

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7225199号
(P7225199)

(45)発行日 令和5年2月20日(2023.2.20)

(24)登録日 令和5年2月10日(2023.2.10)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/60 (2006.01) H 0 1 M 4/60

請求項の数 7 (全24頁)

(21)出願番号	特願2020-503488(P2020-503488)	(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	平成31年2月25日(2019.2.25)	(74)代理人	110002170 弁理士法人翔和国际特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/007034	(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
(87)国際公開番号	WO2019/167875	(72)発明者	横溝 智史 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
(87)国際公開日	令和1年9月6日(2019.9.6)	(72)発明者	科野 裕克 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
審査請求日	令和4年2月7日(2022.2.7)	(72)発明者	攪上 健二
(31)優先権主張番号	特願2018-36246(P2018-36246)		
(32)優先日	平成30年3月1日(2018.3.1)		
(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】 有機硫黄系電極活物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナトリウムとカリウムの含量の合計が100質量ppm～1000質量ppmである有機硫黄系電極活物質であって、前記有機硫黄系電極活物質が硫黄変性ポリアクリロニトリルである有機硫黄系電極活物質。

【請求項2】

更に、鉄の含量が1質量ppm～20質量ppmである請求項1に記載の有機硫黄系電極活物質。

【請求項3】

硫黄の含量が25質量%～60質量%である請求項1又は2に記載の有機硫黄系電極活物質。

10

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の有機硫黄系電極活物質を電極活物質とする二次電池用電極。

【請求項5】

請求項4に記載の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6】

請求項4に記載の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7】

ナトリウムとカリウムの含量の合計が126質量ppm～2360質量ppmであるポ

20

リアクリロニトリルと単体硫黄との混合物を非酸化性雰囲気中で加熱処理する工程を有する、ナトリウムとカリウムの含量の合計が100質量ppm～1000質量ppmである硫黄変性ポリアクリロニトリルである有機硫黄系電極活物質の製造方法。

【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な有機硫黄系電極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能であり、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、非水電解質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。そのため、近年では、二次電池のさらなる性能向上が求められている。

【0003】

非水電解質二次電池の特性は、その構成部材である電極、セパレータ、電解質等に依存し、各構成部材の研究開発が盛んに行われている。電極においては、結着剤、集電材等と共に、電極活物質が重要であり、電極活物質の研究開発が盛んに行われている。

【0004】

有機化合物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有機硫黄系電極活物質は、大きな充放電容量を有し、充放電の繰り返しの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1～12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8～9を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】US 8940436

特開2011-028948号公報

特開2011-170991号公報

特開2012-099342号公報

特開2012-150933号公報

特開2012-150934号公報

WO 2012/114651

US 2014134485

特開2014-096327号公報

US 10008722

US 2018072665

US 2018065927

【発明の概要】

【0006】

非水電解質二次電池はさらなる電池特性の向上が求められており、電極活物質にもより高い性能が求められている。本発明の課題は、大きな充放電容量を有し、初回効率が高く、サイクル特性及びレート特性に優れた非水電解質二次電池に好適に用いられる電極活物質を提供することにある。

【0007】

本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、有機硫黄系電極活物質中のナトリウムとカリ

10

20

30

40

50

ウムの含量の合計が特定の範囲にある場合に、初回効率が高く、優れたレート特性を有する電極が得られることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、ナトリウムとカリウムの含量の合計が100質量ppm～1000質量ppmである有機硫黄系電極活物質である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本発明の非水電解質二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示した縦断面図である。

【図2】図2は、本発明の非水電解質二次電池の円筒型電池の基本構成を示した概略図である。

【図3】図3は、本発明の非水電解質二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示した斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明において有機硫黄系電極活物質とは、硫黄-炭素結合を有し、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができ、二次電池の電極活物質として使用可能な化合物を言う。有機硫黄系電極活物質は、有機化合物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化合物であり、例えば、硫黄変性ポリアクリロニトリル、硫黄変性エラストマー化合物、硫黄変性多核芳香環化合物、硫黄変性ピッチ化合物、ポリチエノアセン化合物、硫黄変性ポリエーテル化合物、硫黄変性ポリアミド化合物、硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物等が挙げられる。なお、本発明では、有機硫黄系電極活物質の原料となる有機化合物を原料有機化合物という場合がある。

【0010】

前記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る場合がある。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る場合がある。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。

【0011】

加熱処理におけるポリアクリロニトリルと単体硫黄との割合は、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。加熱処理の温度は250～550が好ましく、350～450が更に好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱処理後、加熱や溶媒洗浄等により、硫黄変性ポリアクリロニトリルから除去することが好ましい。硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、25～60質量%が好ましく、30～55質量%が更に好ましい。

【0012】

前記硫黄変性エラストマー化合物は、ゴムと単体硫黄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。ゴムとしては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム等が挙げられる。これらのゴムは、1種を単独で使用することができ、2種以上を組み合わせ使用することができる。原料のゴムは、加硫ゴムでも加硫前のゴムでも構わない。

【0013】

加熱処理におけるゴムと単体硫黄の割合は、ゴム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。加熱処理を行う際には、公知の加硫促進剤を1種以上添加することができる。加硫促進剤の

10

20

30

40

50

添加量は、ゴム100質量部に対して1質量部～250質量部が好ましく、5質量部～50質量部が更に好ましい。加熱処理温度は250～550が好ましく、300～450が更に好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により、硫黄変性エラストマー化合物から除去することが好ましい。硫黄変性エラストマー化合物の硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、40～70質量%が好ましく、45～60質量%が更に好ましい。

【0014】

前記硫黄変性多核芳香環化合物は、多核芳香環化合物と単体硫黄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。多核芳香環化合物としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、フェナントレン、クリセン、ピセン、ピレン、ベンゾピレン、ペリレン、コロネン等のベンゼン系芳香環化合物が挙げられる。また、ベンゼン系芳香環化合物の一部が5員環となった芳香族環化合物、又はこれらの炭素原子の一部が硫黄、酸素、窒素などに置き換わったヘテロ原子含有複素芳香環化合物が挙げられる。更に、これらの多核芳香環化合物は、炭素数1～12の鎖状又は分岐状アルキル基、アルコキシル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノチオ基、メルカプトチオカルボニルアミノ基、カルボキシアルキルカルボニル基などの置換基を有している場合がある。

10

【0015】

多核芳香環化合物は、芳香族部位と鎖式炭化水素部位との繰り返し構造を有する化合物である場合がある。芳香族部位と鎖式炭化水素部位との繰り返し構造を持つ化合物の芳香族部位としては、前記のほか、ベンゼン、ピロリジン、ピロール、ピリジン、イミダゾール、ピロリドン、テトラヒドロフラン、トリアジン、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ホスホール、シロール等が挙げられ、芳香族が2つ以上縮合している場合があり、これらの芳香族部位とシクロペンタン、シクロヘキサン、ピロリジン、テトラヒドロフラン等が縮合している場合がある。また、これらの芳香族部位は、炭素数1～12の鎖状又は分岐状アルキル基、アルコキシル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミノカルボニル基、アミノチオ基、メルカプトチオカルボニルアミノ基、カルボキシアルキルカルボニル基などの置換基を有している場合がある。

20

【0016】

芳香族部位と鎖式炭化水素部位との繰り返し構造を持つ化合物の鎖式炭化水素部位としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基などの直鎖又は分岐した鎖式炭化水素が挙げられる。鎖式炭化水素部位の炭素数としては、2～20が好ましく、より好ましくは3～10、更に好ましくは4～8である。取扱いの容易性や価格面から、アルキレン基又はアルケニレン基が好ましく、中でも、ブタン-1,4-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ピニレン基、1,3-ブタジエン-1,4ジイル基及びその構造異性体が好ましい。

30

【0017】

加熱処理における多核芳香環化合物と単体硫黄との割合は、多核芳香環化合物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。加熱処理の温度は250～550が好ましく、300～450が更に好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性多核芳香環化合物から除去することが好ましい。硫黄変性多核芳香環化合物の硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、40～70質量%が好ましく、45～60質量%が更に好ましい。

40

【0018】

前記硫黄変性ピッチ化合物は、ピッチ類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。ピッチ類としては、石油ピッチ、石炭ピッチ、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、及び、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等が挙げられる。ピッチ類は様々な化合物の混合

50

物であり、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、単一種である場合があり、複数種である場合がある。この縮合多環芳香族は、環の中に、炭素と水素以外に、窒素や硫黄を含んでいる場合がある。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。

【 0 0 1 9 】

加熱処理におけるピッチ類と単体硫黄との割合は、ピッチ類 1 0 0 質量部に対し単体硫黄 1 0 0 質量部 ~ 1 0 0 0 質量部が好ましく、1 5 0 質量部 ~ 5 0 0 質量部が更に好ましい。加熱処理の温度は 3 0 0 ~ 5 0 0 が好ましく、3 5 0 ~ 5 0 0 が更に好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性ピッチ化合物から除去することが好ましい。硫黄変性ピッチ化合物の硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、2 5 ~ 7 0 質量%が好ましく、3 0 ~ 6 0 質量%が更に好ましい。

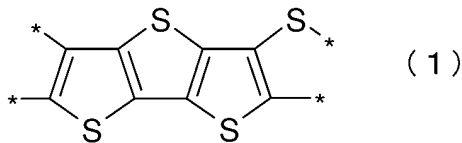
10

【 0 0 2 0 】

前記ポリチエノアセン化合物は、下記一般式 (1) で表される、硫黄を含むポリチエノアセン構造を有する化合物である。

【 0 0 2 1 】

【 化 1 】



20

(式中、* は結合手を表す)

【 0 0 2 2 】

ポリチエノアセン化合物は、ポリエチレン等の直鎖構造を有する脂肪族のポリマー化合物や、ポリチオフェン等のチオフェン構造を有するポリマー化合物と、単体硫黄とを非酸化性雰囲気中で加熱処理して得ることができる。

30

【 0 0 2 3 】

ポリチエノアセン化合物の原料に直鎖構造を有する脂肪族のポリマー化合物を用いる場合、脂肪族のポリマー化合物と単体硫黄との割合は、脂肪族のポリマー化合物 1 0 0 質量部に対し単体硫黄 1 0 0 質量部 ~ 2 0 0 0 質量部が好ましく、1 5 0 質量部 ~ 1 0 0 0 質量部が更に好ましい。また、原料にチオフェン構造を有するポリマー化合物を用いる場合、チオフェン構造を有するポリマー化合物と単体硫黄との割合は、チオフェン構造を有するポリマー化合物 1 0 0 質量部に対し単体硫黄 1 0 0 質量部 ~ 1 0 0 0 質量部が好ましく、1 5 0 質量部 ~ 8 0 0 質量部が更に好ましい。加熱処理の温度は 3 0 0 ~ 6 0 0 が好ましく、3 5 0 ~ 5 0 0 が更に好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等によりポリチエノアセン化合物から除去することが好ましい。ポリチエノアセン化合物の硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、3 0 ~ 8 0 質量%が好ましく、4 0 ~ 7 0 質量%が更に好ましい。

40

【 0 0 2 4 】

前記硫黄変性ポリエーテル化合物は、ポリエーテル化合物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。ポリエーテル化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマー、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。ポリエーテル化合物は、末端がアルキルエーテル基、アルキルフェニルエーテル基、アシル基である場合があり、グリセリン、ソルビトール等のポリオールのエチレンオキシド付加物である場合がある。

50

【 0 0 2 5 】

加熱処理におけるポリエーテル化合物と単体硫黄との割合は、ポリエーテル化合物 1 0 0 質量部に対し単体硫黄 1 0 0 質量部 ~ 1 0 0 0 質量部が好ましく、2 0 0 質量部 ~ 5 0 0 質量部が更に好ましい。加熱処理の温度は 2 5 0 ~ 5 0 0 が好ましく、3 0 0 ~ 4 5 0 が更に好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性ポリエーテル化合物から除去することが好ましい。硫黄変性ポリエーテル化合物の硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、3 0 ~ 7 5 質量%が好ましく、4 0 ~ 7 0 質量%が更に好ましい。

【 0 0 2 6 】

前記硫黄変性ポリアミド化合物は、アミド結合を有するポリマー由来の炭素骨格を有する有機硫黄化合物であり、具体的には、アミノカルボン酸化合物と単体硫黄、又はポリアミン化合物とポリカルボン酸化合物と単体硫黄とを、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。

10

【 0 0 2 7 】

本発明において、アミノカルボン酸化合物とは、分子中に1つのアミノ基と少なくとも1つのカルボキシル基とを有する化合物をいう。アミノカルボン酸化合物としては、3, 4 - ジアミノ安息香酸、3, 5 - ジアミノ安息香酸、p - アミノ安息香酸及びm - アミノ安息香酸等のアミノ安息香酸、4 - アミノフェニル酢酸、3 - アミノフェニル酢酸、3 - (4 - アミノフェニル)プロピオン酸、3 - アミノプロピオン酸、4 - アミノブタン酸、5 - アミノペンタン酸、2, 5 - ジアミノペンタン酸、アミノ酸類としてアラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、テアニン、トリコロミン酸、カイニン酸、ドウモイ酸、イボテン酸、アクロメリン酸等が挙げられる。

20

【 0 0 2 8 】

本発明において、ポリアミン化合物とは、分子中に少なくとも二つのアミノ基を持つ化合物をいう。ポリアミン化合物としては、例えば、尿素、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、プトレシン、カダベリン、ヘキサメチレンジアミン、o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、4 - アミノベンゼンメタンアミン、4 - アミノベンゼンエタンアミン、メラミン、1, 2, 4 - トリアミノベンゼン、1, 3, 5 - トリアミノベンゼン、ベンゾグアナミン等が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

本発明において、ポリカルボン酸化合物とは、分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を持つ化合物をいう。ポリカルボン酸化合物としては、例えば、テレフタル酸、フマル酸、酒石酸、マレイン酸、ベンゼン - 1, 3 - ジカルボン酸、フタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、エチレンジアミン四酢酸などがある。また無水フタル酸、無水マレイン酸等が挙げられ、酸無水物である場合がある。ポリアミン化合物とポリカルボン酸化合物とを用いて硫黄変性ポリアミド化合物を製造する場合、ポリアミン化合物とポリカルボン酸化合物との比率は、モル比で0.9 ~ 1.1であることが好ましい。

40

【 0 0 3 0 】

加熱処理における、アミノカルボン酸化合物と単体硫黄との割合は、アミノカルボン酸化合物 1 0 0 質量部に対し単体硫黄 1 0 0 質量部 ~ 5 0 0 質量部が好ましく、1 5 0 質量部 ~ 4 0 0 質量部が更に好ましい。ポリアミン化合物とポリカルボン酸化合物と単体硫黄との割合は、ポリアミン化合物とポリカルボン酸化合物の合計質量 1 0 0 質量部に対して単体硫黄 1 0 0 質量部 ~ 5 0 0 質量部が好ましく、1 5 0 質量部 ~ 4 0 0 質量部が更に好ましい。加熱処理の温度は 2 5 0 ~ 6 0 0 が好ましく、3 5 0 ~ 5 0 0 が更に好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性ポリアミド化合物から除去することが好ましい。硫黄変性ポリアミド化合物の硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、4 0 ~ 7

50

0質量%が好ましく、45~60質量%が更に好ましい。

【0031】

前記硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物は、脂肪族炭化水素酸化物と単体硫黄とを、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。本発明において、脂肪族炭化水素酸化物とは、脂肪族炭化水素骨格を有し、水酸基、カルボニル基、カルボキシ基又はエポキシ基からなる群から選択される基を少なくとも1つ有する化合物をいい、炭化水素骨格は不飽和結合を有している場合がある。脂肪族炭化水素酸化物の脂肪族炭化水素骨格は、直鎖とすることができ、分岐鎖とすることができるが、大きな充放電容量が得られることから、直鎖が好ましい。脂肪族炭化水素酸化物の炭素数は、大きな充放電容量が得られることから、4~12が好ましく、6~10が更に好ましい。脂肪族炭化水素酸化物中の酸素原子は単体硫黄との加熱処理により離脱することから、脂肪族炭化水素酸化物は、酸素原子数に対する炭素原子数の比が3以上であることが好ましく、4以上が更に好ましい。

10

【0032】

好ましい脂肪族炭化水素酸化物としては、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール等のアルコール化合物；ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール等のアルデヒド化合物；メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルヘキシルケトン等のケトン化合物；オクタン酸、ノナン酸、デカン酸のカルボン酸化合物；1,2-ブタンオキシド、1,2-ヘキサンオキシド、1,2-オクタンオキシド、1,2-デカンオキシド等のエポキシ化合物等が挙げられる。

20

【0033】

加熱処理における脂肪族炭化水素酸化物と単体硫黄との割合は、脂肪族炭化水素酸化物100質量部に対し単体硫黄100質量部~1000質量部が好ましく、200質量部~500質量部が更に好ましい。加熱処理の温度は300~500が好ましく、350~450が更に好ましい。加熱処理の温度が、脂肪族炭化水素酸化物の沸点より高い場合は、脂肪族炭化水素酸化物を還流させながら製造することが好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱や溶媒洗浄等により硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物から除去することが好ましい。硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物の硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、45~75質量%が好ましく、50~70質量%が更に好ましい。

30

【0034】

有機化合物と硫黄との加熱処理が非酸化性雰囲気下で行われる場合、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。

【0035】

本発明の有機硫黄系電極活物質は、ナトリウムとカリウムの含量の合計が100質量ppm~1000質量ppmであることが好ましい。ナトリウムとカリウムの含量の合計が100質量ppmよりも少ない場合、及び1000質量ppmよりも多い場合には、初回効率やレート特性が低下する場合がある。

40

【0036】

本発明において、初回効率とは、充放電サイクルを経ていない電池を用いて充放電を行った場合の、1サイクル目の、充電容量に対する放電容量の比であり、初回効率が高いほど、充放電効率に優れる電池であることを示す。また、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、自動車用途で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、レート特性を高めることが重要である。

50

【 0 0 3 7 】

本発明の有機硫黄系電極活物質の、ナトリウムとカリウムの含量の合計は200質量ppm～800質量ppmが好ましく、300質量ppm～700質量ppmが更に好ましく、400質量ppm～650質量ppmが最も好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明の有機硫黄系電極活物質を得るための方法としては、特に限定されないが、加熱前の原料有機化合物と単体硫黄との混合物がナトリウム及び/又はカリウムを含み、この混合物を熱処理する方法が好ましい。有機硫黄系電極活物質では、原料有機化合物と硫黄を加熱処理することにより、原料有機化合物から水素及び酸素が離脱し、残った炭素及び窒素に硫黄が置換又は付加される。このため、原料有機化合物中の炭素原子及び窒素原子の含量、有機硫黄系電極活物質の反応収率、有機硫黄系電極活物質の硫黄含量等を考慮して、原料有機化合物と単体硫黄との混合物中の、ナトリウム及び/又はカリウムの含量を決めることができる。原料有機化合物がナトリウム及びカリウムを含有しない場合には、原料有機化合物と単体硫黄との混合物に、ナトリウム化合物及び/又はカリウム化合物を添加し、原料有機化合物がナトリウム及び/又はカリウムを含有する場合には、必要に応じて、ナトリウム化合物及び/又はカリウム化合物、若しくはナトリウム及びカリウムを含有しない原料有機化合物を用いて、有機硫黄系電極活物質中のナトリウムとカリウムの含量の合計が100質量ppm～1000質量ppmとなるように調整することができる。

10

【 0 0 3 9 】

本発明の有機硫黄系電極活物質には、性能のバラツキが少なくなることから、ナトリウム及び/又はカリウムを含有する原料有機化合物を使用することが好ましい。ナトリウム及び/又はカリウムを含有する原料有機化合物は、ナトリウム化合物及び/又はカリウム化合物の存在下で原料有機化合物を製造することで得られる。また、原料有機化合物にナトリウム化合物及び/又はカリウム化合物を溶解又は含浸させる方法でも得られる。原料有機化合物にナトリウム化合物及び/又はカリウム化合物を溶解又は含浸させる場合は、必要に応じて溶媒を用いることができる。以下、硫黄変性ポリアクリロニトリルの場合について説明する。

20

【 0 0 4 0 】

ナトリウム及びカリウムを含有しないポリアクリロニトリルは、それらを含有しないラジカル重合開始剤を使用して、アクリロニトリルを重合させることで得られる。このようなラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスジメチルバレロニトリルやアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ナトリウム及びカリウムを含有しない酸化剤と還元剤とからなるレドックス触媒等が挙げられる。前記酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過炭酸アンモニウム等が挙げられる。また、前記還元剤としては、アスコルビン酸、エリソルビン酸、硫酸第一鉄、塩化第一鉄等が挙げられる。

30

【 0 0 4 1 】

ナトリウム及びカリウムを含有しないポリアクリロニトリルに、ナトリウム及び/又はカリウムを含有する化合物を添加する場合は、アクリロニトリルを、ナトリウム及びカリウムを含有しないラジカル重合開始剤を用いて溶液重合で重合して得られる溶液に、ナトリウム若しくはカリウムを含有する化合物又はそれらの両方を添加し、その後、溶媒を除去してポリアクリロニトリルを単離する方法を用いることができる。また、ナトリウム及びカリウムを含有しないポリアクリロニトリルを有機溶媒に溶解し、ナトリウム若しくはカリウムを含有する化合物又はそれらの両方を添加し、その後、溶媒を除去してポリアクリロニトリルを単離する方法を用いることもできる。

40

【 0 0 4 2 】

ナトリウム又はカリウムを含有する化合物としては、脂肪酸のナトリウム塩又はカリウム塩、アルキルスルホン酸のナトリウム塩又はカリウム塩、アリアル酸のナトリウム塩又はカリウム塩等が挙げられるが、ポリアクリロニトリルの溶液に溶解できる化合物であれば特に限定されない。

50

【0043】

アクリロニトリルを重合する際にナトリウム若しくはカリウムを含有する化合物又はそれらの両方を使用する方法としては、ナトリウム又はカリウムを含有する、ラジカル重合開始剤、分散安定剤又は乳化剤等を使用して重合すればよい。

【0044】

ナトリウム又はカリウムを含有するラジカル重合開始剤としては、酸化剤又は還元剤の少なくとも一方がナトリウム又はカリウムを含有するレドックス触媒が挙げられる。ナトリウム又はカリウムを含有する酸化剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等が挙げられ、ナトリウム又はカリウムを含有する還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等が挙げられる。

10

【0045】

ナトリウム又はカリウムを含有する分散安定剤としては、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩又はカリウム塩、ポリアクリル酸のナトリウム塩又はカリウム塩等が挙げられる。

【0046】

ナトリウム又はカリウムを含有する乳化剤としては、アルキルスルホン酸のナトリウム塩又はカリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩又はカリウム塩、アルキル硫酸エステル塩のナトリウム塩又はカリウム塩等が挙げられる。

これらを用いたアクリロニトリルの重合方法は公知の重合方法で構わない。

【0047】

ポリアクリロニトリルは解重合反応が起きにくく、硫黄との反応性も高いことから、硫黄変性ポリアクリロニトリルの反応収率は安定している。そのため、加熱処理前のポリアクリロニトリルと硫黄との混合物中の、ポリアクリロニトリル基準のナトリウム及びカリウムの含量と、得られた硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量が安定していれば、ナトリウム及びカリウムの含量が安定した硫黄変性ポリアクリロニトリルが得られる。例えば、加熱処理前のポリアクリロニトリルと硫黄との混合物中の、ポリアクリロニトリル基準のナトリウム及びカリウムの含量の合計が800質量ppmで、得られた硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量を40質量%に調整すれば、ナトリウム及びカリウムの含量の合計が約500質量ppmの硫黄変性ポリアクリロニトリルが得られる。硫黄の含量が25質量%～60質量%で、ナトリウムとカリウムの含量の合計が100質量ppm～1000質量ppmである硫黄変性ポリアクリロニトリルを得るためには、加熱処理前のポリアクリロニトリルと硫黄との混合物中の、ポリアクリロニトリル基準のナトリウム及びカリウムの含量の合計が126質量ppm～2360質量ppmであることが好ましく、ポリアクリロニトリルとしてナトリウム及びカリウムの含量の合計が126質量ppm～2360質量ppmであるポリアクリロニトリル使用することが好ましい。

20

30

【0048】

本発明の有機硫黄系電極活物質は、更に、初回効率が向上することから、鉄の含量が1質量ppm～20質量ppmであることが好ましく、2質量ppm～10質量ppmであることが更に好ましい。

【0049】

鉄の含量が1質量ppm～20質量ppmである本発明の有機硫黄系電極活物質を得るための方法としては、鉄を含有する原料有機化合物を用いる方法、原料有機化合物と単体硫黄との混合物に鉄を含有する化合物を添加して加熱処理する方法等が挙げられるが、性能のバラツキが少なくなることから、鉄を含有する原料有機化合物を用いる方法が好ましい。鉄を含有する原料有機化合物は、鉄化合物の共存下に原料有機化合物を製造することで得られる。また、原料有機化合物に鉄化合物を溶解又は含浸させる方法でも得られる。原料有機化合物に鉄化合物を溶解又は含浸させる場合は、必要に応じて溶媒を用いることができる。以下、硫黄変性ポリアクリロニトリルの場合について説明する。

40

【0050】

鉄を含有するポリアクリロニトリルとしては、鉄を含有しないポリアクリロニトリルに

50

、鉄を含有する化合物を添加して製造したポリアクリロニトリルを用いることができる。また、アクリロニトリルを重合する際に鉄を含有する化合物を使用したポリアクリロニトリルでも構わない。アクリロニトリルを重合する際に鉄を含有する化合物を使用したポリアクリロニトリルは、例えば、上記のナトリウムやカリウムを含有するポリアクリロニトリルのうち、ナトリウムやカリウムを含有する酸化剤と、硫酸第一鉄、塩化第一鉄等の鉄を含有する還元剤の組合せのレドックス触媒を用いて、アクリロニトリルを重合させることで製造できる。

【0051】

硫黄の含量が25質量%～60質量%で、鉄の含量が1質量ppm～20質量ppmである硫黄変性ポリアクリロニトリルを得るためには、鉄の含量が1.3質量ppm～47質量ppmであるポリアクリロニトリルを用いることが好ましい。

10

【0052】

本発明の有機硫黄系電極活物質は、使用する用途に合わせて平均粒子径を調整することが好ましい。例えば、二次電池の電極の電極活物質として使用する場合には、平均粒子径が0.5μm～100μmであることが好ましい。

【0053】

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%粒子径をいう。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。

【0054】

有機硫黄系電極活物質の平均粒子径を0.5μmよりも小さくする場合、粉碎等に多大な労力を要するが、電池性能の更なる向上は望めない場合がある。また、平均粒子径が100μmよりも大きい場合は、平滑な電極合剤層が得られない場合がある。本発明の有機硫黄系電極活物質の平均粒子径は、0.5μm～100μmが好ましく、1μm～50μmがより好ましく、2μm～30μmがさらに好ましい。

20

【0055】

本発明の有機硫黄系電極活物質は、非水電解質二次電池の電極に含まれる電極活物質として好適に使用できる。具体的には、本発明の有機硫黄系電極活物質を含有する電極合剤層を集電体上に形成した電極は、非水溶媒二次電池の電極として好適に使用できる。

【0056】

電極合剤層は、本発明の有機硫黄系電極活物質、バインダー及び導電助剤を溶媒に添加して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ことができる。

30

【0057】

バインダーは、電極のバインダーとして公知のものを用いることができる。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

【0058】

バインダーとしては、環境負荷が低く、硫黄の溶出が起こりにくいため、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、ポリアクリル酸が特に好ましい。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て使用することもできる。

【0059】

スラリーにおけるバインダーの含有量は、本発明の有機硫黄系電極活物質100質量部

50

に対し、1質量部～30質量部であることが好ましく、1質量部～20質量部であることが更に好ましい。

【0060】

導電助剤は、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)、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。

10

導電助剤の平均粒子径は、 $0.0001\mu m$ ～ $100\mu m$ であることが好ましく、 $0.01\mu m$ ～ $50\mu m$ であることがより好ましい。

【0061】

スラリーにおける導電助剤の含有量は、本発明の有機硫黄系電極活物質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。

【0062】

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-ジオキソラン、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、 γ -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、有機硫黄系電極活物質、バインダー及び導電助剤の合計量100質量部に対し、溶媒は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

【0063】

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

【0064】

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方法を挙げることができる。

【0065】

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

【0066】

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。

50

【0067】

スラリーの塗布は、集電体の片面に施しても、両面に施してもよく、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。

【0068】

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。プレス処理の方法としては、例えば、金型プレス法、ロールプレス法が挙げられる。

10

【0069】

本発明の電極は、公知の電極と同じ構成を有する。具体的には、集電体と、集電体上に形成された電極合剤層とを具備する。そして、電極合剤層が、本発明の有機硫黄系電極活物質を含む。

【0070】

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二次電池に用いることができる。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、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、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もできる。

20

【0071】

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は負極を、負極として使用する場合は正極を、対向電極という。

【0072】

公知の負極活物質としては、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種のみを使用することができ、2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0073】

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。

【0074】

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。主体となる遷移金属原子の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物は、具体例としては、例えば、 $Li_{1.1}Mn_{1.8}Mg_{0.1}O_4$ 、 $Li_{1.1}Mn_{1.85}Al_{0.05}O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn$

40

50

0.5O_2 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 等が挙げられる。

【0075】

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、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$) 等のリン酸鉄化合物類、 LiFeSO_4F 等の硫酸鉄化合物類、 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。

10

【0076】

前記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。これらの正極活物質は1種のみを使用することができ、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0077】

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。

20

【0078】

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せた純正高分子電解質、無機固体電解質等が挙げられる。

【0079】

液体電解質及び高分子ゲル電解質に用いる電解質としては、例えば、従来公知のリチウム塩が用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに LiCF_3SO_3 の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 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。

30

液体電解質及び高分子ゲル電解質における、電解質の含有量は、好ましくは $0.5 \sim 7 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.8 \sim 1.8 \text{ mol/L}$ である。

【0080】

純正高分子電解質に用いる電解質としては、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。

40

【0081】

無機固体電解質としては、 $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sc}, \text{Y}$ 、 $\text{B} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zn}$ 、 $0 < x < 0.5$)、 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)、 Li_3PO_4 等のリン酸系材料； Li_3XO_4 ($\text{X} = \text{As}, \text{V}$)、 $\text{Li}_{3+x}\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ 、 $\text{B} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$ 、 $0 < x < 0.6$)、 $\text{Li}_{4+x}\text{A}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ 、 $0 < x < 0.4$) ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Co}$ 、 $0 < x < 0.1$) $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$ ($0 < y < 0.06$)、 $\text{Li}_{4-2y}\text{Zn}_y\text{GeO}_4$ ($0 < y < 0.25$)、 LiAlO_2 、 Li_2BO_4 、 Li_4XO_4 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$)、リチウムチタネート (LiTiO_2 、 LiTi_2O_4 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 L

50

$i_2Ti_3O_7$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$)等のリチウム複合酸化物； $LiBr$ 、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 等のリチウムとハロゲンを含む化合物； $LiPON$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 Li_3N 、 $LiN(SO_2C_3F_7)_2$ 等のリチウムと窒素を含む化合物； $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 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； $Li_7-La_3Zr_2O_{13}$ 等のガーネット型構造を有する結晶； $50Li_4SiO_4 \cdot 50Li_3BO_3$ 等のガラス； $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 等のリチウム・リン硫化物系の結晶、 $30Li_2S \cdot 26B_2S_3 \cdot 44LiI$ 、 $63Li_2S \cdot 36SiS_2 \cdot 1Li_3PO_4$ 、 $57Li_2S \cdot 38SiS_2 \cdot 5Li_4SiO_4$ 、 $70Li_2S \cdot 50GeS_2$ 、 $50Li_2S \cdot 50GeS_2$ 等のリチウム・リン硫化物系のガラス； $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{3.25}P_{0.95}S_4$ 等のガラスセラミック等が挙げられる。

10

【0082】

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種又は2種以上組み合わせて用いることができる。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。

【0083】

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。

20

【0084】

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。

【0085】

前記飽和環状エステル化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -ヘキサノラクトン、 ϵ -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、チオフェン等が挙げられる。

30

【0086】

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(テトラメチルスルホンともいう)、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。

【0087】

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ことができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解質の性能を高くすることができ、特に飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。

40

【0088】

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。

50

【0089】

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。

【0090】

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。

【0091】

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。

【0092】

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。

【0093】

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、公知の他の添加剤を含んでもよい。他の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。

【0094】

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。

【0095】

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

10

20

30

40

50

法で製造される二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン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正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。

【0096】

前記構成からなる二次電池の製造方法で製造される二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型、ラミネート型等、種々の形状とすることができる。図1は、本発明の非水電解質二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3は円筒型電池の一例をそれぞれ示したものである。

【0097】

図1に示すコイン型の非水電解質二次電池10において、1はリチウムイオンを放出できる正極、1aは正極集電体、2は正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵、放出できる負極、2aは負極集電体、3は非水電解質、4はステンレス製の正極ケース、5はステンレス製の負極ケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

10

【0098】

また、図2及び図3に示す円筒型の非水電解質二次電池10'において、11は負極、12は負極集電体、13は正極、14は正極集電体、15は非水電解質、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極板、20は負極リード、21は正極板、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

20

【0099】

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0.5mm以下であり、好ましくは0.3mm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。

【0100】

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。

30

【0101】

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。

【実施例】

【0102】

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ら制限されるものではない。なお、実施例中の「部」や「%」は、特にことわらない限り質量によるものである。

40

【0103】

〔製造例1〕

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備したガラス製反応容器に、アクリロニトリル100質量部、脱イオン水500質量部、過硫酸ナトリウム0.6質量部、亜硫酸水素ナトリウム0.9質量部、硫酸第一鉄0.000012質量部を仕込み、硫酸でpH3に調整した。窒素置換後に60℃まで昇温し、60℃で4時間攪拌を続けた。生成したポリアクリロニトリルの沈殿を、20質量倍の水に入れ、50℃で1時間攪拌した後、ろ過し、乾燥した。乾燥したポリアクリロニトリルを、乳鉢を用いて粉碎し、開口径30μmのふるいを用いて、大きな粒子を除き、ポリアクリロニトリルA1を得た。

50

【 0 1 0 4 】

〔 製造例 2 〕

製造例 1 の過硫酸ナトリウムを過硫酸カリウムに変更した以外は、製造例 1 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 2 を得た。

【 0 1 0 5 】

〔 製造例 3 〕

製造例 1 の過硫酸ナトリウムを過硫酸カリウムに、亜硫酸水素ナトリウムを亜硫酸水素カリウムに変更した以外は、製造例 1 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 3 を得た。

【 0 1 0 6 】

〔 製造例 4 〕

製造例 1 の過硫酸ナトリウムを過硫酸アンモニウムに変更した以外は、製造例 1 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 4 を得た。

【 0 1 0 7 】

〔 製造例 5 〕

製造例 1 の亜硫酸水素ナトリウムを亜硫酸水素アンモニウムに変更した以外は、製造例 1 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 5 を得た。

【 0 1 0 8 】

〔 製造例 6 〕

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備したガラス製反応容器に、アクリロニトリル 1 0 0 質量部、ジメチルスルホキシド 3 7 1 質量部、アゾビスイソブチロニトリル 0 . 4 質量部を仕込み、窒素置換後に 6 5 で 5 時間、7 5 で 7 時間加熱して重合した。この後、減圧して未反応のアクリロニトリルを除去し、ステアリン酸ナトリウム（東栄化学工業製、商品名 N A - S T ） 0 . 8 5 質量部及びナフテン酸鉄（東栄化学工業製、商品名 ナフテン酸鉄 5 % ） 0 . 0 1 4 質量部を添加して、ポリアクリロニトリルのジメチルスルホキシド溶液を得た。この溶液を直径 0 . 0 8 mm のノズルから水中に押出して得られた繊維状のポリアクリロニトリルを 5 mm 程度に切断してから、2 0 質量倍の水に入れ、9 0 で 1 時間攪拌した後、ろ過し、乾燥して、ポリアクリロニトリル A 6 を得た。

【 0 1 0 9 】

〔 製造例 7 〕

ナフテン酸鉄を添加しなかった以外は、製造例 6 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 7 を得た。

【 0 1 1 0 】

〔 製造例 8 〕

製造例 1 の硫酸第一鉄の量を 0 . 0 0 0 0 1 2 質量部から 0 . 0 0 0 0 0 3 質量部に変更した以外は、製造例 1 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 8 を得た。

【 0 1 1 1 】

〔 製造例 9 〕

製造例 1 の過硫酸ナトリウムを過硫酸アンモニウムに、亜硫酸水素ナトリウムを亜硫酸水素アンモニウムに変更した以外は、製造例 1 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 9 を得た。

【 0 1 1 2 】

〔 製造例 1 0 〕

ステアリン酸ナトリウム及びナフテン酸鉄を添加しなかった以外は、製造例 6 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 1 0 を得た。

【 0 1 1 3 】

〔 製造例 1 1 〕

ステアリン酸ナトリウムの量を、0 . 4 5 質量部から 0 . 0 5 質量部に変更した以外は、製造例 6 と同様の操作を行い、ポリアクリロニトリル A 1 1 を得た。

【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

50

〔製造例 1 2〕

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備したガラス製反応容器に、アクリロニトリル 100 質量部、脱イオン水 500 質量部、過硫酸ナトリウム 3.4 質量部、亜硫酸水素ナトリウム 1.3 質量部を仕込み、硫酸で pH 3 に調整した。窒素置換後に、40 まで昇温し、40 で 5 時間攪拌を続けた。生成したポリアクリロニトリルの沈殿を、20 質量倍の水に入れ、50 で 1 時間攪拌した後、ろ過し、乾燥した。乾燥したポリアクリロニトリルを、乳鉢を用いて粉碎し、開口径 30 μm のふるいを用いて、大きな粒子を除き、ポリアクリロニトリル A 1 2 を得た。

【0 1 1 5】

〔製造例 1 3〕

攪拌機、温度計、冷却管、滴下管及び窒素ガス導入管を装備したガラス製反応容器に、脱イオン水 600 質量部、アクリロニトリル 100 質量部、アニオン系界面活性剤ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム（株式会社 A D E K A 製、商品名アデカコール E C - 4 5 0 0）6 質量部、過硫酸ナトリウム 0.3 質量部を仕込み、硫酸で pH 3 に調整した。窒素置換後に、55 まで昇温し、アクリロニトリル 200 質量部を 90 分かけて滴下し、滴下終了後、80 に昇温し 5 時間攪拌を続けた。生成したポリアクリロニトリルの沈殿を、20 質量倍の水に入れ、50 で 1 時間攪拌した後、ろ過し、乾燥した。乾燥したポリアクリロニトリルを、乳鉢を用いて粉碎し、開口径 30 μm のふるいを用いて、大きな粒子を除き、ポリアクリロニトリル A 1 3 を得た。

【0 1 1 6】

ポリアクリロニトリル A 1 ~ A 1 3 のナトリウムとカリウムの含量の合計と鉄の含量の分析結果を表 1 に示す。各金属の定量は、試料を乾式灰化した後、硫酸及びフッ酸で溶解した溶液を用い、I C P 発光分析装置により行った。

【0 1 1 7】

【表 1】

	Na,K (ppm)	Fe (ppm)
A1	770	6.7
A2	893	10.1
A3	853	8.4
A4	481	7.2
A5	396	8.0
A6	865	8.1
A7	878	0.5以下
A8	780	1.5
A9	11	7.8
A10	3	0.5以下
A11	83	7.9
A12	1820	0.5以下
A13	1670	0.5以下

【0 1 1 8】

〔実施例 1〕

10 質量部のポリアクリロニトリル A 1 と 30 質量部の硫黄粉末（シグマアルドリッチ製、平均粒子径 200 μm ）を、乳鉢を用いて混合した。特開 2013 - 054957 の実施例に準じて、この混合物を有底円筒状ガラス管に収容したのち、ガラス管の下部をルツボ型電気炉に入れ、窒素気流下に発生する硫化水素を除去しながら 400 で 1 時間加熱した。冷却後、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 3 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、ふるいで分級し平均粒子径が 10 μm の硫黄変性ポリアクリロニトリルの PANS1 を得た。

ポリアクリロニトリル A 1 の代わりに、ポリアクリロニトリル A 2 ~ A 13 を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、PANS2 ~ 13 を得た。

10

【0119】

PANS1 ~ PANS12 のナトリウムとカリウムの含量の合計、鉄の含量、硫黄の含量、平均粒子径の分析結果を表 2 に示す。ナトリウム、カリウム、鉄の分析方法は、ポリアクリロニトリルと同様の方法を用い、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した。なお、PANS1 ~ PANS8 が本発明の硫黄変性ポリアクリロニトリルであり、PANS9 ~ PANS13 が比較例の硫黄変性ポリアクリロニトリルである。

【0120】

【表 2】

20

	Na,K (ppm)	Fe (ppm)	S (%)	平均粒子径 (μm)
PANS1	522	4.5	36	10
PANS2	606	6.8	36	9
PANS3	580	5.6	35	7
PANS4	324	4.9	37	8
PANS5	263	5.4	35	11
PANS6	583	5.6	37	10
PANS7	591	0.5以下	35	9
PANS8	550	1.1	37	8
PANS9	8	5.4	36	8
PANS10	2	0.5以下	35	10
PANS11	56	5.4	37	11
PANS12	1210	0.5以下	36	9
PANS13	1130	0.5以下	38	10

30

40

【0121】

〔電極の製造〕

PANS1 ~ PANS13 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 2 ~ 9、比較例 1 ~ 5 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 92.0 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

50

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120質量部を、自転・公転ミキサーを用いて混合し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20 μ m)の集電体に塗布し、90 $^{\circ}$ 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、120 $^{\circ}$ で2時間真空乾燥を行い、円盤状電極を作製した。

【0122】

〔正極1の製造〕

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (日本化学産業製、商品名:NCM111) 90.0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) 5.0質量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(クレハ製) 5.0質量部、及び溶媒としてN-メチルピロリドン100質量部を、自転・公転ミキサーを用いて混合し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20 μ m)の集電体に塗布し、90 $^{\circ}$ 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、120 $^{\circ}$ で2時間真空乾燥を行い、円盤状の正極1を作製した。

10

【0123】

〔負極1の製造〕

厚さ500 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。

【0124】

〔非水電解質の調製〕

エチレンカーボネート50体積%、ジエチルカーボネート50体積%からなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1.0mol/Lの濃度で溶解し電解質溶液を調製した。

20

【0125】

〔電池の組み立て〕

実施例2~9及び比較例1~5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10~17及び比較例6~10の非水電解質二次電池(20mm、厚さ3.2mmのコイン型)を製作した。

また、実施例2~9及び比較例1~5の電極を負極、正極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18~25及び比較例11~15の非水電解質二次電池(20mm、厚さ3.2mmのコイン型)を製作した。

30

【0126】

〔充放電試験方法〕

非水電解質二次電池を25 $^{\circ}$ の恒温槽に入れ、充電終止電圧を3.0V、放電終止電圧を1.0Vとし、充電レート0.1C、放電レート0.1Cの充放電を5サイクル、次いで充電レート1C、放電レート1Cの充放電を5サイクル、計10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:mAh/g)を測定した。

1サイクル目の、充電容量に対する放電容量の比を初回効率(%)、5サイクル目の放電容量に対する10サイクル目の放電容量の割合を容量維持率(%)とした。結果を表3及び4に示す。

40

【0127】

【表 3】

	電極活物質	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例10	PANS1	78.3	68
実施例11	PANS2	78.4	64
実施例12	PANS3	78.0	66
実施例13	PANS4	76.4	63
実施例14	PANS5	76.9	63
実施例15	PANS6	78.0	66
実施例16	PANS7	77.3	63
実施例17	PANS8	77.6	65
比較例6	PANS9	74.6	56
比較例7	PANS10	74.8	55
比較例8	PANS11	74.9	59
比較例9	PANS12	75.0	58
比較例10	PANS13	75.1	56

10

20

【 0 1 2 8 】

30

40

50

【表 4】

	電極活物質	初回効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例18	PANS1	78.4	67
実施例19	PANS2	78.6	64
実施例20	PANS3	78.1	65
実施例21	PANS4	76.6	61
実施例22	PANS5	76.9	62
実施例23	PANS6	78.2	64
実施例24	PANS7	77.6	62
実施例25	PANS8	77.7	64
比較例11	PANS9	74.7	55
比較例12	PANS10	74.8	53
比較例13	PANS11	75.0	57
比較例14	PANS12	75.3	57
比較例15	PANS13	75.1	55

10

20

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明によれば、大きな充放電容量を有し、初回効率が高く、サイクル特性及びレート特性に優れた非水電解質二次電池に好適に用いられる電極活物質を提供することができる。

30

【符号の説明】

【0130】

- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 3 電解液
- 4 正極ケース
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 7 セパレータ
- 10 コイン型の非水電解質二次電池
- 10' 円筒型の非水電解質二次電池
- 11 負極
- 12 負極集電体
- 13 正極
- 14 正極集電体
- 15 電解液
- 16 セパレータ
- 17 正極端子

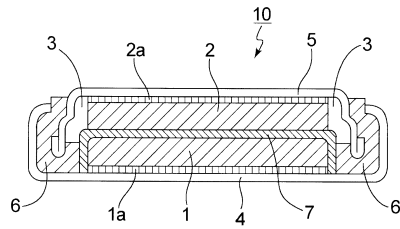
40

50

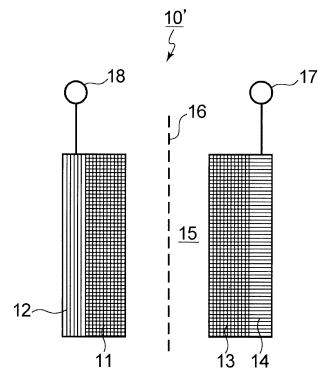
- 1 8 負極端子
- 1 9 負極板
- 2 0 負極リード
- 2 1 正極板
- 2 2 正極リード
- 2 3 ケース
- 2 4 絶縁板
- 2 5 ガスケット
- 2 6 安全弁
- 2 7 PTC素子

【図面】

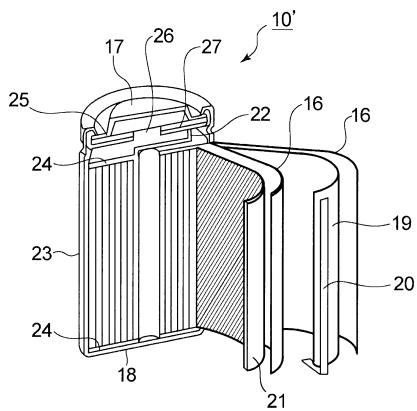
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 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 松嶋 秀忠
- (56)参考文献 国際公開第2010/044437(WO, A1)
特開2014-096326(JP, A)
国際公開第2016/159212(WO, A1)
特開平10-112315(JP, A)
特開2003-217589(JP, A)
中国特許出願公開第110518201(CN, A)
Polyacrylonitrile from a Slurry Polymerization, Macromolecular Syntheses, 米国, John Wiley & Sons, 1977年, Collective Volume 1, 167-169
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)
H01M4/00-62
C08C19/00-19/44
C08F6/00-246/00; 301/00