



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920926 B

(45)授权公告日 2019.12.10

(21)申请号 201610814918.9

(22)申请日 2016.09.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106920926 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(30)优先权数据
2015-177722 2015.09.09 JP

(73)专利权人 株式会社东芝
地址 日本东京都

(72)发明人 原田康宏 高见则雄 吉间一臣

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 张楠

(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/485(2010.01)
H01M 4/505(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/42(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 104282899 A, 2015.01.14,
CN 104282899 A, 2015.01.14,
JP 特表2014-523084 A, 2014.09.08,
JP 特开2014-32755 A, 2014.02.20,
Pengfei Wang等.Improved lithium
storage performance of lithium sodium
titanate anode by titanium site
substitution with aluminum.《Journal of
Power Sources》.2015,第293卷第33-41页.
Pengfei Wang等.Improved lithium
storage performance of lithium sodium
titanate anode by titanium site
substitution with aluminum.《Journal of
Power Sources》.2015,第293卷第33-41页.
Haiyan Song等.Preparation of Nb-
substituted titanates by a novel sol-gel
assisted solid state reaction.《Inorganic
Chemistry》.2009,第48卷(第14期),第6957页左
栏、第6959页左栏.

审查员 井二宝

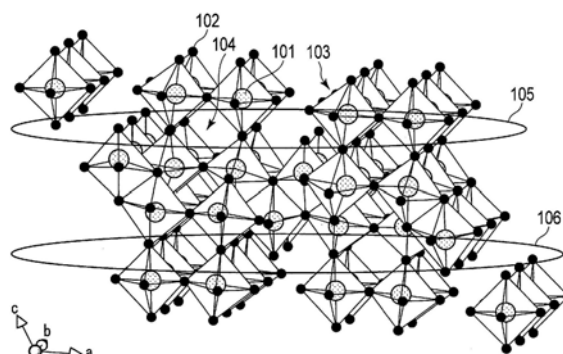
权利要求书1页 说明书31页 附图5页

(54)发明名称

活性物质、非水电解质电池、电池包和车辆

(57)摘要

本发明提供一种能够实现可显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性的非水电解质电池的电池用活性物质。根据一个实施方式,提供一种含有具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物的电池用活性物质。该复合氧化物由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M}_1\text{yTi}_{6-z}\text{M}_2\text{zO}_{14+\delta}$ 表示。其中,M1是选自Rb、Cs、K和H构成的组中的至少1种元素。M2是选自Zr、Sn、V、Nb、Ta、Mo、W、Fe、Co、Mn和Al构成的组中的至少1种金属元素。 w 在 $0 \leq w < 12$ 的范围内。 x 在 $0 < x < 4$ 的范围内。 y 在 $0 \leq y < 2$ 的范围内。 z 在 $0 < z < 6$ 的范围内。 δ 在 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ 的范围内。



1. 一种活性物质,其含有具有单斜晶型的晶体结构、且由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 表示的复合氧化物,其中,

所述M1是选自由Rb、Cs、K和H构成的组中的至少1种元素,

所述M2是Nb和Ta,或者是Nb和Ta与选自由Zr、Sn、V、Mo、W、Fe、Co、Mn和Al构成的组中的至少1种金属元素的组合,

w在 $0 \leq w < 12$ 的范围内,x在 $0 < x < 4$ 的范围内,y在 $0 \leq y < 2$ 的范围内,z在 $0 < z < 6$ 的范围内, δ 在 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ 的范围内。

2. 根据权利要求1所述的活性物质,其中,所述金属元素M2是5价的Nb和Ta,或者是5价的Nb和Ta与选自由3价的Fe、Co、Mn和Al、4价的Zr和Sn、5价的V以及6价的Mo和W构成的组中的至少1种的组合。

3. 根据权利要求1或2所述的活性物质,其中,所述复合氧化物的所述晶体结构具有属于空间群C2/m、C2或Cm的任一种的对称性。

4. 根据权利要求1或2所述的活性物质,其中,下标x的值大于下标y的值。

5. 根据权利要求1或2所述的活性物质,其中,所述金属元素M2含有Nb。

6. 根据权利要求1或2所述的活性物质,其中,所述复合氧化物的每1mol中含有0.1mol~2mol的结晶水。

7. 根据权利要求1或2所述的活性物质,其作为电池用途使用。

8. 一种非水电解质电池,其含有:包含权利要求1~7中任一项所述的活性物质的负极、正极、和非水电解质。

9. 一种电池包,其含有权利要求8所述的非水电解质电池。

10. 根据权利要求9所述的电池包,其进一步含有:通电用的外部端子和保护电路。

11. 一种电池包,其具有多个非水电解质电池,所述非水电解质电池含有:包含权利要求1~7中任一项所述的活性物质的负极、正极、和非水电解质,

所述多个非水电解质电池以串联、并联、或组合串联和并联的方式电连接。

12. 一种车辆,其搭载了权利要求9~11中任一项所述的电池包。

13. 根据权利要求12所述的车辆,其中,所述电池包将所述车辆的动力的再生能量进行回收。

活性物质、非水电解质电池、电池包和车辆

技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及电池用活性物质、非水电解质电池、电池包和车辆。

背景技术

[0002] 近年来,作为高能量密度电池,锂离子二次电池等非水电解质电池的研究开发被广泛进行。非水电解质电池作为用于混合动力汽车、电动车、手机基地站的无停电电源等的电源而受到期待。因此,非水电解质电池除了高能量密度以外,还要求具有优良快速充放电特性、长期可靠性等其它特性。例如,能够快速充放电的非水电解质电池不仅能够大幅缩短充电时间,还能够提高混合动力汽车等的动力性能和高效地回收动力的再生能量。

[0003] 为了能够快速充放电,必须使电子和锂离子能够在正极和负极之间迅速移动。可是,使用了碳系负极的电池在反复进行快速充放电时,电极上会发生金属锂的枝晶析出,有可能因内部短路而引起发热和起火。

[0004] 因此,开发了使用金属复合氧化物代替碳质物来作为负极的电池。特别是,使用含钛氧化物作为负极的电池具有能够进行稳定的快速充放电,寿命也比碳系负极长的特性。

[0005] 可是,含有含钛氧化物的电极与含有碳质物的电极相比,相对于金属锂的工作电位高,即贵。而且,钛复合氧化物的每单位重量的容量较低。因此,使用钛氧化物作为负极的电池存在着能量密度较低的问题。特别是,当使用了在比金属锂更高的电位下进行锂的嵌入和脱嵌的材料作为负极材料时,由于与以往的使用了碳质物的电池相比电压变小,所以当适用于电动车和大规模电力储藏系统等需要高电压的系统时,存在着电池的串联数变多的问题。

[0006] 含有含钛氧化物的负极的工作电位以金属锂为基准计为约1.5V,比碳系负极的电位高(贵)。钛氧化物的电位由于是起因于电化地嵌入和脱嵌锂时的 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 之间的氧化还原反应,所以在电化方面受到制约。因此,为了提高能量密度而降低电极电位在以往是困难的。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第4237659号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2014-103032号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2013-8493号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:Electrochemistry communications 11(2009) pp.1251-1254

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 本发明的目的是提供一种能够实现可显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性的非水电解质电池的电池用活性物质、含有该电池用活性物质的非水电解质电

池、和具备该非水电解质电池的电池包。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 根据第1实施方式,提供一种电池用活性物质,其含有具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物。该复合氧化物由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 表示。其中,M1是选自由Rb、Cs、K和H构成的组中的至少1种元素。M2是选自由Zr、Sn、V、Nb、Ta、Mo、W、Fe、Co、Mn和Al构成的组中的至少1种金属元素。 w 在 $0 \leq w < 12$ 的范围内。 x 在 $0 < x < 4$ 的范围内。 y 在 $0 \leq y < 2$ 的范围内。 z 在 $0 < z < 6$ 的范围内。 δ 在 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ 的范围内。

[0018] 根据第2实施方式,提供一种非水电解质电池。该非水电解质电池含有:包含第1实施方式的电池用活性物质的负极、正极、和非水电解质。

[0019] 根据第3实施方式,提供一种电池包。该电池包具有第2实施方式的非水电解质电池。

[0020] 根据第4实施方式,提供一种车辆。该车辆具有第3实施方式的电池包。

[0021] 根据1个实施方式,可以提供一种能够实现可显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性的非水电解质电池的电池用活性物质。

附图说明

[0022] 图1是作为具有属于空间群 $C2/m$ 的对称性的复合氧化物的一个例子的 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 的晶体结构图。

[0023] 图2是从其它的方向看图1的晶体结构的示意图。

[0024] 图3是第2实施方式的一个例子的非水电解质电池的截面图。

[0025] 图4是图3的A部的放大截面图。

[0026] 图5是示意地表示第2实施方式的另一非水电解质电池的局部剖切立体图。

[0027] 图6是图5的B部的放大截面图。

[0028] 图7是第3实施方式的一个例子的电池包的分解立体图。

[0029] 图8是表示图7的电池包的电路的方块图。

[0030] 图9是表示具有第3实施方式的一个例子的电池包的一个例子的汽车的概略截面图。

具体实施方式

[0031] 以下,参照附图对实施方式进行说明。另外,对实施方式中共同的构成标注相同的符号,并省略重复的说明。此外,各图是促进实施方式的说明和其理解的示意图,其形状或尺寸、比例等与实际的装置有不同的地方,但它们可以通过参考以下的说明和公知的技术来适当地进行设计变更。

[0032] (第1实施方式)

[0033] 根据第1实施方式,提供一种电池用活性物质,其含有具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物。该复合氧化物由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 表示。其中,M1是选自由Rb、Cs、K和H构成的组中的至少1种元素。M2是选自由Zr、Sn、V、Nb、Ta、Mo、W、Fe、Co、Mn和Al构成的组中的至少1种金属元素。 w 在 $0 \leq w < 12$ 的范围内。 x 在 $0 < x < 4$ 的范围内。 y 在 $0 \leq y < 2$ 的范围内。 z 在 $0 < z < 6$ 的范围内。 δ 在 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ 的范围内。

[0034] 首先,含有具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M}_1\text{yTi}_{6-z}\text{M}_2\text{zO}_{14+\delta}$ 的电池用活性物质由于以下说明的理由,能够实现可显示高的充放电容量的非水电解质电池。

[0035] 图1和图2是表示作为具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物的一个例子的复合氧化物 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 的晶体结构图。具体地,图1和图2中所示的具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 具有属于空间群 C2/m 的对称性。此外,图1和图2中记载了Ti、Nb和O的各自的配置,但未记载Na的配置。

[0036] 如图1所示,在复合氧化物 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 的单斜晶型的晶体结构中,金属离子101和氧化物离子102构成了骨架结构部分103。此外,在金属离子101上,Nb离子和Ti离子以 $\text{Nb}:\text{Ti}=1:5$ 的比无规配置。该骨架结构部分103三维地交替配置,从而在各个骨架结构部分103之间存在空隙部分104。在该空隙部分104中有可能无规地共存钠和锂。该空隙部分104如图1所示,相对于晶体结构100整体可以占据较大部分。而且,该空隙部分104即使嵌入锂离子也能够保持稳定的结构。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道的部分。另外,分别如图2所示,复合氧化物 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 的单斜晶型的晶体结构中在 $[001]$ 方向上存在空隙部分107。该空隙部分107具有有利于锂离子的导电的孔道结构,成为连接区域105和区域106的 $[001]$ 方向的导电路径。由于该导电路径的存在,锂离子能够在区域105和区域106之间往来。

[0037] 这样,单斜晶型复合氧化物 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 的晶体结构使得锂离子的等价的嵌入空间大而且结构稳定。进而,单斜晶型复合氧化物 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 由于在其晶体结构中存在具有锂离子可迅速扩散的二维沟道的区域和连接它们的 $[001]$ 方向的导电路径,所以锂离子往嵌入空间的嵌入脱嵌性提高的同时,锂离子的嵌入脱嵌空间有实效地增加。由此,充放电时的锂离子的可逆性提高,能够提供高的充放电容量。

[0038] 具有单斜晶型的晶体结构且能够由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M}_1\text{yTi}_{6-z}\text{M}_2\text{zO}_{14+\delta}$ 表示的其它的复合氧化物也可以具有与图1和图2中记载的单斜晶型复合氧化物 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ 的晶体结构同样的晶体结构。因此,含有这样的复合氧化物的第1实施方式的电池用活性物质也同样能够提供高的充放电容量。

[0039] 另外,第1实施方式的电池用活性物质由于以下的理由,能够实现可以显示高的电池电压、并且寿命特性优良的非水电解质电池。

[0040] 首先,如果复合氧化物中的Na量变化,则复合氧化物的电位行为也变化。含有由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M}_1\text{yTi}_{6-z}\text{M}_2\text{zO}_{14+\delta}$ 表示、且 x 在 $0 < x < 4$ 的范围内的单斜晶型的复合氧化物的第1实施方式的电池用活性物质可以在相对于金属锂的氧化还原电位在 $1.2\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+) \sim 1.5\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 的范围内具有锂嵌入的平均电位。由此,使用了第1实施方式的电池用活性物质作为负极的非水电解质电池能够显示出比例如使用了锂嵌入电位为 $1.55\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 的钛复合氧化物作为负极的非水电解质电池更高的电池电压。

[0041] 另外,由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M}_1\text{yTi}_{6-z}\text{M}_2\text{zO}_{14+\delta}$ 表示、且 z 在 $0 < z < 6$ 的范围内的单斜晶型的复合氧化物能够在晶体结构内使氧化物离子对能够嵌入锂的位点的配位环境变得均匀。这是因为Ti位点或 M_2 位点和氧化物离子形成共价键合性较高的骨架结构,在该骨架结构的间隙处形成能够嵌入锂的位点的缘故。上述的晶体结构中,由于Li离子很难接受来自氧化物离子的电子性质的关联,所以能够使锂的嵌入和脱嵌变得容易。由此,使用了第1实施方式的电池用活性物质作为负极的非水电解质电池能够显示优良的寿命特性。

[0042] 这样,第1实施方式的电池用活性物质就能够实现可显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性的非水电解质电池。

[0043] 以下,对第1实施方式的电池用活性物质更详细地进行说明。

[0044] 复合氧化物的通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中的下标 w 根据复合氧化物的充电状态可以在 $0 \leq w < 12$ 的范围内变化。例如,根据在后段说明的制造方法,例如可以制造上述通式中下标 w 为0的复合氧化物。以下标 w 为0的复合氧化物作为负极活性物质装入非水电解质电池中,并将该非水电解质电池进行充电,则成为下标 w 的值上升到大于0但小于12的范围内的值的状态。或者,例如利用在后段说明的方法,还可以按照初次充电前式中的Li的量 w 的值为大于0但小于12的范围内的原料组成比来合成复合氧化物。含有初次充电前Li量 w 的值为大于0但小于12的范围内的状态的复合氧化物的电池用活性物质可以抑制初次充放电时锂离子在上述结构中捕获,其结果是,能够提高初次充放电效率。

[0045] 复合氧化物的通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中的下标 x 对应于复合氧化物的晶体结构中的Na的量。下标 x 在 $0 < x < 4$ 的范围内,优选在 $0.5 \leq x \leq 3$ 的范围内,更优选在 $1 \leq x \leq 3$ 的范围内。

[0046] 第1实施方式的电池用活性物质通过使晶体结构中的Na量变化,即通过使下标 x 的值变化,能够将含有该电池用活性物质的电极的平均工作电位在相对于金属锂的氧化还原电位为 $1.2\text{V (vs. Li/Li}^+) \sim 1.5\text{V (vs. Li/Li}^+)$ 的范围内进行调节。由此,电池的工作电位设计变得容易。

[0047] 复合氧化物的通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中的下标 y 对应于该通式表示的复合氧化物的晶体结构中所含的元素M1的量。下标 y 在 $0 \leq y < 2$ 的范围内。下标 y 优选在 $0 \leq y \leq 1$ 的范围内,更优选为0。即,通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 表示的复合氧化物也可以不含有元素M1。

[0048] 元素M1是选自由Rb、Cs、K和H构成的组中的至少1种。元素M1可以是选自由Rb、Cs、K和H构成的组中的1种元素。或者,元素M1也可以是选自由Rb、Cs、K和H构成的组中的2种以上的元素。离子半径比Na大的Rb、Cs、K进入到结构中,则晶格被扩张,Li离子变得容易移动。另外,结构中作为结晶水而含有H时,同样地晶格也容易被扩张。

[0049] 另外,下标 x 的值优选大于下标 y 。此时,第1实施方式的电池用活性物质含有的单斜晶型复合氧化物可以含有能够起到Li离子的嵌入位点的作用的进一步的空穴位点。含有进一步的空穴位点的单斜晶型复合氧化物能够实现更高的充放电容量。

[0050] 复合氧化物的通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中的下标 z 对应于该通式表示的复合氧化物的晶体结构中所含的金属元素M2的量。下标 z 在 $0 < z \leq 6$ 的范围内,优选在 $1 \leq z \leq 5$ 的范围内,更优选在 $1 \leq z \leq 3$ 的范围内。

[0051] 金属元素M2是选自由Zr、Sn、V、Nb、Ta、Mo、W、Fe、Co、Mn和Al构成的组中的至少1种。金属元素M2可以是选自由Zr、Sn、V、Nb、Ta、Mo、W、Fe、Co、Mn和Al构成的组中的1种元素。或者,金属元素M2也可以是选自由Zr、Sn、V、Nb、Ta、Mo、W、Fe、Co、Mn和Al构成的组中的2种以上的元素。

[0052] 更优选的形态是,金属元素M2含有Nb和/或Ta。Nb可以从5价二价还原至3价。因此,如果将从4价一价还原至3价的Ti的至少一部分置换成Nb,则能够增加复合氧化物的锂嵌入量。另一方面,钽Ta能够显示与铌Nb同样的化学性质和物理性质,但氧化还原电位与铌

Nb不同。金属元素M2含有Ta的形态中,由于骨架结构中的氧化物离子与Ta的关联变强,所以具有使复合氧化物的锂的移动变得容易的效果。金属元素M2更优选含有Nb。

[0053] 另一个优选的形态是,金属元素M2含有选自Fe、Mn和Co中的至少1种。该形态的电池用活性物质所含的复合氧化物能够显示优良的电子导电性。其结果是,使用该形态的电池用活性物质制作的非水电解质电池能够显示优良的速率特性和更加优良的寿命特性。

[0054] 另一个优选的形态是,金属元素M2含有Mo或V。该形态的电池用活性物质所含的复合氧化物能够显示较低的熔点。上述化合物通过烧成而具有优良的结晶性并能够合成。含有具有优良的结晶性的化合物的电池用活性物质能够实现可显示优良的速率特性和更加优良的寿命特性的非水电解质电池。

[0055] 另一个优选的形态是,金属元素M2含有Zr或W。该形态的电池用活性物质所含的复合氧化物在骨架结构中含有电化学方面不活泼的Zr或W。上述化合物可以使充放电时的结晶性稳定化。

[0056] 进而另一个优选的形态是,金属元素M2含有Sn。该形态的电池用活性物质所含的复合氧化物相对于金属锂容易在比Ti低的电位下发生氧化还原。上述化合物由于充放电时的氧化还原电位比金属锂低1.5V,所以能够提高电池的能量密度。

[0057] 复合氧化物的通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中的下标 δ 因该通式表示的复合氧化物的氧缺损、或电池用活性物质的制造工艺中不可避免地混入的氧的量而能够在 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ 的范围内变化。下标 δ 的值更优选在 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ 的范围内。

[0058] 第1实施方式的电池用活性物质所含的单斜晶型复合氧化物例如可以是来自通式 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 表示的单斜晶型复合氧化物的置换复合氧化物。具体地,单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 可以是通式 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 表示的复合氧化物的单斜晶型的晶体结构中的一部分Na被元素M1置换和/或Na从一部分Na位点上脱嵌而成为空穴位点、并且Ti位点的至少一部分被金属元素M2置换而得到的。

[0059] 当第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物是上述的置换复合氧化物时,通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中的下标x可以是下述指标,该指标表示在置换复合氧化物中,对应于单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的Na位点的位点中的置换成了元素M1或空穴位点的部分的比例。另外,上述通式中的下标y可以是下述指标,该指标表示在置换复合氧化物中,对应于复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的Na位点的位点中的置换成了元素M1的部分的比例。因此,下标x和下标y的组合可以是下述指标,该指标表示在上述置换复合氧化物中,对应于复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的Na位点的位点中的置换成了元素M1的部分的比例。

[0060] 而且,当第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物是上述的置换复合氧化物时,通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中的下标z可以是下述指标,该指标表示在置换复合氧化物中,对应于单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的Ti位点的位点中的置换成了金属元素M2的部分的比例。

[0061] 当第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物是上述的置换复合氧化物时,下标x的值优选大于下标y的值。此时,第1实施方式的电池用活性物质所含的单斜晶型复合氧化物如前面所说明的,可以含有能够起到Li离子的主体位点的作用的空穴位点。该空穴位点在由复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ 表示的复合氧化物的单斜晶型的晶体结构中,能够成为进一步的空穴位点,该进一步的空穴位点是Na的一部分位点可以起到Li离子的主体的作

用的空穴位点。上述的进一步的空穴位点的形成使得能够在保持锂离子容易嵌入和脱嵌的晶格体积的同时,增加每单位重量或每单位容积的能量密度。进而,含有该进一步的空穴位点的置换复合氧化物与通式 $\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 表示的复合氧化物相比,能够更加容易地嵌入和脱嵌Li离子,其结果是,能够实现更高的充放电容量。

[0062] 特别是,当第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物是上述的置换复合氧化物、并且下标y的值为0时,该复合氧化物可以具有下述的晶体结构,该晶体结构含有对应于复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的Na位点的位点中的下标x表示的比例的部分作为空穴位点。

[0063] 另外,第1实施方式的电池用活性物质所含的单斜晶型复合氧化物能够保持晶体结构中的电中性。即,第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物中,在能够具有正电荷的元素的价数的合计与能够具有负电荷的元素的价数的合计之间,可以使绝对值相等。关于第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物中的、正电荷与负电荷之间绝对值相等的状态,将在以下进行详细的说明。

[0064] 首先,在第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中,Li、Na和元素M1可以作为1价存在。

[0065] 另外,在复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中,Ti和金属元素M2的价数分别有可能依赖于该复合氧化物的充电状态、即Li的嵌入量w。这里,以上述复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 处于未充电状态的情况为例,对Ti和金属元素M2的价数进行说明。这里,处于未充电状态的复合氧化物是指上述通式中的下标w的值为0时的状态。即,未充电状态的复合氧化物可以由通式 $\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 表示。

[0066] 处于未充电状态的复合氧化物 $\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中,Ti可以作为4价存在。另外,有关可以作为金属元素M2的元素,在处于未充电状态的复合氧化物 $\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中,Fe、Co、Mn和Al可以作为3价存在,Zr和Sn可以作为4价存在,V、Nb和Ta可以作为5价存在,Mo和W可以作为6价存在。

[0067] 在处于未充电状态的复合氧化物 $\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中,有关能够具有正电荷的元素的价数,总结如下。Na的价数的合计为 $(4-x)$ 。元素M1的价数的合计为y。Ti的价数的合计为 $4 \times (6-z)$ 。金属元素M2的价数的合计是,如果复合氧化物1摩尔含有 z_3 摩尔3价的金属元素M2₃、 z_4 摩尔4价的金属元素M2₄、 z_5 摩尔5价的金属元素M2₅、和 z_6 摩尔6价的金属元素M2₆,则和为: $(z_3 \times 3) + (z_4 \times 4) + (z_5 \times 5) + (z_6 \times 6)$ (其中, $z_3+z_4+z_5+z_6=z$)。

[0068] 另一方面,该复合氧化物含有氧作为能够具有负电荷的元素。氧在复合氧化物中可以作为-2价存在。因此,在复合氧化物 $\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中,氧的价数的合计可能为 $(-2) \times (14+\delta)$ 。其中下标 δ 可以表示-0.3~0.3的范围内的值。该 δ 如果偏离 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ 的范围,则Ti和元素M2的氧化还原状态有可能脱离稳定的状态、或有可能发生氧缺损等晶格缺陷,所以电池性能下降,因而不优选。

[0069] 这里,在第1实施方式的电池用活性物质所含的单斜型复合氧化物中,如果假设Ti和金属元素M2处于稳定的氧化状态,氧没有过多或不足地存在,则 $\delta=0$,所以氧的价数的合计是 -2×14 为-28。此时,能够具有正电荷的元素的价数的合计的绝对值与氧的价数的合计的绝对值一致,用式子表示则如以下的式(1):

[0070] $(4-x) + y + \{4 \times (6-z)\} + \{(z_3 \times 3) + (z_4 \times 4) + (z_5 \times 5) + (z_6 \times 6)\} - 28 = 0 \quad (1)$

[0071] 整理(1)式,则得到以下的(2)式:

$$[0072] \quad -x+y-4z+(3z_3+4z_4+5z_5+6z_6)=0 \quad (2)$$

[0073] 即,满足式(2)的条件时,第1实施方式的电池用活性物质所含的单斜晶型复合氧化物能够保持晶体结构中的电中性。

[0074] 另外,如前面所说明的,在第1实施方式的电池用活性物质所含的单斜晶型复合氧化物中,氧的价数的合计可能为 $(-2) \times (14+\delta)$ 。因此,能够具有正电荷的元素的价数的合计相对于没有过多或不足地存在时的氧的合计价数即-28价,即使在 $+28 \pm 0.6$ 价的范围内变动,也能够获得同样的效果。

[0075] 进而,第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物在 $w>0$ 时,即在嵌入了Li的状态下,Ti和元素M2的价数变得比前面说明的价数小,即Ti和元素M2被还原,从而保持电荷的中性。即,第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物即使是下标w的值在0以上但小于12的范围内变化,也能够保持电中性。

[0076] 例如,满足上述式(2)的单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 如前面所说明的,可以是来自单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的置换复合氧化物。单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 可能是电中性的。在这样的复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 中,如果Na从一部分Na位点上脱离而成为空穴位点,则复合氧化物中的能够具有正电荷的元素的价数的合计减少。具体地,如果从1摩尔(mol)复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 中有x摩尔(mol)Na脱离而形成x摩尔(mol)的量的空穴位点,则该复合氧化物的正的价数的合计减少x。此时,例如,为了补偿减少的价数x,使形成的空穴中嵌入Li、或将复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的Ti位点的一部分作为金属元素M2用5价的元素M2₅或6价的元素M2₆置换,这样就能够保持电中性。

[0077] 上述的置换能够在维持复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的晶体结构的同时,减少会妨碍锂离子导电的Na,增加可成为Li的主体位点的空穴位点。另外,上述的空穴位点能够稳定地存在。因此,可以得到能够实现提高了的充放电容量和优良的寿命特性的置换复合氧化物。

[0078] 特别是,复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的一部分Na位点被置换成了稳定存在的空穴的置换复合氧化物由于可能成为Li离子的主体的位点的电荷排斥减少,所以能够实现更高的可逆容量。

[0079] 另外,在复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 中,当一部分Ti位点用3价的金属元素M2₃单独置换时,减少Na时的电荷的减少不能得到补偿。因此,优选与5价或6价的金属元素一起进行置换。这样的置换也能够在维持复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的晶体结构的同时,减少会妨碍锂离子导电的Na。

[0080] 即,在通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 中,下标w、x、y、z(z_3 、 z_4 、 z_5 和 z_6)和 δ 分别可以采用前面所说明的特定范围内的数值,但优选按照满足上述式(2)的方式来选择。

[0081] 另外,当第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物是来自单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的置换复合氧化物、含有元素M1且满足上述式(2)时,通式 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 表示的复合氧化物的晶体结构中的一部分Na位点可以被元素M1正确置换。另外,当第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物是来自单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的置换复合氧化物、且满足上述式(2)时,对于金属元素M2,通式 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 表示的复合氧化物的晶体结构中的一部分Ti位点可以被金属元素M2正确置换。

[0082] 特别优选的形态是,金属元素M2含有Nb、且下标y的值为0。即,该特别优选的形态

的第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物可以由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{Ti}_{6-z}\text{Nb}_z\text{O}_{14+\delta}$ 表示。Nb由于可以从5价二价还原至3价,所以通过将可以从4价一价还原至3价的Ti的至少一部分置换成Nb,由此能够增加单斜晶型复合氧化物的锂嵌入量。而且,通过将单斜晶型复合氧化物 $\text{Li}_w\text{Na}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14+\delta}$ 的一部分Na位点设定成空穴位点,能够进一步增加单斜晶型复合氧化物的锂嵌入量。

[0083] 通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 表示的复合氧化物的晶体结构优选是具有属于空间群C2/m、C2或Cm中的任一种的对称性的单斜晶型的晶体结构的复合氧化物的晶体结构。复合氧化物的晶体结构的对称性可以从该复合氧化物的使用Cu-K α 射线的粉末X射线衍射法得到的X射线衍射图来研究。

[0084] 另外,从使用Cu-K α 射线的粉末X射线衍射法得到的X射线衍射图中,可以研究复合氧化物的晶体结构的晶格常数和体积。

[0085] 进而,从使用Cu-K α 射线的粉末X射线衍射法得到的X射线衍射图中,还可以对复合氧化物所含的结晶水的量进行定量。第1实施方式的电池用活性物质所含的单斜晶型复合氧化物优选其每1mol中含有0.1mol~2.0mol的结晶水。

[0086] 第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物例如可以采取粒子的形态。第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物的平均粒径没有特别限制,可以根据所期望的电池特性来变化。

[0087] 另外,第1实施方式的电池用活性物质优选含有上述复合氧化物的粒子、和在其表面覆盖的含有碳等的导电性物质。上述优选的形态的电池用活性物质可以显示提高了的快速充放电性能。上述复合氧化物由于是通过均匀固相反应而发生锂的嵌入和脱嵌,所以具有电子导电性随着锂嵌入量的增加而增大的性质。上述的复合氧化物在锂嵌入量较少的区域,电子导电性相对变低。因此,通过预先在复合氧化物粒子表面覆盖碳等导电性物质,能够与锂嵌入量无关地获得高的快速充放电性能。

[0088] 或者,代替含有碳等的导电性物质,在复合氧化物粒子的表面覆盖可以伴随锂嵌入而体现电子导电性的钛酸锂,也能够获得同样的效果。而且,覆盖在复合氧化物粒子的表面的钛酸锂可以在电池的內部短路时脱嵌锂而进行进行绝缘,所以能够发挥优良的安全性。

[0089] <BET比表面积>

[0090] 第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物的BET比表面积没有特别限制,但优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上但小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。更优选为 $5\text{m}^2/\text{g}\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0091] BET比表面积如果为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 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速率特性,而且能够缩短充电时间。另一方面,BET比表面积如果小于 $200\text{m}^2/\text{g}$,则与电解液的反应性不会变得过高,能够提高寿命特性。另外,如果将BET比表面积设定为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下,则能够抑制与电解液的副反应性,从而能够进一步期待长寿命化。另外,此时,还可以使后述的电极的制造中使用的、含有活性物质的浆料的涂布性变得良好。

[0092] 这里,比表面积的测定使用下述方法:使粉体粒子表面在液氮的温度下吸附吸附占有面积已知的分子,从其量求出试样的比表面积。最常用的是基于不活泼气体的低温低湿物理吸附的BET法,其是将单分子层吸附理论即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。将由此求出的比表面积称作BET比表面积。

[0093] <制造方法>

[0094] 第1实施方式的电池用活性物质例如可以使用以下说明的固相反应法来合成、或者对由固相反应得到的前体进行离子交换来合成目标化合物而制造。

[0095] 在一个例子的固相反应法中,首先,将原料的氧化物或化合物盐等以适当的化学计量比进行混合,得到混合物。上述的盐优选碳酸盐和硝酸盐等在比较低温下分解而生成氧化物的盐。接着,将得到的混合物进行粉碎,尽量混合均匀。然后,将该混合物进行预烧成。预烧成是在空气中于600~850℃的温度范围进行总共1~3小时。然后,提高烧成温度,在空气中于900~1500℃的范围进行主烧成。当合成预先含有锂的复合氧化物时,作为轻元素的锂如果在900℃以上的温度下进行烧成,则有可能蒸发。此时,研究烧成条件下的锂的蒸发量,与认为会蒸发相应地含有过剩量的锂原料,就能够补偿蒸发部分而得到正确组成的试样。另外,Na离子由于离子半径较小,所以用通常的固相反应法有可能难以得到目标的晶体结构。此时,为了将烧成温度提高至1300℃~1500℃左右,并在高温下获得稳定的结晶相,优选进行骤冷处理。骤冷处理的方法没有特别限定,但优选从烧成温度立即投入至液氮中。冷却速度优选为100℃/秒~1000℃/秒的范围内。

[0096] 另一方面,前面已经说明,对于第1实施方式的电池用活性物质,为了获得目标组成,也可以通过用前述的固相反应合成前体化合物,并将得到的前体化合物进行离子交换来合成。例如,将由固相反应得到的前体化合物中的碱金属阳离子浸渍于硫酸、盐酸、硝酸等酸溶液中进行质子交换,再与目标的元素M1 (Rb、Cs、K) 进行交换,从而能够得到目标的化合物组成。通过使用该方法,能够稳定地合成高温相和准稳定相的化合物。此时,由于晶格中残存有残留质子或结晶水,所以容易获得扩张晶体体积的效果。另一方面,也可以不使用质子交换法,而使用含有目标元素M1的熔融盐将前体化合物中的碱金属阳离子进行离子交换,来获得目标的化合物组成。根据该方法,晶格中不会残留质子或结晶水而能够获得目标组成。晶格中的质子或结晶水有扩张晶格的层间的效果,但在确认充放电效率的下降的情况下,优选熔融盐的离子交换。

[0097] 如上所述地进行合成,则如前面所说明的,例如可以制造上述通式中下标w为0的复合氧化物。以下标w为0的复合氧化物为负极活性物质装入非水电解质电池,并将该非水电解质电池进行充电,就形成式中的Li量w的值上升为大于0但小于12的范围内的值的状态。或者,使用碳酸锂等锂源作为原料,以w的值在大于0但小于12的范围内的原料组成比来合成复合氧化物,也能够合成w的值在大于0但小于12的范围内的状态的复合氧化物。或者,在合成复合氧化物后,使该复合氧化物浸渍于氢氧化锂水溶液等中,也能够得到w的值在大于0但小于12的范围内的状态的复合氧化物。进而,在合成复合氧化物后,用电化学的方式嵌入锂离子,也能够得到w的值在大于0但小于12的范围内的状态的复合氧化物。

[0098] 下面,对基于粉末X射线衍射法的复合氧化物的X射线衍射图的获得方法、和复合氧化物的组成的确认方法进行说明。

[0099] 当作为测定对象的活性物质含有在非水电解质电池的电极材料中时,如下所述地进行前处理。

[0100] 首先,使其成为接近于锂离子从活性物质的晶体中完全脱嵌的状态的状态。当作为测定对象的活性物质含有在负极中时,使电池成为完全放电状态。电池被完全放电的状态是指,通过将含有该化合物的电极在相对于金属锂电位为+3.0V的电位下保持1小时以

上,使该化合物中的可移动Li离子脱嵌的状态。具体地,在制作完全放电的状态时,将上述的电池在干燥氩气气氛下分解后,将含有该化合物的电极取出。使用该电极构成以金属锂为对电极和参比电极的3极式的半电池。此时,该电极相对于金属锂负极是作为正极来工作。用充放电装置使电流朝着充电方向(Li从该电极脱嵌的方向)流动直到电池电位达到3.0V,达到3.0V之后再保持1小时以上来进行Li离子从含有该化合物的电极的脱嵌,由此能够设定成完全放电的状态。不过,即便是放电状态也有可能稍微存在残留锂离子,但不会对以下说明的粉末X射线衍射测定结果产生大的影响。下面,可以将用同样的方法设定成完全放电的状态的试样供于各种分析。

[0101] 然后,在填充有氩气的手套箱中将电池分解而取出电极。将取出的电极用适当的溶剂洗涤后减压干燥。例如,可以使用碳酸二甲酯等。洗涤干燥后,确认表面没有锂盐等白色析出物。

[0102] 当供于粉末X射线衍射测定时,将洗涤后的电极切成与粉末X射线衍射装置的保持器部的面积大致相同的面积,作为测定试样。

[0103] 当供于组成分析时,如后段所说明的,从洗涤后的电极中取出活性物质,对取出的活性物质进行分析。

[0104] <基于粉末X射线衍射法的复合氧化物的X射线衍射图的获得方法>

[0105] 活性物质的粉末X射线衍射测定如下所述地进行。

[0106] 首先,将对象试样粉碎至平均粒径达到 $5\mu\text{m}$ 左右。即使本来平均粒径就小于 $5\mu\text{m}$,为了将凝聚块粉碎,也优选用乳钵等进行粉碎处理。平均粒径可以用激光衍射法来求出。将粉碎的试样填充于形成在玻璃试样板上的深度为0.5mm的保持器部分中。玻璃试样板使用Rigaku公司制的玻璃试样板。此时,注意要使试样充分填充在保持器部分。另外,注意不要因为试样的填充不足而引起裂纹和空隙等。然后,从外部使用另一玻璃板将试样充分按压以使其平滑。此时,注意不要因为填充量的过多或不足而相对于保持器部分的基准面产生凹凸。然后,将填充了试样的玻璃板设置于粉末X射线衍射装置上,使用Cu-K α 射线获得X射线衍射(XRD(X-ray diffraction))图。

[0107] 此外,填充试样时,根据粒子的形状,结晶面朝着特定的方向排列这种取向性如果能从Rietveld解析的结果确认时,试样的填充方法的不同有可能使峰的位置偏离、峰强度比变化。这种取向性较高的试样要使用毛细管(圆柱状的玻璃细管)来测定。具体地,将试样插入毛细管中,将该毛细管载置于旋转式试样台上,一边旋转一边测定。上述的测定方法可以得到取向性得以缓和的结果。

[0108] 作为粉末X射线衍射测定的装置,使用Rigaku公司制SmartLab。测定条件如下所述:Cu靶;45kV、200mA;索勒狭缝:入射和受光均为 5° ;步长:0.02deg;扫描速度:20deg/分;半导体检测器:D/teX Ultra 250;试样板保持器:平板玻璃试样板保持器(厚度0.5mm);测定范围: $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 的范围。当使用其它的装置时,为了获得与上述同等的测定结果,使用粉末X射线衍射用标准Si粉末来进行测定、并在峰强度和峰顶位置与上述装置一致的条件下进行。

[0109] 这里获得的X射线衍射(XRD)图必须能够适用于Rietveld解析。收集Rietveld用数据时,使步长为衍射峰的最小半值幅的 $1/3 \sim 1/5$,并按照使最强反射的峰位置的强度为5000cps以上的方式来适当调整测定时间或X射线强度。

[0110] 将如上所述地得到的XRD图用Rietveld法进行解析。在Rietveld法中,从预先推测的晶体结构模型计算衍射图。通过使该计算值与实测值完全拟合,可以精密地分析与晶体结构相关的参数(晶格常数、原子坐标、占有率等)。由此,可以研究合成的复合氧化物的晶体结构的特征。另外,可以研究构成元素的各位点中的占有率。作为对Rietveld解析中的观测强度与计算强度的一致程度进行估算的尺度,使用拟合参数 S 。必须使该 S 小于1.8来进行解析。另外,确定各位点的占有率时,必须考虑标准偏差 σ_j 。有关这里定义的拟合参数 S 和标准偏差 σ_j ,是根据“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写的中井泉、泉富士夫编著(朝仓书店)中记载的数学式来推测。

[0111] 通过以上的方法,可以得到有关测定对象的活性物质的晶体结构的信息。例如,如上所述地测定了第1实施方式的电池用活性物质时,可以知道测定对象的电池用活性物质含有具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物。另外,通过如上所述地测定,可以研究例如空间群 $C2/m$ 等测定对象的晶体结构的对称性。

[0112] 当作为测定对象的活性物质含有在非水电解质电池的电极材料中时,首先,按照前面说明的步骤,从非水电解质电池中取出电极,将取出并洗涤后的电极切成与粉末X射线衍射装置的保持器的面积大致相同的面积,作为测定试样。

[0113] 将得到的测定试样直接贴付在玻璃保持器上进行测定。此时,预先测定来自金属箔等电极基板的峰的位置。另外,导电剂和粘结剂等其它成分的峰也预先测定。当基板的峰与活性物质的峰重叠时,优选从基板上将含有活性物质的层(例如后述的活性物质层)剥离并供于测定。这是用于在定量地测定峰强度时将重叠的峰分离。例如,在溶剂中通过对电极基板照射超声波而可以剥离活性物质层。将活性物质层封入毛细管中,载置于旋转试样台上进行测定。使用上述的方法,可以在减小取向性的影响的基础上得到活性物质的XRD图。

[0114] <复合氧化物的组成的确认方法>

[0115] 电池用活性物质的组成例如可以使用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma: ICP)发射光谱法来分析。此时,各元素的存在比依赖于使用的分析装置的灵敏度。因此,例如,使用ICP发射光谱法分析第1实施方式的一个例子的电池用活性物质时,有可能从前面说明的元素比中脱离测定装置的误差部分的数值。不过,即便是测定结果在分析装置的误差范围内有上述的脱离,第1实施方式的一个例子的电池用活性物质也能够充分发挥前面说明的效果。

[0116] 通过ICP发射光谱法测定被装入到电池中的电池用活性物质的组成时,具体地按照以下的步骤进行。首先,按照前面说明的步骤,从非水电解质电池中取出含有作为测定对象的活性物质的电极、并洗涤。将洗涤后的电极体放入适当的溶剂中,照射超声波。例如,将电极体放入到装在玻璃烧杯中的碳酸二甲酯中,在超声波洗涤机中使其振动,由此可以从集电体基板上将含有电极活性物质的电极层剥离。然后,进行减压干燥,将剥离的电极层进行干燥。将得到的电极层用乳钵等进行粉碎,成为含有作为对象的电池用活性物质、导电剂、粘结剂等粉末。将该粉末用酸溶解,可以制成含有电池用活性物质的液体样品。此时,作为酸,可以使用盐酸、硝酸、硫酸、氟化氢等。将该液体样品供于ICP发射光谱分析,从而可以确定电池用活性物质的组成。

[0117] <完全放电状态的复合氧化物的组成的确定方法>

[0118] 第1实施方式的电池用活性物质所含的复合氧化物一旦嵌入锂,就有可能即使放

电至放电终止电位也含有锂。关于处于放电终止电位的含有锂的复合氧化物,可以按照以下的步骤来确定处于完全放电状态的组成。首先,按照前面说明的步骤分析复合氧化物的组成。从由该组成分析得到的组成式中去掉Li而不减少其它元素的数。可以将这样得到的组成式确定为完全放电状态、即 $w=0$ 的状态的复合氧化物的组成式。

[0119] 根据第1实施方式,提供一种含有具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物的电池用活性物质。该复合氧化物由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+6}$ 表示。该复合氧化物可以提供高的充放电容量。另外,该复合氧化物的平均工作电位可以通过改变Na量来调整,可以取 $1.2\text{V (vs. Li/Li}^+)$ $\sim 1.5\text{V (vs. Li/Li}^+)$ 的范围内的值。进而,该复合氧化物能够具有容易嵌入和脱嵌锂的晶体结构。其结果是,第1实施方式的电池用活性物质可以实现能够显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性的非水电解质电池。

[0120] (第2实施方式)

[0121] 根据第2实施方式,提供一种非水电解质电池。该非水电解质电池含有:包含第1实施方式的电池用活性物质的负极、正极和非水电解质。

[0122] 第2实施方式的非水电解质电池还可以进一步具有配置在正极和负极之间的隔膜。正极、负极和隔膜可以构成电极组。非水电解质可以保持于电极组内。

[0123] 另外,第2实施方式的非水电解质电池可以进一步具有电极组和收纳非水电解质的外包装构件。

[0124] 进而,第2实施方式的非水电解质电池可以进一步具有与正极电连接的正极端子和与负极电连接的负极端子。正极端子的至少一部分和负极端子的至少一部分可以伸出到外包装构件的外侧。

[0125] 以下、对负极、正极、非水电解质、隔膜、外包装构件、正极端子和负极端子进行详细说明。

[0126] 1) 负极

[0127] 负极可以含有集电体和负极层(负极活性物质含有层)。负极层可以形成于集电体的一面或两面。负极层可以含有负极活性物质、和任意添加的导电剂和粘结剂。

[0128] 第1实施方式的电池用活性物质可以作为负极活性物质含有在负极层中。如前面说明的,第1实施方式的电池用活性物质能够显示高的充放电容量,能够调整平均工作电位,能够实现优良的寿命特性。因此,具备含有第1实施方式的电池用活性物质的负极的第2实施方式的非水电解质电池能够显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性。

[0129] 负极中,作为负极活性物质,可以单独使用第1实施方式的电池用活性物质,也可以使用第1实施方式的电池用活性物质与其它的活性物质混合而成的混合物。作为其它的活性物质的例子,可以列举出具有斜方锰矿结构的钛酸锂(例如 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)、具有尖晶石结构的钛酸锂(例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、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、锰钨矿型钛复合氧化物、和单斜晶型铌钛复合氧化物(例如 Nb_2TiO_7)。

[0130] 导电剂是为了提高集电性能、并且抑制负极活性物质与集电体的接触电阻而配合的。导电剂的例子包括气相沉积碳纤维(VGCF)、乙炔黑、炭黑和石墨等碳质物。

[0131] 粘结剂是为了填埋分散的负极活性物质的间隙、并使负极活性物质与集电体粘结而配合的。粘结剂的例子包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟系橡胶、和丁苯橡胶、聚丙烯酸化合物、和酰亚胺化合物。

[0132] 负极层中的活性物质、导电剂和粘结剂分别优选以68质量%~96质量%、2质量%~30质量%和2质量%~30质量%的比例配合。通过将导电剂的量设定为2质量%以上,可以提高负极层的集电性能。另外,通过将粘结剂的量设定为2质量%以上,负极层与集电体的粘结性充分,并可以期待优良的循环特性。另一方面,导电剂和粘结剂分别设定为28质量%以下在实现高容量化方面是优选的。

[0133] 集电体使用在负极活性物质的锂的嵌入和脱嵌电位下电化学稳定的材料。集电体优选由铜、镍、不锈钢或铝、或含有选自Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、和Si中的一种以上的元素的铝合金来制作。集电体的厚度优选为5~20 μm 。具有上述厚度的集电体可以获得负极的强度与轻量化的平衡。

[0134] 通过使用第1实施方式的电池用活性物质,可以将负极层的密度(不包括集电体)设定为1.8g/cm³~2.8g/cm³的范围。负极层的密度在该范围内的负极能够显示优良的能量密度,并且能够显示电解液的优良的保持性。负极层的密度更优选为2.1~2.6g/cm³。

[0135] 负极例如如下制作:将负极活性物质、粘结剂和导电剂悬浮于通用的溶剂中而调制浆料,将该浆料涂布于集电体上并进行干燥,形成负极层,然后实施加压。另外,负极也可以如下制作:将负极活性物质、粘结剂和导电剂形成为颗粒状并制成负极层,将其配置于集电体上。

[0136] 2) 正极

[0137] 正极可以含有集电体和正极层(正极活性物质含有层)。正极层可以形成于集电体的一面或两面。正极层可以含有正极活性物质、和任意添加的导电剂和粘结剂。

[0138] 作为正极活性物质,可以使用例如氧化物或硫化物。氧化物和硫化物的例子包括:作为能够嵌入和脱嵌锂的化合物的、二氧化锰(MnO₂)、氧化铁、氧化铜、氧化镍、锂锰复合氧化物(例如Li_xMn₂O₄或Li_xMnO₂)、锂镍复合氧化物(例如Li_xNiO₂)、锂钴复合氧化物(例如Li_xCoO₂)、锂镍钴复合氧化物(例如LiNi_{1-y}Co_yO₂)、锂锰钴复合氧化物(例如Li_xMn_yCo_{1-y}O₂)、具有尖晶石结构的锂锰镍复合氧化物(例如Li_xMn_{2-y}Ni_yO₄)、具有橄榄石结构的锂磷氧化物(例如Li_xFePO₄、Li_xFe_{1-y}Mn_yPO₄、Li_xCoPO₄)、硫酸铁(Fe₂(SO₄)₃)、钒氧化物(例如V₂O₅)、和锂镍钴锰复合氧化物。上述式中,0<x≤1、0<y≤1。作为活性物质,可以单独使用上述的化合物,或者也可以组合使用多种化合物。

[0139] 更优选的正极活性物质的例子包括:正极电压较高的锂锰复合氧化物(例如Li_xMn₂O₄)、锂镍复合氧化物(例如Li_xNiO₂)、锂钴复合氧化物(例如Li_xCoO₂)、锂镍钴复合氧化物(例如LiNi_{1-y}Co_yO₂)、具有尖晶石结构的锂锰镍复合氧化物(例如Li_xMn_{2-y}Ni_yO₄)、锂锰钴复合氧化物(例如Li_xMn_yCo_{1-y}O₂)、磷酸铁锂(例如Li_xFePO₄)、和锂镍钴锰复合氧化物。上述式中,0<x≤1、0<y≤1。

[0140] 当使用常温熔融盐作为电池的非水电解质时,优选的正极活性物质的例子包括磷酸铁锂、Li_xVPO₄F(0≤x≤1)、锂锰复合氧化物、锂镍复合氧化物、和锂镍钴复合氧化物。这些化合物由于与常温熔融盐的反应性较低,所以能够提高循环寿命。

[0141] 正极活性物质的一次粒径优选为100nm~1 μm 。一次粒径为100nm以上的正极活性物质在工业生产上容易处理。一次粒径为1 μm 以下的正极活性物质能够使锂离子在固体内的扩散顺利进行。

[0142] 正极活性物质的比表面积优选为0.1m²/g~10m²/g。具有0.1m²/g以上的比表面积

的正极活性物质能够充分确保锂离子的嵌入和脱嵌位点。具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 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。

[0143] 粘结剂是为了使正极活性物质与集电体粘结而配合的。粘结剂的例子包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟系橡胶、聚丙烯酸化合物、酰亚胺化合物。

[0144] 导电剂是为了提高集电性能、并且抑制正极活性物质与集电体的接触电阻而根据需要配合的。导电剂的例子包括乙炔黑、炭黑和石墨等碳质物。

[0145] 正极层中,正极活性物质和粘结剂分别优选以80质量%~98质量%、和2质量%~20质量%的比例配合。

[0146] 通过将粘结剂设定为2质量%以上的量,可以获得充分的电极强度。另外,通过设定为20质量%以下,可以减少电极的绝缘体的配合量,减小内部电阻。

[0147] 添加导电剂时,正极活性物质、粘结剂和导电剂分别优选以77质量%~95质量%、2质量%~20质量%、和3质量%~15质量%的比例配合。通过将导电剂设定为3质量%以上的量,可以发挥上述的效果。另外,通过设定为15质量%以下,可以减少高温保存下的正极导电剂表面的非水电解质的分解。

[0148] 集电体优选为铝箔、或含有选自Mg、Ti、Zn、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu和Si中的一种以上的元素的铝合金箔。

[0149] 铝箔或铝合金箔的厚度优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$,更优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。铝箔的纯度优选为99质量%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质量%以下。

[0150] 正极例如如下制作:将正极活性物质、粘结剂和根据需要配合的导电剂悬浮于通用的溶剂中而调制浆料,将该浆料涂布于正极集电体上并进行干燥,形成正极层,然后实施加压。另外,正极也可以如下制作:将活性物质、粘结剂和根据需要配合的导电剂形成为颗粒状并制成正极层,将其配置于集电体上。

[0151] 3) 非水电解质

[0152] 非水电解质例如可以是通过将电解质溶解于有机溶剂中而调制的液状非水电解质、或液状电解质与高分子材料复合而得到的凝胶状非水电解质。

[0153] 液状非水电解质优选为将电解质按照0.5摩尔/升~2.5摩尔/升的浓度溶解于有机溶剂中而得到的。

[0154] 电解质的例子包括高氯酸锂(LiClO_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂 $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 等锂盐以及它们的混合物。优选即使在高电位下也不易氧化的电解质,最优选为 LiPF_6 。

[0155] 有机溶剂的例子包括碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯;碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(MEC)等链状碳酸酯;四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)、二氧杂环戊烷(DOX)等环状醚;二甲氧基乙烷(DME)、二乙氧基乙烷(DEE)等链状醚; γ -丁内酯(GBL)、乙腈(AN)、环丁砜(SL)。上述有机溶剂可以单独使用,或者也可以作为混合溶剂使用。

[0156] 高分子材料的例子包括聚偏氟乙烯(PVdF)、聚丙烯腈(PAN)、聚环氧乙烷(PEO)。

[0157] 或者,作为非水电解质,也可以使用含有锂离子常温熔融盐(离子性熔体)、高分子固体电解质、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中,在常温(15~25℃)下能够作为液体存在的化合物。常温熔融盐包括:以单体的形式作为液体存在的常温熔融盐、通过与电解质混合而成为液体的常温熔融盐、通过溶解于有机溶剂中而成为液体的常温熔融盐。一般来说,非水电解质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] 高分子固体电解质可以通过将电解质溶解于高分子材料中,并进行固体化来调制。

[0160] 无机固体电解质是具有锂离子传导性的固体物质。

[0161] 4) 隔膜

[0162] 隔膜可以由例如含有聚乙烯、聚丙烯、纤维素或聚偏氟乙烯(PVdF)的多孔质膜、或合成树脂制无纺布来形成。其中,由聚乙烯或聚丙烯形成的多孔质膜能够在一定温度下熔融并切断电流,所以能够提高安全性。

[0163] 5) 外包装构件

[0164] 作为外包装构件,例如可以使用厚度为0.5mm以下的层压薄膜或厚度为1mm以下的金属制容器。层压薄膜的厚度更优选为0.2mm以下。金属制容器的厚度更优选为0.5mm以下,厚度进一步优选为0.2mm以下。

[0165] 外包装构件的形状没有特别限定,例如可以是扁平型(薄型)、方型、圆筒型、硬币型、纽扣型等。外包装构件根据电池尺寸可以是例如便携用电子设备等上搭载的小型电池用外包装构件、两轮至四轮汽车等上搭载的大型电池用外包装构件。

[0166] 作为层压薄膜,可以使用含有树脂层和夹在这些树脂层间的金属层的多层膜。为了减少重量,金属层优选铝箔或铝合金箔。树脂层可以使用例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等高分子材料。层压薄膜可以通过热熔融粘合进行密封来成形为外包装构件的形状。

[0167] 金属制容器例如由铝或铝合金等制作。铝合金优选为含有镁、锌、硅等元素的合金。当合金中含有铁、铜、镍、铬等过渡金属时,其含量优选设定为1质量%以下。

[0168] 6) 正极端子和负极端子

[0169] 正极端子例如可以由在相对于锂离子金属的电位为3V~5V的范围内具有电稳定性和导电性的材料形成。具体地,正极端子由铝、或含有Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等元素的铝合金形成。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相同的材料形成。

[0170] 负极端子可以由在上述的负极活性物质的Li嵌入脱嵌电位下电化学稳定、并且具有导电性的材料形成。具体地,负极端子的材料可以列举出铜、镍、不锈钢或铝。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相同的材料形成。

[0171] 下面,对第2实施方式的非水电解质电池参照着附图进行更具体的说明。

[0172] 首先,对第2实施方式的一个例子的非水电解质电池参照着图3和图4进行说明。

[0173] 图3是第2实施方式的一个例子的非水电解质电池的截面图。图4是图3的A部的放大截面图。

[0174] 图3和图4所示的非水电解质电池10具有:图3所示的袋状外包装构件2、图3和图4所示的电极组1、和未图示的非水电解质。电极组1和非水电解质被收纳于外包装构件2内。

非水电解质被保持于电极组1中。

[0175] 袋状外包装构件2由含有2片树脂层和夹在它们之间的金属层的层压薄膜构成。

[0176] 如图3所示,电极组1是扁平状的卷绕电极组。扁平状的卷绕电极组1如图4所示,是通过将从外侧开始按照负极3、隔膜4、正极5和隔膜4的顺序层叠而成的层叠物卷绕成涡旋状,并加压成型而形成的。

[0177] 负极3含有负极集电体3a和负极层3b。负极层3b中含有第1实施方式的电池用活性物质。最外层的负极3如图4所示那样,具有仅在负极集电体3a的内面侧的一面上形成了负极层3b的构成。其它的负极3是在负极集电体3a的两面上形成了负极层3b。

[0178] 正极5含有正极集电体5a和在其两面形成的正极层5b。

[0179] 如图3所示,在卷绕电极组1的外周端附近,负极端子6与最外层的负极3的负极集电体3a连接,正极端子7与内侧的正极5的正极集电体5a连接。上述的负极端子6和正极端子7从袋状外包装构件2的开口部伸出到外部。

[0180] 图3和图4所示的非水电解质电池10例如可以按照以下的步骤来制作。首先,制作电极组1。然后,将电极组1封入袋状外包装构件2内。此时,负极端子6和正极端子7的各自的一端露出到外包装构件2的外侧。然后,将外包装构件2的周边以残留一部分的方式进行热密封。然后,从未热密封的部分,将例如液状非水电解质从袋状外包装构件2的开口部注入。最后通过将开口部进行热密封,从而将密封卷绕电极组1和液状非水电解质密封。

[0181] 第2实施方式的非水电解质电池不限于图3和图4所示例的非水电解质电池,例如也可以是图5和图6所示的构成的电池。

[0182] 图5是示意地表示第2实施方式的另一个例子的非水电解质电池的局部剖切立体图。图6是图5的B部的放大截面图。

[0183] 图5和图6所示的非水电解质电池10具有:图5和图6所示的电极组11、图5所示的外包装构件12、和未图示的非水电解质。电极组11和非水电解质被收纳于外包装构件12内。非水电解质被保持于电极组11中。

[0184] 外包装构件12由含有2片树脂层和夹在它们之间的金属层的层压薄膜构成。

[0185] 电极组11如图6所示,是层叠型的电极组。层叠型电极组11如图6所示,具有在正极13和负极14之间夹着隔膜15并将它们交替层叠的结构。

[0186] 电极组11含有多个正极13。多个正极13分别具有正极集电体13a、和担载于正极集电体13a的两面的正极层13b。另外,电极组11含有多个负极14。多个负极14分别具有负极集电体14a、和担载于负极集电体14a的两面的负极层14b。各负极14的负极集电体14a的一边从负极14突出。突出的负极集电体14a与带状的负极端子16电连接。带状的负极端子16的前端从外包装构件12引出到外部。另外,尽管未图示,正极13的正极集电体13a的位于与负极集电体14a的突出边相反侧的边从正极13突出。从正极13突出的正极集电体13a与带状的正极端子17电连接。带状的正极端子17的前端位于与负极端子16相反的一侧,从外包装构件12的边引出到外部。

[0187] 第2实施方式的非水电解质电池含有第1实施方式的电池用活性物质。因此,第2实施方式的非水电解质电池可以显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性。

[0188] (第3实施方式)

[0189] 根据第3实施方式,提供一种电池包。该电池包具有第2实施方式的非水电解质电

池。

[0190] 第3实施方式的电池包可以具有1个或多个第2实施方式的非水电解质电池(单电池)。多个非水电解质电池以串联、并联、或组合串联和并联的方式电连接,从而可以构成组电池。第3实施方式的电池包也可以含有多个组电池。

[0191] 第3实施方式的电池包可以进一步具有保护电路。保护电路具有控制非水电解质电池的充放电的功能。或者,也可以将使用电池包作为电源的装置(例如电子设备、汽车等)中包含的电路作为电池包的保护电路来使用。

[0192] 另外,第3实施方式的电池包还可以进一步具有通电用的外部端子。通电用的外部端子是用于将来自非水电解质电池的电流输出到外部、和向非水电解质电池输入电流。换言之,使用电池包作为电源时,电流通过通电用的外部端子而供于外部。另外,对电池包进行充电时,充电电流(包括汽车等车辆的动力的再生能量)通过通电用的外部端子而供于电池包。

[0193] 下面,对第3实施方式的一个例子的电池包参照着附图进行说明。

[0194] 图7是第3实施方式的一个例子的电池包的分解立体图。图8是表示图7的电池包的电路的方块图。

[0195] 图7和图8所示的电池包20具有多个单电池21。多个单电池21是参照着图3和图4进行说明的扁平型非水电解质电池10。

[0196] 多个单电池21按照使向外部伸出的负极端子6和正极端子7都朝着相同方向的方式层叠,用粘接胶带22捆住,由此构成了组电池23。这些单电池21如图8所示那样相互以串联的方式电连接。

[0197] 印制电路布线基板24按照与负极端子6和正极端子7伸出的组电池23的侧面相对的方式配置。如图8所示,印制电路布线基板24上搭载了热敏电阻25、保护电路26和通往外部设备的通电用端子27。此外,在印制电路布线基板24的与组电池23相对的面上,为了避免与组电池23的布线发生不必要的连接而安装有绝缘板(未图示)。

[0198] 正极侧引线28与位于组电池23的最下层的正极端子7连接,其前端插入到印制电路布线基板24的正极侧连接器29内而进行电连接。负极侧引线30与位于组电池23的最上层的负极端子6连接,其前端插入到印制电路布线基板24的负极侧连接器31内而进行电连接。这些连接器29和31通过形成于印制电路布线基板24上的布线32和33而与保护电路26连接。

[0199] 热敏电阻25检测单电池21的温度,并将其检测信号发送给保护电路26。保护电路26在规定条件下可以切断保护电路26与通往外部设备的通电用端子27之间的正极侧布线34a和负极侧布线34b。规定条件是指例如热敏电阻25的检测温度达到规定温度以上时。另外,规定条件的另一个例子是:检测到单电池21的过充电、过放电和过电流等时。该过充电等的检测是对各个单电池21或组电池23整体来进行。当检测各个单电池21时,可以检测电池电压,也可以检测正极电位或负极电位。后者的情况下,将作为参比电极使用的锂电极插入到各个单电池21中。图7和图8所示的电池包20的情况,在各个单电池21上连接用于电压检测的布线35,通过这些布线35将检测信号发送给保护电路26。

[0200] 在除了正极端子7和负极端子6所突出的侧面之外的组电池23的三侧面上,分别配置有由橡胶或树脂构成的保护片材36。

[0201] 组电池23与各保护片材36和印制电路布线基板24一起被收纳于收纳容器37内。

即,在收纳容器37的长边方向的两个内侧面和短边方向的内侧面上分别配置有保护片材36,在短边方向的相反侧的内侧面上配置有印制电路布线基板24。组电池23位于被保护片材36和印制电路布线基板24包围的空间内。盖38安装于收纳容器37的上面。

[0202] 此外,组电池23的固定也可以使用热收缩胶带代替粘接胶带22。此时,在组电池的两侧面上配置保护片材,用热收缩管绕圈后,使热收缩管热收缩,从而将组电池捆扎。

[0203] 图7和图8中表示串联连接了多个单电池21的形态,为了增大电池容量,也可以并联连接。或者,也可以组合串联连接和并联连接。还可以将组装后的电池包进一步串联或并联连接。

[0204] 另外,第3实施方式的电池包的形态根据用途而适当变更。第3实施方式的电池包适合用于在取出了大电流时要求循环特性优良的用途。具体地,可以作为数码相机的电源、或例如两轮至四轮的混合电动汽车、两轮至四轮的电动汽车、和助力自行车的车载用电池来使用。特别是,适合用于车载用电池。

[0205] 在搭载了第3实施方式的电池包的车辆中,电池包例如将车辆的动力的再生能量进行回收。作为车辆的例子,可以列举出例如两轮至四轮的混合动力电动汽车、两轮至四轮的电动汽车、以及助力自行车和电车。

[0206] 图9表示具有第3实施方式的一个例子的电池包的一个例子的汽车。

[0207] 图9所示的汽车41在车体前方的发动机室内搭载有第3实施方式的一个例子的电池包42。汽车中的电池包的搭载位置不限于发动机室。例如,电池包也可以搭载于汽车的车体后方或座位之下。

[0208] 第3实施方式的电池包具有第2实施方式的非水电解质电池。因此,第3实施方式的电池包可以显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性。

[0209] 实施例

[0210] 基于实施例更详细地说明上述实施方式。此外,合成的产物的结晶相的鉴定和晶体结构的推测是通过使用Cu-K α 射线的粉末X射线衍射法来进行。另外,使用ICP法分析产物的组成,确认获得了目标物。

[0211] (合成)

[0212] <实施例1、实施例2a、实施例3~5>

[0213]

表1

	目标组成	Li源/量	Na源/量	M1源/量	Ti源/量	M2源/量
实施例1	$\text{Na}_{3.9}\text{Ti}_{5.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.9$	—	$\text{TiO}_2/5.9$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.05$
实施例2a	$\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.5$	—	$\text{TiO}_2/5.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.5$
实施例2b	$\text{Li}_{5.9}\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	电化学嵌入	—	—	—	—
实施例3	$\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_2\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/4.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$
实施例4	$\text{NaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.5$	—	$\text{TiO}_2/3.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.5$
实施例5	$\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_{2.1}\text{Nb}_{3.9}\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.05$	—	$\text{TiO}_2/2.10$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.95$

[0214] 实施例1、实施例2a、实施例3~5中,按照以下的步骤分别合成实施例1、实施例2a、实施例3~5的产物。实施例1、实施例2a、实施例3~5的各自的目标组成分别示于上述表1中。

[0215] 首先,作为起始原料,同样地按照满足表1所示的摩尔比并且合计重量为50g的方式来准备表1所示的市售的氧化物和碳酸盐试剂。然后,将如上所述地准备的起始原料进行混合,将该混合物投入至球磨机用玛瑙制钵体(容积300ml)中。在该钵体中以1:1的数量加入直径分别为10mm和5mm的玛瑙制球,以达到钵体容积的1/3。然后,往该钵体中加入50ml乙醇,以120rpm的转速进行60分钟湿式混合,得到混合物。由于通过上述的湿式混合,原料被

均匀混合,所以可以得到目标的结晶相的单相。

[0216] 然后,将如此得到的混合物放入电炉中,按照以下的步骤供于加热处理。

[0217] 首先,在650℃的温度下用6小时进行空气气氛中的预烧成。然后,将通过预烧成而得到的粉末从炉中取出,进行再粉碎,进一步混合。这样预先进行预烧成而使原料中的碳酸盐等分解之后再混合,就能够在主烧成中使原料粒子之间密合,其结果是,可以得到均匀并具有高结晶性的粒子。

[0218] 对如此得到的混合物接着在900℃的温度下用6小时进行第1次烧成。烧成后,从炉中取出烧成粉,然后将取出的烧成粉进行再混合。

[0219] 然后,将进行了再混合的烧成粉放入炉中。这里,在空气气氛中于1400℃的温度下用1小时进行第2次烧成。然后,为了获得高温下稳定的结晶相,从1400℃的炉内将烧成粉投入液氮中,迅速冷却。从冷却开始3秒后,烧成粉的温度下降1300℃。第2次烧成后,即在1400℃的温度下烧成了1小时后,将在液氮中冷却而得到的粉末分别设定为实施例1、实施例2a、实施例3~5的产物。

[0220] <实施例2b>

[0221] 实施例2b中,按照以下的步骤,以表1所示的组成为目标组成来合成实施例2b的产物。

[0222] 首先,采集实施例2a中得到的一部分产物,将其粉碎至平均粒径(D50)为5μm以下,得到粉碎物。然后,在该粉碎物中,以相对于该粉碎物为10质量份的比例混合作为导电剂的乙炔黑,得到混合物。然后,将该混合物分散于NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,得到分散液。在该分散液中,以相对于实施例2a的产物的粉碎物为10质量份的比例混合作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF),制作电极浆料。使用刮刀将该浆料涂布于由铝箔构成的集电体上。将其在真空下于130℃干燥12小时,然后进行压延使得电极层(集电体除外)的密度达到2.2g/cm³,得到电极。

[0223] 使用该电极、作为对电极的金属锂箔和非水电解质制作电化学锂嵌入单电池(cell)。作为非水电解质,使用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(LiPF₆)的非水电解质。

[0224] 对该锂嵌入单电池进行12小时的相对于金属锂的电位为1.0V的恒压Li嵌入。这样,就在实施例2a的产物中电化学地嵌入了Li离子。

[0225] 然后,将嵌入了Li离子的电极在氩气气氛中取出之后,用碳酸乙甲酯洗涤,然后进行减压干燥,并收纳于铝层压的密闭膜内。以下,供于各种分析时,不要暴露于空气中,而在氩气气氛下或真空下处理。

[0226] 这样,得到了实施例2b的产物。

[0227] <实施例6~8>

[0228]

表2

	目标组成	Li源/量	Na源/量	M1源/量	Ti源/量	M2源/量
实施例6 (前体)	$\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	—	$\text{Rb}_2\text{CO}_3/3.0$	$\text{TiO}_2/5.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.5$
实施例6 (产物)	$\text{Na}_{2.75}\text{Rb}_{0.20}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	Na^+ 交换	H^+ 交换	—	—
实施例7 (前体)	$\text{Cs}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	—	$\text{Cs}_2\text{CO}_3/3.0$	$\text{TiO}_2/5.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.5$
实施例7a (产物)	$\text{Na}_{2.75}\text{Cs}_{0.20}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	Na^+ 交换	H^+ 交换	—	—
实施例7b (产物)	$\text{Na}_{2.95}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	Na^+ 交换	H^+ 交换	—	—
实施例7c (产物)	$\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	Na^+ 交换	—	—	—
实施例8 (前体)	$\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	—	$\text{K}_2\text{CO}_3/3.0$	$\text{TiO}_2/5.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.5$
实施例8a (产物)	$\text{Na}_{2.10}\text{K}_{0.85}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	Na^+ 交换	H^+ 交换	—	—
实施例8b (产物)	$\text{Na}_{2.75}\text{K}_{0.20}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	Na^+ 交换	H^+ 交换	—	—

[0229] <实施例6>

[0230] 实施例6中,按照以下的步骤合成实施例6的产物。将实施例6的目标组成示于上述表2的“(产物)”一栏。

[0231] 首先,作为用于合成表2所示的目标组成的前体的起始原料,同样地按照满足表2所示的摩尔比并且合计重量为50g的方式来准备表2所示的市售的氧化物和碳酸盐试剂。然后,将如上所述地准备的起始原料进行混合,将该混合物投入至球磨机用玛瑙制钵体(容积

300ml) 中。在该钵体中以1:1的数量加入直径分别为10mm和5mm的玛瑙制球,以达到钵体容积的1/3。然后,往该钵体中加入50ml乙醇,以120rpm的转速进行60分钟湿式混合,得到混合物。由于通过上述的湿式混合,原料被均匀混合,所以可以得到目标的结晶相的单相。

[0232] 然后,将如此得到的混合物放入电炉中,按照以下的步骤供于加热处理。

[0233] 首先,在650℃的温度下用6小时进行空气气氛中的预烧成。然后,将通过预烧成而得到的粉末从炉中取出,进行再粉碎,进一步混合。这样预先进行预烧成而使原料中的碳酸盐等分解之后再混合,就能够在主烧成中使原料粒子之间密合,其结果是,可以得到均匀并具有高结晶性的粒子。

[0234] 对如此得到的混合物接着在1100℃的温度下用6小时进行第1次烧成。烧成后,从炉中取出烧成粉,将烧成粉进行再混合。

[0235] 然后,将进行了再混合的烧成粉放入炉中。这里,在空气气氛中于1100℃的温度下用6小时进行第2次烧成。第2次烧成后,即在1100℃的温度下烧成合计12小时,将得到的粉末设定为实施例6的前体。

[0236] 然后,将实施例6的前体放入浓度被设定为1.0mol/L的硫酸水溶液中,一边搅拌,一边在60℃的温度下反应7天,进行质子交换。硫酸水溶液每天更换1次。然后,将如此得到的质子交换体浸渍于浓度被设定为1.0mol/L的硝酸钠水溶液中,同样地一边搅拌,一边在60℃的温度下反应14天。将如此得到的反应物供于过滤分离,然后,用离子交换水洗涤。接着,将洗涤后的反应物在140℃下干燥12小时。这样,就得到了实施例6的产物。

[0237] <实施例7>

[0238] 实施例7中,按照以下的步骤分别合成实施例7a~7c的产物。将实施例7a~7c的目标组成分别示于上述表2的“(产物)”一栏。

[0239] 首先,作为用于合成表2所示的目标组成的前体的起始原料,同样地按照满足表2所示的摩尔比并且合计重量为50g的方式来准备表2所示的市售的氧化物和碳酸盐试剂。除了使用这些起始原料以外,按照与实施例6同样的步骤得到实施例7的前体。然后,将实施例7的前体分为3个部分。

[0240] 将分成3个部分中的一个部分的前体加入浓度被设定为1.0mol/L的硫酸水溶液中,一边搅拌,一边在60℃的温度下反应7天,进行质子交换。硫酸水溶液每天更换1次。然后,将如此得到的质子交换体浸渍于浓度被设定为1.0mol/L的硝酸钠水溶液中,同样地一边搅拌,一边在60℃的温度下反应14天。将如此得到的反应物供于过滤分离,然后,用离子交换水洗涤。接着,将洗涤后的反应物在140℃下干燥12小时。这样,就得到了实施例7a的产物。

[0241] 对于分成3个部分中的另一个部分的前体,除了将使用硫酸水溶液的质子交换设定为14天以外,供于与实施例7a同样步骤的处理,合成实施例7b的产物。

[0242] 对于分成3个部分中的最后一个部分的前体,代替质子交换反应,在将硝酸钠加热熔融至320℃的熔融盐中直接进行12小时的钠离子交换,然后用离子交换水洗涤,除此以外,供于与实施例7a同样的步骤的处理,合成实施例7c的产物。

[0243] <实施例8>

[0244] 实施例8中,按照以下的步骤分别合成实施例8a和8b的产物。将实施例8a和8b的目标组成分别示于上述表2的“(产物)”一栏。

[0245] 首先,作为用于合成表2所示的目标组成的前体的起始原料,同样地按照满足表2所示的摩尔比并且合计重量为50g的方式来准备市售的氧化物和碳酸盐试剂。除了使用这些起始原料以外,按照与实施例6同样的步骤得到实施例8的前体。然后,将实施例8的前体分为2个部分。

[0246] 将分成2个部分中的一个部分的前体加入浓度被设定为1.0mol/L的硫酸水溶液中,一边搅拌,一边在60℃的温度下反应7天,进行质子交换。硫酸水溶液每天更换1次。然后,将如此得到的质子交换体浸渍于浓度被设定为1.0mol/L的硝酸钠水溶液中,同样地一边搅拌,一边在60℃的温度下反应7天。将如此得到的反应物供于过滤分离,然后,用离子交换水洗涤。接着,将洗涤后的反应物在140℃下干燥12小时。这样,就得到了实施例8a的产物。

[0247] 对于分成2个部分中的另一个部分的前体,除了将硝酸钠水溶液的处理设定为14天以外,供于与实施例8a同样步骤的处理,合成实施例8b的产物。

[0248] <实施例9~18>

[0249]

表3

	目标组成	Li源/量	Na源/量	M1源/量	Ti源/量	M2源/量
实施例9	$\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_{1.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/4.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.95$ $\text{Ta}_2\text{O}_5/0.05$
实施例10	$\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/4.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.95$ $\text{V}_2\text{O}_5/0.05$
实施例11	$\text{Na}_{1.9}\text{Ti}_4\text{Nb}_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.95$	—	$\text{TiO}_2/4.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.95$ $\text{MoO}_3/0.05$
实施例12	$\text{Na}_{1.9}\text{Ti}_4\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.95$	—	$\text{TiO}_2/4.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.95$ $\text{WO}_3/0.05$
实施例13	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Zr}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/3.9$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$ $\text{ZrO}_2/0.1$
实施例14	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{Sn}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/3.9$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$ $\text{SnO}_2/0.1$
实施例15	$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/0.05$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/3.9$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$ $\text{Fe}_2\text{O}_3/0.05$
实施例16	$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/0.05$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/3.9$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$ $\text{Co}_2\text{O}_3/0.05$
实施例17	$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/0.05$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/3.9$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$ $\text{Mn}_2\text{O}_3/0.05$
实施例18	$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Al}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/0.05$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/3.9$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$ $\text{Al}_2\text{O}_3/0.05$

[0250] 实施例9~18中,为了合成具有上述表3所示的目标组成的产物,同样地准备表3所示的起始原料,并使用它们,除此以外,按照与实施例1同样的步骤分别合成实施例9~18的产物。

[0251] <比较例1~3>

[0252]

表4

	目标组成	Li源/量	Na源/量	M1源/量	Ti源/量	M2源/量
比较例1	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/1.0$	—	$\text{TiO}_2/6.0$	—
比较例2	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.75}\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/1.0$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/0.875$	—	$\text{TiO}_2/5.75$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/0.125$
比较例3	$\text{Nb}_4\text{Ti}_2\text{O}_{14} (\text{Nb}_2\text{TiO}_7)$	—	—	—	$\text{TiO}_2/1.0$	$\text{Nb}_2\text{O}_5/1.0$

[0253] <比较例1和2>

[0254] 比较例1和2中,按照以下的步骤分别合成比较例1和2的产物。比较例1和2的目标组成示于上述表4中。

[0255] 首先,作为起始原料,同样地按照满足表4所示的摩尔比并且合计重量为50g的方式来准备上述表4所示的市售的氧化物和碳酸盐试剂。然后,将如上所述地准备的起始原料进行混合,将该混合物投入至球磨机用玛瑙制钵体(容积300ml)中。在该钵体中以1:1的数量加入直径分别为10mm和5mm的玛瑙制球,以达到钵体容积的1/3。然后,往该钵体中加入50ml乙醇,以120rpm的转速进行60分钟湿式混合,得到混合物。由于通过上述的湿式混合,原料被均匀混合,所以可以得到目标的结晶相的单相。

[0256] 然后,将如此得到的混合物放入电炉中。这里,将混合物供于以下步骤的加热处理。

[0257] 首先,在650℃的温度下用6小时在空气气氛中进行预烧成。然后,将通过预烧成而得到的粉末从炉中取出,进行再粉碎,进一步混合。这样预先进行预烧成而使原料中的碳酸

盐等分解之后再混合,就能够在主烧成中使原料粒子之间密合,其结果是,可以得到均匀并具有高结晶性的粒子。对如此得到的混合物接着在900℃的温度下用6小时进行烧成。这样,就分别合成了比较例1和2的产物。

[0258] <比较例3>

[0259] 比较例3中,除了将主烧成的温度设定为1100℃以外,按照与比较例1和2同样的步骤合成比较例3的产物。

[0260] (产物的组成的确认)

[0261] 使用前面说明的ICP法分析实施例1~18的产物和比较例1~3的产物的各自的组成。另外,实施例6~8的各个前体的组成也同样地分析。它们的结果示于以下的表5中。

[0262] 表5

	组成	$\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M}_1^y\text{Ti}_{6-z}\text{M}_2^z\text{O}_{14}$			
		w	x	y	z
比较例1	$\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	2	2	0	0
比较例2	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.75}\text{Ti}_{5.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{14}$	2	2.25	0.25	0.25
比较例3	$\text{Nb}_4\text{Ti}_2\text{O}_{14}$ (Nb_2TiO_7)	0	4	0	4
实施例1	$\text{Na}_{3.9}\text{Ti}_{5.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{14}$	0	0.1	0	0.1
实施例2a	$\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	0	1.0	0	1.0
实施例2b	$\text{Li}_{5.9}\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	5.9	1.0	0	1.0
实施例3	$\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_2\text{O}_{14}$	0	2.0	0	2.0
实施例4	$\text{NaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{14}$	0	3.0	0	3.0
实施例5	$\text{Na}_{0.1}\text{Ti}_{2.1}\text{Nb}_{3.9}\text{O}_{14}$	0	3.9	0	3.9
实施例6 (前体)	$\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	—	—	—
实施例6 (产物)	$\text{Na}_{2.75}\text{Rb}_{0.20}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	0	1.25	0.25	1.0
实施例7 (前体)	$\text{Cs}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	—	—	—
实施例7a (产物)	$\text{Na}_{2.75}\text{Cs}_{0.20}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	0	1.25	0.25	1.0
实施例7b (产物)	$\text{Na}_{2.95}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	0	1.05	0.05	1.0
实施例7c (产物)	$\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	0	1.0	0	1.0
实施例8 (前体)	$\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	—	—	—	—
实施例8a (产物)	$\text{Na}_{2.10}\text{K}_{0.85}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	0	1.90	0.9	1.0
实施例8b (产物)	$\text{Na}_{2.75}\text{K}_{0.20}\text{H}_{0.05}\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$	0	1.25	0.25	1.0
实施例9	$\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_{1.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{14}$	0	2.0	0	2.0
实施例10	$\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{14}$	0	2.0	0	2.0
实施例11	$\text{Na}_{1.9}\text{Ti}_4\text{Nb}_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{14}$	0	2.1	0	2.0
实施例12	$\text{Na}_{1.9}\text{Ti}_4\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{14}$	0	2.1	0	2.0
实施例13	$\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	0	2.0	0	2.1
实施例14	$\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	0	2.0	0	2.1
实施例15	$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	0.1	2.0	0	2.1
实施例16	$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	0.1	2.0	0	2.1
实施例17	$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	0.1	2.0	0	2.1
实施例18	$\text{Li}_{0.1}\text{Na}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Al}_{0.1}\text{Nb}_{2.0}\text{O}_{14}$	0.1	2.0	0	2.1

[0263]

[0264] (粉末X射线衍射测定)

[0265] 对上述实施例和比较例中合成的各产物,按照前面说明的步骤进行粉末X射线衍射(XRD)测定。从将产物的粒度分布汇集后得到的上述粉末X射线衍射测定的结果,使用Rietveld法解析各个产物的晶体结构。另外,从XRD峰线宽对各个产物的结晶性也进行了估算。各个产物的空间群、晶格常数、单位晶格体积等解析结果一起记载于以下的表6中。

[0266]

表6

	组成	结晶相	空间群	晶格常数			体积 $V [Å^3]$	结晶水 nH_2O	合成法	结晶性
				a	b	c				
比较例1	$Li_2Na_2Ti_6O_{14}$	斜方晶	Fmmm	16.38	5.76	11.30	1066.14	无	固相法	中低
比较例2	$Li_2Na_{1.75}Ti_{5.75}Nb_{0.25}O_{14}$	斜方晶	Fmmm	16.51	5.75	11.16	1059.45	无	固相法	中低
比较例3	$Nb_4Ti_2O_{14} (Nb_2TiO_7)$	单斜晶	C2/m	19.93	3.81	20.44	1552.08	无	固相法	中低
实施例1	$Na_{3.9}Ti_{5.9}Nb_{0.1}O_{14}$	单斜晶	C2/m	17.14	3.80	9.14	595.30	无	固相骤冷	中
实施例2a	$Na_3Ti_5NbO_{14}$	单斜晶	C2/m	18.24	3.78	9.18	632.94	无	固相骤冷	中
实施例2b	$Li_{5.9}Na_3Ti_5NbO_{14}$	单斜晶	C2/m	18.42	3.76	9.36	648.52	无	电化学	中
实施例3	$Na_2Ti_4Nb_2O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.32	3.75	9.16	526.24	无	固相骤冷	中
实施例4	$NaTi_3Nb_3O_{14}$	单斜晶	Cm	15.13	3.74	9.13	516.63	无	固相骤冷	中
实施例5	$Na_{0.1}Ti_{2.1}Nb_{3.9}O_{14}$	单斜晶	C2/m	19.89	3.79	20.12	1516.71	无	固相骤冷	中
实施例6	$Na_{2.75}Rb_{0.25}H_{0.05}Ti_5NbO_{14}$	单斜晶	C2/m, C2, Cm	20.30	3.76	9.42	719.00	n=1	H ⁺ 交换	低
实施例7a	$Na_{2.75}Cs_{0.25}H_{0.05}Ti_5NbO_{14}$	单斜晶	C2/m, C2, Cm	20.22	3.77	9.40	716.56	n=1	H ⁺ 交换	低
实施例7b	$Na_{2.95}H_{0.05}Ti_5NbO_{14}$	单斜晶	C2/m, C2, Cm	19.95	3.78	9.38	632.94	n=1	H ⁺ 交换	低
实施例7c	$Na_3Ti_5NbO_{14}$	单斜晶	C2/m	18.42	3.78	9.21	641.27	无	熔融盐	高
实施例8a	$Na_{2.10}K_{0.85}H_{0.05}Ti_5NbO_{14}$	单斜晶	C2/m, C2, Cm	19.15	3.77	9.30	671.42	n=1	H ⁺ 交换	低
实施例8b	$Na_{2.75}K_{0.25}H_{0.05}Ti_5NbO_{14}$	单斜晶	C2/m, C2, Cm	18.82	3.76	9.27	655.97	n=1	H ⁺ 交换	低
实施例9	$Na_2Ti_4Nb_{1.9}Ta_{0.1}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.31	3.75	9.15	525.32	无	固相骤冷	中
实施例10	$Na_2Ti_4Nb_{1.9}V_{0.1}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.31	3.74	9.16	524.49	无	固相骤冷	高
实施例11	$Na_{1.9}Ti_4Nb_{1.9}Mo_{0.1}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.33	3.75	9.17	527.16	无	固相骤冷	高
实施例12	$Na_{1.9}Ti_4Nb_{1.9}W_{0.1}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.32	3.76	9.16	527.65	无	固相骤冷	中
实施例13	$Na_2Ti_3gZr_{0.1}Nb_{2.9}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.31	3.74	9.15	523.92	无	固相骤冷	中
实施例14	$Na_2Ti_3gSn_{0.1}Nb_{2.9}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.32	3.75	9.15	525.67	无	固相骤冷	高
实施例15	$Li_{0.1}Na_{2.9}Ti_{3.9}Fe_{0.1}Nb_{2.9}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.30	3.74	9.14	523.00	无	固相骤冷	中
实施例16	$Li_{0.1}Na_{2.9}Ti_{3.9}Co_{0.1}Nb_{2.9}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.31	3.76	9.15	525.66	无	固相骤冷	中
实施例17	$Li_{0.1}Na_{2.9}Ti_{3.9}Mn_{0.1}Nb_{2.9}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.32	3.75	9.15	525.66	无	固相骤冷	中
实施例18	$Li_{0.1}Na_{2.9}Ti_{3.9}Al_{0.1}Nb_{2.9}O_{14}$	单斜晶	C2/m	15.30	3.73	9.14	521.61	无	固相骤冷	中

[0267] 由表6所示的结果可知,实施例1~5、实施例7a、实施例9~18中得到的产物是参照图1和图2进行说明的、具有属于空间群C2/m的对称性且具有单斜晶型的晶体结构的化合物。

[0268] 另外,由表6所示的结果可知,由质子交换得到产物的实施例6、实施例7a和7b、以及实施例8a和8b中,晶体结构中含有质子或结晶水。作为结晶水而含有在结构中的通式中的水的量用n示于表6中。这些用质子交换法得到的化合物如表6所示,由于结晶水的影响,结晶性较低,XRD测定的峰宽较宽。因此,这些产物确认了是具有属于C2/m、C/2或Cm的任一种的对称性的化合物,但不能对对称性进行特定。

[0269] 换言之,各实施例的产物如表6所示,全部是具有单斜晶型的晶体结构的化合物。另一方面,比较例1和2的产物如表6所示,是具有属于空间群Fmmm的对称性的斜方晶型的化合物。另外,比较例3的产物与各实施例的产物同样,是具有单斜晶型的晶体结构的化合物。

[0270] (粉体电阻的测定)

[0271] 按照以下的步骤测定上述实施例和比较例中得到的各产物的粉体电阻。首先,将各试样的粒子进行粉碎,使得平均粒径(D50)达到5 μ m以下。然后,将粉碎物3g加入至对置电极气缸中。试样配置于分别位于活塞前端和气缸的底部的电极间。各电极的电极半径为10mm。在该状态下,对试样施加20kgN的压力,测定体积电阻率。将外加电压设定为10V来测定电阻,由电极厚度和直径算出体积电阻率(Ω cm)。

[0272] 对于各产物的粉体电阻,以比较例1的数值作为基准值“中”,将体积电阻率低10%以上的产物的例记为“低”,相反将体积电阻率高10%以上的产物的例子记为“高”,除此以外的产物的例子记为“中”,示于以下的表7中。

[0273] (电化学测定)

[0274] 对上述实施例和比较例中得到的各产物按照以下的步骤进行电化学测定。

[0275] 首先,按照以下的步骤,制作各实施例和比较例的电化学测定电池。此外,以下是对使用了实施例1的产物的例子进行说明,有关其它的实施例和比较例的各产物,也与实施例1的产物同样地进行电化学测定。

[0276] 首先,将实施例1的产物的粒子进行粉碎,使得平均粒径达到5 μ m以下,得到粉碎物。然后,在该粉碎物中,以相对于该粉碎物为10质量份的比例混合作为导电剂的乙炔黑,得到混合物。然后,将该混合物分散于NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,得到分散液。在该分散液中,以相对于实施例1的产物为10质量份的比例混合作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF),制作电极浆料。使用刮刀将该浆料涂布于由铝箔构成的集电体的一面上。将其在真空下于130 $^{\circ}$ C干燥12小时,然后进行压延使得电极层(集电体除外)的密度达到2.2g/cm³,得到电极。

[0277] 使用该电极、作为对电极的金属锂箔和非水电解质制作实施例1的电化学测定电池。作为非水电解质,使用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(LiPF₆)的非水电解质。

[0278] 接着,对于各实施例和比较例的各个电化学测定电池,在室温下信息充放电试验。充放电试验是以金属锂电极基准计为1.0V~3.0V的电位范围将充放电电流值设定为0.2C(小时放电率)来进行。将该试验中的最初的Li嵌入量作为初次充电容量,将最初的Li脱嵌量作为初次放电容量。将由最初的充放电得到的初次放电容量除以初次充电容量得到的值乘以100的数值(初次放电容量/初次充电容量 $\times$ 100)作为初次充放电效率。

[0279] 然后,为了确认实施例1的产物能够稳定地充放电,对实施例1的电化学测定电池反复进行50次充放电。1个循环设定为1次充电和1次放电,在充放和放电之间插入10分钟的停止时间。充放电是在以金属锂电极基准计为1.0V~3.0V的电位范围将电流值设定为1C(小时放电率),在室温下进行。

[0280] 为了确认50个循环后的放电容量维持率,将实施例1的电化学测定电池再次在0.2C(小时放电率)下进行充放电,以初次放电容量为100%算出容量维持率。

[0281] 另外,对实施例1的电化学测定电池分别测定0.2C放电容量和5.0C放电容量。用测定得到的5.0C放电容量除以同样地测定得到的0.2C容量,从而算出作为速率性能的指标的放电速率。

[0282] 另外,将实施例1的电化学测定电池在循环试验前设定成完全放电(Li脱嵌)状态。然后,将该电化学测定电池以0.2C充电(Li嵌入)至容量的50%。然后,将电化学测定电池设定为开路状态,在该状态下放置1小时。放置后,测定电化学测定电池的电极电位。将该电极电位设定为SOC50%下的电位(V vs. Li/Li⁺)。

[0283] 通过以上的电化学测定而得到的各实施例和比较例的电化学测定电池的初次放电容量、初次充放电效率、5C/0.2C放电容量比、50个循环后的容量维持率、和SOC50%下的电位示于以下的表7中。

[0284]

表7

	组成	粉体电阻	初次放电容量 (mAh/g)	初次充电效率 (%)	5C/0.2C 放电容量比 (%)	50个循环后 容量维持率 (%)	SOC50%下的 电位 (V vs. Li ⁺ /Li)
比较例1	Li ₂ Na ₂ Ti ₆ O ₁₄	中	90.8	89.0	89.5	80.5	1.28
比较例2	Li ₂ Na _{1.75} Ti _{5.75} Nb _{0.25} O ₁₄	中	115.9	90.5	90.7	86.8	1.30
比较例3	Nb ₄ Ti ₂ O ₁₄ (Nb ₂ TiO ₇)	高	265.5	83.8	88.2	79.0	1.55
实施例1	Na _{3.9} Ti _{5.9} Nb _{0.1} O ₁₄	中	140.3	93.0	92.9	88.2	1.45
实施例2a	Na ₃ Ti ₅ NbO ₁₄	中	172.5	94.2	91.2	87.3	1.46
实施例2b	Li _{5.9} Na ₃ Ti ₅ NbO ₁₄	低	171.3	99.1	90.8	86.9	1.46
实施例3	Na ₂ Ti ₄ Nb ₂ O ₁₄	中	210.5	93.1	91.5	89.1	1.43
实施例4	NaTi ₃ Nb ₃ O ₁₄	中	195.1	92.6	92.5	90.3	1.44
实施例5	Na _{0.1} Ti _{2.1} Nb _{3.9} O ₁₄	中	245.5	92.6	91.1	89.2	1.50
实施例6	Na _{2.75} Rb _{0.25} Hf _{0.05} Ti ₅ NbO ₁₄	中	191.3	90.5	92.6	87.1	1.45
实施例7	Na _{2.75} Cs _{0.25} Hf _{0.05} Ti ₅ NbO ₁₄	中	190.9	90.8	92.9	87.0	1.45
实施例7b	Na _{2.95} Hf _{0.05} Ti ₅ NbO ₁₄	中	186.5	92.2	92.3	87.2	1.45
实施例7c	Na ₃ Ti ₅ NbO ₁₄	中	180.3	93.8	91.5	87.5	1.45
实施例8a	Na _{2.10} K _{0.85} Hf _{0.05} Ti ₅ NbO ₁₄	中	178.9	90.8	92.3	86.9	1.45
实施例8b	Na _{2.75} K _{0.25} Hf _{0.05} Ti ₅ NbO ₁₄	中	181.1	90.5	92.4	87.0	1.45
实施例9	Na ₂ Ti ₄ Nb _{1.9} Ta _{0.1} O ₁₄	中	210.3	92.9	91.0	90.3	1.43
实施例10	Na ₂ Ti ₄ Nb _{1.9} V _{0.1} O ₁₄	低	216.5	91.1	92.1	91.2	1.43
实施例11	Na _{1.9} Ti ₄ Nb _{1.9} Mo _{0.1} O ₁₄	中	213.3	92.0	91.7	89.9	1.43
实施例12	Na _{1.9} Ti ₄ Nb _{1.9} W _{0.1} O ₁₄	低	210.4	92.6	89.9	90.6	1.43
实施例13	Na ₂ Ti _{3.9} Zr _{0.1} Nb _{2.0} O ₁₄	中	209.3	93.4	90.1	89.3	1.43
实施例14	Na ₂ Ti _{3.9} Sn _{0.1} Nb _{2.0} O ₁₄	低	215.2	92.7	91.5	89.0	1.43
实施例15	Li _{0.1} Na ₂ Ti _{3.9} Fe _{0.1} Nb _{2.0} O ₁₄	低	217.5	94.1	92.3	91.8	1.43
实施例16	Li _{0.1} Na ₂ Ti _{3.9} Co _{0.1} Nb _{2.0} O ₁₄	低	215.9	93.5	91.2	90.8	1.43
实施例17	Li _{0.1} Na ₂ Ti _{3.9} Mn _{0.1} Nb _{2.0} O ₁₄	低	213.3	93.0	91.9	90.1	1.43
实施例18	Li _{0.1} Na ₂ Ti _{3.9} Al _{0.1} Nb _{2.0} O ₁₄	中	207.5	94.3	89.6	90.5	1.43

[0285] 由表7所示的结果可知,实施例1~18的电极容量比较例1和2的电极容量高。因此可以知道,实施例1~18的产物与比较例1和2的产物相比,能够提供电极容量更高的电池。

[0286] 另一方面,由表7可知,实施例1~18的SOC50% (充电容量的半充电的状态) 下的相对于金属Li的电极电位为1.50V~1.43V的范围。这比较例3低。通过使用能够显示更低的负极电位的产物,可以实现更高的电池电压。因此,实施例1~18的产物与比较例3的产物相比,能够提供电池电压更高的电池。

[0287] 这样可知,实施例1~18的产物能够使电极容量和电极电位平衡性良好地兼顾。其结果是,实施例1~18的产物能够提供能量密度较高的电池、以及能量密度较高的电池包。

[0288] 进而,由表7可知,实施例1~18的电位化学测定电池能够显示电极容量、速率性能、寿命特性和电极电位的优良的平衡。

[0289] 特别是,有关速率性能,含有晶体结构中含有质子或结晶水的实施例6、7a、7b、8a和8b的各个产物的电化学测定电池与例如实施例7c的电化学测定电池相比,显示更优良的速率性能。可以认为这是由于晶格被扩张,锂离子变得容易移动所带来的效果。

[0290] 另外,晶格中含有Fe、Mn、Co等过渡金属元素的实施例15~17的产物的粉体电阻较低。其结果可以认为,实施例15~17的产物可以改善晶格中的电子导电性,提高速率性能。

[0291] 而且,晶体结构中含有Mo、V等过渡金属元素的实施例10和11的各自的产物是低熔点化合物。因此,实施例10和11的各产物的结晶性变高,其结果可以认为速率性能也得到改善。

[0292] 此外,前面已经说明,通过质子交换而得到的实施例6、实施例7a和7b、以及实施例8a和8b的产物不能对晶体结构的对称性进行特定。不过,由表7可知,具有单斜晶型的晶体结构的这些产物与其它实施例的产物同样,能够显示电极容量、速率性能、寿命特性和电极电位的优良的平衡。

[0293] 以上说明的至少一个实施方式和实施例的电池用活性物质含有具有单斜晶型的晶体结构的复合氧化物。该复合氧化物由通式 $\text{Li}_w\text{Na}_{4-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ 表示。该复合氧化物能够实现高的充放电容量。另外,该复合氧化物的平均工作电位可以通过改变Na量来进行调整,可以取 $1.2\text{V (vs. Li/Li}^+)$ ~ $1.5\text{V (vs. Li/Li}^+)$ 的范围内的值。进而,该复合氧化物在晶体结构中能够具有容易嵌入和脱嵌锂离子的晶体结构。其结果是,该电池用活性物质可以实现能够显示高的充放电容量、高的电池电压和优良的寿命特性的非水电解质电池。

[0294] 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而示出的,其意图并非限定发明的范围。这些新颖的实施方式能够以其他方式实施,在不脱离发明的主旨的范围内,可以进行各种省略、置换、变更。这些实施方式和其变形包含于发明的范围、主旨中,同时包含于权利要求书中记载的发明和其均等的范围内。

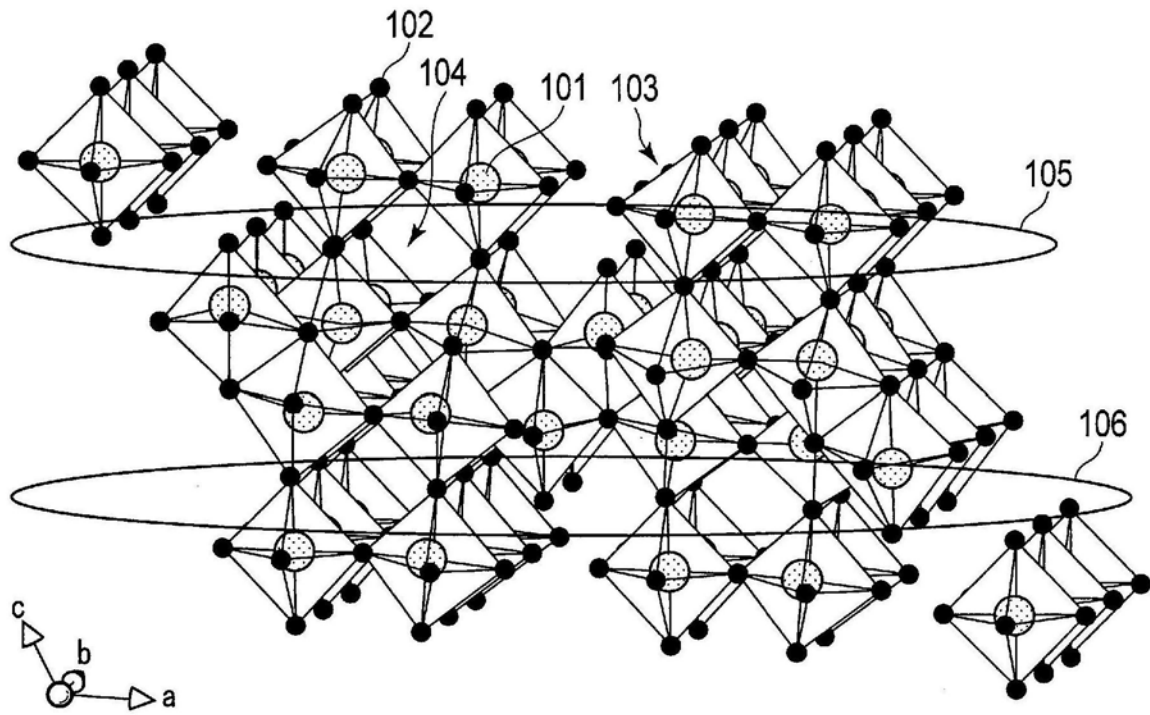


图1

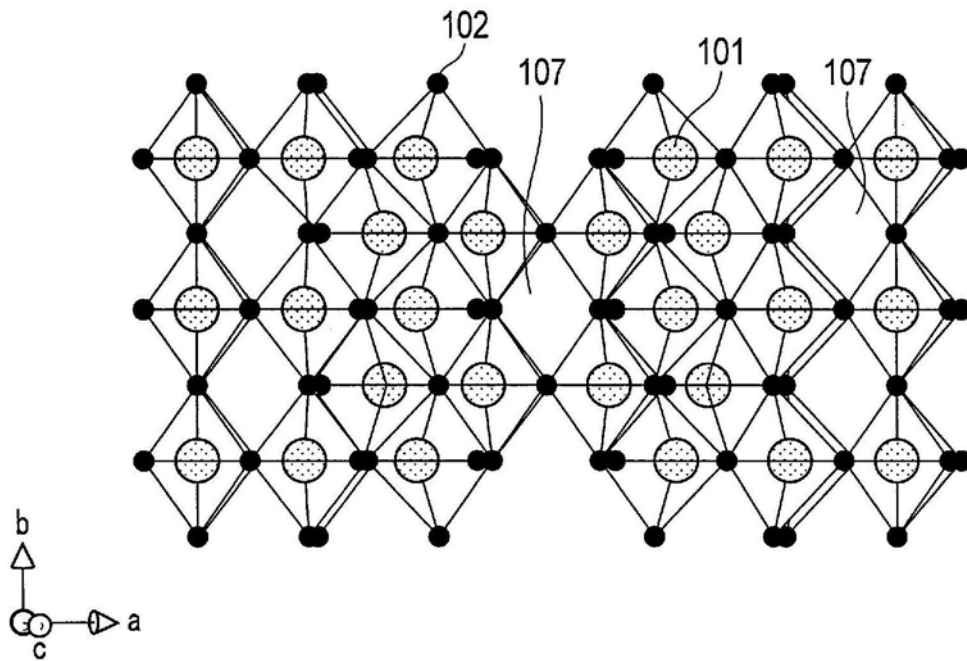


图2

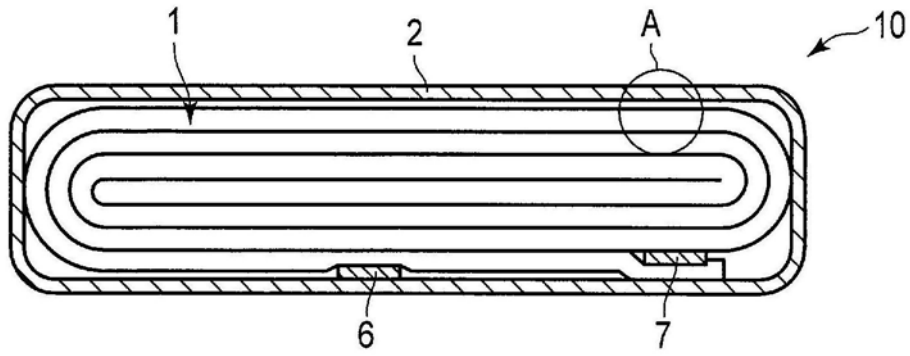


图3

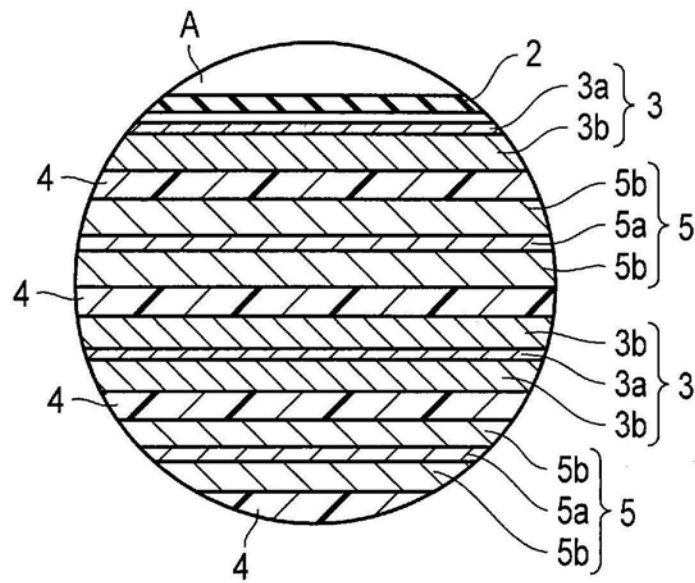


图4

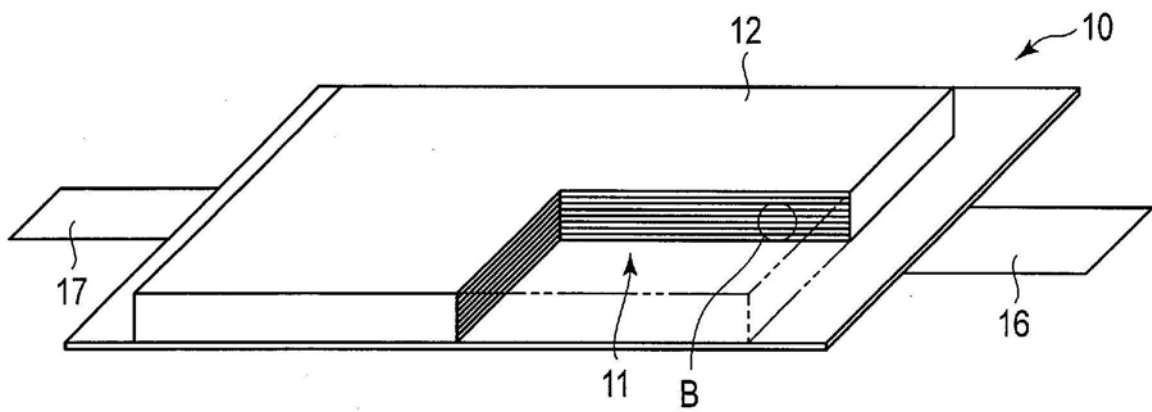


图5

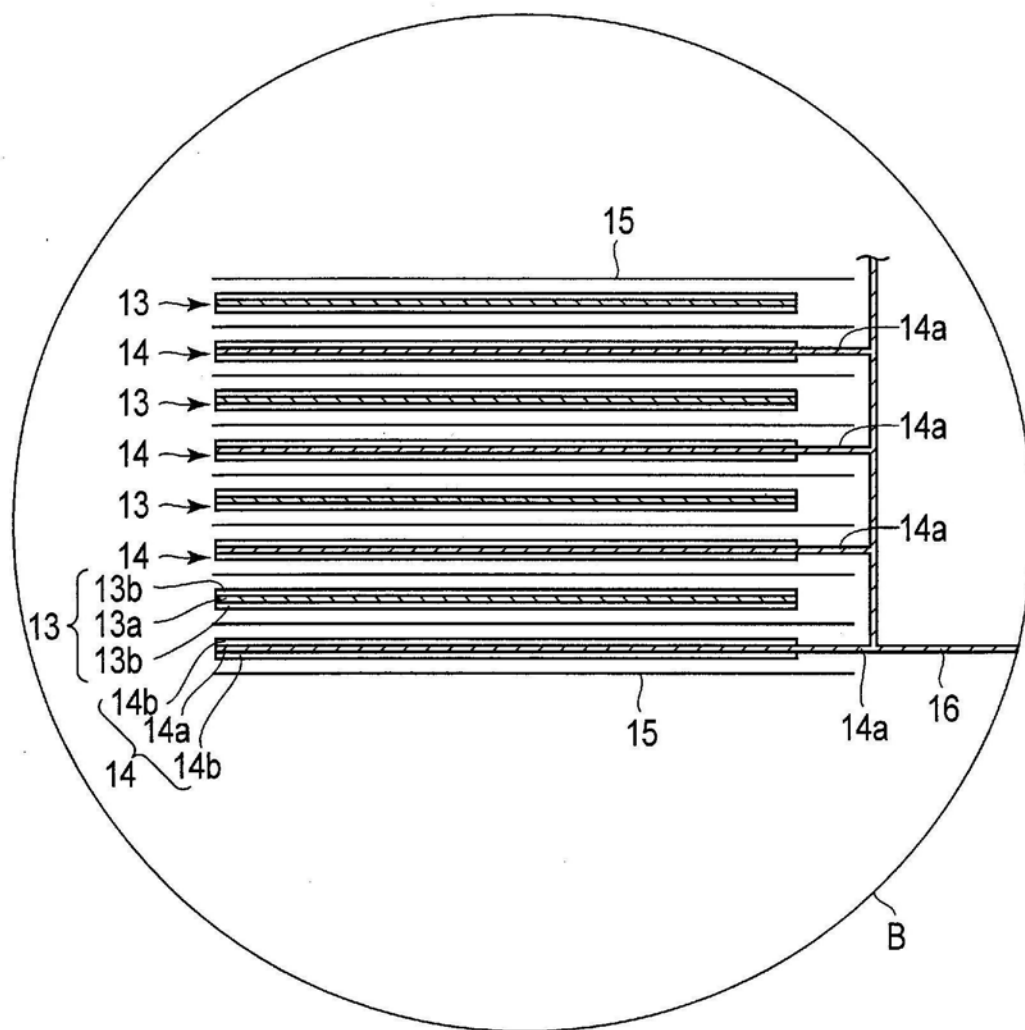


图6

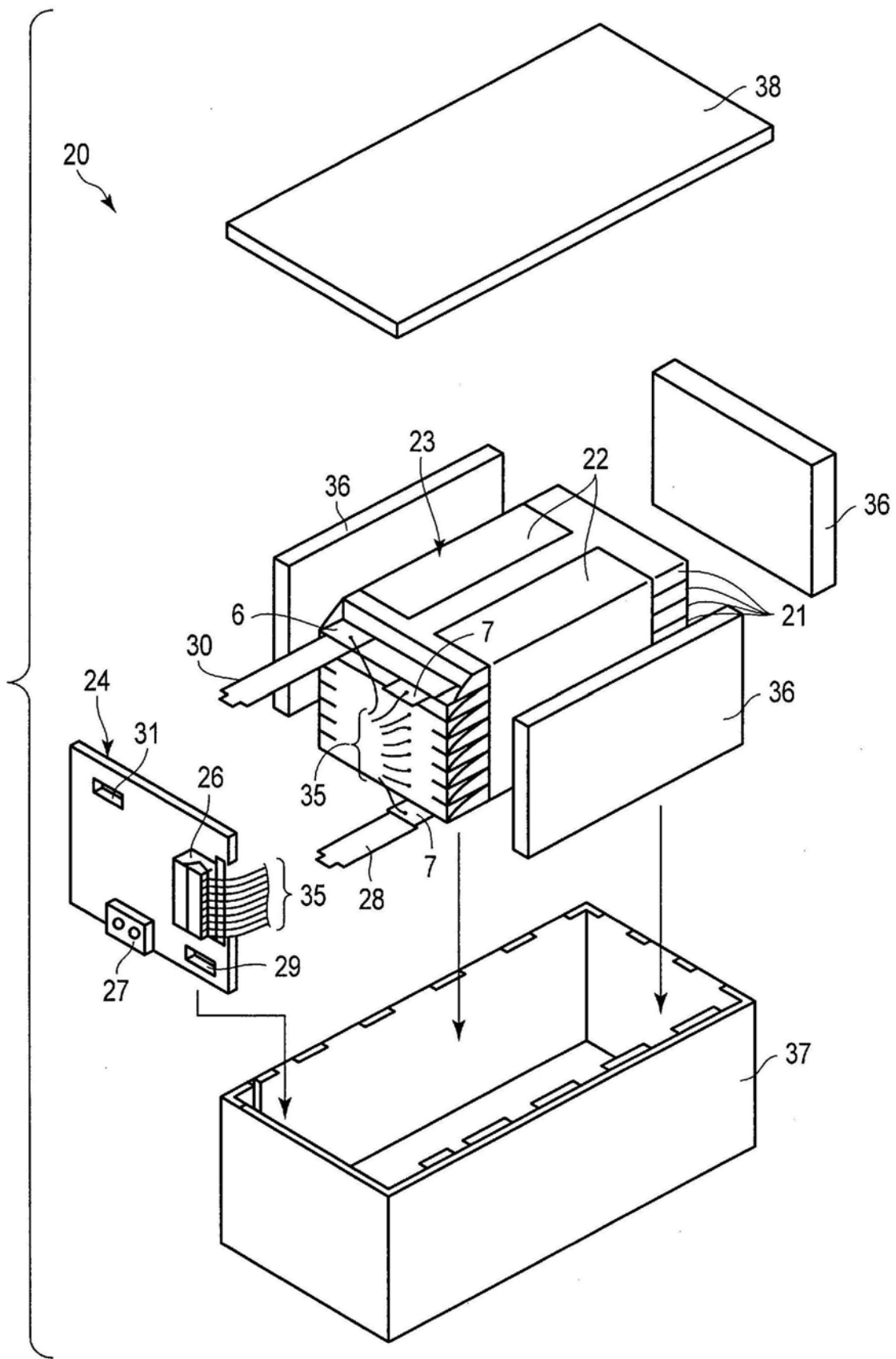


图7

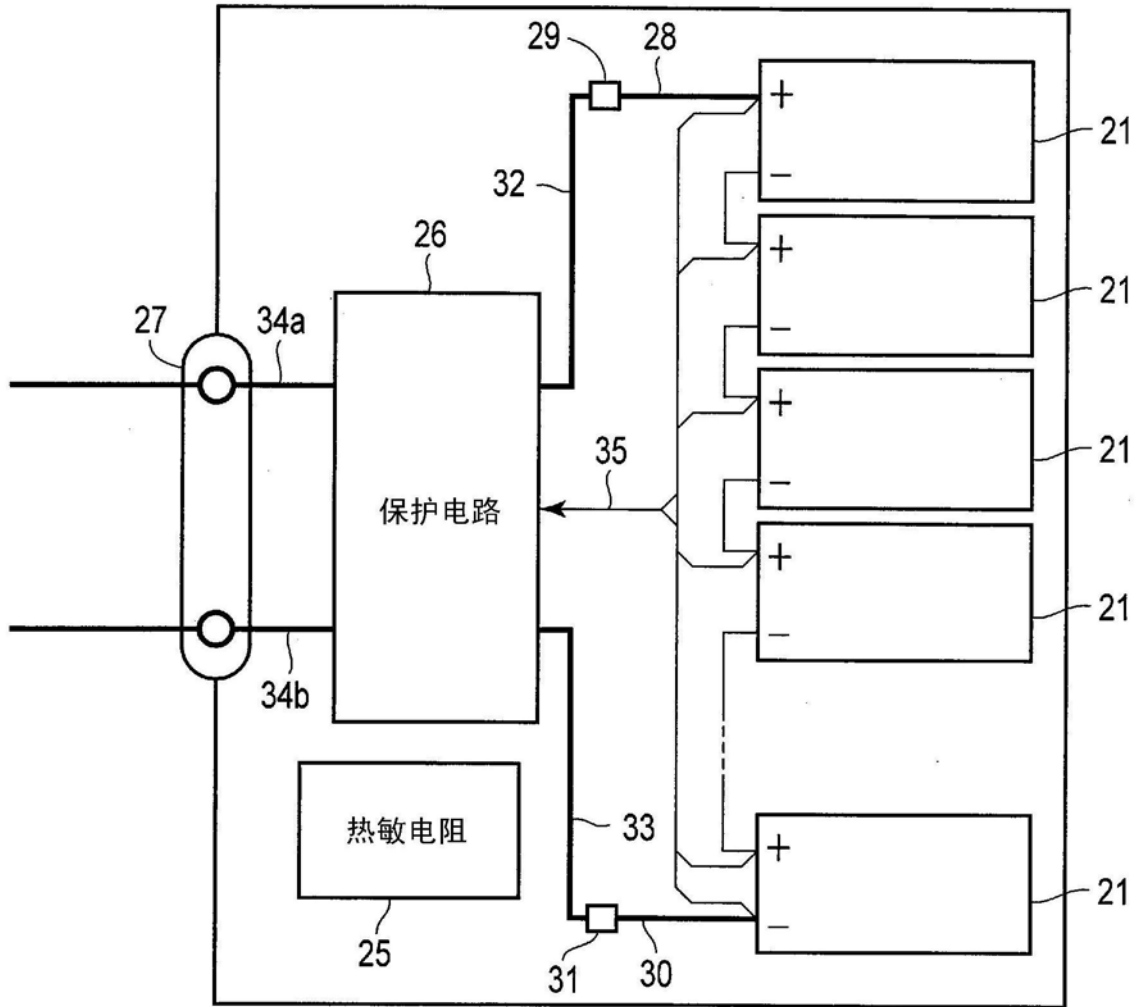


图8

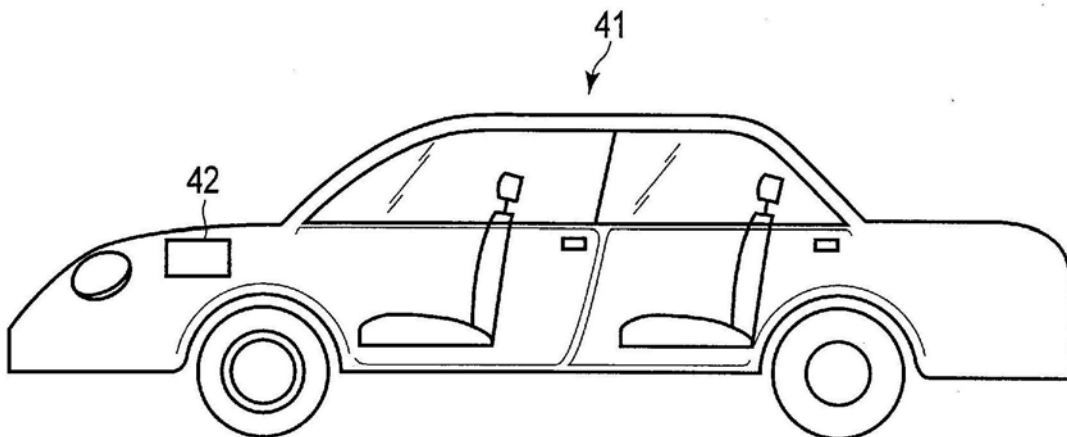


图9