

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年8月15日(15.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/118220 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/485 (2010.01) C01G 49/00 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/007799
 - (22) 国際出願日: 2012年12月5日(05.12.2012)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
61/597,536 2012年2月10日(10.02.2012) US
61/680,916 2012年8月8日(08.08.2012) US
 - (71) 出願人: パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
 - (72) 発明者: 後藤 なつみ(GOTO, Natsumi). 竹内 崇(TAKEUCHI, Takashi). 長谷川 正樹(HASEGAWA, Masaki).
 - (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極活物質材料およびその製造方法

[図2]

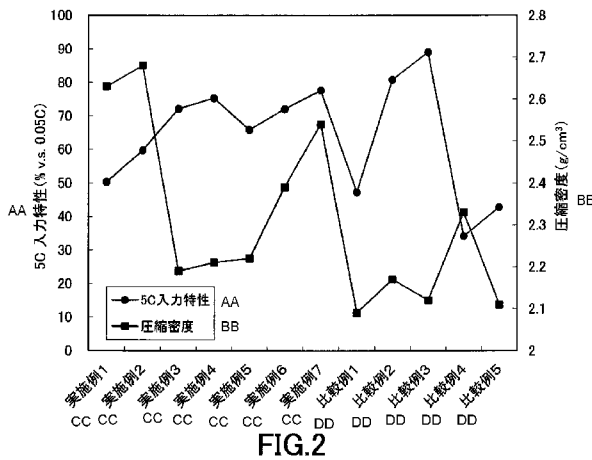


FIG.2

AA 5C input characteristics
 BB Compressed density
 CC Example
 DD Comparative example

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a negative electrode active material for lithium ion secondary batteries, which enables the achievement of high packing density when processed into an electrode and is capable of providing a lithium ion secondary battery that has high input characteristics. A negative electrode active material for lithium ion secondary batteries of the present invention contains a lithium-titanium complex oxide which has a composition represented by $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ (wherein x satisfies $0 < x \leq 0.3$) or $Li_4Ti_{5-y}Mn_yO_{12}$ (wherein y satisfies $0 < y \leq 0.3$) and an average primary particle diameter of 1 μm or more.

(57) 要約: 本発明は、電極に加工された際の充填密度が高く、かつ入力特性の高いリチウムイオン二次電池を実現できるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料を提供することを目的とする。本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、 $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ (式中、 x は $0 < x \leq 0.3$)、または、 $Li_4Ti_{5-y}Mn_yO_{12}$ (式中、 y は $0 < y \leq 0.3$)で示される組成を有し、1 μm 以上の一次粒子の平均粒径を有するリチウムチタン複合酸化物を含む。

WO 2013/118220 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極活物質材料およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられる無機材料およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、種々のリチウムイオン二次電池が開発されている。リチウムイオン二次電池の負極活物質として、従来、炭素材料が主に用いられている。しかし、新たにリチウムチタン複合酸化物材料が開発され、注目されている。例えば、正極活物質に LiCoO_2 を用い、負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いたリチウムイオン二次電池が既に実用化されている。

[0003] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、スピネル型の結晶構造を持つ材料であり、 Li の吸蔵または放出が繰り返し可能であるため、リチウムイオン二次電池の活物質として用いることができる。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、リチウムの標準酸化還元電位 (Li/Li^+) を基準として約1.5Vの電位で Li の吸蔵または放出を行う。このため、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を負極活物質としてリチウムイオン二次電池に用いた場合、急速充電などで反応過電圧が生じて、負極でリチウム金属が析出しにくく、安全性の高いリチウムイオン二次電池が実現すると考えられる。また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、充放電に伴う格子膨張が非常に少ないため、サイクル特性が良いという特徴を備える。

[0004] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に添加元素を加えることで種々の特性を改善させた材料も開発されている。例えば特許文献1は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の Ti 元素の一部を Fe で置換した $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.2$) が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に比べ電子伝導性が向上することを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-185141号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来のプロセスで合成した $Li_4Ti_5O_{12}$ および $Li_{4/3}Ti_{5/3-x}Fe_xO_4$ のような、従来の負極活物質材料には、電極に加工された際に高充填密度と高入力特性とを両立するという点で、更なる改善を図る必要があった。

[0007] そこで、本発明は、電極に加工された際の充填密度が高く、かつ入力特性の高いリチウムイオン二次電池を実現できるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料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

[0008] 本発明は、 $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ （式中、 x は $0 < x \leq 0.3$ ）、または、 $Li_4Ti_{5-y}Mn_yO_{12}$ （式中、 y は $0 < y \leq 0.3$ ）で示される組成を有し、一次粒子の平均粒径が $1 \mu m$ 以上であるリチウムチタン複合酸化物を含む、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、一次粒子の平均粒径が $1 \mu m$ 以上であるリチウムチタン複合酸化物を含むことにより、電極に加工された際に電極中の充填密度を高めることができる。また、本発明の負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、 $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ （式中、 x は $0 < x \leq 0.3$ ）、または、 $Li_4Ti_{5-y}Mn_yO_{12}$ （式中、 y は $0 < y \leq 0.3$ ）で示される組成を有することにより、粒径が大きくなっても高い入力特性を実現することができる。したがって、本発明の負極活物質材料によれば、高充填密度と高入力特性とを両立できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1～7および比較例1～5のリチウムチタン複合酸化物のX線回折パターンを示す。

[図2]実施例1～7および比較例1～5の活物質を含む電池の圧縮密度および入力特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明者らは、「背景技術」の欄において記載した、従来のプロセスで合成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ のような従来の負極活物質材料には、改善が必要な課題が存在することを見出した。詳しくは、従来のプロセスで合成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ は、一次粒子の粒径が非常に小さい。そのため、これらの材料には、電極中の充填密度が低くなり、電極としてのエネルギー密度が小さいという課題があった。この課題を解決するため、すなわち高い充填密度を実現するために、例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ について大粒径化を実施すると、粒径が大きくなるに従って入力特性が悪化するという別の課題が発生した。

[0012] そこで、本発明者らは上記課題に関して検討を重ねた末、電極に加工された際の充填密度が高く、かつ入力特性の高いリチウムイオン二次電池を実現できるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料及びその製造方法を提供するに至った。

[0013] 本発明の第1の態様は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ （式中、 x は $0 < x \leq 0.3$ ）、または、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ （式中、 y は $0 < y \leq 0.3$ ）で示される組成を有し、一次粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であるリチウムチタン複合酸化物を含む、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料を提供する。

[0014] 第1の態様に係るリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、一次粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であるリチウムチタン複合酸化物を含むことにより、電極に加工された際に電極中の充填密度を高めることができる。また、第1の態様に係る負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ （式中、 x は $0 < x \leq 0.3$ ）、または、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ （式中、 y は $0 < y \leq 0.3$ ）で示される組成を有することにより、粒径が大きくなっても高い入力特性を実現することができる。したがっ

て、第1の態様に係る負極活物質材料によれば、高充填密度と高入力特性とを両立できる。

[0015] 本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記 x が $0 < x \leq 0.2$ を満たす、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料を提供する。第2の態様に係る負極活物質材料によれば、電極容量密度を向上させることができる。

[0016] 本発明の第3の態様は、第1の態様において、前記 y が $0 < y \leq 0.2$ を満たす、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料を提供する。第3の態様に係る負極活物質材料によれば、電極容量密度を向上させることができる。

[0017] 本発明の第4の態様は、第1から第3の態様の何れか1つの態様において、前記リチウムチタン複合酸化物の一次粒子の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下である、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料を提供する。第4の態様に係る負極活物質材料によれば、高充填密度と高入力特性との両立がより実現しやすくなる。

[0018] 本発明の第5の態様は、

LiOH 、 LiOH 水和物および Li_2CO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のリチウム源と、酸化チタンと、 Fe_2O_3 および FeOOH から選ばれる少なくともいずれか1種の Fe 源とを均一に混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を 900°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程と、を包含する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法を提供する。

[0019] 第5の態様に係る製造方法によれば、電極に加工された際の充填密度が高く、かつ入力特性の高いリチウムイオン二次電池を実現できるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料を、容易に合成することができる。

[0020] 本発明の第6の態様は、

LiOH 、 LiOH 水和物および Li_2CO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のリチウム源と、酸化チタンと、 Fe_2O_3 および FeOOH から選ばれる少なくともいずれか1種の Fe 源と、 LiCl 、 KCl 、 Li_2SO_4

および LiClO_4 から選ばれる少なくともいずれか1種の溶融塩材料とを均一に混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を 500°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程と、

得られた焼成物を洗浄して、前記溶融塩材料を除去する工程と、

を包含する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法を提供する。

[0021] 第6の態様に係る製造方法によれば、電極に加工された際の充填密度が高く、かつ入力特性の高いリチウムイオン二次電池を実現できるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料を、容易に合成することができる。

[0022] 本発明の第7の態様は、

LiOH 、 LiOH 水和物および Li_2CO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のリチウム源と、酸化チタンと、 MnO_2 および MnCO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種の Mn 源とを均一に混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を 900°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程と、

を包含する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法を提供する。

[0023] 第7の態様に係る製造方法によれば、電極に加工された際の充填密度が高く、かつ入力特性の高いリチウムイオン二次電池を実現できるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料を、容易に合成することができる。

[0024] 本発明の第8の態様は、

LiOH 、 LiOH 水和物および Li_2CO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のリチウム源と、酸化チタンと、 MnO_2 および MnCO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種の Mn 源と、 LiCl 、 KCl 、 Li_2SO_4 および LiClO_4 から選ばれる少なくともいずれか1種の溶融塩材料とを均一に混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を 500°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程と、

得られた焼成物を洗浄して、前記溶融塩材料を除去する工程と、

を包含する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法を提供する。

[0025] 第8の態様に係る製造方法によれば、電極に加工された際の充填密度が高く、かつ入力特性の高いリチウムイオン二次電池を実現できるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料を、容易に合成することができる。

[0026] 本発明の第9の態様は、第5から第8の態様の何れか1つの態様において、前記酸化チタンがアナターゼ型の結晶構造を有する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法を提供する。第9の態様に係る製造方法によれば、アナターゼ型の結晶構造を有する酸化チタンは反応が進みやすいので、より容易にリチウムイオン二次電池用負極活物質材料を合成することができる。

[0027] 以下、図面を参照しながら、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料およびその製造方法の実施形態を説明する。

[0028] (第1の実施形態)

本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料の第1の実施形態を説明する。本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、 $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ (式中、 x は $0 < x \leq 0.3$)で示される組成を有し、一次粒子の平均粒径(以下、一次粒子径と記載することがある。)が $1\mu m$ 以上であるリチウムチタン複合酸化物を含む。このリチウムチタン複合酸化物は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ のTi元素の一部がFe元素で置換された物質であり、上記式中の x はFe元素の置換量(添加量)を表している。

[0029] $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ (式中、 x は $0 < x \leq 0.3$)の組成を有するリチウムチタン複合酸化物が、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の組成を有するリチウムチタン複合酸化物に比べて入力特性が向上することを、本願発明者らは見出した。しかしながら、 $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ (式中、 x は $0 < x \leq 0.3$)の組成を有するリチウムチタン複合酸化物は、典型的には $1\mu m$ 以下の一次粒子径を有していた。このため、 $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ (式中、 x は $0 < x \leq 0.3$)の組成を有するリチウムチタン複合酸化物を用いて電極を構成する

場合に、充填密度を大きくできないという課題があった。

[0030] これに対し、本願発明者らは、合成プロセスを改良することにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ （式中、 x は $0 < x \leq 0.3$ ）の組成を有するリチウムチタン複合酸化物の一次粒子径を増大させ、リチウムイオン二次電池の電極の充填性を向上させることができることを見出した。また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ （式中、 x は $0 < x \leq 0.3$ ）の組成を有するリチウムチタン複合酸化物は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の一次粒子径を有する場合であっても、従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも大きな入力特性を示すことを見出した。よって、本実施形態のリチウムチタン複合酸化物をリチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合、電極の高充填密度と、高入力特性との両方を実現できるリチウムイオン二次電池の提供が可能となる。

[0031] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を有する。結晶構造は、X線回折（XRD）により確認することができる。

[0032] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物は、Fe元素の添加量 x が $0 < x \leq 0.3$ を満たす。 x は0よりも大きければよい。一方、本願発明者らの詳細な検討の結果、 x が増大すると、本実施形態の負極活物質材料を用いたリチウムイオン二次電池の放電可能容量が減少する傾向にあり、 x が0.3を超えると、放電可能容量の減少が顕著であることが分かった。電極容量密度の観点から、Fe元素の添加量 x が $0 < x \leq 0.2$ を満たすことがより好ましい。

[0033] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物の一次粒子の平均粒径 d は、以下のように定義される。走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて負極活物質材料を適度な倍率で撮影したSEM写真において、リチウムチタン複合酸化物の粒子の中から任意に30粒子を選び、各粒子の一次粒子の粒径（一次粒子の境界に外接する、面積が最小となる外接長方形の長辺の長さ）を計測し、得られた計測値の算術平均値を平均粒径 d とする。

[0034] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物は、一次粒子であってもよいし、

一次粒子が凝集した二次粒子を構成していてもよいが、いずれの場合であっても一次粒子の平均粒径 d (μm) が $1\ \mu\text{m}$ 以上を満たす。粒径が大きくなりすぎると入力特性が若干悪化する傾向にあるため、 $1 \leq d \leq 5$ であることが好ましいが、用途によっては、リチウムチタン複合酸化物の一次粒子の平均粒径は $5\ \mu\text{m}$ 以上であってもよい。ここで、一次粒子とは、多くの粒子が存在する状態（粉体）または凝集体を構成する粒子で、分子間の結合を破壊することなく存在する最小単位の粒子のことである。なお、一次粒子は、単結晶、多結晶または非晶質でありうる。また、二次粒子とは、上記のとおり、一次粒子が複数個凝集して形成された粒子のことである。

[0035] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物は、構成元素を含む化合物を混合し、焼成することによって合成できる。従来より、リチウムチタン複合酸化物の合成においては、一般的に固相反応法が用いられている。具体的には、Li源と、酸化チタンと、Fe源とを、適切な比率となるような割合で秤量し、秤量した原料を合わせて均一に混合して混合物を得る工程と、混合物を焼成する工程とによって、製造することができる。Fe以外にさらに添加元素を加える場合には、Li源、酸化チタンおよびFe源に、添加元素原料をさらに加えて混合し焼成すればよい。

[0036] 固相反応法において、Li源には、LiOH、LiOHの水和物、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 、LiF、および／または、 Li_2O などを用いることができる。LiOHの水和物としては、一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) が一般的であるが、他の含水量のLiOH水和物を用いてもよい。反応温度と不純物の残存可能性の観点から、LiOH、LiOHの水和物、および／または、 Li_2CO_3 を用いることが好ましい。酸化チタンには、ルチル型およびアナターゼ型の結晶構造のものを用いることができる。反応の進みやすさの観点から、アナターゼ型の結晶構造のものを用いることが好ましい。Fe源としては、FeO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO_2 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等を用いることができる。反応温度の観点から、 Fe_2O_3 、および／または、 $\alpha\text{-FeOOH}$ を用いることが好ましい。

- [0037] 焼成は、大気雰囲気中で行ってもよいし、酸素雰囲気中、あるいは、窒素およびアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で行ってもよい。焼成温度は、用いるLi源、酸化チタン、Fe源、添加元素材料、焼成温度での保持時間に依存するが、900℃以上1000℃以下程度の温度で混合物を焼成することによって、本実施形態のリチウムチタン複合酸化物が得られる。
- [0038] 固相反応法により合成したリチウムチタン複合酸化物は、凝集あるいは焼結が起こりやすいが、その場合は、上記工程に加えてさらに粉碎（解砕）工程を実施することにより、粒度分布を調整することが可能である。粉碎方法には、ジェットミル、ビーズミル、ボールミル、マスコロダー、乳鉢などの装置および器具を用いた粉碎方法が考えられる。中でもジェットミルを用いた粉碎方法は、気流中で粒子同士を衝突させることにより粉碎を行うため、不純物の混入可能性が少なく、有用である。しかしながら、一次粒子の粒径が小さく凝集力の強い材料をジェットミルを用いて粉碎する場合は、ジェットミル配管内に材料が付着し効率が落ちるため、非常に時間がかかり、収率も悪い。
- [0039] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物は、溶融塩合成法によっても合成することができる。溶融塩合成法を用いた場合は、固相反応法とは違い、凝集が少なく、粉碎工程の必要の無い材料を合成することが可能である。具体的には、Li源と、酸化チタンと、Fe源と、溶融塩材料とを、適切な比率となるような割合で秤量し、秤量した原料を合わせて均一に混合して混合物を得る工程と、混合物を焼成する工程と、焼成物を洗浄し溶融塩を除去する工程とによって製造することができる。焼成工程において、焼成温度で液体状態である溶融塩中で反応が進行し、反応後も溶融塩中に存在するため、他の粒子との接触が少なく、凝集あるいは焼結の少ない負極活物質材料を合成することができる。
- [0040] 溶融塩合成法においても、Li源には、LiOH、LiOHの水和物、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 、LiF、および／または、 Li_2O などを用いることができる。LiOHの水和物としては、一水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）が一般

的であるが、他の含水量のLiOH水和物を用いてもよい。反応温度と不純物の残存可能性の観点から、LiOH、LiOHの水和物、および／または、 Li_2CO_3 を用いることが好ましい。酸化チタンには、ルチル型およびアナターゼ型の結晶構造のものを用いることができる。反応の進みやすさの観点から、アナターゼ型の結晶構造のものを用いることが好ましい。Fe源としては、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO_2 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等を用いることができる。反応温度の観点から、 Fe_2O_3 、および／または、 $\alpha\text{-FeOOH}$ を用いることが好ましい。溶融塩材料としては、融点が比較的lowく、また洗浄工程にて除去可能な化合物であればよい。反応を進みやすくするため、Li元素を含む化合物が好ましく、例えば、 LiCl 、 Li_2SO_4 、 LiClO_4 などを用いることができる。また、 KCl や、 LiCl や KCl との混合物なども用いることができる。

[0041] 焼成は、大気雰囲気中で行ってもよいし、酸素雰囲気中、あるいは、窒素およびアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で行ってもよい。焼成温度は、用いるLi源、酸化チタン、Fe源、添加元素材料に依存するが、用いる溶融塩の融点以上の温度で混合物を焼成することによって、本実施形態のリチウムチタン複合酸化物が得られる。例えば、 500°C 以上 1000°C 以下の範囲内とできる。

[0042] 洗浄工程では、溶融塩を溶かす液体を用いることにより焼成物を容易に洗浄することができる。例えば、溶融塩として、 LiCl 、 KCl または LiCl と KCl との混合物を用いた場合には、水により溶かすことができる。不純物元素の活物質材料への混入を防ぐため、純水やイオン交換水を用いることが好ましい。

[0043] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、一次粒子径が大きいので、負極における負極活物質材料の充填密度を高めることができる。さらに、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、 Li_4

$\text{Li}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ (式中、 x は $0 < x \leq 0.3$) で示される組成を有することにより、粒径が大きい場合でも高入力特性を実現することができる。したがって、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料によれば、負極における負極活物質材料の高充填密度と、高入力特性とを両立するリチウムイオン二次電池が実現できる。

[0044] (第2の実施形態)

本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料の第2の実施形態を説明する。本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ (式中、 y は $0 < y \leq 0.3$) で示される組成を有し、一次粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であるリチウムチタン複合酸化物を含む。このリチウムチタン複合酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のTi元素の一部がMn元素で置換された物質であり、上記式中の y はMn元素の置換量(添加量)を表している。

[0045] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ (式中、 y は $0 < y \leq 0.3$) の組成を有するリチウムチタン複合酸化物が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の組成を有するリチウムチタン複合酸化物に比べて入力特性が向上することを、本願発明者らは見出した。しかしながら、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ (式中、 y は $0 < y \leq 0.3$) の組成を有するリチウムチタン複合酸化物は、典型的には $1\ \mu\text{m}$ 以下の一次粒子径を有していた。このため、リチウムチタン複合酸化物を用いて電極を構成する場合に、充填密度を大きくできないという課題があった。

[0046] これに対し、本願発明者らは、合成プロセスを改良することにより、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ (式中、 y は $0 < y \leq 0.3$) の組成を有するリチウムチタン複合酸化物の一次粒子径を増大させ、リチウムイオン二次電池の電極の充填性を向上させることができることを見出した。また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ (式中、 y は $0 < y \leq 0.3$) の組成を有するリチウムチタン複合酸化物は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の一次粒子径を有する場合であっても、従来の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ よりも大きな入力特性を示すことを見出した。よって、本実施形態のリチウムチタン複合酸化物をリチウムイオン二次電池の負極材料として用いた

場合、電極の高充填密度と、高入力特性との両方を実現できるリチウムイオン二次電池の提供が可能となる。

- [0047] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を有する。結晶構造は、X線回折（XRD）により確認することができる。
- [0048] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物は、Mn元素の添加量 y が $0 < y \leq 0.3$ を満たす。このため、 y は0よりも大きければよい。一方、本願発明者らの詳細な検討の結果、 y が増大すると、本実施形態の負極活物質材料を用いたリチウムイオン二次電池の放電可能容量が減少する傾向にあり、 y が0.3を超えると、放電可能容量の減少が顕著であることが分かった。電極容量密度の観点から、Mn元素の添加量 y が $0 < y \leq 0.2$ を満たすことがより好ましい。
- [0049] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物における一次粒子の平均粒径 d は、第1の実施形態での定義と同様とする。
- [0050] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物は、一次粒子であってもよいし、一次粒子が凝集した二次粒子を構成していてもよいが、いずれの場合であっても一次粒子の平均粒径 d (μm) が $1 \mu\text{m}$ 以上を満たす。好ましくは、平均粒径 d が $1.5 \mu\text{m}$ よりも大きいことである。しかし、粒径が大きくなりすぎると入力特性が若干悪化する傾向にあるため、平均粒径 d は $5 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。すなわち、 d は、 $1 \leq d \leq 5$ を満たすことが好ましく、 $1.5 < d \leq 5$ を満たすことがより好ましい。ただし、用途によっては、リチウムチタン複合酸化物の一次粒子の平均粒径は $5 \mu\text{m}$ 以上であってもよい。
- [0051] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物は、構成元素を含む化合物を混合し、焼成することによって合成できる。従来より、リチウムチタン複合酸化物の合成においては、一般的に固相反応法が用いられている。具体的には、Li源と、酸化チタンと、Mn源とを、適切な比率となるような割合で秤量し、秤量した原料を合わせて均一に混合して混合物を得る工程と、混合物を焼成する工程とによって、製造することができる。Mn以外にさらに添加元

素を加える場合には、Li源、酸化チタンおよびMn源に、添加元素原料をさらに加えて混合し焼成すればよい。

[0052] 固相反応法において、Li源には、LiOH、LiOHの水和物、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 、LiF、および／または、 Li_2O などを用いることができる。LiOHの水和物としては、一水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）が一般的であるが、他の含水量のLiOH水和物を用いてもよい。反応温度と不純物の残存可能性の観点から、LiOH、LiOHの水和物、および／または、 Li_2CO_3 を用いることが好ましい。酸化チタンには、ルチル型およびアナターゼ型の結晶構造のものを用いることができる。反応の進みやすさの観点から、アナターゼ型の結晶構造のものを用いることが好ましい。Mn源としては、 MnO 、 Mn_3O_4 、 MnO_2 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 MnCO_3 、 MnSO_4 等を用いることができる。反応温度の観点から、 MnO_2 、および／または、 MnCO_3 を用いることが好ましい。

[0053] 焼成は、大気雰囲気中で行ってもよいし、酸素雰囲気中、あるいは、窒素およびアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で行ってもよい。焼成温度は、用いるLi源、酸化チタン、Mn源、添加元素材料、焼成温度での保持時間に依存するが、 900°C 以上 1000°C 以下程度の温度で混合物を焼成することによって、本実施形態のリチウムチタン複合酸化物が得られる。

[0054] 固相反応法により合成したリチウムチタン複合酸化物は、凝集あるいは焼結が起こりやすいが、その場合は、上記工程に加えてさらに粉砕（解砕）工程を実施することにより、粒度分布を調整することが可能である。粉砕方法には、ジェットミル、ビーズミル、ボールミル、マスコロダー、乳鉢などの装置および器具を用いた粉砕方法が考えられる。中でもジェットミルを用いた粉砕方法は、気流中で粒子同士を衝突させることにより粉砕を行うため、不純物の混入可能性が少なく、有用である。しかしながら、一次粒子の粒径が小さく凝集力の強い材料をジェットミルを用いて粉砕する場合は、ジェットミル配管内に材料が付着し効率が落ちるため、非常に時間がかかり、収率も悪い。

- [0055] 本実施形態のリチウムチタン複合酸化物は、溶融塩合成法によっても合成することができる。溶融塩合成法を用いた場合は、固相反応法とは違い、凝集が少なく、粉碎工程の必要の無い材料を合成することが可能である。具体的には、Li源と、酸化チタンと、Mn源と、溶融塩材料とを、適切な比率となるような割合で秤量し、秤量した原料を合わせて均一に混合して混合物を得る工程と、混合物を焼成する工程と、焼成物を洗浄し溶融塩を除去する工程とによって製造することができる。焼成工程において、焼成温度で液体状態である溶融塩中で反応が進行し、反応後も溶融塩中に存在するため、他の粒子との接触が少なく、凝集あるいは焼結の少ないリチウムチタン複合酸化物を合成することができる。
- [0056] 溶融塩合成法においても、Li源には、LiOH、LiOHの水和物、 Li_2CO_3 、 Li_2SO_4 、LiF、および／または、 Li_2O などを用いることができる。LiOHの水和物としては、一水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）が一般的であるが、他の含水量のLiOH水和物を用いてもよい。反応温度と不純物の残存可能性の観点から、LiOH、LiOHの水和物、および／または、 Li_2CO_3 を用いることが好ましい。酸化チタンには、ルチル型およびアナターゼ型の結晶構造のものを用いることができる。反応の進みやすさの観点から、アナターゼ型の結晶構造のものを用いることが好ましい。Mn源としては、 MnO 、 Mn_3O_4 、 MnO_2 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 MnCO_3 、 MnSO_4 等を用いることができる。反応温度の観点から、 MnO_2 、および／または、 MnCO_3 を用いることが好ましい。溶融塩材料としては、融点が比較的 low、また洗浄工程にて除去可能な化合物であればよい。反応を進みやすくするため、Li元素を含む化合物が好ましく、例えば、 LiCl 、 Li_2SO_4 、 LiClO_4 などを用いることができる。また、 KCl や、 LiCl や KCl との混合物なども用いることができる。
- [0057] 焼成は、大気雰囲気中で行ってもよいし、酸素雰囲気中、あるいは、窒素およびアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中に行ってもよい。焼成温度は、用いるLi源、酸化チタン、Mn源、添加元素材料に依存するが、用いる溶融

塩の融点以上の温度で混合物を焼成することによって、本実施形態のリチウムチタン複合酸化物が得られる。

[0058] 洗浄工程では、溶融塩を溶かす液体を用いることにより焼成物を容易に洗浄することができる。例えば、溶融塩として、 LiCl 、 KCl または LiCl と KCl との混合物を用いた場合には、水により溶かすことができる。不純物元素の活物質材料への混入を防ぐため、純水やイオン交換水を用いることが好ましい。

[0059] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、一次粒子径が大きいので、負極における負極活物質材料の充填密度を高めることができる。さらに、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ （式中、 y は $0 < y \leq 0.3$ ）で示される組成を有することにより、粒径が大きい場合でも高入力特性を実現することができる。したがって、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料によれば、負極における負極活物質材料の高充填密度と、高入力特性とを両立するリチウムイオン二次電池が実現できる。

実施例

[0060] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料に含まれるリチウムチタン複合酸化物を合成し、種々の特性を調べた結果を説明する。

[0061] 1. 合成

（実施例1）

実施例1のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0062] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 の原料粉末を、 $\text{Li}/\text{Ti}/\text{Fe}$ のモル混合比が $4/(5-x)/x$ 、 $x=0.3$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3 \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 950°C

、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0063] (実施例2)

実施例2のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0064] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 および MnO_2 の原料粉末を、 $\text{Li}/\text{Ti}/\text{Mn}$ のモル混合比が $4/(5-y)/y$ 、 $y=0.3$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3\ \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 950°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0065] (実施例3)

実施例3のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0066] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 の原料粉末を、 $\text{Li}/\text{Ti}/\text{Fe}$ のモル混合比が $4/(5-x)/x$ 、 $x=0.2$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3\ \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 900°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0067] (実施例4)

実施例4のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0068] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 の原料粉末を、 $\text{Li}/\text{Ti}/\text{Fe}$ のモル混合比が $4/(5-x)/x$ 、 $x=0.3$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を

有し、平均粒径が約 $0.3\ \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 900°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0069] (実施例5)

実施例5のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0070] $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 および MnO_2 の原料粉末を、 $\text{Li}/\text{Ti}/\text{Mn}$ のモル混合比が $4/(5-y)/y$ 、 $y=0.1$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3\ \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 900°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0071] (実施例6)

実施例6のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0072] $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 および MnO_2 の原料粉末を、 $\text{Li}/\text{Ti}/\text{Mn}$ のモル混合比が $4/(5-y)/y$ 、 $y=0.2$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3\ \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 900°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0073] (実施例7)

実施例7のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0074] $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 および MnO_2 の原料粉末を、 $\text{Li}/\text{Ti}/\text{Mn}$

のモル混合比が $4 / (5 - y) / y$ 、 $y = 0.3$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3 \mu m$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は $900^\circ C$ 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0075] (比較例1)

比較例1のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0076] $LiOH \cdot H_2O$ および TiO_2 の原料粉末を、 Li / Ti のモル混合比が $4 / 5$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3 \mu m$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は $850^\circ C$ 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0077] (比較例2)

比較例2のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された。

[0078] $LiOH \cdot H_2O$ 、 TiO_2 および Fe_2O_3 の原料粉末を、 $Li / Ti / Fe$ のモル混合比が $4 / (5 - x) / x$ 、 $x = 0.3$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3 \mu m$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は $850^\circ C$ 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0079] (比較例3)

比較例3のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された

。

[0080] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 および MnO_2 の原料粉末を、 $\text{Li} / \text{Ti} / \text{Mn}$ のモル混合比が $4 / (5 - y) / y$ 、 $y = 0.3$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3 \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 850°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0081] (比較例4)

比較例4のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された

。

[0082] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および TiO_2 の原料粉末を、 Li / Ti のモル混合比が $4 / 5$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3 \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 950°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0083] (比較例5)

比較例5のリチウムチタン複合酸化物は、固相反応法を用いて合成された

。

[0084] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および TiO_2 の原料粉末を、 Li / Ti のモル混合比が $4 / 5$ となるように秤量し、これらを乳鉢に入れ混合した。原料の TiO_2 には、アナターゼ型の結晶構造を有し、平均粒径が約 $0.3 \mu\text{m}$ のものを用いた。混合後の原料粉末を Al_2O_3 製のるつぼに入れ、大気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成温度は 900°C 、焼成温度の保持時間は12時間とした。焼成後の材料をるつぼから取り出し、乳鉢にて粉碎し、目的のリチウムチタン複合酸化物を得た。

[0085] 2. 結晶構造の確認

実施例 1～7 および比較例 1～5 のリチウムチタン複合酸化物の結晶構造を確認するため、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。測定には、リガク社製の XRD 測定装置を使用した。

[0086] XRD 測定結果のプロファイルを図 1 に示す。また、表 1 に各実施例および比較例における Fe の添加量 x および Mn の添加量 y と、焼成温度とをまとめて示す。

[0087] [表1]

	Fe 添加量 (x)	Mn 添加量 (y)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 1	0.3	0	950
実施例 2	0	0.3	950
実施例 3	0.2	0	900
実施例 4	0.3	0	900
実施例 5	0	0.1	900
実施例 6	0	0.2	900
実施例 7	0	0.3	900
比較例 1	0	0	850
比較例 2	0.3	0	850
比較例 3	0	0.3	850
比較例 4	0	0	950
比較例 5	0	0	900

[0088] 図 1 より、実施例 1～7 および比較例 1～5 のリチウムチタン複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を有することが確認できた。比較例 1、4 および 5 のリチウムチタン複合酸化物はスピネル型構造の相以外に、ごくわずかの TiO_2 (ルチル型構造) を示すピークが 28° および 55° 付近に確認された。これは、電池性能に大きな影響を及ぼさない程度の TiO_2 (ルチル型構造) を含んでいることを示している。これに対し、実施例 1～7 および比較例 2、3 のリチウムチタン複合酸化物では、 TiO_2 (ルチル型構造) を示す

ピークが確認されず、スピネル型構造の相のみが確認された。このことから、FeもしくはMnを添加することにより、TiO₂（ルチル型構造）の生成・残存を抑制する効果があることがわかった。

[0089] 3. 平均粒径の確認

実施例1～7および比較例1～5のリチウムチタン複合酸化物の一次粒子の平均粒径を、以下に定義する「平均粒径d」で評価した。SEM写真から任意に30粒子を選び、それらの粒子の一次粒子の粒径（一次粒子の境界に外接する、面積が最小となる外接長方形の長辺の長さ）を計測し、その平均を算出して、「平均粒径d」を見積もった。

[0090] 平均粒径として、一般に粒度分布測定における「累積平均粒径d₅₀」がよく用いられる。しかしながら、粒度分布測定は一次粒子の大きさではなく凝集粒子（二次粒子）の大きさを計測するものである。一次粒子の大きさと二次粒子の大きさには相関がない。したがって、本発明の効果を示すためには、一次粒子の大きさを示す単位である「平均粒径d」が適当である。

[0091] スピネル型構造の単相が得られた実施例1～7および比較例1～5のリチウムチタン複合酸化物の「平均粒径d」を調べるため、SEMで観察を行った。ここでは、日立ハイテクノロジーズ社製の装置を使用した。

[0092] SEM写真から算出した、実施例1～7および比較例1～5のリチウムチタン複合酸化物の平均粒径dを、表2に示す。

[0093]

[表2]

	平均粒径 d μm	圧縮密度 g/cm ³	5C入力特性 %v. s. 0.05C
実施例 1	2.48	2.63	50.3
実施例 2	2.83	2.68	59.6
実施例 3	1.29	2.19	72.1
実施例 4	1.48	2.21	75.3
実施例 5	1.53	2.22	65.8
実施例 6	2.05	2.39	72.0
実施例 7	2.32	2.54	77.6
比較例 1	0.77	2.09	47.3
比較例 2	0.87	2.17	80.8
比較例 3	0.71	2.12	89.0
比較例 4	2.02	2.33	34.1
比較例 5	0.94	2.11	42.8

[0094] 同じ組成 ($\text{Li}_4\text{Ti}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{12}$) を有するリチウムチタン複合酸化物同士を比較した場合、焼成温度が 850°C の比較例 2 のリチウムチタン複合酸化物の平均粒径 d は $0.87\ \mu\text{m}$ であるのに対し、焼成温度が 900°C の実施例 4 のリチウムチタン複合酸化物の平均粒径 d は $1.48\ \mu\text{m}$ 、焼成温度が 950°C の実施例 1 のリチウムチタン複合酸化物の平均粒径 d は $2.48\ \mu\text{m}$ であった。また、同じ組成 ($\text{Li}_4\text{Ti}_{4.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{12}$) を有するリチウムチタン複合酸化物同士を比較した場合、焼成温度が 850°C の比較例 3 のリチウムチタン複合酸化物の平均粒径 d は $0.71\ \mu\text{m}$ であるのに対し、焼成温度が 900°C の実施例 7 のリチウムチタン複合酸化物の平均粒径 d は $2.32\ \mu\text{m}$ 、焼成温度が 950°C の実施例 2 のリチウムチタン複合酸化物の平均粒径 d は $2.83\ \mu\text{m}$ であった。これらの結果から、焼成温度を高くすることにより一次粒子径を増大させる効果があることが明らかになった。

[0095] 4. 圧縮密度の測定

実施例 1～7 および比較例 1～5 のリチウムチタン複合酸化物について、電極に加工された際の充填性の指標として、圧縮密度を測定した。測定には三菱化学アナリテック社製の粉体抵抗測定システムを使用した。64 MPa の圧力を印加したときの密度を圧縮密度とした。

[0096] 測定結果を表 2 に示す。平均粒径 d および圧縮密度の結果より、平均粒径 d が大きいものは圧縮密度も大きい傾向があることが明らかになった。

[0097] 5. 電極の作製

実施例 1～7 および比較例 1～5 のリチウムチタン複合酸化物を活物質として用いて、電極を作製した。活物質／導電材／バインダーを 100／15／5 の重量比になるよう秤量し、練合してペーストを作製した。導電材にはアセチレンブラック、バインダーにはポリフッ化ビニリデン (PVdF)、溶媒には N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を用いた。練合にはシンキー社製の「あわとり練太郎」を用いた。作製したペーストをアルミニウム箔の集電体上に塗工し、100℃に保持した電気炉内で乾燥させた。乾燥後、ローラーで圧延し、打ち抜いてペレット状の電極にした。

[0098] 6. 電池の作製

リチウムイオン二次電池の負極活物質としての特性を調べるために、上記電極を用いて、電池を作製した。一般にリチウムイオン二次電池では、正極活物質に LiCoO_2 などのリチウム遷移金属複合酸化物 (Co、Mn、Ni などの遷移金属を含むものが一般的である) を用いる。しかしながら、ここでは、正極活物質に依存しない、負極活物質そのものの特性を調べるために、対極に一般の正極活物質ではなく、金属 Li を用いた。このような方法は、活物質の評価をするのによく用いられる。

[0099] コイン形の電池を作製した。本実施例および比較例を用いて作製した上記電極と、電解液を含浸させたセパレータ、金属 Li 板の順に重ね、コイン形のケースに入れ、封止して、電池とした。セパレータは、旭化成イーマテリアルズ社製の PE 微多孔膜を 2 枚重ねて使用した。電解液には、EC (エチレンカーボネート) / EMC (エチルメチルカーボネート) = 1 / 3 となる

ように混合した溶媒に、 1 mol/L の LiPF_6 を溶解させたものを用いた。

[0100] 実施例1～7および比較例1～5のリチウムチタン複合酸化物を活物質として用いて作製した電池を、それぞれ、実施例1～7および比較例1～5の活物質を含む電池と呼ぶ。

[0101] 7. 入力特性の評価

入力特性を調べるために、作製した上記電池を用いて充電レート特性の評価を行った。ソーラトロン社製の電気化学測定システムを使用し、充放電の電圧範囲は 1 V から 3 V とした。 1 C レートでの定電流放電の後に、 3 V の定電圧で 0.05 C レートの電流値になるまで放電した。放電後の充電時の電流レートは、 0.05 C もしくは 5 C として、それぞれ測定した。 5 C レートでの充電可能容量を 0.05 C レートでの充電可能容量と比較した。

[0102] 入力特性の測定結果を表2に示す。比較例1～3および5の活物質を含む電池の測定結果から、従来の粒径において、 Ti 元素の一部を Fe 元素もしくは Mn 元素で置換すると、入力特性が大きく向上することが分かる。また、比較例1、4および5の活物質を含む電池の測定結果から分かるように、焼成温度を高くした場合、入力特性は悪化する。これは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電子もしくは Li イオンの伝導性が小さいため、粒径が急激に大きくなると、粒子内において電子もしくは Li イオンの拡散に時間がかかり、高負荷での入力特性が悪化していると考えられる。

[0103] これに対し、実施例1～7の活物質を含む電池の測定結果から分かるように、 Ti 元素の一部を Fe 元素もしくは Mn 元素で置換した場合、粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上と大きくても、入力特性は 50% 以上と非常に高い値を示した。これは、 Ti 元素の一部を Fe 元素もしくは Mn 元素で置換していることにより、電子もしくは Li イオンの伝導性が高いため、粒径が大きくなっても、電子もしくは Li イオンが粒子内を十分に拡散することができるからだと考えられる。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、電極に加工された際に高い充填密度を実現でき、かつ入力特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供できる。したがって、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、大型電池や電気自動車等の用途のリチウムイオン二次電池の負極活物質材料として有用である。またモバイル用途にも応用できる。

請求の範囲

- [請求項1] $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ (式中、 x は $0 < x \leq 0.3$)、または、 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-y}\text{Mn}_y\text{O}_{12}$ (式中、 y は $0 < y \leq 0.3$) で示される組成を有し、一次粒子の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上であるリチウムチタン複合酸化物を含む、
リチウムイオン二次電池用負極活物質材料。
- [請求項2] 前記 x は $0 < x \leq 0.2$ を満たす、
請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。
- [請求項3] 前記 y は $0 < y \leq 0.2$ を満たす、
請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。
- [請求項4] 前記リチウムチタン複合酸化物の一次粒子の平均粒子径は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下である、
請求項1から3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。
- [請求項5] LiOH 、 LiOH 水和物および Li_2CO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のリチウム源と、酸化チタンと、 Fe_2O_3 および FeOOH から選ばれる少なくともいずれか1種の Fe 源とを均一に混合して混合物を得る工程と、
前記混合物を 900°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程と、
を包含する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法。
- [請求項6] LiOH 、 LiOH 水和物および Li_2CO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のリチウム源と、酸化チタンと、 Fe_2O_3 および FeOOH から選ばれる少なくともいずれか1種の Fe 源と、 LiCl 、 KCl 、 Li_2SO_4 および LiClO_4 から選ばれる少なくともいずれか1種の溶融塩材料とを均一に混合して混合物を得る工程と、
前記混合物を 500°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程と、

得られた焼成物を洗浄して、前記溶融塩材料を除去する工程と、
を包含する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法。

[請求項7]

LiOH 、 LiOH 水和物および Li_2CO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のリチウム源と、酸化チタンと、 MnO_2 および MnCO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のMn源とを均一に混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を 900°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程と

、
を包含する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法。

[請求項8]

LiOH 、 LiOH 水和物および Li_2CO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のリチウム源と、酸化チタンと、 MnO_2 および MnCO_3 から選ばれる少なくともいずれか1種のMn源と、 LiCl 、 KCl 、 Li_2SO_4 および LiClO_4 から選ばれる少なくともいずれか1種の溶融塩材料とを均一に混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を 500°C 以上 1000°C 以下の温度で焼成する工程と

、
得られた焼成物を洗浄して、前記溶融塩材料を除去する工程と、
を包含する、リチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法。

[請求項9]

前記酸化チタンは、アナターゼ型の結晶構造を有する、
請求項5から8のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法。

[図1]

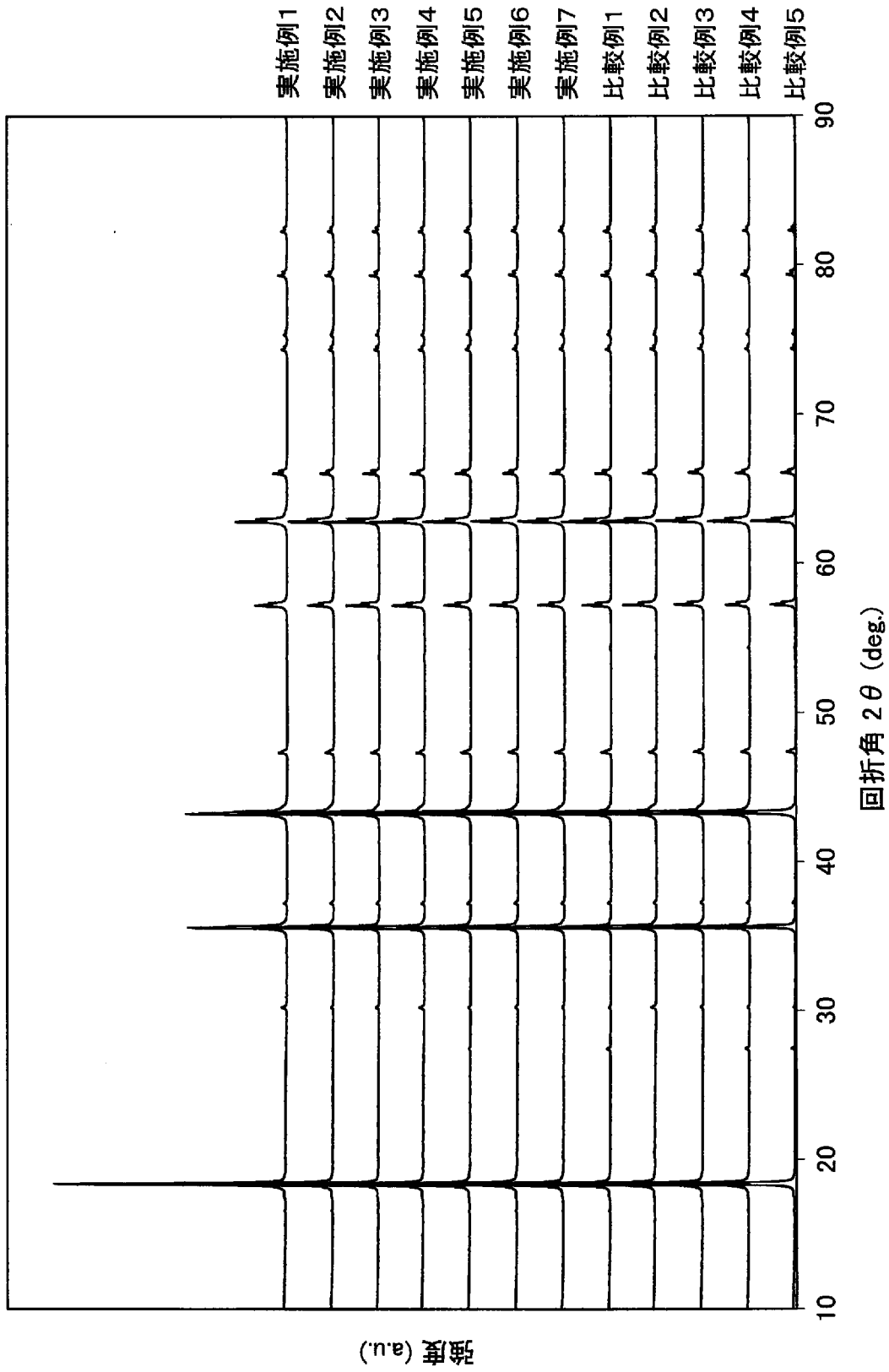


FIG.1

[図2]

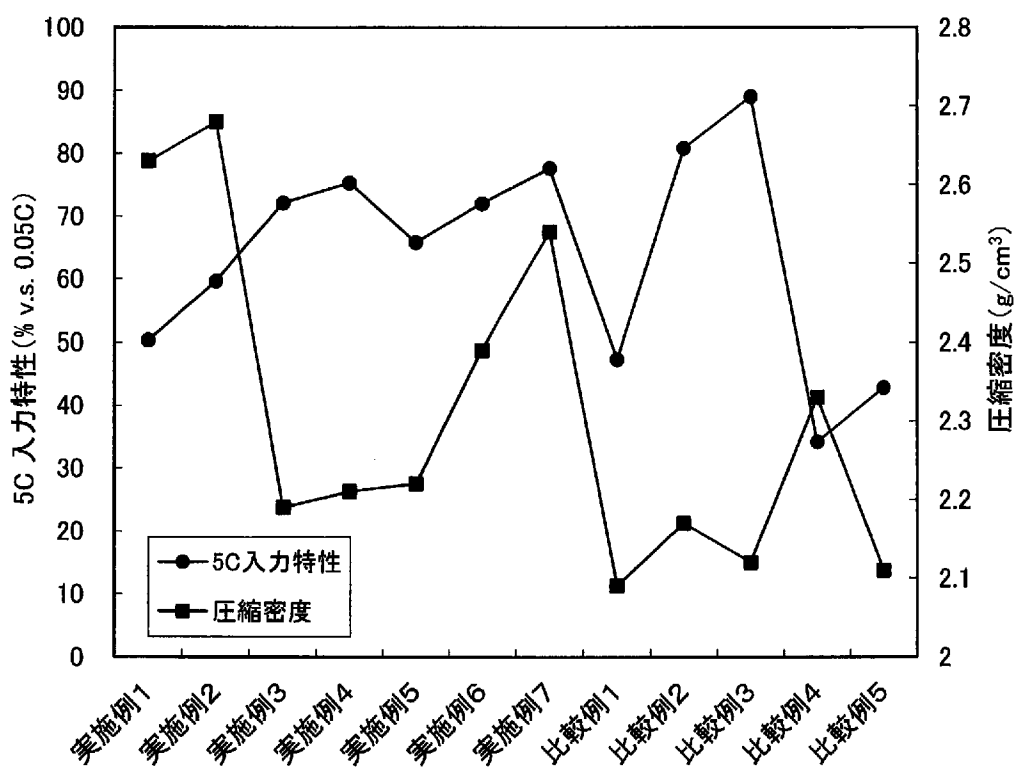


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/007799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/485(2010.01)i, C01G45/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/485, C01G45/00, C01G49/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-156229 A (Yuasa Corp.), 06 June 2000 (06.06.2000), claim 1; paragraph [0010]; examples 2, 3 (Family: none)	5, 7 6, 8, 9
X Y	JP 2001-196061 A (Yuasa Corp.), 19 July 2001 (19.07.2001), claim 1; paragraphs [0012], [0013]; examples 2, 3 (Family: none)	5, 7 6, 8, 9
Y	JP 2002-8658 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 11 January 2002 (11.01.2002), claims 1, 2; paragraphs [0016] to [0019], [0032]; examples (Family: none)	6, 8, 9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 March, 2013 (05.03.13)

Date of mailing of the international search report
19 March, 2013 (19.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/007799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-185141 A (Kyocera Corp.), 06 July 2001 (06.07.2001), entire text (Family: none)	1-9
A	Pierre Kubiak et al., Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion Influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe, Journal of Power Sources, 2003, Vol.119-121, P626-630	1-9
A	A.D.Robertson et al., New inorganic spinel oxides for use as negative electrode materials in future lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 1999, Vol. 81-82, P352-357	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/485(2010.01)i, C01G45/00(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M4/485, C01G45/00, C01G49/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus/ JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2000-156229 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2000.06.06, 【請求項1】【0010】実施例2、実施例3 (ファミリーなし)	5, 7 6, 8, 9
X Y	JP 2001-196061 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2001.07.19, 【請求項1】【0012】【0013】実施例2、実施例3 (ファミリーなし)	5, 7 6, 8, 9
Y	JP 2002-8658 A (株式会社豊田中央研究所) 2002.01.11, 【請求項1】【請求項2】【0016】 - 【0019】【0032】【実施例】 (ファミリーなし)	6, 8, 9

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

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05.03.2013	国際調査報告の発送日 19.03.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X 9 3 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-185141 A (京セラ株式会社) 2001.07.06, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	Pierre Kubiak et al., Phase transition in the spinel Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ induced by lithium insertion Influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe, Journal of Power Sources, 2003, Vol.119-121, P626-630	1-9
A	A.D.Robertson et al., New inorganic spinel oxides for use as negative electrode materials in future lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 1999, Vol. 81-82, P352-357	1-9