



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101958157 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 201010288909.3

(22) 申请日 2010.07.02

(30) 优先权数据

2009-157394 2009.07.02 JP

(73) 专利权人 日立粉末冶金株式会社

地址 日本千叶县

专利权人 株式会社日立制作所

(72) 发明人 桥场裕司 立藺信一 吉村圭

内藤孝 青柳拓也

(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 李帆

(51) Int. Cl.

H01B 1/08 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

(56) 对比文件

EP 0634803 A1, 1995.01.18, 摘要、说明书第8栏第20-32行、说明书第11栏第3-10行、说明书

第11栏第25-29行、说明书第11栏第34-37行、附图6、附图8.

JP 平1-128355 A, 1989.05.22, 全文.

CN 101212048 A, 2008.07.02, 全文.

审查员 段满银

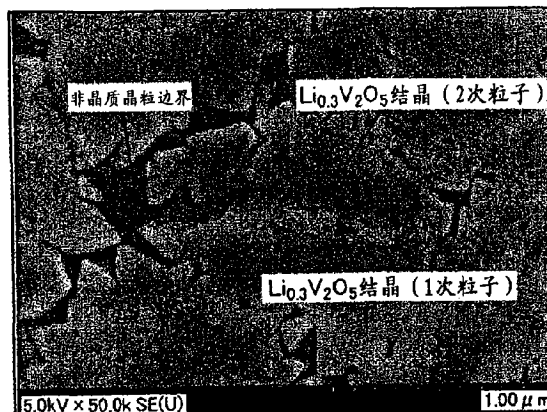
权利要求书2页 说明书16页 附图5页

(54) 发明名称

导电性材料及使用该材料的Li离子二次电池用正极材料

(57) 摘要

本发明提供一种导电性材料及使用该材料的Li离子二次电池用正极材料。在降低导电性材料的电阻的同时,使用该导电性材料的电极材料或固体电解质可以提高作为热敏电阻器等传感器的功能。使用的导电性材料至少含有氧化钒和氧化磷,具有结晶相和非晶质相构成的晶体结构,所述结晶相含有单斜晶的钒类氧化物,所述结晶相的体积比所述非晶质相的体积大。



1. 一种导电性材料,其含有结晶相和非晶质相,该导电性材料是至少含有氧化钒和氧化磷的结晶化玻璃,其特征在于,所述结晶相含有单斜晶的钒类氧化物,所述结晶相的体积比所述非晶质相的体积大,所述钒类氧化物含有 $M_xV_2O_5$ 的微晶,其中, M 是一价阳离子、x 是 0.28 ~ 0.76,所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的尺寸在 (111) 面或 (11-1) 面的方向为 50nm ~ 300nm,所述结晶相的体积比例为 62 ~ 98%。

2. 权利要求 1 所述的导电性材料,其特征在于,所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的 M 含有选自 Li、Na、K、Cu 及 Ag 中的一种元素。

3. 权利要求 1 或 2 所述的导电性材料,其特征在于,所述结晶相是晶格常数为 $a = 1.003 \sim 1.010\text{nm}$ 、 $b = 0.360 \sim 0.364\text{nm}$ 、 $c = 1.520 \sim 1.542\text{nm}$ 、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 105.5 \sim 110.7^\circ$ 的单斜晶。

4. 权利要求 1 或 2 所述的导电性材料,其特征在于,所述非晶质相是含有氧化钒和氧化磷的非晶质相。

5. 权利要求 1 或 2 所述的导电性材料,其特征在于,所述结晶相的晶粒边界、所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的晶粒边界或者包含大部分所述单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶的多晶粒子的晶粒边界为非晶质相。

6. 权利要求 4 所述的导电性材料,其特征在于,所述非晶质相还含有选自氧化钨、氧化钼、氧化铁、氧化锰、氧化钡、氧化铈和氧化铋中的一种以上。

7. 权利要求 5 所述的导电性材料,其特征在于,所述非晶质相还含有选自氧化钨、氧化钼、氧化铁、氧化锰、氧化钡、氧化铈和氧化铋中的一种以上。

8. 权利要求 1 或 2 所述的导电性材料,其特征在于,所述 $M_xV_2O_5$ 微晶是通过对含有氧化钒和氧化磷、还含有选自氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化铜和氧化银中的一种以上的玻璃组合物,在其结晶化开始温度以上进行热处理而析出的,所述玻璃组合物还含有选自氧化钨、氧化钼、氧化铁、氧化锰、氧化钡、氧化铈和氧化铋中的一种以上,所述玻璃组合物的组成以氧化物换算: V_2O_5 是 62 ~ 92 重量%; P_2O_5 是 5 ~ 20 重量%; Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cu_2O 以及 Ag_2O 中的任一种以上为 1 ~ 15 重量%;选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 BaO 、 Sb_2O_3 以及 Bi_2O_3 中的一种以上为 0 ~ 22 重量%。

9. 权利要求 8 所述的导电性材料,其特征在于,转变温度为 300°C 以下,结晶化开始温度为 400°C 以下。

10. 权利要求 8 所述的导电性材料,其特征在于,所述玻璃组合物的组成以氧化物换算: V_2O_5 是 70 ~ 80 重量%; P_2O_5 是 8 ~ 14 重量%; Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的任一种为 1 ~ 5 重量%; WO_3 和 Fe_2O_3 的总量为 10 ~ 20 重量%;转变温度为 300°C 以下,结晶化开始温度为 400°C 以下。

11. 权利要求 1 所述的导电性材料,其特征在于, 25°C 的电阻率为 $200 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

12. 一种 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于,使用权利要求 1 ~ 11 任一项所述的导电性材料的粉末。

13. 权利要求 12 所述的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于,所述钒类氧化物含有 $M_xV_2O_5$ 微晶,其中, M 为一价阳离子,所述 $M_xV_2O_5$ 微晶中的 x 为 0.28 ~ 0.41。

14. 权利要求 12 或 13 所述的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于,所述钒类氧化物含有 $M_xV_2O_5$ 微晶,其中, M 为一价阳离子,所述 $M_xV_2O_5$ 微晶中的 M 选自 Li、Na 以及 K 中的一

种。

15. 权利要求 12 或 13 所述的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于,所述钒类氧化物含有 $M_xV_2O_5$ 微晶,其中, M 为一价阳离子,所述 $M_xV_2O_5$ 微晶中的晶格常数 β 为 $109.2 \sim 110.7^\circ$ 。

16. 权利要求 12 或 13 所述的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于,所述结晶相的体积比例为 $80\% \sim 95\%$,所述钒类氧化物含有 $M_xV_2O_5$ 微晶,其中, M 为一价阳离子,所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的尺寸在 (111) 面或 (11-1) 面方向为 $100\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 。

17. 权利要求 12 或 13 所述的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于,所述导电性材料在 25°C 的电阻率为 $10 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

18. 权利要求 12 或 13 所述的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于,在制作所述导电性材料后,在所述导电性材料的结晶相中掺杂锂离子。

19. 权利要求 12 或 13 所述的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于,还含有碳粉末。

导电性材料及使用该材料的 Li 离子二次电池用正极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电性材料及使用该材料的 Li 离子二次电池用正极材料。

背景技术

[0002] 已知以五氧化钒作为主要成分的钒类玻璃是通电玻璃半导体,目前正在研究将其应用于热敏电阻器等。

[0003] 专利文献 1 公开了含有 50 摩尔%以上五氧化钒的、包含五氧化磷和氧化钡的玻璃组成中,添加氧化铈、氧化锡以及氧化铅的玻璃状电阻材料。

[0004] 专利文献 2 公开了一种由玻璃制作的热敏电阻器,该玻璃是在含 70 摩尔%以上五氧化钒、5 ~ 15 摩尔%五氧化磷的玻璃中,加入 13 摩尔%以下的氧化铜而获得的。

[0005] 专利文献 3 公开了以玻璃化转变温度以上、结晶温度以下的温度,对含钒、钡、铁的氧化物类玻璃进行加热,通过减少玻璃骨架的变形,得到室温下的电阻率为 $10^1 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 的玻璃半导体。

[0006] 这里,图 1 表示五氧化钒 (V_2O_5) 的晶体结构模型。 V_2O_5 是斜方晶,如图所示,通过获得由 VO_5 锥体形成的层状结构,对适用于非水电解质二次电池的活性物质进行研究。

[0007] 专利文献 4 公开了钒和锂或第一过渡金属的复合氧化物的结晶相和非晶质相两相共存时,在高能密度下显示良好的循环特性。

[0008] 专利文献 5 公开了通过制成包含含有高导电性的锂的铁钒磷酸盐的玻璃和玻璃陶瓷,可以改善电池的倍率特性和低温特性。

[0009] 专利文献 6 公开了包含含有 Co、Mn、Ni 的至少一种的、含锂的铁钒磷酸盐的玻璃以及玻璃陶瓷,通过使用它们中的任意一种作为主体而成的电极活性物质,可以使放电倍率特性提高、并显示高能密度。

[0010] 另外,专利文献 7 公开了相当于 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的氧化锂·钒,通过使用具有 $0.1 \leq x \leq 0.25$ 的单斜晶类的晶体结构的活性物质,可以大幅地提高电池的容量和循环性能。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] [专利文献 1] 特公昭 42-24785 号公报

[0014] [专利文献 2] 特公昭 39-9140 号公报

[0015] [专利文献 3] 特许 3854985 号公报

[0016] [专利文献 4] 特许 2973830 号公报

[0017] [专利文献 5] 特开 2007-42618 号公报

[0018] [专利文献 6] 特开 2009-16277 号公报

[0019] [专利文献 7] 特表 2005-506272 号公报

发明内容

[0020] 发明所要解决的课题

[0021] 然而,使用专利文献 3 所涉及的材料时的电阻值为 $200 \Omega \cdot \text{cm}$,其作为电极材料或固体电解质时,电阻值高,需要进一步降低电阻。

[0022] 另外,专利文献 5 涉及的电极活性物质作为非水类二次电池的活性物质时,如果退火使电阻值最小为 $290 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,则存在电阻值下降、同时电池容量下降的问题。另外,电极活性物质不能满足电池汽车用等的高容量化的要求,现在也在积极进行包含氧化物的活性物质的研究。

[0023] 本发明是解决所述以往的问题的发明,其目的在于,提供一种降低导电性材料的电阻,同时使利用该导电性材料的电极材料、固体电解质、作为传感器的热敏电阻器等的功能得到提高。

[0024] 另外,本发明的目的在于,提供一种使用钒类玻璃的导电性材料,该钒类玻璃伴随着电阻降低,不会产生电池容量的降低。

[0025] 解决问题的手段

[0026] 本发明的导电性材料是一种含有结晶相和非晶质相的导电性材料,该导电性材料是至少含有氧化钒和氧化磷的结晶化玻璃,其特征在于:所述结晶相含有单斜晶的钒类氧化物,所述结晶相的体积比所述非晶质相的体积大。

[0027] 发明效果

[0028] 本发明的导电性材料的电阻值低至 $200 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,其可以提高电极的功能和效率。另外,对于除了电极以外的各种用途,降低作为基本性能的电阻值,可以提供高功能和高效率的产品。

附图说明

[0029] 图 1 是表示 V_2O_5 的晶体结构模型的示意图。

[0030] 图 2 是表示 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 的晶体结构模型的示意图。

[0031] 图 3A 是本发明实施例的导电性材料的 SEM 图像。

[0032] 图 3B 是图 3A 所示的导电性材料的扩大图像。

[0033] 图 3C 是图 3A 所示的导电性材料的 SEM 图像的示意图。

[0034] 图 3D 是图 3B 所示的导电性材料的扩大图像的示意图。

[0035] 图 4 是表示图 3B 的结晶相 ($\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 结晶) 的 SEM-EDX 测定结果的表。

[0036] 图 5 是表示图 3B 的非晶质相 (非晶质晶粒边界) 的 SEM-EDX 测定结果的表。

[0037] 图 6 是表示本发明实施例的锂电池结构的剖面图。

[0038] 图 7 是表示 Li 离子掺杂装置的概要剖面图。

[0039] 图 8 是表示结晶单位晶格的示意图。

[0040] [符号说明]

[0041] 1:正极集电体、2:正极活性物质、3:导电辅助剂、4:隔板、5:负极活性物质、6:负极集电体、7:正极层、8:负极层、9:正极电极、10:负极电极、11:锂掺杂装置、12:导电性材料、13:金属锂、14:反应容器、101:一次粒子、102:二次粒子、103:非晶质晶粒边界。

具体实施方式

[0042] 本发明涉及一种导电性材料,其特别适用于电极材料、固体电解质、热敏电阻器等的传感器、可以调整其电导率,另外,可以用于在 高能密度下,充放电循环寿命长的非水电解质二次电池的活性物质。

[0043] 本发明的导电性材料是一种含有结晶相(结晶质部)和非晶质相(非晶质部)的导电性材料,该导电性材料是至少含有氧化钒和氧化磷的结晶化玻璃,其特征在于:该结晶相是单斜晶的钒类氧化物,并且,该结晶相比该非晶质相要多。

[0044] 另外,本发明为了实现所述目的,可以对所述本发明涉及的导电性材料或对所述本发明涉及的玻璃组合物进行以下的改良或变化。

[0045] (1) 其特征在于,结晶相包含单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 的微晶, M 为一价阳离子、 x 为 0.28 ~ 0.76, 并且所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的尺寸在 (111) 面或 (11-1) 面的方向为 50nm ~ 300nm 以下。

[0046] (2) 其特征在于:单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶的 M (一价阳离子) 为 Li、Na、K、Cu 及 Ag 的任一种。

[0047] (3) 其特征在于:结晶相的晶格是 $a = 1.003 \sim 1.010\text{nm}$ 、 $b = 0.360 \sim 0.364\text{nm}$ 、 $c = 1.520 \sim 1.542\text{nm}$ 、并且, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 105.5 \sim 110.7^\circ$ 的单斜晶。

[0048] (4) 其特征在于:结晶相的比例为 63 ~ 98%、以及所述非晶质相的比例为 2 ~ 37% 以下、并且所述非晶质相是含有氧化钒和氧化磷的玻璃相。

[0049] (5) 其特征在于:结晶相的晶粒边界、所述单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶的晶粒边界、或者包含大部分所述单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶的多晶粒的晶粒边界是非晶质的。

[0050] (6) 其特征在于:非晶质相还含有氧化钨、氧化钼、氧化铁、氧化锰、氧化钡、氧化铯以及氧化铊的任一种以上。

[0051] (7) 其特征在于:通过对含有氧化钒和氧化磷,还含有氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化铜以及氧化银中的任一种的玻璃组合物,在该玻璃组合物的结晶化(开始)温度以上进行热处理,使单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶析出。

[0052] (8) 其特征在于:玻璃组合物的组成以下述氧化物换算, V_2O_5 是 62 ~ 92 重量%; P_2O_5 是 5 ~ 20 重量%; Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cu_2O 以及 Ag_2O 中的任一种以上为 1 ~ 15 重量%; WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 BaO 、 Sb_2O_3 以及 Bi_2O_3 中的任一种以上为 0 ~ 22 重量%; 并且转变温度为 300°C 以下,结晶化(开始)温度为 400°C 以下。

[0053] (9) 其特征在于:玻璃组合物的组成以下述氧化物换算, V_2O_5 是 70 ~ 80 重量%; P_2O_5 是 8 ~ 14 重量%; Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的任一种为 1 ~ 5 重量%; WO_3 和 Fe_2O_3 的总量为 10 ~ 20 重量%; 并且转变温度为 300°C 以下,结晶化(开始)温度为 400°C 以下。

[0054] (10) 其特征在于:导电性材料的电阻率在 25°C 为 200 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0055] (11) 锂离子二次电池活性物质,其特征在于,含有所述导电性材料。

[0056] (12) 锂二次电池活性物质,其特征在于:在作为所述导电性材料的结晶相的单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶中, x 是 0.28 ~ 0.41。

[0057] (13) 锂二次电池活性物质,其特征在于:在作为所述导电性材料的结晶相的单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶中, M (一价阳离子) 为 Li、Na 以及 K 的任一种。

[0058] (14) 锂二次电池活性物质,其特征在于,在作为所述导电性材料的结晶相的单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶中,晶格的 β 为 109.2 ~ 110.7°。

[0059] (15) 锂二次电池活性物质,其特征在于:所述导电性材料的结晶相比例为 80% ~

95%，非晶质层的比例为 5%～20%，并且，单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶的尺寸在 (111) 面或 (11-1) 面的方向为 100nm～300nm。

[0060] (16) 锂离子二次电池活性物质，其特征在于：所述导电性材料的电阻率在 25℃ 为 10～100 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0061] (17) 锂离子二次电池活性物质，其特征在于：在制作所述导电性材料后，在所述导电性材料的结晶相中，掺杂锂离子（嵌入）。

[0062] (18) 所述锂二次电池活性物质，其特征在于：还含有碳粉末。

[0063] (19) 使用所述导电性材料，可以形成电极材料、固体电解质、热敏电阻器等传感器。

[0064] 本发明导电性材料的特征在于：所述钒类氧化物含有 $M_xV_2O_5$ 微晶（其中，M 是一价阳离子，x 是 0.28～0.76。），所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的直径在 (111) 面或 (11-1) 面的方向为 50nm～300nm。

[0065] 本发明的导电性材料，其特征在于：所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的 M 含有选自 Li、Na、K、Cu 以及 Ag 中的一种元素。

[0066] 本发明的导电性材料，其特征在于：是所述结晶相的晶格常数 $a = 1.003 \sim 1.010\text{nm}$ 、 $b = 0.360 \sim 0.364\text{nm}$ 、 $c = 1.520 \sim 1.542\text{nm}$ ，并且 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 105.5 \sim 110.7^\circ$ 的单斜晶。

[0067] 本发明的导电性材料，其特征在于：所述结晶相的体积比例为 63%～98%，所述非晶质相是含有氧化钒和氧化磷的非晶质相。

[0068] 本发明的导电性材料，其特征在于：所述结晶相的晶粒边界、所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的一次粒子的晶粒边界或所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的二次粒子的晶粒边界是非晶质相的。

[0069] 本发明的导电性材料，其特征在于：所述非晶质相还含有选自氧化钨、氧化钼、氧化铁、氧化锰、氧化钡、氧化铈和氧化铋中的一种以上。

[0070] 本发明的导电性材料，其特征在于：所述 $M_xV_2O_5$ 微晶是通过在结晶化开始温度以上，对玻璃组合物进行热处理而析出的，所述玻璃组合物含有氧化钒和氧化磷，还含有选自氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化铜和氧化银中的一种以上。

[0071] 本发明的导电性材料，其特征在于：所述玻璃组合物还含有选自氧化钨、氧化钼、氧化铁、氧化锰、氧化钡、氧化铈和氧化铋中的一种以上。

[0072] 本发明的导电性材料，其特征在于，所述玻璃组合物的组成以氧化物换算， V_2O_5 是 62～92 重量%； P_2O_5 是 5～20 重量%； Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cu_2O 以及 Ag_2O 中的任一种以上为 1～15 重量%；选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 BaO 、 Sb_2O_3 以及 Bi_2O_3 中的一种以上为 0～22 重量%；并且转变温度为 300℃ 以下，结晶化开始温度为 400℃ 以下。

[0073] 本发明的导电性材料，其特征在于：所述玻璃组合物的组成以氧化物换算， V_2O_5 是 70～80 重量%； P_2O_5 是 8～14 重量%； Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的任一种为 1～5 重量%； WO_3 和 Fe_2O_3 的总量为 10～20 重量%；并且转变温度为 300℃ 以下，结晶化开始温度为 400℃ 以下。

[0074] 本发明的导电性材料，其特征在于：在 25℃ 的电阻率为 200 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0075] 本发明的 Li 离子二次电池用正极材料，其特征在于：使用所述导电性材料的粉末。

[0076] 本发明的 Li 离子二次电池用正极材料，其特征在于：所述 $M_xV_2O_5$ 微晶中的 x 为

0.28 ~ 0.41。

[0077] 本发明的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于:所述 $M_xV_2O_5$ 微晶中的 M 含有选自 Li、Na 和 K 中的一种。

[0078] 本发明的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于:所述 $M_xV_2O_5$ 微晶中的晶格常数 β 为 $109.2 \sim 110.7^\circ$ 。

[0079] 本发明的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于:所述结晶相的体积比例为 $80\% \sim 95\%$ 、所述 $M_xV_2O_5$ 微晶的尺寸在 (111) 面或 (11-1) 面的方向为 $100\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 。

[0080] 本发明的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于:所述导电性材料在 25°C 的电阻率为 $10 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0081] 本发明的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于:在制作所述导电性材料后,在所述导电性材料的结晶相中掺杂锂离子。

[0082] 本发明的 Li 离子二次电池用正极材料,其特征在于:还含有碳粉末。

[0083] 以下,对本发明涉及的实施方式进行说明。但是,本发明并不限定为这里列举的实施方式,也可以适当的组合。

[0084] (导电性材料)

[0085] 本发明的导电性材料,其特征在于:在结晶相和非晶质相所形成的结晶化玻璃组合物中,该结晶化玻璃组合物至少含有氧化钒和氧化磷,并且,该结晶相为单斜晶的钒类氧化物,进一步地,该结晶相比该非晶质相多。

[0086] 该导电性材料的结晶相的比例为 $63 \sim 98\%$,非晶质相的比例为 $2 \sim 37\%$ 。结晶相的比例在不足 63% 时,电阻值增大,如果超过 98% ,化学稳定性变差。

[0087] 另外,作为电池材料,结晶层的比例为 $80 \sim 95\%$,并且非晶质相的比例为 $5 \sim 20\%$ 。为了提高电池容量, $M_xV_2O_5$ 结晶相越多越好,循环特性是元素间较宽(构成元素的间隔大)的非晶质相越多越好。

[0088] 从迄今的研究结果可知,结晶率不足 80% 时,电池容量变小,如果超过 95% ,化学稳定性降低,循环特性变差。

[0089] 另外,所述结晶相的晶粒边界、所述单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶(一次粒子)的晶粒边界、或者包含大部分所述单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶的多晶粒子(二次粒子)的晶粒边界由所述非晶质相组成。尤其是作为电池材料,离子间隔宽的非晶质相例如为了成为锂离子通道,希望位于结晶的晶粒边界。

[0090] (结晶相)

[0091] 图 2 表示单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 的晶体结构模型。

[0092] 该单斜晶的结晶是阳离子(M)规则地结合在钒氧化物的层状结构的层间的筒状结构。因此,与通过静电的相互作用层叠的斜方晶的 V_2O_5 相比,本发明的结晶在化学稳定性方面更加优异。

[0093] 另外,本发明涉及的单斜晶的结晶层包含 $M_xV_2O_5$ 微晶、M 为在一价阳离子的状态下稳定的金属元素。M 从安全性或容易获得方面考虑,优选是 Li、Na、K、Cu 和 Ag 中的任一种。

[0094] 为了形成单斜晶的结晶,所述 x 优选为 $0.28 \sim 0.76$ 。特别地,作为电池材料,如果 x 增大, Li 离子的填充空间减少,电池容量减小,因此,优选是 $0.28 \sim 0.41$ 。

[0095] 所述单斜晶的 $M_xV_2O_5$ 微晶的尺寸在 (111) 面或 (11-1) 面的方向(在 (111) 面或

(11-1) 面中) 是 50nm ~ 300nm。另外, 作为电池材料, 如果微晶尺寸过大, 由于 Li 离子的移动距离增大, 充放电速度变慢。与此相对, 微晶尺寸变小时, 电池容量变小。因此, 作为微晶的尺寸优选为 100nm ~ 300nm。

[0096] (玻璃组成和非晶质相)

[0097] 玻璃组合物的组成以氧化物换算, V_2O_5 是 62 ~ 92 重量%; P_2O_5 是 5 ~ 20 重量%; Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cu_2O 以及 Ag_2O 的任一种以上为 1 ~ 15 重量%; WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 BaO 、 Sb_2O_3 以及 Bi_2O_3 的任一种以上为 0 ~ 22 重量%。

[0098] 五氧化钒和五氧化磷是形成本玻璃组合物的骨架的物质。该类玻璃是由以钒原子为中心, 氧原子为顶点形成的 VO_5 的五面体单元构成, 单元之间通过氧原子在二维方向上共价键合, 形成层状结构, 该层间通过 PO_4 四面体结合而玻璃化。

[0099] V_2O_5 如果少于 62 重量%, 析出的结晶减少, 电阻值不会变小。另外, V_2O_5 超过 92 重量%时, 在析出的结晶中, 高电阻的 V_2O_5 增多, 因此不优选。

[0100] P_2O_5 如果不足 5 重量%, 不能形成玻璃, P_2O_5 超过 20 重量%时, 由于结晶化温度变高, 因此不优选。

[0101] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cu_2O 以及 Ag_2O 也是通过烧结制作单斜晶的结晶的组分, 可知填充在 V_2O_5 层间。

[0102] 这些如果不足 1 重量%、超过 15 重量%时, 单斜晶的结晶析出困难, 因此不优选。作为在 1 价阳离子的状态下稳定的金属元素, 优选是电负性小、容易稳定地玻璃化的碱金属 Li、Na、K。

[0103] WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 BaO 、 Sb_2O_3 以及 Bi_2O_3 是玻璃修饰组分。是调整玻璃非晶质相的特性例如耐水性、热膨胀、特性温度的组分, 可以适当添加。虽然添加量越多, 耐水性越高, 但是如果超过 22 重量%, 由于导电性材料中的单斜晶的结晶比例减少, 因此不优选。另外, 耐水性低的材料由于容易吸湿, 受到水分的影响而不稳定。因此, 优选添加 10 重量% ~ 20 重量%的可以容易获得且安全性高的材料 WO_3 、 Fe_2O_3 。

[0104] (结晶相的生成)

[0105] 本发明的导电性材料的玻璃组合物的转变温度为 300°C 以下、结晶化(开始)温度为 400°C 以下, 在结晶化(开始)温度以上进行热处理可以析出结晶相。结晶相由于在晶核的生成和结晶的成长的两个阶段生成, 因此在热处理条件下生成的结晶状态是不同的。为了减小微晶的直径(微晶粒径), 在晶核生成温度下保持长时间, 可以充分地析出晶核, 然后使其成长。

[0106] 另外, 为了增大微晶粒径, 通常采用快速地通过晶核生成温度, 在晶核数少的状态下保持高温, 使结晶成长的方法。作为烧结手段, 只要是加热器加热、激光退火、感应加热等, 能够在结晶化温度以上对非晶质玻璃加热的装置就可以, 没有特别的限制。

[0107] (非水类二次电池用活性物质)

[0108] 本发明的电极活性物质通过对其他电池构成材料、特别是构成其他电极的电极活性物质的选择等, 可以作为正极活性物质使用, 或者也可以作为负极活性物质使用。

[0109] 以下, 对作为正极活性物质的例子进行说明。

[0110] 使用本材料作为锂离子电池(LIB)的正极活性物质用粉末时, 优选是平均粒径为 1 ~ 10 μm 的粉末。如果是不足 1 μm 的粉末, 在浆料化时, 需要大量的分散剂, 使电池容量

变小。另一方面,如果粉末过大,由于粉末中含有的粗大粒子,涂膜的面粗糙度变粗,因此优选平均粒径为 $10\ \mu\text{m}$ 以下的粉末。此外,优选是平均粒径为 $1\sim 7\ \mu\text{m}$ 的粉末,更优选平均粒径为 $2\sim 6\ \mu\text{m}$ 的粉末。

[0111] 浆料化时,混合 $80\sim 90$ 质量%的本材料、 $5\sim 10$ 质量%的导电辅助材料炭黑和 $1\sim 10$ 质量%的粘合剂氟类树脂,添加溶剂 N-甲基吡咯烷酮,制作 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右的糊剂。另外,不限于该混合比例,可以根据所需的涂敷性和粘附性适当选择。

[0112] 以下,通过具体的实施例对本发明涉及的实施方式进行说明。但是,本发明并不限定为这里列举的实施例,也可以适当组合。

[0113] [实施例]

[0114] [对玻璃组合物的研究]

[0115] (玻璃组合物的制作)

[0116] 表 1 表示制作、研究的玻璃组成和特性。每一成分均以氧化物换算的质量比表示。各成分的原料使用五氧化钒、五氧化磷、氧化铁、三氧化铋、三氧化钨,对于锂使用碳酸锂。

[0117] 玻璃组合物的制作按以下步骤进行。

[0118] 按成为表 1 的组成那样配合·混合原料化合物,将 300g 混合粉末加入铂坩锅中,使用电炉以 $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ($^\circ\text{C}/\text{分钟}$) 的升温速度加热至 1100°C ,并保持 2 小时。为了获得均匀的玻璃,在保持中进行搅拌。接着,从电炉中取出铂坩锅,浇注到预先加热至 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 的不锈钢板上。

[0119] No. 1-02、1-03 的组成在浇注到不锈钢板上时没有光泽而结晶化。

[0120]

[表 1]
(玻璃组合物的特性测定)

序号	玻璃组成 (wt.%)																玻璃特性	
	玻璃化组分				促进结晶化的组分						玻璃功能辅助组分						Tg (°C)	Tcryst (°C)
	SiO ₂	P ₂ O ₅	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Cu ₂ O	Ag ₂ O	Fe ₂ O ₃	WO ₃	Sb ₂ O ₃	BaO	MoO ₃	MnO ₂	Bi ₂ O ₃				
1-01	90.5	8.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	220	253
1-02	90.0	8.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
1-03	90.0	5.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
1-04	88.8	8.9	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	248	339
1-05	88.8	8.9	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.1	0.0	0.0	0.0	258	345
1-06	88.0	10.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	235	260
1-07	87.0	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	236	301
1-08	86.3	9.5	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	238	262
1-09	85.5	8.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	238	286
1-10	80.0	10.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	259	322
1-11	80.0	8.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	256	342
1-12	79.4	10.2	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	242	268
1-13	78.2	7.8	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	255	350
1-14	78.0	9.6	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	257	315
1-15	78.0	8.9	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	257	336
1-16	78.0	8.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	248	317
1-17	77.2	7.6	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	231	285
1-18	76.5	7.7	0.0	0.0	6.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	257	348
1-19	75.0	10.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	259	274
1-20	75.0	13.3	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	267	286
1-21	74.7	17.4	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	295	315
1-22	74.4	9.1	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	261	340
1-23	74.1	7.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	260	350
1-24	72.5	18.2	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	316	384
1-25	72.4	12.8	0.0	0.0	5.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	271	290
1-26	72.0	13.3	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	269	287
1-27	72.0	8.8	0.0	0.0	9.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	259	338

[0121]

1-28	70.1	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	250	338
1-29	68.7	12.4	0.0	0.0	7.5	0.0	7.4	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	271	290
1-30	68.7	8.4	0.0	0.0	13.5	0.0	9.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	255	356
1-31	67.9	10.3	1.1	0.0	0.0	0.0	9.6	5.6	0.0	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	285	376
1-32	67.1	10.1	0.0	2.2	0.0	0.0	9.5	5.5	0.0	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	289	382
1-33	66.7	8.5	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	254	275	
1-34	65.6	11.8	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	3.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	273	295	
1-35	65.0	8.5	1.5	0.0	0.0	0.0	10.0	10.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	300	368
1-36	63.3	9.6	0.0	0.0	0.0	0.0	9.0	5.2	0.0	5.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	281	374	
1-37	61.6	21.0	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0	10.4	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	330	495	
1-38	61.2	12.8	1.1	0.0	0.0	0.0	9.6	9.8	0.0	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	306	415	
	62~92	5~20			1~15					0~25												300以下	400以下	

[0122] 使用玻璃粉末,通过差热分析(DTA),由峰值温度计算玻璃的特性温度。测定用试样使用捣磨机粉碎,制作玻璃组合物的粉末。

[0123] (导电性材料的制作)

[0124] 将所得的玻璃组合物加工成 10×10×4mm 的尺寸作为试样片,将该试样片放在氧化铝基板上,在比结晶化开始温度高 50℃ 的温度下加热 50 小时,制作生成结晶相的导电性材料。

[0125] (导电性材料的特性评价)

[0126] 接着,使用四探针法电阻计 Loresta AP(三菱化学制),测定 25℃时试样的电阻率。

[0127] 另外,将含有烧结后的结晶相的玻璃组合物粉碎成粉末状,使用广角 X 射线衍射装置(リカク制、RINT2500HL)进行结晶鉴定、结晶率和微晶粒径的测定。结晶鉴定和结晶率的测定条件如下所示。

[0128] X 射线源是 Cu,其输出功率设定为 50kV、250mA。使用带有单色器的聚焦法光学系统,发散狭缝选择 0.5deg、接收狭缝选择 0.15mm、散射狭缝选择 0.5deg。X 射线衍射的扫描轴为 $2\theta/\theta$ 连动式、在扫描速度为 1.0deg/min、取样为 0.01deg 的条件下通过连续扫描对 $5 \leq 2\theta \leq 100$ deg 的范围进行测定。结晶的鉴定是使用 X 射线衍射标准数据集的 ICDD 数据,对在材料中析出的结晶进行鉴定。

[0129] 结晶率由所得的衍射图形的来源于结晶的衍射峰和来源于非晶质的晕圈的比例计算出。该比例被认为是表示结晶相和非晶质相的体积的比例。

[0130] 微晶粒径通过以下方法算出。检测来源于所鉴定的结晶的衍射峰中最高峰强度的衍射峰,使其作为主峰, $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 结晶使用 (11-1) 面、 V_2O_5 结晶使用 (001) 面,由此算出微晶粒径。

[0131] 以下是微晶粒径的测定方法。

[0132] 以检测出的主峰的附近角度,通过狭扫描进行详细的测定。狭扫描的测定是在扫描法中使用积算扫描,将扫描范围缩小至检测出的主峰附近进行测定。由狭扫描所得的检测出的主峰的半值宽度,通过 Scherrer 式算出微晶粒径。另外,由于本测定法不能测定 100nm 以上的微晶粒径,因此,对于超过测定范围的试样,可以通过 TEM 观测确认微晶粒径。

[0133] (耐温性试验)

[0134] 耐湿性试验使用玻璃粉末,将其置入 85℃、85%的恒温恒湿槽中 48hr(48 小时),粉末溶解的试样,以及二次凝聚变硬的试样为 ×。粉末部分溶解的,或者部分二次凝聚变硬的试样为 △。保持粉末状态外观没有变化的试样为 ○。

[0135] 表 2 表示测定结果。

[0136] 在表 2 中,“实施例”所述的试样,对于表 1 所示的烧结前的玻璃组合物的组成,满足“ V_2O_5 是 63 质量%~88.8 质量%”、“ P_2O_5 是 7 质量%~17.4 质量%”、“ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cu_2O 以及 Ag_2O 的任一种以上为 1.1 质量%~14 重量%”、“ Fe_2O_3 、 WO_3 、 Sb_2O_3 、 BaO 、 MoO_3 、 MnO_2 、 Bi_2O_3 的至少一种为 0 质量%~22 质量%”这样的条件。另一方面,对于烧结前的玻璃组合物的组成,不满足所述组成范围的试样记为“比较例”。

[0137] 其中,表 1 和表 2 中的试样序号的下 2 位相同的试样与原料的玻璃组合物和使用该原料制作的导电性材料相对应。即,例如,表 1 的试样序号 1-01 和表 2 的试样序号 2-01 相对应。

[0138] [表 2]

[0139] (导电性材料的评价结果)

[0140]

序号	烧结后的特性					
	主要析出的结晶	结晶率 (%)	微晶粒径 (nm)	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	耐湿性 (%)	
2-01	$\text{Li}_{0.97}\text{V}_3\text{O}_8$	72	18	12000	×	比较例
2-02	V_2O_5	100	280	1800	○	比较例
2-03	$\text{Li}_{0.97}\text{V}_3\text{O}_8$	100	270	1200	○	比较例
2-04	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	85	300	9	×	实施例
2-05	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	88	260	12	×	实施例
2-06	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	90	69	21	×	实施例
2-07	V_2O_5	78	80	320	×	比较例
2-08	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	88	68	33	×	实施例
2-09	V_2O_5	80	10	1600	×	比较例
2-10	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 V_2O_5	70	49	878	○	比较例
2-11	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	89	72	10	○	实施例
2-12	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	83	180	13	△	实施例
2-13	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	87	71	12	△	实施例
2-14	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 V_2O_5	70	40	250	○	比较例
2-15	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	91	51	21	○	实施例
2-16	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	98	77	30	○	实施例
2-17	$\text{Na}_{0.76}\text{V}_2\text{O}_5$	91	53	91	△	实施例
2-18	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	89	73	13	△	实施例
2-19	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	90	245	10	○	实施例
2-20	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	85	146	25	○	实施例
2-21	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	62	52	180	△	实施例
2-22	$\text{Na}_{0.76}\text{V}_2\text{O}_5$	92	50	20	○	实施例
2-23	$\text{Cu}_{0.261}(\text{V}_2\text{O}_5)$	85	70	11	△	实施例
2-24	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	40	12	280	×	比较例
2-25	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	84	168	24	△	实施例
2-26	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	80	178	28	○	实施例
2-27	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	89	51	35	△	实施例
2-28	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	88	73	9	○	实施例
2-29	$\text{Cu}_{0.41}(\text{V}_2\text{O}_5)$	82	146	31	○	实施例
2-30	$\text{Cu}_{0.63}(\text{V}_2\text{O}_5)$	93	53	18	○	实施例
2-31	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	82	72	48	○	实施例
2-32	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	81	75	45	○	实施例
2-33	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	92	235	12	○	实施例
2-34	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	81	175	26	○	实施例
2-35	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	60	24	206	○	比较例
2-36	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	85	70	44	○	实施例
2-37	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	30	11	350	○	比较例
2-38	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 V_2O_5	42	13	312	○	比较例

63~98%

12~300

200 以下

[0141] 表 1 所示的试样序号 1-04、1-05、1-06、1-08、1-11、1-12、1-13、1-15、1-16、1-17、1-18、1-19、1-20、1-21、1-22、1-23、1-25、1-26、1-27、1-28、1-29、1-30、1-31、1-32、1-33、1-34、1-36 是相当于实施例的玻璃组合物。

[0142] 表 2 所示的试样序号 2-04、2-05、2-06、2-08、2-11、2-12、2-13、2-15、2-16、2-17、2-18、2-19、2-20、2-21、2-22、2-23、2-25、2-26、2-27、2-28、2-29、2-30、2-31、2-32、2-33、2-34、2-36 是相当于本发明实施例的导电性材料的试样。

[0143] 在表 2 所示的实施例中,析出的主结晶(主要析出的结晶)分别是 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_{0.76}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_{0.261}(\text{V}_2\text{O}_5)$ 、 $\text{Ag}_{0.333}(\text{V}_2\text{O}_5)$ 。该结晶是一价阳离子(M)和 V_2O_5 的化合物、是 $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 所表示的结晶。其中, x 是 0.28 ~ 0.76。另外,结晶率为 62% 以上,微晶粒径为 50nm 以上。

[0144] 由这些组合物所得的导电性材料显示导电率为 $200 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的良好导电性。

[0145] 与此相对,表 2 所示的相当于比较例的试样序号 2-01、2-02、2-03、2-07、2-09、2-10、2-14、2-24、2-35、2-37、2-38 的导电性材料是析出的主结晶为 V_2O_5 或 $\text{Li}_{0.97}\text{V}_3\text{O}_8$ 、即使 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 的结晶也析出,但结晶率为 60%。这些比较例由于结晶化处理后的电阻值也大于 $200 \Omega \cdot \text{cm}$,被认为不合适作为导电性材料。

[0146] (结晶晶格的测定)

[0147] 接着,由电阻值为 $200 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的试样的 X 射线衍射所得的衍射图的峰值计算结晶的晶格常数。

[0148] 图 8 是表示结晶的单位晶格的示意图。

[0149] 在本图中,定义了结晶的单位晶格中的晶格常数。

[0150] 图中, a 轴、b 轴、c 轴中的单位晶格的长度分别是 a、b、c,它们的三个轴中的两个轴的夹角大小(角度)分别为 α 、 β 、 γ 。这些长度和角度为单位晶格的晶格常数。

[0151] 表 3 表示试样的晶格常数的计算结果。

[0152] 本实施例中的导电性材料的结晶质部的晶格常数为 $a = 1.003 \sim 1.016\text{nm}$ 、 $b = 0.3580 \sim 0.3639\text{nm}$ 、 $c = 1.510 \sim 1.6435\text{nm}$ 、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 105.585 \sim 110.4^\circ$, 为单斜晶的结晶系。

[0153] [表 3]

[0154] (导电性材料的形态)

[0155]

序号	结晶	a	b	c	α	β	γ
2-04	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0149	0.3590	1.5535	90	110.200	90
2-05	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0150	0.3593	1.5538	90	110.100	90
2-06	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0160	0.3595	1.5488	90	110.300	90
2-08	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0159	0.3600	1.5491	90	110.400	90
2-11	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0151	0.3593	1.5539	90	110.100	90
2-12	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0147	0.3592	1.5494	90	110.200	90
2-13	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0086	0.3612	1.6435	90	109.610	90
2-15	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0154	0.3600	1.5550	90	110.000	90
2-16	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0151	0.3593	1.5540	90	110.100	90

2-17	$\text{Na}_{0.76}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0066	0.3615	1.5413	90	109.290	90
2-18	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0039	0.3605	1.5335	90	109.200	90
2-19	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0155	0.3594	1.5530	90	110.200	90
2-20	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0148	0.3580	1.5535	90	110.200	90
2-21	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0147	0.3590	1.5510	90	110.300	90
2-22	$\text{Na}_{0.76}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0068	0.3615	1.5410	90	109.300	90
2-23	$\text{Cu}_{0.261}(\text{V}_2\text{O}_5)$	1.0101	0.3615	1.5240	90	107.250	90
2-25	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0040	0.3600	1.5334	90	109.100	90
2-26	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0149	0.3595	1.5534	90	110.400	90
2-27	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0038	0.3604	1.5330	90	110.100	90
2-28	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0069	0.3615	1.5385	90	109.720	90
2-29	$\text{Cu}_{0.41}(\text{V}_2\text{O}_5)$	1.0093	0.3638	1.5201	90	106.130	90
2-30	$\text{Cu}_{0.63}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0060	0.3638	1.5100	90	105.585	90
2-31	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0150	0.3593	1.5530	90	110.200	90
2-32	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0085	0.3611	1.6430	90	109.600	90
2-33	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0070	0.3617	1.5390	90	109.700	90
2-34	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0068	0.3614	1.5384	90	109.700	90
2-36	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	1.0071	0.3617	1.5390	90	109.750	90

[0156] 图 3A 和 3B 表示本发明的实施例的导电性材料 2-12 的 SEM 图像（其中，SEM 是 Scanning Electron Microscope：扫描电子显微镜的简称。）。图 3B 是图 3A 进一步放大的图像。另外，图 3C 是图 3A 所示的导电性材料的 SEM 图像的示意图，图 3D 是图 3B 所示的导电性材料的放大图像的示意图。

[0157] 图 3A 和 3C 中，在相邻的 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 结晶的二次粒子 102 的间隙形成非晶质晶粒边界 103，其中，“相邻”是指“相互邻接”的意思。

[0158] 在图 3B 和 3D 中，析出的 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 结晶的一次粒子 101 凝聚成葡萄串这种形状的二次粒子 102，在该二次粒子 102 的周围形成非晶质晶粒边界 103（玻璃非晶质相的层）。另外，在图 3B 中，在相邻的 $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 结晶的一次粒子 101 的间隙形成微细的非晶质晶粒边界 103。

[0159] 另外,图 4 是表示图 3B 的结晶质部 ($\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 结晶) 的 SEM-EDX 测定结果的图,图 5 是表示图 3B 的非晶质相 (结晶质晶粒边界) 的 SEM-EDX 测定结果的图 (其中,EDX 是 Energy Dispersive X-ray spectrometer:能量分散型 X 射线分析装置的简称。)

[0160] 由图 4 可知,结晶相含有大量的钒 (V) 和微量的铁 (Fe)。另外,由图 5 可知,非晶质相与图 4 的结晶质相相比,铁 (Fe) 的量较多,还含有磷 (P)。

[0161] 即,在烧结后的导电性材料中,非晶质相的磷浓度比烧结前的非晶质相更高。

[0162] (关于适用于锂离子电池的研究)

[0163] 接着,对适用于锂离子电池的例子进行说明。

[0164] 图 6 是表示锂离子电池的一例的示意图。

[0165] 以下,参照本图进行说明。

[0166] 混合 85 质量%经过粉碎调整至平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的粉末 (正极活性物质 2)、10 质量%的炭黑 (导电辅助剂 3)、5 质量%粘合剂,添加 N-甲基吡咯烷酮,制作粘度为 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的糊剂。使用刮片将制作的糊剂涂布在正极集电体 1 的铝箔上,使其干燥制作正极层 7。正极层 7 和正极集电体 1 同时用穿孔机穿孔,制作正极电极 9。

[0167] 使用负极活性物质 5 在负极集电体 6 的铜箔上形成负极层 8,另外,进行轧辊挤压,与正极相同地用穿孔机穿孔,制作负极电极 10。

[0168] 通过将隔板 4 夹在正极电极 9 和负极电极 10 之间,制作硬币式电池。

[0169] 其中,使用 $1\text{mol/l-LiBF}_4/\text{EC}+\text{DCE}$ (1 : 3) 作为电解液,使用锂箔作为锂离子的供给源。

[0170] 在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下、 $4.2-1.5\text{V}$ (相对 Li/Li^+) 的范围,对硬币式电池进行充放电,测定初期容量和 50 次循环后的容量维持率。

[0171] 表 4 表示对结晶状态的电池特性的判定结果。

[0172] 表中,对于电池特性,初期容量不足 300mAh/g 的为“×”, 330mAh/g 以上、不足 350mAh/g 的为“△”, 350mAh/g 以上、不足 370mAh/g 的为“○”, 370mAh/g 以上的为“◎”,容量维持率为 80% 以下的情况全部评为“×”。

[0173] 另外,对作为活性物质的耐湿性,使用表 2 所述的结果。

[0174] 综合评价是通过对耐温性和电池特性进行评价,将有一者为“×”的评价为“×”,将耐温性为“△”、电池特性为“△”或“○”的评价为“△”,将耐湿性为“△”、电池特性为“◎”的评价为“○”,将耐温性为“○”、电池特性为“○”或“◎”的评价为“◎”。

[0175] 在本表中,结晶率为 80% 以上时,电池特性的初期容量全部为 330mAh/g 以上。但是,结晶率为 100% 时,循环特性降低,因此不优选。另外,微晶粒径为 50nm 以上时,容量增大,因此特别优选 $100\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 。

[0176] 表 4

[0177]

序号	烧结后的特性				电池特性			耐湿性	综合评价	
	主要析出的结晶	结晶率 (%)	微晶粒径 (nm)	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	初期容量	容量维持率	判定			
					(mAh/g)	(%)				
3-03	$\text{Li}_{0.97}\text{V}_2\text{O}_5$	100	270	1200	335	65	×	×	×	比较例
3-04	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	85	300	9	384	95	○	×	×	实施例
3-05	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	88	260	12	378	94	○	×	×	实施例
3-06	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	90	69	21	356	91	○	×	×	实施例
3-08	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	88	68	33	360	91	○	×	×	实施例
3-09	V_2O_5	80	10	1600	318	85	×	×	×	比较例
3-10	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 V_2O_5	70	49	878	300	93	×	△	×	比较例
3-11	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	89	105	10	373	92	○	○	○	实施例
3-12	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	83	180	13	386	96	○	△	○	实施例
3-13	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	87	71	12	356	95	○	△	△	实施例
3-15	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	91	112	21	374	91	○	○	○	实施例
3-16	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	98	105	30	380	90	○	○	○	实施例
3-17	$\text{Na}_{0.76}\text{V}_2\text{O}_5$	91	53	91	336	90	△	△	△	实施例
3-18	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	89	73	13	357	92	○	△	△	实施例
3-19	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	90	245	10	386	92	○	○	○	实施例
3-20	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	85	146	25	388	93	○	○	○	实施例
3-21	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	62	52	180	333	89	△	△	△	实施例
3-22	$\text{Na}_{0.76}\text{V}_2\text{O}_5$	92	110	14	374	89	○	○	○	实施例
3-23	$\text{Cu}_{0.261}(\text{V}_2\text{O}_5)$	85	70	11	362	91	○	△	△	实施例
3-24	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	40	12	280	295	98	×	×	×	比较例
3-25	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	84	168	24	389	96	○	△	○	实施例
3-26	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	80	178	28	372	95	○	○	○	实施例
3-27	$\text{K}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	89	51	35	356	91	○	△	△	实施例
3-28	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	68	73	9	355	93	○	○	○	实施例
3-29	$\text{Cu}_{0.41}(\text{V}_2\text{O}_5)$	82	146	31	347	94	○	○	○	实施例
3-30	$\text{Cu}_{0.63}(\text{V}_2\text{O}_5)$	93	53	18	345	87	△	○	○	实施例
3-31	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	82	72	48	358	96	○	○	○	实施例
3-32	$\text{Na}_{0.287}\text{V}_2\text{O}_5$	81	75	45	356	97	○	○	○	实施例
3-33	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	92	235	12	354	94	○	○	○	实施例
3-34	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	81	175	26	357	98	○	○	○	实施例
3-35	$\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$	60	24	195	290	99	×	○	×	比较例
3-36	$\text{Ag}_{0.333}\text{V}_2\text{O}_5$	85	70	44	362	97	○	○	○	实施例

[0178] (Li 离子的掺杂)

[0179] 图 7 表示锂离子掺杂装置。

[0180] 在本图中, 锂离子掺杂装置 11 是 SUS 制、可以在内部抽真空的同时对反应容器 14 的左右独立地进行加热的装置。

[0181] 本装置的操作步骤如下。

[0182] 锂离子掺杂装置 11 设置在使用氮气净化的手套箱内, 将 10g 试样序号 2-12 的导电性材料 (符号 12) 和 5g 金属锂 (符号 13) 在不相互接触的情况下, 放入到反应容器 14 中。通过带式加热器对放入导电性材料 12 的反应容器 14 的左侧部分进行加热, 并抽真空 3 小时。接着, 关闭反应容器 14 的阀门, 从真空管线取下, 通过覆套式电阻加热器在 350℃ 加热 2 周进行反应。

[0183] 在露点 -90°C 的手套箱内,从反应容器 14 取出,在不使用锂箔作为锂离子的供给源的情况下,对所述的硬币式电池进行评价。

[0184] 其结果可以确认:电池容量为 372mAh/g 、容量维持率为 82% ,具有良好的特性。

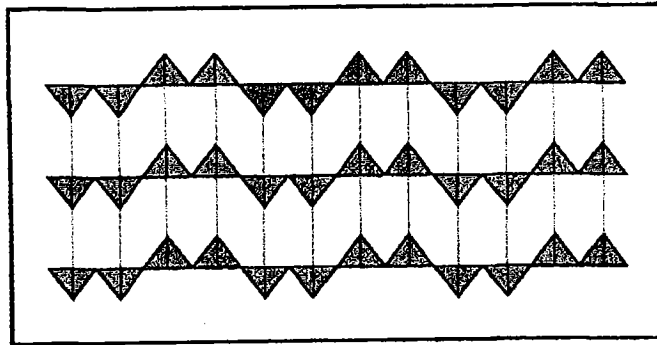


图 1

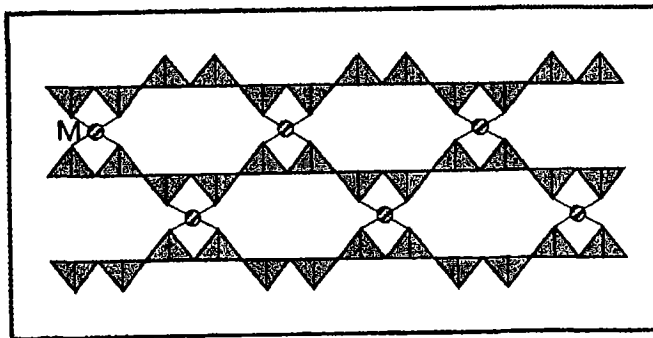


图 2

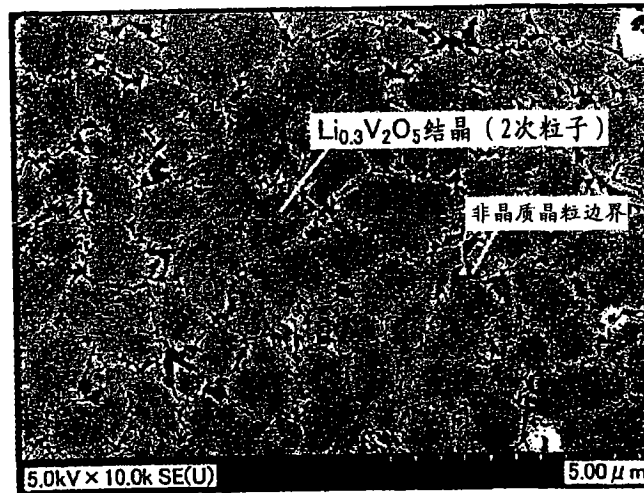


图 3A

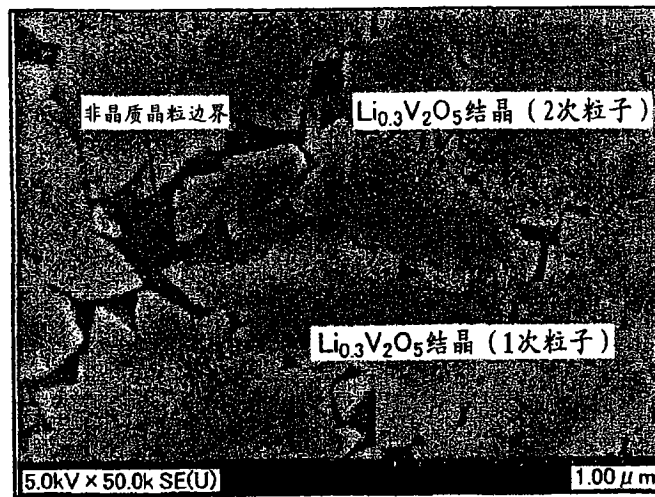


图 3B

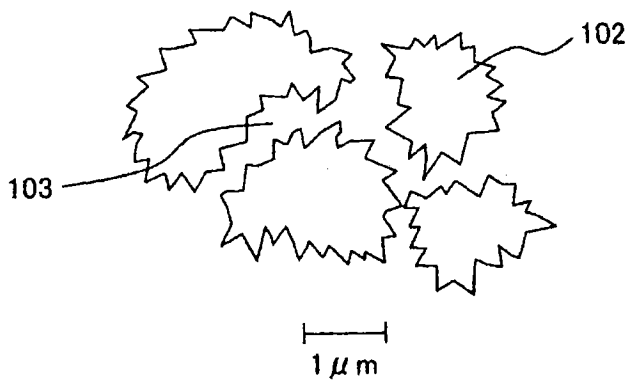


图 3C

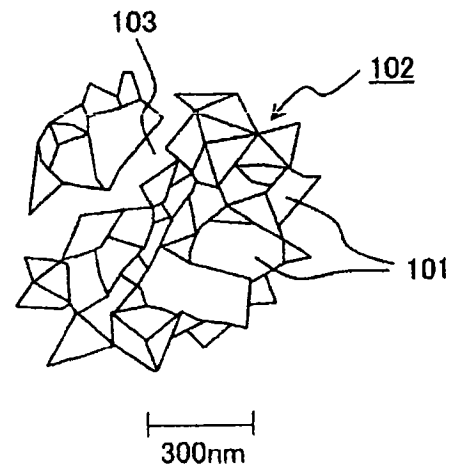


图 3D

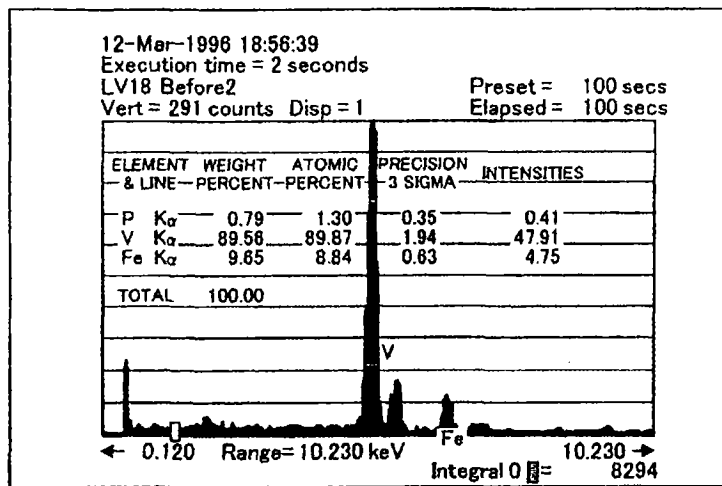


图 4

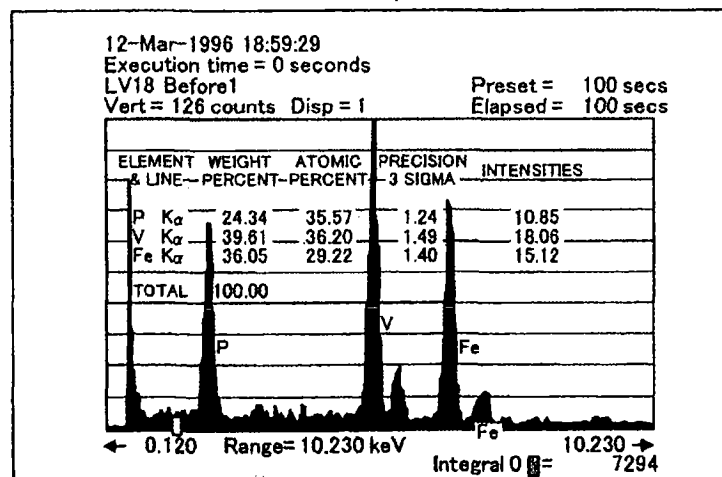


图 5

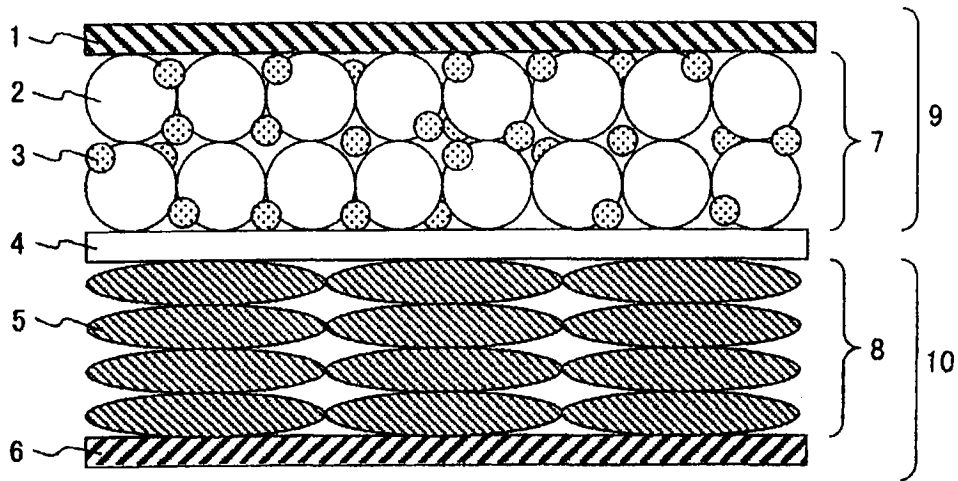


图 6

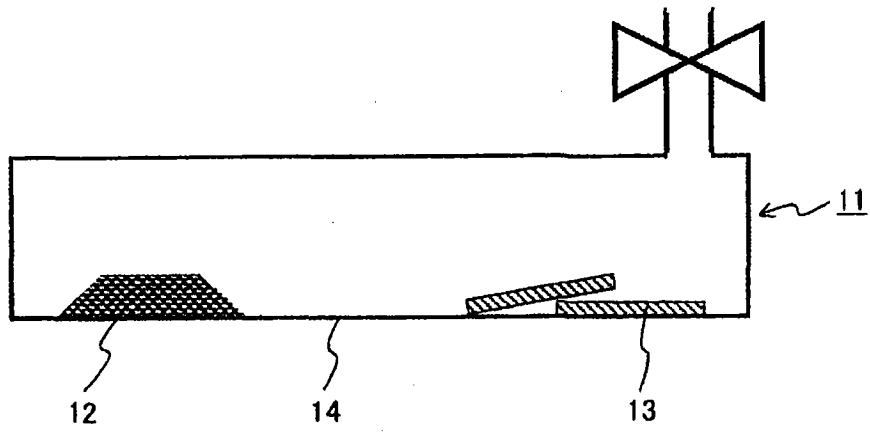


图 7

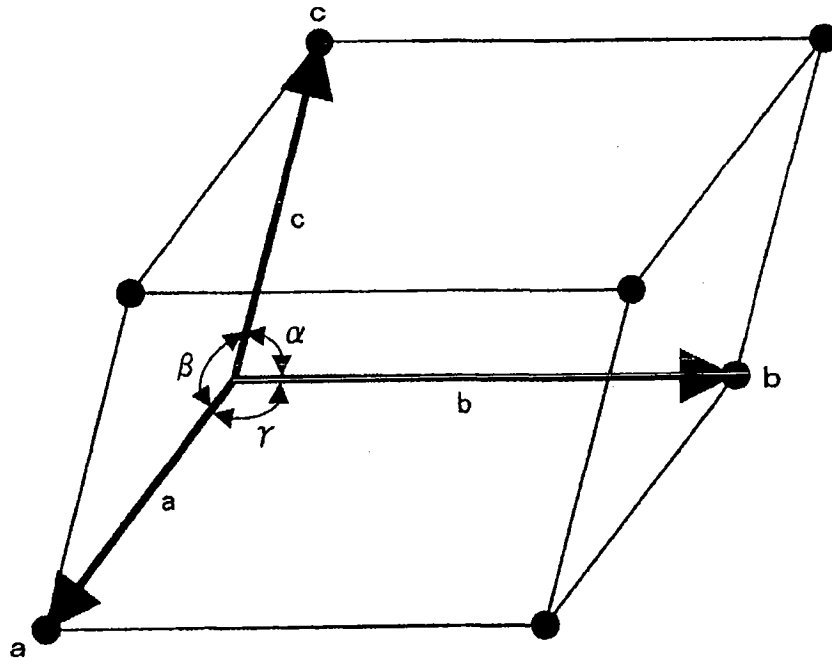


图 8