

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/110035 A1

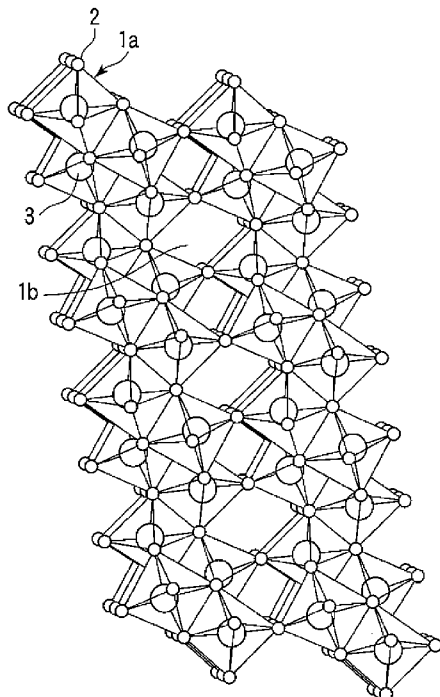
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/48 (2010.01) H01M 2/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053757
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 8 日(08.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-073123 2009 年 3 月 25 日(25.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原田 康宏 (HARADA, Yasuhiro) [JP/JP]. 高見 則雄 (TAKAMI, Norio) [JP/JP]. 稲垣 浩貴 (INAGAKI, Hiroki) [JP/JP]. 保科 圭吾 (HOSHINA, Keigo) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, PRODUCTION METHOD THEREOF, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND BATTERY PACK

(54) 発明の名称: 非水電解質電池用負極活物質、その製造方法、非水電解質電池及び電池パック

[図1]



(57) Abstract: The disclosed anode active material for use in a non-aqueous electrolyte battery includes an oxidized titanium compound having the crystal structure of monoclinic titanium dioxide. When monoclinic titanium dioxide is used as an active material, despite having a theoretical capacity of approximately 330 mAh/g, effective capacity is significantly lower than the theoretical capacity. By means of the abovementioned anode active material for use in a non-aqueous electrolyte battery including an oxidized titanium compound with the crystal structure of monoclinic titanium dioxide and a plane separation of at least 6.22 Å in the (001) plane, as measured by powder X-ray crystallography using a Cu K-α ray source, effective capacity is increased.

(57) 要約: 本発明は、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有する酸化チタン化合物を含む非水電解質電池用負極活物質に関する。単斜晶系二酸化チタンを活物質に用いた場合、理論容量は約 330 mAh/g であるにもかかわらず、実効容量は理論容量より著しく低かった。本発明は、上記非水電解質電池用負極活物質において、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有し、Cu-Kα線源を用いた粉末X線回折法による(001)面の面間隔が6.22 Å以上である酸化チタン化合物を含むものとすることによって、実効容量の向上を図ったものである。

**WO 2010/110035 A1**



---

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:  
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

### 発明の名称：

非水電解質電池用負極活物質、その製造方法、非水電解質電池及び電池パック

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質電池用負極活物質、非水電解質電池用負極活物質の製造方法、非水電解質電池および電池パックに関するものである。

### 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、急速充放電特性、長期信頼性のような他の特性を有す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、電子及びリチウムイオンが正極と負極の間を速やかに移動できることが必要である。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。

[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、即ち貴である。その上、チタン酸化物は、質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。

- [0006] 例えば、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よりも貴である。チタン酸化物の電位は、リチウムを電気化学的に挿入脱離する際の  $Ti^{3+}$  と  $Ti^{4+}$  の間での酸化還元反応に起因するものであるため、電気化学的に制約されている。また、1.5 V程度の高い電極電位においてリチウムイオンの急速充放電が安定的に行えるという事実もある。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実質的に困難である。
- [0007] 一方、単位質量当たりの容量については、アナターゼ構造を有する二酸化チタンの理論容量は165 mAh/g程度であり、 $Li_4Ti_5O_{12}$  のようなリチウムチタン複合酸化物の理論容量も170 mAh/g程度である。一方、一般的な黒鉛系電極材料の理論容量は385 mAh/g以上である。従って、チタン酸化物の容量密度はカーボン系負極のものと比較して著しく低い。これは、チタン酸化物の結晶構造中に、リチウムを吸蔵する等価なサイトが少ないことや、構造中でリチウムが安定化し易いため、実質的な容量が低下することによるものである。
- [0008] そこで、近年、単斜晶系の二酸化チタン（非特許文献1を参照）が注目されている。一方、スピネル構造を有するチタン酸リチウム $Li_4Ti_5O_{12}$ は、単位化学式あたりの脱挿入可能なリチウムイオンの数が3である。よって、チタンイオン1つあたりに脱挿入可能なリチウムイオンの数は $3/5$ であり、0.6が理論上の最大値である。これに対して、単斜晶系の二酸化チタンは、チタンイオン1つあたりの脱挿入可能なリチウムイオンの数が最大で1.0である。よって、理論容量は約330 mAh/gであり、高容量の負極活物質として使用できることが期待されている。
- [0009] 例えば、特許文献1には、青銅型構造の酸化チタン $TiO_2$ を負極活物質として用いたリチウムイオン蓄電池が開示されている。しかしながら、特許文献1には、該酸化チタン $TiO_2$ を活物質に用い、対極にリチウム金属を用いたリチウムイオン蓄電池の実質的な容量は約200 mAh/gであることが開示されている（例えば、0029段落及び図4）。
- [0010] また、特許文献2には、チタン酸ブロンズ型の結晶構造を有する二酸化チ

タンを活物質として用いたリチウム二次電池が開示されている。しかしながら、特許文献2には、該二酸化チタンを活物質に用い、対極にリチウム金属を用いた時のリチウム二次電池（コイン型セル）は、活物質質量当たりの初期挿入及び脱離容量が160～170 mAh/gであることが開示されている（例えば、0053及び0057段落）。

[0011] このように、単斜晶系二酸化チタンを活物質に用いた場合の理論容量は約330 mAh/gであるにも関わらず、特許文献1及び2に開示された実質的な容量は理論量より著しく低い。スピネル構造を有するチタン酸リチウムの理論容量は170 mAh/gであり、特許文献1、2に記載の二酸化チタンを活物質として用いても、スピネル構造を有するチタン酸リチウムと比較して容量を大きく向上させることは困難である。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0012] 特許文献1：特開2008-34368号  
特許文献2：特開2008-117625号

#### 非特許文献

[0013] 非特許文献1：R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, Material Research Bulletin 15, 1129 (1980)

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、実効容量の高い非水電解質電池用負極活物質およびその製造方法を提供することを目的とする。また、該負極活物質を含む負極を含む非水電解質電池及び電池パックを提供する。

#### 課題を解決するための手段

[0015] 本発明の第1態様によると、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有し、Cu-K $\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による(001)面の面間隔が6.22 Å以上である酸化チタン化合物を含む非水電解質電池用負極活物質が提供される。

[0016] 本発明の第2態様によると、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム及びチタン酸セシウムよりなる群から選択される少なくとも1つの化合物に酸を反応させてアルカリカチオンをプロトン交換することにより、プロトン交換体を得ること、及び、

前記プロトン交換体を加熱処理することにより、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有し、Cu-K $\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による(001)面の面間隔が6.22 Å以上で、かつ下記(I)式を満足する酸化チタン化合物を合成することを含む、非水電解質電池用負極活物質の製造方法が提供される；

$$I(200)/I(001) \leq 0.5 \quad (I)$$

但し、I(001)は前記(001)面のピーク強度であり、I(200)は前記粉末X線回折法による(200)面のピーク強度である。

[0017] 本発明の第3態様によると、リチウムを吸蔵及び放出可能な正極と、上記の負極活物質を含む負極と、非水電解質とを含む、非水電解質電池が提供される。

[0018] 本発明の第4態様によると、前記非水電解質電池を含む電池パックが提供される。

### 発明の効果

[0019] 本発明によれば、実効容量の高い非水電解質電池用負極活物質及びその製造方法、該負極活物質を含む負極を含む非水電解質電池及び該電池を含む電池パックを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]第1実施形態におけるTiO<sub>2</sub>(B)の層状結晶構造の模式図である。

[図2]第3実施形態に係る扁平型非水電解質電池の断面図である。

[図3]図2のA部の拡大断面図である。

[図4]第3実施形態に係る他の扁平型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5]図4のB部の拡大断面図である。

[図6]第4実施形態に係る電池パックの分解斜視図である。

[図7]図6の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

[図8]実施例1の350℃、3時間の加熱により得られた二酸化チタンの粉末X線回折図である。

[図9]実施例2の350℃、3時間の加熱により得られた二酸化チタンの粉末X線回折図である。

[図10]実施例1、2及び比較例1の充放電曲線を示す特性図である。

[図11]TiO<sub>2</sub>(B)の(001)面のd値と初回放電容量の関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の実施形態に係る非水電解質電池用負極活物質、非水電解質電池用負極活物質の製造方法、非水電解質電池および電池パックについて図面を参照して説明する。なお、実施形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は発明の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜、設計変更することができる。

[0022] (第1実施形態)

第1実施形態に係る非水電解質電池用負極活物質は、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有し、Cu-K $\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による(001)面の面間隔が6.22 Å以上である酸化チタン化合物を含む。

[0023] 単斜晶系の二酸化チタンの実効容量が理論容量に比べて低いという問題は、結晶構造中にLiホストとなり得るサイトが多数あるにも関わらず、固体中のLiイオンの拡散性が悪いため、実効的な可動Liイオンが少ないことが原因であると考えられる。単斜晶系の二酸化チタンにおける空間群などの対称性は、インターカレート量やその種類により歪みが発生するため異なる場合がある。本発明者らによって、第1実施形態に係る酸化チタン化合物を含む負極活物質を用いることにより、リチウム基準で1.5V付近という電極電位を維持しつつ、固体内におけるLiイオンの拡散性が向上されて実効容量が向上されることが初めて見出された。その結果、エネルギー密度が高く、かつ

優れた繰り返し充放電特性を有する非水電解質電池を実現することができる。

[0024] ここで、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を $\text{TiO}_2(\text{B})$ と称することとする。 $\text{TiO}_2(\text{B})$ で表される結晶構造は、主に空間群 $\text{C2/m}$ に属し、図1に例示されるようなトンネル構造を示す。なお、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の詳細な結晶構造に関しては、前述の非特許文献1に記載されているものを対象としている。

[0025] 図1のように、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ で表される結晶構造は、チタンイオン3と酸化物イオン2が骨格構造部分1aを構成し、この骨格構造部分1aが交互に配置された構造を有する。骨格構造部分1a同士の間には空隙部分1bが形成される。この空隙部分1bは、異原子種のインターカレート（挿入）のホストサイトとなることができる。 $\text{TiO}_2(\text{B})$ はまた、結晶表面にも異原子種を吸蔵放出可能なホストサイトが存在するといわれている。リチウムイオンがこれらのホストサイトに挿入及び脱離することにより、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することができる。

[0026] リチウムイオンが空隙部分1bに挿入されると、骨格を構成する $\text{Ti}^{4+}$ が $\text{Ti}^{3+}$ へと還元され、これによって結晶の電気的中性が保たれる。 $\text{TiO}_2(\text{B})$ は化学式あたり1つの $\text{Ti}^{4+}$ を有するため、理論上、層間に最大1つのリチウムイオンを挿入することが可能である。このため、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 結晶構造を有する酸化チタン化合物は一般式 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )により表わすことができる。この場合、前述の特許文献1、2に記載の二酸化チタンに比べて2倍近い理論容量の335 mAh/gが得られる。

[0027] 本発明者らは、この $\text{TiO}_2(\text{B})$ 結晶構造を有する酸化チタン化合物において、上記空隙1bのサイズを大きくすることによって、固体内でのLiイオンの移動性が改善され、その結果として、電極の実効容量と繰り返し充放電特性を向上させることが可能であることを見出した。

[0028] 上記空隙1bのサイズは、結晶格子の面間隔 $d$ を制御することにより調整することができる。面間隔 $d$ は、Cu-K $\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による $2\theta = 14^\circ$ 付近に現れる(001)面のピークから算出される。ここで、2

$\theta = 14^\circ$  付近とは、 $2\theta = 14^\circ \pm 2^\circ$  の範囲を意味するように意図される。

[0029] 本実施形態に係る酸化チタン化合物は、面間隔  $d$  が  $6.22 \text{ \AA}$  以上である。面間隔  $d$  が  $6.22 \text{ \AA}$  以上であることにより、高い実効容量と優れた繰り返し充放電特性を有することができる。面間隔  $d$  が  $6.22 \text{ \AA}$  未満であると、結晶格子中に挿入された  $\text{Li}$  イオンの移動性が著しく低下するため、充放電効率や実効容量が低下する。

[0030] また、面間隔  $d$  は  $6.50 \text{ \AA}$  以下であることが好ましい。面間隔  $d$  が  $6.50 \text{ \AA}$  以下であると、結晶構造が安定であり、繰り返し充放電特性が良好である。

[0031] さらに、本実施形態に係る酸化チタン化合物は、下記 (I) で規定されるピーク強度比を有することが望ましい。

[0032]  $I(200)/I(001) \leq 0.5$  (I)

但し、 $I(001)$  は (001) 面のピーク強度であり、 $I(200)$  は、 $\text{Cu-K}\alpha$  線源を用いた粉末 X 線回折法において  $2\theta = 15^\circ$  付近に現れる (200) 面のピークの強度である。(200) 面のピークは、(001) 面のピークに隣接する態様で X 線回折パターンに現れる。ここで、 $2\theta = 15^\circ$  付近とは、 $2\theta = 15^\circ \pm 2^\circ$  の範囲を意味するように意図される。

[0033] ピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下であることが好ましい。ピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下であると、結晶構造中に水が適度に維持され、リチウムイオンのホストサイトの容積が十分に確保される。このとき、上記空隙部分 1b の投影面積が最大となり得る。これにより、リチウムイオンのより速やかな移動が可能であり、実効容量及び繰り返し充放電特性がさらに向上される。また、異なる結晶相の生成が抑えられるため、充放電効率の向上も期待できる。

[0034] ここで、粉末 X 線回折測定の方法を説明する。

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。粉砕した試料を、ガラス試料板上に形成された深さ  $0.2 \text{ mm}$  のホルダー一部分に充填する。このとき、試料が十分にホルダー一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、空隙等がないように注意する。

[0035] 次いで、外部から別のガラス板を使い、十分に押し付けて平滑化する。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。

[0036] 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 $\alpha$ 線を用いて、 $2\theta = 14^\circ$  付近に現われる(001)面のピークの位置を測定する。得られたピーク位置から、面間隔 $d$ を算出することができる。一般的には、次のブラッグの反射条件式から面間隔を算出することができる：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ここで、 $d$ は面間隔、 $\lambda$ は使用したX線の波長、 $n$ は整数、 $\theta$ はピーク位置の角度となる。

[0037] なお、試料の配向性が高い場合は、試料の充填の仕方によってピークの位置がずれたり、強度比が変化したりする可能性がある。そのような試料は、ペレットの形状にして測定する。ペレットは、直径10mm、厚さ2mmの圧粉体であってよく、試料に約250 MPaの圧力を15分間かけて製作する。得られたペレットをX線回折装置に設置し、その表面を測定する。このような方法で測定することにより、オペレータによる測定結果の違いを排除し、再現性を高くすることができる。

[0038] またさらに、強度比  $I(200)/I(001)$  を算出するために、 $2\theta = 15^\circ$  付近に現れる(200)面のピークの強度を測定する。これら2つの回折線が分離している場合は、それぞれの回折線強度から、その比を算出する。

[0039] (001)のピークと(200)のピークが容易に分離できない場合は、専用のソフトウェアを用いた電算機で処理することにより、各ピーク強度を求めることができる。そのような手法によってもこれら二つのピークが分離できない場合は、本実施形態においては強度比  $I(200)/I(001)$  が0であるとみなす。

[0040] なお、酸化チタン化合物合成の出発材料によっては、(001)面及び(200)面のピーク強度が検出できない場合がある。これは例えば、結晶が成長す

る際の配向性などが影響しているものと考えられる。例えば（001）面のピークが検出できない場合、（001）面の面間隔を推定可能な他の面の指数から幾何学的に計算して算出することができる。最も単純な例としては、（002）面の面間隔を代用する。この場合、 $d(001) = d(002) \times 2$ である。（200）面のピークが検出できない場合も同様に、他の面の指数から算出することができる。

[0041] <粒子径及びBET比表面積>

電極の活物質は、電解液との接触面が多いほど、また、ホストサイトの数が多いほど、高容量で急速充放電が可能であると言われている。そのため、チタン酸化物を微粒化することにより、急速充放電性能を向上させることが試みられている。

[0042] 本実施形態における酸化チタン化合物の平均粒子径は、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。さらに、本実施形態における酸化チタン化合物のBET比表面積は特に制限されないが、6～200 m<sup>2</sup>/gが好ましい。

[0043] 比表面積が6 m<sup>2</sup>/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る。一方、比表面積が200 m<sup>2</sup>/g以下であれば、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、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。

[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。

[0045] （第2実施形態）

本発明の第2実施形態として、上記第1実施形態に係る非水電解質電池用負極活物質の製造方法を以下に詳細に説明する。

第1実施形態に係る酸化チタン化合物は、出発原料のプロトン交換体を焼成することによって得られる。本発明者らは、このときの焼成条件を適切に調整することにより、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 構造を有し、かつ面間隔 $d$ が $6.22 \text{ \AA}$ 以上である酸化チタン化合物を得ることに成功した。

[0046] 出発原料には、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 及び $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のようなチタン酸アルカリ化合物を用いることができるが、これらに限定されない。

[0047] 原料となるチタン酸アルカリ化合物は、一般的な固相反応法によって調製される。例えば、原料の酸化物や炭酸塩等を適切な化学量論比で混合して加熱することによって合成することができる。或いは、一般に販売されているチタン酸アルカリ化合物の試薬を用いてもよい。

[0048] まず、不純物を除去するため、チタン酸アルカリ化合物の粉末を蒸留水でよく洗浄する。次いで、チタン酸アルカリ化合物の粉末に、濃度 $0.5 \sim 2 \text{ M}$ の塩酸、硝酸又は硫酸のような酸を加えて攪拌する。この酸処理により、チタン酸アルカリ化合物のアルカリカチオンがプロトンに交換され、プロトン交換体を得られる。酸処理は、プロトンが完全に交換されるまで行うことが望ましい。

[0049] 酸処理時間は、室温約 $25^\circ\text{C}$ で、濃度約 $1 \text{ M}$ の塩酸を用いる場合は、 $24$ 時間以上であることが好ましく、 $1 \sim 2$ 週間程度であることがより好ましい。また、プロトン交換が確実に進行するように、酸溶液を例えば $24$ 時間毎に新しいものと交換することが好ましい。

[0050] プロトン交換が終了した時、残留した酸を中和するために水酸化リチウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加してもよい。プロトン交換が完了したら、反応生成物を蒸留水で洗浄する。洗浄の程度は特に限定されないが、洗浄水の $\text{pH}$ が $6 \sim 8$ の範囲に入るまで洗浄する。次いで生成物を乾燥し、中間生成物であるプロトン交換体を得る。ここで、残留した酸の中和洗浄や乾燥の工程を省き、加熱処理の工程に移してもかまわない。

[0051] このようなイオン交換法によれば、チタン酸アルカリ化合物の結晶構造を崩さずに、アルカリカチオンをプロトンと交換することが可能である。

- [0052] なお、イオン交換法を行う前に、原料化合物をボールミルで粉砕しておくと、プロトン交換がスムーズに行われるため好ましい。粉砕条件は、100 cm<sup>2</sup>の容器あたり、直径10～15 mm程度のジルコニアボールを用い、600～1000 rpmの回転速度で1～3時間ほど回転させる。1時間以下では、原料が十分に粉砕されないため好ましくない。また、3時間以上の長時間粉砕を行うと、メカノケミカル反応が進み目的生成物と異なる化合物に相分離をしてしまうため好ましくない。
- [0053] 次に、得られたプロトン交換体を加熱処理して、目的生成物である酸化チタン化合物を得る。加熱条件は、TiO<sub>2</sub>(B)結晶の(001)面の面間隔dが6.22 Å以上になるように、適切に選択する。本発明者らは、出発原料の組成、粒子径、結晶形状及びプロトン交換条件などによって、最適な加熱条件が異なることを見出した。よって、最適な加熱条件は、出発原料に合わせて適宜決定することが必要である。何れの出発原料を用いても、加熱温度や時間等を調節することにより、(001)面の面間隔dが6.22 Å以上の酸化チタン化合物を得ることができる。
- [0054] 本実施形態による方法では、正確な加熱処理を行うために、予め電気炉を加熱しておく。試料は電気炉が設定温度に達した後に入れる。試料に特異的に決定された加熱条件で加熱した後、試料を直ちに炉から取り出し、大気中で急冷する。これにより、加熱条件を厳密にすることができ、生成したTiO<sub>2</sub>(B)結晶が過剰に脱水されることを抑制することができる。
- [0055] 加熱温度は、300℃～500℃の範囲であることが好ましく、特に350℃～400℃であると、結晶面間隔を制御しやすいために好ましい。加熱温度が300℃以上であると、脱水反応が速やかに進行するため結晶性が良くなり、電極容量、充放電効率、繰り返し特性が良好になるため好ましい。一方、加熱温度が500℃以下であると、脱水反応の進行が早すぎず、TiO<sub>2</sub>(B)結晶構造の(001)面が小さくなりすぎないため好ましい。また、500℃以下であると、電極性能を低下させる不純物相のアナターゼ構造を有する二酸化チタンの生成が抑えられるため好ましい。

- [0056] 適切な加熱温度と加熱時間は、次のような手順により決定することができる。プロトン交換体を、例えば、300℃から400℃の範囲で25℃ごとに変化させた5点の温度で、それぞれ3時間加熱する。得られた酸化チタン化合物について、粉末X線回折法によって $2\theta = 14^\circ$  付近に現れる(001)面のピーク強度を測定し、面間隔 $d$ 値を算出する。このようにして得られた $d$ 値から、最適な加熱温度を決定する。
- [0057] 本実施形態の方法に従って、適切な加熱条件で加熱処理した酸化チタン化合物は、(001)面の面間隔 $d$ が6.22 Å以上であり、従来公知の方法で製造された $\text{TiO}_2(\text{B})$ 構造の二酸化チタンと比べて10～30%高い220mAh/gの充放電容量を達成することが可能である。
- [0058] 従来、加熱条件が格子面間隔に影響し、また、格子面間隔が電極性能に影響を与えることは全く知られていなかった。従来の $\text{TiO}_2(\text{B})$ 構造の二酸化チタンの合成方法では、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の結晶性が十分に高まるように、プロトン交換体の加熱条件を決定していると考えられる。しかしながら、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ の結晶性が高くなりすぎると、結晶格子の脱水反応が過剰に生じ、格子面間隔が狭くなる。特に、(001)面に相当する回折線から計算された面間隔 $d$ は、6.22 Å未満となる（非特許文献1を参照）。
- [0059] 例えば、特許文献1における加熱条件は400℃、3時間である。しかし、特許文献1における二酸化チタンの $\text{Li}$ 脱離容量は200mAh/g以下であり、本実施形態による酸化チタン化合物と比較して低い。また、特許文献2における加熱温度は320℃であり、比較的低い温度であるが、一方で加熱時間が20時間である。この特許文献2における二酸化チタンの初期 $\text{Li}$ 脱離容量は160mAh/g程度であり、著しく低い。
- [0060] このように、従来方法によって合成された二酸化チタンは電極性能が低いことから、従来方法は、電極性能の観点からすると、プロトン交換体の加熱が過剰に行われていることが分かる。
- [0061] 従って、本実施形態の方法によりプロトン交換体の加熱条件を適切に選択することにより、電極性能の優れた面間隔 $d$ が6.22 Å以上である $\text{TiO}_2(\text{B})$ 構造

の酸化チタン化合物を得ることができる。

[0062] (第3実施形態)

第3実施形態に係る非水電解質電池は、正極、上記第1実施形態に係る非水電解質電池用負極活物質を含む負極、非水電解質、セパレータ及び外装材を備える。

[0063] 以下、正極、負極、非水電解質、セパレータ、外装材について詳細に説明する。

[0064] 1) 正極

正極は、集電体と、この集電体の片面もしくは両面に担持され、正極活物質および結着剤を含む正極層とを有する。正極層は正極活物質含有層とも称する。

[0065] 正極活物質としては酸化物、硫化物等が挙げられる。例えば、リチウムを吸蔵した二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ )、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  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ )、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、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 ( $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ )、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 ( $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  など)、硫酸鉄 [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ]、バナジウム酸化物 (例えば  $\text{V}_2\text{O}_5$ )、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物などが挙げられる。上記化合物において、 $x$  及び  $y$  はそれぞれ、0 ~ 1 の範囲である。

[0066] 高い正極電圧が得られる正極活物質は、リチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ )、リチウムニッケル複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ )、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 ( $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ )、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 ( $\text{Li}_x$

$Mn_yCo_{1-y}O_2$ )、リチウムリン酸鉄 ( $Li_xFePO_4$ )、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物などが挙げられる。上記化合物において、 $x$  及び  $y$  はそれぞれ、0~1の範囲である。

[0067] 中でも、常温溶融塩を含む非水電解質を用いる場合にはリチウムリン酸鉄、 $Li_xVPO_4F$ 、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物を用いることがサイクル寿命の観点から好ましい。これは、正極活物質と常温溶融塩との反応性が少なくなるためである。正極活物質の一次粒径は、100nm以上1 $\mu$ m以下であると好ましい。一次粒径が100nm以上の正極活物質は、工業生産の上で取り扱い易くなる。一次粒径が1 $\mu$ 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になる。

[0068] 正極活物質の比表面積は、0.1m<sup>2</sup>/g以上10m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましい。0.1m<sup>2</sup>/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及び放出サイトを十分に確保できる。10m<sup>2</sup>/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。

[0069] 正極活物質と集電体の結着等を目的とする結着剤は、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム等が挙げられる。

[0070] 導電剤は、集電性能を高め、かつ集電体との接触抵抗を抑えるために必要に応じて配合することができる。導電剤には、例えば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。

[0071] 正極活物質および結着剤の配合割合は、正極活物質は80質量%以上98質量%以下、結着剤は2質量%以上20質量%以下の範囲にすることが好ましい。結着剤の量を2質量%以上にすることにより十分な電極強度が得られ、20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。

[0072] 導電剤を加える場合には、その量を3質量%以上にすることにより導電剤

の添加効果が得られ、15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。

[0073] 正極は、例えば正極活物質、結着剤および必要に応じて配合される導電剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体に塗布し、乾燥し、正極活物質含有層を形成した後、プレスを施すことにより作製される。

[0074] また、正極の作製において正極活物質、結着剤および必要に応じて配合される導電剤をペレット状に形成し、正極活物質含有層として用いてもよい。

[0075] 正極集電体は、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔であることが好ましい。

[0076] アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の厚さは、5  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは15  $\mu\text{m}$ 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。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔に含まれる鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は、1質量%以下にすることが好ましい。

[0077] 2) 負極

負極は、負極集電体と、負極集電体の片面若しくは両面に担持され、負極活物質および導電剤、結着剤を含む負極層を有する。負極層は、負極活物質含有層とも称する。負極層中では、分散された負極活物質の間隙を結着剤が埋めている。また、負極層には、集電性能の向上および集電体との接触抵抗を抑えるために、導電剤が配合されている。

[0078] 負極活物質は、第1実施形態で説明した単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有し、Cu-K $\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による(001)面の面間隔dが6.22 Å (0.622 nm)以上である酸化チタン化合物を含む。この酸化チタン化合物は、ピークの強度比 I(200)/I(001)が0.5以下であることが好ましい。

[0079] 負極活物質として、第1実施形態に係る酸化チタン化合物を含む負極活物質を単独で用いてもよいが、他の負極活物質と混合して用いてもよい。他の

負極活物質としては、アナターゼ構造を有する二酸化チタン $\text{TiO}_2$ や、ラムズデライト構造を有するチタン酸リチウムである $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、スピネル構造を有するチタン酸リチウムである $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などが、比重なども近く混合及び分散性が良好であるため好ましい。

[0080] 導電剤には、例えば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。

[0081] 結着剤は、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム等が挙げられる。

[0082] 結着剤は、負極層中に2質量%以上30質量%以下の範囲で配合されることが好ましい。結着剤の量を2質量%以上であると、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、高容量化の観点から、結着剤は30質量%以下であることが好ましい。導電剤も負極層中に30質量%以下の割合で配合されることが好ましい。

[0083] 集電体は、負極活物質のリチウムの吸蔵・放出電位にて電気化学的に安定である材料が用いられる。集電体は、銅、ニッケル、ステンレス、またはアルミニウムから作られることが好ましい。集電体の厚さは5～20  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。このような厚さを有する集電体は、負極の強度と軽量化をバランスできる。

[0084] 負極は、例えば負極活物質、結着剤およ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。

[0085] また、負極の作製において負極活物質、結着剤および導電剤をペレット状に形成し、負極層として用いてもよい。

[0086] 3) 非水電解質

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

- [0087] 液状非水電解質は、電解質を0.5モル/L以上2.5モル/L以下の濃度で有機溶媒に溶解することにより調製される。
- [0088] 電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、六フッ化砒素リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、トリフルオロメタスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] 等のリチウム塩、またはこれらの混合物を用いることができる。電解質は高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、 $\text{LiPF}_6$ が最も好ましい。
- [0089] 有機溶媒は、例えばプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ビニレンカーボネート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) 及び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) 及びジオキソラン (DOX) のような環状エーテル、ジメトキシエタン (DME) 及びジエトエタン (DEE) のような鎖状エーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL)、アセトニトリル (AN)、及び、スルホラン (SL) を、単独または組合せて用いることができる。
- [0090] 高分子材料には、例えばポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリアクリロニトリル (PAN)、及びポリエチレンオキサイド (PEO) が含まれる。
- [0091] なお、非水電解質はリチウムイオンを含有した常温溶融塩（イオン性融体）、高分子固体電解質、無機固体電解質等を用いてもよい。
- [0092] 常温溶融塩（イオン性融体）は、有機物カチオンとアニオンの組合せからなる有機塩の内、常温（15～25℃）で液体として存在しうる化合物を指す。常温溶融塩としては、単体で液体として存在する常温溶融塩、電解質と混合させることで液体となる常温溶融塩、有機溶媒に溶解させることで液体となる常温溶融塩等が挙げられる。なお、一般に、非水電解質電池に用いら

れる常温溶融塩の融点は、 $25^{\circ}\text{C}$ 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。

[0093] 高分子固体電解質は、電解質を高分子材料に溶解し固体化し調製する。

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。

[0094] 4) セパレータ

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

[0095] 5) 外装材

外装材は、厚さ $0.5\text{ mm}$ 以下のラミネートフィルムまたは厚さ $1\text{ mm}$ 以下の金属製容器が用いられる。ラミネートフィルムの厚さは $0.2\text{ mm}$ 以下であることがより好ましい。金属製容器は、厚さ $0.5\text{ mm}$ 以下であることがより好ましく、厚さ $0.2\text{ mm}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0096] 外装材の形状としては、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等が挙げられる。電池寸法に応じて、例えば携帯用電子機器等に積載される小型電池用外装材、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池用外装材なども用いられる。

[0097] ラミネートフィルムは、樹脂フィルム間に金属層を介在した多層フィルムが用いられる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えばポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート (PET) 等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装材の形状に成形することができる。

[0098] 金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金等がから作られる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含む合

金が好ましい。アルミニウムまたはアルミニウム合金において鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量は1%以下にすることが好ましい。これにより、高温環境下での長期信頼性、放熱性を飛躍的に向上させることができる。

[0099] 6) 非水電解質電池

次に、第3実施形態に係る非水電解質電池を図2、図3を参照してより具体的に説明する。図2は、第3実施形態に係る扁平型非水電解質電池の断面図、図3は図2のA部の拡大断面図を示す。

[0100] 扁平状の捲回電極群1は、2枚の樹脂フィルムの中に金属層を介在したラミネートフィルムからなる袋状外装材2内に収納されている。扁平状の捲回電極群1は、外側から負極3、セパレータ4、正極5、セパレータ4の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成される。最外層の負極3は、図3に示すように負極集電体3aの内面側の片面に前述した第1の実施形態の負極活物質を含む負極層3bを形成した構成を有し、その他の負極3は、負極集電体3aの両面に負極層3bを形成して構成されている。正極5は、正極集電体5aの両面に正極層5bを形成して構成されている。

[0101] 捲回電極群1の外周端近傍において、負極端子6は最外層の負極3の負極集電体3aに接続され、正極端子7は内側の正極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および正極端子7は、袋状外装材2の開口部から外部に延出されている。例えば液状非水電解質は、袋状外装材2の開口部から注入されている。袋状外装材2の開口部を負極端子6および正極端子7を挟んでヒートシールすることにより捲回電極群1および液状非水電解質を完全密封している。

[0102] 負極端子は、上述の負極活物質のLi吸蔵放出電位にて電気化学的に安定であり、かつ導電性を備える材料から形成することができる。具体的には、銅、ニッケル、ステンレスまたはアルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料が好ましい。

[0103] 正極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が3 V以上5 V以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することができる。具体的には、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金、アルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料が好ましい。

[0104] 第3実施形態に係る非水電解質電池は、前述した図2および図3に示す構成のものに限らず、例えば図4および図5に示す構成にすることができる。図4は、第3実施形態に係る別の扁平型非水電解質電池を模式的に示す部分切欠斜視図で、図5は図4のB部の拡大断面図である。

[0105] 積層型電極群11は、2枚の樹脂フィルムの間に金属層を介在したラミネートフィルムからなる外装材12内に収納されている。積層型電極群11は、図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。正極13は複数枚存在し、それぞれが集電体13aと、集電体13aの両面に担持された正極活物質含有層13bとを備える。負極14は複数枚存在し、それぞれが集電体14aと、集電体14aの両面に担持された負極活物質含有層14bとを備える。各負極14の集電体14aは、一辺が正極13から突出している。突出した集電体14aは、帯状の負極端子16に電氣的に接続されている。帯状の負極端子16の先端は、外装部材11から外部に引き出されている。また、図示しないが、正極13の集電体13aは、集電体14aの突出辺と反対側に位置する辺が負極14から突出している。負極14から突出した集電体13aは、帯状の正極端子17に電氣的に接続されている。帯状の正極端子17の先端は、負極端子16とは反対側に位置し、外装部材11の辺から外部に引き出されている。

[0106] このような第3実施形態によれば、第1実施形態で説明した、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有し、Cu-K $\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による(001)面の面間隔dが6.22 Å以上である酸化チタン化合物を含む負極活物質を含む負極を備えるため、実効容量が高く、優れた繰り返し充放電特性を

有する非水電解質電池を提供できる。

[0107] (第4実施形態)

次に、第4実施形態に係る電池パックについて、図面を参照して説明する。電池パックは、上記非水電解質電池（単電池）を1個又は複数有する。複数の単電池を含む場合、各単電池は、電氣的に直列もしくはは並列に接続して配置される。

[0108] このような電池パックを図6および図7を参照して詳細に説明する。単電池には、図2に示す扁平型電池を使用することができる。

[0109] 前述した図2に示す扁平型非水電解質電池から構成される複数の単電池21は、外部に延出した負極端子6および正極端子7が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ22で締結することにより組電池23を構成している。これらの単電池21は、図7に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

[0110] プリント配線基板24は、負極端子6および正極端子7が延出する単電池21側面と対向して配置されている。プリント配線基板24には、図7に示すようにサーミスタ25、保護回路26および外部機器への通電用端子27が搭載されている。なお、組電池23と対向する保護回路基板24の面には組電池23の配線と不要な接続を回避するために絶縁板（図示せず）が取り付けられている。

[0111] 正極側リード28は、組電池23の最下層に位置する正極端子7に接続され、その先端はプリント配線基板24の正極側コネクタ29に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード30は、組電池23の最上層に位置する負極端子6に接続され、その先端はプリント配線基板24の負極側コネクタ31に挿入されて電氣的に接続されている。これらのコネクタ29、31は、プリント配線基板24に形成された配線32、33を通して保護回路26に接続されている。

[0112] サーミスタ25は、単電池21の温度を検出し、その検出信号は保護回路26に送信される。保護回路26は、所定の条件で保護回路26と外部機器

への通電用端子 27 との間のプラス側配線 34a およびマイナス側配線 34b を遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ 25 の検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件とは単電池 21 の過充電、過放電、過電流等を検出したときである。この過充電等の検出は、個々の単電池 21 もしくは単電池 21 全体について行われる。個々の単電池 21 を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池 21 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 6 および図 7 の場合、単電池 21 それぞれに電圧検出のための配線 35 を接続し、これら配線 35 を通して検出信号が保護回路 26 に送信される。

[0113] 正極端子 7 および負極端子 6 が突出する側面を除く組電池 23 の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 36 がそれぞれ配置されている。

[0114] 組電池 23 は、各保護シート 36 およびプリント配線基板 24 と共に収納容器 37 内に収納される。すなわち、収納容器 37 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート 36 が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板 24 が配置される。組電池 23 は、保護シート 36 およびプリント配線基板 24 で囲まれた空間内に位置する。蓋 38 は、収納容器 37 の上面に取り付けられている。

[0115] なお、組電池 23 の固定には粘着テープ 22 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮チューブを周回させた後、熱収縮チューブを熱収縮させて組電池を結束させる。

[0116] 図 6、図 7 では単電池 21 を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続してもよい。組み上がった電池パックを直列、並列に接続することもできる。

[0117] また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。電池パックの用途としては、大電流特性でのサイクル特性が望まれるものが好ましい。具体的には、デジタルカメラの電源用や、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、アシスト自転車等の車載用が挙げられる。特

に、車載用が好適である。

- [0118] なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

## 実施例

- [0119] 以下、実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、反応で得られた結晶相の同定及び結晶構造の推定は、Cu-K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折法によって行い、上述したBET法により比表面積の測定を行った。また、生成物の組成はICP法により分析を行い目的物が得られていることを確認した。

- [0120] <合成例 1>

( $K_2Ti_4O_9$ を出発原料とした酸化チタン化合物の合成)

市販の $K_2Ti_4O_9$ 試薬を出発原料として用い、チタン酸プロトン化合物 $H_2Ti_4O_9$ を合成した。まず、不純物を取り除くために、 $K_2Ti_4O_9$ 粉末を蒸留水で洗浄した。次いで、 $K_2Ti_4O_9$ 粉末5 gを内容積100 cm<sup>3</sup>のジルコニア製ポットに入れ、直径10 mmのジルコニアボールをポット容積の1/3ほどになるように加えた。これを800 rpmで2時間回転させ、平均粒子径が約5  $\mu$ mとなるように $K_2Ti_4O_9$ の粉碎を行った。

- [0121] 次に、粉碎された $K_2Ti_4O_9$ 粉末を1 M濃度の塩酸溶液中に加え、25℃で72時間攪拌した。このとき、24時間ごとに1 M塩酸を新しいものに入れ替えた。これにより、カリウムイオンをプロトンに交換し、プロトン交換体 $H_2Ti_4O_9$ を得た。

- [0122] 得られた懸濁液は分散性が良好で、ろ過による分離が困難であった。よって、遠心分離器を用いて、プロトン交換体を溶媒から分離した。得られたプロトン交換体の粉末を純水で洗浄し、洗浄液のpHが6～7になるまで水洗

した。

[0123] 次に、プロトン交換体を3時間加熱した。適正な加熱条件を決定するために、300℃から400℃の範囲で25℃ごとに変化させた。加熱温度は、合成例1-1が300℃、合成例1-2が325℃、合成例1-3が350℃、合成例1-4が375℃、合成例1-5が400℃とした。正確な熱履歴を得るために、設定温度に予熱した電気炉に試料を入れた。加熱後は速やかに試料を取り出し、大気中で急冷した。この加熱後の試料を、真空中で80℃、12時間乾燥を行い、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 構造の二酸化チタンを得た。

[0124] また、比表面積を変えるため、合成例1-3を機械的に粉砕させた試料を合成例1-6として、合成例1-3よりも高い比表面積の $\text{TiO}_2(\text{B})$ 構造の二酸化チタンを得た。

[0125] (粉末X線回折測定)

合成例1-1～1-6の二酸化チタンを、粉末X線回折法により測定し、面間隔 $d$ 値及びピーク強度比  $I(200)/I(001)$  を求めた。結果を表1に示す。合成例1-1から1-6の二酸化チタンの面間隔 $d$ 値は、6.215 Å～6.238 Å (誤差0.001 Å以内) であった。ピーク強度比  $I(200)/I(001)$  は、0～0.65であった。

[0126] (電気化学測定用セルの作製)

上記で生成した二酸化チタンを用いて電極を作製した。合成例1-1～1-6の二酸化チタンの粉末に、結着剤として、電極の総質量に対して10質量%のポリテトラフルオロエチレンを混合した。この混合物を成型し、電極を作製した。

[0127] エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比1:1で混合して混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、1Mの過塩素酸リチウムを溶解させて、電解液を調製した。

[0128] 以上の二酸化チタン電極、対極、電解液を用いて、測定用セルを作製した。対極には、金属リチウム箔を用いた。

[0129] なお、この測定セルでは、リチウム金属を対極としているため、二酸化チ

タン電極の電極電位は対極に比して貴となる。そのため、二酸化チタン電極を正極として作動させているが、正極材料と組み合わせることで、負極として動作させることが可能である。測定用セルでは、充放電の方向は、二酸化チタンを負極に含む電池とは反対になる。ここでは混乱を避けるため、リチウムイオンが二酸化チタン電極に挿入される方向を充電、脱離する方向を放電という呼称で統一することにする。

[0130] (充放電容量の評価)

合成例 1-1 ~ 1-5 の測定用セルの充放電容量を測定した。測定は、電位範囲が金属リチウム電極基準で 1.0 V ~ 3.0 V、充放電電流値が 0.05 mA/cm<sup>2</sup>、室温の条件で充放電を行った。

[0131] (繰り返し放電特性の評価)

合成例 1-1 ~ 1-5 の測定用セルを用いて、50 サイクル繰り返し充放電を行い（充電／放電で 1 サイクルとする）、放電容量維持率を調査した。測定は、充放電の電位範囲が金属リチウム電極基準で 1.0 V ~ 3.0 V、充放電電流値は、0.05 mA/cm<sup>2</sup>、室温の条件で行った。

[0132] 容量維持率は、0.05 mA/cm<sup>2</sup>の時の初回放電容量を 100% として算出した。

[0133] (結果)

結果を表 1 に示す。合成例 1-1 ~ 1-4 は、(001) 面の面間隔が 6.22 Å 以上であり、且つピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下であった。合成例 1-5 は、面間隔が 6.22 Å 未満であり、また、強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 を超えていた。このことから、合成例 1 において、(001) 面の面間隔が 6.22 Å 以上であり、且つピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下である TiO<sub>2</sub>(B) 構造の二酸化チタンは、375℃以下の温度で加熱したとき得られることが示された。

[0134] 合成例 1-1 ~ 1-4 及び 1-6 は、合成例 1-5 と比較して初回放電容量が高かった。このことから、(001) 面の面間隔が 6.22 Å 以上であり、且つピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下である TiO<sub>2</sub>(B) 構造の二酸化チタン

は、高い放電容量を有することが示された。

[0135] 加熱温度が350℃の合成例1-3及び1-6は、初回放電容量及び容量維持率が他に比べて高く、合成例1における最適な加熱温度は350℃付近であることが示された。

[0136] 合成例1-1は容量維持率が低かった。これは、合成例1-1のTiO<sub>2</sub>(B)構造の結晶性が低いためと考えられる。

[0137] 上記合成例1-3及び1-6をそれぞれ実施例1及び実施例2とした。この実施例1のCu-K $\alpha$ を線源とする粉末X線回折図を図8に示した。X線回折測定は、試料を平均粒子径が5  $\mu$ m程度となるまで粉碎した後、上述の方法の通りにガラス試料板のホルダー一部分に充填した。測定条件は、走査速度3 deg/min、ステップ幅0.2 deg、管電圧40 kV、管電流20 mAで測定した。また、実施例1の比表面積を、BET法により測定した。結果を表3に示す。実施例1の二酸化チタンは、6.3 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有していた。また、粉碎を行った実施例2の二酸化チタンは、21.8 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有していた。実施例1と実施例2は、実質的に比表面積が異なるだけであるが、初期容量が実施例1のほうが高かった。これは、比表面積が低いことにより、電解液との接触による副反応が抑えられ、抵抗過電圧が低くなるためと考えられる。以降は、実施例1を代表的な実施例として説明する。

[表1]

| 合成例 | 加熱温度<br>(°C) | (001)面のd値<br>(Å) | 強度比<br>$I(200)/I(001)$ | 初回放電容量<br>(mAh/g) | 50 サイクル後放電<br>容量維持率 (%) |
|-----|--------------|------------------|------------------------|-------------------|-------------------------|
| 1-1 | 300          | 6.234            | 0                      | 221               | 69                      |
| 1-2 | 325          | 6.237            | 0.35                   | 225               | 85                      |
| 1-3 | 350          | 6.239            | 0.37                   | 238               | 98                      |
| 1-4 | 375          | 6.221            | 0.47                   | 216               | 95                      |
| 1-5 | 400          | 6.215            | 0.65                   | 198               | 95                      |
| 1-6 | 350          | 6.238            | 0.39                   | 228               | 97                      |

## [0138] &lt;合成例2&gt;

( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を出発原料とした酸化チタン化合物の合成)

市販の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 試薬を出発原料として用い、チタン酸プロトン化合物 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

を合成した。まず、不純物を取り除くために、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末を蒸留水で洗浄した。次いで、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末5 gを内容積100  $\text{cm}^3$ のジルコニア製ポットに入れ、直径10 mmのジルコニアボールをポット容積の1/3ほどになるように加えた。これを800 rpmで2時間回転させ、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の粉碎を行った。

[0139] チタン酸ナトリウムはチタン酸カリウムに比べて焼成温度が低い。そのため、平均粒子径が小さくすることができる。よって、平均粒子径が約1  $\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

[0140] 次に、粉碎された $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末を1 M濃度の塩酸溶液中加入し、25°Cで48時間攪拌した。このとき、24時間ごとに1 M塩酸を新しいものに入れ替えた。これにより、ナトリウムイオンをプロトンに交換し、プロトン交換体 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を得た。

[0141] 得られた懸濁液は分散性が良好で、ろ過による分離が困難であった。よって、遠心分離器を用いて、プロトン交換体を溶媒から分離した。得られたプロトン交換体の粉末を純水で洗浄し、洗浄液のpHが6~7になるまで水洗した。

[0142] 次に、プロトン交換体を3時間加熱した。適正な加熱条件を決定するために、300°Cから400°Cの範囲で25°Cごとに変化させた。加熱温度は、合成例2-1が300°C、合成例2-2が325°C、合成例2-3が350°C、合成例2-4が375°C、合成例2-5が400°Cとした。正確な熱履歴を得るために、設定温度に予熱した電気炉に試料を入れた。加熱後は速やかに試料を取り出し、大気中で急冷した。この加熱後の試料を、真空中で80°C、12時間乾燥を行い、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 構造の二酸化チタンを得た。

[0143] (粉末X線回折測定)

合成例2-1~2-5の二酸化チタンを、合成例1と同様に粉末X線回折法により測定し、面間隔 $d$ 値及びピーク強度比 $I(200)/I(001)$ を求めた。結果を表2に示す。合成例2-1から2-5の二酸化チタンの面間隔 $d$ 値は、6.175 Å~6.231 Å(誤差0.001 Å以内)であった。ピーク強度比 $I(200)/I(001)$ は、0~0.83であった。

[0144] (電気化学測定用セルの作製)

上記で生成した二酸化チタンを用いて、合成例 1 と同様な方法で電気化学測定用セルを作製した。

[0145] (充放電容量の評価)

合成例 1 と同様な方法で、合成例 2-1 ~ 2-5 の測定用セルの充放電容量を測定した。

[0146] (繰り返し放電特性の評価)

合成例 1 と同様な方法で、合成例 2-1 ~ 2-5 の測定用セルの放電容量維持率を調査した。

[0147] (結果)

結果を表 2 に示す。合成例 2-1 ~ 2-3 は、(001) 面の面間隔が 6.22 Å 以上であり、且つピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下であった。合成例 2-4 及び 2-5 は、面間隔が 6.22 Å 未満であり、また、強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 を超えていた。このことから、合成例 2 において、(001) 面の面間隔が 6.22 Å 以上であり、且つピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下である  $\text{TiO}_2(\text{B})$  構造の二酸化チタンは、350°C 以下の温度で加熱したとき得られることが示された。

[0148] 合成例 2-1 ~ 2-3 は、合成例 2-4 及び 2-5 と比較して初回放電容量が高かった。このことから、(001) 面の面間隔が 6.22 Å 以上であり、且つピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下である  $\text{TiO}_2(\text{B})$  構造の二酸化チタンは、高い放電容量を有することが示された。

[0149] 加熱温度が 350°C の合成例 2-3 は、初回放電容量及び容量維持率が最も高く、合成例 2 における最適な加熱温度は 350°C 付近であることが示された。

[0150] 合成例 2-1 は容量維持率が低かった。これは、合成例 2-1 の  $\text{TiO}_2(\text{B})$  の結晶性が低いためと考えられる。

[0151] 上記合成例 2-3 を実施例 3 とした。この実施例 2 の  $\text{Cu-K}\alpha$  を線源とする粉末 X 線回折図を図 9 に示した。X 線回折測定は、実施例 1 と同様に行っ

た。また、実施例 2 の比表面積を、BET 法により測定した。結果を表 3 に示す。実施例 3 の二酸化チタンは、 $37.5 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有していた。

[表2]

| 合成例 | 加熱温度(°C) | (001)面のd値<br>(Å) | 強度比<br>$I(200)/I(001)$ | 初回放電容量<br>(mAh/g) | 50 サイクル後放電<br>容量維持率 (%) |
|-----|----------|------------------|------------------------|-------------------|-------------------------|
| 2-1 | 300      | 6.231            | 0                      | 198               | 63                      |
| 2-2 | 325      | 6.225            | 0.39                   | 205               | 79                      |
| 2-3 | 350      | 6.223            | 0.43                   | 226               | 85                      |
| 2-4 | 375      | 6.193            | 0.55                   | 178               | 87                      |
| 2-5 | 400      | 6.175            | 0.83                   | 171               | 84                      |

## [0152] &lt;比較例 1&gt;

(TiO<sub>2</sub>(B)の合成)

比較例 1 として、特許文献 1 に記載の合成方法に従って、TiO<sub>2</sub>(B) を合成した。硝酸カリウムとアナターゼ構造を有する二酸化チタンを所定の比で混合し、1000℃で24時間加熱して、化合物K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>を得た。次に、この化合物を硝酸水溶液 1 M 中に入れ、常温で12時間攪拌した。得られた粉末を、蒸留水で数回洗浄し、400℃で3時間加熱し、TiO<sub>2</sub>(B)を得た。

## [0153] (粉末 X 線回折測定)

比較例 1 のTiO<sub>2</sub>(B)を、合成例 1 と同様に粉末 X 線回折法により測定し、面間隔 d 値及びピーク強度比 I(200)/I(001)を求めた。結果を表 3 に示す。面間隔 d 値は、6.212 Å (誤差0.001 Å 以内)であった。ピーク強度比 I(200)/I(001)は、0.67であった。

## [0154] (比表面積測定)

BET法により比表面積を測定した。比較例 1 のTiO<sub>2</sub>(B)は、8.3 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有していた。

## [0155] (電気化学測定用セルの作製)

上記で生成したTiO<sub>2</sub>(B)を用いて、電気化学測定用セルを作製した。

[0156] 電極の総質量に対して30質量%のアセチレンブラックを導電助剤として用いた他は、合成例 1 と同様な方法で作製した。

## [0157] (充放電容量の評価)

合成例 1 と同様な方法で、比較例 1 の測定用セルの充放電容量を測定した。

## [0158] (繰り返し放電特性の評価)

合成例 1 と同様な方法で、比較例 1 の測定用セルの放電容量維持率を調査した。

## [0159] (結果)

結果を表 3 に示す。

## [0160] &lt;比較例 2&gt;

(TiO<sub>2</sub>(B)の合成)

比較例 2 として、特許文献 2 に記載の合成方法に従って、TiO<sub>2</sub>(B) を合成した。高純度の試薬原料である炭酸ナトリウム粉末と二酸化チタン粉末を、モル比で Na : Ti = 2 : 3 となるように秤量して混合した。この混合物を、800℃で 20 時間の加熱を 2 回行った。得られた Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 多結晶体を 0.5 M の塩酸溶液に浸漬し、室温で 5 日間保持して、プロトン交換処理を行った。その後、水洗し、真空中 120℃で 24 時間乾燥し、プロトン交換体 H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 多結晶体を得た。

[0161] 次に、得られた H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 多結晶体を、空气中 320℃で 20 時間加熱し、TiO<sub>2</sub>(B) を得た。

[0162] (粉末 X 線回折測定)

比較例 2 の TiO<sub>2</sub>(B) を、合成例 1 と同様に粉末 X 線回折法により測定し、面間隔 d 値及びピーク強度比 I(200)/I(001) を求めた。結果を表 3 に示す。面間隔 d 値は、6.217 Å (誤差 0.001 Å 以内) であった。ピーク強度比 I(200)/I(001) は、0.65 であった。

[0163] (比表面積測定)

BET 法により比表面積を測定した。比較例 2 の TiO<sub>2</sub>(B) は、160.5 m<sup>2</sup>/g の比表面積を有していた。

[0164] (電気化学測定用セルの作製)

上記で生成した TiO<sub>2</sub>(B) を用いて、合成例 1 と同様な方法で電気化学測定用セルを作製した。

[0165] (充放電容量の評価)

合成例 1 と同様な方法で、比較例 2 の測定用セルの充放電容量を測定した。

[0166] (繰り返し放電特性の評価)

合成例 1 と同様な方法で、比較例 2 の測定用セルの放電容量維持率を調査した。

[0167] (結果)

結果を表 3 に示す。

[表3]

|      | (001)面d値<br>(Å) | 強度比<br>I(200)/I(001) | 初回放電容量<br>(m Ah/g) | 50 サイクル後放電<br>容量維持率(%) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|------|-----------------|----------------------|--------------------|------------------------|-----------------------------|
| 実施例1 | 6.239           | 0.37                 | 238                | 98                     | 6.3                         |
| 実施例2 | 6.238           | 0.39                 | 228                | 97                     | 21.8                        |
| 実施例3 | 6.223           | 0.43                 | 226                | 85                     | 37.5                        |
| 比較例1 | 6.212           | 0.67                 | 195                | 80                     | 8.3                         |
| 比較例2 | 6.217           | 0.65                 | 162                | 78                     | 160.5                       |

[0168] <評価>

図 10 に、実施例 1、3 及び比較例 1、2 の充放電曲線を示す。図 10 及び表 3 から分かるように、実施例 1 及び 3 は、従来公知の合成方法で得られ

た比較例 1 及び 2 と比べて、初回放電容量が 15%～40%ほど高いことが示された。

[0169] 比較例 1 及び 2 は、実施例 1～3 と比較して容量維持率が低かった。このことから、比較例 1 及び 2 の  $\text{TiO}_2(\text{B})$  では、結晶中に捕捉されるリチウムイオンが多いことが示唆される。これは、比較例 1 及び 2 の結晶構造が最適ではないためと考えられる。このことは、比較例 1 及び 2 の面間隔  $d$  が 6.22 Å 未満であり、また、ピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 を超えていることによっても裏付けられる。また、比較例 1 及び 2 の  $\text{TiO}_2(\text{B})$  は、ピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 を超えていることから、過剰な加熱によって結晶性が高くなりすぎ、また、微量な不純物相が生成していることも示唆される。

[0170] 以上のことから、本実施形態に係る酸化チタン化合物は、従来公知の方法に従って合成された二酸化チタンと比較して、放電容量が高く、且つ、優れた繰り返し充放電特性を有し、安定的に充放電が可能であることが示された。

[0171] <面間隔  $d$  と放電容量の関係>

図 11 に、合成例 1, 2 及び比較例 1, 2 において合成した  $\text{TiO}_2(\text{B})$  の  $d$  値と初回放電容量の関係を示した。この図からも明らかなように、 $d = 6.22$  Å 以上の領域において、200 mAh/g 以上の高い初回放電容量が示されることが分かる。

[0172] 従って、本実施形態に係る方法で合成された  $d = 6.22$  Å 以上の酸化チタン化合物は、従来の合成方法により合成された二酸化チタンと比較して、放電容量が大きいことが示された。

[0173] なお、上記の合成例における加熱時間は 3 時間であったが、これに限定されず、適宜変更することができる。例えば、加熱時間をこれより長くする場合は、加熱温度を下げることで、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  の結晶状態を制御することができる。これにより、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  の (001) 面の面間隔が 6.22 Å 以上であり、且つピーク強度比  $I(200)/I(001)$  が 0.5 以下となる加熱条件を適宜探索することができる。

[0174] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明はこれらに限られず、特許請求の範囲に記載の発明の要旨の範疇において様々に変更可能である。また、本発明は、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々に変形することが可能である。さらに、上記実施形態に開示されている複数の構成要素を適宜組合せることにより種々の発明を形成できる。

### 符号の説明

[0175] 1, 11…電極群、2, 12…外装材、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、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。

### 請求の範囲

[請求項1] 単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有し、Cu-K $\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による(001)面の面間隔が6.22 Å以上である酸化チタン化合物を含む、非水電解質電池用負極活物質。

[請求項2] 下記(I)式を満足する、請求項1に記載の非水電解質電池用負極活物質；

$$I(200)/I(001) \leq 0.5 \quad (I)$$

但し、I(001)は前記(001)面のピーク強度であり、I(200)は前記粉末X線回折法による(200)面のピーク強度である。

[請求項3] リチウムを吸蔵及び放出可能な正極と、  
請求項1に記載の負極活物質を含む負極と、  
非水電解質と、  
を含む、非水電解質電池。

[請求項4] 請求項3に記載の非水電解質電池を含む、電池パック。

[請求項5] 前記非水電解質電池を複数備え、前記複数の非水電解質電池が電気的に直列及び／又は並列に接続されていることを特徴とする、請求項4に記載の電池パック。

[請求項6] チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム及びチタン酸セシウムよりなる群から選択される少なくとも1つの化合物に酸を反応させてアルカリカチオンをプロトン交換することにより、プロトン交換体を得ること、及び

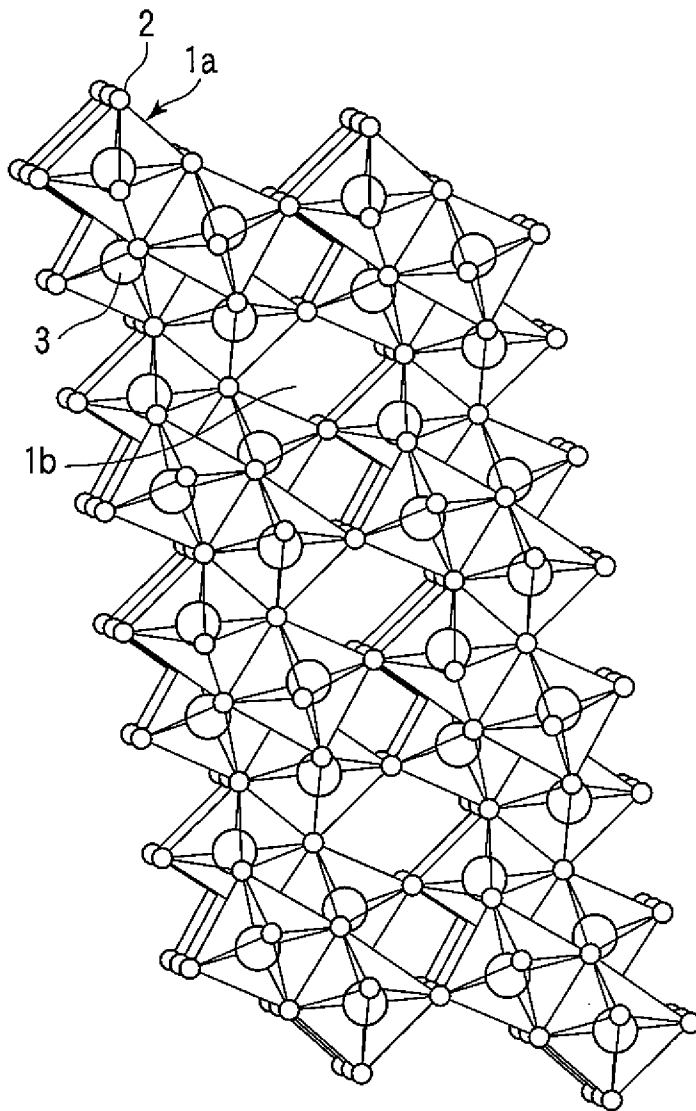
前記プロトン交換体を加熱処理することにより、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有し、Cu-K $\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による(001)面の面間隔が6.22 Å以上で、かつ下記(I)式を満足する酸化チタン化合物を合成すること、  
を含む、非水電解質電池用負極活物質の製造方法；

$$I(200)/I(001) \leq 0.5 \quad (I)$$

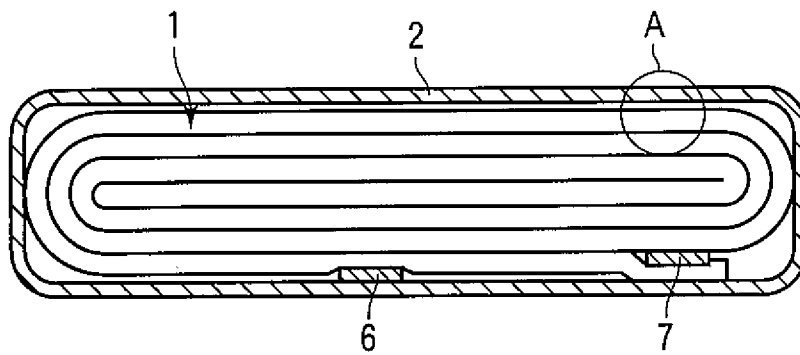
但し、I(001)は前記(001)面のピーク強度であり、I(200)は前記

粉末X線回折法による(200)面のピーク強度である。

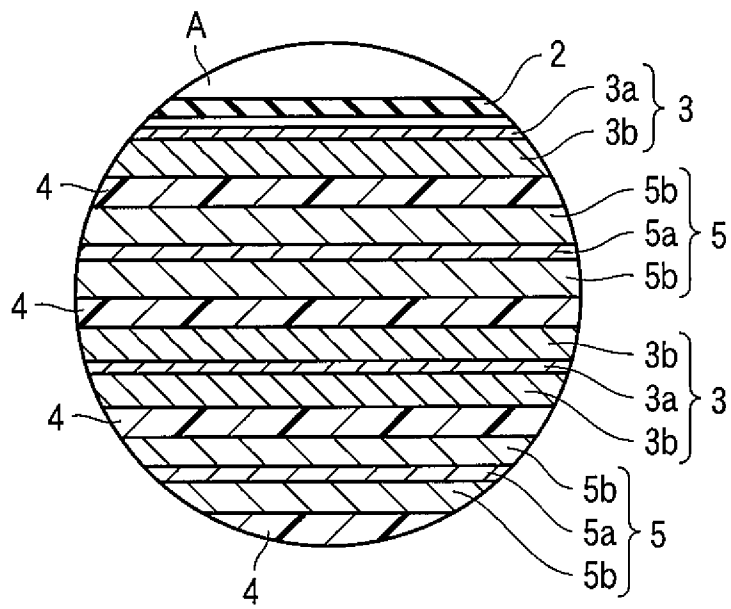
[図1]



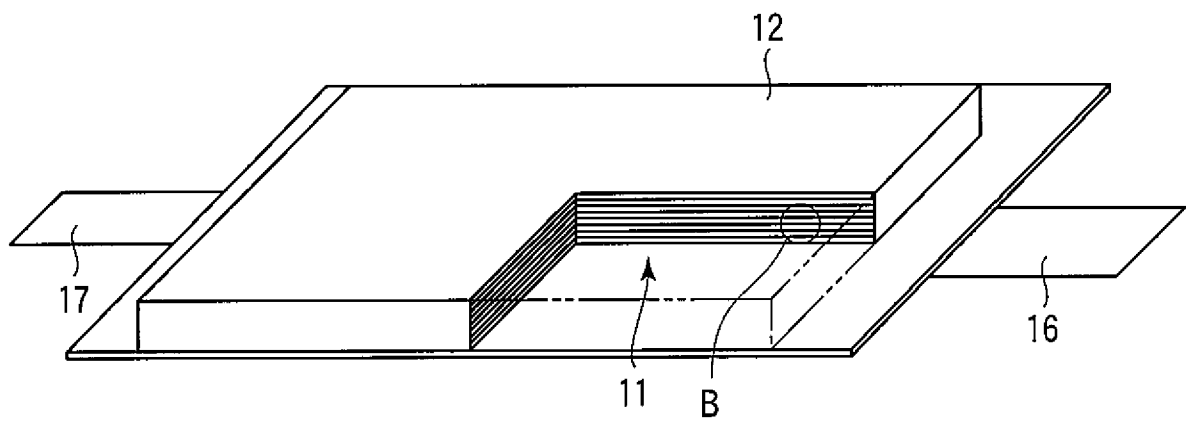
[図2]



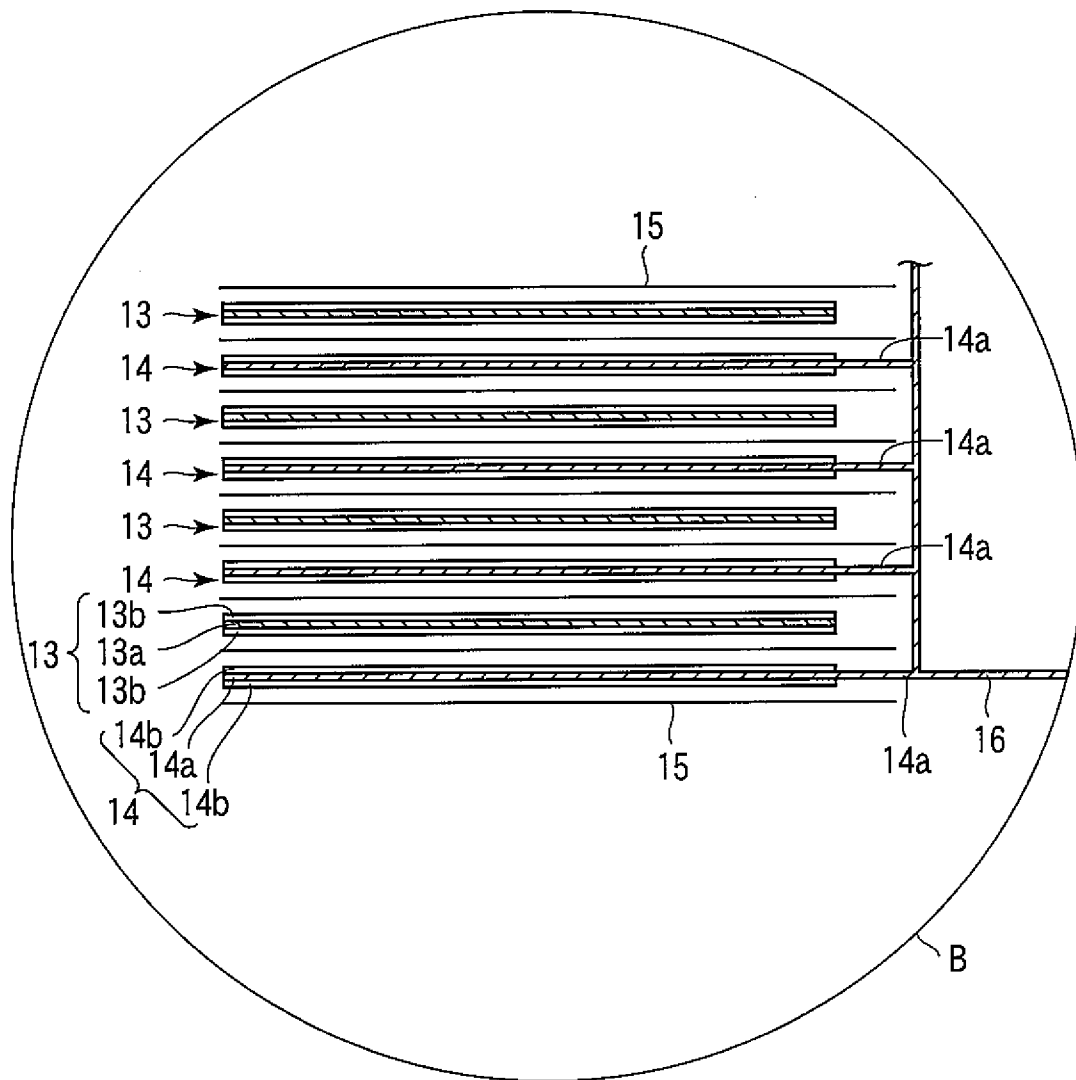
[図3]



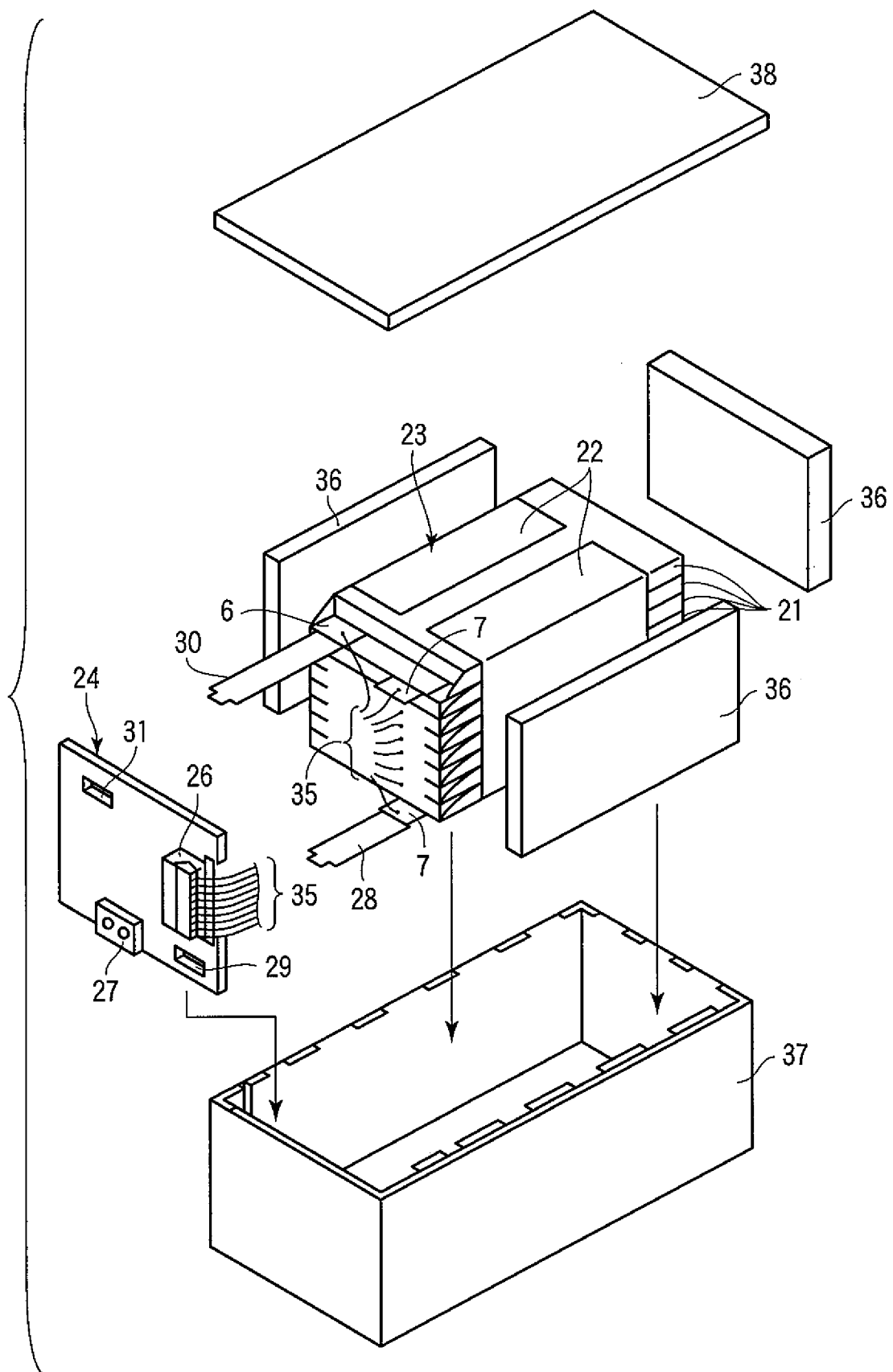
[図4]



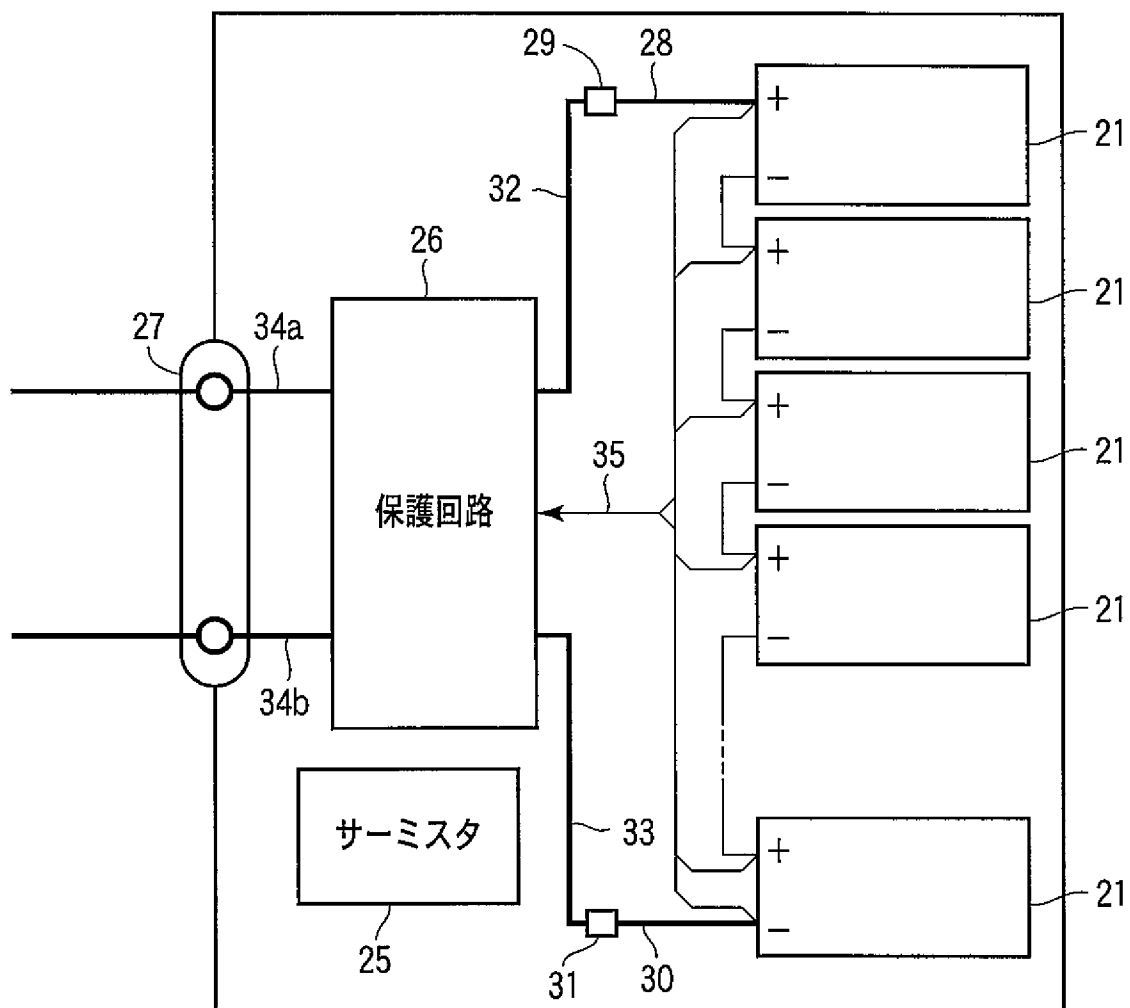
[図5]



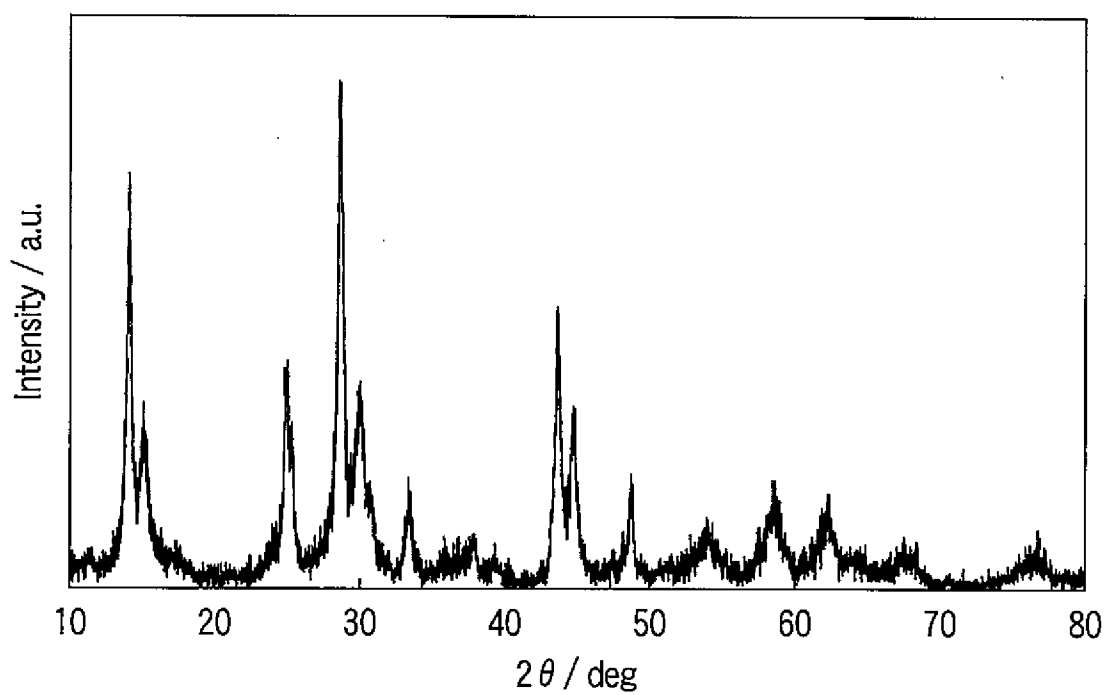
[図6]



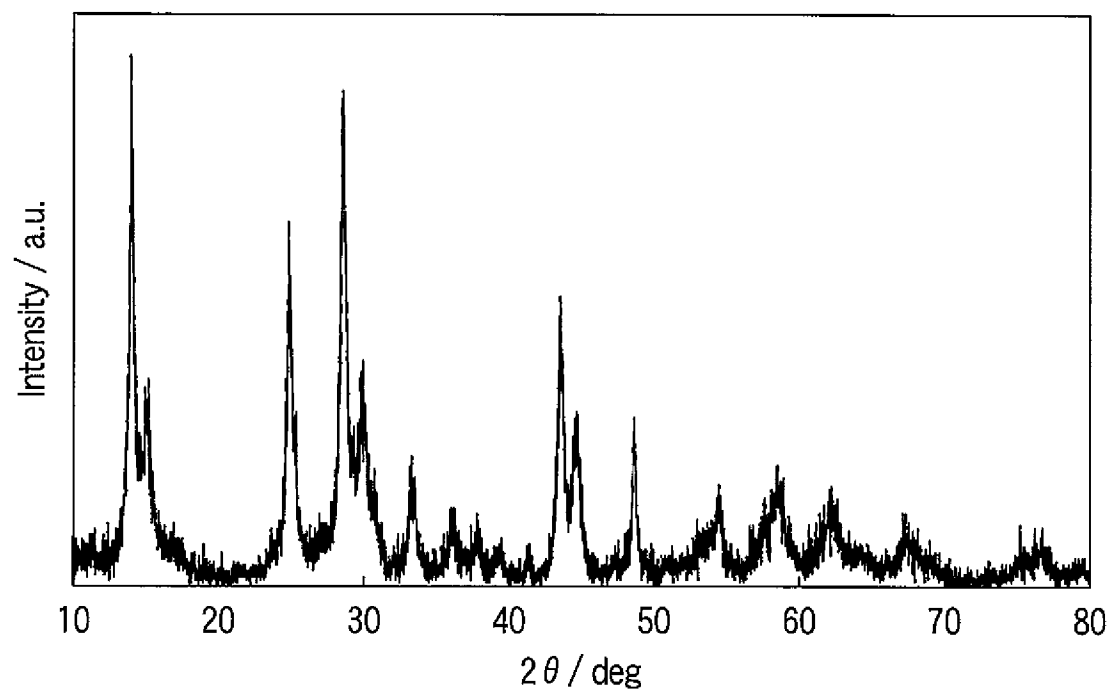
[図7]



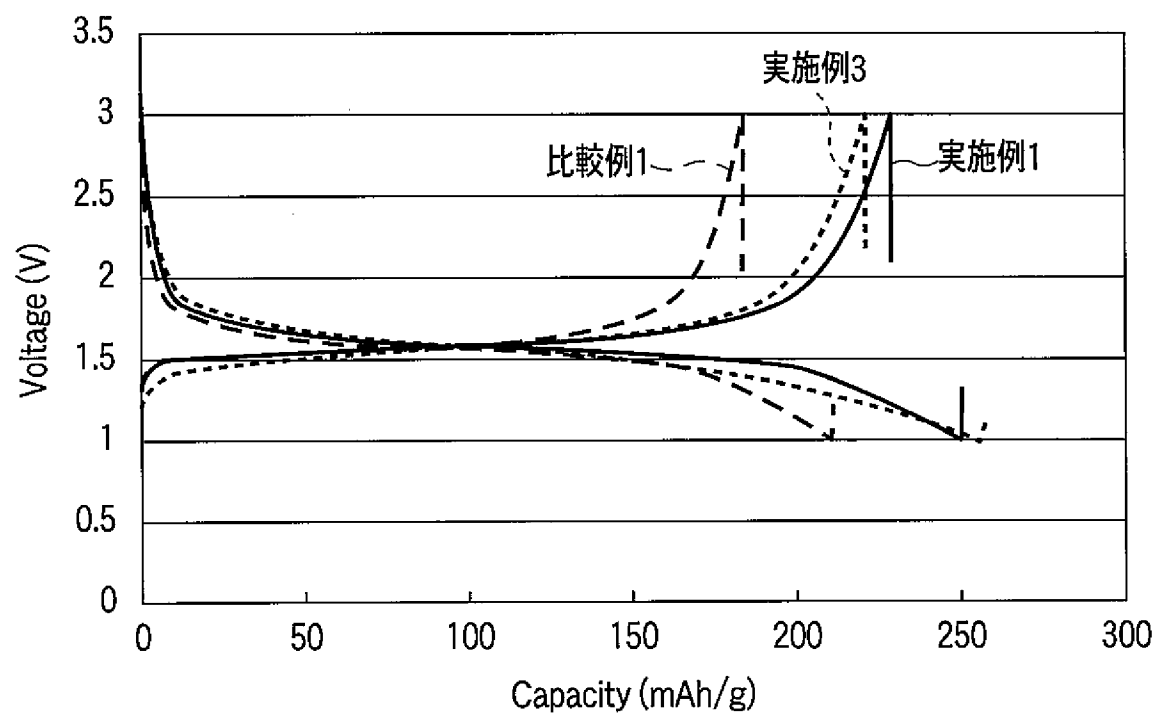
[図8]



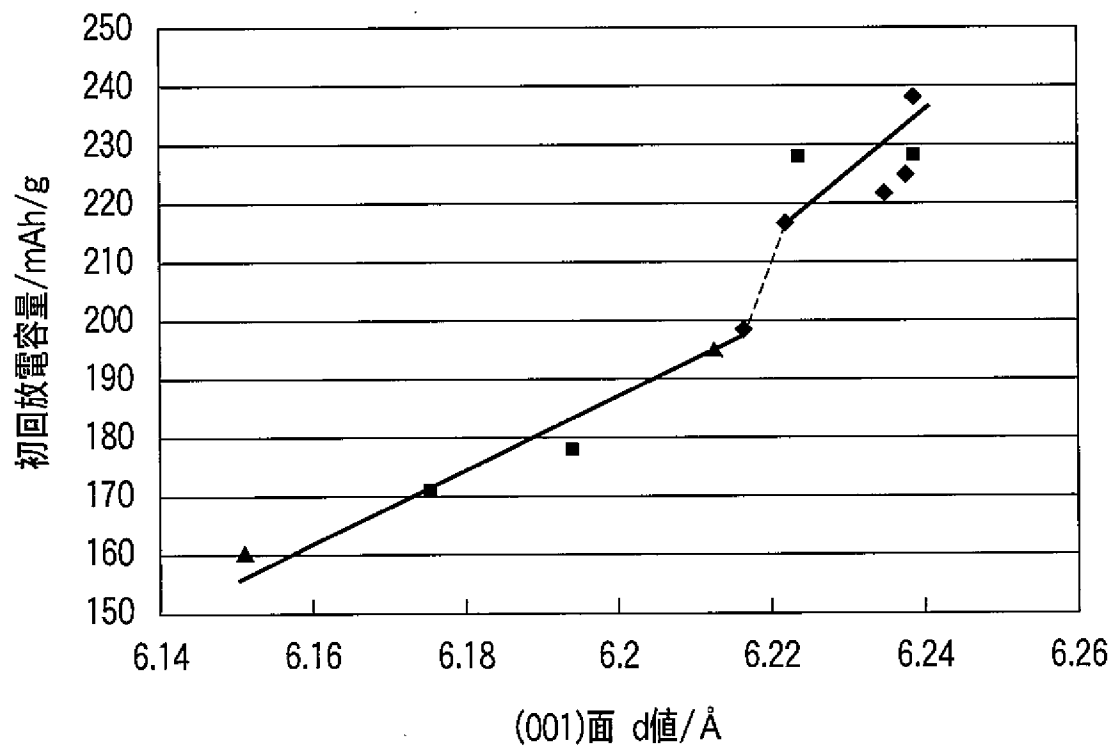
[図9]



[図10]



[図11]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053757

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01) i, H01M2/10(2006.01) i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/48, H01M2/10

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2009/028553 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.),<br>05 March 2009 (05.03.2009),<br>claims 1 to 8; paragraphs [0005] to [0039]<br>(Family: none)                                    | 1-6                   |
| X<br>A    | A.R.Armstrong, G.Armstrong, J.Canales, R. Garacia, and P.G.Bruce, Lithium-Ion Intercalation into TiO2-B Nanowires, Adv. Mater., 2005, 17, No.7, p.862-865                           | 1-5<br>6              |
| A         | JP 2008-255000 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>23 October 2008 (23.10.2008),<br>claims; paragraphs [0010] to [0056]<br>& WO 2008/111465 A1 | 1-6                   |

☐ 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  
14 April, 2010 (14.04.10)

Date of mailing of the international search report  
27 April, 2010 (27.04.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M2/10(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/48, H01M2/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | WO 2009/028553 A1 (石原産業株式会社) 2009.03.05,<br>請求項 1 - 8, 段落 0 0 0 5 - 0 0 3 9 (ファミリーなし)                                                                                                | 1-6            |
| X<br>A          | A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garacia, and<br>P. G. Bruce, Lithium-Ion Intercalation into TiO <sub>2</sub> -B Nanowires,<br>Adv. Mater., 2005, 17, No. 7, p. 862-865 | 1-5<br>6       |
| A               | JP 2008-255000 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.10.23,<br>特許請求の範囲, 段落 0 0 1 0 - 0 0 5 6 & WO 2008/111465 A1                                                                                  | 1-6            |

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山下 裕久

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

4 X

3 9 5 1