

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3565777号

(P3565777)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

HO 1 M 10/36  
 HO 1 M 4/02  
 HO 1 M 4/60  
 // HO 1 G 9/058

HO 1 M 10/36 A  
 HO 1 M 4/02 A  
 HO 1 M 4/60  
 HO 1 G 9/00 3 O 1 A

請求項の数 8 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2000-325406 (P2000-325406)	(73) 特許権者	000134257
(22) 出願日	平成12年10月25日(2000.10.25)		NECトーキン株式会社
(65) 公開番号	特開2002-134162 (P2002-134162A)		宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(43) 公開日	平成14年5月10日(2002.5.10)	(74) 代理人	100088328
審査請求日	平成13年9月19日(2001.9.19)		弁理士 金田 暢之
		(74) 代理人	100106297
			弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(72) 発明者	黒崎 雅人
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内
		(72) 発明者	西山 利彦
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

外部から供給される電流により充電可能であり、反復する充・放電動作の可能な二次電池の用途に利用されるポリマー電池であって、

該ポリマー電池は、正極活性物質ならびに負極活性物質がともに導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子であり、前記正極活性物質を含んでなる正電極、負極活性物質を含んでなる負電極と電解液から構成されるポリマー電池であり、

前記正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子と前記負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子とは互いに異なる構成単位からなるポリマーであり、

前記電解液中に含有されるアニオン種の大部分は、単一の酸に由来するアニオン種であり、

前記正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子は、予め前記電解液中に含有される前記単一の酸に由来するアニオン種と同一のアニオン種をドーパントとして含有し、

前記負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子も、予め前記電解液中に含有される前記単一の酸に由来するアニオン種と同一のアニオン種をドーパントとして含有することを特徴とするポリマー電池。

【請求項2】

電解液に含まれる前記単一の酸に由来するアニオン種は、電解液に含有される、少なくとも

も、水中における第一解離段の  $pK_a$  は  $pK_a < 2$  であるプロトン酸に由来していることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池。

【請求項 3】

電解液に含まれる前記単一の酸に由来するアニオン種は、電解液に含有される無機プロトン酸に由来していることを特徴とする請求項 2 に記載のポリマー電池。

【請求項 4】

電解液に含有される無機プロトン酸は、強酸であることを特徴とする請求項 3 に記載のポリマー電池。

【請求項 5】

電解液に含有される無機プロトン酸自体は、正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子ならびに負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子に対し、酸化または還元作用を示さない酸であることを特徴とする請求項 3 に記載のポリマー電池。

10

【請求項 6】

ポリマー電池は充放電可能な二次電池であり、充放電に伴い正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子ならびに負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子は、酸化・還元を可逆的に受け、

この酸化・還元に伴って、前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子に含有されているドーパントのアニオン種は、前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子から遊離し電解液中への移行と、電解液中に遊離する状態から前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子への結合との二種の過程が可能であることを特徴とする請求項 1 - 5 のいずれか一項に記載のポリマー電池。

20

【請求項 7】

正電極と負電極を機械的に隔てるセパレータが設けられ、前記セパレータは、電解液を含浸し、この含浸された電解液を介して電池内の電荷輸送がなされる構成をとることを特徴とする請求項 1 - 5 のいずれかに記載のポリマー電池。

【請求項 8】

電池内の電荷輸送に、電解液に含有されるプロトン酸に由来するプロトン伝導過程が関与する構成をとることを特徴とする請求項 2 - 5 のいずれか一項に記載のポリマー電池。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極ならびに負極に利用する電気化学的な活物質として、ドーパされた導電性ポリマーを用いた充放電可能な電池またはキャパシタに関する。より具体的には、正極ならびに負極に利用するドーパされた導電性ポリマーに、互いに異なる導電性ポリマーを用いて構成される充放電可能な電池またはキャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯通信端末など軽量化を求められる電子機器では、その電源として利用される二次電池も小型化、薄型化が図られている。また、かかる二次電池が供給する電圧、充放電可能な最大電気量の増大が進められている。加えて、充放電の繰り返しの伴う、二次電池の特性における経時的劣化、具体的には、充放電可能な最大電気量、電圧の低下を抑える改良が進められている。

40

【0003】

二次電池、あるいは、それと同様の機構をとる電力供給用のキャパシタにおいて、それを構成する正極活物質と負極活物質としてドーパされた導電性高分子を利用する、所謂ポリマー電池は、今後益々その利用範囲を広げるため、上記の改善が急がれている。従来よりポリマー電池に利用されている導電性高分子として、ポリアセン・ポリピロールなどが知られている（特開平 5 - 315188 号公報）。従来のポリマー電池では、正極・負極とも

50

に同じ導電性高分子を使用して構成されていた。また、正極・負極の双方に同じ導電性高分子を利用する際、その導電性を付与する、ドーパントも同じ化学種を選択する場合もある。

#### 【0004】

しかしながら、正極・負極とも同種の導電性高分子を使用する場合、その酸化・還元電位に依存し、反応電位に限界があるため、高い電圧で動作するポリマー電池あるいはキャパシタを作製することは困難である。この限界を克服するため、正極と負極に用いる導電性高分子の種類を変え、用いる材料の選択を最適化することにより、より高い電圧で動作するポリマー電池あるいはキャパシタが開発された。動作電圧の向上はなされたものの、異なる導電性高分子を用いる場合、それぞれの導電性高分子をドーピングしているドーパント種が異なるため、充放電、すなわち、ドーピング・脱ドーピングを繰り返すと、徐々にドーパントの置換が進行する。その結果、経時的に大きな放電特性の変化などを生じ、例えば、実用上は許容できるものの、サイクル特性には改善の余地が多く残されていた。

10

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、正極と負極に用いる導電性高分子に、互いに異なる導電性高分子を用い、動作電圧の向上を図りつつ、充放電、すなわち、ドーピング・脱ドーピングを繰り返すことに伴う、経時的な特性劣化、具体的には、サイクル特性の悪化・放電特性の変化を抑制することが望まれる。

#### 【0006】

本発明は前記の課題を解決するもので、本発明の目的は、正極と負極に異なる種類の導電性高分子を使用することによる、より高い動作電圧を維持しつつ、一方、充放電、すなわち、ドーピング・脱ドーピングを繰り返した際にも、経時的な特性劣化を極力抑え、具体的には、サイクル特性の向上が可能であり、また、高い電流密度においても、優れた放電特性を有する新規な構成のポリマー電池あるいはキャパシタを提供することにある。より具体的には、正極と負極に異なる種類の導電性高分子を使用し、この選択された二種の導電性高分子の組み合わせ自体を変更することに拠らず、それ以外の充放電の反応に係わる化学種、ならびに電解質を最適に選択することにより、経時的な特性劣化、具体的には、サイクル特性の悪化・放電特性の変化を極力抑えることが可能な新規な構成のポリマー電池あるいはキャパシタを提供することにある。

20

30

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究、検討を進めた結果、ポリマー電池を構成する正極活物質と負極活物質とに、互いに構造の異なる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子を用いる際、正極活物質の導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子と負極活物質の導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子とは、ともに予めドーピングし、そのドーパントとして含有されるアニオン種と電解液に含有されるアニオン種とが一致する構成とすると、充・放電を繰り返す際、予めドーパントとして含有されるアニオン種と電解液に含有されるアニオン種との交換が起こっても、正電極と負電極ともに実質的な構造変化は微細であり、結果として、経時的に蓄積される電極の構造変化が大幅に抑制され、極めて優れたサイクル特性が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

#### 【0008】

すなわち、本発明のポリマー電池は、正極活性物質ならびに負極活性物質がともに導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子であり、前記正極活性物質を含んでなる正電極、負極活性物質を含んでなる負電極と電解液から構成されるポリマー電池であって、前記正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子と前記負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子とは互いに異なる構成単位からなるポリマーであり、前記電解液中に含有されるアニオン種の大部分は、単一の酸に由来するアニオン種であり

50

、  
前記正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子は、予め前記電解液中に含有される前記単一の酸に由来するアニオン種と同一のアニオン種をドーパントとして含有し、

前記負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子も、予め前記電解液中に含有される前記単一の酸に由来するアニオン種と同一のアニオン種をドーパントとして含有することを特徴とするポリマー電池である。その際、電解液に含まれる前記単一の酸に由来するアニオン種は、電解液に含有される、少なくとも、水中における第一解離段の  $pK_a$  は  $pK_a < 2$  であるプロトン酸に由来していることが好ましい。より好ましくは、電解液に含まれる前記単一の酸に由来するアニオン種は、電解液に含有される無機プロトン酸に由来していることを特徴とするポリマー電池とする。

10

【0009】

例えば、電解液に含有される無機プロトン酸は、強酸であることを特徴とするポリマー電池とすることができる。あるいは、電解液に含有される無機プロトン酸自体は、正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子ならびに負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子に対し、酸化または還元作用を示さない酸であることを特徴とするポリマー電池とすることができる。

【0010】

なお、本発明のポリマー電池は、ポリマー電池は充放電可能な二次電池であり、充放電に伴い正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子ならびに負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子は、酸化・還元を可逆的に受け、

20

この酸化・還元に伴って、前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子に含有されているドーパントのアニオン種は、前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子から遊離し電解液中への移行と電解液中に遊離する状態から前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子への結合との二種の過程が可能であることを特徴とするポリマー電池とすることが好ましい。

【0011】

さらに、正電極と負電極を機械的に隔てるセパレータが設けられ、前記セパレータは、電解液を含浸し、この含浸された電解液を介して電池内の電荷輸送がなされる構成をとることを特徴とするポリマー電池とすることができる。また、電池内の電荷輸送に、電解液に含有されるプロトン酸に由来するプロトン伝導過程が関与する構成をとることを特徴とするポリマー電池とすることがより好ましい。

30

【0012】

また、本発明は、ポリマー電池に代えて、コンデンサの構成とすることもできる。すなわち、本発明にかかるコンデンサは、正極活性物質ならびに負極活性物質がともに導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子であり、前記正極活性物質を含んでなる正電極、負極活性物質を含んでなる負電極と電解液から構成されるコンデンサであって、前記正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子と前記負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子とは互いに異なる構成単位からなるポリマーであり、

40

前記電解液中に含有されるアニオン種の大部分は、単一の酸に由来するアニオン種であり、

、  
前記正極活性物質となる導電性高分子は、予め前記電解液中に含有される前記単一の酸に由来するアニオン種と同一のアニオン種をドーパントとして含有し、前記負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子も、予め前記電解液中に含有される前記単一の酸に由来するアニオン種と同一のアニオン種をドーパントとして含有することを特徴とするコンデンサである。その際、電解液に含まれる前記単一の酸に由来するアニオン種は、電解液に含有される、少なくとも、水中における第一解離段の  $pK_a$  は  $pK_a < 2$  であるプロトン酸に由来していることが好ましい。より好ましくは、電解液に含

50

まれる前記単一の酸に由来するアニオン種は、電解液に含有される無機プロトン酸に由来していることを特徴とするコンデンサとする。

【0013】

例えば、電解液に含有される無機プロトン酸は、強酸であることを特徴とするコンデンサとすることができる。あるいは、電解液に含有される無機プロトン酸自体は、正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子ならびに負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子に対し、酸化または還元作用を示さない酸であることを特徴とするコンデンサとすることができる。

【0014】

なお、本発明にかかるコンデンサは、  
充放電に伴い正極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子ならびに負極活性物質となる導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子は、酸化・還元を可逆的に受け、  
この酸化・還元に伴って、前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子に含有されているドーパントのアニオン種は、前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子から遊離し電解液中への移行と電解液中に遊離する状態から前記導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子への結合との二種の過程が可能であることを特徴とするコンデンサとすることが好ましい。

【0015】

さらに、正電極と負電極を機械的に隔てるセパレータが設けられ、  
前記セパレータは、電解液を含浸し、この含浸された電解液を介して電池内の電荷輸送がなされる構成をとることを特徴とするコンデンサとすることができる。また、電池内の電荷輸送に、電解液に含有されるプロトン酸に由来するプロトン伝導過程が関与する構成をとることを特徴とするコンデンサとすることがより好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明のポリマー電池においては、その放電時の動作電圧は、本質的に、互いに異なる構成単位からなるポリマーの導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子二種を正極活性物質と負極活性物質にそれぞれ用いることに起因して、より高い電圧となる利点を維持しつつ、予め、正極活性物質に用いる導電性高分子と負極活性物質に用いる導電性高分子とをドーピングし、そのドーパントとして、電解液中の支持電解質に由来するアニオン種と同一の化学種を選択することで、高いハイレート特性を達成するとともに、サイクル特性も極めて優れたものとなる。

【0017】

ポリマー電池では、その充・放電過程において、正極活性物質の導電性高分子ならびに負極活性物質の導電性高分子の酸化・還元反応を利用している。この酸化・還元反応に伴い、導電性高分子または構成単位複数個からなる有機分子の荷電状態が変化し、生成する高分子カチオンに対して、その対アニオンとして含まれるドーパントイオン数の変化が起こる。具体的には、酸化反応が起こり、導電性高分子カチオンの荷電数が増すと、対アニオンのドーパントイオン数も対応して増し、ドーブが起こり、一方、還元反応が起こり、高分子カチオンの荷電数が減ると、対アニオンのドーパントイオン数も対応して減じ、脱ドーブが起こる。

【0018】

従って、ドーブ過程（酸化反応）では、導電性高分子のカチオン種近傍の電解液中に遊離して存在するアニオン種がドーパントイオン（対アニオン）として、電極材料内に取り込まれる。逆に、脱ドーブ過程（還元反応）では、導電性高分子のカチオン種に対し、対アニオンとして固定されていたドーパントイオンが遊離し、電極材料近傍の電解液中へと放出される。

【0019】

仮に、放電（充電）時に、電解液中に含まれる支持電解質に由来するアニオン種と脱ドー

10

20

30

40

50

ブ過程で放出されるアニオン種とが異なる化学種である場合、その後、充電（放電）を行う際、ドーブ過程でドーパントイオンとして取り込まれるアニオン種は、必ずしも、直前の脱ドーブ過程で放出されたアニオン種と同一の化学種とはならない。従って、充・放電に伴い、正極・負極材料の導電性高分子におけるドーパント種と、電解液中の支持電解質に由来するアニオン種との交換が次第に進む。また、ドーパント種の交換は、電解液と接する電極材料表面から開始され、次第に、電極材料の深部へと進行して行く。そのため、充・放電を繰り返すとともに、電極材料全体にドーパント種の交換が徐々に拡大し、次第に、平衡状態へと収束する。

#### 【0020】

本発明のポリマー電池では、予め、正極活性物質に用いる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）と負極活性物質に用いる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）とにドーピングを施しており、そのドーパント種に同一化学種を用い、さらに、電解液中の支持電解質に由来するアニオン種の大部分とも同一化学種となるように選択されており、充・放電に伴う、導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）のドーパント種の変換は、本質的に生じない構成とされている。一般に、予め電解液中含有されるアニオン種は、単一の酸に由来するアニオン種以外には、実質的に他のアニオン種が存在しないものとするのが一層好ましい。

#### 【0021】

そのため、ドーパント種の変換が生じた際には、一般に、ドーパント種自体の分子サイズも異なり、また、対アニオンとして導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）カチオン種に配座する際の相対的位置も異なるため、電極材料全体としては、体積変化が引き起こされる。本発明のポリマー電池では、充・放電に伴い、対アニオンとして導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）カチオン種に配座する際の位置は毎回少しづつは変化するので、若干の体積変化は生ずるものの、その変化量は、ドーパント種の変換に起因する変化量と比較すると格段に小さなものとなる。

#### 【0022】

充・放電を繰り返すに従い、前記の反復的な体積変化に由来する電極の構造劣化が蓄積され、電池の容量に経時的な減少を引き起こすが、本発明のポリマー電池では、その容量の経時的な減少は、より少なく、また、より緩やかなものとなり、サイクル特性は極めて優れたものとなる。特に、ドーパント種の変換がある際には、ドーパント種の変換に由来する電極材料全体の体積変化は、ポリマー電池の作製後、使用開始の初期に最も顕著となるため、使用初期における容量低下が著しいが、本発明のポリマー電池においては、この種の使用初期における容量低下は本質的に回避されている。

#### 【0023】

また、例えば、当初、負極活性物質に用いる導電性高分子に予めドーピングを施していない材料を用いると、初回の使用に際して、ドーブ過程（酸化反応）で、導電性高分子のカチオン種近傍の電解液中に遊離して存在するアニオン種がドーパントイオン（対アニオン）として、初めて、電極材料内に取り込まれる。従って、予めドーピングを施した材料を用いている場合と比較すると、その際に生じる体積変化、電極材料内部の構造変化は、相対的により大きなものとなる。なお、ドーパントの電極材料内に取り込みは、電極材料の表面部から、次第に、電極材料の深部へと進行する。そのため、充・放電を繰り返すに従い、電極材料内部の構造変化は、当初の表面部から、深部へと拡大してゆく。

#### 【0024】

すなわち、本発明のポリマー電池におけるサイクル特性の格段の向上は、単に、充・放電を繰り返す際、ドーパント種の変換を防止するため、電解液中の支持電解質に由来するアニオン種と同一の化学種を、当初のドーパント種として用いることのみでなく、予め、正極活性物質に用いる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）と負極活性物質に用いる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）の双方ともにドーピングを施しておくことによる効果をも利用して達成されるものである。

#### 【0025】

10

20

30

40

50

前記の二つの効果は相乗的に作用する結果、充・放電に伴う電極材料全体としての体積変化、ならびに、電極材料内部の微視的な構造的な変化は本質的に僅かなものとなっており、電極材料内部の構造的な変化に由来する電極抵抗の変化、具体的には、増加も抑制される。この電極材料内部の構造的な変化に由来する電極抵抗の増加は、放電時の電流密度を増すほど、より顕著となるが、本発明においては、電極抵抗の増加自体も少ないし、放電時の電流密度を増した際にも、電極抵抗増加の促進の程度は相対的に抑えられる。すなわち、放電時の電流密度を高くした際にも、電極抵抗増加は相対的には大きなものとならず、結果として、電極抵抗増加に起因する電圧低下量が相対的に小さくなり、容量減少は相対的に抑制されたものとなる。従って、ハイレート特性も優れたものとなる。

**【 0 0 2 6 】**

本発明のポリマー電池では、充・放電を繰り返すに従い、経時的に蓄積する電極材料内部の構造的な変化自体、抑制されており、前記の優れたハイレート特性は、充・放電の回数を重ねても、本質的に維持される。

**【 0 0 2 7 】**

以下に、上記の作用を達成する上に必要な本発明のポリマー電池の構成について、より具体的に説明する。

**【 0 0 2 8 】**

本発明のポリマー電池は、前記の作用に関連する構成要素、すなわち、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）、電解液中に含有する支持電解質を除き、従来のポリマー電池に採用される構造を利用することができる。図1に、本発明のポリマー電池に利用できる、電池構造の一例を模式的に示す。

**【 0 0 2 9 】**

図1に例示するポリマー電池構成では、充放電の際、端子として使用する正極集電体1と負極集電体6、前記正極集電体1上に成膜された正極材料2と前記負極集電体6上に成膜された負極材料4、ならびに、この正極材料2と負極集電体5との間に、両者の直接の接触を防止するセパレータ3を挟みこむように配置されている。電池の側面には、ガスケット5を配置し、正極集電体1と負極集電体5と接着させ、電池全体を密封している。本発明においても、前記の各種部材の形状は、ポリマー電池自体の使用目的に応じて、適宜選択することができる。

**【 0 0 3 0 】**

電池の上下面に配置する正極集電体1と負極集電体6、ならびに、電池の側面を構成するガスケット5の材質は、内部に保持する電解液中に含有する支持電解質の種類などに応じて、適宜必要な耐久性（耐薬品性）と機械的強度を有する材質を選択する。また、セパレータ3も、電池内部に保持する電解液中に含有する支持電解質の種類などに応じて、適宜必要な耐久性（耐薬品性）と機械的強度を有する材質を選択し形成する。セパレータ3自体は、正極材料2と負極材料4を分離し、両者間における機械的な接触が生じることを防止する機能を果たすものであり、その材料自体は、非電導性材料が利用される。

**【 0 0 3 1 】**

セパレータ3は、電解液内のイオン伝導自体の障害とはならないように、例えば、それ自体を多孔質構造として、電解液を染浸することが可能なものとすることができる。また、微細な孔を穿ち、電解液内のイオン種を通過可能とする構造とすることもできる。例えば、酸・アルカリの何れにも耐薬品性を持ち、それ自体は非電導性の樹脂材料を用いて、多孔性シート状に形成したものがセパレータに好適に利用できる。なお、ポリフッ素化エチレン樹脂、具体的には、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン；テフロン樹脂）製の多孔性シート膜は、より好ましいものの一例である。

**【 0 0 3 2 】**

正極集電体1と負極集電体6の電解液と接触する面は、同じく耐薬品性を持ち、液の透過性を示さない導電性材料を利用する。例えば、正極集電体1と負極集電体6において、その電池の内面となる部分は、電解液中の支持電解質に対する耐薬品性を示す、導電性ゴム

10

20

30

40

50

を用いることが好ましい。一方、ガスケット5には、同じく耐薬品性をもち、液の透過性を示さない非導電性材料を利用する。例えば、ガスケット5は、電解液中の支持電解質に対する耐薬品性を示す、絶縁性ゴムで形成することが好ましい。

【0033】

本発明のポリマー電池に利用する、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）は、ともに、同一のドーパントイオン種を用いて、ドーピングを施すことが可能なものを選択する。このドーパントイオン種は、電解液中に含有する支持電解質が電解して生成する、単一の酸に由来するアニオン種と同一のアニオン種である必要もある。

【0034】

従って、ポリマー電池の正極活性物質に利用可能な種々の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）と、負極活性物質に利用可能な種々の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）とから、所望とする放電時の動作電位差を達成できる組み合わせを選択し、この多様な組み合わせの中から、電解液中に含有する支持電解質に応じて、係る支持電解質に由来する、単一の酸に由来するアニオン種と同一のアニオン種を、ドーパントイオン種として予め所望の濃度でドーピングを施すことが可能なものを選択する。

【0035】

一方、電解液中に含有する支持電解質自体により、不可逆的な化学変化、例えば、置換反応、酸化反応、還元反応を被ることのない導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を選択する。すなわち、充・放電の過程で起こる酸化反応、還元反応は、可逆的なものであるが、これ以外に、電解液と接触させている間に、正極活性物質、負極活性物質としてのその特性に影響を及ぼす不可逆的な化学変化を起こすことのない導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を選択する。一般には、従来のポリマー電池（あるいはコンデンサ）と同様に、構成単位に相当するモノマー分子を重合させた高分子ポリマーが利用されるものの、例えば、アニリン骨格が3個ないし4個からなるポリアニリン分子のように、高分子ポリマーまでは重合度が高くない、構成単位複数個からなる有機分子も同様に利用可能である。

【0036】

従来より、ポリマー電池の正極活性物質に利用されている種々の導電性高分子、ならびに負極活性物質に利用されている種々の導電性高分子は、電解液中に含有する支持電解質として、従来より利用されている支持電解質を用いる限り、上記の要件を満足する。従って、本発明のポリマー電池においては、所望とする放電時の動作電位差を達成できるか、否かのみを考慮し、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）と負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）の組み合わせを選択すればよい。

【0037】

本発明のポリマー電池において、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）と負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）の組み合わせとして好ましいものとして、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に、例えば、ポリ-5-シアノインドールなどを用い、負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に、例えば、ポリフェニルキノキサリンなどを用いる組み合わせを挙げることができる。例えば、正極活性物質として、下記の一般式（I）：

【0038】

【化1】

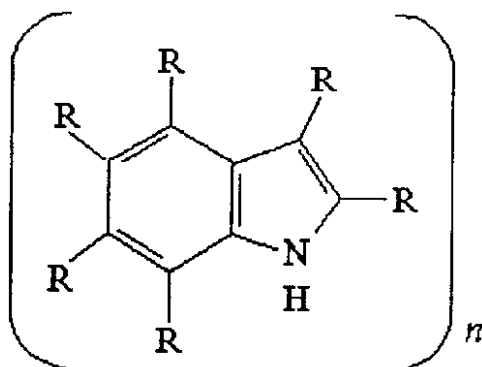
10

20

30

40



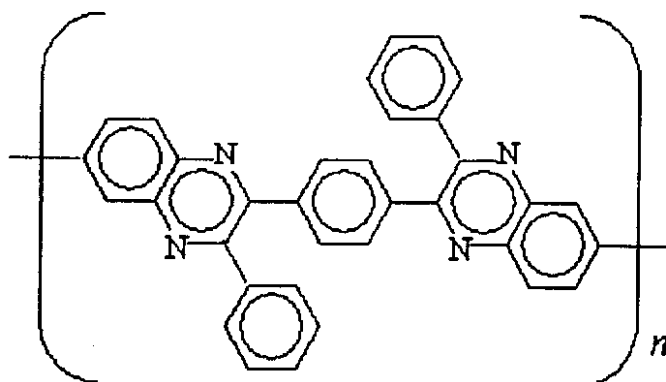


10

に示されるポリ - 5 - シアノインドール、ならびにその置換誘導体など、より具体的には、ポリ - 5 - シアノインドールを用いる際、負極活性物質として、下記の一般式 ( I I ) :

【 0 0 3 9 】

【 化 2 】



20

30

に示す構成単位からなるポリフェニルキノキサリンを選択する組み合わせなどは、より好ましいものとなる。

【 0 0 4 0 】

本発明のポリマー電池においては、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に、予め同一のドーパントイオン種を利用して、それぞれ所望の濃度でドーピングを施す。この予めドーピングを施す際、そのドーピング量、すなわち、導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）当たりのドーパントイオン種の含有濃度は、目的のポリマー電池に充電する電気量に応じて、適宜選択するものである。正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に対するドーピング量は、従来のポリマー電池において、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に対するドーピング量として選択される量とすることが好ましい。一方、負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に対するドーピング量は、前記の正極活性物質の導電性高分子に対するドーピング量に対応させて、選択することができる。なお、負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）には、ドーパントイオン種に加えて、前記ドーパントイオン種とするアニオン種とプロトンとでプロトン酸分子となる際には、このプロトン酸分子をドーパントとしてドーピングを施すこともできる。例えば、前記プロトン酸分子が、負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に対して、付加体（配位子）として、

40

50

ドーピングされる状態であってもよい。

【0041】

同じく、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）においても、対イオンとして、ドーピングされているドーパントイオン種に加えて、対応するプロトン酸分子が、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に対して、付加体（配位子）として、ドーピングされる状態であってもよい。

【0042】

本発明のポリマー電池においては、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に、予め同一のドーパントイオン種を利用して、それぞれ所望の濃度でドーピングを施すが、そのドーピング濃度は、一旦電池を構成し、使用する間に、充電時と放電時では当然に変化するものの、本発明においては、充電時ならびに放電時ともに、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）の双方とも、ドーピングされた状態とされる。そのドーパントを含む導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）の比率（ドーピング濃度）は、そのドーピング濃度は最も減少した時点（充電完了時と放電終了時）において、例えば、少なくとも5～20%の範囲にはなるように選択することが好ましい。

10

【0043】

正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）は、それぞれ、構成単位に相当するモノマー分子を重合させ、所望の重合度範囲のポリマーとしたものである。例えば、導電性高分子の重合方法としては、電解重合・化学重合が挙げられる。

20

【0044】

電解重合では、反応溶媒中に原料モノマーを溶かし、電気化学的に酸化させ、重合を行う。その際、反応溶媒中に、ドーパントイオン種を生成する電解質を所定の濃度で加えておくことで、ドーピングがなされた導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）が得られる。用いる電解質に応じて、ドーピングされるドーパントイオン種が選択でき、目的とするドーパントのドーピングがなされた導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）が簡便に得られる。

30

【0045】

化学重合としては、酸化剤を用いて原料モノマーを酸化させて重合する方法、あるいは、反応溶媒中に一種類あるいは複数の原料モノマーを溶解させ、加熱しながら重合する方法がある。

【0046】

酸化剤を用いる重合方法では、得られる高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）には、酸化剤に由来するアニオン種がドーピングされる。従って、用いる酸化剤を適宜選択することにより、目的のアニオン種を反応系に供給し、所望のアニオン種をドーパントとして含む、ドーピングされた導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を得ることもできる。

40

【0047】

加熱重合により得られた導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）には、通常、ドーパントは含まれない。従って、一旦、加熱重合により作製される導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）（または構成単位複数個からなる有機分子）を、目的のアニオン種を含む溶液中で処理して、ドーピングされた導電性高分子へと変換する。この溶液中での処理法を用いると、導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）の種類に依らず、目的のドーパントをドーピングすることができる。

【0048】

なお、上記の電解重合、酸化剤での重合などにより作製され、予めドーパントを含んだ導電性高分子についても、アルカリ溶液中で処理して、ドーパントの脱ドーピングを行い、その

50

後、再度、所望のアニオン種を含む溶液中で処理して、再ドーピングを行うことも可能である。この手段を用いると、導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）の種類に依らず、ドーパントの置換を行うことができる。また、ドーピング量を変更する目的で、所望のアニオン種を含む溶液中で処理して、追加ドーピングを行う、あるいは、前記の脱ドーピングを行い、再ドーピングを行うことも可能である。

**【0049】**

本発明のポリマー電池においては、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に対するドーピング量として、前記の溶液中での処理法をもちいてドーピングを行う際、用いる溶液中に目的のアニオン種を含有する電解質を  $10^{-2} \sim 10$  M の範囲、より好ましくは、 $10^{-1} \sim 5$  M の範囲、で溶解した溶液を用いて達成されるドーピング量を選択すると好ましい。また、負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に対するドーピング量としても、溶液中での処理法をもちいてドーピングを行う際、用いる溶液中に目的のアニオン種を含有する電解質を  $10^{-2} \sim 10$  M の範囲、より好ましくは、 $10^{-1} \sim 5$  M の範囲、で溶解した溶液を用いて達成されるドーピング量を選択すると好ましい。また、溶液中での処理法において、目的のアニオン種を含有する電解質は、ポリマー電池に用いる電解液中に含有する支持電解質と同じものを用いることが好ましい。あるいは、溶液中での処理法において、目的のアニオン種を含有する電解質に、対応するプロトン酸を用いることが好ましい。

10

**【0050】**

正極材料2は、予め所望のドーパントを、所定濃度ドーピングした導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を正極活性物質として用い、正極集電体1と密着させて形成する。その際、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に加えて、導伝補助剤を均一に混入することもできる。正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）相互、導伝補助剤と導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）、また、正極集電体1との接合を図るバインダーを用いて、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を含む膜を正極集電体1上に形成して、正極材料2とすることができる。

20

**【0051】**

この導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を含む被膜形成方法は、用いる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に応じて、また、形成すべき膜厚、正極材料2の面形状により、適宜公知の手段を適用して行うことができる。例えば、適当な成膜溶剤を用い、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）、バインダー、ならびに、必要に応じて導伝補助剤などの添加物を加え、ホモジナイザーなどを用いて均一に混合する。得られる混合液を、例えば、ドクターブレードで正極集電体1上に塗布し、混合液に含まれる成膜溶剤を除去・乾燥して、導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）被膜とすることができる。

30

**【0052】**

例えば、導伝補助剤としては、気相成長カーボンなどが利用でき、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）自体の導電性にもよるが、正極材料2の全体に対して、5 wt% ~ 50 wt% の範囲、より好ましくは、10 wt% ~ 30 wt% の範囲で添加することができる。また、バインダーは、正極活性物質の導電性高分子、正極集電体1に用いる材料にもよるが、例えば、ポリフッ化ビニリデンなど、低温で利用できる熱可塑性樹脂を用いることができ、正極材料2の全体に、0 wt% ~ 50 wt% の範囲、より好ましくは、0 wt% ~ 15 wt% の範囲で含有する量を選択するとよい。加えて、バインダーには、前記の熱可塑性樹脂以外に、溶媒に可溶性の樹脂で、乾燥した際、正極活性物質の導電性高分子を均一に保持できるものであれば、同様に利用できる。

40

**【0053】**

同様の手法で、負極材料4に関しても、予め所望のドーパントを、所定濃度ドーピングした導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を負極活性物質として用い、負極集電体6と密着させて形成することができる。なお、用いられるバインダーは、前記正極

50

材料2の作製に利用される材料、含有量範囲と同様よることができる。

【0054】

電解液は、その溶媒には、目的とする支持電解質を所定濃度で溶解できる限り、水、あるいは水以外の無機溶媒や有機溶媒、それらの混合物を用いることができる。なお、これらの溶媒自体は、正極材料2や負極材料4などに損傷、例えば、溶解を引き起こすものでないことは勿論のことである。また、溶媒自体は、電気的絶縁性であり、電解液は、溶解している支持電解質に由来するイオン導電性を示すものを選択する。従って、導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を溶解することのない水は好適である。また、電解液に代えて、固体電解質の使用も可能である。電解液は、アニオン種を含有するが、この電解液に含有されるアニオン種の大部分は、単一の酸に由来するアニオン種とする。また、上述するドーパントアニオン種と、前記単一の酸に由来するアニオン種とも同一のアニオン種を選択する。勿論、単一の酸に由来するアニオン種のみを含有する電解液とすることが最も好ましいものの、少なくとも、前記の単一の酸に由来するアニオン種の含有比率が、全アニオン種の80%を超えることが好ましく、この範囲ならば、他のアニオン種が含まれていても、本発明の効果を顕著に阻害するには至らない。

10

【0055】

電解液に含有する支持電解質は、上記の正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）にドーパされているドーパントと、同一のアニオン種を供給するものである。支持電解質は、そのアニオン種がドーパントとなる限り、無機電解質であっても、有機の電解質であってよい。なお、無機電解質、例えば、無機酸などは、その無機酸アニオン種は、その分子サイズは、通常の有機酸アニオン種と比較して、一般に小さく、本発明の目的にはより好ましい。また、イオン導電性を発揮する際、プロトン酸を用いると、より溶媒中における移動度の高いプロトンが利用でき、支持電解質にプロトン酸を用いることがより好ましい。従って、電解質に含有される単一の酸に由来するアニオン種は、容易に酸解離がおこるプロトン酸、より具体的には、少なくとも、水中における第一解離段の $pK_a$ は $pK_a < 2$ であるプロトン酸に由来するアニオン種であることが好ましく、なかでも、無機のプロトン酸を用いると一層好ましい。有機のプロトン酸としては、例えば、充・放電に際し、それ自体安定性に優れる有機酸が好ましく、トリフルオロ酢酸などの、フッ素置換された有機酸などを利用すると好適である。無機のプロトン酸としては、塩酸などのハロゲン化水素酸などの水素酸、硫酸、過塩素酸、リン酸、硝酸などの酸素酸が挙げられるが、それ自体、電気化学的に酸化・還元を受けないものが好ましい。また、無機のプロトン酸においても、電解液中において、速やかに酸解離することが好ましく、従って、無機のプロトン酸であって、強酸であるものがより好ましい。例えば、強酸であって、安定性も高い、硫酸、硝酸、塩酸などは、より好適な無機のプロトン酸として利用できる。また、強酸である上に、複数の酸解離状態を有する、二塩基酸以上の多塩基酸を用いると、例えば、一塩基酸を用いる際には、脱ドーパ過程（還元反応）では、導電性高分子のカチオン種に対し、対アニオンとして固定されていたドーパントイオンが遊離し、電極材料近傍の電解液中へと放出されるが、二塩基酸を用いる際には、電荷を二価から一価へとその酸解離状態を変化するのみで、遊離し、電極材料近傍の電解液中へと放出される必要はなく、本発明においてはより好ましいものである。

20

30

40

【0056】

なお、上記の二塩基酸以上の多塩基酸に由来するアニオン種は、プロトン付加の有無により相互に変換される、複数の荷電状態をとる単一のアニオン種群として存在する。すなわち、本発明でいう単一の酸に由来するアニオン種は、多塩基プロトン酸に由来するアニオン種である際、その酸解離状態を反映して複数種が共存し、また、互いに変換されるが、この類のプロトンの付加数のみの異なる一群のアニオン種をも意味する。厳密には、これら一群のアニオン種互いには、プロトンの付加数、それに由来する化学的性質にも明確な差を有し、異なる化学種ではあるものの、共通する分子骨格を持つので、同一の群に区分することはまことに妥当である。

50

## 【0057】

電解液に含有する支持電解質の濃度は、上記の正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）におけるドーパント濃度に応じて、適宜選択される。正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）は、ともに、電解液と接触されるので、充・放電を行わず、放置している状態において、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に予めドーピングしているドーパントが、電解液中に溶出するような支持電解質の濃度は、本発明の目的からはより好ましい範囲とはされない。逆に、充・放電を行わず、放置している状態において、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）に予めドーピングしているドーパントに加えて、電解液から供給されるドーパントが更に侵入するような支持電解質の濃度も、本発明の目的からはより好ましい範囲とはされない。仮に、このような溶出・侵入が起こっても、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）は、予めドーパントがドーピングしている状態に留まるので、本発明の効果は十分に発揮される。

10

## 【0058】

すなわち、上記の状態では、用いている電解液に含有する支持電解質の濃度に応じて、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）において、それぞれドーピングされているドーパント濃度が、系全体として平衡をとるように調整を受け、結果として、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）は、適正に予めドーピングされている状態となるため、本発明の効果は十分に発揮される。しかしながら、この現象自体は、当初設計する特性を再現性よく達成する上では、好ましいものではない。

20

## 【0059】

本発明のポリマー電池においては、上述するような、ドーパント濃度の調製に相当する現象が顕著とならないように、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）にそれぞれドーピングされているドーパント濃度、電解液に含有する支持電解質の濃度を選択することがより好ましい。従って、電解液に含有する支持電解質の濃度は、正極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）ならびに負極活性物質の導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）にそれぞれドーピングされているドーパント濃度と対応させて選択するものであるが、通常、前記ドーパントに対応する、電解液に含有されるアニオン種の濃度を、 $10^{-2} \sim 10 \text{ M}$ の範囲、より好ましくは、 $10^{-1} \sim 5 \text{ M}$ の範囲に選択することが好ましい。

30

## 【0060】

## 【実施例】

以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。ここに示す実施例は、本発明における最良の実施の形態の一例ではあるものの、本発明は、これら実施例によりなんら限定を受けるものではない。

40

## 【0061】

## (実施例1)

図1は、本発明を適用するポリマー電池の構造の一例を示す断面図である。充放電の際、端子として使用する正極集電体1と負極集電体6、前記正極集電体1上に成膜された正極材料2と前記負極集電体6上に成膜された負極材料4、ならに、この正極材料2と負極集電体5との間に、両者の直接の接触を防止するセパレータ3を挟みこむように配置され

50

ている。前記セパレータ 3 は、電解液を染み込ませてあり、この電解液と正極材料 2 および負極材料 4 により二次電池が構成されている。電池の側面には、ガスケット 5 を配置し、正極集電体 1 と負極集電体 5 と接着させ、電池全体を密封している。

【0062】

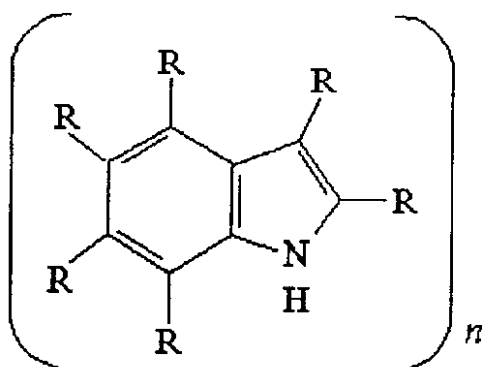
本実施例 1 においては、正極集電体 1 と負極集電体 6 には、導電性ゴムを用い、ガスケット 5 には絶縁性ゴムを用いている。なお、本例では、電解液として、硫酸水溶液を使用しており、セパレータ 3 には、この硫酸に対する耐薬品性に優れたポリフッ素化エチレン樹脂、具体的には、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン；テフロン樹脂）製の多孔性シート膜を利用している。

【0063】

前記正極材料 2 に含まれる正極活物質として、ポリ-5-シアノインドールを用いた。このポリ-5-シアノインドール、ならびに、その置換誘導体の構造は、下記の一般式（I）：

【0064】

【化 3】



に示され、置換インドール環を構成単位とするポリマーである。入手したポリ-5-シアノインドールは、酸化剤によって重合を行ったもので、元来のドーパントは  $\text{Cl}^-$  であったため、一旦、 $\text{Cl}^-$  を、脱ドーブした後、改めて、2 M 硫酸水溶液で処理し、硫酸イオンをドーパントとして導入した。本実施例 1 では、このドーパントとして硫酸イオンをドーブしたポリ-5-シアノインドールを用いた。

【0065】

前記負極材料 4 に含まれる負極活物質として、ポリフェニルキノキサリンを用いた。このポリフェニルキノキサリンの構造は、下記の一般式（II）：

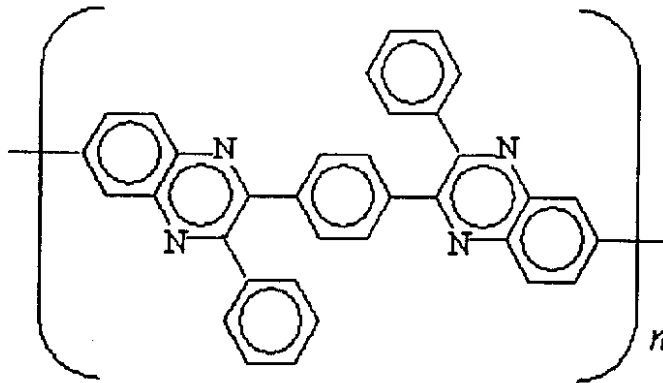
【0066】

【化 4】

10

20

30



10

に示す構成単位からなるポリマーである。ポリフェニルキノキサリンは、その重合直後、そのキノキサリン環にはドーパがなされていない。そのため、改めて、2 M 硫酸水溶液で処理し、硫酸イオンをドーパントとして導入した。本実施例 1 では、このドーパントとして硫酸イオンをドーパしたポリフェニルキノキサリンを用いた。

【0067】

正極材料 2 には、活物質の硫酸イオンをドーパしたポリ-5-シアノインドールの他に、導伝補助剤として気相成長カーボンを 20 wt %、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを 10 wt % を添加した。成膜溶剤に、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) を用い、ホモジナイザーで混合し、ドクターブレードで正極集電体 1 とする導電性ゴム上に成膜した。成膜後、100 で 1 時間、熱風乾燥を行い、膜厚 200 μm の正電極とした。

20

【0068】

負極材料 4 には、活物質の硫酸イオンをドーパしたポリフェニルキノキサリンの他に、導伝補助剤として気相成長カーボンを 20 wt %、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを 10 wt % を添加した。成膜溶剤に、DMF を用い、ホモジナイザーで混合し、ドクターブレードで負極集電体 6 とする導電性ゴム上に成膜した。成膜後、100 で 1 時間、熱風乾燥を行い、膜厚 200 μm の負電極とした。

30

【0069】

正極集電体 1 上に成膜された正極材料と、負極集電体 6 上に成膜された負極材料とを、電解液の硫酸水溶液 (2 M) を染み込ませたセパレータ 3 を間に挟み、積層した。この側面にガスケット 5 とする絶縁性ゴムを配置し、上下の導電性ゴムの正極集電体 1 及び負極集電体 6 と接着して、ポリマー電池内の密封を終えた。

【0070】

作製したポリマー電池について、充放電のサイクルを、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  で 1.2 V まで充電し、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  で 0.8 V まで放電を行う条件にして、そのサイクル特性を評価した。その結果、図 2 に示すように、10000 サイクル経過後における容量減少は、当初容量の約 14 % であり、非常に優れたサイクル特性を示した。

40

【0071】

また、作製したポリマー電池について、充電条件は、1.2 V になるまで  $10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流充電に固定し、一方、放電時は、定電流放電により、放電電流を 10、100、200  $\text{mA/cm}^2$  に設定した三条件で、0.8 V まで放電させた。図 4 に、この放電時の電圧減少と、積算放電量 (容量) を示す。放電電流を  $10 \text{ mA/cm}^2$  とした際の容量を 100 % とし、放電電流を  $100 \text{ mA/cm}^2$  とした際の容量減少は 26 % でしかなく、また、放電電流を  $200 \text{ mA/cm}^2$  とした際の容量減少は 31 % でしかなく、非常に高いハイレート特性を示した。この放電時における、1.2 V から 0.8 V に至る間の平均電圧は、放電電流を  $10 \text{ mA/cm}^2$  とした際には 1011 mV、 $100 \text{ mA/cm}^2$  とした際には 996 mV、 $200 \text{ mA/cm}^2$  とした際には 966 mV であった。放電

50

電流を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした時と、 $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした時とを比較しても、平均電圧の差異は、 $50 \text{ mV}$  以内に収まっている。

【0072】

本実施例において実証される通り、正極活物質に用いる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）と負極活物質に用いる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）とを、互いに異なる導電性高分子を用いる際、両導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）はともに同じドーパントでドーブし、また、そのドーパントと電解液に含有させるイオン種とを一致させる構成としたポリマー電池は、優れたサイクル特性が有し、さらには、極めて高いハイレート特性を示すものとなる。

【0073】

（実施例2）

本実施例においても、前記実施例1と同じく、作製したポリマー電池の構成は、図1に示す構造とした。

【0074】

本実施例では、正極材料2に含まれる正極活物質として、塩化物イオンをドーブした一般式(I)のポリ-5-シアノインドールを用いた。実施例1に述べたとおり、ポリ-5-シアノインドールは、酸化剤によって重合を行ったもので、その反応の際、残留する  $\text{Cl}^-$  がドーパントとして含まれる。本実施例では、そのまま、塩化物イオンでドーブされたポリ-5-シアノインドールとして、利用した。

【0075】

一方、負極材料4に含まれる負極活物質として、塩化物イオンをドーブした一般式(II)のポリフェニルキノキサリンを用いた。重合直後のポリフェニルキノキサリンは、そのキノキサリン環にドーパントは含まれていないため、4M塩酸で処理し、 $\text{Cl}^-$  イオンをドーパントとして導入した。

【0076】

また、電解液には、塩酸(4M)を用いた。

【0077】

実施例1に記載する手順に倣って、正電極材料、負電極材料を成膜し、ポリマー電池を作製した。

【0078】

本実施例2で作製したポリマー電池についても、充放電のサイクルを、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $1.2 \text{ V}$  まで充電し、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $0.8 \text{ V}$  まで放電を行う条件にして、そのサイクル特性を評価した。その結果、図2に示すように、10000サイクル経過後における容量減少は、当初容量の約24%にすぎず、非常に優れたサイクル特性を示した。

【0079】

（実施例3）

本実施例においても、上記実施例1と同じく、作製したポリマー電池の構成は、図1に示す構造とした。

【0080】

本実施例では、正極材料2に含まれる正極活物質として、過塩素酸イオン( $\text{ClO}_4^-$ )をドーブした一般式(I)のポリ-5-シアノインドールを用いた。ポリ-5-シアノインドールは、酸化剤によって重合を行ったもので、元来のドーパントは  $\text{Cl}^-$  であったため、一旦、 $\text{Cl}^-$  を、脱ドーブした後、改めて、2M過塩素酸水溶液で処理し、 $\text{ClO}_4^-$  イオンをドーパントとして導入した。

【0081】

一方、負極材料4に含まれる負極活物質として、過塩素酸イオンをドーブした一般式(II)のポリフェニルキノキサリンを用いた。重合直後のポリフェニルキノキサリンは、そのキノキサリン環にドーパントは含まれていないため、2M過塩素酸で処理し、 $\text{ClO}_4^-$  イオンをドーパントとして導入した。

10

20

30

40

50



## 【0082】

なお、電解液には、過塩素酸水溶液（2 M）を用いた。

## 【0083】

実施例1に記載する手順に倣って、正電極材料、負電極材料を成膜し、ポリマー電池を作製した。

## 【0084】

本実施例3で作製したポリマー電池についても、充放電のサイクルを、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $1.2 \text{ V}$  まで充電し、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $0.8 \text{ V}$  まで放電を行う条件にして、そのサイクル特性を評価した。その結果、図2に示すように、10000サイクル経過後における容量減少は、当初容量の約20%にすぎず、非常に優れたサイクル特性を示した。

10

## 【0085】

（比較例1）

本比較例においても、上記実施例1と同じく、作製したポリマー電池の構成は、図1に示す構造とした。

## 【0086】

上述の実施例1のポリマー電池と対比すべく、正極材料2に含まれる正極活物質に、塩化物イオンをドーブした一般式(I)のポリ-5-シアノインドールを用い、一方、負極材料4に含まれる負極活物質には、なにもドーブしていない一般式(II)のポリフェニルキノキサリンを用いてポリマー電池を作製した。

20

## 【0087】

すなわち、正極材料2に含まれる正極活物質として、本比較例では、上記実施例1と異なり、塩化物イオンをドーブした一般式(I)のポリ-5-シアノインドールを用いた。また、負極材料4に含まれる負極活物質として、なにもドーブしていない一般式(II)のポリフェニルキノキサリンを用いた。重合直後のポリフェニルキノキサリンは、そのキノキサリン環にドーパントは含まれていないため、そのまま、負極活物質として利用した。なお、電解液には、塩酸のように塩化物イオンを含む電解質でなく、硫酸を用いた。

## 【0088】

実施例1に記載する手順に倣って、正電極材料、負電極材料を成膜し、ポリマー電池を作製した。

30

## 【0089】

本比較例1で作製したポリマー電池についても、充放電のサイクルを、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $1.2 \text{ V}$  まで充電し、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で  $0.8 \text{ V}$  まで放電を行う条件にして、そのサイクル特性を評価した。その結果、図3に示すように、10000サイクル経過後における容量減少は、当初容量の約35%に留まっており、十分に優れたサイクル特性と判定される。しかしながら、経時的変化を詳細にみると、初期（1~2000サイクル）においても、約18%の容量減少が既に生じており、その点では、実用の形態によっては、必ずしも十分に優れたサイクル特性と判定できないものである。

## 【0090】

また、作製したポリマー電池について、充電条件は、 $1.2 \text{ V}$  になるまで  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の定電流充電に固定し、一方、放電時は、定電流放電により、放電電流を  $10$ 、 $100$ 、 $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$  に設定した三条件で、 $0.8 \text{ V}$  まで放電させた。図5に、この放電時の電圧減少と、積算放電量（容量）を示す。放電電流を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした際の容量を100%とし、放電電流を  $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした際の容量減少は40%にもなり、また、放電電流を  $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした際の容量減少は53%に達している。この比較例1の電池は、特に、高い電流領域において、ハイレート特性に課題を残すことが示された。この放電時における、 $1.2 \text{ V}$  から  $0.8 \text{ V}$  に至る間の平均電圧は、放電電流を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした際には  $1021 \text{ mV}$ 、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした際には  $965 \text{ mV}$ 、 $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした際には  $909 \text{ mV}$  であった。放電電流を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした時と、 $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$  とした時とを比較すると、平均電圧の差異は、 $100 \text{ m}$

40

50

Vを超えている。

【0091】

(比較例2)

本比較例においても、上記実施例2と同じく、作製したポリマー電池の構成は、図1に示す構造とした。

【0092】

上述の実施例2のポリマー電池と対比すべく、本比較例でも、正極材料2に含まれる正極活物質として、塩化物イオンをドーブした一般式(I)のポリ-5-シアノインドールを用いた。実施例1に述べたとおり、ポリ-5-シアノインドールは、酸化剤によって重合を行ったもので、その反応の際、残留する $Cl^-$ がドーパントとして含まれる。上記実施例2と同じく、本比較例でも、そのまま、塩化物イオンでドーブされたポリ-5-シアノインドールとして、利用した。

10

【0093】

一方、負極材料4に含まれる負極活物質として、なにもドーブしていない一般式(II)のポリフェニルキノキサリンを用いた。重合直後のポリフェニルキノキサリンは、そのキノキサリン環にドーパントは含まれていないため、そのまま、負極活物質として利用した。なお、電解液には、塩化物イオンを含む電解質である、塩酸を用いた。

【0094】

実施例1に記載する手順に倣って、正電極材料、負電極材料を成膜し、ポリマー電池を作製した。

20

【0095】

本比較例2で作製したポリマー電池についても、充放電のサイクルを、電流密度 $10\text{ mA/cm}^2$ で1.2Vまで充電し、電流密度 $10\text{ mA/cm}^2$ で0.8Vまで放電を行う条件にして、そのサイクル特性を評価した。その結果、図3に示すように、10000サイクル経過後における容量減少は、当初容量の約50%には収まっており、優れたサイクル特性とは判定される。しかしながら、経時的変化を詳細にみると、初期(1~2000サイクル)においても、約30%の容量減少が既に生じており、その点では、実用の形態によっては、必ずしも優れたサイクル特性と判定できないものである。

【0096】

(比較例3)

本比較例においても、上記実施例3と同じく、作製したポリマー電池の構成は、図1に示す構造とした。

30

【0097】

上述の実施例2のポリマー電池と対比すべく、本比較例では、正極材料2に含まれる正極活物質として、塩化物イオンをドーブした一般式(I)のポリ-5-シアノインドールを用いた。実施例1に述べたとおり、ポリ-5-シアノインドールは、酸化剤によって重合を行ったもので、その反応の際、残留する $Cl^-$ がドーパントとして含まれる。本比較例3では、そのまま、塩化物イオンでドーブされたポリ-5-シアノインドールとして利用した。

【0098】

一方、負極材料4に含まれる負極活物質として、なにもドーブしていない一般式(II)のポリフェニルキノキサリンを用いた。重合直後のポリフェニルキノキサリンは、そのキノキサリン環にドーパントは含まれていないため、そのまま、負極活物質として利用した。なお、電解液には、塩酸のように塩化物イオンを含む電解質でなく、過塩素酸を用いた。

40

【0099】

実施例1に記載する手順に倣って、正電極材料、負電極材料を成膜し、ポリマー電池を作製した。

【0100】

本比較例3で作製したポリマー電池についても、充放電のサイクルを、電流密度 $10\text{ mA/cm}^2$

50

$\text{cm}^2$  で 1.2 V まで充電し、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  で 0.8 V まで放電を行う条件にして、そのサイクル特性を評価した。その結果、図 3 に示すように、10000 サイクル経過後における容量減少は、当初容量の約 39% に留まっており、概ね十分優れたサイクル特性と判定される範囲にはある。しかしながら、経時的変化を詳細にみると、初期 (1~2000 サイクル) においても、約 21% の容量減少が既に生じており、その点では、実用の形態によっては、必ずしも十分優れたサイクル特性とは判定できないものである。

#### 【0101】

以上に述べた、図 2 に示す実施例 1~3 のポリマー電池、ならびに図 3 に示す比較例 1~3 のポリマー電池のサイクル特性を評価した結果を表 1 にまとめて示す。また、各ポリマー電池を作製する際に用いた正極活物質、負極活物質のドーピング有無とドーパントの種類、電解液中に含まれるアニオン種も併せて、表 1 に示す。

#### 【0102】

表 1 に示す結果を比較すると、例えば、実施例 2 のポリマー電池と比較例 2 のポリマー電池との対比に示される通り、予め、正極活物質と負極活物質の双方にドーピングを施し、また、正極活物質と負極活物質において用いるドーパントの種類を電解質に含まれるアニオン種とも一致させると、サイクル特性が格段に向上することが判る。

#### 【0103】

この種のポリマー電池においては、充・放電を繰り返す間に、当初正極活物質、あるいは負極活物質に予めドーピングされていたドーパント種と、電解質に含まれるアニオン種との交換が進む。このドーパント種の交換は、使用開始の初期に主に進行し、ほぼ定常的状态が達成される。本発明のポリマー電池においては、正極活物質と負極活物質において用いるドーパントの種類を電解質に含まれるアニオン種とも一致させている結果、前記のドーパント種交換に付随する容量の急速な変化が回避されている。この効果は、用いるドーパント種により若干の差異は見られるものの、サイクル特性における格段の向上をもたらしている。

#### 【0104】

なお、比較例 1、3 のポリマー電池は、比較例 2 のポリマー電池と比較した際、前記のドーパント種交換の結果、より長期の安定性に富むドーパント種への置換がなされ、見掛け上、より優れたサイクル特性となっている。この用いるドーパント種に依存するサイクル特性の差異を考慮しても、正極活物質と負極活物質において用いるドーパントの種類を電解質に含まれるアニオン種とも一致させる構成を選択すると、実施例 2 のポリマー電池と比較例 1~3 のポリマー電池との対比に示されるように、極めて優れたサイクル特性が得られることが判る。

#### 【0105】

#### 【表 1】

	正極 ドーパント	負極 ドーパント	電解液 アニオン	10000 サイクル後 放電容量
実施例 1	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	86%
実施例 2	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-$	76%
実施例 3	$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_4^-$	80%
比較例 1	$\text{Cl}^-$	なし	$\text{SO}_4^{2-}$	65%
比較例 2	$\text{Cl}^-$	なし	$\text{Cl}^-$	50%
比較例 3	$\text{Cl}^-$	なし	$\text{ClO}_4^-$	61%

上に説明したように、比較例 1 のポリマー電池においては、充・放電を繰り返す間にドーパント種交換が進行し、正極活物質、負極活物質ともに、電解質に含まれるアニオン種が

主なドーパントとして含まれる状態となる。この状態に至った比較例 1 のポリマー電池と、当初から正極活物質と負極活物質において用いるドーパントの種類が電解質に含まれるアニオン種と一致している実施例 1 のポリマー電池とを比較すると、その充・放電特性に差異が見出される。表 2 に、図 4 に示す実施例 1 のポリマー電池のハイレート特性と、図 5 に示す比較例 1 のポリマー電池のハイレート特性とから、それぞれ算出された放電容量と平均電圧を対比して示す。放電電流が低い水準においては、両者の充・放電特性の間に顕著な差異は見出されない。しかしながら、放電電流が大きくなるにつれ、その放電容量に明確な差異が見られる。すなわち、実施例 1 のポリマー電池は、比較例 1 のポリマー電池より、高い放電電流における放電容量の低減が大幅に抑制され、一層優れたハイレート特性を示すことが判る。付随して、高い放電電流条件においても、実施例 1 のポリマー電池は、比較例 1 のポリマー電池より、平均電圧の低下は大幅に抑制されている。

【 0 1 0 6 】

【表 2】

	放電レート	実施例 1	比較例 1
放電容量	1 0 mA/cm <sup>2</sup>	1 0 0 %	1 0 0 %
	1 0 0 mA/cm <sup>2</sup>	7 4 %	6 0 %
	2 0 0 mA/cm <sup>2</sup>	6 9 %	4 7 %
平均電圧	1 0 mA/cm <sup>2</sup>	1 0 1 1 mV	1 0 2 1 mV
	1 0 0 mA/cm <sup>2</sup>	9 9 6 mV	9 6 5 mV
	2 0 0 mA/cm <sup>2</sup>	9 6 6 mV	9 0 9 mV

放電容量は、放電電流 1 0 mA/cm<sup>2</sup>における容量を 1 0 0 %とする相対値。

【 0 1 0 7 】

【発明の効果】

本発明のポリマー電池は、正極活性物質となる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）と負極活性物質となる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）とは互いに異なる構成単位からなるポリマーを用い、また、電池の電解液に含有されるアニオン種と同一の化学種をドーパントとして、正極活性物質となる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）と負極活性物質となる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）とを予めドーピングした構成をとるので、正極活性物質と負極活性物質とに異なる導電性高分子（または構成単位複数個からなる有機分子）を用いることにより達成されるより高い電圧で動作する利点を維持するとともに、充・放電を繰り返す間にドーパント種交換は実質的に進行せず、優れたサイクル特性を示す。更に、放電時において、高い電流密度を選択する際にも、放電時の電圧は高く保持され、また、電流密度を高くした際にも、容量減少はより少なくなり、ハイレート特性も優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のポリマー電池に利用される電池構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図 2】本発明に従い、実施例 1 ~ 3 で作製したポリマー電池におけるサイクル特性を示す図である。

【図 3】従来の構成を用い、比較例 1 ~ 3 で作製したポリマー電池におけるサイクル特性を示す図である。

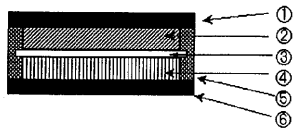
【図 4】本発明に従い、実施例 1 で作製したポリマー電池における放電特性のハイレート特性を示す図である。

【図 5】従来の構成を用い、比較例 1 で作製したポリマー電池における放電特性のハイレート特性を示す図である。

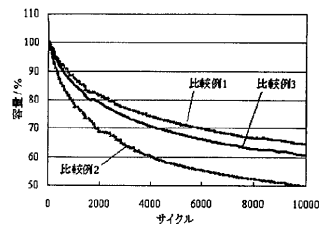
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 正極材料（正電極）
- 3 セパレータ
- 4 負極材料（負電極）
- 5 ガスケット
- 6 負極集電体

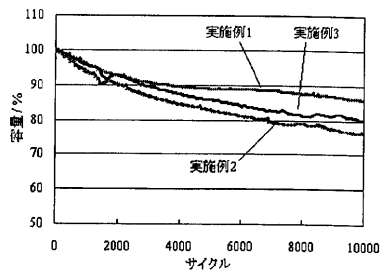
【図1】



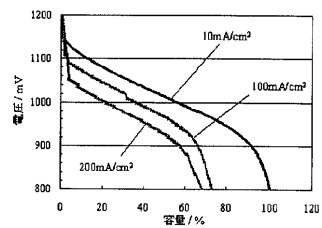
【図3】



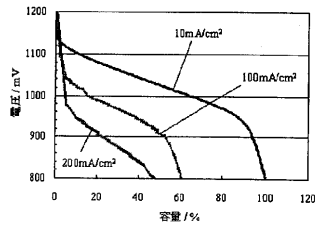
【図2】



【図4】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 紙透 浩幸  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 原田 学  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 中川 裕二  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 天野 斉

- (56)参考文献 特開昭61-124070(JP,A)  
特表平09-508487(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
H01M 10/36-40  
H01M 6/00-22