

(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
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)

PCT

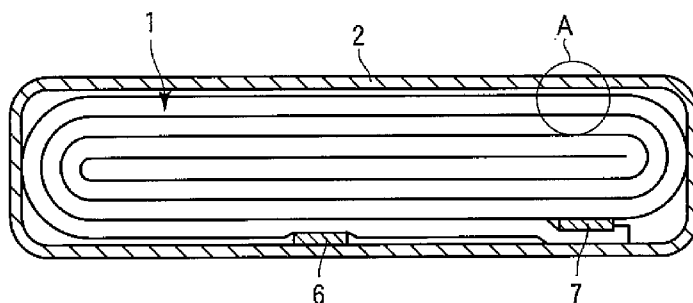
(10) 国際公開番号
WO 2010/109722 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069504
- (22) 国際出願日: 2009 年 11 月 17 日(17.11.2009)
- (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 2009-073122 2009 年 3 月 25 日(25.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 康宏 (HARADA, Yasuhiro) [JP/JP]. 高見 則雄 (TAKAMI, Norio) [JP/JP]. 稲垣 浩貴 (INAGAKI, Hiroki) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴栄特許総合事務所内 Tokyo (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, 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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, 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 (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))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND BATTERY PACK

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極材料、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、非水電解質二次電池および電池パック

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery which comprises a negative electrode that contains a negative electrode material for a nonaqueous electrolyte secondary battery having an electrode potential around 1.5 V based on lithium and a higher energy density, said electrode potential being equivalent to those of conventional titanate acid-based materials. The nonaqueous electrolyte secondary battery comprises: a positive electrode that is capable of absorbing/desorbing lithium; a negative electrode which contains a negative electrode material comprising porous conductive particles and an active material which is provided either on the surfaces and/or inside of the pores of the porous conductive particles, has either a nanotube structure and/or a nanowire structure, and is composed of a lithium titanium complex oxide that is represented by the following general formula: Li_xTiO_2 (wherein x satisfies $0 \leq x < 1$); and a nonaqueous electrolyte.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/109722 A1



リチウム基準で従来のチタン酸系材料と同等の 1.5 V 付近の電極電位を示し、より高いエネルギー密度を有する非水電解質二次電池用負極材料を含む負極を備えた非水電解質二次電池を提供する。非水電解質二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極；多孔質導電性粒子と、前記多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成されたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質とを含む負極材料を含有する負極；および非水電解質を備える。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極材料、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、非水電解質二次電池および電池パック

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極材料、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、非水電解質二次電池および電池パックに関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオンが負極と正極の間を移動することにより充放電がなされるリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度電池として盛んに研究開発が進められている。

[0003] 近年、金属複合酸化物は負極のリチウムホストとして着目されている。特に、チタン酸化物は電位特性の点から安定的な急速充放電が可能になる。その上、チタン酸化物を活物質として含む負極は寿命も従来のカーボン材に比べて長い特性を有する。しかしながら、従来型のチタン酸化物は一般的なカーボン系負極に比べて金属リチウムに対する電位が高い上、重量あたりの容量密度が低い。このため、二次電池として重要なエネルギー密度が低い問題点がある。

[0004] 一方、チタン酸化物の電極電位はリチウムを電気化学的に挿入脱離する際の Ti^{3+} と Ti^{4+} の間での酸化還元反応に起因し、金属リチウム基準で約 1.5 V の電位が発生する。チタンの酸化還元を利用したリチウムの挿入脱離を行う場合、電極電位は電気化学的に制約されるため、エネルギー密度を向上させる目的で電極電位を低くすることは実質的に困難である。従って、チタン酸化物の持つ理論電極容量を最大限に発揮することはエネルギー密度の向上を達成する上で重要な役割を持つ。一般的に、チタン酸化物はリチウムイオンが挿入されていない状態では電子導電性に乏しいため、活物質として用いる場合には導電助剤を併用する必要がある。他方、チタン酸化物中における

るリチウムイオンの動きをスムーズにするために、微粒化や結晶形状の改良が重要となってくる。

[0005] このようなことから、導電剤と活物質の接触面積を向上させるために、活物質表面を導電剤で被覆し、両者を面接触させる技術が知られている。この電極は電子導電性の向上は期待できる。しかしながら、活物質の表面、つまりリチウムイオンの挿入・脱離の経路、に導電剤が位置するため、リチウムイオンの移動を妨げ、イオン伝導性を低下させる。

[0006] これらを鑑みて、特開 2007-234358 号公報にはマイクロポアを有する多孔質粒子の細孔内に活物質を充填する技術が開示されている。

発明の開示

[0007] 特開 2007-234358 号公報によれば、活物質と導電性多孔質粒子の接触面積が大きくなり、かつ電解液の浸透性も良好になる。しかしながら、多孔質粒子の細孔内に充填された活物質はバルク状（塊状）であるため、表面から中心までのリチウムイオンの移動距離が長くなる。その結果、高速な充放電には不向きである上、活物質容量をその理論容量に近似した値まで向上することが困難になる。

[0008] 本発明は、リチウム基準で従来のチタン酸系材料と同等の 1.5 V 付近の電極電位を示し、より高いエネルギー密度を有する非水電解質二次電池用負極材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0009] 本発明は、前記負極材料を含む負極を備え、より高いエネルギー密度を有する非水電解質二次電池、およびこの電池を複数有する電池パックを提供することを目的とする。

[0010] 本発明の第 1 側面によると、多孔質導電性粒子と、前記多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成されたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質とを含む非水電解質二次電池用負極材料が提供される。

[0011] 本発明の第 2 側面によると、チタンアルコキシド溶液中に多孔質導電粒子

を分散させて分散液を調製すること；

前記分散液を減圧下に曝して前記多孔質導電粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方にチタンアルコキシド溶液を浸潤させること；

前記湿潤後に加水分解反応を行ってゲル化チタン含有多孔質導電性粒子を生成すること；

前記ゲル化チタン含有多孔質導電性粒子を不活性ガス雰囲気中で焼成して前記多孔性導電性粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方のゲル化チタンを酸化チタンに変換すること；

得られた酸化チタン含有多孔質導電性粒子をアルカリ溶液に分散させた後、加圧加熱して多孔性導電性粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方の前記酸化チタンをナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持つ酸化チタンに変換すること；および

得られたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持つ酸化チタンを有する多孔質導電性粒子にリチウム化合物を反応させることにより、前記多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方にナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質を形成することを含む非水電解質二次電池用負極材料の製造方法が提供される。

[0012] 本発明の第3側面によると、リチウムを吸蔵・放出可能な正極；

多孔質導電性粒子と、前記多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成されたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質とを含む負極材料を含有する負極；および

非水電解質

を備える非水電解質二次電池が提供される。

[0013] 本発明の第4側面によると、前記第3側面の非水電解質二次電池を複数備

え、これら電池が互いに電氣的に直列、並列または直列および並列に接続されているパック電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 図 1 は、第 3 実施形態に係る扁平型非水電解質二次電池の断面図である。

[図2] 図 2 は、図 1 の A 部の拡大断面図である。

[図3] 図 3 は、第 3 実施形態に係る別の扁平型非水電解質二次電池を模式的に示す部分切欠斜視図である。

[図4] 図 4 は、図 3 の B 部の拡大断面図である。

[図5] 図 5 は、第 4 実施形態に係る電池パックの分解斜視図である。

[図6] 図 6 は、図 5 の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

[図7] 図 7 は、合成例 1 で得られたアナターゼ型二酸化チタンナノチューブと多孔質カーボンの複合材料（負極材料）の Cu-K α 線による粉末 X 線回折図である。

[図8] 図 8 は、合成例 1 で得られた複合材料（負極材料）の小角 X 線散乱測定から得られた粒径分布の結果を示す図である。

[図9] 図 9 は、合成例 2 で得られた複合材料（負極材料）の小角 X 線散乱測定から得られた粒径分布の結果を示す図である。

[図10] 図 10 は、実施例 1 および比較例 1 の電気化学測定セルの初回充放電曲線を示す図である。

[図11] 図 11 は、実施例 1 および比較例 1 の電気化学測定セルの繰り返し放電容量維持率を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下に、本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池用負極材料、非水電解質二次電池用負極材料の製造方法、非水電解質二次電池および電池パックについて図面を参照して説明する。なお、実施形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は発明の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際

の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜、設計変更することができる。

[0016] (第1実施形態)

第1実施形態に係る非水電解質二次電池用負極材料は、多孔質導電性粒子と、この多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成されたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 (式中の x は $0 \leq x < 1$) にて表される活物質とを含む。

[0017] このような負極材料中のナノチューブ構造またはナノワイヤー構造を持つリチウムチタン複合酸化物からなる活物質はCu-K α 線源とする小角X線散乱測定による平均粒子径が1 nm以上10 nm以下の範囲内でピークを持ち、かつ粒径分布が0.01 nm以上30 nm以下の範囲に分布し、粒径分布のピーク位置を基準にして、高角度側に分布を示すことを特徴とする。小角X線散乱測定の方法は、式(1)に示すギニエの法則で表される、原点散乱強度 $I(0)$ と回転半径 R_g から求めることができる。

[数1]

$$I(S) \cong I(0) \exp\left[-\frac{4\pi^2}{3} R_g^2 S^2\right] \quad \dots(1)$$

[0018] 式(1)の両辺に対数を取ると、下記式(2)のようになる。

[数2]

$$\ln[I(S)] = \ln[I(0)] - \frac{4\pi^2}{3} R_g^2 S^2 \quad \dots(2)$$

[0019] 式(2)から横軸に S^2 、縦軸に $\ln[I(S)]$ をとると直線領域が存在し、その傾きから回転半径 R_g が、そのY切片から $I(0)$ が求められる。 S^2 に対する $\ln[I(S)]$ のプロットを特にギニエプロットという。本願では、解析用ソフトウェアとしてRigaku社製のNANO-Solverを用いて、粒径分布解析を行った。

[0020] 多孔質導電性粒子は、例えばカーボンまたはセラミック系材料から作られ

る。セラミック系材料は、例えば導電性酸化チタンのような導電化処理を施した酸化物セラミック、炭化物（カーバイド）、ホウ化物（ボライド）、窒化物（ナイトライド）のような非酸化物セラミックスを用いることができる。なお、導電性高分子も多くの研究が行われていることから、より軽くて高い電子導電性を有する材料が見つければ多孔質導電性粒子として好ましい。ただし、導電性高分子は後述する製造方法のように活物質を含浸する工程での焼成温度に制約がある。

[0021] 多孔質導電性粒子は、カーボンまたは導電性酸化物から作られることが好ましい。これらの材料は、工業生産上メソポアを有する多孔質導電性粒子を作製しやすいためである。

[0022] カーボンは、高比表面積活性炭またはカーボンブラックが挙げられる。導電性酸化物は、例えば導電性酸化チタンや電子導電性を有するゼオライト骨格酸化物が挙げられる。

[0023] カーボンブラックは、一般的には触媒などに用いられる、球状をなさない特異な粒子であり、外側に薄く黒鉛結晶が寄り集まったような中空シェル状粒子であることが好ましい。カーボンブラックの細孔径は、およそ数～数十 nm 程度で、高表面積、高吸油量が可能である。さらに、カーボンブラックは高い導電性能を有するため、第 1 実施形態の負極材料に特に適する。

[0024] 多孔質導電性粒子は、平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0025] 多孔質導電性粒子は、 $60\ \text{vol}\%$ 以上 $95\ \text{vol}\%$ 以下、より好ましくは $80\ \text{vol}\%$ 以上 $95\ \text{vol}\%$ 以下の多孔度を有することが望ましい。

[0026] ナノチューブまたはナノワイヤーは、 $5\ \text{nm}$ 以上 $50\ \text{nm}$ 以下の平均直径を有することが好ましい。

[0027] 多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成される活物質は、多孔質導電性粒子および活物質の総量に対して $60\ \text{重量}\%$ 以上 $90\ \text{重量}\%$ 以下、より好ましくは $70\ \text{重量}\%$ 以上 $80\ \text{重量}\%$ 以下であることが望ましい。活物質量が $90\ \text{重量}\%$ を超えると、多孔質導電性粒子表面に活物質

層の厚さが厚くなるため好ましくない。活物質量を60重量%未満にすると、負極の負極層に含有させた場合、負極層密度の向上が困難になる。

[0028] 実施形態に係る負極材料は、BET法での比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0029] ここで、比表面積の測定は粉体粒子表面に吸着占有面積の判った分子を液体窒素の温度で吸着させ、その量から試料の比表面積を求める方法を用いる。最も良く利用されるのが不活性気体の低温低湿物理吸着によるBET法であり、単分子層吸着理論であるLangmuir理論を多分子層吸着に拡張した、比表面積の計算方法として最も有名な理論である。これにより求められた比表面積のことをBET比表面積と呼んでいる。

[0030] 実施形態に係る負極材料は、電極密度を向上させるために、 $0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上のタップ密度を有することが好ましい。また、ナノチューブまたはナノファイバー形状を維持するため、タップ密度は $0.9\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.1\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0031] タップ (Tap) 密度とバルク (Bulk) 密度 (「かさ密度」ともいう) の測定方法はASTM B-527-06に定められる方法により、測定することができる。その際には、例えば、Dual Autotap (Quantacromecorp. 社) またはTap Pack Volumeter (Sahndon Southern Instruments Inc. 社) のような装置を用いることができる。対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、このときの質量を $M(\text{g})$ 、体積を $V(\text{cm}^3)$ 、タッピング後の体積を $N(\text{cm}^3)$ とすると以下の式で定義される。

[0032] バルク (Bulk) 密度 $=M/V(\text{g}/\text{cm}^3)$

タップ (Tap) 密度 $=M/N(\text{g}/\text{cm}^3)$

以上説明した第1実施形態によれば、リチウム基準で従来のチタン酸系材料と同等の1.5V付近の電極電位を示し、より高いエネルギー密度を有する非水電解質二次電池用負極材料を提供できる。

[0033] すなわち、非水電解質二次電池用負極材料は多孔質導電性粒子と、前記多

孔質導電性粒子の電子導電面となりうる表面および多孔質内の少なくとも一方に形成され、結晶構造的に三次元的なナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質を含む。具体的には、リチウムチタン複合酸化物からなる活物質はチタンイオンと酸化物イオンより構成される骨格構造部分が三次元的に安定して配置され、それらの層間部分にリチウムイオンのホストとなる空間を形成できる。また、ナノチューブおよびナノワイヤーは直径が従来のバルク材料の数 μm の粒子に比べて非常に細く、かつ電解液との接触面積も増加するため、リチウムイオン拡散距離を短縮できる。さらに、活物質は電子導電性を有する多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に強固に結合できる。その結果、電極として重要な条件である電子導電性とリチウムイオン導電性の両立が可能となる。従って、従来のバルク形状の材料に比べて、リチウムイオンホスト空間へのリチウムイオンの挿入・脱離性が向上し、さらにリチウムイオンの挿入・脱離空間が実効的に増加して容量を増大することができる。

[0034] 特に、Cu-K α 線源とする小角X線散乱測定による平均粒子径が1 nm以上10 nm以下の範囲内でピークを持ち、かつ粒径分布が0.01 nm以上30 nm以下の範囲に分布し、粒径分布のピーク位置を基準にして、高角度側に分布を示すナノチューブ構造またはナノワイヤー構造を持つリチウムチタン複合酸化物からなる活物質は、リチウムイオンの導電性が良好となる平均粒径およびアスペクト比が揃っていることや、チタンイオンと酸化物イオンより構成される骨格構造部分がより安定した三次元的に配置されるため、それらの層間部分にリチウムイオンのホストとなる空間をより安定的形成することができる。

[0035] また、ナノチューブおよびナノワイヤーの直径を5 nm以上50 nm以下にすることによって、電解液との接触面積をより増加できるため、リチウムイオンの拡散距離を格段に短縮することができる。

[0036] このような第1実施形態に係る非水電解質二次電池用負極材料は、リチウム基準で従来のチタン酸系材料と同等の1.5V付近の電極電位を示し、より高いエネルギー密度を発現できる。

[0037] BET法での比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の非水電解質二次電池用負極材料は、電解液との接触面が増大し、例えば充放電時のリチウムイオンが挿入・脱離入されるホストサイトが増大して、より多くのリチウムイオンがホストサイトに速やかに移動が可能になる。その結果、より一層の急速充放電性能の向上と電極容量の向上を図ることが可能になる。

[0038] (第2実施形態)

第2実施形態に係る非水電解質二次電池用負極材料の製造方法を以下に詳細に説明する。

[0039] まず、チタンアルコキシドを各種溶媒で希釈してチタンアルコキシド溶液を調製する。チタンアルコキシドは、例えばチタンテトライソプロポキシドを用いることができる。溶媒は、例えばエタノールまたは2-プロパノールを用いることができる。

[0040] 次に、例えば平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の導電性多孔質粒子をチタンアルコキシド溶液に分散して分散液を調製する。

[0041] 多孔質導電性粒子は、前記第1実施形態で説明した材料から作ることができる。

[0042] 多孔性導電性粒子の表面が親水性の場合には、溶媒としてエタノールを用い、疎水性の場合には2-プロパノールを用いて、粒子と溶媒の濡れ性を良好にすることが好ましい。

[0043] 分散液の調製にあたっては、チタンアルコキシド溶液に多孔質導電性粒子を均一に分散するために、攪拌したり、超音波を与えたりしてもよい。

[0044] 次に、分散液を減圧下に曝して前記多孔質導電粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方にチタンアルコキシド溶液を浸潤させる。つづいて、純水とエタノールを混合した溶液（エタノール濃度：20～50wt%）を滴下しながらチタンアルコキシドの加水分解反応を行ってゲル化チタン

含有多孔質導電性粒子を生成する。余剰のアルコキシドをろ過分離した後、不活性ガス雰囲気中で加熱して前記多孔性導電性粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方のゲル化チタンを酸化チタンに変換する。不活性ガスは、例えば窒素ガスまたはアルゴンガスのような希ガスを用いることができる。加熱温度は400℃以上600℃以下とすることが好ましい。加熱温度を400℃未満にすると、結晶性が低下して得られた負極材料を含む負極の充放電効率が低下する虞がある。一方、加熱温度が600℃を超えると、充放電容量の低いルチル型二酸化チタンが生成する虞がある。

[0045] 次いで、得られた酸化チタン含有多孔質導電性粒子をアルカリ溶液に分散して水熱処理を行う。水熱処理は、従来公知の手法により行うことができる。アルカリ溶液は、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液を用いることができる。アルカリに分散した酸化チタン含有多孔質導電性粒子を例えばオートクレーブ圧力容器を用いて加圧加熱、すなわち高温・高圧下にて水熱合成処理を行う。このとき、多孔性導電性粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方の前記酸化チタンを核として、ナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持つ酸化チタンを生成する。このように、予めカーボンと複合化した TiO_2 を用いることで、 TiO_2 粒子単独を原料にした従来の方法に比べて、原料粒子の二次凝集を抑え、粒径が細かく揃った状態を提供できるため、粒径分布のシャープなナノチューブを得ることができる。

[0046] 次いで、得られたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持つ酸化チタンを有する多孔質導電性粒子を純水で水洗する。水洗は、アルカリ溶液中に含まれるナトリウムまたはリチウムのアルカリ金属イオンを洗い流す目的で行う。なお、水酸化リチウムを用いた場合、水洗工程を省いてリチウムイオンを故意に残存させ、次の処理工程を省略することもできるため好ましい。

[0047] 得られたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持つ酸化チタンを有する多孔質導電性粒子をN-メチルピロリドン

のような有機溶媒中に分散した。その後、PVdFのようなバインダを添加することでペースト化し、このペーストを金属箔上に塗布することにより電極化する。次いで、電気化学的にリチウムイオンを挿入し、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質を製造する。

[0048] このとき、ナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持つ酸化チタンを有する多孔質導電性粒子を純水中に分散させ、リチウム化合物を反応させる。これによって、多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方にナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質を形成して負極材料を製造してもよい。

[0049] リチウム化合物は、塩化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウムなど特に制限されないが、塩化リチウムまたは水酸化リチウムが好ましい。これらのリチウム化合物は水溶液中で二酸化チタン酸化物表面への吸着が容易になるため好ましい。

[0050] 得られた負極材料は、ひきつづき水洗、乾燥に供される。乾燥後の負極材料は結晶水を含むため、 400°C 以上 800°C 以下で加熱脱水処理を行ってもよい。

[0051] 第2実施形態に係る方法によれば、多孔質導電性粒子と、前記多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成されたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質とを含み、前述した特性を有する負極材料を製造できる。

[0052] また、第2実施形態に係る方法によればナノチューブ構造またはナノワイヤー構造を持つリチウムチタン複合酸化物からなる活物質はCu-K α 線源とする小角X線散乱測定による平均粒子径が 1 nm 以上 10 nm 以下の範囲内でピークを持ち、かつ粒径分布が 0.01 nm 以上 30 nm 以下の範囲に

分布し、粒径分布のピーク位置を基準にして、高角度側に分布を示す。さらに、高い比表面積、例えばBET法での比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を有し、かつタップ密度 $0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上を持つ負極材料を製造することができる。

[0053] (第3実施形態)

第3実施形態に係る非水電解質二次電池は、外装材を備えている。正極、負極およびセパレータは、外装材内に収納されている。非水電解質は、外装材内に收容されている。

[0054] 以下、外装材、負極、非水電解質、正極およびセパレータについて詳述する。

[0055] 1) 外装材

外装材は、厚さ 0.5 mm 以下のラミネートフィルムまたは厚さ 1.0 mm 以下の金属製容器が用いられる。金属製容器は、厚さ 0.5 mm 以下であることがより好ましい。

[0056] 外装材の形状は、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等が挙げられる。外装材は、電池寸法に応じて、例えば携帯用電子機器等に積載される小型電池用外装材、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池用外装材が挙げられる。

[0057] ラミネートフィルムは、樹脂フィルム間に金属層を介在した多層フィルムが用いられる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えばポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装材の形状に成形することができる。

[0058] 金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金等がから作られる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含む合金が好ましい。アルミニウムまたはアルミニウム合金において鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量は 100 ppm 以下にすることが好まし

い。

[0059] 2) 負極

負極は、集電体と、集電体の片面または両面に形成され、負極材料および結着剤を含む負極層を有する。

[0060] 負極材料は、第1実施形態で説明したのと同様な構成、すなわち多孔質導電性粒子と、この多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成されたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 $\text{Li}_x\text{T}_i\text{O}_2$ (式中の x は $0 \leq x < 1$) にて表される活物質とを含む。負極材料中のナノチューブ構造またはナノワイヤー構造の活物質は、Cu-K α 線源とする小角X線散乱測定による平均粒子径が1 nm以上10 nm以下の範囲内でピークを持ち、かつ粒径分布が0.01 nm以上30 nm以下の範囲に分布し、粒径分布のピーク位置を基準にして、高角度側に分布を示すことが好ましい。負極材料は、BET法での比表面積が200 m²/g以上400 m²/g以下であることが好ましい。負極材料は、0.3 g/cm³以上のタップ密度を有することが好ましい。

[0061] 結着剤は、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム等が挙げられる。

[0062] 結着剤は、負極層中に2重量%以上30重量%以下の範囲で配合されることが好ましい。結着剤の量を2重量%未満であると、負極層と集電体の結着性が低下し、サイクル特性が低下する虞がある。一方、高容量化の観点から、結着剤は30重量%以下であることが好ましい。導電剤も負極層中に30重量%以下の割合で配合されることが好ましい。

[0063] 集電体は、負極材料の活物質のリチウムの吸蔵・放出電位にて電気化学的に安定である材料が用いられる。集電体は、銅、ニッケル、ステンレス、またはアルミニウムから作られることが好ましい。集電体の平均厚さは5~20 μm であることが好ましい。このような厚さを有する集電体は、負極の強度と軽量化をバランスできる。

[0064] 負極は、例えば負極材料および結着剤を汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥し、負極層を形成した後、プレスを施すことにより作製される。

[0065] また、負極の作製において負極材料および結着剤をペレット状に形成し、負極層として用いてもよい。

[0066] 3) 非水電解質

非水電解質は、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される液状非水電解質、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質等が挙げられる。

[0067] 液状非水電解質は、電解質を0.5モル/L以上2.5モル/L以下の濃度で有機溶媒に溶解することにより調製される。

[0068] 電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミトリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] 等のリチウム塩、またはこれらの混合物を挙げることができる。電解質は高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、 LiPF_6 が最も好ましい。

[0069] 有機溶媒は、例えばプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 等の鎖状カーボネートや、テトラヒドロフラン (THF)、2メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF)、ジオキソラン (DOX) 等の環状エーテルや、ジメトキシエタン (DME)、ジエトエタン (DEE) 等の鎖状エーテルや、 γ -ブチロラクトン (GBL)、アセトニトリル (AN)、スルホラン (SL) 等の単独または混合溶媒を挙げることができる。

[0070] 高分子材料は、例えばポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリアクリロ

ニトリル（PAN）、ポリエチレンオキサイド（PEO）等を挙げることができる。

[0071] なお、非水電解質はリチウムイオンを含有した常温溶融塩（イオン性融体）、高分子固体電解質、無機固体電解質等を用いてもよい。

[0072] 常温溶融塩（イオン性融体）は、有機物カチオンとアニオンの組合せからなる有機塩の内、常温（15～25℃）で液体として存在しうる化合物を指す。常温溶融塩としては、単体で液体として存在する常温溶融塩、電解質と混合させることで液体となる常温溶融塩、有機溶媒に溶解させることで液体となる常温溶融塩等が挙げられる。なお、一般に、非水電解質二次電池に用いられる常温溶融塩の融点は、25℃以下である。また、有機物カチオンは、一般に4級アンモニウム骨格を有する。

[0073] 高分子固体電解質は、電解質を高分子材料に溶解し固体化し調製する。

[0074] 無機固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有する固体物質である。

[0075] 4) 正極

正極は、集電体と、この集電体の片面もしくは両面に形成され、活物質および結着剤を含む正極層とを有する。

[0076] 活物質は、例えば酸化物、硫化物等が挙げられる。活物質は、具体的には例えばリチウムを吸蔵した二酸化マンガン（ MnO_2 ）、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガン複合酸化物（例えば $Li_xMn_2O_4$ または Li_xMnO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば Li_xNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば Li_xCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $LiMn_yCo_{1-y}O_2$ ）、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物（ $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ ）、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物（ Li_xFePO_4 , $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$, Li_xCoPO_4 など）、硫酸鉄 [$Fe_2(SO_4)_3$]、バナジウム酸化物（例えば V_2O_5 ）などが挙げられる。ここでx、yは、それぞれ $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ であることが好ましい。

[0077] 高い正極電圧が得られる活物質は、リチウムマンガン複合酸化物（ Li_xM

n_2O_4)、リチウムニッケル複合酸化物 (Li_xNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($Li_{1-y}Ni_yCo_yO_2$)、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物 ($Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 ($Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$)、リチウムリン酸鉄 (Li_xFePO_4)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物などが挙げられる。ここで x 、 y は、それぞれ $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ であることが好ましい。

[0078] 中でも、常温溶融塩を含む非水電解質を用いる場合にはリチウムリン酸鉄、 Li_xVPO_4F 、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物を用いることがサイクル寿命の観点から好ましい。これは、正極活物質と常温溶融塩との反応性が少なくなるためである。正極活物質の一次粒径は、 100 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であると好ましい。一次粒径が 100 nm 以上の正極活物質は、工業生産の上で取り扱い易くなる。一次粒径が $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下正極活物質は、リチウムイオンの固体内拡散をスムーズに進行させることが可能になる。

[0079] 活物質の比表面積は、 $0.1\text{ m}^2/\text{ g}$ 以上 $10\text{ m}^2/\text{ g}$ 以下であることが好ましい。 $0.1\text{ m}^2/\text{ g}$ 以上の比表面積を有する活物質は、リチウムイオンの吸蔵・放出サイトを十分に確保できる。 $10\text{ m}^2/\text{ g}$ 以下の比表面積を有する活物質は、工業生産の上で取り扱い易く、かつ良好な充放電サイクル性能を確保できる。

[0080] 活物質と集電体の結着等を目的とする結着剤は、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム等が挙げられる。

[0081] 導電剤は、集電性能を高め、かつ集電体との接触抵抗を抑えるために必要に応じて配合することができる。導電剤は、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質物を挙げることができる。

[0082] 活物質および結着剤の配合割合は、活物質は80重量%以上98重量%以下、結着剤は2重量%以上20重量%以下の範囲にすることが好ましい。結

着剤の量を2重量%以上にすることにより十分な電極強度が得られ、20重量%以下にすることにより電極の絶縁体の配合量を減少させ、内部抵抗を減少できる。

[0083] 導電剤を加える場合には、その量を3重量%以上にすることにより導電剤の添加効果が得られ、15重量%以下にすることにより、高温保存下での導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。

[0084] 集電体は、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔であることが好ましい。

[0085] アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の平均厚さは、5 μm 以上20 μm 以下、より好ましくは15 μm 以下にすることが望ましい。アルミニウム箔の純度は99wt%以上が好ましい。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔に含まれる鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は、1wt%以下にすることが好ましい。

[0086] 正極は、例えば活物質、結着剤および必要に応じて配合される導電剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥し、正極層を形成した後、プレスを施すことにより作製される。

[0087] また、正極の作製において活物質、結着剤および必要に応じて配合される導電剤をペレット状に形成し、正極層として用いてもよい。

[0088] 5) セパレータ

セパレータは、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、またはポリフッ化ビニリデン(PVdF)を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を挙げることができる。中でも、ポリエチレン又はポリプロピレンからなる多孔質フィルムは、一定温度において熔融し、電流を遮断することが可能であり、安全性向上の観点から好ましい。

[0089] 前述した負極、正極およびセパレータを有する電極群は、捲回構造に限らず、積層構造でもよい。

[0090] 次に、第3実施形態に係る非水電解質二次電池を図1、図2を参照してよ

り具体的に説明する。図 1 は、第 3 実施形態に係る扁平型非水電解質二次電池の断面図、図 2 は図 1 の A 部の拡大断面図を示す。

[0091] 扁平状の捲回電極群 1 は、2 枚の樹脂フィルムの中に金属層を介在したラミネートフィルムからなる袋状外装材 2 内に収納されている。扁平状の捲回電極群 1 は、外側から負極 3、セパレータ 4、正極 5、セパレータ 4 の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成される。最外殻の負極 3 は、図 2 に示すように負極集電体 3 a の内面側の片面に前述したリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含む負極層 3 b を形成した構成を有し、その他の負極 3 は、負極集電体 3 a の両面に負極層 3 b を形成して構成されている。正極 5 は、正極集電体 5 a の両面に正極層 3 b を形成して構成されている。

[0092] 捲回電極群 1 の外周端近傍において、負極端子 6 は最外殻の負極 3 の負極集電体 3 a に接続され、正極端子 7 は内側の正極 5 の正極集電体 5 a に接続されている。これらの負極端子 6 および正極端子 7 は、袋状外装材 2 の開口部から外部に延出されている。例えば液状非水電解質は、袋状外装材 2 の開口部から注入されている。袋状外装材 2 の開口部を負極端子 6 および正極端子 7 を挟んでヒートシールすることにより捲回電極群 1 および液状非水電解質を完全密封している。

[0093] 負極端子は、上述の負極活物質の Li 吸蔵放出電位にて電気化学的に安定であり、かつ導電性を備える材料から形成することができる。具体的には、銅、ニッケル、ステンレスまたはアルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料が好ましい。

[0094] 正極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が 3 V 以上 5 V 以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することができる。具体的には、 Mg 、 Ti 、 Zn 、 Mn 、 Fe 、 Cu 、 Si 等の元素を含むアルミニウム合金、アルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料が好ましい。

[0095] 第 3 実施形態に係る非水電解質二次電池は、前述した図 1 および図 2 に示

す構成のものに限らず、例えば図3および図4に示す構成にすることができる。図3は、第3実施形態に係る別の扁平型非水電解質二次電池を模式的に示す部分切欠斜視図で、図4は図3のB部の拡大断面図である。

[0096] 積層型電極群11は、2枚の樹脂フィルムの上に金属層を介在したラミネートフィルムからなる外装材12内に収納されている。積層型電極群11は、図4に示すように正極13と負極14とをその間にセパレータ15を介在させながら交互に積層した構造を有する。正極13は複数枚存在し、それぞれが集電体13aと、集電体13aの両面に担持された正極活物質含有層13bとを備える。負極14は複数枚存在し、それぞれが集電体14aと、集電体14aの両面に担持された負極活物質含有層14bとを備える。各負極14の集電体14aは、一辺が正極13から突出している。突出した集電体14aは、帯状の負極端子16に電氣的に接続されている。帯状の負極端子16の先端は、外装部材11から外部に引き出されている。また、図示しないが、正極13の集電体13aは、集電体14aの突出辺と反対側に位置する辺が負極14から突出している。負極14から突出した集電体13aは、帯状の正極端子17に電氣的に接続されている。帯状の正極端子17の先端は、負極端子16とは反対側に位置し、外装部材11の辺から外部に引き出されている。

[0097] このような第3実施形態によれば、第1実施形態で説明したリチウム基準で従来のチタン酸系材料と同等の1.5V付近の電極電位を示し、より高いエネルギー密度を有するリチウムチタン複合酸化物からなる負極活物質を含む負極を備えるため、安定した繰り返し急速充放電性能を有する非水電解質二次電池を提供できる。

[0098] (第4実施形態)

第4実施形態に係る電池パックは、前述した非水電解質二次電池(単電池)を複数有し、各単電池を互いに電氣的に直列、並列、または直列および並列に接続して配置されている。

[0099] このような電池パックを図5および図6を参照して詳細に説明する。単電

池には、図 1 に示す扁平型電池を使用することができる。

[0100] 前述した図 1 に示す扁平型非水電解質二次電池から構成される複数の単電池 21 は、外部に延出した負極端子 6 および正極端子 7 が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ 22 で締結することにより組電池 23 を構成している。これらの単電池 21 は、図 6 に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

[0101] プリント配線基板 24 は、負極端子 6 および正極端子 7 が延出する単電池 21 側面と対向して配置されている。プリント配線基板 24 には、図 6 に示すようにサーミスタ 25、保護回路 26 および外部機器への通電用端子 27 が搭載されている。なお、組電池 23 と対向する保護回路基板 24 の面には組電池 23 の配線と不要な接続を回避するために絶縁板（図示せず）が取り付けられている。

[0102] 正極側リード 28 は、組電池 23 の最下層に位置する正極端子 7 に接続され、その先端はプリント配線基板 24 の正極側コネクタ 29 に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード 30 は、組電池 23 の最上層に位置する負極端子 6 に接続され、その先端はプリント配線基板 24 の負極側コネクタ 31 に挿入されて電氣的に接続されている。これらのコネクタ 29、31 は、プリント配線基板 24 に形成された配線 32、33 を通して保護回路 26 に接続されている。

[0103] サーミスタ 25 は、単電池 21 の温度を検出し、その検出信号は保護回路 26 に送信される。保護回路 26 は、所定の条件で保護回路 26 と外部機器への通電用端子 27 との間のプラス側配線 34a およびマイナス側配線 34b を遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ 25 の検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件とは単電池 21 の過充電、過放電、過電流等を検出したときである。この過充電等の検出は、個々の単電池 21 もしくは単電池 21 全体について行われる。個々の単電池 21 を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池 21 中に参照極として用いるリチ

ウム電極が挿入される。図5および図6の場合、単電池21それぞれに電圧検出のための配線35を接続し、これら配線35を通して検出信号が保護回路26に送信される。

[0104] 正極端子7および負極端子6が突出する側面を除く組電池23の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート36がそれぞれ配置されている。

[0105] 組電池23は、各保護シート36およびプリント配線基板24と共に収納容器37内に収納される。すなわち、収納容器37の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート36が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板24が配置される。組電池23は、保護シート36およびプリント配線基板24で囲まれた空間内に位置する。蓋38は、収納容器37の上面に取り付けられている。

[0106] なお、組電池23の固定には粘着テープ22に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮チューブを周回させた後、熱収縮チューブを熱収縮させて組電池を結束させる。

[0107] 図5、図6では単電池21を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続してもよい。組み上がった電池パックを直列、並列に接続することもできる。

[0108] また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。電池パックの用途としては、大電流特性でのサイクル特性が望まれるものが好ましい。具体的には、デジタルカメラの電源用や、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、アシスト自転車等の車載用が挙げられる。特に、車載用が好適である。

[0109] 以下、本発明の実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、反応で得られた結晶相の同定及び結晶構造の推定は、Cu-K α 線を用いた粉末X線回折法によって行い、比表面積は前述したBET法により行った。また、生成物の組成はICP法により分析を行い目的物が得られていることを確認した。

[0110] (負極材料の合成例1)

チタンイソプロポキシドと2-プロパノールを混合した溶液中に中空シェル構造のカーボンブラック（ケッチェンブラックEC600（商標））を分散混合し、攪拌した後、減圧下に曝した。このとき、カーボンブラックの中空シェル部分にチタンイソプロポキシド溶液が含浸された。カーボンブラックは、BET法での比表面積が $900\text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径が 39.5 nm であった。十分に含浸させた後、エタノールと純水を混合した水溶液をゆっくりと滴下しながら攪拌して、加水分解反応を行ってゲル化チタン含有カーボンブラックを生成した。つづいて、余剰のチタンイソプロポキシド溶液をろ過分離した。室温で12時間乾燥させた後、 60°C で24時間に乾燥させ、アルゴン雰囲気中、 400°C で5時間焼成した。このとき、ゲル化チタンが二酸化チタンに変換された。

[0111] 次いで、得られた二酸化チタンとカーボンブラックの複合材料 1 g を 10 mol/L の濃度に調整した水酸化ナトリウム水溶液 60 mL とエタノール 60 mL の混合溶液中に入れ、十分に攪拌分散した。この分散液をポリテトラフルオロエチレン製内壁を有するステンレス製オートクレーブ圧力容器 150 mL 中に移し、 180°C で24時間加熱した。室温まで冷却した後、生成物を 0.5 M の塩酸で洗浄し、水洗処理を行った。これらを減圧乾燥機に入れ、 80°C で12時間乾燥した。次に、この試料を 350°C で12時間加熱することにより、カーボンブラックに二酸化チタンのナノチューブ・ナノワイヤーを複合化した複合材料（負極材料）を製造した。

[0112] 得られた負極材料のCu-K α 線による粉末X線回折測定結果を図7に示す。測定条件は、走査速度 3 deg/min 、ステップ幅 0.2 deg 、管電圧 40 kV 、管電流 20 mA とした。この結果から、アナターゼ型酸化チタン（ TiO_2 ）の生成を確認した。一方、得られた試料の目視からカーボンブラックの持つ黒色を確認されている。これらから、回折線ピークは細孔部に取り込まれた酸化チタンによる反射と考えられる。

[0113] また、この試料の小角X線散乱測定から得られた粒径分布の結果を図8に示す。Rigaku社のRINT2500を用いて測定を行った。X線源は

Cuターゲットを用いて50kV-300mAの条件とした。測定条件は、ステップスキャン法（FT法）にて、ステップ間隔0.005度、計数時間5秒、走査範囲0.06度～5.00度の範囲とした。透過法による測定のため、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム袋に測定試料を充填して、専用ホルダーにセットした。解析時には、PETフィルムの影響を取り除くため、PETフィルムのみで測定したブランク情報を差し引いた。

- [0114] この測定結果から、Cu-K α 線源とする小角X線散乱測定による平均粒子径が7.03nmであり、ピークが1～10nmの範囲内でシャープに立ち上がりながらも、粒径分布が0.05～21.0nmの範囲に分布した。また、粒径分布のピーク位置を基準にして、高角度側に分布を示すことから、カーボン複合化による効果で平均粒径やアスペクト比の整ったチタン酸化物および導電性多孔質粒子からなる複合材料であることを確認した。あらかじめカーボンと複合化したTiO₂は、TiO₂粒子単独に比べて、粒子の二次凝集を抑え、粒径が細かく揃った状態を提供できるため、粒径分布のシャープなナノチューブを得ることができる。

- [0115] <負極材料の合成例2>

従来公知の材料として、二酸化チタンのナノチューブ・ナノワイヤーを合成した。すなわち、出発原料として、市販の微粒子二酸化チタン（平均粒子径100nm）を用いた。微粒子二酸化チタン1gを10mol/Lの濃度に調整した水酸化ナトリウム水溶液60mLとエタノール60mLの混合溶液に入れ、十分に攪拌分散した。この分散液をポリテトラフルオロエチレン製内壁を有するステンレス製オートクレーブ圧力容器150mL中に移し、180℃で24時間加熱した。室温まで冷却した後、生成物を0.5Mの塩酸で洗浄し、水洗処理を行った。これらを減圧乾燥機に入れ、80℃で12時間乾燥した。

- [0116] 次に、この試料を350℃で12時間加熱することにより、ナノチューブ・ナノワイヤーを得た。この材料の粉末X線回折測定結果は、図7と酷似しており、活物質の生成相は同様にアナターゼ型の酸化チタンであった。

[0117] 得られたアナターゼ型酸化チタンからなるナノチューブ・ナノワイヤーに導電助剤としてアセチレンブラックを添加し、乳鉢にて混合した。

[0118] 得られた混合物の小角X線散乱測定結果を図9に示す。この測定結果から、Cu-K α 線源とする小角X線散乱測定による平均粒子径が12.25 nmで、かつ1~20 nmの範囲で広がったブロードなピークが見られた。また、粒径分布が1.7~29.0 nmの範囲に分布しており、粒径やアスペクト比に分布のあるカーボンブラックとチタン酸化物の混合物で構成されていることが分かった。

[0119] <実施例1および比較例1>

合成例1, 2で得た負極材料粉末にバインダとしてポリテトラフルオロエチレンを重量比で10%混合した。つづいて、これらの混合物をNMP（*N*-メチルピロリド）に分散してスラリーを調製した。各スラリーをドクターブレードを用いてアルミニウム箔上に約100 μ m厚さの塗膜を形成した。ひきつづき、これらを減圧雰囲気下80°Cで12時間乾燥した後、4 cm²の正形状に切り出しで電極（負極）作製した。

[0120] 各電極の対極として金属リチウム箔を用いた。電極と金属リチウム箔との間にセパレータとしてガラスフィルターを挟んで電気化学測定セルとした。電解液にはヘキサフルオロリン酸リチウムをエチレンカーボネート溶媒中に1 Mの濃度で溶解させたものを用いた。

[0121] 電気化学測定セルは、リチウム金属を対極としているため、電極の電位は対極に比して貴となる。このため、充放電の方向は、電極を負極として用いたときと反対になる。ここで、混乱を避けるため、リチウムイオンが電極に挿入される方向を充電、脱離する方向を放電という呼称で統一することにする。

[0122] <初回充放電容量の評価>

実施例1および比較例1の電気化学測定セルについて、室温にて金属リチウム電極基準で1.0 V~2.5 Vの電位範囲で充放電試験を行った。実施例1および比較例1の測定セルの初回充放電カーブを図10に示す。図10

から明らかなように実施例 1 と比較例 1 の測定セルの充放電カーブを比較すると、実施例 1 の測定セルは充電容量、放電容量がともに比較例 1 の測定セルより高いことがわかる。

[0123] さらに、初回充電容量と初回放電容量の割合（初回充放電効率）は、実施例 1 の測定セルでは 81% と高く、比較例 1 の測定セルでは 68% と低かった。これは、実施例 1 の電極に含まれる負極材料であるナノチューブ・ナノファイバーとカーボンの複合化による効果であり、単純にカーボンと混合した比較例 1 の電極に含まれる負極材料に比べて、高い充放電容量及び充放電効率を示すことがわかる。

[0124] <充放電サイクル特性の評価>

次いで、実施例 1 および比較例 1 の電気化学測定セルについて、室温にて金属リチウム電極基準で 1.0 V ~ 2.5 V の電位範囲で充放電を繰り返し行いながら、放電容量維持率を調べた。容量維持率は、電流値 0.5 mA / cm² の時の初回放電容量を 100% として図 11 に示す。

[0125] 図 11 から明らかなように小角 X 線散乱測定において特定の $I(0)$ 及び R_g を持つアナターゼ型二酸化チタンナノチューブ／ワイヤーを負極材料を含む電極を用いた実施例 1 の測定セルは、比較例の測定セルに比べ、高い容量維持率を示すことが分かる。単純にカーボンブラックと二酸化チタンナノチューブ／ワイヤーを混合した負極材料を含む電極を用いた比較例 1 の測定セルは、繰り返し充放電の耐久性が低いことが明らかである。

[0126] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明はこれらに限られず、特許請求の範囲に記載の発明の要旨の範疇において様々に変更可能である。また、本発明は、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々に変形することが可能である。さらに、上記実施形態に開示されている複数の構成要素を適宜組み合わせることにより種々の発明を形成できる。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質導電性粒子と、前記多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成されたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質と、を含む非水電解質二次電池用負極材料。
- [請求項2] 前記活物質は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線源とする小角X線散乱測定による平均粒子径が 1 nm 以上 10 nm 以下の範囲内でピークを持ち、かつ粒径分布が 0.01 nm 以上 30 nm 以下の範囲に分布し、粒径分布のピーク位置を基準にして、高角度側に分布を示す請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。
- [請求項3] 前記多孔質導電性粒子は、平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のカーボンまたは導電性酸化物である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。
- [請求項4] 前記ナノチューブまたはナノワイヤーは、 5 nm 以上 50 nm 以下の平均直径を有する請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。
- [請求項5] BET法での比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。
- [請求項6] タップ密度が $0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.1\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。
- [請求項7] チタンアルコキシド溶液中に多孔質導電粒子を分散させて分散液を調製すること；
前記分散液を減圧下に曝して前記多孔質導電粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方にチタンアルコキシド溶液を浸潤させること；
前記湿潤後に加水分解反応を行ってゲル化チタン含有多孔質導電性粒子を生成すること；
前記ゲル化チタン含有多孔質導電性粒子を不活性ガス雰囲気中で焼

成して前記多孔性導電性粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方のゲル化チタンを酸化チタンに変換すること；

得られた酸化チタン含有多孔質導電性粒子をアルカリ溶液に分散させた後、加圧加熱して多孔性導電性粒子の表面および多孔質内のうちの少なくとも一方の前記酸化チタンをナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持つ酸化チタンに変換すること；および

得られたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持つ酸化チタンを有する多孔質導電性粒子にリチウム化合物を反応させることにより、前記多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方にナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質を形成すること；

を含む非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

[請求項8] 前記アルカリ溶液が水酸化ナトリウムまたは水酸化リチウムを含む水溶液で、かつ前記リチウム化合物が塩化リチウムまたは水酸化リチウムである請求項7記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。

[請求項9] リチウムを吸蔵・放出可能な正極；
多孔質導電性粒子と、前記多孔質導電性粒子の表面および多孔質内の少なくとも一方に形成されたナノチューブ構造およびナノワイヤー構造のうちの少なくとも一方の構造を持ち、一般式 Li_xTiO_2 （式中の x は $0 \leq x < 1$ ）にて表されるリチウムチタン複合酸化物からなる活物質とを含む負極材料を含有する負極；および

非水電解質；

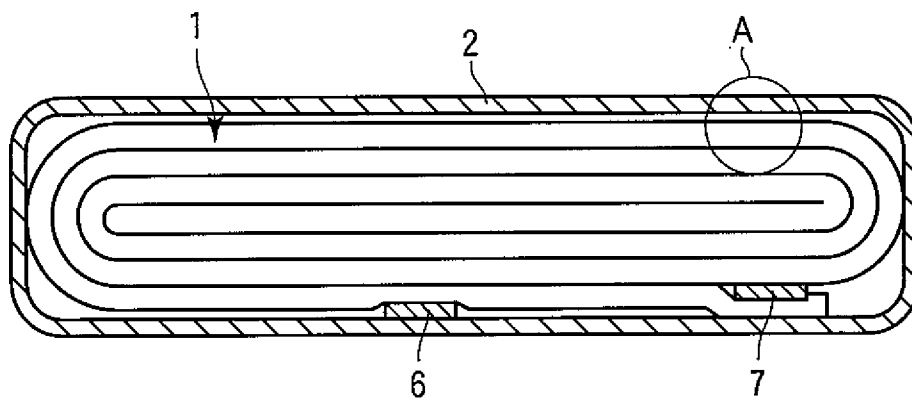
を備える非水電解質二次電池。

[請求項10] 前記負極材料中の前記活物質は、Cu-K α 線源とする小角X線散

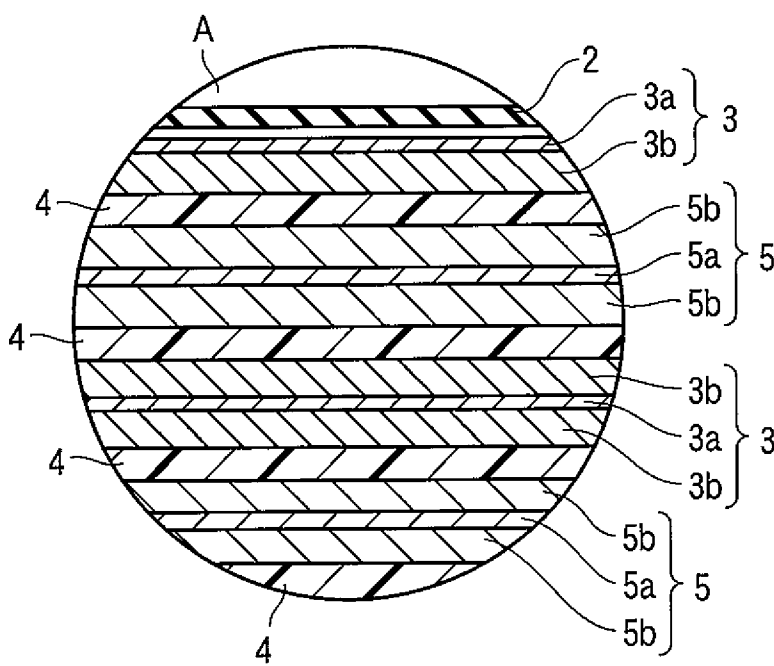
乱測定による平均粒子径が1 nm以上10 nm以下の範囲内でピークを持ち、かつ粒径分布が0.01 nm以上30 nm以下の範囲に分布し、粒径分布のピーク位置を基準にして、高角度側に分布を示す請求項9記載の非水電解質二次電池。

[請求項11] 請求項9記載の非水電解質二次電池を複数備え、これら電池が互いに電氣的に直列、並列または直列および並列に接続されているパック電池。

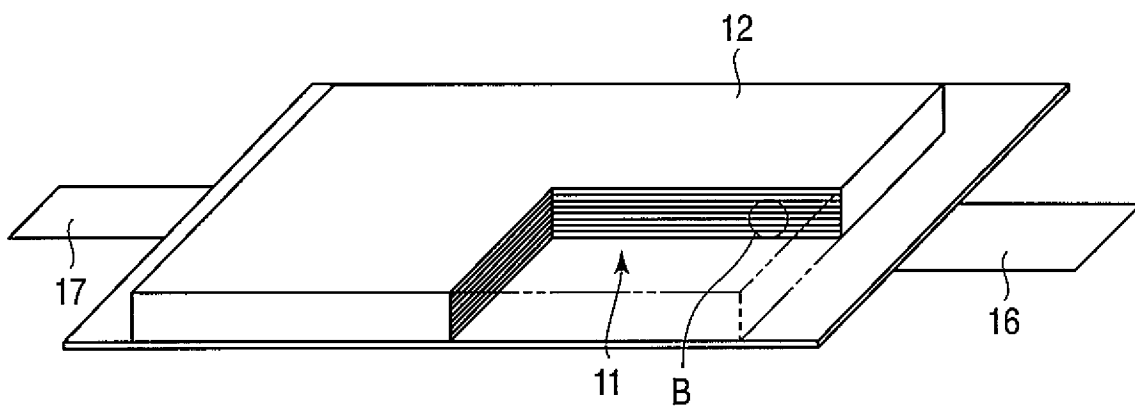
[図1]



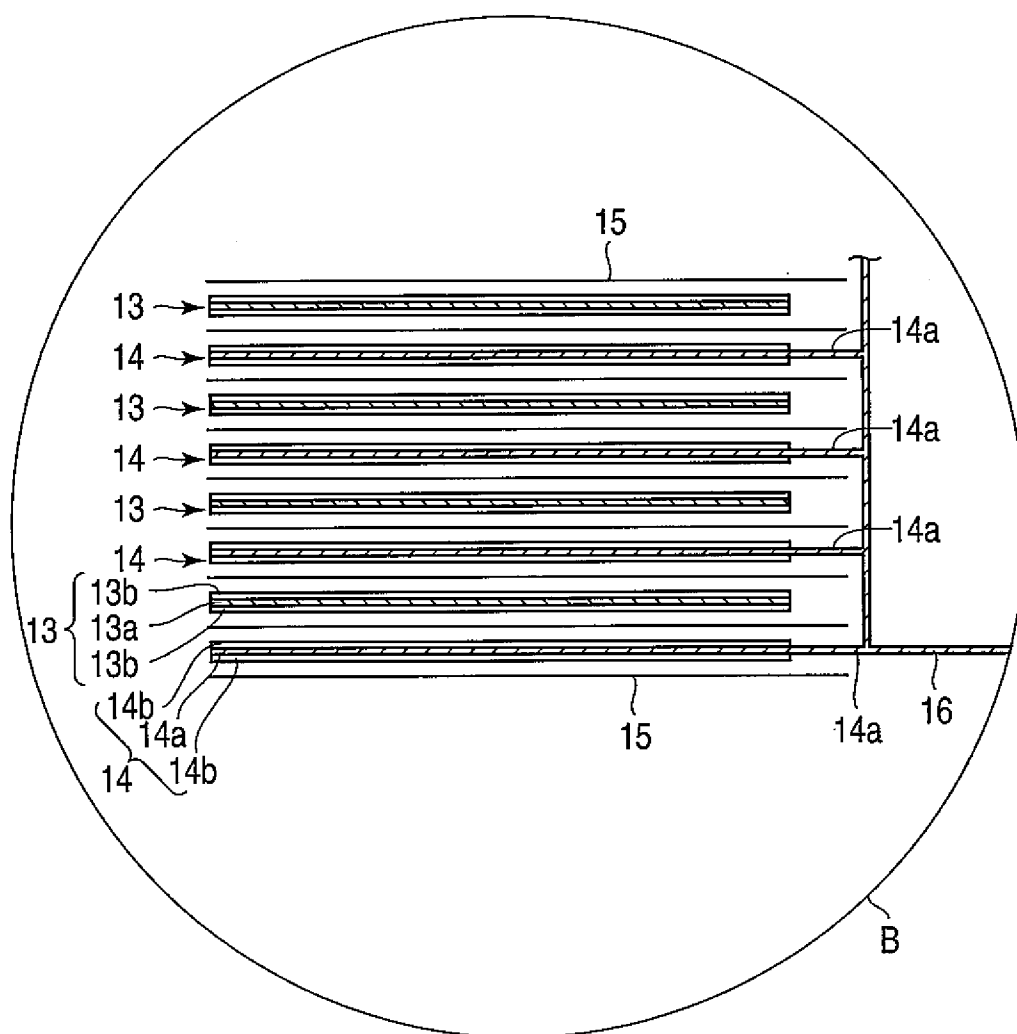
[図2]



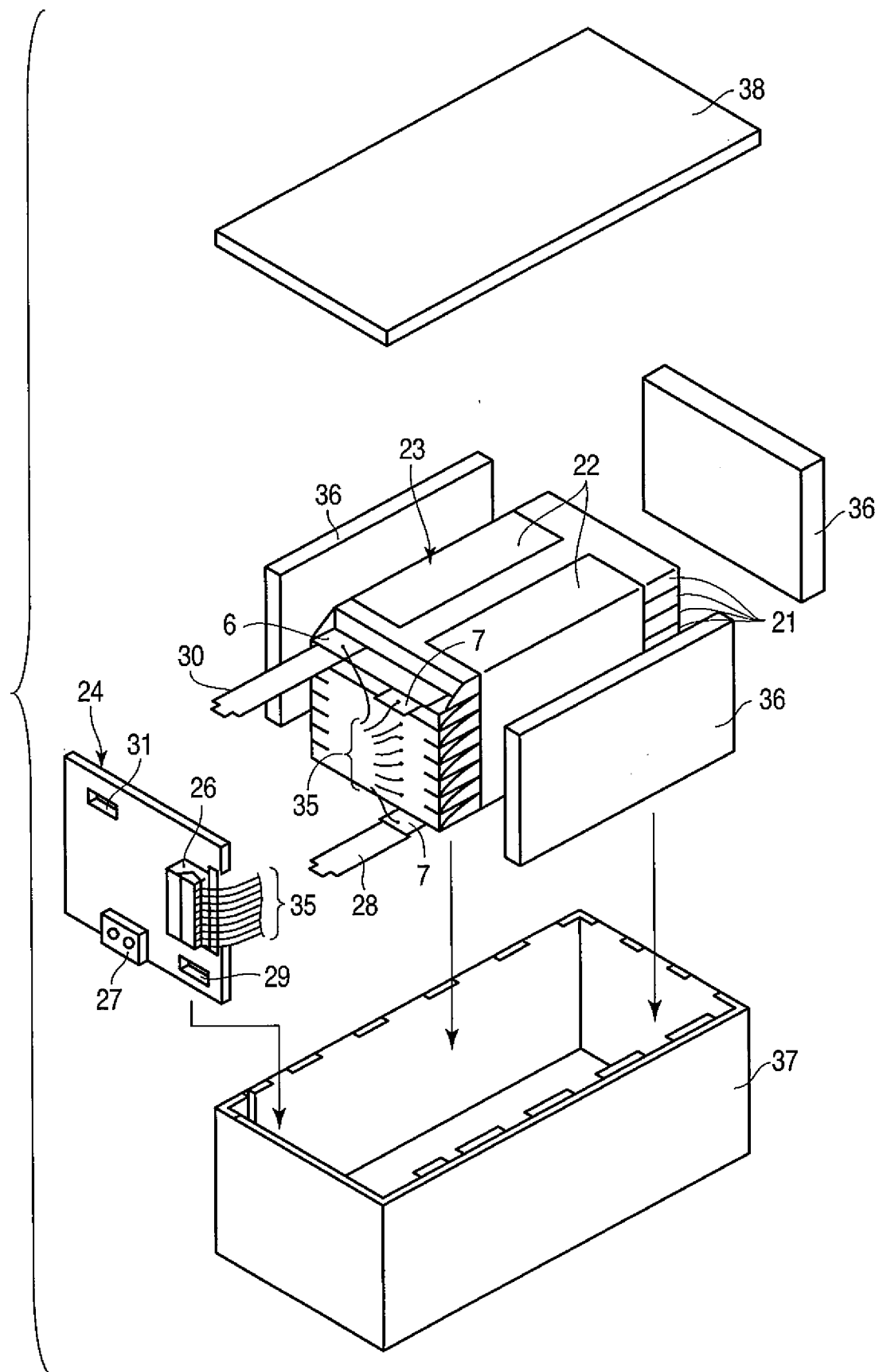
[図3]



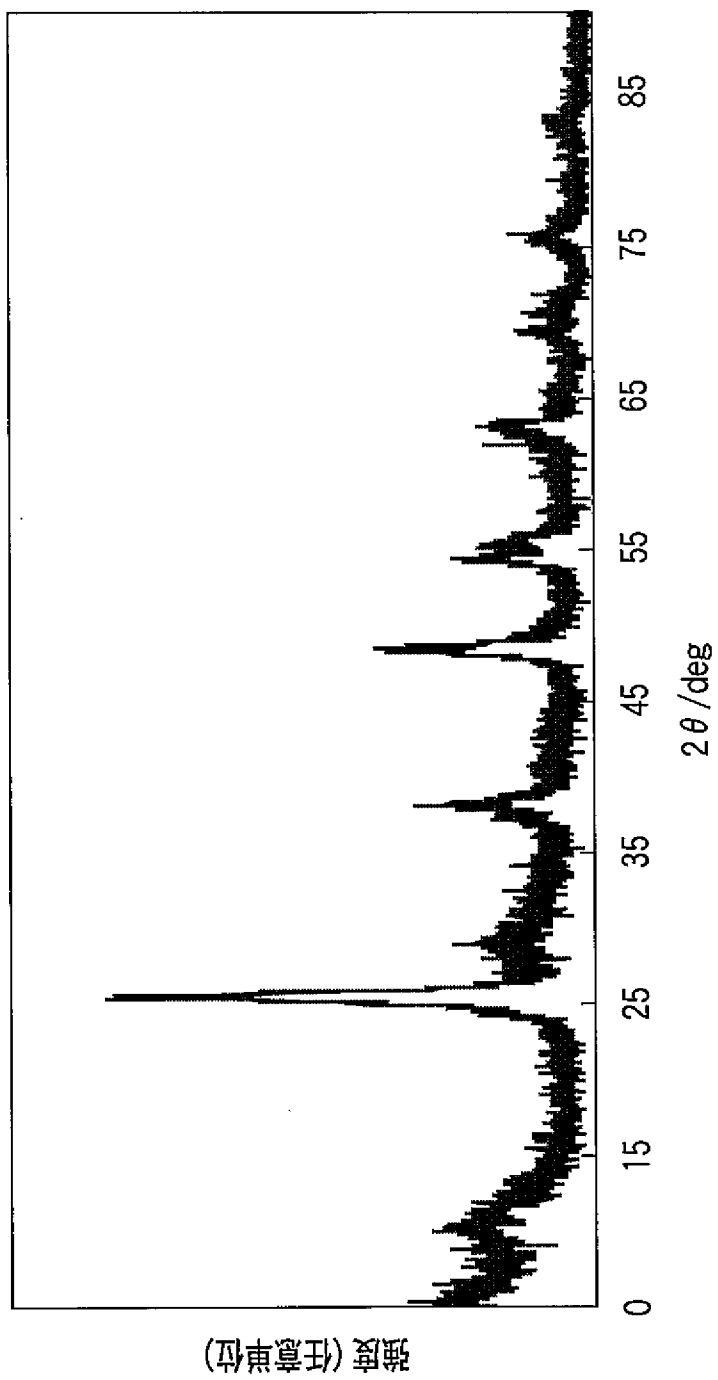
[図4]



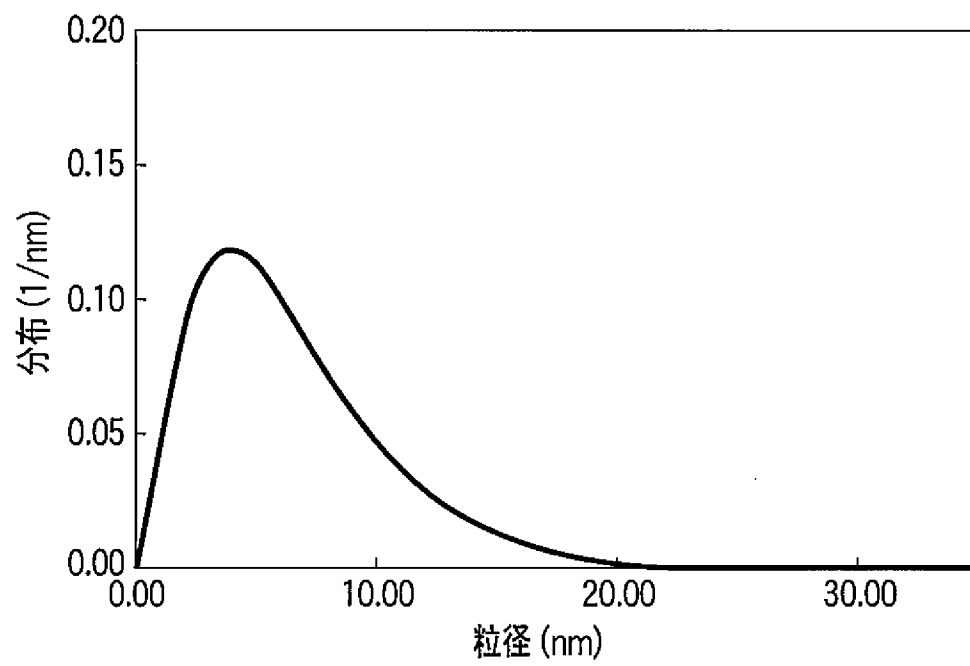
[図5]



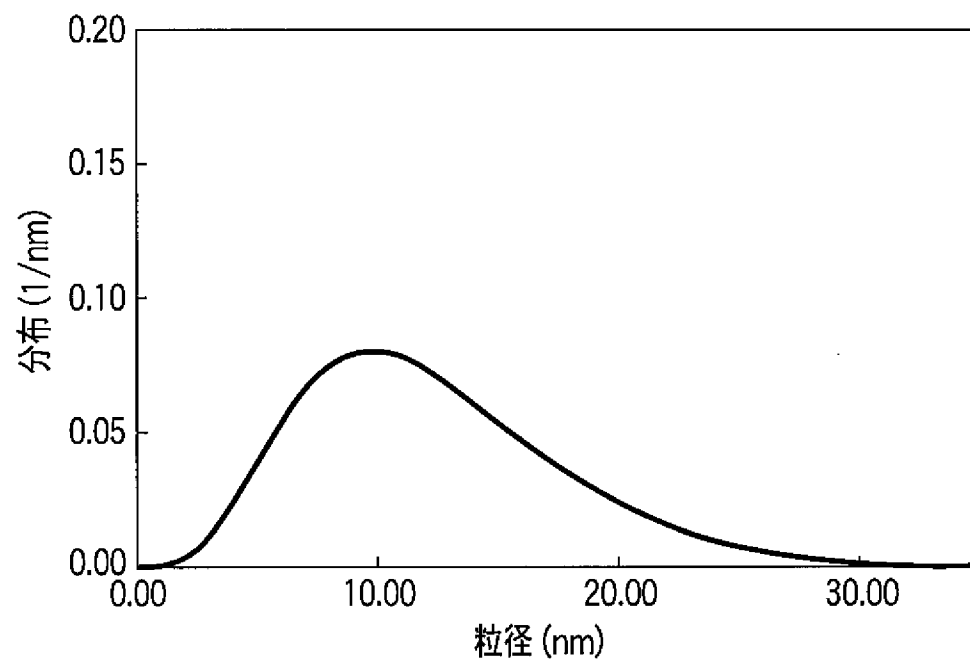
[図7]



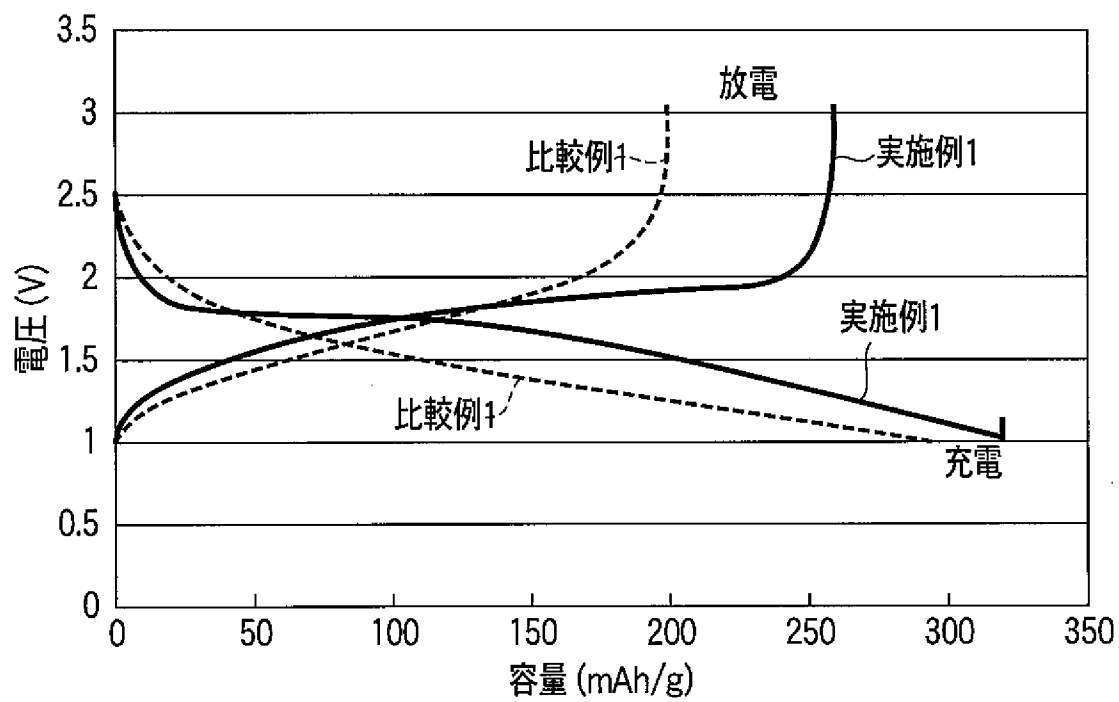
[图8]



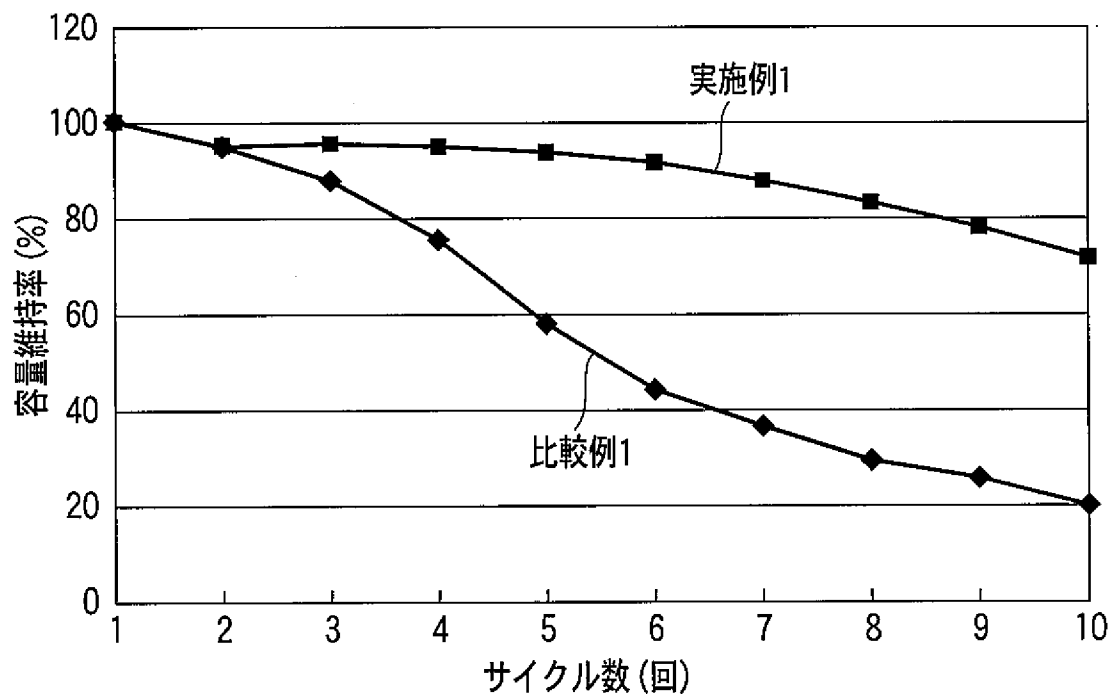
[图9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2006.01) i, H01M4/36(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)

H01M4/48, H01M4/36

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-260887 A (Japan Science and Technology Agency), 28 September 2006 (28.09.2006), claims; paragraphs [0008] to [0048] (Family: none)	1-11
A	JP 2006-93037 A (Nippon Oil Corp.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims; paragraphs [0001] to [0053] (Family: none)	1-11

☒ 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
10 December, 2009 (10.12.09)Date of mailing of the international search report
22 December, 2009 (22.12.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069504

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-500220 A (United Kingdom Atomic Energy Authority), 05 January 1995 (05.01.1995), claims & US 5464708 A & US 5364321 A & GB 2274195 A & EP 0531552 A1 & WO 93/08612 A1	1-11
A	JP 2008-123787 A (Toshiba Corp.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims & US 2008/0113264 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48(2006.01)i, H01M4/36(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. H01M4/48, H01M4/36

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

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
A	JP 2006-260887 A（独立行政法人科学技術振興機構）2006.09.28, 特許請求の範囲, 段落0008-0048（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2006-93037 A（新日本石油株式会社）2006.04.06, 特許請求の範囲, 段落0001-0053（ファミリーなし）	1-11
A	JP 7-500220 A（ユナイテッド キングダム アトミック エナジイ オーソリティ）1995.01.05, 特許請求の範囲 & US 5464708 A & US 5364321 A & GB 2274195 A & EP 0531552 A1 & WO 93/08612 A1	1-11

☒ 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 0 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 0 9

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100-8915

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 03-3581-1101 内線 3477

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
A	JP 2008-123787 A (株式会社東芝) 2008.05.29, 特許請求の範囲 & US 2008/0113264 A1	1-11