

(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2017-168264

(P2017-168264A)

(43) 公開日 平成29年9月21日 (2017.9.21)

(51) Int.Cl.
H01M 4/485 (2010.01)F I
H01M 4/485テーマコード (参考)
5H050

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2016-51365 (P2016-51365)
(22) 出願日 平成28年3月15日 (2016.3.15)(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】 活物質、非水電解質電池、電池パック、及び自動車

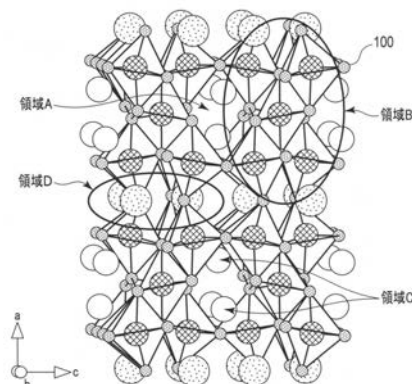
(57) 【要約】

【課題】 高いエネルギー密度、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができる非水電解質電池を実現することができる活物質、高いエネルギー密度、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができる非水電解質電池、非水電解質電池を含む電池パック、及び電池パックが搭載された車両を提供すること。

【解決手段】 実施形態によると、空間群がFmmmである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 $Li_{2+x}Na_{2-y}M_zTi_6O_{14+\delta}$ で表され、MはMg, Ca, Sr, Baのうち少なくとも1つを含む。xは $0 \leq x \leq 6$ の範囲内にある。yは $0 < y < 2$ の範囲内にある。zは $0 < z < 1$ の範囲内にある。δは $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある。さらに $y > z$ である。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空間群が $Fmm\bar{m}$ である斜方晶型の結晶構造を有し、一般式 $Li_{2+x}Na_{2-y}M_zTi_6O_{14+\delta}$ で表される複合酸化物を含む活物質：

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

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

【請求項 2】

前記複合酸化物についての $Cu-K\alpha$ 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、 $27.0^\circ \leq 2\theta \leq 31.0^\circ$ の範囲に現れる回折線のうちピーク強度が最も強い回折線の強度 I_L と、 $44.0^\circ \leq 2\theta \leq 46.0^\circ$ 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_H/I_L が、 $0 < I_H/I_L < 2.35$ の範囲内にある請求項 1 に記載の活物質。

10

【請求項 3】

前記複合酸化物についての $Cu-K\alpha$ 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、 (113) 面に相当する回折線の強度 I_{L1} と、 (024) 面に相当する回折線の強度 I_{H1} との強度比 I_{H1}/I_{L1} が、 $0 < I_{H1}/I_{L1} < 2.35$ の範囲内にある請求項 1 又は 2 に記載の活物質。

20

【請求項 4】

前記複合酸化物は、一般式 $Li_{2+x}Na_{2-y}M_zTi_6O_{14+\delta}$ で表される請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の活物質。

【請求項 5】

請求項 1～4 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。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の非水電解質電池を含む電池パック。

【請求項 7】

通電用の外部端子と、
保護回路と
をさらに含む請求項 6 に記載の電池パック。

30

【請求項 8】

複数の前記非水電解質電池を具備し、前記非水電解質電池が直列、並列、又は直列および並列を組み合わせて電氣的に接続されている請求項 6 又は 7 に記載の電池パック。

【請求項 9】

請求項 6～8 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 10】

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 9 に記載の車両。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は活物質、非水電解質電池、電池パック、及び自動車に関する。

【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

50

電解質電池は、高エネルギー密度に加えて、急速充放電性能、長期信頼性のような他の性能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。

【0003】

急速充放電を可能にするためには、電子及びLiイオンが正極と負極との間を速やかに移動でき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、カーボン系負極を用いた場合に比べて寿命も長いという特性を有する。

【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】

チタン酸化物の電極電位は、金属リチウム基準で約1.5V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、Li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】特開2005-267940号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Journal of Power Sources 297 (2015) 283-294

【非特許文献2】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）

【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、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができる非水電解質電池を実現することができる活物質、高いエネルギー密度、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができる非水電解質電池、非水電解質電池を含む電池パック、及び電池パックが搭載された車両を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

第1の実施形態によると、空間群がFmmmである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 $Li_{2+x}Na_{2-y}M_zTi_6O_{14+\delta}$ で表され、MはMg, Ca, Sr, Baのうち少なくとも1つを含む。xは $0 \leq x \leq 6$ の範囲内にある。yは $0 < y < 2$ の範囲内にある。zは $0 < z < 1$ の範囲内にある。δは $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある。さらに $y > z$ である。

【0011】

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

【0012】

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

【0013】

第4の実施形態によると、車両が提供される。車両には、第3の実施形態に係る電池パックが搭載されている。

【図面の簡単な説明】

【0014】

10

【図1】空間群Fmmmの対称性を有する複合酸化物の一例である、 $\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の結晶構造図。

【図2】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3】図2のA部の拡大断面図。

【図4】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5】図4のB部の拡大断面図。

【図6】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7】図6の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図8】実施例3の生成物についてのX線チャート。

【図9】実施例3の生成物のX線測定についての計算値と実測値との残差を示すチャート

20

。

【図10】実施例3および比較例1の電気化学セルの初回充放電曲線。

【図11】実施例15の非水電解質電池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。

30

【0016】

（第1の実施形態）

第1の実施形態によると、空間群がFmmmである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 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表され、MはMg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1つを含むことを特徴とする活物質である。xは $0 \leq x \leq 6$ の範囲内にある。yは $0 < y < 2$ の範囲内にある。zは $0 < z < 1$ の範囲内にある。δは $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にある。更に、一般式において $y > z$ である。

【0017】

40

第1の実施形態に係る活物質が含む複合酸化物の好ましい態様では、一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ で表される複合酸化物の空間群がFmmmである結晶構造におけるNaサイトの一部がカチオンMで置換され及び／又はNaサイトの一部からNaイオンが抜けて空孔（空隙サイト）となった置換複合酸化物に相当し得る。

【0018】

複合酸化物の結晶構造中のNa量が変化すると、金属リチウムの酸化還元電位に対する複合酸化物の電位挙動が変化する。一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表され、yが $0 < y < 2$ の範囲内にある複合酸化物を含む第1の実施形態に係る活物質は、金属リチウムの酸化還元電位に対して、 $1.0\text{V (vs. Li/Li}^+)$ ～ $1.45\text{V (vs. Li/Li}^+)$ 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

50

が $1.55\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 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】

更に、一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表される複合酸化物は、 $y > z$ を満たすため、Na サイトの一部に対応する部分が空孔となっている。この空孔が Li イオンの挿入及び脱離の更なるサイトとして働くことができる。そのため、このような空孔を含む複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ で表される複合酸化物よりも、Li イオンが吸蔵及び放出され易くなり、その結果、より高い充放電容量を実現することができる。

【0020】

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、Li イオンの価数の合計は $2+x$ である。Na イオンの価数の合計は $2-y$ である。M の価数の合計は $2 \times z$ である。Ti の価数の合計は $4 \times 6 = 24$ 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 $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲から外れている場合は、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。この場合は、電池性能が低下するため好ましくない。

【0021】

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ていることを式に示すと、以下の式 (1) の通りになる：

$$(2+x) + (2-y) + 2 \times z + (4 \times 6) - 28 = 0 \quad (1)$$

式 (1) を整理すると、以下の式 (2) になる：

$$x - y + 2 \times z = 0 \quad (2)$$

【0022】

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 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ は、一般式 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ で表される複合酸化物の結晶構造における Na サイトの一部が M で正しく置換された置換酸化物である。また、電荷的中性が保たれた複合酸化物 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ は、一般式 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ で表される複合酸化物の結晶構造における Na サイトの一部に対応する部分が結晶構造において安定的に空孔として存在することができる。このように一般式 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ で表される複合酸化物の結晶構造内でカチオン M が正しく置換されており、この結晶構造内で安定に存在することができる空孔を含んだ置換酸化物を含むことにより、第 1 の実施形態に係る活物質は、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。これにより、第 1 の実施形態に係る活物質を電池用活物質とすることで、充放電における高い可逆容量及び優れた寿命性能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。特に、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の Na サイトの一部が安定的に存在する空孔に置き換わっている置換酸化物は、Li イオンのホストとなり得るサイトの電荷的な反発が減少するため、より高い可逆容量を実現することができる。

【0023】

これらの結果、第 1 の実施形態に係る活物質を電池用活物質として用いると、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、寿命性能に優れた非水電解質電池を実現することができる。

【0024】

複合酸化物についての一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ における添字 x は、複合

酸化物の結晶構造中の Li の量を示し、 $0 \leq x \leq 6$ の範囲内にある。また、結晶構造中の Li と空孔などのサイトに挿入された Li とを含む複合酸化物中の Li の総量は、複合酸化物の充電状態に応じて、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 0 である複合酸化物を製造することができる。添字 x が 0 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、 Li の総量が 2 より大きく 8 以下の範囲内の値に上昇した状態になる。このとき、結晶構造へ Li イオンが 1 つ挿入されると、結晶構造内の電荷的中性を保つために Ti が 4 価から 3 価に還元される。複合酸化物の一般式には Ti が 6 つ含まれているため、最大で 6 つの Li イオンを挿入することができる。

【0025】

複合酸化物についての一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ における添字 $2-y$ は、この複合酸化物の結晶構造中の Na 量を表している。第 1 の実施形態に係る活物質は、結晶構造中の Na 量を変化させることにより、すなわち添字 y の値を変化させることにより、この活物質を含む電極の平均作動電位を、金属リチウムの酸化還元電位に対して $1.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+) \sim 1.45 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲で調節することができる。これにより、電池の作動電位設計が容易になる。また、別の側面では、添字 y は、置換複合酸化物において、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の Na サイトに対応するサイトのうちカチオン M 又は空孔に置き換わっている部分の割合を示す指標である。添字 y は、 $0 < y < 2$ 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 $0.25 \leq y \leq 0.5$ の範囲内にある。

【0026】

一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ における添字 z は、この一般式で表される複合酸化物の結晶構造中に含まれるカチオン M の量を表している。また、カチオン M は、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の Na サイトの一部に置き換わったものである。そのため、添字 y 及び添字 z の組み合わせは、置換複合酸化物において、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の Na サイトに対応するサイトのうちカチオン M に置き換わっている部分の割合を示す指標である。そして、 Na イオンが 1 価であることに對し、カチオン M は 2 価であるため、電荷的中性が保たれている複合酸化物では添字 z の値は、添字 y の値より小さい。また、この添字 z は、 $0 < z < 1$ の範囲内にある。そのため、 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ における複合酸化物は、カチオン M を含む。この複合酸化物は、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の Na サイトの一部に対応した部分、すなわち添字 $y-z$ で表される割合の部分が空孔となっている。

【0027】

複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の Na サイトの一部から Na イオンが抜けて空孔になると、複合酸化物におけるカチオンの価数の合計が減少する。具体的には、1 モルの複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ から n モルの Na イオンが抜けて n モル分の空孔が形成されると、この複合酸化物のカチオンの価数の合計が n だけ減少する。この際、例えば、減少した価数 n を補償するように、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の Na サイトの一部を Li 又はカチオン M として 2 価のカチオンで置換することによって、電荷的中性を保つことができる。このように置換することで、複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の結晶構造を維持しながら、リチウムイオン導電の妨げとなる Na イオンを減らして、 Li イオンのホストサイトとなる空孔を増やすことができる。これにより、向上した充放電容量を実現することができる置換複合酸化物を得ることができる。

【0028】

複合酸化物についての一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ における添字 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、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ことができる。

【0029】

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、先にも説明したように、一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表される複合酸化物では、カ

10

20

30

40

50

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。

【0030】

一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表される複合酸化物は、この複合酸化物についての $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 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、 $27.0^\circ \leq 2\theta \leq 31.0^\circ$ の範囲で最も回折強度の強いピークの回折線強度を I_L 、 $44.0^\circ \leq 2\theta \leq 46.0^\circ$ の範囲で最も回折強度の強いピークの回折線強度を I_H としたとき、これらの回折線強度比 I_H/I_L が、 $0 < I_H/I_L < 2.35$ となる範囲内にあることが好ましい。

【0031】

複合酸化物についての粉末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_H/I_L が $0 < I_H/I_L < 2.35$ の範囲内にある好ましい態様の複合酸化物は、空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物である。このような複合酸化物は、この複合酸化物についての $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 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、 (113) 面に相当する回折線の強度 I_{L1} と (024) 面に相当する回折線の強度 I_{H1} の強度比 I_{H1}/I_{L1} が、 $0 < I_{H1}/I_{L1} < 2.35$ の範囲内にある。

【0032】

図1に、空間群 $Fm\bar{3}m$ の対称性を有する複合酸化物の一例である、 $\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ の結晶構造図を示す。

【0033】

図1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。

【0034】

また、図1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 Li 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 Li 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 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 Li 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 Mg 、 Na 、 Li が存在するサイトである。この例の複合酸化物を $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折で測定したX線回折図では、 (113) 面に相当する回折線の強度 I_{L1} と、 (024) 面に相当する回折線の強度 I_{H1} との強度比 I_{H1}/I_{L1} が、 $0 < I_{H1}/I_{L1} < 2.35$ の範囲内に入る。

【0035】

このような複合酸化物は、結晶子が Li イオンの吸蔵及び放出に好ましい方向に成長しているうえ、空隙サイトへの Li イオンの挿入が可能となる。これにより、この例の複合酸化物を含む活物質は、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、電池用活物質として好ましい。

【0036】

第1の実施形態に係る活物質は、 $Fm\bar{3}m$ 以外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50%未満の割合で含んでも、或いは $Fm\bar{3}m$ の対称性に類似した結晶構造を有する複合酸化物を50%未満の割合で含んでも、空間群 $Fm\bar{3}m$ の対称性を有する複合酸化物を100%含んでいる態様の活物質と同様の効果を得ることができる。 $Fm\bar{3}m$ の対称性に類似した対称性の具体例としては、 $Cmca$ 、 $F222$ 、 $Pmcm$ 、 $Pmma$ 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、 $27.0^\circ \leq 2\theta \leq 31.0^\circ$ 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強度 I_L と、 $44.0^\circ \leq 2\theta \leq 46.0^\circ$ 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強度 I_H との強度比 I_H/I_L が、 $0 < I_H/I_L < 2.35$ の範囲内にあることが好ましい。この場合、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。

【0037】

第1の実施形態に係る活物質は、空間群が $Fm\bar{3}m$ である斜方晶型の結晶構造を有し、

一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表され、MはMg, Ca, Sr, Baのうち少なくとも1種であり、 x は $0 \leq x \leq 6$ の範囲内にあり、 y は $0 < y < 2$ の範囲内にあり、 z は $0 < z < 1$ の範囲内にあり、 δ は $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ の範囲内にあり、 $y > z$ である複合酸化物を含む。

【0038】

この複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ で表される複合酸化物の空間群がFm $\bar{3}$ mである結晶構造において、NaサイトにおけるNaの一部を減らすことでLiイオンのホストとなる空孔サイトを構成した置換複合酸化物に相当する。それにより、Li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。また、Na量を変化させることで、電極の平均作動電位を変化させることができる。これにより、電池の電位設計が容易になる。

10

【0039】

第1の実施形態に係る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、所望の電池性能に応じて変化させることができる。

【0040】

また、第1の実施形態に係る活物質は、上記複合酸化物の粒子と、その表面の少なくとも一部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Liの吸蔵及び放出が生じるため、電子導電性はLi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、Li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の少なくとも一部に炭素等の導電性物質を被覆することで、Li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

【0041】

或いは、炭素等の導電性物質に変えて、Li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の少なくとも一部に被覆しても、同様の効果が得られる。加えて、複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部に被覆したチタン酸リチウムは、電池の内部短絡時にはLi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

【0042】

< BET比表面積 >

第1の実施形態に係る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、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 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。

【0043】

BET比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 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、良好な放電レート性能が得られやすく、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、寿命性能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

【0044】

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法である。これは、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BET理論に基づく方法である。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。

【0045】

50

<製造方法>

第1の実施形態に係る活物質の含む複合酸化物は、例えば、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。混合時に、原料に溶媒を加えて湿式混合すると原料が均一に混合され、目的とする結晶相の单相を得ることができるため好ましい。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1～6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。本焼成の前に、仮焼成した混合物を再混合することが好ましい。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る。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。また、焼成を複数回に分けて行い、焼成するごとに混合物を再混合して本焼成を行ってもよい。このように本焼成を行う際、定期的に混合物を再混合することで、得られる生成物をより均一にすることができる。

10

【0046】

また、軽元素であるリチウムは、炉の形状や大きさにも依るが800℃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。例えば、予備実験において、800℃程度の焼成温度で焼成した場合のリチウム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。この場合は、目的組成よりも3%過剰に炭酸リチウムを準備すると良い。このように、後述する粉末X線回折でも検知できないような微小な組成ずれや不純物を排除し、目的とする結晶相を正しく得るために、原料中のリチウムを小過剰にすることが好ましい。

20

【0047】

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、急速に冷却することで、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。

30

【0048】

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Fm $\bar{3}$ mに準ずる対称性を持ち、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、(113)面に相当する回折線の強度 I_{L1} と、(024)面に相当する回折線の強度 I_{H1} との強度比 I_{H1}/I_{L1} が $0 < I_{H1}/I_{L1} < 2.35$ となる。

【0049】

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0である複合酸化物を製造することができる。添字xが0である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化学的にLiイオンが挿入され、x+2の値が2より大きく8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。

40

【0050】

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、並びに複合酸化物の組成及び各元素の酸化還元状態の確認方法を説明する。

【0051】

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。

【0052】

50

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。電池が完全に放電された状態とは、該活物質を含む電極を金属リチウム電位に対して+3.0Vの電位で10時間以上保持することで、該活物質中の可動Liイオンを脱離させた状態のことを示す。第一の実施形態に係る複合酸化物では、完全に放電された状態において結晶構造中に含まれるTiイオンは4価となる。

【0053】

具体的に完全に放電された状態を作るには、上述の電池を乾燥アルゴンガス雰囲気下で分解したのち、該活物質を含む電極を取り出す。この電極を用いて、金属リチウムを対極及び参照極とした3極式の半電池を構成する。この場合、該電極は金属リチウム負極に対して正極として作動することになる。充放電装置を用い、半電池におけるセル電位が3.0Vとなるまで充電方向に（該電極からLiが脱離する方向）、電極容量（mAh）の1/20以下となる電流を流す（0.05C相当）。3.0Vに到達してから、この電位で更に10時間以上保持することにより該活物質を含む電極からLiイオンの離脱を行うことで、完全に放電された状態にすることができる。但し、放電状態でも残留したLiイオンが僅かに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。

【0054】

次に、アルゴンを充填したグローブボックス中で電池（半電池）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。溶媒には、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。

【0055】

粉末X線回折測定に供する場合は、後述するように、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。

【0056】

組成分析に供する場合には、後述するように、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。

【0057】

後述するように、酸化還元状態はX線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）により分析することで確認する。XPS測定に供する場合には、後述するように、洗浄した電極をXPS装置のホルダーに収まるサイズに切り出し、測定試料とする。

【0058】

<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。

【0059】

まず、対象試料を平均粒子径が5μm程度となるまで粉砕する。もともと平均粒子径が5μm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0.5mmのホルダー部分に充填する。ガラス試料板は、例えばRigaku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の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-Kα線を用いて回折パターン（XRD（X-ray diffraction）パターン）を取得する。

【0060】

なお、粒子の形状によっては、試料を充填する際に結晶面が特定の方向に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がある。このような場合は、試料の充

10

20

30

40

50

填の仕方によってピークの位置がずれたり、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）を用いて測定することが望ましい。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。

【0061】

粉末X線回折測定装置としては、例えば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：

C uターゲット

45 k V 200 m A

ソーラスリット：入射及び受光共に5°

ステップ幅（2θ）：0.02 deg

スキャン速度：20 deg／分

半導体検出器：D/teX Ultra 250

試料板ホルダー：平板ガラス試料板ホルダー（厚さ0.5 mm）

測定範囲：5° ≤ 2θ ≤ 90°の範囲

10

【0062】

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。

20

【0063】

ここで取得するX線回折（XRD）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1／3～1／5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 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。

【0064】

以上のようにして得られたXRD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際には、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、非特許文献2に記載の数式で推定するものとする。

30

【0065】

また、測定対象の活物質中に異なる空間群を有する結晶が含まれる場合、リートベルト解析にてその空間群の含有量を定量することができる。具体的には、異なる結晶相ごとに結晶構造情報を入力し、それらを実測のXRDパターンとフィッティングすることで、各相の強度情報から質量分率を求める。より詳しくは、非特許文献2の10章5節「相の質量分率の計算」に記載されている方法で求めることができる。

40

【0066】

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の実施形態に係る活物質を上記のように測定した場合、測定対象の活物質が、空間群Fmmの結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Fmmの結晶構造以外の複合酸化物が混合されていたとしても、それらの含有率を質量分率として求めることができる。

【0067】

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を決定するには（I_{L1}

50

及び I_{H1} ）、上記条件で測定した粉末X線回折結果を加工せずに、測定された生データを用いる。X線回折図において、 $27.0^\circ \leq 2\theta \leq 31.0^\circ$ 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、 $44.0^\circ \leq 2\theta \leq 46.0^\circ$ 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_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_H/I_L を求めることができる。

【0068】

空間群 Fmm となる対称性を持つことがリートベルト解析より明らかとなった場合、強度 I_L と強度 I_H とのそれぞれを、 (113) 面に相当する回折線の強度 I_{L1} と、 (024) 面に相当する回折線の強度 I_{H1} と定義する。そして、強度 I_{H1} の強度数値（単位時間あたりのカウント数cps）を強度 I_{L1} の強度数値（cps）で割ることにより強度比 I_{H1}/I_{L1} を求めることができる。

【0069】

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す。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。

【0070】

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。

【0071】

<複合酸化物の組成の確認方法>

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、ICP発光分光法を用いて第1の実施形態に係る一例の活物質の組成を分析した際、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。

【0072】

電池に組み込まれている活物質の組成を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、集電体基盤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砕することで、対象とする活物質、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、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、活物質の組成を知ることができる。

【0073】

<複合酸化物における構成元素の価数確認方法>

活物質粒子に含まれる元素の価数は、活物質粒子に対するX線光電子分光法（XPS：

10

20

30

40

50

X-ray Photoelectron Spectroscopy) により分析をすることができる。

【0074】

X線光電子分光法によると、物質中の束縛電子の結合エネルギー値から表面の元素情報が得られ、各ピークのエネルギーシフトから価数や結合状態に関する情報が得られる。さらにピーク面積比を用いて定量することができる。活物質粒子の表面に対するX線光電子分光法は、以下のようにして行うことができる。

【0075】

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XPS装置のホルダーに収まるサイズに切り出すことで得た測定サンプルを、超高真空中に設置する。この状態で試料表面に軟X線を照射し、表面から放出される光電子をアナライザーで検出する。光電子が物質中を進むことができる長さ(平均自由行程)が数nmであることから、本分析手法における検出深さは数nmとなる。イオンミリング等により電極の断面を切り出し、XPS分析に供することにより、活物質の内部の情報を得ることもできる。第1の実施形態に係る複合酸化物は、粒子表面及び内部において同じ状態であることが望ましいが、表面または内部の検出深さ方向となる数nmの範囲内において本願の実施形態となる価数になっていれば、価数の分布が均一な状態ではなくても同様の効果を得ることができる。

【0076】

<複合酸化物における結晶中の空孔量の算出方法>

一般式 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ における複合酸化物の空孔量は、以下のよう
算出することができる。

【0077】

先ず、上述したようにICP発光分光分析を行い、その結果から、Li、Na、M、Tiの元素比率を調べる。この結果から、一般式に照らし合わせてx、y、zの数値を求める。

【0078】

複合酸化物中のLi及びNaの価数は1価、Mは2価として固定して価数合計を計算する。一方、先に説明した手順により遷移金属であるTiの価数を求める。XPSチャートから、457.1eV付近のピークが3価を示し、458.8eV付近のピークは4価を示す。これらのピークの強度から、4価のピーク強度 I_4 と、3価のピーク強度 I_3 の比 I_3/I_4 を求める。このピーク強度比について $I_3/I_4 < 0.05$ であれば、第一の実施形態に係る複合酸化物に含まれるTiは4価としてふるまうことができるため、価数を+4として近似計算することができる。 $I_3/I_4 \geq 0.05$ のときは、それぞれのピーク強度比と価数で加重平均して、平均価数を決定することができる(式3)。

【0079】

$$3 \times I_3 / (I_3 + I_4) + 4 \times I_4 / (I_3 + I_4) \quad (3)$$

【0080】

ここで、1つの例としてICP発光分光分析の結果から、構成元素比がLi:Na:Mg:Ti=2:1.5:0.25:6であり、XPSの結果からTiの価数が4価であった場合の計算方法を示す。一般式中の正の電荷を持つ構成元素の合計価数は(Li: 1×2) + (Na: 1×1.5) + (Mg: 2×0.25) + (Ti: 4×6) = 28となる。このように、正の合計価数が負の電荷を持つ酸化物イオンの価数(O: $-2 \times 14 = -28$)と合致することから電荷的中性を保っていることが分かる。更に、空間群がFmmである複合酸化物のLi及びNaサイトの一般式中の合計サイト数は4であることから、この数値からLi、Na、Mが占有する合計サイト数を引くと、 $4 - (2 + 1.5 + 0.25) = 0.25$ となる。つまり、この例では複合酸化物を一般式で表したときの非占有サイトの数、すなわち空孔量が0.25であることを求めることができる。

【0081】

また、空間群がCmcaである対称性を有する $\text{Li}_2\text{MTi}_6\text{O}_{14}$ の場合、LiとMが占有するサイトは合計で3つとなる。このため、空間群の有する対称性がCmcaである化

合物では、占有サイトのすべてが満たされているものとして計算され、空孔量は0となる。

【0082】

第1の実施形態によると、空間群がFmmである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 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表される。この複合酸化物は、1.0V (vs. Li/Li^+) ~ 1.45V (vs. Li/Li^+) の電位範囲において、容量の変化に伴う大きな電位変化を示すことができる。また、この複合酸化物の平均作動電位は、Na量を変化させることで調整することができる。更に、この複合酸化物は、結晶構造中にLiイオンが脱挿入しやすい結晶構造を持つことができるため、充放電における高い可逆容量及び優れた寿命性能を実現することができる。その結果、第1の実施形態に係る活物質を電池用活物質として用いると、高いエネルギー密度、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができる非水電解質電池を実現することができる。

10

【0083】

(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の実施形態に係る活物質を電池用活物質として含む負極と、正極と、非水電解質とを含む。

【0084】

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。負極、正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

【0085】

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。

【0086】

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

【0087】

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

30

【0088】

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。

【0089】

第1の実施形態に係る活物質を用いた負極は、平均作動電位を調整することができる。更に、第1の実施形態に係る活物質は、先に説明したように、充放電における高い可逆容量及び優れた寿命性能を呈することができる。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、高いエネルギー密度、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができる。

40

【0090】

負極は、負極活物質として、第1の実施形態に係る活物質を単独で用いてもよく、第1の実施形態に係る活物質を2種類以上用いてもよい。さらに、第1の実施形態に係る活物質を1種又は2種以上と、更に1種又は2種以上の他の活物質とを混合した混合物を負極活物質として用いてもよい。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（ TiO_2 ）、アナターゼ型二酸化チタン、ルチ

50

ル型二酸化チタン、ホランドイト型チタン複合酸化物、斜方晶型Na含有チタン複合酸化物（たとえば $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ）、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。

【0091】

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（Vapor Grown Carbon Fiber；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。また、粒子表面にあらかじめ炭素コートや電子導電性無機材料コートを施してもよい。

【0092】

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（polytetrafluoroethylene；P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（polyvinylidene fluoride；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。

【0093】

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、負極層と集電体との結着性が十分となり、優れたサイクル性能を期待できる。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。

【0094】

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。

【0095】

第1の実施形態に係る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 $1.8\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 2.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 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、 $2.1\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 2.6\text{ g}/\text{cm}^3$ である。

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

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。正極は、1種類の正極活物質を含んでいてもよく、或いは2種類以上の正極活物質を含むこともできる。酸化物及び硫化物の例には、Li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 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 又は Li_xMnO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えばL

10

20

30

40

50

i_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 $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$)、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 $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物(例えば Li_xFePO_4 、 $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ 、 Li_xCoPO_4)、硫酸鉄($Fe_2(SO_4)_3$)、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。

【0099】

10

より好ましい正極活物質の例には、正極電圧が高いスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(例えば $Li_xMn_2O_4$)、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 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$)、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 $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$)、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。

【0100】

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、 Li_xVPO_4F ($0 \leq x \leq 1$)、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。

20

【0101】

正極活物質の一次粒径は、 100 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましい。一次粒径が 100 nm 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 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 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。

【0102】

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、 Li 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。

30

【0103】

結着剤は、正極活物質と集電体と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(polytetrafluoro ethylene; PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride; 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。

【0104】

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。

40

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

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

50

上 9 5 質量%以下、2 質量%以上 2 0 質量%以下、及び 3 質量%以上 1 5 質量%以下の割合で配合することが好ましい。導電剤は、3 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、1 5 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。

【0108】

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。

【0109】

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 2 0 μm 以下、より好ましくは 1 5 μm 以下にすることが望ましい。アルミニウム箔の純度は 9 9 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。

10

【0110】

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。

【0111】

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。

20

【0112】

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。

【0113】

電解質の例には、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)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、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 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) のようなりチウム塩、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、 LiPF_6 が最も好ましい。

30

【0114】

有機溶媒の例には、プロピレンカーボネート (propylene carbonate; PC)、エチレンカーボネート (ethylene carbonate; EC)、ビニレンカーボネート (vinylene carbonate; VC) のような環状カーボネート；ジエチルカーボネート (diethyl carbonate; DEC)、ジメチルカーボネート (dimethyl carbonate; DMC)、メチルエチルカーボネート (methyl ethyl carbonate; MEC) のような鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran; THF)、2-メチルテトラヒドロフラン (2-methyltetrahydrofuran; 2-MeTHF)、ジオキソラン (dioxolane; DOX) のような環状エーテル；ジメトキシエタン (dimethoxyethane; DME)、ジエトキシエタン (diethoxyethane; DEE) のような鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン (gamma-butyrolactone; GBL)、アセトニトリル (acetonitrile; AN)、及びスルホラン (sulfolane; 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。

40

【0115】

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

【0116】

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)

50

、高分子固体電解質、無機固体電解質等を用いてもよい。

【0117】

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。

【0118】

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。

10

【0119】

無機固体電解質は、Liイオン伝導性を有する固体物質である。

【0120】

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（polyvinylidene fluoride；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。

20

【0121】

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を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。

【0122】

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の車両に積載される大型電池用外装部材であってもよい。

30

【0123】

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（polypropylene；PP）、ポリエチレン（polyethylene；PE）、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate；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。

【0124】

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。

40

【0125】

6) 負極端子及び正極端子

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。

【0126】

50

正極端子は、例えば、Liイオン金属に対する電位が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。

【0127】

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。

【0128】

まず、第2の実施形態に係る一例の非水電解質電池を図2及び図3を参照しながら説明する。

【0129】

図2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3は、図2のA部の拡大断面図である。

【0130】

図2及び図3に示す非水電解質電池10は、図2に示す袋状外装部材2と、図2及び図3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。

【0131】

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。

【0132】

図2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3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。

【0133】

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の実施形態に係る活物質が含まれる。最外殻の負極3は、図3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。その他の負極3は、負極集電体3aの両面に負極層3bが形成されている。

【0134】

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。

【0135】

図2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。

【0136】

図2及び図3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、ヒートシールしなかった部分から、例えば液状非水電解質を袋状外装部材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。

【0137】

第2実施形態に係る非水電解質電池は、図2及び図3に示す例の非水電解質電池に限らず、例えば図4及び図5に示す構成の電池であってもよい。

【0138】

図4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

10

20

30

40

50

である。図 5 は、図 4 の B 部の拡大断面図である。

【0139】

図 4 及び図 5 に示す非水電解質電池 10 は、図 4 及び図 5 に示す電極群 11 と、図 4 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。

【0140】

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。

【0141】

電極群 11 は、図 5 に示す様に、積層型の電極群である。積層型電極群 11 は、図 5 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。

【0142】

電極群 11 は、複数の正極 13 を含んでいる。複数の正極 13 は、それぞれが、正極集電体 13a と、正極集電体 13a の両面に担持された正極層 13b とを備える。また、電極群 11 は、複数の負極 14 を含んでいる。複数の負極 14 は、それぞれが、負極集電体 14a と、負極集電体 14a の両面に担持された負極層 14b とを備える。各負極 14 の負極集電体 14a は、一辺が負極 14 から突出している。突出した負極集電体 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 12 から外部に引き出されている。また、図示しないが、正極 13 の正極集電体 13a は、負極集電体 14a の突出辺と反対側に位置する辺が正極 13 から突出している。正極 13 から突出した正極集電体 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 12 の辺から外部に引き出されている。

【0143】

第 2 の実施形態に係る非水電解質電池は、電池用活物質として第 1 の実施形態に係る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、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができる。また、非水電解質電池は、例えば 2.3 V ~ 3.0 V の電位範囲でなだらかに電位が変動するため、容易に電圧を管理することができる。

【0144】

また、このような非水電解質電池は、例えば自動車用の 12 V 鉛蓄電池と組み合わせて、モーターアシスト型のハイブリッドカーやアイドリングストップシステムを構築する際に、高負荷時の鉛蓄電池の過放電防止や回生入力時の電位変動に応じた電池パック電位の設計が可能となる。これは、第 2 の実施形態の非水電解質電池の放電末期における電圧下降がなだらかなためである。非水電解質電池の充放電に伴う電圧変化がなだらかなため、電圧変化に基づいて SOC (充電状態) を管理することができる。そのため、放電末期の電圧管理が容易になり、鉛蓄電池と組み合わせたシステムにおいて好適に使用できる。

【0145】

さらに、スピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を負極に用いた場合は、平均作動電位が低く自動車用鉛蓄電池と互換電圧を得ようとする必要がある。それに対し、第 1 の実施形態の活物質を負極活物質として用いることで、負極の平均作動電位が低くなり、電池電圧が高くなる。そのため、電池パックにおけるセルの直列数を 5 直列としても自動車用 12 V 鉛蓄電池と親和性の高い電池電圧を持つ電池パックを構成することができる。つまり、第 2 の実施形態の非水電解質電池は、低コスト、低抵抗、小型で高エネルギー密度な電池パックを提供することができる。

【0146】

(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。

【0147】

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、電氣的に直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせ、接続されることができる。複数の非水電解質電池は、電氣的に接続されて、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。

【0148】

第2の実施形態に係る電池パックは、保護回路を更に具備することができる。保護回路は、非水電解質電池の充放電を制御するものである。或いは、電池パックを電源として使用する装置（例えば、電子機器、自動車等）に含まれる回路を、電池パックの保護回路として使用することもできる。

【0149】

また、第2の実施形態に係る電池パックは、通電用の外部端子を更に具備することもできる。

【0150】

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。

【0151】

図6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7は、図6の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

【0152】

図6及び図7に示す電池パック20は、複数の単電池21を具備する。複数の単電池21は、例えば図2及び図3を参照しながら説明した扁平型非水電解質電池10である。

【0153】

複数の単電池21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7に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

【0154】

プリント配線基板24は、負極端子6及び正極端子7が延出する組電池23の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7に示すようにサーミスタ25、保護回路26および通電用の外部端子27が搭載されている。なお、プリント配線基板24が組電池23と対向する面には、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。

【0155】

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及び31は、プリント配線基板24に形成された配線32及び33を通して、保護回路26に接続されている。

【0156】

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と通電用の外部端子27との間のプラス側配線34a及びマイナス側配線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21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21もしくは組電池23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、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6及び図7に示す電池パック20の場合、単電池21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。

【0157】

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。

【0158】

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。

10

【0159】

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。

【0160】

図 6 及び図 7 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。

【0161】

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性能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、アシスト自転車などの車両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。

20

【0162】

第 3 の実施形態に係る電池パックを搭載した車両において、電池パックは、例えば車両の動力の回生エネルギーを回収するものである。

【0163】

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、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができ、且つ容易に電圧管理をすることができる。

30

【0164】

また、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池は、上述したとおり、2.3 V ~ 3.0 V の電位範囲でなだらかに電位が変動するため、この非水電解質電池を 5 つ直列に接続して組電池とすることで、15.1 V ~ 11.5 V の高い範囲に作動電位を持つ電池パックを構成することができる。このような電池パックの放電末期の電圧下降はなだらかである。そのため、電圧変化に基づいて電池パックの SOC (充電状態) を管理することができ、容易に放電末期の電圧管理をすることができる。結果、電池パックは自動車用 12 V 鉛蓄電池との互換性が好適である。

40

【0165】

[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、上述した通り Cu-K α 線を用いた粉末 X 線回折法によって行った。また、生成物の組成を上述した 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。

【0166】

(合成)

<実施例 1 ~ 11>

実施例 1 ~ 11 では、第 1 の実施形態の製造方法の手順にならって、実施例 1 ~ 11 の

50

生成物を合成した。実施例 1 ～ 11 のそれぞれの目的組成を、以下の表 1 に示す。

【0167】

具体的には、次のように合成した。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（Li ソース、Na ソース、M ソース、Ti ソース）、同じく表 1 に示したモル比を満たし且つ合計の重量が 50 g となるように準備した。なお、予備実験において、焼成中のリチウム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。

【0168】

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 300 ml）に投入した。このポッドに直径がそれぞれ 10 mm 及び 5 mm 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 50 ml 入れ、120 rpm で 60 分間湿式混合を行って混合物を得た。

10

【0169】

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。

【0170】

まず初めに、650 °C 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。

【0171】

かくして得られた混合物に対し、続けて、900 °C 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

【0172】

続けて、再混合した焼成粉を炉に入れ、大気雰囲気中で 900 °C の温度で 6 時間にわたる 2 回目の焼成を行った。この後、目的の結晶構造を得るために電気炉中の温度を、400 °C 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 回目の焼成およびアニール後、すなわち、900 °C の温度でのべ 12 時間の焼成と 400 °C でのアニール処理との結果得られた粉末を、実施例 1 ～ 11 の生成物とした。

【0173】

<実施例 12>

実施例 12 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 2 と同様の手順で、実施例 12 の生成物を合成した。

30

【0174】

【表 1】

	組成	Li ソース/量	Na ソース/量	M ソース/量	Ti ソース/量
比較例 1	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/6.0$
比較例 2	$\text{Li}_{2.1}\text{Na}_{1.9}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.05$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.95$	—	$\text{TiO}_2/6.0$
比較例 3	$\text{Li}_{1.9}\text{Na}_2\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/0.95$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{MgO}/0.1$	$\text{TiO}_2/6.0$
比較例 4	$\text{Li}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{MgO}/0.5$ $\text{CaCO}_3/0.5$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 1	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.995$	$\text{MgO}/0.005$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 2	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.95$	$\text{MgO}/0.05$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 3	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.9$	$\text{MgO}/0.1$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 4	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.75}\text{Mg}_{0.125}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.875$	$\text{MgO}/0.125$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 5	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.75$	$\text{MgO}/0.25$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 6	$\text{Li}_2\text{NaMg}_{0.5}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.5$	$\text{MgO}/0.5$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 7	$\text{Li}_2\text{Na}_{0.2}\text{Mg}_{0.9}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.1$	$\text{MgO}/0.9$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 8	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.9$	$\text{SrCO}_3/0.1$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 9	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.9$	$\text{CaCO}_3/0.1$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 10	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.9$	$\text{BaCO}_3/0.1$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 11	$\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{1.7}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.85$	$\text{MgO}/0.05$	$\text{TiO}_2/6.0$
実施例 12	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_6\text{O}_{13.5}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.95$	$\text{MgO}/0.05$	$\text{TiO}_2/6.0$

【0175】

＜実施例 13＞

実施例 13 では、以下の手順により、実施例 13 の生成物を合成した。

【0176】

まず、実施例 2 の生成物の一部を、10 wt % 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 700 °C 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 13 の生成物とした。

【0177】

実施例 13 の生成物を TEM-EDX (透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Mi

10

20

30

40

50

croscopy) 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、この生成物は、実施例 2 の生成物の粒子の表面に炭素が被覆されているものに相当することが分かった。

【0178】

<実施例 14>

実施例 14 では、以下の手順により、実施例 2 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 14 の生成物を合成した。

【0179】

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、ゾルーゲル液を調製した。次に、実施例 2 の生成物の一部に対して、調製したこのゾルーゲル液を転動流動層内でスプレーした。かくして、粒子表面にゾルー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 600°C で 2 時間に亘って焼成した。この焼成により、ゾルー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 14 の生成物とした。

【0180】

実施例 14 の生成物を TEM-EDX ならびに電子線回折で分析した結果、この生成物は、実施例 2 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ものに相当することが分かった。

【0181】

<比較例 1～3>

比較例 1～3 では、非特許文献 1 に記載された組成について、非特許文献 1 に記載の合成方法で化合物を合成した。出発原料及びモル比は、上記表 1 に記載した通りとした。

【0182】

<比較例 4>

比較例 4 では、特許文献 1 に記載された組成について、特許文献 1 に記載の合成方法で、化合物を合成した。出発原料及びモル比は、上記表 1 に記載した通りとした。

【0183】

(生成物の組成の確認)

実施例 1～12 の生成物及び比較例 1～4 の生成物の組成を、先に説明した ICP 法により分析した。また、XPS により、結晶構造中に含有する Ti の価数を調べた。その結果から一般式の x 、 y 、 z 、 δ に数値を当てはめ、空孔量を計算したものを以下の表 2 に示す。

【0184】

なお、表 2 に示すように、実施例 12 の生成物は、組成式中の酸素の添字 δ が -0.5 となった。XPS により得られた Ti 4 価のピーク強度 I_4 と、Ti 3 価のピーク強度 I_3 との比が、 $I_3/I_4 = 0.19$ であったことから、Ti の平均価数を算出したところ 3.84 価であることが分かった。また、構成元素のモル比及びその価数から、実施例 12 の生成物が電荷的中性を保っていると仮定したとき、酸素のモル数が 13.5 であると導き出された。つまり、実施例 12 の生成物は、実施例 2 に対して、僅かに酸素欠損 ($\delta = -0.5$) を生じていた。

【0185】

10

20

30

40

【表 2】

	x	y	z	σ	Ti の価数	空孔量
比較例 1	0	0	0	0	4.0	0
比較例 2	0.1	0.1	0	0	4.0	0
比較例 3	-0.1	0	0.1	0	4.0	0
比較例 4	0	2.0	1.0	0	4.0	0
実施例 1	0	0.01	0.005	0	4.0	0.005
実施例 2	0	0.1	0.05	0	4.0	0.05
実施例 3	0	0.2	0.1	0	4.0	0.1
実施例 4	0	0.25	0.125	0	4.0	0.125
実施例 5	0	0.5	0.25	0	4.0	0.25
実施例 6	0	1.0	0.5	0	4.0	0.5
実施例 7	0	1.8	0.9	0	4.0	0.9
実施例 8	0	0.2	0.1	0	4.0	0.1
実施例 9	0	0.2	0.1	0	4.0	0.1
実施例 10	0	0.2	0.1	0	4.0	0.1
実施例 11	0.2	0.3	0.05	0	4.0	0.05
実施例 12	0	0.1	0.05	-0.5	3.84	0.05

【0186】

(粉末 X 線回折測定)

実施例 1～12 の生成物及び比較例 1～4 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。

【0187】

粉末 X 線回折測定の結果から各生成物についての、 $27.0^\circ \leq 2\theta \leq 31.0^\circ$ 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 $2\theta_L$ 、 $44.0^\circ \leq 2\theta \leq 46.0^\circ$ 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 $2\theta_H$ が得られた。これらの値 $2\theta_L$ および $2\theta_H$ 、並びにこれらの回折線の強度比 I_H/I_L を、以下の表 3 に示す。

【0188】

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 1～12 で得られた生成物は、図 1 に示す空間群 Fmm 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。なお、実施例 1～12 で得られた生成物は空間群 Fmm の対称性を有するため、表 3 における回折線強度比 I_H/I_L の数値を回折線強度比 I_{H1}/I_{L1} と定義することができる。

【0189】

【表 3】

	結晶相	空間群	L 面指数	$2\theta_L$ /deg	H 面指数	$2\theta_H$ /deg	回折線強度比 I_H/I_L
比較例 1	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	28.97	(0 2 4)	45.19	2.35
比較例 2	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	28.98	(0 2 4)	45.20	2.36
比較例 3	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	28.97	(0 2 4)	45.18	2.35
比較例 4	斜方晶	Cmca	(1 3 2)	29.13	(0 4 4)	45.36	2.17
実施例 1	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	28.96	(0 2 4)	45.18	2.32
実施例 2	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	28.99	(0 2 4)	45.19	2.21
実施例 3	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.01	(0 2 4)	45.20	2.13
実施例 4	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.03	(0 2 4)	45.23	1.97
実施例 5	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.08	(0 2 4)	45.28	1.71
実施例 6	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.09	(0 2 4)	45.29	1.54
実施例 7	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.12	(0 2 4)	45.32	0.89
実施例 8	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.02	(0 2 4)	45.22	2.11
実施例 9	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.04	(0 2 4)	45.23	2.03
実施例 10	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.00	(0 2 4)	45.19	2.23
実施例 11	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	29.02	(0 2 4)	45.21	1.99
実施例 12	斜方晶	Fmmm	(1 1 3)	28.98	(0 2 4)	45.18	2.19

【0190】

図 8 に、代表的な X 線チャートとして、実施例 3 についての X 線チャートを示す。更に、実施例 3 について、リートベルト解析を行った。その結果、空間群 Fmmm の対称性を有し、アルカリ金属が占有する 8 i サイト及び 8 g サイトの占有率合計が 0.89 となり、全て占有された場合の占有率 1.0 に比べて小さい値に収束することを確認した。これにより、粉末 X 線回折からも結晶格子中の空孔の存在を確認することができた。計算値と実測値の残差を示したチャートを図 9 に示す。このとき、R 因子としては、 $R_{wp} = 7.46$ 、 $R_e = 5.65$ であり、フィッティングのよさを示す尺度となる S は、 $S = 1.32$ となり、比較的良好的なフィッティング結果となった。なお、これらのパラメータにつ

いては、非特許文献 2 に詳しい記述がある。

【0191】

なお、本願に記載の一般式は、 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ であるが、結晶学的には $\text{Li}_{1+0.5x}\text{Na}_{1-0.5y}\text{M}_{0.5z}\text{Ti}_3\text{O}_{7+0.5\delta}$ として表現される。この場合、図 1 に示した結晶構造において、単位格子中に含まれる化学式数 $Z = 8$ の化合物として扱われる。

【0192】

(電気化学測定)

上記実施例 1～14 及び比較例 1～4 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た。なお、以下では実施例 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 1 の生成物と同様に電気化学測定を行った。

10

【0193】

まず、実施例 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。これを真空中 130°C 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。

【0194】

20

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。

【0195】

実施例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。

30

【0196】

次に、実施例 1 の生成物が安定的に充放電することが可能であることを確認するため、実施例 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。50 サイクル後の放電容量維持率を確認するため、実施例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、50 サイクル後の放電容量を求めた。この放電容量を用いて、初回放電容量を 100% として容量維持率を算出した。

【0197】

また、実施例 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、放電容量比 (放電レート) を算出した。この放電容量比は、レート性能の指標となる。

40

【0198】

以下に示す表 4 に、実施例 1～14 の電気化学測定セル及び比較例 1～4 の電気化学測定セルについて得られた初回充放電容量、初回充放電効率、 $10\ \text{C} / 0.2\ \text{C}$ 放電容量比、50 サイクル充放電後の容量維持率、並びに SOC 50% における電位をまとめる。

【0199】

【表 4】

	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%の電位 (V vs. Li ⁺ /Li)
比較例 1	90.8	92.0	89.8	90.5	1.28
比較例 2	90.7	92.2	90.1	90.7	1.28
比較例 3	91.5	90.9	89.3	90.1	1.27
比較例 4	105.1	89.3	89.5	89.9	1.45
実施例 1	92.3	92.5	90.5	91.2	1.28
実施例 2	95.2	92.7	90.8	92.8	1.29
実施例 3	113.1	92.4	90.6	92.5	1.31
実施例 4	125.3	92.3	90.9	93.1	1.31
実施例 5	120.1	92.1	91.2	92.8	1.35
実施例 6	96.7	92.2	90.9	93.5	1.37
実施例 7	92.4	92.0	90.5	93.0	1.40
実施例 8	111.2	92.2	90.6	92.5	1.30
実施例 9	112.5	92.3	90.3	91.8	1.30
実施例 10	115.6	92.0	90.7	92.2	1.30
実施例 11	122.9	93.1	90.8	91.5	1.29
実施例 12	118.3	92.6	91.2	92.4	1.29
実施例 13	120.5	92.1	93.6	94.5	1.29
実施例 14	119.4	92.3	92.8	93.9	1.29

【0200】

〔充放電曲線〕

実施例 3 の電気化学測定セル並びに比較例 1 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 10 に示す。図 10 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 V から 2.0 V の範囲内にある電気化学測定セルの電位において比較例 1 (破線) では容量が 90 mAh/g 程度と容量が低い。

【0201】

これらに対して、図 10 に示すように実施例 3 (実線) の充放電曲線は (充電カーブ 50 及び放電カーブ 51)、1.0 V から 2.0 V の範囲にかけての電極容量が比較例 1 (破線) に比して高い (充電カーブ 40 及び放電カーブ 41)。そのため、実施例 3 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。

【0202】

図示はしていないが、実施例1及び2、4～14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3と同様に、1.0Vから2.0Vの範囲にある電気化学測定セルの電池電圧における電極容量が、比較例1に比して高かった。一方、比較例4については、実施例1及び2よりも充放電容量は高いが、平均作動電位が1.45Vと高い。実施例1及び2の生成物はより低い負極電位を有するため、電池電圧を高めることができ、結果としてエネルギー密度の高い電池を提供することができる。

【0203】

また、レート性能及びサイクル性能についても同様に、実施例1～14における容量維持率が、比較例に比して高い傾向が確認できた。従って、この生成物は、電池用活物質として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、レート性能及び寿命性能に優れる非水電解質電池を実現することができる。

【0204】

<実施例15>

実施例15では、以下の手順により、非水電解質電池および組電池を作製した。

【0205】

(負極の作製)

まず、実施例3の生成物の粒子を、平均粒子径が5μm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3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2.3g/cm²となるように圧延して負極を得た。

【0206】

(正極の作製)

市販のスピネル型リチウムマンガン酸化物(LiMn₂O₄)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をリチウムマンガン酸化物に対して5重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2.1g/cm³となるように圧延して正極を得た。

【0207】

(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。

【0208】

(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。

【0209】

(非水電解質電池および組電池の組み立て)

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15の非水電解質電池を作製した。また、実施例15の非水電解質電池を5つ作製し、直列に接続することで組電池を得た。

10

20

30

40

50

【0210】

(充放電試験)

この実施例15の非水電解質の組電池に対して、室温で充放電試験を行った。充放電試験は、セル電圧で9V～16Vの範囲で、充放電電流値を0.2C（時間放電率）として行なった。

【0211】

図11に、実施例15の非水電解質の組電池の充放電曲線（充電カーブ60及び放電カーブ61）を示す。図11が示すとおり、実施例15の組電池では、15.1V～11.5Vの範囲で電圧がなだらかに変動した。このことから、実施例15における個々の非水電解質電池では（単電池）、2.3V～3.0Vの範囲でなだらかに電圧が変動することがわかる。すなわち、実施例3の生成物を用いることで、2.3V～3.0Vの電位範囲でなだらかに電位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5直列とすることで、スピネル型チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）を負極に用いた場合に比べて作動電位範囲が高い範囲、すなわち15.1V～11.5Vとなる。つまり、この非水電解質電池は作動電位範囲が高いため、上述したとおりに自動車用12V鉛蓄電池と互換可能な電位を持つ組電池および電池パックを構成することができる。

10

【0212】

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、空間群Fmmmとなる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 $\text{Li}_{2+x}\text{Na}_{2-y}\text{M}_z\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ で表される。この複合酸化物は、1.0V（vs. Li/Li^+ ）～1.45V（vs. Li/Li^+ ）の電位範囲において、容量の変化に伴う大きな電位変化を示すことができる。また、この複合酸化物の平均作動電位は、Na量を変化させることで調整することができる。更に、この複合酸化物は、空孔サイトを有することで、リチウムイオンが脱挿入しやすい結晶構造を持つことができるため、充放電における高い可逆容量及び優れた寿命性能を実現することができる。その結果、この活物質は電池用活物質として、高いエネルギー密度、高い電池電圧、及び優れた寿命性能を示すことができ、電圧管理を容易に行うことができる非水電解質電池を実現することができる。

20

【0213】

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。

30

【符号の説明】

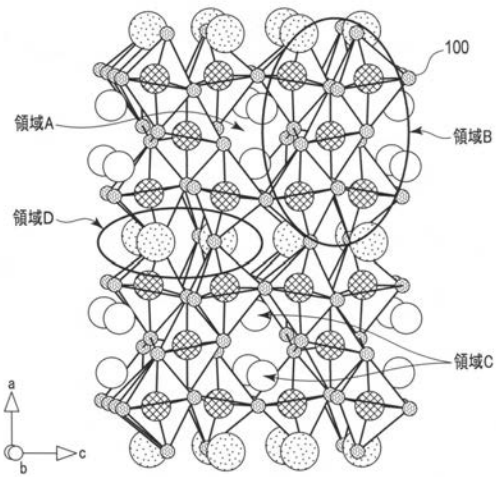
【0214】

1, 11…電極群、2, 12…外装部材、3, 14…負極、4, 15…セパレータ、5, 13…正極、6, 16…負極端子、7, 17…正極端子、20…電池パック、21…単電池、24…プリント配線基板、25…サーミスタ、26…保護回路、37…収納容器、100…酸化物イオン

40

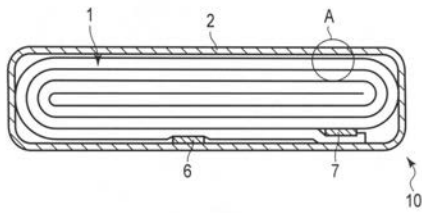
【図 1】

図1



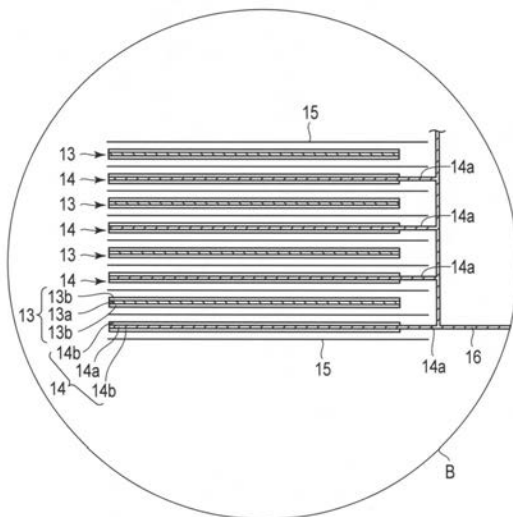
【図 2】

図2



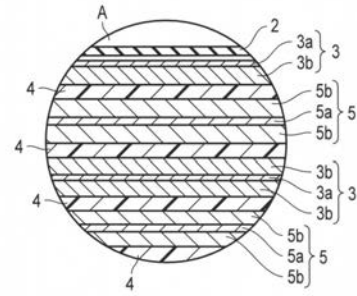
【図 5】

図5



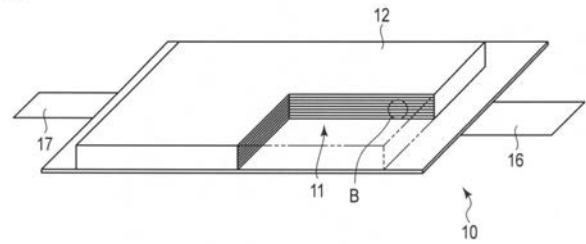
【図 3】

図3



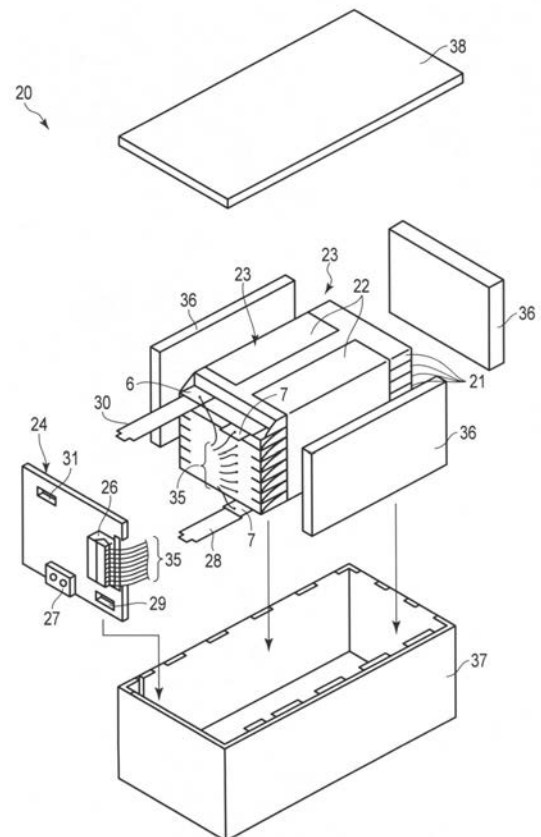
【図 4】

図4



【図 6】

図6



【图 8】

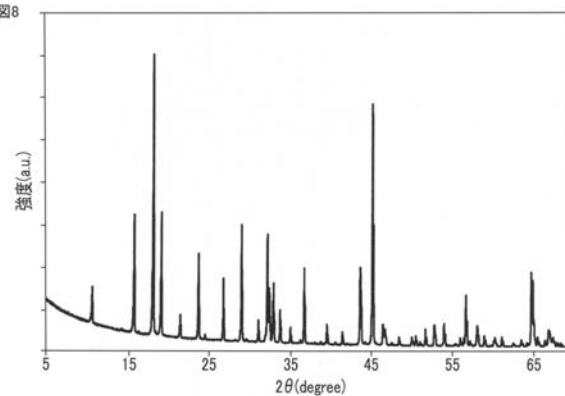
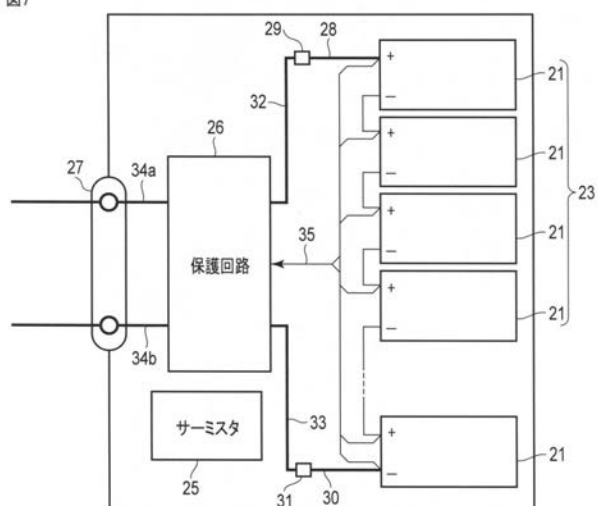


图9

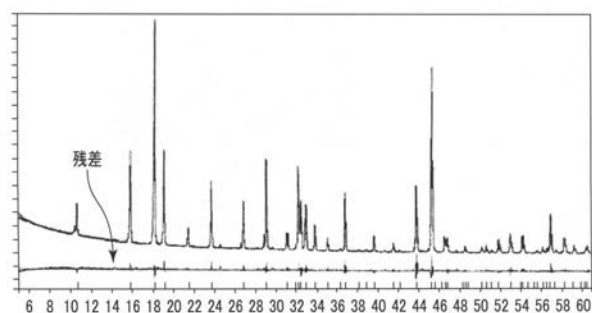


图10

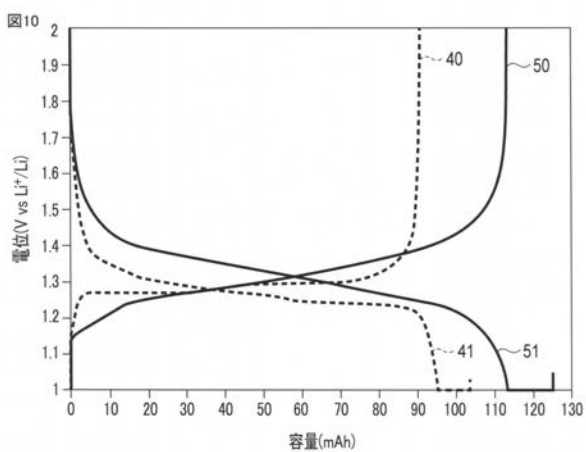
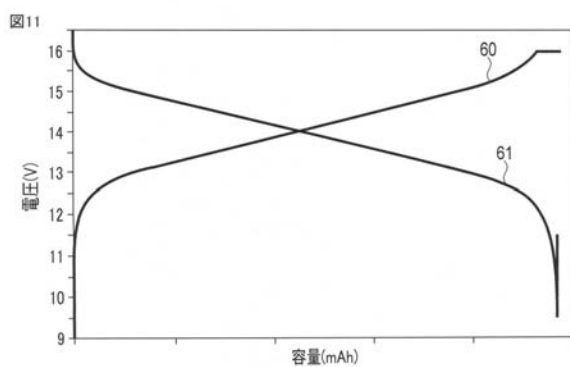


图 11



フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA01 CA02 CA03 CA05 CA08 CA09
CA29 CB02 CB03 CB29 HA02 HA13