

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号

特許第7264306号

(P7264306)

(45)発行日 令和5年4月25日(2023.4.25)

(24)登録日 令和5年4月17日(2023.4.17)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 4/60 (2006.01)

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

E

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/052

請求項の数 10 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-193139(P2022-193139)

(22)出願日 令和4年12月1日(2022.12.1)

審査請求日 令和5年1月24日(2023.1.24)

早期審査対象出願

(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

(74)代理人 110001896

弁理士法人朝日奈特許事務所

(72)発明者 中条 文哉

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

審査官 前田 寛之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極およびリチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子状の活物質を含む活物質層を備えるリチウムイオン二次電池用電極であって、
前記活物質は有機硫黄化合物および鉄化合物を含み、
前記活物質における硫黄元素量を A_S （質量％）、鉄元素量を A_F （質量％）、前記活物質の塗布密度を D （ mg/cm^2 ）とすると、 A_S 、 A_F および D は下記式（1）を満たし、
前記電極の初期放電容量を DC_3 （ mAh/g ）とすると、 DC_3 は $400\text{mAh}/\text{g}$ 超である、電極。

$$(1) \quad A_S \times A_F \times D > 7000$$

【請求項2】

前記式（1）の右辺の値が 8000 である、請求項1記載の電極。

【請求項3】

前記 A_S （活物質における硫黄元素量）が、 65.0 質量％超である、請求項1記載の電極。

【請求項4】

前記 A_F （活物質における鉄元素量）が、 15.0 質量％超である、請求項1または3記載の電極。

【請求項5】

前記 D （活物質の塗布密度）が、 $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 超である、請求項1または3記載の電極。

10

20

【請求項 6】

前記 DC_3 (初期放電容量) が 600 mAh/g 超である、請求項 1 または 3 記載の電極。

【請求項 7】

前記電極が集電体を備え、前記集電体は金属箔を含み、前記金属箔の厚さを $T (\mu\text{m})$ とするとき、 A_S 、 D および T が下記式 (2) を満たす、請求項 1 または 3 記載の電極。

$$(2) \quad A_S \times D / T > 24.0$$

【請求項 8】

10 回目放電容量を $DC_{10} (\text{mAh/g})$ とするとき、 DC_{10} が 350 mAh/g 超である、請求項 1 または 3 記載の電極。

【請求項 9】

請求項 1 または 3 記載の電極を含んでなるリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

さらに電解質を含んでなり、該電解質の体積を $V (\text{mL})$ とするとき、 A_S 、 D および V が下記式 (3) を満たす、請求項 9 記載のリチウムイオン二次電池。

$$(3) \quad A_S \times D / V > 240$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な電極、および、当該電極を含んでなるリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は充放電容量が大きいため、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、電気自動車用の電池としても使用量が増加しており、性能の向上が期待されている。

【0003】

特許文献 1 には、メタクリロニトリルをモノマー成分として含む重合体と硫黄とを含む原料を焼成してなる活物質を電極に用いることが記載されている。

【0004】

また、負極活物質としては、ケイ素 (Si)、スズ (Sn) などのより多くのリチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料を用いることで、リチウムイオン二次電池の電池容量を増加させることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2020 - 167144 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、特許文献 1 の如き活物質を用いた電極は、さらに改善の余地がある。

【0007】

本発明は、充放電容量、容量維持率、エネルギー密度の総合性能の高いリチウムイオン電池を実現できる電極、すなわち、正極または負極、および、当該電極を含んでなるリチウムイオン二次電池を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明は、以下の電極に関する。

粒子状の活物質を含む活物質層を備えるリチウムイオン二次電池用電極であって、前記活物質は有機硫黄化合物および鉄化合物を含み、

前記活物質における硫黄元素量を A_S (質量%)、鉄元素量を A_F (質量%)、前記活物質

10

20

30

40

50

の塗布密度を D (mg / cm^2) とするとき、 A_S 、 A_F および D は下記式 (1) を満たし、前記電極の初期放電容量を DC_3 (mAh / g) とするとき、 DC_3 は $400 \text{mAh} / \text{g}$ 超である、電極。

$$(1) \quad A_S \times A_F \times D > 7000$$

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、充放電容量、容量維持率、エネルギー密度の総合性能の高いリチウムイオン電池を実現できる電極、すなわち、正極または負極、および、当該電極を含んでなる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】

10

【0010】

【図1】本発明の実施例において、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。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の構成について詳述する。なお、数値範囲の記載に関する「以上」、「以下」にかかる上限および下限の数値は任意に組み合わせできる数値であり、実施例における数値を該上限および下限とすることもできる。また、両端の値を含むものとして示された数値範囲は、本発明の趣旨に反しない限り、その両端の値のうちいずれか一端の値を含まない数値範囲、および、両端の値のいずれをも含まない数値範囲をも開示しているものと解される。

20

【0012】

本発明の一実施形態は、以下の電極である。

粒子状の活物質を含む活物質層を備えるリチウムイオン二次電池用電極であって、

前記活物質は有機硫黄化合物および鉄化合物を含み、

前記活物質における硫黄元素量を A_S (質量%)、鉄元素量を A_F (質量%)、前記活物質の塗布密度を D (mg / cm^2) とするとき、 A_S 、 A_F および D は下記式 (1) を満たし、前記電極の初期放電容量を DC_3 (mAh / g) とするとき、 DC_3 は $400 \text{mAh} / \text{g}$ 超である、電極。

$$(1) \quad A_S \times A_F \times D > 7000$$

30

【0013】

理論に拘束されることは意図しないが、本発明の電極が、充放電容量、容量維持率、エネルギー密度の総合性能を向上させることができる理由としては、以下が考えられる。

【0014】

硫黄は充放電時にリチウムとの間で可溶性の化合物を生成し易く、これにより充放電を繰り返すと充放電容量が徐々に低下するという欠点がある。これに対し、本発明では活物質が鉄を含むという特徴を有し、加えて、活物質中の硫黄の含有割合と、鉄の含有割合と、活物質の塗布密度 (mg / cm^2) との積が一定値以上に保たれている。かかる条件の下、電極上に保持された硫黄と鉄とが所与の条件の下相互に影響し合うことにより、充放電容量、容量維持率、エネルギー密度の総合性能を高めることができていると考えられる。

40

【0015】

前記式 (1) の右辺の値は 8000 であることが好ましい。

【0016】

前記 A_S (活物質における硫黄元素量) は、 65.0 質量% 超であることが好ましい。

【0017】

前記 A_F (活物質における鉄元素量) は、 15.0 質量% 超であることが好ましい。

【0018】

前記 D (活物質の塗布密度) は、 $2.5 \text{mg} / \text{cm}^2$ 超であることが好ましい。

【0019】

前記 DC_3 (初期放電容量) は、 $600 \text{mAh} / \text{g}$ 超であることが好ましい。

50

【0020】

前記電極は集電体を備え、前記集電体は金属箔を含み、前記金属箔の厚さを T (μm) とするとき、 A_S 、 D および T は下記式(2)を満たすことが好ましい。

$$(2) \quad A_S \times D / T > 24.0$$

【0021】

硫黄量と塗布密度との積の値を金属箔の集電体の厚さの値で割った商が所定値以上となるように、各値それぞれが他を律することで、発明の効果が達成されと考えられる。

【0022】

10回目放電容量を DC_{10} (mAh/g) とするとき、 DC_{10} は 350mAh/g 超であることが好ましい。

10

【0023】

本発明の他の実施形態は、上記電極を含んでなるリチウムイオン二次電池である。

【0024】

前記リチウムイオン二次電池はさらに電解質を含んでなり、該電解質の体積を V (mL) とするとき、 A_S 、 D および V は下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$(3) \quad A_S \times D / V > 240$$

【0025】

硫黄量と塗布密度との積の値を電解質の体積の値で割った商が所定値以上となるように、各値それぞれが他を律することで、発明の効果が達成されと考えられる。

【0026】

20

<定義>

「粒子状」とは、活物質が、本発明の目的の下、他の材料との混合に適する程度にまで、十分に細くなった状態をいう。活物質を構成する粒子について、そのような粒子の大きさは、上記混合が好適に実施できる程度である限り特に限定されない。

【0027】

「活物質」とは、リチウムイオン二次電池において、エネルギー変換のために行われる酸化還元反応を担う物質をいう。

【0028】

「活物質層」とは、電極を構成する集電体上に形成される、活物質を含む電極材料からなる層をいう。

30

【0029】

「塗布密度」とは、集電体上に塗工された活物質についての単位面積 (cm^2) あたりの質量 (mg) である。

【0030】

「初期放電容量」とは、特に断りのない限り、本明細書では、3回目の放電容量をいう。

【0031】

<測定方法>

「硫黄元素量」は、活物質中の硫黄元素の質量比 (%) であり、本明細書では、後記の元素分析の方法により測定される。

【0032】

40

「鉄元素量」は、活物質中の鉄元素の質量比 (%) であり、本明細書では、後記の熱重量測定を用いた方法により測定される。

【0033】

「メジアン径」は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(アントンパール社製の粒度分布測定装置PSA1090L)を用い、水を分散媒として測定される、体積基準累積50%径(メジアン径 d_{50})である。

【0034】

以下、本発明のリチウムイオン二次電池用電極およびリチウムイオン二次電池について説明する。

【0035】

50

< リチウムイオン二次電池用電極 >

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、粒子状の活物質を含む活物質層を備えるものであって、前記活物質は有機硫黄化合物および鉄化合物を含み、前記活物質における硫黄元素量を A_S (質量%)、鉄元素量を A_F (質量%)、前記活物質の塗布密度を D (mg/cm^2) とするとき、 A_S 、 A_F および D は下記式 (1) を満たし、前記電極の初期放電容量を DC_3 (mAh/g) とするとき、 DC_3 は $400\text{mAh}/\text{g}$ 超である。

$$(1) \quad A_S \times A_F \times D > 7000$$

【0036】

[活物質層]

本発明に係る活物質層は、粒子状の活物質を含むものである。当該活物質層は、後述の、粒子状の活物質を含む電極材料（すなわち、正極材料または負極材料）を用いて構成されたものである。ここで、活物質が粒子状とは、活物質が、本発明の目的の下、電極を構成する他の材料との混合に適する程度にまで十分に細かくなった状態をいい、そのような状態にあれば、特に限定されない趣旨である。例えば、「粒子状」をメジアン径で表す場合、 $1\text{nm} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内をとりうる。

【0037】

活物質を構成する粒子のメジアン径（メジアン径 d_{50} ）は、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以上 $40.0\mu\text{m}$ 以下程度である。当該メジアン径は、 $1.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2.0\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $2.4\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、メジアン径は、 $30.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $25.0\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $20.0\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $15.0\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。メジアン径は、後記実施例の欄に記載の方法で測定することができる。

【0038】

[活物質]

本発明に係る活物質は、有機硫黄化合物および鉄化合物を含むものである。

【0039】

有機硫黄化合物は、少なくとも、炭素原子と、水素原子と、硫黄原子とが結合した化合物である。活物質は、ゴムや樹脂などのポリマーと、鉄イオン含有化合物と、硫黄を含む原料を焼成する工程を経て得られるものであるため、その結果生成する生成物について詳細な構造の解析は困難であるが、炭素原子と、水素原子と、硫黄原子が結合していることは確認されている。かかる状況下、有機硫黄化合物は、例えば、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またはこれに類似した構造等の炭素硫黄構造体を含むものであると推測される。なお、有機硫黄化合物は、焼成に使用する他の原料や、使用するガス雰囲気によっては、さらに、他の原子、例えば、窒素原子なども結合することができるものである。

【0040】

鉄化合物とは、鉄原子と、鉄原子以外の原子とが結合した化合物である。鉄原子以外の原子としては、例えば、硫黄原子が挙げられる。鉄化合物としては、硫化鉄 (I) (FeS)、硫化鉄 (II) (Fe_2S_3)、二硫化鉄 (FeS_2) などが挙げられる。これらの中でも、二硫化鉄 (FeS_2) が典型的であり、または、好ましい。

【0041】

したがって、本発明において、「粒子状の活物質は有機硫黄化合物を含む」に代えて、「粒子状の活物質は少なくとも炭素原子および硫黄原子を含む」ということができるし、あるいは、「粒子状の活物質は有機硫黄化合物および鉄化合物を含む」に代えて、「粒子状の活物質は少なくとも炭素原子、硫黄原子および鉄原子を含む」ということもできる。なお、炭素原子、硫黄原子および鉄原子を含む場合における炭素元素量、硫黄元素量および鉄元素量は、後記実施例の欄に記載の方法により、測定される。

【0042】

(硫黄元素量 (A_S 質量%))

活物質における硫黄元素量 (質量%) は、 50.0 質量% 超が好ましく、より好ましく

10

20

30

40

50

は 55.0 質量%超、さらに好ましくは 60.0 質量%超、さらに好ましくは 61.0 質量%超、さらに好ましくは 61.2 質量%以上、さらに好ましくは 62.0 質量%超、さらに好ましくは 63.0 質量%超、さらに好ましくは 63.6 質量%以上、さらに好ましくは 64.0 質量%超、さらに好ましくは 65.0 質量%以上、さらに好ましくは 65.0 質量%超、さらに好ましくは 66.0 質量%超、さらに好ましくは 70.0 質量%超である。硫黄元素量の上限について特に限定はないが、通常、80 質量%程度である。

【0043】

(鉄元素量 (A_F質量%))

活物質における鉄元素量 (質量%) は、10.0 質量%超が好ましく、より好ましくは 11.0 質量%超、さらに好ましくは 12.0 質量%超、さらに好ましくは 13.0 質量%超、さらに好ましくは 13.5 質量%超、さらに好ましくは 14.0 質量%超、さらに好ましくは 14.5 質量%超、さらに好ましくは 14.9 質量%以上、さらに好ましくは 15.0 質量%超、さらに好ましくは 15.4 質量%以上、さらに好ましくは 15.5 質量%以上、さらに好ましくは 16.0 質量%超、さらに好ましくは 16.1 質量%超、さらに好ましくは 17.0 質量%超、さらに好ましくは 17.3 質量%超である。鉄元素量の上限について特に限定はないが、通常、25.0 質量%程度である。

10

【0044】

(塗布密度 (D mg / cm²))

活物質の電極上での塗布密度 (mg / cm²) は、2.5 mg / cm²超が好ましく、より好ましくは 6.2 mg / cm²超、さらに好ましくは 6.5 mg / cm²超、さらに好ましくは 6.6 mg / cm²超、さらに好ましくは 7.0 mg / cm²超、さらに好ましくは 8.0 mg / cm²超、さらに好ましくは 8.5 mg / cm²超、さらに好ましくは 8.6 mg / cm²以上、さらに好ましくは 9.0 mg / cm²以上、さらに好ましくは 9.2 mg / cm²以上、さらに好ましくは 9.5 mg / cm²超である。上限について特に制限はなく、高ければ高い程好ましい。したがって、塗布密度の上限に言及する意義は乏しいが、あくまで参考値として通常、15.0 mg / cm²程度と想定することもできる。

20

【0045】

(炭素元素量)

活物質における炭素元素量 (質量%) は、15.0 質量%超が好ましく、より好ましくは 17.0 質量%超、さらに好ましくは 18.0 質量%超である。一方、該炭素元素量 (質量%) は、27.0 質量%未満が好ましく、より好ましくは 25.0 質量%未満、さらに好ましくは 24.0 質量%未満である。

30

【0046】

(水素元素量)

活物質における水素元素量 (質量%) は、焼成によりポリマー中の水素原子は硫黄と反応して硫化水素となり、系外に放出され減っていくので、比較的少ない量である。活物質における水素元素量は、1.6 質量%以下であることが好ましい。1.5 質量%未満であることが、より好ましくは 1.2 質量%以下、さらに好ましくは 1.1 質量%未満、さらに好ましくは 1.0 質量%未満、さらに好ましくは 0.5 質量%未満、さらに好ましくは 0.4 質量%以下、さらに好ましくは 0.3 質量%以下、さらに好ましくは 0.2 質量%以下である。一方、該水素元素量 (質量%) の下限は、0.1 質量%であっても差し支えなく、0.1 質量%未満であってもよく、検出限界以下であってもよい。

40

【0047】

(メジアン径)

活物質は、所定の粒度となるように粉碎し、電極の製造に適したサイズの粒子であることが好ましい。活物質の粒子の好ましい粒度分布としては、本発明の効果の観点から、メジアン径 (メジアン径 d₅₀) で、好ましくは 1.0 μm 以上 40.0 μm 以下程度である。当該メジアン径は、1.5 μm 以上がより好ましく、2.0 μm 以上がさらに好ましく、2.4 μm 以上がさらに好ましい。また、メジアン径は、30.0 μm 以下がより好ましく、25.0 μm 以下がさらに好ましく、20.0 μm 以下がさらに好ましく、15

50

． 0 μm 以下がさらに好ましい。メジアン径は、後記実施例の欄に記載の方法で測定することができる。

【 0 0 4 8 】

[式 (1)]

本発明の電極は、活物質における硫黄元素量 A_S (質量%) と、活物質における鉄元素量 A_F (質量%) と、活物質の塗布密度 D (mg / cm^2) との積が、上記式 (1) で示されるとおり、7000 超である。式 (1) の右辺は、好ましくは7500、より好ましくは8000、さらに好ましくは8500、さらに好ましくは9000、さらに好ましくは9100、さらに好ましくは9200、さらに好ましくは9400、さらに好ましくは9500、さらに好ましくは10000である。式 (1) の左辺の値の上限について特に限定はないが、高ければ高い程好ましい。したがって、式 (1) の左辺の値の上限に言及する意義は乏しいが、あくまで参考値として通常、20000 程度、または、15000 程度、または、12000 程度と想定することもできる。

10

【 0 0 4 9 】

[式 (2)]

本発明の電極は、好ましくは、活物質における硫黄元素量 A_S (質量%) と活物質の塗布密度 D (mg / cm^2) との積を、集電体を構成する金属箔の厚さ T (μm) で割った商が、上記式 (2) で示されるとおり、24.0 超である。式 (2) の右辺は、より好ましくは25.0、さらに好ましくは26.0、さらに好ましくは27.0、さらに好ましくは28.0、さらに好ましくは28.5、さらに好ましくは29.0、さらに好ましくは29.4、さらに好ましくは30.0、さらに好ましくは30.8、さらに好ましくは35.0、さらに好ましくは36.0である。式 (2) の左辺の値の上限について特に限定はないが、高ければ高い程好ましい。したがって、式 (2) の左辺の値の上限に言及する意義は乏しいが、あくまで参考値として通常、通常、100 程度、または、80 程度、または、60 程度と想定することもできる。

20

【 0 0 5 0 】

金属箔の厚さ T (μm) の好ましい範囲としては、5 μm 以上、より好ましくは10 μm 以上である。一方、該 T は、40 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは30 μm 以下、さらに好ましくは25 μm 以下である。

【 0 0 5 1 】

[充放電容量]

本発明の電極は、優れた充放電容量を示す。なお、下記において、初期放電容量とは、特に断りのない限り、3 回目の放電容量 (DC_3) をいう。

30

【 0 0 5 2 】

(初期放電容量 (DC_3))

本発明の電極の初期放電容量 (DC_3) (mAh / g) は、400 mAh / g 超である。該初期放電容量は、好ましくは500 mAh / g 超、より好ましくは600 mAh / g 超、さらに好ましくは634 mAh / g 以上、さらに好ましくは681 mAh / g 以上、さらに好ましくは690 mAh / g 以上、さらに好ましくは700 mAh / g 超、さらに好ましくは730 mAh / g 超、さらに好ましくは745 mAh / g 超である。該初期放電容量の上限について特に制限はなく、高ければ高い程好ましい。したがって、該初期放電容量の上限に言及する意義は乏しいが、あくまで参考値として、通常、例えば、1000 mAh / g 程度と想定することもできる。

40

【 0 0 5 3 】

(10 回目放電容量 (DC_{10}))

本発明の電極の、充放電を10回繰り返した時の放電容量、すなわち、10回目の放電容量 (DC_{10}) (mAh / g) は、350 mAh / g 超であることが好ましい。該放電容量は、好ましくは400 mAh / g 超、より好ましくは500 mAh / g 超、さらに好ましくは600 mAh / g 超、さらに好ましくは634 mAh / g 以上、さらに好ましくは650 mAh / g 超、さらに好ましくは671 mAh / g 以上、さらに好ましくは681

50

mA h / g 以上、さらに好ましくは 690 mA h / g 超、さらに好ましくは 723 mA h / g 以上、さらに好ましくは 743 mA h / g 以上である。該放電容量の上限について特に制限はなく、高ければ高い程好ましい。したがって、該放電容量の上限に言及する意義は乏しいが、あくまで参考値として、通常、例えば、初期放電容量の値程度、または、900 mA h / g 程度と想定することもできる。

【0054】

[用途]

本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、リチウムイオン二次電池の正極または負極として使用することができる。また、本発明のリチウムイオン二次電池用電極は、リチウムイオン二次電池の正極として使用することが好ましい。

10

【0055】

当該リチウムイオン二次電池用電極は、後記製法の欄に記載した材料を、同欄に記載したのと同様に使用して構成することができる。すなわち、上記リチウムイオン二次電池用電極を正極として用いる場合は、後記製法の欄に記載した導電助剤、バインダ、集電体等を、同欄に記載したのと同様に使用して、リチウムイオン二次電池用正極とすることができ、上記リチウムイオン二次電池用電極を負極として用いる場合は、後記製法の欄に記載した導電助剤、バインダ、集電体等を、同欄に記載したのと同様に使用して、リチウムイオン二次電池用負極とすることができる。このように、後記製法の欄のこれらの説明は、本リチウムイオン二次電池用電極の説明として参酌することができる。

【0056】

20

<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、上記のリチウムイオン二次電池用電極を含んでなるリチウムイオン二次電池である。

【0057】

当該リチウムイオン二次電池は、後記製法の欄に記載した材料を、同欄に記載したのと同様に使用して構成することができる。すなわち、上記リチウムイオン二次電池用電極を正極として用いる場合は、後記製法の欄に記載した負極、電解質、セパレータ等を、同欄に記載したのと同様に使用して、リチウムイオン二次電池を構成することができる。一方、上記リチウムイオン二次電池用電極を負極として用いる場合は、後記製法の欄に記載した正極、電解質、セパレータ等を、同欄に記載したのと同様に使用して、リチウムイオン二次電池を構成することができる。このように、後記製法の欄のこれらの説明は、本リチウムイオン二次電池の説明として参酌することができる。

30

【0058】

[式(3)]

本発明のリチウムイオン二次電池は、好ましくは、活物質における硫黄元素量 A_S (質量%) と活物質の塗布密度 D (mg / cm^2) との積を電解質の体積 V (mL) で割った商が、上記式(3)で示されるとおり、240超である。式(3)の右边は、より好ましくは250、さらに好ましくは260、さらに好ましくは270、さらに好ましくは280、さらに好ましくは285、さらに好ましくは290、さらに好ましくは294、さらに好ましくは300、さらに好ましくは310、さらに好ましくは350、さらに好ましくは360である。式(3)の左辺の値の上限について特に限定はないが、高ければ高い程好ましい。したがって、式(3)の左辺の値の上限に言及する意義は乏しいが、あくまで参考値として通常、1000程度、または、800程度、または、600程度と想定することもできる。

40

【0059】

電解質の体積 V (mL) 範囲は、電池の大きさによって異なり得るものであるため、一概に規定されるものではなく、活物質の性能を引き出し電池として十分に動作する最低限の量を用いればよい。あくまで参考値として例えば、実施例で提示しているラミネート型の電池の場合であれば、1.0 mL 以上であることが好ましく、より好ましくは1.2 mL 以上、さらに好ましくは1.5 mL 以上である。一方、該 V は、4.0 mL 以下である

50

ことが好ましく、より好ましくは 3 . 0 m L 以下、さらに好ましくは 2 . 5 m L 以下である。

【 0 0 6 0 】

[用途]

本発明のリチウムイオン二次電池は、充放電容量、容量維持率、エネルギー密度の総合性能が向上したリチウムイオン二次電池として有用である。

【 0 0 6 1 】

< 製法 >

本発明の電極およびリチウムイオン二次電池の製造方法について、以下、当該電極を構成する活物質の製造方法から順に説明する。

【 0 0 6 2 】

[活物質の製造]

本発明に係る活物質は、(1) ポリマー、鉄イオン含有化合物、および硫黄を含む原料を混合して焼成原料を得る工程、および、(2) 前記焼成原料を、非酸化性雰囲気下で焼成する工程を含む製造方法により、製造することができる。

【 0 0 6 3 】

(ポリマー)

ポリマーは、少なくとも炭素原子、水素原子を含む化合物であって、非酸化性熱雰囲気下で、鉄イオン含有化合物および硫黄と焼成した場合に、硫黄を取り込んで、有機硫黄化合物を形成するものであれば、特に限定されない。また、ポリマーとしては、窒素原子や硫黄原子などのヘテロ原子を含むものであってもよい。ポリマーの具体例としては、例えば、不飽和鎖式炭化水素系モノマーの重合体、置換芳香族炭化水素と塩化硫黄との縮合体などが挙げられる。ポリマーは、1 種単独で、または、2 種以上を組み合わせ使用することができる。

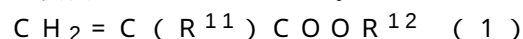
【 0 0 6 4 】

不飽和鎖式炭化水素系モノマーの重合体

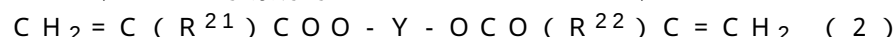
不飽和鎖式炭化水素系モノマーの重合体としては、例えば、アクリル樹脂などの樹脂が挙げられる。また、不飽和鎖式炭化水素系モノマーの重合体としては、ジエン系ゴム等が挙げられる。不飽和鎖式炭化水素系モノマーの重合体は、1 種または 2 種以上を使用することができる。

【 0 0 6 5 】

アクリル樹脂としては、例えば、下記化学式 (1) で示されるアクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を重合した重合体、または、下記化学式 (1) で示されるアクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種と下記化学式 (2) で示されるジアクリレート化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種とを重合した重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種の重合体が挙げられる。アクリル樹脂は、1 種または 2 種以上を使用することができ、ジアクリレート化合物も 1 種または 2 種以上を使用することができる。



(ここで、 R^{11} は水素原子またはメチル基であり、 R^{12} はアルキル基である。)



(ここで、 R^{21} と R^{22} は同一または異なって、水素原子またはメチル基であり、Y は直鎖のヒドロカルビレン基であり、該ヒドロカルビレン基は水酸基およびアルキル基からなる群から選択される少なくとも一つの置換基を有していてもよく、かつ、ヒドロカルビレン基を構成する炭素骨格は酸素原子によるエーテル結合を有していてもよい。但し、当該エーテル結合が 2 以上あるとき隣接する酸素原子間には常に 2 以上の炭素原子が介在する。)

【 0 0 6 6 】

化学式 (1) において、 R^{11} はメチル基が好ましく、 R^{12} は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることがより好ましく、なかでも、メチル基、n - ブチル基、i - ブチル基または t - ブチル基が好ましい。式 (1) で示

10

20

30

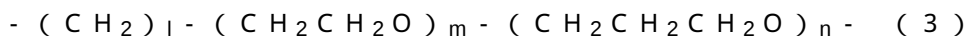
40

50

される化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート等が挙げられ、より好ましくは、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレートが挙げられる。ここで、メチル（メタ）アクリレートおよびブチル（メタ）アクリレートの「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」または「メタクリレート」のいずれかであることを表すものである（以下同様）。化学式（１）で示される化合物として、さらに好ましい例は、ブチルメタクリレートである。

【００６７】

化学式（２）において、 R^{21} と R^{22} は、いずれも、メチル基が好ましい。Ｙのヒドロカルビルン基（直鎖）の炭素数は、２～６であることが好ましく、２または３であることがより好ましい。Ｙの置換基の数は、１～４であることが好ましく、１または２であることがより好ましい。Ｙの置換基としては、水酸基および炭素数１～４のアルキル基からなる群から選択される１以上の置換基であることが好ましく、この炭素数１～４のアルキル基としてはメチル基が好ましい。Ｙの炭素骨格が酸素原子によるエーテル結合を有する場合としては、例えば、 $-Y-O-$ に相当する部分が、下記化学式（３）で表されるものであることが好ましい（但し、化学式（３）においては、Ｙの置換基は考慮していない。）。



（ここで、１は０～６であり、 m は０～３であり、 n は０～２である。但し、１と m と n が同時に０となることはない。）

【００６８】

化学式（３）において、１が１、２、３、４、５または６であって、かつ、 m と n が０であること；あるいは、 m が１、２または３であって、かつ、１と n が０であること；あるいは、 n が１または２であって、かつ、１と m が０であることが好ましい。

【００６９】

化学式（２）で示される化合物としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。このうち、エチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

【００７０】

アクリル樹脂の好ましい例としては、メチル（メタ）アクリレートのホモポリマー、ブチル（メタ）アクリレートのホモポリマー、メチル（メタ）アクリレートとエチレングリコールジ（メタ）アクリレートとのコポリマー、ブチル（メタ）アクリレートとエチレングリコールジ（メタ）アクリレートとのコポリマーなどが挙げられる。このうち、アクリル樹脂としては、メタクリレート型のものが好ましい。アクリル樹脂のより好ましい例としては、メチルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとのコポリマーが挙げられる。

【００７１】

本発明において、アクリル樹脂は、微粒子の形態のものが好ましい。ここで、微粒子とは、粒子径が $300.0\mu m$ 以下の粒子をいう。該粒子径は $270.0\mu m$ 以下が好ましく、 $200.0\mu m$ 以下がより好ましく、 $100.0\mu m$ 以下がさらに好ましく、 $50.0\mu m$ 以下がさらに好ましく、 $20.0\mu m$ 以下がさらに好ましく、 $15.0\mu m$ 以下がさらに好ましく、 $13.0\mu m$ 以下がさらに好ましく、 $10.0\mu m$ 以下がさらに好ましく、 $6.0\mu m$ 以下がさらに好ましい。一方、該粒子径の下限は特に限定されないが、通常、例えば、 $0.1\mu m$ 以上であり、好ましくは $1.0\mu m$ 以上である。該粒子径は、アントンパール社製の粒度分布測定装置ＰＳＡ１０９０Ｌにより測定される値（メジアン径）である。

【００７２】

アクリル樹脂は、球状の微粒子であってもよく、多孔質状の微粒子であってもよい。アクリル樹脂が多孔質状である場合、その吸油量は、 $100mL/100g$ 以上であることが好ましく、 $110mL/100g$ 以上であることがより好ましく、 $120mL/100$

10

20

30

40

50

g 以上であることがさらに好ましく、130 mL / 100 g 以上であることがさらに好ましく、140 mL / 100 g 以上であることがさらに好ましい。該吸油量は、J I S K 5101 - 13 - 2 : 2004 に準じて測定される値である。より詳細には、特開 2017 - 88501 号公報の段落 0069 の方法により測定できる。

【0073】

アクリル樹脂は、上記構造を有する限り、Mw は特に限定されない。但し、アクリル樹脂の Mw は、通常、2000 ~ 150000 の範囲内である。Mw は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定される値 (ポリスチレンにより較正) である。

【0074】

アクリル樹脂は、商業的に入手可能であるか、あるいは、当業者の知識の範囲内である、常法により、製造することができる。商業的に入手可能なアクリル樹脂としては、例えば、積水化成工業 (株) 製のものが挙げられる。

10

【0075】

ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ハイシスポリブタジエンゴムなどのブタジエンゴムなどが挙げられる。ジエン系ゴムは、商業的に入手可能であるか、あるいは、当業者の知識の範囲内である、常法により、製造することができる。

【0076】

置換芳香族炭化水素と塩化硫黄との縮合体

置換芳香族炭化水素と塩化硫黄との縮合体としては、例えば、アルキルフェノールと塩化硫黄の縮合体などが挙げられる。アルキルフェノールと塩化硫黄の縮合体の具体例として、例えば、田岡化学工業 (株) 製のタッキロール V 200、TS 3108、TS 3109、Arkema 社製の Vultac 3 などが挙げられる。置換芳香族炭化水素と塩化硫黄との縮合体は、1 種または 2 種以上を使用することができる。

20

【0077】

(硫黄)

硫黄としては粉末硫黄、不溶性硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄等の種々の形態のものをいずれも使用できるが、このうち、沈降硫黄、コロイド硫黄が好ましい。硫黄は、1 種または 2 種以上を使用することができる。

【0078】

硫黄の含有量は、ポリマー 100 質量部に対して、50 質量部超が好ましく、100 質量部超がより好ましく、さらに好ましくは 300 質量部超であり、さらに好ましくは 400 質量部超であり、さらに好ましくは 500 質量部以上である。50 質量部超であることで充放電容量やサイクル特性を向上できる傾向がある。一方、硫黄の含有量について、上限は特にないが、好ましくは 1000 質量部未満であり、より好ましくは 900 質量部未満であり、さらに好ましくは 800 質量部未満であり、さらに好ましくは 700 質量部未満である。1000 質量部未満であることで、コスト的に有利な傾向がある。なお、本明細書において、「サイクル特性」とは、充放電の繰り返しにも拘わらず、二次電池の充放電容量が維持される特性をいう。したがって、充放電の繰り返しに伴い、充放電容量の低下の度合いが大きく、容量維持率が低い二次電池はサイクル特性が劣っているのに対し、逆に、充放電容量の低下の度合いが小さく、容量維持率が高い二次電池はサイクル特性が優れている。

30

40

【0079】

硫黄としては、種々の同素体をいずれも用いることができるが、常温、常圧で固体である S₈ 硫黄を含むものであることが好ましく、S₈ 硫黄の単体であることがより好ましい。

【0080】

(鉄イオン含有化合物)

鉄イオン含有化合物としては、非酸化性熱雰囲気下で、ポリマーおよび硫黄と焼成した場合に、鉄化合物を形成するものであれば、特に限定されない。そのような鉄イオン含有化合物としては、2 価または 3 価の鉄イオンを含む鉄の酸塩、鉄の錯体等を挙げることができる。該鉄の酸塩としては、鉄の有機酸塩および鉄の無機酸塩をいずれも挙げることが

50

できる。一方、該鉄の錯体としては、中性の鉄の錯体、鉄の錯イオンの塩（鉄の錯塩）を挙げることができる。

【0081】

鉄の有機酸塩としては、例えば、2価の鉄（ Fe^{2+} ）と有機酸の塩や、3価の鉄（ Fe^{3+} ）と有機酸の塩などが挙げられる。このうち、2価の鉄と有機酸の塩が好ましい。有機酸としては、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）をもつものや、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）をもつものなど特に限定されないが、カルボキシル基をもつものが好ましい。有機酸としては、具体的には、脂肪酸、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸などが挙げられる。脂肪酸の具体例としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの炭素数1～6のものが挙げられる。このうち、酢酸、シュウ酸などが好ましい。鉄の有機酸塩の好ましい例としては、酢酸鉄（ II ）、シュウ酸鉄（ II ）などが挙げられる。これらは、水和物であってもよい。鉄の有機酸塩は、1種または2種以上を使用することができる。

10

【0082】

鉄の無機酸塩としては、例えば、2価の鉄（ Fe^{2+} ）と無機酸の塩や、3価の鉄（ Fe^{3+} ）と無機酸の塩などが挙げられる。このうち、2価の鉄と有機酸の塩が好ましい。無機酸としては、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。このうち、硝酸などが好ましい。鉄の無機酸塩の好ましい例としては、塩化鉄（ II ）、塩化鉄（ III ）、硫酸鉄（ II ）、硫酸鉄（ III ）、硝酸鉄（ II ）、硝酸鉄（ III ）などが挙げられる。これらは、水和物であってもよい。鉄の無機酸塩は、1種または2種以上を使用することができる。

20

【0083】

鉄の錯体としては、例えば、2価の鉄（ Fe^{2+} ）の錯体や、3価の鉄（ Fe^{3+} ）の錯体などが挙げられる。鉄の錯体は中性の錯体の形態であっても、錯塩の形態であってもよい。鉄イオンに配位する配位子としては、特に限定されず、例えば、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、シアノ基、ジシクロペンタジエニル基、 N, N' -ビス（サリチリデン）エチレンジアミンなどが挙げられる。鉄の錯体としては、例えば、ヘキサシアニド鉄（ II ）酸カリウム（ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ ）、ヘキサシアニド鉄（ III ）酸カリウム（ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ ）、テトラクロロ鉄（ III ）酸ナトリウム（ $[\text{FeCl}_4]\text{Na}$ ）、ジシクロペンタジエニル鉄（ II ）（フェロセン）、 N, N' -ビス（サリチリデン）エチレンジアミン鉄（ III ）塩化物などが挙げられる。鉄の錯体は、1種または2種以上を使用することができる。

30

【0084】

鉄イオン含有化合物としては、上記鉄の有機酸塩、鉄の無機酸塩、中性の鉄の錯体および鉄の錯塩からなる群から選択される少なくとも一つを使用することができる。このうち、鉄の有機酸塩、鉄の無機酸塩、または、中性の鉄の錯体が好ましい。

【0085】

鉄イオン含有化合物の粒子径は、特に限定されないが、例えば、メジアン径で、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上である。また、該粒子径は、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。メジアン径は、後記実施例の欄に記載の方法で測定することができる。

40

【0086】

鉄イオン含有化合物の含有量は、本発明の効果の観点から、前記ポリマー100質量部に対して、50質量部以上300質量部以下であることが好ましい。該含有量は、50質量部超であることがより好ましく、さらに好ましくは60質量部超、さらに好ましくは70質量部超、さらに好ましくは75質量部超である。一方、該含有量は、250質量部未満であることがより好ましく、さらに好ましくは200質量部未満、さらに好ましくは150質量部未満、さらに好ましくは125質量部未満である。

【0087】

（鉄イオン含有化合物分散ポリマー）

50

本発明において、ポリマーと鉄イオン含有化合物とは、ポリマーの内部に予め鉄イオン含有化合物を分散させた鉄イオン含有化合物分散ポリマーとした上で使用することができる。そのような鉄イオン含有化合物分散ポリマーは、ポリマーを構成するモノマーに、予め、鉄イオン含有化合物を分散させた状態で、これを重合反応に付することにより調製することができる。当該重合反応は常法により実施することができる。

【0088】

鉄イオン含有化合物分散ポリマーとしては、例えば、アクリル樹脂に鉄イオン含有化合物を分散させた、鉄イオン含有化合物分散アクリル樹脂を好適に使用することができる。このような目的に使用するアクリル樹脂の好ましい例としては、メチル（メタ）アクリレートホモポリマーや、メチルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとのコポリマーなどが挙げられる。また、このような目的に使用する鉄イオン含有化合物の好ましい例としては、シュウ酸鉄（Ⅱ）などが挙げられる。

10

【0089】

（その他の材料）

原料は、この分野で通常使用されるその他の材料を、所望により、適宜含むものであってもよい。そのような材料としては、例えば、導電性炭素材料等が挙げられる。

【0090】

導電性炭素材料

原料は、導電性を有する炭素材料を含むものであってもよい。活物質の導電性を向上させることができるからである。このような導電性炭素材料としては、グラファイト構造を有する炭素材料が好ましい。炭素材料としては、例えば、活性炭などの多孔質炭素材料、グラファイト（黒鉛）、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー（CF）の他、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー、グラフェン、フラーレンなどのナノ炭素材料を使用できる。導電性炭素材料としては1種または2種以上を使用することができる。

20

【0091】

中でも安価で分散性に優れることから、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。また、アセチレンブラックやカーボンブラックやケッチェンブラックに、CNTやグラフェンなどを少量併用してもよい。かかる併用系により、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させることが可能となる。なお、CNTやグラフェンの併用量は、導電性炭素材料の総量の8質量%以上、12質量%以下であるのが好ましい。

30

【0092】

該導電性炭素材料の含有量は、ポリマー100質量部に対して、5質量部超が好ましく、より好ましくは10質量部超である。含有量が5質量部超であることで、充放電容量やサイクル特性を一層向上させるという目的を達成し易い傾向がある。一方、該含有量は、50質量部未満が好ましく、より好ましくは40質量部未満である。50質量部未満であることで、活物質における硫黄を含む構造の割合が相対的に低下せず、充放電容量やサイクル特性を一層向上させるという目的を達成し易い傾向がある。

【0093】

（混合工程（1））

混合工程は、焼成原料を調製する工程である。混合工程は、ポリマー、鉄イオン含有化合物、硫黄、およびその他の任意成分を混合することにより、実施することができる。この場合において、ポリマーと鉄イオン含有化合物に代えて、前記の鉄イオン含有化合物分散ポリマーを使用することもできる。

40

【0094】

上記混合は、常法により実施することができ、これら成分が十分に混合される方法である限り、特に限定されない。本発明においては、少なくとも、以下に述べる、WET法による混合、または、DRY法による混合は好ましい混合方法として挙げることができる。

【0095】

50

W E T 法

本発明において、W E T 法とは、原料を調製するにあたり、

(a - 1) 有機溶媒などの溶媒に、ポリマーおよび鉄イオン含有化合物を投入して混合物を得る工程、または、ポリマーを形成し得るモノマーおよび鉄イオン含有化合物を投入して、重合反応に付して、鉄イオン含有化合物がその内部や表面に分散したポリマーを含む混合物を得る工程、

(a - 2) 前記混合物から前記溶媒を除去して、乾燥混合物を得る工程、および、

(a - 3) 前記乾燥混合物と硫黄とを混合する工程

を含むものである。

【 0 0 9 6 】

工程 (a - 1) において、有機溶媒へのポリマー、モノマー、鉄イオン含有化合物等の投入の方法は、これらを混合して混合物を得ることができる限り、特に制限されない。例えば、(1) 有機溶媒にポリマー (またはモノマー) および鉄イオン含有化合物を同時に投入して混合してもよいし、(2) 有機溶媒にポリマー (またはモノマー) を投入して混合した後さらに鉄イオン含有化合物を投入して混合してもよいし、(3) 有機溶媒に鉄イオン含有化合物を投入して混合した後さらにポリマー (またはモノマー) を投入して混合してもよい。

【 0 0 9 7 】

工程 (a - 1) において、有機溶媒としては、この分野で通常使用する有機溶媒を使用することができ、そのような溶媒としては、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ド、アルコール、ヘキサン、水、アセトン、テトラヒドロフランなどのエーテル類等が例示される。また、有機溶媒としては、ポリマーを溶解するものであることが好ましい。良好な混合に資するからである。これら溶媒は、1 種または2 種以上を使用することができる。なお、工程 (a - 1) において液状のモノマーを用いる場合、溶媒は必須ではなく、溶媒を使用しないときには工程 (a - 2) を省略できる。

【 0 0 9 8 】

工程 (a - 1) は、例えば、ビーカーなどの容器の中で攪拌することにより実施することができる。

【 0 0 9 9 】

工程 (a - 2) において、有機溶媒の除去は、常法により行うことができる。例えば、当該除去は、工程 (a - 1) の混合物を、加熱乾燥、減圧乾燥、減圧加熱乾燥などの乾燥方法に付すことにより実施することができる。

【 0 1 0 0 】

こうして得た乾燥混合物は、次の工程に付す前に、粉碎しておくことが好ましい。そうすることで、工程 (a - 3) での混合をより好適に実施することが期待できるからである。

【 0 1 0 1 】

工程 (a - 3) において、乾燥混合物と硫黄との混合は、常法により、実施することができ、例えば、ブレンダーを用いて混合する方法などを挙げることができる。

【 0 1 0 2 】

D R Y 法

本発明において、D R Y 法とは、原料を調製するにあたり、

(b - 1) ポリマーと鉄イオン含有化合物と硫黄とをいずれも粉体の状態で混合する工程を含むものである。

【 0 1 0 3 】

ここで、粉体とは、固体であるそれぞれの原料が、本発明の目的の下、混合に適する程度にまで、十分に細かくなった状態をいう。粉体を構成する各粒の大きさは、混合が好適に実施される限り特に限定されないが、通常、例えば、1 μ m 以上 4 0 μ m 以下の範囲内である。本発明の効果の観点から、該粒子の大きさは、メジアン径で、好ましくは 2 μ m 以上、より好ましくは 3 μ m 以上、さらに好ましくは 4 μ m 以上であり、好ましくは 3 0 μ m 以下、さらに好ましくは 2 0 μ m 以下、さらに好ましくは 1 5 μ m 以下、さらに好まし

10

20

30

40

50

くは10 μm以下である。メジアン径は、後記実施例の欄に記載の方法で測定することができる。

【0104】

当該混合は、常法により、実施することができ、例えば、上記工程(a-3)における混合と同様にして実施することができる。

【0105】

WET法およびDRY法のいずれの方法による場合も、原料は、焼成に備え、予め十分混合しておくことが望ましい。また、原料に、導電性炭素材料等を添加する場合には、これら添加材も焼成前に、予め原料に含ませるべく、混合しておけばよい。

【0106】

こうして得られた原料は、そのまま、次の焼成工程に用いてもよいし、所望により、ペレット状に成形した上で、次工程に用いることでもできる。

【0107】

(焼成工程(2))

焼成工程は、前記で得た原料を焼成する工程である。原料の焼成は常法により行うことができ、例えば、原料を、所定の温度に到達するまで所定の昇温速度で加熱し、当該所定の温度で所定の時間維持し、その後自然に冷却することにより行うことができる。

【0108】

非酸化性雰囲気

焼成は、非酸化性雰囲気下で実施することが好ましい。非酸化性雰囲気とは、酸素を実質的に含まない雰囲気をいい、構成成分の酸化劣化や過剰な熱分解を抑制するために採用されるものである。具体的には、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気、硫黄ガス雰囲気、アンモニアガス雰囲気等をいう。したがって、焼成は、例えば、不活性ガス雰囲気下の石英管中で、好適に実施することができる。

【0109】

昇温速度

該昇温速度は、例えば、50 /h以上500 /h以下の範囲内であることが好ましい。該昇温速度は、80 /h以上であることが好ましく、より好ましくは100 /h以上、さらに好ましくは120 /h以上である。一方、該昇温速度は、400 /h以下であることがより好ましく、300 /h以下であることがさらに好ましく、200 /h以下であることがさらに好ましい。昇温速度がこのような範囲にあることで、充放電容量やサイクル特性を向上させるという目的を達成し易い傾向がある。

【0110】

焼成温度・時間

焼成温度とは、原料の昇温完了後の温度であって、原料の焼成のために一定時間維持される温度をいう。該温度は、250 超550 未満の範囲であることが好ましい。250 超であることで、硫化反応が不十分となることを避け、目的物の充放電容量の低下を防止できる傾向がある。一方、550 未満とすることで、原料の分解を防ぎ、収率の低下や、充放電容量の低下を防止できる傾向がある。該温度は、300 超がより好ましく、350 超がさらに好ましく、370 以上がさらに好ましい。一方、500 未満がより好ましく、450 未満がさらに好ましい。

【0111】

焼成工程における焼成の温度は、本発明の効果の観点から、前記鉄イオン含有化合物が熱分解する温度よりも高い温度であることが好ましい。

【0112】

焼成温度で維持する時間は、原料の種類、焼成温度等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、1時間以上6時間以下であることが好ましい。1時間以上であることで、焼成を十分に進行させることができる傾向があり、6時間以下であることで、構成成分の過剰な熱分解を防止できる傾向がある。

【0113】

10

20

30

40

50

装置

焼成は、例えば、マッフル炉（図１）によって実施できる他、例えば、二軸押出機等の連続式の装置を用いて実施することもできる。連続式の装置を用いる場合、該装置内で、原料を混練して粉碎・混合しながら、焼成も施すなど、硫黄系活物質を一連の操作により連続して製造できるというメリットがある。

【０１１４】

マッフル炉（図１）は、試料の汚染を防止すべく、熱源（ヒーター）が炉内に露出しないように熱板などで仕切った炉である。図１において、マッフル炉１は、炉の下部にヒーター２を有しており、該ヒーターは熱板で仕切られている。炉前面（図において左端側）には、蓋３が設置されており、炉内を不活性ガス４の雰囲気で保持できる構造となっている。該蓋には熱電対（図示せず）が取り付けられており、焼成中の炉内の温度を測定することができる。炉内には、原料を焼成するための、ＳＵＳ製の直方体のトレイ５、６が、上段および下段に、二段設置されている。

10

【０１１５】

炉内には、ガス導入管７およびガス排出管８を通じて、外部からガス（例えば、アルゴン（Ａｒ）ガスなどの不活性ガス）を継続的に供給し、かつ、排出できるようになっている。ガス排出管８は、水酸化ナトリウム水溶液９を収容したトラップ槽１０に接続されており、マッフル炉１からガス排出管８を通して外部へ出ようとする排気は、一旦、トラップ槽１０内の水酸化ナトリウム水溶液９を通ったのちに外部へ放出される。そのため、排気中に、反応によって発生する硫化水素ガスが含まれていても、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。

20

【０１１６】

（残留物除去工程）

焼成後に得られる処理物中には、焼成時に昇華した硫黄が冷えて析出した未反応硫黄などが残留している場合がある。これら残留物はサイクル特性を低下させる要因となるため、残留物がある場合にはできるだけ除去することが望ましい。残留物の除去は、例えば、減圧加熱乾燥、温風乾燥、溶媒洗浄などの常法に従い、実施することができる。

【０１１７】

（粉碎、分級）

得られた活物質は、所定の粒度となるように粉碎し、分級して、電極の製造に適したサイズの粒子とすることが好ましい。粒子状の活物質の好ましい大きさ（粒度分布）は前記のとおりである。

30

【０１１８】

粉碎は常法により実施することができ、例えば、カッターミルやジェットミルなどの粉碎機を用いて、所定の条件下、粉碎処理に付すことで実施することができる。粉碎の条件は使用するミルなどにより異なるが、例えば、カッターミル（例えば、ラボネクト（株）製のフリースピードミル、ＦＳ－２０）を用いる場合、２０，０００ｒｐｍ以上３０，０００ｒｐｍ以下の回転数で、１秒以上３０秒以下の処理とすることができる。また、乾式ジェットミル（例えば、（株）アイシンナノテクノロジー製のナノジェットマイザー、ＮＪ－３０）を用いる場合、処理速度１ｇ／分以上３ｇ／分以下、粉碎圧０．５ＭＰａ以上２．０ＭＰａ以下の処理とすることができる。

40

【０１１９】

なお、先に説明した二軸押出機を用いた焼成方法では、混練時のせん断によって、活物質の製造と同時に、製造した活物質の粒子への粉碎も行うことができる。

【０１２０】

〔リチウムイオン二次電池用電極の製造〕

上記で得た粒子状の活物質を用いて、常法により、当該粒子状の活物質を含む活物質層を備えるリチウムイオン二次電池用電極を製造することができる。すなわち、当該電極は、活物質として、上記粒子状の活物質を用いること以外は一般的なリチウムイオン二次電池用電極を作製する場合と同様にして、得ることができる。

50

【 0 1 2 1 】

(粒子状の活物質を正極活物質として用いる場合)

リチウムイオン二次電池用正極は、正極活物質として上記粒子状の活物質を用いること以外は、一般的なりチウムイオン二次電池用正極と同様にして、作製することができる。例えば、該正極は、粒子状の活物質を、導電助剤、バインダ、および溶媒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後、乾燥させることによって作製することができる。また、その他の方法として、該正極は、例えば、粒子状の活物質を、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して、作製することもできる。但し、この場合において、塗布は、活物質の塗布密度 D (mg / cm^2) が前記式 (1) を満たすように実施されるものである。

10

【 0 1 2 2 】

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が例示される。また、導電性助剤としては、前記の導電性炭素材料を使用することもできる。これらの導電助剤は、1種または2種以上を使用することができる。

20

【 0 1 2 3 】

バインダ

バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン (PolyVinylidene Difluoride : 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)、アクリル樹脂、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) 等が例示される。これらのバインダは、1種または2種以上を使用することができる。

【 0 1 2 4 】

溶媒

溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアルデヒド、アルコール、ヘキサン、水等が例示される。これら溶媒は、1種または2種以上を使用することができる。

30

【 0 1 2 5 】

配合量

これら正極を構成する材料の配合量は、特に問わないが、例えば、活物質 100 質量部に対して、導電助剤 2 ~ 100 質量部、バインダ 2 ~ 50 質量部、および適量の溶媒を配合するのが好ましい。但し、この場合において、活物質の硫黄元素量 A_S (質量 %) と鉄元素量 A_F (質量 %) は、活物質の塗布密度 D (mg / cm^2) との関係で、 A_S と A_F と D の積が前記式 (1) を満たすように決定されるものとする。

40

【 0 1 2 6 】

集電体

集電体としては、リチウムイオン二次電池用正極に一般に用いられるものを使用すればよい。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、チタンメッシュなどの金属箔であるものの他、カーボン不織布、カーボン織布等からなるものが例示される。このうち、金属箔を含む集電体が好ましい。集電体は1種を用いる他、2種以上を併用してもよい。なお、前記集電体は

50

その表面が炭素などで被覆されていてもよい。そのような集電体の表面が炭素などで被覆されたものの具体例としては、例えば、カーボンコートアルミ箔などが挙げられる。この場合において、集電体は、カーボンコート部分を含むものである。

【 0 1 2 7 】

(粒子状の活物質を負極活物質として用いる場合)

リチウムイオン二次電池用負極は、負極活物質として上記粒子状の活物質を用いること以外は、一般的なりチウムイオン二次電池用負極と同様にして、作製することができる。例えば、該負極は、粒子状の活物質を、導電助剤、バインダ、および溶媒と混合してペースト状の負極材料を調製し、当該負極材料を集電体に塗布した後、乾燥させることによって作製することができる。また、その他の方法として、該負極は、例えば、粒子状の活物質を、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して、作製することもできる。但し、この場合において、塗布は、活物質の塗布密度 D (mg / cm^2) が前記式 (1) を満たすように実施されるものである。

10

【 0 1 2 8 】

導電助剤、バインダおよび溶媒は、粒子状の活物質を正極活物質として使用する上記の場合と同様のものを同様に使用することができ、集電体も、同じく、同様のものを同様に使用することができる。

【 0 1 2 9 】

[リチウムイオン二次電池の製造]

20

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記で得たりチウムイオン二次電池用電極を用いること以外は一般的なりチウムイオン二次電池を作製する場合と同様にして、製造することができる。

【 0 1 3 0 】

(粒子状の活物質を正極活物質として用いる場合)

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記粒子状の活物質 (正極活物質) を含む正極に、負極および電解質、さらには、所望により、セパレータ等の部材を使用して、常法に従い、作製することができる。

【 0 1 3 1 】

負極

30

負極材料としては、公知の金属リチウム、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 - 錫やコバルト - 錫などの合金系材料を使用できる。負極材料として、リチウムを含まない材料、例えば、上記した負極材料の中で、炭素系材料、シリコン系材料、合金系材料等を用いる場合には、デンドライトの発生による正負極間の短絡を生じ難い点で有利である。ただし、これらの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。このため、負極および正極の何れか一方、または両方にあらかじめリチウムを挿入するリチウムプリドープ処理が必要となる。リチウムのプリドープ法としては公知の方法に従えばよい。例えば、負極にリチウムをドープする場合には、対極に金属リチウムを用いて半電池を組み、電気化学的にリチウムをドープする電解ドープ法によってリチウムを挿入する方法や、金属リチウム箔を電極に貼り付けたあと電解液の中に放置し電極へのリチウムの拡散を利用してドープする貼り付けプリドープ法によりリチウムを挿入する方法が挙げられる。また、正極にリチウムをプリドープする場合にも、上記した電解ドープ法を利用することができる。リチウムを含まない負極材料としては、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、その中でも電極厚さが薄くて体積当りの容量で有利となる薄膜シリコンがより好ましい。

40

【 0 1 3 2 】

電解質

電解質は、正極・負極での活物質の酸化 / 還元に伴い外部回路に電子が放出されることで生じる電荷を、イオンの流れで補償する。リチウムイオン二次電池に用いる電解質とし

50

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。有機溶媒としては、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、 γ -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を用いるのが好ましい。電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiClO_4 等を用いることができる。電解質の濃度は、 $0.5\text{ mol/L} \sim 1.7\text{ mol/L}$ 程度であればよい。なお、電解質は液状に限定されない。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。

【0133】

セパレータ

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よい。セパレータは、正極と負極との間に介在し、正極と負極との間のイオンの移動を許容するとともに、正極と負極との内部短絡を防止する。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、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。

【0134】

形状

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、ラミネート型、ボタン型等の種々の形状にできる。

【0135】

（粒子状の活物質を負極活物質として用いる場合）

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記粒子状の活物質（負極活物質）を含む負極に、正極および電解質、さらには、所望により、セパレータ等の部材を使用して、常法に従い、作製することができる。

【0136】

正極

正極材料としては、例えば、リチウムを含む遷移金属酸化物もしくは固溶体酸化物、または電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出することができる物質であれば特に制限されない。リチウムを含む遷移金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 等の $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 等の $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 LiNiO_2 等の $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、または LiMn_2O_4 等の $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物等を例示することができる。固溶体酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （ $1.150 \leq a \leq 1.430$ 、 $0.450 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.100 \leq y \leq 0.150$ 、 $0.200 \leq z \leq 0.280$ ）、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （ $0.300 \leq x \leq 0.850$ 、 $0.100 \leq y \leq 0.300$ 、 $0.100 \leq z \leq 0.300$ ）、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等を例示することができる。これらの化合物を単独または複数種、混合して用いてもよい。

【0137】

電解質、セパレータおよびリチウムイオン二次電池の形状についても、粒子状の活物質を正極活物質として使用する上記の場合と同様のものを同様に使用することができる。

【実施例】

【0138】

本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、実施例にのみ限定されるものではない。

【0139】

以下に、実施例および比較例において使用した材料をまとめて示す。

【 0 1 4 0 】

< 試験に使用した材料 >

鉄イオン含有化合物：合成例 1 で調製したシュウ酸鉄（Ⅱ）二水和物

鉄イオン含有化合物分散ポリマー：合成例 2 で調製した鉄イオン含有化合物分散アクリル樹脂（メチルメタクリレート（MMA）とエチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）とのコポリマー（MMA：EGDMA = 80：20（質量比）であって、鉄イオン含有化合物がその内部や表面に分散された状態のアクリル樹脂）

ポリマー：鉄イオン含有化合物を用いないこと以外は、製造例 2 と同様に重合して得たアクリル樹脂（MMA：EGDMA = 80：20（質量比）。

硫黄：鶴見化学工業（株）製の沈降硫黄

10

【 0 1 4 1 】

合成例 1（鉄イオン含有化合物）

シュウ酸鉄（Ⅱ）二水和物（関東化学（株）製のしゅう酸鉄（Ⅱ）二水和物、鹿 1 級）を、冷凍粉碎機（日本分析工業（株）製の JFC - 2000）で 10 分間粉碎したものを、鉄イオン含有化合物とした。粒子径（メジアン径 d_{50} ）：2.10 μm 、比表面積：6.6 m^2/g 。

【 0 1 4 2 】

合成例 2（鉄イオン含有化合物分散ポリマー）

メチルメタクリレート（MMA）80 質量部とエチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）20 質量部を混合し、さらに 100 部の鉄イオン含有化合物を分散させた混合物を調製し、該混合物を重合反応に付すことにより、鉄イオン含有化合物がその内部や表面に分散されたアクリル樹脂を得た。重合転化率は 100% であった。

20

【 0 1 4 3 】

実施例・比較例

< 粒子状の活物質の製造 >

（焼成原料）

表 2 に従い、各成分を合わせてブレンダーで混合し、焼成のための原料（焼成原料）を得た。

【 0 1 4 4 】

（焼成のための反応装置）

30

焼成原料の焼成には、マッフル炉（図 1）を用いた。図 1 のマッフル炉については、上記で説明したとおりである。

【 0 1 4 5 】

（焼成工程）

まず、焼成原料を SUS 製の容器であるトレイに収容した状態で、マッフル炉内の雰囲気、真空ポンプを用いて、Ar ガスで 3 回置換した。その後、ガス導入管から、100 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、マッフル炉の加熱を開始した。5 / 分の昇温速度で昇温し、焼成原料の温度が表 2 記載の焼成温度に達した時点で、当該温度を維持しながら 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、焼成物の温度を 25℃ まで自然冷却させたのち、該焼成物をマッフル炉内から取り出した。

40

【 0 1 4 6 】

（粉碎工程）

焼成物の粉碎は、カッターミルや乾式ジェットミルなどを用いて行った。製造例 1 ~ 7 についての粉碎工程を以下に記す。

【 0 1 4 7 】

製造例 1 ~ 6 については、表 1 に示すとおり、カッターミル（フリースピードミル、FS - 20、ラボネクト（株）製）を用いて、所定の回転数で、所定時間処理することにより実施した。

【 0 1 4 8 】

50

【表 1】

表 1

	ミルの種類	回転数(rpm)	処理時間(秒)
製造例1	カッターミル	25,000	10
製造例2	カッターミル	25,000	10
製造例3	カッターミル	25,000	3
製造例4	カッターミル	25,000	1
製造例5	カッターミル	25,000	10
製造例6	カッターミル	25,000	10

10

【0149】

一方、製造例7については、乾式ジェットミル（ナノジェットマイザー、NJ-30、（株）アイシンナノテクノロジー製）を用い、処理速度2g/分、粉碎圧1.1MPaで処理することにより実施した。

【0150】

（分級工程）

粉碎後の焼成物から粗大粒子を除去するために、32μmメッシュのステンレスふるいを用いて分級して活物質を得た。

20

【0151】

<活物質の物性>

（元素分析）

実施例、比較例で製造した活物質の元素分析をした。

【0152】

炭素、水素、窒素および硫黄について、エレメンタル（Elementar）社製の全自動元素分析装置 vario MICRO cubeを用いて測定した質量から、活物質の総量中に占める質量比（%）を算出した。結果を表2に示す。

【0153】

（鉄元素量）

実施例、比較例で製造した活物質を熱重量測定（thermogravimetry）に付し、得られた測定結果をもとに、鉄元素量（質量%）を算出した。

30

【0154】

熱重量測定はティー・エイ・インスツルメント（TA Instruments）社製のTGA Q500を用いて実施した。測定条件は、活物質を、Ar雰囲気中で750℃まで加熱後、大気を導入して測定試料を完全に分解するというものであった。その後、計測した重量減少率（質量%）から、以下の計算により、各活物質における灰分比率（質量%）を求めた。

灰分比率（質量%）= 100 - 重量減少率（質量%）

【0155】

また、本実施例・比較例における鉄元素は二硫化鉄（FeS₂）として存在していることが確認されたため、各実施例・比較例の灰分比率（質量%）から、以下に示す計算により、二硫化鉄比率（質量%）を算出した。すなわち、表2の製造例8の重量減少率（100質量%）から、ポリマー1（アクリル樹脂）は硫化物へ変換後、完全に分解されることがわかる一方、製造例9の重量減少率（36質量%）から、活物質中の二硫化鉄（FeS₂）は、36質量%分、重量減少することがわかる。そこで、各活物質中の二硫化鉄（FeS₂）比率（質量%）を以下の計算により算出した。

40

FeS₂比率（質量%）= 灰分比率 × { 100 / (100 - 36) }

【0156】

さらに、FeS₂比率（質量%）から、以下の計算により、鉄元素量（Fe比率、質量%

50

）を算出した。

$\text{Fe 比率 (質量\%)} = \text{FeS}_2 \text{比率} \times \text{Fe 原子量} / (\text{Fe 原子量} + \text{S 原子量} \times 2)$
(但し、Fe 原子量は 55.845、S 原子量は 32.065 を用いた。)

【0157】

(メジアン径)

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(アントンパール社製の粒度分布測定装置 P S A 1 0 9 0 L)を用い、水を分散媒として、体積基準累積 50% 径(メジアン径 d 5 0)を測定した。

【0158】

結果は、下記表 2 のとおりである。

【0159】

【表 2】

表 2

			製造例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
活物質	焼成	鉄イオン含有化合物分散ポリマー	200	200	200	200	200	200	200	—	—
		ポリマー	—	—	—	—	—	—	—	100	—
		鉄イオン含有化合物	—	—	—	—	—	—	—	—	100
		硫黄	600	500	500	500	400	600	500	300	300
		焼成温度(°C)	400	370	370	370	370	370	370	400	400
	元素分析(質量%)	C	19.9	19.8	20.0	20.1	23.4	17.1	19.3	40.9	0.72
		H	0.2	0.3	1.2	0.4	0.2	0.2	0.4	0.72	0.37
		N	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00
		S [A _S]	67.1	66.4	61.2	63.6	58.5	71.5	62.7	56.3	49.8
	メジアン径 d50 (μm)		3.7	2.4	4.1	10.6	2.8	3.1	1.4	—	—
熱重量測定	重量減少率(質量%) (a)		78.9	78.6	79.5	77.8	76.1	82.0	78.0	100	36
	灰分比率(質量%) (b) [100-a]		21.1	21.4	20.5	22.2	23.9	18.0	22.0	0	64
	FeS ₂ 比率(質量%) (c) [b×100/(100-36)]		33.0	33.4	32.0	34.8	37.3	28.2	34.4	0	100
	鉄元素量(質量%) [A _F] [c×Fe/(Fe+S×2)]		15.4	15.5	14.9	16.2	17.4	13.1	16.0	0	46.5

【0160】

<正極、リチウムイオン二次電池の作製>

表 3 に従い、上記で得た活物質を用いて、以下のとおり、正極を作製し、さらに、当該正極を用いたリチウムイオン二次電池を作製した。

【0161】

(正極)

活物質として上記で得た活物質、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダとしてアクリル樹脂を用いた。これらを、割合が、活物質：導電助剤：バインダ = 90 : 5 : 5 (質量%) になるよう秤量し、容器にいれ、分散剤に m i l l i Q 水を使用して自転公転ミキサー((株)シンキー製の A R E - 2 5 0)を用いて攪拌、混合を行い、均一なスラリーを作製した。作製したスラリーを 20 μm のカーボンコートアルミ箔上に、スリット幅 200 ~ 300 μm のアプリケーションャーを使用して塗工し、ロールプレスを用いて圧縮した電極を 120 で 3 時間、乾燥機で加熱し、乾燥後、活物質を含む合材層の形成部分が幅 4 c m、長さ 3 c m となり、さらに正極タブとなる正極集電体の露出部も含む形状に裁断することで電極(正極)を得た。その後、電極の質量を測定し、上述の比率から電極中

の活物質量を算出した。なお、表 3 中、塗布密度 (mg / cm^2) とあるのは、活物質の塗布密度である。

【0162】

(負極)

負極としては、金属リチウム箔(本城金属(株)製)を用い、負極集電体には銅箔を用いた。金属リチウム箔は幅 5 cm、長さ 4 cm に裁断し、銅箔に接着させることで電極(負極)を得た。

【0163】

(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の混合溶媒に、 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とは体積比 1 : 1 で混合した。電解液中の LiPF_6 の濃度は、 $1.0 \text{ mol} / \text{l}$ であった。

【0164】

(リチウムイオン二次電池)

上記正極および負極を用いて、ラミネート電池を製作した。詳しくは、ドライルーム内で、セパレータ(Celgard社製のCelgard 2400、厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレン微孔質膜)と、ガラス不織布フィルタ(厚さ $440 \mu\text{m}$ 、ADVANTEC社製のGA100)と、を正極と負極との間に挟装して、電極体電池とした。この電極体電池を、アルミラミネートフィルム(MTI社製)で形成したラミネートパックに収容した。ラミネートパックには上記電解液(2.0 mL)を注入した。ラミネートパックを真空脱気シーラーで密閉して、実施例 1 のリチウムイオン二次電池を得た。

【0165】

<リチウムイオン二次電池の評価>

(放電容量、容量維持率)

各実施例、比較例で作製したラミネート型のリチウムイオン二次電池について、試験温度 30°C の条件下で、正極活物質 1 g あたり、 50 mA に相当する電流値で充放電させた。放電終止電圧は 1.0 V 、充電終止電圧は 3.0 V とした。また充放電を繰り返し、1 回、2 回、3 回および 10 回の電池放電容量 (mAh) を観察した。

【0166】

3 回目の放電容量 DC_3 (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 DC_{10} (mAh / g) と 3 回目の放電容量 DC_3 (mAh / g) から、下記式により、容量維持率 (%) を求めた。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。

$$\text{容量維持率}(\%) = (\text{DC}_{10} / \text{DC}_3) \times 100$$

【0167】

(エネルギー密度)

10 サイクル目における活物質の放電容量、平均放電電圧を用いて 1 cm^2 の電極のエネルギー量 mWh ($\text{mAh} \times \text{V}$) を計算し、 1 cm^2 の重量で割ることで電極のエネルギー密度 (mWh / mg) を求めた。

【0168】

(充放電容量指数)

各実施例・比較例の 10 回目の放電容量 (DC_{10}) (mAh / g) について、以下の式により指数化した。指数が大きい程充放電容量が大きく、好ましい。

$$\text{充放電容量指数} = \text{各実施例・比較例の 10 回目の放電容量} / \text{比較例 1 の放電容量} \times 100$$

【0169】

(容量維持率指数)

各実施例・比較例の容量維持率 ($\text{DC}_{10} / \text{DC}_3$) (%) について、以下の式により指数化した。指数が大きい程容量維持率が高く、好ましい。

10

20

30

40

50

容量維持率指数 = 各実施例・比較例の容量維持率 / 比較例 1 の容量維持率 × 100
【0170】

(エネルギー密度指数)

各実施例・比較例のエネルギー密度について、以下の式により指数化した。指数が大きい程エネルギー密度が大きく、好ましい。

エネルギー密度指数 = 各実施例・比較例のエネルギー密度 / 比較例 1 のエネルギー密度 × 100

【0171】

(総合性能指数)

充放電容量指数、容量維持率指数およびエネルギー密度指数の合計値の平均値を、総合性能指数とした。

【0172】

【表3】

表 3

		実施例								比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	1
活物質	製造例	1	2	3	4	5	6	3	3	7
	硫黄元素量(質量%) [A _S]	67.1	66.4	61.2	63.6	58.5	71.5	61.2	61.2	62.7
	鉄元素量(質量%) [A _F]	15.4	15.5	14.9	16.2	17.4	13.1	14.9	14.9	16.0
電極	塗布密度(mg/cm ²) [D]	9.2	10.1	10.1	9.0	10.1	10.1	8.6	12.0	6.2
	金属箔の厚さ(μm) [T]	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	A _S × A _F × D [式(1)]	9507	10395	9210	9273	10281	9460	7842	10943	6220
	A _S × D / T [式(2)]	30.9	33.5	30.9	28.6	29.5	36.1	26.3	36.7	19.4
電池	電解質の体積(mL) [V]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	A _S × D / V [式(3)]	309	335	309	286	295	361	263	367	194
	放電容量 (mAh/g)	1回目(DC ₁)	974	935	952	912	870	913	953	596
		2回目(DC ₂)	792	740	796	724	682	705	798	332
		3回目(DC ₃)	740	690	744	681	634	681	746	306
		10回目(DC ₁₀)	694	687	741	681	634	671	743	290
	容量維持率(%) (DC ₁₀ /DC ₃)	94	100	100	100	100	99	100	100	95
	エネルギー密度(mWh/mg)	0.796	0.801	0.873	0.764	0.745	0.788	0.833	0.888	0.282
	充放電容量指数	239	237	256	235	219	231	256	249	100
	容量維持率指数	99	105	105	105	105	104	105	105	100
	エネルギー密度指数	282	284	310	271	264	279	295	315	100
	総合性能指数	207	209	223	204	196	205	219	223	100

【0173】

表3より、実施例では、充放電容量、容量維持率、エネルギー密度の総合性能の向上を示している。

【0174】

<実施形態>

以下に、好ましい実施形態を示す。

【0175】

[1] 粒子状の活物質を含む活物質層を備えるリチウムイオン二次電池用電極であって、前記活物質は有機硫黄化合物および鉄化合物を含み、前記活物質における硫黄元素量をA_S(質量%)、鉄元素量をA_F(質量%)、前記活物質の塗布密度をD(mg/cm²)とすると、A_S、A_FおよびDは下記式(1)を満たし、好ましくは下記式(1)の右辺は7500であり、前記電極の初期放電容量をDC₃(mAh/g)とすると、DC₃は400mAh/g超

である、電極。

(1) $A_S \times A_F \times D > 7000$

[2] 前記式(1)の右辺の値が8000、好ましくは8500、より好ましくは9000、さらに好ましくは9100、さらに好ましくは9200、さらに好ましくは9400、さらに好ましくは9500、さらに好ましくは10000である、上記[1]記載の電極。

[3] 前記 A_S (活物質における硫黄元素量) が、65.0質量%超、好ましくは66.0質量%超、より好ましくは70.0質量%超である、上記[1]または[2]記載の電極。

[4] 前記 A_F (活物質における鉄元素量) が、15.0質量%超、より好ましくは15.4質量%以上、さらに好ましくは15.5質量%以上、さらに好ましくは16.0質量%超、さらに好ましくは16.1質量%超、さらに好ましくは17.0質量%超、さらに好ましくは17.3質量%超である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の電極。

[5] 前記 D (活物質の塗布密度) が、2.5mg/cm²超、好ましくは6.2mg/cm²超、より好ましくは6.5mg/cm²超、さらに好ましくは6.6mg/cm²超、さらに好ましくは7.0mg/cm²超、さらに好ましくは8.0mg/cm²超、さらに好ましくは8.5mg/cm²超、さらに好ましくは8.6mg/cm²以上、さらに好ましくは9.0mg/cm²以上、さらに好ましくは9.2mg/cm²以上、さらに好ましくは9.5mg/cm²超である、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の電極。

[6] 前記 DC_3 (初期放電容量) が600mAh/g超、より好ましくは634mAh/g以上、さらに好ましくは681mAh/g以上、さらに好ましくは690mAh/g以上、さらに好ましくは700mAh/g超、さらに好ましくは730mAh/g超、さらに好ましくは745mAh/g超である、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の電極。

[7] 前記電極が集電体を備え、前記集電体は金属箔を含み、前記金属箔の厚さを T (μm) とするとき、 A_S 、 D および T が下記式(2)を満たし、好ましくは式(2)の右辺は25.0、より好ましくは26.0、さらに好ましくは27.0、さらに好ましくは28.0、さらに好ましくは28.5、さらに好ましくは29.0、さらに好ましくは29.4、さらに好ましくは30.0、さらに好ましくは30.8、さらに好ましくは35.0、さらに好ましくは36.0である、上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の電極。

(2) $A_S \times D / T > 24.0$

[8] 10回目放電容量を DC_{10} (mAh/g) とするとき、 DC_{10} が350mAh/g超、好ましくは400mAh/g超、より好ましくは500mAh/g超、さらに好ましくは600mAh/g超、さらに好ましくは634mAh/g以上、さらに好ましくは650mAh/g超、さらに好ましくは671mAh/g以上、さらに好ましくは681mAh/g以上、さらに好ましくは690mAh/g超、さらに好ましくは723mAh/g以上、さらに好ましくは743mAh/g以上である、上記[1]～[7]のいずれか1項に記載の電極。

[9] 上記[1]～[8]のいずれか1項に記載の電極を含んでなるリチウムイオン二次電池。

[10] さらに電解質を含んでなり、該電解質の体積を V (mL) とするとき、 A_S 、 D および V が下記式(3)を満たし、好ましくは式(3)の右辺は250、より好ましくは260、さらに好ましくは270、さらに好ましくは280、さらに好ましくは285、さらに好ましくは290、さらに好ましくは294、さらに好ましくは300、さらに好ましくは310、さらに好ましくは350、さらに好ましくは360である、上記[9]記載のリチウムイオン二次電池。

(3) $A_S \times D / V > 240$

【符号の説明】

【0176】

1 マッフル炉

2 ヒーター

- 3 蓋
- 4 不活性ガス
- 5 トレイ（上段）
- 6 トレイ（下段）
- 7 ガス導入管
- 8 ガス排出管
- 9 水酸化ナトリウム水溶液
- 10 トラップ槽

【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池の充放電容量、容量維持率、エネルギー密度の総合性能を向上させること。

10

【解決手段】粒子状の活物質を含む活物質層を備えるリチウムイオン二次電池用電極であって、前記活物質は有機硫黄化合物および鉄化合物を含み、前記活物質における硫黄元素量を A_S （質量％）、鉄元素量を A_F （質量％）、前記活物質の塗布密度を D （ mg/cm^2 ）とすると、 A_S 、 A_F および D は下記式（1）を満たし、前記電極の初期放電容量を DC_3 （ mAh/g ）とすると、 DC_3 は $400\text{mAh}/\text{g}$ 超である、電極。

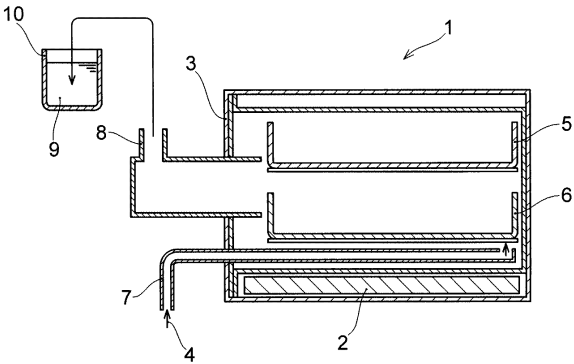
（1） $A_S \times A_F \times D > 7000$

【選択図】なし

【図面】

【図1】

20



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
	H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M	10/058	
	H 0 1 M 4/70 (2006.01)	H 0 1 M	4/70	A
(56)参考文献	特表 2 0 2 2 - 5 3 0 8 3 9 (J P , A)			
	特表 2 0 2 1 - 5 2 9 4 1 8 (J P , A)			
	特表平 1 0 - 5 0 5 7 0 5 (J P , A)			
	特開 2 0 2 0 - 2 0 5 1 5 0 (J P , A)			
(58)調査した分野	(Int.Cl. , D B 名)			
	H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2			