

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6808937号
(P6808937)

(45) 発行日 令和3年1月6日 (2021. 1. 6)

(24) 登録日 令和2年12月14日 (2020. 12. 14)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/139 (2010. 01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-535625 (P2015-535625)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成27年7月9日 (2015. 7. 9)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/069757		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02016/009936	(72) 発明者	堀口 智之
(87) 国際公開日	平成28年1月21日 (2016. 1. 21)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
審査請求日	平成30年7月2日 (2018. 7. 2)		式会社 滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2014-144789 (P2014-144789)	(72) 発明者	田中 健太郎
(32) 優先日	平成26年7月15日 (2014. 7. 15)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		式会社 滋賀事業場内
		(72) 発明者	竹内 康作
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内
		(72) 発明者	三原 崇晃
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
			式会社 滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素骨格と空隙とがそれぞれ連続構造をなす共連続構造部分を有するとともに、該共連続構造部分における炭素骨格のあらゆる外部との接触面に直径 0 . 5 ~ 1 0 n m の細孔を有する炭素材料と、硫黄とを含み、前記炭素材料の共連続構造部分の構造周期が 0 . 0 1 μ m ~ 1 μ m であり、前記硫黄の少なくとも一部が前記細孔に含まれる電極材料の製造方法であって、

工程 1 : 炭化可能樹脂 1 0 ~ 9 0 重量 % と、消失樹脂 9 0 ~ 1 0 重量 % を相溶させ、樹脂混合物とする工程 ;

工程 2 : 工程 1 において相溶した状態の樹脂混合物を相分離させ、固定化する工程 ;

工程 3 : 工程 2 において固定化した樹脂混合物を焼成により炭化する工程 ;

工程 4 : 工程 3 において炭化した炭素材料に硫黄を含有せしめる工程 ;

をこの順に有し、工程 2 と工程 3 の間、または工程 3 と同時に、前記消失樹脂の除去処理を行い、前記炭化可能樹脂としてポリアクリロニトリルを含む電極材料の製造方法。

【請求項 2】

前記炭素材料の、細孔容積が 0 . 5 c m ³ / g 以上である、請求項 1 に記載の電極材料の製造方法。

【請求項 3】

前記炭素材料の B E T 比表面積が 3 0 0 m ² / g 以上である、請求項 1 または 2 に記載の電極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄を含む電極材料、特にリチウム硫黄電池電極材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

再生可能エネルギーに着目した蓄電システムの観点や、パソコンやカメラ、モバイル機器等の発達の観点から、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が注目され、盛んに研究開発が進められている。

【0003】

そして近年では、高容量化の要求にこたえるべく、硫黄単体を正極活物質に使い、リチウムを負極活物質に用いたリチウム - 硫黄二次電池の研究開発が活発化している。硫黄の理論容量密度は約 1672 mAh/g であり、既存のリチウム二次電池用カソードに比べて高容量の電極製造が可能である。

【0004】

しかしながら、現段階でリチウム硫黄二次電池は、硫黄の正極活物質としての利用率が低い、充放電サイクル特性に乏しい、等の理由により実用化できていないのが現状である。

【0005】

硫黄の利用率が低い原因は、主として還元された硫化物 Li_2S_x が電解液に溶解すると共に、溶解した硫化物が Li_2S となったときには析出して電極が損傷すること、等が原因として考えられている。また、硫黄が絶縁物であること、及び、多硫化物が電解液中に溶出することも原因と考えられている。

【0006】

これらの問題を解決するために、例えば硫黄を活性炭などの多孔質炭素材料へ充填することが提案されている（例えば、特許文献1）。硫黄を炭素材料が持つ孔に充填させることによって、電子移動をしやすくすることができる。また、多孔質炭素材料の空隙に硫黄を保持することによって、生成した硫化物が空隙から流出するのを防ぐことができる。しかし、硫黄の利用効率が低いこと、及び性能の低下が著しいこと、について依然として改善が望まれていた。

【0007】

そこで、比表面積が $200 \sim 4500 \text{ m}^2/\text{g}$ で、細孔容積が $0.5 \sim 4.0 \text{ cc/g}$ の多孔質炭素材料が提案されている（例えば特許文献2）。比表面積を多くすることによって、炭素と硫黄の接触面積を増加させると共に、高容積によって硫黄充填量を増やすことができる。

【0008】

また、多孔質炭素材料として、例えば $1 \sim 999 \text{ nm}$ のナノ細孔及びナノチャネルを有する多孔質炭素材料が提案されている（例えば、特許文献3）。ナノ細孔とナノチャネルは連通しており、ここに硫黄を部分的に充填することにより、電解質は拡散、マイグレーションして硫黄に到達することができるため、硫黄の利用効率を高めることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2003-197196号公報

【特許文献2】特開2013-143298号公報

【特許文献3】特開2013-118191号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ここで、特許文献2に記載の電極材料は、比表面積が大きいものは細孔直径が小さく、

10

20

30

40

50

硫黄充填率が低くなり、逆に、比表面積が小さいものは硫黄充填率が高くなるものの、硫黄と炭素の接触面積は小さいため期待する性能が発揮できない、というトレードオフの課題があった。本発明者らは、特許文献 1 に記載の活性炭と同様に、孔が連通していないため、硫黄充填量が増加すると、利用効率が低下する問題があるのではないかと考えた。

【 0 0 1 1 】

しかし、特許文献 3 に記載の電極材料は、ナノ細孔とナノチャネルは連通しているものの、硫黄充填量が増加すると、利用効率が低下するという問題は解消されなかった。本発明者らは、ナノ細孔とナノチャネルは連通しているとはいえ十分ではなく、硫黄の充填率が高くなるとナノ細孔部分で閉塞し、電解質の拡散性が十分ではなくなるのではないかと考えた。

10

【 0 0 1 2 】

このように、従来の硫黄含有電極材料は、高い比表面積と細孔容量を両立できていないこと、あるいは、硫黄を充填するに伴い電解質が到達できる経路が確保できなくなるため利用効率が低下することにより、十分な性能が発揮できていなかった。本発明は、当該課題を解決することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、上記のように電極材料の構造に着目した。そして、特許文献 3 に記載の電極材料のような、個別の粒子が凝集・連結した構造や、あるいは逆に、凝集・連結した鑄型粒子を除去することにより生じた空隙とその周囲の骨格により形成された構造、のよう

20

【 0 0 1 4 】

な不規則な構造がよくないのではないかと考えた。本発明者らは、鋭意努力を重ね、本発明に到達した。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の電極材料は、共連続構造部分が高い比表面積と細孔容量を両立することによって、硫黄との接触面積が増加し、高い充放電特性を発揮することが可能となる。さらに、炭素骨格以外の部分が空隙として十分に連続していることにより、硫黄を充填しても電解質が速やかに移動し、利用効率が低下することなく十分な性能を発揮することができる。また、炭素骨格が連続することによって、電気伝導性を高くすることができる。加えて、炭素骨格がそれぞれお互いに構造体を支えあう効果により、圧縮などの変形に対してもある程度耐性を有する。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】実施例 1 における多孔質炭素材料の走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

< 電極材料 >

〔炭素材料〕

本発明の電極材料に用いる炭素材料（以下、便宜上「本発明の炭素材料」ということがある。）は、炭素骨格と空隙とがそれぞれ連続構造をなす共連続構造部分を有する。すなわち、例えば液体窒素中で十分に冷却した試料をピンセット等により切断した断面を走査型電子顕微鏡（SEM）などによって表面観察した際に、炭素骨格とその骨格以外の部分として形成された空隙とがいわゆる共連続構造となっており、具体的には図 1 の実施例 1 の炭素材料の走査型電子顕微鏡写真に例示される通り、奥行き方向に炭素骨格と空隙とがそれぞれ連続した構造として観察される部分を有する。

40

【 0 0 1 8 】

50

本発明の炭素材料においては、共連続構造部分の空隙に電解液を充填及び／又は流すことで、電解質の速やかな移動特性を発揮させることが可能となる。また炭素骨格が連続することで、電気伝導性や熱伝導性が高くなる。従って、電池材料として抵抗の低い、損失の少ない材料を提供することができる。また、熱を速やかに系外と授受し、高い温度均一性を保つことも可能となる。加えて炭素部分がそれぞれお互いに構造体を支えあう効果により、引張、圧縮などの変形に対しても、大きな耐性を有する材料とできる。

【0019】

これらの共連続構造としては、格子状やモノリス状が挙げられる。特に限定するものではないが、上記効果を発揮できる点ではモノリス状であることが好ましい。本発明でいう共連続構造とは、炭素骨格が三次元網目構造をなす形態をいい、個別の粒子が凝集・連結した構造や、あるいは逆に、凝集・連結した鑄型粒子を除去することにより生じた空隙とその周囲の骨格により形成された構造、のような不規則な構造とは区別される。

【0020】

また、本発明の炭素材料における共連続構造部分の構造周期は $0.002\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明において、構造周期とは、本発明の炭素材料試料に対して、X線散乱法によって、波長のX線を入射し、散乱強度ピークの極大値に対応する散乱角度より、下記の式で算出されるものである。構造周期が $1\mu\text{m}$ を超え、X線の散乱強度ピークが観測できない場合には、X線CT法によって多孔質炭素材料の共連続構造部分を三次元撮影し、フーリエ変換を行ってスペクトルを得て、同様に構造周期を算出する。つまり本発明でいうスペクトルとは、X線散乱法によって得られる、またはX線CT法からのフーリエ変換によって得られる1次元の散乱角度と散乱強度の関係を示すデータである。

【0021】

$$L = \lambda / (2 \sin \theta)$$

構造周期：L、 λ ：入射X線の波長、 θ ：散乱強度ピークの極大値に対応する散乱角度

共連続構造部分の構造周期が $0.002\mu\text{m}$ 以上であると、空隙部に電解液を充填及び／又は流すことができるほか、炭素骨格を通じて電気伝導性、熱伝導性を向上することが可能となる。構造周期は $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、構造周期が $3\mu\text{m}$ 以下であると、高い表面積や物性を得ることができる。構造周期は $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、X線による構造周期の解析に際して、共連続構造を有しない部分については、構造周期が上記範囲外となるため解析には影響ない。よって、上記式で算出される構造周期を以って、共連続構造形成部の構造周期とするものとする。

【0022】

また、共連続構造部分は、平均空隙率が $10 \sim 80\%$ であることが好ましい。平均空隙率とは、包埋した試料をクロスセクションポリッシャー法（CP法）により精密に形成させた断面を、 1 ± 0.1 （nm/画素）となるよう調整された拡大率で、70万画素以上の解像度で観察した画像から、計算に必要な着目領域を512画素四方で設定し、着目領域の面積をA、孔部分の面積をBとして、以下の式で算出されたものを言う。

【0023】

$$\text{平均空隙率}(\%) = B / A \times 100$$

平均空隙率は、高いほど電解質の移動が速やかになるほか、低いほど圧縮や曲げといった断面方向にかかる力に強くなるため、取り扱い性や加圧条件での使用に際して有利となる。これらのことを考慮し、共連続構造部分の平均空隙率は $15 \sim 75\%$ であることが好ましく、 $18 \sim 70\%$ がさらに好ましい。

【0024】

さらに、本発明の炭素材料は、表面に平均直径 $0.01 \sim 10\text{nm}$ の細孔を有する。当該平均直径の細孔を有することにより、効率的に硫黄または硫黄化合物を吸着し、効率的に電気化学反応を進めることができる。表面とは、炭素材料の共連続構造部分における炭素骨格の表面も含め、多孔質炭素材料のあらゆる外部との接触面を指す。細孔は、共連続

10

20

30

40

50

構造部分における炭素骨格の表面および／または後述する共連続構造を実質的に有しない部分に形成することができる。少なくとも共連続構造部分における炭素骨格の表面に形成されていることが好ましい。

【0025】

後述する硫黄は、前述の炭素材料の共連続構造部分の空隙や、表面の細孔に含まれ、特に少なくとも表面の細孔に含まれることが好ましい。硫黄が表面の細孔に含まれることにより、硫黄の流出等による出力低下や電極の破損、あるいは、電子の移動が速やかに行われる等の効果が期待できる。さらに、連通する空隙が存在することにより、硫黄への電解質の拡散やマイグレーションも速やかに行うことができる。

【0026】

このような表面の細孔の平均直径は0.1nm以上であることが好ましく、0.5nm以上であることがさらに好ましい。また、5nm以下であることが好ましく、2nm以下であることがさらに好ましい。

【0027】

さらに、本発明の炭素材料の細孔容積は $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましい。 $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。細孔容積が $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることにより、硫黄を細孔に多く充填することができる。また上限は特に限定されないが、 $10\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下とすることで、強度が向上し、細孔がつぶれにくく、良好な取り扱い性を維持することができる。

【0028】

なお、本発明の炭素材料における細孔の平均直径および細孔容積は、B J H法またはM P法のいずれかにより計測された値を用いる。すなわち、B J H法またはM P法による測定値のどちらか一方でも0.01~10nmの範囲に入っていれば、表面に平均直径0.01~10nmの細孔を有するものと判断する。直径の大小により適切な方法が異なるが（例えば、後述のように直径2nmを境に適切な方法が異なる）、本発明ではいずれかの方法で求めた値が、本発明の範囲にあればよいものとする。

【0029】

B J H法やM P法は、細孔径分布解析法として広く用いられている方法であり、電極材料に窒素を吸脱着させることにより求めた脱着等温線に基づいて求めることができる。B J H法はBarrett-Joyner-Halendaの標準モデルに従って円筒状と仮定した細孔の直径に対する細孔容積の分布を解析する方法であり、主として2~200nmの直径を有する細孔に適用することができる（詳細はJ. Amer. Chem. Soc., 73, 373, 1951等を参照）。また、M P法は吸着等温線の各点での接線の傾きの変化から求められる各区間の外部表面積と吸着層厚み（細孔形状を円筒形とするため細孔半径に相当）を基に細孔容積を求め、吸着層厚みに対してプロットすることにより、細孔径分布を得る方法であり（詳細はJournal of Colloid and Interface Science, 26, 45, 1968等を参照）、主として0.4~2nmの直径を有する細孔に適用できる。

【0030】

なお、本発明の炭素材料においては、共連続構造部分の空隙がB J H法あるいはM P法により測定される細孔径分布や細孔容積に影響を及ぼす可能性がある。すなわち、純粋に細孔のみではなく、空隙の存在をも反映した値としてこれらの測定値が得られる可能性がある。その場合であってもこれらの方法により求めた測定値を本発明における細孔の直径および細孔容積と判断するものとする。

【0031】

また、本発明の炭素材料は、B E T比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。B E T比表面積は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが一層好ましい。 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、電解質に対する面積が大きくなり、性能が向上する。また、上限は特に限定されないが、 $4500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えない範囲であると、電極

10

20

30

40

50

材料の強度を維持し、優れた取り扱い性を維持することができる。なお、本発明におけるBET比表面積は、JIS R 1626 (1996) に準じ、炭素材料に窒素を吸脱着させることにより吸着等温線を測定し、測定したデータをBET式に基づいて算出することができる。

【0032】

なお、本発明における構造周期、比表面積、細孔容積、空隙率の数値範囲は、基本的に後述する硫黄を含有させる前の状態における値である。すでに硫黄を含有した電極材料に対しては、加熱あるいは溶媒抽出等の手段によって炭素材料に対して硫黄を0.1重量%以下に除去した後に測定した値をもって、これらの数値範囲への該否を判断するものとする。

10

【0033】

本発明の電極材料は、共連続構造を実質的に有しない部分（以下、単に「共連続構造を有しない部分」という場合がある。）を含んでいることも、好ましい態様である。共連続構造を実質的に有しない部分とは、クロスセクションポリッシャー法（CP法）により形成させた断面を、 1 ± 0.1 (nm/画素) の拡大率で観察した際に、解像度以下であることにより明確な空隙が観察されない部分が、一辺が後述のX線から算出される構造周期Lの3倍に対応する正方形の領域以上の面積で存在することを意味する。

【0034】

共連続構造を実質的に有しない部分には炭素が緻密に充填されているため電子の授受が容易であることから電気・熱の伝導性が高い。そのため、電気伝導性、熱伝導性を一定レベル以上に保つことができ、反応熱を系外へ速やかに排出することや、電子の授受に際しての抵抗を低くすることが可能である。また、共連続構造を有しない部分が存在することで、特に圧縮破壊に対する耐性を高めることが可能である。5体積%以上が共連続構造を有しない部分とすることで、電気伝導性、熱伝導性を高いレベルで維持できる等の効果があるため好ましい。

20

【0035】

本発明の炭素材料の形状は特に限定されず、例えば塊状、棒状、平板状、円盤状、球状などが挙げられる。中でも繊維状、フィルム状または粒子状の形態であることが好ましい。繊維、フィルム状であれば、バインダーを用いない電極とすることができる点で好ましく、一方、粒子状であれば、取り扱い性に優れる点で好ましい。

30

【0036】

繊維状の形態とは、平均直径に対して平均長さが100倍以上のものを指し、フィラメント、長繊維であっても、ステープル、短繊維、チョップドファイバーであっても良い。また断面の形状は、何ら制限されるものではなく、丸断面、三角断面等の多葉断面、扁平断面や中空断面など任意の形状とすることが可能である。

【0037】

繊維の平均直径は特に限定されるものではなく、用途に応じて任意に決定することができる。取り扱い性や多孔質を維持する観点から10nm以上であることが好ましい。また曲げ剛性を確保して、取り扱い性を向上させる観点から、500μm以下であることが好ましい。

40

【0038】

フィルム状の形態の場合、厚みは特に限定されるものではなく、用途に応じて任意に決定することができる。取り扱い性を考慮した場合、10nm以上であることが好ましく、曲げによる破損を防止する観点から5000μm以下であることが好ましい。

【0039】

粒子状の形態の場合、平均粒径サイズが1μm～1mmの範囲であると、取り扱うことが容易になるため好ましい。1μm以上とすることで、共連続構造を形成しやすくなる。平均粒径サイズは2μm以上であることがより好ましく、5μm以上であることがさらに好ましい。また、10μm以下とすることで、平滑で高密度な電極とすることができる。平均粒径サイズは8μm以下であることがより好ましい。

50

【 0 0 4 0 】

〔 硫 黄 〕

本発明において硫黄とは、元素状硫黄だけでなく、硫黄化合物をも含む意味である。硫黄化合物としては、例えば、ジスルフィド、ポリ（ジスルフィド）、ポリスルフィド、チオール及びこれらの変性物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

本発明の電極材料は、前述の炭素材料の共連続構造部分の空隙や、表面の細孔に硫黄を含み、特に少なくとも表面の細孔に硫黄を含むことが好ましい。硫黄は表面の細孔を完全に充填しても良い。連通する共連続構造部分の空隙は残存させると電解質の拡散やマイグレーションが向上するため、好ましい。この観点から、炭素材料の後述する空隙率の測定方法により求めた空隙に対し、硫黄が占める割合を1～97体積%とすることが好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

〔 電 極 〕

本発明の電極は、本発明の電極材料を含むものであって、具体的には本発明の電極材料と、必要に応じて導電材、バインダー、等を混合して集電体上に活物質層として形成させたものである。電極は、特にリチウム硫黄電池の正極とすることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

導電材としては、特に限定されないが、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など）などの1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。これらの中で、導電材としては、電子伝導性及び塗工性の観点より、カーボンブラック、ケッチェンブラック及びアセチレンブラックが好ましい。

20

【 0 0 4 4 】

またバインダーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）等のゴム系バインダー；ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素変性（メタ）アクリル系バインダー等を挙げることができる。バインダーの使用量は、特に限定されるものではないが、好ましくは1～20質量%、より好ましくは2～10質量%である。

30

【 0 0 4 5 】

電極を構成する活物質層には、カルボキシルメチルセルロースやその塩、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール等の増粘剤等が含有されていてもよい。

【 0 0 4 6 】

活物質層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常5～500μm、好ましくは10～200μm、特に好ましくは10～100μmである。

【 0 0 4 7 】

〔 リチウム硫黄電池 〕

本発明のリチウム硫黄電池は、前述した本発明の電極材料を含む正極とし、リチウムを吸放出する材料で形成された負極とするものである。他の部材については、特に限定されないが、一例を以下に示す。

40

【 0 0 4 8 】

負極としては、負極活物質と導電材とバインダーが集電体の表面に塗布されたものが一般的に用いられる。負極活物質にはリチウムを吸放出する材料が用いられ、金属または金属イオンを含むものが好ましく用いられる。リチウムを吸放出する材料とは、例えば金属リチウムやリチウム合金、金属酸化物、金属硫化物、リチウムを吸蔵放出する炭素質物質などが挙げられる。リチウム合金としては、例えば、リチウムと、アルミニウムやシリコン、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウムなどとの合金が挙げられる。金属酸化

50

物としては、例えばスズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物などが挙げられる。金属硫化物としては、例えばスズ硫化物やチタン硫化物などが挙げられる。リチウムを吸放出する炭素質物質としては、例えば黒鉛、コークス、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素などが挙げられる。

【0049】

セパレータとしては、一般に有機または無機の多孔質シートが用いられる。

【0050】

また電解液は、少なくとも正極とセパレータとの間に介在していると、正極で生成されたポリ硫化物イオンや硫化物イオン、硫黄分子が電解液中に溶解し、活物質供給の効率がより良好になる等の理由により、好ましい。負極とセパレータとの間には、必ずしも電解液が存在する必要はない。但し、固体同士の接触状態が良好でない場合などには、電解液によってイオン伝導を良好にすることができる等の効果があるため、負極とセパレータの間には電解液が介在していることが好ましい。

【0051】

電解液は、溶媒にリチウム塩を溶解した溶液であってもよい。リチウム塩としては、通常のリチウムイオン二次電池に用いられるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、などの公知のものを用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【0052】

電解液の溶媒としては、非プロトン供与性で通常のリチウムイオン二次電池に用いられるものであれば特に限定されず、例えばジメトキシエタン(DME)、トリグリム、テトラグリムなどのエーテル類、ジオキソラン(DOL)、テトラヒドロフランなどの環状エーテル及び、それらの混合物が好ましく用いられる。また、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロスルホニル)イミド、1-エチル-3-ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどのイオン液体を用いることもできる。電解液は、少なくとも正極とセパレータとの間に介在していればよく、ポリフッ化ビニリデンやポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリルなどの高分子類又はアミノ酸誘導体やソルビトール誘導体などの糖類に、支持塩を含む電解液を含ませてゲル化されていてもよい。また、硫黄電池では溶液中への活物質(硫黄やポリ硫化物イオンなど)の溶解により、有効に使える活物質量が低下することがあるため、あらかじめ電解液中にポリ硫化物イオンなどを添加しておいてもよい。

【0053】

本発明のリチウム硫黄電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。

【0054】

<電極材料の製造方法>

本発明の電極材料は、一例として、炭化可能樹脂10~90重量%と消失樹脂90~10重量%とを相溶させて樹脂混合物とする工程(工程1)と、相溶した状態の樹脂混合物を相分離させ、固定化する工程(工程2)、加熱焼成により炭化する工程(工程3)、硫黄を含有せしめる工程(工程4)により製造することができる。また、工程4は、必要に応じて炭化物を賦活する工程を経た後でことができる。

【0055】

〔工程1〕

工程1は、炭化可能樹脂10~90重量%と、消失樹脂90~10重量%と相溶させ、樹脂混合物とする工程である。

【0056】

ここで炭化可能樹脂とは、焼成により炭化し、炭素材料として残存する樹脂であり、炭化収率が40%以上のものが好ましい。例えば、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の双方を用いることができる。熱可塑性樹脂の例としては、ポリフェニレンオキシド、ポリビニ

10

20

30

40

50

ルアルコール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、全芳香族ポリエステルが挙げられる。熱硬化性樹脂の例としては、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、リグニン樹脂、ウレタン樹脂などを列挙することができる。コスト、生産性の点でポリアクリロニトリル、フェノール樹脂が好ましく、ポリアクリロニトリルがより好ましい。特に本発明では、ポリアクリロニトリルでも高比表面積が得られることから、好ましい態様である。これらは単独で用いても、混合された状態で用いても構わない。ここでいう炭化収率は、熱重量測定(TG)法で、窒素雰囲気下、10 /分で昇温したときの重量変化を測定し、室温での重量と800での重量との差を、室温での重量で除したものをいう。

【0057】

10

また消失樹脂とは、後述する工程2の後に除去できる樹脂であり、好ましくは不融化处理と同時にしくは不融化处理後または焼成と同時に、の少なくともいずれかの段階で除去することのできる樹脂である。除去率は、最終的に炭素材料となった際に80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましい。消失樹脂を除去する方法については特に限定されるものではなく、薬品を用いて解重合するなどして化学的に除去する方法、消失樹脂を溶解する溶媒により除去する方法、加熱して熱分解によって消失樹脂を低分子量化して除去する方法などが好適に用いられる。これらの手法は単独で、もしくは組み合わせて使用することができ、組み合わせて実施する場合にはそれぞれを同時に実施しても別々に実施しても良い。

【0058】

20

化学的に除去する方法としては、酸またはアルカリを用いて加水分解する方法が経済性や取り扱い性の観点から好ましい。酸またはアルカリによる加水分解を受けやすい樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミドなどが挙げられる。

【0059】

消失樹脂を溶解する溶媒により除去する方法としては、混合された炭化可能樹脂と消失樹脂に対して、連続して溶媒を供給して消失樹脂を溶解、除去する方法や、バッチ式で混合して消失樹脂を溶解、除去する方法などが好適な例として挙げられる。

【0060】

溶媒により除去する方法に適した消失樹脂の具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、脂肪族ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。中でも溶媒への溶解性から非晶性の樹脂であることがより好ましく、その例としてはポリスチレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルピロリドンが挙げられる。

30

【0061】

熱分解によって消失樹脂を低分子量化して除去する方法としては、混合された炭化可能樹脂と消失樹脂をバッチ式で加熱して熱分解する方法や、連続して混合された炭化可能樹脂と消失樹脂を加熱源中へ連続的に供給しつつ加熱して熱分解する方法が挙げられる。

【0062】

消失樹脂は、これらのなかでも、後述する工程3において、炭化可能樹脂を焼成により炭化する際に熱分解により消失する樹脂であることが好ましい。また、後述する炭化可能樹脂の不融化处理の際に大きな化学変化を起こさず、かつ焼成後の炭化収率が10%未満となる樹脂であることが好ましい。このような消失樹脂の具体的な例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアセタール、ポリビニルピロリドン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、ポリカーボネートなどを列挙することができ、これらは、単独で用いても、混合された状態で用いても構わない。

40

【0063】

工程1においては、炭化可能樹脂と消失樹脂を相溶させ、樹脂混合物(ポリマーアロイ)とする。ここでいう「相溶させ」とは、温度および/または溶媒の条件を適切に選択することにより、光学顕微鏡で炭化可能樹脂と消失樹脂の相分離構造が観察されない状態を

50

作り出すことをいう。

【 0 0 6 4 】

炭化可能樹脂と消失樹脂は、樹脂同士のための混合により相溶させてもよいし、溶媒等を加えることにより相溶させてもよい。

【 0 0 6 5 】

複数の樹脂が相溶する系としては、低温では相分離状態にあるが高温では1相となる上限臨界共溶温度（UCST）型の相図を示す系や、逆に、高温では相分離状態にあるが低温では1相となる下限臨界共溶温度（LCST）型の相図を示す系などが挙げられる。また特に炭化可能樹脂と消失樹脂の少なくとも一方が溶媒に溶解した系である場合には、非溶媒の浸透によって後述する相分離が誘発されるものも好適な例として挙げられる。

10

【 0 0 6 6 】

加えられる溶媒については特に限定されるものではない。溶解性の指標となる炭化可能樹脂と消失樹脂の溶解度パラメーター（SP値）の平均値からの差の絶対値が、5.0以内であることが好ましい。SP値の平均値からの差の絶対値は、小さいほど溶解性が高いことが知られているため、差がないことが好ましい。またSP値の平均値からの差の絶対値は、大きいほど溶解性が低くなり、炭化可能樹脂と消失樹脂との相溶状態を取ることが難しくなる。このことからSP値の平均値からの差の絶対値は、3.0以下であることが好ましく、2.0以下が最も好ましい。

【 0 0 6 7 】

相溶する系の具体的な炭化可能樹脂と消失樹脂の組み合わせ例としては、溶媒を含まない系であれば、ポリフェニレンオキシド/ポリスチレン、ポリフェニレンオキシド/スチレン-アクリロニトリル共重合体、全芳香族ポリエステル/ポリエチレンテレフタレート、全芳香族ポリエステル/ポリエチレンナフタレート、全芳香族ポリエステル/ポリカーボネートなどが挙げられる。溶媒を含む系の具体的な組合せ例としては、ポリアクリロニトリル/ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル/ポリビニルフェノール、ポリアクリロニトリル/ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル/ポリ乳酸、ポリビニルアルコール/酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール/ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール/ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール/デンプンなどを挙げることができる。

20

【 0 0 6 8 】

炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する方法については限定されるものではなく、均一に混合できる限りにおいて公知の種々の混合方式を採用できる。具体例としては、攪拌翼を持つロータリー式のミキサーや、スクリュューによる混練押出機などが挙げられる。

30

【 0 0 6 9 】

また炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する際の温度（混合温度）を、炭化可能樹脂と消失樹脂が共に軟化する温度以上とすることも好ましい態様である。ここで軟化する温度とは、炭化可能樹脂または消失樹脂が結晶性高分子であれば融点、非晶性樹脂であればガラス転移点温度を適宜選択すればよい。混合温度を炭化可能樹脂と消失樹脂が共に軟化する温度以上とすることで、両者の粘性を下げられるため、より効率の良い攪拌、混合が可能になる。混合温度の上限についても特に限定されるものではない。熱分解による樹脂の劣化を防止し、品質に優れた炭素材料の前駆体を得る観点から、400以下であることが好ましい。

40

【 0 0 7 0 】

また、工程1においては、炭化可能樹脂10～90重量%に対し消失樹脂90～10重量%を混合する。炭化可能樹脂と消失樹脂が前記範囲内であると、最適な空隙サイズや空隙率を任意に設計できるため好ましい。炭化可能樹脂が10重量%以上であれば、炭化後の材料における力学的な強度を保つことが可能になるほか、収率が向上するため好ましい。また炭化可能な材料が90重量%以下であれば、消失樹脂が効率よく空隙を形成できるため好ましい。

【 0 0 7 1 】

50

炭化可能樹脂と消失樹脂の混合比については、それぞれの材料の相溶性を考慮して、上記の範囲内で任意に選択することができる。具体的には、一般に樹脂同士の相溶性はその組成比が1対1に近づくにつれて悪化するため、相溶性のあまり高くない系を原料に選択した場合には、炭化可能樹脂の量を増やす、減らすなどして、いわゆる偏組成に近づけることで相溶性を改善することも好ましい態様として挙げられる。

【0072】

また炭化可能樹脂と消失樹脂を混合する際に、溶媒を添加することも好ましい態様である。溶媒を添加することで炭化可能樹脂と消失樹脂の粘性を下げ、成形を容易にするほか、炭化可能樹脂と消失樹脂を相溶化させやすくなる。ここでいう溶媒も特に限定されるものではなく、炭化可能樹脂、消失樹脂のうち少なくともいずれか一方を溶解、膨潤させることが可能な常温で液体であるものであれば良く、炭化可能樹脂及び消失樹脂をいずれも溶解するものであれば、両者の相溶性を向上させることが可能となるためより好ましい態様である。

10

【0073】

溶媒の添加量は、炭化可能樹脂と消失樹脂の相溶性を向上させ、粘性を下げ流動性を改善する観点から炭化可能樹脂と消失樹脂の合計重量に対して20重量%以上であることが好ましい。また一方で溶媒の回収、再利用に伴うコストの観点から、炭化可能樹脂と消失樹脂の合計重量に対して90重量%以下であることが好ましい。

【0074】

〔工程2〕

20

工程2は、工程1において相溶させた状態の樹脂混合物を、化学反応を伴わない方法で相分離させて微細構造を形成し、固定化する工程である。

【0075】

混合された炭化可能樹脂と消失樹脂の相分離は、種々の物理・化学的手法により誘発することができ、例えば温度変化によって相分離を誘発する熱誘起相分離法、非溶媒を添加することによって相分離を誘発する非溶媒誘起相分離法、物理的な場によって相分離を誘発する流動誘起相分離法、配向誘起相分離法、電場誘起相分離法、磁場誘起相分離法、圧力誘起相分離法、化学反応を用いて相分離を誘発する反応誘起相分離法等種々挙げられる。本発明の製造方法では、反応誘起相分離は後述する理由により除かれる。これらの中では、熱誘起相分離法や非溶媒誘起相分離法が、本発明の多孔質炭素材料を容易に製造できる点で好ましい。

30

【0076】

これら相分離法は、単独で、もしくは組み合わせて使用することができる。組み合わせて使用する場合の具体的な方法は、例えば凝固浴を通して非溶媒誘起相分離を起こした後、加熱して熱誘起相分離を起こす方法や、凝固浴の温度を制御して非溶媒誘起相分離と熱誘起相分離を同時に起こす方法、口金から吐出された材料を冷却して熱誘起相分離を起こした後に非溶媒と接触させる方法などが挙げられる。

【0077】

上記相分離の際に化学反応を伴わない、とは、混合された炭化可能樹脂もしくは消失樹脂が、混合前後においてその一次構造を変化させないことを言う。一次構造とは、炭化可能樹脂もしくは消失樹脂を構成する化学構造のことを示す。相分離の際に重合などの化学反応を伴わないことで、大幅な弾性率向上等の特性変化を抑制し、繊維やフィルム等の任意の構造体に容易に成形できる。なお、本発明の製造方法としては、より低コストで安定に生産できるという観点から、化学反応を伴う相分離は除かれる。本発明の炭素材料が本発明の製造方法に限定されるものではないのは、上述したとおりである。

40

【0078】

〔消失樹脂の除去〕

工程2において相分離後の微細構造が固定化された樹脂混合物は、炭化工程（工程3）に供される前または炭化工程と同時、あるいはその両方で消失樹脂の除去処理を行うことが好ましい。除去処理の方法は特に限定されるものではなく、消失樹脂を除去することが

50

可能であれば良い。具体的には、酸、アルカリや酵素を用いて消失樹脂を化学的に分解、低分子量化して除去する方法や、消失樹脂を溶解する溶媒により溶解除去する方法、電子線、ガンマ線や紫外線、赤外線などの放射線や熱を用いて消失樹脂を分解除去する方法などが好適である。

【 0 0 7 9 】

特に、熱分解によって消失樹脂を除去処理することができる場合には、予め消失樹脂の 80 重量%以上が消失する温度で熱処理を行うこともできるし、炭化工程（工程 3）もしくは後述の不融化处理において消失樹脂を熱分解、ガス化して除去することもできる。工程数を減じて生産性を高める観点から、炭化工程（工程 3）もしくは後述の不融化处理において熱処理と同時に消失樹脂を熱分解、ガス化して除去する方法を選択することが、より好適な態様である。

10

【 0 0 8 0 】

〔 不融化处理 〕

工程 2 において相分離後の微細構造が固定化された樹脂混合物である前駆体材料は、炭化工程（工程 3）に供される前に不融化处理を行うことが好ましい。不融化处理の方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。具体的な方法としては、酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法、電子線、ガンマ線などの高エネルギー線を照射して架橋構造を形成する方法、反応性基を持つ物質を含浸、混合して架橋構造を形成する方法などが挙げられる。中でも酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法が、プロセスが簡便であり製造コストを低く抑えることが可能である点から好ましい。これらの手法は単独もしくは組み合わせて使用しても、それぞれを同時に使用しても別々に使用しても良い。

20

【 0 0 8 1 】

酸素存在下で加熱することで酸化架橋を起こす方法における加熱温度は、架橋反応を効率よく進める観点から 150 以上であることが好ましく、炭化可能樹脂の熱分解、燃焼等による重量ロスからの収率悪化を防ぐ観点から、350 以下であることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

また処理中の酸素濃度については特に限定されないが、18%以上の酸素濃度を持つ気体を、特に空気をそのまま供給することが製造コストを低く抑えることが可能となるため好ましい。気体の供給方法については特に限定されないが、空気をそのまま加熱装置内に供給する方法や、ポンプ等を用いて純酸素を加熱装置内に供給する方法などが挙げられる。

30

【 0 0 8 3 】

電子線、ガンマ線などの高エネルギー線を照射して架橋構造を形成する方法としては、市販の電子線発生装置やガンマ線発生装置などを用いて、炭化可能樹脂へ電子線やガンマ線などを照射することで、架橋を誘発する方法が挙げられる。照射による架橋構造の効率的な導入から照射強度の下限は 1 kGy 以上であると好ましく、主鎖の切断による分子量低下から材料強度が低下するのを防止する観点から 1000 kGy 以下であることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

40

反応性基を持つ物質を含浸、混合して架橋構造を形成する方法は、反応性基を持つ低分子量化合物を樹脂混合物に含浸して、加熱または高エネルギー線を照射して架橋反応を進める方法、予め反応性基を持つ低分子量化合物を混合しておき、加熱または高エネルギー線を照射して架橋反応を進める方法などが挙げられる。

【 0 0 8 5 】

また不融化处理の際に、消失樹脂の除去を同時に行うことも工程数減少による低コスト化の恩恵が期待できるため好適である。

【 0 0 8 6 】

〔 工程 3 〕

工程 3 は、工程 2 において相分離後の微細構造が固定化された樹脂混合物、あるいは、

50

消失樹脂を既に除去している場合には炭化可能樹脂を焼成し、炭化して炭化物を得る工程である。

【0087】

焼成は不活性ガス雰囲気において600 以上に加熱することにより行うことが好ましい。ここで不活性ガスとは、加熱時に化学的に不活性であるものを言う。具体的な例としては、ヘリウム、ネオン、窒素、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素などである。中でも窒素、アルゴンを用いることが、経済的な観点から好ましい。炭化温度を1500 以上とする場合には、窒化物形成を抑制する観点からアルゴンを用いることが好ましい。

【0088】

また不活性ガスの流量は、加熱装置内の酸素濃度を十分に低下させられる量であれば良く、加熱装置の大きさ、原料の供給量、加熱温度などによって適宜最適な値を選択することが好ましい。流量の上限についても特に限定されるものではないが、経済性や加熱装置内の温度変化を少なくする観点から、温度分布や加熱装置の設計に合わせて適宜設定することが好ましい。また炭化時に発生するガスを系外へ充分に排出できると、品質に優れた炭素材料を得ることができるため、より好ましい態様である。このことから系内の発生ガス濃度が3,000 ppm以下となるように不活性ガスの流量を決定することが好ましい。

【0089】

加熱する温度の上限は限定されないが、3000 以下であれば設備に特殊な加工が必要ないため経済的な観点からは好ましい。また、BET比表面積を高めるためには1500 以下であることが好ましく、1000 以下であることがより好ましい。

【0090】

連続的に炭化処理を行う場合の加熱方法については、一定温度に保たれた加熱装置内に、材料をローラーやコンベヤ等を用いて連続的に供給しつつ取り出す方法であることが、生産性を高くすることが可能であるため好ましい。

【0091】

一方加熱装置内にてパッチ式処理を行う場合の昇温速度、降温速度の下限は特に限定されない。昇温、降温にかかる時間を短縮することで生産性を高めることができるため、1 /分以上の速度であると好ましい。また昇温速度、降温速度の上限は特に限定されないが、加熱装置を構成する材料の耐熱衝撃特性よりも遅くすることが好ましい。

【0092】

〔賦活処理〕

工程3において得た炭化物は、必要に応じて賦活することが好ましい。本発明において、特に比表面積を増加させる必要がある場合は、賦活処理を行うことが好ましい。賦活処理の方法としては、ガス賦活法、薬品賦活法等、特に限定するものではない。ガス賦活法とは、賦活剤として酸素や水蒸気、炭酸ガス、空気等を用い、400～1500 、好ましくは500～900 にて、数分から数時間、加熱することにより細孔を形成させる方法である。また、薬品賦活法とは、賦活剤として塩化亜鉛、塩化鉄、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等を1種または2種以上用いて数分から数時間、加熱処理する方法であり、必要に応じて水や塩酸等による洗浄を行った後、pHを調整して乾燥する。

【0093】

賦活をより進行させたり、賦活剤の混合量を増加させたりすることにより、一般にBET比表面積が増加し、細孔径は拡大する傾向にある。また賦活剤の混合量は、対象とする炭素原料1重量部に対し、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは1.0重量部以上、さらに好ましくは4重量部以上とする。上限は特に限定されないが、10重量部以下が一般的である。また、ガス賦活法より薬品賦活法の方が、細孔径は拡大する傾向にある。

10

20

30

40

50

【0094】

本発明では、細孔径を大きくしたり、BET比表面積を増加させたりできることから、薬品賦活法が好ましく採用される。中でも、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ性薬剤で賦活する方法が好ましく採用される。

【0095】

アルカリ性薬剤で賦活した場合、酸性官能基量が増大する傾向にあり、用途によっては好ましくない場合がある。この際には、窒素雰囲気や水素、一酸化炭素雰囲気下での加熱処理を行うことにより、低減させることもできる。

【0096】

〔粉碎処理〕

本発明の電極材料は、上記のいずれかの工程の後に、粉碎処理して粒子状とすることも好ましい態様である。粉碎処理は、従来公知の方法を選択することが可能であり、粉碎処理を施した後の粒度、処理量に応じて適宜選択されることが好ましい。粉碎処理方法の例としては、ボールミル、ビーズミル、ジェットミルなどを例示することができる。粉碎処理は、連続式でもバッチ式でも良い。生産効率の観点から連続式であることが好ましい。ボールミルに充填する充填材は適宜選択される。金属材料の混入が好ましくない用途に対しては、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどの金属酸化物によるもの、もしくはステンレス、鉄などを芯としてナイロン、ポリオレフィン、フッ化ポリオレフィンなどをコーティングしたものをを用いることが好ましく、それ以外の用途であればステンレス、ニッケル、鉄などの金属が好適に用いられる。

【0097】

また粉碎の際に、粉碎効率を高める点で、粉碎助剤を用いることも好ましい態様である。粉碎助剤は、水、アルコールまたはグリコール、ケトンなどから任意に選ばれる。アルコールは、エタノール、メタノールが入手の容易さやコストの観点から好ましく、グリコールである場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどが好ましい。ケトンである場合には、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトンなどが好ましい。

【0098】

粉碎処理を施された炭化物は、分級することによって粒度が揃い、例えば充填材料やペーストへの添加剤などで均一な構造体を形成できる。このため充填効率やペーストの塗工工程を安定化することが可能になり、生産効率を高めて低コスト化が期待できる。粒径については、粉碎処理後の炭化物の用途に応じて適宜選択されることが好ましい。

【0099】

〔工程4〕

工程4は、上記のようにして得た炭素材料の細孔や空隙に硫黄を含有せしめる工程である。硫黄としては、前述のものを用いることができる。炭素材料の細孔や空隙へ硫黄を含有せしめる方法は、特に限定されないが、例えば、硫黄を気体または液体としてから充填する方法が挙げられる。例えば硫黄を加熱及び/又は加圧して気体化した後、多孔性炭素による吸着能を利用して吸着充填させることができる。また、硫黄を加熱して熔融させ、多孔性炭素の吸着能や浸透圧等を利用して充填させることもできる。充填量が高めるために、減圧と加圧を繰り返す等の操作をすることもできる。また、溶媒により硫黄溶液として充填する方法や、気相成長法等によっても充填することができる。

【実施例】

【0100】

以下に本発明の好ましい実施の例を記載する。これら記載は何ら本発明を制限するものではない。

【0101】

<評価手法>

〔連続構造部分の構造周期〕

(1) X線散乱法

炭素材料を試料プレートに挟み込み、CuK α 線光源から得られたX線源から散乱角度10度未満の情報が得られるように、光源、試料及び二次元検出器の位置を調整した。二次元検出器から得られた画像データ（輝度情報）から、ビームストッパーの影響を受けている中心部分を除外して、ビーム中心から動径を設け、角度1°毎に360°の輝度値を合算して散乱強度分布曲線を得た。得られた曲線においてピークの極大値に対応する散乱角度より、共連続構造部分の構造周期Lを下記の式によって得た。

【0102】

（2）X線CT法

また、構造周期が1 μ m以上であり、X線散乱強度ピークが観測されない場合には、X線顕微鏡で0.3°ステップ、180°以上で連続回転像を撮影し、CT像を得た。得られたCT像に対してフーリエ変換を実施し、散乱角度と散乱強度のグラフ散乱強度分布曲線を得て、前述と同様の方法で下記式により構造周期Lを得た。

【0103】

$$L = \lambda / (2 \sin \theta)$$

構造周期：L、 λ ：入射X線の波長、 θ ：散乱強度ピークの極大値に対応する散乱角度
〔平均空隙率〕

炭素材料を樹脂中に包埋し、その後カミソリ等を用いることで、電極材料の断面を露出させ、日本電子製SEM-09010を用いて加速電圧5.5kVにて試料表面にアルゴンイオンビームを照射、エッチングを施した。得られた炭素材料の断面を走査型二次電子顕微鏡にて材料中心部を1 \pm 0.1（nm/画素）となるよう調整された拡大率で、70万画素以上の解像度で観察した画像から、計算に必要な着目領域を512画素四方で設定し、着目領域の面積A、孔部分または消失樹脂部分の面積をBとして、以下の式で平均空隙率を算出した。

【0104】

$$\text{平均空隙率}(\%) = B / A \times 100$$

〔BET比表面積、細孔直径〕

300℃で約5時間、減圧脱気した後、日本ベル社製の「BELSORP-18PLUS-HT」を使用し、液体窒素を用いて77Kの温度での窒素吸脱着を多点法で測定した。比表面積はBET法、細孔分布解析（細孔直径、細孔容積）はMP法またはBJH法により行った。

【0105】

〔実施例1〕

70gのポリサイエンス社製ポリアクリロニトリル（MW15万、炭素収率58%）と70gのシグマ・アルドリッチ社製ポリビニルピロリドン（MW4万）、及び、溶媒として400gの和研薬製ジメチルスルホキシド（DMSO）をセパラブルフラスコに投入し、3時間攪拌および還流を行いながら150℃で均一かつ透明な溶液を調整した。このときポリアクリロニトリルの濃度、ポリビニルピロリドンの濃度はそれぞれ13重量%であった。

【0106】

得られたDMSO溶液を25℃まで冷却した後、0.6mmの1穴口金から3ml/分で溶液を吐出して、25℃に保たれた純水の凝固浴へ導き、その後5ml/分の速度で引き取り、バット上に堆積させることで原系を得た。このときエアギャップは5mmとし、また凝固浴中の浸漬長は15cmとした。得られた原系は半透明であり、相分離を起していた。

【0107】

得られた原系を25℃に保った循環式乾燥機にて1時間乾燥して原系表面の水分を乾燥させた後、25℃にて5時間の真空乾燥を行い、乾燥後の前駆体材料である原系を得た。

【0108】

その後250℃に保った電気炉中へ前駆体材料である原系を投入し、酸素雰囲気酸化で1時間加熱することで不融化处理を行った。不融化处理を行った原系は、黒色に変化した。

【 0 1 0 9 】

得られた不融化原系を窒素流量 1 リットル / 分、昇温速度 1 0 / 分、到達温度 8 5 0 、保持時間 1 分の条件で炭化处理を行うことで、共連続構造を有する炭素繊維とした。その断面を解析すると、繊維直径は 1 5 5 μm であり、繊維表面に形成された共連続構造を有しない部分の厚みは 5 μm であった。また繊維中心部には均一な共連続構造が形成されていた。

【 0 1 1 0 】

ついでボールミルを用いて粉碎した後、水酸化カリウムを炭化物対比 4 倍量混ぜ合わせ、ロータリーキルン内に投入して窒素流通下で 8 0 0 まで昇温した。1 時間 3 0 分賦活処理した後、降温してから水と希塩酸とを用い、洗浄液が p H 7 付近になるまで洗浄した。得られた炭素粒子は、共連続構造部分の平均空隙率は 4 0 % であり、構造周期は 7 9 n m であった。また共連続構造を有しない部分を粒子の一部に含む構造をしていた。B E T 比表面積は 2 0 8 0 m^2 / g 、M P 法による細孔の平均直径は 0 . 6 n m、細孔容積は 2 . 0 cm^3 / g であった。

10

【 0 1 1 1 】

次に硫黄を炭素粒子に対して 1 . 2 倍量加え、混練しながら 1 5 5 に加熱した。次に、バインダーとしての P T F E 粉末を加えてよく混練した後、シート状に成形して正極とした。

【 0 1 1 2 】

一方、負極にはリチウム金属板を用い、市販の電解液とセパレータを用いて評価セルを作製した。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 1 3 】

[比較例 1]

アクリロニトリル 9 8 モル %、メタクリル酸 2 モル % からなる比粘度 0 . 2 4 のアクリロニトリル共重合体 (P A N 共重合体) 6 0 重量 % と、メチルメタクリレート 9 9 モル %、アクリル酸メチル 1 モル %、比粘度 0 . 2 1 の熱分解性共重合体 (P M M A 共重合体) 4 0 重量 % とからなる両共重合体を混合し、溶剤としてジメチルホルムアミド (D M F) に両共重合体の混合物の溶液濃度が 2 4 . 8 重量 % となるように溶解し、D M F 混合溶液とした。得られた溶液は目視では均一であったが、光学顕微鏡で観察した場合、液滴が観測され、溶液の段階で既に相分離が進行していた。

30

【 0 1 1 4 】

この D M F 混合溶液を用いて、実施例 1 と同様の方法で紡糸、不融化、炭化处理を行い、炭素繊維を得た。得られた炭素繊維は、断面内の孔形状、サイズが均一ではなかった。また構造周期の算出を試みたが、得られたスペクトルにはピークが存在せず、構造の均一性に劣るものであった。ついで、ボールミルを用いて粉碎した後、賦活処理することなく、炭素粒子とした。

【 0 1 1 5 】

次に実施例 1 と同様に硫黄を充填し、正極とした。また、負極も実施例 1 と同様のものを用いた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 6 】

40

【表 1】

【表1】

		実施例1	比較例1
連続空隙構造	有無	有	無
	構造周期 (nm)	79	—
	平均空隙率 (%)	40	—
BET比表面積 (m ² /g)		2080	30
細孔	平均直径 (MP法) (nm)	0.6	16
	細孔容積 (MP法) (cm ³ /g)	2.0	0.1
電池特性	放電容量 (mAh/g)	1100	400

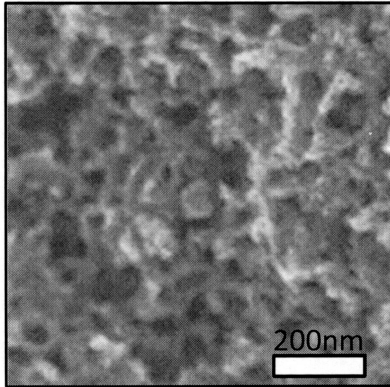
10

20

30

【図 1】

【図 1】



フロントページの続き

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 国際公開第2012/131628(WO, A1)

特開2010-095390(JP, A)

特開2006-117523(JP, A)

特開2004-026954(JP, A)

特表2014-511816(JP, A)

特開2013-110051(JP, A)

特開2006-176899(JP, A)

特開2006-328340(JP, A)

特開2004-259593(JP, A)

宇山浩, 化学工業, 2012年, 63(5), 337-341

YAMAZAKI, M. et al., Journal of Materials Chemistry, 2003年, 13(5), 975-977

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/139

H01M 4/36

H01M 4/38