

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-146359

(P2016-146359A)

(43) 公開日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/485	4 G O O 2
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	4 G O 4 7
H O 1 M 2/20 (2006.01)	H O 1 M 2/20 A	4 G O 4 8
H O 1 M 10/0525 (2010.01)	H O 1 M 10/0525	5 H O 2 9
C O 1 G 33/00 (2006.01)	C O 1 G 33/00 A	5 H O 4 3
審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 52 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-88601 (P2016-88601)
 (22) 出願日 平成28年4月26日 (2016.4.26)
 (62) 分割の表示 特願2016-15626 (P2016-15626)
 の分割
 原出願日 平成28年1月29日 (2016.1.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-17227 (P2015-17227)
 (32) 優先日 平成27年1月30日 (2015.1.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹
 (74) 代理人 100179062
 弁理士 井上 正
 (74) 代理人 100189913
 弁理士 鵜飼 健

最終頁に続く

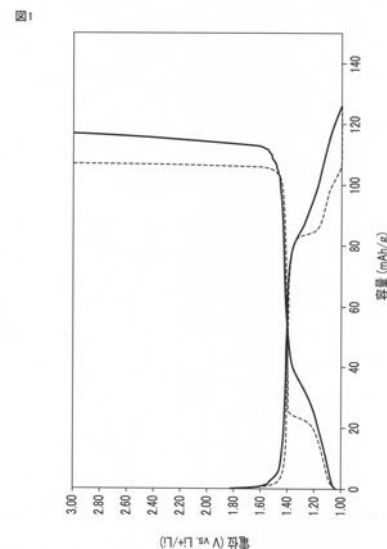
(54) 【発明の名称】 組電池、電池パック、及び車両

(57) 【要約】

【課題】 高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ且つ寿命特性に優れた非水電解質電池を実現することができる電池用活物質を提供すること

【解決手段】 1つの実施形態によると、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物を含む活物質が提供される。この複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{M1}_{1-y}\text{M2}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M3}_z\text{O}_{14+\delta}$ で表される。ここで、M1は、Sr、Ba、Ca、及びMgからなる群より選択される少なくとも1種である。M2は、Cs、K及びNaからなる群より選択される少なくとも1種である。M3は、Al、Fe、Zr、Sn、V、Nb、Ta及びMoからなる群より選択される少なくとも1種である。xは $2 \leq x \leq 6$ の範囲内にある。yは $0 < y < 1$ の範囲内にある。zは $0 < z \leq 6$ の範囲内にある。δは $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電氣的に直列に接続された 5 個の非水電解質電池を具備し、
前記 5 個の非水電解質電池は、
正極と、
負極と、
非水電解質と

を具備し、

前記負極は、斜方晶型の結晶構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{Ti}_{6-z}\text{M}_3\text{O}_{14+\delta}$ で表される複合酸化物を含む活物質を含む組電池：

ここで、

前記 M1 は、Sr、Ba、Ca、及び Mg からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、

前記 M2 は、Cs、K 及び Na からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、

前記 M3 は、Al、Fe、Zr、Sn、V、Nb、Ta 及び Mo からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、

x は $2 \leq x \leq 6$ の範囲内にあり、y は $0 < y < 1$ の範囲内にあり、z は $0 < z \leq 6$ の範囲内にあり、 δ は $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある。

【請求項 2】

前記 M3 は、3 価の Al 及び Fe、4 価の Zr 及び Sn、5 価の V、Nb 及び Ta、並びに 6 価の Mo からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の組電池。

【請求項 3】

Cu-K α 線を用いる粉末 X 線回折法により得られる前記複合酸化物についての X 線回折図において、 $17^\circ \leq 2\theta \leq 18.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち強度が最も強い回折線の強度 I_L と、 $18.5^\circ < 2\theta \leq 19.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち最も強度が強い回折線の強度 I_H との強度比 I_L / I_H が、 $0.6 \leq I_L / I_H \leq 3$ の範囲内にある請求項 1 又は 2 に記載の組電池。

【請求項 4】

前記斜方晶型の結晶構造は空間群 Cmc2₁ に属し、

Cu-K α 線を用いる粉末 X 線回折法により得られる前記複合酸化物についての X 線回折図において、(112) 面及び (021) 面のそれぞれに相当する回折線のうち強度が大きい方の回折線の強度 I_{L1} と、(220) 面に相当する回折線の強度 I_{H1} との強度比 I_{L1} / I_{H1} が、 $0.6 \leq I_{L1} / I_{H1} \leq 3$ の範囲内にある請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の組電池。

【請求項 5】

前記斜方晶型の結晶構造は空間群 Fmmm に属し、

Cu-K α 線を用いる粉末 X 線回折法により得られる前記複合酸化物についての X 線回折図において、(111) 面に相当する回折線の強度 I_{L2} と (202) 面に相当する回折線の強度 I_{H2} の強度比 I_{L2} / I_{H2} が、 $0.6 \leq I_{L2} / I_{H2} \leq 3$ の範囲内にある請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の組電池。

【請求項 6】

前記 M1 が Sr を含み、前記 M2 が Na を含む請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の組電池。

【請求項 7】

前記複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-y}\text{Na}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M}_3\text{O}_{14+\delta}$ で表され、式中、前記 M3 は Al、Fe、Zr、Sn、V、Nb、Ta 及び Mo からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、x は $2 \leq x \leq 6$ の範囲内にあり、y は $0 < y < 1$ の範囲内にあり、z は $0 < z \leq 6$ の範囲内にあり、 δ は $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある請求項 6 に記載の組電池。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

前記 M3 が Nb を含む請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の組電池。

【請求項 9】

前記複合酸化物は粒子であり、

前記活物質は、前記複合酸化物の前記粒子の表面の少なくとも一部を被覆する層を更に含み、

前記層は、炭素及び / 又はチタン酸リチウムを含む請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の組電池。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の組電池を具備する電池パック。

10

【請求項 11】

通電用の外部端子と、保護回路とをさらに含む請求項 10 に記載の電池パック。

【請求項 12】

複数の前記組電池を具備し、前記組電池が直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている請求項 10 又は 11 に記載の電池パック。

【請求項 13】

請求項 10 ~ 12 の何れか 1 項に記載の電池パックを搭載した車両。

【請求項 14】

前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回収するものである請求項 13 に記載の車両。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は電池用活物質、非水電解質電池、電池パック及び組電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高エネルギー密度電池として、リチウムイオン二次電池のような非水電解質電池の研究開発が盛んに進められている。非水電解質電池は、ハイブリッド自動車や、電気自動車、携帯電話基地局の無停電電源用などの電源として期待されている。そのため、非水電解質電池は、高エネルギー密度に加えて、急速充放電特性、長期信頼性のような他の特性にも優れていることも要求されている。例えば、急速充放電が可能な非水電解質電池は、充電時間が大幅に短縮されるだけでなく、ハイブリッド自動車等の動力性能の向上や動力の回生エネルギーの効率的な回収も可能である。

30

【0003】

急速充放電を可能にするためには、電子及びリチウムイオンが正極と負極との間を速やかに移動することが必要である。しかしながら、カーボン系負極を用いた電池は、急速充放電を繰り返すと、電極上に金属リチウムのデンドライト析出が生じ、内部短絡による発熱や発火の虞があった。

【0004】

そこで、炭素質物の代わりに金属複合酸化物を負極に用いた電池が開発された。特に、チタン酸化物を負極に用いた電池は、安定的な急速充放電が可能であり、カーボン系負極に比べて寿命も長いという特性を有する。

40

【0005】

しかしながら、チタン酸化物は炭素質物に比べて金属リチウムに対する電位が高い、すなわち貴である。その上、チタン酸化物は、重量あたりの容量が低い。このため、チタン酸化物を負極に用いた電池は、エネルギー密度が低いという問題がある。特に、金属リチウムに対する電位が高い材料を負極材料として用いた場合、従来の炭素質物を用いた電池に比べて電圧が小さくなるため、電気自動車や大規模電力貯蔵システムなどの高電圧が必要なシステムに適用する場合、電池の直列数が大きくなるといった問題がある。

【0006】

50

チタン酸化物の電極電位は、金属リチウム基準で約 1.5 V であり、カーボン系負極の電位に比べて高い（貴である）。チタン酸化物の電位は、リチウムを電気化学的に吸蔵及び放出する際の Ti^{3+} と Ti^{4+} との間での酸化還元反応に起因するものであるため、電気化学的に制約されている。従って、エネルギー密度を向上させるために電極電位を低下させることは従来困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特許第 4237659 号公報

【特許文献 2】特開 2013-8493 号公報

10

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】Electrochemistry Communications 5 (2003) pp.435-438

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、寿命特性に優れ、且つ電圧管理が容易な非水電解質電池を実現することができる電池用活物質、この電池用活物質を含んだ非水電解質電池、この非水電解質電池を具備した電池パック、及びこの非水電解質電池を具備した組電池を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

第 1 の実施形態によると、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物を含む活物質が提供される。この複合酸化物は、一般式 $Li_x M1_{1-y} M2_y Ti_{6-z} M3_z O_{14+\delta}$ で表される。ここで、M1 は、Sr、Ba、Ca、及び Mg からなる群より選択される少なくとも 1 種である。M2 は、Cs、K 及び Na からなる群より選択される少なくとも 1 種である。M3 は、Al、Fe、Zr、Sn、V、Nb、Ta 及び Mo からなる群より選択される少なくとも 1 種である。x は 2 < x < 6 の範囲内にある。y は $0 < y < 1$ の範囲内にある。z は $0 < z < 6$ の範囲内にある。δ は $-0.5 < \delta < 0.5$ の範囲内にある。

【0011】

30

第 2 の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、第 1 の実施形態に係る活物質を含む負極と、正極と、非水電解質とを含む。

【0012】

第 3 の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池を具備する。また、実施形態によると、第 3 の実施形態に係る電池パックを具備する車両が提供される。

【0013】

第 4 の実施形態によると、組電池が提供される。この組電池は、複数の非水電解質電池を具備する。複数の非水電解質電池の各々は、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池である。非水電解質電池は、互いに電氣的に直列に接続されている。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】複合酸化物 $Li_2 Sr Ti_6 O_{14}$ の充放電カーブ及び複合酸化物 $Li_2 (Sr_{0.75} Na_{0.25}) Ti_{5.75} Nb_{0.25} O_{14}$ の充放電カーブ。

【図 2】空間群 Cmc a の対称性を有する複合酸化物の一例である、 $Li_2 (Sr_{0.75} Na_{0.25}) Ti_{5.75} Nb_{0.25} O_{14}$ の結晶構造図。

【図 3】空間群 Fmmm の対称性を有する複合酸化物の一例である、 $Li_2 (Sr_{0.25} Na_{0.75}) Ti_{5.25} Nb_{0.75} O_{14}$ の結晶構造図。

【図 4】第 2 の実施形態に係る一例の非水電解質電池の断面図。

【図 5】図 4 の A 部の拡大断面図。

50

【図 6】第 2 の実施形態に係る他の非水電解質電池を模式的に示す部分切欠斜視図。

【図 7】図 6 の B 部の拡大断面図。

【図 8】第 3 の実施形態に係る一例の電池パックの分解斜視図。

【図 9】図 8 の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図 10】第 4 の実施形態に係る組電池の一例を示す概略斜視図。

【図 11】実施例 A - 2、A - 4、A - 5、A - 6 及び A - 9 の電池用活物質の X 線回折図。

【図 12】実施例 A - 4 ~ A - 6、並びに比較例 A - 1 及び A - 6 の充放電カーブ。

【図 13】実施例 E の非水電解質電池の充放電曲線。

【図 14】実施例 F の組電池の充放電曲線。

10

【図 15】実施例 G の組電池の充放電曲線。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に、実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の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、各図は実施の形態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とを参酌して、適宜設計変更することができる。

【0016】

(第 1 の実施形態)

20

第 1 の実施形態によると、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物を含む電池用活物質が提供される。この複合酸化物は、一般式 $Li_xM1_{1-y}M2_yTi_{6-z}M3_zO_{14+\delta}$ で表される。ここで、M1 は、Sr、Ba、Ca、及び Mg からなる群より選択される少なくとも 1 種である。M2 は、Cs、K 及び Na からなる群より選択される少なくとも 1 種である。M3 は、Al、Fe、Zr、Sn、V、Nb、Ta 及び Mo からなる群より選択される少なくとも 1 種である。x は $2 \leq x \leq 6$ の範囲内にある。y は $0 < y < 1$ の範囲内にある。z は $0 < z \leq 6$ の範囲内にある。δ は $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある。

【0017】

第 1 の実施形態に係る電池用活物質が含む複合酸化物は、一般式 $Li_xM1Ti_6O_{14+\delta}$ で表される斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物において、M1 サイトの一部が金属カチオン M2 で置換され、Ti サイトの少なくとも一部が金属カチオン M3 で置換された置換酸化物である。

30

【0018】

第 1 の実施形態に係る電池用活物質は、金属リチウムの酸化還元電位に対して、 $0.5V \sim 1.45V$ ($v.s. Li/Li^+$) の範囲でリチウム吸蔵の平均電位を有することができる。それにより、第 1 の実施形態に係る電池用活物質を負極として用いた非水電解質電池は、例えばリチウム吸蔵電位が $1.55V$ ($v.s. Li/Li^+$) であるチタン複合酸化物を負極として用いた非水電解質電池よりも高い電池電圧を示すことができる。

【0019】

また、第 1 の実施形態に係る電池用活物質は、 $1.0V \sim 1.45V$ ($v.s. Li/Li^+$) の電位範囲において、なだらかな電位変化を示すことができる。以下に、図 1 を参照しながら、第 1 の実施形態に係る電池用活物質がなだらかな電位変化を示すことができることを説明する。

40

【0020】

図 1 は、複合酸化物 $Li_2SrTi_6O_{14}$ の充放電カーブ (破線) 及び複合酸化物 $Li_2(Sr_{0.75}Na_{0.25})Ti_{5.75}Nb_{0.25}O_{14}$ の充放電カーブ (実線) を示している。実線で電位変化を示した複合酸化物 $Li_2(Sr_{0.75}Na_{0.25})Ti_{5.75}Nb_{0.25}O_{14}$ は、斜方晶型の結晶構造を有するものであり、第 1 の実施形態に係る電池用活物質が含むことができる複合酸化物である。一方、破線で電位変化を示した複合酸化物 $Li_2SrTi_6O_{14}$ は、一般式 $Li_xM1Ti_6O_{14+\delta}$ で表される、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物

50

である。また、複合酸化物 $\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$ は、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ の結晶構造において、Sr サイトの一部が Na で置換され、Ti サイトの一部が Nb で置換された複合酸化物である。

【0021】

図1に示すように、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ の充放電カーブは、およそ $1.4\text{ V} \sim 1.45\text{ V}$ (vs. Li/Li^+) の電位範囲においては、電位平坦部を有する。しかしながら、電位が 1.4 V (vs. Li/Li^+) を下回ると、電位が急峻に低下する。すなわち、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ の充放電カーブは、電位の階段部分を含む。このような電位変化を示す複合酸化物を負極に用いて作製した非水電解質電池は、低SOCの際の急激な電圧変化が起こるため、電圧管理が難しい。

10

【0022】

一方、図1に示すように、複合酸化物 $\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$ の充放電カーブは、およそ $1.0\text{ V} \sim 1.45\text{ V}$ (vs. Li/Li^+) の電位範囲において、なだらかな電位変化を示すことができる。このような電位変化を示す複合酸化物を負極に用いて作製した非水電解質電池は、低SOCの際の急激な電圧変化を抑えることができるため、電圧管理が容易である。

【0023】

第1の実施形態に係る電池用活物質が含むことができる複合酸化物が $1.0\text{ V} \sim 1.45\text{ V}$ (vs. Li/Li^+) の電位範囲においてなだらかな電位変化を示すことができるのは、リチウムの均一な挿入サイトを有することができるからである。その理由を、以下に説明する。

20

【0024】

第1の実施形態に係る電池用活物質が具備することができる複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_{x\text{M}1_{1-y}\text{M}2_y\text{Ti}_{6-z}\text{M}3_z\text{O}_{14+\delta}}$ で表される。この複合酸化物において、Li は1価のカチオンとして存在する。M1は、Sr、Ba、Ca、及びMg からなる群より選択される少なくとも1種である2価のカチオンである。M2は、Cs、K 及びNa からなる群より選択される少なくとも1種の1価のカチオンである。M3は、3価のカチオンであるAl 及びFe、4価のカチオンであるZr 及びSn、5価のカチオンであるV、Nb 及びTa、並びに6価のカチオンであるMo からなる群より選択される少なくとも1種である。ここで、カチオンの価数は、先の一般式においてx が2である状態、すなわち放電状態での各カチオンの価数である。

30

【0025】

この複合酸化物は、カチオンの価数の合計が、アニオンである酸化物イオンの価数の合計と一致し、電荷的中性を保っている。具体的には、この複合酸化物において、リチウムイオンの価数の合計はx である。M1の価数の合計は、 $2 \times (1 - y)$ である。M2の価数の合計はy である。Ti の価数の合計は $4 \times (6 - z)$ である。M3の価数の合計は、複合酸化物1モルが z_3 モルの3価のカチオンM3、 z_4 モルの4価のカチオンM3、 z_5 モルの5価のカチオンM3、及び z_6 モルの6価のカチオンM3を含んでいるとすると、和： $(z_3 \times 3) + (z_4 \times 4) + (z_5 \times 5) + (z_6 \times 6)$ となる(ここで、 $z_3 + z_4 + z_5 + z_6 = z$ である)。これらのカチオンの価数の合計が、アニオンである酸化物イオンの価数の合計： $(-2) \times (14 + \delta)$ と一致する。ここで酸化物イオンの添字 δ は、 -0.5 以上 0.5 以下の範囲内の値を示すことができ、従って、ここで示したカチオンの価数の合計は酸化物イオンの合計価数である -28 価に対して ± 1 価の範囲で変動しても同様の効果を得ることができる。この δ が $-0.5 \sim 0.5$ の範囲から外れると、カチオンの酸化還元状態が安定的な状態から外れている、または酸素欠損などの格子欠陥が生じている可能性があるため、電池性能が低下するため好ましくない。

40

【0026】

ここで、複合酸化物を構成するカチオンが安定な酸化状態にあり、酸化物イオンが過不足なく存在すると仮定すると、 $\delta = 0$ となるため、酸化物イオンの合計価数は、 $-2 \times 14 = -28$ となる。この場合にカチオンの価数の合計とアニオンの価数の合計とが一致し

50

ていることを式に示すと、以下の式(1)の通りになる：

$$x + \{2 \times (1 - y)\} + y + \{4 \times (6 - z)\} + \{(z_3 \times 3) + (z_4 \times 4) + (z_5 \times 5) + (z_6 \times 6)\} - 28 = 0 \quad (1)$$

(1)式を整理すると、以下の(2)式になる：

$$x - y - 4z + (3z_3 + 4z_4 + 5z_5 + 6z_6) = 2 \quad (2)$$

式(2)の条件を満たすことにより、複合酸化物の結晶構造中の電荷的中性が保たれる。電荷的中性が保たれている複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{M1Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表される複合酸化物の結晶構造において、M1サイトの一部が金属カチオンM2で正しく置換され、Tiサイトの少なくとも一部が金属カチオンM3で正しく置換された置換酸化物である。一般式 $\text{Li}_x\text{M1Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表される複合酸化物の結晶構造内でM2及びM3が正しく置換されている置換酸化物を含むことにより、第1の実施形態に係る電池用活物質は、リチウムイオンが挿入される空隙サイトに対する酸化物イオンの配位環境を均一にすることができる。これが、第1の実施形態に係る電池用活物質が含むことができる複合酸化物が1.0V～1.45V(vs. Li/Li⁺)の電位範囲においてなだらかな電位変化を示すことができる理由である。一方、空隙サイトに対する酸化物イオンの配位環境の均一性が低いと、複合酸化物の充放電カーブは電位の段差部分を示すようになる。

10

【0027】

また、一般式 $\text{Li}_x\text{M1Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表される複合酸化物の結晶構造内でM2及びM3が正しく置換されている置換酸化物を含むおかげで、第1の実施形態に係る電池用活物質は、充放電における高い可逆容量及び優れた寿命特性を呈することができる非水電解質電池を提供することができる。

20

【0028】

これらの結果、第1の実施形態に係る電池用活物質は、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、寿命特性に優れ、且つ電圧管理が容易な非水電解質電池を実現することができる。

【0029】

複合酸化物についての一般式 $\text{Li}_x\text{M1}_{1-y}\text{M2}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M3}_z\text{O}_{14+\delta}$ における添字xは、複合酸化物の充電状態に応じて、2～6の間で変化し得る。例えば、後段で説明する製造方法によると、例えば、上記一般式において添字xが2である複合酸化物を製造することができる。添字xが2である複合酸化物を負極活物質として非水電解質電池に組み込み、この非水電解質電池を充電することにより、xの値が2より大きく6以下の範囲内の値に上昇した状態になる。或いは、例えば後段で説明する方法により、初回充電をする前に添字xの値が2より大きく6以下の範囲内となるような原料組成比で複合酸化物を合成することもできる。初回充電をする前に添字xの値が2より大きく6以下の範囲内にある状態の複合酸化物を含む電池用活物質は、初回充放電時にリチウムイオンがその構造中にトラップされることを抑制することができ、その結果、初回充放電効率を向上させることができる。

30

【0030】

一般式 $\text{Li}_x\text{M1}_{1-y}\text{M2}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M3}_z\text{O}_{14+\delta}$ で表される複合酸化物についての、Cu-K α 線を用いる粉末X線回折法により得られるX線回折図において、17°～20°の範囲に現れる回折線のうち強度が最も強い回折線の強度 I_L と、18.5°～20°の範囲に現れる回折線のうち最も強度が強い回折線の強度 I_H との強度比 I_L/I_H が、0.6～3の範囲内にあることが好ましい。

40

【0031】

このような好ましい態様の一例の複合酸化物は、空間群Cmcaに属する斜方晶型の結晶構造を有し、Cu-K α 線を用いる粉末X線回折法により得られるX線回折図において、(112)面及び(021)面にそれぞれ相当する回折線のうち強度が大きい方の回折線の強度 I_{L1} と、(220)面に相当する回折線の強度 I_{H1} との強度比 I_{L1}/I_{H1} が、0.6～3の範囲内にある。

【0032】

50

図 2 に、空間群 $Cmca$ の対称性を有する複合酸化物の一例である、 $Li_2(Sr_{0.75}Na_{0.25})Ti_{5.75}Nb_{0.25}O_{14}$ の結晶構造図を示す。

【0033】

図 2 に示す結晶構造において、多面体の頂点部分にある最も小さな球 100 で示した位置が酸化物イオンの位置を示している。

【0034】

また、図 2 に示す結晶構造において、領域 A は、結晶構造中で 3 次元にリチウムイオンが移動可能なチャンネルを有する空隙サイトを示し、この領域 A はリチウムイオンを吸蔵及び放出することができる。領域 B は、結晶構造の骨格となる Ti 又は Nb を中心とした酸化物の多面体構造を持つ。一方、領域 C は、吸蔵及び放出が可能なりチウムイオンが存在するサイトである。領域 D は、結晶構造を安定化するための骨格として機能する Sr や Na、Li が存在するサイトである。

【0035】

この例の複合酸化物を Cu - K α 線を用いた粉末 X 線回折で測定した X 線回折図において、 $17.8^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れ、(112) 面に相当する回折線、又は $17.0^\circ < 2\theta < 17.8^\circ$ の範囲に現れ、(021) 面に相当する回折線のうち強度が強い方の回折線の強度 I_{L1} と、 $18.5^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れ、(220) 面に相当する回折線の強度 I_{H1} との強度比 I_{L1}/I_{H1} が、 $0.6 < I_{L1}/I_{H1} < 3$ の範囲内に入る。

【0036】

このような複合酸化物は、結晶子がリチウムイオンの吸蔵及び放出に好ましい方向に成長するうえ、充放電カーブが階段状となる原因の 1 つである、酸化物イオンの配位環境が異なる空隙サイトへのリチウムイオンの挿入を抑制することができる。これにより、この例の複合酸化物を含む電池用活物質は、充放電カーブがなだらかなだけでなく、充放電におけるリチウムイオンの可逆性が向上し、それにより、実効容量が増え、非水電解質電池の寿命性能を向上させることもできるため、好ましい。

【0037】

複合酸化物の粉末 X 線回折法により得られる X 線回折図において強度比 I_L/I_H が $0.6 < I_L/I_H < 3$ の範囲内にある好ましい態様の他の一例の複合酸化物は、空間群 Fmm に属する斜方晶型の結晶構造を有し、Cu - K α 線を用いる粉末 X 線回折法により得られる X 線回折図において、(111) 面に相当する回折線の強度 I_{L2} と (202) 面に相当する回折線の強度 I_{H2} の強度比 I_{L2}/I_{H2} が、 $0.6 < I_{L2}/I_{H2} < 3$ の範囲内にある。

【0038】

図 3 に、空間群 $Fmmm$ の対称性を有する複合酸化物の一例である、 $Li_2(Sr_{0.25}Na_{0.75})Ti_{5.25}Nb_{0.75}O_{14}$ の結晶構造図を示す。

【0039】

図 3 に示す結晶構造において、最も小さな球 100 が、酸化物イオンの位置を示している。

【0040】

また、図 3 に示す結晶構造において、領域 A は、結晶構造中で 3 次元にリチウムイオンが移動可能なチャンネルを有する空隙サイトを示し、この領域 A はリチウムイオンを吸蔵及び放出することができる。領域 B は、結晶構造の骨格となる Ti 又は Nb を中心とした酸化物の多面体構造を持つ。一方、領域 C は、吸蔵放出が可能なりチウムイオンが存在するサイトである。領域 D は、結晶構造を安定化するための骨格として機能する Sr や Na、Li が存在するサイトである。

【0041】

この例の複合酸化物を Cu - K α 線を用いた粉末 X 線回折で測定した X 線回折図では、 $17.8^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れる (111) 面に相当する回折線の強度 I_{L2} と、 $18.5^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れ、(202) 面に相当する回折線の強度

I_{H2} との強度比 I_{L2} / I_{H2} が、 $0.6 \leq I_{L2} / I_{H2} \leq 3$ の範囲内に入る。

【0042】

このような複合酸化物は、結晶子がリチウムイオンの吸蔵及び放出に好ましい方向に成長するうえ、充放電カーブが階段状となる原因の1つである、酸化物イオンの配位環境が異なる空隙サイトへのリチウムイオンの挿入を抑制できる。これにより、この例の複合酸化物を含む電池用活物質は、充放電カーブがなだらかなるだけでなく、充放電におけるリチウムイオンの可逆性が向上し、それにより、実効容量が増え、非水電解質電池の寿命性能を向上させることもできるため、好ましい。

【0043】

第1の実施形態に係る電池用活物質は、 $Cmca$ や $Fmmm$ の対称性を持つ結晶相が混在している結晶構造を有する複合酸化物を含んでいても、或いは $Cmca$ 又は $Fmmm$ の対称性に類似した結晶構造を有する複合酸化物を含んでいても、空間群 $Cmca$ の対称性を有する複合酸化物又は空間群 $Fmmm$ の対称性を有する複合酸化物を含んでいる態様の電池用活物質と同様の効果を得ることができる。 $Cmca$ 又は $Fmmm$ の対称性に類似した対称性の具体例としては、 $Pmcm$ 、 $Pmma$ 及び $Cmma$ などを挙げることができる。これらの対称性を有する結晶構造を有する複合酸化物は、結晶面指数に関係なく、 $17.0^\circ \leq 2\theta \leq 18.5^\circ$ の範囲に現れる何れかの回折線のうち最も強度が高い回折線の強度 I_L と、 $18.5^\circ < 2\theta \leq 19.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち最も強度が高い回折線の強度 I_H との強度比 I_L / I_H が、 $0.6 \leq I_L / I_H \leq 3$ の範囲にあることが好ましい。この場合、充放電カーブがなだらかなるだけでなく、充放電におけるリチウムイオンの可逆性が向上し、それにより、実効容量が増え、非水電解質電池の寿命性能を向上させることもできる。

【0044】

一般式 $Li_xM1_{1-y}M2_yTi_{6-z}M3_zO_{14+\delta}$ において、添字 x は、この一般式で表される複合酸化物の充電状態により、 $2 \leq x \leq 6$ の範囲内で変化する。また、添字 y は、一般式 $Li_xM1_1Ti_6O_{14+\delta}$ で表される複合酸化物の結晶構造中のカチオン $M1$ のサイトのうちカチオン $M2$ によって置換されている割合を示している。添字 y は、 $0 < y < 1$ の範囲内にあり、好ましくは $0.1 \leq y \leq 0.9$ の範囲内にあり、より好ましくは $0.25 \leq y \leq 0.75$ の範囲内にある。また、添字 z は、一般式 $Li_xM1_1Ti_6O_{14+\delta}$ で表される複合酸化物の結晶構造中の Ti のサイトのうちカチオン $M3$ によって置換されている割合を示している。添字 z は、 $0 < z \leq 6$ の範囲内にあり、好ましくは $0.1 \leq z \leq 0.9$ の範囲内にあり、より好ましくは $0.25 \leq z \leq 0.75$ の範囲内にある。

【0045】

また、一般式 $Li_xM1_{1-y}M2_yTi_{6-z}M3_zO_{14+\delta}$ において、添字 δ は、この一般式によって表される複合酸化物の酸素欠損や、電池用活物質の製造プロセス中に不可避免的に混入される酸素の量によって $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内で変化するすることができる。

【0046】

添字 x 、 y 、 z 及び δ はこのようにそれぞれ特定の範囲内の数値を採り得るが、先にも説明したが、一般式 $Li_xM1_{1-y}M2_yTi_{6-z}M3_zO_{14+\delta}$ で表される複合酸化物では、カチオンの価数の合計とアニオンの価数の合計とが等しくなる。

【0047】

1つの好ましい態様では、第1の実施形態に係る電池用活物質に含まれる複合酸化物は、一般式 $Li_xSr_{1-y}Na_yTi_{6-z}M3_zO_{14+\delta}$ で表され、式中、 $M3$ は Al 、 Fe 、 Zr 、 Sn 、 V 、 Nb 、 Ta 及び Mo からなる群より選択される少なくとも1種であり、 x は $2 \leq x \leq 6$ の範囲内にあり、 y は $0 < y < 1$ の範囲内にあり、 z は $0 < z \leq 6$ の範囲内にあり、 δ は $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある。

【0048】

式 $Li_xSrTi_6O_{14}$ で表される複合酸化物の斜方晶型の結晶構造において、 Sr のサイトの一部を、 Sr イオンとイオン半径が近い Na に置換することによって、結晶の格子定数を大きく変化させることなく、リチウム吸蔵電位を低めることができる。それにより

10

20

30

40

50

、リチウムイオンの吸蔵及び放出がしやすい格子体積を保ったまま、単位重量又は単位容積当りのエネルギー密度を増やすことができる。

【0049】

更に、この態様の中で更に好ましい態様では、カチオンM3がNbである。すなわち、この更に好ましい態様では、第1の実施形態に係る電池用活物質に含まれる複合酸化物は、一般式 $Li_xSr_{1-y}Na_yTi_{6-z}Nb_zO_{14+\delta}$ で表される。Nbは5価から3価まで2価還元することができるので、4価から3価まで1価還元することができるTiの少なくとも一部をNbと置換することで、複合酸化物のリチウム吸蔵量を増やすことができる。更に、NbはLiを吸蔵する際の金属リチウムの酸化還元電位に対する電位が1.5Vから1.0Vの広い範囲でなだらかに変化する。そのため、Tiの少なくとも一部をNbに置換することより、充放電容量が増えるだけでなく、図1を参照しながら先に説明したように電位平坦部がよりスムーズな傾斜となり、充放電電位と充電状態との相関が取りやすく、電池の充電管理などが容易になる。

10

【0050】

第1の実施形態に係る電池用活物質が含む複合酸化物は、例えば、粒子の形態をとることができる。第1の実施形態に係る電池用活物質が含む複合酸化物の平均粒子径は、特に制限されず、所望の電池特性に応じて変化させることができる。

【0051】

また、第1の実施形態に係る電池用活物質は、上記複合酸化物の粒子と、その表面に被覆された炭素等の導電性物質とを含んでいることが好ましい。このような好ましい態様の電池用活物質は、向上した急速充放電性能を示すことができる。上記複合酸化物は、均一固相反応によりリチウムの吸蔵及び放出が生じるため、電子導電性はリチウム吸蔵量が増えるに従って増大する性質を有する。このような複合酸化物では、リチウム吸蔵量が少ない領域では電子導電性が相対的に低くなる。従って、あらかじめ複合酸化物粒子表面に炭素等の導電性物質を被覆することで、リチウム吸蔵量に関係なく高い急速充放電性能を得ることができる。

20

【0052】

或いは、炭素等の導電性物質に変えて、リチウム吸蔵に伴い電子導電性が発現するチタン酸リチウムを複合酸化物粒子の表面に被覆しても、同様の効果が得られる。加えて、複合酸化物粒子の表面に被覆したチタン酸リチウムは、電池の内部短絡時にはリチウムが放出されて絶縁化するため、優れた安全性を発揮することができる。

30

【0053】

< BET比表面積 >

第1の実施形態に係る電池用活物質が含む複合酸化物のBET比表面積は特に制限されないが、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。より好ましくは、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0054】

BET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、電解液との接触面積を確保することができ、良好な放電レート特性が得られやすく、また充電時間を短縮できる。一方、BET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であれば、電解液との反応性が高くなり過ぎず、寿命特性を向上させることができる。また、BET比表面積を $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすれば、電解液との副反応性を抑制できるため更に長寿命化が期待できる。また、この場合、後述する電極の製造に用いる、活物質を含むスラリーの塗工性を良好なものにすることができる。

40

【0055】

ここで、比表面積の測定は、粉体粒子表面に吸着占有面積が既知である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比表面積と称する。

【0056】

50

< 製造方法 >

第1の実施形態に係る電池用活物質は、以下に説明するような、固相反応法によって合成することができる。まず、原料の酸化物や化合物、塩等を適切な化学量論比で混合して、混合物を得る。上記の塩は、炭酸塩及び硝酸塩のような、比較的低温で分解して酸化物を生じる塩であることが好ましい。次に、得られた混合物を粉碎し、できるだけ均一になるように混合する。次に、この混合物を仮焼成する。仮焼成は、大気中で600～850の温度範囲で、延べ1～3時間行う。次に、焼成温度を高くし、大気中で900～1500の範囲で本焼成を行う。このとき、軽元素であるリチウムは900以上の温度で焼成すると蒸散することがある。この場合、焼成条件下におけるリチウムの蒸散量を調べ、その分、リチウム原料を過剰量含ませることで、蒸散分を補って正しい組成の試料を得るようにする。更に、酸素欠損等による格子欠陥を防止することがより好ましい。例えば、本焼成前に原料粉を加圧成型してペレット状またはロッド状に加工することで、大気と触れる面積を少なくし、且つ粒子同士の接触面積を増やして焼成することで、格子欠陥の生成を抑制できる。工業的な量産の場合には、原料粉を焼成する際に酸素雰囲気下など高い酸素分圧下で焼成するか、又は通常の大気中焼成後に400～1000の温度範囲で熱処理（アニール）をして、酸素欠損を修復することが好ましい。このように格子欠陥の生成を抑制しないと、結晶性が低くなる可能性がある。

10

【0057】

上記のようにして合成して得られた複合酸化物は、空間群Cmcaに準ずる対称性を持つ場合、Cu-K α 線を用いた粉末X線回折法によって得られたX線回折図において、17.8° 2 θ 18.5°の範囲に現れ、(112)面に相当する回折線、又は17.0° 2 θ < 17.8°の範囲に現れ、(021)面に相当する回折線のうち強度が強い方の回折線の強度 I_{L1} と、18.5° < 2 θ 19.5°の範囲に現れ、(220)面に相当する回折線の強度 I_{H1} との強度比 I_{L1} / I_{H1} が、0.6 I_{L1} / I_{H1} 3となる。また、上記のようにして合成して得られた複合酸化物は、空間群Fmmmに準ずる対称性を持つ場合、Cu-K α 線を用いた粉末X線回折法によって得られたX線回折図において、17.8° 2 θ 18.5°の範囲に現れ(111)面に相当する回折線の強度 I_{L2} と、18.5° < 2 θ 19.5°の範囲に現れ、(202)面に相当する回折線強度 I_{H2} との強度比 I_{L2} / I_{H2} が0.6 I_{L2} / I_{H2} 3となる。

20

【0058】

上記のようにして合成すると、先だって説明したように、例えば、上記一般式において添字xが2である複合酸化物を製造することができる。添字xが2である複合酸化物を負極活物質として非水電解質電池に組み込み、この非水電解質電池を充電することにより、xの値が2より大きく6以下の範囲内の値に上昇した状態になる。或いは、原料として炭酸リチウムのようなリチウム源を用い、xの値が2より大きく6以下の範囲内となるような原料組成比で複合酸化物を合成することにより、xの値が2より大きく6以下の範囲内にある状態の複合酸化物を合成することもできる。又は、複合酸化物を合成した後、この複合酸化物を水酸化リチウム水溶液等に浸漬させることでも、xの値が2より大きく6以下の範囲内にある状態の複合酸化物を得ることができる。

30

【0059】

次に、粉末X線回折法による複合酸化物のX線回折図の取得方法、及び複合酸化物の組成の確認方法を説明する。

40

【0060】

測定対象たる活物質が非水電解質電池の電極材料に含まれている場合は、以下のように前処理を行う。

【0061】

まず、活物質の結晶からリチウムイオンが完全に離脱した状態に近い状態にする。測定対象たる活物質が負極に含まれている場合、電池を完全に放電状態にする。但し、放電状態でも残留したリチウムイオンが存在することもあるが、以下に説明する粉末X線回折測定結果に大きな影響は与えない。

50

【 0 0 6 2 】

次に、アルゴンを充填したグローブボックス中で電池を分解して電極を取り出す。取り出した電極を、適切な溶媒で洗浄して減圧乾燥する。例えば、エチルメチルカーボネートなどを用いることができる。洗浄乾燥後、表面にリチウム塩などの白い析出物がないことを確認する。

【 0 0 6 3 】

粉末 X 線回折測定に供する場合は、洗浄した電極を粉末 X 線回折装置のホルダーの面積とほぼ同じ面積に切断し、測定試料とする。

【 0 0 6 4 】

組成分析に供する場合には、後段で説明するように、洗浄した電極から活物質を取り出して、取り出した活物質について分析を行う。

【 0 0 6 5 】

＜粉末 X 線回折法による複合酸化物の X 線回折図の取得方法＞

活物質の粉末 X 線回折測定は、次のように行う。

【 0 0 6 6 】

まず、対象試料を平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 程度となるまで粉砕する。もともと平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ より小さい場合でも、凝集塊を粉砕するために乳鉢等で粉砕処理することが好ましい。平均粒子径はレーザー回折法によって求めることができる。粉砕した試料を、ガラス試料板上に形成された深さ $0.5\ \text{mm}$ のホルダー部分に充填する。ガラス試料板は、R i g a k u 社製のガラス試料板を用いる。このとき、試料が十分にホルダー部分に充填されるように留意する。また、試料の充填不足により、ひび割れ及び空隙等が起きないように注意する。次いで、外部から別のガラス板を使い、試料を十分に押し付けて平滑化する。この際、充填量の過不足により、ホルダーの基準面より凹凸が生じることにないように注意する。次いで、試料が充填されたガラス板を粉末 X 線回折装置に設置し、Cu - K α 線を用いて回折パターン (X R D (X - ray diffraction) パターン) を取得する。

【 0 0 6 7 】

なお、試料を充填する際に、粒子の形状によって特定の方向に結晶面が並ぶという配向性がリートベルト解析の結果から認められる場合は、試料の充填の仕方によってピーク的位置がずれたり、ピーク強度比が変化したりする可能性がある。このような配向性が高い試料は、キャピラリ (円柱状のガラス細管) を用いて測定する。具体的には、試料をキャピラリに挿入し、このキャピラリを回転式試料台に載置して、回転させながら測定する。このような測定方法により、配向性を緩和した結果を得ることができる。

【 0 0 6 8 】

粉末 X 線回折測定の装置としては、R i g a k u 社製 SmartLab を用いる。測定条件は以下の通りとする：Cu ターゲット；45 kV 200 mA；ソーラスリット：入射及び受光共に 5° ；ステップ幅： $0.02\ \text{deg}$ ；スキャン速度： $20\ \text{deg}/\text{分}$ ；半導体検出器：D / t e X Ultra 250；試料板ホルダ：平板ガラス試料板ホルダー (厚さ $0.5\ \text{mm}$)；測定範囲： $5^\circ \sim 90^\circ$ の範囲。その他の装置を使用する場合は、上記と同等の測定結果が得られるように、粉末 X 線回折用標準 S i 粉末を用いた測定を行い、ピーク強度及びピークトップ位置が上記装置と一致する条件で行う。

【 0 0 6 9 】

ここで取得する X 線回折 (X R D) パターンは、リートベルト解析に適用できるものでなければならない。リートベルト用データを収集するには、ステップ幅が回折ピークの最小半値幅の $1/3 \sim 1/5$ となるようにし、最強度反射のピーク位置における強度が $5000\ \text{cps}$ 以上となるように適宜、測定時間または X 線強度を調整する。

【 0 0 7 0 】

以上のようにして得られた X R D パターンを、リートベルト法によって解析する。リートベルト法では、あらかじめ推定した結晶構造モデルから回折パターンを計算する。この計算値と実測値とを全てフィッティングすることにより、結晶構造に関するパラメータ (格子定数、原子座標、占有率等) を精密に分析することができる。これにより、合成した

10

20

30

40

50

複合酸化物の結晶構造の特徴を調べることができる。また、構成元素の各サイト中の占有率を調べることが可能である。リートベルト解析における観測強度と計算強度の一致の程度を見積もるための尺度として、フィッティングパラメータ S を用いる。この S が1.8より小さくなるように解析を行う必要がある。また、各サイトの占有率を決定するには、標準偏差 σ_j を考慮に入れなければならない。ここで定義するフィッティングパラメータ S 及び標準偏差 σ_j については、「粉末X線解析の実際」日本分析化学会X線分析研究懇談会編 中井泉、泉富士夫編著（朝倉書店）に記載の数式で推定するものとする。

【0071】

以上の方法により、測定対象の活物質の結晶構造に関する情報を得ることができる。例えば、第1の実施形態に係る電池用活物質を上記のように測定した場合、測定対象の電池用活物質が、斜方晶構造を有する複合酸化物を有していることが分かる。また、上記のように測定することにより、例えば空間群 $Cmca$ 及び $Fmmm$ などの、測定対象の結晶構造の対称性を調べることができる。

10

【0072】

一方、先に説明した複合酸化物についての回折線強度 I_L 及び I_H を（ I_{L1} 及び I_{H1} 、又は I_{L2} 及び I_{H2} ）決定するには、上記条件で測定した粉末X線回折結果を加工せずに生データをを用いる。 $17.0^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れる何れかの回折線のうち、最も強度が強い回折線のピークトップ、すなわち最大強度を I_L として定義する。一方、 $18.5^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち、最も強度が強い回折線のピークトップ、すなわち最大強度を I_H として定義する。そして、強度 I_L の強度数値（単位時間あたりのカウント数cps）を強度 I_H の強度数値（cps）で割ることにより、強度比 I_L/I_H を求めることができる。

20

【0073】

測定対象たる活物質が非水電解質電池の電極材料に含まれている場合は、まず、先に説明した手順により、非水電解質電池から電極を取り出し、取り出して洗浄した電極を、粉末X線回折装置のホルダーの面積とほぼ同じ面積に切断し、測定試料とする。

【0074】

得られた測定試料を、ガラスホルダーに直接貼り付けて測定を行う。この際、金属箔などの電極基板に由来するピークの位置を予め測定しておく。また、導電剤や結着剤などの他の成分のピークも予め測定しておく。基板のピークと活物質のピークが重なる場合、基板から活物質が含まれる層（例えば、後述する活物質層）を剥離して測定に供することが望ましい。これは、ピーク強度を定量的に測定する際、重なったピークを分離するためである。例えば、溶媒中で電極基板に超音波を照射することにより活物質層を剥離することができる。活物質層をキャピラリに封入し、回転試料台に載置して測定する。このような方法により、配向性の影響を低減したうえで、活物質のXRDパターンを得ることができる。

30

【0075】

< 複合酸化物の組成の確認方法 >

電池用活物質の組成は、例えば、誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma：ICP）発光分光法を用いて分析することができる。この際、各元素の存在比は、使用する分析装置の感度に依存する。従って、例えば、第1の実施形態に係る一例の電池用活物質の組成をICP発光分光法を用いて分析した際、先に説明した元素比から測定装置の誤差分だけ数値が逸脱することがある。しかしながら、分析装置の誤差範囲で測定結果が上記のように逸脱したとしても、第1の実施形態に係る一例の電池用活物質は先に説明した効果を十分に発揮することができる。

40

【0076】

電池に組み込まれている電池用活物質の組成をICP発光分光法により測定するには、具体的には以下の手順により行う。まず、先に説明した手順により、非水電解質電池から、測定対象たる活物質を含んだ電極を取り出し、洗浄する。洗浄した電極体を適切な溶媒中に入れて超音波を照射する。例えば、ガラスビーカー中に入れたエチルメチルカーボネ

50

ートに電極体を入れ、超音波洗浄機中で振動させることで、集電体基板から電極活物質を含む電極層を剥離することができる。次に、減圧乾燥を行い、剥離した電極層を乾燥する。得られた電極層を乳鉢などで粉碎することで、対象とする電池用活物質、導電助剤、バインダーなどを含む粉末となる。この粉末を、酸で溶解することで、電池用活物質を含む液体サンプルを作成できる。このとき、酸としては塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素などを使用できる。この液体サンプルをICP発光分光分析に供することで、電池用活物質の組成を知ることができる。

【0077】

第1の実施形態によると、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物を含む電池用活物質が提供される。この複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{Ti}_{6-z}\text{M}_3\text{O}_{14+\delta}$ で表される。この複合酸化物は、 $1.0\text{ V} \sim 1.45\text{ V}$ (vs. Li/Li^+) の電位範囲においてなだらかな電位変化を示すことができる。その結果、第1の実施形態に係る電池用活物質は、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、寿命特性に優れ、且つ電圧管理が容易な非水電解質電池を実現することができる。

10

【0078】

(第2の実施形態)

第2の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、第1の実施形態に係る電池用活物質を含む負極と、正極と、非水電解質とを含む。

【0079】

第2の実施形態に係る非水電解質電池は、正極と負極との間に配されたセパレータを更に具備することもできる。正極、負極及びセパレータは、電極群を構成することができる。非水電解質は、電極群に保持され得る。

20

【0080】

また、第2の実施形態に係る非水電解質電池は、電極群及び非水電解質を収容する外装部材を更に具備することができる。

【0081】

さらに、第2の実施形態に係る非水電解質電池は、正極に電氣的に接続された正極端子及び負極に電氣的に接続された負極端子を更に具備することができる。正極端子の少なくとも一部及び負極端子の少なくとも一部は、外装部材の外側に延出し得る。

【0082】

以下、負極、正極、非水電解質、セパレータ、外装部材、正極端子及び負極端子について詳細に説明する。

30

【0083】

1) 負極

負極は、集電体と、負極層(負極活物質含有層)とを含むことができる。負極層は、集電体の片面又は両面に形成され得る。負極層は、負極活物質と、任意に導電剤及び結着剤とを含むことができる。

【0084】

第1の実施形態に係る電池用活物質は、負極活物質として、負極層に含まれることができる。第1の実施形態に係る電池用活物質を用いた負極は、 1.4 V (vs. Li/Li^+) から 1.0 V (vs. Li/Li^+) の範囲においてなだらかに電位が変化する低い電極電位を持つことができる。そのため、このような負極を具備する第2の実施形態に係る非水電解質電池は、充放電管理が容易で、優れた寿命特性、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができる。

40

【0085】

負極は、負極活物質として、第1の実施形態に係る電池用活物質を単独で用いてもよいが、第1の実施形態に係る電池用活物質と更に他の活物質とを混合した混合物を用いてもよい。他の活物質の例には、ラムスデライト構造を有するチタン酸リチウム(例えば $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)、スピネル構造を有するチタン酸リチウム(例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、単斜晶型二酸化チタン($\text{TiO}_2(\text{B})$)、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタ

50

ン、ホランド型チタン複合酸化物、及び単斜晶型ニオブチタン複合酸化物（例えば Nb_2TiO_7 ）が挙げられる。

【0086】

導電剤は、集電性能を高め、且つ、負極活物質と集電体との接触抵抗を抑えるために配合される。導電剤の例には、気相成長カーボン繊維（V G C F）、アセチレンブラック、カーボンブラック及び黒鉛のような炭素質物が含まれる。

【0087】

結着剤は、分散された負極活物質の間隙を埋め、また、負極活物質と集電体を結着させるために配合される。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、フッ素系ゴム、及びスチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸化合物、及びイミド化合物が含まれる。

10

【0088】

負極層中の活物質、導電剤及び結着剤は、それぞれ、68質量%以上96質量%以下、2質量%以上30質量%以下及び2質量%以上30質量%以下の割合で配合することが好ましい。導電剤の量を2質量%以上とすることにより、負極層の集電性能を向上させることができる。また、結着剤の量を2質量%以上とすることにより、負極層と集電体の結着性が十分で、優れたサイクル特性を期待できる。一方、導電剤及び結着剤はそれぞれ28質量%以下にすることが高容量化を図る上で好ましい。

【0089】

集電体は、負極活物質のリチウムの吸蔵及び放出電位におい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、ステンレス又はアルミニウム、或いは、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金から作られることが好ましい。集電体の厚さは、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のバランスをとることができる。

20

【0090】

第1の実施形態に係る電池用活物質を用いることにより、負極層の密度（集電体を含まず）を1.8 g/cm^3 ～2.8 g/cm^3 の範囲にすることができる。負極層の密度がこの範囲内にある負極は、優れたエネルギー密度を示すことができ、且つ電解液の優れた保持性を示すことができる。より好ましくは、負極層の密度は、2.1～2.6 g/cm^3 である。

30

【0091】

負極は、例えば、負極活物質、結着剤及び導電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。負極はまた、負極活物質、結着剤及び導電剤をペレット状に形成して負極層とし、これを集電体上に配置することにより作製されてもよい。

【0092】

2) 正極

正極は、集電体と、正極層（正極活物質含有層）とを含むことができる。正極層は、集電体の片面若しくは両面に形成され得る。正極層は、正極活物質と、任意に導電剤及び結着剤を含むことができる。

40

【0093】

正極活物質としては、例えば、酸化物又は硫化物を用いることができる。酸化物及び硫化物の例には、リチウムを吸蔵及び放出をすることができる化合物である、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 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 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 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ）、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ）、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば Li

50

$x\text{FePO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4)、硫酸鉄($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、バナジウム酸化物(例えば V_2O_5)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が含まれる。上記の式において、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y \leq 1$ である。活物質として、これらの化合物を単独で用いてもよく、或いは、複数の化合物を組合せて用いてもよい。

【0094】

より好ましい正極活物質の例には、正極電圧が高いリチウムマンガン複合酸化物(例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、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 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、リチウムリン酸鉄(例えば Li_xFePO_4)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が含まれる。上記の式において、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 < y \leq 1$ である。

【0095】

電池の非水電解質として常温溶融塩を用いる場合に好ましい正極活物質の例には、リチウムリン酸鉄、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ ($0 < x \leq 1$)、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、及び、リチウムニッケルコバルト複合酸化物が含まれる。これらの化合物は常温溶融塩との反応性が低いため、サイクル寿命を向上させることができる。

【0096】

正極活物質の一次粒径は、 100nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。一次粒径が 100nm 以上の正極活物質は、工業生産上の取り扱いが容易である。一次粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の正極活物質は、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である。

【0097】

正極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正極活物質は、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正極活物質は、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。

【0098】

結着剤は、正極活物質と集電体を結着させるために配合される。結着剤の例には、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、ポリアクリル酸化合物、イミド化合物が含まれる。

【0099】

導電剤は、集電性能を高め、且つ、正極活物質と集電体との接触抵抗を抑えるために必要に応じて配合される。導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック及び黒鉛のような炭素質物が含まれる。

【0100】

正極層において、正極活物質及び結着剤は、それぞれ、 $80\text{質量}\%$ 以上 $98\text{質量}\%$ 以下、及び $2\text{質量}\%$ 以上 $20\text{質量}\%$ 以下の割合で配合することが好ましい。

【0101】

結着剤は、 $2\text{質量}\%$ 以上の量にすることにより十分な電極強度が得られる。また、 $20\text{質量}\%$ 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。

【0102】

導電剤を加える場合には、正極活物質、結着剤及び導電剤は、それぞれ、 $77\text{質量}\%$ 以上 $95\text{質量}\%$ 以下、 $2\text{質量}\%$ 以上 $20\text{質量}\%$ 以下、及び $3\text{質量}\%$ 以上 $15\text{質量}\%$ 以下の割合で配合することが好ましい。導電剤は、 $3\text{質量}\%$ 以上の量にすることにより上述した効果を発揮することができる。また、 $15\text{質量}\%$ 以下にすることにより、高温保存下での正極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。

【0103】

10

20

30

40

50

集電体は、アルミニウム箔、又は、Mg、Ti、Zn、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu及びSiから選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。

【0104】

アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の厚さは、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99質量%以上が好ましい。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、及びクロムなどの遷移金属の含有量は、1質量%以下にすることが好ましい。

【0105】

正極は、例えば、正極活物質、結着剤及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、このスラリーを正極集電体に塗布し、乾燥して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。正極は、また、活物質、結着剤及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て正極層とし、これを集電体上に配置することにより作製されてもよい。

10

【0106】

3) 非水電解質

非水電解質は、例えば、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、又は、液状電解質と高分子材料とを複合化したゲル状非水電解質であってよい。

【0107】

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したものであることが好ましい。

20

【0108】

電解質の例には、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、及びビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム(LiN(CF₃SO₂)₂)のようなリチウム塩、及び、これらの混合物が含まれる。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、LiPF₆が最も好ましい。

【0109】

有機溶媒の例には、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のような環状カーボネート；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)のような鎖状カーボネート；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)のような環状エーテル；ジメトキシエタン(DME)、ジエトキシエタン(DEE)のような鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン(GBL)、アセトニトリル(AN)、及びスルホラン(SL)が含まれる。これらの有機溶媒は、単独で、又は混合溶媒として用いることができる。

30

【0110】

高分子材料の例には、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、及びポリエチレンオキサイド(PEO)が含まれる。

【0111】

或いは、非水電解質としては、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。

40

【0112】

常温溶融塩(イオン性融体)は、有機物カチオンとアニオンと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得る化合物を指す。常温溶融塩には、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が含まれる。一般に、非水電解質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。

【0113】

50

高分子固体電解質は、電解質を高分子材料に溶解し、固体化することによって調製される。

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。

【0114】

4) 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、若しくはポリフッ化ビニリデン(PVdF)を含む多孔質フィルム、又は合成樹脂製不織布から形成されてよい。中でも、ポリエチレン又はポリプロピレンから形成された多孔質フィルムは、一定温度において溶融し、電流を遮断することが可能であるため、安全性を向上できる。

【0115】

5) 外装部材

外装部材としては、例えば、厚さが0.5mm以下であるラミネートフィルム又は厚さが1mm以下である金属製容器が用いることができる。ラミネートフィルムの厚さは、0.2mm以下であることがより好ましい。金属製容器は、厚さが0.5mm以下であることがより好ましく、厚さが0.2mm以下であることがさらに好ましい。

【0116】

外装部材の形状は、特に限定されず、例えば、扁平型(薄型)、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等であってもよい。外装部材は、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部材、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池用外装部材であってもよい。

【0117】

ラミネートフィルムとしては、樹脂層とこれらの樹脂層間に介在した金属層とを含む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又はアルミニウム合金箔であることが好ましい。樹脂層は、例えば、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ナイロン、及び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部材の形状に成形することができる。

【0118】

金属製容器は、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金等から作られる。アルミニウム合金は、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。合金中に鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属を含む場合、その含有量は1質量%以下にすることが好ましい。

【0119】

6) 正極端子及び負極端子

正極端子は、例えば、リチウムの酸化還元電位に対する電位が3V以上5V以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを有する材料から形成されることができる。具体的には、正極端子は、アルミニウム、又はMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金から形成される。正極端子は、正極集電体との接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料から形成されることが好ましい。

【0120】

負極端子は、上述の負極活物質のLi吸蔵放出電位において電気化学的に安定であり、かつ導電性を有する材料から形成されることができる。具体的には、負極端子の材料は、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。負極端子は、負極集電体との接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料から形成されることが好ましい。

【0121】

次に、第2の実施形態に係る非水電解質電池を、図面を参照してより具体的に説明する。

【0122】

まず、第2の実施形態に係る一例の非水電解質電池を図4及び図5を参照しながら説明する。

10

20

30

40

50

【0123】

図4は、第2の実施形態に係る一例の非水電解質電池の断面図である。図5は、図4のA部の拡大断面図である。

【0124】

図4及び図5に示す非水電解質電池10は、図4に示す袋状外装部材2と、図4及び図5に示す電極群1と、図示しない非水電解質とを具備する。電極群1及び非水電解質は、外装部材2内に収納されている。非水電解質は、電極群1に保持されている。

【0125】

袋状外装部材2は、2枚の樹脂層とこれらの間に介在した金属層とを含むラミネートフィルムからなる。

10

【0126】

図4に示すように、電極群1は、扁平状の捲回電極群である。扁平状の捲回電極群1は、図5に示すように、外側から負極3、セパレータ4、正極5、及びセパレータ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。

【0127】

負極3は、負極集電体3aと負極層3bとを含む。負極層3bには、第1の実施形態に係る電池用活物質が含まれる。負極3は、最も外側に位置する部分においては、図5に示すように負極集電体3aの内面側の片面のみに負極層3bを形成した構成を有する。負極3のその他の部分は、負極集電体3aの両面に負極層3bが形成されている。

20

【0128】

正極5は、正極集電体5aと、その両面に形成された正極層5bとを含む。

【0129】

図4に示すように、捲回電極群1の外周端近傍において、負極端子6が最外殻の負極3の負極集電体3aに接続され、正極端子7が内側の正極5の正極集電体5aに接続されている。これらの負極端子6及び正極端子7は、袋状外装部材2の開口部から外部に延出されている。

【0130】

図4及び図5に示した非水電解質電池10は、例えば、以下の手順で作製することができる。まず、電極群1を作製する。次いで、電極群1を袋状外装部材2内に封入する。この際、負極端子6及び正極端子7は、それぞれの一端が外装部材2の外側にはみ出すようにする。次に、外装部材2の周縁を、一部を残してヒートシールする。次に、例えば液状非水電解質を、ヒートシールをしなかった袋状外装部材2の開口部から注入する。最後に開口部をヒートシールすることにより、捲回電極群1及び液状非水電解質が密封される。

30

【0131】

第2実施形態に係る非水電解質電池は、図4及び図5に示す例の非水電解質電池に限らず、例えば図6及び図7に示す構成の電池であってもよい。

【0132】

図6は、第2の実施形態に係る他の例の非水電解質電池を模式的に示す部分切欠斜視図である。図7は、図6のB部の拡大断面図である。

【0133】

40

図6及び図7に示す非水電解質電池10は、図6及び図7に示す電極群11と、図6に示す外装部材12と、図示しない非水電解質とを具備する。電極群11及び非水電解質は、外装部材12内に収納されている。非水電解質は、電極群11に保持されている。

【0134】

外装部材12は、2枚の樹脂層とこれらの間に介在した金属層とを含むラミネートフィルムからなる。

【0135】

電極群11は、図7に示すように、積層型の電極群である。積層型電極群11は、図7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。

50

【 0 1 3 6 】

電極群 1 1 は、複数の正極 1 3 を含んでいる。複数の正極 1 3 は、それぞれが、正極集電体 1 3 a と、集電体 1 3 a の両面に担持された正極層 1 3 b とを備える。また、電極群 1 1 は、複数の負極 1 4 を含んでいる。複数の負極 1 4 は、それぞれが、負極集電体 1 4 a と、負極集電体 1 4 a の両面に担持された負極層 1 4 b とを備える。各負極 1 4 の負極集電体 1 4 a は、一辺が負極 1 4 から突出している。突出した負極集電体 1 4 a は、帯状の負極端子 1 6 に電氣的に接続されている。帯状の負極端子 1 6 の先端は、外装部材 1 2 から外部に引き出されている。また、図示しないが、正極 1 3 の正極集電体 1 3 a は、負極集電体 1 4 a の突出辺と反対側に位置する辺が正極 1 3 から突出している。正極 1 3 から突出した正極集電体 1 3 a は、帯状の正極端子 1 7 に電氣的に接続されている。帯状の正極端子 1 7 の先端は、負極端子 1 6 とは反対側に位置し、外装部材 1 2 の辺から外部に引き出されている。

10

【 0 1 3 7 】

第 2 の実施形態に係る非水電解質電池は、第 1 の実施形態に係る電池用活物質を含んでいる。そのため、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池は、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、優れた寿命特性を示すことができ、且つ容易に電圧管理をすることができる。

【 0 1 3 8 】

(第 3 の実施形態)

第 3 の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池を具備する。

20

【 0 1 3 9 】

第 3 の実施形態に係る電池パックは、先に説明した第 2 実施形態に係る非水電解質電池 (単電池) を 1 個又は複数個具備することができる。第 3 の実施形態に係る電池パックに含まれ得る複数の非水電解質電池は、互いに電氣的に直列又は並列に接続されて、組電池を構成することもできる。第 3 の実施形態に係る電池パックは、複数の組電池を含んでもよい。

【 0 1 4 0 】

次に、第 3 の実施形態に係る一例の電池パックを図面を参照しながら説明する。

【 0 1 4 1 】

図 8 は、第 3 の実施形態に係る一例の電池パックの分解斜視図である。図 9 は、図 8 の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

30

【 0 1 4 2 】

図 8 及び図 9 に示す電池パック 2 0 は、複数の単電池 2 1 を具備する。複数の単電池 2 1 は、図 4 及び図 5 を参照しながら説明した扁平型非水電解質電池 1 0 である。

【 0 1 4 3 】

複数の単電池 2 1 は、外部に延出した負極端子 6 及び正極端子 7 が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ 2 2 で締結することにより組電池 2 3 を構成している。これらの単電池 2 1 は、図 9 に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

【 0 1 4 4 】

プリント配線基板 2 4 は、負極端子 6 及び正極端子 7 が延出する組電池 2 3 の側面と対向して配置されている。プリント配線基板 2 4 には、図 9 に示すようにサーミスタ 2 5 、保護回路 2 6 および外部機器への通電用端子 2 7 が搭載されている。なお、プリント配線基板 2 4 が組電池 2 3 と対向する面には、組電池 2 3 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。

40

【 0 1 4 5 】

正極側リード 2 8 は、組電池 2 3 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 2 4 の正極側コネクタ 2 9 に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード 3 0 は、組電池 2 3 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 2 4 の負極側コネクタ 3 1 に挿入されて電氣的に接続されている。これら

50

のコネクタ 2 9 及び 3 1 は、プリント配線基板 2 4 に形成された配線 3 2 及び 3 3 を通して、保護回路 2 6 に接続されている。

【 0 1 4 6 】

サーミスタ 2 5 は、単電池 2 1 の温度を検出し、その検出信号は保護回路 2 6 に送信される。保護回路 2 6 は、所定の条件で保護回路 2 6 と外部機器への通電用端子 2 7 との間のプラス側配線 3 4 a 及びマイナス側配線 3 4 b を遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ 2 5 による検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件の他の例は、単電池 2 1 の過充電、過放電及び過電流等が検出された場合である。この過充電等の検出は、個々の単電池 2 1 もしくは組電池 2 3 全体について行われる。個々の単電池 2 1 を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、又は正極電位若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 2 1 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 8 及び図 9 に示す電池パック 2 0 の場合、単電池 2 1 それぞれに電圧検出のための配線 3 5 を接続し、これら配線 3 5 を通して検出信号が保護回路 2 6 に送信される。

10

【 0 1 4 7 】

正極端子 7 及び負極端子 6 が突出する側面を除く組電池 2 3 の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 3 6 がそれぞれ配置されている。

【 0 1 4 8 】

組電池 2 3 は、各保護シート 3 6 及びプリント配線基板 2 4 と共に収納容器 3 7 内に収納される。すなわち、収納容器 3 7 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 3 6 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 2 4 が配置される。組電池 2 3 は、保護シート 3 6 及びプリント配線基板 2 4 で囲まれた空間内に位置する。蓋 3 8 は、収納容器 3 7 の上面に取り付けられている。

20

【 0 1 4 9 】

なお、組電池 2 3 の固定には粘着テープ 2 2 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、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

【 0 1 5 0 】

図 8 及び図 9 では、複数の単電池 2 1 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。あるいは、直列接続と並列接続とを組合せてもよい。組み上がった電池パックをさらに直列又は並列に接続することもできる。

30

【 0 1 5 1 】

また、第 3 の実施形態に係る電池パックの態様は、用途により適宜変更される。第 3 の実施形態に係る電池パックは、大電流を取り出したときにサイクル特性が優れていることが要求される用途に好適に用いられる。具体的には、デジタルカメラの電源として、又は、例えば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、及び、アシスト自転車の車載用電池として用いられる。特に、車載用電池として好適に用いられる。

【 0 1 5 2 】

第 3 の実施形態に係る電池パックは、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池を具備している。そのため、第 3 の実施形態に係る電池パックは、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、優れた寿命特性を示すことができ、且つ容易に電圧管理をすることができる。

40

【 0 1 5 3 】

(第 4 の実施形態)

第 4 の実施形態によると、組電池が提供される。この組電池は、複数の非水電解質電池を具備する。複数の非水電解質電池の各々は、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池である。非水電解質電池は、互いに電氣的に直列に接続されている。

【 0 1 5 4 】

第 4 の実施形態に係る組電池は、非水電解質電池同士を電氣的に接続するリードを更に

50

具備することもできる。リードは、例えば、これを接続する非水電解質電池の端子との接触抵抗を低減するため、非水電解質電池の端子と同様の材料から形成されることが好ましい。

【0155】

例えば、第4の実施形態に係る一例の組電池は、5個の非水電解質電池を具備することができる。先に説明したように、第2の実施形態に係る非水電解質電池は、高い電池電圧を示すことができる。そのため、第2の実施形態に係る非水電解質電池を5個直列に接続して構成した組電池は、例えば鉛蓄電池の作動電圧と同様の作動電圧を示すことができる。

【0156】

或いは、第4の実施形態に係る他の例の組電池は、6個の非水電解質電池を具備することもできる。

【0157】

第3の実施形態に係る電池パックは、第4の実施形態に係る組電池を具備することもできる。

【0158】

次に、図面を参照しながら、第4の実施形態に係る一例の組電池をより詳細に説明する。

【0159】

図10は、第4の実施形態に係る組電池の一例を示す概略斜視図である。図10に示す組電池23は、5つの単電池21を具備する。5つの単電池21のそれぞれは、第2の実施形態に係る一例の角型非水電解質電池である。

【0160】

図10に示す組電池23は、4つのリード40を更に具備している。1つのリード40は、1つの単電池21の負極端子6と、もう1つの単電池21の正極端子7とを接続している。かくして、5つの単電池21は、4つのリード40により互いに電氣的に直列に接続されている。すなわち、図10の組電池23は5直列の組電池である。

【0161】

図10に示すように、5つの単電池21のうちの1つの単電池21の正極端子7は、外部接続用の正極側リード28に接続されている。また、5つの単電池21のうちの1つの単電池21の負極端子6は、外部接続用の負極側リード30に接続されている。

【0162】

第4の実施形態に係る組電池は、第2の実施形態に係る非水電解質電池を具備しているので、充放電管理が容易で、優れた寿命特性、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができる。

【0163】

[実施例]

以下、実施例に基づいて上記実施形態をさらに詳細に説明する。なお、合成した斜方晶型複合酸化物の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った。また、生成物の組成をICP法により分析し、目的物が得られていることを確認した。

【0164】

(合成)

[実施例A]

<実施例A-1～A-12>

実施例A-1～A-12では、以下の手順により、実施例A-1～A-12の生成物を合成した。実施例A-1～A-12のそれぞれの目的組成を、以下の表1に示す。

【0165】

まず、出発原料として、以下の表1に示した市販の酸化物や炭酸塩試薬を、同じく表1に示したモル比を満たし且つ合計の重量が50gとなるように準備した。なお、予備実験

10

20

30

40

50

において、焼成中のリチウムイオンの蒸散量を分析した結果、炭酸リチウム量として3%相当量の蒸散が確認されたことから、目的組成よりも3%過剰に炭酸リチウムを準備した。

【0166】

次に、以上のようにして準備した出発原料を混合し、この混合物をボールミル用メノウ製ポッド(容積300ml)に投入した。このポッドに直径がそれぞれ10mm及び5mmであるメノウ製ボールを1:1の数量で、ポッド容積の1/3となるように入れた。その後、このポッドにエタノールを50ml入れ、120rpmで60分間湿式混合を行って混合物を得た。このような湿式混合により原料が均一に混合されるため、目的とする結晶相の単相を得ることができる。

10

【0167】

次に、かくして得られた混合物を電気炉に入れて以下の手順で加熱処理に供した。

【0168】

まず初めに、650の温度で6時間にわたって、大気雰囲気中で仮焼成を行った。次いで、仮焼成して得られた粉末を、炉から取出し、再粉碎し、更に混合した。このように予め仮焼成を行って原料中の炭酸塩等を分解してから再混合することで、本焼成で原料粒子同士が密着することができ、その結果、均一で高い結晶性を持つ粒子を得ることができる。

【0169】

かくして得られた混合物に対し、続けて、900の温度で6時間かけて1回目の焼成を行った。焼成の後、炉から焼成粉を取り出し、焼成粉を再混合した。

20

【0170】

続けて、再混合した焼成粉を炉に入れ、大気雰囲気中で900の温度で6時間にわたる2回目の焼成を行った。この後、電気炉中の温度を、400に2時間保持し、その後室温まで速やかに冷却した。次いで、炉から焼成粉を取り出し、焼成粉を再混合した。2回目の焼成後、すなわち、900の温度でのべ12時間の焼成の結果得られた粉末を、実施例A-1~A-12の生成物とした。

【0171】

<実施例A-13>

実施例A-13では、電気炉内を3%の水素を含む窒素ガスでフローしながら還元雰囲気下で焼成を行ったこと以外は、実施例A-6と同様の手順で、実施例A-13の生成物を合成した。

30

【0172】

【表 1】

A 系列	目的組成	Li ソース/量	M1 ソース/量	M2 ソース/量	Ti ソース/量	M3 ソース/量
比較例 A-1	$\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{SrCO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/6.0$	—
比較例 A-2	$\text{Li}_2\text{MgTi}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{MgO}/1.0$	—	$\text{TiO}_2/6.0$	—
比較例 A-3	$\text{Li}_2\text{BaTi}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{BaCO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/5.9$	$\text{Al}_2\text{O}_3/0.05$
比較例 A-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{SrCO}_3/0.75$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/6.0$	—
比較例 A-5	$\text{Li}_2\text{SrTi}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{SrCO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
比較例 A-6	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{TiO}_2/6.0$	—
比較例 A-7	$\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{14} (\text{TiNb}_2\text{O}_7)$	—	—	—	$\text{TiO}_2/1.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$
実施例 A-1	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Na}_{0.01})\text{Ti}_{5.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.99$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.005$	$\text{TiO}_2/5.99$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.005$
実施例 A-2	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.95}\text{Na}_{0.05})\text{Ti}_{5.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.95$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.025$	$\text{TiO}_2/5.95$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.025$
実施例 A-3	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.90}\text{Na}_{0.10})\text{Ti}_{5.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.90$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.05$	$\text{TiO}_2/5.90$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.05$
実施例 A-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.75$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/5.75$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.125$
実施例 A-5	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.50$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 A-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 A-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.10}\text{Na}_{0.90})\text{Ti}_{5.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.10$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.45$	$\text{TiO}_2/5.10$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.45$
実施例 A-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.05}\text{Na}_{0.95})\text{Ti}_{5.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.05$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.475$	$\text{TiO}_2/5.05$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.475$
実施例 A-9	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.01}\text{Na}_{0.99})\text{Ti}_{5.01}\text{Nb}_{0.99}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.01$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.495$	$\text{TiO}_2/5.01$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.495$
実施例 A-10	$\text{Li}_{2.2}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.13$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 A-11	$\text{Li}_3(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.55$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 A-12	$\text{Li}_6(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/3.09$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 A-13	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{13.5}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$

10

20

30

40

【0173】

< 比較例 A - 1 ~ A - 7 >

比較例 A - 1 では、非特許文献 1 に記載された固相反応法で、化合物 $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ を合成した。出発原料及びモル比は、上記表 1 に記載した通りとした。

【0174】

50

比較例 A - 2 及び A - 3 では、出発原料及びモル比を上記表 1 に記載した通りとした以外は比較例 A - 1 と同様の手順で、特許文献 1 に記載された化合物 $\text{Li}_2\text{MgTi}_6\text{O}_{14}$ 及び化合物 $\text{Li}_2\text{BaTi}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$ を合成した。

【0175】

比較例 A - 4 ~ A - 6 では、出発原料及びモル比を上記表 1 に記載した通りとした以外は比較例 A - 1 と同様の手順で、上記表 1 に記載した化合物を合成した。比較例 A - 7 では、出発原料及びモル比を上記表 1 に記載した通りとし、本焼成時の温度を 1100 とした以外は比較例 A - 1 と同様の手順で合成した。

【0176】

(生成物の組成の確認)

実施例 A - 1 ~ A - 13 の生成物及び比較例 A - 1 ~ A - 7 の生成物の組成を、先に説明した ICP 法により分析した。その結果を、以下の表 2 に示す。

【0177】

なお、表 2 に示すように、実施例 A - 13 の生成物は、組成式中の酸素の添字が 13.5 であった。すなわち、実施例 A - 13 の生成物は、実施例 A - 6 に対して、僅かに酸素欠損を生じていた。

【0178】

【表 2】

A 系列	組成	$\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{M}_2\text{yTi}_{6-z}\text{M}_3\text{zO}_{14}$		
		x	y	z
比較例 A-1	$\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$	2.0	0	0
比較例 A-2	$\text{Li}_2\text{MgTi}_6\text{O}_{14}$	2.0	0	0
比較例 A-3	$\text{Li}_2\text{BaTi}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$	2.0	0	0.1
比較例 A-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	2.0	0.25	0
比較例 A-5	$\text{Li}_2\text{SrTi}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0	0.75
比較例 A-6	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	2.0	2.0	0
比較例 A-7	$\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ (TiNb_2O_7)	0	0	4
実施例 A-1	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Na}_{0.01})\text{Ti}_{5.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{14}$	2.0	0.01	0.01
実施例 A-2	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.95}\text{Na}_{0.05})\text{Ti}_{5.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{14}$	2.0	0.05	0.05
実施例 A-3	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.90}\text{Na}_{0.10})\text{Ti}_{5.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_{14}$	2.0	0.10	0.10
実施例 A-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	2.0	0.25	0.25
実施例 A-5	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.50	0.50
実施例 A-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 A-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.10}\text{Na}_{0.90})\text{Ti}_{5.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_{14}$	2.0	0.90	0.90
実施例 A-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.05}\text{Na}_{0.95})\text{Ti}_{5.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_{14}$	2.0	0.95	0.95
実施例 A-9	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.01}\text{Na}_{0.99})\text{Ti}_{5.01}\text{Nb}_{0.99}\text{O}_{14}$	2.0	0.99	0.99
実施例 A-10	$\text{Li}_{2.2}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.2	0.75	0.75
実施例 A-11	$\text{Li}_3(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	3.0	0.75	0.75
実施例 A-12	$\text{Li}_6(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	6.0	0.75	0.75
実施例 A-13	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{13.5}$	2.0	0.75	0.75

【0179】

(粉末 X 線回折測定)

実施例 A - 1 ~ A - 13 の生成物及び比較例 A - 1 ~ A - 7 の生成物について、先に説明した手順で粉末 X 線回折測定を行った。

【0180】

粉末 X 線回折測定の結果から得られた各生成物についての、 $17.0^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れた回折線のうち最も強度が強い回折線 L に対応する面指数及びこの回折線 L の 2θ の値 $2\theta_L$ 、 $18.5^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れた回折線のうち最も強度が強い回折線 H に対応する面指数及びこの回折線 H の 2θ の値 $2\theta_H$ 、並びにこれら

の回折線の強度比 I_L / I_H を、以下の表 3 に示す。なお、比較例 A - 7 では斜方晶系ではなく、単斜晶型の結晶構造が得られた。

【 0 1 8 1 】

また、上記粉末 X 線回折法の結果をリートベルト法によって解析した結果、実施例 A - 1 ~ 1 3 で得られた生成物は、図 2 に示す空間群 $C m c a$ の対称性を有する斜方晶型化合物、又は図 3 に示す空間群 $F m m m$ の対称性を有する斜方晶型化合物であることが分かった。それぞれの生成物の結晶相及び空間群を、以下の表 3 にまとめて記載する。

【 0 1 8 2 】

【表 3】

A 系列	組成	結晶相	空間群	回折線 L		回折線 H		回折線強度比 I/I_H
				面指数	2θ /deg	面指数	2θ /deg	
比較例 A-1	$\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.27	(220)	19.25	0.60
比較例 A-2	$\text{Li}_2\text{MgTi}_6\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.35	(220)	19.34	0.52
比較例 A-3	$\text{Li}_2\text{BaTi}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(021)	17.58	(220)	19.28	0.43
比較例 A-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.27	(220)	19.27	0.59
比較例 A-5	$\text{Li}_2\text{SrTi}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.29	(220)	19.29	0.63
比較例 A-6	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.14	(202)	19.09	3.06
比較例 A-7	$\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ (TiNb_2O_7)	単斜晶	C2/m	—	—	—	—	—
実施例 A-1	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.99}\text{Na}_{0.01})\text{Ti}_{5.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.26	(220)	19.25	0.60
実施例 A-2	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.95}\text{Na}_{0.05})\text{Ti}_{5.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.26	(220)	19.25	0.65
実施例 A-3	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.90}\text{Na}_{0.10})\text{Ti}_{5.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.24	(220)	19.23	0.78
実施例 A-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.22	(220)	19.21	1.07
実施例 A-5	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.19	(220)	19.18	1.56
実施例 A-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.16	(202)	19.15	2.21
実施例 A-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.10}\text{Na}_{0.90})\text{Ti}_{5.10}\text{Nb}_{0.90}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.15	(202)	19.16	2.28
実施例 A-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.05}\text{Na}_{0.95})\text{Ti}_{5.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.15	(202)	19.15	2.36
実施例 A-9	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.01}\text{Na}_{0.99})\text{Ti}_{5.01}\text{Nb}_{0.99}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.15	(202)	19.15	2.99
実施例 A-10	$\text{Li}_{2.2}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.15	(202)	19.16	2.23
実施例 A-11	$\text{Li}_3(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.14	(202)	19.15	2.51
実施例 A-12	$\text{Li}_6(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.13	(202)	19.14	2.63
実施例 A-13	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{13.5}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.16	(202)	19.14	2.33

【0183】

図 11 に、代表的な X 線チャートとして、実施例 A - 2、A - 4、A - 5、A - 6 及び A - 2 についての X 線チャートを示す。

【0184】

< 実施例 A - 14 >

実施例 A - 1 4 では、以下の手順により、実施例 A - 1 4 の生成物を合成した。

【 0 1 8 5 】

まず、実施例 A - 6 の生成物の一部を、1 0 w t % の濃度に調整したスクロース水溶液中に浸漬した。次いで、このスクロース溶液をろ過した。次いで、ろ過残留物を、窒素雰囲気中で 7 0 0 で 2 時間に亘って加熱した。この加熱により得られた生成物を、実施例 A - 1 4 の生成物とした。

【 0 1 8 6 】

実施例 A - 1 4 の生成物を T E M - E D X (透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy)) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)) で分析した結果、実施例 A - 6 の生成物の粒子の表面に炭素が被覆されていることが分かった。

10

【 0 1 8 7 】

< 実施例 A - 1 5 >

実施例 A - 1 5 では、以下の手順により、実施例 A - 6 の生成物の表面に転動流動層装置を用いてチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を被覆して、実施例 A - 1 5 の生成物を合成した。

【 0 1 8 8 】

具体的には、まず、リチウムエトキシド及びチタンテトライソプロポキシドを $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$ のモル比となるように混合して、ゾルゲル液を調製した。次に、実施例 A - 6 の生成物の一部に対して、調製したこのゾルゲル液を転動流動層内でスプレーした。かくして、粒子表面にゾルゲル液が付着した複合体が得られた。この複合体を大気中で 6 0 0 で 2 時間に亘って焼成した。この焼成により、ゾルゲル液をスピネル型チタン酸リチウムに変換した。かくして得られた生成物を、実施例 A - 1 5 の生成物とした。

20

【 0 1 8 9 】

実施例 A - 1 5 の生成物を T E M - E D X (透過型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分光法) ならびに電子線回折で分析した結果、実施例 A - 6 の生成物の粒子の表面にスピネル型チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の層が被覆されていることが分かった。

【 0 1 9 0 】

[実施例 B]

実施例 B - 1 ~ B - 1 1 では、以下の表 4 に示す目的組成の生成物を得るために、表 4 に示した出発原料を用いたこと以外は実施例 A - 1 ~ A - 1 2 と同様にして、実施例 B - 1 ~ B - 1 1 の生成物を得た。出発原料のモル比は、以下の表 4 に示した比となるようにした。

30

【 0 1 9 1 】

【表 4】

B 系列	目的組成	Li ソース/量	M1 ソース/量	M2 ソース/量	Ti ソース/量	M3 ソース/量
実施例 B-1	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{BaCO}_3/0.75$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/5.75$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.125$
実施例 B-2	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{BaCO}_3/0.50$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 B-3	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{BaCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 B-4	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{CaCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 B-5	$\text{Li}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{MgO}/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 B-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$ $\text{BaCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 B-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$ $\text{CaCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 B-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$ $\text{MgO}/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 B-9	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{BaCO}_3/0.25$ $\text{CaCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 B-10	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{BaCO}_3/0.25$ $\text{MgO}/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 B-11	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{CaCO}_3/0.25$ $\text{MgO}/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$

10

20

30

40

【 0 1 9 2 】

実施例 B - 1 ~ B - 11 の生成物を、実施例 A 系列と同様にして、組成分析及び粉末 X

50

線回折測定に供した。その結果を、それぞれ、以下の表 5 及び表 6 に示す。

【 0 1 9 3 】

【 表 5 】

B 系列	組成	$\text{Li}_x\text{M}_{1-x-y}\text{M}_2\text{Ti}_{6-z}\text{M}_3\text{O}_{14}$		
		x	y	z
実施例 B-1	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	2.0	0.25	0.25
実施例 B-2	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.50	0.50
実施例 B-3	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 B-4	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 B-5	$\text{Li}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 B-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.5	0.5
実施例 B-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.5	0.5
実施例 B-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.5	0.5
実施例 B-9	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.5	0.5
実施例 B-10	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.5	0.5
実施例 B-11	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.5	0.5

10

【 0 1 9 4 】

【表 6】

B 系列	組成	結晶相	空間群	回折線 L		回折線 H		回折線強度比 I_L/I_H
				面指数	2θ /deg	面指数	2θ /deg	
実施例 B-1	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(021)	17.55	(220)	19.24	0.66
実施例 B-2	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(021)	17.52	(220)	19.21	0.85
実施例 B-3	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.18	(202)	19.17	1.55
実施例 B-4	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.26	(202)	19.27	0.98
実施例 B-5	$\text{Li}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.28	(202)	19.28	1.05
実施例 B-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.14	(220)	19.09	1.36
実施例 B-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.27	(220)	19.26	1.55
実施例 B-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.26	(220)	19.25	1.43
実施例 B-9	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.24	(220)	19.24	1.38
実施例 B-10	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.22	(220)	19.21	1.52
実施例 B-11	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.19	(220)	19.18	1.54

【0195】

[実施例 C]

実施例 C - 1 ~ C - 7 では、以下の表 7 に示す目的組成の生成物を得るために、表 7 に示した出発原料を用いたこと以外は実施例 A - 1 ~ A - 12 と同様にして、実施例 C - 1

10

20

30

40

50

～ C - 7 の生成物を得た。出発原料のモル比は、以下の表 7 に示した比となるようにした。

【 0 1 9 6 】

【 表 7 】

C 系列	目的組成	Li ソース/量	M1 ソース/量	M2 ソース/量	Ti ソース/量	M3 ソース/量
実施例 C-1	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.75$	$\text{K}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/5.75$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.125$
実施例 C-2	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{K}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.50$	$\text{K}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 C-3	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{K}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{K}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 C-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Cs}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 C-5	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{K}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.50$	$\text{K}_2\text{CO}_3/0.125$ $\text{Na}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 C-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.50$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3/0.125$ $\text{Na}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 C-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Cs}_{0.25}\text{K}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Cs}_2\text{CO}_3/0.125$ $\text{K}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.25$

10

20

30

40

50

【 0 1 9 7 】

実施例 C - 1 ~ C 7 の生成物を、実施例 A 系列と同様にして、組成分析及び粉末 X 線回折測定に供した。その結果を、それぞれ、以下の表 8 及び表 9 に示す。

【 0 1 9 8 】

【表 8】

C 系列	組成	$\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}_2\text{Ti}_{6-z}\text{M}_3\text{O}_{14}$		
		x	y	z
実施例 C-1	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	2.0	0.25	0.25
実施例 C-2	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{K}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.50	0.50
実施例 C-3	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{K}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 C-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Cs}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 C-5	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{K}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.50	0.50
実施例 C-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.50	0.50
実施例 C-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Cs}_{0.25}\text{K}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	2.0	0.50	0.50

10

【 0 1 9 9 】

【表 9】

C 系列	組成	結晶相	空間群	回折線 L		回折線 H		回折線強度比 I_L/I_H
				面指数	2θ /deg	面指数	2θ /deg	
実施例 C-1	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(021)	18.26	(220)	19.24	1.11
実施例 C-2	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{K}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(021)	18.19	(220)	19.20	1.58
実施例 C-3	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{K}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.14	(202)	19.15	2.61
実施例 C-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Cs}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.12	(202)	19.14	2.89
実施例 C-5	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{K}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.20	(202)	19.21	2.31
実施例 C-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.18	(202)	19.19	1.85
実施例 C-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Cs}_{0.25}\text{K}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.26	(202)	19.25	1.95

【0200】

[実施例 D]

実施例 D - 1 ~ D - 16 では、以下の表 10 に示す目的組成の生成物を得るために、表 10 に示した出発原料を用いたこと以外は、実施例 A - 1 ~ A - 12 と同様にして、実施例 D - 1 ~ D - 16 の生成物を得た。出発原料のモル比は、以下の表 10 に示した比とな

10

20

30

40

50

るようにした。
【 0 2 0 1 】

【表 1 0】

D 系列	目的組成	Li ソース/量	M1 ソース/量	M2 ソース/量	Ti ソース/量	M3 ソース/量
実施例 D-1	$\text{Li}_2.2(\text{Sr}_{0.9}\text{Na}_{0.1})\text{Ti}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.13$	$\text{SrCO}_3/0.90$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.05$	$\text{TiO}_2/5.90$	$\text{Al}_2\text{O}_3/0.05$
実施例 D-2	$\text{Li}_2.2(\text{Sr}_{0.9}\text{Na}_{0.1})\text{Ti}_{5.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.13$	$\text{SrCO}_3/0.90$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.05$	$\text{TiO}_2/5.90$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/0.05$
実施例 D-3	$\text{Li}_2.75(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_5\text{Zr}_1\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.42$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.00$	$\text{ZrO}_2/1.00$
実施例 D-4	$\text{Li}_2.25(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_5\text{Sn}_1\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.16$	$\text{SrCO}_3/0.75$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/5.00$	$\text{SnO}_2/1.00$
実施例 D-5	$\text{Li}_2.50(\text{Sr}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_5\text{Sn}_1\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.29$	$\text{SrCO}_3/0.50$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.00$	$\text{SnO}_2/1.00$
実施例 D-6	$\text{Li}_2.75(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_1\text{Sn}_5\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.42$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/1.00$	$\text{SnO}_2/5.00$
実施例 D-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_4\text{Sn}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/4.00$	$\text{SnO}_2/1.25$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$
実施例 D-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.75$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.125$	$\text{TiO}_2/5.75$	$\text{V}_2\text{O}_5/0.125$
実施例 D-9	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{5.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.50$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.25$	$\text{TiO}_2/5.50$	$\text{V}_2\text{O}_5/0.25$
実施例 D-10	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{V}_2\text{O}_5/0.75$
実施例 D-11	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Ta}_2\text{O}_5/0.75$
実施例 D-12	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.74}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.37$ $\text{Ta}_2\text{O}_5/0.005$
実施例 D-13	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.70}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.35$ $\text{Ta}_2\text{O}_5/0.025$
実施例 D-14	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.40}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.25$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.40$ $\text{Ta}_2\text{O}_5/0.175$
実施例 D-15	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.03$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.625$	$\text{MoO}_3/0.375$
実施例 D-16	$\text{Li}_2.25(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_5\text{Fe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.16$	$\text{SrCO}_3/0.25$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.375$	$\text{TiO}_2/5.00$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/0.125$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/0.375$

10

20

30

40

実施例 D - 1 ~ D - 16 の生成物を、実施例 A 系列と同様にして、組成分析及び粉末 X 線回折測定に供した。その結果を、それぞれ、以下の表 1 1 及び表 1 2 に示す。

【 0 2 0 3 】

【 表 1 1 】

D 系列	組成	$\text{Li}_x\text{M1}_{1-y}\text{M2}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M3}_z\text{O}_{14}$		
		x	y	z
実施例 D-1	$\text{Li}_{2.2}(\text{Sr}_{0.9}\text{Na}_{0.1})\text{Ti}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$	2.2	0.1	0.1
実施例 D-2	$\text{Li}_{2.2}(\text{Sr}_{0.9}\text{Na}_{0.1})\text{Ti}_{5.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{14}$	2.2	0.1	0.1
実施例 D-3	$\text{Li}_{2.75}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_5\text{Zr}_1\text{O}_{14}$	2.75	0.75	1.0
実施例 D-4	$\text{Li}_{2.75}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_5\text{Sn}_1\text{O}_{14}$	2.75	0.75	1.0
実施例 D-5	$\text{Li}_{2.25}(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_5\text{Sn}_1\text{O}_{14}$	2.25	0.25	1.0
実施例 D-6	$\text{Li}_{2.75}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_1\text{Sn}_5\text{O}_{14}$	2.75	0.75	5.0
実施例 D-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_4\text{Sn}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	2.0
実施例 D-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{14}$	2.0	0.25	0.25
実施例 D-9	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{5.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{14}$	2.0	0.5	0.5
実施例 D-10	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 D-11	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 D-12	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.74}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 D-13	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.70}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 D-14	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.40}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.75
実施例 D-15	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{14}$	2.0	0.75	0.375
実施例 D-16	$\text{Li}_{2.25}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_5\text{Fe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	2.25	0.75	1.0

10

20

【 0 2 0 4 】

【表 1 2】

D 系列	組成	結晶相	空間群	回折線 L		回折線 H		回折線強度比 I_L/I_H
				面指数	2θ /deg	面指数	2θ /deg	
実施例 D-1	$\text{Li}_2.2(\text{Sr}_{0.9}\text{Na}_{0.1})\text{Ti}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.28	(220)	19.28	0.68
実施例 D-2	$\text{Li}_{2.2}(\text{Sr}_{0.9}\text{Na}_{0.1})\text{Ti}_{5.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.31	(220)	19.32	0.61
実施例 D-3	$\text{Li}_{2.75}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_5\text{Zr}_1\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.22	(202)	19.23	0.69
実施例 D-4	$\text{Li}_{2.25}(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_5\text{Sn}_1\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.27	(220)	19.27	0.66
実施例 D-5	$\text{Li}_{2.50}(\text{Sr}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_5\text{Sn}_1\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.21	(220)	19.19	1.46
実施例 D-6	$\text{Li}_{2.75}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_1\text{Sn}_5\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.14	(202)	19.11	3.00
実施例 D-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_4\text{Sn}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.18	(220)	19.19	2.89
実施例 D-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.24	(220)	19.24	0.65
実施例 D-9	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_{5.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{14}$	斜方晶	Cmca	(112)	18.20	(220)	19.21	1.23
実施例 D-10	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.16	(202)	19.18	1.78
実施例 D-11	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.16	(202)	19.15	2.22
実施例 D-12	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.74}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.16	(202)	19.15	2.21
実施例 D-13	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.70}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.16	(202)	19.15	2.23
実施例 D-14	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.40}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.17	(202)	19.16	2.25
実施例 D-15	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.18	(202)	19.17	2.50
実施例 D-16	$\text{Li}_{2.25}(\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_5\text{Fe}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	斜方晶	Fmmm	(111)	18.16	(202)	19.17	2.22

【0 2 0 5】

(電気化学測定)

上記実施例及び比較例で得られた各生成物について、以下の手順で電気化学測定を行っ

10

20

30

40

50

た。なお、以下では実施例 A - 1 の生成物を用いた例を説明するが、他の実施例及び比較例の各生成物についても、実施例 A - 1 の生成物と同様に電気化学測定を行った。

【0206】

まず、実施例 A - 1 の生成物の粒子を、平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 以下となるように粉碎して粉碎物を得た。次に、導電剤としてアセチレンブラックを、該活物質に対して 10 質量部の割合で混合して、混合物を得た。次に、この混合物を NMP (N - メチル - 2 - ピロリドン) 中に分散して、分散液を得た。この分散液に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、実施例 A - 1 の生成物に対して 10 質量部の割合で混合し、電極スラリーを作製した。このスラリーを、ブレードを用いて、アルミ箔からなる集電体上に塗布した。これを真空下 130 で 12 時間乾燥したのち、電極層 (集電体を除く) の密度が $2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧延して電極を得た。

10

【0207】

この電極と、対極として金属リチウム箔と、非水電解質とを用いて、実施例 A - 1 の電気化学測定セルを作製した。非水電解質としては、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒 (体積比 1 : 1) 中に六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 M の濃度で溶解させたものを用いた。

【0208】

実施例 A - 1 の電気化学測定セルについて、室温で充放電試験を行った。充放電試験は、金属リチウム電極基準で $1.0\ \text{V} \sim 3.0\ \text{V}$ の電位範囲で、充放電電流値を $0.2\ \text{C}$ (時間放電率) として行なった。この試験での最初の Li 挿入量を初回充電容量とし、Li 放出量を初回放電容量とした。このとき、初回放電容量を初回充電容量で割った値に 100 を乗じたもの (初回放電容量 / 初回充電容量 $\times 100$) を初回充放電効率とした。

20

【0209】

次に、実施例 A - 1 の生成物が安定的に充放電が可能であることを確認するため、実施例 A - 1 の電気化学測定セルに、充放電を 50 サイクル繰り返して行った。1 サイクルは、1 回の充電及び 1 回の放電とした。充放電は、金属リチウム電極基準で $1.0\ \text{V} \sim 3.0\ \text{V}$ の電位範囲で、電流値を $1\ \text{C}$ (時間放電率) とし、室温にて行った。

【0210】

50 サイクル後の放電容量維持率を確認するため、実施例 A - 1 の電気化学測定セルを再び $0.2\ \text{C}$ (時間放電率) で充放電を行い、初回放電容量を 100 % として容量維持率を算出した。

30

【0211】

また、実施例 A - 1 の電気化学測定セルに対して、 $0.2\ \text{C}$ 放電容量と $10.0\ \text{C}$ 放電容量とをそれぞれ測定した。測定により得られた $10.0\ \text{C}$ 放電容量を同じく測定により得られた $0.2\ \text{C}$ 容量で除することにより、レート性能の指標としての放電レートを算出した。

【0212】

[充放電曲線]

実施例 A - 4、A - 5 及び A - 6 の電気化学測定セル並びに比較例 A - 1 及び A - 6 の電気化学測定セルの電気化学測定により得られた初回充放電曲線を図 12 に示す。図 12 において、符号 (1) を付した実線の曲線が、実施例 A - 4 の斜方晶型酸化物を含む電極の電位変化を示している。また、符号 (2) を付した実線の曲線が、実施例 A - 5 の斜方晶型酸化物を含む電極の電位変化を示している。更に、符号 (3) を付した実線の曲線が、実施例 A - 6 の斜方晶型酸化物を含む電極の電位変化を示している。また、符号 (4) を付した点線の曲線が、比較例 A - 1 の斜方晶型酸化物を含む電極の電位変化を示している。更に、符号 (5) を付した点線の曲線が、比較例 A - 6 の斜方晶型酸化物を含む電極の電位変化を示している。

40

【0213】

図 12 から明らかなように、負極の実効的な電位範囲である $1.0\ \text{V}$ (vs. Li/Li^+) から $2.0\ \text{V}$ (vs. Li/Li^+) の範囲内にある電気化学測定セルの電位において

50

、比較例 A - 1 の充放電曲線は、 $1.4\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 付近と $1.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 付近とにそれぞれ電位平坦部を有しており、階段状の充放電曲線となった。このような充放電曲線を示す比較例 A - 1 の生成物は、実用上好ましくない。また、比較例 A - 6 の生成物は、充放電曲線が広い電位平坦部を有しているため、容量と電位との相関が取り難いうえ、可逆容量 (Li 放出容量) が、 100 mAh/g 未満と、低いことが分かる。

【0214】

これらに対して、実施例 A - 4、A - 5 及び A - 6 の充放電曲線は、図 12 に示すように、 $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ から $1.6\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲にかけて連続的な電位勾配を有している。充電可能な電池においては、電池電圧を調べることで、電池の充電状態 (残存容量) の推定をすることができる。すなわち、実施例 A - 4 ~ A - 6 の生成物が示すことができる連続的な電位勾配は、電池の充放電制御をするうえで有用である。更に、図 12 から明らかなように、実施例 A - 4 ~ A - 6 の電極容量は、比較例 A - 1 及び A - 6 に比して高い。そのため、実施例 A - 4 ~ A - 6 の生成物は、エネルギー密度の高い電池を提供することができる。

10

【0215】

図示はしていないが、実施例 A - 1 ~ A - 3、A - 7 ~ A - 15、B - 1 ~ B - 11、C - 1 ~ C - 7 及び D - 1 ~ D - 16 のそれぞれの電気化学測定セルにおける初回充放電曲線は、実施例 A - 4 ~ 6 と同様に、 $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ から $2.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲にある電気化学測定セルの電池電圧において、電極の電位曲線が比較例 A - 1 に比して、階段状の充放電曲線部が少なく、連続的な電位勾配を有していた。更に、これらの実施例の電極容量も比較例 A - 1 及び A - 6 に比して高かった。

20

【0216】

実施例 A 系列 ~ D 系列及び比較例 A - 1 ~ A - 7 の電気化学測定セルの初回放電容量、初回充放電効率、 $10\text{ C} / 0.2\text{ C}$ 放電容量比、50 サイクル後容量維持率、半充電状態 (満充電を 100% と定義したとき 50% 充電状態 = SOC 50%) での電極電位、及び $1.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 段差電位部の放電容量を全放電容量で割った段差電位部の容量率を表 13 ~ 表 16 に示す。段差電位部の容量率が小さいほど、段差電位による実用上の弊害が少ないと見積もることができる。なお、比較例 A - 7 は斜方晶型とは異なる単斜晶型構造が得られたため、半充電状態での電極電位は 1.54 V となり、負極として低い電位が得られなかった。

30

【0217】

【表 1 3】

A 系列	組成	初回 放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	10C/0.2C 放電容量比	50 サイクル後 容量維持率 (%)	SOC50%での 電位 (V vs. Li ⁺ /Li)	段差電位部の 容量率 (%)
比較例 A-1	Li ₂ SrTi ₆ O ₁₄	106.8	92.1	89.3	89.5	1.43	23.5
比較例 A-2	Li ₂ MgTi ₆ O ₁₄	96.1	91.8	86.5	87.3	1.42	22.1
比較例 A-3	Li ₂ BaTi _{5.9} Al _{0.1} O ₁₄	107.3	90.9	84.3	90.1	1.43	22.5
比較例 A-4	Li ₂ (Sr _{0.75} Na _{0.25})Ti ₆ O ₁₄	73.6	83.3	65.9	61.3	1.42	20.3
比較例 A-5	Li ₂ SrTi _{5.25} Nb _{0.75} O ₁₄	60.8	78.5	68.2	28.3	1.43	0
比較例 A-6	Li ₂ Na ₂ Ti ₆ O ₁₄	90.8	92.0	89.8	90.5	1.28	0
比較例 A-7	Ti ₂ Nb ₄ O ₁₄ (TiNb ₂ O ₇)	261.3	92.3	88.3	89.8	1.54	0
実施例 A-1	Li ₂ (Sr _{0.99} Na _{0.01})Ti _{5.99} Nb _{0.01} O ₁₄	110.5	92.8	90.1	92.5	1.42	2.5
実施例 A-2	Li ₂ (Sr _{0.95} Na _{0.05})Ti _{5.95} Nb _{0.05} O ₁₄	112.3	92.5	90.5	93.0	1.42	0
実施例 A-3	Li ₂ (Sr _{0.90} Na _{0.10})Ti _{5.90} Nb _{0.10} O ₁₄	114.8	92.2	90.8	92.8	1.42	0
実施例 A-4	Li ₂ (Sr _{0.75} Na _{0.25})Ti _{5.75} Nb _{0.25} O ₁₄	116.7	92.3	90.7	93.0	1.42	0
実施例 A-5	Li ₂ (Sr _{0.50} Na _{0.50})Ti _{5.50} Nb _{0.50} O ₁₄	128.7	93.3	93.7	92.6	1.42	0
実施例 A-6	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75})Ti _{5.25} Nb _{0.75} O ₁₄	133.4	93.5	93.8	93.6	1.42	0
実施例 A-7	Li ₂ (Sr _{0.10} Na _{0.90})Ti _{5.10} Nb _{0.90} O ₁₄	130.5	93.1	92.3	93.3	1.41	0
実施例 A-8	Li ₂ (Sr _{0.05} Na _{0.95})Ti _{5.05} Nb _{0.95} O ₁₄	127.9	92.9	92.5	93.5	1.42	0
実施例 A-9	Li ₂ (Sr _{0.01} Na _{0.99})Ti _{5.01} Nb _{0.99} O ₁₄	126.3	92.8	93.1	94.2	1.42	0
実施例 A-10	Li _{2.2} (Sr _{0.25} Na _{0.75})Ti _{5.25} Nb _{0.75} O ₁₄	135.1	94.2	93.3	93.5	1.42	0
実施例 A-11	Li ₃ (Sr _{0.25} Na _{0.75})Ti _{5.25} Nb _{0.75} O ₁₄	120.1	93.8	92.2	94.3	1.42	0
実施例 A-12	Li ₆ (Sr _{0.25} Na _{0.75})Ti _{5.25} Nb _{0.75} O ₁₄	109.0	92.3	90.6	93.9	1.42	0
実施例 A-13	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75})Ti _{5.25} Nb _{0.75} O _{13.5}	132.3	93.9	90.8	92.9	1.42	0
実施例 A-14	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75})Ti _{5.25} Nb _{0.75} O ₁₄	134.8	92.9	95.9	94.8	1.42	0
実施例 A-15	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75})Ti _{5.25} Nb _{0.75} O ₁₄	131.5	94.0	94.3	94.5	1.42	0

【表 1 4】

B 系列	組成	初回 放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	10C/0.2C 放電容量比	50 サイクル後 容量維持率 (%)	SOC50%での 電位 (V vs. Li ⁺ /Li)	段差電位部の 容量率 (%)
実施例 B-1	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	112.8	92.3	89.9	91.5	1.43	0
実施例 B-2	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	123.3	93.0	93.5	93.3	1.43	0
実施例 B-3	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	131.3	92.9	93.1	93.6	1.43	0
実施例 B-4	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	128.2	92.6	92.2	92.5	1.43	0
実施例 B-5	$\text{Li}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	121.5	92.5	91.9	93.0	1.43	0
実施例 B-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	118.5	92.1	92.7	91.6	1.43	0
実施例 B-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	116.5	92.9	91.1	92.2	1.43	0
実施例 B-8	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	119.3	92.4	90.8	92.0	1.43	0
実施例 B-9	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	115.7	92.2	90.6	92.8	1.43	0
実施例 B-10	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	118.7	92.4	90.7	92.5	1.43	0
実施例 B-11	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Na}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	110.4	92.7	91.7	92.6	1.43	0

【 0 2 1 9 】

10

20

30

40

【表 1 5】

C 系列	組成	初回 放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	10C/0.2C 放電容量比	50 サイクル後 容量維持率 (%)	SOC50%での 電位 (V vs. Li ^{+/} Li)	段差電位部の 容量率 (%)
実施例 C-1	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	114.4	92.5	91.1	92.8	1.43	0
実施例 C-2	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{K}_{0.50})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	122.4	93.1	92.7	92.1	1.43	0
実施例 C-3	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{K}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	130.8	93.2	93.1	92.4	1.43	0
実施例 C-4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.25}\text{Cs}_{0.75})\text{Ti}_{5.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{14}$	132.2	92.8	92.8	93.5	1.43	0
実施例 C-5	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{K}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	118.5	93.0	91.7	92.8	1.43	0
実施例 C-6	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	125.3	92.7	93.0	92.4	1.43	0
実施例 C-7	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.50}\text{Cs}_{0.25}\text{K}_{0.25})\text{Ti}_{5.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{14}$	121.5	92.9	92.1	92.4	1.43	0

【 0 2 2 0 】

10

20

30

40

【表 16】

D 系列	組成	初回 放電容量 (mAh/g)	初回 充放電 効率 (%)	10C/0.2C 放電容量 比	50 サイクル後 容量維持率 (%)	SOC50%での 電位 (V vs. Li ⁺ /Li)	段差電位部の 容量率 (%)
実施例 D-1	Li _{2.2} (Sr _{0.9} Na _{0.1} Ti _{5.9} Al _{0.1} O ₁₄)	110.8	92.9	90.3	92.1	1.43	18.2
実施例 D-2	Li _{2.2} (Sr _{0.9} Na _{0.1} Ti _{5.9} Fe _{0.1} O ₁₄)	109.9	92.6	91.5	93.3	1.42	15.3
実施例 D-3	Li _{2.75} (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti ₅ Zr ₁ O ₁₄)	111.2	92.8	92.7	92.3	1.42	10.3
実施例 D-4	Li _{2.25} (Sr _{0.75} Na _{0.25} Ti ₅ Sn ₁ O ₁₄)	115.5	92.5	91.1	92.5	1.42	12.1
実施例 D-5	Li _{2.50} (Sr _{0.50} Na _{0.50} Ti ₅ Sn ₁ O ₁₄)	118.1	93.1	92.2	91.8	1.42	8.6
実施例 D-6	Li _{2.75} (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti ₁ Sn ₅ O ₁₄)	108.9	93.0	92.8	92.3	1.42	5.2
実施例 D-7	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti ₄ Sn _{1.25} Nb _{0.75} O ₁₄)	124.5	93.2	93.1	92.5	1.42	0
実施例 D-8	Li ₂ (Sr _{0.75} Na _{0.25} Ti _{5.75} VO _{0.25} O ₁₄)	116.3	92.4	91.5	92.0	1.42	9.8
実施例 D-9	Li ₂ (Sr _{0.5} Na _{0.5} Ti _{5.5} VO _{0.5} O ₁₄)	113.4	92.2	91.4	92.8	1.42	4.3
実施例 D-10	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti _{5.25} VO _{0.75} O ₁₄)	120.7	92.5	92.7	92.0	1.42	2.3
実施例 D-11	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti _{5.25} Ta _{0.75} O ₁₄)	109.1	93.3	92.4	92.1	1.42	15.2
実施例 D-12	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti _{5.25} Nb _{0.74} Ta _{0.01} O ₁₄)	134.5	93.8	94.0	93.9	1.42	0
実施例 D-13	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti _{5.25} Nb _{0.70} Ta _{0.05} O ₁₄)	134.0	93.6	94.1	94.3	1.42	0
実施例 D-14	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti _{5.25} Nb _{0.40} Ta _{0.35} O ₁₄)	128.7	92.8	92.1	92.5	1.42	0
実施例 D-15	Li ₂ (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti _{5.625} Mo _{0.375} O ₁₄)	120.3	91.8	94.8	93.6	1.42	5.1
実施例 D-16	Li _{2.25} (Sr _{0.25} Na _{0.75} Ti ₅ Fe _{0.25} Nb _{0.75} O ₁₄)	133.9	92.2	93.7	93.8	1.42	0

【0221】

< 実施例 E >

実施例 E では、以下の手順により、非水電解質電池を作製した。

【0222】

(負極の作製)

まず、実施例 A - 5 の生成物の粒子を、平均粒子径が 5 μm 以下となるように粉碎して

10

20

30

40

50

、粉碎物を得た。次に、導電剤としてアセチレンブラックを、該生成物に対して6質量部の割合で混合して、混合物を得た。次に、この混合物をNMP（N-メチル-2-ピロリドン）中に分散して、分散液を得た。この分散液に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）を実施例A-5の生成物に対して10質量部の割合で混合し、負極スラリーを調製した。このスラリーを、ブレードを用いて、アルミ箔からなる集電体上に塗布した。これを真空下130℃で12時間乾燥したのち、電極層（集電体を除く）の密度が2.2 g/cm³となるように圧延して負極を得た。

【0223】

（正極の作製）

市販のリン酸鉄リチウム（LiFePO₄）に、導電助剤としてアセチレンブラックを5重量部の割合で混合して、混合物を得た。次に、この混合物をNMP中に分散して、分散液を得た。この分散液に、結着剤としてのPVdFをリン酸鉄リチウムに対して5重量部の割合で混合し、正極スラリーを調製した。このスラリーを、ブレードを用いて、アルミ箔からなる集電体上に塗布した。これを真空下130℃で12時間乾燥したのち、電極層（集電体を除く）の密度が2.1 g/cm³となるように圧延して正極を得た。

【0224】

（電極群の作製）

以上のようにして作製した正極と負極とを、間にポリエチレン製セパレータを挟んで積層し、積層体を得た。次いで、この積層体を捲回し、更にプレスすることにより、扁平形状の捲回型電極群を得た。この電極群に正極端子及び負極端子を接続した。

【0225】

（非水電解質の調製）

混合溶媒として、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比1：1）を準備した。この溶媒中に、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1Mの濃度で溶解させた。かくして、非水電解質を調製した。

【0226】

（非水電解質電池の組み立て）

以上のようにして作製した電極群と非水電解質とを用いて、実施例Eの非水電解質電池を作製した。

【0227】

（充放電試験）

この実施例Eの非水電解質電池に対して、室温で充放電試験を行った。充放電試験は、電池電圧で1.5V～2.6Vの電圧範囲で、充放電電流値を0.2C（時間放電率）として行なった。

【0228】

図13に、実施例Eの非水電解質電池の充放電曲線を示す。この図からも明らかなように、実施例Eの非水電解質電池では、2.3V～1.8Vの電圧範囲でなだらかに電圧が変動した。すなわち、実施例A-5の生成物を用いることで、2.3V～1.8Vの電圧範囲でなだらかに電圧が変動する非水電解質電池を得ることができた。この非水電解質電池を6直列とすることで、スピネル型チタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂）を負極に用いた場合に比べて作動電圧範囲が高い範囲、すなわち13.8V～10.8Vとなり、自動車用12V鉛蓄電池と互換可能な電圧を持つ電池パックを構成することができる。

【0229】

<実施例F>

実施例Fでは、以下の手順により、実施例Fの組電池を作製した。

【0230】

まず、実施例Eで説明した手順と同じ手順により、実施例Eの非水電解質電池と同様の非水電解質電池を5個作製した。

【0231】

次に、作製した5個の非水電解質電池を、互いに電氣的に直列に接続した。かくして、

10

20

30

40

50

実施例 F の組電池を作製した。

【0232】

(充放電試験)

実施例 F の組電池に対して、室温で充放電試験を行った。充放電試験は、組電池の電圧として、7.5 V ~ 13.0 V の電圧範囲で、充放電電流値を 0.2 C (時間放電率) として行った。

【0233】

図 14 に、実施例 F の組電池の充放電曲線を示す。図 14 から明らかなように、実施例 F の組電池は、11.5 V ~ 9.0 V の電圧範囲で、なだらかに連続的に電圧が変動した。すなわち、実施例 F の組電池は、11.5 V から 9.0 V で動作することが分かった。

10

【0234】

このように、実施例 A - 5 の生成物を用いた実施例 E の非水電解質電池を用いることで、11.5 V ~ 9.0 V の電圧範囲でなだらかに電圧が変動する組電池を得ることができた。この作動電圧は、自動車用鉛蓄電池の作動電圧に比べてやや低い。この作動電圧を示すことができる組電池は、レギュレータ回路を通じて鉛蓄電池と並列して使用することで、鉛蓄電池に生じる急激な負荷や寒冷地でのエンジン始動によるセルモーター起動の際に、鉛蓄電池を過放電から保護する役割を持つことができる。

【0235】

< 実施例 G >

実施例 G では、以下の手順により、実施例 G の組電池を作製した。

20

【0236】

まず、実施例 E で説明した手順と同じ手順により、実施例 E の非水電解質電池と同様の非水電解質電池を 6 個作製した。

【0237】

次に、作製した 6 個の非水電解質電池を、互いに電氣的に直列に接続した。かくして、実施例 G の組電池を作製した。

【0238】

(充放電試験)

実施例 G の組電池に対して、室温で充放電試験を行った。充放電試験は、組電池の電圧として、9.0 V ~ 15.6 V の電圧範囲で、充放電電流値を 0.2 C (時間放電率) として行った。

30

【0239】

図 15 に、実施例 G の組電池の充放電曲線を示す。図 15 から明らかなように、実施例 G の組電池は、13.8 V ~ 10.8 V の電圧範囲でなだらかに電圧が変動した。すなわち、実施例 G の組電池は、13.8 V から 10.8 V で動作することが分かった。

【0240】

このように、実施例 A - 5 の生成物を用いた実施例 E の非水電解質電池を用いることで、13.8 V ~ 10.8 V の電圧範囲でなだらかに電圧が変動する組電池を得ることができた。この作動電圧は、自動車用鉛蓄電池の作動電圧に比べてやや高い。このように鉛蓄電池の作動電圧より高い作動電圧を示すことができる実施例 G の組電池は、アイドリングストップシステム搭載車両や、走行用モータによるハイブリッド機構を備えた車両において、レギュレータ回路を通じて鉛蓄電池と並列して使用することで、大電流放電または回生入力を行う際に鉛蓄電池への負荷を軽減し、深い充放電を避けることで鉛蓄電池の寿命を延ばすことができるようになる。

40

【0241】

以上に説明した少なくとも 1 つの実施形態及び実施例によると、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物を含む電池用活物質が提供される。この複合酸化物は、一般式 $Li_xM_{1-x}M_2T_{1-x}M_3O_{14+\delta}$ で表される。この複合酸化物は、1.0 V ~ 1.45 V (v s . Li / Li⁺) の電位範囲においてなだらかな電位変化を示すことができる。その結果、この電池用活物質は、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、寿命

50

特性に優れ、且つ電圧管理が容易な非水電解質電池を実現することができる。

【 0 2 4 2 】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【 符号の説明 】

【 0 2 4 3 】

1、1 1 ... 電極群、2、1 2 ... 外装部材、3、1 4 ... 負極、3 a、1 4 a ... 負極集電体、3 b、1 4 b ... 負極層、4、1 5 ... セパレータ、5、1 3 ... 正極、5 a、1 3 a ... 正極集電体、5 b、1 3 b ... 正極層、6、1 6 ... 負極端子、7、1 7 ... 正極端子、1 0 ... 非水電解質電池、2 0 ... 電池パック、2 1 ... 単電池、2 2 ... 粘着テープ、2 3 ... 組電池、2 4 ... プリント配線基板、2 5 ... サーマスタ、2 6 ... 保護回路、2 7 ... 通電用端子、2 8 ... 正極側リード、2 9 ... 正極側コネクタ、3 0 ... 負極側リード、3 1 ... 負極側コネクタ、3 2、3 3 ... 配線、3 4 a ... プラス側配線、3 4 b ... マイナス側配線、3 5 ... 電圧検出のための配線、3 6 ... 保護シート、3 7 ... 収納容器、3 8 ... 蓋、1 0 0 ... 酸化物イオン。

【 0 2 4 4 】

以下に、原出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] 斜方晶型の結晶構造を有し、一般式 $L i_x M1_{1-y} M2_y T i_{6-z} M3_z O_{14+\delta}$ で表される複合酸化物を含む活物質：

ここで、

前記 M1 は、S r、B a、C a、及び M g からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、

前記 M2 は、C s、K 及び N a からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、

前記 M3 は、A l、F e、Z r、S n、V、N b、T a 及び M o からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、

x は $2 \leq x \leq 6$ の範囲内にあり、y は $0 < y < 1$ の範囲内にあり、z は $0 < z \leq 6$ の範囲内にあり、 δ は $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある。

[2] 前記 M3 は、3 価の A l 及び F e、4 価の Z r 及び S n、5 価の V、N b 及び T a、並びに 6 価の M o からなる群より選択される少なくとも 1 種である [1] に記載の活物質。

[3] C u - K α 線を用いる粉末 X 線回折法により得られる前記複合酸化物についての X 線回折図において、 $17^\circ \leq 2\theta \leq 18.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち強度が最も強い回折線の強度 I_L と、 $18.5^\circ < 2\theta \leq 19.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち最も強度が強い回折線の強度 I_H との強度比 I_L / I_H が、 $0.6 \leq I_L / I_H \leq 3$ の範囲内にある [1] 又は [2] に記載の活物質。

[4] 前記斜方晶型の結晶構造は空間群 C m c a に属し、

C u - K α 線を用いる粉末 X 線回折法により得られる前記複合酸化物についての X 線回折図において、(1 1 2) 面及び (0 2 1) 面のそれぞれに相当する回折線のうち強度が大きい方の回折線の強度 I_{L1} と、(2 2 0) 面に相当する回折線の強度 I_{H1} との強度比 I_{L1} / I_{H1} が、 $0.6 \leq I_{L1} / I_{H1} \leq 3$ の範囲内にある [1] ~ [3] の何れか 1 項に記載の活物質。

[5] 前記斜方晶型の結晶構造は空間群 F m m m に属し、

C u - K α 線を用いる粉末 X 線回折法により得られる前記複合酸化物についての X 線回折図において、(1 1 1) 面に相当する回折線の強度 I_{L2} と (2 0 2) 面に相当する回折線の強度 I_{H2} との強度比 I_{L2} / I_{H2} が、 $0.6 \leq I_{L2} / I_{H2} \leq 3$ の範囲内にある [1] ~ [3] の何れか 1 項に記載の活物質。

[6] 前記 M1 が S r を含み、前記 M2 が N a を含む [1] ~ [5] の何れか 1 項に記

載の活物質。

[7] 前記複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-y}\text{Na}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M}_3\text{O}_{14+\delta}$ で表され、式中、前記 M_3 は Al 、 Fe 、 Zr 、 Sn 、 V 、 Nb 、 Ta 及び Mo からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、 x は $2 \leq x \leq 6$ の範囲内にあり、 y は $0 < y < 1$ の範囲内にあり、 z は $0 < z \leq 6$ の範囲内にあり、 δ は $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある [6] に記載の活物質。

[8] 前記 M_3 が Nb を含む [1] ~ [7] の何れか 1 項に記載の活物質。

[9] 前記複合酸化物は粒子であり、

前記活物質は、前記複合酸化物の前記粒子の表面の少なくとも一部を被覆する層を更に含み、

前記層は、炭素及び / 又はチタン酸リチウムを含む [1] ~ [8] の何れか 1 項に記載の活物質。

[10] [1] ~ [9] の何れか 1 項に記載の活物質を含む負極と、

正極と、

非水電解質と、

を含む非水電解質電池。

[11] [10] に記載の非水電解質電池を具備する電池パック。

[12] 複数の前記非水電解質電池を具備し、前記複数の非水電解質電池が電氣的に直列及び / 又は並列に接続されている [11] に記載の電池パック。

[13] 複数の非水電解質電池を具備し、前記複数の非水電解質電池の各々が、 [10] に記載の非水電解質電池であり、

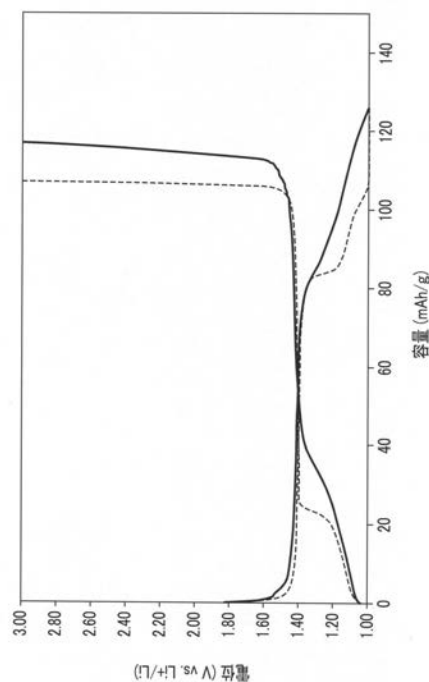
前記非水電解質電池が互いに電氣的に直列に接続されている組電池。

10

20

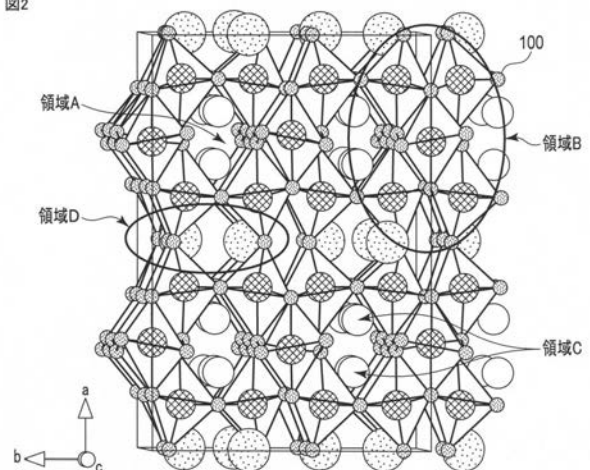
【 図 1 】

図1



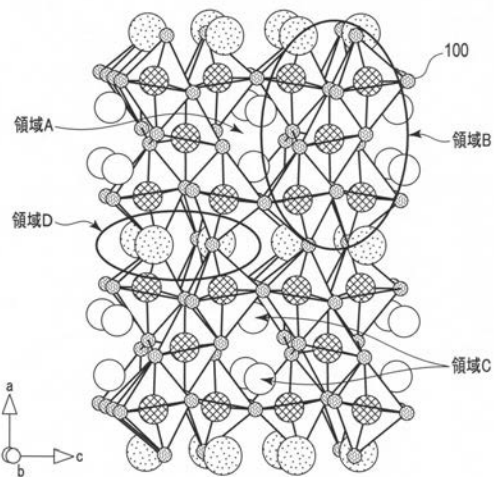
【 図 2 】

図2



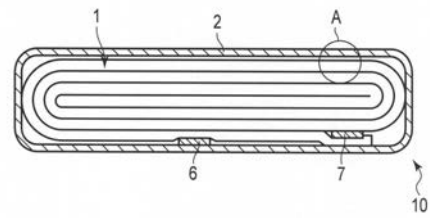
【図3】

図3



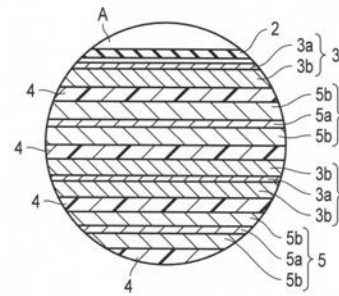
【図4】

図4



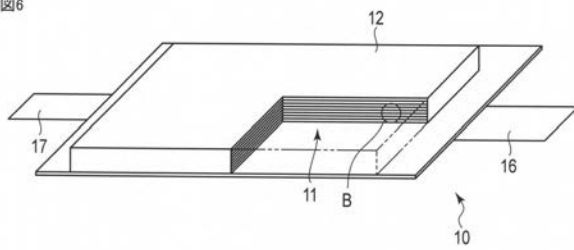
【図5】

図5



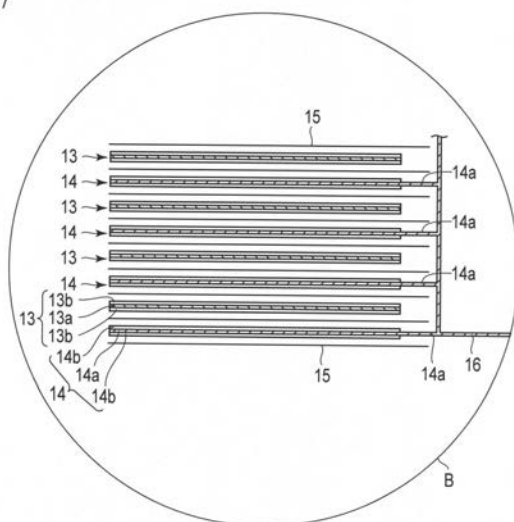
【図6】

図6



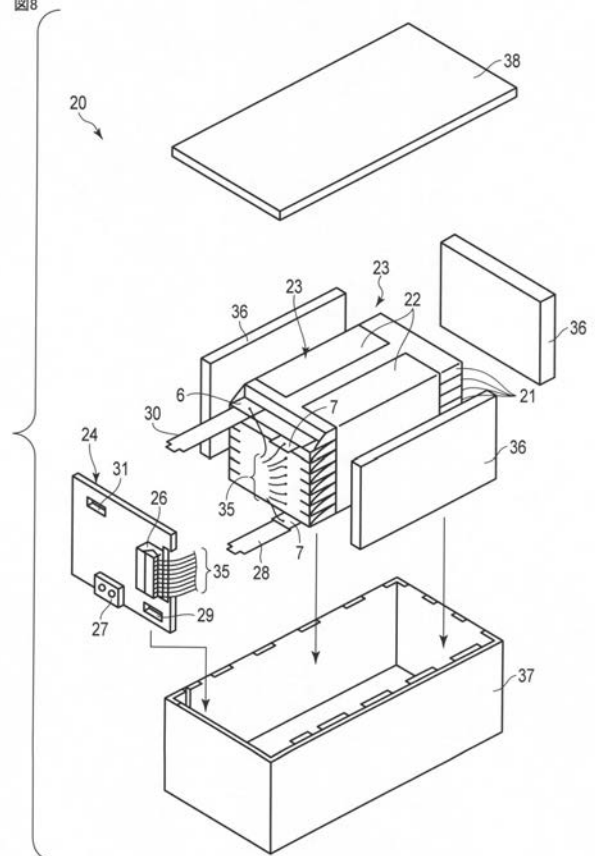
【図7】

図7



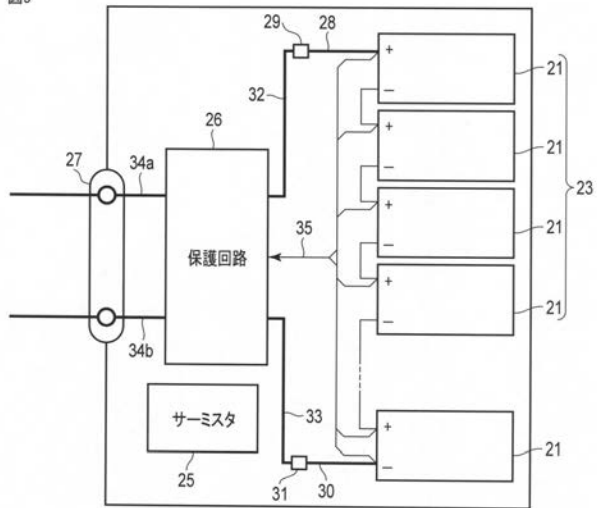
【図8】

図8



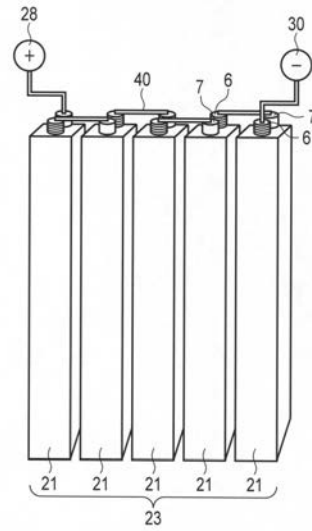
【図 9】

図9



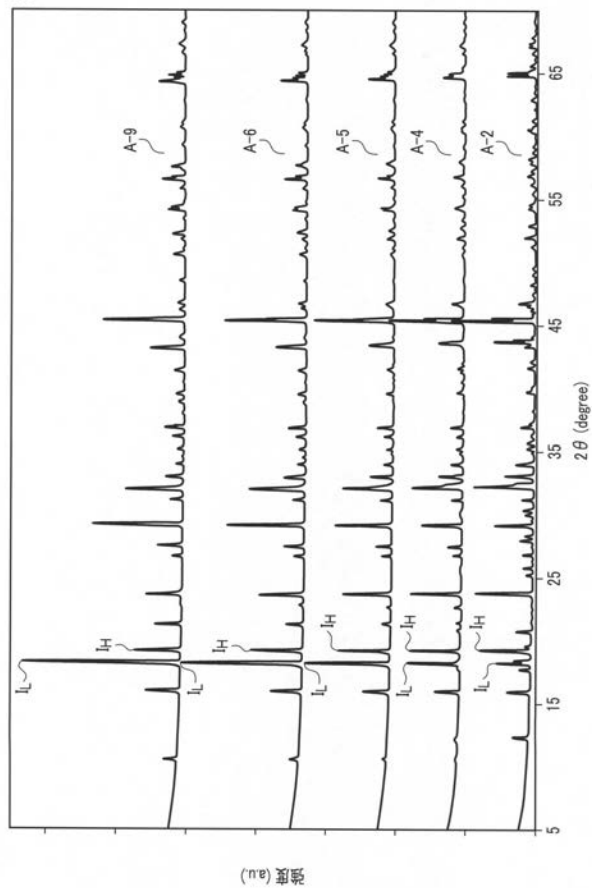
【図 10】

図10



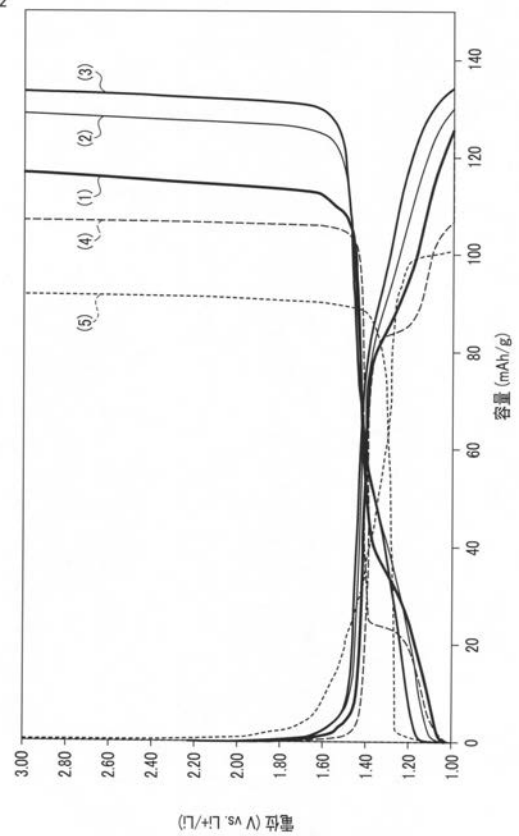
【図 11】

図11

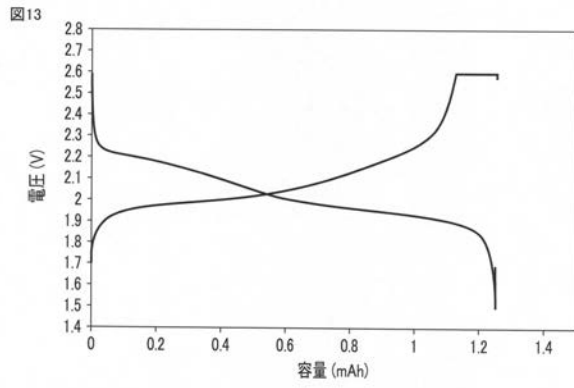


【図 12】

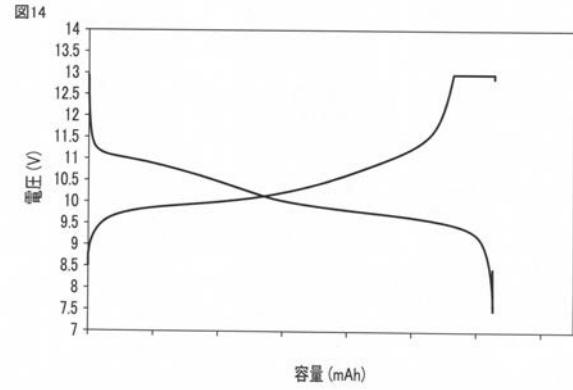
図12



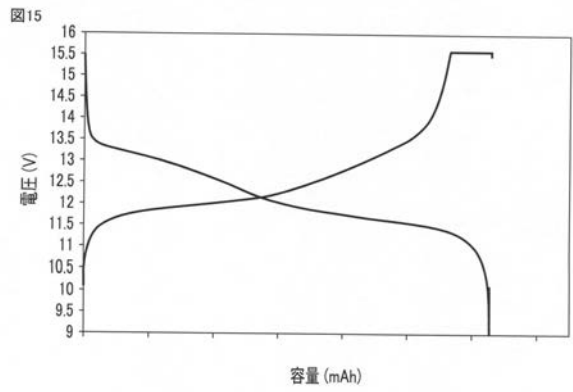
【図 13】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 1 G 31/00 (2006.01)		C 0 1 G 31/00		5 H 0 5 0
C 0 1 G 25/00 (2006.01)		C 0 1 G 25/00		
C 0 1 G 35/00 (2006.01)		C 0 1 G 35/00	C	
C 0 1 G 39/00 (2006.01)		C 0 1 G 39/00	Z	
C 0 1 G 49/00 (2006.01)		C 0 1 G 49/00	A	
C 0 1 G 23/00 (2006.01)		C 0 1 G 23/00	C	

(72)発明者 原田 康宏
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 高見 則雄
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 伊勢 一樹
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

F ターム(参考) 4G002 AA08 AB02 AD04 AE05
4G047 CA06 CA07 CB05 CC03 CD03 CD07
4G048 AA04 AA05 AB02 AC06 AD03 AD06 AE05
5H029 AJ03 AJ05 AK01 AK02 AK03 AL02 AL03 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ06 BJ12 BJ14 HJ02 HJ13
5H043 BA19 FA02 FA22
5H050 AA07 AA08 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CB02 CB03 FA18
HA02 HA13