

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6230149号  
(P6230149)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 15 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-194505 (P2013-194505)	(73) 特許権者	504137912 国立大学法人 東京大学 東京都文京区本郷七丁目3番1号
(22) 出願日	平成25年9月19日(2013.9.19)	(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2015-53244 (P2015-53244A)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(43) 公開日	平成27年3月19日(2015.3.19)	(72) 発明者	水野 哲孝 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
審査請求日	平成28年4月15日(2016.4.15)	(72) 発明者	工藤 徹一 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
(31) 優先権主張番号	特願2012-233060 (P2012-233060)		
(32) 優先日	平成24年10月22日(2012.10.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-83900 (P2013-83900)		
(32) 優先日	平成25年4月12日(2013.4.12)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-162661 (P2013-162661)		
(32) 優先日	平成25年8月5日(2013.8.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池、正極活物質、正極材料、及び、その製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

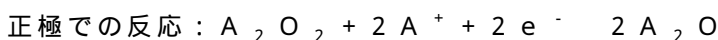
正極、負極、及び、有機溶剤系電解液を含んで構成される二次電池であって、  
該正極は、下記式(1)；



(式中、Aは、アルカリ金属原子を表す。x = 0.5 ~ 2.5、y = 0.5 ~ 2.5を表す。)で表されるアルカリ金属化合物を含んでなる正極活物質を含有し、

該正極での反応は以下のように表されるものを含み(Aはアルカリ金属原子を表す。)、  
該負極は、アルカリ金属、錫、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなる負極活物質を含有し、

該二次電池は、正極、負極、及び、有機溶剤系電解液が密閉されていることを特徴とする二次電池。



【請求項2】

前記正極は、集電体と活物質層とを含んで構成され、

該活物質層は、活物質層の質量に対して、前記式(1)で表されるアルカリ金属化合物を、5質量%以上含むことを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記二次電池は、完全充電時における、正極に含まれる下記式(2)；



(式中、Aは、アルカリ金属原子を表す。)で表されるアルカリ金属過酸化物に対する、負極に含まれるアルカリ金属のモル比が、100以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記負極は、アルカリ金属及び炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなる負極活物質を含有する

ことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の二次電池。

【請求項5】

前記負極活物質に含有されるアルカリ金属は、Liである

ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の二次電池。

10

【請求項6】

前記負極活物質に含有される炭素は、黒鉛である

ことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の二次電池。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の二次電池に使用される、

下記式(1)；



(式中、Aは、アルカリ金属原子を表す。 $x = 0.5 \sim 2.5$ 、 $y = 0.5 \sim 2.5$ を表す。)で表されるアルカリ金属化合物を含んでなることを特徴とする正極活物質。

【請求項8】

20

前記アルカリ金属化合物は、 $A_2 O$ 及び/又は $A_2 O_2$ で表される

ことを特徴とする請求項7に記載の正極活物質。

【請求項9】

前記AがLi又はNaであることを特徴とする請求項7又は8に記載の正極活物質。

【請求項10】

前記AがLiであることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の正極活物質。

【請求項11】

請求項7～10のいずれかに記載の正極活物質と電極用触媒とを含有することを特徴とする正極材料。

【請求項12】

30

前記電極用触媒が周期表の第5～11族に属する元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求項11に記載の正極材料。

【請求項13】

前記周期表の第5～11族に属する元素から選ばれる少なくとも1種の元素がAg、Au、Cu、Fe、Mn、Co、及び、Niからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項12に記載の正極材料。

【請求項14】

前記電極用触媒が前記式(1)で表されるアルカリ金属化合物の結晶構造内に固溶していることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の正極材料。

【請求項15】

40

請求項11～14のいずれかに記載の正極材料を製造する方法であって、

該製造方法は、アルカリ金属化合物と電極用触媒とを遊星ボールミルにより混合する工程を含むことを特徴とする正極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池に関する。より詳しくは、電子機器や自動車等の電池が用いられる各種用途に好適に用いることができる電池に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

昨今、環境問題への関心の高まりを背景に、様々な産業分野で石油や石炭から電気へとエネルギー源の転換が進んでおり、携帯電話やノートパソコン等の電子機器だけでなく、自動車や航空機等の分野をはじめ、様々な分野で電池やキャパシタ等の蓄電装置の使用が広がりをみせている。このような背景の下、これら蓄電装置に用いられる材料について、活発に研究開発が行われている。

## 【 0 0 0 3 】

このような蓄電装置の中で、現在最も広く普及しているのがリチウムイオン電池であり、携帯電話やノートパソコンのバッテリー等として使用されている。しかしながら、リチウムイオン電池は充放電容量が充分とはいえないため、より充放電容量の大きい新たな電池の開発が求められており、近年では、リチウムイオン電池よりも理論容量の大きいリチウム空気電池が注目を集めてきている。リチウム空気電池については、有機系の電解質を用いる方式が報告されている（非特許文献1参照）。

10

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【 0 0 0 4 】

【非特許文献1】小久見善八編著、「革新型蓄電池のすべて」、工業調査会、2010年、59 - 61頁

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

20

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、リチウム空気電池では、大きな理論エネルギー密度を有するが、実際の電池ではこれよりはるかに小さなエネルギー密度しか実現出来ていない。その主たる要因は、正極における放電生成物（ $Li_2O_2$  又は  $Li_2O$ ）が多孔性正極（空気電極）の気孔を塞ぎ酸素の供給を妨げるためである。生成物による気孔の閉塞は、充電時に生成する酸素の外界への放出を妨げ、十分な充電を困難にするという妨害効果も示す。また、リチウム空気電池のような金属空気電池には、信頼性や取扱上の難点がある。それは、外界と酸素をやりとりする空気電極を用いるので、原理的に密閉出来ないことによる。

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高い理論電圧、理論容量を有し、充放電を繰り返し行うことができる電池を提供することを目的とする。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

本発明者らは、高い理論電圧、理論容量を有し、充放電を繰り返し行うことができる電池について種々検討したところ、特定のアルカリ金属化合物を電池の正極活物質として用い、アルカリ金属を負極活物質として用いると、充放電に伴って、正極においてアルカリ金属が  $A_2O$  と  $A_2O_2$ （Aはアルカリ金属原子）との間で変化する反応を利用した電池を構成することができることを見出した。この電池は、リチウムイオン電池よりも理論容量が大幅に大きく、また、酸素分子を介さない充放電が可能であるため電池を密閉することが可能であって、上述したリチウム空気電池のような空気（酸素）の供給阻害の問題も発生しない。更に、電池を構成する材料としてレアメタルを用いなくても電池を構成することが可能であるため、コスト面、環境適合性の面でも有利である。なお、負極活物質がアルカリ金属、錫、チタン、ホウ素、窒素、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなるものであれば、同様の効果を発揮することが可能である。本発明者らは、新たな電池がこのような種々の特徴を有するものであることも見出し、本発明に到達したものである。

40

## 【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、正極、負極、及び、電解質を含んで構成される電池であって、該正極は、下記式（1）；



50

(式中、Aは、アルカリ金属原子を表す。x = 0.5 ~ 2.5、y = 0.5 ~ 2.5を表す。)で表されるアルカリ金属化合物を含んでなる正極活物質を含有し、該負極は、アルカリ金属、錫、チタン、ホウ素、窒素、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなる負極活物質を含有し、該電池は、正極、負極、及び、電解質が密閉されていることを特徴とする電池である。

【0009】

以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

【0010】

本発明の電池は、正極、負極、及び、電解質を含んで構成され、該正極は、下記式(1) ;



(式中、Aは、アルカリ金属原子を表す。x = 0.5 ~ 2.5、y = 0.5 ~ 2.5を表す。)で表されるアルカリ金属化合物を含んでなる正極活物質を含有し、該負極は、アルカリ金属、錫、チタン、ホウ素、窒素、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなる負極活物質を含有し、該電池は、正極、負極、及び、電解質が密閉されていることを特徴とするものである。

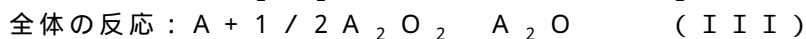
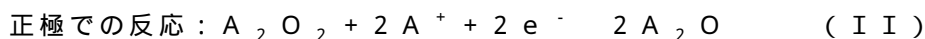
【0011】

本発明の電池においては、特定のアルカリ金属化合物を含んでなる正極活物質を含有する特定の正極を用いることにより、酸素分子を介さない充放電が可能となるため、電池のセルを密閉することが可能となり、更に、低コストで環境適合性が高く、高い電池性能を発揮できる電池とすることができる。

なお、本発明において、正極、負極、及び、電解質が密閉されているとは、電池の外部への放電や電池への充電の際に外部と接続する正極、負極の一部分を除き、正極、負極の残りの部分、及び、電解質が外気と接触しない状態にあることをいう。

【0012】

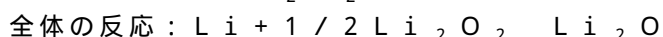
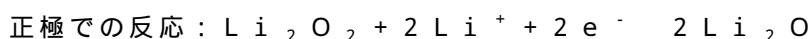
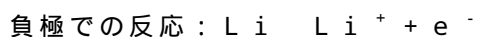
また、本発明の電池における各電極での反応、及び、これらを合わせた全体の反応は、以下のように表されるものを含む(Aはアルカリ金属原子を表す)。なお、各反応式とも左側から右側への反応が放電反応であり、逆の反応が充電反応である。



このような正極、負極での反応を組み合わせた電池はこれまで知られておらず、本発明の電池は、このような新たな原理による電池である。

【0013】

なお、Aのアルカリ金属として、例えばリチウムを用いた場合、上記各反応は以下のように表すことができる。



【0014】

本発明の電池における正極は、下記式(1) ;



(式中、Aは、アルカリ金属原子を表す。x = 0.5 ~ 2.5、y = 0.5 ~ 2.5を表す。)で表されるアルカリ金属化合物を含んでなる正極活物質を含有するものである。

式(1)におけるAのアルカリ金属原子としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Frが挙げられる。理論容量の点から、好ましくはLi、Na、Kであり、より好ましくはLi、Naであり、更に好ましくはLiである。

式(1)において、x = 1又は2であることが好ましく、また、y = 1又は2であること

10

20

30

40

50

が好ましい。

上記アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属酸化物 ( $A_2O$ ; つまり  $x = 2$ 、 $y = 1$ )、アルカリ金属過酸化物 ( $A_2O_2$ ; つまり  $x = 2$ 、 $y = 2$ )、アルカリ金属超酸化物 ( $AO_2$ ; つまり  $x = 1$ 、 $y = 2$ ) がより好ましく、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属過酸化物が更に好ましい。

上記アルカリ金属化合物は、1種でも2種以上でも用いることができる。

【0015】

本発明の電池において用いられる正極活物質は、上記アルカリ金属化合物を含むものである限り、上記アルカリ金属化合物以外の他の化合物を更に含んでいてもよい。

【0016】

上記正極は、集電体と活物質層とを含んで構成され、該活物質層は、活物質層の質量に対して、上記式(1)で表されるアルカリ金属化合物を、0.1質量%以上含むことが好ましい。

上記式(1)で表されるアルカリ金属化合物の含有量は、理論容量の点から、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましく、5質量%以上が特に好ましい。また、その上限としては、特に限定されないが、電気伝導性の点から、99.99質量%以下が好ましく、99.9質量%以下がより好ましい。

なお、本明細書中、活物質層の質量は、正極(又は負極)が集電体と活物質層とから構成される場合、集電体を除いた正極(又は負極)全体の質量を言う。

【0017】

上記正極活物質は、完全充電時において、正極の活物質層の質量(100質量%)に対して、下記式(2);



(式中、Aは、アルカリ金属原子を表す。)で表されるアルカリ金属過酸化物を1質量%以上含むことが好ましい。このような割合で含むことにより、上記反応式(II)の反応が本発明の電池の正極反応の主反応(正極反応全体の50%以上)となり、本発明の電池が上述した利点をより十分に発揮することができるものとなる。

正極の活物質層の質量に対する上記式(2)で表されるアルカリ金属過酸化物の割合は、より好ましくは1~99.999質量%であり、更に好ましくは20~99.9質量%である。

上記式(2)中のAのアルカリ金属原子としては、上述の式(1)中のAのアルカリ金属原子の例示と同じものが挙げられる。

【0018】

また、本発明の電池は、完全充電時における、正極に含まれる下記式(2);



(式中、Aは、アルカリ金属原子を表す。)で表されるアルカリ金属過酸化物に対する、負極に含まれるアルカリ金属のモル比が、100以下であることが好ましい。

本発明の電池では、充電反応時には、負極、正極ではそれぞれ上記反応式(I)、(II)の右側から左側への反応が起こり、完全充電時には、負極活物質は全てアルカリ金属イオンからアルカリ金属となり、正極活物質は上記式(2)で表される $A_2O_2$ となる。上述したように、本発明の電池は、正極活物質としてアルカリ金属化合物以外の他の化合物も用いることができるが、正極反応全体に対して、上記反応式(II)で表される反応が主反応(正極反応全体の50%以上)となることが好ましく、完全充電時の正極中に $A_2O_2$ が所定の割合で含まれていることが好ましい。したがって、完全充電時の上記式(2)で表されるアルカリ金属過酸化物に対する負極に含まれるアルカリ金属のモル比、すなわち、 $(A/A_2O_2)$ は、100以下であることが好ましい。 $(A/A_2O_2)$ がこのような値であることにより、本発明の電池は、上述した種々の特性により優れたものとなる。なお、ここでいう「負極に含まれるアルカリ金属」とは、充放電に参与するアルカリ金属を意味する。すなわち、完全充電時における負極に含まれるアルカリ金属から完全放電時における負極に含まれるアルカリ金属を除いたものを意味する。

10

20

30

40

50

## 【0019】

上記アルカリ金属化合物を含んでなる正極活物質を含有する正極、及び、アルカリ金属、錫、チタン、ホウ素、窒素、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなる負極活物質を含有する負極は、一次電池及び二次電池の正極及び負極として好適に用いることができる。

また、正極活物質としてアルカリ金属化合物を、負極活物質としてアルカリ金属、錫、チタン、ホウ素、窒素、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を用いているため、本発明の電池は、レアメタルを使用することなく構成することが可能であり、低コストで製造することができ、元素戦略的にも有利な電池である。

## 【0020】

正極として上記アルカリ金属化合物を用い、負極として上記アルカリ金属を用いて電池を構成すると、起電力に優れた電池とすることができる。例えば、アルカリ金属としてLiを用いた場合、理論電圧は2.87V、エネルギー密度の理論値は2566Wh/kgとなり、理論電圧、エネルギー密度ともに高い電池である。特にエネルギー密度については、現在最も普及しているリチウムイオン電池よりも大幅に大きい値である。

## 【0021】

本発明の電池において、正極の活物質層を形成する正極材料は、アルカリ金属化合物を含んでなる正極活物質を必須の成分とし、電極用触媒、導電助剤、有機化合物を含んで構成される正極合剤であることが好ましく、その他の成分を必要に応じて含んでいてもよい。上述した本発明の電池における正極反応式(II)の $A_2O$ から $A_2O_2$ への反応(右側から左側への反応)は、これまでに知られていない反応である。本発明の電池で充放電を円滑に進めるため、この反応が、リチウム空気電池の正極での反応( $O_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow 2Li_2O$ )の右側から左側への反応よりも、低い過電圧で進行するようにすることが好ましい。正極の活物質層において電極用触媒を用いることで、上記正極反応式(II)の $A_2O$ から $A_2O_2$ への反応(具体的には $Li_2O$ から $Li_2O_2$ への反応等)を、より低い過電圧で進行させることが可能となる。

## 【0022】

本発明の電池において、上述した正極反応式(II)の $A_2O$ から $A_2O_2$ への反応(右側から左側への反応)の際の副反応としてガス発生反応( $A_2O \rightarrow 2A^+ + 2e^- + 0.5O_2$ )が起きた場合も、発生したガスは、リチウム空気電池の正極での放電反応式に従って、放電時に密閉された電池内部で容易に $A_2O$ 又は $A_2O_2$ へ還元可能である。

## 【0023】

上記電極用触媒としては、特に限定されないが、例えば、周期律表における第1~17族に属する元素を有する化合物又は単体等が挙げられる。

上記周期律表における第1~17族に属する元素としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Si、P、S、Ru、Rh、Pd、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、O、S、F、Cl、Cが挙げられる。より好ましくは、周期律表における第5~11族に属する元素である。該周期律表における第5~11族に属する元素としては、更に好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cである。更により好ましくは、Ag、Au、Cu、Fe、Mn、Co、Ni、Cである。

## 【0024】

また、上記電極用触媒は、上記正極反応式(II)の $A_2O$ 又は $A_2O_2$ の粒子と接触している形態でも、 $A_2O$ 又は $A_2O_2$ の結晶構造内に固溶している形態でも、その触媒能を発現することが出来る。

## 【0025】

上記電極用触媒としては、下記式(3)で表される、1種類の元素の酸化物である単一酸化物の形態であってもよい。

10

20

30

40

50

$M_a O_b$  (3)

(式中、Mは、アルカリ金属原子以外の金属原子を表す。aは、1～3の数を表し、bは、1～4の数を表す。)

上記アルカリ金属原子以外の金属原子としては、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Si、P、Sが好ましいものとして挙げられる。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ag、Ta、Wである。更に好ましくは、Mn、Co、又は、Niである。式(3)において、aは、1、2、又は、3であることが好ましく、また、bは、1、2、3、又は、4であることが好ましい。

10

上記単一酸化物としては、MO(つまりa=1、b=1)、MO<sub>2</sub>(つまりa=1、b=2)、M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(つまりa=2、b=3)、又は、M<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(つまりa=3、b=4)がより好ましい。

上記電極用触媒は、1種でも2種以上でも用いることができる。

【0026】

また、上記電極用触媒としては、下記式(4)で表される、2種類以上の元素が含まれる複合酸化物の形態であってもよい。

$Q R O_n$  (4)

(式中、Qは、周期律表における第1～3族に属する元素からなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。Rは、周期律表における第4～15族に属する元素からなる群より選択される少なくとも1種の元素を表す。nは、1～3の数を表す。)

20

上記式(4)におけるQの周期律表における第1～3族に属する元素としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Ndが挙げられる。中でも、第1～2族に属する元素が好ましい。該第1～2族に属する元素は、より好ましくは、Li又はSrである。

上記式(4)におけるRの周期律表における第4～16族に属する元素としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Si、P、Sが挙げられる。特に好ましくは、Fe又はCoである。

nは、1～3の数を表し、好ましくは2～3の数である。より好ましくは、2又は2.5

30

である。  
上記電極用触媒は、1種でも2種以上でも用いることができる。

【0027】

上記電極用触媒の含有量は、正極の活物質層の質量(100質量%)に対して、0.1～99.9質量%であることが好ましく、より好ましくは、5～99.9質量%であり、更に好ましくは、10～99質量%である。

【0028】

また、上記電極用触媒は、後述する導電助剤上に上記電極用触媒を有するものであってもよい。なお、導電助剤上に上記電極用触媒を有するとは、導電助剤と上記電極用触媒が近接、接触又は結合して存在していればよく、導電助剤の表面だけではなく、導電助剤中に上記電極用触媒を有していてもよい。この場合、導電助剤100質量%に対する、上記電極用触媒の割合(上記第1～17族に属する元素を有する化合物又は単体、上記式(3)で表される単一酸化物、及び、上記式(4)で表される複合酸化物の合計割合)は、0.01～300質量%であることが好ましい。より好ましくは0.1～150質量%である。更に好ましくは、10質量%以上である。特に好ましくは、40質量%以上である。

40

【0029】

上記正極材料を用いた正極の製造方法を構成する工程としては、1.アルカリ金属化合物の調製工程、2.正極合剤の調製工程、3.正極の形成工程を挙げることができる。

上記「1.アルカリ金属化合物の調製工程」で得られるアルカリ金属化合物の代わりに市販の化合物を用いてもよく、その場合は1.の調製工程を省略することができる。

50

## 【0030】

上記1．アルカリ金属化合物の調製工程においては、アルカリ金属と空気中の酸素を反応させる、又は、アルカリ金属を空気中で加熱し反応させることにより、アルカリ金属化合物を調製することが好ましい。この方法によると、比較的温和な条件下に、アルカリ金属化合物を調製することができる。

## 【0031】

上記反応温度は、0～180 が好ましい。また、反応時間は、アルカリ金属の量、反応温度等に応じて適宜設定すればよいが、0.5～20時間が好ましい。

## 【0032】

また、より低温や短時間で目的とするアルカリ金属化合物を得るために、アルカリ金属に空気を作用させる工程の前に、アルカリ金属を平均粒子径が0.01～2μmに微粉化してもよい。

微粉化する方法は特に制限されず、乳鉢、ビーズミル、ボールミル、カッターミル、ディスクミル、スタンプミル、ハンマーミル、ジェットミル等を使用することができる。

アルカリ金属を平均粒子径が0.01～2μmに微粉化する工程は、アルカリ金属に空気を作用させる工程と同時に行ってもよい。すなわち、アルカリ金属を微粉化しながら、アルカリ金属に空気を作用させてもよい。

## 【0033】

上記アルカリ金属化合物を調製する方法では、アルカリ金属に空気を作用させる工程を行った後、得られたアルカリ金属化合物を精製する工程を含んでもよい。精製工程には、水による洗浄、酸による処理、アセトンによる洗浄、メタノールによる洗浄等が含まれる。

## 【0034】

上記2．正極合剤の調製工程においては、上記アルカリ金属化合物を必須とし、電極用触媒、導電助剤、有機化合物等を含む場合は、それら正極合剤の原料を混練することによって調製することができる。

本発明における正極材料（正極合剤）を粒子状の形態とする場合、平均粒子径が1000μm以下である粒子とすることが好ましい。

## 【0035】

上記平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、粒度分布測定装置等により測定することができる。粒子の形状としては、微粉状、粉状、粒状、顆粒状、鱗片状、多面体状等が挙げられる。なお、平均粒子径が上述のような粒子は、例えば、粒子をボールミル等により粉碎し、得られた粗粒子を分散剤に分散させて所望の粒子径にした後乾固する方法や、該粗粒子をふるい等にかけて粒子径を選別する方法のほか、粒子を製造する段階で調製条件を最適化し、所望の粒径の（ナノ）粒子を得る方法等により製造することが可能である。ここで平均粒子径とは、粒子群が径の不均一な多くの粒子から構成される場合に、その粒子群を代表させる粒子径を考えると、その粒子径を平均粒子径とする。粒子径は一般的な決められたルールに従って測定した粒子の長さをそのまま粒子径とするが、例えば、（i）顕微鏡観察法の場合には、1個の粒子について長軸径、短軸径、定方向径等二つ以上の長さを測定し、その平均値を粒子径とする。少なくとも100個の粒子に対して測定を行うことが好ましい。（ii）画像解析法、遮光法、コールター法の場合には、粒子の大きさとして直接に測定された量（投影面積、体積）を幾何学公式により、規則的な形状（例：円、球や立方体）の粒子に換算してその粒子径（相当径）とする。（iii）沈降法、レーザー回折散乱法の場合には、特定の粒子形状と特定の物理的な条件を仮定したとき導かれる物理学的法則（例：Mie理論）を用いて測定量を粒子径（有効径）として算出する。（iv）動的光散乱法の場合には、液体中の粒子がブラウン運動により拡散する速度（拡散係数）を計測することで粒子径を算出する。

## 【0036】

上記3．正極の形成工程においては、次のように実施することが好ましい。

先ず、正極合剤を必要により水及び/又は有機溶媒と、上記電極用触媒や、下記導電助剤

10

20

30

40

50



や有機化合物と共に混練し、ペースト状とする。次に、得られたペースト混合物を、集電体である、アルミ箔等の金属箔やアルミニウムメッシュ・ニッケルメッシュ等の金属メッシュ上に、できる限り膜厚が一定になるように塗工する。塗工後、0～250 で乾燥することが好ましい。乾燥温度として、より好ましくは15～200 である。乾燥は、真空乾燥を行ってもよい。また、乾燥後に0.0001～20 tの圧力で、ロールプレス機等によりプレスを行ってもよい。プレスする圧力として、より好ましくは0.001～15 tである。更に好ましくは、0.01 t以上であり、特に好ましくは、0.1 t以上である。

正極の膜厚は、例えば、1 nm～2000 μmであることが好ましい。より好ましくは10 nm～1500 μmであり、更に好ましくは100 nm～1000 μmである。

10

#### 【0037】

上記1～3の工程において、混合、混練には、ミキサー、ブレンダー、ニーダー、ビーズミル、ボールミル、メカニカルミリング等を使用することができる。混合の際、水や、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン等の有機溶剤を加えてもよい。混合した後、粒子を所望の粒子径に揃えるために、混合、混練操作の前後で上記したようにふるいにかける等の操作を行ってもよい。

#### 【0038】

次に、本発明の電池における負極の活物質層は、アルカリ金属、錫、チタン、ホウ素、窒素、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなる負極活物質を含有するものである。

20

上記アルカリ金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Frが挙げられる。理論容量と元素戦略の点から、好ましくはLi、Naであり、より好ましくはLiである。

上記炭素としては、例えば、黒鉛、アモルファス炭素、カーボンナノフォーム、活性炭、グラフェン、ナノグラフェン、グラフェンナノリボン、フラーレン、カーボンブラック、ファイバー状カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、気相成長炭素繊維等が挙げられる。これらの中でも、黒鉛、グラフェン、ファイバー状カーボン、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、が好ましい。より好ましくは、黒鉛、グラフェン、ファイバー状カーボン、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、炭素繊維、気相成長炭素繊維である。

30

#### 【0039】

本発明の電池において用いられる負極活物質は、アルカリ金属、錫、チタン、ホウ素、窒素、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなるものである限り、他の化合物を含んでいてもよい。

上記アルカリ金属、錫、チタン、ホウ素、窒素、ケイ素、及び、炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでなる負極活物質の合計含有量は、負極に含まれる活物質層の質量(100質量%)に対して、1.0質量%以上であることが、理論容量の点から好ましい。より好ましくは2.0～100質量%であり、更に好ましくは30～100質量%である。特に好ましくは、90質量%以上である。

#### 【0040】

40

本発明の電池において、負極の活物質層は、負極活物質を単独で用いてもよく、また、負極活物質と導電助剤、有機化合物を含んで構成される負極合剤から形成されるものであってもよい。通常は、負極の活物質層と、該活物質層と結着する、アルミ箔等の金属箔やアルミニウムメッシュ・ニッケルメッシュ等の金属メッシュから構成される集電体とから負極が構成される。

導電助剤、有機化合物については後述する。

#### 【0041】

本発明の電池が含む電解質としては、特に限定されないが、媒体中に溶解したアルカリ金属イオンを含むことが好ましい。すなわち、本発明の電池は、アルカリ金属イオンが媒体中に溶解した電解液を含むことが好ましい。

50

電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{BC}_4\text{O}_8)$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Na}(\text{BC}_4\text{O}_8)$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NaB}(\text{CN})_4$ 、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、フッ化カリウム、ホウ酸カリウム等が挙げられる。好ましくは $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{BC}_4\text{O}_8)$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ である。

#### 【0042】

上記電解液としては、電池の電解液として通常用いられるものを用いることができ、特に制限されない。例えば、有機溶剤系電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、スルホラン、フッ素基含有カーボネート、フッ素基含有エーテル、イオン性液体、ゲル化合物含有電解液、ポリマー含有電解液等が挙げられる。水系電解液としては、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等のアルカリ水溶液；硫酸水溶液等の酸性水溶液が挙げられる。電解液は、上記1種又は2種以上を用いることができる。2種以上用いる場合は、それらが混合した状態でもよく、隔壁で仕切られて分離した状態でもよい。

#### 【0043】

上記電解液において、電解質の濃度が $0.01 \sim 15 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。このような濃度の電解液を用いることで、良好な電池性能を発揮することができる。より好ましくは、 $0.1 \sim 12 \text{ mol/L}$ である。

また、電解液は添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えば正極や負極の保護皮膜を形成する材料や、プロピレンカーボネートを電解液に使用した場合に、プロピレンカーボネートの黒鉛への挿入を抑制する材料等が挙げられ、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、臭化エチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、クラウンエーテル類、ホウ素含有アニオンレセプター類、アルミニウム含有アニオンレセプター等が挙げられる。添加剤は、上記1種又は2種以上使用してもよい。

#### 【0044】

次に、本発明の電池を形成する場合に用いることができる、導電助剤、有機化合物、セパレータ等について説明する。

上記導電助剤としては、電子材料となり得る導電性を有する物質であることが好ましく、具体的には、金属、導電性セラミックス、炭素材料からなることが好ましい。金属としては、ニッケル粉、アルミニウム粉、亜鉛粉、金粉、メソポーラス金等が挙げられる。炭素材料（導電性カーボン）としては、黒鉛、アモルファス炭素、カーボンナノフォーム、活性炭、グラフェン、ナノグラフェン、グラフェンナノリボン、フラーレン、カーボンブラック、ファイバー状カーボン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、気相成長炭素繊維等が挙げられる。これらの中でも、グラフェン、ファイバー状カーボン、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、炭素繊維、気相成長炭素繊維が好ましい。上記導電助剤は、より好ましくは、グラフェン、ファイバー状カーボン、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、金属亜鉛、金粉、メソポーラス金である。

上記導電助剤は、電極における導電性を向上させる作用を有するものであり、1種又は2

10

20

30

40

50

種以上を用いることが出来る。上記アルカリ金属化合物をカーボンコートすることにより、導電性を向上させてもよい。また、正極での反応式( I I )の反応の過電圧低減のための触媒能を有していてもよい。

【 0 0 4 5 】

上記導電助剤の配合量としては、正極(又は負極)の活物質層の質量(100質量%)に対して、0.001~90質量%であることが好ましい。導電助剤の配合量がこのような範囲であると、正極(又は負極)がより良好な電池性能を発揮することとなる。より好ましくは0.01~70質量%であり、更に好ましくは0.05~55質量%であり、特に好ましくは0.05~50質量%である。

【 0 0 4 6 】

上記有機化合物としては、有機化合物の他、有機化合物塩を例示することができ、1種又は2種以上を用いることができる。例えば、ポリ(メタ)アクリル酸含有ポリマー、ポリ(メタ)アクリル酸塩含有ポリマー、ポリアクリロニトリル含有ポリマー、ポリアクリルアミド含有ポリマー、ポリ塩化ビニル含有ポリマー、ポリビニルアルコール含有ポリマー、ポリエチレンオキシド含有ポリマー、ポリプロピレンオキシド含有ポリマー、ポリブテンオキシド含有ポリマー、ポリエチレン含有ポリマー、ポリプロピレン含有ポリマー、ポリブテン含有ポリマー、ポリヘキセン含有ポリマー、ポリオクテン含有ポリマー、ポリブタジエン含有ポリマー、ポリイソプレン含有ポリマー、アナルゲン、ベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、トルエン、ピペロンアルデヒド、カーボワックス、カルバゾール、セルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、ポリアセチレン含有ポリマー、ポリエチレンイミン含有ポリマー、ポリアミド含有ポリマー、ポリスチレン含有ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン含有ポリマー、ポリフッ化ビニリデン含有ポリマー、ポリペンタフルオロエチレン含有ポリマー、ポリ(無水)マレイン酸含有ポリマー、ポリマレイン酸塩含有ポリマー、ポリ(無水)イタコン酸含有ポリマー、ポリイタコン酸塩含有ポリマー、陽イオン・陰イオン交換膜等を使用されるイオン交換性重合体、環化重合体、スルホン酸塩、スルホン酸塩含有ポリマー、第四級アンモニウム塩、第四級アンモニウム塩含有ポリマー、第四級ホスホニウム塩、第四級ホスホニウム塩アンモニウムポリマー等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

なお、上記有機化合物、有機化合物塩がポリマーの場合には、ポリマーの構成単位に該当するモノマーより、ラジカル重合、ラジカル(交互)共重合、アニオン重合、アニオン(交互)共重合、カチオン(交互)重合、カチオン(交互)共重合、電解重合等により得ることができる。

上記有機化合物、有機化合物塩は、粒子同士や粒子と集電体とを結着させる結着剤やそれらを効果的に分散させる分散剤として働くこともできる。

上記有機化合物、有機化合物塩としては、好ましくは、ポリ(メタ)アクリル酸塩含有ポリマー、ポリビニルアルコール含有ポリマー、ポリエチレンオキシド含有ポリマー、ポリプロピレンオキシド含有ポリマー、ポリブテンオキシド含有ポリマー、セルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン含有ポリマー、ポリフッ化ビニリデン含有ポリマー、ポリペンタフルオロエチレン含有ポリマー、ポリマレイン酸塩含有ポリマー、ポリイタコン酸塩含有ポリマー、イオン交換膜性重合体、スルホン酸塩含有ポリマー、第四級アンモニウム塩含有ポリマー、第四級ホスホニウム塩含有ポリマー、等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

上記有機化合物、有機化合物塩の配合量、より好ましくはポリマーの配合量としては、正極(又は負極)の活物質層の質量(100質量%)に対して、0.01~50質量%であることが好ましい。これら有機化合物、有機化合物塩、より好ましくはポリマーの配合量がこのような範囲であると、正極(又は負極)が、より良好な電池性能を発揮することとなる。より好ましくは0.01~45質量%であり、更に好ましくは0.1~40質量%である。

10

20

30

40

50

## 【0049】

上記正極合剤又は負極合剤が、電極活物質、電極用触媒、導電助剤、有機化合物以外の成分を含む場合、その配合量は、正極（又は負極）の活物質層の質量（100質量%）に対して、0.01～10質量%であることが好ましい。より好ましくは0.05～7質量%であり、更に好ましくは0.1～5質量%である。

## 【0050】

上記セパレータとは、正極と負極を隔離し、電解液を保持して正極と負極との間のイオン伝導性を確保する部材である。セパレータとしては、特に制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、セルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、セロファン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ビニロン、ポリ（メタ）アクリル酸等のマイクロポアを有する高分子量体、ゲル化合物、イオン交換膜性重合体、環化重合体、ポリ（メタ）アクリル酸（塩）含有ポリマー、スルホン酸（塩）含有ポリマー、第四級アンモニウム塩含有ポリマー、第四級ホスホニウム塩含有ポリマー、イオン導電性ポリマーやイオン導電性ガラス等の固体電解質等が挙げられる。

10

## 【0051】

本発明の電池は、上記正極、負極及び電解質を含み、これらが電池中に密閉されているものである。

## 【0052】

本発明の電池の形態としては、特に限定されるものではなく、一次電池、充放電が可能な二次電池（蓄電池）、メカニカルチャージの利用、正極、負極とは別の第3極の利用等、いずれの形態であってもよい。また、充電状態で組み立てることも放電状態で組み立てることもできる。

20

## 【発明の効果】

## 【0053】

本発明の電池は、上述の構成よりなり、これまでの電池とは異なる新たな原理を利用する電池であって、高い理論電圧、理論容量を有し、充放電を繰り返し行うことができるという高い電池性能を有するとともに、低コストで環境適合性が高いといった点でも有利な電池である。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0054】

【図1】調製例1で調製した正極を用いてサイクリックボルタンメトリーを測定した結果を示す図である。

【図2】調製例2で調製した正極を用いてサイクリックボルタンメトリーを測定した結果を示す図である。

【図3】調製例7で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。

【図4】調製例8で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。

【図5】調製例9で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。

【図6】調製例10で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。

40

【図7】調製例11で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。

【図8】調製例12で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。

【図9】実施例3における充放電試験結果を示した図である。

【図10】実施例4における充放電試験結果を示した図である。

【図11】実施例5における充放電試験結果を示した図である。

【図12】実施例6における充放電試験結果を示した図である。

【図13】実施例7における充放電試験結果を示した図である。

【図14】実施例8における充放電試験結果を示した図である。

【図15】実施例9における充電過程に発生するガス分析測定結果を示した図である。

【図16】実施例10における充電後の正極のXRD測定結果を示した図である。

50

- 【図17】実施例12における充放電試験結果を示した図である。
- 【図18】調製例13で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図19】実施例13における充放電試験結果を示した図である。
- 【図20】実施例14における充電前後のXRD測定結果を示した図である。
- 【図21】実施例15における過酸化物の定量結果を示した図である。
- 【図22】実施例15における過酸化物の定量結果を示した図である。
- 【図23】調製例14で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図24】調製例15で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図25】実施例16における充放電試験結果を示した図である。
- 【図26】実施例17における充放電試験結果を示した図である。 10
- 【図27】実施例18における充放電試験結果を示した図である。
- 【図28】実施例19における充放電試験結果を示した図である。
- 【図29】実施例20における充放電試験結果を示した図である。
- 【図30】実施例21における充電試験結果を示した図である。
- 【図31】実施例22における充電試験結果を示した図である。
- 【図32】実施例23における充電試験結果を示した図である。
- 【図33】調製例16で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図34】調製例17で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図35】実施例24における充放電試験結果を示した図である。
- 【図36】実施例25における充放電試験結果を示した図である。 20
- 【図37】実施例26における充放電試験結果を示した図である。
- 【図38】実施例27における充放電試験結果を示した図である。
- 【図39】調製例18で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図40】調製例19で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図41】実施例28における充放電試験結果を示した図である。
- 【図42】実施例29における充放電試験結果を示した図である。
- 【図43】実施例30における充放電試験結果を示した図である。
- 【図44】実施例31における充放電試験結果を示した図である。
- 【図45】実施例32における充放電前後のXRD測定結果を示した図である。
- 【図46】調製例20で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。 30
- 【図47】調製例21で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図48】調製例22で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図49】調製例23で調製した固体粉末のXRD測定結果を示す図である。
- 【図50】実施例34における充放電試験結果を示した図である。
- 【図51】実施例35における充放電試験結果を示した図である。
- 【図52】実施例36における充放電試験結果を示した図である。
- 【図53】実施例37における充放電試験結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0055】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。 40

【0056】

調製例1

正極活物質として酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O、Strem Chemical社製)28mg、電極用触媒(60%Ag/C、Alfa Aesar社製)80mg、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)15mgを混練し、正極合剤を得た。この正極合剤14mgを80mgのニッケルメッシュに圧着し、正極を得た。

【0057】

調製例2

電極用触媒（60% Ag/C、Alfa Aesar社製）85mg、PTFE 15mgを混練し、正極合剤を得た。この正極合剤14mgを80mgのニッケルメッシュに圧着し、正極を得た。

【0058】

#### 実施例1

ワーキング電極として調製例1で作製した正極を用い、カウンター電極及びリファレンス電極としてリチウム金属を用い、電解液として1M  $\text{LiClO}_4$ /プロピレンカーボネート(PC)電解液を用いた三極式セルを使用し、グローブボックス中で、サイクリックボルタンメトリー(CV)を測定した。この際、電極電位を、3.38Vの開回路電圧(OCV) 4V 1.2V OCV 3.38Vのように掃引し、掃引速度を0.2mV/秒とした。

10

この結果を図1に示す。図1において、横軸は電位、縦軸は電流を示す。

図1の結果から、調製例1で作製した正極を用いると、約3.05V、約3.7Vに酸化波のピークが生じ、約2.25Vに還元波のピークが生じた。 $2\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^-$ における理論電位は2.87Vであることから、今回観測された酸化波・還元波はそれぞれ上記反応の順反応・逆反応に対応する酸化還元波であった。

【0059】

#### 比較例1

ワーキング電極として調製例2で作製した正極を用いた以外は、実施例1と同様にしてサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定した。

20

この結果を図2に示す。図2の結果から、調製例2で作製した $\text{Li}_2\text{O}$ の存在しない正極を用いると、酸化波や還元波は生じなかったことがわかった。

【0060】

#### 調製例3

正極活物質として酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ 、Strem Chemicals社製)44mg、人造黒鉛KS6L(TIMCAL社製)84mg、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)7mgを混練し、正極合剤を得た。この正極合剤6mgを80mgのニッケルメッシュに圧着し、正極を得た。

【0061】

#### 調製例4

30

正極活物質として酸化リチウムの代わりに過酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、Alfa Aesar社製)を用いた以外は調製例3と同様の方法にて、正極合剤を得た。この正極合剤6mgを80mgのニッケルメッシュに圧着し、正極を得た。

【0062】

#### 調製例5

正極活物質として酸化リチウムの代わりに酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ 、Alfa Aesar社製)を用いた以外は調製例3と同様の方法にて、正極合剤を得た。この正極合剤6mgを80mgのニッケルメッシュに圧着し、正極を得た。

【0063】

#### 調製例6

40

正極活物質として酸化リチウムの代わりに過酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、和光純薬工業社製)を用いた以外は調製例3と同様の方法にて、正極合剤を得た。この正極合剤6mgを80mgのニッケルメッシュに圧着し、正極を得た。

【0064】

#### 実施例2

ワーキング電極として調製例3~6で作製した正極を用い、カウンター電極及びリファレンス電極としてリチウム金属を用い、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)電解液を用いた三極式セルを使用し、グローブボックス中で充放電試験を実施した。カットオフ電位は1.4~4.2V、活物質1モルあたり0.134アンペア電流負荷にて充放電を行った。調製例3、5で作成した正極を用いた際は充電からサイクルを実施し、調製例

50

4、6で作成した正極を用いた際は放電からサイクルを実施した。結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

(mAh/g)	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6
初回放電容量	79	150	146	115
3サイクル目放電容量	66	41	13	16

【0066】

表1に示すように、いずれの正極を用いた場合でも繰り返し充放電が可能であった。また、本発明における正極は、充電状態からセルを組んでも放電状態からセルを組んでも作動可能であることが明らかとなった。

【0067】

調製例7 (Li<sub>2</sub>O / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 正極の調製工程)

正極活物質として酸化リチウム(株式会社高純度化学研究所製) 1.99gと、電極用触媒となる酸化鉄(和光純薬工業社製) 2.09gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合(混合条件; 10mm のジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて60時間処理)を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図3に示す。得られた固体粉末はLi<sub>2</sub>OとLiFeO<sub>2</sub>の混合物であった。得られた固体粉末172mg、導電助剤としてのアセチレンブラック200mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末28mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

【0068】

調製例8 (Li<sub>2</sub>O / Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 正極の調製工程)

正極活物質として酸化リチウム(株式会社高純度化学研究所製) 1.43gと、電極用触媒として酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、和光純薬工業社製) 1.54gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合(混合条件; 10mm のジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて60時間処理)を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図4に示す。得られた固体粉末はLi<sub>2</sub>OとCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混合物であった。得られた固体粉末126mg、導電助剤としてのアセチレンブラック142mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末20mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

【0069】

調製例9 (Li<sub>2</sub>O / NiO 正極の調製工程)

正極活物質として酸化リチウム(株式会社高純度化学研究所製) 2.75gと、電極用触媒として酸化ニッケル(NiO、関東化学社製) 2.74gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合(混合条件; 10mm のジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて60時間処理)を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図5に示す。得られた固体粉末はLi<sub>2</sub>OとNiOの混合物であった。得られた固体粉末73mg、導電助剤としてのアセチレンブラック89mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末14mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

【0070】

調製例10 (Li<sub>2</sub>O / LiCoO<sub>2</sub> 正極の調製工程)

正極活物質として酸化リチウム(株式会社高純度化学研究所製) 2.32gと、電極用触

10

20

30

40

50

媒としてコバルト酸リチウム（和光純薬工業社製）3.05 gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合（混合条件；10 mm のジルコニアボール25個を用いて回転数600 rpmにて60時間処理）を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1 ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図6に示す。得られた固体粉末は $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{LiCoO}_2$ の混合物であった。得られた固体粉末61 mg、導電助剤としてのアセチレンブラック77 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末10 mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60 mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

#### 【0071】

調製例11（ $\text{Li}_2\text{O}/\text{MnO}_2$ 正極の調製工程）

正極活物質として酸化リチウム（株式会社高純度化学研究所製）1.90 gと、電極用触媒として二酸化マンガ（和光純薬工業社製）2.22 gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合（混合条件；10 mm のジルコニアボール25個を用いて回転数600 rpmにて60時間処理）を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1 ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図7に示す。得られた固体粉末は $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{MnO}_2$ の混合物であった。得られた固体粉末113 mg、導電助剤としてのアセチレンブラック134 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末21 mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60 mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

#### 【0072】

調製例12（ $\text{Li}_2\text{O}/\text{SrCoO}_{2.5}$ 正極の調製工程）

炭酸ストロンチウム（和光純薬工業社製）4.43 gと酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、和光純薬工業社製）2.41 gをメノウ乳鉢で混合し空気雰囲気にて900 12時間焼成を行うことで酸素欠損型ペロブスカイト化合物である $\text{SrCoO}_{2.5}$ を得た。

正極活物質として酸化リチウム（株式会社高純度化学研究所製）0.98 gと、電極用触媒として上記で得られた $\text{SrCoO}_{2.5}$ 0.48 gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合（混合条件；10 mm のジルコニアボール25個を用いて回転数600 rpmにて60時間処理）を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1 ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図8に示す。得られた固体粉末は $\text{Li}_2\text{O}$ とアモルファスとなった $\text{SrCoO}_{2.5}$ の混合物であった。得られた固体粉末35 mg、導電助剤としてのアセチレンブラック46 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末7 mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60 mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

#### 【0073】

実施例3（充放電試験）

充放電試験は従来の三極式セルを用いて行った。ワーキング電極に調製例7において作成した $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 正極合剤電極、カウンター電極、リファレンス電極にはリチウム金属を使用し、電解液には1M  $\text{LiTFSI}$  DME電解液（ $\text{LiTFSI}$ ：リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド〔 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 〕、DME：1,2-ジメトキシエタン）を使用した。正極活物質に対して4.5 mA/gの電流密度で充電を行った後に同様の電流密度にて放電を行った。充放電試験の結果を図9に示す。図9に示すように酸化リチウムを正極活物質として繰り返し充放電が可能であることが示された。

#### 【0074】

実施例4（充放電試験）

調製例8において作成した $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 正極合剤電極をワーキング電極として、実施例3と同様の条件により充放電試験を行った。その測定結果を図10に示す。図10に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

#### 【0075】

10

20

30

40

50



## 実施例 5 (充放電試験)

調製例 9 において作成した  $\text{Li}_2\text{O}/\text{NiO}$  正極合剤電極をワーキング電極として、実施例 3 と同様の条件により充放電試験を行った。その測定結果を図 11 に示す。図 11 に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0076】

## 実施例 6 (充放電試験)

調製例 10 において作成した  $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiCoO}_2$  正極合剤電極をワーキング電極として、実施例 3 と同様の条件により充放電試験を行った。その測定結果を図 12 に示す。図 12 に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0077】

## 実施例 7 (充放電試験)

調製例 11 において作成した  $\text{Li}_2\text{O}/\text{MnO}_2$  正極合剤電極をワーキング電極として、実施例 3 と同様の条件により充放電試験を行った。その測定結果を図 13 に示す。図 13 に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0078】

## 実施例 8 (充放電試験)

調製例 12 において作成した  $\text{Li}_2\text{O}/\text{SrCoO}_{2.5}$  正極合剤電極をワーキング電極として、実施例 3 と同様の条件により充放電試験を行った。その測定結果を図 14 に示す。図 14 に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0079】

## 実施例 9 (充電中の発生ガス分析)

実施例 3 と同様の条件により充電試験を行い、セル中に含まれる気相成分を四重極質量分析計により同定・定量を行った。その測定結果を図 15 に示す。図 15 に示すように酸化容量として  $600\text{mAh/g}$  まで有意なガス発生は見られず、 $\text{Li}_2\text{O}$  が酸素発生せずに  $\text{Li}_2\text{O}_2$  に転化していることが示された。なお、図 15 中、矢印は、グラフが右側の縦軸の目盛りと左側の縦軸の目盛りのいずれを示すのかを指し示している。

【0080】

## 実施例 10 (充電後の正極の XRD 分析)

実施例 5 と同様の条件にて充電試験を行った。カットオフ電圧は  $3.3\text{V}$  とし充電後の正極を DME (1, 2 - ジメトキシエタン) 溶媒にて洗浄した後に乾燥した。得られた充電後の正極をアルゴン封入した気密試料台に入れ XRD 測定を行った。結果を図 16 に示す。酸化容量に応じて  $33.5^\circ$  付近の  $\text{Li}_2\text{O}$  のシグナルが減衰し、 $34.5^\circ$ 、 $39.8^\circ$  に  $\text{Li}_2\text{O}_2$  のシグナルを確認した。これらのことから充電過程で  $\text{Li}_2\text{O}$  が  $\text{Li}_2\text{O}_2$  に転化したことが示された。

【0081】

実施例 11 (充電後の正極に含まれる  $\text{Li}_2\text{O}_2$  の定量)

実施例 4 と同様の条件にて充電試験を行った。 $8.24\text{mg}$  の正極合剤を  $60\text{mg}$  のアルミニウムメッシュに圧着し正極とした。カットオフ電圧は  $3.3\text{V}$  とし充電後の正極を DME (1, 2 - ジメトキシエタン) 溶媒にて洗浄した後に乾燥した。アルゴン雰囲気グローブボックス中にて得られた酸化後の正極と二酸化マンガン  $1\text{mg}$  を脱酸素した水  $1\text{ml}$  に分散させた。 $\text{Li}_2\text{O}$  から充電によって得られた  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が水に溶解し  $\text{H}_2\text{O}_2$  となった後に二酸化マンガンに触媒として ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2$ ) の反応を介して発生した酸素ガスを四重極質量分析計により同定・定量を行った。その結果  $2.3\mu\text{mol}$  の酸素発生が見られたことから、 $\text{Li}_2\text{O}$  の充電反応により  $\text{Li}_2\text{O}_2$  が生成したことを確認した。

【0082】

## 実施例 12 (2 極式セルによる充放電試験)

充放電試験は市販の 2 極式セル (HS セル、宝泉社製) を用いて行った。ワーキング電極に調製例 7 において作成した  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  正極合剤電極、カウンター電極にはリ

10

20

30

40

50

チウム金属を使用し、電解液には4.2 M LiTFSI アセトニトリル電解液 (LiTFSI: リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) を使用した。正極活物質に対して4.5 mA/gの電流密度で充電を行った後に同様の電流密度にて放電を行った。充放電試験の結果を図17に示す。図17に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

#### 【0083】

なお、調製例10、実施例6で用いたLiCoO<sub>2</sub>は一般的には正極活物質としても知られた化合物であるが、LiCoO<sub>2</sub>の充放電電位は3.8 V (vs. Li metal) 付近であるところ、実施例6 (図12) で実施される充放電実験では充電電位は3.2 V (vs. Li metal) 付近なので、LiCoO<sub>2</sub>自体が活物質として充放電しているとは考えられず、実施例6ではLiCoO<sub>2</sub>は電極用触媒であると考えられる。また、調製例7、実施例3におけるLiFeO<sub>2</sub>や調製例12、実施例8におけるSrCoO<sub>2.5</sub>も同様に実施例8では電極用触媒であると考えられる。更に、単一酸化物 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、MnO<sub>2</sub>) も、Li<sub>2</sub>Oと混合されない当該単一酸化物のみでは本実施例において観測された充放電の平坦部が観測されなかったため、電極用触媒であると考えられる。

10

#### 【0084】

調製例13 (Li<sub>2</sub>O / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 正極の調製工程)

正極活物質として酸化リチウム (株式会社高純度化学研究所製) 2.62 g と、電極用触媒として酸化鉄 (和光純薬工業社製) 1.38 g、酸化コバルト (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、和光純薬工業社製) 1.36 g を遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合 (混合条件; 10 mm のジルコニアボール25個を用いて回転数600 rpmにて60時間処理) を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1 ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図18に示す。得られた固体粉末中、Li<sub>2</sub>OとLiFeO<sub>2</sub>の存在を確認した。得られた固体粉末81 mg、導電助剤としてのアセチレンブラック100 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末15 mg をメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60 mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

20

#### 【0085】

実施例13 (2極式セルによる充放電試験)

充放電試験は市販の2極式セル (HSセル、宝泉社製) を用いて行った。ワーキング電極に調製例13において作成したLi<sub>2</sub>O / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 正極合剤電極、カウンター電極にはリチウム金属を使用し、電解液には4.2 M LiTFSI アセトニトリル電解液 (LiTFSI: リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) を使用した。正極活物質に対して4.5 mA/gの電流密度で充電を行った後に同様の電流密度にて放電を行った。充放電試験の結果を図19に示す。図19に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

30

#### 【0086】

実施例14 (充電後の正極のXRD分析)

実施例13と同様の条件にて充電試験を行った。カットオフ電圧は3.3 Vとし充電後の正極をアセトニトリル溶媒にて洗浄した後に乾燥した。得られた充電後の正極をアルゴン封入した気密試料台に入れXRD測定を行った。結果を図20に示す。酸化容量に応じて33.5°付近のLi<sub>2</sub>Oのシグナルの減衰が見られた。これらのことから充電過程でLi<sub>2</sub>OがLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に転化したことが示された。

40

#### 【0087】

実施例15 (充放電後の正極に含まれるLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の定量)

実施例13と同様の条件にて充放電試験を行った。正極中に含まれる過酸化リチウムの定量は各充放電深度毎に実施例11と同様の手法で行った。図21に初回充電時における充電容量に対して検出されたLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の量をプロットした結果を示す。併せて反応式 (I I) に従って充電容量に対して想定されるLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の理論量を実線で図示する。図21

50

に示すように充電容量に対して80%程度の理論効率で反応式(II)に従って $\text{Li}_2\text{O}_2$ が充電反応により生成していることが確認出来た。図22に初回充電後の初回放電時における放電容量に対して検出された $\text{Li}_2\text{O}_2$ の量をプロットした結果を示す。併せて反応式(II)に従って放電容量に対して想定される $\text{Li}_2\text{O}_2$ の理論量を実線で図示する。図22に示すように放電容量に対してほぼ100%の理論効率で反応式(II)に従って $\text{Li}_2\text{O}_2$ が消費されていることが確認出来た。

【0088】

調製例14 ( $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 正極の調製工程)

正極活物質として酸化リチウム(株式会社高純度化学研究所製)2.46gと、電極用触媒として酸化鉄(和光純薬工業社製)0.65g、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、和光純薬工業社製)0.67gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合(混合条件; 10mmのジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて120時間処理)を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図23に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$ の存在を確認した。得られた固体粉末79mg、導電助剤としてのアセチレンブラック83mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末12mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

10

【0089】

調製例15 ( $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 正極の調製工程)

正極活物質として酸化リチウム(株式会社高純度化学研究所製)2.47gと、電極用触媒として酸化鉄(和光純薬工業社製)0.33g、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、和光純薬工業社製)0.33gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合(混合条件; 10mmのジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて120時間処理)を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図24に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$ の存在を確認した。得られた固体粉末66mg、導電助剤としてのアセチレンブラック70mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末6mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

20

30

【0090】

実施例16 (2極式セルによる充放電試験)

調製例14において作成した $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 正極合剤電極をワーキング電極として、実施例13と同様の条件により充放電試験を行った。充放電試験の結果を図25に示す。図25に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0091】

実施例17 (2極式セルによる充放電試験)

調製例15において作成した $\text{Li}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ 正極合剤電極をワーキング電極として、実施例13と同様の条件により充放電試験を行った。充放電試験の結果を図26に示す。図26に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

40

【0092】

実施例18 (2極式セルによる充放電試験)

電解液に4.2M  $\text{LiTFSI}$  アセトニトリル電解液( $\text{LiTFSI}$ : リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ])の代わりに4.2M  $\text{LiFSI}$  アセトニトリル電解液( $\text{LiFSI}$ : リチウムビスフルオロメタンスルホニルイミド [ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ])を使用した以外は実施例13と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図27に示す。図27に示すように本条件に於いても酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

50

## 【 0 0 9 3 】

実施例 19 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

電解液に 4 . 2 M LiTFSI アセトニトリル電解液 ( LiTFSI : リチウムビス  
トリフルオロメタンスルホニルイミド [ LiN ( SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ] ) の代わりに 4 . 2  
M LiFSI アセトニトリル電解液 ( LiFSI : リチウムビスフルオロスルホニル  
イミド [ LiN ( SO<sub>2</sub>F )<sub>2</sub> ] ) を使用した以外は実施例 16 と同様の条件にて充放電  
試験を行った。充放電試験の結果を図 28 に示す。図 28 に示すように本条件に於いても  
酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

## 【 0 0 9 4 】

実施例 20 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

電解液に 4 . 2 M LiTFSI アセトニトリル電解液 ( LiTFSI : リチウムビス  
トリフルオロメタンスルホニルイミド [ LiN ( SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ] ) の代わりに 4 . 2  
M LiFSI アセトニトリル電解液 ( LiFSI : リチウムビスフルオロスルホニル  
イミド [ LiN ( SO<sub>2</sub>F )<sub>2</sub> ] ) を使用した以外は実施例 17 と同様の条件にて充放電  
試験を行った。充放電試験の結果を図 29 に示す。図 29 に示すように本条件に於いても  
酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

## 【 0 0 9 5 】

実施例 21 ( 2 極式セルによる充電試験 )

充電試験は市販の 2 極式セル ( HSセル、宝泉社製 ) を用いて行った。ワーキング電極に  
調製例 13 において作成した Li<sub>2</sub>O / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 正極合剤電極、カウンタ  
ー電極にはリチウム金属を使用し、電解液には 4 . 2 M LiTFSI アセトニトリル  
電解液 ( LiTFSI : リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [ LiN ( S  
O<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ] ) を使用した。正極活物質に対して 4 . 5 mA / g の電流密度で充電を  
行った。充電試験の結果を図 30 に示す。図 30 に示すように正極での充電反応 ( 2 Li  
2 O Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2 Li<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> ) の理論充電容量 ( 894 mA h / g ) 近傍で急激  
な電位の立ち上がりが見られ、正極での充電反応が非常に効率良く進行していることが示  
された。

## 【 0 0 9 6 】

実施例 22 ( 2 極式セルによる充電試験 )

充電試験は市販の 2 極式セル ( HSセル、宝泉社製 ) を用いて行った。ワーキング電極に  
調製例 14 において作成した Li<sub>2</sub>O / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 正極合剤電極、カウンタ  
ー電極にはリチウム金属を使用し、電解液には 4 . 2 M LiTFSI アセトニトリル  
電解液 ( LiTFSI : リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [ LiN ( S  
O<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ] ) を使用した。正極活物質に対して 4 . 5 mA / g の電流密度で充電を  
行った。充電試験の結果を図 31 に示す。図 31 に示すように正極での充電反応 ( 2 Li  
2 O Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2 Li<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> ) の理論充電容量 ( 894 mA h / g ) 近傍で急激  
な電位の立ち上がりが見られ、正極での充電反応が非常に効率良く進行していることが示  
された。

## 【 0 0 9 7 】

実施例 23 ( 2 極式セルによる充電試験 )

充電試験は市販の 2 極式セル ( HSセル、宝泉社製 ) を用いて行った。ワーキング電極に  
調製例 15 において作成した Li<sub>2</sub>O / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 正極合剤電極、カウンタ  
ー電極にはリチウム金属を使用し、電解液には 4 . 2 M LiTFSI アセトニトリル  
電解液 ( LiTFSI : リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [ LiN ( S  
O<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ] ) を使用した。正極活物質に対して 4 . 5 mA / g の電流密度で充電を  
行った。充電試験の結果を図 32 に示す。図 32 に示すように正極での充電反応 ( 2 Li  
2 O Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2 Li<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> ) の理論充電容量 ( 894 mA h / g ) 近傍で急激  
な電位の立ち上がりが見られ、正極での充電反応が非常に効率良く進行していることが示  
された。

## 【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

調製例 16 (  $\text{Li}_2\text{O} / \text{Co}_3\text{O}_4$  正極の調製工程 )

正極活物質として酸化リチウム (株式会社高純度化学研究所製) 2.09 g と、電極用触媒として酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、和光純薬工業社製) 2.23 g を遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合 (混合条件; 10 mm のジルコニアボール 25 個を用いて回転数 600 rpm にて 180 時間処理) を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度 1 ppm 以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末の XRD 測定結果を図 33 に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{LiCoO}_2$  の存在を確認した。得られた固体粉末 57 mg、導電助剤としてのアセチレンブラック 69 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末 6 mg をメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を 60 mg のアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

10

## 【 0 0 9 9 】

調製例 17 (  $\text{Li}_2\text{O} / \text{Co}_3\text{O}_4$  正極の調製工程 )

正極活物質として酸化リチウム (株式会社高純度化学研究所製) 2.19 g と、電極用触媒として酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、和光純薬工業社製) 1.16 g を遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合 (混合条件; 10 mm のジルコニアボール 25 個を用いて回転数 600 rpm にて 180 時間処理) を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度 1 ppm 以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末の XRD 測定結果を図 34 に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{LiCoO}_2$  の存在を確認した。得られた固体粉末 67 mg、導電助剤としてのアセチレンブラック 70 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末 6 mg をメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を 60 mg のアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

20

## 【 0 1 0 0 】

## 実施例 24 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

調製例 16 において作成した  $\text{Li}_2\text{O} / \text{Co}_3\text{O}_4$  正極合剤電極をワーキング電極として、実施例 13 と同様の条件により充放電試験を行った。充放電試験の結果を図 35 に示す。図 35 に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

## 【 0 1 0 1 】

30

## 実施例 25 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

調製例 17 において作成した  $\text{Li}_2\text{O} / \text{Co}_3\text{O}_4$  正極合剤電極をワーキング電極として、実施例 13 と同様の条件により充放電試験を行った。充放電試験の結果を図 36 に示す。図 36 に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

## 【 0 1 0 2 】

## 実施例 26 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

電解液に 4.2 M  $\text{LiTFSI}$  アセトニトリル電解液 ( $\text{LiTFSI}$ : リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ]) の代わりに 4.2 M  $\text{LiFSI}$  アセトニトリル電解液 ( $\text{LiFSI}$ : リチウムビスフルオロスルホニルイミド [ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ]) を使用した以外は実施例 24 と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図 37 に示す。図 37 に示すように本条件に於いても酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

40

## 【 0 1 0 3 】

## 実施例 27 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

電解液に 4.2 M  $\text{LiTFSI}$  アセトニトリル電解液 ( $\text{LiTFSI}$ : リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ]) の代わりに 4.2 M  $\text{LiFSI}$  アセトニトリル電解液 ( $\text{LiFSI}$ : リチウムビスフルオロスルホニルイミド [ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ]) を使用した以外は実施例 25 と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図 38 に示す。図 38 に示すように本条件に於いても

50

酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0104】

調製例18 (  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  正極の調製工程 )

正極活物質として酸化リチウム ( 株式会社高純度化学研究所製 ) 2.43 g と、電極用触媒として酸化コバルト (  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、和光純薬工業社製 ) 0.66 g を遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合 ( 混合条件 ; 10 mm のジルコニアボール 25 個を用いて回転数 600 rpm にて 180 時間処理 ) を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度 1 ppm 以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末の XRD 測定結果を図 39 に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$  の存在を確認した。得られた固体粉末 51 mg、導電助剤としてのアセチレンブラック 63 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末 4 mg をメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を 60 mg のアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

10

【0105】

調製例19 (  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  正極の調製工程 )

正極活物質として酸化リチウム ( 株式会社高純度化学研究所製 ) 2.63 g と、電極用触媒として酸化コバルト (  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、和光純薬工業社製 ) 0.36 g を遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合 ( 混合条件 ; 10 mm のジルコニアボール 25 個を用いて回転数 600 rpm にて 180 時間処理 ) を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度 1 ppm 以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末の XRD 測定結果を図 40 に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$  の存在を確認した。得られた固体粉末 57 mg、導電助剤としてのアセチレンブラック 61 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末 5 mg をメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を 60 mg のアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

20

【0106】

実施例28 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

調製例18において作成した  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  正極合剤電極をワーキング電極として、実施例13と同様の条件により充放電試験を行った。充放電試験の結果を図41に示す。図41に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0107】

実施例29 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

調製例19において作成した  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  正極合剤電極をワーキング電極として、実施例13と同様の条件により充放電試験を行った。充放電試験の結果を図42に示す。図42に示すように酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

30

【0108】

実施例30 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

電解液に 4.2 M  $\text{LiTFSI}$  アセトニトリル電解液 (  $\text{LiTFSI}$  : リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ] ) の代わりに 4.2 M  $\text{LiFSI}$  アセトニトリル電解液 (  $\text{LiFSI}$  : リチウムビスフルオロスルホニルイミド [  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  ] ) を使用した以外は実施例28と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図43に示す。図43に示すように本条件に於いても酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

40

【0109】

実施例31 ( 2 極式セルによる充放電試験 )

電解液に 4.2 M  $\text{LiTFSI}$  アセトニトリル電解液 (  $\text{LiTFSI}$  : リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド [  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ] ) の代わりに 4.2 M  $\text{LiFSI}$  アセトニトリル電解液 (  $\text{LiFSI}$  : リチウムビスフルオロスルホニルイミド [  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  ] ) を使用した以外は実施例29と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図44に示す。図44に示すように本条件に於いても

50

酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0110】

実施例32（充電後の正極のXRD分析）

実施例27と同様の条件にて充電試験を行った。400mAh/g充電した後に正極をアセトニトリル溶媒にて洗浄した後に乾燥した。得られた充電後の正極をアルゴン封入した気密試料台に入れXRD測定を行った。結果を図45に示す。酸化容量に応じて33.5°付近の $\text{Li}_2\text{O}$ のシグナルの減衰が見られた。これらのことから充電過程で $\text{Li}_2\text{O}$ が $\text{Li}_2\text{O}_2$ に転化したことが示された。

【0111】

実施例33（充放電後の正極に含まれる $\text{Li}_2\text{O}_2$ の定量）

実施例27と同様の条件にて充放電試験を行った。正極中に含まれる過酸化リチウムの量は各充放電毎に実施例11と同様の手法で行った。一回目の充電をした後に合剤の中に含まれる過酸化リチウムの量は初期に合剤中に含まれる酸化リチウムの重量当たり4.17mmol/gであった。また、一回目の充電後に一回目の放電をした後に合剤の中に含まれる過酸化リチウムの量は初期に合剤中に含まれる酸化リチウム重量当たり0.17mmol/gであり、放電後にほぼ過酸化リチウムが消費されていることを確認した。また二回目の充電後に含まれる過酸化リチウムの量は3.89mmol/gであり、再度充電することで再度過酸化リチウムへ可逆的に酸化されたことが示された。

【0112】

調製例20（ $\text{Li}_2\text{O}/\text{CoO}$ 正極の調製工程）

正極活物質として酸化リチウム（株式会社高純度化学研究所製）2.30gと、電極用触媒として酸化コバルト（ $\text{CoO}$ 、和光純薬工業社製）2.31gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合（混合条件；10mmのジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて180時間処理）を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図46に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$ の存在を確認した。得られた固体粉末75mg、導電助剤としてのアセチレンブラック85mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末6mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

【0113】

調製例21（ $\text{Li}_2\text{O}/\text{CoO}$ 正極の調製工程）

正極活物質として酸化リチウム（株式会社高純度化学研究所製）2.30gと、電極用触媒として酸化コバルト（ $\text{CoO}$ 、和光純薬工業社製）1.15gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合（混合条件；10mmのジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて180時間処理）を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図47に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$ の存在を確認した。得られた固体粉末59mg、導電助剤としてのアセチレンブラック66mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末4mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

【0114】

調製例22（ $\text{Li}_2\text{O}/\text{CoO}$ 正極の調製工程）

正極活物質として酸化リチウム（株式会社高純度化学研究所製）2.95gと、電極用触媒として酸化コバルト（ $\text{CoO}$ 、和光純薬工業社製）0.75gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合（混合条件；10mmのジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて180時間処理）を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図48に示す。得られた固体粉末中、 $\text{Li}_2\text{O}$ の存在を確認した。得られた固体粉末89mg、導電助剤としてのアセチレンブラック107mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末8mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。

10

20

30

40

50

得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

【0115】

調製例23(Li<sub>2</sub>O/CoO正極の調製工程)

正極活物質として酸化リチウム(株式会社高純度化学研究所製)3.09gと、電極用触媒として酸化コバルト(CoO、和光純薬工業社製)0.39gを遊星ボールミル用のポットに入れ、遊星ボールミル混合(混合条件;10mmのジルコニアボール25個を用いて回転数600rpmにて180時間処理)を行った。作業は全てアルゴン置換された水分濃度1ppm以下のグローブボックス中で行った。得られた固体粉末のXRD測定結果を図49に示す。得られた固体粉末中、Li<sub>2</sub>Oの存在を確認した。得られた固体粉末87mg、導電助剤としてのアセチレンブラック94mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末7mgをメノウ乳鉢で混合し、粘土状に加工して正極合剤を得た。得られた正極合剤を60mgのアルミニウムメッシュに圧着して正極とした。

10

【0116】

実施例34(2極式セルによる充放電試験)

電解液に4.2M LiTFSI アセトニトリル電解液(LiTFSI:リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])の代わりに4.2M LiFSI アセトニトリル電解液(LiFSI:リチウムビスフルオロスルホニルイミド[LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>])を使用した以外は実施例28と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図50に示す。図50に示すように本条件に於いても酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

20

【0117】

実施例35(2極式セルによる充放電試験)

電解液に4.2M LiTFSI アセトニトリル電解液(LiTFSI:リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])の代わりに4.2M LiFSI アセトニトリル電解液(LiFSI:リチウムビスフルオロスルホニルイミド[LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>])を使用した以外は実施例29と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図51に示す。図51に示すように本条件に於いても酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

【0118】

実施例36(2極式セルによる充放電試験)

電解液に4.2M LiTFSI アセトニトリル電解液(LiTFSI:リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])の代わりに4.2M LiFSI アセトニトリル電解液(LiFSI:リチウムビスフルオロスルホニルイミド[LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>])を使用し、活物質に対して22.5mA/gの電流密度で充放電を実施した以外は実施例28と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図52に示す。図52に示すように本条件に於いても酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

30

【0119】

実施例37(2極式セルによる充放電試験)

電解液に4.2M LiTFSI アセトニトリル電解液(LiTFSI:リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド[LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])の代わりに4.2M LiFSI アセトニトリル電解液(LiFSI:リチウムビスフルオロスルホニルイミド[LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>])を使用し、活物質に対して22.5mA/gの電流密度で充放電を実施した以外は実施例29と同様の条件にて充放電試験を行った。充放電試験の結果を図53に示す。図53に示すように本条件に於いても酸化リチウムを正極活物質として充放電が可能であることが示された。

40

【0120】

上記実施例の結果から、本発明における正極を含む電池は、高い理論電圧、理論容量を有し、充放電を繰り返し行うことができる電池となることがわかる。また、上記実施例において、上記正極を含む電池とすることによって、高い理論電圧、理論容量を有し、充放電

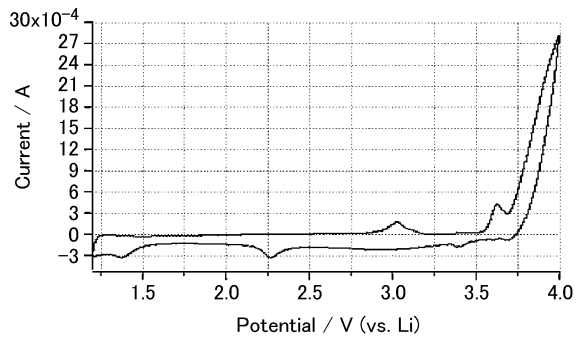
50



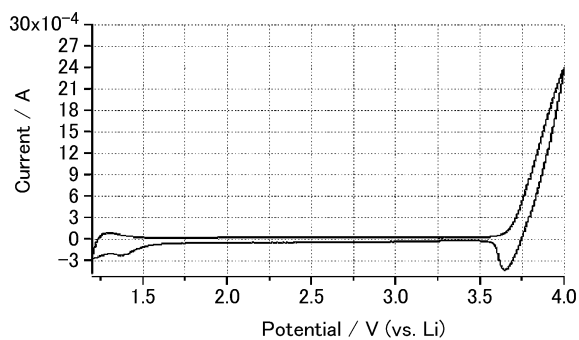
を繰り返し行うことができるという効果が発現する作用機序はすべて同様であるものと考えられる。

したがって、上記実施例の結果から、本発明の技術的範囲全般において、また、本明細書において開示した種々の形態において本発明が適用でき、有利な作用効果を発揮することができるといえる。

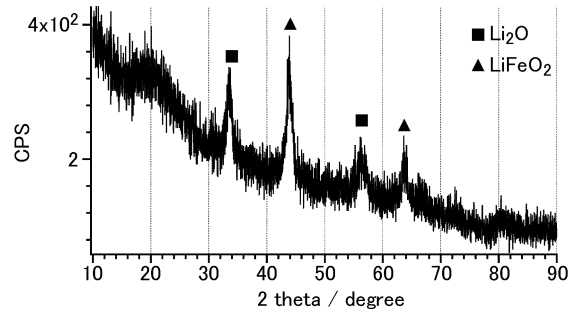
【図1】



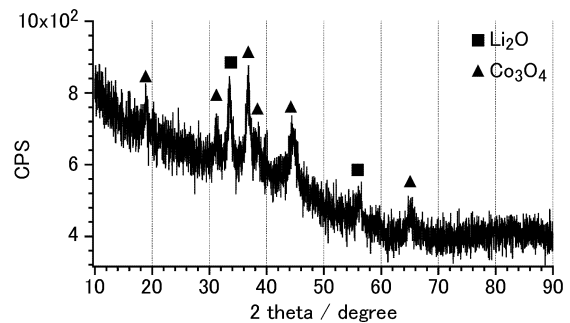
【図2】

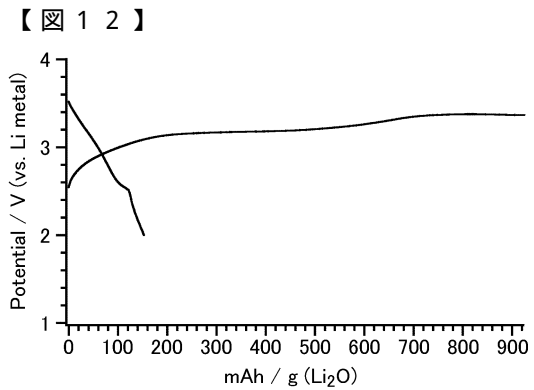
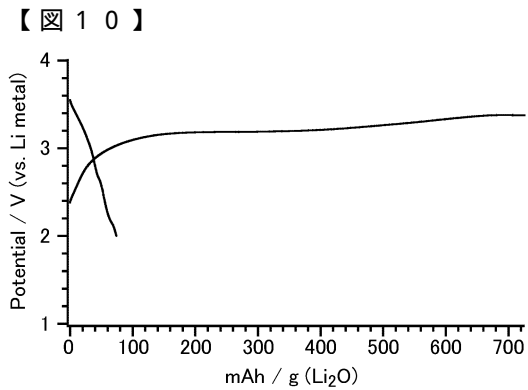
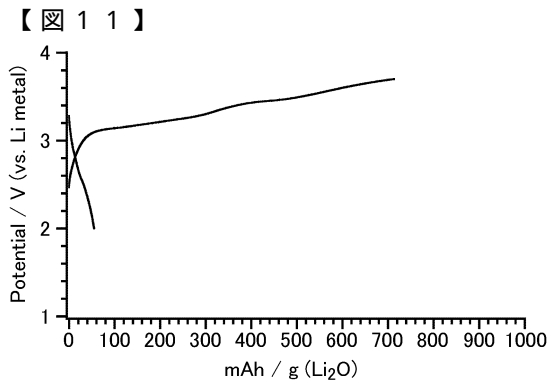
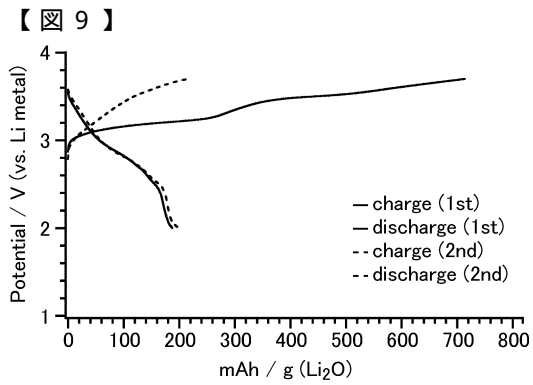
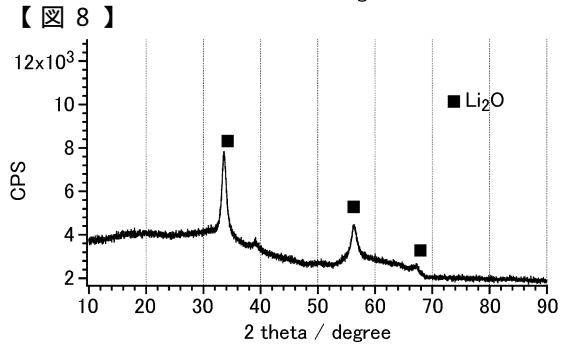
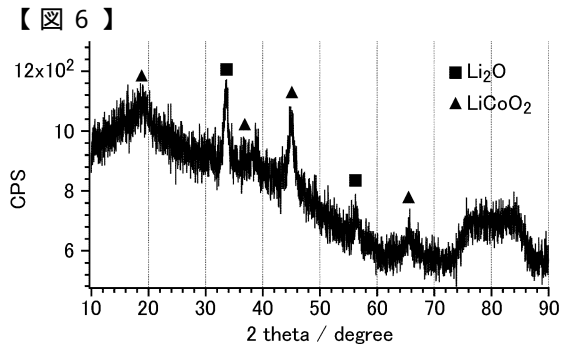
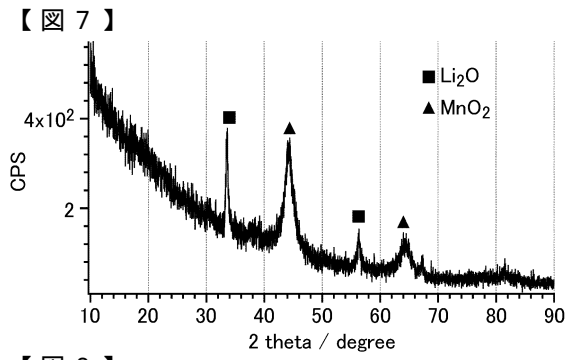
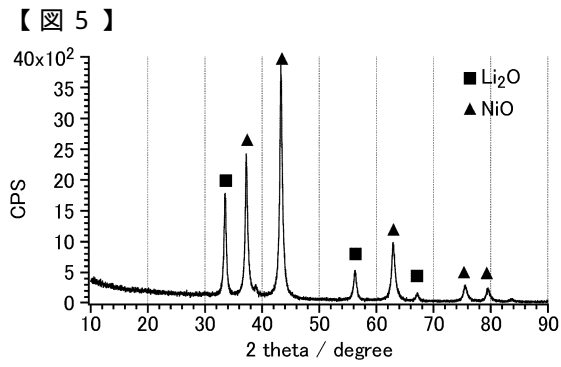


【図3】

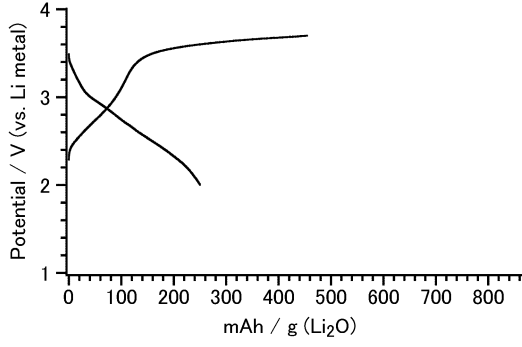


【図4】

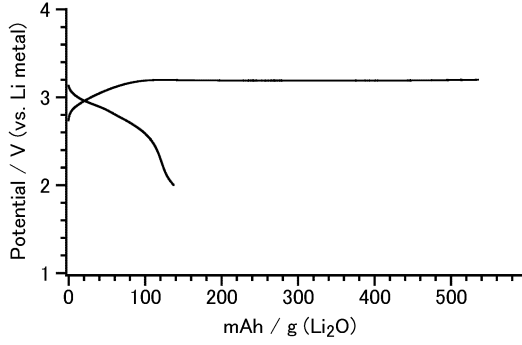




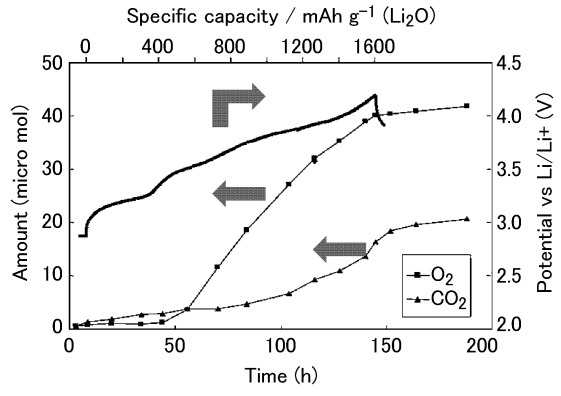
【 1 3 】



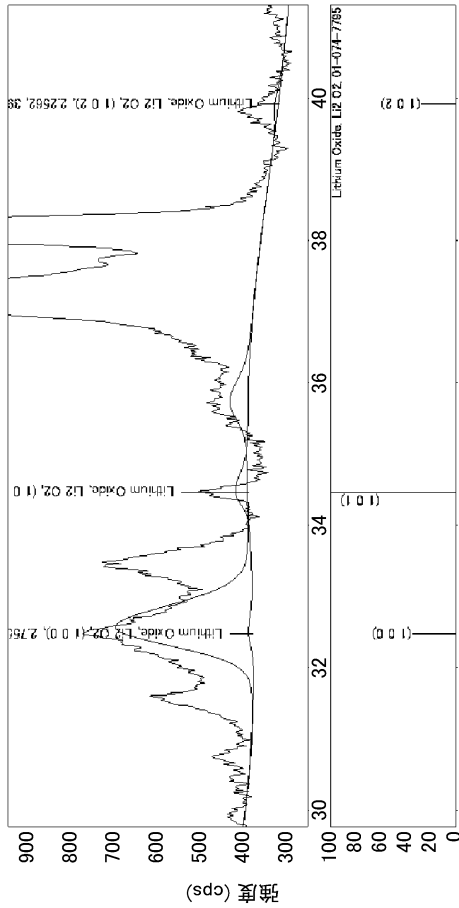
【 1 4 】



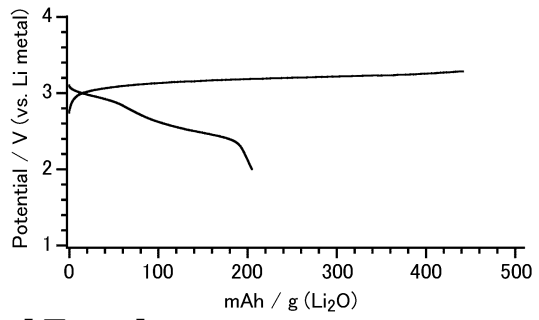
【 1 5 】



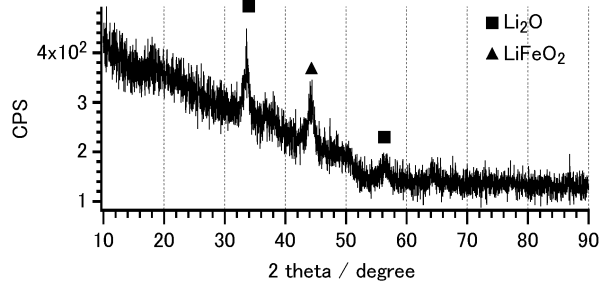
【 1 6 】

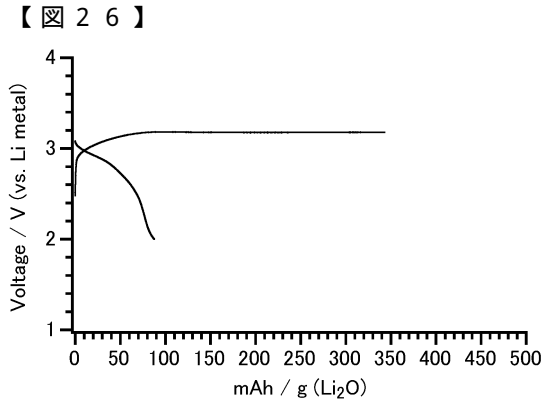
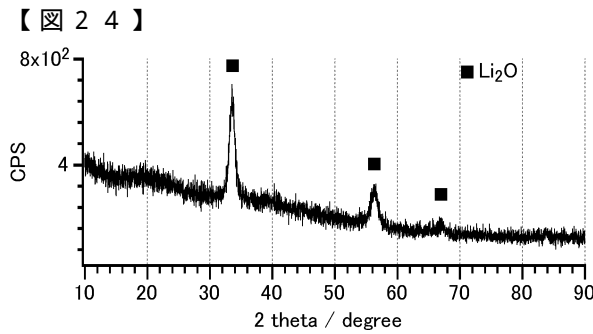
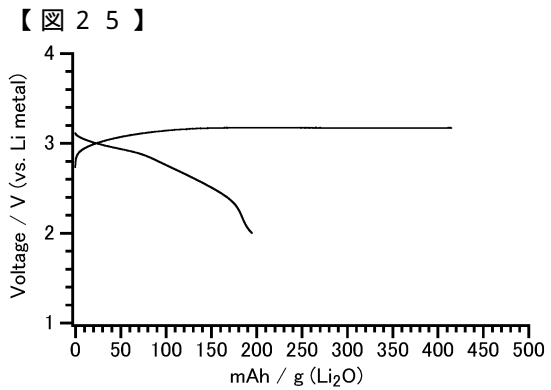
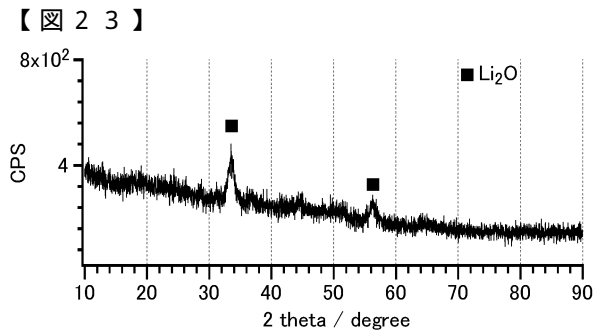
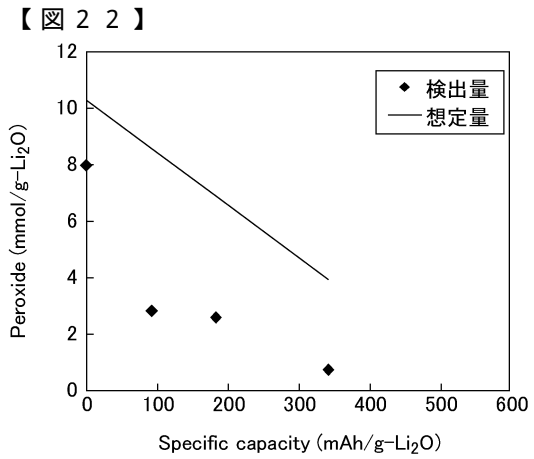
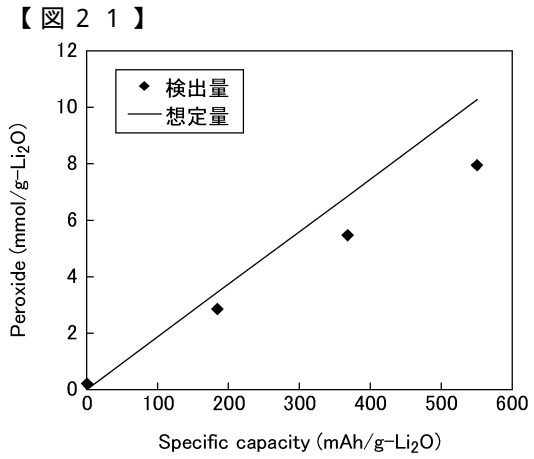
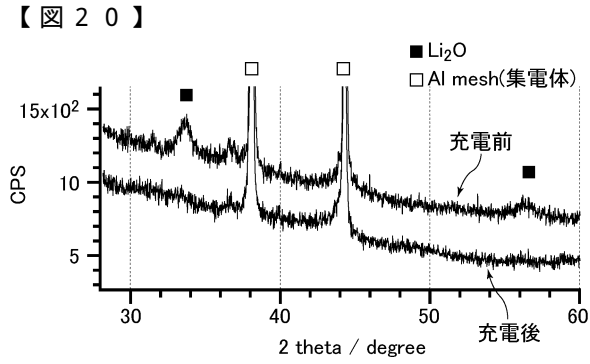
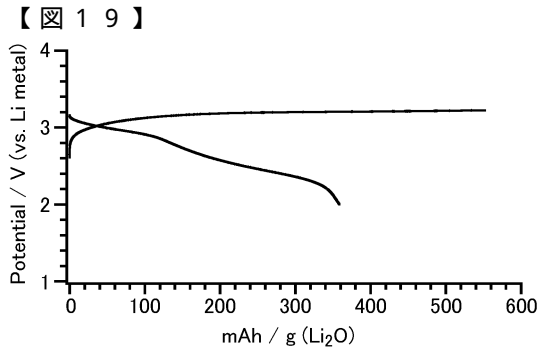


【 1 7 】

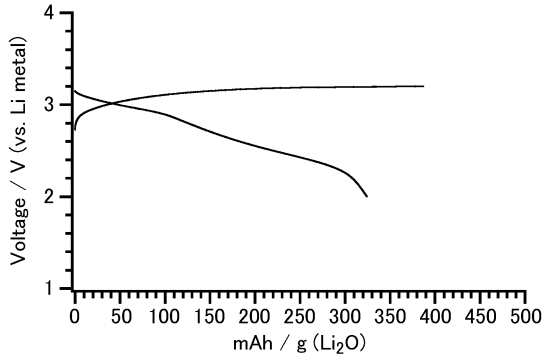


【 1 8 】

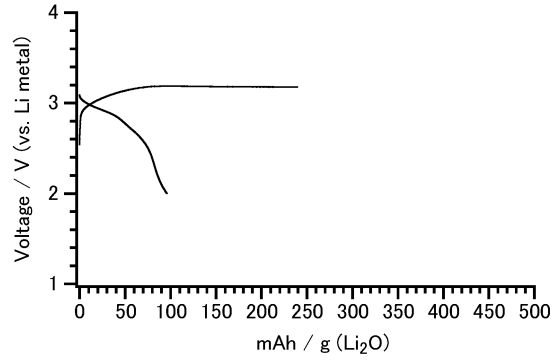




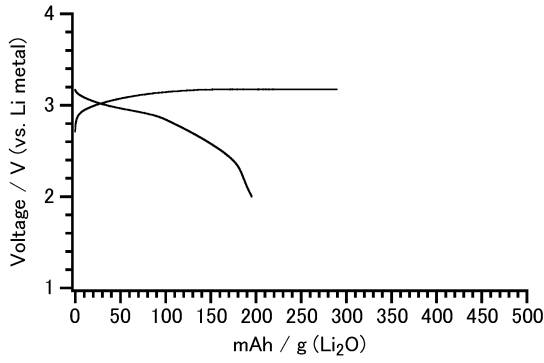
【 2 7 】



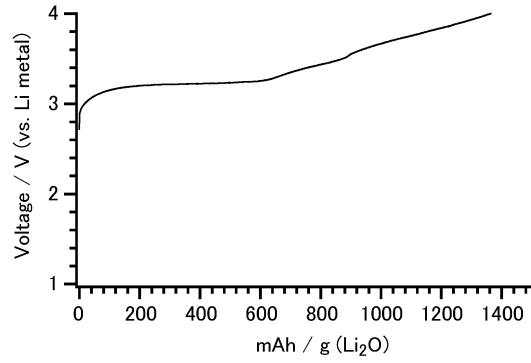
【 2 9 】



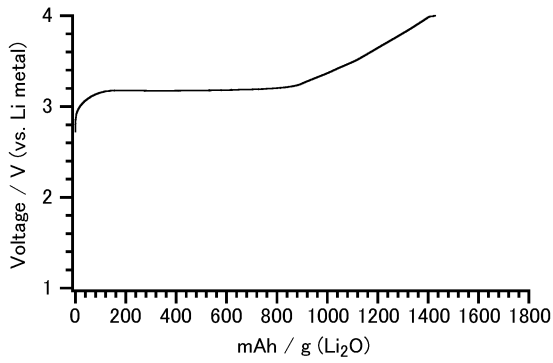
【 2 8 】



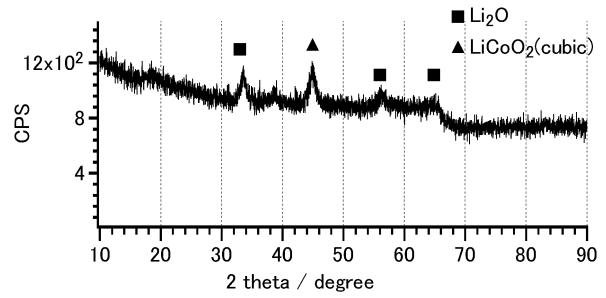
【 3 0 】



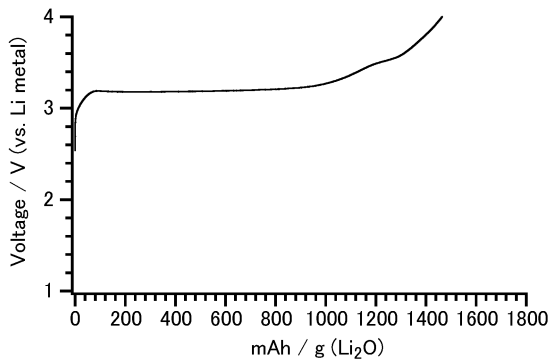
【 3 1 】



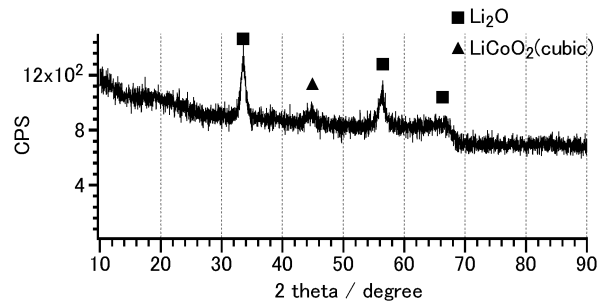
【 3 3 】



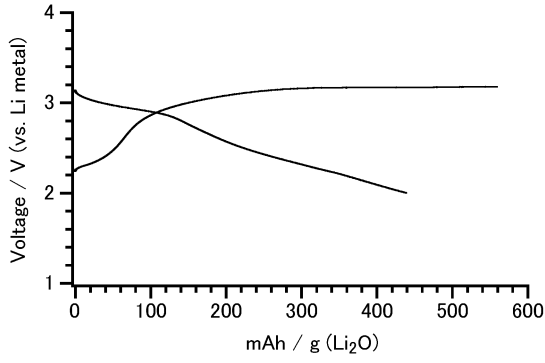
【 3 2 】



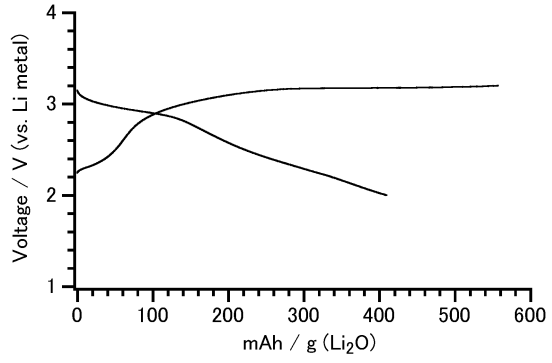
【 3 4 】



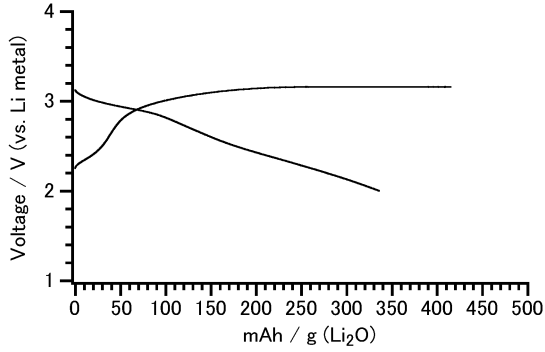
【 3 5 】



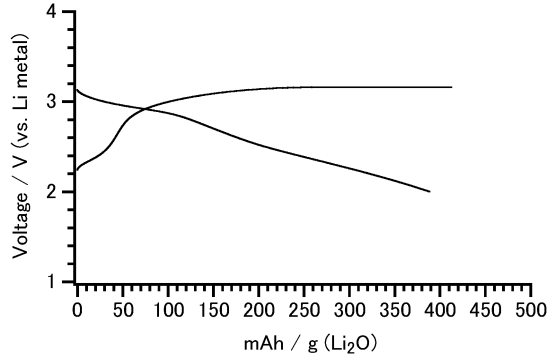
【 3 7 】



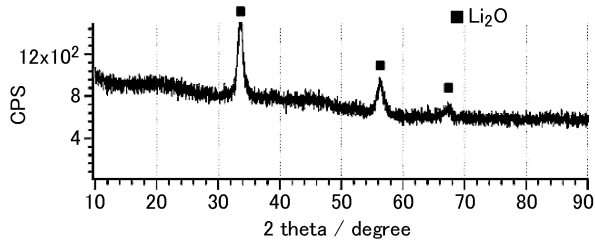
【 3 6 】



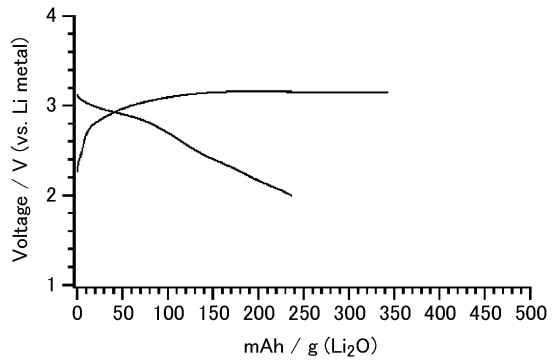
【 3 8 】



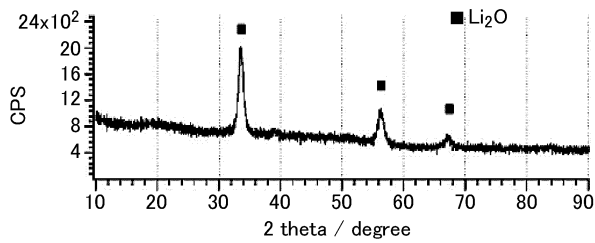
【 3 9 】



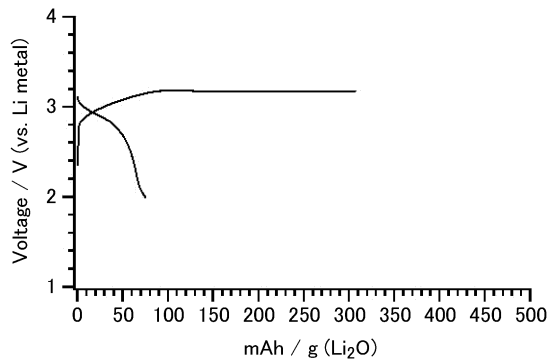
【 4 1 】



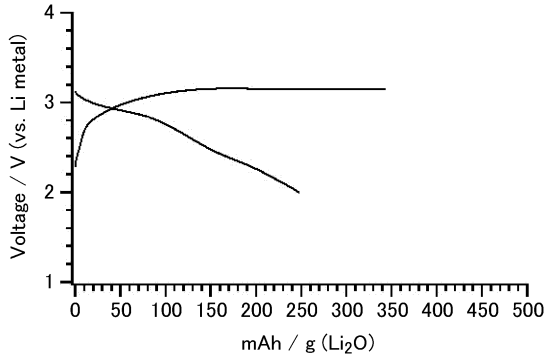
【 4 0 】



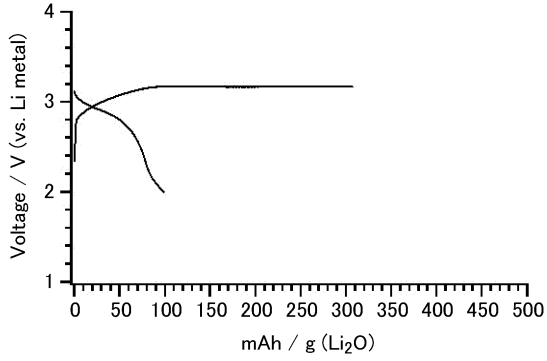
【 4 2 】



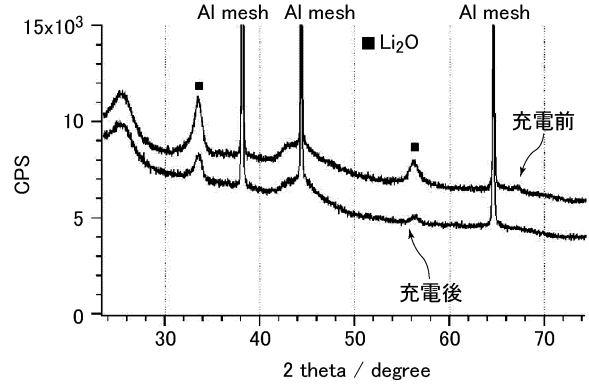
【 4 3 】



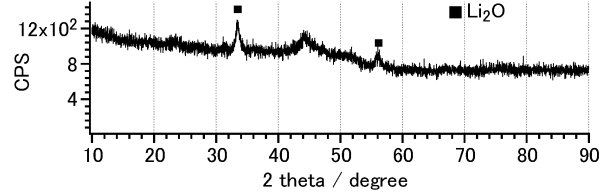
【 4 4 】



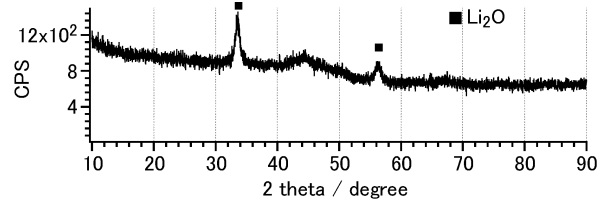
【 4 5 】



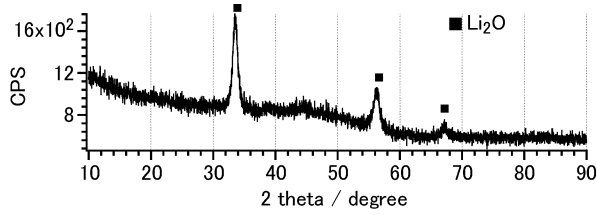
【 4 6 】



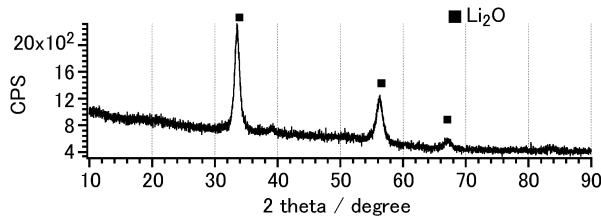
【 4 7 】



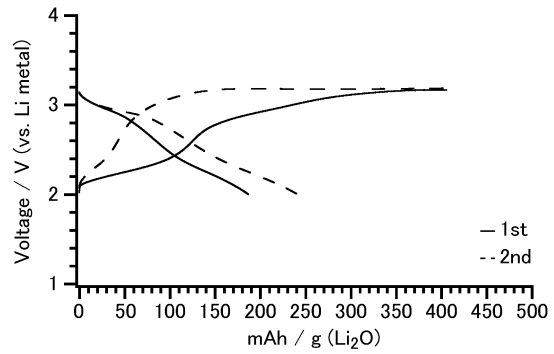
【 4 8 】



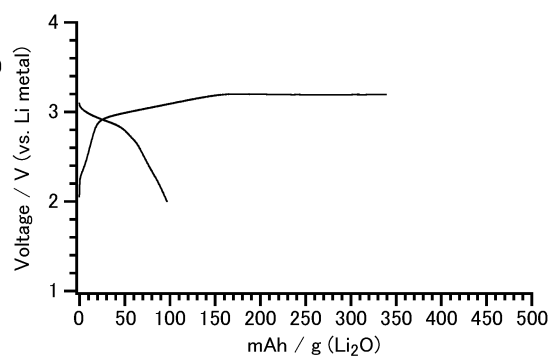
【 4 9 】



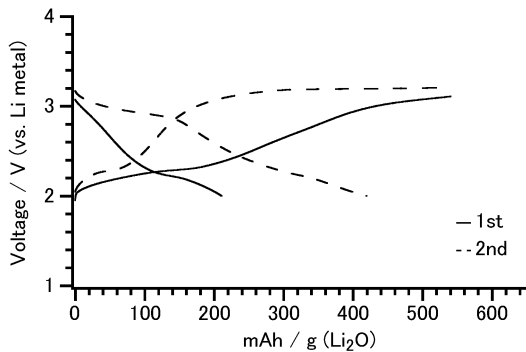
【 5 1 】

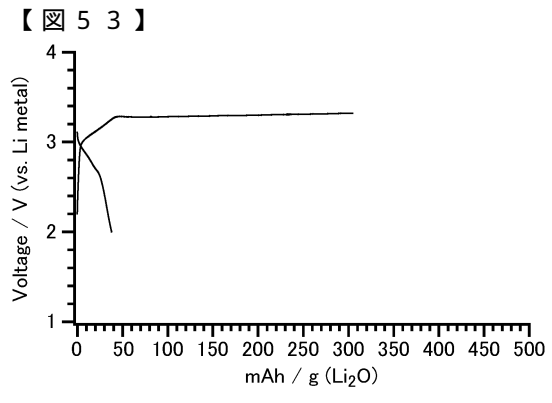


【 5 2 】



【 5 0 】







## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	10/0525	(2010.01)	H 0 1 M	10/0525	
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

- (72)発明者 日比野 光宏  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 小笠原 義之  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 須賀 陽介  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 山田 淳夫  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 山田 裕貴  
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 奥岡 晋一  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 米原 宏司  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 小野 博信  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番1号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 住田 康隆  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特表2005-516347(JP,A)  
特開2011-108505(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7