

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3768046号  
(P3768046)

(45) 発行日 平成18年4月19日(2006.4.19)

(24) 登録日 平成18年2月10日(2006.2.10)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40	Z
CO 1 G 39/00 (2006.01)	CO 1 G 39/00	Z
CO 1 G 45/00 (2006.01)	CO 1 G 45/00	
CO 1 G 49/00 (2006.01)	CO 1 G 49/00	A
CO 1 G 51/00 (2006.01)	CO 1 G 51/00	A

請求項の数 17 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-279188	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成11年9月30日(1999.9.30)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2000-243455(P2000-243455A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成12年9月8日(2000.9.8)	(74) 代理人	100095762
審査請求日	平成15年10月9日(2003.10.9)		弁理士 松尾 智弘
(31) 優先権主張番号	特願平10-376751	(72) 発明者	吉田 智一
(32) 優先日	平成10年12月25日(1998.12.25)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	喜田 佳典
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	藤本 正久
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極と非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、前記正極又は前記負極のいずれか一方の活物質が、組成式： $M_x Mo_{1-x} S_y$ 〔式中、Mは、Cu、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ti、Y、Cd、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、W、Pt、Pb、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < X < 0.46$ 、 $1.5 < Y < 2.0$ である。〕で表され、 $MoS_2$ 又は $Mo_2S_3$ と同一の結晶構造を有する複合硫化物又は前記複合硫化物にリチウムを含有せしめたものであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

$0.02 < X < 0.45$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

Mが、V、Cr、Mn、Ni、Ti、Y、La、Ce、Nd、Sm、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

Mが、Mn、Ce及びCaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】

正極と負極と非水電解質とを備え、充電後に初回の放電を行うリチウム二次電池において、前記正極の活物質が、組成式： $M_x Mo_{1-x} S_y$ 〔式中、Mは、Cu、V、Cr、Mn

、Fe、Co、Ni、Ti、Y、Cd、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、W、Pt、Pb、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < X < 0.46$ 、 $1.5 < Y < 2.0$ である。)で表され、 $MoS_2$ 又は $Mo_2S_3$ と同一の結晶構造を有する複合硫化物にリチウムを含有せしめたものであり、前記負極の活物質が、炭素材料であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】

$0.02 < X < 0.45$ である請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項7】

Mが、V、Cr、Mn、Ni、Ti、Y、La、Ce、Nd、Sm、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項5記載のリチウム二次電池。 10

【請求項8】

Mが、Mn、Ce及びCaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項9】

正極と負極と非水電解質とを備え、充電することなく初回の放電を行うリチウム二次電池において、前記正極の活物質が、組成式： $M_x Mo_{1-x} S_y$ 〔式中、Mは、Cu、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ti、Y、Cd、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、W、Pt、Pb、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < X < 0.46$ 、 $1.5 < Y < 2.0$ である。〕で表され、 $MoS_2$ 又は $Mo_2S_3$ と同一の結晶構造を有する複合硫化物であり、前記負極の活物質が、リチウム含有炭素材料であることを特徴とするリチウム二次電池。 20

【請求項10】

$0.02 < X < 0.45$ である請求項9記載のリチウム二次電池。

【請求項11】

Mが、V、Cr、Mn、Ni、Ti、Y、La、Ce、Nd、Sm、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項9記載のリチウム二次電池。

【請求項12】

Mが、Mn、Ce及びCaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項9記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 30

正極と負極と非水電解質とを備え、充電後に初回の放電を行うリチウム二次電池において、前記正極の活物質が、リチウム含有遷移金属酸化物であり、前記負極の活物質が、組成式： $M_x Mo_{1-x} S_y$ 〔式中、Mは、Cu、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ti、Y、Cd、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、W、Pt、Pb、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < X < 0.46$ 、 $1.5 < Y < 2.0$ である。〕で表され、 $MoS_2$ 又は $Mo_2S_3$ と同一の結晶構造を有する複合硫化物であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項14】

$0.02 < X < 0.45$ である請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 40

Mが、V、Cr、Mn、Ni、Ti、Y、La、Ce、Nd、Sm、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項16】

Mが、Mn、Ce及びCaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項13記載のリチウム二次電池。

【請求項17】

前記複合硫化物が、構成元素の単体及び/又は化合物からなる混合物を700～1700℃で焼成し、粉碎して得た粉末である請求項1～16のいずれかに記載のリチウム二次電池。 50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明が属する技術分野】

本発明は、モリブデン硫化物を正極又は負極の活物質とするリチウム二次電池に係わり、詳しくは、この種の電池の充放電サイクル特性を改善することを目的とした、前記モリブデン硫化物の改良に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ )、三硫化モリブデン ( $\text{MoS}_3$ ) 等のモリブデン硫化物を正極活物質として使用したリチウム電池には、電池を保存中にイオウが非水電解液中に溶出して負極のリチウムと反応するため、保存特性が良くないという問題がある。

10

## 【0003】

そこで、イオウとリチウムとの反応を抑制するべく、正極材料として、モリブデン硫化物に、銅、銀、モリブデン、チタン、ニオブ及びこれらの合金よりなる群から選ばれた少なくとも1種のイオウと反応し易い金属粉末を添加混合してなる正極合剤を使用することが提案されている(特開昭60-175371号公報参照)。

## 【0004】

しかしながら、上記の正極合剤を二次電池に使用した場合、保存特性は改善されるが、充放電サイクル特性は充分には改善されない。モリブデン硫化物に金属粉末を添加混合してもモリブデン硫化物そのものの不安定な結晶構造(A.J. Jacobon, p2277, Journal of Electrochemical Society (1979)参照)が安定化することはないからである。

20

## 【0005】

本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、モリブデン硫化物を正極又は負極の活物質とする充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、正極と負極と非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、前記正極又は前記負極のいずれか一方の活物質が、組成式： $\text{M}_x \text{Mo}_{1-x} \text{S}_y$  [式中、Mは、Cu、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ti、Y、Cd、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、W、Pt、Pb、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < X < 0.46$ 、 $1.5 < Y < 2.0$ である。]で表され、 $\text{MoS}_2$  又は  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  と同一の結晶構造を有する複合硫化物又は前記複合硫化物にリチウムを含有せしめたものであることを特徴とする。

30

## 【0007】

Mとしては、V、Cr、Mn、Ni、Ti、Y、La、Ce、Nd、Sm、Ca、Sr及びBaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素が好ましく、Mn、Ce及びCaよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素がより好ましい。

## 【0008】

上記複合硫化物としては、構成元素の単体及び/又は化合物からなる混合物を700~1700°Cで焼成し、粉碎して得た粉末が、充放電サイクル特性の特に良いリチウム二次電池を得ることができるので、好ましい。焼成温度が700°C未満の場合は、焼成体の結晶相が、 $\text{MoS}_2$  相又は  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  相と、活物質として機能しないMo相(単体相)の二相に分離するため、一方焼成温度が1700°Cを越えた場合は、焼成体が融解し、冷却後の組成が不均一になるため、いずれの場合も充放電サイクル特性が極めて良いリチウム二次電池を得ることが困難になる。

40

## 【0009】

上記組成式中のXが0.46未満に限定されるのは、Xが0.46以上の場合は、元素Mの単体相又は元素Mの硫化物相が析出して、却って充放電サイクル特性の低下を招くから

50

である。上記複合硫化物としては、 $0.02 < X < 0.45$  のものが特に安定な結晶構造を有しており、好ましい。また上記組成式において  $1.5 < Y < 2.0$  に限定されるのは、 $Y$  がこの範囲の場合に、 $Mo$  相又は  $S$  相が析出せず、活物質として機能する  $MoS_2$  相又は  $Mo_2S_3$  相が安定に存在することができるからである〔Binary Alloy Phase Diagrams (Mo-S 二元合金状態図), Vol. 2, p1627 (1986), American Society for Metals 参照〕。

#### 【0010】

本発明電池の具体例としては、次のものが挙げられる。

(1) 正極の活物質が、上記複合硫化物にリチウムを含有せしめたものであり、負極の活物質が、炭素材料、リチウム合金又はリチウム金属であり、充電後に初回の放電を行うリチウム二次電池（以下において、このタイプの充電スタートのリチウム二次電池を、本発明電池（A）と称することがある。）

10

#### 【0011】

(2) 正極の活物質が、上記複合硫化物であり、負極の活物質が、リチウム含有炭素材料、リチウム合金又はリチウム金属であり、充電することなく初回の放電を行うリチウム二次電池（以下において、このタイプの放電スタートのリチウム二次電池を、本発明電池（B）と称することがある。）

#### 【0012】

本発明電池（A）および（B）の充電電圧は約 3 V、放電電圧は約 2 V である。炭素材料としては、黒鉛（天然黒鉛及び人造黒鉛）、コークス、有機物焼成体が例示される。リチウム合金としては、 $Li-Al$  合金、 $Li-Mg$  合金、 $Li-In$  合金、 $Li-Al-Mn$  合金が例示される。充放電サイクル特性を改善する上で、炭素材料が好ましい。炭素材料を使用した場合は、充放電サイクルにおいて内部短絡の原因となる樹枝状のデンドライト結晶が生じず、また電解液中に微量に溶解したイオウと負極のリチウムとの反応により不活性化の原因となる  $LiS_2$  等の化合物が負極の表面に析出するおそれが無いからである〔Binary Alloy Phase Diagrams (Li-S 二元合金状態図), Vol. 2, p1500 (1986), American Society for Metals 参照〕。本発明電池（A）において炭素材料を使用する場合は、リチウムを含有しない炭素材料を使用することが、高容量化の点で、好ましい。また、本発明電池（B）においては、リチウムを含有しない複合硫化物を使用することが、高容量化の点で、好ましい。

20

30

#### 【0013】

(3) 正極の活物質が、リチウム含有遷移金属酸化物であり、負極の活物質が、上記複合硫化物であり、充電後に初回の放電を行うリチウム二次電池（以下において、このタイプの充電スタートのリチウム二次電池を、本発明電池（C）と称することがある。）

#### 【0014】

上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $Li$  をドーピングした  $MnO_2$ 、 $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiCo_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 、 $LiCo_{0.5}Ni_{0.4}Zr_{0.1}O_2$  が例示される。正極活物質としてこれらのリチウム含有遷移金属酸化物を使用した本発明電池（C）の充電電圧は約 2.5 V、放電電圧は約 1.5 V である。本発明電池（C）は、充電電圧が低く、負極に使用されたモリブデン複合硫化物の過充電が抑制されるので、充放電サイクル特性が特に良い。本発明電池（C）においては、リチウムを含有しない複合硫化物を使用することが、高容量化の点で、好ましい。

40

#### 【0015】

本発明の特徴は、充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池を提供するために、正極又は負極の活物質として特定のモリブデン硫化物を用いた点に有る。したがって、非水電解質等の他の電池部材については、従来公知の材料を用いることができる。

#### 【0016】

非水電解質の溶媒としては、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等の環状炭酸エステルと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート

50

ト、ジエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステルとの混合溶媒、及び、環状炭酸エステルと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテルとの混合溶媒が例示される。非水電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$  及びこれらの混合物が例示される。非水電解質として、ポリエチレンオキド、ポリアクリロニトリルなどの高分子に非水電解液を含浸せしめてなるゲル状高分子電解質、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 等の無機固体電解質を用いてもよい。

#### 【0017】

モリブデン硫化物中の元素Mは、イオウと、分解温度が $1000^\circ\text{C}$ 以上の安定な化合物を形成する〔Binary Alloy Phase Diagrams (Mo-S 二元状態図), Vol. 2, p1627 (1986), American Society for Metals参照〕。すなわち、元素Mは、イオウと比較的強く化学結合するために、 $\text{MoS}_2$  相又は $\text{Mo}_2\text{S}_3$  相の結晶格子の一部を占有して、モリブデン硫化物の結晶構造を安定化させる。したがって、本発明電池は、充放電サイクル特性が良い。

10

#### 【0018】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

20

#### 【0019】

##### 実験1

正極の活物質が、複合硫化物にリチウムを含有せしめたものであり、負極の活物質が、リチウムを含有しない炭素材料であり、充電後に初回の放電を行うリチウム二次電池（本発明電池（A））を作製し、各電池の充放電サイクル特性を調べた。

#### 【0020】

##### 〔正極の作製〕

純度99.9%のCu、Mo及びSを、乳鉢中で原子比0.2:0.8:2.0で混合し、得られた混合物を直径17mmの金型にてプレス圧 $115\text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧成形し、アルゴン雰囲気下にて $1000^\circ\text{C}$ で10時間焼成し、得られた焼成体を乳鉢中で粉碎して、組成式： $\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ で表される平均粒径 $10\mu\text{m}$ のモリブデン複合硫化物粉末を作製した。また、Cuに代えて、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ti、Y、Cd、In、La、Ce、Pr、Nd、Sm、W、Pt、Pb、Ca、Sr又はBaを使用したこと以外は上記と同様にして、順に、組成式： $\text{V}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Mn}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Ti}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Y}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Cd}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{In}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{La}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Pr}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Nd}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Pt}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Pb}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 及び $\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ で表される平均粒径 $10\mu\text{m}$ のモリブデン複合硫化物粉末を作製した。さらに、Cuに代えて、MnとCe（原子比0.1:0.1）、MnとCa（原子比0.1:0.1）、CeとCa（原子比0.1:0.1）、又は、MnとCeとCa（原子比0.1:0.05:0.05）を使用したこと以外は上記と同様にして、順に、組成式： $\text{Mn}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ 及び $\text{Mn}_{0.1}\text{Ce}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ で表される平均粒径 $10\mu\text{m}$ のモリブデン複合硫化物粉末を作製した。

30

40

#### 【0021】

各モリブデン複合硫化物粉末85重量部と、導電剤としての炭素粉末10重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量部とを混合し、得られた混合物にNMP（N-メチルピロリドン）を加えて混練してスラリーを調製し、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$

50

のアルミニウム製の集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、150°Cで乾燥した後、直径10mm、厚さ約80μmの円盤状に打ち抜いて、正極を作製した。

【0022】

各正極と、リチウム金属板とを、両者の間にポリプロピレン製の微多孔膜を介装して対向配置し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶かした電解液に浸漬し、100μAの定電流で正極電位が1.5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)に低下するまで電解を行って、各正極のモリブデン複合硫化物にリチウムを挿入した。

【0023】

〔負極の作製〕

天然黒鉛粉末95重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量部とを混合し、得られた混合物にNMPを加えて混練してスラリーを調製し、このスラリーを厚さ20μmの銅製の集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、150°Cで乾燥した後、直径10mm、厚さ約60μmの円盤状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0024】

〔電解液の調製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶かして、電解液を調製した。

【0025】

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の各正極、負極及び非水電解液を使用して、扁平形のリチウム二次電池A1~A26(本発明電池)を作製した。セパレータとして、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用した。図1は、ここで作製したリチウム二次電池の断面図であり、同図に示すリチウム二次電池BAは、正極1、負極2、セパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7、絶縁パッキング8などからなる。正極1及び負極2は、セパレータ3を介して対向して正極缶4及び負極缶5が形成する電池缶内に収容されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、負極2は負極集電体7を介して負極缶5に、それぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0026】

〔充放電サイクル試験〕

各電池について、25°Cにて、100μAで3.0Vまで充電した後、100μAで1.5Vまで放電する充放電を50サイクル行い、下式で定義される容量維持率(%)を求めた。後出の容量維持率も全て下式で定義される容量維持率である。各電池の容量維持率(%)を表1に示す。なお、電池A1~A26の平均放電電圧はいずれも約2.0Vであり、初期容量は1.32~1.35mAhであった。

【0027】

容量維持率(%) = (50サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

【0028】

【表1】

電池	正極活物質	負極活物質	容量維持率 (%)
A 1	$Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 1
A 2	$Vo_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 3
A 3	$Cr_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 2
A 4	$Mn_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 4
A 5	$Fe_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 0
A 6	$Co_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 1
A 7	$Ni_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 3
A 8	$Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 3
A 9	$Yo_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 2
A 1 0	$Cd_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 1
A 1 1	$In_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 0
A 1 2	$La_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 2
A 1 3	$Ce_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 4
A 1 4	$Pr_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 1
A 1 5	$Nd_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 3
A 1 6	$Sm_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 2
A 1 7	$Wo_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 1
A 1 8	$Pt_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	8 9
A 1 9	$Pb_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 0
A 2 0	$Ca_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 4
A 2 1	$Sr_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 2
A 2 2	$Ba_{0.2} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 2
A 2 3	$Mn_{0.1} Ce_{0.1} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 5
A 2 4	$Mn_{0.1} Ca_{0.1} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 5
A 2 5	$Ce_{0.1} Ca_{0.1} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 4
A 2 6	$Mn_{0.1} Ce_{0.05} Ca_{0.05} Mo_{0.8} S_2$	天然黒鉛	9 5

## 【 0 0 2 9 】

表 1 より、本発明電池 A 1 ~ A 2 6 は、容量維持率が 8 9 ~ 9 5 % と極めて大きく、充放電サイクル特性が良いことが分かる。本発明電池 A 1 ~ A 2 6 の中でも、本発明電池 A 2 ~ A 4 , A 7 ~ A 9 , A 1 2 ~ A 1 3 , A 1 5 ~ A 1 6 , A 2 0 ~ A 2 6 の容量維持率が大きく、中でも、本発明電池 A 4 , A 1 3 , A 2 0 , A 2 3 ~ A 2 6 の容量維持率が最も大きいことから、組成式： $M_x Mo_{1-x} S_y$  中の M としては、V、Cr、Mn、Ni、Ti、Y、La、Ce、Nd、Sm、Ca、Sr 及び Ba が好ましく、Mn、Ce 及び Ca がより好ましいことが分かる。

## 【 0 0 3 0 】

## 実験 2

正極の活物質が、リチウムを含有しない複合硫化物であり、負極の活物質が、リチウム金属又は Li - Al 合金であり、充電することなく初回の放電を行うリチウム二次電池（本発明電池（B））を作製し、各電池の充放電サイクル特性を調べた。

## 【 0 0 3 1 】

## 〔正極の作製〕

純度 99.9% の Cu、Mo 及び S を、乳鉢中で原子比 0.2 : 0.8 : 2.0 で混合し、得られた混合物を直径 17 mm の金型にてプレス圧  $115 \text{ kg/cm}^2$  で加圧成形し、アルゴン雰囲気下にて  $1000^\circ \text{C}$  で 10 時間焼成し、得られた焼成体を乳鉢中で粉砕して、組成式： $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_2$  で表される平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のモリブデン複合硫化物粉末を作製した。また、Cu に代えて、Ti を使用したこと以外は上記と同様にして、組成式： $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_2$  で表される平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のモリブデン複合硫化物粉末を作製した。

## 【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

上記のいずれかのモリブデン複合硫化物粉末 85 重量部と、導電剤としての炭素粉末 10 重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末 5 重量部とを混合し、得られた混合物に NMP を加えて混練してスラリーを調製し、このスラリーを厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム製の集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、150  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥した後、直径 10 mm、厚さ約 80  $\mu\text{m}$  の円盤状に打ち抜いて、正極を作製した。

#### 【0033】

〔負極の作製〕

リチウム金属又は Li-Al 合金 (Li 含有率: 20.6 重量%) からなる圧延シートを、アルゴン雰囲気中で、直径 10 mm、厚さ 1.0 mm の円盤状に打ち抜いて、2 種類の負極を作製した。

#### 【0034】

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の正極及び負極を使用して、扁平形のリチウム二次電池 B1 ~ B4 (本発明電池 (B)) を作製した。電解液及びセパレータについては、実験 1 で使用したものと同一のものを使用した。

#### 【0035】

〔充放電サイクル試験〕

各電池を、25  $^{\circ}\text{C}$  にて、100  $\mu\text{A}$  で 1.5 V まで放電し、次いで、25  $^{\circ}\text{C}$  にて、100  $\mu\text{A}$  で 3.0 V まで充電した後、100  $\mu\text{A}$  で 1.5 V まで放電する充放電を 50 サイクル行い、容量維持率 (%) を求めた。各電池の容量維持率 (%) を表 2 に示す。なお、平均放電電圧は電池 B1 が約 2.0 V、電池 B2 が約 1.6 V、電池 B3 が約 2.0 V、電池 B4 が約 1.6 V であり、初期容量は電池 B1, B2 が 1.33 mAh、電池 B3, 電池 B4 が 1.34 mAh であった。

#### 【0036】

【表 2】

電池	正極活物質	負極活物質	容量維持率 (%)
B1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$	リチウム金属	72
B2	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$	Li-Al 合金	78
B3	$\text{Ti}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$	リチウム金属	73
B4	$\text{Ti}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$	Li-Al 合金	78

#### 【0037】

表 2 より、本発明電池 B1 ~ B4 は、容量維持率が 72 ~ 78 % と大きく、充放電サイクル特性が良いことが分かる。本発明電池 B1 ~ B4 の容量維持率が本発明電池 A1 ~ A26 に比べると小さいのは、電解液中に微量に溶解したイオウと負極のリチウムとの反応により不活性化の原因となる  $\text{LiS}_2$  等の化合物が負極の表面に析出したため考えられる。

#### 【0038】

(実験 3)

正極の活物質が、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  又は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  であり、負極の活物質が、リチウムを含有しない複合硫化物であり、充電後に初回の放電を行うリチウム二次電池 (本発明電池 (C)) を作製し、各電池の充放電サイクル特性を調べた。

#### 【0039】

〔正極の作製〕

平均粒径 10  $\mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  粉末、 $\text{LiNiO}_2$  粉末又は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末 85 重量部と、導電剤としての炭素粉末 10 重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末 5 重量部とを混合し、得られた混合物に NMP を加えて混練してスラリーを調製し、こ

10

20

30

40

50



のスラリーを厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム製の集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、150 $^{\circ}$ Cで乾燥した後、直径10mm、厚さ約80 $\mu$ mの円盤状に打ち抜いて、3種類の正極を作製した。

【0040】

〔負極の作製〕

純度99.9%のCu、Mo及びSを、乳鉢中で原子比0.2:0.8:2.0で混合し、得られた混合物を直径17mmの金型にてプレス圧115kg/cm<sup>2</sup>で加圧成形し、アルゴン雰囲気下にて1000 $^{\circ}$ Cで10時間焼成し、得られた焼成体を乳鉢中で粉碎して、組成式：Cu<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.8</sub>S<sub>2</sub>で表される平均粒径10 $\mu$ mのモリブデン複合硫化物粉末を作製した。また、Cuに代えて、Tiを使用したこと以外は上記と同様にして、組成式：Ti<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.8</sub>S<sub>2</sub>で表される平均粒径10 $\mu$ mのモリブデン複合硫化物粉末を作製した。

10

【0041】

上記のいずれかのモリブデン複合硫化物粉末85重量部と、導電剤としての炭素粉末10重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量部とを混合し、得られた混合物にNMPを加えて混練してスラリーを調製し、このスラリーを厚さ20 $\mu$ mの銅製の集電体の片面にドクターブレード法により塗布し、150 $^{\circ}$ Cで乾燥した後、直径10mm、厚さ約80 $\mu$ mの円盤状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0042】

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の正極及び負極を使用して、扁平形のリチウム二次電池C1~C6(本発明電池(C))を作製した。電解液及びセパレータについては、実験1で使用したものと同一ものを使用した。

20

【0043】

〔充放電サイクル試験〕

各電池について、25 $^{\circ}$ Cにて、100 $\mu$ Aで2.5Vまで充電した後、100 $\mu$ Aで0.5Vまで放電する充放電を50サイクル行い、容量維持率(%)を求めた。各電池の容量維持率(%)を表3に示す。なお、電池C1~C6の平均放電電圧は1.5~1.7Vであり、初期容量は1.33~1.34mAhであった。

【0044】

【表3】

30

電池	正極活物質	負極活物質	容量維持率 (%)
C1	LiCoO <sub>2</sub>	Cu <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.8</sub> S <sub>2</sub>	98
C2	LiNiO <sub>2</sub>	Cu <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.8</sub> S <sub>2</sub>	98
C3	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.8</sub> S <sub>2</sub>	96
C4	LiCoO <sub>2</sub>	Ti <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.8</sub> S <sub>2</sub>	98
C5	LiNiO <sub>2</sub>	Ti <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.8</sub> S <sub>2</sub>	98
C6	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ti <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.8</sub> S <sub>2</sub>	96

40

【0045】

表3より、本発明電池C1~C6は、容量維持率が96%以上と極めて大きく、充放電サイクル特性が良いことが分かる。このように容量維持率が極めて大きいのは、充電電圧が約2.5Vと低いために、負極に使用されたモリブデン複合硫化物の過充電が抑制されたためと考えられる。因みに、電池A1~A26並びに電池B1~B4の充電電圧は約3.0Vである。

【0046】

(比較実験)

50

正極の活物質が、リチウムを含有する $\text{MoS}_2$ 、リチウムを含有する $\text{MoS}_2$ と $\text{Cu}$ との混合物又はリチウムを含有する $\text{MoS}_2$ と $\text{Ti}$ との混合物であり、負極の活物質が、天然黒鉛であり、充電後に初回の放電を行うリチウム二次電池（比較電池）、及び、正極の活物質が、 $\text{MoS}_2$ と $\text{Cu}$ との混合物又は $\text{MoS}_2$ と $\text{Ti}$ との混合物であり、負極の活物質が、リチウム金属又は $\text{Li-Al}$ 合金であり、充電することなく初回の放電を行うリチウム二次電池（比較電池）を作製し、各電池の充放電サイクル特性を調べた。

【0047】

正極の作製において、モリブデン複合硫化物粉末85重量部に代えて、 $\text{MoS}_2$ 粉末85重量部、 $\text{MoS}_2$ 粉末と $\text{Cu}$ 粉末との重量比100：5の混合物85重量部又は $\text{MoS}_2$ 粉末と $\text{Ti}$ 粉末との重量比100：5の混合物85重量部を使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム二次電池X1，X2，X3（比較電池）を作製した。

10

【0048】

また、正極の作製において、モリブデン複合硫化物粉末85重量部に代えて、 $\text{MoS}_2$ 粉末と平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{Cu}$ 粉末との重量比100：5の混合物85重量部又は $\text{MoS}_2$ 粉末と平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{Ti}$ 粉末との重量比100：5の混合物85重量部を使用するとともに（但し、正極作製後、リチウムを挿入しなかった。）、負極として、電池B1～B4に使用した2種の負極のいずれかと同じものを使用したこと以外は実験1と同様にして、リチウム二次電池X4～X7（比較電池）を作製した。

【0049】

電池X1～X3については、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を、また電池X4～X7については、実験2と同じ条件の充放電サイクル試験を、それぞれ行い、各電池の容量維持率（%）を求めた。各電池の容量維持率（%）を表4に示す。なお、平均放電電圧は、電池X1～X5が2.0V、電池X6，X7が1.6Vであり、初期容量は、いずれも1.17～1.29mAhであった。因みに、充電電圧は、いずれも約3.0Vであった。

20

【0050】

【表4】

電池	正極活物質	負極活物質	容量維持率 (%)
X1	$\text{MoS}_2$	天然黒鉛	59
X2	$\text{MoS}_2$ に $\text{Cu}$ 添加	天然黒鉛	52
X3	$\text{MoS}_2$ に $\text{Ti}$ 添加	天然黒鉛	54
X4	$\text{MoS}_2$ に $\text{Cu}$ 添加	リチウム金属	41
X5	$\text{MoS}_2$ に $\text{Ti}$ 添加	リチウム金属	42
X6	$\text{MoS}_2$ に $\text{Cu}$ 添加	$\text{Li-Al}$ 合金	46
X7	$\text{MoS}_2$ に $\text{Ti}$ 添加	$\text{Li-Al}$ 合金	48

30

【0051】

表4より、比較電池X1～X7は、容量維持率が41～59%と小さく、本発明電池に比べて、充放電サイクル特性が遙に良くないことが分かる。

40

【0052】

（実験4）

モリブデン複合硫化物を表す組成式： $\text{M}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_y$ 中の $x$ と充放電サイクル特性の関係を調べた。この実験では、 $M$ が $\text{Cu}$ の場合と $\text{Ti}$ の場合について調べた。

【0053】

正極活物質として、組成式： $\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{S}_2$ で表される平均粒径 $10\mu\text{m}$ のモリブデン複合硫化物粉末に代えて、組成式： $\text{Cu}_{0.02}\text{Mo}_{0.98}\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.55}\text{S}_2$ 、

50

$S_{2.55}$ 、 $Cu_{0.46}Mo_{0.54}S_2$ 、 $Cu_{0.47}Mo_{0.53}S_2$  又は  $Cu_{0.5}Mo_{0.5}S_2$  で表される平均粒径  $10\ \mu m$  のモリブデン複合硫化物粉末（実験 1 と同様にして正極作製後にリチウムを挿入したもの）を使用したこと以外は実験 1 と同様に、順に、リチウム二次電池 D 1 ~ D 9 を作製し、実験 1 と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量維持率（%）を求めた。電池 D 1 ~ D 6 が本発明電池（本発明電池（A））であり、電池 D 7 ~ D 9 が比較電池である。各電池の容量維持率（%）を図 2 に示す。図 2 は、縦軸に容量維持率を、横軸に組成式  $Cu_x Mo_{1-x} S_2$  中の X をとって示したグラフである。図 2 には、電池 A 1（ $X = 0.2$ ）及び X 1（ $X = 0$ ）の結果も示してある。なお、電池 D 1 ~ D 9 の平均放電電圧は  $2.0\ V$  であり、初期容量は  $0.71 \sim 1.25\ mAh$  であった。

10

## 【0054】

正極活物質として、組成式： $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_2$  で表される平均粒径  $10\ \mu m$  のモリブデン複合硫化物粉末に代えて、それぞれ組成式： $Ti_{0.02} Mo_{0.98} S_2$ 、 $Ti_{0.05} Mo_{0.95} S_2$ 、 $Ti_{0.1} Mo_{0.9} S_2$ 、 $Ti_{0.3} Mo_{0.7} S_2$ 、 $Ti_{0.4} Mo_{0.6} S_2$ 、 $Ti_{0.45} Mo_{0.55} S_2$ 、 $Ti_{0.46} Mo_{0.54} S_2$ 、 $Ti_{0.47} Mo_{0.53} S_2$  及び  $Ti_{0.5} Mo_{0.5} S_2$  で表される平均粒径  $10\ \mu m$  のモリブデン複合硫化物粉末（実験 1 と同様にして正極作製後にリチウムを挿入したもの）を使用したこと以外は実験 1 と同様に、順に、リチウム二次電池 D 10 ~ D 18 を作製し、実験 1 と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量維持率（%）を求めた。電池 D 10 ~ D 15 が本発明電池（本発明電池（A））であり、電池 D 16 ~ D 18 が比較電池である。各電池の容量維持率（%）を図 3 に示す。図 3 は、縦軸に容量維持率を、横軸に組成式  $Ti_x Mo_{1-x} S_2$  中の X をとって示したグラフである。図 3 には、電池 A 8（ $X = 0.2$ ）及び X 1（ $X = 0$ ）の結果も示してある。なお、電池 D 10 ~ D 18 の平均放電電圧は、いずれも  $2.0\ V$  であり、初期容量は、 $0.73 \sim 1.33\ mAh$  であった。

20

## 【0055】

図 2 及び図 3 より、M が Cu 及び Ti のいずれの場合も、 $0 < X < 0.46$  のときに、充放電サイクル特性が改善されることが分かる。また、電池 A 1 及び D 1 ~ D 6 並びに A 8 及び D 10 ~ D 15 の容量維持率が 80% 以上と大きいことから、 $0.02 \leq X \leq 0.45$  が好ましいことが分かる。

## 【0056】

(実験 5)

モリブデン複合硫化物を表す組成式： $M_x Mo_{1-x} S_y$  中の Y と充放電サイクル特性の関係を調べた。この実験では、M が Cu の場合と Ti の場合について調べた。

30

## 【0057】

正極活物質として、組成式： $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_2$  で表される平均粒径  $10\ \mu m$  のモリブデン複合硫化物粉末に代えて、組成式： $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.3}$ 、 $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.4}$ 、 $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.5}$ 、 $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.6}$ 、 $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.8}$ 、 $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_{2.1}$  又は  $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_{2.2}$  で表される平均粒径  $10\ \mu m$  のモリブデン複合硫化物粉末（実験 1 と同様にして正極作製後にリチウムを挿入したもの）を使用したこと以外は実験 1 と同様に、順に、リチウム二次電池 E 1 ~ E 7 を作製し、実験 1 と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量維持率（%）を求めた。電池 E 3 ~ E 5 が本発明電池（本発明電池（A））であり、電池 E 1、E 2、E 6 及び E 7 が比較電池である。各電池の容量維持率（%）を図 4 に示す。図 4 は、縦軸に容量維持率を、横軸に組成式  $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_y$  中の Y をとって示したグラフである。図 4 には、電池 A 1（ $Y = 2.0$ ）の結果も示してある。なお、電池 E 1 ~ E 7 の平均放電電圧は、いずれも約  $2.0\ V$  であり、初期容量は  $1.21 \sim 1.56\ mAh$  であった。

40

## 【0058】

正極活物質として、組成式： $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_2$  で表される平均粒径  $10\ \mu m$  のモリブデン複合硫化物粉末に代えて、組成式： $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.3}$ 、 $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.4}$ 、 $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.5}$ 、 $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.6}$ 、 $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_{1.8}$ 、Ti

50

$0.2 \text{ Mo}_{0.8} \text{ S}_{2.1}$  又は  $\text{Ti}_{0.2} \text{ Mo}_{0.8} \text{ S}_{2.2}$  で表される平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のモリブデン複合硫化物粉末（実験 1 と同様にして正極作製後にリチウムを挿入したもの）を使用したこと以外は実験 1 と同様にして、順に、リチウム二次電池 E 8 ~ E 14 を作製し、実験 1 と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量維持率（%）を求めた。電池 E 10 ~ E 12 が本発明電池（本発明電池（A））であり、電池 E 8, E 9, E 13 及び E 14 が比較電池である。各電池の容量維持率（%）を図 5 に示す。図 5 は、縦軸に容量維持率を、横軸に組成式  $\text{Ti}_{0.2} \text{ Mo}_{0.8} \text{ S}_Y$  中の Y をとって示したグラフである。図 5 には、電池 A 8（ $Y = 2.0$ ）の結果も示してある。なお、電池 E 8 ~ E 14 の平均放電電圧は約  $2.0 \text{ V}$  であり、初期容量は  $1.21 \sim 1.57 \text{ mAh}$  であった。

【0059】

図 4 及び図 5 より、M が Cu 及び Ti のいずれの場合も、 $1.5 < Y < 2.0$  の場合に、充放電サイクル特性が改善されることが分かる。

【0060】

（実験 6）

モリブデン複合硫化物を作製する際の焼成温度と充放電サイクル特性の関係を調べた。この実験では、M が Cu の場合と Ti の場合について調べた。

【0061】

正極の作製において、組成式： $\text{Cu}_{0.2} \text{ Mo}_{0.8} \text{ S}_2$  で表されるモリブデン複合硫化物粉末を作製する際の焼成温度を、 $1000^\circ\text{C}$  に代えて、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$ 、 $1700^\circ\text{C}$ 、 $1800^\circ\text{C}$  又は  $1900^\circ\text{C}$  としたこと以外は実験 1 の本発明電池 A 1 の作製法と同様にして、順に、リチウム二次電池 F 1 ~ F 10 を作製し、実験 1 と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量維持率（%）を求めた。各電池の容量維持率（%）を図 6 に示す。図 6 は、縦軸に容量維持率（%）を、横軸に焼成温度（ $^\circ\text{C}$ ）をとって示したグラフである。図 6 には、電池 A 1（焼成温度： $1000^\circ\text{C}$ ）の結果も示してある。なお、電池 F 1 ~ F 10 の平均放電電圧は、いずれも  $2.0 \text{ V}$  であり、初期容量は、 $1.30 \text{ mAh}$  であった。

【0062】

正極の作製において、組成式： $\text{Ti}_{0.2} \text{ Mo}_{0.8} \text{ S}_2$  で表されるモリブデン複合硫化物粉末を作製する際の焼成温度を、 $1000^\circ\text{C}$  に代えて、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$ 、 $1700^\circ\text{C}$ 、 $1800^\circ\text{C}$  又は  $1900^\circ\text{C}$  としたこと以外は実験 1 の本発明電池 A 8 の作製法と同様にして、順に、リチウム二次電池 F 11 ~ F 20 を作製し、実験 1 と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量維持率（%）を求めた。各電池の容量維持率（%）を図 7 に示す。図 7 は、縦軸に容量維持率（%）を、横軸に焼成温度（ $^\circ\text{C}$ ）をとって示したグラフである。図 7 には、電池 A 8（焼成温度： $1000^\circ\text{C}$ ）の結果も示してある。なお、電池 F 11 ~ F 20 の平均放電電圧は、いずれも  $2.0 \text{ V}$  であり、初期容量は、 $1.26 \sim 1.33 \text{ mAh}$  であった。

【0063】

図 6 及び図 7 より、M が Cu 及び Ti のいずれの場合も、モリブデン複合硫化物を作製する際の焼成温度は、 $700 \sim 1700^\circ\text{C}$  が好ましいことが分かる。

【0064】

叙上の実施例では、扁平形のリチウム二次電池を例に挙げて説明したが、本発明は、電池形状に特に制限はなく、円筒形等の種々の形状のリチウム二次電池に適用可能である。

【0065】

【発明の効果】

モリブデン複合硫化物を正極又は負極の活物質とする充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例で作製した扁平形のリチウム二次電池の断面図である。

10

20

30

40

50

【図2】モリブデン複合硫化物を表す組成式： $Cu_x Mo_{1-x} S_2$  中のXと容量維持率の関係を示すグラフである。

【図3】モリブデン複合硫化物を表す組成式： $Ti_x Mo_{1-x} S_2$  中のXと容量維持率の関係を示すグラフである。

【図4】モリブデン複合硫化物を表す組成式： $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_y$  中のYと容量維持率の関係を示すグラフである。

【図5】モリブデン複合硫化物を表す組成式： $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_y$  中のYと容量維持率の関係を示すグラフである。

【図6】組成式： $Cu_{0.2} Mo_{0.8} S_2$  で表されるモリブデン複合硫化物を作製する際の焼成温度と容量維持率の関係を示すグラフである。

【図7】組成式： $Ti_{0.2} Mo_{0.8} S_2$  で表されるモリブデン複合硫化物を作製する際の焼成温度と容量維持率の関係を示すグラフである。

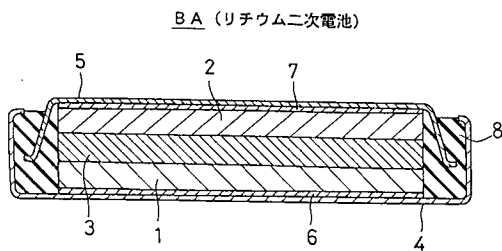
【符号の説明】

- B A リチウム二次電池
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

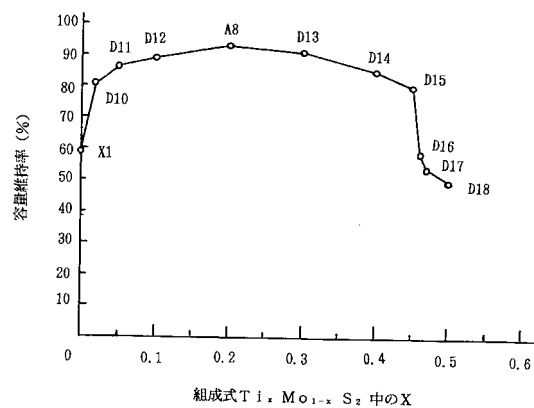
10

20

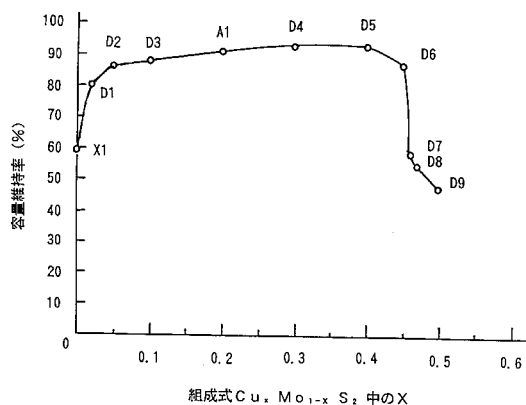
【図1】



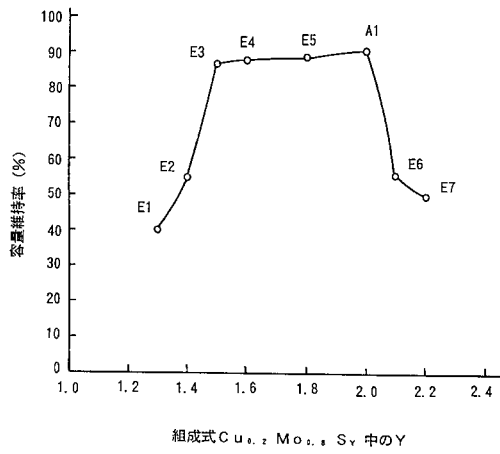
【図3】



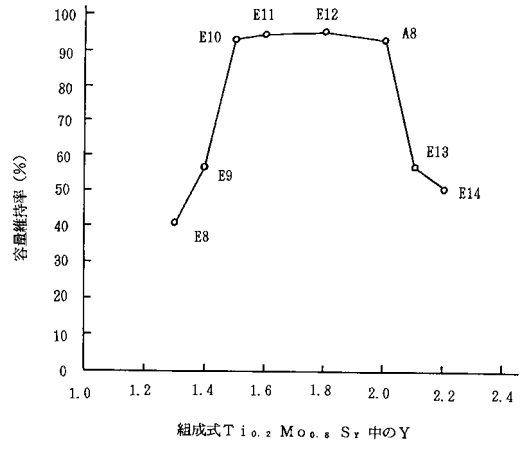
【図2】



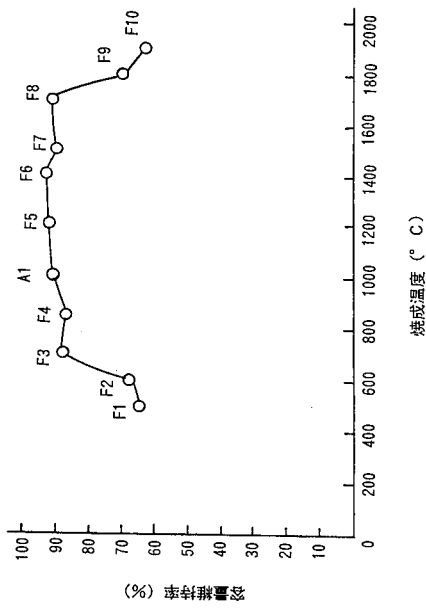
【 図 4 】



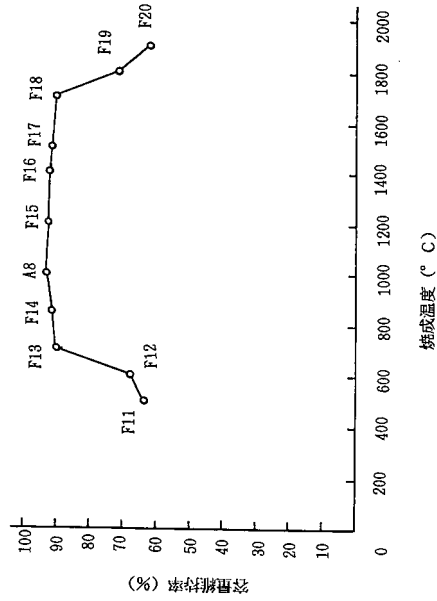
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C 0 1 G 53/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 1 G 53/00		A
<b>H 0 1 M 4/02</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 M 4/02		C
<b>H 0 1 M 4/58</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 M 4/58		

(72)発明者 藤谷 伸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開平10-050347(JP,A)  
特開平08-264182(JP,A)  
特開平06-223818(JP,A)  
特開平02-189860(JP,A)  
特開昭64-024369(JP,A)  
特開平06-349492(JP,A)  
特開平11-040159(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40  
C01G 39/00  
C01G 45/00  
C01G 49/00  
C01G 51/00  
C01G 53/00  
H01M 4/02  
H01M 4/58