

(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2016-201373

(P2016-201373A)

(43) 公開日 平成28年12月1日(2016.12.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/137 (2010.01)	HO 1 M 4/137	5 H O 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	5 H O 5 0
HO 1 M 4/60 (2006.01)	HO 1 M 4/60	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2016-166629 (P2016-166629)	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社
(22) 出願日	平成28年8月29日 (2016. 8. 29)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(62) 分割の表示	特願2012-143652 (P2012-143652) の分割	(74) 代理人	100079120 弁理士 牧野 逸郎
原出願日	平成24年6月27日 (2012. 6. 27)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-143690 (P2011-143690)	(72) 発明者	阿部 正男
(32) 優先日	平成23年6月29日 (2011. 6. 29)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大谷 彰
(31) 優先権主張番号	特願2012-84921 (P2012-84921)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内
(32) 優先日	平成24年4月3日 (2012. 4. 3)	(72) 発明者	川嶋 裕次郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東 電工株式会社内

最終頁に続く

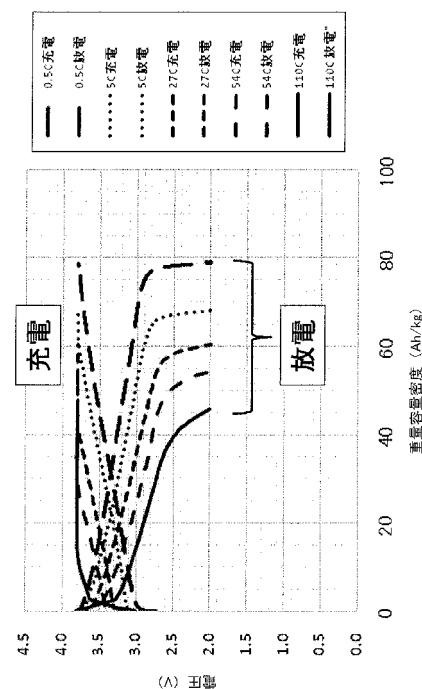
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池とそのための正極シート

(57) 【要約】

【課題】 重量エネルギー密度と重量出力密度共にすぐれ、更に、サイクル特性にもすぐれる非水電解液二次電池用正極シートを提供する。

【解決手段】 本発明によれば、(a) 導電性ポリマーと、(b) 特定のポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種とを含む正極活物質層を集電体上に有する複合体からなり、上記導電性ポリマーが脱ドーブ状態又は還元脱ドーブ状態のポリマーである非水電解液二次電池用正極シートが提供される。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 導電性ポリマーと、(b) ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも 1 種とを含む正極活物質層を集電体上に有する複合体からなる非水電解液二次電池用正極シートにおいて、

導電性ポリマーが脱ドーブ状態又は還元脱ドーブ状態のポリマーであり、

ポリカルボン酸がポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニル安息香酸、ポリアリル安息香酸、ポリメタリル安息香酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、及びこれらポリマーの繰り返し単位の少なくとも 2 種を含む共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の分子中にカルボキシル基を有するポリマーであることを特徴とする非水電解液二次電池用正極シート。

10

【請求項 2】

導電性ポリマーが還元脱ドーブ状態のポリマーである請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用正極シート。

【請求項 3】

導電性ポリマーを構成するポリマーがポリアニリン、ポリアニリン誘導体、ポリピロール、ポリピロール誘導体及びポリチオフェンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液二次電池用正極シート。

【請求項 4】

ポリカルボン酸金属塩がポリカルボン酸アルカリ金属塩及びポリカルボン酸アルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用正極シート。

20

【請求項 5】

非水電解液リチウム二次電池用である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極シート。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解液二次電池とそのための正極シートに関し、詳しくは、重量エネルギー密度と重量出力密度共にすぐれ、更に、サイクル特性にもすぐれる非水電解液二次電池、好ましくは、リチウム二次電池と、そのための正極シートに関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、携帯型 P C、携帯電話、携帯情報端末（P D A）等における電子技術の進歩、発展に伴い、これら電子機器の蓄電デバイスとして、繰り返し充放電することができる二次電池が広く用いられている。

【0003】

二次電池のなかでも、電極活物質として正極にマンガン酸リチウムやコバルト酸リチウムのようなリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極にリチウムイオンを挿入、脱離し得る炭素材料を用いることによって、その充放電時に電解液中のリチウムイオン濃度が実質

50

的に変化しない所謂ロッキングチェア型のリチウムイオン二次電池は、所謂リザーブ型の二次電池に比べて、電解液量を低減することができることから、小型化することができ、しかも、高エネルギー密度を有するので、上述した電子機器の蓄電デバイスとして広く用いられている。

【0004】

しかし、リチウムイオン二次電池は、電気化学反応によって電気エネルギーを得る蓄電デバイスであって、上記電気化学反応の速度が小さいために、出力密度が低いという重要な問題があり、更に、電池の内部抵抗が高いので、急速な充放電は困難である。また、上記正極活物質の比重が大きいので、単位重量当りの容量密度には尚、改善の余地があり、そのうえ、充放電に伴う電気化学反応によって電極や電解液が劣化するので、一般に寿命、即ち、サイクル特性もよくない。

10

【0005】

そこで、ドーパントを有するポリアニリンのような導電性ポリマーを正極活物質に用いる非水電解液二次電池も知られている（特許文献1参照）。しかし、一般に、導電性ポリマーを正極活物質として有する二次電池においては、充電時にはポリマーにアニオンがドーピングされ、放電時にはそのアニオンがポリマーから脱ドーピングされるアニオン移動型であるので、負極活物質にリチウムイオンを挿入、脱離し得る炭素材料を用いたときは、前述したようなロッキングチェア型の二次電池を構成することができず、多量の電解液を必要とするので、電池の小型化に寄与することができない。このような問題を解決するために、ドーパントとしてポリビニルスルホン酸のようなポリマーアニオンをドーパントとして有する導電性ポリマーにて正極を構成し、負極にリチウム金属を用いて、カチオン移動型とし、かくして、電解液中のイオン濃度が実質的に変化しないようにした二次電池も提案されているが（特許文献2参照）、電池性能は未だ、十分ではない。

20

【0006】

一方、最近になって、大気汚染や、更には、地球の温暖化の問題についても、真剣にこれを解決する方策が研究されており、その一つとして、ハイブリッド車や電気自動車に既に実用化の段階に入っており、これらのための蓄電デバイスとしても、リチウムイオン二次電池が一部で実用化されている。

【0007】

しかし、ハイブリッド車や電気自動車のための蓄電デバイスは、特に、回生ブレーキによる急速充電や加速時に高い出力密度が求められるところ、リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度は高いが、上述したように、出力密度は低いという問題がある。

30

【0008】

そこで、電気二重層キャパシタが注目されている。電気二重層キャパシタは、通常、粉末活性炭や繊維状活性炭等の比表面積の大きい導電性多孔性炭素材料を用いて形成された分極性電極を用い、電解液中の支持電解質イオンの物理吸着特性を利用して、電気を貯蔵するデバイスであるので、出力密度が高く、急速充電も可能であり、しかも、その寿命も著しく長い。しかし、一方において、電気二重層キャパシタは、リチウムイオン二次電池に比べて、そのエネルギー密度が非常に小さいことから、ハイブリッド車や電気自動車のための蓄電デバイスとしての実用化には問題がある。

40

【0009】

例えば、電気二重層キャパシタは、リチウムイオン二次電池に比較して、サイクル寿命が約10～100倍、出力密度が約5倍とすぐれている反面、重量エネルギー密度が約1/10～1/2、体積エネルギー密度が約1/50～1/20であるといわれている（特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平3-129679号

【特許文献2】特開平1-132052号公報

50

【特許文献3】特開2008-16446号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、従来の二次電池や電気二重層キャパシタのような蓄電デバイスにおける上述した問題を解決するためになされたものであって、電気二重層キャパシタのように重量出力密度とサイクル特性にすぐれると共に、従来の電気二重層キャパシタの重量エネルギー密度を遥かに超える高い重量エネルギー密度を有する新規な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。更に、本発明は、上述した非水電解液二次電池に用いる正極シートを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明によれば、電解質層と、これを挟んで対向して設けられた正極と負極を有する非水電解液二次電池において、正極が（a）導電性ポリマーと、（b）ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種を含み、負極が卑金属又は卑金属イオンを挿入、脱離し得る材料を含むことを特徴とする非水電解液二次電池が提供される。

【0013】

また、本発明によれば、（a）導電性ポリマーと、（b）ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種とを含む正極活物質層を集電体上に有する複合体からなることを特徴とする非水電解液二次電池用正極シートが提供される。

20

【0014】

本発明によれば、上記非水電解液二次電池は、好ましくは、リチウム二次電池であり、従って、上記非水電解液二次電池用正極シートは、好ましくは、リチウム二次電池用正極シートである。

【発明の効果】

【0015】

本発明による非水電解液二次電池は、重量出力密度とサイクル特性にすぐれるという電気二重層キャパシタのようなすぐれた特性を有するうえに、従来の電気二重層キャパシタの重量エネルギー密度を遥かに超える高い重量エネルギー密度を有する。即ち、本発明による非水電解液二次電池はキャパシタ的特性を有する二次電池である。

30

【0016】

また、本発明による正極シートを用いると共に、卑金属又は卑金属イオンを挿入、脱離し得る材料を負極として用いて得られる非水電解液二次電池は、上述したように、重量出力密度とサイクル特性にすぐれるという電気二重層キャパシタのようなすぐれた特性を有するうえに、従来の電気二重層キャパシタの重量エネルギー密度と比べても、遥かに高い重量エネルギー密度を有する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性ポリアニリン粉末のFT-IRスペクトルである。

40

【図2】上記導電性ポリアニリン粉末のESCAスペクトル（ワイドスキャン）である。

【図3】上記導電性ポリアニリン粉末の20000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性ポリアニリンを正極に含む本発明によるリチウム二次電池の一実施例を充放電したときのサイクル数と重量容量密度との関係を示すグラフである。

【図5】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例を充放電したときのサイクル数と重量エネルギー密度との関係を示すグラフである。

【図6】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例において、種々のレートで充放電したときの重量容量密度と電圧との関係を示すグラフ（充放電曲線）である。

【図7】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例の8.3Cという高レートでの充

50

放電サイクルとエネルギー密度維持率との関係を示すグラフである。

【図 8】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例と比較例としてのリチウム二次電池の充放電レートと重量エネルギー密度との関係を示すグラフである。

【図 9】テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性ポリアニリンを正極に含む本発明によるリチウム二次電池の別の実施例を充放電したときのサイクル数と重量エネルギー密度との関係を示すグラフである。

【図 10】テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性ポリアニリンを中和処理した後、還元処理して得られた還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末の FT-IR スペクトルである。

【図 11】上記還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を正極に含む本発明によるリチウム二次電池の一実施例を充放電したときのサイクル数と重量容量密度との関係を示すグラフである。

【図 12】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例を充放電したときのサイクル数と重量エネルギー密度との関係を示すグラフである。

【図 13】テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性ポリ（オートルイジン）粉末の FT-IR スペクトルである。

【図 14】上記テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性ポリ（オートルイジン）粉末を正極に含む本発明によるリチウム二次電池の一実施例を充放電したときのサイクル数と重量容量密度との関係を示すグラフである。

【図 15】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例を充放電したときのサイクル数と重量エネルギー密度との関係を示すグラフである。

【図 16】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例を定電流放電したときの充放電サイクル数と重量容量密度との関係を示すグラフである。

【図 17】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例を定電流放電したときの充放電サイクル数と重量エネルギー密度との関係を示すグラフである。

【図 18】アントラキノーン-2-スルホン酸アニオンをドーパントとする導電性ポリピロール粉末の FT-IR スペクトルである。

【図 19】アントラキノーン-2-スルホン酸アニオンをドーパントとする導電性ポリピロールを正極に含む本発明によるリチウム二次電池の一実施例の初期活性化の過程を示すグラフである。

【図 20】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例のレート特性を示すグラフである。

【図 21】本発明による上記リチウム二次電池の一実施例の充放電サイクル数と重量容量密度の関係を示すグラフである。

【図 22】還元脱ドーブ状態ポリアニリンのルテニウム酸染色後の TEM 画像である。

【図 23】導電性ポリアニリンを含む正極シートの面方向の断面の TEM 画像である。

【図 24】還元脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）粉末の KBr ディスク法による FT-IR スペクトルである。

【図 25】上記還元脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）粉末を正極に含む本発明によるリチウム二次電池の一実施例を充放電したときのサイクル数と重量容量密度との関係を示すグラフである。

【図 26】スチレン-ブタジエン共重合体ゴム/ポリ（N-ビニルピロリドン）混合物からなるバインダと還元脱ドーブ状態のポリアニリンを含む正極シートを備えた比較例としてのリチウム二次電池のレート試験の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明による非水電解液二次電池は、電解質層と、これを挟んで対向して設けられた正極と負極を有する非水電解液二次電池において、正極が（a）導電性ポリマーと、（b）ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも 1 種を含み、負極が卑金属又は卑金属イオンを挿入、脱離し得る材料を含む。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明による非水電解液二次電池用正極シートは、(a)導電性ポリマーと、(b)ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種とを含む正極活物質層を集電体上に有する複合体からなる。

【0020】

本発明において、導電性ポリマーとは、ポリマー主鎖の酸化反応又は還元反応によって生成し、又は消失する電荷の変化を補償するために、イオン種がポリマーに挿入し、又はポリマーから脱離することによって、ポリマー自身の導電性が変化する一群のポリマーをいい、このようなポリマーにおいて、イオン種がポリマーに挿入されて、導電性が高い状態をドーブ状態といい、イオン種がポリマーから脱離して、導電性が低い状態を脱ドーブ状態という。導電性を有するポリマーが酸化反応又は還元反応によって導電性を失い、絶縁性（即ち、脱ドーブ状態）となっても、そのようなポリマーは、酸化還元反応によって再度、可逆的に導電性を有することができるので、このように、脱ドーブ状態にある絶縁性のポリマーも、本発明においては、導電性ポリマーの範疇に入れることとする。

10

【0021】

従って、本発明において好ましい導電性ポリマーの1つは、無機酸アニオン、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、ポリマースルホン酸アニオン及びポリビニル硫酸アニオンから選ばれる少なくとも1種のプロトン酸アニオンをドーパントとして有するポリマーである。また、本発明において、好ましい別の導電性ポリマーは、上記導電性ポリマーを脱ドーブした脱ドーブ状態のポリマーである。

20

【0022】

本発明において、上記ポリカルボン酸とは、分子中にカルボキシル基を有するポリマーをいう。本発明において、上記ポリカルボン酸は、好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニル安息香酸、ポリアリル安息香酸、ポリメタリル安息香酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリグルタミン酸及びポリアスパラギン酸、アルギン酸、カルボキシメチルセルロース、及びこれらポリマーの繰り返し単位の少なくとも2種を含む共重合体から選ばれる少なくとも1種である。本発明において、上記共重合体は、グラフト共重合体を含むものとする。

【0023】

本発明において、上記ポリカルボン酸の金属塩は、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種であり、アルカリ金属塩は、好ましくは、リチウム塩やナトリウム塩であり、上記アルカリ土類金属塩は、好ましくは、マグネシウム塩やカルシウム塩である。

30

【0024】

本発明において、上記導電性ポリマーを構成するポリマーとしては、例えば、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリアズレン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリアセン等や、これらの種々の誘導体が用いられる。これらのなかでも、本発明において、好ましいポリマーの一つは、得られる導電性ポリマーが単位重量当りの容量が大きいことから、ポリアニリン及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種である。

40

【0025】

本発明において、上記ポリアニリンとは、アニリンを電解重合させ、又は化学酸化重合させて得られるポリマーをいい、ポリアニリンの誘導体とは、アニリンの誘導体を電解重合させ、又は化学酸化重合させて得られるポリマーをいう。ここに、アニリンの誘導体としては、アニリンの4位以外の位置にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基等の置換基を少なくとも1つ有するものを例示することができる。好ましい具体例として、例えば、o-メチルアニリン、o-エチルアニリン、o-フエニルアニリン、o-メトキシアニリン、o-エトキシアニリン等のo-置換アニリン、m-メチルアニリン、

50

m-エチルアニリン、m-メトキシアニリン、m-エトキシアニリン、m-フェニルアニリン等のm-置換アニリンを挙げることができる。

【0026】

但し、本発明によれば、4位に置換基を有するものでも、p-フェニルアミノアニリンは、酸化重合によってポリアニリンを与えるので、例外的に、アニリン誘導体として好適に用いることができる。

【0027】

本発明において、上記導電性ポリマーを構成するポリマーのうち、好ましい別のポリマーは、ポリマーの繰り返し単位式量の値が65.08と小さいため、単位重量当たりの容量密度が高くなる可能性があることから、ポリピロール及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種である。

【0028】

本発明において、上記ポリピロールとは、ピロールを化学酸化重合や電解酸化重合させて得られるポリマーをいい、ポリピロールの誘導体とは、ピロールの誘導体を化学酸化重合や電解酸化重合させて得られるポリマーをいう。ここに、ピロールの誘導体としては、ピロールの2位及び5位以外の位置にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基等の置換基を少なくとも1つ有するものを例示することができる。好ましい具体例として、例えば、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-エテニルピロール、3-メトキシピロール、3-エトキシピロール、3-フェニルピロール、3-フェノキシピロール、3-p-トルイルピロール、3-ベンジルピロール、3-メトキシメチルピロール、3-p-フルオロフェニルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジエチルピロール、3,4-ジエテニルピロール、3,4-ジメトキシピロール、3,4-ジエトキシピロール、3,4-ジフェニルピロール、3,4-ジフェノキシピロール、3,4-ジ(p-トルイル)ピロール、3,4-ジベンジルピロール、3,4-ジメトキシメチルピロール、3,4-ジ(p-フルオロフェニル)ピロール等を挙げることができる。

【0029】

以下、本発明において、特に断らない限り「アニリン又はその誘導体」を単に「アニリン」といい、また、「ポリアニリン及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種」を単に「ポリアニリン」という。また、本発明において、特に断らない限り「ピロール又はその誘導体」を単に「ピロール」といい、また、「ポリピロール及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種」を単に「ポリピロール」という。従って、導電性ポリマーを構成するポリマーがアニリン誘導体又はピロール誘導体から得られる場合であっても、それぞれ「導電性ポリアニリン」又は「導電性ポリピロール」ということがある。

【0030】

本発明において、導電性ポリアニリンは、既によく知られているように、適宜の溶媒中、アニリンをプロトン酸の存在下に電解重合し、又は酸化剤を用いて化学酸化重合させることによって得ることができるが、好ましくは、適宜の溶媒中、プロトン酸の存在下にアニリンを酸化剤にて酸化重合させることによって得ることができる。上記溶媒としては、通常、水が用いられるが、水溶性有機溶媒と水との混合溶媒や、また、水と非極性有機溶媒との混合溶媒も用いられる。この場合には、界面活性剤等を併用することもある。

【0031】

水を溶媒としてアニリンを酸化重合する場合を例にとって、より詳しく説明すれば、アニリンの化学酸化重合は、水中、プロトン酸の存在下に化学酸化剤を用いて行われる。用いる化学酸化剤は、水溶性、水不溶性のいずれでもよい。

【0032】

好ましい酸化剤として、例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、塩素酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、ヨウ素酸ナトリウム、塩化鉄等を挙げることができる。

【0033】

10

20

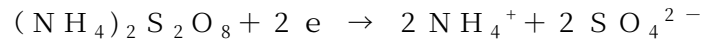
30

40

50

アニリンの酸化重合のために用いる酸化剤の量は、生成する導電性ポリアニリンの収率に関係し、用いたアニリンを定量的に反応させるには、用いたアニリンのモル数の $(2.5/n)$ 倍モルの酸化剤を用いることが好ましい。但し、 n は、酸化剤自身1分子が還元されるときに必要な電子の数を表す。従って、例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウムの場合には、下記の反応式から理解されるように、 n は2である。

【0034】



【0035】

しかし、ポリアニリンが過酸化状態になるのを抑制するために、用いるアニリンのモル数の $(2.5/n)$ 倍モルよりも若干少なくして、上記アニリンのモル数の $(2.5/n)$ 倍モル量に対して、30～80%の割合を用いる場合もある。

10

【0036】

導電性ポリアニリンの製造において、プロトン酸は、生成するポリアニリンをドーピングして、導電性にすると共に、アニリンを水中で塩にして水に溶解させるためと、重合反応系のpHを好ましくは1以下の強酸性に保つために用いられる。従って、導電性ポリアニリンの製造において、用いるプロトン酸の量は、上記目的を達成することができれば、特に限定されるものではないが、通常は、アニリンのモル数の1.1～5倍モルの範囲で用いられる。しかし、用いるプロトン酸の量が多すぎるときは、アニリンの酸化重合の後処理において、廃液処理のための費用が不必要に嵩むことから、好ましくは、1.1～2倍モルの範囲で用いられる。かくして、プロトン酸としては、強酸性を有するものが好ましく、好ましくは、酸解離定数pKa値が3.0未満のプロトン酸が好適に用いられる。

20

【0037】

このような酸解離定数pKa値が3.0未満のプロトン酸として、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、フッ化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸（又はアルカンスルホン酸）等が好ましく用いられる。また、分子中にスルホン酸基を有するポリマー、即ち、ポリマースルホン酸も用いることができる。このようなポリマースルホン酸としては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリ（アクリルアミドト-ブチルスルホン酸）、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂、ナフィオン（登録商標）に代表されるパーフルオロスルホン酸等を挙げることができる。本発明においては、ポリビニル硫酸もプロトン酸として用いることができる。

30

【0038】

しかし、上述した以外にも、例えば、ピクリン酸のようなある種のフェノール類、m-ニトロ安息香酸のようなある種の芳香族カルボン酸、ジクロロ酢酸、マロン酸等のようなある種の脂肪族カルボン酸も酸解離定数pKa値が3.0未満であるので、導電性ポリアニリンの製造において、プロトン酸として用いられる。

【0039】

上述した種々のプロトン酸のなかでも、テトラフルオロホウ酸やヘキサフルオロリン酸は、非水電解液二次電池における非水電解液の電解質塩の卑金属塩と同じアニオン種を含むプロトン酸であり、例えば、リチウム二次電池の場合であれば、リチウム二次電池における非水電解液の電解質塩のリチウム塩と同じアニオン種を含むプロトン酸であるので、好ましく用いられる。

40

【0040】

また、導電性ポリピロールは、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのようなアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやアントラキノンスルホン酸ナトリウムのような有機スルホン酸塩を含むピロールの水溶液中において、適当な化学酸化剤を用いてピロールを化学酸化重合させることによって粉末として得ることができ、また、上記アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムや有機スルホン酸塩を含むピロールの水溶液中において、ステンレス電極を用いるピロールの電解酸化重合によって、陽極に薄膜として得ることが

50

できる。このような製造方法において、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムや有機スルホン酸塩は電解質として作用すると共に、アルキルベンゼンスルホン酸アニオンや有機スルホン酸アニオンは、生成したポリピロールのドーパントとして機能して、ポリピロールに導電性を付与する。

【0041】

本発明においては、導電性ポリマーは、前述したように、プロトン酸アニオンにてドーピングされたポリマーであってもよく、また、このように上記プロトン酸アニオンにてドーピングされたポリマーを脱ドーブ処理して得られる脱ドーブ状態のポリマーであってもよい。必要に応じて、上記脱ドーブ状態のポリマーを更に還元処理してもよい。

【0042】

導電性ポリマーを脱ドーブ処理する方法として、例えば、プロトン酸アニオンにてドーピングされてなる導電性ポリマーをアルカリにて中和処理する方法を挙げることができ、また、プロトン酸アニオンにてドーピングされてなる導電性ポリマーを脱ドーブ処理した後、還元処理する方法として、例えば、プロトン酸アニオンにてドーピングされてなる導電性ポリマーをアルカリにて中和処理して脱ドーブし、かくして、得られた脱ドーブされたポリマーを還元剤にて還元処理する方法を挙げることができる。

【0043】

プロトン酸アニオンにてドーピングされている導電性ポリマーをアルカリにて中和処理する場合、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水等のアルカリ水溶液中に導電性ポリマーを投入して、室温下に、又は必要に応じて、50～80℃程度の加温下に、攪拌すればよい。加温下にアルカリ処理することによって、導電性ポリマーの脱ドーブ反応を促進して、短時間で脱ドーブすることができる。

【0044】

一方、上述したように、脱ドーブしたポリマーを還元処理するには、この脱ドーブしたポリマーをヒドラジン／水和物水溶液、フェニルヒドラジン／アルコール溶液、亜二チオン酸ナトリウム水溶液、亜硫酸ナトリウム水溶液等の還元剤溶液中に投入し、室温下、又は必要に応じて、50～80℃程度の加温下に攪拌すればよい。

【0045】

本発明による非水電解液二次電池においては、正極シートは、このような導電性ポリマーとポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種を含む固体の正極活物質と導電助剤とからなる層を集電体上に有する複合体シートからなり、この正極活物質と導電助剤を含む層は多孔性である。上記ポリカルボン酸及びその金属塩は、既に、説明したとおりである。

【0046】

本発明による非水電解液二次電池の好ましい一例として、正極が導電性ポリマーとして導電性ポリアニリンを含むリチウム二次電池を例にとって、充放電におけるポリアニリンの挙動を下記スキーム1及び2によって説明する。

【0047】

プロトン酸アニオンにてドーピングされてなる導電性ポリアニリンをアルカリ処理して脱ドーブし、更に、還元剤にて還元処理して得られるポリアニリンは、下式(Ia)に示すように、イミノ-p-フェニレン構造単位からなる。正極がこのようなイミノ-p-フェニレン構造単位からなるポリアニリンを含むリチウム二次電池は、これを充電するとき、ポリアニリン中の不対電子を有する窒素原子が一電子酸化され、その結果、生成するカチオンラジカルの対イオンとして、電解液中の電解質アニオン（例えば、テトラフルオロホウ酸アニオン）又は電極内に存在するポリカルボン酸のアニオン（即ち、カルボキシレートアニオン）がポリアニリンにドーブして、ドーブされた導電性ポリアニリン(Ib)又は(B)を形成するものと考えられる。

【0048】

一方、リチウム二次電池を放電するときは、下式に示すように、上記導電性ポリアニリン(Ib)中のカチオンラジカルサイトは還元されて、非共有電子対を有する当初の電気

10

20

30

40

50

的に中性のポリアニリン（I a）に戻る。このとき、上記カチオンラジカルサイトにおいてクーロン相互作用していたアニオンが電解質アニオン（例えば、テトラフルオロホウ酸アニオン）であれば、その電解質アニオンは、導電性ポリマーの近傍から電解液側に移動する。

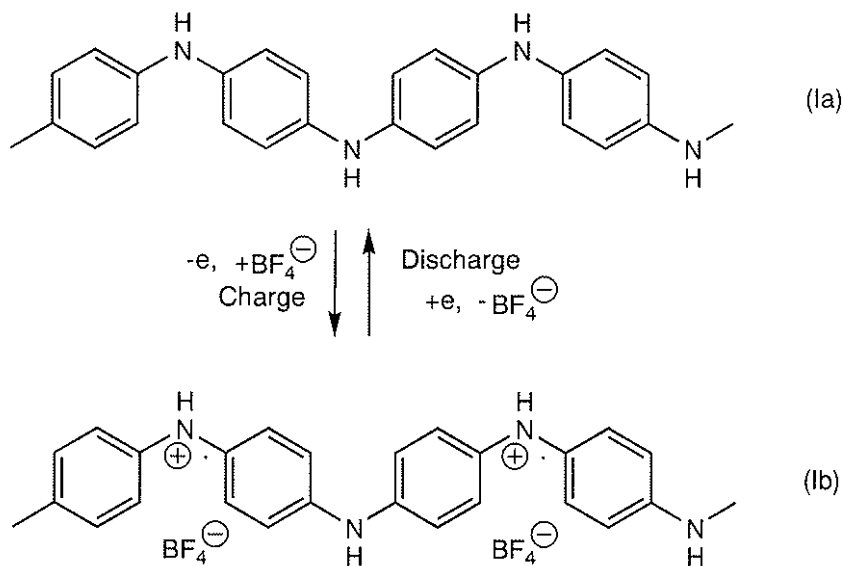
【0049】

しかし、上記カチオンラジカルサイトにおいてクーロン相互作用していたアニオンが下式に示すように、ポリカルボン酸、例えば、ポリアクリル酸のカルボキシレートアニオン（III b）であるときは、そのカルボキシレートアニオンは、ポリマー性のアニオンであることから、電解質アニオンのように、電解液側に移動することができず、上記ポリアニリン（II a）の近傍にとどまっている。そこで、上記カルボキシレートアニオンを電氣的に中性とするために、電解液中からリチウムカチオンが導電性ポリマーの近傍に移動してきて、上記カルボキシレートアニオンの対カチオンとして、塩（III a）を形成するものとみられる。

（スキーム 1）

【0050】

【化 1】

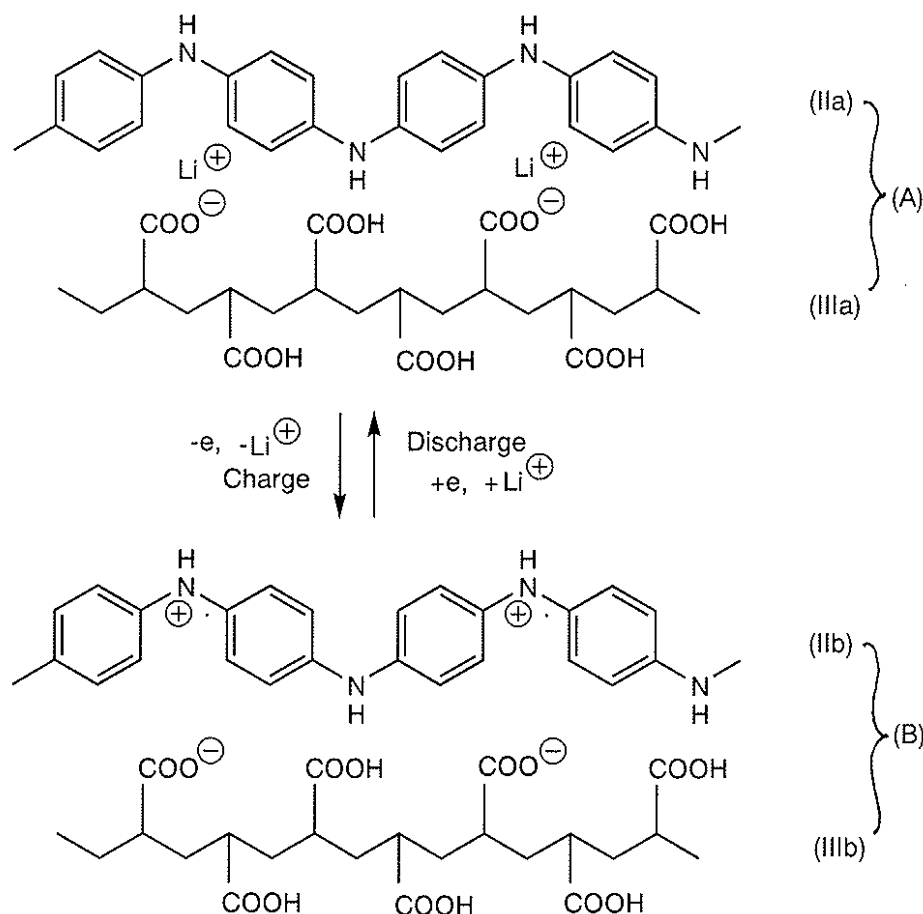


【0051】

（スキーム 2）

【0052】

【化 2】



20

【0053】

本発明によれば、非水電解液二次電池用正極シートは、導電性ポリマーとポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種を含む固体の正極活物質と導電助剤とからなる層を集電体上に有する複合体シートからなり、上記正極活物質と導電助剤を含む層は固体の多孔性の層をなす。

30

【0054】

このような非水電解液二次電池用正極シートは、例えば、前記ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種を水に溶解させ、又は分散させ、これに導電性ポリマー粉末と、必要に応じて、導電性カーボンブラックのような導電助剤を加え、これを十分に分散させて、溶液粘度が0.05～50 Pa・s程度である高粘性のペーストを調製し、これを集電体上に塗布した後、水を蒸発させることによって、集電体上に上記導電性ポリマー粉末と前記ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種と（必要に応じて、導電助剤と）の均一な正極活物質の層を有する複合体シートとして得ることができる。

40

【0055】

導電助剤は、導電性にすぐれると共に、電池の活物質間の電気抵抗を低減するために有効であり、更に、電池の充放電時に印加する電位によって性状の変化しない導電性材料であることが望ましい。通常、上述したような導電性カーボンブラック、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等や、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等の繊維状炭素材料が用いられる。

【0056】

本発明による非水電解液二次電池において、上記ポリカルボン酸及びその金属塩は、何ら理論によって制約されるものではないが、正極の製造において、バインダとしての機能

50

を有すると共に、一方において、後述するように、正極の導電性ポリマーのドーパントとしても機能して、本発明による非水電解液二次電池の特性の向上にも関与しているものとみられる。

【0057】

本発明による非水電解液二次電池用正極シートにおいて、このようなポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種は、導電性ポリマー100重量部に対して、通常、1～100重量部、好ましくは、2～50重量部、最も好ましくは、5～30重量部の範囲で用いられる。導電性ポリマーに対する上記ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種の量が余りに少ないときは、重量出力密度にすぐれる非水電解液二次電池を得ることができず、他方、導電性ポリマーに対する上記ポリカルボン酸及びその金属塩から選ばれる少なくとも1種の量が余りに多いときは、正極活物質以外の部材重量が増大することによる正極の重量の増大によって、電池全体の重量を考慮したとき、高重量エネルギー密度の非水電解液二次電池を得ることができない。

【0058】

本発明において、上記多孔性の正極活物質層は、電極として高い性能を有するように、その空隙率は35～80%の範囲であることが望ましい。

【0059】

本発明による非水電解液二次電池において、電解質層は、例えば、セパレータに電解液を含浸させてなるシートや、固体電解質からなるシートが好ましく用いられる。固体電解質からなるシートは、それ自体がセパレータを兼ねている。

【0060】

このようにセパレータに含浸させると共に、電極にも含浸させるための電解液を構成する電解質としては、例えば、卑金属イオンとこれに対する適宜のカウンターイオン、例えば、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ素イオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドイオン、ハロゲンイオン等を組み合わせてなるものが好ましく用いられる。

【0061】

本発明において、上記卑金属とは、イオン化傾向が水素よりも大きく、空气中で(加熱すると)容易に酸化される金属をいい、リチウム、ナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属、マグネシウムやカルシウムのようなアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、鉛等がこれに属する。

【0062】

従って、このような電解質の具体例としては、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCl 、 NaCF_3SO_3 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{AsF}_6)_2$ 等を挙げることができる。

【0063】

非水電解液を構成する溶媒としては、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エーテル類等の少なくとも1種の非水溶媒、即ち、有機溶媒が用いられる。このような有機溶媒の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、N、N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。

【0064】

また、本発明による非水電解液二次電池においてセパレータを用いる場合、セパレータは、これを挟んで対向して配設される正極と負極の間の電氣的な短絡を防ぐことができ、更に、電気化学的に安定であり、イオン透過性が大きく、ある程度の機械強度を有する絶

10

20

30

40

50

縁性の多孔質シートであればよい。従って、例えば、紙、不織布や、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等の樹脂からなる多孔性のフィルムが好ましく用いられる。

【0065】

本発明による非水電解液二次電池において、負極には、卑金属や、また、酸化還元時に卑金属イオンを挿入、脱離し得る材料が好ましく用いられる。上記卑金属としては、金属リチウムや金属ナトリウム等のアルカリ金属類、金属マグネシウム、金属カルシウム等のアルカリ土類金属を挙げることができ、また、上記卑金属イオンとしては、上記卑金属のイオンを挙げることができる。

【0066】

本発明においては、好ましい非水電解液二次電池はリチウム二次電池であり、従って、好ましい卑金属としてリチウムを、また、好ましい卑金属イオンとしてリチウムイオンを挙げることができる。上記卑金属イオンを挿入、脱離し得る材料としては、好ましくは、炭素材料が用いられるが、ケイ素やスズ等も用いることができる。

10

【0067】

このような本発明による非水電解液二次電池は、電気二重層キャパシタのように、重量出力密度とサイクル特性にすぐれるうえに、従来の電気二重層キャパシタの重量エネルギー密度よりも非常に高い重量エネルギー密度を有し、従って、本発明による非水電解液二次電池はキャパシタ的二次電池ということができる。

【実施例】

【0068】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

20

【0069】

尚、以下において、正極シートの正極活物質層の空隙率は次式により算出した。

【0070】

正極シートの正極活物質層の空隙率 $P(\%) = ((ST - V) / ST) \times 100$

【0071】

ここに、 S は正極シートの面積 (cm^2)、 T は集電板の厚みを除いた正極シートの厚み (cm)、 V は集電板を除いた正極シートの体積 (cm^3)である。集電板を除いた正極シートの体積は、正極シートを構成する材料の重量割合とそれぞれの材料の真密度の値を用いて、正極シートを構成する材料全体の平均密度を算出しておき、正極シートを構成する材料の重量の総和をこの平均密度で除することによって求めた。用いた材料の真密度は、ポリアニリンが1.2、アセチレンブラック（デンカブラック）が2.0、ポリアクリル酸が1.18である。

30

【0072】

実施例1

(テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性ポリアニリン粉末の製造)

イオン交換水138gを入れた300mL容量のガラス製ビーカーに42重量%濃度のテトラフルオロホウ酸水溶液（和光純薬工業（株）製試薬特級）84.0g（0.402モル）を加え、磁気スターラーにて攪拌しながら、これにアニリン10.0g（0.107モル）を加えた。テトラフルオロホウ酸水溶液にアニリンを加えた当初は、アニリンは、テトラフルオロホウ酸水溶液に油状の液滴として分散していたが、その後、数分以内に水に溶解して、均一で透明なアニリン水溶液となった。このようにして得られたアニリン水溶液は低温恒温槽を用いて -4°C 以下に冷却した。

40

【0073】

次に、酸化剤として二酸化マンガン粉末（和光純薬工業（株）製試薬1級）11.63g（0.134モル）を上記アニリン水溶液中に少量ずつ加えて、ビーカー内の混合物の温度が -1°C を超えないようにした。このようにして、アニリン水溶液に酸化剤を加えることによって、アニリン水溶液は直ちに黒緑色に変化した。その後、しばらく攪拌を続けたとき、黒緑色の固体が生成し始めた。

50

【0074】

このようにして、80分間かけて酸化剤を加えた後、生成した反応生成物を含む反応混合物を冷却しながら、更に、100分間、攪拌した。その後、ブフナーロートと吸引瓶を用いて、得られた固体をNo. 2濾紙にて吸引濾過して、粉末を得た。この粉末を約2モル/dm³のテトラフルオロホウ酸水溶液中にて磁気スターラーを用いて攪拌、洗浄し、次いで、アセトンにて数回、攪拌、洗浄し、これを減圧濾過した。得られた粉末を室温で10時間真空乾燥して、テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性ポリアニリン12.5gを鮮やかな緑色粉末として得た。

【0075】

(導電性ポリアニリン粉末の分析)

このようにして得られた導電性ポリアニリン粉末のFT-IRスペクトルを図1に示す。2918cm⁻¹はベンゼン環のC-H伸縮振動、1559及び1479cm⁻¹はベンゼン環の延伸伸縮振動、1297及び1242cm⁻¹はC-N変角振動、1122及び1084cm⁻¹はポリアニリンにドーピングしているテトラフルオロホウ酸に由来するピークである。

【0076】

図2に上記導電性ポリアニリン粉末のESCA(光電子分光法)スペクトルのワイドスキャンデータを示す。このESCAスペクトルにおいて、炭素、酸素、窒素、ホウ素及びフッ素が観測されたが、硫黄及びマンガンは観測されなかった。

【0077】

また、上記導電性ポリアニリン粉末のESCAスペクトルのナロースキャンデータ(図示せず)に基づいて、導電性ポリアニリンにおける元素比率を求め、これに基づいて、導電性ポリアニリンにおける窒素原子に対するフッ素の1/4と窒素原子に対するホウ素の比率、即ち、ドーピング率を求めた結果、(F/4)Nは0.33であり、B/Nは0.35であった。

【0078】

更に、上記導電性ポリアニリン粉末は、20000倍の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を図3に示すように、直径約0.1μmの棒状粒子の凝集物であることが認められた。

【0079】

(導電性ポリアニリン粉末の電導度)

上記導電性ポリアニリン粉末130mgを瑪瑙製乳鉢で粉砕した後、赤外スペクトル測定用KBr錠剤成形器を用い、300MPaの圧力下に10分間真空加圧成形して、厚み720μmの導電性ポリアニリンのディスクを得た。ファン・デル・ボー法による4端子法電導度測定にて測定した上記ディスクの電導度は19.5S/cmであった。

【0080】

(導電性ポリアニリン粉末を含む正極シートの製造)

ポリアクリル酸(和光純薬工業(株)製重量平均分子量100万)0.1gをイオン交換水3.9gに加え、一夜、静置して、膨潤させた。この後、超音波式ホモジナイザーを用いて1分間処理して溶解させて、2.5重量%濃度の均一で粘稠なポリアクリル酸水溶液4gを得た。

【0081】

前記導電性ポリアニリン粉末0.8gを導電性カーボンブラック(電気化学工業(株)製デンカブラック)粉末0.1gと混合した後、これを前記2.5重量%濃度のポリアクリル酸水溶液4gに加え、スパチュラでよく練った後、超音波式ホモジナイザーにて1分間分散処理を施して、流動性を有するペーストを得た。このペーストを更に真空吸引鐘とロータリーポンプを用いて脱泡した。

【0082】

テスター産業(株)製卓上型自動塗工装置を用い、マイクロメーター付きドクターブレード式アプリータによって、塗布速度10mm/秒にて、上記脱泡ペーストを電気二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔(宝泉(株)製30CB)上に塗布した。次い

10

20

30

40

50

で、室温で45分間放置した後、温度100℃のホットプレート上で乾燥した。この後、真空プレス機（北川精機（株）製KVHC）を用いて、15cm角のステンレス板に挟んで、温度140℃、圧力1.49MPaで5分間プレスして、複合体シートを得た。

【0083】

この複合体シートにおいて、ポリアクリル酸、導電性ポリアニリン粉末及び導電性カーボンブラックからなる正極活物質の空隙率は55%であった。

【0084】

次に、上記複合体シートを直径15.95mmの打ち抜き刃が据え付けられた打ち抜き治具にて円盤状に打ち抜いて正極シートとし、負極としては、金属リチウム（本城金属（株）製コイン型金属リチウム）を用い、セパレータとしては、宝泉（株）製の空隙率68%の不織布TF40-50を用いて、これらを宝泉（株）製の非水電解液二次電池実験用のステンレス製HSセルに組み付けた。上記正極シートとセパレータは、HSセルへの組み付けの前に真空乾燥機にて100℃で5時間、真空乾燥した。電解液には1モル/dm³濃度のテトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート溶液（キシダ化学（株）製）を用いた。リチウム二次電池は、露点は-100℃のグローブボックス中、超高純度アルゴンガス雰囲気下に組み立てた。

【0085】

組み立てたリチウム二次電池の特性は、電池充放電装置（北斗電工（株）製SD8）を用いて、定電流一定電圧充電／定電流放電モードにて行った。即ち、特に断らない限り、充電終止電圧は3.8Vとし、定電流充電により電圧が3.8Vに到達した後は、3.8Vの定電圧充電を電流値が定電流充電時の電流値に対して20%の値になるまで行い、この後、放電終止電圧2.0Vまで定電流放電を行った。

【0086】

上記リチウム二次電池について、充放電電流0.1mA（但し、29～48サイクルの間は0.2mA）にて充放電サイクル試験を行った結果を図4及び図5に示す。図4は充放電サイクル数と重量容量密度との関係を示し、図5は充放電サイクル数と重量エネルギー密度との関係を示す。

【0087】

図4及び図5から明らかなように、本発明によるリチウム二次電池は、重量容量密度と重量エネルギー密度のいずれも、サイクル数と共に上昇し、62サイクル目で最高値に達した。その時の重量容量密度は84.6Ah/kgであり、重量エネルギー密度は277Wh/kgであった。

【0088】

次に、上記リチウム二次電池について、そのレート特性を調べた。即ち、充放電レートを0.5Cから110Cまで変化させて、重量容量密度、重量エネルギー密度及び重量出力密度を測定した。結果を表1に示す。これらの特性値はすべて、正極活物質、即ち、テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとして有する導電性ポリアニリンの正味重量当りに換算したものである。

【0089】

10

20

30

【表 1】

表1

充放電レート (C)	正極重量基準		
	重量容量密度 (Ah/kg)	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	重量出力密度 (W/kg)
0.5	79.0	261.5	142
1.1	74.6	242.7	283
5	68.0	217.8	1394
11	65.0	205.6	2752
27	60.3	185.1	6669
54	54.3	160.6	12803
110	45.6	129.1	24316

10

【0090】

よく知られているように、電池容量がX (mAh)である場合、全容量を1時間かけて放電するときの電流値はX (mA)であり、このときの放電レートが1Cである。Cは容量を表わす「capacity」の頭文字をとったものである。従って、2C充放電の電流値は2X (mA)であり、このとき、充放電は1/2時間、即ち、30分で終了する。10C充放電の電流値は10X (mA)となり、このとき、1/10時間、即ち、6分で充放電が終了する。かくして、Cの大きい値まで充放電できることは、その電池の出力が非常に大きいことを示し、急速充放電ができることを意味している。表1から明らかなように、実施例1で組み立てたリチウム二次電池は、100C以上という極めて高い放電レートで充放電できるので、非常に出力特性の高い電池である。

20

【0091】

図6は、上記表1に対応して、0.5Cから110Cの範囲にわたって種々のレートで充放電したときの重量容量密度と電圧との関係を示すグラフ（充放電曲線）であって、電流値0.5Cから110Cへと220倍も変化させたにもかかわらず、容量は79Ah/kgから45.6Ah/kgへと、約60%に低下しただけであって、実施例1で組み立てたリチウム二次電池が出力特性に非常にすぐれていることを示している。従来、知られているリチウムイオン二次電池であれば、3C程度のレートから容量が著しく低下する。

30

【0092】

このように、本発明に従って、ポリアクリル酸と導電性ポリアニリンを含む正極シートを備えたリチウム二次電池は、キャパシタのような高い重量出力密度とすぐれたサイクル特性を有し、そのうえ、キャパシタよりも10倍以上もの高い重量エネルギー密度を有する。

40

【0093】

図7には、前記リチウム二次電池を8.3Cという高い放電レートで6454回まで放電したときのサイクル特性を示す。充電終止電圧は3.8Vとし、定電流充電により電圧が3.8Vに到達した後は、3.8Vの定電圧充電を電流値が定電流充電時の電流値に対して20%の値になるまで行い、この後、放電終止電圧3.0Vまで定電流放電を行った。

【0094】

この結果、サイクル数1000回目でも、初期の重量エネルギー密度の90%を維持している。サイクル数3000回目でも初期の50%を維持しており、通常のリチウムイオン電池に比べて、格段にすぐれたサイクル特性を有している。

50

【0095】

比較例 1

実施例 1 において、ポリアクリル酸を用いることなく、実施例 1 で得られた導電性ポリアニリン粉末をそのまま用いて、リチウム二次電池を組み立てた。即ち、宝泉（株）製 HS セルに金属リチウム負極とセパレータを組み付け、このセパレータを電解液で湿らせた後、このセパレータ上に所定量の導電性ポリアニリン粉末を付着させて、電池を組み立てた。

【0096】

このようにして得られたリチウム二次電池の充放電レートと重量エネルギー密度及び重量出力密度との関係を表 2 に示す。また、このようにして得られたリチウム二次電池の充放電レートと重量エネルギー密度との関係を前述した実施例 1 によるリチウム二次電池のレート特性と共に図 8 に示す。

【0097】

【表 2】

表 2

充放電レート (C)	重量エネルギー密度 (Wh/kg)	重量出力密度 (W/kg)
1.2	234.0	339
2.5	204.9	663
6.1	156.4	1570
12.3	116.1	2920
24.5	83.1	5422
36.8	65.9	7750
49.1	47.6	9835
61.3	29.5	11705
73.6	14.3	13299

【0098】

前述した実施例 1 によるリチウム二次電池に比べて、この比較例 1 によるリチウム二次電池は、同じ充放電レートで比較すると、重量エネルギー密度はいずれの充放電レートにおいても低いことが認められた。

【0099】

実施例 2

負極として、金属リチウムに代えて、エアウォーター（株）製の低結晶性炭素材料であるハードカーボンにリチウムをプリドープしたハードカーボン電極を用いた以外はすべて、実施例 1 と同様にして、電池を組み立てた。

【0100】

即ち、グローブボックス中、前記と同じ HS セルに直径 15.5 mm に打ち抜いた金属リチウムを取り付け、これに不織布製セパレータを重ねた。この後、HS セルに電解液として 1 モル / dm^3 濃度のテトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4) のエチレンカーボネート / ジメチルカーボネート溶液 100 μL を注入し、最後に直径 15.95 mm に打ち抜いたハードカーボン電極を重ねて、リチウム二次電池を組み立てた。

【0101】

次いで、このように組み立てたリチウム二次電池をグローブボックスから取り出し、ポテンショ・ガルバノスタット（北斗電工（株）製 HZ-5000）に接続し、カーボン電

極側を作用極に接続し、対極と参照極電極は金属リチウム極に接続した。自然電位は約 3 Vであった。

【0102】

電流値を 1 mAとして定電流で作用極を還元していくと、作用極の電位は徐々に減少して、0.17 Vに到達した。このまま、定電流で 1 時間通電して、ハードカーボン電極をリチウムにてプリドープした。この後、1 mAの定電流で放電すると、容量は 195 mAh/gを示した。再度、1 mAの定電流でリチウムプリドープを行った後、再度、グローブボックス内に HSセルを移し、セルを分解して、カーボン電極を取り出した。

【0103】

このようにして得られたリチウムをプリドープしたハードカーボン電極を負極とし、正極には実施例 1 と同様にして作製したものをを用いて得られたリチウム二次電池によれば、結果を図 9 に示すように、実施例 1 と比較して、より短い 15 サイクル目で重量エネルギー密度 165 Wh/kg という高い値に到達した。

【0104】

実施例 3

(還元脱ドープ状態のポリアニリン粉末の製造)

実施例 1 における導電性ポリアニリンの製造を 10 倍スケールアップして行って、テトラフルオロホウ酸アニオンがドープされた導電性ポリアニリン粉末を黒緑色の粉末として得た。

【0105】

このようにして得たドープ状態の導電性ポリアニリン粉末を 2 モル/dm³水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、30 分間攪拌して、上記導電性ポリアニリンを中和処理して、ドープアントであるテトラフルオロホウ酸アニオンをポリアニリンから脱ドープした。

【0106】

濾液が中性になるまで、この脱ドープしたポリアニリンを水洗した後、アセトン中で攪拌、洗浄し、プフナーロートと吸引瓶を用いて減圧濾過し、No. 2 濾紙上に脱ドープしたポリアニリン粉末を得た。これを室温下、10 時間真空乾燥して、脱ドープ状態のポリアニリンを茶色粉末として得た。

【0107】

次に、このようにして得た脱ドープ状態のポリアニリン粉末をフェニルヒドラジンのメタノール水溶液中に入れ、攪拌下、30 分間還元処理を行った。ポリアニリン粉末は、その色が茶色から灰色に変化した。

【0108】

このような還元処理の後、得られたポリアニリン粉末をメタノール、次いで、アセトンで洗浄し、濾別した後、室温下、真空乾燥して、還元脱ドープ状態のポリアニリン粉末を得た。この還元脱ドープ状態のポリアニリン粉末の KBr ディスク法による FT-IR スペクトルを図 10 に示す。

【0109】

4.4 重量%濃度のポリアクリル酸水溶液 100 g にこのポリアクリル酸の有するカルボキシル基の量の半分をリチウム塩化する量の水酸化リチウム粉末 0.73 g を加えて、ポリアクリル酸の半リチウム塩水溶液を調製した。

【0110】

上記還元脱ドープ状態のポリアニリン粉末 4.0 g を導電性カーボンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）粉末 0.5 g と混合した後、これを上記ポリアクリル酸の半リチウム塩水溶液 20.4 g に加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理した。更に、この分散液をプライミックス（株）製分散機フィルミックス 40-40 型にて高剪断力を用いるマイルド分散処理を行って、流動性を有するペーストを得た。このペーストを更に真空吸引鍾とロータリーポンプを用いて脱泡した。

【0111】

テスター産業（株）製卓上型自動塗工装置を用い、マイクロメーター付きドクターブレ

10

20

30

40

50

ード式アプリータによって、塗工速度 10 mm/秒にて、上記ペーストを電気二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔（宝泉（株）製 30CB）上に塗布した。次いで、室温で 45 分間放置した後、温度 100℃のホットプレート上で乾燥した。この後、真空プレス機（北川精機（株）製 KVHC）を用いて、15 cm 角のステンレス板に挟んで、温度 140℃、圧力 1.49 MPa で 5 分間プレスして、複合体シートを得た。この複合体シートにおいて、ポリアクリル酸の半リチウム塩、導電性ポリアニリン粉末及び導電性カーボンブラックからなる正極活物質の空隙率は 71%であった。

【0112】

この複合体シートを直径 15.95 mm の打ち抜き刃が据え付けられた打ち抜き治具にて円盤状に打ち抜いて正極シートとし、これを実施例 1 と同様に HS セルに組み込み、リチウム二次電池を組み立てて、電池性能を評価した。図 11 に充放電サイクル数に対する重量容量密度の関係を示し、図 12 に充放電サイクル数に対する重量エネルギー密度の関係を示す。

10

【0113】

このように、テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとするドーブ状態の導電性ポリアニリン粉末とポリアクリル酸を含む正極活物質に代えて、還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末とポリアクリル酸の半リチウム塩を含む正極活物質を備えたリチウム二次電池は、図 4 及び図 5 に示す前者のリチウム二次電池の特性と比較すれば明らかなように、充放電サイクル数に対する重量容量密度と重量エネルギー密度のいずれもが上記テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとするドーブ状態の導電性ポリアニリンを用いる場合の約 2 倍もの高い値を示した。尚、還元脱ドーブ状態のポリアニリンを用いる本実施例においては、重量容量密度と重量エネルギー密度の計算には、ドーパント重量を含まない還元脱ドーブ状態ポリアニリン重量のみを用いて算出した。

20

【0114】

実施例 4～19

本実施例 4～19 において用いたポリアニリン粉末の製造について以下に説明し、それらのポリアニリンの ODI (oxidation degree index)、即ち、酸化度指数を表 3 に示す。

【0115】

本実施例において用いたポリアニリン粉末は以下のようにして製造した。即ち、実施例 1 で得られたテトラフルオロホウ酸アニオンによってドーブされた導電性ポリアニリン粉末を 2 mol/dm³ 水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、マグネチックスターラーで 30 分間攪拌した後、水洗、アセトン洗浄し、次いで、得られた中和物を室温下、真空乾燥して、脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を得た。

30

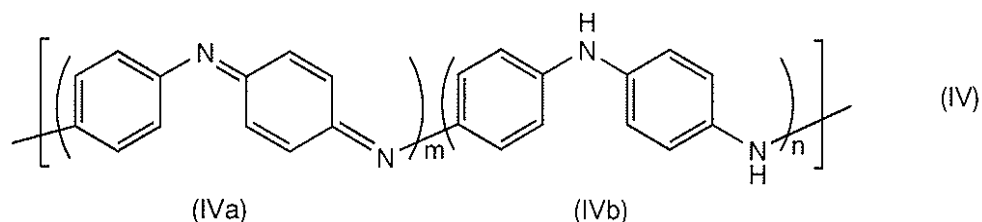
【0116】

この脱ドーブ状態のポリアニリン粉末約 0.5 mg を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 200 mL に溶解させて、青色の溶液を得た。この溶液を光路長 1 cm の石英製セルに入れ、自記分光光度計にて紫外から可視領域にわたって電子スペクトルを測定した。得られた電子スペクトルは、340 nm と 640 nm に 2 つの吸収極大を有し、下式に示すように、340 nm の吸収はポリアニリンのアミン構造 (IVb) に帰属されるピークであり、640 nm の吸収はポリアニリンのキノンジイミン構造 (IVa) に帰属されるピークである。

40

【0117】

【化 3】



【0118】

10

ここで、上記アミン構造に帰属される340nmの吸収極大の吸光度 A_{340} に対する上記キノンジイミン構造に帰属される640nmの吸収極大の吸光度 A_{640} の比 A_{640}/A_{340} としポリアニリンのODIを定義する。従って、ポリアニリンのODIは、ポリアニリンのキノンジイミン構造の割合、即ち、ポリアニリンの酸化状態の割合を示す尺度である。

【0119】

ODIの値が大きいほど、ポリアニリンの酸化度は高く、ODIの値が小さいほど、ポリアニリンの酸化度は低く、より還元された状態にある。ポリアニリンが完全に還元されて、キノンジイミン構造がなく、アミン構造のみからなるときは、 A_{640} の値が0であるので、ODIの値は0である。

20

【0120】

上述したテトラフルオロホウ酸アニオンがドーブされた導電性ポリアニリン粉末を2モル/dm³水酸化ナトリウム水溶液で処理し、水洗、アセトン洗浄し、真空乾燥して得られた脱ドーブ状態のポリアニリンのODIの値は0.87であった。

【0121】

一方、ポリアクリル酸溶液に関して、表3及び表4に示すように、先ず、重量平均分子量100万又は2.5万のポリアクリル酸を水又はイソプロパノール（IPA）に溶解させて、表3に示した濃度のポリアクリル酸溶液を調製し、その後、水酸化リチウムを表4に示した量を加え、溶解させて、バインダ溶液とした。以下、この溶液をポリアクリル酸（リチウム塩）溶液という。

30

【0122】

前述したようにして得られた還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を表3に示す量を用いて、これを表3に示す量の導電性カーボンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）と混合した後、これを上記ポリアクリル酸（リチウム塩）溶液に加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理した。ここに、ペースト粘度が高いときには、表4に記載の希釈溶剤を所定量用いて、次のフィルミックス分散を行うに適切な粘度となるように希釈した。希釈後の固形分濃度は表4にペースト濃度として記載されている。この後、更に、プライミックス（株）製分散機フィルミックス40-40型にて高剪断力を用いるマイルド分散処理を行って、流動性を有するペーストを得た。このペーストを更に真空吸引鍾とロータリーポンプを用いて脱泡した。

40

【0123】

ペーストの製造に用いたポリアニリン粉末の量とODI、ポリアクリル酸（リチウム塩）／ポリアニリンモル比、導電助剤の量、ポリアクリル酸（リチウム塩）溶液中のポリアクリル酸（リチウム塩）の量と濃度、ポリアクリル酸のリチウム化に用いた水酸化リチウムの量及びポリアクリル酸のリチウム化率を表3と表4に示す。また、得られたペーストの総重量、固形分、ペースト濃度、ポリアニリン固形分、導電助剤固形分及びポリアクリル酸固形分と共に、集電体上への塗布厚み（ウェット）を表4と表5に示す。

【0124】

実施例14～19においては、テスター産業（株）製卓上型自動塗工装置を用い、マイクロメーター付きドクターブレード式アプリケーターによって、塗布速度10mm/秒にて

50

、上記脱泡ペーストを電気二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔（宝泉（株）製 30CB）上に表4に示す塗布厚み（ウェット）にて塗布した。次いで、室温で45分間放置した後、温度100℃のホットプレート上で乾燥して、表5に示す空隙率を有する正極活物質層を集電体上に有する複合体シートを得た。

【0125】

実施例4～13においては、テスター産業（株）製卓上型自動塗工装置を用い、マイクロメーター付きドクターブレード式アプリケータによって、塗布速度10mm/秒にて、上記脱泡ペーストを電気二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔（宝泉（株）製 30CB）上に表5に示す塗布厚み（ウェット）にて塗布した。次いで、室温で45分間放置した後、温度100℃のホットプレート上で乾燥し、この後、真空プレス機（北川精機（株）製KVHC）を用いて、15cm角のステンレス板に挟んで、温度140℃、圧力1.49MPaで5分間プレスして、表5に示す空隙率を有する正極活物質層を集電体上に有する複合体シートを得た。

10

【0126】

次に、このようにして得られた複合体シートを35mm×27mmの寸法に裁断し、複合体シートの活物質層が27mm×27mmの面積になるように活物質層の一部を除去して、その一部の活物質層を除去した部分をタブ電極取り付け箇所として、正極シートを作製した。この正極シートを用いて、ラミネートセルを組み立てた。負極活物質層の寸法は、29mm×29mmとして、正極シートよりも僅かに大きくした。

【0127】

上記正極シート1枚当たりの正極活物質層の構成物質、即ち、ポリアニリン、導電助剤及びポリアクリル酸の重量をそれぞれ表5に示す。

20

【0128】

厚み50μmのアルミニウム箔を正極集電体（アルミニウム箔）にスポット溶接機にて接続して、正極の電流取り出し用タブ電極とした。このように、予め、タブ電極を取り付けた正極と負極としてのステンレスメッシュ電極をセパレータと共に温度80℃で真空乾燥した後、露点-100℃のグローブボックス内で金属リチウムを上記ステンレスメッシュ電極に押し付け、減り込ませて、負極とした。次いで、この正極と負極の間に表5に示すセパレータを挟み、これらを開口部を残して三縁がヒートシールされたラミネートセルの中に挿入し、正極と負極が正しく対向するように、また、短絡しないように、セパレータの位置を調整し、更に、正極と負極のそれぞれのタブ電極にシール剤を適用した後、電解液注液口を少し残して、タブ電極部をヒートシールした。

30

【0129】

この後、所定量の電解液をラミネートセルの電解液注入口からマイクロピペットで注入し、最後に、ラミネートセル上部の電解液注入口をヒートシールにて溶封して、ラミネートセルを得た。用いた電解液量を表5に示す。

【0130】

このようにして得られたラミネートセルについて、その電池性能を評価した。表6にその電池性能の評価条件と共に、1サイクル目の初期充電容量、初期放電容量、初期重量容量密度及び初期重量エネルギー密度と、5サイクル目の放電容量、重量容量密度及び重量エネルギー密度を示す。

40

【0131】

【表 3】

表3

実施例	正極シートの活物質層の製造に用いた材料							
	ポリアニリン		導電助剤	ポリアクリル酸/ポリアニリンモル比	ポリアクリル酸	ポリアクリル酸溶液		
	g	ODI	g	%	平均分子量	wt%	g	溶剤
4	4	0.25	0.5	27.8	100万	4.4	20.0	水
5	6	0.21	0.75	27.8	100万	4.4	30.0	"
6	6	0.21	0.75	27.8	100万	4.4	30.0	"
7	4	0.04	0.5	27.8	100万	4.4	20.0	"
8	4	0.11	0.5	28.4	2.5万	4.5	20.0	"
9	4	0.11	0.5	28.5	2.5万	4.4	20.5	"
10	4	0.22	0.5	50.4	100万	7.6	21.0	"
11	6	0.024	0.75	28.7	100万	4.4	31.0	"
12	4	0.21	0.5	27.8	100万	4.4	20.0	"
13	4	0.21	0.5	27.7	100万	7.6	11.5	IPA
14	4	0.06	0.5	28.4	100万	4.4	20.4	水
15	4	0.06	0.75	28.4	100万	4.4	20.4	"
16	4	0.06	1.0	28.4	100万	4.4	20.4	"
17	4	0.06	0.5	28.4	100万	4.4	20.4	"
18	4	0.06	0.5	28.4	100万	4.4	20.4	"
19	4	0.02	0.5	28.3	100万	4.2	21.3	"

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

実施例	正極シートの活物質層の製造に用いた材料				正極シートの活物質層の製造に用いたペースト					
	水酸化リチウム		希釈溶剤	固形分	総重量	ペースト濃度	ポリアニリン固形分	導電助剤固形分	ポリアクリル酸固形分	
	重量	リチウム化率								
	g	%								
4	0.00	0	水	5.38	24.50	22.0	74	9	16	
5	0.22	50	水	8.29	36.97	22.4	72	9	19	
6	0.22	50	水	8.29	36.97	22.4	72	9	19	
7	0.14	50	水	5.52	26.14	21.1	72	9	19	
8	0.00	0	水	5.40	24.50	22.0	74	9	17	
9	0.00	0	水	5.40	24.99	21.6	74	9	17	
10	0.00	0	水	6.10	27.50	22.2	66	8	26	
11	0.23	50	水	8.34	39.98	20.9	72	9	19	
12	0.00	0	水	5.38	24.50	22.0	74	9	16	
13	0.00	0	IPA	5.37	20.01	26.9	74	9	16	
14	0.15	50	水	5.55	29.05	19.1	72	9	19	
15	0.15	50	水	5.80	30.30	19.1	69	13	18	
16	0.15	50	水	6.05	30.55	19.8	66	17	17	
17	0.30	100	水	5.70	32.20	17.7	70	9	21	
18	0.30	100	水	5.70	38.20	14.9	70	9	21	
19	0.15	50	水	5.54	28.95	19.1	72	9	19	

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

【表 5】

表5

実施例	ペーストの 塗布厚み (μm)	正極シートの活物質層					リチウム二次電池	
		正極シート当たりの活物質層の構成物重量 (mg)			ポリアクリル酸 のリチウム化率	活物質層 の空隙率	セパレータ	電解液量
		ポリアニリン	導電助剤	ポリアクリル酸				
4	360	34.8	4.4	7.7	0	%	種類 × 枚数	μL
5	360	37.9	4.7	8.3	50	49.5	不織布 × 2	164
6	360	36.2	4.5	8.0	50	52.8	*) CG2400 × 1	164
7	360	70.4	8.8	15.5	50	64.3	不織布 × 2	164
8	360	18.1	2.3	4.1	0	55.1	CG2400 × 1	164
9	360	36.2	4.5	8.2	0	59.7	不織布 × 2	164
10	720	45.9	5.7	18.3	0	70.0	不織布 × 2	164
11	360	34.4	4.3	7.8	50	49.4	不織布 × 2	164
12	360	27.5	3.4	6.1	0	63.6	不織布 × 2	164
13	360	37.2	4.7	8.1	0	73.2	不織布 × 2	164
14	360	26.5	3.3	5.9	50	68.6	不織布 × 2	164
15	360	26.2	4.9	5.9	50	73.2	不織布 × 2	246
16	360	24.3	6.1	5.5	50	71.4	不織布 × 2	246
17	360	28.3	3.5	6.4	100	75.0	不織布 × 2	246
18	360	21.1	2.6	4.7	100	68.5	不織布 × 2	246
19	360	25.4	3.2	5.7	50	76.8	不織布 × 2	246
						71.3	不織布 × 3	328

*) セルガード社製ポリプロピレン製セパレータ(空隙率41%)

【表 6】

実施例	電池特性										
	電池特性評価条件			1サイクル目の電池特性				5サイクル目の電池特性			
	充放電電流値		1C	初期充電容量	初期放電容量	初期重量 容量密度	初期重量 エネルギー密度	放電容量	重量容量 密度	重量エネルギー ギ一密度	
	C	mA	mA	mAh	mAh	Ah/kg	Wh/kg	mAh	Ah/kg	Wh/kg	
4	0.05	0.26	5.12	4.0	4.5	130	414	4.4	126	404	
5	0.05	0.28	5.57	3.4	3.7	96	301	4.1	108	345	
6	0.05	0.27	5.32	4.3	6.2	171	530	6.3	174	548	
7	0.05	0.52	10.35	0.2	4.7	67	200	4.8	68	205	
8	0.03	0.09	2.66	2.2	3.0	164	528	4.4	246	757	
9	0.03	0.18	5.32	4.2	7.2	200	636	6.8	188	582	
10	0.03	0.23	6.75	5.2	6.6	143	416	6.6	144	460	
11	0.05	0.25	5.06	4.2	6.3	185	555	6.4	186	592	
12	0.03	0.14	4.04	3.4	4.4	160	506	4.6	168	540	
13	0.03	0.19	5.47	4.1	3.8	103	322	3.4	91	293	
14	0.05	0.20	3.90	3.5	3.9	146	464	3.7	139	448	
15	0.05	0.19	3.85	3.6	4.1	155	495	4.2	161	523	
16	0.05	0.18	3.57	3.7	4.3	177	567	4.7	192	627	
17	0.05	0.21	4.16	4.4	4.5	159	511	4.7	167	544	
18	0.05	0.16	3.10	3.2	3.3	155	496	3.6	169	548	
19	0.05	0.19	3.74	3.2	4.3	167	539	4.1	160	518	

【0135】

実施例 20

実施例 1 において、アニリン 10.0 g に代えて、o-トルイジン 11.47 g を用い

10

20

30

40

50

た以外は、実施例 1 と同様にして、テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする酸化ドーブ状態の導電性ポリ（オートルイジン）を粉末として得た。これを用いて、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を組み立てて、その電池特性を評価した。

【0136】

上記テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとする導電性の酸化ドーブ状態のポリ（オートルイジン）の KBr 法による FT-IR スペクトルを図 13 に示す。また、上記リチウム二次電池の充放電サイクル数に対する重量容量密度の関係を図 14 に示し、充放電サイクル数に対する重量エネルギー密度の関係を図 15 に示す。但し、上記リチウム二次電池の上記特性の測定に際しては、1 から 20 サイクルまでは 0.1 mA の定電流で放電し、21 から 40 サイクルまでは 0.2 mA の定電流で放電し、41 から 60 サイクルまでは 0.5 mA の定電流で放電した。

10

【0137】

更に、その後、0.1 mA の定電流で放電したときの 1 ～ 12 サイクルまでの充放電サイクル数に対する重量容量密度と重量エネルギー密度をそれぞれ図 16 及び図 17 に示すように、上記リチウム二次電池は安定したサイクル特性を示した。

【0138】

実施例 2 1

（アントラキノン-2-スルホン酸アニオンをドーパントとする導電性ポリピロール粉末の製造）

ピロール 25 g（0.373 モル）をイオン交換水 430 g に攪拌下に溶解して、5.5 重量%水溶液を調製し、これにアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム 1 水和物 30.5 g（0.093 モル）を溶解した。

20

【0139】

次いで、アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムを含むピロール水溶液に室温下、35 重量%濃度のペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液 243 g を 2 時間かけて少量ずつ滴下した。反応終了後、ブフナーロートと吸引瓶を用いて減圧濾過して、黒色粉末を得た。これを水洗、アセトン洗浄した後、デシケータ中、室温で 10 時間真空乾燥して、アントラキノン-2-スルホン酸アニオンをドーパントとして有する導電性ポリピロール 25.5 g を黒色粉末として得た。図 18 にこのようなドーブ状態の導電性ポリピロール粉末の FT-IR スペクトルを示す。

30

【0140】

3455 cm^{-1} はピロール環の N-H 伸縮振動、1670 cm^{-1} はアントラキノン-2-スルホン酸アニオンのアントラキノン環のカルボニル基伸縮振動、1542 cm^{-1} はピロール環の C-C 二重結合伸縮振動、1453 cm^{-1} はピロール環の C-H 変角振動、1290 cm^{-1} はピロール環の C-N 伸縮振動、1164 cm^{-1} はアントラキノン-2-スルホン酸アニオンの S-O 二重結合の伸縮振動である。

【0141】

また、ESCA 測定によって求めた上記導電性ポリピロール粉末の S/N 原子比は 0.15 であり、従って、アントラキノン-2-スルホン酸アニオンのドーピング率は 0.15 であった。

40

【0142】

（導電性ポリピロール粉末の電導度）

上記導電性ポリピロール粉末 130 mg を錠剤成形器によって加圧成形して、直径 13 mm、厚み 700 μm のディスク状成形物を得た。この成形物について、ファン・デル・ポー法にて電導度を測定したところ、10 S/cm であった。

【0143】

（導電性ポリピロール粉末を含む正極シートの製造）

上記導電性ポリピロール粉末 3 g をカーボンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）0.44 g と混合し、これをポリアクリル酸の有するカルボキシル基の半分をリチウム塩化したポリアクリル酸の半リチウム塩の 4.5 重量%濃度の水溶液 24 g に加え

50

、スパチュラで混合した後、超音波式ホモジナイザーにて分散処理して分散液を得た。この分散液にイオン交換水 5 g を加えた後、更に超音波式ホモジナイザーにて分散処理して、ペーストを得た。次いで、このペーストをプライミックス（株）製分散機フィルミックス 40-40 型を用いて、線速 20 m/秒で 30 秒間、高剪断力を用いるマイルド分散処理を行って、粘性のあるペーストを得た。

【0144】

次いで、実施例 1 と同様にして、テスター産業（株）製卓上型自動塗工機を用い、マイクロメーター付きドクターブレード型 applicator によって、厚み 30 μm の電気二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔（宝泉（株）製 30CB）上に塗工速度 10 mm/秒にて塗布し、室温で 45 分間風乾した後、温度 100 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で更に乾燥して、複合体シートを得た。

10

【0145】

この複合体シートにおいて、導電性ポリピロール粉末、ポリアクリル酸及び導電性カーボンブラックからなる正極活物質の空隙率は 65.9 % であった。

【0146】

次に、上記複合体シートを直径 15.95 mm の打ち抜き刃が据え付けられた打ち抜き治具にて円盤状に打ち抜いて正極シートとした。この正極シートと共に、負極として金属リチウム（本城金属（株）製コイン型金属リチウム）を用い、セパレータとして宝泉（株）製の空隙率 68 % の不織布 TF40-50 を用いて、これらを宝泉（株）製の非水電解液二次電池実験用のステンレス製 HS セルに組み付けた。上記正極シートとセパレータは、HS セルへの組み付けの前に真空乾燥機にて 100 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間、真空乾燥した。電解液には 1 mol/dm³ 濃度のテトラフルオロホウ酸リチウム（LiBF₄）のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート溶液（キシダ化学（株）製）を用いた。リチウム二次電池は、露点は -100 $^{\circ}\text{C}$ のグローブボックス中、超高純度アルゴンガス雰囲気下に組み立てた。

20

【0147】

組み立てたリチウム二次電池の特性の評価は、電池充放電装置（北斗電工（株）製 SD8）を用いて、定電流-定電圧充電/定電流放電モードにて行った。即ち、特に断らない限り、充電終止電圧は 3.8 V とし、定電流充電により電圧が 3.8 V に到達した後は、3.8 V の定電圧充電を電流値が定電流充電時の電流値に対して 20 % の値になるまで行い、この後、放電終止電圧 2.0 V まで定電流放電を行った。

30

【0148】

上記リチウム二次電池について、充放電レート 0.05 C にて行った充放電試験における重量容量密度の測定結果を図 19 に $\text{PALiDR} = 0.31$ (1) 及び (2) の曲線で示す。ここに、 $\text{PALiDR} = 0.31$ は、正極活物質の調製において、ポリアクリル酸の半リチウム塩の量（モル）をポリピロールの有する窒素原子（モル数）の 0.31 倍（即ち、DR（ドーピング率）が 0.31）としたことを示す。

【0149】

正極が導電性ポリピロールを含むリチウム二次電池は、所定の容量が発現するまでにある程度の充放電サイクルを行うこと、即ち、初期活性化が必要である。従って、図 19 は、正極が導電性ポリピロールを含むリチウム二次電池の初期活性化の過程における充放電サイクル数と重量容量密度の関係を示すグラフである。

40

【0150】

ポリピロールのドーピング率は、これまで、通常、0.25 といわれており、このときのポリピロールの重量当たりの理論重量容量密度は 103 mAh/g である。しかし、図 19 に導電性ポリピロールとポリアクリル酸を含むリチウム二次電池の特性を $\text{PALiDR} = 0.31$ の曲線で示したように、正極におけるポリピロール重量当たりの容量密度は 103 mAh/g を超えて、120~130 mAh/g という高い値を示す。この値はポリピロールのドーピング率に換算すると、0.3 以上の値となり、従来、いわれている 0.25 というドーピング率を超える高い値を示している。

50

【0151】

バインダとして、ポリアクリル酸リチウムに代えて、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）／カルボキシメチルセルロース（CMC）混合物からなるバインダを用いて作製した正極シートを含むリチウム二次電池の充放電サイクル試験の結果も、SBR／CMC（1）及び（2）の曲線として図19に示す。

【0152】

次に、図20において、PPy-PALiは導電性ポリピロールとポリアクリル酸を含む正極を備えたりチウム二次電池について、充放電電流値を0.05Cから100Cまで増加させたときの重量容量密度をプロットしたもの、即ち、レート特性を示す。同様に、PPy-SBR／CMCは導電性ポリピロールとSBR／CMCを含む正極を備えたりチウム二次電池のレート特性を示す。いずれのリチウム二次電池も、10C以上の高い充放電レートにおいて高い容量密度を維持しており、急速充放電特性にすぐれている。

10

【0153】

図21は、上記導電性ポリピロールとポリアクリル酸を含む正極を備えたりチウム二次電池（PPy-PALi 0.5）と導電性ポリピロールとSBR／CMCを含む正極を備えたりチウム二次電池（PPy-SBR／CMC）について、充放電レートが10Cという高いレートでのサイクル特性を示し、400回という比較的長い充放電サイクルにおいても、85～90%という高い容量維持率を示している。

【0154】

比較例2

20

実施例21において、バインダとしてポリアクリル酸とSBR／CMCのいずれをも用いることなく、実施例21で得られた導電性ポリピロール粉末をそのまま用いて、リチウム二次電池を組み立てた。即ち、宝泉（株）製HSセルに金属リチウム負極とセパレータを組み付け、このセパレータを電解液で湿らせた後、このセパレータ上に所定量の導電性ポリピロール粉末を付着させて電池を組み立てた。

【0155】

このようにして得られたリチウム二次電池の初期活性化過程の重量密度データと充放電レート特性を図19において「バインダなし」（no binder）（1）及び（2）の曲線としてと、図20においてPPy-「バインダなし」（no binder）の曲線として示す。正極がポリアクリル酸やSBR／CMCをバインダとして含まないときは、図19の「バインダなし」の結果にみられるように、得られるリチウム二次電池の重量容量密度は理論容量密度の103mAh/gを下回っており、本発明に従ってポリアクリル酸やSBR／CMCをバインダとして用いて得られるリチウム二次電池に比べて、明らかに容量が小さい。

30

【0156】

また、レート特性においても、上記リチウム二次電池は、図20の「PPy-バインダなし」の結果にみられるように、本発明に従ってポリアクリル酸をバインダとして用いて得られたリチウム二次電池に比べて劣っていることが明らかである。

【0157】

実施例21

（導電性ポリアニリン粉末を含む正極シートの製造）

40

実施例1において得た導電性ポリアニリン粉末4.00gを導電性カーボンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）粉末0.45gと混合し、得られた混合物をポリマレイン酸水溶液（日油（株）製「ノンボールPMA-50W」、ポリマレイン酸50重量%含有）1.43g及び蒸留水16.0gとスパチュラでよく混練した。得られた混練物を超音波式ホモジナイザーにて5分間超音波処理を施した後、ブライミックス（株）製分散機フィルミックス40-40型を用い、周速20m/分で30秒間高速攪拌を行って、流動性を有するペーストを得た。このペーストを3分間脱泡処理した。

【0158】

テスター産業（株）製卓上型自動塗工装置を用いて、マイクロメーター付きドクターブレード式アプリケータで塗布速度10mm/秒として、上記脱泡処理したペーストを電気

50

二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔（宝泉（株）製 30CB）上に塗布した。次いで、室温で45分間放置した後、温度100℃のホットプレート上で1時間乾燥して、複合体シートを得た。

【0159】

この複合体シートにおいて、導電性ポリアニリン粉末、導電性カーボンブラック及びポリマレイン酸からなる正極活物質層は、厚み44 μm 、空隙率56%であった。

【0160】

この後、実施例4～19に示したのと同じ方法にてラミネートセルを作製した。正極シートの活物質層の製造に用いた材料、ペースト配合、活物質層中の材料比率、ラミネートセル作製条件及び電池特性データを表7から表10に示す。ポリマレイン酸をバインダとして用いたラミネートセルは、ポリアクリル酸バインダを用いた場合と同様に、高い容量密度とエネルギー密度を示した。

【0161】

【表 7】

正極シートの活物質層の製造に用いた材料							
実施例	ポリアニリン		導電助剤	ポリマレイン酸/ポリアニリンモル比	ポリマレイン酸	ポリマレイン酸溶液	
	g	ODI	g	%	平均分子量	wt%	溶剤
	4	0.2	0.5	27.8	—	50	水
21							

【 0 1 6 2 】

10

20

30

40

【表 8】

表8

実施例	正極シートの活物質層の製造に用いた材料				正極シートの活物質層の製造に用いたペースト				
	水酸化リチウム		希釈溶剤		総重量	ペースト濃度	ポリアニリン固形分	導電助剤固形分	ポリアクリル酸固形分
	重量	リチウム化率							
	g	%							
21	—	—	水		22.1	24.0	77	9	14

【表 9】

表9

実施例	ペーストの 塗布厚み (μm)	正極シートの活物質層					リチウム二次電池	
		正極シート当たりの活物質層の構成物重量 (mg)			ポリアクリル酸 のリチウム化率	活物質層 の空隙率	セパレータ	電解液量
		ポリアニリン	導電助剤	ポリマレイン酸	mol%	%	種類×枚数	μL
21	360	7.4	0.9	1.2	0	55.7	不織布×3	230

【表 10】

電池特性										
電池特性評価条件				1サイクル目の電池特性				5サイクル目の電池特性		
充放電電流値		1C		初期充電容量	初期放電容量	初期重量容量密度	初期重量エネルギー密度	放電容量	重量容量密度	重量エネルギー密度
C	mA	mA	mA	mAh	mAh	Ah/kg	Wh/kg	mAh	Ah/kg	Wh/kg
21	0.05	0.101	2.03	1.9	2.0	145	458	2.0	147	472

表10

10

20

30

40

【0165】

実施例 2 2

(還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末を含む正極シートの製造)

50

ポリアクリル酸（和光純薬工業（株）製重量平均分子量100万）4.4 gをイオン交換水95.6 gに加え、一夜静置して膨潤させた。この後、超音波式ホモジナイザーを用いて1分間処理して溶解させ、4.4重量%濃度の均一で粘稠なポリアクリル酸水溶液100 gを得た。

【0166】

得られたポリアクリル酸水溶液100 gにポリアクリル酸の有するカルボキシル基の量の半分をリチウム塩化する量の水酸化リチウム粉末0.73 gを加えて、ポリアクリル酸の半リチウム塩水溶液を調製した。

【0167】

実施例3において得られた還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末4.0 gを導電性カーボンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）粉末0.5 gと混合し、得られた混合物を上記4.4重量%濃度のポリアクリル酸の半リチウム塩水溶液20.4 gに加え、スパチュラでよく混練した。

【0168】

得られた混練物に超音波式ホモジナイザーにて1分間超音波処理を施した後、プライミックス（株）製分散機フィルミックス40-40型にて高剪断力を加えるマイルド分散処理を行って、流動性を有するペーストを得た。このペーストを更に真空吸引鐘とロータリーポンプを用いて脱泡した。

【0169】

テスター産業（株）製卓上型自動塗工装置を用いて、マイクロメーター付きドクタープレート式アプリータで溶液塗工厚みを360 μm に調整し、塗布速度10 mm/秒にて、上記脱泡ペーストを電気二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔（宝泉（株）製30CB）上に塗布した。

【0170】

次いで、室温で45分間放置した後、温度100 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で乾燥した。この後、真空プレス機（北川精機（株）製KVHC）を用いて、15 cm角のステンレス板に挟んで、温度140 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力1.5 MPaで5分間プレスして、複合体シートを得、これを正極シートとした。

【0171】

（ラミネートセルの作製）

セパレータとしては宝泉（株）より入手したポリプロピレン多孔質膜（セルガード社製、Celgard 2400、厚さ25 μm 、空孔率38%、通気度620 秒/100 cm^3 ）を2枚重ねて用いた。負極には本城金属（株）から入手した厚み50 μm の金属リチウム箔を用いた。

【0172】

次に、正極、負極及びセパレータを用いて積層体を組み立てた。より詳細には、上述した正極と負極の間にセパレータを介在させて積層して積層体を得た。この積層体をアルミニウムラミネートパッケージに入れた後、80 $^{\circ}\text{C}$ で2時間、真空乾燥した。

【0173】

別に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを1:1の体積比で含む溶媒にLiPF₆を1 mol/dm³の濃度で溶解させて電解液を調製し、これを上記真空乾燥したパッケージに注入した後、パッケージを封口して、本発明による非水電解液二次電池を得た。尚、上記パッケージへの電解液の注入はグローブボックス中、超高純度アルゴンガス雰囲気下にて行った。グローブボックス内の露点は-90 $^{\circ}\text{C}$ 以下であった。

【0174】

このようにして組み立てた非水電解液二次電池の特性の評価は、セルを25 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内に静置し、電池充放電装置（北斗電工（株）製SD8）を用いて、定電流一定電圧充電/定電流放電モードにて行った。充電電流は0.174 mAで測定した。充電終止電圧は3.8 Vとし、定電流充電により電圧が3.8 Vに到達した後は、3.8 Vの定電圧充電を電流値が0.035 mAに減衰するまで行い、得られた容量を充電容量とした。この後

10

20

30

40

50

、放電終止電圧 2.0 V まで定電流放電を行った。放電電流は 0.174 mA で行った。

【0175】

このようにして得られたラミネートセルについて、その電池性能を評価した。1 サイクル目の充電容量は 3.7 mAh、放電容量は 3.7 mAh、重量容量密度は 157 Ah/kg、重量エネルギー密度は 502 Wh/kg であり、3 サイクル目の放電容量は 3.5 mAh、重量容量密度は 149 Ah/kg、重量エネルギー密度は 480 Wh/kg であった。

【0176】

ここで、本発明において用いるポリアニリン粒子の有する「ひだ状構造」について説明する。ポリアニリン粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によれば、ポリアニリン粒子の周辺部は、「ひだ状構造」と呼ぶことができる 20~300 nm の突起部からなる微細な凹凸構造を有している。このような「ひだ状構造」は、ポリアニリン粉末をルテニウム酸蒸気に曝して、重金属染色した後、TEM 観察することによって確認される。重金属染色をしない場合は、「ひだ状構造」は明瞭には観測されない。

【0177】

ポリアニリン粉末の重金属染色は次のようにして行った。還元脱ドーブ状態ポリアニリン粉末をガラス製サンプル瓶に入れ、この容器とルテニウム酸の入った同じガラス製サンプル瓶容器の口を向き合う形で合わせ、接合部をポリオレフィンフィルム「パラフィルム」(3M 製伸縮粘着性密閉シール用フィルム) でシールすることによって、ポリアニリン粉末をルテニウム酸蒸気に曝して、重金属染色した。

【0178】

この重金属染色したポリアニリン粉末を包埋樹脂 (エポキシ樹脂) 中に入れて硬化させた後、ミクロトームにて超箔切片を作製して、TEM 観察に供した。図 22 に実施例 3 において得られた還元脱ドーブ状態ポリアニリンのルテニウム酸染色後の TEM 画像を示す。白くみえる部分が包埋樹脂部であり、当初は空隙であった部分である。灰色にみえる部分がポリアニリン部分であり、ポリアニリンの界面部分に黒くみえるのが「ひだ状構造」の部分である。外部界面と内部界面の両面に発達していることが観察される。

【0179】

上述したように、「ひだ状構造」はポリアニリン粒子の周辺部に 20~300 nm の突起部からなるものとして観察される。ポリアニリン粒子は、このような「ひだ状構造」によって大きい比表面積を有する。従って、ポリアニリン粒子の有する「ひだ状構造」は、本発明によるポリアニリンを含む正極を備えたリチウム二次電池の高入出力特性を支える要因の 1 つである可能性がある。

【0180】

実施例 3 に記載した還元脱ドーブ状態のポリアニリン粉末、導電助剤及びポリアクリル酸からなる正極シートの TEM 観察においても、上記「ひだ状構造」が確認される。実施例 3 の正極シートの面方向の断面の TEM 画像を図 23 に示す。この TEM 画像において、左上の黒い部分は包埋樹脂部分であり、当初は空隙であった部分である。左下の灰色部分はポリアニリンの多い相であり、これに隣接して、ほぼ中央部にみられる白色部と灰色部が微細に混じり合った部分は、導電助剤のカーボンブラックとポリアクリル酸の多い相である。ポリアニリンの多い相の端部にみられる凹凸部が「ひだ状構造」である。

【0181】

ポリアニリン粒子についてみられた「ひだ状構造」が正極シートの断面の TEM 画像からも確認された。即ち、正極においても、ポリアニリン粒子表面に「ひだ状構造」が存在することが確認された。

【0182】

実施例 23

実施例 20 において、導電性ポリ (オートルイジン) の製造を 10 倍スケールアップして行って、テトラフルオロホウ酸アニオンがドーブされた導電性ポリ (オートルイジン) 粉末を黒緑色粉末として得た。

【0183】

このようにして得たドーブ状態の導電性ポリ（オートルイジン）粉末を2モル/dm³水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、30分間攪拌して、導電性ポリ（オートルイジン）を中和処理し、かくして、ドーパントであるテトラフルオロホウ酸アニオンをポリ（オートルイジン）から脱ドーブした。

【0184】

上記脱ドーブしたポリ（オートルイジン）をその濾液が中性になるまで水洗した後、アセトン中で攪拌、洗浄し、次いで、ブフナーロートと吸引瓶を用いて減圧濾過して、No. 2濾紙上に脱ドーブしたポリ（オートルイジン）粉末を得た。このポリ（オートルイジン）粉末を室温下、10時間真空乾燥して、脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）を茶色粉末として得た。

10

【0185】

次に、このようにして得た脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）粉末をフェニルヒドラジンのメタノール水溶液に入れ、攪拌下、30分間還元処理を行った。ポリ（オートルイジン）粉末は、その色が茶色から灰色に変化した。

【0186】

このように還元処理したポリ（オートルイジン）粉末をメタノール、次いで、アセトンで洗浄し、濾別した後、室温下、真空乾燥して、還元脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）粉末を得た。この還元脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）粉末のKBrディスク法によるFT-IRスペクトルを図24に示す。

20

【0187】

4.4重量%濃度のポリアクリル酸水溶液100gにこのポリアクリル酸の有するカルボキシル基の量の半分をリチウム塩化する量の水酸化リチウム粉末0.73gを加えて、ポリアクリル酸の半リチウム塩水溶液を調製した。

【0188】

上記還元脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）粉末3.0gを導電性カーボンブラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）粉末0.375gと混合した後、これを上記ポリアクリル酸の半リチウム塩水溶液13.3gに加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理した。得られた分散液をプライミックス（株）製分散機フィルミックス40-40型にて高剪断力を用いるマイルド分散処理を行って、流動性を有するペーストを得た。このペーストを更に真空吸引鍾とロータリーポンプを用いて脱泡した。

30

【0189】

テスター産業（株）製卓上型自動塗工装置を用い、マイクロメーター付きドクターブレード式アプリケーターで塗工速度10mm/秒にて、上記ペーストを電気二重層キャパシタ用エッチングアルミニウム箔（宝泉（株）製30CB）上に塗布した。次いで、室温で45分間放置した後、温度100℃のホットプレート上で乾燥して、複合体シートを得た。この複合体シートにおいて、ポリアクリル酸の半リチウム塩、還元脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）粉末及び導電性カーボンブラックからなる正極活物質の空隙率は72%であった。

【0190】

上記複合体シートを直径15.95mmの打ち抜き刃が据え付けられた打ち抜き治具にて円盤状に打ち抜いて正極シートとし、これを実施例1と同様にHSセルに組み込み、リチウム二次電池を組み立てて、電池性能を評価した。図25に充放電サイクル数に対する重量容量密度の関係を示す。

40

【0191】

このように、テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとするドーブ状態の導電性ポリ（オートルイジン）に代えて、還元脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）を用いてなるリチウム二次電池は、図14と比較すれば明らかなように、充放電サイクル数に対する重量容量密度が上記テトラフルオロホウ酸アニオンをドーパントとするドーブ状態の導電性ポリ（オートルイジン）を用いた場合の約2.5倍もの高い値を示すことが理解される

50

。

【0192】

尚、還元脱ドーブ状態のポリ（オートルイジン）を用いる本実施例においては、重量容量密度の計算には、ドーパント重量を含まない還元脱ドーブ状態ポリ（オートルイジン）重量のみを用いて算出した。

【0193】

比較例 3

（スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）／ポリ（Nービニルピロリドン）混合物からなるバインダと還元脱ドーブ状態のポリアニリンを含む正極シートを備えたりチウム二次電池の特性）

実施例 3 において得られた還元脱ドーブ状態ポリアニリン粉末 4.8 g と導電性カーボンプラック（電気化学工業（株）製デンカブラック）粉末 0.6 g を乾式混合した。別に、SBR エマルジョン（JSR（株）製 TRD2001、SBR 含有量 48 重量％）0.37 g とポリ（Nービニルピロリドン）溶液（日本触媒（株）製 K-90W、含有量 19.8 重量％）2.12 g を混合し、よく攪拌して、白色水分散液を得た。

【0194】

この分散液に上記還元脱ドーブ状態ポリアニリン粉末と導電性カーボンプラックの混合粉末を投入し、イオン交換水 6.9 g を加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散処理した。更に、この分散液をプライミックス（株）製分散機フィルミックス 40ー40 型にて高剪断力を用いるマイルド分散処理を行って、流動性を有するペーストを得た。このペーストを更に真空吸引鍾とロータリーポンプを用いて脱泡した。

【0195】

この後、実施例 3 と同様にして、上記バインダを用いて正極シートを作製し、HS セルに組み込んで、リチウム二次電池を組み立て、その電池特性を評価した。放電レート 0.05 C のときの初期重量容量密度は 100 Ah/kg であった。充放電電流値を変化させながら測定したレート試験の結果を図 26 に示す。

【0196】

図 26 に示す結果から明らかなように、上記リチウム二次電池の重量容量密度は 100 Ah/kg 程度であり、また、レート試験においても、5 C ではほぼ容量が取り出せなくなった。かくして、本発明に従って、ポリカルボン酸を含むバインダを用いて作製した正極を備えたチウム二次電池に比べて、レート特性は極めて悪いものであった。

【0197】

比較例 4

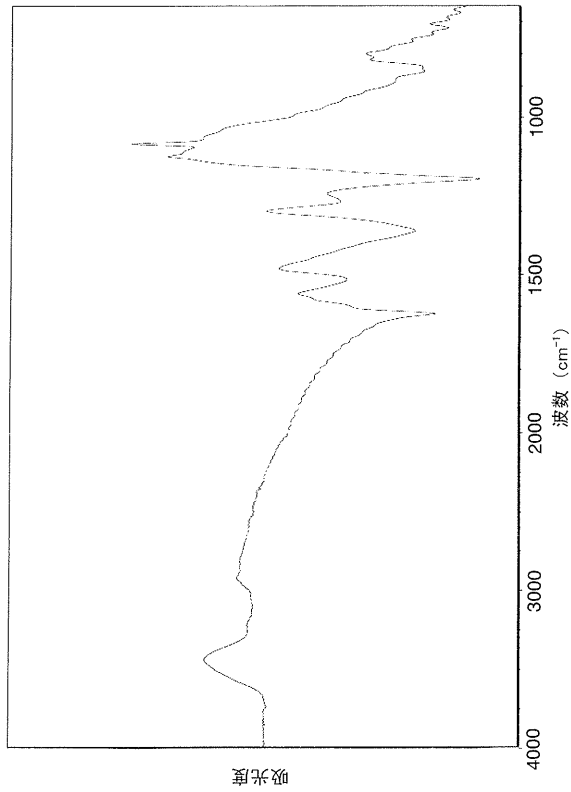
（ポリスチレンスルホン酸からなるバインダと還元脱ドーブ状態のポリアニリンを含む正極シートを備えたりチウム二次電池の特性）

実施例 3 において、ポリアクリル酸の半リチウム塩水溶液 20.4 g に代えて、30 重量％濃度のポリスチレンスルホン酸溶液（シグマーアルドリッチ製試薬）7.5 g を用いた以外は、同様にして、HS セルを作製して、リチウム二次電池の特性を評価した。

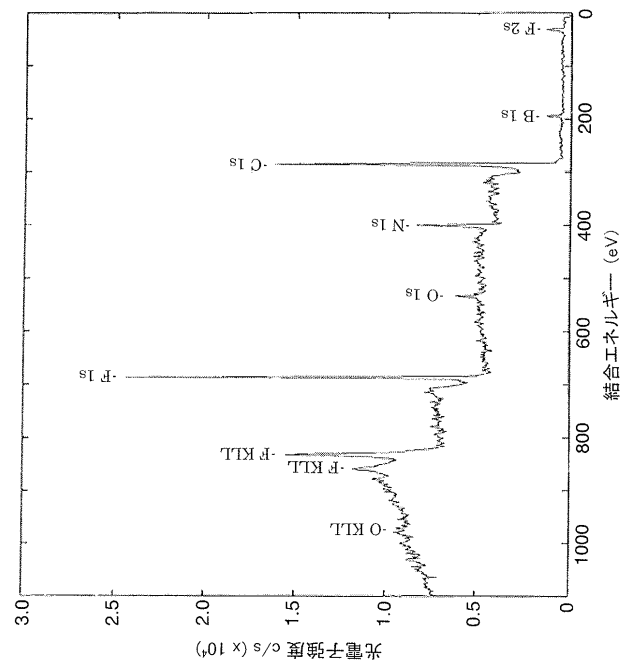
【0198】

その結果、得られたリチウム二次電池の重量容量密度は極めて低く、充放電サイクル回数と共に徐々に少しずつ増大してはいるが、50 サイクル時点でも、精々、2.2 mAh/g 程度であった。このように、スルホン酸基を有するポリマーをバインダとして用いて得られる正極を備えたりチウム二次電池は、重量容量密度の値は極めて低く、電池特性は劣るものであった。

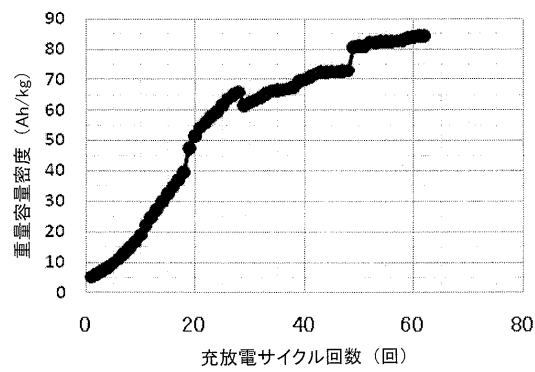
【図 1】



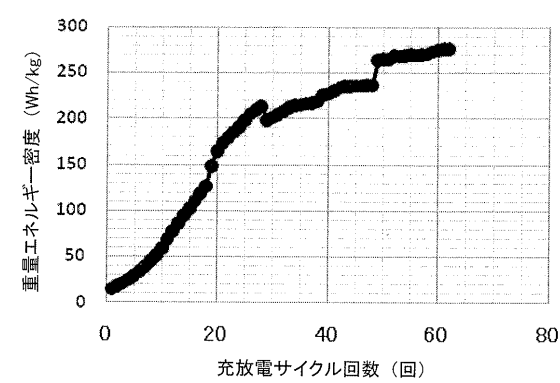
【図 2】



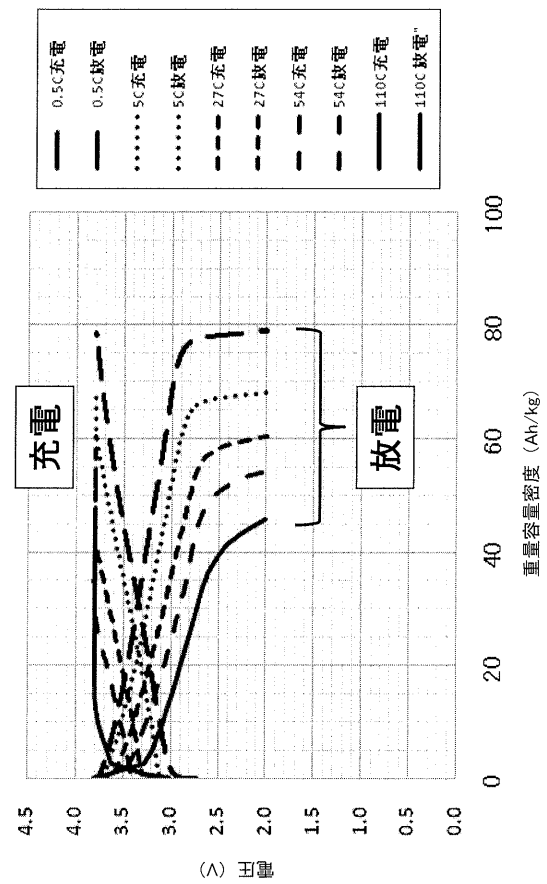
【図 4】



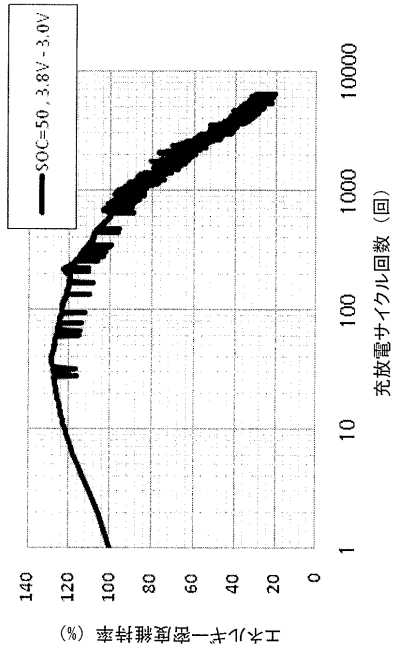
【図 5】



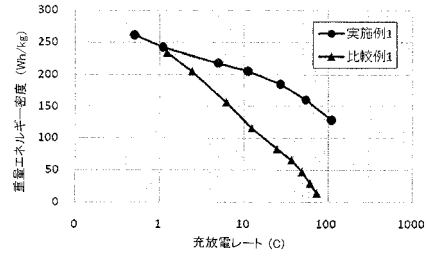
【図 6】



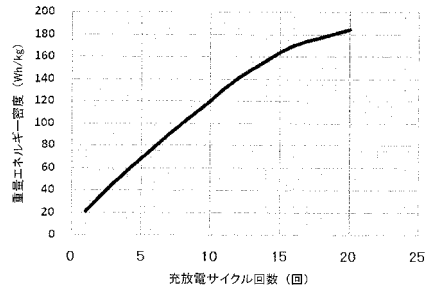
【図 7】



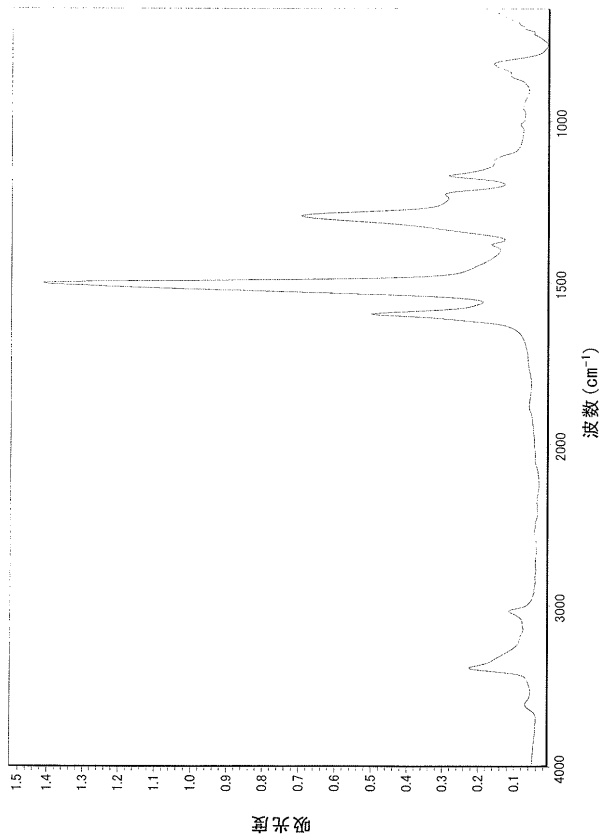
【図 8】



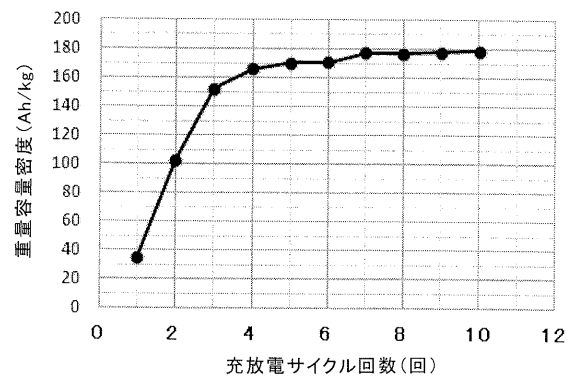
【図 9】



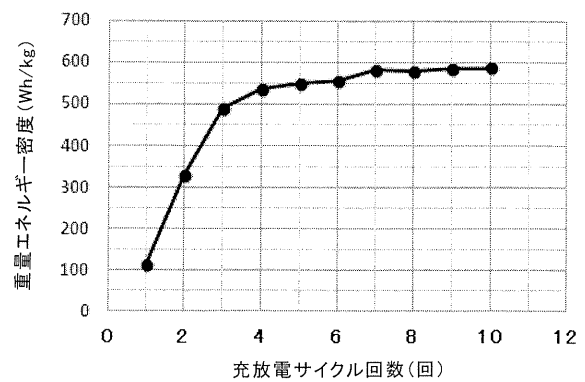
【図 10】



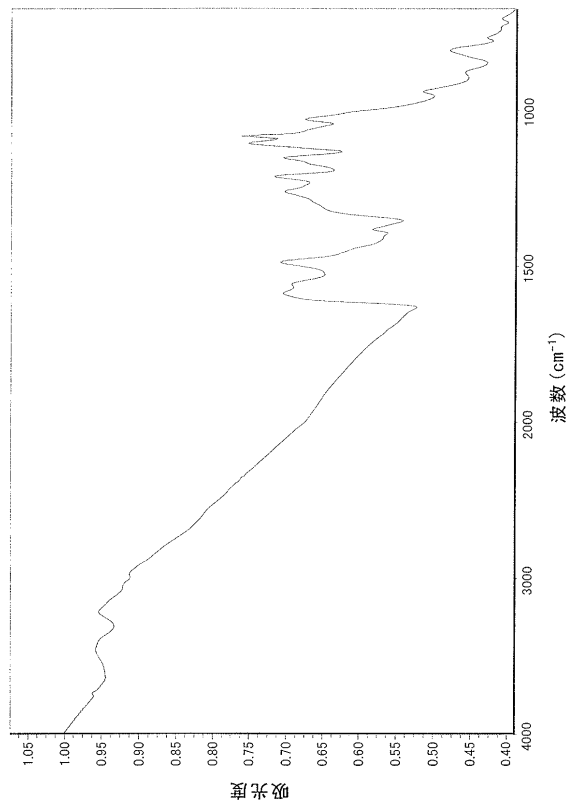
【図 11】



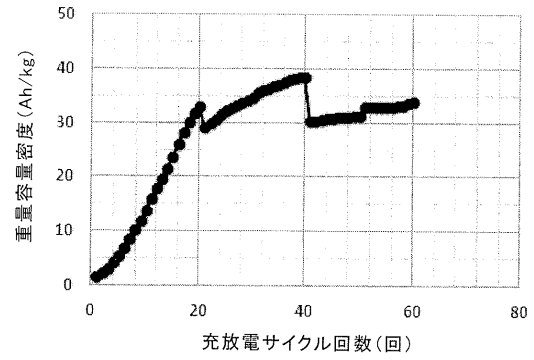
【図 12】



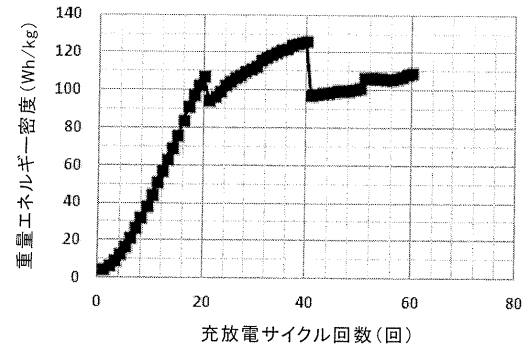
【図 1 3】



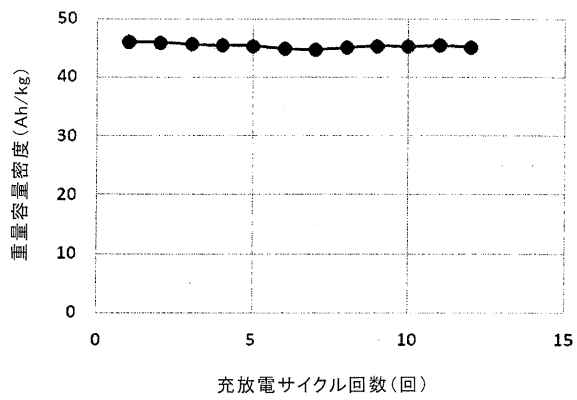
【図 1 4】



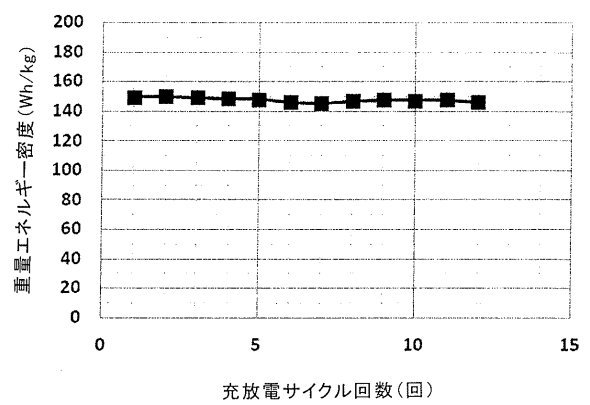
【図 1 5】



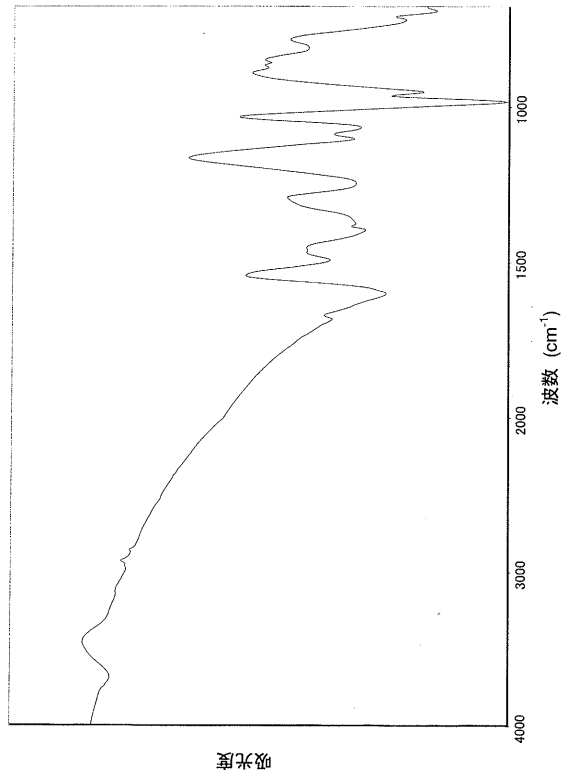
【図 1 6】



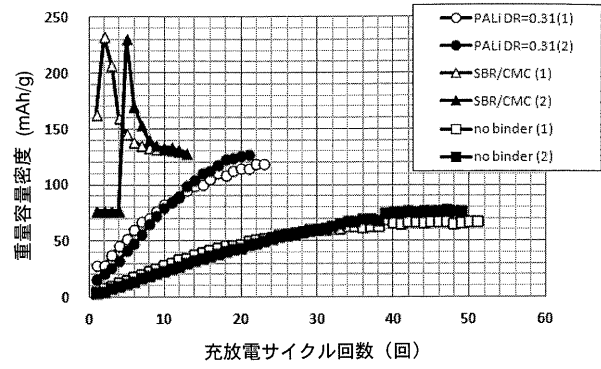
【図 1 7】



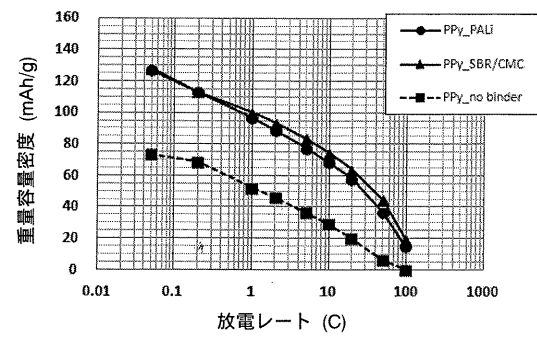
【図 18】



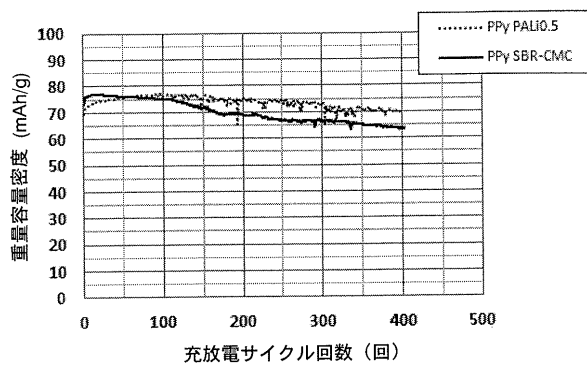
【図 19】



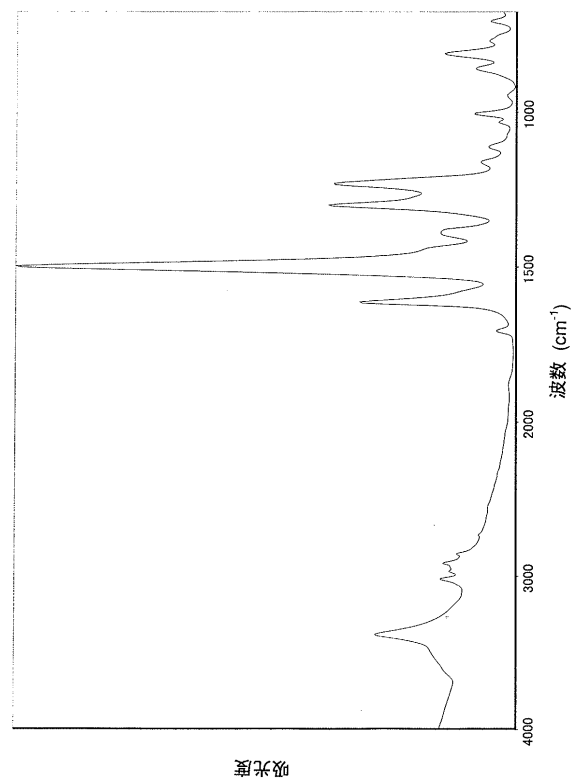
【図 20】



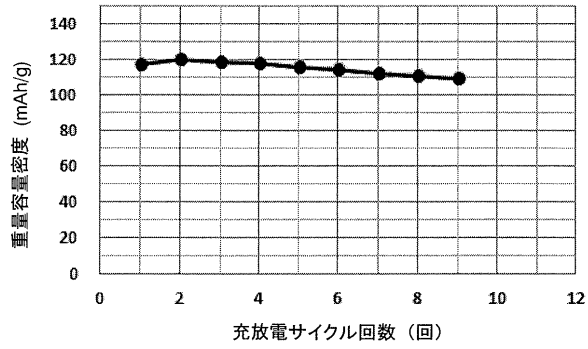
【図 21】



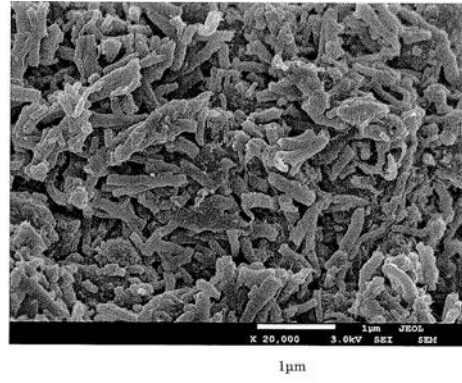
【図 24】



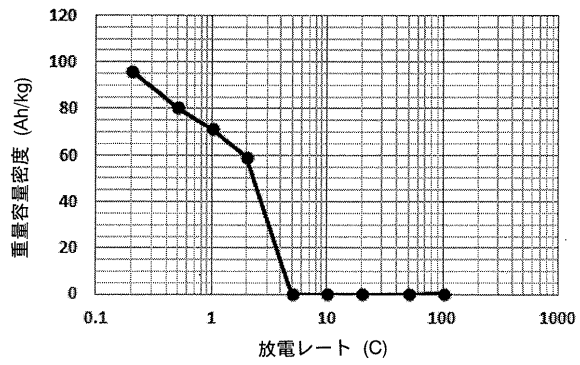
【図 2 5】



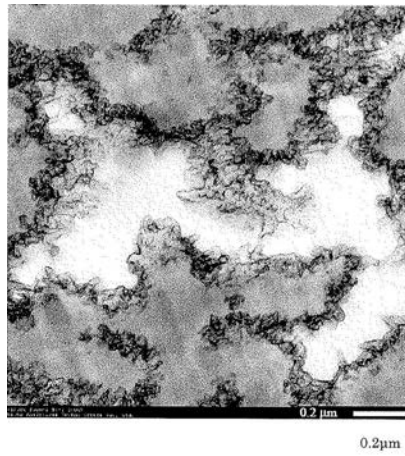
【図 3】



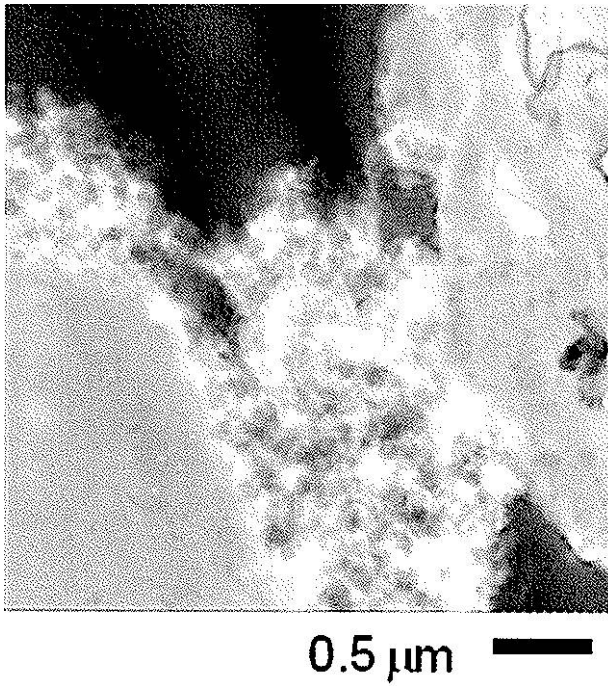
【図 2 6】



【図 2 2】



【図 2 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 植谷 慶裕
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 武 弘義
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 岸井 豊
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 松浦 愛美
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 加治佐 由姫
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 安藤 洋平
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AJ02 AK16 AL11 AL12 AL13 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ08 EJ12
5H050 AA01 AA02 BA16 CA20 CB11 CB12 DA09 EA10 EA23