

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-16873

(P2017-16873A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	5 E 0 7 8
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	
HO 1 G 11/46 (2013.01)	HO 1 G 11/46	
審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 39 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-131928 (P2015-131928)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成27年6月30日 (2015. 6. 30)		宇部興産株式会社
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(74) 代理人	110000486
			とこしえ特許業務法人
		(72) 発明者	藤野 寛之
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(72) 発明者	三好 和弘
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(72) 発明者	岩本 泰昌
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		Fターム(参考)	5E078 AA01 AA02 AB06 BA26 BA27
			BA67 DA04 DA06 DA19 ZA04
			ZA06 ZA08
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末および活物質材料、並びにそれを用いた電極シートおよび蓄電デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 初期充放電容量や初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れ、高温保存時のガス発生量の少ない蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末の提供。

【解決手段】 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、BET法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、前記チタン酸リチウム粉末のX線回折測定により得られるピーク強度において、 $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ の(111)面由来のピークの強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンの(101)面由来のピークの強度、ルチル型二酸化チタンの(110)面由来のピークの強度、および、 Li_2TiO_3 の(-133)面由来のピークの強度に100/80を乗じて算出した値の合計が1以下であり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の(111)面の回折積分強度Iと、Siの(111)面の回折積分強度I0との比I/I0が5以上蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、

BET 法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、

前記チタン酸リチウム粉末の X 線回折測定により得られるピーク強度において、 $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ の (111) 面由来のピークの強度を 100 としたときに、アナターゼ型二酸化チタンの (101) 面由来のピークの強度、ルチル型二酸化チタンの (110) 面由来のピークの強度、および、 Li_2TiO_3 の (-133) 面由来のピークの強度に 100/80 を乗じて算出した値の合計が 1 以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末に、内部標準試料としてシリコン粉末 (NIST standard reference material 640d) を外割 10 質量% 添加して得たシリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末の X 線回折測定により得られる、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (111) 面の回折積分強度 I と、Si の (111) 面の回折積分強度 I_0 との比 I/I_0 が 5 以上であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

10

【請求項 2】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、

BET 法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、

前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を用いた三極セルに、0 において、電位が 2 V (対 Li/Li⁺) になるまで 0.1 C の電流で放電した状態である完全放電状態から (但し、前記評価電極から Li が放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li⁺) になるまで 0.1 C の電流で充電を行った際 (但し、前記評価電極に Li が吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする) における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.58 V (対 Li/Li⁺) に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li⁺) に低下するまでの充電容量に対して 3% 以下の割合であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

20

【請求項 3】

前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を用いた三極セルに、0 において、電位が 2 V (対 Li/Li⁺) になるまで 0.1 C の電流で放電した状態である完全放電状態から (但し、前記評価電極から Li が放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li⁺) になるまで 0.1 C の電流で充電を行った際 (但し、前記評価電極に Li が吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする) における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.58 V (対 Li/Li⁺) に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li⁺) に低下するまでの充電容量に対して 3% 以下の割合であることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

30

【請求項 4】

BET 法によって求める比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

40

【請求項 5】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (111) 面のピーク半値幅から Scherrer の式より算出される結晶子径が 70 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末を含む活物質材料。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の活物質材料を含む蓄電デバイス用の電極シート。

50

【請求項 8】

請求項 7 に記載の電極シートを含む蓄電デバイス。

【請求項 9】

請求項 6 に記載の活物質材料を含むリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

請求項 6 に記載の活物質材料を含むハイブリッドキャパシタ。

【請求項 11】

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび 4 - エチニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンから選ばれる一種以上の環状カーボネートを含む非水溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を含む電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることを特徴とする請求項 8 に記載の蓄電デバイス。

10

【請求項 12】

全電解質塩の濃度が 0.5 M 以上 2.0 M 以下であり、前記電解質塩として、少なくとも LiPF_6 を含み、更に 0.01 M 以上 0.4 M 以下の LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が含まれる非水電解液を用いることを特徴とする請求項 11 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 13】

前記非水溶媒が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、およびジブチルカーボネートから選ばれる一種以上の対称鎖状カーボネートと、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、およびエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種以上の非対称鎖状カーボネートと、をさらに含むことを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の蓄電デバイス。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイスの電極材料等として好適なチタン酸リチウム粉末および、このチタン酸リチウム粉末を用いた活物質材料と、この活物質材料を正極シート又は負極シートに用いた蓄電デバイスに関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年、蓄電デバイスの電極材料として種々の材料が研究されている。その中でもチタン酸リチウムは、活物質材料として用いた場合に入出力特性に優れる点から、HEV、PHEV、BEV といった電気自動車用の蓄電デバイスの活物質材料として注目されている。

【0003】

電気自動車用の蓄電デバイスとして使用される場合、電気自動車を減速する際に放出されるエネルギーを回収する（回生と言う）ので、瞬間的に非常に大きな電流が電池に流れ込むため、充放電容量が大きく、急速充電特性が良いものが求められている。また、10 年以上に渡り使用されるため、電気自動車用の蓄電デバイスも長期に渡り性能が劣化しないことが要求されている。夏場において自動車の車内温度は 60℃ を超えることも珍しくないが、チタン酸リチウムは充電状態で高温にさらされると、電解液との反応が進行しやすく、ガスが発生し、その結果、電池の膨張及び内部抵抗の上昇に起因する容量劣化が生じるという問題がある。そのため高温時においてガスの発生量が少ないチタン酸リチウムの開発が望まれている。またチタン酸リチウムの充放電効率が良くと、充放電を繰り返した際、電池の正極と負極の容量バランスを維持しやすく、電池が劣化し難くなるため、充放電効率の良いものが求められている。

40

【0004】

50

特許文献 1 には、XRD にて $Fd - 3m$ で指数付けしたとき、リートベルト解析による TiO_2 量が 1.5% 以下で、 Li_2TiO_3 量が 1% 以上 6% 以下の範囲で、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 量が 94% 以上 99% 以下で、結晶歪みが 0.0015 以下で、且つ、BET 法による比表面積が $2m^2/g$ 以上 $7m^2/g$ 以下の範囲のスピネル構造を有するチタン酸リチウム粒子粉末を負極活物質粒子粉末として非水電解質二次電池に用いた場合に、優れた初期放電容量及び出力特性を示し、且つ、ガス発生が抑制されたバランスの良い電池特性が得られると記載されている。具体的には、 TiO_2 量が 0 ~ 0.2%、 Li_2TiO_3 量が 1.5 ~ 4.9%、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 量が 95.1 ~ 98.3% で、比表面積が $2.7 \sim 6.6m^2/g$ 、結晶歪みが 0.0008 ~ 0.0012 のチタン酸リチウム粒子粉末を負極活物質粒子粉末として用いた非水電解質二次電池が、初期充放電容量が大きく、出力特性が優れ、ガス発生量が少ないことが示されている。

10

【0005】

特許文献 2 には、X線回折パターンより検出される $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 Li_2TiO_3 及び TiO_2 のメインピークの強度をそれぞれ I_1 、 I_2 、 I_3 とするとき、 $I_1 / (I_1 + I_2 + I_3)$ が 96% 以上で、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の (111) 面のピークの半値幅からシェラー式により算出される $Li_4Ti_5O_{12}$ の結晶子径が 520 ~ 590 であり、BET 法によって求めた比表面積が $8 \sim 12m^2/g$ のチタン酸リチウム粉末を電極活物質として含むリチウムイオン二次電池が、初期放電容量が高く、レート特性に優れると記載されている。具体的には、 $Li_4Ti_5O_{12} / (Li_4Ti_5O_{12} + Li_2TiO_3 + TiO_2 + Li_2CO_3)$ が 96.5 ~ 97% で、結晶子径が 520 ~ 588、比表面積が $6.1 \sim 14m^2/g$ のチタン酸リチウム粉末を電極活物質として含むリチウムイオン二次電池が、初期容量が大きく、レート特性に優れることが示されている。

20

【0006】

特許文献 3 には、BET 法によって求めた比表面積から算出される比表面積相当径を D_{BET} とし、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の (111) 面のピーク半値幅から Scherrer の式より算出される結晶子径を D_X としたときに、 D_{BET} が 0.1 ~ 0.6 μm であり、 D_X が 80 nm より大きく、 D_{BET} と D_X の比 D_{BET} / D_X ($\mu m / \mu m$) が 2 以下であり、X線回折測定による Li_2TiO_3 のピークが観察されない $Li_4Ti_5O_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末を電極材料として適用した蓄電デバイスが、初期充放電容量が大きく、入出力特性に優れることが記載されている。具体的には、 D_{BET} が 0.27 ~ 0.44 μm であり、 D_X が 212 ~ 412 nm であり、 D_{BET} / D_X ($\mu m / \mu m$) が 1.07 ~ 1.78 のチタン酸リチウム粉末を電極材料として適用した蓄電デバイスの初期充放電容量が大きく、入出力特性に優れることが示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】国際公開第 2013 / 129423 号

【特許文献 2】特開 2013 - 95646 号公報

【特許文献 3】特許第 5690029 号明細書

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献 1 のチタン酸リチウム粉末のように、 Li_2TiO_3 のような不純物相を比較的大きい割合で含むと、それを用いた二次電池には、初期充放電容量や初期充放電効率、入力特性が低下するという問題がある。また、特許文献 2 では、チタン酸リチウム粉末の不純物相の割合を少なくした上で、表面の結晶性を改善して結晶子径を特定の範囲にすることで蓄電デバイスの初期充放電容量やレート特性などが改善するとされているが、焼成後のチタン酸リチウムを粉砕し、その後の熱処理によって結晶性の改善を試みるものであり、熱処理のみでは、粉砕によって生じた結晶の乱れを完全に修復するこ

50

とが難しく、高い結晶性のチタン酸リチウム粉末を得ることできないため、高温保存時におけるガス発生が抑制できるものではない。また特許文献3のチタン酸リチウム粉末のように、不純物相の割合を少なくした上で、BET粒子径に対する結晶子径を大きくすることで、蓄電デバイスの初期充放電容量やレート特性などは改善されるが、粒子内部の結晶性の改善のみで、粒子表面の結晶性の改善までは至っていないため、高温保存時におけるガス発生は抑制できるものではない。

【0009】

そこで本発明は、蓄電デバイスの電極材料として適用した場合に、初期充放電容量や初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れ、高温保存時のガス発生量の少ないチタン酸リチウム粉末、それを含む活物質材料、それが用いられた蓄電デバイスを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記の目的を達成すべく種々検討した結果、比表面積が特定の値以上であり、特定の不純物相が少なく、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のX線回折積分強度が極めて大きいチタン酸リチウム粉末を見出し、そのチタン酸リチウム粉末が電極材料として適用された蓄電デバイスが、初期充放電容量や初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れ、高温保存時のガス発生量が少ないことを見出して本発明を完成した（本発明の第一の側面）。

また、本発明者らは、比表面積が特定の値以上であり、対極および参照極にLi箔を使用した三極セルの評価電極の活物質として用い、この三極セルを用いて充電を行った際の、評価電極の電位が特定の電位に低下するまでの充電容量が従来になく小さくなるチタン酸リチウム粉末を見出した。更には、そのチタン酸リチウム粉末が電極材料として適用された蓄電デバイスが、初期充放電容量や初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れ、高温保存時のガス発生量が少ないことを見出して本発明を完成した（本発明の第二の側面）。すなわち、本発明は以下の事項に関する。

20

【0011】

(1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、

BET法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、

前記チタン酸リチウム粉末のX線回折測定により得られるピーク強度において、 $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ の(111)面由来のピークの強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンの(101)面由来のピークの強度、ルチル型二酸化チタンの(110)面由来のピークの強度、および、 Li_2TiO_3 の(-133)面由来のピークの強度に100/80を乗じて算出した値(Li_2TiO_3 の(002)面のピークの強度に相当)の合計が1以下であり、

30

前記チタン酸リチウム粉末に、内部標準試料としてシリコン粉末(NIST standard reference material 640d)を外割10質量%添加して得たシリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末のX線回折測定により得られる、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の(111)面の回折積分強度Iと、Siの(111)面の回折積分強度I0との比I/I0が5以上であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

40

【0012】

(2) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、

BET法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、

前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極にLi箔を用いた三極セルに、0において、電位が2V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で放電した状態である完全放電状態から(但し、前記評価電極からLiが放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で充電を行った際(但し、前記評価電極にLiが吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする)における、完全放電状態から前記評価電極の電位

50

が 1.58V (対 Li / Li^+) に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1V (対 Li / Li^+) に低下するまでの充電容量に対して 3% 以下の割合であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【0013】

(3) 前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を用いた三極セルに、0 において、電位が 2V (対 Li / Li^+) になるまで 0.1C の電流で放電した状態である完全放電状態から (但し、前記評価電極から Li が放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が 1V (対 Li / Li^+) になるまで 0.1C の電流で充電を行った際 (但し、前記評価電極に Li が吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする) における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.58V (対 Li / Li^+) に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1V (対 Li / Li^+) に低下するまでの充電容量に対して 3% 以下の割合であることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

10

【0014】

(4) BET 法によって求める比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする (1) ~ (3) いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【0015】

(5) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (111) 面のピーク半値幅から Scherrer の式より算出される結晶子径が 70nm 以上であることを特徴とする (1) ~ (4) いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

20

【0016】

(6) (1) ~ (5) いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末を含む活物質材料。

【0017】

(7) (6) に記載の活物質材料を含む蓄電デバイス用の電極シート。

【0018】

(8) (7) に記載の電極シートを含む蓄電デバイス。

【0019】

(9) (8) に記載の活物質材料を含むリチウムイオン二次電池。

30

【0020】

(10) (9) に記載の活物質材料を含むハイブリッドキャパシタ。

【発明の効果】

【0021】

本発明によると、充放電容量や初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れることに加えて、比表面積が大きく反応性の高いものでありながら、高温保存時のガス発生量が少ない蓄電デバイスの電極材料として好適なチタン酸リチウム粉末、活物質材料、並びに蓄電デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

40

【図 1】本発明で使用した三極セル (実施例 1、比較例 1、6 および 12) に、25 において、電位が 2V (対 Li / Li^+) になるまで 0.1C の電流で放電した状態である完全放電状態から 0.1C の電流で、評価電極に Li が吸蔵される方向を充電として充電を行った際の、評価電極の電位 (対 Li / Li^+) と、規格化容量 (完全放電状態から評価電極の電位が 1.6V (対 Li / Li^+) に低下するまでの三極セルの充電容量 / 完全放電状態から評価電極の電位が 1V (対 Li / Li^+) に低下するまでの前記三極セルの充電容量) との関係を表す図である。

【図 2】本発明で使用した三極セル (実施例 1、比較例 1、6 および 12) に、0 において、電位が 2V (対 Li / Li^+) になるまで 0.1C の電流で放電した状態である完全放電状態から 0.1C の電流で、評価電極に Li が吸蔵される方向を充電として充電を

50

行った際の、評価電極の電位（対 Li / Li^+ ）と、規格化容量（完全放電状態から評価電極の電位が 1.58 V （対 Li / Li^+ ）に低下するまでの三極セルの充電容量 / 完全放電状態から評価電極の電位が 1 V （対 Li / Li^+ ）に低下するまでの前記三極セルの充電容量）との関係を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

〔本発明の第一の側面および第二の側面のチタン酸リチウム粉末〕

本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、BET法によって求める比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、前記チタン酸リチウム粉末のX線回折測定により得られるピーク強度において、 $\text{Li}_4 / 3 \text{ Ti}_5 / 3 \text{ O}_4$ の（111）面由来のピークの強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンの（101）面由来のピークの強度、ルチル型二酸化チタンの（110）面由来のピークの強度、および、 Li_2TiO_3 の（-133）面由来のピークの強度に100/80を乗じて算出した値（ Li_2TiO_3 の（002）面のピークの強度に相当）の合計が1以下であり、前記チタン酸リチウム粉末に、内部標準試料としてシリコン粉末（NIST standard reference material 640d）を外割10質量%添加して得たシリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末のX線回折測定により得られる、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の（111）面の回折積分強度Iと、Siの（111）面の回折積分強度I0との比I/I0が5以上であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末である。

10

20

【0024】

また、本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、BET法によって求める比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極にLi箔を用いた三極セルに、0において、電位が 2 V （対 Li / Li^+ ）になるまで0.1Cの電流で放電した状態である完全放電状態から（但し、前記評価電極からLiが放出されるように電流が流れる場合を放電とする）、前記評価電極の電位が 1 V （対 Li / Li^+ ）になるまで0.1Cの電流で充電を行った際（但し、前記評価電極にLiが吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする）における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.58 V （対 Li / Li^+ ）に低下するまでの前記三極セルの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V （対 Li / Li^+ ）に低下するまでの前記三極セルの充電容量に対して3%以下の割合であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末である。

30

40

【0025】

ここで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするとは、X線回折法によって測定されるピークのうち、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のメインピークに相当するピーク強度を100としたときに、検出される他の相のメインピーク強度の合計が5以下であることを言う。これらの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以外の成分は少ない方が、蓄電デバイスの初期放電容量が高くなりやすいため、これらの $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以外の成分は少ないことが好ましく、3以下であることが特に好ましい。また、本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末において、前記評価電極の電位における対 Li / Li^+ とは、Li参照極を用いて、評価電極の Li / Li^+ 平衡電位を基準とした電位のことである。また、本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末において、前記評価電極からLiが放出される方向を放電とし、前記評価電極にLiが吸蔵される方向を充電とし、完全放電状態とは、前記評価電極にLiが実質的に吸蔵されていない状態をいう。本発明の三極セルでは、例えば、電位が 2 V （対 Li / Li^+ ）になるまで0.1Cの電流で放電することで、完全放電状態にすることができる。

【0026】

以下においては、まず、本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末と、本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末とに共通する事項について説明する。

【0027】

50

本発明のチタン酸リチウム粉末において、Tiに対するLiの原子比 Li/Ti は、 $0.79 \sim 0.85$ であることが好ましい。この範囲内であると、チタン酸リチウム粉末中における $Li_4Ti_5O_{12}$ の割合が多くなり、本発明のチタン酸リチウム粉末が電極材料として適用された蓄電デバイスの初期充放電容量が大きくなる。この観点から、原子比 Li/Ti は、より好ましくは $0.79 \sim 0.84$ であり、更に好ましくは $0.79 \sim 0.83$ である。

【0028】

<比表面積>

本発明のチタン酸リチウム粉末は、BET法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、充電レート特性が急激に低下する恐れがなく、充電レート特性を向上させる観点から $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。一方、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、高温保存時のガス発生が抑制されるので好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。

【0029】

<体積中位粒径D50>

本発明のチタン酸リチウム粉末は、造粒操作が行われずに得られた粉末でも、焼成前後のいずれかに造粒操作が行われて得られた粉末でも良く、造粒操作が行われずに得られた粉末の場合は、本発明のチタン酸リチウム粉末の体積中位粒径（平均粒径、以下D50と記す）は、 $0.01 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。造粒操作が行われずに得られた粉末の場合、電極を作製する際に、チタン酸リチウム粉末の凝集を抑制し取扱性を良くするためには、本発明のチタン酸リチウム粉末のD50は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、蓄電デバイスの50℃充電レート特性を良好にするには $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これらの観点から、造粒操作が行われずに得られた、本発明のチタン酸リチウム粉末のD50は、より好ましくは $0.05 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.1 \sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ である。また、造粒操作が行われて得られた粉末の場合は、本発明のチタン酸リチウム粉末のD50は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。ここでD50とは、体積分率で計算した累積体積頻度が、粒径の小さい方から積算して50%になる粒径を意味する。その測定方法については、実施例にて詳細に説明する。

【0030】

<結晶子径 D_x >

本発明においては、本発明のチタン酸リチウム粉末の $Li_4Ti_5O_{12}$ の(111)面のピーク半値幅からScherrerの式より算出される結晶子径を D_x とする。本発明のチタン酸リチウム粉末の D_x は、好ましくは70nmより大きく、より好ましくは80nm以上、さらに好ましくは100nm以上、特に好ましくは200nm以上である。 D_x が70nm以下となると、反応が非常に大きくなり高温保存時のガス発生量が多大になる場合がある。また D_x は500nm以下であることが好ましい。 D_x が500nmより大きくなると、BET法によって求めた比表面積から算出される比表面積相当径である D_{BET} が大きくなることがあり入出力特性が悪くなることがある。 D_x の測定方法については、実施例にて詳細に説明する。

【0031】

< D_{BET} と D_x の比 D_{BET}/D_x ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)>

本発明においては、本発明のチタン酸リチウム粉末の、BET法によって求めた比表面積から算出される比表面積相当径、すなわち、BET径を D_{BET} とする。 D_{BET} の測定方法については、実施例にて詳細に説明する。本発明のチタン酸リチウム粉末の D_{BET} と D_x の比 D_{BET}/D_x ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることが特に好ましい。 D_{BET}/D_x が小さいほど、本発明のチタン酸リチウム粉末が電極材料として適用された蓄電デバイスの入出力特性が良くなる。

【0032】

(第一の側面のチタン酸リチウム粉末)

10

20

30

40

50

次いで、本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末について説明する。

【0033】

< 特定の不純物相の割合 >

本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末は、X線回折測定により得られるピーク強度において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の(111)面由来のピークの強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンの(101)面由来のピークの強度、ルチル型二酸化チタンの(110)面由来のピークの強度、および、 Li_2TiO_3 の(-133)面由来のピークの強度に100/80を乗じて算出した Li_2TiO_3 の(002)面相当のピークの強度の合計が1以下である。

【0034】

X線回折測定により得られる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の(111)面由来のピーク、アナターゼ型二酸化チタンの(101)面由来のピーク、ルチル型二酸化チタンの(110)面由来のピーク、および Li_2TiO_3 の(002)面由来のピークは、それぞれ各結晶相のメインピークである。本発明において、 Li_2TiO_3 についてのみ、 Li_2TiO_3 のメインピークである(002)面由来のピークに代えて、 Li_2TiO_3 の(-133)面由来のピークの強度に100/80を乗じて算出した値を用いるものとし、これを Li_2TiO_3 のメインピークである(002)面相当のピークの強度とするものであるが、その理由としては、 Li_2TiO_3 のメインピークである(002)面由来のピークが $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の(111)面由来のピークの裾野と重なってピーク分離処理が必要になることがあるのに対し、 Li_2TiO_3 の(-133)面由来のピークは他の構成相由来のピークと重ならないので、より簡単に Li_2TiO_3 のメインピーク相当の強度を算出するためである。また、100/80を乗じるのは、これらのピーク強度比に基づくものである。

【0035】

< $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の(111)面と内部標準試料のX線回折積分強度比 >

また、本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末は、内部標準試料としてシリコン粉末(NIST standard reference material 640d)を外割10質量%添加して得たシリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末のX線回折測定により得られる、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の(111)面の回折積分強度Iと、Siの(111)面の回折積分強度I0との比I/I0が5以上である。I/I0は、チタン酸リチウム粉末を構成する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶性を表すパラメータであるが、チタン酸リチウム粉末の粒子全体の結晶性が極めて高くなると、つまり、粒子内部全体の結晶性が一様に高くなることに加えて、一般的には結晶性が悪くなる粒子表面においてもその結晶性が粒子内部同様に高くなると、I/I0が5以上にはならないと推察される。

【0036】

I/I0が5以上である、本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末が、充放電容量や初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れることに加えて、高温保存時のガス発生を抑制できるのは、推測の域を脱しないが、粒子内部全体に加えて粒子表面の結晶性が従来になく高いことに加えて、粒子表面近傍に存在しやすい特定の不純物相が少ないために、粒子表面に反応活性点がほとんど存在していないことによると考えられる。

【0037】

(第二の側面のチタン酸リチウム粉末)

次いで、本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末について、説明する。

本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、BET法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極にLi箔を用いた三極セルに、電位が2V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で放電した状態である完全放電状態から(但し、前記評価電極からLiが放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で充電を行った際(但し、前記評価電極にLiが吸蔵されるように電流が流

れる場合を充電とする)における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.58 V (対 Li/Li^+)に低下するまでの前記三極セルの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li^+)に低下するまでの前記三極セルの充電容量に対して 3% 以下の割合となるチタン酸リチウム粉末である。

【0038】

本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末の特徴は、 0 における、完全放電状態から評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li^+)に低下するまでのセルの充電容量に対する、完全放電状態から評価電極の電位が 1.58 V (対 Li/Li^+)に低下するまでのセルの充電容量の割合を求めることで明確になる。即ち、チタン酸リチウム粉末の粒子表面近傍の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶性と特定の不純物相の割合の相違が、室温では明確には現れないが、 0 という低温における Li イオンの拡散性の相違となって現れることにより、 0 という低温における充電初期の特性に特に顕著になって現れることによると推察される。

10

【0039】

なお、本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、 BET 法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ、評価電極とした場合に、上記特性を有するものであればよく、特に限定されない。一例を挙げると、上述した本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末によれば、これを評価電極とし、上記第二の側面において規定する測定を行うことで、上記第二の側面において規定する要件を満たすものである。特に、第一の側面のチタン酸リチウム粉末は、第二の側面において規定するように、そのチタン酸リチウム粉末を活物質として用いたセルの、特定の低温における、特定の電位までの充電容量でも特定できるものでもある。ただし、本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末は、上述した本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末に特に限定されるものではない。そして、このような本発明の第二の側面のチタン酸リチウム粉末は、本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末と同様に、充放電容量や初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れることに加えて、高温保存時のガス発生量が少なくなる。なお、前記三極セルおよびその三極セルの充電容量の測定については、実施例にて詳細に説明する。

20

【0040】

(別の側面に係るチタン酸リチウム粉末)

30

また、本発明においては、蓄電デバイスに電極材料として適用した場合に、初期充放電容量や初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れ、高温保存時のガス発生量の少ないチタン酸リチウム粉末として、以下に説明する別の側面に係るチタン酸リチウム粉末を提供することもできる。

すなわち、本発明の別の側面に係るチタン酸リチウム粉末は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、 BET 法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を用いた三極セルに、 60 において、前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li^+)になるまで 1 C の電流で充電して、電位が 2 V (対 Li/Li^+)になるまで 1 C の電流で放電することを 100 回繰り返した後、三極セルを 25 において、電位が 2 V (対 Li/Li^+)になるまで 0.1 C の電流で放電した状態である完全放電状態から(但し、前記評価電極から Li が放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li^+)になるまで 0.1 C の電流で充電を行った際(但し、前記評価電極に Li が吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする)における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.6 V (対 Li/Li^+)に低下するまでの前記三極セルの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li^+)に低下するまでの前記三極セルの充電容量に対して 3% 以下の割合であることを特徴とするものである。

40

【0041】

本発明の別の側面のチタン酸リチウム粉末の特徴は、 60 でのサイクル試験後の、 2

50

5 における、電位が 2 V （対 Li / Li^+ ）になるまで 0.1 C の電流で放電した状態である完全放電状態から評価電極の電位が 1 V （対 Li / Li^+ ）に低下するまでのセルの充電容量に対する、完全放電状態から評価電極の電位が 1.6 V （対 Li / Li^+ ）に低下するまでのセルの充電容量で明確になる。本発明の別の側面のチタン酸リチウム粉末においても、チタン酸リチウム粉末の粒子表面近傍の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶性が特別高く、特定の不純物相の割合が大きいことが、 60 で 100 回という過酷な高温サイクル試験による結晶構造の変化（結晶性の低下）を起こしにくくし、それに伴い、 Li イオンの拡散性の悪化も抑制され、 60 で 100 回の高温サイクル試験後の、 25 での充電初期の特性に特に顕著になって現れることによると推察される。

【0042】

なお、本発明の別の側面のチタン酸リチウム粉末は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、 BET 法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、かつ、評価電極とした場合に、上記特性を有するものであればよく、特に限定されない。一例を挙げると、上述した本発明の第一の側面のチタン酸リチウム粉末によれば、これを評価電極とし、上記別の側面において規定する測定を行うことで、上記別の側面において規定する要件を満たすものである。

【0043】

[本発明のチタン酸リチウム粉末の製造方法]

以下、本発明のチタン酸リチウム粉末（第一の側面のチタン酸リチウム粉末及び第二の側面のチタン酸リチウム粉末、さらには、別の側面のチタン酸リチウム粉末）の製造方法の一例について説明する。本発明のチタン酸リチウム粉末の製造方法としては、特に制限はないが、原料を反応しやすい状態にした上で、粒成長は進みにくいが結晶化は進みやすい条件で焼成し、粒子表面の結晶性を低下させないような条件で冷却する製造方法を採用することが好ましい。具体的には、原料を特定の状態まで粉碎・混合する工程、高温かつ短時間（高温短時間）で焼成する工程、焼成物を特定の冷却速度で冷却する工程、および、必要に応じて行う解砕・分級・磁選などの後処理工程からなることが好ましい。

【0044】

単純に原料を混合しただけでは、高温短時間の焼成では反応が十分に進まず、得られるチタン酸リチウム粉末に、 Li_2TiO_3 やルチル型二酸化チタンのような不純物相が生成しやすくなる。これらの不純物相は、充放電容量を低下させる要因となるため、高温短時間の焼成で不純物相の少ないチタン酸リチウム粉末を得るためには、原料の Ti 源と Li 源（チタン化合物とリチウム化合物）の十分な粉碎、混合が必要である。

【0045】

原料を特定の状態まで十分に粉碎・混合し、原料同士が反応しやすい状態にした上で、高温かつ短時間（高温短時間）で焼成し、特定の雰囲気と降温速度で冷却することにより、本発明のチタン酸リチウム粉末を得ることができる。本発明のチタン酸リチウム粉末は、焼成後に特定の雰囲気と降温速度で冷却されたことにより、粒子表面の結晶性を高く保てるし、原料同士が反応しやすい状態にした上で、高温かつ短時間（高温短時間）で焼成されることにより、焼成後の粉碎を行う必要がなく、粉碎により粒子表面の結晶性が低下することがない。

【0046】

以下に、本発明のチタン酸リチウム粉末の製造方法の一例を、原料の調製工程、焼成工程、および解砕・分級・磁選などの後処理工程に分けて説明するが、本発明のチタン酸リチウム粉末の製造方法はこれに限定されない。

【0047】

< 原料の調製工程 >

本発明のチタン酸リチウム粉末の原料は、チタン原料およびリチウム原料からなる。チタン原料としては、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン等のチタン化合物が用いられる。短時間でリチウム原料と反応し易いことが好ましく、その観点で、アナターゼ型二酸化チタンが好ましい。特にルチル化率が 0% の完全アナターゼ型二酸化チタン

10

20

30

40

50

が好ましい。短時間の焼成で原料を十分に反応させるためには、チタン原料の体積中位粒径（平均粒径、D 5 0）は2 μ m以下が好ましい。

【0048】

リチウム原料としては、水酸化リチウム－水和物、酸化リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物が用いられる。

【0049】

チタン酸リチウム粉末の結晶性を向上させるために、以上の原料に融剤（フラックス）を添加しても良い。フラックスとしては、チタン酸リチウム粉末に一般的に用いられるものであれば特に限定はないが、焼成後にチタン酸リチウム粉末に残らないもの、または、チタン酸リチウム粉末に残ったとしても、蓄電デバイスの活物質として使用したときに、蓄電デバイスの特性に影響のない組成物や添加量であることが好ましい。本発明のチタン酸リチウムの焼成温度は800 以上であることから、フラックスの融点は800 以下のものが好ましく、たとえば、ホウ酸、酸化ホウ素、四ホウ酸ナトリウムなどが上げられ、ホウ酸が特に好ましい。添加量としては、充放電容量を低下させない観点から、チタン原料に対して0.1質量%以下の割合で添加することが好ましく、さらに好ましくは0.05質量%以下の割合であり、特に好ましくは0.01質量%以下の割合である。また、チタン酸リチウム粉末の結晶性を向上させる観点から、チタン原料に対して0.001質量%以上の割合で添加することが好ましく、さらに好ましくは0.003質量%以上の割合であり、特に好ましくは0.005質量%以上の割合である。

10

20

【0050】

本発明においては、以上の原料からなる混合物の焼成前に、混合物を構成する混合粉末を、レーザ回折・散乱型粒度分布測定機にて測定される粒度分布曲線におけるD 9 5が5 μ m以下になるように調製することが好ましい。比表面積を高くする観点から、D 9 5は、より好ましくは1 μ m以下であり、さらに好ましくは0.7 μ m以下であり、特に好ましくは0.5 μ m以下である。また結晶子径を70 nmより大きくするためには、D 9 5は、0.4 μ m以上であることが好ましい。ここで、D 9 5とは、体積分率で計算した累積体積頻度が、粒径の小さい方から積算して95%になる粒径のことである。混合物は、以上のように調製された混合粉末であっても、あるいは、以上のように調製された混合粉末を造粒して得られた造粒粉末であっても良い。また、焼成に供する混合物の状態を、以上の混合粉末または造粒粉末を含むスラリー状としても良い。混合物が造粒粉末である場合は、造粒粉末のD 9 5が5 μ m以下である必要はなく、D 9 5が5 μ m以下の混合粉末を造粒して得られた造粒粉末であることが好ましい。

30

【0051】

混合物の調製方法としては、次に挙げる方法を採用することができる。第一の方法は、原料を調合後、混合と同時に粉砕を行う方法である。第二の方法は、各原料を混合後のD 9 5が5 μ m以下になるまで粉砕した後、これらを混合、あるいは軽く粉砕しながら混合する方法である。第三の方法は、各原料を晶析などの方法によって微粒子からなる粉末を製造し、必要に応じて分級して、これらを混合、あるいは軽く粉砕しながら混合する方法である。なかでも、第一の方法において、原料の混合と同時に粉砕を行う方法は、工程が少ない方法なので工業的に有利な方法である。また、同時に導電助剤を添加しても良い。

40

【0052】

得られた混合物が混合粉末である場合は、そのまま次の焼成工程に供することができる。混合粉末からなる混合スラリーである場合は、混合スラリーをスプレードライヤーなどによって造粒・乾燥した後、次の焼成工程に供することができる。焼成がロータリーキルン炉を用いて行われる場合は、混合スラリーのまま炉内に供することができる。

【0053】

< 焼成工程 >

次いで、得られた混合物を焼成する。焼成により得られる粉末の比表面積を大きく、かつ結晶子径を大きくする観点からは、高温かつ短時間で焼成することが好ましい。このような観点から、焼成時の最高温度は、好ましくは1000 以下であり、より好ましくは

50

950 以下であり、更に好ましくは900 以下である。特定の不純物相の割合を少なく、かつチタン酸リチウムの結晶性を高くする観点から、焼成時の最高温度は、好ましくは800 以上であり、より好ましくは820 以上である。同様に前記観点から、焼成時の最高温度での保持時間は、好ましくは2～60分であり、より好ましくは5～45分であり、更に好ましくは5～30分である。焼成時の最高温度が高い時には、より短い保持時間を選択することが好ましい。同様に、焼成により得られる結晶子径を大きくする観点から、焼成時の昇温過程においては、700～800 の滞留時間を特に短くすることが好ましく、例えば15分以内が好ましい。 $D_{BET} / D_X (\mu m / \mu m)$ を2以下にするには700～800 の滞留時間を10分以内にするのが好ましい。

【0054】

このような条件で焼成できる方法であれば、焼成方法は特に限定されるものではない。利用できる焼成方法としては、固定床式焼成炉、ローラーハース式焼成炉、メッシュベルト式焼成炉、流動床式、ロータリーキルン式焼成炉が挙げられる。ただし、短時間で効率的な焼成をする場合は、ローラーハース式焼成炉、メッシュベルト式焼成炉、ロータリーキルン式焼成炉が好ましい。匣鉢に混合物を収容して焼成するローラーハース式焼成炉、またはメッシュベルト式焼成炉を用いる場合は、焼成時の混合物の温度分布の均一性を確保して得られるチタン酸リチウムの品質を一定にするためには、匣鉢への混合物の収容量を少量にすることが好ましい。

【0055】

ロータリーキルン式焼成炉は、混合物を収容する容器が不要で、連続的に混合物を投入しながら焼成が出来る点、被焼成物への熱履歴が均一で、均質なチタン酸リチウムを得ることが出来る点から、本発明のチタン酸リチウム粉末を製造するには特に好ましい焼成炉である。

【0056】

焼成時の雰囲気は、脱離した水分や炭酸ガスが排除できる雰囲気であれば、焼成炉に関わらず特に限定されるものではない。通常は、圧縮空気を用いた空気雰囲気とするが、酸素、窒素、または水素雰囲気などでも良い。

【0057】

< 冷却工程 >

次いで、得られた焼成物を冷却する。焼成により得られるチタン酸リチウム粉末の $Li_4Ti_5O_{12}$ の結晶性を高くするために、焼成物が焼成時の最高温度から500 になるまで、不活性雰囲気中、100～200 /minの冷却速度で冷却する。冷却速度が100 /minより小さいと、チタン酸リチウム粉末の粒子表面からLiが蒸発しやすくなり、粒子表面の結晶性が低下して、本発明のチタン酸リチウムを得ることが困難になる。一方、冷却速度が200 /minより大きいと、チタン酸リチウム粉末の粒子表面や内部の結晶格子に歪みが生じやすくなり、本発明のチタン酸リチウムを得ることが困難になる。このような条件で冷却できる方法であれば、その方法は特に限定されるものではないが、本発明のチタン酸リチウム粉末を製造するのに特に好ましいロータリーキルン式焼成炉を用いて焼成した場合の、焼成後の冷却方法の一例を説明する。ロータリーキルン式焼成炉の炉心管の焼成物回収口に、加熱を受けない焼成物回収室を設置し、最高温度で保持した直後の焼成物を導入する。焼成物回収室には、その室内の雰囲気調整と、焼成物導入後の冷却速度調整ができるように外部ガスの導入管が設置されており、また焼成物回収室は外部より空冷できる構造となっている。そして、空冷された焼成物回収室に焼成物を導入すると同時に焼成物回収室を外部より冷却する空気の流量を調整して焼成物の冷却速度を調節する。焼成物回収室には、その底面から上部に向かって等間隔に熱電対が設置されており、焼成物の温度を導入直後から測定できるようになっている。この熱電対により測定された温度を確認しながら、所定の冷却速度になるように、焼成物回収室を外部より冷却する空気の流量を調整する。例えばこのようにして、焼成直後のチタン酸リチウム粉末の冷却速度を所望の速度にすることができる。

【0058】

< 後処理工程 >

以上のようにして得られた焼成後のチタン酸リチウム粉末は、軽度の凝集はあるものの、粒子を破壊するような粉砕を行わなくても良く、必要に応じて凝集を解す程度の解砕や分級を行えば良い。粉砕を行わず、凝集を解す程度の解砕を行うだけであれば、その後でも、焼成後のチタン酸リチウム粉末の高い結晶性が維持され、 I/I_0 が 5 以上となる。

【 0 0 5 9 】

本発明における好ましい態様である、結晶子径に対する BET 径が小さいチタン酸リチウム粉末（たとえば、 D_{BET}/D_X ($\mu m/\mu m$) が 2 以下であるチタン酸リチウム粉末）が得られるのは、次のような理由によると推察する。

【 0 0 6 0 】

焼成時の 700 ~ 800 はチタン酸リチウムの結晶核が生成し始める温度域なので、この温度域の滞留時間を短くすることによって、結晶核の生成数が抑えられて、各結晶核が単独で成長しやすくなり、得られるチタン酸リチウム粉末の結晶子径を大きくすることができるものと思われる。他方、 BET 径が小さいチタン酸リチウム粉末を得るには、焼成は低温で短時間行われることが望ましいが、そのような焼成条件では、チタン原料とリチウム原料との反応が進まずルチル型二酸化チタンなどの異相が生成しやすくなる。本発明においては、焼成に供する混合物を、チタン原料とリチウム原料とが混合物の大半の個所において短時間の焼成でも反応しやすい状態、すなわち、内部まで反応が進みにくい大きな粒子が少なく、局所的にも均一に混合された状態にした上で、具体的には D_{95} が 5 μm 以下になるよう混合粉末を調製した上で、その混合粉末、またはその混合粉末を造粒して得られる造粒粉末からなる混合物を 800 以上の高温で短時間焼成することで、チタン原料とリチウム原料を十分反応させて不純物相の生成を抑制しながらも、得られるチタン酸リチウム粉末の BET 径を小さくできるものと思われる。

【 0 0 6 1 】

[活物質材料]

本発明の活物質材料は、前記チタン酸リチウム粉末を含むものである。前記チタン酸リチウム粉末以外の物質を 1 種又は 2 種以上含んでもよい。他の物質としては、例えば、炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛等）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、スズやスズ化合物、ケイ素やケイ素化合物が使用される。

【 0 0 6 2 】

[電極シート]

本発明の電極シートは、集電体の片面または両面に、活物質（本発明の活物質材料）、導電剤及び結着剤を含む合剤層を有するシートであり、蓄電デバイスの設計形状に合わせて裁断され、正極または負極として使用される。

【 0 0 6 3 】

[蓄電デバイス]

本発明の蓄電デバイスは、前記活物質材料を含む電極へのリチウムイオンのインターカレーション、脱インターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵、放出するデバイスであって、例えば、ハイブリッドキャパシタやリチウム電池などが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

[ハイブリッドキャパシタ]

前記ハイブリッドキャパシタとしては、正極に、活性炭など電気二重層キャパシタの電極材料と同様の物理的な吸着によって容量が形成される活物質や、グラファイトなど物理的な吸着とインターカレーション、脱インターカレーションによって容量が形成される活物質や、導電性高分子などレドックスにより容量が形成される活物質を使用し、負極に前記活物質材料を使用するデバイスである。

【 0 0 6 5 】

[リチウム電池]

本発明のリチウム電池は、リチウム一次電池およびリチウム二次電池を総称する。また

10

20

30

40

50

、本明細書において、リチウム二次電池という用語は、いわゆるリチウムイオン二次電池も含む概念として用いる。

【0066】

前記リチウム電池は、正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液等により構成されているが、前記活物質材料は電極材料として用いることができる。この活物質材料は、正極活物質および負極活物質のいずれとして用いてもよいが、以下には負極活物質として用いた場合を説明する。

【0067】

< 負極 >

負極は、負極集電体の片面または両面に、負極活物質（本発明の活物質材料）、導電剤および結着剤を含む合剤層を有する。

10

【0068】

前記負極用の導電剤としては、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、単相カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ（グラファイト層が多層同心円筒状）（非魚骨状）、カップ積層型カーボンナノチューブ（魚骨状（フィッシュボーン））、節型カーボンナノファイバー（非魚骨構造）、プレートレット型カーボンナノファイバー（トランプ状）等のカーボンナノチューブ類等が挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類とカーボンナノチューブ類を適宜混合して用いてもよい。特に限定されることはないが、カーボンブラック類の比表面積は好ましくは $30 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $50 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積では、活物質との接触面積が減少するため、導電性が取れなくなり、内部抵抗が上昇することになる。 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 超の比表面積になると、塗料化に必要となる溶媒量が増えるため、電極密度を向上させることがより困難になり、合剤層の高容量化に適さない。また、グラファイト類の比表面積は、好ましくは $30 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積では、活物質との接触面積が減少するため、導電性が取れなくなり、内部抵抗が上昇することになる。 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 超の比表面積になると、塗料化に必要となる溶媒量が増えるため、電極密度を向上させることがより困難になり、合剤層の高容量化に適さない。また、カーボンナノチューブ類のアスペクト比は、 $2 \sim 150$ であり、好ましくは $2 \sim 100$ 、より好ましくは $2 \sim 50$ である。アスペクト比が大きいと、形成される繊維の構造が円筒チューブ状に近づく、1本の繊維における繊維軸方向の導電性は向上するが、構造単位胴部を構成するグラファイト網面の開放端が繊維外周面に露出する頻度が低くなるため、隣接繊維間の導電性が悪化する。一方、アスペクト比が小さいと構造単位胴部を構成するグラファイト網面の開放端が繊維外周面に露出する頻度が高くなるため、隣接繊維間の導電性は向上するが、繊維外周面が、繊維軸方向に短いグラファイト網面が多数連結して構成されるため、1本の繊維における繊維軸方向の導電性が損なわれる。

20

30

【0069】

導電助剤の添加量は、活物質の比表面積や導電助剤の種類や組合せにより異なるため、最適化を行うべきであるが、合剤層中に、好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量%であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 5$ 質量%である。 0.1 質量%未満では、合剤層の導電性が確保できなくなり、 10 質量%超では、活物質比率が減少し、合剤層の単位質量および単位体積あたりの蓄電デバイスの放電容量が不十分になるため高容量化に適さない。

40

【0070】

前記負極用の結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルピロリドン（PVP）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等が挙げられる。特に限定されることはないが、ポリ

50

フッ化ビニリデンの分子量は、好ましくは2万～20万である。合剤層の結着性を確保する観点から、2.5万以上であることが好ましく、3万以上であることがより好ましく、5万以上であることがさらに好ましい。活物質と導電剤との接触を妨げずに導電性が確保する観点から、15万以下であることが好ましい。特に活物質の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には、分子量は10万以上であることが好ましい。

【0071】

結着剤の添加量は、活物質の比表面積や導電助剤の種類や組合せにより異なるため、最適化を行うべきであるが、合剤層中に、好ましくは0.2～15質量%である。結着性を高め合剤層の強度を確保する観点から、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることがさらに好ましい。活物質比率が減少し、合剤層の単位質量および単位体積あたりの蓄電デバイスの放電容量を低減させない観点から、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

10

【0072】

前記負極集電体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、焼成炭素、あるいはそれらの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を被覆させたもの等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化してもよく、表面処理により負極集電体表面に凹凸を付けてもよい。また、前記負極集電体の形態としては、例えば、シート、ネット、フォイル、フィルム、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。

20

【0073】

前記負極の作製方法としては、負極活物質（本発明の活物質材料）、導電剤および結着剤を溶剤中に均一に混合し塗料化した後、前記負極集電体上に塗布し、乾燥、圧縮することによって得ることができる。

【0074】

負極活物質（本発明の活物質材料）、導電剤および結着剤を溶剤中に均一に混合し塗料化する方法としては、例えば、プラネタリーミキサーなどの混練容器内で攪拌棒が自転しながら公転するタイプの混練機、二軸押し出し型混練機、遊星式攪拌脱泡装置、ピーズミル、高速旋回型ミキサ、粉体吸引連続溶解分散装置などを用いることができる。また、製造工程として、固形分濃度によって工程を分け、これらの装置を使い分けてもよい。

30

【0075】

負極活物質（本発明の活物質材料）、導電剤および結着剤を溶剤中に均一に混合するには、活物質の比表面積、導電助剤の種類、結着剤の種類やこれらの組合せにより異なるため、最適化を行うべきであるが、プラネタリーミキサーなどの混練容器内で攪拌棒が自転しながら公転するタイプの混練機、二軸押し出し型混練機、遊星式攪拌脱泡装置などを用いる場合には、製造工程として固形分濃度によって工程を分け、固形分濃度が高い状態で混練した後、徐々に固形分濃度を下げ塗料の粘度を調製するのが好ましい。固形分濃度が高い状態としては、好ましくは60～90質量%、さらに好ましくは70～90質量%である。60質量%未満では、せん断力が得られず、90質量%超では装置の負荷が大きくなるため適さない。

40

【0076】

混合手順としては、特に限定されることはないが、負極活物質と導電剤と結着剤を同時に溶剤中で混合する方法、導電剤と結着剤をあらかじめ溶剤中で混合した後に負極活物質を追加混合する方法、負極活物質スラリーと導電剤スラリーと結着剤溶液あらかじめ作製し、それぞれを混合する方法などが挙げられる。これらの中でも均一に分散させるには、導電剤と結着剤をあらかじめ溶剤中で混合した後に負極活物質を追加混合する方法および負極活物質スラリーと導電剤スラリーと結着剤溶液あらかじめ作製し、それぞれを混合する方法が好ましい。

【0077】

溶剤としては、水や有機溶媒を用いることができる。有機溶剤としては、N-メチルピ

50

ロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなど非プロトン性有機溶媒を単独、または２種類以上混合したものが挙げられ、好ましくはN-メチルピロリドンである。

【0078】

溶剤に水を用いる場合には、結着剤を凝集させないために製造工程として最後の粘度調整の工程で添加するのが好ましい。また、塗料のpHが高くなると負極集電体としてアルミニウムを用いた場合には、アルミニウムの腐食が起こるため、酸性化合物を加えて、腐食が起こらないpHまで下げるのが好ましい。酸性化合物としては、無機酸や有機酸のどちらも使用できる。無機酸としては、好ましくはリン酸、ホウ酸、シュウ酸であり、より好ましくはシュウ酸である。有機酸としては、好ましくは有機カルボン酸である。また、アルミニウムの腐食を防ぐ方法として、アルミニウム集電体の表面にカーボンなど耐アルカリ性のあるものを被覆させたアルミニウム集電体を用いるのが好ましい。

10

【0079】

溶剤に有機溶剤を用いる場合には、結着剤をあらかじめ有機溶剤に溶解させて使用するのが好ましい。

【0080】

<正極>

正極は、正極集電体の片面または両面に、正極活物質、導電剤および結着剤を含む合剤層を有する。

【0081】

前記正極活物質としては、リチウムを吸蔵および放出可能な材料が使用され、例えば、活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物やリチウム含有オリビン型リン酸塩などが挙げられ、これらの正極活物質は、１種単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 等が挙げられ、これらのリチウム複合酸化物の一部は他元素で置換してもよく、コバルト、マンガン、ニッケルの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu、Bi、Mo、La等の少なくとも１種以上の元素で置換したり、Oの一部をSやFで置換したり、あるいは、これらの他元素を含有する化合物を被覆することができる。リチウム含有オリビン型リン酸塩としては、例えば、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (MはCo、Ni、Mn、Cu、Zn、およびCdから選ばれる少なくとも１種であり、xは、 $0 < x < 0.5$ である。)等が挙げられる。

20

30

【0082】

前記正極用の導電剤および結着剤としては、負極と同様のものが挙げられる。前記正極集電体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化してもよく、表面処理により正極集電体表面に凹凸を付けてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、シート、ネット、フォイル、フィルム、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。

40

【0083】

<非水電解液>

非水電解液は、非水溶媒中に電解質塩を溶解させたものである。この非水電解液には特に制限は無く、種々のものを用いることができる。

【0084】

前記電解質塩としては、非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiClO_4 等の無機リチウム塩、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiC

50

(SO_2CF_3)₃、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 等の鎖状のフッ化アルキル基を含有するリチウム塩や、(CF_2)₂(SO_2)₂NLi、(CF_2)₃(SO_2)₂NLi等の環状のフッ化アルキレン鎖を含有するリチウム塩、ビス[オキサレート-O, O']ホウ酸リチウムやジフルオロ[オキサレート-O, O']ホウ酸リチウム等のオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩が挙げられる。これらの中でも、特に好ましい電解質塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ であり、最も好ましい電解質塩は LiPF_6 である。これらの電解質塩は、1種単独又は2種以上を組み合わせることができる。また、これらの電解質塩の好適な組み合わせとしては、 LiPF_6 を含み、更に LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が非水電解液中に含まれている場合が好ましい。

10

【0085】

これら全電解質塩が溶解されて使用される濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常0.3 M以上が好ましく、0.5 M以上がより好ましく、0.7 M以上が更に好ましい。またその上限は、2.5 M以下が好ましく、2.0 M以下がより好ましく、1.5 M以下が更に好ましい。

【0086】

一方、前記非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エステル、エーテル、アミド、リン酸エステル、スルホン、ラクトン、ニトリル、S=O結合含有化合物等が挙げられ、環状カーボネートを含むことが好ましい。なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネートおよび鎖状カルボン酸エステルを含む概念として用いる。

20

【0087】

環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)、トランスもしくはシス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(以下、両者を総称して「DFEC」という)、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、および4-エチニル-1,3-ジオキソラン-2-オン(EEC)から選ばれる一種又は二種以上が挙げられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4-エチニル-1,3-ジオキソラン-2-オン(EEC)から選ばれる一種以上が、50℃充電レート特性の向上効果や高温保存時のガス発生量を低減する観点からより好適であり、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネートおよび2,3-ブチレンカーボネートから選ばれるアルキレン鎖を有する環状カーボネートの一種以上が更に好適である。全環状カーボネート中のアルキレン鎖を有する環状カーボネートの割合が55体積%~100体積%であることが好ましく、60体積%~90体積%であることが更に好ましい。

30

【0088】

したがって、前記非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンおよび4-エチニル-1,3-ジオキソラン-2-オンから選ばれる一種以上の環状カーボネートを含む非水溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を含む電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることが好ましく、前記環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネートおよび2,3-ブチレンカーボネートから選ばれるアルキレン鎖を有する環状カーボネートの一種以上が更に好ましい。

40

【0089】

また、特に、全電解質塩の濃度が0.5 M以上2.0 M以下であり、前記電解質塩とし

50

て、少なくとも LiPF_6 を含み、更に 0.001 M 以上 1 M 以下の LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が含まれる非水電解液を用いることが好ましい。 LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合が 0.001 M 以上であると、蓄電デバイスの 50°C 充電レート特性の向上効果や高温保存時のガス発生量の低減効果が発揮されやすく、 1.0 M 以下であると 50°C 充電レート特性の向上効果や高温保存時のガス発生量の低減効果が低下する懸念が少ないので好ましい。 LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合は、好ましくは 0.01 M 以上、特に好ましくは 0.03 M 以上、最も好ましくは 0.04 M 以上である。その上限は、好ましくは 0.8 M 以下、さらに好ましくは 0.6 M 以下、特に好ましくは 0.4 M 以下である。

10

【0090】

また、前記非水溶媒は、適切な物性を達成するために、混合して使用されることが好ましい。その組合せは、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとラクトンとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとエーテルの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状エステルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとニトリルとの組合せ、環状カーボネート類と鎖状カーボネートと $\text{S}=\text{O}$ 結合含有化合物との組合せ等が挙げられる。

【0091】

鎖状エステルとしては、メチルエチルカーボネート (MEC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、メチルイソプロピルカーボネート (MIPC)、メチルブチルカーボネート、およびエチルプロピルカーボネートから選ばれる1種又は2種以上の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート、およびジブチルカーボネートから選ばれる1種又は2種以上の対称鎖状カーボネート、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、ピバリン酸プロピル等のピバリン酸エステル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酢酸メチル、および酢酸エチル (EA) から選ばれる1種又は2種以上の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられる。

20

【0092】

前記鎖状エステルの中でも、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、プロピオン酸メチル、酢酸メチルおよび酢酸エチル (EA) から選ばれるメチル基を有する鎖状エステルが好ましく、特にメチル基を有する鎖状カーボネートが好ましい。

30

【0093】

また、鎖状カーボネートを用いる場合には、2種以上を用いることが好ましい。さらに対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方が含まれるとより好ましく、対称鎖状カーボネートの含有量が非対称鎖状カーボネートより多く含まれると更に好ましい。

【0094】

鎖状エステルの含有量は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、 $60\sim 90$ 体積%の範囲で用いるのが好ましい。該含有量が 60 体積%以上であれば非水電解液の粘度が高くなりすぎず、 90 体積%以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して 50°C 充電レート特性の向上効果や高温保存時のガス発生量の低減効果が低下するおそれがないので上記範囲であることが好ましい。

40

【0095】

鎖状カーボネート中に対称鎖状カーボネートが占める体積の割合は、 51 体積%以上が好ましく、 55 体積%以上がより好ましい。その上限としては、 95 体積%以下がより好ましく、 85 体積%以下であると更に好ましい。対称鎖状カーボネートにジメチルカーボネートが含まれると特に好ましい。また、非対称鎖状カーボネートはメチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。上記の場合に一段と 50°C 充電レート特性の向上効果や高温保存時のガス発生量の低減効果が向上するので好ましい。

【0096】

50

環状カーボネートと鎖状エステル割合は、50℃充電レート特性の向上効果や高温保存時のガス発生量の低減効果を高める観点から、環状カーボネート：鎖状エステル(体積比)が10：90～45：55が好ましく、15：85～40：60がより好ましく、20：80～35：65が特に好ましい。

【0097】

＜リチウム電池の構造＞

本発明のリチウム電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池等が一例として挙げられる。

【0098】

前記セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース紙、ガラス繊維紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド微多孔膜などが挙げられ、2種以上を組み合わせ構成された多層膜としたものも用いることができる。またこれらのセパレータ表面にPVDF、シリコン樹脂、ゴム系樹脂などの樹脂や、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化マグネシウムなどの金属酸化物の粒子などをコーティングすることもできる。前記セパレータの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、0.01～10μmである。前記セパレータの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば5～300μmである。

【実施例】

【0099】

次に、実施例および比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせを包含する。特に、実施例の溶媒の組み合わせに限定されるものではない。以下に記載の実施例、比較例の製造工程を表1に、物性値および特性値を表2にまとめて記載する。

【0100】

[各種物性測定方法]

[1.XRD]

測定装置として、CuKα線を用いたX線回折装置(株式会社リガク製、RINT-TTR-III型)を用いた。X線回折測定の測定条件は、測定角度範囲(2θ)：10°～90°、ステップ間隔：0.02°、測定時間：0.25秒/ステップ、線源：CuKα線、管球の電圧：50kV、電流：300mAとした。

【0101】

チタン酸リチウムのメインピーク強度(回折角2θ=18.1～18.5°の範囲内の(111)面由来ピーク強度)、アナターゼ型二酸化チタンのメインピーク強度(回折角2θ=24.7～25.7°の範囲内の(101)面由来ピーク強度)、ルチル型二酸化チタンのメインピーク強度(回折角2θ=27.2～27.6°の範囲内の(110)面由来ピーク強度)、およびLi₂TiO₃のピーク強度(回折角2θ=43.5～43.8°の範囲内の(-133)面由来ピーク強度)を測定した。またLi₂TiO₃の(-133)面由来ピーク強度に100/80を乗じてLi₂TiO₃のメインピーク強度((002)面相当のピークの強度)を算出した。

【0102】

そして、チタン酸リチウムのメインピーク強度を100としたときの、前記のルチル型二酸化チタン、アナターゼ型二酸化チタン、およびLi₂TiO₃のメインピーク強度の相対値を算出した。

【0103】

次に、チタン酸リチウム粉末に、内部標準試料としてシリコン粉末(NIST standard reference material 640d)を外割10質量%添加して、メノウ乳鉢で均一になるまで混合して、シリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末を得た。X線回折測定して、Li₄Ti₅O₁₂の(111)面の回折積分強度Iと、Si

10

20

30

40

50

の(111)面の回折積分強度 I_0 を測定して、その比 I/I_0 を算出した。

【0104】

〔2．結晶子径(D_x)〕

本発明のチタン酸リチウム粉末の結晶子径(D_x)は、前述のXRDと同じX線回折測定装置を用いて、測定条件を、測定角度範囲(2θ): $15.8^\circ \sim 21.0^\circ$ 、ステップ間隔: 0.01° 、測定時間: 1秒/ステップ、線源: CuK α 線、管球の電圧: 50kV、電流: 300mAとして得られたチタン酸リチウムの(111)面のピーク半値幅からScherrerの式、すなわち以下の式(1)より求めた。なお、半値幅の算出においては、回折装置の光学系による線幅を補正する必要がある、この補正にはシリコン粉末を使用した。

$$D_x = K \cdot \lambda / (FW(S) \cdot \cos \theta_c) \cdots (1)$$

$$FW(S)^2 = FWHM^2 - FW(I)^2$$

$$FW(I) = f_0 + f_1 \times (2\theta) + f_2 \times (2\theta)^2$$

$$\theta_c = (t_0 + t_1 \times (2\theta) + t_2 \times (2\theta)^2) / 2$$

K: Scherrer定数(0.94)

λ : CuK α_1 線の波長(1.54059)

FW(S): 試料固有の半値幅(FWHM)

FW(I): 装置固有の半値幅(FWHM)

D: デコンボリューションパラメータ(1.3)

$$f_0 = 5.108673 \times 10^{-2}$$

$$f_1 = 1.058424 \times 10^{-4}$$

$$f_2 = 6.871481 \times 10^{-6}$$

θ_c : ブラッグ角の補正值

$$t_0 = -3.000 \times 10^{-3}$$

$$t_1 = 5.119 \times 10^{-4}$$

$$t_2 = -3.599 \times 10^{-6}$$

【0105】

〔3．粒度分布〕

本発明に係る混合粉末およびチタン酸リチウム粉末の粒度分布の測定には、レーザ回折・散乱型粒度分布測定機(日機装株式会社、マイクロトラックMT3300EXII)を用いた。測定試料の調整には、混合粉末の場合はエタノールを、チタン酸リチウム粉末の場合はイオン交換水を、それぞれ測定溶媒として用いた。測定試料が粉末状の場合は、50mlの測定溶媒に約50mgの試料を投入し、さらに界面活性剤である0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を1cc添加し、得られた測定用スラリーを超音波分散機で処理した。測定試料が混合粉末からなる混合スラリーの場合は、粉末換算で約50mgの試料を投入したこと以外は測定試料が粉末状の場合と同様の方法とした。以降の操作は、測定試料に関わらず同じ方法とした。分散処理が施された測定用スラリーを測定セルに收容して、さらに測定溶媒を加えてスラリー濃度を調整した。スラリーの透過率が適正範囲になったところで粒度分布測定を行った。得られた粒度分布曲線から、混合粉末のD95を算出した。

【0106】

〔4．BET比表面積(m^2/g)〕

株式会社マウンテック製、全自動BET比表面積測定装置、商品名「Mac sorb HM model-1208」を使用し、液体窒素を用いて一点法でBET比表面積を測定した。

【0107】

〔5．BET径(D_{BET})〕

BET径(D_{BET})は、粉末を構成する全ての粒子が同一径の球と仮定して、下記の式(2)より求めた。ここで、 D_{BET} はBET径(μm)、 ρ_s はチタン酸リチウムの真密度(g/cc)、 S はBET比表面積(m^2/g)である。

$$D_{BET} = 6 / (p_s \times S) \quad (2)$$

【0108】

[実施例1]

Li₂CO₃（平均粒径 4.6 μm）と完全アナターゼ型TiO₂（平均粒径 0.6 μm、ルチル化率0質量%）をTiに対するLiの原子比Li/Ti：0.83になるように秤量し、またフラックスとしてホウ酸を完全アナターゼ型TiO₂に対して0.01質量%になるよう秤量して固形分濃度41質量%となるようにイオン交換水を加え攪拌し混合スラリーを作製した。この混合スラリーをビーズミル（ウィリー・エ・バッコフエン社製、形式：ダイノミル KD-20BC型、アジテーター材質：ポリウレタン、ベッセル内面材質：ジルコニア）を使用して、ジルコニア製（外径：0.65 mm）のビーズをベッセルに80体積%充填し、アジテーター周速13 m/s、スラリーフィード速度55 kg/hrで、ベッセル内圧が0.02～0.03 MPa以下になるように制御しながら、粉碎・混合を行った。得られた粒度分布より、ビーズミル粉碎・混合後の混合粉末、すなわち焼成に供する混合粉末のD₉₅を算出した。その結果を、製造工程と併せて表1に示す。

10

【0109】

得られた混合スラリーを、付着防止機構を備えたロータリーキルン式焼成炉（炉芯管長さ：4 m、炉芯管直径：30 cm、外部加熱式）の原料供給側から炉芯管内に導入し、窒素雰囲気中で乾燥し、焼成した。このときの、炉芯管の水平方向からの傾斜角度を2度、炉芯管の回転速度を20 rpm、焼成物回収側から炉芯管内に導入する窒素の流速を20 L/分として、炉芯管の加熱温度を、原料供給側：900、中央部：900、焼成物回収側：900とし、焼成物の、加熱域での滞留時間を26分とした。焼成物は、加熱域を通過後すぐに炉芯管の焼成物回収口に設置した、窒素雰囲気に調整された容量45 LのSUS容器に回収された。底面付近に熱伝対を設置して焼成物の温度を測定した。焼成物回収側の加熱域から回収室に焼成物が到達するまでの時間は15秒で、回収直後の焼成物の温度は870であった。また焼成物の温度が100になるまで150/minの冷却速度になるよう、45 LのSUS容器外部から空冷を行った。その後、炉芯管の焼成物回収側から回収した焼成物を、ハンマーミル（ダルトン製、AIIW-5型）を使用して、スクリーン目開き：0.5 mm、回転数：8,000 rpm、粉体フィード速度：25 kg/hrの条件で解砕した。解砕した粉末を、篩（目の粗さ：45 μm）分けし、篩を通過した粉末を収集した。

20

30

【0110】

得られたチタン酸リチウム粉末について、[各種物性測定方法]で記載の物性測定を行った。その結果を表2に示す。

【0111】

<特性評価用非水電解液の調製>

特性を評価するための電池に用いる非水電解液は、次のように調製した。エチレンカーボネート（EC）：プロピレンカーボネート（PC）：メチルエチルカーボネート（MEC）：ジメチルカーボネート（DMC）（体積比）=10：20：20：50の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1 M、LiPO₂F₂を0.05 Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した。

40

【0112】

<評価電極シートの作製>

活物質として実施例1のチタン酸リチウム粉末を90質量%、アセチレンブラック（導電剤）を5質量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5質量%の割合で含有する塗料を次のように作製した。あらかじめ1-メチル-2-ピロリドン溶剤に溶解させたポリフッ化ビニリデンとアセチレンブラックと1-メチル-2-ピロリドン溶剤を遊星式攪拌脱泡装置にて混合した後、チタン酸リチウム粉末を加え、全固形分濃度が64質量%となるように調製し遊星式攪拌脱泡装置にて混合した。その後、1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え全固形分濃度が56質量%となるように調製し遊星式攪拌脱泡装置にて混合して塗

50

料を調整した。得られた塗料をアルミニウム箔上に塗布し、乾燥させて評価電極片面シートを作製した。また、得られた塗料をアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させて評価電極両面シートを作製した。なお、評価電極片面シートと、評価電極両面シートとは、合剤層の厚みがそれぞれ異なるものを作製した。

【0113】

<対極シートの作製>

前記<評価電極シートの作製>と同様な作製方法において、活物質として、コバルト酸リチウム粉末を90質量%、アセチレンブラック(導電剤)を5質量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を5質量%の割合で含有する塗料を調整し、アルミニウム箔上に塗布、乾燥させた後、反対面にも塗料を塗布、乾燥させて対極両面シートを作製した。

10

【0114】

[電極電位評価法]

[三極セルの作製]

前記評価電極片面シートを 2 t/cm^2 の圧力でプレス加工した後、打ち抜き、評価電極を作製した。このとき合剤層の厚さは $10\text{ }\mu\text{m}$ で、合剤量は 16 g/m^2 であった。次にLi箔を、SUSメッシュ板上に貼り付けて対極を作製した。またLi箔を、別のSUSメッシュ板上に貼り付けて参照極(Li参照極)を作製した。非水電解液としてエチレンカーボネート(EC):メチルエチルカーボネート(MEC)(体積比)=3:7の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解させた電解液を加えて、三極セルを作製した。

20

【0115】

[25における充電容量比($\sim 1.6\text{ V}/\sim 1\text{ V}$)の測定]

25の恒温槽内にて、上述の<三極セルの作製>で説明した方法で作製した三極セルの、評価電極のLi/Li⁺平衡電位を基準とした電位(対Li/Li⁺)を測定した。次いで、三極セルに、評価電極にLiが吸蔵される方向を充電として、最初の完全放電状態から、評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で充電し、電位が2V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で放電し(すなわち、完全放電状態まで放電し)、それを3サイクル行った。3サイクル目の、完全放電状態から前記評価電極の電位が1.6V(対Li/Li⁺)に低下するまでの前記三極セルの充電容量と、完全放電状態から前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)に低下するまでの前記三極セルの充電容量との充電容量比($\sim 1.6\text{ V}/\sim 1\text{ V}$)を算出した。結果を図1および表2に示す。ここで0.1Cとは完全放電状態から前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)に低下するまでの前記三極セルの充電容量を10時間で充電できる電流値をいう。

30

【0116】

[0における充電容量比($\sim 1.58\text{ V}/\sim 1\text{ V}$)の測定]

0の恒温槽内にて、上述の<25での充電容量比($\sim 1.6\text{ V}/\sim 1\text{ V}$)の測定>で説明した方法で充電容量比の測定を行った三極セルの、評価電極のLi/Li⁺平衡電位を基準とした電位(対Li/Li⁺)を測定した。次いで、評価電極にLiが吸蔵される方向を充電として、最初の完全放電状態から、評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で充電し、電位が2V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で放電し(すなわち、完全放電状態まで放電し)、それを3サイクル行った。その3サイクル目の、完全放電状態から前記評価電極の電位が1.58V(対Li/Li⁺)に低下するまでの前記三極セルの充電容量と、完全放電状態から前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)に低下するまでの前記三極セルの充電容量との充電容量比($\sim 1.58\text{ V}/\sim 1\text{ V}$)を算出した。結果を図2および表2に示す。

40

【0117】

[60サイクル試験後における充電容量比($\sim 1.6\text{ V}/\sim 1\text{ V}$)の測定]

60の恒温槽内にて、上述の<0での充電容量比($\sim 1.6\text{ V}/\sim 1\text{ V}$)の測定>で説明した方法で充電容量比の測定を行った三極セルに、評価電極の電位が1V(対Li

50

/ Li^+) になるまで 1C の電流で充電して、電位が 2 V (対 Li / Li^+) になるまで 1C の電流で放電することを 100 回繰り返した。その後、25 の恒温槽内にて、三極セルの、評価電極の Li / Li^+ 平衡電位を基準とした電位 (対 Li / Li^+) を測定した。次いで、評価電極に Li が吸蔵される方向を充電として、最初の完全放電状態から、評価電極の電位が 1 V (対 Li / Li^+) になるまで 0.1C の電流で充電し、電位が 2 V (対 Li / Li^+) になるまで 0.1C の電流で放電し (すなわち、完全放電状態まで放電し)、それを 3 サイクル行った。その 3 サイクル目の、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.6 V (対 Li / Li^+) に低下するまでの前記三極セルの充電容量と、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V (対 Li / Li^+) に低下するまでの前記三極セルの充電容量との充電容量比 ($\sim 1.6 \text{ V} / \sim 1 \text{ V}$) を算出した。結果を表 2 に示す。

10

【0118】

< コイン電池の作製 >

前記評価電極片面シートを直径 14 mm の円形に打ち抜き、 $7 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力でプレス加工した後、120 で 5 時間真空乾燥することによって評価電極を作製した。このとき合剤層の厚さは $10 \mu\text{m}$ で、合剤量は $16 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。作製した評価電極と金属リチウム (厚み 0.5 mm、直径 16 mm の円形に成形したもの) をガラスフィルター (ワットマン製 GA-100 と GF/C の 2 枚重ね) を介して対向させ、評価するための電池用として調製した、前記特性評価用非水電解液を、それぞれ加えて封止することによって、2030 型コイン型電池を作製した。

20

【0119】

< ラミネート電池の作製 >

前記評価電極両面シートを $2 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力でプレス加工した後、打ち抜き、リード線接続部分を有する合剤層が縦 4.2 cm 横 5.2 cm の負極を作製した。このとき片面の合剤層の厚さは $40 \mu\text{m}$ で、合剤量は $70 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。前記対極両面シートを $2 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力でプレス加工した後、打ち抜き、リード線接続部分を有する合剤層が縦 4 cm 横 5 cm の正極を作製した。このとき片面の合剤層の厚さは $40 \mu\text{m}$ で、合剤量は $68 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。作製した負極と正極を、セパレータ (宇部興産製 : UP3085) を介して対向させ、積層し、アルミ箔のリード線を正負極共に接続し、前記特性評価用非水電解液を加えて、アルミラミネートで真空封止することによって、60 保存ガス発生評価用のラミネート型電池を作製した。このとき電池の容量は 200 mAh で負極と正極の容量の比 (負極容量 / 正極容量比) は 1.1 であった。

30

【0120】

< 初期充放電効率の測定 (室温) >

25 の恒温槽内にて、上述の < コイン電池の作製 > で説明した方法で作製したコイン型電池に、評価電極に Li が吸蔵される方向を充電として、 $0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で 1 V まで充電を行い、さらに 1 V で充電電流が $0.05 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度になるまで充電させる定電流定電圧充電を行った後、 $0.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で 2 V まで放電させる定電流放電を 3 サイクル行った。3 サイクル目の放電容量を初期容量とし、その初期容量を充電容量で除して初期充放電効率を算出した。結果を表 2 に示す。

40

【0121】

< 50℃ 充電レート特性の評価 (室温) >

25 の恒温槽内にて、初期充放電効率を測定したコイン電池に、0.2C の電流で 1 V まで充電させる定電流充電を行った後、0.2C の電流で 2 V まで放電させる定電流放電を行い、0.2C 電流における充電容量を測定した。次に 50℃ の電流で 1 V まで充電させる定電流充電を行った後、0.2C の電流で 2 V まで放電させる定電流放電を行い、50℃ 電流における充電容量を測定した。50℃ 電流における充電容量を 0.2C 電流における充電容量で除した値を 50℃ 充電レート特性値とした。結果を表 2 に示す。ここで、0.2C および 50℃ とは、上述の初期容量を 5 時間および 1 / 50 時間で充電できる電流値をいう。

50

【0122】

< 保存ガス発生量の測定 (6 0) >

2 5 の恒温槽内にて、作製したラミネート電池に、4 0 m A で 2 . 7 5 V まで充電を行い、さらに 2 . 7 5 V で充電電流が 1 0 m A の電流になるまで充電させる定電流定電圧充電を行った後、4 0 m A の電流で 1 . 4 V まで放電させる定電流放電を 3 サイクル行った。ラミネート電池を恒温槽から取り出し、アルキメデス法にて、ラミネート電池の体積 (保存前のラミネート電池の体積) を測定した。ラミネート電池を恒温槽に戻して、2 5 の恒温槽内にて、ラミネート電池に、4 0 m A で 2 . 7 5 V まで充電を行い、さらに 2 . 7 5 V で充電電流が 1 0 m A の電流になるまで充電させる定電流定電圧充電を行った。その後、恒温槽の温度を 6 0 にして、充電状態のまま 6 0 で 7 日間保存した。その後、恒温槽の温度を 2 5 にして、2 5 にて、4 0 m A の電流で 1 . 4 V まで放電させる定電流放電を行った。次に、ラミネート電池を恒温槽から取り出し、ラミネート電池の体積 (保存後のラミネート電池の体積) をアルキメデス法で測定した。保存後のラミネート電池の体積から保存前のラミネート電池の体積を差し引いて、保存ガス発生量 (6 0) を算出した。結果を表 2 に示す。

10

【 0 1 2 3 】

[実施例 2 ~ 3]

原料調製工程におけるビーズミル粉碎・混合の処理条件を調整することで、表 1 に示す D 9 5 を有する混合粉末を得たこと、さらには、得られた混合粉末を用いて、焼成工程における最高温度、最高温度での保持時間を表 1 に示すようにして焼成を行ったこと以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 2 ~ 3 に係るチタン酸リチウム粉末を製造し、実施例 1 と同様の方法で各種物性評価を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた実施例 2 ~ 3 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価、電極電位評価、および電池特性評価を表 2 に示す。

20

【 0 1 2 4 】

[実施例 4]

フラックスを用いなかったとともに、原料調製工程におけるビーズミル粉碎・混合の処理条件を調整することで、表 1 に示す D 9 5 を有する混合粉末を得たこと、さらには、得られた混合粉末を用いて、焼成工程における最高温度、最高温度での保持時間を表 1 に示すようにして焼成を行ったこと以外は実施例 1 と同様の方法で実施例 4 に係るチタン酸リチウム粉末を製造し、実施例 1 と同様の方法で各種物性評価を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた実施例 4 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価結果、電極電位評価結果、および電池特性評価結果を表 2 に示す。

30

【 0 1 2 5 】

[実施例 5]

実施例 3 のチタン酸リチウム粉末を用い、かつ、コイン電池およびラミネート電池に用いる特性評価用非水電解液として、エチレンカーボネート (E C) : プロピレンカーボネート (P C) : メチルエチルカーボネート (M E C) : ジメチルカーボネート (D M C) (容量比) = 1 0 : 2 0 : 2 0 : 5 0 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として L i P F ₆ を 1 M の濃度になるように溶解して調製した電解液を用いて、各電池特性評価を行った。電池特性評価結果を表 2 に示す。

40

【 0 1 2 6 】

[比較例 1]

完全アナターゼ型 T i O ₂ (平均粒径 0 . 6 μ m 、ルチル化率 0 質量 %) に代えて、アナターゼ型 T i O ₂ (平均粒径 0 . 6 μ m 、ルチル化率 1 質量 %) を用い、フラック

50

スを用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして、表 1 に示す D 9 5 を有する混合粉末を得たこと、さらには、得られた混合粉末を用いて、焼成を行うとともに、焼成物の冷却工程における焼成物温度が 5 /min の冷却速度になるようにした以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 のチタン酸リチウム粉末を作製した。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた比較例 1 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価結果、電極電位評価結果、および電池特性評価結果を図 1、図 2 および表 2 に示す。

10

【0127】

[比較例 2 ~ 6]

原料調製工程におけるビーズミル粉砕・混合の処理条件を調整することで、表 1 に示す D 9 5 を有する混合粉末を得たこと、また、得られた混合粉末を用いて、焼成工程における最高温度、最高温度での保持時間を表 1 に示すようにして焼成を行ったこと、さらには、焼成物の冷却工程における冷却速度および雰囲気を表 1 に示すようにしたこと以外は、比較例 1 と同様にして比較例 2 ~ 6 のチタン酸リチウム粉末を作製した。ここで表 1 の Air は大気雰囲気のことを示す。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた比較例 2 ~ 6 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価結果、電極電位評価結果、および電池特性評価結果を表 2 に示す。

20

比較例 6 においては図 1 および図 2 にも結果を示す。

【0128】

[比較例 7]

実施例 1 で得られたチタン酸リチウム粉末を、1 mm φ のジルコニアボールを用いたボールミル粉砕を 6 時間行って、比較例 7 のチタン酸リチウム粉末を作製した。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた比較例 7 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価、電極電位評価、および電池特性評価を表 2 に示す。

30

【0129】

[比較例 8]

Li_2CO_3 (平均粒径 2.1 μm) とアナターゼ型 TiO_2 (平均粒径 0.6 μm 、ルチル化率 1 質量%) を Ti に対する Li の原子比 $\text{Li}/\text{Ti} : 0.83$ になるように秤量し、ヘンシェルミキサー型の混合機で 20 分間混合した。表 1 に、得られた混合粉末の粒度分布から算出した D 9 5 を示す。得られた混合粉末を、高純度アルミナ製の匣鉢に充填し、マッフル型電気炉を用いて、大気雰囲気中 900 で 2 時間焼成した。昇温時の 700 ~ 900 における滞留時間を 60 分とした。その後、マッフル炉内で 5 /min の冷却速度で焼成物を冷却した。得られた焼成物を回収し、1 mm φ のジルコニアボールを用いたボールミル粉砕を 6 時間行って、比較例 8 のチタン酸リチウム粉末を作製した。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた比較例 8 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価、電

40

50

極電位評価、および電池特性評価を表 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

[比較例 9]

原料調製工程におけるヘンシェルミキサーによる混合の処理条件を調整することで、表 1 に示す D 9 5 を有する混合粉末を得たこと、さらには、得られた混合粉末を用いて、焼成工程における最高温度、最高温度での保持時間を表 1 に示すようにして焼成を行ったこと以外は、比較例 8 と同様にして比較例 9 のチタン酸リチウム粉末を作製した。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミ

10

【 0 1 3 1 】

[比較例 1 0]

Li_2CO_3 (平均粒径 $2.1\ \mu\text{m}$) とアナターゼ型 TiO_2 (平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ 、ルチル化率 1 質量%) を Ti に対する Li の原子比 $\text{Li}/\text{Ti} : 0.83$ になるように秤量し、ヘンシェルミキサー型の混合機で 18 分間混合した。表 1 に、得られた混合粉末の粒度分布から算出した D 9 5 を示す。得られた混合粉末を、高純度アルミナ製の匣鉢に充填し、マッフル型電気炉を用いて、大気雰囲気中 9 5 0 で 6 時間焼成した。昇温時の 7 0 0 ~ 9 5 0 における滞留時間を 7 5 分とした。その後、マッフル炉内で $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で焼成物を冷却した。得られた焼成物を回収し、 $1\ \text{mm}\ \phi$ のジルコニアボールを用いたボールミル粉碎を 6 時間行って、比較例 1 0 のチタン酸リチウム粉末を作製した。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた比較例 1 0 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価結果、電極電位評価結果、および電池特性評価結果を表 2 に示す。

20

【 0 1 3 2 】

[比較例 1 1]

原料調製工程におけるヘンシェルミキサーによる混合の処理条件を調整することで、表 1 に示す D 9 5 を有する混合粉末を得たこと、さらには、得られた混合粉末を用いて、焼成工程における最高温度、最高温度での保持時間を表 1 に示すようにし、昇温時の 7 0 0 ~ 8 5 0 における滞留時間を 4 5 分として焼成を行ったこと以外は比較例 1 0 と同様にして比較例 1 1 のチタン酸リチウム粉末を作製した。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた比較

40

【 0 1 3 3 】

[比較例 1 2]

Li_2CO_3 (平均粒径 $4.6\ \mu\text{m}$) とアナターゼ型 TiO_2 (平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ 、ルチル化率 1 質量%) を Ti に対する Li の原子比 $\text{Li}/\text{Ti} : 0.80$ になるように秤量して、固形分濃度 4 1 質量% となるようにイオン交換水を加え攪拌し混合スラリーを作製した。この混合スラリーを、ビーズミルを使用して、実施例 1 と同様の条件で粉碎・混合を行った。得られた粒度分布より、ビーズミル粉碎・混合後の混合粉末、すなわち焼成に供する混合粉末の D 9 5 を算出した。その結果を表 1 に示す。得られた混合スラリ

50

ーを、スプレードライヤーを用いて造粒し、造粒粉末を作製した。この造粒粉末を、高純度アルミナ製の匣鉢に充填し、マッフル型電気炉を用いて、大気雰囲気中 900 で 3 時間焼成した。その後、マッフル炉内で 5 /min の冷却速度で焼成物を冷却した。得られた焼成物を回収し、ライカイ機を用いて焼成造粒粉末を粉砕し、篩（目の粗さ：60 μm）分けし、篩を通過した粉末を収集した。次に収集した粉末を、振動ミルを使用して、メディアとして 10 mm φ ジルコニアビーズを用いてエタノールを 0.5 質量% 添加して、60 分間乾式粉砕を行った。その後、マッフル型電気炉を用いて、大気雰囲気中 400 で 3 時間熱処理し、比較例 12 のチタン酸リチウム粉末を作製した。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた比較例 12 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価結果、電極電位評価結果、および電池特性評価結果を図 1、2 および表 2 に示す。

【0134】

[比較例 13]

Li_2CO_3 （平均粒径 4.6 μm）とアナターゼ型 TiO_2 （平均粒径 0.6 μm、ルチル化率 1 質量%）を Ti に対する Li の原子比 $\text{Li} / \text{Ti} : 0.83$ になるように秤量して、固形分濃度 41 質量% となるようにイオン交換水を加え攪拌し混合スラリーを作製した。この混合スラリーを、ビーズミルを使用して、実施例 1 と同様の条件で粉砕・混合を行った。得られた粒度分布より、ビーズミル粉砕・混合後の混合粉末、すなわち焼成に供する混合粉末の D95 を算出した。その結果を表 1 に示す。得られた混合スラリーを、スプレードライヤーを用いて造粒し、造粒粉末を作製した。この造粒粉末を、高純度アルミナ製の匣鉢に充填し、マッフル型電気炉を用いて、大気雰囲気中 650 で 3 時間焼成した。その後、マッフル炉内で 5 /min の冷却速度で焼成物を冷却した。得られた焼成物を回収し、解砕せずに直接、篩（目の粗さ：45 μm）分けし、篩を通過した粉末を収集して比較例 13 のチタン酸リチウム粉末を作製した。得られたチタン酸リチウム粉末について実施例 1 と同様に各種物性測定を行った。また、同チタン酸リチウム粉末を電極材料に適用した三極セルを実施例 1 と同様の方法で作製し、そのセルを用いて、実施例 1 と同様の方法で各電極電位評価を行った。またコイン型およびラミネート型電池を実施例 1 と同様の方法で作製し、その電池特性評価を実施例 1 と同様の方法で行った。得られた比較例 13 に係るチタン酸リチウム粉末の各種物性評価結果、電極電位評価結果、および電池特性評価結果を表 2 に示す。

【0135】

本発明の第一の側面の、X 線回折測定により得られる $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の (111) 面由来のピークの強度を 100 としたときに、アナターゼ型二酸化チタンの (101) 面由来のピークの強度、ルチル型二酸化チタンの (110) 面由来のピークの強度、および、 Li_2TiO_3 の (-133) 面由来のピークの強度に 100 / 80 を乗じて算出した値 (Li_2TiO_3 の (002) 面のピークの強度に相当) の合計が 1 以下であり、 I / I_0 が 5 以上である、チタン酸リチウム粉末を電極材料として用いたリチウムイオン二次電池は、初期容量が 168 mAh / g 以上であり、初回充放電効率が 99% 以上であり、50℃ 電流おける充電容量維持率が 61% 以上であり、60 で 7 日間保存したときのガス発生量が 8 ml 以下であり、初期充放電容量および初期充放電効率が大きく、充電レート特性に優れ、高温保存時のガス発生量が少ないことがわかった。

【0136】

また、本発明のチタン酸リチウム粉末は、第二の側面において、それを評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を使用した三極セルに、0 において、完全放電状態から、前記評価電極の電位が 1 V (対 Li / Li^+) になるまで 0.1 C の電流で充電を行った際の、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.58 V に低下するまでの前記三極セルの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V に低下するまで

の前記三極セルの充電容量に対して3%以下の割合であることがわかった。

【0137】

また、本発明のチタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極にLi箔を使用した三極セルを、60℃にて、評価電極の電位が1V（対Li/Li⁺）になるまで1Cの電流で充電して、電位が2V（対Li/Li⁺）になるまで1Cの電流で放電することを100回繰り返した後、三極セルを25℃において、完全放電状態から、前記評価電極の電位が1V（対Li/Li⁺）になるまで0.1Cの電流で充電を行った際の、完全放電状態から前記評価電極の電位が1.6V（対Li/Li⁺）に低下するまでの前記三極セルの充電容量は、完全放電状態から前記評価電極の電位が1V（対Li/Li⁺）に低下するまでの前記三極セルの充電容量に対して3%以下の割合であることがわかった。

10

【0138】

【表1】

表 1

	チタン酸リチウム粉末の製造工程											
	原料調製					焼成					後処理	
	チタン源	混合・粉砕方法	フラックス	乾燥方法	混合・粉砕後のD95	焼成炉	最高温度	最高温度での保持時	冷却速度	冷却時の雰囲気	粉砕方法	熱処理
					[μm]		[℃]		[℃/min]			
実施例1	ルチル0%	湿式 ビーズミル 混合	ホウ酸 0.01質量%	なし	0.75	回転炉	900	26min	150	N ₂	なし	なし
実施例2	ルチル0%		ホウ酸 0.01質量%	なし	0.55	回転炉	850	26min	150	N ₂	なし	なし
実施例3	ルチル0%		ホウ酸 0.01質量%	なし	0.41	回転炉	850	7min	150	N ₂	なし	なし
実施例4	ルチル0%		なし	なし	0.41	回転炉	850	7min	150	N ₂	なし	なし
実施例5	ルチル0%		ホウ酸 0.01質量%	なし	0.41	回転炉	850	7min	150	N ₂	なし	なし
比較例1	ルチル1%	湿式 ビーズミル 混合	なし	なし	0.75	回転炉	900	26min	5	N ₂	なし	なし
比較例2	ルチル1%		なし	なし	0.55	回転炉	850	26min	5	N ₂	なし	なし
比較例3	ルチル1%		なし	なし	0.41	回転炉	850	7min	5	N ₂	なし	なし
比較例4	ルチル1%		なし	なし	0.41	回転炉	850	7min	500	N ₂	なし	なし
比較例5	ルチル1%		なし	なし	0.75	回転炉	900	26min	150	Air	なし	なし
比較例6	ルチル1%		なし	なし	0.41	回転炉	850	7min	150	Air	なし	なし
比較例7	ルチル0%		ホウ酸 0.01質量%	なし	0.75	回転炉	900	26min	150	N ₂	ボールミル 粉砕	なし
比較例8	ルチル1%	乾式 ミキサー 混合	なし	なし	6.20	マッフル炉	900	2h	5	Air	なし	なし
比較例9	ルチル1%		なし	なし	9.20	マッフル炉	650	12h	5	Air	なし	なし
比較例10	ルチル1%		なし	なし	9.20	マッフル炉	950	6h	5	Air	ボールミル 粉砕	なし
比較例11	ルチル1%		なし	なし	8.50	マッフル炉	850	4h	5	Air	ボールミル 粉砕	なし
比較例12	ルチル1%	湿式 ビーズミル 混合	なし	スプレー ドライ	0.75	マッフル炉	900	3h	5	Air	ボールミル 粉砕	400℃、 3h
比較例13	ルチル1%		なし	スプレー ドライ	0.75	マッフル炉	650	3h	5	Air	なし	なし

20

30

40

【0139】

【表 2】

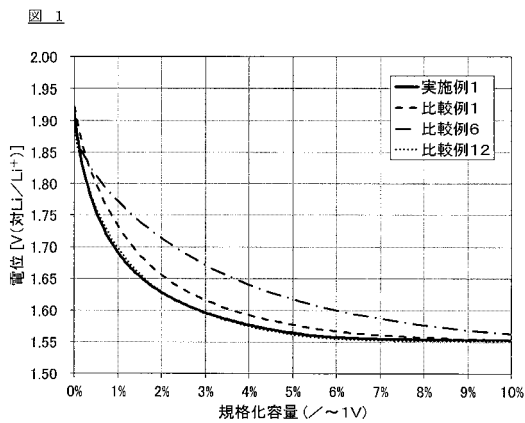
表 2

	チタン酸リチウム粉末									三極セル			電池			
	チタン酸リチウム粉末								チタン酸リチウム粉末 +標準Si粉末	充電容量 比 ($\sim 1.6V$ / $\sim 1V$)	充電容量 比 ($\sim 1.58V$ / $\sim 1V$)	60℃サイ クル後 充電容量 比 ($\sim 1.6V$ / $\sim 1V$)	初期 容量	初期 充放電 効率	50℃ 充電レ ー ト特性	保存ガス 発生量 (60℃)
	比表面 積	D _{BET}	X線回折ピーク強度 (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (111):100)				D _x	D _{BET} /D _x	X線回折積分強度 (比) LTO(111)/Si(111)							
			アタパーゼ型 二酸化 チタン (101)	ルチル型 二酸化 チタン (110)	Li ₂ TiO ₃											
					(-133)	(002)										
[m ² /g]	[nm]					[nm]			25℃	0℃	25℃	[mAh/g]			[ml]	
実施例1	7	248	0	0	0	0	201	1.2	5.3	2.8%	2.9%	2.8%	172	99%	61%	1
実施例2	18	97	0	0	0	0	85	1.1	5.3	2.9%	3.0%	2.9%	170	99%	66%	4
実施例3	25	70	0	0	0	0	71	1.0	5.3	2.5%	2.6%	2.6%	169	99%	73%	5
実施例4	24	72	0.3	0	0.4	0.5	70	1.0	5.1	2.9%	2.9%	2.9%	168	99%	67%	8
実施例5	25	70	0	0	0	0	71	1.0	5.3	2.5%	2.6%	2.6%	168	99%	69%	8
比較例1	6.5	268	0	1.7	0	0	245	1.1	4.8	3.6%	5.0%	7.0%	167	93%	40%	13
比較例2	19	92	0	0	0	0	81	1.1	4.7	5.2%	6.7%	9.5%	166	94%	48%	18
比較例3	24	72	0	0	0	0	70	1.0	4.6	7.0%	9.7%	11.0%	161	87%	47%	23
比較例4	25	70	0	0	0	0	50	1.4	4.5	7.0%	9.2%	10.1%	163	93%	60%	22
比較例5	6.2	281	0	0.2	0	0	238	1.2	4.5	4.2%	6.1%	8.2%	165	93%	41%	13
比較例6	24	72	0	0	0	0	41	1.8	4.8	6.0%	9.2%	10.9%	163	95%	60%	18
比較例7	21	83	0	0	0	0	24	3.5	2.7	20.0%	30.0%	29.0%	155	85%	59%	25
比較例8	2.8	621	0	0	0	0	193	3.2	5.0	2.7%	2.9%	3.1%	167	98%	10%	3
比較例9	5.3	328	0	0.5	1.6	2	53	6.2	3.9	7.0%	9.1%	9.6%	158	89%	15%	20
比較例10	5.5	316	0	0	0	0	92	3.4	4.6	5.0%	8.5%	8.8%	164	93%	21%	15
比較例11	5.2	334	0	0	0.4	0.5	105	3.2	4.3	6.0%	9.3%	11.5%	165	92%	28%	19
比較例12	8.5	205	0	1.2	2	2.5	55	3.7	4.6	2.8%	4.0%	5.3%	159	94%	42%	12
比較例13	30	58	0	3	2.5	3.1	20	2.9	3.6	5.0%	9.1%	10.0%	155	85%	57%	18

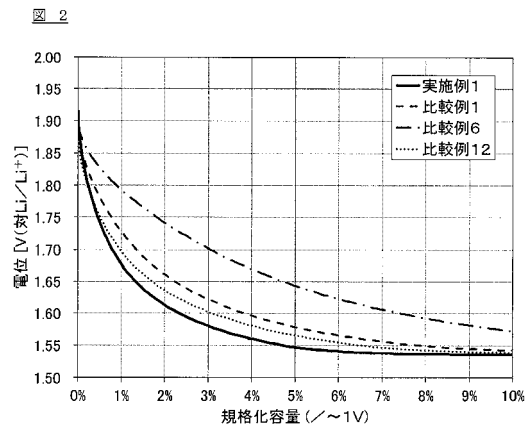
10

20

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成27年7月22日(2015.7.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 3】

前記非水溶媒が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、およびジブチルカーボネートから選ばれる一種以上の対称鎖状カーボネートと、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、およびエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種以上の非対称鎖状カーボネートと、をさらに含むことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の蓄電デバイス。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 3】

(3) 前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を用いた三極セルに、0 において、電位が $2 V$ (対 Li / Li^+) になるまで $0.1 C$ の電流で放電した状態である完全放電状態から (但し、前記評価電極から Li が放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が $1 V$ (対 Li / Li^+) になるまで $0.1 C$ の電流で充電を行った際 (但し、前記評価電極に Li が吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする) における、完全放電状態から前記評価電極の電位が $1.58 V$ (対 Li / Li^+) に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が $1 V$ (対 Li / Li^+) に低下するまでの充電容量に対して 3% 以下の割合であることを特徴とする (1) に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 0】

(1 0) (9) に記載の活物質材料を含むハイブリッドキャパシタ。

(1 1) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび 4 - エチニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンから選ばれる一種以上の環状カーボネートを含む非水溶媒に、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPO_2F_2$ 、および $LiN(SO_2F)_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を含む電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることを特徴とする (8) に記載の蓄電デバイス。

(1 2) 全電解質塩の濃度が $0.5 M$ 以上 $2.0 M$ 以下であり、前記電解質塩として、少なくとも $LiPF_6$ を含み、更に $0.01 M$ 以上 $0.4 M$ 以下の $LiBF_4$ 、 $LiPO_2F_2$ 、及び $LiN(SO_2F)_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が含まれる非水電解液を用いることを特徴とする (1 1) に記載の蓄電デバイス。

(1 3) 前記非水溶媒が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、およびジブチルカーボネートから選ばれる一種以上の対称鎖状カーボネートと、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカ

ーボネート、メチルブチルカーボネート、およびエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種以上の非対称鎖状カーボネートと、をさらに含むことを特徴とする(11)または(12)に記載の蓄電デバイス。

【手続補正書】

【提出日】平成28年5月12日(2016.5.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、

BET法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末のX線回折測定により得られるピーク強度において、 $\text{Li}_4/\text{Ti}_5/\text{O}_4$ の(111)面由来のピークの強度を100としたときに、アナターゼ型二酸化チタンの(101)面由来のピークの強度、ルチル型二酸化チタンの(110)面由来のピークの強度、および、 Li_2TiO_3 の(-133)面由来のピークの強度に100/80を乗じて算出した値の合計が1以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末に、内部標準試料としてシリコン粉末(NIST standard reference material 640d)を外割10質量%添加して得たシリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末のX線回折測定により得られる、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の(111)面の回折積分強度Iと、Siの(111)面の回折積分強度I0との比I/I0が5以上であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項2】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、

BET法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極にLi箔を用いた三極セルに、0において、電位が2V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で放電した状態である完全放電状態から(但し、前記評価電極からLiが放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で充電を行った際(但し、前記評価電極にLiが吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする)における、完全放電状態から前記評価電極の電位が1.58V(対Li/Li⁺)に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)に低下するまでの充電容量に対して3%以下の割合であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項3】

前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極にLi箔を用いた三極セルに、0において、電位が2V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で放電した状態である完全放電状態から(但し、前記評価電極からLiが放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)になるまで0.1Cの電流で充電を行った際(但し、前記評価電極にLiが吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする)における、完全放電状態から前記評価電極の電位が1.58V(対Li/Li⁺)に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が1V(対Li/Li⁺)に低下するまでの充電容量に対して3%以下の割合であることを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項4】

BET法によって求める比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1

～ 3 いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項 5】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (111) 面のピーク半値幅から Scherrer の式より算出される結晶子径が 70 nm 以上であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項 6】

請求項 1～5 いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末を含む活物質材料。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の活物質材料を含む蓄電デバイス用の電極シート。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の電極シートを含む蓄電デバイス。

【請求項 9】

請求項 6 に記載の活物質材料を含むリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

請求項 6 に記載の活物質材料を含むハイブリッドキャパシタ。

【請求項 11】

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび 4 - エチニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンから選ばれる一種以上の環状カーボネートを含む非水溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を含む電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることを特徴とする請求項 8 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 12】

全電解質塩の濃度が 0.5 M 以上 2.0 M 以下であり、前記電解質塩として、少なくとも LiPF_6 を含み、更に 0.01 M 以上 0.4 M 以下の LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が含まれる非水電解液を用いることを特徴とする請求項 11 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 13】

前記非水溶媒が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、およびジブチルカーボネートから選ばれる一種以上の対称鎖状カーボネートと、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、およびエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種以上の非対称鎖状カーボネートと、をさらに含むことを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の蓄電デバイス。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

(1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、
 BET 法によって求める比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、
 前記チタン酸リチウム粉末の X 線回折測定により得られるピーク強度において、 $\text{Li}_4 / 3 \text{ Ti}_5 / 3 \text{ O}_4$ の (111) 面由来のピークの強度を 100 としたときに、アナターゼ型二酸化チタンの (101) 面由来のピークの強度、ルチル型二酸化チタンの (110) 面由来のピークの強度、および、 Li_2TiO_3 の (-133) 面由来のピークの強度に 100 / 80 を乗じて算出した値 (Li_2TiO_3 の (002) 面のピークの強度に相当) の合計が 1 以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末に、内部標準試料としてシリコン粉末 (NIST stan

dard reference material 640d) を外割 10 質量% 添加して得たシリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末の X 線回折測定により得られる、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (111) 面の回折積分強度 I と、 Si の (111) 面の回折積分強度 I_0 との比 I/I_0 が 5 以上であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

(2) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、
BET 法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を用いた三極セルに、0 において、電位が 2 V (対 Li/Li^+) になるまで 0.1 C の電流で放電した状態である完全放電状態から (但し、前記評価電極から Li が放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li^+) になるまで 0.1 C の電流で充電を行った際 (但し、前記評価電極に Li が吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする) における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.58 V (対 Li/Li^+) に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V (対 Li/Li^+) に低下するまでの充電容量に対して 3% 以下の割合であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 11 月 8 日 (2016.11.8)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、

BET 法によって求める比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末の X 線回折測定により得られるピーク強度において、回折角 $2\theta = 18.1 \sim 18.5^\circ$ の範囲内の $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の (111) 面由来のピークの強度を 100 としたときに、回折角 $2\theta = 24.7 \sim 25.7^\circ$ の範囲内のアナターゼ型二酸化チタンの (101) 面由来のピークの強度、回折角 $2\theta = 27.2 \sim 27.6^\circ$ の範囲内のルチル型二酸化チタンの (110) 面由来のピークの強度、および、回折角 $2\theta = 43.5 \sim 43.8^\circ$ の範囲内の Li_2TiO_3 の (-133) 面由来のピークの強度に 100/80 を乗じて算出した値の合計が 1 以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末に、内部標準試料としてシリコン粉末 (NIST standard reference material 640d) を外割 10 質量% 添加して得たシリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末の X 線回折測定により得られる、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (111) 面の回折積分強度 I と、 Si の (111) 面の回折積分強度 I_0 との比 I/I_0 が 5 以上であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項 2】

前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を用いた三極セルに、0 において、電位が 2 V (対 Li/Li^+) になるまで 0.1 C

の電流で放電した状態である完全放電状態から（但し、前記評価電極から Li が放出されるように電流が流れる場合を放電とする）、前記評価電極の電位が 1 V （対 Li / Li^+ ）になるまで 0.1 C の電流で充電を行った際（但し、前記評価電極に Li が吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする）における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1.58 V （対 Li / Li^+ ）に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V （対 Li / Li^+ ）に低下するまでの充電容量に対して 3% 以下の割合であることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項 3】

BET 法によって求める比表面積が $20\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項 4】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (111) 面のピーク半値幅から Scherrer の式より算出される結晶子径が 70 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末を含む活物質材料。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の活物質材料を含む蓄電デバイス用の電極シート。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の電極シートを含む蓄電デバイス。

【請求項 8】

請求項 5 に記載の活物質材料を含むリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

請求項 5 に記載の活物質材料を含むハイブリッドキャパシタ。

【請求項 10】

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび 4 - エチニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンから選ばれる一種以上の環状カーボネートを含む非水溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を含む電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることを特徴とする請求項 7 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 11】

全電解質塩の濃度が 0.5 M 以上 2.0 M 以下であり、前記電解質塩として、少なくとも LiPF_6 を含み、更に 0.01 M 以上 0.4 M 以下の LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が含まれる非水電解液を用いることを特徴とする請求項 10 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 12】

前記非水溶媒が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、およびジブチルカーボネートから選ばれる一種以上の対称鎖状カーボネートと、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、およびエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種以上の非対称鎖状カーボネートと、をさらに含むことを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の蓄電デバイス。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 1 】

(1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウム粉末であって、
 B E T 法によって求める比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、
 前記チタン酸リチウム粉末の X 線回折測定により得られるピーク強度において、回折角 $2\theta = 18.1 \sim 18.5^\circ$ の範囲内の $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の (1 1 1) 面由来のピークの強度を 100 としたときに、回折角 $2\theta = 24.7 \sim 25.7^\circ$ の範囲内のアナターゼ型二酸化チタンの (1 0 1) 面由来のピークの強度、回折角 $2\theta = 27.2 \sim 27.6^\circ$ の範囲内のルチル型二酸化チタンの (1 1 0) 面由来のピークの強度、および、回折角 $2\theta = 43.5 \sim 43.8^\circ$ の範囲内の Li_2TiO_3 の (- 1 3 3) 面由来のピークの強度に 100 / 80 を乗じて算出した値の合計が 1 以下であり、

前記チタン酸リチウム粉末に、内部標準試料としてシリコン粉末 (N I S T s t a n d a r d r e f e r e n c e m a t e r i a l 6 4 0 d) を外割 10 質量 % 添加して得たシリコン粉末含有チタン酸リチウム粉末の X 線回折測定により得られる、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (1 1 1) 面の回折積分強度 I と、 Si の (1 1 1) 面の回折積分強度 I_0 との比 I / I_0 が 5 以上であることを特徴とする蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 2

【 補正方法 】 削除

【 補正の内容 】

【 手続補正 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 3

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 3 】

(2) 前記チタン酸リチウム粉末を評価電極の活物質として用い、対極および参照極に Li 箔を用いた三極セルに、0 において、電位が 2 V (対 Li / Li^+) になるまで 0 . 1 C の電流で放電した状態である完全放電状態から (但し、前記評価電極から Li が放出されるように電流が流れる場合を放電とする)、前記評価電極の電位が 1 V (対 Li / Li^+) になるまで 0 . 1 C の電流で充電を行った際 (但し、前記評価電極に Li が吸蔵されるように電流が流れる場合を充電とする) における、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 . 5 8 V (対 Li / Li^+) に低下するまでの充電容量が、完全放電状態から前記評価電極の電位が 1 V (対 Li / Li^+) に低下するまでの充電容量に対して 3 % 以下の割合であることを特徴とする (1) に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【 手続補正 5 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 4 】

(3) B E T 法によって求める比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする (1) または (2) に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【 手続補正 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 5

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 5 】

(4) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (1 1 1) 面のピーク半値幅から Scherrer の式より算出される結晶子径が 70nm 以上であることを特徴とする (1) ~ (3) いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末。

【 手 続 補 正 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 6 】

(5) (1) ~ (4) いずれか一項に記載の蓄電デバイスの電極用チタン酸リチウム粉末を含む活物質材料。

【 手 続 補 正 8 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 7 】

(6) (5) に記載の活物質材料を含む蓄電デバイス用の電極シート。

【 手 続 補 正 9 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 8 】

(7) (6) に記載の電極シートを含む蓄電デバイス。

【 手 続 補 正 1 0 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 9 】

(8) (5) に記載の活物質材料を含むリチウムイオン二次電池。

【 手 続 補 正 1 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 2 0

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 2 0 】

(9) (5) に記載の活物質材料を含むハイブリッドキャパシタ。

(1 0) エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2 - ブチレンカーボネート、2, 3 - ブチレンカーボネート、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび4 - エチニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンから選ばれる一種以上の環状カーボネートを含む非水溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を含む電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることを特徴とする (7) に記載の蓄電デバイス。

(1 1) 全電解質塩の濃度が 0.5M 以上 2.0M 以下であり、前記電解質塩として、少なくとも LiPF_6 を含み、更に 0.01M 以上 0.4M 以下の LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が含まれる非水電解液を用いることを特徴とする (1 0) に記載の蓄電デバイス。

(1 2) 前記非水溶媒が、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、およびジブチルカーボネートから選ばれる一種以上の対称鎖状カーボネートと、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、およびエチルプロピルカーボネートから選ばれる一種以上の非対称鎖状カーボネートと、をさらに含むことを特徴とする (1 0) または (1 1) に記載の蓄電デバイス。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 G 11/60 (2013.01)	H 0 1 G 11/60	
H 0 1 G 11/62 (2013.01)	H 0 1 G 11/62	
H 0 1 G 11/06 (2013.01)	H 0 1 G 11/06	

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ07 AK01 AK03 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11
AM03 AM05 AM07 HJ02 HJ07 HJ10 HJ13 HJ19
5H050 AA02 AA08 AA13 BA17 CA01 CA08 CA09 CB03 CB07 CB08
CB09 CB11 HA02 HA07 HA10 HA13 HA19