



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920928 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201610815565.4

(22)申请日 2016.09.09

(30)优先权数据

2015-180367 2015.09.14 JP

(71)申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72)发明人 原田康宏 高见则雄

(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 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

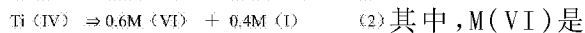
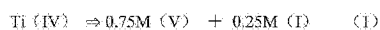
权利要求书2页 说明书24页 附图5页

(54)发明名称

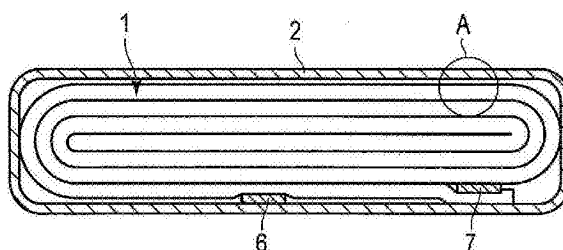
活性物质、非水电解质电池、电池包及车辆

(57)摘要

本发明提供活性物质、非水电解质电池、电池包及车辆。根据实施方式,提供含有单斜晶型铌-钛复合氧化物的活性物质。活性物质的 Nb_2TiO_7 的构成元素的铌(Nb)或钛(Ti)的一部分被元素置换。这里,Nb或Ti的置换满足以下式子(1)~(3)中的任一个式子。



Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,
M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个。

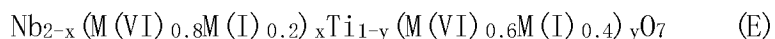
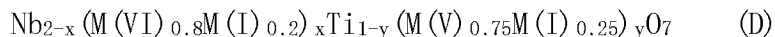
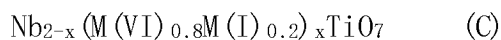
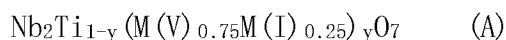


1. 一种活性物质,其含有Nb₂TiO₇的构成元素的铌Nb或钛Ti的一部分按照满足以下式子(1)~(3)中的任一个式子的方式被元素置换了的单斜晶型铌-钛复合氧化物,



其中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个。

2. 根据权利要求1所述的活性物质,其特征在于,所述单斜晶型铌-钛复合氧化物用以下通式(A)~(E)中的任一个表示,



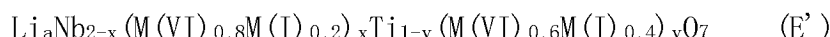
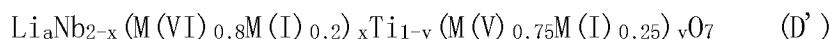
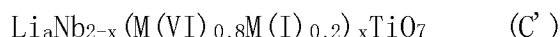
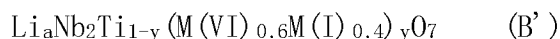
其中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$ 。

3. 根据权利要求2所述的活性物质,其中,所述通式(A)、(B)、(D)及(E)中, $0 < y < 1$ 。

4. 根据权利要求2所述的活性物质,其中,所述通式(A)、(B)、(D)及(E)中, $0.1 \leq y \leq 0.9$ 。

5. 根据权利要求2所述的活性物质,其中,所述通式(C)、(D)及(E)中, $0.1 \leq x \leq 1.0$ 。

6. 根据权利要求1所述的活性物质,其特征在于,所述单斜晶型铌-钛复合氧化物用以下通式(A')~(E')中的任一个表示,



其中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 \leq a \leq 5$ 。

7. 根据权利要求6所述的活性物质,其中,所述通式(A')、(B')、(D')及(E')中, $0 < y < 1$ 。

8. 根据权利要求6所述的活性物质,其中,所述通式(A')、(B')、(D')及(E')中, $0.1 < y \leq 0.9$ 。

9. 根据权利要求6所述的活性物质,其中,所述通式(C')、(D')及(E')中, $0.1 \leq x \leq 1.0$ 。

10. 根据权利要求1所述的活性物质,其特征在于,所述单斜晶型铌-钛复合氧化物中,所述钛的另一部分被Zr、Hf、Ge、Sn中的至少1个置换。

11. 根据权利要求1所述的活性物质,其特征在于,所述单斜晶型铌-钛复合氧化物中,所述钛的另一部分按照置换量相对于所述单斜晶型铌-钛复合氧化物的结晶结构中的Ti位

点达到一半以下的方式、被Zr、Hf、Ge中的至少1个置换。

12. 一种非水电解质电池, 其特征在于, 其包含含有权利要求1~11中任一项所述的活性物质的负极、正极和非水电解质。

13. 一种电池包, 其特征在于, 其包含权利要求12所述的非水电解质电池。

14. 根据权利要求13所述的电池包, 其进一步含有通电用的外部端子和保护电路。

15. 根据权利要求13所述的电池包, 其具备多个所述非水电解质电池, 所述非水电解质电池串联、并联或组合了串联和并联地进行电连接。

16. 一种车辆, 其搭载有权利要求13所述的电池包。

17. 根据权利要求16所述的车辆, 其中, 所述电池包对所述车辆的动力的再生能量进行回收。

活性物质、非水电解质电池、电池包及车辆

技术领域

[0001] 实施方式涉及活性物质、非水电解质电池、电池包及车辆。

背景技术

[0002] 近年来,作为高能量密度电池,开发了锂离子二次电池等非水电解质电池。非水电解质电池作为混合动力汽车或电动汽车等车辆的电源备受期待。另外,作为昼夜耗电量的均衡化或智能电网等用途的固定型电源用电池也备受关注。因此,非水电解质电池还要求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具有充电时间非常短的优点。另外,这种非水电解质电池在混合动力汽车中可以提高动力性能。进而,这种非水电解质电池可以有效地将车辆动力的再生能量回收。

[0003] 快速充放电可通过电子和锂离子在正极与负极之间迅速地移动而得以实现。使用了碳系负极的电池由于反复进行快速充放电,有金属锂的树枝状结晶析出在电极上的情况。树枝状结晶有导致内部短路、结果引起发热和/或着火的危险。

[0004] 因此,开发了代替碳质物而使用金属复合氧化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可进行稳定的快速充放电、寿命比碳系负极长的特性。

[0005] 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低。因此,使用了钛氧化物的电池具有能量密度低的问题。

[0006] 例如,钛氧化物的电极电位以金属锂基准计为约1.5V,比碳系负极的电位更高(贵)。钛氧化物的电位是因电化学地对锂进行嵌入脱嵌时的 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 之间的氧化还原反应所致,因而受到电化学方面的制约。另外,还有在1.5V左右高的电极电位下锂离子的快速充放电可稳定地进行的事实。因而,为了提高能量密度而降低电极电位实际上是困难的。

[0007] 另一方面,关于每单位重量的容量,二氧化钛(锐钛矿结构)的理论量为165mAh/g左右、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等锂钛复合氧化物的理论容量也为180mAh/g左右。另一方面,通常的石墨系电极材料的理论容量为385mAh/g以上。因此,钛氧化物的容量密度与碳系负极材料的容量密度相比显著地低。这是由于在钛氧化物的结晶结构中对锂进行嵌入的位点少,在结构中锂易于稳定化,因而实质的容量降低。

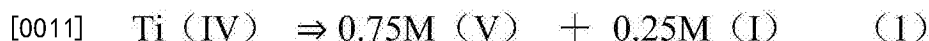
[0008] 鉴于上述事实,探讨了含有钛(Ti)和铌(Nb)的新型电极材料。期待这种材料具有高的充放电容量。特别是, $TiNb_2O_7$ 所示的复合氧化物具有超过380mAh/g的高理论容量,但是 $TiNb_2O_7$ 的电极的实用容量低至260mAh/g左右,具有充放电的寿命短的问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供具有高能量密度、优异的快速充放电性能及长寿命性能的活性物质,使用了该活性物质的非水电解质电池及含有该电池的电池包。

[0010] 根据实施方式,提供含有单斜晶型铌-钛复合氧化物的活性物质。活性物质的 Nb_2TiO_7 的构成元素的铌(Nb)或钛(Ti)的一部分被元素置换。这里,Nb或Ti的置换满足以下

的式子(1)~(3)中的任一个式子。



[0014] 其中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个。

[0015] 另一实施方式中,提供包含含有上述活性物质的负极、正极和非水电解质的非水电解质电池。

[0016] 另外,在再一个实施方式中,提供含有上述非水电解质电池的电池包。

[0017] 在又一个实施方式中,提供搭载有上述电池包的车辆。

[0018] 根据上述构成的活性物质,可以提供具有高能量密度和优异的快速充放电性能及长寿命性能的活性物质、非水电解质电池、电池包及车辆。

附图说明

[0019] 图1是表示单斜晶型 $\text{Nb}_2\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ 的结晶结构的示意图。

[0020] 图2是从其他方向观察图1的结晶结构的示意图。

[0021] 图3是第2实施方式的一例的扁平型非水电解质电池的截面图。

[0022] 图4是图3的A部的放大截面图。

[0023] 图5是示意地表示第2实施方式的另一例的扁平型非水电解质电池的部分缺失立体图。

[0024] 图6是图5的B部的放大截面图。

[0025] 图7是第3实施方式的电池包的分解立体图。

[0026] 图8是表示图7的电池包的电路的模块图。

[0027] 图9是表示具备第3实施方式的电池包的一例汽车的示意图。

具体实施方式

[0028] 以下参照附图说明实施方式。

[0029] (第1实施方式)

[0030] 第1实施方式的活性物质含有单斜晶型的铌复合氧化物,所述活性物质是在铌-钛复合氧化物 Nb_2TiO_7 的晶格中、铌位点的铌(Nb)或钛位点的钛(Ti)的一部分如以下式子(1)~(3)中任一个式子所示那样被元素M(M(VI)、M(V)、M(I))置换了的活性物质。



[0034] 其中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个。

[0035] 更详细地说,上述式子(1)~(3)中,M(VI)可以是Mo及W中的一个、或者是Mo和W两者的组合。M(V)可以是Nb、Ta、V中的任一个、或者它们中2个以上的组合。M(I)可以是Na、K、

Rb、Cs中的任一个、或者它们中2个以上的组合。

[0036] 铌-钛复合氧化物主要显示单斜晶型的结晶结构。作为其例子,将单斜晶型 $\text{Nb}_2\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ 的结晶结构的示意图示于图1及2中。

[0037] 如图1所示,单斜晶型 $\text{Nb}_2\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ 的结晶结构中金属离子101和氧化物离子102构成骨架结构部分103。其中,金属离子101由在结晶结构的各结晶位点上以Nb:Ti:Na=2.075:0.9:0.025的比例随机配置的Nb离子、Ti离子和Na离子构成。通过三维地交替配置该骨架结构部分103,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成为锂离子的嵌入点。锂离子可以以0摩尔到最大5.0摩尔嵌入到该结晶结构中。嵌入5.0摩尔锂离子时,可以表示为 $\text{Li}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ 。

[0038] 图1中,区域105及区域106是在[100]方向和[010]方向上具有二维通道的部分。分别如图2所示,在单斜晶型 $\text{Nb}_2\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ 的结晶结构中,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和区域106的[001]方向上的导电通路。通过存在该导电通路,锂离子可以在区域105和区域106之间往来。

[0039] 此外,本实施方式的电池用活性物质所含的铌-钛复合氧化物并非限于于此,但优选具有空间群C2/m的对称性、且至少一部分具有带有《Journal of Solid State Chemistry 53,pp144-147 (1984)》所记载的原子坐标的结晶结构。

[0040] 进而,对于上述结晶结构,在将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,由此保持结晶的电中性。本实施方式的铌-钛复合氧化物不仅将Ti离子从4价还原成3价、还将Nb离子从5价还原成3价。因而,单位活性物质重量的还原价数大。因此,即便嵌入许多的锂离子也可保持结晶的电中性。因此,与仅含有(未嵌入锂离子的状态下的)价数为4价的Ti离子的氧化钛等化合物相比,能量密度更高。另外,铌-钛复合氧化物具有1.5V(相对于Li/Li⁺)左右的锂嵌入电位。因此,通过使用该活性物质,可以提供能够进行稳定的反复快速充放电的电池。

[0041] 以 TiNb_2O_7 为代表的一般的铌-钛复合氧化物的理论容量为387mAh/g左右,这是具有尖晶石结构的钛氧化物的2倍以上的值。但是,确认到目前报告的铌-钛复合氧化物的实际容量比理论容量低,为260mAh/g左右。

[0042] 本发明人们发现,对于铌-钛复合氧化物,通过预先在结晶结构中利用置换配置钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)等离子半径大的元素,可以扩大上述锂离子的导电通路。当晶格增大时,它们的导电通路扩大、锂离子变得易于移动。通过将具有锂离子的扩散迅速的2维通道的区域和连接它们的[001]方向的导电通路扩大,锂离子在嵌入空间中的嵌入脱嵌性提高、同时锂离子的嵌入脱嵌空间实效性地有所增加。由此,能够提高具有高容量和高快速充放电性能的活性物质。进而,能够抑制锂离子在嵌入脱嵌时所产生的晶格的膨胀收缩、可以期待寿命性能的提高。

[0043] 因此,本实施方式提供一种含有具有下述组成的铌复合氧化物的活性物质,所述组成相当于在铌-钛复合氧化物 Nb_2TiO_7 中、将铌或钛的一部分以满足以下式子(1)~(3)中的任一个式子的方式用元素M(M(VI)、M(V)、M(III))置换了的化合物。





[0047] 上述式子(1)~(3)中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个。在上述化合物中不含锂的状态、例如合成该化合物时的状态下、或者使作为活性物质在负极中含有该化合物的电池完全地放电的状态下,M(VI)的价数为6、M(V)的价数为5、M(I)的价数为1。

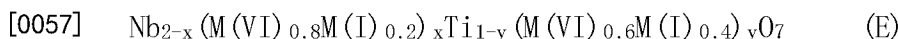
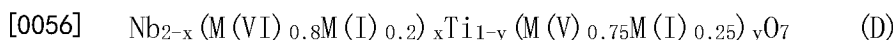
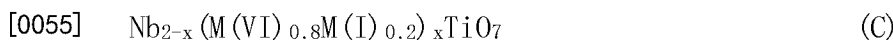
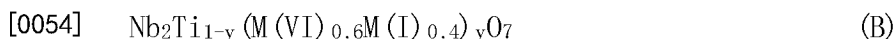
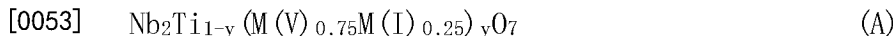
[0048] 这里,M(VI)可以是Mo及W中的一个、或者是Mo和W两者的组合。M(V)可以是Nb、Ta、V中的任一个、或者它们中2个以上的组合。M(I)可以是Na、K、Rb、Cs中的任一个、或者它们中2个以上的组合。

[0049] 另外,式中所记载的0.75及0.25的数值是表示基于用于保持电荷中性的化学计量比的数值。实施方式的化合物由于含有过渡金属,因此即便该数值以 $\pm 6\%$ 左右的范围有所偏离,由于通过过渡金属的氧化还原而保持电荷中性,因而也可获得目标结晶相的活性物质。但是,由于数值的偏离会对能够充电的容量造成影响,因此优选数值的偏离小于3%。

[0050] 另外,上述使电池完全地放电的状态表示通过将含有该化合物的电极在相对于金属锂电位为+3.0V的电位下保持1小时以上、从而使该化合物中的可移动Li离子脱嵌了的状态。

[0051] 具体地说,为了制作完全放电的状态,在干燥氩气气氛下将上述电池分解之后,将含有该化合物的电极取出。使用该电极,构成以金属锂作为对电极及参比电极的3极式半电池。此时,该电极相对于金属锂负极作为正极进行工作。充放电装置中,在充电方向(Li从该电极脱嵌的方向)上流入电流直至单电池电位达到3.0V。达到3.0V之后,再保持于该电位1小时以上,进行Li离子从含有该化合物的电极上的脱嵌,从而可以成为完全放电的状态。

[0052] 本实施方式中,铌复合氧化物优选是以下通式(A)~(E)中任一个所示的化合物。



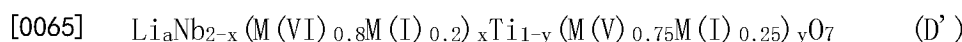
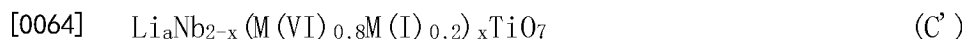
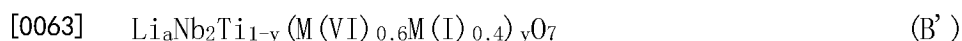
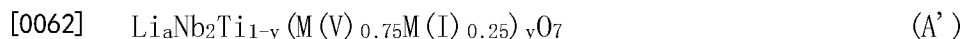
[0058] 其中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个, $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 。

[0059] 更详细地说,上述式子(A)~(E)中,M(VI)可以是Mo及W中的一个、或者是Mo和W两者的组合。M(V)可以是Nb、Ta、V中的任一个、或者它们中2个以上的组合。M(I)可以是Na、K、Rb、Cs中的任一个、或者它们中2个以上的组合。

[0060] 这里,下角标y的值为0.1以上时,Ti位点被充分地置换,可以期待提高实施方式的活性物质的上述性能。另外,当下角标y超过0.9时,特别是为1时,由于活性物质中的Ti不足,因此有无法获得高容量的危险。因而,上述通式(A)、(B)、(D)、(E)中,优选 $0 < y < 1$ 、更优选 $0.1 < y \leq 0.9$ 。进而,若下角标x的值为0.1以上时,则Nb位点被充分地置换,可以期待提高实施方式的活性物质的性能。因此,上述通式(C)~(E)中更优选 $0.1 < x \leq 1.0$ 。

[0061] 上述通式(A)~(E)所示的全部化合物具有可对锂进行嵌入的结晶结构。因此,在锂离子电池中使用含有这些化合物的活性物质时,随着电池的充放电,可以将锂离子嵌入到化合物中。考虑到锂在化合物中的嵌入、脱嵌,可以将上述通式(A)~(E)表示为以下的通

式(A') ~ (E')。



[0067] 其中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个, $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 5$ 。

[0068] 更详细地说,上述式子(A') ~ (E')中,M(VI)可以是Mo及W中的一个、或者是Mo和W两者的组合。M(V)可以是Nb、Ta、V中的任一个、或者它们中2个以上的组合。M(I)可以是Na、K、Rb、Cs中的任一个、或者它们中2个以上的组合。

[0069] 上述通式(A') ~ (E')中,下角标a通过伴随电池的充放电的锂在该活性物质中的嵌入和脱嵌、可在 $0 \leq a \leq 5$ 的范围内变化。即,下角标a表示作为活性物质的该化合物所含有的锂离子的量。

[0070] 前述的单斜晶型结晶结构中的锂的嵌入位点即便是嵌入锂、导致晶格常数的变化,也可稳定地维持其结构。

[0071] 接着,结晶结构中的Nb和Ti、以及将它们置换的M(V)、M(VI)都能够以均匀的比例存在于等价的结晶位点上。这里,结晶位点是等价的是指结晶中的对称性等同的位置。这些各个等价的结晶位点中,Nb、Ti、M(V)、M(VI)均能够以相同的概率存在。如此,各种元素以均匀的比例存在于等价的结晶位点是指结晶位点中的元素分布没有不均。即,各种元素遍及所有所占有的结晶位点、随机地、到处地配置。换言之,在结晶结构中的占有位点上,Nb、Ti、M(V)、M(VI)随机地排列。

[0072] 由于如此地获得随机排列,即便是基于上述置换式(1) ~ (3)对Nb或Ti的一部分或全部进行置换,也可维持图1及图2所示的结构。但是,结晶结构中的Nb由于与充放电容量的相关性大,因此超过总Nb量的一半进行置换时,容量会大幅降低。

[0073] 另一方面,作为M(I)的Na、K、Rb、Cs是离子半径比Nb或Ti及M(V)、M(VI)更大的元素。这些M(I)元素可以存在于与上述Nb及Ti等价的位点上、或者也可以存在于与锂嵌入位点等价的结晶位点上。含有具有更大离子半径的M(I)元素的复合氧化物可以具有带有更大体积的晶格。作为活性物质使用了可以具有带有大体积的晶格的复合氧化物的非水电解质电池能够具有进一步提高的反复充放电性能。结果,可以显示更为优异的寿命性能。这是由于,通过预先增大晶格体积,可抑制因锂离子的嵌入脱嵌所导致的晶格的膨胀收缩,能够抑制结晶的断裂或自电极集电体的剥离。

[0074] 另一方面,即便是用离子半径大的4价元素对结晶结构中的Ti进行置换,也可获得相同的效果。这里,4价的元素是指在锂离子未电化学地嵌入复合氧化物的状态下、价数为4的元素,表示为M(IV)。具体地说,作为M(IV),通过将Zr、Hf、Ge、Sn随机地置换在Ti位点上,可以提高晶格常数。但是,这些元素中,除Sn以外的元素在能够对锂进行嵌入及脱嵌的电位下没有电化学活性,并不参与伴随锂的嵌入及脱嵌的氧化还原。因此,这些元素的置换量优选相对于Ti位点为一半(相当于0.5摩尔)以下。作为一例,示出在 $\text{Li}_a\text{Nb}_2\text{Ti}_{1-y}(\text{M}(\text{V})_{0.75}\text{M}(\text{I})_{0.25})_y\text{O}_7$ 所示组成的化合物中,利用M(IV)将Ti进一步置换的情况。这里, $\text{M}(\text{IV}) = \text{Zr}$ 、 Hf 、

Ge时,组成表示为 $\text{Li}_a\text{Nb}_2\text{M}(\text{IV})_z\text{Ti}_{1-y-z}(\text{M}(\text{V})_{0.75}\text{M}(\text{I})_{0.25})_y\text{O}_7$ ($0 < y \leq 1, 0 \leq z \leq 0.5, 0 \leq a \leq 5$)。此时,仅 $\text{M}(\text{IV}) = \text{Sn}$ 时,能够将下角标 z 的范围扩大为0以上且1以下,组成变为 $\text{Li}_a\text{Nb}_2\text{M}(\text{IV})_z\text{Ti}_{1-y-z}(\text{M}(\text{V})_{0.75}\text{M}(\text{I})_{0.25})_y\text{O}_7$ ($0 < y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq a \leq 5$)。

[0075] 第1实施方式的电池用活性物质作为负极活性物质进行使用时,上述通式所示的复合氧化物在完全放电状态下理论上不含锂。但是,实际上,将作为活性物质含有上述通式所示复合氧化物的电池暂时地充放电之后,即便是放电状态下,也有锂残留在该复合氧化物的结晶结构内的情况。但是,第1实施方式的电池用活性物质可以实现即便是锂存在于结晶结构内的状态下、也能够显示优异的快速充放电性能及反复充放电性能的非水电解质电池。

[0076] <粒径及比表面积>

[0077] 第1实施方式的电池用活性物质含有的复合氧化物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。例如,该复合氧化物的平均粒径可以为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。平均粒径比 $0.1 \mu\text{m}$ 大时,则可以提高结晶性、使结晶结构稳定化。另外,通过使平均粒径小于 $10 \mu\text{m}$,可以使结晶中的Li离子的移动变得容易。另外,复合氧化物还可以形成由这种平均粒径的一次粒子构成的二次粒子。二次粒子的平均粒径例如为 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 。通过使二次粒子的平均粒径为 $1 \mu\text{m}$ 以上,可以使电极涂液稳定化,通过小于 $30 \mu\text{m}$,还可以应对减薄电极膜厚的设计。

[0078] 进而,第1实施方式的电池用活性物质含有的复合氧化物的BET比表面积并无特别限定,优选为 $0.1 \text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $100 \text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积为 $0.1 \text{m}^2/\text{g}$ 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率性能,而且能够缩短充电时间。另一方面,当比表面积小于 $100 \text{m}^2/\text{g}$ 时,与非水电解质的反应性不会变得过高、可以提高寿命性能。另外,比表面积小于 $100 \text{m}^2/\text{g}$ 时,可以使后述电极的制造中使用的含有活性物质的浆料的涂饰性变得良好。

[0079] <复合氧化物组成的确认方法>

[0080] 电池用活性物质的组成例如可以使用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)发光分光法进行分析。此时,各元素的存在比依赖于所使用的分析装置的灵敏度。因此,有数值自本申请所公开的元素比以测定装置的误差量有所偏离的情况。但是,即便是数值以分析装置的误差范围发生了偏离,也可充分地发挥本申请的性能。

[0081] <复合氧化物的固溶体状态的确认>

[0082] 复合氧化物中的金属M的固溶状态可以通过透射型电子显微镜观察(Transmission Electron Microscope; TEM)-能量分散型X射线分光法(Energy Dispersive X-ray spectroscopy; EDX)进行确认。

[0083] <复合氧化物的结晶结构的确认>

[0084] 电池用活性物质所含的复合氧化物的结晶结构例如可以通过组合粉末X射线衍射测定(X-Ray Diffraction; XRD)和利用Rietveld法进行的解析来确认。

[0085] 活性物质的粉末X射线衍射测定例如可如下进行。

[0086] 首先,将活性物质粉碎,制备平均粒径小于约 $5 \mu\text{m}$ 的试样。平均粒径可利用激光衍射法求得。将所得试样填充在形成于玻璃试样板上的深度为 0.2mm 的托架部分中。接着,自外部按压另外的玻璃板,使所填充的试样的表面变平。按照所填充的试样不会产生裂纹、空隙、凹凸等的方式,小心地填充恰好量的试样。另外,要留意玻璃板以充分的压力进行按压。

接着,将填充有试样的玻璃板设置在粉末X射线衍射装置中,使用Cu-K α 射线获得XRD图案。

[0087] 此外,当试样的取向性高时,根据试样的填充方法有峰的位置发生偏离、峰强度比发生变化的可能性。这种取向性显著高的试样使用毛细管进行测定。具体地说,将试样插入到毛细管中,将该毛细管载置于旋转式试样台上进行测定。利用这种测定方法,可以缓和取向性。毛细管使用林德曼玻璃制的毛细管。

[0088] 此时获得的XRD图案必须能够适用于Rietveld解析。为了收集Rietveld用数据,按照步宽达到衍射峰的最小半峰宽的1/3~1/5、最强反射的峰位置处的强度达到5000~10000粒子数的方式来适当地调整测定时间或X射线强度。

[0089] 利用Rietveld法对所得XRD图案进行解析。Rietveld法中,由预先推测的结晶结构模型来计算衍射图案。通过将计算值与实测值全部地拟合,可以精密地分析与结晶结构有关的参数(晶格常数、原子坐标、占有率等)。由此,可以研究所合成的氧化物的结晶结构的特征。另外,可以研究构成元素的各位点中的占有率。

[0090] 作为用于估算Rietveld解析中的观测强度和计算强度的一致程度的尺度,使用拟合参数S。需要按照该S小于1.8的方式来进行解析。另外,在决定各位点的占有率时,必须要考虑标准偏差 σ_j 。对于这里所定义的拟合参数S及标准偏差 σ_j ,利用《粉末X線解析の実際日本分析化学会X線分析研究懇談会編(粉末X射线解析的实际日本分析化学会X射线分析研究座谈会编)中井泉、泉富士夫编著(朝仓书店)》所记载的数学式进行推测。该方法中,对于本实施方式的具有空间群C2/m的对称性的单斜晶型铌-钛复合氧化物,试验了在结晶结构中的2a或4i的各金属元素占有位点中、假设各元素的离子均等地占有时进行拟合的情况;以及假设各元素的离子不均匀存在、每个元素地设定独立的占有率进行拟合的情况。在所试验的拟合中,可以判断拟合参数S的收敛值越小者、即拟合更优异者越接近实际的占有状态。由此,可以判断各元素是否随机地排列。

[0091] <复合氧化物的比表面积测定方法>

[0092] 第1实施方式的电池用活性物质所含有的复合氧化物的比表面积的测定可以利用以下方法进行:在液氮温度下使吸附占有面积已知的分子吸附在粉体粒子表面上,由其量求得试样的比表面积。最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。BET法的基础理论是将单分子层吸附理论Langmuir理论扩张到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] <对电极所含活性物质的测定>

[0094] 对作为电极材料含有在电池中的活性物质进行粉末X射线衍射测定、ICP测定、TEM-EDX测定及利用BET法的比表面积的测定时,例如可如下进行。

[0095] 首先,为了把握活性物质的结晶状态,形成锂离子自复合氧化物完全地脱嵌的状态。例如,以负极活性物质作为测定对象时,形成将含有该负极活性物质的电池完全地放电的状态。但是,如前所述,即便是处于完全放电状态,也有负极活性物质中存在残留的锂离子的情况。

[0096] 接着,在填充有氩的手套箱中将电池分解,取出电极。利用适当的溶剂对所取出的电极进行洗涤。作为适当的溶剂,例如可以使用碳酸甲乙酯等。

[0097] 粉末X射线衍射测定时,可以按照达到与粉末X射线衍射装置的托架面积为同等程度的面积的方式剪切如上洗涤的电极,制成测定试样。将该试样直接粘贴在玻璃托架上进

行测定。

[0098] 或者,在测定时也可将电极层从集电体上物理地剥离。当在溶剂中施加超声波时,易于将电极层从集电体上剥离。由如此剥离的电极层制备电极粉末试样,可以将该试样供至各种测定。

[0099] 此时,使用XRD预先测定对应于电极中作为集电体含有的金属箔的金属的峰,预先把握电极集电体来源的峰位置。另外,导电助剂或粘合剂等其他成分的峰位置也利用相同的方法预先进行测定、把握。集电体材料的峰与活性物质的峰重叠时,优选从集电体中将含有活性物质的层(例如后述的活性物质含有层)剥离后进行测定。这是为了在定量地测定峰强度时将重叠的峰分离。所剥离的活性物质含有层封入在毛细管中,载置于旋转试样台上进行测定。利用这种方法,可以在减小了取向性的影响的基础上获得活性物质的XRD图案。当然,只要是能够事先把握这些,则该操作可以省略。

[0100] 另外,由于残留于电极中的锂离子的影响,有可见粉末X射线衍射测定结果中混入了碳酸锂或氟化锂等杂质相的情况。杂质相的混入例如可以通过使测定气氛为不活泼性气体气氛或者进行电极表面的洗涤来防止。即便是杂质相,也可无视这些相进行解析。

[0101] 对于从电池中取出、经洗涤的电极中所含的活性物质,在进行ICP测定、TEM-EDX测定及利用BET法进行的比表面积测定时,与粉末X射线衍射测定同样,也是将该电极剪切至适当的大小或者将该活性物质从集电体上剥离来制成测定试样。

[0102] <制造方法>

[0103] 实施方式的活性物质可以利用以下的方法进行制造。

[0104] 首先,混合起始原料。作为用于铌-钛复合氧化物的起始原料,使用含有Li、Ti、Nb的氧化物或盐。作为起始原料使用的盐优选是碳酸盐及硝酸盐等在较低温度下分解产生氧化物的盐。

[0105] 起始原料以达到目标组成的元素比进行混合。接着,将所得混合物粉碎,获得尽量均匀的混合物。接着,对所得混合物进行烧成。烧成在500~1450℃的温度范围内分成2次以上进行共计10~40小时。烧成后,从电炉中迅速地取出,冷却至室温。优选在烧成物的温度从烧成温度在1小时以内达到100℃以下的条件下进行冷却。由此,可获得含有目标铌-钛复合氧化物的电极活性物质。

[0106] 另外,利用上述方法合成的铌-钛复合氧化物通过对含有该复合氧化物作为负极活性物质的电池进行充电,还可以嵌入锂离子。或者,通过作为起始原料使用碳酸锂等含有锂的化合物,也可作为含有锂的复合氧化物合成。

[0107] 根据以上的第1实施方式,由于含有以特定含有比含有M(I)元素和M(V)元素或M(VI)元素的铌复合氧化物,因此可以提供具有高能量密度和高快速充放电性能、且寿命性能优异的活性物质。

[0108] (第2实施方式)

[0109] 第2实施方式中,提供包含含有上述第1实施方式的活性物质的负极、正极、非水电解质、隔膜和外包装构件的非水电解质电池。

[0110] 以下对负极、正极、非水电解质、隔膜、外包装构件详细地说明。

[0111] 1) 负极

[0112] 负极含有集电体和负极层(即负极活性物质含有层)。负极层形成在集电体的单面

或两面上,含有活性物质和任意的导电剂及粘结剂。

[0113] 负极活性物质使用第1实施方式中说明过的电池用活性物质。由此,可以提供生产率优异且具有优异的快速充放电性能和高能量密度的电池。

[0114] 作为负极活性物质,可以单独使用第1实施方式中说明过的电池用活性物质,也可以与其他活性物质组合使用。其他的活性物质的例子包含具有锐钛矿结构的二氧化钛(TiO_2)、具有斜方锰矿结构的钛酸锂(例如 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)、具有尖晶石结构的钛酸锂(例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。其他活性物质可以使用1种或组合使用2种以上。

[0115] 导电剂是为了提高集电性能且抑制活性物质与集电体的接触电阻而配合的。导电剂的例子包含乙炔黑、炭黑及石墨等碳质物。

[0116] 粘结剂是为了将所分散的负极活性物质的间隙填埋且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)、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride;PVdF)、氟系橡胶及苯乙烯丁二烯橡胶。

[0117] 负极层中的活性物质、导电剂及粘结剂优选以分别为68质量%以上且96质量%以下、2质量%以上且30质量%以下及2质量%以上且30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,可以提高负极层的集电性能。另外,通过使粘结剂的量为2质量%以上,负极层与集电体的粘结性变得充分、可以期待优异的循环性能。另一方面,从谋求高容量化的方面出发,优选导电剂及粘结剂分别为28质量%以下。

[0118] 集电体使用在负极活性物质的锂的嵌入及脱嵌电位下在电化学上稳定的材料。集电体优选由铜、镍、不锈钢或铝、或者含有选自Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu及Si中的1种以上元素的铝合金制作。集电体的厚度优选为5~20 μm 。具有这种厚度的集电体可以获得负极的强度和轻量化的平衡。

[0119] 负极例如如下制作:将负极活性物质、粘结剂和导电剂混悬在常用的溶剂中,制备浆料,将该浆料涂布在集电体上并进行干燥,形成负极层之后,实施压制,从而制作。负极还可通过将负极活性物质、粘结剂及导电剂形成为料粒状而制成负极层、将其配置在集电体上来制作。

[0120] 2) 正极

[0121] 正极含有集电体和正极层(即正极活性物质含有层)。正极层形成在集电体的单面或两面上,含有活性物质和任意的导电剂及粘结剂。

[0122] 活性物质例如可以使用氧化物或硫化物。氧化物及硫化物的例子包含对锂进行嵌入的二氧化锰(MnO_2)、氧化铁、氧化铜、氧化镍、锂锰复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 Li_xMnO_2)、锂镍复合氧化物(例如 Li_xNiO_2)、锂钴复合氧化物(例如 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(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、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 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、钒氧化物(例如 V_2O_5)及锂镍钴锰复合氧化物。上述式中, $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 。作为活性物质,可以单独使用这些化合物或者组合使用多个化合物。

[0123] 更优选的活性物质的例子包含正极电压高的锂锰复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、锂镍复合氧化物(例如 Li_xNiO_2)、锂钴复合氧化物(例如 Li_xCoO_2)、锂镍钴复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、具有尖晶石结构的锂锰镍复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、锂锰钴复合氧化物(例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、锂磷酸铁(例如 Li_xFePO_4)及锂镍钴锰复合氧化物。上述式中, $0 < x \leq$

1、 $0 < y \leq 1$ 。

[0124] 作为电池的非水电解质使用常温熔融盐时,优选活性物质的例子包含锂磷酸铁、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ ($0 \leq x \leq 1$)、锂锰复合氧化物、锂镍复合氧化物及锂镍钴复合氧化物。这些化合物由于与常温熔融盐的反应性低,因此可以提高循环寿命。

[0125] 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以使锂离子的固体内扩散顺畅地进行。

[0126] 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可以充分地确保锂离子的嵌入、脱嵌位点。具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积的正极活性物质在工业生产上易于处理且可以确保良好的充放电循环性能。

[0127] 粘结剂是为了将活性物质和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)、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride;PVdF)、氟系橡胶。

[0128] 导电剂是为了提高集电性能且抑制活性物质与集电体的接触电阻而根据需要配合的。导电剂的例子包含乙炔黑、炭黑及石墨等碳质物。

[0129] 正极层中,优选活性物质及粘结剂以分别为80质量%以上且98质量%以下、2质量%以上且20质量%以下的比例进行配合。

[0130] 粘结剂通过达到2质量%以上的量,可获得充分的电极强度。另外,通过达到20质量%以下,可以减少电极的绝缘体的配合量、减小内部电阻。

[0131] 添加导电剂时,优选活性物质、粘结剂及导电剂以分别为77质量%以上且95质量%以下、2质量%以上且20质量%以下及3质量%以上且15质量%以下的比例进行配合。导电剂通过达到3质量%以上的量,可以发挥上述效果。另外,通过达到15质量%以下,可以减少高温保存下的正极导电剂表面上的非水电解质的分解。

[0132] 集电体优选是铝箔或者含有选自Mg、Ti、Zn、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu及Si中的一种以上元素的铝合金箔。

[0133] 铝箔或铝合金箔的厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。铝箔的纯度优选为99质量%以上。铝箔或铝合金箔所含的铁、铜、镍、铬等过渡金属的含量优选为1质量%以下。

[0134] 正极例如如下制作:将活性物质、粘结剂及根据需要配合的导电剂混悬在适当的溶剂中,制备浆料,将该浆料涂布在正极集电体上并进行干燥,形成正极层之后,实施压制,从而制作。正极还可以通过将活性物质、粘结剂及根据需要配合的导电剂形成为料粒状而制成正极层、将其配置在集电体上来制作。

[0135] 3) 非水电解质

[0136] 非水电解质例如可以是通过将电解质溶解在有机溶剂中而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。

[0137] 液状非水电解质优选是以0.5摩尔/L以上且2.5摩尔/L以下的浓度将电解质溶解在有机溶剂中而成的。

[0138] 电解质的例子包含高氯酸锂(LiClO_4)、六氟化磷酸锂(LiPF_6)、四氟化硼酸锂(LiBF_4)、六氟化砷锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)及双三氟甲烷磺酰亚胺锂 $[\text{LiN}$

(CF₃SO₂)₂]等锂盐及它们的混合物。电解质优选是即便在高电位下也难以氧化的物质,最优选LiPF₆。

[0139] 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)等环状碳酸酯;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)等链状碳酸酯;四氢呋喃(tetrahydrofuran;THF)、2-甲基四氢呋喃(2-methyltetrahydrofuran;2-MeTHF)、二氧杂戊环(dioxolane;DOX)等环状醚;二甲氧基乙烷(dimethoxyethane;DME)、二乙氧基乙烷(diethoxyethane;DEE)等链状醚;γ-丁内酯(gamma-butyrolactone;GBL)、乙腈(acetonitrile;AN)及环丁砜(sulfolane;SL)。这些有机溶剂可单独使用或者作为混合溶剂使用。

[0140] 高分子材料的例子包含聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride;PVdF)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile;PAN)、聚环氧乙烷(polyethylene oxide;PEO)。

[0141] 或者非水电解质还可以使用含有锂离子的常温熔融盐(离子性融体)、高分子固体电解质、无机固体电解质等。

[0142] 常温熔融盐(离子性融体)是指由有机物阳离子和阴离子的组合而成的有机盐中在常温(15~25℃)下可作为液体存在的化合物。常温熔融盐包含单独地作为液体存在的常温熔融盐、通过与电解质混合而变成液体的常温熔融盐、通过溶解在有机溶剂中而变成液体的常温熔融盐。一般来说,非水电解质电池中使用的常温熔融盐的熔点为25℃以下。另外,有机物阳离子一般具有季铵骨架。

[0143] 高分子固体电解质通过将电解质溶解在高分子材料中并进行固体化来制备。

[0144] 无机固体电解质是具有锂离子传导性的固体物质。

[0145] 4) 隔膜

[0146] 隔膜例如可以由含有聚乙烯、聚丙烯、纤维素或聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride;PVdF)的多孔质膜或者合成树脂制无纺布形成。其中,由聚乙烯或聚丙烯形成的多孔质膜由于可以在一定温度下熔融、能够阻断电流,因而可以提高安全性。

[0147] 5) 外包装构件

[0148] 外包装构件可以使用厚度为0.5mm以下的层压膜或厚度为1mm以下的金属制容器。层压膜的厚度更优选为0.2mm以下。金属制容器更优选厚度为0.5mm以下、进一步优选厚度为0.2mm以下。

[0149] 外包装构件的形状可以是扁平型(薄型)、方型、圆筒型、硬币型、纽扣型等。外包装构件还可以是对应电池尺寸、例如装载在便携电子设备等中的小型电池用外包装构件、装载在二轮~四轮的汽车等中的大型电池用外包装构件。

[0150] 层压膜使用金属层介于树脂层之间的多层膜。金属层为了轻量化优选是铝箔或铝合金箔。树脂层例如可以使用聚丙烯(polypropylene;PP)、聚乙烯(polyethylene;PE)、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate;PET)等高分子材料。层压膜可以通过热熔融合进行密封而成形为外包装构件的形状。

[0151] 金属制容器由铝或铝合金等制作。铝合金优选是含有镁、锌、硅等元素的合金。合金中含有铁、铜、镍、铬等过渡金属时,其含量优选为100ppm以下。

[0152] 6) 非水电解质二次电池

[0153] 接着,参照附图更为具体地说明第2实施方式的非水电解质电池。图3是扁平型非水电解质二次电池的截面图。图4是图3的A部的放大截面图。其中,各图是用于促进实施方式的说明及其理解的示意图,其形状或尺寸、比例等与实际的装置有不同的方面,但这些也可参照以下的说明和公知的技术适当地进行设计变更。

[0154] 将扁平状的卷绕电极组1收纳在由2张树脂层之间存在有金属层的层压膜构成的袋状外包装构件2内。扁平状的卷绕电极组1如图4所示,通过将自外侧开始依次层叠负极3、隔膜4、正极5、隔膜4而成的层叠物卷绕成漩涡状、并进行压制成型而形成。

[0155] 负极3含有负极集电体3a和负极层3b。负极层3b中含有上述负极活性物质。最外壳的负极3如图4所示,具有仅在负极集电体3a的内表面侧的单面上形成有负极层3b的构成。其他的负极3是在负极集电体3a的两面上形成有负极层3b。

[0156] 正极5在正极集电体5a的两面上形成有正极层5b。

[0157] 如图3所示,在卷绕电极组1的外周端附近,将负极端子6连接在最外壳的负极3的负极集电体3a上,将正极端子7连接于内侧的正极5的正极集电体5a。这些负极端子6和正极端子7从袋状外包装构件2的开口部向外部延伸。例如将液状非水电解质从袋状外包装构件2的开口部注入。通过夹持负极端子6及正极端子7将袋状外包装构件2的开口部热封,将卷绕电极组1和液状非水电解质完全密封。

[0158] 负极端子6可以由在上述负极活性物质的Li嵌入脱嵌电位下电化学上稳定且具有导电性的材料形成。具体地说,可举出铜、镍、不锈钢或铝。负极端子6为了减少与负极集电体3a的接触电阻,优选由与负极集电体3a相同的材料形成。

[0159] 正极端子7例如可以由具有相对于锂离子金属的电位为3V以上且5V以下范围内的电稳定性和导电性的材料形成。具体地说,由铝或含有Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等元素的铝合金形成。正极端子7为了减小与正极集电体5a的接触电阻,优选由与正极集电体5a相同的材料形成。

[0160] 第2实施方式的非水电解质电池并非限于上述图2和图3所示的构成,还可以是例如如图5和图6所示构成的电池。图5是示意地表示第2实施方式的另一个扁平型非水电解质二次电池的部分缺失立体图,图6是图5的B部的放大截面图。

[0161] 将层叠型电极组11收纳在由2张树脂膜之间存在有金属层的层压膜构成的外包装构件12内。层叠型电极组11如图6所示,具有将正极13和负极14在其间存在有隔膜15的情况下交替地层叠而成的结构。正极13存在多张,分别具备集电体13a和搭载于集电体13a的两面上的正极活性物质含有层13b。负极14存在多张,分别具备负极集电体14a和搭载于负极集电体14a的两面上的负极活性物质含有层14b。各负极14的负极集电体14a的一边从负极14突出。突出的负极集电体14a电连接于带状的负极端子16。带状负极端子16的前端从外包装构件12向外部伸出。另外,虽未图示,但正极13的正极集电体13a的位于与负极集电体14a的突出边成相反侧的边从正极13突出。从正极13突出的正极集电体13a电连接于带状的正极端子17。带状的正极端子17的前端位于与负极端子16相反的一侧,从外包装构件12的边向外部伸出。

[0162] 根据以上的第2实施方式,由于含有第1实施方式的活性物质,因此可以提供具有高能量密度和高快速充放电性能、且寿命性能优异的非水电解质电池。

[0163] (第3实施方式)

[0164] 接着,参照附图说明第3实施方式的电池包。电池包具有1个或多个上述第2实施方式的非水电解质电池(单电池)。含有多个单电池时,将各单电池电串联或电并联地连接、配置。或者,这些单电池还可以组合串联及并联来进行连接。多个单电池还可以电连接、构成组电池。第3实施方式的电池包还可以含有多个组电池。

[0165] 第3实施方式的电池包可以进一步具备保护电路。保护电路对非水电解质电池的充放电进行控制。或者,还可以将作为电源使用电池包的装置(例如电子设备、汽车等)中所含的电路作为电池包的保护电路进行使用。

[0166] 另外,第3实施方式的电池包还可以进一步具备通电用的外部端子。通电用的外部端子是用于将来自非水电解质电池的电流输出至外部和/或用于将电流输入至非水电解质电池中的构件。换言之,作为电源使用电池包时,电流通过通电用的外部端子供给至外部。另外,对电池包进行充电时,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至电池包。

[0167] 图7及图8表示电池包20的一例。该电池包20含有多个具有图3所示结构的扁平型电池21。图7是电池包20的分解立体图,图8是表示图7的电池包20的电路的模块图。

[0168] 将多个单电池21按照延伸至外部的负极端子6及正极端子7统一为相同方向的方式进行层叠,利用胶带22进行捆扎,从而构成组电池23。这些单电池21如图8所示,相互间电串联地连接。

[0169] 印刷布线基板24面向负极端子6及正极端子7伸出的单电池21侧面进行配置。印刷布线基板24上如图8所示,搭载有热敏电阻25、保护电路26及向作为通电用外部端子的向外部设备的通电用端子27。此外,在印刷布线基板24面向组电池23的面上,为了避免与组电池23的布线不需要的连接,安装有绝缘板(未图示)。

[0170] 正极侧引线28连接于位于组电池23最下层的正极端子7,其前端插入在印刷布线基板24的正极侧插孔29中进行电连接。负极侧引线30连接于位于组电池23最上层的负极端子6,其前端插入在印刷布线基板24的负极侧插孔31中进行电连接。这些插孔29、31通过形成于印刷布线基板24的布线32、33,连接于保护电路26。

[0171] 热敏电阻25对单电池21的温度进行检测,将其检测信号发送至保护电路26。保护电路26可以在规定条件下阻断保护电路26与作为通电用外部端子的向外部设备的通电用端子27之间的正极侧布线34a及负极侧布线34b。规定条件是指例如热敏电阻25的检测温度达到规定温度以上的时刻。另外,规定条件是指检测到单电池21的过充电、过放电、过电流等的时刻。该过充电等的检测对各个单电池21或单电池21整体进行。检测各个单电池21时,可以检测电池电压,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。为图7及图8时,将用于检测电压的布线35连接于各个单电池21,通过这些布线35,将检测信号发送至保护电路26。

[0172] 在除了正极端子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。

[0173] 将组电池23与各保护片材36及印刷布线基板24一起收纳在收纳容器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布线基板24。组电池23位于被保护片材36和印刷布线基板24所包围的空间内。将盖38安装在收纳容器37的上面。

[0174] 另外,组电池23的固定中还可代替胶带22而使用热收缩带。此时,在组电池的两侧面配置保护片材,缠绕热收缩带之后,使热收缩带发生热收缩,从而捆扎组电池。

[0175] 图7、图8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联地连接。或者,还可以将串联连接和并联连接组合。还可以将组装好的电池包进一步串联连接或并联连接。

[0176] 另外,图7及图8所示的电池包具备多个单电池21,但第3实施方式的电池包也可具备1个单电池21。

[0177] 另外,电池包的样式根据用途可适当变更。本实施方式的电池包优选用于要求在取出大电流时循环性能优异的用途中。具体地说,作为数码相机的电源、或例如二轮~四轮混合电动汽车、二轮~四轮的电动汽车及电动助力自行车等车辆的车载用电池使用。特别优选作为搭载于车辆的车载用电池进行使用。

[0178] 搭载有第3实施方式的电池包的汽车等车辆中,电池包例如对车辆的动力的再生能量进行回收。作为车辆的例子,例如可举出二轮~四轮的混合电动汽车、二轮~四轮的电动汽车及电动助力自行车及电车。

[0179] 图9表示具备第3实施方式的一例电池包的一例汽车。

[0180] 图9所示的汽车41在车体前方的机舱内搭载有第3实施方式的一例电池包42。汽车中的电池包的搭载位置并非限定于机舱。例如,电池包还可以搭载于汽车的车体后方或座席下面。

[0181] 根据以上的第3实施方式,由于含有第2实施方式的非水电解质电池,因此可以提供具有高能量密度和高快速充放电性能且寿命性能优异的电池包。

[0182] [实施例]

[0183] 以下基于实施例更为详细地说明上述实施方式。

[0184] (合成)

[0185] <实施例1~5>

[0186] 实施例1~5中,对于 $\text{Nb}_2\text{Ti}_{1-y}(\text{M}(\text{V})_{0.75}\text{M}(\text{I})_{0.25})_y\text{O}_7$ 所示的化合物,合成使 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $\text{M}(\text{V})=\text{Nb}$ 、而 $y=0.1$ (实施例1)、 0.5 (实施例2)、 1.0 (实施例3)的3种化合物,以及使 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $y=0.1$ 、而 $\text{M}(\text{V})=\text{Ta}$ (实施例4)、 V (实施例5)的2种化合物的共计5种活性物质。首先,作为起始原料,将表1所示的市售的氧化物或碳酸盐试剂的以所记载的原料混合比称量的粉末投入到研钵中。作为具体例,实施例1中,将作为Ti源的 TiO_2 、作为Nb源的 Nb_2O_5 、作为 $\text{M}(\text{I})$ 源的 Na_2CO_3 按照达到 $1.0:1.153:0.0139$ 的混合比的方式投入到研钵中。另外,实施例1中,在 Nb_2O_5 在为最终获得的产物中的Nb源的同时,也是 $\text{M}(\text{V})$ 源。对于各个实施例1~5,在投入了原料粉末的研钵中添加乙醇,进行湿式混合。

[0187]

表1

	组成	Ti源 (混合比)	Nb源 (混合比)	M(Ⅰ)源 (混合比)	M(Ⅴ)源 (混合比)	M(Ⅵ)源 (混合比)	M(Ⅳ)源 (混合比)
实施例1	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.5}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	Na_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—
实施例2	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.5}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.5}\text{O}_7$ ($y=0.5$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (2.375)	Na_2CO_3 (0.125)	与Nb源合计	—	—
实施例3	$\text{Nb}_{2.75}\text{Na}_{0.25}\text{O}_7$ ($y=1.0$)	—	Nb_2O_5 (1.0)	Na_2CO_3 (0.0455)	与Nb源合计	—	—
实施例4	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.5}(\text{Ta}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.111)	Na_2CO_3 (0.139)	Ta_2O_5 (0.0417)	—	—
实施例5	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.5}(\text{V}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.111)	Na_2CO_3 (0.139)	V_2O_5 (0.0417)	—	—
实施例6	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.5}(\text{Mo}_{0.9}\text{Na}_{0.1})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.111)	Na_2CO_3 (0.0222)	—	MoO_3 (0.0667)	—
实施例7	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.5}(\text{W}_{0.9}\text{Na}_{0.1})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.111)	Na_2CO_3 (0.0222)	—	WO_3 (0.0667)	—
实施例8	$\text{Nb}_{1.5}(\text{Mo}_{0.9}\text{Na}_{0.1})_{0.1}\text{TiO}_7$ ($x=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (0.95)	Na_2CO_3 (0.0100)	—	MoO_3 (0.0800)	—
实施例9	$\text{Nb}_{1.5}(\text{Mo}_{0.9}\text{Na}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_7$ ($x=0.5$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (0.75)	Na_2CO_3 (0.0500)	—	MoO_3 (0.40)	—
实施例10	$\text{Nb}_{1.5}(\text{Mo}_{0.9}\text{Na}_{0.1})_{0.2}\text{TiO}_7$ ($x=0.2$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (0.50)	Na_2CO_3 (0.10)	—	MoO_3 (0.80)	—
实施例11	$\text{Nb}_{1.5}(\text{Mo}_{0.9}\text{Na}_{0.1})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}(\text{Ta}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($x=0.1, y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.056)	Na_2CO_3 (0.025)	Ta_2O_5 (0.0417)	MoO_3 (0.0889)	—

[0188] 接着,将如此获得的混合物放在电炉(箱型马弗炉)中,如表2所述地进行加热处理。具体地说,首先在850℃的温度下进行预烧成6小时。接着,将进行了预烧成的粉末从炉

中取出,进行再粉碎,进一步混合。

[0189] 对于如此获得的混合物,继续在1100℃的温度下用6小时的时间进行第1次的烧成。烧成之后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0190] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1100℃的温度下供至花费6小时的第2次的烧成。在烧成后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0191] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1100℃的温度下供至花费12小时的第3次的烧成。此时,将结束了1100℃温度下的烧成的粉末迅速地从电炉中取出,在室温大气中放冷。

[0192] 对各个实施例1~5,将第3次烧成后、即1100℃温度下烧成共计24小时所获得的粉末状产物作为实施例1~5的活性物质。

[0193] 表2

[0194]

	预烧成的有无	预烧成的条件 (温度/时间)	烧成温度	烧成时间 第1/第2/第3 (小时)	冷却条件 或热处理 条件
实施例1	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例2	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例3	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例4	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例5	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例6	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例7	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例8	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例9	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例10	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例11	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却

[0195] <实施例6、7>

[0196] 实施例6、7中,对于 $\text{Nb}_2\text{Ti}_{1-y}(\text{M}(\text{VI})_{0.6}\text{M}(\text{I})_{0.4})_y\text{O}_7$ 所示的化合物,在表1、表2所记载的合成条件下利用与实施例1~5相同的步骤合成使 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $y=0.1$ 、而 $\text{M}(\text{VI})=\text{Mo}$ (实施例6)、 W (实施例7)的2种活性物质,从而获得实施例6、7的活性物质。

[0197] <实施例8~10>

[0198] 实施例8~10中,对于 $\text{Nb}_{2-x}(\text{M}(\text{VI})_{0.8}\text{M}(\text{I})_{0.2})_x\text{TiO}_7$ 所示的化合物,在表1、表2所记载的合成条件下利用与实施例1~5相同的步骤合成使 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $\text{M}(\text{VI})=\text{Mo}$ 、而 $x=0.1$ (实施例8)、 0.5 (实施例9)、 1.0 (实施例10)的3种活性物质,从而获得实施例8~10的活性物质。

[0199] <实施例11>

[0200] 实施例11中,对于 $\text{Nb}_{2-x}(\text{M}(\text{VI})_{0.8}\text{M}(\text{I})_{0.2})_x\text{Ti}_{1-y}(\text{M}(\text{V})_{0.75}\text{M}(\text{I})_{0.25})_y\text{O}_7$ 所示的化合物,在表1、表2所记载的合成条件下利用与实施例1~5相同的步骤合成 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $\text{M}(\text{V})=\text{Ta}$ 、 $\text{M}(\text{VI})=\text{Mo}$ 、 $x=0.1$ 、 $y=0.1$ 的组成的活性物质,从而获得实施例11的活性物质。

[0201]

表3

	组成	Ti源 (混合比)	Nb源 (混合比)	M(I)源 (混合比)	M(V)源 (混合比)	M(VI)源 (混合比)	M(IV)源 (混合比)
实施例12	$\text{Nb}_{1.5}(\text{Mo}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9}(\text{Mo}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.1}\text{O}_7$ ($x=0.1, y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.056)	Na_2CO_3 (0.0333)	—	MoO_3 (0.1444)	—
实施例13	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1, z=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.297)	Na_2CO_3 (0.0156)	与Nb源合计	—	SnO_2 (0.125)
实施例14	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.1}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1, z=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.297)	Na_2CO_3 (0.0156)	与Nb源合计	—	SnO_2 (0.125)
实施例15	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1, z=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.297)	Na_2CO_3 (0.0156)	与Nb源合计	—	SnO_2 (0.125)
实施例16	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.1}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1, z=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (2.594)	Na_2CO_3 (0.0313)	与Nb源合计	—	SnO_2 (0.1250)
实施例17	$\text{Nb}_{2.0}\text{Sn}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1, z=0.9$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (2.594)	Na_2CO_3 (0.0313)	与Nb源合计	—	SnO_2 (0.1250)
实施例18	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{K}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	K_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—
实施例19	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Rb}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	Rb_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—
实施例20	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Cs}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	Cs_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—
实施例21	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	Na_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—
实施例22	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ ($y=0.1$)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	Na_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—

[0202]

表4

[0203]

	预烧成的有无	预烧成的条件 (温度/时间)	烧成温度	烧成时间 第1/第2/第3 (小时)	冷却条件 或热处理 条件
实施例12	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例13	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例14	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例15	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例16	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例17	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例18	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例19	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例20	有	850℃/6小时	1100℃	6/6/12	炉外冷却
实施例21	有	850℃/6小时	1100℃	12/6/6	炉外冷却
实施例22	有	850℃/6小时	1200℃	6/12/-	炉外冷却

[0204] <实施例12>

[0205] 实施例12中,对于 $\text{Nb}_{2-x}(\text{M}(\text{VI})_{0.8}\text{M}(\text{I})_{0.2})_x\text{Ti}_{1-y}(\text{M}(\text{VI})_{0.6}\text{M}(\text{I})_{0.4})_y\text{O}_7$ 所示的化合物,在表3、表4所记载的合成条件下利用与实施例1~5相同的步骤合成 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $\text{M}(\text{VI})=\text{Mo}$ 、 $x=0.1$ 、 $y=0.1$ 的组成的活性物质,从而获得实施例12的活性物质。

[0206] <实施例13~17>

[0207] 实施例13~17中,对于 $\text{Nb}_2\text{M}(\text{IV})_z\text{Ti}_{1-y-z}(\text{M}(\text{V})_{0.75}\text{M}(\text{I})_{0.25})_y\text{O}_7$ 所示的化合物,在表3、表4所记载的合成条件下利用与实施例1~5相同的步骤合成使 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $\text{M}(\text{V})=\text{Nb}$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.1$ 、而 $\text{M}(\text{IV})=\text{Zr}$ (实施例13)、 Hf (实施例14)、 Ge (实施例15)、 Sn (实施例16)的4种化合物和 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $\text{M}(\text{V})=\text{Nb}$ 、 $\text{M}(\text{IV})=\text{Sn}$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.9$ 的化合物(实施例17),从而获得实施例13~17的活性物质。

[0208] <实施例18~20>

[0209] 实施例18~20中,对于 $\text{Nb}_2\text{Ti}_{1-y}(\text{M}(\text{V})_{0.75}\text{M}(\text{I})_{0.25})_y\text{O}_7$ 所示的化合物,在表3、表4所记载的合成条件下利用与实施例1~5相同的步骤合成使 $\text{M}(\text{V})=\text{Nb}$ 、 $y=0.1$ 、而 $\text{M}(\text{I})=\text{K}$ (实施例18)、 Rb (实施例19)、 Cs (实施例20)的3种活性物质,从而获得实施例18~20的活性物质。

[0210] <实施例21~22>

[0211] 实施例21~22中,对于与实施例1相同的组成 $\text{Nb}_2\text{Ti}_{1-y}(\text{M}(\text{V})_{0.75}\text{M}(\text{I})_{0.25})_y\text{O}_7$ 所示的化合物,为了合成 $\text{M}(\text{I})=\text{Na}$ 、 $\text{M}(\text{V})=\text{Nb}$ 、 $y=0.1$ 的化合物,与实施例1同样地混合原料。接着,将如此获得的混合物放入电炉中,如表4所示地进行加热处理。具体地说,首先在850℃的温度下进行预烧成6小时。接着,将进行了预烧成的粉末从炉中取出,进行再粉碎,进行进一步混合。

[0212] 实施例21中,对如此获得的混合物,继续在1100℃的温度下用12小时的时间进行第1次的烧成。烧成之后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0213] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1100℃的温度下供至花费6小时的第2次的烧成。在烧成后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0214] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1100℃的温度下供至花费6小时的第

3次的烧成。此时,将结束了1100℃温度下的烧成的粉末迅速地从电炉中取出,在室温大气中放冷,获得实施例21的活性物质。

[0215] 在实施例22中,对预烧成后进行了再粉碎和混合所获得的混合物,同样地在1200℃的温度下用6小时的时间进行第1次的烧成。烧成后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0216] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1200℃的温度下供至花费12小时的第2次的烧成。此时,将1200℃下结束了烧成的粉末迅速地从电炉中取出,在室温大气中放冷,获得实施例22的活性物质。

[0217] <比较例1>

[0218] 比较例1中,使用与日本特开2012-99287号公报所记载的方法相同的方法,合成单斜晶型复合氧化物 TiNb_2O_7 。

[0219] 具体地说,如下地进行合成。按照摩尔比达到1:1的方式称量氧化钛粉末和五氧化铌粉末,将它们投入在研钵中。在该研钵中添加乙醇,进行湿式混合。将如此获得的混合物放在铂金坩埚中,在1100℃的温度下连续烧成20小时之后,在炉内慢慢冷却,获得比较例1的活性物质。此时,箱型马弗炉的炉内温度从1100℃冷却至100℃需要约3小时。

[0220] <比较例2>

[0221] 比较例2中,以与实施例1记载的方法相同的混合比混合原料粉末。对如此获得的混合物,与比较例1同样地在1100℃的温度下连续烧成20小时后,在炉内慢慢冷却,获得比较例2的活性物质。

[0222] <比较例3>

[0223] 比较例3中,以与实施例1记载的方法相同的混合比混合原料粉末。对该混合物,在850℃的温度下进行预烧成6小时。接着,将进行了预烧成的粉末从炉中取出,进行再粉碎,进一步进行混合。

[0224] 对于如此获得的混合物,继续在1100℃的温度下用6小时的时间进行第1次的烧成。烧成之后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0225] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1100℃的温度下供至花费6小时的第2次的烧成。在烧成后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0226] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1100℃的温度下供至花费12小时的第3次的烧成。之后,经烧成的粉末不是立即从电炉中取出,而是在炉内慢慢冷却,获得比较例3的活性物质。

[0227] <比较例4>

[0228] 比较例4中,以与实施例1记载的方法相同的混合比混合原料粉末。对该混合物,首先在850℃的温度下进行预烧成6小时。接着,将进行了预烧成的粉末从炉中取出,进行再粉碎,进一步进行混合。

[0229] 对于如此获得的混合物,继续在1100℃的温度下用6小时的时间进行第1次的烧成。烧成之后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0230] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1100℃的温度下供至花费6小时的第2次的烧成。在烧成后,将烧成粉从炉中取出,对烧成粉进行再混合。

[0231] 接着,将进行了再混合的烧成粉放在炉内,在1100℃的温度下供至花费12小时的

第3次的烧成。之后,在炉内慢慢冷却之后,再次在600℃下进行6小时的退火处理,获得比较例4的活性物质。

[0232] 将比较例1~4的活性物质的合成条件综合于以下的表5、表6。

[0233]

表5

	组成	Ti源 (混合比)	Nb源 (混合比)	M(I)源 (混合比)	M(V)源 (混合比)	M(VI)源 (混合比)	M(IV)源 (混合比)
比较例1	Nb_2TiO_7	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.0)	—	—	—	—
比较例2	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ (y=0.1)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	Na_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—
比较例3	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ (y=0.1)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	Na_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—
比较例4	$\text{Nb}_{2.0}\text{Ti}_{0.9}(\text{Nb}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{0.1}\text{O}_7$ (y=0.1)	TiO_2 (1.0)	Nb_2O_5 (1.153)	Na_2CO_3 (0.0139)	与Nb源合计	—	—

[0234] 表6

[0235]

	预烧成的有无	预烧成的条件 (温度/时间)	烧成温度	烧成时间 第1/第2/第3 (小时)	冷却条件 或热处理 条件
比较例1	无	—	1100℃	20/-/-	炉内冷却
比较例2	无	—	1100℃	20/-/-	炉内冷却
比较例3	有	850℃/6 小时	1100℃	6/6/12	炉内冷却
比较例4	有	850℃/6 小时	1100℃	6/6/12	600℃退火

[0236] (组成分析)

[0237] 利用ICP对实施例1~22以及比较例1~4获得的活性物质的组成进行分析。结果确认达到了目标的表1、表3、表5所记载的元素比。

[0238] (粉末X射线衍射测定)

[0239] 对于实施例1~22以及比较例1~4中获得的活性物质,如之前说明的那样,利用使用了Cu-K α 射线的粉末X射线衍射法进行测定,获得针对各个实施例1~22及比较例1~4中所得活性物质的X射线衍射图案。另外,活性物质的粉碎进行至活性物质试样的平均粒径达到10 μ m左右。

[0240] 利用Rietveld法对粉末X射线衍射法的结果进行解析,结果可知,实施例1~22及比较例1~4中获得的各个活性物质是具有与图1及图2所示单斜晶型复合氧化物的结晶结构相同或类似结晶结构的单斜晶型复合氧化物。另外,利用Rietveld法对晶格常数进行精密化的结果可知,实施例1~22中获得的全部晶格体积(a轴晶格常数 $\times$ b轴晶格常数 $\times$ c轴晶格常数)比较例1中获得的全部晶格体积更大。认为这是由于在结构中置换了离子半径大的1价元素(M(I))。进而可知,在实施例1~22中获得的全部试样中,包含置换元素的全部元素均匀地随机排列在各结晶位点上。认为导致该结果的原因在于,通过从烧成温度进行炉外冷却,构成元素通过热振动变成随机的状态,即元素配置保持在熵支配性的状态。

[0241] 另一方面,Rietveld解析的结果可知,在比较例2~4中获得的试样中,各个各种元素不均匀地存在于晶格中的一部分。认为导致该结果的原因在于,都是在烧成后进行炉内冷却或进行了退火处理,由此在结晶结构中,元素配置成为焓支配性的。另外,比较例1中获得的活性物质不含置换元素。

[0242] (TEM-EDX测定)

[0243] 对实施例1~22以及比较例1~4中获得的活性物质,如之前说明的那样进行TEM-EDX测定。结果可知,在实施例1~22中获得的活性物质中,置换了Nb或Ti的全部金属元素M以均匀的比例随机地进入单斜晶型复合氧化物TiNb₂O₇的晶格中的结晶位点中,生成了固溶体。

[0244] 另一方面,比较例2~4中获得的活性物质也同样地确认到固溶体的生成,但由扫描透射电子显微镜法(scanning transmission electron microscopy;STEM)的结果可知,金属元素M不均匀地存在于结晶结构中的一部分位点上。另外,比较例1中获得的活性物质不含金属元素M。

[0245] (电化学测定)

[0246] <实施例1>

[0247] 相对于实施例1中获得的活性物质100质量份,以10质量份的比例混合作为导电剂的乙炔黑,获得混合物。接着,将该混合物分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(N-Methyl-2-Pyrrolidone;NMP)中,获得分散液。在该分散液中相对于活性物质100质量份以10质量份的比例混合作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF),制作电极浆料。使用刮板将该浆料涂布在由铝箔构成的集电体上。将其在真空下、130℃下干燥12小时,获得电极。

[0248] 使用该电极、作为对电极的金属锂箔和非水电解质,制作实施例1的电化学测定单电池。作为非水电解质,使用在碳酸亚乙酯及碳酸二乙酯的混合溶剂(体积比1:1)中以1M浓度溶解有六氟化磷酸锂(LiPF₆)的物质。

[0249] 对于实施例1的电化学测定单电池,在室温下进行充放电试验。充放电试验在以金属锂电极基准计为1.0V~3.0V的电位范围下、使充放电电流值为0.2C(时间放电率)进行。此时,测定初次放电容量。实施例1的初次放电容量为278mAh/g。

[0250] 接着,对于实施例1的电化学测定单电池,分别测定使放电电流为0.2C时的放电容量(0.2C放电容量)和使放电电流为5.0C时的放电容量(5.0C放电容量)。将通过测定获得的5.0C放电容量除以通过同样测定而获得的0.2C容量,计算5.0放电容量/0.2C放电容量比。如此获得的5C放电容量维持率(相对于0.2C容量)成为速率性能的指标。

[0251] 另外,为了确认实施例1中获得的活性物质能够稳定地进行充放电,对于实施例1的电化学测定单电池,反复进行100个循环的充放电。1个循环是1次的充电及1次的放电。充放电是在以金属锂电极基准计为1.0V~3.0V的电位范围内、使电流值为1C(时间放电率)、在室温下进行的。

[0252] 如下确认100个循环后的放电容量维持率。对于反复100个循环充放电之后的实施例1的电化学测定单电池,再次以0.2C(时间放电率)进行充放电,求得100个循环后的放电容量。使初次放电容量为100%,计算放电容量维持率。即,通过将100个循环后的放电容量的值除以初次放电容量的值,计算100个循环后的放电容量维持率。如此获得的放电容量维持率成为活性物质的循环性能、即寿命性能的指标。

[0253] <实施例2~22及比较例1~4>

[0254] 与实施例1获得的活性物质同样地,使用实施例2~22中获得的活性物质以及比较例1~4中获得的活性物质,制作实施例2~22及比较例1~4的电化学测定单电池。对于实施例2~22以及比较例1~4的电化学测定单电池,进行与对实施例1的电化学测定单电池进行的电化学测定相同的测定。将它们的结果示于以下表7中。

[0255] 表7

[0256]

	初次放电容量 (mAh/g)	5.0C放电容量/ 0.2C放电容量比 (%)	100个循环后的 放电容量维持率 (%)
实施例1	278	89.5	85.3
实施例2	273	92.1	83.1
实施例3	258	81.6	74.9
实施例4	272	85.4	83.2
实施例5	270	83.1	86.0
实施例6	269	88.6	84.7
实施例7	265	81.3	80.4
实施例8	267	90.1	85.5
实施例9	259	80.8	79.4
实施例10	255	91.9	75.1
实施例11	266	88.5	81.2
实施例12	264	87.4	78.5
实施例13	270	88.7	83.8
实施例14	273	90.2	86.2
实施例15	267	86.7	85.4
实施例16	275	89.8	86.3
实施例17	263	90.5	80.9
实施例18	268	89.4	82.2
实施例19	265	90.6	83.1
实施例20	266	90.1	82.9
实施例21	277	89.6	85.3
实施例22	275	88.9	84.6
比较例1	251	80.3	68.5
比较例2	248	73.3	70.1
比较例3	252	80.5	72.2
比较例4	257	81.0	73.8

[0257] 由表7所示的结果可知,实施例1~22的电化学测定单电池的放电容量为255~278mAh/g,是与比较例1的电化学测定单电池的初期放电容量为同等以上的高值。

[0258] 进而确认到,关于实施例1~22、即所有实施例的电化学测定单电池的5C(时间放电率)下的高负荷时的放电容量(5.0C放电容量/0.2C放电容量比)高于比较例1。由此可知,实施例1~22的单斜晶型复合氧化物可以实现相比较于使用了比较例1的单斜晶型复合氧化物的非水电解质电池、速率性能进一步有所改善的非水电解质电池。

[0259] 进而,由表7的结果可知,关于实施例1~22、即所有实施例的电化学测定单电池的100个循环后的容量维持率较比较例1优异。另外,关于实施例1~22的电化学测定单电池的100个循环后的容量维持率也较比较例2~3优异。认为容量维持率的提高是伴随之前说明

的晶格体积提高所获得的效果。

[0260] 根据以上说明的至少1个实施方式及实施例,可提供含有单斜晶型铌-钛复合氧化物的活性物质。活性物质的 Nb_2TiO_7 构成元素的铌或钛的一部分按照满足以下式子(1)~(3)的任一个式子的方式被元素置换。



[0264] 其中,M(VI)是Mo、W中的至少1个,M(V)是Nb、Ta、V中的至少1个,M(I)是Na、K、Rb、Cs中的至少1个。

[0265] M(VI)可以是Mo及W中的一个、或者是Mo和W两者的组合。M(V)可以是Nb、Ta、V中的任一个、或者它们中2个以上的组合。M(I)可以是Na、K、Rb、Cs中的任一个、或者它们中2个以上的组合。

[0266] 得益于通过元素置换所带来的晶格体积的提高,该活性物质可以实现能够兼顾优异的快速充放电性能和优异的反复充放电性能这两者的非水电解质电池。

[0267] 说明了本发明的数个实施方式,但这些实施方式只是作为例子示出的,并非是为了限定发明的范围。这些新的实施方式可以以其他各种方式进行实施,在不偏离发明主旨的范围内,可以进行各种省略、替换、变更。这些实施方式及其变形包含于发明的范围或主旨之内,同时包含在权利要求书所记载的发明及其均等的范围内。

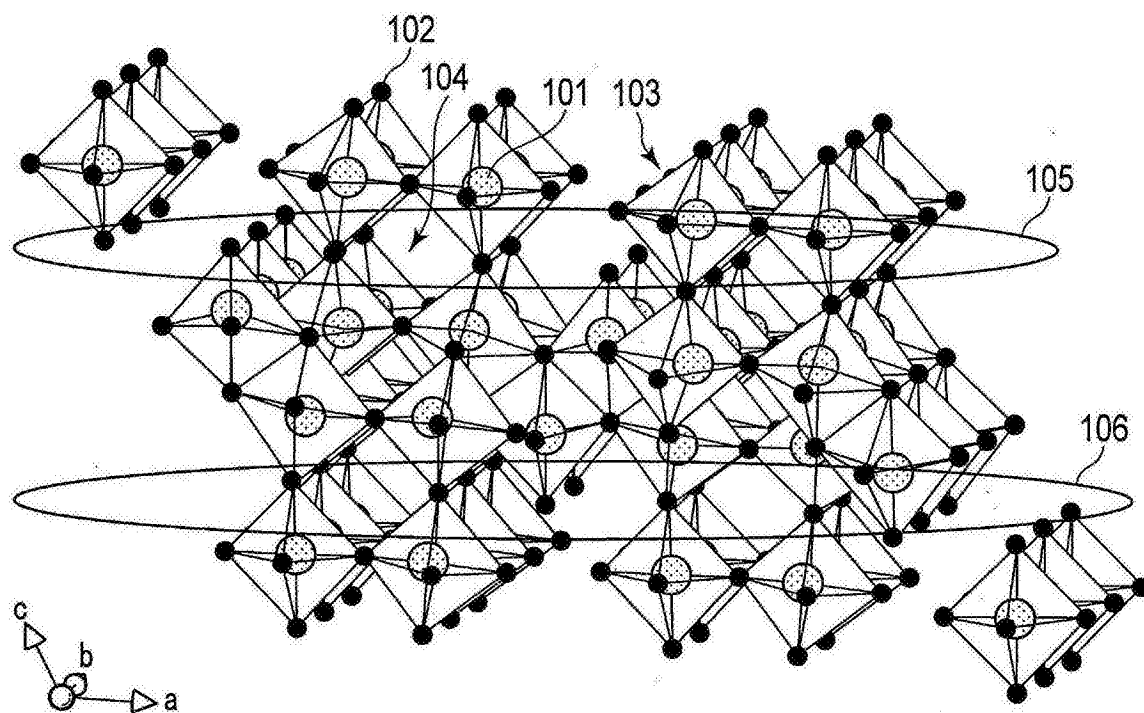


图1

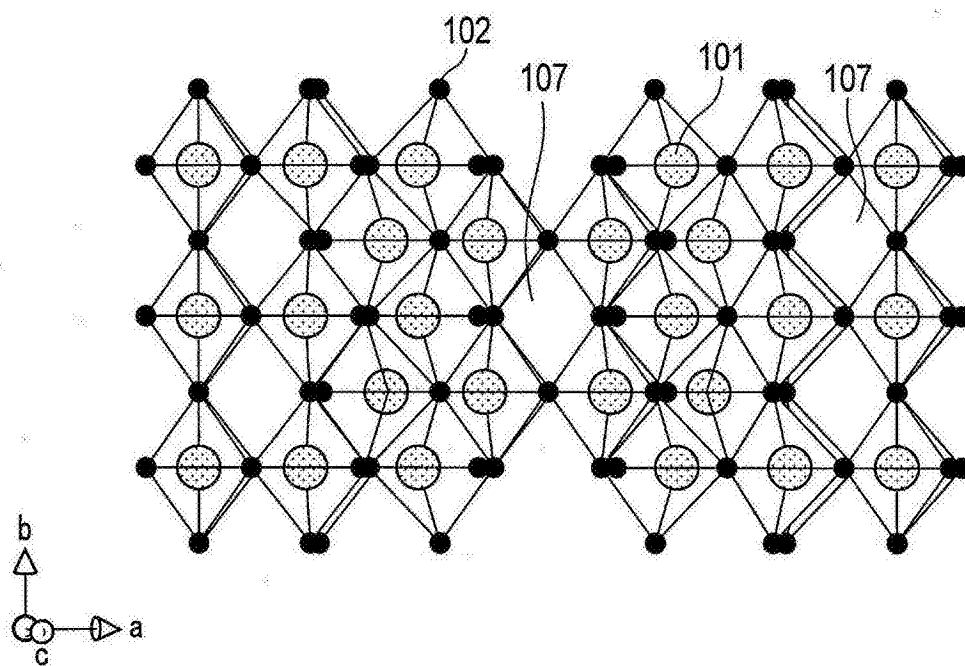


图2

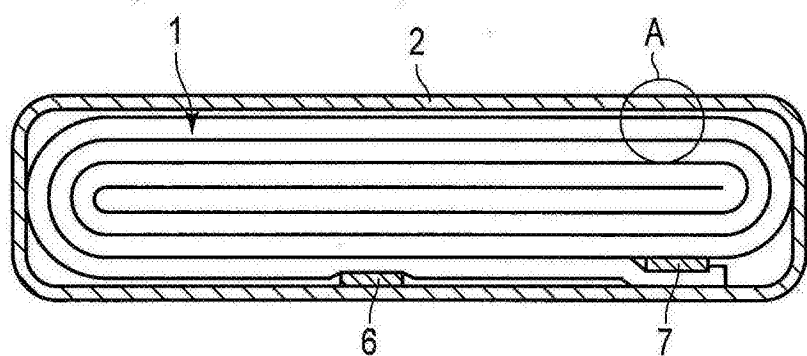


图3

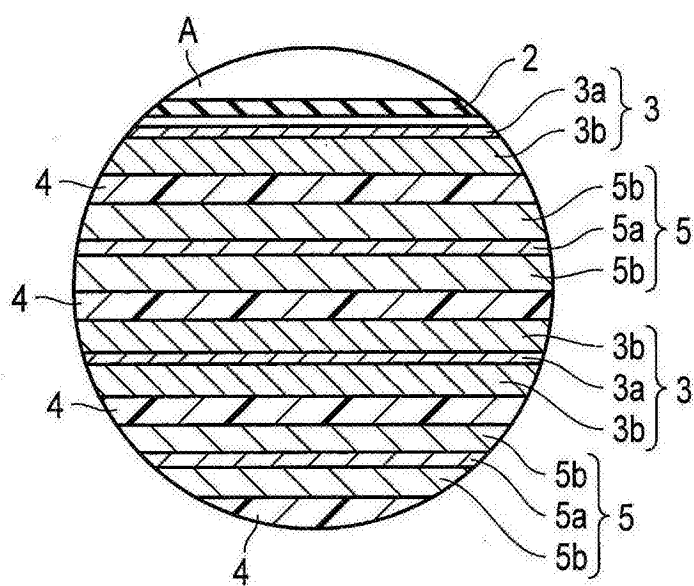


图4

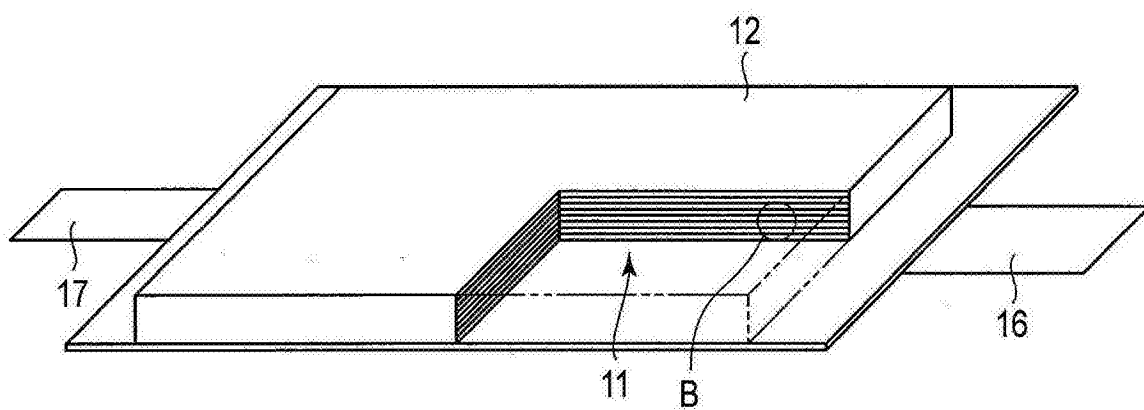


图5

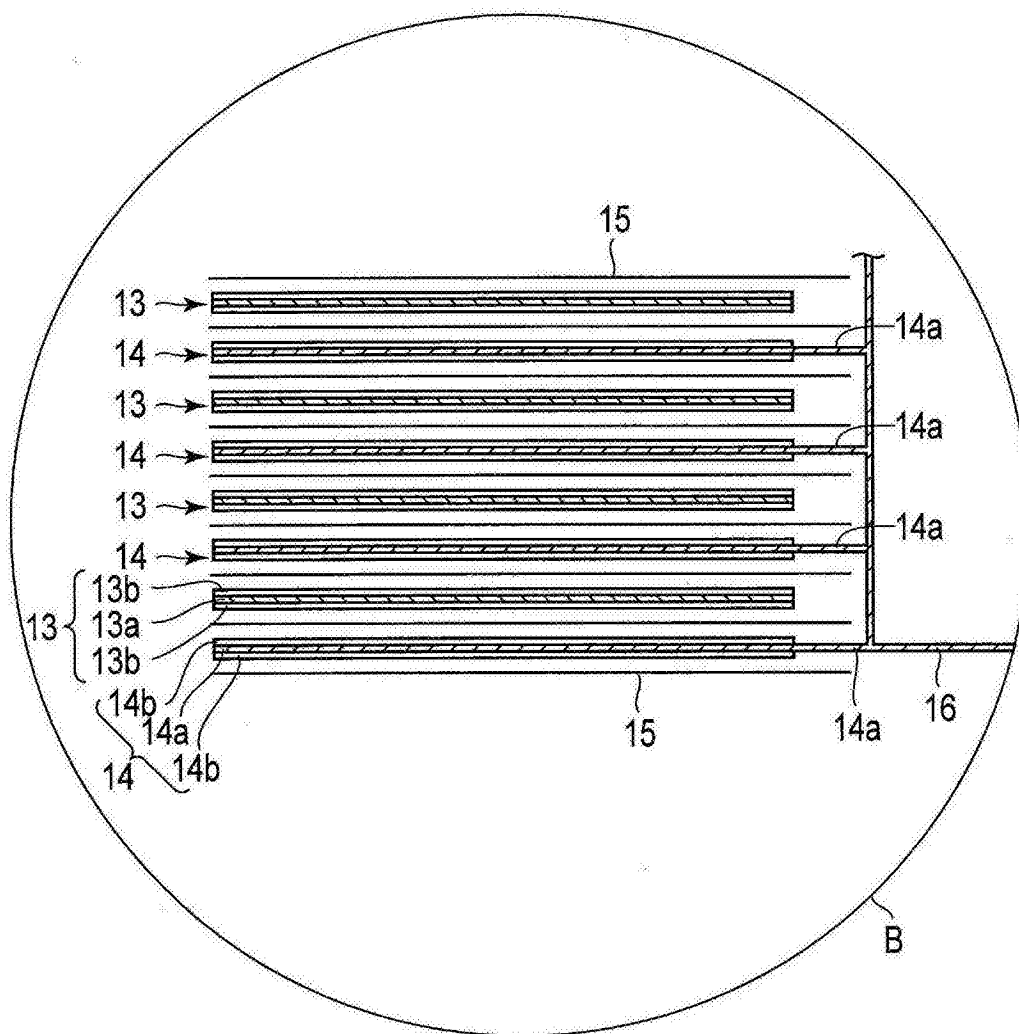


图6

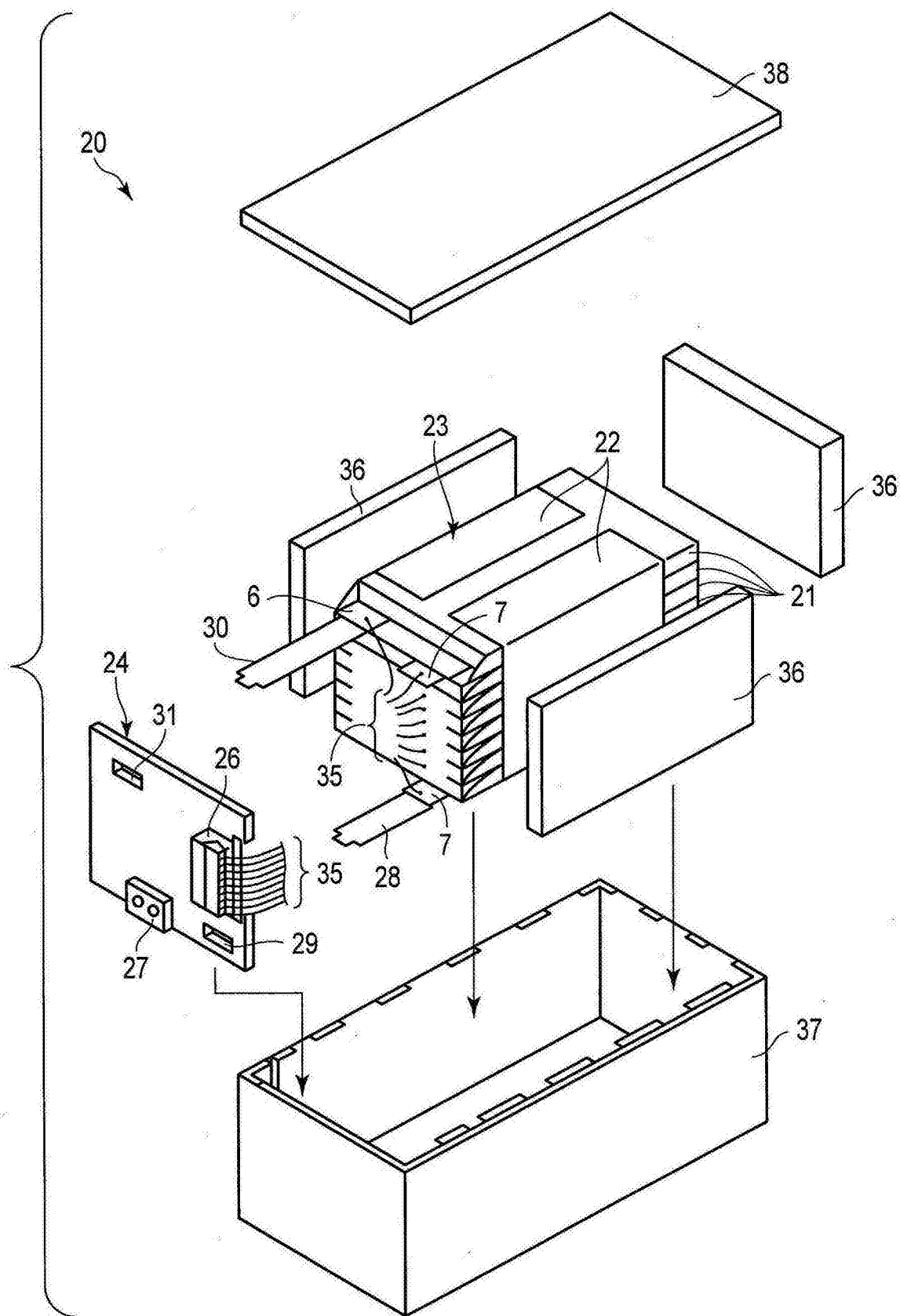


图7

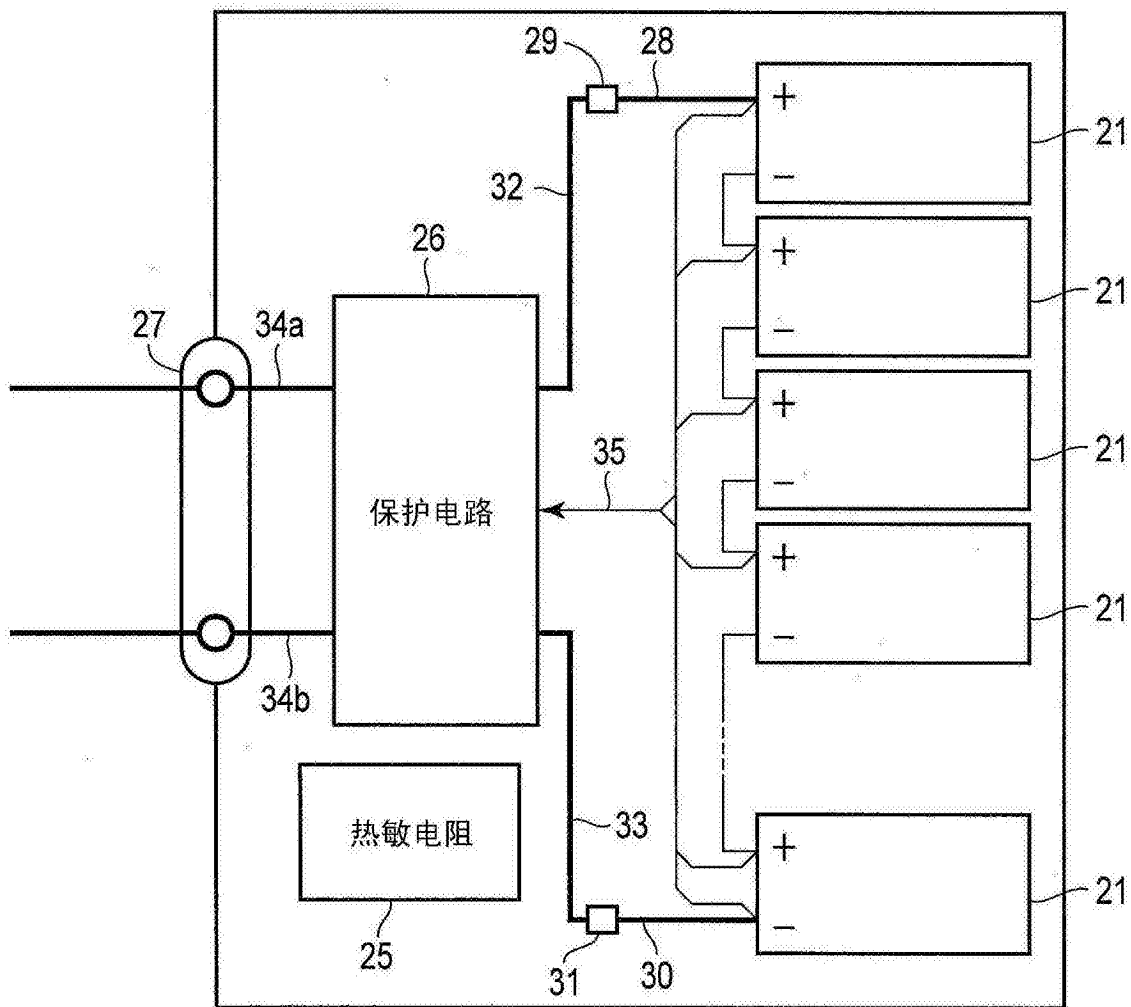


图8

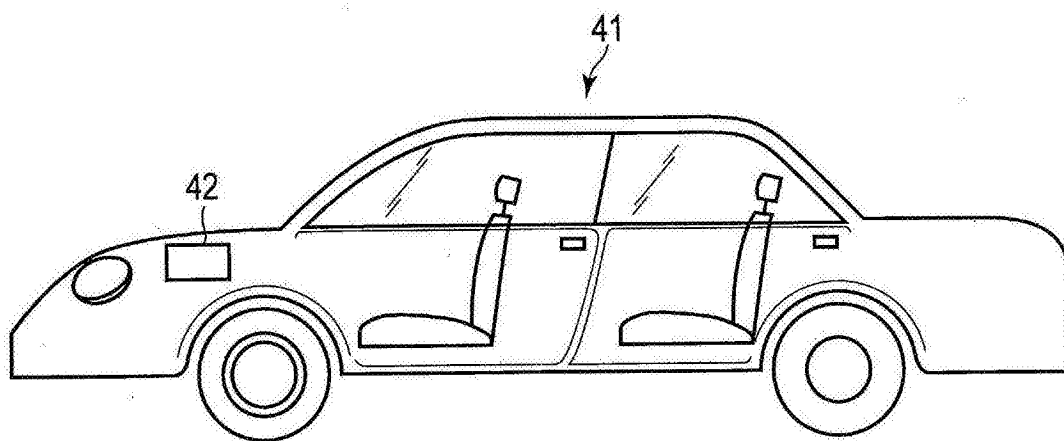


图9