

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147242 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000155
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 12 日(12.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-099063 2011 年 4 月 27 日(27.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 幸 琢寛 (MIYUKI, Takuhiro) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 小島

敏勝(KOJIMA, Toshikatsu) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 奥山 妥絵(OKUYAMA, Yasue) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 境 哲男(SAKAI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 仲西 正孝(NAKANISHI, Masataka) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 丹羽 淳一(NIWA, Junichi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 川澄 一仁(KAWASUMI, Kazuhito) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 中川 敏(NAKAGAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 小島 晶(KOJIMA, Akira) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

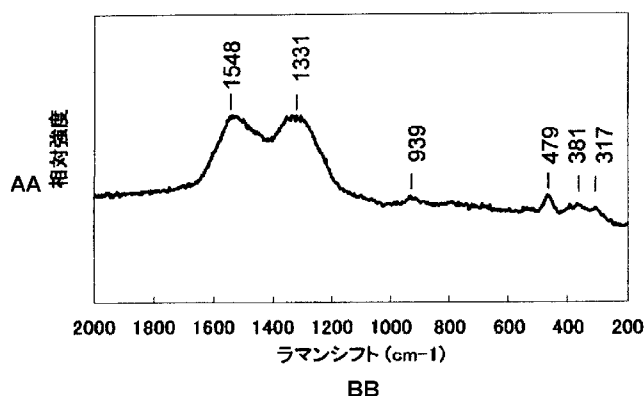
- (74) 代理人: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: SODIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: ナトリウム二次電池

[図1]



AA - Intensity

BB - Raman shift (cm⁻¹)

(57) Abstract: The invention provides a sodium secondary cell that contains a novel positive pole active substance and is capable of at least 100 charge/discharge cycles. The sodium secondary cell of the invention comprises a positive electrode, a negative electrode and a sodium ion non-aqueous electrolyte, wherein the positive electrode includes a sulfur-based positive electrode active substance containing carbon (C) and sulfur (S). By having a positive electrode that uses a sulfur-based positive electrode active substance containing carbon (C) and sulfur (S), the sodium secondary cell can prevent elution of sulfur into the electrolyte and improve cycle properties. The sulfur-based positive electrode active substance is formed from a carbon skeleton derived from at least one carbon source compound selected from (1) polyacrylonitrile, (2) pitch, (3) polyisoprene, and (4) polycyclic aromatic hydrocarbons obtained by condensation of six-member rings and having three or more rings, and sulfur (S) bonded to the carbon skeleton.

(57) 要約:

[続葉有]



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、新規な正極活物質を含み、100 サイクル以上の充放電が可能なナトリウム二次電池を提供することを解決すべき課題とする。本発明のナトリウム二次電池は、正極と、負極と、ナトリウムイオン非水電解質とを備え、正極は炭素 (C) 及び硫黄 (S) 含有する硫黄系正極活物質を含む。ナトリウム二次電池が、炭素 (C) 及び硫黄 (S) 含有する硫黄系正極活物質を含む正極を有することで、硫黄の電解液への溶出を抑制でき、サイクル特性を向上させることができる。上記硫黄系正極活物質としては、(1) ポリアクリロニトリル、(2) ピッチ類、(3) ポリイソプレン及び(4) 3 環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素から選ばれる少なくとも一種の炭素源化合物由来の炭素骨格と、該炭素骨格と結合した硫黄 (S) と、からなるものを用いることが望ましい。

明 細 書

発明の名称： ナトリウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウムイオン二次電池を含むナトリウム二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 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、充放電容量の大きな電池であり、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期待されている。しかしリチウム資源は地球上の特定地域に偏在し、高価となっている。

[0003] そこでリチウムに代えて、海水中に無尽蔵に存在するナトリウムを用いたナトリウムイオン二次電池の開発が求められている。ナトリウムは、リチウムに比べて標準酸化還元電位が0.33V低く、密度が約80%高いが、セル全体ではリチウムイオン二次電池の70～80%の性能が発現できると考えられている。例えば特開2010-225525号公報（特許文献1）には、ナトリウムイオン二次電池用負極集電体が提案され、特開2010-165674号公報（特許文献2）には、ナトリウムイオン二次電池用電解液が提案されている。

[0004] また国際公開第2010/044437号（特許文献3）には、ポリアクリロニトリル（以下、PANという）と硫黄との反応物がリチウムイオン電池の正極活物質として機能することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-225525号公報

特許文献2：特開2010-165674号公報

特許文献3：国際公開第2010/044437号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] ところが Na^+ （ナトリウムイオン）は、 Li^+ （リチウムイオン）と比べてイオン半径が約1.7倍大きいために、活物質への出入が Li^+ より制限される。例えばリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられているグラファイトは層状構造をなし、その層間に Li^+ が出入する。しかし Na^+ は、グラファイトの層間に出入することが困難である。
- [0007] そこで特許文献1には、ナトリウム金属などを負極活物質として用い、ナトリウムマンガン複合酸化物などのナトリウム無機化合物を正極活物質として用いたナトリウムイオン二次電池が提案され、10サイクルの充放電が確認されたことが記載されている。
- [0008] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、新規な正極活物質を含み、100サイクル以上の充放電が可能なナトリウム二次電池を提供することを解決すべき課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決する本発明のナトリウム二次電池の特徴は、正極と、負極と、ナトリウムイオン非水電解質とを備え、正極は、炭素（C）及び硫黄（S）を含有する硫黄系正極活物質を含むことにある。

発明の効果

- [0010] 本発明のナトリウム二次電池は、炭素（C）及び硫黄（S）を含有する硫黄系正極活物質を含む正極を有しているので、硫黄の電解液への溶出を抑制でき、サイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]PAN由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄（S）と、からなる硫黄系正極活物質のラマンスペクトルを示す。
- [図2]実施例1に係る硫黄系正極活物質のラマンスペクトルを示す。
- [図3]実施例の硫黄系正極活物質の製造方法で用いた反応装置を模式的に表す説明図である。

[図4]実施例1に係るナトリウム二次電池の充放電曲線を表すグラフである。

[図5]実施例1に係るナトリウム二次電池のサイクル試験の結果を表すグラフである。

[図6]実施例2に係るナトリウム二次電池の充放電曲線を表すグラフである。

[図7]実施例2に係るナトリウム二次電池のサイクル試験の結果を表すグラフである。

[図8]実施例3に係るナトリウム二次電池の充放電曲線を表すグラフである。

[図9]実施例3に係るナトリウム二次電池のサイクル試験の結果を表すグラフである。

[図10]実施例4に係るナトリウム二次電池の充放電曲線を表すグラフである。

[図11]実施例4に係るナトリウム二次電池のサイクル試験の結果を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のナトリウム二次電池は、正極と、負極と、ナトリウムイオン非水電解質とを備え、正極は、炭素（C）及び硫黄（S）を含有する硫黄系正極活物質を含んでいる。硫黄系正極活物質としては、ポリ硫化カーボン、単体硫黄、コーヒー豆や海草等の植物原料と硫黄を熱処理したもの、又はこれらの複合体等も挙げることができるが、(1)PAN、(2)ピッチ類、(3)ポリイソプレン及び(4)3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素、からなる群から選ばれる少なくとも一種の炭素源化合物由来の炭素骨格と、炭素骨格と結合した硫黄（S）と、からなるものを用いることが望ましい。

[0013] (1)PAN由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄（S）と、からなる硫黄系正極活物質は、特許文献3に記載の製造方法で製造することができる。すなわち、硫黄粉末とPAN粉末を含む原料粉末を混合して混合原料とし、硫黄蒸気の流出を防止しつつ、非酸化性雰囲気下で加熱することで製造することができる。これにより、PANの閉環反応と同時に、蒸気状態の硫黄がPANと反応して、硫黄によって変性されたPANが得られる。

[0014] 硫黄粉体の粒径については、特に限定的ではないが、篩いを用いて分級し

た際に、 $150\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 程度の範囲内にあるものが好ましく、 $100\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 程度の範囲内にあるものがより好ましい。

[0015] PAN粉末としては、重量平均分子量が $10,000\sim 300,000$ 程度の範囲内にあるものが好ましい。また、PANの粒径については、電子顕微鏡によって観察した際に、 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 程度の範囲内にあるものが好ましく、 $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度の範囲内にあるものがより好ましい。PANの分子量及び粒径がこれらの範囲内であれば、PANと硫黄との接触面積を大きくでき、PANと硫黄とを信頼性高く反応させ得る。このため、電解液への硫黄の溶出をより信頼性高く抑制できる。

[0016] 混合原料における硫黄粉末とPAN粉末の混合割合については、特に限定的ではないが、PAN粉末100質量部に対して、硫黄粉体を50～1000質量部程度とすることが好ましく、50～500質量部程度とすることがより好ましく、150～350質量部程度とすることが更に好ましい。

[0017] 硫黄の流出を防止しつつ加熱する方法の一例として、密閉された雰囲気中で加熱する方法を採用できる。この場合、密閉された雰囲気としては、加熱によって発生する硫黄の蒸気が散逸しない程度の密閉状態が保たれていればよい。また、非酸化性雰囲気としては、酸化反応が進行しない程度の低酸素濃度とした減圧状態；窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気；硫黄ガス雰囲気等とすればよい。

[0018] 密閉状態の非酸化性雰囲気とするための具体的な方法については特に限定はなく、例えば、硫黄蒸気が散逸しない程度の密閉性が保たれる容器中に混合原料を入れて、容器内を減圧状態又は不活性ガス雰囲気として加熱すればよい。その他、硫黄粉末とPANの粉末の混合原料を、アルミニウムラミネートフィルム等の硫黄の蒸気と反応を生じない材料で真空包装した状態で加熱してもよい。この場合、発生した硫黄蒸気によって包装材料が破損しないように、例えば、水を入れたオートクレーブ等の耐圧容器中に、包装された原料を入れて加熱し、発生した水蒸気で包装材の外部から加圧する状態とすることが好ましい。この方法によれば、包装材料の外部から水蒸気によって加圧されるので、硫黄蒸気によって包装材料が膨れて破損することが防止される。

。

[0019] 硫黄粉体とPAN粉体は、単に混合しただけの状態でもよいが、例えば、混合原料をペレット状に成形した状態としてもよい。また混合原料は、PAN及び硫黄のみで構成してもよいし、正極活物質に配合可能な一般的な材料（導電助剤等）を配合してもよい。

[0020] 加熱温度は、250～500℃程度とすることが好ましく、250～450℃程度とすることがより好ましく、250～400℃程度とすることがさらに好ましい。加熱時間については、特に限定的ではなく、実際の加熱温度によって異なるが、通常、上記した温度範囲内に10分～10時間程度保持すればよく、30分～6時間程度保持することが好ましい。本発明方法によれば、このような短時間で硫黄変性PANを形成することが可能である。

[0021] また、硫黄の流出を防止しつつ加熱する方法のその他の例として、反応によって生成する硫化水素を排出する開口部を有する反応容器中で、硫黄蒸気を還流させながら硫黄粉末とPAN粉末を含む混合原料を加熱する方法を採用できる。この場合、硫化水素を排出するための開口部は、発生した硫黄蒸気がほぼ完全に液化して還流し、開口部からの硫黄蒸気の流出を防止できる位置に設ければよい。例えば、反応容器内の温度が100℃以下程度となる部分に開口部を設けることによって、反応によって生成する硫化水素については開口部から外部に排出されるが、硫黄蒸気は開口部の部分では凝縮して、外部に排出されることなく反応容器中に戻すことができる。

[0022] この方法で使用できる反応装置の一例の概略図を図4に示す。図4に示す装置では、混合原料粉末を収容した反応容器を電気炉中に入れ、反応容器の上部は、電気炉から露出した状態としている。このような装置を用いることによって、反応容器の上部は、電気炉中の反応容器の温度より低い温度となる。この際、反応容器の上部の温度は、硫黄蒸気が液化する温度であればよい。図4に示す反応容器では、反応容器の上部は、シリコーンゴム製の栓をして、この栓に硫化水素を排出するための開口部と、不活性ガスを導入するための開口部を設けている。更に、シリコーンゴム製の栓には、混合原料の温度

を測定するために熱電対が設置されている。シリコンゴム製の栓は、下に凸状の形状であり、この部分で凝縮して液化した硫黄は、容器下部に滴下する。反応容器は、例えば、アルミナタンマン管、耐熱ガラス管等の熱や硫黄による腐食に対して強い材料を用いることが好ましい。シリコンゴム製の栓は、例えば、フッ素樹脂製のテープで腐食防止のための処理が施されている。

[0023] 反応容器内を非酸化性雰囲気とするためには、例えば、加熱初期には、不活性ガス導入口から、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを導入して不活性ガス雰囲気とすればよい。原料の温度が上昇すると徐々に硫黄蒸気が発生するので、析出した硫黄によって不活性ガス導入口が閉塞することを避けるために、原料の温度が100℃程度以上となると、不活性ガス導入口を閉じることが好ましい。その後加熱を続けることによって、発生する硫化水素とともに不活性ガスが排出されて、反応容器内は、主として硫黄蒸気雰囲気となる。

[0024] この場合の加熱温度も、密閉された雰囲気中で加熱する方法と同様に、250～500℃程度とすることが好ましく、250～450℃程度とすることがより好ましく、250～400℃程度とすることがさらに好ましい。反応時間についても、上記した方法と同様に250～500℃の温度範囲に10分～10時間程度保持すればよいが、通常は、反応容器の内部が上記した温度範囲に達した後、加熱を停止すれば、反応は発熱を伴うため、上記した温度範囲に必要な時間保持されることになる。また、発熱反応による昇温分を含めて最高温度が上述の加熱温度に達するように加熱条件を制御することが必要である。なお、反応は発熱を伴うために、毎分10℃以下の昇温速度が望ましい。

[0025] この方法では、反応中に生じた余分な硫化水素ガスが除去されて、反応容器内は硫黄の液体と蒸気で満たされる状態が保持されており、密閉容器中で反応を行なう場合よりも硫黄粉末とPANとの反応を促進させることができる。

[0026] 反応容器から排出された硫化水素は、過酸化水素水、アルカリ水溶液等を通してることによって、硫黄の沈殿を形成して処理すればよい。

- [0027] 反応容器内が所定の反応温度に達した後、加熱をやめて自然冷却して、生成した硫黄変性PANと硫黄との混合物を取り出せばよい。
- [0028] 得られた硫黄変性PANは、元素分析の結果、炭素、窒素、及び硫黄を含み、更に、少量の酸素及び水素を含む場合もある。
- [0029] 上記した製造方法の中で、密閉された雰囲気中で加熱する方法によれば、得られる硫黄変性PANは、元素分析の結果より、硫黄変性PAN中の含有量として、炭素が40～60質量%、硫黄が15～30質量%、窒素が10～25質量%、水素が1～5%質量程度の範囲となる。
- [0030] また、上記した製造方法の中で、硫化水素ガスを排出しながら加熱する方法では、得られる硫黄変性PANは、硫黄の含有量が大きくなり、元素分析とXPS測定によるピーク面積比の計算結果より、硫黄変性PAN中の含有量として、炭素が25～50質量%、硫黄が25～55質量%、窒素が10～20質量%、酸素が0～5質量%、水素が0～5質量%程度の範囲となる。この方法で得られる硫黄含有量の大きい硫黄変性PANは、正極活物質として使用した際には、電気容量が大きくなる。
- [0031] また、得られる硫黄変性PANは、室温から900℃まで20℃／分の昇温速度で加熱した際の熱重量分析による重量減は400℃時点で10%以下である。一方、硫黄粉末とPAN粉末の混合原料を同様の条件で加熱すると120℃付近から重量減少が認められ、200℃以上になると急激に硫黄の消失に基づく大きな重量減が認められる。
- [0032] さらに、硫黄変性PANは、CuK α 線によるX線回折の結果、硫黄に基づくピークが消失して、回折角（2 θ ）が20～30℃付近にブロードなピークのみが確認される。
- [0033] これらの点から、上記した方法で得られる硫黄変性PANでは、硫黄は、単体としては存在せず、閉環の進行したPANと結合した状態で存在していると考えられる。
- [0034] PAN100重量部に対して、硫黄原子を200重量部用いて得られた硫黄変性PANについてのラマンスペクトルの一例を図1に示す。この硫黄変性PANは、ラマ

ンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 1331cm^{-1} 付近に主ピークが存在し、かつ、 $200\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ の範囲で 1548cm^{-1} 、 939cm^{-1} 、 479cm^{-1} 、 381cm^{-1} 、 317cm^{-1} 付近にピークが存在することを特徴とするものである。本明細書において、「主ピーク」とは、ラマンスペクトルで現れた全てのピークのなかでピーク高さが最大となるピークをいう。

[0035] 上記したラマンシフトのピークについては、PANに対する硫黄原子の比率を変更した場合にも同様のピーク位置に観測されるものであり、硫黄変性PANを特徴づけるものである。上記した各ピークは、上記したピーク位置を中心としては、ほぼ $\pm 8\text{cm}^{-1}$ の範囲内に存在することができる。なお、上記したラマンシフトは、日本分光社製 RMP-320（励起波長 $\lambda = 532\text{nm}$ 、グレーチング：1800gr/mm、分解能： 3cm^{-1} ）で測定したものである。なお、ラマンスペクトルは、入射光の波長や分解能の違いなどにより、ピークの数が増減することや、ピークトップの位置がずれることがある。

[0036] 硫黄変性PANを活物質とする正極をもつナトリウム二次電池は、硫黄が本来有する高容量を維持でき、かつ、硫黄の電解液への溶出が抑制されるため、サイクル特性が大きく向上する。これは、硫黄系正極活物質中で硫黄が単体として存在するのではなくPANと結合した安定な状態で存在するためだと考えられる。特許文献3に開示されている硫黄系正極活物質の製造方法において、硫黄はPANとともに加熱処理されている。PANを加熱すると、PANが三次元的に架橋して縮合環（主として六員環）を形成しつつ閉環すると考えられる。このため硫黄は、閉環の進行したPANと結合した状態で硫黄系正極活物質中に存在していると考えられる。PANと硫黄とが結合することで、硫黄の電解液への溶出を抑制でき、サイクル特性を向上させ得る。

[0037] これによって、硫黄変性PANは、非水系電解液への溶出が抑制され、ナトリウム二次電池用非水系電解液を用いて電池作製することが可能となり、実用的な価値が大きく向上する。

[0038] 上記した方法で得られる硫黄変性PANは、更に、非酸化性雰囲気中で加熱することによって、未反応の硫黄が存在する場合に、これを除去することがで

きる。これにより、より高純度の硫黄変性PANを得ることができるので、これを正極活物質として用いた正極をもつナトリウム二次電池は充放電のサイクル特性がより向上する。

[0039] 非酸化性雰囲気としては、例えば、酸化反応が進行しない程度の低酸素濃度とした減圧状態；窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気等でよい。

[0040] 加熱温度は、150～400℃程度とすることが好ましく、150～300℃程度とすることがより好ましく、200～300℃程度とすることが更に好ましい。加熱時間が高くなりすぎると、硫黄変性PANが分解することがあるので注意が必要である。

[0041] 熱処理時間は、特に限定的ではないが、通常、1～6時間程度とすることが好ましい。

[0042] (2)ピッチ類としては、石炭ピッチ、石油ピッチ、メソフェーズピッチ、アスファルト、コールタール、コールタールピッチ、縮合多環芳香族炭化水素化合物の重縮合で得られる有機合成ピッチ、ヘテロ原子含有縮合多環芳香族炭化水素化合物の重縮合で得られる有機合成ピッチからなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

[0043] ピッチ類の一種であるコールタールは、石炭を高温乾留（石炭乾留）して得られる黒い粘稠な油状液体である。コールタールを精製・熱処理（重合）することで、石炭ピッチを得ることができる。

[0044] アスファルトは、黒褐色ないし黒色の固体あるいは半固体の可塑性物質である。アスファルトは、石油（原油）を減圧蒸留したときに釜残として得られるものと、天然に存在するものとに大別される。アスファルトはトルエン、二硫化炭素等に可溶である。アスファルトを精製・熱処理（重合）することで、石油ピッチを得ることができる。

[0045] ピッチは、通常、無定形であり光学的に等方性である（等方性ピッチ）。等方性ピッチを不活性雰囲気中で熱処理することで、光学的に異方性のピッチ（異方性ピッチ、メソフェーズピッチ）を得ることができる。ピッチは、ベンゼン、トルエン、二硫化炭素等の有機溶剤に部分的に可溶である。

[0046] ピッチ類は様々な化合物の混合物であり、上述したように縮合多環芳香族を含む。ピッチ類に含まれる縮合多環芳香族は、単一種であってもよいし、複数種であってもよい。例えば、ピッチ類の一種である石炭ピッチの主成分は、縮合多環芳香族である。この縮合多環芳香族は、環の中に、炭素と水素以外にも、窒素や硫黄を含み得る。このため、石炭ピッチの主成分は、炭素と水素のみから成る縮合多環芳香族炭化水素と縮合環に窒素や硫黄等を含む複素芳香族化合物との混合物と考えられる。

[0047] (2)ピッチ類由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄（S）と、からなる硫黄系正極活物質は、以下の製造方法で製造することができる。すなわち、ピッチ類と硫黄とを含む混合原料を加熱する熱処理工程を含み、その熱処理工程において、ピッチ類の少なくとも一部と硫黄の少なくとも一部とが液体となるように構成する。換言すると、熱処理工程において、ピッチ類の少なくとも一部と硫黄の少なくとも一部とは、液状で接触する。このため、熱処理工程におけるピッチ類と硫黄との接触面積を十分に大きくでき、硫黄を十分に含みかつ硫黄の脱離が抑制された硫黄系正極活物質を得ることができる。なお、熱処理工程において硫黄を還流する場合には、ピッチ類と硫黄との接触頻度を高めることができ、硫黄をより含有しかつ硫黄の脱離がさらに抑制された硫黄系正極活物質を得ることができる。

[0048] なお、得られた硫黄系正極活物質において、硫黄とピッチ類とがどのように結合しているか、は定かではないが、ピッチ類のグラフェン層間に硫黄が取り込まれているか、或いは、縮合多環芳香族の環に含まれる水素が硫黄に置換されて、C-S結合となっていると推測される。

[0049] 熱処理工程における温度は、ピッチ類の少なくとも一部と硫黄の少なくとも一部が液体となる温度であればよい。なお、ピッチ類に関しては、全体が液体となる温度であるのが好ましい。また、硫黄に関しては、全体が液体となる温度であるのが好ましく、一部が気体となり残りが液体となる温度（すなわち、還流できる温度）であるのがより好ましい。熱処理工程における温度は、200℃以上であるのが好ましく、300℃以上であるのがより好ましく、3

50℃以上であるのがさらに好ましい。参考までに、石炭ピッチの軟化点は60～350℃程度である。このため、ピッチ類として石炭ピッチを用いる場合には、熱処理工程を350℃以上で行うのが好ましい。また、350℃以上であれば、石炭ピッチ以外のピッチ類を用いる場合にも、ピッチ類の少なくとも一部が軟化（液体化）する。

[0050] ところで、熱処理工程における温度が過剰に高いと、ピッチ類が変性（黒鉛化）する場合がある。この場合、ピッチ類に硫黄を充分に取り込めなくなる。このため、熱処理工程における温度は、ピッチ類の変性温度よりも低い温度であることが好ましい。熱処理工程における温度が600℃以下であれば、ピッチ類の変性を抑制できる。熱処理工程における温度は600℃以下であるのがより好ましく、500℃以下であるのがさらに好ましい。さらに、上述したピッチ類の軟化を考慮すると、熱処理工程における温度は200℃以上600℃以下であるのが好ましく、300℃以上500℃以下であるのがより好ましく、350℃以上500℃以下であるのがさらに好ましい。

[0051] 熱処理工程において硫黄を還流する場合、混合原料の一部が気体となり、一部が液体となるように混合原料を加熱すればよい。換言すると、混合原料の温度は、硫黄が気化する温度以上の温度であればよい。ここで言う気化とは、硫黄が液体又は固体から気体に相変化することを指し、沸騰、蒸発、昇華の何れによってもよい。参考までに、 α 硫黄（斜方硫黄、常温付近で最も安定な構造である）の融点は112.8℃、 β 硫黄（単斜硫黄）の融点は119.6℃、 γ 硫黄（単斜硫黄）の融点は106.8℃である。硫黄の沸点は444.7℃である。ところで、硫黄の蒸気圧は高いため、混合原料の温度が150℃以上になると、硫黄の蒸気の発生が目視でも確認できる。したがって、混合原料の温度が150℃以上であれば硫黄の還流は可能である。なお、熱処理工程において硫黄を還流する場合には、既知構造の還流装置を用いて硫黄を還流すればよい。

[0052] ここで、熱処理工程を如何なる雰囲気で行うかについては特に問わないが、ピッチ類と硫黄との結合を妨げない雰囲気（例えば、水素を含有しない雰囲気、非酸化性雰囲気）下で行うのが好ましい。例えば、雰囲気中に水素が

存在すると、反応系中の硫黄が水素と反応して硫化水素となるため、反応系中の硫黄が失われる場合があるからである。また、ここでいう非酸化性雰囲気とは、酸化反応が進行しない程度の低酸素濃度とした減圧状態、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気、硫黄ガス雰囲気等を含む。

[0053] ピッチ類及び硫黄の形状、粒径等は特に問わない。熱処理工程においてピッチ類と硫黄とを液体状で接触させるため、例えばピッチ類の粒径が不均一であったり大きかったりする場合にも、ピッチ類と硫黄とが充分接触するためである。また、混合原料中のピッチ類と硫黄とは、均一に分散しているのが好ましいが、不均一であってもよい。混合原料は、ピッチ類及び硫黄のみで構成してもよいし、正極活物質に配合可能な一般的な材料（導電助剤等）を配合してもよい。

[0054] 熱処理工程における加熱時間は、加熱温度に応じて適宜設定すれば良く、特に限定しない。上述した好ましい温度で加熱する場合には、10分～10時間程度加熱するのが好ましく、30分～6時間加熱するのがより好ましい。

[0055] 混合原料中のピッチ類と硫黄との配合比にも好ましい範囲が存在する。ピッチ類に対する硫黄の配合量が過小であると、ピッチ類に充分量の硫黄を取り込めず、ピッチ類に対する硫黄の配合量が過大であると、硫黄系正極活物質中に遊離の硫黄（単体硫黄）が多く残存して、ナトリウム二次電池内の特に電解液を汚染するためである。混合原料中のピッチ類と硫黄との配合比は、質量比で1：0.5～1：10であるのが好ましく、1：1～1：7であるのがより好ましく、1：2～1：5であるのが特に好ましい。

[0056] なお、ピッチ類に対する硫黄の配合量が過大である場合にも、熱処理工程においてピッチ類に充分な量の硫黄を取り込むことができる。このため、ピッチ類に対して硫黄を過大に配合する場合には、熱処理工程後の被処理体から単体硫黄を除去することで、上述した単体硫黄による悪影響を抑制できる。詳しくは、混合原料中の炭素材料と硫黄との配合比を、質量比で1：2～1：10とする場合、熱処理工程後の被処理体を、減圧しつつ200℃～250℃で加熱する（単体硫黄除去工程）ことで、ピッチ類に充分な量の硫黄を取り込みつ

つ、残存する単体硫黄による悪影響を抑制できる。熱処理工程後の被処理体に単体硫黄除去工程を施さない場合には、この被処理体をそのまま硫黄系正極活物質として用いればよい。また、熱処理工程後の被処理体に単体硫黄除去工程を施す場合には、単体硫黄除去工程後の被処理体を硫黄系正極活物質として用いればよい。

[0057] 上記製造方法により得られる硫黄系正極活物質をラマンスペクトル分析すると、ラマンシフトの 1557cm^{-1} 付近に主ピークが存在し、かつ、 $200\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ の範囲内で 1371cm^{-1} 、 1049cm^{-1} 、 994cm^{-1} 、 842cm^{-1} 、 612cm^{-1} 、 412cm^{-1} 、 354cm^{-1} 、 314cm^{-1} 付近にそれぞれピークが存在する。なお、(2)ピッチ類由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質のラマンスペクトルは、前述した(1)PAN由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質のラマンスペクトルとは異なる。

[0058] この硫黄系正極活物質を元素分析した結果、炭素、窒素、及び硫黄が検出された。また、場合によっては、少量の酸素及び水素が検出された。したがって、この硫黄系正極活物質は、C、S以外に、窒素、酸素、硫黄化合物等の少なくとも一種を不純物として含有する。

[0059] (2)ピッチ類由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄(S)と、からなる硫黄系正極活物質は、(1)PAN由来の第二の炭素骨格と、第二の炭素骨格と結合した硫黄(S)とからなる第二硫黄系正極活物質をさらに含むことが望ましい。この第二硫黄系正極活物質をさらに含むことで、ナトリウム二次電池用正極に用いた時にサイクル特性がさらに向上する。その理由は明らかではないが、PANと硫黄との結合力が大きいので硫黄が固定化されるためと考えられている。

[0060] (3)ポリイソプレン由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質は、ポリイソプレンと硫黄粉末とを含む原料を混合して混合原料とする混合工程と、混合原料を加熱する熱処理工程と、を行うことで製造することができる。混合工程は、ポリイソプレンの乾燥物を粉砕

し硫黄粉末と混合してもよいし、ポリイソプレンを溶媒に溶解した溶液と硫黄粉末を混合してもよいし、天然ゴムのようなラテックスあるいは生ゴムと硫黄粉末とを混合することもできる。混合手段は、ミキサー、各種ミルなどを用いることができる。

[0061] 熱処理工程では、ポリイソプレンと硫黄とを反応させる。この反応は、一般には加硫と称されているが、ポリイソプレンの量に対して硫黄の量を過大として反応させ、硫黄を高濃度で含む正極活物質とすることが望ましい。この熱処理工程の温度は、ポリイソプレンの少なくとも一部と硫黄の少なくとも一部とが液体となる条件で行うことが望ましい。このようにすることで、ポリイソプレンと硫黄との接触面積を十分に大きくでき、硫黄を充分に含みかつ硫黄の脱離が抑制された硫黄系正極活物質を得ることができる。

[0062] 熱処理工程では、あまり高温にすると硫黄が気化するため反応系内の硫黄濃度が低くなる場合がある。そのような場合には、硫黄を還流しながら反応させることが望ましい。このようにすることで、硫黄を充分に含む硫黄系正極活物質を得やすくなる。熱処理工程において硫黄を還流する場合、ポリイソプレンの融点は約30℃と低いので、硫黄が気化する温度以上の温度であればよい。

[0063] なお、一般的なゴム材料の加硫は、100℃～190℃の温度領域で行われる。120℃前後での加硫は低温加硫と呼ばれ、180℃辺りからは高温過加硫と呼ばれる。本発明で行う熱処理の温度は上述の温度領域より高く、加熱温度としては250℃～500℃が好ましく、300℃～450℃がより好ましい。また熱処理雰囲気は、上記したピッチ類の場合と同様に行うことができる。

[0064] ポリイソプレンとしては、天然ゴム及び合成ポリイソプレンの何れも用いることができるが、シス型のポリイソプレンは分子鎖が折れ曲がった構造をとって不規則な形を取りやすく、分子鎖と分子鎖の間に多くの隙間を生じ分子間力が比較的小さくなる為、分子同士の結晶化が起こらず軟らかな性質を持つようになるから、トランス型よりシス型が好ましい。

[0065] 混合原料におけるポリイソプレン及び硫黄の形状、粒径等は特に問わない

。熱処理工程においてポリイソプレンと硫黄とが液体状で接触するのが好ましいため、ポリイソプレンや硫黄の粒径が不均一であったり大きかったりする場合にも、ポリイソプレンと硫黄とが液体状で接触する条件とすれば、ポリイソプレンと硫黄とが充分接触するためである。また、混合原料中のポリイソプレンと硫黄とは、均一に分散しているのが好ましいが、不均一であってもよい。

[0066] 熱処理工程における混合原料の加熱時間は、加熱温度に応じて適宜設定すれば良く、特に限定しない。上述した好ましい温度で混合原料を加熱する場合には、1分～10時間程度加熱するのが好ましく、5分～60分加熱するのがより好ましい。一般的なゴム材料の加硫の時間は、加熱温度にもよるが数分～数十分で行われる。1時間を超えるような加硫時間は、過加硫と呼ばれ、ゴムとしての性能は下がるとされている。本発明に用いられる硫黄系正極活物質にはゴム材料に求められるような柔軟性は必要なく、加熱処理の時間は、過加硫と呼ばれる時間より長くしても問題はない。

[0067] 上記製造方法において、混合原料中のポリイソプレンと硫黄との配合比にも好ましい範囲が存在する。ポリイソプレンに対する硫黄の配合量が過小であるとポリイソプレンに充分量の硫黄を取り込めず、ポリイソプレンに対する硫黄の配合量が過大であると、硫黄系正極活物質中に遊離の硫黄（単体硫黄）が多く残存して、リチウムイオン二次電池内の特に電解液を汚染するためである。混合原料中のポリイソプレンと硫黄との配合比は、質量比でポリイソプレン：硫黄が1：0.5～1：10であるのが好ましく、1：1～1：7であるのがより好ましく、1：2～1：5であるのが特に好ましい。

[0068] なお、天然ゴムを主原料とする一般的なゴムの加硫処理は、ゴムに硫黄を加える割合を変えて、ゴムの伸び縮みを変化させる。鎖状構造の生ゴムに硫黄を約3～6%加えて加熱処理することで弾性ゴム（例えば輪ゴム）が生成し、硫黄が約30～40%の場合には、硬質ゴム（エボナイト、使用例：電球ソケット、万年筆）となる。通常ゴムの加硫は140℃程度の温度で行われるが、上記製造方法では250～500℃の高温で行うため、 $-C=C-$ 二重結合へのSの

付加反応と、構造中の $-CH_2$ などから水素を引き抜いて硫化水素ガスが発生し、抜いた水素の代わりにSが付加する反応とが生じ、Sの含有量(含硫率)の高い物質が得られる。

[0069] ポリイソプレンに対する硫黄の配合量を過大とすれば、熱処理工程においてポリイソプレンに充分な量の硫黄を容易に取り込むことができる。そしてポリイソプレンに対して硫黄を必要以上の量で配合したとしても、熱処理工程後の被処理体から過剰の単体硫黄を除去する単体硫黄除去工程を行うことで、上述した単体硫黄による悪影響を抑制できる。詳しくは、混合原料中のポリイソプレンと硫黄との配合比を、質量比で1:2~1:10とする場合、熱処理工程後の被処理体を、減圧しつつ200℃~250℃で加熱する(単体硫黄除去工程)ことで、ポリイソプレンに充分な量の硫黄を取り込みつつ、残存する単体硫黄による悪影響を抑制できる。熱処理工程後の被処理体に単体硫黄除去工程を施さない場合には、この被処理体をそのまま硫黄系正極活物質として用いればよい。また、熱処理工程後の被処理体に単体硫黄除去工程を施す場合には、単体硫黄除去工程後の被処理体を硫黄系正極活物質として用いればよい。

[0070] 混合原料は、ポリイソプレン及び硫黄のみで構成してもよいし、正極活物質に配合可能な一般的な材料(導電助剤等)を配合してもよい。

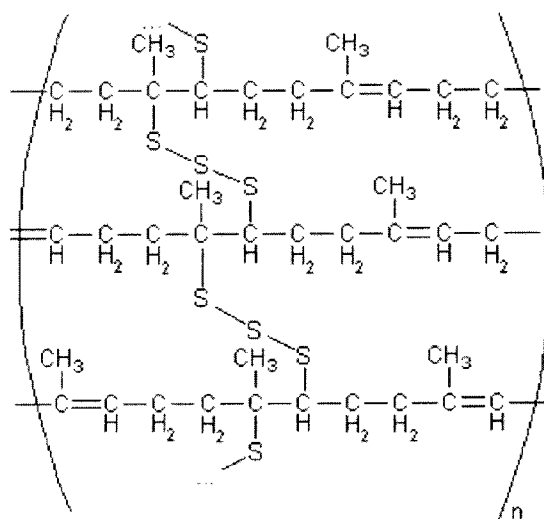
[0071] 上記製造方法によると、正極活物質の材料としてコバルト等のレアメタルを配合するかわりにポリイソプレンと硫黄とが反応してなる物質を配合したことで、ナトリウム二次電池の正極活物質を比較的容易に調達可能であるから、安価に製造できる。

[0072] また、天然ゴムは完全には精製されていない材料であり、非常に安価である。このため、上記製造方法によると、例えばPAN等の炭素材料を用いる場合に比べても、安価に製造できる。一般的に天然ゴムには非ゴム成分として、タンパク質、脂肪酸、炭水化物、灰分などが合わせて6~7%程度含まれるが、このような材料を用いた場合でも硫黄系正極活物質として機能する材料を得ることができる。

[0073] また、ポリイソプレンは加熱することで容易に液体状にできる。このため、ポリイソプレンと硫黄とは熱処理工程において十分に接触し、ポリイソプレンや硫黄の粒径等を特に考慮する必要はない。

[0074] (3)ポリイソプレン由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質は、例えば、化1式で示されるようなエボナイトに類似した構造であると考えられるが、その構造は明らかではない。しかし、ポリイソプレン由来の炭素骨格を有し、FT-IRスペクトルにおいて、 1452cm^{-1} 付近と、 1336cm^{-1} 付近と、 1147cm^{-1} 付近と、 1067cm^{-1} 付近と、 1039cm^{-1} 付近と、 938cm^{-1} 付近と、 895cm^{-1} 付近と、 840cm^{-1} 付近と、 810cm^{-1} 付近と、 584cm^{-1} 付近と、にそれぞれ主なピークが存在する。

[0075] [化1]



[0076] 一方、ポリイソプレンは、FT-IRスペクトルにおいて、 3279cm^{-1} 付近と、 3034cm^{-1} 付近と、 2996cm^{-1} 付近と、 2931cm^{-1} 付近と、 2864cm^{-1} 付近と、 2728cm^{-1} 付近と、 1653cm^{-1} 付近と、 1463cm^{-1} 付近と、 1378cm^{-1} 付近と、 834cm^{-1} 付近と、 579cm^{-1} 付近と、にそれぞれ主なピークが存在する。

[0077] また、ポリイソプレンを 400°C で熱処理して得た物質は、FT-IRスペクトルにおいて、 2962cm^{-1} 付近と、 2872cm^{-1} 付近と、 2723cm^{-1} 付近と、 1701cm^{-1} 付近と、 1458cm^{-1} 付近と、 1377cm^{-1} 付近と、 968cm^{-1} 付近と、 885cm^{-1} 付近と、

816 cm^{-1} 付近と、にそれぞれ主なピークが存在する。

[0078] さらに、含硫率約30%の一般的なエボナイトはFT-IRスペクトルにおいて、2928 cm^{-1} 付近と、2858 cm^{-1} 付近と、1735 cm^{-1} 付近と、1643 cm^{-1} 付近と、1599 cm^{-1} 付近と、1518 cm^{-1} 付近と、1499 cm^{-1} 付近と、1462 cm^{-1} 付近と、1454 cm^{-1} 付近と、1447 cm^{-1} 付近と、1375 cm^{-1} 付近と、1310 cm^{-1} 付近と、1277 cm^{-1} 付近と、12254 cm^{-1} 付近と、1194 cm^{-1} 付近と、1115 cm^{-1} 付近と、1088 cm^{-1} 付近と、1031 cm^{-1} 付近と、953 cm^{-1} 付近と、835 cm^{-1} 付近と、739 cm^{-1} 付近と、696 cm^{-1} 付近と、654 cm^{-1} 付近と、592 cm^{-1} 付近と、にそれぞれ主なピークが存在する。

[0079] FT-IRスペクトルにおいて、1300～650 cm^{-1} の領域は指紋領域と呼ばれており、この領域には細かいピークが多数みられ、そのパターンは物質に固有のものとなる。したがって、この領域の吸収を既知試料やスペクトルデータベースと照合することで、その物質が何かを同定することが可能である。(3)ポリイソプレン由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質と、ポリイソプレン及びポリイソプレンを400℃で熱処理して得た物質及びエボナイトのFT-IRスペクトルは全く異なっており、特に上述の指紋領域のスペクトルなどから本発明の硫黄系正極活物質を同定することが可能である。特に、1067 cm^{-1} 付近と、895 cm^{-1} 付近のピークは、(3)ポリイソプレン由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質にのみ認められるもので、FT-IRスペクトルで同定することが可能である。

[0080] (3)ポリイソプレン由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄(S)と、からなる硫黄系正極活物質を元素分析すると、硫黄(S)と炭素(C)とが大部分を占め、少量の酸素及び水素が検出される。硫黄(S)と炭素(C)の組成比は、原子比(S/C)で1/5以上の範囲で含まれていることが望ましい。この範囲より硫黄が少ないと、ナトリウム二次電池用正極に用いた時に充放電特性が低下する場合がある。

[0081] (3)ポリイソプレン由来の炭素骨格と、その炭素骨格と結合した硫黄と、か

らなる硫黄系正極活物質は、(1)PAN由来の第二の炭素骨格と、第二の炭素骨格と結合した硫黄 (S) とからなる第二硫黄系正極活物質をさらに含むことが望ましい。この第二硫黄系正極活物質をさらに含むことで、ナトリウム二次電池用正極に用いた時にサイクル特性がさらに向上する。その理由は明らかではないが、PANと硫黄との結合力が大きいので硫黄が固定化されるためと考えられている。

[0082] この第二硫黄系正極活物質をさらに含む正極活物質を製造するには、ポリイソプレンと硫黄との反応により形成された第1の硫黄系正極活物質と第二硫黄系正極活物質とを物理的に混合することもできる。しかし安定性が懸念される場合があるため、安定性を高めるためには、ポリイソプレンと、PAN粉末と、硫黄粉末とを含む原料を混合して混合原料とする混合工程と、この混合原料を加熱する熱処理工程と、を行うことが望ましい。PAN粉末としては、重量平均分子量が10,000～300,000程度の範囲内にあるものが好ましい。また、PANの粒径については、電子顕微鏡によって観察した際に、0.5～50 μm 程度の範囲内にあるものが好ましく、1～10 μm 程度の範囲内にあるものがより好ましい。

[0083] 混合原料中のポリイソプレンとPANとの合計量と、硫黄との配合比は、質量比で1 : 0.5～1 : 10とすることができる。ポリイソプレンとPANとの合計量に対する硫黄の配合量が過小であるとポリイソプレン及びPANに充分量の硫黄を取り込めず、ポリイソプレンとPANとの合計量に対する硫黄の配合量が過大であると、硫黄系正極活物質中に遊離の硫黄 (単体硫黄) が多く残存して、ナトリウム二次電池内の特に電解液を汚染するためである。混合原料中のポリイソプレンとPANとの合計量に対する硫黄の配合比は、質量比で1 : 0.5～1 : 10であるのが好ましく、1 : 1～1 : 7であるのがより好ましく、1 : 2～1 : 5であるのが特に好ましい。

[0084] 混合原料中にさらにPAN粉末を含む場合の熱処理工程は、前述したPANと硫黄とを反応させる製造方法と同様に行うことができる。

[0085] 第2硫黄系正極活物質の混合量は特に限定的ではないが、コストの観点か

らは、正極活物質全体に0～80質量%程度とすることが好ましく、5～60質量%程度とすることがより好ましく、10～40質量%程度とすることが更に好ましい。

[0086] (4)3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbon、PAH) は、ヘテロ原子や置換基を含まない芳香環が縮合した炭化水素の総称であり、四員環、五員環、六員環、そして七員環からなるものがあるが、このうち、本発明では、ベンゼン環の構造である六員環が直鎖に3環以上連なった構造をもつアセン類、及び、3環以上の六員環が直鎖でなく折れ曲がった構造をもつ化合物などのうち少なくとも一種と硫黄とを用いることが好ましい。

[0087] 複数の芳香環が辺を共有しながら直鎖状に連なった多環芳香族炭化水素であるアセン類としては、2環のナフタレン、3環のアントラセン、4環のテトラセン、5環のペンタセン、6環のヘキサセン、7環のヘプタセン、8環のオクタセン、9環のノナセン、及び10環以上の芳香環が連なったものがあり、これらの群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。中でも安定性が高い3環～6環のものが望ましい。

[0088] また、3環以上の六員環が直鎖でなく折れ曲がった構造をもつ多環芳香族炭化水素としては、フェナントレン、ベンゾピレン、クリセン、ピレン、ピセン、ペリレン、トリフェニレン、コロネン、及びこれらより多くの環以上の芳香環が連なったものがあり、これらの群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

[0089] (4)3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素から選ばれる化合物由来の炭素骨格と、炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質を製造するには、ピッチ類又はポリイソプレンの場合と同様に行うことができる。

[0090] 熱処理工程では、多環芳香族炭化水素と硫黄とを反応させる。この反応は、多環芳香族炭化水素の量に対して硫黄の量を過大として反応させ、硫黄を高濃度で含む正極活物質とすることが望ましい。この熱処理工程の温度は、

多環芳香族炭化水素の少なくとも一部と硫黄の少なくとも一部とが液体となる条件で行うことが望ましい。このようにすることで、多環芳香族炭化水素と硫黄との接触面積を十分に大きくでき、硫黄を十分に含みかつ硫黄の脱離が抑制された硫黄系正極活物質を得ることができる。

[0091] 混合原料中の多環芳香族炭化水素と硫黄との配合比にも好ましい範囲が存在する。多環芳香族炭化水素に対する硫黄の配合量が過小であると多環芳香族炭化水素に充分量の硫黄を取り込めず、多環芳香族炭化水素に対する硫黄の配合量が過大であると、硫黄系正極活物質中に遊離の硫黄（単体硫黄）が多く残存して、ナトリウム二次電池内の特に電解液を汚染するためである。混合原料中の多環芳香族炭化水素と硫黄との配合比は、質量比で多環芳香族炭化水素：硫黄が1：0.5～1：10であるのが好ましく、1：1～1：7であるのがより好ましく、1：2～1：5であるのが特に好ましい。

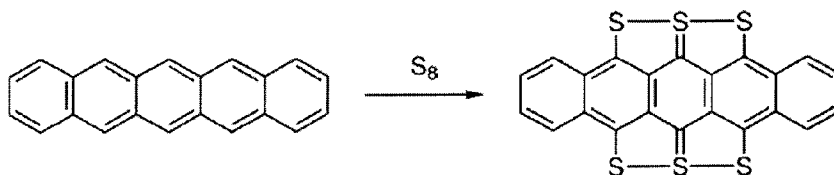
[0092] なお、多環芳香族炭化水素に対する硫黄の配合量を過大とすれば、熱処理工程において多環芳香族炭化水素に充分な量の硫黄を容易に取り込むことができる。そして多環芳香族炭化水素に対して硫黄を必要以上の量で配合したとしても、熱処理工程後の被処理体から過剰の単体硫黄を除去する単体硫黄除去工程を行うことで、上述した単体硫黄による悪影響を抑制できる。詳しくは、混合原料中の多環芳香族炭化水素と硫黄との配合比を、質量比で1：2～1：10とする場合、熱処理工程後の被処理体を、減圧しつつ200℃～250℃で加熱する（単体硫黄除去工程）ことで、多環芳香族炭化水素に充分な量の硫黄を取り込みつつ、残存する単体硫黄による悪影響を抑制できる。熱処理工程後の被処理体に単体硫黄除去工程を施さない場合には、この被処理体をそのまま硫黄系正極活物質として用いればよい。また、熱処理工程後の被処理体に単体硫黄除去工程を施す場合には、単体硫黄除去工程後の被処理体を硫黄系正極活物質として用いればよい。

[0093] 混合原料は、多環芳香族炭化水素及び硫黄のみで構成してもよいし、正極活物質に配合可能な一般的な材料（導電助剤等）を配合してもよい。

[0094] (4)3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素から選ばれる化合

物由来の炭素骨格と、炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質は、例えば、出発物質である多環芳香族炭化水素としてペンタセンを選択した場合には、化2式で示されるようなヘキサチアペンタセン類似の構造となっていると考えられるが、その構造は明らかではない。また、多環芳香族炭化水素としてアントラセンを用いた硫黄正極活物質は、FT-IRスペクトルにおいて、 1056cm^{-1} 付近と、 840cm^{-1} 付近と、にそれぞれピークが存在し、アントラセンのFT-IRスペクトルとは全く異なっているので、FT-IRスペクトルで同定することが可能である。

[0095] [化2]



[0096] (4)3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素から選ばれる化合物由来の炭素骨格と、炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質を元素分析すると、硫黄 (S) と炭素 (C) とが大部分を占め、少量の酸素及び水素が検出される。硫黄 (S) と炭素 (C) の組成比は、原子比 (S / C) で1 / 5以上の範囲で含まれていることが望ましい。この範囲より硫黄が少ないと、ナトリウム二次電池用正極に用いた時に充放電特性が低下する場合がある。

[0097] (4)3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素から選ばれる化合物由来の炭素骨格と、炭素骨格と結合した硫黄と、からなる硫黄系正極活物質は、前述したポリイソプレンを用いた場合と同様に、PAN由来の第二の炭素骨格と、第二の炭素骨格と結合した硫黄 (S) とからなる第二硫黄系正極活物質をさらに含むことが望ましい。その混合量、製造方法などは、ポリイソプレンを用いた場合と同様である。

[0098] (ナトリウム二次電池用正極)

本発明のナトリウム二次電池に用いられる正極は、上述した硫黄系正極活物質を含む。このナトリウム二次電池用正極は、正極活物質以外は、一般的なナトリウム二次電池用正極と同様の構造にできる。例えば、上記した硫黄系正極活物質、導電助剤、バインダ、及び溶媒を混合した正極材料を、集電体に塗布することによって製作できる。

[0099] 導電助剤としては、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、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。なお、伝導材の構成によっては、導電助剤を配合しなくてもよい場合もある。

[0100] 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)、スチレンーブタジエンゴム (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ズ (CMC)、ポリ塩化ビニル (PVC)、メタクリル樹脂 (PMA)、PAN (PAN)、変性ポリフェニレンオキシド (PP0)、ポリエチレンオキシド (PE0)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) 等が例示される。

[0101] 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、水等が例示される。これら導電助剤、バインダ及び溶媒は、それぞれ複数種を混合して用いてもよい。これらの材料の配合量は特に問われないが、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質量部程度、バインダ10~20質量部程度を配合するのが好ましい。また、その他の方法として、硫黄系正極活物質と上述した導電助剤及びバインダとの混合原料を乳鉢やプレス機などで混練しかつフィルム状にし、フィルム状の混合原料をプレス機等で集電体に圧着することで、ナトリウム二次電池用正極を製造することもできる。

[0102] 集電体としては、ナトリウム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、カーボン不織布、カーボン織布、カーボンペーパー等が例示される。このうち黒鉛化度の高いカーボンから成るカーボン不織布／織布集電体は、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PAN繊維等を用いることができる。

[0103] 本発明のナトリウム二次電池用正極は、正極活物質として、上述した硫黄系正極活物質を含む。したがってその正極を用いたナトリウム二次電池は、充放電容量が大きくサイクル特性に優れ、かつ安価に製造できる。

[0104] 上記した硫黄系正極活物質を含む正極は、第4周期金属、第5周期金属、第6周期金属及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の硫化物を含むことが望ましい。これらの金属の硫化物は、自身が高い電気伝導度（導電率）を示すか、あるいは、正極のナトリウムイオン伝導性を向上させ得る。このため、これらの金属の硫化物は伝導材として機能する。そして、これらの金属の硫化物を正極に配合することで、放電レート特性を向上させ得る。

[0105] なお、伝導材は硫黄系正極活物質とともに正極に配合されるため、硫黄系正極活物質に含まれる硫黄によって、正極の製造時及び／又は電池の充放電時に硫化する場合がある。このため、伝導材として、硫化物の状態で電気伝導度の低い材料やナトリウムイオン伝導性を向上させ得ない材料を用いる場合には、放電レート特性を向上させ難い問題がある。しかし本発明においては、伝導材として硫化物の状態で高い電気伝導度を示すか正極のナトリウムイオン伝導性を向上させ得るものを用いているため、放電レート特性を充分に向上させ得る。

[0106] なお、本明細書でいう第4周期金属、第5周期金属及び第6周期金属とは、周期律表によるものである。例えば第4周期金属とは、周期律表における第4周期元素に含まれる金属を指す。伝導材材料としては、硫化物の状態で自身が高い電気伝導性を示すか、あるいは、正極のリチウムイオン伝導性を大きく向上させ得るものが好ましく、例えば、Ti、Fe、La、Ce、Pr、Nd、Sm、V、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ta、W、Pbからなる群から選ばれる少なくとも一種、又はその硫化物、例えば La_2S_3 、 TiS_2 、 Sm_2S_3 、 Ce_2S_3 、 MoS_2 であるのが好ましい。なお伝導材は、正極中においては、上記金属とその硫化物との両方からなるか、或いは、上記金属の硫化物のみからなる。これらの伝導材材料は硫化物を多く含むのが好ましく、硫化物のみからなるのがより好ましい。上記金属を硫化物の状態で正極に配合することで、伝導材と硫黄系正極活物質とがなじみ易くなり、伝導材と正極活物質とが略均一に分散するためである。また、伝導材材料として硫化物を用いることで、伝導材における上記金属と硫黄との比率を所望する範囲に容易に制御できる利点もある。

[0107] 詳しくは、電気伝導度及び／又はナトリウムイオン伝導性の高い伝導材としては、 TiS_2 、 FeS_2 、 Me_2S_3 （式中、MeはTi、La、Ce、Pr、Nd、Smから選ばれる一種である）、 MeS （式中、MeはTi、La、Ce、Pr、Nd、Smから選ばれる一種である）、 Me_3S_4 （式中、MeはTi、La、Ce、Pr、Nd、Smから選ばれる一種である）、 Me_xS_y （式中、MeはTi、Fe、V、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ta、W、Pbから選ばれる一種であり、 x 、 y は任意の整数である）が挙げられる。この場合、伝導材材料としてはTi、Fe、La、Ce、Pr、Nd、Sm、V、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ta、W、Pbから選ばれる少なくとも一種を、そのまま、又は、上記の伝導材のような硫化物の状態で用いればよい。これらの伝導材材料を用いることで、正極全体の電気伝導度及び／又はナトリウムイオン伝導性を向上させることができ、ナトリウム二次電池の放電レート特性を向上させ得る。なお、原料コストや調達の上易さ、資源量を鑑みると、 TiS_z （式中、 z は0.1～2である）を用いるのがより

好ましく、 TiS_2 を用いるのが特に好ましい。

[0108] PAN、ピッチ類、ポリイソブレン及び3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素から選ばれる炭素源化合物由来の炭素骨格と、炭素骨格と結合した硫黄（S）とからなる硫黄系正極活物質と、伝導材と、の配合比は、質量比で、 $10:0.5\sim 10:5$ であるのが好ましく、 $10:1\sim 10:3$ であるのがより好ましい。伝導材の配合量が過大であれば、正極全体に対する正極活物質の量が過小になるためである。伝導材を硫黄系正極活物質中に略均一に分散させるためには、伝導材は粉末状であるのが好ましい。伝導材は、電子顕微鏡などを用いて測定した粒径が $0.1\sim 100\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ であるのがさらに好ましい。

[0109] なお、硫黄系正極活物質と伝導材との混合を同定するには、以下のようにX線回折分析により行うことができる。

[0110] ASTMカードによる La_2S_3 の主な回折ピーク位置は、 24.7° 、 25.1° 、 26.9° 、 33.5° 、 37.2° 、 42.8° 等である。 TiS_2 の主な回折ピーク位置は、 15.5° 、 34.2° 、 44.1° 、 53.9° 等である。Tiの主な回折ピーク位置は、 35.1° 、 38.4° 、 40.2° 、 53.0° 等である。 MoS_2 の主な回折ピーク位置は、 14.4° 、 32.7° 、 33.5° 、 35.9° 、 39.6° 、 44.2° 、 49.8° 、 56.0° 、 58.4° 等である。Feの主な回折ピーク位置は、 44.7° 、 65.0° 、 82.3° 等である。PANを用いた硫黄系正極活物質では、回折角(2θ)が $20\sim 30^\circ$ の範囲で、 25° 付近にブロードな単一ピークが認められる。これに対して、伝導材を配合した硫黄系正極活物質－伝導材複合体では、伝導材に由来するピークが現れる。例えば、図2、図3に示すように伝導材材料として La_2S_3 を用いた場合、 24.7° 、 25.1° 、 33.5° 、 37.2° 付近に La_2S_3 のピークが現れる。このピークにより、伝導材材料として La_2S_3 を用いたこと（すなわち正極が伝導材として La_2S_3 を含むこと）を確認できる。また、伝導材材料として TiS_2 を用いた場合には、殆どピークが確認できなかった。伝導材材料としてTiを用いた場合には、 35.1° 、 38.4° 、 40.2° 、 53.0° 付近にTiのピークが現れる。このピークにより、伝導材材料としてTiを用いたことを確認できる。上記したように伝導材材料として TiS_2 を用いた場合には、X線回折ではその存在を確認でき

ないが、他の分析方法、例えばICP元素分析や蛍光X線分析などの方法を用いればTiを検出できるため、X線回折でピークが確認されない場合にも TiS_2 の添加を推測できる。また伝導材材料として MoS_2 を用いた場合、14.4、32.7、33.5、35.9、39.6、44.2、49.8、56.0、58.4° 付近に MoS_2 のピークが現れる。このピークにより、伝導材材料として MoS_2 を用いたこと（すなわち正極が伝導材として MoS_2 を含むこと）を確認できる。伝導材材料としてFeを用いた場合には、28.5、33.0、37.1、40.8、47.4、56.3、59.0° 付近に FeS_2 のピークが現れる。このピークにより、伝導材材料としてFeを用いたこと（すなわち正極が伝導材として FeS 、 FeS_2 、 Fe_2S_3 の少なくとも一種を含むこと）を確認できる。

[0111] <ナトリウム二次電池>

以下、上述の硫黄系正極活物質を正極に用いたナトリウム二次電池の構成について説明する。正極に関しては、上述したとおりである。

[0112] （負極）

負極材料としては、公知の金属ナトリウム、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）などの炭素系材料とナトリウムイオンを吸蔵放出可能な合金材料などを使用できる。負極材料として、ナトリ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、スズ系材料、その他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、これらのナトリ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、正極及び負極が何れもナトリウムを含まない。このため、負極及び正極の何れか一方、又は両方にあらかじめナトリウムを挿入するナトリウムプリドープ処理が必要となる。ナトリウムのプリドープ法としてはリチウムのプリドープ法と同様なので、公知のリチウムのプリドープ方法に準じて行えばよい。例えば、負極にナトリウムをドープする場合には、対極に金属ナトリウムを用いて半電池を組み、電気化学的にナトリウムをドープする電解ドープ法によってナトリウムを挿入する方法や、金属ナトリ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ナトリウ

ムの拡散を利用してドーブする貼り付けプリドーブ法によりナトリウムを挿入する方法が挙げられる。また、正極にナトリウムをプリドーブする場合にも、上記した電解ドーブ法を利用することができる。

[0113] 負極用の集電体としては、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、カーボンペーパー等が例示される。中でも、ハードカーボン製の織布、不織布が好ましい。ハードカーボンはグラファイトより層間の隙間が大きく、リチウムイオンより嵩高いナトリウムイオンの出入が容易となるからである。

[0114] (電解質)

ナトリウム二次電池に用いる電解質としては、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。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、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、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、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaClO_4 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、低級脂肪酸ナトリウム塩、 NaAlCl_4 等から選ばれる一種又は複数種を用いることができる。中でもフッ素(F)を含む NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaCF_3SO_3 及び $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ からなる群から選ばれる一種以上を用いることが好ましい。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、ナトリウム二次電池がナトリ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。

[0115] (その他)

ナトリウム二次電池は、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。ナトリウム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、PAN、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又は不織布状の膜を用いるのが好ましい。ナトリウム二次電池の形状は特に限定されず、円筒型、積層型、コイン型等、種々の形状にできる。

[0116] 以下、硫黄系正極活物質の製造方法、硫黄系正極活物質、及び、ナトリウム二次電池を具体的に説明する。

実施例

[0117] (実施例1)

[1] 混合原料

硫黄粉末として、篩いを用いて分級した際に粒径 $50\mu\text{m}$ 以下となるものを準備した。PAN粉末として、電子顕微鏡で確認した場合に粒径が $0.2\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲にあるものを準備した。硫黄粉末5質量部と、PAN粉末1質量部と、を乳鉢で混合・粉碎して、混合原料を得た。

[0118] [2] 装置

図3に示すように、反応装置1は、反応容器2、蓋3、熱電対4、アルミナ保護管40、二つのアルミナ管（ガス導入管5、ガス排出管6）、アルゴンガス配管50、アルゴンガスを収容したガスタンク51、トラップ配管60、水酸化ナトリウム水溶液61を収容したトラップ槽62、電気炉7、電気炉に接続されている温度コントローラ70を有する。

[0119] 反応容器2としては、有底筒状をなすガラス管（石英ガラス製）を用いた。後述する熱処理工程において、反応容器2には混合原料9を収容した。反応容器2の開口部は、三つの貫通孔を持つガラス製の蓋3で閉じた。貫通孔の一つには、熱電対4を収容したアルミナ保護管40（アルミナSSA-S、株式会社ニッ

カトー製）を取り付けた。貫通孔の他の一つには、ガス導入管5（アルミナSSA-S、株式会社ニッカトー製）を取り付けた。貫通孔の残りの一つには、ガス排出管6（アルミナSSA-S、株式会社ニッカトー製）を取り付けた。なお、反応容器2は、外径60mm、内径50mm、長さ300mmであった。アルミナ保護管40は、外径4mm、内径2mm、長さ250mmであった。ガス導入管5及びガス排出管6は、外径6mm、内径4mm、長さ150mmであった。ガス導入管5及びガス排出管6の先端は、蓋3の外部（反応容器2内）に露出した。この露出した部分の長さは3mmであった。ガス導入管5及びガス排出管6の先端は、後述する熱処理工程においてほぼ100℃以下となる。このため、熱処理工程において生じる硫黄蒸気は、ガス導入管5及びガス排出管6から流出せず、反応容器2に戻される（還流する）。

[0120] アルミナ保護管40に入れた熱電対4の先端は、間接的に反応容器2中の混合原料9の温度を測定した。熱電対4で測定した温度は、電気炉7の温度コントローラ70にフィードバックした。

[0121] ガス導入管5にはアルゴンガス配管50を接続した。アルゴンガス配管50はアルゴンガスを収容したガスタンク51に接続した。ガス排出管6にはトラップ配管60の一端を接続した。トラップ配管60の他端は、トラップ槽62中の水酸化ナトリウム水溶液61に挿入した。なお、トラップ配管60及びトラップ槽62は、後述する熱処理工程で生じる硫化水素ガスのトラップである。

[0122] [3] 熱処理工程

混合原料9を収容した反応容器2を、電気炉7（ルツボ炉、開口幅φ80mm、加熱高さ100mm）に収容した。このとき、ガス導入管5を介して反応容器2の内部にアルゴンを導入した。このときのアルゴンガスの流速は100ml／分であった。アルゴンガスの導入開始10分後に、アルゴンガスの導入を継続しつつ反応容器2中の混合原料9の加熱を開始した。このときの昇温速度は5℃／分であった。混合原料9が100℃になった時点で、混合原料9の加熱を継続しつつアルゴンガスの導入を停止した。混合原料9が約200℃になるとガスが発生した。混合原料9が360℃になった時点で加熱を停止した。加熱停止後、混合原料9の温

度は400℃にまで上昇し、その後、低下した。したがって、この熱処理工程において、混合原料9は400℃にまで加熱された。その後、混合原料9を自然冷却し、混合原料9が室温（約25℃）にまで冷却された時点で反応容器2から生成物（すなわち、熱処理工程後の被処理体）を取り出した。なお、このときの加熱時間は400℃で約5分であり、硫黄は還流された。

[0123] 〔4〕 単体硫黄除去工程

熱処理工程後の被処理体に残存する単体硫黄（遊離の硫黄）を除去するために、以下の工程をおこなった。

[0124] 熱処理工程後の被処理体を乳鉢で粉砕した。粉砕物2 gをガラスチューブオープンに入れ、真空吸引しつつ200℃で3時間加熱した。このときの昇温温度は10℃／分であった。この工程により、熱処理工程後の被処理体に残存する単体硫黄が蒸発・除去され、単体硫黄を含まない（又は、微量の単体硫黄を含む）実施例1の硫黄系正極活物質を得た。

[0125] この硫黄系正極活物質について日本分光社製 RMP-320（励起波長 $\lambda = 532\text{nm}$ 、グレーチング：1800gr/mm、分解能： 3cm^{-1} ）を用いてラマン分析を行なった。得られたラマンスペクトルを図2に示す。図2において、横軸はラマンシフト（ cm^{-1} ）であり、縦軸は相対強度である。図2から判るように、生成物のラマン分析結果によれば、 1327cm^{-1} 付近に主ピークが存在し、かつ、 $200\text{cm}^{-1} \sim 1800\text{cm}^{-1}$ の範囲で 1556cm^{-1} 、 945cm^{-1} 、 482cm^{-1} 、 381cm^{-1} 、 320cm^{-1} 付近にピークが存在した。

[0126] ＜ナトリウムイオン二次電池の製作＞

〔1〕 正極

上述の硫黄系正極活物質3質量部と、アセチレンブラック(AB)2.7質量部と、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)0.3質量部との混合原料を、ヘキサンを適量加えつつ、メノウ製乳鉢でフィルム状になるまで混練し、フィルム状の正極材料を得た。この正極材料全量を、直径11mmの円形に打ち抜いたアルミニウムメッシュ（メッシュ粗さ#100）にプレス機で圧着し、80℃で一晩乾燥して、実施例1のナトリウムイオン二次電池用正極を得た。

[0127] [2] 負極

負極には、金属ナトリウムをスライスし、厚さ約0.5mm、直径φ13mmに成形した円盤状のナトリウム箔を用いた。

[0128] [3] 電解液

電解液としては、プロピレンカーボネートに、 NaClO_4 を溶解した非水電解質を用いた。電解液中の NaClO_4 の濃度は、1.0mol/Lであった。

[0129] [4] 電池

[1] , [2] , [3] で得られた正極、負極及び電解液を用いて、コイン電池を製作した。詳しくは、ドライルーム内で、厚さ500 μm のガラス不織布フィルタ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、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、宝泉株式会社製）に収容した。電池ケースには[3] で得られた電解液を注入した。電池ケースをカシメ機で密閉して、実施例1のナトリウム二次電池を得た。

[0130] <充放電試験>

実施例1のナトリウムイオン二次電池の充放電特性を測定した。詳しくは、正極活物質の1gあたりの電流値を0.1C率で10サイクル後、0.2C率（500mAh/g換算）で100サイクルの繰り返し充放電を行った。このときのカットオフ電圧は2.67V～0.67Vであった。温度は25℃であった。充放電曲線を図4に、サイクル特性を図5に示す。

[0131] 図4,5からわかるように、初期の数サイクルは可逆的に充放電可能であったが、10サイクル程度で劣化したため、サイクル特性が十分とはいえない。

[0132] (実施例2)

[1] 正極

実施例1と同様のナトリウムイオン半電池を組み、正極活物質の1gあたりの電流値0.1C率（500mAh/g換算）、25℃で1サイクル充放電させ、正極にナトリウムが無い状態とした。このときのカットオフ電圧は2.67V～0.67Vであった。

[0133] [2] 負極

ハードカーボン（「カーボトロンP」クレハ社製）93質量部と、ケッチェンブラック(KB)2質量部と、ポリフッ化ビニリデン5質量部と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を混合してスラリーを作製した。このスラリーを銅箔表面に塗布し、乾燥後にプレスして厚さ60 μ mに圧延し、170℃で10時間、減圧中で熱処理した後、直径 ϕ 11mmのサイズで打ち抜いて負極を得た。

[0134] 実施例1の正極に代えてこのハードカーボン電極を用いたこと以外は、実施例1と同様に金属ナトリウムを対極に用いてナトリウム半電池を組み、負極活物質の1gあたりの電流値0.1C率（250mAh/g換算）、25℃で1.5サイクル充放電させ、負極にナトリウムがフル挿入された状態とした。このときのカットオフ電圧は1.0V～0.0Vであった。

[0135] [3] 電解液

電解液としては、プロピレンカーボネートに、NaClO₄を溶解した非水電解質を用いた。電解液中のNaClO₄の濃度は、1.0mol/Lであった。

[0136] [4] 電池

[1]の電池を分解して正極を取り出すとともに、[2]の電池を分解して負極を取り出し、これらをそれぞれ正極及び負極としたこと以外は実施例1と同様にして実施例2のナトリウムイオン二次電池を得た。

[0137] <充放電試験>

実施例2のナトリウムイオン二次電池の充放電特性を測定した。詳しくは、正極活物質の1gあたりの電流値を0.1C率（500mAh/g換算）で100サイクルの繰り返し充放電を行った。このときのカットオフ電圧は2.7V～0.1Vであった。温度は25℃であった。充放電曲線を図6に、サイクル特性を図7に示す。

[0138] 図6,7からわかるように、可逆的に充放電し、100サイクル後でも282mAh/gの容量が得られている。

[0139] （実施例3）

[1] 正極

実施例1と同様の硫黄系正極活物質60質量部と、ケッチェンブラック(KB)20質量部と、ポリイミド(PI)20質量部と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）と、

を混合してスラリーを作製した。

[0140] 一方、カーボンペーパー（「TGP-H-030」東レ社製）を直径φ11mmに打ち抜いた集電体を用意し、上記スラリーを充填した後に200℃で1時間、減圧下で乾燥して正極を作製した。集電体の重量は7.95mgであり、スラリーを充填し乾燥した後の正極の重量は14.22mgであったので、正極活物質中の混合原料の重量は $(14.22-7.95) \times 60\% = 3.762\text{mg}$ となる。

[0141] [2] 負極

負極には、金属ナトリウムをスライスし、厚さ約0.5mm、直径φ13mmに成形した円盤状のナトリウム箔を用いた。

[0142] [3] 電解液

電解液としては、プロピレンカーボネートに、 NaClO_4 を溶解した非水電解質を用いた。電解液中の NaClO_4 の濃度は、1.0mol/Lであった。

[0143] [4] 電池

上記[1]，[2]，[3]で得られた正極、負極及び電解液を用い、実施例1と同様にして実施例3のナトリウム金属電池を作製した。

[0144] <充放電試験>

実施例3のナトリウム金属電池の充放電特性を測定した。詳しくは、正極活物質の1gあたりの電流値0.1C率（600mAh/g換算）にて繰り返し充放電を行った。このときのカットオフ電圧は2.67V～0.67Vであった。温度は25℃であった。充放電曲線を図8に、サイクル特性を図9に示す。

[0145] 図8, 9からわかるように、1st放電で807mAh/gの容量が発現され、2nd放電で606mAh/gの容量が発現されている。そして可逆的に充放電し、10サイクル後でも約600mAh/gの充放電容量が得られている。このナトリウム金属電池の正極の電気容量は、 $3.762\text{mg} \times 0.6\text{mAh/mg} = 2.257\text{mAh}$ と計算される。

[0146] (実施例4)

[1] 正極

実施例1と同様の硫黄系正極活物質60質量部と、ケッチェンブラック(KB)20質量部と、ポリイミド(PI)20質量部と、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)と、

を混合してスラリーを作製した。

[0147] 一方、カーボンペーパー（「TGP-H-030」東レ社製）を直径 ϕ 11mmに打ち抜いた集電体を用意し、上記スラリーを充填した後に200℃で1時間、減圧下で乾燥して正極を作製した。集電体の重量は7.95mgであり、スラリーを充填し乾燥した後の正極の重量は12.63mgであったので、正極活物質中の混合原料の重量は $(12.63-7.95) \times 60\% = 2.808\text{mg}$ となる。

[0148] この正極を用いて実施例1と同様のナトリウムイオン半電池を組み、正極活物質の1gあたりの電流値0.1C率（500mAh/g換算）、25℃で1サイクル充放電させて初期不可逆容量をキャンセルし、正極にナトリウムが無い状態とした。このときのカットオフ電圧は2.67V～0.67Vであった。

[0149] [2] 負極

ハードカーボン（「カーボトロンP」クレハ社製）93質量部と、ケッチェンブラック(KB)2質量部と、ポリフッ化ビニリデン5質量部と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を混合してスラリーを作製した。このスラリーを銅箔表面に塗布し、乾燥後にプレスして厚さ60 μm に圧延し、170℃で10時間、減圧中で熱処理した後、直径 ϕ 11mmのサイズで打ち抜いて負極を得た。

[0150] 実施例1の正極に代えてこのハードカーボン電極を用いたこと以外は、実施例1と同様に金属ナトリウムを対極に用いてナトリウムイオン半電池を組み、負極活物質の1gあたりの電流値0.1C率（250mAh/g換算）、25℃で1.5サイクル充放電させ、負極にナトリウムがフル挿入された状態とした。このときのカットオフ電圧は1.0V～0.0Vであった。

[0151] [3] 電解液

電解液としては、プロピレンカーボネートに、 NaClO_4 を溶解した非水電解質を用いた。電解液中の NaClO_4 の濃度は、1.0mol/Lであった。

[0152] [4] 電池

[1]の電池を分解して正極を取り出すとともに、[2]の電池を分解して取り出し、これらをそれぞれ正極及び負極としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4のナトリウム二次電池を得た。

[0153] <充放電試験>

実施例4のナトリウム二次電池の充放電特性を測定した。詳しくは、正極活物質の1gあたりの電流値を0.1C率（500mAh/g換算）で91サイクルの繰り返し充放電を行った。このときのカットオフ電圧は2.7V～0.1Vであった。温度は25℃であった。充放電曲線を図10に、サイクル特性を図11に示す。

[0154] 図10, 11からわかるように、可逆的に充放電し、91サイクル後でも433mAh/gの容量が得られている。

産業上の利用可能性

[0155] 本願発明のナトリウムイオン二次電池を含むナトリウム二次電池は、リチウムイオン二次電池とほぼ同等の容量を示すので、リチウムイオン二次電池が利用されている分野にそのまま利用することができる。特に、ハイブリッド自動車、電気自動車などのモータ駆動用電源としての利用が期待される。

符号の説明

[0156] 1：反応装置 2：反応容器 3：蓋 4：熱電対
5：ガス導入管 6：ガス排出管 7：電気炉

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、ナトリウムイオン非水電解質とを備え、
該正極は、炭素（C）及び硫黄（S）を含有する硫黄系正極活物質を含むことを特徴とするナトリウム二次電池。
- [請求項2] 前記硫黄系正極活物質は、ポリアクリロニトリル、ピッチ類、ポリイソプレン及び3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素から選ばれる炭素源化合物由来の炭素骨格と、該炭素骨格と結合した硫黄（S）と、からなる請求項1に記載のナトリウム二次電池。
- [請求項3] 前記負極にはハードカーボンからなる集電体を含む請求項1又は請求項2に記載のナトリウム二次電池。
- [請求項4] 前記硫黄系正極活物質はポリアクリロニトリル由来の炭素骨格を有し、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 1331cm^{-1} 付近に主ピークが存在し、かつ、 $200\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ の範囲で 1548cm^{-1} 、 939cm^{-1} 、 479cm^{-1} 、 381cm^{-1} 、 317cm^{-1} 付近にピークが存在する請求項1～3のいずれかに記載のナトリウム二次電池。
- [請求項5] 前記硫黄系正極活物質はピッチ類由来の炭素骨格を有し、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 1557cm^{-1} 付近に主ピークが存在し、かつ、 $200\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ の範囲内で 1371cm^{-1} 、 1049cm^{-1} 、 994cm^{-1} 、 842cm^{-1} 、 612cm^{-1} 、 412cm^{-1} 、 354cm^{-1} 、 314cm^{-1} 付近にそれぞれピークが存在する請求項1～3のいずれかに記載のナトリウム二次電池。
- [請求項6] 前記硫黄系正極活物質はポリイソプレン由来の炭素骨格を有し、FT-IRスペクトルにおいて、 1452cm^{-1} 付近と、 1336cm^{-1} 付近と、 1147cm^{-1} 付近と、 1067cm^{-1} 付近と、 1039cm^{-1} 付近と、 938cm^{-1} 付近と、 895cm^{-1} 付近と、 840cm^{-1} 付近と、 810cm^{-1} 付近と、 584cm^{-1} 付近と、にそれぞれ主なピークが存在する請求項1～3のいずれかに記載のナトリウム二次電池。
- [請求項7] 前記硫黄系正極活物質は3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香

族炭化水素由来の炭素骨格を有し、FT-IRスペクトルにおいて、 1056 cm^{-1} 付近と、 840 cm^{-1} 付近と、にそれぞれピークが存在する請求項1～3のいずれかに記載のナトリウム二次電池。

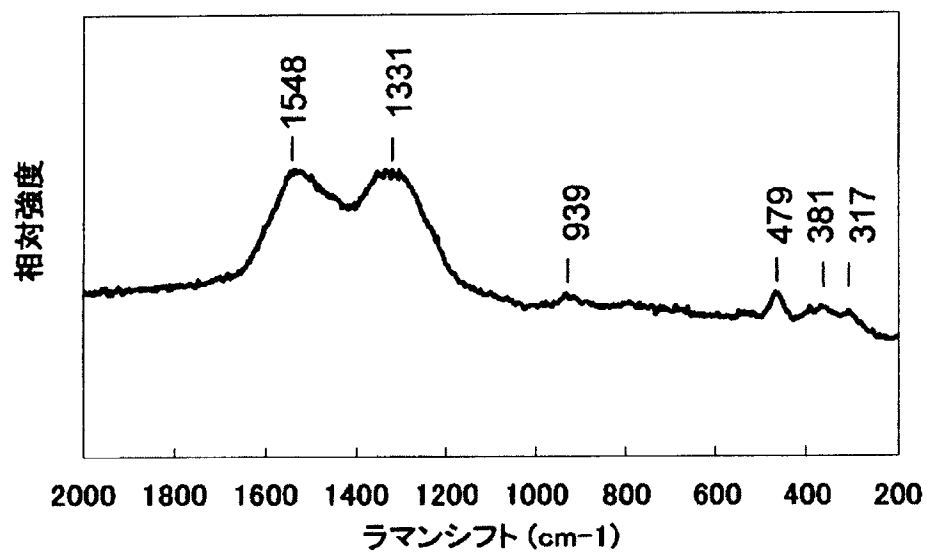
[請求項8] 前記正極は、第4周期金属、第5周期金属、第6周期金属及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の硫化物からなる伝導材を含む請求項1～7のいずれかに記載のナトリウム二次電池。

[請求項9] 前記伝導材はTi、Fe、La、Ce、Pr、Nd、Sm、V、Mn、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ta、W、Pbからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の硫化物である請求項8に記載のナトリウム二次電池。

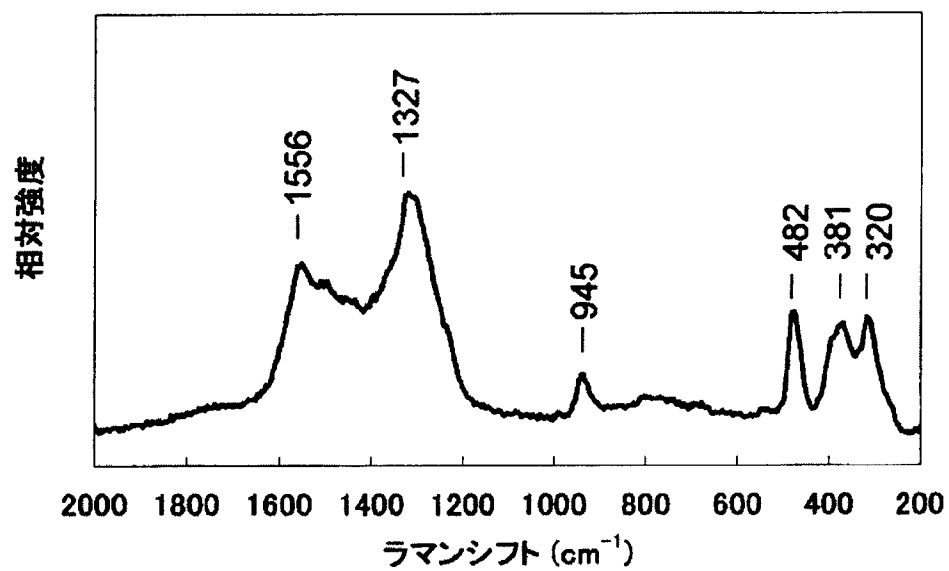
[請求項10] 前記伝導材は、 La_2S_3 、 TiS_2 、 Sm_2S_3 、 Ce_2S_3 、 MoS_2 からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項9に記載のナトリウム二次電池。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載のナトリウム二次電池を搭載した車両。

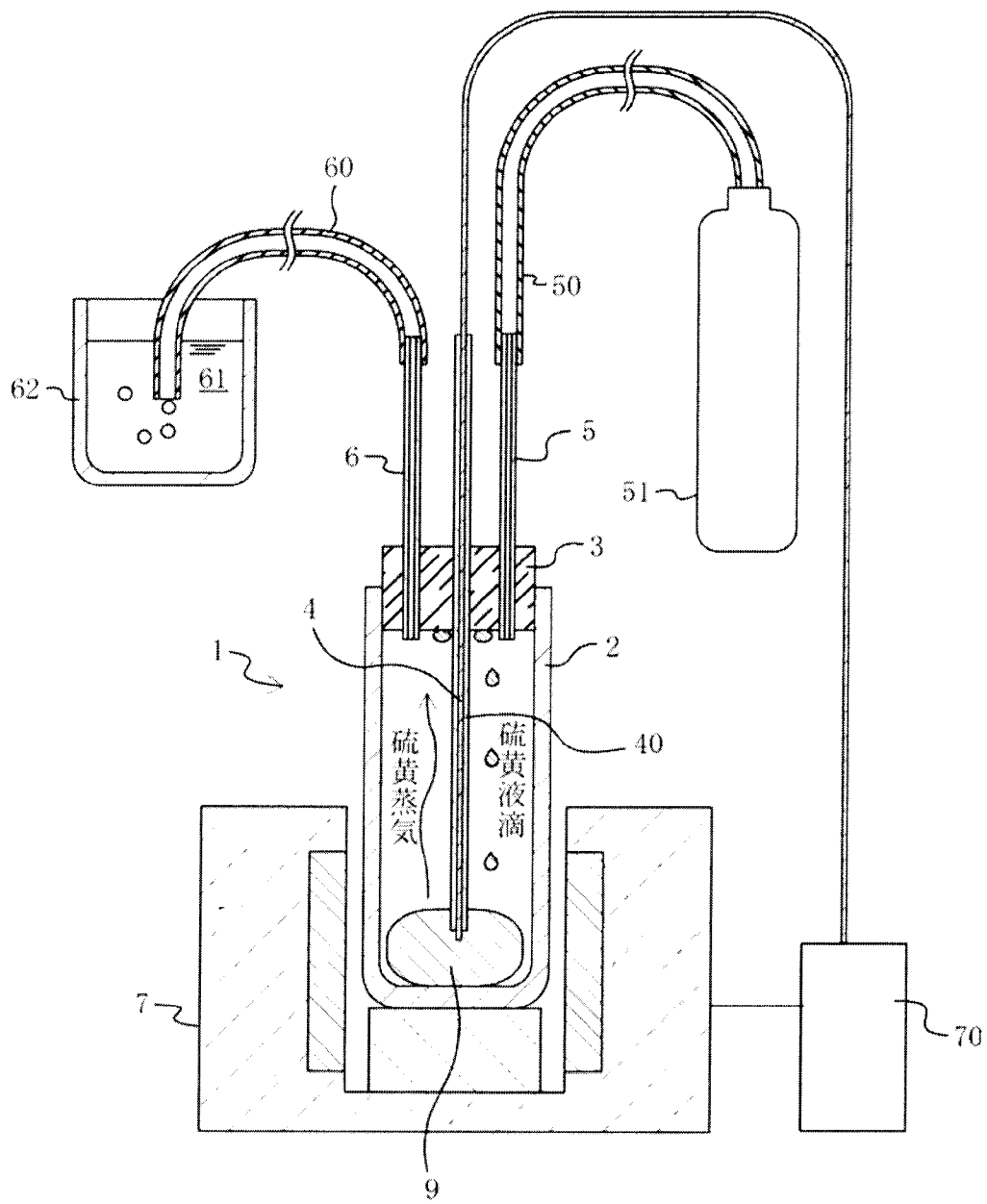
[図1]



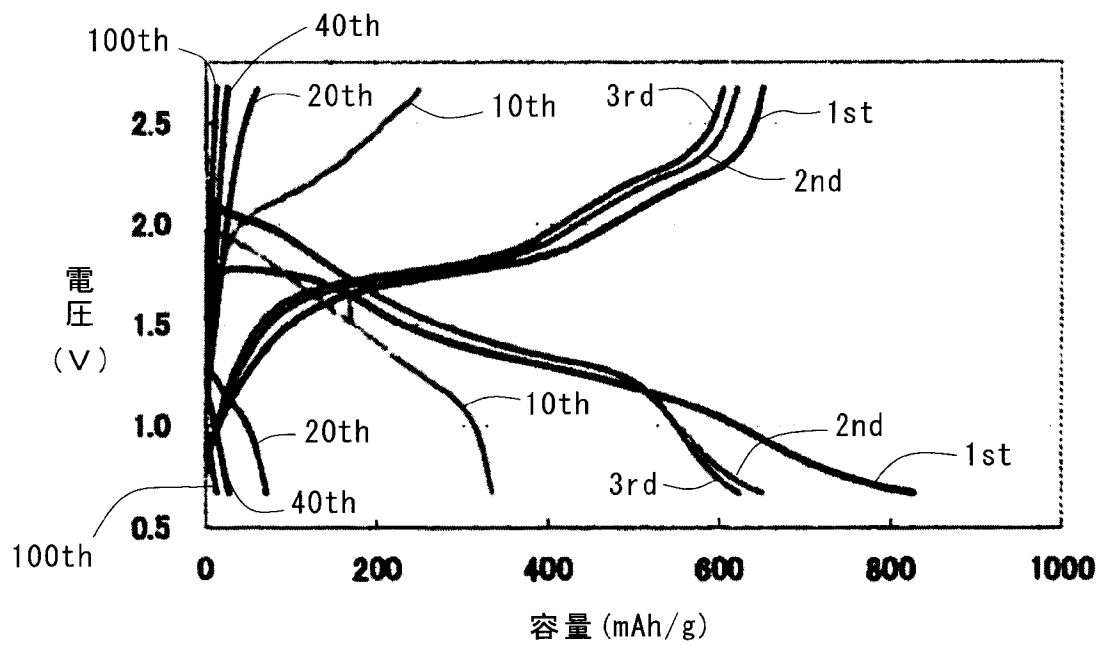
[図2]



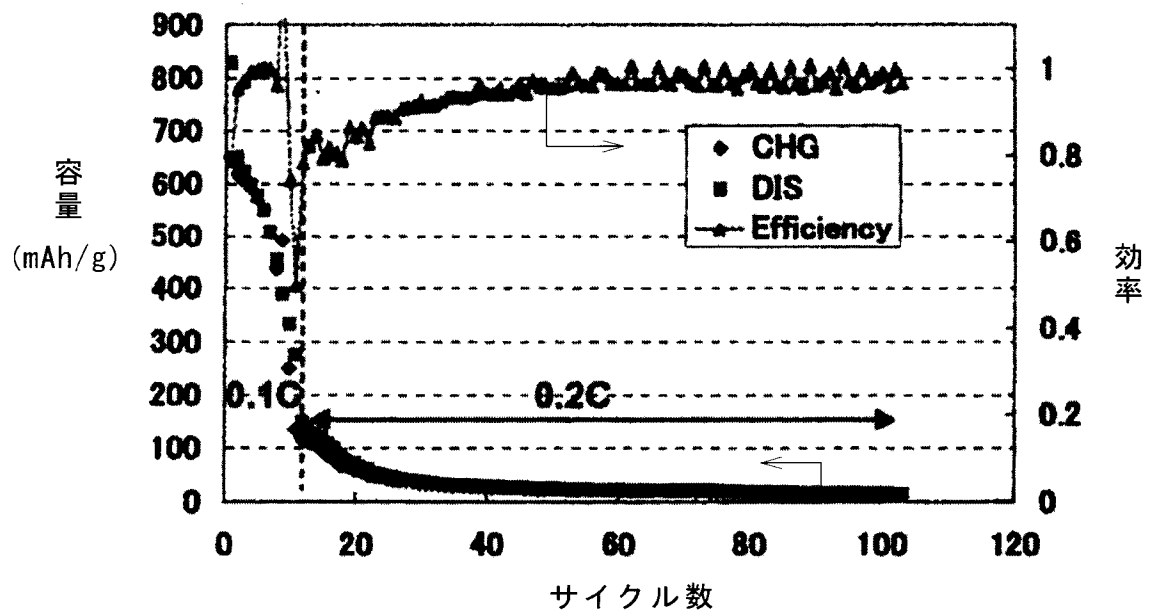
[図3]



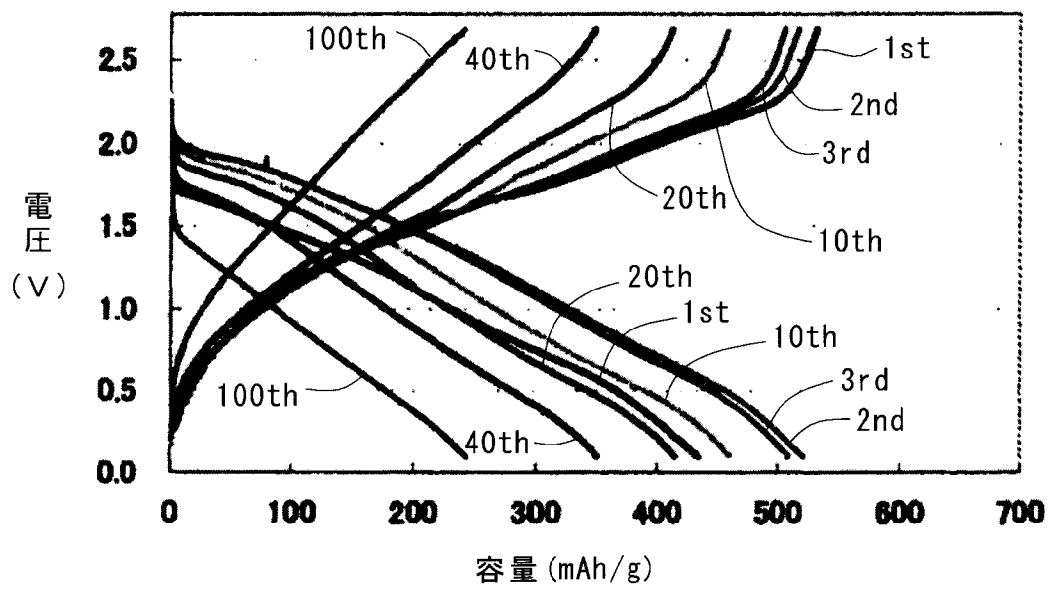
[図4]



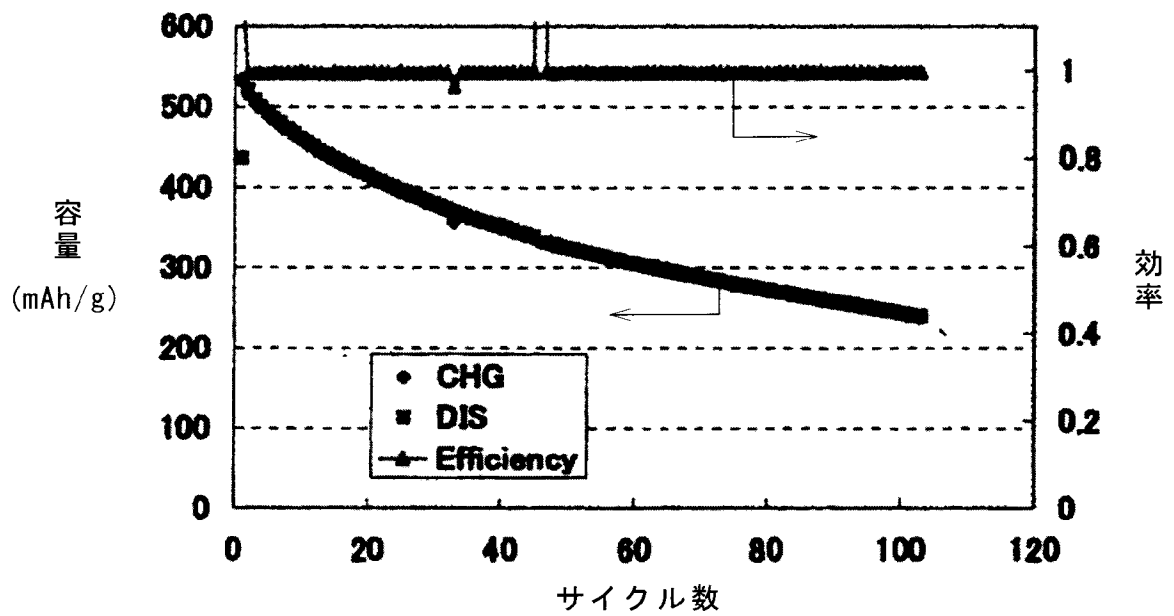
[図5]



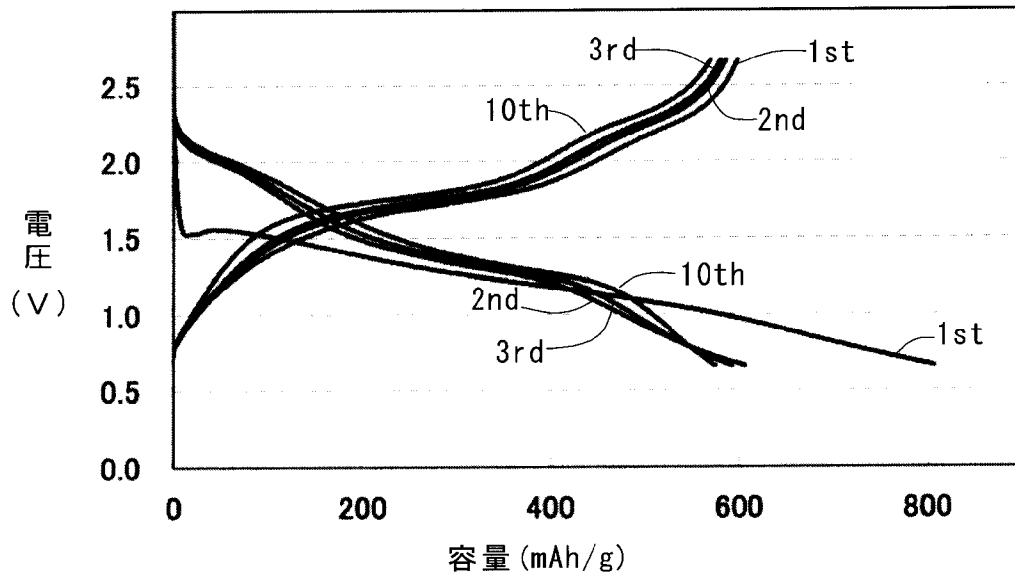
[図6]



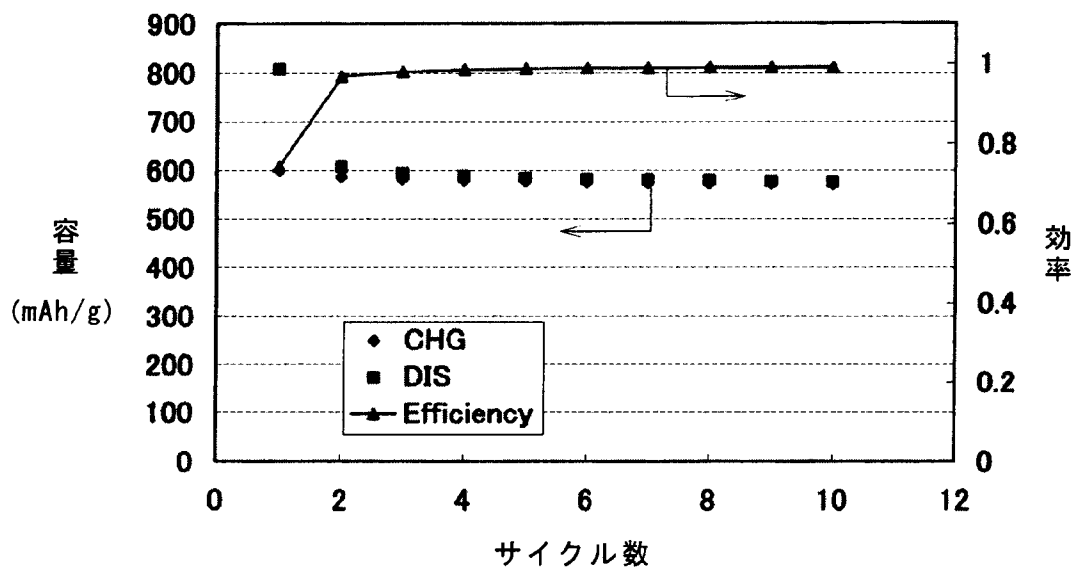
[図7]



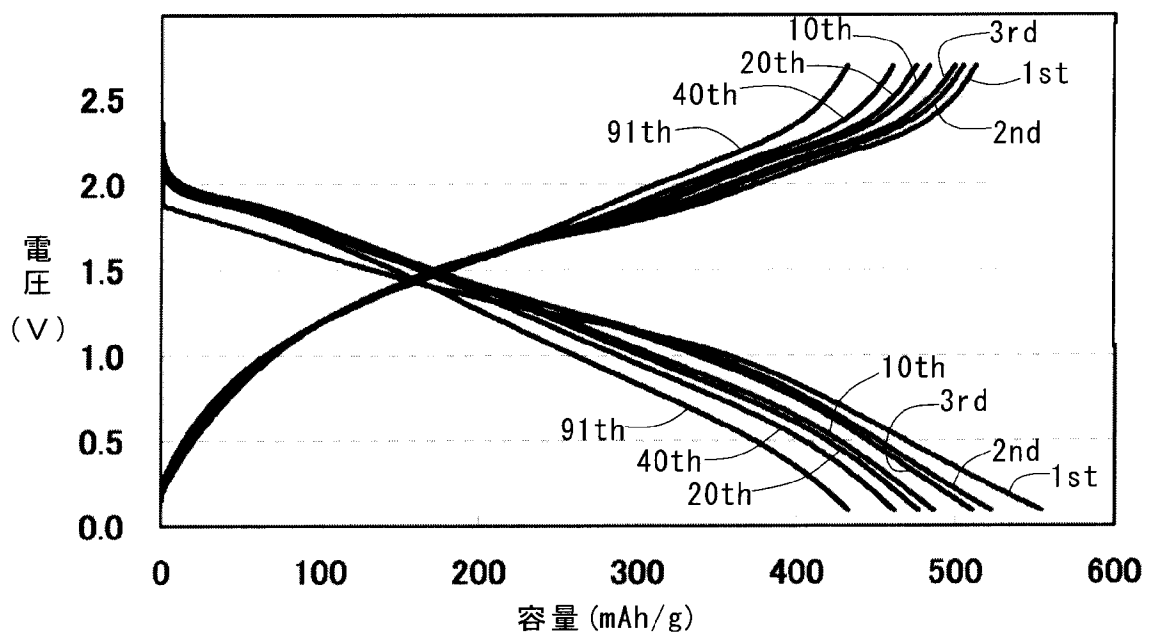
[図8]



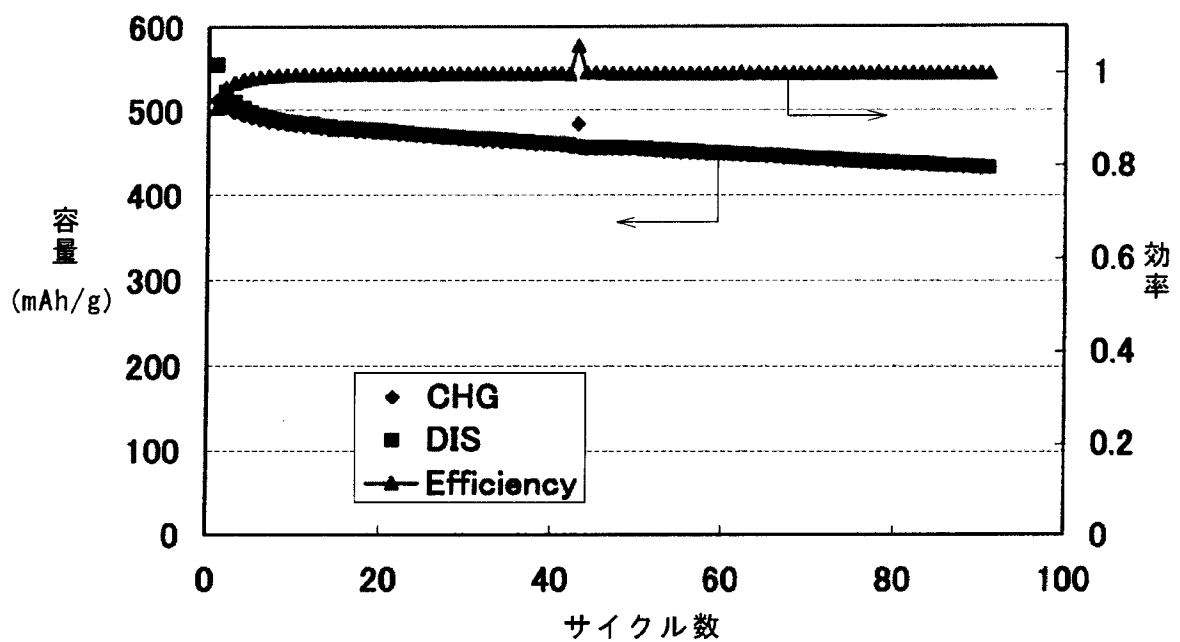
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/054(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/054, H01M4/13, H01M4/60, H01M4/62, H01M4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-511342 A (Moltech Corp.), 29 August 2000 (29.08.2000), pages 12 to 18, 24 to 38 & JP 2008-177173 A & US 5919587 A & US 6238821 B1 & US 2002/0055040 A1 & US 2005/0196672 A1 & US 2006/0115579 A1 & EP 958627 A & EP 1162677 A2 & EP 1233464 A1 & WO 1997/044840 A1	1, 8-10 2, 4, 7
X Y	JP 2005-1939 A (Sony Corp.), 06 January 2005 (06.01.2005), paragraphs [0001], [0002], [0017] to [0064], [0085] to [0087]; example 1; fig. 2 (Family: none)	1, 11 2, 4, 7

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2012 (11.04.12)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-139824 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), claims 1 to 3; example 1; paragraph [0028] (Family: none)	1 2, 4, 7
Y	WO 2010/044437 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 April 2010 (22.04.2010), examples 1, 6; fig. 2 & EP 2337126 A1	1, 2, 4
Y	WO 2005/096417 A1 (Noboru KOYAMA), 13 October 2005 (13.10.2005), paragraphs [0001] to [0010], [0017], [0033] to [0035] & US 2007/0026310 A1 & EP 1744388 A1 & WO 2005/096417 A & WO 2005/096417 A1	1, 2, 7
A	Toru ISHIKAWA, Wataru MURATA, Tomoaki OZEKI, Naoaki YABUUCHI, Shin'ichi KOMABA, "Hard Carbon Fukyoku o Mochiita Natrium Ion Niji Denchi I. Denkaieki Izonsei", The Electrochemical Society of Japan Dai 77 Kai Taikai Koen Yoshishu, The Electrochemical Society of Japan, 26 March 2010 (26.03.2010), page 89	1-7
A	JP 2009-266821 A (Valence Technology, Inc.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0001] to [0011], [0055] to [0059] & JP 2004-533706 A & US 6872492 B2 & US 2005/0238961 A1 & US 2007/0072034 A1 & US 2011/0052986 A1 & US 2007/0160519 A1 & EP 1430555 A & EP 2115802 A & WO 2002/097907 A2 & WO 2008/109602 A2	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/054 (2010.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/60 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M4/66 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/054, H01M4/13, H01M4/60, H01M4/62, H01M4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2000-511342 A (モルテック コーポレーション) 2000.08.29, 第12-18頁, 第24-38頁等 & JP 2008-177173 A & US 5919587 A & US 6238821 B1 & US 2002/0055040 A1 & US 2005/0196672 A1 & US 2006/0115579 A1 & EP 958627 A & EP 1162677 A2 & EP 1233464 A1 & WO 1997/044840 A1	1, 8-10 2, 4, 7
X Y	JP 2005-1939 A (ソニー株式会社) 2005.01.06, 段落【0001】、【0002】、【0017】 - 【0064】、【0085】 - 【0087】、 実施例1, 図2等 (ファミリーなし)	1, 11 2, 4, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷山 健

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

4 X

4 8 6 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-139824 A (日立マクセル株式会社) 2004. 05. 13, 請求項 1-3, 実施例 1, 段落【0028】等 (ファミリーなし)	1 2, 4, 7
Y	WO 2010/044437 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 04. 22, 実施例 1, 6, 図 2 等 & EP 2337126 A1	1, 2, 4
Y	WO 2005/096417 A1 (小山 昇) 2005. 10. 13, 段落【0001】 - 【0010】, 【0017】, 【0033】 - 【0035】等 & US 2007/0026310 A1 & EP 1744388 A1 & WO 2005/096417 A & WO 2005/096417 A1	1, 2, 7
A	石川徹, 村田渉, 大関朋彰, 藪内直明, 駒場慎一, ハードカーボン負極 を用いたナトリウムイオン二次電池 I. 電解液依存性, 電気化学会 第77回大会 講演要旨集, 社団法人 電気化学会, 2010. 03. 26, p. 89	1-7
A	JP 2009-266821 A (ヴァレンス テクノロジー インコーポレーテ ッド) 2009. 11. 12, 段落【0001】 - 【0011】, 【0055】 - 【0059】等 & JP 2004-533706 A & US 6872492 B2 & US 2005/0238961 A1 & US 2007/0072034 A1 & US 2011/0052986 A1 & US 2007/0160519 A1 & EP 1430555 A & EP 2115802 A & WO 2002/097907 A2 & WO 2008/109602 A2	1-7