

(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
2022年12月22日(22.12.2022)



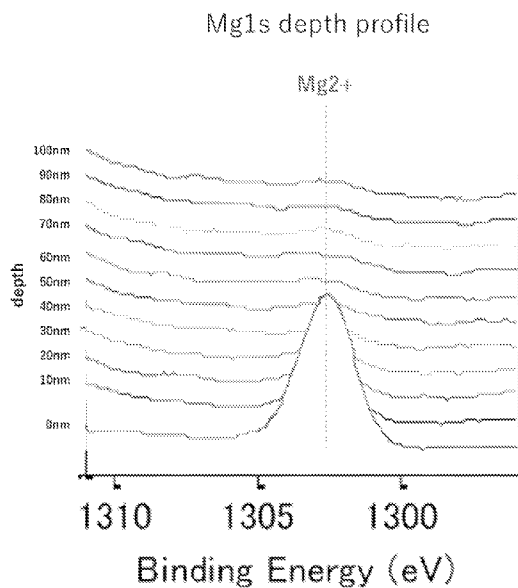
(10) 国際公開番号
WO 2022/265116 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 33/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01G 11/30* (2013.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/024428
- (22) 国際出願日: 2022年6月17日(17.06.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-101982 2021年6月18日(18.06.2021) JP
- 特願 2021-126189 2021年7月30日(30.07.2021) JP
特願 2022-060659 2022年3月31日(31.03.2022) JP
- (71) 出願人: U B E 株式会社(UBE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1
9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 川 辺 和 幸 (KAWABE, Kazuyuki);
〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番
地の 9 6 U B E 株式会社内 Yamaguchi (JP).
大谷 慎一郎(OOTANI, Shinichirou); 〒7558633
山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
U B E 株式会社内 Yamaguchi (JP). 島本 圭
(SHIMAMOTO, Kei); 〒7558633 山口県宇部市
大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 U B E 株式
会社内 Yamaguchi (JP). 竹中 匠(TAKENAKA,

(54) **Title:** NIOBIUM-CONTAINING OXIDE POWDER, ELECTRODE USING SAME, POWER STORAGE DE-
VICE, NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION, AND ALL-SOLID-STATE SECONDARY
BATTERY

(54) 発明の名称: ニオブ含有酸化物粉末、それを用いた電極、蓄電デバイス、負極
活物質組成物、及び全固体二次電池

図 1



(57) **Abstract:** A niobium-containing oxide powder represented by the general formula $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($x = 0-2$), the niobium-containing oxide powder being characterized in that at least one metal element selected from the group consisting of Mo and Ce is present localized on the surface of the niobium-containing oxide particles constituting the



WO 2022/265116 A1

Takumi); 〒5928543 大阪府堺市西区築港新町3丁目1番地 UBE株式会社内 Osaka (JP).
藤井 輝昭(FUJII, Teruaki); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 UBE株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

niobium-containing oxide powder.

(57) 要約: 一般式 $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物粉末であって、前記ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子の表面にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化して存在することを特徴とするニオブ含有酸化物粉末。

明 細 書

発明の名称：

ニオブ含有酸化物粉末、それを用いた電極、蓄電デバイス、負極活物質組成物、及び全固体二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイスの電極材料等として好適なニオブ含有酸化物粉末、それを用いた電極、及び蓄電デバイス、ならびに、負極活物質組成物及び全固体二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、蓄電デバイスの電極材料として種々の材料が研究されている。その中でもチタン酸リチウムは、活物質材料として用いた場合に、特に低温領域での入出力特性に優れる点から、HEV、PHEV、BEVといった電気自動車用の蓄電デバイスの活物質材料として注目されている。

[0003] 電気自動車用の蓄電デバイスには、燃費または電費向上の観点から高いエネルギー密度が求められる。チタン酸リチウムは入出力特性に優れる点があるものの、エネルギー密度が 175mAh/g に留まるため、更なる高エネルギー化には課題が残る。そこで代替候補として、 380mAh/g と高いエネルギー密度を持つチタン酸ニオブを中心とするニオブ含有酸化物を負極材料として活用する動きが見られている。

[0004] 特許文献1には、 $A_x\text{TiM}_y\text{Nb}_{2-y}\text{O}_{7\pm z}$ ($0 \leq x \leq 5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $-0.3 \leq z \leq 0.3$ 、MはTi及びNb以外の少なくとも一種の金属、AはLiまたはNa、前記Mは、Mg、Al、V、Fe、Mo、Sn及びWよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属)で表される単斜晶型のニオブチタン複合酸化物が開示されている。特許文献1によれば、蓄電デバイスの電極材料として適用した場合に、高容量で大電流放電性能とサイクル寿命性能に優れた活物質を提供することができるとされている。

[0005] 特許文献2には、Liイオンを吸蔵放出することが可能な単斜晶型のニオブ

ブチタン複合酸化物粒子と、前記ニオブチタン複合酸化物粒子の表面の少なくとも一部を被覆し、Fe、Co及びNiからなる群から選択される1種類以上の金属元素を含有し、かつ下記(2)式を満たす平均繊維径5nm以上100nm以下の範囲の炭素繊維とを含み、前記ニオブチタン複合酸化物粒子の平均一次粒子径が0.05 μ m以上2 μ m以下の範囲である活物質が開示されている。特許文献2によれば、容量、サイクル寿命及び大電流放電性能に優れた蓄電デバイスが得られるとされている。

[0006] また、近年、有機電解液に代えて、無機固体電解質を用いた全固体二次電池が注目されている。全固体二次電池は正極、負極および電解質すべてが固体からなるため、安全性、信頼性を大きく改善できる可能性があり、また安全装置の簡略化が図れることから高エネルギー密度化が可能となるため、電気自動車や大型蓄電池等への応用が期待されている。

[0007] 全固体二次電池では、優れたイオン伝導性や長期サイクル特性を実現するという観点より、良好な固-固界面を形成させ、その界面を継続的に維持することが非常に重要である。活物質と固体電解質の良好な界面を維持するために、チタン酸リチウムが注目されている。チタン酸リチウムは充放電に伴う体積変化が非常に小さいため、充放電中、活物質と固体電解質との界面が長期にわたって維持されることが期待されている。しかし、チタン酸リチウムは入出力特性に優れた点があるものの、エネルギー密度が175mAh/gに留まるため、更なる高エネルギー化には課題が残る。そこで代替候補として、387mAh/gと高いエネルギー密度を持つニオブチタン複合酸化物を中心とするニオブ含有酸化物を負極材料として活用する動きが見られている。

特許文献3には、硫化物固体電解質と D_{50} (μ m) / BET (m^2/g) が0.005以上5.0以下である一般式 $Ti_{1\pm\alpha}Nb_{2\pm\beta}O_{7\pm\gamma}$ で表されるニオブチタン複合酸化物とを含む電極合剤が開示されている。特許文献3によれば、固体電池の電極合剤として適用した場合に、優れた充放電効率を得ることができることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2017-224625号公報
特許文献2：特開2020-149829号公報
特許文献3：国際公開2021/049665号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献1のチタン酸ニオブを負極材料として適用した蓄電デバイスでは、置換元素量が多いと電池の初期容量（電池容量）が低下するという課題があった。なお、電池容量を上げるメリットとして、単位重量または単位面積あたりのエネルギー密度向上に繋がるので、電気自動車の走行距離延長や蓄電池の設置スペース確保に繋がる点などが挙げられる。
- [0010] 特許文献2の活物質では、ニオブチタン複合酸化物粒子の表面が金属元素を含有する炭素繊維で被覆されているが、炭素繊維は電池容量に寄与しないため、結果として、電池容量が低下してしまい、単位重量または単位面積あたりのエネルギー密度が低下してしまうという課題があった。
- [0011] 以上の点から、特許文献1や特許文献2の負極活物質や電極を使用した蓄電デバイスでは、エネルギー密度向上とサイクル性能や放電レート特性改善、ならびに低温領域での抵抗低減を両立することはできない。
- [0012] また特許文献3のBET比表面積に対する D_{50} の比を所定範囲にしたチタンニオブ複合酸化物と硫化物固体電解質からなる電極合剤を用いることで全固体二次電池の電池特性の改善が見られたものの、充電レート特性に関しては更なる改善が必要であった。
- [0013] 本発明は、第1の観点として、全固体二次電池の負極材料として用いられ、電池特性、特に初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性を大きく改善できるニオブ含有酸化物粉末、負極活物質組成物、及びそれを含む全固体二次電池を提供することを目的とする。

[0014] また、本発明は、第2の観点として、蓄電デバイスの電極材料として用いられ、放電レート特性、サイクル特性に優れ、及び、サイクル後の抵抗増加を抑制することができるニオブ含有酸化物粉末、それを用いた電極、及び蓄電デバイス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

[0015] 本発明者らは、上記第1の観点に係る目的を達成すべく種々検討した結果、ニオブ含有酸化物粉末を全固体二次電池の負極活物質として用いる場合、固体電解質とニオブ含有酸化物の界面抵抗を低減することが非常に重要であることがわかった。そこで粒径や比表面積によらず固体電解質とニオブ含有酸化物の界面抵抗を低減するために研究を重ねた結果、特定の金属元素を、ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子表面に局在化させたニオブ含有酸化物粉末を用いることで、界面抵抗を著しく低減できることを見出し、本発明（第1の観点に係る発明）を完成した。前記ニオブ含有酸化物粉末と固体電解質とを含む負極活物質組成物を全固体二次電池に用いることで初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性を高めることができる。尚、本発明者らが検討を行ったところ、特許文献1や特許文献2に記載されているTiまたはNb元素の一部を異種金属で置換した場合には固体電解質との界面抵抗を低減させることはできず、本発明（第1の観点に係る発明）に記載している効果は得られない。

本発明の第1の観点は、ニオブ含有酸化物粉末、負極活物質組成物、及びそれを含む全固体二次電池に関する。

[0016] すなわち、本発明の第1の観点は、下記(1)～(7)を提供するものである。

(1) 一般式 $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物粉末であって、前記ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子の表面にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化して存在することを特徴とするニオブ含有酸化物粉末。

(2) 前記ニオブ含有酸化物粉末において、粒子表面に存在する前記金属

元素の含有率（質量％）が0.01以上1.2以下であることを特徴とする（1）に記載のニオブ含有酸化物粉末。

（3）前記ニオブ含有酸化物において、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において体積累積が50％に相当する一次粒子のD50が0.6 μ m以上であることを特徴とする（1）又は（2）に記載のニオブ含有酸化物粉末。

（4）ニオブ含有酸化物粉末と、周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有する無機固体電解質と、を含む負極活物質組成物であって、前記ニオブ含有酸化物粉末が（1）～（3）のいずれか一項に記載のニオブ含有酸化物粉末を含むことを特徴とする負極活物質組成物。

（5）前記無機固体電解質が、硫化物無機固体電解質である（4）に記載の負極活物質組成物。

（6）前記無機固体電解質の含有量が1質量％以上、50質量％以下である（4）又は（5）に記載の負極活物質組成物。

（7）正極層、負極層および固体電解質層を備えた全固体二次電池であって、前記負極層が（4）～（6）のいずれか一項に記載の負極活物質組成物を含む層であることを特徴とする全固体二次電池。

[0017] また、本発明者らは、上記第2の観点に係る目的を達成すべく種々検討した結果、ニオブ含有酸化物粉末に表面処理工程を加えることで、特定の金属元素を、ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子表面に特定の濃度で存在するニオブ含有酸化物粉末を見出した。特に、価数が高い金属元素よりも、価数が低い金属元素が、ニオブ含有酸化物の粒子表面に存在することで、顕著な効果が見られることが分かった。本発明（第2の観点に係る発明）ではニオブ含有酸化物粒子の表面を炭素繊維などの導電剤で被覆しなくても効果が見られたため、従来のカーボン被覆とは異なる技術である。そのニオブ含有酸化物粉末が電極材料として適用された蓄電デバイスが、放電レート特性、サイクル特性に優れ、及び、サイクル後の抵抗増加を抑制できることを見出し、本発明（第2の観点に係る発明）を完成した。

[0018] すなわち、本発明の第2の観点は、下記(8)～(14)を提供するものである。

(8) 一般式 $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物粉末であって、前記ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子の表面にM1 (M1は、TiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素である) が局在化して存在することを特徴とするニオブ含有酸化物粉末。

(9) 前記ニオブ含有酸化物粉末において、粒子表面に存在する元素M1が、第2族、第12族、第13族、又は第14族の金属元素であることを特徴とする(8)に記載のニオブ含有酸化物粉末。

(10) 前記ニオブ含有酸化物粉末において、粒子表面に存在する元素M1が、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Ge^{2+} 、及び Ln^{2+} からなる元素群から選ばれるいずれか一つ以上を含むことを特徴とする(8)又は(9)に記載のニオブ含有酸化物粉末。

(11) 前記ニオブ含有酸化物粉末において、粒子表面に存在する元素M1の含有率(質量%)が0.01以上1.2以下であることを特徴とする(8)～(10)のいずれか一項に記載のニオブ含有酸化物粉末。

(12) 前記ニオブ含有酸化物粉末において、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において体積累積が50%に相当する一次粒子のD50が0.3 μm 以上であることを特徴とする(8)～(11)のいずれか一項に記載のニオブ含有酸化物粉末。

(13) (8)～(12)のいずれか一項に記載のニオブ含有酸化物粉末を含むことを特徴とする、蓄電デバイスの電極。

(14) (13)に記載の電極を含むことを特徴とする蓄電デバイス。

発明の効果

[0019] 本発明の第1の観点によれば、ニオブ含有酸化物粉末の粒径や比表面積によらず固体電解質との界面抵抗を低減することで、初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性に優れた全固体二次電池の電極材料としての好適なニ

オブ含有酸化物粉末、それを用いた負極活物質組成物、及び全固体二次電池を提供することができる。

[0020] また、本発明の第2の観点によれば、放電レート特性、サイクル特性に優れ、及び、サイクル後の抵抗増加を抑制できる蓄電デバイスの電極材料として好適なニオブ含有酸化物粉末、それを用いた電極、及び蓄電デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、Mg 1 s デプスプロファイルの結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 《第1の観点に係る発明》

以下、第1の観点に係る発明について説明する。

[0023] [第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末]

本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、一般式 $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物粉末であって、前記ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子の表面にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化して存在することを特徴とするニオブ含有酸化物粉末であるものをいう。なお、 $X=0\sim 2$ とは $0\leq X\leq 2$ 以下であることを示す。以降も同様である。

[0024] <一般式 $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物>

本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、一般式 $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物を含有する。具体的な化合物の例には、LiイオンやNaイオンを吸蔵・放出することが可能なニオブチタン複合酸化物である $TiNb_2O_7$ 、ニオブ酸化物である Nb_2O_5 等が含まれる。初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性を向上させる観点では、 $TiNb_2O_7$ が好ましい。ニオブチタン複合酸化物については、一部に合成原料由来のチタン酸化物相（例えばルチル型 TiO_2 、 TiO など）を含んでもよい。ニオブチタン複合酸化物の場合、Nbのモル数とTiのモル

数の比 (Nb/Ti比) は、1.5~2.5の範囲が好ましく、さらに好ましいのは、1.8~2.0の範囲が好ましい。この範囲であると、ニオブ含有酸化物の電子伝導性が向上し、レート特性に優れる。

[0025] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物について、結晶系に制限はないが、単斜晶型であることが一般的である。単斜晶型の場合、アスペクト比が大きくなる傾向だが、電極密度向上の観点から、1.0~4.0の範囲であることが好ましい。

[0026] <MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素の含有>

本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末はMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有する。MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有するとは、本発明の第1の観点に係るニオブ酸化物粉末の誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) または蛍光X線分析 (XRF) において、MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が検出されることをいう。なお、誘導結合プラズマ発光分析による検出量の下限は、通常、0.001質量%である。ニオブ含有酸化物粉末の粒子表面にMoおよびCeが二種含有されてもよい。また、Mo、Ceとしては、その価数は特に限定されず、価数3+または2+であってもよいし、価数4+以上であってもよい。初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性を向上させる観点では、Moを含有することが好ましい。

[0027] <MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素の含有率>

蛍光X線分析 (XRF) から求めた本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末のMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素の含有率 (質量%) は、0.01以上1.2以下であればよい。金属元素MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素の含有率がこの範囲であれば、初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性に優

れた全固体二次電池が得られる。0.01以上1.0以下であることが好ましく、充電レート特性のさらなる向上という観点からは、より好ましくは0.015以上0.9以下、さらに好ましくは0.04以上0.85以下、特に好ましいのは0.07以上0.75以下である。ただし、MoおよびCeがニオブ含有酸化物粉末の粒子表面に同時に含有する場合の前記含有率（質量％）は、二種の金属元素合計の含有率である。

[0028] また、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末では、粉末を構成するニオブ含有酸化物粒子の内部領域よりも、表面領域の方にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が多く含有される。すなわち、MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素は、ニオブ含有酸化物粒子の表面に局在化して存在し、より具体的には、ニオブ含有酸化物粒子の内部領域よりも、表面領域の方にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化して多く含有される。一例として、走査透過型電子顕微鏡を用いた、前記ニオブ含有酸化物粒子の断面分析において、エネルギー分散型X線分光法により測定される、前記ニオブ含有酸化物粒子の表面から20nm程度の深さまでのいわゆる表面近傍の領域においてMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が多く含有されればよく、ニオブ含有酸化物粒子の表面から20nmの深さ位置において、MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が検出される一方で、表面から100nmの深さ位置において、MoおよびCeが検出されないことが好ましく、このような状態である場合に、ニオブ含有酸化物粒子の表面にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化していると判断することができる。すなわち、エネルギー分散型X線分光法により測定した場合に、該測定による検出量以下であるとの意味であり、エネルギー分散型X線分光法による測定における検出量の下限は、測定する元素や状態によって値が前後するが、通常、0.5atm％である。この他にも、X線光電子分光法（XPS）やオージェ電子分光法（AES）による表面分析の手法が挙げられる。

なお、本発明の第1の観点において、ニオブ含有酸化物粒子の表面に局在化して存在するMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素の形態としては、特に限定されず、Mo元素およびCe元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が表面に局在化して存在するものであればよく、金属の状態であってもよいし、金属酸化物などの金属化合物の形態であってもよい。

[0029] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、X線光電子分光分析(XPS)の表面分析における金属元素M1のナロースペクトルにおいて、Mo-O結合またはCe-O結合に帰属するピークを有することが好ましい。ここで、Mo-O結合またはCe-O結合に帰属するピークを有するとは、X線光電子分光の表面分析において、MoのピークトップまたはCeのピークトップを有していることを示す。また、スパッタ処理によるデプスプロファイル測定において、表面(0nm)のMoまたはCeの原子濃度(atm%)を100%とした場合、表面から100nmの深さ位置におけるMoまたはCeの原子濃度(atm%)は5%未満であることが好ましい。

[0030] <さらなる異種元素の含有>

本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素以外のさらなる異種元素として、Al、Mg、Ca、Sr、Zn、Ga、Ge、In、B、W、及びSからなる元素群からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含有することが好ましい。本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、このような異種元素を、MoやCeと共に含有することで、ニオブ含有酸化物粉末の表面の電子伝導性が調整され、元素MoやCe単独含有より、電気抵抗を抑制できるためだと推測される。

[0031] <比表面積>

本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の比表面積とは、窒素を吸着ガスとして用いて測定した、単位質量あたりの表面積のことである。測定方法については、後述する実施例にて説明する。

[0032] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、比表面積が $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であればよく、初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性に優れた蓄電デバイスを得ることができる。 $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。

[0033] <D50>

本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末のD50とは体積中位粒径の指標である。レーザー回折・散乱型粒度分布測定によって求めた体積分率で計算した累積体積頻度が、粒径の小さい方から積算して50%になる粒径を意味する。測定方法については、後述する実施例にて説明する。

[0034] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末について、一次粒子であっても、一次粒子が凝集した二次粒子であっても良い。ニオブ含有酸化物粒子からなる一次粒子が凝集した二次粒子を含む場合、その一部としては、二次粒子を形成しておらず、一次粒子そのものの形態となってもよい。

[0035] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末が二次粒子の場合、二次粒子のD50は、電極密度向上の観点から、下限値は、 $11 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $12 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $13 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。さらに、二次粒子のD50の上限値は、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $18 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $14 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。なお、二次粒子のD50は、超音波照射によって二次粒子を解砕処理する前のD50を表す。

[0036] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末に含まれる一次粒子においては、一次粒子の表面と内部とで金属元素MoやCeの濃度に勾配があり、表面（たとえば、一次粒子の表面から 20 nm 程度の深さまでのいわゆる表面近傍の領域）の金属元素MoやCeの濃度が高い状態、好ましくは内部（たとえば、一次粒子の表面から内部に向かって 100 nm の位置）に金属元素MoやCeが存在しない状態であることが好ましい。金属元素MoやCeがこのような状態で存在する場合、初期効率、及び充電レート特性に優れた全固体二次電池が得られるからである。

[0037] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の一次粒子のD50は、初期放電容量、充電レート特性の観点から、D50の下限値は、好ましくは0.4 μm 以上であり、0.5 μm 以上がさらに好ましく、0.6 μm 以上がより好ましい。また、D50の上限値は、3 μm 以下が好ましく、2.5 μm 以下がより好ましく、2 μm 以下がさらに好ましい。なお、一次粒子のD50は、解砕処理（超音波器で超音波をかけた）後のD50を表す。また、該ニオブ含有酸化物粉末は一次粒子径0.4 μm 未満の一次粒子を15%~20%の範囲で含んでいてもよく、0.5 μm 未満の一次粒子を15%~25%の範囲で含んでもよく、0.6 μm 未満の一次粒子を15%~30%の範囲で含んでいてもよい。3 μm を超える一次粒子を45%~75%の範囲で含んでもよく、2 μm を超える一次粒子を25%~75%の範囲で含んでいてもよく、1.2 μm を超える一次粒子を25%~80%の範囲で含んでいてもよい。

[0038] <電気泳動法によるゼータ電位>

本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末のゼータ電位は、0 mVより小さいことが好ましく、より好ましくは-5 mV以下であることが好ましい。ゼータ電位の下限は、好ましくは-60 mVより大きく、より好ましくは-35 mVより大きいことが好ましい。本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末のゼータ電位が上記の範囲を示す場合、初期の放電レート特性、ならびに、長期でのサイクル後の抵抗増加抑制に優れた蓄電デバイスが得られるからである。ゼータ電位は、電気二重層中の滑り面と、界面から十分に離れた部分との間の電位差を表すが、この電位差がニオブ含有酸化物粉末表面での Li^+ 透過性に影響すると推測される。測定方法については、後述する実施例にて説明する。

[0039] [第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の製造方法]

以下に、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の製造方法の一例を、原料の調製工程、焼成工程、及び表面処理工程に分けて説明するが、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の製造方法はこれに限定さ

れない。

[0040] <原料の調製工程>

まず、出発原料を混合する。特にニオブチタン複合酸化物の場合、出発原料として、Tiと、Nbとを含む酸化物または塩を用いる。また、ニオブチタン複合酸化物のその他の添加元素を含む場合、出発原料として用いる塩は、水酸化物塩、炭酸塩、硝酸塩のような、比較的低融点で分解して酸化物を生じる塩であることが好ましい。また、後述の焼成工程において十分に元素拡散が進むように、出発原料に平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは平均粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を用いることが好ましい。

[0041] 原料の混合方法については、特に制限はなく、湿式混合または乾式混合のいずれの方法でも良い。例えば、ヘンシェルミキサー、超音波分散装置、ホモミキサー、乳鉢、ボールミル、遠心式ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、アトライター式の高速ボールミル、ビーズミル、ロールミル等を用いることができる。

[0042] <焼成工程>

次に、上記で得られた混合物を焼成する。焼成は $500\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、より好ましくは $700\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲で行う。焼成温度を $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下で行うことで汎用の設備を利用することができる。なお、混合物を短時間で焼成する場合は、焼成前に混合物を構成する混合粉末を、レーザー回折・散乱型粒度分布測定機にて測定される粒度分布曲線におけるD95が $5\ \mu\text{m}$ 以下になるように調製することが好ましい。ここで、D95とは、体積分率で計算した累積体積頻度が、粒径の小さい方から積算して95%になる粒径のことである。

[0043] 前記条件で焼成できる方法であれば、焼成方法は特に限定されるものではない。利用できる焼成方法としては、固定床式焼成炉、ローラーハース式焼成炉、メッシュベルト式焼成炉、流動床式焼成炉、ロータリーキルン式焼成炉が挙げられる。ただし、短時間で効率的な焼成をする場合は、ローラーハース式焼成炉、メッシュベルト式焼成炉、ロータリーキルン式焼成炉が好ま

しい。特に、ロータリーキルン式焼成炉は、混合物を収容する容器が不要で、連続的に混合物を投入しながら焼成ができる点、被焼成物への熱履歴が均一で、均質な酸化物を得ることができる点から、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末を製造するには特に好ましい焼成炉である。

[0044] <表面処理工程>

次に、上記で得られたニオブ含有酸化物について、表面処理を実施する。本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物は、ニオブ含有酸化物粉末を構成する粒子の表面にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化して存在することを特徴としており、電池の負極材料として適用した場合に緻密な負極層を形成することができるとともに優れた充電レート特性を付与することができる。前記焼成工程にて、前記MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有する化合物（以下、処理剤と記すことがある）を加えて、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末を製造することもできるが、より好ましくは、次のような表面処理工程などで、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末を製造することができる。特に、次のような表面処理工程を採用することで、適切かつ比較的簡便に、ニオブ含有酸化物粒子の表面に、MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が存在する状態とすることができる。

[0045] 基材のニオブ含有酸化物粉末と前記MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有する化合物との混合方法に特に制限はなく、湿式混合または乾式混合のいずれの方法も採用することができるが、基材のニオブ含有酸化物粉末を構成する粒子の表面に前記MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有する化合物を均一に分散させることが好ましく、その点においては湿式混合が好ましい。

[0046] 湿式混合としては、水またはアルコール溶媒中に処理剤と基材のニオブ含有酸化物粉末を投入し、スラリー状態で混合させる。アルコール溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなど沸点が100℃

以下のものが溶媒除去しやすい点で好ましい。また、回収、廃棄のしやすさから、工業的には水溶媒が好ましい。

[0047] MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有する化合物（処理剤）としては、特に限定されないが、例えば、酸化物、リン酸化物、水酸化物、硫酸化合物、硝酸化合物、フッ化物、塩化物、有機化合物、及びアンモニウム塩やリン酸塩などの金属塩化合物が挙げられる。具体的には、Moの化合物としては、酸化モリブデン、三酸化モリブデン、三酸化モリブデン水和物、ほう化モリブデン、りんモリブデン酸、二けい化モリブデン、塩化モリブデン、硫化モリブデン、けいモリブデン酸水和物、酸化ナトリウムモリブデン、炭化モリブデン、酢酸モリブデン二量体、モリブデン酸リチウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸マグネシウム、モリブデン酸マンガン、モリブデン酸アンモニウム、などが挙げられ、なかでも、三酸化モリブデン、三酸化モリブデン水和物、塩化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸リチウムが好ましい。また、Ceの化合物としては、酸化セリウム、水酸化セリウム、フッ化セリウム、硫酸セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウム、酢酸セリウム、しゅう酸セリウム、塩化セリウム、ホウ化セリウム、りん酸セリウムなどが挙げられ、なかでも、硫酸セリウムおよびその水和物が好ましい。

[0048] 前記MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有する化合物の添加量としては、ニオブ含有酸化物中の前記MoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素の量が本発明の範囲内に収まれば、どのような量でも良いが、基材のニオブ含有酸化物粉末に対して0.03質量%以上の割合で添加すればよく、0.05質量%以上の割合で添加することが好ましい。また、基材のニオブ含有酸化物粉末に対して12質量%以下の割合で添加すればよく、好ましくは10質量%以下の割合であり、より好ましくは8質量%以下の割合である。

[0049] 上記表面処理を行った後に熱処理を行うことが好ましい。熱処理温度とし

ては、前記M oおよびC eからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が、基材のニオブ含有酸化物粉末を構成するニオブ含有酸化物粒子の、少なくとも表面領域に拡散する温度であって、基材のニオブ含有酸化物が焼結することによる、比表面積の大幅な減少が発生しない温度が良い。熱処理温度の上限値としては700℃以下が好ましく、より好ましくは600℃以下である。熱処理温度の下限値としては、300℃以上が好ましく、より好ましくは400℃以上である。熱処理時間としては、好ましくは0.1時間～8時間であり、より好ましくは0.5時間～5時間である。前記M oおよびC eからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が、基材のニオブ含有酸化物粉末の、少なくとも表面領域に拡散する温度及び時間は、前記M oおよびC eからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有する化合物によって反応性が異なるため、適宜設定するのが良い。また、熱処理における加熱方法は特に限定されるものではない。利用できる熱処理炉としては、固定床式焼成炉、ローラーハース式焼成炉、メッシュベルト式焼成炉、流動床式焼成炉、ロータリーキルン式焼成炉などが挙げられる。熱処理時の雰囲気としては、大気雰囲気でも、窒素雰囲気などの不活性雰囲気のどちらでも良い。特に、表面処理に金属塩化合物を用いた場合は、粒子表面からアニオン種が除去されやすい大気雰囲気が好ましい。

[0050] 以上のようにして得られた熱処理後のニオブ含有酸化物粉末は、軽度の凝集はあるものの、粒子を破壊するような粉砕を行わなくても良く、そのため、熱処理後には、必要に応じて凝集を解す程度の解砕や分級を行えば良い。

[0051] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、表面処理工程で処理剤と混合した後に造粒して熱処理を行い、一次粒子が凝集した二次粒子を含む粉末にしても良い。造粒は二次粒子ができるのであれば、どのような方法でも良いが、スプレードライヤーが大量に処理できるため好ましい。

[0052] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末に含まれる水分量を低減させるために、熱処理工程で露点管理を行っても良い。熱処理後の粉末は、そのまま大気に晒すと粉末に含まれる水分量が増加するため、熱処理炉内で

の冷却時と熱処理後は、露点管理された環境下で粉末を扱うことが好ましい。熱処理後の粉末は、粒子を所望の最大粒径の範囲にするために必要に応じて分級を行っても良い。熱処理工程で露点管理をする場合は、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末をアルミラミネート袋などで密閉した後に露点管理外の環境下に出すことが好ましい。露点管理下においても、熱処理後のニオブ含有酸化物粉末の粉砕を行うと破砕面から水分を取り込みやすくなり、粉末に含まれる水分量が増加するため、熱処理を行った場合には粉砕を行わないことが好ましい。熱処理条件としては、温度と保持時間が特定の範囲にあることで二次粒子形態や表面処理工程に大きく影響する。熱処理温度としては、450℃以上が好ましく、550℃未満が好ましい。熱処理温度が550℃を超えると比表面積が大きく低下し、電池性能、特にレート特性が大幅に低下するためである。また保持時間は1時間以上が好ましい、保持時間が短い場合、粉末に含まれる水分量が増加に加え、粒子表面状態にも影響を与えると推測されるためである。

[0053] [第1の観点に係る負極活物質組成物]

本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物は、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末と、周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有する無機固体電解質と、を含む負極活物質組成物である。無機固体電解質の含有量は特に限定されないが、前記活物質組成物中に、1質量%以上であればよく、5質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。無機固体電解質の含有量が多いほどニオブ含有酸化物粉末と固体電解質の接触が得られやすいため好ましい。また無機固体電解質の含有量が多すぎると全固体二次電池の電池容量が小さくなるため、70質量%以下であればよく、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。通常、全固体二次電池の電池容量を大きくするため無機固体電解質の含有量は少ない方が好ましいが、含有量が少ない場合、ニオブ含有酸化物粉末と固体電解質の接触が取りづらくなる。本発明の第1の観点に係る負極活物質組

成物に用いられる前記ニオブ含有酸化物粉末を用いることで無機固体電解質の含有量は少ない場合においても満足のいくニオブ含有酸化物粉末と固体電解質の接触が得られる。本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末及び無機固体電解質以外の物質を1種又は2種以上含んでいてもよい。他の物質としては、例えば、炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛等）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、スズやスズ化合物、ケイ素やケイ素化合物、リチウムを含む金属酸化物が使用される。特に、リチウムを含む金属酸化物として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウムが挙げられる。

[0054] <周期律表>

本明細書の周期律表とは、IUPAC（国際純正応用化学連合）の規定に基づく長周期型の元素の周期律表をいう。

[0055] [無機固体電解質]

無機固体電解質は、無機の固体電解質のことであり、固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。無機固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオンおよびアニオンに解離または遊離していない。無機固体電解質は周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有するものであれば特に限定されず電子伝導性をほとんど有さないものが一般的である。

[0056] 本発明の第1の観点において、無機固体電解質は、周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有する。無機固体電解質は（A）硫化物無機固体電解質と（B）酸化物無機固体電解質が代表例として挙げられる。本発明の第1の観点において、高いイオン伝導性を有し、室温での加圧のみで、粒界の少ない緻密な成形体が形成できるため、硫化物無機固体電解質が好ましく用いられる。

[0057] （A）硫化物無機固体電解質

硫化物無機固体電解質は、硫黄原子（S）を含有し、かつ、周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好

ましい。前記硫化物無機固体電解質は周期律表第1族に属する金属硫化物と下記一般式(111)で表される硫化物の少なくとも1種を反応させるにより製造することができ、一般式(111)で表される硫化物を2種以上併用しても良い。



(MはP、Si、Ge、B、Al、Ga、及びSbのいずれかを示し、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える数を示す。)

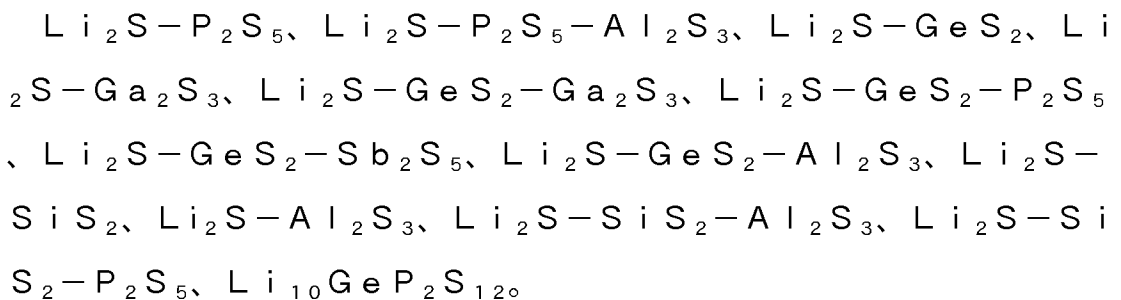
[0059] 前記周期律表第1族に属する金属硫化物は硫化リチウム、硫化ナトリウム、および硫化カリウムのいずれかを示し、硫化リチウムおよび硫化ナトリウムがより好ましく、硫化リチウムが更に好ましい。

[0060] 一般式(111)で表される硫化物としては、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 、 Al_2S_3 、 Ga_2S_3 および Sb_2S_5 のいずれかであることが好ましく、 P_2S_5 が特に好ましい。

[0061] 前記のように製造された硫化物無機固体電解質における各元素の組成比は、前記周期律表第1族に属する金属硫化物、前記一般式(111)で表される硫化物および単体硫黄の配合量を調整することにより制御できる。

[0062] 本発明の第1の観点に係る硫化物無機固体電解質は非結晶ガラスであっても良く、結晶化ガラスであっても良く、結晶性材料であっても良い。

[0063] 硫化物無機固体電解質として、具体的に以下の組み合わせが好適に挙げられるが特に限定されない。



[0064] 前記組み合わせのなかでも、 $Li_2S-P_2S_5$ を組み合わせて製造されるLPSガラスおよびLPSガラスセラミックスが好ましい。

[0065] 前記周期律表第1族に属する金属硫化物と前記一般式(111)で表され

る硫化物の混合割合は、固体電解質として使用可能であれば、特に限定されないが、「金属硫化物：一般式(111)で表される硫化物」の混合比(モル比)で、50:50~90:10の割合であることが好ましい。金属硫化物の混合比が50以上、90以下であれば十分にイオン伝導度を高めることができる。その混合比は60:40~80:20であることがより好ましく、70:30~80:20が更に好ましい。

[0066] 前記硫化物無機固体電解質は、イオン伝導度を高めるために周期律表第1族に属する金属硫化物と前記一般式(111)で表される硫化物以外に、LiI、LiBr、LiCl、及びLiFから選ばれる少なくとも1種のハロゲン化リチウムや酸化リチウム、リン酸リチウム等のリチウム塩を含んでも良い。ただし、前記硫化物無機固体電解質とこれらリチウム塩の混合割合は、「硫化物無機固体電解質：リチウム塩」の混合比(モル比)で、60:40~95:5の割合であることが好ましく、より好ましくは80:20~95:5である。

[0067] また上記以外の硫化物無機固体電解質として、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ や $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ などのアルジェロダイト型固体電解質も好適に挙げられる。

[0068] 前記硫化物無機固体電解質の製造方法は、固相法、ゾルゲル法、メカニカルミリング法、溶液法、熔融急冷法等が好適に挙げられるが特に限定されない。

[0069] (B) 酸化物無機固体電解質

[0070] 酸化物無機固体電解質は、酸素原子を含有し、かつ、周期律表第1族に属する金属イオン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

[0071] 酸化物無機固体電解質としては、例えば、LISICON(Lithium super ionic conductor)型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、NASICON(Natrium super ionic conductor)型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、リン酸リチウム(Li_3

PO₄)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、Li₃BO₃-Li₂SO₄、Li₂O-B₂O₃-P₂O₅、Li₂O-SiO₂、およびLi₆BaLa₂Ta₂O₁₂等が好適に挙げられる。

[0072] 無機固体電解質の体積平均粒径は特に限定されないが、0.01 μm以上であればよく、0.1 μm以上であることが好ましい。上限としては、100 μm以下であればよく、50 μm以下であることが好ましい。無機固体電解質の体積平均粒径は、レーザー回折・散乱型粒度分布測定機を使用して測定することができる。

[0073] 無機固体電解質の混合量は特に限定されないが、前記活物質組成物中に、1質量%以上であればよく、5質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。無機固体電解質の混合量が多いほどニオブ含有酸化物粉末と固体電解質の接触が得られやすいため好ましい。また無機固体電解質の混合量が多すぎると全固体二次電池の電池容量が小さくなるため、70質量%以下であればよく、50質量%以下であることが好ましい。通常、全固体二次電池の電池容量を大きくするため無機固体電解質の混合量は少ない方が好ましいが混合量が少ない場合ニオブ含有酸化物粉末と固体電解質の接触が取りづらくなる。本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物に用いられる前記ニオブ含有酸化物粉末を用いることで無機固体電解質の混合量は少ない場合においても満足のいくニオブ含有酸化物粉末と固体電解質の接触が得られる。

[0074] [その他の含有物]

本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物は、前記ニオブ含有酸化物粉末と前記無機固体電解質の他、導電剤、結着剤を含んでも良い。

[0075] 前記負極用の導電剤としては、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チェンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、単相カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ（グラ

ファイト層が多層同心円筒状) (非魚骨状)、カップ積層型カーボンナノチューブ(魚骨状(フィッシュボーン))、節型カーボンナノファイバー(非魚骨構造)、プレートレット型カーボンナノファイバー(トランプ状)等のカーボンナノチューブ類等が挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類とカーボンナノチューブ類を適宜混合して用いてもよい。特に限定されることはないが、カーボンブラック類の比表面積は好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $3000\text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $2000\text{ m}^2/\text{g}$ である。また、グラファイト類の比表面積は、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $600\text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $500\text{ m}^2/\text{g}$ である。また、カーボンナノチューブ類のアスペクト比は、 $2\sim150$ であり、好ましくは $2\sim100$ 、より好ましくは $2\sim50$ である。

[0076] 導電剤の添加量は、活物質の比表面積や導電剤の種類や組合せにより異なるため、最適化を行うべきであるが、負極活物質組成物中に、 0.1 質量%~ 10 質量%含まれていればよく、好ましくは 0.5 質量%~ 5 質量%である。 0.1 質量%~ 10 質量%の範囲とすることにより、活物質比率を十分なものとし、これにより、負極層の単位質量及び単位体積あたりの蓄電デバイスの初期放電容量を十分なものとしながら、負極層の導電性をより高めることができる。

[0077] 前記負極用の結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリビニルピロリドン(PVP)、スチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等が挙げられる。特に限定されることはないが、ポリフッ化ビニリデンの分子量は、 2 万~ 100 万である。負極層の結着性をより高める観点から、 2.5 万以上であることが好ましく、 3 万以上であることがより好ましく、 5 万以上であることがさらに好ましい。活物質と導電剤との接触を妨げずに導電性をより高める観点から、 50 万以下であることが好ましい。特に活物質の比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には、分子量は 10 万以上であることが

好ましい。

[0078] 前記結着剤の添加量は、活物質の比表面積や導電剤の種類や組合せにより異なるため、最適化を行うべきであるが、負極活物質組成物中に、0.2質量%～15質量%含まれていればよい。結着性を高め負極層の強度を確保する観点から、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることがさらに好ましい。活物質比率が減少し、負極層の単位質量及び単位体積あたりの蓄電デバイスの初期放電容量を低減させない観点から、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。

[0079] [第1の観点に係る負極活物質組成物の作製方法]

本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物の作製方法は、特に限定されず、例えば、前記ニオブ含有酸化物粉末に対して、特定の割合の前記無機固体電解質の粉末を添加し混合機、攪拌機、分散機等で混合する方法、固体電解質を含むスラリーに前記ニオブ含有酸化物粉末を加える方法が好適に挙げられる。

[0080] 本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物を含む負極活物質組成物が、全固体二次電池において従来よりも優れた初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性が得られた理由は必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。

本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物は、周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有する無機固体電解質とニオブ含有酸化物粒子の表面にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化して存在するニオブ含有酸化物とを含む。通常ニオブ含有酸化物と無機固体電解質、特に硫化物無機固体電解質を混合させると、ニオブ含有酸化物と硫化物無機固体電解質が化学的に反応して、それらの界面にイオン伝導性の低い高抵抗の反応物が付着し電池特性、特に充電レート特性が低下する。一方で本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粒子の表面にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化して存在する

ことにより固体電解質との好ましくない反応を抑制することができる。その結果、全固体二次電池において特性が改善できると考えられる。

ここで、有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池においては、固体電解質との反応は生じないため、本願の課題が生じることはない。有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池において、本願のニオブ含有酸化物を適用させたところ、充電レート特性の向上は見られなかった。

[0081] 本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物は、全固体二次電池の負極に使用することができる。この際には、本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物について、加圧成形を行うことで、加圧成形体とすることが好ましい。加圧成形の条件は、特に限定されないが、成形温度が、 $15^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ であればよく、好ましくは $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、成形圧力が、 $180\text{MPa}\sim 1080\text{MPa}$ であればよく、好ましくは $300\text{MPa}\sim 800\text{MPa}$ である。本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物は、空隙の少なく緻密な成形体を形成可能であり、そのため、空隙の少なく緻密な負極層とすることができる。本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物を用いて得られる成形体は、充填率が、 $72.5\%\sim 100\%$ であり、好ましくは $73.5\sim 100\%$ である。なお、充填率は、たとえば、負極活物質組成物の成形体の体積および質量から計算される負極活物質組成物の成形体密度と、負極活物質組成物を構成する各材料の密度（真密度）とを用いて測定することができる。

[0082] [第1の観点に係る全固体二次電池]

本発明の第1の観点に係る全固体二次電池は、正極層、負極層、及び正極層と負極層の間に位置する固体電解質層により構成されているが、本発明の第1の観点に係るニオブ含有酸化物粉末と周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有する無機固体電解質を含む負極活物質組成物は、負極層に用いられる。負極層の作製方法は、特に限定されず、例えば、前記負極活物質組成物を加圧形成する方法や負極活物質組成物を溶剤に加えてスラリーにした後、この負極活物質組成物を集電体に塗布して、乾燥、加圧成型する方法

などが好適に挙げる事ができる。

[0083] 前記負極集電体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、焼成炭素、あるいはそれらの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を被覆させたもの等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化してもよく、表面処理により負極集電体表面に凹凸を付けてもよい。また、前記負極集電体の形態としては、例えば、シート、ネット、フォイル、フィルム、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。前記負極集電体の形態として、多孔質アルミニウムが好ましい。前記多孔質アルミニウムの空孔率は80%以上、95%以下であり、好ましくは85%以上、90%以下である。

[0084] 本発明の第1の観点に係る負極活物質組成物を含む負極層を備えていれば正極層、固体電解質層等の構成部材は特に制限なく使用できる。

例えば、全固体二次電池用正極層として用いられる正極活物質としては、コバルト、マンガン、及びニッケルから選ばれる1種又は2種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種単独で用いるか又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

このようなりチウム複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (但し、MはSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、及びCuから選ばれる1種又は2種以上の元素、 $0.001 \leq x \leq 0.05$)、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 と LiMO_2 (Mは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属)との固溶体、及び $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ から選ばれる1種以上が好適に挙げられ、2種以上がより好適である。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように併用してもよい。

[0085] 更に、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いること

もできる。特に鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから選ばれる少なくとも1種以上含むリチウム含有オリビン型リン酸塩が好ましい。その具体例としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 等が挙げられる。

これらのリチウム含有オリビン型リン酸塩の一部は他元素で置換してもよく、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの一部をCo、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W及びZr等から選ばれる1種以上の元素での置換が可能であり、またはこれらの他元素を含有する化合物や炭素材料で被覆することもできる。これらの中では、 LiFePO_4 または LiMnPO_4 が好ましい。

また、リチウム含有オリビン型リン酸塩は、例えば前記の正極活物質と混合して用いることもできる。

[0086] 正極用の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラックを適宜混合して用いてもよい。導電剤の正極活物質組成物への添加量は、1～10質量%が好ましく、特に2～5質量%が好ましい。

[0087] 正極活物質組成物は、前記の正極活物質および固体電解質を少なくとも含有し、必要に応じてアセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤、及び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）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、エチレンプロピレンジエンターポリマー等の結着剤等を含んでも良い。正極の作製方法は、特に限定されず、例えば、前記正極活物質組成物の粉末を加圧形成する方法や正極活物質組成物の粉末を溶剤に加えてスラリーにした後、この正極活物質組成物を集電体のアルミニウム箔やステンレス製のラス

板等に塗布して、乾燥、加圧成型する方法などが好適に挙げることができる。

[0088] 正極活物質の表面は別の金属酸化物で表面被覆されていてもよい。表面被覆剤としてはTi, Nb, Ta, W, Zr, Al, SiまたはLiを含有する金属酸化物等が挙げられる。具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, LiTaO_3 , LiNbO_3 , LiAlO_2 , Li_2ZrO_3 , Li_2WO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_3PO_4 , Li_2MoO_4 , Li_3BO_3 , LiBO_2 , Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 等が挙げられる。

[0089] 固体電解質層は正極層と負極層の間に位置しており、固体電解質層の厚みは特に限定されないが $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の厚さを有していてもよい。固体電解質層の構成材料は前記硫化物無機固体電解質や酸化物無機固体電解質を利用することができ、電極に使用する固体電解質と異なっても良い。また固体電解質層はブタジエンゴムやブチルゴム等のバインダを含んでいてもよい。

[0090] 全固体二次電池の構造には特に限定はなく、コイン型電池、円筒型電池、角型電池、ラミネート電池等を適用できる。

[0091] 《第2の観点に係る発明》

次いで、第2の観点に係る発明について説明する。

[0092] [第2の観点に係るニオブ酸化物粉末]

本発明の第2の観点に係るニオブ酸化物粉末は、一般式 $\text{Ti}_{1-x/2}\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}$ ($X=0\sim 2$)で表されるニオブ含有酸化物粉末であって、前記ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子の表面にM1 (M1は、TiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素である)が存在することを特徴とするニオブ含有酸化物粉末であるものをいう。

[0093] <一般式 $\text{Ti}_{1-x/2}\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}$ ($X=0\sim 2$)で表されるニオブ含有酸化物>

本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、一般式 $\text{Ti}_{1-x/2}\text{Nb}$

$_{2}O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物を含有する。Xの上限值は2以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1以下がさらに好ましく、0.5以下が特に好ましい。Xの下限值は0以上であればよい。具体的な化合物の例には、LiイオンやNaイオンを吸蔵・放出することが可能なニオブチタン複合酸化物であるTiNb₂O₇、ニオブ酸化物であるNb₂O₅等が含まれる。ニオブチタン複合酸化物については、一部に合成原料由来のチタン酸化物相（例えばルチル型TiO₂、TiOなど）を含んでもよい。ニオブチタン複合酸化物の場合、Nbのモル数とTiのモル数の比（Nb/Ti比）は、1.5～2.5の範囲が好ましく、さらに好ましいのは、1.8～2.2の範囲であり、さらにより好ましいのは、1.8～2.0の範囲である。この範囲であると、複合酸化物の電子伝導性が向上し、レート特性に優れる。

[0094] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物について、結晶系に制限はないが、単斜晶型であることが一般的である。単斜晶型の場合、アスペクト比が大きくなる傾向だが、電極密度向上の観点から、1.0～4.0の範囲であることが好ましい。

[0095] <金属元素M1>

本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は粒子の表面に金属元素M1（M1は、TiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素である）が存在する。金属元素M1が存在するとは、本発明の第2の観点に係るニオブ酸化物粉末の誘導結合プラズマ発光分析（ICP-AES）または蛍光X線分析（XRF）において、金属元素M1が検出されることをいう。なお、誘導結合プラズマ発光分析による検出量の下限は、通常、0.001質量%である。

[0096] <金属元素M1の含有率>

蛍光X線分析（XRF）から求めた本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の金属元素M1の含有率（質量%）は、0.01以上1.2以下であればよく、好ましくは0.01以上1.0以下であり、より好ましくは

0.01以上0.9以下であり、さらに好ましくは0.01以上0.8以下である。金属元素M1の含有率がこの範囲であれば、放電レート特性、サイクル特性に優れ、及び、サイクル後の抵抗増加を抑制した蓄電デバイスが得られる。0.05以上0.5以下が好ましく、放電レート特性のさらなる向上という観点や、サイクル後の抵抗増加の抑制効果をより高めるといった観点からは、0.1以上0.3以下がより好ましく、さらに好ましくは0.1以上0.25以下であり、特に好ましくは0.1以上0.2以下である。また、充電レート特性のさらなる向上という観点からは、より好ましくは0.015以上0.9以下、さらに好ましくは0.04以上0.85以下、特に好ましいのは0.07以上0.75以下である。ただし、金属元素M1として、複数の金属元素が、ニオブ含有酸化物粉末の粒子表面に同時に含有する場合の前記含有率（質量％）は、複数の金属元素合計の含有率である。

[0097] また、本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末では、粉末を構成するニオブ含有酸化物粒子の内部領域よりも、表面領域の方に金属元素M1が局在化して多く存在する。すなわち、金属元素M1は、ニオブ含有酸化物粒子の表面に存在し、より具体的には、ニオブ含有酸化物粒子の内部領域よりも、表面領域の方に金属元素M1が局在化して多く存在する。一例として、走査透過型電子顕微鏡を用いた、前記ニオブ含有酸化物粒子の断面分析において、エネルギー分散型X線分光法により測定される、前記ニオブ酸化物粒子の表面から20nm程度の深さまでのいわゆる表面近傍の領域において金属元素M1が多く含有されればよく、表面から100nmの深さ位置において、金属元素M1が検出されないことが好ましく、このような状態である場合に、ニオブ含有酸化物粒子の表面に金属元素M1が局在化していると判断することができる。すなわち、エネルギー分散型X線分光法により測定した場合に、該測定による検出量以下であるとの意味であり、エネルギー分散型X線分光法による測定における検出量の下限は、測定する元素や状態によって値が前後するが、通常、0.5atm%である。この他にも、X線光電子分光法（XPS）やオージェ電子分光法（AES）による表面分析の手法

が挙げられる。

[0098] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、X線光電子分光分析(XPS)の表面分析における金属元素M1のナロースペクトルにおいて、M1-O結合に帰属するピークを有することが好ましい。ここで、M1-O結合に帰属するピークを有するとは、X線光電子分光の表面分析において、金属元素M1のピークトップを有していることを示す。例えば、金属元素M1がMgの場合、Tiの2p₃ピークを458.7 eVと補正したとき、マグネシウム(Mg1s)のナロースペクトル(1250~1350 eV)で、Mg1sピークが1300~1310 eVでピークトップを有していることを言う。また、スパッタ処理によるデプスプロファイル測定において、表面(0 nm)の金属元素M1の原子濃度(atm%)を100%とした場合、表面から100 nmの深さ位置における金属元素M1の原子濃度(atm%)は5%未満であることが好ましい。

[0099] <金属元素M1の具体例>

前記ニオブ含有酸化物粉末において、ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子表面に存在する元素M1は、TiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素である。元素M1は、第2族、第12族、第13族、又は第14族の金属元素であることが好ましく、Al³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Zn²⁺、Ga³⁺、Ge²⁺、In²⁺からなる元素群から選ばれるいずれか一つ以上を含むことがより好ましい(すなわち、金属元素の形態で表記すると、Al、Mg、Ca、Sr、Zn、Ga、Ge、Inからなる元素群から選ばれるいずれか一つ以上を含むことがより好ましい。)。Al³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Ga³⁺、In²⁺からなる元素群から選ばれるいずれか一つ以上を含むことがさらに好ましく、Al³⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Ga³⁺、In²⁺からなる元素群から選ばれるいずれか一つ以上を含むことが特に好ましい。なお、これらの金属元素は、2種以上含まれていてもよい。本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、これらの元素を含有することで、放電レート特性、サイクル特性に優れ、及び、サイクル後の抵

抗増加を抑制した蓄電デバイスが得られるからである。

[0100] <さらなる異種元素の含有>

本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、前記のTiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素以外のさらなる異種元素として、B、Mo、W、及びSからなる元素群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有することが好ましい。これらの中で、特にSがより好ましい。本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、このような異種元素を、元素M1と共に含有することで、元素M1単独含有よりもニオブ含有酸化物粉末の表面の電子伝導性が向上するためだと推測される。

[0101] <比表面積>

本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の比表面積とは、窒素を吸着ガスとして用いて、単位質量あたりの表面積のことである。測定方法については、後述する実施例にて説明する。

[0102] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、比表面積が $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であればよく、初期放電容量及びレート特性に優れる蓄電デバイスを得ることができる。 $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

[0103] <D50>

本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末のD50とは体積中位粒径の指標である。レーザー回折・散乱型粒度分布測定によって求めた体積分率で計算した累積体積頻度が、粒径の小さい方から積算して50%になる粒径を意味する。測定方法については、後述する実施例にて説明する。

[0104] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末について、一次粒子であっても、一次粒子が凝集した二次粒子であっても良い。ニオブ含有酸化物粒子からなる一次粒子が凝集した二次粒子を含む場合、その一部としては、二次粒子を形成しておらず、一次粒子そのものの形態となってもよい。

[0105] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末が二次粒子の場合、二次粒子のD50は、電極密度向上の観点から、下限値は、 $11 \mu\text{m}$ 以上である

ことが好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $13\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。さらに、二次粒子のD50の上限値は、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $18\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $14\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。なお、二次粒子のD50は、解砕処理（超音波器で超音波をかける）前のD50、すなわち、超音波照射によって二次粒子を解砕処理する前のD50を表す。

[0106] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末に含まれる一次粒子においては、一次粒子の表面と内部とで金属元素M1の濃度に勾配があり、表面（たとえば、一次粒子の表面から $20\ \text{nm}$ 程度の深さまでのいわゆる表面近傍の領域）の金属元素M1の濃度が高い状態、好ましくは内部（たとえば、一次粒子の表面から内部に向かって $100\ \text{nm}$ の位置）に金属元素M1が存在しない状態であることが好ましい。金属元素M1がこのような状態で存在する場合、初期放電容量及びレート特性に優れた蓄電デバイスが得られるからである。

[0107] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の一次粒子のD50は、放電レート特性及びサイクル特性両立の観点からは、D50の下限値は、好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であればよく、より好ましくは $0.6\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、D50の上限値は、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であればよく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。なお、一次粒子のD50は、解砕処理（超音波器で超音波をかけた）後のD50を表す。また、該ニオブ含有酸化物粉末は一次粒子径 $0.6\ \mu\text{m}$ 未満の一次粒子を $15\% \sim 30\%$ の範囲で含んでいてもよく、 $0.7\ \mu\text{m}$ 未満の一次粒子を $15\% \sim 45\%$ の範囲で含んでいてもよい。 $3\ \mu\text{m}$ を超える一次粒子を $45\% \sim 75\%$ の範囲で含んでいてもよく、 $2\ \mu\text{m}$ を超える一次粒子を $25\% \sim 75\%$ の範囲で含んでいてもよく、 $1.2\ \mu\text{m}$ を超える一次粒子を $25\% \sim 80\%$ の範囲で含んでいてもよい。

[0108] <電気泳動法によるゼータ電位>

本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末のゼータ電位は、 $0\ \text{mV}$

より小さいことが好ましく、より好ましくは -5 mV 以下であることが好ましい。ゼータ電位の下限は、好ましくは -60 mV より大きく、より好ましくは -35 mV より大きいことが好ましい。本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末のゼータ電位が上記の範囲を示す場合、初期の放電レート特性、ならびに、長期でのサイクル後の抵抗増加抑制に優れた蓄電デバイスが得られるからである。ゼータ電位は、電気二重層中の滑り面と、界面から十分に離れた部分との間の電位差を表すが、この電位差がニオブ含有酸化物粉末表面での Li^+ 透過性に影響すると推測される。測定方法については、後述する実施例にて説明する。

[0109] [第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の製造方法]

以下に、本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の製造方法の一例を、原料の調製工程、焼成工程、及び表面処理工程に分けて説明するが、本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末の製造方法はこれに限定されない。

[0110] <原料の調製工程>

まず、出発原料を混合する。出発原料の混合は、上述した第1の観点と同様とすればよい。なお、前記金属元素M1を含有する化合物を後述の焼成工程の前に添加する場合は当該化合物を以下、処理剤、又は処理剤1と記すことがある。

[0111] <焼成工程>

次に、上記で得られた混合物を焼成する。焼成は $500\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で、より好ましくは $700\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で行う。焼成温度を $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で行うことで汎用の設備を利用することができる。なお、混合物を短時間で焼成する場合は、焼成前に混合物を構成する混合粉末を、レーザー回折・散乱型粒度分布測定機にて測定される粒度分布曲線におけるD95が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように調製することが好ましい。ここで、D95とは、体積分率で計算した累積体積頻度が、粒径の小さい方から積算して95%になる粒径のことである。

[0112] 前記条件で焼成できる方法であれば、焼成方法は特に限定されず、上述した第1の観点と同様とすればよい。

[0113] <表面処理工程>

次に、上記で得られたニオブ含有酸化物について、表面処理を実施する。本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物は、粒子の表面にM1（M1は、TiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素である）が局在化して存在することを特徴としており、電池の負極材料として適用した場合に緻密な負極層を形成することができるとともに優れた充電レート特性を付与することができる。前記焼成工程にて、前記金属元素M1を含有する化合物（以下、処理剤、又は処理剤2と記すことがある）を加えて、本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末を製造することもできるが、より好ましくは、次のような表面処理工程などで、本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末を製造することができる。特に、次のような表面処理工程を採用することで、適切かつ比較的簡便に、ニオブ含有酸化物粒子の表面に、金属元素M1が存在する状態とすることができる。

[0114] 基材のニオブ含有酸化物粉末と前記金属元素M1を含有する化合物との混合方法に特に制限はなく、湿式混合または乾式混合のいずれの方法も採用することができるが、基材のニオブ含有酸化物粉末を構成する粒子の表面に前記金属元素M1を含有する化合物を均一に分散させることが好ましく、その点においては湿式混合が好ましい。

[0115] 湿式混合としては、水またはアルコール溶媒中に処理剤2と基材のニオブ含有酸化物粉末を投入し、スラリー状態で混合させる。アルコール溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなど沸点が100℃以下のものが溶媒除去しやすい点で好ましい。また、回収、廃棄のしやすさから、工業的には水溶媒が好ましい。

[0116] 金属元素M1（M1は、TiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素である）を含有する化合物（処理剤）としては、特に限定されないが、例えば、酸化物、リン酸化物、水酸化物、硫酸化合物、硝酸化合物、フッ化

物、塩化物、有機化合物、及びアンモニウム塩やリン酸塩などの金属塩化合物が挙げられる。具体的には前記金属元素M1がAlの場合、Alを含有する化合物として、例えば、酸化アルミニウム、リン酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、あるいはアルミニウムアルコキシドなどが挙げられ、なかでも、硫酸アルミニウム、その水和物が好ましい。前記金属元素M1がMgの場合、特に限定されないが、例えば、酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、フッ化マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、リン酸マグネシウムアンモニウム、あるいはマグネシウムアルコキシドなどが挙げられ、なかでも、硫酸マグネシウム、その水和物が好ましい。

[0117] 前記金属元素M1を含有する化合物の添加量としては、ニオブ含有酸化物中の前記金属元素M1の量が本発明の範囲内に収まれば、どのような量でも良いが、基材のニオブ含有酸化物粉末に対して0.03質量%以上の割合で添加すればよく、0.05質量%以上の割合で添加することが好ましく、0.1質量%以上の割合で添加することがより好ましい。また、基材のニオブ含有酸化物粉末に対して12質量%以下の割合で添加することが好ましく、より好ましくは10質量%以下の割合であり、さらに好ましくは8質量%以下の割合である。

[0118] 上記表面処理を行った後に熱処理を行うことが好ましい。熱処理条件や熱処理方法は、上述した第1の観点と同様とすればよい。

[0119] 以上のようにして得られた熱処理後のニオブ含有酸化物粉末は、軽度の凝集はあるものの、粒子を破壊するような粉砕を行わなくても良く、そのため、熱処理後には、必要に応じて凝集を解す程度の解砕や分級を行えば良い。

[0120] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末は、表面処理工程で処理剤2と混合した後に造粒して熱処理を行い、一次粒子が凝集した二次粒子を含む粉末にしても良い。造粒は二次粒子ができるのであれば、どのような方

法でも良いが、スプレードライヤーが大量に処理できるため好ましい。

[0121] 本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末に含まれる水分量を低減させるために、熱処理工程で露点管理を行っても良い。熱処理後の粉末は、そのまま大気に晒すと粉末に大気中の水分が吸着するため、熱処理炉内での冷却時と熱処理後は、露点管理された環境下で粉末を扱うことが好ましい。熱処理後の粉末は、粒子を所望の最大粒径の範囲にするために必要に応じて分級を行っても良い。これらの条件は、上述した第1の観点と同様とすればよい。

[0122] [第2の観点に係る活物質材料]

本発明の第2の観点に係る活物質材料は、本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末を含むものである。本発明の第2の観点に係るニオブ含有酸化物粉末以外の物質を1種又は2種以上含んでいてもよい。他の物質としては、例えば、炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛等）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、スズやスズ化合物、ケイ素やケイ素化合物、リチウムを含む金属酸化物が使用される。特に、リチウムを含む金属酸化物として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を主成分とするチタン酸リチウムが挙げられる。

[0123] [第2の観点に係る蓄電デバイス]

本発明の第2の観点に係る蓄電デバイスは、本発明の第2の観点に係る活物質材料を含む電極を備え、このような電極へのリチウムイオンのインターカレーション、脱インターカレーションを利用してエネルギーを貯蔵、放出するデバイスであって、例えば、ハイブリッドキャパシタやリチウム電池、全固体二次電池などが挙げられる。

[0124] [第2の観点に係るハイブリッドキャパシタ]

本発明の第2の観点に係るハイブリッドキャパシタとしては、正極に、活性炭など電気二重層キャパシタの電極材料と同様の物理的な吸着によって容量が形成される活物質や、グラファイトなど物理的な吸着とインターカレーション、脱インターカレーションによって容量が形成される活物質や、導電

性高分子などレドックスにより容量が形成される活物質を使用し、負極に本発明の第2の観点に係る活物質材料を使用するデバイスである。本発明の第2の観点に係る活物質材料は、通常、前記ハイブリッドキャパシタの電極シート形態にて用いられる。

[0125] [第2の観点に係るリチウム電池]

本発明の第2の観点に係るリチウム電池は、リチウム一次電池及びリチウム二次電池を総称する。また、本明細書において、リチウム二次電池という用語は、いわゆるリチウムイオン二次電池や全固体型リチウムイオン二次電池も含む概念として用いる。

[0126] 前記リチウム電池は、正極、負極及び非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液、または固体電解質等により構成されているが、本発明の第2の観点に係る活物質材料は電極材料として用いることができる。本発明の第2の観点に係る活物質材料は、通常、前記リチウム電池の電極シート形態にて用いられる。この活物質材料は、正極活物質及び負極活物質のいずれとして用いてもよいが、以下には負極活物質として用いた場合を説明する。

[0127] <第2の観点に係る負極>

本発明の第2の観点に係る負極は、負極集電体の片面または両面に、負極活物質（本発明の第2の観点に係る活物質材料）、導電剤及び結着剤を含む負極層を有する。この負極層は、通常、電極シート形態とされる。多孔質体などで空孔を有する負極集電体の場合は、空孔中に負極活物質（本発明の第2の観点に係る活物質材料）、導電剤、結着剤を含む負極層を有する。

[0128] 前記負極用の導電剤としては、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はなく、上述した第1の観点と同様のものを用いることができ、その添加量も同様とすることができる。0.1質量%未満では、負極層の導電性が確保できなくなり、10質量%超では、活物質比率が減少し、負極層の単位質量及び単位体積あたりの蓄電デバイスの放電容量が不十分になるため高容量化に適さない。なお、導電剤の添加形式は、電極作成時でもよく、活物質そのものに導電剤を被覆する形でも構わない。炭素繊維などの導電剤

で被覆することで、負極層の導電性が更に向上しうるのである。

[0129] 前記負極用の結着剤としては、上述した第1の観点と同様のものを用いることができ、その添加量も同様とすることができる。

[0130] 前記負極集電体としては、上述した第1の観点と同様のものを用いることができる。

[0131] 前記負極の作製方法としては、負極活物質（本発明の第2の観点に係る活物質材料を含む）、導電剤及び結着剤を溶剤中に均一に混合し塗料化した後、前記負極集電体上に塗布し、乾燥、圧縮することによって得ることができる。多孔質体などで空孔を有する負極集電体の場合は、負極活物質（本発明の第2の観点に係る活物質材料）、導電剤及び結着剤を溶剤中に均一に混合した塗料を集電体の空孔に圧入して充填、または前記塗料中に空孔を有する集電体を浸漬し空孔中に拡散した後に、乾燥、圧縮することによって得ることができる。

[0132] 負極活物質（本発明の第2の観点に係る活物質材料）、導電剤及び結着剤を溶剤中に均一に混合し塗料化する方法としては、例えば、プラネタリーミキサーなどの混練容器内で攪拌棒が自転しながら公転するタイプの混練機、二軸押し出し型混練機、遊星式攪拌脱泡装置、ビーズミル、高速旋回型ミキサ、粉体吸引連続溶解分散装置などを用いることができる。また、製造工程として、固形分濃度によって工程を分け、これらの装置を使い分けてもよい。

[0133] 負極活物質（本発明の第2の観点に係る活物質材料）、導電剤及び結着剤を溶剤中に均一に混合するには、活物質の比表面積、導電剤の種類、結着剤の種類やこれらの組合せにより異なるため、最適化を行うべきであるが、プラネタリーミキサーなどの混練容器内で攪拌棒が自転しながら公転するタイプの混練機、二軸押し出し型混練機、遊星式攪拌脱泡装置などを用いる場合には、製造工程として固形分濃度によって工程を分け、固形分濃度が高い状態で混練した後、徐々に固形分濃度を下げ塗料の粘度を調製するのが好ましい。固形分濃度が高い状態としては、好ましくは60質量%～90質量%、

さらに好ましくは60質量%~80質量%である。60質量%以上であればせん断力が得られるので好ましく、90質量%以下であれば装置の負荷が軽減されるので好ましく、80質量%以下であればより好ましい。

[0134] 混合手順としては、特に限定されることはないが、負極活物質と導電剤と結着剤を同時に溶剤中で混合する方法、導電剤と結着剤をあらかじめ溶剤中で混合した後に負極活物質を追加混合する方法、負極活物質スラリーと導電剤スラリーと結着剤溶液をあらかじめ作製し、それぞれを混合する方法などが挙げられる。これらの中でも均一に分散させるには、導電剤と結着剤をあらかじめ溶剤中で混合した後に負極活物質を追加混合する方法及び負極活物質スラリーと導電剤スラリーと結着剤溶液をあらかじめ作製し、それぞれを混合する方法が好ましい。

[0135] 溶剤としては、有機溶媒を用いることができる。有機溶剤としては、1-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなど非プロトン性有機溶媒を単独、または2種類以上混合したものが挙げられ、好ましくは1-メチル-2-ピロリドンである。

[0136] 溶剤に有機溶剤を用いる場合には、結着剤をあらかじめ有機溶剤に溶解させて使用するのが好ましい。

[0137] <正極>

正極は、正極集電体の片面または両面に、正極活物質、導電剤及び結着剤を含む正極層を有する。

[0138] 前記正極活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な材料が使用され、例えば、活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物やリチウム含有オリビン型リン酸塩などが挙げられ、これらの正極活物質は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 等が挙げられ、これらのリチウム複合酸化物の一部は他元素で置換してもよく、コバルト、マン

ガン、ニッケルの一部をB、Nb、Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cu、Bi、Mo、La等の少なくとも1種以上の元素で置換したり、Oの一部をSやFで置換したり、あるいは、これらの他元素を含有する化合物を被覆することができる。リチウム含有オリビン型リン酸塩としては、例えば、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (MはCo、Ni、Mn、Cu、Zn、及びCdから選ばれる少なくとも1種であり、Xは、 $0 \leq X \leq 0.5$ である。)等が挙げられる。

[0139] 前記正極用の導電剤及び結着剤としては、負極と同様のものが挙げられる。前記正極集電体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化してもよく、表面処理により正極集電体表面に凹凸を付けてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、シート、ネット、フォイル、フィルム、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。

[0140] <非水電解液>

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

[0141] 前記電解質塩としては、非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiClO_4 等の無機リチウム塩、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso}-\text{C}_3\text{F}_7)$ 等の鎖状のフッ化アルキル基を含有するリチウム塩や、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等の環状のフッ化アルキレン鎖を含有するリチウム塩、ビス[オキサレート-O, O']ホウ酸リチウムやジフルオロ[オキサレート-O, O']ホウ酸リチウ

ム等のオキサレート錯体をアニオンとするリチウム塩が挙げられる。これらの中でも、特に好ましい電解質塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ であり、最も好ましい電解質塩は LiPF_6 である。これらの電解質塩は、1種単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また、これらの電解質塩の好適な組み合わせとしては、 LiPF_6 を含み、更に LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が非水電解液中に含まれている場合が好ましい。

[0142] これら全電解質塩が溶解されて使用される濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常0.3M以上が好ましく、0.5M以上がより好ましく、0.7M以上が更に好ましい。またその上限は、2.5M以下が好ましく、2.0M以下がより好ましく、1.5M以下が更に好ましい。

[0143] 一方、前記非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状エステル、エーテル、アミド、リン酸エステル、スルホン、ラクトン、ニトリル、S=O結合含有化合物等が挙げられ、環状カーボネートを含むことが好ましい。なお、「鎖状エステル」なる用語は、鎖状カーボネート及び鎖状カルボン酸エステルを含む概念として用いる。

[0144] 環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(FEC)、トランスもしくはシス-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(以下、両者を総称して「DFEC」という)、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、及び4-エチニル-1,3-ジオキサラン-2-オン(EEC)から選ばれる一種又は二種以上が挙げられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン及び4-エチニル-1,3-ジオキサラン-2-オン(EEC)から選ばれる一種以上が、蓄電デバイスの充電レート特性

の向上や高温動作時のガス発生量を抑制する観点からより好適であり、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート及び2, 3-ブチレンカーボネートから選ばれるアルキレン鎖を有する環状カーボネートの一種以上が更に好適である。全環状カーボネート中のアルキレン鎖を有する環状カーボネートの割合が55体積%~100体積%であることが好ましく、60体積%~90体積%であることが更に好ましい。

[0145] したがって、前記非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン及び4-エチニル-1, 3-ジオキソラン-2-オンから選ばれる一種以上の環状カーボネートを含む非水溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を含む電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることが好ましく、前記環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート及び2, 3-ブチレンカーボネートから選ばれるアルキレン鎖を有する環状カーボネートの一種以上が更に好ましい。

[0146] また、特に、全電解質塩の濃度が0.5M~2.0Mであり、前記電解質塩として、少なくとも LiPF_6 を含み、更に0.001M~1Mの LiBF_4 、 LiPO_2F_2 、及び $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が含まれる非水電解液を用いることが好ましい。 LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合が0.001M以上であると、蓄電デバイスの充電レート特性の向上や高温動作時のガス発生量の抑制効果が発揮されやすく、1.0M以下であると蓄電デバイスの充電レート特性の向上や高温動作時のガス発生量の抑制効果が低下する懸念が少ないので好ましい。 LiPF_6 以外のリチウム塩が非水溶媒中に占める割合は、好ましくは0.01M以上、特に好ましくは0.03M以上、最も好ましくは0.04M以上である。その上限は、好ましくは0.8M以下、さらに好ましくは0.6M以下、特に好ましくは0.4M以下である。

[0147] また、前記非水溶媒は、適切な物性を達成するために、混合して使用されることが好ましい。その組合せは、例えば、環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとラクトンとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとエーテルの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートと鎖状エステルとの組合せ、環状カーボネートと鎖状カーボネートとニトリルとの組合せ、環状カーボネート類と鎖状カーボネートとS=O結合含有化合物との組合せ等が挙げられる。

[0148] 鎖状エステルとしては、メチルエチルカーボネート（MEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、メチルイソプロピルカーボネート（MIPC）、メチルブチルカーボネート、及びエチルプロピルカーボネートから選ばれる1種又は2種以上の非対称鎖状カーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート、及びジブチルカーボネートから選ばれる1種又は2種以上の対称鎖状カーボネート、ピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、ピバリン酸プロピル等のピバリン酸エステル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酢酸メチル、及び酢酸エチル（EA）から選ばれる1種又は2種以上の鎖状カルボン酸エステルが好適に挙げられる。

[0149] 前記鎖状エステルの中でも、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、プロピオン酸メチル、酢酸メチル及び酢酸エチル（EA）から選ばれるメチル基を有する鎖状エステルが好ましく、特にメチル基を有する鎖状カーボネートが好ましい。

[0150] また、鎖状カーボネートを用いる場合には、2種以上を用いることが好ましい。さらに対称鎖状カーボネートと非対称鎖状カーボネートの両方が含まれるとより好ましく、対称鎖状カーボネートの含有率が非対称鎖状カーボネートより多く含まれると更に好ましい。

[0151] 鎖状エステルの含有率は、特に制限されないが、非水溶媒の総体積に対して、60体積%～90体積%の範囲で用いるのが好ましい。該含有率が60

体積%以上であれば非水電解液の粘度が高くなりすぎず、90体積%以下であれば非水電解液の電気伝導度が低下して蓄電デバイスの充電レート特性の向上や高温動作時のガス発生量の抑制効果が低下するおそれが少ないので上記範囲であることが好ましい。

[0152] 鎖状カーボネート中に対称鎖状カーボネートが占める体積の割合は、51体積%以上が好ましく、55体積%以上がより好ましい。その上限としては、95体積%以下がより好ましく、85体積%以下であると更に好ましい。対称鎖状カーボネートにジメチルカーボネートが含まれると特に好ましい。また、非対称鎖状カーボネートはメチル基を有するとより好ましく、メチルエチルカーボネートが特に好ましい。上記の場合に蓄電デバイスの充電レート特性の向上や高温動作時のガス発生量の抑制効果が向上するので好ましい。

[0153] 環状カーボネートと鎖状エステルの割合は、蓄電デバイスの充電レート特性の向上や高温動作時のガス発生量の抑制効果を高める観点から、環状カーボネート：鎖状エステル(体積比)が10：90～45：55が好ましく、15：85～40：60がより好ましく、20：80～35：65が特に好ましい。

[0154] <第2の観点に係るリチウム電池の構造>

本発明の第2の観点に係るリチウム電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極及び単層又は複層のセパレータを有するコイン電池、さらに、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池等が一例として挙げられる。

[0155] 前記セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース紙、ガラス繊維紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド微多孔膜などが挙げられ、2種以上を組み合わせで構成された多層膜としたものも用いることができる。またこれらのセパレータ表面にPVDF、シリコン樹脂、ゴム系樹脂などの樹脂や、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸

化マグネシウムなどの金属酸化物の粒子などをコーティングすることもできる。前記セパレータの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、 $0.01\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ である。前記セパレータの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば $5\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ である。

[0156] <固体電解質>

固体電解質とは、その内部においてイオンを移動させることができる固体状の電解質のことである。特に、無機固体電解質は定常状態では固体であるため、通常カチオンおよびアニオンに解離または遊離していない。無機固体電解質は周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有するものであれば特に限定されず電子伝導性をほとんど有さないものが一般的である。無機固体電解質は(A)硫化物無機固体電解質と(B)酸化物無機固体電解質が代表例として挙げられる。特に、高いイオン伝導性を有し、室温での加圧のみで、粒界の少ない緻密な成形体が形成できるため、硫化物固体電解質が好ましく用いられる。ここで言う周期律表は長周期型の周期律表を指す。

[0157] 硫化物無機固体電解質は非結晶ガラスであっても良く、結晶化ガラスであっても良く、結晶性材料であっても良い。硫化物無機固体電解質として、具体的に以下の組み合わせが好適に挙げられるが特に限定されない。

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0158] 前記組み合わせのなかでも、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を組み合わせて製造されるLPSガラスおよびLPSガラスセラミックスが好ましい。また上記以外の硫化物無機固体電解質として、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ や $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ などのアルジエロダイト型固体電解質も好適に挙げられる。

[0159] 酸化物無機固体電解質は、酸素原子を含有し、かつ、周期律表第1族に属

する金属イ

オン伝導性を有し、かつ、電子絶縁性を有するものが好ましい。

[0160] 酸化物無機固体電解質としては、例えば、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、ペロブスカイト型結晶構造を有する $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換した LiPON、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、および $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 等が好適に挙げられる。

[0161] 無機固体電解質の体積平均粒径は特に限定されないが、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限としては、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

実施例

[0162] 次に、実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせを包含する。

[0163] 《第2の観点に係る実施例》

まず、本発明の第2の観点に係る実施例、比較例について説明する（実施例1-1～1-10、比較例1-1～1-3、参考例1-1、実施例2-1、比較例2-1）。

[0164] (液系リチウムイオン二次電池)

[実施例1-1]

<原料調製工程>

Nb_2O_5 (平均粒径 $0.2\mu\text{m}$) とアナターゼ型 TiO_2 (比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$) をモル比で1:1となるように秤量し、混合した。この混合粉末を1

000℃で5時間熱処理を施した。得られた焼成粉末試料について、サンプリング間隔0.01°、スキャン速度2°/minの条件にて粉末X線回折測定を実施した。リートベルト法による結晶構造解析結果から、合成した試料が目的とするニオブ酸化物(TiNb₂O₇:Titanium niobium oxide, ICDD (PDF2010)のPDFカード01-077-1374)であることが確認された。

[0165] <表面処理工程>

得られた焼成粉末試料に、スラリーの固形分濃度が30質量%となるようにイオン交換水を加え攪拌することで解砕し、処理剤2として硫酸アルミニウム16水和物(Al₂(SO₄)₃·16H₂O)を、解砕した焼成粉末100gに対して0.8重量%加え、混合スラリーを作製した。この混合スラリーを、ペイントシェーカーで3時間混合処理した後、温度60℃で、乾燥した後、マッフル炉を用いて500℃で、1時間熱処理することで、実施例1-1に係るニオブ含有酸化物粉末(チタン酸ニオブ(以下、TNO))を製造した。

[0166] [実施例1-2]

表面処理工程において、処理剤2として硫酸アルミニウム16水和物(Al₂(SO₄)₃·16H₂O)の添加量を表1に示すようにしたこと以外は実施例1-1と同様に行い、実施例1-2に係るニオブ含有酸化物粉末を製造した。

[0167] [実施例1-3]

原料調整工程において、実施例1-1で合成されたニオブ含有酸化物粉末について、粒度調整処理を行った。ニオブ含有酸化物粉末とジルコニアビーズ(φ2.0mm)を混合後、ボールミル処理を行った後、75μmの篩にて篩処理することで、粒度調整処理がされたニオブ含有酸化物粉末を得た。表面処理工程においては、処理剤2として硫酸アルミニウム16水和物(Al₂(SO₄)₃·16H₂O)の添加量を表1に示すようにしたこと以外は実施例1-1と同様に行い、実施例1-3に係るニオブ含有酸化物粉末を製造

した。

[0168] [実施例 1-4]

表面処理工程において、処理剤 2 を含む混合スラリーをペイントシェーカーで混合処理せず、代わりに 3 分間のハンドシェイクにて軽く混合処理した後、温度 60℃ で、乾燥した後、マッフル炉を用いて 500℃ で、1 時間熱処理したこと以外は実施例 1-3 と同様に行い、実施例 1-4 に係るニオブ含有酸化物粉末を製造した。

[0169] [実施例 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9]

表面処理工程において、処理剤 2 の種類と、処理剤 2 の添加量を表 1 に示すように変更したこと以外は実施例 1-1 と同様に行い、実施例 1-5 (硫酸マグネシウム 7 水和物: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$)、実施例 1-6 (硫酸インジウム: $ln_2(SO_4)_3$)、実施例 1-7 (フッ化カルシウム: CaF_2)、実施例 1-8 (硫酸亜鉛: $ZnSO_4$)、実施例 1-9 (硫酸ガリウム: $Ga_3(SO_4)_3$) を用いた表面処理が施された、ニオブ含有酸化物粉末を製造した。

[0170] [実施例 1-10]

ニオブ含有酸化物粉末として Nb_2O_5 (五酸化ニオブ、Niobium (V) oxide、平均粒径 0.2 μm) を用いた以外は、実施例 1-5 と同様に表面処理工程を行うことで、実施例 1-10 に係る表面処理が施されたニオブ含有酸化物粉末を製造した。

[0171] [比較例 1-1]

表面処理工程において、処理剤 2 を添加しなかったこと以外は、実施例 1-1 と同様に比較例 1-1 に係るニオブ含有酸化物粉末を製造した。

[0172] [参考例 1-1]

表面処理工程において、処理剤 2 として硫酸アルミニウム 16 水和物 ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$) の添加量を表 1 に示すようにしたこと以外は実施例 1-1 と同様に行い、参考例 1-1 に係るニオブ含有酸化物粉末を製造した。

[0173] [比較例 1-2]

原料調整工程において、 Nb_2O_5 （平均粒径 $0.2 \mu m$ ）とアナターゼ型 TiO_2 （比表面積 $10 m^2/g$ ）をモル比で 1 : 1 となるように秤量し、さらに、処理剤 1 として硫酸アルミニウム 16 水和物 ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 H_2O$) を 1.6 質量% 混合した。この粉末を $1000^\circ C$ で 5 時間熱処理を施した。得られた粉末試料に、処理剤 2 を添加しなかったこと以外は、実施例 1-1 と同様に表面処理工程を施し、比較例 1-2 に係るニオブ含有酸化物粉末を製造した。

[0174] [比較例 1-3]

表面処理工程において、処理剤 2 を添加しなかったこと以外は、実施例 1-10 と同様に比較例 1-3 に係るニオブ含有酸化物粉末を製造した。

[0175] [金属元素 M1 含有率の測定]

実施例 1-1 ~ 1-10、参考例 1-1、及び、比較例 1-1 ~ 1-3 のニオブ含有酸化物粉末（以下、各実施例、各参考例、各比較例のニオブ含有酸化物粉末と記すことがある）に含まれる、Ti または Nb を除く価数 3+ または 2+ の金属元素もしくはモリブデン、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、カルシウム、亜鉛、ガリウムの含有率を以下のようにして測定した。

[0176] <蛍光 X 線分析 (XRF) : 金属元素 M1 の含有率同定>

蛍光 X 線誘分析装置（エスアイアイ・テクノロジー株式会社製、商品名「SPS5100」）を用いて、各実施例、各比較例のニオブ含有酸化物粉末に含まれる元素を定量分析した。Ti または Nb を除く価数 3+ または 2+ の金属元素 M1 の含有率を以下の計算式で求めた。

$$\text{含有率 (\%)} = (\text{金属元素 M1 の含有量}) / (\text{金属元素 M1 含有 TNO の質量}) \times 100$$

[0177] [粉末物性の測定]

各実施例、比較例のニオブ含有酸化物粉末の各種物性を以下のようにして測定した。

[0178] <比表面積 (SSA) の測定>

実施例 1-1~1-10、参考例 1-1、及び、比較例 1-1~1-3 のニオブ含有酸化物粉末の比表面積 (SSA) (m^2/g) は、全自動 BET 比表面積測定装置 (株式会社マウンテック製、商品名「Mac sorb HM model-1208」) を使用して、吸着ガスは窒素ガスを使用した。測定サンプル粉末を 0.5 g 秤量し、 $\phi 12$ 標準セル (HM1201-031) に入れ、 100°C 真空下で 0.5 時間脱気した後、BET 一点法で測定した。

[0179] <D50 の算出 : 乾式レーザー回折散乱法>

実施例 1-1~1-10、参考例 1-1、及び、比較例 1-1~1-3 のニオブ含有酸化物粉末の D50 は、レーザー回折・散乱型粒度分布測定機 (日機装株式会社製、マイクロトラック MT3300EXII) を使用して測定した粒度分布曲線より算出した。50 ml のイオン交換水を測定溶媒として収容した容器に 50 mg の試料を投入し、目視で粉が測定溶媒中に均一に分散したと分かるくらいまで容器を手で振り、容器を測定セルに収容して測定した。解砕処理は、装置内の超音波器で超音波 (30W、3s) をかけた。さらに測定溶媒をスラリーの透過率が適正範囲 (装置の緑のバーで表示される範囲) になるまで加えて粒度分布測定を行った。得られた粒度分布曲線から、解砕前後の混合粉末の D50 を算出した。なお、解砕前 D50 が二次粒子の D50、解砕後 D50 が一次粒子の D50、に相当する。

[0180] [電池特性の評価]

実施例 1-1~1-10、参考例 1-1、及び、比較例 1-1~1-3 のニオブ含有酸化物粉末を用いてコイン型電池を作製し、それらの電池特性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0181] <負極シートの作製>

負極シートは、室温 25°C 、露点 -20°C 以下に管理された部屋で次のようにして作製した。各実施例のニオブ含有酸化物粉末を、温度 25°C 、露点 -20°C 以下に管理された部屋でアルミラミネート袋から取り出した。取り

出した各実施例のニオブ含有酸化物粉末を活物質として90質量%、アセチレンブラックを導電剤として5質量%、ポリフッ化ビニリデンを結着剤として5質量%の割合で、次のように混合して塗料を作製した。あらかじめ1-メチル-2-ピロリドンに溶解させたポリフッ化ビニリデンとアセチレンブラックと1-メチル-2-ピロリドンを遊星式攪拌脱泡装置にて混合した後、ニオブ含有酸化物粉末を加え、全固形分濃度が64質量%となるように調製して、遊星式攪拌脱泡装置にて混合した。その後、1-メチル-2-ピロリドンを加え全固形分濃度が50質量%となるように調製し遊星式攪拌脱泡装置にて混合して塗料を調製した。得られた塗料をアルミニウム箔上に塗布し乾燥させて、後述のコイン電池に用いる負極片面シート、及び後述のラミネート電池に用いる負極両面シートを作製した。なお、塗工時の目標目付けは 7.5 mg/cm^2 とした。

[0182] <電極密度の測定>

上記の要領で塗工した負極片面シートをロールプレス機（ロール $\phi 60 \times 150 \text{ mm}$ 、プレス圧 40 MPa 相当）でプレスした後、負極層の密度を“電極密度”とし測定した。評価結果を表1に示す。電極密度が高いと、一定体積当たりに、より多くの活物質を詰めることができ、結果、電池として利用できる容量が増えるため好ましい。

[0183] <電解液の調製>

特性評価用の電池に用いる電解液は、次のように調製した。温度 25°C で露点 -70°C 以下に管理されたアルゴングローブボックス内で、エチレンカーボネート（EC）：ジメチルカーボネート（DMC）=1：2（体積比）の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して後述のコイン電池用電解液を調製した。

[0184] <コイン電池の作製>

前述の方法で作製した負極片面シートを直径 14 mm の円形に打ち抜き、 2 t/cm^2 の圧力でプレス加工した後、 120°C で5時間真空乾燥することによって評価電極を作製した。作製した評価電極と金属リチウム（厚み $0.$

5 mm、直径 16 mm の円形に成形したもの) をガラスフィルター (ADVANTEC 製 GA-100 とワットマン 製 GF/C を各 1 枚ずつ) を介して対向させ、前述の〈電解液の調製〉にて説明した方法で調製した非水電解液を加えて封止することによって、2032 型コイン電池を作製した。

[0185] 〈電池初期特性：初期放電容量、5 C レート放電特性の測定〉

25℃の恒温槽内にて、上述の〈コイン電池の作製〉で説明した方法で作製したコイン型電池に、評価電極に Li が吸蔵される方向を充電として、0.2 mA/cm² の電流密度で 1 V まで充電を行い、さらに 1 V で充電電流が 0.05 mA/cm² の電流密度になるまで充電させる定電流定電圧充電を行った後、0.2 mA/cm² の電流密度で 2 V まで放電させる定電流放電を 3 サイクル行った。3 サイクル目の放電容量 (mAh) をニオブ含有酸化物粉末の重量で割ることで、初期放電容量 (mAh/g) として求めた。次に、初期放電容量の 0.3 C に相当する電流で 1 V まで充電した後、5 C の電流で 2 V まで放電させて、5 C 放電容量を求めた。その 5 C 放電容量を初期放電容量で除することで 5 C レート放電容量率 (%) を算出した。そして、比較例 1-1 のコイン電池にて測定した 5 C レート放電容量率を 100 とし、実施例 1-1 ~ 1-10、ならびに比較例 1-2 ~ 比較例 1-3、参考例 1-1 の 5 C レート放電容量率を相対比として算出した結果を、5 C レート放電特性 (相対比%) として表 1 に示す。ニオブ含有酸化物の 5 C レート放電特性が高いと、蓄電デバイスの電極材料として適用した場合に、蓄電デバイスの充電レート特性の向上が期待できる。1 C の C とは充放電するときの電流値を表す。例えば、1 C は理論容量を 1 / 1 時間で完全放電 (もしくは完全充電) できる電流値を指し、0.1 C なら理論容量を 1 / 0.1 時間で完全放電 (もしくは完全充電) できる電流値を指す。

[0186] 〈電池長期特性：サイクル容量維持率、サイクル後の抵抗値の測定〉

上述の〈コイン電池の作製〉で説明した方法で作製したコイン型電池を用いて、25℃の恒温槽内にてサイクル試験を行った。評価電極に Li が吸蔵される方向を充電として、初期放電容量の 0.5 C に相当する電流値で 0.

8 Vまで充電を行い、さらに0.8 Vで充電電流が0.05 Cに相当する電流値になるまで充電させる定電流定電圧充電を行った後、初期放電容量の0.5 Cに相当する電流値で2 Vまで放電させる定電流放電を1サイクルとし、計15サイクル繰り返し実施した。15サイクル実施した後の放電容量を初期放電容量で割ることで、放電容量維持率(%)として求めた。比較例1-1のコイン電池にて測定した放電容量維持率を100とし、実施例1-1~1-10、ならびに比較例1-2~1-3、参考例1-1の放電容量維持率を相対比として算出した結果(相対比%)を、表1に示す。さらに、15サイクル後のコイン電池について、周波数0.01 Hz~1 MHz、温度0°CにおいてIMP測定を行い、得られた円弧の大きさから抵抗値(Ω)を求めた。比較例1-1のコイン電池にて測定した抵抗値を100とし、実施例1-1~1-10、ならびに比較例1-2~1-3、参考例1-1の抵抗値を相対比として算出した結果を、サイクル後の抵抗値(相対比%)として表1に示す。サイクル後の抵抗値が低いほど、抵抗増加が抑制できていると考えられる。

[0187]

[表1]

原料 材料 製造	負極活物質		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	比較例 1-1	参考例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3
	種類	量 [質量%]	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	Nb ₂ O ₅	TNO	TNO	TNO	Nb ₂ O ₅
表面 処理	基材		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	比較例 1-1	参考例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3
	処理方法	種類	焼成粉	焼成粉	焼成粉	粒産調整	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉 (Al含有)	焼成粉
粉 体 物 性	一次粒子D50 [μm]	種類	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	比較例 1-1	参考例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3
			Al	Al	Al	Al	Mg	In	Ca	Zn	Ga	Mg	硫酸Mg・7水 和物	-	Al	Al
電池 初期 特性	初期放電容量 [mAh/g]	5CV-10放電特性 [相対比%]	240	239	239	241	245	236	248	244	235	190	249	226	223	184
			240	239	239	241	245	236	248	244	244	235	190	249	226	223
電池 長期 特性	サイクル容量維持率 [相対比%]	サイクル後の抵抗値 [相対比%]	127	130	127	127	135	154	100	134	129	105	100	124	124	51
			127	130	127	127	135	154	100	100	134	129	105	100	124	124
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	2.46	2.40	2.35	2.40	2.42	2.48	2.37	2.35	2.19	2.53	2.48	2.34	2.26	2.50
			2.46	2.40	2.35	2.40	2.42	2.48	2.37	2.35	2.35	2.19	2.53	2.48	2.34	2.26
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7	0.3
			0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	0.8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	3.2	1.6	1.6
			0.8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	3.2	1.6
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
			500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	5.2	5.2	5.0	3.6	4.3	4.5	5.0	4.8	4.2	7.2	5.3	5.2	5.3	7.3
			5.2	5.2	5.0	3.6	4.3	4.5	5.0	4.8	4.8	4.2	7.2	5.3	5.2	5.3
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7	0.3
			0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	Al	Al	Al	Al	Mg	In	Ca	Zn	Ga	Mg	-	Al	Al	-
			Al	Al	Al	Al	Mg	In	Ca	Zn	Ga	Mg	-	Al	Al	-
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	3+	3+	3+	3+	2+	3+	2+	2+	3+	2+	-	3+	3+	-
			3+	3+	3+	3+	2+	3+	2+	2+	3+	2+	3+	-	3+	3+
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	0.32	0.65	0.59	0.73	0.37	0.46	0.12	0.48	0.40	0.37	-	1.51	-	-
			0.32	0.65	0.59	0.73	0.37	0.46	0.12	0.48	0.48	0.40	0.37	-	1.51	-
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	2.46	2.40	2.35	2.40	2.42	2.48	2.37	2.35	2.19	2.53	2.48	2.34	2.26	2.50
			2.46	2.40	2.35	2.40	2.42	2.48	2.37	2.35	2.35	2.19	2.53	2.48	2.34	2.26
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	240	239	239	241	245	236	248	244	235	190	249	226	223	184
			240	239	239	241	245	236	248	244	244	235	190	249	226	223
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	105	150	160	170	200	160	145	130	125	79	100	74	20	13
			105	150	160	170	200	160	145	130	130	125	79	100	74	20
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	127	130	127	127	135	154	100	134	129	105	100	124	124	51
			127	130	127	127	135	154	100	100	134	129	105	100	124	124
電池 長期 特性	電極密度 [g/cm ³]	電極密度 [g/cm ³]	85	77	74	71	68	58	80	70	74	95	100	101	98	175
			85	77	74	71	68	58	80	80	70	74	95	100	101	98
硫酸Al・16水 和物	硫酸Al・16水 和物	硫酸Al・16水 和物	硫酸Al・16水 和物	硫酸Al・16水 和物	硫酸Al・16水 和物	硫酸Al・16水 和物	硫酸Mg・7水 和物	硫酸In	フッ化Ca	硫酸Zn	硫酸Ga	硫酸Mg・7水 和物	なし	硫酸Al・16水 和物	なし	なし
0.8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	3.2	1.6	1.6
500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5.2	5.2	5.0	3.6	4.3	4.5	5.0	4.8	4.5	5.0	4.8	4.2	7.2	5.3	5.2	5.3	7.3
0.7	0.7	0.7	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7	0.3
Al	Al	Al	Al	Mg	In	Ca	Zn	In	Ca	Zn	Ga	Mg	-	Al	Al	-
3+	3+	3+	3+	2+	3+	2+	2+	3+	2+	2+	3+	2+	-	3+	3+	-
0.32	0.65	0.59	0.73	0.37	0.46	0.12	0.48	0.46	0.12	0.48	0.40	0.37	-	1.51	-	-
2.46	2.40	2.35	2.40	2.42	2.48	2.37	2.35	2.48	2.37	2.35	2.19	2.53	2.48	2.34	2.26	2.50
240	239	239	241	245	236	248	244	236	248	244	235	190	249	226	223	184
105	150	160	170	200	160	145	130	160	145	130	125	79	100	74	20	13
127	130	127	127	135	154	100	134	154	100	134	129	105	100	124	124	51
85	77	74	71	68	58	80	70	58	80	70	74	95	100	101	98	175

[0188] <評価結果>

実施例 1-1~1-10 のニオブ含有酸化物粉末を用いた電極は、ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子表面に Ti または Nb を除く価数 3+ または 2+ の金属元素を含有することで、初期放電容量が高く、放電レート特性、サイクル特性に優れ、及び、サイクル後の抵抗増加を抑制することができることが分かった。特に、ニオブ含有酸化物の基材を粒度調製品に変更した実施例 1-3 や、表面処理方法をハンドシェイクに変更した実施例 1-4 でも、同様の改善効果を示した。よって、本発明の効果は、ニオブ含有酸化物の基材種や表面処理方法に依存しない点を確認できた。さらに、価数 3+ の金属元素を含有する実施例 1-2 (A1) よりも、価数 2+ の金属元素 (Mg) を含有する実施例 1-5 では、放電レート特性ならびにサイクル特性において改善効果が高まる傾向が見られた。また、参考例 1-1 のように、価数 3+ の金属元素であるアルミニウムを比較的多くした場合でも、放電レート特性を良好に保ちながら、サイクル後の抵抗増加を良好に抑制しつつ、サイクル特性が高められたものであった。なお、実施例 1-1~1-10、参考例 1-1 においては、表面処理工程により、Ti または Nb を除く価数 3+ または 2+ の金属元素 M1 を導入したものであることから、ニオブ含有酸化物粒子表面に、金属元素 M1 が存在するものであった。一方で、比較例 1-1~1-3 のニオブ含有酸化物粉末は、初期放電容量の低下、レート特性の低下、または、サイクル特性に改善が見られず、電池特性の改善には至らなかった。特に、価数 3+ の金属元素 (Al) を被覆ではなく基材合成時から添加した比較例 1-2 においては、電極密度や初期放電容量、レート特性が低下する傾向が見られた。

[0189] <X線光電子分光 (XPS) 分析の結果>

実施例 1-5、比較例 1-1 のニオブ含有酸化物粉末に関して、アルバック・ファイ製 Quantera II 走査型 X線光電子分光装置を用いて、一次粒子表面近傍に局在化して存在する元素を測定した。各試料を Al 板にサンプリングした後、X線源 Al K α (モノクロ, 1486.6 eV, 50W)

、分析領域 $200\ \mu\text{m}\ \phi$ 、帯電中和機構利用（電子銃 + Ar イオン）で測定を実施した。実施例 1-5 のニオブ含有酸化物粉末では Ti 4+ や Nb 5+ に加えて Mg 2+ が検出された一方で、比較例 1-1 のニオブ含有酸化物粉末では Ti 4+ と Nb 5+ のみしか検出されなかった。さらに、実施例 1-5 のニオブ含有酸化物粉末に関して、加速電圧 2 kV、エッチングレート $3.1\ \text{nm}/\text{min}$ (SiO_2 換算) の条件で Ar イオンによるスパッタ処理を行い、一次粒子の Mg 1 s デプスプロファイル測定を実施した。Mg の濃度は粒子表面から粒子内部に向けて濃度が減少し、表面 (0 nm) の Mg の原子濃度を 100% とすると、表面から 100 nm の深さ位置における Mg の原子濃度は 5% 未満であった。Mg 1 s デプスプロファイルの結果を図 1 に示す。このことから、表面処理工程により、Ti または Nb を除く価数 3+ または 2+ の金属元素 M1 を導入することで、ニオブ含有酸化物粒子表面に金属元素 M1 が局在化して存在するものであることを確認した。

[0190] <電気泳動法によるゼータ電位測定の結果>

実施例 1-1、1-2、1-5、1-6、参考例 1-1 のニオブ含有酸化物粉末に関して、ゼータ電位測定装置 (Malvern 社製、装置名「Zetasizer Nano ZS」) を用いて、電気泳動法によるゼータ電位 (mV) を測定した。各々のニオブ含有酸化物粉末を 0.02 g 秤量し、200 mL のイオン交換水に入れ、25°C の環境下にて測定した。結果を以下表 2 に示す。

[0191] [表2]

表 2

	ゼータ電位 (mV)
実施例 1-1	-52
実施例 1-2	-5
実施例 1-5	-33
実施例 1-6	-29
参考例 1-1	+9

[0192] 上記のニオブ含有酸化物粉末に関しては、ゼータ電位に差があることを確

認した。ゼータ電位が0 mVより小さく-60 mVより大きいと、初期特性の5 Cレート放電特性が高く、長期特性のサイクル後の抵抗値が低くなり、両性能をバランスよく示すことが分かった。さらに、実施例1-1と実施例1-2、1-5、1-6を比較すると、ゼータ電位が-35 mVより大きいと、初期特性の5 Cレート放電特性がより一層改善されることが分かった。推測の域を出ないが、表面被覆状態の違いにより、イオン拡散層を反映するゼータ電位が変位した結果、急速充電時における粒子表面でのLi⁺移動性に影響を与えたものと推測される。

[0193] (全固体二次電池)

[実施例2-1]

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、上記実施例1-1のニオブ含有酸化物(硫酸アルミニウム16水和物($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$)を1.6質量%加えて表面処理した化合物)及び硫化物固体電解質である Li_6PS_5Cl 粉末(レーザー回折・散乱型粒度分布測定機を使用して得られる体積平均粒径:6 μm)をニオブ含有酸化物: Li_6PS_5Cl =60:40の質量比になるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。次に80 mLのジルコニアポットにジルコニアボール(直径3 mm、20 g)を投入し、混合した粉末を投入した。その後、このポットを遊星型ボールミル機にセットし、回転数200 rpmで15分間攪拌を続け、実施例2-1の負極活物質組成物を得た。得られた負極活物質組成物を室温で10分プレス(360 MPa)することで直径10 mm、厚さ約0.7 mmのペレット(成形体)を作製した。この負極活物質組成物を含むペレット状電極、セパレータ層としてペレット状の固体電解質層($Li_2S:P_2S_5=75:25$ のモル比であるLPSガラス)、及び対極としてのリチウムインジウム合金箔をこの順で積層し、積層体をステンレススチール製の集電体で挟むことで全固体二次電池を作製し、電池特性を評価した。結果を表3に示す。

[0194] [比較例2-1]

ニオブ含有酸化物粉末を、比較例1-1のニオブ含有酸化物(処理剤2を

添加していない化合物)に変更した以外は、上記実施例2-1と同様にして、下記表3に記載の全固体二次電池を作製し、電池特性を評価した。結果を表3に示す。

[0195] <レート特性の測定>

25℃の恒温槽内にて、上述の方法で作製した全固体二次電池に、評価電極にLiが吸蔵される方向を充電として、ニオブ含有酸化物の理論容量の0.05Cに相当する電流で0.5Vまで充電を行い、さらに0.5Vで充電電流が0.01Cに相当する電流になるまで充電させる定電流定電圧充電を行った後、0.05Cに相当する電流で2Vまで放電させる定電流放電を行った。放電容量(mAh)をニオブ含有酸化物の質量で割ることで、初期放電容量(mAh/g)として求めた。また、放電容量を充電容量で割ることで初期効率を求めた。次に、ニオブ含有酸化物の理論容量の0.4Cに相当する電流で0.5Vまで充電した後、0.05Cの電流で2Vまで放電させて、0.4C充電容量を求めた。その0.4C充電容量を初期放電容量で除することでレート特性(%)を算出した。レート特性は、比較例2-1の値を100%としたときを基準とし、相対的な値を調べた。評価結果を表3に示す。

[0196] [表3]

表 3

		実施例 2-1	比較例 2-1	
負極活物質 (TNO)	製造方法	実施例 1-1	比較例 1-1	
	比表面積 [m ² /g]	5.2	5.2	
	一次粒子D50 [μm]	0.7	0.7	
	金属元素 M1	種類	Al	-
		価数	3+	-
含有率 [質量%]		0.32	-	
固体電解質 (SE)	種類	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	
TNO[質量%]:SE[質量%]		60:40	60:40	
充電レート特性[相対比%]		149	100	

[0197] 全固体二次電池の系においても、実施例1-1のニオブ含有酸化物粉末を

用いた負極層を含む電極は、ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子表面にTiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素M1を含有することで、充電レート特性に優れることが分かった。

[0198] 《第1の観点に係る実施例》

次いで、本発明の第1の観点に係る実施例、比較例について説明する（実施例3-1、3-2、比較例3-1、実施例4-1~4-8、比較例4-1、4-2）。

[0199] [実施例3-1]

<原料調製工程>

Nb₂O₅（平均粒径 0.2 μm）とアナターゼ型TiO₂（比表面積10 m²/g）をモル比で1:1となるように秤量し、混合した。この混合粉末を1000℃で5時間熱処理を施した。得られた焼成粉末試料について、サンプリング間隔0.01°、スキャン速度2°/minの条件にて粉末X線回折測定を実施した。リートベルト法による結晶構造解析結果から、合成した試料が目的とするニオブ酸化物（TiNb₂O₇: Titanium din niobium oxide, ICDD (PDF 2010) のPDFカード01-077-1374）であることが確認された。

[0200] <表面処理工程>

得られた焼成粉末試料に、スラリーの固形分濃度が30質量%となるようにイオン交換水を加え攪拌することで解砕し、処理剤としてモリブデン酸リチウム（Li₂MoO₄）を、解砕した焼成粉末100gに対して0.4質量%加え、混合スラリーを作製した。この混合スラリーを、ペイントシェーカーで3時間混合処理した後、温度60℃で、乾燥した後、マッフル炉を用いて500℃で、1時間熱処理することで、実施例3-1に係るニオブ含有酸化物粉末（ニオブチタン複合酸化物粉末（以下、TNO粉末と記すことがある））を製造した。

[0201] [実施例3-2]

表面処理工程において、処理剤としてモリブデン酸リチウム（Li₂MoO

4) の添加量を表 4 に示すようにしたこと以外は実施例 3-1 と同様に行い、実施例 3-2 に係る TNO 粉末を製造した。

[0202] [比較例 3-1]

表面処理工程において、処理剤を添加しなかったこと以外は、実施例 3-1 と同様に比較例 3-1 に係る TNO 粉末を製造した。

[0203] [金属元素 Mo および Ce 含有率の測定]

実施例 3-1, 3-2, 4-1~4-8、比較例 3-1, 4-1, 4-2 の TNO 粉末に含まれる、金属元素 Mo および Ce の含有率を以下のようにして測定した。

[0204] <蛍光 X 線分析 (XRF) : 金属元素 Mo および Ce の含有率の同定>

蛍光 X 線誘分析装置 (エスアイアイ・テクノロジー株式会社製、商品名「SPS5100」) を用いて、各実施例、各比較例の TNO 粉末に含まれる元素を定量分析した。金属元素 Mo、Ce の含有率を以下の計算式で求めた。

含有率 (%) = (金属元素 Mo、Ce の質量) / (金属元素 Mo、Ce 含有 TNO の総質量) × 100

[0205] [粉末物性の測定]

実施例 3-1, 3-2, 4-1~4-8、比較例 3-1, 4-1, 4-2 の TNO 粉末の各種物性を以下のようにして測定した。

[0206] <比表面積の測定>

実施例 3-1, 3-2, 4-1~4-8、比較例 3-1, 4-1, 4-2 の TNO 粉末の比表面積 (m^2/g) は、全自動 BET 比表面積測定装置 (株式会社マウンテック製、商品名「Mac sorb HM model-1208」) を使用して、吸着ガスは窒素ガスを使用した。測定サンプル粉末を 0.5 g 秤量し、 $\phi 12$ 標準セル (HM1201-031) に入れ、100 °C 真空下で 0.5 時間脱気した後、BET 一点法で測定した。

[0207] <D50 の算出 : 乾式レーザー回折散乱法>

実施例 3-1, 3-2, 4-1~4-8、比較例 3-1, 4-1, 4-2

のニオブ含有酸化物粉末のD50は、レーザー回折・散乱型粒度分布測定機（日機装株式会社製、マイクロトラックMT3300EXII）を使用して測定した粒度分布曲線より算出した。50 mLのイオン交換水を測定溶媒として収容した容器に50 mgの試料を投入し、目視で粉が測定溶媒中に均一に分散するまで容器を手で振り、容器を測定セルに収容して測定した。解砕処理は、装置内の超音波器で超音波（30 W、3 s）を照射した。さらに測定溶媒をスラリーの透過率が適正範囲（装置の緑のバーで表示される範囲）になるまで加えて粒度分布測定を行った。得られた粒度分布曲線から、解砕前後の混合粉末のD50を算出した。なお、解砕前D50が二次粒子のD50、解砕後D50が一次粒子のD50、に相当する。

[0208] 〔負極活物質組成物の作製〕

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、実施例3-1のTNO粉末及び硫化物無機固体電解質である $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 粉末（レーザー回折・散乱型粒度分布測定機を使用して得られる体積平均粒径：6 μm ）をTNO： $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ = 60：40の質量比になるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。次に80 mLのジルコニアポットにジルコニアボール（直径3 mm、20 g）を投入し、混合した粉末を投入した。その後、このポットを遊星型ボールミル機にセットし、回転数200 rpmで15分間攪拌を続け、実施例3-1の負極活物質組成物を得た。

〔実施例3-2、比較例3-1〕

表4に記載の製造方法にしたTNO粉末を用いたこと以外は実施例3-1と同様にして、下記表4に記載の負極活物質組成物を調製した。

[0209] 〔負極活物質組成物の物性測定〕

上記負極活物質組成物をそれぞれ100 mg秤量し、これらの試料を、室温で10分プレス（360 MPa）することで直径10 mm、厚さ約0.7 mmのペレット（成形体）を作製した。

[0210] 〔電池特性の評価〕

実施例3-1、3-2、4-1～4-8、比較例3-1、4-1、4-2

の負極活物質組成物のペレットを用いて全固体二次電池を作製し、それらの電池特性を評価した。評価結果を表4に示す。

[0211] 〔硫化物無機固体電解質の合成〕

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、硫化リチウム (Li_2S) 及び五硫化ニリン (P_2S_5) を $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ のモル比になるように秤量し、メノウ乳鉢で混合し、原料組成物を得た。

次に、80 mL のジルコニアポットにジルコニアボール (直径 3 mm、160 g) と得られた原料組成物 2 g を投入し、アルゴン雰囲気下で容器を密閉した。このポットを遊星型ボールミル機にセットし、回転数 510 rpm で 16 時間メカニカルミリングを行い、黄色粉体の硫化物無機固体電解質 (LPS ガラス) を得た。得られた LPS ガラス 80 mg を面積 0.785 cm^2 の成形部を有するペレット成形機を用いて、360 MPa の圧力でプレスすることでペレット状の固体電解質層を得た。

[0212] 〔全固体二次電池の作製〕

実施例 3-1, 3-2, 4-1~4-8、比較例 3-1, 4-1, 4-2 の負極活物質組成物のペレット、上記ペレット状の固体電解質層、及び対極としてのリチウムインジウム合金の箔をこの順で積層し、積層体をステンレススチール製の集電体で挟むことで全固体二次電池を作製した。

[0213] <初期放電容量、初期効率、充電レート特性の測定>

25°C の恒温槽内にて、上述の方法で作製した全固体二次電池に、評価電極に Li が吸蔵される方向を充電として、TNO の理論容量の 0.05 C に相当する電流で 0.5 V まで充電を行い、さらに 0.5 V で充電電流が 0.01 C に相当する電流になるまで充電させる定電流定電圧充電を行った後、0.05 C に相当する電流で 2 V まで放電させる定電流放電を行った。放電容量 (mAh) を TNO の質量で割ることで、初期放電容量 (mAh/g) として求めた。また、放電容量を充電容量で割ることで初期効率を求めた。次に、TNO の理論容量の 0.4 C に相当する電流で 0.5 V まで充電した後、0.05 C の電流で 2 V まで放電させて、0.4 C 充電容量を求めた。

その0.4 C 充電容量を初期放電容量で除することで充電レート特性 (%) を算出した。初期放電容量、および充電レート特性は、実施例 3-1, 3-2、比較例 3-1 については、比較例 3-1 のそれぞれの値を 100% としたときを基準とし、相対的な値を調べた。評価結果を表 4 に示す。1 C の C とは充放電するときの電流値を表す。例えば、1 C は理論容量を 1 / 1 時間で完全放電 (もしくは完全充電) できる電流値を指し、0.1 C なら理論容量を 1 / 0.1 時間で完全放電 (もしくは完全充電) できる電流値を表す。

[0214] [表4]

表 4

		実施例 3-1	実施例 3-2	比較例 3-1
負極活物質		TNO	TNO	TNO
表面 処理	処理方法		ペイント シェーカー	ペイント シェーカー
	処理剤	種類	モリブデン酸Li	モリブデン酸Li
		添加量 [質量%]	0.4	0.09
	熱処理	温度 [°C]	500	500
		時間 [h]	1	1
基材		焼成粉	焼成粉	焼成粉
粉 体 物 性	比表面積 [m ² /g]		5.3	5.3
	一次粒子D50 [μm]		0.7	0.7
	異種 元素	種類	Mo	Mo
		含有率 [質量%] (元素換算率)	0.09	0.02
固体電解質		Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl
電池 特 性	負極活物質：固体電解質 [質量%]		60:40	60:40
	初期放電容量 (相対比) [%]		121	101
	初期効率 [%]		79.8	67.9
	充電レート特性 (相対比) [%]		298.3	195.3

[0215] 上記表 4 において、本発明の負極活物質組成物の実施例 3-1、3-2 では、比較例 3-1 に比べ、全固体二次電池において優れた初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性を有していることがわかる。なお、実施例 3-1、3-2 においては、表面処理工程により、金属元素 Mo を導入したもの

であることから、ニオブ含有酸化物粒子表面に、金属元素Moが局在化して存在するものであった。

[0216] [実施例4-1～4-8、比較例4-1、4-2]

表5に記載の製造方法にしたTNO粉末を用いたこと、45℃の恒温槽中で電池評価を行ったこと以外は実施例3-1と同様にして、下記表5に記載の負極活物質組成物を調製し、評価した。

なお、実施例4-1～4-5においては、表面処理工程において、処理剤としてモリブデン酸リチウム (Li_2MoO_4) の添加量を表5に示すようにしたこと以外は実施例3-1と同様に行い、TNO粉末を製造した。

実施例4-6, 4-7においては、表面処理工程において、処理剤としてモリブデン酸リチウム (Li_2MoO_4) に代えて、硫酸セリウム・4水和物を表5に示す添加量にて使用したこと以外は実施例3-1と同様に行い、TNO粉末を製造した。

実施例4-8においては、比表面積および一次粒子D50が表5に示す値となるよう原料調製工程における条件を調整したこと以外は実施例4-1と同様に行い、TNO粉末を製造した。

比較例4-1, 4-2においては、処理剤を添加しなかったこと以外は、実施例4-1, 4-8と同様に行い、TNO粉末を製造した。

なお、初期放電容量、および充電レート特性は、実施例4-1～4-8、比較例4-1, 4-2については、比較例4-1のそれぞれの値を100%としたときを基準とし、相対的な値を調べた。

[0217]

[表5]

負極活物質		実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	実施例 4-6	実施例 4-7	比較例 4-1	実施例 4-8	比較例 4-2
処理方法		TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO	TNO
表面処理	処理剤	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー	ベイント シェーカー
	種類	モリブデン酸Li	モリブデン酸Li	モリブデン酸Li	モリブデン酸Li	モリブデン酸Li	モリブデン酸Li	モリブデン酸Li、 硫酸セリウム、 4水和物	なし	モリブデン酸Li	なし
熱処理	添加量 [質量%]	0.8	1.2	1.6	2.8	3.6	0.9	1.75	—	1.2	—
	温度 [°C]	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
基材	時間 [h]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	種類	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉	焼成粉
粉体物性	比表面積 [m ² /g]	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	1.8	1.8
	一次粒子D50 [μm]	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.9	1.9
異種元素	種類	Mo	Mo	Mo	Mo	Mo	Ce	Ce	—	Mo	—
	含有率 [質量%] (元素換算率)	0.18	0.27	0.36	0.64	0.81	0.46	0.89	—	0.18	—
固体電解質		Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl	Li ₆ PS ₅ Cl
電池特性 (45°C)	負極活物質：固体電解質 [質量%]		60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40
	初期放電容量 (相対比) [%]		116	140	121	140	157	108	164	100	147
	初期効率 [%]		69.3	75.5	68.8	73.4	75.7	67.4	75.1	67.0	73.1
	充電レート特性 (相対比) [%]		137.8	170.4	156.0	158.7	110.4	139.0	197.0	100.0	162.3

[0218] 上記表5において、本発明の負極活物質組成物の実施例4-1~4-8で

は、比較例 4-1、4-2 に比べ、45℃においても優れた初期放電容量、初期効率、及び充電レート特性を有していることがわかった。

なお、実施例 4-1～4-8 においては、表面処理工程により、金属元素 Mo、Ce を導入したものであることから、ニオブ含有酸化物粒子表面に、金属元素 Mo、Ce が局在化して存在するものであった。

[0219] [比較例 4-3]

Nb₂O₅、アナターゼ型 TiO₂、および酸化モリブデン (MoO₃) をモル比で 1 : 1 : 0.1 となるように秤量し、混合した。この混合粉末を 1000℃で 5 時間熱処理を施した。このように TNO 作製時に MoO₃ 加えたサンプルを用いて実施例 3-1 と同様に電池評価を行ったところ充電レート特性は 80% となり、本発明の効果である充電レート特性の改善は見られなかった。この結果より全固体二次電池の充電レート特性を改善するためにはニオブ含有酸化物粒子の表面に Mo などの金属元素 M1 が局在化して存在することが必要であることがわかった。

[0220] 上記実施例 3-1, 3-2, 4-1～4-8 の結果より、固体電解質と TNO の界面抵抗を著しく低減することができ、その負極活物質組成物を用いることで優れた電池特性を示す。

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物粉末であって、前記ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子の表面にMoおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素が局在化して存在することを特徴とするニオブ含有酸化物粉末。
- [請求項2] 前記ニオブ含有酸化物粉末において、粒子表面に存在する前記金属元素の含有率（質量％）が0.01以上1.2以下であることを特徴とする請求項1に記載のニオブ含有酸化物粉末。
- [請求項3] 前記ニオブ含有酸化物において、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において体積累積が50％に相当する一次粒子のD50が0.6 μ m以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のニオブ含有酸化物粉末。
- [請求項4] ニオブ含有酸化物粉末と、周期律表第1族に属する金属イオンの伝導性を有する無機固体電解質と、を含む負極活物質組成物であって、
前記ニオブ含有酸化物粉末が請求項1～3のいずれか一項に記載のニオブ含有酸化物粉末を含むことを特徴とする負極活物質組成物。
- [請求項5] 前記無機固体電解質が、硫化物無機固体電解質である請求項4に記載の負極活物質組成物。
- [請求項6] 前記無機固体電解質の含有量が1質量％以上、50質量％以下である請求項4又は5に記載の負極活物質組成物。
- [請求項7] 正極層、負極層および固体電解質層を備えた全固体二次電池であって、前記負極層が請求項4～6のいずれか一項に記載の負極活物質組成物を含む層である全固体二次電池。
- [請求項8] 一般式 $Ti_{1-x/2}Nb_2O_{7-x}$ ($X=0\sim 2$) で表されるニオブ含有酸化物粉末であって、前記ニオブ含有酸化物粉末を構成する、ニオブ含有酸化物粒子の表面にM1（M1は、TiまたはNbを除く価数3+または2+の金属元素である）が局在化して存在することを特徴

とするニオブ含有酸化物粉末。

[請求項9] 前記ニオブ含有酸化物粉末において、粒子表面に存在する元素M1が、第2族、第12族、第13族、又は第14族の金属元素であることを特徴とする請求項8に記載のニオブ含有酸化物粉末。

[請求項10] 前記ニオブ含有酸化物粉末において、粒子表面に存在する元素M1が、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Ge^{2+} 、及び In^{2+} からなる元素群から選ばれるいずれか一つ以上を含むことを特徴とする請求項8又は9に記載のニオブ含有酸化物粉末。

[請求項11] 前記ニオブ含有酸化物粉末において、粒子表面に存在する元素M1の含有率（質量％）が0.01以上1.2以下であることを特徴とする請求項8～10のいずれか一項に記載のニオブ含有酸化物粉末。

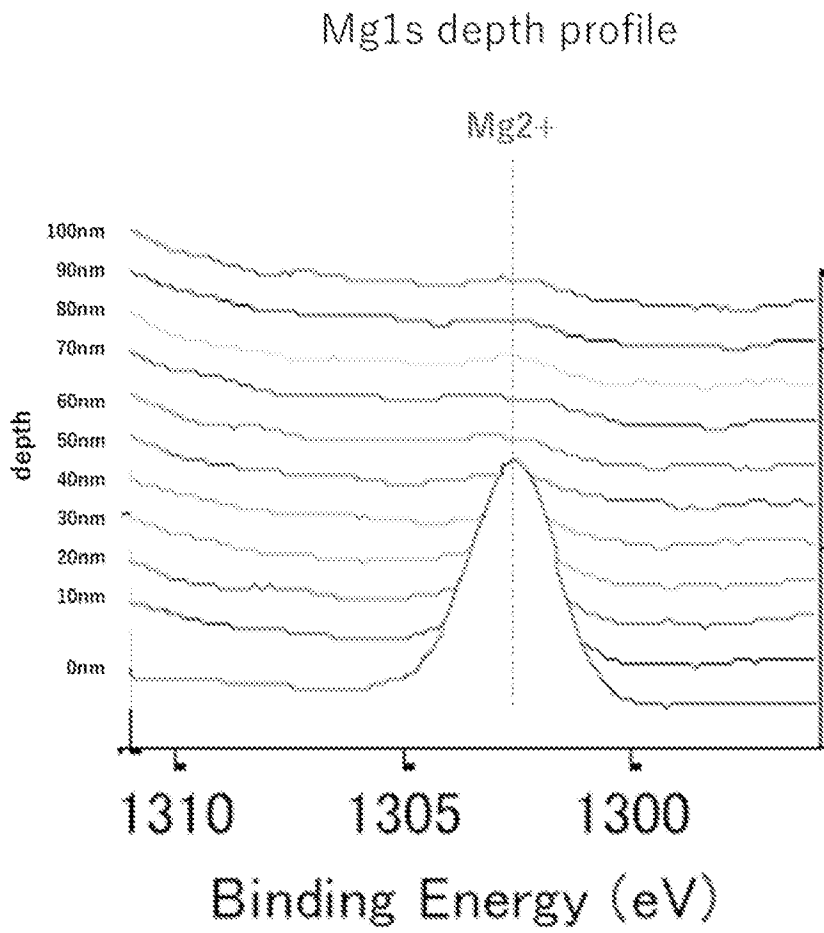
[請求項12] 前記ニオブ含有酸化物粉末において、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において体積累積が50％に相当する一次粒子のD50が0.3 μ m以上であることを特徴とする請求項8～11のいずれか一項に記載のニオブ含有酸化物粉末。

[請求項13] 請求項8～12のいずれか一項に記載のニオブ含有酸化物粉末を含むことを特徴とする、蓄電デバイスの電極。

[請求項14] 請求項13に記載の電極を含むことを特徴とする蓄電デバイス。

[図1]

[図] 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>C01G 33/00(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i</p> <p>FI: C01G33/00 A; H01G11/30; H01M4/485; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M4/1391; H01M4/131; H01M10/0525; H01M10/0562; H01M4/48</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>C01G33/00; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36; H01M4/48; H01M4/485; H01M4/62; H01G11/30; H01M10/052; H01M10/0525; H01M10/0562</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)</p>		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YANG, Peng et al. Elimination of 1,2-dichloroethane over (Ce,Cr)xO2/MOy catalysts (M=Ti, V, Nb, Mo, W and La), Applied Catalysis B: Environmental, 2016, vol. 191, pp. 53-61 in particular, 2. Experimental method, table 1	1, 3
A	in particular, 2. Experimental method, table 1	2, 4-14
X	YONG, Jin S. et al. Spectroscopic Studies of Molybdate Species deposited on a Nb2O5 Support, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1989, vol. 85, no. 12, pp. 4179-4191 in particular, experimental	1-3
A	in particular, experimental	4-14
X	WO 2017/135323 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 10 August 2017 (2017-08-10) claims 1, 3, paragraphs [0258], [0267], [0371], table 17	8-14
A	claims 1, 3, paragraphs [0258], [0267], [0371], table 17	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
09 August 2022		30 August 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/024428

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/0216627 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 26 August 2010 (2010-08-26) example 1	8-12
A	example 1	1-7, 13-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/024428

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017/135323 A1	10 August 2017	US 2017/0222272 A1 claims 1, 3, paragraphs [0287], [0296], [0381], table 17 EP 3413391 A1 EP 3667805 A1 CN 107925131 A KR 10-2018-0101701 A	
US 2010/0216627 A1	26 August 2010	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G 33/00(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i</p> <p>FI: C01G33/00 A; H01G11/30; H01M4/485; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M4/1391; H01M4/131; H01M10/0525; H01M10/0562; H01M4/48</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G33/00; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/36; H01M4/48; H01M4/485; H01M4/62; H01G11/30; H01M10/052; H01M10/0525; H01M10/0562</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>Peng Yang et al., Elimination of 1,2-dichloroethane over (Ce,Cr)xO2/MOy catalysts (M=Ti, V, Nb, Mo, W and La), Applied Catalysis B: Environmental, 2016, Vol.191, p.53-61 特に、2. Experimental method、Table 1</td> <td>1,3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特に、2. Experimental method、Table 1</td> <td>2,4-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Yong S. Jin et al., Spectroscopic Studies of Molybdate Species deposited on a Nb2O5 Support, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1989, Vol.85, No.12, p.4179-4191 特に、Experimental</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特に、Experimental</td> <td>4-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2017/135323 A1 (株式会社 東芝) 10.08.2017 (2017-08-10) 請求項1、3、[0258]、[0267]、[0371]、表17</td> <td>8-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求項1、3、[0258]、[0267]、[0371]、表17</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	Peng Yang et al., Elimination of 1,2-dichloroethane over (Ce,Cr)xO2/MOy catalysts (M=Ti, V, Nb, Mo, W and La), Applied Catalysis B: Environmental, 2016, Vol.191, p.53-61 特に、2. Experimental method、Table 1	1,3	A	特に、2. Experimental method、Table 1	2,4-14	X	Yong S. Jin et al., Spectroscopic Studies of Molybdate Species deposited on a Nb2O5 Support, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1989, Vol.85, No.12, p.4179-4191 特に、Experimental	1-3	A	特に、Experimental	4-14	X	WO 2017/135323 A1 (株式会社 東芝) 10.08.2017 (2017-08-10) 請求項1、3、[0258]、[0267]、[0371]、表17	8-14	A	請求項1、3、[0258]、[0267]、[0371]、表17	1-7
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																					
X	Peng Yang et al., Elimination of 1,2-dichloroethane over (Ce,Cr)xO2/MOy catalysts (M=Ti, V, Nb, Mo, W and La), Applied Catalysis B: Environmental, 2016, Vol.191, p.53-61 特に、2. Experimental method、Table 1	1,3																					
A	特に、2. Experimental method、Table 1	2,4-14																					
X	Yong S. Jin et al., Spectroscopic Studies of Molybdate Species deposited on a Nb2O5 Support, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1989, Vol.85, No.12, p.4179-4191 特に、Experimental	1-3																					
A	特に、Experimental	4-14																					
X	WO 2017/135323 A1 (株式会社 東芝) 10.08.2017 (2017-08-10) 請求項1、3、[0258]、[0267]、[0371]、表17	8-14																					
A	請求項1、3、[0258]、[0267]、[0371]、表17	1-7																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.08.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30.08.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>手島 理 4G 5083</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>																						

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
X	US 2010/0216627 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 26.08.2010 (2010 - 08 - 26)	8-12
A	実施例 1 実施例 1	1-7, 13-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/024428

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/135323	A1	10.08.2017	US	2017/0222272	A1	
					請求項1、3、[0287]、[0296]、[0381]、表17		
				EP	3413391	A1	
				EP	3667805	A1	
				CN	107925131	A	
				KR	10-2018-0101701	A	
<hr/>							
US	2010/0216627	A1	26.08.2010	(ファミリーなし)			
<hr/>							