

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580047299.5

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

[43] 公开日 2008年1月23日

[11] 公开号 CN 101111954A

[22] 申请日 2005.9.9

[21] 申请号 200580047299.5

[30] 优先权

[32] 2005.1.26 [33] JP [31] 017843/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2005/016655 2005.9.9

[87] 国际公布 WO2006/080110 日 2006.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.26

[71] 申请人 白马科学株式会社

地址 日本富山县

共同申请人 小山升 富士重工业株式会社

三井物产株式会社

[72] 发明人 山口秀一郎 浜崎显一 望月康正

下村猛 尾崎正秀 谷田部悟

小山升

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 沙捷

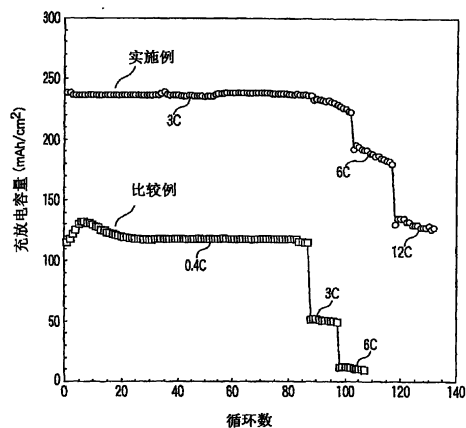
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页
按照条约第 19 条的修改 1 页

[54] 发明名称

锂二次电池用正极材料

[57] 摘要

本发明的第一目的在于提供一种使用能长期显示稳定导电性的聚苯胺等导电性聚合物的锂二次电池用正极材料。为了达到该第一目的，提供一种含有具有氨基的导电性聚合物、氢键性化合物和质子酸的锂二次电池用正极材料。另外，本发明的第二目的在于提供在使用聚苯胺等导电性聚合物的同时，显示高充放电容量的锂二次电池。为了达到第二目的提供一种含有导电性聚合物和 LiNiO_2 和/或 LiFePO_4 的锂二次电池用正极材料。



1. 一种锂二次电池用正极材料，其特征在于：
含有具有氨基的导电性聚合物、氢键性化合物和质子酸。
2. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
还含有苯酚化合物。
3. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
所述导电性聚合物包括聚苯胺化合物或聚吡咯化合物。
4. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
所述质子酸包括樟脑磺酸。
5. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
所述氢键性化合物包括联吡啶化合物。
- 6 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
其为粒子形态。
7. 根据权利要求 6 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
还含有导电材料的粒子。
8. 一种锂二次电池用正极材料，其特征在于：
具有含有导电性聚合物的粒子和导电材料的粒子的正极材料。
9. 根据权利要求 8 所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
所述导电性聚合物为选自聚苯胺化合物、聚噻吩化合物和聚吡咯
化合物中的至少一种导电性聚合物。
10. 一种锂二次电池用正极材料，其特征在于：
含有导电性聚合物、以及选自 LiNiO_2 和 LiFePO_4 中的至少一种化

合物。

11. 根据权利要求 10 所述的锂二次电池用正极材料, 其特征在于:
所述导电性聚合物包括聚苯胺化合物。

12 根据权利要求 10 所述的锂二次电池用正极材料, 其特征在于:
所述导电性聚合物包括聚噻吩化合物。

13. 根据权利要求 10 所述的锂二次电池用正极材料, 其特征在于:
所述导电性聚合物包括聚苯胺化合物和聚噻吩化合物。

14. 根据权利要求 10 所述的锂二次电池用正极材料, 其特征在于:
所述正极材料还含有导电材料的粒子。

锂二次电池用正极材料

技术领域

本发明涉及例如便携式电子机器或电动汽车所用的薄膜型锂二次电池用正极材料，特别涉及作为必需高能量密度的电源所使用的聚合物锂二次电池用正极材料。

背景技术

现有技术的聚合物锂二次电池的正极使用钴酸锂 (LiCoO_2)、锰酸锂 (LiMnO_2) 等无机金属氧化物粒子通过例如聚偏氟乙烯这种氧化还原非活性粘合剂粘结而形成，负极使用炭系材料粒子同样粘结形成。近年来，要求二次电池具有高能量密度，作为能够达到高能量密度的正极材料，材料设计自由度高，能够化学合成的有机材料引起关注。聚苯胺 (polyaniline)、聚噻吩 (Polythiophene)、聚吡咯 (polypyrrole) 等导电性聚合物被研究作为聚合物正极材料。这些聚合物正极材料的理论容量为 $100\sim 150\text{Ah/kg}$ 。作为使用聚苯胺的二次电池，硬币型的存储备份用二次电池已被实用化。

另外，显示高电子传导性的导电性聚合物不仅可以作为正极活性物质也可以作为粘合剂使用，这一点也备受关注。已知聚苯胺在掺杂 (doping) 的状态下具有导电性。作为进一步增加这种导电性聚苯胺的导电性的方法，在美国专利第 5403913 号说明书中已经公开掺杂苯酚化合物作为第二掺杂物 (dopant) 的方法。该方法使苯酚化合物类作为第二掺杂物，在掺杂了第一掺杂物的质子酸的聚苯胺中起作用。由此，有报导聚苯胺的导电率增加 $500\sim 1000$ 倍。第二掺杂物使得聚苯胺的排列由致密的线圈状变为扩张的线圈状结构，该扩张而成的线圈状结构在其后去除了第二掺杂物以后仍然能够保持 (参照 MacDiarmid and Epstein, Synthetic Metals, 69, 85-92, 1995)。但是，在利用这种第二掺杂物的处理中，虽然能够增加导电性，但也清楚一点：如果将其混入锂二次电池中使用，由于反复充放电引起材料内的结构变化，导致导电

性劣化。因此，长期以来在寻求一种能够长期显示稳定的导电性的正极材料。

另一方面，在 N.Oyama, et.al., Nature, vol. 373, 598-600 (1995) 中报导了由 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑和聚苯胺构成的复合正极材料作为使用聚苯胺的正极材料。由于作为导电性高分子的聚苯胺催化有机硫磺化合物的氧化还原反应，使电子移动反应速度加速，所以该复合正极材料具有能够达到原本具有的高能量密度的特征。但是，由于该复合正极材料的导电性低，只有 10 μ m 以下的薄膜才能够作为实用性的正极材料发挥功能。因此，聚合物正极材料要求一种提高了电子导电性和电荷移动反应速度的、显示更高充放电容量的正极材料。

发明内容

因此，本发明的第一目的在于提供一种使用能长期显示稳定导电性的聚苯胺等导电性聚合物的锂二次电池。

另外，本发明的第二目的在于提供一种锂二次电池，在使用聚苯胺等导电性聚合物的同时，显示高充放电容量。

为了达到上述第一目的，根据本发明的第一方面，提供了一种锂二次电池用正极材料，其特征在于，含有具有氨基的导电性聚合物、氢键性化合物和质子酸。

另外，为了达到上述第二目的，根据本发明的第二方面，提供了一种锂二次电池用正极材料，其特征在于，含有导电性聚合物的粒子和导电材料的粒子。

而且，为了达到上述第二目的，根据本发明的第三方面，提供了一种锂二次电池用正极材料，其特征在于，含有导电性聚合物、LiNiO₂ 和/或 LiFePO₄。

附图说明

图 1 是表示本发明的锂二次电池的 CV 测定中的循环数和充放电容量之间的关系，并与比较例一起比较的图。

具体实施方式

本发明的第一方面的正极材料含有具有氨基的聚合物、氢键性化合物和质子酸。

本发明的第一方面所使用聚合物为具有氨基或胺基的物质，例如可以例示：聚苯胺化合物（苯胺或其电介质的聚合物；也包括市售的翠绿亚胺（emeraldine）碱型的物质）、聚吡咯化合物（吡咯或其电介质的聚合物）。

质子酸是用于赋予具有氨基的聚合物导电性的物质，例如可以例示樟脑磺酸等有机磺酸。相对于具有氨基的聚合物的重复单元（单体单元）1摩尔，以0.3摩尔~1摩尔的比例使用该质子酸，能够使具有氨基的聚合物的导电性更进一步提高。

氢键性化合物是：以氢键使致密的线圈状结构或线球状形态的具有氨基的聚合物的分子键间进行交联，使得具有氨基的聚合物保持伸展状态，由此，长期维持被附加质子酸并显示出导电性的具有氨基的聚合物的导电性的物质。作为这种氢键性化合物，能够例举：具有吡咯骨架的吡咯化合物、具有吡啶骨架的吡啶化合物。优选联吡啶等具有吡啶骨架的化合物作为氢键性化合物。优选相对于具有氨基的聚合物的单体单元1摩尔，以0.1摩尔~1摩尔的比例使用氢键性化合物。

优选本发明第一方面的正极材料进一步含有间甲酚这种甲酚等的苯酚化合物。如专利文献1中所示，这种苯酚化合物使聚苯胺等具有氨基的聚合物的分子键伸长，使通过氢键性化合物的交联更有效果。

本发明的第一方面的正极材料可以通过下述方法制造：优选在甲酚等苯酚化合物中添加具有氨基的聚合物，采用使用超声波的方法，使具有氨基的聚合物在苯酚化合物中分散以后，在该溶液中添加氢键性化合物，通过充分搅拌制造而成。将得到的粘稠溶液涂布在导电性基体（正极集电体）上，对其进行干燥，由此得到锂二次电池用正极。另外，也能够使用事先在苯酚化合物中添加了规定浓度的樟脑磺酸的材料。

其次，本发明的第二方面的正极材料含有导电性聚合物的粒子和导电材料的粒子。

在本发明的第二方面中，作为导电性聚合物，可以使用 π 电子共轭导电性聚合物，可以例举：第一方面中的聚苯胺化合物和聚吡咯化

合物。这些 π 电子共轭导电性聚合物使用粒子形态。优选其粒子的平均粒径在 $0.5\mu\text{m}$ 以下。其中，第一方面的正极材料也可以使用粒子形态。在使用第一方面的正极材料的情况下，通过向相对于聚合物的贫溶剂（例如：乙醇）中滴加含有具有氨基的聚合物、苯酚化合物和氢键性化合物的粘稠溶液，由此得到粉末。还可以进一步对其进行粉碎。其中，通过使其与该贫溶剂接触，能够除去苯酚化合物。即使采用这样的方式除去苯酚化合物，也能够维持由氢键性化合物引起的具有氨基的聚合物的交联结构。

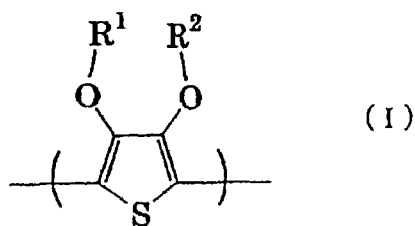
根据本发明的第二方面，能够提供一种锂二次电池，通过将 π 电子共轭导电性聚合物在粒子的形态下与导电材料的粒子一起使用，即使形成为厚的正极材料层也能显示出充分的导电性，从而显示出高充放电容量。

在本发明的第二方面中，作为与 π 电子共轭导电性聚合物的粒子共同使用的导电材料，没有特别限定，可以将碳、碳黑、科琴黑（Ketjenblack）、乙炔碳黑（acetylene black）等导电性碳材料、或者聚噻吩、聚乙炔、聚吡咯等电子传导性聚合物单独或者混合使用。优选这些导电材料的粒子的平均粒径为 $10\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 。

在本发明的第二方面中， π 电子共轭导电性聚合物的粒子和导电材料的粒子的配合比例优选重量比为 $1:1\sim 100:1$ 。

本发明的第二方面的正极材料可以使用如下方法制造：使 π 电子共轭导电性聚合物的粒子和导电材料的粒子与粘合剂一起分散于有机溶剂中，经过调制成浆料制造而成。作为粘合剂，能够使用聚偏氟乙烯（PVdF）、聚乙烯/聚甲基丙烯酸酯共聚物、橡胶糊等。将得到的浆状组成物涂布在基体（正极集电体）上，通过对其进行干燥可以得到正极。

本发明的第三方面的锂二次电池用正极材料含有导电性聚合物、 LiNiO_2 和/或 LiFePO_4 。作为导电性聚合物，可以使用第一方面中的聚苯胺化合物、进一步使用聚噻吩化合物。聚噻吩化合物聚噻吩化合物优选具有下述式 (I) 所示的重复单元的聚噻吩化合物。其中尤为优选聚(3,4-亚乙二氧基噻吩) (PEDOT: poly(3,4-ethylene dioxy thiophene))。



(其中, R^1 和 R^2 分别独立地为氢或碳原子数 1~4 的烷基, 或者可以互相结合形成可以带有取代基的碳原子数 1~4 的亚烷基或 1,2-环己炔基)。

已知聚苯胺在含有 1M LiClO_4 的 PC/EC 溶液中, 在 2.9~4.0V (对 Li/Li+) 的广电位区域显示氧化还原反应, 在该电位区域具有导电性, 3.5V 附近具有最大值。另外, 2 次掺杂后的聚苯胺在薄膜形态下显示 300Scm^{-1} 以上的高电子传导性, 其导电率的温度依存性小也已是众所周知。

作为聚噻吩化合物, 特别是聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)(简称 PEDOT) 的薄膜电极, 在含有 1M LiClO_4 的乙腈溶液中, 在 2.0~4.9V (对 Li/Li+) 的广电位区域显示对充电(charging)电流的平坦响应, 显示如下导电特性: 导电性从 2.0V 附近开始增大, 在 3.0V 达到最大值, 在其以上的电位则维持最大值。已经公知在掺杂了阴离子的 PEDOT 薄膜中显示 200Scm^{-1} 以上的高电子传导性。(参照 C. Kvarustrom et al., *Electro chimica Acta*, 44, 2739-2750 (1999)、L. Groenendaal et al., *Synthetic Metals*, 118, 105-109 (2001)、以及 P.-H. Aubert et al., *Synthetic Metals*, 126, 193-198 (2002))。

另外, 已知 PEDOT 薄膜电极在较低电位 2.6V (对 Li/Li+) 具有开始阴离子等的掺杂的特性, 如果浸渍在有机溶剂中, 显示 3.1V, 显示出强还原作用。即, 可知其具有以下特征: 在广电位和温度区域中化学性稳定, 显示高电子传导性, 不显示明确的感应电流的氧化还原响应, 在低电位能够开始 p 型掺杂, 具有强氧化还原催化作用(参照 N. Oyama et al., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, A286-A289 (2003))。

另一方面, 在第三方面的正极材料中, 与上述导电性聚合物一起

使用的 LiNiO_2 和/或 LiFePO_4 由于导电性低，在现有技术中，不能引出本来其自身所具有的优异特性（每单位体积的高能量密度等）。

LiNiO_2 导电性低。 LiNiO_2 薄膜电极中，氧化还原反应速度迟缓，为了达到溶剂的分解电位区域，不能使用循环伏安法（cyclic voltammetry）得到明确的氧化还原电流峰值。但是，由于 LiNiO_2 的氧化还原电位存在于聚苯胺进行氧化还原的电位区域内，所以可以期待通过聚苯胺对 LiNiO_2 的氧化反应侧起到氧化还原催化作用。另外，对于 LiFePO_4 的情况，虽然其导电性低，但是氧化还原反应速度比较快，在 3.2~3.5V 的电位区域显示相当于 1 电子的氧化还原电流峰值。

PEDOT 的电子传导性为包括聚苯胺、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 的氧化还原电位区域的范围，由于即使在低电位侧也具有氧化还原反应催化性，所以期待 LiNiO_2 和 LiFePO_4 的还原反应侧的氧化还原反应催化作用。这样对于导电性聚合物，特别是通过聚苯胺和 PEDOT 的组合，能够发挥高的氧化还原催化性，能够赋予电子导电性。

在第三方面的正极材料中，与上述导电性聚合物一起使用的 LiNiO_2 和/或 LiFePO_4 ，相对于氧化和还原反应的反复，提高其结构的稳定性，所以也可以使用 Ni、Fe 等过渡金属元素其一部分用其它的元素所置换了的化合物。由于导电性低劣，在现有技术中未能引出其原本具有的优异特性（容量等）。根据本发明，通过将无机氧化物与导电性聚合物、特别是聚苯胺化合物和/或聚噻吩化合物组合，能够得到整体具有优异的导电性、电池容量、放电效率的正极材料。

导电性聚合物与 LiNiO_2 和/或 LiFePO_4 的重量比优选 1~10:99~90。如果导电性聚合物的量少于此，则有可能无法充分达到所期望的效果。另一方面，如果导电性聚合物的量多于此，在导电性聚合物为聚苯胺化合物的情况下，所得到的膜变硬，难以发生破裂、缺损，在导电性聚合物为聚噻吩化合物的情况下，得到的电极的密度变低， LiNiO_2 和/或 LiFePO_4 的量减少，其结果导致电池容量减少。

第三方面的正极材料可以含有碳、碳黑、乙炔碳黑等导电性碳材料（粒子）作为辅助导电材料。辅助导电材料的量可以以正极材料的重量作为基准，使用 0.5~20% 的比例。

第三方面的正极材料可以由如下方式得到：根据必要性，将导电

性聚合物、 LiNiO_2 和/或 LiFePO_4 粒子与导电材料一起，与有机溶剂混合、混炼，调制成浆状组成物，将其涂布在基体（正极集电体）上，对其进行干燥从而得到正极。此时，在（仅仅）使用聚噻吩化合物作为导电性聚合物的情况下，能够使用上述粘合剂。在导电性聚合物含有聚苯胺化合物的情况下，由于聚苯胺化合物自身作为粘合剂起作用，没有必要另外添加粘合剂。

本发明的正极材料用于具有正极、负极、以及在正极和负极之间设置的电解质层的锂二次电池。本发明第一～第三方面的正极材料在正极集电体中作为层而适用。

作为正极集电体，可以使用不锈钢、铝、铜、钛等的金属箔。特别优选使用涂敷有碳薄膜的铝箔集电体。使用涂敷有碳的铝基板，与未涂敷碳的基板相比，其相对活性物质的接合力比较优异，接触电阻小，具有能够防止铝腐蚀的优点。

作为锂二次电池的负极，可以使用能够可逆性地对锂离子进行吸蓄和释放的物质、或者含有锂金属或锂合金的负极活性物质。作为锂合金，可以使用锂/铝合金、锂/锡合金、锂/硅合金。作为能够对锂离子进行可逆吸蓄、释放的物质中包括碳物质，可以使用锂二次电池通常所用的碳负极活性物质的任意一种，其代表性示例为结晶质碳、非晶质碳，可将这些单独或者组合起来使用。

锂二次电池所用的电解液，含有锂盐作为电解质，含有非水性有机溶剂作为电解质的有机溶剂。作为非水性有机溶剂，优选含有具有高介电常数的酯。可以将选自碳酸二甲酯（DMC）、乙基甲基碳酸酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、甲基丙基碳酸酯、碳酸亚乙酯（EC：Ethylene Carbonate）、碳酸亚丙酯（PC：Propylene Carbonate）、 γ -丁内酯等中的溶剂单独或者混合 2 种以上使用。

作为上述锂盐，使用选自六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）和三氟甲基磺酸锂（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ）、二（三氟甲基）磺酰亚胺锂（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）等中的化合物的一种以上。上述电解质在 0.5~2.5 摩尔/升的浓度范围内使用锂盐。

以下，列举实施例对本发明进行更加具体地说明，但是本发明不

限定于此。

例 1~例 7 (质子酸的量的研究)

作为聚苯胺 (以下简称 PANI), 使用由ケミプロ化成 (株) 社出售的分子量为 15000~50000、氧化体和还原体的比率为 51:49 的翠绿亚胺碱型物质 (商品名 KEMIPOL)。将该 PANI 加入间甲酚溶剂之后, 一边照射超声波一边搅拌一天, 使之溶解, 其后一点点少量地添加樟脑磺酸 (以下简称 CSA) 作为二次掺杂物, 再搅拌一天, 调制出高粘性的 PANI 溶液。CSA 的添加量采用如表 1 所示的相对 PANI 的单体单元 1 摩尔的比例。

接着, 在事先用粘接胶带作好框架的玻璃板上倒入可达到规定厚度的量的 PANI 溶液, 使用真空干燥机在 80°C 下进行为期一天的真空干燥。由此制作出膜厚为 10~50 μm 的 PANI 薄膜。

【表 1】

	PANI (摩尔)	CSA (摩尔)	导电性 (Scm^{-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

<导电性测定和电化学评价>

关于通过例 1~7 得到的在玻璃板表面制作出的 PANI 薄膜, 采用四端子电阻测定法, 对其电阻进行测定, 并由该电阻值求出 PANI 薄膜的导电性。并将其结果一并记入表 1 中。从表 1 所示结果可以看出, 如果相对于 PANI 的单体单元 1 摩尔、CSA 量为 0.3~1.0 摩尔的范围则具有 250S/cm 以上的高导电性。另一方面, 如果 CSA 量少于 0.3, 则 PANI 膜的导电性由此急速下降。

另外, 将与例 1~7 同样方式调制成的 PANI 溶液涂布在玻璃碳电

极上，其后进行真空干燥制成评价用电极。将这些评价用电极作为作用电极，银离子电极作为基准电极，白金线圈电极作为对极，使用 3 电极式电解电池，在含有 1 摩尔/升 LiBF_4 的 PC-EC 的 1:1 混合溶剂中进行循环伏安法(以下简称 CV 法)，其结果是：任意电极均出现了 PANI 中特有的氧化还原响应的电流电位曲线，随着 CSA 量的增加，电流电位曲线移动到正电位一侧。另外，对于 CSA 量在 0.3 摩尔以上的 PANI 膜电极，其电流电位曲线的形状也更为稳定。

实施例 1

将 PANI 溶解在间甲酚溶剂中之后，除了将 2,2'-联吡啶按照和 PANI 单体单元同当量添加以外，其他都与例 1 相同，调制出高粘性的 PANI 溶液。CSA 的添加量相对 PANI 的单体单元为 1 摩尔。

使用这样调制而成的 PANI 溶液，与例 1~7 同样，制作出覆盖有 PANI 膜的 GC 电极，并采用 CV 法调查其电化学反应。使电位扫描速度在 1~100mV/sec 的范围内变化以进行测定，从结果可知 PANI 的氧化还原响应的反应速度与未处理聚苯胺电极相比，速度变快。另外即使对于反复的电位扫描操作也非常稳定。

实施例 2

将与例 1~7 和实施例 1 同样方式调制而成的各 PANI 溶液分别一点点少量地添加到大量乙醇溶液中，并通过搅拌生成粒子状物质。将如此调制而成的粒子进行过滤分离，并再次分散在乙醇溶液中进行过滤，反复进行数次该操作以后，对其进行干燥，制作出正极材料用的 PANI 粒子。如此制成的 PANI 微粒几乎不包含间甲酚。接着，使用(株)セイシン企业(株)制的喷射研磨(jet mill)装置粉碎 PANI 微粒，使其平均粒径在 0.5 μm 以下。

对于这样调整了粒径的 PANI 粒子，使用粉体电阻测定装置测定其作为粉体的导电性，结果可知其保持着与例 1 的 PANI 膜的导电性测定结果相同的高导电性。

向这样调制而成的各 PANI 微粒粉体中添加石墨、科琴黑等碳粉体导电材料进行混合以后，添加含有 2%份 PEEA 和 6%份橡胶糊的二甲苯溶剂作为粘合剂利用球磨机进行一天以上的搅拌、混炼，调制出正极活性物质浆状组成物。

将调制出的正极活性物质浆状组成物涂敷在进行了碳涂层的铝集电体箔上以后，在 80℃ 下进行 1 个小时的干燥。使用辊式压制机 (roll press) 将干燥后的极板制作成正极，使极板厚度为 150 μm 。

作为负极，使用本城金属社制的锂金属箔 (厚度 50 μm)。

将制造的正极放置在真空烘箱 (60℃) 中 1 个小时以上，其后移入控制了水分和氧的手套箱 (glove box)，在手套箱内使用上述正极、30 μm 厚度的分离器 (separator)、和锂负极制作成 20mm \times 20mm 的单电池以后，将其外侧用铝层压薄膜包材进行包裹，在真空下注入电解液以后，密封开口部，完成评价用电池的制作。此时，使用含有 2 摩尔/升 LiBF_4 的 EC 和 DEC 的 1: 2 (体积比) 混合溶液作为电解液。

对于这样制作而成的评价用电池，使用充放电试验装置改变充放电倍率进行试验，调查该倍率变化对电池特性的影响。使切断电压的上限为 4.2V，下限为 2.0V，在定电流定电压 (CCCV) 模式下反复进行充放电，其结果示例如图 1 所示。

使用由例 1~4 和实施例 1 的 PANI 溶液制成的正极分别制作测试电池，并进行这些测试电池的充放电试验，结果在 0.4C 倍率的充放电下，得到 180~240mAh/g 活性物质的高充放电容量。充放电效率在 97% 以上。

图 1 中实施例的绘图表示使用来自本发明的实施例 1 的正极制作而成的测试电池的充放电循环特性。直到充放电循环的 1~98 次，在 3C 倍率下反复进行充放电，其后，再使倍率为 6C 和 12C，继续进行充放电试验。本发明的实施例 1 的正极在 3C 倍率下也可能达到 238 mAh/g 活性物质的高容量放电，而且即使在 6C 倍率下也可能达到上述容量的 80%，在 12C 倍率下也可能达到上述容量 50% 以上的放电。240mAh/g 活性物质的容量表示聚苯胺的氧化还原反应稳定且可逆并且高速地进行，直至相当于 0.8 电子以上程度。目前为止的聚苯胺二次电池通常可相当于 0.3~0.5 电子。本发明具有可达到目前为止的 1.5 倍以上高容量和高速的充放电的特长。这可以认为是提高聚苯胺的导电性，对其分子结构进行控制，其结果，氧化还原反应被活性化。

另一方面，使用由例 5~7 的 PANI 溶液制成的正极分别制作测试电池，并进行这些测试电池的充放电试验，结果在 0.4C 倍率的充放电

下，得到 115~145mAh/g 活性物质的充放电容量。充放电效率在 97% 以上。如果使充放电倍率加速为 3C 或 6C，则只能充放电各自容量的 45% 或者 10% 左右。图 1 中表示比较例的绘图表示：使用例 7 的正极材料，同样制作而成的测试电池的充放电试验结果。

实施例 3

在利用烧制法调制成的平均粒径 2 μ m 的 LiFePO₄ 粒子 85 重量份、例 1~7 中使用的 PANI5 重量份以及作为辅助导电材料的碳黑 10 重量份的混合物中添加 N-甲基吡咯烷酮 (Methyl pyrrolidinone)，进行混炼作成糊剂，将其涂布在厚度 15 μ m 的铝箔上。完成干燥、加压以后，将其切断为 4 \times 4cm (总厚度 75 μ m) 的大小，得到正极。

使用该正极，负极使用锂金属箔，电解液采用在 EC 和 DEC 的混合液 (体积比 3:7) 中以 1M 浓度溶解六氟磷酸锂的溶液，制作出锂电池。接着对制作成的电池进行充放电试验 (20 $^{\circ}$ C)。充电在 0.65mA 定电流下进行至 4.2V，放电分别以 1.3mA、6.5mA、19.5mA 进行直至达到终止电压 2.0V。另外，在 0 $^{\circ}$ C 下进行 6.5mA 的放电。放电容量的结果如表 2 所示。

实施例 4

在利用烧制法调制成的平均粒径 2 μ m 的 LiFePO₄ 粒子 80 重量份、PEDOT5 重量份、作为辅助导电材料的碳黑 10 重量份以及作为粘合剂的聚氟化乙烯 (PVdF) 5 重量份的混合物中添加 N-甲基吡咯烷酮，进行混炼作成糊剂，将其涂布在厚度 15 μ m 的铝箔上。完成干燥、加压以后，将其切断为 4 \times 4cm (总厚度 75 μ m) 的大小，得到正极。使用该正极，与实施例 3 同样方式制作锂电池，并进行充放电试验。放电容量的结果一并记在表 2 中。

实施例 5

在利用烧制法调制成的平均粒径 2 μ m 的 LiFePO₄ 粒子 85 重量份、例 1~7 中使用的 PANI5 重量份、PEDOT5 重量份以及作为辅助导电材料的碳黑 5 重量份的混合物中添加 N-甲基吡咯烷酮，进行混炼作成糊剂，将其涂布在厚度 15 μ m 的铝箔上。完成干燥、加压以后，将其切断为 4 \times 4cm (总厚度 75 μ m) 的大小，得到正极。使用该正极，与实施例 3 同样方式制作锂电池，并进行充放电试验。放电容量的结果一并

记在表 2 中。

比较例 1

在利用烧制法调制成的平均粒径 $2\mu\text{m}$ 的 LiFePO_4 粒子 85 重量份、作为辅助导电材料的碳黑 10 重量份以及作为粘合剂的 PVdF5 重量份的混合物中添加 N-甲基吡咯烷酮，进行混炼作成糊剂，将其涂布在厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔上。完成干燥、加压以后，将其切断为 $4\times 4\text{cm}$ （总厚度 $75\mu\text{m}$ ）的大小，得到正极。使用该正极，与实施例 3 同样方式制作锂电池，并进行充放电试验。放电容量的结果一并记在表 2 中。

【表 2】

	放电容量 (mAh/ LiFePO_4 1g)			
	20°C			0°C
	1.3mA	6.5mA	19.5mA	6.5mA
实施例 3	145	116	74	56
实施例 4	138	111	83	75
实施例 5	160	137	105	100
比较例 1	121	102	70	50

从表 2 中所示结果可知，实施例 3~5 的电池的容量、放电效率以及低温特性优异。

实施例 6

使用通过烧制法调制成的平均粒径 $2\mu\text{m}$ 的 LiNiO_2 粒子，除此以外与实施例 5 同样方式制作出正极。使用该正极，与实施例 3 同样方式制作锂电池，并使用充放电试验装置调查充放电特性。

可知在 20°C 下的放电容量可放出 190~210mAh/g 活性物质的能量密度，相当 1C 倍率的充放电循环的劣化率，在 200 次、10% 以下时，特性稳定。另外，在 0°C 的充放电试验中，可以得到 160mAh/g 活性物质以上的能量密度。

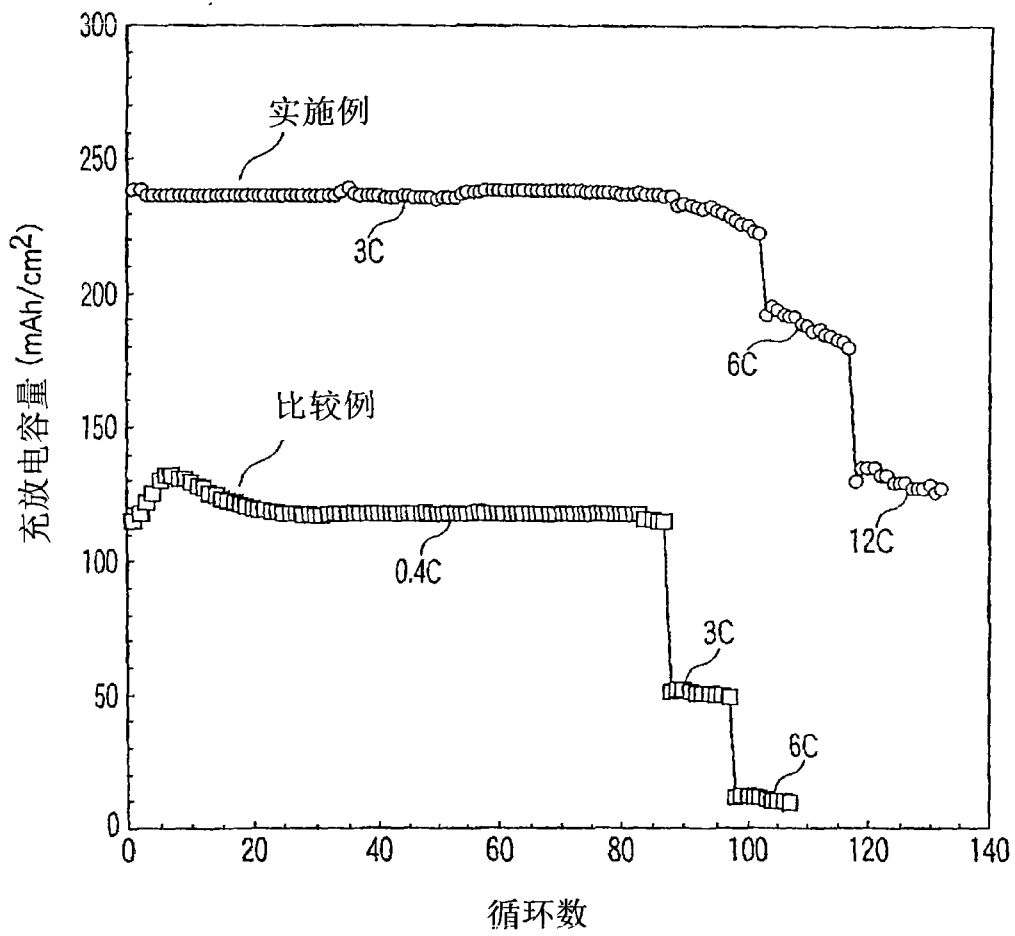


图1

1. 一种锂二次电池用正极材料，其特征在于：
含有具有氨基的导电性聚合物、氢键性化合物和质子酸。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
还含有苯酚化合物。
3. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
所述导电性聚合物包括聚苯胺化合物或聚吡咯化合物。
4. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
所述质子酸包括樟脑磺酸。
5. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
所述氢键性化合物包括联吡啶化合物。
6. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
其为粒子形态。
7. 根据权利要求6所述的锂二次电池用正极材料，其特征在于：
还含有导电材料的粒子。