果示於表 1 及表 2 中。再者，表 1 及表 2 中的放電容量表示 0.1C 倍率中的第 1 個循環的放電容量，放電容量維持率表示 10C 倍率中的放電容量對於 0.1C 倍率中的放電容量的比例。

【0059】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3
結晶體粉末的 BET 比表面積 (m ² /g)	14.7	13.5	7.5
正極活物質的 BET 比表面積 (m ² /g)	14.3	13.1	6.8
放電容量 (mAh/g)	88	87	83
放電容量維持率 (%)	82	71	54

【0060】 [表 2]

	比較例 1	比較例 2
非晶質體粉末的 BET 比表面積 (m ² /g)	10.3	6.3
正極活物質的 BET 比表面積 (m ² /g)	2.8	2.6
放電容量 (mAh/g)	82	57
放電容量維持率 (%)	13	2

【0061】 如表 1 所示，實施例 1～實施例 3 的正極活物質的 BET 比表面積為 6.8 m²/g～14.3 m²/g，放電容量高達 83 mAh/g 以上，放電容量維持率亦高達 54%以上。另一方面，如表 2 所示，比較例 1 的正極活物質的 BET 比表面積為 2.8 m²/g，放電容量雖然為 82 mAh/g，但放電容量維持率低至 13%，比較例 2 的正極活物質的 BET 比表面積為 2.6 m²/g，放電容量為 57 mAh/g，放電容量維持率低至 2%。

[產業上之可利用性]

【0062】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質適合作為電動車、電動工具、備用應急電源等中所使用的鈉離子二次電池用正極活物質。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種鈉離子二次電池用正極活物質，其特徵在於：包括含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na、P 及 O 的無機粉末，且布厄特比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的鈉離子二次電池用正極活物質，其包括包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ （M 為選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$ ）的結晶。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的鈉離子二次電池用正極活物質，其中以莫耳%計，含有 25%~55%的 Na_2O 、10%~30%的 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{CoO}+\text{NiO}$ 、25%~55%的 P_2O_5 。

【第 4 項】一種鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法，其是包括含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na、P 及 O 的無機粉末的鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法，其特徵在於包括：

（a）非晶質體形成步驟，使含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na、P 及 O 的原料熔融，而獲得非晶質體；

（b）結晶體形成步驟，對所述非晶質體進行熱處理，而獲得結晶體；

（c）粉碎步驟，將所述結晶體粉碎，而獲得結晶體粉末；以

及

(d) 煅燒步驟，對所述結晶體粉末進行熱處理，而使包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶析出。

【第 5 項】如申請專利範圍第 4 項所述的鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法，其中所述結晶體粉末的布厄特比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鈉離子二次電池用正極活物質及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種鈉離子二次電池用正極活物質及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池已確立作為可攜式電子終端或電動車等中不可或缺的高容量且輕量的電源的地位，作為其正極活物質，包含由通式 LiFePO_4 所表示的橄欖石型結晶的活物質受到矚目。已知該活物質藉由減小其粒徑而增加參與鋰離子的吸入·脫離的反應的比表面積，且反應活化，因此電池特性提昇（例如，參照專利文獻 1）。

【0003】 但是，鋰離子二次電池中所使用的鋰的全世界原材料價格上漲等問題令人擔憂。因此，近年來正進行使用鈉來代替鋰的鈉離子二次電池的研究。於專利文獻 2 中揭示有一種包含 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ （M 為選自 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 中的至少一種以上的過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，且 y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$ ）結晶的活物質作為正極活物質。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2002-15735 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2013/133369 號公報

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0005】 於專利文獻 2 中所記載的鈉離子二次電池用正極活物質中，為了提昇快速充放電特性等電池特性，而減小粒徑、並增大正極活物質的比表面積，結果於煅燒時產生粒子彼此的熔接，而形成粗大的粒子。其結果，存在所獲得的正極活物質的比表面積不增大，且電池特性未如期待般提昇這一問題。

【0006】 本發明的目的在於提供一種防止煅燒時的粉末彼此的熔接、且快速充放電特性優異的鈉離子二次電池用正極活物質及其製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的特徵在於：其為含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末，且布厄特（Brunauer-Emmett-Teller，BET）比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0008】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為含有包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ （M 為選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$ ）的結晶。

【0009】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為以莫耳%計，含有 25% ~ 55% 的 Na_2O 、10% ~ 30% 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{CoO} + \text{NiO}$ 、25% ~ 55% 的 P_2O_5 。

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

【0010】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法是包括含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末的鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法，其特徵在於包括：(a) 非晶質體形成步驟，使含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的原料熔融，而獲得非晶質體；(b) 結晶體形成步驟，對所述非晶質體進行熱處理，而獲得結晶體；(c) 粉碎步驟，將所述結晶體粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末；以及 (d) 煅燒步驟，對所述結晶體粉末進行熱處理，而使包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶析出。

[發明的效果]

【0011】 根據本發明，可獲得一種防止煅燒時的粉末彼此的熔接、且快速充放電特性優異的鈉離子二次電池用正極活物質。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的特徵在於：其為含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末，且 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0013】 Na 成為於電池的充放電時在正極活物質與負極活物質之間移動的鈉離子的供給源。選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

成的群組中的至少一種過渡金屬元素藉由在電池的充放電時該些過渡金屬元素離子的價數變化，而作為鈉離子自正極活物質中脫離、或吸入至正極活物質中的驅動力發揮作用。P 及 O 具有形成 PO_4 四面體單元而使正極活物質的結晶結構穩定化的效果。

【0014】 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $6 \text{ m}^2/\text{g} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若 BET 比表面積過小，則存在鈉離子難以吸入·脫離，並且內部電阻變大的傾向。作為結果，於快速放電時放電容量下降。另一方面，若正極活物質的 BET 比表面積過大，則為了進行膏化而需要大量的分散媒，作為結果，存在電極密度下降且電極的每單位體積的放電容量下降的傾向。另外，存在無機粉末的金屬成分溶出至電解質中，電池的壽命變短等問題。再者，BET 比表面積藉由將氮用作吸附質的 BET 一點法來測定。

【0015】 正極活物質的平均粒徑較佳為 $0.1 \text{ }\mu\text{m} \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.2 \text{ }\mu\text{m} \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ ，進而更佳為 $0.3 \text{ }\mu\text{m} \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ ，特佳為 $0.4 \text{ }\mu\text{m} \sim 0.8 \text{ }\mu\text{m}$ 。若正極活物質的平均粒徑過小，則正極活物質粒子彼此的凝聚力變強，於經膏化時難以分散。其結果，電池的內部電阻變高且放電電壓容易下降。另外，存在電極密度下降且電池的每單位體積的放電容量下降的傾向。另一方面，若正極活物質的平均粒徑過大，則存在正極活物質的 BET 比表面積容易變小，鈉離子難以擴散，並且內部電阻變大的傾向。另外，存在電極的表面平滑性欠佳的傾向。

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

【0016】 再者，於本發明中，平均粒徑表示 D50（體積基準的平均粒徑），且是指藉由雷射繞射散射法所測定的值。

【0017】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為含有包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ （M 為選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$ ）的結晶。藉由設為所述構成，作為鈉離子二次電池用正極活物質，可獲得具有高理論容量（約 97 mAh/g）、高放電電壓（約 3 V）及良好的循環特性的鈉離子二次電池用正極活物質。尤其，較佳為包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶為包含通式 $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1-z}\text{M}'_z)_y\text{P}_2\text{O}_7$ （M'為選自由 Cr、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，x 為 $1.20 \leq x \leq 2.10$ ，y 為 $0.95 \leq y \leq 1.60$ ，z 為 $0 \leq z < 1$ ）的結晶，其原因在於：循環特性變得更良好。

【0018】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為含有非晶質相。藉由含有非晶質相，正極活物質的鈉離子傳導性提昇，因此高速充放電特性容易提昇。

【0019】 進而，本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為包含結晶化玻璃。若為結晶化玻璃，則可容易地使 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶與非晶質相兩者複合化，因此存在正極活物質的放電容量與高速充放電特性兩者提昇的傾向。

【0020】 正極活物質中的 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度較佳為 70 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，特佳為 90 質量%以上。若

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

$\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度過低，則存在放電容量下降的傾向。再者，上限並無特別限定，但現實的是 99 質量%以下。

【0021】 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度為藉由使用 $\text{CuK}\alpha$ 射線的粉末 X 射線繞射測定所獲得的 2θ 值，且藉由在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 的繞射線分佈中，峰值分離成結晶性繞射線與非晶暈（amorphous halo）來求出。具體而言，當將根據自繞射線分佈中減去背景所獲得的全散射曲線，對 $10^\circ \sim 45^\circ$ 中的寬廣的繞射線（非晶暈）進行峰值分離所求出的積分強度設為 I_a ，將對在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 中所檢測出的源自 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶性繞射線進行峰值分離所求出的積分強度的總和設為 I_c ，將根據其他結晶性繞射線所求出的積分強度的總和設為 I_o 時，結晶的含量 X_c 由下式求出。

$$X_c = [I_c / (I_c + I_a + I_o)] \times 100 (\%)$$

【0022】 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的微晶尺寸越小，越可減小正極活物質粒子的平均粒徑，且越可提昇導電性。具體而言， $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的微晶尺寸較佳為 100 nm 以下，特佳為 80 nm 以下。下限並無特別限定，但現實的是 1 nm 以上，進而為 10 nm 以上。微晶尺寸是根據粉末 X 射線繞射的分析結果並依據謝樂爾公式（Formula of Scherrer）來求出。

【0023】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為以莫耳%計，含有 25% ~ 55% 的 Na_2O 、10% ~ 30% 的

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{CoO} + \text{NiO}$ 、25%~55%的 P_2O_5 。以下說明如所述般限定組成的理由。

【0024】 Na_2O 為 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的主成分。 Na_2O 的含量較佳為 25%~55%，更佳為 30%~50%。若 Na_2O 的含量過少或過多，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶難以析出。

【0025】 選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種亦為 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的主成分。選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種的含量較佳為 10%~30%，更佳為 15%~25%。若選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種的含量過少，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶難以析出。另一方面，若選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種的含量過多，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶難以析出，並且不期望的 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 、 NiO 等的結晶容易析出。尤其，為了提昇循環特性或快速充放電特性，選自由 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及 NiO 所組成的群組中的至少一種較佳為 Fe_2O_3 。

【0026】 P_2O_5 亦為 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的主成分。 P_2O_5 的含量較佳為 25%~55%，更佳為 30%~50%。若 P_2O_5 的含量過少或過多，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶難以析出。另外，本發明的鈉離子二次電池用正極活物質亦可含有 Nb_2O_5 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 Sc_2O_3 。藉由含有該些成分，該些成分被導入至 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶中，容易生成電子傳導度更高的 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶，因此高速充放電特性容易

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

提昇。所述成分的含量的合計較佳為 0~25%，特佳為 0.2%~10%。若所述成分的含量過多，則產生異種結晶， $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度容易下降，因此放電容量容易下降。

【0027】 另外，除所述成分以外，亦可含有例如 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 Sb_2O_3 或 Bi_2O_3 。藉由進而含有該些成分，玻璃形成能力提昇，容易獲得均質的非晶質體。所述成分的含量的合計較佳為 0~25%，特佳為 0.2%~10%。若所述成分的含量過多，則 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶的結晶化度容易下降。

【0028】 進而，較佳為本發明的鈉離子二次電池用正極活物質為粒子狀、且粒子表面由導電性碳包覆。藉由粒子表面由導電性碳包覆，電子傳導度性變高，且高速充放電特性容易提昇。

【0029】 碳的含量以質量%計較佳為 0.01%~10%，更佳為 0.03%~7%，進而更佳為 0.05%~5%，特佳為 0.07 質量%~4 質量%。若碳的含量過少，則存在利用含碳層的包覆變得不充分、電子的傳導性欠佳的傾向。另一方面，若碳的含量過多，則正極活物質粒子的含量相對地變小，因此存在放電容量變小的傾向。

【0030】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為拉曼分光法中的 1300 cm^{-1} ~ 1400 cm^{-1} 的峰值強度 D 對於 1550 cm^{-1} ~ 1650 cm^{-1} 的峰值強度 G 的比 (D/G) 為 1 以下，特佳為 0.8 以下，且 800 cm^{-1} ~ 1100 cm^{-1} 的峰值強度 F 對於峰值強度 G 的比 (F/G) 為 0.5 以下，特佳為 0.1 以下。藉由該些峰值強度比滿足所述範圍，而存在正極活物質的電子傳導性變高的傾向。

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

· 修正日期:104 年 12 月 1 日

【0031】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質較佳為振實密度 (tap density) 為 0.3 g/ml 以上，特佳為 0.5 g/ml 以上。若振實密度過小，則存在電極密度變小且電池的每單位體積的放電容量下降的傾向。上限大概變成相當於真比重的值，但若考慮粉末的粒塊化，則現實的是 5 g/ml 以下，特別是 4 g/ml 以下。再者，於本發明中，振實密度是指藉由叩擊行程：10 mm、叩擊次數：250 次、叩擊速度：2 次/1 秒的叩擊條件所測定的值。

【0032】 本發明的正極活物質可用於使用水系溶媒、非水系溶媒、離子液體等電解液的鈉離子二次電池。另外，亦可用於使用固體電解質的全固體鈉離子二次電池。本發明的鈉離子二次電池用正極活物質的製造方法是製造包括含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的無機粉末的鈉離子二次電池用正極活物質的方法，其特徵在於包括：(a) 非晶質體形成步驟，使含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的原料熔融，而獲得非晶質體；(b) 結晶體形成步驟，對所述非晶質體進行熱處理，而獲得結晶體；(c) 粉碎步驟，將所述結晶體粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末；以及 (d) 煅燒步驟，對所述結晶體粉末進行熱處理，而使包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶析出。藉由設為所述製造方法，可防止煅燒步驟中的粉末彼此的熔接，獲得快速充放電特性優異的鈉離子二次電池用正極活物質。

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

【0033】 於使含有選自由 Cr、Fe、Mn、Co 及 Ni 所組成的群組中的至少一種過渡金屬元素，Na，P 及 O 的原料熔融，而獲得非晶質體的非晶質體形成步驟中，熔融溫度只要以原料粉末被均質地熔融的方式適宜調整即可。具體而言，較佳為 800℃ 以上，更佳為 900℃ 以上。上限並無特別限定，但若過高，則會導致能量損失、鈉的蒸發，因此較佳為 1500℃ 以下，更佳為 1400℃ 以下。

【0034】 作為使非晶質體成形的的方法，並無特別限定。例如可使非晶質體流入至一對冷卻輥間，一面快速冷卻一面成形為膜狀，或者亦可使非晶質體流出至鑄模中，並成形為鑄錠狀。

【0035】 於對所獲得的非晶質體進行熱處理，而獲得結晶體的結晶體形成步驟中，熱處理例如在可控制溫度的電爐中進行。當不進行結晶體形成步驟時，於後述的煅燒步驟中，結晶體粉末彼此熔接，因此所獲得的正極活物質的 BET 比表面積下降。因此，難以製作 BET 比表面積為 3 m²/g 以上的正極活物質粉末，所獲得的正極活物質的電池特性下降。

【0036】 結晶體形成步驟的熱處理溫度較佳為玻璃轉移溫度以上，更佳為結晶化溫度以上。具體而言，較佳為 350℃ 以上，更佳為 400℃ 以上。若熱處理溫度過低，則於後述的煅燒步驟中，存在 Na_xM_yP₂O₇ 結晶的析出變得不充分的可能性。

【0037】 熱處理時間是以非晶質體的結晶化充分地進行的方式適宜調整。具體而言，較佳為 20 分鐘～300 分鐘，更佳為 30 分鐘～240 分鐘。

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

【0038】 所獲得的結晶體只要結晶以高比例析出即可，亦可為含有非晶質相的結晶化玻璃。

【0039】 於將所獲得的結晶體粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末的粉碎步驟中，粉碎方法並無特別限定，可使用球磨機或珠磨機等一般的粉碎裝置。

【0040】 結晶體粉末的 BET 比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $6 \text{ m}^2/\text{g} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若結晶體粉末的 BET 比表面積過小，則存在如下的傾向：於經過後述的煅燒步驟而製成正極活物質時，正極活物質的 BET 比表面積變小，因此鈉離子難以擴散，並且內部電阻變大。作為結果，於快速放電時放電容量下降。另一方面，若結晶體粉末的 BET 比表面積過大，則存在如下的傾向：於經過後述的步驟而製成正極活物質時，為了進行膏化而需要大量的分散媒，作為結果，電極密度下降且電極的每單位體積的放電容量下降。另外，存在無機粉末的金屬成分溶出至電解質中，電池的壽命變短等問題。

【0041】 於對所獲得的結晶體粉末進行熱處理，而使包含通式 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 的結晶析出的煅燒步驟中，當 M 含有 Fe 時，藉由煅燒來使結晶體粉末中的鐵還原，並使 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶析出。當於氫氣或氮氣等惰性環境中進行煅燒時，較佳為事先使有機化合物包覆結晶體粉末的表面後，進行煅燒。進行包覆的有機化合物成為還原劑，使結晶體粉末中的鐵還原。亦可於包含氫氣等還原性氣體的環境中進行煅燒，而使結晶體粉末的鐵還原。還原性氣體亦

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

可包含於氮氣等惰性氣體中，此時的還原性氣體的含量較佳為 4.0 vol%以上。

【0042】 煅燒溫度較佳為 350℃ 以上，更佳為 400℃ 以上。若煅燒溫度過低，則存在結晶的析出變得不充分且放電容量下降之虞。另一方面，煅燒溫度的上限較佳為 800℃，更佳為 750℃。若煅燒溫度過高，則存在異種結晶容易析出，放電容量下降之虞。

【0043】 煅燒時間是以結晶的析出充分地進行的方式適宜調整。具體而言，較佳為 20 分鐘～300 分鐘，更佳為 30 分鐘～240 分鐘。

[實施例]

【0044】 以下，根據實施例對本發明進行詳細說明。再者，本發明並不受以下的實施例任何限定。以下的實施例僅為例示。

【0045】 （實施例 1）

（a）非晶質體形成步驟

將偏磷酸鈉（ NaPO_3 ）、氧化鐵（ Fe_2O_3 ）作為原料，以莫耳%計，以變成 40%的 Na_2O 、20%的 Fe_2O_3 、40%的 P_2O_5 的組成的方式調配原料粉末，並於 1200℃ 下，在大氣環境中進行 45 分鐘熔融。其後，流入至碳的夾具中，藉由鑄錠成形來獲得非晶質體。

【0046】 （b）結晶體形成步驟

於大氣環境中，以 620℃ 對所獲得的非晶質體進行 3 小時熱處理，而獲得結晶體。

【0047】 （c）粉碎步驟

為第 104127067 號中文說明書無割線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

對所獲得的結晶體進行 10 小時使用 $\phi 20$ mm 的 ZrO_2 玉石的球磨機粉碎，繼而，進行 80 小時將 $\phi 5$ mm 的 ZrO_2 玉石、 $\phi 3$ mm 的 ZrO_2 玉石、 $\phi 1$ mm 的 ZrO_2 玉石混合使用的於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $14.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末。

【0048】 (d) 煅燒步驟

相對於結晶體粉末 100 質量份，使作為碳源的非離子性界面活性劑即聚環氧乙烷壬基苯基醚（親水親油平衡（Hydrophile-Lipophile Balance，HLB）值：13.3，質量平均分子量：660）27.8 質量份（以碳換算計相當於 15 質量份）、及純水 60 質量份充分地混合後，於 100°C 下進行約 1 小時乾燥。其後，於氮氣環境下，以 620°C 進行 30 分鐘煅燒，而獲得正極活物質。

【0049】 對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $14.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳，碳的含量為 1.8%。

【0050】 (實施例 2)

於粉碎步驟中，進行 70 小時於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末，除此以外，以與實施例 1 實質上相同的方式製作正極活物質。對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $13.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳。

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

【0051】 （實施例 3）

於粉碎步驟中，進行 40 小時於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的結晶體粉末，除此以外，以與實施例 1 實質上相同的方式製作正極活物質。對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳。

【0052】 （比較例 1）

將偏磷酸鈉（ NaPO_3 ）、氧化鐵（ Fe_2O_3 ）作為原料，以莫耳％計，以變成 40%的 Na_2O 、20%的 Fe_2O_3 、40%的 P_2O_5 的組成的方式調配原料粉末，並於 1200°C 下，在大氣環境中進行 45 分鐘熔融。其後，流入至碳的夾具中，藉由鑄錠成形來獲得非晶質體。

【0053】 對所獲得的非晶質體進行 10 小時使用 $\phi 20 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 玉石的球磨機粉碎，繼而，進行 80 小時將 $\phi 5 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 玉石、 $\phi 3 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 玉石、 $\phi 1 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 玉石混合使用的於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的非晶質體粉末。

【0054】 相對於非晶質體粉末 100 質量份，使作為碳源的非離子性界面活性劑即聚環氧乙烷壬基苯基醚（HLB 值：13.3，質量平均分子量：660）27.8 質量份（以碳換算計相當於 15 質量份）、及純水 60 質量份充分地混合後，於 100°C 下進行約 1 小時乾燥。其後，於氬氣環境下，以 620°C 進行 30 分鐘煅燒，而獲得正極活物質。對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳。

【0055】 （比較例 2）

進行 40 小時於乙醇中的球磨機粉碎，而獲得 BET 比表面積為 $6.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的非晶質體粉末，除此以外，以與比較例 1 實質上相同的方式製作正極活物質。對所獲得的正極活物質確認粉末 X 射線繞射圖案，結果確認到源自 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 結晶的繞射線。所獲得的正極活物質的 BET 比表面積為 $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外，於正極活物質的表面包覆有導電性碳。

【0056】 （鈉離子二次電池的製作）

針對實施例 1～實施例 3 及比較例 1、比較例 2 的正極活物質，以變成正極活物質：黏合劑：導電性物質=90：5：5（質量比）的方式秤量作為黏合劑的聚偏二氟乙烯、作為導電性物質的導電性碳黑，使該些分散於 N-甲基吡咯啉酮中後，利用自轉·公轉混合機充分地攪拌來進行漿料化。繼而，使用間隙為 $75 \mu\text{m}$ 的刮刀片，將所獲得的漿料塗佈於作為正極集電體的厚度為 $20 \mu\text{m}$ 的鋁箔上，利用乾燥機於 70°C 下進行乾燥後，在一對旋轉輥間通過，並以 $1 \text{ t}/\text{cm}^2$ 進行按壓，藉此獲得電極片。利用電極沖裁機將電極片沖裁成直徑為 11 mm ，並於 160°C 進行 6 小時乾燥，而獲得圓形的工作電極。

【0057】 繼而，將所獲得的工作電極以鋁箔面朝下的方式載置於鈕扣電池（coin cell）的下蓋上，於其上積層以 200°C 進行了 8 小

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

時乾燥的玻璃濾光片、以 60°C 進行了 8 小時減壓乾燥的直徑為 16 mm 的包含聚丙烯多孔質膜（赫斯特賽拉尼斯（Hoechst Celanese）公司製造 CELGARD#2400）的間隔片、及作為對極的金屬鈉，而製作試驗電池。作為電解液，使用 1 M 的 NaPF_6 溶液/EC:DEC=1:1（EC=碳酸仲乙酯 DEC=碳酸二乙酯）。再者，試驗電池的組裝是於露點溫度為 -70°C 以下的環境中進行。

【0058】（充放電試驗）

充放電試驗如以下般進行。於 30°C 下，自開路電壓（Open Circuit Voltage, OCV）至 4.2 V 為止進行 CC（恆定電流）充電（自正極活物質中放出鈉離子），並求出充電至正極活物質的單位質量中的電量（充電容量）。繼而，自 4.2 V 至 2 V 為止進行 CC 放電（朝正極活物質中吸入鈉離子），並求出放電至正極活物質的單位質量中的電量（放電容量）。以後，於 2 V~4.2 V 中重複進行 CC 充放電並求出充放電容量。再者，C 倍率（C-rate）自 0.1C 至 20C 為止進行變化，將充電與其之後的放電的 C 倍率設為相同。將結果示於表 1 及表 2 中。再者，表 1 及表 2 中的放電容量表示 0.1C 倍率中的第 1 個循環的放電容量，放電容量維持率表示 10C 倍率中的放電容量對於 0.1C 倍率中的放電容量的比例。

為第 104127067 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 1 日

【0059】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3
結晶體粉末的 BET 比表面積 (m ² /g)	14.7	13.5	7.5
正極活物質的 BET 比表面積 (m ² /g)	14.3	13.1	6.8
放電容量 (mAh/g)	88	87	83
放電容量維持率 (%)	82	71	54

【0060】 [表 2]

	比較例 1	比較例 2
非晶質體粉末的 BET 比表面積 (m ² /g)	10.3	6.3
正極活物質的 BET 比表面積 (m ² /g)	2.8	2.6
放電容量 (mAh/g)	82	57
放電容量維持率 (%)	13	2

【0061】 如表 1 所示，實施例 1～實施例 3 的正極活物質的 BET 比表面積為 6.8 m²/g～14.3 m²/g，放電容量高達 83 mAh/g 以上，放電容量維持率亦高達 54%以上。另一方面，如表 2 所示，比較例 1 的正極活物質的 BET 比表面積為 2.8 m²/g，放電容量雖然為 82 mAh/g，但放電容量維持率低至 13%，比較例 2 的正極活物質的 BET 比表面積為 2.6 m²/g，放電容量為 57 mAh/g，放電容量維持率低至 2%。

[產業上之可利用性]

【0062】 本發明的鈉離子二次電池用正極活物質適合作為電動車、電動工具、備用應急電源等中所使用的鈉離子二次電池用正極活物質。

【符號說明】

無