

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5553267号
(P5553267)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(51) Int. Cl.		F I		C	
HO 1 M	4/485 (2010.01)	HO 1 M	4/485		
HO 1 M	4/505 (2010.01)	HO 1 M	4/505		
HO 1 M	4/525 (2010.01)	HO 1 M	4/525		
HO 1 M	4/58 (2010.01)	HO 1 M	4/58		
HO 1 M	4/36 (2006.01)	HO 1 M	4/36		

請求項の数 17 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-536709 (P2010-536709)	(73) 特許権者	504165591 国立大学法人岩手大学 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号
(86) (22) 出願日	平成21年6月25日(2009.6.25)	(74) 代理人	100088580 弁理士 秋山 敦
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/061645	(74) 代理人	100111109 弁理士 城田 百合子
(87) 国際公開番号	W02010/052950	(72) 発明者	熊谷 直昭 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立 大学法人岩手大学内
(87) 国際公開日	平成22年5月14日(2010.5.14)	(72) 発明者	門磨 義浩 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立 大学法人岩手大学内
審査請求日	平成24年6月18日(2012.6.18)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-283776 (P2008-283776)		
(32) 優先日	平成20年11月4日(2008.11.4)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不定比チタン化合物、その炭素複合体、それら化合物の製造方法、及びそれら化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなる不定比チタン化合物であって、

中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されないことを特徴とする不定比チタン化合物。

【請求項2】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなる不定比チタン化合物であって、

中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されないことを特徴とする不定比チタン化合物。

【請求項3】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施したことを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体。

【請求項4】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施したことを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体。

【請求項5】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物の製造方法であって、

水の存在下で、所定量のシュウ酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、

前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、

該前駆体形成工程で得られた前駆体を $700 \sim 900$ で、所定時間、炉で焼成する焼成工程と、

からなることを特徴とする不定比チタン化合物の製造方法。

【請求項6】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法であって、

水の存在下で、所定量の炭素数が4以上のジカルボン酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、

前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、

該前駆体形成工程で得られた前駆体を還元雰囲気又は不活性雰囲気中で、 $800 \sim 900$ で所定時間、炉で焼成する焼成工程と、

からなることを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法。

【請求項7】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物の製造方法であって、

水の存在下で、所定量のシュウ酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドと、ニオブアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、

前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、

該前駆体形成工程で得られた前駆体を $600 \sim 900$ で、所定時間、炉で焼成する焼成工程と、

からなることを特徴とする不定比チタン化合物の製造方法。

【請求項8】

$Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法であって、

水の存在下で、所定量の炭素数が4以上のジカルボン酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドと、ニオブアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、

前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、

当該前駆体形成工程で得られた前駆体を還元雰囲気又は不活性雰囲気、 $800 \sim 900$

10

20

30

40

50

0 で、所定時間、炉で焼成する焼成工程と、
からなることを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法。

【請求項 9】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項 10】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

10

【請求項 11】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が 4 以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

20

【請求項 12】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が 4 以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【請求項 13】

正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたりチウムイオン二次電池であって、

30

前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 14】

正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたりチウムイオン二次電池であって、

前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

40

【請求項 15】

正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたりチウムイオン二次電池であって、

前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が 4 以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複

50

合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 16】

正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたリチウムイオン二次電池であって、

前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が 4 以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 17】

前記正極活物質層は、スピネル型リチウム - マンガン酸化物 ($LiMn_2O_4$)、スピネル型リチウム - マンガン - ニッケル酸化物 ($LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$)、リチウム - コバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウム - ニッケル酸化物 ($LiNiO_2$)、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン酸化物 ($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)、リン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$) からなる群より選択される 1 又は 2 以上の酸化物を用いたことを特徴とする請求項 13 乃至 16 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不定比チタン化合物、その炭素複合体、それら化合物の製造方法、及びそれら化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池に係り、特に、高結晶性の単一相からなる不定比チタン化合物、その炭素複合体、それら化合物の製造方法、及びそれら化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、携帯機器等の電子機器を中心にリチウムイオン二次電池が広く用いられている。これは、リチウムイオン二次電池が、ニッカド電池等と比較して、高い電圧を有し、充放電容量が大きく、メモリ効果等による弊害が少ないことによる。

30

そして、電子機器等はさらなる小型化・軽量化が進められており、この電子機器等に搭載されるバッテリーとしてリチウムイオン二次電池もますます小型化・軽量化の開発が進められている。例えば IC カードや医療用小型機器等に搭載可能な薄型・小型のリチウムイオン二次電池の開発、ハイブリッド車両用や電動車両用のリチウムイオン二次電池の開発等が進められている。そして、今後もより一層薄型化・小型化が求められることが予想される。

【0003】

40

また、リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度及び出力密度等に優れ、ノート型パソコンや携帯電話などのような多くの携帯電子機器に使用されているが、将来的に電気自動車や電力貯蔵電源への応用が期待されている。しかし、リチウムイオン二次電池は、液洩れや熱膨張などが伴う面がある。例えば、電池動作が可能な温度の上限は、溶液電解質を使った通常のリチウムイオン二次電池では 80 程度であり、それよりも温度が上がると電池特性は劣化し、熱膨張が生じる可能性がある。このような熱膨張の主原因はリチウムイオン二次電池の炭素負極によるものと推測される。炭素負極中へのリチウムイオン挿入時に電解液の分解反応によって負極粒子表面上に熱安定性が乏しい固体電解質界面 (SEI) 被膜が形成されること、またリチウムイオンの挿入電位が $0.085V$ vs. Li/Li^+ と低いことから金属リチウムが析出しやすいことによると推測されている。

50

【0004】

この問題を解決するために、炭素負極に代わる新たな負極材料として非燃焼性の金属酸化物である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が注目されている。この $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のリチウムイオン挿入・脱離反応は、 1.55V vs. Li/Li^+ 付近の高い電位に平坦な電位を示すため、金属リチウムが析出せず、SEI被膜が電極表面上に形成しにくい。また、リチウムイオンの挿入・脱離反応時における体積変化がほとんどないため、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はかなり良好な充放電サイクル特性を有している。それゆえ、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を負極に用いれば、炭素材料を負極に用いた電池よりも高温耐性の高い電池を設計することが可能である。

【0005】

しかし、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はその合成時、電池性能の低下に寄与するルチル型 TiO_2 (以下、「 $r\text{-TiO}_2$ 」と称する。)や Li_2TiO_3 との混合物として得られ、単一相を合成することが難しいという問題点がある。一般に、一定の化学量論組成からなる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を合成できる範囲は非常に狭く、リチウムとチタンの割合によって、 $r\text{-TiO}_2$ 又は Li_2TiO_3 との混合物として得られることが知られており(非特許文献1)、これまで発表された論文及び市販品において $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はそれらとの混合物として存在している。また、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電子伝導度は低く (10^{-13}Scm^{-1})、これにより負極活物質として用いた場合、特に大電流での放電時においてその電気容量が小さくなるという問題点があった。

【0006】

この問題を解決するために、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を炭素(非特許文献2)、銀(非特許文献3)、そして酸化銅(非特許文献4)などの導電性材料と複合化したり、そのリチウム成分の一部をマグネシウムに(非特許文献5)、またはそのチタン成分の一部をタンタル(非特許文献6)、アルミニウム(非特許文献7)、バナジウム(非特許文献8)を用いて部分的に置換したりすることにより、電池特性を向上させる技術が提案されている。

【0007】

また特許文献1では、リチウムイオン二次電池用負極活物質として、スパッタリング法で形成される非晶質 $\text{Li}_4(\text{Ti}_{5-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($0 < x < 5$) が開示されており、その中でも $\text{Li}_4(\text{Ti}_2\text{Nb}_3)\text{O}_{12}$ が薄膜リチウムイオン二次電池の負極として優れた特性を示すことが示されている。

【0008】

【特許文献1】特開2008-159399号公報

【0009】

【非特許文献1】G. Izquierdo, A. R. West, Mat. Res. Bull., 15, 1655 (1980).

【非特許文献2】L. Cheng, X. L. Li, H. J. Liu, H. M. Xiong, P. W. Zhang, Y. Y. Xia, J. Electrochem. Soc., 154, A692 (2007).

【非特許文献3】S. Huang, Z. Wen, J. Zhang, Z. Gu, X. Xu, Solid State Ionics, 177, 851 (2006).

【非特許文献4】S. H. Huang, Z. Y. Wen, B. Lin, J. D. Han, X. G. Xu., J. Alloys Compd., 457, 400 (2008).

【非特許文献5】C. H. Chen, J. T. Vaughey, A. N. Jansen, D. W. Dees, A. J. Kahaian, T. Goacher, M. M. Thackeray, J. Electrochem. Soc., 148, A102 (2001).

【非特許文献6】J. Wolfenstine, J. L. Allen, J. Power Sources, 180, 582 (2008).

【非特許文献7】S. H. Huang, Z. Y. Wen, X. J. Zhu, Z. X. Lin, J. Electrochem. Soc., 152, A186 (2005).

【非特許文献8】A. Y. Shenouda, K. R. Murali, J. Power

10

20

30

40

50

Sources, 176, 332 (2008).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

$Li_4Ti_5O_{12}$ は、一般に固相反応法による合成が行われており、この方法においては出発物質同士の不均一な反応や長時間焼成に伴うリチウム損失により、不純物相である $r-TiO_2$ 及び Li_2TiO_3 が生成し易いという問題点がある。さらに固相反応法による合成では、粒子径が大きく、その分布も広くなり易い。また、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 自体の電子伝導度はかなり低いという問題点もあり、これらの問題点は $Li_4Ti_5O_{12}$ の充放電特性に大きな影響を与え、電池特性の低下につながる。

10

【0011】

上述の非特許文献1～7に開示された技術により、電子伝導度が高い材料が提供されるが、これらの材料を用いて得られるリチウムイオン二次電池は、その放電および充放電特性などに関し、満足する特性が得られていない。また、特許文献1の技術では、 $Li_4(Ti_2Nb_3)O_{12}$ が開示されているが、スパッタリング法により得られるものは薄膜試料であり、加熱焼成されていないため非晶質膜が得られる。非晶質膜の場合、リチウムが析出する可能性があり、したがって、リチウムが析出することのない、結晶性の高い化合物が求められていた。

【0012】

本発明者らは、水溶液合成法的一种であるスプレードライ法を用いて、出発時の Li/Ti 比を適宜選択することにより、非化学量論組成式の $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$) の高結晶性の単一相からなる不定比チタン化合物を新規に合成することに成功した。さらにそのチタンの一部をニオブ原子で置換した $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) の高結晶性の単一相を新規に合成することができた。また、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用い、その原料溶液をスプレードライ法により噴霧乾燥した後、適切な条件で加熱焼成することにより、炭素複合体の合成に成功した。そしてこれらの合成試料を電極として用いた場合、良好な電池特性を実現できることを見出したものである。

20

【0013】

本発明の目的は、高結晶性の単一相を有し、耐熱性が高い新規な不定比チタン化合物及びその炭素複合体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、この新規な不定比チタン化合物及びその炭素複合体をリチウムイオン二次電池用負極活物質に適用し、電圧減少が緩やかで充放電容量が大きく、取扱いが容易であるとともに、膨張や発熱等が防止されたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

前記課題は、本発明に係る不定比チタン化合物によれば、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなる不定比チタン化合物であって、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を得ることにより解決される。また、前記課題は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなる不定比チタン化合物であって、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を得ることにより解決される。

40

【0015】

これらの不定比チタン化合物は従来知られていた、非晶質薄膜のものではなく、高結晶性を備えた単一相の新規な不定比チタン化合物として得られるものであり、非晶質膜と比較して、高い電子伝導度を得ることができる。

【0016】

50

さらに前記課題は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施したことを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体を得ることにより解決される。 また、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施したことを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体を得ることにより解決される。

10

【0017】

これにより、リチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた際、得られるリチウムイオン二次電池の充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。

【0018】

また前記課題は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物の製造方法であって、水の存在下で、所定量のシュウ酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、該前駆体形成工程で得られた前駆体を $700 \sim 900$ で、所定時間、炉で焼成する焼成工程と、からなることを特徴とする不定比チタン化合物の製造方法、とすることにより解決される。

20

【0019】

また、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法であって、水の存在下で、所定量の炭素数が4以上のジカルボン酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、該前駆体形成工程で得られた前駆体を還元雰囲気又は不活性雰囲気中で、 $800 \sim 900$ で所定時間、炉で焼成する焼成工程と、からなることを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法、とすることにより解決される。

30

【0020】

また前記課題は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物の製造方法であって、水の存在下で、所定量のシュウ酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドと、ニオブアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、該前駆体形成工程で得られた前駆体を $600 \sim 900$ で、所定時間、炉で焼成する焼成工程と、からなることを特徴とする不定比チタン化合物の製造方法、とすることにより解決される。

40

【0021】

また、 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法であって、水の存在下で、所定量の炭素数が4以上のジカルボン酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドと、ニオブアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて

50

噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、当該前駆体形成工程で得られた前駆体を還元雰囲気又は不活性雰囲気、800～900 で、所定時間、炉で焼成する焼成工程と、からなることを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法、とすることにより解決される。

【0022】

不定比チタン化合物が非晶質膜で構成される場合、リチウムが析出する可能性があるため、リチウムが析出することのない、結晶性の高い不定比チタン化合物が求められていた。したがって、前記不定比チタン化合物及び不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法は、スプレードライヤーを用いて原料溶液を噴霧乾燥して前駆体を得た後、その前駆体を適切な条件で加熱焼成することにより、スパッタリング法により得られる非晶質膜の不定比チタン化合物と比較して、高結晶性の単一相からなる不定比チタン化合物を得ることができる。また、原料溶液を調整する溶解工程において、添加するチタニウムアルコキシド及びニオブアルコキシドのモル比を変化させることにより、得られる不定比チタン化合物及びその炭素複合体の元素組成を制御することができる。

【0023】

さらに前記課題は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質によれば、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質、とすることにより解決される。 また、前記課題は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質、とすることにより解決される。

【0024】

さらに、前記課題は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質、とすることにより解決される。

【0025】

さらにまた、前記課題は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質、とすることにより解決される。

【0026】

このように、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$) や不定比チタン化合物 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲)、 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$) の炭素複合体及び $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) の炭素複合体をリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いると、リチウム-チタン酸化物などの公知の負極活物質よりも電圧減少を緩やかにすることができ、また、より大きな充放電容量を得ることができる。したがって、本発明の不定比チタン

化合物及びその炭素複合体は、特にリチウムイオン二次電池のように、長期にわたって高電圧を安定的に維持し、かつ大きな出力で大きい充放電容量及び高温耐性が求められる用途に好適である。

また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、水分に強く、酸化されにくい性質を有し、さらに毒性がほとんどないため、取扱いが容易で、長期にわたって安定した充放電特性を有する。

【0027】

また、前記課題は、本発明のリチウムイオン二次電池によれば、正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたりチウムイオン二次電池であって、前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池、であることにより解決される。 さらに前記課題は、正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたりチウムイオン二次電池であって、前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池、であることにより解決される。

【0028】

さらにまた、前記課題は、正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたりチウムイオン二次電池であって、前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池、であることにより解決される。

【0029】

また前記課題は、正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたりチウムイオン二次電池であって、前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示され、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない不定比チタン化合物に、炭素数が4以上のジカルボン酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池、であることにより解決される。

【0030】

このように、水溶液合成法により合成された高結晶性の立方晶の単一相からなり、中性子回折測定で得た中性子回折パターンのリートベルト解析によって不純物相が検出されない新規な不定比チタン化合物 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$) や不定比チタン化合物 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲)、炭素複合化 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$) 及び炭素複合化 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) をリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いると、電子伝導性が高いため充放電特性を向上させるだけでなく、耐熱性が高いリチウムイオン二次電池とすることができる。

【0031】

このとき、前記正極活物質層は、スピネル型リチウム - マンガン酸化物 (LiMn_2O_4)、スピネル型リチウム - マンガン - ニッケル酸化物 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$)、リチウム - コバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウム - ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) からなる群より選択される1又は2以上の酸化物を用いると好適である。

【0032】

このように、リチウムイオンを離脱、吸着させやすいこれらの化合物を正極活物質層に用いることで、正極活物質層に多くのイオンを吸蔵・離脱させることが可能となる。したがって、リチウムイオン二次電池の充放電特性を更に向上させることが可能となる。

10

【発明の効果】

【0033】

本発明の請求項1の発明によれば、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$) を得ることにより、高結晶性を備えた単一相の新規な不定比チタン化合物を得ることができる。

また、請求項2の発明によれば、不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) を得ることにより、高結晶性を備えた単一相の新規な不定比チタン化合物を得ることができる。

さらに、請求項3の発明によれば、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$) の炭素複合体を得ることができ、また、請求項4の発明によれば、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) 炭素複合体を得ることができ、リチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた際、得られるリチウムイオン二次電池の充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。

20

また、請求項5乃至8の発明によれば、高温で加熱焼成することにより、スパッタリング法等によって得られる非晶質膜の不定比チタン化合物と比較して、高結晶性の単一相からなる不定比チタン化合物及びその炭素複合体を得ることができる。

さらに、請求項9乃至12の発明によれば、新規な不定比チタン化合物及びその炭素複合体をリチウムイオン二次電池用負極活物質として用いることで、電圧減少を緩やかにすることができ、また、より大きな充放電容量を得ることができる。

30

さらにまた、請求項13乃至16の発明によれば、正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたりチウムイオン二次電池において、前記負極活物質層を、請求項9乃至12に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質とすることにより、高い充放電特性を備え、且つ耐熱性、安全性が高いリチウムイオン二次電池を得ることができる。

また、請求項17の発明によれば、リチウムイオン二次電池において、正極活物質を適宜選択することにより、充放電特性を向上させたりチウムイオン二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の概略断面図である。

【図2】本発明の実施例1-1に係るXRDパターンを示す図である。

【図3】本発明の実施例1-1に係る初期充放電曲線のグラフ図である。

【図4】本発明の実施例1-1に係るサイクル特性のグラフ図である。

【図5】本発明の実施例1-2に係るXRDパターンを示す図である。

【図6】本発明の実施例1-2に係る粒度分布を示すグラフ図である。

【図7】本発明の実施例1-2に係る初期充放電曲線のグラフ図である。

【図8】本発明の実施例1-2に係るサイクル特性のグラフ図である。

【図9】本発明の実施例2-1に係るXRDパターンを示す図である。

【図10】本発明の実施例2-1に係る粒度分布を示すグラフ図である。

40

50

- 【図 1 1】本発明の実施例 2 - 1 に係る初期充放電曲線のグラフ図である。
 【図 1 2】本発明の実施例 2 - 1 に係るサイクル特性のグラフ図である。
 【図 1 3】本発明の実施例 2 - 2 に係る X R D パターンを示す図である。
 【図 1 4】本発明の実施例 2 - 2 に係る初期充放電曲線のグラフ図である。
 【図 1 5】本発明の実施例 2 - 2 に係るサイクル特性のグラフ図である。
 【図 1 6】本発明の実施例 3 - 1 に係る X R D パターンを示す図である。
 【図 1 7】本発明の実施例 3 - 1 に係る初期充放電曲線のグラフ図である。
 【図 1 8】本発明の実施例 3 - 1 に係るサイクル特性のグラフ図である。
 【図 1 9】本発明の実施例 3 - 2 に係る X R D パターンを示す図である。
 【図 2 0】本発明の実施例 3 - 2 に係る初期充放電曲線のグラフ図である。
 【図 2 1】本発明の実施例 3 - 2 に係るサイクル特性のグラフ図である。
 【図 2 2】本発明の実施例 3 - 3 に係る X R D パターンを示す図である。
 【図 2 3】本発明の実施例 3 - 3 に係る初期充放電曲線のグラフ図である。
 【図 2 4】本発明の実施例 3 - 3 に係るサイクル特性のグラフ図である。
 【図 2 5】本発明の実施例 4 - 1 に係る X R D パターンを示す図である。
 【図 2 6】本発明の実施例 4 - 1 に係る初期充放電曲線のグラフ図である。
 【図 2 7】本発明の実施例 4 - 1 に係るサイクル特性のグラフ図である。

10

【符号の説明】

【 0 0 3 5 】

- 1 リチウムイオン二次電池
 1 1 正極缶
 1 2 負極端子
 1 3 負極集電体層
 1 4 正極集電体層
 1 5 電解液を保持したセパレーター
 1 6 負極活物質層
 1 7 正極活物質層
 1 8 ガスケット

20

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 6 】

本発明の実施形態に係る不定比チタン化合物、その炭素複合体、及びそれら化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池を、図 1 乃至 2 7 に基づいて説明する。なお、以下に説明する部材、配置、構成等は、本発明を限定するものでなく、本発明の趣旨の範囲内で種々改変することができるものである。

30

【 0 0 3 7 】

図 1 は、本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の概略断面図、図 2 乃至 4 は本発明の実施例 1 - 1 の $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ に係り、図 2 は X R D パターン図、図 3 は初期充放電曲線のグラフ図、図 4 はサイクル特性のグラフ図であり、図 5 乃至 8 は本発明の実施例 1 - 2 の $Li_{4.16}Ti_{4.84}O_{12}$ に係り、図 5 は X R D パターン図、図 6 は粒度分布を示すグラフ図、図 7 は初期充放電曲線のグラフ図、図 8 はサイクル特性のグラフ図であり、図 9 乃至 1 2 は本発明の実施例 2 - 1 の $Li_{4.16}Ti_{4.79}Nb_{0.05}O_{12}$ に係り、図 9 は X R D パターン図、図 1 0 は粒度分布を示す図、図 1 1 は初期充放電曲線のグラフ図、図 1 2 はサイクル特性のグラフ図であり、図 1 3 乃至 1 5 は本発明の実施例 2 - 2 の $Li_{4.16}Ti_{4.84-y}Nb_yO_{12}$ に係り、図 1 3 は X R D パターン図、図 1 4 は初期充放電曲線のグラフ図、図 1 5 はサイクル特性のグラフ図であり、図 1 6 乃至 1 8 は本発明の実施例 3 - 1 の Ar / H₂ 中で焼成した炭素との複合化処理不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84}O_{12} / C$ に係り、図 1 6 は X R D パターン図、図 1 7 は初期充放電曲線のグラフ図、図 1 8 はサイクル特性のグラフ図であり、図 1 9 乃至 2 1 は本発明の実施例 3 - 2 の Ar 中で焼成した炭素との複合化処

40

50

理不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84}O_{12}/C$ に係り、図 19 は XRD パターン図、図 20 は初期充放電曲線のグラフ図、図 21 はサイクル特性のグラフ図であり、図 22 乃至 24 は本発明の実施例 3 - 3 の N_2 中で焼成した炭素との複合化処理不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84}O_{12}/C$ に係り、図 22 は XRD パターン図、図 23 は初期充放電曲線のグラフ図、図 24 はサイクル特性のグラフ図であり、図 25 乃至 27 は本発明の実施例 4 - 1 の Ar 中で焼成した炭素との複合化処理不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O_{12}/C$ に係り、図 25 は XRD パターン図、図 26 は初期充放電曲線のグラフ図、図 27 はサイクル特性のグラフ図である。

【0038】

図 1 は本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 の概略断面図であり、ガスケット 18 を備えた正極缶 11 の内部に、正極集電体層 14、正極活物質層 17、電解質層として電解液を保持したセパレーター 15、負極活物質層 16、負極集電体層 13 を順に積層させ、さらに負極端子 12 で覆う構成で形成されている。正極缶 11 及び負極端子 12 の周縁部は、絶縁ガスケット 18 を介してかきめられることにより密閉されている。

【0039】

実施例において、リチウムイオン二次電池 1 は、R2032 コインタイプセルを用いて作製した。電極の作製は次のように行った。本発明の負極活物質と結着剤、及び導電補助剤を 88 : 6 : 6 (wt.%) の重量比で混合し、溶剤として N - メチル - 2 - ピロリジノンを加え混練後、スラリー状にした。これを負極集電体であるアルミ箔上に塗布し、ロールプレス機を用い室温でプレスした。なお、負極活物質として $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) の炭素複合体を用いる場合は、導電補助剤を用いず、負極活物質、結着剤を 90 : 10 (wt.%) の重量比で混合し、これを 11.28 mm の円盤状に打ち抜き、80 で 12 時間以上減圧乾燥したものを用いた。

【0040】

また、正極集電体には金属リチウム箔、電解液には $1 \text{ mol dm}^{-3} LiPF_6 / \text{炭酸エチレン} + \text{ジメチルカーボネート}$ (混合比 : 30 / 70 vol.%)、セパレーター 15 には Celgard (登録商標) # 2325 を用いてリチウムイオン二次電池を作製した。なお、リチウムイオン二次電池の作製はアルゴン置換されたグローブボックス中で行った。

【0041】

実施例においては、リチウムイオン二次電池の一実施形態として、R2032 コインタイプセルを挙げて説明を行っているが、本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質の用途としては、このような電池の形態に限定されない。例えば、電解質として、薄膜固体電解質、溶液状の電解質、ゲル状電解質、ポリマー電解質等を用いたリチウムイオン二次電池であってもよい。

【0042】

負極活物質は、本発明の不定比チタン化合物、すなわち、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物のそれぞれ、単一相を用いることができる。

また、負極活物質として、上記化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物に炭素複合化処理を施した炭素複合体を用いることも可能である。

【0043】

結着剤は、ポリビニレンジフルオリド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸 (PAA) を用いることができ、その中でも、特にポリビニレンジフルオリドが好ましく、本実施例においてもポリビニレンジフルオリドを採用した。

導電補助剤は、アセチレンブラックの他、グラファイト、等を用いることができ、その

10

20

30

40

50

中でも、特にアセチレンブラックが好ましく、本実施例においてもアセチレンブラックを採用した。

溶剤は、N - メチル - 2 - ピロリジノン、N - エチル - 2 - ピロリドン、N - ブチル - 2 - ピロリドン、水等を用いることができ、その中でも、特にN - メチル - 2 - ピロリジノンが好ましく、本実施例においてもN - メチル - 2 - ピロリジノンを採用した。

負極集電体及び正極集電体は、アルミ箔の他、銅、ニッケル、ステンレス鋼等の金属箔、ポリアニリンやポリピロール等の導電性高分子膜フィルム、または導電性高分子膜フィルムを塗着又は被覆した金属箔やカーボンシートを用いることができる。

【0044】

正極活物質は、スピネル型リチウム - マンガン酸化物 (LiMn_2O_4)、スピネル型リチウム - マンガン - ニッケル酸化物 ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$)、リチウム - コバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウム - ニッケル酸化物 (LiNiO_2)、及びリチウム - ニッケル - コバルト - マンガン酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)、及びリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) を用いることができ、これらを単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

10

電解液には溶媒として炭酸エチレン、ジメチルカーボネートの他、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、等を用いることができ、電解質として、 LiPF_6 の他、 LiBF_4 、等を用いることができる。なお、本実施例は電解液を用いる場合について示したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラス、イオン結晶性の無機固体電解質等を用いることができる。

20

【0045】

化学式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物は、水の存在下、シュウ酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドとを加え、略80 で略3時間攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、該前駆体形成工程で得られた前駆体を700 ~ 900 で、6 ~ 48時間、炉で焼成する焼成工程と、を経ることにより合成することができる。

【0046】

化学式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物は、水の存在下、シュウ酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドと、ニオブアルコキシドとを加え、略80 で略3時間攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、該前駆体形成工程で得られた前駆体を600 ~ 900 で、6 ~ 48時間、炉で焼成する焼成工程と、を経ることにより合成することができる。

30

【0047】

化学式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物の炭素複合体は、水の存在下、炭素数が4以上のジカルボン酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドとを加え、略80 で略3時間、その後室温で略12時間攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、該前駆体形成工程で得られた前駆体を還元雰囲気中で焼成する焼成工程、又は不活性雰囲気中で、800 ~ 900 で、6 ~ 48時間、炉で焼成する焼成工程のいずれか一方の焼成工程と、を経ることにより合成することができる。このとき、還元雰囲気とは Ar/H_2 の混合気体、不活性雰囲気とは N_2 又は Ar により置換された空間で処理することを示す。

40

【0048】

化学式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物の炭素複合体は、水の存在下、炭素数が4以上のジカルボン酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドと、ニオブアルコキシド

50

とを加え、略80 で略3時間、その後室温で略12時間攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、該前駆体形成工程で得られた前駆体を還元雰囲気中で焼成する焼成工程、又は不活性雰囲気中で、800~900 で、6~48時間、炉で焼成する焼成工程のいずれか一方の焼成工程と、を経ることにより合成することができる。このとき、還元雰囲気とはAr/H₂の混合気体、不活性雰囲気とはN₂又はArにより置換された空間で処理することを示す。

【0049】

炭素数が4以上のジカルボン酸は、コハク酸、酒石酸、グルタル酸、リンゴ酸等の水溶性カルボン酸を用いることができる。好ましくは、水溶性のより高いリンゴ酸を用いると好ましい。また、ジカルボン酸にさらにカルボキシル基が置換したクエン酸等も用いることができる。

10

リチウム塩は、炭酸リチウム、水酸化リチウム、等を用いることができ、その中でも、炭酸リチウムを用いると好ましい。

チタニウムアルコキシドは、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、二酸化チタン等を用いることができるが、その中でも、はテトライソプロポキシチタニウムを用いると好ましい。

ニオブアルコキシドは、ペンタメトキシニオブ、ペンタエトキシニオブ、ペンタイソプロポキシニオブ、ペンタ-n-プロポキシニオブ、ペンタブトキシニオブ、五酸化ニオブ等を用いることができるが、その中でもペンタエトキシニオブを用いることが好ましい。

20

【0050】

(実施例1)

不定比チタン化合物Li_{4+x}Ti_{5-x}O₁₂ (但し、0 < x < 0.30)の合成、及びこれを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池の実施例を示す。

【0051】

不定比チタン化合物Li_{4+x}Ti_{5-x}O₁₂ (但し、0 < x < 0.30)の合成は、以下のように実施した。蒸留水(400ml)にシュウ酸(0.2mol)を溶解させた後、炭酸リチウムと、テトライソプロポキシチタニウム(0.1mol)のエタノール溶液(20ml)とを加え、80 で3時間攪拌し、溶解させた。この時、炭酸リチウムとテトライソプロポキシチタニウムのLi/Ti比が上述の化学式の範囲となるように炭酸リチウムを添加した。次に、得られたLi/Ti溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得た。このとき、スプレードライ条件は入口温度:160、出口温度:100、噴射圧力:100kPa、熱風量:0.70m³min⁻¹、流量:400mlh⁻¹とした。その後、得られた前駆体を600~900 で、12時間、マッフル炉で焼成することにより、不定比チタン化合物Li_{4+x}Ti_{5-x}O₁₂ (但し、0 < x < 0.30)を得た。

30

【0052】

(実施例1-1)

焼成温度800、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物Li_{4+x}Ti_{5-x}O₁₂において、以下の比率となるように試料を合成し、XRDを測定した。図2にそのXRDパターンを示す。なお、以降の実施例2~4におけるXRD測定も同様の条件で行った。

40

[XRD測定条件]

X線回折装置: Rigaku Denki、RINT2200、AFC7

線源: CuK 線 (λ = 1.541)、環電圧: 40kV、環電流: 30mA、

試料面に対する入射角度: DS = 1°、試料面に対する回折線の成す角度: RS = 1°、

入射スリットの幅: SS = 0.15mm、走査範囲: 2θ = 10°~80°、走査速度: 4°/min

上記条件下、連続スキャンで反射法により行った。

50

【合成試料】 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$
 (a) $x = 0.00$; $\text{Li}/\text{Ti} = 0.80$ 、(b) $x = 0.06$; $\text{Li}/\text{Ti} = 0.82$ 、
 (c) $x = 0.11$; $\text{Li}/\text{Ti} = 0.84$ 、(d) $x = 0.16$; $\text{Li}/\text{Ti} = 0.86$ 、
 (e) $x = 0.21$; $\text{Li}/\text{Ti} = 0.88$ 、(f) $x = 0.26$; $\text{Li}/\text{Ti} = 0.90$

【0053】

表1に、XRDパターンより算出した $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 相の格子定数及び推定される不純物相を示す。

【0054】

【表1】

仕込みのモル比	格子定数(Å)	不純物相
Li/Ti=0.80 (x=0.00)	8.359	r-TiO ₂
Li/Ti=0.82 (x=0.05)	8.359	r-TiO ₂
Li/Ti=0.84 (x=0.11)	8.358	r-TiO ₂
Li/Ti=0.86 (x=0.16)	8.360	-
Li/Ti=0.88 (x=0.21)	8.358	Li ₂ TiO ₃
Li/Ti=0.90 (x=0.26)	8.359	Li ₂ TiO ₃
JCPDS(#26-1198)	8.357	

10

20

【0055】

その結果、いずれの生成物においても $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ 相の格子定数に違いは見られず、スピネル型結晶構造(JCPDS No. 26-1198)のリチウムチタン酸化物のX線回折のピーク位置とピーク強度と近い値であった。

【0056】

図3は、各電流密度における不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0.00 \sim 0.26$; $\text{Li}/\text{Ti} = 0.80 \sim 0.90$)の初期充放電曲線を示すものである。測定条件は、電圧範囲1.2~3.0V、電流密度0.1C、0.5C、1C、2C、3C (1C = 175 mA g⁻¹)、測定温度25℃とした。いずれの試料も1.55V付近に電位平坦部を有している。

30

【0057】

図4は、各電流密度における不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0.00 \sim 0.26$; $\text{Li}/\text{Ti} = 0.80 \sim 0.90$)のサイクル特性を示すものである。測定条件は、電圧範囲1.2~3.0V、電流密度0.1C、0.5C、1C、2C、3C (1C = 175 mA g⁻¹)、測定温度25℃とした。この結果、単一相が得られた $\text{Li}/\text{Ti} = 0.86$ の不定比チタン化合物は、不純物相としてr-TiO₂を含む $x = 0.00 \sim 0.11$ ($\text{Li}/\text{Ti} = 0.80 \sim 0.84$)の化合物及びLi₂TiO₃を含む $x = 0.21 \sim 0.26$ ($\text{Li}/\text{Ti} = 0.88 \sim 0.90$)の化合物と比較して、良好な電気化学特性を有していることが確認された。

40

【0058】

r-TiO₂とLi₂TiO₃はリチウム挿入反応を伴う電気化学活性が乏しいため、これらが不純物として含まれると重量当たりの活物質が減少する。その結果、 $x = 0.16$ ($\text{Li}/\text{Ti} = 0.86$)で得られた、単一相 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84}\text{O}_{12}$ が最も良好な電気化学特性を示すことを確認できたことを意味するものである。

【0059】

(実施例1-2)

$x = 0.16$ ($\text{Li}/\text{Ti} = 0.86$)に固定し、焼成温度が試料に与える影響について検討した。600、700、800及び900℃、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84}\text{O}_{12}$ ($x = 0.16$, $\text{Li}/\text{Ti} = 0.86$)

50

のXRDを測定した。図5にそのXRDパターンを示す。また、表2に各温度で焼成した試料のXRDパターンより算出した格子定数、推定される不純物相及びBET法を用いて測定した比表面積を示す。

【0060】

【表2】

焼成温度(°C)	格子定数(Å)	不純物相	比表面積(m ² g ⁻¹)
600	8.287	r-TiO ₂ , Li ₂ TiO ₃	-
700	8.36	-	2.92
800	8.36	-	1.61
900	8.361	-	0.91

10

【0061】

600で焼成した試料では不純物であるr-TiO₂及びLi₂TiO₃に起因する回折ピークがみられたことから、この焼成温度では目的の試料を得られないことがわかった。700、800及び900で焼成した試料では、不純物に起因する回折ピークが全く見られず、得られたXRDパターンを立方晶、空間群Fd-3mに帰属できたことから、単一相が合成できることがわかった。以上のことから目的の試料を単一相で得るための焼成温度は、700以上であることが確認された。

また、いずれの試料の格子定数にも違いはみられなかったが、比表面積は焼成温度の上昇に伴い減少していた。

20

【0062】

また、図6は700、800、900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂(x=0.16, Li/Ti=0.86)の粒度分布を示すものである。図6に示した粒度分布測定結果より、焼成温度の上昇に伴い、平均粒径の増加がみられた。この平均粒径の増加及び前記の比表面積値の減少は、焼成温度の上昇に伴う、粒子の焼結が原因と推測される。

【0063】

表3に700、800、900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂(x=0.16, Li/Ti=0.86)について、ICP-MSより求めた組成分析結果を示す。

30

【0064】

【表3】

焼成温度(°C)	仕込みのモル比(Li/Ti)	実測値(Li/Ti)
700	0.860	0.832(9)
800		0.826(3)
900		0.829(4)

40

【0065】

この結果より、いずれの試料もリチウムとチタンのモル比はLi₄Ti₅O₁₂の化学量論比(Li/Ti=0.80)よりも高く、リチウムが過剰に存在していることがわかった。

【0066】

過剰分のリチウムが、結晶構造中のどのサイト(位置)に存在しているかなどについて検討するため、中性子回折測定を行い、結晶構造解析を行った。結晶構造解析は中性子回折パターンをリートベルト解析することで行った。なお、中性子回折パターンにより過剰のリチウム成分はLi₂O, Li₂TiO₃, Li₂Ti₃O₇として存在していないことが認められた。表4はリートベルト解析の結果とICP-MSの結果より推測した70

50

0、800、900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84}\text{O}_{12}$ のスピネル型構造式 $\text{Li}_{(8a)}[\text{Li}_{1/3+x}\text{Ti}_{5/3-x}]_{(16d)}\text{O}_{4-z(32e)}$ を示したものである。

【0067】

【表4】

焼成温度(°C)	化学組成
700	$\text{Li}_{1.00(8a)}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.029(9)}\text{Ti}_{1.636(7)}]_{16d}\text{O}_{3.95(3)(32e)}$
800	$\text{Li}_{1.00(8a)}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.024(0)}\text{Ti}_{1.642(6)}]_{16d}\text{O}_{3.96(2)(32e)}$
900	$\text{Li}_{1.00(8a)}[\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.026(8)}\text{Ti}_{1.639(8)}]_{16d}\text{O}_{3.95(6)(32e)}$

10

【0068】

その結果、いずれの試料も16dサイトに、ほぼ同量のリチウムが過剰に存在し、酸素が欠損していることが示された。

【0069】

図7は600、700、800及び900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84}\text{O}_{12}$ ($x=0.16$, $\text{Li}/\text{Ti}=0.86$) の電流密度 0.1C ($1\text{C}=175\text{mA g}^{-1}$)、電圧範囲 $1.2\sim 3.0\text{V}$ 、測定温度 25 での初期充放電曲線を示すものである。600で焼成した $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84}\text{O}_{12}$ の初期放電容量は、 30.8mAh g^{-1} であり、ほとんど充放電容量を示さなかった。700、800及び900で焼成した $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84}\text{O}_{12}$ の初期放電容量は、それぞれ 177.2 、 166.2 、 159.3mAh g^{-1} であった。

20

【0070】

図8は600、700、800及び900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84}\text{O}_{12}$ ($x=0.16$, $\text{Li}/\text{Ti}=0.86$) の電流密度 0.1C ($1\text{C}=175\text{mA g}^{-1}$)、電圧範囲 $1.2\sim 3.0\text{V}$ 、測定温度 25 でのサイクル特性を示すものである。600で焼成した $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84}\text{O}_{12}$ は、ほとんど放電容量を示さなかった。700から900へと焼成温度が上昇するにつれて、充放電容量が減少することが示された。この充放電容量の減少は粒子の形状変化、平均粒径の増加、表面積の減少が要因であると推測される。以上より、リチウムとチタンの仕込みモル比を 0.860 とし、700で焼成したとき、単一相が得られ最も良好な充放電特性を示すことが示された。

30

【0071】

(実施例2)

不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) の合成、及びこれを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池の実施例を示す。

【0072】

不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) の合成は、以下のように実施した。蒸留水 (400ml) にシュウ酸 (0.2mol) を溶解させ、炭酸リチウムと、テトライソプロポキシチタニウム (0.1mol)、ペンタエトキシニオブのエタノール溶液 (20ml) とを加え、 80 で3時間攪拌し、溶解させた。この時、炭酸リチウム、テトライソプロポキシチタニウムおよびペンタエトキシニオブの $\text{Li}/(\text{Ti}+\text{Nb})$ 比が 0.860 となるように炭酸リチウムを添加した。次に、得られた $\text{Li}/(\text{Ti}+\text{Nb})$ 溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得た。このとき、スプレードライ条件は入口温度： 160 、出口温度： 100 、噴射圧力： 100kPa 、熱風量： $0.70\text{m}^3\text{min}^{-1}$ 、流量： 400ml h^{-1} とした。その後、得られた前駆体を $700\sim 900$ で、12時間、マッフル炉で焼成することにより、不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.84-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ (但し、 $0 < y < 0.20$ の範囲) を得た。

40

50

【0073】

(実施例2-1)

ニオブ置換量0.05に固定し、焼成温度が試料に与える影響について検討した。600、700、800、及び900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.79}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ のXRDを測定した。図9にそのXRDパターンを示す。その結果、600の焼成で不定比チタン化合物と少量の未知相の不純物に起因する回折ピークが観測されたが、700、800、900で焼成した時は、その回折ピークが観測されず、したがって、不純物を含まない単一相 Li-Ti-Nb-O が得られたと推測される。また、ニオブ無置換不定比チタン化合物に比して、ニオブ置換不定比チタン化合物は600でも不純物相が極めて少なく、単一相に近い不定比 Li-Ti-Nb-O 化合物が合成することができ、700以上の焼成温度では単一相を安定して合成できることが示された。

10

【0074】

表5に、XRDパターンを立方晶、空間群 $Fd-3m$ に帰属することで求めた格子定数とBET法により測定した比表面積を示す。

【0075】

【表5】

焼成温度(°C)	格子定数(Å)	比表面積(m^2g^{-1})
600	8.363	—
700	8.366	2.43
800	8.365	1.59
900	8.362	0.68

20

【0076】

その結果、焼成温度による格子定数の値に違いはなかったが、比表面積は焼成温度の上昇に伴い減少していることが示された。

【0077】

表6に700、800、及び900、空气中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.79}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ について、ICP-MSより求めた組成分析結果を示す。

30

【0078】

【表6】

焼成温度(°C)	仕込み比 $\text{Li}/(\text{Ti}+\text{Nb})$	実測値 $\text{Li}/(\text{Ti}+\text{Nb})$	仕込み比 Ti/Nb	実測値 Ti/Nb
700	0.860	0.840(9)	95.8	97.4(3)
800		0.847(6)		96.6(4)
900		0.841(5)		96.1(5)

40

【0079】

その結果、ニオブの実測値は仕込み比とほぼ等しいことが示された。また、リチウムとチタン実測モル比 $\text{Li}/\text{Ti} = 0.841 \sim 0.847$ は、化学量論組成のモル比0.800より高い値でありリチウムが過剰に存在していることが示された。

【0080】

過剰分のリチウムとニオブが、結晶構造中のどのサイト(位置)に存在しているかなどについて検討するため、中性子回折測定により結晶構造解析を行った。得られた中性子回折パターンについてのリートベルト解析を行った。表7にリートベルト解析の結果とICP-MSの結果より推測した、700、800、900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $\text{Li}_{4.16}\text{Ti}_{4.79}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ のスピネル型構造式L

50

$i(8a) [Li_{1/3+x}Ti_{5/3-x-y}Nb_y]_{(16d)}O_{4(32e)}$ を示す。

【0081】

【表7】

焼成温度(°C)	化学組成
700	$Li_{1.00(8a)}[Li_{0.33}Li_{0.037(1)}Ti_{1.629(5)}Nb_{0.016(5)}]_{16d}O_{3.98(4)(32e)}$
800	$Li_{1.00(8a)}[Li_{0.33}Li_{0.042(9)}Ti_{1.623(7)}Nb_{0.016(8)}]_{16d}O_{3.97(6)(32e)}$
900	$Li_{1.00(8a)}[Li_{0.33}Li_{0.037(6)}Ti_{1.629(0)}Nb_{0.016(8)}]_{16d}O_{3.98(4)(32e)}$

10

【0082】

その結果、いずれの試料も16dサイトに、 $x = 0.037 \sim 0.043$ の範囲のほぼ同量のリチウムが過剰に存在し、酸素が欠損していることが示された。

【0083】

また、図10は700、800、900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.79}Nb_{0.05}O_{12}$ の粒度分布を示すものである。図10に示した粒度分布測定結果より、焼成温度の上昇に伴い、平均粒径の増加がみられた。この平均粒径の増加及び前記の比表面積値の減少は、焼成温度の上昇に伴う、粒子の焼結が原因と推測される。

【0084】

図11は、600、700、800、及び900、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.79}Nb_{0.05}O_{12}$ の電流密度0.1C、0.5C、1C、2C、3C(1C = 175 mA g^{-1})、電圧範囲1.2~3.0V、測定温度25℃での初期充放電曲線、図12は同条件でのサイクル特性を示すものである。いずれの不定比チタン化合物も1.55V付近に電位平坦部を有していることが示された。また、600、空气中で、12時間、焼成した $Li_{4.16}Ti_{4.79}Nb_{0.05}O_{12}$ の初期放電容量は0.1Cの電流密度において $167.9 \text{ mA h g}^{-1}$ を示し、同条件で焼成した $Li_{4.16}Ti_{4.84}O_{12}$ の0.1Cの電流密度における初期放電容量 30.8 mA h g^{-1} (図8を参照)に比べて大きな値を示した。これは、XRDの結果より、600の低い焼成温度においても $Li_{4.16}Ti_{4.79}Nb_{0.05}O_{12}$ が単一相に近いものが生成していたことが一因であると推測される。さらに、800~900と高温になるにつれて、放電容量は減少した。

20

【0085】

(実施例2-2)

以上の結果より、700、空气中で12時間、焼成したとき、最も良好な充放電特性を示したため、同条件で $Li_{4.16}Ti_{4.84-y}Nb_yO_{12}$ ($0.00 < y < 0.30$)の合成を行い、ニオブ置換量の変化が試料の電気化学的特性に与える影響について検討を行った。

【0086】

スプレードライ法で得られた前駆体を700、空气中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84-y}Nb_yO_{12}$ ($0.00 < y < 0.30$)のXRDを測定した。図13にそのXRDパターンを示す。

40

ニオブ置換量(y)が0.15までは、不純物に起因する回折ピークが全く見られなかったが、 $y = 0.20$ 以上になると $LiNbO_3$ に起因する回折ピークが見られた。ニオブの固溶範囲は $0.00 < y < 0.20$ であると推認される。また、 $y = 0.30$ の試料では、 $LiNbO_3$ 及び帰属されない不明な回折ピークが見られた。

【0087】

表8は700、空气中で12時間、焼成した不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84-y}Nb_yO_{12}$ ($0.00 < y < 0.15$)について、ICP-MSより求めた組成分析結果を示したものである。

50

【 0 0 8 8 】

【 表 8 】

Nb置換量 y	仕込み比 Li/(Ti+Nb)	実測値 Li/(Ti+Nb)	仕込み比 Ti/Nb	実測値 Ti/Nb
0.00	0.860	0.832(9)	-	-
0.01		0.829(1)	483	502.0(7)
0.05		0.847(6)	95.8	97.4(4)
0.10		0.830(4)	47.4	48.8(1)
0.15		0.834(0)	31.3	33.1(3)

10

【 0 0 8 9 】

その結果、ニオブの実測値は仕込み比とほぼ等しいことが示された。また、リチウムと遷移金属のモル比 $Li / (Ti + Nb)$ は $0.829 \sim 0.848$ であり、化学量論組成のモル比 0.800 より高い値であり、リチウムが過剰に存在していることが示された。

【 0 0 9 0 】

表 9 はリートベルト解析結果と ICP-MS の結果より推測した、 700 、空気中で 12 時間、焼成した不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84-y}Nb_yO_{12}$ ($0.00 \leq y \leq 0.15$) をスピネル型構造式 $Li_{(8a)}[Li_{1/3+x}Ti_{5/3-x-y}Nb_y]_{(16d)}O_{4-z}$ ($32e$) で示したものである。

20

【 0 0 9 1 】

【 表 9 】

Nb置換量 y	化学組成
0.00	$Li_{1.00(8a)}[Li_{0.33}Li_{0.029(9)}Ti_{1.636(7)}]_{16d}O_{3.95(3)(32e)}$
0.01	$Li_{1.00(8a)}[Li_{0.33}Li_{0.026(5)}Ti_{1.636(8)}Nb_{0.003(3)}]_{16d}O_{3.96(0)(32e)}$
0.05	$Li_{1.00(8a)}[Li_{0.33}Li_{0.037(1)}Ti_{1.629(5)}Nb_{0.016(5)}]_{16d}O_{3.98(4)(32e)}$
0.10	$Li_{1.00(8a)}[Li_{0.33}Li_{0.027(7)}Ti_{1.606(0)}Nb_{0.032(9)}]_{16d}O_{3.97(3)(32e)}$
0.15	$Li_{1.00(8a)}[Li_{0.33}Li_{0.030(9)}Ti_{1.587(8)}Nb_{0.047(9)}]_{16d}O_{3.97(6)(32e)}$

30

【 0 0 9 2 】

この結果より、いずれの試料も $16d$ サイトに、 $x = 0.030 \sim 0.037$ の範囲のほぼ同量のリチウムが過剰に存在し、さらに $z = 0.05 \sim 0.03$ の範囲、また Nb^{5+} が Ti^{4+} を $y = 0.003 \sim 0.049$ の範囲で置換しており、さらに $z = 0.05 \sim 0.03$ の範囲で酸素が欠損していることが示された。

【 0 0 9 3 】

図 14 は 700 、空気中で、 12 時間、焼成した不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84-y}Nb_yO_{12}$ ($0.00 \leq y \leq 0.20$) の電流密度 $0.1C$ 、 $0.5C$ 、 $1C$ 、 $2C$ 、 $3C$ 、 $5C$ 、 $10C$ ($1C = 175 mA g^{-1}$)、電圧範囲 $1.2 \sim 3.0V$ 、測定温度 25 での初期充放電曲線を示すものである。ニオブ置換量 0.20 の試料において充放電容量の減少がみられた。XRD の結果 (図 13 を参照) より、ニオブ置換 0.20 の試料では、 $1.2 \sim 3.0V$ の電圧範囲で充放電反応を示さない $LiNbO_3$ が不純物として生成していることが分かっている。以上の結果より少なくとも $y = 0.01 \sim 0.15$ の範囲、すなわち $0.00 < y < 0.20$ の範囲で $y = 0.00$ より大きい放電容量が得られた。

40

【 0 0 9 4 】

図 15 は 700 、空気中で 12 時間、焼成した不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84-y}Nb_yO_{12}$ ($0.00 \leq y \leq 0.20$) の電流密度 0.1 、 $0.5C$ 、 $1C$ 、 $2C$ 、 $3C$ 、 $5C$ 、 $10C$ ($1C = 175 mA g^{-1}$)、電圧範囲 $1.2 \sim 3.0V$ 、測定温度 25 でのサイクル特性を示すものである。また、表 10 に各サイクルにおけ

50

る平均放電容量を示す。 $y = 0.01 \sim 0.15$ の範囲、すなわち $0.00 < y < 0.20$ の範囲の二オプ置換量の時、特に大きな放電容量が得られることが示された。

【0095】

【表10】

	0.1C	0.5C	1C	2C	3C	5C	10C
	(1~10)	(11~20)	(21~30)	(31~40)	(41~50)	(51~60)	(61~70)
y=0.00	178.1 (5)	164.9 (9)	153.7 (4)	141.0 (7)	131.6 (5)	117.9 (9)	70.6 (4)
y=0.01	182.1 (3)	171.3 (5)	165.5 (8)	149.8 (0)	139.6 (9)	123.2 (8)	90.2 (2)
y=0.05	180.0 (5)	170.4 (1)	162.7 (9)	151.0 (5)	140.9 (9)	130.0 (6)	105.1 (5)
y=0.10	186.4 (9)	176.5 (9)	166.5 (2)	154.2 (8)	143.8 (5)	131.8 (7)	109.5 (7)
y=0.15	182.1 (2)	169.8 (4)	159.4 (2)	145.9 (6)	136.5 (9)	120.3 (4)	76.2 (9)
y=0.20	176.6 (9)	161.7 (1)	150.4 (1)	134.5 (4)	124.7 (6)	109.9 (6)	83.0 (1)

※単位：mAhg⁻¹

【0096】

(実施例3)

不定比チタン化合物 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$) の炭素複合体の合成、及びこれを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池の実施例を示す。以下、炭素複合体を「 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}/C$ 」と表記する。

【0097】

$Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}/C$ (但し、 $0 < x < 0.30$) の合成は、以下のように実施した。蒸留水 (400 ml) にリンゴ酸 (0.2 mol) を溶解させ、炭酸リチウムと、テトライソプロポキシチタニウム (0.1 mol) のエタノール溶液 (20 ml) とを加え、80 で3時間攪拌し、その後、室温で略12時間攪拌して溶解させた。この時、炭酸リチウムとテトライソプロポキシチタニウムの Li/Ti 比が上述の化学式の範囲となるように炭酸リチウムを添加した。次に、得られた Li/Ti 溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得た。このとき、スプレードライ条件は入口温度：160、出口温度：100、噴射圧力：100 kPa、熱風量：0.70 m³ min⁻¹、流量：400 ml h⁻¹ とした。その後、得られた前駆体を予備焼成した後、還元雰囲気 (Ar/H_2) 又は不活性雰囲気 (Ar 又は N_2) で 800 ~ 900 で、12時間、マッフル炉で焼成することにより、 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}/C$ (但し、 $0 < x < 0.30$) を得た。

【0098】

(実施例3-1)

Ar/H_2 の還元雰囲気下で焼成した $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}/C$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) の炭素複合体の結果について説明する。

実施例3にて得られた前駆体を、 Ar/H_2 の還元雰囲気下 (Ar/H_2 の混合比：90/10) において、500 で所定時間の予備焼成後、800、同雰囲気下で、12時間、焼成した $Li_{4.16}Ti_{4.84}O_{12}/C$ の XRD を測定した。図16にその XRD パターンを示す。予備焼成時間は (a) : 9時間、(b) : 6時間、(c) : 3時間、(d) : 0時間 (予備焼成なし) であり、比較のため (e) として、800、空気中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物 $Li_{4.16}Ti_{4.84}O_{12}$ のパターンを示した。なお、(f) はスピネル型結晶構造 (JCPDS No. 26-1198) のリチウムチタン酸化物の X線回折のピーク位置とピーク強度を示したものである。その結果、 $Li_{4.16}Ti_{4.84}O_{12}/C$ の XRD パターンは立方晶、空間群 $Fd-3m$ に帰属できたことから、単一相 $Li-Ti-O$ が得られ、炭素成分は非晶質であることが示された。

【0099】

また、表11に XRD パターンを立方晶、空間群 $Fd-3m$ に帰属することで求めた格

10

20

30

40

50

子定数を示す。

【 0 1 0 0 】

【 表 1 1 】

Ar/H ₂ 雰囲気下での予備焼成	格子定数 (Å)
500°C, 9時間	8.365
500°C, 6時間	8.366
500°C, 3時間	8.366
予備焼成なし	8.365

10

【 0 1 0 1 】

いずれの格子定数の値にも大きな差はみられなかった。

【 0 1 0 2 】

表 1 2 に Ar / H₂ の還元雰囲気下において、500 で数時間の予備焼成後、800、同雰囲気、12時間焼成した Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/C の元素分析を示す。

【 0 1 0 3 】

【 表 1 2 】

Ar/H ₂ 雰囲気下での予備焼成	炭素仕込み量 (wt. %)	元素分析値		
		炭素量 (wt. %)	水素量 (wt. %)	H/C
500°C, 9時間	50.1	13.94	0.39	0.028
500°C, 6時間		13.36	0.37	0.028
500°C, 3時間		12.84	0.40	0.031
予備焼成なし		11.76	0.36	0.031

20

【 0 1 0 4 】

その結果、いずれの試料にも12~14%の炭素が残存していることが示された。また、炭素に加え、水素も少量残存していた。この水素は、焼成時に分解されずに残存した残余有機物の水素と推測される。

30

【 0 1 0 5 】

図 1 7 は Ar / H₂ の還元雰囲気下において、500 で所定時間の予備焼成後、800、同雰囲気、12時間焼成した Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/C の電流密度 0.1~10 C (1 C = 175 mA g⁻¹)、電圧範囲 1.2~3.0 V、測定温度 25 での初期充放電曲線を示すものである。予備焼成時間は (A) : 9 時間、(B) : 6 時間、(C) : 3 時間である。また、図中には、比較のため (D) として、800、空気中で、12 時間、焼成した不定比チタン化合物 Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂ の同条件での初期充放電曲線を示した。なお、炭素との複合化処理を施した試料の充放電容量は、残存炭素量を差し引いた活物質当たりの値を示している。

40

【 0 1 0 6 】

その結果、500 で3時間予備焼成した試料 (C) が最も優れた特性を示した。

【 0 1 0 7 】

図 1 8 は Ar / H₂ の還元雰囲気下において、500 で所定時間の予備焼成後、800、同雰囲気、12時間焼成した Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/C の電流密度 0.1~10 C (1 C = 175 mA g⁻¹)、電圧範囲 1.2~3.0 V、測定温度 25 でのサイクル特性を示すものである。予備焼成時間は (A) : 9 時間、(B) : 6 時間、(C) : 3 時間である。また、図中には、比較のため (D) として、800、空気中で、12 時間、焼成した不定比チタン化合物 Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂ の同条件での

50

サイクル特性を示した。なお、炭素との複合化処理を施した試料の充放電容量は、残存炭素量を差し引いた活物質当たりの値を示している。

【0108】

この結果より、炭素複合化処理を施すことで大幅な充放電特性の改善が見られ、特に500、3時間予備焼成した試料(C)は、電流密度10Cにおいて、最大145mAh g⁻¹の放電容量を示し、最も優れた特性を示した。

【0109】

(実施例3-2)

アルゴン(Ar)の不活性雰囲気下で焼成したLi_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/Cの結果について説明する。

実施例3にて得られた前駆体を、Arの不活性雰囲気下において、500で所定時間の予備焼成後、800、同雰囲気下で12時間、焼成したLi_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/CのXRDを測定した。図19にそのXRDパターンを示す。予備焼成時間は(a):9時間、(b):6時間、(c):3時間、(d):0時間(予備焼成なし)であり、比較のため(e)として、800、空气中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂のパターンを示した。なお、(f)はスピネル型結晶構造(JCPDS No.26-1198)のリチウムチタン酸化物のX線回折のピーク位置とピーク強度を示したものである。その結果、Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/CのXRDパターンは立方晶、空間群Fd-3mに帰属できたが、r-TiO₂に起因する小さい回折ピークも見られており、少量の不純物を含有していることが示された。

【0110】

また、表13にXRDパターンを立方晶、空間群Fd-3mに帰属することで求めた格子定数を示す。

【0111】

【表13】

Ar雰囲気下での予備焼成	格子定数 (Å)
500°C, 9時間	8.364
500°C, 6時間	8.364
500°C, 3時間	8.361
予備焼成なし	8.361

【0112】

いずれの格子定数の値にも大きな違いはみられなかった。

【0113】

表14はArの不活性雰囲気下において、500で数時間の予備焼成後、800、同雰囲気下で、12時間焼成したLi_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/Cの元素分析を示すものである。

【0114】

【表14】

Ar雰囲気下での予備焼成	炭素仕込み量 (wt. %)	元素分析値		
		炭素量 (wt. %)	水素量 (wt. %)	H/C
500°C, 9時間	50.1	4.59	0.17	0.037
500°C, 6時間		6.95	0.21	0.030
500°C, 3時間		6.76	0.30	0.044
予備焼成なし		10.26	0.38	0.037

【0115】

この結果より、Arの不活性雰囲気下では、いずれの試料にも炭素が残存しているがAr/H₂の還元雰囲気下場合よりも、炭素残存量が少ないことが示された。また、炭素に加えて水素も残存していた。この水素は、焼成時に分解されずに残存した残余有機物の水素と推測される。

【0116】

図20はArの不活性雰囲気下において、500 で所定時間の予備焼成後、800、同雰囲気、12時間焼成したLi_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/Cの電流密度0.1~10C(1C=175mAhg⁻¹)、電圧範囲1.2~3.0V、測定温度25での初期充放電曲線を示すものである。予備焼成時間は(A):9時間、(B):6時間、(C):3時間である。また、図中には、比較のため(D)として、800、空気中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂の同条件でのサイクル特性を示した。なお、炭素との複合化処理を施した試料の充放電容量は、残存炭素量を差し引いた活物質当たりの値を示している。

10

【0117】

その結果、500 で6時間予備焼成した試料(B)が最も優れた特性を示した。

【0118】

図21はArの不活性雰囲気下において、500 で数時間の予備焼成後、800、同雰囲気、12時間焼成したLi_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/Cの電流密度0.1~10C(1C=175mAhg⁻¹)、電圧範囲1.2~3.0V、測定温度25でのサイクル特性を示すものである。予備焼成時間は(A):9時間、(B):6時間、(C):3時間である。また、図中には、比較のため(D)として、800、空気中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂の同条件でのサイクル特性を示した。なお、炭素との複合化処理を施した試料の充放電容量は、残存炭素量を差し引いた活物質当たりの値を示している。

20

【0119】

この結果より、Ar/H₂の還元雰囲気下と同様に、炭素との複合化処理を施すことで大幅な充放電特性の改善が見られ、特に500 で6時間予備焼成した試料(B)は、電流密度10Cにおいて、最大145mAhg⁻¹の放電容量を示し、最も優れた特性を示した。また、XRDの結果より見られた不純物r-TiO₂の影響は見られなかった。

【0120】

(実施例3-3)

N₂の不活性雰囲気下で焼成したLi_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/Cの結果について説明する。

30

実施例3にて得られた前駆体を、N₂の不活性雰囲気下で、500 で所定時間の予備焼成後、800、同雰囲気、12時間焼成したLi_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/CのXRDを測定した。図22にそのXRDパターンを示す。予備焼成時間は(a):9時間、(b):6時間、(c):3時間、(d):0時間(予備焼成なし)であり、比較のため(e)として、800、空気中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂のパターンを示した。なお、(f)はスピネル型結晶構造(JCPDS No.26-1198)のリチウムチタン酸化物のX線回折のピーク位置とピーク強度を示したものである。Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/CのXRDパターンは立方晶、空間群Fd-3mに帰属できたが、r-TiO₂に起因する回折ピークも見られており、少量の不純物を含有していることが示された。

40

【0121】

また、表15はXRDパターンを立方晶、空間群Fd-3mに帰属することで求めた格子定数を示すものである。

【0122】

【表 15】

N ₂ 雰囲気下での予備焼成	格子定数 (Å)
500°C, 9時間	8.367
500°C, 6時間	8.367
500°C, 3時間	8.367
予備焼成なし	8.365

【0123】

その結果、いずれの格子定数の値は大きな違いはみられなかった。

10

【0124】

表 16 は N₂ の不活性雰囲気下において、500 で数時間の予備焼成後、800、同雰囲気下で、12時間焼成した Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/C の元素分析値を示すものである。

【0125】

【表 16】

N ₂ 雰囲気下での予備焼成	炭素仕込み量 (wt. %)	元素分析値		
		炭素量 (wt. %)	水素量 (wt. %)	H/C
500°C, 9時間	50.1	10.11	0.23	0.023
500°C, 6時間		11.32	0.28	0.025
500°C, 3時間		14.63	0.23	0.023
予備焼成なし		13.28	0.35	0.026

20

【0126】

その結果、いずれの試料にも Ar/H₂ の還元雰囲気下や Ar の不活性雰囲気下と同程度の炭素が残存していることが示された。また、炭素に加えて水素も残存していた。この水素は、焼成時に分解されずに残存した残余有機物の水素と推測される。

【0127】

30

図 23 は N₂ の不活性雰囲気下において、500 で所定時間の予備焼成後、800、同雰囲気下で、12時間焼成した Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/C の電流密度 0.1 ~ 1.0 C (1 C = 175 mA g⁻¹)、電圧範囲 1.2 ~ 3.0 V、測定温度 25 での初期充放電曲線を示すものである。予備焼成時間は (A) : 6 時間、(B) : 3 時間、である。また、図中には、比較のため (C) として、800、空気中で、12 時間、焼成した不定比チタン化合物 Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂ の同条件での初期充放電曲線を示した。なお、炭素との複合化処理を施した試料の充放電容量は、残存炭素量を差し引いた活物質当たりの値を示している。

【0128】

その結果、500 で 6 時間予備焼成した試料 (A) が最も優れた特性を示した。

40

【0129】

図 24 は N₂ の不活性雰囲気下において、500 で所定時間の予備焼成後、800、同雰囲気下で、12 時間焼成した Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂/C の電流密度 0.1 ~ 1.0 C (1 C = 175 mA g⁻¹)、電圧範囲 1.2 ~ 3.0 V、測定温度 25 でのサイクル特性を示すものである。予備焼成時間は (A) : 6 時間、(B) : 3 時間、である。また、図中には、比較のため (C) として、800、空気中で、12 時間、焼成した不定比チタン化合物 Li_{4.16}Ti_{4.84}O₁₂ の同条件でのサイクル特性を示した。なお、炭素との複合化処理を施した試料の充放電容量は、残存炭素量を差し引いた活物質当たりの値を示している。

【0130】

50

その結果、炭素との複合化処理を施すことで大幅な充放電特性の改善が見られ、特に500で6時間予備焼成した試料(A)は、電流密度10Cにおいて、最大145mAh g⁻¹の放電容量を示し、最も優れた特性を示した。また、XRDの結果より見られた不純物r-TiO₂の影響は見られなかった

【0131】

焼成雰囲気の違いにより、不純物の有無があったが、いずれの雰囲気で焼成した試料においても、炭素複合体は、炭素複合化処理を行っていないものと比較して、大幅な充放電特性の向上が見られた。

【0132】

(実施例4)

Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO₁₂ (但し、0 < x < 0.30, 0 < y < 0.20の範囲)の炭素複合体の合成、及びこれを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池の実施例を示す。以下、炭素複合体を「Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO₁₂/C」と表記する。

【0133】

Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO₁₂/C (但し、0 < x < 0.30, 0 < y < 0.20の範囲)の合成は、以下のように実施した。蒸留水(400ml)にリンゴ酸(0.2mol)を溶解させ、炭酸リチウムと、テトライソプロポキシチタニウム(0.1mol)、ペンタエトキシニオブのエタノール溶液(20ml)とを加え、80で3時間攪拌し、その後、室温で略12時間攪拌して溶解させた。この時、炭酸リチウム、テトライソプロポキシチタニウム及びペンタエトキシニオブのLi/(Ti+Nb)比が上述の化学式の範囲となるように炭酸リチウムを添加した。次に、得られたLi/(Ti+Nb)溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得た。このとき、スプレードライ条件は入口温度:160、出口温度:100、噴射圧力:100kPa、熱風量:0.70m³min⁻¹、流量:400mlh⁻¹とした。その後、得られた前駆体を予備焼成した後、還元雰囲気(Ar/H₂)又は不活性雰囲気(Ar又はN₂)で800~900で、12時間、マッフル炉で焼成することにより、不定比チタン化合物Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO₁₂ (但し、0 < x < 0.30, 0 < y < 0.20の範囲)の炭素複合体を得た。

【0134】

(実施例4-1)

Ar又はN₂の不活性雰囲気下で焼成して合成したLi_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO₁₂/C (但し、0 < x < 0.30, 0 < y < 0.20の範囲)について説明する。

不活性雰囲気下(Ar又はN₂)において、500で6時間、予備焼成後、800、同雰囲気下で、12時間焼成したLi_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O₁₂/CのXRDを測定した。図25にそのXRDパターンを示す。比較のため、空气中、同条件で焼成したLi_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O₁₂/CのXRDパターンも合わせて示す。Li_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O₁₂/CのXRDパターンは立方晶、空間群Fd-3mに帰属できたことから、ほぼ単一相が得られたと推測されるが、r-TiO₂に起因する極めて弱い回折ピークが観測された。

【0135】

表17にXRDパターンを立方晶、空間群Fd-3mに帰属することで求めた格子定数を示す。

【0136】

【表17】

予備焼成雰囲気	格子定数 (Å)
Ar雰囲気下	8.370
N ₂ 雰囲気下	8.367

10

20

30

40

50

【 0 1 3 7 】

表 1 8 に Ar 又は N₂ の不活性雰囲気下において、予備焼成後、800、同雰囲気下、12時間、焼成した Li_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O₁₂/C の元素分析を示す。

【 0 1 3 8 】

【表 1 8】

予備焼成雰囲気	炭素仕込み量 (wt. %)	元素分析値		
		炭素量 (wt. %)	水素量 (wt. %)	H/C
Ar 雰囲気下	50.1	10.11	0.23	0.023
N ₂ 雰囲気下		11.32	0.28	0.025

10

【 0 1 3 9 】

Ar 又は N₂ のいずれの不活性雰囲気下においても、10～11%程度の炭素が残存していることが示された。

【 0 1 4 0 】

図 2 6 (B) は不活性雰囲気下 (Ar 中) において、500 で 6 時間の予備焼成後、800、同雰囲気下、12時間焼成した Li_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O₁₂/C の電流密度 0.1 C ~ 1.0 C (1 C = 175 mA g⁻¹)、電圧範囲 1.2 ~ 3.0 V、測定温度 25 での初期充放電曲線を示すものである。また、図中には、比較のため (A) として、ジカルボン酸をシュウ酸とし、800、空気中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物 Li_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O₁₂ の同条件での充放電曲線を示した。なお、炭素との複合化処理を施した試料 (リンゴ酸を使用した試料、 B) の充放電容量は、残存炭素量を差し引いた活物質当たりの値を示しており、また、電極作製時に導電助材としてのアセチレンブラックを使用していない。なお、炭素との複合化処理を施していない試料 (シュウ酸を使用した試料、 A) は電極作製時に導電助材としてのアセチレンブラックを使用している。

20

【 0 1 4 1 】

その結果、Ar の不活性雰囲気下で炭素複合化処理を行った試料 (B) は、炭素複合化処理を施していない試料と比較して、優れた特性を示すことが示された。

30

【 0 1 4 2 】

図 2 7 (B) は不活性雰囲気下 (Ar 中) において、500 で 6 時間の予備焼成後、800、同雰囲気下、12時間、焼成した Li_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O₁₂/C の電流密度 0.1 ~ 1.0 C (1 C = 175 mA g⁻¹)、電圧範囲 1.2 ~ 3.0 V、測定温度 25 でのサイクル特性を示すものである。また、図中には、比較のため (A) として、ジカルボン酸をシュウ酸とし、800、空気中で、12時間、焼成した不定比チタン化合物 Li_{4.16}Ti_{4.74}Nb_{0.10}O₁₂ の同条件での充放電曲線を示した。なお、炭素との複合化処理を施した試料 (リンゴ酸を使用した試料、 B) の充放電容量は、残存炭素量を差し引いた活物質当たりの値を示しており、また、電極作製時に導電助材としてのアセチレンブラックを使用していない。なお、炭素との複合化処理を施していない試料 (シュウ酸を使用した試料、 A) は電極作製時に導電助材としてのアセチレンブラックを使用している。

40

【 0 1 4 3 】

その結果、電流密度 0.1 C において充放電容量の低下が見られたが、電流密度 1.0 C においては、Ar / H₂ の還元雰囲気下や Ar の不活性雰囲気下と同様に、炭素との複合化処理を施すことで大幅な充放電特性の改善が見られた。また、XRD の結果より見られた不純物 r - TiO₂ の影響は見られなかった。

【 0 1 4 4 】

不活性焼成雰囲気では、少量の不純物 r - TiO₂ が生成していたが、不活性雰囲気下

50

で焼成した試料において、炭素複合体は、炭素複合化処理を行っていないものと比較して、高電流密度下で大幅な充放電特性の向上が見られた。

【0145】

上記の不定比チタン化合物 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) 及び $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) を還元雰囲気 (Ar/H_2) 又は不活性雰囲気 (Ar 又は N_2) 中において焼成することで炭素複合化処理を施すことにより、その電池の電池容量、出力特性を向上させることに成功した。炭素源には有機酸を用い、その実施例としてリンゴ酸を用いた。そしてこれら不定比チタン化合物を電極試料として用いた場合、良好な充放電特性を実現できることを見出した。

10

【0146】

また、本発明の不定比チタン化合物、その炭素複合体、それら化合物の製造方法、及びそれら化合物を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池は、以下を含む。

【0147】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物に、リンゴ酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施したことを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体。

【0148】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物に、リンゴ酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施したことを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体。

20

これにより、炭素化処理の際、炭素数が4以上のジカルボン酸の中でも、水溶性が高く (59wt.%)、且つ安価なリンゴ酸を用いて行うことができるため、炭素化処理を容易に行うことができるようになる。

【0149】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法であって、水の存在下で、所定量のリンゴ酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、該前駆体形成工程で得られた前駆体を還元雰囲気又は不活性雰囲気中で、 $800 \sim 900$ で所定時間、炉で焼成する焼成工程と、からなることを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法。

30

【0150】

$Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法であって、水の存在下で、所定量のリンゴ酸と、リチウム塩と、チタニウムアルコキシドと、ニオブアルコキシドとを加え、攪拌して溶解する溶解工程と、前記溶解工程で得られた溶液を、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、前駆体を得る前駆体形成工程と、当該前駆体形成工程で得られた前駆体を還元雰囲気又は不活性雰囲気中で、 $800 \sim 900$ で、所定時間、炉で焼成する焼成工程と、からなることを特徴とする不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法。

40

【0151】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物の製造方法であって、前記溶解工程において、前記チタニウムアルコキシドとして、チタニウムテトライソプロポキシドを用いたことを特徴とする、不定比チタン化合物の製造方法。

【0152】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法であって、前記溶解工程において、前記チタニ

50

ウムアルコキシドとして、チタニウムテトライソプロポキシドを用いたことを特徴とする、不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法。

【0153】

$Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物の製造方法であって、前記溶解工程において、前記チタニウムアルコキシドとして、チタニウムテトライソプロポキシドを用い、前記ニオブアルコキシドとして、ペンタエトキシニオブを用いたことを特徴とする、不定比チタン化合物の製造方法。

【0154】

$Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法であって、前記溶解工程において、前記チタニウムアルコキシドとして、チタニウムテトライソプロポキシドを用い、前記ニオブアルコキシドとして、ペンタエトキシニオブを用いたことを特徴とする、不定比チタン化合物の炭素複合体の製造方法。

10

【0155】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物に、リンゴ酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

【0156】

化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物に、リンゴ酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

20

【0157】

正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたリチウムイオン二次電池であって、前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x}O_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$ の範囲) で示される不定比チタン化合物に、リンゴ酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

30

【0158】

正極集電体層と、正極活物質層と、電解質層と、負極活物質層と、負極集電体層とを備えたリチウムイオン二次電池であって、前記負極活物質層は、化学式 $Li_{4+x}Ti_{5-x-y}Nb_yO_{12}$ (但し、 $0 < x < 0.30$, $0 < y < 0.20$ の範囲) で示される不定比チタン化合物に、リンゴ酸を炭素源として用いた炭素複合化処理を施すことにより得られる不定比チタン化合物の炭素複合体を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

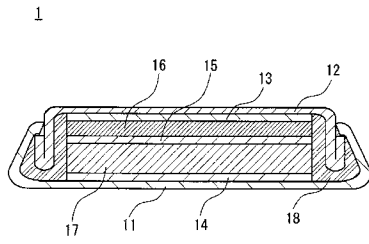
【産業上の利用可能性】

【0159】

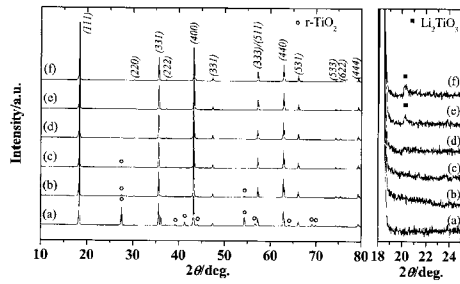
本発明の不定比チタン化合物は、単一相で結晶性を備えた物質であり、電極活物質として利用でき、例えばリチウムイオン二次電池用電極活物質として利用することができ、これを用いたリチウムイオン二次電池は、一般的なデバイスの電源として通常使用される電池と同じような使用形態で用いることができるだけでなく、例えば、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ、携帯型ゲーム機等のモバイル機器、大型の機器としては、ハイブリット車両用、電気自動車などへの利用が挙げられる。

40

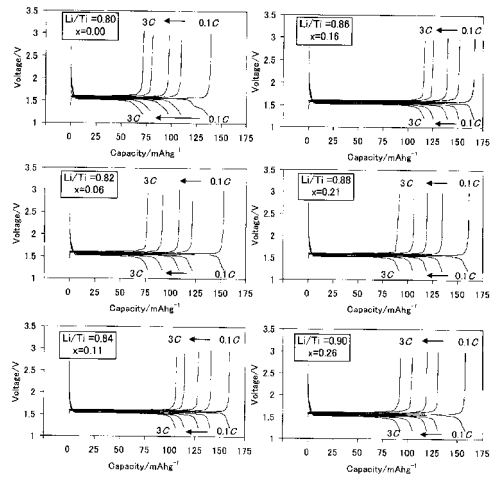
【 図 1 】



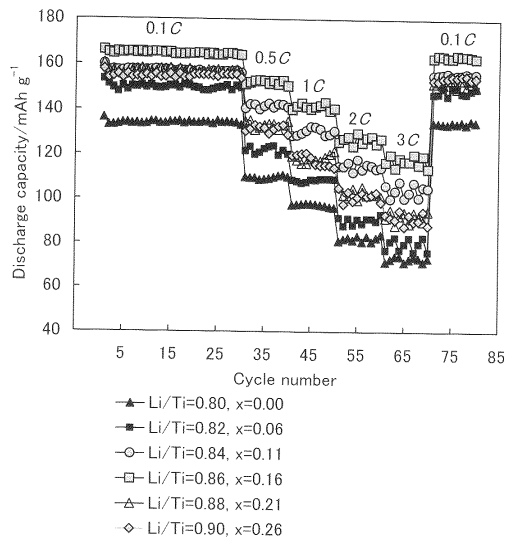
【 図 2 】



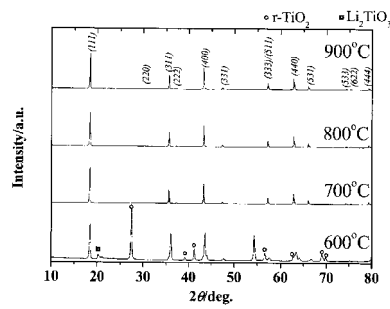
【 図 3 】



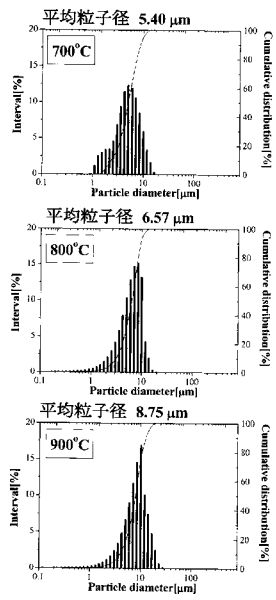
【 図 4 】



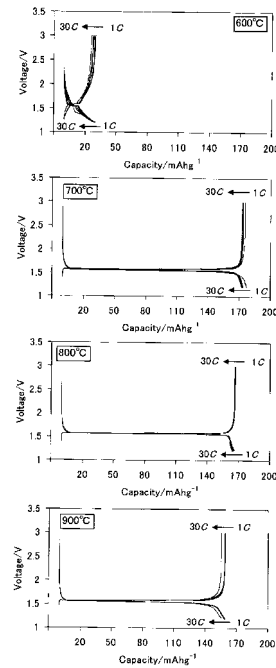
【 図 5 】



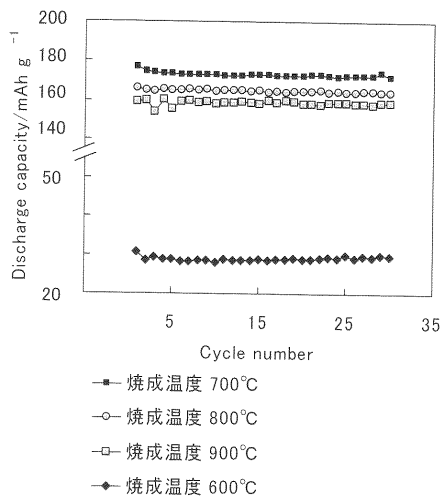
【 図 6 】



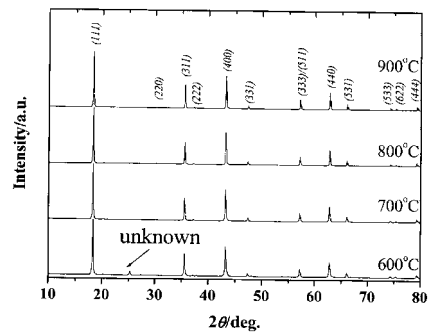
【 図 7 】



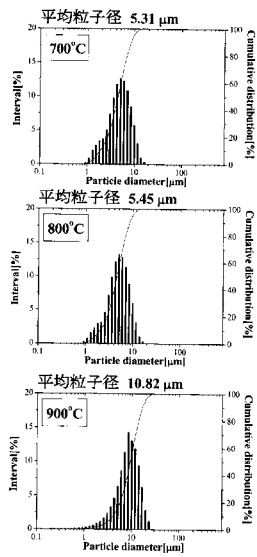
【 図 8 】



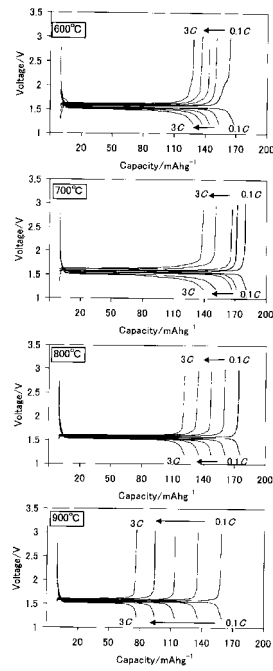
【 図 9 】



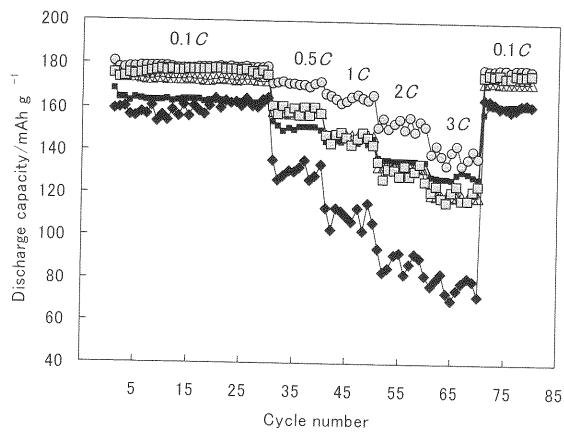
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】

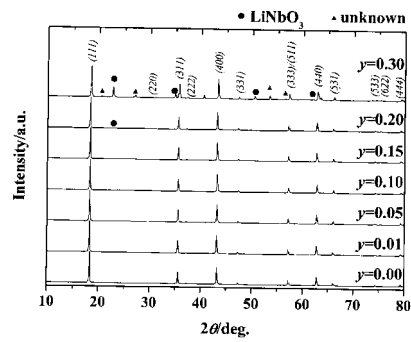


【 図 1 2 】

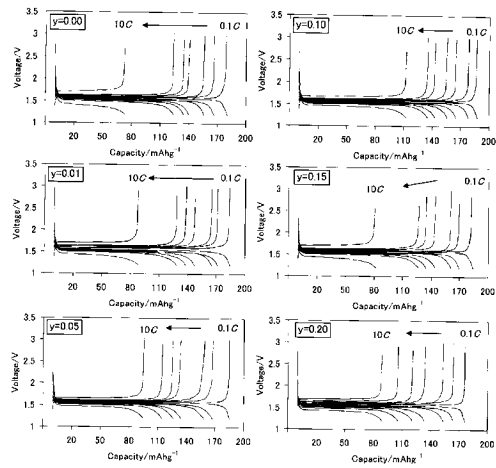


- △ 無置換体 焼成温度 700°C
- Nb置換体 焼成温度 600°C
- Nb置換体 焼成温度 700°C
- Nb置換体 焼成温度 800°C
- ◆ Nb置換体 焼成温度 900°C

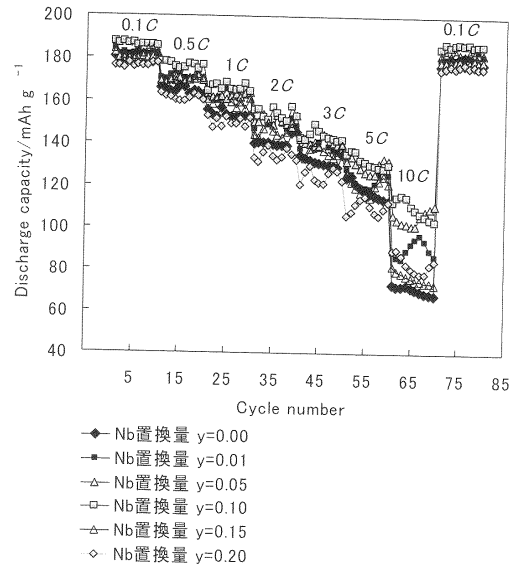
【 図 1 3 】



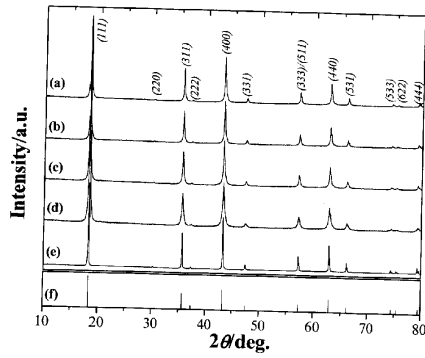
【 14 】



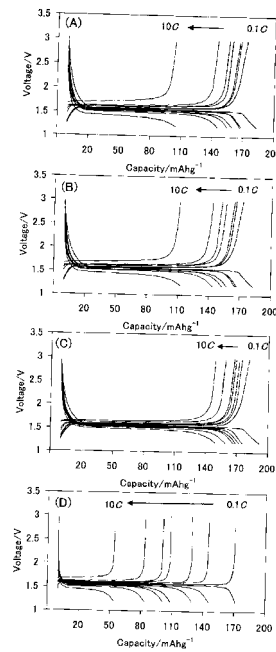
【 15 】



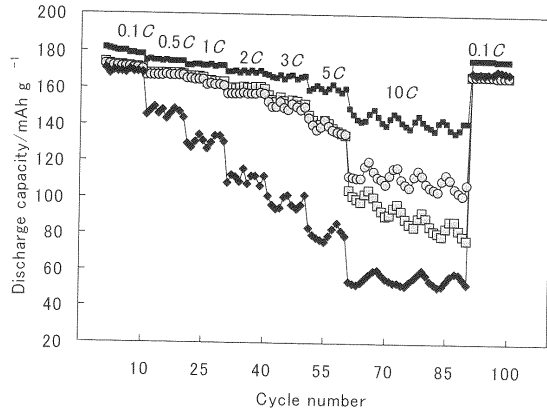
【 16 】



【 17 】

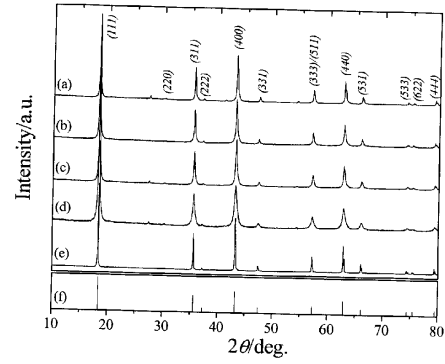


【 18 】

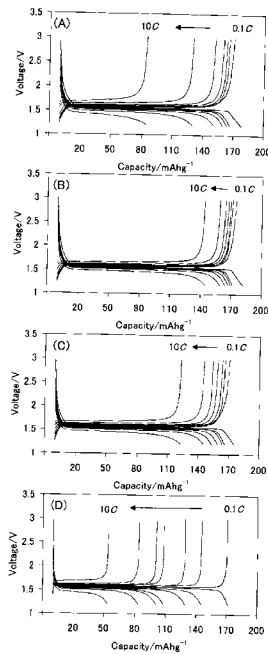


- (A) 500°Cx9h→800°Cx12h (Ar/H₂)
- (B) 500°Cx6h→800°Cx12h (Ar/H₂)
- (C) 500°Cx3h→800°Cx12h (Ar/H₂)
- ◆ (D) 800°Cx12h (Air)

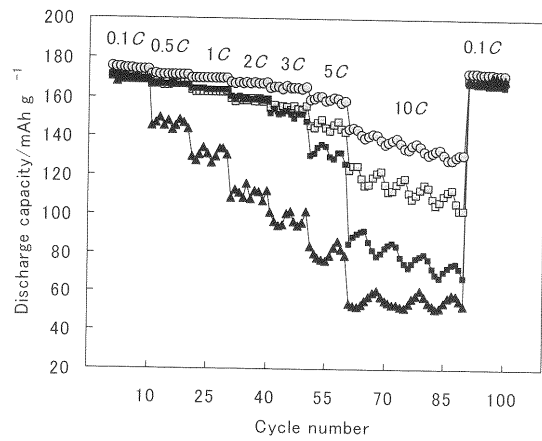
【 19 】



【 20 】

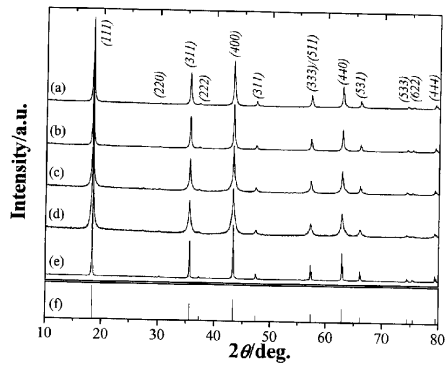


【 21 】

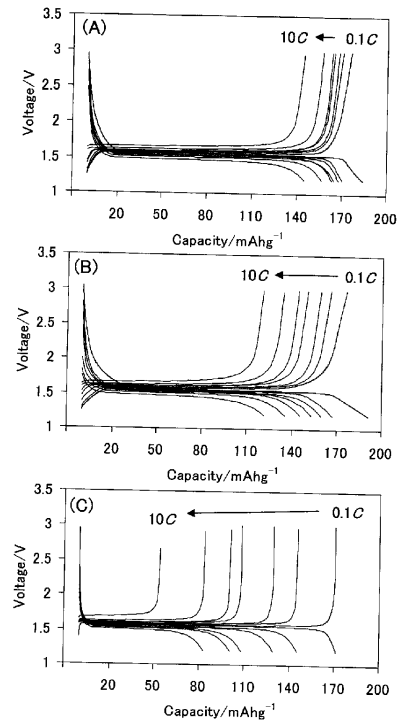


- (A) 500°Cx9h→800°Cx12h (Ar)
- (B) 500°Cx6h→800°Cx12h (Ar)
- (C) 500°Cx3h→800°Cx12h (Ar)
- ▲ (D) 800°Cx12h (Air)

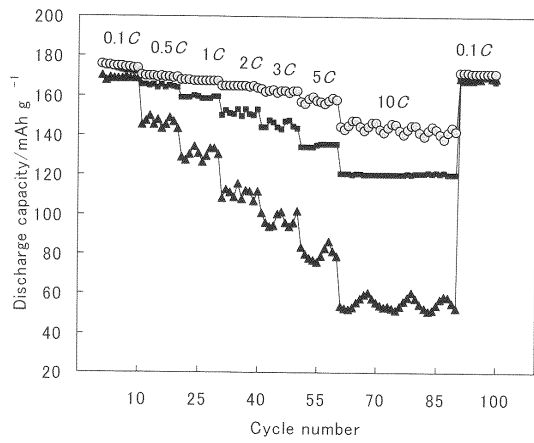
【 2 2 】



【 2 3 】

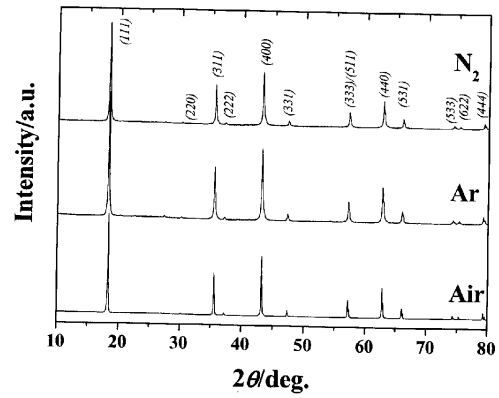


【 2 4 】

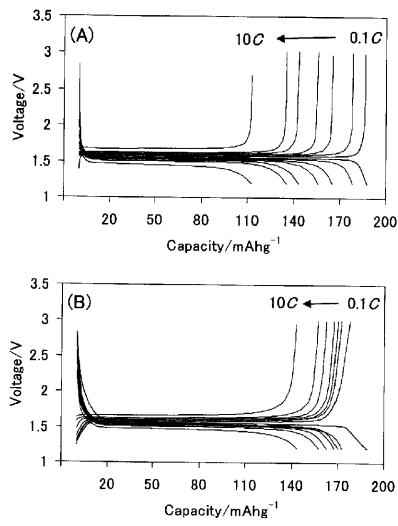


- ▲ (A) 500°Cx6h→800°Cx12h (N₂)
- (B) 500°Cx3h→800°Cx12h (N₂)
- (C) 800°Cx12h (Air)

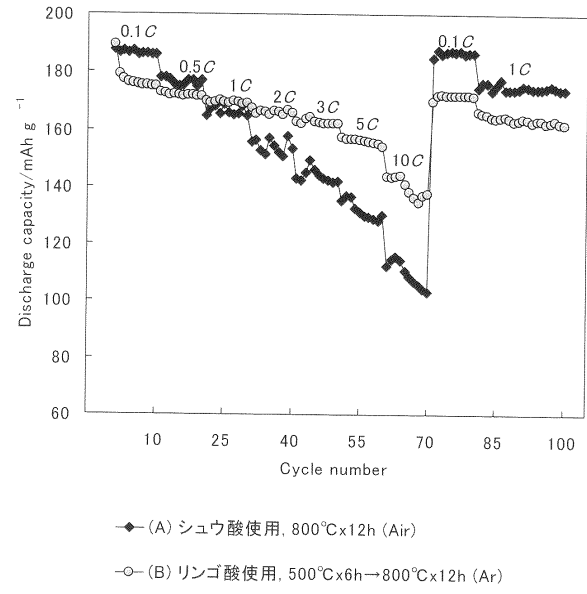
【 2 5 】



【 図 26 】



【 図 27 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0525</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> <i>10/0525</i>
<i>C 0 1 G</i>	<i>33/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i> <i>33/00</i> <i>A</i>
<i>C 0 1 G</i>	<i>23/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i> <i>23/00</i> <i>B</i>

(72)発明者 吉川 大輔
岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立大学法人岩手大学内

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 特開2008-130560(JP,A)
特表2004-509447(JP,A)
国際公開第2006/120332(WO,A2)
特開2005-135872(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M *4 / 4 8 5*
C 0 1 G *2 3 / 0 0*
C 0 1 G *3 3 / 0 0*
H 0 1 M *4 / 3 6*
H 0 1 M *1 0 / 0 5 2 5*
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)