

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/088088

発行日 令和2年11月12日(2020.11.12)

(43) 国際公開日 令和1年5月9日(2019.5.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	5HO17
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5HO50
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	
HO 1 M 4/60 (2006.01)	HO 1 M 4/60	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

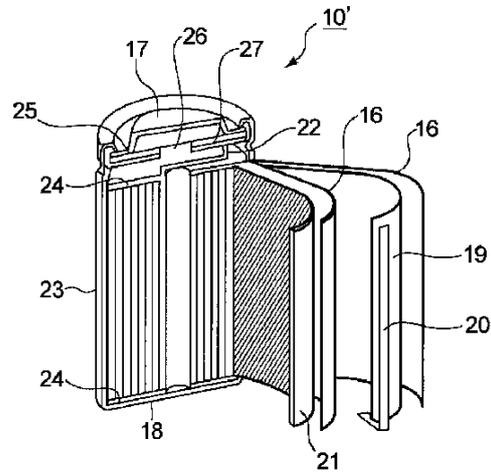
出願番号 特願2019-550406 (P2019-550406)	(71) 出願人 000000387 株式会社 A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/040297	(74) 代理人 110002170 特許業務法人翔和国际特許事務所
(22) 国際出願日 平成30年10月30日(2018.10.30)	(72) 発明者 攪上 健二 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内
(31) 優先権主張番号 特願2017-211291 (P2017-211291)	(72) 発明者 竹之内 宏美 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内
(32) 優先日 平成29年10月31日(2017.10.31)	(72) 発明者 濱崎 祐樹 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
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	Fターム(参考) 5H017 AA03 AA04 AS02 EE05 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラリー組成物、及びスラリー組成物を用いた電極

(57) 【要約】

本発明の課題は、集電体として安価なアルミニウム箔を使用しても、スラリー組成物及び電極合剤層の集電体への密着性が高く、十分な容量を有する電極合剤層が形成可能な、有機硫黄化合物を含む電極用スラリー組成物を提供することである。

本発明は、有機硫黄化合物、バインダー、導電助剤及び溶媒を含み、pHが4.0~9.0である、スラリー組成物に関する。スラリー組成物は、更に、塩基性化合物を含有することが好ましい。また、有機硫黄化合物は、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、硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物、硫黄変性ポリエーテル化合物、ポリチエノアセン化合物、ポリ硫化カーボン化合物、硫黄変性ポリアミド化合物及び硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上であることが好ましい。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機硫黄化合物、バインダー、導電助剤及び溶媒を含み、pHが4.0～9.0である、スラリー組成物。

【請求項 2】

更に、塩基性化合物を含有する請求項 1 に記載のスラリー組成物。

【請求項 3】

前記塩基性化合物が、アンモニア、アルキルアミン化合物、エタノールアミン化合物、ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩化合物、カルボン酸塩化合物及びリン酸塩化合物からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上である、請求項 2 に記載のスラリー組成物。

10

【請求項 4】

前記有機硫黄化合物が、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、硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物、硫黄変性ポリエーテル化合物、ポリチエノアセン化合物、ポリ硫化カーボン化合物、硫黄変性ポリアミド化合物及び硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のスラリー組成物。

【請求項 5】

前記有機硫黄化合物 100 質量部に対する、前記バインダーの含量が 1 質量部～30 質量部であり、前記導電助剤の含量が 0.1 質量部～50 質量部である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のスラリー組成物。

20

【請求項 6】

集電体と、該集電体上に形成された電極合剤層とを有する電極であって、前記電極合剤層が請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のスラリー組成物から形成されたものである、電極。

【請求項 7】

前記集電体がアルミニウム箔である、請求項 6 に記載の電極。

【請求項 8】

前記電極がリチウムイオン二次電池用電極である、請求項 6 又は 7 に記載の電極。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本発明は、二次電池電極に好適に使用できるスラリー組成物に関するものである。

【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、更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。

40

【0003】

非水電解質二次電池用の電極は、通常、集電体と、集電体上に形成された電極合剤層とを備えている。そして、電極合剤層は、例えば電極活物質と、活物質を結着するバインダー組成物などとを分散媒に分散させてなるスラリー組成物を集電体上に塗布し、乾燥させることによって形成される。電極活物質は、電池性能に大きく影響することから研究開発が盛んに行われている。

【0004】

硫黄は、理論的に高い電気容量を有する物質であることから正極活物質材料として検討されている。しかし、単体硫黄を活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、放電時

50

に硫黄とリチウムの化合物が生成し、この化合物が非水電解質に用いる有機溶媒に溶解するため、充放電を繰り返すことで活物質である硫黄が徐々に溶解し、二次電池のサイクル特性が低下するという課題があった。このため、硫黄 - 炭素結合を有する有機硫黄化合物が開発され、電極活物質として検討されている（例えば特許文献 1 ~ 7 を参照）。

【 0 0 0 5 】

集電体と電極合剤層が密着していないと、電池性能が大きく低下する。集電体としては、通常、安価なためアルミニウム箔が使用されるが、集電体と電極合剤層との密着性が十分でない場合には、カーボンコートされたアルミニウム箔やステンレス箔、又は三次元網目構造を有する集電体を使用される（例えば特許文献 8 を参照）。ポリアクリロニトリルを硫黄で変性した硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物をはじめとする有機硫黄化合物を含むスラリー組成物は、集電体への密着性が悪いため、安価なアルミニウム箔以外の前記集電体を使用する必要があった（例えば特許文献 2 ~ 7 を参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 1 5 1 5 5 0 号公報

【特許文献 2】US 2 0 1 1 2 0 0 8 7 5 A 1

【特許文献 3】特開 2 0 1 1 - 1 7 0 9 9 1 号公報

【特許文献 4】国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 4 6 5 1 号

【特許文献 5】特開 2 0 1 2 - 0 9 9 3 4 2 号公報

20

【特許文献 6】特開 2 0 1 2 - 1 5 0 9 3 3 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 1 2 - 1 5 0 9 3 4 号公報

【特許文献 8】特開平 1 1 - 0 7 3 9 7 3 号公報

【発明の概要】

【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、集電体として安価なアルミニウム箔を使用しても、スラリー組成物及び電極合剤層の集電体への密着性が高く、十分な容量を有する電極合剤層が形成可能な、有機硫黄化合物を含む電極用スラリー組成物を提供することである。

【 0 0 0 8 】

本発明者らは上記課題について鋭意検討を行なった結果、電極用スラリー組成物を特定の pH に調整することにより電極合剤層と集電体の密着性が向上することを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、有機硫黄化合物、バインダー、導電助剤及び溶媒を含み、pH が 4 . 0 ~ 9 . 0 であるスラリー組成物である。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】図 1 は、本発明の電極を用いた非水電解質二次電池（コイン型）の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の電極を用いた非水電解質二次電池（円筒型）の基本構成を示す概略図である。

【図 3】図 3 は、本発明の電極を用いた非水電解質二次電池（円筒型）の内部構造を断面として示す斜視図である。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明の実施形態について説明する。本発明のスラリー組成物は、有機硫黄化合物、バインダー、導電助剤及び溶媒を含む。以下で、本発明のスラリー組成物に含まれる各成分について説明する。

【 0 0 1 1 】

< 有機硫黄化合物 >

本発明において有機硫黄化合物とは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であって、硫黄の含量が少なくとも 2 5 質量

50

%以上の化合物をいう。有機硫黄化合物としては、例えば、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、硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物、硫黄変性ポリエーテル化合物、ポリチエノアセン化合物、ポリ硫化カーボン化合物、硫黄変性芳香族ポリアミド化合物及び硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物が挙げられる。有機硫黄化合物の硫黄含有量は、例えば、硫黄及び酸素が分析可能なCHN分析装置（エレメンター製 vario MICRO cube）を用いて元素分析を行い測定することができる。

【0012】

硫黄変性エラストマー化合物は、ゴムと単体硫黄の混合物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及び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種以上を組合せて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よい。

加熱処理におけるゴムと単体硫黄との割合は、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。

加熱処理を行なう際には、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。

【0013】

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】

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の混合物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。

【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ってもよい。芳香族部位と鎖式炭化水素部位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つ以上縮合していてもよく、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てもよい。また、これらは炭素数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もよい。

芳香族部位と鎖式炭化水素部位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である。該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、なかでも、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、ビニレン基、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。

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。

【0016】

加熱処理の温度は250 ~ 550 が好ましく、300 ~ 450 が更に好ましい

10

。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。

【0017】

硫黄変性ピッチ化合物は、ピッチ類と単体硫黄との混合物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1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、炭素と水素以外にも、窒素や硫黄を含んでいる場合がある。

20

加熱処理におけるピッチ類と単体硫黄との割合は、ピッチ類が100質量部に対し単体硫黄100質量部 ~ 1000質量部が好ましく、150質量部 ~ 500質量部が更に好ましい。

【0018】

加熱処理の温度は300 ~ 500 が好ましく、350 ~ 500 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、25 ~ 70質量%が好ましく、30 ~ 60質量%が更に好ましい。

30

【0019】

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、カルボキシル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もよい。脂肪族炭化水素酸化物の脂肪族炭化水素骨格は、直鎖でも分岐鎖でもよいが、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。

40

【0020】

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

50

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。

【0021】

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質量部に対して単体硫黄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。

10

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。

【0022】

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、アシル基であってもよく、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ってもよい。

20

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100質量部に対して100質量部～1000質量部がより好ましく、200質量部～500質量部が更に好ましい。

【0023】

加熱処理の温度は250～500が好ましく、300～450がより好ましい。

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、30～75質量%が好ましく、40～70質量%が更に好ましい。

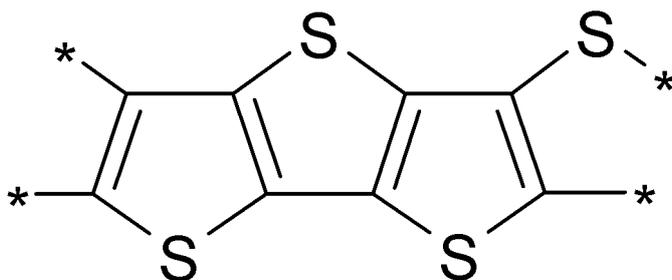
30

【0024】

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。

【0025】

【化1】



(1)

40

(式中、*は結合手を表す。)

【0026】

ポリチエノアセン化合物は、ポリエチレン化合物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、単体硫黄を

50

非酸化性雰囲気中で加熱処理して得ることができる。

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、加熱処理における脂肪族のポリマーと単体硫黄との割合は、脂肪族のポリマー化合物が100質量部に対し単体硫黄100質量部～2000質量部が好ましく、150質量部～1000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、加熱処理におけるチオフェン構造を有するポリマー化合物と単体硫黄の割合は、チオフェン構造を有するポリマー化合物が100質量部に対して単体硫黄100質量部～1000質量部が好ましく、150質量部～800質量部が更に好ましい。

【0027】

加熱処理の温度は300～600が好ましく、350～500が更に好ましい

10

。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、30～80質量%が好ましく、40～70質量%が更に好ましい。

【0028】

ポリ硫化カーボン化合物は、一般式 $(CS_x)_n$ (x は0.5～2で、 n は4以上の数である)で表される化合物であり、例えば、アルカリ金属硫化物と単体硫黄との複合体に、ヘキサクロロブタジエン等のハロゲン化不飽和炭化水素を反応させた前駆体を、加熱処理することにより得ることができる。アルカリ金属硫化物と単体硫黄との複合体は、アルカリ金属硫化物を、エタノール等の溶媒に溶解し、10～40で硫黄と反応させることにより得ることができる。アルカリ金属硫化物と硫黄との割合は、アルカリ金属硫化物1モルに対して硫黄は2～6モルとすることができる。アルカリ金属硫化物と単体硫黄との複合体と、ハロゲン化不飽和炭化水素との反応は、複合体を、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に溶解し、10～40でハロゲン化不飽和炭化水素と反応させればよく、複合体100質量部に対してハロゲン化不飽和炭化水素は5～30質量部であることが好ましい。アルカリ金属硫化物と単体硫黄の複合体とハロゲン化不飽和炭化水素を反応させた前駆体は、過剰のアルカリ金属硫化物やアルカリ金属とハロゲンの塩を含有することから、これら除去するため水等で洗浄した後、300～450、好ましくは320～400で熱処理する。

20

30

熱処理後のポリ硫化カーボン化合物は未反応の単体硫黄を含んでおり、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硫化カーボン化合物から除去することが好ましい。ポリ硫化カーボ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、65～75質量%が好ましく、67～73質量%が更に好ましい。

【0029】

ポリ硫化カーボン化合物の製造に用いられるアルカリ金属硫化物としては、硫化リチウム、硫化ナトリウム及び硫化カリウム等が挙げられる。

【0030】

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。

40

【0031】

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

50

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。

【0032】

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2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、エチレントリアミン、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。

10

【0033】

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、無水マレイン酸などの酸無水物を用いることもできる。ポリアミン化合物とポリカルボン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。

20

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100重量部に対し単体硫黄100重量部~500重量部が好ましく、150重量部~400重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100重量部に対し単体硫黄100重量部~500重量部が好ましく、150重量部~400重量部が更に好ましい。

【0034】

加熱処理の温度は250 ~ 600 が好ましく、350 ~ 500 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、40~70質量%が好ましく、45~60質量%が更に好ましい。

30

【0035】

硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物は、ポ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、ポリアクリロニトリルは、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における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り、更に、炭化が比較的容易で炭化物が比較的高い導電性を示し、そのため活物質の利用率が向上して高容量化を図ることができるという観点から、アクリロニトリルと他のモノマーとの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%であることが好ましく、ポリアクリロニトリルホモポリマーが更に好ましい。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。

40

【0036】

ポリアクリロニトリルと単体硫黄との混合物の加熱処理の温度は250 ~ 550 が好ましく、350 ~ 450 が更に好ましい。加熱処理におけるポリアクリロニトリルと単体硫黄の割合は、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。

50

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。

【0037】

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、非酸化性雰囲気は、酸素濃度が5体積%以下、好ましくは2体積%以下、さらに好ましくは酸素を実質的に含有しない雰囲気、即ち窒素、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。

【0038】

有機硫黄化合物の形状は、特に限定されないが、例えば、球状、多面体状、繊維状、棒状、板状、鱗片状、又は無定形状であり、これらは中空状であってもよい。これらの形状の中で、電極合剤層が均一に形成されることから、球状又は多面体状が好ましい。

有機硫黄化合物の粒子径が大き過ぎると均一で平滑な電極合剤層が得られない場合があり、小さ過ぎるとスラリー化工程でのハンドリング性が低下することから、有機硫黄化合物の平均粒子径(D50)が0.5 μ m～100 μ mが好ましく、1 μ m～50 μ mがより好ましく、1 μ m～30 μ mが更に好ましい。なお、本発明において、平均粒子径(D50)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。

【0039】

単体硫黄としては、粉末硫黄、不溶性硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄等の種々の形態のものをいずれも使用できるが、原料化合物に均一に分散させることを考慮すれば、粉末硫黄が好ましい。

【0040】

有機硫黄化合物としては、硫黄の溶出がなく、サイクル特性に優れた二次電池が得られることから、硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物が好ましい。有機硫黄化合物を使用する場合には1種のみを使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0041】

<バインダー>

本発明で用いるバインダーは、公知のものをを用いることができる。バインダーの具体例としては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、フッ素ゴム、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、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、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、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸、メチルセルロース、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、セルロースナノファイバー、デンプン等が挙げられる。

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、ポリアクリル酸が更に好ましい。

バインダーは1種のみ使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。

バインダーの含有量は、電極活物質100質量部に対し、1質量部～30質量部であることが好ましく、1質量部～20質量部であることが更に好ましい。

【0042】

<導電助剤>

本発明で用いる導電助剤としては、電極の導電助剤として公知のものをを用いることができる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、コールタールピッチ、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ラン

10

20

30

40

50

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。この導電助剤は、前記有機硫黄化合物の製造時に混合することも可能である。

導電助剤の粒子径は、 $0.0001\mu m \sim 100\mu m$ が好ましく、 $0.01\mu m \sim 50\mu m$ がより好ましい。

導電助剤の含有量は、電極活物質100質量部に対し、通常0.1～50質量部であり、好ましくは1～30質量部、より好ましくは2～20質量部である。

【0043】

< 溶媒 >

本発明で用いるスラリーを調製するための溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサソラン、1,3-ジオキサソラン、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、
-
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、スラリーを塗膜する際に選択する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による塗布の場合、有機硫黄化合物、バインダー及び導電助剤の合計量100質量部に対し、20～300質量部が好ましく、30～200質量部が更に好ましい。

【0044】

< 塩基性化合物 >

本発明のスラリー組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましい。

塩基性化合物としては、アンモニア、アルキルアミン化合物、エタノールアミン化合物、ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩化合物、カルボン酸塩化合物及びリン酸塩化合物等が挙げられる。

アルキルアミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、t-ブチルアミン、i-ブチルアミン、ヘキシルアミン及びシクロヘキシルアミン等の1級アルキルアミン化合物；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン及びピペリジン等の2級アルキルアミン化合物；並びに、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン及びトリオクチルアミン等の3級アルキルアミン化合物等が挙げられる。

エタノールアミン化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、プロピルエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン及びシクロヘキシルジエタノールアミン等が挙げられる。

ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラメチルエチレンジアミン及びピペラジン等が挙げられる。

芳香族アミン化合物としては、アニリン、トルイジン、ピリジン、ピペリジン及びフェナントリン等が挙げられる。

アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等が挙げられる。

炭酸塩化合物としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウム等が挙げられる。

10

20

30

40

50

カルボン酸塩化合物としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、安息香酸、テレフタル酸、アクリル酸、マロン酸、チオフェンカルボン酸等のリチウム塩化合物及びナトリウム塩化合物が挙げられる。

リン酸塩化合物としては、例えば、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二カリウム及びリン酸三カリウムが挙げられる。

これらの塩基性化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

塩基性化合物としては、過剰に使用しても揮発性が高く除去が容易であることから、アンモニア、アルキルアミン化合物、ポリアミン化合物が好ましく、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、エチレンジアミンが更に好ましく、アンモニアが最も好ましい。

塩基性化合物として、塩基性を有するバインダー及び導電助剤を用いてもよい。

【0045】

本発明のスラリー組成物における塩基性化合物の含有量は、スラリー組成物のpHが2.5において4.0～9.0となる量が好ましく、4.5～8.5となる量がより好ましい。スラリー組成物のpHを上述の範囲とするために必要な塩基性化合物の量は、塩基性化合物の種類や、スラリー組成物における有機硫黄化合物、バインダー及び導電助剤等の含有量によって異なり、一概に述べることはできない。しかしながら、当業者ならば、塩基性化合物の種類等に応じて、スラリー組成物のpHが上述の範囲となる量を適宜決定することは容易である。

【0046】

本発明のスラリー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記成分に加え、例えば、粘度調整剤、補強材、酸化防止剤等の他の成分を含有する場合がある。これらの他の成分としては公知のものを、公知の配合比率で使用することができる。

【0047】

本発明のスラリー組成物は、2.5におけるpHが4.0～9.0である。pHが4.0未満又はpHが9.0超であると、スラリー組成物を用いて製造した二次電池の容量又はサイクル特性が低下する場合がある。本発明のスラリー組成物は、pHが4.5～8.5であることが好ましい。本発明においてスラリー組成物のpHとは、スラリー組成物0.5gを、抵抗率が18M・cm以上の蒸留水10.0g中に分散し、10分間超音波照射（周波数40kHz、出力160W）した分散液を、ガラス電極式水素イオン濃度計pHテスターH98103S（ハンナインスツルメンツ・ジャパン株式会社）を用いて2.5で測定したpHをいう。

【0048】

本発明のスラリー組成物は、例えば、有機硫黄化合物、バインダー及び導電助剤を溶媒に分散又は溶解させるスラリー化工程、及びスラリー化工程によって得られたスラリーに塩基性化合物等の化合物を添加し、スラリーのpHを4.0～pH9.0に調製する工程を有する製造方法で製造することができる。

【0049】

<スラリー化工程>

先ず、有機硫黄化合物、バインダー及び導電助剤を溶媒に分散又は溶解させる。有機硫黄化合物、バインダー及び導電助剤を溶媒に分散又は溶解させる際、すべてを一括して溶媒に仕込んで分散処理してもよく、別々に仕込んで分散処理してもよい。溶媒中に、バインダー、導電助剤、有機硫黄化合物の順番で逐次添加して分散処理を行なうことが、バインダー、導電助剤及び有機硫黄化合物を溶媒に均一に分散できるため好ましい。

本発明のスラリー組成物が前記他の成分を含有する場合、該他の成分を溶媒に一括して仕込んで分散処理してもよく、添加剤ごとに仕込んで分散処理してもよいが、1種添加するごとに分散処理することが好ましい。

【0050】

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

【0051】

< pH調整工程 >

次に、スラリー化工程により得られたスラリー組成物に、例えば、塩基性化合物を添加することにより、そのpHを4.0～9.0に調整する。塩基性化合物は、スラリー組成物にそのまま添加してもよく、溶剤に溶解してから添加してもよい。塩基性化合物は、スラリー化工程のどの分散段階でも添加することができる。

10

【0052】

次に、本発明の電極について説明する。本発明の電極は、集電体と、集電体上に形成された電極合剤層を有する。本発明の電極は、電極合剤層が本発明のスラリー組成物から形成されている。以下、集電体及び電極合剤層について説明する。

【0053】

< 集電体 >

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。集電体の形状としては、箔状、板状、網状、発泡状、不織布状等が挙げられ、集電体は多孔質又は無孔のどちらでもよい。また、これらの導電材料は、密着性や電気特性を改良するために表面処理が施されている場合がある。これらの導電材料の中でも、導電性や価格の観点からアルミニウムが好ましく、アルミニウム箔が特に好ましい。集電体の厚みは、特に制限はないが、通常1～100μmである。

20

【0054】

< 電極合剤層 >

本発明の電極の電極合剤層は、本発明のスラリー組成物から形成されている。従来、有機硫黄化合物を含有するスラリー組成物から得られる電極合剤層は、集電体との密着が不十分であった。しかしながら、本発明のスラリー組成物を使用して電極合剤層を形成することにより、電極合剤層と集電体との密着性が向上し、安価なアルミニウム箔を使用しても優れた容量及びサイクル特性が得られるようになる。

30

【0055】

本発明のスラリー組成物を、集電体に塗布し、乾燥させることによって、集電体上に電極合剤層が形成された、本発明の電極を製造することができる。

【0056】

< 電極製造工程 >

まず、本発明のスラリー組成物を集電体に塗布する。本発明のスラリー組成物を集電体に塗布する方法は、特に限定されないが、例えば、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点で、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。

40

【0057】

リチウムイオン二次電池電極用スラリーの集電体への塗布は、集電体の片面に施すことができ、両面に施すことができる。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、電池の大きさ等に応じて、適宜、決定することができる。

【0058】

次に、集電体上に塗布されたスラリー組成物を乾燥させる。集電体上に塗布されたスラ

50

リー組成物を乾燥させる方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。乾燥方法としては、例えば、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、遠赤外線や赤外線、又は電子線等を照射することによる乾燥が挙げられる。これらは組合せて実施することができる。加熱する場合の温度は、例えば、一般的には50 ~ 180 程度であるが、温度などの条件はスラリー組成物の塗布量、使用した溶媒の沸点等に応じて適宜設定することができる。この乾燥により、スラリー組成物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、電極を作製することができる。

【0059】

また、上記電極製造工程によって得られた本発明の電極は、必要に応じ任意の条件でプレス処理することができる。プレス処理の方法としては、一般的な方法を用いることができ、例えば、金型プレス法又はロールプレス法が好ましい。プレス処理の圧力は、特に限定されないが、 $0.1 \text{ t/cm}^2 \sim 3 \text{ t/cm}^2$ の範囲が好ましい。

10

【0060】

本発明のスラリー組成物から製造された電極は、特に限定されないが、電解質として非水電解質を備える非水系の蓄電装置に用いることができる。蓄電装置としては、例えば、一次電池、二次電池、電気二重層コンデンサ、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。なかでも非水電解質二次電池に好適に用いることができ、リチウムイオン二次電池により好適に用いることができる。

【0061】

20

< 電池 >

非水電解質二次電池は、おもに正極、負極、非水電解質、セパレータで構成される。

本発明により製造された電極は、電池の正極として使用することができ、負極として使用することができる。

【0062】

< 対向電極 >

本発明により製造された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、本発明により製造された電極を、正極として使用する場合は負極、負極として使用する場合は正極を、対向電極という。

30

【0063】

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、酸化タンゲステン、酸化亜鉛の他、 LiVO_2 、 Li_2VO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の複合酸化物が挙げられる。1種のみを使用しても良く、2種以上を組合せて使用しても良い。

【0064】

公知の正極活物質としては、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有ケイ酸塩化合物等が挙げられる。前記リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはバナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等のリチウムマンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。置換されたものの具体例としては、例えば、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}$

40

50

$0.17Al_{0.03}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiMn_{1.8}Al_{0.2}O_4$ 、 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 、 $Li_2MnO_3-LiMo_2$ (M = Co, Ni, Mn) 等が挙げられる。前記リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、バナジウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましく、具体例としては、例えば、 $LiFePO_4$ 、 $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ 等のリン酸鉄化合物類、 $LiCoPO_4$ 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、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 等のリン酸バナジウム化合物類等が挙げられる。前記リチウム含有ケイ酸塩化合物としては、 Li_2FeSiO_4 等が挙げられる。これらは1種のみを使用しても良く、2種以上を組合せて使用しても良い。

10

【0065】

<対向電極の製造方法>

対向電極は、本発明のスラリー組成物を製造する方法及び電極を製造する方法において、有機硫黄化合物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。本発明のスラリー組成物を製造する方法では、pH調整工程は必須であるが、対向電極を製造する場合はpH調整工程がなくてもよい。

20

【0066】

<非水電解質>

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、電解質を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。

【0067】

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、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiB(CF_3SO_3)_4$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiBF_2(C_2O_4)$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiSiF_5$ 、 $LiSCN$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCl$ 、 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、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、及び $LiC(CF_3SO_2)_3$ 並びに $LiCF_3SO_3$ の誘導体、及び $LiC(CF_3SO_2)_3$ 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

【0068】

純正高分子電解質に用いる電解質としては、例えば、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiB(CF_3SO_3)_4$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ が挙げられる。

40

【0069】

無機固体電解質としては、例えば、 $Li_{1+x}A_xB_{2-y}(PO_4)_3$ (x = Al, Ge, Sn, Hf, Zr, Sc, Y, B = Ti, Ge, Zn, 0 < x < 0.5)、 $LiMPO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni)、 Li_3PO_4 等のリン酸系化合物材料； Li_3XO_4 (X = As, V)、 $Li_{3+x}A_xB_{1-x}O_4$ (A = Si, Ge, Ti, B = P, As, V, 0 < x < 0.6)、 $Li_{4+x}A_xSi_{1-x}O_4$ (A = B, Al, Ga, Cr, Fe, 0 < x < 0.4) (A = Ni, Co, 0 < x < 0.1) $Li_{4-3y}Al_ySiO_4$ (0 < y < 0.06)、 $Li_{4-2y}Zn_yGeO_4$ (0 < y < 0.25)、 $LiAlO_2$ 、 Li_2BO_4 、 Li_4XO_4 (X = Si, Ge, Ti)、リチウムチタネート ($LiTiO_2$ 、 $LiTi_2O_4$ 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 Li_2Ti_3O

50

7、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)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 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 Li_3N 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 等のリチウムと窒素を含む化合物； $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 等のリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト型構造を有する結晶； $\text{Li}_7\text{-La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$ 等のガーネット型構造を有する結晶； $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等のガラス； $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等のリチウム・リン硫化物系の結晶、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 等のリチウム・リン硫化物系のガラス； $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 等のガラスセラミック等が挙げられる。

10

【0070】

液体電解質の調製に用いる有機溶媒としては、非水電解質に通常用いられているものを1種又は2種以上組合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。

【0071】

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

20

30

【0072】

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る。特に飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。斯かる飽和鎖状カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、メチル-t-ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、t-ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。前記の鎖状エーテル化合物又は環状エーテル化合物としては、例えば、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ジオキサソラン、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

40

50

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。

【0073】

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。

10

【0074】

その他、液体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。

液状非水電解質における、電解質の含有量は、電解質が有機溶媒中に、好ましくは0.5～7mol/L、より好ましくは0.8～1.8mol/Lである。

【0075】

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。

20

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。

【0076】

前記電解液は、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、公知の添加剤を含んでもよい。電解質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。

30

【0077】

<セパレータ>

本発明の電極を有する非水電解質二次電池では、正極と負極との間にセパレータを用いることが好ましく、該セパレータとしては、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。該フィルムとしては、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、酸化マグネシウム、アラミド樹脂、ポリフッ化ビニリデンでコートされていてもよい。

40

これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。更に、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、二次電池の製造方法で製造される二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、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。

【0078】

これらのフィルムは、電解質がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなさ

50

れたものが用いられる。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をマイクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」と、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、更に延伸によって結晶間に間隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられるフィルムによって適宜選択される。

【0079】

ポリマー電解質、無機固体電解質を用いるときには、前記セパレータを含まなくてもよい。

【0080】

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、本発明の電極を有する非水電解質二次電池のうち、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。

10

【0081】

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。

【0082】

20

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。

【0083】

<外装部材>

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。

30

【0084】

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若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。

【0085】

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。

40

【0086】

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、前記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【実施例】

【0087】

以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

50

【0088】

以下に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本発明は何等制限されるものではない。なお、有機硫黄化合物の硫黄含有量は、硫黄及び酸素が分析可能なCHN分析装置（エレメンター製 vario MICRO cube）を用いて元素分析を行い算出した。

【0089】

< 製造例 1 > 硫黄変性エラストマー化合物

ゴムとしてジエン系ゴムUBE POL（宇部興産製、ジエン系ゴムBR150L）を100質量部、単体硫黄（シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μ m）を1000質量部、加硫促進剤として、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛（東京化成製）を25質量部用い、特開2015-092449号公報の実施例1に準拠して反応を行い反応生成物を得、得られた反応生成物を粉砕して、硫黄変性エラストマー化合物である有機硫黄化合物A1を得た。有機硫黄化合物A1の平均粒子径及び硫黄含有量は下記の通りであった。

- ・平均粒子径 15 μ m
- ・硫黄含有量 45.2質量%

【0090】

< 製造例 2 > 硫黄変性多核芳香環化合物

多核芳香環化合物としてアントラセン（東京化成製）100質量部、単体硫黄（シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μ m）500質量部を用い、特開2012-150934号公報の参考例1に準拠して反応を行い反応生成物を得、得られた反応生成物を粉砕して、硫黄変性多核芳香環化合物である有機硫黄化合物A2を得た。有機硫黄化合物A2の平均粒子径及び硫黄含有量は下記の通りであった。

- ・平均粒子径 16 μ m
- ・硫黄含有量 47.7質量%

【0091】

< 製造例 3 > 硫黄変性ピッチ化合物

ピッチ化合物として石炭ピッチ（コールタール、吉田製油所製）を100質量部、単体硫黄（シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μ m）500質量部を用い、特開2012-099342号公報の実施例1に準拠して反応を行い反応生成物を得、得られた反応生成物を粉砕して、硫黄変性ピッチ化合物である有機硫黄化合物A3を得た。有機硫黄化合物A3の平均粒子径及び硫黄含有量は下記の通りであった。

- ・平均粒子径 15 μ m
- ・硫黄含有量 32.5質量%

【0092】

< 製造例 4 > 硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物

脂肪族炭化水素酸化物として1-デカノール（東京化成製）を100質量部、単体硫黄（シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μ m）300質量部を用い、国際公開2016/158675号公報の実施例1に準拠して反応を行い反応生成物を得、得られた反応生成物を粉砕して、硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物である有機硫黄化合物A4を得た。有機硫黄化合物A4の平均粒子径及び硫黄含有量は下記の通りであった。

- ・平均粒子径 13 μ m
- ・硫黄含有量 49.2質量%

【0093】

< 製造例 5 > 硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物

硫黄変性カルボン酸化合物は、脂肪族炭化水素酸化物として1-デカン酸（東京化成製）を100質量部、単体硫黄（シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μ m）300質量部を用い、国際公開2016/158675号公報の実施例14に準拠して反応を行い反応生成物を得、得られた反応生成物を粉砕して、硫黄変性脂肪族炭化水素酸化物である有機硫黄化合物A5を得た。有機硫黄化合物A5の平均粒子径及び硫黄含有量は下記の通りであった。

10

20

30

40

50

- ・平均粒子径 15 μm
- ・硫黄含有量 52.7 質量%

【0094】

<製造例6> 硫黄変性ポリエーテル化合物

ポリエーテル化合物として、ポリエチレングリコール4000（東京化成製、 $m_p = 56 - 60$ ）を100質量部、単体硫黄（シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μm ）500質量部を用い、国際公開2016/159212号公報の実施例12に準拠して反応を行い反応生成物を得、得られた反応生成物を粉砕して、硫黄変性ポリエーテル化合物である有機硫黄化合物A6を得た。有機硫黄化合物A6の平均粒子径及び硫黄含有量は下記の通りであった。

- ・平均粒子径 13 μm
- ・硫黄含有量 40.4 質量%

【0095】

<製造例7> 硫黄変性ポリアミド化合物

分子内にカルボキシル基とアミノ基を持つ化合物として、4-アミノ安息香酸（東京化成製）を100質量部、単体硫黄（シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μm ）を500質量部用い、特許公報06099247号公報の実施例1に準拠して反応を行い反応生成物を得、得られた反応生成物を粉砕して、硫黄変性ポリアミド化合物である有機硫黄化合物A7を得た。有機硫黄化合物A7の平均粒子径及び硫黄含有量は下記の通りであった。

- ・平均粒子径 11 μm
- ・硫黄含有量 47.0 質量%

【0096】

<製造例8> 硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物

硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物は、特許文献2の実施例2を参照して合成した。ポリアクリロニトリル粉末（シグマアルドリッチ製、開口径30 μm のふるいで分級）100質量部及び単体硫黄（シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μm ）200質量部を用い、特許文献2の実施例2に準拠して反応を行い反応生成物を得、得られた反応生成物を粉砕して、硫黄変性ポリアクリロニトリル化合物である有機硫黄化合物A8を得た。有機硫黄化合物A8の平均粒子径及び硫黄含有量は下記の通りであった。

- ・平均粒子径 10 μm
- ・硫黄含有量 37.1 質量%

【0097】

[実施例1~23及び比較例1~13]

<スラリー組成物の調整>

電極活物質として有機硫黄化合物A1~A8を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（昭和電工製、商品名VGC F）1.5質量部、並びにバインダーとしてスチレン-ブタジエンゴム（40質量%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ナトリウム（ダイセルファインケム製）1.5質量部を、溶媒である水120質量部に添加し、自転・公転ミキサーを用いて、公転1600 rpm、自転800 rpmの条件で5分間溶媒に分散させてスラリーを得た。次いで、下記の塩基性化合物B1~B8を、スラリー組成物のpHが2.5において表1又は2に示す値となるようにスラリーに添加し、混合して、製造例1~8の有機硫黄化合物を含むスラリー組成物を得た。

<塩基性化合物>

- B1：28%アンモニア水溶液
- B2：1M水酸化ナトリウム水溶液
- B3：2Mトリエチルアミン水溶液
- B4：2M酢酸ナトリウム水溶液
- B5：4Mピリジン水溶液

10

20

30

40

50

B 6 : 2 M テトラメチルエチレンジアミン水溶液

B 7 : 2 M エチレンジアミン水溶液

B 8 : 0.05 M リン酸水素二ナトリウム水溶液

【0098】

< 電極の製造 >

前記スラリー組成物を、ドクターブレード法によりアルミニウム箔による集電体に塗布し、90℃で1時間静置して乾燥した。その後、この電極を所定の大きさにカットし、更に使用直前に120℃で2時間真空乾燥して電極を作製した。この正極の電極容量は、3.5 mAh/cm²とした。また、下記集電体C2、C3を用い、電極を作製した。

C 1 : アルミニウム箔 (厚さ20 μm)

C 2 : ステンレス箔 (厚さ10 μm)

C 3 : カーボンコートアルミニウム箔 (アルミニウム厚さ20 μm、カーボン層厚さ1 μm)

【0099】

< 非水電解液の調製 >

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、LiPF₆を1.0 mol/Lの濃度で溶解し電解質溶液を調製した。

【0100】

< 電池の組み立て (1) >

得られた円形状電極、及びその対極として円形状にカットした厚さ500 μmのリチウム金属を用い、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液をケース内に注入し、かしめ機によりケースを密閉、封止して、実施例8の非水電解質二次電池 (リチウムイオン二次電池、20 mm、厚さ3.2 mmのコイン型) を製作した。

【0101】

なお、pH調整したスラリー組成物により製造した電極を用いた電池を、実施例1~23、pH調整が十分ではないスラリー組成物から製造した電極を用いた電池を、比較例1~13とした。有機硫黄化合物の種類、塩基性化合物の種類、スラリー組成物のpH、集電体種の組み合わせは、表1及び2に示す通りである。

【0102】

< 正極の製造 >

正極活物質としてLi(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ (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質量部を、溶媒であるN-メチルピロリドン90.0質量部に添加し、自転・公転ミキサーを用いて、公転1600 rpm、自転800 rpmの条件で30分間溶媒に分散させてスラリー組成物を得た。

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による集電体に塗布し、90℃で1時間静置して乾燥した。その後、この電極を所定の大きさにカットし、さらに使用直前に120℃で2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0103】

< 電池の組み立て (2) >

前記Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂を活物質とする正極、及びその対極として有機硫黄化合物を活物質とする負極 (A8) を用い、セパレータ (セルガード製、商品名: セルガード2325) 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液をケース内に注入し、かしめ機によりケースを密閉、封止して、実施例24~26及び比較例14、15の非水電解質二次電池 (リチウムイオン二次電池、20 mm、厚さ3.2 mmのコイン型) を製作した。

【0104】

< 充放電評価 A >

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 2 3 及び比較例 1 ~ 1 3 の非水電解質二次電池を 2 5 の恒温槽に入れ、充電終止電圧を 3 V、放電終止電圧を 1 V とし、充電レート 0 . 1 C、放電レート 0 . 1 C の充放電試験を 3 回、引き続き、充電レート 0 . 2 C、放電レート 0 . 2 C で 3 回、充電レート 0 . 5 C、放電レート 0 . 5 C で 3 回、計 9 回の充放電試験を行い、放電容量を測定した。9 回目の放電容量を表 1 及び 2 に示す。放電容量の単位は mA h / g である。

【 0 1 0 5 】

< 充放電評価 B >

実施例 2 4 ~ 2 6 及び比較例 1 4、1 5 の非水電解質二次電池を 2 5 の恒温槽に入れ、充電終止電圧を 3 . 2 V、放電終止電圧を 0 . 8 V とし、充電レート 0 . 1 C、放電レート 0 . 1 C の充放電試験を 5 回、引き続き、充電レート 0 . 5 C、放電レート 0 . 5 C で 1 0 0 回、計 1 0 5 回の充放電試験を行い、放電容量を測定した。1 0 5 回目の放電容量を表 1 及び表 2 に示す。放電容量の単位は、mA h / g であり、放電容量は正極活物質の重量に対する容量である。

10

【 0 1 0 6 】

【表 1】

実施例又は比較例	有機硫黄化合物	塩基性化合物	塩基添加量(重量部)	スラリー組成物pH	集電体	容量	充放電評価
実施例 1	A 1	B 1	0.3	6.6	C 1	425	A
実施例 2	A 2	B 1	0.3	6.7	C 1	401	A
実施例 3	A 3	B 1	0.3	6.1	C 1	361	A
実施例 4	A 4	B 1	0.3	6.4	C 1	408	A
実施例 5	A 5	B 1	0.3	6.3	C 1	389	A
実施例 6	A 6	B 1	0.3	6.2	C 1	463	A
実施例 7	A 7	B 1	0.3	6.6	C 1	405	A
実施例 8	A 8	B 1	0.3	6.0	C 1	409	A
実施例 9	A 8	B 2	0.3	6.1	C 1	412	A
実施例 10	A 8	B 3	0.9	6.3	C 1	415	A
実施例 11	A 8	B 4	3.2	5.9	C 1	409	A
実施例 12	A 8	B 5	6.2	5.6	C 1	406	A
実施例 13	A 8	B 6	0.5	5.7	C 1	419	A
実施例 14	A 8	B 7	0.2	5.6	C 1	426	A
実施例 15	A 8	B 8	0.2	6.0	C 1	429	A
実施例 16	A 8	B 1	0.3	6.0	C 2	416	A
実施例 17	A 8	B 1	0.3	6.0	C 3	419	A
実施例 18	A 8	B 1	1.2	8.7	C 1	418	A
実施例 19	A 8	B 1	1.2	8.7	C 2	416	A
実施例 20	A 8	B 1	1.2	8.7	C 3	425	A
実施例 21	A 8	B 1	0.2	4.4	C 1	419	A
実施例 22	A 8	B 1	0.2	4.4	C 2	420	A
実施例 23	A 8	B 1	0.2	4.4	C 3	425	A
実施例 24	A 8	B 1	0.3	6.0	C 1	119	B
実施例 25	A 8	B 2	0.3	6.1	C 1	121	B
実施例 26	A 8	B 1	0.3	6.0	C 3	122	B

10

20

30

40

【 0 1 0 7 】

【表 2】

実施例又は比較例	有機硫黄化合物	塩基性化合物	塩基添加量(重量部)	スラリー組成物pH	集電体	容量	充放電評価
比較例 1	A 1	B 1	0.1	3.3	C 1	114	A
比較例 2	A 2	B 1	0.1	3.1	C 1	109	A
比較例 3	A 3	B 1	0.1	3.7	C 1	76	A
比較例 4	A 4	B 1	0.1	3.6	C 1	103	A
比較例 5	A 5	B 1	0.1	3.5	C 1	99	A
比較例 6	A 6	B 1	0.1	3.5	C 1	111	A
比較例 7	A 7	B 1	0.1	3.6	C 1	101	A
比較例 8	A 8	B 1	0.1	3.3	C 1	105	A
比較例 9	A 8	B 1	0.1	3.3	C 2	408	A
比較例 10	A 8	B 1	0.1	3.3	C 3	414	A
比較例 11	A 8	B 2	1.5	10.1	C 1	232	A
比較例 12	A 8	B 2	1.5	10.1	C 2	411	A
比較例 13	A 8	B 2	1.5	10.1	C 3	413	A
比較例 14	A 8	B 1	0.1	3.3	C 1	35	B
比較例 15	A 8	B 1	0.1	3.3	C 3	110	B

10

20

【0108】

実施例及び比較例からわかるように、本発明によるスラリー組成物を用いて製造した実施例1～23の非水電解質二次電池は、安価なアルミニウム箔を用いても高い充放電容量を示すことがわかる。一方、比較例1～13の非水電解質二次電池は、実施例1～23の非水電解質二次電池に比べて充放電容量が劣るものであった。

30

【産業上の利用可能性】

【0109】

本発明によれば、集電体として安価なアルミニウム箔を使用しても、集電体への密着性が高い電極合剤層が得られ、結果、優れた容量を備えたりチウムイオン二次電池が得られるスラリー組成物を提供することができる。

【符号の説明】

【0110】

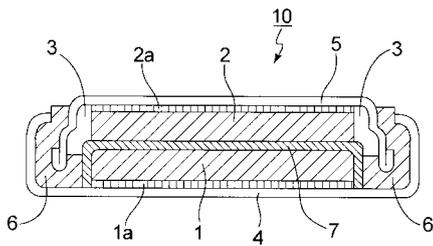
- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 3 電解質
- 4 正極ケース
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 7 セパレータ
- 10 コイン型の非水電解質二次電池
- 10' 円筒型の非水電解質二次電池

40

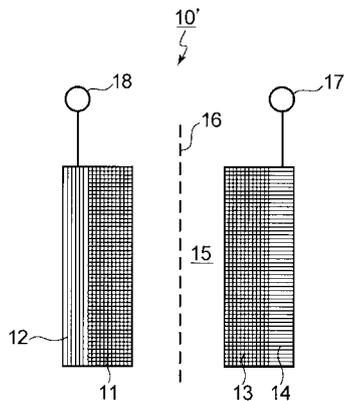
50

- 1 1 負極
- 1 2 負極集電体
- 1 3 正極
- 1 4 正極集電体
- 1 5 電解質
- 1 6 セパレータ
- 1 7 正極端子
- 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 P T C 素子

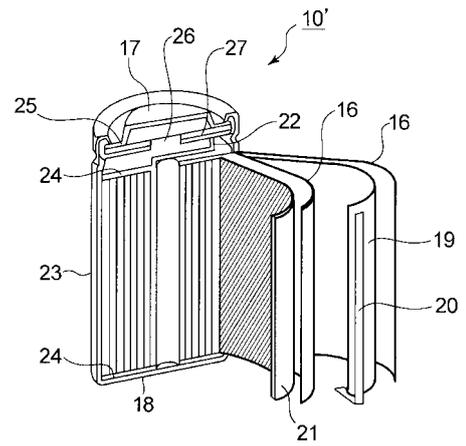
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/040297
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M4/139, H01M4/13, H01M4/60, H01M4/62, H01M4/66 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 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.
Y	JP 2017-195174 A (ADEKA CORPORATION) 26 October 2017, claims, paragraphs [0024], [0029], [0053] (Family: none)	1-8
Y	WO 2016/185663 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 24 November 2016, paragraphs [0117]-[0138] & JP 2016-219190 A & TW 201709593 A	1-8
Y	WO 2015/146649 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 01 October 2015, claims, paragraph [0100] & CN 105940530 A & TW 201603377 A	1-8
A	JP 2003-178750 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 27 June 2003, entire text (Family: none)	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 23 January 2019 (23.01.2019)		Date of mailing of the international search report 05 February 2019 (05.02.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 0 2 9 7									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/139, H01M4/13, H01M4/60, H01M4/62, H01M4/66											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2019年										
日本国実用新案登録公報	1996-2019年										
日本国登録実用新案公報	1994-2019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									
Y	JP 2017-195174 A (株式会社 ADEKA) 2017.10.26, 【特許請求の範囲】【0024】【0029】【0053】 (ファミリーなし)	1-8									
Y	WO 2016/185663 A1 (信越化学工業株式会社) 2016.11.24, [0117]-[0138] & JP 2016-219190 A & TW 201709593 A	1-8									
Y	WO 2015/146649 A1 (昭和電工株式会社) 2015.10.01, 請求の範囲, [0100]	1-8									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 23.01.2019		国際調査報告の発送日 05.02.2019									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9351								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2018/040297
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
A	& CN 105940530 A & TW 201603377 A JP 2003-178750 A (日立マクセル株式会社) 2003.06.27, 全文 (ファミリーなし)	1-8

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CA11 CA19 CB02
CB03 CB05 CB07 CB08 CB11 CB12 DA09 EA01 EA22 HA01

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。