



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110299536 A

(43)申请公布日 2019.10.01

(21)申请号 201811041622.3

H01M 4/136(2010.01)

(22)申请日 2018.09.07

C01G 33/00(2006.01)

(30)优先权数据

2018-056064 2018.03.23 JP

(71)申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

申请人 东芝基础设施系统株式会社

(72)发明人 原田康宏 高见则雄 笹川哲也

并木佑介 山下泰伸

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

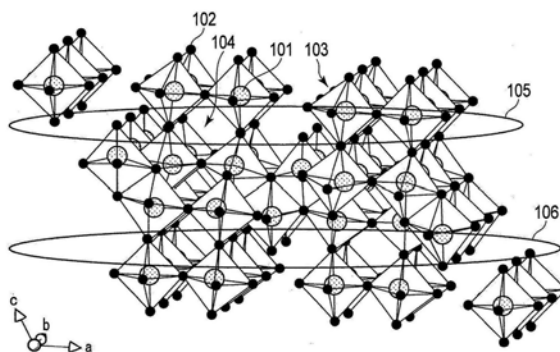
权利要求书1页 说明书27页 附图9页

(54)发明名称

活性物质、电极、二次电池、电池组和车辆

(57)摘要

本发明涉及活性物质、电极、二次电池、电池组和车辆。本发明提供能够实现可显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的二次电池的活性物质、包含该活性物质的电极、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。根据一个实施方式，提供活性物质。该活性物质包含 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相和选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{12}\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相，并满足由下述式(1)表示的峰强度比。 $0 < I_B/I_A \leq 0.25$  (1) 式(1)中， $I_A$ 为在采用以 $\text{CuK}\alpha$ 射射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 出现、归属于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的最大峰的峰强度， $I_B$ 为在衍射峰中在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 出现、归属于富Nb相的最大峰的峰强度。



1. 活性物质,其包含 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相和选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种的富Nb相,并满足由下述式(1)表示的峰强度比:

$$0 < I_B/I_A \leq 0.25 \quad (1)$$

所述式(1)中, $I_A$ 为在采用以 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 出现、归属于所述 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的最大峰的峰强度, $I_B$ 为在所述衍射峰中在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 出现、归属于所述至少1种的富Nb相的最大峰的峰强度。

2. 根据权利要求1所述的活性物质,其满足下述式(2):

$$0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.25 \quad (2)。$$

3. 根据权利要求1或2所述的活性物质,其包含混相的活性物质粒子,该混相的活性物质粒子含有由所述 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相构成的外壳部分和被所述外壳部分包围、由所述至少1种的富Nb相构成的核部分。

4. 根据权利要求3所述的活性物质,其中,所述混相的活性物质粒子还含有存在于所述核部分和所述外壳部分之间的中间部分,所述中间部分包含所述 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相和所述至少1种的富Nb相,具有从所述核部分侧向所述外壳部分侧上升的所述 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的浓度梯度。

5. 根据权利要求3或4所述的活性物质,其中,在所述中间部分的至少一部分中,所述 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相与所述至少1种的富Nb相相互贯穿。

6. 电极,其包含权利要求1~5中任一项所述的活性物质。

7. 根据权利要求6所述的电极,其中,所述电极包含含有所述活性物质的活性物质含有层。

8. 二次电池,其为具备正极、负极和电解质的二次电池,所述负极为权利要求6或7所述的电极。

9. 电池组,其具备权利要求8所述的二次电池。

10. 根据权利要求9所述的电池组,其还包含通电用的外部端子和保护电路。

11. 根据权利要求9或10所述的电池组,其具备多个所述二次电池,所述二次电池串联、并联、或者串联和并联组合地电连接。

12. 车辆,其搭载了权利要求9~11中任一项所述的电池组。

13. 根据权利要求12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。

## 活性物质、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活性物质、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,正在积极地进行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。非水电解质二次电池等二次电池作为混合电动车或电动车等车辆用、手机基站的不断电电源(应急电源)用等电源备受期待。因此,除高能量密度之外,也要求二次电池的快速充放电性能、长期可靠性这样的其它性能也优异。例如,可快速充放电的二次电池不仅大幅度缩短充电时间,而且也可以实现混合电动车等车辆的动力性能的提高、动力的再生能量的有效回收。

[0003] 为了能够快速充放电,需要电子和锂离子可以在正极和负极之间迅速地移动。但是,使用碳系负极的电池重复进行快速充放电时,有可能在电极上产生金属锂的枝晶析出,发生内部短路导致的发热、着火。

[0004] 因此,开发了取代含碳物质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:可以进行稳定的快速充放电,与使用碳系负极的情况相比,寿命也长。

[0005] 但是,与含碳物质相比,钛氧化物相对于金属锂的电位高,即贵。而且,钛氧化物单位重量的容量低。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基准计为约1.5V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)、比碳系负极的电位高(贵)。钛氧化物的电位起因于电化学性地嵌入·脱嵌锂时的Ti<sup>3+</sup>和Ti<sup>4+</sup>之间的氧化还原反应,因此,电化学性地被制约。另外,也存在在1.5V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)左右的高的电极电位能够稳定地进行锂离子的快速充放电的事实。因此,为了提高能量密度而降低电极电位降低一直是困难的。

[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,Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>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。如此,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。这是因为,在钛氧化物的晶体结构中吸留锂的位点少、或在结构中锂容易稳定化,因此实质容量降低。

[0008] 鉴于以上内容,正在研究含有Ti和Nb的新的电极材料。期待这样的铌钛复合氧化物材料具有高充放电容量。特别是,由TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>表示的复合氧化物具有超过380mAh/g的高理论容量。因此,期待铌钛复合氧化物用作替代Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的高容量材料,但存在充放电循环时正极和负极的容量平衡容易破坏这样的课题。

### 发明内容

[0009] 本发明要解决的课题在于提供能够实现可显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的二次电池的活性物质、包含该活性物质的电极、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,提供活性物质。该活性物质包含 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相、和选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相,并满足由下述式(1)表示的峰强度比。

[0011]  $0 < I_B/I_A \leq 0.25$  (1)

[0012] 式(1)中, $I_A$ 为在采用以 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 出现、归属于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的最大峰的峰强度, $I_B$ 为在衍射峰中在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 出现、归属于富Nb相的最大峰的峰强度。

[0013] 根据第2实施方式,提供包含第1实施方式涉及的活性物质的电极。

[0014] 根据第3实施方式,提供具备正极、负极和电解质的二次电池。负极为第2实施方式涉及的电极。

[0015] 根据第4实施方式,提供具备第3实施方式涉及的二次电池的电池组。

[0016] 根据第5实施方式,提供搭载了第4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显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的二次电池的活性物质、包含该活性物质的电极、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为示出铌钛复合氧化物 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 的晶体结构的示意图。

[0019] 图2为从另一方向示出图1的晶体结构的示意图。

[0020] 图3为概略地示出透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope;TEM)观察中的测定对象的粒子的平面图。

[0021] 图4为概略地示出实施方式涉及的二次电池的一例的剖面图。

[0022] 图5为将图4中所示的二次电池的A部放大的剖面图。

[0023] 图6为示意地示出实施方式涉及的二次电池的另一例的局部切口立体图。

[0024] 图7为将图6中所示的二次电池的B部放大的剖面图。

[0025] 图8为概略地示出实施方式涉及的电池模块的一例的立体图。

[0026] 图9为概略地示出实施方式涉及的电池组的一例的分解立体图。

[0027] 图10为示出图9中所示的电池组的电路的一例的方框图。

[0028] 图11为概略地示出实施方式涉及的车辆的一例的剖面图。

[0029] 图12为概略地示出实施方式涉及的车辆的另一例的图。

[0030] 图13为示出实施例5涉及的采用粉末X射线衍射测定得到的衍射峰的图。

[0031] 图14为示出比较例1涉及的采用粉末X射线衍射测定得到的衍射峰的图。

[0032] 附图标记说明

[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…负极集电体的一部分、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、21…汇流排、22…正极侧引线、23…负极侧引线、24…粘合带、31…收容容器、32…盖、33…保护片、34…印刷线路板、35…配线、40…车辆主体、41…车辆用电源、42…电气控制装置、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…阳极侧配线、348b…阴极侧配线、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,提供活性物质。该活性物质包含 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相和选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相,并满足由下述式(1)表示的峰强度比。

[0037]  $0 < I_B/I_A \leq 0.25$  (1)

[0038] 式(1)中, $I_A$ 为在采用以 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 出现、归属于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的最大峰的峰强度, $I_B$ 为在衍射峰中在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 出现、归属于富Nb相的最大峰的峰强度。

[0039] 对该活性物质能够实现可显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的二次电池的理由进行说明。

[0040] 首先,对 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相进行说明。

[0041] 实施方式涉及的活性物质含有的主相是将 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 示为代表组成的铌钛复合氧化物相。铌钛复合氧化物的组成并不限于此,优选具备具有空间群 $\text{C}2/\text{m}$ 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))中记载的原子坐标的晶体结构。

[0042] 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 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 的晶体结构的示意图示于图1和图2。

[0043] 如图1中所示那样,单斜晶型 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 的晶体结构中,金属离子101和氧离子102构成骨架结构部分103。在金属离子101的位置上,Nb离子和Ti离子以 $\text{Nb}:\text{Ti}=2:1$ 之比随机地配置。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成为锂离子的主体(ホスト)。锂离子可以从0摩尔至最大5.0摩尔嵌入该晶体结构中。因此,嵌入了0~5.0摩尔的锂离子时的组成能够表示为 $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{TiO}_7$  ( $0 \leq x \leq 5$ )。

[0044] 图1中,区域105和区域106是在 $[100]$ 方向和 $[010]$ 方向上具有二维的通道的一部分。分别如图2中所示那样,在单斜晶型 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 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,锂离子可以往返区域105和区域106。另外,铌钛复合氧化物具有1.5V(对 $\text{Li}/\text{Li}^+$ )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快速充放电的电池。

[0045] 进而,上述的晶体结构中,锂离子嵌入空隙部分104时,构成骨架的金属离子101被还原为3价,由此保持晶体的电中性。在铌钛复合氧化物中,不仅Ti离子从4价还原到3价,而且Nb离子从5价还原到3价。因此,单位活性物质重量的还原价数大。因此,即使嵌入大量的锂离子,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,Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相与后述的Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相相比,重量能量密度优异。这是因为,Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相包含的每1摩尔的Nb原子的数多,即每1摩尔的重量大。

[0046] 接下来,对Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相进行说明。基本的骨架结构是与图1和图2中所示的单斜晶型Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>的晶体结构类似的结构。锂离子嵌入空隙部分104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。锂离子嵌入Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相时的组成能够表示为Li<sub>x</sub>Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub> (0≤x≤22)。锂离子嵌入Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相时的组成能够表示为Li<sub>x</sub>Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub> (0≤x≤29)。锂离子嵌入Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相时的组成能够表示为Li<sub>x</sub>Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub> (0≤x≤49)。

[0047] 在大量含铌的Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中,与Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相相比,Nb离子从5价还原到3价的量增多。因此,每1摩尔活性物质的还原价数大。因此,即使嵌入大量的锂离子,也可保持晶体的电中性。因此,选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相与Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相相比,即使在过剩地嵌入锂离子的情况下,也能够稳定地保持晶体结构。由此,就富Nb相而言,即使过剩地嵌入锂离子,活性物质粒子也能够稳定地充放电。即,富Nb相的耐过充电性优异。应予说明,本说明书中的富Nb相是指Nb/Ti比大于2的铌钛复合氧化物相。

[0048] 另一方面,富Nb相的单位活性物质重量的还原价数比Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相小。即,富Nb相由于每1摩尔的重量大,因此重量能量密度劣于Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相。

[0049] 活性物质不仅包含Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相,而且包含选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相时,在二次电池处于过充电状态的情况下,富Nb相的电位优先下降。因此,充电时,能够确保一定的充电电压,同时抑制正极的电位上升。结果,实施方式涉及的活性物质能够抑制正极中的氧化性气体的产生和正极的劣化,因此循环寿命特性也优异。

[0050] 进而,实施方式涉及的活性物质满足由下述式(1)表示的峰强度比。

[0051]  $0 < I_B / I_A \leq 0.25$  (1)

[0052] 式(1)中,I<sub>A</sub>为在采用以CuKα射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 出现、归属于Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的最大峰的峰强度,I<sub>B</sub>为在上述衍射峰中在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 出现、归属于选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相的最大峰的峰强度。广角X射线衍射法的实施方法将后述。

[0053] 峰强度I<sub>A</sub>是归属于Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的峰强度(峰高度)。该峰是在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 的范围内具有最大的峰强度的峰。峰强度I<sub>A</sub>大意味着活性物质中Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相所占的重量大。

[0054] 峰强度I<sub>B</sub>为归属于选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相的峰强度(峰高度)。该峰是在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 的范围内具有最大的峰强度的峰。峰强度I<sub>B</sub>大意味着活性物质中富Nb相所占的重量大。

[0055] 如上所述,通过活性物质包含富Nb相,从而耐过充电性提高。但是,在无止境地增加富Nb相的情况下,并非耐过充电性也相应地提高所增加的部分。另外,峰强度比I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>过度

地大时,由于活性物质变重,因此不仅重量能量密度降低,而且由于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相与选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相的充放电时的体积膨胀率的不同,成为电极变形、或活性物质粒子破裂的原因,因此不优选。因此,峰强度比( $I_B/I_A$ )为0.25以下。

[0056] 峰强度比 $I_B/I_A$ 只要比0大即可,但峰强度比 $I_B/I_A$ 过度地小时,富Nb相的重量不足,耐过充电性和循环寿命倾向于降低。

[0057] 峰强度比 $I_B/I_A$ 优选为0.01以上且0.25以下,更优选为0.01以上且0.15以下,进一步优选为0.05以上且0.1以下。

[0058] 如上所述,实施方式涉及的活性物质包含 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相、和选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相,峰强度比 $I_B/I_A$ 满足 $0 < I_B/I_A \leq 0.25$ ,因此能够实现可显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的二次电池。

[0059] 实施方式涉及的活性物质可包含:由 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相单相构成的一次粒子、和由选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相单相构成的一次粒子。

[0060] 活性物质更优选包含混相的活性物质粒子,该混相的活性物质粒子包含:由 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相构成的外壳部分、和被该外壳部分包围、由富Nb相构成的核部分。重量小的 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相作为外壳部分位于活性物质粒子的表面,内包由耐过充电性高的富Nb相构成的核部分,因此能够将过剩地嵌入的锂离子均匀且迅速地收入电极中。

[0061] 相对于活性物质总量,优选以0.1质量%~100质量%的范围内的量含有混相的活性物质粒子。

[0062] 实施方式涉及的活性物质可含有选自Si、Fe、Ta、K、Na、P和Sn中的至少1种的添加元素。相对于活性物质中的Nb元素,活性物质含有的添加元素的量优选为0.5atm%以下。活性物质含有选自Fe、Ta和Sn中的至少1种时,能够提高活性物质的电子导电性。活性物质含有选自Si、Na、K和P中的至少1种时,能够减轻重量大的富Nb相引起的容量降低。

[0063] 就上述添加元素而言, $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相可含有,选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相也可含有。或者, $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相和富Nb相这两者均可含有添加元素。不过,在所有的情况下,相对于活性物质中的Nb元素,添加元素的含量都优选为0.5atm%以下。

[0064] 混相的活性物质粒子能够进一步包含在核部分和外壳部分之间存在的中间部分。在核部分与中间部分之间、以及中间部分与外壳部分之间不存在明确的边界。中间部分可覆盖核部分的整个表面,也可覆盖核部分的一部分。

[0065] 中间部分包含: $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相、和选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相。在中间部分中,优选与外壳部分邻接的区域中的 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相浓度比与核部分邻接的区域中的 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相浓度高。更优选地,中间部分具有从核部分侧向外壳部分侧上升的 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的浓度梯度。中间部分具有的浓度梯度是连续的。中间部分具有该浓度梯度时,能够使过充电时的锂离子的流动变得顺利,同时能够抑制充放电中的体积变化引起的粒子的破裂。

[0066] 在中间部分的至少一部分中, $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相与选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相可相互贯穿。所谓相互贯穿,是指采用透射型电子显微镜观察晶体中的组织图案时与各个相对应的组织图案交替地混杂、没有明确的边界区域的部分。通过 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相与富Nb相相互贯穿,从而取得锂离子的向晶体内部的移动变得迅速的效

果。

[0067] 活性物质中所含的外壳部分、中间部分和核部分的晶体结构例如能够通过粉末X射线衍射测定和透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope:TEM)观察等进行观察。这些测定方法的详细情况将后述。

[0068] 接下来,对实施方式涉及的活性物质的形态、粒径和比表面积进行说明。

[0069] <形态>

[0070] 对实施方式涉及的活性物质(铌钛复合氧化物)的形态并无特别限定。铌钛复合氧化物例如能够呈一次粒子的形态,也能够呈一次粒子聚集而成的二次粒子的形态。铌钛复合氧化物的粒子也可以是一次粒子与二次粒子的混合物。

[0071] 铌钛复合氧化物的粒子可在表面具有含碳层。含碳层可附着于一次粒子的表面,也可附着于二次粒子的表面。或者,铌钛复合氧化物的粒子可包含表面附着有含碳层的一次粒子聚集而成的二次粒子。这样的二次粒子由于在一次粒子间存在碳,因此能够显示出优异的导电性。含有这样的二次粒子的方式由于活性物质含有层能够显示出更低的电阻,因此优选。

[0072] <粒径>

[0073] 对作为铌钛复合氧化物的一次粒子或二次粒子的活性物质粒子的平均粒径并无特别限制。活性物质粒子的平均粒径例如在 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的范围内。平均粒径能够根据所需要的电池特性而变化。例如,为了提高快速充放电性能,优选使平均粒径成为 $1.0\mu\text{m}$ 以下。这样能够使晶体中的锂离子扩散距离变小,因此能够提高快速充放电性能。平均粒径例如能够采用激光衍射法求出。

[0074] <BET比表面积>

[0075] 对实施方式涉及的活性物质的BET(Brunauer,Emmett,Teller)比表面积并无特别限制。但是,BET比表面积优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且不到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0076] 如果比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,能够确保与电解质的接触面积,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,如果比表面积不到 $200\text{m}^2/\text{g}$ ,则与电解质的反应性不过度升高,能够提高寿命特性。另外,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。

[0077] 其中,比表面积的测定使用如下方法: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。

[0078] <制造方法>

[0079] 实施方式涉及的活性物质能够采用以下说明的第1合成方法或第2合成方法制造。第1合成方法和第2合成方法都为固相合成法。

[0080] (第1合成方法)

[0081] 第1合成方法是如下方法:制造 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相单相的一次粒子,以及 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相单相的一次粒子、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相单相的一次粒子和/或 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相单相的一次粒子,将这些粒子以满足下述式(1)的量混合。

[0082]  $0 < I_B/I_A \leq 0.25$  (1)

[0083] 式(1)中,  $I_A$ 为在采用以CuK $\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta=26.0\pm0.1^\circ$ 出现、归属于Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的最大峰的峰强度,  $I_B$ 为在衍射峰中在 $2\theta=24.9\pm0.2^\circ$ 出现、归属于富Nb相的最大峰的峰强度。

[0084] 即,采用第1合成方法制造的铌钛复合氧化物不含混相的活性物质粒子,而包含Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相单相的一次粒子,以及Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相单相的一次粒子、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相单相的一次粒子和/或Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相单相的一次粒子。

[0085] 各晶相单相的一次粒子能够如下所述合成。首先,将初始原料的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子和TiO<sub>2</sub>粒子以目标相含有的Nb/Ti比进行混合。将该混合物用球磨机混合1小时~10小时后,在900℃~1200℃的温度下烧成1小时~3小时,从而能够得到由目标单相的晶相构成的活性物质粒子。然后,将Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相单相的一次粒子与选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的富Nb相单相的一次粒子混合。

[0086] (第2合成方法)

[0087] 根据第2合成方法,能够制作包含Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相和选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相的混相的活性物质粒子。

[0088] 将作为初始原料的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子和TiO<sub>2</sub>粒子混合。此时,以初始原料的摩尔比与Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:TiO<sub>2</sub>=1:1相比更富含Nb的方式进行混合。或者,使作为原料的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子的平均粒径比TiO<sub>2</sub>粒子的平均粒径大。更优选以初始原料的摩尔比与Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:TiO<sub>2</sub>=1:1相比更富含Nb的方式进行混合,并且使作为原料的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子的平均粒径比TiO<sub>2</sub>粒子的平均粒径大。

[0089] 具体地,初始原料的摩尔比优选在Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:TiO<sub>2</sub>=1.01:1~1.5:1的范围。这是因为,初始原料的摩尔比在该范围内时,稳定地形成富含Nb的相。

[0090] 优选地,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子的平均粒径为5 $\mu$ m以上,TiO<sub>2</sub>粒子的平均粒径为1 $\mu$ m以下。如果Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子和TiO<sub>2</sub>粒子存在粒径差,则固相法烧成时的原子扩散不会充分进行。利用这点,从而能够制造由Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相构成的外壳部分和由选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的富Nb相构成的核部分,使核部分内包于外壳部分的内部。即,由于在作为原料的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子的外侧Ti充分地扩散,因此形成Nb/Ti比小的Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相。另一方面,在Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子的中心部,Ti的扩散不充分,生成Nb/Ti比大的Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和/或Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相。

[0091] 应予说明,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子和TiO<sub>2</sub>粒子的平均粒径使用体积频率为50%时的粒径。平均粒径可采用激光衍射·散射式的粒度分布测定装置进行测定。

[0092] 采用固相法合成时,首先,用球磨机将原料的混合物混合1小时~10小时。然后,在主烧成之前进行预烧成(第1烧成)。预烧成优选在600℃~1100℃的温度下进行1小时~12小时。通过进行预烧成,能够将吸附于原料粉末的微量的杂质成分(例如水、有机物等)除去。预烧成可省略。

[0093] 主烧成(第2烧成)优选在900℃~1200℃的温度下烧成1小时~10小时。更优选在950℃~1050℃的温度下烧成2.5小时~3.5小时。通过使烧成温度在900~1200℃的范围,抑制Nb与Ti的反应,从而能够制造满足由下述式(1)表示的峰强度比的混相的活性物质粒子。

[0094]  $0 < I_B/I_A \leq 0.25$  (1)

[0095] 式(1)中,  $I_A$ 为在采用以CuK $\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta=26.0\pm0.1^\circ$ 出现、归属于Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的最大峰的峰强度。 $I_B$ 为在该衍射峰中在 $2\theta=$

24.9±0.2°出现、归属于Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相的最大峰的强度。

[0096] 可采用第2合成方法合成的混相的活性物质粒子包含外壳部分和核部分,包含在它们之间存在的中间部分。中间部分包含Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相和富Nb相,具有从核部分侧向外壳部分侧上升的Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的浓度梯度。另外,在中间部分的至少一部分中,Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相与选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相相互贯穿。合成时,可在原料中添加含有Si、Na、K和P的氧化物等。这些元素能够降低富Nb相的熔点。由此,具有使Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相与富Nb相更容易相互贯穿的效果。

[0097] 在比900℃低的温度下进行主烧成的情况下,Nb与Ti的反应难以进行,原料氧化物残留。另外,如果在超过1200℃的温度下进行主烧成,则由于Nb元素与Ti元素的扩散快速地进行,因此容易成为组成均匀(均质)的材料,难以在一次粒子内形成Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相与Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相的混杂相。

[0098] 在主烧成之后可进行退火处理。优选使退火处理的温度成为350℃以上且800℃以下。通过在该温度范围进行退火处理,能够缓和晶体内的应变,使不同的晶相间的晶格的相互贯穿部分稳定。

[0099] <活性物质的粉末X射线衍射测定和峰强度比I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>的计算>

[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,将对象试样粉碎直至平均粒径成为5μm左右。将粉碎的试样填充于形成在玻璃试样板上的深0.2mm的保持部(ホルダー)部分。此时,注意将试样充分地填充于保持部部分。另外,注意填充既不过量也不少量的试样,以使其不产生裂纹、空隙等。接下来,从外部按压另一玻璃板,使填充于保持部部分的试样的表面变得平坦。注意不要因填充量的过量或不足而相对于保持部的基准面产生凹凸。

[0102] 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-Kα射线得到衍射图案(XRD图案;X-Ray Diffraction pattern)。

[0103] 应予说明,有时由于试样的粒子形状,粒子的取向变大。在试样的取向性高的情况下,有可能由于试样的填充方式,峰的位置偏移或者强度比变化。就取向性这样显著高的试样而言,使用玻璃毛细管进行测定。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,能够缓和取向性。作为玻璃毛细管,优选使用直径1mm~6mmφ的林德曼玻璃制毛细管。

[0104] 对于电极中所含的活性物质进行粉末X射线衍射测定的情况下,例如能够如下所述进行。

[0105] 首先,为了掌握活性物质的晶体状态,形成锂离子从活性物质完全脱嵌的状态。例如,活性物质用于负极的情况下,使电池成为完全放电状态。例如,在25℃环境中以0.1C电流使电池放电直至额定终止电压或电池电压达到1.0V,将其反复多次,使放电时的电流值成为额定容量的1/100以下,由此能够使电池成为放电状态。有时即使在放电状态下也存在残留的锂离子。

[0106] 接下来,在填充了氩气的手套箱中将电池分解,将电极取出,用适当的溶剂清洗。作为适当的溶剂,例如能够使用碳酸甲乙酯。如果电极的清洗不充分,则由于在电极中残留的锂离子的影响,有时混入碳酸锂、氟化锂等杂质相。这种情况下,使用可在非活性气体的测定气氛中进行的气密容器为宜。将清洗过的电极剪切成与粉末X射线衍射装置的保持部

的面积大致相同的面积,制成测定试样。将该试样直接贴附于玻璃保持部来进行测定。

[0107] 此时,使用XRD预先测定并掌握来自作为集电体的金属箔、导电剂和粘结剂等的峰。当然,如果能够事先掌握这些,则能够将该操作省略。在集电体的峰与活性物质的峰重叠的情况下,优选将活性物质含有层从集电体剥离而进行测定。这是为了在定量地测定峰强度时将重叠的峰分离。可将活性物质含有层物理地剥离,在溶剂中施加超声波时,容易剥离。在将活性物质含有层从集电体剥离时进行超声波处理的情况下,通过使溶剂挥发,能够回收电极体粉末(包含活性物质、导电剂、粘结剂)。通过将回收的电极体粉末例如填充于林德曼玻璃制毛细管等进行测定,能够进行活性物质的粉末X射线衍射测定。应予说明,进行超声波处理而回收的电极体粉末也能够供于粉末X射线衍射测定以外的各种分析。

[0108] 在得到的衍射峰中,确定在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 的范围内具有最大的峰强度的、归属于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的峰的峰强度 $I_A$ 。另外,在该衍射峰中,确定在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 的范围内具有最大的峰强度的、归属于选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相的峰的峰强度 $I_B$ 。然后,算出峰强度比 $I_B/I_A$ 。

[0109] <电极材料的TEM观察>

[0110] 根据透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope;TEM)观察,能够确认具有混相的材料中的各晶体的分布。

[0111] 在透射型电子显微镜观察时,优选将作为对象的试样粉体埋入树脂等中,通过机械研磨和离子研磨等将检测体内部磨出。另外,作为对象的试样即使是电极体,也能够进行同样的处理。例如,也能够将电极体原样地埋入树脂中,对所期望的部位进行观察,也能够将集电体(金属箔)从电极体剥离,作为导电材料、粘结剂混在一起的电极粉末进行观察。这样能够获知2种晶相在一次粒子内如何分布,而且能够获知粒子内的组成的倾斜。即,能够确认是否存在 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的浓度梯度。另外,能够确认 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相与富Nb相是否相互贯穿。

[0112] 以下参照图3对具体例进行说明。图3为概略地表示测定对象的粒子的平面图。首先,将作为测定对象的粒子的重心视为粒子的中心。其次,在连接粒子的中心与粒子表面的任意点的直线上以等间隔设定5个测定点。考察与各个测定点正交的区域中的3点处的粒子部的多波干涉图像,进行电子衍射图案的观测。通过该观测能够获知该测定点所含的晶体结构。例如,通过预先模拟电子衍射图案,能够容易地辨别 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相、 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相,以及其以外的相。

[0113] 根据第1实施方式,提供活性物质。该活性物质包含 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相、和选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种富Nb相,并满足由下述式(1)表示的峰强度比。

[0114]  $0 < I_B/I_A \leq 0.25$  (1)

[0115] 式(1)中, $I_A$ 为在采用以 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 出现、归属于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的最大峰的峰强度, $I_B$ 为在衍射峰中在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 出现、归属于富Nb相的最大峰的峰强度。该活性物质能够实现可显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的二次电池。

[0116] (第2实施方式)

[0117] 根据第2实施方式,提供电极。

[0118] 第2实施方式涉及的电极包含第1实施方式涉及的活性物质。该电极可为包含第1实施方式涉及的活性物质作为电池用活性物质的电池用电极。作为电池用电极的电极例如

可为包含第1实施方式涉及的活性物质作为负极活性物质的负极。

[0119] 第2实施方式涉及的电极能够包含集电体和活性物质含有层。活性物质含有层可形成于集电体的单面或两面。活性物质含有层能够包含活性物质以及任选的导电剂和粘结剂。

[0120] 活性物质含有层可单独地包含第1实施方式涉及的活性物质,也可包含2种以上的第1实施方式涉及的活性物质。进而,可包含将1种或2种以上的第1实施方式涉及的活性物质进一步与1种或2种以上的其他活性物质混合而成的混合物。

[0121] 例如,在包含第1实施方式涉及的活性物质作为负极活性物质的情况下,其他活性物质的例子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( $\text{TiO}_2$ )、锐钛矿型二氧化钛、金红石型二氧化钛、硬碱锰矿型钛复合氧化物和斜方晶型(orthorhombic)含钛复合氧化物。

[0122] 作为上述斜方晶型含钛复合氧化物的例子,可列举出由 $\text{Li}_{2+a}\text{M}(\text{I})_{2-b}\text{Ti}_{6-c}\text{M}(\text{II})_{dO_{14+o}}$ 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种。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种。组成式中的各个下角标为 $0 \leq a \leq 6$ ,  $0 \leq b < 2$ ,  $0 \leq c < 6$ ,  $0 \leq d < 6$ ,  $-0.5 \leq o \leq 0.5$ 。作为斜方晶型含钛复合氧化物的具体例,可列举出 $\text{Li}_{2+a}\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$  ( $0 \leq a \leq 6$ )。

[0123] 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。导电剂的例子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含碳物质。可使用这些中的1种作为导电剂,或者可将2种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施以碳涂层、电子导电性无机材料涂层。

[0124] 粘结剂是为了填埋分散的活性物质的间隙、另外使活性物质与集电体粘结而配合的。粘结剂的例子包含聚四氟乙烯(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种用作粘结剂,或者可将2种以上组合用作粘结剂。

[0125] 活性物质含有层中的活性物质、导电剂和粘结剂的配合比例能够根据电极的用途适当地改变。例如,将电极用作二次电池的负极的情况下,优选分别以68质量%以上且96质量%以下、2质量%以上且30质量%以下以及2质量%以上且30质量%以下的比例配合活性物质(负极活性物质)、导电剂和粘结剂。通过使导电剂的量成为2质量%以上,能够提高活性物质含有层的集电性能。另外,通过使粘结剂的量成为2质量%以上,活性物质含有层与集电体的粘结性变得充分,能够期待优异的循环性能。另一方面,在实现高容量化上,优选使导电剂和粘结剂分别为30质量%以下。

[0126] 集电体使用在锂(Li)嵌入活性物质和从活性物质中脱嵌的电位下电化学稳定的材料。例如,活性物质用作负极活性物质的情况下,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。

[0127] 另外,集电体能够包含在其表面没有形成负极活性物质含有层的部分。该部分能够作为负极集电片发挥作用。

[0128] 电极例如能够采用如下的方法制作。首先,使活性物质、导电剂和粘结剂在溶剂中

悬浮,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。

[0129] 或者,电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,将这些压片配置在集电体上,从而能够得到电极。

[0130] 第2实施方式涉及的电极包含第1实施方式涉及的活性物质。因此,该电极能够实现可显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的二次电池。

[0131] (第3实施方式)

[0132] 根据第3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2实施方式涉及的电极作为负极。即,第3实施方式涉及的二次电池包含含有第1实施方式涉及的活性物质作为电池用活性物质的电极作为负极。

[0133] 第3实施方式涉及的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。电解质可保持于电极组。

[0134] 另外,第3实施方式涉及的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。

[0135] 进而,第3实施方式涉及的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。

[0136] 第3实施方式涉及的二次电池例如可为锂离子二次电池。另外,二次电池包含含有非水电解质的非水电解质二次电池。

[0137] 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。

[0138] (1) 负极

[0139] 负极能够包含负极集电体和负极活性物质含有层。负极集电体和负极活性物质含有层可分别为第2实施方式涉及的电极能够包含的集电体和活性物质含有层。负极活性物质含有层包含第1实施方式涉及的活性物质作为负极活性物质。

[0140] 在负极的详细情况中,省略与关于第2实施方式已说明了详细情况重复的部分。

[0141] 负极活性物质含有层的密度(不含集电体)优选为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。就负极活性物质含有层的密度在该范围内的负极而言,能量密度和电解质的保持性优异。负极活性物质含有层的密度更优选为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0142] 负极例如能够采用与第2实施方式涉及的电极同样的方法来制作。

[0143] (2) 正极

[0144] 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的导电剂和粘结剂。

[0145] 作为正极活性物质,例如能够使用氧化物或硫化物。正极可单独地包含1种化合物作为正极活性物质,或者可组合地含有2种以上的化合物作为正极活性物质。氧化物和硫化物的例子能够列举出能够使Li或Li离子嵌入和脱嵌的化合物。

[0146] 作为这样的化合物,例如包含二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )、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 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ;  $0 < x \leq 1$ )、锂镍复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ;  $0 < x \leq 1$ )、锂钴

复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ;  $0 < x \leq 1$ )、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 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ;  $0 < x \leq 1, \text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ;  $0 < x \leq 1, 0 < y < 1, \text{Li}_x\text{CoPO}_4$ ;  $0 < x \leq 1$ )、硫酸铁( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )、钒氧化物(例如 $\text{V}_2\text{O}_5$ )、以及锂镍钴锰复合氧化物( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ;  $0 < x \leq 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, y+z < 1$ )。

[0147] 上述中,作为正极活性物质更优选的化合物的例子包含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 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ;  $0 < x \leq 1$ )、锂钴复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ;  $0 < x \leq 1$ )、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 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ;  $0 < x \leq 1, 0 < y < 1$ )、磷酸铁锂(例如 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ;  $0 < x \leq 1$ )、以及锂镍钴锰复合氧化物( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ;  $0 < x \leq 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, y+z < 1$ )。将这些化合物用于正极活性物质时,能够提高正极电位。

[0148] 使用常温熔融盐作为电池的电解质的情况下,优选使用包含磷酸铁锂、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、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。

[0149] 正极活性物质的一次粒径优选为100nm以上且 $1\mu\text{m}$ 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 $1\mu\text{m}$ 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。

[0150] 正极活性物质的比表面积优选为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下。具有 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 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 $10\text{m}^2/\text{g}$ 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。

[0151] 粘结剂是为了填埋分散的正极活性物质的间隙、另外使正极活性物质与正极集电体粘结而配合的。粘结剂的例子包含聚四氟乙烯(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。

[0152] 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。导电剂的例子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含碳物质。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。

[0153] 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质量%以上且98质量%以下和2质量%以上且20质量%以下的比例进行配合。

[0154] 通过使粘结剂的量成为2质量%以上,可获得充分的电极强度。另外,粘结剂可作绝缘体发挥功能。因此,通过使粘结剂的量成为20质量%以下,电极中所含的绝缘体的量减少,因此能够使内部电阻减小。

[0155] 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质量%以上且95质量%以下、2质量%以上且20质量%以下和3质量%以上且15质量%以下的比例进行

配合。

[0156] 通过使导电剂的量成为3质量%以上,能够发挥上述的效果。另外,通过使导电剂的量成为15质量%以下,能够降低与电解质接触的导电剂的比例。该比例低时,在高温保存下能够减轻电解质的分解。

[0157] 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中的一种以上的元素的铝合金箔。

[0158] 铝箔或铝合金箔的厚度优选为5 $\mu$ m以上且20 $\mu$ m以下,更优选为15 $\mu$ 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。

[0159] 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。

[0160] 正极例如能够使用正极活性物质,采用与第2实施方式涉及的电极同样的方法制作。

[0161] (3) 电解质

[0162] 作为电解质,例如能够使用液体状非水电解质或凝胶状非水电解质。液体状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。

[0163] 电解质盐的例子包含高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)、六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)、六氟砷酸锂(LiAsF<sub>6</sub>)、三氟甲磺酸锂(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)和双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)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LiPF<sub>6</sub>。

[0164] 有机溶剂的例子包含碳酸亚丙酯(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; $\gamma$ -丁内酯( $\gamma$ -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。

[0165] 凝胶状非水电解质通过将液体状非水电解质和高分子材料复合化而制备。高分子材料的例子包含聚偏二氟乙烯(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。

[0166] 或者,作为非水电解质,除了液体状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。

[0167] 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 $^{\circ}$ C以上且25 $^{\circ}$ C以下)下能作为液体存在的化合物。常温熔融盐包含以单体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 $^{\circ}$ C以下。另外,有机物阳离子一般具有季铵骨架。

[0168] 高分子固体电解质通过将电解质盐溶解于高分子材料并固体化而制备。

[0169] 无机固体电解质为具有锂离子传导性的固体物质。

[0170] (4) 分隔体

[0171] 分隔体例如由含有聚乙烯 (polyethylene; PE)、聚丙烯 (polypropylene; PP)、纤维素、或聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride; PVdF) 的多孔质膜、或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质膜。这是因为, 这些多孔质膜可以在一定温度下熔融并切断电流。

[0172] (5) 外包装部件

[0173] 作为外包装部件, 可以使用例如由层压膜构成的容器、或金属制容器。

[0174] 层压膜的厚度例如为0.5mm以下, 优选为0.2mm以下。

[0175] 作为层压膜, 可使用含有多个树脂层和介于这些树脂层间的金属层的多层膜。树脂层含有例如聚丙烯 (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。层压膜可通过热熔接进行密封, 由此成形为外包装部件的形状。

[0176] 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。

[0177] 金属制容器例如由铝或铝合金等制作。铝合金优选含有镁、锌和硅等元素。铝合金含有铁、铜、镍和铬等过渡金属时, 其含量优选为100质量ppm以下。

[0178] 外包装部件的形状没有特别限定。外包装部件的形状可以为例如扁平型(薄型)、方型、圆筒型、硬币型或纽扣型等。外包装部件可以根据电池尺寸、电池的用途而适当选择。

[0179] (6) 负极端子

[0180] 负极端子可以由在上述负极活性物质的Li吸留放出电位下电化学稳定并且具有导电性的材料形成。具体而言, 作为负极端子的材料, 可举出铜、镍、不锈钢或铝、或含有选自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。为了减少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。

[0181] (7) 正极端子

[0182] 正极端子可以由在相对于锂的氧化还原电位3V以上且5V以下的电位范围(vs. Li/Li<sup>+</sup>)下电稳定并且具有导电性的材料形成。作为正极端子的材料, 可举出铝、或者含有选自Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu和Si中的至少1种元素的铝合金。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。

[0183] 下面, 对于第3实施方式涉及的二次电池, 一边参照附图, 一边更具体地进行说明。

[0184] 图4为概略地示出第3实施方式涉及的二次电池的一例的剖面图。图5为将图4中所示的二次电池的A部放大的剖面图。

[0185] 图4和图5中所示的二次电池100具备: 图4和图5中所示的袋状外包装部件2、图4中所示的电极组1和未图示的电解质。电极组1和电解质收容在袋状外包装部件2内。电解质(未图示)保持于电极组1。

[0186] 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压膜构成。

[0187] 如图4中所示那样, 电极组1为扁平状的卷绕型电极组。如图5中所示那样, 扁平状

卷绕型的电极组1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。

[0188] 负极3包含负极集电体3a和负极活性物质含有层3b。如图5中所示那样,在负极3中,位于卷绕型电极组1的最外壳的部分只在负极集电体3a的内面侧形成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的两面形成负极活性物质含有层3b。

[0189] 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。

[0190] 如图4中所示那样,负极端子6和正极端子7位于卷绕型电极组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去。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。

[0191] 第3实施方式涉及的二次电池并不限于图4和图5中所示的构成的二次电池,例如可以是图6和图7中所示的构成的电池。

[0192] 图6为示意地示出第3实施方式涉及的二次电池的另一例的部分切口立体图。图7为图6中所示的二次电池的B部的放大剖面图。

[0193] 图6和图7中所示的二次电池100具备:图6和图7中所示的电极组1、图6中所示的外包装部件2和未图示的电解质。电极组1和电解质收容在外包装部件2内。电解质保持于电极组1。

[0194] 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压膜构成。

[0195] 如图7中所示那样,电极组1为层叠型的电极组。层叠型的电极组1具有使分隔体4介于负极3和正极5之间并交替地层叠的结构。

[0196] 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、和载持于负极集电体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、和载持于正极集电体5a的两面的正极活性物质含有层5b。

[0197] 各负极3的负极集电体3a在其一边包含在任一表面都没有载持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7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的前端引出到外包装部件2的外部。

[0198] 另外,虽然未图示,但各正极5的正极集电体5a在其一边包含在任一表面都没有载持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。与负极集电片(部分3c)同样地,正极集电片不与负极3重叠。另外,相对于负极集电片(部分3c),正极集电片位于电极组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,引出到外包装部件2的外部。

[0199] 第3实施方式涉及的二次电池包含第1实施方式涉及的活性物质作为负极活性物质。因此,该二次电池能够显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性。

[0200] (第4实施方式)

[0201] 根据第4实施方式,提供电池模块。第4实施方式涉及的电池模块具备多个第3实施方式涉及的二次电池。

[0202] 在第4实施方式涉及的电池模块中,各单电池可以电串联或电并联地连接而配置,或者可将串联连接和并联连接组合而配置。

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

[0204] 图8为概略地示出第4实施方式涉及的电池模块的一例的立体图。图8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3实施方式涉及的二次电池。

[0205] 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。如此,5个单电池100被4个汇流排21串联地连接。即,图8的电池模块200为5串联的电池模块。

[0206] 如图8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与外部连接用的正极侧引线22连接。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与外部连接用的负极侧引线23连接。

[0207] 第4实施方式涉及的电池模块具备第3实施方式涉及的二次电池。因此,该电池模块能够显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性。

[0208] (第5实施方式)

[0209] 根据第5实施方式,提供电池组。该电池组具备第4实施方式涉及的电池模块。该电池组可代替第4实施方式涉及的电池模块而具备单一的第3实施方式涉及的二次电池。

[0210] 第5实施方式涉及的电池组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。

[0211] 另外,第5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入至二次电池。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供给至外部。另外,对电池组充电时,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供给到电池组。

[0212] 接下来,对于第5实施方式涉及的电池组的一例,参照附图进行说明。

[0213] 图9为概略地示出第5实施方式涉及的电池组的一例的分解立体图。图10为示出图9中所示的电池组的电路的一例的方框图。

[0214] 图9和图10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、印刷线路板34、配线35和未图示的绝缘板。

[0215] 图9中所示的收容容器31为具有长方形底面的有底方型容器。收容容器31构成为收容保护片33、电池模块200、印刷线路板34和配线35。盖32具有矩形的形状。盖32覆盖收容容器31,从而将上述电池模块200等收容。虽未图示,但收容容器31和盖32设置有用于与外部设备等连接的开口部或连接端子等。

[0216] 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和粘合带24。

[0217] 单电池100具有图4和图5中所示的结构。多个单电池100中的至少1个为第3实施方式涉及的二次电池。多个单电池100以延伸至外部的负极端子6和正极端子7成为相同方向的方式对齐层叠。多个单电池100各自如图9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。将多个单电池100并联连接时,与串联连接的情形相比,电池容量增大。

[0218] 粘合带24将多个单电池100紧固。可代替粘合带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,缠绕热收缩带后,使热收

缩带热收缩,从而捆束多个单电池100。

[0219] 正极侧引线22的一端连接至在单电池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的一端连接至在单电池100的层叠体中位于最上层的单电池100的负极端子6。

[0220] 印刷线路板34在收容容器31的内侧面中沿着一个短边方向的面设置。印刷线路板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、阳极侧配线348a和阴极侧配线348b。印刷线路板34的一个主面与电池模块200中负极端子6和正极端子7延伸出去的面相对。在印刷线路板34与电池模块200之间存在未图示的绝缘板。

[0221] 正极侧连接器341中设置有贯通孔。正极侧引线22的另一端插入该贯通孔,从而正极侧连接器341与正极侧引线22电连接。负极侧连接器342中设置有贯通孔。负极侧引线23的另一端插入该贯通孔,从而负极侧连接器342与负极侧引线23电连接。

[0222] 热敏电阻343固定于印刷线路板34的一个主面。热敏电阻343检测各个单电池100的温度,将其检测信号传送至保护电路344。

[0223] 通电用的外部端子347固定于印刷线路板34的另一个主面。通电用的外部端子347与存在于电池组300的外部的设备电连接。

[0224] 保护电路344固定于印刷线路板34的另一个主面。保护电路344经由阳极侧配线348a与通电用的外部端子347连接。保护电路344经由阴极侧配线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经由配线35与多个单电池100的各个单电池电连接。

[0225] 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与印刷线路板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。

[0226] 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,切断保护电路344与向外部设备的通电用的外部端子347的电连接。

[0227] 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,将用作参比电极的锂电极插入各个单电池100。

[0228] 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。

[0229] 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,并将来自外部设备的电流输入到电池模块200。换言之,将电池组300作为电源使用时,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,对电池组300充电时,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。

[0230] 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,可将印刷线路板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。

[0231] 这样的电池组可用于例如要求在取出大电流时循环性能优异的用途。具体地,该电池组用作例如电子设备的电源、固定用电池、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。

[0232] 第5实施方式涉及的电池组具有第3实施方式涉及的二次电池或第4实施方式涉及的电池模块。因此,该电池组能够显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性。

[0233] (第6实施方式)

[0234] 根据第6实施方式,提供车辆。该车辆搭载了第5实施方式涉及的电池组。

[0235] 在第6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变换为再生能量的机构。

[0236] 作为第6实施方式涉及的车辆的例子,例如可列举出二轮至四轮的混合动力汽车、二轮至四轮的电动汽车、辅助自行车和铁道用车辆。

[0237] 对第6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引擎室、车体后方或座椅下方。

[0238] 第6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。

[0239] 接下来,对于第6实施方式涉及的车辆的一例,参照附图进行说明。

[0240] 图11为概略地示出第6实施方式涉及的车辆的一例的剖面图。

[0241] 图11中所示的车辆400包含车辆主体40、和第5实施方式涉及的电池组300。在图11中所示的例子中,车辆400为四轮的汽车。

[0242] 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。

[0243] 图11中,图示了将电池组300搭载于位于车辆主体40的前方的引擎室内的例子。如上述那样,电池组300可搭载于例如车辆主体40的后方或座椅下方。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。

[0244] 接下来,参照图12对第6实施方式涉及的车辆的实施方式进行说明。

[0245] 图12为概略地示出第6实施方式涉及的车辆的一例的图。图12中所示的车辆400为电动汽车。

[0246] 图12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;电气控制装置)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。

[0247] 车辆400将车辆用电源41搭载于例如引擎室、汽车的车体后方或座椅下方。再有,图12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。

[0248] 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。

[0249] 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可各自独立地卸下,能够与另外的电池组300进行更换。

[0250] 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个为第3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。

[0251] 为了收集与车辆用电源41的维护有关的信息,电池管理装置411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。

[0252] 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构成为多个节点(电池管理装置和1个以上的电池模块监视装置)共用1组通信线。通信总线412例如是基于CAN(Control Area Network)标准构成的通信总线。

[0253] 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,测量构成电池模块200a~200c的各个单电池的电压和温度。其中,对于1个电池模块可以只测定几处温度,不测定全部的单电池的温度也可以。

[0254] 车辆用电源41也能够具有用于通断正极端子413与负极端子414的连接的电接触器(例如如图12中所示的开关装置415)。开关装置415包含在对电池模块200a~200c充电时接通的预充电开关(未图示)、和向负荷供给电池输出时接通的主开关(未图示)。预充电开关和主开关具有根据供给至配置于开关元件附近的线圈的信号来进行接通或关闭的继电器电路(未图示)。

[0255] 逆变器44将输入的直流电压变换为马达驱动用的3相交流(AC)的高电压。逆变器44的3相输出端子与驱动马达45的每个3相输入端子连接。逆变器44基于来自电池管理装置411或用于控制车辆整体工作的车辆ECU42的控制信号来控制输出电压。

[0256] 驱动马达45利用从逆变器44供给的电力进行旋转。该旋转例如经由差动齿轮单元传送至车轴和驱动轮W。

[0257] 另外,虽然没有图示,但车辆400具有再生制动机构。再生制动机构在制动车辆400时使驱动马达45旋转,将动能变换为作为电能的再生能量。由再生制动机构回收的再生能量输入逆变器44,变换成直流电流。直流电流输入车辆用电源41。

[0258] 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。

[0259] 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。

[0260] 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。

[0261] 车辆ECU42响应于驾驶者等的操作输入,与其他装置一起协调控制电池管理装置411,进行车辆整体的管理。在电池管理装置411与车辆ECU42之间,利用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。

[0262] 第6实施方式涉及的车辆搭载了第5实施方式涉及的电池组。因此,根据本实施方式,能够提供搭载了能够显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的电池组的车辆。

[0263] 实施例

[0264] 以下基于实施例对上述实施方式更详细地说明。

[0265] <合成方法>

[0266] (实施例1)

[0267] 采用以下说明的固相合成法合成了铌钛复合氧化物。

[0268] 首先,为了得到 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ ,使 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子与 $\text{TiO}_2$ 粒子的摩尔比成为1:1,进行采用干式球磨的混合。将得到的粉末装入氧化铝坩埚,在 $800^\circ\text{C}$ 的温度下进行了12小时预烧成(第1烧成)。预烧成后,将得到的粉末放入铂坩埚,在 $1200^\circ\text{C}$ 下进行了5小时主烧成。主烧成后,将粉末用玛瑙研钵粉碎混合,通过 $25\mu\text{m}$ 目的筛子将粗粒除去,得到了 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相。得到的铌钛复合氧化物只含有 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相单相的一次粒子。

[0269] 接下来,为了得到 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相,除了使 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子与 $\text{TiO}_2$ 粒子的摩尔比成为2.5:1以外,采用与上述 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的合成同样的方法进行了固相合成法。得到的铌钛复合氧化物只含有 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相单相的一次粒子。

[0270] 相对于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相单相的一次粒子,以0.5wt%的重量比例混合 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相单相的一次粒子,得到了实施例1涉及的活性物质。

[0271] (实施例2)

[0272] 除了相对于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相单相的一次粒子,以0.5wt%的重量比例混合 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相单相的一次粒子以外,采用实施例1中记载的方法得到了活性物质。

[0273] 再有,就 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相单相的一次粒子而言,除了使 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子与 $\text{TiO}_2$ 粒子的摩尔比成为14:1以外,采用与实施例1涉及的 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的合成同样的方法合成。

[0274] (实施例3)

[0275] 除了相对于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相单相的一次粒子,以0.5wt%的重量比例混合 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相单相的一次粒子以外,采用实施例1中记载的方法得到了活性物质。

[0276] 再有,就 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相单相的一次粒子而言,除了使 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子与 $\text{TiO}_2$ 粒子的摩尔比成为24:1以外,采用与实施例1涉及的 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的合成同样的方法合成。

[0277] (实施例4)

[0278] 相对于实施例1中合成的 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相单相的一次粒子,以0.1wt%的重量比例混合实施例1中合成的 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相单相的一次粒子,得到了实施例4涉及的活性物质。

[0279] (实施例5)

[0280] 采用以下的方法合成了铌钛复合氧化物。

[0281] 作为初始原料,使用了平均粒径D50为 $25\mu\text{m}$ 的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子和平均粒径D50为 $1.0\mu\text{m}$ 的 $\text{TiO}_2$ 粒子。平均粒径D50是采用激光衍射·散射式的粒度分布测定装置(日机装株式会社マイクロトラックMT33-EXII)测定的、体积频率为50%时的粒径。

[0282] 如此,在作为原料使用的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子与 $\text{TiO}_2$ 粒子之间存在粒径差时,固相合成法烧成时的原子扩散无法充分地进行,因此形成外壳部分和被外壳部分包围的核部分。外壳部分由Nb/Ti比小的 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相构成,核部分由Nb/Ti比大的富Nb相、即选自 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相和 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{64}$ 相中的至少1种晶相构成。

[0283] 以准备的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子与 $\text{TiO}_2$ 粒子的摩尔比成为1.05:1的方式,采用干式球磨进行了混合。将得到的粉末放入氧化铝坩埚,在 $800^\circ\text{C}$ 的温度下进行了12小时预烧成(第1烧成)。预

烧成后,将得到的粉末放入铂坩埚,在1000℃下进行了5小时主烧成。主烧成后,将粉末用玛瑙研钵粉碎混合,通过25 $\mu$ m目的筛子将粗粒除去,合成了实施例5涉及的混相的活性物质粒子。

[0284] (实施例6)

[0285] 除了使主烧成的时间成为2小时以外,采用与实施例5中记载的方法同样的方法合成了实施例6涉及的混相的活性物质粒子。

[0286] (实施例7)

[0287] 除了使主烧成的时间成为10小时以外,采用与实施例5中记载的方法同样的方法合成了实施例7涉及的混相的活性物质粒子。

[0288] (实施例8)

[0289] 除了将Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子与TiO<sub>2</sub>粒子的摩尔比变为1.1:1,在原料中相对于Nb元素分别加入0.1atm%的SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以外,采用与实施例5中记载的方法同样的方法合成了实施例8涉及的混相的活性物质粒子。

[0290] (实施例9)

[0291] 除了将Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子与TiO<sub>2</sub>粒子的摩尔比变为1.5:1,在原料中,相对于Nb元素,分别加入0.5atm%的KCl,0.05atm%的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>以外,采用与实施例5中记载的方法同样的方法合成了实施例9涉及的混相的活性物质粒子。

[0292] (实施例10)

[0293] 除了作为初始原料使用平均粒径D50为1.0 $\mu$ m的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子和平均粒径D50为1.0 $\mu$ m的TiO<sub>2</sub>粒子以外,采用与实施例5中记载的方法同样的方法合成了实施例10涉及的混相的活性物质粒子。

[0294] (实施例11)

[0295] 除了将Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子与TiO<sub>2</sub>粒子的摩尔比变为1:1以外,采用与实施例5中记载的方法同样的方法合成了实施例11涉及的混相的活性物质粒子。

[0296] (比较例1)

[0297] 相对于实施例1中合成的Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相单相的一次粒子,以10.0wt%的重量比例混合实施例2中合成的Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相单相的一次粒子,得到了比较例1涉及的活性物质。

[0298] (比较例2)

[0299] 除了将Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粒子与TiO<sub>2</sub>粒子的摩尔比变为1:1以外,采用与实施例10中记载的方法同样的方法得到了比较例2涉及的活性物质。

[0300] (比较例3)

[0301] 将实施例1中得到的只包含Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相单相的一次粒子的粉末作为比较例3涉及的活性物质粉末。

[0302] <粉末X射线衍射测定和峰强度比 $I_B/I_A$ 的计算>

[0303] 对于实施例1~11和比较例1~3中得到的活性物质粉末,在取样间隔0.01°、扫描速度2°/min的条件下进行了第1实施方式中说明的粉末X射线衍射测定。在得到的衍射峰中,算出了下述式(1)中所示的峰强度比 $I_B/I_A$ 。

[0304]  $0 < I_B/I_A \leq 0.25$  (1)

[0305] 式(1)中, $I_A$ 为在采用以CuK $\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰

中在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 出现、归属于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的最大峰的峰强度， $I_B$ 为在衍射峰中在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 出现、归属于富Nb相的最大峰的峰强度。

[0306] 作为一例，将实施例5涉及的活性物质的采用粉末X射线衍射得到的衍射峰示于图13中。另外，将比较例1涉及的活性物质的采用粉末X射线衍射得到的衍射峰示于图14中。

[0307] 在图13中所示的衍射峰中，观测到在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 的范围内出现的最大峰、即归属于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的峰。另外，在图13中所示的衍射峰中，观测到在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 的范围内出现的最大峰、即归属于 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{29}$ 相的峰。由观测到的2个峰算出峰强度比 $I_B/I_A$ ，结果实施例5涉及的活性物质的峰强度比 $I_B/I_A$ 为0.09。

[0308] 在图14中所示的衍射峰中，观测到在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 的范围内出现的最大峰、即归属于 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的峰。另外，在图14中所示的衍射峰中，观测到在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 的范围内出现的最大峰、即归属于 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相的峰。由观测到的2个峰算出峰强度比 $I_B/I_A$ ，结果比较例1涉及的活性物质的峰强度比 $I_B/I_A$ 为0.38。

[0309] <TEM观察>

[0310] 采用TEM观察实施例1~11和比较例1~3中得到的活性物质粉末，确认了具有单相或混相的材料中的各晶体的分布。

[0311] <电化学测定>

[0312] 首先，将各例中得到的铌钛复合氧化物粉末100质量%、作为导电剂的乙炔黑10质量%和碳纳米纤维5质量%、作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF) 10质量%加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)并混合，得到了浆料。将该浆料涂布于由厚 $12\mu\text{m}$ 的铝箔构成的集电体的单面，干燥后进行压制，从而制作电极密度 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的电极。

[0313] 接下来，在碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以体积比1:2混合而成的混合溶剂中以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解 $\text{LiPF}_6$ 支持盐，从而制备电解液。

[0314] 将得到的电极作为工作电极，使对电极和参比电极为Li金属，制作使用电解液的三电极式烧杯电池，评价了电化学特性。

[0315] 本实施例中，在该测定用的三电极式烧杯电池中，由于将锂金属作为对电极，因此实施例和比较例的电极电位相对于对电极成为高电位，因此作为正极工作。因此，与将实施例和比较例的电极用作负极时的充放电的定义相反。在此，为了避免混乱，在本实施例中，将锂离子嵌入电极的方向统称为充电，将锂离子从电极脱嵌的方向统称为放电。应予说明，本实施方式的活性物质通过与公知的正极材料组合而作为负极工作。

[0316] 以金属锂电极为基准，使制作的电化学测定电池在 $1.0\text{V} \sim 3.0\text{V}$ 的电位范围内充放电。使充放电电流值为 $0.2\text{C}$ (小时放电率)，在室温下进行了 $0.2\text{C}$ 放电容量的确认。 $0.2\text{C}$ 放电容量的值成为能量密度的指标。

[0317] 接下来，为了确认实施例的负极活性物质在过充电条件下也可稳定地进行充放电，对于实施例和比较例的电池，以金属锂电极为基准，在 $0.5\text{V} \sim 3.0\text{V}$ 的电位范围内在室温下进行了反复 $0.2\text{C}$ 充放电的寿命试验。在该条件下进行100循环反复充放电(将充电和放电作为1个循环)，考察了100循环后的放电容量维持率。为了确认100循环后的放电容量维持率，再次以 $0.2\text{C}$ (小时放电率)进行充放电，通过用100循环后的放电容量除以初次放电容量并乘以100，算出了将初次放电容量设为100%时的循环容量维持率(%)。

[0318] 将以上的结果汇总于表1和表2。表1和表2中，在“原料摩尔比 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ ”的列中，

分为2段记载比的例子表示用第1段的摩尔比合成Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相,用第2段的摩尔比合成了Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相或Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相。“一次粒子中的晶相”的列中,记载为“单相”的例子涉及的活性物质包含Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相单相的一次粒子、Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相单相的一次粒子、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相单相的一次粒子、和/或Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相单相的一次粒子。记载为“混相”的例子涉及的活性物质包含混相的活性物质粒子,该混相的活性物质粒子含有由Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相构成的外壳部分和由富Nb相构成的核部分。混相的活性物质粒子包含在核部分和外壳部分之间存在的中间部分,该中间部分具有从核部分侧向外壳部分侧上升的Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的浓度梯度。另外,通过TEM观察,确认了记载为“混相”的例子涉及的活性物质包含的中间部分的至少一部分中,Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相与富Nb相相互贯穿。

[0319]

【表 1】

|        | 原料摩尔比<br>Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub> | 原料平均粒径<br>D50 (μm)                                              | 主烧成条件       | 晶相                                                                                                           | 峰强度比<br>I <sub>B</sub> /I <sub>A</sub> | 一次粒子<br>中的晶相 | 0.20 放电容<br>量 (mAh/g) | 循环容量维<br>持率 (%) |
|--------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------|-----------------------|-----------------|
| 实施例 1  | 1.0:1.0<br>2.5:1.0                                        | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0  | 1200°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>10</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>29</sub>                       | 0.15                                   | 单相           | 265.9                 | 67.9            |
| 实施例 2  | 1.0:1.0<br>14.0:1.0                                       | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0  | 1200°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>14</sub> TiO <sub>37</sub>                                     | 0.18                                   | 单相           | 265.3                 | 68.3            |
| 实施例 3  | 1.0:1.0<br>24:1.0                                         | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0  | 1200°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>24</sub> TiO <sub>62</sub>                                     | 0.17                                   | 单相           | 264.8                 | 68.9            |
| 实施例 4  | 1.0:1.0<br>2.5:1.0                                        | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0  | 1200°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>10</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>29</sub>                       | 0.005                                  | 单相           | 265.3                 | 63.7            |
| 实施例 5  | 1.05:1.0                                                  | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1000°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>10</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>29</sub>                       | 0.09                                   | 混相           | 269.1                 | 77.4            |
| 实施例 6  | 1.05:1.0                                                  | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1000°C, 2h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>10</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>29</sub>                       | 0.25                                   | 混相           | 262.3                 | 80.1            |
| 实施例 7  | 1.05:1.0                                                  | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1000°C, 10h | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>10</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>29</sub>                       | 0.01                                   | 混相           | 267.1                 | 70.2            |
| 实施例 8  | 1.1:1.0                                                   | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1000°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>14</sub> TiO <sub>37</sub>                                     | 0.07                                   | 混相           | 268.5                 | 76.8            |
| 实施例 9  | 1.5:1.0                                                   | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1000°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>24</sub> TiO <sub>62</sub>                                     | 0.08                                   | 混相           | 268.4                 | 77.1            |
| 实施例 10 | 1.05:1.0                                                  | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0  | 1000°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>10</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>29</sub>                       | 0.004                                  | 混相           | 264.5                 | 65.4            |
| 实施例 11 | 1.0:1.0                                                   | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 25.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1000°C, 5h  | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>10</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>29</sub> +<br>TiO <sub>2</sub> | 0.05                                   | 混相           | 264.7                 | 65.9            |

[0320]

【表 2】

|       | 原料摩尔比<br>Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub> | 原料平均粒径<br>D50 (μm)                                             | 主烧成条件      | 晶相                                                                       | 峰强度比<br>I <sub>B</sub> / I <sub>A</sub> | 一次粒子<br>中的晶相 | 0.2C 放电容<br>量 (mAh/g) | 循环容量维<br>持率 (%) |
|-------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------|-----------------------|-----------------|
| 比较例 1 | 1.0:1.0<br>14.0:1.0                                       | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1200°C, 5h | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub> +<br>Nb <sub>14</sub> TiO <sub>37</sub> | 0.38                                    | 单相           | 248.9                 | 65.6            |
| 比较例 2 | 1.0:1.0                                                   | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1000°C, 5h | Nb <sub>2</sub> TiO <sub>7</sub>                                         | 0                                       | 单相           | 270.4                 | 58.5            |
| 比较例 3 | 2.5:1.0                                                   | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1.0<br>TiO <sub>2</sub> : 1.0 | 1200°C, 5h | Nb <sub>10</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>29</sub>                         | —                                       | 单相           | 238.2                 | 67.8            |

[0321] 如实施例1~11中所示那样,包含Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相和选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相、峰强度比I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>满足0<I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>≤0.25的活性物质的0.2C放电容量高,循环容量维持率也优异。

[0322] 另一方面,与实施例1~11相比,峰强度比为0.38的比较例1的0.2C放电容量、即能量密度差。原因在于,比较例1过量地含有作为富Nb相的 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 相。另外,与实施例1~11相比,不含富Nb相的比较例2的循环容量维持率差。认为比较例2涉及的活性物质的耐过充电性差是一个原因。另外,不含 $\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 相的比较例3的0.2C放电容量比实施例1~11差。

[0323] 实施例4和10的峰强度比不到0.01,其以外的实施例1~3、5~9和11的峰强度比为0.01以上且0.25以下。峰强度比 $I_B/I_A$ 满足 $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.25$ 的实施例1~3、5~9和11的放电容量和循环容量维持率优异。

[0324] 对实施例5~11中所示的、包含混相的活性物质粒子的例子进行了研究。实施例5~9是以起始原料的摩尔比与 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2=1:1$ 相比更富含Nb的方式进行混合并且作为原料的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子的平均粒径比 $\text{TiO}_2$ 粒子的平均粒径大的例子。在这些例子中,例如如实施例6和7那样,即使在烧成时间变短或变长、Ti的扩散时间变得比较短或者比较长的条件下,放电容量和循环容量维持率也优异。

[0325] 如实施例10那样,即使以起始原料的摩尔比与 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2=1:1$ 相比更富含Nb的方式进行混合,如果作为原料的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子的平均粒径与 $\text{TiO}_2$ 粒子的平均粒径相同,也容易进行Ti向 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子的扩散。其结果,作为核部分的 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{20}\text{O}_{29}$ 相的生成量变少,峰强度比 $I_B/I_A$ 成为了0.004这样的较小的值。实施例5~9的循环容量维持率比该实施例10优异。

[0326] 如实施例11那样,即使在作为原料的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子的平均粒径比 $\text{TiO}_2$ 粒子的平均粒径大的情况下,如果起始原料的摩尔比为 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2=1:1$ ,也残留未充分向 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子内部扩散的 $\text{TiO}_2$ 粒子。实施例5~9的循环容量维持率比该实施例11优异。

[0327] <电池组的充放电试验>

[0328] (实施例9)

[0329] 在该实施例9中,使用实施例5涉及的活性物质粉末,按照后述的程序制作了2个非水电解质电池(额定容量1000mAh)。然后,将这2个非水电解质电池连接,制作了2串联1组的电池组。

[0330] (负极的制作)

[0331] 将实施例5中得到的活性物质粉末100质量%、作为导电剂的乙炔黑10质量%和碳纳米纤维5质量%、作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)10质量%加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)并混合,得到了浆料。将该浆料涂布于由厚 $12\mu\text{m}$ 的铝箔构成的集电体的两面,在真空下在 $130^\circ\text{C}$ 下干燥12小时,得到了层叠体。然后,压延层叠体以使电极层(不包括集电体)的密度成为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ ,得到了负极。

[0332] (正极的制作)

[0333] 向市售的钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )中以5质量份的比例混合作为导电助剂的乙炔黑,得到了混合物。接下来,将该混合物分散于NMP中,得到了分散液。向该分散液中,相对于钴酸锂,以5质量份的比例混合作为粘结剂的PVdF,制备了正极浆料。使用刮刀将该浆料涂布于由 $12\mu\text{m}$ 的铝箔构成的集电体的两面。将其在真空下 $130^\circ\text{C}$ 下干燥12小时,得到了层叠体。然后,压延层叠体以使电极层(不包括集电体)的密度成为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ,得到了正极。

[0334] (电极组的制作)

[0335] 对于以上这样制作的正极和负极,在它们之间夹持聚乙烯制分隔体进行层叠,得到了层叠体。接下来,将该层叠体卷绕,进而进行压制,从而得到了扁平形状的卷绕型电极

组。将正极端子和负极端子与该电极组连接。

[0336] (非水电解质的制备)

[0337] 作为混合溶剂,准备碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂(体积比1:1)。在该溶剂中,以1M的浓度使六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)溶解。这样制备了非水电解质。

[0338] (非水电解质电池的组装)

[0339] 将以上这样制作的电极组装入铝层压体的电池外包装,注入非水电解质后,通过热封进行封口,从而制作了非水电解质电池。进而,制作了另一个与此相同的非水电解质电池。

[0340] (比较例7)

[0341] 在该比较例7中,除了使用比较例2涉及的活性物质粉末作为负极活性物质以外,采用与实施例9同样的方法制作了2个非水电解质电池(额定容量1000mAh)。然后,将这2个非水电解质电池连接,制作了2串联1组的电池组。

[0342] (充放电试验)

[0343] 对于实施例9和比较例7涉及的电池组,在室温下进行了寿命试验。就充放电试验而言,在电池电压为3.0V~5.6V的电位范围下,使充放电电流值为0.2C(小时放电率),进行100循环反复充放电(将充电和放电作为1个循环),考察了100循环后的放电容量维持率。通过用100循环后的放电容量除以初次放电容量并乘以100,算出了将初次放电容量设为100%时的循环容量维持率(%)。

[0344] 其结果,实施例9的电池组的100循环后的容量维持率为98.3%,而比较例7中为83.2%。从实施例9和比较例7涉及的电池组中取出电池,在干燥氩气气氛下进行分解,测定了正极和负极的电压。其结果,获知实施例9的电池组具备的电池与比较例7的电池相比,正极和负极的电位变化小,保持了设计电位。即,实施例9的电池组具备的电池的耐过充电性和循环寿命特性比较例7的电池优异。

[0345] 如实施例9那样,如果能够使电池以2串联1组地、稳定地工作,则能够在电池组中大幅地简化监视电池电压的机构。其结果能够提高电池组的体积能量密度和重量能量密度。

[0346] 根据以上说明的至少1个实施方式和实施例,提供活性物质。该活性物质包含Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相、和选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相,并满足由下述式(1)表示的峰强度比。

[0347]  $0 < I_B / I_A \leq 0.25$  (1)

[0348] 式(1)中,I<sub>A</sub>为在采用以CuK $\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta = 26.0 \pm 0.1^\circ$ 出现、归属于Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的最大峰的峰强度,I<sub>B</sub>为在衍射峰中在 $2\theta = 24.9 \pm 0.2^\circ$ 出现、归属于富Nb相的最大峰的峰强度。该活性物质能够实现可显示出优异的重量能量密度、耐过充电性和循环寿命特性的二次电池。

[0349] 再有,能够将上述的实施方式总结为以下的技术方案。

[0350] 技术方案1

[0351] 活性物质,其包含Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相和选自Nb<sub>10</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>29</sub>相、Nb<sub>14</sub>TiO<sub>37</sub>相和Nb<sub>24</sub>TiO<sub>64</sub>相中的至少1种富Nb相,并满足由下述式(1)表示的峰强度比。

[0352]  $0 < I_B / I_A \leq 0.25$  (1)

[0353] 上述式(1)中,  $I_A$ 为在采用以CuK $\alpha$ 射线作为X射线源的广角X射线衍射法得到的衍射峰中在 $2\theta=26.0\pm0.1^\circ$ 出现、归属于上述Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的最大峰的峰强度,  $I_B$ 为在上述衍射峰中在 $2\theta=24.9\pm0.2^\circ$ 出现、归属于上述富Nb相的最大峰的峰强度。

[0354] 技术方案2

[0355] 根据上述技术方案1,满足下述式(2)。

[0356]  $0.01\leq I_B/I_A\leq 0.25$  (2)

[0357] 技术方案3

[0358] 根据上述技术方案1或2,包含混相的活性物质粒子,该混相的活性物质粒子含有由上述Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相构成的外壳部分和被上述外壳部分包围、由上述富Nb相构成的核部分。

[0359] 技术方案4

[0360] 根据上述技术方案3,上述混相的活性物质粒子还含有存在于上述核部分和上述外壳部分之间的中间部分,上述中间部分包含上述Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相和上述富Nb相,具有从上述核部分侧向上述外壳部分侧上升的上述Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相的浓度梯度。

[0361] 技术方案5

[0362] 根据上述技术方案3或4,在所述中间部分的至少一部分中,所述Nb<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>相与所述富Nb相相互贯穿。

[0363] 技术方案6

[0364] 电极,其包含根据上述技术方案1~5中任一项的活性物质。

[0365] 技术方案7

[0366] 根据上述技术方案6,所述电极包含含有所述活性物质的活性物质含有层。

[0367] 技术方案8

[0368] 二次电池,其为具备正极、负极和电解质的二次电池,上述负极为根据上述技术方案6或7的电极。

[0369] 技术方案9

[0370] 电池组,其具备根据上述技术方案8的二次电池。

[0371] 技术方案10

[0372] 根据上述技术方案9,还包含通电用的外部端子和保护电路。

[0373] 技术方案11

[0374] 根据上述技术方案9或10,具备多个所述二次电池,所述二次电池串联、并联、或者串联和并联组合地电连接。

[0375] 技术方案12

[0376] 车辆,其搭载了根据上述技术方案9~11中任一项的电池组。

[0377] 技术方案13

[0378] 根据上述技术方案12,包含将所述车辆的动能转换为再生能量的机构。

[0379] 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示出的,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。这些实施方式及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内。

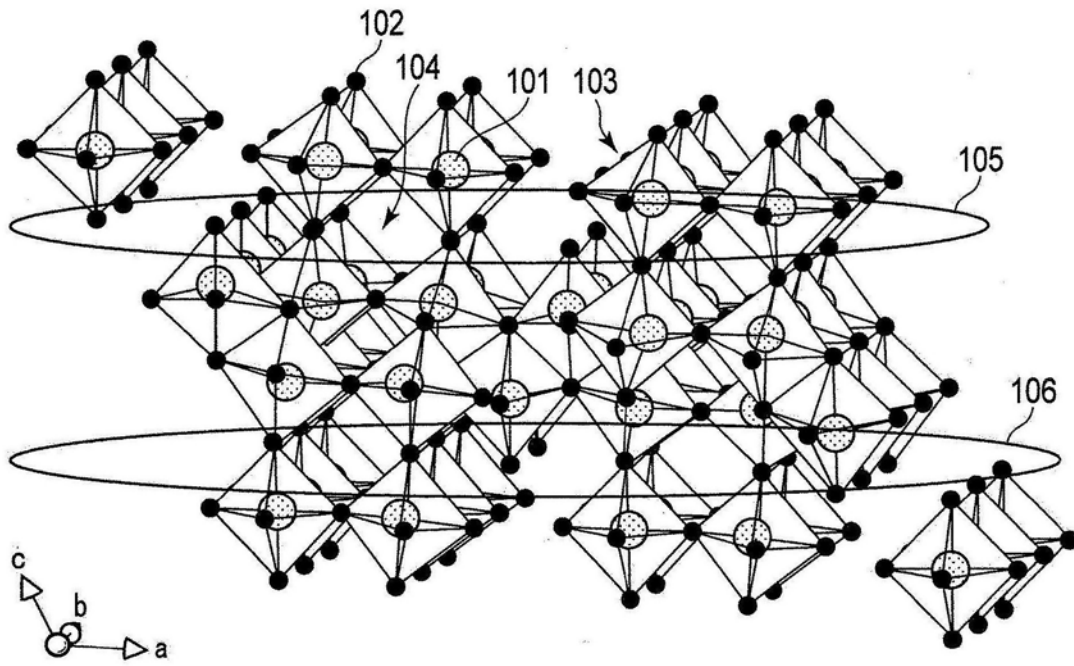


图1

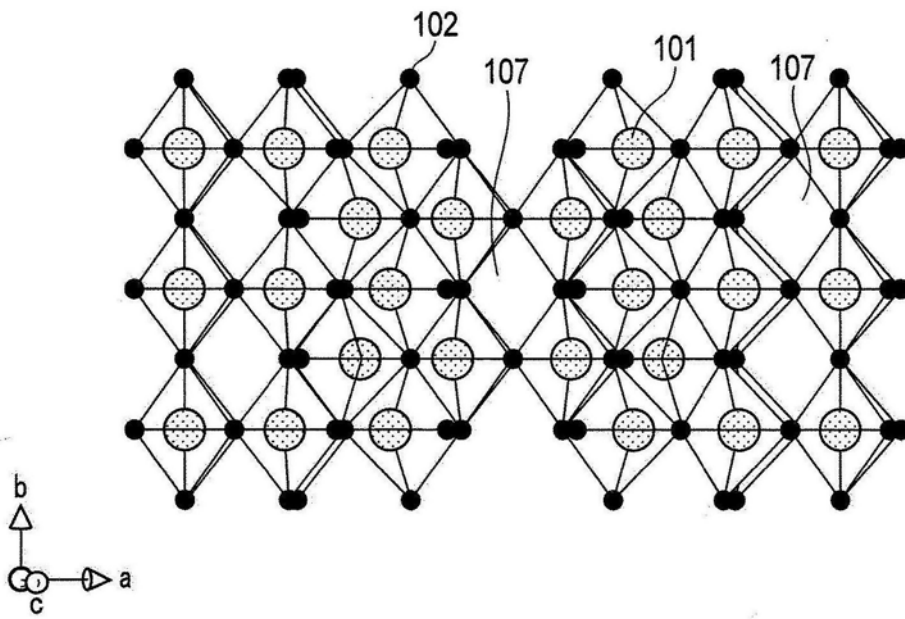


图2

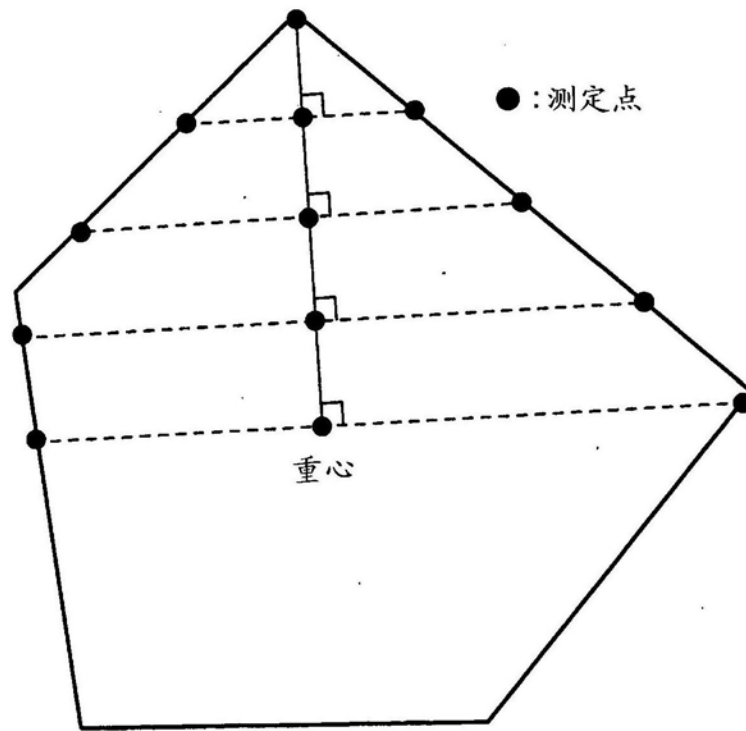


图3

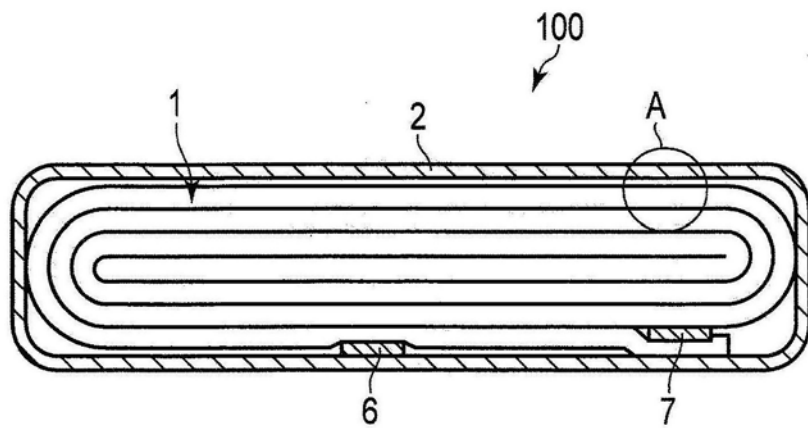


图4

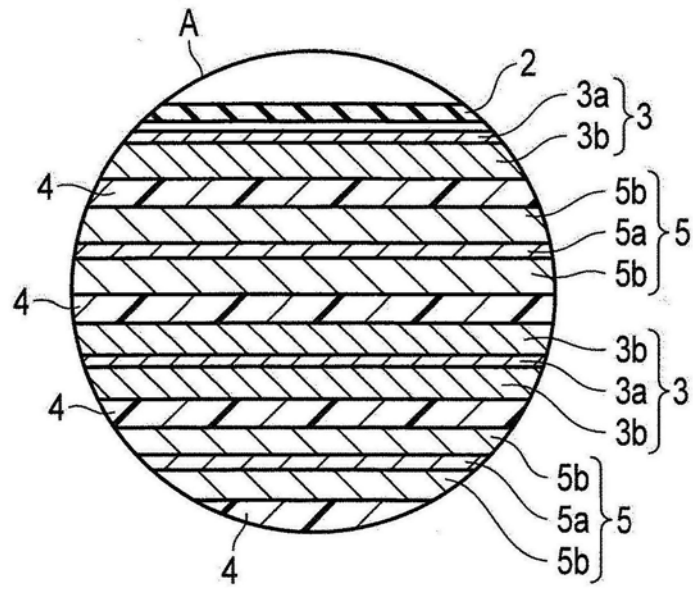


图5

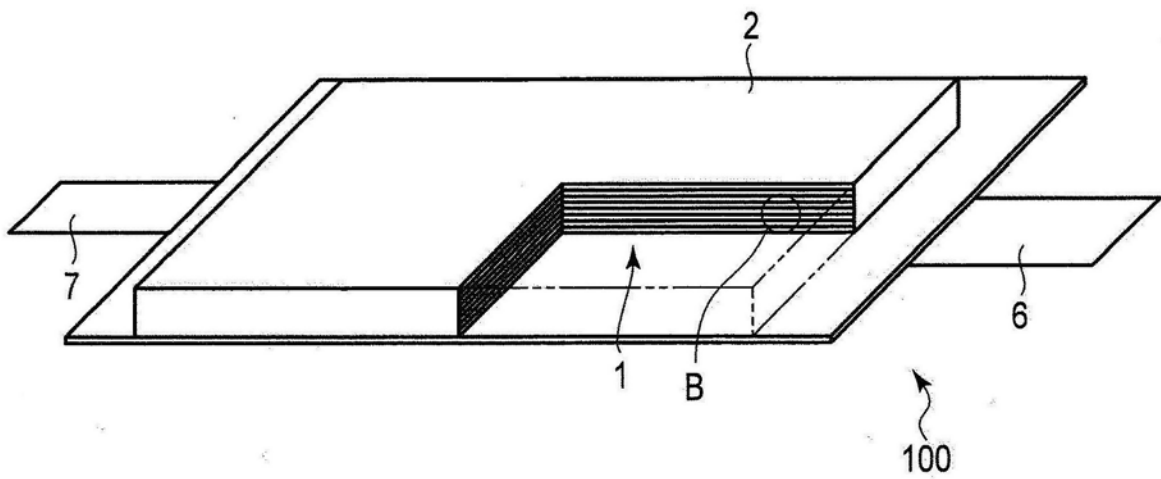


图6

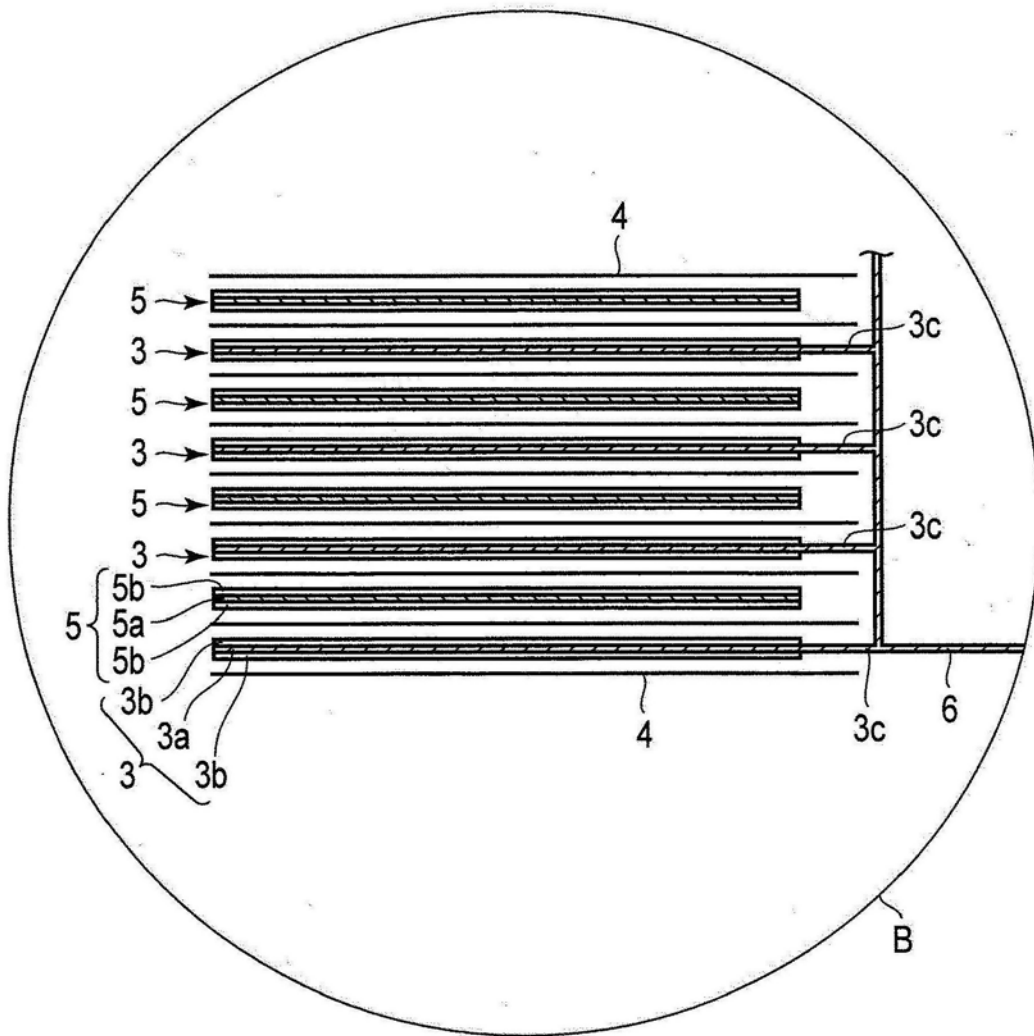


图7

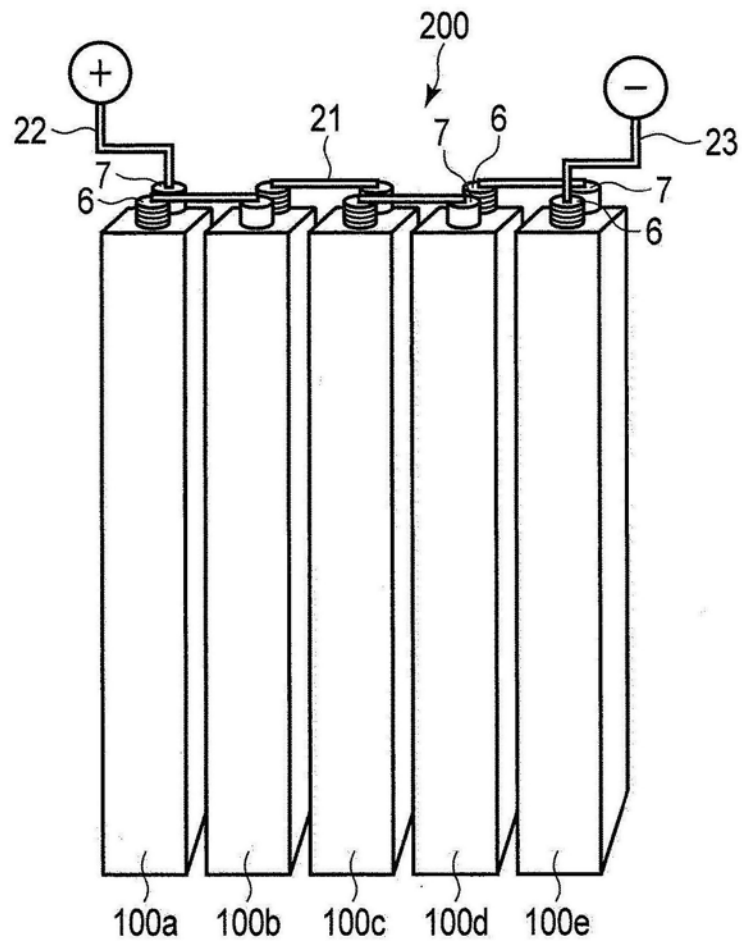


图8

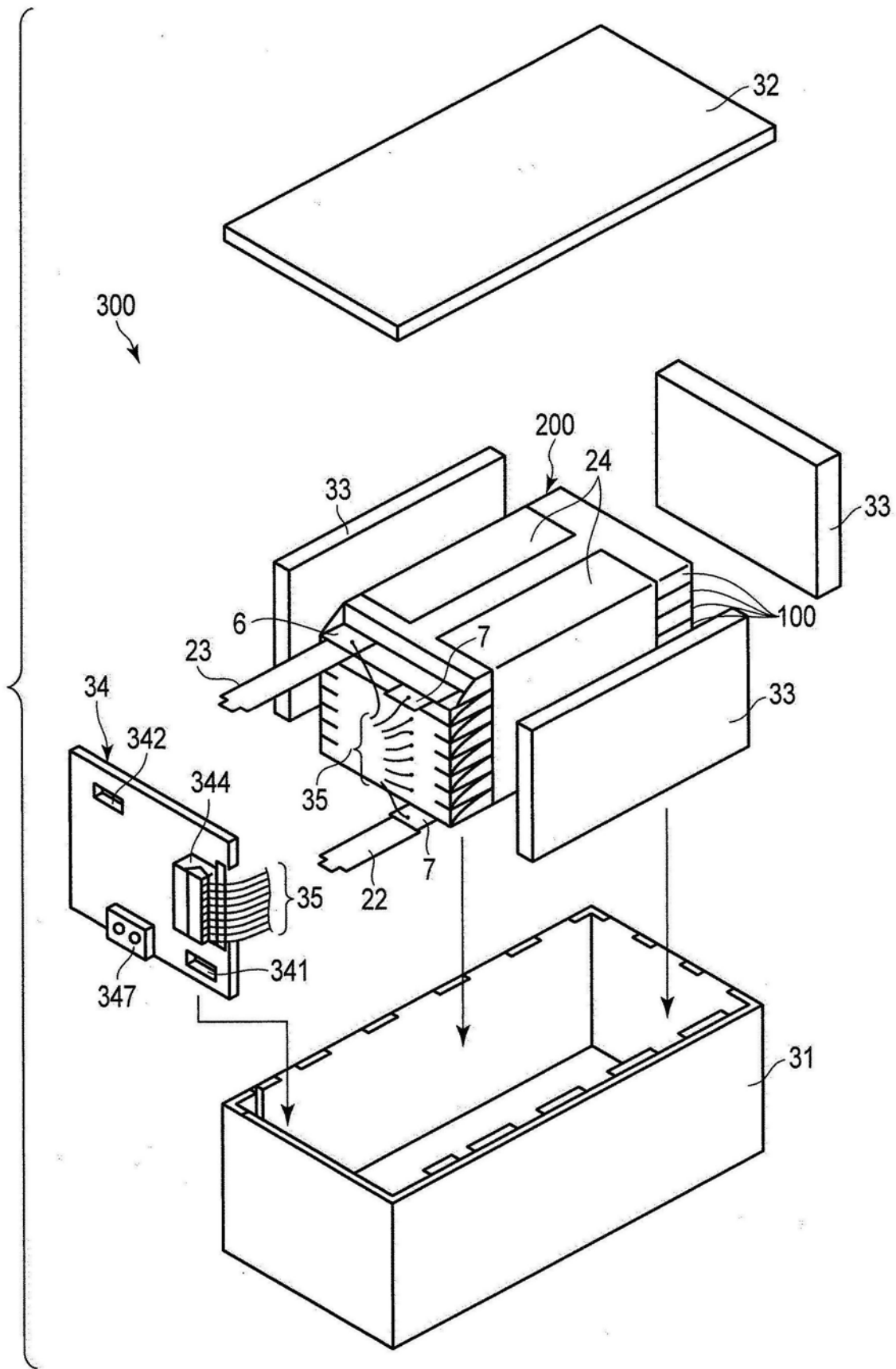


图9

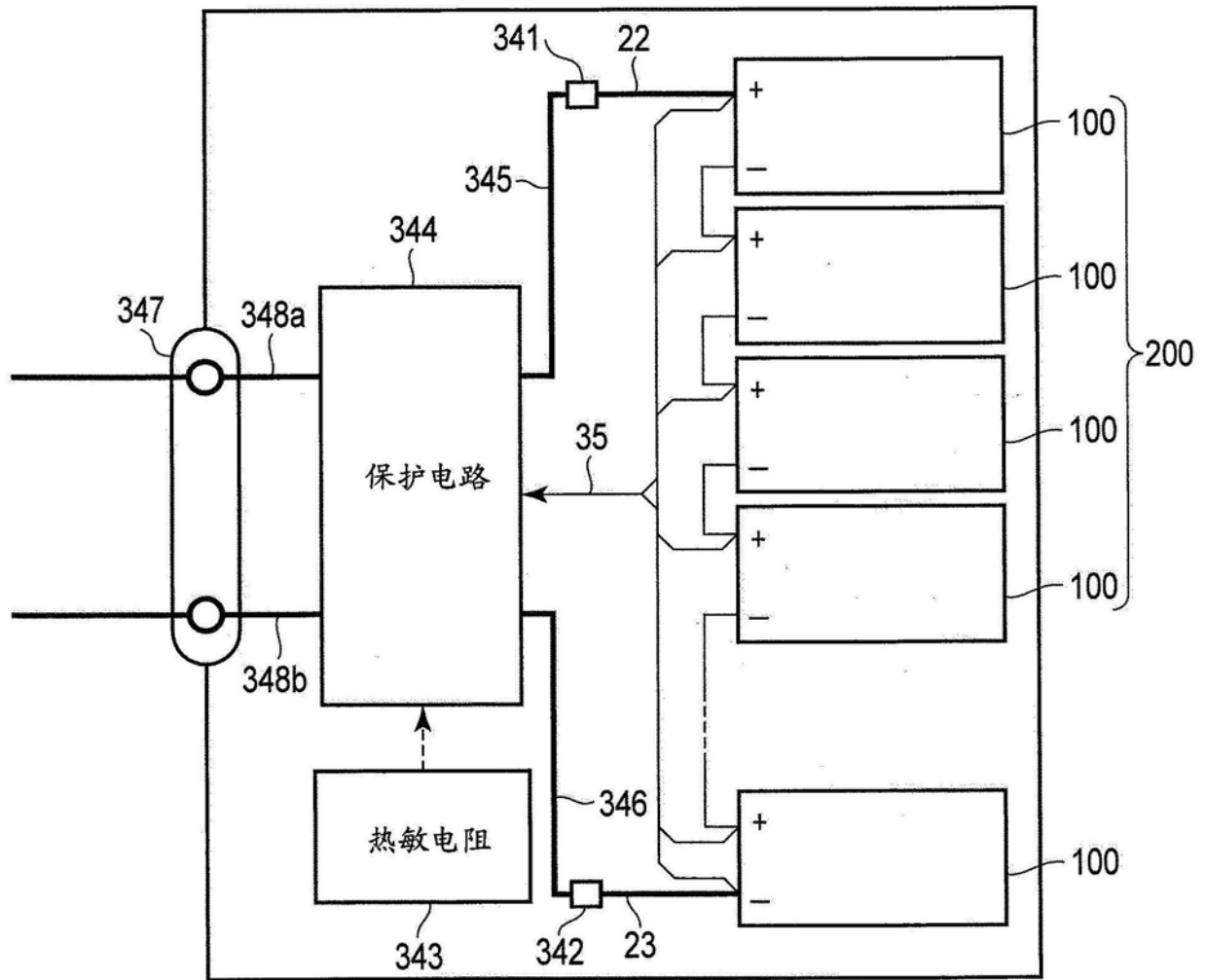


图10

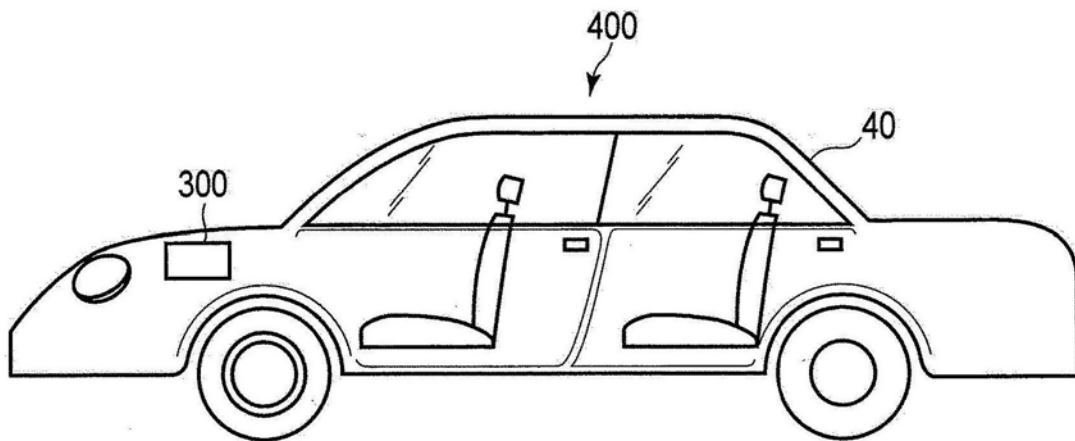


图11

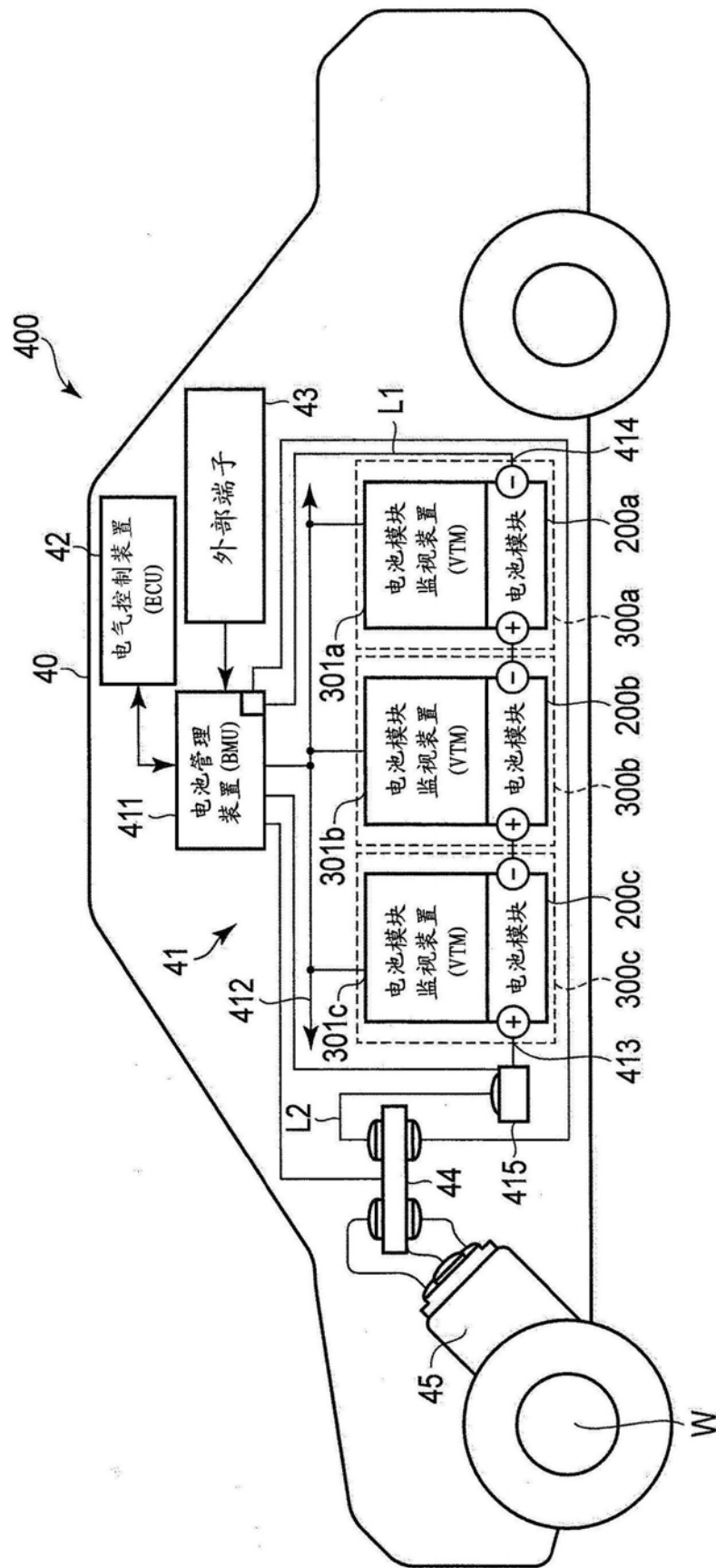


图12

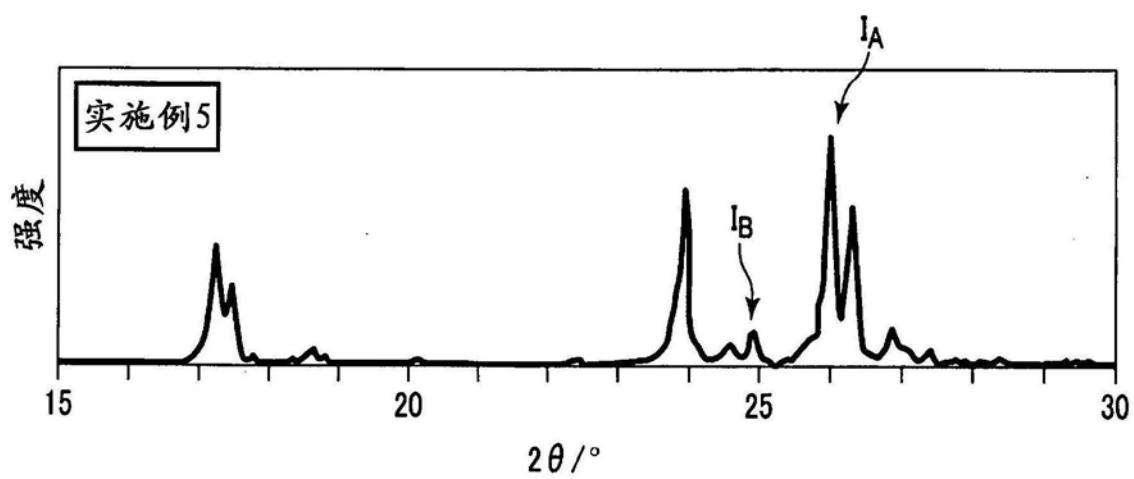


图13

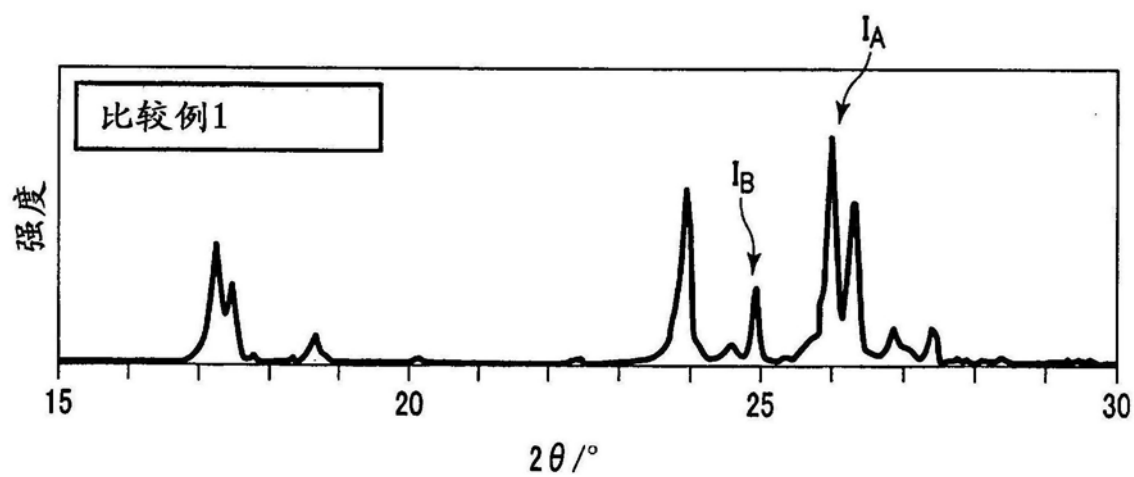


图14