

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011年3月3日(03.03.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/024353 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/485 (2010.01) C01G 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003416
- (22) 国際出願日: 2010年5月21日(21.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-199552 2009年8月31日(31.08.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所(Murata Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤拓(KATO, Taku) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 川合徹(KAWAI, Toru) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 板谷昌治(ITAYA, Masaharu) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡

京市東神足1丁目10番1号株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 大和亮仁(YAMATO, Ryoji) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 藤田彰(FUJITA, Akira) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 甲田一幸(KODA, Kazuyuki); 〒5810038 大阪府八尾市若林町1丁目84番地の2 八尾南ガーデンテラス208-B号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池

[図2]

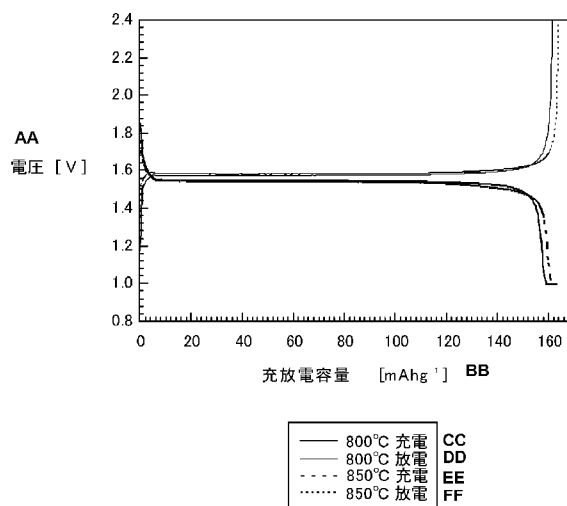


FIG. 2:
AA VOLTAGE [V]
BB CHARGE/DISCHARGE CAPACITY [mAhg⁻¹]
CC 800°C CHARGE
DD 800°C DISCHARGE
EE 850°C CHARGE
FF 850°C DISCHARGE

(57) Abstract: Disclosed is an electrode active material which is composed of lithium titanate having a spinel structure and capable of maintaining a high charge/discharge capacity with a small specific surface area. Also disclosed are a method for producing the electrode active material, and a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising the electrode active material. The electrode active material is composed of lithium titanium complex oxide having a spinel structure, and the lithium titanium complex oxide contains, in a molar ratio, 5 parts by mole of titanium and more than 4 parts by mole but 4.1 parts by mole or less of lithium and zinc in total.

(57) 要約: 小さい比表面積で高い充放電容量を維持することが可能な、スピネル型構造のチタン酸リチウムからなる電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池を提供する。電極活物質は、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなり、リチウムチタン複合酸化物が、モル比率で、チタンを5モル部、リチウムと亜鉛を合計で4モル部を超え4.1モル部以下、含む。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、一般的には電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池に関し、特定的には、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の携帯用電子機器の市場拡大に伴い、これら電子機器のコードレス電源としてエネルギー密度が大きく長寿命の二次電池が待望されている。そして、このような要求に応えるべく、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体とし、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。その中でも、エネルギー密度の大きなリチウムイオン二次電池は広く普及している。

[0003] 上記のリチウムイオン二次電池では、正極活物質としてコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムなどのリチウム含有遷移金属酸化物が使用されている。また、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材料が使用されている。炭素材料の中でも、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛は、放電電圧がリチウム金属に対して0.2Vと低く、黒鉛を負極活物質として用いた場合、放電電圧が3.6Vの電池が可能となる。しかしながら、炭素材料を負極に用いた場合、電池内部で短絡が発生すると、負極から正極に一気にリチウムイオンが流れ、温度が急上昇する恐れがある。

[0004] そこで、電池内部で短絡が生じても急激に電流が流れないチタン酸リチウムなどのリチウムチタン複合酸化物が注目されている。リチウムチタン複合酸化物は、結晶格子の構造、サイズを変化させることなくリチウムイオンを

吸蔵・放出できる材料であり、高信頼性の非水電解質二次電池の電極活物質として有力である。

[0005] たとえば、特許第3502118号公報（以下、特許文献1という）では、負極がリチウム化合物および酸化チタンを焼成してなり、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ ($0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.2$) で表されるリチウムイオン二次電池が開示されている。また、特許文献1では、水酸化リチウムあるいは炭酸リチウムと酸化チタンとを混合し、その混合物を焼成することによって、上記リチウムイオン二次電池の負極を製造している。

[0006] また、特開2008-130560号公報（以下、特許文献2という）では、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1-x-y}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ ($0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、および $-0.2 \leq z \leq 0.2$ であり、Mは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zrなどから選択される元素）で表されるリチウム2次電池用負極活物質とその製造方法が開示されている。特許文献2では、層状構造のチタン酸リチウムのTiの一部をLiおよび第2の金属で置換することにより、格子定数を増加させている。すなわち、チタン酸リチウムの層構造の層間が広くなり、リチウムイオンの挿入脱離が容易となって、寿命および高率特性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3502118号公報

特許文献2：特開2008-130560号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 非水電解質二次電池の電極活物質に要求される特性としては、充放電容量などの電池特性だけでなく、電極活物質の比表面積も重要である。たとえば、負極活物質の比表面積が大きいと、電極合材を作製する際に必要な溶媒量が多くなってしまい、電極合材が集電体として用いられる金属箔に結着し難

くなるなどの問題がある。この問題を解消するために、小さい比表面積で高い充放電容量を維持することが可能な負極活物質が求められている。

[0009] しかしながら、特許文献 1 に記載のリチウムチタン複合酸化物を非水電解質二次電池の負極活物質に用いると、高い充放電容量を維持するとともに比表面積を低下させることが困難になる。このため、電極合材作製時に溶媒量が多く必要となり、また合材が金属箔と結着しにくくなる。

[0010] そこで、この発明の目的は、小さな比表面積で高い充放電容量を維持することが可能な、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質およびその製造方法、ならびにそれを備えた非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、出発原料として少なくともリチウム化合物とチタン化合物に亜鉛化合物を混合し、焼成してスピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物を合成することにより、上記の目的を達成できることを見出した。この知見に基づいて、本発明に従った電極活物質は、次のような特徴を備えている。

[0012] 本発明の電極活物質は、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質であって、上記のリチウムチタン複合酸化物が、モル比率で、チタン (Ti) を 5 モル部、リチウム (Li) と亜鉛 (Zn) を合計で 4 モル部を超え 4.1 モル部以下、含むことを特徴としている。

[0013] 本発明の電極活物質の製造方法は、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質の製造方法であって、少なくとも、リチウム化合物とチタン化合物と亜鉛化合物とを混合して混合物を得る混合工程と、その混合物を焼成する焼成工程とを備えることを特徴としている。

[0014] 上記の混合工程において、モル比率で、チタンが 5 モル部、リチウムと亜鉛が合計で 4 モル部を超え 4.1 モル部以下になるように、リチウム化合物とチタン化合物と亜鉛化合物とを混合することが好ましい。

[0015] さらに、上記の亜鉛化合物が酸化亜鉛であることが好ましい。上記のリチ

ウム化合物が炭酸リチウムであることが好ましい。上記のチタン化合物が酸化チタンであることが好ましい。

[0016] 本発明の非水電解質二次電池は、上記の電極活物質を電極材料に用いたものである。また、本発明の非水電解質二次電池は、上記の製造方法により製造された電極活物質を電極材料に用いたものである。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、小さい比表面積で高い充放電容量を得ることが可能な、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質を得ることができるので、電極合材を作製する際に必要な溶媒量を少なくすることができ、電極合材と、集電体として用いられる金属箔との結着性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一つの実施の形態としてのコイン型非水電解質二次電池、ならびに本発明の実施例および比較例 1 と 2 で作製されたコイン型非水電解質二次電池を示す図である。

[図2]本発明の実施例で作製されたコイン型非水電解質二次電池の充放電曲線を示す図である。

[図3]本発明の比較例 1 で作製されたコイン型非水電解質二次電池の充放電曲線を示す図である。

[図4]本発明の実施例（亜鉛（Zn）含有）と比較例 1（亜鉛（Zn）無）において活物質の比表面積と充電容量との関係を示す図である。

[図5]本発明の実施例と比較例 1、2 で作製されたコイン型非水電解質二次電池において Zn 量と充電容量との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の電極活物質は、少なくとも亜鉛を含有するリチウムチタン複合酸化物であることを特徴としている。上記のリチウムチタン複合酸化物は、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物である。さらに、上記のリチウムチタン複合酸化物は、モル比率で、チタンを 5 モル部、リチウムと亜鉛を合

計で4モル部を超え4.1モル部以下、含むことを特徴としている。本発明の電極活物質は、上記のリチウムチタン複合酸化物がモル比率で、チタンを5モル部、リチウムと亜鉛を合計で4モル部を超え4.1モル部以下、含むため、小さい比表面積で高い充放電容量を得ることが可能である。リチウムと亜鉛の合計の含有量が4モル部以下である場合、比表面積を小さくすることができず、リチウムと亜鉛の合計の含有量が4.1モル部を超える場合、亜鉛量が多くなり、高い充放電容量を得ることができない。

[0020] また、本発明の電極活物質の製造方法は、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質の製造方法であって、少なくとも、リチウム化合物とチタン化合物と亜鉛化合物とを混合して混合物を得る混合工程と、その混合物を焼成する焼成工程とを備えることを特徴としている。さらに、上記の混合工程において、モル比率で、チタンが5モル部、リチウムと亜鉛が合計で4モル部を超え4.1モル部以下になるように、リチウム化合物とチタン化合物と亜鉛化合物とを混合することが好ましい。

[0021] 本発明の一実施の形態として、上記のリチウム化合物としては、リチウムの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩や塩化物などが挙げられるが、具体的には、水酸化リチウムや炭酸リチウムなどが挙げられる。特に、上記のリチウム化合物として炭酸リチウムを使用することが好ましい。

[0022] また、上記のチタン化合物としては、チタンの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩、塩化物などが挙げられる。特に、上記のチタン化合物として酸化チタンを使用することが好ましい。

[0023] さらに、上記の亜鉛化合物としては、亜鉛の酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩、塩化物などが挙げられる。具体的には、炭酸亜鉛、酸化亜鉛が挙げられる。特に、上記の亜鉛化合物として酸化亜鉛を使用することが好ましい。

[0024] 上記の混合工程における混合方法、混合条件および上記の焼成工程における焼成方法、焼成条件は、非水電解質二次電池の要求特性や生産性等を考慮し、任意に設定することができる。

[0025] 次に、本発明の電極活物質を負極活物質に用いた場合の非水電解質二次電池の製造方法の一例を以下で詳細に説明する。

[0026] まず、負極を形成する。たとえば、負極活物質を導電助剤、および結合剤と共に混合し、有機溶剤または水を加えて負極活物質スラリーとし、この負極活物質スラリーを電極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより負極を形成する。

[0027] 次に、正極を形成する。例えば、正極活物質を導電助剤、及び結合剤と共に混合し、有機溶剤または水を加えて正極活物質スラリーとし、該正極活物質スラリーを電極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより正極を形成する。

[0028] 本発明において、正極活物質は特に限定されるものではなく、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リン酸鉄リチウムなどのリチウム化合物、マンガンとニッケルに加えて場合によってはアルミなどを含有するリチウム遷移金属複合酸化物などを使用することができる。

[0029] 本発明において結合剤は特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース等の各種樹脂を使用することができる。

[0030] また、有機溶剤についても、特に限定されるものではなく、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の塩基性溶媒、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、アセトン等の非水溶媒、メタノール、エタノール等のプロトン性溶媒等を使用することができる。また、有機溶剤の種類、有機化合物と有機溶剤との配合比、添加剤の種類とその添加量等は、二次電池の要求特性や生産性等を考慮し、任意に設定することができる。

[0031] 次いで、図1に示すように、上記で得られた正極14を電解質に含浸させることにより、この正極14に電解質を染み込ませた後、正極端子を兼ねた

ケース 11 の底部中央の正極集電体上に正極 14 を載置する。その後、電解質を含浸させたセパレータ 16 を正極 14 上に積層し、さらに負極 15 と集電板 17 を順次積層し、内部空間に電解質を注入する。そして、集電板 17 上に金属製のばね部材 18 を載置すると共に、ガスケット 13 を周縁に配し、かしめ機等で負極端子を兼ねた封口板 12 をケース 11 に固着して外装封止することによってコイン型非水電解質二次電池 1 が作製される。

[0032] なお、電解質は、正極 14 と対向電極である負極 15 との間に介在して両電極間の荷電担体輸送を行う。このような電解質としては、室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導度を有するものを使用することができる。例えば、電解質塩を有機溶剤に溶解させた電解液を使用することができる。ここで、電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等を使用することができる。

[0033] 上記の有機溶剤としては、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、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等を使用することができる。

[0034] また、電解質には、固体電解質を使用してもよい。固体電解質に用いられる高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル

酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにはポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、及びこれらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体等を挙げることができる。また、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを電解質として使用してもよい。あるいは電解質塩を含有させた高分子化合物のみをそのまま電解質に使用してもよい。なお、電解質として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系に代表される硫化物ガラスなどの無機固体電解質を用いてもよい。また、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、および、これらの誘導体などの固体電解質を用いてもよい。ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 、および、ナシコン型結晶構造を有する $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ などの酸化物系の材料を用いてもよい。

[0035] 上記の実施の形態では、コイン型二次電池について説明したが、電池形状は特に限定されるものでないのはいうまでもなく、円筒型、角型、シート型等にも適用できる。また、外装方法も特に限定されず、金属ケースや、モールド樹脂、アルミラミネートフィルム等を使用してもよい。

[0036] また、上記の実施の形態では、本発明の電極活物質を負極に使用したが、正極にも適用可能である。

[0037] さらに、上記の実施の形態では、電極活物質を非水電解質二次電池に使用した場合について述べたが、一次電池にも使用することが可能である。

[0038] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0039] 以下、本発明の電極活物質に適用されるスピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物を作製し、それを用いたコイン型非水電解質二次電池の実施例と比較例1と2について説明する。

[0040] (実施例)

スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物の合成を以下の方法で行った。

- [0041] まず、 Li_2CO_3 、 ZnO 、 TiO_2 をそれぞれモル比で $\text{Li} : \text{Zn} : \text{Ti} = 4.05 : 0.05 : 5.00$ となるように混合して湿式で40時間粉碎した。得られた混合粉末を乾燥した後、窒素ガス雰囲気中で 800°C と 850°C で焼成することにより、焼成温度が異なる2種類の焼成粉末を作製した。このようにして得られた2種類の焼成粉末についてX線回折試験を行ったところ、 $\text{Fd}3m$ のみの単相のX線回折パターンを示した。このことから、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物が合成されたことが確認された。
- [0042] 得られた2種類のリチウムチタン複合酸化物を活物質として用いて、図1に示すようなコイン型非水電解質二次電池を作製した。
- [0043] 図1に示すように、コイン型非水電解質二次電池1は、正極端子を兼ねたケース11と、負極端子を兼ねた封口板12と、ケース11と封口板12とを絶縁するガスケット13と、正極14と、負極15と、正極14と負極15との間に介在したセパレータ16と、負極15の上に配置された集電板17と、集電板17と封口板12との間に配置されたばね部材18とから構成され、ケース11の内部には電解液が充填されている。
- [0044] なお、この実施例と後述する比較例1と比較例2では、上記で作製されたスピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物を用いて、図1に示されたコイン型非水電解質二次電池1の正極14を作製して、本発明の非水電解質二次電池用負極活物質としての作用効果を検証した。
- [0045] 具体的には、上記で作製されたりチウムチタン複合酸化物とアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを88 : 6 : 6の重量比率で混合して正極合材を作製した。この正極合材を溶媒（N-メチル-2-ピロリドン）中に分散させてアルミニウム箔の表面上に塗布して乾燥させた後、直径12mmの円板に打ち抜くことにより、正極14を作製した。負極15には、直径が15.5mmの金属リチウム箔からなる円板を用いた。この負極15に集電板17を張り合わせた。セパレータ16には、直径が16mmの円板状のポ

リエチレン微孔膜を用いた。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1 M となるように混合したものをを用いた。

[0046] 以上のようにして作製されたコイン型非水電解質二次電池を用いて充放電特性を評価した。1 時間で充電または放電が終了する電流値を 1 C として、充放電電流を 0. 2 C にして、電圧が 1. 0 ~ 2. 5 V の範囲で充放電曲線の測定を行った。充電時には電圧 1. 0 V で 5 分間保持し、充放電後の休止時間をともに 3 分間設けた。得られたコイン型非水電解質二次電池の充放電曲線を図 2 に示す。図 2 に示される充放電曲線は、充放電開始から 5 サイクル時の曲線である。図 2 において、たとえば、「800℃充電」と示される曲線は、800℃で焼成されることにより合成されたリチウムチタン複合酸化物を活物質として用いた二次電池の充電曲線を示す。

[0047] なお、この検証実験では、正極 14 の活物質として用いられたリチウムチタン複合酸化物へのリチウム挿入によって電位が下降することを充電、リチウムチタン複合酸化物からのリチウム脱離によって電位が上昇することを放電と定義する。

[0048] 図 2 に示す充放電曲線から、本発明の実施例として Zn を混合して作製されたリチウムチタン複合酸化物を活物質として用いた二次電池の充放電容量は、リチウムチタン複合酸化物を合成するための焼成温度が 800℃と 850℃のいずれにおいても、161 ~ 163 mAh/g 程度とほぼ同等になったことがわかる。すなわち、本発明の実施例として Zn を混合して作製されたリチウムチタン複合酸化物を活物質として用いると、焼成温度を 800℃から 850℃に高くすることにより、活物質の比表面積を小さくしても、二次電池の充放電容量を維持することができることがわかる。

[0049] (比較例 1)

比較のため、 Li_2CO_3 、 TiO_2 をそれぞれモル比で $\text{Li} : \text{Ti} = 4. 05 : 5. 00$ となるように混合して、実施例と同様にしてスピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物を合成した。得られたリチウムチタン複合酸化物を

用いて、実施例と同様にして、図1に示されたコイン型非水電解質二次電池1の正極14を作製して、二次電池の充放電曲線の測定を行った。得られたコイン型非水電解質二次電池の充放電曲線を図3に示す。図3に示される充放電曲線は、充放電開始から5サイクル時の曲線である。図3において、たとえば、「800℃充電」と示される曲線は、800℃で焼成されることにより合成されたりチウムチタン複合酸化物を活物質として用いた二次電池の充電曲線を示す。

[0050] 図3に示す充放電曲線から、本発明の比較例1としてZnを混合しないで作製されたりチウムチタン複合酸化物を活物質として用いた二次電池では、リチウムチタン複合酸化物を合成するための焼成温度を800℃から850℃に高くすると、充放電容量が164mAh/gから157mAh/gへ低下したことがわかる。すなわち、本発明の比較例1としてZnを混合しないで作製されたりチウムチタン複合酸化物を活物質として用いると、焼成温度を800℃から850℃に高くすることにより、活物質の比表面積を小さくすると、二次電池の充放電容量を維持することができないことがわかる。

[0051] 図4は、上記の実施例と比較例1で評価された二次電池において活物質の比表面積と充電容量との関係を示す。図4に示すように、実施例（Zn含有）では、焼成温度を高くすることにより活物質の比表面積を小さくしても充電容量に大きな変化はなかったが、比較例1（Zn無）では、焼成温度を高くすることにより活物質の比表面積を小さくすると、比表面積の低下とともに充電容量が低下したことがわかる。

[0052] （比較例2）

亜鉛の混合量による充電容量の変化を調べるために、亜鉛の混合量を実施例よりも増加させて、 Li_2CO_3 、 ZnO 、 TiO_2 をそれぞれモル比で $\text{Li} : \text{Zn} : \text{Ti} = 4.05 : 0.10 : 5.00$ となるように混合して、実施例と同様にして、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物を合成した。得られたリチウムチタン複合酸化物を用いて、実施例と同様にして、図1に示されたコイン型非水電解質二次電池1の正極14を作製して、二次電池の充

放電曲線の測定を行った。

[0053] 850℃の温度で焼成することにより合成されたりチウムチタン複合酸化物を用いて作製されたコイン型非水電解質二次電池について、実施例（Zn量：0.05モル）、比較例1（Zn量：0モル）、比較例2（Zn量：0.10モル）の充電容量とZn量との関係について図5に示す。

[0054] Zn量を0.05モルから0.1モルへ増やすと、活物質の比表面積は1.8m²/gまで低下するが、図5に示すように充電容量が低下したことがわかる。

[0055] 今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正や変形を含むものであることが意図される。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明によれば、小さい比表面積で高い充放電容量を得ることが可能な、スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質を得ることができるので、電極合材を作製する際に必要な溶媒量を少なくすることができ、電極合材と、集電体として用いられる金属箔との結着性を改善することができ、たとえば、非水電解質二次電池の製造に有用な負極活物質を得ることができる。

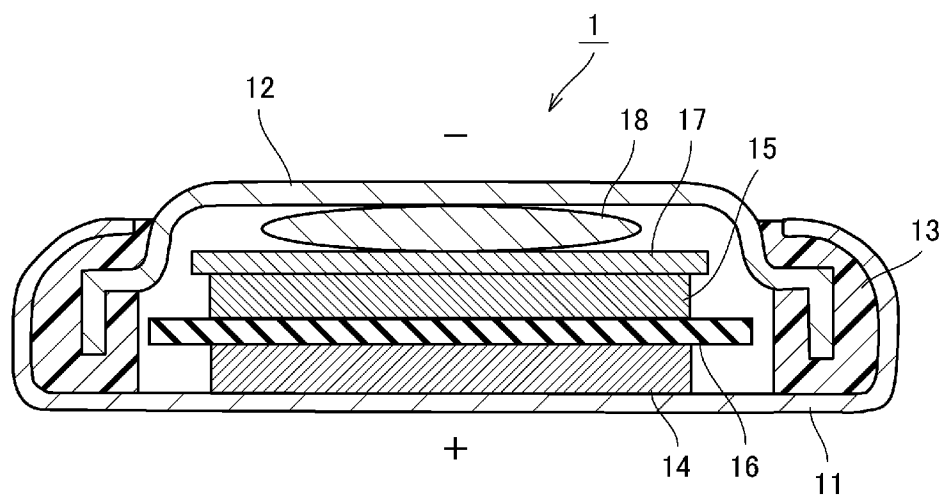
符号の説明

[0057] 1：コイン型非水電解質二次電池、11：ケース、12：封口板、13：ガasket、14：正極、15：負極、16：セパレータ、17：集電板、18：ばね部材。

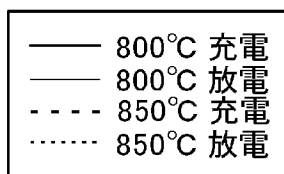
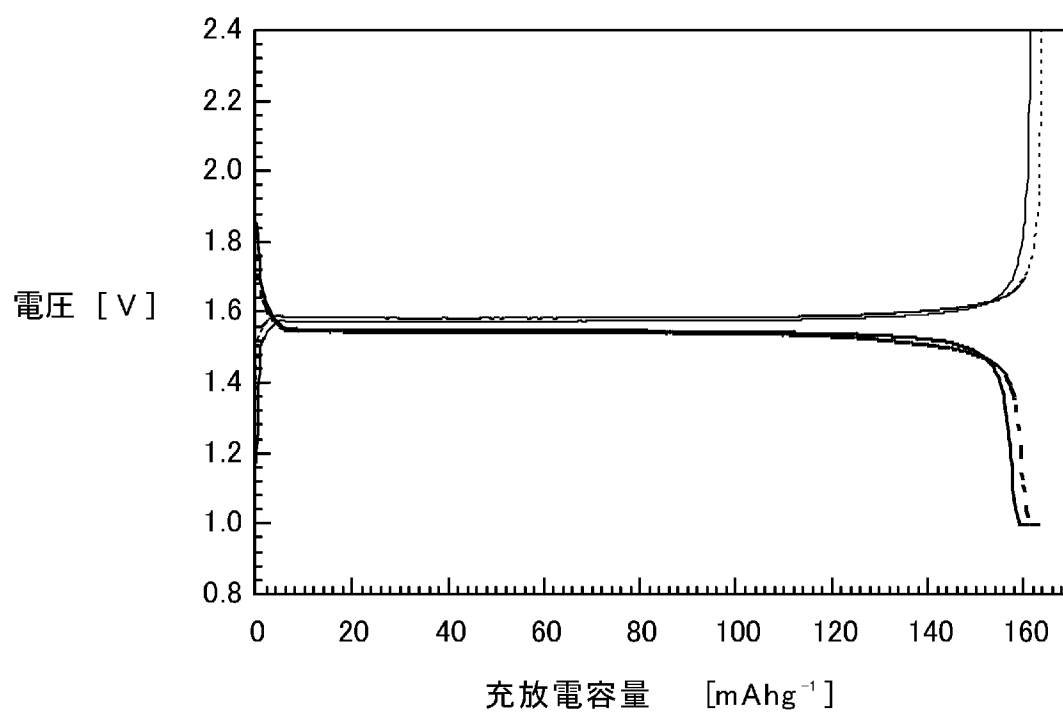
請求の範囲

- [請求項1] スピネル型構造のリチウムチタン複合酸化物からなる電極活物質であって、
前記リチウムチタン複合酸化物が、モル比率で、チタンを5モル部、リチウムと亜鉛を合計で4モル部を超え4.1モル部以下、含むことを特徴とする、電極活物質。
- [請求項2] 請求項1に記載の電極活物質の製造方法であって、
少なくとも、リチウム化合物とチタン化合物と亜鉛化合物とを混合して混合物を得る混合工程と、
前記混合物を焼成する焼成工程とを備えた、電極活物質の製造方法。
- [請求項3] 前記混合工程において、モル比率で、チタンが5モル部、リチウムと亜鉛が合計で4モル部を超え4.1モル部以下になるように、リチウム化合物とチタン化合物と亜鉛化合物とを混合する、請求項2に記載の電極活物質の製造方法。
- [請求項4] 前記亜鉛化合物が酸化亜鉛である、請求項2または請求項3に記載の電極活物質の製造方法。
- [請求項5] 前記リチウム化合物が炭酸リチウムである、請求項2から請求項4までのいずれか1項に記載の電極活物質の製造方法。
- [請求項6] 前記チタン化合物が酸化チタンである、請求項2から請求項5までのいずれか1項に記載の電極活物質の製造方法。
- [請求項7] 請求項1に記載の電極活物質を電極材料に用いた、非水電解質二次電池。
- [請求項8] 請求項2から請求項6までのいずれか1項に記載の製造方法により製造された電極活物質を電極材料に用いた、非水電解質二次電池。

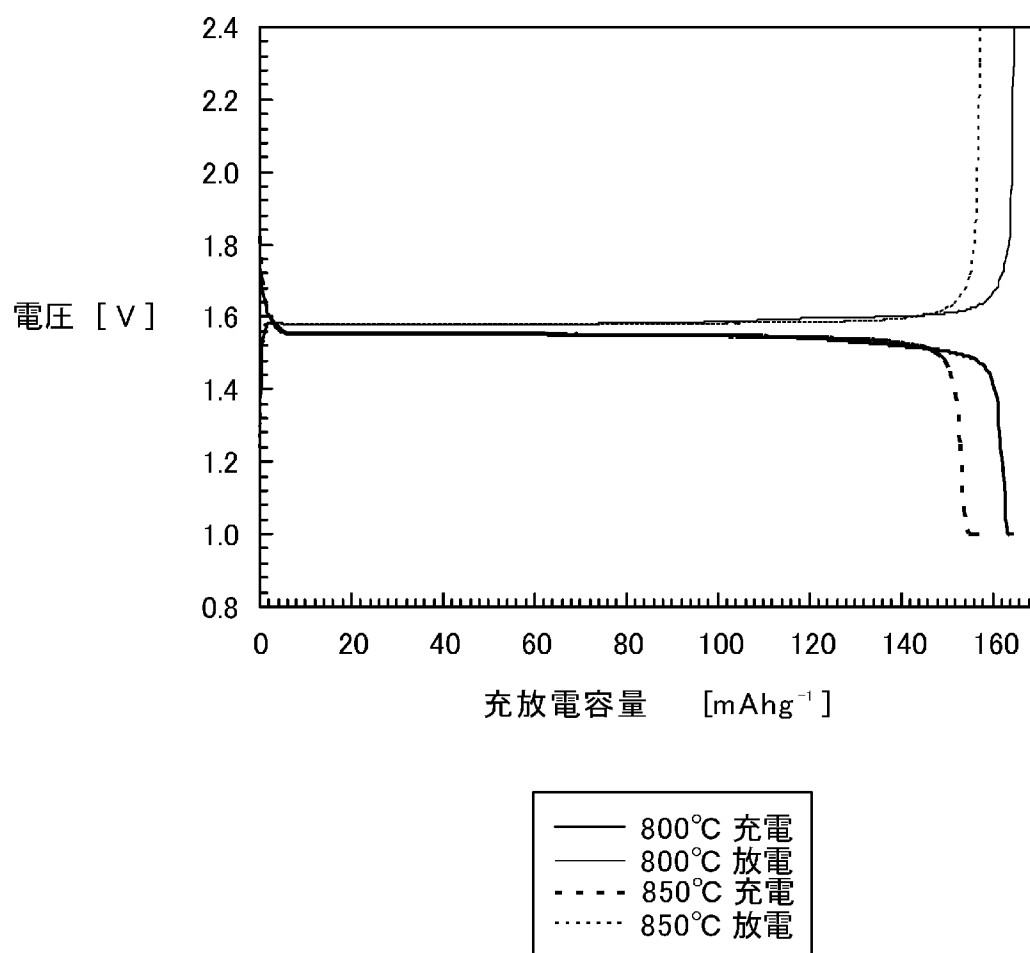
[図1]



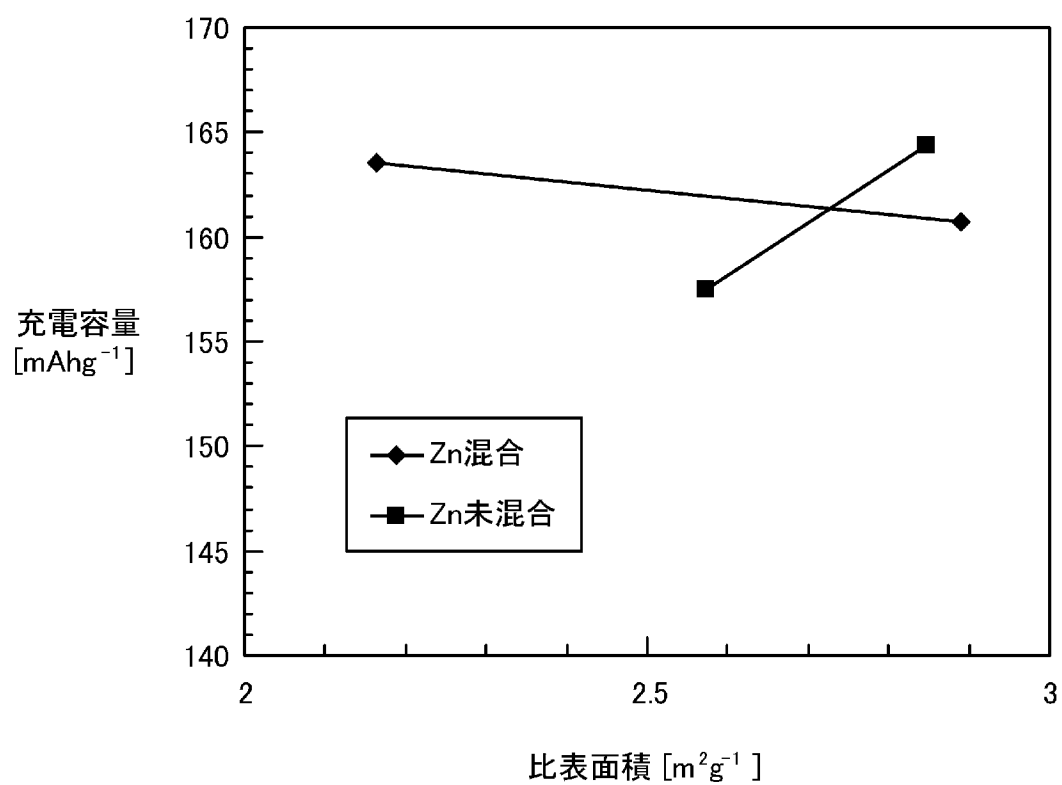
[図2]



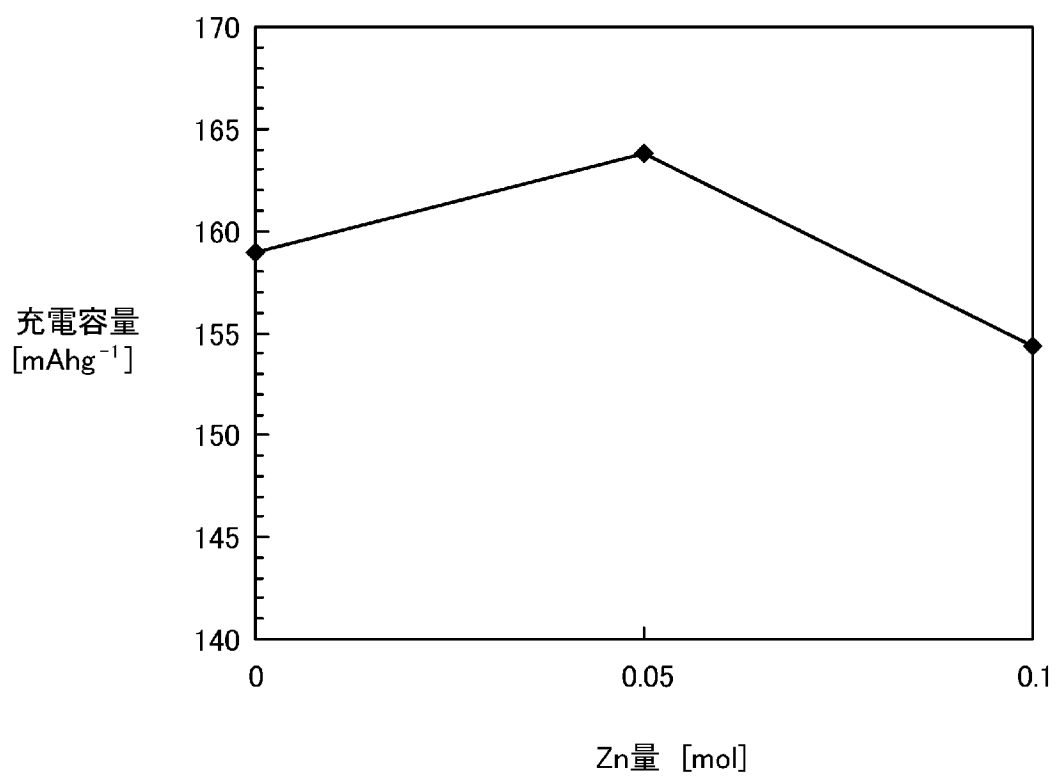
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/485(2010.01)i, C01G23/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/485, C01G23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-511528 A (Commissariat A L'energie Atomique), 17 April 2008 (17.04.2008), claims; paragraphs [0016] to [0027] & US 2008/0031798 A1 & FR 2874603 A1	1-8
Y	JP 2001-196061 A (Yuasa Corp.), 19 July 2001 (19.07.2001), paragraph [0013]; example 4 (Family: none)	1-8
Y	Shingo IDE, Hideyuki NOGUCHI, "Aen Dope Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ no Gosei to sono Denchi Tokusei", Battery Symposium in Japan Koen Yoshishu, vol.42nd, 21 November 2001 (21.11.2001), pages 204 to 205	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2010 (18.06.10)Date of mailing of the international search report
29 June, 2010 (29.06.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-80979 A (Toshiba Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims 2 to 3; paragraphs [0082] to [0083] & US 2009/0081558 A1	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/485(2010.01)i, C01G23/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/485, C01G23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-511528 A (コミサリア、ア、レネルジ、アトミク) 2008.04.17, 特許請求の範囲, 段落 0 0 1 6 - 0 0 2 7 & US 2008/0031798 A1 & FR 2874603 A1	1-8
Y	JP 2001-196061 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2001.07.19, 段落 0 0 1 3, 実施例 4 (ファミリーなし)	1-8
Y	井手慎吾, 野口英行, 亜鉛ドーブル $Li_4Ti_5O_{12}$ の合成とその電池 特性, 電池討論会講演要旨集, Vol.42nd, 2001.11.21, p.204-205	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山下 裕久

4 X

3 9 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-80979 A (株式会社東芝) 2009. 04. 16, 請求項 2 - 3 , 段落 0 0 8 2 - 0 0 8 3 & US 2009/0081558 A1	4