

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6609217号
(P6609217)

(45) 発行日 令和1年11月20日 (2019. 11. 20)

(24) 登録日 令和1年11月1日 (2019. 11. 1)

(51) Int. Cl. F I
CO 1 G 39/00 (2006. 01) CO 1 G 39/00 Z
HO 1 M 4/485 (2010. 01) HO 1 M 4/485

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-95618 (P2016-95618)	(73) 特許権者	507151526
(22) 出願日	平成28年5月11日 (2016. 5. 11)		株式会社 G S ユアサ
(65) 公開番号	特開2017-202954 (P2017-202954A)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
(43) 公開日	平成29年11月16日 (2017. 11. 16)		1 番地
審査請求日	平成30年8月30日 (2018. 8. 30)	(73) 特許権者	800000068
			学校法人東京電機大学
			東京都足立区千住旭町 5 番
		(74) 代理人	100120329
			弁理士 天野 一規
		(74) 代理人	100159581
			弁理士 藤本 勝誠
		(74) 代理人	100159499
			弁理士 池田 義典
		(74) 代理人	100158540
			弁理士 小川 博生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化物、非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池及び複合酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空間群 F m - 3 m に帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まず、リチウム以外の全金属元素に対するモリブデンの含有量が 1 0 モル % 以上である複合酸化物 (但し、 $Li_{1-x}Mn_{0.6}Mo_{0.2}O_2$ 、及び $Li_{1+a} / 100 (NiTi)_{1/2-a} / 120 Mo_a / 150 O_2 (5 a 20)$ で表されるものを除く)。

【請求項 2】

空間群 F m - 3 m に帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まず、リチウム以外の全金属元素に対するモリブデンの含有量が 4 0 モル % 以上である複合酸化物。

【請求項 3】

リチウム以外の全金属元素に対するモリブデンの含有量が 6 0 モル % 以上である請求項 1 又は請求項 2 に記載の複合酸化物。

【請求項 4】

アルミニウム、ケイ素、スカンジウム、チタン、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル、レニウム又はこれらの組み合わせからなる金属元素 () をさらに含む請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の複合酸化物。

【請求項 5】

空間群 F m - 3 m に帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロ

10

20

ムを実質的に含まず、

アルミニウム、ケイ素、スカンジウム、チタン、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル、レニウム又はこれらの組み合わせからなる金属元素（ ）をさらに含み、

モリブデンと上記金属元素（ ）との合計含有量に対するモリブデンの含有量が30モル%以上90モル%以下である複合酸化物。

【請求項6】

下記式(1)で表される請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の複合酸化物。



(式(1)中、Meは、Al、Si、Sc、Ti、Zn、Ge、Zr、Nb、Sn、Te、Ta、Re又はこれらの組み合わせである。Aは、Li、Mo、Me及びO以外の元素である。0 < x、0 < y < 1、0 < z、0 < p < 0.2である。)

10

【請求項7】

請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項8】

請求項7に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含有する非水電解質二次電池用正極。

【請求項9】

正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、上記正極が、請求項8に記載の非水電解質二次電池用正極である非水電解質二次電池。

20

【請求項10】

請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の複合酸化物を製造する方法であって、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物を含有する活物質用材料をメカノケミカル法により処理することを有する複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合酸化物、非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池、複合酸化物の製造方法、及び非水電解質二次電池の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、エネルギー密度の高さから、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車などに多用されている。例えば、上記非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電氣的に隔離された一対の電極と、この電極間に介在する非水電解質とを有し、両電極間でイオンの受け渡しを行うことで充放電するよう構成される。

【0003】

非水電解質二次電池の正極に含まれる活物質には、各種の複合酸化物等が用いられている。このような複合酸化物として、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mo}_{2-x}\text{Cr}_{1-3x}\text{O}_2$ で表され、充放電に伴い結晶構造が変化する複合酸化物(特許文献1参照)、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mo}_z\text{O}$ で表され、 Li_5ReO_6 型(空間群C2/m)、 Li_4MoO_5 型(空間群P-1)又は Li_2MnO_3 型(空間群C2/m)の結晶構造を有する複合酸化物(特許文献2参照)、及び空間群R-3m又はC2/mに帰属される結晶構造を有する LiMoO_2 (非特許文献1参照)といったリチウム及びモリブデンを含む複合酸化物が開発されている。

40

【0004】

しかし、これらの複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池においても、更なる高容量化が求められているなど改善の余地がある。また、上記 $\text{Li}_{1+x}\text{Mo}_{2-x}\text{Cr}_{1-3x}\text{O}_2$ で表される複合酸化物は、クロムを含み、毒性の高い6価クロムへ酸化しうるた

50

め、安全性や環境への影響などの点から、産業上の利用が制限される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2015-535801号公報

【特許文献2】特開2015-166291号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】K. Ben-Kamel, N. Amdouni, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghib, C. M. Julien, J. Power Sources 202 (2012) 314-321. 10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、産業上の利用制限が少なく、非水電解質二次電池に備わる正極の活物質に用いた場合に、この二次電池の放電容量を高めることができる複合酸化物、このような複合酸化物の製造方法、上記複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質、この非水電解質二次電池用活物質を含有する非水電解質二次電池用正極、この非水電解質二次電池用正極を備える非水電解質二次電池、及びこの非水電解質二次電池の製造方法を提供することである。 20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するためになされた本発明の一態様に係る複合酸化物は、空間群Fm-3mに帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物である。

【0009】

本発明の他の一態様に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、上記複合酸化物を含む。

【0010】

本発明の他の一態様に係る非水電解質二次電池用正極は、上記非水電解質二次電池用正極活物質を含有する。 30

【0011】

本発明の他の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、上記正極が、上記非水電解質二次電池用正極であることを特徴とする。

【0012】

本発明の他の一態様に係る複合酸化物の製造方法は、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物を含有する活物質用材料をメカノケミカル法により処理することを有する、空間群Fm-3mに帰属可能な結晶構造を有する複合酸化物の製造方法である。 40

【0013】

本発明の他の一態様に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池の製造方法であって、上記正極として、上記複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極を用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、産業上の利用制限が少なく、非水電解質二次電池に備わる正極の活物質に用いた場合に、この二次電池の放電容量を高めることができる複合酸化物、このような複合酸化物の製造方法、上記複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質、この非水電解質二次電池用正極活物質を含有する非水電解質二次電池用正極、この非水電解質 50

二次電池用正極を備える非水電解質二次電池、及びこの非水電解質二次電池の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、実施例2の複合酸化物に対するリートベルト解析における計算値、実測値、及びこれらの差を表すグラフである。

【図2】図2は、実施例1～3及び比較例1の二次電池の放電曲線である。

【図3】図3は、実施例2の複合酸化物のX線回折図である。

【図4】図4(a)～(c)は、実施例5の二次電池の充放電曲線である。

【図5】図5(a)～(b)は、実施例6の二次電池の充放電曲線である。

【図6】図6は、本発明に係る非水電解質二次電池の一実施形態を示す外観斜視図である。

【図7】図7は、本発明に係る非水電解質二次電池を複数個集合して構成した蓄電装置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の一実施形態に係る複合酸化物、その製造方法、非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解二次電池用正極、非水電解質二次電池、及びその製造方法について、順に説明する。

【0017】

< 複合酸化物 >

本発明の一実施形態に係る複合酸化物は、空間群 $Fm-3m$ に帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物である。

【0018】

当該複合酸化物は、クロムを実質的に含まないため、この点から、産業上の利用制限が少ない。また、当該複合酸化物は、クロムを実質的に含まないため、クロムを含むものと比べて、安全性が高い。また、当該複合酸化物は、リチウム及びモリブデンを含み、かつ空間群 $Fm-3m$ に帰属可能な結晶構造を有するものであることから、非水電解質二次電池に備わる正極の活物質に用いた場合に、この二次電池の放電容量を高めることができる。この理由は定かではないが、一般的な焼成法などによって形成されるリチウム及びモリブデンを含む複合酸化物は安定相で形成されているのに対し、空間群 $Fm-3m$ に帰属する結晶構造は準安定相であり、このような結晶構造の差異が放電容量等に影響しているものと推察される。また、当該複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池は、充放電サイクルにおける放電容量の維持率も良好である。

【0019】

ここで、「クロムを実質的に含まない」とは、クロムが意図的に添加されていないことをいう。すなわち、本願発明の作用効果に影響を与えない範囲で不可避免的にクロムが含まれるものは、本願発明の範囲内である。クロムを実質的に含まないことに関し、当該複合酸化物におけるクロムの含有量が $1,000 \text{ ppm}$ (0.1 質量\%) 以下であるとしてもよい。また、リチウム以外の全金属元素に対するクロムの含有量が 0.1 モル\% 以下であるとしてもよい。なお、当該複合酸化物における各元素の含有量は、ICP発光分光分析装置により測定された値とする。

【0020】

また、空間群 $Fm-3m$ に帰属可能な結晶構造とは、X線回折図において、空間群 $Fm-3m$ に帰属可能なピークを有することをいう。当該複合酸化物は、空間群 $Fm-3m$ に帰属する結晶構造を有するものであってよい。なお、空間群「 $Fm-3m$ 」における「 -3 」は3回反軸の対象要素を表し、本来「 3 」の上にバー「 $-$ 」を付して表記すべきものである。複合酸化物のX線回折測定は、X線回折装置(Rigaku社の「MiniFlex II」)を用いた粉末X線回折測定によって、線源はCuK線、管電圧は30kV、管電流は15mAとして行うことができる。このとき、回折X線は、厚み30 μm

のK フィルターを通り、高速一次元検出器(D/tex Ultra 2)にて検出される。また、サンプリング幅は0.01°、スキャンスピードは5°/min、発散スリット幅は0.625°、受光スリット幅は13mm(OPEN)、散乱スリット幅は8mmとする。得られるX線回折データに基づいて、「Rietan2000」プログラム(F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 198(2000).)を用いたリートベルト解析により、結晶構造を解析することができる。

【0021】

当該複合酸化物における結晶格子定数は特に限定されないが、下限としては、4.1が好ましく、4.15がより好ましい。また、この上限としては、4.2が好ましく、4.18がより好ましく、4.16がさらに好ましい。結晶格子定数が上記範囲であることで、当該複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池の放電容量をより高めることなどができる。

10

【0022】

当該複合酸化物に含まれるモリブデンの価数は、通常、+3である。但し、その他の価数(例えば、+6等)が含まれていてもよいし、他の価数であってもよい。

【0023】

当該複合酸化物におけるリチウム以外の全金属元素に対するモリブデンの含有量の下限としては、例えば10モル%であってもよいが、40モル%が好ましく、60モル%がより好ましい。モリブデンの含有量を上記下限以上とすることによって、二次電池の放電容量をより高めることができる。放電容量をさらに高める観点からは、上記モリブデンの含有量の下限は、80モル%がさらに好ましく、90モル%がよりさらに好ましい。一方、この含有量の上限としては、100%であってもよいが、99モル%であってもよく、これ以下であってもよい。後述するように、リチウム及びモリブデン以外の特定の金属元素を含有させることで、二次電池の放電容量の維持率を高めることができるためである。

20

【0024】

当該複合酸化物は、アルミニウム、ケイ素、スカンジウム、チタン、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル、レニウム又はこれらの組み合わせからなる金属元素()をさらに含むことが好ましい。これらの金属元素()の中でも、チタン及びニオブが好ましく、ニオブがより好ましい。これらの金属元素()が含有されていることで、当該複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池の放電容量維持率を高めることができる。このような効果が起こる理由は、例えば以下のことが推察される。これらの金属元素()は、正極として使用する場合の通常の電位範囲において、酸化還元反応が生じがたい金属である。このため、この金属元素()が当該複合酸化物に含まれる場合、充放電に伴うリチウム原子の脱離及び挿入の際、結晶構造への負荷が低減され、容量維持率の低下が抑制されていると推察される。

30

【0025】

二次電池の容量維持率をより高める観点からは、モリブデンと上記金属元素()との合計含有量に対するモリブデンの含有量の下限としては、30モル%が好ましく、40モル%がより好ましく、50モル%がさらに好ましい。同様の観点から、モリブデンと上記金属元素()との合計含有量に対するモリブデンの含有量の上限としては、90モル%が好ましく、80モル%がより好ましく、70モル%がさらに好ましい。モリブデンと上記金属元素()との合計含有量に対するモリブデンの含有量、すなわちモリブデンと金属元素()との含有比を上記範囲とすることで、正極活物質として用いた際の二次電池の容量維持率をより高めることができる。

40

【0026】

当該複合酸化物におけるリチウムの含有量としては、特に限定されない。充放電によってリチウムの組成比率が大きく変動すること、放電末状態では合成時よりもリチウムの組成比率が大きくなる可能性があること、合成の際にリチウム原料を理論組成比率よりも過剰に加えることが一般的に行われることなどから、当該複合酸化物におけるリチウムの含有量は、正極活物質としての性能等に大きな影響を与えるものではない。当該複合酸化物

50

におけるリチウムの含有量としては、原子数比として、例えばリチウム以外の全金属元素の含有量（１００モル％）に対して、１倍（１００モル％）以上５倍（５００モル％）以下とすることができ、３倍（３００モル％）未満であってもよい。また、モリブデンと上記金属元素（ ）との合計含有量（１００モル％）に対して、１倍（１００モル％）以上５倍（５００モル％）以下とすることができ、３倍（３００モル％）未満であってもよい。

【００２７】

当該複合酸化物における酸素の含有量としては、特に限定されず、通常、金属元素の組成比や金属元素の価数などから決定される。但し、酸素不足又は酸素過多の酸化物となる場合もあるため、金属元素の組成及び価数のみで定まるものでもない。当該複合酸化物における酸素の含有量としては、原子数比として、例えばリチウム以外の全金属元素の含有量（１００モル％）に対して、１倍（１００モル％）以上８倍（８００モル％）未満とすることができ、２倍（２００モル％）以上であってもよく、４倍（４００モル％）未満であってもよい。また、モリブデンと上記金属元素（ ）との合計含有量（１００モル％）に対して、１倍（１００モル％）以上８倍（８００モル％）未満とすることができ、２倍（２００モル％）以上であってもよく、４倍（４００モル％）未満であってもよい。

【００２８】

当該複合酸化物は、リチウム、モリブデン、金属元素（ ）及び酸素以外の他の元素が、本発明の作用効果に影響を与えない範囲で含有されていてもよい。このような他の任意元素としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、インジウム等の金属元素や、ハロゲン等の非金属元素が挙げられる。これらの任意元素の含有量の上限としては、リチウム以外の全金属元素の含有量、又はモリブデンと上記金属元素（ ）との合計含有量（１００モル％）に対して、５０モル％が好ましく、２０モル％がより好ましく、１０モル％がさらに好ましく、１モル％がよりさらに好ましく、０．１モル％が特に好ましい。この任意元素は、実質的に含有されていなくてもよい。

【００２９】

当該複合酸化物は、下記式（１）で表すことができる。



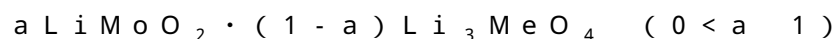
（式（１）中、Meは、Al、Si、Sc、Ti、Zn、Ge、Zr、Nb、Sn、Te、Ta、Re又はこれらの組み合わせである。Aは、Li、Mo、Me及びO以外の元素である。0 < x、0 < y < 1、0 < z、0 < p < 0.2である。）

【００３０】

上記式（１）は、当該複合酸化物が、 LiMoO_2 と、 Li_3NbO_4 等の Li_3MeO_4 で表される化合物との固溶体である場合（ LiMoO_2 のみの場合も含む）に基づいて、以下により導くことができる。

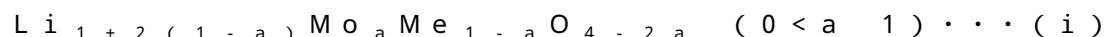
【００３１】

LiMoO_2 ： Li_3MeO_4 = a：1 - aの固溶体（ LiMoO_2 のみのものも含む）は下記式で表される。



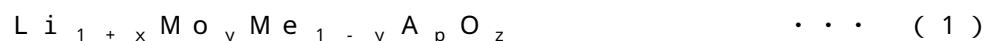
【００３２】

これを変形して下記式が得られる。



【００３３】

これに任意元素Aを加えることにより、上記固溶体は、下記式（１）で表すことができる。



【００３４】

ここで、上記固溶体が上記式（i）の関係を満たすとき、 $2(1-a) = x$ 及び $a = y$ から、 $(x+2y)/2 = 1$ が導かれる。また、 $a = y$ 及び $4-2a = z$ から、 $(2y+z)/4 = 1$ が導かれる。従って、 $0.9 < (x+2y)/2 < 1.1$ 及び $0.9 < (2y+z)/4 < 1.1$ であれば、 LiMoO_2 と Li_3MeO_4 で表される酸化物

を用いて、より高い放電容量及び容量維持率を発揮することができる複合酸化物を効率的に製造することなどができる。

【0035】

上記式(1)中の x は、リチウムの組成比に係数である。上記固溶体が上記式(i)の関係を満たすとき、 $2(1-a)=x$ である。従って、理論的には $0 < x < 2$ である。但し、上述のように、リチウムは変動要因を有するため、現実的には $0 < x < 4$ とすることが好ましい。

【0036】

上記式(1)中の y は、 Mo と Me (上記金属元素())との比を表す係数である。従って、 y の下限は、 0.1 や 0.4 であってもよいが、二次電池における放電容量の観点からは、 0.6 が好ましく、 0.8 がより好ましく、 0.9 がさらに好ましい。また、 y の上限は、二次電池における放電容量の観点からは、 0.99 であってもよい。また、二次電池における容量維持率の観点からは、 y の下限は、 0.3 が好ましく、 0.4 がより好ましく、 0.5 がさらに好ましい。一方、二次電池における容量維持率の観点からは、 y の上限は、 0.9 が好ましく、 0.8 がより好ましく、 0.7 がさらに好ましい。

【0037】

上記式(1)中の z は、酸素の組成比を表す係数である。上記固溶体が上記式(i)の関係を満たすとき、 $4-2a=z$ である。従って、理論的には $2 < z < 4$ である。但し、上述のように、酸素も変動要因を有するため、現実的には $1 < z < 8$ とすることが好ましい。

【0038】

上記式(1)中の p は、任意元素 A の組成比を表す係数である。この p の上限は、 0.1 が好ましく、 0.01 がより好ましく、 0.001 がさらに好ましい。 p は実質的に 0 であってもよい。なお、当該複合酸化物に含まれる任意元素 A の具体例は、上述したとおりである。

【0039】

< 複合酸化物の製造方法 >

当該複合酸化物の製造方法は特に限定されないが、以下の製造方法が好ましい。すなわち、本発明の一実施形態に係る複合酸化物の製造方法は、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物を含有する活物質用材料をメカノケミカル法により処理することを有する、空間群 $Fm-3m$ に帰属可能な結晶構造を有する複合酸化物の製造方法である。

【0040】

当該製造方法によれば、メカノケミカル法によって処理することによって活物質用材料を処理することにより、空間群 $Fm-3m$ に帰属可能な結晶構造を有する複合酸化物を得ることができる。これは、高温焼成等の従来の方法の場合、十分な反応が進み安定相が形成されるのに対し、メカノケミカル法の場合、反応が不十分であり、準安定相が形成されやすいことによるものと推察される。

【0041】

メカノケミカル法(メカノケミカル処理などともいう)とは、メカノケミカル反応を利用した合成法をいう。メカノケミカル反応とは、固体物質の破碎過程での摩擦、圧縮等の機械エネルギーにより局部的に生じる高いエネルギーを利用する結晶化反応、固溶反応、相転移反応等の化学反応をいう。メカノケミカル法を行う装置としては、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミルなどの粉碎・分散機が挙げられる。これらの中でもボールミルが好ましい。

【0042】

材料となる複合酸化物としては、リチウム及びモリブデンを含む酸化物の他、この酸化物と上記金属元素()の酸化物との混合物などを挙げることができる。また、リチウムを含む酸化物、モリブデンを含む酸化物、及び必要に応じてその他の金属酸化物等の混合物であってもよい。具体的な酸化物としては、 $LiMoO_2$ 、 Li_4MoO_5 、 Li_3N

bO_4 、 Li_2TiO_3 等を挙げることができる。これらの複合酸化物の結晶構造は特に限定されるものではない。例えば LiMoO_2 の場合、 $R-3m$ や $C2/m$ などの空間群に帰属する結晶構造を有するものが挙げられる。材料となる複合酸化物は、1種のみであってもよいし、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、材料の比率を調整することで、所望する組成比の複合酸化物を得ることができる。好ましい材料としては、 LiMoO_2 のみ、及び LiMoO_2 と Li_3NbO_4 との組み合わせを挙げることができる。

【0043】

材料となるこれらの複合酸化物は、通常、粉末状であり、この粉末状の複合酸化物がメカノケミカル法による処理に供せられる。この処理は、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下又は活性ガス雰囲気下で行うことができるが、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。このような処理を経て得られる当該複合酸化物は、通常、粉末状である。

【0044】

<非水電解質二次電池用正極活物質>

本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「活物質」ともいう。）は、上記複合酸化物を含む。当該活物質は、上記複合酸化物を含むため、産業上の利用制限が少なく、正極の活物質として用いることで二次電池の放電容量等を高めることができる。

【0045】

当該活物質は、上記複合酸化物のみから形成されていてもよいが、上記複合酸化物以外の他の活物質が含まれていてもよい。正極活物質としての他の活物質としては、例えば Li_xMO_y （Mは、Mo以外の少なくとも一種の遷移金属を表す）で表される複合酸化物（層状の NaFeO_2 型結晶構造を有する Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_3 、 $\text{Li}_x\text{NiCo}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiMnCo}_{(1-x)}\text{O}_2$ 等、スピネル型結晶構造を有する $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{NiMn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 等）、 $\text{Li}_w\text{M}'_x(\text{XO}_y)_z$ （M'は、Mo以外の少なくとも一種の遷移金属を表し、Xは例えばP、Si、B、V等を表す）で表されるポリアニオン化合物（ LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等）が挙げられる。

【0046】

当該活物質における上記複合酸化物（空間群 $Fm-3m$ に帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物）の含有率としては、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。上記複合酸化物の含有率を高めることで、二次電池の放電容量や容量維持率を十分に高めることができる。

【0047】

<非水電解質二次電池用正極>

本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極（以下、単に「正極」ともいう。）は、上記活物質を含有する。当該正極は、上記活物質を含有するため、産業上の利用制限が少なく、二次電池の放電容量等を高めることができる。

【0048】

上記正極は、正極集電体、及びこの正極集電体に直接又は中間層を介して配される正極活物質層を有する。

【0049】

上記正極集電体は、導電性を有する。集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属又はそれらの合金が用いられる。これらの中でも、耐電位性、導電性の高さ及びコストのバランスからアルミニウム及びアルミニウム合金が好ましい。また、正極集電体の形成形態としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの面から箔が好ましい。つまり、正極集電体としてはアルミニウム箔が好ましい。なお、アルミニウム又はアルミニウム合金としては、JIS-H-4000（2014年）に規定される

10

20

30

40

50

A 1 0 8 5 P、A 3 0 0 3 P等が例示できる。

【0050】

中間層は、正極集電体の表面の被覆層であり、炭素粒子等の導電性粒子を含むことで正極集電体と正極活物質層との接触抵抗を低減する。中間層の構成は特に限定されず、例えば樹脂バインダー及び導電性粒子を含有する組成物により形成できる。なお、「導電性」を有するとは、J I S - H - 0 5 0 5 (1 9 7 5 年) に準拠して測定される体積抵抗率が $10^7 \cdot \text{cm}$ 以下であることを意味し、「非導電性」とは、上記体積抵抗率が $10^7 \cdot \text{cm}$ 超であることを意味する。

【0051】

正極活物質層は、正極活物質を含むいわゆる正極合材から形成される。また、正極活物質層を形成する正極合材は、必要に応じて導電剤、バインダー（結着剤）、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。

10

【0052】

上記正極活物質として、上述した空間群 $Fm-3m$ に帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物を含む活物質が用いられる。

【0053】

上記導電剤としては、電池性能に悪影響を与えない導電性材料であれば特に限定されない。このような導電剤としては、天然又は人造の黒鉛、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、金属、導電性セラミックスなどが挙げられる。導電剤の形状としては、粉状、繊維状等が挙げられる。

20

【0054】

上記バインダー（結着剤）としては、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子などが挙げられる。

【0055】

上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース等の多糖類高分子が挙げられる。また、増粘剤がリチウムと反応する官能基を有する場合、予めメチル化等によりこの官能基を失活させておくことが好ましい。

30

【0056】

上記フィラーとしては、電池性能に悪影響を与えないものであれば特に限定されない。フィラーの主成分としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素などが挙げられる。

【0057】

< 非水電解質二次電池 >

本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池（以下、単に「二次電池」ともいう。）は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、上記正極が、上記非水電解質二次電池用正極である。当該二次電池は、上記活物質を含有する正極を備えるため、産業上の利用制限が少なく、放電容量等が高い。また、当該二次電池は、良好な放電容量維持率を有することができる。

40

【0058】

当該二次電池における正極及び負極は、通常、セパレータを介して積層又は巻回により交互に重畳された発電要素を形成する。この発電要素はケースに収納され、このケース内に非水電解質が充填される。上記非水電解質は、正極と負極との間に介在する。また、上記ケースとしては、非水電解質二次電池のケースとして通常用いられる公知のアルミニウムケース等を用いることができる。

【0059】

上記正極として、上述したように、通常、本発明の一実施形態に係る上記正極が用いら

50

れる。正極の詳細は上述した通りである。

【0060】

上記負極は、負極集電体、及びこの負極集電体に直接又は中間層を介して配される負極活物質層を有する。上記中間層は正極の中間層と同様の構成とすることができる。

【0061】

上記負極集電体は、正極集電体と同様の構成とすることができるが、材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属又はそれらの合金が用いられ、銅又は銅合金が好ましい。つまり、負極集電体としては銅箔が好ましい。銅箔としては、圧延銅箔、電解銅箔等が例示される。

【0062】

負極活物質層は、負極活物質を含むいわゆる負極合材から形成される。また、負極活物質層を形成する負極合材は、必要に応じて導電剤、バインダー（結着剤）、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等の任意成分は、正極活物質層と同様のものを用いることができる。

【0063】

負極活物質としては、非水電解二次電池の負極活物質として従来公知のものが用いられる。具体的な負極活物質としては、例えばSi、Sn等の金属又は半金属；Si酸化物、Sn酸化物等の金属酸化物又は半金属酸化物；ポリリン酸化合物；黒鉛（グラファイト）、非晶質炭素（易黒鉛化炭素または難黒鉛化性炭素）等の炭素材料などが挙げられる。

【0064】

さらに、負極合材（負極活物質層）は、B、N、P、F、Cl、Br、I等の典型非金属元素、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge等の典型金属元素、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W等の遷移金属元素を含有してもよい。

【0065】

上記セバレータの材質としては、例えば織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が用いられる。これらの中でも多孔質樹脂フィルムが好ましい。多孔質樹脂フィルムの主成分としては、強度の観点から例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましい。また、これらの樹脂とアラミドやポリイミド等の樹脂とを複合した多孔質樹脂フィルムを用いてもよい。

【0066】

上記非水電解質としては、非水電解質二次電池に通常用いられる公知の電解質が使用でき、非水溶媒に電解質塩が溶解されたものを用いることができる。

【0067】

上記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等の鎖状カーボネートなどを挙げるることができる。

【0068】

電解質塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、オニウム塩等を挙げるができるが、リチウム塩が好ましい。上記リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等の無機リチウム塩、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等のフッ化炭化水素基を有するリチウム塩などを挙げるることができる。

【0069】

非水電解質として、常温溶融塩、イオン液体、ポリマー固体電解質などを用いることもできる。

【0070】

図6に、当該非水電解質二次電池の一実施形態である矩形状の非水電解質二次電池1の

10

20

30

40

50

概略図を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。図6に示す非水電解質二次電池1は、電極群2が電池容器3に収納されている。電極群2は、正極活物質を備える正極と、負極活物質を備える負極とが、セパレータを介して捲回されることにより形成されている。正極は、正極リード4'を介して正極端子4と電氣的に接続され、負極は、負極リード5'を介して負極端子5と電氣的に接続されている。

【0071】

当該非水電解質二次電池の構成については特に限定されるものではなく、円筒型電池、角型電池（矩形状の電池）、扁平型電池等が一例として挙げられる。本発明は、上記の非水電解質二次電池を複数備える蓄電装置としても実現することができる。蓄電装置の一実施形態を図7に示す。図7において、蓄電装置30は、複数の蓄電ユニット20を備えている。それぞれの蓄電ユニット20は、複数の非水電解質二次電池1を備えている。前記蓄電装置30は、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の自動車用電源として搭載することができる。

10

【0072】

<非水電解質二次電池の製造方法>

当該非水電解質二次電池の製造方法は特に限定されないが、以下の製造方法が好ましい。すなわち、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池の製造方法であって、上記正極として、上記本発明の一実施形態に係る複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極を用いることを特徴とする。

20

【0073】

当該製造方法によれば、空間群Fm-3mに帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極を用いることで、産業上の利用制限が少なく、放電容量等に優れる二次電池を得ることができる。

【0074】

当該製造方法は、例えば、正極及び負極（発電要素）をケースに收容する工程、及び上記ケースに上記非水電解質を注入する工程を備える。上記正極として、空間群Fm-3mに帰属可能な結晶構造を有し、リチウム及びモリブデンを含み、クロムを実質的に含まない複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極が用いられる。このようにして得られた二次電池において、上記複合酸化物は、充放電の開始前及び充放電を繰り返した後においても、通常、空間群Fm-3mに帰属可能な結晶構造を有する。

30

【0075】

上記各工程は、公知の方法により行うことができる。注入後、注入口を封止することにより非水電解質二次電池を得ることができる。当該製造方法によって得られる非水電解質二次電池を構成する各要素についての詳細は上述したとおりである。

【0076】

<その他の実施形態>

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、上記態様の他、種々の変更、改良を施した態様で実施することができる。

40

【実施例】

【0077】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0078】

[合成例1]（リチウムモリブデン複合酸化物の合成）

炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）（ナカライテスク社製）、三酸化モリブデン（ MoO_3 ）（高純度化学社製）、及び還元剤としてのアセチレンブラックを、Li:Mo:Cのモル比が4:4:3となるように秤取した。これらを直径5mmのジルコニア製ボールが90g（約250個）入った内容積80mLのジルコニア製ポットに投入し、蓋をした。こ

50

れを遊星型ボールミル（F R I T S C H社の「p u l v e r i s e t t e 5」）にセットし、公転回転数120rpmで9分混合した後に1分間の休止を入れる操作を計6回繰り返した。次いで、蓋をあけて、ポット内の混合物を薬さじでかき混ぜ、再度、公転回転数120rpmで9分混合した後に1分間の休止を入れる操作を計2回繰り返した。次いで、この混合粉体を容量30mLのアルミナ製のつぼ（型番：1-7745-07）に載置し、このつぼを卓上真空・ガス置換炉（デンケン・ハイデンタル社の「K D F 7 5」）に設置した。次いで、窒素気流中、常圧下、10時間で常温から1000℃まで昇温し、この温度で4時間保持した後、室温まで自然放冷した。このようにして、組成式 LiMoO_2 で表されるリチウムモリブデン複合酸化物を作製した。

【0079】

〔合成例2〕（リチウムニオブ複合酸化物の合成）

炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）（ナカライテスク社製）及び五酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）（高純度化学社製）を $\text{Li}:\text{Nb}$ のモル比が3:1となるように秤取した。これらを直径5mmのジルコニア製ボールが90g（約250個）入った内容積80mLのジルコニア製ポットに投入した。このポットにさらにエタノール10mLを投入し、蓋をした。これを遊星型ボールミル（F R I T S C H社の「p u l v e r i s e t t e 5」）にセットし、公転回転数300rpmで9分混合した後に1分間の休止を入れる操作を計6回繰り返した。次いで、この混合物を乾燥機で80℃で3時間以上乾燥し、混合粉体を得た。この混合粉体を容量30mLのアルミナ製のつぼ（型番：1-7745-07）に載置し、このつぼを卓上真空・ガス置換炉（デンケン・ハイデンタル社の「K D F 7 5」）に設置した。次いで、空気気流中、常圧下、10時間で常温から950℃まで昇温し、この温度で4時間保持した後、室温まで自然放冷した。このようにして、組成式 Li_3NbO_4 で表されるリチウムニオブ複合酸化物を作製した。

【0080】

〔実施例1～4〕（リチウムモリブデン複合酸化物又はリチウムモリブデンニオブ複合酸化物の製造）

上記方法にて得られたリチウムモリブデン複合酸化物及びリチウムニオブ複合酸化物を $\text{Mo}:\text{Nb}$ のモル比が100:0（実施例1）、80:20（実施例2）、60:40（実施例3）、及び40:60（実施例4）となるように、かつこれらの酸化物の合計の質量がそれぞれ約4.5gとなるように秤取した。これらを直径5mmのタングステンカーバイド製ボールが250g（約250個）入った内容積80mLのタングステンカーバイド製ポットに投入し、アルゴン雰囲気を持続したグローブボックス中で蓋をした。これを遊星型ボールミル（F R I T S C H社の「p u l v e r i s e t t e 5」）にセットし、公転回転数400rpmで12分混合した後に3分間の休止を入れる操作を計8回繰り返した。このようにして、組成式 $a\text{LiMoO}_2 - (1-a)\text{Li}_3\text{NbO}_4$ で表されるリチウムモリブデン複合酸化物又はリチウムモリブデンニオブ複合酸化物を作製した。

【0081】

〔複合酸化物の解析〕

合成例1で得られたリチウムモリブデン複合酸化物、並びに実施例1～4で得られたリチウムモリブデン複合酸化物及びリチウムモリブデンニオブ複合酸化物について、以下の方法にて解析を行った。X線回折装置（R i g a k u社の「M i n i F l e x I I」）を用いて粉末X線回折測定を行った。線源はCuK α 線、管電圧は30kV、管電流は15mAとし、回折X線は厚み30 μm のK α フィルターを通し高速一次元検出器（型番：D / t e X U l t r a 2）にて検出した。サンプリング幅は0.01°、スキャンスピードは5°/min、発散スリット幅は0.625°、受光スリット幅は13mm（OPEN）、散乱スリット幅は8mmとした。得られたX線回折データについて、上記「R i e t a n 2 0 0 0」プログラムを用いてリートベルト解析を実施した。

【0082】

上記リートベルト解析の際、プロファイルを表す関数としてピアソンV I I関数を用い、表1に示すようなNaCl型の結晶構造モデルを用いた。一例として、実施例2に係る

10

20

30

40

50

リチウムニオブモリブデン酸化物のリートベルト解析の結果、精密化された結晶構造モデルを表 1 に、計算値、実測値、及びこれらの差を表すグラフを図 1 に示す。表 1 に示す結晶構造モデルにより、図 1 に示すように計算値と実測値の差が十分に小さくなった。また、信頼度因子はそれぞれ $Rwp = 4.46\%$ 、 $RI = 0.79\%$ 、 $RF = 0.51\%$ であり、計算値と実測値の差が十分に小さいことが示された。これらの結果から、表 1 に示す結晶構造モデルが妥当であると判断した。実施例 1 に係るリチウムモリブデン複合酸化物、実施例 3、実施例 4 に係るリチウムニオブモリブデン複合酸化物についても、上記と同様にリートベルト解析を実施し、同様に計算値と実測値の差が十分に小さくなり、NaCl 型の結晶構造モデルが妥当であると判断した。

【0083】

10

【表 1】

Crystal system : Cubic, Space group: Fm-3m (No.225)						
Chemical composition : $Li_{1-x}M1_{1-x}O_2$ (M1:Mo _{0.8} Nb _{0.2})						
$a = 4.173(1) \text{ \AA}$ $RI = 0.79\%$ $RF = 0.51\%$						
Atom	g	Site	x	y	z	B/ \AA^2
M1	0.413(2)	4a	0	0	0	0.5
Li	0.587(2)					1
O	1	4b	0.5	0.5	0.5	0.75

【0084】

上記リートベルト解析によって得られた各複合酸化物の結晶構造が帰属する空間群、格子定数及びMoとNbとの合計含有量に対するLiの含有量（モル比）を表 2 に示す。

20

【0085】

〔二次電池（試験電池）の作製〕

合成例 1 で得られたリチウムモリブデン複合酸化物（比較例 1）、並びに実施例 1～4 で得られたリチウムモリブデン複合酸化物及びリチウムニオブ複合酸化物を正極活物質として用い、以下の要領で非水電解質二次電池を作製した。合成した各複合酸化物の粉末 2.275 g とアセチレンブラック（AB）0.525 g とをそれぞれ秤取した。これらを直径 5 mm のジルコニア製ボールが 90 g（約 250 個）入った内容積 80 mL のジルコニア製ポットに投入した。このポットにさらにアセトン 10 mL を投入し、アルゴン雰囲気を維持したグローブボックス中で蓋をした。これを遊星型ボールミル（FRITSCH 社の「pulverisette 5」）にセットし、公転回転数 240 rpm で 12 分混合した後に 3 分間の休止を入れる操作を計 48 回繰り返した。この混合物を乾燥機で 75℃ で 3 時間以上乾燥し、混合粉体を調製した。この混合粉体 1.6 g、AB 0.1 g、PVDF の 12 質量% N-メチルピロリドン（NMP）溶液及び NMP を所定のプラスチック容器に入れ、アルゴン雰囲気を維持したグローブボックス中で蓋をした。なお、前記 PVDF の 12 質量% N-メチルピロリドン（NMP）溶液及び NMP は、PVDF 0.3 g 及び NMP 4.4 g を含有している。これを攪拌脱泡装置（シンキー社の「あわとり練太郎」）にセットし、2000 rpm で 5 分混練することで、N-メチルピロリドン（NMP）を分散媒とするスラリーを調整した。スラリー中の活物質、AB 及び PVDF の質量比は 65 : 20 : 15 である。このスラリーを厚さ 20 μm のアルミニウム箔集電体の片面に塗布した。これを 80℃ のホットプレート上で 60 分乾燥して分散媒を蒸発させた後、ロールプレスを行うことで正極板を得た。

30

40

【0086】

上記正極を作用極として試験電池を組立て、正極としての挙動を評価した。単独挙動を正確に観察する目的のため、対極には金属リチウムをニッケル箔集電体に密着させたものを用いた。ここで、試験電池の容量が対極によって制限されないように、十分な量の金属リチウムを配置した。電解質として、エチレンカーボネート（EC）/エチルメチルカーボネート（EMC）/ジメチルカーボネート（DMC）が体積比 6 : 7 : 7 である混合溶媒に濃度が 1 mol/L となるように LiPF₆ を溶解させた溶液を用いた。セパレータとして、ポリアクリレートで表面改質したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。外装体に

50

は、ポリエチレンテレフタレート（ $15\ \mu\text{m}$ ）／アルミニウム箔（ $50\ \mu\text{m}$ ）／金属接着性ポリプロピレンフィルム（ $50\ \mu\text{m}$ ）からなる金属樹脂複合フィルムを用い、正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように電極を収納した。次いで、上記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止し、上記電解液を注液後、注液孔を封止した。

【0087】

[充放電試験]

得られた非水電解質二次電池を25℃に設定した恒温槽内で充放電した。充電は定電流定電圧（CCCV）充電とし、放電は定電流（CC）放電とした。充電及び放電の定電流値は、正極板が含有する正極活物質の質量に対して $20\ \text{mA/g}$ とした。充電上限電圧及び放電終止電圧はそれぞれ4.4V及び1.2Vとした。充電終止条件は、充電電流が $2\ \text{mA/g}$ に減衰した時点又は充電上限電圧に到達してから3時間を経過した時点とした。各サイクルにおいて、充電後及び放電後に10分間の休止時間を設定した。このサイクルを4サイクル実施した。なお、本試験は作用極と対極との間で電圧制御を行ったが、対極における金属リチウムの溶解・析出反応抵抗が極めて低いことから、充放電中の端子間電圧は、金属リチウムを用いた参照極に対する作用極の電位と等しいとみなすことができる。この充放電サイクル試験における1サイクル目の放電容量を表2に示す。また、2サイクル目の放電容量に対する4サイクル目の放電容量の比を「容量維持率（％）」として求めた。この容量維持率も表2に示す。また、実施例1～3及び比較例1の1サイクル目の放電曲線を図2に示す。

【0088】

【表2】

	組成式 (仕込比に基づく)	空間群	格子定数 (Å)	Li/ (Mo+Nb)	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
比較例1	LiMoO_2	C2/m or R-3m	—	—	128	80
実施例1	LiMoO_2	Fm-3m	4.156	1.04	311	90
実施例2	$\text{Li}_{1.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{2.4}$	Fm-3m	4.173	1.42	255	99
実施例3	$\text{Li}_{1.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{2.8}$	Fm-3m	4.188	1.72	225	104
実施例4	$\text{Li}_{2.2}\text{Mo}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{3.2}$	Fm-3m	4.197	2.07	143	101

【0089】

表2及び図2に示されるように、実施例1～4の二次電池は、高い放電容量を有し、容量維持率も高いことがわかる。

【0090】

また、実施例1～4のそれぞれの複合酸化物について、充放電試験の前後にX線回折測定を行った。充放電試験前については、作製した粉末状態の複合酸化物を上記と同じ条件で測定した。充放電試験後については、それぞれの複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池について、上記方法に準じて10サイクルの充放電を行った後、正極板を取り出してジメチルカーボネートで洗浄し、正極板のまま、アルゴン雰囲気を維持するための専用の装置（汎用雰囲気セパレータ）（Rigaku社製）に設置し、スキャンスピードを $2^\circ/\text{min}$ とすること以外は上記と同じ条件で測定した。その結果、充放電サイクル試験の前後で、空間群Fm-3mに帰属する結晶構造が維持されていることが確認された。代表して、実施例2の複合酸化物（ $\text{Li}_{1.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{2.4}$ ）について、X線回折図を図3に示す。図3中の下側の回折図は、充放電試験前のX線回折図である。図3中の上側の回折図は、充放電後のX線回折図である。

【0091】

[実施例5]

LiMoO_2 と Li_4MoO_5 とをモル比が2:1となるように適量秤取したこと、内容積45mLのジルコニア製の容器、及び直径10mm、5mm、1mmのジルコニア製

のボールを適量用いたこと、並びに遊星型ボールミル（F R I T S C H社の「p u l v e r i s e t t e 7」）にセットし、公転回転数600rpmで15分混合した後に3分間の休止を入れる操作を計120回繰り返したことで、実施例1～4の方法と同様に、 $\text{Li}_{4/3}\text{Mo}(\text{III})_{4/9}\text{Mo}(\text{VI})_{2/9}\text{O}_2(\text{Li}_{2/3}\text{Mo}(\text{VI})_{1/3}\text{O}_{1/3})$ の複合酸化物を得た。また、複合酸化物とABを適量秤取し、内容積45mLのジルコニア製の容器、及び直径10mm、5mm、1mmのジルコニア製のボールを適量用いたこと、並びにアセトンを投入せず、乾式のボールミリングをおこなったこと、遊星型ボールミル（F R I T S C H社の「p u l v e r i s e t t e 7」）にセットし、公転回転数300rpmで15分混合した後に3分間の休止を入れる操作を計40回繰り返したことで、実施例1～4と同様に、この複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池を得た。この二次電池を用いて測定した充放電曲線を図4(a)～(c)に示す。図4(a)は、1.0 - 4.4Vの電圧範囲で定電流充電及び定電流放電を27サイクル行ったときの充放電曲線であり、図4(b)は、1.2 - 4.4Vの電圧範囲で定電流充電及び定電流放電を30サイクル行ったときの充放電曲線であり、図4(c)は、1.0 - 4.8Vの電圧範囲で定電流充電及び定電流放電を2サイクル行ったときの充放電曲線である。充電電流及び放電電流は、いずれも活物質質量あたりの電流密度が30mA/gに相当する電流値を採用した。

【0092】

[実施例6]

LiMoO_2 と Li_2TiO_3 とをモル比が1:1となるように用いたこと以外は、実施例5の方法と同様に、 $\text{Li}_{6/5}\text{Mo}_{2/5}\text{MoTi}_{2/5}\text{O}_2(\text{Li}_{3/2}\text{Mo}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_{5/2})$ の複合酸化物及びこの複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池を得た。この二次電池を用いて測定した充放電曲線を図5(a)～(b)に示す。図5(a)は、1.0 - 4.4Vの電圧範囲で定電流充電及び定電流放電を30サイクル行ったときの充放電曲線であり、図5(b)は、1.0 - 4.8Vの電圧範囲で定電流充電及び定電流放電を2サイクル行ったときの充放電曲線である。充電電流及び放電電流は、いずれも活物質質量あたりの電流密度は30mA/gに相当する電流値を採用した。

【0093】

条件が異なるため、これらの実施例5～6は比較例1及び実施例1～4と直接比較することはできないが、実施例5～6においても、得られた二次電池は十分な放電容量を有することが確認できる。また、図4(a)及び図5(a)の結果から、空間群Fm-3mに帰属可能な結晶構造を有し、金属元素としてリチウム及びモリブデンのみを含む場合(図4(a))よりも、金属元素としてリチウム、モリブデン及びチタンを含む場合(図5(a))の方が、充放電サイクル後の容量維持率が高いことがわかる。

【0094】

また、実施例5～6の粉末状態の複合酸化物について、上記と同じ条件でX線回折測定を行った。その結果、いずれのX線回折図も、空間群Fm-3mに帰属する回折ピークを有していることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0095】

本発明は、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車などの電源として使用される非水電解質二次電池、及びこれに備わる電極、活物質などに適用できる。

【符号の説明】

【0096】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 電池容器
- 4 正極端子
- 4' 正極リード
- 5 負極端子

10

20

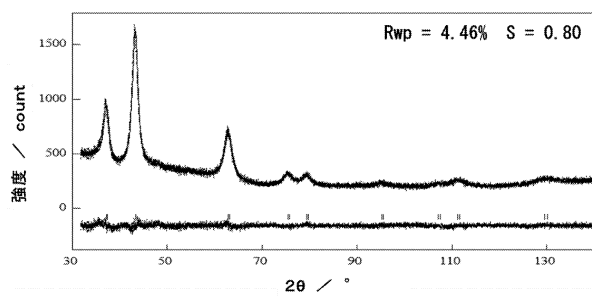
30

40

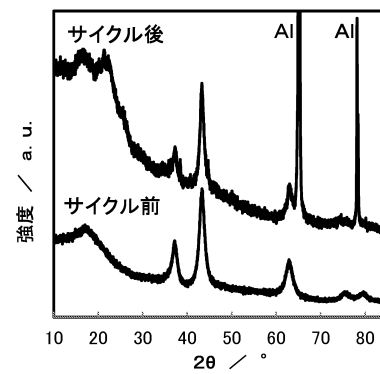
50

- 5' 負極リード
20 蓄電ユニット
30 蓄電装置

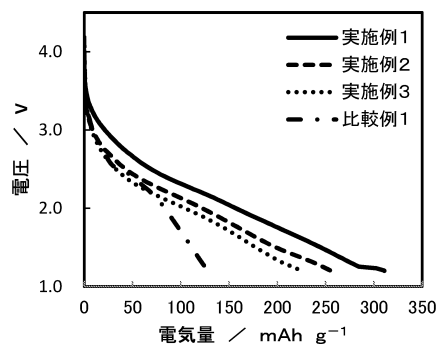
【図1】



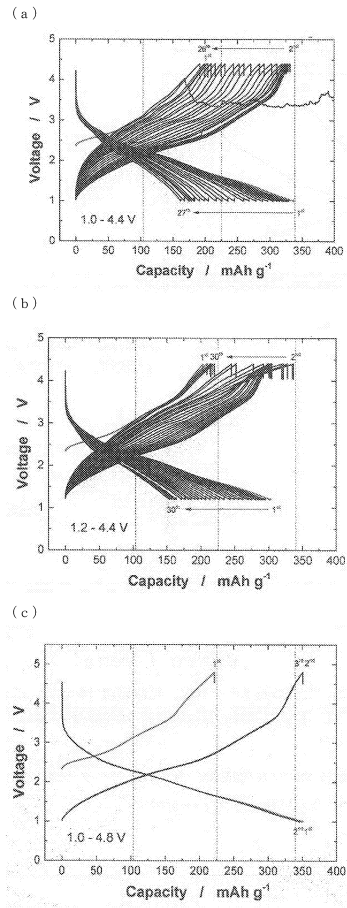
【図3】



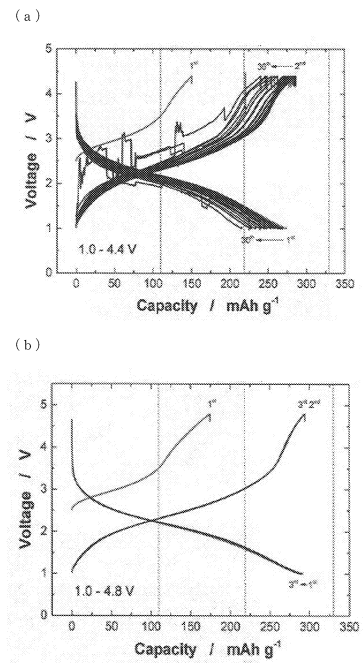
【図2】



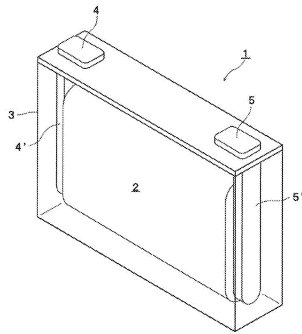
【図 4】



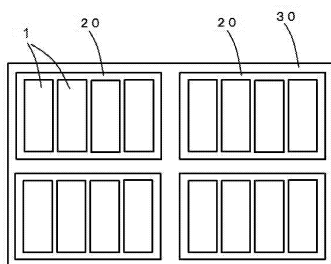
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (74)代理人 100106264
弁理士 石田 耕治
- (74)代理人 100176876
弁理士 各務 幸樹
- (74)代理人 100187768
弁理士 藤中 賢一
- (72)発明者 市川 慎之介
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社G Sユアサ内
- (72)発明者 星野 哲志
東京都足立区千住旭町5番 学校法人東京電機大学内
- (72)発明者 藪内 直明
東京都足立区千住旭町5番 学校法人東京電機大学内

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 特開2017-152369(JP,A)
特開2017-152370(JP,A)
国際公開第2017/035303(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C01G 25/00-47/00; 49/10-99/00
H01M 4/485
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
CAplus/REGISTRY(STN)