

(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  
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157125 A1

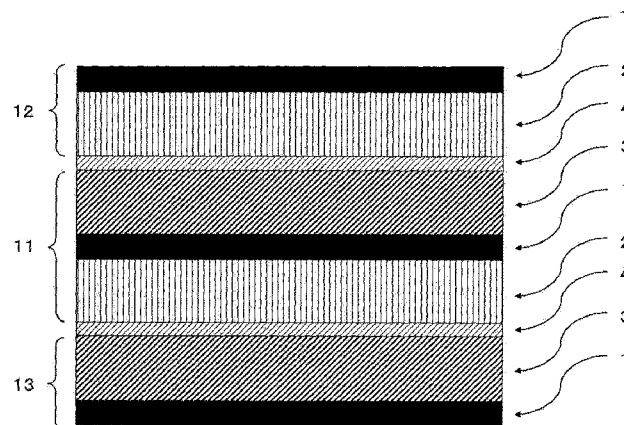
- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)  
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058155
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 18 日(18.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-071649 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) 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 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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). 中根 堅次(NAKANE, Kenji); 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号住友化学株式会社内 Tokyo (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 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: SODIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ナトリウム二次電池

[図 1]



(57) Abstract: A sodium secondary battery which comprises: a layer that contains a positive electrode active material that can be doped and undoped with sodium ions; a layer that contains a negative electrode active material that can be doped and undoped with sodium ions; an electrolyte that is capable of conducting sodium ions; and a collector. This sodium secondary battery comprises at least one collector that has such a structure wherein the layer that contains a positive electrode active material is laminated on one surface of the collector and the layer that contains a negative electrode active material is laminated on the other surface. In this sodium secondary battery, the electrolyte is composed of a solid electrolyte. Consequently, this sodium secondary battery has a simple battery structure.

(57) 要約: ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブできる正極活物質を含む層と、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含む層と、ナトリウムイオンを伝導できる電解質と、集電体とを有するナトリウム二次電池であって、前記集電体の一方の面上に前記正極活物質を含む層が積層され、他方の面上に前記負極活物質を含む層が積層された構造を有する集電体を少なくとも一つ有し、前記電解質が固体電解質であるナトリウム二次電池とすることにより、電池構造が単純なナトリウム二次電池が提供できる。

WO 2014/157125 A1

**WO 2014/157125 A1**



---

(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))

## 明細書

[発明の名称]

ナトリウム二次電池

[技術分野]

5 [0001]

本発明は、ナトリウム二次電池に関するものである。

[背景技術]

[0002]

近年、二次電池の研究開発が盛んに行われており、中でも、安価な材料であるナトリウムイオンを伝導イオンとして用いるナトリウム二次電池が注目を浴びている。

[0003]

従来のナトリウム二次電池は、一枚の集電体の両面に正極活物質を含む層を積層させた構造単位と、一枚の集電体の両面に負極活物質を含む層を積層させた構造単位との間に、セパレータを介して積層させた構造を有するナトリウム二次電池であった（特開2010-225525公報）。

[発明が解決しようとする課題]

[0004]

しかしながら、上記のナトリウム二次電池は、全ての集電体に、外部に電流を取り出す集電端子が必要なため、電池構造が複雑であった。

20 [0005]

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、電池構造が単純な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]

[0006]

25 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ね、本発明に至った。

[0007]

すなわち、本発明は、ナトリウムイオンをドーブかつ脱ドーブできる正極活物質を含む層と、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含む層と、ナトリウムイオンを伝導できる電解質と、集電体とを有するナトリウム二次電池で

あって、一枚の前記集電体の一方の面上に前記正極活物質を含む層が積層され、他方の面上に前記負極活物質を含む層が積層された集電体を少なくとも一つ有し、前記電解質が固体電解質であるナトリウム二次電池を提供する。

[発明の効果]

5 [0008]

本発明によれば、電池構造が単純なナトリウム二次電池を提供することができる。ナトリウム二次電池は、安価な材料により構成することができるため、工業的に極めて有用である。

[図面の簡単な説明]

10 [0009]

[図1]本実施形態のナトリウム二次電池の一例を示す模式図である。

[図2]実施例における、ナトリウム二次電池製造過程のバイポーラ電極シートを示す模式図である。

[図3]実施例で得られるナトリウム二次電池を示す模式図である。

15 [発明を実施するための形態]

本実施形態の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できる正極活物質を含む層と、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含む層と、ナトリウムイオンを伝導できる電解質と、集電体とを有するナトリウム二次電池であって、一枚の前記集電体の一方の面上に前記正極活物質を含む層が積層され、他方の面上に前記負極活物質を含む層が積層された集電体を少なくとも一つ有し、前記電解質が固体電解質である。

[0010]

集電体の一方の面上に前記正極活物質を含む層が積層され、他方の面上に前記負極活物質を含む層が積層された構造をバイポーラ電極という。

25 以下、順に説明する。

[0011]

<固体電解質>

本実施形態のナトリウム二次電池の電解質は、室温では固体で、ナトリウムイオンが伝導できる電解質である。従来、リチウム二次電池において、固体電解質はイ

オン伝導度が低すぎて、実電池として使用することは困難であったが、ナトリウム二次電池においては、十分なイオン伝導度が得られる。このような固体電解質を用いた場合、集電体の裏表でイオンの短絡が起きないため集電体の裏表の絶縁部が不要になる。また、固体電解質が室温で液体の電解液と比較して難燃性が高いため、  
5 より安全性が高いナトリウム二次電池を提供することができる。

[0012]

前記固体電解質は、有機固体電解質であっても、無機固体電解質であってもよく、これらの混合物であってもよい。正極活物質と固体電解質との界面接合および負極活物質と固体電解質との界面接合を向上させる観点から、有機固体電解質であることが好ましい。有機固体電解質は、ナトリウムイオンを含むポリマーであることが  
10 より好ましい。

[0013]

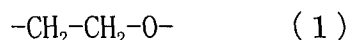
<有機固体電解質>

前記有機固体電解質は、例えば重合性モノマーと、ナトリウム塩と、必要に応じ、重合開始剤とを混合し、重合して得られる。また、重合性モノマーと、必要に応じ、重合開始剤とを混合し、重合した後に、得られた重合体と、ナトリウム塩とを溶媒に溶解して得てもよい。重合方法としては、熱重合、光重合、放射線重合などの重合方法があげられる。  
15

[0014]

20 <重合性モノマー>

上述の重合性モノマーとしては、下記式(1)で表される構造単位および下記式(2)で表される構造単位からなる群より選ばれる一種以上の構造単位を含むモノマーを用いることができる。



[0015]

上記式(1)で表される構造単位および上記式(2)で表される構造単位からなる群より選ばれる一種以上の構造単位を含むモノマーとしては、例えば、新中村化学製のNKエステルA-200、A-400、A-600、APG-100、AP

G-200、APG-400、APG-700、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMMT、AD-TMP、ATM-35E、A-TMMT、A9550、A-DPHがあげられる。

[0016]

5 <ナトリウム塩>

ナトリウム塩としては、例えば、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaCF}_3\text{CONSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ があげられる。

[0017]

10 <重合開始剤>

重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤があげられる。

[0018]

アゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルがあげられる。

[0019]

過酸化物系重合開始剤としては、イソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシバイバレート-ブチルオキシネオデカネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジエトキシパーオキシジカーボネート、ビス-(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート及び3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド

20

25 があげられる。

[0020]

<無機固体電解質>

無機固体電解質としては、市販の物を用いることができ、例えば、ナシコン型の固体電解質、硫化物系の固体電解質があげられる。

ナシコン型の固体電解質の組成としては、 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{O}_{12}$  ( $x$ は0以上、3以下) を含むことが好ましい。

硫化物系の固体電解質の組成としては、例えば $\text{Na}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ を含むことが好ましい。

#### 5 [0021]

<正極活物質を含む層>

本実施形態のナトリウム二次電池の正極活物質としては、ナトリウムのドーピングおよび脱ドーピングが可能なものを用いることができる。

#### [0022]

- 10 正極活物質としては、ナトリウム金属、ナトリウム合金、ナトリウムイオンをドーピングかつ脱ドーピング可能なナトリウム無機化合物をあげることができる。正極活物質を含む層は、例えば、 $\text{Na}$ 化合物、バインダー及び導電剤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、シート状であることが好ましい。

#### [0023]

- 15  $\text{Na}$ 化合物を用いた正極活物質の製造方法としては、
- (1)  $\text{Na}$ 化合物、バインダー及び導電剤等に溶剤を添加してなる電極合剤を、集電体に、ドクターブレード法などで塗工、又は浸漬し、乾燥する方法、
  - (2)  $\text{Na}$ 化合物、バインダー及び導電剤等に溶剤を添加して混練、成形し、乾燥して得たシートを集電体表面に導電性接着剤等を介して接合した後にプレス及び
- 20 熱処理乾燥する方法、
- (3)  $\text{Na}$ 化合物、バインダー、導電剤及び液状潤滑剤等からなる混合物を集電体上に成形した後、液状潤滑剤を除去し、次いで、得られたシート状の成形物を一軸又は多軸方向に延伸処理する方法

- などがあげられる。正極活物質を含む層がシート状である場合、その厚みは、5
- 25  $\sim 500\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

#### [0024]

$\text{Na}$ 化合物としては、

$\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{NaMnO}_2$ 、 $\text{NaNiO}_2$ および $\text{NaCoO}_2$ 等の $\text{NaM}^1_a\text{O}_2$ で表される酸化物、 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$ で表される酸化物、

$\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_{2.05}$ で表される酸化物 ( $\text{M}^1$ は1種以上の遷移金属元素、 $0 \leq a < 1$ ) ;

$\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 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 ( $\text{M}^2$ 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 ( $\text{M}^3$ は1種以上の遷移金属元素、 $3 \leq d \leq 6$ 、 $1 \leq e \leq 2$ ) ;

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

$\text{NaFePO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸塩 ;  $\text{NaFeBO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$ 等のホウ酸塩 ;

$\text{Na}_3\text{FeF}_6$ および $\text{Na}_2\text{MnF}_6$ 等の $\text{Na}_h\text{M}^5\text{F}_6$ で表されるフッ化物 ( $\text{M}^5$ は1種以上の遷移金属元素、 $2 \leq h \leq 3$ ) ;  
等があげられる。

[0025]

正極活物質を含む層において、上記の $\text{Na}$ 化合物の中では、 $\text{Fe}$ を含有する化合物を好ましく用いることができる。 $\text{Fe}$ を含有する化合物を使用することは、資源量が豊富で安価な材料により二次電池を構成する観点でも、非常に重要なことである。

[0026]

正極活物質の表面には、さらに、バッファ層が有することが好ましい。バッファ層を有することで、電位勾配を持たせることが可能となり充放電がスムーズにできる。

[0027]

正極活物質を含む層に用いられる導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなど、各種炭素材料をあげることができる。また、負極活物質に用いられる炭素材料を、正極活物質を含む層における導電剤として、用いてもよい。

## [0028]

正極活物質を含む層を担持する集電体としては、  
ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金又はステンレス等の金属；

- 5 炭素素材、活性炭繊維、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛又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；

ゴム又はスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）など樹脂に導電剤を分散させた導電性フィルム  
などがあげられる。

- 10 これらの中でも、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどが好ましく、薄膜に加工しやすく、安価であると観点から、アルミニウム、アルミニウム合金が好ましい。

## [0029]

- 15 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、ラス状もしくはパンチングメタル状であるもの、またはこれらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板など）等があげられる。また、集電体の表面にエッチング処理やエンボス加工による凹凸を形成させてもよい。

## [0030]

- 20 正極活物質を含む層において、バインダー、溶剤は、後述の負極活物質を含む層に用いられるものと同様のものを用いることができる。また、上記において、導電性接着剤とは、導電剤とバインダーとの混合物のことを意味する。

## [0031]

- 25 正極活物質を含む層中のバインダーの配合量は、Na化合物を正極活物質として用いた場合、Na化合物100質量部に対し、好ましくは0.5～30質量部程度、より好ましくは2～30質量部程度であり、導電剤の配合量は、Na化合物100質量部に対し、好ましくは1～50質量部程度、より好ましくは1～30質量部程度であり、溶剤の配合量は、Na化合物100質量部に対し、好ましくは50～500質量部程度、より好ましくは100～200質量部程度である。

## [0032]

### <セパレータ>

本発明では、固体電解質を用いているのでセパレータを用いなくともよいが、重合性モノマーを固体電解質の原料として用いる場合、正極活物質を含む層と、負極活物質を含む層との距離を一定にする目的でセパレータを用いてもよい。また、固体電解質のピンホールなどによる正極活物質を含む層と、負極活物質を含む層との  
5 ショート防止の役割を果たす目的でセパレータを用いてもよい。

#### [0033]

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、多孔質膜、不織布、  
10 織布などの形態を有する材料を用いることができ、また、前記の材質を2種以上用いてセパレータとしてもよいし、前記の材料が積層されていてもよい。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あげることができる。

#### [0034]

15 セパレータの孔径は、好ましくは0.01~10 $\mu$ m程度である。セパレータの厚さは、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くした方がよく、好ましくは1~300 $\mu$ m程度、より好ましくは5~40 $\mu$ m程度である。

#### [0035]

20 セパレータは、イオン透過性との観点から、ガーレー法による透気度において、透気度が50~300秒/100ccであることが好ましく、50~200秒/100ccであることがさらに好ましい。

#### [0036]

また、セパレータの空孔率は、好ましくは30~80体積%、より好ましくは4  
25 0~70体積%である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

#### [0037]

ナトリウム二次電池においては、正極活物質を含む層と、負極活物質を含む層との間の短絡等が原因で電池内に異常電流が流れた際に、短絡箇所の電流を遮断して、

過大電流が流れることを阻止(シャットダウン)する機能を有することが好ましい。

[0038]

- 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、シャット  
ダウンは、短絡により短絡箇所のセパレータが過熱され、予め想定された(通常の)  
5 使用温度を越えた場合に、セパレータにおける多孔質フィルムが軟化または融解し  
て微細孔を閉塞することによりなされる。そして、セパレータはシャットダウンし  
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程度に耐熱性が高いことが好ましい。

[0039]

- 10 このようなセパレータとしては、例えば、耐熱材料を有する多孔質フィルム、耐  
熱多孔層と多孔質フィルムとが積層された積層フィルムなどがあげられ、該フィル  
ムをセパレータとして用いることにより、本実施形態のナトリウム二次電池の耐熱  
性をより高めることが可能となる。

[0040]

- 15 次に、耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層された積層フィルムについて、より  
具体的に説明する。

- 該積層フィルムにおいて、耐熱多孔層は、多孔質フィルムよりも耐熱性の高い層  
であり、該耐熱多孔層は、後述する無機粉末から形成されていてもよいし、耐熱樹  
脂を含有していてもよい。耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有することにより、塗工な  
20 どの容易な手法で、耐熱多孔層を形成することができる。

[0041]

- 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  
ケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドをあげ  
25 ることができ、耐熱性をより高める観点で、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、ポリエーテルイミドが好ましく、ポリアミド、ポ  
リイミド、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、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、製造面で、特に好ましいのは、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。

[0042]

また、耐熱樹脂として、ポリー4-メチルペンテン-1、環状オレフィン系重合  
5 体をあげることもできる。これらの耐熱樹脂を用いることにより、耐熱性を高める  
すなわち、熱破膜温度を高めることができる。

[0043]

上記の熱破膜温度は、耐熱樹脂の種類に依存し、使用場面、使用目的に応じ選択  
使用される。耐熱樹脂として、上記含窒素芳香族重合体を用いる場合は400℃程  
10 度に、また、ポリー4-メチルペンテン-1を用いる場合は250℃程度に、環状  
オレフィン系重合体を用いる場合は300℃程度に、それぞれ熱破膜温度をコント  
ロールすることができる。また、耐熱多孔層が、無機粉末からなる場合には、熱破  
膜温度を、例えば、500℃以上にコントロールすることも可能である。

[0044]

15 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  
ライドの縮合重合により得られるものである。なお、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異なる芳香族環上であつ  
ても、パラ位に相当する配向位でアミド結合した繰返し単位からなるアラミドもパ  
ラアラミドに含む。具体的には、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、ポリ  
20 (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  
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等のパラアラミドが例示される。

25 [0045]

前記の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。該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、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などがあげられる。該ジアミンの具体例としては、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、1，5'-ナフタレンジアミンなどがあげられる。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あげられる。

[0046]

- 10 前記の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あげられる。芳香族ジカルボン酸の具体例としてはイソフタル酸、テレフタル酸などがあげられる。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などがあげられる。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、m-キシレンジイソシアネートなどがあげられる。

[0047]

- 20 本実施形態において、ナトリウムイオン透過性をより高める意味で、耐熱多孔層の厚みは、1  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下、さらには1  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下、特に1  $\mu\text{m}$ 以上4  $\mu\text{m}$ 以下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）は好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以下である。

[0048]

- 25 また、耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有する場合には、フィラーをさらに含有することもできる。フィラーは、その材質として、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る。フィラーを構成する粒子は、その平均粒子径が、0.01  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0049]

前記有機粉末としては、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あるいは2種類以上の共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレンー6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレンーエチレン共重合体、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あげられる。該有機粉末は、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。

#### 10 [0050]

前記無機粉末としては、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あげられ、これらの中でも、導電性の低い無機物からなる粉末が好ましく用いられる。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あげられる。該無機粉末は、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。ここで、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、さらにより好ましいのは、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、その一部または全部が略球状のアルミナ粒子である実施形態である。因みに、耐熱多孔層が、無機粉末から形成される場合には、上記例示の無機粉末を用いればよく、必要に応じてバインダーと混ぜて用いればよい。

#### [0051]

耐熱多孔層が、耐熱樹脂を含有する場合のフィラーの含有量としては、フィラーの材質の比重にもよるが、例えば、耐熱多孔層の総質量を100としたとき、フィラーの質量は、好ましくは5以上95以下であり、より好ましくは20以上95以下であり、さらに好ましくは30以上90以下である。これらの範囲は、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、特に好適である。

#### [0052]

フィラーの形状については、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカー状、繊維状

等があげられ、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。略球状粒子としては、粒子のアスペクト比（粒子の長径／粒子の短径）が1以上1.5以下の範囲の値である粒子があげられる。粒子のアスペクト比は、電子顕微鏡写真により測定することができる。

5 [0053]

上述のように、耐熱多孔層は、2種以上のフィラーを含有することもできる。この場合、該2種以上のフィラーのそれぞれにつき構成する粒子の平均粒子径を測定して得られる値のうち、1番目に大きい値を $D_1$ 、2番目に大きい値を $D_2$ としたとき、 $D_2/D_1$ の値が0.15以下であることが好ましい。このことにより、積層フィルム10の耐熱多孔層の微細孔において、サイズが比較的小さな微細孔と、サイズが比較的大きな微細孔と、がバランス良く生じる。サイズが比較的小さな微細孔の構造により、積層フィルムからなるセパレータの耐熱性を高めることができ、サイズが比較的大きな微細孔の構造により、ナトリウムイオン透過性を高め、得られるナトリウム二次電池においては、高い電流レートにおいて高出力とすることができる、すなわちレート特性に優れ、好適なセパレータとすることができる。

15 [0054]

上記平均粒子径は、電子顕微鏡写真から測定される値を用いればよい。すなわち、積層フィルムにおける耐熱多孔層の表面または断面の走査型電子顕微鏡写真に撮影されている粒子（フィラー粒子）をそのサイズ別に分類して、各分類における平均20粒子径の値のうち、1番目に大きい値を $D_1$ 、2番目に大きい値を $D_2$ としたとき、 $D_2/D_1$ の値が0.15以下であればよい。平均粒子径は、上記の各分類において25個ずつ粒子を任意に抽出して、それぞれにつき粒子径（直径）を測定して、25個の粒子径の平均値を平均粒子径とする。なお、上記のフィラーを構成する粒子は、フィラーを構成する一次粒子のことを意味する。

25 [0055]

積層フィルムにおいて、多孔質フィルムは、微細孔を有し、シャットダウン機能を有することが好ましい。多孔質フィルムにおける微細孔のサイズ（直径）は好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。多孔質フィルムの空孔率は、好ましくは30～80体積%、より好ましくは40～70体積%である。ナトリウ

ム二次電池において、通常の使用温度を越えた場合には、シャットダウン機能により、多孔質フィルムの変形、軟化により、微細孔を閉塞することができる。

[0056]

本実施形態において、多孔質フィルムを構成する樹脂は、具体的には、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、熱可塑性ポリウレタン樹脂をあげることができ、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意味で、多孔質フィルムは、ポリオレフィン樹脂を含有することが好ましく、より好ましくは、ポリエチレンを含有することである。ポリエチレンとして、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あげることができ、超高分子量ポリエチレンをあげることもできる。多孔質フィルムの突刺し強度をより高める意味では、それを構成する樹脂は、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、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。

15 [0057]

また、多孔質フィルムの厚みは、好ましくは3～30 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは3～20 $\mu\text{m}$ である。また、積層フィルムの厚みとしては、好ましくは40 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、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以上1

20 以下であることが好ましい。

[0058]

次に、積層フィルムの製造の一例について説明する。

まず、多孔質フィルムの製造方法について説明する。多孔質フィルムの製造は特に限定されるものではなく、例えば特開平7-29563号公報に記載されたように、熱可塑性樹脂に可塑剤を加えてフィルム成形した後、該可塑剤を適当な溶媒で除去する方法や、特開平7-304110号公報に記載されたように、公知の方法により製造した熱可塑性樹脂からなるフィルムを用い、該フィルムの構造的に弱い非晶部分を選択的に延伸して微細孔を形成する方法があげられる。

25

[0059]

例えば、多孔質フィルムが、超高分子量ポリエチレンおよび重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂から形成されてなる場合には、製造コストの観点から、以下に示すような製造方法が好ましい。

[0060]

5 すなわち、多孔質フィルムの第1の製造方法としては、

(1) 超高分子量ポリエチレン100質量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200質量部と、無機充填剤100～400質量部とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程

(2) 前記ポリオレフィン樹脂組成物を用いてシートを成形する工程

10 (3) 工程(2)で得られたシート中から後述する無機充填剤を除去する工程

(4) 工程(3)で得られたシートを延伸して多孔質フィルムを得る工程

を含む方法があげられる。

[0061]

また、多孔質フィルムの第2の製造方法としては、

15 (1) 超高分子量ポリエチレン100質量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200質量部と、無機充填剤100～400質量部とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程

(2) 前記ポリオレフィン樹脂組成物を用いてシートを成形する工程

(3) 工程(2)で得られたシートを延伸する工程

20 (4) 工程(3)で得られた延伸シート中から、無機充填剤を除去して多孔質フィルムを得る工程

を含む方法があげられる。

[0062]

多孔質フィルムの強度およびイオン透過性の観点から、用いる無機充填剤は、平均粒子径(直径)が0.5 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.2 $\mu$ m以下であることがさらに好ましい。ここで、平均粒子径は、電子顕微鏡写真から測定される値を用いる。具体的には、該写真に撮影されている無機充填剤粒子から任意に50個抽出し、それぞれの粒子径を測定して、その平均値を用いる。

[0063]

上記無機充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸、酸化亜鉛、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウムなどがあげられる。これらの無機充填剤は酸、あるいはアルカリ  
5 溶液によりシートまたはフィルム中から除去することができる。粒子径の制御性、酸への選択的溶解性の観点から炭酸カルシウムを用いることが好ましい。

#### [0064]

上記ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂や無機充填剤等のポリオレフィン樹脂組成物を構成する材料を混合装置、例  
10 えばロール、バンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機などを用いて混合し、ポリオレフィン樹脂組成物を得る。材料を混合する際に、必要に応じて脂肪酸エステルや安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等の添加剤を添加してもよい。

#### [0065]

上記ポリオレフィン樹脂組成物からなるシートの製造方法は特に限定されるもの  
15 ではなく、インフレーション加工、カレンダー加工、Tダイ押出加工、スカイフ法等のシート成形方法により製造することができる。より膜厚精度の高いシートが得られることから、下記の方法により製造することが好ましい。

#### [0066]

ポリオレフィン樹脂組成物からなるシートの好ましい製造方法とは、ポリオレフィン樹脂組成物に含有されるポリオレフィン樹脂の融点より高い表面温度に調整され  
20 た一對の回転成形工具を用いて、ポリオレフィン樹脂組成物を圧延成形する方法である。回転成形工具の表面温度は、(融点+5)℃以上であることが好ましい。また表面温度の上限は、(融点+30)℃以下であることが好ましく、(融点+20)℃以下であることがさらに好ましい。一對の回転成形工具としては、ロールやベルト  
25 があげられる。両回転成形工具の周速度は必ずしも厳密に同一周速度である必要はなく、それらの差異が±5%以内程度であればよい。このような方法により得られるシートを用いて多孔質フィルムを製造することにより、強度やイオン透過、透気性などに優れる多孔質フィルムを得ることができる。また、前記したような方法により得られる単層のシート同士を積層したものを、多孔質フィルムの製造に使用し

てもよい。

[0067]

ポリオレフィン樹脂組成物を一對の回転成形工具により圧延成形する際には、押出機よりストランド状に吐出したポリオレフィン樹脂組成物を直接一對の回転成形工具間に導入してもよく、一旦ペレット化したポリオレフィン樹脂組成物を用いてもよい。

[0068]

ポリオレフィン樹脂組成物からなるシートまたは該シートから無機充填剤を除去したシートを延伸する際には、テンター、ロールあるいはオートグラフ等を用いることができる。透気性の面から延伸倍率は2～12倍が好ましく、より好ましくは4～10倍である。延伸温度は、好ましくはポリオレフィン樹脂の軟化点以上融点以下の温度で行われ、80～115℃で行うことがより好ましい。延伸温度が低すぎると延伸時に破膜しやすくなり、高すぎると得られるフィルムの透気性やイオン透過性が低くなることがある。また延伸後はヒートセットを行うことが好ましい。

ヒートセット温度はポリオレフィン樹脂の融点未満の温度であることが好ましい。

[0069]

本実施形態においては、前記したような方法で得られる熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムと、耐熱多孔層とを積層して、積層フィルムを得る。耐熱多孔層は多孔質フィルムの片面に設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。

[0070]

多孔質フィルムと耐熱多孔層とを積層する方法としては、耐熱多孔層と多孔質フィルムとを別々に製造してそれぞれを積層する方法、多孔質フィルムの少なくとも片面に、耐熱樹脂とフィラーとを含有する塗工液を塗工して耐熱多孔層を形成する方法等があげられるが、本実施形態において、耐熱多孔層は比較的薄い場合には、その生産性の面から後者の手法が好ましい。

[0071]

多孔質フィルムの少なくとも片面に、耐熱樹脂とフィラーとを含有する塗工液を塗布して耐熱樹脂層を形成する方法としては、具体的に以下のような工程を含む方法があげられる。

(a) 耐熱樹脂 100 質量部を含む極性有機溶媒溶液に、該耐熱樹脂 100 質量部に対しフィラーを 1～1500 質量部分散したスラリー状塗工液を調製する。

(b) 該塗工液を多孔質フィルムの少なくとも片面に塗工し、塗工膜を形成する。

(c) 加湿、溶媒除去あるいは耐熱樹脂を溶解しない溶媒への浸漬等の手段で、前記塗工膜から耐熱樹脂を析出させた後、必要に応じて乾燥する。

[0072]

塗工液は、特開 2001-316006 号公報に記載の塗工装置および特開 2001-23602 号公報に記載の方法により連続的に塗工することが好ましい。

[0073]

10      また、前記の極性有機溶媒溶液において、耐熱樹脂がパラアミドである場合には、極性有機溶媒として、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を用いることができ、具体的には、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 (NMP)、テトラメチルウレア等があげられるが、これらに限定されるものではない。

15      [0074]

耐熱樹脂としてパラアミドを用いる場合、パラアミドの溶媒への溶解性を改善する目的で、パラアミド重合時にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を添加することが好ましい。具体例としては、塩化リチウムまたは塩化カルシウムがあげられるが、これらに限定されるものではない。上記塩化物の重合系への添加量は、縮合重合で生成するアミド基 1.0 モル当たり 0.5～6.0 モルの範囲が好ましく、1.0～4.0 モルの範囲がさらに好ましい。塩化物が 0.5 モル未満では、生成するパラアミドの溶解性が不十分となる場合があり、6.0 モルを超えると実質的に塩化物の溶媒への溶解度を越えるので好ましくない場合がある。一般には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物が 2 質量%未満では、パラアミドの溶解性が不十分となる場合があり、10 質量%を越えてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物が極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒等の極性有機溶媒に溶解しない場合がある。

[0075]

また、耐熱樹脂が芳香族ポリイミドである場合には、芳香族ポリイミドを溶解さ

せる極性有機溶媒として、アミドを溶解させる溶媒として例示したもののほか、ジメチルスルホキサイド、クレゾール、および $\alpha$ -クロロフェノール等が好適に使用できる。

[0076]

- 5     フィラーを分散させてスラリー状塗工液を得る方法としては、その装置として、圧力式分散機（ゴーリンホモジナイザー、ナノマイザー）等を用いればよい。

[0077]

- 10    スラリー状塗工液を塗工する方法としては、例えばナイフ、ブレード、バー、グラビア、ダイ等の塗工方法があげられ、バー、ナイフ等の塗工が簡便であるが、工業的には、溶液が外気と接触しない構造のダイ塗工が好ましい。また、塗工は2回以上行う場合もある。この場合、上記工程（c）において耐熱樹脂を析出させた後に行うのが通常である。

[0078]

- 15    また、前記の耐熱多孔層と多孔質フィルムとを別々に製造してそれぞれを積層する場合においては、接着剤による方法、熱融着による方法等により、固定化しておくのがよい。

[0079]

<負極活物質を含む層>

- 20    本実施形態のナトリウム二次電池の負極活物質は、ナトリウムのドーブおよび脱ドーブが可能な公知の電極活物質を用いることができる。中でも、炭素材料であることが好ましく、前記炭素材料は、難黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素であることがより好ましい。

[0080]

- 25    ここで、「難黒鉛化炭素」とは、不活性雰囲気中で加熱しても黒鉛になりにくい炭素材料であり、ハードカーボンとも呼ばれる材料である。微小な黒鉛の結晶を不規則に有しており、結晶と結晶の間に数nmの大きさの空孔を有している。

[0081]

また、「易黒鉛化炭素」とは、2500℃以上の高温での加熱処理によって三次元的な積層規則性を持つ黒鉛構造が生成しやすい（黒鉛になりやすい）炭素材料で

あり、ソフトカーボンとも呼ばれる材料である。

[0082]

「難黒鉛化炭素」および「易黒鉛化炭素」は、いずれも炭素材料粉末のX線回折測定によって調べることができる002面の格子面間隔の値が、黒鉛の002面の格子面間隔の値である $3.3 \text{ \AA}$  ( $0.33 \text{ nm}$ )  $\sim 3.4 \text{ \AA}$  ( $0.34 \text{ nm}$ ) よりも大きい。すなわち「難黒鉛化炭素」および「易黒鉛化炭素」は、いずれもグラフェン構造を有する層を有しているが、各層間の間隔が $3.4 \text{ \AA}$  ( $0.34 \text{ nm}$ ) よりも大きいものとなっている。このような構造を有することにより、上記層間の隙間にナトリウムがドーピング（挿入）され、または脱ドーピング（脱離）することが可能となる。

[0083]

各層間の間隔は、易黒鉛化炭素よりも難黒鉛化炭素のほうが広い。そのため、易黒鉛化炭素よりも難黒鉛化炭素のほうが、加熱によりグラフェン構造を有する層が再配列し黒鉛が生成する反応が起こりにくく、その結果、高温環境下で容量低下を生じにくくなるため好ましい。

[0084]

なお、X線回折測定においては、Cu-K $\alpha$ 線をターゲットとした場合、 $2\theta$ が $23^\circ$ から $27^\circ$ 付近に002回折線が得られ、002面の格子面間隔を測定することができる。

[0085]

さらに、上記炭素材料は、難黒鉛化炭素であり、以下の条件1、条件2、条件3および条件4からなる群から選ばれる1つ以上の要件を満たすことが好ましい。

[0086]

[条件1]

条件1は、波長 $532 \text{ nm}$ のレーザーを用いてラマン分光測定を行い、得られるラマンスペクトルが、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の波長範囲および $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のそれぞれに1つずつピークを有し、前記ラマンスペクトルの $600 \sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ の波長範囲について、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フィッティング関数を得た

後、前記フィッティング関数からフィッティング後のベースライン関数を減じて得られるフィッティングスペクトルにおいて、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の波長範囲における散乱強度の最大値を  $I_D$ 、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の波長範囲における最大値を  $I_G$  とし、 $I_D$  を  $I_G$  で除して得られる  $R$  が、 $1.07$  以上  $3$  以下である、というものである。このような炭素材料を負極活物質として用いると、ナトリウム二次電池において、ナトリウムイオンを効率よくドープおよび脱ドープすることができる。また、このような炭素材料を負極活物質として用いたナトリウム二次電池を充放電させると、充放電を繰り返しても、放電容量が下がりにくい。

[0087]

本実施形態において、ラマンスペクトルは、顕微ラマン分光装置（日本分光株式会社製、型番  $\text{NRS-1000}$ ）を用い、照射光として波長  $532 \text{ nm}$  のレーザー、出力  $5 \text{ mW}$ 、シングル分光器、電子冷却式  $\text{CCD}$  検出器を用い、照射時間  $15$  秒、積算回数  $10$  回で測定することで得ることができる。得られるラマンスペクトルは、縦軸が任意単位の散乱光強度であり、横軸がラマンシフトの波数（単位： $\text{cm}^{-1}$ ）である。

[0088]

なお、ラマン分光測定は、負極活物質である炭素材料をそのまま測定することもできるし、炭素材料を有する負極活物質を含む層について測定してもよい。この場合、負極活物質を含む層の作製条件としては、炭素材料とポリフッ化ビニリデンとを質量比が  $85:15$  となるように秤量して、これらを  $N$ -メチル- $2$ -ピロリドン（ $\text{NMP}$ ）に分散させて、得られたスラリーを銅箔上に  $0.1 \text{ mm}$  塗布して、 $150^\circ\text{C}$  で真空乾燥する条件が推奨される。また、負極活物質を含む層についてラマン分光測定を行うときは、負極活物質である炭素材料が塗布された面に、レーザーを照射する。

[0089]

上記  $R$  は以下の (1) ～ (4) により得る。

[0090]

(1) 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、下記式 (a) を得る。

$$y = [A_1 / \{ (x - x_1)^2 + B_1^2 \}] + [A_2 / \{ (x - x_2)^2 + B_2^2 \}] + [C_1 x^3 + C_2 x^2 + C_3 x + C_4] \quad \dots (a)$$

[0091]

なお、右辺第1項は、1300～1400 cm<sup>-1</sup>の波数範囲のラマンスペクトルを示す応答関数であるローレンツ関数であり、A<sub>1</sub>はこの範囲のピークの最大散乱強度、B<sub>1</sub>は該ピークの半値半幅（単位：cm<sup>-1</sup>）、x<sub>1</sub>は該ピークの散乱強度の最大値における波数（単位：cm<sup>-1</sup>）である。

右辺第2項は、1570～1620 cm<sup>-1</sup>の波数範囲のラマンスペクトルを示す応答関数であるローレンツ関数であり、A<sub>2</sub>はこの範囲のピークの最大散乱強度、B<sub>2</sub>は該ピークの半値半幅（単位：cm<sup>-1</sup>）、x<sub>2</sub>は該ピークの散乱強度の最大値における波数（単位：cm<sup>-1</sup>）である。

右辺第3項は、3次多項式を用いたベースライン関数である。

上記式(a)においては、A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>、x<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>、x<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>は未知数である。

[0092]

(2) 一方、実測したラマンスペクトルの600～1740 cm<sup>-1</sup>の波数範囲におけるデータ点(x、y)を1000点以上用いて、最小二乗法により、上記A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>、x<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>、x<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>の最適値を求め、上記式(a)のフィッティングを行う。これにより、上記式(a)にA<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>、x<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>、x<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>の最適値を代入したフィッティング関数を得る。

[0093]

(3) フィッティング関数から右辺第3項（ベースライン関数）を減じて、フィッティングスペクトルを得る。フィッティングスペクトルは、下記式(b)で表される。

$$y = [A_1 / \{ (x - x_1)^2 + B_1^2 \}] + [A_2 / \{ (x - x_2)^2 + B_2^2 \}] \quad \dots (b)$$

[0094]

(4) フィッティングスペクトルにおいて、1300～1400 cm<sup>-1</sup>の波数範囲における散乱光強度の最大値をID、1570～1620 cm<sup>-1</sup>の波数範囲に

における散乱光強度の最大値を  $I_G$  とし、 $I_D$  を  $I_G$  で除して  $(I_D/I_G)$ 、 $R$  を得る。なお、 $R$  の値は、 $A_1/A_2$  の値と一致する。

[0095]

- また、上記のフィッティングスペクトルにおいて、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  の波数範囲のピークの最大散乱強度を、この最大強度を示すピークの半値半幅で除した  $A_1/B_1$  と、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  の波数範囲のピークの最大強度を、この最大強度を示すピークの半値半幅で除した  $A_2/B_2$  と、を求め、 $(A_1/B_1)$  を  $(A_2/B_2)$  で除して  $((A_1 \times B_2) / (B_1 \times A_2))$ 、 $NR$  値を得る。

[0096]

- また、本実施形態において、上記のフィッティングは、ソフトウェア「Igor Pro (名称)、Wave Metrics 製」を用いて行う。

[0097]

- $R$  は、本実施形態のナトリウム二次電池の充放電容量をより高める意味で、 $1.10$  以上  $3$  以下であることが好ましく、 $1.3$  以上  $3$  以下であることがより好ましい。

[0098]

$B_1$  は、本実施形態のナトリウム二次電池の充放電容量をより高める意味で、 $25 \text{ cm}^{-1}$  以上  $100 \text{ cm}^{-1}$  以下の範囲であることが好ましい。

[0099]

- $NR$  は、本実施形態のナトリウム二次電池の充放電容量をより高める意味で、 $0.62$  以上であることが好ましい。

[0100]

[条件2]

- 次に、本実施形態のナトリウム二次電池の負極活物質として用いられる炭素材料が満たすべき条件のうち、条件2について説明する。

[0101]

条件2は、X線小角散乱測定により得られるX線小角散乱スペクトルにおいて、 $0.6 \text{ nm}^{-1}$  以上  $1.8 \text{ nm}^{-1}$  以下の波数範囲について最小二乗法で直線近似して得られる近似直線の傾きを  $A$ 、前記  $A$  の標準偏差を  $\sigma_A$  としたとき、前記  $A$  が一

0.5以上0以下であり、かつ前記 $\sigma_A$ が0以上0.010以下である、というものである。

このような炭素材料を負極活物質として用いると、充放電特性に優れたナトリウム二次電池が得られる。

5 [0102]

本実施形態において、X線小角散乱測定は、二次元検出器搭載のX線小角散乱装置（NanoSTAR、ブルカー・エイエックスエス株式会社製）を用いて行う。

[0103]

以下、測定の具体例につき、説明する。

- 10 測定対象である炭素材料を内径1mmの石英製キャピラリーに充填し、これにCuターゲットの回転対陰極型のX線発生器を用い、出力50kV、100mAで発生させたX線を照射する。上記X線小角散乱装置を用いた測定では、X線は、クロスカップルド・ゲーベルミラーと3つのピンホールスリット（スリットの孔径はX線発生器側から500 $\mu\text{m}\phi$ 、150 $\mu\text{m}\phi$ 、500 $\mu\text{m}\phi$ ）からなるX線の光学系を通じて、さらに石英製キャピラリーを通して、炭素材料に照射されることになる。

[0104]

- 炭素材料で散乱したX線は、二次元検出器（2次元Multi Wire検出器、Hi-STAR）を用いて検出される。試料から検知器までのカメラ長は106cmで、ダイレクトビームストッパーの大きさは2mm $\phi$ である。装置内の真空度は  
20 40Pa以下である。散乱角 $2\theta$ とダイレクトビーム位置の校正は、ベヘン酸銀の1次（ $2\theta=1.513^\circ$ ）と2次（ $2\theta=3.027^\circ$ ）のそれぞれのピークを用いて行う。この場合、測定可能な散乱角 $2\theta$ の範囲は0.08 $^\circ$ ～3 $^\circ$ である。

[0105]

- 検出される二次元の散乱像を、解析ソフト（SAXS Ver. 4.1.29、  
25 ブルカー・エイエックスエス社製）を用いて常法に従って解析し、X線小角散乱スペクトルを得る。得られるX線小角散乱スペクトルは、横軸が波数 $q$ （ $\text{nm}^{-1}$ ）、縦軸が $S$ （散乱強度 $I$ の常用対数： $\log(I)$ ）である。

[0106]

また、炭素材料が入っていない石英製キャピラリーのみについても上記と同様にし

て測定し、ブランクのX線小角散乱スペクトル（以下、「ブランク」と称することがある）を得る。炭素材料のX線小角散乱スペクトルにおける $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ のときのSの値が、ブランクにおける $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ の値の10倍以上である場合、炭素材料のX線小角散乱スペクトルは、信頼できるものとする。

5 [0107]

また、X線小角散乱スペクトルの $0.6 \text{ nm}^{-1}$ 以上 $1.8 \text{ nm}^{-1}$ 以下の波数範囲について、最小二乗法により直線近似して近似直線を求め、近似直線の傾きAおよびAの標準偏差 $\sigma_A$ を求める。Aおよび $\sigma_A$ の算出には、ソフトウェア「Igor Pro（名称）、Wave Metrics製」を用いる。直線近似は、 $0.6 \text{ nm}^{-1}$ 以上 $1.8 \text{ nm}^{-1}$ 以下の波数範囲において等間隔で100点に区画して行う。

[0108]

[条件3]

次に、本実施形態のナトリウム二次電池の負極活物質として用いられる炭素材料が満たすべき条件のうち、条件3について説明する。

15 [0109]

条件3は、炭素材料85質量部とポリフッ化ビニリデン15質量部とを混合して得られる電極合剤を有する電極について、ナトリウムイオンのドーピングおよび脱ドーピングがなされた後の電極における炭素材料に、 $10 \text{ nm}$ 以上の細孔が実質的に存在しない、というものである。

20 このような炭素材料を負極活物質として用いると、充放電特性に優れたナトリウム二次電池が得られる。

[0110]

具体的には、まず、炭素材料85質量部とポリフッ化ビニリデン15質量部とを混合して得られる電極合剤を有する電極を負極として用い、ナトリウム金属を対極として用いて、ナトリウム二次電池を作製し、負極から対極に向けて電流を流す。これにより、負極にナトリウムイオンをドーピングする。ナトリウムイオンのドーピングは、炭素材料1gあたり10mAの電流で、 $0.005 \text{ V}$ になるまで、定電流で行う。

25 [0111]

次いで、上記操作によりナトリウムイオンをドーピングした負極を有するナトリウム

二次電池について、対極から負極に向けて電流を流す。これにより負極からナトリウムイオンを脱ドーブする。ナトリウムイオンの脱ドーブは、炭素材料 1 g あたり 10 mA の電流で、1.5 V になるまで、定電流で行う。

[0112]

- 5 負極からナトリウムイオンを脱ドーブした後、電池を乾燥 Ar、窒素中など不活性雰囲気中で分解して、負極を取り出し、ジメチルカーボネート（以下、DMC ということもある。）で洗浄し、真空中で乾燥後、電極合剤を回収する。

[0113]

- 10 本実施形態において、炭素材料に、直径 10 nm 以上の細孔が実質的に存在しないことは、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、明視野像の像観察により確認する。

[0114]

- 15 具体的には、回収した電極合剤について、集束イオンビーム加工装置を用い、回収した電極合剤に含まれる炭素材料の粒子について、厚みが 100 nm ~ 200 nm 程度の切片を作製する。得られた切片について、加速電圧 200 kV で、像観察することにより、像視野の炭素材料に、直径 10 nm 以上の細孔が実質的に存在しないことを確認する。

[0115]

- 20 なお、本実施形態において、細孔の直径は、上記方法による像観察で得られる細孔の像についての面積相当径として求める。

[0116]

なお、各操作間の試料の移送は不活性雰囲気中で行う。

[0117]

- 25 また、本実施形態において、炭素材料の細孔は、炭素材料内部にある細孔であってもよいし、また表面にあってもよい。いずれにおいても、上記の像観察により判断される。

[0118]

[条件 4]

次に、本実施形態のナトリウム二次電池の負極活物質として用いられる炭素材料

が満たすべき条件のうち、条件4について説明する。

[0119]

条件4は、炭素材料85質量部とポリフッ化ビニリデン15質量部とを混合して得られる電極合剤を有する電極について、ナトリウムイオンのドーブがなされた後の電極における電極合剤1mgおよび非水電解液（濃度1Mの $\text{NaClO}_4$ /プロピレンカーボネート）8mgを密閉容器内に入れ、リファレンスを $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ として、 $40^\circ\text{C}$ 以上 $410^\circ\text{C}$ 以下の範囲で示差熱分析測定を行って求められる、 $100^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下の範囲における電極合剤および非水電解液1gあたりの発熱量合計値（ $Q_1$ 値）が、 $800\text{ジュール}/\text{g}$ 以下である、  
10 というものである。

このような炭素材料を負極活物質として用いると、充放電特性に優れたナトリウム二次電池が得られる。

[0120]

本実施形態において、示差熱分析測定は、示差熱分析測定装置（DSC200、  
15 セイコーインスツルメンツ社製）を用いて行う。

[0121]

具体的には、まず、炭素材料85質量部とポリフッ化ビニリデン15質量部とを混合して得られる電極合剤を有する電極について、該電極を負極として用い、対極として、例えばナトリウム金属を用いて、電池を作製し、負極から対極に向けて電  
20 流を流して、負極にナトリウムイオンをドーブする。このとき、炭素材料1gあたり $10\text{mA}$ の電流で、 $0.005\text{V}$ になるまで、定電流で行う。

[0122]

次いで、ドーブした後、電池を乾燥Ar中など不活性雰囲気中で分解して、負極を取り出し、ジメチルカーボネート（以下、DMCということもある。）で洗浄し、  
25 真空中で乾燥後、電極合剤を回収する。該電極合剤には、ナトリウムイオンのドーブがなされている。

[0123]

次いで、乾燥Ar中など不活性雰囲気中で、回収後の電極合剤1mgおよび非水電解液（濃度1Mの $\text{NaClO}_4$ /プロピレンカーボネート）8mg（体積は $2\mu$

L) を、示差熱分析測定用の密閉容器内に入れ、蓋をしてかきしめて密封したのち、リファレンスを  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、昇温速度を  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  として、 $40^\circ\text{C}$  以上  $410^\circ\text{C}$  以下の範囲で示差熱分析測定を行い、 $100^\circ\text{C}$  以上  $400^\circ\text{C}$  以下の範囲における電極合剤および非水電解液  $1\text{ g}$  あたりの発熱量合計値 ( $Q_1$  値) を得る。

5 [0124]

ここで、 $Q_1$  値は、示差熱分析測定により得られる吸発熱スペクトル (横軸は熱流 (単位:  $\text{mW}$ )、縦軸は温度 (単位:  $^\circ\text{C}$ ) である。) を用いて得ることができる。

[0125]

10  $Q_1$  値は  $800\text{ ジュール}/\text{g}$  以下である。本実施形態のナトリウム二次電池の効果をより高める意味で、さらに前記示差熱分析測定における  $100^\circ\text{C}$  以上  $200^\circ\text{C}$  以下の範囲における電極合剤および非水電解液  $1\text{ g}$  あたりの発熱量合計値 ( $Q_2$  値) が、 $50\text{ ジュール}/\text{g}$  以下であることが好ましい。

[0126]

15 さらに、前記示差熱分析測定における  $90^\circ\text{C}$  以上  $100^\circ\text{C}$  以下の範囲における電極合剤および非水電解液  $1\text{ g}$  あたりの吸熱量合計値 ( $Q_3$  値) が、 $0.5\text{ ジュール}/\text{g}$  以下であることが好ましく、より好ましい  $Q_3$  値は、 $0.2\text{ ジュール}/\text{g}$  以下である。

[0127]

20 このようにすることにより、炭素材料におけるナトリウムの金属の析出を、より抑制することができる。

[0128]

ここで、 $Q_2$  値、 $Q_3$  値は、示差熱分析測定により得られる吸発熱スペクトル (横軸は熱流 (単位:  $\text{mW}$ )、縦軸は温度 (単位:  $^\circ\text{C}$ ) である。) を用いて得ることができる。

25

[0129]

本実施形態において、炭素材料は、上記条件 1 ~ 4 のいずれか 1 つの条件を満たすが、条件 1 を満たすことが好ましく、条件 1, 2 または条件 1, 3 または条件 1, 4 を満たすことがより好ましく、条件 1, 2, 3 または条件 1, 2, 4 を満たすこ

とがさらに好ましく、上記条件 1～4 のすべてを満たすことがよりさらに好ましい。

[0130]

本実施形態において、炭素材料は、粉末状のものをを用いることができる。そのときの B E T 比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$  以上であれば、電解液の濡れ性が良好であり、

- 5 電池作製時の注液に要する時間が短くなり、電池製造上利点が大きく好ましい。また、炭素材料の B E T 比表面積は、 $700\text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましい。

[0131]

B E T 比表面積は、液体窒素温度での窒素吸着等温線から算出される値から測定することができる。本実施形態においては、測定装置として、ユアサアイオニクス

- 10 社製 AUTOSORB を用いる。

[0132]

本実施形態において、炭素材料は、粉末状であり、構成する粒子の平均粒径が、その平均粒径は、好ましくは  $50\text{ }\mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下である。炭素材料が微粒であることにより、電極の充填密

- 15 度が向上し、内部抵抗が低減する。

[0133]

ここで平均粒径は、炭素材料を中性洗剤含有水溶液で分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置（例えば、SALD2000J（登録商標、島津製作所製））を用いて測定された体積平均粒径を意味する。

- 20 [0134]

本実施形態のナトリウム二次電池の充放電容量をより高める意味で、炭素材料は、水素と炭素の原子数比（H/C）が 0.2 以下であることが好ましい。

[0135]

また、本実施形態に好適な炭素材料として、カーボンマイクロビーズをあげるこ

25 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）があげられる。

[0136]

以下、本実施形態のナトリウム二次電池に用いることができる炭素材料の製造方法について説明する。

## [0137]

本実施形態における炭素材料は、種々の有機材料の炭化により得られる炭素材料のうち、例えば、R値が1.07以上3以下になるもの（条件1）など、上記各条件を満たす炭素材料を用いればよい。有機材料としては、石油や石炭等の天然鉱物

5 資源や、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）のほか、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あげることができ、これら有機材料を単独または二種以上用いればよい。

## [0138]

- 10 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、ケトン樹脂などをあげることができ、これら合成樹脂を単独または二種以上用いればよい。また、硬
- 15 化剤、添加剤を添加してもよい。硬化方法は、特に限定されないが、例えばフェノール樹脂を用いた場合は、熱硬化、熱酸化、エポキシ硬化、イソシアネート硬化などがあげられる。また、エポキシ樹脂を用いた場合では、フェノール樹脂硬化、酸無水物硬化、アミン硬化等があげられる。

## [0139]

- 20 有機材料の中でも、芳香環を有する有機材料が好ましい。該有機材料を用いることにより、炭素材料を収率よく得ることができ、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。

## [0140]

- 25 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あげることができ、これらを単独または二種以上用いればよい。また、硬化剤、添加剤を添加していてもよい。

## [0141]

芳香環を有する有機材料としては、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得られる有機材料が好ましい。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く、これを炭化して得られる炭素材料は、本実施形態における炭素材料として好ましい。

## 5 [0142]

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、フェノール樹脂をあげることができる。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、ナトリウム二次電池の活物質、特に負極活物質として用いた場合、二次電池の充放電容量、特に充放電を繰り返した後の放電容量が大きい。フェノール樹脂は、三次元架橋の発達した構造が特徴であり、該樹脂を炭化して得られる炭素材料も、該特徴に由来した特異な三次元架橋の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。この構造が前記放電容量の大きい一因になっていると推定される。

## 15 [0143]

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、ハイドロキノン、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、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール等をあげることができ、これらを単独または二種以上用いればよい。

## [0144]

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あげることができ、これらを単独または二種以上用いればよい。

## [0145]

フェノール樹脂としては、特に限定されないが、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あげられる。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を塩基性触媒の存在下で重合させることにより得ることができるし、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を酸性触媒の存在下で重合させることにより得ることができる。

[0146]

自硬性のレゾール型フェノール樹脂を用いる場合は、レゾール型フェノール樹脂に対して、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。また、それらを組合せて添加してもよい。

[0147]

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を公知の有機酸及び／又は無機酸を触媒に用い、常圧100℃で数時間縮合反応し、その後脱水及び未反応モノマー除去を行う方法により得られる、メチレン基結合位置がオルソ位とパラ位が同程度のランダムノボラックと呼ばれているタイプと、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により弱酸性下で付加縮合反応させた後、直接あるいは更に酸触媒を添加し脱水しながら縮合反応を進め、更に必要により未反応物を除去する工程により得られる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が知られている。

[0148]

フェノール樹脂として、市販のものを使用することができ、例えば、

粉末状フェノール樹脂（群栄化学社製、商品名：レヂトップ、PGA-4528、PGA-2473、PGA-4704、PGA-4504、住友ベークライト社製、商品名：スミライトレジンPR-UFC-504、PR-EPN、PR-ACS-100、PR-ACS-150、PR-12687、PR-13355、PR-16382、PR-217、PR-310、PR-311、PR-50064、PR-50099、PR-50102、PR-50252、PR-50395、PR-50590、PR-50590B、PR-50699、PR-50869、PR-

5 1 3 1 6、PR-5 1 3 2 6 B、PR-5 1 3 5 0 B、PR-5 1 5 1 0、PR-5 1 5 4 1 B、PR-5 1 7 9 4、PR-5 1 8 2 0、PR-5 1 9 3 9、PR-5 3 1 5 3、PR-5 3 3 6 4、PR-5 3 4 9 7、PR-5 3 7 2 4、PR-5 3 7 6 9、PR-5 3 8 0 4、PR-5 4 3 6 4、PR-5 4 4 5 8 A、PR-5 4 5 4 5、PR-5 5 1 7 0、PR-8 0 0 0、PR-FTZ-1、PR-FTZ-1 5) ;

液状フェノール樹脂 (PR-5 1 9 4 7 A、PR-5 3 1 2 3、PR-5 3 3 3 8、PR-5 3 7 1 7、PR-5 4 1 3 5、PR 5 4 3 1 3、PR 5 4 5 6 2)、フレーク状フェノール樹脂 (住友ベークライト社製、商品名: スミライトレジン P  
10 R-1 2 6 8 6 R、PR-1 3 3 4 9、PR-5 0 2 3 5 A、PR-5 1 3 6 3 F、PR-5 1 4 9 4 G、PR-5 1 6 1 8 G、PR-5 3 1 9 4、PR-5 3 1 9 5、PR-5 4 8 6 9、PR-F-1 1 0、PR-F-1 4 3、PR-F-1 5 1 F、PR-F-8 5 G、PR-HF-3、PR-HF-6) ;

液状フェノール樹脂 (住友ベークライト社製、商品名: スミライトレジン PR-5  
15 0 0 8 7、PR-5 0 6 0 7 B、PR-5 0 7 0 2、PR-5 0 7 8 1、PR-5 1 1 3 8 C、PR-5 1 2 0 6、PR-5 1 6 6 3、PR-5 1 9 4 7 A、PR-5 3 1 2 3、PR-5 3 3 3 8、PR-5 3 3 6 5、PR-5 3 7 1 7、PR-5 4 1 3 5、PR-5 4 3 1 3、PR-5 4 5 6 2、PR-5 5 3 4 5、PR-9 4 0 0、PR-9 4 0 0、PR-9 6 7) ;

20 ノボラック型液状フェノール樹脂 (住友ベークライト社製、商品名: スミライトレジン PR-5 1 6 2 9、PR-5 3 0 9 3、PR-5 3 4 7 3、PR-5 3 5 2 2、PR-5 3 5 4 6、PR-5 3 8 0 0、PR-5 4 4 3 8、PR-5 4 5 4 0 C、PR-5 5 4 3 8) ;

レゾール型液状フェノール樹脂 (群栄化学社製、商品名: レヂトップ PL-4 8  
25 2 6、PL-2 3 9 0、PL-4 6 9 0、PL-3 6 3 0、PL-4 2 2 2、PL-4 2 4 6、PL-2 2 1 1、PL-3 2 2 4、PL-4 3 2 9、住友ベークライト社製、商品名: スミライトレジン PR-5 0 2 7 3、PR-5 1 2 0 6、PR-5 1 7 8 1、PR-5 3 0 5 6、PR-5 3 3 1 1、PR-5 3 4 1 6、PR-5 3 5 7 0、PR-5 4 3 8 7)、

微粒状フェノール樹脂（エアウオーター社製、商品名：ベルパール、R800、R700、R600、R200、R100、S830、S870、S890、S895、S290、S190）；

真球状フェノール樹脂（群栄化学社製、商品名：マリリンGU-200、FM-010、FM-150、HF-008、HF-015、HF-075、HF-300、HF-500、HF-1500）；

固形フェノール樹脂（群栄化学社製、商品名：レヂトップPS-2601、PS-2607、PS-2655、PS-2768、PS-2608、PS-4609、PSM-2222、PSK-2320、PS-6132）

10      などが例示される。

[0149]

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。上記のような合成樹脂である必要はなく、炭化により炭素材料となることができる有機材料であればよい。

15      [0150]

合成樹脂としては一般にモノマーを重合させ高分子となることが特徴的であるが、本実施形態における芳香環を有する有機材料として、数個～数十個程度のモノマーが重合した有機材料を利用することもできる。

[0151]

20      フェノールまたはその誘導体とアルデヒド化合物との重合の際には、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が、本実施形態においては、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、廃棄物を減らすという点で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、工業的な利用価値がより高い。

25      [0152]

また、本実施形態において、炭素材料として、植物由来の有機材料の炭化により得られる炭素材料を用いることにより、環境負荷を低減することができ、工業的な利用価値がより高い。

[0153]

植物由来の有機材料として、木材等をあげることができ、これを炭化して得られる木炭は、本実施形態における炭素材料として、好ましい実施態様である。また、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種が主成分としてあげられ、リグニンは、芳香環を有する有機材料でもあり、好ましい。

[0154]

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をあげることができる。

[0155]

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発生するスギのおが屑は、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ので、好ましい。また、カシを炭化して得られる備長炭も本実施形態における炭素材料として、好ましい実施態様である。

[0156]

また、本実施形態において、炭素材料として、プラント残渣油の炭化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。

[0157]

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おける各種残渣油をあげることができる。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あげることができる。中でも、芳香環を有する石油化学製品の製造時における残渣油を用いることが好ましく、具体的には、レゾルシノール製造時の残渣油をあげることができる。

[0158]

レゾルシノール製造時の残渣油は、例えば、次のようにして、得ることができる。アルキル芳香族炭化水素類を含む液状組成物を、芳香族ヒドロペルオキシド類を含

む液状組成物に酸化し、この液状組成物とアルカリ水溶液とを接触させて、芳香族ヒドロペルオキシド類を油相に抽出する。得られる油相と酸とを接触させて、芳香族ヒドロペルオキシド類を酸分解して、レゾルシノールを含む油相に変換して、有機溶媒を含む軽沸成分及びレゾルシノールとタールとを分離してタールを得る。このタールをレゾルシノール製造時における残渣油として用いることができ、これを炭化して得られる炭素材料は、本実施形態において好ましい炭素材料である。

## [0159]

本実施形態における炭素材料は、上述の種々の有機材料を、単独または2種以上用いて、これを炭化して得ることができる。炭化の温度は、800℃以上2500℃以下の温度であることが好ましく、炭化は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、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焼成物を、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、アルゴンなどをあげることができ、酸化性ガスとしては、空気、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $O_2$ などをあげることができる。また、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ればよい。ロータリーキルンは、汎用的である。

## [0160]

また、上記炭化により得られる炭素材料について、賦活を行うこともあげられるが、本実施形態において、炭素材料は、賦活されていない炭素材料、すなわち未賦活型の炭素材料であることが好ましい。ここで、賦活とは、炭化により得られる炭素材料を、さらに酸化性ガス存在下に、200℃以上1500℃以下の温度にて、焼成することをいう。

## [0161]

また、炭化して得られる炭素材料については、必要に応じて粉碎を行ってもよく、粉碎には、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、摩擦円盤ミル又はジェットミルなどの微粉碎用の粉碎機が好適に用いられ、ボールミルによる粉碎が一般的である。この粉碎時には、金属粉の混入は避けたほうがよ

く、これら粉砕機における炭素材料の接触部分には、アルミナ、メノウなど、非金属材料の材質を用いた方がよい。

[0162]

負極活物質の表面には、さらにバッファ層があることが好ましい。バッファ層があることで、電位勾配を持たせることが可能となり充放電がスムーズにできる。

[0163]

本実施形態において、負極活物質を含む層は、例えば、本実施形態における炭素材料、結合剤（バインダー）及び必要に応じて導電剤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、好ましくはシート状である。

10 [0164]

この場合、負極活物質を含む層の製造方法としては、例えば、

（１）炭素材料、バインダー及び導電剤等に溶剤を添加してなる電極合剤を、集電体に、ドクターブレード法などで塗工、又は浸漬し、乾燥する方法

（２）炭素材料、バインダー及び導電剤等に溶剤を添加して混練、成形し、乾燥して得たシートを集電体表面に導電性接着剤等を介して接合した後にプレス及び熱処理乾燥する方法

（３）炭素材料、バインダー、導電剤及び液状潤滑剤等からなる混合物を集電体上に成形した後、液状潤滑剤を除去し、次いで、得られたシート状の成形物を一軸又は多軸方向に延伸処理する方法

20 などがあげられる。

電極がシート状である場合、その厚みは、好ましくは5～500 $\mu\text{m}$ 程度である。

[0165]

負極活物質を含む層を担持する集電体の材料としては、

ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金又はステンレス等の金属；

炭素素材、活性炭繊維、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛又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；

ゴム又はスチレンーエチレンーブチレンーstyrene共重合体（SEBS）など樹脂に導電剤を分散させた導電性フィルム；

などがあげられる。これらの中でも、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスが好ましく、薄膜に加工しやすく、安価である観点から、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

[0166]

- 5 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、ラス状もしくはパンチングメタル状であるもの、またはこれらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板など）があげられる。また、集電体の表面にエッチング処理やエンボス加工による凹凸を形成させてもよい。

[0167]

- 10 バインダーとしては、例えば、フッ素原子を含みエチレン性二重結合を含む単量体の付加重合体（フッ素化合物）があげられる。

このような単量体としては、例えば、

炭素数1～18のフッ素化アルキル基を有する（メタ）アクリレート；

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）

- 15 アクリレート、パーフルオロ $n$ -ブチル（メタ）アクリレートなどの炭素数1～18のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート；

パーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、およびパーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレートなどのパーフルオロアルキル基で置換されたアルキル基を有する（メタ）アクリレート；

- 20 パーフルオロドデシルオキシエチル（メタ）アクリレート、およびパーフルオロデシルオキシエチル（メタ）アクリレートなどのパーフルオロオキシ基で置換されたアルキル基を有する（メタ）アクリレート；

炭素数1～18のフッ素化アルキル基を有するクロトネート；

炭素数1～18のフッ素化アルキル基を有するマレート；

- 25 炭素数1～18のフッ素化アルキル基を有するフマレート；

炭素数1～18のフッ素化アルキル基を有するイタコネート；

パーフルオロヘキシルエチレン、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の炭素数2～10、フッ素原子数1～17のフッ素化オレフィンなどがあげられる。

[0168]

また、バインダーとして、上述のフッ素化合物と、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あげることができる。

[0169]

- 5 バインダーとしては、例えば、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（非フッ素系重合体）があげられる。本実施形態において、負極活物質を含む層は、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。

[0170]

- 10 非フッ素系重合体を構成する単量体としては、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、*i*s*o*-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、およびオクタデシル（メタ）アクリレートなどの炭素数1～22の（シクロ）アルキル（メタ）アクリレート；  
15 ベンジル（メタ）アクリレート、およびフェニルエチル（メタ）アクリレートなどの芳香環含有（メタ）アクリレート；  
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、およびジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどの、アルキレン基の炭素数2～4のアルキレングリコールまたはアルキレン基の炭素数2  
20 ～4のジアルキレングリコールのモノ（メタ）アクリレート；  
重合度1～4の（ポリ）グリセリンモノ（メタ）アクリレート；  
重合度1～100の（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、および重合度1～100の（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、並びに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、およびトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートのような多官能（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体；  
25 *N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、およびダイアセトンアクリルアミドのような（メタ）アクリルアミド、並びに（メタ）アクリルアミド系誘導体などの（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、および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;

5 スチレン、並びに  $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-ヒドロキシスチレン、およびジビニルベンゼンのような炭素数7~18のスチレン誘導体などのスチレン系単量体;

ブタジエン、イソプレン、およびクロロプレンのような炭素数4~12のアルカジェンなどのジェン系単量体;

10 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、およびオクタン酸ビニルなどの炭素数2~12のカルボン酸ビニルエステルや、酢酸 (メタ) アリル、プロピオン酸 (メタ) アリル、およびオクタン酸 (メタ) アリルのような炭素数2~12のカルボン酸 (メタ) アリルエステル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;

15 エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、および1-ドデセンなどの炭素数2~12のモノオレフィン;

塩素、臭素又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;

20 などがあげられる。

#### [0171]

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又はエチレン・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、  
25 部分的又は完全にケン化されていてもよい。

#### [0172]

その他、バインダーとして用いることができる化合物としては、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などの合成樹脂；

石油ピッチ、石炭ピッチなどのピッチ；

- 5    があげられる。バインダーは、2種以上を同時に使用してもよい。

[0173]

また、上記したバインダーは、電極合剤における増粘剤としても、作用することもある。

[0174]

- 10    負極活物質を含む層における構成材料の配合量に関して、バインダーの配合量としては、炭素材料100質量部に対し、好ましくは0.5～30質量部程度、より好ましくは2～20質量部程度である。

[0175]

- 15    溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、イソプロピルアルコール、エチルアルコール若しくは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又はメチルイソブチルケトンなどのケトン類などがあげられる。バインダーが増粘する場合には、集電体への塗布を容易にするために、可塑剤を使用してもよい。

- 20    [0176]

導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなど、各種炭素材料をあげることができる。また、上述した難黒鉛化炭素や易黒鉛化炭素を、導電剤として用いてもよい。

[0177]

- 25    <バイポーラ電極>

集電体の一方の面上に前記正極活物質を含む層が積層し、他方の面上に前記負極活物質を含む層が積層することでバイポーラ電極を製造することができる。

[0178]

集電体の一方の面上に前記負極活物質を含む層を形成させる方法としては、前記

負極活物質を含む層の製造方法と同様の方法があげられる。

[0179]

バイポーラ電極に含まれる集電体の材料としては、

ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金又はス

5 テンレス等の金属；

炭素素材、活性炭繊維、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛又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；

ゴム又はスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）など樹脂に導電剤を分散させた導電性フィルム；

10      などがあげられる。これらの中でも、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、またはステンレスが好ましく、薄膜に加工しやすく、安価である観点から、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

[0180]

15      バイポーラ電極に含まれる集電体の形状としては、集電体の裏表でナトリウムイオン透過のないもの、例えば箔、板状のものが好ましい。1つのバイポーラ電極に含まれる集電体は、異種または同種の複数枚の集電体を積層した集電体を用いることもできるが、電池構造を単純にするために、複数枚を積層していない1枚の集電体を用いることが好ましい。

[0181]

20      上述の集電体の他方の面上に正極活物質を含む層を形成させる製造法としては、前記正極活物質を含む層の製造方法と同様の方法があげられる。

[0182]

<ナトリウム二次電池>

25      電池の最外層は、一方は、負極、他方は、正極となる。負極は、上述の集電体の一方の面のみに、負極活物質を含む層を形成させる。正極は、上述の集電体の一方の面のみに、正極活物質を含む層を形成させる。負極と正極の間には、1つまたは複数のバイポーラ電極を介在させる。負極の負極活物質を含む層と、バイポーラ電極の正極活物質を含む層とが向かい合うように配置し、正極の正極活物質を含む層と、バイポーラ電極の負極活物質を含む層とが向かい合うように配置する。複数の

バイポーラ電極を用いるときは、一方のバイポーラ電極の負極活物質を含む層と、他方のバイポーラ電極の正極活物質を含む層とが向き合うように配置する。また、負極と、バイポーラ電極との間および正極と、バイポーラ電極との間には、固体電解質を含有させたセパレータを介在させてもよい。もちろん、複数のバイポーラ電極を用いるときは、バイポーラ電極同士の間、固体電解質を含有させたセパレータを介在させてもよい。

[0183]

#### <固体電解質形成電極>

ナトリウム塩を溶解させた重合性モノマー溶液を負極、バイポーラ電極および正極の各々表面にドクターブレード法などで塗工、又は浸漬後、重合性モノマーを重合させる方法で固体電解質形成電極を得ることができる。

[0184]

#### <積層型電極>

上述の固体電解質形成負極、固体電解質形成バイポーラ電極および固体電解質形成正極を積層して、一軸プレスで熱プレスすることで図1の負極、バイポーラ電極、正極が固体電解質で一体に接続された積層型電極を得ることができる。

[0185]

積層型電極の最外部の負極集電体、正極集電体にリード線を接続し、積層型電極を容器に格納することで本発明のナトリウム二次電池を製造することができる。

[符号の説明]

[0186]

1：集電体、2：正極活物質を含む層、3：負極活物質を含む層、4：固体電解質、5：セパレータ（固体電解質）、11：バイポーラ電極、12：正極、13：負極、21：バイポーラ電解質シート

[実施例]

[0187]

#### [モノマー溶液の調整]

重合性モノマーとして市販のポリエチレングリコールジアクリレート（A-400（商品名）、新中村化学工業株式会社）90質量%、ナトリウム塩として

$\text{NaPF}_6$ を10質量%、重合開始材として2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリルを0.45質量% (重合性モノマーに対して0.5質量%) 混合し、モノマー溶液1を調整した。

[0188]

5 [電解液1の調整]

電解液1は、キシダ化学製の10質量%  $\text{NaPF}_6$  のプロピレンカーボネート溶液 (以下、1M  $\text{NaPF}_6$  PC) をそのまま使った。

[0189]

[炭素材1の調整]

- 10 炭素材1として、市販のハードカーボン (カーボترونP (商品名、登録商標)、株式会社クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン社製) を、0.001MPa (大気圧を0としたときのゲージ圧力表示で-0.1MPa) に減圧して200℃で12時間加熱処理し、乾燥させた。

[0190]

15 [バインダー溶液の調整]

バインダーであるポリアクリル酸ナトリウム (和光純薬製、品番: 196-02955、重合度22, 000~70, 000) 2質量%を純水98質量%に溶解させてバインダー溶液を調整した。

[0191]

20 [負極シートの作製]

乾燥させた炭素材1が9.7質量%、バインダーが3質量%となるように、炭素材1およびバインダー溶液を秤量して混練し、脱泡後、厚さ15 $\mu\text{m}$ のアルミ箔にドクターブレードを用いて、乾燥後の活物質量が2.2mAh/cm<sup>2</sup>になるように塗工後、130℃で24時間減圧乾燥した。

25 [0192]

[負極シート1の厚密化]

上述の負極シートを50mm×50mmにカッティングした後、二軸のロールプレスで厚密化することで負極シート1を作製した。ロールプレスは、線圧が10~500kN/mの間で、電極の合剤 (炭素材とバインダーの混合物) の空隙

率が40～60%の間になるよう調整して行った。電極の合剤の空隙率は、通常知られた方法に従って求めることができる。

[0193]

[負極電解質シート1の作製]

- 5 上述の負極シート1の負極材塗工面に上述のモノマー溶液1を塗布し活物質層内に含浸させた後、100mm×100mmの厚さ50μmのPETシート2枚で挟み込み酸素を遮断した状態で90℃で5分加熱して硬化させ、PETシートを除去することにより[ポリマー/負極]を1単位とする負極電解質シート1を作製する。

10 [0194]

[複合金属酸化物および正極の製造]

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を完全に溶解させ、水酸化カリウム水溶液を調製した。

- 15 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を溶解させ、鉄-ニッケル-マンガン含有水溶液を調製した。

- 20 水酸化カリウム水溶液を攪拌しながら、水酸化カリウム水溶液に向かって前記鉄-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、スラリーを得た。

[0195]

- 25 得られたスラリーをろ過して固体を分離し、蒸留水による洗浄を行った後、100℃で乾燥させて、沈殿物を得た。得られ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。

[0196]

得られた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900℃で6時間保持して焼成を行い、室温まで冷却して、複合金属酸化物を得た。

[0197]

複合金属酸化物の粉末X線回折分析を行うと、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の結晶構造に帰属された。また、ICP-AESにより、複合金属酸化物の組成を分析すると、 $\text{Na}:\text{Ca}:\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Mn}$ のモル比は $0.99:0.01:0.4:0.3:0.3$ であった。

5 [0198]

得られた複合金属酸化物、アセチレンブラック(HS100、電気化学工業(株)製)、VT471(バインダー溶液、5重量%、ダイキン工業(株)製)、およびN-メチルピロリドン(NMP、キシダ化学(株)製)を、質量比で複合金属酸化物:導電材:バインダー:NMP=90:5:5:100となるように秤量  
10 した。これらを分散機(ディスパーマット、VMA-GETZMANN社製)を用い、2000rpmで5分間攪拌することで、正極合剤ペーストを得た。

[0199]

[正極シート1の作製]

得られた正極合剤ペーストを、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミ箔にドクターブレードを用いて、乾燥後の活物質量が $2.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ になるように塗工し、 $60^\circ\text{C}$   
15 で2時間乾燥後、 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ にカッティングした後、二軸のロールプレスで厚密化することで正極の正極シート1を作製した(正極シート)。ロールプレス条件は、上述の負極シート1の条件と同じである。

[0200]

20 [正極電解質シート1の作製]

上述の正極シート1の正極材塗工面に上述のモノマー溶液1を塗布し活物質層内に含浸させた後、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ の厚さ $50\mu\text{m}$ のPETシート2枚で挟み込み酸素を遮断した状態で $90^\circ\text{C}$ で5分加熱して硬化させ、PETシートを除去することにより[ポリマー/正極]を1単位とする正極電解質シート1を作  
25 製する。

[0201]

[バイポーラ電極1の製造]

厚密化前の負極シートの塗工されていない面に正極シート1の作製と同様にし  
て正極合剤ペーストを塗工し、 $60^\circ\text{C}$ で2時間乾燥後、 $55\text{mm}\times 55\text{mm}$ にカッ

ティング後、二軸のロールプレスで厚密化することでバイポーラ電極（負極／正極）を作製する。ロールプレス条件は、上述の負極シート1の条件と同じである。この電極を以下バイポーラ電極シート1と略す。

[0202]

5 [セパレータ付バイポーラシート1]

上述のバイポーラシート1をポリエチレン製セパレータからなる袋に挿入する。以下、セパレータ付バイポーラシート1と略す。

[0203]

[バイポーラ電解質シート1の作製]

- 10 上述のセパレータ付バイポーラシート1にモノマー溶液1を塗布し活物質層内およびセパレータに含浸させた後、100mm×100mmの厚さ50μmのPETシート2枚で挟み込み酸素を遮断した状態で90℃で5分加熱して硬化させて、PETシートを除去する。続けて、50mm×50mmにカッティングすることで、裏表でイオンの的に接続されていない[ポリマー／負極／正極／ポリマー]を
- 15 1単位とするバイポーラ電解質シート1を作製する（図2）。

[0204]

[電極電解質積層体1]

- 上述の正極電解質シート1（[正極／ポリマー]）、バイポーラ電解質シート1（[ポリマー／負極／正極／ポリマー]）、負極電解質シート1（[ポリマー／負極]）を重ねて電極電解質積層体1を作製する。
- 20

[0205]

[積層連続体1]

- 上述の電極電解液積層体1を100℃で熱プレスすることにより、正極電解質シート1、バイポーラ電解質シート1、負極電解質シート1のポリマー層が一体化した積層連続体1を作製する（図3）。
- 25

[0206]

[ポリマーバイポーラ電池1]

上述の積層連続体の両サイドの正極、負極集電体に電流取出用のリードを取り付け、アルミラミネートのケースに収容してポリマーバイポーラ電池1（定格5

0 mA h、平均放電電圧 6.2 V) を作製する。

[0207]

[電極積層体 1]

上述の正極シート 1、セパレータ付バイポーラシート 1、負極電解質シート 1

5 を重ねて電極積層体 1 を作製する。

[0208]

[電解液バイポーラ電池 1]

上述の積層連続体の両サイドの正極、負極集電体に電流取出用のリードを取り  
付け、アルミラミネートのケースに収容して、電解液 1 を注液して電解液バイポー

10 ラ電池 1 (定格 50 mA h、平均放電電圧 6.2 V) を作製する。

[0209]

[実施例 1]

[充放電試験]

バイポーラ電池 1 を用いて、以下の条件で定電流充放電試験を実施する。

15 充放電条件：まず、レストポテンシャルから 8.0 V まで CC (コンスタント  
カレント：定電流) で 5.0 mA にて充電 (負極に Na がドーピングされる側) を行  
う。次に、CC で放電 (負極シートから Na が脱ドーピングされる側) を行い、電圧  
4.0 V でカットオフする。この作業を 5 回繰り返して、バイポーラ電池 1 が充  
放電可能なことを確認する。

20 [0210]

[再充電保存試験]

バイポーラ電池 1 を 8 V まで再充電後、充放電試験機から取り外して、室温で  
1 週間保存後の電池電圧を測定する。

[0211]

25 [比較例 1]

実施例 1 のバイポーラ電池 1 を電解液バイポーラ電池 1 に変えたこと以外は、  
実施例 1 と同様にして充放電して、再充電保存試験をする。

[0212]

[結果]

本発明のポリマーバイポーラ電池 1 は 1 週間後も 6 V 以上の電圧を有するが、一方、電解液バイポーラ電池 1 は 4 V 以下の電圧となる。

[ 0 2 1 3 ]

[産業上の利用の可能性]

- 5 本発明のポリマーバイポーラ電池 1 は、比較のためセパレータを有するが、セパレータを有しなくとも電池として動作する。

## 請求の範囲

## [請求項 1]

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含む層と、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含む層と、ナトリウムイオンを伝導できる電解質と、集電体とを有するナトリウム二次電池であって、

前記集電体の一方の面上に前記正極活物質を含む層が積層され、他方の面上に前記負極活物質を含む層が積層された構造を有する集電体を少なくとも一つ有し、前記電解質が固体電解質であるナトリウム二次電池。

## [請求項 2]

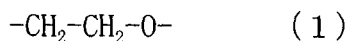
10 前記集電体が、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる群より選ばれる一種以上を含む集電体である請求項 1 に記載のナトリウム二次電池。

## [請求項 3]

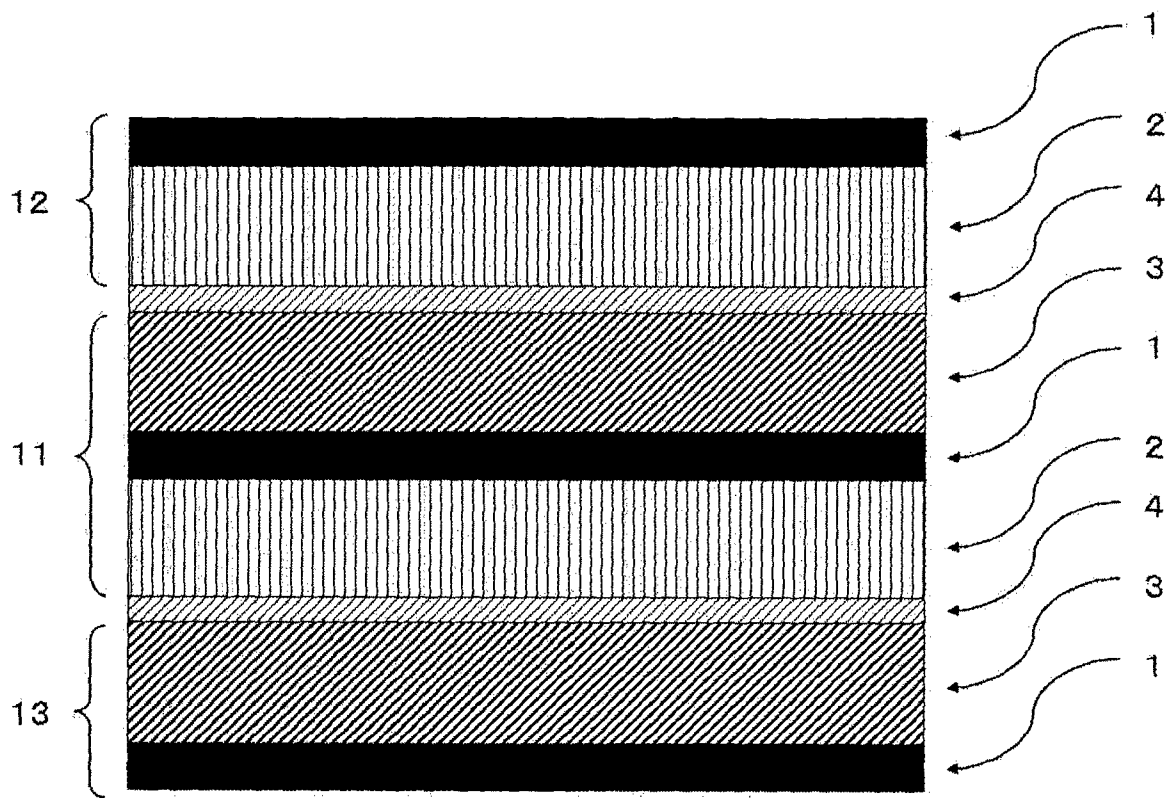
前記固体電解質が、ナトリウムイオンを含むポリマーである請求項 1 または 2 に記載のナトリウム二次電池。

15 [請求項 4]

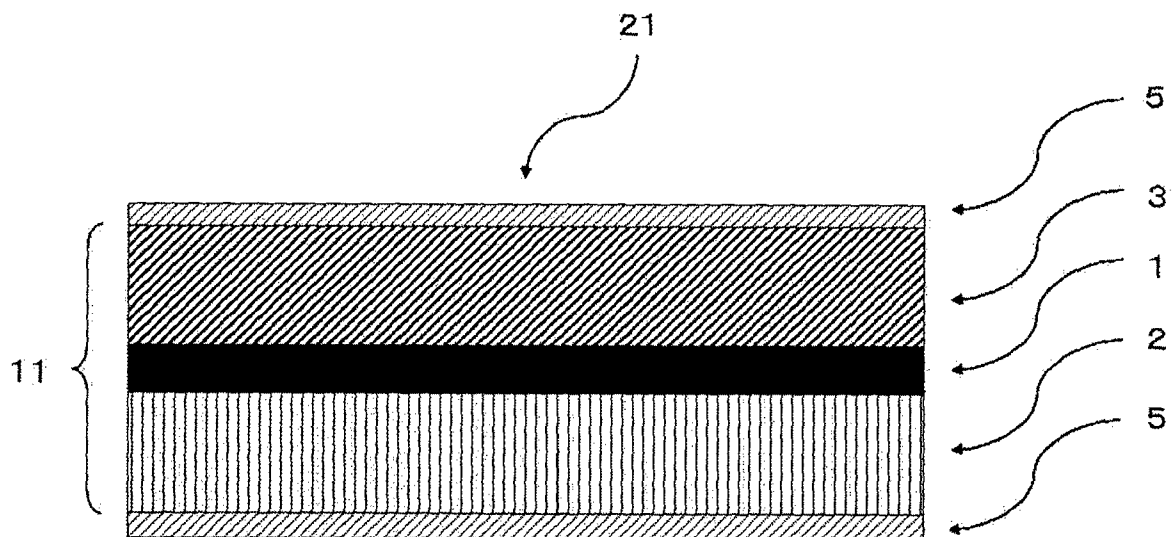
前記固体電解質が、下記式 (1) で表される構造単位および下記式 (2) で表される構造単位からなる群より選ばれる一種以上の構造単位を含むポリマーである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のナトリウム二次電池。



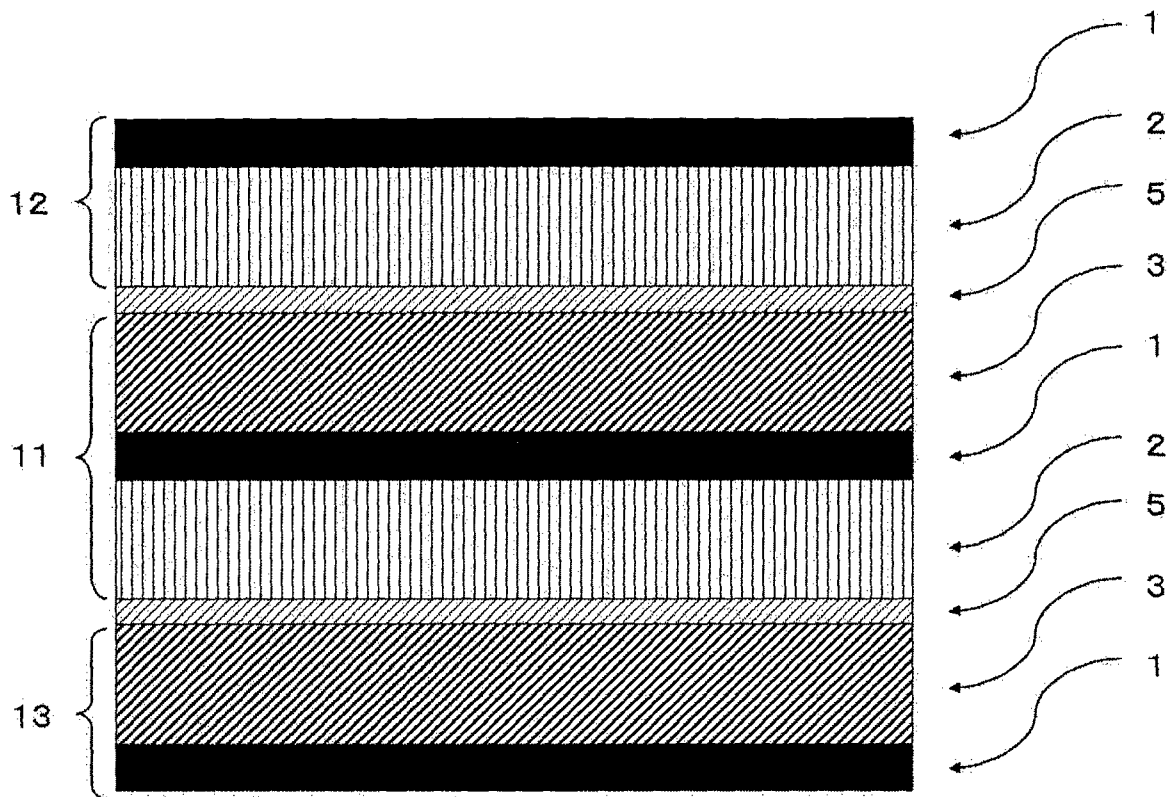
[図 1]



[図 2]



[図 3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058155

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/054(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0585(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)

H01M10/054, H01M4/13, H01M4/66, H01M10/0562, H01M10/0565, H01M10/0585

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2005-005163 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>06 January 2005 (06.01.2005),<br>claim 1; paragraphs [0012] to [0017], [0045],<br>[0052], [0072] to [0076]<br>& US 2004/0253512 A1 & EP 1487034 A2<br>& KR 10-0641695 B1 | 1-4                   |
| A         | JP 2012-069894 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>05 April 2012 (05.04.2012),<br>claim 1; paragraphs [0018], [0059]<br>& WO 2011/037250 A1                                                                            | 1-4                   |
| A         | JP 2003-031261 A (Nissan Motor Co., Ltd.),<br>31 January 2003 (31.01.2003),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                           | 1-4                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 May, 2014 (07.05.14)

Date of mailing of the international search report  
20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/058155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2000-100471 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.),<br>07 April 2000 (07.04.2000),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/054(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i,  
H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0585(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（I P C））

Int.Cl. H01M10/054, H01M4/13, H01M4/66, H01M10/0562, H01M10/0565, H01M10/0585

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2005-005163 A（日産自動車株式会社）2005.01.06,<br>【請求項1】、【0012】 - 【0017】、【0045】、【0052】、【0072】 - 【0076】<br>& US 2004/0253512 A1 & EP 1487034 A2 & KR 10-0641695 B1 | 1-4            |
| A               | JP 2012-069894 A（住友化学株式会社）2012.04.05,<br>【請求項1】、【0018】、【0059】 & WO 2011/037250 A1                                                                         | 1-4            |
| A               | JP 2003-031261 A（日産自動車株式会社）2003.01.31,<br>全文（ファミリーなし）                                                                                                     | 1-4            |

☒ 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

「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  
「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  
「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）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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  
「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  
「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  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                             |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2000-100471 A (三菱電線工業株式会社) 2000. 04. 07,<br>全文 (ファミリーなし) | 1-4            |