

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月29日(29.09.2016)

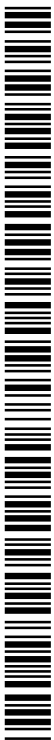


(10) 国際公開番号
WO 2016/152761 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058653
- (22) 国際出願日: 2016年3月18日(18.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-062133 2015年3月25日(25.03.2015) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野寺 徹(ONODERA, Toru); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号住友化学株式会社内 Chiba (JP). 田中 秀央(TANAKA, Hidenaka); 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 山口 滝太郎(YAMAGUCHI, Takitaro); 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番3号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/152761 A1

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE FOR SODIUM SECONDARY CELL, AND SODIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: ナトリウム二次電池用非水電解液およびナトリウム二次電池

(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolyte for a sodium secondary cell, the nonaqueous electrolyte containing a sodium salt, a compound having a sulfur-oxygen bond, and a nonaqueous solvent, the amount of the compound having the sulfur-oxygen bond being within the range of 0.05-10 mass% of the nonaqueous electrolyte. According to the present invention, a nonaqueous electrolyte for a sodium secondary cell having excellent charge-discharge cycle characteristics, and the sodium secondary cell, can be provided, and are industrially useful.

(57) 要約: 要約 ナトリウム塩と、硫黄-酸素結合を有する化合物と、非水溶媒とを含むナトリウム二次電池用非水電解液であり、硫黄-酸素結合を有する化合物の量が非水電解液に対して0.05重量%以上10重量%以下の範囲であるナトリウム二次電池用非水電解液と提供する。本発明によれば、充放電サイクル特性に優れたナトリウム二次電池用非水電解液およびナトリウム二次電池を提供することができ、工業的に有用である。

明 細 書

発明の名称：

ナトリウム二次電池用非水電解液およびナトリウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウム二次電池用非水電解液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に用いられる電解液として、非水電解液が挙げられる。NaPF₆及びプロピレンカーボネートを含む非水電解液を用いたナトリウム二次電池が報告されているおり、非水溶媒の例として環状スルホン、環状スルホン酸エステルが例示されている。しかしながら具体的にこれら溶媒を使用した電池については何らか記載はない（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-112538号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のような電解液を用いたナトリウム二次電池は、さらに高い充放電サイクル特性が求められる場合があった。本発明の目的は、充放電サイクル特性に優れたナトリウム二次電池を提供するナトリウム二次電池用電解液および該ナトリウム二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 前記目的を達成するため、ナトリウム塩と、硫黄-酸素結合を有する化合物と、非水溶媒とを含むナトリウム二次電池用非水電解液であって、前記硫黄-酸素結合を有する化合物を、前記非水電解液に対して0.05重量%以上10重量%以下の範囲で含むナトリウム二次電池用非水電解液を提供する。

発明を実施するための形態

[0006] <非水電解液>

本発明のナトリウム二次電池用非水電解液は、ナトリウム塩と、硫黄-酸素結合を有する化合物と、非水溶媒とを含むナトリウム二次電池用非水電解液であって、前記硫黄-酸素結合を有する化合物を、前記非水電解液に対して0.05重量%以上10重量%以下の範囲で含む。

[0007] 前記非水電解液は、溶液状態（ゾル状態）でもよく、流動性の乏しいゲル状態でもよい。また、ゾル状態とゲル状態とが混在していてもよい。ゲルは、化学架橋ゲル及び物理架橋ゲルからなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

[0008] <ナトリウム塩>

非水電解液に用いられるナトリウム塩としては、例えば、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaClO_4 、 $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 NaCF_3SO_3 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaBC_4O_8 、低級脂肪族カルボン酸ナトリウム塩、 NaAlCl_4 、 NaPO_2F_2 、 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ などが挙げられ、これらのうちの2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも、フッ素を含有するナトリウム塩である、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaSbF_6 、 $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 NaCF_3SO_3 および $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることがより好ましい。

[0009] 非水電解液におけるナトリウム塩は、一部が不溶な状態であってもよいし、全てが溶解していてもよい。また、非水電解液におけるナトリウム塩は、導電性の観点から、前記非水電解液1Lに対して、0.5モル以上であることが好ましく、0.7モル以上であることがより好ましく、0.8モル以上であることがさらに好ましい。また、非水電解液に対するナトリウム塩の溶解性の観点から、前記非水電解液1Lに対して、ナトリウム塩は、3.0モ

ル以下であることが好ましく、2.5モル以下であることがより好ましく、2.0モル以下であることがさらに好ましく、1.5モル以下であることが特に好ましい。

[0010] <非水溶媒>

本発明において、非水電解液に用いられる非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状炭酸エステル類；

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などの鎖状炭酸エステル類；

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、2,2,3,3-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、酢酸メチルなどのエステル類；

γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類；

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、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどのアミド類；

3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；

を用いることができる。非水溶媒として、これらのうちの2種以上を混合して用いてもよい。

[0011] 非水電解液に用いられる非水溶媒としては、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、エチレンカーボネートおよび／またはプロピレンカーボネートを含むことがより好まし

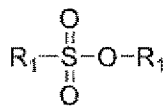
く、プロピレンカーボネートを含むことがさらに好ましい。

[0012] エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンは高誘電率非水溶媒であり、高誘電率非水溶媒を用いることで、非水電解液に含まれる硫黄-酸素結合を有する化合物の溶解性が向上する。硫黄-酸素結合を有する化合物の溶解性の観点から、高誘電率非水溶媒は、非水電解液に対して40重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上であり、さらに好ましくは60重量%以上であり、特に好ましくは70重量%以上である。また、非水電解液のセパレータへの濡れ性の観点から、高誘電率非水溶媒は非水電解液に対して90重量%以下が好ましい。

[0013] <硫黄-酸素結合を有する化合物>

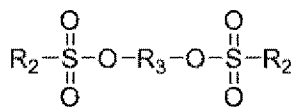
本発明の非水電解液に含まれる結合を有する化合物としては、たとえば、スルホン酸エステル化合物、スルホキシド化合物が挙げられる。発明の非水電解液に含まれる—(S=O)—結合を有する化合物は、以下の式(A)で表される化合物、式(B)で表される化合物、式(C)で表される化合物、及び式(D)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

式(A)



(式中R₁は、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基または置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基を表す。複数あるR₁は互いに同一でも互いに異なってもよい。)

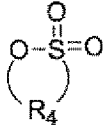
式(B)



(式中R₂は、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基または置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基を表す。R₃は、置換

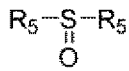
基を有していてもよい炭素数 1～10 のアルキレン基を表す。複数ある R_2 は互いに同一でも互いに異なっていてもよい。)

[0014] 式 (C)



(式中 R_4 は、置換基を有していてもよい炭素数 2～10 のアルキレン基を表す。)

[0015] 式 (D)



(式中 R_5 は、置換基を有していてもよい炭素数 1～20 のアルキル基または置換基を有していてもよい炭素数 6～20 のアリアル基を表す。複数ある R_5 は互いに同一でも互いに異なっていてもよい。)

[0016] 式 (A) において R_1 で表される炭素数 1～20 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、2-メチルペンチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が挙げられる。

[0017] 式 (A) において R_1 で表される炭素数 1～20 のアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリアル基、炭素数 6～20 のアリアルオキシ基、炭素数 2～20 のアシル基、炭素数 6～20 のアリアルスルホニル基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基が挙げられる。

[0018] 式 (A) において R_1 で表される炭素数 6～20 のアリアル基としては、例え

ば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基等が挙げられる。

[0019] 式(A)において R_1 で表される炭素数6~20のアリール基が有していてもよい置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数2~20のアシル基および炭素数6~20のアリールスルホニル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基が挙げられる。

[0020] 式(A)で表される硫黄-酸素結合を有する化合物としては、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸イソプロピル、メタンスルホン酸フェニル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸プロピル、エタンスルホン酸イソプロピル、エタンスルホン酸フェニル、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸プロピル、ベンゼンスルホン酸イソプロピル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸プロピル、p-トルエンスルホン酸イソプロピル、p-トルエンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸プロピル、トリフルオロメタンスルホン酸イソプロピル、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、4-フルオロベンゼンスルホン酸メチル、4-フルオロベンゼンスルホン酸エチル、4-フルオロベンゼンスルホン酸プロピル、4-フルオロベンゼンスルホン酸イソプロピル、4-フルオロベンゼンスルホン酸フェニル、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸メチル、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸エチル、4,2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸プロピル、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸イソプロピル、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸フェニル等が挙げられる。

[0021] 式(B)において R_2 で表される炭素数1~20のアルキル基または炭素数6

～20のアリール基としては、式(A)において R_1 で表される炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基と同様のものが挙げられる。 R_2 で表される炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基は、式(A)における R_1 と同様に置換基を有していてもよい。 R_2 で表される炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基が有していてもよい置換基としては、例えばそれぞれ式(A)において R_1 で表される炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20のアリール基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。 R_2 で表される炭素数6～20のアリール基が有していてもよい炭素数1～20のアルキル基は、フッ素原子で置換されていてもよい。複数ある R_2 は互いに同一でも互いに異なってもよい。式(B)において R_2 で表される基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、 CF_3 で置換された炭素数6～20のアリール基がより好ましい。

[0022] 式(B)において R_3 で表される炭素数1～10のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基等が挙げられる。中でも、メチレン基、エチレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

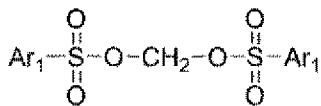
[0023] 式(B)において R_3 で表される炭素数1～10のアルキレン基が有していてもよい置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数2～20のアシル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの置換基が挙げられる。

[0024] 式(B)で表される硫黄-酸素結合を有する化合物としてはメチレンビス(メタンスルホネート)、メチレンビス(エタンスルホネート)、メチレンビス(トリフルオロメタンスルホネート)、エチレンビス(メタンスルホネート)、エチレンビス(エタンスルホネート)、エチレンビス(トリフルオロ

メタンスルホネート) 等が挙げられる。

[0025] 式 (B) で表される硫黄-酸素結合を有する化合物としては、下記の式 (E) で表される化合物であることが好ましい。

式 (E)



(式中 Ar_1 は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す。複数ある Ar_1 は互いに同一でも異なってもよい。)

[0026] 式 (E) において Ar_1 で表される炭素数 6 ~ 20 のアリール基としては、 R_2 で表される炭素数 6 ~ 20 のアリール基と同様のものが挙げられる。

[0027] 式 (E) において Ar_1 で表される炭素数 6 ~ 20 のアリール基が有していてもよい置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基、炭素数 6 ~ 20 のアリールスルホニル基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基が挙げられる。 Ar_1 で表される炭素数 6 ~ 20 のアリール基が有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基は、フッ素原子で置換されていてもよい。式 (E) において Ar_1 で表される基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリール基が好ましく、 CF_3 で置換された炭素数 6 ~ 20 のアリール基がより好ましい。

[0028] 式 (E) で表される硫黄-酸素結合を有する化合物としては、メチレンビス(ベンゼンスルホネート)、メチレンビス(4-フルオロベンゼンスルホネート)、メチレンビス(ペンタフルオロベンゼンスルホネート)、メチレンビス(4-メチルベンゼンスルホネート)、メチレンビス(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、メチレンビス(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、メチレンビス(4-メトキシベンゼンスルホネート)、メチレンビス(2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホネート)、メチレンビス(1-ナフタレンスルホネート)、メチレンビス(2-ナフタレ

ンスルホネート) 等が挙げられる。

[0029] 式 (C) において R_4 で表される炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロペン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンチレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基等が挙げられる。中でも、プロパン-1, 3-ジイル基、プロペン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基が好ましい。

[0030] 式 (C) において R_4 で表される炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基が有していてもよい置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基、炭素数 6 ~ 20 のアリールスルホニル基およびシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの置換基が挙げられる。

[0031] 式 (C) で表される硫黄-酸素結合を有する化合物としては、1, 3-プロパンスルトン、1, 3-プロペンスルトン、1, 3-ブタンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、2-フルオロ-1, 3-プロパンスルトン、パーフルオロ-1, 3-プロパンスルトン等が挙げられる。

[0032] 式 (D) において R_5 で表される炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基としては、式 (A) において R_1 で表される炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基と同様のものが挙げられる。 R_5 で表される炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基は、式 (A) における R_1 と同様に置換基を有していてもよい。式 (D) において R_5 で表される炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基が有していてもよい置換基としては、例えばそれぞれ式 (A) において R_1 で表される炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。複数ある R_5 は互いに同一でも互いに異なってもよい。

[0033] 式(D)で表される構造を有する硫黄-酸素結合を有する化合物としては、ジメチルスルホキシド、エチルメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

[0034] 本発明の非水電解液を用いれば、正極表面および／または負極表面に被膜が形成され、効率的に充放電サイクル特性を高めることができると考えられる。

[0035] 本発明の非水電解液に含まれる硫黄-酸素結合を有する化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。非水電解液における硫黄-酸素結合を有する化合物の含有量は、非水電解液総重量に対して10重量%以下である。該硫黄-酸素結合を有する化合物の含有量は、5重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましく、2重量%以下がさらに好ましく、1重量%以下が特に好ましい。また、非水電解液における硫黄-酸素結合を有する化合物の含有量は、非水電解液総重量に対して0.05重量%以上である。充放電サイクル特性を高める観点から、該硫黄-酸素結合を有する化合物の含有量は、0.08重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましく、0.2重量%以上であることがさらに好ましく、0.5重量%以上が特に好ましい。

[0036] <非水電解液の調製方法>

本発明に用いられる非水電解液は、非水溶媒、ナトリウム塩および硫黄-酸素結合を有する化合物を添加・攪拌し、溶解させることで得られる。溶解工程では、必要に応じて該非水電解液を加熱してもよい。

[0037] 前記非水電解液には、セパレータとの濡れ性を高めるために、トリオクチルフォスフェート、ジフェニルエーテル、オクタン酸エチル、パーフルオロアルキル基を有するポリオキシエチレンエーテル類等の界面活性剤の1種または2種以上を添加してもよい。界面活性剤の添加量は、好ましくは電解液総重量に対して5重量%以下であり、より好ましくは0.01~3重量%である。

[0038] <ナトリウム二次電池>

本発明に係るナトリウム二次電池は、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化合物を正極活物質として含む正極と、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブできる負極活物質を有する負極と、前記非水電解液とを有する。通常、さらにセパレータを有する。

[0039] ナトリウム二次電池は、通常、負極、セパレータおよび正極を積み重ねた積層体や、積層体を巻回または折りたたむことによって得られる電極群を、電池缶やアルミラミネートパック内に収納し、電極群に非水電解液を含浸させることによって、製造することができる。

[0040] 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。

[0041] 特に、アルミラミネートパックを用いたペーパー型、角型電池においては、形状を整える観点から、製造後に、電極面垂直方向に対してプレス等の加圧工程を経ることがある。

[0042] <正極>

本発明のナトリウム二次電池において、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ナトリウム含有化合物を正極活物質として有する。また、正極は、集電体と、集電体の上に担持された、上記正極活物質を含む正極合剤とから構成されてもよい。正極合剤は、上記正極活物質以外にも必要に応じて導電材やバインダーを含む。

[0043] <正極活物質>

本発明のナトリウム二次電池において、正極活物質は、ナトリウム含有遷移金属化合物からなり、該ナトリウム含有遷移金属化合物は、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。

[0044] 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。

すなわち、 NaFeO_2 、 NaMnO_2 、 NaNiO_2 、 NaCoO_2 、 $\text{NaN}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{NaFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{NaFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ および $\text{NaFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 等の $\text{NaM}^3_{a1}\text{O}_2$ で表される酸化物 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-a2}\text{M}^3_{a2}\text{O}_2$ で表される酸化物、 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-a2}\text{M}^3_{a2}\text{O}_{2.05}$ で表される酸化物（ M^3 は1種以上の遷移金属元素、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 \leq a2 < 1$ ）；

$\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ および $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 等の $\text{Na}_{b1}\text{M}^4_c\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ で表される酸化物（ M^4 は1種以上の遷移金属元素、 $2 \leq b1 \leq 6$ 、 $2 \leq c \leq 5$ ）；

$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ および $\text{Na}_2\text{MnFeSi}_6\text{O}_{18}$ 等の $\text{Na}_d\text{M}^5_e\text{Si}_6\text{O}_{18}$ で表される酸化物（ M^5 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 $\text{Na}_f\text{M}^6_g\text{Si}_2\text{O}_6$ で表される酸化物（ M^6 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、 $1 \leq f \leq 2$ 、 $1 \leq g \leq 2$ ）；

NaFePO_4 、 NaMnPO_4 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、 $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 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；

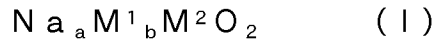
NaFeBO_4 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$ 等のホウ酸塩；

Na_3FeF_6 、 Na_2MnF_6 等の $\text{Na}_h\text{M}^7\text{F}_6$ で表されるフッ化物（ M^7 は1種以上の遷移金属元素、 $2 \leq h \leq 3$ ）；

が挙げられる。

[0045] 本発明において、正極活物質としては、前記ナトリウム含有遷移金属化合物の中でも、以下の式（1）で表される複合金属酸化物を好ましく用いるこ

とができる。以下の式（1）で表される複合金属酸化物を正極活物質として用いることで、電池の充放電容量を向上させることができる。



（ここで、 M^1 は、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba からなる群より選ばれる1種以上の元素を表し、 M^2 は、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cr 、 V 、 Ti および Ni からなる群より選ばれる1種以上の元素を表し、 a は0.5以上1.05以下の範囲の値であり、 b は0以上0.5以下の範囲の値であり、かつ $a+b$ は0.5以上1.10以下の範囲の値である。）

[0046] <導電材>

前記導電材としては、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（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック等）、繊維状炭素材料（カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、気相成長炭素繊維等）などを挙げることができる。上記炭素材料は、表面積が大きく、電極合剤中に少量添加されることにより、得られる電極内部の導電性を高め、充放電効率および大電流放電特性を向上させることも可能である。通常、正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質100重量部に対して4～20重量部であり、2種以上含有してもよい。

[0047] <バインダー>

前記正極合剤に用いられるバインダーとしては、例えば、フッ素化合物の重合体や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などが挙げられる。

[0048] 前記バインダーのガラス転移温度は $-50\sim 25^\circ\text{C}$ が好ましい。ガラス転移温度を上記範囲内とすることにより、得られる正極の柔軟性を向上させ、また、低温環境下においても十分使用可能なナトリウム二次電池を得ることができる。

[0049] 前記正極合剤に用いられるバインダーの好ましい例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエ

チレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂；

フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体等のフッ素ゴム；

ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アルカリ塩（ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸リチウム等）、ポリアクリル酸アルキル（アルキル部分の炭素数は1から20）、アクリル酸ーアクリル酸アルキル（アルキル部分の炭素数は1から20）共重合体、ポリアクリロニトリル、アクリル酸ーアクリル酸アルキルーアクリロニトリル共重合体、ポリアクリルアミド、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体水素化物等のアクリル系ポリマー；

ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アルキル（アルキル基はアルキル部分の炭素数は1から20）、メタクリル酸ーメタクリル酸アルキル共重合体等のメタクリル系ポリマー；

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキシド、ポリエーテルスルホン、エチレンオキシドープロピレンオキシド共重合体、エチレンオキシドーアルキレンオキシド共重合体等のポリエーテル系ポリマー；

ポリビニルアルコール（部分ケン化または完全ケン化）、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニルーアクリル酸アルキル（アルキル基はアルキル

部分の炭素数は1から20)共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体、エチレン-アクリロニトリル共重合体等のオレフィン系ポリマー；

アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン、アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体水素化物等のスチレン含有ポリマーが挙げられる。

特に、ハロゲン化ビニリデン由来の構造単位を有する共重合体を用いた場合、正極合剤密度の高い電極が得られやすく、電池の体積エネルギー密度が向上するため好ましい。

[0050] 前記正極合剤におけるバインダーの配合割合としては、正極合剤100重量部に対し、通常0.5~15重量部、好ましくは2~10重量部である。

[0051] <正極の製造方法>

正極は、例えば、ナトリウムイオンをドーパかつ脱ドーパ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を混練して正極合剤ペーストを作製し、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、電極を製造することができる。また、正極合剤の厚みは、通常5~500μm程度である。

[0052] 前記正極合剤ペーストに用いられる溶媒としては、例えば、有機溶媒が挙げ

られる。有機溶媒は、極性溶媒、非極性溶媒のいずれでもよい。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、N,N-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、エタノール、メタノ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、溶媒として、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が好ましい。

[0053] 前記正極合剤ペーストにおける正極合剤成分の割合、すなわち、正極合剤ペースト中の正極活物質、導電材およびバインダーの合計の割合は、得られる電極の厚み、塗布性の観点から、通常40～70重量%である。

[0054] 前記正極において、集電体としては、Al、Al合金、Ni、ステンレスなどの導電体を挙げることができ、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でAlが好ましい。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、ならびに、これらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板など）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。

[0055] <正極活物質の製造方法>

正極活物質の一例であるナトリウム含有遷移金属酸化物は、焼成により本発明に用いられるナトリウム含有遷移金属酸化物となり得る組成を有する金属含有化合物の混合物を焼成することによって製造できる。具体的には、対応する金属元素を含有する金属含有化合物を所定の組成となるように秤量し混合した後に、得られた混合物を焼成することによって製造できる。例えば、好ましい金属元素比の一つである $Na : Mn : Fe : Ni = 1 : 0.3 : 0.4 : 0.3$ で表される金属元素比を有するナトリウム含有遷移金属酸化物は、 Na_2CO_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 の各原料を、 $Na : Mn : Fe : Ni$ のモル比が $1 : 0.3 : 0.4 : 0.3$ となるように秤量し、そ

れらを混合し、得られた混合物を焼成することによって製造できる。ナトリウム含有遷移金属酸化物が M^1 （ここで、 M^1 は前記と同義）を含有するときは、混合時に、 M^1 を含有する原料を追加すればよい。

[0056] 本発明に用いられるナトリウム含有遷移金属化合物を製造するために用いることができる金属含有化合物としては、酸化物、ならびに高温で分解および／または酸化したときに酸化物になり得る化合物、例えば水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物またはシュウ酸塩を用いることができる。ナトリウム化合物としては、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、シュウ酸ナトリウムおよび炭酸ナトリウムからなる群より選ばれる1種以上の化合物を挙げることができ、これらの水和物を挙げることがもできる。取り扱い性の観点で、より好ましくは炭酸ナトリウムである。マンガン化合物としては MnO_2 が好ましく、鉄化合物としては Fe_3O_4 が好ましく、ニッケル化合物としては Ni_2O_3 が好ましい。また、これらの金属含有化合物は、水和物であってもよい。

[0057] 金属含有化合物の混合物は、例えば以下の沈殿法により金属含有化合物の前駆体を得、得られた金属含有化合物の前駆体と前記ナトリウム化合物とを混合して得ることができる。

具体的には、 M^2 （ここで、 M^2 は前記と同義）の原料として、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等の化合物を用いて、これらを水に溶解し、沈殿剤と接触させることで金属含有化合物の前駆体を含有した沈殿物を得ることができる。これらの原料の中でも、塩化物が好ましい。また、水に溶解し難い原料を用いる場合、例えば、原料として、酸化物、水酸化物、金属材料を用いる場合には、これらの原料を、塩酸、硫酸、硝酸等の酸またはこれらの水溶液に溶解させて、 M^2 を含有する水溶液を得ることもできる。

[0058] さらに、前記沈殿剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムおよび尿素からなる群より選ばれる化合物を1種以上用いることができ

、該化合物の水和物を1種以上用いてもよく、化合物と水和物とを併用してもよい。また、これらの沈殿剤を水に溶かして、水溶液で用いることが好ましい。水溶液中の沈殿剤の濃度は、0.5～10モル/L程度、好ましくは、1～8モル/L程度である。また、沈殿剤としては水酸化カリウムを用いることが好ましく、より好ましくは、これを水に溶かした水酸化カリウム水溶液である。また、水溶液の沈殿剤として、アンモニア水を挙げることもでき、これと前記化合物の水溶液とを併用してもよい。

[0059] M^2 を含有する水溶液と沈殿剤との接触方法としては、 M^2 を含有する水溶液に、沈殿剤または沈殿剤の水溶液を添加する方法、沈殿剤の水溶液に、 M^2 を含有する水溶液を添加する方法、水に、 M^2 を含有する水溶液および沈殿剤または沈殿剤の水溶液を添加する方法を挙げることができる。これらの添加時には、攪拌を伴うことが好ましい。また、上記の接触方法の中では、沈殿剤の水溶液に、 M^2 を含有する水溶液を添加する方法が、pHを一定に保ちやすく、粒径を制御しやすい点で好ましい。この場合、沈殿剤の水溶液に、 M^2 を含有する水溶液を添加していくに従い、そのpHが低下していく傾向にあるが、このpHが9以上、好ましくは10以上となるように調節しながら、 M^2 を含有する水溶液を添加することが好ましい。また、この調節は、沈殿剤の水溶液を添加することによっても行うことができる。

[0060] 上記の接触により、沈殿物を得ることができる。この沈殿物は、金属含有化合物の前駆体を含有する。

[0061] また、 M^2 を含有する水溶液と沈殿剤との接触後は、通常、スラリーとなり、これを固液分離して、沈殿物を回収する。固液分離はいかなる方法によってもよいが、操作性の観点では、ろ過などの固液分離による方法が好ましく用いられ、噴霧乾燥などの加熱をして液体分を揮発させる方法を用いてもよい。また、回収された沈殿物について、洗浄、乾燥などを行ってもよい。固液分離後に得られる沈殿物には、過剰な沈殿剤の成分が付着していることもあり、洗浄により当該成分を減らすことができる。洗浄のときに用いる洗浄液は、水を用いることが好ましく、アルコール、アセトンなどの水溶性有機

溶媒を用いてもよい。また、乾燥は、加熱乾燥によって行えばよく、送風乾燥、真空乾燥等によってもよい。加熱乾燥によって行う場合には、通常50～300℃で行い、100～200℃程度で行うのが好ましい。また、洗浄、乾燥は2回以上行ってもよい。

[0062] ナトリウム化合物と金属含有化合物の前駆体との混合方法としては、乾式混合、湿式混合のいずれによってもよいが、簡便性の観点では、乾式混合が好ましい。混合装置としては、攪拌混合機、V型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサーおよびボールミルを挙げることができる。また、焼成は、用いるナトリウム化合物の種類にもよるが、通常400～1200℃程度の温度で行えばよく、500～1000℃程度で行うのが好ましい。また、前記温度を保持する時間は、通常0.1～20時間であり、0.5～10時間であることが好ましい。前記温度までの昇温速度は、通常50～400℃/時間であり、前記温度から室温までの降温速度は、通常10～400℃/時間である。また、焼成は、大気、酸素、窒素、アルゴンまたはそれらの混合ガスの雰囲気下で行うことができるが、大気雰囲気下が好ましい。

[0063] 金属含有化合物として、フッ化物、塩化物等のハロゲン化物等を適量用いることによって、生成する複合金属酸化物の結晶性、複合金属酸化物を構成する粒子の平均粒径を制御することができる。この場合、ハロゲン化物は、反応促進剤（フラックス）としての役割を果たす場合もある。フラックスとしては、例えばNaF、MnF₃、FeF₂、NiF₂、CoF₂、NaCl、MnCl₂、FeCl₂、FeCl₃、NiCl₂、CoCl₂、NH₄ClおよびNH₄Iを挙げることができ、これらを混合物の原料（金属含有化合物）として、または、混合物に適量添加して用いることができる。また、これらのフラックスは、水和物であってもよい。

その他の金属含有化合物として、Na₂CO₃、NaHCO₃B₂O₃およびH₃BO₃を挙げることができる。

[0064] 本発明に用いられるナトリウム含有遷移金属化合物をナトリウム二次電池用正極活物質として用いる場合、上記のようにして得られるナトリウム含有

遷移金属化合物に、ボールミル、ジェットミル、振動ミル等の工業的に通常用いられる装置を用いて粉碎を行い、洗浄、分級等を行って、粒度を調節することが好ましい。また、焼成を2回以上行ってもよい。また、ナトリウム含有遷移金属化合物の粒子表面をSi、Al、Ti、Y等を含有する無機物質で被覆する等の表面処理をしてもよい。

[0065] <負極>

本発明のナトリウム二次電池で用いることができる負極としては、負極活物質を含む負極合剤を負極集電体に担持した電極、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金属またはナトリウム合金電極を用いることができる。負極活物質としては、前記のナトリウム金属またはナトリウム合金以外に、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、相間が広い天然黒鉛または人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素材料、金属、が挙げられる。炭素材料の形状としては、例えば上記相間の広い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、または微粉末の凝集体などのいずれでもよい。ここで、炭素材料は、導電材としての役割を果たす場合もある。

[0066] 炭素材料としては、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の非黒鉛化炭素材料（以下、ハードカーボンともいうことがある。）を挙げることができる。ハードカーボンとしては、X線回折法による層間距離 $d(002)$ が 0.360 nm 以上 0.395 nm 以下であり、 c 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 1.30 nm 以下であるものが好ましい。またラマン分光測定より得られる R 値(I_D/I_G)が 1.07 以上 3 以下であるものが好ましい。ここで、波長 532 nm のレーザーを照射して、ラマン分光測定を行うことにより得られるラマンスペクトル（縦軸は任意単位の散乱光強度であり、横軸はラマンシフト波数(cm^{-1})である。）において、横軸 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲および横軸 $1570\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のそれぞれに1つずつピークを有し、該スペクトルの $600\sim 174$

0 cm^{-1} の波数範囲について、2つのローレンツ関数および1つのベースライン関数を用いてフィッティングを行って得られるフィッティング関数からベースライン関数を除去して得られるフィッティングスペクトルにおいて、横軸 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲における縦軸の最大値をI D、横軸 $1570\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲における縦軸の最大値をI Gとし、I DをI Gで除して、R値(I D/I G)が得られる。

[0067] ハードカーボンとしては、例えば、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とができ、具体的には、日本カーボン社製のICB（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、例えば相間の広い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。

[0068] 負極活物質に用いられる金属の例として、スズ、鉛、シリコン、ゲルマニウム、リン、ビスマス、アンチモンなどが挙げられる。合金の例としては、上記金属からなる群から選ばれる2種以上の金属からなる合金、上記金属と遷移金属からなる群から選ばれる2種以上の金属からなる合金が挙げられ、また、Si-Zn、Cu₂Sb、La₃Ni₂Sn₇などの合金が挙げられる。これらの金属、合金は炭素材料と併用して集電体に担持されて、電極活物質として用いられる。

[0069] 負極活物質に用いられる酸化物の例としては、Li₄Ti₅O₁₂、Na₂Ti₃O₇等が挙げられる。硫化物の例としては、TiS₂、NiS₂、FeS₂、Fe₃S₄等が挙げられる。窒化物の例としては、Na₃N、Na_{2.6}Co_{0.4}N等のNa_{3-x}M_xN（但し、Mは遷移金属元素、 $0\leq x\leq 3$ ）等が挙げられる。

[0070] 負極活物質であるこれらの炭素材料、金属、酸化物、硫化物、窒化物は、併用してもよく、結晶質または非晶質のいずれでもよい。サイクル特性の観点からは、負極活物質としては、炭素材料を用いることが好ましく、ハード

カーボンを用いることがより好ましい。

[0071] これらの炭素材料、金属、酸化物、硫化物、窒化物は、主に、集電体に担持されて、電極として用いられる。

[0072] 負極合剤は、必要に応じて、バインダー、導電材を含有してもよい。バインダー、導電材としては、上記正極合剤に用いられるものと同様のものを挙げるができる。

[0073] 上記負極合剤に含まれるバインダーとしては、好ましくは、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、エチレンオキシド-アルキレンオキシド共重合体、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、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、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げるができる。より好ましくは、前記非水電解液に膨潤するものであり、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、エチレンオキシド-アルキレンオキシド共重合体、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0074] 負極合剤におけるバインダーの割合としては、負極合剤100重量部に対し、通常0.5~20重量部であり、好ましくは1~15重量部であり、さらに好ましくは2~12重量部である。

[0075] 負極合剤ペーストに用いられる溶媒としては、正極合剤ペーストに用いら

れる溶媒と同様のものが挙げられる。

[0076] 負極集電体としては、Al、Al合金、Cu、Niおよびステンレスを挙げることができ、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でAlが好ましい。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、ならびに、これらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板など）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。

[0077] <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、5~200 μ m程度が好ましく、より好ましくは5~40 μ m程度である。

[0078] 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。セパレータは、さらに好ましくは、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。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。

[0079] 前記セパレータは、前記非水電解液における高分子化合物が担持されたものを用いることもできる。該高分子化合物をセパレータに担持する方法として、該高分子化合物が溶媒に溶解した高分子溶液をセパレータに塗布、乾燥する方法が挙げられる。高分子溶液に用いられる溶媒としては、前記負極合剤ペーストに用いられる溶媒と同様のものが挙げられる。高分子溶液をセパレータに塗布する方法は特に制限されないが、例えば、負極合剤ペーストを集電体へ塗布する方法と同様の方法が挙げられる。本手法で得られるセパレータに担持される該高分子化合物の割合は、セパレータ100重量部に対し、通常20～300重量部、好ましくは50～200重量部である。

実施例

[0080] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、ナトリウム含有遷移金属化合物およびハードカーボンの各種評価並びに非水電解液の粘度測定は以下の測定により行った。

[0081] 1. ナトリウム含有遷移金属化合物およびハードカーボンの粉末X線回折測定

ナトリウム含有遷移金属化合物の粉末X線回折測定は株式会社リガク製RINT2500TTR型を用いて行った。測定は、ナトリウム含有遷移金属化合物を専用のホルダーに充填し、CuK α 線源を用いて、回折角 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の範囲にて行い、粉末X線回折図形を得た。ハードカーボンについても上記と同様の操作にて粉末X線回折図形を得た。

[0082] 2. ナトリウム含有遷移金属化合物の組成分析

粉末を塩酸に溶解させた後、誘導結合プラズマ発光分析法（SII製、S

PS3000、以下ICP-AESと呼ぶことがある。)を用いて測定した。

[0083] <製造例1> (複合金属酸化物C¹および正極CE¹の製造)

ポリプロピレン製ビーカー内で、蒸留水300mlに、水酸化カリウム44.88gを添加、攪拌し、水酸化カリウムを完全に溶解させ、水酸化カリウム水溶液(沈殿剤)を調製した。また、別のポリプロピレン製ビーカー内で、蒸留水300mlに、塩化鉄(II)四水和物21.21g、塩化ニッケル(II)六水和物19.02g、塩化マンガン(II)四水和物15.83gを添加、攪拌により溶解させ、鉄-ニッケル-マンガン含有水溶液を得た。沈殿剤を攪拌しながら、沈殿剤に鉄-ニッケル-マンガン含有水溶液を滴下することで、沈殿物が生成したスラリーを得た。次いで、該スラリーを、ろ過・蒸留水洗浄を行い、100℃で乾燥させて金属含有化合物の前駆体である沈殿物を得た。沈殿物と炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムとをモル比でFe:Na:Ca=0.4:0.99:0.01となるようにして秤量した後、メノウ乳鉢を用いて乾式混合して混合物を得た。次いで、該混合物をアルミナ製焼成容器に入れ、電気炉を用いて大気雰囲気中850℃で6時間保持して焼成を行い、室温まで冷却し、複合金属酸化物C¹を得た。複合金属酸化物C¹の粉末X線回折分析を行うと、 α -NaFeO₂型の結晶構造に帰属されることがわかった。また、ICP-AESにより、複合金属酸化物C¹の組成を分析すると、Na:Ca:Fe:Ni:Mnのモル比は0.99:0.01:0.4:0.3:0.3であった。そして、上記のようにして得られた複合金属酸化物C¹、導電材としてアセチレンブラック、バインダー溶液としてフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、溶媒としてNMPを用いて正極合剤ペーストを作製した。複合金属酸化物C¹:導電材:バインダー:NMP=90:5:5:100(重量比)の組成となるように秤量し、ディスパーマット(VMA-GETZMANN社製)を用い4,000rpm、5分間攪拌、混合することで、正極合剤ペーストを得た。得られた正極合剤ペーストを、厚さ20 μ mのアルミ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（SA-602、テスター産業株式会社製）を用いて、200kN/mの圧力で圧延することで正極CE¹を得た。

[0084] <製造例2>（炭素材料A¹および負極AE¹の製造）

日本カーボン社製のICB（商品名：ニカビーズ）を焼成炉に導入し、炉内をアルゴンガス雰囲気下とした後、アルゴンガスを毎分0.1L/g（炭素材料の重量）の割合で流通させながら、室温から毎分5℃の速度で1600℃まで昇温し、1600℃で1時間保持した後、冷却し、炭素材料A¹を得た。炭素材料A¹の粉末X線回折測定より、層間距離d（002）は0.368nmであり、c軸方向の結晶子の大きさL_cは1.17nmであることが分かった。また、ラマン分光測定より得られるR値（ID/IG）は1.41であることが分かった。炭素材料A¹、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ製、KFポリマー W#1300）、溶媒としてNMP（キシダ化学株式会社製）を用いて電極合剤ペーストを作製した。炭素材料A¹：バインダー：NMP=90：10：100（重量比）の組成となるように秤量し、ディスパーマット（VMA-GETZMANN社製）を用い2,000rpm、10分間攪拌、混合することで、負極合剤ペーストを得た。得られた負極合剤ペーストを、厚さ20μmのアルミ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（SA-602、テスター産業株式会社製）を用いて、100kN/mの圧力で圧延することで負極AE¹を得た。

[0085] <実施例1>

（非水電解液1の調製）

1.0mol/LのNaPF₆/プロピレンカーボネート溶液（キシダ化学株式会社製）に、硫黄-酸素結合を有する化合物（メチレンビス（ベンゼンスルホネート）（和光純薬工業株式会社製））を（NaPF₆/プロピレンカーボネート溶液）：メチレンビス（ベンゼンスルホ酸）=99.9：0.1の重量比となるように添加・攪拌し、溶解させることで、非水電解液1を調製し

た。なお、プロピレンカーボネート（非水溶媒）は、 NaPF_6 ／プロピレンカーボネート溶液（非水電解液）中、対して87.7重量%である。

（ナトリウム二次電池の製造）

熱可塑性樹脂を含有する耐熱性多孔質フィルムであるポリエチレン多孔質フィルム（厚み20 μm ）からなるセパレータを挟んで前述の正極CE¹と負極AE¹を積層し、得られた積層体をアルミラミネートパック内に収納し、積層体に非水電解液1を含浸させることによって、ナトリウム二次電池1を製造した。

ナトリウム二次電池の組み立てはアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。

[0086] <実施例2>（非水電解液2の調製とそれを用いたナトリウム二次電池2の製造）

1. 0mol/Lの NaPF_6 ／プロピレンカーボネート溶液（キシダ化学株式会社製）とメチレンビス（ベンゼンスルホネート）（和光純薬工業株式会社製）の重量比を99.5：0.5とした他は実施例1と同様の操作で非水電解液2を調製し、それを用いたナトリウム二次電池2を製造した。

[0087] <実施例3>（非水電解液3の調製とそれを用いたナトリウム二次電池3の製造）

1. 0mol/Lの NaPF_6 ／プロピレンカーボネート溶液（キシダ化学株式会社製）とメチレンビス（ベンゼンスルホネート）（和光純薬工業株式会社製）の重量比を99.0：1.0とした他は実施例1と同様の操作で非水電解液3を調製し、それを用いたナトリウム二次電池3を製造した。

[0088] <実施例4>（非水電解液4の調製とそれを用いたナトリウム二次電池4の製造）

メチレンビス（ベンゼンスルホネート）に換えてメチレンビス（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート）を用いた他は実施例3と同様の操作で非水電解液4を調製し、それを用いたナトリウム二次電池4を製造した。

[0089] <実施例5>（非水電解液5の調製とそれを用いたナトリウム二次電池5の

製造)

メチレンビス (ベンゼンスルホネート) に換えてメチルベンゼンスルホネートを用いた他は実施例 3 と同様の操作で非水電解液 5 を調製し、それを用いたナトリウム二次電池 5 を製造した。

[0090] <実施例 6> (非水電解液 6 の調製とそれを用いたナトリウム二次電池 6 の製造)

メチレンビス (ベンゼンスルホネート) に換えてジメチルスルホキシドを用いた他は実施例 3 と同様の操作で非水電解液 6 を調製し、それを用いたナトリウム二次電池 6 を製造した。

[0091] <比較例 1> (ナトリウム二次電池 7 の製造)

非水電解液として 1.0 mol/L の NaPF_6 / プロピレンカーボネート溶液 (キシダ化学株式会社製) のみを用いた他は実施例 1 と同様の操作でナトリウム二次電池 7 を製造した。

[0092] <充放電試験>

充放電試験の前に、ナトリウム二次電池 1 から 7 の作動を安定化させる処置 (安定化処置) を行った後、充放電サイクル試験を行った。

<安定化処置>

レストポテンシャルから 3.2 V に達するまで、0.05 C レート (20 時間で完全充電する電流値) で定電流充電を行った後、0.1 C レート (10 時間で完全充電する電流値) で 2.0 V に達するまで定電流放電する通電処置を 1 サイクル行った。さらに、3.8 V に達するまで 0.05 C レートで定電流充電を行った後、0.1 C レートで 2.0 V に達するまで定電流放電する通電処置を 1 サイクル行った。最後に、3.9 V に達するまで 0.05 C レートで定電流一定電圧充電 (0.02 C 電流値到達で充電終了) を行った後、0.1 C レートで 2.0 V に達するまで定電流放電する通電処置を 2 サイクル行った。

[0093] <充放電サイクル試験>

ナトリウム二次電池 1 から 7 を用いて、以下の条件で充放電サイクル試験を

行った。

室温下、3.9Vに達するまで0.2Cレートで定電流一定電圧充電（0.02C電流値到達で充電終了）を行った後、0.2Cレートで2.0Vに達するまで定電流放電する充放電試験を50サイクルまたは100サイクル行った。表1に、充放電サイクル試験前後での放電容量維持率（サイクル試験後0.2C放電容量／サイクル試験前0.2C放電容量×100（%））をサイクル特性として示す。

[0094] [表1]

		— (S=O) —結合を有する化合物の添加量	サイクル特性 (50サイクル)
実施例1	ナトリウム二次電池1	0.1重量%	34%
実施例2	ナトリウム二次電池2	0.5重量%	91%
実施例5	ナトリウム二次電池5	1.0重量%	96%
比較例1	ナトリウム二次電池7	—	16%

[0095] [表2]

		— (S=O) —結合を有する化合物の添加量	サイクル特性 (100サイクル)
実施例3	ナトリウム二次電池3	1.0重量%	96%
実施例4	ナトリウム二次電池4	1.0重量%	100%
実施例6	ナトリウム二次電池6	1.0重量%	100%

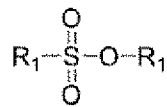
産業上の利用の可能性

[0096] 本発明によれば、充放電サイクル特性に優れたナトリウム二次電池用非水電解液およびナトリウム二次電池を提供することができ、工業的に有用である。

請求の範囲

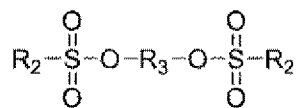
- [請求項1] ナトリウム塩と、硫黄-酸素結合を有する化合物と、非水溶媒とを含むナトリウム二次電池用非水電解液であり、硫黄-酸素結合を有する化合物の量が非水電解液に対して0.05重量%以上10重量%以下の範囲であるナトリウム二次電池用非水電解液。
- [請求項2] 非水溶媒が、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載されたナトリウム二次電池用非水電解液。
- [請求項3] 非水溶媒の量が、非水電解液に対して40重量%以上90重量%以下の範囲である請求項2に記載のナトリウム二次電池用非水電解液。
- [請求項4] 硫黄-酸素結合を有する化合物が、以下の式(A)で表される化合物、式(B)で表される化合物、式(C)で表される化合物及び式(D)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種をである請求項1から3のいずれかに記載されたナトリウム二次電池用非水電解液。

式(A)



(式中R₁は、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基または置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリール基を表す。複数あるR₁は互いに同一でも互いに異なっていてもよい。)

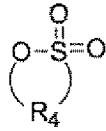
式(B)



(式中R₂は、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基または置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリール基を表す。R₃は、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルキレン

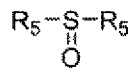
基を表す。複数ある R_2 は互いに同一でも互いに異なってもよい。
。)

式 (C)



(式中 R_4 は、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基を表す。)

式 (D)

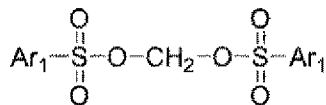


(式中 R_5 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す。複数ある R_5 は互いに同一でも互いに異なってもよい。)

[請求項5]

式 (B) で表される化合物が、以下の式 (E) で表される化合物である請求項 4 に記載のナトリウム二次電池用非水電解液。

式 (E)



(式中 $A r_1$ は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す。複数ある $A r_1$ は互いに同一でも互いに異なってもよい。)

[請求項6]

ナトリウム塩が、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含むナトリウム塩である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のナトリウム二次電池用非水電解液。

[請求項7]

ナトリウム塩が、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含むナトリウム塩である請求項 4 に記載のナトリウム二次電池用非水電解

液。

[請求項8] ナトリウム塩が、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むナトリウム塩である請求項5に記載のナトリウム二次電池用非水電解液。

[請求項9] ナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピングできる正極活物質を有する正極と、ナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピングできる負極活物質を有する負極と、請求項1から3のいずれかに記載されたナトリウム二次電池用非水電解液とを有するナトリウム二次電池。

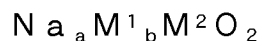
[請求項10] ナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピングできる正極活物質を有する正極と、ナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピングできる負極活物質を有する負極と、請求項4に記載されたナトリウム二次電池用非水電解液とを有するナトリウム二次電池。

[請求項11] ナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピングできる正極活物質を有する正極と、ナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピングできる負極活物質を有する負極と、請求項5に記載されたナトリウム二次電池用非水電解液とを有するナトリウム二次電池。

[請求項12] 負極が、負極活物質としてのハードカーボンと、バインダーとを有する請求項7に記載のナトリウム二次電池。

[請求項13] 前記正極が正極活物質、導電材およびバインダーを有し、該正極活物質が以下の式(1)で示される請求項7に記載のナトリウム二次電池。

式(1)

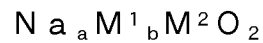


(ここで、 M^1 は、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba からなる群より選ばれる1種以上の元素を表し、 M^2 は、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cr 、 V 、 Ti および Ni からなる群より選ばれる1種以上の元素を表し、 a は0.5以上1.05以下の範囲の値であり、 b は0以上0.5以下

の範囲の値であり、かつ $a + b$ は 0.5 以上 1.10 以下の範囲の値である。)

[請求項14] 前記正極が正極活物質、導電材およびバインダーを有し、該正極活物質が以下の式 (1) で示される請求項 12 に記載のナトリウム二次電池。

式 (1)



(ここで、 M^1 は、Mg、Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる 1 種以上の元素を表し、 M^2 は、Mn、Fe、Co、Cr、V、Ti および Ni からなる群より選ばれる 1 種以上の元素を表し、 a は 0.5 以上 1.05 以下の範囲の値であり、 b は 0 以上 0.5 以下の範囲の値であり、かつ $a + b$ は 0.5 以上 1.10 以下の範囲の値である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/058653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 H01M10/0567, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M10/054, H01M10/0568, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/109889 A1 (Tokyo University of Science), 30 September 2010 (30.09.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0013] to [0057]; examples; comparative examples & US 2012/0015256 A1 claims 1 to 4; paragraphs [0014] to [0071]; examples; comparative examples & KR 10-2011-0139291 A & CN 102362386 A & JP 5800316 B2	1-14

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 June 2016 (13.06.16)	Date of mailing of the international search report 21 June 2016 (21.06.16)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/017998 A1 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraphs [0028] to [0086], [0275]; examples; comparative examples & US 2013/0143129 A1 paragraphs [0038] to [0078], [0293]; examples; comparative examples & CN 103069636 A & EP 2602855 A1 & KR 10-2013-0105811 A & JP 5861634 B2	1-14
Y	JP 2009-093839 A (Ube Industries, Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), paragraphs [0005] to [0022]; examples; comparative examples (Family: none)	1-14
P,X	JP 2016-027028 A (Central Glass Co., Ltd.), 18 February 2016 (18.02.2016), examples 63 to 65, 71 to 73, 901, 903 & WO 2016/002774 A1	1-3,6,9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/054(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/587, H01M10/054, H01M10/0568, H01M10/0569

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/109889 A1 (学校法人東京理科大学) 2010.09.30, 請求項 1-4, 段落[0013]-[0057], 実施例, 比較例 & US 2012/0015256 A1, 請求項 1-4, 段落[0014]-[0071], 実施例, 比較例 & KR 10-2011-0139291 A & CN 102362386 A & JP 5800316 B2	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13.06.2016	国際調査報告の発送日 21.06.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮田 透 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

4 8 6 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2012/017998 A1 (和光純薬工業株式会社) 2012. 02. 09, 段落[0028]-[0086], [0275], 実施例, 比較例 & US 2013/0143129 A1, 段落[0038]-[0078], [0293], 実施例, 比較例 & CN 103069636 A & EP 2602855 A1 & KR 10-2013-0105811 A & JP 5861634 B2	1-14
Y	JP 2009-093839 A (宇部興産株式会社) 2009. 04. 30, 段落[0005]-[0022], 実施例, 比較例 (ファミリーなし)	1-14
P, X	JP 2016-027028 A (セントラル硝子株式会社) 2016. 02. 18, 実施例 63-65, 71-73, 901, 903 & WO 2016/002774 A1	1-3, 6, 9