(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月1日(01.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/020668 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2016/072382

(22) 国際出願日： 2016年7月29日(29.07.2016)

(25) 国際出願の言語： 日本語

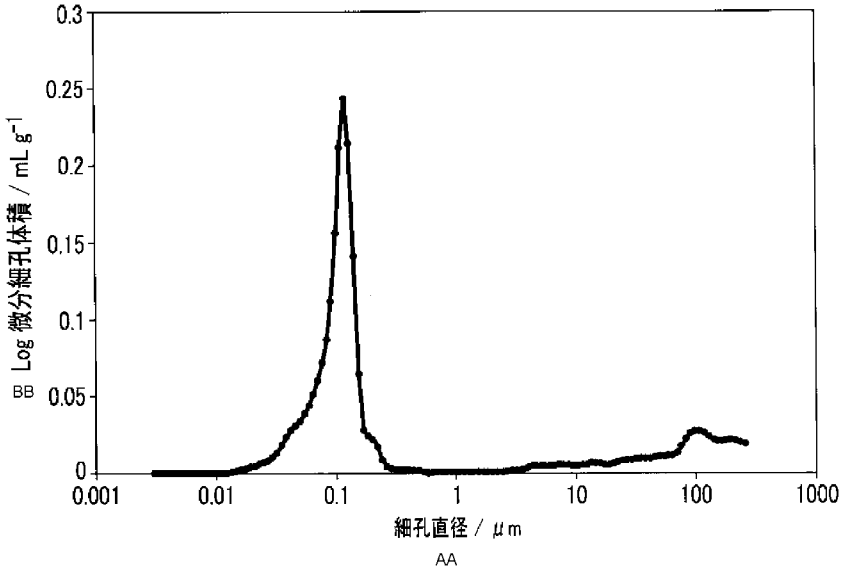
(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 株式会社 東芝 (**KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA**) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 Tokyo (JP). 東芝インフラシステムズ株式会社 (**TOSHIBA INFRASTRUCTURE SYSTEMS & SOLUTIONS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町７２番地３４ Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 保 科 圭 吾 (**HOSHINA, Keigo**); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 原 諒 (**HARA, Ryo**); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 山本 大 (**YAMAMOTO, Dai**); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 原田 康宏 (**HARADA, Yasuhiro**); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 高見 則雄 (**TAKAMI, Norio**);

(54) **Title:** ELECTRODE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND BATTERY PACK

(54) 発明の名称： 電極、非水電解質電池及び電池パック



AA Pore diameter
BB Log differential pore volume

(57) **Abstract:** In one embodiment, an electrode is provided. This electrode is provided with a current collector, and with an electrode active substance-containing layer formed on the current collector. The electrode active substance-containing layer contains particles of an orthorhombic Na-containing niobium titanium complex oxide. The porosity of the electrode active substance-containing layer, obtained by mercury penetration, is 10%-26%. In the pore diameter distribution of the electrode active substance-containing layer, obtained by mercury penetration, there is a maximum peak in the region of

WO 2018/020668 A1

[続葉有]

〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：蔵田 昌俊，外 (**KURATA, Masatoshi** et al.)；〒1050014 東京都港区芝３丁目２３番１号 セレスティン芝三井ビルディング１１階 鈴榮特許綜合事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

pore diameters less than 200nm. In this electrode active substance-containing layer, the particles of the orthorhombic Na-containing niobium titanium complex oxide form a sufficiently conductive path, and exhibit the excellent impregnation properties of a nonaqueous electrolyte. Thus, this electrode makes it possible to provide a nonaqueous electrolyte battery which can exhibit excellent input and output characteristics.

(57) 要約：１つの実施形態によると、電極が提供される。この電極は、集電体と、集電体上に形成された電極活物質含有層とを具備する。電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子を含む。電極活物質含有層は水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下である。電極活物質含有層についての水銀圧入法により得られる細孔直径分布において、細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在する。この電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子が導電パスを十分に形成しており且つ非水電解質の優れた含浸性を示すことができる。そのため、この電極は、優れた入出力特性を示すことができる非水電解質電池を提供することができる。

明　細　書

発明の名称 ： 電極、非水電解質電池及び電池パック

技術分野

[0001] 本発明は、電極、非水電解質電池及び電池パックに関する。

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、例えば、車載用途や定置用途など中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。さらに、これらの用途では、高い入出力特性も必要となる。

[0004] 寿命特性や高い安全性を有する非水電解質電池の一例としては、負極にスピネル型チタン酸リチウムを用いた非水電解質電池が知られている。しかしながら、スピネル型チタン酸リチウムはリチウム吸蔵放出電位が１．５５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）程度と高いため、スピネル型チタン酸リチウムを負極で用いた非水電解質電池は、電池電圧が低い。また、スピネル型チタン酸リチウムは、リチウム吸蔵及び放出電位範囲において、充電状態の変化に伴う電位の変化が非常に小さいという特徴を有する。すなわち、スピネル型チタン酸リチウムの充放電曲線は、リチウム吸蔵及び放出電位範囲において、電位の平坦部を含んでいる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第４２３７６５９号公報

特許文献2：ＷＯ２０１６／０８８１９３Ａ１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 優れた入出力特性を示すことができる電極、この電極を具備した非水電解質電池、及びこの非水電解質電池を具備した電池パック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

[0007] 第１の実施形態によると、電極が提供される。この電極は、集電体と、集電体上に形成された電極活物質含有層とを具備する。電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子を含む。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、一般式$Li_{2+v}Na_{2-y}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$で表される。一般式において、M1は、Ｃｓ、Ｋ、Ｓｒ、Ｂａ及びＣａからなる群より選択される少なくとも１種であり、M2は、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｖ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種であり、$0 \leqq v \leqq 4$、$0 \leqq x < 2$、$0 < y < 2$、$0 \leqq z < 3$、$-0.5 \leqq \delta \leqq 0.5$である。電極活物質含有層は水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下である。電極活物質含有層についての水銀圧入法により得られる細孔直径分布において、細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在する。

[0008] 第２の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、負極としての第１の実施形態に係る電極と、正極と、負極とを具備する。

[0009] 第３の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第２の実施形態に係る非水電解質電池を具備する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、第１の実施形態に係る一例の電極の電極活物質含有層の細孔直径分布である。

[図2]図２は、第１の実施形態に係る他の例の電極の概略断面図である。

[図3]図３は、第２の実施形態に係る一例の扁平型非水電解質電池の概略断面図である。

[図4]図４は、図３のＡ部の拡大断面図である。

[図5]図５は、第２の実施形態に係る他の一例の非水電解質電池の概略部分切欠き斜視図である。

[図6]図６は、図５のＢ部の拡大断面図である。

[図7]第３の実施形態に係る一例の電池パックの概略分解斜視図である。

[図8]図７の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

[図9]図９は、第３の実施形態に係る電池パックが具備することができる一例の組電池の概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[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] （第１の実施形態）

第１の実施形態によると、電極が提供される。この電極は、集電体と、集電体上に形成された電極活物質含有層とを具備する。電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子を含む。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、一般式$Li_{2+v}Na_{2-y}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$で表される。一般式において、M1は、Ｃｓ、Ｋ、Ｓｒ、Ｂａ及びＣａからなる群より選択される少なくとも１種であり、M2は、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｖ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種であり、$0 \leqq v \leqq 4$、$0 \leqq x < 2$、$0 < y < 2$、$0 \leqq z < 3$、$-0.5 \leqq \delta \leqq 0.5$である。電極活物質含有層は水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下である。電極活物質含有層についての水銀圧入法により得られる細孔直径分布において、細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在する。

[0013] 例えば一般式$Li_{2+v}Na_{2-y}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$で表される斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、チタン酸化物の中でも低い電位でリチウ

ム吸蔵放出することができる複合酸化物である。例えば、上記一般式で表されるリチウムナトリウムチタン複合酸化物は、１．２～１．４Ｖの範囲内のリチウム吸蔵及び放出電位、すなわち作動電位を示すことができる。

[0014] また、例えば一般式$Li_{2+v}Na_{2-y}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$で表される斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、上記作動電位範囲においては、充電状態の変化に伴い、大きな電位変化を示すことができる。

[0015] そのため、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物を負極で用いた非水電解質電池は、チタン酸リチウムを負極で用いた非水電解質電池に比べ、高い電池電圧を示すことができ、且つ充電状態を電位の変化に基づいて容易に把握することができる。

[0016] 発明者らは、鋭意研究の結果、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、入出力特性に劣るという課題を有していることが分かった。

[0017] 発明者らは、上記課題を解決すべく更に研究した結果、第１の実施形態に係る電極を見出した。

[0018] 第１の実施形態に係る電極が含む電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子が導電パスを十分に形成しており且つ非水電解質の優れた含浸性を示すことができる。そのため、第１の実施形態に係る電極は、優れた入出力特性を示すことができる非水電解質電池を提供することができる。その理由を以下に詳細に説明する。

[0019] 斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を有するチタン酸リチウムとは異なり、Ｌｉの吸蔵によって電子伝導性が向上する効果が小さい。そのため、電極活物質含有層において優れた導電パスを形成するには、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子は、互いに接触していることが好ましい。電極活物質含有層が含む粒子同士の接触が高まる程、電極活物質含有層の空隙率は低くなる。空隙率が高すぎると十分な導電パスを有することができず、電極活物質含有層の電気抵抗が上昇する。反対に、空隙率が低くなり過ぎると、電極活物質含有層の非水電解質含浸性が低くなる。非水電解質含浸性が低いほど、電極活物質含有層におけるＬｉの

移動が阻害される。つまり、空隙率が１０％未満又は２６％よりも高い電極活物質含有層を含んだ電極を用いた非水電解質電池は、抵抗が高くなり、入出力特性に劣る。

[0020] また、空隙率が１０％以上２６％以下の範囲内にあっても、水銀圧入法によって得られる細孔直径分布において細孔直径が２００ｎｍ以上である領域に最強ピークが存在する電極活物質含有層は、電極活物質含有層に最も高い頻度で存在する細孔の細孔直径が大き過ぎる。このような電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子間に大きな細孔が存在していることとなり、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子間に十分な導電パスを有することができない。

[0021] 空隙率は、１２％以上２４％以下であることが好ましく、１５％以上２０％以下であることがより好ましい。細孔直径分布の最強ピークは、細孔直径が１８０ｎｍより小さい領域にあることが好ましく、細孔直径が１５０ｎｍより小さい領域にあることがより好ましい。空隙率及び／又は最強ピーク位置が好ましい範囲内にある態様の電極は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子間により十分な導電パスを有することができると共に、非水電解質のより優れた含浸性を示すことができる。

[0022] なお、スピネル型の結晶構造を有するチタン酸リチウムを含んだ電極において、空隙率が１０％以上２６％以下の範囲内にし且つ最強ピークの位置を径が２００ｎｍよりも小さい領域にしても、入出力特性の向上を達成することはできない。この点については、比較例を挙げて、本明細書の後段で証明する。

[0023] 次に、第１の実施形態に係る電極をより詳細に説明する。

[0024] 第１の実施形態に係る電極は、集電体を含む。集電体は、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から形成されることが好ましい。集電体は、例えば、互いに反対に向いた２つの表面を有することができる。集電体は例えば帯状である。

[0025] 第１の実施形態に係る電極は、集電体上に形成された電極活物質含有層を更に具備する。集電体は、その片方の表面のみに電極活物質含有層を担持することもできるし、又は両方の表面に電極活物質含有層を担持することもできる。集電体は、表面に電極活物質含有層を担持していない部分を含むこともできる。この部分は、例えば電極タブとして働くことができる。或いは、第１の実施形態に係る電極は、集電体とは別体の電極タブを含むこともできる。

[0026] 電極活物質含有層は、先に示したように、一般式$Li_{2+v}Na_{2-y}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$で表される斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子を含む。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子は、例えば、活物質として働くことができる。

[0027] 上記一般式において、添字ｖは、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の充電状態に応じて、０≦ｖ＜４の範囲内で変化する。

[0028] 上記一般式において、M1は、Ｃｓ、Ｋ、Ｓｒ、Ｂａ及びＣａからなる群より選択される少なくとも１種である。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｃｓを含むことにより、より優れたサイクル特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｋを含むことにより、より優れたサイクル特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｓｒを含むことにより、より優れたレート特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｂａを含むことにより、より優れたレート特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｃａを含むことにより、より優れたレート特性を実現できる。M1は、Ｓｒ又はＢａのうち少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0029] 上記一般式において、添字ｘは０≦ｘ＜２の範囲内の値をとる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、添字ｘが２以上になるようにM1を含むと、単相の結晶相を得にくく、さらに固体内のLi拡散性が低下して入出力特性が低くなる。添字ｘは、０．０５以上０．２以下の範囲内の値をとることが好ましい。添字ｘがこの範囲内にある斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合

酸化物は、より優れたレート特性を示すことができる。

[0030] 上記一般式において、添字ｙは０＜ｙ＜２の範囲内の値をとる。添字ｙの値が０よりも大きいと、より高い可逆容量を実現することができる。一方、添字ｙの値が２以上の場合、単相の結晶相を得にくく、さらに固体内のＬｉ拡散性が低下して入出力特性が低くなる。好ましくは０．１≦ｙ≦０．８である。添字ｙの値が０．１よりも小さい場合、高SOCでの抵抗低減効果を得ることができない。一方、添字ｙの値が０．８よりも大きい場合、可逆な充放電容量が小さくなり、さらに入出力特性も低下する。添字ｙは、０．１以上１以下の範囲内の値をとることが好ましい。添字ｙの値がこの範囲内にある斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、より優れたレート特性を示すことができる。

[0031] M2は、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｖ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種である。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｚｒを含むことにより、より優れたサイクル特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｓｎを含むことにより、より優れたレート特性を実現できる。Ｖ及びＴａは、Ｎｂと同様の物理的及び化学的性質を示すことができる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｍｏを含むことにより、より優れたレート特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｗを含むことにより、より優れたレート特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｆｅを含むことにより、より優れたサイクル特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｃｏを含むことにより、より優れたサイクル特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ｍｎを含むことにより、より優れたサイクル特性を実現できる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、Ａｌを含むことにより、より優れたレート特性を実現できる。M2は、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｎ及びＶからなる群より選択される少なくとも１種を含むことがより好ましい。他の好ましい態様では、M2は、Ｓｎ、Ｖ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ及びＭｎからなる群より選択される少

なくとも１種である。

[0032] 上記一般式において、添字ｚは、０≦ｚ＜３の範囲内の値をとる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、添字ｚの値が３以上になるようにM2を含むと、単相の結晶相を得にくく、さらに固体内のLi拡散性が低下して入出力特性が低くなる。添字ｚは、０．１～０．３の範囲内の値をとることが好ましい。添字ｚの値がこの範囲内にある斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、より優れたレート特性を示すことができる。

[0033] 添字δは、－０．５≦δ≦０．５の範囲内の値をとる。添字δの値が－０．５よりも小さいと、充放電サイクル特性が低下する。一方、添字δの値が０．５よりも大きいと、単相の結晶相を得にくく、不純物が生成しやすい。添字δは、－０．１≦δ≦０．１の範囲内の値をとることが好ましい。添字δの値がこの範囲内にある斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、より優れたレート特性及びより優れたサイクル特性を示すことができる。

[0034] 斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子は、一次粒子でもよいし、又は一次粒子の凝集体としての二次粒子でもよい。或いは、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子は、一次粒子と、二次粒子との混合物でもよい。さらに、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子は、表面に炭素が付着していてもよい。炭素は、一次粒子の表面に付着していてもよいし、二次粒子の表面に付着していてもよい。或いは、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子は、表面に炭素が付着した一次粒子が凝集してなる二次粒子を含んでいてもよい。このような二次粒子は、一次粒子間に炭素が存在しているため、優れた導電性を示すことができる。このような二次粒子を含む態様は、電極活物質含有層がより低い抵抗を示すことができるので、好ましい。

[0035] 斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子の平均一次粒子径は、０．５μｍ以上３μｍ以下であることが好ましく、０．９μｍ以上２μｍ以下であることがより好ましい。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子の平均二次粒子径は、５μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましく、８

μｍ以上１２μｍ以下であることがより好ましい。これらの好ましい粒子径は、炭素を含まない粒子の粒子径である。炭素を含む粒子については、平均一次粒子径は、０．８μｍ以上３μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以上２μｍ以下であることがより好ましい。平均二次粒子径は、５μｍ以上２５μｍ以下であることが好ましく、８μｍ以上１５μｍ以下であることがより好ましい。

[0036] 斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子が一次粒子と二次粒子との混合物である場合、平均粒子径は３μｍ以上１０μｍ以下であることが好ましく、４μｍ以上７μｍ以下であることがより好ましい。

[0037] なお、電極活物質含有層に含まれる粒子の平均一次粒子径が小さいほど、電極活物質含有層における細孔直径を小さくすることができる。二次粒子についても同様であり、電極活物質含有層に含まれる粒子の平均二次粒子径が小さいほど、電極活物質含有層における細孔直径を小さくできる。また、一次粒子及び／又は二次粒子の粒度分布を調整することにより、電極活物質含有層の空隙率を調整することができる。例えば、１μｍ程度の平均粒子径を有する粒子と１０μｍ程度の平均粒子径を有する粒子を電極活物質含有層に含ませることにより、大きい方の粒子径を有する粒子が形成する空隙を、小さい方の粒子径を有する粒子が埋めることができる。これにより、電極活物質含有層の空隙率を低減することができる。上記観点から、電極活物質含有層に含まれる斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は、一次粒子と二次粒子との混合物であることが好ましい。このような好ましい態様の電極では、電極活物質含有層が小さな一次粒子と大きな二次粒子とを含むので、電極活物質含有層がより小さな空隙率を有することができると共に、さらに斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子同士のより高い接触性を実現することができる。

[0038] 電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子に加え、導電剤及び／又は結着剤を更に含むこともできる。

[0039] 導電剤は、集電性能を高め、また、活物質と集電体との接触抵抗を抑える

作用を示すことができる。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。これらの中でも、黒鉛及びカーボンナノファイバーが好ましい。黒鉛及びカーボンナノファイバーは、アセチレンブラックやカーボンブラックに比べて、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子間に入り込みやすく、電極活物質含有層の空隙をより小さくすることができる。また、導電剤としては、アスペクト比の大きい炭素材料粒子を用いることがより好ましい。ここでの炭素材料粒子は、炭素材料を含む粒子であってもよいし、又は炭素材料を含む繊維であってもよい。好ましいアスペクト比は、１５以上であり、より好ましくは５０以上である。アスペクト比の大きい炭素材料粒子は、電極活物質含有層厚さ方向の導電性を付与することができ、より高い入出力特性を実現することができる。導電剤として、先に示した炭素質物のうちの１種を単独で用いてもよいし、或いは複数の炭素質物を用いてもよい。

[0040] 結着剤は、活物質、導電剤及び集電体を結着させる作用を有することができる。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、スチレンブタジエンゴム、アクリル樹脂またはその共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

[0041] 電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子以外の活物質を含むこともできる。このような活物質の例としては$Li_4Ti_5O_{12}$、$TiNb_2O_7$、TiO_2（Ｂ）、$Li_2Na_2Ti_6O_{14}$、$Li_2SrTi_6O_{14}$が挙げられる。斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子が、電極活物質含有層が含む活物質のうちの７０質量％以上を占めていることが好ましく、電極活物質含有層は斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子以外の活物質を含まないことが好ましい。

[0042] 活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、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。活物質は、８５質量％以上９３質量％であることがより好ましい。導電剤が２質量％未満であると、電極活物質含有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、電極活物質含有層と集電体との結着性が低下し、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。

[0043] 第１の実施形態に係る電極は、例えば、以下の手順で製造することができる。まず、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子、並びに任意の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。次に、このスラリーを、集電体の片方の表面又は両方の表面に塗布し、塗膜を乾燥させる。次いで、乾燥させた塗膜にプレスを供することにより、電極活物質含有層を得ることができる。

[0044] 電極活物質含有層の密度は、２．４ｇ／ｃｍ^{3}以上２．７ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、２．５ｇ／ｃｍ^{3}以上２．６ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがより好ましい。電極活物質含有層の密度が好ましい範囲内にある電極は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子同士の接触がより十分であり、そのため、活物質含有層がより優れた電子導電性を示すことができる。また、非水電解質が含浸する空間をより十分に確保できる。

[0045] 電極活物質含有層の空隙率及び細孔直径分布は、先に説明したように、例えば、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒度分布、並びに導電剤の材料及びアスペクト比の影響を受ける。また、電極活物質含有層の空隙率及び細孔直径分布は、乾燥させた塗膜のプレス条件の影響も受ける。プレスは例えばロールプレス装置を用いる。上下のロール間の距離を調整して、所望の空隙率および細孔直径分布を得る。ロールを１００℃程度まで加熱してプレスしてもよい。また、１回のプレス工程では、電極がスプリングバックすることにより、所望の空隙率および細孔直径分布が得られない場合がある。その際には、複数回プレスを行ってもよい。すなわち、電極活物質含有層

の空隙率及び細孔直径分布は、例えばこれらの条件を組み合わせて調整することによって制御することができる。例えば後段の各実施例に記載する方法により、第１の実施形態に係る電極を得ることができる。

[0046] ［電極活物質含有層の空隙率及び細孔直径分布の確認方法］

まず、測定対象の電極を用意する。非水電解質電池に組み込まれている電極については以下のようにして準備する。まず、非水電解質電池を放電状態にする。電池を、２５℃環境下において、０．２Ｃの電流で、電池電圧が１．５Ｖに達するまで定電流放電に供することにより、電池のＳＯＣを０％の状態、すなわち放電状態とすることができる。次いで、放電状態の非水電解質電池を、アルゴンなどの不活性雰囲気下のグローブボックス内で分解する。分解した電池から、電極を取り出す。取り出した電極をエチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネートを用いて洗浄する。その後、電極を乾燥する。乾燥した電極を１０ｍｍ×２５ｍｍ程度の大きさに切断し、試料を得る。

[0047] 続いて、得られた試料を測定装置に装入する。装入した試料に対して水銀圧入法を行うことにより、電極層についての細孔径分布および空隙率が得られる。

[0048] なお、水銀圧入法の解析原理はＷａｓｈｂｕｒｎの式（１）に基づく。

[0049] Ｄ＝－４γｃｏｓθ／Ｐ （１）式

ここで、Ｐは加える圧力、Ｄは細孔直径、γは水銀の表面張力（４８０ｄｙｎｅ・ｃｍ－１）、θは水銀と細孔壁面の接触角で１４０°である。γ及びθは定数であるからＷａｓｈｂｕｒｎの式より、加えた圧力Ｐと細孔径Ｄとの関係が求められ、そのときの水銀侵入容積を測定することにより、細孔径とその容積分布とを導くことができる。測定法及び原理等の詳細については、神保元二ら「微粒子ハンドブック」朝倉書店、（１９９１）、早川宗八郎編：「粉体物性測定法」朝倉書店（１９７８）などを参照されたい。

[0050] 電極層の空隙率及び細孔直径の最強ピーク位置は、かくの如く得られた細孔直径分布から得られる。

[0051] 次に、図面を参照しながら、第１の実施形態に係る一例の電極が含む電極

活物質含有層についての細孔直径分布を説明する。

[0052] 図１は、第１の実施形態に係る一例の電極の電極活物質含有層について細孔直径分布である。

[0053] 図１の細孔直径分布において、細孔直径の最強ピークは１２０ｎｍに見られた。また、測定結果から得られた空隙率は２２％であった。試験の結果、この電極は、優れた入出力特性を示すことができた。これは、図１に示すような細孔直径分布を示す電極活物質含有層では、粒子同士の接触が十分に保たれているからであると考えられる。さらに、この電極では、細孔直径分布における細孔直径の最強ピークが１２０ｎｍであることから、電解液の含浸性を維持したまま、細孔直径を小さくし、電極活物質含有層内の電子導電性を高くすることが可能となったからであると考えられる。

[0054] （活物質の同定方法）

非水電解質電池に組み込まれている活物質については、以下の手順で組成及び結晶構造を確認することができる。

[0055] まず、活物質の結晶状態を把握するために、測定対象の活物質からリチウムイオンが離脱した状態にする。なお、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物は構造中に充放電に関与しないリチウムを含む。そのため、ここでいう「リチウムイオンが離脱した状態」とは、充放電に関与するリチウムが離脱した状態を意味する。例えば、測定対象の電池用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、電池を放電した状態でも、活物質に残留したリチウムイオンが存在することがあり得る。従って、Ｘ線回折パターンの解析に留意する。

[0056] 次に、このような状態にした電池を、アルゴンを充填したグローブボックス中で分解する。分解した電池から、測定対象の活物質を含む電極を取り出す。この電極を適切な溶媒で洗浄する。たとえばエチルメチルカーボネートなどを用いると良い。洗浄が不十分であると、電極中に残留したリチウムイオンの影響で、炭酸リチウムやフッ化リチウムなどの不純物相が混入することがある。その場合は、測定雰囲気を不活性ガス中で行える気密容器を用い

るとよい。

[0057] 以上のようにして取り出した電極の断面を、イオンミリング装置にて切り出す。切り出した電極の断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）にて観察する。試料のサンプリングについても大気に触れないようにし、アルゴンや窒素など不活性雰囲気で行う。

[0058] ３０００倍のＳＥＭ観察像にて、幾つかの粒子を選定する。この際、選定した粒子の粒度分布ができるだけ広くなるように選定する。

[0059] 次に、選定したそれぞれの粒子について、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）による元素分析を行う。これにより、選定したそれぞれの粒子に含まれる元素のうちＬｉ以外の元素の種類及び量を特定することができる。

[0060] ＳＥＭで選定したそれぞれの粒子に含まれている化合物の結晶構造は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により特定することができる。

[0061] 測定は、ＣｕＫα線を線源として、２θ＝１０～９０°の測定範囲で行う。この測定により、選定した粒子に含まれる化合物のＸ線回折パターンを得ることができる。

[0062] 粉末Ｘ線回折測定の装置としては、Ｒｉｇａｋｕ社製SmartLabを用いる。測定条件は以下の通りとする：Ｃｕターゲット；４５ｋＶ ２００ｍＡ；ソーラスリット：入射及び受光共に５° ；ステップ幅：０．０２deg；スキャン速度：２０deg／分；半導体検出器：D/teX Ultra 250；試料板ホルダ：平板ガラス試料板ホルダー（厚さ０．５ｍｍ）；測定範囲：１０°≦２θ≦９０°の範囲。その他の装置を使用する場合は、上記と同等の測定結果が得られるように、粉末Ｘ線回折用標準Ｓｉ粉末を用いた測定を行い、ピーク強度及びピークトップ位置が上記装置と一致する条件で行う。

[0063] 測定対象の粒子に斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物が含まれている場合、Ｘ線回折測定により、空間群ＣｍｃａやＦｍｍｍなど、斜方晶型に帰属されるＸ線回折パターンが得られることを確認することができる。

[0064] 電極についてのＸＲＤ測定は、測定対象の電極を、広角Ｘ線回折装置のホルダーの面積と同程度切り出し、直接ガラスホルダーに貼り付けて測定する

ことによって行うことができる。このとき、電極集電体の金属箔の種類に応じてあらかじめＸＲＤを測定しておき、どの位置に集電体由来のピークが現れるかを把握しておく。また、導電剤や結着剤といった合剤のピークの有無もあらかじめ把握しておく。集電体のピークと活物質のピークが重なる場合、集電体から活物質を剥離して測定することが望ましい。これは、ピーク強度を定量的に測定する際、重なったピークを分離するためである。もちろん、これらを事前に把握できているのであれば、この操作を省略することができる。電極を物理的に剥離しても良いが、溶媒中で超音波をかけると剥離しやすい。このようにして回収した電極を測定することで、活物質の広角Ｘ線回折測定を行うことができる。

[0065] 電極に含まれる活物質全体の組成は、以下の手順で測定することができる。

[0066] まず、先に説明した手順により、非水電解質電池から、測定対象たる活物質を含んだ電極を取り出し、洗浄する。

[0067] 洗浄した一部の電極を用いて、先に説明した方法により、電極に含まれる粒子の組成を特定する。

[0068] 一方、洗浄した電極の他の一部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、集電体基板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砕することで、測定対象たる活物質、導電助剤、バインダなどを含む粉末となる。この粉末を、酸で溶解することで、活物質を含む液体サンプルを作成できる。このとき、酸としては塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素などを使用できる。この液体サンプルをＩＣＰ発光分光分析に供することで、電極に含まれていた活物質における元素の濃度を知ることができる。

[0069] 電極に含まれている粒子について、ＳＥＭ及びＥＤＸによる組成の特定と、ＸＲＤによる結晶構造の特定と、ＩＣＰ発光分光分析との結果を組み合わ

せることにより、粒子に含まれている化合物の組成及び結晶構造を特定することができる。

[0070] ［活物質の粒子形状及び平均粒子径の確認方法］

先に説明した活物質のＳＥＭ観察において、３０００倍の倍率で、活物質粉末についての像を得る。得られた視野において、一次粒子が接触していることを確認できる粒子群を二次粒子とする。

[0071] 一次粒子の大きさは、一次粒子に対応する最少円の直径から求める。具体的には、３０００倍の倍率のＳＥＭ像において、１０回粒径測定を行い、それぞれにおいて得られた最少円の直径の平均を一次粒径とする。平均の算出には、１０回測定した内、粒径の最大値及び最小値は用いない。

[0072] 二次粒径も一次粒子と同様の方法で測定する。すなわち、二次粒子に対応する最少円の直径を求める。具体的には、３０００倍の倍率のＳＥＭ像において、１０回粒径測定を行い、それぞれにおいて得られた最少円の直径の平均を二次粒径とする。平均の算出には、１０回測定した内、粒径の最大値及び最小値は用いない。

[0073] ［導電剤のアスペクト比の定義及び確認方法］

先に説明した活物質のＳＥＭ観察において、３０００倍の倍率で、導電剤についての像を得る。得られた視野において、炭素のみからなる粒子を導電剤粒子とする。

[0074] 導電剤の長軸と短軸の長さは、導電剤粒子内の最も長い部分と、最も短い部分を測定して得る。得られた長軸の長さを短軸の長さで除した値をアスペクト比とする。具体的には、３０００倍の倍率のＳＥＭ像において、１０回長軸および短軸の測定を行い、それぞれにおいて得られた長軸および短軸の長さからアスペクト比を算出する。平均の算出には、１０回測定した内、最大値及び最小値は用いない。

[0075] 次に、第１の実施形態に係る電極を図面を参照しながらより詳細に説明する。

[0076] 図２は、第１の実施形態に係る他の例の電極の概略断面図である。

[0077] 図２に示す電極５は、集電体５ａを含む。集電体５ａは、図２では両端部を示していないが、帯状である。集電体５ａは反対に向いた２つの表面を有する。

[0078] 図２に示す電極５は、電極活物質含有層５ｂを更に含む。電極活物質含有層５ｂは、集電体５ａの２つの表面の両方の表面上に形成されている。

[0079] 第１の実施形態に係る電極は、集電体と、集電体上に形成された電極活物質含有層とを具備する。電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子を含む。電極活物質含有層は水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下である。電極活物質含有層についての水銀圧入法により得られる細孔直径分布において、細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在する。この電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子が導電パスを十分に形成しており且つ非水電解質の優れた含浸性を示すことができる。そのため、第１の実施形態に係る電極は、優れた入出力特性を示すことができる非水電解質電池を提供することができる。

[0080] （第２の実施形態）

第２の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、負極としての第１の実施形態に係る電極と、正極と、負極とを具備する。

[0081] 第２の実施形態に係る非水電解質電池は、第１の実施形態に係る電極を具備するので、優れた入出力特性を示すことができる。

[0082] 次に、第２の実施形態に係る非水電解質電池をより詳細に説明する。

[0083] 第２の実施形態に係る非水電解質電池は、負極と、正極と、非水電解質とを具備する。

[0084] 負極は、第１の実施形態に係る電極である。以下では、第１の実施形態に係る電極、並びにこれが含む集電体及び電極活物質含有層を、それぞれ、負極、並びに負極集電体及び負極活物質含有層と呼ぶ。また、第１の実施形態に係る電極が含むことができる活物質を、負極活物質と呼ぶ。

[0085] 正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質含有層とを含む。

正極集電体は、例えば、互いに反対に向いた２つの表面を有することができる。正極集電体は、その片方の表面のみに正極活物質含有層を担持することもできるし、又は両方の表面に正極活物質含有層を担持することもできる。正極集電体は、表面に正極活物質含有層を担持し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、正極は、正極集電体とは別体の正極タブを含むこともできる。

[0086] 正極活物質含有層は、正極活物質を含む。正極活物質含有層は、正極活物質に加えて、導電剤及び結着剤を更に含むこともできる。

[0087] 正極及び負極は、電極群を構成することができる。電極群においては、正極活物質含有層と負極活物質含有層とが、例えばセパレータを介して対向することができる。電極群は、様々な構造を有することができる。例えば、電極群は、スタック型の構造を有することができる。スタック型構造の電極群は、例えば、複数の正極及び負極を、正極活物質含有層と負極活物質含有層との間にセパレータを挟んで積層することによって得ることができる。或いは、電極群は、捲回型の構造を有することができる。捲回型の電極群は、例えば、一枚のセパレータと、一枚の正極と、もう一枚のセパレータと、一枚の負極とをこの順で積層させて積層体を作り、この積層体を負極が外側にくるように捲回することによって得ることができる。

[0088] 第２の実施形態に係る非水電解質電池において、非水電解質は、例えば電極群に含浸された状態で保持され得る。

[0089] 第２の実施形態に係る非水電解質電池は、負極端子及び正極端子を更に含むことができる。負極端子は、その一部が負極の一部に電気的に接続されることによって、負極と外部端子との間で電子が移動するための導体として働くことができる。負極端子は、例えば、負極集電体、特に負極タブに接続することができる。同様に、正極端子は、その一部が正極の一部に電気的に接続されることによって、正極と外部回路との間で電子が移動するための導体

として働くことができる。正極端子は、例えば、正極集電体、特に正極タブに接続することができる。

[0090] 第２の実施形態に係る非水電解質電池は、外装部材を更に具備することができる。外装部材は、電極群及び非水電解質を収容することができる。非水電解質は、外装部材内で、電極群に含浸され得る。正極端子及び負極端子のそれぞれの一部は、外装部材から延出させることができる。

[0091] 次に、第２の実施形態に係る非水電解質電池が含むことができる各部材をより詳細に説明する。

[0092] （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。

[0093] 正極活物質は、例えば、リチウムを吸蔵する二酸化マンガン（MnO_2）、酸化鉄、酸化銅、及び酸化ニッケル、リチウムニッケル複合酸化物（例えば、Li_uNiO_2）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば、Li_uCoO_2）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば、$Li_uNi_{1-s}Co_sO_2$）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば、$Li_uMn_sCo_{1-s}O_2$）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば、$Li_uNi_{1-s-t}Co_sMn_tO_2$）、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物（例えば、$Li_uNi_{1-s-t}Co_sAl_tO_2$）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、$Li_uMn_2O_4$又は$Li_uMnO_2$）、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば、Li_uFePO_4、Li_uMnPO_4、$Li_uMn_{1-s}Fe_sPO_4$、Li_uCoPO_4）、硫酸鉄（$Fe_2(SO_4)_3$）、及びバナジウム酸化物（例えば、V_2O_5）からなる群より選択される少なくとも１種を含むことができる。上記において、$0<u\leqq1$であり、$0\leqq s\leqq1$であり、$0\leqq t\leqq1$であることが好ましい。活物質として、スピネル型リチウムマンガン複合酸化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。

[0094] 高い入出力特性及び優れた寿命特性を得やすいため、中でもスピネル型構

造を有するリチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物（Li_uCoO_2）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$Li_uNi_{1-s}Co_sO_2$）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（$Li_uMn_sCo_{1-s}O_2$）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば$Li_uNi_{1-s-t}Co_sMn_tO_2$）、又はオリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば、Li_uFePO_4、Li_uMnPO_4、$Li_uMn_{1-s}Fe_sPO_4$、Li_uCoPO_4）を含むことが好ましい。上記において、$0<u\leqq1$であり、$0\leqq s\leqq1$であり、$0\leqq t\leqq1$であることが好ましい。

[0095] 正極が含むことができる導電剤は、集電性能を高め、また、活物質と集電体との接触抵抗を抑える作用を有することができる。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。炭素質物としては、これらのうちの１種を単独で用いてもよいし、或いは複数の炭素質物を用いてもよい。

[0096] 結着剤は、活物質、導電剤及び集電体を結着させる作用を有することができる。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、スチレンブタジエンゴム、アクリル樹脂またはその共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

[0097] 正極活物質含有層中の正極活物質の総量、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電極強度が得られる。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。

[0098] 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方の表面又は両方の表面に塗布し、塗膜を乾燥させる。次いで、乾燥させた塗膜をプレスに供することにより、正極活物質含有層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、これらのペレットを正極集電体上に配して正極活物質層として用いることもできる。

[0099] （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。

[0100] 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、０．５～２．５ｍｏｌ／ｌの範囲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される。

[0101] 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）、六フッ化ヒ酸リチウム（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、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム［Ｌｉ$N(CF_3SO_2)_2$］のようなリチウム塩が含まれる。電解質としては、これらの電解質のうちの１種を単独で用いてもよいし、又は２種類以上の電解質を組合せて用いることもできる。電解質は、ＬｉPF_6を含むことが好ましい。

[0102] 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）、ジエトエタン（ＤＥＥ）のような鎖状エーテル；アセトニトリル（ＡＮ）、及び、スル

ホラン（ＳＬ）が含まれる。有機溶媒としては、これらの溶媒のうちの１種を単独で用いてもよいし、又は２種類以上の溶媒を組合せて用いることもできる。

[0103] 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が含まれる。このような混合溶媒を用いることによって、充放電サイクル特性の優れた非水電解質電池を得ることができる。また、電解液には添加剤を加えることもできる。

[0104] （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、ポリエチレンテレフタラート、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。さらに多孔質フィルムに無機化合物を塗布したセパレータも使用できる。

[0105] （外装部材）

外装部材としては、例えば、ラミネートフィルム製の袋状容器又は金属製容器を用いることができる。

[0106] 形状としては、特に限定されないが、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。

[0107] ラミネートフィルムとしては、例えば、樹脂フィルム間に金属層を挟み込んだ多層フィルムを用いることができる。或いは、金属層と、金属層を被覆する樹脂層とからなる多層フィルムを用いることもできる。

[0108] 金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしく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０．２ｍｍ以下であることが好ましい。

[0109] 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。

[0110] （正極端子）

正極端子は、例えばリチウムの酸化還元電位に対する電位が３．０Ｖ以上４．５Ｖ以下の範囲において電気的に安定であり、且つ導電性を有する材料から形成される。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。

[0111] （負極端子）

負極端子は、リチウムの酸化還元電位に対する電位が０．８Ｖ以上３．０Ｖ以下の範囲において電気的に安定であり、かつ導電性を有する材料から形成される。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。

[0112] 次に、第２の実施形態に係る幾つかの例の非水電解質電池を、図面を参照しながら具体的に説明する。

[0113] 図３は、第２の実施形態に係る一例の扁平型非水電解質電池の概略断面図である。図４は、図３のＡ部の拡大断面図である。

[0114] 図３及び図４に示す非水電解質電池１は、図３に示す扁平状の捲回型電極群３を具備している。扁平状の捲回電極群３は、金属層と、これを挟む２枚の樹脂フィルムとを含んだラミネートフィルムからなる袋状外装部材２内に収納されている。

[0115] 扁平状の捲回電極群３は、図４に示すように、外側から負極５、セパレータ６、正極４、セパレータ６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ている。負極５のうち最も外側に位置する部分は、図４に示すように負極集電体５ａの内面側の片面上に負極活物質を含む負極活物質含有層５ｂを形成している。負極５のその他の部分では、負極集電体５ａの両面上に負極活物質含有層５ｂが形成されている。正極４については、正極集電体４ａの両面に正極活物質含有層４ｂが形成されている。

[0116] 捲回型の電極群３の外周端近傍において、負極端子８が、負極５の最外層の部分の負極集電体５ａに接続されており、正極端子７が、内側に位置する正極４の正極集電体４ａに接続されている。これらの負極端子８および正極端子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。

[0117] 図３及び図４に示す非水電解質電池１は、図示しない非水電解質を更に具備する。非水電解質は、電極群３に含浸された状態で、外装部材２内に収容されている。

[0118] 非水電解質は、例えば、袋状外装部材２の開口部から注入することができる。非水電解質注入後、袋状外装部材２の開口部を負極端子８及び正極端子７を挟んでヒートシールすることにより、捲回型電極群１及び非水電解質を完全密封することができる。

[0119] 第２の実施形態に係る非水電解質電池は、前述した図３及び図４に示す構成のものに限らず、例えば図４および図５に示す構成にすることができる。

[0120] 図５は、第２の実施形態に係る他の一例の非水電解質電池の概略部分切欠き斜視図である。図６は、図５のＢ部の拡大断面図である。

[0121] 図５及び図６に示す非水電解質電池１０は、積層型電極群１１を具備する。積層型電極群１１は、金属層と、これを間に挟んだ２枚の樹脂フィルムと

を含むラミネートフィルムからなる外装部材１２内に収納されている。

[0122] 積層型電極群１１は、図６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。正極１３は複数枚存在し、それぞれが集電体１３ａと、集電体１３ａの両面に担持された正極活物質含有層１３ｂとを備える。負極１４は複数枚存在し、それぞれが集電体１４ａと、集電体１４ａの両面に担持された負極活物質含有層１４ｂとを備える。各負極１４の集電体１４ａは、一辺が正極１３から突出している。集電体１４ａのうち正極１３から突出した部分は、帯状の負極端子１６に電気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の集電体１３ａは、集電体１４ａの突出辺と反対側に位置する辺が負極１４から突出している。集電体１３ａのうち負極１４から突出した部分は、帯状の正極端子１７に電気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。

[0123] 第２の実施形態に係る非水電解質電池は、第１の実施形態に係る電極を含むので、優れた入出力特性を示すことができる。

[0124] （第３の実施形態）

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

[0125] 第３の実施形態に係る電池パックは、複数の非水電解質電池を備えることもできる。複数の非水電解質電池は、電気的に直列に接続することもできるし、又は電気的に並列に接続することもできる。或いは、複数の非水電解質電池を、直列及び並列の組み合わせで接続することもできる。

[0126] 例えば、第３の実施形態に係る電池パックは、第２の実施形態に係る非水電解質電池を５つ具備することもできる。これらの非水電解質電池は、直列に接続されることができる。また、直列に接続された非水電解質電池は、組電池を構成することができる。すなわち、第３の実施形態に係る電池パックは、組電池を具備することもできる。

[0127] 第３の実施形態に係る電池パックは、複数の組電池を具備することができる。複数の組電池は、直列、並列、又は直列及び並列の組み合わせで接続することができる。

[0128] 第３の実施形態に係る電池パックを図７及び図８を参照して詳細に説明する。単電池には、図３及び図４に示す扁平型電池を使用することができる。

[0129] 前述した図３及び図４に示す扁平型非水電解質電池から構成される複数の単電池２１は、外部に延出した負極端子８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８に示すように互いに電気的に直列に接続されている。

[0130] プリント配線基板２４は、負極端子８及び正極端子７が延出する単電池２１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８に示すようにサーミスタ２５、保護回路２６及び外部機器への通電用端子２７が搭載されている。なお、組電池２３と対向する保護回路基板２４の面には組電池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。

[0131] 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に挿入されて電気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８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に挿入されて電気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。

[0132] 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の検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件とは単電池２１の過充電、過

放電、過電流等を検出したときである。この過充電等の検出は、個々の単電池２１若しくは組電池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、正極電位も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７及び図８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。

[0133] 正極端子７及び負極端子８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。

[0134] 組電池２３は、各保護シート３６およ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およ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。

[0135] 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、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

[0136] 図７及び図８では単電池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。組み上がった電池パックを直列及び／又は並列に接続することもできる。

[0137] また、第３の実施形態に係る電池パックは、様々な形態の第１の実施形態に係る非水電解質電池を具備することができる。

[0138] 図９は、第３の実施形態に係る電池パックが具備することができる一例の組電池の概略斜視図である。

[0139] 図９に示す組電池２３は、５個の単電池21_1～21_5を具備する。電池21_1～21_5のそれぞれは、第２の実施形態に係る一例の非水電解質電池である。電池21_1～21_5のそれぞれは、金属製の角型の外装部材２を具備している。

外装部材２は、図３に示した電極群３と同様の電極群と、電極群に含浸された非水電解質とを収容している。

[0140] 左端に示した電池２１$_1$の正極端子７は、外部接続用の正極側リード２８に接続されている。電池２１$_1$の負極端子８は、電池２１$_1$の右側に隣り合う電池２１$_2$の正極端子７にリード４０を介して接続されている。電池２１$_2$の負極端子８は、電池２１$_2$の右側に隣り合う電池２１$_3$の正極端子７にリード４０を介して接続されている。電池２１$_3$の負極端子８は、電池２１$_3$の右側に隣り合う電池２１$_4$の正極端子７にリード４０を介して接続されている。電池２１$_4$の負極端子８は、電池２１$_4$の右側に隣り合う電池２１$_5$の正極端子７にリード４０を介して接続されている。右端に示した電池２１$_5$の負極端子８は、外部接続用の負極側リード３０に接続されている。このような接続により、５個の電池２１$_1$～２１$_5$は電気的に直列に接続されている。

[0141] 第２の実施形態に係る非水電解質電池を５個直列に接続して構成した組電池は、１２Ｖ～１４Ｖの平均作動電圧を示すことができる。この範囲内にある平均作動電圧は、鉛蓄電池を含んだ１２Ｖ系の組電池の平均作動電圧と同程度である。従って、このような平均作動電圧を示すことができる組電池は、鉛蓄電池を含んだ１２Ｖ系の組電池と並列に接続して使用した際、鉛蓄電池の入出力を補助することができる。これにより、鉛蓄電池の劣化の原因となる過放電や過大電流による充電を防ぐことができる。したがって、第２の実施形態に係る非水電解質電池を５個直列に接続して構成した組電池は、鉛蓄電池を含んだ組電池との優れた電圧適合性を示すことができる。

[0142] 第３の実施形態に係る電池パックは、第２の実施形態に係る非水電解質電池を含むので、優れた入出力特性を示すことができる。

[0143] ［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。

[0144] （実施例１）

実施例１では、以下の手順により、実施例１の非水電解質電池を作製した

。

[0145] ［正極の作製］

まず、正極活物質としてスピネル型リチウムマンガン複合酸化物$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$の粉末を準備した。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９０質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0146] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９５ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が２．７ｇ／cm^3である正極を作製した。

[0147] ［負極の作製］

まず、以下の手順で、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の粉末を準備した。

[0148] 原料として、酸化チタンTiO_2と、炭酸リチウムLi_2CO_3と、炭酸ナトリウムNa_2CO_3と、水酸化ニオブ（Ｖ）$Nb(OH)_5$とを準備した。これらの原料を、混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１．７：５．７：０．３となるように混合した。混合に先立ち、原料を十分に粉砕した。混合した原料を、大気雰囲気において、９００℃において３時間にわたって熱処理を行った。かくして、生成物の粉末を得た。生成した$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$は平均一次粒子径が３μｍである一次粒子形態であった。

[0149] 次に、$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９０質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0150] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電

体の両面に塗布した。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。ロールプレス装置のロール間の距離を調整して、電極密度（集電体含まず）が２．５ｇ／ｃｍ^{3}である負極を作製した。

[0151] ［電極群の作製］

次に、厚さ２５μｍのポリエチレン製多孔質フィルムからなる２枚のセパレータを準備した。

[0152] 次に、先に作製した正極、１枚のセパレータ、先に作製した負極及びもう１枚のセパレータをこの順序で積層して積層体を得た。この積層体を、渦巻き状に捲回した。これを９０℃で加熱プレスすることにより、幅が３０ｍｍであり厚さが３．０ｍｍである偏平状電極群を作製した。

[0153] 得られた電極群を、ラミネートフィルムからなるパックに収納し、８０℃で２４時間真空乾燥を施した。ラミネートフィルムは、厚さ４０μｍのアルミニウム箔の両面にポリプロピレン層を形成して構成されたものであり、全体の厚さが０．１ｍｍであった。

[0154] ［液状非水電解質の調製］

プロピレンカーボネート（ＰＣ）及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）を１：１の体積比率で混合して混合溶媒とした。この混合溶媒に電解質である$LiPF_6$を１Ｍ溶解することにより、液状非水電解質を調製した。

[0155] ［非水電解質二次電池の製造］

先のようにして電極群を収納したラミネートフィルムのパック内に、液状非水電解質を注入した。その後、パックをヒートシールにより完全密閉した。かくして、前述した図３及び図４に示す構造を有し、幅３５ｍｍ、厚さ３．２ｍｍ、高さが６５ｍｍの非水電解質電池を製造した。この非水電解質電池の容量は３００ ｍＡｈであった。

[0156] （実施例２）

実施例２では、負極作製の際、活物質の焼成温度を９００℃から８３０℃に変更して合成を行い、$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の粉末の平均一次粒子径を１μｍとしたこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２の非水電解質

電池を作製した。負極の電極密度においても実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}として負極を作製した。

[0157] （実施例３）

実施例３では、以下の点以外は実施例１と同様の手順で、実施例３の非水電解質電池を作製した。実施例３では、負極作製の際、$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の粉末を造粒して二次粒子形態とした。

[0158] さらに、二次粒子の表面に以下の手順で炭素を付着させた。

まず、$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の一次粒子を、二次粒子形成のためのバインダとしてのカルボキシメチルセルロースの水溶液に投入し、スラリーを調製した。また、カルボキシメチルセルロースは、$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の一次粒子の質量に対して０．８質量％加えた。

[0159] 以上のようにして得られたスラリーを、二流体ノズル方式で噴霧し、造粒を行った。この際、乾燥温度を１２０℃とした。

[0160] 次に、得られた二次粒子を、６００℃で１時間熱処理を行った。かくして得られた負極活物質の平均二次粒子径は、１５μｍであった。

[0161] 負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0162] （実施例４）

実施例４では、以下の点以外は実施例１と同様の手順で、実施例４の非水電解質電池を作製した。実施例４では、負極作製の際、$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の粉末を造粒して二次粒子形態とした。造粒方法は、カルボキシメチルセルロースを$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の一次粒子の質量に対して０．５質量％加えた以外は実施例３と同様とした。得られた活物質の平均二次粒子径は８μｍであった。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0163] （実施例５）

実施例５では、以下の点以外は実施例１と同様の手順で、実施例５の非水電解質電池を作製した。実施例５では、負極作製の際、$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}N$

$b_{0.3}O_{14}$の粉末を造粒して二次粒子形態とした。造粒方法は、カルボキシメチルセルロースを$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の一次粒子の質量に対して１質量％加えた以外は実施例３と同様とした。得られた活物質の平均二次粒子径は１８μｍであった。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0164] （実施例６）

実施例６では、以下の点以外は実施例１と同様の手順で、実施例６の非水電解質電池を作製した。実施例６では、負極作製の際、$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の粉末を造粒して二次粒子形態とした。造粒方法は、カルボキシメチルセルロースを$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の一次粒子の質量に対して０．３質量％加えた以外は実施例３と同様とした。得られた活物質の平均二次粒子径は５μｍであった。また、実施例６では、自転公転ミキサーを用いてスラリーを分散させる際に、容器内にφ２ｍｍのガラスビーズをスラリー体積の３３％入れ、スラリーを調製した。さらに、ロールプレス装置のロール間の距離を実施例１のそれよりも狭く調整して、負極の電極密度（集電体含まず）を２．６ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0165] （実施例７）

実施例７では、負極作製の際、導電剤としてのアセチレンブラック５質量％の代わりに、アセチレンブラック２．５質量％及びグラファイト２．５質量％を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例７の非水電解質電池を作製した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0166] （実施例８）

実施例８では、負極作製の際、導電剤としてのアセチレンブラック５質量％の代わりに、アセチレンブラック２．５質量％及びアスペクト比が５０である気相成長炭素繊維２．５質量％を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例８の非水電解質電池を作製した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0167] （実施例９）

実施例９では、負極作製の際、導電剤としてのアセチレンブラック５質量％の代わりに、グラファイト２．５質量％及びアスペクト比が３０である気相成長炭素繊維２．５質量％を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例９の非水電解質電池を作製した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0168] （実施例１０）

実施例１０では、負極作製の際、導電剤としてのアセチレンブラック５質量％の代わりに、グラファイト２．５質量％及びアスペクト比が１８である気相成長炭素繊維２．５質量％を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１０の非水電解質電池を作製した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0169] （実施例１１）

実施例１１では、負極作製の際、導電剤としてのアセチレンブラック５質量％の代わりに、グラファイト２．５質量％及びアスペクト比が１８である気相成長炭素繊維２．５質量％を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１１の非水電解質電池を作製した。ロールプレス装置のロール間の距離を実施例１のそれよりも広く調整して、負極の電極密度（集電体含まず）は、２．３５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0170] （実施例１２）

実施例１２では、負極作製の際、導電剤としてのアセチレンブラック５質量％の代わりに、グラファイト５質量％を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１２の非水電解質電池を作製した。ロールプレス装置のロール間の距離を実施例１のそれよりも狭く調整して、負極の電極密度（集電体含まず）は、２．６５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0171] （実施例１３）

実施例１３では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１３の非水電解質電池を作製した。実施例１３では、負極活物質

として斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.9}Ti_{5.9}Nb_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１．９：５．９：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0172] （実施例１４）

実施例１４では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１４の非水電解質電池を作製した。実施例１４では、負極活物質として斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_{2.1}Na_{1.8}Ti_{5.9}Nb_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２．１：１．８：５．９：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0173] （実施例１５）

実施例１５では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１５の非水電解質電池を作製した。実施例１５では、負極活物質として斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.5}Ti_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１．５：５．５：０．５となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0174] （実施例１６）

実施例１６では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１６の非水電解質電池を作製した。実施例１６では、負極活物質として斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_{2.2}Na_{1.3}Ti_{5.5}Nb_{0.5}O_{1}$

$_4$の粉末を用いた。この粉末は、原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２．２：１．３：５．５：０．５となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0175] （実施例１７）

実施例１７では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１７の非水電解質電池を作製した。実施例１７では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.2}Ti_{5.2}Nb_{0.8}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１．２：５．２：０．８となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0176] （実施例１８）

実施例１８では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１８の非水電解質電池を作製した。実施例１８では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2NaSr_{0.5}Ti_{5.9}Nb_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として硝酸ストロンチウムＳｒ（NO_3）$_2$の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｓｒ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１：０．５：５．９：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0177] （実施例１９）

実施例１９では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例１９の非水電解質電池を作製した。実施例１９では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.5}Sr_{0.2}Ti_{5.9}N$

$b_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｓｒ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１．５：０．２：５．９：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0178] （実施例２０）

実施例２０では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２０の非水電解質電池を作製した。実施例２０では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.5}Mg_{0.2}Ti_{5.9}Nb_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酢酸マグネシウムＭｇ（$CH_3COO)_2$の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｍｇ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１．５：０．２：５．９：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0179] （実施例２１）

実施例２１では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２１の非水電解質電池を作製した。実施例２１では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.5}Ba_{0.2}Ti_{5.9}Nb_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として炭酸バリウム$BaCO_3$の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｂａ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１．５：０．２：５．９：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0180] （実施例２２）

実施例２２では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２２の非水電解質電池を作製した。実施例２２では、負極活物質

として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.5}Ba_{0.2}Ti_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｂａ：Ｔｉ：Ｎｂのモル比が２：１．５：０．２：５．５：０．５となるように混合したこと以外は実施例２２で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0181] （実施例２３）

実施例２３では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２３の非水電解質電池を作製した。実施例２３では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.9}Ti_{5.7}Nb_{0.1}Al_{0.2}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化アルミニウムAl_2O_3の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ａｌのモル比が２：１．９：５．７：０．１：０．２となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0182] （実施例２４）

実施例２４では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２４の非水電解質電池を作製した。実施例２４では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.9}Ti_{5.8}Nb_{0.1}Zr_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化ジルコニウムZrO_2の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ｚｒのモル比が２：１．９：５．８：０．１：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0183] （実施例２５）

実施例２５では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順

で、実施例２５の非水電解質電池を作製した。実施例２５では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.9}Ti_{5.8}Nb_{0.1}Sn_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化スズ$SnO_2$の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ｓｎのモル比が２：１．９：５．８：０．１：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0184] （実施例２６）

実施例２６では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２６の非水電解質電池を作製した。実施例２６では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_{2.1}Na_{1.9}Ti_{5.8}Nb_{0.1}Ta_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化タンタル（Ｖ）Ta_2O_5の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ｔａのモル比が２．１：１．９：５．８：０．１：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0185] （実施例２７）

実施例２７では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２７の非水電解質電池を作製した。実施例２７では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_{2.1}Na_{1.9}Ti_{5.8}Nb_{0.1}V_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化バナジウム（Ｖ）V_2O_5の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ｖのモル比が２．１：１．９：５．８：０．１：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0186] （実施例２８）

実施例２８では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２８の非水電解質電池を作製した。実施例２８では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.9}Ti_{5.8}Nb_{0.1}Fe_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化鉄（III）Fe_2O_3の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ｆｅのモル比が２：１．９：５．８：０．１：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0187] （実施例２９）

実施例２９では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例２９の非水電解質電池を作製した。実施例２９では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.9}Ti_{5.8}Nb_{0.1}Co_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化コバルトCo_3O_4の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ｃｏのモル比が２：１．９：５．８：０．１：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0188] （実施例３０）

実施例３０では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例３０の非水電解質電池を作製した。実施例３０では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.9}Ti_{5.8}Nb_{0.1}Mn_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化マンガンMn_3O_4の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ｍｎのモル比が２：１．９：５．８：０．１：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合

成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0189] （実施例３１）

実施例３１では、負極活物質を変更したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例３１の非水電解質電池を作製した。実施例３１では、負極活物質として、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物$Li_2Na_{1.9}Ti_{5.8}Nb_{0.1}Mo_{0.1}O_{14}$の粉末を用いた。この粉末は、原料として酸化モリブデンMoO_3の粉末を更に用いたこと、及び原料を混合物のＬｉ：Ｎａ：Ｔｉ：Ｎｂ：Ｍｏのモル比が２：１．９：５．８：０．１：０．１となるように混合したこと以外は実施例１で用いた斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粉末の合成手順と同様にして合成した。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0190] （実施例３２）

実施例３２では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例３２の非水電解質電池を作製した。

[0191] 実施例３２では、正極活物質として、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$を用いた。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９０質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0192] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／ｍ^{2}とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が３．０ｇ／ｃｍ^{3}である正極を作製した。

[0193] （実施例３３）

実施例３３では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様

の手順で、実施例３３の非水電解質電池を作製した。

[0194] 実施例３３では、正極活物質としてコバルト酸リチウムＬｉＣｏO_2を用いた。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９０質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0195] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が３．０ｇ／ｃm^3である正極を作製した。

[0196] （実施例３４）

実施例３４では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例３４の非水電解質電池を作製した。

[0197] 実施例３４では、正極活物質としてリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物ＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｍｎ$_{0.3}O_2$を用いた。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９０質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0198] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が３．０ｇ／ｃm^3である正極を作製した。

[0199] （実施例３５）

実施例３５では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例３５の非水電解質電池を作製した。

実施例３５では、正極活物質としてリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$を用いた。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９０質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0200] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が３．０ｇ／cm^3である正極を作製した。

[0201] （実施例３６）

実施例３６では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例３６の非水電解質電池を作製した。

[0202] 実施例３６では、正極活物質としてリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$を用いた。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９０質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0203] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が３．０ｇ／cm^3である正極を作製した。

[0204] （実施例３７）

実施例３７では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例３７の非水電解質電池を作製した。

[0205] 実施例３７では、正極活物質として、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物$LiMn_{0.85}Fe_{0.1}Mg_{0.05}PO_4$を用いた。この複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、９０質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0206] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が２．０ｇ／cm^3である正極を作製した。

[0207] （実施例３８）

実施例３８では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例３８の非水電解質電池を作製した。

[0208] 実施例３８では、正極活物質として、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$とコバルト酸リチウム$LiCoO_2$との混合物を用いた。$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$の粉末と、$LiCoO_2$の粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、７２質量％：１８質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0209] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が３．０ｇ／cm^3である正極を作製した。

[0210] （実施例３９）

実施例３９では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様

の手順で、実施例３９の非水電解質電池を作製した。

[0211] 実施例３９では、正極活物質として、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$とコバルト酸リチウム$LiCoO_2$との混合物を用いた。$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$の粉末と、$LiCoO_2$の粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、４５質量％：４５質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0212] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が３．０ｇ／cm^3である正極を作製した。

[0213] （実施例４０）

実施例４０では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例４０の非水電解質電池を作製した。

[0214] 実施例４０では、正極活物質として、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$とリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$との混合物を用いた。$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$の粉末と、$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$の粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、７２質量％：１８質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0215] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が２．８ｇ／cm^3である正極を作製した。

[0216] （実施例４１）

実施例４１では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例４１の非水電解質電池を作製した。

[0217] 実施例４１では、正極活物質として、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$とリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$との混合物を用いた。$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$の粉末と、$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$の粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、４５質量％：４５質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0218] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が２．８ｇ／cm^3である正極を作製した。

[0219] （実施例４２）

実施例４２では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例４２の非水電解質電池を作製した。

[0220] 実施例４２では、正極活物質として、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$とコバルト酸リチウム$LiCoO_2$との混合物を用いた。$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$の粉末と、$LiCoO_2$の粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、７２質量％：１８質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0221] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／m^2とした。次に、

塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が２．８ｇ／ｃｍ^{3}である正極を作製した。

[0222] （実施例４３）

実施例４３では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例４３の非水電解質電池を作製した。

[0223] 実施例４３では、正極活物質として、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物$LiMn_{0.85}Fe_{0.1}Mg_{0.05}PO_4$と、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$との混合物を用いた。$LiMn_{0.85}Fe_{0.1}Mg_{0.05}PO_4$の粉末と、$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$の粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、４５質量％：４５質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0224] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／ｍ^{2}とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が２．３ｇ／ｃｍ^{3}である正極を作製した。

[0225] （実施例４４）

実施例４４では、以下の手順で正極を作製したこと以外は実施例１と同様の手順で、実施例４４の非水電解質電池を作製した。

[0226] 実施例４４では、正極活物質として、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物$LiMn_{0.85}Fe_{0.1}Mg_{0.05}PO_4$と、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$との混合物を用いた。$LiMn_{0.85}Fe_{0.1}Mg_{0.05}PO_4$の粉末と、$LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$の粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、７２質量％：１８質量％：５質量％：５質量％の混合比で、溶媒としてのＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）に投入して、混合した。次いで、このようにして得られた混合物を、自転公転ミキサーを用いて分散させ、スラリーを調製した。

[0227] 次に、調製したスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。単位面積当たりの塗布量は９１ｇ／ｍ^{2}とした。次に、塗膜を乾燥させ、プレスに供した。かくして、電極密度（集電体含まず）が２．２ｇ／ｃｍ^{3}である正極を作製した。

[0228] （比較例１）

比較例１では、以下の点以外は実施例１と同様の手順で、比較例１の非水電解質電池を作製した。比較例１では、負極の作製において、自転公転ミキサーを用いてスラリーを分散させる際に、容器内にφ２ｍｍのガラスビーズをスラリー体積の３３％入れて、スラリーを調製した。また、電極密度（集電体含まず）は２．７ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0229] （比較例２）

比較例２では、以下の点以外は実施例１と同様の手順で、比較例２の非水電解質電池を作製した。比較例２では、負極活物質として、実施例２で用いたのと同様の、平均一次粒子径が１μｍである$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の粉末を用いた。さらに、負極をプレスする際には、負極の電極密度（集電体含まず）が２．３ｇ／ｃｍ^{3}となるようにロールプレス装置の上下のロール間のギャップを調整した。

[0230] （比較例３）

比較例３では、以下の点以外は実施例１と同様の手順で、比較例３の非水電解質電池を作製した。比較例３では、負極活物質として、実施例１で用いたのと同様の、平均一次粒子径が３μｍである$Li_2Na_{1.7}Ti_{5.7}Nb_{0.3}O_{14}$の粉末を用いた。さらに、負極をプレスする際には、負極の電極密度（集電体含まず）が２．３ｇ／ｃｍ^{3}となるようにロールプレス装置の上下のロール間のギャップを調整した。

[0231] （比較例４）

比較例４では、負極の作製の際、負極活物質としてスピネル型の結晶構造を有するチタン酸リチウム$Li_4Ti_5O_{12}$の粉末を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、比較例４の非水電解質電池を作製した。$Li_4Ti_5O_{12}$の平

均一次粒子径は３μｍであった。負極をプレスする際には、負極の電極密度（集電体含まず）が２．０ｇ／ｃｍ^{3}となるようにロールプレス装置の上下のロール間のギャップを調整した。

[0232] （比較例５）

比較例５では、負極の作製の際、負極活物質としてスピネル型の結晶構造を有するチタン酸リチウム$Li_4Ti_5O_{12}$の粉末を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、比較例５の非水電解質電池を作製した。$Li_4Ti_5O_{12}$の平均一次粒子径は３μｍであった。さらに、負極をプレスする際には、負極の電極密度（集電体含まず）が２．３ｇ／ｃｍ^{3}となるようにロールプレス装置の上下のロール間のギャップを調整した。

[0233] （比較例６）

比較例６では、負極の作製の際、負極活物質として複合酸化物$Li_2MgTi_6O_{14}$の粉末を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、比較例６の非水電解質電池を作製した。$Li_2MgTi_6O_{14}$の平均一次粒子径は３μｍであった。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0234] （比較例７）

比較例７では、負極の作製の際、負極活物質として複合酸化物$Li_2CaTi_6O_{14}$の粉末を用いたこと以外は実施例１と同様の手順で、比較例７の非水電解質電池を作製した。$Li_2CaTi_6O_{14}$の平均一次粒子径は３μｍであった。負極の電極密度（集電体含まず）は、実施例１と同様に２．５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

[0235] ［評価］

実施例１～４４、及び比較例１～７のそれぞれの非水電解質電池を、以下の手順で評価した。

[0236] ［パルス抵抗試験］

以上のようにして作製した各々の電池を、以下の手順で５０％の充電状態（State of Charge：ＳＯＣ）に調整した。

[0237] まず、電池を、２５℃環境下において、０．２Ｃの電流で、電池電圧が１．５Ｖに達するまで定電流放電に供した。これにより、電池のＳＯＣを0%の状態とした。

[0238] 続いて、電池を、０．２Ｃの電流にて、電池容量の50％まで定電流充電に供した。かくして、各電池のＳＯＣを５０％に調整した。調整後、各電池を、１時間以上開回路状態で放置した。

[0239] 続いて、各電池を、以下の手順で、出力パルス試験に供した。

[0240] まず、電池を、０．２Ｃの電流にて、１０秒間定電流放電した。この際の抵抗値$R_{0.2C(output)}$を測定した。その後、各電池を先と同様の手順でＳＯＣ５０％に調整し、１時間開回路状態に保持した。続いて、電池を、５Ｃの電流にて、１０秒間定電流放電した。この際の抵抗値$R_{5C(output)}$を測定した。比$R_{5C(output)}$／$R_{0.2C(output)}$を算出した。

[0241] 実施例１～４４、比較例１～７の非水電解質電池についての、比$R_{5C(output)}$／$R_{0.2C(output)}$を表１及び表２に示す。

[0242]

[表1]

	$R_{5C(output)}/R_{0.2C(output)}$
実施例 1	1.5
実施例 2	1.3
実施例 3	1.2
実施例 4	1.3
実施例 5	1.6
実施例 6	1.3
実施例 7	1.5
実施例 8	1.3
実施例 9	1.3
実施例 10	1.2
実施例 11	1.5
実施例 12	1.8
実施例 13	1.6
実施例 14	1.6
実施例 15	1.4
実施例 16	1.4
実施例 17	1.7
実施例 18	1.6
実施例 19	1.6
実施例 20	1.6
実施例 21	1.5
実施例 22	1.4
実施例 23	1.6

[0243]

[表2]

	$R_{5C(output)}/R_{0.2C(output)}$
実施例 24	1.6
実施例 25	1.5
実施例 26	1.6
実施例 27	1.5
実施例 28	1.6
実施例 29	1.5
実施例 30	1.6
実施例 31	1.5
実施例 32	1.5
実施例 33	1.4
実施例 34	1.6
実施例 35	1.6
実施例 36	1.7
実施例 37	2
実施例 38	1.5
実施例 39	1.4
実施例 40	1.5
実施例 41	1.5
実施例 42	1.4
実施例 43	1.8
実施例 44	1.9
比較例 1	2.3
比較例 2	2.6
比較例 3	2.4
比較例 4	1.7
比較例 5	1.7
比較例 6	2.4
比較例 7	2.6

[0244] ［負極活物質含有層の細孔直径分布の測定］

各々の電池に含まれる負極の負極活物質含有層の細孔直径分布を、先に説明した手順により測定した。測定の結果得られた実施例１～４４及び比較例１～７の負極の負極活物質含有層の空隙率及び最強ピークの位置を、以下の表３及び表４に示す。なお、図１に示した細孔直径分布は、実施例１の負極の負極活物質含有層の細孔直径分布である。

[0245]

[表3]

	空隙率 [%]	最強ピークの位置 [nm]
実施例 1	22	120
実施例 2	24	110
実施例 3	26	190
実施例 4	14	130
実施例 5	26	170
実施例 6	11	90
実施例 7	20	140
実施例 8	18	120
実施例 9	18	140
実施例 10	13	90
実施例 11	24	180
実施例 12	16	150
実施例 13	20	130
実施例 14	19	120
実施例 15	22	150
実施例 16	21	150
実施例 17	19	160
実施例 18	20	130
実施例 19	19	120
実施例 20	19	140
実施例 21	22	150
実施例 22	21	130
実施例 23	23	170

[0246]

[表4]

	空隙率 [%]	最強ピークの位置 [nm]
実施例 24	21	150
実施例 25	19	140
実施例 26	20	150
実施例 27	21	160
実施例 28	19	140
実施例 29	20	150
実施例 30	21	150
実施例 31	18	130
実施例 32	22	120
実施例 33	22	120
実施例 34	22	120
実施例 35	22	120
実施例 36	22	120
実施例 37	22	120
実施例 38	22	120
実施例 39	22	120
実施例 40	22	120
実施例 41	22	120
実施例 42	22	120
実施例 43	22	120
実施例 44	22	120
比較例 1	9	70
比較例 2	28	200
比較例 3	25	220
比較例 4	23	160
比較例 5	19	120
比較例 6	20	170
比較例 7	21	160

[0247] [考察]

表１～４に示した実施例１～６及び比較例１～３の結果の比較により、負極活物質含有層についての水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下であり、細孔直径分布において細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在する負極は、高ＳＯＣの際に低抵抗を示すことがで

きる非水電解質電池を実現することができることがわかる。これは、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物を含む負極活物質含有層内での良好な電子導電性と、電解液の含浸性を両立させたためと考えられる。

[0248] また、実施例７～１２の結果から、負極に含まれる導電剤にアスペクト比の大きい気相成長炭素繊維やグラファイトを使用した場合も、電極活物質含有層についての水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下であり、細孔直径分布において細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在する電極は、高ＳＯＣの際に低抵抗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ことがわかる。さらに、導電剤の中でも気相成長炭素繊維は負極活物質含有層内での良好な電子導電経路を形成しやすいため、低抵抗化できることがわかる。

[0249] 実施例１、及び実施例１３～３１の結果の比較から、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物におけるＭ１及び／又はＭ２を変更しても、高いＳＯＣで低い抵抗値を示すことができる非水電解質電池を実現できたことが分かる。

[0250] 実施例１及び実施例３２～４４は、正極活物質が異なる非水電解質電池である。これらの実施例の結果から、正極活物質の中ではスピネル型リチウムマンガン複合酸化物やコバルト酸リチウムを多く含む非水電解質電池において、低抵抗化の効果が高いことがわかる。

[0251] 比較例４及び５は、負極活物質として$Li_4Ti_5O_{12}$を用いた。比較例４及び５の結果から、負極活物質として$Li_4Ti_5O_{12}$を用いた場合、細孔直径分布の最強ピークを２００ｎｍより小さくしても、抵抗が変化しなかったことが分かる。これは、$Li_4Ti_5O_{12}$は充電されると電子伝導性が著しく向上するため、粒子同士の接触性の違いによる活物質含有層内の電子伝導性の影響が小さかったためと考えられる。さらに電解液の含浸についても抵抗値が変わるほどの差分がなかったと推測される。なお、電池評価試験の結果、実施例１～４４の非水電解質電池は、比較例４及び５よりも、電圧の変化による充電状態の把握が容易であった。また、実施例１の非水電解質電池は、電池

電圧が、比較例４及び５のそれよりも高かった。

[0252] 負極活物質として複合酸化物$Li_2MgTi_6O_{14}$及び複合酸化物$Li_2CaTi_6O_{14}$をそれぞれ用いた比較例６及び７の非水電解質電池は、負極活物質含有層についての水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下であり、細孔直径分布において細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在していたが、高ＳＯＣでの抵抗が高かった。これは、複合酸化物$Li_2MgTi_6O_{14}$及び複合酸化物$Li_2CaTi_6O_{14}$の固体内におけるリチウムの拡散の抵抗が大きく、負極活物質含有層の電子導電性の影響が小さかったためと推測される。

[0253] 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、電極が提供される。この電極は、集電体と、集電体上に形成された電極活物質含有層とを具備する。電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子を含む。電極活物質含有層は水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下である。電極活物質含有層についての水銀圧入法により得られる細孔直径分布において、細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在する。この電極活物質含有層は、斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子が導電パスを十分に形成しており且つ非水電解質の優れた含浸性を示すことができる。そのため、この電極は、優れた入出力特性を示すことができる非水電解質電池を提供することができる。

[0254] 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

[0255] １…非水電解質電池、２…外装部材、３…電極群、４…正極、４ａ…正極集電体、４ｂ…正極活物質含有層、５…電極（負極）、５ａ…集電体（負極

集電体）、５ｂ…電極活物質含有層（負極活物質含有層）、６…セパレータ、７…正極端子、８…負極端子、１０…非水電解質電池、１１…積層型電極群、１２…外装部材、１３…正極、１３ａ…集電体、１３ｂ…正極活物質含有層、１４…負極、１４ａ…集電体、１４ｂ…負極活物質含有層、１５…セパレータ、１６…負極端子、１７…正極端子、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…外部端子への通電用端子、３７…収納容器、４０…リード。

請求の範囲

[請求項1] 集電体と、

前記集電体上に形成された電極活物質含有層と

を含み、

前記電極活物質含有層は、一般式$Li_{2+v}Na_{2-y}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$で表される斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子を含み、

前記一般式において、M1は、Ｃｓ、Ｋ、Ｓｒ、Ｂａ及びＣａからなる群より選択される少なくとも１種であり、M2は、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｖ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種であり、０≦ｖ≦４、０≦ｘ＜２、０＜ｙ＜２、０≦ｚ＜３、－０．５≦δ≦０．５であり、

前記電極活物質含有層は、水銀圧入法によって得られる空隙率が１０％以上２６％以下であり、

前記電極活物質含有層についての前記水銀圧入法により得られる細孔直径分布において、細孔直径が２００ｎｍより小さい領域に最強ピークが存在することを特徴とする電極。

[請求項2] 前記電極活物質含有層は、アスペクト比が１５以上である炭素材料粒子を更に含むことを特徴とする請求項１に記載の電極。

[請求項3] 前記斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子は、一次粒子及び／又は二次粒子の形態にあることを特徴とする請求項１又は２に記載の電極。

[請求項4] 前記斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物の粒子は、５～２０μｍの範囲内にある平均二次粒子径を有することを特徴とする請求項１又は２に記載の電極。

[請求項5] 負極としての請求項１～４の何れか１項に記載の電極と、

正極と、

非水電解質と

を具備することを特徴とする非水電解質電池。

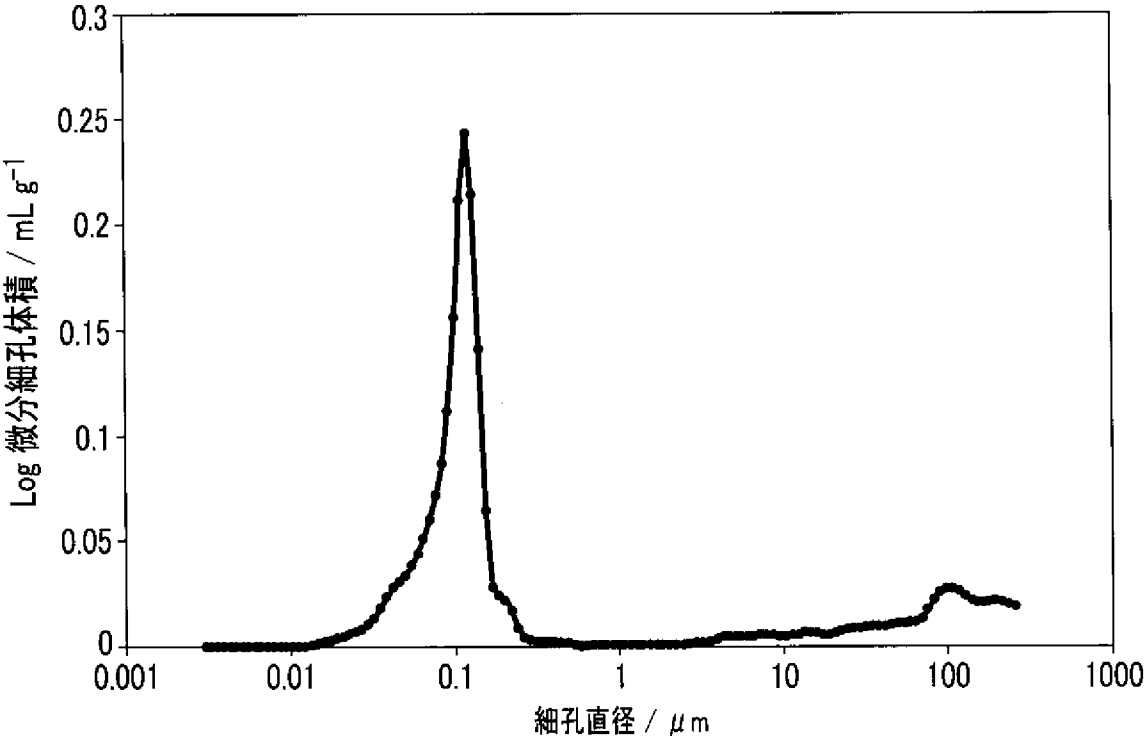
[請求項6] 前記正極は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含むことを特徴とする請求項５に記載の非水電解質電池。

[請求項7] 請求項５又は６の何れか１項に記載の非水電解質電池を具備したことを特徴とする電池パック。

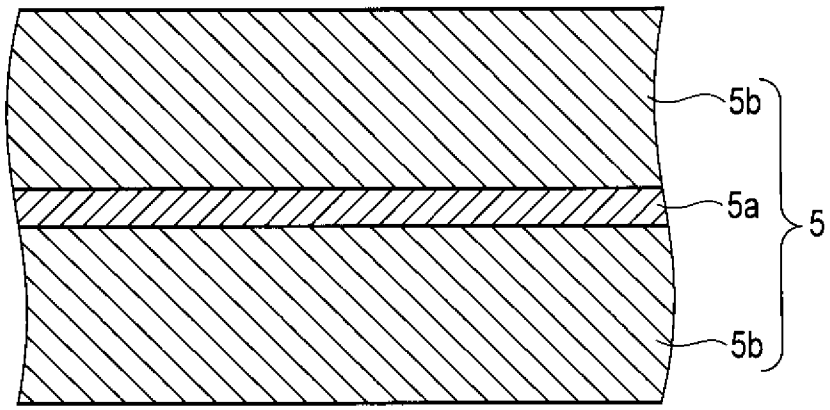
[請求項8] 複数の前記非水電解質電池を具備し、

前記非水電解質電池は、直列、並列又は直列及び並列の組み合わせで電気的に接続されていることを特徴とする請求項７に記載の電池パック。

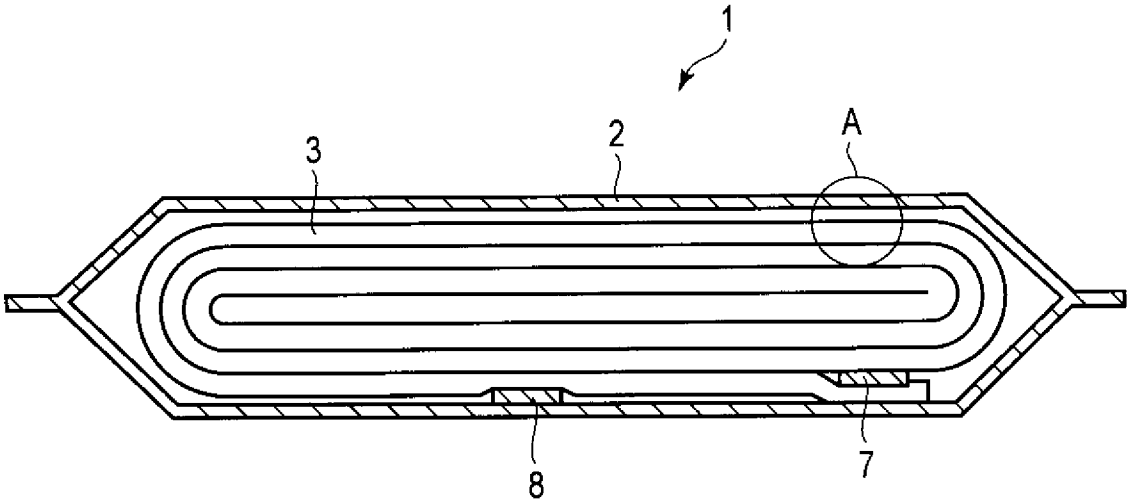
[図1]


0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
Log 微分細孔体積 / mL g-1
0.001
0.01
0.1
1
10
100
1000
細孔直径 / μm

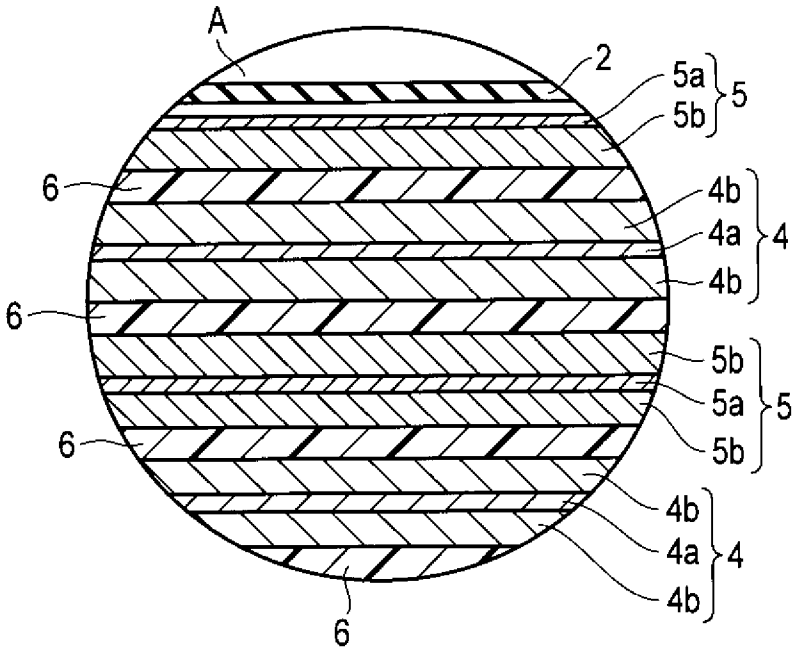
[図2]


5b
5a
5
5b

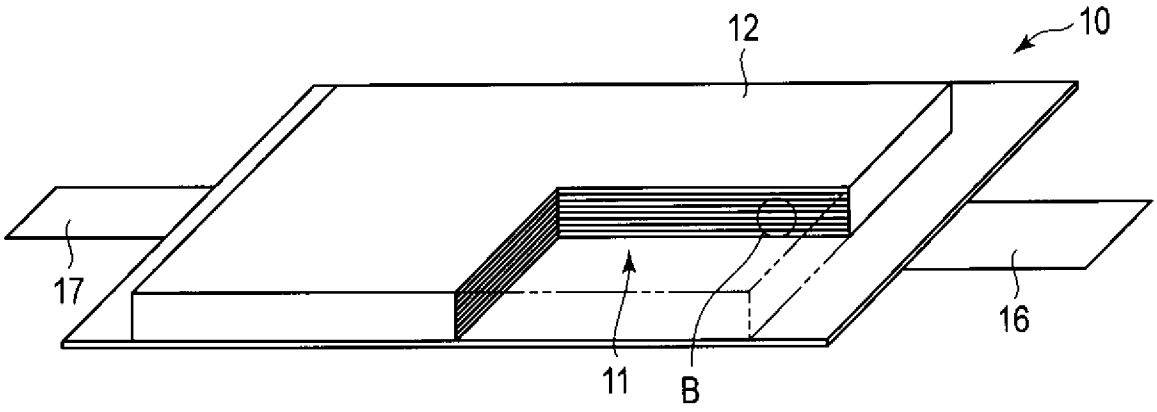
[図3]



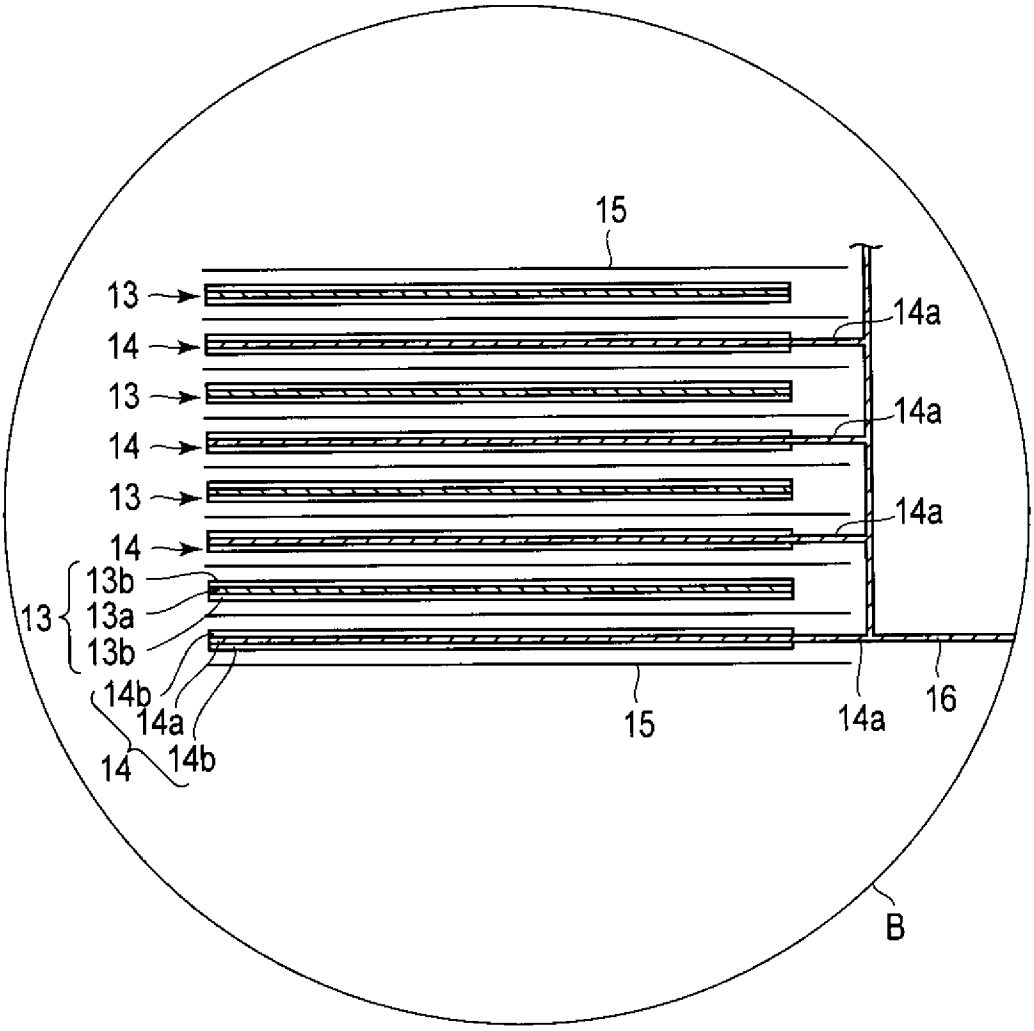
[図4]



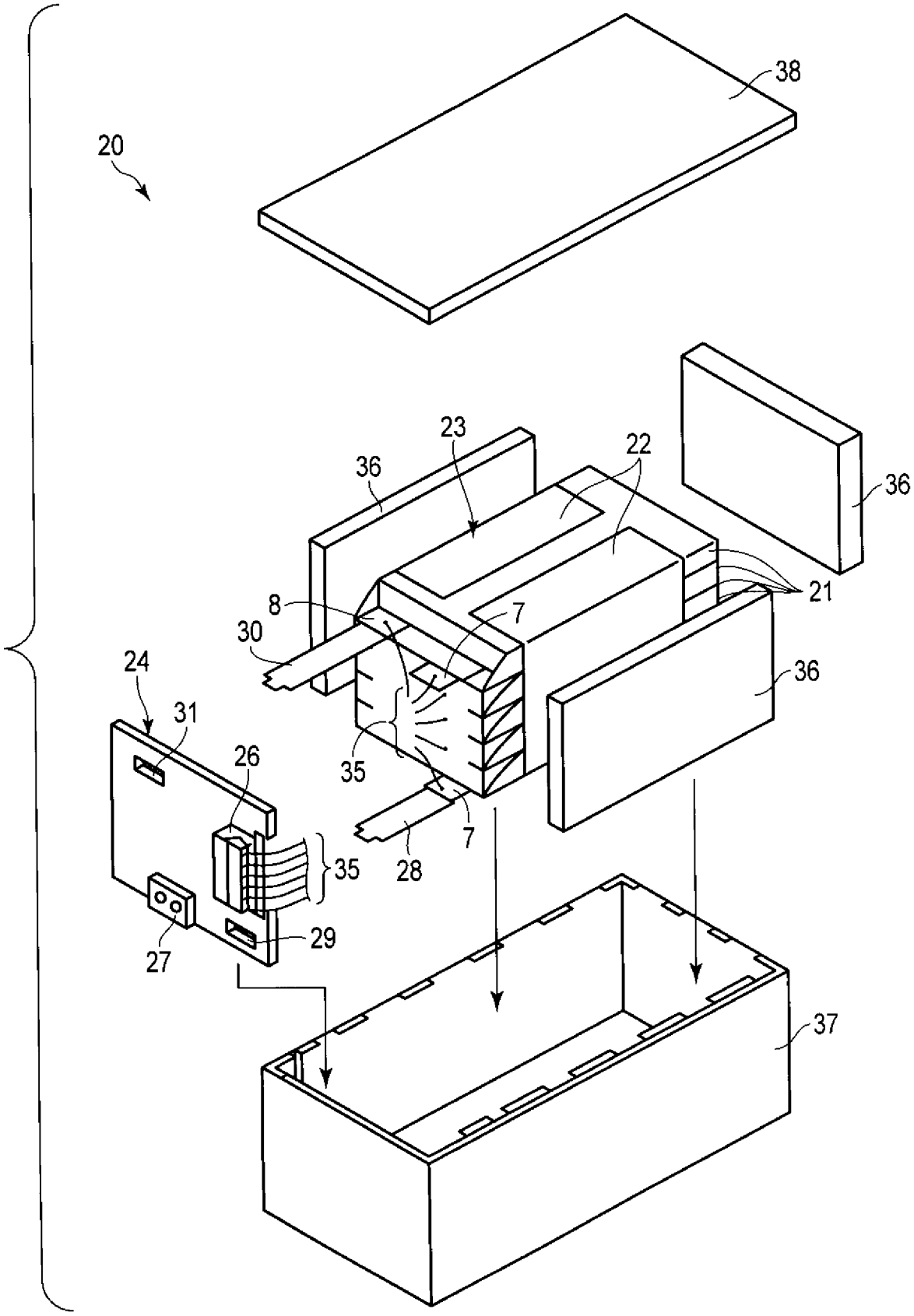
[図5]


12
10
17
16
11
B

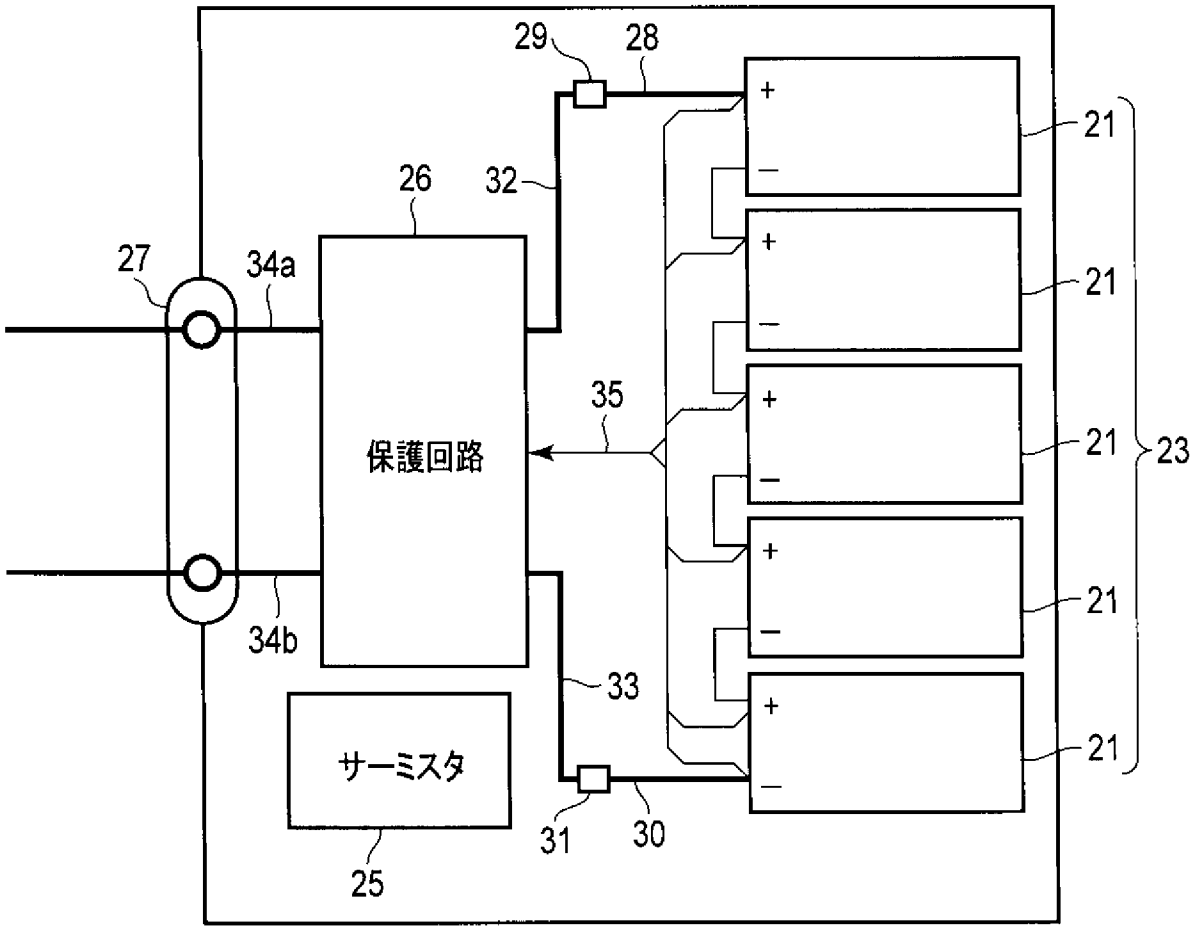
[図6]


15
13
14
13
14
13
14
13
13b
13a
13b
14b
14a
14
14b
15
14a
16
14a
14a
14a
B

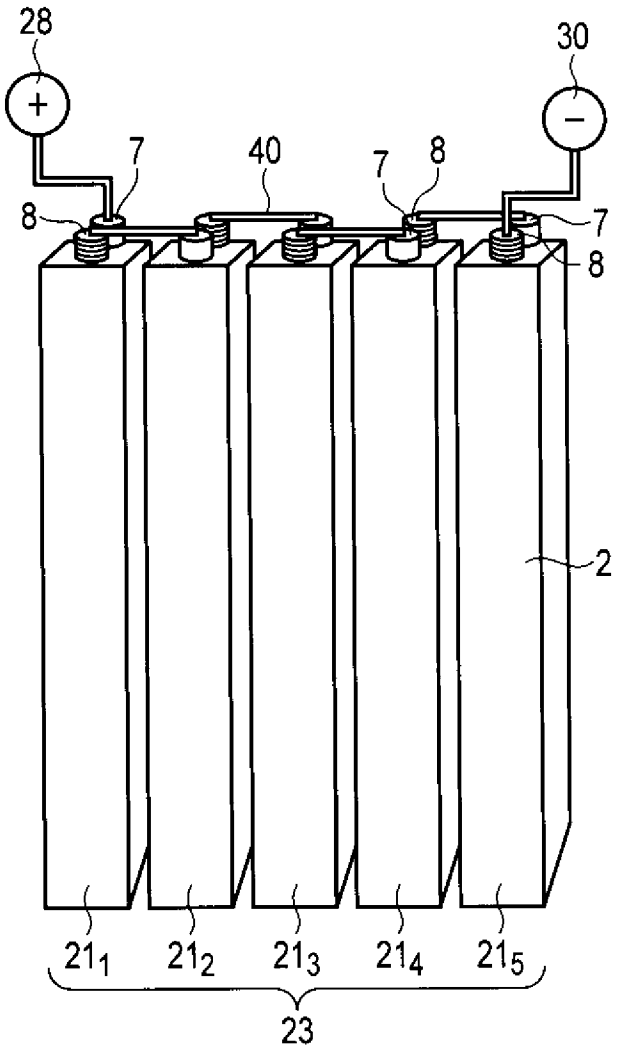
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/485(2010.01)i, *C01G33/00*(2006.01)i, *H01M4/131*(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/485, C01G33/00, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/019922 A1 (Toyota Motor Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), claims & US 2016/0141615 A1 claims & EP 3032617 A1 & KR 10-2015-0040975 A & CN 104603994 A	1-8
A	WO 2016/084200 A1 (Toshiba Corp.), 02 June 2016 (02.06.2016), claims; paragraphs [0154] to [0156] (Family: none)	1-8
A	Fumio MUTO et al., "Titanium-san Natrium Lithium no Suinetsu Gosei to Kessho Kozo", Journal of the Chemical Society of Japan, 1977, no.4, pages 492 to 499	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 September 2016 (12.09.16)	20 September 2016 (20.09.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072382

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-015904 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraphs [0028] to [0033] (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７２３８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/485(2010.01)i, C01G33/00(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/485, C01G33/00, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/505, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2015/019922 A1（トヨタ自動車株式会社） 2015.02.12, [請求の範囲] & US 2016/0141615 A1, [claims] & EP 3032617 A1 & KR 10-2015-0040975 A & CN 104603994 A	1-8
A	WO 2016/084200 A1（株式会社　東芝） 2016.06.02, [請求の範囲],段落[0154]-[0156] (ファミリーなし)	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．０９．２０１６	２０．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４８６１
浅野　裕之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	武藤文夫、外１名，「チタン酸ナトリウムリチウムの水熱合成と結晶構造」，日本化学会誌，1977，No.4，pp.492-499	1-8
A	JP 2010-015904 A（日産自動車株式会社） 2010.01.21，[特許請求の範囲],段落[0028]-[0033] (ファミリーなし)	1-8