

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7685437号  
(P7685437)

(45)発行日 令和7年5月29日(2025.5.29)

(24)登録日 令和7年5月21日(2025.5.21)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/60 (2006.01)	H 0 1 M	4/60
C 0 8 F	8/34 (2006.01)	C 0 8 F	8/34
C 0 8 F	20/44 (2006.01)	C 0 8 F	20/44
H 0 1 G	11/06 (2013.01)	H 0 1 G	11/06
H 0 1 G	11/30 (2013.01)	H 0 1 G	11/30

請求項の数 7 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-548812(P2021-548812)	(73)特許権者	000000387 株式会社 A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(86)(22)出願日	令和2年9月14日(2020.9.14)	(74)代理人	100110423 弁理士 曾我 道治
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/034673	(74)代理人	100111648 弁理士 梶並 順
(87)国際公開番号	WO2021/060043	(74)代理人	100122437 弁理士 大宅 一宏
(87)国際公開日	令和3年4月1日(2021.4.1)	(74)代理人	100209495 弁理士 佐藤 さおり
審査請求日	令和5年8月31日(2023.8.31)	(72)発明者	竹之内 宏美 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内
(31)優先権主張番号	特願2019-176319(P2019-176319)	(72)発明者	攪上 健二
(32)優先日	令和1年9月27日(2019.9.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫黄変性ポリアクリロニトリル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄含量が30質量%～50質量%の硫黄変性ポリアクリロニトリルであって、硫黄含量(質量%)をx、X線CTにおける平均CT値をyとしたときに、下式(1)を満足する、硫黄変性ポリアクリロニトリル。

$$4500 < 140 \times x - y < 5200 \quad (1)$$

【請求項2】

請求項1に記載の硫黄変性ポリアクリロニトリルを電極活物質として含む非水電解質二次電池用電極。

【請求項3】

請求項2に記載の非水電解質二次電池用電極を正極とする非水電解質二次電池。

【請求項4】

請求項2に記載の非水電解質二次電池用電極を負極とする非水電解質二次電池。

【請求項5】

硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量及びX線CTを測定する工程、並びに硫黄含量(質量%)をx、X線CTにおける平均CT値をyとしたときに、xが30～50であって、下式(1)を満足する硫黄変性ポリアクリロニトリルを非水電解質二次電池用電極の電極活物質として選別する工程を含む、硫黄変性ポリアクリロニトリルの選別方法。

$$4500 < 140 \times x - y < 5200 \quad (1)$$

## 【請求項 6】

硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量及びX線CTを測定する工程、並びに  
 硫黄含量（質量％）をx、X線CTにおける平均CT値をyとしたときに、xが30～50であって、yが下式（1）を満足するか否かを判別することを含む、硫黄変性ポリアクリロニトリルの非水電解質二次電池用電極の電極活物質としての性能を検査する方法。

$$4500 < 140 \times x - y < 5200 \quad (1)$$

## 【請求項 7】

硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量及びX線CTを測定する工程、  
 硫黄含量（質量％）をx、X線CTにおける平均CT値をyとしたときに、xが30～50であって、yが下式（1）を満足するか否かを判別する検査工程、並びに  
 前記検査工程で合格した硫黄変性ポリアクリロニトリルを非水電解質二次電池用電極の電極活物質として用いる工程を含む、非水電解質二次電池用電極の製造方法。

$$4500 < 140 \times x - y < 5200 \quad (1)$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解質二次電池の電極活物質として好適に使用される硫黄変性ポリアクリロニトリル、これを用いた非水電解質二次電池及びその製造方法に関する。更には、本発明は、電極活物質として優れる硫黄変性ポリアクリロニトリルを選別する方法及び硫黄変性ポリアクリロニトリルの電極活物質としての性能を検査する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、高容量で、繰り返し充放電が可能であることから、携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末等の携帯電子機器の電源として広く用いられている。また、環境問題の観点から、リチウムイオン二次電池を使用した電気自動車や、動力の一部に電力を利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

## 【0003】

ポリアクリロニトリルと硫黄との混合物を非酸化性雰囲気下で熱処理することで得られる硫黄変性ポリアクリロニトリルは、大きな充放電容量を有し、充放電の繰り返しに伴う充放電容量の低下（以下、サイクル特性ということがある）が少ない電極活物質として知られている（例えば、特許文献1～3を参照）。有機硫黄系電極活物質は、主に正極の電極活物質として検討されているが、負極の電極活物質としても検討されている（例えば、特許文献3参照）。

## 【0004】

一方、試料にX線を照射して得られるX線CT（Computed Tomography）は、非破壊で、試料の内部構造や欠陥形状などの確認が可能であることから、医療分野を中心に広く使用されている。電池の分野では、X線CTは、例えば、電極の電極活物質合剤層の剥離や脱落および集電体の皺などの変形の観察等に使用されている（例えば、特許文献4を参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【文献】国際公開第2010/044437号

【文献】特開2014-022123号公報

【文献】特開2014-096327号公報

【文献】特開2008-277031号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

10

20

30

40

50

二次電池分野では、大電流による充放電を行える能力をレート特性という。自動車に用いられるリチウムイオン二次電池では、発進、加速時に大電流を放電する必要があり、レート特性に優れた二次電池が求められている。硫黄変性ポリアクリロニトリルは、大電流の放電を繰り返すと充放電容量の低下する場合があります、レート特性の向上が課題となっていた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題について鋭意検討を行なった結果、X線CTを測定して得られるCT値が、特定の数値範囲の硫黄変性ポリアクリロニトリルを電極活物質として使用した場合に、レート特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、硫黄含量が30質量%～50質量%の硫黄変性ポリアクリロニトリルであって、硫黄含量(質量%)をx、X線CTにおける平均CT値をyとしたときに、下式(1)を満足する、硫黄変性ポリアクリロニトリルである。

$$4500 < 140 \times x - y < 5200 \quad (1)$$

【発明の効果】

【0008】

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルを電極活物質とすることにより、レート特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。また、本発明による硫黄含量とX線CTを測定するという簡便な方法により、非水電解質二次電池の電極活物質として優れた硫黄変性ポリアクリロニトリルを判別することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明において、硫黄変性ポリアクリロニトリルとは、ポリアクリロニトリルと単体硫黄とを非酸化性雰囲気中で加熱処理して得られる化合物である。ポリアクリロニトリルは、アクリロニトリルのホモポリマーであってもよい。また、アクリロニトリルと他のモノマーとのコポリマーであってもよい。ポリアクリロニトリルがコポリマーである場合、アクリロニトリルの含量が低くなると電池性能が低くなることから、コポリマーにおけるアクリロニトリルの含量は少なくとも90質量%以上であることが好ましい。他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、酢酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N,N'-メチレンビス(アクリルアミド)が挙げられる。

本発明で使用するポリアクリロニトリルの重量平均分子量は特に限定されず、また市販のポリアクリロニトリルを使用することができる。

【0010】

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルは、硫黄含量が30質量%～50質量%であって、硫黄含量(質量%)をx、X線CTにおける平均CT値をyとしたときに、下式(1)を満足することに特徴がある。

$$4500 < 140 \times x - y < 5200 \quad (1)$$

【0011】

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量は、30質量%～50質量%である。硫黄含量が30質量%よりも低い場合は大きな充放電容量が得られない場合があり、50質量%よりも大きい場合は優れたサイクル特性が得られない場合がある。本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量は、35質量%～45質量%が好ましい。なお、有機硫黄系電極活物質の硫黄含量は、硫黄及び酸素が分析可能なCHN分析装置を用いた分析結果から算出できる。

【0012】

本発明において、CT値とは、被測定物質のX線吸収係数を基準物質に対する相対値として表したもので、基準物質として水及び空気を用いて、水のX線吸収係数を0、空気のX線吸収係数を-1000とした場合の、相対値である。また、平均CT値とは、被測定物質のCT値の平均をいう。

【0013】

10

20

30

40

50

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルを電極活物質とする電極は、優れたレート特性を有する。レート特性は、低電流で放電した場合の放電容量に対する高電流で放電した場合の放電容量の比であり、レート特性が高いほど、大電流で電池を放電させても使用可能であることを示す。例えば、自動車の発進時に速やかに加速するためには、一時的に大電流を必要とすることから、電池にとってレート特性を高めることが重要である。硫黄変性ポリアクリロニトリルが、式(1)を満足しない場合は、優れたレート特性が得られない。本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルは、更に下式(2)を満足することが好ましく、下式(3)を満足することが更に好ましい。

$$4600 < 140 \times x - y < 5150 \quad (2)$$

$$4700 < 140 \times x - y < 5100 \quad (3)$$

【0014】

電極活物質のレート特性を評価するためには、電極活物質を含む電極を作製し、その電極を有する非水電解質二次電池を組み立て、実際に充放電を繰り返す必要があり、多数の手順と時間を要するが、本発明によれば硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量とCT値を測定し、式(1)を満足するかどうかで簡便に短時間でレート特性を予想でき、本発明は硫黄変性ポリアクリロニトリルの製造における工程管理や出荷選別等に有用である。

【0015】

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルの粒径は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。粒子径は体積基準の直径であり、レーザー回折光散乱法では、二次粒子の直径が測定される。本発明において、平均粒子径とは、レーザー回折光散乱法により測定された50%粒子径(D50)を指す。硫黄変性ポリアクリロニトリルの平均粒子径を $0.1 \mu\text{m}$ よりも小さくするには、多大な労力を要するが電池性能の更なる向上は望めず、 $50 \mu\text{m}$ よりも大きい場合は、電極合剤層の剥離等が起こりやすくなる場合がある。本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルの平均粒子径は、 $0.5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0016】

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルは、ポリアクリロニトリルと単体硫黄とを加熱処理する加熱処理工程を有する製造方法により得られる。ポリアクリロニトリルと単体硫黄との配合割合は、ポリアクリロニトリル100質量部に対して単体硫黄100質量部～1500質量部が好ましく、150質量部～1000質量部が更に好ましい。硫黄変性が均一になることから、ポリアクリロニトリルと単体硫黄は粉体であることが好ましい。ポリアクリロニトリルと単体硫黄の粒径が余りに小さい場合は、微粒径化に多大の労力を要し、あまりに大きい場合は硫黄変性が不十分となることから、ポリアクリロニトリルと単体硫黄の粒径は平均粒子径で $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0017】

ポリアクリロニトリルと単体硫黄とは、そのまま加熱処理してもよいが、硫黄変性が均一になることから、加熱処理工程の前に、ポリアクリロニトリルと単体硫黄を予め混合する混合工程を有してもよい。

【0018】

加熱処理工程における加熱処理の温度は $250 \sim 550$ が好ましく、 $350 \sim 450$ が更に好ましい。加熱処理工程では、硫黄変性が均一になるように、ポリアクリロニトリルと単体硫黄、又は硫黄変性ポリアクリロニトリルの中間体と硫黄とを混合しながら加熱することが好ましい。

【0019】

加熱処理は、非酸化性雰囲気下で行われる。非酸化性雰囲気とは、気相の酸素濃度が5体積%以下、好ましくは2体積%以下、更に好ましくは酸素を実質的に含有しない雰囲気、例えば窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気や、硫黄ガス雰囲気とすることができる。

【0020】

加熱処理により生成する硫化水素は、加熱容器の外に排出することが好ましい。硫化水

10

20

30

40

50

素を排出するため、加熱容器内に不活性ガスを導入し、不活性ガスと共に硫化水素を排出してもよい。硫化水素と共に硫黄の蒸気が流出する場合は、ポリアクリロニトリルと単体硫黄との反応比が変化してしまうことから、流出した硫黄を加熱容器に還流させるか、流出した分の硫黄を追加することが好ましい。

#### 【0021】

硫黄変性ポリアクリロニトリルは、硫黄の含量が同等でもCT値が異なる場合がある。これは硫黄変性ポリアクリロニトリルの内部構造の差によるもので、硫黄変性の均一性に関係すると考えられる。ポリアクリロニトリルと単体硫黄との加熱処理時の混合が良好である場合ほど、式(1)を満足する良好な硫黄変性ポリアクリロニトリルが得られ、特に回転式加熱容器を用いて加熱処理することが好ましい。良好な硫黄変性ポリアクリロニトリルが得られるのは、加熱処理時に、混合しない場合よりも、混合した場合に良好な硫黄変性ポリアクリロニトリルが得られる。また、混合した場合には、スクリュウ翼、ヘリカルリボン翼等の攪拌翼を用いた攪拌混合の場合よりも、回転式加熱容器を用いた場合に良好な硫黄変性ポリアクリロニトリルが得られる。これは、硫黄変性ポリアクリロニトリルの原料又は中間体は粉体であり、攪拌混合では混合が不十分であるが、回転式加熱容器では、容器を特定の角度で傾斜させているため、容器の回転により粉体が傾斜し、粉体の自重により傾斜方向に移動して混合されることから、混合が十分に行われるためであると推定される。

10

#### 【0022】

加熱処理により得られた硫黄変性ポリアクリロニトリルは、遊離硫黄(単体硫黄)を含み電池性能に悪影響を与えることがあることから、加熱処理工程の後に、本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルの製造方法が遊離硫黄を除去する脱硫黄工程を有することが好ましい。脱硫黄の方法は加熱法、溶剤洗浄法等が挙げられる。

20

#### 【0023】

脱硫黄工程後、硫黄変性ポリアクリロニトリルは、必要に応じて粉碎してもよい。硫黄変性ポリアクリロニトリルの粉碎は、公知の粉碎機を用いることができ、公知の粉碎機としては、例えば、サンドミル、アトライター、ピーズミル等の媒体攪拌ミル；回転ミル、振動ミル、遊星ミル等のボールやロッドを媒体とする容器駆動型ミル；ジェットミル、ロールミル、ハンマーミル、ピンミル、サイクロンミル等が挙げられる。

#### 【0024】

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルは、電極活物質として、充放電容量が大きく、優れたサイクル特性を有しており、非水電解質二次電池の電極の電極活物質として好適に使用できる。具体的には、本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルを集電体に施し、硫黄変性ポリアクリロニトリルを有する電極合剤層を形成する。電極合剤層は、本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリル、結着剤及び導電助剤を溶媒に添加し調製したスラリーを集電体上に塗布し、乾燥することによって形成する。

30

#### 【0025】

結着剤は、電極の結着剤として公知のものを用いることができ、例えば、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、フッ素ゴム、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、セルロースナノファイバー、ポリエチレンオキサイド、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸等が挙げられる。

40

#### 【0026】

結着剤としては、環境負荷が低く、結着力に優れるため、水系バインダーが好ましく、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸が

50

更に好ましい。バインダーは1種のみ使用することができ、2種以上を組み合わせで使用することができる。スラリーにおけるバインダーの含有量は、本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリル100質量部に対し、1質量部～30質量部であることが好ましく、1.5質量部～20質量部であることが更に好ましい。

#### 【0027】

導電助剤としては、電極の導電助剤として公知のものを用いることができ、具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber：VGCF）、薄片化黒鉛、膨張化黒鉛、グラフェン、フラーレン、ニードルコークス等の炭素材料；アルミニウム粉、ニッケル粉、チタン粉等の金属粉末；酸化亜鉛、酸化チタン等の導電性金属酸化物； $La_2S_3$ 、 $Sm_2S_3$ 、 $Ce_2S_3$ 、 $TiS_2$ 等の硫化物が挙げられる。導電助剤の粒子径は、平均粒子径が $0.0001\mu m\sim 100\mu m$ が好ましく、 $0.01\mu m\sim 50\mu m$ がより好ましい。スラリーにおける導電助剤の含有量は、本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリル100質量部に対し、通常0.1質量部～50質量部であり、好ましくは1質量部～30質量部、より好ましくは2質量部～20質量部である。

10

#### 【0028】

本発明で用いるスラリーを調製するための溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ポリエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、水、アルコール等が挙げられる。溶媒の使用量は、スラリーの塗布方法にあわせて調整することができ、例えば、ドクターブレード法の場合は、硫黄変性ポリアクリロニトリル、バインダー及び導電助剤の合計量100質量部に対し、20質量部～300質量部が好ましく、30質量部～200質量部が更に好ましい。

20

#### 【0029】

スラリーは、この他、他の成分を含んでいる場合がある。他の成分としては、例えば、粘度調整剤、補強材、酸化防止剤等が挙げられる。

30

#### 【0030】

スラリーを調製する方法としては特に制限されないが、例えば、通常のボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、自転・公転ミキサー、プラネタリーミキサー、フィルミックス、ジェットペースタ等を使用することができる。

#### 【0031】

集電体としては、チタン、チタン合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の導電材料が用いられる。これらの導電材料は表面がカーボンでコートされている場合がある。集電体の形状としては、箔状、板状、メッシュ状等が挙げられる。これらの中でも、導電性や価格の観点からアルミニウムが好ましく、形状は箔状が好ましい。箔状の場合の箔の厚さは、通常 $1\sim 100\mu m$ である。

40

#### 【0032】

スラリーを集電体に塗布する方法は、特に限定されず、ダイコーター法、コンマコーター法、カーテンコーター法、スプレーコーター法、グラビアコーター法、フレキシココーター法、ナイフコーター法、ドクターブレード法、リバースロール法、ハケ塗り法、ディップ法等の各手法を用いることができる。スラリーの粘性等の物性及び乾燥性に合わせて、良好な塗布層の表面状態を得ることが可能となることから、ダイコーター法、ドクターブレード法、ナイフコーター法が好ましい。塗布は、集電体の片面に施しても、両面に施し

50

てもよく、集電体の両面に塗布する場合は、片面ずつ逐次塗布することができ、両面同時に塗布することができる。また、集電体の表面に連続に塗布することができ、又は間欠して塗布することができ、ストライプ状で塗布することができる。塗布層の厚さ、長さや幅は、電池の大きさに応じて、適宜、決定することができる。

#### 【0033】

集電体上に塗布されたスラリーを乾燥する方法としては、特に限定されず、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、加熱炉などに静置する、遠赤外線、赤外線、電子線などの照射等の各手法を用いることができる。この乾燥により、スラリーの塗膜から溶媒等の揮発成分が揮発し、集電体上に電極合剤層が形成される。この後、必要に応じて電極をプレス処理してもよい。

10

#### 【0034】

本発明の電極は、特に限定されないが、非水電解質を備える非水系の蓄電装置に用いることができる。蓄電装置としては、例えば、一次電池、二次電池、電気二重層コンデンサ、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。非水電解質は、液体電解質、ゲル電解質、固体電解質等のいずれであってもよい。本発明の電極は、非水電解質二次電池に好適に用いることができ、リチウムイオン二次電池により好適に用いることができる。本発明の電極は、蓄電装置の正極として使用することができ、負極として使用することができる。

#### 【0035】

非水電解質二次電池は、一般に、正極、負極、非水電解質、セパレータで構成される。本発明の電極を正極として使用する場合は、負極として公知の負極活物質を有する電極を使用すればよく、負極として使用する場合は、正極として公知の正極活物質を有する電極を使用すればよい。なお、本発明の電極を、正極として使用する場合の負極を、負極として使用する場合の正極を、対向電極という。

20

#### 【0036】

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルを電極活物質とする電極を、正極として使用し、対向電極が負極である場合に使用される公知の負極活物質としては、リチウムイオン二次電池の場合、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、リチウム、リチウム合金、珪素、珪素合金、酸化珪素、スズ、スズ合金、酸化スズ、リン、ゲルマニウム、インジウム、酸化銅、硫化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化鉛、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛の他、 $LiVO_2$ 、 $Li_2VO_4$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等の複合酸化物が挙げられる。これらの負極活物質は1種のみを使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

#### 【0037】

ナトリウムイオン二次電池の場合は、先述したリチウムイオン二次電池の場合の負極活物質のうち、リチウム原子を含まない負極活物質、及びリチウム原子をナトリウム原子で置き換えた負極活物質を使用すればよい。なお、負極活物質がリチウム又はリチウム合金、並びにナトリウム又はナトリウム合金である場合は、集電体を用いずに、それ自体を電極としてもよい。

#### 【0038】

本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルを電極活物質とする電極を、負極として使用し、対向電極が正極である場合に使用される公知の正極活物質としては、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有ケイ酸塩化合物等が挙げられる。前記リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはバナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 等のリチウムコバルト複合酸化物、 $LiNiO_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2MnO_3$ 等のリチウムマンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。置換されたものの具体例としては、例えば、 $Li_{1.1}Mn_{1.8}M$

40

50

$\text{Li}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 等が挙げられる。前記リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、バナジウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましく、具体例としては、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 等のリン酸鉄化合物類、 $\text{LiCoPO}_4$ 等のリン酸コバルト化合物類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ等の他の金属で置換したもの、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸バナジウム化合物類等が挙げられる。リチウム含有ケイ酸塩化合物としては、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 等が挙げられる。これらは1種のみを使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0039】

対向電極は、前述した本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルを、前記公知の負極活物質又は公知の正極活物質に置き換えることにより製造することができる。

#### 【0040】

本発明の非水電解質二次電池の非水電解質としては、例えば、電解質を有機溶媒に溶解して得られる液体電解質、電解質を有機溶媒に溶解し高分子でゲル化した高分子ゲル電解質、有機溶媒を含まず、電解質が高分子に分散された純正高分子電解質、水素化物系固体電解質、無機固体電解質等が挙げられる。

#### 【0041】

液体電解質及び高分子ゲル電解質に用いる支持電解質としては、リチウムイオン二次電池の場合、例えば、従来公知のリチウム塩が用いられ、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_5$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 又はその誘導体、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 又はその誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いるのが好ましい。液体電解質及び高分子ゲル電解質における、支持電解質の含有量は、好ましくは $0.5\text{ mol/L} \sim 7\text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.8\text{ mol/L} \sim 1.8\text{ mol/L}$ である。

#### 【0042】

純正高分子電解質に用いる支持電解質としては、リチウムイオン二次電池の場合、例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が挙げられる。

#### 【0043】

水素化物系固体電解質としては、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ 等が挙げられる。

#### 【0044】

無機固体電解質としては、リチウムイオン二次電池の場合、 $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A}=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sc}, \text{Y}$ 、 $\text{B}=\text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zn}$ 、 $0 < x < 0.5$ )、 $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等のリン酸系材料； $\text{Li}_3\text{XO}_4$  ( $\text{X}=\text{As}, \text{V}$ )、 $\text{Li}_{3+x}\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ 、 $\text{B}=\text{P}, \text{As}, \text{V}$ 、 $0 < x < 0.6$ )、 $\text{Li}_{4+x}\text{A}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{A}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ 、 $0 < x < 0.4$ ) ( $\text{A}=\text{Ni}, \text{Co}$ 、 $0 < x < 0.1$ )  $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$  ( $0 < y < 0.06$ )、 $\text{Li}_{4-2y}\text{Zn}_y\text{GeO}_4$  ( $0 < y < 0.25$ )、 $\text{L}$

10

20

30

40

50

$\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{BO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{XO}_4$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ )、リチウムチタネート ( $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 等のリチウム複合酸化物； $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等のリチウムとハロゲンを含む化合物； $\text{LiPON}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$  等のリチウムと窒素を含む化合物； $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$  等のリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト構造を有する結晶； $\text{Li}_7\text{-La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$  等のガーネット型構造を有する結晶； $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$  等のガラス； $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{P}_{1.44}\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  等のリチウム・リン硫化物系の結晶； $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 17\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 33\text{LiBH}$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$  等のリチウム・リン硫化物系のガラス； $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  等のガラスセラミック等が挙げられる。なお、無機固体電解質は、高分子ゲル電解質で被覆されていてもよい。また、無機固体電解質を使用する場合は、無機固体電解質の層と電極との間に、高分子ゲル電解質の層を設けてもよい。

10

## 【0045】

20

ナトリウムイオン二次電池の場合には、前述したリチウムイオン二次電池の場合のリチウム原子をナトリウム原子で置き換えた支持電解質を使用すればよい。

## 【0046】

本発明に用いられる、液状非水電解質の調製に用いる有機溶媒としては、液状非水電解質に通常用いられているものを1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。具体的には、例えば、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アמיד化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。

## 【0047】

前記有機溶媒のうち、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアמיד化合物は、比誘電率が高いため、非水電解質の誘電率を上げる役割を果たし、特に飽和環状カーボネート化合物が好ましい。斯かる飽和環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、1, 2 - プロピレンカーボネート、1, 3 - プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、1, 3 - ブチレンカーボネート、1, 1 - ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。前記飽和環状エステル化合物としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -ヘキサノラクトン、 $\epsilon$ -オクタノラクトン等が挙げられる。前記スルホキシド化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフエン等が挙げられる。前記スルホン化合物としては、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン(テトラメチレンスルホンともいう)、3 - メチルスルホラン、3, 4 - ジメチルスルホラン、3, 4 - ジフェニメチルスルホラン、スルホレン、3 - メチルスルホレン、3 - エチルスルホレン、3 - プロモメチルスルホレン等が挙げられ、スルホラン、テトラメチルスルホランが好ましい。前記アמיד化合物としては、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

30

40

## 【0048】

前記有機溶媒のうち、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物は、非水電解質の粘度を低くすることができ、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにする

50

ことができる。また、低粘度であり、低温での非水電解質の性能を高くすることができるため、特に飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。飽和鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、メチル - t - ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、t - ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。前記の鎖状エーテル化合物又は環状エーテル化合物としては、例えば、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1, 2 - ビス(メトキシカルボニルオキシ)エタン、1, 2 - ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン、1, 2 - ビス(エトキシカルボニルオキシ)プロパン、エチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、プロピレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、エチレングリコールビス(トリフルオロメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル等が挙げられ、これらの中でも、ジオキソランが好ましい。

10

## 【0049】

前記飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素数の合計が2～8であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

20

## 【0050】

その他、非水電解質の調製に用いる有機溶媒として、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体、各種イオン液体を用いることもできる。

## 【0051】

高分子ゲル電解質に用いる高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。純正高分子電解質に用いる高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸が挙げられる。ゲル電解質中の配合比率、複合化の方法については特に制限はなく、本技術分野で公知の配合比率、公知の複合化方法を採用すればよい。

30

## 【0052】

非水電解質は、電池寿命の向上、安全性向上等のため、例えば、電極被膜形成剤、酸化防止剤、難燃剤、過充電防止剤等、更に公知の添加剤を含んでもよい。前記添加剤を用いる場合、非水電解質全体に対し、通常0.01質量部～10質量部であり、好ましくは、0.1質量部～5質量部である。

## 【0053】

本発明が適用できる非水電解質二次電池は、正極と負極との間にセパレータを有してもよい。セパレータとしては、非水電解質二次電池に、通常用いられる高分子の微多孔性のフィルムを特に限定なく使用できる。フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ(メタ)アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられ、これらのフィルムは、アルミナやシリカなどのセラミック材料や、酸化マグネシウム、アラミド樹脂、ポリフッ化ビニリデンでコートされていてもよい。

40

50

## 【 0 0 5 4 】

これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、二次電池の製造方法で製造される二次電池には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン又はこれらの混合物からなるフィルムが好ましく用いられる。なお非水溶媒電解質が純性高分子電解質や無機固体電解質の場合には、セパレータを含まなくてもよい。

## 【 0 0 5 5 】

外装部材としては、ラミネートフィルム又は金属製容器を用いることができる。外装部材の厚さは、通常 0.5 mm 以下であり、好ましくは 0.3 mm 以下である。外装部材の形状としては、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等が挙げられる。

10

## 【 0 0 5 6 】

ラミネートフィルムは、樹脂フィルム間に金属層を有する多層フィルムを用いることもできる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装部材の形状に形成することができる。

## 【 0 0 5 7 】

金属製容器は、例えば、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金等から形成することができる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。アルミニウム又はアルミニウム合金において、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量を 1% 以下にすることで、高温環境下での長期信頼性及び放熱性を飛躍的に向上させることができる。

20

## 【実施例】

## 【 0 0 5 8 】

以下に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本発明は何等制限されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は、特にことわらない限り質量によるものである。また、平均粒子径の測定では、水を分散媒として、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製、型式：LA-950V2）を用いて測定した。

30

## 【 0 0 5 9 】

原料 PAN 混合物：ポリアクリロニトリル粉末（シグマアルドリッチ製、平均粒子径 200  $\mu\text{m}$ 、重量平均分子量：約 15 万）10 質量部及び硫黄粉末（シグマアルドリッチ製、平均粒子径 200  $\mu\text{m}$ ）30 質量部を、乳鉢を用いて混合し、製造例 1～3 における硫黄変性ポリアクリロニトリルの原料とした。

## 【 0 0 6 0 】

## 〔製造例 1〕

特開 2013-054957 号公報の製造例に準じた方法で硫黄変性ポリアクリロニトリルを製造した。即ち、原料 PAN 混合物 20 g を外径 45 mm、長さ 120 mm の有底円筒状ガラス管に収容したのち、ガラス管の開口部にガス導入管及びガス排出管を有するシリコン栓を取り付けた。ガラス管内部の空気を窒素で置換した後、ガラス管の下部をルツボ型電気炉に入れ、ガス導入管から窒素を導入して発生する硫化水素を除去しながら 400 で 1 時間加熱した。なお、硫黄蒸気はガラス管の上部又は蓋部で凝結して還流する。冷却後、中間生成物をガラスチューブオープンに入れ、真空吸引しつつ 250 で 1 時間加熱することにより単体硫黄を除去した。得られた硫黄変性生成物を、ボールミルを用いて粉碎後、目開き 40  $\mu\text{m}$  のふるいを用いて粗粒を除去し平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  の硫黄変性ポリアクリロニトリル SPAN 1 を得た。

40

## 【 0 0 6 1 】

## 〔製造例 2〕

製造例 1 において、中間生成物の単体硫黄除去の条件を、250 で 1 時間から 250

50

で2時間に変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、平均粒子径が10 $\mu$ mの硫黄変性ポリアクリロニトリルSPAN2を得た。

【0062】

〔製造例3〕

製造例1において、中間生成物の単体硫黄除去の条件を、250で1時間から250で6時間に変更した以外は製造例1と同様の操作を行い、平均粒子径が10 $\mu$ mの硫黄変性ポリアクリロニトリルSPAN3を得た。

【0063】

〔製造例4〕

特開2014-022123号公報の実施例に準じた方法で硫黄変性ポリアクリロニトリルを製造した。即ち、外径50mm、内径45mm、長さ500mmの耐熱ガラス製のガラス管に、軸が直径5mm、長さ600mmで、スクリュー径42mm、スクリュー長450mm、スクリューピッチ30mmのリボン型スクリューを入れ、中央部にスクリュー用の穴、及び中央部から離れた位置にガスの導入用又は排出用の2つの穴を有するシリコーンゴム栓をガラス管の両端に取り付け、更にシリコーンゴム栓のガスの導入用又は排出用の穴に、外径7mm、内径5mm、長さ100mmの耐熱ガラス製のガラス細管を取り付け、反応器とした。加熱部分が300mmの管状電気炉に反応器を取り付け、反応器が5°の傾斜になるように電気炉を傾けた。傾斜した反応器の上部から原料PAN混合物30gを仕込み、反応器内を窒素ガスで置換した後、電気炉の温度を420とし、毎分0.5回転させながら加熱した。なお、加熱中は、反応器の下端のガラス細管から100ml/分の流速で窒素ガスを送り、上端のガラス細管から、生成する硫化水素ガスを排出した。また、昇華して上端のガラス細管に付着した硫黄は、適宜加熱して溶解し還流させた。

10

反応器の加熱部分を通過した中間生成物は、冷却後、製造例1と同様の操作を行い、平均粒子径が10 $\mu$ mの硫黄変性ポリアクリロニトリルSPAN4を得た。

【0064】

〔製造例5〕

製造例4において、中間生成物の単体硫黄除去の条件を、250で1時間から250で2時間に変更した以外は製造例4と同様の操作を行い、平均粒子径が10 $\mu$ mの硫黄変性ポリアクリロニトリルSPAN5を得た。

30

【0065】

〔製造例6〕

製造例4において、中間生成物の単体硫黄除去の条件を、250で1時間から250で6時間に変更した以外は製造例4と同様の操作を行い、平均粒子径が10 $\mu$ mの硫黄変性ポリアクリロニトリルSPAN6を得た。

【0066】

〔製造例7〕

外径10mm、内径6mmの耐熱ガラス製のガラス管の中央部分を加熱しながら膨張させ、中央部に外径30mm、長さ50mmの膨張部分を有し、両端に外径10mm、長さ150mmの細管を有するホールピペット型のガラス製炉心管を作製した。

40

原料PAN混合物5gを前記炉心管の膨張部分に入れ、炉心管が5°の傾斜になるように設置し、炉心管内を窒素ガスで置換した後、毎分1回転させながら400で1時間加熱し、中間生成物を得た。なお、加熱中は、炉心管の下部端から100ml/分の流速で窒素ガスを送り、炉心管の上部端から生成する硫化水素ガスを排出できるようにした。また、炉心管の加熱箇所は、膨張部分全体としたが、昇華して細管部分に付着した硫黄は、適宜加熱して溶解し膨張部分に還流させた。

得られた中間生成物は、製造例1と同様の操作を行い、平均粒子径が10 $\mu$ mの硫黄変性ポリアクリロニトリル粉末SPAN7を得た。

【0067】

〔製造例8〕

50

製造例 7 において、中間生成物の単体硫黄除去の条件を、250 で 1 時間から 250 で 2 時間に変更した以外は製造例 7 と同様の操作を行い、平均粒子径が 10 μm の硫黄変性ポリアクリロニトリル SPAN 8 を得た。

【0068】

〔製造例 9〕

製造例 7 において、中間生成物の単体硫黄除去の条件を、250 で 1 時間から 250 で 6 時間に変更した以外は製造例 7 と同様の操作を行い、平均粒子径が 10 μm の硫黄変性ポリアクリロニトリル SPAN 9 を得た。

【0069】

下記の方法で SPAN 1 ~ 9 の硫黄含量（質量%）及び平均 CT 値を測定し、 $140 \times x - y$  の値を算出した。結果を表 1 に示す。

【0070】

〔硫黄含量〕

硫黄及び酸素が分析可能な CHN 分析装置（Elementar Analysensysteme GmbH 製 型式：varioMICROcube）を用いて SPAN 1 ~ SPAN 9 を分析し、分析結果から硫黄含量を算出した。

【0071】

〔平均 CT 値〕

X 線 CT 装置（株式会社リガク製、型式：CT Lab GX 130）を用いて、下記の条件で SPAN 1 ~ SPAN 9 の CT 値を測定し、サンプルの中央部分 10 mm<sup>2</sup> の CT 値を平均し平均 CT 値とした。

測定サンプル：直径 20 mm 円形のサンプルガイドに試料 250 mg を入れ、30 MPa で 5 分間圧力をかけて測定サンプルを作製した。

管電流：177 μA

管電圧：90 kV

ボクセルサイズ：0.09 mm × 0.09 mm × 0.09 mm

【0072】

【表 1】

表 1

		硫黄含量(質量%) : x	平均CT値 : y	$140 \times x - y$
SPAN 1	比較例 1	42.3	652	5270
SPAN 2	比較例 2	38.1	44.9	5290
SPAN 3	比較例 3	37.3	10.1	5210
SPAN 4	実施例 1	42.0	1290	4590
SPAN 5	比較例 4	36.9	817	4350
SPAN 6	実施例 2	36.2	492	4580
SPAN 7	実施例 3	42.9	1130	4880
SPAN 8	実施例 4	38.8	622	4810
SPAN 9	実施例 5	37.2	310	4900

【0073】

SPAN 1 ~ 9 のうち、SPAN 4、SPAN 6 ~ 9 が式 (1) を満足する硫黄変性ポリアクリロニトリルであったことから、それぞれ実施例 1 ~ 5 の硫黄変性ポリアクリロニトリルとした。また式 (1) を満足しなかった SPAN 1 ~ 3、SPAN 5 を比較例 1 ~ 4 の硫黄変性ポリアクリロニトリルとした。なお、ポリアクリロニトリルと硫黄とを回転式加熱容器を用いて加熱処理して製造した実施例 3 ~ 5 (SPAN 7 ~ 9) の  $140 \times x$

- y の値は式 ( 2 ) 及び式 ( 3 ) を満足している。

【 0 0 7 4 】

〔電極の製造〕

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 の硫黄変性ポリアクリロニトリルを用いて、下記の方法で実施例 6 ~ 10、比較例 5 ~ 8 の電極を作製した。

電極活物質として、硫黄変性ポリアクリロニトリル 9 2 . 0 質量部、導電助剤としてアセチレンブラック (電気化学工業製) 3 . 5 質量部、及びカーボンナノチューブ (昭和電工製、商品名 V G C F ) 1 . 5 質量部、バインダーとしてスチレン - ブタジエンゴム (水分散液、日本ゼオン製) 1 . 5 質量部、及びカルボキシメチルセルロース (ダイセルファインケム製) 1 . 5 質量部、並びに溶剤として水 1 2 0 質量部を、自転・公転ミキサーを用いて混合スラリーを調製した。このスラリー組成物を、ドクターブレード法によりステンレス箔 (厚さ 2 0 μ m ) の集電体に塗布し、9 0 ° で 3 時間乾燥した。その後、この電極を所定の大きさにカットし、1 2 0 ° で 2 時間真空乾燥を行い、円盤状電極を作製した。

10

【 0 0 7 5 】

〔正極 1 の製造〕

正極活物質として 9 0 . 0 質量部の  $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (日本化学産業製、商品名: N C M 1 1 1、以下、N C M)、導電助剤として 5 . 0 質量部のアセチレンブラック (電気化学工業製)、バインダーとして 5 . 0 質量部のポリフッ化ビニリデン (クレハ製) を、1 0 0 質量部の N - メチルピロリドンに混合し、自転・公転ミキサーを用いて分散スラリーを調製した。このスラリー組成物を、ドクターブレード法によりアルミニウム箔 (厚さ 2 0 μ m ) の集電体に塗布し、9 0 ° で 3 時間乾燥した。その後、この電極を所定の大きさにカットし、1 2 0 ° で 2 時間真空乾燥を行い、円盤状の正極 1 を作製した。

20

【 0 0 7 6 】

〔負極 1 の製造〕

厚さ 5 0 0 μ m のリチウム金属を所定の大きさにカットし、円盤状の負極 1 を作製した。

【 0 0 7 7 】

〔非水電解質の調製〕

エチレンカーボネート 5 0 体積%、ジエチルカーボネート 5 0 体積% からなる混合溶媒に、 $LiPF_6$  を 1 . 0 m o l / L の濃度で溶解し電解質溶液を調製した。

30

【 0 0 7 8 】

〔電池の組み立て〕

実施例 6 ~ 10、比較例 5 ~ 8 の電極を正極、負極 1 を負極とし、セパレータとしてガラスフィルターを挟んでケース内に保持した。その後、先に調製した非水電解質をケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、実施例 1 1 ~ 1 5 及び比較例 9 ~ 1 2 の非水電解質二次電池 ( 2 0 m m、厚さ 3 . 2 m m のコイン型 ) を製作した。また、正極 1 を正極、実施例 6 ~ 10、比較例 5 ~ 8 の電極を負極とし、セパレータとしてガラスフィルターを挟んでケース内に保持した。その後、先に調製した非水電解質をケース内に注入し、ケースを密閉、封止して、実施例 1 6 ~ 2 0 及び比較例 1 3 ~ 1 6 の非水電解質二次電池 ( 2 0 m m、厚さ 3 . 2 m m のコイン型 ) を製作した。

40

【 0 0 7 9 】

〔充放電試験方法〕

非水電解質二次電池を 3 0 ° の恒温槽に入れ、充電終止電圧を 3 . 0 V、放電終止電圧を 1 . 0 V とし、充電レート 0 . 1 C、放電レート 0 . 1 C の充放電を 5 サイクル、次いで充電レート 0 . 1 C、放電レート 2 C の充放電を 5 サイクル、計 1 0 サイクルの充放電を行い、各サイクルの充電容量と放電容量 (単位: m A h / g ) を測定し、5 サイクル目の放電容量に対する 1 0 サイクル目の放電容量の割合を容量維持率 (%) とした。なお、本試験の放電レートは、1 ~ 5 サイクルでは 0 . 1 C、6 ~ 1 0 サイクルでは 2 C であることから、本試験の容量維持率が高いほどレート特性に優れることを示す。実施例 1 1 ~

50

15及び比較例9～12の結果を表2に、実施例16～20及び比較例13～16を表3に示す。

【0080】

【表2】

表2

	正極 (電極活物質)	負極	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例11	実施例6 (実施例1)	負極1	596	77
実施例12	実施例7 (実施例2)	負極1	510	78
実施例13	実施例8 (実施例3)	負極1	604	80
実施例14	実施例9 (実施例4)	負極1	552	82
実施例15	実施例10 (実施例5)	負極1	526	82
比較例9	比較例5 (比較例1)	負極1	590	73
比較例10	比較例6 (比較例2)	負極1	538	72
比較例11	比較例7 (比較例3)	負極1	520	71
比較例12	比較例8 (比較例4)	負極1	535	72

【0081】

【表3】

表3

	正極 (正極活物質)	負極 (電極活物質)	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例16	正極1 (NMC)	実施例6 (実施例1)	595	77
実施例17	正極1 (NMC)	実施例7 (実施例2)	507	79
実施例18	正極1 (NMC)	実施例8 (実施例3)	602	81
実施例19	正極1 (NMC)	実施例9 (実施例4)	550	83
実施例20	正極1 (NMC)	実施例10 (実施例5)	524	83
比較例13	正極1 (NMC)	比較例5 (比較例1)	593	73
比較例14	正極1 (NMC)	比較例6 (比較例2)	536	74
比較例15	正極1 (NMC)	比較例7 (比較例3)	525	72
比較例16	正極1 (NMC)	比較例8 (比較例4)	538	73

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 2 】

式(1)を満足する実施例1～5を電極活物質とする実施例6～10の電極は、負極の場合、正極の場合とも、式(1)を満足しない比較例1～4を電極活物質とする比較例5～8の電極に比べ、容量維持率が高くレート特性に優れることがわかる。中でも、実施例8～10の電極の容量維持率が高いが、いずれもポリアクリロニトリルと硫黄とを回転式加熱容器を用いて加熱処理して製造した実施例3～5(S P A N 7～9)の硫黄変性ポリアクリロニトリルを使用している。

10

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 4/137(2010.01) H 0 1 M 4/137  
 H 0 1 M 4/1399(2010.01) H 0 1 M 4/1399

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社A D E K A内

(72)発明者 野原 雄太

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社A D E K A内

(72)発明者 青山 洋平

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社A D E K A内

審査官 鈴木 雅雄

## (56)参考文献

特開2014-022123(JP,A)  
 特開2017-218584(JP,A)  
 特開2014-096326(JP,A)  
 特開2001-203003(JP,A)  
 国際公開第2019/181703(WO,A1)  
 国際公開第2016/009936(WO,A1)  
 国際公開第2010/044437(WO,A1)  
 中国特許出願公開第103502284(CN,A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 6 0  
 C 0 8 F 8 / 3 4  
 C 0 8 F 2 0 / 4 4  
 H 0 1 G 1 1 / 0 6  
 H 0 1 G 1 1 / 3 0  
 H 0 1 M 4 / 1 3 7  
 H 0 1 M 4 / 1 3 9 9