

(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2014-71965

(P2014-71965A)

(43) 公開日 平成26年4月21日(2014.4.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/58 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/58	5HO29
<b>HO 1 M 4/36 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/36	E 5HO50
<b>HO 1 M 4/587 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/587	
<b>HO 1 M 4/60 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/60	
<b>HO 1 M 4/13 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/13	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-215384 (P2012-215384)	(71) 出願人	304036754 国立大学法人山形大学 山形県山形市小白川町1丁目4-12
(22) 出願日	平成24年9月28日 (2012.9.28)	(74) 代理人	100101878 弁理士 木下 茂
		(74) 代理人	100113561 弁理士 石村 理恵
		(72) 発明者	芳尾 真幸 山形県米沢市城南4丁目3-16 国立大 学法人山形大学大学院理工学研究科内
		(72) 発明者	吉武 秀哉 山形県米沢市城南4丁目3-16 国立大 学法人山形大学大学院理工学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】導電性の低い非酸化物系リチウム複合化合物を正極材として用いた高容量電池用電極、及び、これを用いて、安全性に優れ、高エネルギー密度でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を低コストで提供する。

【解決手段】リン酸塩系又はケイ酸塩系リチウム複合化合物と、アニオンを吸着可能な物質とを正極活物質とし、前記アニオンを吸着可能な物質として、少なくとも、p型半導体高分子、電子受容体である有機化合物及び活性炭のうちのいずれかを用いて正極を構成する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リン酸塩系又はケイ酸塩系リチウム複合化合物と、アニオンを吸着可能な物質とを正極活物質とし、前記アニオンを吸着可能な物質が、p型半導体高分子、電子受容体である有機化合物及び活性炭のうちのいずれかを含むものであることを特徴とする電極。

## 【請求項 2】

前記リン酸塩系又はケイ酸塩系リチウム複合化合物が、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 又は $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、及び、これらの金属塩の一部を異種金属塩で置換した化合物のうちのいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の電極。

10

## 【請求項 3】

前記アニオンを吸着可能な物質が、前記リチウム複合化合物と該アニオンを吸着可能な物質の合計重量に対して 5 ~ 50 重量 % 含まれていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電極。

## 【請求項 4】

前記 p 型半導体高分子が、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジジン、ポリビニルカルバゾール、ポリトリフェニルアミンのうちのいずれか 1 つ又は 2 つ以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電極。

## 【請求項 5】

前記電子受容体である有機化合物が、7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - ジチアゾール、又は、2 - メルカプトエチルエーテルであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電極。

20

## 【請求項 6】

正極が請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載された電極であり、負極が、金属リチウム電極に対する電位が 1.6 V 以下で、かつ、リチウムイオンの挿入脱離が可能な材料からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【請求項 7】

前記負極は、黒鉛粒子、又は、黒鉛粒子が炭素層で被覆された炭素質複合粒子を有する炭素質材料を負極活物質とするものであることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質二次電池。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解質電池における高容量電池用電極及び該電極を用いた非水電解質二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、高エネルギー密度の二次電池として、非水溶液系電解質を使用し、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行う非水電解質二次電池が実用化されている。このような非水電解質二次電池においては、正極材として、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) やニッケル系酸化物 (例えば、NCM系 ( $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ) や NCA系 ( $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ )) 等の金属酸化物、及びこれらの異種金属一部置換酸化物が使用されている。近年は、金属コバルトの価格高騰により、NCM系正極材又はNCA系正極材の使用割合が増加している。

40

## 【0003】

しかしながら、NCM系やNCA系の正極は、例えば、電池内部における金属リチウムや鉄不純物等の析出に起因する電池の内部短絡等によって、通常の使用状態よりも高温になると、正極材の酸化物の酸素が放出され、電池の燃焼、さらには、破裂等を生じたりする場合があり、電池の安全性を低下させるという課題を有していた。

## 【0004】

50

熱安定性が優れている酸化物系正極材としては、スピネル構造マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) やその異種金属一部置換体が挙げられる。これらの材料は、コバルト系やニッケル系材料よりエネルギー密度は低いものの、優れた熱安定性及び原料が低価格であること等により、電気自動車やハイブリッド電気自動車への応用が開始されている。

【0005】

このような用途向けの大型電池においては、電池の燃焼や破裂等の危険性がなく、安全性が十分に確保できることがより一層求められており、酸素放出温度の低い酸化物系正極材ではなく、酸素を放出し難く、熱安定性に優れた非酸化物系正極材の開発も進められている。

具体的には、既に工業的に生産されている  $\text{LiFePO}_4$  や開発中の  $\text{LiMnPO}_4$  等のオリビン型リン酸塩系リチウム複合化合物や  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  や  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  等のオルトケイ酸塩系リチウム複合化合物等が検討されている。

【0006】

しかしながら、上記非酸化物系正極材は、熱安定性には優れているものの、導電性が低いのが欠点である。現在、電池に使用されている正極材のうち、ニッケル系、マンガン系及びコバルト系酸化物はいずれも、導電率が約  $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$  の半導体である。一方、前記リチウム複合化合物は、導電率が  $10^{-9} \text{ S/cm}$  以下であり、絶縁体である。比較的導電性の高い  $\text{LiFePO}_4$  でも高々  $10^{-9} \text{ S/cm}$  であり、酸化物系正極材に比べて1万倍も導電性が低い。オルトケイ酸塩系リチウム複合化合物の導電率は  $10^{-12} \text{ S/cm}$  であり、さらに1000倍も低い。

リチウムイオン電池においては、リチウムイオンの挿入又は脱離時に同時に、電子が正極材に挿入又は脱離しなければならないが、前記非酸化物系正極材は、上記のように導電性が低いため、電子の挿入脱離が容易ではなく、インターカレーションは困難である。

【0007】

このような絶縁体の非酸化物系正極材のうち、現在実用化されているのは、 $\text{LiFePO}_4$  のみである。

実用化にあたり、一次粒子径がサブミクロンサイズである  $\text{LiFePO}_4$  について、リチウムイオンの拡散距離を短くするために、ナノサイズの粒子を合成する方法が開発されている(例えば、特許文献1等参照)。

また、導電性を高めるために、合成時にナノ粒子表面を導電性カーボンで均一に被覆する方法も提案されている(例えば、特許文献2等参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特表2011-505332号公報

【特許文献2】特開2005-123107号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、ナノサイズの粒子は表面が活性であるため、すぐに凝集しやすい。さらに、より導電性の低い  $\text{LiMnPO}_4$  やオルトケイ酸塩系リチウム複合化合物は、一次粒子径を  $\text{LiFePO}_4$  の  $1/10$  以下の  $20 \text{ nm}$  程度にする必要があり、工業的生産は非常に困難である。

また、均一な電池特性を得るための高品質な非酸化物系正極材の大量合成は困難であり、従来の酸化物系材料と同等以上のコストを要する。

【0010】

したがって、導電性の低い非酸化物系正極材を用いて、安全性が高く、低コストの高容量電池を構成することが求められる。

【0011】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、導電性の低い非酸化

10

20

30

40

50

物系リチウム複合化合物を正極材として用いた高容量電池用電極、及び、これを用いて、安全性に優れ、高エネルギー密度でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を低コストで提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係る電極は、リン酸塩系又はケイ酸塩系リチウム複合化合物と、アニオンを吸着可能な物質とを正極活物質とし、前記アニオンを吸着可能な物質が、p型半導体高分子、電子受容体である有機化合物及び活性炭のうちのいずれかを含むものであることを特徴とする。

このように、正極活物質として、非酸化物系リチウム複合化合物にアニオンを吸着可能な物質を組み合わせるにより、高容量の優れた電池特性及びサイクル特性を得ることができる。

【0013】

前記リン酸塩系又はケイ酸塩系リチウム複合化合物は、具体的には、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 又は $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、及び、これらの金属塩の一部を異種金属塩で置換した化合物のうちのいずれかであることが好ましい。

【0014】

前記アニオンを吸着可能な物質は、前記リチウム複合化合物と該アニオンを吸着可能な物質の合計重量に対して5～50重量%含まれていることが好ましい。

正極活物質を上記割合で構成することにより、適度の体積の正極で電池容量の増大を図ることができる。

【0015】

前記p型半導体高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジジン、ポリビニルカルバゾール、ポリトリフェニルアミンのうちのいずれか1つ又は2つ以上であることが好ましい。

【0016】

前記電子受容体である有機化合物としては、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジメルカプト-1,3,4-ジチアゾール、又は、2-メルカプトエチルエーテルであることが好ましい。

【0017】

また、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極が上記のような電極であり、負極が、金属リチウム電極に対する電位が1.6V以下で、かつ、リチウムイオンの挿入脱離が可能な材料からなることを特徴とする。

このような構成によれば、安全性に優れ、高エネルギー密度でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を低コストで得ることができる。

【0018】

前記非水電解質二次電池においては、前記負極は、黒鉛粒子、又は、黒鉛粒子が炭素層で被覆された炭素質複合粒子を有する炭素質材料を負極活物質とするものであることが好ましい。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、導電性の低い正極活物質による高容量電池用電極を低コストで実用化することが可能となる。

また、本発明に係る電極を用いることにより、安全性に優れ、高エネルギー密度でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例1の試料4の充放電曲線を示したグラフである。

【図2】実施例1の試料6の充放電曲線を示したグラフである。

10

20

30

40

50

【図3】実施例2の試料8の充放電曲線を示したグラフである。

【図4】実施例2の試料9の充放電曲線を示したグラフである。

【図5】実施例3の試料10の充放電曲線を示したグラフである。

【図6】実施例3の試料12の充放電曲線を示したグラフである。

【図7】実施例5の試料17の充放電曲線を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明について、より詳細に説明する。

本発明に係る電極は、リン酸塩系又はケイ酸塩系リチウム複合化合物と、p型半導体高分子、電子受容体である有機化合物及び活性炭のうちから選ばれたいずれかを含むアニオンを吸着可能な物質とを正極活物質とするものである。

10

このような導電性の低い非酸化物系リチウム複合化合物とアニオンを吸着可能な物質とを組み合わせた電極とすることにより、非酸化物系リチウム複合化合物を単独で用いる場合よりも高容量の優れた電池特性及びサイクル特性を発揮し得る。

【0022】

本発明において正極活物質として用いられるリン酸塩系又はケイ酸塩系リチウム複合化合物は、例えば、 $\text{LiFePO}_4$ や $\text{LiMnPO}_4$ 等のオリビン型リン酸塩系リチウム複合化合物又はこれらの金属塩の一部を異種金属塩で置換した化合物が挙げられる。また、より導電性の低い、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ や $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等のオルトケイ酸塩系リチウム複合化合物又はこれらの金属塩の一部を異種金属塩で置換した化合物が

20

【0023】

また、他方の正極活物質であるアニオンを吸着可能な物質には、少なくとも、p型半導体高分子、電子受容体である有機化合物及び活性炭のうちのいずれかが用いられる。これらのうち1種を用いてもよく、あるいはまた、2種以上を組み合わせてもよい。

導電性の低い非酸化物系リチウム複合化合物へは、電子及びリチウムイオンの挿入が困難であり、電気容量が非常に小さい。このため、非酸化物系リチウム複合化合物は、電子及びリチウムイオンの挿入を促すため、カーボン被覆される場合がある。

これに対して、アニオンを吸着可能な物質は、容易にアニオンを吸蔵し、電子を放出するため、非酸化物系リチウム複合化合物の近傍に存在していれば、行き場のない電子が直ちに非酸化物系リチウム複合化合物に挿入され、同時にリチウムイオンも挿入されて、電池反応がスムーズに行われる。

30

したがって、非酸化物系リチウム複合化合物は、従来ほど粒径の小さいナノ粒子とする必要がなく、また、カーボン被覆しなくても、高容量化を図ることが可能であるため、低コスト化を図ることができる。

【0024】

前記p型半導体高分子としては、例えば、 $\text{BF}_4^-$ や $\text{PF}_6^-$ 等のイオン半径の大きいアニオンとなる電子受容体をドーブすることにより電子を放出する、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリジフェニルベンジジン、ポリビニルカルバ

40

ゾール、ポリトリフェニルアミン等のレドックス活性の導電性高分子が挙げられる。これらのうち1種を用いてもよく、あるいはまた、2種以上を組み合わせてもよい。

これらのp型半導体高分子の金属リチウム電極に対する充電電位は高々3Vであり、放電曲線は時間とともに直線的に減少する。

ここで、非酸化物系リチウム複合化合物の理論容量は約150mAh/gであり、多くのp型半導体高分子の容量は約100mAh/gである。このため、電極を作製する際、導電性高分子の重量は、非酸化物系リチウム複合化合物とほぼ同量でよいが、導電性高分子から非酸化物系リチウム複合化合物に一旦電子が挿入されると、その後の電子挿入は容易となるため、非酸化物系リチウム複合化合物より少なくてもよい。

【0025】

50

前記アニオンを吸着可能な物質の含有量は、前記リチウム複合化合物と該アニオンを吸着可能な物質の合計重量に対して5～50重量%とすることが好ましい。

前記含有量が5重量%未満の場合、正極にアニオンが吸蔵される量が少なく、十分な電池容量が得られない。一方、50重量%を超える場合は、前記リチウム複合化合物の比重は3以上であるのに対して、前記アニオンを吸着可能な物質は比重が1以下であるため、正極の体積が大きくなるため好ましくない。

#### 【0026】

前記アニオンを吸着可能な物質としては、電子受容体である有機化合物も同様に用いることができる。例えば、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)や、2,5-ジメルカプト-1,3,4-ジチアゾール(DMT)、2-メルカプトエチルエーテル等のスルフィド化合物等が挙げられる。

また、活性炭等の炭素材料も適用することができ、その他にも、アニオンをインターカレート可能な黒鉛等も同様に用いることができる。

#### 【0027】

上記のような電極を正極として用い、また、金属リチウム電極に対する電位が1.6V以下、かつ、リチウムイオンの挿入脱離が可能な材料(例えば、チタン酸リチウム、黒鉛、非晶質炭素材料等)を負極として用いることにより、高容量の非水電解質二次電池を提供することができる。

#### 【0028】

前記負極における負極活物質としては、従来のリチウムイオン電池に使用されているものを適用することができ、リチウム等のアルカリ金属を吸蔵可能なインターカレート材料、例えば、黒鉛粒子、又は、黒鉛粒子が炭素層で被覆された炭素質複合粒子を有する炭素質材料が挙げられる。また、チタン酸リチウム等の1.5V(vs Li/Li<sup>+</sup>)級電極剤、酸化チタンや酸化ニオブ等、金属リチウムに対して0～2V程度のインターカレーション電圧を示す、種々のインターカレート材料を用いることができる。

上記のような電極材料は、高エネルギー密度、高強度のシート電極として構成することができるため、巻回、積層等の多様な方法での実装が可能である。二次電池の形態は特に限定されるものではないが、円筒型、コイン型、ガム型、偏平型二次電池への実装が可能である。

#### 【0029】

前記二次電池における非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させたものを用いることができる。

非水溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類等及びこれらの組み合わせからなるものが挙げられる。

#### 【0030】

前記環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられ、これらの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも用いることができ、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、フルオロエチルカーボネート等が挙げられる。

#### 【0031】

前記鎖状炭酸エステルとしては、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、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられ、これらの水素基の一部又は全部がフッ素化されているものも用いることができる。

#### 【0032】

前記エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。

#### 【0033】

前記環状エーテル類としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソ

10

20

30

40

50

ラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

【0034】

前記鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等が挙げられる。

10

【0035】

前記ニトリル類としては、アセトニトリル等が挙げられ、前記アミド類としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0036】

上記の非水溶媒のうち、特に電圧安定性の点からは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状炭酸エステル、及び、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル類のうちのいずれかを使用することが好ましい。これらのうち1種を用いてもよく、あるいはまた、2種以上を組み合わせてもよい。

20

【0037】

前記電解質塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_l\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)$  ( $l, m$ は正の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$  ( $p, q, r$ は正の整数)又はジフルオロ(オキサト)ホウ酸リチウム等が挙げられる。これらのうち1種を用いてもよく、あるいはまた、2種以上を組み合わせてもよい。

【0038】

また、正極と負極を分離するセパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ガラス、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリアミド、アラミド、ポリプロピレン、フッ素ゴム塗布セルロース等のうちから選ばれた1種以上の材質からなる不織布又は織布が挙げられる。

30

【0039】

本発明に係る二次電池においては、電解質として、上記のような電解液に代えて、固体電解質を用いてもよい。

固体電解質によれば、電解液の偏りや、漏液がなく、ガス発生も少なく、変形も抑制された電池を得ることができる。

材料としては、例えば、無機系では、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{LiI}$ 等の金属ハロゲン化物、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ 等が挙げられる。また、有機系では、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリックスとし、上記の電解質塩をポリマーマトリックス中に溶解させた複合体、あるいはまた、これらのゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、又は高分子重量合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質が挙げられる。

40

特に、ゲル状高分子固体電解質を用いることにより、より信頼性の高い薄型偏平電池が得られる。

【実施例】

【0040】

50

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

【実施例 1】

非酸化物系リチウム複合化合物（以下、活物質 1 という）として市販品のカーボン被覆  $\text{LiFePO}_4$  を用い、アニオンを吸着可能な物質（以下、活物質 2 という）としてポリアニリンを用いて、正極を作製した。

活物質 1, 2 の合計重量に対して下記表 1 に示す重量比となるように活物質 2 を添加して混合し、さらに、活物質 1, 2 の合計重量に対して 50 重量%の導電性バインダ（TAB-2；アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレン = 65：35（重量比）、宝泉株式会社製）を加えて混練した正極材料をステンレスメッシュに圧着させて、正極を作製した。

試料 6 は、活物質 2 を添加せずに、カーボン被覆  $\text{LiFePO}_4$  20 mg に導電性バインダ 10 mg を加えて混練したものを正極材とした。

試料 7 は、活物質 1 を添加せずに、ポリアニリン 20 mg に導電性バインダ 10 mg を加えて混練したものを正極材とした。

【0041】

作製した各正極について、対極に金属リチウムを用い、電解液に 1 M  $\text{LiPF}_6$  - EC（エチレンカーボネート）- DMC（ジメチルカーボネート）（EC：DMC = 1：2（体積比））を用いて、放電容量を測定した。

充放電は、活物質 1 g 当たり 0.1 A の定電流で行い、充電終止電圧を 4.2 V、放電終止電圧を 2.5 V とした。

表 1 に、活物質 1 の 1 g 当たりの放電容量をまとめて示す。また、図 1 に試料 4（ポリアニリン 10 重量%）の充放電曲線を示し、図 2 に試料 6（ポリアニリンなし）の充放電曲線を示す。

【0042】

【表 1】

試料No.	活物質1	活物質2	(重量%)	放電容量 (mAh/g)
1	カーボン被覆 $\text{LiFePO}_4$	ポリアニリン	50	200
2			30	180
3			20	170
4			10	150
5			5	130
6	カーボン被覆 $\text{LiFePO}_4$	—	0	115
7	—	ポリアニリン	—	100

【0043】

表 1 に示したように、ポリアニリンの添加量の増加に伴い、放電容量が増加することが認められた。ポリアニリンを  $\text{LiFePO}_4$  と共存させることにより、ポリアニリンがアニオンを吸蔵して電子を放出し、この電子を受け取った  $\text{LiFePO}_4$  がリチウムイオンを吸蔵可能となり、リチウムイオンが挿入されやすくなったためと考えられる。

なお、通常、 $\text{LiFePO}_4$  の理論放電容量は 170 mAh/g であるが、この値に達する市販品はほとんどなく、実用上は 150 mAh/g 前後であることが望ましい。



ポリアニリンを20重量%添加した場合(試料3)に、ほぼ理論容量を達成し、ポリアニリンの増量により、さらなる放電容量の増加が期待される。ただし、ポリアニリン等の導電性高分子の比重は1以下であるため、電極の占める体積等を考慮すると、過度の増量は望ましくない。

また、ポリアニリンの放電電位は高々3V、通常2.8Vであり、しかも、容量増加とともに直線的に減少するキャパシタ類似の充放電曲線を示すのに対して、図1に示す試料4の充放電曲線は、放電電位が3.4Vで平坦であり、ポリアニリンの充放電特性とは異なり、繰り返し充放電による変化も小さく、良好な充放電挙動を示すことが認められた。

【0044】

[実施例2]

実施例1において、活物質1として $\text{LiMnPO}_4$ を用い、それ以外は実施例1と同様にして、下記表2に示すようにポリアニリン(活物質2)の量を変化させて、各正極を作製し、放電容量を測定した。

試料10は、活物質2を添加せずに、 $\text{LiMnPO}_4$  20mgに導電性バインダ10mgを加えて混練したものを正極材とした。なお、 $\text{LiMnPO}_4$ は、文献(特表2009-527085号公報)に従い、ゾル-ゲル法により合成した。

【0045】

充放電は、活物質1g当たり0.1Aの定電流で行い、充電終止電圧を4.4V、放電終止電圧を2.7Vとした。

表2に、活物質1の1g当たりの放電容量をまとめて示す。また、図3に試料8(ポリアニリン10重量%)の充放電曲線を示し、図4に試料9(ポリアニリンなし)の充放電曲線を示す。

【0046】

【表2】

試料No.	活物質1	活物質2	(重量%)	放電容量(mAh/g)
8	$\text{LiMnPO}_4$	ポリアニリン	10	30
9	$\text{LiMnPO}_4$	—	0	15

【0047】

上記において合成した $\text{LiMnPO}_4$ 粒子は、粒径を20nm以下にすることは困難であり、市販品に比べて大きいため、表2に示したように、放電容量は若干低かったが、ポリアニリンの共存による放電容量の増加は確認された。

【0048】

[実施例3]

実施例1において、活物質1として $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ を用い、それ以外は実施例1と同様にして、下記表3に示すようにポリアニリン(活物質2)の量を変化させて、各正極を作製し、放電容量を測定した。

試料12は、活物質2を添加せずに、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  20mgに導電性バインダ10mgを加えて混練したものを正極材とした。なお、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は、酢酸マンガ、水酸化リチウム及び二酸化ケイ素を混合し、アルゴンガス雰囲気下、400で焼成し、次いで、900で焼成して合成した。

【0049】

充放電は、活物質1g当たり0.1Aの定電流で行い、充電終止電圧を4.5V、放電終止電圧を1.5Vとした。

表3に、活物質1の1g当たりの放電容量をまとめて示す。また、図5に試料10(ポリアニリン50重量%)の充放電曲線を示し、図6に試料12(ポリアニリンなし)の充

10

20

30

40

50

放電曲線を示す。

【 0 0 5 0 】

【 表 3 】

試料No.	活物質1	活物質2	(重量%)	放電容量(mAh/g)
10	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	ポリアニリン	50	100
11			30	50
12	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	—	0	15

10

【 0 0 5 1 】

カーボン被覆がない場合、絶縁体に近いLi<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>は、さらにリチウムイオンのインターカレーションが困難であり、放電容量がより低かったが、ポリアニリンの共存による放電容量の増加は確認された。

【 0 0 5 2 】

[ 実施例 4 ]

実施例 1 において、活物質 1 として LiMnPO<sub>4</sub> 又は LiFePO<sub>4</sub> を用い、活物質 2 として 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 又は 2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - ジチアゾール (DMT) を用いて、それ以外は実施例 1 と同様にして、

20

下記表 4 に示すように活物質 2 の量を変化させて、各正極を作製し、放電容量を測定した。

試料 16 は、活物質 2 を添加せずに、LiFePO<sub>4</sub> 20 mg に導電性バインダ 10 mg を加えて混練したものを正極材とした。

【 0 0 5 3 】

なお、LiFePO<sub>4</sub> は、リチウム源として酢酸リチウム二水和物、シュウ酸鉄二水和物、リン酸水素ニアンモニウムを量論比で混合し、350 で焼成し、次いで、570 で焼成して合成した。

上記合成においては、いずれの粒子も、粒径は 20 nm 以下にすることは困難であり、市販品に比べて大きいため、電池容量は若干劣る。

30

【 0 0 5 4 】

充放電は、活物質 1 g 当たり 0.1 A の定電流で行い、充電終止電圧を 4.5 V、放電終止電圧を 1.5 V とした。

表 4 に、活物質 1 の 1 g 当たりの放電容量をまとめて示す。

【 0 0 5 5 】

【表 4】

試料No.	活物質1	活物質2	(重量%)	放電容量(mAh/g)
13	LiMnPO <sub>4</sub>	TCNQ	10	60
14			30	60
9	LiMnPO <sub>4</sub>	—	0	15
15	LiFePO <sub>4</sub>	DMT	30	60
16	LiFePO <sub>4</sub>	—	0	55

10

## 【0056】

上記において合成したLiMnPO<sub>4</sub>粒子及びLiFePO<sub>4</sub>粒子はいずれも、粒径を20nm以下にすることは困難であり、市販品に比べて大きいため、放電容量は低かったが、表4に示したように、上記のような有機化合物を活物質2として添加した場合も、放電容量が増加することが認められた。

20

## 【0057】

## [実施例5]

実施例1において、活物質1としてLiMnPO<sub>4</sub>又はLiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>を用い、活物質2として活性炭を用いて、それ以外は実施例1と同様にして、下記表5に示すように活物質2の量を変化させて、各正極を作製し、放電容量を測定した。

試料23は、活物質2を添加せずに、LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>20mgに導電性バインダ10mgを加えて混練したものを正極材とした。

## 【0058】

充放電は、活物質1g当たり0.1Aの定電流で行い、充電終止電圧を4.5V、放電終止電圧を1.5Vとした。

30

表5に、活物質1の1g当たりの放電容量をまとめて示す。また、図7に試料17(活性炭50重量%)の充放電曲線を示す。

## 【0059】

【表 5】

試料No.	活物質1	活物質2 (重量%)	放電容量 (mAh/g)
17	LiMnPO <sub>4</sub>	活性炭	50
18			30
19			10
9	LiMnPO <sub>4</sub>	—	0
20	LiMn <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> PO <sub>4</sub>	活性炭	50
21			30
22			10
23	LiMn <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> PO <sub>4</sub>	—	0

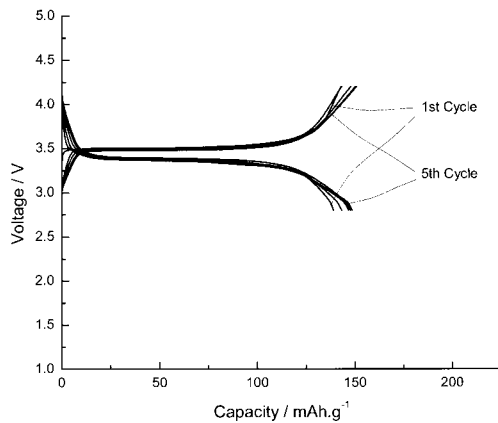
10

20

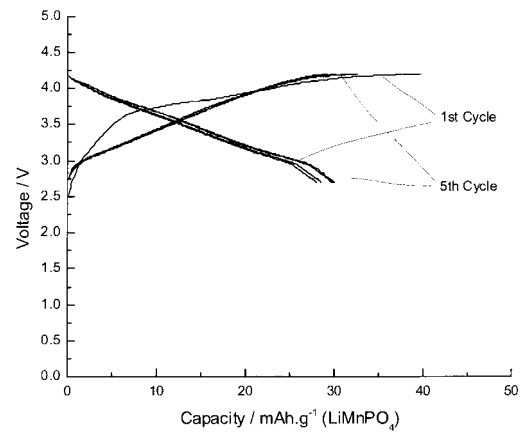
## 【0060】

表 5 に示したように、活性炭を活物質 2 として添加した場合も、放電容量が増加することが認められた。なお、活性炭は、アルカリ賦活性炭、水蒸気賦活性炭のいずれでも同様な効果が得られることが認められた。

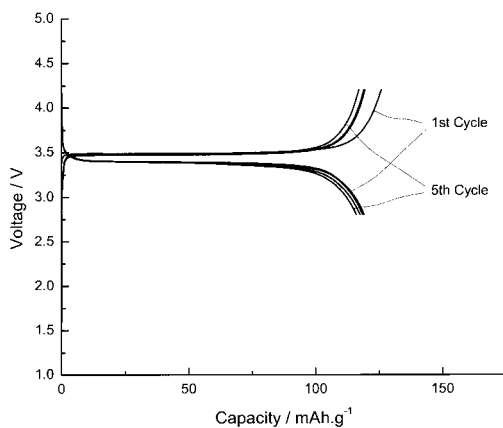
【図 1】



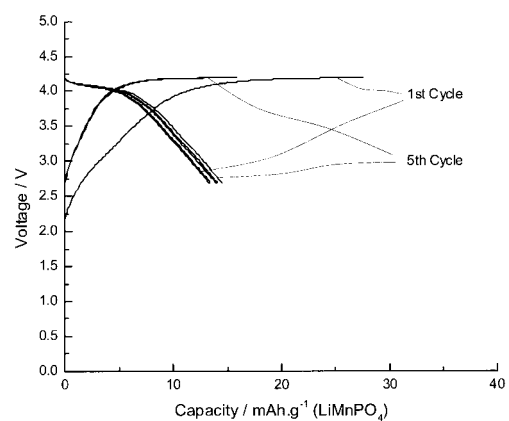
【図 3】



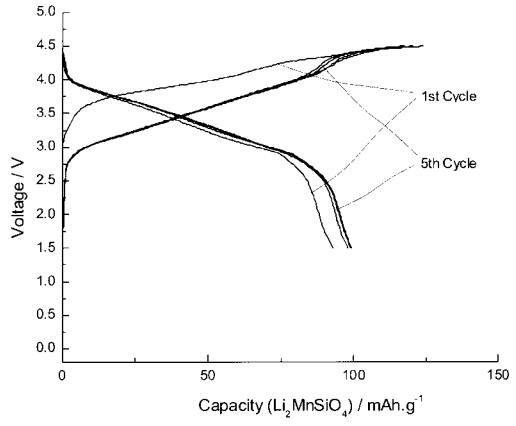
【図 2】



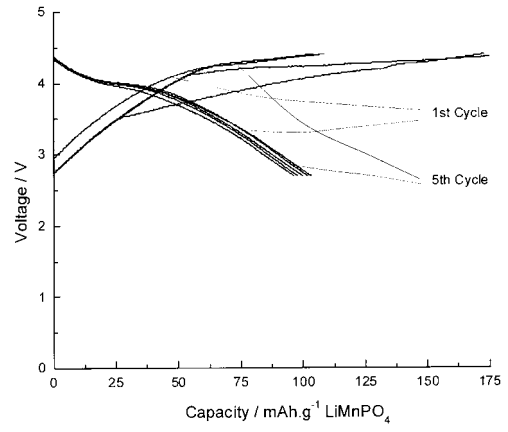
【図 4】



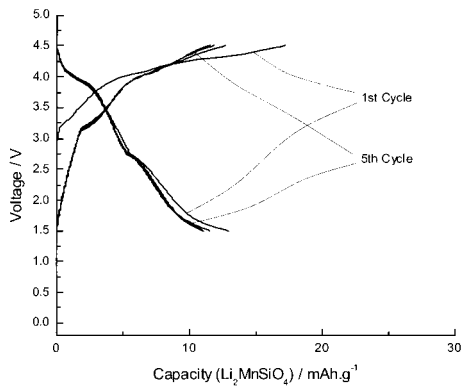
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 M 10/052 (2010.01)** H 0 1 M 4/36 C  
H 0 1 M 10/052

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AJ05 AJ12 AJ14 AK01 AK07 AK15 AK16 AK18 AL02  
AL03 AL07 AM01 AM02 AM03 AM04 AM05 AM06 AM07 HJ01  
HJ02 HJ18  
5H050 AA01 AA07 AA15 AA19 BA16 CA01 CA15 CA19 CA20 CA29  
CB02 CB03 CB08 DA09 EA08 GA22 HA01 HA02 HA18