

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6292011号
(P6292011)

(45) 発行日 平成30年3月14日(2018.3.14)

(24) 登録日 平成30年2月23日(2018.2.23)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054
HO 1 M 10/39 (2006.01)	HO 1 M 10/39 D
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 2/08 (2006.01)	HO 1 M 2/08 A
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-95172 (P2014-95172)	(73) 特許権者	000002130
(22) 出願日	平成26年5月2日(2014.5.2)		住友電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-213012 (P2015-213012A)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(43) 公開日	平成27年11月26日(2015.11.26)	(74) 代理人	100117972
審査請求日	平成29年4月20日(2017.4.20)		弁理士 河崎 真一
		(74) 代理人	100156030
			弁理士 辻本 孝臣
		(74) 代理人	100190713
			弁理士 津村 祐子
		(72) 発明者	酒井 将一郎
			大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
			住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	福永 篤史
			大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
			住友電気工業株式会社大阪製作所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極を含む電極群と、
 前記電極群に含浸された電解質と、
 前記電極群を挿入するための開口部を有する容器および前記開口部を塞ぐ封口板を有するケースと、
 短絡を防止するための少なくとも1つの絶縁部材と、
 を具備し、
 前記電解質は、溶融塩を含み、
 前記溶融塩は、カチオンおよびアニオンを含み、
 前記カチオンは、ナトリウムイオンおよび有機カチオンを含み、
 前記絶縁部材が、いずれもフッ素原子を含まない、ナトリウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記正極または前記負極と電氣的に接続され、かつ一部が前記ケース外に露出する外部端子を更に具備し、
 前記絶縁部材が、
 前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、
 前記封口板と前記電極群との間に介在する枠体と、
 前記外部端子と前記ケースとを絶縁するガスケットと、
 を含む、請求項1に記載のナトリウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記絶縁部材が、
前記電極群の表面の少なくとも一部を覆う絶縁シートを更に含む、請求項 2 に記載のナトリウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記負極は、負極集電体と、前記負極集電体の表面に付着した負極合剤とを含み、
前記負極合剤は、負極活物質と、バインダとを含み、
前記バインダは、フッ素原子を含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のナトリウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質が熔融塩を含むナトリウムイオン二次電池に関し、特に熔融塩がナトリウムイオンおよび有機カチオンを含むナトリウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自然エネルギーを電気エネルギーに変換する技術が注目を集めている。また、高エネルギー密度の電池として、非水電解質二次電池の需要が拡大している。中でもリチウムイオン二次電池は、軽量かつ高い起電力を有する点で有望である。しかし、リチウムイオン二次電池は、有機溶媒を電解質の主要成分として用いるため、耐熱性が低いという欠点がある。また、リチウム資源の価格も上昇しつつある。

20

【0003】

そこで、難燃性の熔融塩を電解質成分として用いる二次電池の開発が進められている。熔融塩は、熱安定性に優れており、安全性の確保が比較的容易であり、高温域での継続的使用にも適している。中でも安価なナトリウムのファラデー反応を利用するナトリウムイオン二次電池が有望である。

【0004】

熔融塩としては、ナトリウムイオンと有機カチオンを含むイオン液体が注目されている（特許文献 1）。

【0005】

一方、熔融塩を含むナトリウムイオン二次電池は、常温よりも高温（例えば 40 ~ 90）で作動可能である。そのため、副反応を抑制する観点から、セパレータ、枠体、ガスケットなどの絶縁部材には、耐熱性及び耐薬品性の高いフッ素樹脂が用いられる。

30

【0006】

更に、正極、セパレータおよび負極からなる積層体を固定する絶縁性の袋体として、フッ素樹脂の袋体を用いることも提案されている（特許文献 2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2012 - 134126 号公報

40

【特許文献 2】特開 2012 - 209071 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、ナトリウムイオン二次電池において、電解質と接触可能な位置にフッ素原子を含む絶縁部材が存在する場合、ナトリウムイオン二次電池の充放電サイクル特性は低くなる傾向がある。サイクル特性が低下する原因を調査したところ、ナトリウムが絶縁部材からフッ素原子を引き抜く反応が進行していることが見出された。フッ素原子が引き抜かれた絶縁部材は、反応性が高く、熔融塩の分解を誘発していることも判明した。

【0009】

50

有機溶媒だけを電解質成分として用いる二次電池では、フッ素原子を含む絶縁部材からのフッ素原子の引き抜きが顕在化することはない。フッ素原子を含む絶縁部材は、本来的には安定性が高いはずである。ところが、熔融塩を含むナトリウムイオン二次電池においては、絶縁部材からのフッ素原子の引き抜きが顕著となる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記に鑑み、本発明の一局面は、正極および負極を含む電極群と、前記電極群に含浸された電解質と、前記電極群を挿入するための開口部を有する容器および前記開口部を塞ぐ封口板を有するケースと、短絡を防止するための少なくとも1つの絶縁部材と、を具備し、前記電解質は、熔融塩を含み、前記熔融塩は、カチオンおよびアニオンを含み、前記カチオンは、ナトリウムイオンおよび有機カチオンを含み、前記絶縁部材が、いずれもフッ素原子を含まない、ナトリウムイオン二次電池に関する。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、熔融塩を含むナトリウムイオン二次電池の充放電サイクル特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態に係るナトリウムイオン二次電池の概略構成を示す分解斜視図である。

20

【図2】本発明の一実施形態に係るナトリウムイオン二次電池が具備する外部端子およびその近傍の構造を示す縦断面図である。

【図3】図1のI1-I1線による電極群のサブグループの矢視断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

最初に、本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

(1)本実施形態に係るナトリウムイオン二次電池は、正極および負極を含む電極群と、電極群に含浸された電解質と、電極群を挿入するための開口部を有する容器および開口部を塞ぐ封口板を有するケースと、短絡を防止するための少なくとも1つの絶縁部材とを具備する。ただし、電解質は、熔融塩を含み、熔融塩は、カチオンおよびアニオンを含み、カチオンは、ナトリウムイオンおよび有機カチオンを含む。絶縁部材はいずれもフッ素原子を含まない。

30

【0014】

ナトリウムイオン二次電池には、短絡を防止するために様々な絶縁部材が用いられている。これらの絶縁部材としては、フッ素樹脂を用いることが一般的である。フッ素樹脂を用いることでナトリウムイオン二次電池の耐久性が向上すると考えられている。ところが、絶縁部材がいずれもフッ素原子を含まない場合(具体的には絶縁部材がいずれもフッ素樹脂を含まない場合)には、フッ素樹脂を用いる場合よりも充放電サイクル特性が向上する。これは、絶縁部材を介した熔融塩の劣化が抑制されるためであると考えられる。

【0015】

40

(2)ナトリウムイオン二次電池は、正極または負極と電氣的に接続され、かつ一部がケース外に露出する外部端子を具備することが好ましい。また、短絡を防止するための絶縁部材は、正極と負極との間に介在するセパレータと、封口板と電極群との間に介在する枠体と、外部端子とケースとを絶縁するガスケットとを具備することが好ましい。ガスケットは、短絡の防止だけでなく、電解質の漏れも防止している。

【0016】

セパレータ、枠体、ガスケットを含む複数の絶縁部材のうち、1つでもフッ素原子を含む場合には、充放電サイクル特性を向上させることは困難である。ケース内容物の全体に占める絶縁部材の体積または質量はかなり大きい。そのため、有機カチオンの分解が顕在化しやすいものと考えられる。

50

【0017】

ナトリウムイオン二次電池の使用温度は比較的高く、電解質に含まれるナトリウムイオン濃度も高いため、絶縁部材からのフッ素原子の引き抜き反応も進行しやすいと考えられる。一旦、フッ素原子の引き抜き反応が進行すると、有機カチオンが分解し、連鎖的に絶縁部材の劣化が進行すると考えられる。これらの副反応に伴い、充放電サイクル特性も低下する。

【0018】

(3) 短絡を防止するための絶縁部材は、電極群の表面の少なくとも一部を覆う絶縁シートを更に含んでもよい。絶縁シートは、電極群の少なくとも一部を収容可能な袋体でもよく、電極群の下面および側面を包囲するように折りたたまれた1枚以上のシートで構成

10

【0019】

(4) 負極が、負極集電体と、負極集電体の表面に付着した負極合剤とを含み、負極合剤が、負極活物質と、バインダとを含む場合、バインダは、フッ素原子を含まないことが好ましい。ナトリウムイオンによるフッ素原子の引き抜きは、負極内部でも進行する場合があるからである。

【0020】

正極の場合、電位が高く、ナトリウムイオンの安定性が高いため、バインダからのフッ素原子の引き抜きはほとんど起こらない。

【0021】

ここで、熔融塩とは、イオン液体と同義であり、アニオンとカチオンで構成される液状イオン性物質である。ナトリウムイオン二次電池の正極および負極では、ナトリウムイオンが関与するファラデー反応が進行する。

20

【0022】

電解質は、熔融塩に加え、有機溶媒および/または添加剤などを含むこともできる。電解質に含まれる熔融塩の濃度は、特に限定されないが、電解質の10質量%以上、更には20質量%以上が熔融塩である場合には、充放電サイクル特性の劣化を抑制する効果が顕著となる。なお、耐熱性向上の観点からは、電解質の80質量%以上、更には90質量%以上、特に100質量%が熔融塩であることが好ましい。

【0023】

短絡を防止するための絶縁部材は、セパレータ、枠体、ガスケット、絶縁シートなどを含む。絶縁部材の種類および数は、いずれの絶縁部材もフッ素原子を含まないのであれば特に限定されない。

30

【0024】

絶縁部材を構成するフッ素原子を含まない材料は、熔融塩との反応性が低いものであれば、特に限定されない。例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリカーボネート(PC)などのポリエステル樹脂；ポリスルホン(PS)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンエーテル(PPE)などのポリエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドケトンなどのポリフェニレンスルフィド樹脂；芳香族ポリアミド樹脂(アラミド樹脂など)などのポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；セルロース樹脂、紙などを使用することができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0025】

[発明の実施形態の詳細]

次に、本実施形態に係るナトリウムイオン二次電池の具体例を、適宜図面を参照しつつ以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

50

【0026】

図1に、本実施形態に係るナトリウムイオン二次電池の概略構成を分解斜視図により示す。

図示例の角型のナトリウムイオン二次電池10は、角柱状の電極群12と、開口部を有する角型の容器14と、容器14の開口部を封口する封口板16とを備えている。容器14および封口板16は金属から形成されており、導電性を有するケースを構成している。

【0027】

電極群12の上面と、封口板16との間には、フッ素原子を含まない絶縁部材である枠体18が配されている。枠体18は、電極群12の上端面と封口板16との接触による短絡などを防止する役割を果たしている。

10

【0028】

電極群12と容器14との間には、絶縁部材である絶縁シート20が配置されている。図1では、電池の内部構造を示すために絶縁シート20の一部を切り欠いて示している。絶縁シート20は、実際には、電極群12の底面と4つの側面の全体を覆っている。絶縁シート20は、電極群12と容器14とを物理的に隔絶して、内部短絡を防止する役割を果たす。

【0029】

封口板16には、正極外部端子40および負極外部端子42を設けることができる。正極外部端子40は、封口板16の長手方向(Y軸方向)の一方端部寄りの位置に配設され、負極外部端子42は、他方端部寄りの位置に配設される。

20

【0030】

図2に、ナトリウムイオン二次電池10が具備する正極外部端子40およびその近傍の構造を縦断面図により示す。負極外部端子42の構成は、正極外部端子40の構成とほぼ同様である。

正極外部端子40は、頭部41aとこれから伸びるネジ部41bとを有するボルト状端子41と、ボルト状端子41のネジ部41bにはめ込まれたナット43とを有する。ボルト状端子41は、封口板16に形成された円形の端子孔16aに、ケースの内側から外側に向かって挿入されている。端子孔16aの周縁部と、ボルト状端子41のネジ部41bとの間には、絶縁部材であるリング状の第1ガスケット53が配置されている。第1ガスケット53は、ボルト状端子41のネジ部41bの付け根に装着される。

30

【0031】

ボルト状端子41の頭部41aは、端子孔16aの径よりもサイズが大きくなっている。封口板16から外側に突出したネジ部41bに、ナット43をはめ込み、頭部41aに対して締め付けることにより、ボルト状端子41は封口板16に固定される。

【0032】

ナット43と封口板16との間には、O-リング状の金属製ワッシャ47が配置される。ワッシャ47と封口板16との間には、O-リング状の絶縁部材である第2ガスケット54が配置されている。

【0033】

一方、ボルト状端子41の頭部41aと封口板16の間には、絶縁部材である第3ガスケット55が配置されている。第3ガスケット55は、ボルト状端子41の頭部41aとほぼ同じ形状およびサイズに形成することができる。

40

【0034】

封口板16の中央部には、ケースの内圧が異常に上昇したときにケース内部のガスを放出するためのガス抜き弁44(例えば破断弁)を設置することができる。ガス抜き弁44の近傍には、調圧弁46と、注液孔48とを設けることができる。注液孔48は、封口板16を容器14の開口部に装着した後に、電解質をケースの内部に注入するための孔である。注液孔48は、図示しない液栓によって塞がれる。

【0035】

本実施形態では、電極群12は、正極と負極とを交互に積層した積層体から形成されて

50

おり、上面と、下面と、平坦な4つの側面とを有している。電極群12の外形は、直方体に近い角柱状である。電極群12は、複数(図示例では4つ)のサブグループ12a、12b、12c、12dから構成されている。

【0036】

図3に、電極群の1つのサブグループを断面図により示す。この断面図は、図1のI1-I1線を含み且つY軸に垂直な平面によりサブグループ12aを切断したときの矢視断面図である。なお、図に示された電極(正極、負極)の数は、実際にサブグループ12aに含まれている電極の数と、必ずしも一致していない。また、他のサブグループ12b~12dの構成は、サブグループ12aの構成と同様である。

【0037】

電極群12のサブグループ12aは、絶縁部材である袋状のセパレータ21に収納された複数の正極22と、複数の負極24とを交互に積層して構成される。正極22は、正極集電体と正極活物質とを含む。負極24は、負極集電体と負極活物質とを含む。図3では、正極集電体と正極活物質および負極集電体と負極活物質を区別して図示していない。セパレータ21の形状は袋状に限定されない。セパレータ21は、正極22と負極24とを物理的に隔絶して、内部短絡を防止する役割を果たす。セパレータは、多孔質材料からなり、その空隙には電解質が含浸される。

【0038】

複数の正極22(または正極集電体)のそれぞれの上端部には、リード片(正極リード片)26が取り付けられている。正極リード片26は、正極22または正極集電体と一体的に形成されていてもよい。サブグループ12aの複数の正極22のリード片が束ねられ、例えば互いに溶接されることにより、それらの正極22が並列に接続される。

【0039】

正極リード片26が束ねられた部分(以下、正極リード片束部という)26Aは、導電性の正極接続部材30(図1参照)に接続される。正極接続部材30は、正極外部端子40と電氣的に接続される。他のサブグループ12b~12dもそれぞれに正極リード片束部26Aを有している。以上の構成により、電極群12の全ての正極22が正極外部端子40と並列に接続される。

【0040】

同様に、複数の負極24(または負極集電体)のそれぞれの上端部には、リード片(負極リード片)28が取り付けられている。サブグループ12aの複数の負極24のリード片が束ねられ、例えば互いに溶接されることにより、複数の負極24が並列に接続される。

【0041】

負極リード片28が束ねられた部分(以下、負極リード片束部という)28Aは、導電性の負極接続部材32(図1参照)に接続される。負極接続部材32は、負極外部端子42と電氣的に接続される。他のサブグループ12b~12dもそれぞれに負極リード片束部28Aを有している。以上の構成により、電極群12の全ての負極24が並列に負極外部端子42と接続される。

【0042】

枠体18は、正極リード片束部26A、負極リード片束部28A、正極接続部材30および負極接続部材32と、導電性の容器14との接触を防止するように、電極群12の上面と、封口板16との間に配置される。図示例の場合、枠体18は、外形が概略長方形の底板18aと、底板18aの4つの辺から底板18aに対して垂直に立設される4つの囲壁部18bとを有している。底板18aには、サブグループ12a~12dのそれぞれの正極リード片束部26Aが挿通される孔18cと、サブグループ12a~12dのそれぞれの負極リード片束部28Aが挿通される孔18dとが設けられている。4つの囲壁部18bが、正極リード片束部26A、負極リード片束部28A、正極接続部材30および負極接続部材32を囲うことで、これらの導電部材と容器14との接触が防止される。

【0043】

10

20

30

40

50

上記実施形態においては、絶縁部材として、枠体、絶縁シート、ガスケットおよびセパレータが用いられている。これらの絶縁部材は、いずれもフッ素原子を含まない材料で形成されている。

【0044】

枠体18の材料としては、フッ素原子を含まない樹脂成形体が好ましい。このような成形体は、樹脂シートの打ち抜き加工、原料樹脂組成物のトランスファー成形などの加工方法により得ることができる。樹脂シートや原料樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、セルロース樹脂などが好ましい。枠体の材料として紙を用いてもよい。

【0045】

絶縁シート20の材料としては、フッ素原子を含まない樹脂製のシートが好ましい。シートの材質としては、ポリオレフィン樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂などが好ましい。絶縁シートの材料として紙を用いてもよい。これらの材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0046】

セパレータ21の材料としては、フッ素原子を含まない樹脂製の微多孔膜、不織布などが好ましい。セパレータ21は、組成や形態の異なる複数層の積層体でもよい。微多孔膜および不織布の材質としては、絶縁シート20と同様の樹脂を、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。また、不織布の場合、ガラス繊維などの無機繊維を用いてもよい。

【0047】

樹脂製のセパレータは、無機フィラーを含んでもよい。無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、ゼオライト、チタニアなどのセラミックス；タルク、マイカ、ウォラストナイトなどが例示できる。無機フィラーは、粒子状または繊維状が好ましい。セパレータ中の無機フィラーの含有量は、例えば10～90質量%、好ましくは20～80質量%である。

【0048】

第1ガスケット53、第2ガスケット54および第3ガスケット55の材料としても、フッ素原子を含まない樹脂成形体が好ましい。このような成形体は、樹脂シートの打ち抜き加工、原料樹脂組成物のトランスファー成形などの加工方法により得ることができる。樹脂シートや原料樹脂としては、ポリエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ゴム状重合体（シリコンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、エチレンプロピレンゴムなど）などが好ましい。

【0049】

以下、ナトリウムイオン二次電池の発電要素である電極と電解質について説明する。

正極22または負極24は、例えば金属箔からなる集電体に電極合剤を塗布し、必要に応じて厚み方向に集電体と電極合剤とを圧縮することにより形成される。電極合剤には、必須成分として活物質が含まれ、任意成分として導電助剤および/またはバインダを含んでもよい。電極合剤は、活物質層を形成する。あるいは、集電体に活物質を、めっき法および/または気相法（例えば蒸着）により堆積させることにより、活物質層を形成してもよい。

【0050】

ナトリウムイオン二次電池の負極活物質としては、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する物質を使用できる。このような物質としては、例えば、炭素物質、スピネル型リチウムチタン酸化物、スピネル型ナトリウムチタン酸化物などが挙げられる。炭素物質としては、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）が好ましい。また、ナトリウムイオン二次電池の負極活物質として、ナトリウムと合金化する元素を含む材料を用いてもよい。ナトリウムと合金化する元素としては、ケイ素、錫、亜鉛、インジウム、アンチモン、鉛、ビスマス、リンなどが挙げられる。これらの元素を含む材料は、単体、合金、化合物などであり得る。より具体的には、ケイ素酸化物、ケイ素合金、単体のケイ素、錫酸化物、錫

10

20

30

40

50

合金、単体の錫、亜鉛酸化物、亜鉛合金、単体の亜鉛などが挙げられる。負極活物質は、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

【0051】

ナトリウムイオン二次電池の正極活物質としては、ナトリウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する遷移金属化合物が好ましく用いられる。遷移金属化合物としては、ナトリウム含有遷移金属酸化物が好ましく、例えば NaCrO_2 、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 NaFeO_2 、 $\text{NaFe}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 NaMnO_2 、 NaNiO_2 、 NaCoO_2 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ などが例示できる。正極活物質は、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

10

【0052】

ここで、負極活物質層を形成する負極合剤が、負極活物質とバインダとを含む場合、バインダには、フッ素原子を含まない高分子を用いることが好ましい。バインダの量は、負極活物質100質量部に対して、例えば1～10質量部、好ましくは2～7質量部である。

【0053】

従来のナトリウムイオン二次電池の電極では、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などのフッ素樹脂をバインダとして使用することが一般的である。しかし、負極内部でナトリウムによるバインダからのフッ素原子の引き抜き反応が起こると、バインダが劣化し、充放電サイクル特性を低下させる原因となり得る。

20

【0054】

フッ素原子を含まない高分子は、合成高分子でもよく、天然高分子またはその処理物であってもよい。天然高分子またはその処理物としては、セルロース樹脂(セルロースエーテル、セルロースエステルなど)などの多糖類が例示できる。合成高分子としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが例示できる。高分子は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0055】

セルロース樹脂としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)などのカルボキシアシルセルロースまたはその塩(CMCのナトリウム塩などのアルカリ金属塩など)、ヒドロキシエチルセルロースなどのヒドロキシアシルセルロースなどのセルロースエーテル；アセチルセルロースなどのセルロースエステルなどが例示できる。

30

【0056】

合成高分子としては、ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；アクリル樹脂；ポリオレフィン樹脂；ビニル樹脂；シアン化ビニル樹脂；ポリフェニレンオキシド樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ゴム状重合体などが挙げられる。高分子の重量平均分子量は、例えば10,000以上、好ましくは20,000以上であり、500,000以下、好ましくは200,000以下である。

【0057】

電解質に含まれる熔融塩は、カチオンおよびアニオンを含み、カチオンは、ナトリウムイオンおよび有機カチオンを含む。すなわち、熔融塩は、少なくとも2種の塩を含み、2種の一方はナトリウムイオンと第1アニオンとの塩であり、他方は有機カチオンと第2アニオンとの塩である。ただし、熔融塩に含まれるカチオンのうち、80モル%以上、更には90モル%以上、特には100モル%がナトリウムイオンおよび有機カチオンであることが好ましい。

40

【0058】

ナトリウムイオンと有機カチオンとの合計に占めるナトリウムイオンの割合は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることが更に好ましい。また、90モル%以下であることが好ましく、80モル%以下であることが更に好ましい。

【0059】

第1アニオンおよび第1アニオンとしては、それぞれ独立に、フッ素含有酸アニオン(

50

PF_6^- 、 BF_4^- など)、塩素含有酸アニオン(ClO_4^-)、ビススルホニルアミドアニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン(CF_3SO_3^-)などが挙げられる。これらの中では、ビススルホニルアミドアニオンが好ましい。

【0060】

ビススルホニルアミドアニオンとしては、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオン($(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)^-$) (FSA^- : bis(fluorosulfonyl)amide anion); ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン($(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$) (TFS A^- : bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion)、(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン($(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3))^-$) ((fluorosulfonyl)(trifluoromethylsulfonyl)amide anion)などが好ましい。

10

【0061】

有機カチオンとしては、第4級アンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオンなどが好ましい。

【0062】

第4級アンモニウムカチオンとしては、例えば、テトラエチルアンモニウムカチオン(TEA^+ : tetraethylammonium cation)、トリエチルメチルアンモニウムカチオン(TEMA^+ : triethylmethylammonium cation)などのテトラアルキルアンモニウムカチオン(特にテトラ C_{1-5} アルキルアンモニウムカチオンなど)などが例示できる。ピロリジニウムカチオンとしては、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムカチオン(Py13 : 1-methyl-1-propylpyrrolidinium cation)、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオン(Py14 : 1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation)、1-エチル-1-プロピルピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。イミダゾリウムカチオンとしては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン(EMI : 1-ethyl-3-methylimidazolium cation)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン(BMI : 1-butyl-3-methylimidazolium cation)などが挙げられる。

20

【0063】

次に、実施例に基づいて、本実施形態をより具体的に説明する。ただし、以下の実施例は、本発明を限定するものではない。

【0064】

《実施例1》

(正極の作製)

平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ の NaCrO_2 (正極活物質)85質量部、アセチレンブラック(導電剤)10質量部およびポリフッ化ビニリデン(PVDF)(結着剤)5質量部を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて、正極ペーストを調製した。得られた正極ペーストを、アルミニウム箔(厚さ $20\ \mu\text{m}$)の両面に塗布し、十分に乾燥させ、圧延して、両面に厚さ $80\ \mu\text{m}$ の正極活物質層を有する総厚 $180\ \mu\text{m}$ の正極を作製した。

30

【0065】

正極をサイズ $100 \times 100\ \text{mm}$ の矩形に裁断し、10枚の正極を準備した。ただし、正極の一辺の一方側端部には、集電用のリード片を形成した。

【0066】

(負極の作製)

ハードカーボン(負極活物質)95質量部およびポリアミドイミド(結着剤)5質量部を、NMPに分散させて、負極ペーストを調製した。得られた負極ペーストを、アルミニウム箔(厚さ $20\ \mu\text{m}$)の両面に塗布し、十分に乾燥させ、圧延して、両面に厚さ $65\ \mu\text{m}$ の負極活物質層を有する総厚 $150\ \mu\text{m}$ の負極を作製した。

40

【0067】

負極をサイズ $105 \times 105\ \text{mm}$ の矩形に裁断し、11枚の負極を準備した。ただし、負極の一辺の一方側端部には、集電用のリード片を形成した。11枚中の2枚の負極は、片面のみに負極活物質層を有する電極とした。

【0068】

50

(セパレータ)

厚さ50 μmのシリカ含有ポリオレフィン製のセパレータ(空隙率は70%)を準備した。セパレータは、サイズ110×110mmに裁断し、20枚のセパレータを準備した。

【0069】

(電解質)

ナトリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(NaFSA)と1-メチル-1-プロピルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)アミド(Py13FSA)とのモル比30:70の混合物100%からなる電解質を調製した。

【0070】

(ナトリウムイオン二次電池の組み立て)

正極と負極との間に、セパレータを介在させて、正極リード片同士および負極リード片同士が重なり、かつ正極リード片の束と負極リード片の束とが左右対象な位置に配置されるように積層し、電極群を作製した。電極群の両方の端部には、片面のみに負極活物質層を有する負極を配置した。

【0071】

その後、電極群の底面および4つの側面を覆うように、ポリプロピレン製の絶縁シート(厚さ20 μm)を折り畳み、絶縁シートで覆われた電極群を、アルミニウム製の容器に収容した。

【0072】

次に、電極群の上面にポリプロピレン製の枠体を配置した。その後、封口板で容器の開口を塞いだ。なお、開口を塞ぐ前に、各リード片の束を、封口板に設けた所定の接続部に接続した。

【0073】

封口板には、正極外部端子および負極外部端子を設けるとともに、各端子と封口板の間には、ポリプロピレン製のガスケットを介在させて、絶縁を確保した。

【0074】

次に、封口板に設けられた注液孔から電解質をケース内に注液した。その後、電極群に十分に電解質が含浸されるまで放置し、更に、予備充放電と所定のガス抜き操作を行うことで、実施例1の電池A1を完成させた。

【0075】

[充放電サイクル試験]

得られた電池を恒温室内で60 に維持し、時間率0.2 Itの電流値で1.5~3.5Vの範囲で定電流充放電を500回繰り返した。その後、初回放電容量に対する最後の放電時の放電容量の割合を容量維持率として算出した。結果を以下の比較例の結果とともに表1に示す。

【0076】

【表1】

電池	容量維持率 (%)
A 1	9 1
B 1	7 8
B 2	4 5
B 3	8 7

【0077】

《比較例1》

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製の枠体を用いたこと以外、実施例1と同様に、比較例1の電池B1を作製し、同様に評価した。

10

20

30

40

50

【0078】

《比較例2》

PTFE製の絶縁シート(厚さ18μm)を用いたこと以外、実施例1と同様に、比較例2の電池B2を作製し、同様に評価した。

【0079】

《比較例3》

各端子と封口板との間にPTFE製のガスケットを用いたこと以外、実施例1と同様に、比較例3の電池B3を作製し、同様に評価した。

【0080】

充放電サイクル試験の終了後、各電池を分解したところ、比較例1~3では、PTFE製の絶縁部材が変色しており、劣化が進んでいることが確認できた。

10

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明に係るナトリウムイオン二次電池は、例えば、家庭用または工業用の大型電力貯蔵装置、電気自動車、ハイブリッド自動車などに搭載される電源として有用である。

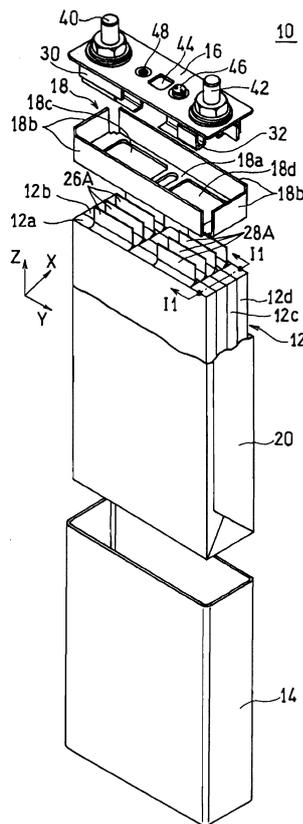
【符号の説明】

【0082】

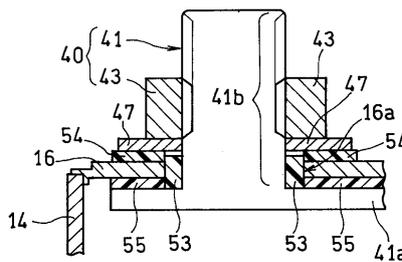
10...ナトリウムイオン二次電池、12...電極群、12a~12d...サブグループ、14...容器、16...封口板、16a...端子孔、18...枠体、20...絶縁シート、21...セパレータ、22...正極、24...負極、26...正極リード片、26A...正極リード片束部、28...負極リード片、28A...負極リード片束部、30...正極接続部材、32...負極接続部材、40...正極外部端子、41...ボルト状端子、41a...頭部、41b...ネジ部、42...負極外部端子、43...ナット、44...ガス抜き弁、46...調圧弁、47...金属製ワッシャ、48...注液孔、53...第1ガスケット、54第2ガスケット、55第3ガスケット

20

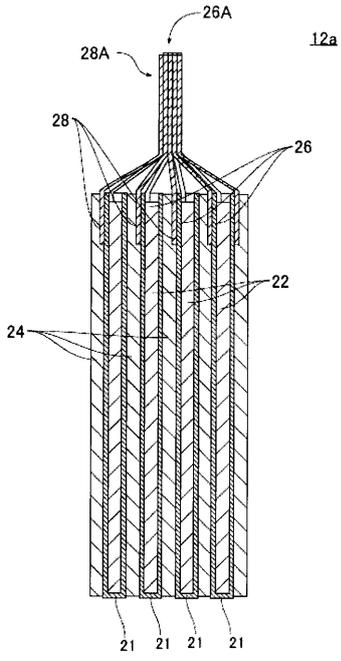
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/058 (2010.01) H 0 1 M 10/058

- (72)発明者 沼田 昂真
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
- (72)発明者 今 崎 瑛子
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
- (72)発明者 新田 耕司
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

審査官 佐藤 知絵

- (56)参考文献 国際公開第2011/129391(WO,A1)
国際公開第2006/030624(WO,A1)
特開2012-209071(JP,A)
特開昭63-120745(JP,A)
特開2013-229319(JP,A)
特開2013-62241(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 4
H 0 1 M 1 0 / 3 9
H 0 1 M 2 / 0 8
H 0 1 M 2 / 1 6
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)