



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104078664 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201410092375.5

(22)申请日 2014.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104078664 A

(43)申请公布日 2014.10.01

(30)优先权数据

2013-062863 2013.03.25 JP

2014-040947 2014.03.03 JP

(73)专利权人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72)发明人 稻垣浩贵 原田康宏 吉田赖司

伊势一树 高见则雄

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 白丽 陈建全

(51)Int.Cl.

H01M 4/48(2010.01)

H01M 10/05(2010.01)

(56)对比文件

CN 101901905 A, 2010.12.01,

CN 102544466 A, 2012.07.04,

审查员 焦延峰

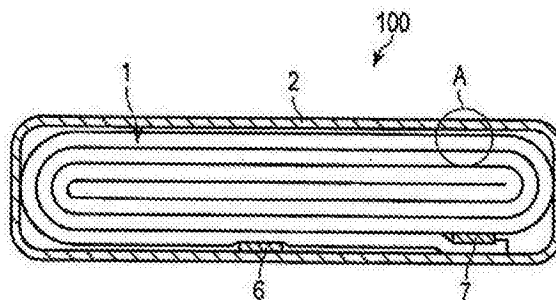
权利要求书1页 说明书18页 附图8页

(54)发明名称

电池用活性物质、非水电解质电池及电池组

(57)摘要

本发明提供电池用活性物质、非水电解质电池及电池组。实施方式的电池用活性物质含有通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物,其中M为选自Ti和Zr中的至少1种,x、y和 δ 是分别满足 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 和 $-1 \leq \delta \leq 1$ 的数。并且,电池用活性物质的pH为7.4以上且12.5以下。



1. 一种电池用活性物质, 其为含有通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物的电池用活性物质, 其中M为选自Ti和Zr中的至少1种, x 、 y 和 δ 是分别满足 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 和 $-1 \leq \delta \leq 1$ 的数, 所述电池用活性物质的pH为7.4以上且12.5以下, 所述pH是在蒸馏水50g中投入所述电池用活性物质1g并剧烈振荡1分钟、静置5分钟后使用pH测定器测定的。

2. 根据权利要求1所述的电池用活性物质, 其中, 所述电池用活性物质在其表面的至少一部分上配置有碳酸根离子。

3. 根据权利要求1所述的电池用活性物质, 其中, 所述电池用活性物质在其表面的至少一部分上配置有碳酸锂。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电池用活性物质, 其中, 所述pH是使所述电池用活性物质的比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下进行测定时的pH。

5. 根据权利要求4所述的电池用活性物质, 其中, 所述pH是使所述电池用活性物质的比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下进行测定时的pH。

6. 根据权利要求1所述的电池用活性物质, 其中, 所述铌复合氧化物的晶体结构属于单斜晶系。

7. 根据权利要求6所述的电池用活性物质, 其中, 所述铌复合氧化物的晶体结构属于空间群C/2m或P12/m1。

8. 根据权利要求1所述的电池用活性物质, 其中, 所述电池用活性物质的碳含量相对于所述电池用活性物质整体为0.01~3质量%。

9. 根据权利要求1所述的电池用活性物质, 其中, 所述电池用活性物质在使用了傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR)的红外漫反射光谱中、在 1430 ± 30 、 1500 ± 30 或 2350cm^{-1} 的区域具有归属于碳酸根离子的峰。

10. 一种非水电解质电池, 其具备正极、含有权利要求1~9中任一项所述的电池用活性物质的负极、以及非水电解质。

11. 一种电池组, 其具备1个以上的权利要求10所述的非水电解质电池。

12. 根据权利要求11所述的电池组, 其具备经电连接的多个所述非水电解质电池, 且进一步具备能够检测各非水电解质电池的电压的保护电路。

电池用活性物质、非水电解质电池及电池组

[0001] 与相关申请的交叉参照

[0002] 本申请基于在2013年3月25日提出的日本专利申请No.2013-062863要求优先权，通过参照将其纳入本发明。

技术领域

[0003] 本发明的实施方式涉及电池用活性物质、非水电解质电池及电池组。

背景技术

[0004] 近年来，作为高能量密度电池，正在积极地进行锂离子二次电池等非水电解质电池的开发。非水电解质电池被期待作为混合动力汽车或电动汽车的电源。另外，还被期待作为手机基站的不间断电源。因此，对非水电解质电池还要求其具有快速充放电性能、长期可靠性等其他特性。能够快速充放电的非水电解质电池不仅具有充电时间大幅度缩短的优点，在混合动力汽车中还可提高动力性能，进而还可高效地回收动力的再生能源。

[0005] 快速充放电通过使电子和锂离子在正极与负极之间迅速地移动而变为可能。使用了碳系负极的电池由于反复进行快速充放电，有时会在电极上析出金属锂的枝晶。枝晶会导致内部短路，结果有发热或着火的危险。

[0006] 因此，开发了使用金属复合氧化物代替碳质物作为负极活性物质的电池。特别是使用了钛氧化物作为负极活性物质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。

[0007] 但是，钛氧化物与碳质物相比，相对于金属锂的电位更高(贵)。而且，钛氧化物的每单位重量的容量较低。因此，使用了钛氧化物的电池具有能量密度低的问题。

[0008] 例如，钛氧化物的电极电位以金属锂标准计为约1.5V，比碳系负极的电位更高(贵)。钛氧化物的电位由于是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所引起的，因此在电化学上受到制约。另外，就1.5V左右高的电极电位而言，还有锂离子的快速充放电可稳定地进行的事实。因此，为了提高能量密度，实质上难以降低电极电位。

[0009] 对于每单位重量的容量， $Li_4Ti_5O_{12}$ 等锂钛复合氧化物的理论容量为175mAh/g左右。另一方面，通常的石墨系电极材料的理论容量为372mAh/g。因此，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，钛氧化物的晶体结构中嵌入锂的位点少，以及在结构中锂易于稳定化，因此实质上的容量降低。

[0010] 鉴于以上情况，探讨了含有Ti或Nb的新型电极材料。这种材料期待具有高的充放电容量。特别是 $TiNb_2O_7$ 所示的复合氧化物具有超过300mAh/g的高理论容量。但是，这种在1.5V vs Li/Li^+ 左右的高电位下发挥作用的氧化物具有难以形成表面覆膜、在电极表面上的电解液的分解(即副反应)容易继续的问题。

附图说明

[0011] 图1为表示第1实施方式的电池用活性物质中的铌复合氧化物($TiNb_2O_7$)的晶体结

构的示意图。

[0012] 图2为从其他方向示出图1的晶体结构的示意图。

[0013] 图3为表示第2实施方式的扁平型非水电解质电池的截面图。

[0014] 图4为图3的A部的放大截面图。

[0015] 图5为表示第3实施方式的电池组的分解立体图。

[0016] 图6为表示图5的电池组的电路的框图。

[0017] 图7为实施例1的铌复合氧化物(TiNb_2O_7)的X射线衍射图案。

[0018] 图8为实施例1和比较例1的铌复合氧化物(TiNb_2O_7)的红外漫反射光谱($1300\sim 1600\text{cm}^{-1}$)。

[0019] 图9为实施例1和比较例1的铌复合氧化物(TiNb_2O_7)的红外漫反射光谱($2200\sim 2500\text{cm}^{-1}$)。

[0020] 图10为比较例1的铌复合氧化物(TiNb_2O_7)的吡啶吸附后的红外漫反射光谱。

具体实施方式

[0021] 实施方式的电池用活性物质含有通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物。其中,M为选自Ti和Zr中的至少1种,x、y和 δ 是分别满足 $0\leq x\leq 6$ 、 $0\leq y\leq 1$ 和 $-1\leq \delta\leq 1$ 的数。另外,电池用活性物质的pH为7.4以上且12.5以下。

[0022] 以下参照附图说明实施方式。

[0023] (第1实施方式)

[0024] 第1实施方式的电池用活性物质含有通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物(其中,M为选自Ti和Zr中的至少1种,x、y和 δ 是分别满足 $0\leq x\leq 6$ 、 $0\leq y\leq 1$ 和 $-1\leq \delta\leq 1$ 的数),其pH为7.4以上且12.5以下。

[0025] 参照图1和图2说明铌复合氧化物的晶体结构。

[0026] 如图1所示,在单斜晶型铌复合氧化物(TiNb_2O_7)的晶体结构中,金属离子101和氧化物离子102构成骨架结构部分103。其中,在金属离子101中,Nb离子和Ti离子以Nb:Ti=2:1的比例无规地配置。该骨架结构部分103三维地互不相同地配置,由此在骨架结构部分103之间产生空隙部分104。该空隙部分104成为锂离子的嵌入地(host)。

[0027] 图1中,区域105及区域106是在[100]方向和[010]方向上具有2维通道的部分。如图2所示,在各个区域中,在单斜晶型 TiNb_2O_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具有对锂离子的导电有利的隧道结构,成为连接区域105和区域106的[001]方向上的导电路径。由于存在该导电路径,锂离子可以在区域105和区域106之间往返。

[0028] 如此,单斜晶型的晶体结构中锂离子的等价嵌入空间大,结构上稳定,进而由于存在具有锂离子的扩散快的2维通道的区域和将它们连接的[001]方向上的导电路径,因此锂离子向嵌入空间的嵌入脱嵌性提高,同时锂离子的嵌入脱嵌空间实际有效地增加。由此,可以提供高容量和高速度性能。

[0029] 对于上述晶体结构,在锂离子嵌入到空隙部分104中时,构成骨架的金属离子101被还原成3价,由此保持晶体的电中性。 TiNb_2O_7 所示的单斜晶系氧化物不仅将Ti离子从4价还原成3价,还将Nb离子从5价还原成3价。因此,每单位活性物质重量的还原价数大。因而,

即便嵌入很多的锂离子,也可以保持晶体的电中性。因此,与仅含4价阳离子的氧化钛等化合物相比,能量密度更高。 TiNb_2O_7 所示的单斜晶系氧化物的理论容量为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。

[0030] 另外, TiNb_2O_7 所示的单斜晶系氧化物具有1.5V(相对于Li/Li+)左右的锂嵌入电位。因此,通过使用具有 TiNb_2O_7 所示晶体结构的活性物质,可提供速度性能优异、可稳定地反复快速充放电、具有高能量密度的电池。

[0031] 作为通式 $\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 中的M、y和 δ 的例子,M为Ti、y为0、 δ 为0。此时,铌复合氧化物的组成式变为 TiNb_2O_7 。另外其他的例子是M为0.9:0.1的比例的Ti和Zr、y为0、 δ 为0。此时,铌复合氧化物的组成式变为 $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$ 。另外,其他的例子是M为Ti、y为0.1、 δ 为0.05。此时,铌复合氧化物的组成式变为 $\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.1}\text{O}_{7.05}$ 。进而,其他的例子是M为Ti和Zr中的任一者、y为1、 δ 为0.5。此时,铌复合氧化物的组成式变为 $\text{Nb}_3\text{O}_{15/2}$ 、即 Nb_2O_5 。

[0032] 另外,通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物优选具有单斜晶系氧化物的晶体结构。进而,更优选具有空间群C2/m或P12/m1的对称性。另外,还可以是具有非专利文献2所记载的原子坐标的晶体结构。

[0033] 已知通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物的固体酸点浓度高。非水电解质电池中使用的电解液在电池用活性物质的固体酸点容易被分解,成为使电池的充放电效率降低的主要原因。另外,分解后的结果是在活性物质表面上堆积氟化锂或氧化锂等分解产物,使电池的电阻增加。这些均成为使用寿命性能或大电流性能等电池性能降低的主要原因。

[0034] 因此,对于第1实施方式的电池用活性物质,通过使其pH为7.4以上且12.5以下,可以大幅降低固体酸点浓度,显著地提高初次充放电效率。这种pH的值还可通过在表面的至少一部分上配置碳酸根离子来达成。特别是,通过在表面的至少一部分上配置碳酸锂,可以大大地提高初次充放电效率,实现优异的充放电特性。优选的pH为7.8以上且12.5以下,更优选为9.0以上且11.0以下。

[0035] 另外,本申请中电池用活性物质的pH是指基于JIS K5101-17-2:2004的常温提取法测定的值。具体地说是在蒸馏水50g中投入电池用活性物质1g并剧烈振荡1分钟、静置5分钟后使用pH测定器测定的pH的值。

[0036] 此外,电池用活性物质的pH具有根据比表面积发生变化的可能性。即,即使电池用活性物质是同一物质,若测定时的电池用活性物质的大小等不同,比表面积也会发生变化,结果具有它们显示不同pH的可能性。对于实施方式的电池用活性物质,优选在使其比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下进行测定时显示上述的pH,更优选在使其比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下进行测定时显示上述的pH。此外,也可以在比表面积不在 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下的范围或 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下的范围内时显示不在上述pH范围内的pH。

[0037] 第1实施方式的效果可以通过在表面的一部分上配置碳酸根离子来获得,当利用碳酸根离子覆盖表面时,可获得更高的效果。根据这种活性物质,活性物质与电解液的反应性被抑制,初次充放电效率增高,另外还有助于大电流特性和优异的充放电循环性能。

[0038] 第1实施方式的电池用活性物质中含有的通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物优选为粒状。

[0039] 进而,第1实施方式的电池用活性物质的碳含量相对于活性物质总质量优选为

0.01~3质量%。更优选第1实施方式的电池用活性物质的碳含量相对于活性物质总质量为0.01~1质量%。通过配置碳浓度为0.01质量%以上的碳酸根离子,可获得充分的效果,降低与电解液的副反应,可以抑制高电阻覆膜的过剩形成。另外,即便表面的碳酸根离子变得过剩,也可获得第1实施方式的效果,但由于会导致活性物质容量的降低、而且其本身会成为电阻成分,因此碳浓度优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下。

[0040] 通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物中含有的碳量可通过高频加热-红外吸收法来进行定量。例如可以将从电池中取出的钛复合氧化物在150℃下干燥12小时,在容器中称取后,利用测定装置(例如LECO公司制CS-444LS)进行测定。

[0041] 碳的存在状态可使用针对活性物质截面的电子探针微区分析仪(Electron Probe Micro Analyser:EPMA)、通过在线分析或碳的元素分布(mapping)等来进行判定。

[0042] 或者,当在通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物的表面的至少一部分上配置碳酸根离子(CO_3^-)时,可通过傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR)来确认碳酸根离子(CO_3^-)的存在。碳酸根离子(CO_3^-)来源的峰在红外反射光谱的 1430 ± 30 、 1500 ± 30 或 $2350 \pm 30\text{cm}^{-1}$ 区域出现。

[0043] 铌复合氧化物例如可通过以下的方法从电池中取出。首先,在放电状态下将电池解体,取出电极(例如负极)后用碳酸甲乙酯进行洗涤。在水中使经洗涤的负极层失活,使用离心分离装置等将负极层中的铌复合氧化物提取出来。

[0044] 第1实施方式的电池用活性物质不仅可在负极中使用,也可在正极中使用,无论应用于哪一方,均可获得优异的充放电循环性能。即,充放电循环性能是通过在表面配置碳酸根离子而获得的效果,无论是用于负极还是用于正极,其效果都不会发生变化。

[0045] 在正极中使用实施方式的电池用活性物质时,作为对电极的负极的活性物质可以使用金属锂、锂合金或石墨、焦炭等碳系材料。

[0046] 使用第1实施方式的活性物质作为负极活性物质时,可单独使用,也可与其他活性物质一起使用。作为这种其他的活性物质,例如为具有尖晶石型结构的锂钛复合氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)、具有锐钛矿型、金红石型或单斜晶系 β 型结构的钛复合氧化物($\alpha\text{-TiO}_2$ 、 $r\text{-TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 等)、铁复合硫化物(FeS 、 FeS_2 等)。另外,使用第1实施方式的活性物质作为正极活性物质时,可单独使用,也可与其他活性物质一起使用。作为这种其他的活性物质,例如为具有尖晶石型结构的锂钛复合氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)、具有锐钛矿型、金红石型或单斜晶系 β 型结构的钛复合氧化物($\alpha\text{-TiO}_2$ 、 $r\text{-TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 等)、铁复合硫化物(FeS 、 FeS_2 等)。

[0047] 电极中还含有其他的活性物质时,可如下进行测定。将从电极中取出的负极活性物质供至能量分散型X射线分光法(Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray spectrometry:TEM-EDX),通过选区衍射法来鉴定各个粒子的晶体结构。选择具有归属于铌复合氧化物的衍射图案的粒子,测定碳含量。此时,若利用EDX获取碳元素分布,则可了解碳的存在区域。

[0048] 对于傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR),也可将通过同样的手法提取出的钛复合氧化物固定在测定夹具上进行测定。例如可通过以下的装置和条件进行测定。

[0049] 傅里叶变换型FTIR装置:FTS-60A(BioRad Digilab公司制)

[0050] 光源:特殊陶瓷

[0051] 检测器:DTGS

[0052] 波数分辨率: 4cm^{-1}

[0053] 累积次数: 256次

[0054] 附属装置: 漫反射测定装置(PIKE Technologies公司制)、窗板 CaF_2

[0055] 参照: 金。

[0056] 通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物的粒子、即一次粒子优选平均粒径为10nm以上且100 μm 以下。一次粒子的平均粒径为10nm以上时, 工业生产上易于处理, 为100 μm 以下时, 可以使锂离子在铌复合氧化物的固体内顺利地扩散。

[0057] 更优选平均粒径为0.03 μm 以上且30 μm 以下。平均粒径为0.03 μm 以上时, 工业生产上易于处理, 为30 μm 以下时, 在为了制作电极的涂膜中易于使质量和厚度变得均匀, 进而表面平滑性提高。

[0058] 另外, 活性物质优选比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上时, 可以充分地确保锂离子的嵌入和脱嵌位点。比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下时, 工业生产上变得易于处理。更优选比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0059] (制造方法)

[0060] 接着, 说明第1实施方式的电池用活性物质的制造方法。

[0061] 该制造方法包含以下工序: 通过固相反应等获得通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物的工序; 和将碳酸根离子配置于表面的工序。

[0062] 首先, 说明获得通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物的工序。

[0063] 先混合起始原料。作为起始原料, 使用任意地含有Ti、Nb和Zr的氧化物或盐。合成 TiNb_2O_7 时, 作为起始原料, 可以使用二氧化钛或五氧化铌等氧化物。作为起始原料使用的盐优选氢氧化物盐、碳酸盐和硝酸盐等在较低温下发生分解而产生氧化物的盐, 适当的是氢氧化铌、氢氧化锆等。

[0064] 接着, 将所得混合物粉碎, 获得尽量均匀的混合物。接着, 将所得混合物进行烧成。烧成可以在900~1400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内共计进行1~100小时。

[0065] 通过以上的工序, 可获得通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物。

[0066] 此外, 活性物质中允许通过电池的充电而嵌入的锂离子作为不可逆容量残留。或者, 通过使用碳酸锂等含锂化合物作为起始原料, 可作为含锂的复合氧化物合成。因此, 活性物质可以含有 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的单斜晶系氧化物相。

[0067] 接着, 对在通过上述工序获得的通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物的表面的至少一部分上、将碳酸根离子配置于表面的工序进行说明。

[0068] 该工序中, 使含有碳酸根离子的溶液或含氢氧化物盐溶液与所得的铌复合氧化物直接接触。例如如下进行处理。

[0069] 在规定量的碳酸锂(碳酸盐)或氢氧化锂(氢氧化物盐)的水溶液中, 投入利用上述工序合成的通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物并进行搅拌。对该溶液通过在例如80 $^{\circ}\text{C}$ 下使水蒸发, 可获得配置有碳酸锂或氢氧化锂的通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物。氢氧化锂在大气中会较为迅速地变质为碳酸锂。

[0070] 配置有碳酸根离子的铌复合氧化物优选再次实施热处理。热处理在大气中进行即可, 处理条件为100 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$ 、优选为300 $^{\circ}\text{C}$ ~450 $^{\circ}\text{C}$ 、10分钟~100小时、优选为1小时~24小时。通过在这种条件下再次实施热处理, 可以更为致密地使富有密合性的碳酸根离子附

着。

[0071] 通过这种处理,可获得在表面的至少一部分上配置有碳酸根离子的通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+8)}$ 所示的铌复合氧化物。

[0072] 另外,使用了氢氧化物盐时,也可以通过在再热处理的前后与二氧化碳气体直接接触而转换成碳酸根离子。

[0073] 根据如上制造的第1实施方式的电池用活性物质,可获得优异的充放电循环性能。

[0074] (测定方法)

[0075] 以下对用于测定第1实施方式的电池用活性物质的物性等的各种方法进行说明。

[0076] <广角X射线衍射测定>

[0077] 活性物质的晶体结构可通过广角X射线衍射(X-ray Diffraction:XRD)进行检测。

[0078] 活性物质的广角X射线衍射测定如下进行。首先,将对象试样粉碎至平均粒径达到 $5\mu\text{m}$ 以下或者利用筛子等进行粒度选择。平均粒径可通过激光衍射法求得。为了研究粉碎不会影响到试样的结晶性,确认在粉碎前和粉碎后主峰的半峰宽未发生变化。

[0079] 将粉碎后的试样填充在形成于玻璃试样板上的深 0.2mm 以上的托架部分中,使用玻璃板进行平滑化。此时,要小心不要因试样的填充不足而产生裂纹、空隙等。为了正确地确定峰位置,按照由托架的标准面不产生凹凸的方式进行填充。

[0080] 接着,将填充有试样的玻璃板设置于广角X射线衍射装置中,使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线获取衍射图案。

[0081] 随着试样的粒子形状不同,有发生粒子取向的影响的可能性,有峰的位置发生偏离、或强度比发生变化的可能性。此时,将相同试样装在林德曼玻璃制毛细管中,使用旋转试样台进行测定,从而可研究影响。将所得X射线图表进行比较,若特定面的强度比可出现装置误差以上的差异,则将使用了旋转试样台的测定结果适用于本申请的权利范围。

[0082] 对于电极中含有的活性物质进行广角X射线衍射测定时,例如可如下进行。为了把握活性物质的晶体状态,形成锂离子从活性物质中完全脱嵌的状态。例如作为负极进行使用时,使电池处于完全放电状态。但是,即便在放电状态下有时也有残留的锂离子存在。在广角X射线衍射中,Li的存在难以被检测出,但有时作为晶格常数的变化呈现。当认为晶体结构中有Li残留时,要留意分析结果。

[0083] 接着,在填充有氩气的手套箱中将电池分解,用适当的溶剂洗涤作为测定对象的电极。例如可以使用碳酸二甲酯等。当洗涤不充分时,由于残留于电极中的锂离子的影响,有时碳酸锂或氟化锂等杂质相会混入。此时,使用测定气氛可在不活泼性气体中的气密容器即可。接着,将洗涤过的电极切出与广角X射线衍射装置的托架面积为同等程度,按照与玻璃托架的标准面高度相同的方式直接粘附来进行测定。此时,根据电极基板的金属箔的种类,研究基板来源的峰出现在何种位置,从测定结果中扣除。另外,还对有无导电助剂或粘合剂等合剂来源的峰进行了研究,同样地可以从测定结果中扣除。当电极基板的峰与活性物质的峰重叠时,优选将活性物质从基板上剥离后进行测定。这对于准确地测定峰强度是必要的。将电极浸渍于碳酸二甲酯等溶剂中,施加超声波,即可以与基盘剥离。之后,使溶剂挥发,将回收的电极体粉末(包括活性物质、导电助剂、粘合剂)填充在林德曼玻璃制毛细管等中,测定广角X射线衍射。另外,同样回收的电极体粉末可以供至各种化学分析。

[0084] 如此获得的广角X射线衍射的结果通过Rietveld法进行解析。Rietveld法中,将由

预先推测的晶体结构模型计算出的衍射图案与实测值进行全谱拟合,可以将与晶体结构有关的参数(晶格常数、原子坐标、占有率等)精密化,可以研究所合成的材料的晶体结构的特征。

[0085] <元素含量的确认>

[0086] 元素含量可通过电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma:ICP)发光分光法进行测定。利用ICP发光分光法进行的元素含量测定例如可通过以下的方法实施。在放电状态下将电池解体,取出电极(例如负极),在水中使其含活性物质层失活。之后,将含活性物质层中含有的活性物质提取出来。提取处理例如可通过在大气中的加热处理将含活性物质层中的导电剂和粘合剂除去来进行。将提取出的活性物质称量至容器中后,进行酸熔融或碱熔融,获得测定溶液。利用测定装置(例如SII technology公司制:SPS-1500V)对该测定溶液进行ICP发光分光,从而测定元素含量。

[0087] 实施方式的活性物质允许以1000质量ppm以下含有本申请记载的元素之外的、制造上不可避免的杂质。

[0088] <固溶状态的确认>

[0089] 使用广角X射线衍射分析,确认晶相的状态,从而可以判断所添加的元素M是否被置换固溶。具体地说是有无杂质相的出现、晶格常数的变化(反映所添加的元素的离子半径)等。但是,微量地添加时,有时利用这些方法也无法判断。此时,通过进行透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope:TEM)观察及电子探针微区分析仪(Electron Probe Micro Analyzer:EPMA)测定,可以了解添加元素的分布状态。由此,可以判断添加元素在固体中是均匀地分布还是不均匀地存在。

[0090] <粒径及BET比表面积>

[0091] 活性物质的平均粒径并无特别限定,可以根据所希望的电池特性使其变化。活性物质的BET比表面积并无特别限定,优选为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,可以确保与非水电解质的接触面积,易于获得良好的放电速度性能。另外,可以缩短充电时间。另一方面,当比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 时,与非水电解质的反应性不会变得过高,可以提高寿命特性。另外,在电极制造工序中,可以提高含有活性物质的浆料的涂覆性。

[0092] 这里,比表面积的测定使用使吸附占有面积已知的分子在液氮温度下吸附于粉体粒子表面、由其量求得试样的比表面积的方法。最经常利用的方法是利用不活泼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理论扩展至多分子层吸附的作为比表面积计算方法最为有名的理论。将由此求得的比表面积称作BET比表面积。

[0093] (第2实施方式)

[0094] 接着,对第2实施方式的非水电解质电池进行说明。

[0095] 第2实施方式的非水电解质电池具备正极、含有第1实施方式的电池用活性物质的负极和非水电解质。第2实施方式的非水电解质电池还可含有外包装材料,此时该非水电解质电池具备外包装材料、收纳于外包装材料内的正极、在外包装材料内与正极空间上分离、例如隔着隔膜收纳的含活性物质的负极、以及填充于外包装材料内的非水电解质。

[0096] 参照示出实施方式的非水电解质电池100之一例的图3和4来更为详细地进行说明。图3是外包装材料2由层压膜构成的扁平型非水电解质电池100的截面图,图4是图3的A部的放大截面图。此外,各图是用于说明的示意图,其形状或尺寸、比例等有与实际装置不

同的地方,这些均可斟酌以下的说明和公知的技术来适当进行设计变更。

[0097] 扁平状的卷绕电极组1被收纳于由在2张树脂层之间存在有铝箔的层压膜构成的袋状外包装材料2内。扁平状的卷绕电极组1通过将外侧按照负极3、隔膜4、正极5、隔膜4的顺序层压而成的层压物卷绕成漩涡状并进行压制成型而形成。最外壳的负极3如图4所示,具有在负极集电体3a的内面侧的单面上形成有负极层3b的构成。其他的负极3为在负极集电体3a的两面上形成负极层3b而构成。负极层3b中的活性物质含有第1实施方式的电池用活性物质。正极5为在正极集电体5a的两面上形成正极层5b而构成。

[0098] 在卷绕电极组1的外周端附近,负极端子6与最外壳的负极3的负极集电体3a电连接,正极端子7与内侧的正极5的正极集电体5a电连接。这些负极端子6及正极端子7从袋状外包装材料2的开口部向外部延伸出。例如液状非水电解质从袋状外包装材料2的开口部被注入。通过夹着负极端子6及正极端子7将袋状外包装材料2的开口部热密封,将卷绕电极组1及液状非水电解质完全地密封。

[0099] 负极端子6例如可以使用具备相对于锂离子金属的电位为1V以上且3V以下的范围内的电稳定性和导电性的材料。具体地说,可举出铝或含有Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等元素的铝合金。为了降低与负极集电体3a的接触电阻,负极端子6优选为与负极集电体3a相同的材料。

[0100] 正极端子7可以使用具备相对于锂离子金属的电位为3~4.25V范围内的电稳定性和导电性的材料。具体地说,可举出铝或含有Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等元素的铝合金。为了降低与正极集电体5a的接触电阻,正极端子7优选为与正极集电体5a相同的材料。

[0101] 以下,对作为非水电解质电池100的构成构件的外包装材料2、负极3、正极5、隔膜4及非水电解质详细地进行说明。

[0102] 1) 外包装材料

[0103] 外包装材料2由厚度为0.5mm以下的层压膜形成。或者,外包装材料使用厚度为1.0mm以下的金属制容器。金属制容器更优选厚度为0.5mm以下。

[0104] 外包装材料2的形状可以从扁平型(薄型)、方型、圆筒型、硬币型及纽扣型中选择。外包装材料的例子根据电池尺寸包括例如装载于便携用电子设备等中的小型电池用外包装材料、装载于两轮~四轮汽车等中的大型电池用外包装材料等。

[0105] 层压膜使用在树脂层之间存在有金属层的多层膜。金属层为了轻量化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。层压膜可以通过热熔融粘接进行密封而成形为外包装材料的形状。

[0106] 金属制容器由铝或铝合金等制成。铝合金优选含有Mg、Zn、Si等元素的合金。合金中含有Fe、Cu、Ni、Cr等过渡金属时,其量优选为100质量ppm以下。

[0107] 2) 负极

[0108] 负极3具备集电体3a、和形成于该集电体3a的单面或两面上的含有活性物质、导电剂及粘合剂的负极层3b。

[0109] 作为活性物质,使用前述第1实施方式的电池用活性物质。

[0110] 组装有具备含有这种活性物质的负极层3b的负极3的非水电解质电池100具有大电流特性和优异的充放电循环性能。

[0111] 导电剂会提高活性物质的集电性能、抑制与集电体的接触电阻。导电剂的例子包

括乙炔黑、炭黑、石墨。

[0112] 粘合剂可以将活性物质与导电剂粘合。粘合剂的例子包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟系橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶。

[0113] 负极层3b中的活性物质、导电剂及粘合剂优选分别以70质量%以上且96质量%以下、2质量%以上且28质量%以下及2质量%以上且28质量%以下的比例进行配合。通过使导电剂的量为2质量%以上,可以提高负极层3b的集电性能、提高非水电解质电池100的大电流特性。另外,通过使粘合剂的量为2质量%以上,可以提高负极层3b与集电体3a的粘合性、提高循环特性。另一方面,从谋求高容量化的方面来说,导电剂及粘合剂优选分别为28质量%以下。

[0114] 集电体3a优选为在比1V更高的电位范围内电化学稳定的铝箔或含有Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等元素的铝合金箔。

[0115] 负极3例如可如下制作:将活性物质、导电剂及粘合剂混悬在常用的溶剂中制备浆料,将该浆料涂布在集电体3a上并进行干燥,之后实施压制,从而制作。负极3另外还可通过将活性物质、导电剂及粘合剂形成为料粒状制成负极层3b、将其形成于集电体3a上来制作。

[0116] 3)正极

[0117] 正极5具备集电体5a、和形成于该集电体5a的单面或两面上的含有活性物质、导电剂及粘合剂的正极层5b。活性物质例如可使用氧化物、聚合物等。

[0118] 氧化物例如可使用嵌入了锂的二氧化锰(MnO_2)、氧化铁、氧化铜、氧化镍及锂锰复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 Li_xMnO_2)、锂镍复合氧化物(例如 Li_xNiO_2)、锂钴复合氧化物(Li_xCoO_2)、锂镍钴复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、锂锰钴复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、具有尖晶石结构的锂锰镍复合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、具有橄榄石结构的锂磷氧化物(例如 Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4)、硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)或钒氧化物(例如 V_2O_5)。上述x及y优选为 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 。

[0119] 聚合物例如可以使用聚苯胺或聚吡咯等导电性聚合物材料或者二硫化物系聚合物材料。硫(S)、氟化碳也可作为活性物质使用。

[0120] 优选的活性物质的例子包括正极电压高的锂锰复合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、锂镍复合氧化物(Li_xNiO_2)、锂钴复合氧化物(Li_xCoO_2)、锂镍钴复合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、尖晶石结构的锂锰镍复合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、锂锰钴复合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)及磷酸铁锂(Li_xFePO_4)。上述x及y优选为 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 。

[0121] 更优选的活性物质是锂钴复合氧化物及锂锰复合氧化物。这些活性物质由于离子传导性高,因此在与上述负极活性物质的组合中,正极活性物质中的锂离子的扩散难以变为控速步骤。因此,上述活性物质与上述负极活性物质中的锂钛复合氧化物的适合性优异。

[0122] 导电剂会提高活性物质的集电性能、抑制与集电体的接触电阻。导电剂的例子包括乙炔黑、炭黑、石墨等碳质物。

[0123] 粘合剂将活性物质与导电剂粘合。粘合剂的例子包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟系橡胶。

[0124] 正极层5b中的活性物质、导电剂及粘合剂优选分别以80质量%以上且95质量%以下、3质量%以上且18质量%以下及2质量%以上且17质量%以下的比例进行配合。通过使导电剂为3质量%以上的量,可发挥上述效果。通过使导电剂为18质量%以下的量,可以减轻高温

保存下导电剂表面上的非水电解质的分解。通过使粘合剂为2质量%以上的量,可获得充分的正极强度。通过使粘合剂为17质量%以下的量,可减少作为正极中的绝缘材料的粘合剂的配合量、可以减小内部电阻。

[0125] 集电体例如优选是铝箔或含有Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等元素的铝合金箔。

[0126] 正极5例如可如下制作:将活性物质、导电剂及粘合剂混悬在适当的溶剂中制备浆料,将该浆料涂布在集电体5a上并进行干燥,之后实施压制,从而制作。正极5另外还可通过将活性物质、导电剂及粘合剂形成为料粒状制成正极层5b、将其形成在集电体5a上来制作。

[0127] 4)非水电解质

[0128] 非水电解质例如可使用通过将电解质溶解在有机溶剂中制备的液状非水电解质、或将液状电解质和高分子材料复合化而成的凝胶状非水电解质。

[0129] 液状非水电解质优选是将电解质以0.5M以上且2.5M以下的浓度溶解在有机溶剂中。

[0130] 电解质的例子包括高氯酸锂(LiClO_4)、六氟化磷酸锂(LiPF_6)、四氟化硼酸锂(LiBF_4)、六氟化砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂[$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$]的锂盐或它们的混合物。电解质优选为在高电位下难以氧化的物质,最优选 LiPF_6 。

[0131] 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(2MeTHF)、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;或者 γ -丁内酯(GBL)、乙腈(AN)、环丁砜(SL)。这些有机溶剂可单独使用或者以混合溶剂的形态使用。

[0132] 高分子材料的例子包括聚偏氟乙烯(PVdF)、聚丙烯腈(PAN)、聚氧化乙烯(PEO)。

[0133] 优选的有机溶剂是在由碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)组成的组中混合了至少2种以上而成的混合溶剂、或者是含有 γ -丁内酯(GBL)的混合溶剂。通过使用这些混合溶剂,可获得高温特性优异的非水电解质电池。

[0134] 5)隔膜

[0135] 隔膜4例如可以使用含有聚乙烯、聚丙烯、纤维素或聚偏氟乙烯(PVdF)的多孔质膜、或者合成树脂制无纺布。优选的多孔质膜由聚乙烯或聚丙烯制成,由于在一定温度下会发生熔融而能够阻断电流,因此可以提高安全性。

[0136] 根据以上记载的第2实施方式,可以提供具有优异的充放电循环性能的非水电解质电池。

[0137] (第3实施方式)

[0138] 接着,详细地说明第3实施方式的电池组。

[0139] 第3实施方式的电池组具有1个以上的第2实施方式的非水电解质电池(即单电池)。电池组中含有多个单电池时,各单电池串联、并联或者串联和并联地电连接进行配置。

[0140] 参照图5和图6具体地说明电池组200。图5所示的电池组200中,作为单电池21,使用图3所示的非水电解液电池。

[0141] 多个单电池21按照向外部延伸的负极端子6及正极端子7一致地沿相同方向的方式层叠,通过用胶带22进行缔结,从而构成组电池23。这些单电池21如图6所示,相互间串联

地电连接。

[0142] 印刷配线基板24与负极端子6和正极端子7延伸出的单电池21的侧面相向地配置。印刷配线基板24上如图6所示搭载有热敏电阻25、保护电路26和通向外部机器的通电用端子27。此外,在与组电池23相向的保护电路基板24的面上,为了避免与组电池23的配线不需要的连接,安装有绝缘板(未图示出)。

[0143] 正极侧导线28连接于位于组电池23最下层的正极端子7,其前端插入在印刷配线基板24的正极侧连接器29中进行电连接。负极侧导线30连接于位于组电池23最上层的负极端子6,其前端插入在印刷配线基板24的负极侧连接器31中进行电连接。这些连接器29和31通过形成于印刷配线基板24的配线32及33连接于保护电路26。

[0144] 热敏电阻25用于检测单电池21的温度并将该检测信号传送至保护电路26。保护电路26可以在规定的条件下将保护电路26与通向外部机器的通电用端子27之间的正极侧配线34a和负极侧配线34b阻断。规定的条件是指例如热敏电阻25的检测温度达到规定温度以上的情况。另外,规定的条件是检测到了单电池21的过充电、过放电、过电流等的情况。该过充电等的检测是对每个单电池21或单电池21整体进行。检测各个单电池21时,还可检测电池电压,也可检测正极电位或负极电位。为后者时,在各个单电池21中插入作为参比电极使用的锂电极。在图5和图6的情况下,在每个单电池21上连接用于检测电压的配线35,通过这些配线35将检测信号传送至保护电路26中。

[0145] 在除去正极端子7和负极端子6突出的侧面之外的组电池23的三个侧面上分别配置有由橡胶或树脂构成的保护片材36。

[0146] 组电池23与各保护片材36和印刷配线基板24一起收纳于收纳容器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保护片材36,在短边方向的相反侧的内侧面上配置印刷配线基板24。组电池23位于被保护片材36和印刷配线基板24围成的空间内。盖子38安装在收纳容器37的上面。

[0147] 此外,组电池23的固定还可代替胶带22而使用热收缩带。此时,在组电池的两侧面配置保护片材,缠绕热收缩带后,使热收缩带发生热收缩,从而将组电池捆扎在一起。

[0148] 图5及图6中示出了串联连接单电池21的形态,但为了增大电池容量也可并列地连接,或者还可组合串联连接和并列连接。还可以将组装好的电池组进一步串联和/或并联地连接。

[0149] 根据以上记载的第3实施方式,通过具备第2实施方式的具有优异充放电循环性能的非水电解质电池,可以提供具有优异的充放电循环性能的电池组。

[0150] 另外,电池组的形态可根据用途适当变更。电池组的用途优选在取出大电流时显示优异循环特性的用途。具体地说,可举出数码相机的电源用或者两轮~四轮混合动力电动汽车、两轮~四轮电动汽车、助力车等的车载用。特别是使用了高温特性优异的非水电解质电池的电池组优选用于车载用。

[0151] (第4实施方式)

[0152] 第4实施方式的汽车具备第3实施方式的电池组。这里所说的汽车可举出两轮~四轮混合动力电动汽车、两轮~四轮电动汽车、助力车等。

[0153] 作为第4实施方式的例子,可举出组合内燃发动机和电池驱动的电动机作为行驶动力源的混合动力型汽车。汽车的驱动力根据其行驶条件需要大范围的转速及转矩的动力

源。一般来说,内燃发动机由于显示理想的能量效率的转矩和转速受限,因此在除此以外的运转条件下,能量效率降低。混合动力型的汽车具有以下特征:通过在最佳条件下使内燃发动机发动进行发电、同时使用高效率的电动机驱动车轮,或者一并驱动内燃发动机和电动机的动力,从而可以提高汽车整体的能量效率。另外,通过在减速时将车辆所具有的运动能量作为电力进行再生,从而与通常的内燃发动机单独行驶的汽车相比,可以显著地增大每单位燃料的行驶距离。

[0154] 混合动力汽车根据内燃发动机和电动机的组合方式可大体分为3类。

[0155] 第1类是一般被称为串联式混合动力汽车的混合动力汽车。这种混合动力汽车中,先利用发电机将内燃发动机的动力全部转换成电力,通过变换器将该电力储存在电池组中。作为该电池组,可以使用第3实施方式的电池组。电池组的电力通过变换器被供至电动机,利用电动机,车轮驱动。这是在电动汽车中复合有发电机的系统。内燃发动机能够在高效率的条件下进行运转,也可电力再生。相反,由于车轮的驱动仅通过电动机进行,因此需要高输出功率的电动机。另外,电池组也需要较大容量的电池组。电池组的额定容量优选为5~50Ah的范围。更优选的范围为10~20Ah。这里,额定容量是指在0.2C速度下放电后的容量。

[0156] 第2类是一般被称作并联式混合动力汽车的混合动力汽车。这种混合动力汽车具有兼作发电机的电动机。内燃发动机主要驱动车轮,根据情况将其动力的一部分赋予至发电机,使其转换成电力,通过该电力将电池组充电。在负荷加重的汽车出发或加速时,利用电动机辅助驱动力。是通常的汽车变为基底、减少内燃发动机的负荷变动、谋求高效率化、且一并还进行电力再生的系统。由于车轮的驱动由于主要通过内燃发动机来进行,因此电动机的输出功率可以根据必要的辅助比例来任意地决定。即便使用较小的电动机和电池组,也可构成系统。电池组的额定容量可以为1~20Ah的范围。更优选的范围为5~10Ah。

[0157] 第3类是一般被称作串联式-并联式混合动力车的混合动力汽车。该混合动力汽车具有串联式和并联式这两者组成而成的方式。具备动力分割机构,该机构将内燃发动机的输出功率分割为发电用和车轮驱动用。比并联式方式更为精细地进行引擎的负荷控制,可以提供能量效率。

[0158] 电池组的额定容量优选为1~20Ah的范围。更优选的范围为5~10Ah。

[0159] 搭载于上述3种混合动力汽车的电池组的额定电压优选为200~600V的范围。

[0160] 电池组优选配置于一般难以受到外部气体温度变化的影响、在冲撞等时难以受到冲击的位置。例如,在轿式汽车中,可以配置在后部座椅后方的行李箱内等。另外,还可配置于座椅的下方或后面。电池质量大时,由于会将车辆整体低重心化,因此优选配置于座椅的下方或地板下等。

[0161] 根据第4实施方式,通过具备第3实施方式的具有优异循环特性的电池组,可以提供具有优异性能的汽车。

[0162] 以上说明了本发明的数个实施方式,但这些实施方式仅是作为例子示出的,并不旨在限定发明的范围。这些新的实施方式可以以其他方式实施,而且在不脱离发明主旨的范围内可进行各种省略、替换和变更。这些实施方式或其变形在包含于发明的范围和主旨内的同时,还包含在权利要求书所记载的发明及与其均等的范围内。

[0163] 实施例

[0164] (实施例1)

[0165] <铌复合氧化物的合成>

[0166] 混合锐钛矿结构的二氧化钛(TiO_2)和五氧化铌(Nb_2O_5),在1100℃下烧成24小时,获得组成式为 TiNb_2O_7 的铌复合氧化物(样品A1)。

[0167] 通过后述的广角X射线衍射法,确认了所得物质是组成式 TiNb_2O_7 所示的铌复合氧化物。该物质的BET比表面积为 $10.2\text{m}^2/\text{g}$ 、pH为6.9。

[0168] 接着,将组成式为 TiNb_2O_7 的铌复合氧化物(样品A1)100g投入到溶解有3g氢氧化锂的水100g中,一边搅拌一边放置于70℃的干燥机中使水分蒸发后,在400℃的大气中加热3小时,获得样品B1。样品B1的比表面积为 $9.6\text{m}^2/\text{g}$ 、pH为8.7。

[0169] <广角X射线衍射法>

[0170] 将所得钛复合氧化物装于直径为25mm的标准玻璃托架,进行利用广角X射线衍射法的测定。结果获得图10所示的X射线衍射图案。由该衍射图案确认了构成所得钛复合氧化物的主物质是归属于JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards,粉末衍射标准联合委员会):39-1407的组成式 TiNb_2O_7 所示的单斜晶系铌复合氧化物。以下示出测定中使用的装置和条件。

[0171] (1)X射线发生装置:理学电机公司制RU-200R(旋转对阴极型)

[0172] X射线源:CuK α 射线

[0173] 弯晶单色器(石墨)使用

[0174] 输出功率:50kV、200mA

[0175] (2)测角器:理学电机公司制2155S2型

[0176] 狭缝体系:1°-1°-0.15mm-0.45mm

[0177] 检测器:闪烁计数管

[0178] (3)计数记录装置:理学电机公司制RINT1400型

[0179] (4)扫描方式:2 θ / θ 连续扫描

[0180] (5)定性分析

[0181] 测定范围(2 θ)5~100°

[0182] 扫描速度:2°/分钟

[0183] 步长(2 θ)0.02°。

[0184] <碳含量>

[0185] 通过红外线吸收法测定所得钛复合氧化物(样品B1)的碳含量。结果确认为0.12质量%。

[0186] <电极的制作>

[0187] 将作为活性物质获得的钛复合氧化物(样品B1)的粉末90质量%、作为导电剂的乙炔黑5质量%和聚偏氟乙烯(PVdF)5质量%添加于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中进行混合,制备浆料。将该浆料涂布在由厚度为12 μm 的铝箔构成的集电体的两面上并将其干燥。之后进行压制,从而获得了电极密度为2.8g/cm³的负极。

[0188] <液状非水电解质的制备>

[0189] 以1:2的体积比混合碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC),制成混合溶剂。在该混合溶剂中以1M的浓度溶解作为电解质的LiPF₆,获得液状非水电解质。

[0190] <杯形单元电池的制造>

[0191] 制作以所制作的电极作为作用电极、作为对电极和参比电极使用了锂金属的杯形单元电池,注入上述液状非水电解质,完成实施例1的杯形单元电池。

[0192] (比较例1)

[0193] 在实施例1中记载的制造方法中,作为活性物质使用样品A1来代替样品B1,制作了比较例1的杯形单元电池。

[0194] (实施例2~7和比较例2)

[0195] 在实施例1所记载的制造方法中,改变氢氧化锂水溶液的氢氧化锂的量,制作各种样品(TiNb_2O_7)(样品C1~I1)。具体地说,投入到100g水中的氢氧化锂的量是:样品C1中为0.5g、样品D1中为1g、样品E1中为2g、样品F1中为4g、样品G1中为5g、样品H1中为10g和样品I1中为20g。

[0196] 与实施例1同样地通过广角X射线衍射法测定所得物质,确认了是通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的、归属于JCPDS卡#39-1407的单斜晶系铌复合氧化物(空间群:C/2m)。

[0197] 另外,与实施例1同样地测定样品C1~I1的碳含量和pH。它们的结果示于表1。

[0198] 作为活性物质使用样品C1~I1中的任一个,与实施例1同样地制造杯形单元电池(分别为实施例2~7和比较例2)。

[0199] (实施例8)

[0200] 在实施例1记载的制造方法中,使用在100g水中溶解有4.6g碳酸锂的碳酸锂水溶液来代替氢氧化锂水溶液,制作了样品J1(TiNb_2O_7)。

[0201] 与实施例1同样地通过广角X射线衍射法测定所得物质,确认了是通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的、归属于JCPDS卡#39-1407的单斜晶系铌复合氧化物(空间群:C/2m)。

[0202] 样品J1的比表面积为 $9.7\text{m}^2/\text{g}$ 、pH为8.5。

[0203] 作为活性物质使用样品J1,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(实施例8)。

[0204] (实施例9)

[0205] 混合锐钛矿结构的二氧化钛(TiO_2)、五氧化铌(Nb_2O_5)和二氧化锆(ZrO_2),在1100℃下烧成24小时,获得铌复合氧化物($\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$)(样品A2)。进而,利用氧化锆珠粒进行干式粉碎,进行了粒度调整。该物质的pH为6.9。

[0206] 接着,在溶解有3g氢氧化锂的水100g中投入组成式为 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ 的铌复合氧化物(样品A2)100g,一边搅拌一边放置于70℃的干燥机中使水分蒸发后,在400℃的大气中加热3小时,获得样品B2。样品B2的pH为8.6。

[0207] 与实施例1同样地通过广角X射线衍射法进行测定,结果确认了是通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的、归属于JCPDS卡#39-1407的单斜晶系铌复合氧化物(空间群:C/2m)。

[0208] 通过红外线吸收法测定所得钛氧化物的碳含量。结果确认了样品B2中含有的碳含量为0.12质量%。

[0209] 作为活性物质使用样品B2,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(实施例9)。

[0210] (比较例3)

[0211] 作为活性物质使用样品A2,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(比较例3)。

[0212] (实施例10)

[0213] 混合锐钛矿结构的二氧化钛(TiO_2)和五氧化铌(Nb_2O_5),在1100℃下烧成24小时,

获得铌复合氧化物($\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.1}\text{O}_{7.05}$)(样品A3)。进而,利用氧化锆珠粒进行干式粉碎,进行了粒度调整。该物质的pH为7.0。

[0214] 接着,在溶解有3g氢氧化锂的水100g中投入组成式为 $\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{2.1}\text{O}_{7.05}$ 的铌复合氧化物(样品A3)100g,一边搅拌一边放置于70℃的干燥机中使水分蒸发后,在400℃的大气中加热3小时,获得样品B3。样品B3的pH为9.0。

[0215] 与实施例1同样地通过广角X射线衍射法测定,结果确认了是通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的、归属于JCPDS卡#39-1407的单斜晶系铌复合氧化物(空间群:C/2m)。

[0216] 通过红外线吸收法测定所得钛氧化物的碳含量。结果确认了样品B2中含有的碳含量为0.13质量%。

[0217] 作为活性物质使用样品B3,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(实施例10)。

[0218] (比较例4)

[0219] 作为活性物质使用样品A3,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(比较例4)。

[0220] (实施例11)

[0221] 在1100℃下烧成氢氧化铌($\text{Nb}(\text{OH})_5$)24小时,获得铌氧化物($\text{M}-\text{Nb}_2\text{O}_5$)(样品A4)。进而,利用氧化锆珠粒进行了干式粉碎。该物质的pH为7.1。

[0222] 接着,在溶解有3g氢氧化锂的水100g中投入组成式为 $\text{M}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的铌氧化物(样品A4)100g,一边搅拌一边放置于70℃的干燥机中使水分蒸发后,在400℃的大气中加热3小时,获得样品B4。样品B4的pH为9.8。

[0223] 与实施例1同样地通过广角X射线衍射法测定,结果鉴定了是通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的、归属于JCPDS卡#39-1407的单斜晶系铌氧化物(空间群:P12/m1)。

[0224] 通过红外线吸收法测定所得钛氧化物的碳含量。结果确认了样品B4中含有的碳含量为0.19质量%。

[0225] 作为活性物质使用样品B4,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(实施例11)。

[0226] (比较例5)

[0227] 作为活性物质使用样品A4,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(比较例5)。

[0228] (比较例6和7)

[0229] 混合碳酸锂(Li_2CO_3)和锐钛矿结构的氧化钛(TiO_2),在850℃下烧成24小时,获得组成式为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的尖晶石型钛复合氧化物(样品A5)。

[0230] 通过与实施例1同样地测定的广角X射线衍射法确认了所得物质是尖晶石型钛复合氧化物。该物质的pH为11.0。

[0231] 接着,在溶解有3g氢氧化锂的水100g中投入尖晶石型钛复合氧化物(样品A5)100g,一边搅拌一边放置于70℃的干燥机中使水分蒸发后,在400℃的大气中加热3小时,获得样品B5。样品B5的pH为11.2。

[0232] 通过红外线吸收法测定所得钛氧化物的碳含量。结果确认了样品B5中含有的碳含量为0.62质量%。

[0233] 作为活性物质使用样品A5,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(比较例6)。另外,作为活性物质使用样品B5,与实施例1同样地制造了杯形单元电池(比较例7)。

[0234] (利用高频加热-红外线吸收法进行的碳量的测定)

[0235] 对于在实施例1~11和比较例1~6中获得的钛氧化物和钛复合氧化物,实施利用

高频加热-红外线吸收法进行的碳量的测定。将其结果示于以下的表1。

[0236] (红外漫反射测定)

[0237] 对实施例1~11和比较例1~6中获得的钛氧化物和钛复合氧化物,实施使用了傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR)的红外漫反射测定。

[0238] 图8和图9表示对实施例1和比较例1中获得的活性物质在30℃的环境下实施的红外漫反射测定的结果。图8为1300~1600cm⁻¹的红外漫反射光谱、图9为2200~2500cm⁻¹的红外漫反射光谱。根据该结果,实施例1中可见推测为碳酸根离子(主要是碳酸锂)来源的1430、1500和2350cm⁻¹附近的吸收峰,但比较例1中未确认到这种峰。

[0239] 将全部例子中的约1430cm⁻¹和1500cm⁻¹的峰的有无示于以下的表1。

[0240] (电池性能的测定)

[0241] 对于通过实施例1~11和比较例1~6制造的杯形单元电池,在25℃的环境下、在1C和1V下进行3小时的恒电流-恒电压放电后(锂嵌入)、进行1C恒电流充电(锂脱嵌)直至3V,将该充放电循环进行100次,作为容量维持率(%)计算出相对于初次容量的100次后的容量。将其结果记载于表1中。另外,将各杯形单元电池的实际容量记载于表1中。

[0242] 表1

[0243]

	负极活性物质	pH	1430、1500、 2350cm ⁻¹ 的峰	碳含量 (质量%)	容量维持率 (%)	100次循环后的实际容 量(mAh/g)
比较例1	样品A1	6.9	无(ND)	ND	20以下	52
实施例1	样品B1	8.7	有	0.12	88	238
实施例2	样品C1	7.4	无(ND)	0.01	64	172
实施例3	样品D1	7.6	无(ND)	0.02	80	216
实施例4	样品E1	7.8	有	0.03	86	232
实施例5	样品F1	9.6	有	0.20	90	243
实施例6	样品G1	10.9	有	0.41	90	243
实施例7	样品H1	12.5	有	1.03	88	237
比较例2	样品I1	13.2	有	3.02	60(产生气体)	162
实施例8	样品J1	8.5	无(ND)	0.13	86	231
比较例3	样品A2	6.9	无(ND)	ND	20以下	49
实施例9	样品B2	8.6	有	0.12	86	224
比较例4	样品A3	7.0	无(ND)	ND	20以下	43
实施例10	样品B3	9.0	有	0.13	94	249
比较例5	样品A4	7.1	无(ND)	ND	20以下	38
实施例11	样品B4	9.8	有	0.19	84	210
比较例6	样品A5	11.0	有	0.54	98	161
比较例7	样品B5	12.2	有	0.62	93	153

[0244] (吡啶吸附后的红外漫反射测定)

[0245] 对于实施例1和比较例1中获得的活性物质,进行吡啶吸附后的红外漫反射测定。通过该测定可以研究试样表面上的布伦斯(Bronsted)(B)酸点和路易斯(L)酸点的存在状

态。将测定装置和测定手法示于以下。

[0246] <漫反射法测定装置>

[0247] 傅里叶变换型FTIR装置:Varian7000(Varian公司制)

[0248] 光源:特殊陶瓷

[0249] 检测器:DTGS

[0250] 波数分辨率: 4cm^{-1}

[0251] 累积次数:128次以上

[0252] 附属装置:漫反射测定装置(PIKE Technologies公司制)

[0253] 参照:金蒸镀膜

[0254] <测定顺序>

[0255] [1]直接放置试样粉末,以 $50\text{ml}/\text{min}$ 流通 N_2 ,同时升温至 150°C ,在 150°C 下保持30分钟以上。

[0256] [2]直接返回至室温附近,再次加热至 100°C 。

[0257] [3]利用油扩散泵将单元电池减压,向其中导入吡啶蒸汽,吸附15分钟以上。

[0258] [4]以 $100\text{ml}/\text{min}$ 流通 N_2 ,同时在 100°C 下保持30分钟以上,进而加热至 150°C 并保持30分钟以上,使进行了物理吸附或氢结合的吡啶(HPY)脱离,进行原位(in situ)红外光谱测定。

[0259] 图10表示关于比较例1的吡啶吸附后的红外漫反射测定结果。图中,将与键合于布伦斯(B)酸点的吡啶(BPY)有关的峰标以“B”、将与键合于路易斯(L)酸点的吡啶(LPY)有关的峰标以“L”、将与进行了氢结合的吡啶(HPY)有关的峰标以“H”。

[0260] 另外,对于实施例1和比较例1,将吸附于各试样酸点的吡啶来源的 1145 、 1538 和 1607cm^{-1} 附近的吸收峰面积(设为 S_{1445} 、 S_{1538} 和 S_{1607})值示于表2中。对于 S_{1445} 和 S_{1538} ,对吡啶来源的吸收峰划基线,求出被包围的部分的面积。对于 S_{1607} ,进行利用高斯函数的峰分割(比较例1的情况下为5个)并进行计算。

[0261] 表2吸附于酸点的吡啶的吸收峰的面积

[0262]

	S_{1445}	S_{1538}	S_{1607}
比较例1	4.49	1.65	8.90
实施例1	1.15	ND	ND

[0263] 根据表2可知,比较例1中B酸点和L酸点均显示高的值、固体酸点浓度高。另一方面可知,实施例1中,B酸点的值低于检测下限、L酸点的值与比较例1相比也大幅度地小。另外,关于实施例1的 S_{1445} 的结果,键合于L酸点的吡啶(L)和进行了氢结合的吡啶(H)起到作用,几乎未观测到 1607cm^{-1} 附近的吸收峰,由此可以认为L酸点浓度基本低于检测下限。

[0264] 另外,对于试验后的实施例1和比较例1的电池,在脱嵌了锂的状态下将电池解体,取出负极,用碳酸甲乙酯充分地洗涤后,实施电极表面的IR测定,结果确认了从实施例1的电池中提取出的负极的IR光谱在 2350cm^{-1} 处明确地确认到碳酸根离子的峰,而从比较例1的电池提取出的负极的IR光谱未确认到峰。

[0265] 另外,将提取出的负极进行超声波洗涤,通过离心分离仅将负极活性物质提取出来,在 300°C 下对该负极活性物质进行加热处理之后,通过红外线吸收法测定活性物质中含

有的碳含量,结果由实施例1提取出的活性物质的碳含量为0.12质量%、而从比较例1提取出的活性物质的碳含量为测定下限以下。

[0266] 由表1可知,就通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物而言,实施例1~11的电池与比较例1和3~5的电池相比,在充放电循环试验中的容量维持率更高。由此示出,通过控制通式 $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{(7+\delta)}$ 所示的铌复合氧化物的pH,副反应得以抑制。此外,比较例2由于评价中气体的产生显著,因此未能进行稳定的评价。认为其原因在于,比较例2中使用的样品I1的碳酸锂量多,通过与电解液中的游离酸的反应产生了二氧化碳气体。另外,如表1所示,在使用了尖晶石型钛复合氧化物的比较例6和7中,未获得充分的实际容量。

[0267] 以上说明了本发明的数个实施方式,但这些实施方式仅是作为例子示出的,并不旨在限定发明的范围。这些新的实施方式可以以其他方式实施,而且在不脱离发明主旨的范围内可进行各种省略、替换和变更。这些实施方式或其变形在包含于发明的范围和主旨内的同时,还包含在权利要求书所记载的发明及与其均等的范围内。

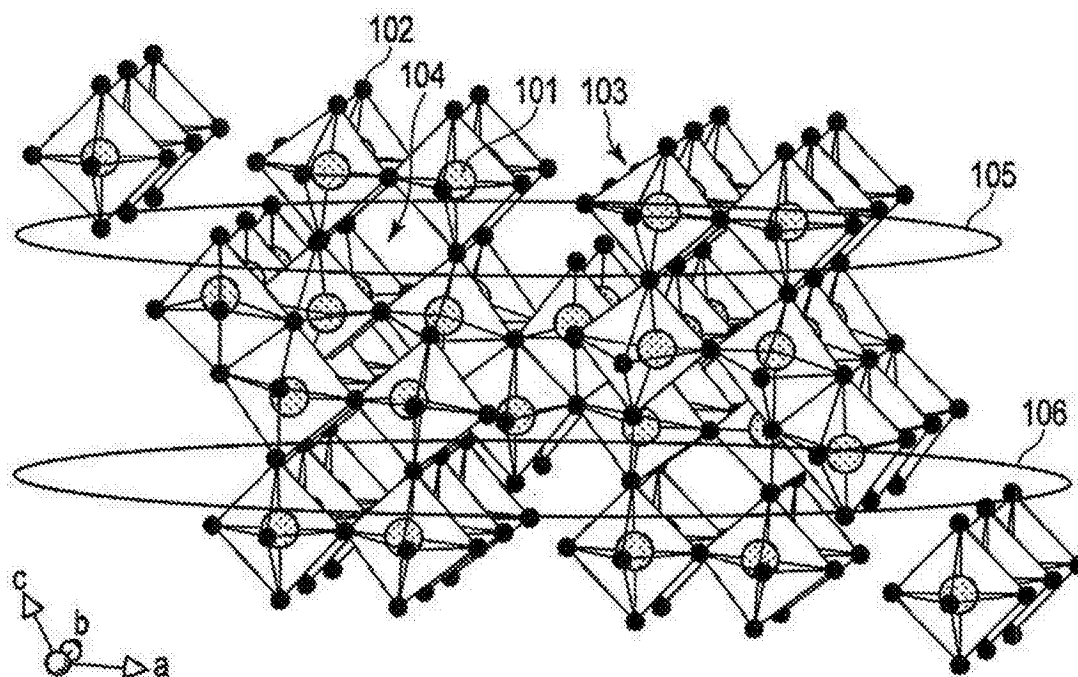


图1

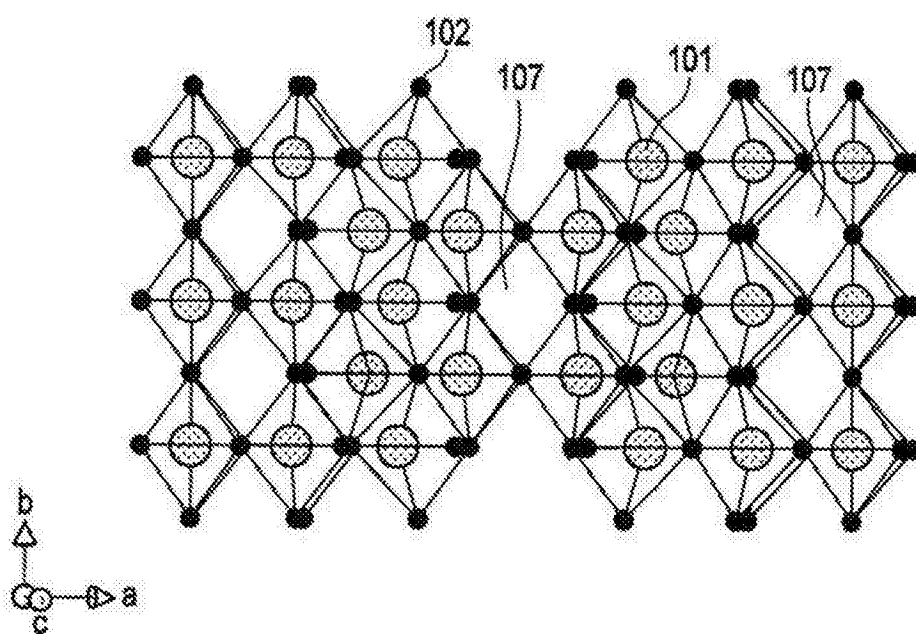


图2

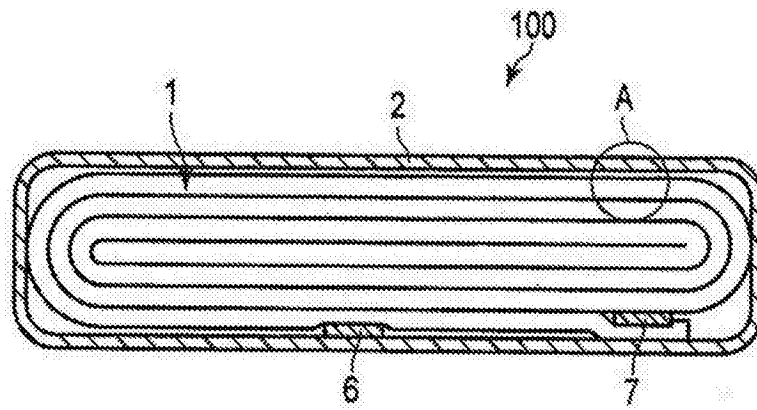


图3

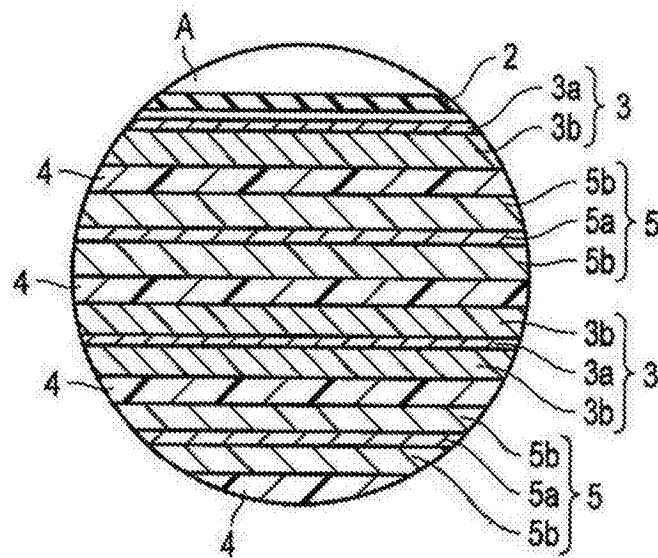


图4

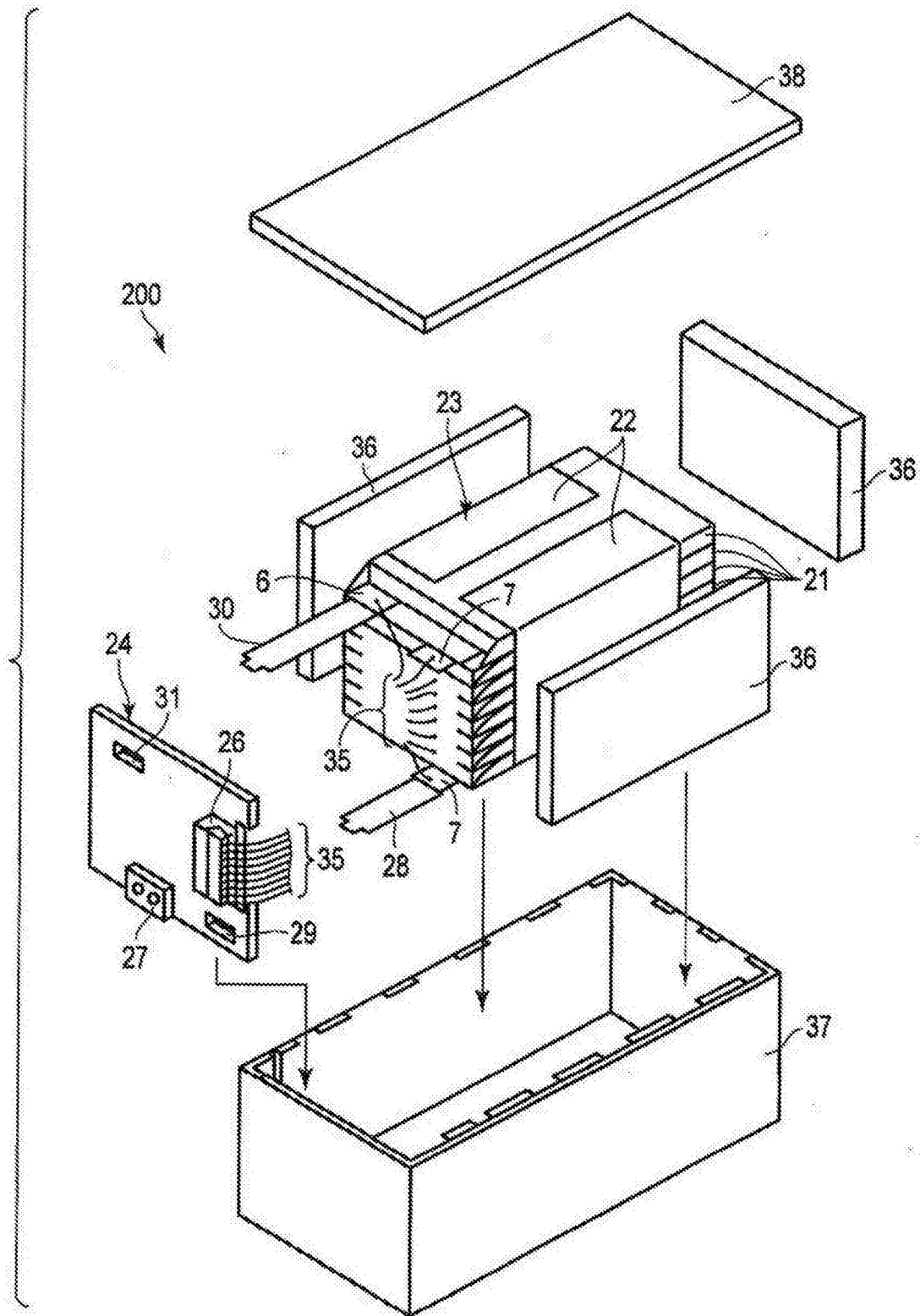


图5

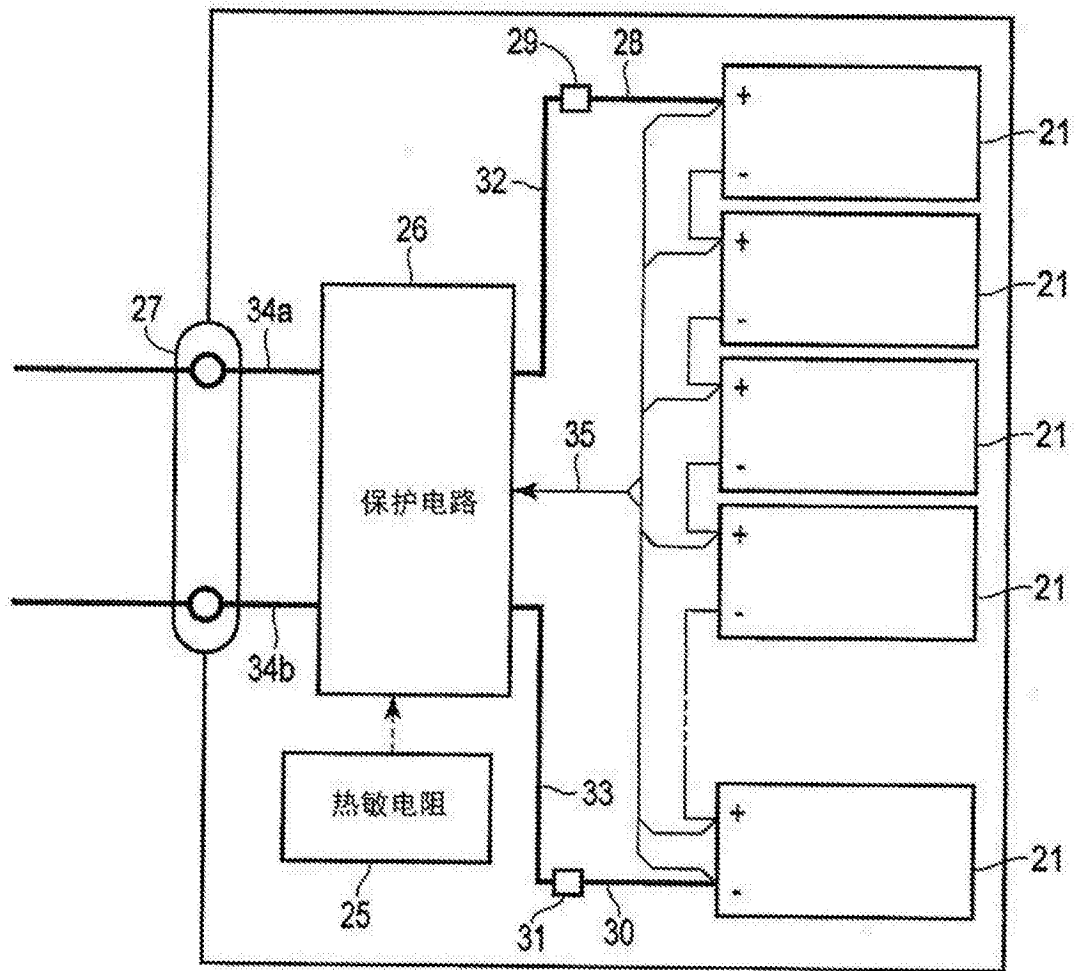


图6

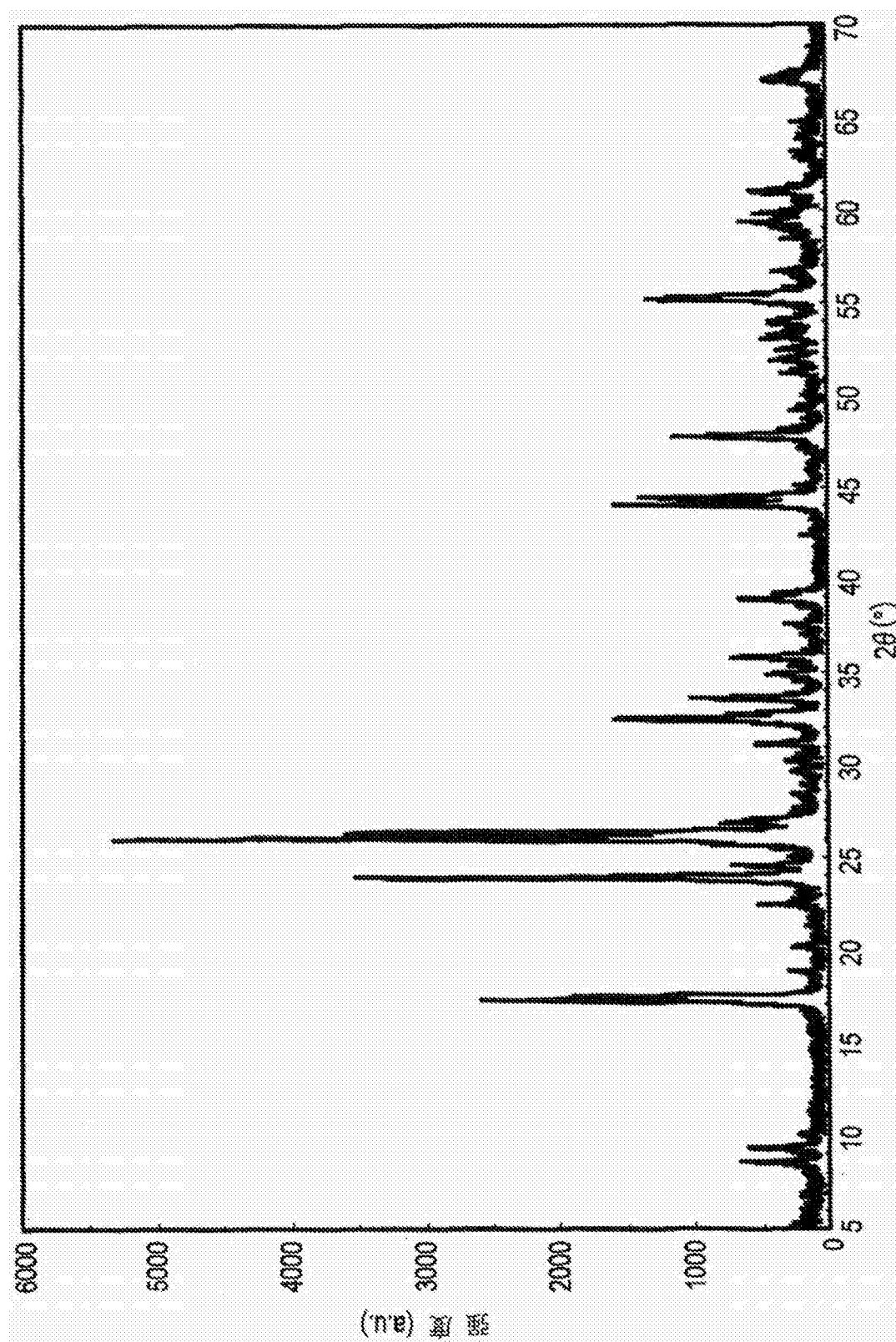


图7

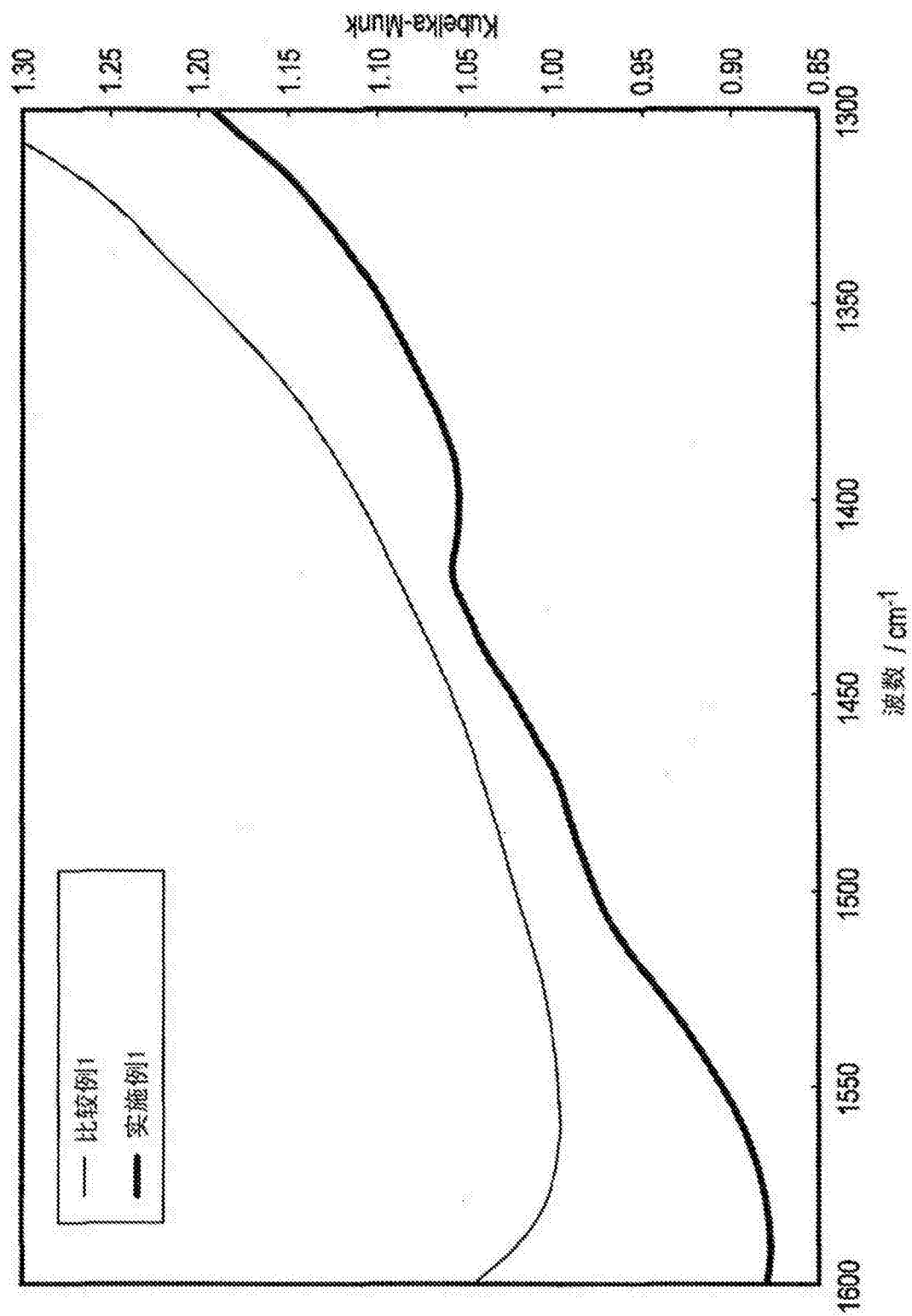


图8

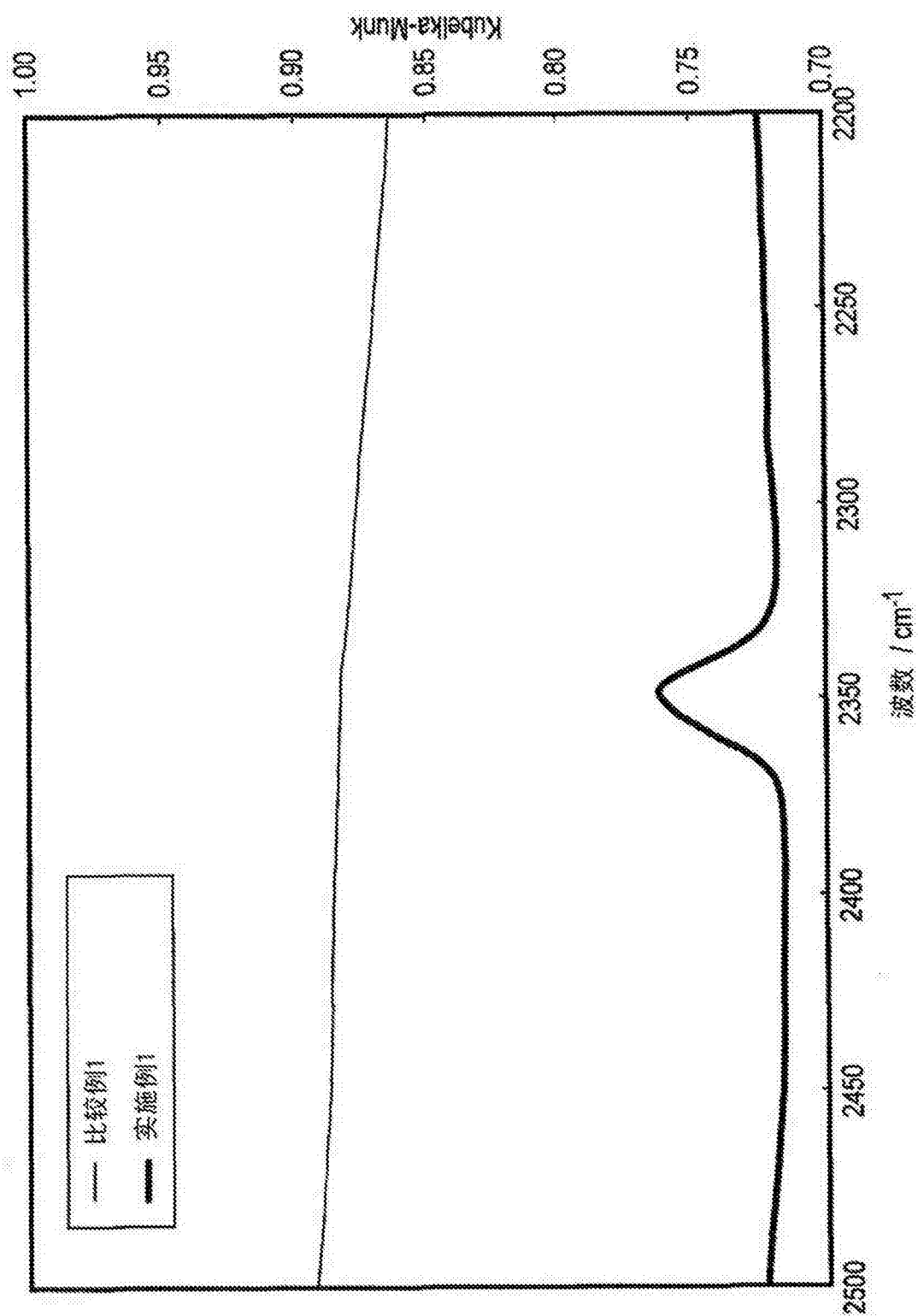


图9

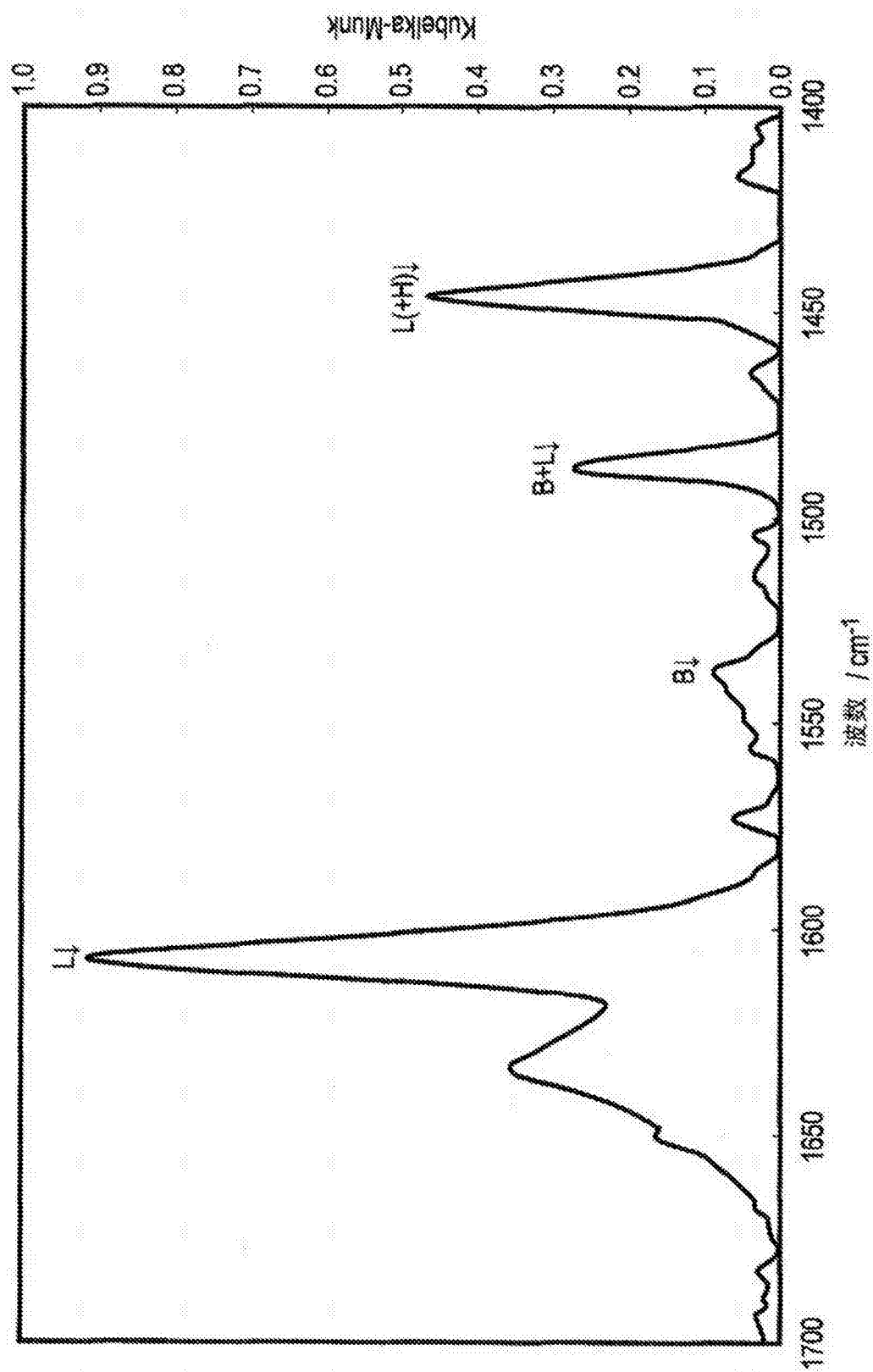


图10