

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-134129

(P2012-134129A)

(43) 公開日 平成24年7月12日(2012.7.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/139 (2010.01)	H01M 4/02 108	5H029
H01M 4/62 (2006.01)	H01M 4/62 Z	5H050
H01M 4/485 (2010.01)	H01M 4/48 102	
H01M 10/054 (2010.01)	H01M 10/00 104	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-243146 (P2011-243146)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成23年11月7日 (2011.11.7)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-264840 (P2010-264840)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(32) 優先日	平成22年11月29日 (2010.11.29)	(74) 代理人	100113000
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	影浦 淳一
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
			内
		Fターム(参考)	5H029 AJ01 AJ14 AK01 AK03 AL02
			AL04 AL06 AL07 AL08 AL13
			CJ08 HJ01 HJ02
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電極合剤ペースト、電極および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 バインダーとしてPVdFを用いて、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電極活物質として含む電極合剤ペーストを作製した場合、電極合剤ペーストのゲル化が生じ、塗工が困難であることを新たに見出した。

【解決手段】 電極活物質、導電材、バインダーおよび有機溶媒を含有する電極合剤ペーストであって、前記電極活物質がナトリウム含有遷移金属化合物を有し、前記バインダーが前記有機溶媒に可溶なポリマーを有し、かつ該ポリマーがハロゲン化ビニリデン由来の構造単位を有さないことを特徴とする電極合剤ペースト。

本発明の電極合剤ペーストを用いれば、電極合剤ペーストのゲル化を回避でき、安定した塗工が可能となり、塗工歩留まりが向上する。

【選択図】 なし

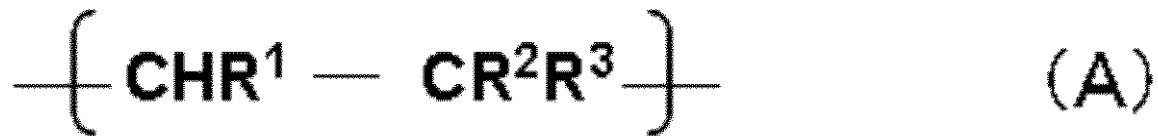
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極活物質、導電材、バインダーおよび有機溶媒を含有する電極合剤ペーストであって、前記電極活物質がナトリウム含有遷移金属化合物を有し、前記バインダーが前記有機溶媒に可溶なポリマーを有し、かつ該ポリマーがハロゲン化ビニリデン由来の構造単位を有さないことを特徴とする電極合剤ペースト。

【請求項 2】

前記ポリマーが、主鎖に下記構造単位（A）を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電極合剤ペースト。



（ここで、 R^1 および R^2 は水素原子、カルボキシル基または 2 価の炭化水素基のいずれかであり、

R^3 は水素原子、ヒドロキシル基、チオール基、エステル基、アリール基、ニトリル基、アミノ基、アミド基、環状アミド基、カルボキシル基、エーテル基、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸エステル基または無機酸エステル基のいずれかであり、

該ポリマーが構造単位（A）を複数有するときは、

複数ある R^1 は互いに同一であっても異なってもよく、

複数ある R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、

複数ある R^3 は互いに同一であっても異なってもよく、

R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。）

【請求項 3】

前記ナトリウム含有遷移金属化合物が、以下の式（B）で表される請求項 1 または 2 に記載の電極合剤ペースト。



（ここで、M は Fe、Ni、Co、Mn、Cr、V、Ti、B、Al、Mg、Si からなる群より選ばれる 1 種以上の元素であり、x は 0 を超え 1.2 以下の範囲の値である。）

【請求項 4】

前記電極合剤ペースト中に含まれる水分量が、30000 ppm 以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の電極合剤ペースト。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の電極合剤ペーストを、集電体に塗工して製造される電極。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の電極を正極として有する非水電解質二次電池。

【請求項 7】

さらにセパレータを有する請求項 6 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極合剤ペースト、電極および非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電極合剤は、非水電解質二次電池等における電極に用いられており、非水電解質二次電池として、ナトリウム二次電池が検討されている。ナトリウム二次電池を構成するナトリ

10

20

30

40

50

ウムは、資源量が豊富でしかも安価な材料であることから、これを実用化することにより、大型電源を大量に供給できることが期待される。

【0003】

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

【0004】

電極は、集電体と該集電体上に載置された電極合剤を含む。集電体上に電極合剤を載置するために、電極合剤および溶媒を含む電極合剤ペーストが用いられる。電極合剤ペーストとしては、正極活物質、負極活物質などの電極活物質、導電材、バインダーおよび溶媒を混合、混練したものが挙げられる。バインダーおよび溶媒の混合物としては、例えば、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFと呼ぶことがある。）を、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと呼ぶことがある。）などの有機溶媒に溶解させて得られる溶液などの有機溶媒系バインダーが挙げられる（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-129702号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、バインダーとしてPVdFを用いて、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電極活物質として含む電極合剤ペーストを作製した場合、電極合剤ペーストのゲル化が生じ、塗工が困難であることを新たに見出した。また、塗工可能であったとしても、得られた電極は、集電体と電極合剤間、電極合剤構成粒子間の接着力が弱く、塗工機での電極合剤の脱落や、電池の内部抵抗増大を引き起こす。また繰り返し充放電可能な二次電池の場合には、内部抵抗の増大は充放電サイクル特性の劣化につながり、電池寿命を短くする恐れがある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

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

【0008】

電極活物質、導電材、バインダーおよび有機溶媒を含有する電極合剤ペーストであって、前記電極活物質がナトリウム含有遷移金属化合物を有し、前記バインダーが前記有機溶媒に可溶なポリマーを有し、かつ該ポリマーがハロゲン化ビニリデン由来の構造単位を有さないことを特徴とする電極合剤ペースト。

【発明の効果】

【0009】

本発明の電極合剤ペーストを用いれば、電極合剤ペーストのゲル化を回避でき、安定した塗工が可能となり、塗工歩留まりが向上する。また、該電極合剤ペーストから得られる電極は、集電体と電極合剤間、電極合剤構成粒子間の接着力も良好であり、塗工機での電極合剤の脱落を抑制でき、本発明は工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

＜本発明の電極合剤ペースト＞

本発明の電極合剤ペーストは、電極活物質、導電材、バインダーおよび有機溶媒を含有する電極合剤ペーストであって、前記電極活物質がナトリウム含有化合物を有し、前記バインダーが前記有機溶媒に可溶なポリマーを有し、かつ該ポリマーがハロゲン化ビニリデン由来の構造単位を有さないことを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0011】

・＜有機溶媒＞

本発明において、有機溶媒は、例えば、極性溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類；イソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコールなどのアルコール類；プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。非極性溶媒としてヘキサン、トルエンなどが挙げられる。

【0012】

・＜電極活物質＞

本発明において、電極活物質は、ナトリウム含有化合物からなり、該ナトリウム含有化合物は、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。

【0013】

前記ナトリウム含有化合物は、得られるナトリウム二次電池の充放電サイクル特性の観点では、ナトリウム無機化合物を用いることが好ましい。ナトリウム無機化合物としては、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 および NaCoO_2 等の $\text{NaM}^1_{a1}\text{O}_2$ で表される酸化物、 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-a2}\text{M}^1_{a2}\text{O}_2$ で表される酸化物、 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{1-a2}\text{M}^1_{a2}\text{O}_{2.05}$ で表される酸化物（ M^1 は1種以上の遷移金属元素、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 \leq a2 < 1$ ）；

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

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

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

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

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

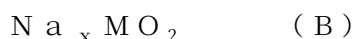
NaFeSO_4F 、 NaMnSO_4F 、 NaCoSO_4F 、 NaFeSO_4F 等のフッ化硫酸塩；

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

Na_3FeF_6 、 Na_2MnF_6 等の $\text{Na}_h\text{M}^5\text{F}_6$ で表されるフッ化物（ M^5 は1種以上の遷移金属元素、 $2 \leq h \leq 3$ ）；等が挙げられる。

【0014】

本発明において、前記ナトリウム含有化合物の中では、以下の式（B）で表される酸化物を好ましく用いることができる。以下の式（B）で表される酸化物を電極活物質、特に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はFe、Ni、Co、Mn、Cr、V、Ti、B、Al、Mg、Siからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、xは0を超え1.2以下である。）

【0015】

・＜導電材＞

本発明において、導電材としては、炭素材料を挙げることができ、より具体的には、黒鉛粉末、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック等）、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。カーボンブラック（例えばアセチレンブラック等）は、微粒で表面積が大きく、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、電極合剤中の導電材の割合は、電極活物質100重量部に対して5～20重量部である。導電材として上述のような、

10

20

30

40

50

微粒の炭素材料、繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

【0016】

・＜バインダー＞

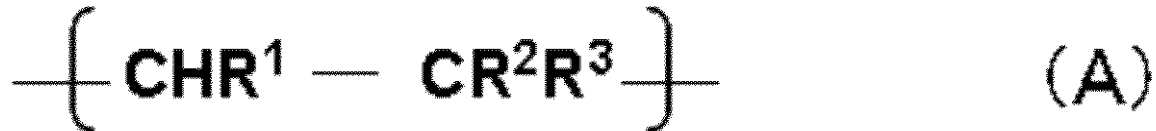
本発明において、バインダーは前記有機溶媒に可溶なポリマーを有し、かつ前記ポリマーはハロゲン化ビニリデン由来の構造単位を有さないことを特徴とする。

【0017】

ここで、バインダー中のハロゲン化ビニリデン構造の有無は、例えば、バインダー樹脂のFT-IR測定やNMR測定により確認できる。

【0018】

前記バインダーは、主鎖に下記構造単位（A）を有する。



（ここで、 R^1 および R^2 は水素原子、カルボキシル基または2価の炭化水素基のいずれかであり、

R^3 は水素原子、ヒドロキシル基、チオール基、エステル基、アリール基、ニトリル基、アミノ基、アミド基、環状アミド基、カルボキシル基、エーテル基、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸エステル基または無機酸エステル基のいずれかであり、

該ポリマーが構造単位（A）を複数有するときは、

複数ある R^1 は互いに同一であっても異なってもよく、

複数ある R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、

複数ある R^3 は互いに同一であっても異なってもよく、

R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。）

【0019】

前記バインダーは、上記構造単位（A）を与える単量体の重合体として得られる。

【0020】

構造単位（A）を与える単量体としては、エチレン、ビニルアルコール、エチルチオール、カルボン酸ビニルエステル、ビニルアリール、アクリロニトリル、ビニルアミン、ビニルピロリドン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、不飽和ジカルボン酸、ビニルエーテル、ビニル無機酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、不飽和ジカルボン酸エステルおよびビニル無機酸エステルが挙げられる。

前記カルボン酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル等が挙げられる。

前記ビニルアリールとしては、スチレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、ビニルトリル等が挙げられる。

前記不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、メタコン酸、グルタコン酸、メタコン酸およびクロトン酸が挙げられる。

前記ビニルエーテルとしては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、およびジエチレングリコールモノビニルエーテルが挙げられる。

前記ビニル無機酸としては、ビニルリン酸およびビニルスルホン酸が挙げられる。

前記アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ア

10

20

30

40

50

クリル酸 2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、リン酸アクリレートおよびスルホン酸アクリレートが挙げられる。

前記メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、リン酸アクリレートおよびスルホン酸アクリレートが挙げられる。

前記クロトン酸エステルとしては、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸ターシャリーブチル、クロトン酸ペンチル、クロトン酸 n-ヘキシル、クロトン酸 2-エチルヘキシルおよびクロトン酸ヒドロキシプロピルが挙げられる。

前記不飽和ジカルボン酸エステルとしては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノブチルおよびイタコン酸モノオクチルが挙げられる。

前記無機酸エステルとしては、ビニルリン酸メチル、ビニルリン酸エチル、ビニルリン酸プロピル等のビニルリン酸エステル類；ビニルスルホン酸メチル、ビニルスルホン酸エチル、ビニルスルホン酸プロピル等のビニルスルホン酸エステル類が挙げられる。

【0021】

さらに、 α -オレフィン、共役ジエン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンスルフィドおよびプロピレンスルフィドが挙げられる。

前記 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、イソブテンおよび 1-ペンテン等が挙げられる。

前記共役ジエンとしては 1, 2-プロパジエン、1, 3-ブタジエン、イソプレンおよび 1, 3-ペンタジエン等が挙げられる。

【0022】

本発明において、バインダーのガラス転移温度は $-50 \sim 0^\circ\text{C}$ 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、得られる電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非水電解質二次電池を得ることができる。

【0023】

本発明において、バインダーの好ましい例としては、

ポリアクリル酸、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-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-アクリル酸アルキル-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-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-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-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；

ポリビニルアルコール、エチレン-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-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-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。

【0024】

上記ポリマーは、乳化重合、懸濁重合、分散重合により得ることができる。また、溶液

10

20

30

40

50

重合、放射線重合、プラズマ重合によっても得ることができる。

【0025】

乳化重合、懸濁重合、分散重合において用いられる乳化剤や分散剤は、通常の乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法などにおいて用いられるものでよく、具体例としては、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの保護コロイド；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどのアニオン系界面活性剤を用いることができる。これらは単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。乳化剤や分散剤の添加量は任意に設定でき、モノマー総量100重量部に対して、通常0.01～10重量部程度であるが、重合条件によっては乳化剤や分散剤を使用しなくてもよい。

10

【0026】

また、上記バインダーは市販のものを用いても良い。

【0027】

本発明の電極合剤ペーストは、前記本発明のバインダーを2種以上含有してもよい。2種以上のバインダーを用いることで、電極合剤ペーストの流動性、および該電極合剤ペーストを用いて得られる電極の結着性や柔軟性を調整することができる。

20

【0028】

・＜他のバインダー＞

本発明の電極合剤ペーストには、さらにハロゲン化ビニリデン由来の構造単位を有さない他のバインダーを含有してもよい。ここで他のバインダーとは、前記有機溶媒に溶解しないポリマーのことを示し、前記他のバインダーを併用することにより、該電極合剤ペーストを用いて得られる電極の結着性や柔軟性を調整することができる。

【0029】

前記他のバインダーは、前記有機溶媒の種類に依存するが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（ETFE）等が挙げられる。

30

【0030】

＜電極活物質の製造方法＞

本発明に用いられるナトリウム含有遷移金属化合物は、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化合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 $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}=1:0.3:0.4:0.3$ で表される金属元素比を有する複合金属酸化物は、 Na_2CO_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 の各原料を、 $\text{Na}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Ni}$ 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。

40

【0031】

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、蓚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もできる。取り扱い性の観点で、より好ましくは炭

50

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。

【0032】

金属含有化合物の混合物は、例えば以下の共沈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(ここで、Mは前記と同義)の原料として、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、蟻酸塩、蔞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が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、すなわち、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を含有する水溶液を得ることもできる。

【0033】

さらに、前記沈殿剤としては、 LiOH (水酸化リチウム)、 NaOH (水酸化ナトリウム)、 KOH (水酸化カリウム)、 Li_2CO_3 (炭酸リチウム)、 Na_2CO_3 (炭酸ナトリウム)、 K_2CO_3 (炭酸カリウム)、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (炭酸アンモニウム)および $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (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、水溶液状で用いることが好ましい。水溶液状の沈殿剤における前記化合物の濃度は、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 KOH 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 KOH 水溶液である。また、水溶液状の沈殿剤として、アンモニア水を挙げることでもでき、これと前記化合物の水溶液とを併用してもよい。

【0034】

Mを含有する水溶液と沈殿剤とを接触させる方法としては、Mを含有する水溶液に、沈殿剤(水溶液状の沈殿剤を含む。)を添加する方法、水溶液状の沈殿剤に、Mを含有する水溶液を添加する方法、水に、Mを含有する水溶液および沈殿剤(水溶液状の沈殿剤を含む。)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、上記の接触する方法の中では、水溶液状の沈殿剤に、Mを含有する水溶液を添加する方法が、pHを保ちやすく、粒径を制御しやすい点で好ましく用いることができる。この場合、水溶液状の沈殿剤に、M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を含有する水溶液を添加するのがよい。また、この調節は、水溶液状の沈殿剤を添加することによっても行うことができる。

【0035】

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。

【0036】

また、M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、沈殿物を回収すればよい。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としては、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、好ましくは100～200℃程度である。また、洗浄、乾燥は2回以上行ってもよい。

【0037】

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、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℃程度の温度で保持して行えばよく、好ましくは500～1000℃程度である。また、前記保持温度で保持する時間は、通常0.1～20時間であり、好ましくは0.5～10時間である。前記保持温度までの昇温速度は、通常50～400℃/時間であり、前記保持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、焼成の雰囲気としては、大気、酸素、窒素、アルゴンまたはそれらの混合ガスを用いることができるが、大気が好ましい。

【0038】

10

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、Na₂CO₃、NaHCO₃、NH₄Cl、NH₄I、B₂O₃およびH₃BO₃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。

【0039】

20

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、任意にボールミル、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た粉碎を行い、洗浄、分級等を行って、粒度を調節することが好ましいことがある。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。

なお、上記の表面処理後、熱処理する場合においては、その熱処理の温度にもよるが、熱処理後の粉末のBET比表面積が、上記の本発明に用いられるナトリウム含有遷移金属化合物におけるBET比表面積の範囲より小さくなる場合がある。

【0040】

<電極合剤ペーストの製造方法>

30

本発明の電極合剤ペーストの製造方法について説明する。本発明の電極合剤ペーストは、電極活物質、導電材、バインダーおよび有機溶媒を混練することで得られる。混練方法は特に限定されないが、混練に用いられる混合機としては、高い剪断力を有するものが好ましい。具体的にはプラネタリーミキサー、ニーダー、押し出し式混練機、薄膜旋回式高速攪拌機などを挙げることができる。

【0041】

混合順序においては、正極活物質粉末と導電剤とバインダーと溶媒とを一括混合してもよいし、溶媒にバインダー、正極活物質粉末、導電剤を順に混合してもよい。この順は特に限定されないし、正極活物質粉末および導電剤の混合物を、徐々に加えるなどしてもよい。また、溶媒とバインダーをあらかじめ混合、溶解させておいてもよい。

40

【0042】

前記電極合剤ペーストにおける電極成分の割合、すなわち、電極合剤ペースト中の電極活物質、導電材およびバインダーの割合は、得られる電極の厚み、塗布性の観点から、通常30～90重量%、好ましくは30～80重量%、より好ましくは30～70重量%である。

【0043】

<電極合剤ペーストの水分量>

本発明における電極合剤ペーストに含まれる水分量は、30000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは10000ppm以下である。水分量を30000ppm以下とすることで、本発明における電極合剤ペースト中での電極活物質や導電剤の分散性

50

を高めることができ、電極活物質や導電剤の再凝集を抑制することができる。その結果、本発明における電極合剤ペーストの粘度が安定し、本発明における電極合剤ペーストを集電体に均一に塗工することができる。

【0044】

電極合剤ペーストの水分量は、例えば、電位差滴定方法、電流滴定方法、電量滴定方法、カールフィッシャー滴定方法（J I S—K 0 1 1 3）等により測定することができる。本発明における電極合剤ペーストに含まれる水分量は、カールフィッシャー滴定方法により測定された値である。

【0045】

<電極の製造方法>

本発明の電極について説明する。本発明の電極は、本発明の電極合剤ペーストを、集電体に塗布し、得られたものを乾燥して得られる。乾燥により、電極合剤ペーストにおける溶媒は除去され、集電体には、電極合剤が結着され、電極が得られる。

【0046】

本発明の電極において、集電体としては、A l、N i、ステンレスなどの導電体を挙げることができる。薄膜に加工しやすく、安価であるという点でA l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る凹凸を形成させてもよい。

【0047】

本発明の電極合剤ペーストを、集電体へ塗布する方法としては特に制限されない。例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等の方法が挙げられる。また、塗布後に行う乾燥としては、熱処理によって行ってもよいし、送風乾燥、真空乾燥などにより行ってもよい。熱処理により乾燥を行う場合には、その温度は、通常50～150℃程度である。また、乾燥後にプレスを行ってもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法を挙げることができる。以上に挙げた方法により、本発明の電極を製造することができる。また、電極の厚みは、通常5～500μm程度である。

【0048】

<本発明の非水電解質二次電池>

本発明の非水電解質二次電池は、本発明の電極を有する。本発明の非水電解質二次電池は例えば、正極として本発明の電極、セパレータおよび負極集電体に負極合剤が担持されてなる負極、をこの順に積層および巻回することによって電極群を得、この電極群を電池缶内に収納し、電解質を含有する有機溶媒からなる電解液を電極群に含浸させることによって、製造することができる。

【0049】

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。

【0050】

・<本発明の非水電解質二次電池－負極>

本発明の非水電解質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天然黒鉛、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が挙げられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化

10

20

30

40

50

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。

【0051】

また、負極活物質としては、正極よりも低い電位で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酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物を用いることもできる。

【0052】

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。したがって本発明の非水電解質二次電池の負極は、負極活物質およびバインダーの混合物を含有してよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、PVdF、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンおよびポリプロピレンを挙げることができる。

10

【0053】

負極集電体としては、Cu、Niおよびステンレスを挙げることができ、ナトリウムと合金を作り難い点、薄膜に加工しやすいという点で、Cuが好ましい。負極集電体に負極合剤を担持させる方法は、正極の場合と同様であり、加圧成型する方法、溶媒などを用いて負極合剤をペースト化して負極集電体上に塗工し、乾燥後にプレスするなどして固着する方法が挙げられる。

【0054】

・＜本発明の非水電解質二次電池－セパレータ＞

本発明の非水電解質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 μm程度が好ましく、より好ましくは5～40 μm程度である。

20

【0055】

セパレータは、好ましくは、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを有する。二次電池においては、通常、正極－負極間の短絡等が原因で電池内に異常電流が流れた際に、電流を遮断して、過大電流が流れることを阻止する（シャットダウンする）ことが重要である。したがってセパレータは、通常の使用温度を越えた場合に、できるだけ低温でシャットダウンする（セパレータが、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムを有する場合には、多孔質フィルムの微細孔を閉塞する。）こと、およびシャットダウンした後、ある程度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。

30

40

【0056】

・＜本発明の非水電解質二次電池－セパレータ－積層多孔質フィルムセパレータ＞

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

50

ータの空孔率は、通常 30～80 体積%、好ましくは 40～70 体積%である。

【0057】

・・・＜耐熱多孔層＞

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

【0058】

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

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

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

二無水物と芳香族ジアミンとの重縮合物のポリイミドが挙げられる。

【0062】

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

10

【0063】

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

【0064】

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

20

【0065】

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

30

【0066】

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

【0067】

・・・＜多孔質フィルム＞

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

【0068】

多孔質フィルムに含有される熱可塑性樹脂としては、80~180℃で軟化するものを

40

50

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

10

【0069】

・＜本発明の非水電解質二次電池－電解液または固体電解質＞

本発明の非水電解質二次電池で用いることができる電解液において、電解質としては、 NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、低級脂肪族カルボン酸ナトリウム塩および NaAlCl_4 が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。これらの中でもフッ素を含む NaPF_6 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 および $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

【0070】

本発明の非水電解質二次電池で用いることができる電解液において、有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、イソプロピルメチルカーボネート、ビニレンカーボネート、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物；または上記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものをを用いることができる。通常は有機溶媒として、これらのうちの二種以上を混合して用いる。

20

30

【0071】

また、上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアлкレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの高分子電解質を用いることができる。また、高分子に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。また $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ などの硫化物電解質、または $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Na}_2\text{SO}_4$ などの硫化物を含む無機化合物電解質、 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ などのNASICON型電解質を用いると、安全性をより高めることができることがある。また、本発明の非水電解質二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

40

【実施例】

【0072】

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の各種評価は、以下の測定により行った。

1. ナトリウム含有遷移金属化合物の粉末X線回折測定

50

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RINT2500 TTR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。

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、SPS3000、以下ICP-AESと呼ぶことがある）を用いて測定した。

【0073】

<製造例1>（電極活物質A¹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、攪拌により溶解し、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、攪拌により溶解し、鉄-ニッケル-マンガン含有水溶液を得た。前記沈殿剤を攪拌しながら、これに前記鉄-ニッケル-マンガン含有水溶液を滴下したところ、沈殿物が生成したスラリーが得られた。次いで、該スラリーについて、ろ過・蒸留水洗浄を行い、100℃で乾燥させて沈殿物を得た。沈殿物と炭酸ナトリウムとをモル比でFe：Na=0.4：1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900℃で6時間保持して焼成を行い、室温まで冷却し、電極活物質A¹を得た。電極活物質A¹の粉末X線回折分析を行った結果、 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、電極活物質A¹の組成を分析したところ、Na：Fe：Ni：Mnのモル比は1：0.4：0.3：0.3であった。

【0074】

<実施例1>（電極合剤ペーストP¹の製造）

電極合剤ペーストP¹の製造には、電極活物質として製造例におけるA¹、導電材としてアセチレンブラック（HS100、電気化学工業株式会社製）、バインダーとしてPVA（シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社製、Polyvinyl Alcohol、けん化度=87~89%、Mw=146,000~186,000）、有機溶媒としてNMP（リチウムバッテリーグレード、キシダ化学株式会社製）を用いた。上記PVAを、PVA：NMP=5：95（重量比）となるように秤量し、攪拌、溶解させ、バインダー液を得た。該バインダー液に対し、正極活物質A¹：導電剤：バインダー：NMP=90：7：3：80（重量比）の組成となるように秤量し、T.K. フィルミックス30-25型（プライミックス株式会社製）を用い攪拌、混合することで、電極合剤ペーストP¹を得た。回転ホイールの回転条件は、5,000rpm、3分間とした。

【0075】

<実施例2>（電極合剤ペーストP²の製造）

電極合剤ペーストP²の製造には、電極活物質として製造例におけるA¹、導電材としてアセチレンブラック（HS100、電気化学工業株式会社製）、バインダーとしてエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂（スミカフレックスRP100S、住化ケムテックス株式会社製）、有機溶媒としてNMP（リチウムバッテリーグレード、キシダ化学株式会社製）を用いた。上記エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂を、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂：NMP=5：95（重量比）となるように秤量し、攪拌、溶解させ、バインダー液を得た。該バインダー液に対し、正極活物質A¹：導電剤：バインダー：NMP=90：6：4：100（重量比）の組成となるように秤量し、T.K. フィルミックス30-25型（プライミックス株式会社製）を用い攪拌、混合することで、電極合剤ペーストP²を得た。回転ホイールの回転条件は、5,000rpm、3分間とした。

【0076】

<実施例3>（電極合剤ペーストP³の製造）

バインダーとしてエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂（スミカフレックス R P 1 0 0 S、住化ケムテックス株式会社製）：ポリアクリル酸－アクリル酸アルキル共重合体（アクベック 5 0 1 E M、住友精化株式会社製）を 4：1（重量比）で混合したものを用いた以外は、実施例 2 と同様の操作にて、電極合剤ペースト P³ を得た。

【0077】

＜実施例 4＞（電極合剤ペースト P⁴ の製造）

バインダーとして P V A（シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社製、P o l y V i n y l A l c o h o l、けん化度＝87～89%、Mw＝146,000～186,000）：ポリアクリル酸－アクリル酸アルキル共重合体（アクベック 5 0 1 E M、住友精化株式会社製）を 4：1（重量比）で混合したものを用いた以外は、実施例 2 と同様の操作にて、電極合剤ペースト P⁴ を得た。

【0078】

＜比較例 1＞（電極合剤ペースト V¹）

バインダー液として P V d F # 7 3 0 5 溶液（株式会社クレハ製）を用いた以外は、実施例 2 と同様の操作にて、電極合剤ペースト V¹ を得た。

【0079】

＜比較例 2＞（電極合剤ペースト V²）

バインダーとして P V d F # 1 3 0 0 パウダー（株式会社クレハ製）を用いた以外は、実施例 2 と同様の操作にて、電極合剤ペースト V² を得た。

【0080】

電極合剤ペーストの水分測定には、水分測定装置（メトローム社製、832 K F T h e r m o p r e p、831 K F C o u l o m e t e r）を用い、J I S－K 0 1 1 3 に記載の水分気化－電量滴定法に従い測定した。電極合剤ペーストの加熱温度は 150℃とした。

【0081】

電極合剤ペーストの粘度測定には、ストレスレオメーター（T A インスツルメント社製、A R－550）を用いた。データは 23℃保持下、一定せん断速度を印加した時の平衡値を読み取った。上記の電極合剤ペースト P¹～P⁴、V¹～V² について、電極合剤ペースト作製 2 h 後および 20 h 後に測定を行い、その粘度変化から電極合剤ペーストの流動安定性を評価した。10 s e c⁻¹ の粘度について得られた結果を表 1 に示す。また、表 1 において、測定不可と記載している場合、電極合剤ペーストがゲル化・硬化し、粘度測定が実施不可能であった場合を示す。

【0082】

【表 1】

	ペースト	水分 (p p m)	ペースト粘度 (2 h 後) (m P a · s)	ペースト粘度 (24 h 後) (m P a · s)
実施例 1	P ¹	24000	610	630
実施例 2	P ²	13200	620	570
実施例 3	P ³	26800	2100	1900
実施例 4	P ⁴	20700	5400	7000
比較例 1	V ¹	10400	8500	測定不可
比較例 2	V ²	10000	4500	測定不可

【0083】

電極合剤ペースト P¹～P⁴、V¹～V² 作製後の約 24 h 後、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、ロールプレスを用いて、0.5 M P a の圧力で圧延しすることで電極 D P¹～D P⁴、D V¹～D V² を得た。得られた電極を打ち抜き機で 14.5 m m φ の大きさに打ち抜いた際の電極合剤の剥離、脱落、欠けの有無で電極強度を評価した。表 2 に電極強度評価結果を示す。また、表 2 において、塗工不可と記載している場合、ペーストがゲル化・硬化し、塗工不可能であった場合を示す。

【0084】

【表 2】

	電極	電極強度
実施例 1	D P ¹	欠け無し
実施例 2	D P ²	欠け無し
実施例 3	D P ³	欠け無し
実施例 4	D P ⁴	欠け無し
比較例 1	D V ¹	塗工不可
比較例 2	D V ²	塗工不可

【0085】

10

表 1、表 2 より、本発明は、電極合剤ペーストのゲル化、粘度低下を回避でき、安定した流動性を有することが分かった。また、該電極合剤ペーストから得られる電極は、集電体と電極合剤間、電極合剤構成粒子間の接着力も良好であり、電極合剤の脱落を抑制することが分かった。

【0086】

製造例（積層多孔質フィルムの製造）

（1）耐熱多孔層用塗工液の製造

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

20

【0087】

（2）積層多孔質フィルムの製造および評価

多孔質フィルムとしては、ポリエチレン製多孔質フィルム（膜厚 12 μm、透気度 140 秒/100 cc、平均孔径 0.1 μm、空孔率 50%）を用いた。厚み 100 μm の PET フィルムの上に上記ポリエチレン製多孔質フィルムを固定し、テスター産業株式会社製バーコーターにより、該多孔質フィルムの上に耐熱多孔層用スラリー状塗工液を塗工した。PET フィルム上の塗工された該多孔質フィルムを一体にしたまま、貧溶媒である水中に浸漬させ、パラアラミド多孔質膜（耐熱多孔層）を析出させた後、溶媒を乾燥させて、PET フィルムをはがして、耐熱多孔層と多孔質フィルムとが積層された積層多孔質フィルムを得た。積層多孔質フィルムの厚みは 16 μm であり、パラアラミド多孔質膜（耐熱多孔層）の厚みは 4 μm であった。積層多孔質フィルムの透気度は 180 秒/100 cc、空孔率は 50% であった。積層多孔質フィルムにおける耐熱多孔層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察をしたところ、0.03~0.06 μm 程度の比較的小さな微細孔と 0.1~1 μm 程度の比較的大きな微細孔とを有することがわかった。なお、積層多孔質フィルムの評価は、以下の（A）~（C）のようにして行った。

30

40

【0088】

（A）厚み測定

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

（B）ガーレー法による透気度の測定

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

50

(C) 空孔率

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

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

【0089】

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

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA01 AA19 BA15 CA07 CB02 CB05 CB07 CB08 CB09 CB12
DA02 DA11 EA23 GA10 HA01 HA02