

(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 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/132173 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000416
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 24 日(24.01.2012)
- (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 2011-072162 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) 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

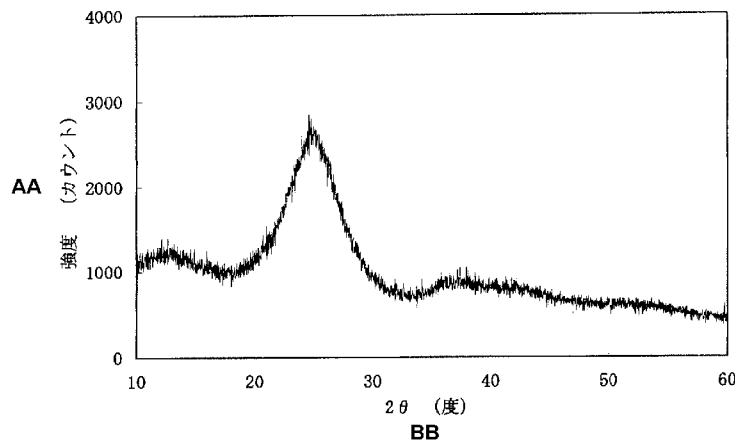
市緑丘一丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 小島敏勝(KOJIMA, Toshikatsu) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 奥山 妥絵(OKUYAMA, Yasue) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 境 哲男(SAKAI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘一丁目 8 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).

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND VEHICLE

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池および車両

[図1]



AA INTENSITY (COUNT)
BB 2θ (DEGREE)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery having further improved cycle properties using a sulfur-based positive electrode active material. The present invention relates to a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte, wherein the positive electrode contains a sulfur-based positive electrode active material that contains carbon (C) and sulfur (S) as a positive electrode active material and the negative electrode contains metal lithium or metal sodium as a negative electrode active material.

(57) 要約: 本発明は、硫黄系正極活物質を用いサイクル特性のさらに向上した非水電解質二次電池を提供することを目的とする。本発明は、正極と、負極と、非水電解質とを備え、該正極は、正極活物質として、炭素(C)および硫黄(S)を含有する硫黄系正極活物質を含み、該負極は、負極活物質として、金属リチウムまたは金属ナトリウムを含む非水電解液二次電池に係るものである。

WO 2012/132173 A1



(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 Ai-
chi (JP).

(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))
- 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池および車両

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池、ナトリウム二次電池等に代表される非水電解質二次電池、および非水電解質二次電池を搭載した車両に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の一種であるリチウム二次電池、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。非水電解質二次電池の一種であるナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池は、リチウムに代えて入手容易なナトリウムを用いるため、安価に提供できる利点がある。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。

[0003] これらの非水電解質二次電池の正極活物質としては、コバルトやニッケル等のレアメタルを含有するものが一般的である。しかし、これらの金属は流通量が少なく高価であるため、近年では、これらのレアメタルにかわる物質を用いた正極活物質が求められている。

[0004] リチウムイオン二次電池の正極活物質として、硫黄を用いる技術が知られている。硫黄を正極活物質として用いることで、リチウムイオン二次電池の充放電容量を大きくできる。しかし、正極活物質として単体硫黄を用いたリチウムイオン二次電池においては、放電時に硫黄とリチウムとの化合物が生成する。この硫黄とリチウムとの化合物は、リチウムイオン二次電池の非水系電解液（例えば、エチレンカーボネートやジメチルカーボネート等）に可溶である。このため、正極活物質として硫黄を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返すと、硫黄の電解液への溶出により次第に劣化し、電

池容量が低下する問題がある。以下、充放電の繰り返しに伴って充放電容量が低下するリチウムイオン二次電池の特性を「サイクル特性」と呼ぶ。この充放電容量低下の小さいリチウムイオン二次電池はサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池であり、この充放電容量低下の大きなリチウムイオン二次電池はサイクル特性に劣るリチウムイオン二次電池である。

[0005] 本発明の発明者等は、鋭意研究の結果、ポリアクリロニトリルと硫黄との混合物を熱処理して得られる正極活物質を発明した（特許文献1参照）。正極活物質として、ポリアクリロニトリル等の炭素材料および硫黄を材料とする硫黄系正極活物質を用いることで、リチウムイオン二次電池の充放電容量は大きくなり、かつ、サイクル特性も向上する。しかしサイクル特性は二次電池にとって非常に重要な特性であるため、さらにサイクル特性が向上した非水電解質二次電池の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：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

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、硫黄系正極活物質を用い、より一層サイクル特性に優れた非水電解質二次電池、およびこの非水電解質二次電池を搭載した車両を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 非水電解質二次電池の一種として、硫黄系正極活物質以外の正極活物質を用い、金属リチウムまたは金属ナトリウムを負極活物質として用いたものが知られている。この種の非水電解質二次電池はサイクル特性に劣る。例えば、正極活物質として LiCoO_2 を用い、負極活物質として金属リチウムを用いた非水電解質二次電池においては、充放電を繰り返すと負極の金属リチウム表面が劣化するために、サイクル特性に劣ると考えられる。このため金属

リチウムは、通常は、リチウムイオン二次電池の性能を評価するための評価用電池（半電池とも呼ぶ）の負極として用いられるに留まっていた。

[0009] 本発明の発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、硫黄系正極活物質を正極活物質として用い、かつ、金属リチウムまたは金属ナトリウムを負極活物質として用いることで、非水電解質二次電池のサイクル特性を大きく向上させ得ることを見出した。

[0010] すなわち、上記課題を解決する本発明の非水電解質二次電池は、

正極と、負極と、非水電解質とを備え、

該正極は、正極活物質として、炭素（C）および硫黄（S）を含有する硫黄系正極活物質を含み、

該負極は、負極活物質として、金属リチウムまたは金属ナトリウムを含むことを特徴とする。

上記課題を解決する本発明の車両は、本発明の非水電解質二次電池を搭載したことを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の非水電解質二次電池はサイクル特性に優れる。その理由は定かではないが、硫黄系正極活物質に由来する皮膜が負極の表面に形成され、この皮膜により金属リチウムや金属ナトリウムの劣化が抑制されるのではないかと考えられる。また、硫黄系正極活物質が硫黄を安定して捕捉することで、硫黄による負極の汚染が抑制され、上記の皮膜が安定化されと考えられる。また、負極活物質を金属リチウムまたは金属ナトリウムで構成することで、初期充放電後の不可逆容量に対抗できる充分な量のリチウムまたはナトリウムを、非水電解質二次電池に含有させることができる。これらの協働により、本発明の非水電解質二次電池は非常に優れたサイクル特性を発揮すると考えられる。また、サイクル特性に優れる本発明の非水電解質二次電池を搭載した本発明の車両は、電力を必要とする各種特性に優れる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]硫黄変性ポリアクリロニトリルをX線回折した結果を表すグラフである

。

[図2]硫黄変性ポリアクリロニトリルをラマンスペクトル分析した結果を表すグラフである。

[図3]実施例の硫黄変性ポリアクリロニトリル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の非水電解質二次電池のサイクル特性を表すグラフである。

[図5]実施例2の非水電解質二次電池のサイクル特性を表すグラフである。

[図6]実施例3の非水電解質二次電池のサイクル特性を表すグラフである。

[図7]比較例の非水電解質二次電池のサイクル特性を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] (硫黄系正極活物質)

本発明の非水電解質二次電池は、硫黄系正極活物質を正極に含有する。硫黄系正極活物質としては、ポリ硫化カーボン、単体硫黄、コーヒー豆や海藻等の植物原料と硫黄を熱処理したもの、またはこれらの複合体等を挙げることともできるが、炭素源化合物として、〔1〕ポリアクリロニトリル、〔2〕ピッチ類、〔3〕ポリイソプレン、および、〔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を用いたものが、特に好ましく用いられる。これらの硫黄系正極活物質は、上記した何れかの炭素源化合物に由来する炭素骨格と、この炭素骨格と結合した硫黄(S)とで構成される。以下、炭素源化合物としてポリアクリロニトリルを用いた硫黄系正極活物質を硫黄変性PANと呼ぶ。炭素源化合物としてピッチ類を用いた硫黄系正極活物質を硫黄変性ピッチと呼ぶ。炭素源化合物としてポリイソプレンを用いた硫黄系正極活物質を硫黄変性ポリイソプレンと呼ぶ。炭素源化合物として3環以上の六員環が縮合してなる多環芳香族炭化水素を用いた硫黄系正極活物質を硫黄変性PAHと呼ぶ。

[0014] 〔1〕硫黄変性PAN

硫黄変性PANは、上記の特許文献1に開示されたものと同様のものである。硫黄変性PAN用の材料としてのポリアクリロニトリル(PAN)は、

粉末状であるのが好ましく、質量平均分子量が $10^4 \sim 3 \times 10^5$ 程度であるのが好ましい。また、PANの粒径は、電子顕微鏡によって観察した際に、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましい。PANの分子量およ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。

[0015] 非水電解質二次電池の正極活物質として硫黄変性PANを用いることで、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、硫黄変性PAN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1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3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変性PAN中に存在していると考えられる。換言すると、硫黄変性PANはPANに由来する炭素骨格を持つ。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。

[0016] 硫黄変性PANに用いられる硫黄は、PANと同様に、粉末状であるのが好ましい。硫黄の粒径については特に限定しないが、篩を用いて分級した際に、篩目開き $40 \mu\text{m}$ の篩を通過せず、かつ、 $150 \mu\text{m}$ の篩を通過する大きさの範囲内にあるものが好ましく、篩目開き $40 \mu\text{m}$ の篩を通過せず、かつ、 $100 \mu\text{m}$ の篩を通過する大きさの範囲内にあるものがより好ましい。

[0017] 硫黄変性PANに用いるPAN粉末と硫黄粉末との配合比については特に限定しないが、質量比で、 $1 : 0.5 \sim 1 : 10$ であるのが好ましく、 $1 : 0.5 \sim 1 : 7$ であるのがより好ましく、 $1 : 2 \sim 1 : 5$ であるのがさらに好ましい。

[0018] 硫黄変性PANは、以下の方法で製造できる。

[0019] P A N粉末と硫黄粉末とを混合した混合原料を加熱する（熱処理工程）。混合原料は、乳鉢やボールミル等の一般的な混合装置で混合すれば良い。混合原料としては、硫黄とP A Nとを単に混合したものをを用いても良いが、例えば、混合原料をペレット状に成形して用いても良い。混合原料は、P A Nおよび硫黄のみで構成しても良いし、正極活物質に配合可能な一般的な材料（導電助剤等）を配合しても良い。これは、後述する他の硫黄系正極活物質に関しても同様である。

[0020] 熱処理工程において混合原料を加熱することで、混合原料に含まれる硫黄とP A Nとが結合する。熱処理工程は、密閉系でおこなっても良いし開放系でおこなっても良いが、硫黄蒸気の散逸を抑制するためには、密閉系で行うのが好ましい。また、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、P A N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。また、非酸化性雰囲気下で熱処理することで、P A Nの閉環反応と同時に、蒸気状態の硫黄がP A Nと反応して、硫黄によって変性されたP A Nが得られると考えられる。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。

[0021] 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、容器内を減圧または不活性ガス雰囲気にして加熱すれば良い。その他、混合原料を硫黄蒸気と反応し難い材料（例えばアルミニウムラミネートフィルム等）で真空包装した状態で加熱しても良い。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。

[0022] 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。上述した好ましい加熱温度は、硫黄とPANとの結合が進行し、かつ、伝導材が変質しないような温度であれば良い。具体的には、加熱温度は、250℃以上500℃以下とすることが好ましく、250℃以上450℃以下とすることがより好ましく、250℃以上400℃以下とすることがさらに好ましい。

[0023] 熱処理工程においては、硫黄を還流するのが好ましい。この場合、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良い。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良い。ここで言う気化とは、硫黄が液体また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良い。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良い。

[0024] 混合原料中の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PANに十分な量の硫黄を取り込むことができる。このため、PAN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PAN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、PANに十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変性PAN

として用いれば良い。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変性PANとして用いれば良い。単体硫黄除去工程の時間は特に限定しないが、1～6時間程度であるのが好ましい。

[0025] 硫黄変性PANは、元素分析の結果、炭素、窒素、および硫黄を含み、更に、少量の酸素および水素を含む場合もある。また、図1に示すように、硫黄変性PANをCuK α 線によりX線回折した結果、回折角(2 θ)20～30°の範囲では、25°付近にピーク位置を有するブロードなピークのみが確認された。参考までに、X線回折は、粉末X線回折装置(MAC Science社製、型番：MO6XCE)により、CuK α 線を用いてX線回折測定を行なった。測定条件は、電圧：40kV、電流：100mA、スキャン速度：4°/分、サンプリング：0.02°、積算回数：1回、測定範囲：回折角(2 θ)10°～60°であった。

[0026] さらに硫黄変性PANを、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質量減は400℃時点で10%以下である。これに対して、硫黄粉末とPAN粉末の混合物を同様の条件で加熱すると120℃付近から質量減少が認められ、200℃以上になると急激に硫黄の消失に基づく大きな質量減が認められる。

[0027] すなわち、硫黄変性PANにおいて、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。

[0028] 硫黄変性PANのラマンスペクトルの一例を図2に示す。図2に示す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、200cm⁻¹～1800cm⁻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。上記したラマンシフトのピークは、PANに対する単体硫黄の比率を変更した場合にも同様の位置に観測される。このためこれらのピークは硫黄変性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±8cm⁻¹の範囲内に存在する。なお、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指す。

[0029] 参考までに、上記したラマンシフトは、日本分光社製 RMP-320（励起波長 $\lambda = 532\text{ nm}$ 、グレーティング： 1800 gr/mm 、分解能： 3 cm^{-1} ）で測定したものである。なお、ラマンスペクトルのピークは、入射光の波長や分解能の違いなどにより、数が変化したり、ピークトップの位置がずれたりすることがある。したがって正極活物質として硫黄変性PANを用いた本発明の正極のラマンスペクトルを測定すると、上記のピークと同じピーク、または、上記のピークとは数やピークトップの位置が僅かに異なるピークが確認される。

[0030] [2] 硫黄変性ピッチ

炭素源化合物としてピッチ類を用いた硫黄系正極活物質は、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。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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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、単一種であっても良いし、複数種であっても良い。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。

[0035] 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（硫黄変性ピッチ）は、上述した硫黄変性PANと同様の方法で製造できる。硫黄変性ピッチを製造する場合、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変性ピッチ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変性ピッチを得ることができる。

[0036] なお、得られた硫黄変性ピッチにおいて、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。

[0037] 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良い。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、350℃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200～350℃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。

[0038] 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)する可能性がある。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。

[0039] 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良い。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良い。ここで言う気化とは、硫黄が液体また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良い。

[0040] 熱処理工程は、硫黄変性PANを製造する場合と同様に、非酸化性雰囲気下で行うのが好ましい。

[0041] ピッチ類および硫黄の形状、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、不均一であっても良い。混合原料は、ピッチ類および硫黄

のみで構成しても良いし、正極活物質に配合可能な一般的な材料（導電助剤等）を配合しても良い。

[0042] 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。

[0043] 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、硫黄変性ピッチ中に遊離の硫黄（単体硫黄）が多く残存して、非水電解質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。

[0044] 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、上述した硫黄変性PANの製造方法と同様に、熱処理工程後の被処理体に単体硫黄除去工程を施せば良い。

[0045] 上記製造方法により得られる硫黄変性ピッチをラマンスペクトル分析すると、ラマンシフトの 1557 cm^{-1} 付近に主ピークが存在し、かつ、 200 cm^{-1} ～ 1800 cm^{-1} の範囲内で 1371 cm^{-1} 、 1049 cm^{-1} 、 994 cm^{-1} 、 842 cm^{-1} 、 612 cm^{-1} 、 412 cm^{-1} 、 354 cm^{-1} 、 314 cm^{-1} 付近にそれぞれピークが存在する。なお、硫黄変性ピッチのラマンスペクトルは、前述した硫黄変性PANのラマンスペクトルとは異なる。

[0046] 硫黄変性ピッチは、硫黄変性PANを第二硫黄系正極活物質として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、非水電解質二次電池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ために硫黄が固定化され

るためと考えられている。

[0047] この第二硫黄系正極活物質をさらに含む硫黄変性ピッチを製造するには、硫黄変性ピッチと第二硫黄系正極活物質（すなわち硫黄変性PAN）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、ピッチ類と、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、質量平均分子量が10000～300000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 μ m程度の範囲内にあるものが好ましく、1～10 μ m程度の範囲内にあるものがより好ましい。

[0048] 硫黄変性ピッチを元素分析した結果、炭素、窒素、および硫黄が検出された。また、場合によっては、少量の酸素および水素が検出された。したがって、硫黄変性ピッチは、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。

[0049] [3] 硫黄変性ポリイソプレン

ポリイソプレンとしては、天然ゴムおよ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。

[0050] 硫黄変性ポリイソプレンは、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碎し硫黄粉末と混合しても良いし、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良いし、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。

- [0051] 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、硫黄を十分に含みかつ硫黄の脱離が抑制された硫黄変性ポリイソプレンを得ることができる。
- [0052] 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、硫黄を十分に含む硫黄変性ポリイソプレンを得やすくなる。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良い。
- [0053] 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。
- [0054] 混合原料におけるポリイソプレンおよび硫黄の形状、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、不均一であっても良い。
- [0055] 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変性ポリイソプレン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。

[0056] 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、硫黄変性ポリイソプレン中に遊離の硫黄（単体硫黄）が多く残存して、非水電解質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。

[0057] 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。

[0058] 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、ポリイソプレンに十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変性ポリイソプレンとして用いれば良い。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変性ポリイソプレンとして用いれば良い。

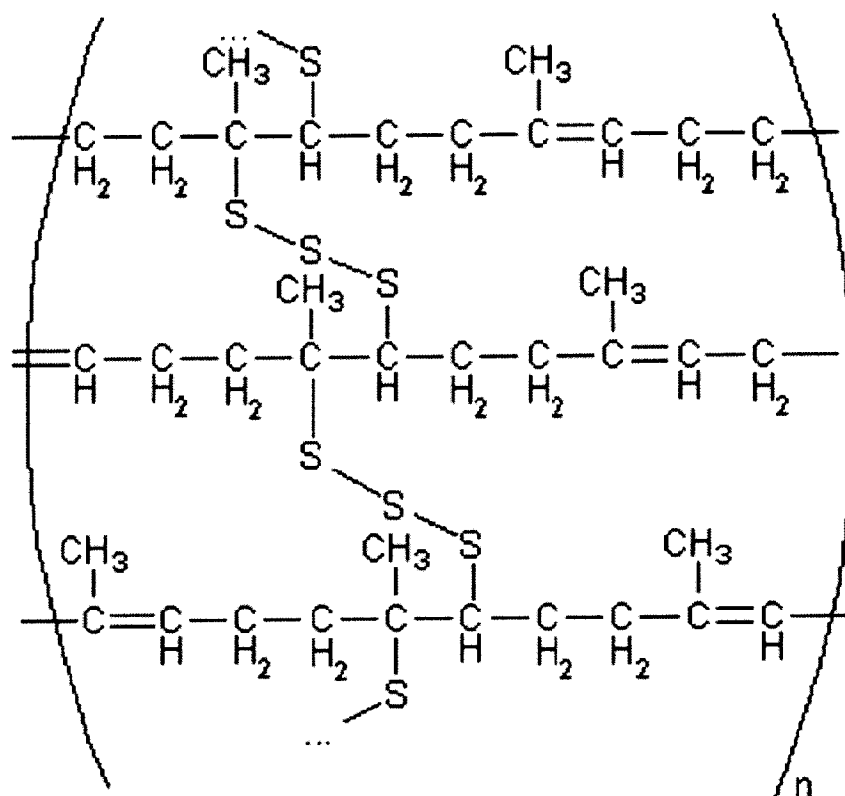
[0059] 上記製造方法によると、正極活物質の材料としてコバルト等のレアメタルを配合するかわりにポリイソプレンと硫黄とが反応してなる物質を配合したことで、非水電解質二次電池の正極活物質を比較的容易に調達可能であるから、安価に製造できる。

[0060] 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硫黄変性ポリイソプレンを得ることができる。

[0061] 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。

[0062] 硫黄変性ポリイソプレンは、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、1452 cm⁻¹付近と、1336 cm⁻¹付近と、1147 cm⁻¹付近と、1067 cm⁻¹付近と、1039 cm⁻¹付近と、938 cm⁻¹付近と、895 cm⁻¹付近と、840 cm⁻¹付近と、810 cm⁻¹付近と、584 cm⁻¹付近と、にそれぞれ主なピークが存在する。

[0063] [化1]



[0064] 一方、ポリイソプレンは、FT-IRスペクトルにおいて、 3279 cm^{-1} 付近と、 3034 cm^{-1} 付近と、 2996 cm^{-1} 付近と、 2931 cm^{-1} 付近と、 2864 cm^{-1} 付近と、 2728 cm^{-1} 付近と、 1653 cm^{-1} 付近と、 1463 cm^{-1} 付近と、 1378 cm^{-1} 付近と、 834 cm^{-1} 付近と、 579 cm^{-1} 付近と、にそれぞれ主なピークが存在する。

[0065] 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、 2962 cm^{-1} 付近と、 2872 cm^{-1} 付近と、 2723 cm^{-1} 付近と、 1701 cm^{-1} 付近と、 1458 cm^{-1} 付近と、 1377 cm^{-1} 付近と、 968 cm^{-1} 付近と、 885 cm^{-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。

[0066] さらに、含硫率約30%の一般的なエポナイトは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、 1254 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。

[0067] FT-IRスペクトルにおいて、 $1300\sim650\text{ cm}^{-1}$ 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。硫黄変性ポリイソプレンと、ポリイソプレンおよびポリイソプレンを 400°C で熱処理して得た物質およびエボナイトの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変性ポリイソプレン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、硫黄変性ポリイソプレン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。

[0068] 硫黄変性ポリイソプレンを元素分析すると、硫黄（S）と炭素（C）とが大部分を占め、少量の酸素およ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、非水電解質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。

[0069] 硫黄変性ポリイソプレンは、前述したピッチ類を用いた場合と同様に、第二硫黄系正極活物質（硫黄変性PAN）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、硫黄変性ピッチの場合と同様である。

[0070] 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 $1:0.5\sim1:10$ 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およびP

AN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、硫黄変性ポリイソプレン中に遊離の硫黄（単体硫黄）が多く残存して、非水電解質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。

[0071] 混合原料中にさらにPAN粉末を含む場合の熱処理工程は、前述した硫黄変性PANの製造方法と同様に行うことができる。

[0072] 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。

[0073] [4] 硫黄変性PAH

硫黄変性PAH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（Polycyclic aromatic hydrocarbon、PAH）の少なくとも一種に由来する炭素骨格を持つ。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、および、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。

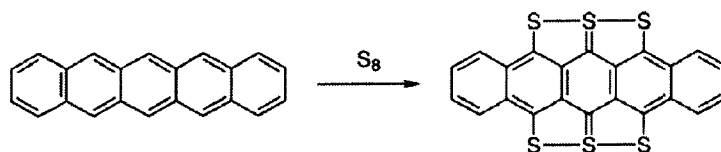
[0074] 複数の芳香環が辺を共有しながら直鎖状に連なった多環芳香族炭化水素であるアセン類としては、2環のナフタレン、3環のアントラセン、4環のテトラセン、5環のペンタセン、6環のヘキサセン、7環のヘプタセン、8環のオクタセン、9環のノナセン、および10環以上の芳香環が連なったものがあり、これらの群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。中でも安定性が高い3環 ~ 6環のものが望ましい。

- [0075] 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、およ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。
- [0076] 硫黄変性PAHは、硫黄変性ピッチまたは硫黄変性ポリイソプレンと同様の方法により製造できる。
- [0077] 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変性PAHを得ることができる。
- [0078] 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、硫黄変性PAH中に遊離の硫黄（単体硫黄）が多く残存して、非水電解質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。
- [0079] 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変性PAHとして用いれば良い。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変性PAHとして用いれば良い。

[0080] 硫黄変性PAH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、1056 cm⁻¹付近と、840 cm⁻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。

[0081] [化2]



[0082] 硫黄変性PAHを元素分析すると、硫黄（S）と炭素（C）とが大部分を占め、少量の酸素およ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、非水電解質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。

[0083] 硫黄変性PAHは、前述したポリイソプレンを用いた場合と同様に、第二硫黄系正極活物質（硫黄変性PAN）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、硫黄変性ポリイソプレンの場合と同様である。

[0084] (非水電解質二次電池用正極)

本発明の非水電解質二次電池における正極は、正極活物質として上述した硫黄系正極活物質を含有する。正極は、正極活物質以外は、一般的な非水電解質二次電池用正極と同様の構造にできる。例えば、硫黄変性PAN、導電助剤、バインダ、およ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正極を製作できる。或いは、硫黄粉末およびPAN粉末を混合した混合原料を、正極用集電体に充填した後に加熱する（熱処理工程を施す）こともできる。この方法によれば、PANと硫黄とを反応させ硫黄変性PANを得ると同時に、バインダを用いることなく、硫黄変性PANと集電体とを一体化させることができる。バインダを用いなければ、正極質量あたり正極活物質の量を増大させることができ、正極質量当たりの容量を向上させることができる。硫黄変性ピッチ、硫黄変性ポリイソプレン、硫黄変性PAH等に関しても同様である。

[0085] 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。

[0086] 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ス（CMC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、メタクリル樹脂（PMA）、ポリアクリロニトリル（PAN）、変性ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等が例示される。

[0087] 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、バインダおよび溶媒は、それぞれ複数種を混合して用いても良い。これらの材料の配合量は特に問わないが、例えば、硫黄変性PAN100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、上記の硫黄系正極活物質と上述した導電助剤およびバインダとの混合物を乳鉢やプレス機などで混練しかつフィルム状にし、フィルム状の混合物をプレス機等で集電体に圧着することで、非水電解質二次電池用正極を製造することもできる。

[0088] 集電体としては、非水電解質二次電池用正極に一般に用いられるものを使用すれば良い。例えば集電体としては、アルミニウム箔、アルミニウムメッシュ、パンチングアルミニウムシート、アルミニウムエキスパンドシート、ステンレススチール箔、ステンレススチールメッシュ、パンチングステンレススチールシート、ステンレススチールエキスパンドシート、発泡ニッケル、ニッケル不織布、銅箔、銅メッシュ、パンチング銅シート、銅エキスパンドシート、チタン箔、チタンメッシュ、カーボンペーパー（不織布／織布）等が例示される。このうち黒鉛化度の高いカーボンからなるカーボンペーパー集電体は、水素を含まず、硫黄との反応性が低いために、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。

[0089] 本発明の非水電解質二次電池は、正極に伝導材を含むのが好ましい。伝導材とは、自身が高い電気伝導性を示すか、あるいは、正極のイオン伝導性を大きく向上させ得る材料を指す。正極に伝導材を含むことで、正極全体の電気伝導度および／またはイオン伝導性を向上させることができ、非水電解質二次電池の放電レート特性を向上させ得る。伝導材の材料（伝導材材料）としては、硫化物の状態で上記の機能を示すものを用いるのが好ましい。硫黄系正極活物質の原料たる硫黄によって硫化されても、伝導材の機能を損なわないためである。

[0090] 伝導材材料としては、第 4 周期金属、第 5 周期金属、第 6 周期金属およ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、またはその硫化物を用いることができる。なお、本明細書でいう第 4 周期金属、第 5 周期金

属および第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、またはその硫化物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。

[0091] 詳しくは、電気伝導度および／またはイオン伝導性（より具体的には、リチウムイオン伝導性、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、または、上記の伝導材のような硫化物の状態で用いれば良い。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および／またはイオン伝導性を向上させることができ、非水電解質二次電池の

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し易さ、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。

[0092] 上記の硫黄系正極活物質と伝導材との配合比は、質量比で、10:0.5～10:5であるのが好ましく、10:1～10:3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0.1～100 μm であるのが好ましく、0.1～50 μm であるのがより好ましく、0.1～20 μm であるのがさらに好ましい。

[0093] 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。

[0094] 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20～30°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TiS₂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TiS₂の添加を推測できる。また伝導材材料としてMoS₂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MoS₂のピークが現れる。このピークにより、伝導材材料としてMoS₂を用いたこと（すなわち正極が伝導材としてMoS₂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FeS₂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、FeS₂、Fe₂S₃の少なくとも一種を含むこと）を確認できる。

[0095] （非水電解質二次電池）

以下、上述の硫黄系正極活物質を正極に用いた非水電解質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。

[0096] [負極]

本発明の非水電解質二次電池用における負極活物質としては、金属リチウムまたは金属ナトリウムを用いることができる。金属リチウムを負極活物質に用いる場合、本発明の非水電解質二次電池はリチウム二次電池である。金属ナトリウムを負極活物質に用いる場合、本発明の非水電解質二次電池はナトリウム二次電池（所謂ナトリウム硫黄電池）である。

[0097] 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、カーボンペーパー（不織布／織布）等が例示される。

[0098] [電解質]

非水電解質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、ジメチルエーテル、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、 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、負極活物質としてリチウムを用いる場合には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiClO_4 等を用いることができる。負極活物質としてナトリウムを用いる場合には、 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または複数種を用いることができる。なかでも LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等は、フッ素（F）を含むために好ましく用いられる。電解質の濃度は、 $0.5\text{ mol/L} \sim 1.7\text{ mol/L}$ 程度であれば良い。なお、電解質は液状に限定されず、固体状（例えば高分子ゲル状）であっても良い。

[0099] [その他]

非水電解質二次電池は、上述した負極、正極、電解質以外にも、セパレータ等の部材を備えても良い。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。非水電解質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または不織布状の膜を用いるのが好ましい。非水電解質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。

[0100] 以下、本発明の非水電解質二次電池を具体的に説明する。

実施例

[0101] (実施例 1)

実施例 1 の非水電解質二次電池はリチウム二次電池である。実施例 1 の非水電解質二次電池は以下のように作製した。

[0102] [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・粉砕して、混合原料を得た。

[0103] [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、2 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 を持つ。

[0104] 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、3 つの貫通孔を持つガラス製の蓋 3 で閉じた。貫通孔の 1 つには、熱電対 4 を収容したアルミナ保護管 40（アルミナ S S A - S、株式会社ニッカトー製）を取り付けた。貫通孔の他の 1 つには、ガス導入管 5（アルミナ S S A - S、株式会社ニッカトー製）を取り付けた。貫通孔の残りの 1 つには、ガス排出管 6（アルミナ S S A - 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 $60\ \text{mm}$ 、内径 $50\ \text{mm}$ 、長さ $300\ \text{mm}$ であった。アルミナ保護管 40 は、外径 $4\ \text{mm}$ 、内径 $2\ \text{mm}$

、長さ250mmであった。ガス導入管5およびガス排出管6は、外径6mm、内径4mm、長さ150mmであった。ガス導入管5およびガス排出管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およびガス排出管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およびガス排出管6から流出せず、反応容器2に戻される（還流する）。

[0105] 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。

[0106] 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およびトラップ槽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。

[0107] [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 10 分であり、硫黄は還流された。

[0108] 〔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。

[0109] 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ブンに入れ、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（または、ほぼ含まない）実施例 1 の硫黄変性 PAN を得た。

[0110] ＜リチウム二次電池の製作＞

 〔1〕 正極

単体硫黄除去工程で得られた硫黄系正極活物質 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。

[0111] 一方、カーボンペーパー（「TGPH-030」東レ社製）を直径φ11 mm 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 2 時間、減圧下で乾燥して正極を作製した。

[0112] 〔2〕 負極

負極には、金属リチウムを厚さ約 0.5 mm、直径φ13 mm に成形した円盤状のリチウム箔を用いた。

[0113] 〔3〕 電解液

電解液としては、プロピレンカーボネートに、LiPF₆ を溶解した非水電解質を用いた。電解液中の LiPF₆ の濃度は、1.0 mol/L であった。

[0114] 〔4〕 電池

上記〔1〕、〔2〕、〔3〕で得た正極、負極および電解液を用いて、コイン電池を製作した。詳しくは、ドライルーム内で、厚さ 25 μm のポリプ

ロピレン微多孔質膜からなるセパレータ（「Celgard 2400」Celgard社製）と、厚さ500 μ mのガラス不織布フィルタと、を正極と負極との間に挟装して、電極体電池とした。この電極体電池を、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）に收容した。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の非水電解質二次電池を得た。

[0115] （実施例2）

実施例2の非水電解質二次電池はナトリウム二次電池である。実施例2の非水電解質二次電池は、負極および電解液の組成以外は実施例1と同じものである。負極としては、金属ナトリウムをスライスし、厚さ約0.5mm、直径 ϕ 13mmに成形した円盤状のナトリウム箔を用いた。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。なお電解液中のNaClO₄の濃度は、1.0mol/Lであった。

[0116] （実施例3）

実施例3の非水電解質二次電池は、正極用の集電体としてカーボンペーパーではなくSUS（ステンレススチール）箔を用いたものである。詳しくは、実施例1と同じ硫黄系正極活物質70質量部と、KB15質量部と、PI15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。このスラリーを直径 ϕ 11mm、厚さ20mmのSUS箔に塗布したものを、80℃で一晩乾燥させて正極を作製した。それ以外は、実施例3の非水電解質二次電池は実施例1の非水電解質二次電池と同じものである。

[0117] （比較例）

比較例の非水電解質二次電池は、負極活物質として酸化ケイ素（SiO₂）を用い負極用の集電体としてカーボンペーパーを用いたこと以外は実施例1の非水電解質二次電池と同じものである。比較例の非水電解質二次電池における負極は、以下のように製造した。

[0118] 〔1〕負極

先ずS i O粉末（大阪チタニウムテクノロジーズ社製、平均粒径 $6\mu\text{m}$ ）と、導電助剤としてのKBとバインダとしてのPIとを混合し、スラリーを調製した。スラリー中の各成分の組成比は、固形分として、S i O粉末：KB：PI：＝80：5：15（質量比）であった。このスラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔（集電体）表面に塗布し、 80°C で20分間仮乾燥した後に、 300°C で1時間、減圧中で熱処理した後、直径 $\phi 11\text{mm}$ のサイズで打ち抜いて負極を得た。

[0119] <サイクル試験>

実施例1～3および比較例の非水電解質二次電池のサイクル特性を評価した。詳しくは、実施例1については正極活物質1gあたりの電流値を0.1C（ 500mAh/g 換算）で550サイクル繰り返し充放電を行った。実施例2については、11サイクルまでを0.1Cで、12サイクル以降15サイクルまでを0.05Cで、16サイクル以降を再び0.1Cで繰り返し充放電した。実施例3については、1.0Cで265サイクル繰り返し充放電した。比較例については、0.1Cで630サイクル繰り返し充放電した。このときのカットオフ電圧は実施例1で3.0～1.0V、実施例2で2.67～0.67V、実施例3で3.0～1.0V、比較例で3.0～0.6Vであった。温度は 25°C であった。実施例1の非水電解質二次電池のサイクル特性を図4に示す。実施例2の非水電解質二次電池のサイクル特性を図5に示す。実施例3の非水電解質二次電池のサイクル特性を図6に示す。比較例の非水電解質二次電池のサイクル特性を図7に示す。

[0120] 図3～6に示すように、各非水電解質二次電池は可逆的に充放電した。しかし、図7に示すように比較例の非水電解質二次電池は450サイクル経過後に徐々に容量が低下した。これに対して、各実施例の非水電解質二次電池は殆ど容量低下がみられなかった。特に図3に示すように、実施例1の非水電解質二次電池は550サイクル後にも非常に高い容量（ 544mAh/g ）を維持した。実施例1の非水電解質二次電池と比較例の非水電解質二次電池との違いは負極活物質である。このため実施例1の非水電解質二次電池は

、負極活物質として金属リチウムを用いることでサイクル特性が向上したと考えられる。

[0121] また、図4に示すように、実施例2の非水電解質二次電池は15サイクル以上でも550mAh/g以上の非常に高い容量を維持した。実施例2の非水電解質二次電池は実施例1の非水電解質二次電池の負極活物質を金属リチウムから金属ナトリウムに置き換えたものである。このように実施例2の非水電解質二次電池は負極活物質として金属ナトリウムを用いることで優れたサイクル特性を発揮した。そして、非水電解質二次電池に特に優れたサイクル特性を付与するためには、負極活物質として金属リチウムまたは金属ナトリウムを選択すること、または、正極用の集電体としてカーボンペーパーを用いることが特に有効だと考えられる。なお、正極用の集電体としてカーボンペーパーを用い、かつ、負極活物質として金属リチウムまたは金属ナトリウムを用いることで、金属箔集電体を用いた場合と比較して、活物質と集電体との距離が一定の範囲になり、電極の組成は厚さ方向に均一になる。このため、サイクル劣化の少ない電極が得られる。また、カーボンペーパーは空隙を有するため、カーボンペーパー集電体を用いた電極は、箔集電体に電極材料を塗工して製造した電極と比べて、電極内における電解液の保持性が良く、電解液の枯渇による劣化が生じ難い。

[0122] また、図6に示すように、実施例3の非水電解質二次電池は、260サイクル以上においても600mAh/g以上の非常に高い容量を維持した。実施例3の非水電解質二次電池は実施例1の非水電解質二次電池の集電体をSU箔に置き換えて硫黄系正極活物質のスラリーを塗工して得た電極を用いたものである。このように、一般的な塗工法による正極を用いた場合でも、負極活物質として金属リチウムまたは金属ナトリウムを用いることで優れたサイクル特性が得られた。

[0123] さらに、本発明の非水電解質二次電池は容易に製造できる利点もある。つまり、正極活物質が硫黄系正極活物質であり、かつ、負極活物質としてリチウムやナトリウムを含有しない非水電解質二次電池は、製造過程でリチウム

またはナトリウムをドープする必要がある。これに対して本発明の非水電解質二次電池はドープを行う必要がないため、容易に製造できる。さらに、負極活物質として金属リチウムまたは金属ナトリウムを用いることで、初回充放電時に生じる不可逆容量を打ち消し得る量のリチウムまたはナトリウムを負極に含有させることができ、非水電解質二次電池の容量低下を抑制できる。

符号の説明

[0124] 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

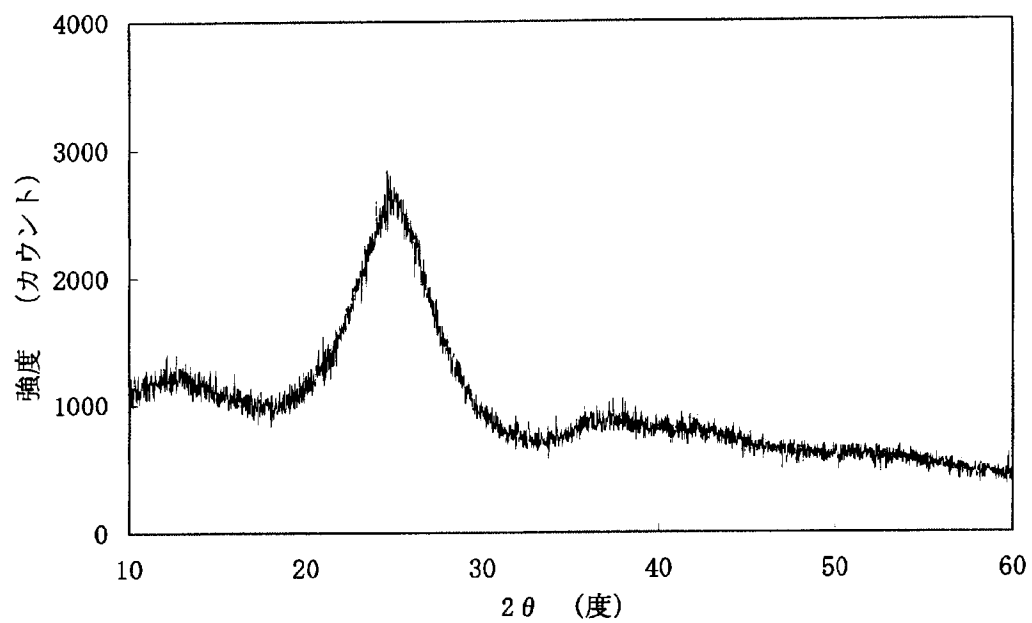
請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、非水電解質とを備え、
該正極は、正極活物質として、炭素（C）および硫黄（S）を含有する硫黄系正極活物質を含み、
該負極は、負極活物質として、金属リチウムまたは金属ナトリウムを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。
- [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、ポリイソプレンおよび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に由来する炭素骨格と、該炭素骨格と結合した硫黄（S）と、からなる請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記硫黄系正極活物質はポリアクリロニトリルに由来する炭素骨格を有し、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 1331 cm^{-1} 付近に主ピークが存在し、かつ、 200 cm^{-1} ～ 1800 cm^{-1} の範囲内で 1548 cm^{-1} 、 939 cm^{-1} 、 479 cm^{-1} 、 381 cm^{-1} 、 317 cm^{-1} 付近にそれぞれピークが存在する請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記負極活物質は金属リチウムである請求項1～3の何れか一つに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記正極は、集電体として、カーボンペーパーを含む請求項1～4の何れか一つに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか一つに記載の非水電解質二次電池を搭載したことを特徴とする車両。

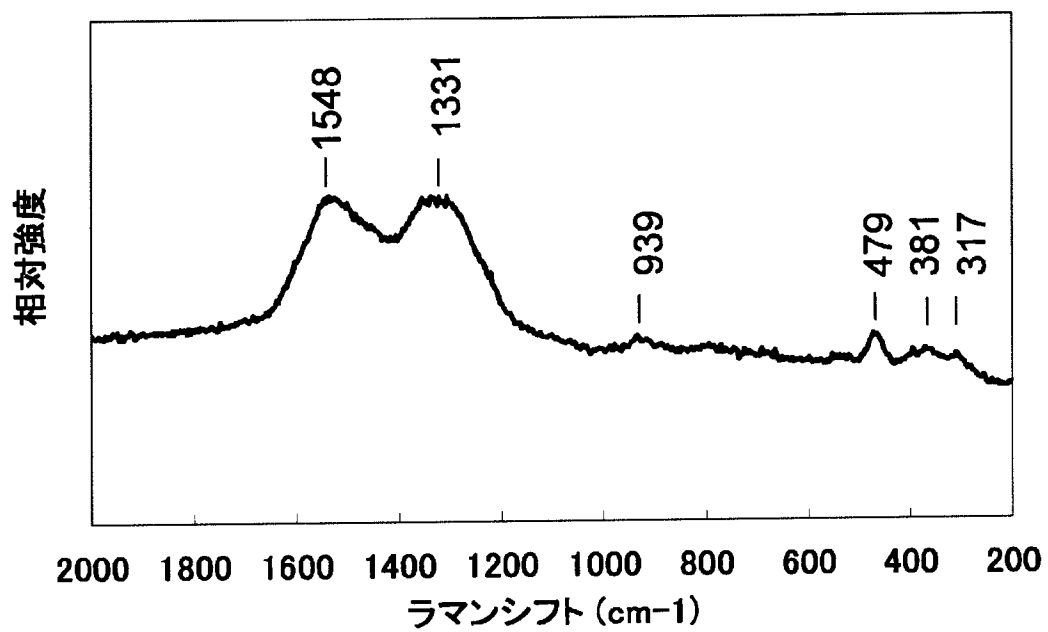
補正された請求の範囲
[2012年6月22日 (22.06.2012) 国際事務局受理]

- [請求項 1] (補正後) 正極と、負極と、非水電解質とを備え、
 該正極は、正極活物質として、炭素 (C) および硫黄 (S) を含有する硫黄系正極活物質を含み、
 該負極は、負極活物質として、金属ナトリウムを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。
- [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、ポリイソプレンおよび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に由来する炭素骨格と、該炭素骨格と結合した硫黄 (S) と、からなる請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項 3] 前記硫黄系正極活物質はポリアクリロニトリルに由来する炭素骨格を有し、ラマンスペクトルにおいて、ラマンシフトの 1331 cm^{-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 1548 cm^{-1} 、 939 cm^{-1} 、 479 cm^{-1} 、 381 cm^{-1} 、 317 cm^{-1} 付近にそれぞれピークが存在する請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項 4] (削除)
- [請求項 5] (補正後) 前記正極は、集電体として、カーボンペーパーを含む請求項 1 ～ 3 の何れか一つに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項 6] (補正後) 請求項 1 ～ 3 および 5 の何れか一つに記載の非水電解質二次電池を搭載したことを特徴とする車両。

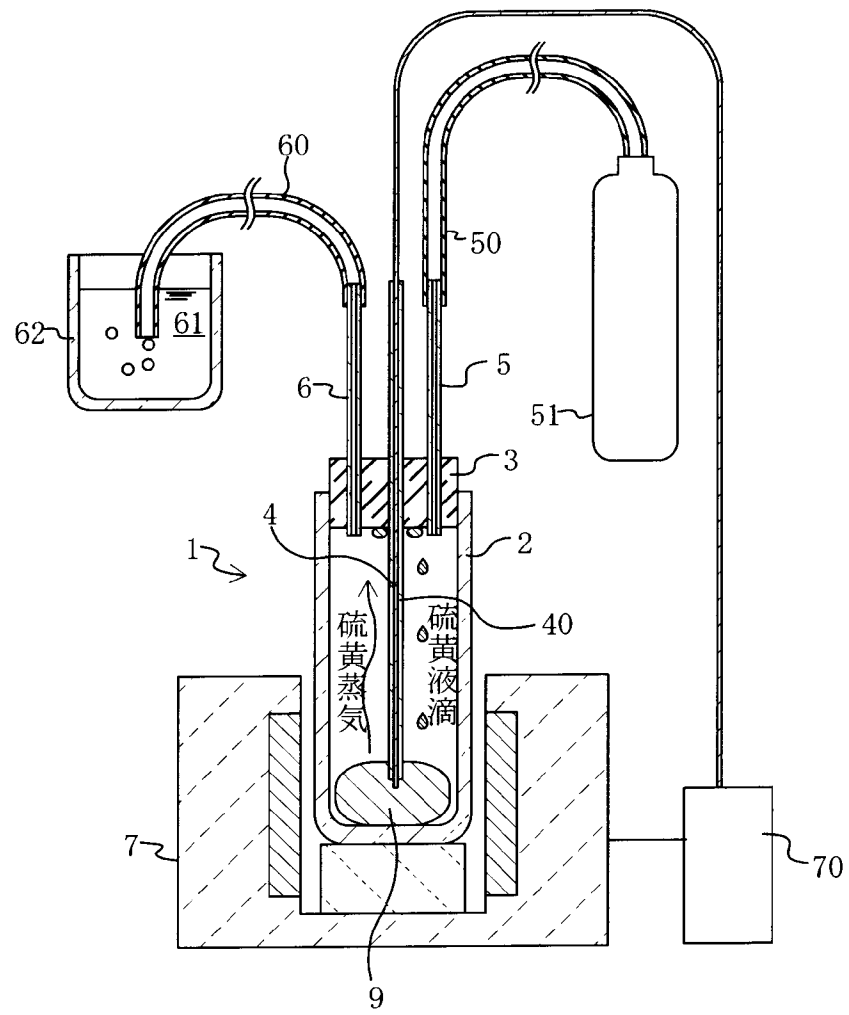
[図1]



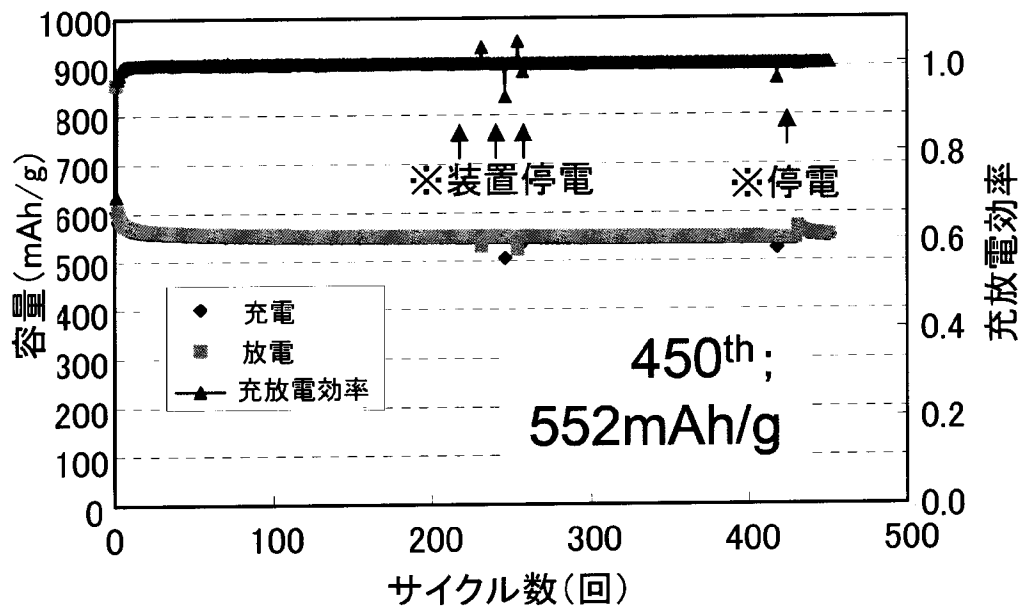
[図2]



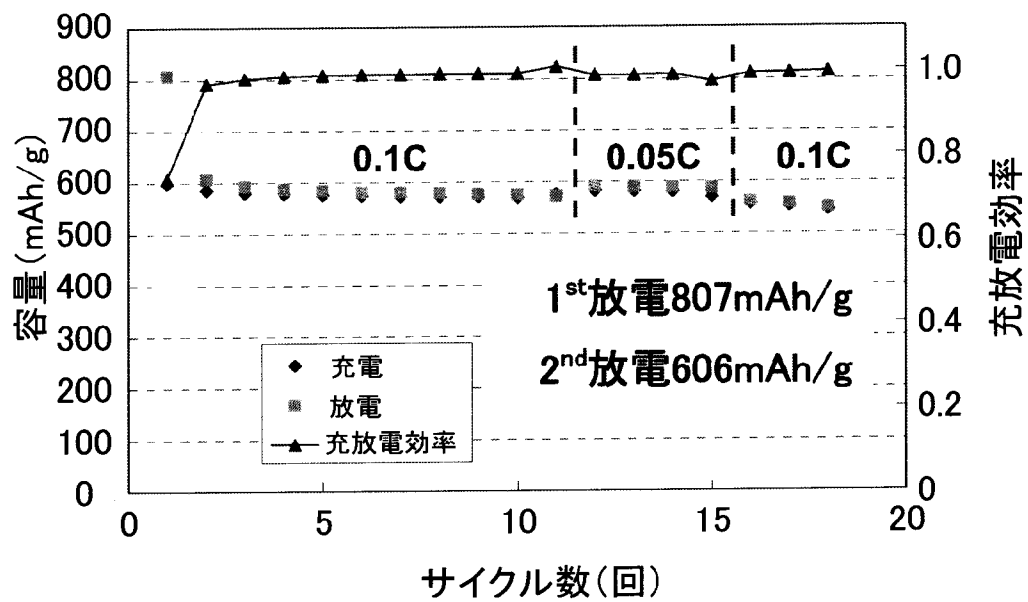
[図3]



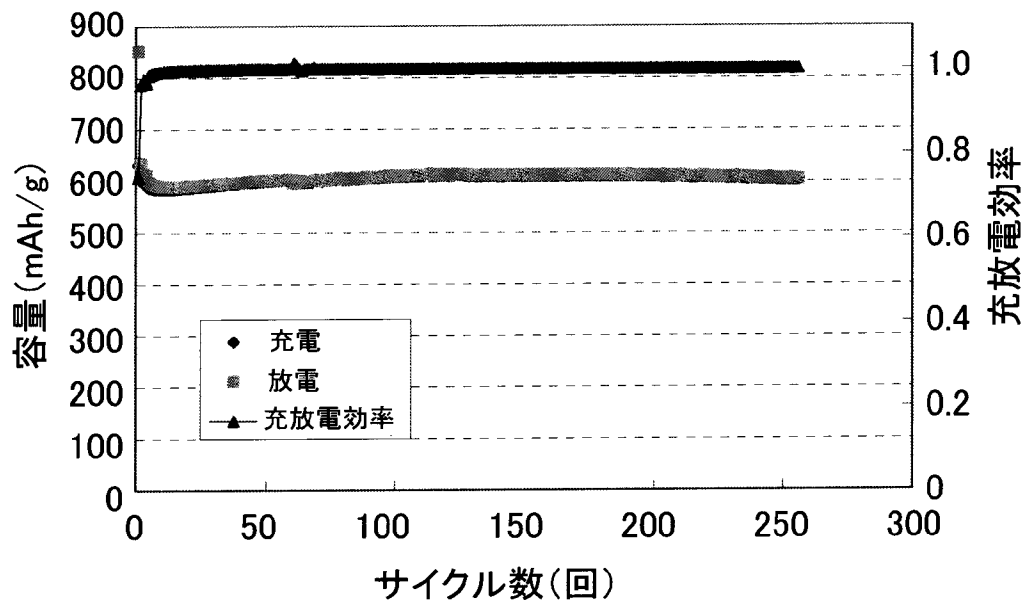
[図4]



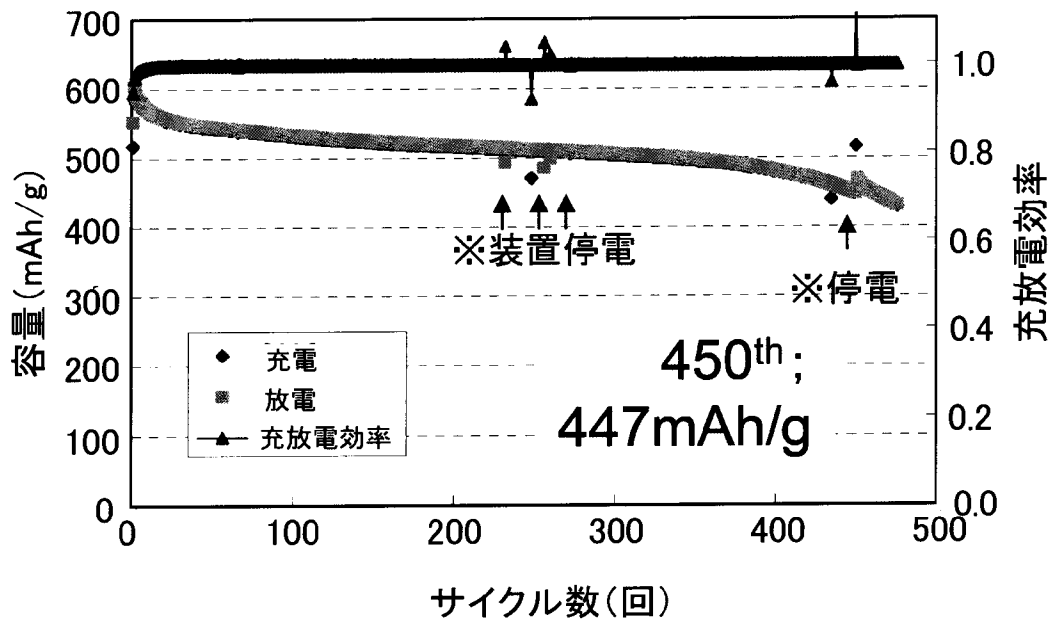
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/054(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)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, H01M4/60, H01M4/66, H01M10/052

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	WO 2010/044437 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0002], [0035] to [0045], [0054], [0062] & EP 2337126 A1 & CN 102160217 A & KR 10-2011-0070868 A	1-6 1
Y	JP 5-13062 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 22 January 1993 (22.01.1993), paragraphs [0007], [0020] (Family: none)	1

☒ 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
09 April, 2012 (09.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-123739 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 25 April 2003 (25.04.2003), claim 2; paragraphs [0022] to [0026] & US 2003/0073000 A1 & KR 10-2003-0032364 A & CN 1412870 A	1 2-6
A	JP 7-296814 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November 1995 (10.11.1995), entire text & US 5527643 A & EP 646978 A1 & DE 69407526 T & DE 69407526 D & CA 2131122 A & CA 2131122 A1	1-6
P,X	WO 2011/129103 A1 (Toyota Industries Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), paragraphs [0022], [0069], [0074] to [0079], [0085], [0094]; claims 1 to 7 (Family: none)	1-6

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, H01M4/60 (2006.01)i, H01M4/66 (2006.01)i, H01M10/052 (2010.01)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, H01M4/60, H01M4/66, H01M10/052

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	WO 2010/044437 A1（独立行政法人産業技術総合研究所）2010.04.22, [0002], [0035] - [0045], [0054], [0062] & EP 2337126 A1 & CN 102160217 A & KR 10-2011-0070868 A	1-6 1
Y	JP 5-13062 A（三井東圧化学株式会社）1993.01.22, 【0007】、【0020】（ファミリーなし）	1

☒ 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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 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）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

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

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	JP 2003-123739 A (三星エスディアイ株式会社) 2003. 04. 25, 【請求項 2】, 【0022】 - 【0026】 & US 2003/0073000 A1	1
A	& KR 10-2003-0032364 A & CN 1412870 A	2-6
A	JP 7-296814 A (呉羽化学工業株式会社) 1995. 11. 10, 全文 & US 5527643 A & EP 646978 A1 & DE 69407526 T & DE 69407526 D & CA 2131122 A & CA 2131122 A1	1-6
P、X	WO 2011/129103 A1 (株式会社豊田自動織機) 2011. 10. 20, [0022], [0069], [0074] - [0079], [0085], [0094], [請求項 1] - [請求項 7] (ファミリーなし)	1-6