



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110299534 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 05

(21) 申请号 201811040718.8

H01M 4/131 (2010.01)

(22) 申请日 2018.09.07

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110299534 A

(43) 申请公布日 2019.10.01

(30) 优先权数据

2018-056108 2018.03.23 JP

(73) 专利权人 株式会社东芝

地址 日本东京都

专利权人 东芝基础设施系统株式会社

(72) 发明人 原田康宏 高见则雄 岩崎拓哉

伊势一树 吉间一臣

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 何杨

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 107204468 A, 2017.09.26

EP 3141527 A1, 2017.03.15

EP 2911223 A1, 2015.08.26

EP 2448054 A1, 2012.05.02

EP 3220456 A1, 2017.09.20

JP 2017168318 A, 2017.09.21

JP 2001118568 A, 2001.04.27

US 2002195591 A1, 2002.12.26

US 2018083279 A1, 2018.03.22

US 2010196761 A1, 2010.08.05

Qiushi Cheng等. Bulk Ti2Nb10029 as

long-life and high-power Li-ion battery
anodes.《Journal of Materials Chemistry
A》.2014,第2卷第17258-17262页.

审查员 付浴茹

权利要求书1页 说明书30页 附图9页

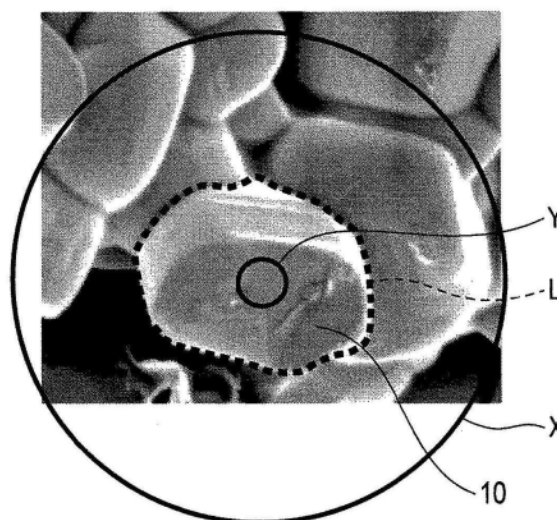
(54) 发明名称

电极、二次电池、电池组和车辆

(57) 摘要

本发明提供能够实现可以显示高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性的二次电池的电极、具备该电极的二次电池、具备该二次电池的电池组和搭载了该电池组的车辆。根据1个实施方式,提供电极。该电极具备包含活性物质的活性物质含有层。活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子。对于多个一次粒子中的100个一次粒子分别按照下述式(1)算出凹凸形状系数FU,所算出的凹凸形状系数FU的平均值为0.70以上。式(1)中,l为各一次粒子的投影截面中的外周长,a为所述各一次粒子的投影截面中的截面积。100个一次粒子具有由采用激光衍射散射法得到的多个一次粒子的粒度分布图表所确定的平均粒径的值的0.2倍~4倍的粒径。

$$FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{l^2} \quad (1)$$



1. 电极, 该电极具备包含活性物质的活性物质含有层, 所述活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子, 采用激光衍射散射法得到的所述多个一次粒子的粒度分布图表所确定的D50在 $0.50\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的范围内, 对于所述多个一次粒子中的100个一次粒子分别按照下述式(1)算出凹凸形状系数FU, 所算出的所述凹凸形状系数FU的平均值(FU_{ave})为 $0.70\sim 1.00$,

【数学式1】

$$FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{\ell^2} \quad (1)$$

所述式(1)中, ℓ 为所述各一次粒子的投影截面中的外周长, a 为所述各一次粒子的所述投影截面中的截面积,

所述100个一次粒子分别具有所述D50的值的0.2倍 $\sim$ 4倍的粒径。

2. 根据权利要求1所述的电极, 其中, 所述活性物质的所述铌钛复合氧化物的含量在75重量% $\sim$ 100重量%的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的电极, 其中, 电极密度在 $2.4\text{g}/\text{cm}^3\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

4. 根据权利要求1或2所述的电极, 其中, 所述凹凸形状系数FU的平均值(FU_{ave})为 $0.70\sim 0.85$ 。

5. 二次电池, 是具备正极、负极和电解质的二次电池, 所述负极为权利要求1 $\sim$ 4中任一项所述的电极。

6. 电池组, 其具备权利要求5所述的二次电池。

7. 根据权利要求6所述的电池组, 其还包含通电用的外部端子、和保护电路。

8. 根据权利要求6或7所述的电池组, 其具备多个所述二次电池, 所述二次电池被串联、并联、或者串联和并联组合地电连接。

9. 车辆, 其搭载了权利要求6 $\sim$ 8中任一项所述的电池组。

10. 根据权利要求9所述的车辆, 其包含将所述车辆的动能转换为再生能量的机构。

电极、二次电池、电池组和车辆

技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及电极、二次电池、电池组和车辆。

背景技术

[0002] 近年来,作为高能量密度电池,锂离子二次电池这样的非水电解质二次电池等二次电池的研究开发在积极地进行。期待着非水电解质二次电池等二次电池用于混合动力电动汽车、电动汽车等车辆、移动电话基地台的无停电电源等的电源。因此,对二次电池而言,除了高能量密度以外,也要求急速充放电性能、长期可靠性这样的其他性能也优异。例如,可进行急速充放电的二次电池不仅使充电时间大幅地缩短,而且也可提高混合动力电动汽车等车辆的动力性能,可进行动力的再生能量的有效率的回收。

[0003] 为了使急速充放电成为可能,需要电子和锂离子能够在正极与负极之间迅速地移动。但是,就使用了碳系负极的电池而言,如果反复进行急速充放电,则在电极上发生金属锂的树枝状结晶析出,有可能发生内部短路引起的发热、着火。

[0004] 因此,开发了代替碳质物而将金属复合氧化物用于负极的电池。其中,将钛氧化物用于负极的电池具有如下特性:可进行稳定的急速充放电,与使用了碳系负极的情形相比寿命也长。

[0005] 但是,钛氧化物与碳质物相比,相对于金属锂的电位高,即贵。而且,钛氧化物的单位重量的容量低。因此,将钛氧化物用于负极的电池存在能量密度低的问题。

[0006] 例如,钛氧化物的电极电位以金属锂为基准,约为1.5V(vs. Li/Li^+),比碳系负极的电位高(贵)。钛氧化物的电位由于起因于将锂电化学地嵌入/脱嵌时的 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 之间的氧化还原反应,因此在电化学上受到制约。另外,也存在如下事实:在1.5V(vs. Li/Li^+)左右的高电极电位下可稳定地进行锂离子的急速充放电。因此,以往,为了提高能量密度而降低电极电位是困难的。

[0007] 另一方面,关于每单位重量的容量,二氧化钛(锐钛矿结构)的理论容量为165mAh/g左右, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 这样的尖晶石型锂钛复合氧化物的理论容量也为180mAh/g左右。另一方面,一般的石墨系电极材料的理论容量为385mAh/g以上。因而,钛氧化物的容量密度与碳系负极的容量密度相比,显著地低。其原因在于,在钛氧化物的结晶结构中吸留锂的位点少;在结构中锂容易稳定化,因此实质上的容量降低。

[0008] 鉴于以上内容,研究了含有Ti和Nb的新的电极材料。期待着这样的铌钛复合氧化物材料具有高充放电容量。特别地,由 TiNb_2O_7 表示的复合氧化物具有超过380mAh/g的高理论容量,但 TiNb_2O_7 的电极中的实用的容量低达260mAh/g左右,存在充放电的寿命短的问题。

发明内容

[0009] 本发明要解决的课题在于提供能够实现可以显示出高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性的二次电池的电极、具备该电极的二次电池、具备该二次电池的电池组和搭载了该电池组的车辆。

[0010] 根据第1实施方式,提供电极。该电极具备包含活性物质的活性物质含有层。活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子。对于多个一次粒子中的100个一次粒子分别按照下述式(1)算出凹凸形状系数FU,所算出的凹凸形状系数FU的平均值(FU_{ave})为0.70以上。

[0011] 【数学式1】

$$FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{\ell^2} \quad (1)$$

[0013] 式(1)中, ℓ 为各一次粒子的投影截面中的外周长, a 为各一次粒子的投影截面中的截面积。100个一次粒子具有由采用激光衍射散射法得到的多个一次粒子的粒度分布图表所确定的平均粒径(D50)的值的0.2倍~4倍的粒径。

[0014] 根据第2实施方式,提供具备正极和负极和电解质的二次电池。负极为第1实施方式涉及的电极。

[0015] 根据第3实施方式,提供具备第2实施方式涉及的二次电池的电池组。

[0016] 根据第4实施方式,提供搭载了第3实施方式涉及的电池组的车辆。

[0017] 根据上述构成,能够提供:能够实现可以显示出高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性的二次电池的电极、具备该电极的二次电池、具备该二次电池的电池组和搭载了该电池组的车辆。

附图说明

[0018] 图1为表示铌钛复合氧化物 Nb_2TiO_7 的结晶结构的示意图。

[0019] 图2为从另一方向表示图1的结晶结构的示意图。

[0020] 图3为表示实施方式涉及的活性物质的SEM(Scanning Electron Microscope)像的一例的图。

[0021] 图4为表示实施方式涉及的活性物质的SEM像的另一例的图。

[0022] 图5为概略地表示实施方式涉及的二次电池的一例的截面图。

[0023] 图6为将图5中所示的二次电池的A部放大的截面图。

[0024] 图7为示意地表示实施方式涉及的二次电池的另一例的部分剖切立体图。

[0025] 图8为将图7中所示的二次电池的B部放大的截面图。

[0026] 图9为概略地表示实施方式涉及的电池模块的一例的立体图。

[0027] 图10为概略地表示实施方式涉及的电池组的一例的分解立体图。

[0028] 图11为表示图10中所示的电池组的电路的一例的方块图。

[0029] 图12为概略地表示实施方式涉及的车辆的一例的截面图。

[0030] 图13为概略地表示实施方式涉及的车辆的另一例的图。

[0031] 图14为表示实施例和比较例涉及的电极的压实成型性的优劣的坐标图。

[0032] (附图标记的说明)

[0033] 1...电极组、2...外包装部件、3...负极、3a...负极集电体、3b...负极活性物质含有层、3c...负极集电体的部分、4...分隔体、5...正极、5a...正极集电体、5b...正极活性物质含有层、6...负极端子、7...正极端子、10...测定对象粒子、11...微粒、L...测定对象粒子的外周、X...具有D50的值的半径的圆、Y...具有D50的值乘以0.1倍所得的值的半径的圆、21...汇流

排、22…正极侧引线、23…负极侧引线、24…胶粘带、31…收容容器、32…盖、33…保护片、34…印刷配线基板、35…配线、40…车辆主体、41…车辆用电源、42…电控制装置、43…外部端子、44…逆变器、45…驱动马达、100…二次电池、101…金属离子、102…氧化物离子、103…骨架结构部分、104…空隙部分、105、106…区域、200…电池模块、200a…电池模块、200b…电池模块、200c…电池模块、300…电池组、300a…电池组、300b…电池组、300c…电池组、301a…电池模块监视装置、301b…电池模块监视装置、301c…电池模块监视装置、341…正极侧连接器、342…负极侧连接器、343…热敏电阻、344…保护电路、345…配线、346…配线、347…通电用的外部端子、348a…正侧配线、348b…负侧配线、400…车辆、411…电池管理装置、412…通信总线、413…正极端子、414…负极端子、415…开关装置、L1…连接线、L2…连接线、W…驱动轮。

具体实施方式

[0034] 以下参照附图对实施方式进行说明。应予说明，在整个实施方式中对共同的构成标记同一附图标记，省略重复的说明。另外，各图是用于实施方式的说明和促进其理解的示意图，其形状、尺寸、比等存在与实际的装置不同的地方，这些能够参考以下的说明和公知的技术适当地进行设计变更。

[0035] (第1实施方式)

[0036] 根据第1实施方式，提供电极。该电极具备包含活性物质的活性物质含有层。活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子。对于多个一次粒子中的100个一次粒子分别按照下述式(1)算出凹凸形状系数FU，所算出的凹凸形状系数FU的平均值(FU_{ave})为0.70以上。

[0037] 【数学式2】

$$FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{\ell^2} \quad (1)$$

[0039] 式(1)中， ℓ 为各一次粒子的投影截面中的外周长， a 为各一次粒子的投影截面中的截面积。100个一次粒子具有由采用激光衍射散射法得到的多个一次粒子的粒度分布图表所确定的平均粒径(D50)的值的0.2倍~4倍的粒径。

[0040] 作为铌钛复合氧化物的一类的 Nb_2TiO_7 的理论容量为387mAh/g左右。其为具有尖晶石结构的钛氧化物的2倍以上的值。但是，根据目前为止的报道，确认了铌钛复合氧化物的实际容量比理论容量低，为260mAh/g左右。

[0041] 以往，作为提高实际容量的尝试，进行了通过使粒径变小从而提高体积能量密度。但是，铌钛复合氧化物由于需要在比较高的温度下烧成，因此一次粒子生长得大。因此，为了使粒径变小，需要在烧成后进行强力的粉碎处理。如果施以强力的粉碎处理，则一次粒子的结晶性显著地降低。此外，通过粉碎而产生的微粉末与电解质的副反应增多，因此存在着寿命特性大幅降低的问题。

[0042] 进而，通过强力的粉碎处理而粉碎的粒子在粒子表面多凹凸，粒子表面不平滑。对于大量地包含在表面多凹凸的活性物质粒子的电极而言，压制时的压实成型性差，即使用高的压制压力实施压制，电极密度也难以上升。其结果也存在着电池的能量密度降低的问题。

[0043] 因此,本发明人着眼于铌钛复合氧化物的一次粒子的形状。具体地,首先,由针对构成活性物质含有层的多个活性物质粒子的粒度分布图表算出一次粒子的平均粒径(D50),从具有该D50的值的0.2倍~4倍的粒径(直径)的多个一次粒子中抽出100个一次粒子。接下来,对于这些粒子分别按照下述式(1)算出凹凸形状系数FU的值。如果采用具备包含所算出的100个FU的值的平均值(FU_{ave})为0.70以上的多个一次粒子的活性物质含有层的电极,则能够实现可以显示出高的能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性的二次电池。应予说明,100个一次粒子的具体的抽出方法将后述。

[0044] 【数学式3】

$$FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{\ell^2} \quad (1)$$

[0046] 式(1)中, ℓ 为各一次粒子的投影截面中的外周长, a 为各一次粒子的投影截面中的截面积, π 表示圆周率,视为3.14。

[0047] 凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 优选在0.70~1.00的范围内,更优选在0.70~0.85的范围内。

[0048] 实施方式涉及的铌钛复合氧化物的制造方法将在后面详述,凹凸形状系数FU的平均值(FU_{ave})为0.70以上的多个一次粒子并非通过强力的粉碎处理得到,因此一次粒子的结晶性高。另外,多个一次粒子含有大量的表面平滑的一次粒子,因此能够大幅地提高电极的压实成型性。如果电极的压实成型性高,则电极密度上升,因此一次粒子之间变得更容易密合。其结果,活性物质粒子间的电子移动和锂离子的移动变得容易。由此能够实现高的能量密度和优异的急速充放电性能。

[0049] 另外,例如,在对于表面平滑的活性物质粒子嵌入锂离子而晶格常数增大的情况下,该活性物质粒子表面能够在与相邻的活性物质粒子的接触面滑动。因此,即使随着晶格常数的增大,粒径增大,电极内或活性物质含有层内的空隙也能够吸收体积的增大。其结果,能够抑制粘结剂等从活性物质粒子剥离,因此实施方式涉及的电极的寿命特性也优异。换言之,实施方式涉及的电极能够抑制通过充放电而产生的活性物质含有层或电极的膨胀收缩。

[0050] 以下对实施方式涉及的电极详细地说明。

[0051] 电极具备包含活性物质的活性物质含有层。电极能够进一步包含集电体。活性物质含有层可在集电体的一面或两面形成。活性物质含有层除了活性物质以外,能够任选地包含导电剂和粘结剂。电极例如为电池用电极或二次电池用电极。电极可以是后述的包含铌钛复合氧化物作为负极活性物质的负极。

[0052] 活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子。多个一次粒子可各自含有铌钛复合氧化物。多个一次粒子可包含只含有铌钛复合氧化物的一次粒子。活性物质可包含不含铌钛复合氧化物的一次粒子,但相对于活性物质的合计量的铌钛复合氧化物的含量优选在75重量%~100重量%的范围内。相对于活性物质的合计量的铌钛复合氧化物的含量越接近100重量%越优选。活性物质可包含含有铌钛复合氧化物的多个二次粒子。

[0053] 实施方式涉及的活性物质含有的铌钛复合氧化物例如将 Nb_2TiO_7 示为代表组成。铌钛复合氧化物并不限于此,优选至少一部分具有晶体结构,该晶体结构具有空间群C2/m的对称性,具有非专利文献1“M.Gasperin, Journal of Solid State Chemistry 53,第

144-147页(1984)”中记载的原子坐标。

[0054] 铌钛复合氧化物主要显示单斜晶型的晶体结构。作为其例子,将单斜晶型 Nb_2TiO_7 的晶体结构的示意图示于图1和图2。

[0055] 如图1中所示那样,就单斜晶型 Nb_2TiO_7 的晶体结构而言,金属离子101和氧化物离子102构成骨架结构部分103。在金属离子101的位置以 $\text{Nb}:\text{Ti}=2:1$ 之比无规地配置Nb离子和Ti离子。通过将该骨架结构部分103三维地交替配置,从而在骨架结构部分103彼此之间存在空隙部分104。该空隙部分104成为锂离子的宿主。锂离子可从0摩尔最大至5.0摩尔嵌入该晶体结构中。嵌入了5.0摩尔的锂离子时的组成能够表示为 $\text{Li}_5\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 。

[0056] 图1中,区域105和区域106是在[100]方向和[010]方向上具有二维的沟槽的部分。各自如图2中所示那样,在单斜晶型 Nb_2TiO_7 的晶体结构中在[001]方向上存在空隙部分107。该空隙部分107具有对于锂离子的导电有利的隧道结构,成为连接区域105与区域106的[001]方向的导电路径。通过存在该导电路径,锂离子在区域105和区域106往返成为可能。

[0057] 进而,上述的晶体结构在锂离子被嵌入到空隙部分104时,构成骨架的金属离子101被还原为3价,由此结晶的电中性得以保持。在铌钛复合氧化物中,不仅将Ti离子从4价还原到3价,而且将Nb离子从5价还原到3价。因此,单位重量活性物质的还原价数大。因此,即使将大量的锂离子嵌入,也可保持晶体的电中性。因此,与只包含4价阳离子的氧化钛这样的化合物相比,能量密度高。另外,铌钛复合氧化物具有1.5V(对 Li/Li^+)左右的锂吸留电位。因此,含有铌钛复合氧化物作为活性物质的电极能够实现可进行稳定的反复急速充放电的电池。

[0058] 铌钛复合氧化物例如包含选自 Nb_2TiO_7 、 $\text{Nb}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{62}$ 中的至少1者。铌钛复合氧化物可以是Nb和/或Ti的至少一部分被置换为异种元素的置换铌钛复合氧化物。置换元素的例子为Na、K、Ca、Co、Ni、Si、P、V、Cr、Mo、Ta、Zr、Mn、Fe、Mg、B、Pb和Al等。置换铌钛复合氧化物可包含1种置换元素,也可包含2种以上的置换元素。活性物质粒子可包含1种铌钛复合氧化物,也可包含多种铌钛复合氧化物。铌钛复合氧化物优选包含单斜晶型铌钛复合氧化物 Nb_2TiO_7 。这种情况下,如上述那样,能够得到容量和倍率特性优异的电极。

[0059] 作为单斜晶型铌钛复合氧化物的例子,可列举出由 $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M1}_y\text{Nb}_{2-z}\text{M2}_z\text{O}_{7+\delta}$ 表示的化合物。其中,M1为选自Zr、Si和Sn中的至少1者。M2为选自V、Ta、Bi、K、Ca、B、Co、Fe、Mn、Ni、Si、P和Mo中的至少1者。组成式中的各个下角标为 $0 \leq x \leq 5$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 2$ 、 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ 。

[0060] 作为单斜晶型铌钛复合氧化物的其他例子,可列举出由 $\text{Ti}_{1-y}\text{M3}_{y+z}\text{Nb}_{2-z}\text{O}_{7-\delta}$ 表示的化合物。其中,M3为选自Mg、Fe、Ni、Co、W、Ta和Mo中的至少1者。组成式中的各个下角标为 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 2$ 、 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ 。

[0061] 活性物质可包含铌钛复合氧化物以外的其他活性物质。作为其他活性物质,例如可列举出具有斜方锰矿结构的钛酸锂(例如 $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $0 \leq y \leq 3$)、具有尖晶石结构的钛酸锂(例如 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $0 \leq x \leq 3$)、单斜晶型二氧化钛($\text{TiO}_2(\text{B})$)、锐钛矿型二氧化钛、金红石型二氧化钛、碱硬锰矿型钛复合氧化物和正交晶型(orthorhombic)含钛复合氧化物。

[0062] 作为上述正交晶型含钛复合氧化物的例子,可列举出由 $\text{Li}_{2+a}\text{M}(\text{I})_{2-b}\text{Ti}_{6-c}\text{M}(\text{II})_d\text{O}_{14+o}$ 表示的化合物。其中,M(I)为选自Sr、Ba、Ca、Mg、Na、Cs、Rb和K中的至少1者。M(II)为选

自Zr、Sn、V、Nb、Ta、Mo、W、Y、Fe、Co、Cr、Mn、Ni和Al中的至少1者。组成式中的各个下角标为 $0 \leq a \leq 6$ 、 $0 \leq b < 2$ 、 $0 \leq c < 6$ 、 $0 \leq d < 6$ 、 $-0.5 \leq \sigma \leq 0.5$ 。作为正交晶型含钛复合氧化物的具体例,可列举出 $\text{Li}_{2+a}\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($0 \leq a \leq 6$)。

[0063] 在活性物质进一步包含单斜晶型二氧化钛的情况下,存在如下倾向:随着Li离子的嵌入,电子导电性提高,因此能够使充放电倍率性能提高,或者通过减少电极中的导电助剂,能够提高电极密度。

[0064] 活性物质包含的含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子的平均粒径(D50)优选在 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $0.50\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内,进一步优选在 $0.5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 的范围内。如果一次粒子的平均粒径(D50)不到 $0.5\mu\text{m}$,则比表面积高,在电极中空隙增多,因此提高电极密度变得困难。其结果,电极中的活性物质粒子之间的接触性以及活性物质粒子与导电剂的接触性变差,寿命性能倾向于降低。另外,由于比表面积高,因此与电解质的反应性升高,由于电极表面的被膜形成,电阻升高,因此急速充放电性能倾向于降低。另一方面,如果一次粒子的平均粒径(D50)比 $50\mu\text{m}$ 大,则固体内的Li离子扩散距离变长,急速充放电性能倾向于降低。作为活性物质所含有的多个一次粒子的平均粒径(D50)的确定方法将后述。

[0065] 对活性物质含有的铌钛复合氧化物的BET比表面积并无特别限制,优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且不到 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。如果比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则能够确保与电解液的接触面积,容易获得良好的放电倍率特性,另外能够缩短充电时间。另一方面,在比表面积不到 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的情况下,与电解液的反应性没有过度升高,能够提高寿命特性。另外,在比表面积不到 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的情况下,能够使后述的电极的制造中使用的、包含活性物质的浆料的涂布性变得良好。

[0066] 活性物质的微晶尺寸例如在 $50\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 的范围内,优选在 $80\text{nm} \sim 120\text{nm}$ 的范围内。如果微晶尺寸在该范围内,则结晶中的Li离子传导顺利地,因此充放电效率、倍率性能能够提高。

[0067] 导电剂是为了提高集电性能并且抑制活性物质与集电体的接触电阻而配合的。在导电剂的例子中包含气相生长碳纤维(Vapor Grown Carbon Fiber;VGCF)、乙炔黑等炭黑和石墨这样的碳质物。可使用这些中的1个作为导电剂,或者可将2个以上组合用作导电剂。或者,可代替使用导电剂而对活性物质粒子的表面实施碳涂覆、电子导电性无机材料涂覆。

[0068] 粘结剂是为了将分散的活性物质的间隙填埋、另外使活性物质与集电体粘结而配合的。在粘结剂的例子中,包含聚四氟乙烯(polytetrafluoro ethylene;PTFE)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride;PVdF)、氟系橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、聚丙烯酸化合物、酰亚胺化合物、羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose;CMC)和CMC的盐。可将它们中的1个用作粘结剂,或者可将2个以上组合用作粘结剂。

[0069] 集电体使用在将锂(Li)嵌入和脱嵌活性物质的电位下电化学上稳定的材料。例如,电极用作负极的情况下,集电体优选由铜、镍、不锈钢或铝、或者、包含选自Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu和Si中的一种以上的元素的铝合金制作。集电体的厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。具有这样的厚度的集电体能够取得电极的强度与轻质化的平衡。

[0070] 另外,集电体能够包含在其表面没有形成活性物质含有层的部分。该部分能够作为集电片发挥作用。

[0071] 活性物质含有层的密度(不含集电体)优选在 $2.4\text{g}/\text{cm}^3 \sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。活性

物质含有层的密度也能够称为电极密度。如果电极密度在该范围内,则活性物质粒子与导电助剂适度地密合,从而电极中的电子导电通路形成与电解液浸透性的平衡变得良好,急速充放电性能、寿命性能提高。

[0072] 实施方式涉及的活性物质含有层含有大量的如上所述表面平滑的一次粒子。因此,电极的压实成型性高。因此,例如,在用同一压制压力将凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 为0.70以上的电极与 FU_{ave} 不到0.70的电极压制的情况下,所制作的电极的电极密度彼此不同。凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 为0.70以上的电极由于电极密度容易升高,因此一次粒子之间容易密合。如果电极密度高,不仅能够提高高能量密度和急速充放电性能,而且与充放电相伴的活性物质粒子的劣化比较均匀地进行,因此寿命特性也能够提高。不过,如果电极密度过高,则具有如下缺点:电解液难以浸透,而且不能吸收与充放电相伴的活性物质的体积变动,寿命性能降低。

[0073] <制造方法>

[0074] 实施方式的电极包含的活性物质能够采用以下的方法制造。

[0075] 首先,将起始原料混合。作为用于铌钛复合氧化物的起始原料,使用含有Li、Ti、Nb的氧化物或盐。用作起始原料的盐优选为碳酸盐和硝酸盐这样的、在比较低的温度下分解而生成氧化物的盐。另外,这些起始原料的粒径优选在 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的范围,更优选在 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。这是因为,如果比 $0.1\mu\text{m}$ 小,混合时容易在大气中飞舞,容易引起组成偏差,如果比 $10\mu\text{m}$ 大,则产生未反应生成物。

[0076] 将起始原料混合时,用使得Nb源和Ti源没有成为目标组成的摩尔比进行混合。例如,在目标组成中的Nb与Ti之比不为1:1的情况下,以作为原料的Nb源和Ti源成为等摩尔的方式以1:1的摩尔比进行混合。将混合的原料供于在 $500^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的范围内的温度下历时2小时 $\sim$ 5小时左右的临时烧成。接下来,对于临时烧成后的粉末,用使得成为目标组成的量追加地混合起始原料。通过该追加,使用的起始原料全体的元素比与目标组成一致。将追加了原料后的混合物进一步供于主烧成。主烧成在 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 的温度下分为2次以上的烧成总计进行10小时 $\sim$ 40小时。优选在主烧成后在主烧成时的温度以下的温度下进一步实施退火处理。退火处理通过在 $350^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的温度下热处理1小时 $\sim$ 5小时而进行。通过进行退火处理,能够修复铌钛复合氧化物的氧缺失,因此能够实现高容量和优异的寿命性能。

[0077] 将烧成后的粉末从电炉中迅速地取出并冷却到室温。该冷却优选在烧成物的温度在1小时以内从烧成时的温度变为 100°C 以下的条件下进行。

[0078] 因而,不是从最初开始就以目标的组成比将起始原料混合来烧成,而是使临时烧成时混合的原料的组成比与主烧成时混合的原料的组成比不同,分为2次以上来进行烧成,从而能够抑制一次粒子的生长。原因在于,如果从最初开始就以目标组成的混合比进行烧成,则一齐从烧结反应中的粒子颈缩进行到粒子生长,如果在与目标组成不同的混合比下,由于产生原料的过与不足,因此原料粒子残留于反应粒子间,能够抑制粒子生长。

[0079] 一次粒子的生长受到了抑制的多个活性物质粒子的表面平滑。即,如果采用这样的制造方法,能够制造实施方式涉及的活性物质。

[0080] 再有,就采用上述方法合成的铌钛复合氧化物而言,可通过对电池进行充电,从而将锂离子嵌入。或者,可通过如上述那样将碳酸锂这样的含锂的化合物用作起始原料,从而合成为含锂的复合氧化物。

[0081] 使用如上所述制造的活性物质粒子,例如采用下述的方法制作电极。首先,使活性物质、导电剂和粘结剂悬浮于溶剂中而制备浆料。将该浆料涂布于集电体的单面或两面。接下来,使涂布的浆料干燥,得到活性物质含有层与集电体的层叠体。然后,对该层叠体实施压制。这样制作电极。

[0082] 或者,电极可采用以下的方法制作。首先,将活性物质、导电剂和粘结剂混合,得到混合物。接下来,将该混合物成型为压片状。接下来,通过这些压片配置在集电体上,从而能够得到电极。

[0083] <凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 的确定>

[0084] 针对包含铌钛复合氧化物的多个一次粒子确定凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 的方法进行说明。

[0085] 在以电池中所含的活性物质粒子作为测定对象的情况下,按照以下的程序将活性物质从电池中取出。

[0086] 首先,使电池成为完全放电的状态。通过使电池在25℃环境中以0.1C电流放电至额定终止电压,从而能够使电池成为放电状态。

[0087] 接下来,在填充有氩气的手套箱中将电池分解,将电极体(或电极组)取出。将该电极体用适当的溶剂清洗,在60℃下减压干燥12小时。作为清洗溶剂,能够使用例如碳酸甲乙酯等。这样能够将电极体中所含的有机电解质除去。接下来,通过将电极裁切,从而得到2个电极片。将裁切的电极片的一者浸渍于溶剂(优选醇、NMP等有机溶剂),施加超声波。由此能够将集电体与电极体中所含的电极构成材料分离。接下来,将分散有电极构成材料的分散溶剂装入离心分离器,只将活性物质粒子从包含碳等导电剂的电极体的粉末中分离。

[0088] 接着,对如上所述准备的多个活性物质粒子的粒度分布的测定方法进行说明。

[0089] 通过将活性物质粉末供于采用激光衍射散射法的粒度分布测定,从而能够由活性物质粒子的累计频度曲线确定一次粒子的平均粒径(D50)。作为激光衍射计,例如能够使用MicrotracBEL Corp.制MT3000II。

[0090] 但是,在作为测定对象的活性物质粒子主要包含二次粒子的情况下,使用激光衍射计测定一次粒子的平均粒径(D50)是困难的。因此,在这种情况下,需要通过观察扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope:SEM)像来推定一次粒子的平均粒径(D50)。再有,作为测定对象的活性物质粒子是否主要包含二次粒子,通过采用SEM进行观察来判断。用碳带将活性物质粉末贴附于SEM用的载物台上,用能够清晰地视认一次粒子的外周(轮廓)的边界线的粒子的倍率、例如5000倍~20000倍的倍率进行观察。对于该SEM像中的任意的100个粒子,按照以下的程序确定各个的粒径。在将作为对象的粒子包络的圆(即,外接圆)中描绘直径最小的圆(称为最小外接圆),将该圆的直径定义为粒径。将对于任意的100个粒子确定的粒径的平均值用作一次粒子的平均粒径(D50)的代用值。

[0091] 接下来,对于多个一次粒子分别确定凹凸形状系数FU。参考图3和图4对其程序进行说明。图3是表示实施方式涉及的活性物质的SEM像(20000倍)的一例的图。图4为表示实施方式涉及的活性物质的SEM像(20000倍)的另一例的图。关于凹凸形状系数FU的具体的定义,通过参照来引用非专利文献2“吉村优治、小川正二(1993).砂这样的粒状体的粒子形状的简化的定量法土木学会论文集、No.463/III-22,第95-103页”。

[0092] 用碳带将前面准备的电极片中的另一者在SEM用的载物台上贴附。此时,以从活性

物质含有层的垂线方向能够观察该层的方式贴附。而且,对于电极的横向方向的中央部分,从电极的端部向纵向方向等间隔地合计观察100点。在各观察点处,从一次粒子的外周(轮廓)的边界线能够清晰地视认的粒子中选择1者满足以下条件的一次粒子。这样,将合计100个一次粒子作为测定对象。应予说明,观察倍率设为能够清晰地视认一次粒子的外周(轮廓)的边界线的粒子的倍率,例如5000倍~20000倍。

[0093] 首先,由一次粒子的投影面积求出重心。其中,将具有前面确定的D50的值的半径的圆设为圆X。另外,将具有对D50的值乘以0.1倍所得的值的半径的圆设为圆Y。如图3中所示那样,在使圆X和圆Y的中心与测定对象的一次粒子10的重心重合的情况下,在各观察点处确定一次粒子10的外周L比圆Y大且比圆X小的一次粒子。

[0094] 对于这些100个一次粒子的图像,使用图像解析工具,求出对象粒子10的外周L的外周长 l 和对象粒子10的截面积 a 。作为图像解析工具,例如能够使用非专利文献3“Dr.Michael等,Image Processing with ImageJ,Reprinted from the July 2004issue of Biophotonics International copyrighted by Laurin Publishing Co.INC.”中所示的ImageJ。由得到的外周长 l 和截面积 a ,按照下述式(1),对于挑选的100个一次粒子分别算出凹凸形状系数FU。进而计算所算出的100个凹凸形状系数FU的平均值FU_{ave}。

[0095] 【数学式4】

$$FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{l^2} \quad (1)$$

[0097] 应予说明,测定对象粒子10的外周长 l 和对象粒子10的截面积 a 时,在作为测定对象的一次粒子10的表面和/或外周附着具有比上述圆Y小的粒径的微粒11的情况下,将也包含该微粒11的外周视为一次粒子10的外周L来计量。另外,将该微粒11的截面积也加入对象粒子10的截面积 a 中来计量。图4中所示的SEM像表示在作为测定对象的一次粒子10的表面和/或外周附着具有比圆Y小的粒径的微粒11的情形的一例。由图4可知,微粒11的粒径比圆Y小。除了测定对象的一次粒子10的外周长和截面积以外还考虑微粒11的外周长和截面积的理由在于,将通过这样的微粒11附着于一次粒子10的表面而使粒子表面的平滑性丧失的情况反映于凹凸形状系数FU的值。

[0098] <活性物质的晶体结构的确认>

[0099] 活性物质的晶体结构例如能够通过将粉末X射线衍射测定(X-Ray Diffraction: XRD)和采用リートベルト法的解析组合而确认。

[0100] 活性物质的粉末X射线衍射测定例如能够如下所述进行。

[0101] 首先,根据需要将活性物质粉碎,制备平均粒径不到约5 μ m的试样。平均粒径能够采用激光衍射法求出。将得到的试样填充于在玻璃试样板上形成的深0.2mm的支架部分。接下来,从外部挤压另一玻璃板,使填充的试样的表面变得平坦。为了在填充的试样中不产生裂纹、空隙、凹凸等,注意填充恰如其分的量的试样。另外,注意用足够的压力挤压玻璃板。接下来,将填充了试样的玻璃板设置于粉末X射线衍射装置,使用Cu-K α 射线得到XRD图案。

[0102] 应予说明,在试样的取向性高的情况下,有可能由于试样的填充的方式,峰的位置偏移或者峰强度比变化。就这样的取向性显著高的试样而言,使用毛细管进行测定。具体地,将试样插入毛细管,将该毛细管载置于旋转式试样台进行测定。采用这样的测定方法,

能够使取向性缓和。对于毛细管,使用林德曼玻璃制的毛细管。

[0103] 对于在电池中作为电极材料含有的活性物质能够如下所述进行测定。首先,形成锂离子完全从电极材料中的活性物质(例如铌钛复合氧化物)脱嵌的状态。例如,在将该活性物质用于负极的情况下,使电池完全成为放电状态。由此能够观察活性物质的结晶状态。也有时即使在放电状态下也存在残留的锂离子。由于电极中残留的锂离子的影响,有时在粉末X射线衍射测定结果中混入碳酸锂、氟化锂等杂质相。例如通过使测定气氛成为非活性气体气氛或者进行电极表面的清洗,能够防止杂质相的混入。即使有杂质相,也可忽视这些相来进行解析。

[0104] 接下来,在填充有氩气的手套箱中将电池分解,将电极取出。将取出的电极用适当的溶剂清洗。例如,能够使用碳酸甲乙酯等。将清洗过的电极裁切成与粉末X射线衍射装置的支架的面积大致相同的面积,制成测定试样。

[0105] 将切断的试样(电极)直接贴附于玻璃支架进行测定。此时,预先测定来自金属箔等电极基板的峰的位置。另外,也预先测定导电剂、粘结剂等其他成分的峰。在基板的峰与活性物质的峰重合的情况下,希望从基板将含有活性物质的层(例如后述的活性物质含有层)剥离来供于测定。这是因为,在定量地测定峰强度时,将重合的峰分离。例如,通过在溶剂中对电极基板照射超声波,从而能够将活性物质层剥离。将活性物质层封入毛细管,载置于旋转式试样台进行测定。采用这样的方法,减少了取向性的影响,而且能够得到活性物质的XRD图案。此时取得的XRD图案必须能够应用于リートベルト解析。收集リートベルト用数据时,适当地调整测定时间和/或X射线强度,以使步进宽度成为衍射峰的最小半峰全宽的 $1/3 \sim 1/5$,以使最强反射的峰位置处的强度成为 $5000 \sim 10000$ 计数。

[0106] 采用リートベルト法对得到的XRD图案进行解析。在リートベルト法中,由预先推定的晶体结构模型计算衍射图案。通过将该计算值与实测值全部拟合,从而能够精密地分析与晶体结构有关的参数(晶格常数、原子坐标、占有率等)。由此能够考察合成的氧化物的晶体结构的特征。另外,可以考察构成元素的各位点中的占有率。

[0107] 作为用于估测リートベルト解析中的观测强度与计算强度的一致程度的尺度,使用拟合参数 S 。需要以该 S 变得比1.8小的方式进行解析。另外,确定各位点的占有率时,必须将标准偏差 σ_j 考虑进去。关于在此定义的拟合参数 S 和标准偏差 σ_j ,用非专利文献4“中井泉、泉富士夫编著、“粉末X射线解析的实际”日本分析化学会X射线分析研究恳谈会编(朝仓书店)发行日2009年7月10日”(97页~115页)中记载的算式进行推定。采用该方法,对于实施方式的具有空间群 $C2/m$ 的对称性的单斜晶型铌钛复合氧化物,尝试在晶体结构中的 $2a$ 或 $4i$ 的各金属阳离子占有位点处假定各阳离子均等地占有的情形进行拟合的情形和假定各阳离子不均匀而对每个元素设定各自的占有率来进行拟合的情形。其结果,拟合参数 S 的收敛值小时,即拟合优异时,能够判断接近实际的占有状态。由此能够判断各阳离子是否无规排列。

[0108] <活性物质的组成的确认方法>

[0109] 活性物质的组成例如能够使用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma: ICP)发光分光法进行分析。此时,各元素的存在比(摩尔比)依赖于使用的分析装置的灵敏度。因此,有时所测定的摩尔比与实际的摩尔比偏差只是测定装置的误差部分的数值。但是,即使数值以分析装置的误差范围脱离,也能够充分地发挥实施方式涉及的电极的性能。

[0110] 采用ICP发光分光法测定组装到电池中的活性物质的组成时,具体地按照以下的程序进行。

[0111] 首先,采用粉末X射线衍射的项中说明的程序,从二次电池中将作为测定对象的含有活性物质的电极取出,进行清洗。从清洗过的电极将活性物质含有层等含有电极活性物质的部分剥离。例如,通过照射超声波,能够将含有电极活性物质的部分剥离。作为具体例,例如,在装入玻璃烧杯中的碳酸甲乙酯中放入电极,通过在超声波清洗机中振动,从而能够从电极集电体将包含电极活性物质的活性物质含有层剥离。

[0112] 接下来,将剥离的部分在大气中短时间加热(例如,500℃下1小时左右),将粘结剂成分、碳等不需要的成分烧失。通过用酸将其残渣溶解,从而能够作成含有活性物质的液体样品。此时,作为酸,能够使用盐酸、硝酸、硫酸、氟化氢等。通过将该液体样品供于ICP分析,从而能够获知活性物质中的组成。

[0113] <活性物质粒子的比表面积测定方法>

[0114] 活性物质粒子的比表面积的测定能够采用如下方法进行:在液氮的温度下使吸附占有面积已知的分子吸附于粉体粒子表面,由其量求出试样的比表面积。最常利用的是采用非活性气体的低温低湿物理吸附的BET法,是将作为单分子层吸附理论的Langmuir理论扩展到多分子层吸附的、作为比表面积的计算方法最有名的理论。将由其求出的比表面积称为BET比表面积。

[0115] <粒子表面上的碳材料的有无的确认>

[0116] 在铌钛复合氧化物的粒子表面是否设置了碳材料能够如下所述确认。

[0117] 首先,采用粉末X射线衍射的项中说明的程序,从二次电池中将作为测定对象的含有活性物质的电极取出,进行清洗。

[0118] 从清洗过的电极中将活性物质粉末取出。活性物质粉末例如能够如下所述取出。首先,将包含粘结剂的电极在溶剂中分散。作为此时使用的溶剂,例如,如果粘结剂为有机溶剂系粘结剂,则使用N-甲基吡咯烷酮,如果粘结剂为水系粘结剂(例如水溶性的粘结剂),则使用纯水。对于溶剂照射30分钟以上的超声波,使电极分散。由此能够将粘结剂溶解,将电极材料作为粉末从集电体分离。接下来,将包含电极材料的粉末的溶剂放入离心分离器,分离为导电剂和活性物质粒子后通过冻结干燥来回收。这样能够在维持在粒子表面上设置的碳材料的状态下将活性物质粉末取出。

[0119] 将取出的活性物质用碳酸二乙酯溶剂等有机溶剂清洗,将锂盐溶解而除去后,使其干燥。干燥后,在空气中充分地水洗,将除去了残留锂离子的活性物质作为测定对象。

[0120] 粒子表面上的碳材料能够采用以下的无机元素分析法进行分析。将作为测定对象准备的活性物质试样与助燃剂一起放入氧化铝坩埚中,在氧气流中通过高频感应加热进行燃烧。此时,由于将碳作为二氧化碳释放,因此通过用红外检测器检测二氧化碳,从而对碳量进行定量。作为测定装置,例如能够使用LECO公司制CS844型。

[0121] 根据第1实施方式,提供电极。该电极具备包含活性物质的活性物质含有层。活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子。对于多个一次粒子中的100个一次粒子分别按照下述式(1)算出凹凸形状系数FU,所算出的凹凸形状系数FU的平均值(FU_{ave})为0.70以上。

[0122] 【数学式5】

$$[0123] \quad FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{\ell^2} \quad (1)$$

[0124] 式(1)中, ℓ 为各一次粒子的投影截面中的外周长, a 为各一次粒子的投影截面中的截面积。100个一次粒子具有由采用激光衍射散射法得到的多个一次粒子的粒度分布图表所确定的平均粒径(D50)的值的0.2倍~4倍的粒径。

[0125] 因此,采用实施方式涉及的电极,能够实现可以显示出高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性的二次电池。

[0126] (第2实施方式)

[0127] 根据第2实施方式,提供包含负极、正极和电解质的二次电池。该二次电池包含第1实施方式涉及的电极作为负极。

[0128] 二次电池也能够进一步具备在正极与负极之间配置的分隔体。负极、正极和分隔体能够构成电极组。电解质可被保持于电极组。二次电池能够进一步具备容纳电极组和电解质的外包装部件。二次电池能够进一步具备与负极电连接的负极端子和与正极电连接的正极端子。

[0129] 二次电池例如可为锂离子二次电池。另外,二次电池包括含有非水电解质的非水电解质二次电池。

[0130] 以下对于负极、正极、电解质、分隔体、外包装部件、负极端子和正极端子详细地说明。

[0131] (1) 负极

[0132] 第2实施方式涉及的二次电池具备的负极为第1实施方式涉及的电极。

[0133] (2) 正极

[0134] 正极能够包含正极集电体和正极活性物质含有层。正极活性物质含有层可形成在正极集电体的单面或两面。正极活性物质含有层能够包含正极活性物质以及任选地包含导电剂和粘结剂。

[0135] 作为正极活性物质,例如能够使用氧化物或硫化物。作为正极活性物质,正极可单独地包含1种化合物,或者可组合地含有2种以上的化合物。在氧化物和硫化物的例子中,能够列举出能够使Li或Li离子嵌入和脱嵌的化合物。

[0136] 作为这样的化合物,例如包括二氧化锰(MnO_2)、氧化铁、氧化铜、氧化镍、锂锰复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 Li_xMnO_2 ; $0 < x \leq 1$)、锂镍复合氧化物(例如 Li_xNiO_2 ; $0 < x \leq 1$)、锂钴复合氧化物(例如 Li_xCoO_2 ; $0 < x \leq 1$)、锂镍钴复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 1$)、锂锰钴复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 1$)、具有尖晶石结构的锂锰镍复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 2$)、具有橄榄石结构的锂磷氧化物(例如 Li_xFePO_4 ; $0 < x \leq 1$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 1$ 、 Li_xCoPO_4 ; $0 < x \leq 1$)、硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、钒氧化物(例如 V_2O_5)、以及锂镍钴锰复合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, y+z < 1$)。

[0137] 上述中,在作为正极活性物质更优选的化合物的例子中,包括具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; $0 < x \leq 1$)、锂镍复合氧化物(例如 Li_xNiO_2 ; $0 < x \leq 1$)、锂钴复合氧化物(例如 Li_xCoO_2 ; $0 < x \leq 1$)、锂镍钴复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 1$)、具有尖晶石结构的锂锰镍复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 2$)、锂锰钴复

合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 1$)、锂磷酸铁(例如 Li_xFePO_4 ; $0 < x \leq 1$)、以及锂镍钴锰复合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$; $0 < x \leq 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, y+z < 1$)。如果将这些化合物用于正极活性物质,则能够提高正极电位。

[0138] 作为电池的电解质,使用常温熔融盐的情况下,优选使用包含锂磷酸铁、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ ($0 \leq x \leq 1$)、锂锰复合氧化物、锂镍复合氧化物、锂镍钴复合氧化物、或者它们的混合物的正极活性物质。这些化合物与常温熔融盐的反应性低,因此能够使循环寿命提高。对于常温熔融盐的详细情况将后述。

[0139] 正极活性物质的一次粒径优选为100nm以上且1 μm 以下。一次粒径为100nm以上的正极活性物质在工业生产上的处理容易。一次粒径为1 μm 以下的正极活性物质可使锂离子的固体内扩散顺利地进行的。

[0140] 正极活性物质的比表面积优选为0.1 m^2/g 以上且10 m^2/g 以下。具有0.1 m^2/g 以上的比表面积的正极活性物质能够充分地确保Li离子的吸留·放出位点。具有10 m^2/g 以下的比表面积的正极活性物质在工业生产上容易处理,并且能够确保良好的充放电循环性能。

[0141] 粘结剂是为了将分散的正极活性物质的间隙填埋、另外使正极活性物质与正极集电体粘结而配合的。在粘结剂的例子中,包括聚四氟乙烯(polytetrafluoro ethylene; PTFE)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride; PVdF)、氟系橡胶、聚丙烯酸化合物、酰亚胺化合物、羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose; CMC)和CMC的盐。可将它们中的1种用作粘结剂,或者可将2种以上组合来用作粘结剂。

[0142] 导电剂是为了提高集电性能、并且抑制正极活性物质与正极集电体的接触电阻而配合的。在导电剂的例子中,包含气相生长碳纤维(Vapor Grown Carbon Fiber; VGCF)、乙炔黑等炭黑和石墨这样的碳质物。可将它们中的1种用作导电剂,或者可将2种以上组合来用作导电剂。另外,也能够省略导电剂。

[0143] 在正极活性物质含有层中,正极活性物质和粘结剂优选分别以80重量%以上且98重量%以下和2重量%以上且20重量%以下的比例进行配合。

[0144] 通过使粘结剂的量成为2重量%以上,从而获得充分的电极强度。另外,粘结剂可作为绝缘体发挥功能。因此,通过使粘结剂的量成为20重量%以下,从而电极中所含的绝缘体的量减少,因此能够使内部电阻减小。

[0145] 在加入导电剂的情况下,正极活性物质、粘结剂和导电剂优选分别以77重量%以上且95重量%以下、2重量%以上且20重量%以下和3重量%以上且15重量%以下的比例进行配合。

[0146] 通过使导电剂的量成为3重量%以上,从而能够发挥上述的效果。另外,通过使导电剂的量成为15重量%以下,从而能够降低与电解质接触的导电剂的比例。如果该比例低,则在高温保存下能够减轻电解质的分解。

[0147] 正极集电体优选为铝箔、或者、包含选自Mg、Ti、Zn、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu和Si中的一者以上的元素的铝合金箔。

[0148] 铝箔或铝合金箔的厚度优选为5 μm 以上且20 μm 以下,更优选为15 μm 以下。铝箔的纯度优选为99重量%以上。铝箔或铝合金箔中所含的铁、铜、镍和铬等过渡金属的含量优选为1重量%以下。

[0149] 另外,正极集电体能够包含在其表面没有形成正极活性物质含有层的部分。该部

分能够作为正极集电片发挥作用。

[0150] 正极例如能够采用以下的方法制作。首先,使活性物质、导电剂和粘结剂悬浮于溶剂,制备浆料。将该浆料涂布于集电体的单面或两面。接下来,使涂布的浆料干燥,得到活性物质含有层与集电体的层叠体。然后,对该层叠体实施压制。这样制作正极。

[0151] 或者,正极可采用如下的方法制作。首先,将活性物质、导电剂和粘结剂混合,得到混合物。接下来,将该混合物成型为压片状。接下来,通过将这些粒料配置在集电体上,从而能够得到正极。

[0152] (3) 电解质

[0153] 作为电解质,例如能够使用液体非水电解质或凝胶状非水电解质。液体非水电解质通过将作为溶质的电解质盐溶解于有机溶剂中而制备。电解质盐的浓度优选为0.5mol/L以上且2.5mol/L以下。

[0154] 在电解质盐的例子中包含高氯酸锂(LiClO₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟砷锂(LiAsF₆)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)和双(三氟甲磺酰基)亚胺锂(LiN(CF₃SO₂)₂)这样的锂盐以及它们的混合物。电解质盐优选为即使是高电位也难以氧化的电解质盐,最优选LiPF₆。

[0155] 在有机溶剂的例子中包含碳酸亚丙酯(propylene carbonate;PC)、碳酸亚乙酯(ethylene carbonate;EC)、碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate;VC)这样的环状碳酸酯;碳酸二乙酯(diethyl carbonate;DEC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate;DMC)、碳酸甲乙酯(methyl ethyl carbonate;MEC)这样的链状碳酸酯;四氢呋喃(tetrahydrofuran;THF)、2-甲基四氢呋喃(2-methyl tetrahydrofuran;2MeTHF)、二氧戊环(dioxolane;DOX)这样的环状醚;二甲氧基乙烷(dimethoxy ethane;DME)、二乙氧基乙烷(diethoxy ethane;DEE)这样的链状醚;γ-丁内酯(γ-butyrolactone;GBL)、乙腈(acetonitrile;AN)和环丁砜(sulfolane;SL)。这些有机溶剂能够单独地使用或者作为混合溶剂使用。

[0156] 凝胶状非水电解质通过将液体非水电解质和高分子材料复合化而制备。在高分子材料的例子中包含聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride;PVdF)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile;PAN)、聚环氧乙烷(polyethylene oxide;PEO)、或者它们的混合物。

[0157] 或者,作为非水电解质,除了液体非水电解质和凝胶状非水电解质以外,可使用含有锂离子的常温熔融盐(离子性熔体)、高分子固体电解质和无机固体电解质等。

[0158] 常温熔融盐(离子性熔体)是指由有机物阳离子与阴离子的组合构成的有机盐内在常温(15℃以上且25℃以下)下能作为液体存在的化合物。在常温熔融盐中包含以单一成分作为液体存在的常温熔融盐、通过与电解质盐混合而成为液体的常温熔融盐、通过在有机溶剂中溶解而成为液体的常温熔融盐、或者它们的混合物。一般地,二次电池中使用的常温熔融盐的熔点为25℃以下。另外,有机物阳离子一般具有季铵骨架。

[0159] 高分子固体电解质通过将电解质盐溶解于高分子材料、固体化而制备。

[0160] 无机固体电解质为具有锂离子传导性的固体物质。

[0161] (4) 分隔体

[0162] 分隔体例如由包含聚乙烯(polyethylene;PE)、聚丙烯(polypropylene;PP)、纤维素或聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride;PVdF)的多孔膜、或者合成树脂制无纺布形成。从安全性的观点出发,优选使用由聚乙烯或聚丙烯形成的多孔膜。这是因为,这些多孔

膜在一定温度下熔融,可以阻断电流。

[0163] (5) 外包装部件

[0164] 作为外包装部件,例如能够使用由层叠膜构成的容器、或者金属制容器。

[0165] 层叠膜的厚度例如为0.5mm以下,优选为0.2mm以下。

[0166] 作为层叠膜,使用包含多个树脂层和在这些树脂层间存在的金属层的多层膜。树脂层例如包含聚丙烯(polypropylene;PP)、聚乙烯(polyethylene;PE)、尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate;PET)等高分子材料。为了轻质化,金属层优选由铝箔或铝合金箔构成。层叠膜通过采用热熔合进行密封,从而可成型为外包装部件的形状。

[0167] 金属制容器的壁的厚度例如为1mm以下,更优选为0.5mm以下,进一步优选为0.2mm以下。

[0168] 金属制容器例如由铝或铝合金等制成。铝合金优选含有镁、锌和硅等元素。在铝合金含有铁、铜、镍和铬等过渡金属的情况下,其含量优选为100重量ppm以下。

[0169] 对外包装部件的形状并无特别限定。外包装部件的形状例如可以为扁平型(薄型)、方型、圆筒型、硬币型、或纽扣型等。外包装部件能够根据电池尺寸、电池的用途适当地选择。

[0170] (6) 负极端子

[0171] 负极端子能够由在上述的负极活性物质的Li吸留放出电位下电化学上稳定并且具有导电性的材料形成。具体地,作为负极端子的材料,可列举出铜、镍、不锈钢或铝、或者包含选自Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu和Si中的至少1种元素的铝合金。作为负极端子的材料,优选使用铝或铝合金。为了减小与负极集电体的接触电阻,负极端子优选由与负极集电体同样的材料构成。

[0172] (7) 正极端子

[0173] 正极端子能够由相对于锂的氧化还原电位、在3V以上且5V以下的电位范围(vs.Li/Li⁺)中电气上稳定并且具有导电性的材料形成。作为正极端子的材料,可列举出铝、或者、包含选自Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu和Si中的至少1种的元素的铝合金。为了减小与正极集电体的接触电阻,正极端子优选由与正极集电体同样的材料形成。

[0174] 接下来,对于第2实施方式涉及的二次电池,参照附图更具体地说明。

[0175] 图5为概略地表示第2实施方式涉及的二次电池的一例的截面图。图6为将图5中所示的二次电池的A部放大的截面图。

[0176] 图5和图6中所示的二次电池100具备:图5和图6中所示的袋状外包装部件2、图5中所示的电极组1和未图示的电解质。电极组1和电解质被容纳在袋状外包装部件2内。电解质(未图示)被电极组1保持。

[0177] 袋状外包装部件2由包含2个树脂层和介于它们之间的金属层的层叠膜构成。

[0178] 如图5中所示那样,电极组1为扁平状的卷绕型电极组。扁平状卷绕型的电极组1如图6中所示那样,包含负极3、分隔体4和正极5。分隔体4介于负极3与正极5之间。

[0179] 负极3包含负极集电体3a和负极活性物质含有层3b。负极3中,位于卷绕型的电极组1的最外壳的部分如图6中所示那样,只在负极集电体3a的内面侧形成了负极活性物质含有层3b。在负极3中的其他部分,在负极集电体3a的两面形成了负极活性物质含有层3b。

[0180] 正极5包含正极集电体5a、和在其两面形成的正极活性物质含有层5b。

[0181] 如图5中所示那样,负极端子6和正极端子7位于卷绕型的电极组1的外周端附近。该负极端子6与位于负极集电体3a的最外壳的部分连接。另外,正极端子7与位于正极集电体5a的最外壳的部分连接。这些负极端子6和正极端子7从袋状外包装部件2的开口部向外部延伸出。在袋状外包装部件2的内面设置有热塑性树脂层,通过将其热熔合,从而将开口部封闭。

[0182] 第2实施方式涉及的二次电池并不限于图5和图6中所示的构成的二次电池,例如可以是图7和图8中所示的构成的电池。

[0183] 图7为示意地表示第2实施方式涉及的二次电池的另一例的部分剖切立体图。图8为图7中所示的二次电池的B部的放大截面图。

[0184] 图7和图8中所示的二次电池100具备:图7和图8中所示的电极组1、图7中所示的外包装部件2、和未图示的电解质。电极组1和电解质被收容于外包装部件2内。电解质被保持于电极组1。

[0185] 外包装部件2由包含2个树脂层和介于它们之间的金属层的层叠膜构成。

[0186] 电极组1如图8中所示那样,为层叠型的电极组。层叠型的电极组1具有对于负极3和正极5边使其间存在分隔体4边交替地层叠的结构。

[0187] 电极组1包含多个负极3。多个负极3各自具有:负极集电体3a、和负载于负极集电体3a的两面的负极活性物质含有层3b。另外,电极组1包含多个正极5。多个正极5各自具有:正极集电体5a、和负载于正极集电体5a的两面的正极活性物质含有层5b。

[0188] 各负极3的负极集电体3a在其一边包含在所有表面都没有负载负极活性物质含有层3b的部分3c。该部分3c作为负极集电片发挥作用。如图8中所示那样,作为负极集电片发挥作用的部分3c不与正极5重叠。另外,多个负极集电片(部分3c)与带状的负极端子6电连接。带状的负极端子6的前端被引出到外包装部件2的外部。

[0189] 另外,虽未图示,但各正极5的正极集电体5a在其一边包含在所有表面都没有负载正极活性物质含有层5b的部分。该部分作为正极集电片发挥作用。正极集电片与负极集电片(部分3c)同样地,不与负极3重叠。另外,正极集电片相对于负极集电片(部分3c),位于电极组1的相反侧。正极集电片与带状的正极端子7电连接。带状的正极端子7的前端位于负极端子6的相反侧,被引出到外包装部件2的外部。

[0190] 第2实施方式涉及的二次电池具备第1实施方式涉及的电极作为负极。因此,该二次电池可以显示出高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0191] (第3实施方式)

[0192] 根据第3实施方式,提供电池模块。电池模块具备多个第2实施方式涉及的二次电池。

[0193] 在第3实施方式涉及的电池模块中,各单电池可以电气上串联或并联地连接配置,或者可将串联连接和并联连接组合而配置。

[0194] 接下来,对于第3实施方式涉及的电池模块的一例,参照附图进行说明。

[0195] 图9为概略地表示第3实施方式涉及的电池模块的一例的立体图。图9中所示的电池模块200具备:5个单电池100a~100e、4个汇流排21、正极侧引线22和负极侧引线23。5个单电池100a~100e各自为第2实施方式涉及的二次电池。

[0196] 汇流排21例如将1个单电池100a的负极端子6与相邻的单电池100b的正极端子7连接。这样,5个单电池100被4个汇流排21串联地连接。即,图9的电池模块200为5个串联的电池模块。

[0197] 如图9中所示那样,在5个单电池100a~100e中,位于左端的单电池100a的正极端子7连接至外部连接用的正极侧引线22。另外,5个单电池100a~100e中,位于右端的单电池100e的负极端子6连接至外部连接用的负极侧引线23。

[0198] 第3实施方式涉及的电池模块具备第2实施方式涉及的二次电池。因此,该电池模块可以显示出高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0199] (第4实施方式)

[0200] 根据第4实施方式,提供电池组。该电池组具备第3实施方式涉及的电池模块。该电池组可代替第3实施方式涉及的电池模块而具备单一的第2实施方式涉及的二次电池。

[0201] 第4实施方式涉及的电池组还能够还具备保护电路。保护电路具有控制二次电池的充放电的功能。或者,可将使用电池组作为电源的装置(例如电子设备、汽车等)中所含的电路作为电池组的保护电路使用。

[0202] 另外,第4实施方式涉及的电池组也能够还具备通电用的外部端子。通电用的外部端子用于向外部输出来自二次电池的电流和/或用于将来自外部的电流输出至二次电池。换言之,使用电池组作为电源时,电流通过通电用的外部端子而向外部供给。另外,将电池组充电时,充电电流(包含汽车等的动力的再生能量)通过通电用的外部端子被供给到电池组。

[0203] 接下来,对于第4实施方式涉及的电池组的一例,参照附图进行说明。

[0204] 图10为概略地表示第4实施方式涉及的电池组的一例的分解立体图。图11为表示图10中所示的电池组的电路的一例的方框图。

[0205] 图10和图11中所示的电池组300具有:收容容器31、盖32、保护片33、电池模块200、印刷配线基板34、配线35和未图示的绝缘板。

[0206] 图10中所示的收容容器31为具有长方形的底面的有底方型容器。收容容器31构成可为容纳保护片33、电池模块200、印刷配线基板34和配线35。盖32具有矩形的形状。盖32通过覆盖收容容器31,从而将上述电池模块200等收容。在收容容器31和盖32中,虽未图示,但设置了用于与外部设备等连接的开口部或连接端子等。

[0207] 电池模块200具有多个单电池100、正极侧引线22、负极侧引线23和胶粘带24。

[0208] 单电池100具有图5和图6中所示的结构。多个单电池100的至少1者为第2实施方式涉及的二次电池。将多个单电池100以向外部延伸出的负极端子6和正极端子7成为相同方向的方式对齐而层叠。多个单电池100各个如图11中所示那样串联地电连接。多个单电池100可并联地电连接,也可将串联连接和并联连接组合地连接。如果将多个单电池100并联连接,与串联连接的情形相比,电池容量增大。

[0209] 胶粘带24将多个单电池100粘结。可代替胶粘带24而使用热收缩带来将多个单电池100固定。这种情况下,在电池模块200的两侧面配置保护片33,将热收缩带缠绕后,使热收缩带热收缩,使多个单电池100成束。

[0210] 正极侧引线22的一端连接至单电池100的层叠体中位于最下层的单电池100的正极端子7。负极侧引线23的一端连接至单电池100的层叠体中位于最上层的单电池100的负

极端子6。

[0211] 印刷配线基板34在收容容器31的内侧面中沿着一个短边方向的面设置。印刷配线基板34具有：正极侧连接器341、负极侧连接器342、热敏电阻343、保护电路344、配线345和346、通电用的外部端子347、正侧配线348a和负侧配线348b。印刷配线基板34的一个主面与电池模块200中负极端子6和正极端子7延伸出的面相对。在印刷配线基板34与电池模块200之间存在着未图示的绝缘板。

[0212] 在正极侧连接器341中设置有贯通孔。通过将正极侧引线22的另一端插入该贯通孔，从而将正极侧连接器341与正极侧引线22电连接。在负极侧连接器342中设置有贯通孔。通过将负极侧引线23的另一端插入该贯通孔，从而将负极侧连接器342与负极侧引线23电连接。

[0213] 将热敏电阻343固定于印刷配线基板34的一个主面。热敏电阻343检测单电池100的各个的温度，将其检测信号传送至保护电路344。

[0214] 将通电用的外部端子347固定于印刷配线基板34的另一主面。通电用的外部端子347与在电池组300的外部存在的设备电连接。

[0215] 将保护电路344固定于印刷配线基板34的另一主面。保护电路344经由正侧配线348a与通电用的外部端子347连接。保护电路344经由负侧配线348b与通电用的外部端子347连接。另外，保护电路344经由配线345与正极侧连接器341电连接。保护电路344经由配线346与负极侧连接器342电连接。进而，保护电路344与多个单电池100的各个经由配线35电连接。

[0216] 将保护片33配置于收容容器31的长边方向的两个内侧面和经由电池模块200与印刷配线基板34相对的短边方向的内侧面。保护片33例如由树脂或橡胶制成。

[0217] 保护电路344控制多个单电池100的充放电。另外，保护电路344基于从热敏电阻343传送的检测信号、或者、从各个单电池100或电池模块200传送的检测信号，将保护电路344与向外部设备的通电用的外部端子347的电连接阻断。

[0218] 作为从热敏电阻343传送的检测信号，例如能够列举出检测到单电池100的温度为规定的温度以上的信号。作为从各个单电池100或电池模块200传送的检测信号，例如能够列举出检测到单电池100的过充电、过放电和过电流的信号。对于各个单电池100检测过充电等的情况下，可检测电池电压，也可检测正极电位或负极电位。后者的情况下，将用作参照极的锂电极插入各个单电池100。

[0219] 再有，作为保护电路344，可使用将电池组300作为电源使用的装置（例如电子设备、汽车等）中所含的电路。

[0220] 另外，该电池组300如上述那样具有通电用的外部端子347。因此，该电池组300能够经由通电用的外部端子347，将来自电池模块200的电流输出到外部设备，并且将来自外部设备的电流输入电池模块200。换言之，将电池组300作为电源使用时，将来自电池模块200的电流通过通电用的外部端子347供给到外部设备。另外，将电池组300充电时，将来自外部设备的充电电流通过通电用的外部端子347供给到电池组300。将该电池组300用作车载用电池的情况下，作为来自外部设备的充电电流，能够使用车辆的动力的再生能量。

[0221] 再有，电池组300可具有多个电池模块200。这种情况下，多个电池模块200可串联地连接，也可并联地连接，也可将串联连接和并联连接组合地连接。另外，可将印刷配线基

板34和配线35省略。这种情况下,可将正极侧引线22和负极侧引线23用作通电用的外部端子。

[0222] 这样的电池组可用于例如要求在将大电流取出时循环性能优异的用途。该电池组具体地用作例如电子设备的电源、定置用电池、各种车辆的车载用电池。作为电子设备,例如能够列举出数码相机。该电池组特别优选用作车载用电池。

[0223] 第4实施方式涉及的电池组具有第2实施方式涉及的二次电池或第3实施方式涉及的电池模块。因此,该电池组可以显示出高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0224] (第5实施方式)

[0225] 根据第5实施方式,提供车辆。该车辆搭载着第4实施方式涉及的电池组。

[0226] 第5实施方式涉及的车辆中,电池组例如将车辆的动力的再生能量回收。车辆可包含将该车辆的动能转换为再生能量的机构。

[0227] 作为第5实施方式涉及的车辆的例子,例如可列举出二轮乃至四轮的混合动力电动汽车、二轮乃至四轮的电动汽车、助力自行车和铁道用车辆。

[0228] 对第5实施方式涉及的车辆中的电池组的搭载位置并无特别限定。例如,将电池组搭载于汽车的情况下,电池组能够搭载于车辆的发动机室、车体后方或座位下。

[0229] 第5实施方式涉及的车辆可搭载多个电池组。这种情况下,电池组可串联地电连接,也可并联地电连接,还可将串联连接和并联连接组合地电连接。

[0230] 接下来,对于第5实施方式涉及的车辆的一例,参照附图进行说明。

[0231] 图12为概略地表示第5实施方式涉及的车辆的一例的截面图。

[0232] 图12中所示的车辆400包含车辆主体40、和第4实施方式涉及的电池组300。在图12中所示的例子中,车辆400为四轮的汽车。

[0233] 该车辆400可搭载多个电池组300。这种情况下,电池组300可串联地连接,也可并联地连接,还可将串联连接和并联连接组合地连接。

[0234] 图12中,图示了将电池组300搭载于位于车辆主体40的前方的发动机室内的例子。如上述那样,电池组300例如可搭载于车辆主体40的后方或座位下。该电池组300能够用作车辆400的电源。另外,该电池组300能够将车辆400的动力的再生能量回收。

[0235] 接下来,参照图13对第5实施方式涉及的车辆的实施方式进行说明。

[0236] 图13为概略地表示第5实施方式涉及的车辆的一例的图。图13中所示的车辆400为电动汽车。

[0237] 图13中所示的车辆400具有:车辆主体40、车辆用电源41、作为车辆用电源41的上位控制手段的车辆ECU(ECU:Electric Control Unit;电控制装置)42、外部端子(用于与外部电源连接的端子)43、逆变器44、和驱动马达45。

[0238] 车辆400将车辆用电源41搭载于例如发动机室、汽车的车体后方或座位下。应予说明,在图13中所示的车辆400中,对于车辆用电源41的搭载部位,概略地示出。

[0239] 车辆用电源41具有:多个(例如3个)电池组300a、300b和300c、电池管理装置(BMU:Battery Management Unit)411、和通信总线412。

[0240] 3个电池组300a、300b和300c串联地电连接。电池组300a具有电池模块200a和电池模块监视装置301a(例如VTM:Voltage Temperature Monitoring)。电池组300b具有电池模

块200b和电池模块监视装置301b。电池组300c具有电池模块200c和电池模块监视装置301c。电池组300a、300b和300c可各自独立地移除,能够与另外的电池组300更换。

[0241] 电池模块200a~200c各自具有串联地连接的多个单电池。多个单电池中的至少1者为第2实施方式涉及的二次电池。电池模块200a~200c分别通过正极端子413和负极端子414进行充放电。

[0242] 电池管理装置411为了收集与车辆用电源41的维护有关的信息,在与电池模块监视装置301a~301c之间进行通信,收集与车辆用电源41中所含的电池模块200a~200c中所含的单电池100的电压和温度等有关的信息。

[0243] 在电池管理装置411与电池模块监视装置301a~301c之间连接有通信总线412。通信总线412以在多个结点(电池管理装置与1个以上的电池模块监视装置)共用1组通信线的方式构成。通信总线412是基于例如CAN(控制器局域网络,Control Area Network)标准构成的通信总线。

[0244] 电池模块监视装置301a~301c基于来自电池管理装置411的通信产生的指令,计量构成电池模块200a~200c的各个单电池的电压和温度。不过,就温度而言,对于1个电池模块能够只在几处测定,也可不测定全部的单电池的温度。

[0245] 车辆用电源41也能够具有用于开闭正极端子413与负极端子414的连接的电接触器(例如如图13中所示的开关装置415)。开关装置415包含对电池模块200a~200c进行充电时打开的预充电开关(未图示)、和将电池输出功率向负荷供给时打开的主开关(未图示)。预充电开关和主开关具有根据向在开关元件的附近配置的线圈供给的信号而开或关的继电器电路(未图示)。

[0246] 逆变器44将输入的直流电压转换为马达驱动用的3相的交流(AC)的高电压。逆变器44的3相的输出端子与驱动马达45的各3相的输入端子连接。逆变器44基于来自电池管理装置411或用于控制车辆全体的动作的车辆ECU42的控制信号,控制输出电压。

[0247] 驱动马达45利用从逆变器44所供给的电力进行旋转。将其旋转例如经由差动齿轮单元传送至车轴和驱动轮W。

[0248] 另外,虽然没有图示,但车辆400具有再生制动机构。再生制动机构在使车辆400制动时使驱动马达45旋转,将动能转换为作为电能的再生能量。用再生制动机构回收的再生能量被输入逆变器44,被转换成直流电流。将直流电流输入车辆用电源41。

[0249] 连接线L1的一个端子经由电池管理装置411内的电流检测部(未图示)连接至车辆用电源41的负极端子414。连接线L1的另一端子连接至逆变器44的负极输入端子。

[0250] 连接线L2的一个端子经由开关装置415连接至车辆用电源41的正极端子413。连接线L2的另一端子连接至逆变器44的正极输入端子。

[0251] 外部端子43连接至电池管理装置411。外部端子43例如能够连接至外部电源。

[0252] 车辆ECU42响应于驾驶者等的操作输入,与其他装置一起对电池管理装置411进行协调控制,进行车辆全体的管理。在电池管理装置411与车辆ECU42之间,通过通信线进行车辆用电源41的剩余容量等与车辆用电源41的维护有关的数据传送。

[0253] 第5实施方式涉及的车辆搭载了第4实施方式涉及的电池组。因此,根据本实施方式,能够提供搭载了可以显示出高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性的电池组的车辆。

[0254] [实施例]

[0255] 以下基于实施例对上述实施方式更详细地说明。

[0256] <合成方法>

[0257] (实施例1)

[0258] 首先,准备作为市售的氧化物试剂的 Nb_2O_5 和 TiO_2 。称量这些粉末以使Nb/Ti的摩尔比成为1.0。使用球磨机将它们混合1小时。将得到的混合物放入电炉中,在 1000°C 的温度下进行12小时临时烧成。将临时烧成后的粉末再次放入球磨机中,追加 TiO_2 的粉末以使最终的Nb/Ti摩尔比成为0.5,混合了3小时。将混合物再次放入电炉中,在 1100°C 的温度下进行了5小时第1次的主烧成。冷却到室温后,采用球磨机进行1小时粉碎,在 1100°C 的温度下进行5小时第2次的主烧成。然后,在 500°C 的温度下进行了2小时退火处理。使用玛瑙乳钵轻轻地将退火处理后的粉末粉碎,使粒子的凝聚解散。这样得到了实施例1涉及的活性物质粉末。

[0259] 为了后述的电极密度测定和电化学测定,使用制作的活性物质粉末按照以下的程序制作电极。

[0260] 相对于活性物质粉末100重量份,以10重量份的比例混合作为导电剂的乙炔黑。将该混合物在NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中分散,相对于活性物质粉末100重量份以10重量份的比例混合作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF),从而制作电极浆料。使用刮刀将该浆料在由铝箔构成的集电体上涂布,得到了层叠体。将该层叠体在真空下、 130°C 的温度下干燥12小时。使用辊压装置以规定的压制压力将干燥后的层叠体压实,得到了电极密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的电极。

[0261] (实施例2~9)

[0262] 除了改变临时烧成后添加的 TiO_2 或 Nb_2O_5 的量,如表1中所示那样改变了最终的Nb/Ti的摩尔比以外,采用与实施例1中记载的方法同样的方法合成活性物质粉末,使用该活性物质粉末,制作电极。即,准备作为市售的氧化物试剂的 Nb_2O_5 和 TiO_2 ,将这些粉末称量和混合以使Nb/Ti的摩尔比成为1.0,实施进行临时烧成的工序是与实施例1相同的程序。

[0263] 不过,实施例5a~5e采用以下的程序实施。

[0264] 就实施例5a而言,在合成活性物质粉末时,在临时烧成后添加 Nb_2O_5 ,将最终的Nb/Ti的摩尔比变为1.95,除此以外,采用与实施例1中记载的方法同样的方法合成活性物质粉末,使用该活性物质粉末制作电极。

[0265] 就实施例5b和5c而言,采用与实施例5a同样的方法制作活性物质粉末后,使电极制作时的压制压力与实施例5a不同,分别制作了电极密度为 $2.35\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的电极。即,就实施例1~4、5a、5d、5e和6~9而言,用共同压制压力(同一压制压力)将电极压实。另外,后述的实施例10~20及比较例1~6也使用与其相同的压制压力将电极压实。

[0266] 实施例5d是采用与实施例5a同样的方法制作了活性物质粉末后进而为了使平均粒径(D50)变小而采用湿式珠磨机实施了粉碎的例子。在湿式珠磨机之后,通过离心分离将由粉碎产生的微粒除去,制作实施例5d涉及的活性物质粉末。然后,使用该活性物质粉末,采用与实施例5a同样的方法制作电极。

[0267] 实施例5e是如下的实例:通过单轴加压成型将采用与实施例5a同样的方法制作的活性物质粉末成型为直径10mm、厚1mm的压片,将该压片烧成1小时后使用乳钵进行了粗粉

碎。由此使平均粒径(D50)变大。使用粗粉碎后的活性物质粉末,采用与实施例5a同样的方法制作电极。

[0268] (实施例10~20)

[0269] 在实施例10~20中,对于结晶相为 Nb_2TiO_7 、组成式由 $\text{Li}_x\text{TiNb}_{1.95}\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 5$)表示的铌钛复合氧化物,相对于 $\text{Li}_x\text{TiNb}_{1.95}\text{O}_7$ 的总重量,以氧化物 MO_x 换算计,合成了含有0.05摩尔%的至少1种异种元素M的化合物。在此,异种元素M为选自Na、K、Ca、B、Co、Fe、Mn、Ni、Si、P和Mo中的至少1者。

[0270] 实施例10中,在临时烧成后添加 Nb_2O_5 ,将最终的Nb/Ti的摩尔比变为1.95时,相对于Ti,以Na成为0.05摩尔%的方式,进一步加入 Na_2CO_3 进行混合。然后,通过采用与实施例1同样的方法进行主烧成和退火处理,从而制作了铌钛复合氧化物。在实施例10中,在得到的铌钛复合氧化物的粉末的表面,按照以下的程序进行了碳被覆。首先,将该粉末在饱和蔗糖溶液中分散,采用喷雾干燥器进行干燥。接下来,通过将干燥后的粉末在氮气气氛中在600℃的温度下加热2小时,将蔗糖碳化,从而得到了表面用碳被覆的活性物质粉末。然后,使用该活性物质粉末采用与实施例1同样的方法制作电极。

[0271] 就实施例11~20而言,除了将异种元素M的种类分别变为K、Ca、B、Co、Fe、Mn、Ni、Si、P和Mo以外,采用实施例10中记载的方法合成了活性物质粉末。作为实施例11~20中的异种元素M的原料,分别使用了 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 B_2O_3 、 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 SiO_2 、 H_3PO_4 、 MoO_3 。另外,使用实施例11~20中制造的活性物质粉末,制作各例涉及的电极。

[0272] (比较例1~4)

[0273] 准备作为市售的氧化物试剂的 Nb_2O_5 和 TiO_2 。称量这些粉末以使Nb/Ti的摩尔比成为目标组成即2.0。使用球磨机将它们混合了1小时。将得到的混合物装入电炉中,在1200℃的温度下进行12小时烧成。

[0274] 如果这样进行在以目标组成比将原料粉末混合后通过1次的烧成进行合成的现有的固相合成,则不仅粒子生长发展,一次粒径变大,而且成为如下状态:大量存在一次粒子之间粘结、凝聚而成的块。因此,为了实现例如高能量密度以及优异的急速充放电性能,为了将该块解开而得到一次粒子的比例高的粉末,要求实施使用了锤磨机和/或球磨机的强粉碎。

[0275] 在比较例1~4中,在实施使用了锤磨机和辊式压实机的强粉碎后,为了使一次粒子的平均粒径(D50)成为50μm以下的值,使用行星式球磨机将活性物质粉末粉碎。在比较例1~4中,使行星式球磨机的粉碎时间不同,分别得到了D50为49.8μm、10.3μm、5μm和1.1μm的粉末。

[0276] 然后,对于比较例1~4中得到的行星式球磨机实施后的粉末,分别采用与实施例10中记载的方法同样的方法在活性物质粒子表面形成了碳被覆。关于比较例4,将进行了碳被覆的记为比较例4a,将没有进行碳被覆的记为比较例4b。这样合成比较例1~4a和4b涉及的活性物质粉末,使用这些活性物质粉末,采用与实施例1同样的方法制作电极。

[0277] (比较例5和6)

[0278] 在比较例5和6中,按照以下的程序合成了斜方锰矿型 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。

[0279] 将作为市售的氧化物试剂的 Li_2CO_3 和 TiO_2 混合以使Li:Ti的摩尔比成为2:3。将该混合物放入电炉中,在800℃的温度下烧成6小时,得到了比较例5涉及的活性物质粉末。

[0280] 能够通过800℃左右的低温烧成合成的材料由于没有发生显著的粒子生长,因此粒子表面容易变得平滑,凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 倾向于升高。

[0281] 另外,通过单轴加压成型将比较例5中得到的活性物质粉末成型为直径10mm、厚1mm的压片,将该压片烧成1小时后,使用乳钵进行粗粉碎,从而得到了比较例6涉及的活性物质粉末。

[0282] <粉末X射线衍射测定>

[0283] 对于各实施例和各比较例中得到的活性物质粉末,按照第1实施方式中说明的方法得到衍射图案,进行了采用リートベルト法的解析。另外由得到的衍射线考察了微晶尺寸。在表1~表3中示出各实施例和各比较例涉及的活性物质粉末的结晶相和它们的重量比例以及微晶尺寸。

[0284] <凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 的测定>

[0285] 对于各实施例和各比较例中得到的活性物质粉末,按照第1实施方式中说明的方法确定一次粒子的平均粒径(D50),进而确定凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 。将其结果示于表1~表3中。

[0286] <电极密度测定>

[0287] 测定了实施例1~20和比较例1~6中得到的电极密度(不包括集电体)。如上所述,在全部的实施例和全部的比较例中除实施例5b和5c以外的例子都用共同压制压力(同一压制压力)对电极进行压制。在表1~表3中示出各实施例和各比较例涉及的电极密度。

[0288] 不过,在实施例1、9、16和比较例4a中,考察了施加的压力与得到的电极密度的关系。由此能够确认:根据凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 的值,电极的压实成型性如何变化。将其结果示于图14的坐标图中。图14的坐标图中的横轴表示在室温下施加的压力。横轴的压制压力(吨)表示随着从坐标图的左侧向右侧变化所施加的压力升高。纵轴表示电极密度(g/cm^3)。另外,相对于坐标图的中央,在左侧记载的、与横轴正交的虚线表示上述的共同压制压力。

[0289] 关于图14中所示的实施例1、9、16和比较例4a,实施例1的 FU_{ave} 为0.71,实施例9的 FU_{ave} 为0.86,实施例16的 FU_{ave} 为0.78,比较例4a的 FU_{ave} 为0.61。由图14可知, FU_{ave} 越高数值时,即使压制压力小,也可提高电极密度。即,可知 FU_{ave} 越高数值时电极的压实成型性优异。如比较例4a那样,如果 FU_{ave} 不到0.70,则为了提高电极密度,需要过度地提高压制压力,电极的生产率降低。另外,由于电极密度难以上升,因此如果电极密度小,则不仅存在能量密度差的倾向,而且变得难以形成活性物质含有层中的电子导电通路,因此急速充放电性能和循环寿命性能也倾向于变差。

[0290] <电化学测定>

[0291] 使用各实施例和各比较例中制作的电极、作为对电极的金属锂箔和非水电解质,制作了电化学测定单元(cell)。作为非水电解质,使用了在碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂(体积比1:1)中以1M的浓度溶解了六氟磷酸锂而成的非水电解质。

[0292] 以金属锂电极为基准,在1.0V~3.0V的电位范围使制作的电化学测定单元充放电。使充放电电流值为0.2C(小时放电率),在室温下进行了0.2C放电容量的确认。0.2C放电容量的值成为能量密度的指标。接下来,作为急速充电性能的指标,以10C进行充电,测定了直至将相当于0.2C容量的80%的容量充电的时间(分钟)。另外,为了确认实施例的负极活

性物质可稳定地进行充放电,对实施例和比较例的单元进行500个循环反复充放电(用充电和放电作为1个循环),考察了500个循环后的放电容量维持率。以金属锂电极为基准,在1.0V~3.0V的电位范围,使电流值为1C(小时放电率),在室温下进行了反复充放电。为了确认500次后的放电容量维持率,再次以0.2C(小时放电率)进行充放电,通过用500次后的放电容量除以初次放电容量并乘以100,从而算出了将初次放电容量设为100%时的容量维持率(%)。该容量维持率成为长寿命特性的指标。将以上的结果汇总于表1~表3中。

[0293]

【表 1】

	摩尔比 (M _{Nb} / M _{Ti})	晶相 (重量%)	微晶 尺寸 (nm)	平均粒径 D50 (μm)	凹凸形状系数 FU _{ave}	电极密度 (g/cm ³)	0.2C放电容量 (mAh/g)	80%急速充电 时间 (分)	循环 容量维持率 (%)
实施例1	0.5	Nb ₂ TiO ₇ (75%) + TiO ₂ (25%)	95	2.1	0.71	2.5	180.3	7.1	85.3
实施例2	0.85	Nb ₂ TiO ₇ (79%) + TiO ₂ (21%)	99	3.5	0.73	2.5	207.9	7	89.1
实施例3	1.07	Nb ₂ TiO ₇ (82%) + TiO ₂ (18%)	101	2.8	0.78	2.6	234.8	6.3	92.2
实施例4	1.33	Nb ₂ TiO ₇ (86%) + TiO ₂ (14%)	98	1.9	0.8	2.75	239	6.2	94.6
实施例5a	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	105	1.2	0.72	2.6	264.8	6	95.8
实施例5b	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	105	1.2	0.72	2.35	259.1	7.2	83
实施例5c	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	105	1.2	0.72	3.1	250.6	7.3	80.1
实施例5d	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	83	0.48	0.72	2.6	255.6	7.5	79.3
实施例5e	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	109	52.3	0.72	2.6	258.6	8.1	80.7
实施例 6	2	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	103	1.3	0.7	2.6	263.5	6.2	93.6
实施例7	5	Nb ₁₀ Ti ₂ O ₂₉ (100%)	98	0.5	0.74	2.55	258.6	6.5	88.3
实施例8	14	Nb ₁₄ TiO ₃₇ (100%)	93	11.2	0.79	2.73	254.6	6.8	87.8
实施例9	24	Nb ₂₄ TiO ₆₂ (100%)	110	25.3	0.86	3	248.4	7.1	85.2

[0294]

【表 2】

	摩尔比 (M _{Nb} / M _{Ti})	晶相 (重量%)	微晶 尺寸 (nm)	平均粒径 D50 (μm)	凹凸形状系数 FU _{ave}	电极密度 (g/cm ³)	0.2C放电容量 (mAh/g)	80%急速充电 时间 (分)	循环 容量维持率 (%)
实施例10	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	110	1.5	0.82	2.85	263.1	6.4	91.5
实施例11	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	115	1.8	0.84	2.9	265.6	6	93.3
实施例12	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	102	1.2	0.8	2.71	260.3	6.2	92.9
实施例13	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	110	1.9	0.84	2.84	261.8	6.3	93.1
实施例14	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	108	1.3	0.79	2.7	257.8	6.2	92.5
实施例15	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	106	1.5	0.81	2.77	263.4	6.1	93
实施例16	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	101	1.2	0.78	2.69	259.2	6.1	92.8
实施例17	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	104	1.2	0.79	2.7	258.8	6.2	91.4
实施例18	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	105	1.4	0.8	2.73	262.2	6.3	91.8
实施例19	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	106	1.6	0.85	2.93	256.9	6.1	92.6
实施例20	1.95	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	110	2	0.78	2.68	255.5	6.3	91.7

[0295]

【表 3】

	摩尔比 (M _{Nb} / M _{Ti})	晶相 (重量%)	微晶 尺寸 (nm)	平均粒径 D50 (μm)	凹凸形状系数 FU _{ave}	电极密度 (g/cm ³)	0.2C放电容量 (mAh/g)	80%急速充电循环 时间 (分)	容量维持率 (%)
比较例 1	2	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	110	49.8	0.68	2.35	260.2	8.1	81.5
比较例 2	2	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	98	10.3	0.65	2.3	253.3	8.3	79.5
比较例 3	2	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	85	5	0.63	2.28	248.7	8.5	77.5
比较例 4a	2	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	67	1.1	0.61	2.22	239.8	9.1	68.3
比较例 4b	2	Nb ₂ TiO ₇ (100%)	67	1.1	0.62	2.23	239.1	9.4	62.3
比较例 5	—	Li ₂ Ti ₃ O ₇ (100%)	40	1.2	0.78	2.35	160.1	17.8	45.3
比较例 6	—	Li ₂ Ti ₃ O ₇ (100%)	35	1.4	0.65	2.32	159.8	18.1	45.1

[0296] 如实施例1~20中所示那样,电极显示出高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性,该电极包含活性物质,该活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子,在特定的条件下抽出的100个一次粒子的凹凸形状系数FU的平均值FU_{ave}为0.70以上。另

一方面,比较例5和6是包含不是铌钛复合氧化物而只是斜方锰矿型钛酸锂作为活性物质的例子。就比较例5而言,虽然凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 为0.70以上(在此为0.78),但在能量密度、急速充电性能和寿命特性上均比实施例要差。

[0297] 实施例10~20和比较例1~4a是在粒子表面形成了碳被覆的例子。凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 为0.70以上的实施例10~20与 FU_{ave} 不到0.70的比较例1~4a相比,显示出高的能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0298] 由实施例5a与实施例5b和5c的比较可知,在电极密度在 $2.40\text{g}/\text{cm}^3 \sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的实施例5a的情况下,能够实现高的能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0299] 由实施例5a与实施例5d和5e的比较可知,在一次粒子的平均粒径(D50)在 $0.50\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内的实施例5a的情况下,能够实现高的能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0300] 例如,如实施例1~4和5a中所示那样,如果铌钛复合氧化物的量在活性物质的总量中所占的比例为75重量%以上,则可以显示出高的能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。特别地,如实施例5a中所示那样,如果铌钛复合氧化物的量在活性物质的总量中所占的比例为100重量%,则能够实现高的能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0301] 如实施例6~9中所示那样,即使使铌钛复合氧化物的组成变化,只要 FU_{ave} 为0.70以上,就能够实现高的能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0302] 如实施例10~20中所示那样,即使铌钛复合氧化物含有异种元素M,也能够实现高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性。

[0303] 比较例5和6是含有不是铌钛复合氧化物而只是斜方锰矿型钛酸锂作为活性物质的例子。比较例5为活性物质粒子的凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 为0.70以上(在此为0.78)的例子。比较例6为活性物质粒子的凹凸形状系数FU的平均值 FU_{ave} 不到0.70(在此为0.65)的例子。将比较例5和6进行比较,尽管比较例5的 FU_{ave} 为0.70以上,但在能量密度、急速充电性能和长寿命特性上都显示出与比较例6同等的性能。认为这是比较例5的微晶尺寸小达40nm、结晶性低影响的结果。认为即使这样使 FU_{ave} 成为0.70以上,如果通过粉碎而发生结晶性的降低,则电池性能也降低。

[0304] 根据以上说明的至少1者实施方式和实施例,提供电极。该电极具备包含活性物质的活性物质含有层。活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子。对于多个一次粒子中的100个一次粒子分别按照下述式(1)算出凹凸形状系数FU,所算出的凹凸形状系数FU的平均值(FU_{ave})为0.70以上。

[0305] 【数学式6】

$$FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{\ell^2} \quad (1)$$

[0307] 式(1)中, ℓ 为各一次粒子的投影截面中的外周长, a 为各一次粒子的投影截面中的截面积。100个一次粒子具有由采用激光衍射散射法得到的多个一次粒子的粒度分布图表所确定的平均粒径(D50)的值的0.2倍~4倍的粒径。

[0308] 该电极中,除了活性物质的一次粒子之间变得容易密合以外,能够抑制活性物质

含有层的膨胀收缩。因此,该电极能够实现可以显示高能量密度以及优异的急速充放电性能和长寿命特性的二次电池。

[0309] 再有,能够将上述的实施方式总结为以下的技术方案。

[0310] 技术方案1

[0311] 电极,该电极具备包含活性物质的活性物质含有层,所述活性物质包含含有铌钛复合氧化物的多个一次粒子,对于所述多个一次粒子中的100个一次粒子分别按照下述式(1)算出凹凸形状系数FU,所算出的所述凹凸形状系数FU的平均值(FU_{ave})为0.70以上,

[0312] 【数学式7】

$$FU = \frac{f}{f_c} = \frac{4\pi a}{\ell^2} \quad (1)$$

[0314] 所述式(1)中, ℓ 为所述各一次粒子的投影截面中的外周长, a 为所述各一次粒子的所述投影截面中的截面积,

[0315] 所述100个一次粒子具有由采用激光衍射散射法得到的所述多个一次粒子的粒度分布图表所确定的平均粒径(D50)的值的0.2倍~4倍的粒径。

[0316] 技术方案2

[0317] 根据上述技术方案1,其中,所述平均粒径(D50)在 $0.50\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。

[0318] 技术方案3

[0319] 根据上述技术方案1或2,其中,所述活性物质的所述铌钛复合氧化物的含量在75重量%~100重量%的范围内。

[0320] 技术方案4

[0321] 根据上述技术方案1~3中的任一项,其中,电极密度在 $2.4\text{g}/\text{cm}^3 \sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

[0322] 技术方案5

[0323] 二次电池,该二次电池具备正极、负极和电解质,所述负极是上述技术方案1~4中任一项的电极。

[0324] 技术方案6

[0325] 电池组,其具备上述技术方案5的二次电池。

[0326] 技术方案7

[0327] 根据上述技术方案6,其还包含通电用的外部端子和保护电路。

[0328] 技术方案8

[0329] 根据上述技术方案6或7,其具备多个所述二次电池,所述二次电池被串联、并联、或者串联和并联组合地电连接。

[0330] 技术方案9

[0331] 车辆,其搭载了上述技术方案6~8中任一项的电池组。

[0332] 技术方案10

[0333] 根据上述技术方案9,其包含将所述车辆的动能转换为再生能量的机构。

[0334] 对本发明的几个实施方式进行了说明,但这些实施方式是作为例子提出的,不意在限定发明的范围。这些新型的实施方式可以以其他的各种实施方式来实施,在不脱离发明的主旨的范围内能够进行各种的省略、置换、改变。这些实施方式、其变形包含于发明的

范围、主旨中,同时包含于专利权利要求中记载的发明及其等同的范围中。

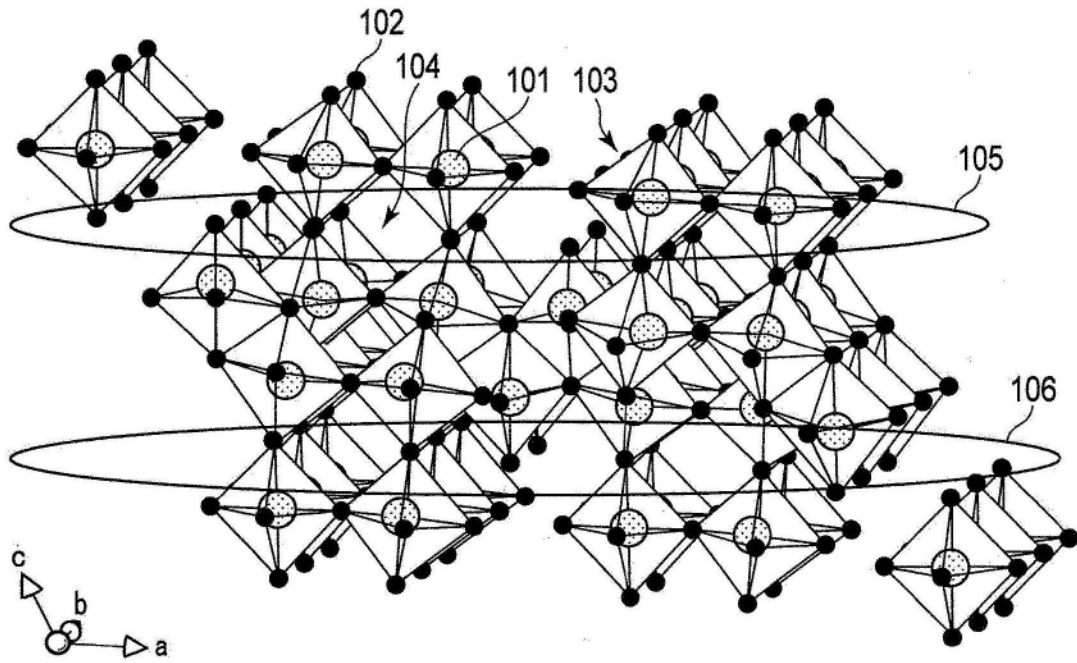


图1

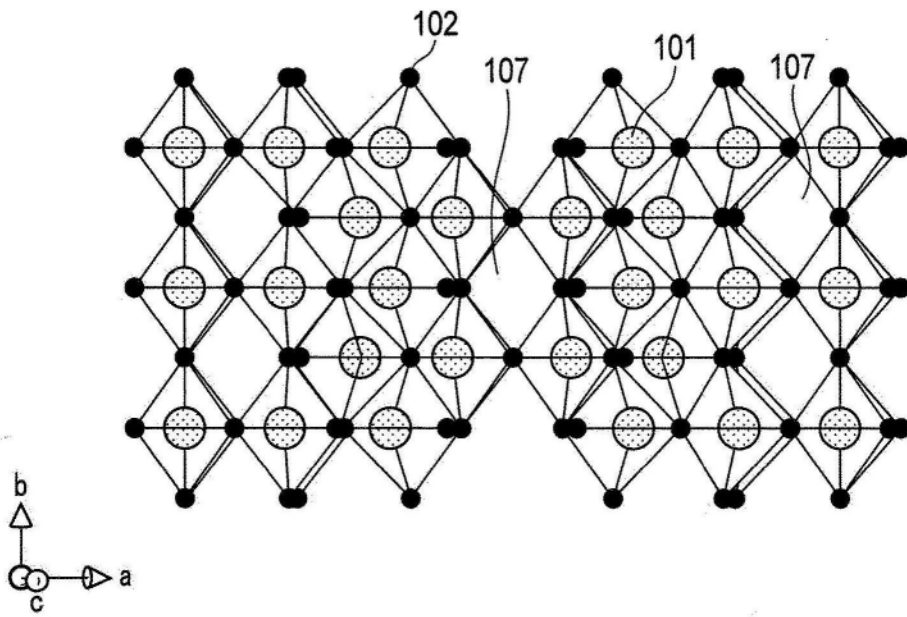


图2

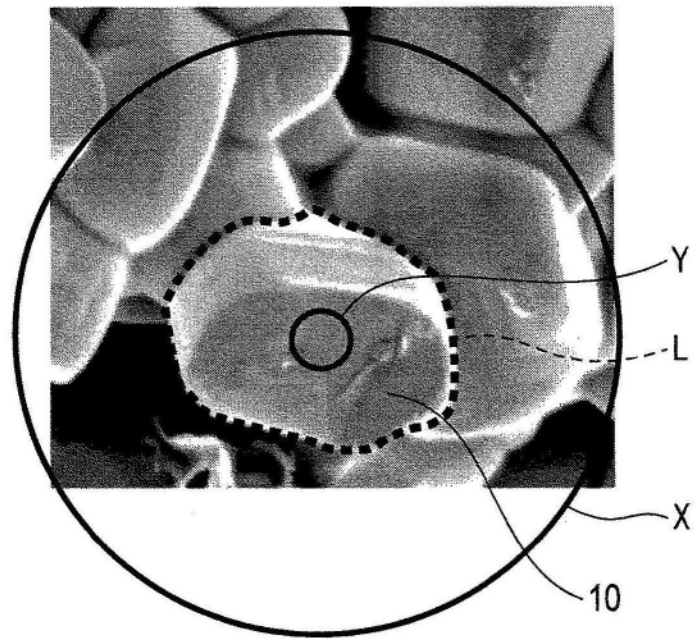


图3

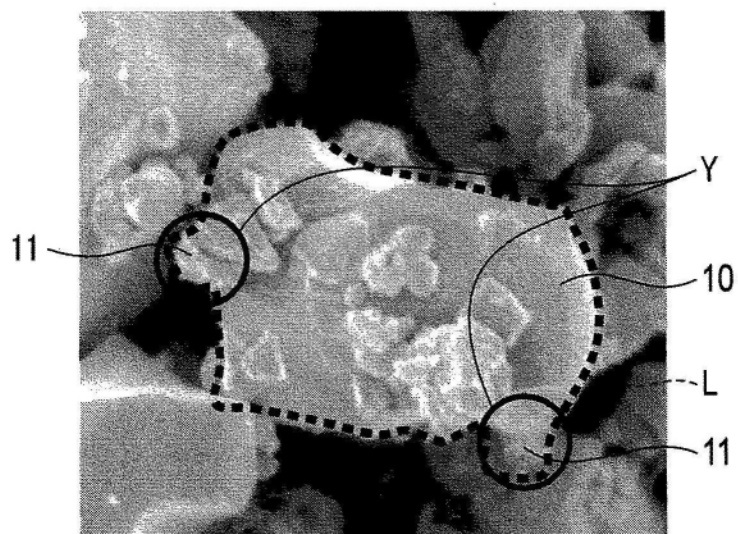


图4

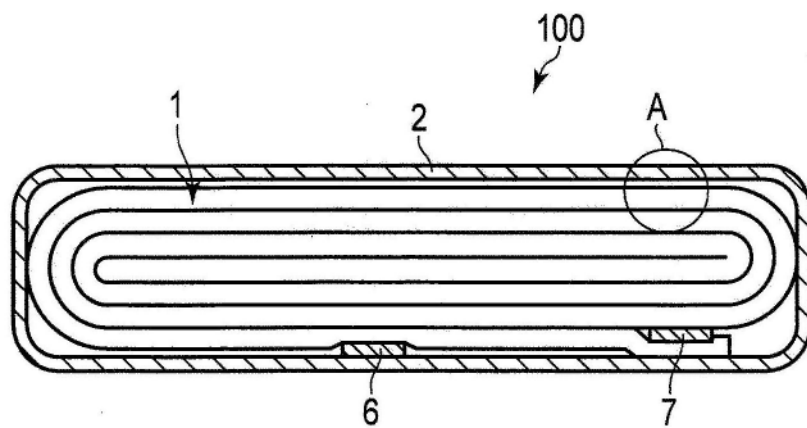


图5

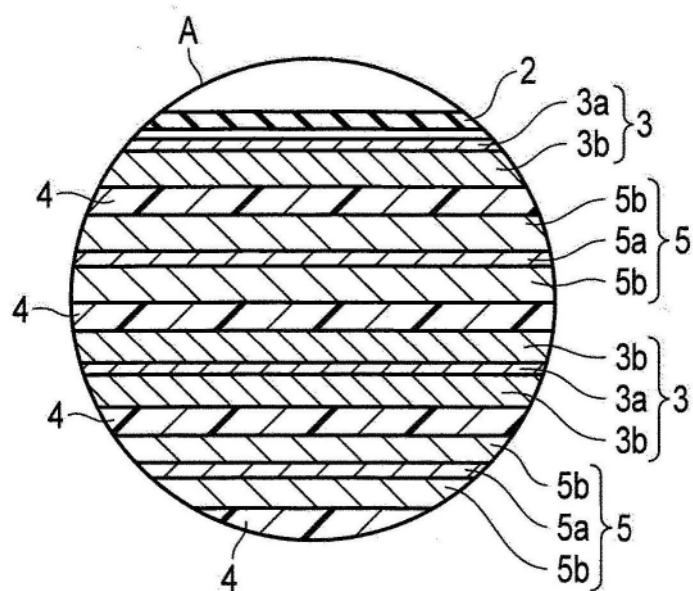


图6

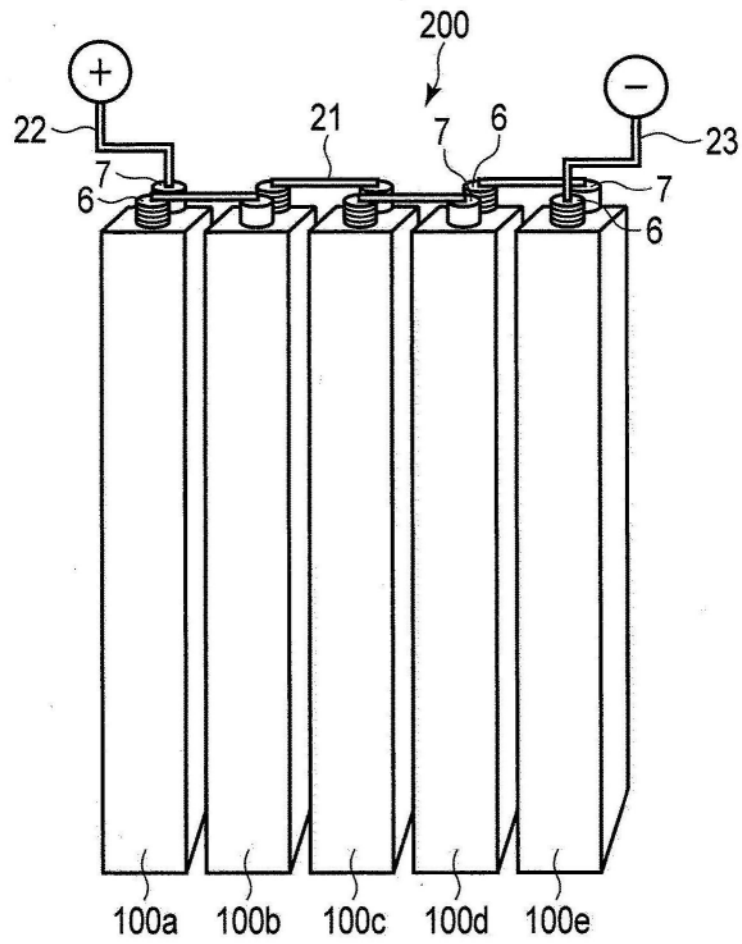


图9

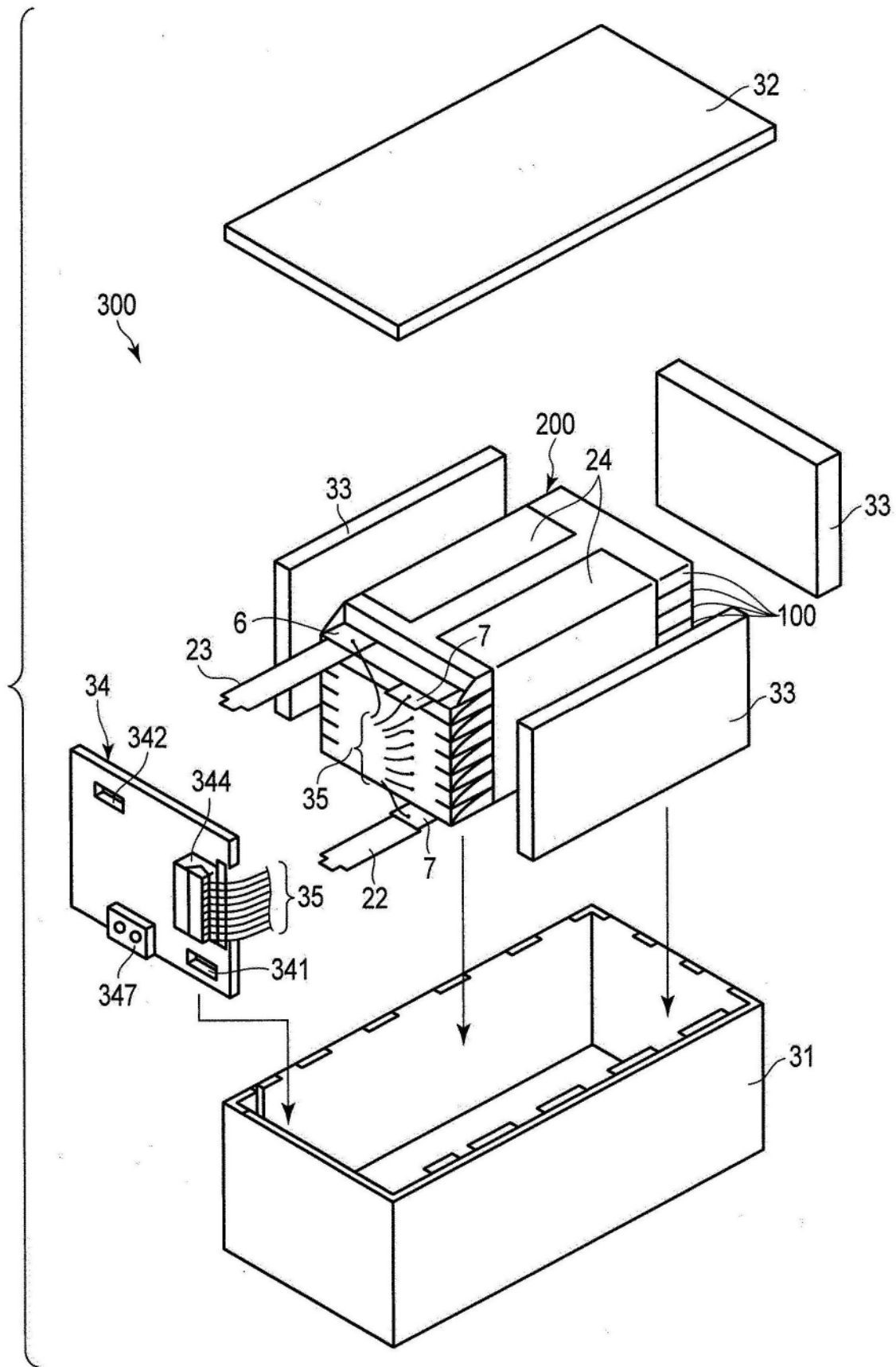


图10

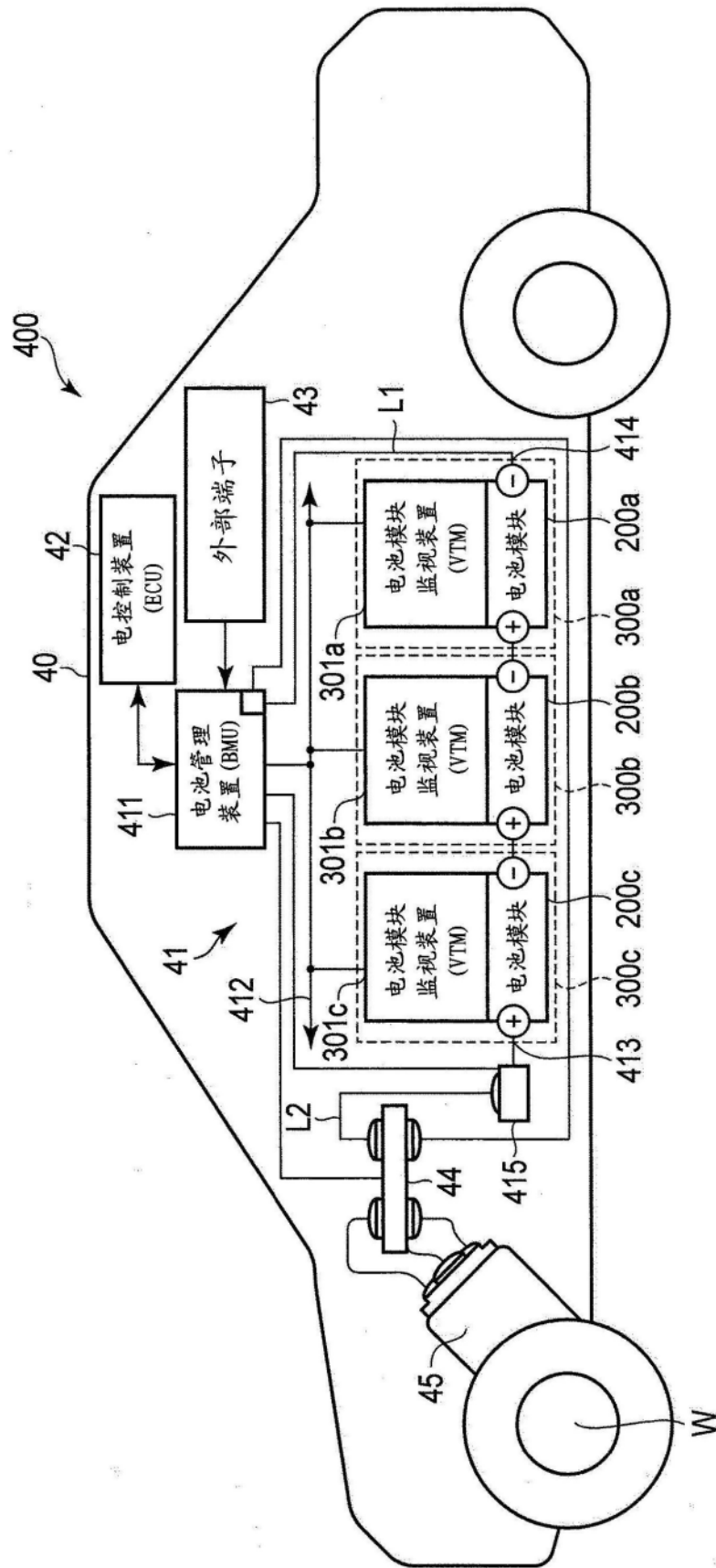


图13

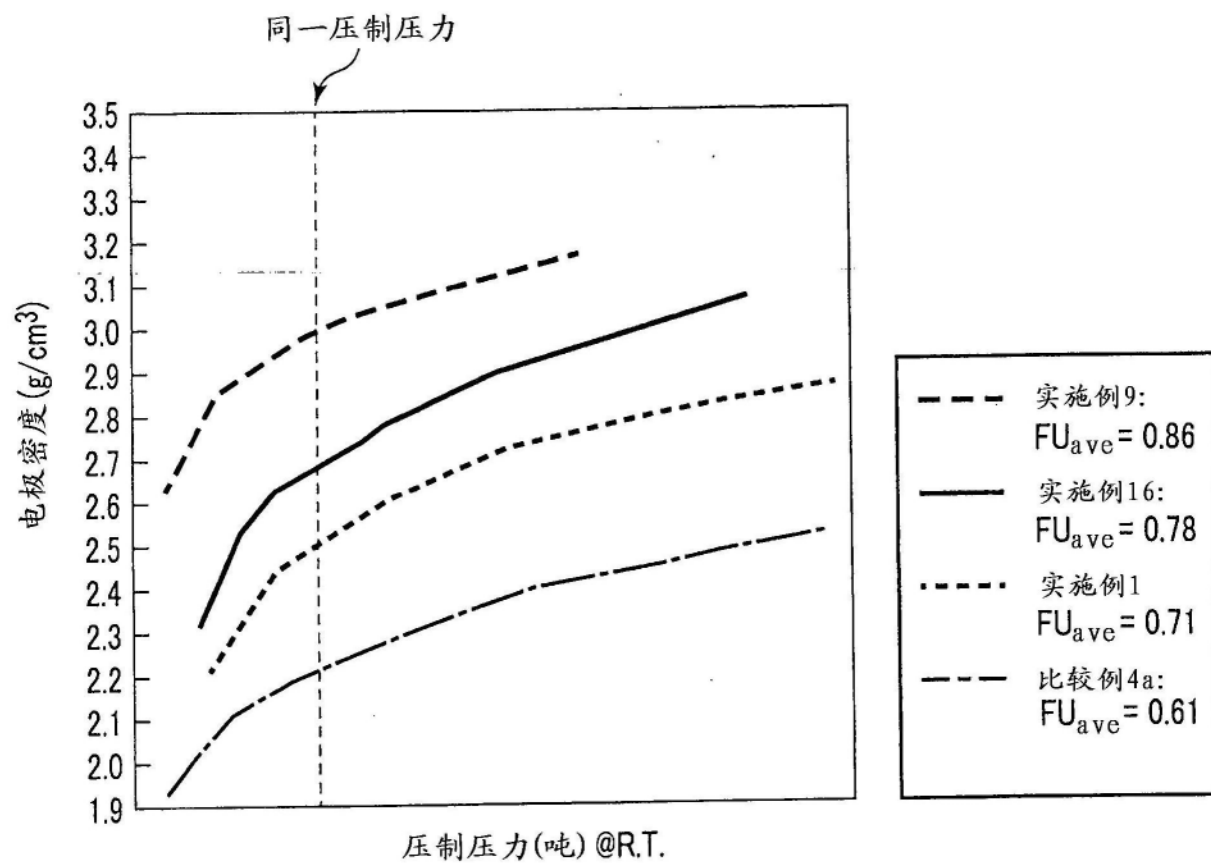


图14