

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 1 区分

【発行日】平成24年10月18日(2012.10.18)

【公開番号】特開2011-173761(P2011-173761A)

【公開日】平成23年9月8日(2011.9.8)

【年通号数】公開・登録公報2011-036

【出願番号】特願2010-39774(P2010-39774)

【国際特許分類】

C 0 1 G 33/00 (2006.01)

H 0 1 M 4/485 (2010.01)

C 0 1 B 25/37 (2006.01)

C 0 1 B 25/45 (2006.01)

C 0 1 G 23/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 1 G 33/00 A

H 0 1 M 4/48 1 0 2

C 0 1 B 25/37 J

C 0 1 B 25/45 M

C 0 1 G 23/00 Z

【手続補正書】

【提出日】平成24年8月31日(2012.8.31)

【手続補正 1】

【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 】

【図 1】電池評価を行ったコイン電池の模式図である。

【図 2】ブロンズ構造  $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}$  試料（実施例 1 ~ 3）の X 線回折図である。

【図 3】ブロンズ構造  $TiO_2$  試料（比較例 1 ~ 3）の X 線回折図である。

【図 4】実施例 1（試料 1）の充放電曲線図である。

【図 5】実施例 1 及び比較例 1（試料 1 及び 1 0）のサイクル特性である。

【図 6】実施例 2 及び比較例 2（試料 2 及び 1 1）のサイクル特性である。

【図 7】実施例 3 及び比較例 3（試料 3 及び 1 2）のサイクル特性である。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 3 3 】

得られた試料は X 線回折装置（リガク製、商品名 R I N T - T T R I I I）により X 線回折パターンを測定し、単斜晶系、空間群  $C 2 / m$  のブロンズ構造の酸化チタン単一相であることを確認した。また、リガク製サイマルティックス 1 0 型蛍光 X 線装置によりニオブの含有量を測定したところ、組成は  $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}$  であることを確認した。マイクロメリティックス社製ジェミニ 2 3 7 5 により B E T 一点法による比表面積を測定し、比表面積は  $25 \text{ m}^2 / \text{g}$  であった。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

本試料82重量部とアセチレンブラック9重量部及びポリフッ化ビニリデン9重量部を混合後、N-メチル-2-ピロリドンに対して固形分濃度30%でこの混合試料を加え、ハイシェアーミキサーにより5分間混練し、塗料を作製した。次に上記塗料を銅箔上にドクターブレード法で塗布し、110℃で真空乾燥後、乾燥した電極合剤の厚みに対して80%になるようにロールプレスした。ロールプレスして得られる電極シートを1cm<sup>2</sup>の円形に打ち抜き後、図1に示すコイン電池の正極とした。図1において負極は金属リチウム板を、電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容量混合物にLiPF<sub>6</sub>を1mol/Lで溶解したものを、セパレーターはガラスフィルターを使用した。上記により作製したコイン電池を用いて活物質1g当たり35mAで1.0Vまで放電後、同電流値で3.0Vまで充電し、このサイクルを50回繰り返した。なお、測定環境は25℃とした。初期放電容量は247mAh/g、3サイクル目の放電容量は226mAh/gであった。また、50サイクル後の放電容量は217mAh/gと3サイクル目に対する50サイクル目の容量維持率は96%と良好なサイクル安定性を示した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

原料混合において水酸化ニオブを添加せずに実施例1（原料混合後の焼成温度が850℃）と同様にして試料10を作製した。得られた試料は単斜晶系、空間群C2/mのブロンズ構造酸化チタン単一相であり、組成はTiO<sub>2</sub>であることを確認した。比表面積は25m<sup>2</sup>/gであった。初期放電容量は228mAh/g、3サイクル目の放電容量は210mAh/g、50サイクル目の放電容量は195mAh/gであり、容量維持率は93%であった。

[比較例2]

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

原料混合において水酸化ニオブを添加せずに実施例2（原料混合後の焼成温度が1000℃）と同様にして試料11を作製した。得られた試料は単斜晶系、空間群C2/mのブロンズ構造酸化チタン単一相であり、組成はTiO<sub>2</sub>であることを確認した。比表面積は13m<sup>2</sup>/gであった。初期放電容量は209mAh/g、3サイクル目の放電容量は192mAh/g、50サイクル目の放電容量は190mAh/gであり、容量維持率は99%以上であった。

[比較例3]

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

原料混合において水酸化ニオブを添加せずに実施例 3（原料混合後の焼成温度が 1050）と同様にして試料 12 を作製した。得られた試料は単斜晶系、空間群 C2/m の結晶構造の酸化チタン単一相であり、組成は  $TiO_2$  であることを確認した。比表面積は  $9\text{ m}^2/\text{g}$  であった。初期放電容量は  $184\text{ mAh/g}$ 、3 サイクル目の放電容量は  $158\text{ mAh/g}$ 、50 サイクル目の放電容量は  $160\text{ mAh/g}$  であり、容量維持率は 99% 以上であった。

〔比較例 4〕

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

原料混合において、炭酸カリウム粉末、二酸化チタン粉末及び水酸化ニオブ粉末の原料混合比率をモル比で  $K:Ti:Nb = 34:54:12$  にする以外は実施例 2 と同様にして試料 13 を作製した。得られた試料は、単斜晶系、空間群 C2/m の結晶構造の  $TiO_2$  及び  $KNbO_3$  の二相であることを確認した。また、組成は  $Ti_{0.83}Nb_{0.17}O_{2.08}$  であることを確認した。比表面積は  $7\text{ m}^2/\text{g}$  であった。初期放電容量は  $180\text{ mAh/g}$ 、3 サイクル目の放電容量は  $147\text{ mAh/g}$  であった。また、50 サイクル目の放電容量は  $147\text{ mAh/g}$  であり容量維持率は 99% 以上であった。

〔比較例 5〕

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

原料混合後の焼成時間が 24 h であること以外は実施例 3（原料混合後の焼成温度及び焼成時間が 1050、1 h）と同様にして試料 14 を作製した。得られた試料は単斜晶系、空間群 C2/m の結晶構造の酸化チタン単一相であり、組成は  $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}$  であることを確認した。比表面積は  $3\text{ m}^2/\text{g}$  であった。初期放電容量は  $178\text{ mAh/g}$ 、3 サイクル目の放電容量は  $117\text{ mAh/g}$ 、50 サイクル目の放電容量は  $94\text{ mAh/g}$  であり、容量維持率は 80% であった。

〔比較例 6〕

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

原料混合において、炭酸カリウム粉末、二酸化チタン粉末及び水酸化ニオブ粉末の原料混合比率をモル比で  $K:Ti:Nb = 38:58:4$  にする以外は実施例 2（原料混合後の焼成温度が 1000）と同様にして試料 15 を作製した。得られた試料は単斜晶系、空間群 C2/m の結晶構造の酸化チタン単一相であり、組成は  $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_{2.03}$  であることを確認した。比表面積は  $55\text{ m}^2/\text{g}$  であった。初期放電容量は  $205\text{ mAh/g}$ 、3 サイクル目の放電容量は  $180\text{ mAh/g}$ 、50 サイクル目の放電容量は  $175\text{ mAh/g}$  であり、容量維持率は 97% であった。

以上の実施例と比較例の結果を表 1 に示す。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 9 】

【表 1】

|      | 試料<br>番号 | 比表<br>面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 組成<br>$Ti_{(1-x)}M_xO_y$ |                |      | 放電容量(mAh/g)      |                  |              |
|------|----------|---------------------------------|--------------------------|----------------|------|------------------|------------------|--------------|
|      |          |                                 | M                        | x              | y    | 1サイクル<br>(mAh/g) | 3サイクル<br>(mAh/g) | 容量<br>維持率(%) |
|      |          |                                 |                          |                |      |                  |                  |              |
| 実施例1 | 試料1      | 25                              | Nb                       | 0.06           | 2.03 | 247              | 226              | 96           |
| 実施例2 | 試料2      | 15                              | Nb                       | 0.06           | 2.03 | 231              | 210              | >99          |
| 実施例3 | 試料3      | 10                              | Nb                       | 0.06           | 2.03 | 216              | 199              | >99          |
| 実施例4 | 試料4      | 15                              | Nb                       | 0.01           | 2.00 | 220              | 198              | 99           |
| 実施例5 | 試料5      | 12                              | Nb                       | 0.10           | 2.05 | 217              | 197              | 99           |
| 実施例6 | 試料6      | 23                              | Nb                       | 0.13           | 2.06 | 215              | 195              | 96           |
| 実施例7 | 試料7      | 28                              | P                        | 0.006          | 2.00 | 241              | 217              | 96           |
| 実施例8 | 試料8      | 15                              | P                        | 0.006          | 2.00 | 214              | 198              | 99           |
| 実施例9 | 試料9      | 14                              | Nb<br>P                  | 0.041<br>0.006 | 2.02 | 224              | 202              | 99           |
| 比較例1 | 試料10     | 25                              | —                        | —              | 2.00 | 228              | 210              | 93           |
| 比較例2 | 試料11     | 13                              | —                        | —              | 2.00 | 209              | 192              | 99           |
| 比較例3 | 試料12     | 9                               | —                        | —              | 2.00 | 184              | 158              | >99          |
| 比較例4 | 試料13     | 7                               | Nb                       | 0.17           | 2.08 | 180              | 147              | 99           |
| 比較例5 | 試料14     | 3                               | Nb                       | 0.06           | 2.03 | 178              | 117              | 80           |
| 比較例6 | 試料15     | 55                              | Nb                       | 0.06           | 2.03 | 205              | 180              | 97           |

【手続補正 1 1】

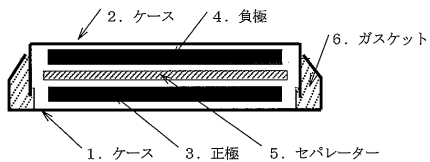
【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 全図

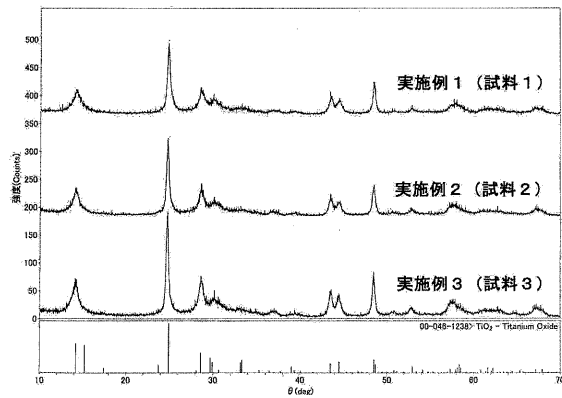
【補正方法】 変更

【補正の内容】

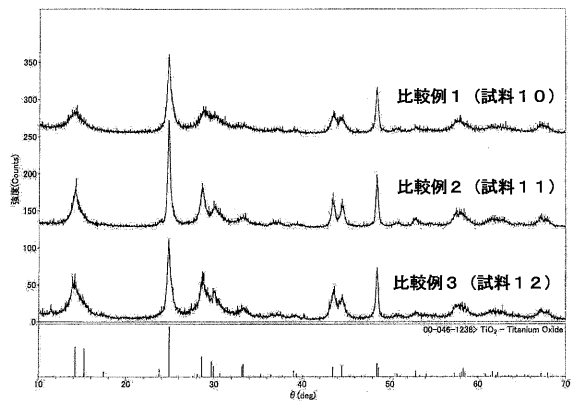
【図 1】



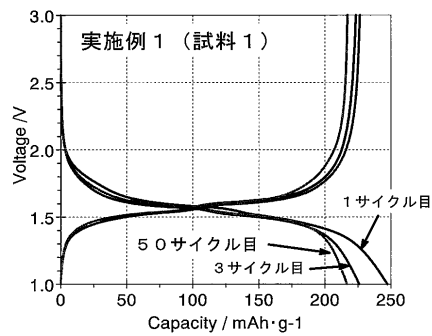
【図 2】



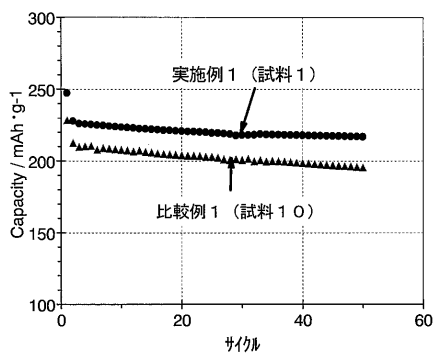
【図 3】



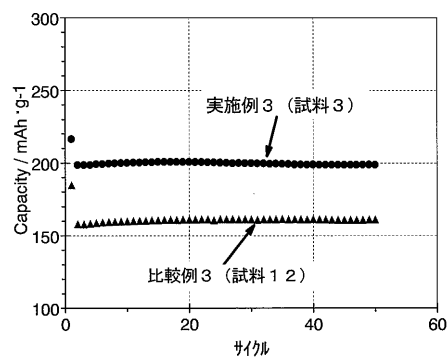
【図 4】



【図 5】



【図 7】



【図 6】

