

(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
2018年11月8日(08.11.2018)



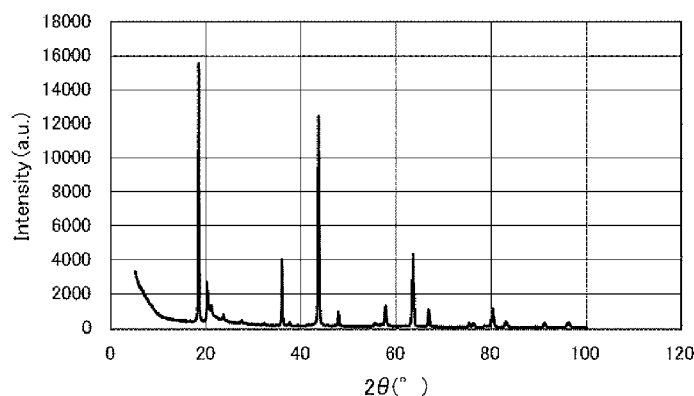
(10) 国際公開番号

WO 2018/203522 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01G 11/52* (2013.01)
C01G 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017185
- (22) 国際出願日: 2018年4月27日(27.04.2018)
- (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 2017-091480 2017年5月1日(01.05.2017) JP
特願 2017-135139 2017年7月11日(11.07.2017) JP
- (71) 出願人: テイカ株式会社 (TAYCA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5510022 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号 Osaka (JP). 日本ケミコン株式会社(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉原 良介 (SUGIHARA Ryosuke); 〒5510022 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内 Osaka (JP). 渡邊 桂一 (WATANABE Keiichi); 〒5510022 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内 Osaka (JP). 爪田 覚 (TSUMEDA Satoru); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 石本 修一 (ISHIMOTO Shuichi); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡 健 司, 外 (OKA Kenji et al.); 〒6408112 和歌山県和歌山市南材木丁1丁目16番 Wakayama (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, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: POWER STORAGE DEVICE COMPOSITION, POWER STORAGE DEVICE SEPARATOR USING POWER STORAGE DEVICE COMPOSITION, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用組成物およびこの蓄電デバイス用組成物を用いた蓄電デバイス用セパレータおよび蓄電デバイス



(57) Abstract: [Problem] There is demand for a power storage device composition that: compared to past lithium compounds, can suppress development of conductivity caused by blue discoloration (reduction), even when used in a reducing atmosphere; and can inhibit the generation of gases, such as carbon dioxide gas, hydrogen gas, and fluoride gas, that has been a problem in past power storage devices during use and with aging. [Solution] This power storage device composition is characterized by including, as a principal component, Li_2TiO_3 that has an x-ray diffraction pattern for which the intensity ratio (A/B) of the peak intensity (A) at a diffraction angle of $2\theta=18.4 \pm 0.1^\circ$ and the peak intensity (B) at a diffraction angle of $2\theta=43.7 \pm 0.1^\circ$ is at least 1.10.

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】従前のリチウム化合物に比べて還元雰囲気における使用においても青変(還元)による導電性の発現を抑制することができ、さらに従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生を抑制することができる蓄電デバイス用組成物が望まれていた。【解決手段】本発明の蓄電デバイス用組成物は、X線回折パターンにおける 2θ (回折角) $=18.4 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度(A)と 2θ (回折角) $=43.7 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度(B)の強度比(A/B)が、1.10以上である Li_2TiO_3 を主成分とすることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用組成物およびこの蓄電デバイス用組成物を用いた蓄電デバイス用セパレータおよび蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明はリチウムイオン電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスに用いられる組成物に関するものである。詳しくは、特定のピーク比を持つチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) を主成分とすることによって、従前のリチウム化合物に比べて還元雰囲気における使用においても青変（還元）による導電性の発現を抑制することができる蓄電デバイス用組成物に関するものである。

また、特定のピーク比を持つチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) を主成分とすることによって、電池特性を低下させることなく、従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生を抑制することができる蓄電デバイス用セパレータおよび蓄電デバイスに関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスは、高容量でありながら小型化が可能であることから、近年急速に実用化が行われている。

しかしながら、このような蓄電デバイスにおいては、蓄電デバイスの内に存在する不純物（例えば活物質内に残存している未反応の炭酸リチウムなど）や水分の混入、あるいは使用によって電解液や電極を構成する材料が酸化分解することなどが原因となって、蓄電デバイス内に炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどのガスが発生してしまうという課題がある。係るガスは蓄電デバイスの電池特性を低下させる原因となるものであり、また、このようなガスの発生が継続することになると蓄電デバイスからの液漏れや形状変化（

膨張)を招き、最終的には炎上、爆発という重大事象を引き起こすことになるものとなる。

ここで、このようなガスの中には、未反応の炭酸リチウムが経時劣化(分解)したり、充放電を繰り返すことによって電解液が酸化分解したりすることによって発生するガス(炭酸ガス)といったものもあるが、このようなガスとは別に、水素ガス、フッ素ガスの原因となるプロトン(H^+)も発生する。具体的には、蓄電デバイス内に浸入した水分自体が電気分解することによって発生するプロトン(H^+)や、電解液に電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム($LiPF_6$)やホウフッ化リチウム($LiBF_4$)などを用いている場合に、係る電解質から分解した BF_4^- や PF_6^- などの陰イオンと蓄電デバイス内に浸入した水分とが反応して形成されたフッ化水素(HF)がさらに解離することによって発生するプロトン(H^+)などがある。そして、係るプロトン同士が結合することで水素ガスが発生したり、フッ化水素(HF)から解離したフッ素イオン同士が結合することでフッ素ガスが発生したりするのである。

また、電解質から分解した BF_4^- や PF_6^- などの陰イオンと未反応の炭酸リチウムとが反応することによって発生する炭酸ガスもある。

[0003] そこで、従前から発生したガスを吸収するため、様々な化合物(主にリチウム化合物)を主成分とするガス吸収材が開発されている(特許文献1~3)。具体的には、特許文献1には、リチウム複合酸化物を炭酸ガスの吸収材として、ゼオライトを水素ガスの吸収材としてそれぞれ用いることが記載されている(特許文献1の請求項2、3および[0012]~[0014]参照)。特許文献2には、水酸化リチウムを炭酸ガスや水素ガスなどの吸収材として用いることが記載されている(特許文献2の請求項3および[0009]、[0010]参照)。特許文献3には、アルカリ土類金属の炭酸塩をフッ素ガスの吸収材として用いることが記載されている(特許文献3の請求項1、3、4および[0014]参照)。

[0004] さらに、特許文献4には、炭酸リチウム粉末と酸化リチウム粉末と二酸化

チタン粉末を特定の比率で混合した炭酸ガス吸収材が記載されており（特許文献4の請求項1および[0028]参照）、非特許文献1には、リチウム複合酸化物が炭酸ガスの吸収材料となり得ることが開示されている（非特許文献1の12頁の「新しいCO₂吸収材料の特長」を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-297699号公報

特許文献2：特開2003-197487号公報

特許文献3：特許第5485741号公報

特許文献4：特許第5231016号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：中川和明、加藤雅礼、「二酸化炭素を吸収する新セラミックス材料」、東芝レビュー、vol. 56, No. 8 (2001)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、これらの文献はいずれも発生したガスを吸収することを目的とするものであり、ガスの発生自体を抑制すること、すなわちガス発生の源となるプロトン（H⁺）自体を捕捉することを目的（技術的思想）とするものではない。

従って、これらの文献に記載されている各種の吸収材は、液漏れ、形状変化（膨張）、炎上、爆発という事象については防止することができるかもしれないが、ガスが発生している（電解液や電極を構成する材料の酸化分解などが発生している）ことには変わりがないことから、電池特性の低下を防止することはできないものとなっている。

[0008] また、リチウム化合物は蓄電デバイス内においてはリチウムイオンとなって移動することになることから、特許文献1～4に記載されているようなりチウム化合物が負極の近傍や負極側に存在することになるとリチウムイオン

が還元される（青変する）ことによって、導電性が発現してしまい、短絡（ショート）現象が発生してしまうという課題がある。

従って、従前においてリチウム化合物を用いる際には正極の材料として用いることが一般的となっている。また、リチウム化合物をセパレータの材料として用いる際には正極側に配置、塗布するような形態（負極側に露出しないような形態）で用いることになるが、このような形態とするためには製造工程が煩雑になってしまうという課題がある。

[0009] 今般、本願発明者らは鋭意検討を行った結果、特定のピーク比を持つチタン酸リチウムを主成分とすることによって、従前のリチウム化合物に比べて還元雰囲気における使用においても青変（還元）による導電性の発現を抑制することができるという知見を得るに至った。特にセパレータの材料として用いる場合においても、従前のように正極側に配置、塗布するような形態（負極側に露出しないような形態）とする必要がなく、煩雑な製造工程を採用する必要がなくなるという知見を得るに至った。

また、青変（還元）による導電性の発現を抑制しつつ、従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生も抑制すること、具体的にはガス発生の源となるプロトン（ H^+ ）自体を捕捉することができるという知見を得るに至った。

[0010] 本発明は、上記した従来の問題点に鑑みてなされたものであって、青変（還元）による導電性の発現を抑制することができる蓄電デバイス用組成物の提供を目的とするものである。また、この蓄電デバイス用組成物を用いた蓄電デバイス用セパレータおよび蓄電デバイスの提供を目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するために、本発明に係る蓄電デバイス用組成物は、X線回折パターンにおける 2θ （回折角） $=18.4 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度（A）と 2θ （回折角） $=43.7 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度（B）の強度比（

A/B) が、1.10以上である Li_2TiO_3 を主成分とすることを特徴とする。

[0012] 本発明に係る蓄電デバイス用セパレータは、本発明の蓄電デバイス用組成物を用いることを特徴とする。

[0013] 本発明に係る蓄電デバイスは、本発明の蓄電デバイス用セパレータを用いることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明に係る蓄電デバイス用組成物によれば、従前のリチウム化合物に比べて還元雰囲気における使用においても青変（還元）による導電性の発現を抑制することができる蓄電デバイス用組成物を得ることができる。

[0015] また、特定のピーク比を持つチタン酸リチウムを主成分とすることによって、蓄電デバイス性能を低下させることなく（漏れ電流を少なくしつつ）、従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生を抑制することができる蓄電デバイスを得ることができる。

具体的には、以下に示す反応式のように、本発明の蓄電デバイス用組成物のリチウムイオンと、蓄電デバイス内において発生するプロトンとがイオン交換反応をすることによって、ガス発生の源となるプロトン（ H^+ ）自体を捕捉することができるのである。

また、本発明の蓄電デバイス用ガス組成物のチタン酸イオンと炭酸イオンとがイオン交換反応をすることによって、炭酸ガスも捕捉することができるのである。

$$\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{TiO}_3 + 2\text{Li}^+ \text{ (プロトン捕捉=イオン交換反応)}$$

$$\text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 \text{ (CO}_2\text{吸収)}$$

[0016] さらに、本発明の蓄電デバイス用組成物を蓄電デバイスのセパレータに使用した場合には、セパレータの負極側に本発明の蓄電デバイス用組成物が多少露出するような形態であっても（従前のセパレータのようにリチウム化合

物が負極側に露出しないような厳格な製造管理をしなくても）、電池特性の低下を起こすことがなく、各種のガスの発生を抑制することができる蓄電デバイスを得ることができる。

[0017] （基本構造）

本発明の蓄電デバイス用組成物は、チタン酸リチウムの中でも213型のチタン酸リチウム（ Li_2TiO_3 ）を主成分とするものであり、さらにX線回折パターンにおける 2θ （回折角） $= 18.4 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度（A）と 2θ （回折角） $= 43.7 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度（B）の強度比（ A/B ）が1.10以上である Li_2TiO_3 を主成分とするものである。このように、本発明の蓄電デバイス用組成物は、特定のピーク比を持つ Li_2TiO_3 を主成分とすることによって、従前のリチウム化合物に比べて還元雰囲気における使用においても青変（還元）による導電性の発現を抑制することができるのである。

[0018] ここで、チタン酸リチウムは通常、原料となるLi源とTi源を混合して焼成することによって製造（合成）されることから、 Li_2TiO_3 だけでなく、スピネル型（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）やラムスデライト型（ LiTi_2O_4 ：124型、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、237型）などの各種の構造のチタン酸リチウムも合成されてしまうことになる。

従って、本発明における「主成分とする」とは、上記のように各種の構造のチタン酸リチウムが含まれてしまう場合であっても Li_2TiO_3 の組成を持つチタン酸リチウムを主成分とするとの意である。具体的には、 Li_2TiO_3 の組成を持つチタン酸リチウムの含有率が70%以上のものをいう。さらに、90%以上がより好ましく、95%以上が最も好ましい。

[0019] （X線回折パターン）

さらに、本発明の蓄電デバイス用組成物は、 Li_2TiO_3 の結晶構造中の002面の特徴的なピークである 2θ （回折角） $= 18.4 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度をAとし、 Li_2TiO_3 の結晶構造中の113面の特徴的なピークである 2θ （回折角） $= 43.7 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度をBとした場合の

強度比 (A/B) が 1.10 以上である Li_2TiO_3 を主成分とするものである。つまり、本発明の蓄電デバイス用組成物は、002 面方向に成長した Li_2TiO_3 という特徴を持つことによって、従前のリチウム化合物に比べて還元雰囲気における使用においても青変（還元）による導電性の発現を抑制することができるものとなり得るのである。

なお、ピーク強度比 (A/B) が 1.10 以上であれば上限については特に限定されるものではないが、あまり高くなりすぎても青変（還元）の抑制効果が頭打ちとなることから、ピーク強度比 (A/B) の上限値を 1.50 とすることが好ましい。そしてその中でもピーク強度比 (A/B) を 1.10 ~ 1.33 とすることが好ましい。

[0020] (Li 源)

本発明の蓄電デバイス用組成物の原料となる Li 源については、特に限定されるものではなく炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムなど各種の Li 源を用いることができる。そして、その中でも本発明の特定のピーク強度を持つ蓄電デバイス用組成物を作製し易いことから水酸化リチウムを用いることが好ましい。

[0021] (Ti 源)

本発明の蓄電デバイス用組成物の原料となる Ti 源についても Li 源と同様に特に限定されるものではなく、メタチタン酸などの各種のチタン酸化合物、アナタース型またはルチル型の酸化チタン、塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニルなど各種の Ti 源を用いることができる。そして、その中でも本発明の特定のピーク強度を持つ蓄電デバイス用組成物を作製し易いことからアナタース型の酸化チタンを用いることが好ましい。

また、Ti 源として酸化チタンを用いる場合には、その結晶構造中の含水率が 25 wt % 未満であることが好ましく、15 wt % 未満であることがさらに好ましく、10 wt % 未満であることが最も好ましい。一方、結晶構造中の含水率が 25 wt % 以上の酸化チタンを用いた場合には、本発明の特定のピーク強度を持つ蓄電デバイス用組成物を作製し難いことから好ましくな

い。ここで、結晶構造中の含水率は、熱重量分析（TG）において100℃から400℃の温度範囲での重量減少率を意味する。

[0022]（明度（L値））

また、本発明の蓄電デバイス用組成物は、特定のピーク比とすることによって還元による導電性の発現を抑制することができるものとなることから、特徴的な色相を示すものとなる。

ここで、チタン酸リチウムは通常、還元されると青色に変色することが知られていることから、本発明の蓄電デバイス用組成物は充電の前後においても青変が抑制され、具体的には明度（L値）が80以上を示すものとなる。また、その中でも明度（L値）が82～93を示すものが好ましいこととなる。

[0023]（製造方法）

なお、本発明の蓄電デバイス用組成物の製造方法としては公知の方法を用いることができるが、高い含有率で特定のピーク比を持つチタン酸リチウム（ Li_2TiO_3 ）を得ることができる点から、大気中において650℃以上の温度で2hrの1回焼成を行うことによって製造することが好ましい。そして、その中でも、大気中において750～850℃の温度で2hrの1回焼成を行うことによって製造することがより好ましい。

また、前記 Li_2TiO_3 の組成を持つチタン酸リチウムの含有率を95%以上にするためには、厳密な Li/Ti （モル比）の管理が必須であり、 Li/Ti （モル比）を1.85以上2.10以下とすることが好ましい。さらに好ましくは、1.90以上2.05以下であり、最も好ましくは1.95以上2.00以下である。

[0024]（蓄電デバイス用セパレータ）

本発明に係る蓄電デバイス用組成物は、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスの材料、具体的には正極やセパレータの材料として用いることができる。そしてその中でも、セパレータの材料として用いる場合には従前のように正極側に配置、塗布するような形態とする必要が

なく、煩雑な製造工程を採用する必要がなくなることというメリットを有することになる。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]実施例1に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図2]実施例2に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図3]実施例3に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図4]比較例1に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図5]比較例2に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図6]比較例3に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図7]比較例4に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図8]比較例5に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図9]比較例6に係る蓄電デバイス用組成物のX線回折チャートである。
[図10]作製した蓄電デバイスの構造を示す模式図である。

発明を実施するための形態

実施例

- [0026] 次に、本発明の蓄電デバイス用組成物を実施例および比較例に基づいて詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0027] (実施例1)

まず、含水率9wt%に調整したアナタース型酸化チタン（テイカ社製AMT-100）300gと水酸化リチウム266gを湿式混合した。このときのLi/Ti（モル比）は1.98であった。次に、大気中において750℃で2hr焼成することによって、213型のチタン酸リチウム（ Li_2TiO_3 ）を主成分とする実施例1の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0028] (実施例2)

焼成温度を850℃とする以外は実施例1と同様にして、213型のチタン酸リチウム（ Li_2TiO_3 ）を主成分とする実施例2の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0029] (実施例3)

焼成温度を650℃とする以外は実施例1と同様にして、213型のチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) を主成分とする実施例3の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0030] (比較例1)

焼成温度を550℃とする以外は実施例1と同様にして、213型のチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) を主成分とする比較例1の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0031] (比較例2)

焼成温度を450℃とする以外は実施例1と同様にして、213型のチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) を主成分とする比較例2の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0032] (比較例3)

Li / Ti (モル比) を1.84とする以外は実施例1と同様にして、213型のチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) を主成分とする比較例3の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0033] (比較例4)

Li / Ti (モル比) を2.11とする以外は実施例1と同様にして、比較例4の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0034] (比較例5)

Ti源として、含水率31wt%に調整したアナタース型酸化チタン(テイカ社製)396gを用いる以外は実施例1と同様にして、比較例5の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0035] (比較例6)

焼成温度を550℃とする以外は比較例3と同様にして、比較例6の蓄電デバイス用組成物を作製した。

[0036] (ピーク強度比A/Bの測定、X線回折の測定)

次に、作製した実施例1～3および比較例1～6の各蓄電デバイス用組成物についてX線回折装置(パナリティカル社製X'Pert)による測定を

行った。結果を図1～図9に示す。

[0037] また、 2θ （回折角） $=18.4\pm0.1^\circ$ のピーク強度（A）と 2θ （回折角） $=43.7\pm0.1^\circ$ のピーク強度（B）を測定し、係るピーク強度（A）、（B）からピーク強度比A/Bを算出した。その結果、表1に示すとおり、実施例1の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは1.25であり、実施例2の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは1.33であり、実施例3の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは1.10であり、比較例1の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは0.98であり、比較例2の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは0.34であり、比較例3の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは0.98であり、比較例4の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは1.09であり、比較例5の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは1.03であり、比較例6の蓄電デバイス用組成物のピーク強度比A/Bは0.72であった。

[0038] 作製した実施例1～3および比較例1～6の各蓄電デバイス用組成物のLi/Ti（モル比）、焼成温度（℃）、Ti源の含水率（wt%）、ピーク強度比（A/B）を表1に示す。

[0039] [表1]

	Li/Ti(モル比)	焼成温度(℃)	Ti源の含水率(wt%)	ピーク強度比(A/B)
実施例1	1.98	750	9	1.25
実施例2	1.98	850	9	1.33
実施例3	1.98	650	9	1.10
比較例1	1.98	550	9	0.98
比較例2	1.98	450	9	0.34
比較例3	1.84	750	9	0.98
比較例4	2.11	750	9	1.09
比較例5	1.98	750	31	1.03
比較例6	1.84	550	9	0.72

[0040] 次に、作製した各蓄電デバイス用組成物を用いて蓄電デバイス用セパレータを作製するとともに、係るセパレータを用いた蓄電デバイスを作製し、青

変の抑制効果（明度（L 値）の測定）、ガス発生の抑制効果、電池特性（漏れ電流）の評価を行った。

[0041] （蓄電デバイス用セパレータの作製）

まず、実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 6 の各蓄電デバイス用組成物 8. 6 g とポリフッ化ビニリデン 4. 5 g を混練したのち、N-メチル-2-ピロリドン（キシダ化学社製）16. 9 g を用いて希釈することによって、各セパレータ用塗料を作製した。

次に、ワイヤーバーを用いて作製した各セパレータ用塗料をセパレータ（日本高度紙工業社製）に塗付することによって、各蓄電デバイス用セパレータを作製した。なお、塗布後の各蓄電デバイス用セパレータについては、後記する蓄電デバイスを作製する際に負極側となる面にもセパレータ用塗料が若干露出している状態であった。また、塗付量については 10 g/m^2 、 20 g/m^2 、 40 g/m^2 、 70 g/m^2 の 4 種類（水準）のものを作製した。

[0042] （蓄電デバイスの作製）

まず、オルソチタン酸（テイカ社製）520 g と水酸化リチウム・1水和物（FMC 社製）218 g を湿式混合したのち、大気中 750°C 、 700°C 、 650°C 、 550°C で 2 h r 焼成することによって、それぞれ、比表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の微粒子 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を得た。

次に、上記にて作製した各蓄電デバイス用セパレータと、正極活物質として活性炭（AT エレクトロード社製 AP20-0001）を用いた正極、負極活物質として前記の比表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた 4 種類（水準）の負極を準備した。

そして、各蓄電デバイス用セパレータと負極活物質を表 2 に記載の組合せとし、図 10 のように配置（積層）した後、ケースに納め、さらに電解液として 1 M の $\text{LiBF}_4/\text{EC}:\text{DEC}=1:2$ （キシダ化学社製）を注液した後、封止することによって、実施例 4 ～ 12 および比較例 7 ～ 12 の各蓄電デバイスを作製した。なお、このときの電気容量は $600 \mu\text{Ah}$ であった。

また、比較例として、比較例 7～12 の各蓄電デバイスに加えて、日本高度紙工業社製のセパレータのみ（上記セパレータ用塗料を用いない蓄電デバイス用セパレータ）を用いた比較例 13 の蓄電デバイスについても作製した。

[0043] （明度（L 値）の測定）

作製した実施例 4～12 および比較例 7～13 の各蓄電デバイスを 25℃ の条件下において 2.9 V まで充電した。そして、充電後の蓄電デバイスを解体してセパレータを取り出した後、色差計（日本電色工業株式会社製 ZE6000）を用いてセパレータの明度（L 値）を測定した。

[0044] （漏れ電流の測定）

作製した実施例 4～12 および比較例 7～13 の各蓄電デバイスを 60℃ の条件下において 2.9 V まで充電した後、2.9 V の定電圧を維持した。そして、定電圧を維持して 30 分後の電流値を漏れ電流として測定した。

[0045] （ガス発生量の測定）

まず、作製した実施例 4～12 および比較例 7～13 の各蓄電デバイスの初期体積を、アルキメデスの原理に基づいて測定した。具体的には、25℃ の水を張った水槽に蓄電デバイスを沈め、そのときの重量変化から各蓄電デバイスの初期体積を算出した。

次に、各蓄電デバイスを 60℃ の条件下において 1.5～2.9 V の電圧範囲、0.5 C の充放電速度の条件の下で 3 サイクル充放電を行った。その後、上記測定方法と同様にして、充放電後の各蓄電デバイスの体積を算出し、初期体積との差から充放電前後の各蓄電デバイスの体積変化を求めることによって、各蓄電デバイスからのガス発生量を測定した。また、以下の計算式から、各蓄電デバイスの体積変化率も求めた。

$$\text{体積変化率 (\%)} = \text{体積変化 (ml)} \div \text{初期体積 (ml)} \times 100$$

[0046] 結果を表 2 に示す。その結果、実施例 4～12 の蓄電デバイスについては、ピーク強度比 A/B が 1.10 以上のチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) をセパレータに塗布していることから、セパレータの明度（L 値）が 82 か

ら93という高い値となり、チタン酸リチウム (Li_2TiO_3) が負極側となる面に若干露出している状態であっても青変 (還元) が抑制されているという結果となった。

一方、比較例7～12の蓄電デバイスは、ピーク強度比 A/B が1.10未満のチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) をセパレータに塗布していることから、セパレータの明度 (L値) が18～35という低い値となり、チタン酸リチウム (Li_2TiO_3) が青変 (還元) されるという結果となった。

[0047] 次に、漏れ電流についても、実施例4～12の蓄電デバイスについては、青変 (還元) が抑制されていることから、電流値が0.12～0.43 mA hという低い値となった。

一方、比較例7～12の蓄電デバイスは、チタン酸リチウム (Li_2TiO_3) が青変 (還元) されることから、電流値が0.87～0.96 mA hという高い値となり、セパレータのみ (上記セパレータ用塗料を用いない蓄電デバイス用セパレータ) を用いた比較例13の蓄電デバイスの電流値 (0.92 mA h) とほとんど変わらないと結果となった。

[0048] さらに、ガス発生抑制効果についても、実施例4～12の蓄電デバイスについては、セパレータのみ (上記セパレータ用塗料を用いない蓄電デバイス用セパレータ) を用いた比較例13の蓄電デバイスに比べてガスの発生量 (絶対量) が少なく、体積変化率も小さい (より具体的には、体積変化率が5%以下) という結果となった。

[0049]

[表2]

	チタン酸リチウムの有無	ピーク強度比 (A/B)	チタン酸リチウムの 塗付量 (g/m ²)	負極活物質の 比表面積 (m ² /g)	セパレータの明度 (L値)	漏れ電流 (mA/h)	蓄電デバイスの 初期体積 (ml)	蓄電デバイスの 体積変化 (ml)	蓄電デバイスの 体積変化率 (%)
実施例4	Li ₂ TiO ₃ (実施例1)	1.25	20	70	87	0.35	2.32	0.05	2.2
実施例5	Li ₂ TiO ₃ (実施例2)	1.33	20	70	93	0.12	2.33	0.10	4.3
実施例6	Li ₂ TiO ₃ (実施例3)	1.10	20	70	82	0.36	2.32	0.02	0.9
実施例7	Li ₂ TiO ₃ (実施例1)	1.25	10	70	90	0.43	2.19	0.10	4.6
実施例8	Li ₂ TiO ₃ (実施例1)	1.25	40	70	90	0.35	2.63	0.01	0.4
実施例9	Li ₂ TiO ₃ (実施例1)	1.25	70	70	90	0.26	3.04	0.10	3.3
実施例10	Li ₂ TiO ₃ (実施例1)	1.25	20	20	87	0.35	2.32	0.01	0.4
実施例11	Li ₂ TiO ₃ (実施例1)	1.25	20	50	87	0.35	2.35	0.01	0.4
実施例12	Li ₂ TiO ₃ (実施例1)	1.25	20	100	87	0.35	2.35	0.08	3.4
比較例7	Li ₂ TiO ₃ (比較例1)	0.98	20	70	27	0.90	2.33	0.05	2.1
比較例8	Li ₂ TiO ₃ (比較例2)	0.34	20	70	20	0.89	2.32	0.05	2.2
比較例9	Li ₂ TiO ₃ (比較例3)	0.98	20	70	23	0.91	2.32	0.05	2.2
比較例10	Li ₂ TiO ₃ (比較例4)	1.09	20	70	35	0.87	2.31	0.05	2.2
比較例11	Li ₂ TiO ₃ (比較例5)	1.03	20	70	20	0.90	2.33	0.07	3.0
比較例12	Li ₂ TiO ₃ (比較例6)	0.72	20	70	18	0.96	2.32	0.10	4.3
比較例13	無	—	—	70	—	0.92	2.07	0.31	15.0

[0050] 以上の結果から、本発明に係る蓄電デバイス用組成物によれば、特定のピーク比を持つチタン酸リチウム (Li_2TiO_3) を主成分とすることによって、従前のリチウム化合物に比べて還元雰囲気における使用においても青変（還元）による導電性の発現を抑制することができることがわかった。また、青変（還元）による導電性の発現を抑制しつつ、漏れ電流を少なくすることができ、その上、従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生を抑制することができることがわかった。

[0051] 本発明の蓄電デバイス用組成物は、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスに用いることができる。

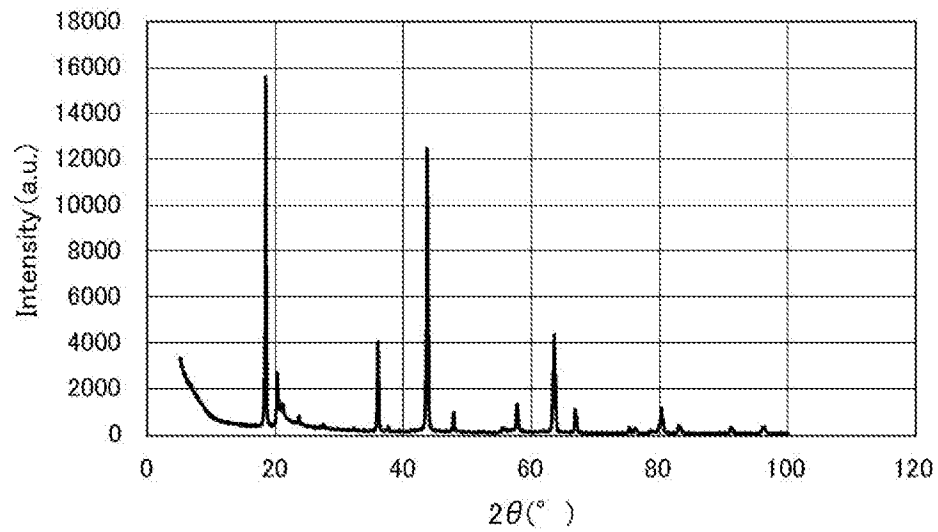
符号の説明

- [0052]
- 1 蓄電デバイス
 - 2 正極
 - 3 セパレータ（蓄電デバイス用組成物を含有）
 - 4 負極
 - 5 タブリード
 - 6 ケース

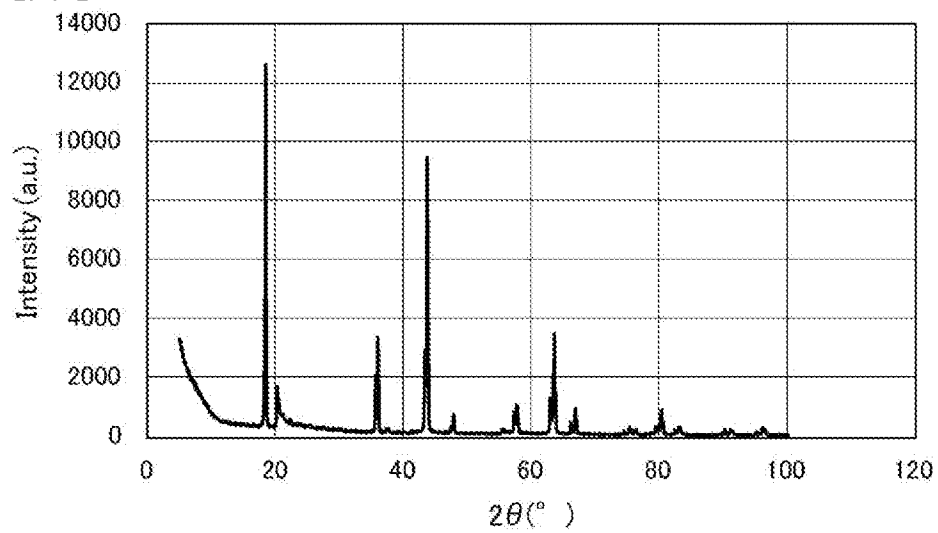
請求の範囲

- [請求項1] X線回折パターンにおける 2θ （回折角） $= 18.4 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度（A）と 2θ （回折角） $= 43.7 \pm 0.1^\circ$ のピーク強度（B）の強度比（A／B）が、
1.10以上である Li_2TiO_3 を主成分とすることを特徴とする蓄電デバイス用組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載の蓄電デバイス用組成物を用いることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項3] 請求項2に記載の蓄電デバイス用セパレータを用いることを特徴とする蓄電デバイス。

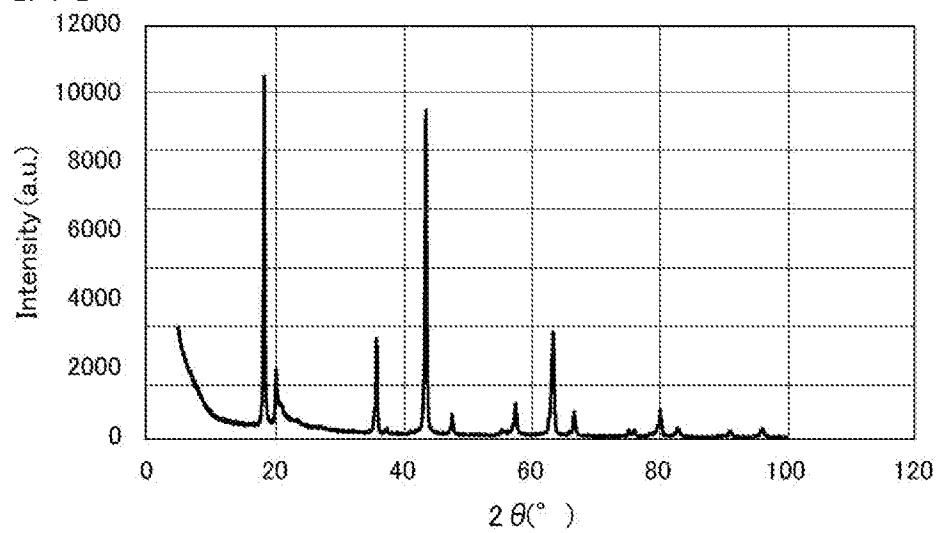
[図1]



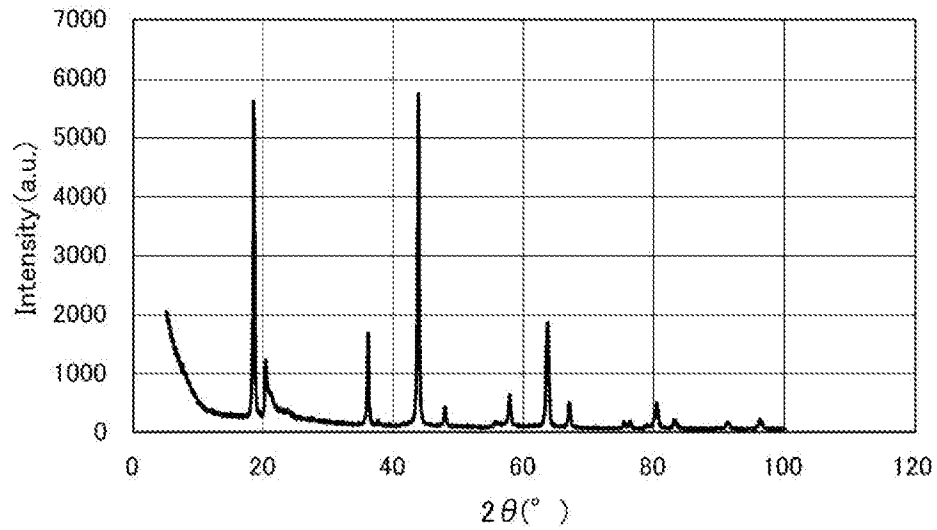
[図2]



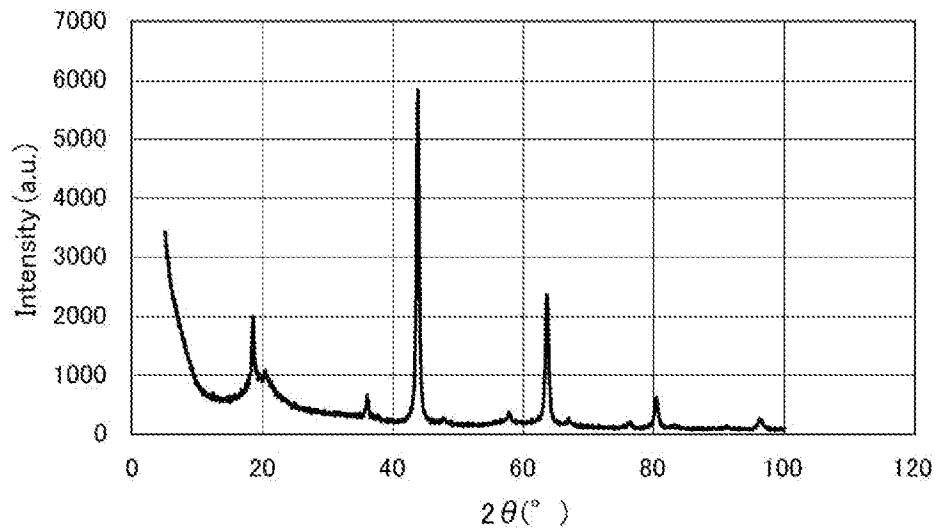
[図3]



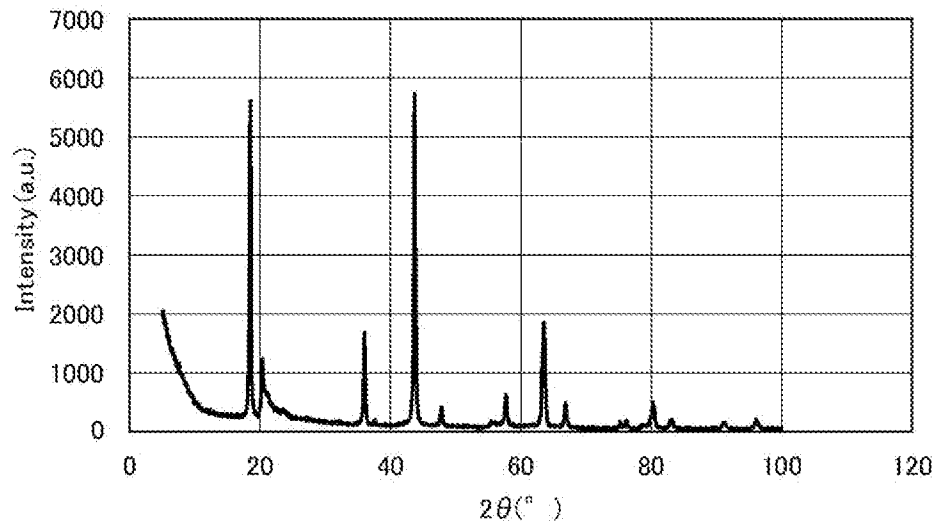
[図4]



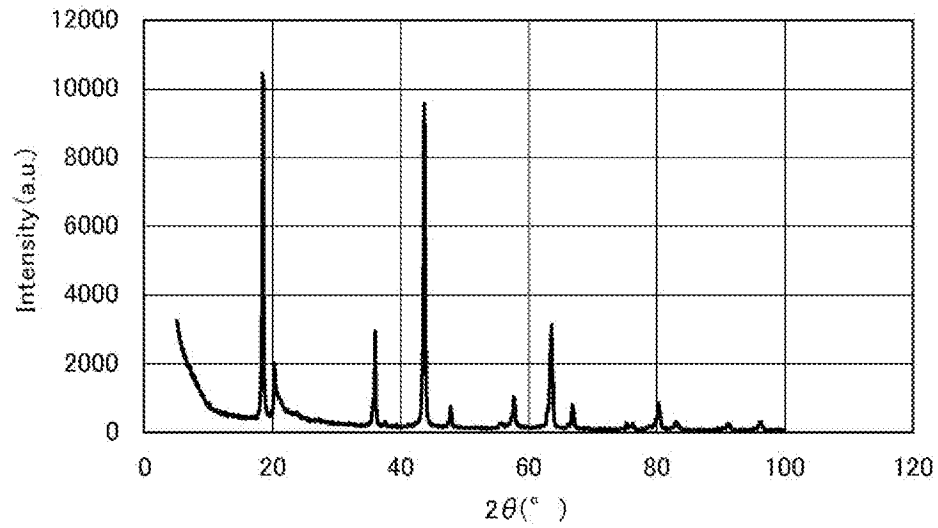
[図5]



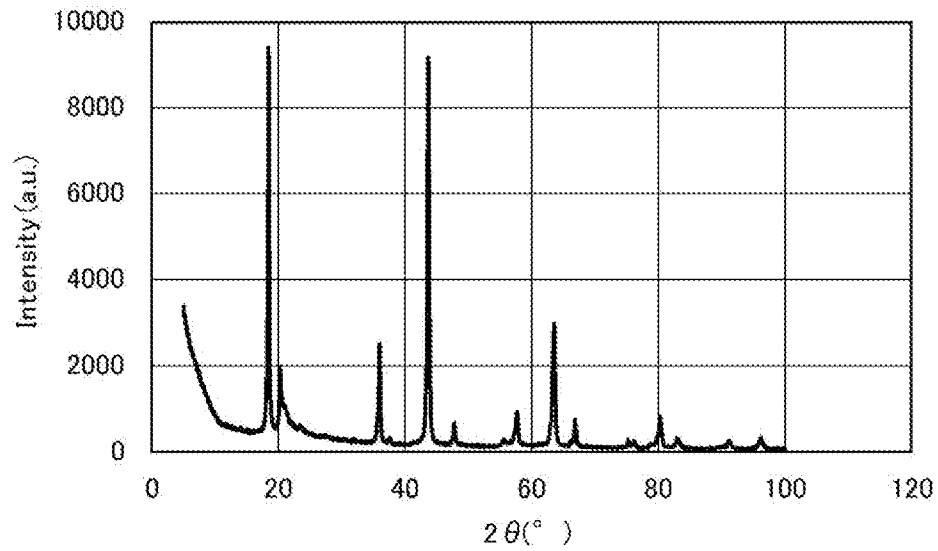
[図6]



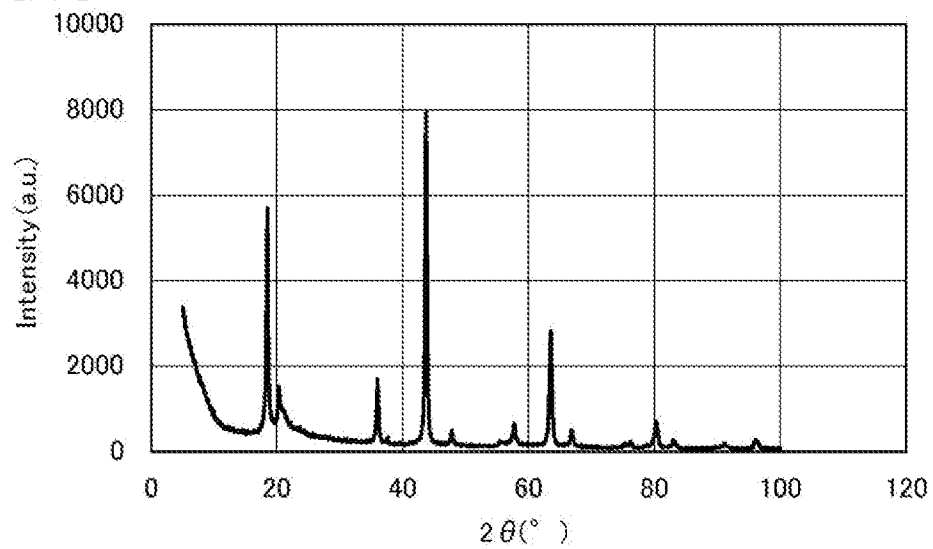
[図7]



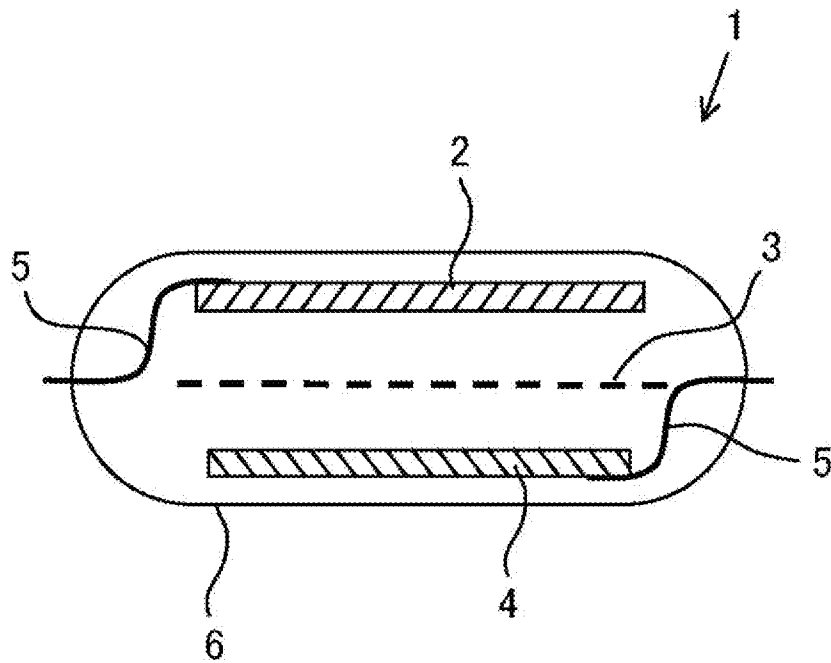
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M2/16 (2006.01) i, C01G23/00 (2006.01) i, H01G11/52 (2013.01) 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)

Int.Cl. H01M2/16, C01G23/00, H01G11/52

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-197649 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 24 November 2016, claims 1-8, paragraphs [0028], [0051]-[0061] (Family: none)	1-3
A	JP 2016-197648 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 24 November 2016, claims 1-7, paragraphs [0022]-[0027], [0046]-[0060] (Family: none)	1-3
A	JP 2016-197647 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 24 November 2016, claims 1-8, paragraphs [0026]-[0032], [0055]-[0070] (Family: none)	1-3
A	WO 2016/159359 A1 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 06 October 2016, claims 1-14, paragraphs [0035]-[0037], [0062]-[0083] & US 2018/0075980 A1, claims 1-20, paragraphs [0046]-[0049], [0082]-[0106] & EP 3279911 A1	1-3



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

"I" 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

26 July 2018 (26.07.2018)

Date of mailing of the international search report

07 August 2018 (07.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017185

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 2011-521881 A (SUED-CHEMIE AG) 28 July 2011, entire text, entire text & US 2011/0189545 A1, entire text, all drawings & DE 102008026580 A1 & CA 2726435 A1 & CN 102046536 A	1-3
A	JP 1-203039 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 August 1989, entire text (Family: none)	1
P, A	JP 2017-177064 A (SHINSHU UNIVERSITY) 05 October 2017, entire text, all drawings (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)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. H01M2/16, C01G23/00, H01G11/52

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-197649 A（日本ケミコン株式会社）2016.11.24, 請求項1-8、段落0028、0051-0061（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2016-197648 A（日本ケミコン株式会社）2016.11.24, 請求項1-7、段落0022-0027、0046-0060（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2016-197647 A（日本ケミコン株式会社）2016.11.24, 請求項1-8、段落0026-0032、0055-0070（ファミリー	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

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）

瀧 恭子

4 X

3559

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	なし)	
A	WO 2016/159359 A1 (日本ケミコン株式会社) 2016. 10. 06, 請求項 1 - 14、段落 0035-0037、0062-0083 & US 2018/0075980 A1, 請求項 1-20, 段落 0046-0049, 0082-0106 & EP 3279911 A1	1-3
A	JP 2011-521881 A (ジューターヒエミー アクチェンゲゼルシャフ ト) 2011. 07. 28, 全文、全図 & US 2011/0189545 A1, 全文, 全図 & DE 102008026580 A1 & CA 2726435 A1 & CN 102046536 A	1-3
A	JP 1-203039 A (工業技術院長) 1989. 08. 15, 全文 (ファミリーなし)	1
P, A	JP 2017-177064 A (国立大学法人信州大学) 2017. 10. 05, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1