

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6577396号  
(P6577396)

(45) 発行日 令和1年9月18日(2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日(2019.8.30)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>HO 1 M</b>	<b>4/485</b> (2010.01)	HO 1 M	4/485
<b>HO 1 M</b>	<b>2/10</b> (2006.01)	HO 1 M	2/10 E
<b>HO 1 M</b>	<b>2/20</b> (2006.01)	HO 1 M	2/20 A
<b>CO 1 G</b>	<b>33/00</b> (2006.01)	CO 1 G	33/00 A
<b>CO 1 G</b>	<b>35/00</b> (2006.01)	CO 1 G	35/00 C

請求項の数 13 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-52934 (P2016-52934)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成28年3月16日 (2016.3.16)	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(65) 公開番号	特開2017-168319 (P2017-168319A)	(74) 代理人	100103034 弁理士 野河 信久
(43) 公開日	平成29年9月21日 (2017.9.21)	(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
審査請求日	平成30年2月26日 (2018.2.26)	(74) 代理人	100153051 弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100179062 弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100189913 弁理士 鶴飼 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活物質、電極、非水電解質電池、電池パック、及び車両

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

斜方晶型の結晶構造を有し、一般式  $Li_{2+a}M_{12-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  で表される複合酸化物を含む活物質：

ここで、

前記 M 1 は、B a , C a , M g , N a , C s , R b 及び K からなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、

前記 M 2 は、N b である、又は Z r , S n , V , T a , M o , W , F e , C o , C r , M n , N i , 及び A l からなる群より選択される少なくとも1種の元素と N b との組合せであり、

a は  $0 \leq a < 6$  の範囲内にあり、b は  $0 \leq b < 2$  の範囲内にあり、c は  $0 < c < 6$  の範囲内にあり、d は  $0 < d < 6$  の範囲内にあり、e は  $0 \leq e < 6$  の範囲内にあり、 $\frac{1}{2} \leq \frac{e}{d} < 1$  の範囲内にある。

【請求項2】

前記 M 2 は、A l , F e , Z r , S n , V , T a , 及び M o からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む請求項1に記載の活物質。

【請求項3】

前記複合酸化物に対する Cu - K 線を用いた粉末 X 線回折法により得られる X 線回折図において、 $17.0^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$  の範囲に現れる回折線のうち強度が最も強い回折線の強度  $I_L$  と、 $18.5^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$  の範囲に現れる回折線のうち最も強度が

強い回折線の強度  $I_H$  との強度比  $I_L / I_H$  が、 $0.6 < I_L / I_H < 3.15$  の範囲内にある請求項 1 又は 2 に記載の活物質。

【請求項 4】

前記斜方晶型の結晶構造は空間群  $Cmca$  に属し、

前記複合酸化物に対する  $Cu-K$  線を用いた粉末 X 線回折法により得られる X 線回折図において、 $(112)$  面に相当する回折線と  $(021)$  面に相当する回折線とのうち強度が大きい方の回折線の強度  $I_{L1}$  と、 $(220)$  面に相当する回折線の強度  $I_{H1}$  との強度比  $I_{L1} / I_{H1}$  が、 $0.6 < I_{L1} / I_{H1} < 3.15$  の範囲内にある請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の活物質。

【請求項 5】

前記斜方晶型の結晶構造は空間群  $Fmmm$  に属し、

前記複合酸化物に対する  $Cu-K$  線を用いた粉末 X 線回折法により得られる X 線回折図において、 $(111)$  面に相当する回折線の強度  $I_{L2}$  と、 $(202)$  面に相当する回折線の強度  $I_{H2}$  との強度比  $I_{L2} / I_{H2}$  が、 $0.6 < I_{L2} / I_{H2} < 3.15$  の範囲内にある請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の活物質。

【請求項 6】

前記複合酸化物は、一般式  $Li_{2+a}Na_{2-b}Ti_{6-c}Y_dNb_eO_{14+}$  で表され、 $a$  は  $0 < a < 6$  の範囲内にあり、 $b$  は  $0 < b < 2$  の範囲内にあり、 $c$  は  $0 < c < 6$  の範囲内にあり、 $d$  は  $0 < d < 6$  の範囲内にあり、 $e$  は  $0 < e < 6$  の範囲内にあり、 $a + b + c + d + e$  は  $0.5 < a + b + c + d + e < 5$  の範囲内にある請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の活物質。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の活物質を含む電極。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の活物質を含む負極と、  
正極と、  
非水電解質と  
を具備する非水電解質電池。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の非水電解質電池を具備する電池パック。

【請求項 10】

通電用の外部端子と、  
保護回路と  
をさらに含む請求項 9 に記載の電池パック。

【請求項 11】

複数の前記非水電解質電池を具備し、前記非水電解質電池が直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている請求項 9 又は 10 に記載の電池パック。

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 の何れか 1 項に記載の電池パックを搭載した車両。

【請求項 13】

前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回生するものである請求項 12 に記載の車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、活物質、非水電解質電池、電池パック、及び車両に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高エネルギー密度電池として、リチウムイオン二次電池のような非水電解質電池の研究開発が盛んに進められている。非水電解質電池は、ハイブリッド自動車や電気自動車等の車両用、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

10

20

30

40

50

め、非水電解質電池は、高エネルギー密度に加えて、急速充放電性能、長期信頼性のような他の性能にも優れていることも要求されている。例えば、急速充放電が可能な非水電解質電池は、充電時間が大幅に短縮されるだけでなく、ハイブリッド自動車等の車両の動力性能の向上や動力の再生エネルギーの効率的な回収も可能である。

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

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

【0006】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2005-267940号公報

【非特許文献】

【0008】

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

【非特許文献2】Electrochemistry communications 5 (2003) pp.435-438

【非特許文献3】International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry, Second revised edition, edited by Theo Hahn, (International Union of Crystallography)

【非特許文献4】粉末X線解析の実際 日本分析化学会X線分析研究懇談会編 中井泉、泉富士夫編著(朝倉書店)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

高いエネルギー密度を示すことができ、寿命性能に優れた非水電解質電池を実現することができる活物質、この活物質を具備する非水電解質電池、この非水電解質電池を具備した電池パック、およびこの電池パックを搭載した車両を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

第1の実施形態の態様によると、活物質が提供される。活物質は、斜方晶型の結晶構造を有し、一般式 $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$ で表される複合酸化物を含む。ここで、M1は、Ba, Ca, Mg, Na, Cs, Rb及びKからなる群より選択される少

10

20

30

40

50

なくとも1種の元素である。M2は、Nbである。又は、M2は、Zr, Sn, V, Ta, Mo, W, Fe, Co, Cr, Mn, Ni, 及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素とNbとの組合せである。aは0 ≤ a ≤ 6の範囲内にある。bは0 ≤ b ≤ 2の範囲内にある。cは0 < c < 6の範囲内にある。dは0 < d < 6の範囲内にある。eは0 ≤ e < 6の範囲内にある。は - 0.5 ≤ 0.5の範囲内にある。また、上記活物質を含む電極が提供される。

【0012】

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

【0013】

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

【0014】

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

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】3種類の複合酸化物の充放電カーブ。

【図2】空間群Cmcaの対称性を有する一例の複合酸化物の結晶構造図。

【図3】空間群Fmmmの対称性を有する一例の複合酸化物の結晶構造図。

【図4】第2の実施形態に係る一例の非水電解質電池の断面図。

【図5】図4のA部の拡大断面図。

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

【図7】図6のB部の拡大断面図。

【図8】第3の実施形態に係る一例の電池パックの分解斜視図。

【図9】図8の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図10】実施例30の非水電解質電池の放電カーブ。

【図11】実施例31の電池パックの放電カーブ。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は実施の形態の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術とを参酌して、適宜設計変更することができる。また、各構成元素には、工業原料または工業プロセスにおいて不可避な不純物の混入があっても同様の効果を得ることができる。

【0017】

(第1の実施形態)

第1の実施形態によると、活物質が提供される。一つの態様において活物質は、斜方晶型の結晶構造中にイットリウム原子とアルカリ金属原子および/またはアルカリ土類金属原子とを含んだ複合酸化物を含む。結晶構造におけるワイコフ記号で示される結晶サイトのうち、アルカリ金属原子および/またはアルカリ土類金属原子が占有する結晶サイトの少なくとも何れか1つの占有率が100%未満である。

【0018】

一つの態様において第1の実施形態に係る活物質が含む複合酸化物は、斜方晶型の結晶構造を有しており、この結晶構造中にY(イットリウム)原子とアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属原子とを含む。結晶構造においてこれらの原子が占有する結晶サイトは、後述する粉末X線回析法(X-Ray powder diffraction; XRD)を用いて複合酸化物の結晶構造を測定し、リートベルト解析により求めることができる。なお、リートベルト解析によって求められる結晶サイトは、例えば非特許文献3に定義されているワイコフ記

10

20

30

40

50

号で示すことができる。

【0019】

また、後述するとおり、上記原子のそれぞれが占有する結晶サイトについて、その結晶サイトの占有率をリートベルト解析によって求めることができるが、この態様に係る複合酸化物では、アルカリ金属原子および/またはアルカリ土類金属原子が占有する結晶サイトの少なくとも何れか1つの占有率が100%未満である。つまり、複合酸化物の結晶構造中では、アルカリ金属原子が占有することのできる結晶サイトおよびアルカリ土類金属原子が占有することのできる結晶サイトの少なくとも何れか1つに空孔を有し得る。

【0020】

別の態様において活物質は、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物を含む。この複合酸化物は、一般式  $Li_{2+a}M1_{2-b}Ti_{6-c}Y_dM2_eO_{14+}$  で表される。式中、M1は、Sr, Ba, Ca, Mg, Na, Cs, Rb及びKからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。M2は、Zr, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Co, Cr, Mn, Ni, 及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。aは0 ≤ a ≤ 6の範囲内にある。bは0 ≤ b < 2の範囲内にある。cは0 < c < 6の範囲内にある。dは0 < d < 6の範囲内にある。eは0 ≤ e < 6の範囲内にある。は -0.5 ≤ 0.5の範囲内にある。

10

【0021】

また、何れの態様についても、活物質は電池用活物質であり得る。

【0022】

第1の実施形態に係る活物質が含む得る複合酸化物は、一般式  $Li_xM1Ti_6O_{14+}$  で表される斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物において、Ti(チタン)サイトの少なくとも一部がY(イットリウム)で置換された置換酸化物であり得る。

20

【0023】

第1の実施形態に係る活物質は、Liの酸化還元電位に対して、0.5V ~ 1.45V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)の範囲でLi吸蔵の平均電位を有することができる。それにより、第1の実施形態に係る活物質を負極として用いた非水電解質電池は、例えばLi吸蔵電位が1.55V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)であるチタン複合酸化物を負極に用いた非水電解質電池よりも高い電池電圧を示すことができる。

【0024】

また、第1の実施形態に係る活物質は、1.0V ~ 1.45V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)の電位範囲において、多くのLiイオンを吸蔵することができる。以下に、図1を参照しながら、第1の実施形態に係る活物質が、チタンの酸化還元電位1.0V ~ 1.45V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)の電位範囲において、多くのLiイオンを吸蔵することができる理由を説明する。

30

【0025】

図1は、複合酸化物  $Li_2SrTi_6O_{14}$  の充放電曲線(破線で図示する充電カーブ40、放電カーブ41)、複合酸化物  $Li_2(Sr_{0.75}Na_{0.25})Ti_{5.75}Nb_{0.25}O_{14}$  の充放電曲線(細線で図示する充電カーブ50、放電カーブ51)、及び  $Li_2(Sr_{0.5}Na_{0.5})Ti_5(Y_{0.25}Nb_{0.75})O_{14}$  の充放電曲線(太線で図示する充電カーブ61、放電カーブ62)を示している。破線で電位変化を示した複合酸化物  $Li_2SrTi_6O_{14}$  は、一般式  $Li_xM1Ti_6O_{14+}$  で表される、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物である。一方、細線で電位変化を示した複合酸化物  $Li_2(Sr_{0.75}Na_{0.25})Ti_{5.75}Nb_{0.25}O_{14}$  は、複合酸化物  $Li_2SrTi_6O_{14}$  の結晶構造において、Srサイトの一部がNaで置換され、Tiサイトの一部がNbで置換された複合酸化物である。更に、太線で電位変化を示した複合酸化物  $Li_2(Sr_{0.5}Na_{0.5})Ti_5(Y_{0.25}Nb_{0.75})O_{14}$  は、複合酸化物  $Li_2SrTi_6O_{14}$  の結晶構造において、Srサイトの一部がNaで置換され、Tiサイトの一部がYとNbで置換されたものである。太線で示した複合酸化物  $Li_2(Sr_{0.5}Na_{0.5})Ti_5(Y_{0.25}Nb_{0.75})O_{14}$  は、第1の実施形態に係る活物質が含むことができる複合酸化物の一例である。

40

50

## 【0026】

図1に示すように、複合酸化物  $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$  の充放電カーブは、およそ  $1.4\text{V} \sim 1.45\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) の電位範囲においては、電位平坦部を有する。しかしながら、電位が  $1.4\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) を下回ると、電位が急峻に低下する。すなわち、複合酸化物  $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$  の充放電カーブは、電位の階段部分を含む。このような電位変化を示す複合酸化物を負極に用いて作製した非水電解質電池は、SOCが低い値となっているときに急激な電圧変化が起こるため、実効的な容量が少なくなる。また、図1に示すように、複合酸化物  $\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$  の充放電カーブは、およそ  $1.0\text{V} \sim 1.45\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) の電位範囲において、なだらかな電位変化を示すことができるが、全放電容量の半分だけ充電された状態 (SOC = 50%) における金属Li電位に対する平均作動電位は  $1.42\text{V}$  となる。

10

## 【0027】

一方、図1に示すように、複合酸化物  $\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$  の充放電カーブは、およそ  $1.0\text{V} \sim 1.40\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) の電位範囲においてなだらかな電位変化を示すだけでなく、全放電容量の半分だけ充電された状態 (SOC = 50%) におけるLi電位に対する平均作動電位は  $1.39\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) と最も低いうえ、充放電容量が最も高い。このような複合酸化物を負極に用いて作製した非水電解質電池は、高電圧を示し、且つエネルギー密度が高い電池を提供することができる。

20

## 【0028】

第1の実施形態に係る活物質が含むことができる複合酸化物が  $1.0\text{V} \sim 1.45\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) の電位範囲においてLi電位に対する平均作動電位が低く、充放電容量を高くすることができるのは、TiサイトにYが置換しているためと考えられる。その理由を、以下に説明する。

## 【0029】

第1の実施形態に係る活物質が具備することができる複合酸化物は、例えば一般式  $\text{Li}_{2+a}\text{M}_1_{2-b}\text{Ti}_{6-c}\text{Y}_d\text{M}_2_e\text{O}_{14+}$  で表される。このチタン含有複合酸化物において、Liは1価の正電荷を持つ元素として存在する。M1はSr, Ba, Ca, Mg, Na, Cs, Rb及びKからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。M2はZr, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Co, Cr, Mn, Ni及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。元素M1及びM2は、それぞれ1種類で用いることもできるし、複数種類の元素を用いても良い。ここで、構成元素の価数は、先の一般式においてaが0である状態、すなわち放電状態での各構成元素の価数である。

30

## 【0030】

この複合酸化物では、正電荷を持った構成元素の価数の合計が、負電荷を持つ酸化物イオンの価数の合計と一致し、電荷的中性を保っている。具体的には、この複合酸化物において、Liイオンの価数の合計は  $2 + a$  である。M1の価数の合計は、複合酸化物1モルが1価の元素M1を  $x_1$  モル及び2価の元素M1を  $x_2$  モル含んでいるとすると、和： $(x_1 \times 1) + (x_2 \times 2)$  となる (ここで、 $x_1 + x_2 = 2 - b$  である)。なお、上記元素M1のうち、アルカリ金属元素であるNa, Cs, Rb, 及びKが1価の元素であり、アルカリ土類金属元素であるSr, Ba, Ca, 及びMgが2価の元素である。

40

## 【0031】

更に、Tiイオンの価数の合計は  $4 \times (6 - c)$  であり、イットリウムイオンの価数の合計は  $3 \times d$  である。M2の価数の合計は、複合酸化物1モルが3価の元素M2を  $x_3$  モル、4価の元素M2を  $x_4$  モル、5価の元素M2を  $x_5$  モル、及び6価の元素M2を  $x_6$  モル含んでいるとすると、和： $(x_3 \times 3) + (x_4 \times 4) + (x_5 \times 5) + (x_6 \times 6)$  となる (ここで、 $x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = e$  である)。なお、上記元素M2のうち、Al及びFeが3価の元素であり、Zr及びSnが4価の元素であり、V, Nb, 及びTaが5価の元素であり、Moが6価の元素である。Nb, W, Fe, Co, Cr, Mn, 及びNiは遷移金属元素であるため、状態に応じて価数が変動する。

50

## 【0032】

上記した正電荷を持つ構成元素の価数の合計が、負電荷を持つ酸化物イオンの価数の合計： $(-2) \times (14 + \quad)$ と一致する。ここで酸化物イオンの添字は、 $-0.5$ 以上 $0.5$ 以下の範囲内の値を示すことができる。従って、ここで示した正電荷を持つ構成元素の価数の合計が酸化物イオンの合計価数である $-28$ 価に対して $\pm 1$ 価の範囲で変動しても、同様の効果を得ることができる。この $-0.5$   $0.5$ の範囲から外れていると、正電荷を持つ構成元素の酸化還元状態が安定的な状態から外れている、または酸素欠損などの格子欠陥が生じている可能性がある。このような状態の複合酸化物を含む活物質を用いた場合は電池性能が低下するため、好ましくない。

## 【0033】

ここで、複合酸化物を構成する正電荷を持つ元素が安定な酸化状態にあり、酸化物イオンが過不足なく存在すると仮定すると、 $= 0$ となるため、酸化物イオンの合計価数は、 $-2 \times 14$ で $-28$ となる。この場合に正電荷を持つ元素の価数の合計と負電荷を持つ酸化物イオンの価数の合計とが一致していることを式に示すと、以下の式(1)の通りになる：

$$(2 + a) + \{(x_1 \times 1) + (x_2 \times 2)\} + \{4 \times (6 - c)\} + (3 \times d) + \{(x_3 \times 3) + (x_4 \times 4) + (x_5 \times 5) + (x_6 \times 6)\} - 28 = 0 \quad (1)$$

## 【0034】

式(1)を整理すると、以下の式(2)になる：

$$a - 4c + 3d + (x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 5x_5 + 6x_6) = 2 \quad (2)$$

## 【0035】

式(2)の条件を満たすことにより、複合酸化物の結晶構造中の電荷的中性が保たれる。電荷的中性が保たれている複合酸化物は、一般式 $Li_xM_1Ti_6O_{14+}$ で表される複合酸化物の結晶構造において、 $M_1$ サイトに $Sr, Ba, Ca, Mg, Na, Cs, Rb$ 及び $K$ からなる群より選択される少なくとも1種の元素が正しく配置され、 $Ti$ サイトの一部がイットリウムで正しく置換されている置換酸化物に相当し得る。また、複合酸化物の結晶構造において、 $Zr, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Co, Cr, Mn, Ni$ 及び $Al$ からなる群より選択される少なくとも1種の元素が正しく配置されていても良い。一般式 $Li_xM_1Ti_6O_{14+}$ で表される複合酸化物の結晶構造内で $Ti$ サイトの少なくとも一部がイットリウムで正しく置換されている置換酸化物を含むことで、第1の実施形態に係る活物質は、結晶構造中で $Li$ イオンが挿入される空隙サイトに対する酸化物イオンの配位環境を均一にすることができる。更に、最も有効核電荷の小さな遷移金属であるイットリウムを結晶構造中に含むチタン複合酸化物は、 $d$ バンド上に占有される電子が受ける静電引力が小さくなる。これにより、フェルミ準位を上げることができる。その結果、 $Li$ に対する電極電位が低くなる。

## 【0036】

以上の理由から、 $1.0V \sim 1.45V$  ( $vs. Li/Li^+$ )の電位範囲において、第1の実施形態に係る活物質が含むことのできる複合酸化物の $Li$ 電位に対する平均作動電位を低くできる。また、有効核電荷が小さい遷移元素であるイットリウムを含むことで、酸化物イオンの配位結合を弱めることができる。そのため、複合酸化物へ $Li$ イオンが挿入される際の結晶格子の柔軟性を高めることができる。これにより、充放電容量を高くすることができる。

## 【0037】

また、一般式 $Li_xM_1Ti_6O_{14+}$ で表される複合酸化物の結晶構造内で、 $Ti$ サイトの少なくとも一部が正しく $Y$ で置換され、 $M_1$ 及び $M_2$ が正しく配置されている置換酸化物を含むことで、第1の実施形態に係る活物質は、充放電における高い可逆容量及び優れた寿命性能を呈することができる非水電解質電池を提供することができる。

## 【0038】

これらの結果、第1の実施形態に係る活物質は、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、寿命性能に優れた非水電解質電池を実現することができる。

10

20

30

40

50

## 【0039】

一般式  $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  において、添字 a は、この一般式で表される複合酸化物の充電状態により、0 から 6 の範囲内で変化し得る。例えば、後段で説明する製造方法によると、例えば、上記一般式において添字 a が 0 である複合酸化物を製造することができる。添字 a が 0 である複合酸化物を負極活物質として非水電解質電池に組み込み、この非水電解質電池を充電することにより、a の値が 0 より大きく 6 以下の範囲内の値に上昇した状態になる。或いは、例えば後段で説明する方法により、初回充電をする前に添字 a の値が 0 より大きく 6 以下の範囲内となるような原料組成比で複合酸化物を合成することもできる。初回充電をする前に添字 a の値が 0 より大きく 6 以下の範囲内にある状態の複合酸化物を含む活物質は、初回充放電時にリチウムイオンがその構造中にトラップされることを抑制することができる。その結果、初回充放電効率を向上させることができる。

10

## 【0040】

また、添字 2 - b は、一般式  $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  で表される複合酸化物の結晶構造中の M1 サイトに元素 M1 が占有している割合を示している。添字 b は  $0 < b < 2$  の範囲内にある。好ましくは、 $0.1 < b < 1.0$  の範囲内にある。より好ましくは、 $0.5 < b < 0.75$  の範囲内にある。

## 【0041】

なお、上記のとおり元素 M1 はアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素を含んでいる。つまり M1 サイトとは、複合酸化物の結晶構造においてアルカリ金属原子およびアルカリ土類金属原子が占有することのできる結晶サイトを示すということができる。また、詳細については後述するが、この結晶サイトの占有率が 100% 未満である場合は、結晶構造中の M1 サイトの一部に空孔が導入されていることになる。

20

## 【0042】

添字 6 - c は、一般式  $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  で表される複合酸化物の結晶構造中で Ti がサイトを占有している割合を示している。添字 c は  $0 < c < 6$  の範囲内にある。好ましくは、 $0.1 < c < 2.0$  の範囲内にある。より好ましくは、 $0.5 < c < 1.0$  の範囲内にある。

## 【0043】

添字 d は、一般式  $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  で表される複合酸化物の結晶構造中の Ti サイト中に Y が占有している割合を示している。添字 d は  $0 < d < 6$  の範囲内にある。好ましくは、 $0.01 < d < 0.5$  の範囲内にある。より好ましくは、 $0.1 < d < 0.25$  の範囲内にある。

30

## 【0044】

また、添字 e は、一般式  $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  で表される複合酸化物の結晶構造中の Ti のサイトに M2 が占有している割合を示している。添字 e は  $0 < e < 6$  の範囲内にある。好ましくは、 $0 < e < 1.0$  の範囲内にある。より好ましくは、 $0.25 < e < 0.75$  の範囲内にある。

## 【0045】

従って、Ti サイトを占有する Ti の割合である (6 - c) と、Ti サイトを占有する Y の割合である d と、Ti サイトを占有する M2 の割合である e の合計は  $(6 - c) + d + e = 6$  となり、整理すると  $d + e - c = 0$  となる。

40

## 【0046】

また、一般式  $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  において、添字  $\delta$  は、この一般式によって表される複合酸化物の酸素欠損や、活物質の製造プロセス中に不可避免的に混入される酸素の量によって  $-0.5 < \delta < 0.5$  の範囲内で変化し得る。上述したとおり、この添字  $\delta$  の変化が範囲内であれば、電池用活物質として好ましい性能が得られる。

## 【0047】

添字 a、b、c、d、e 及び  $\delta$  はこのようにそれぞれ特定の範囲内の数値を採り得るが、先にも説明したように、一般式  $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  で表されるチタ

50



ン含有複合酸化物では、正電荷を持つ元素の価数合計と負電荷を持つ酸化物イオンの価数合計とが等しくなる。

【0048】

1つの好ましい態様では、第1の実施形態に係る活物質に含まれる複合酸化物は、一般式  $Li_{2+a}Sr_{2-b}Na_{b-1}Ti_{6-c}Y_dNb_eO_{14+}$  で表される。ここで、 $a$ は0  $a$  6の範囲内にあり、 $b$ は1  $b < 2$ の範囲内にあり、 $c$ は0  $< c < 6$ の範囲内にあり、 $d$ は0  $< d < 6$ の範囲内にあり、 $e$ は0  $< e < 6$ の範囲内にあり、 $\delta$ は-0.5  $\delta$  0.5の範囲内にある。この一般式で表される複合酸化物は、例えば一般式  $Li_{2+a}SrTi_6O_{14}$  で表される複合酸化物の斜方晶型の結晶構造において、 $Sr$ のサイトの一部を $Na$ に置換しつつ、 $Ti$ サイトの一部を $Y$ と $Nb$ で置換して得られる複合酸化物に相当し得る。

10

【0049】

一般式  $Li_{2+a}SrTi_6O_{14}$  で表される複合酸化物の斜方晶型の結晶構造において、 $Ti$ サイトの一部を $Nb$ で置換した場合、フェルミ準位が低下する。これに対し、 $Ti$ サイトを $Y$ で置換することにより、 $Nb$ 置換により生じるフェルミ準位の低下を抑えることができる。一方、 $Ti$ が4価から3価まで1価還元することができることに、 $Nb$ は5価から3価まで2価還元することができる。そのため、 $Ti$ の少なくとも一部を $Nb$ と置換することで、複合酸化物の $Li$ 吸蔵量を増やすことができる。すなわち、 $Na$ と $Y$ の置換効果により $Li$ 吸蔵電位を低めることができ、 $Nb$ により $Li$ 吸蔵量を増やすことができる。そのため、複合酸化物を含んだ活物質を電池用活物質として用いることで、電池電圧が高く、且つ容量が大きい、即ちエネルギー密度の高い電池を得ることができる。

20

【0050】

もう1つの好ましい態様では、第1の実施形態に係る活物質に含まれる複合酸化物は、前記複合酸化物は、一般式  $Li_{2+a}Na_{2-b}Ti_{6-c}Y_dNb_eO_{14+}$  で表される。ここで、 $a$ は0  $a$  6の範囲内にあり、 $b$ は0  $< b < 2$ の範囲内にあり、 $c$ は0  $< c < 6$ の範囲内にあり、 $d$ は0  $< d < 6$ の範囲内にあり、 $e$ は0  $< e < 6$ の範囲内にあり、 $\delta$ は-0.5  $\delta$  0.5の範囲内にある。この一般式で表される複合酸化物は、一般式  $Li_{2+a}Na_2Ti_6O_{14}$  で表される複合酸化物の斜方晶型の結晶構造において、 $Na$ のサイトの一部に空孔を導入しつつ、 $Ti$ サイトの一部を $Y$ と $Nb$ で置換して得られる複合酸化物に相当し得る。

【0051】

一般式  $Li_{2+a}Na_2Ti_6O_{14}$  で表される複合酸化物の斜方晶型の結晶構造において、 $Ti$ サイトの一部を $Nb$ で置換した場合、フェルミ準位が低下する。これに対し、 $Ti$ サイトの一部を $Y$ で置換することで、 $Nb$ で置換したことによって生じるフェルミ準位の低下を抑えることができる。一方、 $Na$ サイトの一部を空孔にすることで、複合酸化物の $Li$ 吸蔵サイトを増やすことができる。更に、上述したとおり $Nb$ は5価から3価まで2価還元することができるので、 $Ti$ の少なくとも一部を $Nb$ と置換することで、複合酸化物のリチウム吸蔵量を増やすことができる。すなわち、 $Y$ の置換効果によりリチウム吸蔵電位を低めることができ、 $Na$ サイトへの空孔導入と $Nb$ 置換によりリチウム吸蔵量を増やすことができる。そのため、複合酸化物を含んだ活物質を電池用活物質として用いることで、電池電圧を高くし電池の容量を大きくできるため、エネルギー密度の高い電池を得ることができる。

30

40

【0052】

一般式  $Li_{2+a}M_{12-b}Ti_{6-c}Y_dM_{2e}O_{14+}$  で表される複合酸化物は、 $Cu - K$  線を用いる粉末X線回折法により得られるX線回折図において、 $17^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち強度が最も強い回折線の強度  $I_L$ と、 $18.5^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち最も強度が強い回折線の強度  $I_H$ との強度比  $I_L/I_H$ が、0.6  $I_L/I_H < 3.15$ の範囲内にあることが好ましい。

【0053】

このような好ましい態様の一例の複合酸化物は、例えば空間群  $Cmca$  に属する斜方晶型の結晶構造を有し、 $Cu - K$  線を用いる粉末X線回折法により得られるX線回折図に

50

において、(112)面及び(021)面にそれぞれ相当する回折線のうち強度が大きい方の回折線の強度 $I_{L1}$ と、(220)面に相当する回折線の強度 $I_{H1}$ との強度比 $I_{L1}/I_{H1}$ が、 $0.6 < I_{L1}/I_{H1} < 3.15$ の範囲内にある化合物であり得る。

【0054】

図2に、空間群 $Cmca$ の対称性を有する複合酸化物の一例である、 $Li_2(Sr_{0.8}Na_{0.2})Ti_5Y_{0.4}Nb_{0.6}O_{14}$ の結晶構造図を示す。

【0055】

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

【0056】

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

【0057】

この例のような複合酸化物をCu-K線を用いた粉末X線回折で測定して得られたX線回折図において、 $17.8^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れ、(112)面に相当する回折線、又は $17^\circ < 2\theta < 17.8^\circ$ の範囲に現れ、(021)面に相当する回折線のうち強度が強い方の回折線の強度 $I_{L1}$ と、 $18.6^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れ、(220)面に相当する回折線の強度 $I_{H1}$ との強度比 $I_{L1}/I_{H1}$ が、 $0.6 < I_{L1}/I_{H1} < 3$ の範囲内に入り得る。

【0058】

また、複合酸化物に対する粉末X線回折法により得られるX線回折図において、強度比 $I_L/I_H$ が $0.6 < I_L/I_H < 3.15$ の範囲内にある好ましい態様の他の一例の複合酸化物は、空間群 $Fmmm$ に属する斜方晶型の結晶構造を有し、Cu-K線を用いる粉末X線回折法により得られるX線回折図において、(111)面に相当する回折線の強度 $I_{L2}$ と(202)面に相当する回折線の強度 $I_{H2}$ の強度比 $I_{L2}/I_{H2}$ が、 $0.6 < I_{L2}/I_{H2} < 3$ の範囲内にある化合物であり得る。

【0059】

図3に、空間群 $Fmmm$ の対称性を有する複合酸化物の一例である、 $Li_2Na_{1.5}Ti_5Y_{0.25}Nb_{0.75}O_{14}$ の結晶構造図を示す。

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

この例のような複合酸化物をCu-K線を用いた粉末X線回折で測定して得られたX線回折図では、 $17.8^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れる(111)面に相当する回折線の強度 $I_{L2}$ と、 $18.6^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れ、(202)面に相当する回折線の強度 $I_{H2}$ との強度比 $I_{L2}/I_{H2}$ が、 $0.6 < I_{L2}/I_{H2} < 3$ の範囲内に入り得る。

【0063】

10

20

30

40

50

これら図2および図3に示した例のような複合酸化物は、結晶子がLiイオンの吸蔵及び放出に好ましい方向に成長するうえ、酸化物イオンの配位環境が異なる空隙サイトへのLiイオンの挿入を抑制することができる。これにより、この例の複合酸化物を含む活物質は、充放電におけるLiイオンの可逆性が向上し、その結果、実効容量が増え、非水電解質電池の寿命性能を向上させることもできるため、好ましい。

【0064】

第1の実施形態に係る活物質は、CmcaやFmmmの対称性を持つ結晶相が混在している結晶構造を有する複合酸化物を含んでいても、或いはCmca又はFmmmの対称性に類似した結晶構造を有する複合酸化物を含んでいてもよい。このような場合でも、空間群Cmcaの対称性を有する複合酸化物又は空間群Fmmmの対称性を有する複合酸化物を含んでいる態様の活物質と同様の効果を得ることができる。Cmca又はFmmmの対称性に類似した対称性の具体例としては、Pmcm、Pmma及びCmmaなどを挙げることができる。これらの対称性を有する結晶構造を有する複合酸化物は、結晶面指数に関係なく、 $17^\circ \leq 2\theta \leq 18.5^\circ$ の範囲に現れる何れかの回折線のうち最も強度が強い回折線の強度 $I_L$ と、 $18.6^\circ \leq 2\theta \leq 19.5^\circ$ の範囲に現れる回折線のうち最も強度が高い回折線の強度 $I_H$ との強度比 $I_L / I_H$ が、 $0.6 \leq I_L / I_H \leq 3$ の範囲にあることが好ましい。この場合、充放電におけるLiイオンの可逆性が向上し、それにより、実効容量が増え、非水電解質電池の寿命性能を向上させることもできる。

10

【0065】

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

20

【0066】

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

30

【0067】

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

【0068】

< BET比表面積 >

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

40

【0069】

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

【0070】

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

50

るのが不活性気体の低温低湿物理吸着によるBET法である。このBET法は、単分子層吸着理論であるLangmuir理論を多分子層吸着に拡張した、比表面積の計算方法として最も有名な理論であるBET理論に基づく方法である。これにより求められた比表面積のことを、BET比表面積と称する。

【0071】

<製造方法>

第1の実施形態に係る活物質は、以下に説明するような、固相反応法によって合成することができる。

【0072】

まず、原料の酸化物や化合物塩等を適切な化学量論比で混合して、混合物を得る。上記の塩は、炭酸塩及び硝酸塩のような、比較的低温で分解して酸化物を生じる塩であることが好ましい。次に、得られた混合物を粉碎し、できるだけ均一になるように混合する。次に、この混合物を仮焼成する。仮焼成は、大気中で600～850の温度範囲で、延べ1～3時間行う。

【0073】

次に、焼成温度を高くし、大気中で900～1500の温度範囲で本焼成を行う。

【0074】

このとき、軽元素であるリチウムは900以上の温度で焼成すると蒸散することがある。この場合、例えば次のようにしてリチウムの蒸散分を補って正しい組成の試料を得るようにすることができる。例えば、焼成条件下におけるリチウムの蒸散量を調べ、その分、リチウム原料を過剰量含ませることができる。或いは、仮焼成した原料混合物と同一の組成の混合物を調製し、これを用いて仮焼成物を覆う。原料混合物で覆った状態で仮焼成物に対する本焼成を行うことで、原料混合物が外殻を形成し、仮焼成物からのリチウムの蒸散を防ぐことができる。本焼成後に、外殻を除去する。

【0075】

更に、酸素欠損等による格子欠陥を防止することがより好ましい。例えば、本焼成前に原料粉を加圧成型してペレット状またはロッド状に加工することで、大気と触れる面積を少なくし、且つ粒子同士の接触面積を増やすことができる。このようにして焼成することで、格子欠陥の生成を抑制できる。工業的な量産の場合には、原料粉を焼成する際に酸素雰囲気下など高い酸素分圧下で焼成するか、又は通常の大気中焼成後に400～1000

の温度範囲で熱処理(アニール)をして、酸素欠損を修復することが好ましい。一方で、あえて酸素欠損を残すことで、複合酸化物に含まれるチタンの酸化数を変化させて電子導電性を高めることもできる。但し、格子欠陥の生成を抑制しないと結晶性が低くなり、複合酸化物を電子用活物質として用いた場合の電池性能が低下する可能性がある。これを防止するためにアニール処理後に急冷することがより好ましく、例えば液体窒素の温度まで急冷することができる。

【0076】

上記のようにして合成して得られた複合酸化物は、例えば空間群Cmcaに準ずる対称性を持つ場合、Cu-K線を用いた粉末X線回折法によって得られたX線回折図において、 $17.8^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れ、(112)面に相当する回折線、又は $17^\circ < 2\theta < 17.8^\circ$ の範囲に現れ、(021)面に相当する回折線のうち強度が強い方の回折線の強度 $I_{L1}$ と、 $18.6^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れ、(220)面に相当する回折線の強度 $I_{H1}$ との強度比 $I_{L1}/I_{H1}$ が、 $0.6 < I_{L1}/I_{H1} < 3$ となる。

【0077】

また、上記のようにして合成して得られた複合酸化物は、例えば空間群Fmmmに準ずる対称性を持つ場合、Cu-K線を用いた粉末X線回折法によって得られたX線回折図において、 $17.8^\circ < 2\theta < 18.5^\circ$ の範囲に現れ(111)面に相当する回折線の強度 $I_{L2}$ と、 $18.6^\circ < 2\theta < 19.5^\circ$ の範囲に現れ、(202)面に相当する回折線強度 $I_{H2}$ との強度比 $I_{L2}/I_{H2}$ が $0.6 < I_{L2}/I_{H2} < 3$ となる。

【0078】

10

20

30

40

50

上記のようにして合成すると、先だって説明したように、例えば、上記一般式において添字  $a$  が 0 である複合酸化物を製造することができる。添字  $a$  が 0 である複合酸化物を負極活物質として非水電解質電池に組み込み、この非水電解質電池を充電することにより、 $a$  の値が 0 より大きく 6 以下の範囲内の値に上昇した状態になる。或いは、原料として炭酸リチウムのようなリチウム源を用い、 $a$  の値が 0 より大きく 6 以下の範囲内となるような原料組成比で複合酸化物を合成することにより、 $a$  の値が 0 より大きく 6 以下の範囲内にある状態の複合酸化物を合成することもできる。又は、複合酸化物を合成した後、この複合酸化物を水酸化リチウム水溶液等に浸漬させることでも、 $a$  の値が 0 より大きく 6 以下の範囲内にある状態の複合酸化物を得ることができる。

【 0 0 7 9 】

< 複合酸化物の測定方法 >

次に、粉末 X 線回折法による複合酸化物の X 線回折図の取得方法、及び複合酸化物の組成の確認方法を説明する。また、複合酸化物中の炭素量の測定方法を説明する。

【 0 0 8 0 】

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

【 0 0 8 1 】

まず、活物質の結晶から  $Li$  イオンが完全に離脱した状態に近い状態にする。例えば、測定対象たる活物質が負極に含まれている場合、電池を完全に放電した状態にする。電池を 25 環境において 0.1 C 電流で定格終止電圧まで放電させることで、電池を放電状態にすることができる。但し、放電状態でも残留した  $Li$  イオンが存在することもあるが、以下に説明する粉末 X 線回折測定結果に大きな影響は与えない。

【 0 0 8 2 】

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

【 0 0 8 3 】

洗浄した電極を、それぞれの測定方法に応じて適切に加工や処理するなどして測定試料とする。例えば、粉末 X 線回折測定に供する場合は、洗浄した電極を粉末 X 線回折装置のホルダーの面積とほぼ同じ面積に切断し、測定試料とする。

【 0 0 8 4 】

また、必要に応じて電極から活物質を取り出して、測定試料とする。例えば、組成分析に供する場合や炭素含有量を測定する場合には、後段で説明するように、洗浄した電極から活物質を取り出して、取り出した活物質について分析を行う。

【 0 0 8 5 】

< 粉末 X 線回折法による複合酸化物の X 線回折図の取得方法 >

活物質の結晶構造は、粉末 X 線回折 (X-Ray powder Diffraction; XRD) 分析により確認することができる。

【 0 0 8 6 】

活物質の粉末 X 線回折測定は、次のように行う。

【 0 0 8 7 】

まず、対象試料を平均粒子径が 5  $\mu m$  程度となるまで粉碎する。もともと平均粒子径が 5  $\mu m$  より小さい場合でも、凝集塊を粉碎するために乳鉢等で粉碎処理することが好ましい。平均粒子径はレーザー回折法によって求めることができる。粉碎した試料を、ガラス試料板上に形成された深さ 0.5 mm のホルダー部分に充填する。ガラス試料板は、例えば Rigaku 社製のガラス試料板を用いる。このとき、試料が十分にホルダー部分に充填されるように留意する。また、試料の充填不足により、ひび割れ及び空隙等が起きないように注意する。次いで、外部から別のガラス板を使い、試料を十分に押し付けて平滑化する。この際、充填量の過不足により、ホルダーの基準面より凹凸が生じることのないよ

10

20

30

40

50

うに注意する。次いで、試料が充填されたガラス板を粉末X線回折装置に設置し、Cu-K線を用いて回折パターン(XRDパターン; X Ray Diffraction pattern)を取得する。

#### 【0088】

測定対象たる活物質が非水電解質電池の電極材料に含まれている場合は、まず、先に説明した手順により、測定試料を準備する。得られた測定試料を、ガラスホルダーに直接貼り付けて測定を行う。この際、金属箔などの電極基板に由来するピークの位置を予め測定しておく。また、導電剤や結着剤などの他の成分のピークも予め測定しておく。基板のピークと活物質のピークが重なる場合、基板から活物質が含まれる層(例えば、後述する電極層)を剥離して測定に供することが望ましい。これは、ピーク強度を定量的に測定する際、重なったピークを分離するためである。例えば、溶媒中で電極基板に超音波を照射することにより電極層を剥離することができる。

10

#### 【0089】

なお、資料の配向性が高い場合には、試料の充填の仕方によってピークの位置がずれたり、ピーク強度比が変化したりする可能性がある。例えば、後述するリートベルト解析の結果から、試料を充填する際に、粒子の形状によって特定の方向に結晶面が並ぶという配向性が認められる場合がある。或いは、非水電解質から取り出して得られた測定試料を測定した際に、配向性の影響が見られる場合がある。このような配向性が高い試料は、キャピラリ(円柱状のガラス細管)を用いて測定する。具体的には、試料をキャピラリに挿入し、このキャピラリを回転式試料台に載置して、回転させながら測定する。このような測定方法により、配向性を緩和した結果を得ることができる。

20

#### 【0090】

粉末X線回折測定装置としては、例えばRigaku社製SmartLabを用いる。測定条件は以下の通りとする：

X線源：Cuターゲット

出力：45 kV 200 mA

ソーラスリット：入射及び受光共に5°

ステップ幅(2θ)：0.02 deg

スキャン速度：20 deg/分

半導体検出器：D/teX Ultra 250

試料板ホルダー：平板ガラス試料板ホルダー(厚さ0.5 mm)

測定範囲：5° ~ 90°の範囲。

30

#### 【0091】

その他の装置を使用する場合は、上記と同等の測定結果が得られるように、粉末X線回折用標準Si粉末を用いた測定を行い、ピーク強度及びピークトップ位置が上記装置と一致する条件に調整して測定を行う。

#### 【0092】

上記粉末X線回折測定条件は、リートベルト解析に適用できるXRDパターンを取得できる条件とする。リートベルト解析用のデータを収集するには、具体的にはステップ幅が回折ピークの最小半値幅の1/3 ~ 1/5となるようにし、最強度反射のピーク位置における強度が5000 cps以上となるように適宜、測定時間またはX線強度を調整する。

40

#### 【0093】

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

#### 【0094】

また、構成元素の各サイト中の占有率を調べることが可能である。リートベルト解析に

50

おける観測強度と計算強度の一致の程度を見積もるための尺度として、フィッティングパラメータ  $S$  を用いる。この  $S$  が 1.8 より小さくなるように解析を行う必要がある。また、各サイトの占有率を決定する際には、標準偏差  $\sigma_j$  を考慮に入れなければならない。ここで定義するフィッティングパラメータ  $S$  及び標準偏差  $\sigma_j$  については、非特許文献 4 に記載の数式で推定するものとする。

#### 【0095】

この方法により対象とする複合酸化物中の空孔量も調べることができる。具体的には、結晶構造モデル中の原子占有率をリートベルト解析によって精密化することができる。この結果から、複合酸化物の結晶構造における空孔生成の有無を確認することができる。具体的には、この精密化を行った結果原子占有率が 100% を下回る数値となった場合、本来占有されるべきサイトに原子が占有していないことを示す。つまりは、対象のサイトに空孔が生成していない場合は占有率が 100% となり、このサイトに空孔が生成している場合は占有率が 100% 未満となる。このように、リートベルト解析を通じて空孔生成の有無を確認することができる。

10

#### 【0096】

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

20

#### 【0097】

一方、先に説明した複合酸化物についての回折線強度  $I_L$  及び  $I_H$  を ( $I_{L1}$  及び  $I_{H1}$ 、又は  $I_{L2}$  及び  $I_{H2}$ ) 決定するには、上記条件で測定した粉末 X 線回折結果を加工せずに生データを用いる。17.2° ~ 18.5° の範囲に現れる何れかの回折線のうち、最も強度が強い回折線のピークトップ、すなわち最大強度を  $I_L$  として定義する。一方、18.6° ~ 19.5° の範囲に現れる回折線のうち、最も強度が強い回折線のピークトップ、すなわち最大強度を  $I_H$  として定義する。そして、強度  $I_L$  の強度数値 (単位時間あたりのカウント数 cps) を強度  $I_H$  の強度数値 (cps) で割ることにより、強度比  $I_L / I_H$  を求めることができる。

#### 【0098】

< 複合酸化物の組成の確認方法 >

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

30

#### 【0099】

電池に組み込まれている活物質の組成を ICP 発光分光法により測定するには、具体的には以下の手順により行う。まず、先に説明した手順により、非水電解質電池から、測定対象たる活物質を含んだ電極を取り出し、洗浄する。洗浄した電極体を適切な溶媒中に入れて超音波を照射する。例えば、ガラスビーカー中に入れたエチルメチルカーボネートに電極体を入れ、超音波洗浄機中で振動させることで、電極集電体から電極活物質を含む電極層を剥離することができる。次に、減圧乾燥を行い、剥離した電極層を乾燥する。得られた電極層を乳鉢などで粉碎することで、対象とする活物質、導電剤、バインダーなどを含む粉末となる。この粉末を、酸で溶解することで、活物質を含む液体サンプルを作成できる。このとき、酸としては塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素などを使用できる。この液体サンプルを ICP 発光分光分析に供することで、活物質の組成を知ることができる。

40

#### 【0100】

50

< 炭素量の測定方法 >

活物質中の炭素の含有量は、例えば次に説明するように電極から抽出した活物質を測定対象として測定することができる。まず、上記のとおり洗浄した電極を水中に入れ、電極層を水中で失活する。失活した電極から、遠心分離装置等を用いることで活物質を抽出することができる。抽出処理は、例えば、結着剤にポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) を用いた場合には、N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) など洗浄して結着剤成分を除去した後、適切な目開きのメッシュで導電剤を除去する。これらの成分が僅かに残存する場合は、大気中での加熱処理 ( 例えば、250 で30分など ) によって除去すれば良い。こうして電極から抽出した活物質を150 で12時間乾燥させ、容器に測り取った後、測定装置 ( 例えば、L E C O 社製 C S - 4 4 4 L S ) により測定することができる。

10

【 0 1 0 1 】

電極中に他の活物質が含まれている場合があるが、このような場合は、以下のように測定することができる。電極中から抽出した活物質を透過型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分光法 ( Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ; T E M - E D X ) 測定に供し、制限視野回折法によって各々の粒子の結晶構造を特定する。チタン含有複合酸化物に帰属される回折パターンを有する粒子を選定し、炭素含有量を測定する。また、このとき、E D X で炭素マッピングを取得すれば炭素の存在領域を知ることができる。

【 0 1 0 2 】

第1の実施形態によると、活物質が提供される。一つの態様によれば、活物質は、斜方晶型の結晶構造中にイットリウム原子とアルカリ金属原子および / またはアルカリ土類金属原子とを含んだ複合酸化物を含む。複合酸化物の結晶構造におけるワイコフ記号で示される結晶サイトのうち、アルカリ金属原子および / またはアルカリ土類金属原子が占有する結晶サイトの少なくとも何れか1つの占有率が100%未満である。

20

【 0 1 0 3 】

別の態様によれば、活物質は、斜方晶型の結晶構造を有する複合酸化物を含む。この複合酸化物は、一般式  $Li_{2+a}M_{12-b}Ti_{6-c}Y_dM_{2e}O_{14+}$  で表される。

【 0 1 0 4 】

上記複合酸化物は、1.0V ~ 1.45V ( v s . L i / L i ^ + ) の電位範囲において高い容量を得ることができる。その結果、第1の実施形態に係る活物質は、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、寿命性能に優れ、且つ電圧管理が容易な非水電解質電池を実現することができる。

30

【 0 1 0 5 】

( 第2の実施形態 )

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

【 0 1 0 6 】

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

40

【 0 1 0 7 】

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

【 0 1 0 8 】

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

【 0 1 0 9 】

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

50



## 【0110】

## 1) 負極

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

## 【0111】

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

10

## 【0112】

負極は、負極活物質として、第1の実施形態に係る活物質を単独で用いてもよいが、第1の実施形態に係る活物質と更に他の活物質とを混合した混合物を用いてもよい。また、第1の実施形態に係る活物質を2種以上を混合した混合物、また第1の実施形態に係る活物質を2種以上と他の活物質とを混合した混合物を用いることもできる。他の活物質の例には、ラムスデライト構造を有するチタン酸リチウム（例えば  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ）、スピネル構造を有するチタン酸リチウム（例えば  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、単斜晶型二酸化チタン（ $\text{TiO}_2(\text{B})$ ）、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、ホランダイト型チタン複合酸化物、及び単斜晶子型ニオブチタン複合酸化物（例えば  $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ ）が挙げられる。

20

## 【0113】

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

## 【0114】

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

30

## 【0115】

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

## 【0116】

集電体は、負極活物質のLiの吸蔵及び放出電位において電気化学的に安定である材料が用いられる。集電体は、銅、ニッケル、ステンレス又はアルミニウム、或いは、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから選択される1種以上の元素を含むアルミニウム合金から作られることが好ましい。集電体の厚さは、 $5 \sim 20\ \mu\text{m}$ 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のバランスをとることができる。

40

## 【0117】

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

50

m<sup>3</sup>である。

【0118】

負極は、例えば、次のように作製される。まず、負極活物質、結着剤及び導電剤を汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製する。次に、このスラリーを集電体に塗布し、塗膜を乾燥することで負極層を形成する。その後、集電体とその上の負極層とにプレスを施すことにより負極を作製できる。負極はまた、負極活物質、結着剤及び導電剤をペレット状に形成して負極層とし、これを集電体上に配置することにより作製されてもよい。

【0119】

2) 正極

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

10

【0120】

正極活物質としては、例えば、酸化物又は硫化物を用いることができる。正極は、1種類の正極活物質を含んでもよく、或いは2種類以上の正極活物質を含むこともできる。酸化物及び硫化物の例には、Liを吸蔵及び放出をすることができる化合物である、二酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>またはLi<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>)、リチウムニッケル複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>)、リチウムコバルト複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えばLiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>)、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>Mn<sub>2-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>4</sub>)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物(例えばLi<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>CoPO<sub>4</sub>)、硫酸鉄(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、バナジウム酸化物(例えばV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が含まれる。上記の式において、0 < x < 1であり、0 < y < 1である。活物質として、これらの化合物を単独で用いてもよく、或いは、複数の化合物を組合せて用いてもよい。

20

【0121】

より好ましい正極活物質の例には、正極電圧が高いスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、リチウムニッケル複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>)、リチウムコバルト複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えばLiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>)、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>Mn<sub>2-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>4</sub>)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えばLi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>)、リチウムリン酸鉄(例えばLi<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が含まれる。上記の式において、0 < x < 1であり、0 < y < 1である。

30

【0122】

電池の非水電解質として常温溶融塩を用いる場合に好ましい正極活物質の例には、リチウムリン酸鉄、Li<sub>x</sub>VPO<sub>4</sub>F (0 < x < 1)、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、及び、リチウムニッケルコバルト複合酸化物が含まれる。これらの化合物は常温溶融塩との反応性が低いため、サイクル寿命を向上させることができる。

40

【0123】

正極活物質の一次粒径は、100nm以上1μm以下であることが好ましい。一次粒径が100nm以上の正極活物質は、工業生産上の取り扱いが容易である。一次粒径が1μm以下の正極活物質は、Liイオンの固体内拡散をスムーズに進行させることが可能である。

【0124】

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、Liイオンの吸蔵・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

50

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。

【0125】

結着剤は、正極活物質と集電体を結着させるために配合される。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、ポリアクリル酸化合物、イミド化合物が含まれる。

【0126】

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

【0127】

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

【0128】

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

【0129】

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

【0130】

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

【0131】

アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の厚さは、5 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下、より好ましくは15 $\mu$ 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。アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔に含まれる鉄、銅、ニッケル、及びクロムなどの遷移金属の含有量は、1質量%以下にすることが好ましい。

【0132】

正極は、例えば次のように作製される。まず、正極活物質、結着剤及び必要に応じて配合される導電剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製する。次に、このスラリーを正極集電体に塗布し、塗膜乾燥することで正極層を形成する。その後、集電体とその上の正極層とにプレスを施すことにより正極を作製できる。正極は、また、活物質、結着剤及び必要に応じて配合される導電剤をペレット状に形成して正極層とし、これを集電体上に配置することにより作製されてもよい。

【0133】

3) 非水電解質

非水電解質は、例えば、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される液状非水電解質、又は、液状電解質と高分子材料とを複合化したゲル状非水電解質であってよい。

【0134】

液状非水電解質は、電解質を0.5モル/L以上2.5モル/L以下の濃度で有機溶媒に溶解したものであることが好ましい。

【0135】

電解質の例には、過塩素酸リチウム (LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、及びビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム (LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) のようなりチウム塩、及び、これらの混合物が含まれる。電解質は、高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、LiPF<sub>6</sub>が最も好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 6 】

有機溶媒の例には、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネートのような環状カーボネート；ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）のような鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン（THF）、2メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）、ジオキソラン（DOX）のような環状エーテル；ジメトキシエタン（DME）、ジエトキシエタン（DEE）のような鎖状エーテル； $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、アセトニトリル（AN）、及びスルホラン（SL）が含まれる。これらの有機溶媒は、単独で、又は混合溶媒として用いることができる。

## 【 0 1 3 7 】

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

## 【 0 1 3 8 】

或いは、非水電解質としては、リチウムイオンを含有した常温溶融塩（イオン性融体）、高分子固体電解質、無機固体電解質等を用いてもよい。

## 【 0 1 3 9 】

常温溶融塩（イオン性融体）は、有機物カチオンとアニオンとの組合せからなる有機塩の内、常温（15～25℃）で液体として存在し得る化合物を指す。常温溶融塩には、単体で液体として存在する常温溶融塩、電解質と混合させることで液体となる常温溶融塩、有機溶媒に溶解させることで液体となる常温溶融塩が含まれる。一般に、非水電解質電池に用いられる常温溶融塩の融点は、25℃以下である。また、有機物カチオンは、一般に4級アンモニウム骨格を有する。

## 【 0 1 4 0 】

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

## 【 0 1 4 1 】

無機固体電解質は、Liイオン伝導性を有する固体物質である。

## 【 0 1 4 2 】

## 4) セパレータ

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

## 【 0 1 4 3 】

## 5) 外装部材

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

## 【 0 1 4 4 】

外装部材の形状は、特に限定されず、例えば、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等であってもよい。外装部材は、電池寸法に応じて、例えば携帯用電子機器等に積載される小型電池用外装部材、二輪乃至四輪の自動車等の車両に積載される大型電池用外装部材であってもよい。

## 【 0 1 4 5 】

ラミネートフィルムとしては、樹脂層とこれらの樹脂層間に介在した金属層とを含む多層フィルムが用いられる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔であることが好ましい。樹脂層は、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装部材の形状に

10

20

30

40

50

成形することができる。

【0146】

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

【0147】

6) 正極端子及び負極端子

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

10

【0148】

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

【0149】

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

20

【0150】

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

【0151】

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

【0152】

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

30

【0153】

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

【0154】

図4に示すように、電極群1は、扁平状の捲回電極群である。扁平状の捲回電極群1は、図5に示すように、外側から負極3、セパレータ4、正極5、及びセパレータ4の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成される。

【0155】

負極3は、負極集電体3aと負極層3bとを含む。負極層3bには、第1の実施形態に係る活物質が含まれる。負極3のうち、捲回電極群1の最外殻に位置する部分は、図5に示すように負極集電体3aの内面側の片面のみに負極層3bを形成した構成を有する。負極3におけるその他の部分では、負極集電体3aの両面に負極層3bが形成されている。

40

【0156】

正極5は、正極集電体5aと、その両面に形成された正極層5bとを含む。

【0157】

図4に示すように、捲回電極群1の外周端近傍において、負極端子6が負極3の最外殻に位置する部分の負極集電体3aに接続され、正極端子7が内側の正極5の正極集電体5aに接続されている。これらの負極端子6及び正極端子7は、袋状外装部材2の開口部か

50

ら外部に延出されている。

【0158】

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

【0159】

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

【0160】

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

【0161】

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

【0162】

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

【0163】

電極群11は、図7に示すように、積層型の電極群である。積層型電極群11は、図7に示すように、正極13と負極14とをその間にセパレータ15を介在させながら交互に積層した構造を有する。

【0164】

電極群11は、複数の正極13を含んでいる。複数の正極13は、それぞれが、正極集電体13aと、集電体13aの両面に担持された正極層13bとを備える。また、電極群11は、複数の負極14を含んでいる。複数の負極14は、それぞれが、負極集電体14aと、負極集電体14aの両面に担持された負極層14bとを備える。各負極14の負極集電体14aは、一辺が負極14から突出している。突出した負極集電体14aは、帯状の負極端子16に電氣的に接続されている。帯状の負極端子16の先端は、外装部材12から外部に引き出されている。また、図示しないが、正極13の正極集電体13aは、負極集電体14aの突出辺と反対側に位置する辺が正極13から突出している。正極13から突出した正極集電体13aは、帯状の正極端子17に電氣的に接続されている。帯状の正極端子17の先端は、負極端子16とは反対側に位置し、外装部材12の辺から外部に引き出されている。

【0165】

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

【0166】

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

10

20

30

40

50

電圧管理が容易になり、鉛蓄電池と組み合わせたシステムにおいて好適に使用できる。

【0167】

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

【0168】

(第3の実施形態)

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

【0169】

第3の実施形態に係る電池パックは、先に説明した第2の実施形態に係る非水電解質電池(単電池)を1個又は複数個具備することができる。第3の実施形態に係る電池パックに含まれる複数の非水電解質電池は、電氣的に直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせ接統されることができる。複数の非水電解質電池は、電氣的に接統されて、組電池を構成することもできる。第3の実施形態に係る電池パックは、複数の組電池を含んでいてもよい。

【0170】

第3の実施形態に係る電池パックは、保護回路を更に具備することができる。保護回路は、非水電解質電池の充放電を制御するものである。或いは、電池パックを電源として使用する装置(例えば、電子機器、自動車等)に含まれる回路を、電池パックの保護回路として使用することもできる。

【0171】

また、第3の実施形態に係る電池パックは、通電用の外部端子を更に具備することもできる。通電用の外部端子は、非水電解質電池からの電流を外部に出力するため、及び/又は非水電解質電池に電流を入力するためのものである。言い換えれば、電池パックを電源として使用する際、電流が通電用の外部端子を通して外部に供給される。また、電池パックを充電する際、充電電流(自動車などの動力の回生エネルギーを含む)は通電用の外部端子を通して電池パックに供給される。

【0172】

次に、第3の実施形態に係る一例の電池パックを図面を参照しながら説明する。

【0173】

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

【0174】

図8及び図9に示す電池パック20は、複数の単電池21を具備する。複数の単電池21は、図4及び図5を参照しながら説明した扁平型非水電解質電池10である。

【0175】

複数の単電池21は、外部に延出した負極端子6及び正極端子7が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ22で締結することにより組電池23を構成している。これらの単電池21は、図9に示すように互いに電氣的に直列に接統されている。

【0176】

プリント配線基板24は、負極端子6及び正極端子7が延出する組電池23の側面と対向して配置されている。プリント配線基板24には、図9に示すようにサーミスタ25、保護回路26および通電用の外部端子27が搭載されている。なお、プリント配線基板24が組電池23と対向する面には、組電池23の配線と不要な接統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。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 7 7 】

正極側リード 2 8 は、組電池 2 3 の最下層に位置する正極端子 7 に接続され、その先端はプリント配線基板 2 4 の正極側コネクタ 2 9 に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード 3 0 は、組電池 2 3 の最上層に位置する負極端子 6 に接続され、その先端はプリント配線基板 2 4 の負極側コネクタ 3 1 に挿入されて電氣的に接続されている。これらのコネクタ 2 9 及び 3 1 は、プリント配線基板 2 4 に形成された配線 3 2 及び 3 3 を通して、保護回路 2 6 に接続されている。

## 【 0 1 7 8 】

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

10

## 【 0 1 7 9 】

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

20

## 【 0 1 8 0 】

組電池 2 3 は、各保護シート 3 6 及びプリント配線基板 2 4 と共に収納容器 3 7 内に収納される。すなわち、収納容器 3 7 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート 3 6 が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板 2 4 が配置される。組電池 2 3 は、保護シート 3 6 及びプリント配線基板 2 4 で囲まれた空間内に位置する。蓋 3 8 は、収納容器 3 7 の上面に取り付けられている。

## 【 0 1 8 1 】

なお、組電池 2 3 の固定には粘着テープ 2 2 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

30

## 【 0 1 8 2 】

図 8 及び図 9 では、複数の単電池 2 1 を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続してもよい。あるいは、直列接続と並列接続とを組合せてもよい。組み上がった電池パックをさらに直列および/または並列に接続することもできる。

## 【 0 1 8 3 】

また、第 3 の実施形態に係る電池パックの態様は、用途により適宜変更される。第 3 の実施形態に係る電池パックは、大電流を取り出したときにサイクル性能が優れていることが要求される用途に好適に用いられる。具体的には、デジタルカメラの電源として、又は、例えば二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、及び、アシスト自転車の車両の車載用電池として用いられる。特に、車載用電池として好適に用いられる。

40

## 【 0 1 8 4 】

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

## 【 0 1 8 5 】

第 3 の実施形態に係る電池パックは、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池を具備している。そのため、第 3 の実施形態に係る電池パックは、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、優れた寿命性能を示すことができる。

## 【 0 1 8 6 】

50



また、第2の実施形態に係る非水電解質電池を具備しているため、電池パックの放電末期の電圧下降がなだらかである。そのため、電圧変化に基づいて電池パックのSOC（充電状態）を管理することができ、容易に放電末期の電圧管理をすることができる。

【0187】

[実施例]

以下、実施例に基づいて上記実施形態をさらに詳細に説明する。なお、合成した斜方晶型複合酸化物の結晶相の同定及び結晶構造の推定は、Cu-K線を用いた粉末X線回折法によって上述した手順で行った。また、生成物の組成をICP法により上述した手順で分析し、目的物が得られていることを確認した。

【0188】

(実施例1)

実施例1では、以下の手順により、実施例1のピーカーセルを作製した。

【0189】

<活物質の調製>

表1に記載の組成を有する化合物を次のようにして合成した。まず、表2に記載したように、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と、炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )と、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )と、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )と、酸化ニオブ( $\text{Nb}_3\text{O}_5$ )を、1:0.6:0.05:0.45のモル比率で混合した。混合物を、650で2時間、800で12時間に亘ってマッフル炉にて仮焼成した。ついで、仮焼成物を粉砕機で粉砕し、凝集を解した。

【0190】

次に、仮焼成物を950で6時間に亘ってマッフル炉にて加熱することで、本焼成を行った。このとき、Liの蒸散を防ぐ外殻とするために、同組成の混合物で仮焼成粉の外側を覆った状態で本焼成を行った。焼成後に、外殻を除去した。

【0191】

次に、斜方晶型複合酸化物の結晶性を向上するため、850で6時間に亘ってマッフル炉にてアニールしたのち、速やかに炉外に取り出し、液体窒素中に投入して急冷することで実施例1の複合酸化物を得た。

【0192】

ICP分析から、目的とした組成の複合酸化物が得られていたことが分かった。このことから、上記のとおり本焼成の際に仮焼成物を外殻で覆うことで、Liの蒸散が生じていないことが分かった。

【0193】

<比表面積>

得られた複合酸化物の比表面積を先に示した方法により測定した。その結果、実施例1の複合酸化物は、比表面積が $6.6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0194】

<平均粒径>

SEMで確認した結果、実施例1の複合酸化物は単粒子形態であった。また、実施例1の複合酸化物の平均粒子径を、先に説明した手順により測定した。その結果、実施例1の複合酸化物は、平均一次粒子径が $1.15\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0195】

<電極の作製>

活物質としての実施例1の複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、N-メチルピロリドン(NMP)に加え、混合してスラリーを調製した。この際、活物質:アセチレンブラック:PVdFの質量比を90:5:5とした。このスラリーを、厚さが $12\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥させた。その後、プレスすることにより、電極密度(集電体は含まず)が $2.2\text{ g}/\text{cm}^3$ である実施例1の電極を得た。

【0196】

10

20

30

40

50

< 液状非水電解質の調製 >

エチレンカーボネート（EC）及びジエチルカーボネート（DEC）を1：2の体積比率で混合して、混合溶媒とした。この混合溶媒に、電解質であるLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度で溶解させて、液状非水電解質を得た。

【0197】

< ビーカーセルの製造 >

先に作製した電極を作用極とし、対極及び参照極としてリチウム金属を用いたビーカーセルを作製した。このビーカーセルに、上述の液状非水電解質を注入して、実施例1のビーカーセルを完成させた。

【0198】

10

（実施例2）

実施例2では、表1に示す組成を有する化合物の合成のため、表2に記載の原料混合比を用いたことを除き、実施例1と同様の方法で実施例2の複合酸化物を合成した。なお、得られた複合酸化物は、実施例1の複合酸化物と同様に、一般式Li<sub>2+a</sub>M<sub>12-b</sub>Ti<sub>6-c</sub>M<sub>2d</sub>O<sub>14+</sub>で表され、空間群Fm $\bar{3}$ mに属するチタン含有複合酸化物相に導入された空孔を有する複合酸化物に相当する。

【0199】

また、活物質として実施例2の複合酸化物を用いたことを除き、実施例1と同様の手順で実施例2のビーカーセルを作製した。

【0200】

20

（実施例3）

実施例3では、先ず実施例2と同様の手順で複合酸化物を合成した。次に、以下のようにしてこの複合酸化物にカーボンコートを施した。

【0201】

実施例2の複合酸化物100gに対してマルトースを10g混合した。次いで、混合物を、回転子を備えたスターラを用いて十分に分散させた。その後、混合物を蒸発乾燥させた。かくして、複合酸化物の粒子表面に有機物が均質にコーティングされた複合体を得た。続いて、得られた複合体を、アルゴン気流中の不活性雰囲気内において500の温度で1時間にわたって焼成して炭化熱処理を行い、有機物の炭化を図った。かくして、実施例3の複合酸化物を得た。

30

【0202】

また、活物質として実施例3の複合酸化物を用いたことを除き、実施例1と同様の手順で実施例3のビーカーセルを作製した。

【0203】

（実施例4）

実施例4では、先ず実施例2と同様の手順で複合酸化物を合成した。次に、得られた複合酸化物を、水素3%を含む窒素ガスを流通させながら、還元雰囲気中、800の温度で1時間加熱して酸化物イオンの一部を還元した。こうすることで、表1に示す組成を有する実施例4の複合酸化物を合成した。

【0204】

40

また、活物質として実施例4の複合酸化物を用いたことを除き、実施例1と同様の手順で実施例4のビーカーセルを作製した。

【0205】

（実施例5）

実施例5では、従来の焼成方法を用いて、実施例2と同組成のチタン含有複合酸化物を合成した。即ち、仮焼成を行わず、Liの蒸散を防止するための施策を何ら実施せず、結晶成長のためのアニール処理を伴わない焼成方法を用いて実施例5の複合酸化物を合成した。具体的には、表2に示す混合比で原料を混合したのち、得られた混合物を950で12時間焼成した。次いで、焼成物を炉内で徐冷して実施例5の複合酸化物を得た。

【0206】

50

また、活物質として実施例 5 の複合酸化物を用いたことを除き、実施例 1 と同様の手順で実施例 5 のピーカーセルを作製した。

【0207】

(実施例 6、参考例 7、実施例 8 ~ 24、)

実施例 6、参考例 7、及び実施例 8 ~ 24 では、表 1 に示す組成を有する化合物の合成のために表 2 に示す原料混合比を用いたことを除き、実施例 1 と同様の方法で実施例 6、参考例 7、及び実施例 8 ~ 24 の複合酸化物を合成した。なお、得られた複合酸化物は、実施例 1 の複合酸化物とは組成が異なるものの、実施例 1 と同様に、一般式  $Li_{2+a}M_{12-b}Ti_{6-c}M_{2d}O_{14+}$  で表され、空間群  $Fm\bar{3}m$  に属するチタン含有複合酸化物相に導入された空孔を有する複合酸化物に相当する。

10

【0208】

また、活物質として実施例 6、参考例 7、及び実施例 8 ~ 24 の複合酸化物を用いたことを除き、実施例 1 と同様の手順で実施例 6、参考例 7、及び実施例 8 ~ 24 のピーカーセルを作製した。

【0209】

(実施例 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31)

実施例 25、参考例 26 ~ 29、及び実施例 30 ~ 31 では、表 1 に記載の組成を有する化合物の合成のため、表 2 に示す配合比で原料を混合した以外は、実施例 1 と同様の手順で合成を行った。得られた生成物のそれぞれを実施例 25、参考例 26 ~ 29、及び実施例 30 ~ 31 の複合酸化物とした。

20

【0210】

また、活物質として実施例 25、参考例 26 ~ 29、及び実施例 30 ~ 31 の複合酸化物を用いたことを除き、実施例 1 と同様の手順で実施例 25、参考例 26 ~ 29、及び実施例 30 ~ 31 のピーカーセルを作製した。

【0211】

(比較例 1 ~ 3)

以下の手順により、比較例 1 ~ 3 の生成物を合成した。

【0212】

まず、出発原料として、表 2 に示した市販の酸化物や炭酸塩試薬を、表 1 に示したモル比を満たし且つ合計の重量が 50 g となるように準備した。なお、予備実験において、焼成中の  $Li$  の蒸散量を分析した結果、炭酸リチウム量として 3 % 相当量の蒸散が確認されたことから、目的組成よりも 3 % 過剰に炭酸リチウムを準備した。

30

【0213】

次に、以上のようにして準備した出発原料を混合し、この混合物をボールミル用メノウ製ポッド (容積 300 ml) に投入した。このポッドに直径がそれぞれ 10 mm 及び 5 mm であるメノウ製ボールを 1 : 1 の数量で、ポッド容積の 1 / 3 となるように入れた。その後、このポッドにエタノールを 50 ml 入れ、120 rpm で 60 分間湿式混合を行って混合物を得た。

【0214】

次に、かくして得られた混合物を電気炉に入れて以下の手順で加熱処理に供した。

40

【0215】

まず初めに、650 の温度で 6 時間にわたって、大気雰囲気中で仮焼成を行った。次いで、仮焼成して得られた粉末を、炉から取出し、再粉碎し、更に混合した。

【0216】

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

【0217】

続けて、再混合した焼成粉を炉に入れ、大気雰囲気中で 900 の温度で 6 時間にわたる 2 回目の焼成を行った。この後、電気炉中の温度を、400 に 2 時間保持し、その後室温まで速やかに冷却した。次いで、炉から焼成粉を取り出し、焼成粉を再混合した。 2

50

回目の焼成後、すなわち、900 の温度でのべ12時間の焼成の結果得られた粉末を、比較例1～3の複合酸化物とした。

【0218】

また、活物質として比較例1～3の複合酸化物を用いたことを除き、実施例1と同様の手順で比較例1～3のピーカーセルを作製した。

【0219】

(比較例4)

比較例4では、非特許文献2に記載された固相反応法で、化合物  $\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{O}_{14}$  を合成した。出発原料及びモル比は、上記表1に記載した通りとした。得られた生成物を比較例4の複合酸化物とした。

【0220】

また、活物質として比較例4の複合酸化物を用いたことを除き、実施例1と同様の手順で比較例4のピーカーセルを作製した。

【0221】

【表1】

	組成	a	b	c	d	e	$\delta$
比較例1	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	0	0	0	0	0	0
比較例2	$\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$	0	1.0	0	0	0	0
比較例3	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$	0	0.5	0.5	0	0.5	0
比較例4	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	0	1.0	0.25	0	0.25	0
実施例1	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.9})\text{O}_{14}$	0	0.8	1.0	0.1	0.9	0
実施例2	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例3	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例4	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{13.5}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	-0.5
実施例5	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例6	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.4}\text{Nb}_{0.6})\text{O}_{14}$	0	0.2	1.0	0.4	0.6	0
参考例7	$\text{Li}_2\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}(\text{Y}_{2.0}\text{Nb}_{3.9})\text{O}_{14}$	0	1.95	5.9	2.0	3.9	0
実施例8	$\text{Li}_2\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.1}(\text{Y}_{2.0}\text{Nb}_{3.9})\text{O}_{14}$	0	1.95	5.9	2.0	3.9	0
実施例9	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.4}\text{Cs}_{0.1}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例10	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.4}\text{Rb}_{0.1}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例11	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.1}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例12	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{4.5}(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.5	0.25	1.25	0
実施例13	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{4.5}(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.5	0.25	1.25	0
実施例14	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{V}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例15	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例16	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.4}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{Mo}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.6	1.0	0.25	0.75	0
実施例17	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.4}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{W}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.6	1.0	0.25	0.75	0
実施例18	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.7}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.3	1.0	0.25	0.75	0
実施例19	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.7}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{Co}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.3	1.0	0.25	0.75	0
実施例20	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.7}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.3	1.0	0.25	0.75	0
実施例21	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.7}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.3	1.0	0.25	0.75	0
実施例22	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.7}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.3	1.0	0.25	0.75	0
実施例23	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.7}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.65}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0.3	1.0	0.25	0.75	0
実施例24	$\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0.2	0.5	1.0	0.25	0.75	0
実施例25	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_{5.8}(\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	0	0.2	0.1	0.1	0
参考例26	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.3}\text{Na}_{0.7})\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.15}\text{Nb}_{0.85})\text{O}_{14}$	0	1.0	1.0	0.15	0.85	0
参考例27	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	1.0	1.0	0.25	0.75	0
参考例28	$\text{Li}_2(\text{Sr}_{0.8}\text{Na}_{0.2})\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.4}\text{Nb}_{0.6})\text{O}_{14}$	0	1.0	1.0	0.4	0.6	0
参考例29	$\text{Li}_2\text{SrTi}_{5.8}(\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.1})\text{O}_{14}$	0	1.0	0.2	0.1	0.1	0
実施例30	$\text{Li}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	1.0	1.0	0.25	0.75	0
実施例31	$\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{Ti}_5(\text{Y}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{14}$	0	1.0	1.0	0.25	0.75	0

【0222】

【表 2】

	Liソース/量	M1ソース/量	Yソース/量	Tiソース/量	M2ソース/量
比較例 1	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	—	TiO <sub>2</sub> /6.0	—
比較例 2	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	SrCO <sub>3</sub> /1.0	—	TiO <sub>2</sub> /6.0	—
比較例 3	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	—	TiO <sub>2</sub> /5.5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.25
比較例 4	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	SrCO <sub>3</sub> /0.75 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.125	—	TiO <sub>2</sub> /5.75	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.125
実施例 1	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.45
実施例 2	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 3	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 4	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 5	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 6	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.2	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.3
参考例 7	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	SrCO <sub>3</sub> /0.05	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1.0	TiO <sub>2</sub> /0.1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /1.95
実施例 8	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	MgO/0.05	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1.0	TiO <sub>2</sub> /0.1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /1.95
実施例 9	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.05 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 10	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.05 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 11	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.05 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 12	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /4.5 ZrO <sub>2</sub> /0.5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 13	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /4.5 SnO <sub>2</sub> /0.5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 14	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.05
実施例 15	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.05
実施例 16	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 MoO <sub>3</sub> /0.1
実施例 17	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 WO <sub>3</sub> /0.1
実施例 18	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.85	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05
実施例 19	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.85	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05
実施例 20	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.85	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05
実施例 21	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.85	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05
実施例 22	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.85	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05
実施例 23	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.85	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.325 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05
実施例 24	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 25	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05	TiO <sub>2</sub> /5.8	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.05
参考例 26	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	SrCO <sub>3</sub> /0.3 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.35	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.075	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.425
参考例 27	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	SrCO <sub>3</sub> /0.5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.25	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
参考例 28	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	SrCO <sub>3</sub> /0.8 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.2	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.3
参考例 29	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	SrCO <sub>3</sub> /1.0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.05	TiO <sub>2</sub> /5.8	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.05
実施例 30	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	CaCO <sub>3</sub> /0.5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.25	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375
実施例 31	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.0	BaCO <sub>3</sub> /0.5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.25	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0.125	TiO <sub>2</sub> /5.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0.375

## 【 0 2 2 3 】

< 粉末 X 線回折法 >

実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 および比較例 1 ~ 4 で得られた複合酸化物を、直径 2.5 mm の標準ガラスホルダーに詰め、上述した手順を用いて粉末 X 線回折法による測定を行った。結果を表 3 に示す。

## 【 0 2 2 4 】

10

20

30

40

50

具体例として、実施例 1 の複合酸化物に対する粉末 X 線回折測定の結果を説明する。表 3 に示すように、実施例 1 の複合酸化物は、空間群 F m m m に属する結晶構造を有し、一般式  $Li_2Na_{1.2}Ti_5(Y_{0.1}Nb_{0.9})O_{14}$  で表されるチタン含有複合酸化物であることが分かった。また、実施例 1 の複合酸化物は、XRD チャートにおいて、 $18.10^\circ$  に強い回折線のピークトップ  $I_L$  が見られ、 $19.12^\circ$  に回折線のピークトップ  $I_H$  が見られた。そして、強度  $I_L$  の強度数値（単位時間あたりのカウント数 cps）を強度  $I_H$  の強度数値（cps）で割ることにより、強度比  $I_L / I_H$  を求めたところ、 $2.64$  であることを確認した。

【0225】

表 3 に示すとおり、実施例 1 ~ 4、6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 の複合酸化物のいずれについても、粉末 X 線回折法により得られた回折線強度比  $I_L / I_H$  が  $0.16$  以上  $3.15$  以下の範囲内だった。一方で、実施例 5 および比較例 1、2 の複合酸化物についての  $I_L / I_H$  は、この範囲から外れていた。例えば、実施例 5 の複合酸化物について得られた回折線強度比  $I_L / I_H$  は、 $3.20$  だった。

【0226】

<空孔量>

実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 および比較例 1 ~ 4 の複合酸化物について、上述した手順のとおり、粉末 X 線回折を測定してリートベルト解析により結晶構造中のサイト占有率を調べた。具体的には、一般式  $Li_{2+a}M_{12-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  で表されるチタン含有複合酸化物について、それぞれ該当する空間群における M1 サイトの占有率を確認した。リートベルト解析によるフィッティングパラメータ  $S$  は  $1.35 \sim 1.75$  の範囲内に収まった。それぞれの複合酸化物について、リートベルト解析により M1 サイト占有率を精密化した結果を表 3 に示す。具体例として、実施例 1 の複合酸化物について、リートベルト解析を用いて Na のサイト占有率を調べた結果、表 3 に示すように、Na 占有率は  $60.2\%$  であった。このように、実施例 1 の複合酸化物では、Na サイト（M1 サイト）に空孔が導入されていることが分かった。

【0227】

なお、実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 および比較例 1 ~ 4 の複合酸化物については、表 1 に示すとおり上記一般式における添字  $a$  がおおよそ  $0$  であることが ICP 分析などの結果からわかっていたため、Li の占有割合（添字  $2+a$ ）がおおよそ  $2$  であることが予め確認されていた。そのため、これらの複合酸化物のそれぞれについて空孔量を評価するにあたって、結晶構造中の Li の占有率を用いることが適切でないと判断した。そこで、上記のとおり、各空間群において本来元素 M1 が占有すべきサイトにおける元素 M1 の占有率を求め、空孔量の指標とした。

【0228】

実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 および比較例 1 ~ 4 における、チタン含有複合酸化物の空間群、それぞれの相の回折パターンにおける  $I_L$  及び  $I_H$  ピーク位置（ $2\theta / \text{deg}$ ）、回折線強度比、及び M1 サイトの占有率を下記表 3 にまとめる。なお、実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、及び参考例 26 で得られた複合酸化物は空間群 F m m m の対称性を有するため、表 3 における回折線強度比  $I_L / I_H$  の数値を回折線強度比  $I_{L2} / I_{H2}$  と定義することができる。また、参考例 28 および 29 で得られた複合酸化物は空間群 C m c a の対称性を有するため、回折線強度比  $I_L / I_H$  の数値を回折線強度比  $I_{L1} / I_{H1}$  と定義することができる。参考例 27、及び実施例 30、31 で得られた複合酸化物は、表 3 に示すとおり空間群 F m m m の対称性を有する相と空間群 C m c a の対称性を有する相とを含んでいた。これらの複合酸化物について得られた回折線の強度  $I_L$  は  $I_{L1}$  と  $I_{L2}$  との平均であり、強度  $I_H$  は  $I_{H1}$  と  $I_{H2}$  との平均であると考えられる。

【0229】

【表 3】

	空間群	$I_L 2\theta$ (/deg)	$I_H 2\theta$ (/deg)	回折線強度比 $I_L/I_H$	M1サイト 占有率 (%)
比較例 1	Fmmm	18.14	19.09	3.16	100
比較例 2	Cmca	18.27	19.25	0.59	100
比較例 3	Fmmm	18.15	19.14	2.55	74.8
比較例 4	Cmca	18.22	19.21	1.07	100
実施例 1	Fmmm	18.10	19.12	2.64	60.2
実施例 2	Fmmm	18.10	19.08	2.66	75.0
実施例 3	Fmmm	18.10	19.08	2.66	75.0
実施例 4	Fmmm	18.10	19.08	2.65	75.0
実施例 5	Fmmm	18.10	19.09	3.20	75.1
実施例 6	Fmmm	18.14	19.10	2.68	89.5
参考例 7	Fmmm	18.01	19.02	3.15	5.5
実施例 8	Fmmm	18.04	19.03	3.07	5.5
実施例 9	Fmmm	18.09	19.07	2.73	75.2
実施例 10	Fmmm	18.10	19.09	2.51	75.0
実施例 11	Fmmm	18.12	19.10	2.65	74.9
実施例 12	Fmmm	18.11	19.10	2.70	75.0
実施例 13	Fmmm	18.09	19.08	2.78	75.1
実施例 14	Fmmm	18.09	19.09	2.75	74.9
実施例 15	Fmmm	18.11	19.10	2.68	75.1
実施例 16	Fmmm	18.10	19.09	2.95	75.0
実施例 17	Fmmm	18.09	19.08	3.01	74.8
実施例 18	Fmmm	18.12	19.11	2.70	84.9
実施例 19	Fmmm	18.13	19.12	2.69	85.1
実施例 20	Fmmm	18.14	19.13	2.68	85.0
実施例 21	Fmmm	18.12	19.10	2.59	85.1
実施例 22	Fmmm	18.13	19.11	2.63	84.9
実施例 23	Fmmm	18.11	19.10	2.70	85.0
実施例 24	Fmmm	18.09	19.07	2.61	84.8
実施例 25	Fmmm	18.17	19.12	2.25	100
参考例 26	Fmmm	18.17	19.17	2.07	100
参考例 27	Fmmm+Cmca	18.17	19.14	1.63	100
参考例 28	Cmca	18.17	19.12	1.13	100
参考例 29	Cmca	18.06	19.06	0.69	100
実施例 30	Fmmm+Cmca	18.19	19.16	1.59	100
実施例 31	Fmmm+Cmca	18.12	19.11	1.64	100

10

20

30

## 【0230】

&lt; 電池性能の測定 &gt;

実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 および比較例 1 ~ 4 のピーカーセルのそれぞれについて、25 の環境下において、0.2C 及び 1V で 10 時間の定電流 - 定電圧条件で充電することで、活物質への Li 挿入を行った。次いで、それぞれのピーカーセルについて、0.2C 定電流でセル電圧が 3V に達するまで放電することで、活物質からの Li 放出を行った。このとき、初回 Li 放出時（初回放電時）のクーロン量（電流量）、即ち初回放電容量を初回 Li 挿入時（初回充電時）のクーロン量（電流量）で割って得られたクーロン効率を、初回充放電効率（%）とした。それぞれのピーカーセルについて求められた初回放電容量および初回充電効率を下記表 4 に示す。

40

## 【0231】

次に、同様の条件で 2 回目の充放電を行い、2 回目の充放電サイクルにおいて、0.2C 定電流でセル電圧が 3V に達するまで Li 放出を行った際の放電容量を 0.2C 放電容量とした。次に、0.2C 及び 1V で 10 時間の定電流 - 定電圧条件で、Li 挿入を行ったのち、1.0C 定電流でセル電圧が 3V に達するまで Li 放出を行った。このときの放電容量を 1.0C 放電容量とした。求められた 0.2C 放電容量に対する 1.0C 放電容量の比、即ち 1.0C / 0.2C 放電容量比を表 4 に示す。

50



## 【 0 2 3 2 】

次に、実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 および比較例 1 ~ 4 のピーカーセルのそれぞれについて、充放電サイクルを 100 回繰り返した。ここで、0.2 C 及び 1 V で 10 時間の定電流 - 定電圧条件で充電と、0.2 C 定電流でセル電圧が 3 V に達するまでの放電とを 1 サイクルの充放電サイクルとした。活物質の寿命性能の指標となる容量維持率 ( = 100 回目の容量 / 初回容量 × 100 [ % ] ) を以下の表 4 に示す。

## 【 0 2 3 3 】

【表 4】

	初回 放電容量 (mAh/g)	初回 充放電効率 (%)	10C/0.2C 放電容量比	50サイクル後 容量維持率 (%)	SOC50% の電位 (V vs. Li <sup>+</sup> /Li)
比較例 1	90.8	92.0	89.8	90.5	1.28
比較例 2	106.8	92.1	89.3	89.5	1.43
比較例 3	131.5	93.1	92.9	93.3	1.35
比較例 4	116.7	92.3	90.7	93.0	1.42
実施例 1	129.4	93.1	92.6	93.4	1.34
実施例 2	132.9	93.6	93.1	93.5	1.32
実施例 3	133.2	93.2	93.5	94.1	1.32
実施例 4	133.4	93.3	94.3	94.5	1.39
実施例 5	130.5	93.0	92.5	91.8	1.32
実施例 6	119.2	93.5	93.2	93.8	1.27
参考例 7	95.3	92.0	91.6	93.9	1.41
実施例 8	96.4	91.8	91.5	93.6	1.41
実施例 9	133.5	93.4	93.7	94.2	1.32
実施例 10	131.8	93.5	93.2	94.1	1.32
実施例 11	133.3	93.2	93.6	95.0	1.32
実施例 12	130.9	93.3	93.5	94.4	1.32
実施例 13	133.1	93.0	93.4	94.1	1.31
実施例 14	136.1	93.9	94.4	94.3	1.31
実施例 15	130.0	93.8	93.8	93.6	1.31
実施例 16	136.5	94.2	94.5	94.4	1.31
実施例 17	132.7	93.9	94.0	93.9	1.31
実施例 18	120.3	93.8	94.6	92.8	1.27
実施例 19	121.9	93.6	94.5	92.7	1.27
実施例 20	120.5	93.3	94.1	92.5	1.27
実施例 21	120.3	93.4	94.3	93.1	1.27
実施例 22	121.6	93.7	94.2	92.9	1.27
実施例 23	120.8	93.2	94.0	93.0	1.27
実施例 24	133.1	94.6	93.5	94.1	1.32
実施例 25	92.6	93.0	91.8	93.7	1.26
参考例 26	133.7	93.8	93.9	93.6	1.39
参考例 27	128.6	93.5	93.6	93.8	1.39
参考例 28	118.5	92.9	92.8	94.2	1.39
参考例 29	106.8	92.1	90.5	94.5	1.41
実施例 30	115.8	92.3	90.3	89.8	1.41
実施例 31	116.2	92.5	90.8	90.3	1.41

## 【 0 2 3 4 】

表 3 および表 4 に示す結果から、実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 の複合酸化物を活物質として用いたピーカーセルでは、比較例 1、2、4 の複合酸化物を用いた場合よりも電極電位が低く、且つ高い初回放電容量を示した。また、実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 の複合酸化物を用いたピーカーセルは、高いレート性能や優れた寿命性能も示した。このことから、実施例 1 ~ 6、参考例 7、実施例 8 ~ 25、参考例 26 ~ 29、実施例 30 ~ 31 の複合酸化物を電池用活物質として用いると、高いエネルギー密度および優れた寿命性能を得られることがわかる。

## 【 0 2 3 5 】

10

20

30

40

50



また、表 1、表 3、および表 4 から、複合酸化物の結晶構造中に空孔が導入されると容量が高くなり、Y での置換により電極電位 ( $v_{s} \cdot Li / Li^{+}$ ) が低くなる傾向が確認できる。更に、Y 以外の元素により置換することで、更にレート性能及び寿命性能に優れることが分かる。また、実施例 2 及び 3 の結果から、複合酸化物の表面にカーボンコートを実施することで、電池用活物質としての性能がより優れることが分かる。

#### 【0236】

また、比較例 3 と実施例 2 とを比較すると、結晶格子中に同一の空孔量及び Na 量が存在する場合、Y で置換することにより電極電位 ( $v_{s} \cdot Li / Li^{+}$ ) が低くなる傾向が確認できる。一般式  $Li_{2+a}SrTi_6O_{14}$  で表される複合酸化物の結晶構造中に空孔を導入するには、電荷の中性を保つため Nb などの高原子価遷移金属イオンを導入する必要がある。しかし、上述したとおり、高原子価の遷移金属イオンはフェルミ準位を下げるため、複合酸化物の電極電位 ( $v_{s} \cdot Li / Li^{+}$ ) が高くなる。すなわち、従来は電極容量を上げようとする電極電位が高くなり、結果として電池電圧が低くなるためエネルギー密度を向上しにくかった。比較例 3 と実施例 2 との比較結果から、Y により置換することで、高原子価遷移金属のフェルミ準位への影響を緩和する効果が得られることがわかる。このことは、複合酸化物の電極容量と電極電位の支配因子と考えられる空孔量と Na 量が同一の場合、Y での置換の効果により電極電位を低下させて、エネルギー密度を向上できることを示す。

#### 【0237】

(実施例 32)

実施例 32 では、以下の手順により、非水電解質電池を作製した。

#### 【0238】

<負極の作製>

まず、実施例 2 の複合酸化物の粒子を、平均粒子径が  $5 \mu m$  以下となるように粉碎して、粉碎物を得た。次に、導電剤としてアセチレンブラックを、100 質量部の該複合酸化物に対して 6 質量部の割合で混合して、混合物を得た。次に、この混合物を NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 中に分散して、分散液を得た。この分散液に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を実施例 2 の複合酸化物に対して 10 質量部の割合で混合し、負極スラリーを調製した。このスラリーを、ブレードを用いて、アルミニウム箔からなる集電体上に塗布した。これを真空下  $130^{\circ}C$  で 12 時間乾燥したのち、電極層 (集電体を除く) の密度が  $2.2 g/cm^2$  となるように圧延して負極を得た。

#### 【0239】

<正極の作製>

市販のスピネル型リチウムマンガン酸化物 ( $LiMn_2O_4$ ) 100 質量部に、導電剤としてアセチレンブラックを 5 質量部の割合で混合して、混合物を得た。次に、この混合物を NMP 中に分散して、分散液を得た。この分散液に、結着剤としての PVdF をリチウムマンガン酸化物に対して 5 質量部の割合で混合し、正極スラリーを調製した。このスラリーを、ブレードを用いて、アルミニウム箔からなる集電体上に塗布した。これを真空下  $130^{\circ}C$  で 12 時間乾燥したのち、電極層 (集電体を除く) の密度が  $2.1 g/cm^3$  となるように圧延して正極を得た。

#### 【0240】

<電極群の作製>

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

#### 【0241】

<非水電解質の調製>

混合溶媒として、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの混合溶媒 (体積比 1:1) を準備した。この溶媒中に、六フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ ) を 1 M の濃度で溶解させた。かくして、非水電解質を調製した。

10

20

30

40

50

## 【0242】

<非水電解質電池の組み立て>

以上のようにして作製した電極群と非水電解質とを用いて、実施例32の非水電解質電池を作製した。

## 【0243】

<充放電試験>

作製した実施例32の非水電解質電池に対して、室温で充放電試験を行った。充放電試験は、1.8V~3.1Vの範囲内のセル電圧で、充放電電流値を0.2C(時間放電率)として行なった。

## 【0244】

図10に、実施例32の非水電解質電池の放電曲線を示す。図10からも明らかなように、実施例32の非水電解質電池では、2.3V~3.0Vの電圧範囲で作動することが分かった。

## 【0245】

(実施例33)

実施例33では、実施例32の非水電解質電池を5直列として電池パックを作製した。作製した電池パックに対して、室温で充放電試験を行った。充放電試験は、5直列パック電圧として9.0V~15.5Vの電圧範囲で、充放電電流値を0.2C(時間放電率)として行なった。図11に、得られた電池パックの放電曲線を示す。

## 【0246】

図11に示す結果から、実施例2の複合酸化物を負極活物質として用いることで、5直列で平均作動電圧が約13.5Vの電池パックを得られることがわかる。また、図11に示すとおり、電池パックの放電曲線において電圧平坦部の形状がなだらかに傾斜していることがわかる。これは即ち、実施例2の活物質を負極として用いることで、上述したとおり平均作動電圧を高くしてセルの直列数を5直列としても自動車用12V鉛蓄電池と親和性の高い電位を持ち、低コスト、低抵抗、小型で高エネルギー密度な電池パックを得られたことを示す。

## 【0247】

以上に説明した少なくとも一つの実施形態および実施例に係る活物質は、斜方晶型の結晶構造中にリチウム原子とアルカリ金属原子および/またはアルカリ土類金属原子とを含んだ複合酸化物を含み、その結晶構造におけるワイコフ記号で示される結晶サイトのうち、アルカリ金属原子および/またはアルカリ土類金属原子が占有する結晶サイトの少なくとも何れか一つの占有率が100%未満である。また、以上に説明した少なくとも一つの実施形態および実施例に係る活物質は、斜方晶型の結晶構造を有し、一般式  $Li_{2+a}M1_{2-b}Ti_{6-c}Y_dM2_eO_{14+}$  で表される複合酸化物を含む。ここで、M1は、Sr, Ba, Ca, Mg, Na, Cs, Rb及びKからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、M2は、Zr, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Co, Cr, Mn, Ni, 及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、aは0 < a < 6の範囲内にあり、bは0 < b < 2の範囲内にあり、cは0 < c < 6の範囲内にあり、dは0 < d < 6の範囲内にあり、eは0 < e < 6の範囲内にあり、は -0.5 < < 0.5の範囲内にある。その結果、この活物質は、高いエネルギー密度及び高い電池電圧を示すことができ、寿命性能に優れ、且つ電圧管理が容易な非水電解質電池を実現することができる。

## 【0248】

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

10

20

30

40

50

以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[ 1 ] 斜方晶型の結晶構造中にイットリウム原子とアルカリ金属原子および/またはアルカリ土類金属原子とを含み、前記結晶構造におけるワイコフ記号で示される結晶サイトのうち、前記アルカリ金属原子および/またはアルカリ土類金属原子が占有する結晶サイトの少なくとも何れか1つの占有率が100%未満である複合酸化物を含む活物質。

[ 2 ] 斜方晶型の結晶構造を有し、一般式  $Li_{2+a}M_{1-2-b}Ti_{6-c}Y_dM_2eO_{14+}$  で表される複合酸化物を含む活物質：

ここで、

前記M1は、Sr, Ba, Ca, Mg, Na, Cs, Rb及びKからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、

前記M2は、Zr, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Co, Cr, Mn, Ni, 及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、

aは0 ≤ a ≤ 6の範囲内にあり、bは0 ≤ b < 2の範囲内にあり、cは0 < c < 6の範囲内にあり、dは0 < d < 6の範囲内にあり、eは0 ≤ e < 6の範囲内にあり、は - 0.5 ≤ 0.5の範囲内にある。

[ 3 ] 前記M2は、Al, Fe, Zr, Sn, V, Nb, Ta, 及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む[ 2 ]に記載の活物質。

[ 4 ] 前記複合酸化物に対するCu-K線を用いた粉末X線回折法により得られるX線回折図において、17° ≤ 2θ ≤ 18.5°の範囲に現れる回折線のうち強度が最も強い回折線の強度I<sub>L</sub>と、18.5° < 2θ ≤ 19.5°の範囲に現れる回折線のうち最も強度が強い回折線の強度I<sub>H</sub>との強度比I<sub>L</sub>/I<sub>H</sub>が、0.6 ≤ I<sub>L</sub>/I<sub>H</sub> ≤ 3.15の範囲内にある[ 1 ] ~ [ 3 ]の何れか1つに記載の活物質。

[ 5 ] 前記斜方晶型の結晶構造は空間群Cmcaに属し、

前記複合酸化物に対するCu-K線を用いた粉末X線回折法により得られるX線回折図において、(112)面に相当する回折線と(021)面に相当する回折線のうち強度が大きい方の回折線の強度I<sub>L1</sub>と、(220)面に相当する回折線の強度I<sub>H1</sub>との強度比I<sub>L1</sub>/I<sub>H1</sub>が、0.6 ≤ I<sub>L1</sub>/I<sub>H1</sub> ≤ 3.15の範囲内にある[ 1 ] ~ [ 4 ]の何れか1つに記載の活物質。

[ 6 ] 前記斜方晶型の結晶構造は空間群Fmmmに属し、

前記複合酸化物に対するCu-K線を用いた粉末X線回折法により得られるX線回折図において、(111)面に相当する回折線の強度I<sub>L2</sub>と、(202)面に相当する回折線の強度I<sub>H2</sub>との強度比I<sub>L2</sub>/I<sub>H2</sub>が、0.6 ≤ I<sub>L2</sub>/I<sub>H2</sub> ≤ 3.15の範囲内にある[ 1 ] ~ [ 4 ]の何れか1つに記載の活物質。

[ 7 ] 前記複合酸化物は、一般式  $Li_{2+a}Sr_{2-b}Na_{b-1}Ti_{6-c}Y_dNb_eO_{14+}$  で表され、aは0 ≤ a ≤ 6の範囲内にあり、bは1 ≤ b < 2の範囲内にあり、cは0 < c < 6の範囲内にあり、dは0 < d < 6の範囲内にあり、eは0 < e < 6の範囲内にあり、は - 0.5 ≤ 0.5の範囲内にある[ 1 ] ~ [ 6 ]の何れか1つに記載の活物質。

[ 8 ] 前記複合酸化物は、一般式  $Li_{2+a}Na_{2-b}Ti_{6-c}Y_dNb_eO_{14+}$  で表され、aは0 ≤ a ≤ 6の範囲内にあり、bは0 < b < 2の範囲内にあり、cは0 < c < 6の範囲内にあり、dは0 < d < 6の範囲内にあり、eは0 < e < 6の範囲内にあり、は - 0.5 ≤ 0.5の範囲内にある[ 1 ] ~ [ 6 ]の何れか1つに記載の活物質。

[ 9 ] [ 1 ] ~ [ 8 ]の何れか1つに記載の活物質を含む負極と、

正極と、

非水電解質と

を具備する非水電解質電池。

[ 10 ] [ 9 ]に記載の非水電解質電池を具備する電池パック。

[ 11 ] 通電用の外部端子と、

保護回路と

をさらに含む[ 10 ]に記載の電池パック。

[ 12 ] 複数の前記非水電解質電池を具備し、前記非水電解質電池が直列、並列、又

10

20

30

40

50

は直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている [ 1 0 ] 又は [ 1 1 ] に記載の電池パック。

[ 1 3 ] [ 1 0 ] ~ [ 1 2 ] の何れか 1 つに記載の電池パックを搭載した車両。

[ 1 4 ] 前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回生するものである [ 1 3 ] の車両。

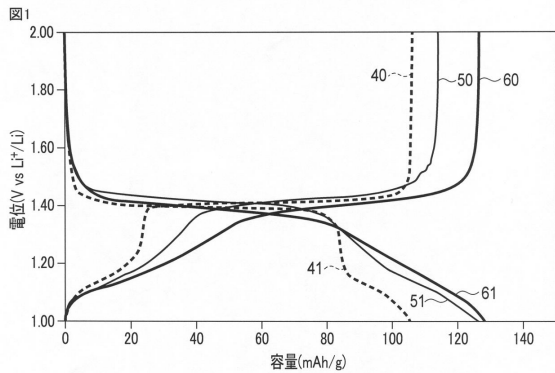
【符号の説明】

【 0 2 4 9 】

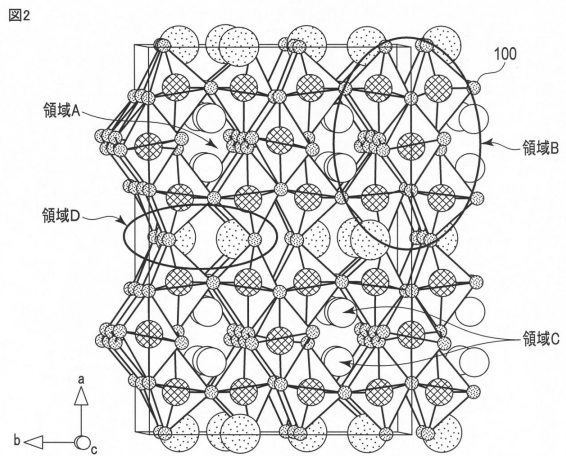
1、1 1 ... 電極群、2、1 2 ... 外装部材、3、1 4 ... 負極、3 a、1 4 a ... 負極集電体、3 b、1 4 b ... 負極層、4、1 5 ... セパレータ、5、1 3 ... 正極、5 a、1 3 a ... 正極集電体、5 b、1 3 b ... 正極層、6、1 6 ... 負極端子、7、1 7 ... 正極端子、1 0 ... 非水電解質電池、2 0 ... 電池パック、2 1 ... 単電池、2 2 ... 粘着テープ、2 3 ... 組電池、2 4 ... プリント配線基板、2 5 ... サーミスタ、2 6 ... 保護回路、2 7 ... 通電用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

10

【 図 1 】

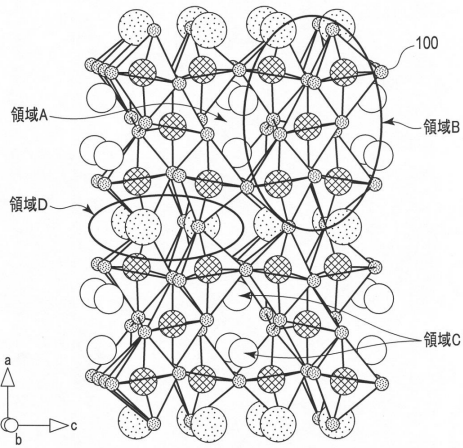


【 図 2 】



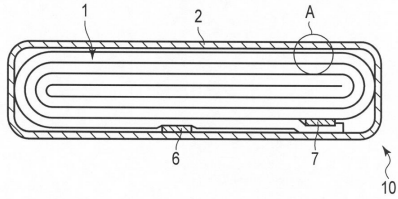
【 図 3 】

図3



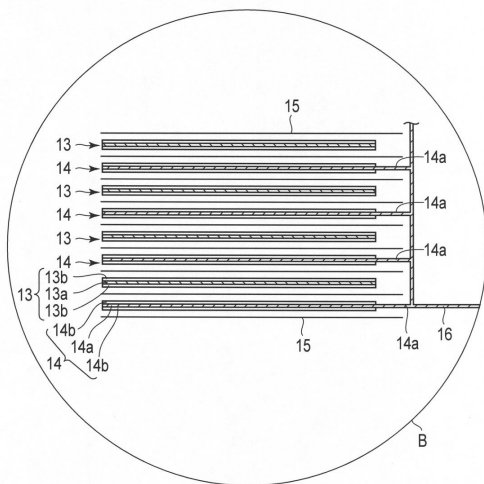
【 図 4 】

図4



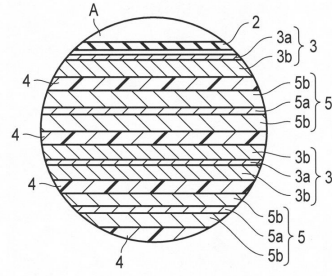
【 図 7 】

図7



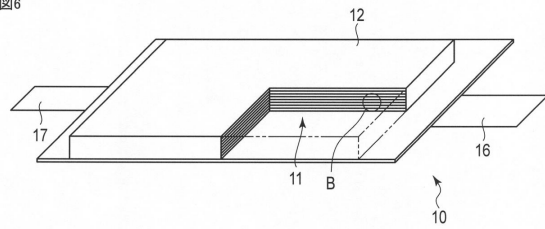
【 図 5 】

図5



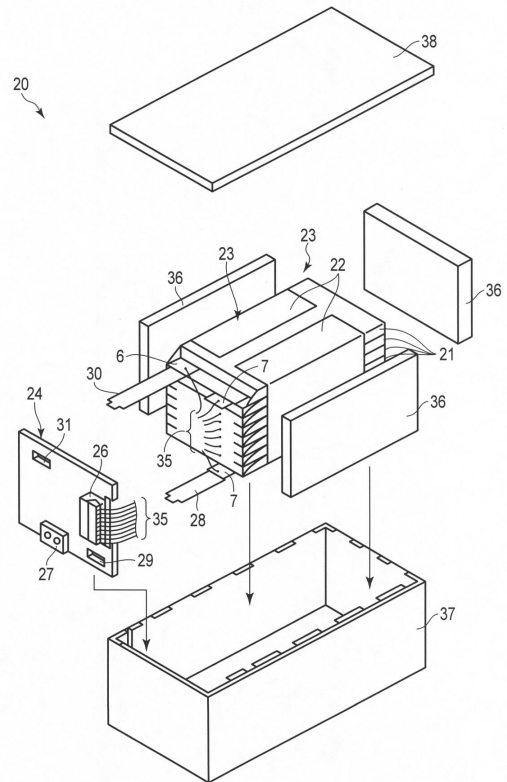
【 図 6 】

図6

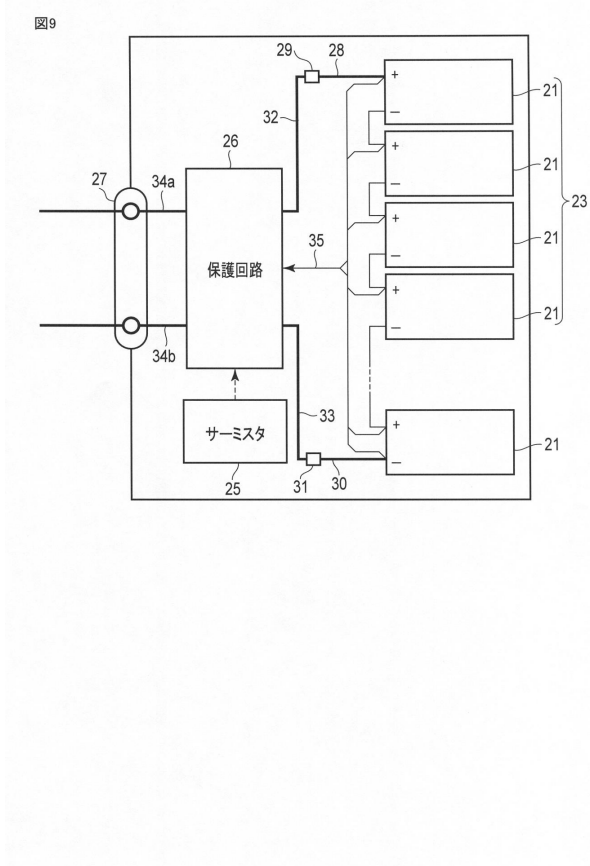


【 図 8 】

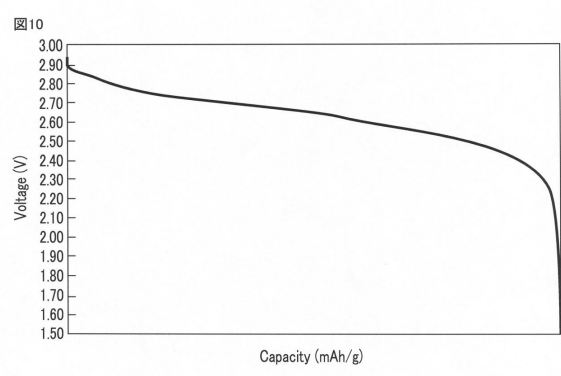
図8



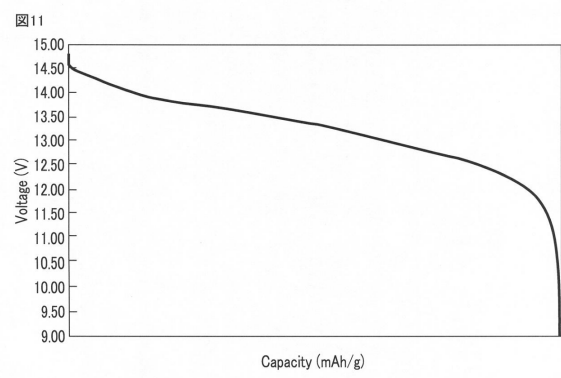
【図9】



【図10】



【図11】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 1 G	39/00	(2006.01)	C 0 1 G	39/00 Z
C 0 1 G	41/00	(2006.01)	C 0 1 G	41/00 A
C 0 1 G	49/00	(2006.01)	C 0 1 G	49/00 A
C 0 1 G	51/00	(2006.01)	C 0 1 G	51/00 A
C 0 1 G	37/00	(2006.01)	C 0 1 G	37/00
C 0 1 G	45/00	(2006.01)	C 0 1 G	45/00
C 0 1 G	53/00	(2006.01)	C 0 1 G	53/00 A

(72)発明者 原田 康宏  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 高見 則雄  
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 中国特許出願公開第105185972(CN, A)  
特開2008-091079(JP, A)  
特開2014-103032(JP, A)  
米国特許出願公開第2014/0004346(US, A1)  
米国特許第07390594(US, B2)  
米国特許第07919207(US, B2)  
米国特許第08105719(US, B2)  
DAMBOURNET, Damien et al., Inorganic Chemistry, 2010年, 49, 2822-2826

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 4 8 5

C 0 1 G 3 3 / 0 0

C 0 1 G 3 5 / 0 0

C 0 1 G 3 7 / 0 0

C 0 1 G 3 9 / 0 0

C 0 1 G 4 1 / 0 0

C 0 1 G 4 5 / 0 0

C 0 1 G 4 9 / 0 0

C 0 1 G 5 1 / 0 0

C 0 1 G 5 3 / 0 0

H 0 1 M 2 / 1 0

H 0 1 M 2 / 2 0

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )