

(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2012-169160

(P2012-169160A)

(43) 公開日 平成24年9月6日(2012.9.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/133 (2010.01)	H O 1 M 4/02 1 O 4	5 H O 2 9
H O 1 M 10/054 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 O 4	5 H O 5 0
H O 1 M 10/0566 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 1	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2011-29466 (P2011-29466)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成23年2月15日 (2011.2.15)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	影浦 淳一
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
			内
		(72) 発明者	久世 智
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
			内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ナトリウム二次電池用電極およびナトリウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】ナトリウム二次電池の高出力化への期待はあるものの、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることができる炭素材料を電極活物質として含む電極において、放電負荷特性向上に対する検討は行われておらず、放電負荷特性を向上させる技術については未だ不明であった。

【解決手段】ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能な炭素材料を主成分として含む電極合剤を集電体に担持した電極であって、前記電極合剤の空隙率が25%以上50%以下であるナトリウム二次電池用電極。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能な炭素材料を主成分として含む電極合剤を集電体に担持した電極であって、前記電極合剤の空隙率が 25% 以上 50% 以下であるナトリウム二次電池用電極。

【請求項 2】

前記電極合剤の密度が、 0.80 g/cm^3 以上 1.25 g/cm^3 以下である請求項 1 に記載のナトリウム二次電池用電極。

【請求項 3】

前記電極合剤の厚みが、 $25 \mu\text{m}$ 以上 $130 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 または 2 に記載のナトリウム二次電池用電極。

【請求項 4】

第 1 電極、第 2 電極および非水電解液を備え、第 1 電極が請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電極であり、かつ第 2 電極がナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることができるナトリウムを有する電極活物質を有する電極であるナトリウム二次電池。

【請求項 5】

前記ナトリウムを有する電極活物質が、ナトリウム含有遷移金属化合物である請求項 4 に記載のナトリウム二次電池。

【請求項 6】

第 1 電極と第 2 電極との間に、さらにセパレータを有する請求項 4 または 5 に記載のナトリウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナトリウム二次電池用電極およびナトリウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

ナトリウム二次電池は水系電解液の電池と比較して高い電圧が発生できるため、高エネルギー密度電池として好適である。しかも、ナトリウムは資源量が豊富でしかも安価な材料であることから、これを実用化することにより、大型電源を大量に供給できることが期待されている。

【0003】

ナトリウム二次電池は、通常、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることができる正極活物質を含む正極と、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることができる負極活物質を含む負極と、電解質とを備える。

【0004】

電極は、集電体と該集電体上に形成された電極合剤とを含む。電極合剤は、正極活物質、負極活物質などの電極活物質およびバインダーを含み、負極活物質として炭素材料を、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（以下、PVdF と呼ぶことがある。）を用いた電極が提案されている（特許文献 1）。上記材料を用い、優れた放電負荷特性を得ることができれば、高出力が要求される電動工具や電気自動車駆動用電源への適用が可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11 - 40156 号公報

【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、ナトリウム二次電池の高出力化への期待はあるものの、ナトリウムイオ

10

20

30

40

50

ンをドーブかつ脱ドーブすることができる炭素材料を電極活物質として含む電極において、放電負荷特性向上に対する検討は行われておらず、放電負荷特性を向上させる技術については未だ不明であった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ね、本発明に至った。すなわち、本発明は、下記の発明を提供するものである。

【0008】

ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能な炭素材料を主成分として含む電極合剤を集電体に担持した電極であって、前記電極合剤の空隙率が25%以上50%以下であるナトリウム二次電池用電極。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明のナトリウム二次電池用電極を用いれば、電池の放電負荷特性を向上させることができ、優れた出力特性を示す二次電池を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<本発明のナトリウム二次電池用電極>

本発明のナトリウム二次電池用電極は、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能な炭素材料を主成分として含む電極合剤を集電体に担持した電極であって、前記電極合剤の空隙率が25%以上50%以下である。

20

【0011】

前記電極合剤の空隙率は、好ましくは30%以上45%以下である。

【0012】

前記電極合剤の密度は、 0.80 g/cm^3 以上 1.25 g/cm^3 以下が好ましく、より好ましくは、 0.90 g/cm^3 以上 1.15 g/cm^3 以下である。

【0013】

電極合剤の空隙率は、電極合剤中において空隙が占める体積割合を示し、式1により算出する。

【0014】

30

$$\text{空隙率 (\%)} = \frac{\text{空隙体積}}{\text{電極合剤体積}} \times 100 \quad (\text{式1})$$

空隙率の測定方法として、アルキメデス法を用いる。具体的には電極合剤体積を測定し、該電極合剤に対し適当な液体を空隙内に含浸させ、その含浸量より算出する。ここで適当な液体としては、温度に対する密度が既知の液体を示し、例えば水が挙げられる。分解した電池から得られた電極合剤の場合、電極合剤が電解液で濡れているため、電解液を構成する溶媒で残留電解質等を十分に洗浄除去、乾燥した後、上記操作を行い、空隙率を測定する。

【0015】

40

前記電極合剤の厚みは、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $130\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0016】

・<電極活物質>

本発明において、電極活物質は、炭素材料を主成分とし、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることができる。

【0017】

前記炭素材料は、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機材料焼成体などが挙げられる。該炭素材料は、好ましくは非黒鉛化炭素材料（「ハードカーボン」ともいう）である。この中でも特に非黒鉛化炭素材料からなるカーボンマイクロビーズを挙げるこ

50

とができ、具体的には、日本カーボン社製の I C B (商品名: ニカビーズ) が挙げられる。

炭素材料を構成する粒子の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粒子の凝集体形状などが挙げられる。炭素材料を構成する粒子の形状が球状である場合、その平均粒径は好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0018】

本発明のナトリウム二次電池において、ナトリウムイオンのドーブかつ脱ドーブがスムーズに行われるためには、電極活物質としての炭素材料は、好ましくは、賦活処理が行われていない炭素材料であり、特に好ましくは非賦活型炭素材料である。非賦活型炭素材料は、炭素材料について不活性化処理が行われた炭素材料である。

「不活性化処理」は、炭素材料の表面官能基を除去するための処理を意味し、具体的な処理方法としては、不活性ガス雰囲気下、 600 以上 2000 以下 (好ましくは、 800 以上 1800 以下) の温度で熱処理する方法が挙げられる。

賦活型炭素材料を電極活物質として使用した場合には、ナトリウムイオンのドーブかつ脱ドーブがスムーズに行われず、不可逆容量が大きくなる場合がある。

【0019】

前記有機材料焼成体としては、種々の有機材料の炭化 (焼成) により得られる炭素材料のうち、ナトリウムイオンでドーブされることができかつ脱ドーブされることができる炭素材料を用いればよい。好適な炭素材料である非黒鉛化炭素材料は、グラファイト結晶構造になりにくい有機材料を焼成して得ることができる。

該有機材料焼成体の原料となる有機材料としては、石油や石炭等の天然鉱物資源、これら資源を原料として合成した各種合成樹脂 (熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂など)、石油ピッチ、石炭ピッチ、紡糸用ピッチなどの種々のプラント残渣油、木材等の植物由来の有機材料等を挙げることができ、これらを単独または2種以上用いることが可能である。

【0020】

上記合成樹脂としては、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、ビスマレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シアネート樹脂、ケトン樹脂などを挙げることができ、これらを単独または2種以上用いることが可能である。これらの樹脂は硬化剤、添加剤を含有してもよい。硬化方法は、例えばフェノール樹脂を用いる場合は、熱硬化法、熱酸化法、エポキシ硬化法、イソシアネート硬化法などが挙げられる。エポキシ樹脂を用いた場合は、フェノール樹脂硬化法、酸無水物硬化法、アミン硬化法等が挙げられる。

【0021】

有機材料は、好ましくは芳香環を有する有機材料である。該有機材料を用いることにより、ナトリウムイオンでドーブされることができかつ脱ドーブされることができる炭素材料を、収率よく得ることができる。これにより環境負荷が小さく、製造コストも小さくすることもでき、工業的な利用価値がより高い。

【0022】

芳香環を有する有機材料としては、例えば、上記合成樹脂の中で、フェノール樹脂 (ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂など)、エポキシ樹脂 (ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂など)、アニリン樹脂、ビスマレイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂を挙げることができ、これらを単独または2種以上用いることが可能である。これらの樹脂は、硬化剤、添加剤を含有してもよい。

【0023】

芳香環を有する有機材料としては、好ましくはフェノールまたはその誘導体とアルデヒド化合物とを重合させて製造された有機材料である。該有機材料は、芳香環を有する有機材料の中でも安価であり、工業的な生産量も多いことから、これを炭化して得られる炭素

10

20

30

40

50

材料は好ましい炭素材料である。

【0024】

フェノールまたはその誘導体とアルデヒド化合物とを重合させて得られる有機材料としては、フェノール樹脂が挙げられる。フェノール樹脂は安価であり、工業的な生産量も多く、炭素材料の原料として好ましい。フェノール樹脂を炭化して得られる炭素材料を、本発明のナトリウム二次電池の電極活物質として用いた場合、ナトリウム二次電池の充放電容量、充放電を繰り返した際の放電容量が特に大きいため、フェノール樹脂を炭化して得られる炭素材料は好ましい。フェノール樹脂は、三次元架橋が発達した構造を有し、該樹脂を炭化して得られる炭素材料も、該構造に由来した特異な三次元架橋が発達した構造を有する炭素材料となっているものと推定される。これにより、前記の放電容量が特に大きくなるものと考えられる。

10

【0025】

フェノールまたはその誘導体としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、キシレノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、*p*-フェニルフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-tert-オクチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール等を挙げることができ、これらを単独または2種以上用いることが可能である。

【0026】

アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ポリオキシメチレン、クロラール、フルフラール、グリオキサール、*n*-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、テトラオキシメチレン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等を挙げることができ、これらを単独または2種以上用いることが可能である。

20

【0027】

フェノール樹脂は、例えば、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂などが挙げられる。レゾール型フェノール樹脂は、フェノールまたはその誘導体とアルデヒド化合物とが塩基性触媒の存在下で重合することにより得ることができる。ノボラック型フェノール樹脂は、フェノールまたはその誘導体とアルデヒド化合物とが酸性触媒の存在下で重合することにより得ることができる。

30

【0028】

自硬性のレゾール型フェノール樹脂を用いる場合は、該レゾール型フェノール樹脂に、酸や硬化剤を添加してもよいし、硬化度を低下させるためにノボラック型フェノール樹脂を添加してもよい。これらを組合せて該レゾール型フェノール樹脂に添加してもよい。

【0029】

ノボラック型フェノール樹脂としては、メチレン基結合位置がオルソ位とパラ位とが同程度のランダムノボラックと呼ばれているタイプ（このタイプは、フェノールまたはその誘導体とアルデヒド化合物とを、公知の有機酸および/または無機酸の触媒を用いて、常圧100で数時間縮合反応させ、得られた縮合物から水および未反応モノマーを除去する方法により得られる。）と、オルソ位でのメチレン基結合の多いハイオルソノボラックと呼ばれているタイプ（このタイプは、フェノールまたはその誘導体とアルデヒド化合物とを、酢酸亜鉛、酢酸鉛、ナフテン酸亜鉛等の金属塩触媒を用いて、弱酸性下で付加縮合反応させ、直接あるいは酸触媒を添加して、さらに脱水しながら縮合反応を行い、必要に応じて未反応物を除去する方法により得られる。）が知られている。

40

【0030】

芳香環を分子構造中に有する有機材料としては、他にも多種多様な有機材料を利用することができる。

【0031】

合成樹脂は、モノマーが重合した高分子であることが一般的である。芳香環を有する有

50

機材料として、数個～数十個程度のモノマーが重合した有機材料を用いることもできる。

【0032】

フェノールまたはその誘導体とアルデヒド化合物とが重合する際には、副生物が生成したり、未重合物が残存したりする場合もある。これらの副生物、未重合物を、有機材料として、利用することもでき、廃棄物を減らすことにより環境負荷を低減できるとともに、炭素材料を安価に得ることができ、工業的な利用価値がより高い。

【0033】

植物由来の有機材料として、木材等を挙げることができる。これらを炭化して得られる木炭は、電極活物質に用いる炭素材料として好ましい。木材として、廃棄材木、おが屑等の木材加工プロセスにおいて発生する廃棄木材、森林の間伐木材等を利用することもできる。木材の構成成分としては一般にセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの3種が主成分として挙げられ、リグニンは、芳香環を有する有機材料であり、好ましい。

10

【0034】

木材としては、ソテツ類、イチョウ類、針葉樹類（スギ、ヒノキ、アカマツ等）、マオウ類等の裸子植物、広葉樹類（ミズナラ、ブナ、ポプラ、ハルニレ、カシ等）、草本植物、ヤシ類、竹類等の被子植物等が挙げられる。

【0035】

上記の木材の中でも、スギは建築材料として広く用いられており、その加工プロセスにおいてスギのおが屑が発生する。スギのおが屑は好ましい有機材料であり、環境負荷を低減できるとともに安価に炭素材料を得ることができる。カシを炭化して得られる備長炭も、電極活物質に用いる炭素材料として好ましい。

20

【0036】

電極活物質に用いる炭素材料として、プラント残渣油の炭化（焼成）により得られる炭素材料を用いることにより、資源を有効活用することができ、工業的な利用価値がより高い。

【0037】

プラント残渣油としては、エチレンなど各種石油化学製品の製造時に発生する各種残渣油を挙げることができる。より具体的には、蒸留残渣油、流動接触分解残渣油、それらの水素化脱硫油、あるいはそれらの混合油から成る石油系重質油を挙げることができる。これらの中でも、芳香環を有する石油化学製品の製造時に発生する残渣油が好ましく、具体的には、該残渣油としてレゾルシノール製造時に発生する残渣油を挙げることができる。

30

【0038】

電極活物質に用いる炭素材料は、上述の種々の有機材料のうち、1種以上の有機材料を炭化（焼成）して得ることができる。炭化の温度は、800 以上2500 以下であることが好ましい。炭化は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。有機材料をそのまま炭化してもよいし、有機材料を400 以下の酸化性ガスの存在下で加熱して得られる加熱物を、不活性ガス雰囲気下で炭化してもよい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどを挙げることができ、酸化性ガスとしては、空気、 H_2O 、 CO_2 、 O_2 などを挙げることができる。炭化は、減圧下で行ってもよい。これらの加熱、炭化は、例えば、ロータリーキルン、ローラーハースキルン、プッシャーキルン、多段炉、流動炉などの設備を用いて行えばよい。ロータリーキルンは、汎用的に用いられる設備である。

40

【0039】

炭化（焼成）して得られた炭素材料は、必要に応じて粉碎されてもよい。粉碎は、例えば、衝撃摩擦粉碎機、遠心力粉碎機、ボールミル（チューブミル、コンパウンドミル、円錐形ボールミル、ロッドミル）、振動ミル、コロイドミル、摩擦円盤ミルまたはジェットミルなどの微粉碎用の粉碎機を用いて行うことができる。ボールミルは、一般的に用いられる粉碎機である。粉碎時には、炭素材料への金属粉の混入を抑制するために、これらの粉碎機における炭素材料との接触部分は、アルミナ、メノウなど、非金属材料の材質で構成されていてもよい。粉碎により、炭素材料は、それを構成する粒子の平均粒径が、通常50 μm 以下、好ましくは30 μm 以下、とりわけ好ましくは10 μm 以下になるように

50

、粉碎される。

【0040】

・＜バインダー＞

バインダーとしては、例えば、フッ素化合物の重合体が挙げられる。フッ素化合物としては、例えば、フッ素化アルキル（炭素数1～18）（メタ）アクリレート、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレート〔例えば、パーフルオロドデシル（メタ）アクリレート、パーフルオロ n -オクチル（メタ）アクリレート、パーフルオロ n -ブチル（メタ）アクリレート〕、パーフルオロアルキル置換アルキル（メタ）アクリレート〔例えばパーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート〕、パーフルオロオキシアルキル（メタ）アクリレート〔例えば、パーフルオロドデシルオキシエチル（メタ）アクリレート及びパーフルオロデシルオキシエチル（メタ）アクリレートなど〕、フッ素化アルキル（炭素数1～18）クロトネート、フッ素化アルキル（炭素数1～18）マレート及びフマレート、フッ素化アルキル（炭素数1～18）イタコネート、フッ素化アルキル置換オレフィン（炭素数2～10程度、フッ素原子数1～17程度）、例えばパーフロオロヘキシルエチレン、炭素数2～10程度、及びフッ素原子の数1～20程度の二重結合炭素にフッ素原子が結合したフッ素化オレフィン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンなどが挙げられる。また、結合剤として、フッ素化合物と後述のフッ素原子を含まないエチレン性二重結合を含む単量体との共重合体を挙げることもできる。

【0041】

バインダーのその他の例示としては、非フッ素系重合体を挙げるができる。非フッ素系重合体は、フッ素を含まない重合体である。本発明における電極は、非フッ素系重合体を有することが好ましく、ナトリウム二次電池の初期不可逆容量を減少させることができる。非フッ素系重合体の例示としては、フッ素原子を含まないエチレン性二重結合を含む単量体の付加重合体が挙げられる。かかる単量体としては、例えば、（シクロ）アルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリレート〔例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、iso-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート等〕；芳香環含有（メタ）アクリレート〔例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート等〕；アルキレングリコールもしくはジアルキレングリコール（アルキレン基の炭素数2～4）のモノ（メタ）アクリレート〔例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート〕；（ポリ）グリセリン（重合度1～4）モノ（メタ）アクリレート；多官能（メタ）アクリレート〔例えば、（ポリ）エチレングリコール（重合度1～100）ジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコール（重合度1～100）ジ（メタ）アクリレート、2,2-ビス（4-ヒドロキシエチルフェニル）プロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等〕などの（メタ）アクリル酸エステル系単量体；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド系誘導体〔例えば、 N -メチロール（メタ）アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等〕などの（メタ）アクリルアミド系単量体；（メタ）アクリロニトリル、2-シアノエチル（メタ）アクリレート、2-シアノエチルアクリルアミド等のシアノ基含有単量体；スチレン及び炭素数7～18のスチレン誘導体〔例えば、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -ヒドロキシスチレン及びジビニルベンゼン等〕などのスチレン系単量体；炭素数4～12のアルカジエン〔例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等〕などのジエン系単量体；カルボン酸（炭素数2～12）ビニルエステル〔例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル及びオクタ酸ビニル等〕、カルボン酸（炭素数2～12）（メタ）アリルエステル〔例えば、酢酸（メタ）アリル、プロピオン酸（メタ）アリルおよびオクタ酸（メタ）アリル等〕などのアルケニルエステル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグ

リシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体；炭素数 2 ～ 12 のモノオレフィン〔例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - オクテンおよび 1 - ドデセン等〕のモノオレフィン類；塩素、臭素またはヨウ素原子含有単量体、塩化ビニル及び塩化ビニリデンなどのフッ素以外のハロゲン原子含有単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの（メタ）アクリル酸およびそのアルカリ塩；ブタジエン、イソプレンなどの共役二重結合含有単量体などが挙げられる。また、付加重合体として、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体またはエチレン・プロピレン共重合体などの共重合体でもよい。また、カルボン酸ビニルエステル重合体は、ポリビニルアルコールなどのように、部分的または完全にケン化されていてもよい。

【0042】

10

バインダーのその他の例示としては、例えば、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロースなどの多糖類及びその誘導体；フェノール樹脂；メラミン樹脂；ポリウレタン樹脂；尿素樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；石油ピッチ；石炭ピッチなどが挙げられる。バインダーとしては複数種のバインダーを使用してもよい。

【0043】

本発明の電極におけるバインダーの配合割合としては、炭素材料 100 重量部に対し、通常 0.5 ～ 30 重量部程度、好ましくは 2 ～ 20 重量部程度である。

【0044】

20

< 電極の製造方法 >

本発明の電極について説明する。本発明の電極は、例えば、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能な炭素材料、バインダーおよび必要に応じて導電材等を含む電極合剤が、集電体に担持されているものであり、通常、シート状である。本発明の電極の製造方法としては、例えば、炭素材料、バインダーおよび導電材等に溶剤を添加してなる電極合剤ペーストを、集電体に、塗工、または浸漬し、乾燥する方法を挙げることができる。乾燥により、電極合剤ペーストにおける溶媒は除去され、集電体には、電極合剤が結着され、電極が得られる。

【0045】

前記電極合剤ペーストに用いられる溶剤は、例えば、有機溶媒を用いることができ、極性溶媒として N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類；イソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコールなどのアルコール類；プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。非極性溶媒としてヘキサン、トルエンなどが挙げられる。また、溶剤として、水を用いることもでき、電極製造コストを抑えるためには水を用いるほうが好ましい。

30

【0046】

本発明の電極の集電体の材料としては、例えば、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金またはステンレス等の金属、例えば、炭素素材、活性炭繊維、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛またはこれらの合金をプラズマ溶射、アーク溶射することによって形成されたもの、例えば、ゴムまたはスチレン - エチレン - ブチレン - スチレン共重合体 (SEBS) など樹脂に導電材を分散させた導電性フィルムなどが挙げられる。集電体の形状としては、例えば、箔状、平板状、メッシュ状、ネット状、ラス状、パンチング状およびエンボス状であるもの並びにこれらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板など）等が挙げられる。集電体表面にエッチング処理により凹凸を形成させてもよい。

40

【0047】

本発明の電極合剤ペーストを、集電体へ塗布する方法としては特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等の方法が挙げられる。また、塗布後に行

50

う乾燥としては、熱処理によって行ってもよいし、送風乾燥、真空乾燥などにより行ってもよい。熱処理により乾燥を行う場合には、その温度は、通常 50 ~ 150 程度である。また、乾燥後にプレスを行ってもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法を挙げることができる。以上に挙げた方法により、本発明の電極を製造することができる。また、電極の厚みは、通常 5 ~ 500 μm 程度である。

【0048】

< 本発明のナトリウム二次電池 >

ナトリウム二次電池は、第 1 電極と第 2 電極とを有し、通常、さらに電解質、セパレータを有する。本発明のナトリウム二次電池は、第 1 電極が本発明のナトリウム二次電池用電極である。第 2 電極がナトリウム金属またはナトリウム合金を有する場合には、第 1 電極は正極として作用し、第 2 電極がナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能なナトリウム含有遷移金属化合物を有する場合には、第 1 電極は負極として作用する。

10

【0049】

ナトリウム二次電池は、通常、負極、セパレータ及び正極を、積層および巻回することによって得られる電極群を、この電極群を電池缶内に収納し、電解質を含有する有機溶媒からなる電解液を電極群に含浸させることによって、製造することができる。

【0050】

ここでこの電極群の形状としては例えば、この電極群を巻回の軸に対して垂直方向に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形等となるような形状を挙げることができる。また、電池の形状としては、例えば、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

20

【0051】

< 本発明のナトリウム二次電池 - 正極 >

本発明のナトリウム二次電池において、前記第 2 電極がナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブ可能なナトリウム含有遷移金属化合物を有する場合には、本発明のナトリウム二次電池用電極は負極として作用し、該第 2 電極は正極として作用する。該正極としては、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることができるナトリウム含有遷移金属化合物を含む正極合剤を、正極集電体に担持した電極を用いることができる。

【0052】

前記ナトリウム含有遷移金属化合物としては、次の化合物を挙げることができる。

30

すなわち、 NaFeO_2 、 NaMnO_2 、 NaNiO_2 および NaCoO_2 等の $\text{NaM}^{1}_{a1}\text{O}_2$ で表される酸化物、 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-a2}\text{M}^{1}_{a2}\text{O}_2$ で表される酸化物、 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-a2}\text{M}^{1}_{a2}\text{O}_{2.05}$ で表される酸化物 (M^1 は 1 種以上の遷移金属元素、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < a2 < 1$) ;

$\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ および $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 等の $\text{Na}_b\text{M}^2_c\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ で表される酸化物 (M^2 は 1 種以上の遷移金属元素、 $2 \leq b \leq 6$ 、 $2 \leq c \leq 5$) ;

$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ および $\text{Na}_2\text{MnFeSi}_6\text{O}_{18}$ 等の $\text{Na}_d\text{M}^3_e\text{Si}_6\text{O}_{18}$ で表される酸化物 (M^3 は 1 種以上の遷移金属元素、 $2 \leq d \leq 6$ 、 $1 \leq e \leq 2$) ;

$\text{Na}_2\text{FeSiO}_6$ 等の $\text{Na}_f\text{M}^4_g\text{Si}_2\text{O}_6$ で表される酸化物 (M^4 は遷移金属元素、 Mg および Al からなる群より選ばれる 1 種以上の元素、 $1 \leq f \leq 2$ 、 $1 \leq g \leq 2$)

40

NaFePO_4 、 NaMnPO_4 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸塩 ;

$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{VPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸塩 ;

NaFeSO_4F 、 NaMnSO_4F 、 NaCoSO_4F 、 NaFeSO_4F 等のフッ化硫酸塩 ;

NaFeBO_4 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$ 等のホウ酸塩 ;

Na_3FeF_6 、 Na_2MnF_6 等の $\text{Na}_h\text{M}^5\text{F}_6$ で表されるフッ化物 (M^5 は 1 種以上の遷移金属元素、 $2 \leq h \leq 3$) ; 等が挙げられ、これらは 1 種あるいは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0053】

50

この中でも、好ましくは、 NaM^1O_2 (M^1 は1種以上の遷移金属元素を示す。)で表される酸化物である。その好適な具体例としては、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の構造を有する NaMnO_2 、 NaNiO_2 、 NaCoO_2 および $\text{NaFe}_{1-p-q}\text{Mn}_p\text{Ni}_q\text{O}_2$ (p 、 q は次の関係を満たす値である。 $0 \leq p+q \leq 1$, $0 \leq p \leq 1$, $0 \leq q \leq 1$)等の酸化物が挙げられる。

【0054】

上記ナトリウム遷移金属化合物では、発明の効果を損なわない範囲で、上記遷移金属元素の一部を、上記遷移金属元素以外の金属元素で置換してもよい。置換することにより、本発明の電池の特性が向上する場合がある。上記遷移金属元素以外の金属としてはLi、K、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Zn、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Tm、YbおよびLu等の金属元素が挙げられる。

10

【0055】

正極集電体としては、導電性が高く薄膜に加工しやすいものであればよく、Al、Ni、ステンレス、Cuなどの金属などを用いることができる。正極集電体の形状としては、例えば、箔状、平板状、メッシュ状、ネット状、ラス状、パンチングメタル状およびエンボス状であるもの並びにこれらを組み合わせたもの(例えば、メッシュ状平板など)等が挙げられる。

【0056】

正極合剤は導電材を含有してもよく、導電材としては炭素材料を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料などを挙げることができる。通常、電極合剤中の導電材の割合は、電極活物質100重量部に対して5~20重量部である。導電材として上述のような、微粒の炭素材料、繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

20

【0057】

前記の正極に用いられるバインダーとしては、前記本発明の電極に用いられるバインダーと同様のものを挙げられる。

【0058】

正極は、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブすることができる正極活物質を含む正極合剤を、正極集電体に担持することで製造される。正極集電体に正極合剤を担持する方法としては、例えば、正極活物質、導電材、バインダーおよび溶媒からなる正極合剤ペーストを作製、混練し、得られた正極合剤ペーストを、集電体へ塗布、乾燥する方法が挙げられる。正極合剤ペーストを、集電体へ塗布する方法としては特に制限されない。例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等の方法が挙げられる。また、塗布後に行う乾燥としては、熱処理によって行ってもよいし、送風乾燥、真空乾燥などにより行ってもよい。熱処理により乾燥を行う場合には、その温度は、通常50~150℃程度である。また、乾燥後にプレスを行ってもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法を挙げることができる。以上に挙げた方法により、本発明の電極を製造することができる。また、電極合剤の厚みは、通常5~500μm程度である。

30

40

【0059】

<本発明のナトリウム二次電池 - セパレータ>

本発明のナトリウム二次電池で用い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、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質フィルム、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材質を2種以上用いた単層または積層セパレータとしてもよい。セパレータとしては、例えば特開2000-30686号公報、特開平10-324758号公報等に記載のセパレータを挙げることができる。セパレータの厚みは、電池の体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるという点で、機械的強度が保たれる限り薄いほど好ましい。セパレータの厚みは一般に、5~200μm程度が好ましく、より

50

好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度である。

【0060】

セパレータは、好ましくは、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを有する。二次電池においては、通常、正極 - 負極間の短絡等が原因で電池内に異常電流が流れた際に、電流を遮断して、過大電流が流れることを阻止する（シャットダウンする。）ことが重要である。したがってセパレータは、通常の使用温度を越えた場合に、できるだけ低温でシャットダウンする（セパレータが、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを有する場合には、多孔質フィルムの微細孔を閉塞する。）こと、およびシャットダウンした後、ある程度的高温まで電池内の温度が上昇しても、その温度により破膜することなく、シャットダウンした状態を維持すること、換言すれば、耐熱性が高いことが求められる。セパレータとして、耐熱樹脂を含有する耐熱多孔層と熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムとが積層されてなる積層多孔質フィルムを有するセパレータを用いることにより、本発明の二次電池の熱破膜をより防ぐことが可能となる。ここで、耐熱多孔層は、多孔質フィルムの両面に積層されていてもよい。

10

【0061】

< 本発明のナトリウム二次電池 - セパレータ - 積層多孔質フィルムセパレータ >

以下、耐熱樹脂を含有する耐熱多孔層と熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムとが積層されてなる積層多孔質フィルムからなるセパレータについて説明する。ここで、このセパレータの厚みは、通常 $40 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。また、耐熱多孔層の厚みを $A (\mu\text{m})$ 、多孔質フィルムの厚みを $B (\mu\text{m})$ としたときには、 A/B の値が、 $0.1 \sim 1$ であることが好ましい。また更に、このセパレータは、イオン透過性の観点から、ガーレー法による透気度において、透気度が $50 \sim 300 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ であることが好ましく、 $50 \sim 200 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ であることがさらに好ましい。このセパレータの空孔率は、通常 $30 \sim 80 \text{ 体積} \%$ 、好ましくは $40 \sim 70 \text{ 体積} \%$ である。

20

【0062】

（耐熱多孔層）

積層多孔質フィルムにおいて、耐熱多孔層は、耐熱樹脂を含有する。イオン透過性をより高めるために、耐熱多孔層の厚みは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらには $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に $1 \sim 4 \mu\text{m}$ という薄い耐熱多孔層であることが好ましい。また、耐熱多孔層は微細孔を有し、その孔のサイズ（直径）は通常 $3 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下である。さらに、耐熱多孔層は、後述のフィラーを含有することもできる。

30

【0063】

耐熱多孔層に含有される耐熱樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルサルホンおよびポリエーテルイミドを挙げることができ、耐熱性をより高めるためには、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホンおよびポリエーテルイミドが好ましく、ポリアミド、ポリイミドおよびポリアミドイミドがより好ましい。さらにより好ましくは、耐熱樹脂は、芳香族ポリアミド（パラ配向芳香族ポリアミド、メタ配向芳香族ポリアミド）、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド等の含窒素芳香族重合体であり、とりわけ好ましくは芳香族ポリアミドであり、特に好ましくはパラ配向芳香族ポリアミド（以下、パラアラミドということがある。）である。また、耐熱樹脂としては、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1 および環状オレフィン系重合体を挙げることができる。これらの耐熱樹脂を用いることにより、耐熱性を高めること、すなわち熱破膜温度を高めることができる。

40

【0064】

熱破膜温度は、耐熱樹脂の種類に依存するが、通常、熱破膜温度は 160 以上である。耐熱樹脂として、上記含窒素芳香族重合体を用いることにより、熱破膜温度を最大 400 程度にまで高めることができる。また、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1 を用いる場合には最大 250 程度、環状オレフィン系重合体を用いる場合には最大 300 程度にまで、熱破膜温度をそれぞれ高めることができる。

50

【 0 0 6 5 】

上記パラアラミドは、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドとの縮合重合により得られるものであり、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位（例えば、4, 4' - ビフェニレン、1, 5 - ナフタレン、2, 6 - ナフタレン等のような反対方向に同軸または平行に延びる配向位）で結合される繰り返し単位から実質的になるものである。パラアラミドとしては、パラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミド、具体的には、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（4, 4' - ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン - 4, 4' - ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン - 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2 - クロロ - パラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンテレフタルアミド / 2, 6 - ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体が例示される。

10

【 0 0 6 6 】

上記芳香族ポリイミドとしては、芳香族の二酸無水物とジアミンの縮重合で製造される全芳香族ポリイミドが好ましい。二酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2' - ビス（3, 4 - ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンおよび3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。ジアミンとしては、オキシジアニリン、パラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、3, 3' - メチレンジアニリン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホンおよび1, 5 - ナフタレンジアミンが挙げられる。また、溶媒に可溶なポリイミドが好適に使用できる。このようなポリイミドとしては、例えば、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの重縮合物のポリイミドが挙げられる。

20

【 0 0 6 7 】

上記芳香族ポリアミドイミドとしては、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮合重合から得られるもの、芳香族二酸無水物および芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮合重合から得られるものが挙げられる。芳香族ジカルボン酸の具体例としてはイソフタル酸およびテレフタル酸が挙げられる。また芳香族二酸無水物の具体例としては、無水トリメリット酸が挙げられる。芳香族ジイソシアネートの具体例としては、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、オルソトリレンジイソシアネートおよびm - キシレンジイソシアネートが挙げられる。

30

【 0 0 6 8 】

耐熱多孔層に含有されていてもよいフィラーは、有機粉末、無機粉末またはこれらの混合物のいずれから選ばれるものであってよい。フィラーを構成する粒子は、その平均粒子径が、0.01 ~ 1 μmであることが好ましい。フィラーの形状としては、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカー状および繊維状が挙げられ、いずれの粒子も用いることができるが、均一な孔を形成しやすいことから、略球状粒子であることが好ましい。

40

【 0 0 6 9 】

フィラーとしての有機粉末としては、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル等の単独または2種類以上の共重合体；ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン - 6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン - エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリオレフィン；ポリメタクリレート等の有機物からなる粉末が挙げられる。有機粉末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの有機粉末の中でも、化学的安定性の点で、ポリテトラフルオロエチレン粉末が好ましい。

50

【 0 0 7 0 】

フィラーとしての無機粉末としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、

金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等の無機物からなる粉末が挙げられ、具体的に例示すると、アルミナ、シリカ、二酸化チタン、または炭酸カルシウム等からなる粉末が挙げられる。無機粉末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの無機粉末の中でも、化学的安定性の点で、アルミナ粉末が好ましい。フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子であることがより好ましく、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子であり、かつその一部または全部が略球状のアルミナ粒子であることがさらにより好ましい。

【0071】

耐熱多孔層におけるフィラーの含有量は、フィラーの材質の比重にもよるが、例えば、フィラーを構成する粒子のすべてがアルミナ粒子である場合には、耐熱多孔層の総重量を100としたとき、フィラーの重量は、通常20～95重量部、好ましくは30～90重量部である。これらの範囲は、フィラーの材質の比重に依存して適宜設定できる。

10

【0072】

(多孔質フィルム)

積層多孔質フィルムにおいて、多孔質フィルムは、熱可塑性樹脂を含有する。この多孔質フィルムの厚みは、通常3～30μmであり、さらに好ましくは3～20μmである。多孔質フィルムは、上記耐熱多孔層と同様に、微細孔を有し、その孔のサイズは通常3μm以下、好ましくは1μm以下である。多孔質フィルムの空孔率は、通常30～80体積%、好ましくは40～70体積%である。非水電解質二次電池において、通常の使用温度を越えた場合には、多孔質フィルムは、それを構成する熱可塑性樹脂の軟化により、微細孔を閉塞する役割を果たす。

20

【0073】

多孔質フィルムに含有される熱可塑性樹脂としては、80～180℃で軟化するものを挙げることができ、非水電解質二次電池における電解液に溶解しないものを選択すればよい。具体的には、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、熱可塑性ポリウレタンを挙げることができ、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。より低温で軟化してシャットダウンさせるためには、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンが好ましい。ポリエチレンとしては、具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン等のポリエチレンを挙げることができ、超高分子量ポリエチレンを挙げることができ、多孔質フィルムの突刺し強度をより高めるためには、熱可塑性樹脂は、少なくとも超高分子量ポリエチレンを含有することが好ましい。また、多孔質フィルムの製造面において、熱可塑性樹脂は、低分子量(重量平均分子量1万以下)のポリオレフィンからなるワックスを含有することが好ましい場合もある。

30

【0074】

<本発明のナトリウム二次電池 - 電解液または固体電解質>

本発明のナトリウム二次電池で用いることができる電解液において、電解質としては、 NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、低級脂肪族カルボン酸ナトリウム塩、 NaAlCl_4 などが挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用されてもよい。これらの中でもフッ素を含む NaPF_6 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 および $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。また、本発明において、電解質は、有機溶媒に溶解された状態(液状)、すなわち、非水電解液として用いることが好ましい。

40

【0075】

本発明のナトリウム二次電池で用いることができる電解液において、有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、イソプロピルメチルカーボネート、ビニレンカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,

50

3, 3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ - ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3 - メチル - 2 - オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3 - プロパンサルトンなどの含硫黄化合物；または上記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものを用いることができる。有機溶媒として、これらのうちの2種以上を混合して用いてもよい。

【0076】

非水電解液における電解質の濃度は、通常0.1～2モル/L程度であり、好ましくは0.3～1.5モル/L程度である。

10

【0077】

また、上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも1種以上を含む高分子化合物などの高分子電解質を用いることができる。また、高分子に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。また $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ などの硫化物電解質、または $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ などの硫化物を含む無機化合物電解質、 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ などのNASICON型電解質を用いると、安全性をより高めることができることがある。また、本発明の非水電解質二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

20

【実施例】

【0078】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を変更しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0079】

<製造例1>（電極活物質 C^1 の製造）

テトラフェニルカリックス[4]レゾルシナレーン（化合物（1）：PCRA）の製造例
四つ口フラスコに、窒素気流下でレゾルシノール200g、メチルアルコール1.5L、ベンズアルデヒド194gを入れ氷冷し、攪拌しながら36%塩酸36.8gを滴下した。滴下終了後65に昇温し、その後同温度で5時間保温した。得られた反応混合物に水1Lを加え、沈殿を濾取し、濾液が中性になるまで水で洗浄し、乾燥後、テトラフェニルカリックス[4]レゾルシナレーン（PCRA）294gを得た。得られたPCRAをロータリーキルン中を空気雰囲気とし、300で1時間加熱し（以上前処理工程）、次いでロータリーキルンをアルゴン雰囲気に置換して、1000で4時間加熱した。次いで、ボールミル（メノウ製ボール、28rpm、5分間）で粉碎し、電極活物質 C^1 を得た。

30

【0080】

<実施例1>（ナトリウム二次電池用電極 E^1 の製造）

電極活物質として、製造例1における C^1 、バインダーとしてポリアクリル酸ナトリウム（Wako製、重合度22,000～70,000）、溶媒として水を用いた電極合剤ペーストを作製した。該バインダーを水に溶解させたバインダー液を作製し、電極活物質 C^1 ：バインダー：水＝97：3：150（重量比）の組成となるように秤量し、ディスペーマット（VMA-GETZMANN社製）を用い攪拌、混合することで、電極合剤ペーストを得た。回転羽の回転条件は、2,000rpm、5分間とした。得られた電極合剤ペーストを、銅箔にドクターブレードを用いて塗工し、60で2時間乾燥後、ロールプレスを用いて、4cm幅に切断した電極を、ロールプレス（SA-602、テスター産業株式会社製）を用いて、0.5MPaで圧延することでナトリウム二次電池用電極 E^1

40

50

¹を得た。

【0081】

<実施例2> (ナトリウム二次電池用電極E²の製造)

電極活物質として、市販の炭素材料粉末(日本カーボン社製、商品名:ニカビーズ IC B - 0510)を用いた以外は、実施例1と同様の操作にて、ナトリウム二次電池用電極E²を得た。

【0082】

<実施例3> (ナトリウム二次電池用電極E³の製造)

電極活物質として、市販の炭素材料粉末(日本カーボン社製、商品名:ニカビーズ IC B - 0510)を用い、プレスをしなない以外は、実施例1と同様の操作にて、ナトリウム二次電池用電極E²を得た。

【0083】

<実施例4> (ナトリウム二次電池用電極E⁴の製造)

電極活物質として、市販の炭素材料粉末(日本カーボン社製、商品名:ニカビーズ IC B - 0510)を用い、4cm幅に切断した電極を、ロールプレス(SA-602、テスター産業株式会社製)を用いて、0.26MPaとした以外は、実施例1と同様の操作にて、ナトリウム二次電池用電極E⁴を得た。

【0084】

<実施例5> (ナトリウム二次電池用電極E⁵の製造)

電極活物質として、市販の炭素材料粉末(日本カーボン社製、商品名:ニカビーズ IC B - 0510)、バインダーとしてPVdF #1300(株式会社クレハ製)、溶媒としてNMP(リチウムバッテリーグレード、キシダ化学株式会社製)を用いた。該バインダーをNMPに溶解させたバインダー液を作製し、上記炭素材料:バインダー:NMP=90:10:100(重量比)の組成となるように秤量し、T.K.フィルミックス30-25型(プライミックス株式会社製)を用い攪拌、混合することで、電極合剤ペーストを得た。回転ホイールの回転条件は、5,000rpm、3分間とした。得られた電極合剤ペーストを、銅箔にドクターブレードを用いて塗工し、60で2時間乾燥後、2.5cm幅に切断した電極を、ロールプレス(SA-602、テスター産業株式会社製)を用いて、0.5MPaで4回圧延することでナトリウム二次電池用電極E⁵を得た。

【0085】

<実施例6> (ナトリウム二次電池用電極E⁶の製造)

炭素材料:バインダー:NMP=80:20:100(重量比)の組成となるように秤量し、プレス圧を0.025MPaとした以外は、実施例5と同様の操作にて、ナトリウム二次電池用電極E⁶を得た。

【0086】

<比較例1> (ナトリウム二次電池用電極D¹の製造)

炭素材料:バインダー:NMP=80:20:100(重量比)の組成となるように秤量した以外は、実施例5と同様の操作にて、ナトリウム二次電池用電極D¹を得た。

【0087】

電池の作製:上記電極の電池評価にはコインセルを用いた。コインセル(宝泉株式会社製)の下側パーツの窪みに、銅箔を下に向けて電極を置き、そして電解液としての1MのNaPF₆/プロピレンカーボネート、セパレータとしてのポリプロピレン多孔質フィルム(厚み20μm)、および負極としての金属ナトリウム(アルドリッチ社製)を組み合わせ、電池を作製した。なお、電池の組み立てはアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

【0088】

ナトリウム二次電池の評価、充放電条件:放電はレストポテンシャルから0.005Vまで0.05Cレート(20時間で完全放電する速度)でCC-CV(コンスタントカレント-コンスタントボルテージ:定電流-定電圧)放電を行った。充電は0.05Cレート(20時間で完全充電する速度)でCC(コンスタントカレント:定電流)充電を行い

10

20

30

40

50

、電圧 1.5 V でカットオフした。上記充放電を 1 サイクルした後は、放電負荷特性の試験として、0.005 V まで 0.1 C レートで CC (コンスタントカレント) 放電、1.5 V まで 5 C レートで CC (コンスタントカレント) 充電の充放電を行った。表 1 にナトリウム二次電池用電極 E¹ ~ E⁶、D¹ の空隙率、電極密度 (← 詳しい測定方法を記載してください。)、電極合剤厚み、それぞれの電極を用いて作製したナトリウム二次電池の放電負荷特性を示す。電極密度は、得られた電極合剤の重量、面積、厚みを計測し、電極合剤の重量を、電極合剤の体積 (面積 × 厚み) で割ることで算出した。本発明では、放電負荷特性は、炭素材料からのナトリウムイオンの脱ドーブ特性を示し、実施例 1 ~ 6 および比較例 1 では、簡易的に、5 C レート充電時の充電容量を、0.05 C レート充電時の充電容量で除算することで算出した。

10

【0089】

【表 1】

		空隙率 (%)	電極密度 (g/cm ³)	電極合剤厚み (μm)	放電負荷特性 (%)
実施例 1	前記電極 E ¹	37.3	0.99	49	84.1
実施例 2	前記電極 E ²	40.4	0.94	44	75.2
実施例 3	前記電極 E ³	48.7	0.81	58	79.3
実施例 4	前記電極 E ⁴	37.3	0.99	50	84.1
実施例 5	前記電極 E ⁵	31.4	1.11	49	74.1
実施例 6	前記電極 E ⁶	30.9	1.13	40	73.3
比較例 1	前記電極 D ¹	22.4	1.27	38	64.7

20

【0090】

表 1 より、本発明のナトリウム二次電池用電極を用いることで、ナトリウム二次電池の放電負荷特性の向上が可能であることが分かった。

【0091】

製造例 2 (積層多孔質フィルムの製造)

(1) 耐熱多孔層用塗工液の製造

NMP 4200 g に塩化カルシウム 272.7 g を溶解した後、パラフェニレンジアミン 132.9 g を添加して完全に溶解させた。得られた溶液に、テレフタル酸ジクロライド 243.3 g を徐々に添加して重合し、パラアラミドを得て、さらに NMP で希釈して、濃度 2.0 重量% のパラアラミド溶液を得た。得られたパラアラミド溶液 100 g に、第 1 のアルミナ粉末 2 g (日本アエロジル社製、アルミナ C, 平均粒子径 0.02 μm) と第 2 のアルミナ粉末 2 g (住友化学株式会社製 スミコランダム、AA03、平均粒子径 0.3 μm) とをフィラーとして計 4 g 添加して混合し、ナノマイザーで 3 回処理し、さらに 1000 メッシュの金網で濾過、減圧下で脱泡して、耐熱多孔層用スラリー状塗工液を製造した。パラアラミドおよびアルミナ粉末の合計重量に対するアルミナ粉末 (フィラー) の重量は、67 重量% であった。

30

【0092】

(2) 積層多孔質フィルムの製造および評価

多孔質フィルムとしては、ポリエチレン製多孔質フィルム (膜厚 12 μm、透気度 140 秒/100 cc、平均孔径 0.1 μm、空孔率 50%) を用いた。厚み 100 μm の PET フィルムの上に上記ポリエチレン製多孔質フィルムを固定し、テスター産業株式会社製 バークォーターにより、該多孔質フィルムの上に耐熱多孔層用スラリー状塗工液を塗工した。PET フィルム上の塗工された該多孔質フィルムを一体にしたまま、貧溶媒である水中に浸漬させ、パラアラミド多孔質膜 (耐熱多孔層) を析出させた後、溶媒を乾燥させて、PET フィルムをはがして、耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層された積層多孔質フィルムを得た。積層多孔質フィルムの厚みは 16 μm であり、パラアラミド多孔質膜 (耐熱多孔層) の厚みは 4 μm であった。積層多孔質フィルムの透気度は 180 秒/100 cc、空孔率は 50% であった。積層多孔質フィルムにおける耐熱多孔層の断面を走査型電

40

50

子顕微鏡 (SEM) により観察をしたところ、 $0.03 \sim 0.06 \mu\text{m}$ 程度の比較的小さな微細孔と $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の比較的大きな微細孔とを有することがわかった。なお、積層多孔質フィルムの評価は、以下の (A) ~ (C) のようにして行った。

【0093】

(A) 厚み測定

積層多孔質フィルムの厚み、多孔質フィルムの厚みは、JIS規格 (K7130-1992) に従い、測定した。また、耐熱多孔層の厚みとしては、積層多孔質フィルムの厚みから多孔質フィルムの厚みを差し引いた値を用いた。

(B) ガーレー法による透気度の測定

積層多孔質フィルムの透気度は、JIS P8117に基づいて、株式会社安田精機製作所製のデジタルタイマー式ガーレー式デンソメータで測定した。

10

(C) 空孔率

得られた積層多孔質フィルムのサンプルを一辺の長さ 10cm の正方形に切り取り、重量 $W(\text{g})$ と厚み $D(\text{cm})$ を測定した。サンプル中のそれぞれの層の重量 (W_i ; i は 1 から n の整数) を求め、 W_i とそれぞれの層の材質の真比重 (g/cm^3) とから、それぞれの層の体積を求めて、次式より空孔率 (体積%) を求めた。

空孔率 (体積%) = $100 \times \{ 1 - (W_1 / \text{真比重}_1 + W_2 / \text{真比重}_2 + \dots + W_n / \text{真比重}_n) / (10 \times 10 \times D) \}$

【0094】

上記実施例において、セパレータとして、製造例により得られたような積層多孔質フィルムを用いれば、熱破膜をより防ぐことのできるナトリウム二次電池を得ることができる。

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AK01 AK03 AL06 AL07 AL08 AM02 AM03 AM04 AM07
AM16 HJ04 HJ08 HJ09
5H050 AA02 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08 CB09 EA09
EA10 EA23 EA24 EA28 HA04 HA08 HA09