

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-225488

(P2013-225488A)

(43) 公開日 平成25年10月31日(2013.10.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1M 4/62 (2006.01)</b>	HO 1M 4/62 Z	5H029
<b>HO 1M 10/0566 (2010.01)</b>	HO 1M 10/0566	5H050

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-11301 (P2013-11301)	(71) 出願人	000004260 株式会社デンソー
(22) 出願日	平成25年1月24日 (2013.1.24)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(31) 優先権主張番号	特願2012-62951 (P2012-62951)	(71) 出願人	000228349 日本カーリット株式会社
(32) 優先日	平成24年3月20日 (2012.3.20)		東京都千代田区神田和泉町1番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	橋 勇樹 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会 社デンソー内
		(72) 発明者	小早川 電太 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】電極における抵抗特性と電池における出力特性とサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】本発明の非水電解液二次電池は、アルカリ金属イオンの吸蔵、放出が可能な正極活物質を有する正極(1)と、負極活物質を有する負極(2)と、電解液(3)と、を有する非水電解液二次電池(10)において、正極及び負極の少なくとも一方は、正極活物質と負極活物質の少なくとも一方を結着する機能と、耐酸化性を確保する機能と、を有する導電性重合体を含有することを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルカリ金属イオンの吸蔵、放出が可能な正極活物質を有する正極(1)と、負極活物質を有する負極(2)と、電解液(3)と、を有する非水電解液二次電池(10)において、

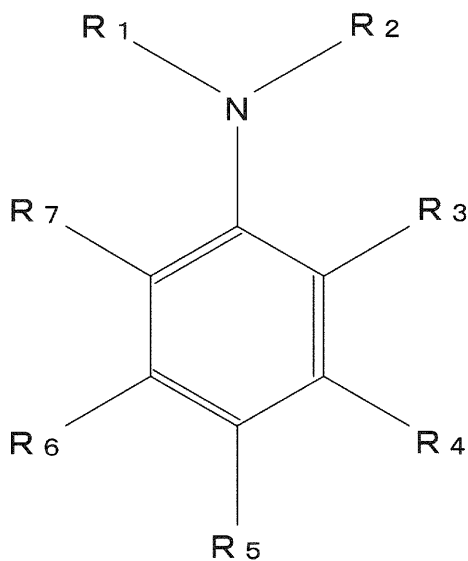
該正極及び該負極の少なくとも一方は、該正極活物質と該負極活物質の少なくとも一方を結着する機能と、耐酸化性を確保する機能と、を有する導電性重合体を含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【請求項 2】

前記導電性重合体は、化1で示したアニリンあるいはその誘導体をモノマー単位とした重合体に、

ポリスチレンスルホン酸あるいはその塩、ならびに脂肪族ジエンおよびこれに共重合可能なモノマーを構成成分とするスルホン酸基含有ポリマーあるいはその塩またはスルホン化ポリエステルあるいはその塩の少なくとも1つを有するドーパントをドーブしてなる請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【化1】



(R<sub>1</sub> ~ R<sub>7</sub>は、水素、炭素数1 ~ 6の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数1 ~ 6の直鎖又は分岐のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、フェニル基、アミノフェニル基、ジフェニルアミノ基、ハロゲン基より選ばれる。)

## 【請求項 3】

前記脂肪族ジエンおよびこれに共重合可能なモノマーを構成成分とするスルホン酸基含有ポリマーは、ポリイソプレンスルホン酸、スチレン-ブタジエンコポリマー-スルホン酸、スチレン-イソプレンコポリマー-スルホン酸より選ばれる請求項1 ~ 2のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 4】

前記導電性重合体のドーパントは、スルホン酸基の一部または全部が、アルカリ金属イオンでマスクされている請求項1 ~ 3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 5】

前記アルカリ金属イオンはリチウムイオンである請求項1 ~ 4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【請求項 6】

前記正極は、リチウム遷移金属複合化合物よりなる正極活物質と、前記導電性重合体と、を有する請求項1 ~ 5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解液二次電池に関し、詳しくは、電極における導電性と電池における出力特性とサイクル特性にすぐれた非水電解液二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ノート型コンピュータ、携帯電話、デジタルカメラ等電子機器の普及に伴い、これら電子機器を駆動するための二次電池の需要が拡大している。近年、これら電子機器においては、高機能化の進展に伴い消費電力が増大していることや、小型化が期待されていることから、二次電池の容量の増大が求められている。二次電池の中でも非水電解液二次電池（特に、リチウムイオン二次電池）が高容量化が可能であることから、種々の電子機器に利用されている。

10

## 【0003】

そして、この非水電解液二次電池は、電子機器だけでなく、車両用や住宅用等の電力消費量の大きい、種々の用途への使用も検討されている。

## 【0004】

非水電解液二次電池は、正極活物質を正極集電体に保持してなる正極板、負極活物質を負極集電体に保持してなる負極板、電解質を非水溶媒に溶解させてなる非水電解液を、必要であれば正極板と負極板との間にセパレータを配した状態で有する電極体を、電池容器（ケース）内に収納（密封）して形成されている。

20

## 【0005】

代表的な非水電解液二次電池であるリチウムイオン二次電池の電極は、有機溶剤に電極活物質等を分散させた合剤を調製し、合剤を集電体の表面に塗布して形成される。また、電極合剤には、電極活物質等を結着する結着剤（バインダ）が含まれている。一般的に結着剤は非導電性であるため電池の出力向上のためには導電性を向上させる必要がある。また、安全性や製造時の溶剤回収などの問題点から水系結着剤の使用が望まれる。

## 【0006】

このバインダとしては、水溶性導電性高分子（ポリアニリンスルホン酸）と水溶性高分子（ポリビニルアルコール）と、からなるバインダが特許文献1に記載されている。このバインダは、電極における抵抗を低下させ、その結果、二次電池を高出力化する効果を発揮する。

30

## 【0007】

しかしながら、特許文献1に記載のバインダは、電極における抵抗を低下することはできるが、耐酸化性も低下するという問題があった。耐酸化性が低下すると、二次電池のサイクル特性が低下するという問題が生じる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特開2003-109596号公報

## 【発明の概要】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明は、上記実状に鑑みてなされたものであり、電極における抵抗特性と電池における出力特性とサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

上記課題を解決するために本発明者等は電極において、電極活物質を結着するバインダについて検討を重ねた結果本発明をなすに至った。

## 【0011】

請求項1に記載の本発明の非水電解液二次電池は、アルカリ金属イオンの吸蔵、放出が

50

可能な正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、電解液と、を有する非水電解液二次電池において、正極及び負極の少なくとも一方は、正極活物質と負極活物質の少なくとも一方を結着する機能と、耐酸化性を確保する機能と、を有する導電性重合体を含有することを特徴とする。そして、本発明の非水電解液二次電池は、ドーパントをドーブした導電性重合体であることが好ましい。

【0012】

本発明の非水電解液二次電池は、正極及び負極の少なくとも一方が、正極活物質と負極活物質の少なくとも一方を結着する機能を有する導電性重合体を含有する。すなわち、導電性重合体がバインダとして機能する。導電性重合体は、さらに、耐酸化性を確保する機能を有している。この耐酸化性を確保する機能は、ドーパントをドーブすることで得られる。すなわち、本発明の非水電解液二次電池は、導電性重合体が電極活物質を結着するだけでなく、耐酸化性を確保する機能も発揮することで、電極における出力特性を維持しながら、サイクル特性を向上することができる。

10

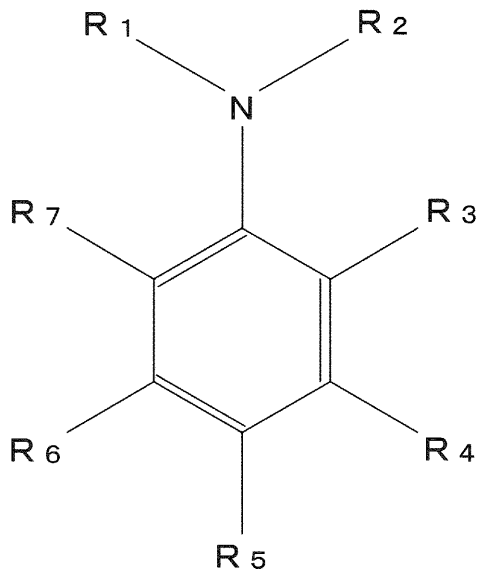
【0013】

本発明の非水電解液二次電池は、導電性重合体が、化2で示したアニリンあるいはその誘導体をモノマー単位とした重合体に、ポリスチレンスルホン酸あるいはその塩、ならびに脂肪族ジエンおよびこれに共重合可能なモノマーを構成成分とするスルホン酸基含有ポリマーあるいはその塩またはスルホン化ポリエステルあるいはその塩の少なくとも1つを有するドーパントをドーブしてなることが好ましい。

20

【0014】

【化2】



30

(R<sub>1</sub> ~ R<sub>7</sub>は、水素，炭素数1 ~ 6の直鎖又は分岐のアルキル基，炭素数1 ~ 6の直鎖又は分岐のアルコキシ基，水酸基，ニトロ基，アミノ基，フェニル基，アミノフェニル基，ジフェニルアミノ基，ハロゲン基より選ばれる。)

40

【0015】

本発明の非水電解液二次電池において、導電性重合体は、化2で示したようにアニリンあるいはその誘導体(アニリン系化合物)をモノマー単位とした重合体に、ドーパントをドーブしてなる。この構成の導電性重合体においては、ドーブされるドーパントが電極活物質を結着する機能を発揮し、さらに導電性重合体の導電性と耐酸化性を確保する機能を発揮する。

【0016】

そして、重合体にドーブされるドーパントは、重合体にドーブしたときに、電極活物質を結着する機能と、耐酸化性を確保する機能と、を付与できるものであれば、その種類が限定されるものではない。そして、耐酸化性を確保する機能を付与するドーパントとして

50

ポリスチレンスルホン酸あるいはその塩をあげることができる。また、電極活物質を結着する機能を付与するドーパントとして、脂肪族ジエンおよびこれに共重合可能なモノマーを構成成分とするスルホン酸基含有ポリマーあるいはその塩とスルホン化ポリエステルあるいはその塩の少なくとも1つをあげることができる。

【0017】

ここで、脂肪族ジエンおよびこれに共重合可能なモノマーを構成成分とするスルホン酸基含有ポリマーは、ポリイソブレンスルホン酸、スチレン-ブタジエンコポリマー-スルホン酸、スチレン-イソブレンコポリマー-スルホン酸より選ばれることが好ましい。

【0018】

本発明の非水電解液二次電池は、導電性重合体が、特定の化合物をモノマー単位として重合させてなる重合体に、特定のドーパントをドーブして、導電性重合体に所望の機能を付与している。すなわち、重合体にドーブされるドーパントを変更することで、導電性重合体が所望の特性を持つことができる。すなわち、本発明の非水電解液二次電池は、更に、異なる機能を付与するドーパントをドーブすることができる。この機能としては、電解液中のアニオンを吸脱着する機能をあげることができる。

10

【0019】

たとえば、本発明のドーパントであるポリスチレンスルホン酸、スチレン-イソブレンコポリマー-スルホン酸あるいはスルホン化ポリエステルのいずれか一部をリチウム塩化によりポリアニリンへのドーブ率を下げることで、ポリアニリンが活物質として電解液中のアニオンを吸脱着する機能が発現し電池容量が増加する効果も得られる。

20

【0020】

導電性重合体のドーパントは、スルホン酸基の一部または全部が、アルカリ金属イオンでマスクされていることが好ましい。スルホン酸基の一部または全部がマスクされることで、マスクされたドーパントが外れ、アニオンの吸脱着サイトが確保されるようになり、非水電解液二次電池の容量が向上する。この容量向上の効果は、アルカリ金属イオンによるマスクのマスク率に応じて得られる。また、ドーパントがマスクされると、集電体との濡れ性が向上し、結着強度が高まるようになる。

【0021】

本発明の非水電解液二次電池は、アルカリ金属イオンの吸蔵、放出が可能な正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、電解液と、を有する非水電解液二次電池であればその種類が限定されるものではない。すなわち、アルカリ金属イオン、正極、負極等の構成要素についても、従来の非水電解液二次電池に用いられている構成とすることができる。

30

【0022】

さらに、本発明の導電性重合体の伝導度向上、ひいては非水電解液二次電池の特性向上のため、これらのドーパントに加え、ビス(パーフルオロアルカン)スルホニルイミド、ビス(フルオロスルホニル)イミド、環状パーフルオロアルキレンジスルホニルイミド、六フッ化リン酸、四フッ化ホウ酸等の含フッ素アニオンを併用しても良い。

【0023】

アルカリ金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属のイオンをあげることができ、特にリチウムイオンを用いることが好ましい。すなわち、本発明の非水電解液二次電池において、アルカリ金属イオンは、リチウムイオンであることが好ましい。

40

【0024】

本発明の非水電解液二次電池は、アルカリ金属イオンの吸蔵、放出が可能な正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、を有し、正極及び負極の少なくとも一方が導電性重合体を含有する構成であれば、その種類が限定されるものではない。すなわち、導電性重合体は、正極のみ、負極のみ、正極と負極の両極に含有していても、いずれでも良い。これらのうち、導電性重合体は、リチウムイオン二次電池において正極に含有していることがより好ましい。すなわち、正極は、リチウム遷移金属複合化合物よりなる正極活物質と、導電性高分子と、を有することが好ましい。

50

## 【0025】

本発明の非水電解液二次電池をリチウムイオン二次電池とする場合に、正極活物質としては、鉄リン酸リチウムといったポリアニオン型のものを用いることがより好ましい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0026】

【図1】実施例のコイン型電池の構成を示す断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0027】

本発明の非水電解液二次電池は、上記の構造を有する（電極が導電性重合体を有する）こと以外は従来公知の非水電解液二次電池と同様の構成とすることができる。

10

## 【0028】

負極は、負極活物質、導電剤及び結着剤からなる負極合材を適切な溶媒に懸濁させて混合し、スラリーとしたものを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥することで作製することができる。

## 【0029】

負極活物質は、炭素材料を有することが好ましい。なお、本発明において、負極活物質は上記の炭素材料以外の物質を有していてもよい。具体的には、黒鉛などの容量を発現する材料をあげることができる。より具体的には、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体又は合金である、ケイ素(Si)あるいはスズ(Sn)をあげることができる。

20

## 【0030】

導電剤としては、炭素材料、金属粉、導電性ポリマーなどを用いることができる。導電性と安定性の観点から、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、気相法炭素繊維(VGCF)などの炭素材料を使用することが好ましい。

## 【0031】

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ素樹脂共重合体(四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体)、SBR、アクリル系ゴム、フッ素系ゴム、ポリビニルアルコール(PVA)、スチレン・マレイン酸樹脂、ポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロース(CMC)などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

30

## 【0032】

溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの有機溶媒、または水などをあげることができる。

## 【0033】

集電体としては、従来公知の集電体を用いることができ、銅、ステンレス、チタンあるいはニッケルからなる箔、メッシュなどを用いることができる。

## 【0034】

正極は、正極活物質、導電剤及び結着剤からなる正極合材を適用な溶媒に懸濁させて混合し、スラリーとしたものを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥することで作製することができる。

40

## 【0035】

正極活物質としては、種々の酸化物、硫化物、リチウム含有酸化物、導電性高分子などを用いることができる。例えば、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{TiS}_3$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリチオフエン、ポリピロール、及びそれらの誘導体、安定ラジカル化合物、が挙げられる。なお、これらの正極活物質におけるxは0~1の数を示す。各々にLi、Mg、Al、またはCo、Ti、Nb、Cr等の遷移金属を添加または置換した材料等であってもよい。また、これらのリチウム-金属複合酸化物を単

50

独で用いるばかりでなくこれらを複数種類混合して用いることもできる。このなかでもリチウム - 金属複合酸化物としては、層状構造またはスピネル構造のリチウムマンガン含有複合酸化物、リチウムニッケル含有複合酸化物及びリチウムコバルト含有複合酸化物のうち1種以上であることが好ましい。本発明の非水電解液二次電池においては、上記のように、正極活物質としては、鉄リン酸リチウムといったポリアニオン型のものを用いることが最も好ましい。

**【0036】**

正極の導電材としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノファイバなどのカーボンブラック、ニードルコークスなどの無定形炭素の微粒子などが使用されるが、これらに限定されない。

10

**【0037】**

結着剤としては、本発明の導電性重合体を用いる場合、さらに、前記記載の負極に用いる結着剤に加え、P V D F、エチレン - プロピレン - ジエン共重合体 ( E P D M )、S B R、アクリロニトリル - ブタジエンゴム ( N B R )、フッ素ゴムを加えても良い。

**【0038】**

正極活物質などが分散する溶媒としては、通常は結着剤を溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N M P、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、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどを挙げることができるが、これらに限定されない。また、水にカルボキシメチルセルロース ( C M C ) といった分散剤、増粘剤などを加えてスラリー化する場合もある。

20

**【0039】**

電解液は、E C、V C、D M C、E M C、D M Cより選ばれる少なくとも一種を主成分とする溶媒に電解質を溶解した液体であること以外は、従来公知の非水電解液と同様の構成とすることができる。すなわち、電解液に溶解する電解質は、従来公知の非水電解液に用いられている電解質を用いることができる。

**【0040】**

電解質は、その種類が特に限定されるものではないが、L i P F<sub>6</sub>、L i B F<sub>4</sub>、L i C l O<sub>4</sub>及びL i A s F<sub>6</sub>から選ばれる無機塩、これらの無機塩の誘導体、L i S O<sub>3</sub> C F<sub>3</sub>、L i C ( S O<sub>3</sub> C F<sub>3</sub> )<sub>3</sub>及びL i N ( S O<sub>2</sub> C F<sub>3</sub> )<sub>2</sub>、L i N ( S O<sub>2</sub> C<sub>2</sub> F<sub>5</sub> )<sub>2</sub>、L i N ( S O<sub>2</sub> C F<sub>3</sub> ) ( S O<sub>2</sub> C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> )、から選ばれる有機塩、並びにこれらの有機塩の誘導体の少なくとも1種であることが望ましい。これらの電解質は、電池性能をさらに優れたものとしてでき、かつその電池性能を室温以外の温度域においてもさらに高く維持することができる。電解質の濃度についても特に限定されるものではなく、用途に応じ、電解質及び有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。

30

**【0041】**

セパレータは、正極及び負極を電氣的に絶縁し、電解液を保持する役割を果たすものである。例えば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子 ( ポリエチレン、ポリプロピレン ) の多孔膜を用いればよい。なおセパレータは、正極と負極との絶縁を担保するため、正極及び負極よりもさらに大きいものとするのが好ましい。

40

**【0042】**

本発明の非水電解液二次電池は、上記の要素以外に、その他必要に応じた要素とからなる。本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。また、本発明の非水電解液二次電池のケースについても限定されるものではなく、金属製あるいは樹脂製のその外形を保持できるケース、ラミネートパック等の軟質のケース等、種々の形態の電池として使用できる。

**【0043】**

( 製造方法 )

本発明の非水電解液二次電池は、その製造方法が限定されるものではない。たとえば、バインダとして、上記の導電性重合体を添加すること以外は、従来公知の非水電解液二次

50

電池の製造方法と同様に製造することができる。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

【0045】

本発明の非水電解液二次電池の実施例として、コイン型のリチウムイオン二次電池を作成した。なお、以下の実施例は、本発明を具体的に実施した一つの形態を示すものであり、本発明が以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例中、「%」は、「質量%」を示す。

【0046】

[ポリアニリン水分散液(1)の合成]

アニリン100mmol及びドーパントとして18%ポリスチレンスルホン酸水溶液84gと15%スチレン-イソプレンコポリマー-スルホン酸水溶液100g、反応触媒として塩化ルテニウム(III)0.5mmol、反応促進剤としてピリジン2.5mmolをイオン交換水846gに投入し、40℃に加熱してよく攪拌混合した。この溶液に30%過酸化水素水11.3gを攪拌しながらゆっくりと添加し、40℃で4時間反応させることで、均一な緑色のポリアニリン水分散液を得た。

【0047】

この分散液の粒子径を粒度分布測定装置(ナノトラックUPA-EX150、日機装株式会社製)で測定したところ、50%累積粒径は300nmであった。また、この分散液をガラス基板上にスピンコートして乾燥することにより、均一なポリアニリンの塗膜が得られ、抵抗率計(三菱化学アナリテック(株)製ハイレスタUP(MCP-HT450))を用いて表面抵抗値を測定したところ $1.5 \times 10^7 \Omega / \square$ であった。

【0048】

[ポリアニリン水分散液(2)の合成]

アニリン100mmol及びドーパントとして18%ポリスチレンスルホン酸水溶液50gと15%スチレン-イソプレンコポリマー-スルホン酸水溶液140g、反応触媒として塩化ルテニウム(III)0.5mmol、反応促進剤としてピリジン2.5mmolをイオン交換水840gに投入し、40℃に加熱してよく攪拌混合した。この溶液をポリアニリン水分散液(1)と同様に反応させ、均一な緑色のポリアニリン水分散液(2)を得た。

【0049】

ポリアニリン水分散液(1)と同様に、ポリアニリン水分散液(2)の粒子径と塗膜の表面抵抗値を測定したところ、それぞれ450nmと $3.0 \times 10^8 \Omega / \square$ であった。

【0050】

[ポリアニリン水分散液(3)の合成]

アニリン100mmol及びドーパントとして18%ポリスチレンスルホン酸水溶液117gと15%スチレン-イソプレンコポリマー-スルホン酸水溶液60g、反応触媒として塩化ルテニウム(III)0.5mmol、反応促進剤としてピリジン2.5mmolをイオン交換水853gに投入し、40℃に加熱してよく攪拌混合した。この溶液をポリアニリン水分散液(1)と同様に反応させ、均一な緑色のポリアニリン水分散液(3)を得た。

【0051】

ポリアニリン水分散液(1)と同様に、ポリアニリン水分散液(3)の粒子径と塗膜の表面抵抗値を測定したところ、それぞれ250nmと $5.0 \times 10^6 \Omega / \square$ であった。

【0052】

[ポリアニリン水分散液(4)の合成]

ポリアニリン水分散液(3)に水酸化リチウム1水和物5.8gを少しずつ添加し、ドーパントのスルホン酸基の90%をリチウムでマスクしたポリアニリン水分散液(4)を得た。

10

20

30

40

50



## 【0053】

ポリアニン水分散液(1)と同様に、ポリアニン水分散液(4)の粒子径と塗膜の表面抵抗値を測定したところ、それぞれ250nmと $2.0 \times 10^{11} /$ であった。

## 【0054】

[ポリアニン水分散液(5)の合成]

ポリアニン水分散液(3)に水酸化リチウム1水和物3.2gを少しずつ添加し、ドーパントのスルホン酸基の50%をリチウムでマスクしたポリアニン水分散液(5)を得た。

## 【0055】

ポリアニン水分散液(1)と同様に、ポリアニン水分散液(5)の粒子径と塗膜の表面抵抗値を測定したところ、それぞれ250nmと $8.0 \times 10^9 /$ であった。

## 【0056】

[ポリアニン水分散液(6)の合成]

アニリン100mmol及びドーパントとして18%ポリスチレンスルホン酸水溶液17gと20%スルホン化ポリエステル水溶液45g、反応触媒として塩化ルテニウム(III)0.5mmol、反応促進剤としてピリジン2.5mmolをイオン交換水868gに投入し、40℃に加熱してよく攪拌混合した。この溶液をポリアニン水分散液(1)と同様に反応させ、均一な緑色のポリアニン水分散液(6)を得た。

## 【0057】

ポリアニン水分散液(1)と同様に、ポリアニン水分散液(6)の粒子径と塗膜の表面抵抗値を測定したところ、それぞれ400nmと $1.0 \times 10^7 /$ であった。

## 【0058】

[ポリアニン水分散液(7)の合成]

アニリン100mmol及びドーパントとして18%ポリスチレンスルホン酸水溶液167g、反応触媒として塩化ルテニウム(III)0.5mmol、反応促進剤としてピリジン2.5mmolをイオン交換水863gに投入し、40℃に加熱してよく攪拌混合した。この溶液をポリアニン水分散液(1)と同様に反応させ、均一な緑色のポリアニン水分散液(7)を得た。

## 【0059】

ポリアニン水分散液(1)と同様に、ポリアニン水分散液(7)の粒子径と塗膜の表面抵抗値を測定したところ、それぞれ200nmと $1.5 \times 10^6 /$ であった。

## 【0060】

[ポリアニン水分散液(8)の合成]

アニリン100mmol及びドーパントとして15%スチレン-イソブレンコポリマー-スルホン酸水溶液200g、反応触媒として塩化ルテニウム(III)0.5mmol、反応促進剤としてピリジン2.5mmolをイオン交換水830gに投入し、40℃に加熱してよく攪拌混合した。この溶液をポリアニン水分散液(1)と同様に反応させ、均一な緑色のポリアニン水分散液(8)を得た。

## 【0061】

ポリアニン水分散液(1)と同様に、ポリアニン水分散液(8)の粒子径と塗膜の表面抵抗値を測定したところ、それぞれ550nmと $4.0 \times 10^9 /$ であった。

## 【0062】

[ポリアニン水分散液(9)の合成]

アニリン100mmol及びドーパントとして20%スルホン化ポリエステル水溶液150g、反応触媒として塩化ルテニウム(III)0.5mmol、反応促進剤としてピリジン2.5mmolをイオン交換水880gに投入し、40℃に加熱してよく攪拌混合した。この溶液をポリアニン水分散液(1)と同様に反応させたが、均一な分散液を得ることはできなかった。

## 【0063】

(実施例1)

10

20

30

40

50

## (正極の作製)

正極活物質として  $\text{LiFePO}_4$  を 90 質量部、バインダとしてポリアニリン水分散液 (1) をその液体中の重合体分 (ポリアニリン、ポリスチレンスルホン酸、スチレン-イソブレンコポリマースルホン酸よりなる重合体分) の質量が 3 質量部となるように加え、導電材としてアセチレンブラックを 4 質量部、気相法炭素繊維を 2 質量部加え、分散材としてカルボキシメチルセルロース (CMC) を 1 質量部加え混合、分散させ均質塗料液を調整し、スラリーを得た。得られたスラリーをアルミニウム製の薄膜である正極集電体に塗布し、乾燥後、プレスして、正極板とした。正極合材厚みは  $41\ \mu\text{m}$  となるよう調製した。なお、スラリー化時の溶媒には水を用いた。

## 【0064】

作製した正極合材において、集電体に対する活物質層の接着強度を引張り強度測定試験機にて測定したところ、 $108\ \text{N}$  であった。

## 【0065】

## (電解液の調製)

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを 3 : 7 の質量比で混合した有機溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を  $1.0\ \text{mol/L}$  の濃度となるように添加し電解液とした。

## 【0066】

## (コイン型電池の作製)

作製したコイン型電池 10 の断面図を図 1 に示す。正極 1 には、前記正極を用い、負極 2 にはリチウム金属を用いた。電解液 3 は調製した前記電解液を用いた。セパレータ 7 は厚さ  $25\ \mu\text{m}$  のポリエチレン製の多孔質膜をそれぞれ用いてコイン型電池を製造した。正極 1 には正極集電体 1a をもち、負極 2 には負極集電体 2a をもつ。

## 【0067】

これらの発電要素をステンレス製のケース (正極ケース 4 と負極ケース 5 から構成されている) 中に収納した。正極ケース 4 と負極ケース 5 とは正極端子と負極端子とを兼ねている。正極ケース 4 と負極ケース 5 との間にはポリプロピレン製のガスケット 6 を介装することで密閉性と正極ケース 4 と負極ケース 5 との間の絶縁性とを担保している。

## 【0068】

## (容量特性、出力特性及びサイクル特性の評価)

作製したリチウム二次電池の容量特性の評価を、 $1\ \text{C}$  相当の電流値にて  $4.1\ \text{V}$  まで充電した後、 $1\ \text{C}$  相当の電流値で  $3.0\ \text{V}$  まで放電した際の放電容量を測定した。

## 【0069】

出力特性は、 $330\ \mu\text{A}$  の定電流充電にて電池の充電状態を  $\text{SOC } 60\%$  ( $\text{SOC} : \text{State Of Charge}$ ) に調整した後、 $\text{SOC } 60\%$  のリチウム電池の作動下限電圧を  $2.5\ \text{V}$  とし、リチウム電池の放電電流を変化させ、それぞれ放電開始から 10 秒目の電圧を求め、そこから出力を算出した。放電容量と出力の評価結果を表 1 に示した。

## 【0070】

その結果、正極合材質量あたりの放電容量値は  $150\ \text{mAh/g}$ 、電池出力は  $130\ \text{mW}$  であった。

## 【0071】

さらに、60 の条件下で、 $2.1\ \text{V}$  から  $4.1\ \text{V}$  までの充電、 $4.1\ \text{V}$  から  $2.1\ \text{V}$  までの放電を 100 サイクル繰り返した後の容量を測定し、初期容量との比から維持率を測定し、表 1 にサイクル特性として合わせて示した。

## 【0072】

10

20

30

40

【 表 1 】

実施例	ポリアニリン水 分散液種	導電性 高分子	ドーパント 種	ドーパント 質量比	Liマスタク 率 (%)	粒子径 (nm)	表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	結着強度 (N)	初期容量 (mAh)	出力 (mW)	サイクル特性 (%)
実施例1	分散液(1)	ポリアニ リン	ポリスチレンスルホン酸 スチレン-イソブレンコホ リマー	50 50	0	300	$1.5 \times 10^7$	108	150	130	96
実施例2	分散液(2)		ポリスチレンスルホン酸 スチレン-イソブレンコホ リマー	30 70	0	450	$3.0 \times 10^8$	125	150	120	96
実施例3	分散液(3)		ポリスチレンスルホン酸 スチレン-イソブレンコホ リマー	70 30	0	250	$5.0 \times 10^6$	85	150	160	97
実施例4	分散液(4)		ポリスチレンスルホン酸 スチレン-イソブレンコホ リマー	70 30	90	250	$2.0 \times 10^{11}$	120	155	150	97
実施例5	分散液(5)		ポリスチレンスルホン酸 スチレン-イソブレンコホ リマー	70 30	50	250	$8.0 \times 10^9$	105	152	155	97
実施例6	分散液(6)		ポリスチレンスルホン酸 スルホン化ポリエステル	70 30	0	400	$1.0 \times 10^7$	115	150	125	96
比較例1	分散液(7)		ポリスチレンスルホン酸	100	0	200	$1.5 \times 10^6$	5	23	60	72
比較例2	分散液(8)		スチレン-イソブレンコホ リマー	100	0	550	$4.0 \times 10^9$	120	81	70	81
比較例3			ポリアクリル酸					105	150	86	96

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

## (実施例 2)

バインダとしてポリアニリン水分散液(2)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製し、各特性を測定した。その結果、正極活物質層の接着強度は125N、正極合材質量あたりの放電容量値は、150mAh/g、電池出力は120mWであった。測定結果を表1に合わせて示した。

【0074】

## (実施例 3)

バインダとしてポリアニリン水分散液(3)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製し、容量特性を測定した。その結果、正極活物質層の接着強度は85N、正極合材質量あたりの放電容量値は、150mAh/g、電池出力は160mWであった。測定結果を表1に合わせて示した。

10

【0075】

## (実施例 4)

バインダとしてポリアニリン水分散液(4)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製し、容量特性を測定した。その結果、正極活物質層の接着強度は120N、正極合材質量あたりの放電容量値は、155mAh/g、電池出力は150mWであった。測定結果を表1に合わせて示した。

【0076】

## (実施例 5)

バインダとしてポリアニリン水分散液(5)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製し、容量特性を測定した。その結果、正極活物質層の接着強度は105N、正極合材質量あたりの放電容量値は、152mAh/g、電池出力は155mWであった。測定結果を表1に合わせて示した。

20

【0077】

## (実施例 6)

バインダとしてポリアニリン水分散液(6)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製し、容量特性を測定した。その結果、正極活物質層の接着強度は115N、正極合材質量あたりの放電容量値は、150mAh/g、電池出力は125mWであった。測定結果を表1に合わせて示した。

【0078】

## (比較例 1)

バインダとしてポリアニリン水分散液(7)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製し、容量特性を測定した。その結果、正極活物質層の接着強度は5N、正極合材質量あたりの放電容量値は、23mAh/g、電池出力は60mWであった。測定結果を表1に合わせて示した。

30

【0079】

## (比較例 2)

バインダとしてポリアニリン水分散液(8)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製し、容量特性を測定した。その結果、正極活物質層の接着強度は120N、正極合材質量あたりの放電容量値は、81mAh/g、電池出力は70mWであった。測定結果を表1に合わせて示した。

40

【0080】

## (比較例 3)

バインダとしてポリアクリル酸を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製し、容量特性を測定した。その結果、正極活物質層の接着強度は105N、正極合材質量あたりの放電容量値は、150mAh/g、電池出力は86mWであった。測定結果を表1に合わせて示した。

【0081】

表1に示したように、導電性重合体において、ドーパントがドーブされる導電性高分子がポリアニリン(PANI)よりなり、正極活物質を結着する機能を発揮するドーパント

50

(スチレン-イソブレンコポリマースルホン酸)と耐酸化性を確保する機能を発揮するドーパント(ポリスチレンスルホン酸)を同時にドーブしたバインダは、低い表面抵抗値と高い結着強度を有していることが確認できる。

【0082】

実施例4、5の電池においては、マスク処理によりドーパントの一部がポリアニリンから外れ、アニオン(各実施例ではPF<sub>6</sub><sup>-</sup>)の吸脱着サイトが確保されることでマスク率に応じた容量を取り出すことが可能となった。さらに、集電体との濡れ性が向上し、結着強度が高まっていることも確認できる。

【0083】

また、実施例1~6の電池は、初期容量，出力，サイクル特性のいずれにおいても高い性能を有していることがわかる。

10

【0084】

対して、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸のみをドーブした比較例1のバインダは、結着強度が低すぎ、結着性に問題を有していることがわかる。そして、初期容量，出力，サイクル特性のいずれにおいても、各実施例と比較して大幅に劣っていることがわかる。

【0085】

ドーパントとしてスチレン-イソブレンコポリマースルホン酸のみをドーブした比較例2のバインダは、結着強度は高いが、電池を形成したときに、比較例1と同様に、初期容量，出力，サイクル特性のいずれにおいても、各実施例と比較して大幅に劣っていることがわかる。

20

【0086】

バインダとして、ポリアクリル酸を用いた比較例3の電池は、結着強度は実施例程度の大きさを有しているが、初期容量及び出力が、各実施例と比較して劣っていることがわかる。

【0087】

上記したように、本発明の具体的な実施形態である実施例1~6のコイン型電池は、電極における抵抗特性とサイクル特性に優れた電池となっていることが確認出来る。

【0088】

なお、上記の実施例における効果は、電極の組成によらずに得られる。このため、本実施例は、電極を構成する材質の組成比によって制限を受けるものではない。

30

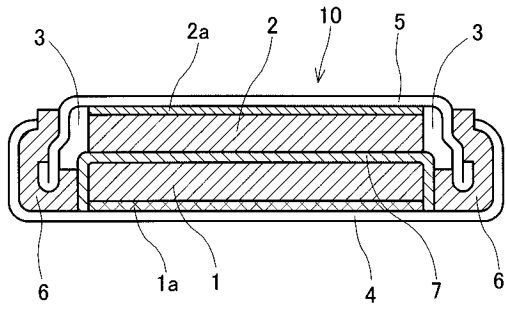
【符号の説明】

【0089】

- |           |          |
|-----------|----------|
| 1：正極      | 1a：正極集電体 |
| 2：負極      | 2a：負極集電体 |
| 3：電解液     |          |
| 4：正極ケース   |          |
| 5：負極ケース   |          |
| 6：ガスカート   |          |
| 7：セパレータ   |          |
| 10：コイン型電池 |          |

40

【 図 1 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 宇佐美 恭平  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 小峰 重樹  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 田村 正明  
東京都千代田区神田和泉町1番地 日本カーリット株式会社内
- (72)発明者 阿部 智彦  
東京都千代田区神田和泉町1番地 日本カーリット株式会社内
- (72)発明者 小平 慎  
東京都千代田区神田和泉町1番地 日本カーリット株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ06 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL06 AL07 AL11  
AM02 AM07 BJ03 DJ04 DJ08 DJ09 EJ04 EJ12 HJ02  
5H050 AA07 AA12 BA17 CA01 CA02 CA05 CA07 CA09 CA11 CA20  
CA22 CB07 CB08 CB11 DA09 DA10 DA11 EA08 EA23 EA24  
EA26 HA02