

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6132102号
(P6132102)

(45) 発行日 平成29年5月24日 (2017. 5. 24)

(24) 登録日 平成29年4月28日 (2017. 4. 28)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/60 (2006. 01)

H O 1 M 4/60

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36 B

H O 1 M 4/1399 (2010. 01)

H O 1 M 4/1399

請求項の数 12 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2014-63581 (P2014-63581)
 (22) 出願日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)
 (65) 公開番号 特開2015-92449 (P2015-92449A)
 (43) 公開日 平成27年5月14日 (2015. 5. 14)
 審査請求日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-209173 (P2013-209173)
 (32) 優先日 平成25年10月4日 (2013. 10. 4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000183233
 住友ゴム工業株式会社
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 (73) 特許権者 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1
 (74) 代理人 110001896
 特許業務法人朝日奈特許事務所
 (72) 発明者 保地 和郎
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 住友ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 久保 達也
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 住友ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄系正極活物質の製造方法およびリチウムイオン二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄系正極活物質の製造方法であって、

未加硫のジエン系ゴムに、硫黄と、

(1) 前記ジエン系ゴム 100 質量部あたり 1 質量部以上、60 質量部以下の加硫促進剤、および

(2) 前記ジエン系ゴム 100 質量部あたり 2 質量部以上、60 質量部以下の導電性粉体、

のうちの少なくとも一方を配合し、非酸化性雰囲気中で熱処理し、未反応硫黄を除去することを含むものであり、硫黄の配合割合がジエン系ゴム 100 質量部あたり 250 質量部以上 2000 質量部以下であり、熱処理の温度が 300 ~ 550 であり、硫黄系正極活物質が、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 500 cm^{-1} 付近、1250 cm^{-1} 付近、および 1450 cm^{-1} 付近に、それぞれ、チオフェンの面内変角に基づくピーク、チエニル環の C - C 面内変角に基づくピーク、およびチオフェンの C = C 伸縮に基づくピークを有する炭素硫黄構造体を含むものである、硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

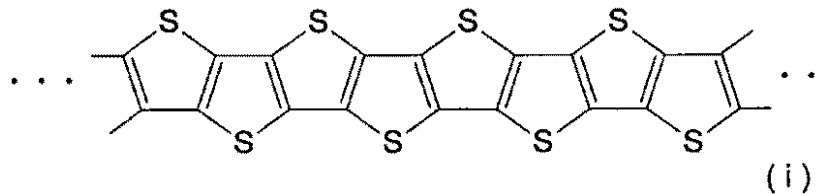
前記ジエン系ゴムがブタジエンゴムである請求項 1 に記載の硫黄系正極活物質の製造方

法。

【請求項 3】

前記炭素硫黄構造体は式 (i) :

【化 1】



10

で表される化合物である請求項 1 または 2 に記載の硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記炭素硫黄構造体が三次元的なネットワークを構成し、かかるネットワーク中に単体の硫黄が封入されている請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 5】

硫黄系正極活物質が導電性粉体を包含している請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記導電性粉体は、グラファイト構造を有する炭素材料である請求項 5 に記載の硫黄系正極活物質の製造方法。

20

【請求項 7】

前記硫黄の総含有量は 50 質量% 以上である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

水素の含有量は 1.6 質量% 以下である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

未加硫のジエン系ゴムに、硫黄と、

(1) 前記ジエン系ゴム 100 質量部あたり 1 質量部以上、60 質量部以下の加硫促進剤、および

30

(2) 前記ジエン系ゴム 100 質量部あたり 2 質量部以上、60 質量部以下の導電性粉体、

のうちの少なくとも一方を配合し、非酸化性雰囲気中で熱処理し、未反応硫黄を除去することを含むものであり、

硫黄の配合割合がジエン系ゴム 100 質量部あたり 250 質量部以上 2000 質量部以下であり、

熱処理の温度が 300 ~ 550 である、

硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

40

前記加硫促進剤は、ジチオカルバミン酸塩系化合物である請求項 9 に記載の硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記硫黄の配合割合は、ジエン系ゴム 100 質量部あたり 500 質量部以上 1500 質量部以下である請求項 9 または 10 に記載の硫黄系正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

前記請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の硫黄系正極活物質の製造方法を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として使用可能な新規な硫黄系正極活物質と、当該硫黄系正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

非水電解質二次電池の一種であるリチウムイオン二次電池は軽量でしかも充放電容量が大きいと、主として携帯電子機器用の電池として用いられている。またリチウムイオン二次電池は、電気自動車等の電動車両用の電池としても実用化が期待されている。

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、コバルトやニッケル等のレアメタルを含むものが一般的に用いられる。しかしレアメタルは、流通量が少なく入手が必ずしも容易でない上、高価であるため近年、レアメタルに代わる物質を用いた正極活物質が求められている。

10

【 0 0 0 3 】

正極活物質として単体の硫黄を用いる技術が知られている。

すなわち正極活物質として単体の硫黄を用いると、当該硫黄はレアメタルに比べて入手が容易で、かつ安価であるだけでなく、リチウムイオン二次電池の充放電容量を現状より大きくできるという利点もある。

例えば正極活物質として硫黄を用いたリチウムイオン二次電池は、一般的な正極材料であるコバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン二次電池の約 6 倍の充放電容量を達成できることが知られている。

20

【 0 0 0 4 】

しかし正極活物質として単体の硫黄を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返した際に充放電容量が低下するという問題がある。

すなわち単体の硫黄は放電時にリチウムと化合物を生成しやすく、生成した化合物はリチウムイオン二次電池の非水系電解液（例えば、エチレンカーボネートやジメチルカーボネート等）に可溶であるため、充放電を繰り返すと、電解液への硫黄の溶出によって充放電容量が徐々に低下してしまう。

【 0 0 0 5 】

以下では、充放電の繰り返しの伴って充放電容量が低下するのを抑制する特性を「サイクル特性」と呼ぶ。充放電容量の低下の度合いが大きく、容量維持率が低いリチウムイオン二次電池はサイクル特性に劣っているのに対し、充放電容量の低下の度合いが小さく、容量維持率が高いリチウムイオン二次電池はサイクル特性に優れていると言える。

30

電解液への硫黄の溶出を抑制してサイクル特性を向上するために硫黄と、例えば炭素材料等の硫黄以外の材料とを複合した正極活物質（以下「硫黄系正極活物質」と記載する場合がある。）が提案されている。

【 0 0 0 6 】

例えば特許文献 1 には、炭素骨格に硫黄が結合したポリ硫化カーボンを硫黄系正極活物質として用いる技術が紹介されている。ポリ硫化カーボンは直鎖状不飽和ポリマーに硫黄が付加されたものであり、例えばポリイソプレンと硫黄とを熱処理していわゆる加硫反応させることで合成される。

40

このポリ硫化カーボンからなる硫黄系正極活物質を用いると、硫黄単体の場合に比べてリチウムイオン二次電池のサイクル特性をある程度は向上できる。

【 0 0 0 7 】

しかしその効果は限定的であり、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を十分に向上させることはできなかった。

これは、放電時に硫黄とリチウムが結合することによってポリ硫化カーボンに含まれる C-S-S-C 結合や S-S-S 結合が切り離されてポリマーが切断されるためと考えられる。

【 0 0 0 8 】

そこでサイクル特性を改善するため、ポリイソプレンにポリアクリロニトリルを添加す

50

ることが検討されている（特許文献 1、2 等参照）。

しかし発明者の検討によると、ポリアクリロニトリルを添加してもその効果は限定的であり、依然としてリチウムイオン二次電池のサイクル特性を十分に向上させることはできなかった。

【0009】

特許文献 3 には、3 つ以上の六員環が縮合した多環芳香族炭化水素からなる炭素源化合物を用いて硫黄を固定化して溶出を防止することが記載されている。

しかしその効果はやはり限定的であり、さらなる改善が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0010】

【特許文献 1】特開 2002 - 154815 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 150933 号公報

【特許文献 3】特開 2013 - 161653 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を大幅に向上できる、新規な硫黄系正極活物質と、当該硫黄系正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 500 cm^{-1} 付近、 1250 cm^{-1} 付近、および 1450 cm^{-1} 付近にピークを有する炭素硫黄構造体を含む正極活物質である。

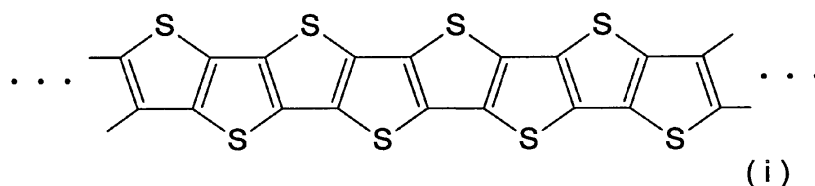
かかる炭素硫黄構造体は、式 (i)

【0013】

【化 1】

化1

30



【0014】

で表されるようにチオフェン環が縮合して連鎖した長鎖ポリマー状のチエノアセン構造を有していると推測される。

すなわちラマンシフトの 500 cm^{-1} 付近のピークはチオフェンの面内変角、 1250 cm^{-1} 付近のピークはチエニル環の C - C 面内変角、そして 1450 cm^{-1} 付近のピークはチオフェンの C = C 伸縮によるものと考えられる。

40

【0015】

上記チエノアセン構造を有する長鎖ポリマー状の炭素硫黄構造体を用いて硫黄を固定化して、硫黄の溶出による充放電容量の低下を抑制する技術についてはこれまで報告がなく、新たな試みである。

そしてチエノアセンは分子内に電子導電性に寄与する共役構造を有するため、上記炭素硫黄構造体は正極活物質の形成材料として好適に使用可能である。

【0016】

しかも炭素硫黄構造体のポリマーは単純な直鎖状ではなく三次元的なネットワークを構成しており、かかるネットワーク中に単体の硫黄を封入して固定化する機能をも有してい

50

る。

そのため上記炭素硫黄構造体自体が分子中に多量の硫黄を取り込んで構成されていることと相まって、リチウムイオン二次電池の充放電容量を十分に大きくとることができるとともに、上記分子中の硫黄、およびネットワーク中に封入された単体の硫黄の溶出を、いずれもこれまでよりさらに確実に防止して、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を大幅に向上することが可能となる。

【 0 0 1 7 】

本発明は、未加硫のジエン系ゴムに、硫黄と、

(1) 前記ジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 1 質量部以上、 6 0 質量部以下の加硫促進剤、または

(2) 前記ジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 2 質量部以上、 6 0 質量部以下の導電性粉体、

のうちの少なくとも一方を配合し、熱処理して得られたことを特徴とする硫黄系正極活物質である。

【 0 0 1 8 】

ジエン系ゴムは汎用で入手が容易で安価である上、硫黄との反応の反応性が高く、しかも硫黄を取り込むための二重結合の含有率が高い。

そのため、未加硫のジエン系ゴムと硫黄とを通常の加硫よりも高い温度で熱処理することにより、先に説明した長鎖ポリマー状のチエノアセン構造を有する炭素硫黄構造体を生成させて分子中に多量の硫黄を取り込むことができる。それとともに生成させた炭素硫黄構造体により、先に説明したように三次元的なネットワークを構成して単体の硫黄を封入して固定化することもできる。

【 0 0 1 9 】

加硫促進剤は上記反応を促進し、ジエン系ゴムにさらに多量の硫黄を取り込ませるとともに、放電時にポリマーの切断を防止して、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上するために機能すると考えられる。

一方、導電性粉体は硫黄系正極活物質内の導電性を向上させることでリチウムイオンとの反応性を高めて、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上するために機能すると考えられる。

【 0 0 2 0 】

ただし上記の効果をを得るために、(1) の場合は加硫促進剤の配合割合が、ジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 1 質量部以上、 6 0 質量部以下である必要がある。

加硫促進剤の配合割合がこの範囲未満では、当該加硫促進剤を配合することによる、上述したメカニズムによるリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上する効果が得られない。

【 0 0 2 1 】

一方、加硫促進剤の配合割合が上記の範囲を超える場合には、却ってリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上する効果が得られない。これは、ジエン系ゴムと硫黄が反応して形成される炭素硫黄構造体のポリマー構造が過剰の加硫促進剤によって乱されて、分解したり溶出したりしやすい分子量の小さい成分を生じやすくなるためと考えられる。

これに対し加硫促進剤の配合割合を上記の範囲とすることにより、当該加硫促進剤を配合することによる上述した効果を良好に発現させて、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を大きく向上できる。

【 0 0 2 2 】

また(2) の場合、導電性粉体の配合割合はジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 2 質量部以上、 6 0 質量部以下である必要がある。

導電性粉体の配合割合がこの範囲未満では、当該導電性粉体を配合することによる、先に説明したメカニズムによってリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上する効果が得られない。

【 0 0 2 3 】

一方、導電性粉体の配合割合が上記の範囲を超える場合には、硫黄を含む構造が相対的に少なくなるためリチウムイオン二次電池の充放電容量が小さくなる。

これに対し、導電性粉体の配合割合を上記の範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池の充放電容量を十分に大きくとりながら、当該導電性粉体を配合することによる上述した効果を良好に発現させて、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上できる。

【0024】

本発明は、上記本発明の硫黄系正極活物質を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

かかる本発明のリチウムイオン二次電池は、上記硫黄系正極活物質の機能によって充放電容量やサイクル特性に優れている。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を大幅に向上できる、新規な硫黄系正極活物質と、当該硫黄系正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の実施例において硫黄系正極活物質の製造に使用した反応装置を模式的に示す断面図である。

【図2】実施例1の硫黄系正極活物質をラマンスペクトル分析した結果を示すグラフである。

【図3】実施例2の硫黄系正極活物質をラマンスペクトル分析した結果を示すグラフである。

【図4】実施例1の硫黄系正極活物質をFT-IRスペクトル分析した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

《硫黄系正極活物質》

炭素硫黄構造体

本発明の硫黄系正極活物質は、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 500 cm^{-1} 付近、 1250 cm^{-1} 付近、および 1450 cm^{-1} 付近にピークを有する炭素硫黄構造体（例えば図2参照）を含むことを特徴とするものである。

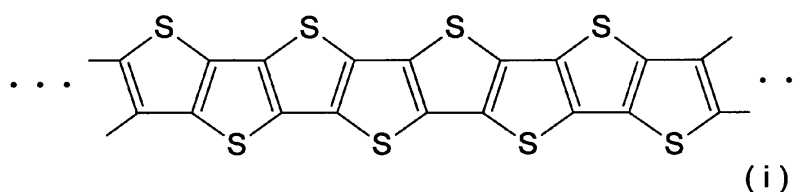
【0028】

かかる図2のスペクトルは、6員環であるグラファイト構造で見られる 1350 cm^{-1} 付近のDバンド、および 1590 cm^{-1} 付近のGバンドと呼ばれるスペクトルとは異なっており、文献〔Chem. Phys. Chem 2009, 10, 3069-3076〕に記載のチエノアセンのスペクトルと似ていることから、上記のラマンスペクトルを示す炭素硫黄構造体は、式(i)

【0029】

【化2】

化2



【0030】

で表されるようにチオフェン環が縮合して連鎖した長鎖ポリマー状のチエノアセン構造を有していると推測される。

硫黄系正極活物質

本発明の硫黄系正極活物質は、先に説明したように上記炭素硫黄構造体のネットワークによって単体の硫黄を封入して構成するのが好ましい。また本発明の硫黄系正極活物質は導電性粉体を包含しているのが好ましい。

【0031】

これらの構成により、リチウムイオン二次電池の充放電容量をさらに大きくできる。

本発明の硫黄系正極活物質は、未加硫のジエン系ゴムに、硫黄と、

(1) 前記ジエン系ゴム 100 質量部あたり 1 質量部以上、60 質量部以下の加硫促進剤、および

(2) 前記ジエン系ゴム 100 質量部あたり 2 質量部以上、60 質量部以下の導電性粉体、

10

のうちの少なくとも一方を配合し、熱処理して得ることができる。

【0032】

ジエン系ゴム

ジエン系ゴムは汎用で入手が容易、かつ安価である上、硫黄との反応の反応性が高く、しかも硫黄を取り込むための二重結合の含有率が高い。

そのため、未加硫のジエン系ゴムと硫黄とを通常の加硫よりも高い温度で熱処理することにより、先の式(i)で表される長鎖ポリマー状のチエノアセン構造を有する炭素硫黄構造体を生成させて分子中に多量の硫黄を取り込むことができる。それとともに生成させた炭素硫黄構造体により、先に説明したように三次元的なネットワークを構成して単体の硫黄を封入して固定化することもできる。

20

【0033】

かかるジエン系ゴムとしては、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の 1 種または 2 種以上が好適に使用される。

中でも、天然ゴムやハイシスポリブタジエンが特に好ましい。両ゴムは、分子鎖が折れ曲がった不規則な構造をとりやすく、隣り合う分子鎖間の分子間力を比較的小さくして結晶化を生じにくくできるため炭素硫黄構造体のひいては硫黄系正極活物質の柔軟性、加工性を向上できる。

【0034】

特にハイシスポリブタジエンゴム等のブタジエンゴムを用いるのが、炭素硫黄構造体の構造をより均質化するために好ましい。かかるブタジエンゴムを用いて形成した炭素硫黄構造体は天然ゴム起源のものと違い、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 1940 cm^{-1} 付近にもピークを有している点、ならびに 1400 cm^{-1} 付近、および 1550 cm^{-1} 付近のピークが極めて小さい点で区別が可能である。

30

【0035】

すなわち天然ゴム起源の炭素硫黄構造体は、基本的にチエノアセン構造からなるものの一部にグラファイト構造を含んでおり、構造の一部が不均質であるのに対し、ブタジエンゴム起源の炭素硫黄構造体は、かかるグラファイト構造を含んでおらず構造が均質であって上記の効果に特に優れている。

硫黄

40

硫黄としては粉末硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、コロイド硫黄等の種々の形態の硫黄がいずれも使用可能である。ただしジエン系ゴム中に均一に分散させることを考慮すると、微粒子であるコロイド硫黄が好適に使用される。

【0036】

硫黄の配合割合は、ジエン系ゴム 100 質量部あたり 250 質量部以上、中でも 500 質量部以上、特に 800 質量部以上であるのが好ましく、2000 質量部以下、特に 1500 質量部以下であるのが好ましい。

硫黄の配合割合がこの範囲未満では、リチウムイオン二次電池の充放電容量やサイクル特性を十分に向上できないおそれがある。

【0037】

50

一方、硫黄の配合割合が上記の範囲を超えてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、過剰の硫黄が無駄になって、硫黄系正極活物質のコストアップにつながるおそれもある。

加硫促進剤

加硫促進剤としては、先に説明したメカニズムによってリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上するために機能する種々の加硫促進剤がいずれも使用可能である。

【0038】

かかる加硫促進剤としては、例えばチオウレア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、キサントゲン酸塩系等の加硫促進剤の1種または2種以上が挙げられる。

このうちチウラム系化合物としては、例えばテトラメチルチウラムジスルフィド(TT)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TET)、テトラブチルチウラムジスルフィド(TBT)、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド(TOT-N)、テトラメチルチウラムモノスルフィド(TS)、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド(TRA)等の1種または2種以上が挙げられる。

【0039】

特にチウラム系化合物としては、TT、TET、TBT、TS等の、末端置換基がいずれも直鎖アルキルであるものが好ましい。

またジチオカルバミン酸塩系化合物としてはその亜鉛塩が好ましい。

ジチオカルバミン酸の亜鉛塩としては、例えばジエチルジチオカルバミン酸亜鉛(EZ)、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛(BZ)、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(PZ)、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛(PX)等の1種または2種以上が挙げられる。

【0040】

これらの化合物を加硫促進剤として選択して使用することにより、リチウムイオン二次電池のサイクル特性だけでなく充放電容量をも向上する効果に優れた硫黄系正極活物質を形成できる。

導電性粉体

導電性粉体としては、先に説明したメカニズムによってリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上するために機能する種々の導電性粉体がいずれも使用可能である。特に導電性粉体としてはグラファイト構造を有する炭素材料が好ましい。

【0041】

かかる炭素材料としては、例えばカーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンファイバー(CF)、グラフェン、フラーレン等の、縮合芳香環構造を有する炭素材料の1種または2種以上が挙げられる。

また含窒素等の複素環構造を有する導電性粉体なども、導電性粉体として使用可能である。

【0042】

中でも安価で分散性に優れることからカーボンブラックが好ましい。

またカーボンブラックに、CNTやグラフェンなどを少量併用してもよい。かかる併用系によれば、コストを大幅に上昇させることなく、リチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに向上できる。

CNTやグラフェンの併用量は、導電性粉体の総量の8質量%以上、12質量%以下であるのが好ましい。

【0043】

加硫促進剤、導電性粉体の配合割合

(1)の場合、加硫促進剤の配合割合は、先に説明したようにジエン系ゴム100質量部あたり1質量部以上、60質量部以下である必要がある。

加硫促進剤の配合割合がこの範囲未満では、当該加硫促進剤を配合することによる、先述したメカニズムによってリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上する効果が得ら

10

20

30

40

50

れない。

【 0 0 4 4 】

一方、加硫促進剤の配合割合が上記の範囲を超える場合には、却ってリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上する効果が得られない。これは、ジエン系ゴムと硫黄が反応して形成される炭素硫黄構造体のポリマー構造が過剰の加硫促進剤によって乱されて、分解したり溶出したりしやすい分子量の小さい成分を生じやすくなるためと考えられる。

これに対し加硫促進剤の配合割合を上記の範囲とすることにより、当該加硫促進剤を配合することによる上述した効果を良好に発現させて、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を大きく向上できる。

【 0 0 4 5 】

10

なお、かかる効果をより一層向上するとともに、リチウムイオン二次電池の充放電容量をさらに大きくすることを考慮すると、加硫促進剤の配合割合は、上記の範囲でもジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 1 0 質量部以上であるのが好ましく、3 0 質量部以下であるのが好ましい。

上記配合割合の加硫促進剤に、さらに導電性粉体を併用すると、リチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに向上できる。その場合、当該導電性粉体の配合割合は、ジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 2 質量部以上、6 0 質量部以下であるのが好ましい。

【 0 0 4 6 】

導電性粉体の配合割合がこの範囲未満では、加硫促進剤とともに導電性粉体を併用することによる、リチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに向上する効果が十分に得られないおそれがある。

20

一方、導電性粉体の配合割合が上記の範囲を超える場合には、硫黄を含む構造が相対的に少なくなるためリチウムイオン二次電池の充放電容量が小さくなるおそれがある。

【 0 0 4 7 】

これに対し、導電性粉体の配合割合を上記の範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池の充放電容量を十分に大きくとりながら、当該リチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに向上できる。

なお、かかる効果をより一層向上することを考慮すると、併用する導電性粉体の配合割合は、上記範囲でもジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 1 0 質量部以上であるのが好ましく、4 0 質量部以下であるのが好ましい。

30

【 0 0 4 8 】

また(2)の導電性粉体を単独で使用する場合、当該導電性粉体の配合割合は、ジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 2 質量部以上、6 0 質量部以下である必要がある。

導電性粉体の配合割合がこの範囲未満では、当該導電性粉体を配合することによる、先に説明したメカニズムによってリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上する効果が得られない。

【 0 0 4 9 】

一方、導電性粉体の配合割合が上記の範囲を超える場合には、硫黄を含む構造が相対的に少なくなるためリチウムイオン二次電池の充放電容量が小さくなる。

これに対し、導電性粉体の配合割合を上記の範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池の充放電容量を十分に大きくとりながら、当該導電性粉体を配合することによる先述した効果を良好に発現させて、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上できる。

40

【 0 0 5 0 】

なお、かかる効果をより一層向上することを考慮すると、導電性粉体の配合割合は、先の範囲でもジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 5 質量部以上、特に 1 0 質量部以上であるのが好ましく、4 0 質量部以下、特に 3 0 質量部以下であるのが好ましい。

なお(1)(2)のいずれの場合においても、導電性粉体として、導電性に優れたCNTやグラフェンを単独であるいはカーボンブラック等と併用する場合は、当該カーボンブラック等を単独で使用する場合よりも、導電性粉体の全体としての配合割合を以上で説明した範囲内でもできるだけ小さくすることができる。

50

【 0 0 5 1 】

硫黄系正極活物質の製造

上記の各成分を所定の割合で配合したゴム組成物を通常の加硫よりも高い温度で熱処理することにより、先の式(i)で表される長鎖ポリマー状のチエノアセン構造を有する炭素硫黄構造体を生成させるとともに、生成させた炭素硫黄構造体によって単体の硫黄を封入して固定化させて本発明の硫黄系正極活物質が製造される。

【 0 0 5 2 】

熱処理は非酸化性雰囲気中で実施するのが、構成成分の酸化劣化や過剰な熱分解等を抑制して、リチウムイオン二次電池の充放電容量やサイクル特性を向上する効果に優れた硫黄系正極活物質を形成する上で好ましい。具体的には、例えば窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で、ゴム組成物を熱処理すればよい。

10

熱処理の温度は特に限定されないが、300 以上、特に350 以上であるのが好ましく、550 以下、特に450 以下であるのが好ましい。

【 0 0 5 3 】

温度がこの範囲未満では、上記の反応が不十分で、ジエン系ゴム中に十分な量の硫黄を取り込ませることができず、リチウムイオン二次電池の充放電容量が小さくなったり、サイクル特性が低下したりするおそれがある。

一方、熱処理の温度が上記の範囲を超える場合には、ジエン系ゴム中の - C - C - 結合が分解しやすくなって、炭素硫黄構造体の、ひいては硫黄系正極活物質の収率が低下したり、リチウムイオン二次電池の充放電容量が小さくなったりするおそれがある。

20

【 0 0 5 4 】

これに対し、熱処理の温度を上記の範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池の充放電容量が大きく、しかもサイクル特性に優れた硫黄系正極活物質を高収率で製造できる。

また、二軸押出機等の連続式の装置内でゴム組成物を混練しながら熱処理して硫黄系正極活物質を製造することもできる。

【 0 0 5 5 】

製造した硫黄系正極活物質中には、熱処理時に昇華した硫黄が冷えて析出したものなどの、炭素硫黄構造体の分子中に取り込まれたり、ネットワーク中に封入されたりしていない、いわゆる未反応硫黄が残留している場合がある。かかる未反応硫黄はサイクル特性を低下させる要因となるため除去する必要がある。未反応硫黄の除去方法としては、例えば減圧乾燥、温風乾燥、溶媒洗浄等が挙げられる。なお未反応硫黄を除去する際に、炭素硫黄構造体のネットワーク中に封入された単体の硫黄は除去されることがない。

30

【 0 0 5 6 】

製造した硫黄系正極活物質は、所定の粒度となるように粉碎し、分級して正極の製造に適した粒子とすることができる。なお先に説明した二軸押出機を用いた熱処理方法では、混練時のせん断によって、硫黄系正極活物質の製造と同時に、製造した硫黄系正極活物質を粉碎することもできる。

硫黄系正極活物質の特性

上記熱処理を経て製造された硫黄系正極活物質は、前記式(i)の炭素硫黄構造体を主たる成分としており、当該炭素硫黄構造体の分子中に取り込まれたり、ネットワーク中に封入されたりした硫黄の総含有量が多いほど、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上する傾向にある。そのため硫黄系正極活物質における硫黄の総含有量が多いほど好ましい。具体的には、元素分析による硫黄の総含有量は50質量%以上であるのが好ましい。また水素の含有量が1.6質量%以下、特に1.0質量%以下であるのが好ましい。

40

【 0 0 5 7 】

いずれもチエノアセン構造の形成に重要な要件であり、これらを満たさない場合には、硫黄系正極活物質を構成する炭素硫黄構造体の鎖長が短くなる傾向がある。

そのため炭素硫黄構造体の分子中に取り込まれる硫黄の量が少なくなったり、単体の硫黄を封入しうる十分な大きさのネットワークを形成できなかつたり、炭素硫黄構造体によ

50

る電子導電性が低下したりする結果、リチウムイオン二次電池の充放電容量が小さくなるおそれがある。また電解液への硫黄の溶出を十分に抑制できずサイクル特性が低下するおそれもある。

【0058】

これに対し、硫黄および／または水素の含有量を上記の範囲とすることで十分な鎖長を有する炭素硫黄構造体を形成してリチウムイオン二次電池の充放電容量を十分に大きくとりながら、当該リチウムイオン二次電池のサイクル特性をも向上できる。

また硫黄系正極活物質は、下記の特性をも満足しているのが好ましい。

・ FT-IR スペクトルにおいて、 917 cm^{-1} 付近、 1042 cm^{-1} 付近、 1149 cm^{-1} 付近、 1214 cm^{-1} 付近、 1388 cm^{-1} 付近、 1415 cm^{-1} 付近、および 1439 cm^{-1} 付近にピークが存在する。

10

【0059】

ただし導電性粉体としてグラファイト構造を有する炭素材料を配合する系では、当該炭素材料を構成する炭素の影響で、硫黄の含有量が上記の範囲を下回る場合もあるが、それでもなおリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上する効果を奏することができる。ただし、その場合の硫黄の含有量は、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上する効果を維持するために、45質量%以上であるのが好ましい。

【0060】

《リチウムイオン二次電池》

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記本発明の硫黄系正極活物質を含むことを特徴とするものである。

20

かかる本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質として本発明の硫黄系正極活物質を含んでいるため充放電容量が大きく、かつサイクル特性に優れている。

【0061】

正極

正極は、正極活物質として上記硫黄系正極活物質を用いること以外は従来同様に形成することができる。

例えば粒子状にした本発明の硫黄系正極活物質を導電助剤、バインダ、および溶剤と混合してペースト状の正極材料を調製し、当該正極材料を集電体に塗布したのち乾燥させて正極が形成される。

30

【0062】

またその他の方法として、例えば本発明の硫黄系正極活物質を導電助剤、バインダ、および少量の溶媒とともに乳鉢などを用いて混練し、かつフィルム状にしたのちプレス機等を用いて集電体に圧着させて正極を形成することもできる。

(導電助剤)

導電助剤としては、例えば気相法炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)、炭素粉末、カーボンブラック (CB)、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、黒鉛、あるいはアルミニウムやチタンなどの正極電位において安定な金属の微粉末等の1種または2種以上が挙げられる。

40

【0063】

(バインダ)

バインダとしては、例えばポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリ四フッ化エチレン (PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリ塩化ビニル (PVC)、メタクリル樹脂 (PMA)、ポリアクリロニトリル (PAN)、変性ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) 等の1種または2種以上が挙げられる。

【0064】

(溶媒)

溶媒としては、例えば N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアルデヒ

50

ド、アルコール、水等の１種または２種以上が挙げられる。

（配合割合）

上記各成分の配合割合は特に限定されないが、例えば硫黄系正極活物質１００質量部に対して導電助剤２０～１００質量部、バインダ１０～２０質量部、および適量の溶媒を配合するのが好ましい。

【００６５】

（集電体）

集電体としては、リチウムイオン二次電池用の正極として一般に用いられるものを使用すれば良い。例えば集電体としてはアルミニウム箔、アルミニウムメッシュ、パンチングアルミニウムシート、アルミニウムエキスパンドシート、ステンレススチール箔、ステンレススチールメッシュ、パンチングステンレススチールシート、ステンレススチールエキスパンドシート、発泡ニッケル、ニッケル不織布、銅箔、銅メッシュ、パンチング銅シート、銅エキスパンドシート、チタン箔、チタンメッシュ、カーボン不織布、カーボン織布等が挙げられる。

【００６６】

中でも黒鉛化度の高いカーボンからなるカーボン不織布および／またはカーボン織布製の集電体は水素を含まず硫黄との反応性が低いため、硫黄系正極活物質用の集電体として好適である。黒鉛化度の高い炭素繊維の原料としては、カーボン繊維の材料となる各種のピッチ（すなわち、石油、石炭、コールタールなどの副生成物）やポリアクリロニトリル繊維（PAN）等が挙げられる。

【００６７】

負極

正極とともにリチウムイオン二次電池の負極を構成する負極材料としては、例えば金属リチウム、黒鉛などの炭素系材料、シリコン薄膜などのシリコン系材料、銅－スズやコバルト－スズなどの合金系材料等の公知の負極材料が挙げられる。

特に負極材料としてリチウムを含まない材料、例えば炭素系材料、シリコン系材料、合金系材料等を用いた場合にはデンドライトの発生による正負極間の短絡を生じにくくでき、リチウムイオン二次電池の長寿命化を図ることができる。

【００６８】

特に高容量の負極材料であるシリコン系材料が好ましく、中でも電極厚さを小さくできて体積当りの容量の点で有利となる薄膜シリコンが特に好ましい。

しかしリチウムを含まない負極材料を本発明の正極と組み合わせて用いる場合には、正極および負極が何れもリチウムを含まないことになるため何れか一方、または両方に、あらかじめリチウムを挿入するプリドープの処理が必要となる。

【００６９】

プリドープの方法としては、公知の方法が利用できる。

例えば負極にリチウムをドープする場合は、対極として金属リチウムを用いて半電池を組んで電気化学的にリチウムをドープする電解ドープ法や、金属リチウム箔を電極に貼り付けた状態で電解液中に放置して電極へのリチウムの拡散によってドープする貼り付けプリドープ法等が挙げられる。

【００７０】

また正極にリチウムをプリドープする場合にも、上述した電解ドープ法を採用することができる。

電解質

正負両極とともにリチウムイオン二次電池を構成する電解質としては、有機溶媒に電解質であるアルカリ金属塩を溶解させたものを用いることができる。

【００７１】

有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ジメチルエーテル、
- ブチロラクトン、アセトニトリル等の非水系溶媒から選ばれる少なくとも一種が挙げ

10

20

30

40

50

られる。

また電解質としては LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiClO_4 等が挙げられる。

【0072】

電解質の濃度は 0.5 mol/l ／リットル～ 1.7 mol/l ／リットル程度であれば良い。

なお電解質は液状には限定されない。例えばリチウムイオン二次電池がリチウムポリマー二次電池である場合、電解質は固体状（例えば、高分子ゲル状）をなす。

リチウムイオン二次電池は上述した負極、正極、電解質以外にも、セパレータ等の部材を備えても良い。

【0073】

セパレータは、正極と負極との間に介在して両極間のイオンの移動を許容するとともに、当該正極と負極との内部短絡を防止するために機能する。

リチウムイオン二次電池が密閉型であれば、セパレータには電解液を保持する機能も求められる。

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、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリイミド、セルロース、ガラス等を材料とする薄肉かつ微多孔性または不織布状の膜を用いるのが好ましい。

【0074】

本発明のリチウムイオン二次電池の形状は特に限定されず、円筒型、積層型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にできる。

【実施例】

【0075】

《実施例1》

硫黄系正極活物質の製造

（ゴム組成物の調製）

ジエン系ゴムとしてはハイスブタジエンゴム〔宇部興産(株)製のUBE POL（登録商標）BR150L、Cis1,4結合含量98質量%、ジエン系ゴムI〕を用い、硫黄としては、鶴見化学工業(株)製のコロイド硫黄を用い、加硫促進剤としては、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛〔大内新興化学工業(株)製のノクセラー（登録商標）EZ〕を用いた。

【0076】

上記ハイスブタジエンゴム100質量部に、コロイド硫黄1000質量部、および加硫促進剤25質量部を配合し、混練試験装置〔(株)モリヤマ製のミックスラボ〕を用いて混練してゴム組成物を調製した。

（反応装置）

ゴム組成物の熱処理には図1に示す反応装置1を用いた。反応装置1は、ゴム組成物2を収容して熱処理するための有底筒状をなす石英ガラス製の、内径50mm、高さ300mmの反応容器3、当該反応容器3の上部開口を閉じるシリコン製の栓4、当該栓4を貫通する1本のアルミナ管5と2本のガラス管6、7、および反応容器3を底部側から加熱する電気炉8を備えている。

【0077】

アルミナ管5は、栓4から下方が反応容器3の底に収容したゴム組成物2に達する長さに形成され、内部に熱電対9が挿通されている。アルミナ管5は、熱電対9の保護管として用いられる。

熱電対9の先端は、アルミナ管5の閉じられた先端で保護された状態でゴム組成物2に挿入されて、当該ゴム組成物2の温度を測定するために機能する。熱電対9の出力は、図中に実線の矢印で示すように電気炉8の温度コントローラ10に入力され、温度コントローラ10は、この熱電対9からの入力に基づいて電気炉8の加熱温度をコントロールするために機能する。

【0078】

ガラス管 6、7 は、その下端が栓 4 から下方へ 3 mm 突出するように形成されている。また反応容器 3 の上部は電気炉 8 から突出して外気に露出されている。

そのため反応容器 3 の加熱によってゴム組成物から発生する硫黄の蒸気は、図中に一点鎖線の矢印に示すように反応容器 3 の上方へ上昇するものの途中で冷却され、液滴となって図中に破線の矢印で示すように滴下して還流される。そのため反応系中の硫黄がガラス管 7 を通って外部に漏れだすことはない。

【0079】

ガラス管 6 には、図示しないガスの供給系から Ar ガスが継続的に供給される。

またガラス管 7 は、水酸化ナトリウム水溶液 11 を収容したトラップ槽 12 に接続されている。反応容器 3 からガラス管 7 を通って外部へ出ようとする排気は一旦、トラップ槽 12 内の水酸化ナトリウム水溶液 11 を通ったのちに外部へ放出される。

そのため排気中に加硫反応によって発生する硫化水素ガスが含まれても、水酸化ナトリウム水溶液と中和されて排気からは除去される。

【0080】

(熱処理)

熱処理の工程は、まずゴム組成物 2 を反応容器 3 の底に収容した状態で、ガスの供給系から 80 ml / 分の流量で Ar ガスを継続的に供給しながら、供給開始 30 分後に電気炉 8 による加熱を開始した。昇温速度は 5 / 分とした。

ゴム組成物の温度が 200 になるとガスの発生が始まったため、排出ガス流量がなるべく一定となるように Ar ガスの流量を調製しながらそのまま加熱を続けた。

【0081】

そしてゴム組成物 2 の温度が 450 に達した時点で、450 を維持しながら 2 時間熱処理をした。

次いで Ar ガスの流量を調製しながら、Ar ガス雰囲気下で 25 まで自然冷却させたのち、反応生成物(もとのゴム組成物)を反応容器 3 から取り出した。

(未反応硫黄の除去)

反応生成物を乳鉢で粉碎し、粉碎分 2 g をガラスチューブオープンに収容して真空吸引しながら 200 で 3 時間加熱して、未反応硫黄が除去された硫黄系正極活物質を製造した。昇温速度は 10 / 分とした。

【0082】

リチウムイオン二次電池の作製

(正極)

上記で製造した硫黄系正極活物質 3 mg に、導電助剤としてのアセチレンブラック 2.7 mg、バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン 0.3 mg、および適量のヘキサンを加えてメノウ製の乳鉢でフィルム状になるまで混練した。次いで乳鉢内のフィルム状の混練物の全量を、集電体としての 14 mm の円形に打ち抜いた #100 メッシュのアルミニウムメッシュの上に置き、卓上プレス機で圧着させたのち 100 で 3 時間乾燥させて正極を形成した。

【0083】

(負極)

負極としては、厚み 0.5 mm の金属リチウム箔〔本城金属(株)製〕を 14 mm の円形に打ち抜いたものを用意した。

(電解液)

電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを混合した混合溶媒に LiPF_6 を溶解した非水電解質を用いた。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比は 1 : 1 とした。また LiPF_6 の濃度は 1.0 mol / リットルとした。

【0084】

(リチウムイオン二次電池)

上記正極、負極、および電解液を用いて、ドライルーム内でコイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

詳しくは、まず厚み 25 μm のポリプロピレン微孔質膜からなるセパレータ〔セルガード (Celgard) 社製の Celgard (登録商標) 2400〕と、厚み 500 μm のガラス不織布フィルタを上記正極と負極との間に挟装して電極体電池を形成した。

【0085】

次いで形成した電極体電池を、ステンレス容器からなる電池ケース (CR2032 型コイン電池用部材、宝泉 (株) 製) に収容し、電解液を注入した。

そして電池ケースをカシメ機で密閉してコイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

《実施例 2》

加硫促進剤としてイソプロピルキサントゲン酸亜鉛〔大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー ZIX-O〕25 質量部を配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

10

【0086】

《実施例 3》

加硫促進剤として N,N - ジエチルチオ尿素〔大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー EUR〕25 質量部を配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

《実施例 4》

加硫促進剤としてテトラメチルチウラムモノスルフィド〔大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー TS〕25 質量部を配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

20

【0087】

《実施例 5》

加硫促進剤としてジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド〔大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー TRA〕25 質量部を配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0088】

《実施例 6》

加硫促進剤として N - エチル - N - フェニルジチオカルバミン酸亜鉛〔大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー PX〕25 質量部を配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0089】

《比較例 1》

加硫促進剤を配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

《充放電容量、および容量維持率の測定》

各実施例、比較例で作製したコイン型のリチウムイオン二次電池について、試験温度 30 の条件下で正極活物質 1 g あたり 33.3 mA に相当する電流値の充放電をさせた。

40

【0090】

放電終止電圧は 1.0 V、充電終止電圧は 3.0 V とした。また充放電は 25 回繰り返し、各回の放電容量 (mAh/g) を測定するとともに 2 回目の放電容量 (mAh/g) を初期容量とした。初期容量が大きいほど、リチウムイオン二次電池は充放電容量が大きく好ましいと評価できる。

また 10 回目の放電容量 DC10 (mAh/g) と 20 回目の放電容量 DC20 (mAh/g) から、式(a)：

【0091】

【数 1】

数1

$$\text{容量維持率(\%)} = \frac{\text{DC}_{20} \text{ (mAh/g)}}{\text{DC}_{10} \text{ (mAh/g)}} \times 100 \quad (\text{a})$$

【0092】

により容量維持率(%)を求めた。先に説明したように容量維持率が高いほど、リチウムイオン二次電池はサイクル特性に優れていると言える。

実施例、比較例では容量維持率が75%以上のものを良好、75%未満のものを不良と評価した。

10

《元素分析》

実施例、比較例で製造した硫黄系正極活物質の元素分析をした。

【0093】

炭素、水素、および窒素についてはエレメンタル社(Elementar)製の元素分析 全自動元素分析装置 vario MICRO cubeを用いて測定した質量から、硫黄系正極活物質の総量中に占める質量比(%)を算出した。

また硫黄は、ダイオネクス(Dionex)社製のイオンクロマトグラフ装置DX-320に同社製のカラム(IonPac AS12A)を用いて測定した質量から、硫黄系正極活物質の総量中に占める質量比(%)を硫黄の総含有量として算出した。

【0094】

20

以上の結果を表1、表2に示す。

【0095】

【表1】

表1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
質 量 部	ジエン系ゴムⅠ		100	100	100	100
	硫黄		1000	1000	1000	1000
	加硫促進剤	EZ	25	—	—	—
		ZIX-O	—	25	—	—
		EUR	—	—	25	—
		TS	—	—	—	25
		TRA	—	—	—	—
		PX	—	—	—	—
評 価	放電容量 (mAh/g)	1回目	1052	809	439	1086
		2回目	687	418	172	709
		10回目	492	342	151	508
		20回目	411	288	150	425
	容量維持率(%)		84	84	99	86
	元素分析(%)	C	35.43	38.30	41.97	40.78
		H	0.23	0.26	0.16	0.11
		N	0.04	0.11	0.17	0.08
		S	57.29	58.58	57.53	59.13

30

40

【0096】

【表 2】

表2

		実施例 5	実施例 6	比較例 1
質量部	ジエン系ゴム I	100	100	100
	硫黄	1000	1000	1000
	加硫促進剤	EZ	—	—
		ZIX-O	—	—
		EUR	—	—
		TS	—	—
		TRA	25	—
		PX	—	25
評価	放電容量 (mAh/g)	1回目	533	1021
		2回目	248	673
		10回目	199	471
		20回目	184	394
	容量維持率(%)		92	84
	元素分析(%)	C	40.15	37.28
		H	0.05	0.24
		N	0.28	0.10
		S	59.03	58.07
			54.30	

【0097】

表1、表2の比較例1、実施例1～6の結果より、ジエン系ゴムと硫黄にさらに加硫促進剤を配合することで硫黄の取り込み量を増加させて、硫黄の総含有量を50質量%以上の範囲内でもできるだけ多く、また水素の含有量を1.6質量%以下の範囲内でもできるだけ少なくできること、それによってリチウムイオン二次電池の容量維持率、すなわちサイクル特性を、比較例1よりも向上できる硫黄系正極活物質が得られることが判った。

【0098】

また実施例1～6の結果より、リチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに向上するとともに充放電容量をも向上するためには、加硫促進剤としてジチオカルバミン酸塩系化合物、特にその亜鉛塩、またはチウラム系化合物を選択して用いるのが好ましいことが判った。

《ラマンスペクトル分析》

実施例1で製造した硫黄系正極活物質について、ナノフoton(株)製のレーザーラマン顕微鏡RAMAN-11を用いて励起波長 = 532 nm、グレーティング: 600 gr/mm、分解能: 2 cm^{-1} の条件でラマンスペクトル分析をした。

【0099】

結果を図2に示す。図2において縦軸は相対強度、横軸はラマンシフト(cm^{-1})である。

図2より、実施例1で製造した硫黄系正極活物質はラマンシフトの 500 cm^{-1} 付近、 1250 cm^{-1} 付近、 1450 cm^{-1} 付近、および 1940 cm^{-1} 付近にピークが存在しており、この結果は、先の多量の硫黄が取り込まれて水素が減少しているという元素分析結果ともよく一致していることが確認された。

【0100】

また図2のスペクトルは、先に説明したように6員環であるグラファイト構造で見られる 1350 cm^{-1} 付近のDバンド、および 1590 cm^{-1} 付近のGバンドと呼ばれるスペクトルとは異なっており、文献[Chem. Phys. Chem 2009, 10, 3069-3076]に記載の

チエノアセンのスペクトルと似ていることから、実施例 1 で製造した硫黄系正極活物質の主たる成分である炭素硫黄構造体は、先の式 (i) で表されるチエノアセン構造を有していると予想された。

【 0 1 0 1 】

また図示していないが、他の実施例についても同様であることも確認されている。

ただしジエン系ゴムとして天然ゴムを使用した後述の実施例 22 は、図 3 に示すように 1940 cm^{-1} 付近にピークが見られず、かつ 1400 cm^{-1} 付近、および 1550 cm^{-1} 付近にピークが見られたことから、基本的にチエノアセン構造からなるものの一部にグラファイト構造を含んでいることが推測された。

【 0 1 0 2 】

10

《 F T - I R スペクトル分析 》

実施例 1 で製造した硫黄系正極活物質について、(株)島津製作所製のフーリエ変換赤外分光光度計 I R A f f i n i t y - 1 を用いて分解能： 4 cm^{-1} 、積算回数：100 回、測定範囲 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の条件で、拡散反射法によって F T - I R スペクトル分析をした。結果を図 4 に示す。

【 0 1 0 3 】

図 4 より、実施例 1 で製造した硫黄系正極活物質は、F T - I R スペクトルにおいて、 917 cm^{-1} 付近、 1042 cm^{-1} 付近、 1149 cm^{-1} 付近、 1214 cm^{-1} 付近、 1388 cm^{-1} 付近、 1415 cm^{-1} 付近、および 1439 cm^{-1} 付近にピークが存在しており、この結果は、先の多量の硫黄が取り込まれて水素が減少しているという元素分析結果ともよく一致していることが確認された。

20

【 0 1 0 4 】

また図示していないが、他の実施例についても同様であることも確認されている。

《 実施例 7 ~ 10、比較例 2 》

加硫促進剤としてのノクセラー E Z の量をジエン系ゴム 100 質量部あたり 1 質量部 (実施例 7)、10 質量部 (実施例 8)、50 質量部 (実施例 9)、60 質量部 (実施例 10)、および 100 質量部 (比較例 2) としたこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 0 5 】

30

上記各実施例、比較例について先の各試験を実施して、その特性を評価した。結果を実施例 1、比較例 1 の結果と併せて表 3、表 4 に示す。

【 0 1 0 6 】

【表 3】

表3

			比較例 1	実施例 7	実施例 8	実施例 1
質 量 部	ジエン系ゴム I		100	100	100	100
	硫黄		1000	1000	1000	1000
	加硫促進剤	EZ	—	1	10	25
評 価 部	放電容量 (mAh/g)	1回目	626	841	997	1052
		2回目	320	549	652	687
		10回目	242	393	461	492
		20回目	180	329	386	411
	容量維持率(%)		74	84	84	84
	元素分析(%)	C	43.30	42.87	39.60	35.43
		H	0.36	0.36	0.33	0.23
		N	0.01	0.01	0.04	0.04
		S	54.30	53.76	54.91	57.29

10

【 0 1 0 7 】

【表 4】

20

表4

			実施例 9	実施例 10	比較例 2
質 量 部	ジエン系ゴム I		100	100	100
	硫黄		1000	1000	1000
	加硫促進剤	EZ	50	60	100
評 価 価	放電容量 (mAh/g)	1回目	897	865	832
		2回目	568	504	462
		10回目	419	393	387
		20回目	342	305	287
	容量維持率(%)		82	78	74
	元素分析(%)	C	35.22	34.88	30.62
		H	0.31	0.37	0.37
		N	0.04	0.05	0.03
		S	53.11	51.89	49.52

30

【 0 1 0 8 】

表 3、表 4 の実施例 1、7 ～ 10、比較例 1、2 の結果より、加硫促進剤の配合割合は、リチウムイオン二次電池の容量維持率、すなわちサイクル特性を向上するためにジエン系ゴム 100 質量部あたり 1 質量部以上、60 質量部以下である必要があること、かかる効果をより一層向上するとともにリチウムイオン二次電池の充放電容量をも向上することを考慮すると、その中でも 10 質量部以上であるのが好ましく、30 質量部以下であるのが好ましいことが判った。

40

【 0 1 0 9 】

《実施例 11》

硫黄の量をジエン系ゴム 100 質量部あたり 250 質量部とし、なおかつ加硫促進剤としてのノクセラー EZ の量をジエン系ゴム 100 質量部あたり 6.25 質量部としたこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型

50

のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 1 0 】

《実施例 1 2》

硫黄の量をジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 5 0 0 質量部とし、なおかつ加硫促進剤としてのノクセラー E Z の量をジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 1 2 . 5 質量部としたこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 1 1 】

上記両実施例について先の各試験を実施して、その特性を評価した。結果を実施例 1 の結果と併せて表 5 に示す。

【 0 1 1 2 】

【表 5】

表5

			実施例 11	実施例 12	実施例 1
質 量 部	ジエン系ゴム I		100	100	100
	硫黄		250	500	1000
	加硫促進剤	EZ	6.25	12.5	25
評 価 価	放電容量 (mAh/g)	1回目	16	623	1052
		2回目	7	345	687
		10回目	5	267	492
		20回目	5	212	411
	容量維持率(%)		100	79	84
	元素分析(%)	C	52.55	42.08	35.43
		H	1.62	0.46	0.23
		N	0.03	0.03	0.04
		S	43.66	54.09	57.29

【 0 1 1 3 】

表 5 の実施例 1、1 1、1 2 の結果より、硫黄の配合割合は、リチウムイオン二次電池の充放電容量やサイクル特性を向上するために 2 5 0 質量部以上であるのが好ましいことが判った。

《実施例 1 3 ~ 1 8》

さらに導電性粉体としてのカーボンブラック〔アセチレンブラック、電気化学工業(株)製のデンカブラック(登録商標)、カーボンブラック i〕を、ジエン系ゴム 1 0 0 質量部あたり 2 質量部(実施例 1 3)、1 0 質量部(実施例 1 4)、2 0 質量部(実施例 1 5)、3 0 質量部(実施例 1 6)、4 0 質量部(実施例 1 7)、および 6 0 質量部(実施例 1 8)配合したこと以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 1 4 】

上記各実施例について先の各試験を実施して、その特性を評価した。結果を実施例 1 の結果と併せて表 6、表 7 に示す。

【 0 1 1 5 】

【表 6】

表6

			実施例 1	実施例 13	実施例 14	実施例 15
質量部	ジエン系ゴム I		100	100	100	100
	硫黄		1000	1000	1000	1000
	加硫促進剤	EZ	25	25	25	25
	カーボンブラック i		—	2	10	20
評価	放電容量 (mAh/g)	1回目	1052	1046	985	919
		2回目	687	686	640	594
		10回目	492	482	475	457
		20回目	411	414	407	402
	容量維持率(%)		84	86	86	88
	元素分析(%)	C	35.43	36.28	39.68	43.92
		H	0.23	0.23	0.24	0.24
		N	0.04	0.04	0.05	0.06
		S	57.29	56.78	54.76	52.22

10

【 0 1 1 6 】

【表 7】

表7

			実施例 16	実施例 17	実施例 18
質量部	ジエン系ゴム I		100	100	100
	硫黄		1000	1000	1000
	加硫促進剤	EZ	25	25	25
	カーボンブラック i		30	40	60
評価	放電容量 (mAh/g)	1回目	773	707	657
		2回目	437	389	338
		10回目	312	275	226
		20回目	287	256	207
	容量維持率(%)		92	93	92
	元素分析(%)	C	48.27	49.96	53.86
		H	0.30	0.34	0.36
		N	0.05	0.05	0.04
		S	47.85	45.67	41.60

30

40

【 0 1 1 7 】

表 6、表 7 の実施例 1、13～18 の結果より、加硫促進剤にカーボンブラックを併用することで、充放電容量の低下を抑制しながらリチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに向上できること、そのためにはカーボンブラックの配合割合が、ジエン系ゴム 100 質量部あたり 2 質量部以上、特に 20 質量部以上であるのが好ましく、60 質量部以下、特に 40 質量部以下であるのが好ましいことが判った。

【 0 1 1 8 】

《実施例 19》

さらに導電性粉体として、実施例 13～18 で使用したのとは種類の異なるカーボンブ

50

ラック〔三菱化学(株)製のダイアブラック(登録商標)Ⅰ、カーボンブラックⅱ〕をジエン系ゴム１００質量部あたり２０質量部配合したこと以外は実施例１と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【０１１９】

《実施例２０》

さらに導電性粉体として、実施例１３～１８で使したのとは種類の異なるカーボンブラック〔三菱化学(株)製のダイアブラックⅤ、カーボンブラックⅱ〕をジエン系ゴム１００質量部あたり２０質量部配合したこと以外は実施例１と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

10

【０１２０】

《実施例２１》

さらに導電性粉体として、ジエン系ゴム１００質量部あたり１８質量部の、実施例１３～１８で使したのと同じカーボンブラックⅰと、２質量部のＣＮＴ〔ナノシル(Nanocyl)社製のNC7000〕とを併用したこと以外は実施例１と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【０１２１】

上記各実施例について先の各試験を実施して、その特性を評価した。結果を実施例１５の結果と併せて表８に示す。

20

【０１２２】

【表８】

表８

			実施例 15	実施例 19	実施例 20	実施例 21
質量部	ジエン系ゴムⅠ		100	100	100	100
	硫黄		1000	1000	1000	1000
	加硫促進剤	EZ	25	25	25	25
	カーボンブラックⅰ		20	—	—	18
	カーボンブラックⅱ		—	20	—	—
	カーボンブラックⅲ		—	—	20	—
	CNT		—	—	—	2
評価	放電容量 (mAh/g)	1回目	919	911	972	903
		2回目	594	596	641	588
		10回目	457	449	506	469
		20回目	402	395	445	430
	容量維持率(%)		88	88	88	92
	元素分析(%)	C	43.92	43.88	44.23	44.00
		H	0.24	0.24	0.23	0.26
		N	0.06	0.06	0.06	0.05
		S	52.22	52.34	51.03	55.22

30

40

【０１２３】

表８の実施例１５、１９～２１の結果より、導電性粉体としては種々のカーボンブラックが使用可能であること、カーボンブラックに少量のＣＮＴを併用すると、コストを大幅に上昇させることなくリチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに向上できることが判った。

《実施例２２》

50

ジエン系ゴムとして天然ゴム（ＴＳＲ２０、ジエン系ゴムⅡ）１００質量部を配合したこと以外は実施例１５と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【０１２４】

上記実施例２２について先の各試験を実施して、その特性を評価した。結果を実施例１５の結果と併せて表９に示す。

【０１２５】

【表９】

表９

		実施例 15	実施例 22
質 量 部	ジエン系ゴムⅠ	100	—
	ジエン系ゴムⅡ	—	100
	硫黄	1000	1000
	加硫促進剤 EZ	25	25
	カーボンブラック i	20	20
評 価	放電容量 (mAh/g)	1回目	919
		2回目	594
		10回目	457
		20回目	402
	容量維持率(%)		88
	元素分析(%)	C	43.92
		H	0.24
		N	0.06
		S	52.22

10

20

【０１２６】

表９の実施例１５、２２の結果より、ジエン系ゴムとしては天然ゴム、ハイスポリブタジエンゴムが好ましいこと、中でも容量維持率の点で、天然ゴムを使用した実施例２２よりもハイスポリブタジエンゴムを使用した実施例１５の方が好ましいことが判った。

これは、先に説明した図２、図３の結果から明らかのように、ジエン系ゴムとしてハイスポリブタジエンゴムを使用した炭素硫黄構造体の方が、天然ゴムを使用した炭素硫黄構造体よりも構造が均質であることが原因と考えられる。

【０１２７】

《実施例２３～２８》

加硫促進剤としてのジエチルジチオカルバミン酸亜鉛に代えて、導電性粉体としてのカーボンブラック〔アセチレンブラック、電気化学工業(株)製のデンカブラック（登録商標）、カーボンブラック i〕を、ジエン系ゴム１００質量部あたり２質量部（実施例２３）、１０質量部（実施例２４）、２０質量部（実施例２５）、３０質量部（実施例２６）、４０質量部（実施例２７）、および６０質量部（実施例２８）配合したこと以外は実施例１と同様にしてゴム組成物を調製し、硫黄系正極活物質を製造し、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【０１２８】

上記各実施例について先の各試験を実施して、その特性を評価した。結果を比較例１の結果と併せて表１０、表１１に示す。

【０１２９】

30

40

【表 10】

表10

			比較例 1	実施例 23	実施例 24	実施例 25
質 量 部	ジエン系ゴム I		100	100	100	100
	硫黄		1000	1000	1000	1000
	カーボンブラック i		—	2	10	20
評 価	放電容量 (mAh/g)	1回目	626	616	606	585
		2回目	320	316	312	303
		10回目	242	245	248	253
		20回目	180	196	213	245
	容量維持率(%)		74	80	86	97
	元素分析(%)	C	43.30	45.15	46.99	50.68
		H	0.36	0.40	0.44	0.51
		N	0.01	0.02	0.03	0.04
		S	54.30	52.59	50.88	47.45

10

【 0 1 3 0 】

20

【表 11】

表11

			実施例 26	実施例 27	実施例 28
質 量 部	ジエン系ゴム I		100	100	100
	硫黄		1000	1000	1000
	カーボンブラック i		30	40	60
評 価	放電容量 (mAh/g)	1回目	542	503	431
		2回目	281	262	224
		10回目	232	217	189
		20回目	225	210	186
	容量維持率(%)		97	97	98
	元素分析(%)	C	54.21	55.97	57.72
		H	0.53	0.54	0.57
		N	0.05	0.07	0.06
		S	44.02	42.11	40.19

30

【 0 1 3 1 】

40

表 10、表 11 の比較例 1、実施例 23 ~ 28 の結果より、ジエン系ゴムと硫黄にさらに導電性粉体を配合することで、硫黄系正極活物質内の導電性を向上させ、リチウムイオンとの反応性を高めて、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を、比較例 1 よりも向上できる硫黄系正極活物質が得られることが判った。

また実施例 23 ~ 28 の結果より、導電性粉体の配合割合は、リチウムイオン二次電池の充放電容量の低下を抑制しながら、当該導電性粉体を配合することによる上記の効果を良好に発現させてリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上するために、ジエン系ゴム 100 質量部あたり 2 質量部以上、60 質量部以下である必要があること、かかる効果をより一層向上することを考慮すると、その中でも 5 質量部以上であるのが好ましく、30 質量部以下であるのが好ましいことが判った。

50

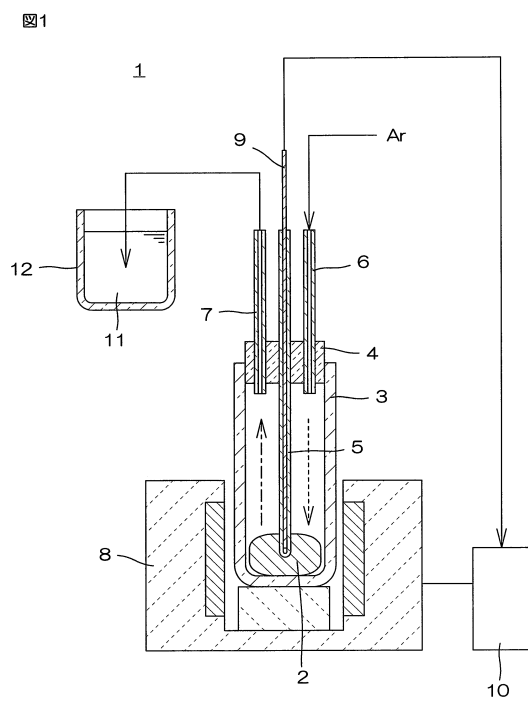
【符号の説明】

【 0 1 3 2 】

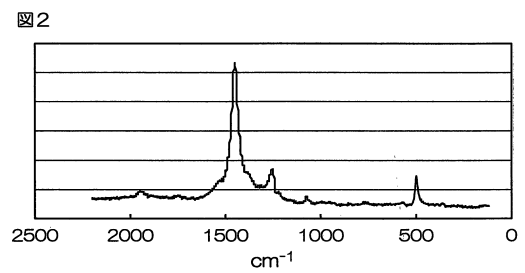
- 1 反応装置
- 2 ゴム組成物
- 3 反応容器
- 4 蓋
- 5 アルミナ管
- 6、7 ガラス管
- 8 電気炉
- 9 熱電対
- 10 温度コントローラ
- 11 水酸化ナトリウム水溶液
- 12 トラップ槽

10

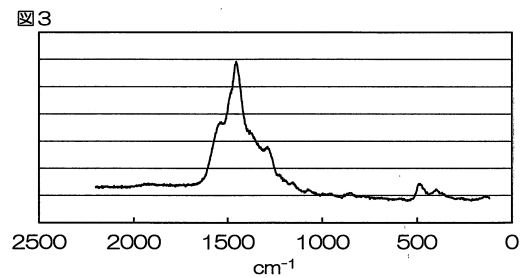
【図 1】



【図 2】

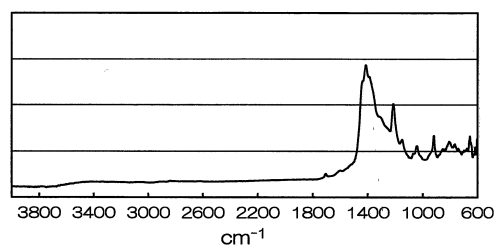


【図 3】



【 図 4 】

図4



フロントページの続き

(72)発明者 境 哲男

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

(72)発明者 小島 敏勝

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開2011-028948(JP,A)

特開2012-028117(JP,A)

特開2010-073730(JP,A)

特開2012-221885(JP,A)

米国特許出願公開第2009/0280593(US,A1)

Reyes Malave Osuna, Xinnan Zhang, Adam Jay Matzger, Victor Hernandez, and Juan Teodomiro Lopez Navar, Combined Quantum Chemical Density Functional Theory and Spectroscopic Raman and UV-vis-NIR Study of, J. Phys. Chem. A, 米国, American Chemical Society, 2006年 3月25日, 110, p.5058-5065

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/60

H01M 4/38

H01M 4/62

H01M 4/36

H01M 4/1399

CAplus/REGISTRY(STN)

Science Direct

JSTPlus/JST7580(JDreamII)