



(21)申請案號：104106613

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 03 日

(51)Int. Cl. : H01M4/36 (2006.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2014/03/03 日本

JP2014-040958

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION (JP)

日本

學校法人東京理科學 (日本) TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION (JP)

日本

(72)發明人：藪內直明 YABUUCHI, NAOAKI (JP) ; 駒場慎一 KOMABA, SHINICHI (JP) ; 梶谷芳男 KAJIYA, YOSHIO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：14 共 31 頁

(54)名稱

鋰複合氧化物

(57)摘要

提供一種含有鉬之新穎鋰複合氧化物。一種複合氧化物由下述組成式表示： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mo}_z\text{O}$ (式中，M 係選自由 Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及 Zn 組成之群中之 1 種或 2 種以上，x 為 0.60~0.75 之範圍，y 為 0.15~0.25 之範圍，z 為 0.075~0.20 之範圍)。

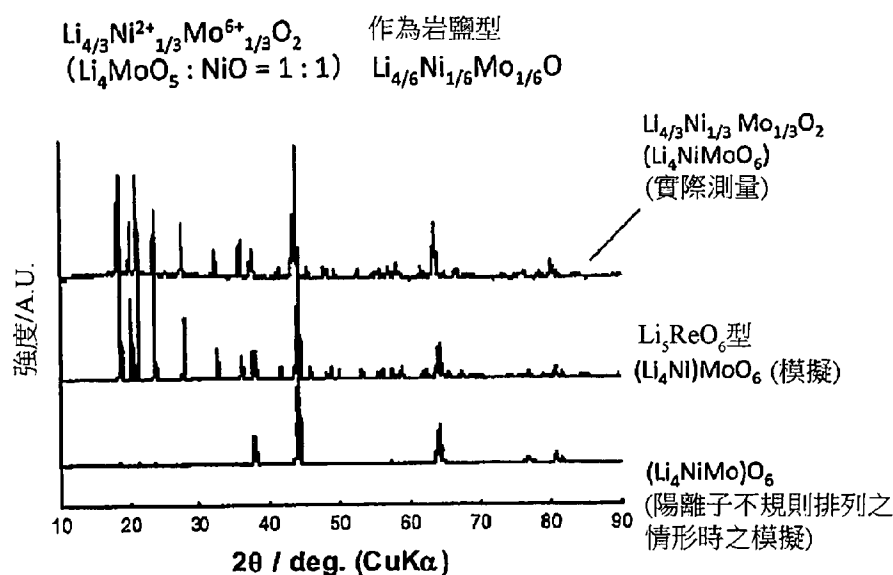


圖1

發明摘要

※ 申請案號：104106613

※ 申請日：104.3.3

※IPC 分類：

H01M4/36(2006.01)
H01M4/485(2010.01)
H01M4/131(2010.01)
H01M10/052(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰複合氧化物

【中文】

提供一種含有鋁之新穎鋰複合氧化物。一種複合氧化物由下述組成式表示： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mo}_z\text{O}$ （式中，M 係選自由 Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及 Zn 組成之群中之 1 種或 2 種以上，x 為 0.60~0.75 之範圍，y 為 0.15~0.25 之範圍，z 為 0.075~0.20 之範圍）。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰複合氧化物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種鋰複合氧化物，尤其關於一種作為由鋰離子二次電池所代表之非水電解質二次電池的正極活性物質有用之鋰複合氧化物。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池作為行動電話、個人電腦等民生機器或電動汽車之電池的需求急速上升，而可預見廣大之市場。鋰離子電池之正極通常藉由如下方式製作：將正極活性物質、導電材及黏合劑混合而製備正極材料，將該正極材料塗佈於由鋁箔等構成之集電體的單面或兩面，並於乾燥後進行壓製。

【0003】 作為鋰離子二次電池所使用之正極活性物質，迄今為止代表性者為具有層結構之 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 及具有尖晶石結構之 LiMn_2O_4 等鋰與過渡金屬之複合氧化物，為了改善電容密度、充放電循環耐久性及安全性等正極活性物質所要求之特性而進行著各種研究。最近，就鋰離子電池之高電容化之觀點而言，除 Co、Ni、Mn 等典型之過渡金屬以外，亦進行著著眼於鉬之研究。

【0004】 於日本特開 2010-135325 號公報（專利文獻 1）中記載：使

各種各樣種類不同之元素摻雜於 Li_2MoO_3 而獲得之陰極活性物質的電特性獲得改善，而可有用地使用於各種各樣之二次電池，例如鋰電池等。而且，揭示有於 Li_2MoO_3 之化合物中鉬之一部分由種類不同之元素 M 取代後之複合氧化物。具體而言，記載著含有由 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mo}_z\text{O}_3$ （式中，x、y 及 z 滿足 $0.1 \leq x \leq 2.3$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0.7 \leq z \leq 1.1$ ，M 表示選自由 Ga、Ge、Mg、Zn、Cd、K、Na、Ca、Si、Cu、Sn、B、P、Se、Bi、As、Zr、Cr、Sr、Sc、Y、Ba、稀土元素及該等之混合物組成之群中之一種以上）所示之化合物的正極活性物質。

【0005】 於 WO2002/041419(專利文獻 2)中，以提供與現有之 LiCoO_2 相比為高電容且於充電狀態下之熱穩定性優異，而且更廉價之非水電解質二次電池用正極活性物質為課題，記載有如下非水電解質二次電池用正極活性物質，其特徵在於：由下述組成式 (1) 所示之鋰複合氧化物構成，該鋰複合氧化物顯示除屬於六方晶結構之主繞射波峰以外，亦含有 Li 與 W 之複合氧化物及／或 Li 與 Mo 之複合氧化物之繞射波峰的 X 線繞射圖： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2 \cdots (1)$ (式中，M 意指 W 及 Mo 之 1 種或 2 種， $0.90 \leq a \leq 1.15$ ， $0 < b < 0.99$ ， $0 < c \leq 0.5$ ， $0 < d \leq 0.5$ ， $0 < c+d \leq 0.9$ ， $0.01 \leq e \leq 0.1$ ， $b+c+d+e=1$)。

【0006】 於日本專利第 2526093 號公報（專利文獻 3）中記載：藉由使用 $\text{Li}_{2-x}\text{MoO}_3$ （式中，x 為 $0 < x \leq 1$ ， $2-x$ 表示首先合成 Li_2MoO_3 ，自該 Li_2MoO_3 電化學性地剔除 Li 而使用）所示之鋰-鉬氧化物作為鋰二次電池之正極活性物質，獲得提高電壓，能量密度高之鋰二次電池。

【0007】 [專利文獻 1]日本特開 2010-135325 號公報

[專利文獻 2]WO2002/041419

[專利文獻 3]日本第 2526093 號公報

【發明內容】

【0008】 如此，雖已知若干著眼於 Mo 之鋰複合氧化物，但 Mo 可取最大達 6 之氧化數，因此潛藏著可形成各種鋰複合氧化物之可能性。而且，亦留有自其中獲得作為非水電解質二次電池用之正極活性物質有用且新穎之鋰複合氧化物的可能性。因此，本發明之課題之一在於提供含有鉬的新穎之鋰複合氧化物。

【0009】 本發明之一態樣係一種複合氧化物，由如下組成式表示：



(式中，M 選自由 Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及 Zn 組成之群中之 1 種或 2 種以上，x 為 0.60~0.75 之範圍，y 為 0.15~0.25 之範圍，z 為 0.075~0.20 之範圍)。

【0010】 於本發明之複合氧化物之一實施形態中，具有陽離子之一部分經有序化之岩鹽型結構。

【0011】 於本發明之複合氧化物之另一實施形態中，具有於 Li_5ReO_6 型之結晶結構中，Re 之部位被取代為 Mo 或 M，Li 之部位的一部分被取代為 M 之結晶結構。

【0012】 於本發明之複合氧化物之進而另一實施形態中，具有於 Li_4MoO_5 型之結晶結構中，Mo 之部位之一部分被取代為 M，Li 之部位之一部分被取代為 M 之結晶結構。

【0013】 於本發明之複合氧化物之進而另一實施形態中，具有於 Li_2MnO_3 型之結晶結構中，Mn 之部位被取代為 Mo 或 M，Li 之部位之一部分被取代為 M 之結晶結構。

【0014】 於本發明之複合氧化物之進而另一實施形態中， $x+y+z=0.95\sim 1.05$ 。

【0015】 於本發明之複合氧化物之進而另一實施形態中，M 係自 Ni、Mn、Fe 及 Co 中選擇之 1 種或 2 種以上。

【0016】 本發明之另一態樣係一種非水電解質二次電池用正極，其具備本發明之複合氧化物作為正極活性物質。

【0017】 本發明之又一態樣係一種非水電解質二次電池，其具備本發明之正極。

【0018】 根據本發明，可提供一種作為非水電解質二次電池用之正極活性物質而有用，含有鋁之新穎的鋰複合氧化物。尤其於本發明中，藉由以特定之比例摻雜有取代金屬元素 M，亦可獲得與 Li_4MoO_5 相比充放電特性經改善之鋰複合氧化物。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖 1 係實施例 1 之複合氧化物 ($\text{Li}_{4/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mo}_{1/6}\text{O}$) 與 Li_5ReO_6 (模擬) 之 XRD 光譜的比較圖。

圖 2 係將實施例 1 之複合氧化物作為正極活性物質而製作電化學用電池並進行充放電試驗時之充放電曲線。

圖 3 係實施例 2 之複合氧化物 ($\text{Li}_{22/30}\text{Mn}_{5/30}\text{Mo}_{3/30}\text{O}$) 與 Li_4MoO_5 (模擬)

之 XRD 光譜的比較圖。

圖 4 係將實施例 2 之複合氧化物作為正極活性物質而製作電化學用電池並進行充放電試驗時的充放電曲線。

圖 5 係實施例 3 之複合氧化物($\text{Li}_{42/60}\text{Ni}_{5/60}\text{Mn}_{5/60}\text{Mo}_{8/60}\text{O}$)與 $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_2$ (模擬) 之 XRD 光譜的比較圖。

圖 6 係將實施例 3 之複合氧化物作為正極活性物質而製作電化學用電池並進行充放電試驗時的充放電曲線。

圖 7 係比較例 1 之複合氧化物 (Li_4MoO_5) 之 XRD 光譜。

圖 8 係將比較例 1 之複合氧化物作為正極活性物質而製作電化學用電池並進行充放電試驗時的充放電曲線。

圖 9 係表示 Li_5ReO_6 之結晶結構的示意圖。

圖 10 係表示於 Li_5ReO_6 中岩鹽型結構之 (111) 面中 Li 與 Re 規則排列之情況的示意圖。

圖 11 係表示 Li_4MoO_5 之結晶結構的示意圖。

圖 12 係實施例 4 之複合氧化物 ($\text{Li}_{26/40}\text{Ni}_{5/40}\text{Mn}_{5/40}\text{Mo}_{4/40}\text{O}$) 與 $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_2$ (模擬) 之 XRD 光譜的比較圖。

圖 13 係將實施例 4 之複合氧化物作為正極活性物質而製作電化學用電池並進行充放電試驗時的充放電曲線。

圖 14 係表示 Li_2MnO_3 之結晶結構的示意圖。

【實施方式】

【0020】 (組成)

本發明之複合氧化物通常由下述之組成式表示。



(式中，M 係選自由 Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及 Zn 組成之群中之 1 種或 2 種以上，x 為 0.60~0.75 之範圍，y 為 0.15~0.25 之範圍，z 為 0.075~0.20 之範圍)。

【0021】 於本發明之複合氧化物之一實施形態中， $x+y+z=0.95\sim 1.05$ ，較佳為 $x+y+z=1$ 。就獲得岩鹽型之結晶結構之觀點而言，需要將 $x+y+z$ 設定為上述範圍。 $x+y+z=1$ 於獲得岩鹽型單相之結晶方面為理想，但即便於因陽離子不足或氧變得過剩而導致 $x+y+z$ 未達 1 之情形時，達到 0.95 左右亦可獲得岩鹽型結構。又，反之，即便於 $x+y+z$ 大於 1 之情形時，達到 1.05 左右之前亦可取得岩鹽型結構。

【0022】 基本上，該複合氧化物具有對鉬酸鋰 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 利用其它金屬元素 M 取代鋰或鉬之一部分而得之組成。選擇上述金屬元素作為 M 係出於電池電容、安全性、結構穩定性等理由。其中，就電容表現性之理由而言，較佳使用選自 Ni、Mn、Fe 及 Co 中之 1 種或 2 種以上作為 M，更佳使用 Ni 及 Mn 之任 1 種或 2 種。

存在複合氧化物中含有所欲之元素以外的雜質之情形，但只要合計為 1000 質量 ppm 以下，則對特性幾乎無影響。因此，即便於複合氧化物中含有此種微量之雜質，亦為本發明之範圍內。

【0023】 式中，x 表示金屬元素中 Li 之比率。若以鉬酸鋰 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 為基準，則可評價為表示 Li 被取代為 M 之程度。被取代為 M 之程度越大 x 越小。若 x 未達 0.60，則可移動之 Li 量減少而存在電池電容降低之

傾向，另一方面，若 x 超過 0.75，則 M 之量減少容易導致電子傳導之降低。因此， x 為 0.60~0.75 之範圍。 x 之控制可藉由於製造複合氧化物時調節鋰供給源之量而進行。

【0024】 y 表示金屬元素中 M 之比率。若以鉬酸鋰 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 為基準，則 M 越多，表示藉由 M 之 Li 或 Mo 的取代程度越高。若 y 未達 0.15，則對 Li 或 Mo 之取代量減少，容易導致電子傳導之降低，另一方面，若 y 超過 0.25，則難以獲得不含雜質相的單一之結晶。因此， y 為 0.15~0.25 之範圍。 y 之控制可藉由於製造複合氧化物時調節 M 的供給源之量而進行。

【0025】 z 表示金屬元素中 Mo 之比率。若以鉬酸鋰 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 為基準，則可評價為表示 Mo 被取代為 M 之程度。被取代為 M 之程度越大 z 越小。若 z 未達 0.075，則藉由取代之電容增加之效果降低，另一方面，若 z 超過 0.20 則容易導致電子傳導之降低。因此， z 為 0.075~0.20 之範圍。 z 之控制可藉由於製造複合氧化物時調節 Mo 供給源之量而進行。

【0026】 本發明之複合氧化物於一實施形態中， Mo 之平均價數為 5.7~6.0。鉬酸鋰 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 中 Mo 之價數為 Mo 所能取得之最大價數 6。因此，於鉬酸鋰中，因 Mo 無法進一步被氧化，故存在於用作二次電池用之正極活性物質時難以進行充放電之問題。

【0027】 因此，於本發明之複合氧化物中，於將 Mo 之平均價數設定為 6 價附近之情形時，亦考慮於將其用作正極活性物質時無法獲得充分之充放電特性的可能性。然而，藉由利用取代金屬元素 M 進行取代，而鉬酸鋰充放電電容大幅地增加。雖並非意圖藉由理論而限定本發明，但可認為該情況係因以下之理由。第一，藉由取代金屬之氧化還原而進行充放電。

第二，藉由取代金屬之存在而導電性得以改善，藉由 Mo 單獨時難以產生之氧的氧化還原而進行充放電。本發明中，Mo 之平均價數藉由 X 射線光電子分光法而測量。

【0028】 再者，本發明中，關於組成，以利用 ICP（ICP 分光分析裝置）之定量分析而確定材料之各元素（Li、Ni、Mo 等）。

【0029】 （結晶結構）

本發明之複合氧化物於一實施形態中，母結構為由氧化物離子構成之岩鹽型結構且具有陽離子之一部分經有序化的結構。本發明之複合氧化物可取 Li_5ReO_6 型、 Li_4MoO_5 型或 Li_2MnO_3 型作為岩鹽型結構。雖決定結晶結構之機制尚不明確，但依存於進行取代之金屬而獲得任何結晶結構。

【0030】 本發明之複合氧化物於一實施形態中，具有於 Li_5ReO_6 型之結晶結構中 Re 之部位被取代為 Mo 或 M，Li 之部位的一部分被取代為 M 之結晶結構。已知 Li_5ReO_6 之結晶結構如圖 9 所示，屬於空間群 $C2/m$ （單斜晶系），晶格常數為 $a=5.06796 \text{ \AA}$ ， $b=8.73158 \text{ \AA}$ ， $c=5.02936 \text{ \AA}$ （T. Betz, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 512. 19-33 (1984)）。於 Li_5ReO_6 中，氧骨架與岩鹽型結構相同，具有 Re 與 Li 以 1：5 之比規則排列於其 6 配位八面體部位的結構。又，若將 Li_5ReO_6 之結晶結構視作岩鹽型結構，則有兩個（001）面，具有如下之層狀結構：與（001）面平行地具有無 Re 之 Li 層及 Re 與 Li 以 1：2 之原子比規則排列之層（參照圖 10）。本發明中，提及“ Li_5ReO_6 型之結晶結構”時，其指結晶之骨架一致，而非指達到晶格常數之一致。

【0031】 本發明之複合氧化物於一實施形態中，具有於 Li_4MoO_5 型之結晶結構中 Mo 之部位的一部分被取代為 M，Li 之部位的一部分被取代為

M 之結晶結構。已知 Li_4MoO_5 之結晶結構如圖 11 所示，屬於空間群 P-1，晶格常數為 $a=5.119 \text{ \AA}$ ， $b=7.727 \text{ \AA}$ ， $c=5.064 \text{ \AA}$ (T. Betz, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 573. 157-169 (1989))。本發明中，提及“ Li_4MoO_5 型之結晶結構”時，其指結晶之骨架一致，而並非指達到晶格常數之一致。

【0032】 本發明之複合氧化物於一實施形態中，具有於 Li_2MnO_3 型之結晶結構中 Mn 之部位被取代為 M 或 Mo 之結晶結構。已知 Li_2MnO_3 之結晶結構如圖 14 所示，屬於空間群 $C2/m$ ，晶格常數為 $a=4.937 \text{ \AA}$ ， $b=8.532 \text{ \AA}$ ， $c=5.032 \text{ \AA}$ ， $\beta=109.46 \text{ deg}$ (P. STROBEL AND, B. LAMBERT-ANDRON, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 75, 90-98 (1988))。本發明中，提及“ Li_2MnO_3 型之結晶結構”時，其指結晶之骨架一致，而並非指達到晶格常數之一致。

【0033】 (製造方法)

對本發明之複合氧化物之製造方法進行說明。於本發明之複合氧化物之製造方法的一實施形態中，包括：準備以目標之金屬組成比具有鋰化合物、6 價之鉬化合物及選自由 Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及 Zn 組成之群中之 1 種或 2 種以上的金屬之化合物的混合物之步驟，以及將該混合物進行燒成之步驟。

【0034】 作為鋰化合物，並未限定，可列舉碳酸鋰、氫氧化鋰、氧化鋰、氟化鋰、硝酸鋰、硫酸鋰、碳酸氫鋰、乙酸鋰、氟化鋰、溴化鋰、碘化鋰、過氧化鋰。其中，較佳為溶解性高之碳酸鋰、氫氧化鋰。

【0035】 設定為 6 價之鉬化合物之原因在於溶解性高。並未限定，可舉三氧化鉬 (MoO_3) 為例。

【0036】 於採用鎳作為金屬元素 M 之情形時，作為鎳化合物，並未限定，可列舉金屬鎳、氧化鎳、氫氧化鎳、硝酸鎳、碳酸鎳、氯化鎳、碘化鎳、硫酸鎳。

【0037】 於採用錳作為金屬元素 M 之情形時，作為錳化合物，並未限定，可列舉金屬錳、氧化錳、氫氧化錳、硝酸錳、碳酸錳、氯化錳、碘化錳、硫酸錳。

【0038】 於採用鈷作為金屬元素 M 之情形時，作為鈷化合物，並未限定，可列舉金屬鈷、氧化鈷、氫氧化鈷、硝酸鈷、碳酸鈷、氯化鈷、碘化鈷、硫酸鈷。

【0039】 於採用其他金屬，即 Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Cu 或 Zn 作為金屬元素 M 之情形時，同樣地亦可使用其等之碳酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物、氯化物、氧化物等。

【0040】 對混合方法進行說明。混合之方法並未限定，可列舉將粉末狀之原料直接於研鉢等中進行混合之方法、使原料溶解或懸浮於水及／或有機溶劑中後進行攪拌混合之方法。就可更均勻地進行混合而言，較佳為後者之方法。

列舉後者之方法之較佳一例。首先，利用純水製作氫氧化鋰水溶液。水溶液中之氫氧化鋰濃度配合所混合之量而較適宜為 5~120 g/L 左右。繼而，將所需量之鋁、鎳及鈷等金屬之化合物粉末投入氫氧化鋰水溶液並進行攪拌混合。

【0041】 於使水分自所獲得之原料混合物的水溶液或水分散液蒸發後，於適當條件下進行氧化處理（氧化環境中之燒成等），藉此獲得本發明

之複合氧化物。亦可於氧化處理前成型為所需之形狀。氧化處理較佳將材料溫度保持為 800~1100°C 進行加熱。若未達 800°C，則 Li 與其他金屬不會變得均勻，若超過 1100°C，則鋰缺陷增大而導致電容降低等特性劣化。又，該保持溫度下之保持時間較佳設為 0.5~20 小時。其原因在於：若保持時間過短，則 Li 與其他金屬不會變得均勻，另一方面，若過長，則會導致比表面積之降低或者鋰缺陷之增加而導致電容降低等特性劣化。

【0042】 其後，進行冷卻，較佳自原料混合物之加熱開始經過燒成而到冷卻至室溫為止連續地流動空氣或氧氣等含氧氣體。此係為了於氧化處理時防止氧缺陷或鉬之氧化數之降低。

【0043】 所獲得之複合氧化物可作為鋰離子電池用等非水電解質二次電池用的正極活性物質而利用，並可根據公知之方法製作非水電解質二次電池用正極。例如，於本發明之正極活性物質的粉末中混合聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯或聚醯胺丙烯酸系樹脂等黏合劑及乙炔黑、石墨等導電材而製備正極合劑。

【0044】 於製備正極合劑時，就電池電容表現之觀點而言，重要的是將各原料均勻地混合。混合方法並未特別限定，可使用多軸分散型混練機、行星式混練機、球磨機等。

【0045】 繼而，可藉由將該正極合劑作為漿料塗佈於鋁箔等集電體並進行壓製而製作正極。進而，可利用本發明之正極並根據常法而製造非水電解質二次電池，尤其是鋰離子二次電池。

[實施例]

【0046】 以下，提供用以更好地理解本發明及其優點之實施例，但本

發明並不限定於該等實施例。

【0047】（比較例 1：Li₄MoO₅）

（合成）

將 3.43 g 之 LiOH · H₂O（以重量計，超過 3%）粉末與氧化鉬（MoO₃）粉末 2.83 g 於研鉢中混合，成型為顆粒後，藉由一面使空氣流動一面於小型爐中升溫至 1050°C 並保持 2 小時而進行燒成。

【0048】（組成）

針對所獲得之複合氧化物，藉由 ICP（SII Nano Technologies 公司製造之 SPS3520UV）測量各元素之含量，確認為 Li₄MoO₅。又，利用 X 射線光電子分光法（ULVAC-PHI 股份有限公司製造之 5600MC），以下述條件（以下之試驗例亦相同）測量鉬之平均價數，結果確認為 6。

極限真空度：10⁻⁷ Pa 台

激發源：單色化 AlK α

輸出：210 W

檢測面積：800 μmφ

入射角：45 度

掠出角：45 度

中和槍：視需要使用

濺鍍條件：離子種：Ar⁺，加速電壓：1~3 kV

【0049】（結晶結構）

使用具備高速一維檢測器（理學股份有限公司製造之 D/teX Ultra）之 X 射線繞射裝置（理學股份有限公司製造之 MultiFlex）（CuK α 射線），於

輸出 40 kV、20 mA、掃描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、取樣 0.02° 之條件下對所獲得的複合氧化物之 XRD 光譜進行分析。將結果示於圖 7。因與文獻 (R. Hoppe et al., Z. Anorg. Allg Chem 573 (1989) 157~169) 記載之 XRD 結果一致，故可認為具有 P-1 之結晶結構。

【0050】 (電池評價)

以 80 : 20 之質量比例稱取正極活性物質 (以上所合成之複合氧化物) 與乙炔黑 (和光純藥製造)，並利用乾式球磨機 (600 rpm) 混合 24 小時。繼而，將上述正極活性物質與乙炔黑之混合物以正極活性物質 : 乙炔黑 : 黏合劑 = 72 : 18 : 10 (質量比) 之方式，添加至將黏合劑 (PVDF 樹脂 : Polysciences 製造) 溶解於有機溶劑 (N-甲基吡咯啉酮 (N-methylpyrrolidone)) 而成者，進行漿料化，將其塗佈於 Al 箔上並於乾燥後進行壓製，製成正極。

【0051】 繼而，製作將相對電極設為 Li 箔之評價用電化學用電池，使用將 1M-LiPF₆ 溶解於 EC/DMC (體積比 1 : 1) 而成者作為電解液，並以電流密度 10 mA/g 進行充放電試驗。充放電試驗於室溫下在 1.0~5.0 V 之範圍內進行。將結果示於圖 8。第一循環便低於 100 mAh/g，若反覆數個循環，則電容變成 0。由此可知，Li₄MoO₅ 自身難以表現具有實用性之電容。

【0052】 (實施例 1 : Li_{4/6}Ni_{1/6}MO_{1/6}O)

(合成)

將 0.6700 g 之 LiOH · H₂O (以重量計，超過 3%) 溶解於離子交換水 60 mL，製備 0.2661 mol/L 濃度之氫氧化鋰水溶液 60 mL。繼而，將氧化鉬 (MoO₃) 粉末 0.5176 g 溶解於該氫氧化鋰水溶液，進而添加鹼性碳酸鎳粉末 0.4665 g，製備相對於以莫耳比計 Li : Ni : Mo = 4 : 1 : 1 而 Li 以重量比計超

過 3% 之懸濁液。將該懸濁液於加熱攪拌器中攪拌後使水分蒸發。

利用研鉢將所獲得之試樣製成粉末，於成型為顆粒後，藉由一面使空氣流動一面於小型爐中升溫至 1050°C 並保持 2 小時而進行燒成。

【0053】（組成）

針對所獲得之複合氧化物，藉由 ICP（SII Nano Technologies 公司製造之 SPS3520UV 型）測量各元素之含量，確認組成 $(x, y, z) = (4/6, 1/6, 1/6)$ 。又，利用 X 射線光電子分光法測量鉬之平均價數，結果確認為 6。

【0054】（結晶結構）

使用 X 射線繞射裝置（理學股份有限公司製造之 MultiFlex）（CuK α 射線），於輸出 40 kV、20 mA、掃描速度 8°/min、取樣 0.02° 之條件下對所獲得的複合氧化物之 XRD 光譜進行分析。將結果示於圖 1。又，將自 T. Betz, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 512. 19-33 (1984) 引用之 Li₅ReO₆ 型的 Li_{4/3}Ni_{1/3}Mo_{1/3}O₂（模擬）之 XRD 光譜一併示於圖 1。雖於一部分亦可見雜質，但主要樹立之波峰一致。可認為該複合氧化物具有 Li₅ReO₆ 之 Re⁷⁺ 的部位被取代為 Mo⁶⁺，Li⁺ 之部位一部分被取代為 Ni²⁺ 之結晶結構。又，根據該情況亦可謂該複合氧化物具有陽離子之一部分經有序化之岩鹽型結構。

【0055】（電池評價）

以 80：20 之質量比例稱取正極活性物質（以上所合成之複合氧化物）與乙炔黑（和光純藥製造），並利用乾式球磨機（600 rpm）混合 24 小時。繼而，將上述正極活性物質與乙炔黑之混合物以成為正極活性物質：乙炔黑：黏合劑 = 72：18：10（質量比）之方式添加至將黏合劑（PVDF 樹脂：Polysciences 製造）溶解於有機溶劑（N-甲基吡咯啉酮）而成者，進行漿料

化，將其塗佈於 Al 箔上並於乾燥後進行壓製，製成正極。

【0056】 繼而，製作將相對電極設為 Li 箔之評價用電化學用電池，使用將 1M-LiPF₆ 溶解於 EC/DMC (體積比 1:1) 而成者作為電解液，並以電流密度 10 mA/g 進行充放電試驗。充放電試驗於室溫下在 1.5~4.5 V 的範圍內進行。將結果示於圖 2。可知至第二循環為止超過 Ni²⁺/Ni⁴⁺ 之理論電容 (193 mAh/g)。該情況暗示 O (氧) 有助於氧化還原。又，於 10 個循環後亦顯示充放電共 100 mAh/g 以上。進而，根據充電曲線與放電曲線間之電壓差小，亦可知充放電間之分極小。

【0057】 (實施例 2: Li_{22/30}Mn_{5/30}Mo_{3/30}O)

(合成)

將 0.8037 g 之 LiOH · H₂O (以重量計，超過 3%) 溶解於離子交換水 60 mL，製備 0.3192 mol/L 濃度之氫氧化鋰水溶液 60 mL。繼而，將氧化鉬 (MoO₃) 粉末 0.3617 g 溶解於該氫氧化鋰水溶液，進而添加碳酸錳 (MnCO₃) 粉末 0.5175 g，製備相對於以莫耳比計 Li : Mn : Mo = 22 : 5 : 3 而 Li 以重量比計超過 3% 之懸濁液。將該懸濁液於加熱攪拌器中攪拌後使水分蒸發。

利用研鉢將所獲得之試樣製成粉末，並成型為顆粒後，藉由一面使空氣流動一面於小型爐中升溫至 1050°C 並保持 2 小時而進行燒成。

【0058】 (組成)

針對所獲得之複合氧化物，藉由 ICP (SII Nano Technologies 公司製造之 SPS3520UV 型) 測量各元素之含量，確認組成 (x、y、z) = (22/30、5/30、3/30)。又，利用 X 射線光電子分光法測量鉬之平均價數，結果確認為 6。

【0059】（結晶結構）

使用 X 射線繞射裝置（理學股份有限公司製造之 MultiFlex）（CuK α 射線），於輸出 40 kV、20 mA、掃描速度 8°/min、取樣 0.02°之條件下對所獲得之複合氧化物的 XRD 光譜進行分析。將結果示於圖 3。又，將自 T. Betz and R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 1984, 512, 19.引用之 Li₄MoO₅（模擬）之 XRD 光譜一併示於圖 3。雖於一部分中亦可見雜質，但主要樹立之波峰一致。可認為該複合氧化物具有 Li₄MoO₅之一部分的 Li 與一部分的 Mo 之部位被取代為 Mn 之結晶結構。又，根據該情況亦可謂該複合氧化物具有陽離子之一部分經有序化之岩鹽型結構。

【0060】（電池評價）

以 80：20 之質量比例稱取正極活性物質（以上所合成之複合氧化物）與乙炔黑（和光純藥製造），並利用乾式球磨機（200 rpm）混合 12 小時。繼而，將上述正極活性物質與乙炔黑之混合物以成為正極活性物質：乙炔黑：黏合劑=72：18：10（質量比）之方式添加至將黏合劑（PVDF 樹脂：Polysciences 製造）溶解於有機溶劑（N-甲基吡咯啉酮）而成者，進行漿料化，將其塗佈於 Al 箔上並於乾燥後進行壓製，製成正極。

【0061】 繼而，製作將相對電極設為 Li 箔之評價用電化學用電池，使用將 1M-LiPF₆溶解於 EC/DMC（體積比 1：1）而成者作為電解液，並以電流密度 10 mA/g 進行充放電試驗。充放電試驗於室溫下於 1.5~4.8 V 之範圍內進行。將結果示於圖 4。第三循環之充電電容高於初次充電電容，上升至 460 mAh/g。

【0062】（實施例 3：Li_{42/60}Ni_{15/60}Mn_{5/60}Mo_{8/60}O）

(合成)

將 0.7088 g 之 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (以重量計, 超過 3%) 溶解於離子交換水 60 mL, 製備 0.2815 mol/L 濃度之氫氧化鋰水溶液 60 mL。繼而, 向該氫氧化鋰水溶液添加氧化鉬 (MoO_3) 粉末 0.4455 g, 進而添加碳酸錳 (MnCO_3) 粉末 0.2391 g 及鹼性碳酸鎳 0.2510 g, 製備相對於以莫耳比計 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Mo} = 42 : 5 : 5 : 8$ 而 Li 以重量比計超過 3% 之懸濁液。將該懸濁液於加熱攪拌器中攪拌後使水分蒸發乾燥。

利用研鉢將所獲得之試樣製成粉末, 並成型為顆粒後, 藉由一面使空氣流動一面於小型爐中升溫至 1050°C 並保持 2 小時而進行燒成。

【0063】 (組成)

針對所獲得之複合氧化物, 藉由 ICP-MS (SII Nano Technologies 公司製造 SPQ-9100 型) 測量各元素之含量, 確認組成 $(x, y, z) = (42/60, 10/60, 8/60)$ 。又, 利用 X 射線光電子分光法測量鉬之平均價數, 結果確認為 6。

【0064】 (結晶結構)

使用 X 射線繞射裝置 (理學股份有限公司 MultiFlex) ($\text{CuK} \alpha$ 射線), 於輸出 40 kV、20 mA、掃描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、取樣 0.02° 之條件下對所獲得之複合氧化物的 XRD 光譜進行分析。將結果示於圖 5。又, 將自 T. Betz and R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 1984, 512, 19. 引用之 Li_5ReO_6 型的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_2$ (模擬) 之 XRD 光譜一併示於圖 5。可認為該複合氧化物具有 Li_5ReO_6 之 Re^{7+} 之部位被取代為 Mo^{6+} , Li^+ 之部位被取代為 Ni 之結晶結構。又, 根據該情況亦可謂該複合氧化物具有陽離子之一部分經有序化之岩鹽型結構。

再者，Mn 有於 Li^+ 及 Re^{7+} 之任一部位進行取代的可能性。

【0065】 （電池評價）

以 80：20 之質量比例稱取正極活性物質（於以上合成之複合氧化物）與乙炔黑（和光純藥製造），並利用乾式球磨機（200 rpm）混合 12 小時。繼而，將上述正極活性物質與乙炔黑之混合物以成為正極活性物質：乙炔黑：黏合劑=72：18：10（質量比）之方式添加至將黏合劑（PVDF 樹脂：Polysciences 製造）溶解於有機溶劑（N-甲基吡咯啉酮）而成者，進行漿料化，將其塗佈於 Al 箔上並於乾燥後進行壓製，製成正極。

【0066】 繼而，製作將相對電極設為 Li 箔之評價用電化學用電池，使用將 1M- LiPF_6 溶解於 EC/DMC（體積比 1：1）而成者作為電解液，並以電流密度 10 mA/g 進行充放電試驗。充放電試驗於 60°C 之溫度在 1.5~4.5 V 的範圍內進行。將結果示於圖 6。可知 5 個循環後亦超過 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 之理論電容（151 mAh/g）。

【0067】 （實施例 4： $\text{Li}_{26/40}\text{Ni}_{5/40}\text{Mn}_{5/40}\text{Mo}_{4/40}\text{O}$ ）

（合成）

【0068】 <No.1：超過 3 重量%之 Li>

將 0.64 g 之 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （以重量計，超過 3%）溶解於離子交換水 60 mL，製備 0.2544 mol/L 濃度之氫氧化鋰水溶液。繼而，向該氫氧化鋰水溶液添加氧化鉬（ MoO_3 ）粉末 0.3252 g，進而添加碳酸錳（ MnCO_3 ）粉末 0.3490 g 及鹼性碳酸鎳 0.3664 g，製備相對於以莫耳比計 Li：Ni：Mn：Mo=26：5：5：4 而 Li 以重量比計超過 3%之懸濁液。將該懸濁液於加熱攪拌器中攪拌後使水分蒸發。

利用研鉢將所獲得之試樣製成粉末，於成型為顆粒後，藉由一面使空氣流動一面於小型爐中升溫至 1050°C 並保持 2 小時而進行燒成。

【0069】 <No.2：超過 10 重量%之 Li>

將 0.6840 g 之 LiOH · H₂O（以重量計，超過 10%）溶解於離子交換水 60 mL，製備 0.2717 mol/L 濃度之氫氧化鋰水溶液 60 mL。繼而，向該氫氧化鋰水溶液添加氧化鉬（MoO₃）粉末 0.3252 g，進而添加碳酸錳（MnCO₃）粉末 0.3490 g 及鹼性碳酸鎳 0.3664 g，製備相對於以莫耳比計 Li：Ni：Mn：Mo=26：5：5：4 而 Li 以重量比計超過 10%之懸濁液。將該懸濁液於加熱攪拌器中攪拌後使水分蒸發。

利用研鉢將所獲得之試樣製成粉末，於成型為顆粒後，藉由一面使空氣流動一面於小型爐中升溫至 1050°C 並保持 2 小時而進行燒成。

【0070】（組成）

針對所獲得之 No.1 及 No.2 之複合氧化物，藉由 ICP-MS（SII Nano Technologies 公司製造之 SPQ-9100 型）測量各元素之含量，確認均為組成(x、y、z) = (26/40、10/40、4/40)。又，利用 X 射線吸收分光法測量鉬之平均價數，結果確認均為 6。

【0071】（結晶結構）

使用 X 射線繞射裝置（理學股份有限公司製造之 MultiFlex）（CuK α 射線），於輸出 40 kV、20 mA、掃描速度 8°/min、取樣 0.02°之條件下對所獲得之 No.1 及 No.2 的複合氧化物之 XRD 光譜進行分析。將結果示於圖 12。又，將自 T. Betz and R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 1984, 512, 19.引用之 Li₅ReO₆型的 Li_{4/3}Ni_{1/3}Mo_{1/3}O₂（模擬）之 XRD 光譜一併示於圖 12。可認為

該複合氧化物具有 Li_5ReO_6 之 Re^{7+} 之部位被取代為 Mo^{6+} ， Li^+ 之部位被取代為 Ni 之結晶結構。又，根據該情況亦可謂該複合氧化物具有陽離子之一部分經有序化之岩鹽型結構。再者， Mn 有於 Li^+ 及 Re^{7+} 之任一部位進行取代的可能性。

【0072】（電池評價）

以 80：20 之質量比例稱取正極活性物質（於以上合成之複合氧化物）之 No.2 與乙炔黑（和光純藥製造），並利用乾式球磨機（200 rpm）混合 12 小時。繼而，將上述正極活性物質與乙炔黑之混合物以成為正極活性物質：乙炔黑：黏合劑 = 72：18：10（質量比）之方式添加至將黏合劑（PVDF 樹脂：Polysciences 製造）溶解於有機溶劑（N-甲基吡咯啉酮）而成者，進行漿料化，將其塗佈於 Al 箔上並於乾燥後進行壓製，製成正極。

【0073】 繼而，製作將相對電極設為 Li 箔之評價用電化學用電池，使用將 1M- LiPF_6 溶解於 EC/DMC（體積比 1：1）而成者作為電解液，並以電流密度 10 mA/g 進行充放電試驗。充放電試驗於 60°C 之溫度在 1.5~4.5 V 的範圍內進行。將結果示於圖 13。可知 5 個循環後亦超過 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 之理論電容（151 mAh/g）。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種複合氧化物，由如下組成式表示：



(式中，M 選自由 Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及 Zn 組成之群中之 1 種或 2 種以上，x 為 0.60~0.75 之範圍，y 為 0.15~0.25 之範圍，z 為 0.075~0.20 之範圍)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之複合氧化物，其具有陽離子之一部分經有序化之岩鹽型結構。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之複合氧化物，其具有於 Li_5ReO_6 型之結晶結構中 Re 之部位被取代為 Mo 或 M，Li 之部位的一部分被取代為 M 之結晶結構。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之複合氧化物，其具有於 Li_4MoO_5 型之結晶結構中 Mo 之部位的一部分被取代為 M，Li 之部位的一部分被取代為 M 之結晶結構。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之複合氧化物，其具有於 Li_2MnO_3 型之結晶結構中 Mn 之部位被取代為 Mo 或 M，Li 之部位的一部分被取代為 M 之結晶結構。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之複合氧化物，其中 $x+y+z=0.95\sim 1.05$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之複合氧化物，其中 M 選自 Ni、Mn、Fe 及 Co 中之 1 種或 2 種以上。
8. 一種非水電解質二次電池用正極，其具備申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之複合氧化物作為正極活性物質。

9. 一種非水電解質二次電池，其具備申請專利範圍第 8 項之正極。

圖式

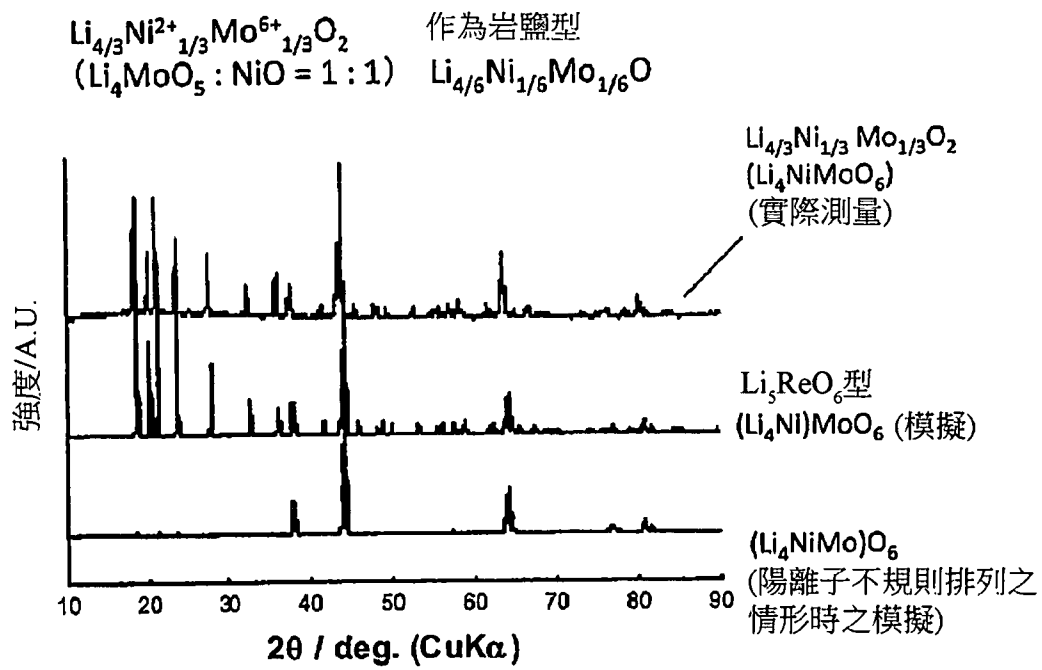


圖1

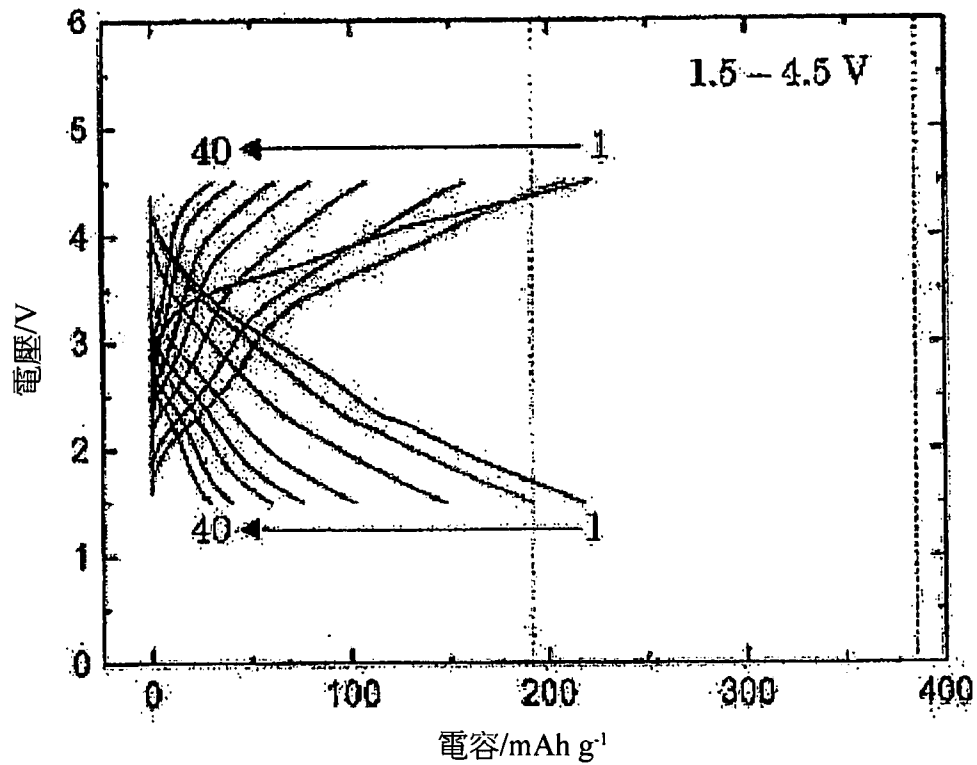


圖2

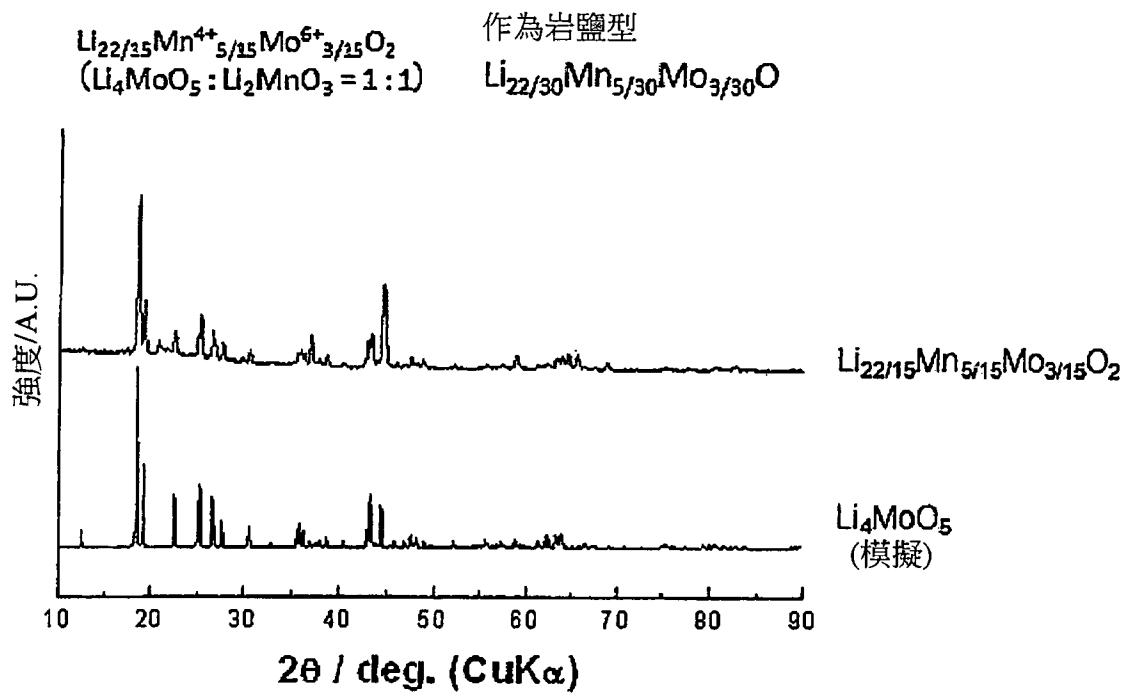


圖3

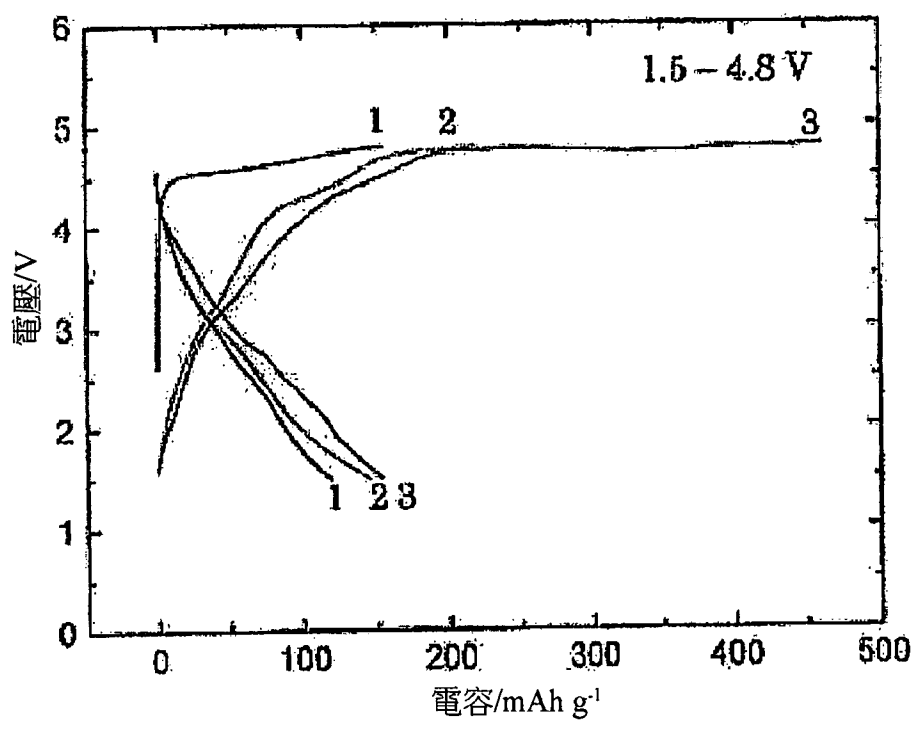


圖4

$\text{Li}_{21/15}\text{Ni}^{2+}_{1/6}\text{Mn}^{4+}_{1/6}\text{Mo}^{6+}_{4/15}\text{O}_2$ 作為岩鹽型
 $(\text{Li}_4\text{MoO}_5 : \text{NiO} : \text{Li}_2\text{MnO}_3 = 2 : 1 : 1)$ $\text{Li}_{42/60}\text{Ni}_{5/60}\text{Mn}_{5/60}\text{Mo}_{8/60}\text{O}$

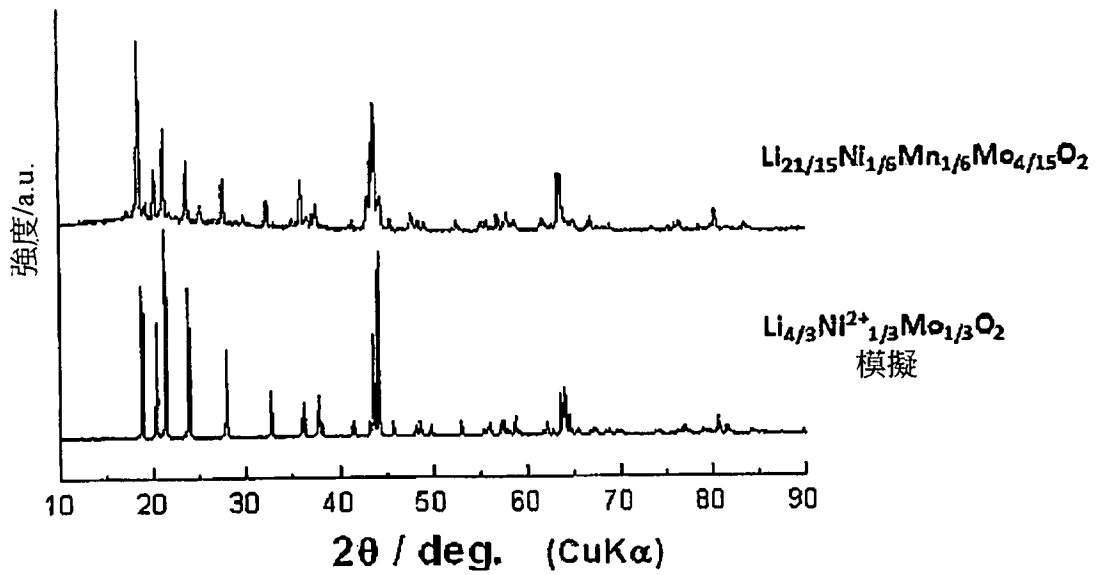


圖5

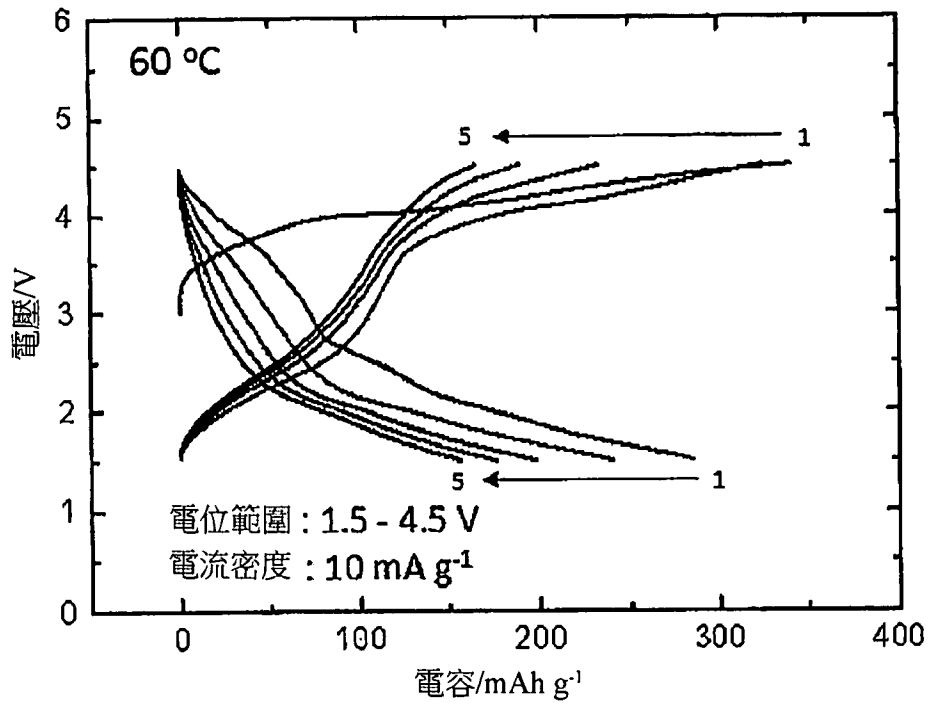


圖6

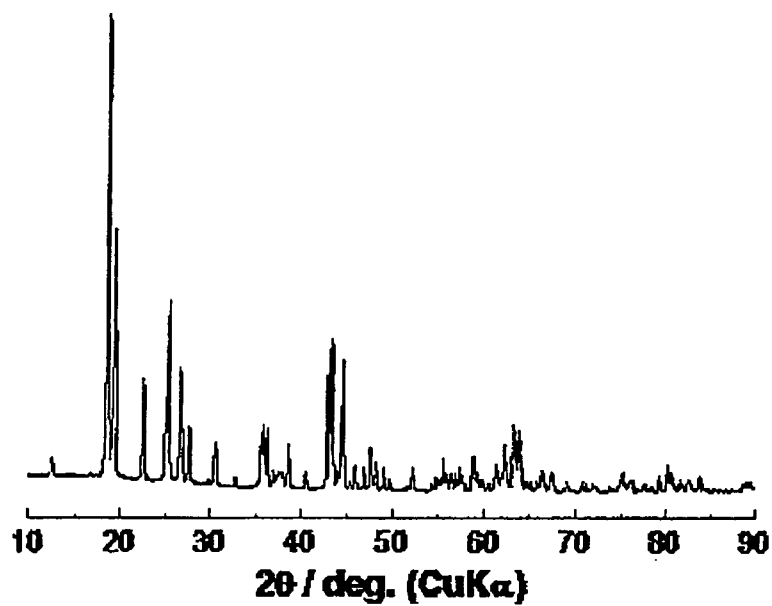


圖7

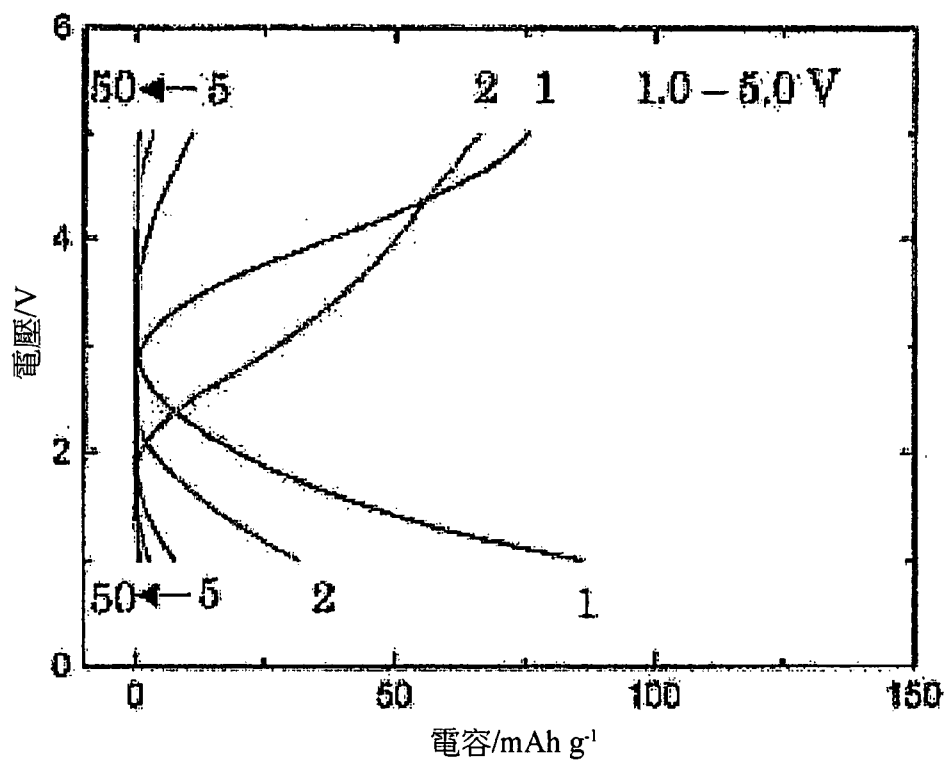


圖8

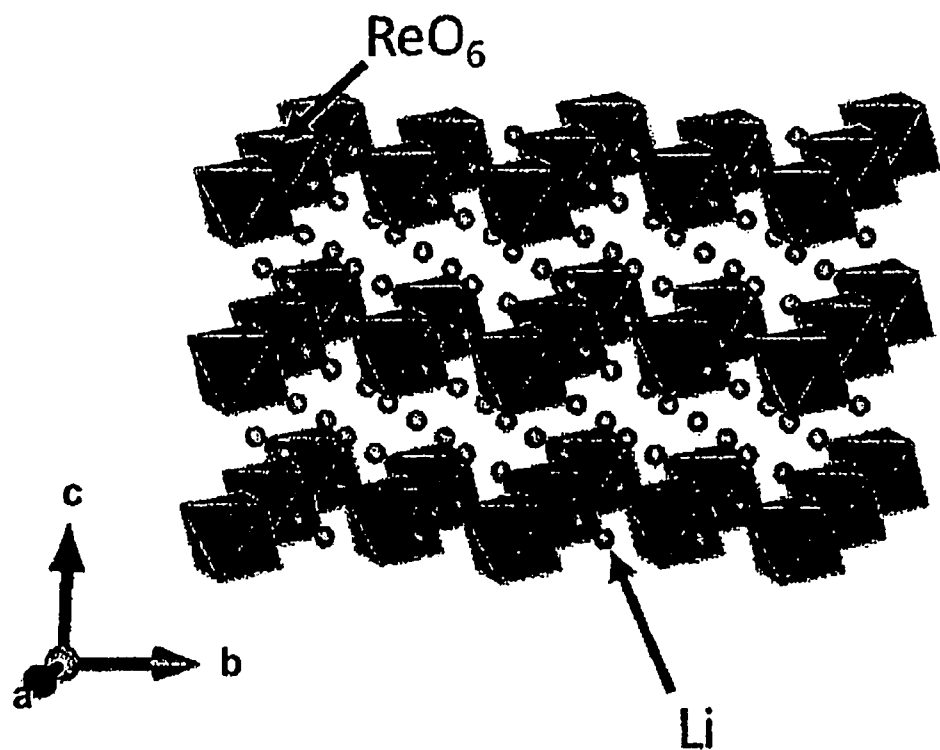


圖9

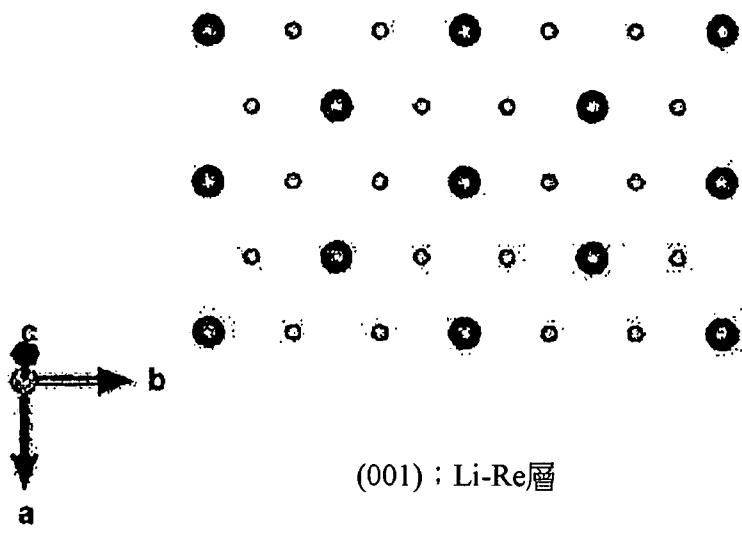


圖10

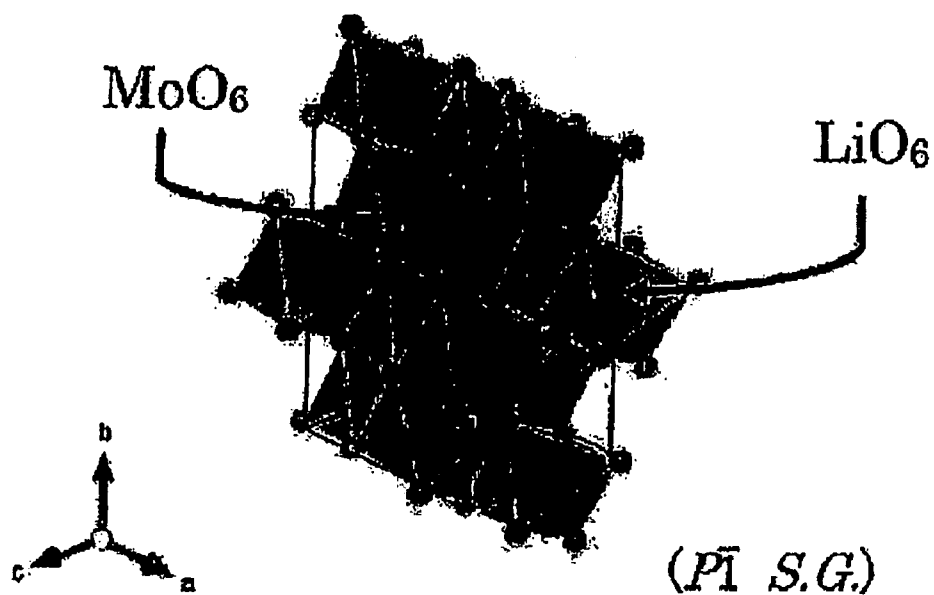


圖11

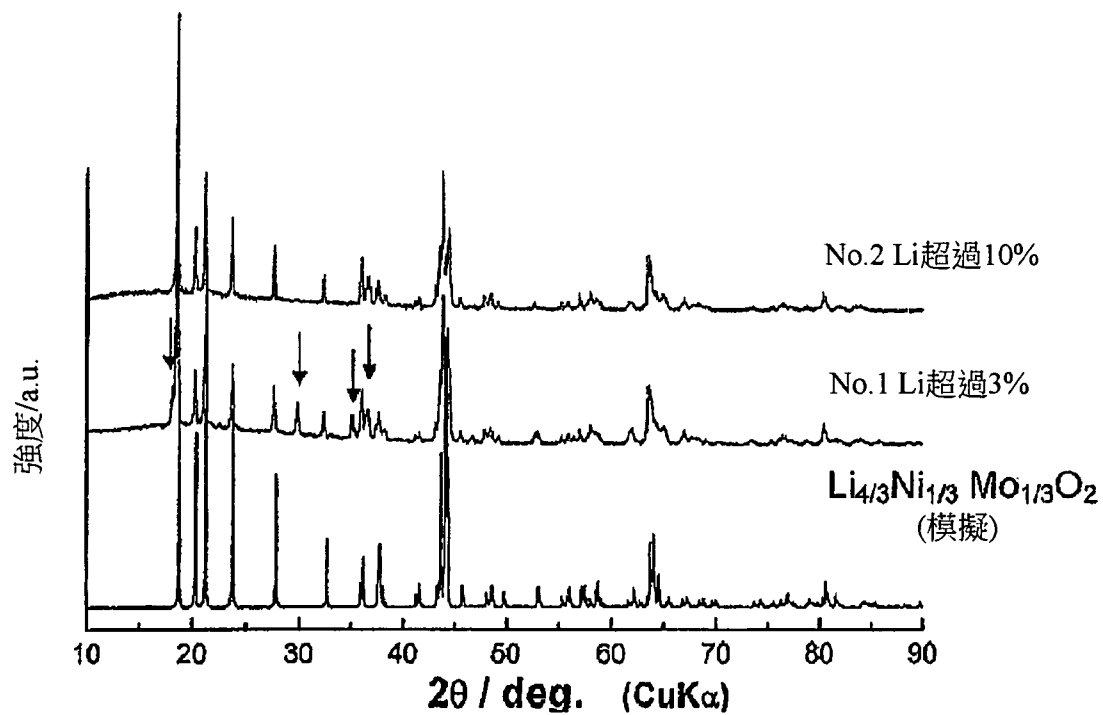


圖12

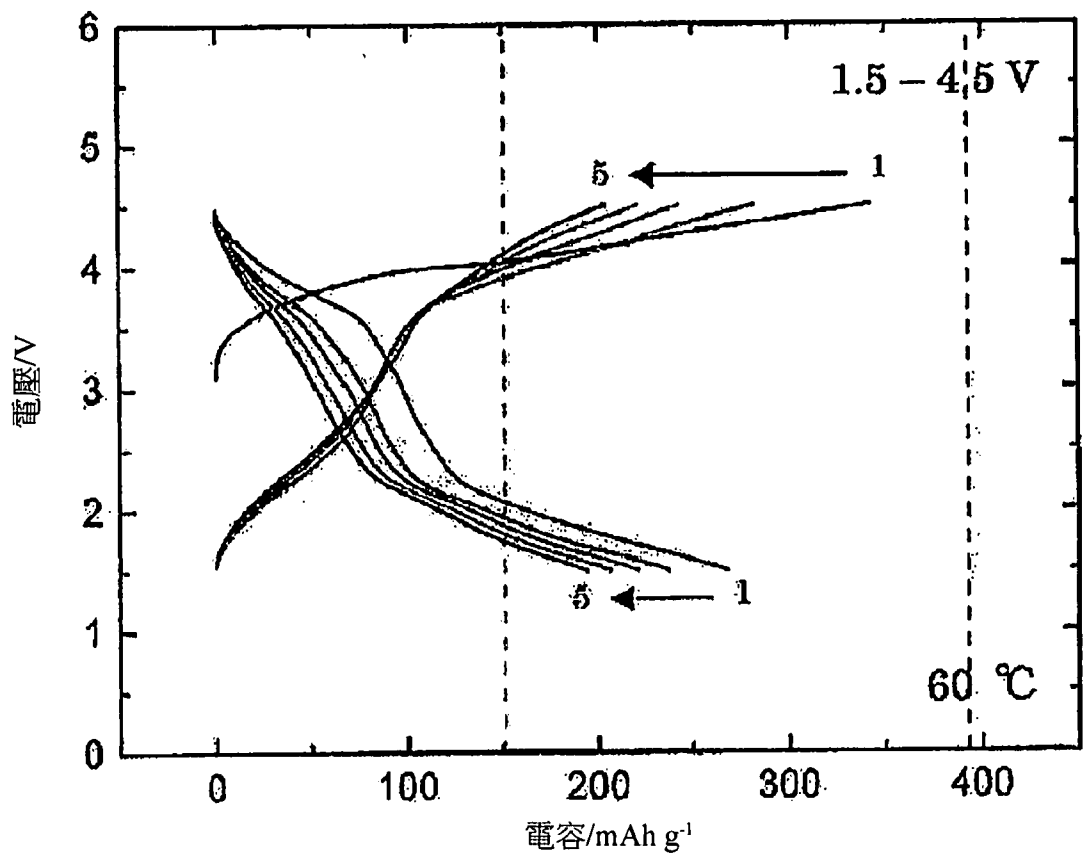


圖13

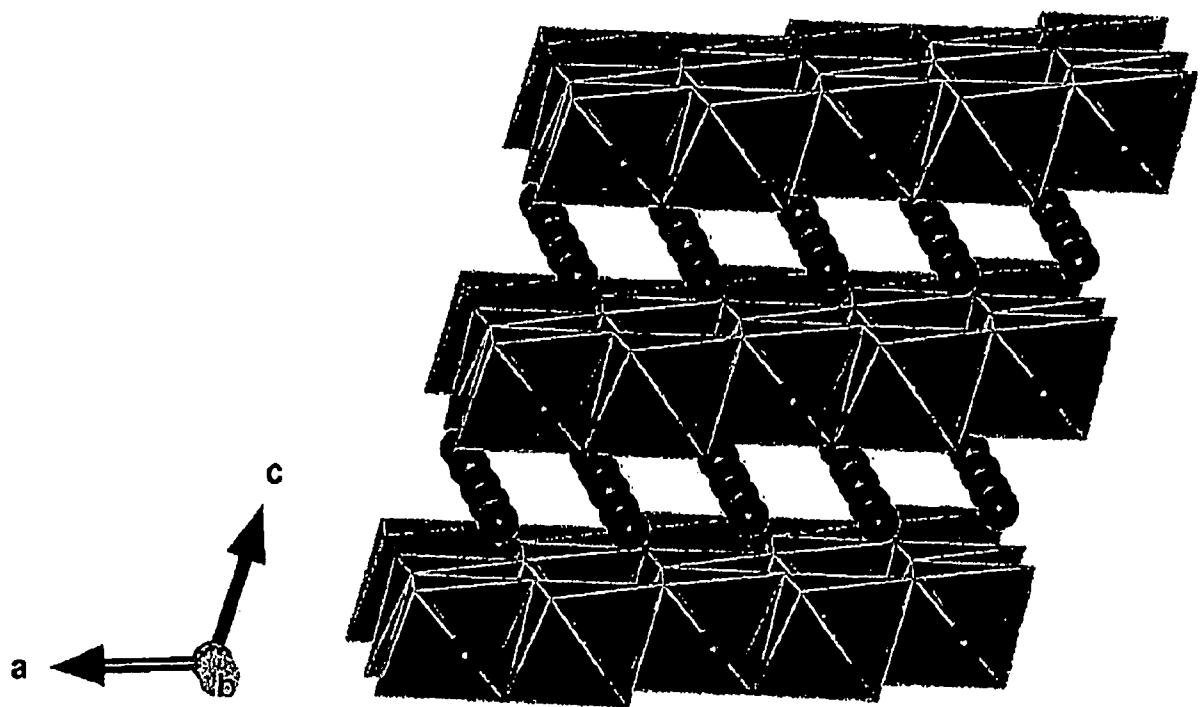


圖14