

(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2016-177900

(P2016-177900A)

(43) 公開日 平成28年10月6日(2016.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/485	4 G O O 2
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	4 G O 4 8
C O 1 G 33/00 (2006.01)	C O 1 G 33/00 A	5 H O 5 0
C O 1 G 35/00 (2006.01)	C O 1 G 35/00 C	
C O 1 G 39/00 (2006.01)	C O 1 G 39/00 Z	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-55420 (P2015-55420)
 (22) 出願日 平成27年3月18日 (2015.3.18)

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹
 (74) 代理人 100140176
 弁理士 砂川 克
 (74) 代理人 100179062
 弁理士 井上 正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用活物質の製造方法

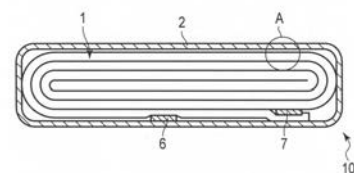
(57) 【要約】

【課題】 エネルギー密度及びレート特性に優れた電池用活物質をより簡便な方法で提供することができる、電池用活物質の製造方法を提供すること

【解決手段】 一実施形態によると、一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ で表される複合酸化物の粒子と、複合酸化物の粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む電池用活物質の製造方法が提供される。各添字は、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 < z \leq 0.2$ 、及び $0 < \delta < 0.3$ を満たす。元素Mは、Mg、Fe、Ni、Co、W、Ta及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。この製造方法は、Tiを含む化合物、Nbを含む化合物、炭素源、及び元素Mを含む化合物を液体中で混合して混合物を得ることと、混合物から前駆体を得ることと、前駆体を焼成することとを含む。前駆体の焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含み、酸素の濃度が5～15%である混合雰囲気下で行う。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ (ここで、元素Mは、Mg、Fe、Ni、Co、W、Ta及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、各添字は、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 < z \leq 0.2$ 、及び $0 < \delta < 0.3$ を満たす) で表される複合酸化物の粒子と、前記粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む電池用活物質の製造方法であって、

Tiを含む化合物と、Nbを含む化合物と、炭素源と、前記元素Mを含む化合物とを液体中で混合して、混合物を得ることと、

前記混合物から、Ti、Nb、M、C及びOを含む前駆体を得ることと、

窒素又はアルゴンと酸素とを含み、前記酸素の濃度が5～15%である混合雰囲気下で、前記前駆体を焼成することとを含む製造方法。

【請求項 2】

前記液体が、水、アルコール、又は水及びアルコールの混合物を含む請求項1に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記混合物は、Tiを含む前記化合物と、Nbを含む前記化合物と、前記炭素源と、前記元素Mを含む前記化合物と、水とを、耐圧容器内で混合することによって得られ、

前記前駆体は、前記耐圧容器内で、前記混合物を、110℃以上240℃以下の温度での熱処理に供することによって得られる請求項1又は2に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記前駆体の焼成温度は、800℃以上1000℃以下の範囲内にある請求項1～3の何れか1項に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 5】

前記炭素源は、COOA基を含む有機物であり、ここで、Aは、H、Li及びNaからなる群より選択される請求項1～4の何れか1項に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記炭素源は、カーボンブラックである請求項1～5の何れか1項に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記元素Mを含む前記化合物は、前記元素Mの酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酸化物及び水酸化物からなる群より選択される請求項1～6の何れか1項に記載の電池用活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記元素MはFeである請求項1～7の何れか1項に記載の電池用活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、電池用活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンが負極と正極との間を移動することにより充放電が行われる非水電解質電池は、高エネルギー密度電池として、盛んに研究が進められている。

【0003】

この非水電解質電池は、小型電子機器用電源としての利用に加え、中型及び大型電源としての利用も期待される。そのような中大型用途では、寿命特性や高い安全性が要求される。

【0004】

10

20

30

40

50

非水電解質電池の正極活物質としては、例えばリチウム遷移金属複合酸化物が用いられており、遷移金属には、例えば、Co、Mn及びNiなどが用いられている。近年、安価でありかつ安全性の高い正極材料として、スピネル型マンガン酸リチウムや、オリビン型リン酸鉄リチウム、オリビン型リン酸マンガンリチウムなどオリビン型化合物の研究が盛んとなっている。

【0005】

負極材料としては炭素材料を用いるのが一般的である。しかしながら、炭素材料に比べてLi吸蔵放出電位の高いチタン酸化物材料を用いた非水電解質電池が、その寿命特性と安全性とから注目されている。中でも、スピネル型チタン酸リチウムは、Li吸蔵放出反応において体積膨張収縮がない無歪材料として知られており、スピネル型チタン酸リチウムを用いた非水電解質電池は、寿命特性や安全特性に優れる。また、スピネル型チタン酸リチウムを用いた非水電解質電池は、急速充電性能も高い。しかしながら、スピネル型チタン酸リチウムは、重量あたりの理論容量が 170mAh/g であり、炭素材料に比べて小さい。

10

【0006】

そこで、チタン酸化物材料の高容量化が期待されている。近年、高容量チタン酸化物材料として、理論容量が 387mAh/g であるチタン及びニオブを含む化合物 TiNb_2O_7 が注目されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0007】

【特許文献1】特開2012-199146号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

エネルギー密度及びレート特性に優れた電池用活物質をより簡便な方法で提供することができる、電池用活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

実施形態によると、一般式 $\text{Ti}_{1\pm x}\text{Nb}_{2\pm y}\text{M}_z\text{O}_{7-\delta}$ で表される複合酸化物の粒子と、複合酸化物の粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む電池用活物質の製造方法が提供される。一般式において、各添字は、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 < z \leq 0.2$ 、及び $0 < \delta < 0.3$ を満たす。元素Mは、Mg、Fe、Ni、Co、W、Ta及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。実施形態に係る製造方法は、Tiを含む化合物、Nbを含む化合物、炭素源、及び元素Mを含む化合物を液体中で混合して混合物を得ることと、この混合物から前駆体を得ることと、この前駆体を焼成することとを含む。前駆体は、Ti、Nb、M、C及びOを含む。前駆体の焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含み、酸素の濃度が5～15%である混合雰囲気で行う。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

40

【図1】実施形態に係る製造方法により得ることができる電池用活物質を用いて実現することができる一例の非水電解質電池の概略断面図。

【図2】図1の非水電解質電池のA部の拡大断面図。

【図3】実施形態に係る製造方法により得ることができる電池用活物質を用いて実現することができる他の例の非水電解質電池の部分切欠概略斜視図。

【図4】図2の非水電解質電池のB部の拡大断面図。

【図5】実施形態に係る電池用活物質を用いて実現することができる一例の電池パックの概略分解斜視図。

【図6】図5の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【発明を実施するための形態】

50

【0011】

以下に、実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は実施の形態の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術とを参酌して、適宜設計変更することができる。

【0012】

(実施形態)

実施形態によると、一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ で表される複合酸化物の粒子と、複合酸化物の粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む電池用活物質の製造方法が提供される。一般式において、各添字は、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 < z \leq 0.2$ 、及び $0 < \delta < 0.3$ を満たす。元素Mは、Mg、Fe、Ni、Co、W、Ta及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。実施形態に係る製造方法は、Tiを含む化合物、Nbを含む化合物、炭素源、及び元素Mを含む化合物を液体中で混合して混合物を得ることと、この混合物から前駆体を得ることと、この前駆体を焼成することとを含む。前駆体は、Ti、Nb、M、C及びOを含む。前駆体の焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含み、酸素の濃度が5～15%である混合雰囲気下で行う。

【0013】

チタン及びニオブを含む化合物 Ti_2NbO_7 は電子導電性が低いため、充放電特性を向上させるためには炭素被覆処理を行うことが有効である。しかしながら、TiやNbは還元されやすい元素であるため、不活性雰囲気下での焼成によって化合物 Ti_2NbO_7 に対して炭素被覆を行うことは難しい。そのため、炭素被覆前にTiとNbとを酸化させて複合酸化物 Ti_2NbO_7 の結晶を生成した後に、炭素源と複合酸化物 Ti_2NbO_7 とを混合し、かくして得られた混合物を不活性雰囲気下で焼成することにより、複合酸化物 Ti_2NbO_7 の粒子に炭素被覆することが一般的である。しかしながら、このプロセスは、2度の焼成工程が必要となり、プロセスが煩雑かつコストがかかるという課題がある。

【0014】

本発明者らは、鋭意研究の結果、 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ で表される複合酸化物の粒子と、この粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む電池用活物質を、1回の焼成で得ることができる、実施形態に係る電池用活物質の製造方法を見出した。加えて、実施形態に係る電池用活物質の製造方法によると、エネルギー密度及びレート特性に優れた電池用活物質を提供することができる。

【0015】

以下に、実施形態に係る電池用活物質の製造方法を詳細に説明する。

【0016】

(混合物の調製)

実施形態に係る電池用活物質の製造方法は、Tiを含む化合物と、Nbを含む化合物と、炭素源と、Mg、Fe、Ni、Co、W、Ta及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の元素Mを含む化合物とを液体中で混合して、混合物を得ることを含む。

【0017】

混合物を調製するこの工程により、Tiを含む化合物と、Nbを含む化合物と、炭素源と、元素Mを含む化合物とを含んだ混合物を得ることができる。

【0018】

Tiを含む化合物としては、例えば、酸化チタン(TiO_2)、メタチタン酸($TiO(OH)_2$)、チタン酸イソプロピル($C_{12}H_{28}O_4Ti$)、及び塩化チタン($TiCl_4$)などを用いることができるが、これらに限定されない。Tiを含む化合物は、1種類で用いることもできるし、又は複数種類の化合物の混合物として用いてもよい。

【0019】

Nbを含む化合物としては、塩化ニオブ($NbCl_5$)、水酸化ニオブ($Nb(OH)_5$)、シュウ酸ニオブアンモニウム($C_2H_8N_2O_4 \cdot Nb$)、及び酸化ニオブ(Nb_2O_5)

などが挙げられるが、これらに限定されない。Nbを含む化合物は、1種類で用いることもできるし、又は複数種類の化合物の混合物として用いることもできる。

【0020】

炭素源としては、例えば、スクロース、COOA基を含む有機物（ここで、Aは、H、Li及びNaからなる群より選択される）、カーボンブラック、アスコルビン酸、カルボキシメチルセルロース、アセチレンブラック、ポリビニルアルコールを用いることができるが、これらに限定されない。COOA基を含む有機物としては、例えば、カルボキシメチルセルロースを挙げることができる炭素源は、1種類で用いることもできるし、又は複数種類の炭素源の混合物として用いることもできる。

【0021】

Mg、Fe、Ni、Co、W、Ta及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の元素Mを含む化合物としては、各元素の酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酸化物、水酸化物などを使用することができる。

【0022】

混合物を調製するのに用いる液体は、水でもよいし、若しくはアルコールでもよいし、又はこれらの混合物でもよい。

【0023】

Tiを含む化合物、Nbを含む化合物、及び元素Mを含む化合物は、例えば、混合物における(Ti+Nb)：元素Mのモル比が100：1～30：1の範囲にあるように混合することが好ましい。混合物における(Ti+Nb)：元素Mのモル比が80：1～50：1の範囲にあるようにすることがより好ましい。

【0024】

（前駆体の調製）

実施形態に係る電池用活物質の製造方法は、以上のようにして調製した混合物から、前駆体を得ることを含む。ここで得る前駆体は、Ti、Nb、M、C及びOを含む。

【0025】

前駆体を得る工程は、例えば、共沈法、水熱合成法又はゾルゲル法によって前駆体を得る工程であってもよい。共沈法、水熱合成法及びゾルゲル法については、後により詳細に説明する。

【0026】

例えば、水熱合成法により前駆体を調製する場合は、以上のようにして得られた混合物を耐圧容器に入れるか、又は耐圧容器内で混合を行って上記混合物を得て、この混合物を、耐圧容器内で、例えば110℃以上240℃以下の温度で熱処理することにより、前駆体を得ることができる。

【0027】

また、前駆体を得る工程は、例えば、Tiを含む化合物と、Nbを含む化合物と、炭素源と、元素Mを含む化合物と、これらの混合媒体である液体とを含んだ混合物を乾燥させることを含むこともできる。混合物を乾燥させる手段としては、例えば、スプレードライを用いることができる。

【0028】

（前駆体の焼成）

実施形態に係る製造方法は、以上のようにして得られた前駆体を焼成することを更に含む。前駆体の焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含む混合雰囲気下で行う。混合雰囲気は、酸素の濃度が5～15%の範囲内にある。

【0029】

焼成に供する前駆体は、チタンTi及びニオブNbに加え、炭素源及び元素Mを含む。元素Mは、チタンTi及びニオブNbよりも還元され易いため、炭素源の存在下での焼成の際のチタンTi及びニオブNbの還元を抑えることができる。この結果、実施形態に係る製造方法では、以上に説明したように前駆体を焼成することによって、チタンTi及びニオブNbの還元を抑えて、一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ で表される複合酸化物の

10

20

30

40

50

粒子を得ることができる。更に、元素Mは、酸素の濃度が5～15%の範囲内にある混合雰囲気下での焼成の際に、炭素源にとっての炭化触媒として働くことができる。その結果、十分に炭化した炭素を含む相を複合酸化物粒子の表面に形成することができる。そして、実施形態に係る製造方法によると、1回の焼成で、このような電池用活物質を得ることができる。

【0030】

一方、混合雰囲気における酸素の濃度が5%よりも低いと、元素Mを含んでいても、チタン及びニオブが焼成によって還元されてしまい、目的組成を得ることができない。一方、混合雰囲気における酸素の濃度が15%よりも高いと、前駆体に含まれる炭素が焼成により二酸化炭素に変換されてしまい、焼成により得られた焼成体に炭素がほとんど残らない。混合雰囲気における酸素濃度は、7～12%の範囲内にあることが好ましく、9～11%の範囲内にあることがより好ましい。

10

【0031】

前駆体の焼成温度は、800℃以上1000℃以下の範囲内にあることが好ましい。焼成温度は、900℃以上1000℃以下の範囲内にあることがより好ましい。

【0032】

炭素源の炭化触媒として好ましい元素Mは、Fe、Ni及びWである。また、炭素源の存在下での焼成の際にチタンTi及びニオブNbの還元を抑えるのに好ましい元素Mは、Ta及びMoである。

【0033】

実施形態に係る製造方法では、1回の焼成でも十分に炭化した炭素を含む相が表面に形成された複合酸化物粒子を得ることができる。しかしながら、実施形態に係る製造方法は、複数回の焼成を含んでいても構わない。実施形態に係る製造方法は、複数回の焼成を含んでいても、複合酸化物を得るための焼成と炭素被覆を実現するための焼成とを行う製造方法に比べて簡便に行うことができる。また、実施形態に係る製造方法では、複合酸化物を得るための焼成を炭素源を含む前駆体に対して行うので、複合酸化物の一次粒子の表面に十分に炭化した炭素を含む相を形成することができる。その結果、実施形態に係る製造方法で得られた電池用活物質は、複合酸化物を得るための焼成と炭素被覆を実現するための焼成とを行う製造方法で得られる電池用活物質よりも低い抵抗を示すことができ、その結果、優れたレート特性を示すことができる非水電解質電池を実現することができる。

20

30

【0034】

次に、実施形態に係る製造方法の具体例を幾つか説明する。しかしながら、実施形態に係る製造方法は、以下に説明する例に限定されるものではない。

【0035】

(共沈法)

共沈法は、目的とする金属イオンを含む溶液のpHを調整し、溶液中のイオン濃度を溶解度積よりも高くなる過飽和の状態にすることにより、目的とする金属イオンを溶解度が低い化合物(水酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩、硫酸塩など)として析出及び沈殿させることを含む方法である。共沈法で得られた析出物は、焼成に供する前駆体として使用することができる。共沈法は、一般的に、元素組成の均一性が高い酸化物が得られること、及び微粒子を作製しやすいことを特徴とする。

40

【0036】

以下に、実施形態に係る、共沈法を用いる製造方法の一例を具体的に説明する。

【0037】

まず、Tiを含む化合物、Nbを含む化合物及び元素Mを含む化合物を準備する。準備するTiを含む化合物、Nbを含む化合物及び元素Mを含む化合物としては、水に対する溶解性の高い化合物、例えば金属塩を用いることができる。

【0038】

次いで、これらを水中に溶解させて、混合する。かくして、混合溶液が得られる。次に、この混合溶液にアルカリ溶液を添加し、混合溶液のpHをアルカリ性に調整する。それ

50

により、混合溶液中に析出物が生成する。

【0039】

次に、混合溶液に、例えばスクロースである炭素源を溶解させる。次いで、混合溶液から析出物を取り出す。取り出した析出物は、水又はアルコールで洗浄し、次いで乾燥させる。かくして、析出物と析出物の表面の少なくとも一部に付着したスクロースとを含む前駆体を得られる。

【0040】

このようにして得られた前駆体を焼成する。焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含み、酸素の濃度が5～15%である混合雰囲気下で行う。また、共沈法では、焼成温度を800～1000℃の範囲内とすることが好ましい。

10

【0041】

以上の焼成により、炭素を含む相が付着した目的組成のTi、Nb及び元素Mを含有した複合酸化物の粒子を得ることができる。

【0042】

(水熱合成法)

水熱合成法は、目的とする金属を含む化合物を水に溶解させ、100℃以上の高温及び高圧下の水を反応場として、化合物(セラミックス)を合成する方法である。原料に用いる金属化合物の種類や濃度、溶液のpHなどの条件を変更することにより、目的とする化合物の粒子形状、結晶性などを制御することができる。反応容器としては、耐圧製の容器を用いる必要がある。水熱合成法で得られた化合物を、焼成に供する前駆体として使用することができる。水熱合成法は、一般的に、低温且つ短時間の合成にて結晶性の高い化合物が得られること、及び微粒子を作製しやすいことを特徴とする。

20

【0043】

水熱合成法では、アルコールを反応場として用いることもできる。

【0044】

以下に、実施形態に係る、水熱合成法を用いる製造方法の一例を具体的に説明する。

【0045】

まず、Tiを含む化合物、Nbを含む化合物及び元素Mを含む化合物を準備する。準備するTiを含む化合物、Nbを含む化合物及び元素Mを含む化合物としては、用いる反応場、この例では水に対する溶解性の高い化合物、例えば金属塩を用いることができる。

30

【0046】

次いで、これらを水中に溶解させて混合する。かくして得られた混合溶液を耐圧容器に入れる。この際、混合溶液に、例えばスクロースである炭素源を更に入れ、溶解させる。次に、この混合溶液を、耐圧容器内で、100℃以上の温度で熱処理する。熱処理温度は、130℃～180℃の範囲内にあることが好ましい。熱処理後、溶液中に析出した化合物を取り出し、取り出した化合物を水又はアルコールで洗浄し、次いで乾燥させる。かくして、析出物と析出物の表面の少なくとも一部に付着したスクロースの分解物とを含む前駆体を得ることができる。

【0047】

このようにして得られた前駆体を焼成する。焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含み、酸素の濃度が5～15%である混合雰囲気下で行う。また、共沈法では、焼成温度を800～1000℃の範囲内とすることが好ましい。

40

【0048】

以上の焼成により、炭素を含む相が付着した目的組成のTi、Nb及び元素Mを含有した複合酸化物の粒子を得ることができる。

【0049】

(ゾルゲル法)

ゾルゲル法は、目的とする金属を含む化合物をアルコールや水に溶解させて混合溶液を得、この混合溶液を酸性またはアルカリ性にして、加水分解や縮重合を起こしてゲル状物質を得、このゲル状物質を熱処理に供して、目的とする化合物を得る方法である。

50

【0050】

ゾルゲル法は、一般的に、目的とする化合物の元素組成の制御が容易であること、固相合成法と比較して、低温且つ短時間の合成にて結晶性の高い化合物が得られること、及び微粒子を作製しやすいことを特徴とする。

【0051】

以下に、実施形態に係る、ゾルゲル法を用いる一例の製造方法を具体的に説明する。

【0052】

まず、Tiを含む化合物、Nbを含む化合物及び元素Mを含む化合物を準備する。準備するTiを含む化合物、Nbを含む化合物及び元素Mを含む化合物としては、アルコール又は水に対する溶解性の高い化合物、例えば金属塩を用いることができる。中でもアルコ

10

【0053】

次いで、これらをアルコール又は水に溶解させて、混合する。かくして、混合溶液が得られる。また、得られた混合溶液に炭素源としてスクロースなどを更に混合する。このようにして得られた混合溶液を、酸性またはアルカリ性にして加水分解や縮重合を起こし、ゲル化させる。このようにしてゲル化して得られた化合物を熱処理し、次いで焼成する。熱処理及び焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含み、酸素の濃度が5～15%である混合雰囲気下で行う。熱処理は、例えば、300～500℃の温度で行うことが好ましい。この熱処理により、ゲル状化合物から余分な有機物を除去することができる。焼成は、800℃～1000℃の温度で行うことが好ましい。

20

【0054】

以上の焼成の後、炭素を含む相が付着した目的組成のTi、Nb及び元素Mを含有した複合酸化物の粒子を得ることができる。

【0055】

〔電池用活物質〕

以上に説明した実施形態に係る製造方法によると、一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ で表される複合酸化物の粒子と、複合酸化物の粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む電池用活物質を得ることができる。以下に、この活物質をより詳細に説明する。

【0056】

実施形態に係る製造方法によって得られる電池用活物質は、一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ で表される複合酸化物の粒子と、複合酸化物の粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む。先に説明したように、実施形態に係る製造方法では、Tiを含む化合物、Nbを含む化合物及び元素Mを含む化合物と、炭素源とを含む混合物を調製することを含む。このような混合物から得られる前駆体を焼成することにより、先に説明したように、複合酸化物の一次粒子の表面に炭素を含む相が存在した電池用活物質を得ることができる。さらに、前駆体に含まれる元素Mは、先に説明したように、炭素源としての炭化触媒として働くことができる。その結果、実施形態に係る製造方法が含む前駆体を焼成することによると、複合参加物粒子の表面に、十分に炭化し、優れた導電性を示すことができる炭素を含む相を形成することができる。そのため、実施形態に係る製造方法によって得られた電池用活物質は、抵抗が低く、その結果、優れたレート特性を示すことができる非水

30

40

【0057】

また、先に説明したように、元素Mは、炭素源の存在下での焼成の際のチタンTi及びニオブNbの還元を抑えることができる。そのため、実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質は、4価に近い価数を有するTiイオン及び価数が5価に近い価数を有するNbイオンを含むことができる。そのため、実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質は、優れたエネルギー密度を示すことができる。

【0058】

実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質のうち、元素Mが鉄Feである複合酸化物、すなわち一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}Fe_zO_{7-\delta}$ で表される複合酸化

50

物を含む電池用活物質は、優れたサイクル特性を示すことができる非水電解質電池を実現することができる。

【0059】

元素MがモリブデンMoやタンタルTaである複合酸化物、すなわち一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}Mo_zO_{7-\delta}$ や $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}Ta_zO_{7-\delta}$ 表される複合酸化物を含む電池用活物質は、優れたレート特性を示すことができる非水電解質電池を実現することができる。

【0060】

一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ における添字x、y及びzは、例えば、混合物中の出発材料の混合比に依存し得る。添字xが0.15より大きい場合や添字yが0.3より大きい場合、異相が生成されやすい。添字zが0.01以下である場合、エネルギー密度とレート特性改善効果が小さい。添字zが0.2より大きい場合、異相ができやすい。添字xは0~0.1の範囲内にあることが好ましい。添字yは0~0.15の範囲内にあることが好ましい。添字zは0.01~0.1の範囲内にあることが好ましい。

【0061】

一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ における添字 δ は、この一般式で表される複合酸化物の酸素欠損の程度を表している。添字 δ が0.3以上である場合、結晶構造が不安定となりサイクル特性に劣る。添字 δ は0.15~0.25の範囲内にあることが好ましい。

【0062】

(電池用活物質の組成の確認方法)

電池用活物質の組成は、誘導結合プラズマ発光分光法(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)を用いて分析することができる。具体的には、以下の手順で組成分析を行うことができる。大気中で熱処理することにより試料表面の炭素を除去する。炭素を除去した試料を硫酸、硝酸、過塩素酸、フッ化水素を用いて加熱分解した後、希硝酸に溶解して定容とする。この溶液を用いてICP-AES法によりTi、Nb、Mの定量を行う。このとき試料にはTi、Nb、M以外Oのみを含むと仮定してTi、Nb、M、Oの比率を算出することができる。二次電池から測定する場合には、ドラフト中で二次電池を分解し、電極を得る。得られた電極層を削り取り試料とする。試料は硫酸、硝酸、過塩素酸、フッ化水素を用いて加熱分解した後、希硝酸に溶解して定容とする。この溶液を用いてICP-AES法によりTi、Nb、Mの定量を行う。このとき試料にはTi、Nb、M以外ではOのみを含むと仮定してTi、Nb、M、Oの比率を算出することができる。さらにO濃度について調査する上では不活性ガス融解-赤外線吸収法を用いることができる。

【0063】

また、電池に組み込まれている活物質は、以下の手順で電池からを取り出すことにより、組成分析に供することができる。

【0064】

まず、活物質の結晶からリチウムイオンが完全に離脱した状態に近い状態にする。測定対象たる活物質が負極に含まれている場合、電池を完全に放電状態にする。但し、放電状態でも残留したリチウムイオンが存在することもある。

【0065】

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

【0066】

洗浄した電極体を適切な溶媒中に入れて超音波を照射する。例えば、ガラスビーカー中に入れたエチルメチルカーボネートに電極体を入れ、超音波洗浄機中で振動させることで、集電体基盤から電極活物質を含む電極層を剥離することができる。次に、減圧乾燥を行い、剥離した電極層を乾燥する。得られた電極層を乳鉢などで粉碎することで、対象とする電池用活物質、導電助剤、結着剤などを含む粉末となる。この粉末を、酸で溶解するこ

10

20

30

40

50

とで、電池用活物質を含む液体サンプルを作成できる。このとき、酸としては塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素などを使用できる。この液体サンプルを先に説明した I C P 発光分光分析に供することで、電池用活物質の組成を知ることができる。

【0067】

（炭素を含む相の確認方法）

活物質粒子の表面に存在する炭素を含む相は、以下の手順で確認することができる。

【0068】

炭素は C H N 元素分析にて定量することができる。活物質を試料として用いる場合は、炭素を含む相を有する活物質を試料として使用できる。検出された炭素成分を炭素を含む相に含有する炭素として定量することができる。電池に組み込まれている場合、ソックスレー抽出法でバインダを除去した後に、得られたサンプルを測定することができる。この場合、検出された炭素に導電助剤である炭素を含む可能性がある。

【0069】

〔非水電解質電池〕

次に、実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質を用いて実現できる非水電解質電池を説明する。

【0070】

非水電解質電池は、例えば、負極、正極及び非水電解質を具備することができる。

【0071】

負極は、例えば、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極層とを具備することができる。

負極集電体は、その両面に負極層が形成されていても良いし、又は片面のみに負極層が形成されていても良い。負極集電体は、表面に負極層が形成されていない部分を含むこともできる。この部分は、例えば、負極タブとして働くことができる。或いは、負極集電体は、これとは別体の負極タブに接続されていても良い。

負極層は、例えば、実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質を負極活物質として含むことができる。負極層は、必要に応じて、導電剤及び結着剤を更に含むこともできる。

【0072】

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極層とを具備することができる。

正極集電体は、その両面に正極層が形成されていても良いし、又は片面のみに正極層が形成されていても良い。正極集電体は、表面に正極層が形成されていない部分を含むこともできる。この部分は、例えば、正極タブとして働くことができる。或いは、正極集電体は、これとは別体の正極タブに接続されていても良い。

正極層は、正極活物質を含むことができる。正極層は、必要に応じて、導電剤及び結着剤を更に含むこともできる。

【0073】

負極及び正極は、電極群を構成することができる。例えば、負極及び正極は、負極層と正極層との間にセパレータを配して積層することができる。電極群は、複数の負極及び正極をこのように積層させて形成されたスタック型構造を有することができる。或いは、電極群は、負極及び正極を負極層と正極層との間にセパレータを配して積層し、かくして得られた積層体を捲回して得られる捲回型の構造を有することもできる。

【0074】

非水電解質は、電極群に含浸された状態で保持され得る。

【0075】

非水電解質電池は、電極群及び非水電解質を収容した外装部材を更に含むことができる。外装部材は、正極に電氣的に接続された正極端子と、負極に電氣的に接続された負極端子とを備えることができる。外装部材自体が、正極端子又は負極端子の何れかとして機能することもできる。

10

20

30

40

50

【0076】

以下に、非水電解質電池において用いることができる各部材をより詳細に説明する。

【0077】

(負極)

負極集電体は、 $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ よりも貴である電位範囲において電気化学的に安定である材料から形成されていることが好ましい。このような材料としては、例えば、アルミニウム箔、又は、 Mg 、 Ti 、 Zn 、 Mn 、 Fe 、 Cu 、及び Si のような元素を含むアルミニウム合金箔が挙げられる。

【0078】

先に述べたように、負極層は、実施形態に係る製造方法によって得られる電池用活物質を負極活物質として含むことができる。負極層は、実施形態に係る製造方法によって得られる電池用活物質以外の更なる負極活物質を更に含むこともできる。

【0079】

更なる負極活物質としては、例えば、スピネル構造のチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、単斜晶系 β 型チタン複合酸化物 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 、アナターゼ型チタン複合酸化物 TiO_2 、ラムスデライド型チタン酸リチウム $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 及び $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ のようなチタン含有酸化物を用いてもよい。或いは、ニオブ複合酸化物を用いることもできる。ニオブ複合酸化物の例としては、例えば、 Nb_2O_5 などが挙げられる。

【0080】

負極層が含むことができる導電剤は、集電性能を高め、且つ活物質と集電体との接触抵抗を抑えることができる。導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバー、及びカーボンナノチューブのような炭素質物が含まれる。

【0081】

負極層が含むことができる結着剤は、活物質と導電剤と集電体とを結着させることができる。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、及びフッ素系ゴムが挙げられる。その他、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリイミドなどを用いてもよい。

【0082】

負極層における負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質は70質量%以上96質量%以下、負極導電剤は2質量%以上28質量%以下、結着剤は2質量%以上28質量%以下の範囲であることが好ましい。導電剤が2質量%未満であると、負極活物質層の集電性能が低下し、非水電解質電池の大電流特性が低下する恐れがある。また、結着剤が2質量%未満であると、負極活物質層と負極集電体の結着性が低下し、サイクル特性が低下する恐れがある。一方、高容量化の観点から、導電剤及び結着剤は各々28質量%以下であることが好ましい。

【0083】

負極は、例えば次の方法により作製することができる。まず、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に懸濁してスラリーを調製する。このスラリーを、負極集電体の片面又は両面に塗布し、乾燥して、負極層を形成する。このようにして得られた負極層をプレスに供することで、負極を得ることができる。或いは、負極活物質、導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、負極層として用いることもできる。

【0084】

(正極)

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

【0085】

正極層が含むことができる正極活物質としては、例えば、リチウムマンガン複合酸化物(例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 又は Li_xMnO_2)、リチウムニッケル複合酸化物(例えば、 Li_xNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物(例えば、 Li_xCoO_2)、リチウムニッ

10

20

30

40

50

ケルコバルト複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルコバルトアルミ複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ）、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ）、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば、 Li_xFePO_4 、 Li_xMnPO_4 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 ）が含まれる。上記において、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 \leq y \leq 1$ であり、 $0 \leq z \leq 1$ であることが好ましい。活物質として、これらの化合物を単独で用いてもよく、或いは、複数の化合物を組合せて用いてもよい。

【0086】

10

これらの中でも、リチウムマンガン複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ）、リチウムコバルト複合酸化物（ Li_xCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ）、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば、 Li_xFePO_4 、 Li_xMnPO_4 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 ）が好ましい。上記において、 $0 < x \leq 1$ であり、 $0 \leq y \leq 1$ であり、 $0 \leq z \leq 1$ であることが好ましい。

【0087】

正極層が含むことができる導電剤は、集電性能を高め、且つ活物質と集電体との接触抵抗を抑えることができる。導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバー、及びカーボンナノチューブのような炭素質物が含まれる。

20

【0088】

正極層が含むことができる結着剤は、活物質と導電剤と集電体とを結着させることができる。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、及びフッ素系ゴムが挙げられる。その他、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリイミドなどを用いてもよい。

【0089】

正極層中の活物質、導電剤及び結着剤は、それぞれ80質量%以上95質量%以下、3質量%以上18質量%以下、及び2質量%以上17質量%以下の割合で配合することが好ましい。導電剤は、3質量%以上の量にすることにより上述した効果を発揮することができる。導電剤は、18質量%以下の量にすることにより高温保存下での導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。結着剤は、2質量%以上の量にすることにより十分な正極強度が得られる。結着剤は、17質量%以下の量にすることにより、正極中の絶縁材料である結着剤の配合量を減少させ、内部抵抗を減少できる。

30

【0090】

正極は、例えば次の方法により作製することができる。まず、正極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に懸濁してスラリーを調製する。このスラリーを、正極集電体の片面又は両面に塗布し、乾燥して、正極層を形成する。このようにして得られ正極層をプレスに供することで、正極を得ることができる。或いは、正極活物質、導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、正極層として用いることもできる。

40

【0091】

（非水電解質）

非水電解質としては、例えば、液状非水電解質又はゲル状非水電解質を用いることができる。液状非水電解質は、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製することができる。電解質の濃度は、 $0.5 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ の範囲内であることが好ましい。ゲル状非水電解質は、液状電解質と高分子材料とを複合化することにより調製することができる。

【0092】

電解質の例には、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化砒素リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、及び、ビストリフルオ

50

ロメチルスルホニリイミトリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) のようなリチウム塩が含まれる。これらの電解質は、単独で又は２種類以上を組合せて用いることができる。電解質は、 LiPF_6 を含むことが好ましい。

【0093】

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

10

【0094】

より好ましい有機溶媒の例には、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、及びメチルエチルカーボネート (MEC) よりなる群から選択される２種以上を混合した混合溶媒、及び、γ-ブチロラクトン (GBL) を含む混合溶媒が含まれる。このような混合溶媒を用いることによって、低温特性の優れた非水電解質電池を得ることができる。

【0095】

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

20

【0096】

(セパレータ)

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) のような材料から形成された多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を用いることができる。中でも、ポリエチレン又はポリプロピレンからなる多孔質フィルムは、一定温度において溶融し、電流を遮断することが可能であり、安全性向上の観点から好ましい。内部短絡を防ぐため、前記多孔質フィルムや合成樹脂製不織布にアルミナなど無機物をコートしたセパレータを用いてもよい。

【0097】

30

(外装部材)

外装部材としては、ラミネートフィルム製の袋状容器又は金属製容器が用いられる。

【0098】

形状としては、扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型等が挙げられる。なお、無論、携帯用電子機器等に積載される小型電池の他、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池でも良い。

【0099】

ラミネートフィルムとしては、金属層と、これを挟む樹脂フィルムとを含んだ多層フィルムを用いることができる。或いは、ラミネートフィルムは、金属層と、この金属層を被覆する樹脂層とからなる多層フィルムでもよい。樹脂フィルム又は樹脂層は、金属層を補強する働きをすることができる。

40

【0100】

金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムには、例えばポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート (PET) のような高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装部材の形状に成形することができる。ラミネートフィルムは、肉厚が 0.2 mm 以下であることが好ましい。

【0101】

金属製容器は、アルミニウム又はアルミニウム合金から形成されることができる。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛及びケイ素のような元素を含むことが好ましい。一

50

方、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量は100ppm以下にすることが好ましい。これにより、高温環境下での長期信頼性、放熱性を飛躍的に向上させることが可能となる。金属製容器は、肉厚が0.5mm以下であることが好ましく、肉厚が0.2mm以下であることがより好ましい。

【0102】

(正極端子)

正極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が3.0V以上4.5V以下の範囲において電氣的に安定であり、且つ導電性を有する材料から形成されることが好ましい。アルミニウム、又はMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu及びSiのような元素を含むアルミニウム合金から形成されることが好ましい。正極端子は、正極集電体との接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料から形成されることが好ましい。

10

【0103】

(負極端子)

負極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が1.0V以上3.0V以下の範囲において電氣的に安定であり、且つ導電性を有する材料から形成されることが好ましい。アルミニウム、又は、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Siのような元素を含むアルミニウム合金から形成されることが好ましい。負極端子は、負極集電体との接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料から形成されることが好ましい。

【0104】

次に、図面を参照しながら、以上に説明した非水電解質電池の具体例を説明する。

20

【0105】

図1は、実施形態に係る製造方法により得ることができる電池用活物質を用いて実現することができる一例の非水電解質電池の概略断面図である。図2は、図1の非水電解質電池のA部の拡大断面図である。

【0106】

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

【0107】

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

30

【0108】

図1に示すように、電極群1は、扁平状の捲回電極群である。扁平状の捲回電極群1は、図2に示すように、外側から負極3、セパレータ4、正極5、及びセパレータ4の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成される。

【0109】

負極3は、負極集電体3aと負極層3bとを含む。負極層3bには、第1の実施形態に係る電池用活物質の製造方法によって得られる活物質が含まれる。最外殻の負極3は、図2に示すように負極集電体3aの内面側の片面のみに負極層3bを形成した構成を有する。その他の負極3は、負極集電体3aの両面に負極層3bが形成されている。

40

【0110】

正極5は、正極集電体5aと、その両面に形成された正極層5bとを含む。

【0111】

図1に示すように、捲回電極群1の外周端近傍において、負極端子6が最外殻の負極3の負極集電体3aに接続され、正極端子7が内側の正極5の正極集電体5aに接続されている。これらの負極端子6及び正極端子7は、袋状外装部材2の開口部から外部に延出されている。

【0112】

図1及び図2に示した非水電解質電池10は、例えば、以下の手順で作製することができる。まず、電極群1を作製する。次いで、電極群1を袋状外装部材2内に封入する。こ

50

の際、負極端子 6 及び正極端子 7 は、それぞれの一端が外装部材 2 の外側にはみ出すようにする。次に、外装部材 2 の周縁を、一部を残してヒートシールする。次に、ヒートシールしなかった部分から、例えば液状非水電解質を袋状外装部材 2 の開口部から注入する。最後に開口部をヒートシールすることにより、捲回電極群 1 及び液状非水電解質が密封される。

【0113】

実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質が実現できる非水電解質電池は、図 1 及び図 2 に示す例の非水電解質電池に限らず、例えば図 3 及び図 4 に示す構成の電池であってもよい。

【0114】

図 3 は、実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質を用いて実現することができる他の例の非水電解質電池の部分切欠概略斜視図である。図 4 は、図 3 の B 部の拡大断面図である。

【0115】

図 3 及び図 4 に示す非水電解質電池 10 は、図 3 及び図 4 に示す電極群 11 と、図 3 に示す外装部材 12 と、図示しない非水電解質とを具備する。電極群 11 及び非水電解質は、外装部材 12 内に収納されている。非水電解質は、電極群 11 に保持されている。

【0116】

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

【0117】

電極群 11 は、図 4 に示すように、積層型の電極群である。積層型電極群 11 は、図 4 に示すように、正極 13 と負極 14 とをその間にセパレータ 15 を介在させながら交互に積層した構造を有する。

【0118】

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

【0119】

以上に説明した非水電解質電池は、実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質を具備するので、優れたレート特性を示すことができる。

【0120】

[電池パック]

次に、実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質を用いて実現できる電池パックを説明する。

【0121】

電池パックは、先に説明した非水電解質電池（単電池）を 1 個又は複数個具備することができる。電池パックに含まれ得る複数の非水電解質電池は、互いに電氣的に直列又は並列に接続されて、組電池を構成することもできる。電池パックは、複数の組電池を含んでもよい。

【0122】

次に、電池パックの一例を図面を参照しながら詳細に説明する。

【0123】

図5は、実施形態に係る電池用活物質を用いて実現することができる一例の電池パックの概略分解斜視図である。図6は、図5の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

【0124】

図5及び図6に示す電池パック20は、複数の単電池21を具備する。複数の単電池21は、例えば、図1及び図2を参照しながら説明した扁平型非水電解質電池10であり得る。

【0125】

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

【0126】

プリント配線基板24は、負極端子6及び正極端子7が延出する組電池23の側面と対向して配置されている。プリント配線基板24には、図6に示すようにサーミスタ25、保護回路26および外部機器への通電用端子27が搭載されている。なお、プリント配線基板24が組電池23と対向する面には、組電池23の配線と不要な接続を回避するために絶縁板（図示せず）が取り付けられている。

【0127】

正極側リード28は、組電池23の最下層に位置する正極端子7に接続され、その先端はプリント配線基板24の正極側コネクタ29に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード30は、組電池23の最上層に位置する負極端子6に接続され、その先端はプリント配線基板24の負極側コネクタ31に挿入されて電氣的に接続されている。これらのコネクタ29及び31は、プリント配線基板24に形成された配線32及び33を通して、保護回路26に接続されている。

【0128】

サーミスタ25は、単電池21の温度を検出し、その検出信号は保護回路26に送信される。保護回路26は、所定の条件で保護回路26と外部機器への通電用端子27との間のプラス側配線34a及びマイナス側配線34bを遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ25による検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件の他の例は、単電池21の過充電、過放電及び過電流等が検出された場合である。この過充電等の検出は、個々の単電池21もしくは組電池23全体について行われる。個々の単電池21を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、又は正極電位若しくは負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池21中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図5及び図6に示す電池パック20の場合、単電池21それぞれに電圧検出のための配線35を接続し、これら配線35を通して検出信号が保護回路26に送信される。

【0129】

正極端子7及び負極端子6が突出する側面を除く組電池23の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート36がそれぞれ配置されている。

【0130】

組電池23は、各保護シート36及びプリント配線基板24と共に収納容器37内に収納される。すなわち、収納容器37の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート36が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板24が配置される。組電池23は、保護シート36及びプリント配線基板24で囲まれた空間内に位置する。蓋38は、収納容器37の上面に取り付けられている。

【0131】

なお、組電池23の固定には粘着テープ22に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮チューブを周回させた後、熱収縮チューブを熱収縮させて組電池を結束させる。

10

20

30

40

50

【0132】

図5及び図6では、複数の単電池21を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続してもよい。あるいは、直列接続と並列接続とを組合せてもよい。組み上がった電池パックをさらに直列又は並列に接続することもできる。

【0133】

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

10

【0134】

以上に説明した電池パックは、実施形態に係る製造方法によって得ることができる電池用活物質を具備するので、優れたレート特性を示すことができる。

【0135】

実施形態によると、一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-\delta}$ で表される複合酸化物の粒子と、複合酸化物の粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む電池用活物質の製造方法が提供される。実施形態に係る製造方法は、Tiを含む化合物、Nbを含む化合物、炭素源、及び元素Mを含む化合物を液体中で混合して混合物を得ることと、この混合物から前駆体を得ることと、この前駆体を焼成することとを含む。前駆体は、Ti、Nb、M、C及びOを含む。前駆体の焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含み、酸素の濃度が5～15%である混合雰囲気下で行う。このような実施形態に係る製造方法によると、チタンTi及びニオブNbの還元を抑えながら、炭素被覆された複合酸化物 Ti_2NbO_7 粒子を含む電池用活物質を1回の焼成で得ることができる。

20

【0136】

〔実施例〕

以下に実施例を説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明は以下に掲載される実施例に限定されるものでない。

【0137】

(実施例1)

実施例1では、以下に説明する手順により、実施例1の生成物を調製した。

30

【0138】

まず、原料として、硫酸チタニル $TiOSO_4$ と、塩化ニオブ $NbCl_5$ と、アスコルビン酸 $C_6H_8O_6$ と、硫酸鉄七水和物 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ とを準備した。硫酸チタニルは希硫酸溶液とし、塩化ニオブはエタノールに溶解させた。これらの原料を混合し、水及びエタノールの混合比率が水：エタノール＝1：10（体積比）となるように混合して混合溶液を得た。この際、混合溶液におけるチタンTi、ニオブNb及び鉄Feのモル比率を、 $Ti:Nb:Fe=0.9:2.05:0.05$ とした。また、アスコルビン酸は、炭化後に活物質総重量に対し5重量%の炭素が残留する量で添加した。

【0139】

次に、大気中で混合溶液をオートクレーブに入れ、200℃の温度で1時間熱処理を行った。この熱処理により、混合溶液中に、チタンTiとニオブNbと鉄Feとを含む析出物が析出した。この析出物を取り出して、水で洗浄した。次いで、析出物を乾燥させた。かくして、前駆体を得た。

40

【0140】

次に、得られた前駆体を、900℃の温度で、2時間にわたり、酸素濃度が10%である雰囲気下の条件での焼成に供した。この焼成により得られた焼成物を乳鉢で粉碎した。粉碎して得られた生成物を、実施例1の生成物とした。

【0141】

(実施例2)

実施例2では、以下に説明する手順により、実施例2の生成物を調製した。

50

【0142】

まず、原料として、チタン酸イソプロピル $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ と、シュウ酸ニオブアンモニウム水和物 $C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$ と、アスコルビン酸と、硫酸鉄七水和物とを準備した。これらの原料を、水及びプロパノールの混合溶媒（水：プロパノール＝1：40（体積比））に溶解させて、混合溶液を得た。この際、混合溶液におけるチタン Ti 、ニオブ Nb 及び鉄 Fe のモル比率を、 $Ti:Nb:Fe=0.9:2.05:0.05$ とした。また、アスコルビン酸は、炭化後に活物質総重量に対し5重量%の炭素が残留する量を添加した。

【0143】

得られた原料混合溶液を十分に混合し、溶媒を乾燥することで、前駆体を得た。この前駆体を、酸素濃度が10%である雰囲気下において、400℃で1時間熱処理に供した。

10

【0144】

得られた前駆体を、900℃の温度で、2時間にわたり、酸素濃度が10%である雰囲気下の条件での焼成に供した。この焼成により得られた焼成物を乳鉢で粉碎した。粉碎して得られた生成物を、実施例2の生成物とした。

【0145】

（実施例3）

実施例3では、以下に説明する手順により、実施例3の生成物を調製した。

【0146】

まず、原料として、硫酸チタニルと、塩化ニオブと、アスコルビン酸と、硫酸鉄七水和物とを準備した。これらの原料を、水及びエタノールの混合溶媒（水：エタノール＝1：20（体積比））に溶解させた。この際、混合溶液におけるチタン Ti 、ニオブ Nb 及び鉄 Fe のモル比率を、 $Ti:Nb:Fe=0.9:2.05:0.05$ とした。また、アスコルビン酸は、炭化後に活物質総重量に対し5重量%の炭素が残留する量を添加した。

20

【0147】

次に、混合溶液にアンモニア溶液を添加し、混合溶液のpHを10に調整した。アンモニア溶液添加により、 Ti と Nb と Fe とを含む析出物が析出した。析出物を取り出し、乾燥させた。かくして、前駆体を得た。

【0148】

この前駆体を、900℃の温度で、2時間にわたり、酸素濃度が10%である雰囲気下の条件での焼成に供した。この焼成により得られた焼成物を乳鉢で粉碎した。粉碎して得られた生成物を、実施例3の生成物とした。

30

【0149】

（比較例1）

比較例1では、以下に説明する手順により、比較例1の生成物を調製した。

【0150】

まず、原料として、酸化チタン TiO_2 と、酸化ニオブ Nb_2O_5 と、酸化鉄 Fe_2O_3 とを準備した。これらの原料を乳鉢で混合し、混合物を得た。この際、混合物中のチタン Ti 、ニオブ Nb 及び鉄 Fe のモル比率を、 $Ti:Nb:Fe=0.9:2.05:0.05$ とした。

40

【0151】

得られた混合物を、900℃の温度で2時間にわたり、大気中にて焼成に供した。この熱処理により得られた生成物を、乳鉢で粉碎した。この粉碎物の一部を、先に説明した手順で、ICP-AESでの組成分析に供した。その結果、この粉碎物は、 $Ti_{0.9}Nb_{2.05}Fe_{0.05}O_{6.97}$ の組成を有していることが分かった。

【0152】

かくして得られた複合酸化物 $Ti_{0.9}Nb_{2.05}Fe_{0.05}O_{6.97}$ の粉末を、10g測り取り、これを炭化後に活物質総重量に対し5重量%の炭素が残留する量のスクロースを添加したスクロース水溶液に入れて、混合溶液を得た。

【0153】

50

次に、混合溶液から溶媒を乾燥させて、前駆体を得た。次に、得られた前駆体を、90℃の温度で、2時間にわたり、アルゴン雰囲気（酸素濃度：0%）下の条件での焼成に供した。この焼成により得られた焼成物を、再度乳鉢で粉砕した。粉砕により得られた生成物を、比較例1の生成物とした。

【0154】

（実施例4及び5、並びに比較例2及び3）

実施例4及び5、並びに比較例2及び3では、前駆体の焼成条件以外は実施例1と同様の手順により、実施例4及び5、並びに比較例2及び3の生成物を調製した。

実施例4では、前駆体の焼成を、酸素濃度が15%である雰囲気下の条件で行った。実施例5では、前駆体の焼成を、酸素濃度が5%である雰囲気下の条件で行った。比較例2では、前駆体の焼成を、酸素濃度が3%である雰囲気下の条件で行った。比較例3では、前駆体の焼成を、酸素濃度が18%である雰囲気下の条件で行った。

【0155】

（実施例6）

実施例6では、以下の点以外は実施例1と同じ手順により、実施例6の生成物を調製した。

実施例6では、原料の混合溶液におけるチタンTi、ニオブNb及び鉄Feのモル比率を、 $Ti : Nb : Fe = 0.85 : 2.3 : 0.2$ とした。

【0156】

（実施例7）

実施例7では、以下の点以外は実施例1と同様の手順により、実施例7の生成物を調製した。

実施例7では、原料として、硫酸鉄七水和物の代わりに硫酸ニッケル六水和物 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ を用いた。また、実施例7では、原料の混合溶液におけるチタンTi、ニオブNb及びニッケルNiのモル比率を $Ti : Nb : Ni = 1 : 2 : 0.05$ とした。

【0157】

（実施例8）

実施例8では、以下の点以外は実施例1と同様の手順により、実施例8の生成物を調製した。

実施例8では、原料として、硫酸鉄七水和物の代わりに硫酸ニッケル六水和物を用いた。また、実施例8では、原料の混合溶液におけるチタンTi、ニオブNb及びニッケルNiのモル比率を $Ti : Nb : Ni = 1 : 2 : 0.01$ とした以外は実施例1と同じとした。

【0158】

（実施例9）

実施例9では、以下の点以外は実施例1と同様の手順により、実施例9の生成物を調製した。

実施例9では、原料として、硫酸鉄七水和物の代わりに酢酸コバルト四水和物 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ を用いた。また、実施例9では、原料の混合溶液におけるチタンTi、ニオブNb及びコバルトCoのモル比率を $Ti : Nb : Co = 1 : 2 : 0.05$ とした。

【0159】

（実施例10）

実施例10では、以下の点以外は実施例1と同様の手順により、実施例10の生成物を調製した。

実施例10では、原料として、硫酸鉄七水和物の代わりに硫酸マグネシウム七水和物 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ を用いた。また、実施例10では、原料の混合溶液におけるチタンTi、ニオブNb及びマグネシウムMgのモル比率を $Ti : Nb : Mg = 1 : 2 : 0.2$ とした。

【0160】

(実施例 1 1)

実施例 1 1 では、以下の点以外は実施例 1 と同様の手順により、実施例 1 1 の生成物を調製した。

実施例 1 1 では、原料として、硫酸鉄七水和物の代わりに酸化タングステン WO_3 を用いた。また、実施例 1 1 では、原料の混合溶液におけるチタン Ti 、ニオブ Nb 及びタングステン W のモル比率を $Ti : Nb : W = 1 : 2 : 0.01$ とした。

【0161】

(実施例 1 2)

実施例 1 2 では、以下の点以外は実施例 1 と同様の手順により、実施例 1 2 の生成物を調製した。

実施例 1 2 では、原料として、硫酸鉄七水和物の代わりに酸化タンタル Ta_2O_5 を用いた。また、実施例 1 2 では、原料の混合溶液におけるチタン Ti 、ニオブ Nb 及びタンタル Ta のモル比率を $Ti : Nb : Ta = 1 : 1.9 : 0.1$ とした。

【0162】

(実施例 1 3)

実施例 1 3 では、以下の点以外は実施例 1 と同様の手順により、実施例 1 3 の生成物を調製した。

実施例 1 3 では、原料として、硫酸鉄七水和物の代わりに酸化モリブデン MoO_3 を用いた。また、実施例 1 3 では、原料の混合溶液におけるチタン Ti 、ニオブ Nb 及びモリブデン Mo のモル比率を $Ti : Nb : Mo = 1.15 : 1.7 : 0.15$ とした。

【0163】

(実施例 1 4)

実施例 1 4 では、原料の混合比を以下のように変更した以外は実施例 1 3 と同様の手順により、実施例 1 4 の生成物を調製した。

実施例 1 4 では、原料の混合溶液におけるチタン Ti 、ニオブ Nb 及びモリブデン Mo のモル比率を $Ti : Nb : Mo = 1.15 : 1.8 : 0.1$ とした。

【0164】

(実施例 1 5 ~ 1 7)

実施例 1 5 ~ 1 7 では、炭素源として、アスコルビン酸の代わりに他の炭素源を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、実施例 1 5 ~ 1 7 の生成物を調製した。

【0165】

実施例 1 5 では、炭素源としてスクロースを用いた。スクロースは、炭化後に活物質総重量に対し 5 重量%の炭素が残留する量を添加した。

【0166】

実施例 1 6 では、炭素源としてカルボキシメチルセルロースを用いた。カルボキシメチルセルロースは、炭化後に活物質総重量に対し 5 重量%の炭素が残留する量を添加した。

【0167】

実施例 1 7 では、炭素源としてアセチレンブラックを用いた。アセチレンブラックは、原料の混合溶液中のアセチレンブラックの濃度が活物質総重量に対し 5 重量%の炭素となる量を添加した。

【0168】

(実施例 1 8)

実施例 1 8 では、以下に説明する手順により、実施例 1 8 の生成物を調製した。

【0169】

まず、原料として、酸化チタンと、水酸化ニオブと、スクロースと、硫酸ニッケル六水和物とを準備した。これらの原料を、水及びエタノールの混合溶媒（水：エタノール = 1 : 1（体積比））に混合して、混合溶液を得た。この際、混合溶液におけるチタン Ti 、ニオブ Nb 及び鉄 Fe のモル比率を、 $Ti : Nb : Ni = 1 : 2 : 0.05$ とした。また、スクロースは、炭化後に活物質総重量に対し 5 重量%の炭素が残留する量で添加した。

【0170】

得られた原料混合溶液を十分に混合し、溶媒を乾燥することで、前駆体を得た。この前駆体を、酸素濃度が10%である雰囲気下において400℃で、1時間熱処理に供した。

【0171】

得られた前駆体を、900℃の温度で、2時間にわたり、酸素濃度が10%である雰囲気下の条件での焼成に供した。この焼成により得られた焼成物を乳鉢で粉碎した。粉碎して得られた生成物を、実施例18の生成物とした。

【0172】

(実施例19)

実施例19では、以下に説明する手順により、実施例19の生成物を調製した。

【0173】

まず、原料として、塩化チタンと、シュウ酸ニオブアンモニウムと、ポリビニルアルコールと、硫酸鉄七水和物を準備した。これらの原料を、水及びプロパノールの混合溶媒（水：プロパノール＝1：20（体積比））に混合して、混合溶液を得た。この際、混合溶液におけるチタンTi、ニオブNb及び鉄Feのモル比率をTi：Nb：Fe＝1：2：0.05とした。また、ポリビニルアルコールは、炭化後に活物質総重量に対し5重量%の炭素が残留する量で添加した。

【0174】

得られた原料混合溶液を十分に混合し、溶媒を乾燥することで、前駆体を得た。この前駆体を、酸素濃度が10%である雰囲気下において、400℃で1時間熱処理に供した。

【0175】

得られた前駆体を、900℃の温度で、2時間にわたり、酸素濃度が10%である雰囲気下の条件で焼成に供した。この焼成により得られた焼成物を乳鉢で粉碎した。粉碎して得られた生成物を、実施例19の生成物とした。

【0176】

(比較例4)

比較例4では、原料に硫酸鉄七水和物を用いないこと以外は実施例1と同様の手順で、比較例4の生成物を調製した。

【0177】

(比較例5)

比較例5では、原料にアスコルビン酸を用いないこと以外は実施例1と同様の手順で、比較例5の生成物を調製した。

【0178】

[分析及び評価]

(組成分析及び炭素を含む相の確認)

実施例1～19の生成物及び比較例1～5の生成物のそれぞれ一部を、先に説明した手順で、ICP-AESでの組成分析に供した。その結果を以下の表1に示す。

【0179】

また、実施例1～19の生成物及び比較例1～5の生成物のそれぞれ他の一部を用いて、先に説明した手順により、それぞれの生成物の粒子の表面に炭素を含む相が存在しているかを確認した。その結果を以下の表1に示す。

【0180】

10

20

30

40

【表 1】

	前駆体の調製方法	焼成雰囲気酸素濃度	生成物の組成	炭素を含む相の有無
実施例 1	水熱法	10%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 2	ゾルゲル法	10%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 3	共沈法	10%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 4	水熱法	15%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.83}$	有
実施例 5	水熱法	5%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.75}$	有
実施例 6	水熱法	10%	$\text{Ti}_{0.85}\text{Nb}_{2.3}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 7	水熱法	10%	$\text{TiNb}_2\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 8	水熱法	10%	$\text{TiNb}_2\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 9	水熱法	10%	$\text{TiNb}_2\text{Co}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 10	水熱法	10%	$\text{TiNb}_2\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 11	水熱法	10%	$\text{TiNb}_2\text{W}_{0.01}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 12	水熱法	10%	$\text{TiNb}_{1.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 13	水熱法	10%	$\text{Ti}_{1.15}\text{Nb}_{1.7}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 14	水熱法	10%	$\text{Ti}_{1.15}\text{Nb}_{1.8}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 15	水熱法	10%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 16	水熱法	10%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 17	水熱法	10%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 18	ゾルゲル法	10%	$\text{TiNb}_2\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
実施例 19	ゾルゲル法	10%	$\text{TiNb}_2\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.8}$	有
比較例 1	固相法（焼成 2 回）	0%(アルゴン雰囲気)	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.97}$	有
比較例 2	水熱法	3%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.6}$	有
比較例 3	水熱法	18%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.9}$	無
比較例 4	水熱法 (M を含む化合物なし)	10%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{O}_{6.8}$	有
比較例 5	水熱法 (炭素源なし)	10%	$\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6.7}$	無

【0181】

（電池特性の評価）

<評価用セルの作製>

実施例 1 の生成物と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、80：10：10 の質量比で、N-メチルピロリドン中で混合し、スラリーを得た。このスラリーを Al 箔上に 50 g/m^2 の目付にて塗布し、乾燥させた。乾燥後の電極をプレスし、更に真空乾燥を行った。かくして、実施例 1 の試験用電極を得た。

【0182】

次に、乾燥アルゴン中で、実施例 1 の試験用電極と、対極である Li 金属とを、ガラスフィルター（セパレータ）を介して対向させた。更に、実施例 1 の試験用電極と対極の Li 金属とに触れぬように、リチウム金属を参照極として挿入した。これらの部材を 3 極式ガラスセルに入れ、実施例 1 の試験用電極、対極及び参照極のそれぞれをガラスセルの端子に接続した。

【0183】

一方で、非水電解液を以下の手順で調製した。まず、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とが体積比率 1：2 で混合された混合溶媒を用意した。この混合溶媒に、電解質としての LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で溶解させた。かくして、非水電解質を調製した。

【0184】

以上のようにして調製した非水電解質を、先に説明したガラスセルに注いだ。注液後、セパレータと電極とに十分に電解液が含浸された状態で、ガラス容器を密閉した。かくし

て、実施例 1 の評価用セルを組み立てた。

【0185】

また、実施例 2～19、及び比較例 1～5 の生成物をそれぞれ用いたこと以外は実施例 1 の評価用セルと同様の手順で、実施例 2～19、及び比較例 1～5 の評価用セルをそれぞれ組み立てた。

【0186】

＜評価用セルの充放電試験＞

実施例 1 の評価用セルを用いて、25℃環境において充放電試験を行った。なお、以下の説明において、レート単位「mA/g」は、活物質の重量当たりの電流値を意味する。

10

【0187】

充電は定電流定電圧充電にて行った。充電レートは25mA/gとし、電圧は1.0V (vs. Li/Li⁺) の定電圧とした。充電時間は15時間とした。

【0188】

次に、実施例 1 の評価用セルを定電流での放電に供した。放電レートを25mA/gとした。放電は、試験用電極の電位が3.0V (vs. Li/Li⁺) に到達することで終止した。この放電で放電できた重量あたりの容量を、放電レート25mA/gでの放電容量とした。

【0189】

次に、実施例 1 の評価用セルを、先ほどと同じ条件で充電した。次に、実施例 1 の評価用セルを定電流での放電に供した。この放電では、放電レートを250mA/gとした。放電は、試験用電極の電位が3.0V (vs. Li/Li⁺) に到達することで終止した。この放電で放電できた重量あたりの容量を、放電レート250mA/gでの放電容量とした。

20

【0190】

＜評価用セルの充放電サイクル試験＞

次に、実施例 1 の評価用セルを、以下の手順で充放電サイクル試験に供した。

【0191】

充電は、定電流定電圧充電にて行った。ここで、電流値は250mA/g、充電電圧は1.0Vとした。放電は定電流放電を行った。ここで、電流値は250mA/gとした。放電終止電圧は3.0Vとした。このような充電及び放電を1サイクルとして、50回の充放電サイクルを行った。

30

【0192】

〔結果〕

実施例 2～19、及び比較例 1～5 の評価用セルについても、実施例 1 の評価用セルと同様に電池特性の評価を行った。実施例 1～19、及び比較例 1～5 の評価用セルについての評価結果を、以下の表 2 に示す。

【0193】

【表 2】

	放電レート 25 mA/g での 放電容量	放電レート 250 mA/g での 放電容量	50 サイクル 容量維持率	レート 容量維持率
実施例 1	263	251	82	95.4%
実施例 2	255	247	80	96.9%
実施例 3	266	255	84	95.9%
実施例 4	260	241	83	92.7%
実施例 5	252	238	77	94.4%
実施例 6	258	243	78	94.2%
実施例 7	259	241	77	93.1%
実施例 8	260	245	80	94.2%
実施例 9	252	239	75	94.8%
実施例 10	253	238	77	94.1%
実施例 11	258	247	80	95.7%
実施例 12	264	253	84	95.8%
実施例 13	262	250	85	95.4%
実施例 14	261	244	81	93.5%
実施例 15	256	242	87	94.5%
実施例 16	258	244	83	94.6%
実施例 17	258	241	80	93.4%
実施例 18	264	250	84	94.7%
実施例 19	260	246	73	94.6%
比較例 1	260	241	78	92.7%
比較例 2	249	232	66	93.2%
比較例 3	255	230	62	90.2%
比較例 4	250	235	73	94.0%
比較例 5	253	231	52	91.3%

【0194】

表 1 に示した結果から、実施例 1～5 では、目的組成 $Ti_{0.9}Nb_{2.05}Fe_{0.05}O_{7.8}$ を有する複合酸化物の粒子と、この粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む活物質を製造できたことが分かる。また、表 2 に示した結果から、実施例 1～5 で得られた生成物を用いて作製した実施例 1～5 の評価用セルが、実施例 1～5 で得られた生成物と同様の組成を有する比較例 1 の生成物を用いて作製した比較例 1 の評価用セルよりもレート特性が優れていたことが分かる。

【0195】

実施例 1～3 は、それぞれ、水熱合成法、ゾルゲル法及び共沈法を用いて前駆体を得た例である。表 1 及び表 2 に示した結果から、実施例 1～3 は前駆体を得る方法が異なったが、実施例 1～3 の評価用セルは、同様に、比較例 1 の評価用セルよりも優れたレート特性を示すことができたことが分かる。

【0196】

実施例 1、4 及び 5、並びに比較例 2 及び 3 は、焼成雰囲気における酸素濃度を互いに異ならした例である。表 2 に示した結果から、酸素濃度が 5～15% の範囲内にある焼成雰囲気での焼成を行った実施例 1、4 及び 5 で得られた生成物を用いて作製した評価用セルは、酸素濃度を 3% とした焼成雰囲気での焼成を行った比較例 2 で得られた生成物を用いて作製した評価用セルよりも、放電容量が高かったことが分かる。これは、比較例 2 では Ti 及び Nb が還元され易い酸素濃度が低過ぎる焼成雰囲気で焼成を行ったため、前駆体の焼成の際に Ti 又は Nb が還元された相が生じたと考えられる。

【0197】

また、表2に示した結果から、酸素濃度が5～15%の範囲内にある焼成雰囲気での焼成を行った実施例1、4及び5で得られた生成物を用いて作製した評価用セルは、酸素濃度を18%とした焼成雰囲気での焼成を行った比較例3で得られた生成物を用いて作製した評価用セルよりも、レート特性に優れ且つ放電容量が高かったことが分かる。これは、比較例3では、焼成雰囲気における酸素濃度が高すぎ、焼成の際に前駆体に含まれる有機物が酸化して二酸化炭素となり残存せずに消失したため、電子伝導性の向上効果を得られなかったためと考えられる。この事実は、表1に示したように、比較例3で得られた生成物に炭素を含む相が無かったことから確認できる。

【0198】

実施例6は、原料の混合溶液における鉄Feのモル比率を実施例1のそれよりも高めたものである。その結果、表1に示したように、実施例6で得られた生成物は、実施例1で得られた生成物よりも鉄の含有量が高かった。表2に示した結果から、実施例6で得られたこのような生成物を用いて作製した実施例6の評価用セルは、実施例1の評価用セルと同様に、比較例1の評価用セルよりも優れたレート特性を示すことができたことが分かる。

【0199】

実施例7～14は、鉄Fe以外の元素Mを含んだ化合物を用いた例である。表1に示したように、実施例7～14で得られた生成物は、一般式 $Ti_{1+x}Nb_{2+y}M_zO_{7-\delta}$ （ここで、元素Mは、Mg、Ni、Co、W、Ta及びMoからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、各添字は、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.01 < z \leq 0.2$ 、及び $0 < \delta < 0.3$ を満たす）で表される複合酸化物の粒子を含んでいる。表2に示した結果から、このような生成物を用いてそれぞれ作製された実施例7～14の評価用セルは、元素Mとして鉄を用いた実施例1～3及び6の評価用セルと同様に、比較例1の評価用セルよりも優れたレート特性を示すことができたことが分かる。

【0200】

具体的には、実施例7及び8で得られる生成物は、上記一般式においてNi量が0.05及び0.01である複合酸化物を含んでいた。ニッケルNiは、鉄Feと同様に、焼成の際に炭化触媒として働くことができるので、実施例7及び8では、焼成の際、前駆体に含まれていた有機物が、炭化して炭素を含む相となり、複合酸化物粒子の表面に付着した状態で残存した。この事実は、表1に示した結果からも確認できる。その結果、実施例7及び8の評価用セルは、高い放電容量及び優れたレート特性を示すことができた。この結果から、上記一般式においてNi量が0.01となるように出発原料としてNi含有化合物を用いた場合でも、十分な充放電特性を示す生成物が得られることがわかる。実施例9～11は、元素MとしてCo、Mg又はWを用いた例である。表2に示した結果から、実施例9～11で得られた生成物を用いて作製した実施例9～11の評価用セルが、元素MとしてFe又はNiを用いて得られた生成物を用いて作製した実施例1、7及び8と同様に、高い放電容量及び優れたレート特性を示すことができたことが分かる。実施例12は、元素MとしてTaを用い、且つ上記一般式におけるNb量が2より小さくなるように原料の混合溶液における元素のモル比率を調製した例である。表2に示す結果から、実施例12の生成物を用いて作製した実施例12の評価用セルが、高い放電容量及び優れたレート特性を示すことができたことが分かる。実施例13及び14は、元素MとしてMoを用い、且つ上記一般式におけるTi量が1より大きくなるように原料の混合溶液における元素のモル比率を調製した例である。表2に示す結果から、実施例13及び14で得られた生成物を用いて作製した実施例13及び14の評価用セルも、実施例1と同様に、比較例1の評価用セルよりも改善された充放電特性を示すことができたことが分かる。

【0201】

実施例15～17は、炭素源として、実施例1のアスコルビン酸の代わりに他の炭素源を用いた例である。これらの結果から、炭素源として用いる材料に拘わらず、実施例1、並びに実施例15～17の評価用セルが、比較例1の評価用セルよりも、優れたレート特

10

20

30

40

50

性及び優れたサイクル特性を示すことができたことが分かる。特に、炭素源としてスクロースを用いた実施例 15 の生成物を用いて作製した実施例 15 の評価用セルは、特に優れたサイクル特性を示すことができた。また、実施例 17 は、炭素源としてアセチレンブラックを用いた例である。実施例 17 で得られた生成物は、アセチレンブラックが存在していることにより、焼成によるニオブ及びチタンの過剰な還元を更に抑制することができたと共に、アセチレンブラックに由来する炭素を含む相が活物質粒子の電子伝導性を更に向上させたと考えられる。

【0202】

実施例 18 及び 19 は、実施例 2 と同様にゾルゲル法を採用した例であり、出発原料として実施例 2 とは異なるものを用いた例である。表 2 に示した結果から、実施例 18 及び 19 の評価用セルが、実施例 2 の評価用セルと同様に、比較例 1 の評価用セルよりも優れたレート特性を示すことができたことが分かる。

【0203】

比較例 4 は、原料として、元素 M を含む化合物を用いなかった例である。比較例 4 では、焼成に供した前駆体に元素 M を含んでいなかったため、焼成によりニオブ及びチタンが還元された。その結果、比較例 4 で得られた生成物を用いて作製した比較例 4 の評価用セルは、表 2 に示したように、25 mA/g のレートでの放電容量及び 250 mA/g のレートでの放電容量の何れにおいても、実施例 1～19 の評価用セルの放電容量よりも劣っていた。

【0204】

比較例 5 は、原料として、炭素源を用いなかった例である。そのため、表 1 に示した世に、比較例 5 で得られた生成物は、炭素を含む相を含んでいなかった。その結果、比較例 5 で得られた生成物を用いて作製した比較例 5 の評価用セルは、表 2 に示したように、レート特性が著しく低かった。

【0205】

以上に説明した 1 つ以上の実施形態及び実施例によると、一般式 $Ti_{1 \pm x}Nb_{2 \pm y}M_zO_{7-8}$ で表される複合酸化物の粒子と、複合酸化物の粒子の表面に形成された炭素を含む相とを含む電池用活物質の製造方法が提供される。この製造方法は、Ti を含む化合物、Nb を含む化合物、炭素源、及び元素 M を含む化合物を液体中で混合して混合物を得ることと、この混合物から前駆体を得ることと、この前駆体を焼成することとを含む。前駆体は、Ti、Nb、M、C 及び O を含む。前駆体の焼成は、窒素又はアルゴンと酸素とを含み、酸素の濃度が 5～15% である混合雰囲気で行う。このような実施形態に係る製造方法によると、チタン Ti 及びニオブ Nb の還元を抑えながら、炭素被覆された複合酸化物 Ti_2NbO_7 粒子を含む電池用活物質を 1 回の焼成で得ることができる。

【0206】

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

【符号の説明】

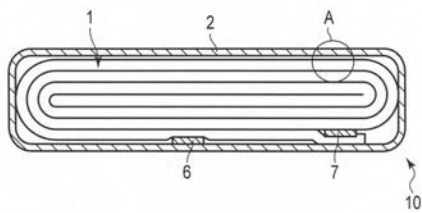
【0207】

1、11…電極群、2、12…外装部材、3、14…負極、3a、14a…負極集電体、3b、14b…負極層、4、15…セパレータ、5、13…正極、5a、13a…正極集電体、5b、13b…正極層、6、16…負極端子、7、17…正極端子、10…非水電解質電池、20…電池パック、21…単電池、22…粘着テープ、23…組電池、24…プリント配線基板、25…サーミスタ、26…保護回路、27…通電用端子、28…正極側リード、29…正極側コネクタ、30…負極側リード、31…負極側コネクタ、32、33…配線、34a…プラス側配線、34b…マイナス側配線、35…電圧検出のため

の配線、36…保護シート、37…収納容器、38…蓋。

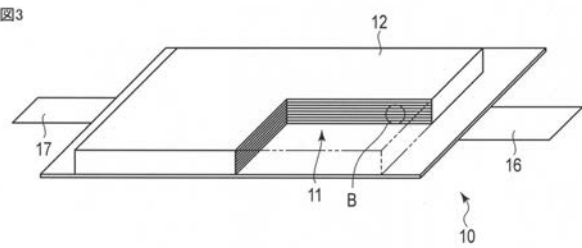
【図1】

図1



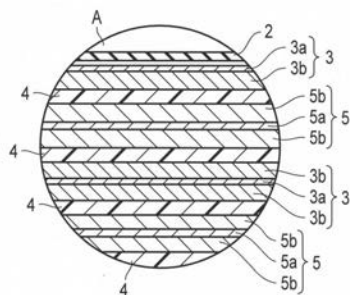
【図3】

図3



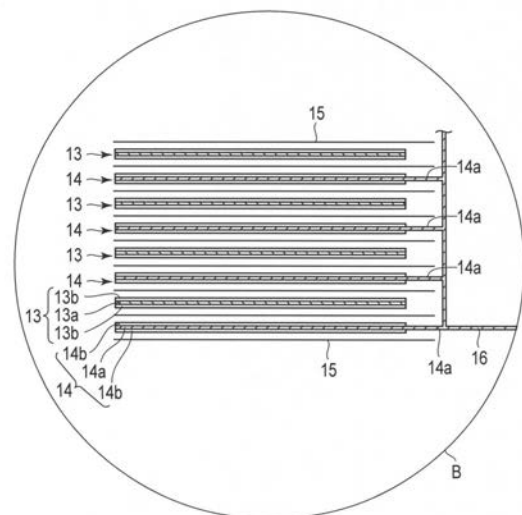
【図2】

図2



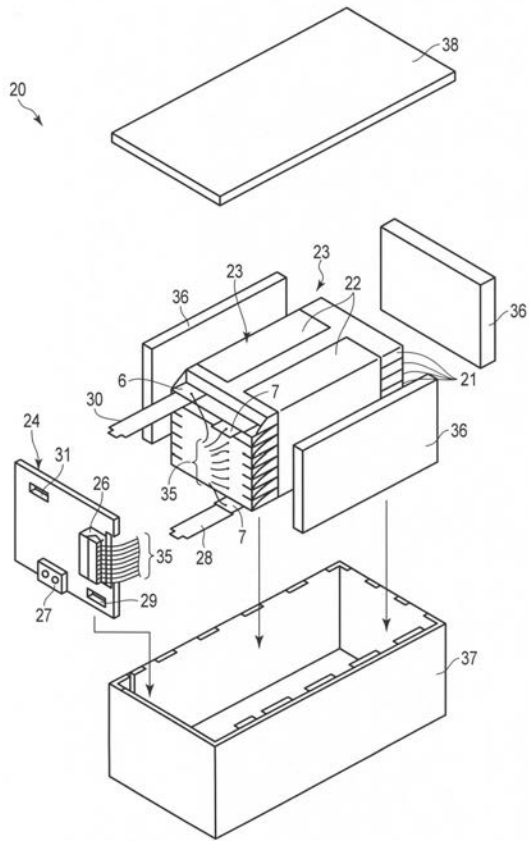
【図4】

図4



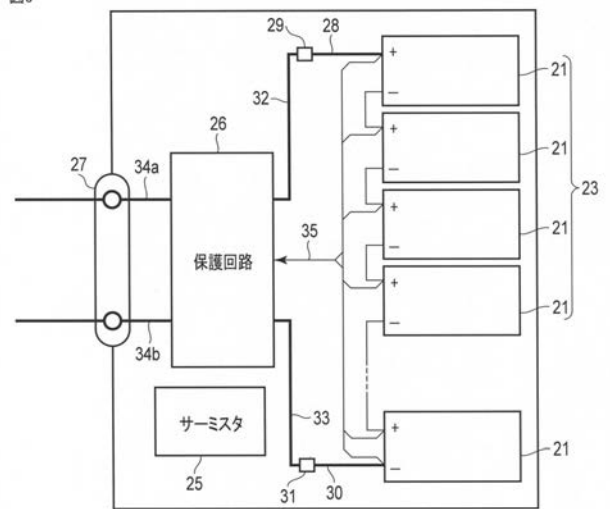
【図5】

図5



【図6】

図6



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 1 G	41/00	(2006.01)	C O 1 G 41/00	A
C O 1 G	51/00	(2006.01)	C O 1 G 51/00	A
C O 1 G	53/00	(2006.01)	C O 1 G 53/00	A
C O 1 G	49/00	(2006.01)	C O 1 G 49/00	A

(74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 保科 圭吾
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 原田 康宏
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 伊勢 一樹
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 高見 則雄
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA12 AB02 AB07 AD04 AE05
4G048 AA03 AA08 AB02 AC06 AD03 AD06 AE05
5H050 AA02 AA08 AA19 BA17 CA01 CA08 CA09 CB03 FA18 GA02
GA10 GA27 HA00 HA02 HA14