

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-197221

(P2005-197221A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int. Cl.⁷

H O 1 M 4/60

H O 1 M 4/02

H O 1 M 10/40

F I

H O 1 M 4/60

H O 1 M 4/02

H O 1 M 10/40

テーマコード (参考)

5 H O 2 9

5 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2004-334093 (P2004-334093)
 (22) 出願日 平成16年11月18日 (2004.11.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-412785 (P2003-412785)
 (32) 優先日 平成15年12月11日 (2003.12.11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (71) 出願人 397009118
 株式会社センサ
 石川県能美市旭台2丁目5番1
 (74) 代理人 100077805
 弁理士 佐藤 辰彦
 (74) 代理人 100077665
 弁理士 千葉 剛宏
 (72) 発明者 中谷 勝則
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料用高分子化合物、それを用いる電極及び非水溶液系電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温で作動し、大容量が得られる電極材料用高分子化合物、それを用いる電極、該電極を正極とする非水溶液系電池を提供する。

【解決手段】 繰り返し単位の単一の側鎖に少なくとも1個のS-S結合を分子内で形成し得る構成を備える。前記S-S結合は、4～6員環の複素環の一部を形成する。電極は、前記繰り返し単位の単一の側鎖に少なくとも1個のS-S結合を分子内で形成し得る構成を備える高分子化合物を電極材料として含有する。非水溶液系電池は、正極と電解質と負極とを備え、該正極は繰り返し単位の単一の側鎖に少なくとも1個のS-S結合を形成し得る構成を備える高分子化合物を電極材料として含有する電極からなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繰り返し単位の単一の側鎖に少なくとも 1 個の S—S 結合を分子内で形成し得る構成を備えることを特徴とする電極材料用高分子化合物。

【請求項 2】

前記 S—S 結合は、複素環の一部を形成することを特徴とする請求項 1 記載の電極材料用高分子化合物。

【請求項 3】

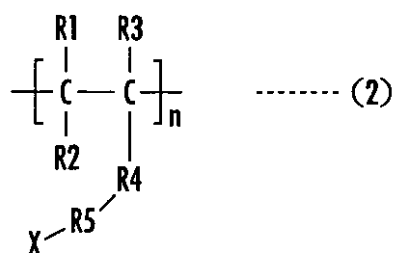
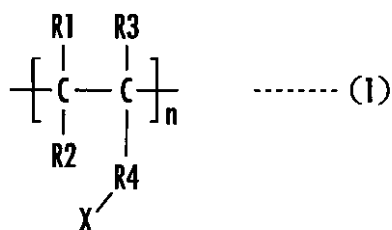
前記複素環は、4～6 員環であることを特徴とする請求項 2 記載の電極材料用高分子化合物。

10

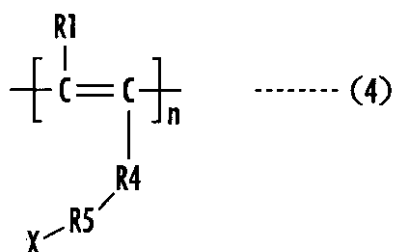
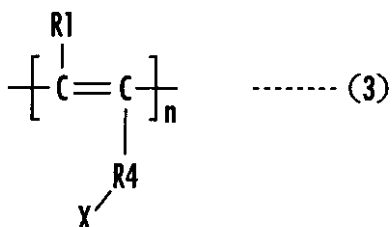
【請求項 4】

次式 (1)～(4) で表されるいずれか 1 つの構成を備えることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載の電極材料用高分子化合物。

【化 1】



20



30

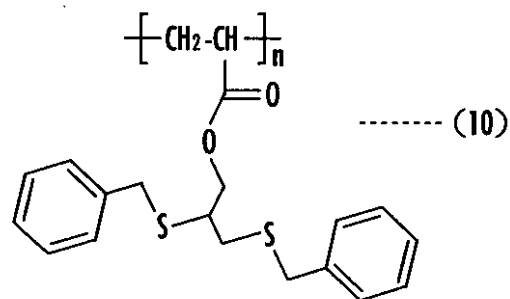
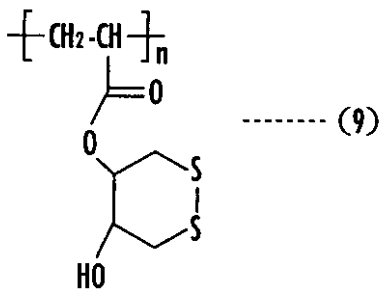
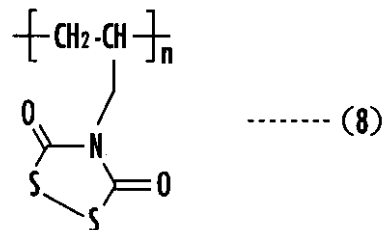
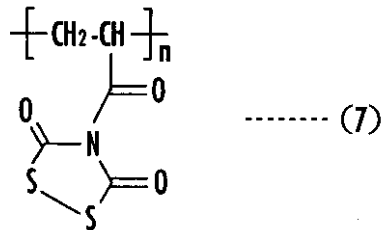
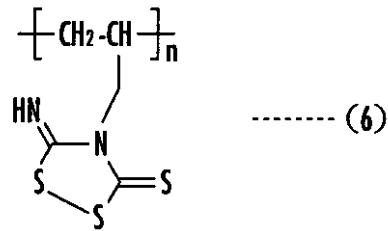
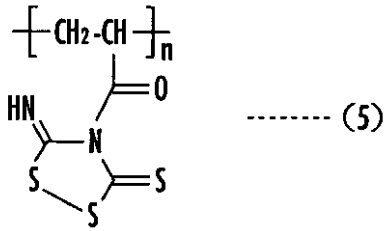
(式中、R1, R2, R3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～3 の低級アルキル基、アミノ基、水酸基、スルホン基から選択されるいずれかの 1 価の基であり、R4 は—CO—または—CH₂—であり、R5 は—O—または—O—CH₂—であり、X は S—S 結合を含む複素環である。)

【請求項 5】

次式 (5)～(10) で表されるいずれか 1 つの構成を備えることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の電極材料用高分子化合物。

40

【化 2】



【請求項 6】

繰り返し単位の単一の側鎖に少なくとも 1 個の S-S 結合を形成し得る構成を備える高分子化合物を電極材料として含有することを特徴とする電極。

【請求項 7】

正極と電解質と負極とを備え、該正極は繰り返し単位の単一の側鎖に少なくとも 1 個の S-S 結合を形成し得る構成を備える高分子化合物を電極材料として含有する電極からなることを特徴とする非水溶液系電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極材料用高分子化合物、それを用いる電極及び非水溶液系電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、高エネルギー密度を備える電池の要求が高まっている。このような電池の 1 つとして、単電池の電圧が高いリチウム電池を挙げることができる。前記リチウム電池によれば、非水溶液系電解液を用いることにより 3 V 以上の高電圧を得ることができるが、正負極それぞれの電極材料の重量当たりの容量としては、例えば正極に用いるリチウム酸コバルトの場合の 140～150 mA h/g のように必ずしも十分とは言えない。

【0003】

10

20

30

40

50

そこで、正負極それぞれについて、重量当たりの容量を大きくすることができる電極材料が種々検討されている。このうち、正極については、マンガン、鉄、ニオブ等の金属酸化物が検討されているが、いずれも重量が大きく反応電子数も少ないため、大きな容量を得ることが難しい。

【0004】

また、重量が小さいことから、ポリアニリン等の導電性高分子を正極材料に用いることも検討されているが、ポリアニリンの単位分子量当たりの反応電子数は0.5、重量当たりの容量は145mAh/g前後であり、前記リチウム酸コバルトを大きく上回るものとはならない。

【0005】

一方、高容量で高エネルギー密度が得られる高分子化合物として、有機硫黄高分子化合物を正極材料に用いることが知られている（例えば特許文献1、非特許文献1，2参照）。

【0006】

前記有機硫黄高分子化合物は、主鎖にS-S結合を備え、R-S-S-Rで表される。前記有機硫黄高分子化合物は、還元状態では前記S-S結合が開裂して有機チオレート（R-SH）を形成し、酸化状態では有機チオレートの結合により前記S-S結合が再生されるという可逆的な酸化還元反応を行う。従って、前記有機硫黄高分子化合物は、正極材料として用いた場合、前記酸化還元反応を利用して充放電を行うことができる。

【0007】

しかしながら、前記有機硫黄高分子化合物は、酸化還元電位の差が大きいため反応速度が遅く、電池として作動させるためには100℃以上の高温にしなければならないという不都合がある。また、前記有機硫黄高分子化合物は、還元されて有機チオレートとなったときには、分子量が小さくなるため電解液に溶解して電極外に拡散してしまい、容量の劣化を招きやすいという不都合もある。

【特許文献1】米国特許第4833048号明細書

【特許文献2】米国特許第5852168号明細書

【非特許文献1】J.Electrochem.Soc.,vol136,p.661~664(1989)

【非特許文献2】J.Electrochem.Soc.,vol136,p.2570~2575(1989)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、かかる不都合を解消して、低温で作動することができて、しかも大容量を得ることができる電極材料用高分子化合物を提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明の目的は、前記電極材料用高分子化合物を用いる電極と、該電極を正極とする非水溶液系電池とを提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

かかる目的を達成するために、本発明の電極材料用高分子化合物は、繰り返し単位の単一の側鎖に少なくとも1個のS-S結合を分子内で形成し得る構成を備えることを特徴とする。

【0011】

前記高分子化合物によれば、室温程度の低温で、S-S結合の開裂と、再形成とによる酸化還元反応を行うことができ、重量当たり大きな容量を得ることができる。また、前記高分子化合物によれば、前記S-S結合は繰り返し単位の側鎖に備えられ、分子内で結合を形成するので、還元により該S-S結合が開裂しても低分子量化することがなく、電極外への拡散による容量の劣化を防止することができる。

【0012】

本発明の高分子化合物において、前記S-S結合は、例えば4～6員環の複素環の一部

10

20

30

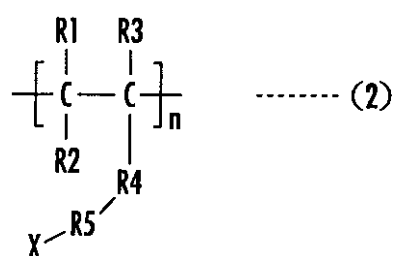
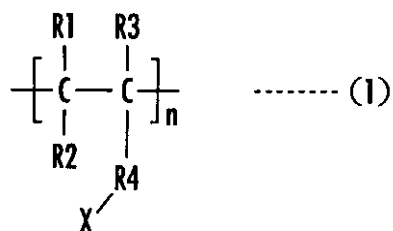
40

50

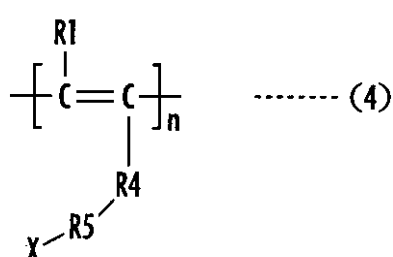
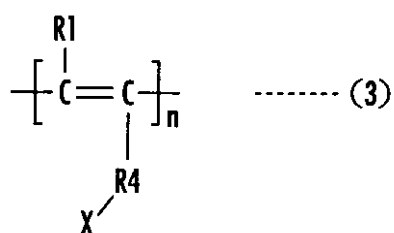
を形成するものであり、例えば、次式(1)～(4)で表されるいずれか1つの構成を備えるものを挙げることができる。前記S-S結合は、もともと分子内に形成されていてもよく、前記電極材料用高分子化合物を電極として用いたときの初期の充放電または電気化学的酸化還元によって結合を形成するものであってもよい。

【0013】

【化1】



10



20

(式中、R1, R2, R3は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～3の低級アルキル基、アミノ基、水酸基、スルホン基から選択されるいずれかの1価の基であり、R4は-CO-または-CH₂-であり、R5は-O-または-O-CH₂-であり、XはS-S結合を含む複素環である。)

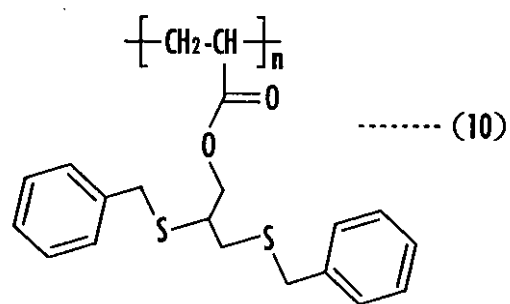
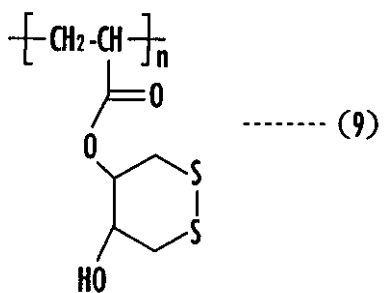
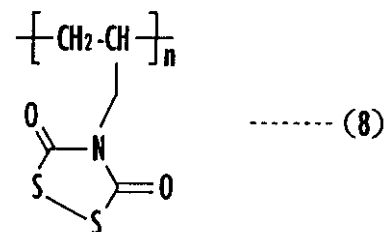
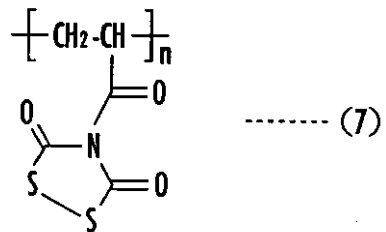
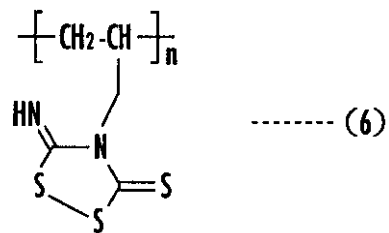
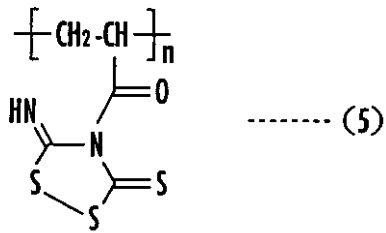
30

【0014】

このような高分子化合物として、具体的には、次式(5)～(10)で表されるいずれか1つの構成を備えるものを挙げることができる。

【0015】

【化 2】



【0016】

前記式(10)の高分子化合物は、次式(I)で示す電気化学的酸化により、分子内で前記S-S結合を形成することができる。

【0017】

【化 3】



【0018】

また、本発明の電極は前記電極材料用高分子化合物を電極材料として含有することを特徴とするものであり、本発明の非水溶液系電池は正極と電解質と負極とを備え、該正極が該電極材料用高分子化合物を電極材料として含有する電極からなることを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1乃至図3は、第1乃至第3の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフである。また、図4は第3及び第4の実施形態の電極材料用高分子化合物の原料となる化合物の赤外線吸収スペクトルを示す図、図5は第4の実施形態の電極材料用高分子化合物の赤外線吸収スペクトルを示す図であり、図6は第4の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフである。さらに、図7、図8は第5、第6の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフである。

10

【0020】

次に、本発明の第1の実施形態について説明する。

【0021】

本実施形態では、まず、キサンタンヒドリド（東京化成工業株式会社製）14.2gに、33%水酸化ナトリウム水溶液60ml、クロロホルム95mlを添加し、氷冷攪拌下、さらに塩化アクリロイル9.5gをクロロホルム40mlに溶解した溶液を10分間かけて滴下した。4時間攪拌した後、クロロホルムで抽出し、有機層を10%塩酸で洗浄し、次いで飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。

【0022】

次に、硫酸ナトリウムで溶媒を乾燥した後、減圧留去し、得られた固体を石油エーテルで洗浄することにより、アクリルアミド化合物18.5gが得られた。前記反応を次式（II）に示す。尚、前記アクリルアミド化合物を次式（II）にAで示す。

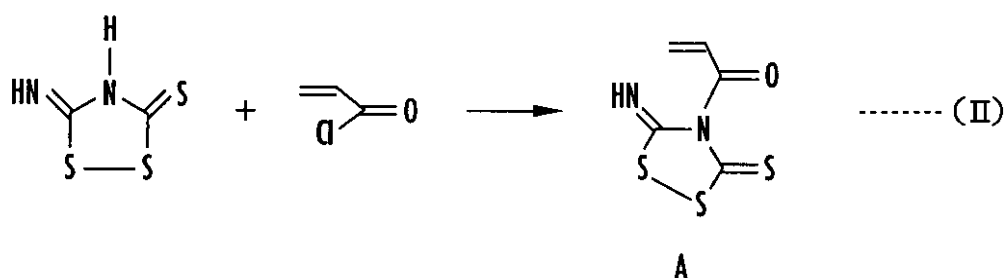
20

【0023】

前記反応を2回行うことにより、合計約37gのアクリルアミド化合物Aを調製した。

【0024】

【化4】



30

【0025】

次に、窒素導入チューブ、攪拌装置、還流装置、滴下ビュレットを取り付けた500mlフラスコに、前記アクリルアミド化合物A36gをトルエン61mlに溶解した溶液を取り、 $120 \pm 1.5^\circ\text{C}$ の温度に設定して、攪拌下、重合開始剤として過酸化ベンゾイルの4%トルエン溶液9mlを添加した。このとき、反応溶液に窒素の気泡を通過させた。次に、約15分毎に、過酸化ベンゾイルの4%トルエン溶液を9mlずつ11回、合計99ml添加した。前記重合開始剤添加後、30分間、前記温度で加熱攪拌した。反応終了後、得られたポリマーを濾別し、トルエン還流下、塩化メチレン30mlを添加し、再沈殿により精製した。

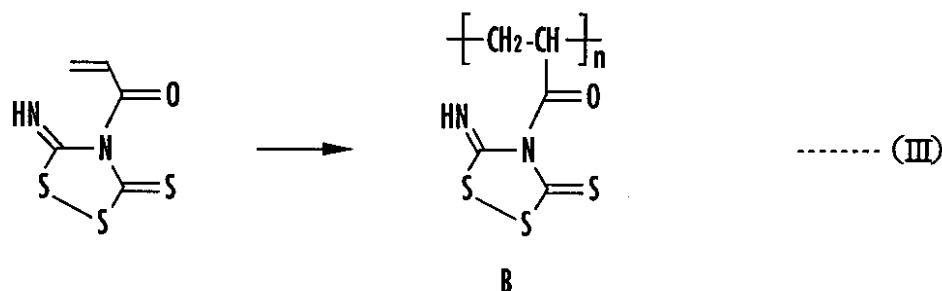
40

【0026】

前記精製操作を3回行い、精製したポリマーを塩化メチレンから濾別した後、加熱と減圧冷却とを繰り返し行って乾燥し、アクリルアミドポリマー約27gを得た。前記反応を次式（III）に示す。尚、前記アクリルアミドポリマーを次式（III）にBで示す。

【0027】

【化 5】



10

【0028】

アクリルアミドポリマーBは、単一の側鎖の末端に窒素と硫黄とを含む5員環を備え、該5員環の一部はS-S結合により形成されている。また、前記5員環は、環を形成する窒素原子を含むアミド結合を介して主鎖に接続されている。前記S-S結合は、還元により開裂され、酸化により再形成される。

【0029】

次に、前記アクリルアミドポリマーBを粉砕し、分級して、粒子径10～30μmの粉末約22gを得た。次に、前記粉末の一部を用いて導電性を確認したところ、前記アクリルアミドポリマーBは導電性を備えておらず、電氣的に絶縁物質であることが判明した。

20

【0030】

次に、前記粉末16.0gに導電助剤としてのアセチレンブラック2.0g、バインダーとしてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)2.0gを添加し、小型Vミキサー中で十分に攪拌した。次いで、前記粉末、アセチレンブラック、PTFEの混合物を自動乳鉢で練り上げたものを用いて、厚さ約0.8mmのシート状体を形成した。次に、前記シート状体から直径14mmの円板を打ち抜き、直径14mmの純チタン製ネットと重ね合わせ、油圧プレスで加圧することにより一体化して正極を形成した。前記純チタン製ネットの重量を差し引いた前記正極の重量は、52mgであった。前記正極は、80℃で16時間真空乾燥した後、アルゴンガスを循環させた露点-80℃以下のグローブボックス内に保管した。

30

【0031】

次に、市販のコイン型セル(CR2030)の部品と、前記正極とを用いて、電池を作成した。純度99.99%、厚さ0.2mm、直径15.3mmのリチウム箔からなる円板を負極とし、厚さ30μm、直径20mmのポリオレフィン系樹脂からなる円板を60℃で24時間真空乾燥した後、前記グローブボックス内に保管したものをセパレータとした。また、電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1(容積比)で混合した溶媒にLiClO₄を溶解した濃度1モル/lの溶液を用い、該LiClO₄溶液600μlを前記セパレータ上に注液して、非水溶液系電池を組み立てた。

【0032】

次に、前記非水溶液系電池を24時間放置した後、25±2℃の雰囲気温度中で充放電を繰り返し、該電池の性能を評価した。充放電前の開回路電圧は3.3Vであった。

40

【0033】

1回目の放電は、0.5mAの定電流で終止電圧2.0V、放電容量は9.4mAhであった。次の充電は、0.5mAの定電流で終止電圧4.2Vまで行い、その後4.2Vの定電圧で充電電流が0.05mAになるまで行なった。充電容量は11.8mAhであった。

【0034】

2回目の放電は、1回目の放電と同条件で行い、放電容量は10.5mAh、平均放電電圧は2.75Vであった。結果を図1に示す。

【0035】

50

また、前記非水溶液系電池では、20サイクル目の放電容量が9.9 mAhであり、初期の放電容量に対して大きな容量低下は見られなかった。

【0036】

この結果から計算したところ、本実施形態の電極材料によれば、初期には約250 mAh/g以上の容量を備えていることが明らかである。

【0037】

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。

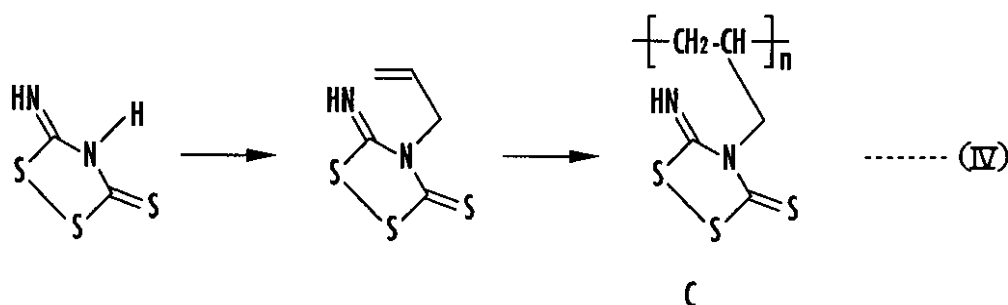
【0038】

本実施形態では、まず、キサンタンヒドリド4.5 g、臭化アリル4.0 g、炭酸カリウム5.1 gをアセトン65 mlに懸濁させた液を室温で4時間攪拌した後、濾過した。次に、濾液を濃縮して得られた残渣をカラムで精製して、N-アリルキサンタンハイドライドを6.7 g得た。次に、前記N-アリルキサンタンハイドライドをクロロホルム4.2 mlに溶解し、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを47 mg加えた。次に、得られた溶液を60℃で3日間攪拌した後、アセトン65 mlを加えたところ、粉末状物質が沈殿した。前記粉末状物質を回収し、エタノールで数回洗浄し、減圧乾燥してアクリルポリマー3.5 gを得た。前記反応を次式(IV)に示す。尚、前記アクリルポリマーを次式(C)にCで示す。

10

【0039】

【化6】



20

【0040】

次に、前記アクリルポリマーCを粉碎し、分級して、粒子径10~30 μmの粉末1.9 gを得た。次に、前記粉末の一部を用いて導電性を確認したところ、前記アクリルポリマーCは導電性を備えておらず、電気的に絶縁物質であることが判明した。

30

【0041】

次に、前記粉末1.6 gに導電助剤としてのアセチレンブラック0.2 g、バインダーとしてのPTFE0.2 gを添加し、小型Vミキサー中で十分に攪拌した。次いで、前記粉末、アセチレンブラック、PTFEの混合物を自動乳鉢で練り上げたものを用いて、厚さ約0.6 mmのシート状体を形成した。次に、前記シート状体から直径14 mmの円板を打ち抜き、直径14 mmの純チタン製ネットと重ね合わせ、油圧プレスで加圧することにより一体化して正極を形成した。前記純チタン製ネットの重量を差し引いた前記正極の重量は、41 mgであった。前記正極は、80℃で16時間真空乾燥した後、アルゴンガスを循環させた露点-80℃以下のグローブボックス内に保管した。

40

【0042】

次に、前記正極を用いた以外は、前記第1の実施形態と全く同一にして非水溶液系電池を組み立て、該電池の性能を評価した。充放電前の開回路電圧は3.5 Vであった。

【0043】

1回目の放電は、0.5 mAの定電流で終止電圧2.0 V、放電容量は8.8 mAhであった。次の充電は、0.5 mAの定電流で終止電圧4.2 Vまで行い、その後4.2 Vの定電圧で充電電流が0.05 mAになるまで行った。充電容量は10.1 mAhであった。

50

【0044】

2回目の放電は、1回目の放電と同条件で行い、放電容量は9.2 mAh、平均放電電圧は2.75 Vであった。結果を図2に示す。

【0045】

また、前記非水溶液系電池では、20サイクル目の放電容量が8.9 mAhであり、初期の放電容量に対して大きな容量低下は見られなかった。

【0046】

この結果から計算したところ、本実施形態の電極材料によれば、初期には約280 mAh/g以上の容量を備えていることが明らかである。

【0047】

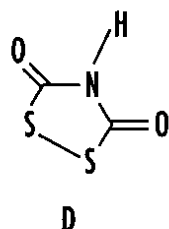
次に、本発明の第3の実施形態について説明する。

【0048】

本実施形態では、まず、公知の方法（特許文献2参照）に従って、次式Dで表される1, 2, 4-ジチアゾリジン-3, 5-ジオンを合成し、約25 gの試料を得た。得られた試料について、元素分析、NMR分析、IR分析を実施したところ、非常に純度の高い物質であり、式Dの構造の確からしさが明らかになった。1, 2, 4-ジチアゾリジン-3, 5-ジオンの赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

【0049】

【化7】



【0050】

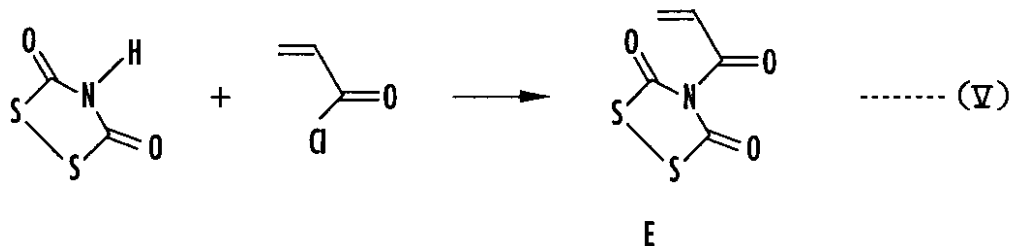
次に、前記1, 2, 4-ジチアゾリジン-3, 5-ジオン12 gに、33%水酸化ナトリウム溶液60 ml、クロロホルム95 mlを添加し、氷冷攪拌下、さらに、塩化アクリロイル11 gをクロロホルム45 mlに溶解した溶液を10分間かけて滴下した。その後、4時間攪拌した後、クロロホルムで抽出した。次に、有機層を、まず10%塩酸で洗浄し、次いで飽和炭酸水素ナトリウム溶液で洗浄した。

【0051】

次に、得られた溶液に対し、硫酸ナトリウムで溶媒を乾燥した後、溶媒を減圧留去し、得られた固体を石油エーテルで洗浄してアクリルアミド化合物17.4 gを得た。前記反応を次式(V)に示す。尚、前記アクリルアミド化合物を次式(V)にEで示す。

【0052】

【化8】



【0053】

次に、窒素導入チューブ、攪拌装置、還流装置、滴下ビュレットを取り付けた500 ml フラスコに、前記アクリルアミド化合物E 3.4 gをトルエン65 mlに溶解した溶液を取った。そして、 $120 \pm 1.5^\circ\text{C}$ の温度に設定して、攪拌下、前記溶液に窒素の気泡を通過させながら、重合開始剤として過酸化ベンゾイルの4%トルエン溶液10 mlを添加した。次いで、約15分毎に、過酸化ベンゾイルの4%トルエン溶液を10 mlずつ11回、合計110 ml添加した。前記重合開始剤添加後、30分間、前記温度で加熱攪拌した。反応終了後、得られたポリマーを濾別し、トルエン還流下、塩化メチレン41 mlを添加し、再沈殿させることにより精製した。

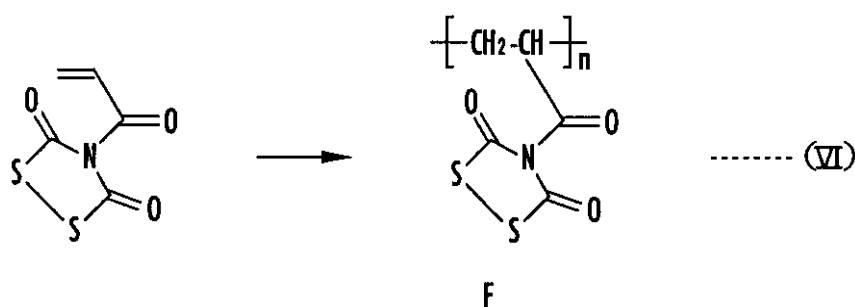
【0054】

前記精製操作を3回行って、精製したポリマーを塩化メチレンから濾別した後、加熱と減圧冷却とを繰り返し行って乾燥し、アクリルアミドポリマー3.2 gを得た。前記反応を次式(VI)に示す。尚、前記アクリルアミドポリマーを次式(VI)にFで示す。

10

【0055】

【化9】



20

【0056】

次に、前記アクリルアミドポリマーFを粉碎し、分級して、粒子径10~30 μmの粉末0.3 gを得た。次に、前記粉末の一部を用いて導電性を確認したところ、前記アクリルアミドポリマーFは導電性を備えておらず、電気的に絶縁物質であることが判明した。

【0057】

次に、前記粉末0.2 gに導電助剤としてのアセチレンブラック0.025 g、バインダーとしてのPTFE 0.025 gを添加し、小型Vミキサー中で十分に攪拌した。次いで、前記粉末、アセチレンブラック、PTFEの混合物を自動乳鉢で練り上げたものを用いて、厚さ約0.6 mmのシート状体を形成した。次に、前記シート状体から直径14 mmの円板を打ち抜き、直径14 mmの純チタン製ネットと重ね合わせ、油圧プレスで加圧することにより一体化して正極を形成した。前記純チタン製ネットの重量を差し引いた前記正極の重量は、39 mgであった。前記正極は、 80°C で16時間真空乾燥した後、アルゴンガスを循環させた露点 -80°C 以下のグローブボックス内に保管した。

30

【0058】

次に、前記正極を用いた以外は、前記第1の実施形態と全く同一にして非水溶液系電池を組み立て、該電池の性能を評価した。充放電前の開回路電圧は4.01 Vであった。

40

【0059】

1回目の放電は、0.5 mAの定電流で終止電圧2.0 V、放電容量は8.6 mAhであった。次の充電は、0.5 mAの定電流で終止電圧4.2 Vまで行い、その後4.2 Vの定電圧で充電電流が0.05 mAになるまで行なった。充電容量は9.6 mAhであった。

【0060】

2回目の放電は、1回目の放電と同条件で行い、放電容量は8.8 mAh、平均放電電圧は2.69 Vであった。結果を図3に示す。

【0061】

また、前記非水溶液系電池では、20サイクル目の放電容量が8.4 mAhであり、初

50

期の放電容量に対して大きな容量低下は見られなかった。

【0062】

この結果から計算したところ、本実施形態の電極材料によれば、初期には約 280 mAh/g 以上の容量を備えていることが明らかである。

【0063】

次に、本発明の第4の実施形態について説明する。

【0064】

本実施形態では、まず、公知の方法（特許文献2参照）に従って、前記式（11）で表される 1, 2, 4-ジチアゾリジン-3, 5-ジオンを合成した。得られた試料について、元素分析、NMR分析、IR分析を実施したところ、非常に純度の高い物質であり、式Dの構造の確からしさが明らかになった。1, 2, 4-ジチアゾリジン-3, 5-ジオンの赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

10

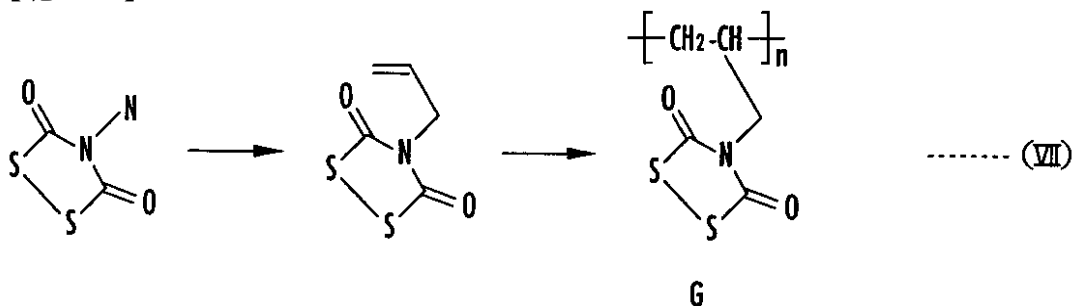
【0065】

次に、前記 1, 2, 4-ジチアゾリジン-3, 5-ジオン 4.0 g、臭化アリル 4.0 g、炭酸カリウム 5.8 g をアセトン 65 ml に懸濁させた液を室温で6時間攪拌した後、濾過した。次に、濾液を濃縮して得られた残渣をカラムで精製して、N-アリル-1, 2, 4-ジチアゾリジン-3, 5-ジオンを 5.8 g 得た。次に、前記 N-アリル-1, 2, 4-ジチアゾリジン-3, 5-ジオンをクロロホルム 4.5 ml に溶解し、さらに 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを 50 mg 加えた。次に、得られた溶液を 60℃で4日間攪拌した後、アセトン 100 ml を加えたところ、粉末状物質が沈殿した。前記粉末状物質を回収し、エタノールで数回洗浄し、減圧乾燥してアリルポリマー 2.8 g を得た。前記反応を次式（VII）に示す。尚、前記アリルポリマーを次式（VII）にGで示す。また、前記アリルポリマーGの赤外線吸収スペクトルを図5に示す。

20

【0066】

【化10】



30

【0067】

次に、前記アリルポリマーGを粉砕し、分級して、粒子径 10～30 μm の粉末 2.1 g を得た。次に、前記粉末の一部を用いて導電性を確認したところ、前記アリルポリマーGは導電性を備えておらず、電氣的に絶縁物質であることが判明した。

【0068】

次に、前記粉末 2.0 g に導電助剤としてのアセチレンブラック 0.25 g、バインダーとしての PTFE 0.25 g を添加し、小型Vミキサー中で十分に攪拌した。次いで、前記粉末、アセチレンブラック、PTFEの混合物を自動乳鉢で練り上げたものを用いて、厚さ約 0.6 mm のシート状体を形成した。次に、前記シート状体から直径 14 mm の円板を打ち抜き、直径 14 mm の純チタン製ネットと重ね合わせ、油圧プレスで加圧することにより一体化して正極を形成した。前記純チタン製ネットの重量を差し引いた前記正極の重量は、37 mg であった。前記正極は、80℃で16時間真空乾燥した後、アルゴンガスを循環させた露点 -80℃以下のグローブボックス内に保管した。

40

【0069】

次に、前記正極を用いた以外は、前記第1の実施形態と全く同一にして非水溶液系電池を組み立て、該電池の性能を評価した。充放電前の開回路電圧は 3.98 V であった。

50

【0070】

1回目の放電は、0.5 mAの定電流で終止電圧2.0 V、放電容量は8.8 mAhであった。次の充電は、0.5 mAの定電流で終止電圧4.2 Vまで行い、その後4.2 Vの定電圧で充電電流が0.05 mAになるまで行なった。充電容量は9.5 mAhであった。

【0071】

2回目の放電は、1回目の放電と同条件で行い、放電容量は9.0 mAh、平均放電電圧は2.66 Vであった。結果を図6に示す。

【0072】

また、前記非水溶液系電池では、20サイクル目の放電容量が8.7 mAhであり、初期の放電容量に対して大きな容量低下は見られなかった。

【0073】

この結果から計算したところ、本実施形態の電極材料によれば、初期には約300 mAh/g以上の容量を備えていることが明らかである。

【0074】

次に、本発明の第5の実施形態について説明する。

【0075】

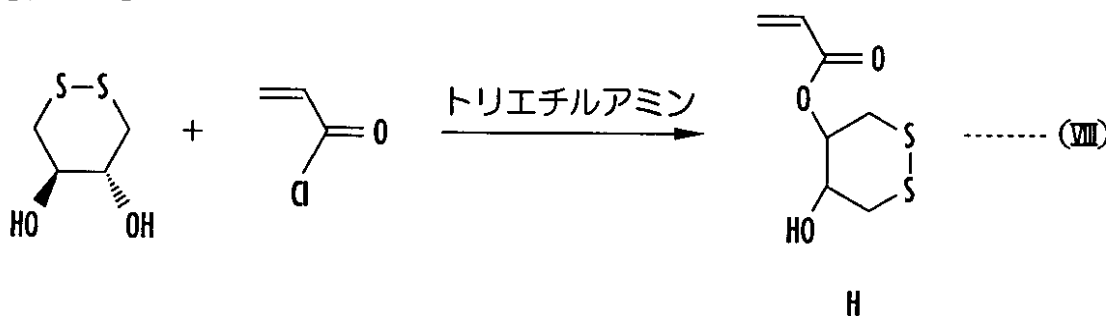
本実施形態では、まず、ジクロロメタン50 mlに、トランス-1,2-ジチアン-4,5-ジオール7.6 gと、トリエチルアミン5 gとを添加した溶液を室温で30分間攪拌した後、氷冷下で0℃に冷却した。次に、前記溶液に塩化アクリロイル4.5 gをクロロホルム40 mlに溶解した溶液を30分間かけて滴下した。前記溶液を1時間攪拌した後、得られた反応溶液を水100 mlに注ぎ、さらに攪拌した。

【0076】

次に、前記反応溶液の有機層を抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧乾燥し、アクリル酸エステル化合物5.6 gを得た。前記反応を次式(VIII)に示す。尚、前記アクリル酸エステル化合物を次式(VIII)にHで示す

【0077】

【化11】



30

【0078】

次に、窒素導入チューブ、攪拌装置、還流装置、滴下ビュレットを取り付けた500 mlフラスコに、前記アクリル酸エステル化合物H 5.0 gをトルエン30 mlに溶解した溶液を取った。そして、120±1.5℃の温度に設定して、攪拌下、前記溶液に窒素の気泡を通過させながら、重合開始剤として過酸化ベンゾイルの4%トルエン溶液5 mlを添加した。次に、約15分毎に、過酸化ベンゾイルの4%トルエン溶液を5 mlずつ10回、合計50 ml添加した。前記重合開始剤添加後、30分間、前記温度で加熱攪拌した。反応終了後、得られたポリマーを濾別し、トルエン還流下、塩化メチレン20 mlを添加し、再沈殿させることにより精製した。

【0079】

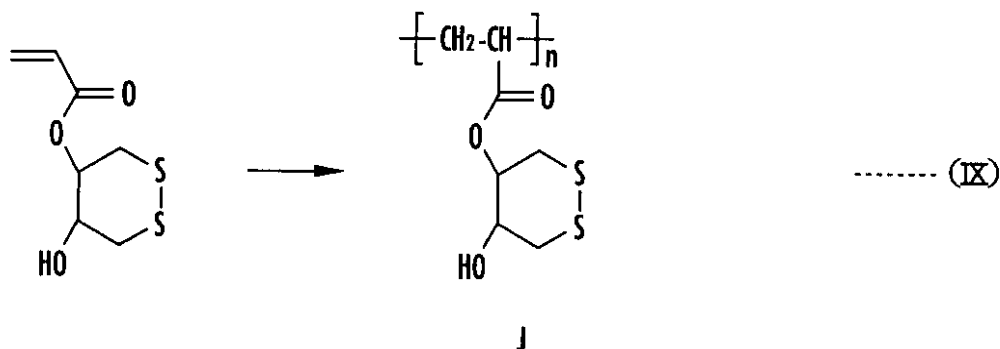
前記精製操作を3回行い、精製したポリマーを塩化メチレンから濾別した後、加熱と減圧冷却とを繰り返し行って乾燥し、ポリアクリル酸エステル誘導体3.0 gを得た。前記

50

反応を次式 (IX) に示す。尚、前記ポリアクリル酸エステル誘導体を次式 (IX) に J で示す。

【0080】

【化12】



10

【0081】

ポリアクリル酸エステル誘導体 J は、単一の側鎖の末端に硫黄を含む 6 員環を備え、該 6 員環は、エステル結合を介して主鎖に接続されている。前記 S-S 結合は、還元により開裂され、酸化により再形成される。

【0082】

次に、前記ポリアクリル酸エステル誘導体 J を粉砕し、分級して、粒子径 10～30 μm の粉末約 2.8 g を得た。次に、前記粉末の一部を用いて導電性を確認したところ、前記ポリアクリル酸エステル誘導体 J は導電性を備えておらず、電氣的に絶縁物質であることが判明した。

20

【0083】

次に、前記粉末 1.6 g にアセチレンブラック 0.2 g、PTFE 0.2 g を添加し、小型 V ミキサー中で十分に攪拌した。次いで、前記粉末、アセチレンブラック、PTFE の混合物を自動乳鉢で練り上げたものを用いて、厚さ約 0.8 mm のシート状体を形成した。次に、前記シート状体から直径 14 mm の円板を打ち抜き、直径 14 mm の純チタン製ネットと重ね合わせ、油圧プレスで加圧することにより一体化して正極を形成した。前記純チタン製ネットの重量を差し引いた前記正極の重量は、50 mg であった。前記正極は、80℃で16時間真空乾燥した後、アルゴンガスを循環させた露点-80℃のグローブボックス内に保管した。

30

【0084】

次に、前記正極を用いた以外は、前記第 1 の実施形態と全く同一にして非水溶液系電池を組み立て、該電池の性能を評価した。充放電前の開回路電圧は 3.42 V であった。

【0085】

1 回目の放電は、0.5 mA の定電流で終止電圧 2.0 V、放電容量は 9.6 mAh であった。次の充電は、0.5 mA の定電流で終止電圧 4.25 V まで行い、その後 4.25 V の定電圧で充電電流が 0.05 mA になるまで行なった。充電容量は 11.1 mAh であった。

40

【0086】

2 回目の放電は、1 回目の放電と同条件で行い、放電容量は 10.2 mAh、平均放電電圧は 2.77 V であった。結果を図 7 に示す。

【0087】

また、前記非水溶液系電池では、20 サイクル目の放電容量が 9.6 mAh であり、初期の放電容量に対して大きな容量低下は見られなかった。

【0088】

この結果から計算したところ、本実施形態の電極材料によれば、初期には約 250 mAh/g 以上の容量を備えていることが明らかである。

50

【0089】

次に、本発明の第6の実施形態について説明する。

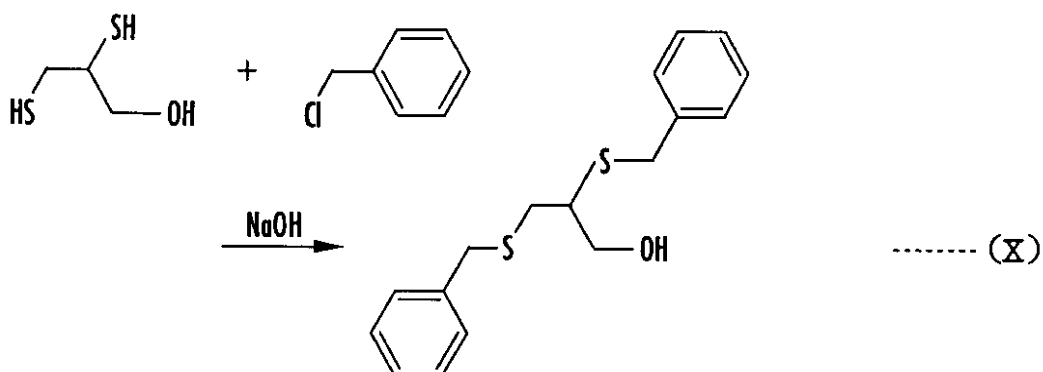
【0090】

本実施形態では、まず、エタノール10mlに、1, 2-ジチオグルセロール（シグマアルドリッチ社製）6.2gと、塩化ベンゾイル12.6gを添加し、2時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、水酸化ナトリウム4gを蒸留水100mlに溶解したアルカリ溶液を添加した。次に、エーテル100mlを添加し、エーテル層を抽出し、反応生成物のエーテル溶液を得た。次に、前記エーテル溶液に無水硫酸マグネシウムを加え、2時間攪拌した後、該エーテル溶液を濾過し、蒸留することにより、1, 2-ジチオグルセロール-S, S'-ベンジルエーテル11.1gを得た。前記反応を次式(X)に示す。

10

【0091】

【化13】



20

【0092】

次に、ジクロロメタン50mlに、前記1, 2-ジチオグルセロール-S, S'-ベンジルエーテル9.1gと、トリエチルアミン3gとを添加した溶液を、室温で30分間攪拌した後、氷冷下で0℃に冷却した。次に、前記溶液に、塩化アクリロイル2.7gをクロロホルム40mlに溶解した溶液を30分間かけて滴下し、1時間攪拌した後、得られた反応溶液を水100mlに注ぎ、さらに攪拌した。

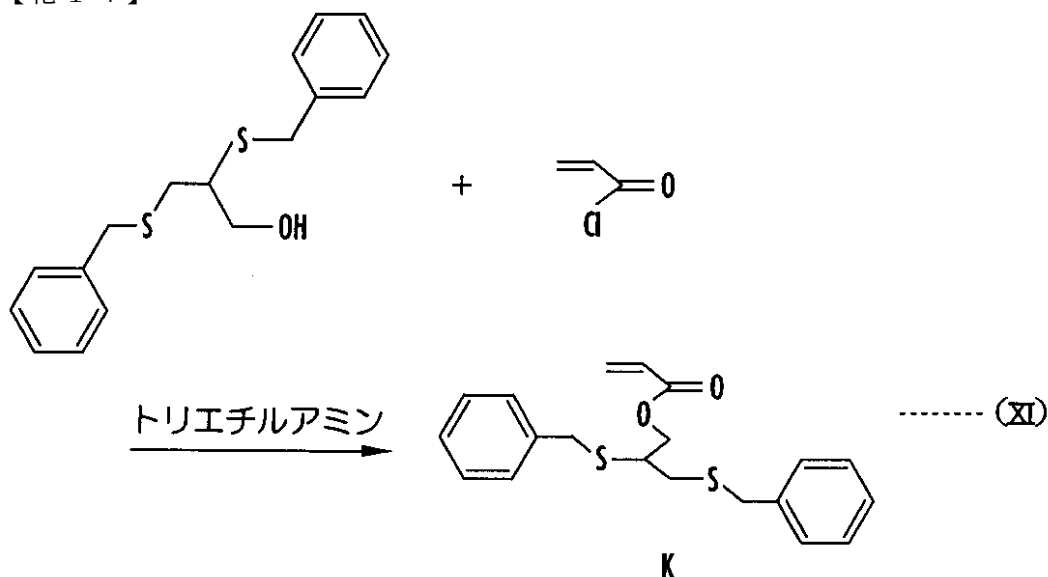
30

【0093】

次に、前記反応溶液の有機層を抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧乾燥し、アクリル酸エステル化合物6.4gを得た。前記反応を次式(XI)に示す。尚、前記アクリル酸エステル化合物を次式(XI)にKで示す

【0094】

【化 1 4】



10

【0095】

次に、窒素導入チューブ、攪拌装置、還流装置、滴下ビュレットを取り付けた500mlフラスコに、前記アクリル酸エステル化合物K 5.0gをトルエン30mlに溶解した溶液を取った。そして、 $120 \pm 1.5^\circ\text{C}$ の温度に設定して、攪拌下、前記溶液に窒素の気泡を通過させながら、重合開始剤として過酸化ベンゾイルの4%トルエン溶液5mlを加えた。次に、約15分毎に、過酸化ベンゾイルの4%トルエン溶液を5mlずつ10回、合計50ml加えた。前記重合開始剤添加後、30分間、前記温度で加熱攪拌した。反応終了後、得られたポリマーを濾別し、トルエン還流下、塩化メチレン30mlを添加し、再沈殿させることにより精製した。

20

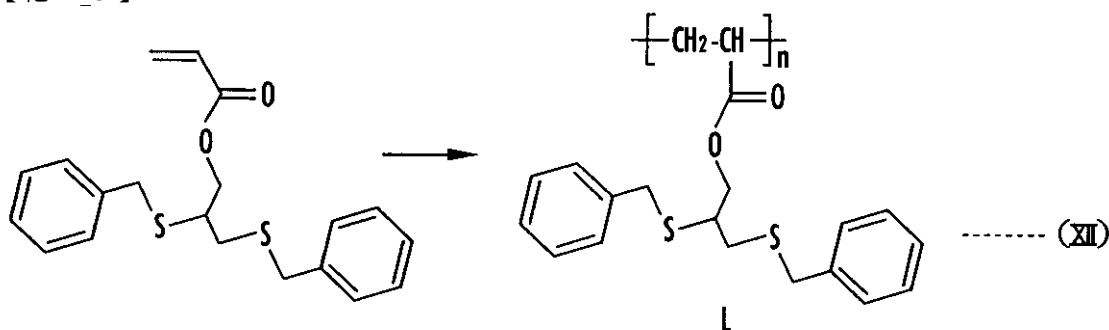
【0096】

前記精製操作を3回行い、精製したポリマーを塩化メチレンから濾別した後、加熱と減圧冷却とを繰り返し行って乾燥し、ポリアクリル酸エステル誘導体2.1gを得た。前記反応を次式(XII)に示す。尚、前記ポリアクリル酸エステル誘導体を次式(XII)にLで示す。

30

【0097】

【化 1_5】



40

【0098】

次に、前記ポリアクリル酸エステル誘導体Lの一部を用いて導電性を確認したところ、該ポリアクリル酸エステル誘導体Lは導電性を備えておらず、電氣的に絶縁物質であることが判明した。

【0099】

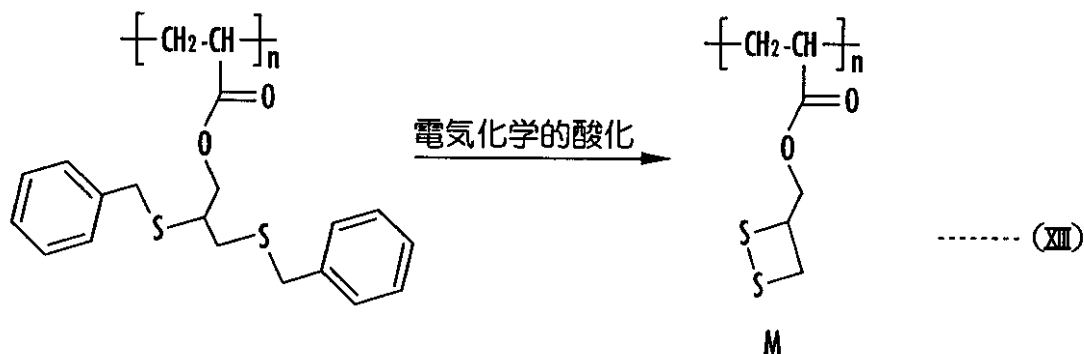
前記ポリアクリル酸エステル誘導体Lは、酸化剤と反応させるか、あるいは電気化学的に酸化反応させることにより、次式(XIII)にMで示すポリアクリル酸エステル誘導

50

体を得ることができる。

【0100】

【化16】



10

【0101】

ポリアクリル酸エステル誘導体Mは、単一の側鎖の末端に硫黄を含む4員環を備え、該4員環は、エステル結合を介して主鎖に接続されている。前記S-S結合は、還元により開裂され、酸化により再形成される。

【0102】

次に、前記ポリアクリル酸エステル誘導体L 1.4 gにアセチレンブラック0.4 g、PTFE 0.2 gを添加し、小型Vミキサー中で十分に攪拌した。次いで、前記ポリアクリル酸エステル誘導体L、アセチレンブラック、PTFEの混合物を自動乳鉢で練り上げたものを用い、厚さ約0.8 mmのシート状体を形成した。次に、前記シート状体から直径14 mmの円板を打ち抜き、直径14 mmの純チタン製ネットと重ね合わせ、油圧プレスで加圧することにより一体化して電極を形成した。前記純チタン製ネットの重量を差し引いた前記電極の重量は、28 mgであった。前記電極は、80℃で16時間真空乾燥した後、アルゴンガスを循環させた露点-80℃のグローブボックス内に保管した。

20

【0103】

次に、前記電極を作用極とすると共に、純度99.99%、厚さ0.2 mmで20 mm×20 mmのリチウム箔に、20 mm×20 mmの純チタン製ネットを重ね合わせ、油圧プレスで加圧することにより一体化して形成した2つの電極をそれぞれ対極、参照極として、前記作用極、対極、参照極を、ビーカーに収容した電解液中に浸漬した。前記電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1（容積比）で混合した溶媒にLiClO₄を溶解した濃度1 mol/lの溶液100 mlを用いた。そして、前記作用極を0.05 mAで59時間電解酸化した。参照極と作用極との間の電圧は、開始時1.91 V、終了時4.31 Vであった。この結果、前記作用極を構成する前記ポリアクリル酸エステル誘導体Lは、前記電解酸化により電気化学的に酸化され、式(XIII)に示すようにポリアクリル酸エステル誘導体Mになっている。

30

【0104】

次に、前記作用極を正極とした以外は、前記第1の実施形態と全く同一にして非水溶液系電池を組み立て、該電池の性能を評価した。充放電前の開回路電圧は4.07 Vであった。

40

【0105】

1回目の放電は、0.1 mAの定電流で終止電圧2.0 V、放電容量は2.89 mAhであった。次の充電は、0.1 mAの定電流で終止電圧4.2 Vまで行い、その後4.2 Vの定電圧で充電電流が0.01 mAになるまで行った。充電容量は2.97 mAhであった。

【0106】

2回目の放電は、1回目の放電と同条件で行い、放電容量は2.85 mAh、平均放電電圧は2.69 Vであった。結果を図8に示す。

50

【0107】

また、前記非水溶液系電池では、20サイクル目の放電容量が2.77mAhであり、初期の放電容量に対して大きな容量低下は見られなかった。

【0108】

この結果から計算したところ、本実施形態の電極材料によれば、初期には約295mAh/g以上の容量を備えていることが明らかである。

【0109】

尚、前記各実施形態では、各実施形態で得られた電極材料用高分子化合物と共に、導電助剤としてのアセチレンブラック、バインダーとしてのPTFEを用いて前記正極を形成している。しかし、前記導電助剤としては他の炭素材料、金属粉末、導電性高分子等を用いてもよく、前記バインダーとしては電極の作成に通常に用いられるポリマーであればどのようなポリマーを用いてもよい。

10

【0110】

前記炭素材料としては、前記アセチレンブラックの他、ケッチェンブラック、グラファイト、鱗状黒鉛等を挙げることができ、前記金属粉末としては、ニッケル、チタン、銀等の粉末を挙げることができる。また、前記導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等を挙げることができる。

【0111】

一方、前記バインダーに用いられるポリマーとしては、前記PTFEの他、ポリフッ化ビニリデン等を挙げることができる。

20

【0112】

また、前記各実施形態の電極材料用高分子化合物は、主鎖が炭素-炭素単結合のみからなっているが、該電極材料用高分子化合物の主鎖は、炭素-炭素単結合と共に、二重結合またはフェニレン基を備えていてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0113】

【図1】第1の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフ。

【図2】第2の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフ。

30

【図3】第3の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフ。

【図4】第4の実施形態の電極材料用高分子化合物の原料となる化合物の赤外線吸収スペクトルを示す図。

【図5】第4の実施形態の電極材料用高分子化合物の赤外線吸収スペクトルを示す図。

【図6】第4の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフ。

【図7】第5の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフ。

【図8】第6の実施形態の電極材料用高分子化合物からなる電極を正極に用いた非水溶液系電池の充放電時の電池端子電圧の経時変化を示すグラフ。

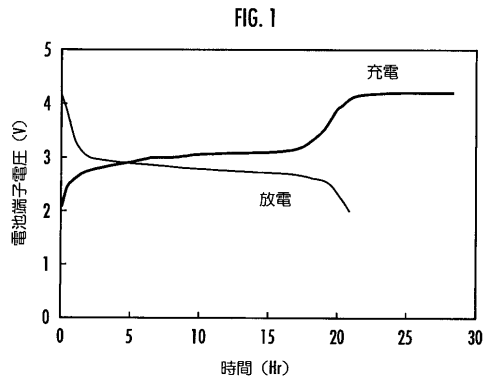
40

【符号の説明】

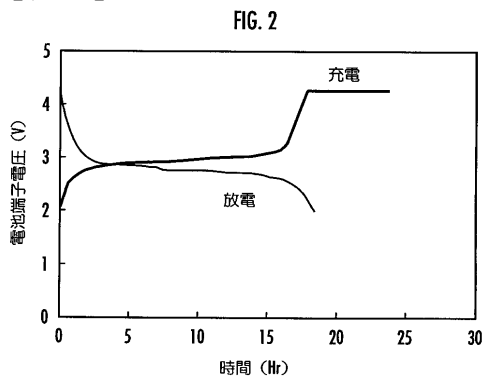
【0114】

符号なし。

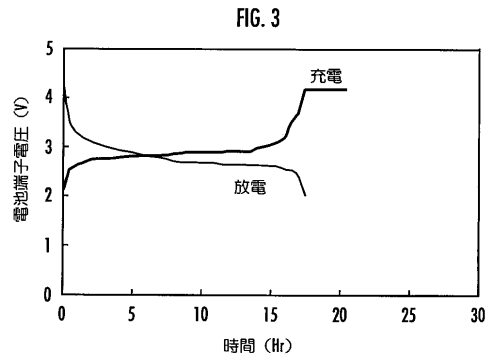
【図 1】



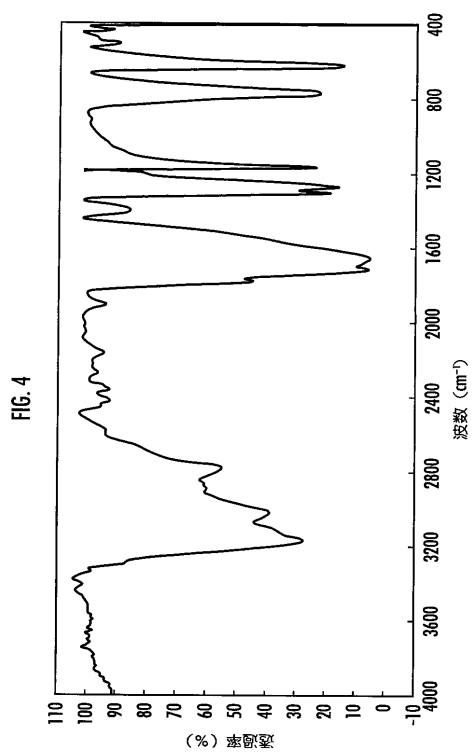
【図 2】



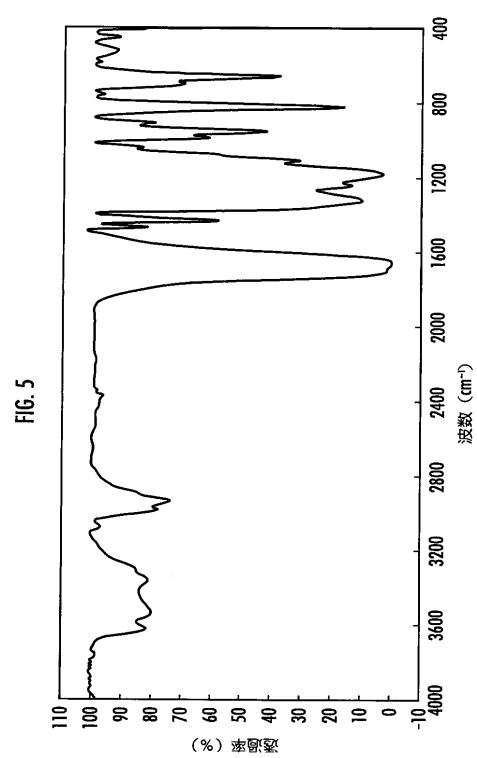
【図 3】



【図 4】

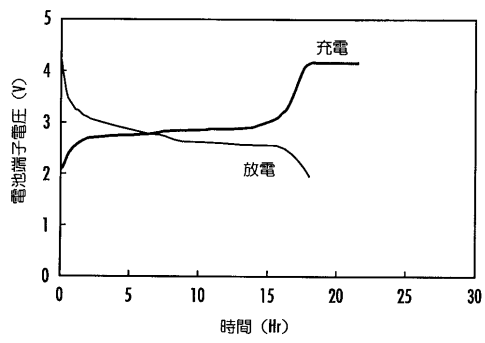


【図 5】



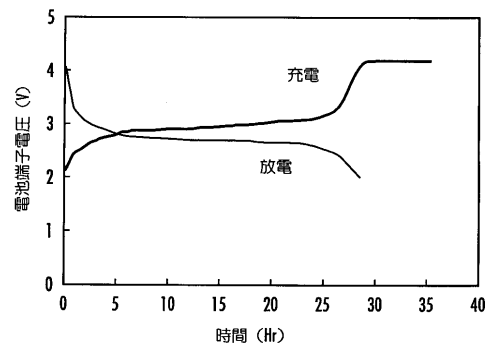
【図 6】

FIG. 6



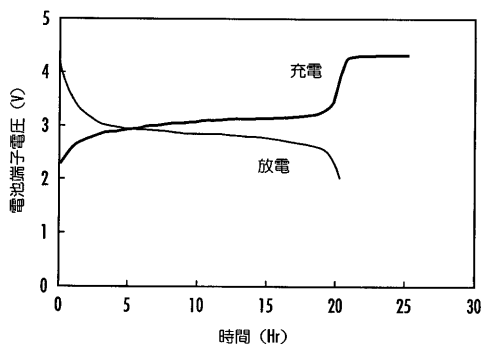
【図 8】

FIG. 8



【図 7】

FIG. 7



フロントページの続き

(72)発明者 目代 英久

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 上町 裕史

石川県金沢市鞍月2丁目3番地 株式会社センサ内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK02 AK03 AK16 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03

EJ01 EJ04 EJ12 HJ02 HJ12

5H050 AA06 AA08 BA17 CA02 CA08 CA20 CA21 CA26 CB12 EA02

EA03 EA09 EA10 EA23 EA24 EA26 HA02 HA12