

(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2005-340165

(P2005-340165A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5HO29
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5HO50
HO 1 M 4/60	HO 1 M 4/60	
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-17843 (P2005-17843)
 (22) 出願日 平成17年1月26日 (2005. 1. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-85625 (P2004-85625)
 (32) 優先日 平成16年3月23日 (2004. 3. 23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000234627
 シロウマサイエンス株式会社
 富山県下新川郡入善町青木5777番地
 (71) 出願人 599037366
 小山 昇
 東京都武蔵野市吉祥寺東町3丁目10番7号
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】長期にわたって安定な導電性を示すポリアニリン等の導電性ポリマーを用いたリチウム二次電池用正極材料を提供する。

【解決手段】リチウム二次電池用正極材料は、アミノ基を有する導電性ポリマーと水素結合性化合物とプロトン酸を含み、更にフェノール化合物を含むことが好ましい。導電性ポリマーとしてはポリアニリン化合物またはポリピロール化合物を含むものが、プロトン酸としてはカンファースルホン酸を含むものが、水素結合性化合物としてはピピリジル化合物を含むものが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミノ基を有する導電性ポリマーと水素結合性化合物とプロトン酸を含むリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 2】

フェノール化合物をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 3】

前記導電性ポリマーが、ポリアニリン化合物またはポリピロール化合物を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

10

【請求項 4】

前記プロトン酸が、カンファースルホン酸を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 5】

前記水素結合性化合物が、ビピリジル化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 6】

粒子の形態にあることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 7】

導電材の粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

20

【請求項 8】

導電性ポリマーの粒子と導電材の粒子を含む正極材料を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 9】

前記導電性ポリマーが、ポリアニリン化合物、ポリチオフェン化合物およびポリピロール化合物からなる群の中から選ばれる少なくとも 1 種の導電性ポリマーであることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 10】

導電性ポリマーと LiNiO_2 および / または LiFePO_4 とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

30

【請求項 11】

前記導電性ポリマーが、ポリアニリン化合物を含むことを特徴とする請求項 10 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 12】

前記導電性ポリマーが、ポリチオフェン化合物を含むことを特徴とする請求項 10 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 13】

前記導電性ポリマーが、ポリアニリン化合物およびポリチオフェン化合物を含むことを特徴とする請求項 10 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

40

【請求項 14】

前記正極材料が、導電材の粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 10 または 11 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、携帯型電子機器や電気自動車に用いるための薄膜型のリチウム二次電池用正極材料に係り、特に高エネルギー密度を必要とする電源として用いるポリマーリチウム二次電池用正極材料に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来のポリマーリチウム二次電池の正極にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガ酸リチウム (LiMnO_2) 等の無機金属酸化物粒子が、ポリフッ化ビニリデンのようなレドックス不活性なバインダーで結着し成形して用いられ、負極には炭素系材料粒子が同様に結着し成形されて用いられている。近年、高いエネルギー密度をもつ二次電池が要求されるようになり、高エネルギー密度を達成可能な正極材料として、材料設計の自由度が高く、化学合成が可能な有機材料が注目されてきた。ポリマー正極材料としてポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマーが研究されている。これらポリマー正極材料の理論容量は、 $100 \sim 150 \text{ Ah/kg}$ である。ポリアニリンを用いる二次電池として、コイン型のメモリーバックアップ用二次電池が実用化されている。

10

【0003】

また、高い電子伝導性を示す導電性ポリマーを正極活物質としてのみならずバインダーとして用いることも注目されている。ポリアニリンは、ドーピングされた形態では導電性を有することが知られている。このような導電性ポリアニリンの導電性をさらに増加させる方法として、特許文献1には、フェノール化合物を第2ドーパントとしてドーピングする方法が開示されている。この方法は、第1ドーパントとしてのプロトン酸をドーピングしたポリアニリンに、第2ドーパントとしてフェノール化合物類を作用させるものである。これにより、ポリアニリンの導電率は $500 \sim 1000$ 倍増加することが報告されている。第2ドーパントは、ポリアニリンの配列を緻密なコイル状から拡張されたコイル状構造へと変化させ、その拡張されたコイル状構造は、その後第2ドーパントを除去しても保持される（非特許文献1参照）。しかしながら、このような第2ドーパントでの処理では、導電性を増加することができるが、これをリチウム二次電池に組み込んで使用すると、充放電の繰り返しにより、材料内での構造変化が起こり導電性が次第に劣化することがわかった。従って、長期にわたって安定な導電性を示す正極材料が求められていた。

20

【0004】

他方、ポリアニリンを用いた正極材料として、小山らの非特許文献2に、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールとポリアニリンとからなる複合正極材料が報告されている。この複合正極材料は、導電性高分子であるポリアニリンが、有機硫黄化合物の酸化還元反応を触媒し、電子移動反応速度を加速させるため、本来備える高いエネルギー密度を達成できる特徴を持っている。しかしながら、この複合正極材料は、導電性が低いため $10 \mu\text{m}$ 以下という薄膜でしか実用的な正極材料として機能していない。従って、ポリマー正極材料は、電子伝導性および電荷移動反応速度を高めた、より高い充放電容量を示す正極材料が求められている。

30

【特許文献1】米国特許第5403913号明細書

【非特許文献1】MacDiarmid and Epstein, Synthetic Metals, 69, 85-92, 1995

【非特許文献2】N. Oyama, et.al., Nature, vol. 373, 598-600 (1995)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の第1の目的は、長期にわたって安定な導電性を示すポリアニリン等の導電性ポリマーを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

40

【0006】

また、本発明の第2の目的は、ポリアニリン等の導電性ポリマーを用いながら、高い充放電容量を示すリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記第1の目的を達成するために、本発明の第1の側面によれば、アミノ基を有する導電性ポリマーと水素結合性化合物とプロトン酸を含む正極材料を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料が提供される。

50

【0008】

また、上記第2の目的を達成するために、本発明の第2の側面によれば、導電性ポリマーの粒子と導電材の粒子を含む正極材料を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料が提供される。

【0009】

さらに、上記第2の目的を達成するために、本発明の第3の側面によれば、導電性ポリマーと LiNiO_2 および/または LiFePO_4 を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の第1の側面による正極材料は、アミノ基を有するポリマーと水素結合性化合物とプロトン酸を含む。

【0011】

本発明の第1の側面に用いられるポリマーは、アミノ基あるいはアミン基を有するものであり、例えば、ポリアニリン化合物（アニリンまたはその誘導体のポリマー；市販のエメラルディン塩基型のものも含む）、ポリピロール化合物（ピロールまたはその誘導体のポリマー）を例示することができる。

【0012】

プロトン酸は、アミノ基を有するポリマーに導電性を付与するためのものであり、例えばカンファースルホン酸等の有機スルホン酸を例示することができる。このプロトン酸は、アミノ基を有するポリマーの繰り返し単位（モノマー単位）1モル当たり、0.3モル～1モルの割合で用いると、アミノ基を有するポリマーの導電性をより一層向上させる。

【0013】

水素結合性化合物は、緻密なコイル状構造あるいは糸まり状の形態にあるアミノ基を有するポリマーの分子鎖間を水素結合で橋掛けし、アミノ基を有するポリマーを伸張された状態に保持することにより、プロトン酸が付加されて導電性を示すようになったアミノ基を有するポリマーの導電性を長期にわたって維持するものである。そのような水素結合性化合物としては、ピロール骨格を有するピロール化合物、ピリジン骨格を有するピリジン化合物を例示することができる。水素結合性化合物としては、ビピリジル等のピリジン骨格を有する化合物が好ましい。水素結合性化合物は、アミノ基を有するポリマーのモノマー単位1モル当たり0.1モル～1モルの割合で用いることが好ましい。

【0014】

本発明の第1の側面による正極材料は、m-クレゾールのようなクレゾール等のフェノール化合物をさらに含有することが好ましい。かかるフェノール化合物は、特許文献1に開示されているように、ポリアニリン等のアミノ基を有するポリマーの分子鎖を伸長させ、水素結合性化合物による橋掛けをより一層効果的なものとさせる。

【0015】

本発明の第1の側面による正極材料は、アミノ基を有するポリマーを好ましくはクレゾール等のフェノール化合物中に添加し、超音波を用いた方法を適用してアミノ基を有するポリマーをフェノール化合物中に分散させた後、この溶液に水素結合性化合物を添加し、十分に攪拌することにより製造することができる。得られた粘稠溶液を導電性基体（正極集電体）上に塗布し、乾燥することにより、リチウム二次電池用正極を得ることができる。また、フェノール化合物には、予め所定濃度のカンファースルホン酸を加えたものを用いることができる。

【0016】

次に、本発明の第2の側面による正極材料は、導電性ポリマーの粒子と導電材の粒子を含む。

【0017】

本発明の第2の側面において、導電性ポリマーとしては、電子共役導電性ポリマーを用いることができ、第1の側面におけるポリアニリン化合物およびポリピロール化合物を

10

20

30

40

50

例示することができる。これら 電子共役導電性ポリマーは、粒子の形態で用いる。その粒子は、平均粒径が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、第1の側面による正極材料も粒子の形態で用いることもできる。第1の側面の正極材料を用いる場合、アミノ基を有するポリマーとフェノール化合物と水素結合性化合物を含む粘稠溶液をポリマーに対する貧溶媒（例えば、エタノール）に滴下することにより粉末として得られる。これをさらに粉碎することもできる。なお、この貧溶媒と接触させることにより、フェノール化合物が除去される。このようにフェノール化合物が除去されても水素結合性化合物によるアミノ基を有するポリマーの橋掛け構造は維持される。

【0018】

本発明の第2の側面によれば、電子共役導電性ポリマーを粒子の形態で、導電材の粒子とともに用いることにより、正極材料層を厚く形成しても十分な導電性を示す結果、高い充放電容量を示すリチウム二次電池を提供することができる。

10

【0019】

本発明の第2の側面において、電子共役導電性ポリマーの粒子とともに用いられる導電材としては、特に限定しないが、カーボン、カーボンブラック、アセチレンブラックのような導電性カーボン材料、あるいはポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールのような電子伝導性ポリマーを単独または混合して用いることができる。これら導電材の粒子は、平均粒径が $10 \text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0020】

本発明の第2の側面において、電子共役導電性ポリマーの粒子と導電材の粒子との配合割合は、重量比で、 $1:1 \sim 100:1$ であることが好ましい。

20

【0021】

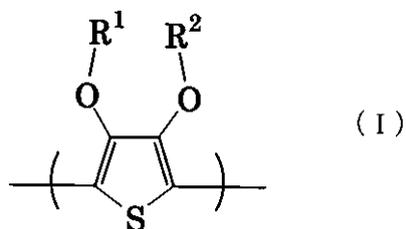
本発明の第2の側面による正極材料は、電子共役導電性ポリマーの粒子と、導電材の粒子とをバインダーとともに有機溶媒中に分散させ、スラリーを調製することを経て製造することができる。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレン/ポリメタクリレート共重合体、ゴムのり等を用いることができる。得られたスラリー状の組成物を基体（正極集電体）に塗布し、乾燥することにより正極を得ることができる。

【0022】

本発明の第3の側面によるリチウム二次電池用正極材料は、導電性ポリマーとLiNiO₂および/またはLiFePO₄とを含む。導電性ポリマーとしては、第1の側面におけるポリアニリン化合物、さらにはポリチオフェン化合物を用いることができる。ポリチオフェン化合物ポリチオフェン化合物は、下記式（I）：

30

【化1】



40

【0023】

（ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素もしくは炭素数1～4のアルキル基であり、または互いに結合して、置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基または1,2-シクロヘキシン基を形成してもよい）で示される繰り返し単位を有するポリチオフェン化合物が好ましい。中でも、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）が特に好ましい。

【0024】

ポリアニリンは、 1M LiClO_4 を含むPC/EC溶液中で $2.9 \sim 4.0 \text{V}$ （対Li/Li⁺）という広い電位領域でレドックス反応を示し、この電位領域で導電性があり

50

、3.5 V付近に最大値を持つことが知られている。また、2次ドーピングしたポリアニリンは、薄膜形態で 300 Scm^{-1} 以上の高い電子伝導性を示し、その導電率の温度依存性が小さいことも知られている。

【0025】

ポリチオフェン化合物として特に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(略称PEDOT)の薄膜電極は、1M LiClO_4 を含むアセトニトリル溶液中で2.0~4.9 V(対 Li/Li^+)という広い電位領域でチャージング電流に対する平坦な応答を示し、導電性は、2.0 V付近から増大し3.0 Vで最大値に達しそれ以上の電位では最大値を維持するような導電特性を示す。アニオンをドーピングしたPEDOT薄膜では 200 Scm^{-1} 以上の高い電子伝導性を示すことが知られている。(C. Kvarnstrom et al., *Electrochimica Acta*, 44, 2739-2750 (1999)、L. Groenendaal et al., *Synthetic Metals*, 118, 105-109 (2001)、およびP.-H. Aubert et al., *Synthetic Metals*, 126, 193-198 (2002)参照)。

10

【0026】

また、PEDOTは薄膜電極は、比較的低い電位の2.6 V(対 Li/Li^+)でアニオン等のドーピングを開始する特性をもち、有機溶媒中に浸漬すると3.1 Vを示すように強い還元作用をしめすことが分かっている。すなわち、広い電位と温度領域で化学的に安定であり、高い電子伝導性を示し、明確なファラディックな酸化還元応答を示さず、低電位でp型ドーピングを開始ができ、強い酸化還元触媒作用を持つ特徴があることがわかっている(N. Oyama et al., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, A286-A289 (2003)参照)。

20

【0027】

一方、第3の側面による正極材料において、上記導電性ポリマーとともに用いられる LiNiO_2 および/または LiFePO_4 は、導電性が低いため、従来、本来それ自体が有している優れた特性(体積当たりの高いエネルギー密度など)を引き出せないでいたものである。

【0028】

LiNiO_2 は、導電性が低い。 LiNiO_2 薄膜電極では、酸化還元反応速度が遅く、溶媒の分解電位領域に達するため、サイクリックボルタンメトリー法により明確なレドックス電流ピークを得ることができない。しかしながら、 LiNiO_2 の酸化還元電位は、ポリアニリンが酸化還元する電位領域内にあるため、ポリアニリンによる LiNiO_2 の酸化反応側へのレドックス触媒作用が期待される。また、 LiFePO_4 の場合は、導電性が低いが、酸化還元反応速度は比較的速く、3.2~3.5 Vの電位領域に1電子相当のレドックス電流ピークを示す。

30

【0029】

PEDOTの電子伝導性は、ポリアニリンおよび LiNiO_2 および LiFePO_4 のレドックス電位領域をカバーする範囲にあり、低電位側でも酸化還元反応触媒性があることから LiNiO_2 および LiFePO_4 の還元反応側でのレドックス触媒作用が期待される。このように、導電性ポリマーでは、特にポリアニリンとPEDOTを組み合わせることによって、高いレドックス触媒性を発揮でき、電子導電性を付与できる。

40

【0030】

第3の側面による正極材料において、上記導電性ポリマーとともに用いられる LiNiO_2 および/または LiFePO_4 は、酸化と還元反応の繰り返しに対する構造の安定性を高めるため、NiやFeなどの遷移金属元素はその一部を別の元素で置換した化合物を用いてもよい。導電性に劣るため、従来その本来有する優れた特性(容量等)を引き出せないでいたものである。本発明により、これら無機酸化物を導電性ポリマー、特にポリアニリン化合物および/またはポリチオフェン化合物と組み合わせることにより、全体として優れた導電性、電池容量、放電効率を有する正極材料が得られる。

【0031】

導電性ポリマーと LiNiO_2 および/または LiFePO_4 の重量比は、1~10:9

50

9 ~ 90であることが好ましい。導電性ポリマーの量がこれよりも少ないと、所期の効果が十分に得られないおそれがある。他方、導電性ポリマーの量がこれよりも多いと、導電性ポリマーがポリアニリン化合物の場合には、得られる膜が硬くなり、割れや欠けが発生しにくくなり、導電性ポリマーがポリチオフェン化合物の場合には、得られる電極の密度が低くなり、 LiNiO_2 および/または LiFePO_4 の量が減少する結果電池容量が減少する。

【0032】

第3の側面による正極材料はカーボン、カーボンブラック、アセチレンブラックのような導電性カーボン材料(粒子)を補助導電材として含有することができる。補助導電材の量は、正極材料の重量を基準として、0.5 ~ 20%の割合で用いることができる。

10

【0033】

第3の側面による正極材料は、導電性ポリマーと、 LiNiO_2 および/または LiFePO_4 粒子とを必要に応じて導電材とともに有機溶媒と混合し混練してスラリー状組成物を調製し、これを基体(正極集電体)に塗布し、乾燥することにより正極を得ることができる。その際、導電性ポリマーとしてポリチオフェン化合物(のみ)を用いた場合には、前記バインダーを用いることができる。導電性ポリマーがポリアニリン化合物を含む場合には、ポリアニリン化合物自体がバインダーとして作用するため、別途バインダーを添加する必要はない。

【0034】

本発明の正極材料は、正極、負極、および正極と負極の間に設けられた電解質層を備えるリチウム二次電池に用いられる。本発明の第1 ~ 第3の側面に係る正極材料は、正極集電体に層として適用される。

20

【0035】

正極集電体としては、ステンレススチール、アルミニウム、銅、チタニウムなどの金属箔を用いることができる。炭素薄膜をコーティングしたアルミニウム箔集電体を用いることが特に好ましい。炭素がコーティングされたアルミニウム基板を用いた方が、炭素がコーティングされていないものに比べて活物質に対する接着力が優れており、接触抵抗が低く、アルミニウムの腐食を防止することができる長所がある。

【0036】

リチウム二次電池の負極としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵と放出することができる物質や、リチウム金属またはリチウム合金を含む負極活物質を用いることができる。リチウム合金としてはリチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、リチウム/シリコン合金を用いることができる。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出することができる物質としては炭素物質があり、リチウムイオン二次電池で一般に用いられる炭素負極活物質はいずれのものでも用いることができ、その代表的な例としては結晶質炭素、非晶質炭素であり、これらを単独でまたは組み合わせて用いることができる。

30

【0037】

リチウム二次電池に用いられる電解液は電解質としてリチウム塩を含み、電解質の有機溶媒として非水性有機溶媒を含む。非水性有機溶媒としては、高い誘電率をもつエステルを含むことが好ましく、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトンなどからなる群より選択される溶媒を単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

40

【0038】

前記リチウム塩としてはリチウムヘキサフルオロフォスフェート(LiPF_6)、リチウムテトラフルオロボレート(LiBF_4)、リチウムヘキサフルオロアセネート(LiAsF_6)、リチウムパークロレート(LiClO_4)及びリチウムトリフルオロメタンスルホネート($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)、リチウムビス(トリフルオロメチル)スルホンイミド($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)などからなる群より選択される化合物一つ以上を用いる。前記電解質はリチウム塩を0.5乃至2.5モル/リットルの濃度範囲で用いる。

50

【実施例】

【0039】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

例1～例7（プロトン酸の量の検討）

ポリアニリン（以下、PANIと略記する）として、分子量15,000～50,000で、酸化体と還元体の比率が51：49であるエメラルディン塩基型のものをケミプロ化成（株）社から入手して用いた（商品名KEMIPOL）。このPANIを、m-クレゾール溶媒に加えたのち、超音波を照射しながら1日間攪拌して溶解させたのち、二次ド

10

【0041】

つぎに、予め粘着テープで枠を作っておいたガラス板上に所定の厚さになるような量のPANI溶液を流し込み、真空乾燥機を用いて80℃で1日間、真空乾燥を行った。このようにして膜厚が10～50μmのPANIの薄膜を作製した。

【表1】

	PANI (モル)	CSA (モル)	導電性 ($S\text{ cm}^{-1}$)	膜厚 (μm)
例1	1	1.0	320	20
例2	1	0.5	334	10
例3	1	0.4	344	20
例4	1	0.3	251	20
例5	1	0.2	25	20
例6	1	0.1	5×10^{-1}	20
例7	1	0	6×10^{-3}	20

20

30

【0042】

<導電性測定および電気化学的評価>

例1～7で得たガラス板表面に作製したPANI薄膜について、四端子抵抗測定法を用いてその電気抵抗を測定し、その抵抗値からPANI薄膜の導電性を求めた。その結果を表1に併記する。表1に示す結果から、PANIのモノマー単位1モル当たりCSA量が0.3～1.0モルの範囲では250S/cm以上と高い導電性を持つことがわかった。一方、CSA量が0.3より少なくなるにしたがって、PANI膜の導電性は急速に低下することがわかった。

【0043】

また、例1～7と同様にして調製したPANI溶液をグラッシーカーボン電極に塗工したのち真空乾燥して評価用電極を作製した。それらの評価用電極を作用電極とし、銀イオン電極を基準電極、白金線コイル電極を対極として3電極式電解セルを用い、1モル/リットルの LiBF_4 を含むPC-ECの1：1混合溶媒中でサイクリックボルタメトリー（以下、CV法という）を行った結果、何れの電極もPANIに特有のレドックス応答の電流電位曲線が現れたが、CSA量が増えるにしたがって電流電位曲線が正電位側にシフトすることがわかった。また、CSA量が0.3モル以上のPANI膜電極では、その電流電位曲線の形状も安定することがわかった。

40

【0044】

実施例1

50

PANIをm-クレゾール溶媒中に溶解した後に、2,2'-ビピリジルをPANIモノマー単位と同当量を加えた以外は例1と同様にして、粘性の高いPANI溶液を調製した。CSAの添加量は、PANIのモノマー単位当たり1モルである。

【0045】

このようにして調製したPANI溶液を用いて、例1~7と同様にして、PANI膜を被覆したGC電極を作製し、CV法を用いてその電気化学的応答を調べた。電位掃引速度を1~100mV/secの範囲で変化して測定した結果、PANIのレドックス応答の反応速度が未処理ポリアニリン電極に比較して速くなっていることが分かった。また繰り返し電位掃引操作に対しても非常に安定であることがわかった。

【0046】

実施例2

例1~7および実施例1と同様にして調製したそれぞれのPANI溶液を、それぞれ多量のエタノール溶液中に少量ずつ加えて攪拌することによって粒子状物質を生成させた。このようにして調製した粒子を濾過分離し、さらにエタノール溶液に分散し濾過する操作を数回繰り返したのち乾燥して正極材料用のPANI粒子を作製した。このようにして作製したPANIの微粒子は、m-クレゾールをほとんど含まないものであった。つぎに、PANI微粒子を、その平均粒径が0.5μm以下になるように(株)セイシン企業(株)製のジェットミル装置を用いて粉碎した。

【0047】

このようにして粒径を調整したPANI粒子について、粉体抵抗測定装置を用いて粉体としての導電性を測定した結果、例1のPANI膜での導電性の測定結果と同様の高い導電性が保持していることがわかった。

【0048】

このようにして調製したそれぞれのPANI微粒子粉体に、黒鉛、ケッチェンブラック等の炭素粉体導電材とを加えて混合した後、バインダーとしてPEEAを2%分とゴムのりを6%分を含むキシレン溶媒を加えてボールミルで一日以上攪拌し、混練して正極活物質スラリー組成物を調製した。

【0049】

調製した正極活物質スラリー組成物を炭素コーティングされたアルミニウム集電体箔にコーティングした後、80℃で1時間乾燥した。乾燥した極板をロールプレスを用いて極板厚さが150μmになるようにして正極を作製した。

【0050】

負極としては、本城金属社製のリチウム金属ホイル(厚さ50μm)を用いた。

【0051】

製造した正極を真空オーブン(60℃)中で1時間以上放置した後、水分と酸素が制御されるグローブボックスに移し、グローブボックス内で前記正極と、30μm厚さのセパレータと、リチウム負極とを用いて20mm×20mmの単セルを作製したのち、その外側をアルミラミネートフィルム包材でパッケージし電解液を真空下で注入したのち、開口部をシールして評価用電池を完成させた。この時、電解液としては2モル/リットルLiBF₄を含むECとDECの1:2(体積比)混合溶液を用いた。

【0052】

このようにして作製した評価用電池は、充放電試験装置を用いて充放電レートを変えながら、電池特性を調べた。カットオフ電圧の上限を4.2Vとし、下限を2.0Vとして、CCCVモードで充放電を繰り返した結果の例を図1に示した。

【0053】

例1~4および実施例1のPANI溶液から作製した正極を用いてそれぞれ作製したテスト電池の充放電試験を行った結果、0.4Cレートの充放電で180~240mAh/gと高い充放電容量が得られた。充放電効率は97%以上であった。

【0054】

図1中の実施例のプロットは、本発明の実施例1由来の正極を用いて作製したテスト電

10

20

30

40

50

池の充放電サイクル特性を示している。充放電サイクルの1～98回までは3Cレートで充放電を繰り返し、その後、さらにレートを6Cと12Cとし充放電試験を継続した。本発明の実施例1の正極では3Cレートでも238mAh/g - 活物質の高容量の放電が可能であり、さらに6Cレートとしても前記容量の80%が、12Cとしたときでも50%以上の放電が可能だった。240mAh/g - 活物質という容量は、ポリアニリンのレドックス反応が0.8電子以上に相当する程度まで安定にかつ可逆的にかつ高速に進行することを示している。これまでのポリアニリン二次電池では、通常0.3～0.5電子相当までであるとされてきた。本発明では、これまでの1.5倍以上の高容量化と高速の充放電が可能であるという特長を有することがわかった。このことは、ポリアニリンの導電性を高め、その分子構造を制御した結果、レドックス反応が活性化されたためであると考えられる。 10

【0055】

一方、例5～7のPANI溶液から作製した正極を用いてそれぞれ作製したテスト電池の充放電試験を行った結果、0.4Cレートの充放電では115～145mAh/gの充放電容量が得られた。充放電効率は97%以上であった。充放電レートを3Cないし6Cとスピードアップしていくと、それぞれ容量の45%ないし10%程度までしか充放電することができなくなった。図1中の比較例として示したプロットは、例7の正極材料を用いて同様にして作製したテスト電池での充放電試験の結果を示している。

【0056】

実施例3

焼成法で調製した平均粒径2μmのLiFePO₄粒子85重量部、例1～7で用いたPANI5重量部および補助導電材としてのカーボンブラック10重量部の混合物にN-メチルピロリジノンを加えて混練してペーストとし、これを厚さ15μmのアルミニウム箔に塗工した。乾燥、加圧仕上げ後、4×4cm(総厚さ75μm)の大きさに切断し、正極を得た。 20

【0057】

この正極と、負極としてリチウム金属箔を用い、電解液としてECとDECとの混合液(体積比3:7)に六フッ化リン酸リチウムを1M濃度で溶解したものをを用いて、リチウム電池を作製した。作製した電池について、充放電試験を行った(20)。充電は、0.65mAで4.2Vまで定電流で行い、放電は、それぞれ1.3mA、6.5mA、19.5mAで終止電圧2.0Vまで行った。また、0において、6.5mAでの放電を行った。放電容量についての結果を表2に示す。 30

【0058】

実施例4

焼成法で調製した平均粒径2μmのLiFePO₄粒子80重量部、PEDOT5重量部、補助導電材としてのカーボンブラック10重量部およびバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量部の混合物にN-メチルピロリジノンを加えて混練してペーストとし、これを厚さ15μmのアルミニウム箔に塗工した。乾燥、加圧仕上げ後、4×4cm(総厚さ75μm)の大きさに切断し、正極を得た。この正極を用い、実施例3と同様にしてリチウム電池を作製し、充放電試験を行った。放電容量についての結果を表2に併記する。 40

【0059】

実施例5

焼成法で調製した平均粒径2μmのLiFePO₄粒子85重量部、例1～7で用いたPANI5重量部、PEDOT5重量部および補助導電材としてのカーボンブラック5重量部の混合物にN-メチルピロリジノンを加えて混練してペーストとし、これを厚さ15μmのアルミニウム箔に塗工した。乾燥、加圧仕上げ後、4×4cm(総厚さ75μm)の大きさに切断し、正極を得た。この正極を用い、実施例3と同様にしてリチウム電池を作製し、充放電試験を行った。放電容量についての結果を表2に併記する。

【0060】

比較例 1

焼成法で調製した平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の LiFePO_4 粒子 85 重量部、補助導電材としてのカーボンブラック 10 重量部およびバインダーとしての PVdF 5 重量部の混合物に N -メチルピロリジノンを加えて混練してペーストとし、これを厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗工した。乾燥、加圧仕上げ後、 $4 \times 4\ \text{cm}$ (総厚さ $75\ \mu\text{m}$) の大きさに切断し、正極を得た。この正極を用い、実施例 3 と同様にしてリチウム電池を作製し、充放電試験を行った。放電容量についての結果を表 2 に併記する。

【表 2】

	放電容量 (mAh/LiFePO ₄ 1g)			
	20°C			0°C
	1.3mA	6.5mA	19.5mA	6.5mA
実施例 3	145	116	74	56
実施例 4	138	111	83	75
実施例 5	160	137	105	100
比較例 1	121	102	70	50

10

【0061】

表 2 に示す結果から、実施例 3 ~ 5 の電池は、容量、放電効率および低温特性に優れることがわかる。

20

【0062】

実施例 6

焼成法で調製した平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の LiNiO_2 粒子を用いた以外は実施例 5 と同様にして正極を作製した。その正極を用いて実施例 3 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、充放電試験装置を用いて充放電特性を調べた。

【0063】

20 °C での放電容量は、 $190 \sim 210\ \text{mAh/g}$ - 活物質のエネルギー密度を取り出せ、1C レート相当での充放電サイクルによる劣化率は、200 回で 10% 以下と特性が安定であることが分かった。また、0 °C の充放電試験では、 $160\ \text{mAh/g}$ - 活物質以上のエネルギー密度が得られた。

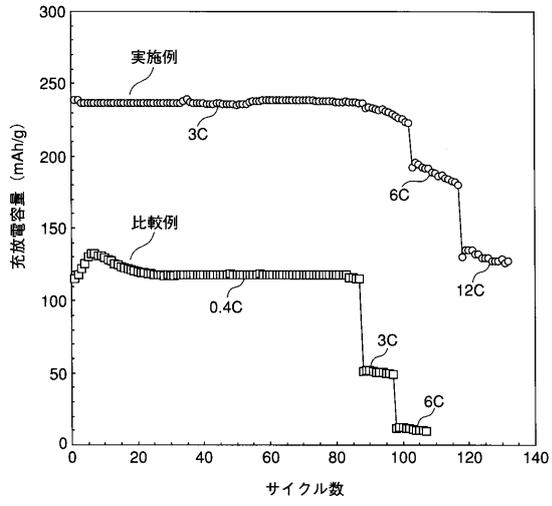
30

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】本発明のリチウム二次電池の CV 測定におけるサイクル数と充放電容量との関係を比較例のそれとともに示すグラフ。

【 図 1 】



 フロントページの続き

- (74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (71)出願人 000005348
富士重工業株式会社
東京都新宿区西新宿一丁目7番2号
- (71)出願人 000005913
三井物産株式会社
東京都千代田区大手町1丁目2番1号
- (74)代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦
- (74)代理人 100091351
弁理士 河野 哲
- (74)代理人 100088683
弁理士 中村 誠
- (74)代理人 100108855
弁理士 蔵田 昌俊
- (74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (72)発明者 山口 秀一郎
神奈川県平塚市山下760番地1号 若宮ハイツ14号棟503号室
- (72)発明者 浜崎 顕一
東京都三鷹市野崎3丁目17番17号 レジデンス吉野101号室
- (72)発明者 下村 猛
神奈川県伊勢原市高森2丁目25番17号
- (72)発明者 尾崎 正秀
東京都府中市紅葉ヶ丘3丁目9番8号 エクセル紅葉ヶ丘103号室
- (72)発明者 谷田部 悟
富山県下新川郡入善町入膳5438番地
- (72)発明者 小山 昇
東京都武蔵野市吉祥寺東町3丁目10番7号
- (72)発明者 望月 康正
東京都江戸川区東小岩3-23-9
- Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AK16 AK18 AL07 AL08 AL12 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ08
5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CA20 CA29 CB08 CB09 CB12 DA10
EA10 FA17