(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 201320452 A1
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：101135508 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 09 月 27 日
(51)Int. Cl.： *H01M4/64 (2006.01)* *H01M4/139 (2010.01)*
(30)優先權：2011/09/29 日本 JP2011-213624
(71)申請人：日本曹達股份有限公司 (日本) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：伊藤英明 ITO, HIDEAKI (JP) ；小林仁 KOBAYASHI, HITOSHI (JP) ；山下利秋 YAMASHITA, TOSHIAKI (JP) ；丸山慎一 MARUYAMA, SHINICHI (JP)
(74)代理人：閻啟泰；林景郁
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：7 共 31 頁

(54)名稱

被覆金屬鈉之電極的製造方法

METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE HAVING METAL-SODIUM COATING

(57)摘要

經過如下步驟而以金屬鈉被覆集電體：（1）於惰性氣體環境下（氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下），於集電體上塗佈含有選自由醯亞胺鹽及黏結劑構成之群中的至少一者與金屬鈉的鈉分散體，進行加熱乾燥之步驟；（2）於上述惰性氣體環境下，將表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片壓接於集電體上之步驟；（3）於減壓環境下，將金屬鈉蒸鍍於集電體上之步驟；或者（4）於上述惰性氣體環境下，將以 150~300℃對表面進行了燒成之集電體浸漬在除去生於表面之由雜質構成之覆膜後的熔融金屬鈉之步驟。

(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 201320452 A1
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：101135508 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 09 月 27 日
(51)Int. Cl.： *H01M4/64 (2006.01)* *H01M4/139 (2010.01)*
(30)優先權：2011/09/29 日本 JP2011-213624
(71)申請人：日本曹達股份有限公司 (日本) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：伊藤英明 ITO, HIDEAKI (JP) ；小林仁 KOBAYASHI, HITOSHI (JP) ；山下利秋 YAMASHITA, TOSHIAKI (JP) ；丸山慎一 MARUYAMA, SHINICHI (JP)
(74)代理人：閻啟泰；林景郁
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：7 共 31 頁

(54)名稱

被覆金屬鈉之電極的製造方法

METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE HAVING METAL-SODIUM COATING

(57)摘要

經過如下步驟而以金屬鈉被覆集電體：（1）於惰性氣體環境下（氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下），於集電體上塗佈含有選自由醯亞胺鹽及黏結劑構成之群中的至少一者與金屬鈉的鈉分散體，進行加熱乾燥之步驟；（2）於上述惰性氣體環境下，將表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片壓接於集電體上之步驟；（3）於減壓環境下，將金屬鈉蒸鍍於集電體上之步驟；或者（4）於上述惰性氣體環境下，將以 150~300℃對表面進行了燒成之集電體浸漬在除去生於表面之由雜質構成之覆膜後的熔融金屬鈉之步驟。

201320452

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：101135508
※申請日：101.9.27 ※IPC分類：H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/30 (2010.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

被覆金屬鈉之電極的製造方法

METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE HAVING METAL－SODIUM COATING

二、中文發明摘要：

經過如下步驟而以金屬鈉被覆集電體：（1）於惰性氣體環境下（氧濃度為0.01%以下，露點為－10℃以下），於集電體上塗佈含有選自由醯亞胺鹽及黏結劑構成之群中的至少一者與金屬鈉的鈉分散體，進行加熱乾燥之步驟；（2）於上述惰性氣體環境下，將表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片壓接於集電體上之步驟；（3）於減壓環境下，將金屬鈉蒸鍍於集電體上之步驟；或者（4）於上述惰性氣體環境下，將以150～300℃對表面進行了燒成之集電體浸漬在除去生於表面之由雜質構成之覆膜後的熔融金屬鈉之步驟。

三、英文發明摘要：

An electrode having a metal－sodium coating is produced by conducting: （1） a step of applying a sodium－dispersion containing at least one selected from the group consisting of imide salts and binding agents and containing metal sodium on a current collector, followed by heating and

drying the resultant, in an inactive gas atmosphere (in which an oxygen concentration is 0.01% or less and a dew point is −10°C or less), (2) a step of pressure−bonding a solid metal sodium fragment on a current collector in the inactive gas atmosphere, the solid metal sodium fragment having a surface with metallic luster, (3) a step of vapor−depositing metal sodium on a current collector in a reduced−pressure atmosphere, or (4) a step of immersing a current collector having a surface calcined at 150 to 300°C in a molten metal sodium from which an outer layer formed by impurities is previously removed in the inactive gas atmosphere.

四、指定代表圖：

（一）本案指定代表圖為：無。

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種被覆金屬鈉之電極的製造方法以及於該製造方法中所使用之鈉分散組成物。

本申請案係基於2011年9月29日於日本提出申請之特願2011－213624號而主張優先權，並將其內容援用至此。

【先前技術】

鋰離子電池於行動電話、汽車、蓄電池等各種領域中之需要不斷高漲，然而，由於成為其負極材料之鋰的原料礦石分散於世界各地，因此近年來世界性之供給不安逐漸升高。相對於此，成為鈉之原料的氯化鈉富含於海水或岩鹽層中，且遍及全世界。因此，期望開發使用鈉代替鋰之鈉離子二次電池。

作為以鈉為原料之電池，鈉－硫（NaS）電池正得到實用化，但為了驅動NaS電池而需要300℃以上之溫度，僅限於特定之儲電用途，並未實用化至一般用途。又，於NaS電池中，以熔融之鈉為負極活性物質，以SUS製之網或鋼絲絨（steel wool）等為集電體而構成負極，但金屬鈉係於活性大之液體狀態下使用，因此存在如下缺點：於固體電解質破損之情形時，金屬鈉容易進入至正極室側而引起短路。

於鈉二次電池中，為了不使鈉向正極側移動，必須以與集電體之電性接合並不斷開之方式接著鈉，抑制鈉之流動。因此，例如將以於集電體之表面層狀地附著金屬鈉或

鈉化合物而具有導通之方式進行接合而成者用作鈉二次電池之負極。

作為以金屬鈉被覆支持體之表面之方法，例如已知有如下之金屬鈉被覆體的製造方法，其特徵在於使金屬鈉溶解於液體氨中，使該溶液與通氣性良好且表面積大之支持體接觸後，使氨揮散（例如參照專利文獻 1）。

此外，於鈉二次電池的製造方法中，已知有如下之負極的製造方法：於負極活性物質與聚偏二氟乙烯以 95:5 之比率混合而成者中加入適當量之 N－甲基吡咯啶酮而加以混合，獲得塗料狀漿料，於厚度為 10 μm 之銅箔之一部分上貼上遮罩膠帶，以刮刀將上述漿料塗佈於表面後，進行乾燥而形成塗膜，其次於相反側之面上亦形成同樣之塗膜，然後實施輥壓，製作寬度約 55 mm、長度約 330 mm、厚度約 230 μm 之電極而作為負極，進一步於該負極之一端壓接切為寬度為 5 mm、長度為 20 mm、厚度為 200 μm 之金屬鈉（例如參照專利文獻 2）。作為該負極的製造方法之改良方法，已知有如下之方法：將壓接金屬鈉之前的負極浸漬於在冷卻至－40℃左右之容器中所充滿的於液體氨中溶解有鈉金屬之溶液中，然後將其取出，放入至室溫之真空室內中，進行氨之除去，藉此而製造預摻有鈉離子之負極（例如參照專利文獻 3）。

[專利文獻 1]日本特開昭 61－074641 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2010－272492 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2011－009202 號公報

【發明內容】

鈉之活性較鋰更大，容易由於空氣中之水分而去活化，而且與水分劇烈反應，因此難以使用。特別是鈉難以與銅等金屬製作合金，於將銅箔等金屬箔作為集電體之情形時，存在難以使鈉接著於集電體表面上之問題。

另外，專利文獻1及3中所記載之方法係使用液體氨，因此存在操作煩雜之問題。此外，於專利文獻2中並未記載具體之方法，而且存在根據基板之種類而未必能獲得令人滿意之積層體的問題。

本發明之目的在於提供一種製造於集電體之表面層狀且強力地附著有金屬鈉之被覆金屬鈉之電極的方法以及於該方法中所使用之鈉分散組成物。

本發明之第一態樣係關於一種被覆金屬鈉之電極的製造方法，其包含選自由下述步驟（1）～（4）構成之群中的任一步驟：

（1）於氧濃度為0.01%以下，露點為－10℃以下之惰性氣體環境下，於集電體上塗佈含有選自由醯亞胺鹽及黏結劑構成之群中的至少一者與金屬鈉的鈉分散體，進行加熱乾燥之步驟；

（2）於氧濃度為0.01%以下，露點為－10℃以下之惰性氣體環境下，將表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片壓接於集電體上之步驟；

（3）於減壓環境下，將金屬鈉蒸鍍於集電體上之步驟；以及

（4）於氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下之惰性氣體環境下，將以 150 至 300℃之溫度對表面進行了燒成的集電體浸漬在除去生於表面之由雜質構成之覆膜後的熔融金屬鈉之步驟。

上述製造方法較佳的是包含步驟（1）。

由上述步驟（1）所得之被覆金屬鈉之電極較佳的是進一步進行加壓成形。

於上述步驟（1）中所使用的上述鈉分散體較佳的是含有醯亞胺鹽與金屬鈉。

上述醯亞胺鹽較佳的是選自由雙氟磺醯基醯亞胺鈉鹽及雙氟磺醯基醯亞胺鉀鹽構成之群中的至少一者。

本發明之第二態樣係關於一種鈉分散組成物，其含有金屬鈉與醯亞胺鹽。

上述醯亞胺鹽較佳的是選自由雙氟磺醯基醯亞胺鈉鹽及雙氟磺醯基醯亞胺鉀鹽構成之群中的至少一者。

藉由使用本發明，可製造金屬鈉均勻且牢固地被覆於集電體表面上之電極。

【實施方式】

本發明人等發現：藉由抑制金屬鈉表面之氧化物等之形成，可使金屬鈉於集電體上之附著性提高。本發明係基於該知識見解進一步研究而完成者。

<被覆金屬鈉之電極的製造方法>

本發明之第一態樣係關於集電體表面被覆有金屬鈉之電極的製造方法。於本態樣的製造方法中，藉由使並不存

在氧化物等雜質之金屬鈉附著於集電體上，可以前所未有的充分強度而使金屬鈉附著於集電體上。

於本發明及本申請案說明書中，所謂惰性氣體係指可抑制金屬鈉氧化之氣體。惰性氣體例如可列舉氮氣、氦氣、氬氣等。

使反應系統內成為惰性氣體環境之方法並無特別限定，可例示：於反應系統內充分地沖洗（purge）惰性氣體之方法，或者反復進行數次用泵對反應系統內進行脫氣後，以惰性氣體恢復至常壓的操作的方法等。

惰性氣體環境下之氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下、較佳的是－40℃以下。另一方面，氧濃度之下限值為 0%，露點之下限值並無限定，為－76℃。

於本發明中，被覆金屬鈉之集電體並無特別限定，例如為未實施表面處理或者進行了加熱處理之由銅、鎳、鋁、鈦、或者不銹鋼、石墨或非晶碳等碳、或具有導電性之橡膠或樹脂構成的箔、膜、薄膜、線、纖維、板、網、布、或多孔體。該等中，上述集電體較佳的是銅箔。上述銅箔較佳的是無氧銅箔，更佳的是藉由氣體燃燒器等對表面進行加熱燒成而成之銅箔，進一步更佳的是藉由丁烷燃燒器等加熱至室溫以上且 300℃以下之溫度而進行了表面處理的銅箔。

於使用固體金屬鈉之情形時，可藉由如下步驟而製造被覆金屬鈉之電極：於氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下、較佳的是－40℃以下之惰性氣體環境下，將表面顯

示金屬光澤的固體金屬鈉片壓接於集電體上。上述表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片可藉由如下方式而獲得：於上述惰性氣體環境下，將通常形成於固體金屬鈉之表面的由雜質構成之覆膜，具體而言為由過氧化物、超氧化物、氧化物、氫氧化物、或該等之混合物等構成之覆膜（以下稱為氧化物等覆膜）切除。將如上述而製備之固體金屬鈉片於同一惰性氣體環境下立即壓接於集電體上。

於氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下之惰性氣體環境下，金屬鈉之活性得到抑制，可抑制氧化物等之生成。因此，於該環境下，可於表面形成氧化物等之覆膜之前而將顯示金屬光澤之固體金屬鈉片壓接於集電體表面。

壓接固體金屬鈉片與集電體之方法並無特別限定，例如可列舉藉以輥對兩者進行壓延之方法、或者藉由壓製機對兩者進行壓製之方法等。

壓接固體金屬鈉片與集電體時之壓力只要為能使兩者接著之力以上則並無特別限定，例如藉由於使固體金屬鈉片與集電體重疊之狀態下施加鈉粒子之表面被破壞以上之外力，可使兩者壓接。

於使用鈉蒸氣之情形時，可藉由如下步驟而製造被覆金屬鈉之電極：於減壓環境下，將金屬鈉蒸鍍於集電體上。上述減壓環境較佳的是藉由於上述惰性氣體環境下進行減壓而所得者。於此種減壓環境下，嚴密地遮斷外部氣體且降低露點，因此成為抑制固體金屬鈉之表面劣化的環境。於該環境下，對金屬鈉進行加熱，使所產生之鈉蒸氣蒸鍍

於集電體上，藉此可不夾帶雜質地使金屬鈉附著於集電體上。

使鈉蒸氣附著於集電體上之方法並無特別限定。例如可使鈉蒸氣靜電附著於集電體上，亦可噴霧鈉蒸氣而使其附著於集電體上，亦可使鈉蒸氣冷凝而附著於冷卻之集電體上，較佳的是使鈉蒸氣蒸鍍於加熱至881℃以下左右之集電體上。

於使用熔融（液體）金屬鈉之情形時，可藉由如下步驟而製造被覆金屬鈉之電極：於氧濃度為0.01%以下，露點為－10℃以下、較佳的是－40℃以下之惰性氣體環境下，將藉由燃燒器等將表面燒成為150至300℃之集電體浸漬在除去位於液體表面之氧化物等之覆膜後的熔融金屬鈉。藉由預先將氧化物等之覆膜自熔融金屬鈉除去，可使不含氧化物等雜質之金屬鈉附著於集電體上。

作為浸漬於熔融金屬鈉中之集電體，使用表面並未附著污垢等者，具體而言使用藉由氣體燃燒器等而於150至300℃進行了燒成的集電體。將該集電體浸漬於熔融金屬鈉中之後，拉起而直接使其固化，藉此可於集電體之表面形成薄層狀之金屬鈉層。

於上述惰性氣體環境下（氧濃度為0.01%以下，露點為－10℃以下、較佳的是－40℃以下），將含有選自由醯亞胺鹽及黏結劑構成之群中的至少一者與金屬鈉之鈉分散體塗佈於集電體上，進行加熱乾燥（較佳的是於減壓下加熱乾燥），藉此可製造被覆金屬鈉之電極。上述鈉分散體例

如可採取如下之形態：分散（均勻地懸浮）有金屬鈉粒子之乳液或懸浮液之形態，或者沈降性之分散液之形態。

上述鈉分散體較佳的是不含氧化物等雜質者。因此，上述金屬鈉可較佳地使用於上述惰性氣體環境下，自固體金屬鈉切取之整個表面顯示金屬光澤之金屬片或熔融之金屬鈉。

上述醯亞胺鹽較佳的是使用選自由雙氟磺醯基醯亞胺鈉鹽及雙氟磺醯基醯亞胺鉀鹽構成之群中的至少一者。

於上述鈉分散體含有醯亞胺鹽之情形時，金屬鈉粒子之表面被醯亞胺鹽塗佈，因此可進一步抑制金屬鈉粒子之表面之氧化物等之形成而較佳。

作為黏結劑，例如可自於製作鈉二次電池或鋰二次電池之電極時與電極活性物質一同被使用之黏結劑中適宜選擇而使用。

具體而言，黏結劑例如可列舉（甲基）丙烯酸系樹脂、（甲基）丙烯醯胺系樹脂、苯乙烯系樹脂、聚丁二烯樹脂、環氧樹脂、乙烯基樹脂、聚乙烯醇、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、脲樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂等。另外，亦可為澱粉、甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥基甲基纖維素、硝化纖維素等多糖類或其衍生物。又，作為黏結劑，亦可為氟化合物之聚合物，亦可為由不含氟原子之單體構成的聚合物。作為氟化合物之聚合物，例如可列舉聚偏二氟乙烯等。又，黏結劑可僅僅使用 1 種，亦可將 2 種以上混合而使用。作為本發

明中所使用之黏結劑，較佳的是（甲基）丙烯酸系樹脂、（甲基）丙烯醯胺系樹脂、苯乙烯系樹脂、環氧樹脂、乙烯基樹脂、聚乙烯醇，更佳的是苯乙烯丁二烯系樹脂或聚丙烯酸鈉等（甲基）丙烯酸系樹脂。

亦可視需要而混合導電劑，具體而言可例示科琴黑（Ketjenblack）、碳黑、乙炔黑、天然石墨、人造石墨、碳纖維、金屬粉、金屬纖維、導電性陶瓷材料等導電材料。於本發明中，導電劑可僅僅使用 1 種，亦可將 2 種以上混合而使用。於本發明中所使用之導電劑較佳的是使用科琴黑、碳黑及乙炔黑之 1 種或將其 2 種以上混合而用。

上述鈉分散體可藉由如下方式而製備：於適當之分散介質中添加金屬鈉與選自由醯亞胺鹽及黏結劑構成之群中的至少一者而加以混合。可於一種分散介質中直接添加金屬鈉與醯亞胺鹽及／或黏結劑而製備；亦可分別個別地製備含有金屬鈉之分散體、與含有醯亞胺鹽及／或黏結劑之溶液，然後將兩者混合而製備；或者亦可分別個別地製備含有金屬鈉及醯亞胺鹽之分散體、與含有黏結劑之溶液，然後將兩者混合而製備。此處，於製備上述含有金屬鈉之分散體之情形時，較佳的是將上述表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片投入至分散介質中，然後一面加熱至鈉之熔點（97.8℃）以上一面進行混合攪拌，或者將熔融之金屬鈉添加至分散介質中而進行混合攪拌。又，於製備含有醯亞胺鹽之分散體之情形時，較佳的是一面加熱至醯亞胺鹽之熔點以上一面進行混合攪拌。又，於製備含有金屬鈉與醯亞

胺鹽之分散體之情形時，較佳的是一面加熱至鈉之熔點以上且為醯亞胺鹽之熔點以上一面進行混合攪拌。藉由如上述地製備鈉分散體，可使氧化物等之形成得到抑制的金屬鈉之粒子更均勻地分散於分散介質中，可於集電體上形成更均勻之金屬鈉覆膜。

上述混合方法並無特別限定，可使用均質器、球磨機、砂磨機、行星式混合機等通用之分散機而進行。

分散介質、醯亞胺鹽、及黏結劑較佳的是於與金屬鈉混合之前，預先除去水分等會與金屬鈉反應之混入物或雜質。作為除去之方法，具體而言可列舉：於製備含有醯亞胺鹽及／或黏結劑之溶液之後再與含有金屬鈉之分散體混合之情形時，於含有醯亞胺鹽及／或黏結劑之溶液中預先添加少量之非用以附著於集電體之金屬鈉，並預先進行脫水反應等之方法等。

作為使金屬鈉等分散之分散介質，只要為並不與金屬鈉反應之溶劑則並無特別限定。該溶劑例如較佳的是烴系溶劑，具體而言可例示碳數為 6～20 之具有流動性之鏈烷烴（paraffin）系烴、甲苯、二甲苯等芳香族系烴等。該鏈烷烴系烴可為直鏈狀之正鏈烷烴，亦可為具有分支鏈之異鏈烷烴，但更佳的是正鏈烷烴。作為分散介質，可為僅由 1 種構成者，亦可使用 2 種以上之混合物。

含有金屬鈉與醯亞胺鹽及／或黏結劑之鈉分散體中之各成分之含量，只要為將該鈉分散體塗佈於集電體表面而最終可獲得被覆金屬鈉之電極之量，則並無特別限定。例

如，於該鈉分散體中，金屬鈉之含量較佳的是 30 質量%以下、更佳的是 10 質量%以下，且較佳的是 0.5 質量%以上、更佳的是 1 質量%以上。又，於該鈉分散體中，作為黏結劑之含量，將金屬鈉之含量設為 100 質量%，則較佳的是 10 質量%以下，更佳的是 3～5 質量%。又，於該鈉分散體中，作為醯亞胺鹽之含量，將金屬鈉之含量設為 100 質量%，則較佳的是 5 質量%以下，更佳的是 0.5～2 質量%。

上述鈉分散體係於氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下、較佳的是－40℃以下之惰性氣體環境下而塗佈於集電體上。上述鈉分散體之於集電體表面上之塗佈方法並無特別限定，例如可列舉旋塗法、棒塗法、刮刀成形法、浸漬法、直接輥法等。

其後，於相同之低氧濃度及低露點之惰性氣體環境下，對塗佈有上述鈉分散體之集電體進行加熱乾燥。此處，該加熱乾燥處理藉由於減壓環境下進行而嚴密地遮斷外部氣體且降低露點，因此變得可更進一步抑制氧化物等雜質之形成而較佳。藉由該加熱乾燥處理，集電體上之分散介質因蒸發而被除去，金屬鈉之微粒子或者藉由醯亞胺鹽之熔鹽（離子液體）而塗佈表面的金屬鈉之微粒子與黏結劑一同附著於集電體表面上。另外，為了自集電體表面更完全地除去有機溶劑，較佳的是藉由可溶解用作分散介質之有機溶劑的揮發性溶劑對加熱乾燥後之集電體進行清洗，然後使其乾燥。

如上述而得之被覆金屬鈉之電極可直接使用，但較佳

的是其後進一步進行加壓成形。例如，藉由壓製機等，對將鈉分散體塗佈於集電體表面之後進行乾燥而形成的被覆金屬鈉之電極進行加壓，可使由鈉分散體構成之覆膜與集電體之接合更牢固。另外，可藉由加壓而破壞附著於集電體表面之金屬鈉微粒子之表面覆膜，使金屬鈉本來之未劣化之活性表面露出。例如若藉由輥壓進行壓延等而施加壓力，則於金屬鈉之覆膜產生皸裂等裂紋。藉由使用於金屬鈉之覆膜具有裂紋之電極，可形成鈉之活性大、且有效表面積大的鈉覆膜。

<含有金屬鈉與醯亞胺鹽之鈉分散組成物>

本發明之第二態樣係關於一種含有金屬鈉與醯亞胺鹽之鈉分散組成物。本態樣之鈉分散組成物係用於提高金屬鈉於集電體上之附著性，於上述第一態樣的製造方法中使用。

上述鈉分散組成物例如可採取如下之形態：分散（均勻地懸浮）有金屬鈉粒子之乳液或懸浮液之形態，或者沈降性之分散液之形態。

作為上述金屬鈉，使用上述第一態樣中所記載者，較佳的是使用於上述惰性氣體環境下，自固體金屬鈉片之表面切去氧化物等覆膜的表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片或者熔融之金屬鈉而製備。

上述醯亞胺鹽可較佳地使用選自由雙氟磺醯基醯亞胺鈉鹽及雙氟磺醯基醯亞胺鉀鹽構成之群中的至少一者。

本發明之第二態樣之鈉分散組成物與上述第一態樣同

樣地可含有黏結劑、導電劑、及／或分散介質等，較佳的是至少含有黏結劑與分散介質。上述黏結劑、導電劑、以及分散介質可使用於上述第一態樣中所記載者。

本發明之第二態樣之鈉分散組成物可藉由以與上述第一態樣同樣之方法，將金屬鈉與醯亞胺鹽混合而製備。較佳的是於上述惰性氣體環境下，於一種分散介質中添加上述表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片或熔融之金屬鈉、與醯亞胺鹽，然後進行混合攪拌而製備上述鈉分散組成物。更佳的是將上述表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片與醯亞胺鹽投入至分散介質中，然後一面加熱至鈉之熔點(97.8℃)以上且為醯亞胺鹽之熔點以上一面進行混合攪拌而製備上述鈉分散組成物。於如上述製備之情形時，存在如下之傾向：可更加效率良好地以醯亞胺鹽被覆金屬鈉粒子之表面，因此進一步抑制金屬鈉粒子表面之氧化物等之形成，進一步提高金屬鈉於集電體上之附著均勻性。

作為上述分散介質以及上述醯亞胺鹽等除金屬鈉以外之鈉分散組成物之構成成分，與上述第一態樣同樣地較佳的是於與金屬鈉混合之前，預先將水分等會與金屬鈉反應之混入物或雜質除去。

本發明之第二態樣之鈉分散組成物中的金屬鈉之含量並無特別限制，較佳的是30質量%以下、更佳的是10質量%以下，較佳的是0.5質量%以上、更佳的是1質量%以上。至於本發明之第二態樣之鈉分散組成物中的醯亞胺鹽之含量，將金屬鈉之含量設為100質量%，則較佳的是5質量%

以下，更佳的是0.5～2質量%。

[實施例]

以下表示實施例對本發明加以更詳細地說明，但本發明之範圍並不受以下實施例任何限制。

[實施例1] 使用固體金屬鈉之積層體之製作

首先，將使熔融金屬鈉於鑄模中固化後而取出之固體金屬鈉轉移至露點為－10℃以下、氧濃度為0.01%以下之4N級之氮環境之手套箱中。於該手套箱中，用刀切除固體金屬鈉之表面，立即使用輥將保持金屬光澤之狀態的金屬鈉片壓延壓接於未進行表面處理之銅箔（使用無氧銅，下同）上而使其接合，藉此而製作金屬鈉積層體。將所得之金屬鈉積層體示於圖1中。鈉以充分之強度附著於所製作之金屬鈉積層體，並未剝離。

[比較例1]

並未於手套箱中切除金屬鈉之表面，除此以外與實施例1同樣地製作金屬鈉積層體。如圖2所示，未切除表面之金屬鈉並未與銅箔接著而產生剝離。

[實施例2] 使用熔融金屬鈉之積層體之製作

於與實施例1同樣之條件下的手套箱中，藉由加熱裝置對放入有固體金屬鈉之不銹鋼容器進行加熱而使金屬鈉熔融後，自所得之熔融金屬鈉除去生於表面之氧化物等之覆膜。將使用燃燒器而以150℃對表面進行了燒成的銅箔，浸漬於除去了表面覆膜之後的呈現金屬光澤之熔融金屬鈉中，然後立即拉起。使附著於銅箔上之金屬鈉直接固化，

製作平滑表面之金屬鈉積層體。將所得之金屬鈉積層體示於圖 3 中。鈉以充分之強度附著於所製作之金屬鈉積層體，並未剝離。

[比較例 2]

除了使用液面被氧化物等覆蓋之熔融金屬鈉以外，與實施例 2 同樣地製作金屬鈉積層體。其結果，附著於銅箔上之鈉出現不均，並未均勻地附著。

[比較例 3]

使用未對表面實施燒成處理、附著有污垢之銅箔，除此以外與實施例 2 同樣地製作金屬鈉積層體。其結果，銅箔與液體鈉之濕潤性惡化，如圖 4 所示，鈉並未均勻地附著於銅箔上。

[實施例 3] 使用金屬鈉蒸氣之積層體之製作

於與實施例 1 同樣之條件下的手套箱中，將金屬鈉與銅箔分別放入至可分開加熱之真空耐壓容器中之後，蓋上蓋，一面進行減壓一面進行加熱。於該容器中，金屬鈉蒸鍍於銅箔上，獲得金屬鈉積層體。將所得之金屬鈉積層體示於圖 5 中。鈉並未剝離地均勻地附著於所製作之金屬鈉積層體。

[實施例 4] 使用鈉分散體之積層體之製作

於與實施例 1 同樣之條件下的手套箱中，自固體金屬鈉切下表面顯示金屬光澤之金屬鈉片，將所得之金屬鈉片以金屬鈉成為 10 質量%之方式與正鏈烷烴一同放入至四口燒瓶中。一面藉由均質器對該正鏈烷烴與金屬鈉之混合物

進行攪拌一面加熱至鈉之熔點以上而使鈉分散後，冷卻至室溫而獲得灰色之鈉分散液（以下稱為分散液A）。與其分開地以苯乙烯丁二烯系樹脂9g與正鏈烷烴90g及科琴黑1g之比例進行分散、混合攪拌，藉此而製備含有黏結劑之合劑。將分散液A 10g與含有黏結劑之合劑3g加以混合，進行充分攪拌後，塗佈於銅箔上，於減壓下進行加熱乾燥而除去正鏈烷烴，結果如圖6所示，獲得均勻之鈉分散體黏結於銅箔上的鈉積層體。

[實施例5] 使用鈉分散組成物之積層體之製作

於與實施例4同樣之條件下，將鈉8g、雙氟磺醯基醯亞胺鈉鹽及雙氟磺醯基醯亞胺鉀鹽之等莫耳混合物0.4g、正鏈烷烴72g投入至四口燒瓶中，然後加熱至鈉之熔點以上且為醯亞胺鹽之熔點以上，一同進行攪拌、分散，獲得表面為黑色之分散液（以下稱為分散液B）。將實施例4之含有黏結劑之合劑0.3g與分散液B 1g加以混合而製備的鈉分散組成物塗佈於銅箔上，於減壓下進行加熱乾燥，藉此而形成如圖7所示的於銅箔表面均勻地黏結有鈉粒子而成的塗膜。如上述而得之鈉積層體中，可維持鈉之活性的有效表面積大。

[實施例6]

藉由壓製機對實施例5中所製備之鈉積層體進行壓延。其結果獲得於鈉粒子之表面存在皺裂之鈉積層體。

[產業上之可利用性]

根據本發明，藉由使用本發明可製造金屬鈉均勻且牢

固地被覆於集電體周圍之電極。

【圖式簡單說明】

圖 1 係實施例 1 中所得之積層體之影像。

圖 2 係比較例 1 中所得之積層體之影像。

圖 3 係實施例 2 中所得之積層體之影像。

圖 4 係比較例 3 中所得之積層體之影像。

圖 5 係實施例 3 中所得之積層體之影像。

圖 6 係於實施例 4 中黏結於銅箔上之鈉粒子之電子顯微鏡影像（倍率：1,000 倍）。

圖 7 係於實施例 5 中黏結於銅箔上之鈉粒子之電子顯微鏡影像（倍率：1,000 倍）。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種被覆金屬鈉之電極的製造方法，其包含選自由下述步驟（1）～（4）構成之群中的任一步驟：

（1）於氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下之惰性氣體環境下，於集電體上塗佈含有選自由醯亞胺鹽及黏結劑構成之群中的至少一者與金屬鈉的鈉分散體，進行加熱乾燥之步驟；

（2）於氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下之惰性氣體環境下，將表面顯示金屬光澤之固體金屬鈉片壓接於集電體上之步驟；

（3）於減壓環境下，將金屬鈉蒸鍍於集電體上之步驟；以及

（4）於氧濃度為 0.01%以下，露點為－10℃以下之惰性氣體環境下，將表面燒成為 150～300℃之集電體浸漬在除去生於表面之由雜質構成之覆膜後的熔融金屬鈉之步驟。

2.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其包含該步驟（1）。

3.如申請專利範圍第 2 項之製造方法，其更包含進行加壓成形之步驟。

4.如申請專利範圍第 2 或 3 項之製造方法，其中，該鈉分散體含有醯亞胺鹽與金屬鈉。

5.如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中，該醯亞胺鹽係選自由雙氟磺醯基醯亞胺鈉鹽及雙氟磺醯基醯亞胺鉀

鹽構成之群中的至少一者。

6.一種鈉分散組成物，其含有金屬鈉與醯亞胺鹽。

7.如申請專利範圍第6項之鈉分散組成物，其中，該醯亞胺鹽係選自由雙氟磺醯基醯亞胺鈉鹽及雙氟磺醯基醯亞胺鉀鹽構成之群中的至少一者。

八、圖式：

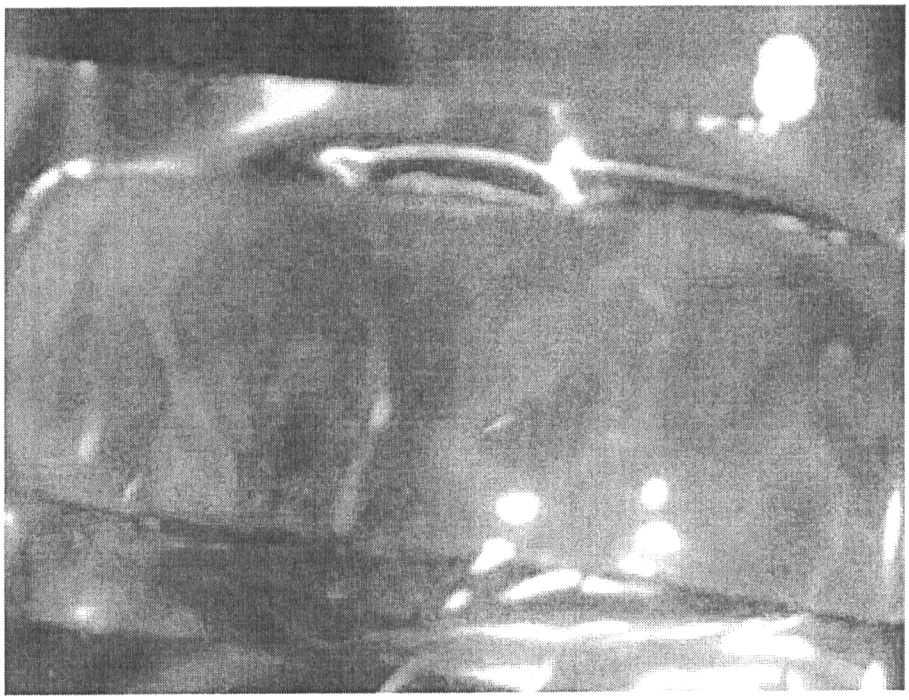


圖 1

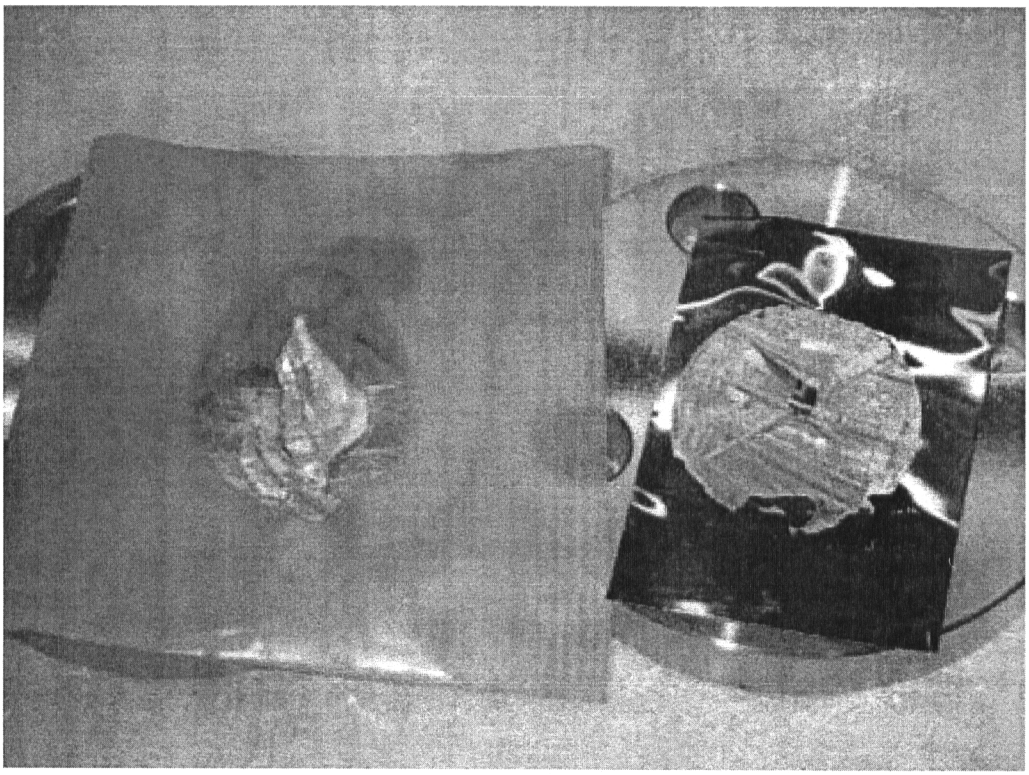


圖 2

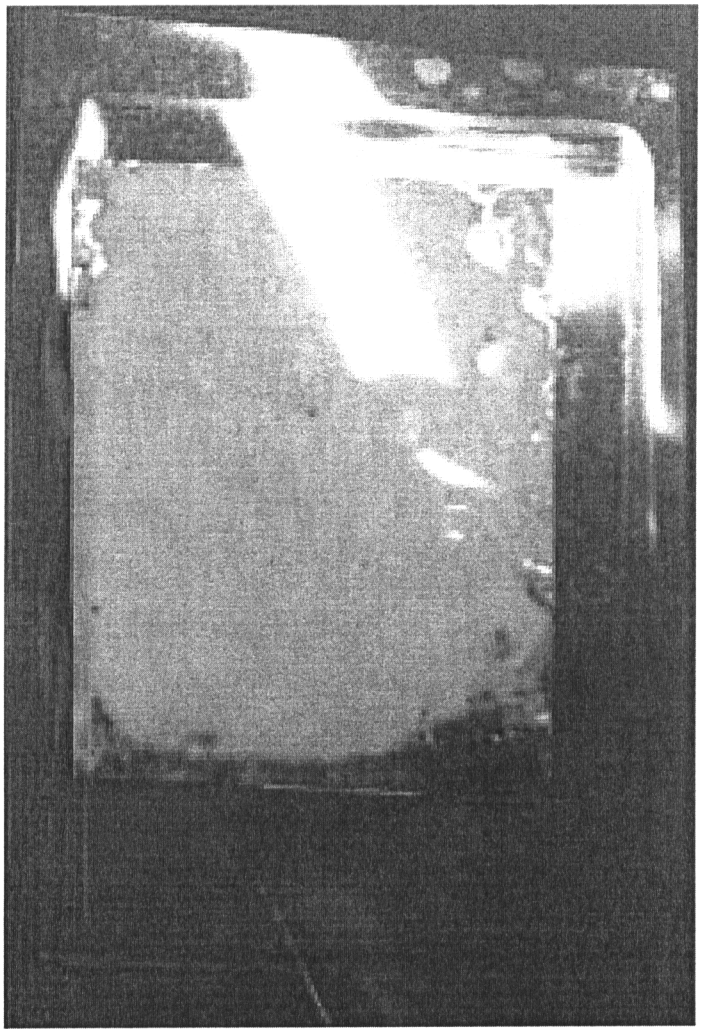


圖 3

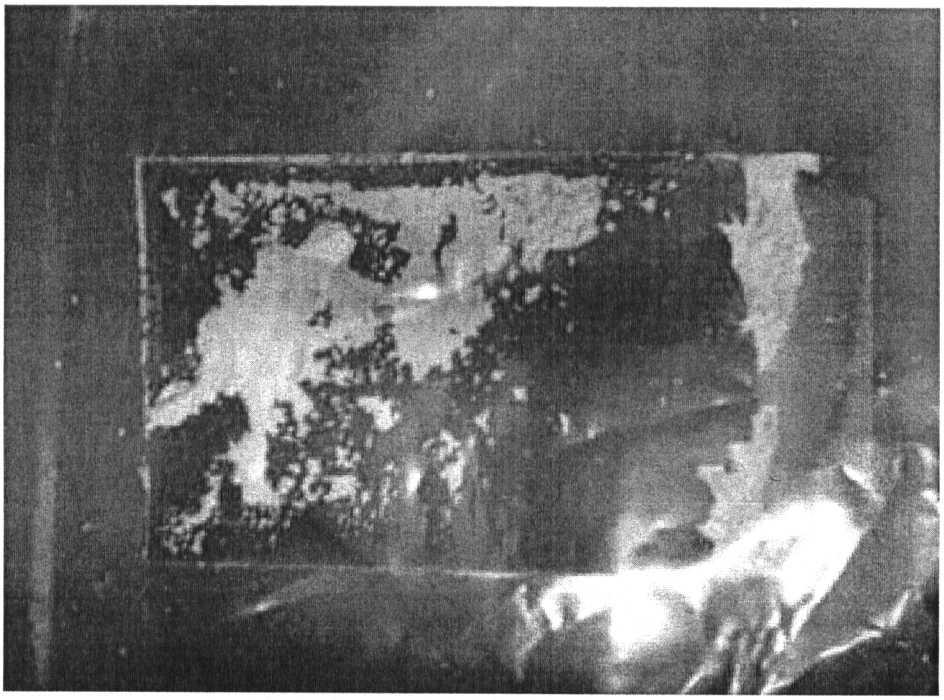


圖 4

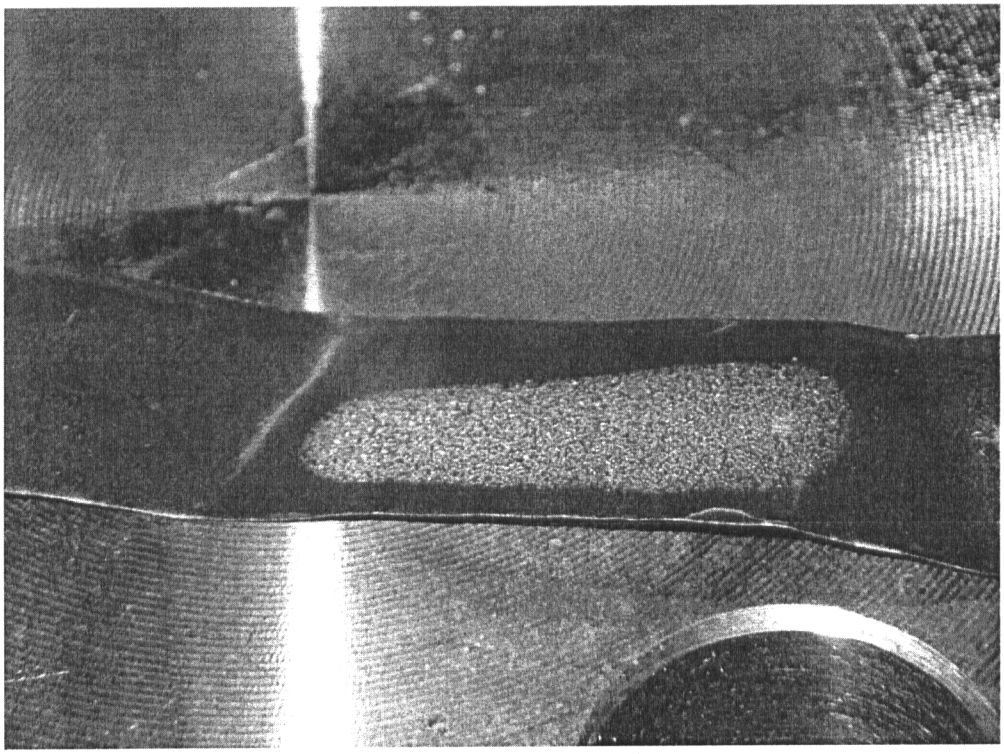


圖 5

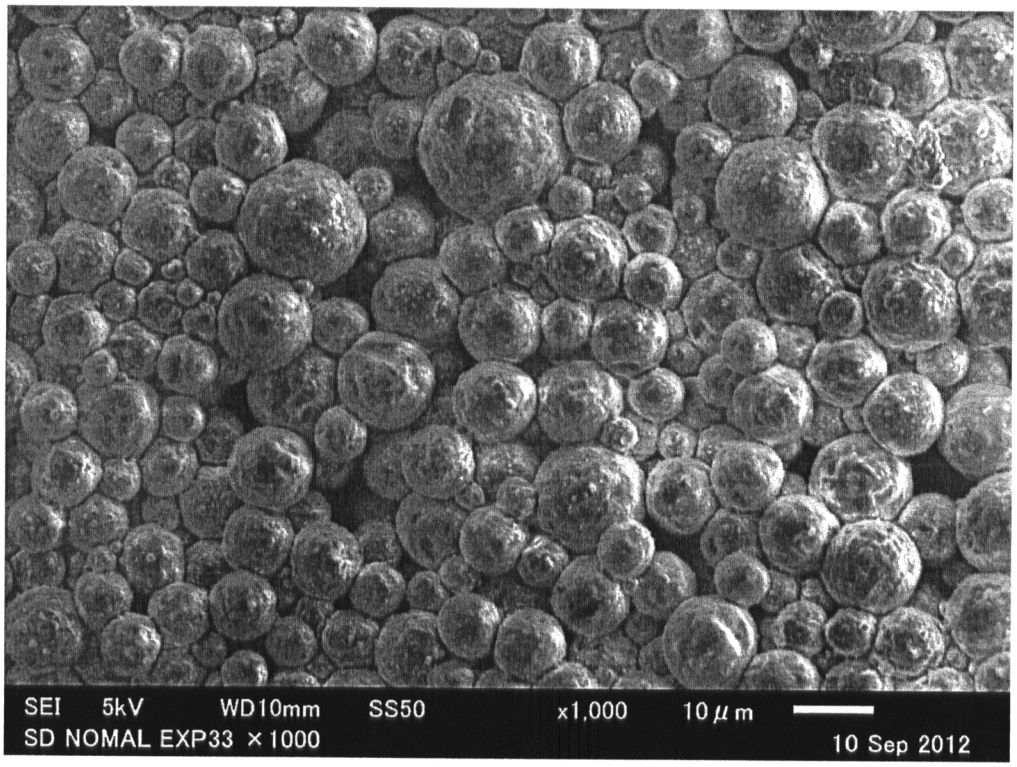

SEI 5kV WD10mm SS50 x1,000 10 μm
SD NOMAL EXP33 ×1000
10 Sep 2012

圖 6

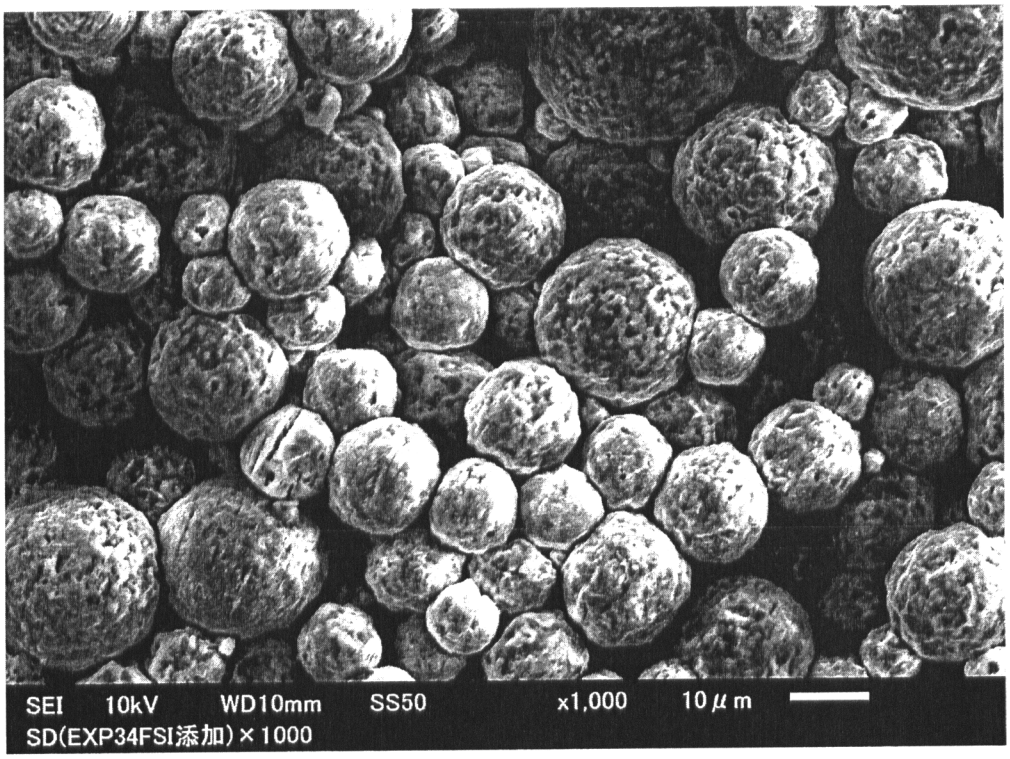


圖 7