



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110299564 A

(43)申请公布日 2019.10.01

(21)申请号 201811007171.1

(22)申请日 2018.08.31

(30)优先权数据

2018-054811 2018.03.22 JP

(71)申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72)发明人 岩崎拓哉 高见则雄 原田康宏

(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 王海宁

(51)Int.Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/056(2010.01)

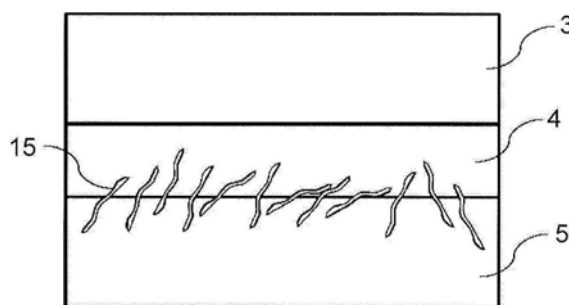
权利要求书2页 说明书26页 附图8页

(54)发明名称

二次电池,电池组和车辆

(57)摘要

二次电池,电池组和车辆。该二次电池包括:正电极;与正电极相对设置的负电极;介于正电极和负电极之间的复合电解质,所述复合电解质包含无机化合物颗粒和有机化合物颗粒中的至少一种,以及有机电解质;和纤维物质,所述纤维物质存在于以下两者中:复合电解质,以及正电极和负电极至少之一。



1. 一种二次电池,该二次电池包含:

正电极;

与正电极相对设置的负电极;

介于正电极和负电极之间的复合电解质,所述复合电解质包含无机化合物颗粒和有机化合物颗粒中的至少一种,以及有机电解质;和纤维物质,所述纤维物质存在于以下两者中:复合电解质,以及正电极和负电极至少之一。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中所述纤维物质是纤维素和无机材料中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的二次电池,其中所述无机材料是氧化铝、氧化硅和勃姆石中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其中所述纤维物质的平均直径是大于或等于1nm且小于或等于1000nm。

5. 根据权利要求1所述的二次电池,其中所述纤维物质的平均直径是大于或等于10nm且小于或等于100nm。

6. 根据权利要求1所述的二次电池,其中所述纤维物质在复合电介质中的含量是大于或等于0.1重量%且小于或等于99重量%。

7. 根据权利要求1所述的二次电池,其中所述无机化合物颗粒含有选自如下的至少一种:硫化物基玻璃陶瓷,具有钙钛矿型结构的无机化合物,具有LiSiCON型结构的无机化合物,具有NASICON型骨架的LATP,无定形LIPON和具有石榴石型结构的无机化合物。

8. 根据权利要求1所述的复合电解质,其中所述复合电解质包含凝胶型组合物。

9. 一种电池组,该电池组包含多个二次电池,所述二次电池包含:正电极;与正电极相对设置的负电极;介于正电极和负电极之间的复合电解质,所述复合电解质包含无机化合物颗粒和有机化合物颗粒中的至少一种,有机电解质;和纤维物质,所述纤维物质存在于以下两者中:复合电解质,以及正电极和负电极至少之一。

10. 根据权利要求9所述的电池组,其进一步包括用于通电的外部端子和保护电路。

11. 根据权利要求9所述的电池组,其中所述电池组以串联、以并联或者以串联连接和并联连接的组合彼此电连接。

12. 一种车辆,该车辆包括:

多个二次电池,所述二次电池包括:正电极;负电极;介于正电极和负电极之间的复合电解质,所述复合电解质包含无机化合物颗粒和有机化合物颗粒中的至少一种,以及有机电解质;和纤维物质,所述纤维物质存在于复合电解质以及正电极和负电极至少之一两者中。

13. 根据权利要求12所述的车辆,该车辆进一步包含再生机构,该再生机构将动能转换为电能形式的再生能量。

14. 一种二次电池,该二次电池包含:

正电极;

与正电极相对设置的负电极;

介于正电极和负电极之间的复合电解质,所述复合电解质包含无机化合物颗粒和有机化合物颗粒中的至少一种,以及有机电解质;和

纤维物质,所述纤维物质包埋在复合电解质以及正电极和负电极至少之一两者中。

二次电池,电池组和车辆

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于并要求2018年3月22日提交的在先日本专利申请第2018-054811号的优先权,通过引用将其全部内容并入本文。

技术领域

[0003] 本发明的实施方案涉及二次电池、电池组和车辆。

背景技术

[0004] 在负电极中使用锂金属、锂合金、锂化合物或碳质物质的非水电解质电池已被期望作为高能量密度电池,并且其研究和开发已经积极地进行。迄今为止,包括含 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、或 LiMn_2O_4 作为活性材料的正电极以及含储存和释放锂的碳质物质的负电极的锂离子电池已广泛投入实际使用。另外,在负电极中,已经考虑用金属氧化物或合金代替碳质物质。特别地,从循环寿命、高输出的长期可靠性和在高温环境下(在安装于车辆例如汽车的情形中)的安全性的观点看,对于负电极的构成材料需要具有优异的化学稳定性和电化学稳定性、优异的强度和优异的耐腐蚀性的材料。此外,还需要在寒冷地区的高性能,并且需要在低温环境下的高输出性能和长寿命性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供具有优异循环寿命的二次电池,包括该二次电池的电池组,以及包括该电池组的车辆。

[0006] 实施方案的二次电池包括:正电极;与正电极相对设置的负电极;介于正电极和负电极之间的复合电解质,该复合电解质包含:有机电解质,和无机化合物颗粒和有机化合物颗粒至少之一;以及纤维物质,所述纤维物质存在于以下两者中:复合电解质,以及正电极和负电极至少之一。

附图说明

[0007] 图1是示意显示根据第一实施方案的二次电池中的纤维物质的状态的截面图;

[0008] 图2是示意显示根据第一实施方案的二次电池中的另一种纤维物质的状态的截面图;

[0009] 图3是示意显示根据第一实施方案的二次电池中的另一种纤维物质的状态的截面图;

[0010] 图4是示意显示根据第一实施方案的二次电池的实例的截面图;

[0011] 图5是图4的A部分的放大截面图;

[0012] 图6是示意显示根据第一实施方案的二次电池的另一实例的局部剖切透视图;

[0013] 图7是图6的B部分的放大截面图;

[0014] 图8是示意显示根据第一实施方案的二次电池的另一实例的截面图;

- [0015] 图9是示意显示根据第一实施方案的组装电池的实例的透视图；
[0016] 图10是示意显示根据第二实施方案的电池组的实例的分解透视图；
[0017] 图11是说明图2所示的电池组的电路的实例的框图；
[0018] 图12是示意显示根据第三实施方案的车辆的实例的截面图；和
[0019] 图13是示意显示根据第三实施方案的车辆的另一实例的图解。

具体实施方案

[0020] 在下文中，将参照附图描述实施方案。此外，在实施方案中，相同的附图标记将应用于共同的构造，并且将省略重复的描述。另外，每个附图均是用于描述实施方案和促进其理解的示意图，但是形状、尺寸、比例等可以与实际装置不同，并且可以参考以下描述和已知技术适当地进行设计变化。

[0021] (第一实施方案)

[0022] 根据第一实施方案，提供了一种二次电池。该二次电池包括正电极、负电极、复合电解质和纤维物质，所述复合电解质介于正电极和负电极之间，并且包含无机化合物颗粒和有机化合物颗粒中的至少一种，以及有机电解质，所述纤维物质包埋以下两者中：正电极和负电极中的至少一个，以及复合电解质。

[0023] 已知非水电解质二次电池在使用时引起电极活性材料的体积变化，因此导致电子传导网络的失效。因此，从提高安全性能的观点出发，已开发出固体电解质、非挥发性电解质溶液以及不可燃电解质溶液作为非水电解质，但是其导致放电倍率性能、低温性能、长寿命性能的降低，因而尚未投入实际使用。特别地，作为固体电解质，已经进行了提高氧化物固体电解质或硫化物固体电解质的离子传导性的研究和开发，但是电极与固体电解质之间的界面电阻大，并且放电性能和低温的降低大。另外，在放电和充电循环测试中，电极和固体电解质之间的接合减少，因此电极和固体电解质之间的界面电阻增加，并且循环寿命的降低变得显著。由于这些问题，难以将利用固体电解质的二次电池投入实际使用。

[0024] 为了解决上述问题，本发明人进行了深入研究，作为结果发现了根据第一实施方案的二次电池。

[0025] 该实施方案中提供的二次电池包括正电极、负电极、复合电解质和纤维物质，所述复合电解质介于正电极和负电极之间并且包含无机化合物颗粒和有机化合物颗粒中的至少一种，以及有机电解质，所述纤维物质包埋在以下两者中：正电极和负电极至少之一，以及复合电解质。负电极能够包括负电极集流体和负电极活性材料层。复合电解质是含有如下成分的电解质：具有锂离子传导性的有机化合物颗粒和无机化合物颗粒中的至少一种，以及有机电解质。此外，下面将描述无机化合物颗粒和有机化合物颗粒。纤维素纳米纤维(CeNF)和无机材料可用于纤维物质。

[0026] 根据第一实施方案的二次电池可以如图1至图3所示。图1是说明纤维物质15包埋在正电极5和复合电解质4两者中的状态的截面图。图2是说明纤维物质15包埋在负电极3和复合电解质4两者中的状态的截面图。图3是显示纤维物质15包埋在正电极5、负电极3和复合电解质4全部之中的状态的截面图。纤维物质15包含在复合电解质4中，因此如图1至图3所示，可允许纤维物质15存在于下列两者中：正电极5和负电极3中的至少一个，以及复合电解质4。具体地，在制备上述复合电解质4时添加纤维物质15。将添加纤维物质15的复合电

质4施加到未干燥的电极上,并进行干燥。因此,复合电解质4可以是电解质膜。在涂覆时通过使用喷嘴喷吹复合电解质4的情形中,在穿过喷嘴时纤维物质15被引导从而刺戳(stick)基底,因此,在被喷吹到未干燥的电极表面上时纤维物质15的一部分进入电极。通过干燥,纤维物质15的一部分从正电极5的前表面突出。另外,在通过使用刷子等将复合电解质4施加到正电极5上的情形中,通过刷子等施加复合电解质4并干燥,然后在与通过刷子等进行涂覆的方向相反的方向上,通过使用刷子平滑该前表面,因此纤维物质15的一部分能够从电极的前表面突出。

[0027] 之后,为了形成电解质膜,将复合电解质4施加到电极上并干燥,因此,能够获得包埋在电极和复合电解质4两者中的纤维物质15。

[0028] 也就是说,纤维物质处于包埋在电极和复合电解质两者中的状态,因此,能够增加电极和电解质膜之间的接合。在电极和电解质膜之间的接合增加的二次电池中,能够抑制电极中包含的活性材料的因反复放电和充电而致的体积变化,因此,能够减少和抑制电极与复合电解质膜之间的界面的移动或剥离。因此,能够抑制界面电阻的增加,并且显著改善循环寿命。在下文中,能够减小和抑制电极与复合电解质膜之间的界面的移动或剥离将被称为锚定效应。

[0029] 在用于形成电解质膜的复合电解质4中,纤维物质15可以包含在正电极5和负电极3中的至少一个中,并且纤维物质15不必被包含于要施加到正电极5和负电极3上的复合电介质4两者中。

[0030] 在含纤维物质15的复合电解质4被用于两个电极的情形中,如图3A所示,可以使纤维物质15存在于正电极5和负电极3两者中。在纤维物质15包埋在两个电极中的情形中,与纤维物质15包埋在正电极5或负电极3且该正电极或负电极有待被不含纤维物质15的复合电介质4涂覆的情形相比,能够增加锚定效应。另外,如图3B所示,纤维物质15包埋在两个电极中的状态也包括纤维物质15同时穿过负电极3、复合电解质4和正电极5的状态。类似地,在这种状态下,能够增加锚定效应。

[0031] 因此,纤维物质15能够将复合电解质4与负电极3和正电极5之间的界面连接,能够以纤维物质15同时穿过复合电解质4以及两个电极的状态使所述复合电解质4与两个电极连接,以及能够通过如下方式使复合电解质4与负电极3和正电极5之间的界面连接:包埋在复合电解质4和负电极3以及复合电解质4和正电极5的每一个中,并且在使复合电解质4干燥之前,使复合电解质4和负电极3以及使复合电解质4和正电极5连接在一起。

[0032] 接下来,将详细描述可包括在根据第一实施方案的二次电池中的每个部件的材料。

[0033] (1) 复合电解质

[0034] 复合电解质是含有无机化合物颗粒和有机电解质(其具有锂离子传导性)和粘合材料的电解质。复合电解质可以由无机化合物颗粒、有机电解质和粘合材料形成。复合电解质可包含纤维物质。

[0035] 例如,在加热有机电解质和粘合材料的混合物的情形中,可以获得凝胶型电解质。该复合电解质可含有凝胶型组合物,该凝胶型组合物包含有机电解质和粘合材料。与仅存在多个无机化合物颗粒的情形或仅存在凝胶的情形相比,在将凝胶和无机化合物颗粒复合的情形中锂离子传导性得到改善。认为这是因为包含有机电解质的凝胶加速了锂离子在无

机化合物颗粒之间的移动。

[0036] 在无机化合物颗粒的锂离子传导性增加的情形中,颗粒中的锂离子也容易移动,因此作为复合电解质的锂离子传导性进一步增加。根据该实施方案的复合电解质中包含的无机化合物颗粒在25℃下的锂离子传导率大于或等于 $1 \times 10^{-10} \text{S/cm}$ 。

[0037] 通过使用在室温下锂离子传导率大于或等于 $1 \times 10^{-10} \text{S/cm}$ 的无机化合物颗粒,能够增加与有机电解质复合时接触界面上的锂离子浓度。

[0038] 无机化合物颗粒中存在的锂离子可以根据外部电场而自由移动。例如,在正电极和负电极之间提供无机化合物颗粒和凝胶作为固体电解质的情形中,由于正电极和负电极之间的电位差,在无机化合物颗粒和凝胶之间的接触界面上发生极化。由于极化,锂离子被收集在无机化合物颗粒的前表面上,因此在颗粒中产生锂离子浓度高的部分。结果,认为锂离子从某个颗粒向另一颗粒的移动被加速。

[0039] 无机化合物颗粒例如含有选自下列中的至少一种:基于硫化物的 $\text{Li}_2\text{SeP}_2\text{S}_5$ 基玻璃陶瓷,具有钙钛矿型结构的无机化合物(例如, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$),具有LiSICON型结构的无机化合物,具有NASICON型骨架($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$) ($0.1 \leq x \leq 0.4$)和 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{PO}_4$ 的LATP,和无定形LIPON($\text{Li}_{2.9}\text{P}_{0.3}\text{N}_{0.46}$),以及具有石榴石型结构的无机化合物。用作无机化合物颗粒的无机化合物可以仅为一种类型的无机化合物,或者可以是两种或更多种类型的无机化合物。无机化合物颗粒可以由多种类型的无机化合物的混合物形成。

[0040] 无机化合物颗粒包含硫元素是不优选的,因为硫成分溶解在有机电解质中。无机化合物颗粒优选不含硫元素。

[0041] 无机化合物颗粒优选是氧化物,例如具有NASICON型骨架的LATP,无定形LIPON,和石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)。

[0042] 其中,无机化合物颗粒优选为具有石榴石型结构的无机化合物。无机化合物颗粒优选为具有石榴石型结构的无机化合物,因为Li离子传导性和抗还原性高,并且电化学窗口宽。具有石榴石型结构的无机化合物的实例包括: $\text{Li}_{5+x}\text{A}_y\text{La}_{3-y}\text{M}_2\text{O}_{12}$ (A是选自Ca、Sr和Ba中的至少一种,并且M是选自Nb和Ta中的至少一种), $\text{Li}_3\text{M}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (M是选自Ta和Nb中的至少一种), $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 和LLZ。在上面的描述中,x例如是 $0 \leq x < 0.8$,并且优选地是 $0 \leq x \leq 0.5$ 。y例如是 $0 \leq y < 2$ 。具有石榴石型结构的无机化合物可以由一种类型的化合物形成,或者可以包含两种或更多种类型化合物的混合物。其中, $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 和LLZ具有高的离子传导性,并且是电化学稳定的,因此具有优异的放电性能和循环寿命性能。此外,这些化合物具有以下优点:即使在雾化的情形中,该化合物对于下述有机电解质也是化学稳定的。

[0043] 这里,在无机化合物颗粒的平均颗粒直径过度增加的情形中,颗粒之间的间隙趋于增加,因此,使锂离子在复合电解质中扩散需要时间,并且倍率性能、寿命性能、和寿命性质降低。因此,根据该实施方案的无机化合物颗粒的平均颗粒直径大于或等于 $0.1 \mu\text{m}$ 且小于 $5 \mu\text{m}$,并且大于或等于 $0.1 \mu\text{m}$ 且小于或等于 $5 \mu\text{m}$ 。在无机化合物颗粒的平均颗粒直径小于或等于或小于 $5 \mu\text{m}$ 的情形中,能够增加锂离子的扩散速率。无机化合物颗粒的平均颗粒直径优选大于或等于 $0.1 \mu\text{m}$ 且小于或等于或小于 $3 \mu\text{m}$ 。

[0044] 在通过粉碎获得无机化合物颗粒时,可以采用干式粉碎或湿式粉碎作为粉碎方法。

[0045] 无机化合物颗粒的平均颗粒直径可通过扫描电子显微镜(SEM)测量。另外,无机化

合物颗粒的平均颗粒直径可通过使用激光衍射分布测量装置(例如,Shimadzu SALD-300)测量。首先,无机化合物颗粒的平均颗粒直径可通过以下方法测量:将约0.1g样品、表面活性剂和1mL至2mL蒸馏水添加到烧杯中,并充分搅拌,然后将其注入搅拌槽中,以2秒钟间隔测量64次光强度分布,从而分析粒度分布数据。该方法也可用于下述电极活性材料。

[0046] 复合电解质可以含有锂离子传导率小于 $1 \times 10^{-10} \text{S/cm}$ 的其它颗粒。从高还原性和低成本的观点来看,锂离子传导率小于 $1 \times 10^{-10} \text{S/cm}$ 的其它颗粒优选为:例如选自氧化铝、氧化锆、氧化硅和氧化镁中的至少一种。另外,即使在其它颗粒是金属氧化物如氧化钛、氧化铌、氧化钽、氧化钪、氧化钇、氧化镱和氧化锆、以及基于镧系元素的氧化物如氧化镧的情形中,可以获得相同的效果。所述其它颗粒可以是选自上述化合物中的一种或两种或更多种。

[0047] 不仅无机化合物颗粒,而且根据与上述无机化合物颗粒的粉碎方法相同的方法通过粉碎有机化合物获得的有机化合物颗粒,可用于复合电解质。

[0048] 无机化合物颗粒和有机化合物颗粒可通过混合用于复合电解质。通过固化下述的有机电解质来制备有机化合物。

[0049] 有机电解质包含有机溶剂和电解质盐。其中无机化合物难以融化并且可以稳定存在的有机溶剂优选作为有机溶剂。例如,环状碳酸酯如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)和碳酸亚乙烯酯;链状碳酸酯,如碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(MEC);环醚,如四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)和二氧戊环(DOX);链状醚,如二甲氧基乙烷(DME)和二乙氧基乙烷(DEE);或 γ -丁内酯(GBL),乙腈(AN),环丁砜(SL)等可用作有机溶剂。这些有机溶剂可以单独使用,或者可以按混合溶剂的状态使用。

[0050] 电解质盐优选包括锂盐,例如高氯酸锂(LiClO_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)和双三氟甲基磺酰亚胺锂 $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$,或它们的混合物。有机电解质还可包含其它电解质盐。

[0051] 有机电解质重量与复合电解质重量的比率例如在0.1质量%至20质量%的范围内,并且优选在1质量%至10质量%的范围内。在有机电解质重量与复合电解质重量的比率在上述范围内的情形中,形成锂离子传导路径用于容易地将锂离子传导到无机化合物的前表面,并且在作为固体电解质的复合电解质和活性材料之间可以形成优异的界面,因此能够获得改善高温耐久性和电池循环寿命的效果。

[0052] 复合电解质含有粘合材料。复合电解质还可含有其它添加剂。

[0053] 例如,粘合材料是与有机溶剂如碳酸酯凝胶化的聚合物。粘合材料的实例包括苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚丙烯腈(PAN)、聚环氧乙烷(PEO)、聚偏氟乙烯(PVdF)和聚甲基丙烯酸甲酯。可以单独地使用上述粘合材料中的仅一种,或者可以通过混合使用其中的多种。

[0054] 例如,粘合材料重量与复合电解质重量的比率在0.1重量%至10重量%的范围内,并且优选在0.5重量%至5重量%的范围内。在粘合材料重量与复合电解质重量的比率过度降低的情形中,凝胶化的有机电解质的粘度不足,因此不能将无机化合物颗粒保持在一起,复合电解质的机械强度降低,并且复合电解质易于从电极剥离。在该比率过度增加的情形中,锂离子的移动受到阻碍,并且离子的扩散阻力趋于增加。

[0055] 粘合材料重量与复合电解质重量的比率小于0.1重量%是不优选的,因为纤维物质的粘合性能降低,因此在被电解质溶液渗透时电极容易膨胀,并且电极容易碎裂或剥离。粘合材料重量与复合电解质重量的比率大于10重量%是不优选的,粘合材料与纤维物质缠结,并且纤维物质以聚集状态存在,因此其中纤维物质聚集的整个物质变成绝缘体,并且产生大的电子和离子电阻。

[0056] 例如,按如下方式测量粘合材料重量与复合电解质重量的比率。

[0057] 在使用SBR作为粘合剂的二次电池的情形中,使二次电池放电,然后在惰性气氛(例如,用氩气填充的手套箱)中拆解电池,取出电极,并用碳酸二乙酯清洗电极。在清洗之后在电极短边方向上切出电极,在切开的截切表面中从离开末端大于或等于10%的位置以规则的间隔选择20个点,将电极放置在惰性气氛中的离子铣磨装置中,用氩离子束蚀刻电极的截切表面,并将截切表面切成0.5cm×0.5cm。在20个点中,对10个点进行氧化钬染色(0s染色)以观察SBR。因此,通过使用SEM观察如上所述调整过的十个样品和未调整的十个样品。此时,使用由Hitachi High-Technologies Corporation制造的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和由Bruker AXS GmbH制造的QUANTAX XFlash&FlatQUAD作为装置。

[0058] 以10kV的加速电压进行SEM,并且以5kV的加速电压进行元素分布的EDX。在惰性气氛中通过能量色散X射线光谱(EDX)进行分析,读出特征X射线的波长,从而鉴别元素,并根据该特征X射线的强度对含量进行量化分析。

[0059] 复合电解质的离子传导率例如在0.1mS/cm至20mS/cm的范围内,并且优选在0.5mS/cm至10mS/cm的范围内。包含在复合电解质中的有机电解质覆盖固体电解质的至少一部分,并且适当地凝胶化,因此能够获得上述离子传导率。离子传导率优选为高,因为倍率性能得到改善。

[0060] 可使用CeNF或无机材料作为纤维物质。可以使用仅一种类型的纤维物质,或者可以同时使用多种类型的纤维物质。可以使用氧化铝纤维、氧化硅、勃姆石等作为无机材料。

[0061] 为了将纤维物质混合到复合电解质中,使用以下方法。

[0062] 例如,将纤维物质分散在溶剂中诸如N-甲基-2-吡咯烷酮或纯水,并添加和分散具有锂离子传导性的无机化合物颗粒,并最后添加粘合材料,由此获得浆料。此时,待使用的溶剂没有特别限制,可以使用极性溶剂、无极性有机溶剂、非极性有机溶剂、极性有机溶剂等。

[0063] 另外,使复合电解质凝胶化,因此可以改善锚定效应。

[0064] 纤维物质的平均直径优选小于电极活性材料的直径。因此,纤维物质的平均直径优选为1nm至1000nm。平均直径优选大,因为可以表现出锚定效应,但是平均直径过大是不优选的,因为绝缘电阻增加。因此,更优选的范围是大于或等于10nm且小于或等于100nm。

[0065] 复合电解质中含有的纤维物质可以通过以下方法确定。

[0066] 根据与上述用于测量粘合材料重量与复合电解质重量的比率的方法相同的方法,通过使用SEM-EDX进行测量。由如上所述获得的元素分布图像和SEM图像确定纤维物质。

[0067] 在复合电解质中包含的纤维物质的平均直径中,通过与用于测量粘合材料重量与复合电解质重量的比率的方法相同的方法调节样品,并可通过使用SEM的长度测量功能来测量纤维物质的平均直径。

[0068] 复合电解质中含有的纤维物质优选为大于或等于0.1重量%且小于或等于99重

量%。根据这样的范围,即使在电解质膜的厚度小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的情形中,也能够增加强度,因此,能够显著减少内部短路和自放电。复合电解质中含有的纤维物质少于0.1重量%是不优选的,因为不能抑制电极与复合电解质之间的界面的移动,并且复合电解质中含有的纤维物质大于99重量%是不优选的,因为绝缘电阻增加。更优选的是,复合电解质中含有的纤维物质在大于或等于1重量%且小于或等于5重量%的范围内。根据这样的范围,能够使纤维物质均匀分布在复合电解质中,因此能够进一步改善锚定效应。

[0069] 复合电解质中包含的纤维物质的重量%的测量方法如下。

[0070] 如同粘合材料重量与复合电解质重量的比率的测量方法,进行复合电解质中所含物质的鉴定,使用氦离子束从电极截切表面获得面积比率,使用EDX获得元素分布,以及纤维物质的形状。此外,在使用氦离子束的电极截切表面蚀刻中,表面被切去约 $1\mu\text{m}$ 。在切口表面中,类似地,进行复合电解质所含物质的鉴定,并且从使用EDX的元素分布和纤维物质的形状,计算复合电解质中包含的每种物质的面积比率。重复测量,因此即使在深度方向(电极的中心方向),也可以获得所含物质的鉴定和面积比率。由比率数据和每种鉴定物质的比重来计算纤维物质的重量%。

[0071] 此外,在使用复合电解质作为电解质膜的情形中,可以将水性电解质注入到二次电池中。

[0072] (2) 正电极

[0073] 正电极能够包括正电极集流体和正电极活性材料层。正电极活性材料层可以形成在正电极集流体的一个表面或两个表面上。正电极活性材料层能够包含正电极活性材料,并且任意地包含导电剂和粘合剂。

[0074] 优选使用纯度大于或等于99%的铝箔或铝合金箔作为正电极集流体。作为铝合金,除铝以外含有选自铁、镁、锌、锰和硅中的一种或多种元素的合金是优选的。例如,Al-Fe合金、Al-Mn基合金和Al-Mg基合金能够获得比铝更高的强度。

[0075] 铝合金中的过渡金属如铝、镍和铬的含量优选小于或等于100ppm(包括0ppm)。例如,在使用Al-Cu基合金的情形中,强度高,但抗腐蚀性劣化,因此Al-Cu基合金不适合作为集流体。

[0076] 更优选铝纯度在99.0%至99.99%的范围内。通过将铝纯度设定在上述范围内,能够减少根据正电极集流体中包含的杂质元素的溶解由于电解质温度升高导致的循环寿命的降低。

[0077] 正电极活性材料的实例包括锂锰复合氧化物、锂镍复合氧化物、锂钴铝复合氧化物、锂镍钴锰复合氧化物、尖晶石型锂锰镍复合氧化物、锂锰钴复合氧化物、橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO_4)和磷酸锰锂(LiMnPO_4)。

[0078] 正电极活性材料的实例包括锂锰复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 或 Li_xMnO_2 ,锂镍铝复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$,锂钴复合氧化物如 Li_xCoO_2 ,锂镍钴复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,锂锰钴复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$,尖晶石型锂锰镍复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$,具有橄榄石结构的锂磷氧化物如 Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 和 Li_xCoPO_4 ,以及氟化硫酸铁 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 。 x 满足 $0 < x \leq 1$,除非另有说明。 y 满足 $0 < y < 1$,除非另有说明。

[0079] 这样的正电极活性材料是优选的,因为可以获得高的正电极电位。其中,锂镍铝复合氧化物、锂镍钴锰复合氧化物和锂锰钴复合氧化物能够抑制在高温环境下与电解质的反

应,并且能够显著改善电池寿命。特别地,由 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1, 0 < y < 0.5$ 和 $0 < z < 0.5$) 表示的锂镍钴锰复合氧化物是优选的。通过使用该锂镍钴锰复合氧化物,能够进一步增加高温环境中的耐久性。

[0080] 用于增加电子导电性和用于抑制与集流体的接触电阻的导电剂的实例能够包括乙炔黑、炭黑、石墨等。

[0081] 用于将活性材料和导电剂粘合在一起的粘合剂的实例包括聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏氟乙烯 (PVdF)、氟基橡胶等。

[0082] 在正电极活性材料层中的正电极活性材料、导电剂和粘合剂的混合比率中,优选正电极活性材料在大于或等于80重量%并且小于或等于95重量%的范围内,导电剂在大于或等于3重量%并且小于或等于18重量%的范围内,并且粘合剂在大于或等于2重量%并且小于或等于7重量%的范围内。在导电剂大于或等于3重量%的情形中,能够表现出上述效果,并且在导电剂小于或等于18重量%的情形中,能够减少在高温保存下导电剂前表面上的电解质分解。在粘合剂大于或等于2重量%的情形中,能够获得足够的电极强度,并且在粘合剂小于或等于7重量%的情形中,能够减少电极的绝缘部分。

[0083] 例如,可以通过以下方法制备正电极。首先,将正电极活性材料、导电剂和粘合剂悬浮在溶剂中,从而制备浆料。将浆料施加到正电极集流体的一个表面或两个表面上。接下来,将施加的浆料干燥,从而获得正电极活性材料层和正电极集流体的叠层体。之后,压制该叠层体。正电极压制压力优选在0.15吨/mm至0.3吨/mm的范围内。正电极压制压力优选在上述范围内,因为正电极活性材料层和正电极集流体之间的粘合性(剥离强度)增加,并且正电极集流体的延伸率小于或者等于20%。因此,制备正电极。作为替代,可以通过以下方法制备正电极。首先,将正电极活性材料、导电剂和粘合剂彼此混合,从而获得混合物。接下来,将混合物模制成团块形状。接下来,将团块设置在正电极集流体上,从而可以获得正电极。

[0084] (3) 负电极

[0085] 负电极能够包括负电极集流体和负电极活性材料层。负电极活性物质层可以形成在负电极集流体的一个表面或两个表面上。负电极活性材料层能够含有负电极活性材料,并且任意地包含导电剂和粘合剂。

[0086] 在负电极集流体中使用在负电极活性材料的锂存储和释放电位下电化学稳定的材料。负电极集流体优选由铝合金形成,该铝合金含有选自铜、镍、不锈钢或铝、或Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu和Si中的一种或多种元素。负电极集流体的厚度优选在大于或等于5 μm 且小于或等于20 μm 的范围内。具有这种厚度的负电极集流体能够在负电极的强度和重量减少之间达到平衡。

[0087] 负电极活性材料例如以颗粒形状包括在负电极中。负电极活性材料颗粒可以是单一的一次颗粒、二次颗粒(其为一次颗粒的聚集体)或者是单一的一次颗粒和二次颗粒的混合物。从高密度的观点看,负电极活性材料层优选含有5体积%至50体积%的一次粒子。一次颗粒的形状没有特别限制,但是例如,一次颗粒可以是球形、椭圆形、扁平形、纤维形等形状。

[0088] 负电极活性材料的实例包括碳材料、石墨材料、锂合金材料、金属氧化物和金属硫化物,并且其中,优选选择含有选自如下的一种或多种类型的含钛氧化物的负电极活性材

料: 锂钛氧化物、氧化钛、铌钛氧化物和锂铌钛氧化物, 基于锂电位的锂离子储存和释放电位在1V至3V的范围内。

[0089] 锂钛氧化物是由通式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x 为 $-1 \leq x \leq 3$) 表示的尖晶石结构的锂钛氧化物, 并且斜方锰矿结构的锂钛氧化物是锂钛氧化物如 $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1+x}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.07+x}\text{Ti}_{1.86}\text{O}_4$ 和 Li_xTiO_2 (x 为 $0 \leq x$) , 由通式 Li_xTiO_2 ($0 \leq x$) 表示的单斜晶结构的氧化钛(TiO_2 (B) 为充电前的结构), 金红石结构和锐钛矿结构(TiO_2 为充电前的结构), 铌钛氧化物是 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{Nb}_{2\pm\beta}\text{O}_{7\pm\sigma}$ ($0 \leq a \leq 5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.3$ 和 $0 \leq \sigma \leq 0.3$, M 是选自Fe、V、Mo和Ta中的至少一种元素。这些含钛氧化物可以单独使用或者可以混合使用。由通式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x 为 $-1 \leq x \leq 3$) 表示的尖晶石结构的锂钛氧化物是优选的, 其中体积变化非常小。通过使用这样的含钛氧化物, 能够在负电极集流体中使用铝箔代替铜箔, 从而实现重量减少和低成本。另外, 有利的是双极结构的电极结构。

[0090] 负电极活性材料颗粒的平均颗粒直径优选小于或等于 $1\mu\text{m}$, 根据 N_2 吸附的BET方法中的比表面积在 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。因此, 能够增加负电极和电解质之间的亲和性。

[0091] 将描述将负电极的比表面积限定在上述范围内的原因。在比表面积小于 $3\text{m}^2/\text{g}$ 的情形中, 颗粒的聚集体是明显的, 因此负电极和电解质之间的亲和性降低, 并且负电极的界面电阻增加。结果, 输出性能以及放电和充电循环性能降低。另一方面, 在比表面积大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的情形中, 电解质的分布偏向负电极, 并且正电极中的电解质可能不足, 因此输出性能以及放电和充电循环性能未得到改善。更优选的比表面积范围是 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。这里, 负电极的比表面积表示每1g负电极活性材料层的表面积(不包括集流体的重量)。此外, 负电极活性材料层是承载于集流体上的包含负电极活性材料、导电剂和粘合剂的多孔层。

[0092] 负电极(不包括集流体)的孔隙率优选在20%至50%的范围内。因此, 能够获得在负电极和电解质之间具有优异亲和性并且具有高密度的负电极。更优选的孔隙率范围是25%至40%。

[0093] 例如, 碳材料可用作导电剂。碳材料的实例能够包括乙炔黑、炭黑、焦炭、碳纤维、石墨、铝粉、 TiO 等。热处理温度为 800°C 至 2000°C 、平均颗粒直径小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的焦炭、石墨和 TiO 的粉末, 以及平均纤维直径为小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的碳纤维是更优选的。根据碳材料的 N_2 吸附的BET比表面积优选大于或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0094] 粘合剂的实例包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、氟基橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、核-壳结合材料等。

[0095] 在负电极中的活性材料、导电剂和粘合剂的混合比率中, 负电极活性材料优选在80重量%至95重量%的范围内, 导电剂优选在3重量%至18重量%的范围内, 并且粘合剂优选在2重量%至7重量%的范围内。

[0096] 例如, 负电极可以通过以下方法制备。首先, 将负电极活性材料、导电剂和粘合剂悬浮在合适的溶剂中, 从而制备浆料。接下来, 将浆料施加到负电极集流体的一个表面或两个表面上。使负电极集流体上的涂膜干燥, 从而形成负电极活性材料层。之后, 对负电极集流体和在其上形成的负电极活性材料层进行压制。负电极活性材料、导电剂和粘合剂可以成形为团块形状, 并且可以用作负电极活性材料层。

[0097] (4) 电解质膜

[0098] 根据第一实施方案的复合电解质可用作电解质膜。另外, 当根据第一实施方案的

复合电解质用作电解质膜时,可以在其间插入已知的分隔体(separator),以改善电解质膜的绝缘性能。通过以下方式插入已知的分隔体:将复合电解质施加到电极上,然后通过将已知的分隔体设置在复合电解质上,以及通过直接设置电极或通过在其上进一步设置复合电解质。

[0099] 例如,由诸如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、纤维素和聚偏氟乙烯(PVdF)的材料形成的多孔膜,由合成树脂形成的非织造织物等可用作待插入的已知分隔体。此外,还可以使用其中将无机化合物施加到多孔膜上的电解质膜。优选的多孔膜由聚乙烯或聚丙烯形成,在恒定温度下熔化,并且能够阻挡电流,因此能够提高安全性。可以使用片状无机化合物或有机化合物。

[0100] (5) 外部构件

[0101] 例如,由叠层膜或金属容器形成的容器可用作外部构件。

[0102] 叠层膜的厚度例如小于或等于0.5mm,并且优选小于或等于0.2mm。

[0103] 使用包括多个树脂层和介于树脂层之间的金属层的多层膜作为所述叠层膜。树脂层例如包含聚合物材料,如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。金属层优选由铝箔或铝合金箔形成,以减少重量。通过热熔结合来密封叠层膜,因此可以模制成外部构件的形状。

[0104] 金属容器的壁厚度例如小于或等于1mm,更优选小于或等于0.5mm,甚至更优选小于或等于0.2mm。

[0105] 金属容器例如可以由铝、铝合金等形成。铝合金优选含有诸如镁、锌、硅的元素。在铝合金含有过渡金属如铁、铜、镍和铬的情形中,过渡金属的含量优选小于或等于100ppm。

[0106] 外部构件的形状没有特别限制。外部构件例如可以是如下形状:扁平形(薄型)、方形、圆柱形、硬币形、纽扣形等。根据电池尺寸,外部构件例如可以是用于小型电池的外部构件(其安装于便携式电子装置等),或者是用于大型电池的外部构件(其安装在诸如两轮或四轮汽车的车辆以及轨道运输车辆)。

[0107] (6) 负电极端子

[0108] 负电极端子在上述负电极活性材料的Li存储和释放电位下可以是电化学稳定的,并且可以由具有导电性的材料形成。具体地,负电极端子的材料的实例包括含有选自以下的至少一种元素的铝合金:铜、镍、不锈钢或铝、或Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu和Si。优选使用铝或铝合金作为负电极端子的材料。负电极端子优选由与负电极集流体相同的材料形成,以降低与负电极集流体的接触电阻。

[0109] (7) 正电极端子

[0110] 正电极端子在关于氧化还原电位的锂电位大于或等于3.0V且小于或等于4.5V(相对于Li/Li⁺)的范围内是电稳定的,并且由具有导电性的材料形成。正电极端子的材料的实例包括含有选自如下的至少一种元素的铝合金:铝、或Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu和Si。正电极端子优选由与正电极集流体相同的材料形成,以便降低与正电极集流体的接触电阻。

[0111] 提供二次电池作为第一实施方案。该二次电池包括正电极、负电极、含无机化合物颗粒和有机电解质的复合电解质、以及将正电极和负电极至少之一与复合电解质的至少一部分连接的纤维物质。在这样的二次电池中,电极和电解质膜之间的接合增加,并且电极和电解质膜之间的界面电阻可减小,因此,能够具有优异的寿命性能。

[0112] 接下来,将参考附图更详细地描述根据第一实施方案的二次电池。

[0113] 图4是示意显示根据第一实施方案的二次电池的实例的截面图。

[0114] 图5是图4所示的二次电池的A部分的放大截面图。

[0115] 图4和图5中所示的二次电池100包括图4中所示的袋状外部构件2,以及图4和图5中所示的电极组1。二次电池100还可包括非水电解质。电极组1包含在外部构件2中。在二次电池100包括非水电解质的情形中,非水电解质保留在电极组1中。

[0116] 袋状外部构件2由叠层膜形成,该叠层膜包括两个树脂层和介于树脂层之间的金属层。

[0117] 如图4所示,电极组1是扁平卷绕电极组。如图5所示,扁平卷绕电极组1包括负电极3、电解质膜4和正电极5。电解质膜4介于负电极3和正电极5之间。

[0118] 负电极3包括负电极集流体3a和负电极活性材料层3b。如图5所示,在位于卷绕电极组1的最外壳上的负电极3部分中,负电极活性材料层3b仅形成在负电极集流体3a的内表面侧上。在负电极3的另一部分中,负电极活性材料层3b形成于负电极集流体3a的两个表面上。

[0119] 正电极5包括正电极集流体5a和形成在正电极集流体5a的两个表面上的正电极活性材料层5b。

[0120] 如图4所示,负电极端子6和正电极端子7位于卷绕电极组1的外周末端附近。负电极端子6连接到负电极3的负电极集流体3a的一部分,该部分位于最外壳上。另外,正电极端子7连接到位于最外壳上的正电极5的正电极集流体5a。负电极端子6和正电极端子7从袋状外部构件2的开口部分向外延伸。

[0121] 袋状外部构件2的开口部分通过介于负电极端子6和正电极端子7之间而被热密封,因此卷绕电极组1被密封。

[0122] 根据该实施方案的二次电池不限于具有图4和图5所示构造的二次电池,并且例如可以是具有图6和图7所示构造的电池。图6是示意显示根据第一实施方案的二次电池的另一实例的局部剖切透视图。图7是图6所示的二次电池的B部分的放大截面图。

[0123] 图6和图7中所示的二次电池100包括图6和图7中所示的电极组11,以及图6中所示的外部构件12。二次电池100可包括非水电解质。电极组11包含在外部构件12中。在二次电池100包括非水电解质的情形中,非水电解质保留在电极组11中。

[0124] 外部构件12由叠层膜形成,该叠层膜包括两个树脂层以及介于树脂层之间的金属层。

[0125] 如图7所示,电极组11是叠层电极组。该叠层电极组11具有以下结构:其中正电极13和负电极14交替地层叠,同时在正电极13和负电极14之间插入复合电解质15。

[0126] 电极组11包括多个正电极13。多个正电极13中的每一个包括正电极集流体13a和正电极活性材料层13b,该正电极活性材料层承载在正电极集流体13a的两个表面上。另外,电极组11包括多个负电极14。多个负电极14中的每一个包括负电极集流体14a和负电极活性材料层14b,该负电极活性材料层承载在负电极集流体14a的两个表面上。每个负电极14的负电极集流体14a的一侧从负电极14突出。突出的负电极集流体14a电连接到条状的负电极端子16。条状负电极端子6的尖端被引出到外部构件12以外。另外,尽管未示出,在正电极13的正电极集流体13a中,位于与负电极集流体14a的突出侧相反上的侧部从正电极13突

出。从正电极13突出的正电极集流体13a与条状正电极端子7电连接。条状正电极端子7的尖端位于与负电极端子6的相反侧上,并且被引出到外部构件12以外。

[0127] 根据该实施方案的二次电池可以具有如上所述的单极结构,或者可以具有如图8所示的双极结构。

[0128] 图8中所示的二次电池100如下配置。二次电池100包括电极组11和容纳电极组11的外部构件12。

[0129] 电极组11包括第一叠层体,其中正电极活性材料层5b形成在集流体8的一个表面上,并且负电极活性材料层3b形成在另一个表面上。电解质膜4形成在第一叠层体的负电极活性材料层3b上。

[0130] 另外,电极组11的一个端部的第二叠层体,例如图8所示的上端部,是其中负电极活性材料层3b和电解质膜4以此顺序布置在集流体8的一个表面上的叠层体。正电极端子7电连接到第二叠层体的集流体8。尽管未示出,正电极端子7从外部构件12引出到外部。

[0131] 另外,电极组11的另一端部的第三叠层体,例如图8中所示的下端部,是其中正电极活性材料层5b设置在集流体8一个表面上的叠层体。负电极端子6与第三叠层体的集流体8电连接。尽管未示出,负电极端子6从外部构件12引出到外部。

[0132] 具有图8所示的双极电极结构的电极组11通过如下方式配置:将第二叠层体、多个第一叠层体和第三叠层体以该顺序层叠。可以根据电池设计适当地改变第一叠层体的数量。

[0133] 具有双极电极结构的二次电池是紧凑的并且具有高容量,并且能够获得优异的寿命性能、优异的热稳定性和优异的电化学稳定性。

[0134] 根据第一实施方案的二次电池可以配置组装电池。组装电池包括根据第一实施方案的多个二次电池。

[0135] 在根据该实施方案的组装电池中,各个单体电池可以设置成彼此串联或并联电连接,或者可以设置成串联连接和并联连接的组合。

[0136] 将参考附图描述根据该实施方案的组装电池的实例。

[0137] 图9是示意显示根据该实施方案的组装电池的实例的透视图。图9所示的组装电池200包括五个单体电池100、四个汇流条21、正电极侧引线22和负电极侧引线23。五个单体电池100中的每一个是根据该实施方案的二次电池。

[0138] 汇流条21将一个单体电池100的负电极端子6连接到位于该单体电池100邻近的单体电池100的正电极端子7。因此,五个单体电池100通过四个汇流条21串联连接。即,图9的组装电池200是5串联组装电池。

[0139] 如图9所示,在五个单体电池100中,位于一个端部的单体电池100的正电极端子7连接到用于外部连接的正电极侧引线22。另外,在五个单体电池100中,位于另一端部的单体电池100的负电极端子6连接到用于外部连接的负电极侧引线23。

[0140] 根据第一实施方案的二次电池包括:正电极;负电极;复合电解质,该复合电解质介于正电极和负电极之间,并且包含无机化合物颗粒和有机化合物颗粒中的至少一种以及有机电解质;和纤维物质,该纤维物质包埋在以下两者中:正电极和负电极至少之一,以及复合电解质,从而能够减少和抑制电极和复合电解质膜之间的界面的移动或剥离,即能够具有锚定效应。因此,能够抑制界面电阻的增加,并且能够显著改善循环寿命。因此,该二次

电池能够具有优异的寿命性能。

[0141] (第二实施方案)

[0142] 根据第二实施方案,提供了一种电池组。该电池组包括由根据第一实施方案的二次电池或多个二次电池构成的组装电池。

[0143] 电池组能够进一步包括保护电路。保护电路具有控制二次电池的放电和充电的功能。作为替代,包括在使用电池组作为电源的装置(例如电子装置、汽车等)中的电路可以用作电池组的保护电路。

[0144] 此外,电池组能够进一步包括用于通电的外部端子。用于通电的外部端子将电流从二次电池输出到外部,和/或从将电流外部输入到二次电池中。换句话说,当电池组用作电源时,通过用于通电的外部端子向外部提供电流。另外,当对电池组充电时,充电电流(包括汽车等的电力再生能量)通过用于通电的外部端子向电池组提供充电电流。

[0145] 接下来,将参考附图描述根据第二实施方案的电池组的实例。图10是示意说明根据第二实施方案的电池组的实例的分解透视图。图11是示出图10中所示的电池组的电路实例的框图。

[0146] 图10和图11中所示的电池组300包括容器31、盖子32、保护片33、组装电池200、印刷电路板34、接线35和绝缘板(未示出)。

[0147] 容器31配置成能够容纳保护板33、组装电池200、印刷电路板34和接线35。盖子32遮盖容器31,从而容纳上述的组装电池200等。尽管未示出,用于相对于外部装置等的连接的开口部分、连接端子等被设置在容器31和盖子32之中。

[0148] 在长边方向上将保护片33设置在容器31的两个内表面上,并且在短边方向上设置在容器31的一个内表面上。在短边方向上将印刷电路板34设置在容器31的另一个内表面上。保护片33例如由树脂或橡胶形成。

[0149] 组装电池200包括多个单体电池100,正电极侧引线22、负电极侧引线23和压敏胶粘带24。组装电池200可以是一个单体电池100。

[0150] 单体电池100例如具有参照图4和图5描述的结构。多个单体电池100中的至少一个是根据第二实施方案的二次电池。多个单体电池100被均匀地层叠,使得延伸到外部的负电极端子6和正电极端子7处在相同方向上。如图11所示,所述多个单体电池100各自以串联方式彼此电连接。多个单体电池100可以按并联方式彼此电连接,或者可以按串联连接和并联连接的组合彼此连接。在多个单体电池100彼此并联连接的情形中,电池容量增加,与多个单体电池100彼此串联连接的情形相比而言。

[0151] 压敏胶粘带24固定多个单体电池100。代替压敏胶粘带24,可以通过使用热收缩带来固定多个单体电池100。在这种情形中,保护片33设置在组装电池200的两个侧表面上,并且热收缩带在其周围环绕,然后使热收缩带发生热收缩,从而将多个单体电池100包扎。

[0152] 正电极侧引线22的一端连接到位于单体电池100的叠层体中的最下层的单体电池100的正电极端子7。负电极侧引线23的一端连接到位于单体电池100的叠层体中的最上层的单体电池100的负电极端子6。

[0153] 印刷电路板34包括:正电极侧连接器341,负电极侧连接器342,热敏电阻343,保护电路344,接线345和346,用于通电的外部端子347,正侧接线348a和负侧接线348B。印刷电路板34的一个主表面面对组装电池200中的负电极端子6和正电极端子7在其上延伸的表

面。绝缘板(未示出)介于印刷电路板34和组装电池200之间。

[0154] 在正电极侧连接器341中提供通孔。正电极侧引线22的另一端插入该通孔中,因此,正电极侧连接器341和正电极侧引线22彼此电连接。在负电极侧连接器342中提供通孔。负电极侧引线23的另一端插入到该通孔中,从而负电极侧连接器342和负电极侧引线23彼此电连接。

[0155] 热敏电阻343固定到印刷电路板34的一个主表面上。热敏电阻343检测每个单体电池100的温度,并将其检测信号传送到保护电路344。

[0156] 用于通电的外部端子347固定到印刷电路板34的另一个主表面上。用于通电的外部端子347电连接到存在于电池组300外部的装置。

[0157] 保护电路344固定到印刷电路板34的另一个主表面上。保护电路344通过正侧接线348a连接到用于通电的外部端子347。保护电路344通过负侧接线348b连接到用于通电的外部端子347。另外,保护电路344通过接线345电连接到正电极侧连接器341。保护电路344通过接线346电连接到负电极侧连接器342。此外,保护电路344通过接线35电连接到所述多个单体电池100中的每一个。

[0158] 保护电路344控制所述多个单体电池100的放电和充电。此外,保护电路344基于从热敏电阻343传送的检测信号或从每个单体电池100或组装电池200传送的检测信号阻止保护电路344和用于向外部装置通电的外部端子347之间的电连接。

[0159] 从热敏电阻343传送的检测信号的实例能够包括检测单体电池100的温度高于或等于预定温度的信号。从每个单体电池100或组装电池200传送的检测信号的实例能够包括检测单体电池100的过充电、过放电和过电流的信号。在检测关于每个单体电池100的过充电等的情形中,可以检测电池电压,或者可以检测正电极的电位或负电极的电位。在后一种情形中,将用作参比电极的锂电极插入每个单体电池100中。

[0160] 此外,使用电池组300作为电源的装置(例如电子装置、汽车等)的电路可以用作保护电路344。

[0161] 例如,这样的电池组300被用于在取用高电流时需要优异的循环寿命的应用。具体地,电池组300例如用作电子装置的电源、固定电池、车辆的车载电池或用于轨道车辆的电池。电子装置的实例能够包括数码相机。电池组300特别优选用作车载电池。

[0162] 另外,如上所述,电池组300包括用于通电的外部端子347。因此,电池组300能够通过用于通电的外部端子347将电流从组装电池200输出到外部装置,并且能够从外部装置向组装电池200输入电流。换句话说,当电池组300用作电源时,来自组装电池200的电流通过用于通电的外部端子347被供应到外部装置。另外,当对电池组300充电时,来自外部装置的充电电流通过用于通电的外部端子347被供应到电池组300。在电池组300用作车载电池的情形中,车辆的电力再生能量可以用作来自外部装置的充电电流。

[0163] 此外,电池组300可以包括多个组装电池200。在这种情形中,多个组装电池200可以彼此串联连接,可以彼此并联连接,或者可以按串联连接和并联连接的组合彼此连接。另外,可以省略印刷电路板34和接线35。在这种情形中,正电极侧引线22和负电极侧引线23可以用作用于通电的外部端子。

[0164] 根据第二实施方案的电池组包括根据第一实施方案的二次电池。因此,该电池组能够具有优异的寿命性能。

[0165] (第三实施方案)

[0166] 根据第三实施方案,提供了一种车辆。该车辆包括根据第二实施方案的电池组。

[0167] 在根据第三实施方案的车辆中,电池组例如收集车辆的电力再生能量。

[0168] 车辆的实例包括两轮至四轮混合动力电动汽车、两轮至四轮的电动汽车、辅助自行车和轨道车辆。

[0169] 车辆的电池组的安装位置没有特别限制。例如,在电池组安装在汽车上的情形中,电池组可以安装在车辆的发动机室中、车身的后侧或座椅下方。

[0170] 接下来,将参考附图描述根据该实施方案的车辆的实例。

[0171] 图12是示意显示根据第三实施方案的车辆的实例的截面图。

[0172] 图12所示的车辆400包括车辆主体40和根据第二实施方案的电池组300。图12中所示的车辆400是四轮汽车。

[0173] 车辆400可以包括多个电池组300。在这种情形中,电池组300可以彼此串联连接,可以彼此并联连接,或者可以按串联连接和并联连接的组合彼此连接。

[0174] 电池组300安装在位于车辆主体40前侧的发动机室中。电池组300的安装位置没有特别限制。电池组300可以安装在车辆主体40的后侧或座椅下方。电池组300可以用作车辆400的电源。

[0175] 接下来,将参照图13描述根据第三实施方案的车辆的方面。图13是示意显示根据第三实施方案的车辆的另一实例的图。图13中所示的车辆400是电动汽车。

[0176] 图13所示的车辆400包括车辆主体40,车辆的电源41,车辆电控制单元(ECU) 42(其是车辆的电源41的主控制单元),外部端子(用于与外部电源连接的端子) 43,逆变器44和驱动电动机45。

[0177] 车辆400包括车辆的电源41,例如安装在发动机室中、安装在汽车的车身后侧、或者安装在座椅下方。此外,在图13所示的车辆400中,示意显示了车辆的电源41的安装部分。

[0178] 车辆的电源41包括多个(例如三个)电池组300a、300b和300c,电池管理单元(BMU) 411和通信总线412。

[0179] 三个电池组300a、300b和300c彼此以串联方式电连接。电池组300a包括组装电池200a和组装电池监测装置(电压温度监测)(VTM) 301a。电池组300b包括组装电池200b和组装电池监测装置301b。电池组300c包括组装电池200c和组装电池监测装置301c。电池组300a、300b和300c可以各自独立地拆卸,并且可以被另一电池组300替换。

[0180] 每个组装电池200a至200c包括彼此以串联方式连接的多个单体电池。所述多个单体电池中的至少一个是根据第一实施方案的二次电池。每个组装电池200a至200c通过正电极端子413和负电极端子414进行放电和充电。

[0181] 为了收集与车辆的电源41的维护相关的信息,电池管理单元411在组装电池监测装置301a至301c中执行通信,并且收集与车辆的电源41中包括的组装电池200a至200c的单体电池100的电压、温度等相关的信息。

[0182] 通信总线412连接在电池管理单元411和组装电池监测装置301a至301c之间。通信总线412被配置为使得一对通信线路由多个节点(电池管理单元以及一个或多个组装电池监测装置)共享。通信总线412例如是基于控制局域网络(CAN)标准而配置的通信总线。

[0183] 组装电池监测装置301a至301c根据通信基于来自电池管理单元411的命令,测量

构成组装电池200a至200c的每个单体电池的电压和温度。这里,每一个组装电池仅在几个部分中测量温度,而不必测量整个单体电池的温度。

[0184] 车辆的电源41能够包括用于接通和断开正电极端子413和负电极端子414之间的连接的电磁接触器(例如图13中所示的开关装置415)。开关装置415包括:预充电开关(未示出),其在组装电池200a至200c充电时接通;以及主开关(未示出),其在电池输出被提供至负载时接通。预充电开关和主开关包括继电器电路(未示出),该继电器电路根据提供给设置在开关元件附近的线圈的信号而接通或断开。

[0185] 逆变器44将输入的直流电压转换为用于驱动电动机的三相交流(AC)的高电压。逆变器44的三相输出端子连接到驱动电动机45的每个三相输入端子。逆变器44基于来自车辆ECU 42的控制信号控制输出电压,用以控制电池管理单元411或整个车辆操作。

[0186] 驱动电动机45根据从逆变器44提供的电力而旋转。例如,通过差动齿轮单元将旋转传递到车轮轴和驱动轮W。

[0187] 另外,尽管未示出,车辆400包括再生制动机构。在制动车辆400时该再生制动机构使驱动电动机45旋转,并将动能转换为电能形式的再生能量。由再生制动机构收集的再生能量被输入逆变器44,并被转换成直流电。该直流电被输入到车辆的电源41中。

[0188] 连接线L1的一个端子通过电池管理单元411中的电流检测单元(未示出)连接到车辆的电源41的负电极端子414。连接线L1的另一个端子连接到逆变器44的负电极输入端子。

[0189] 连接线L2的一个端子通过开关装置415连接到车辆的电源41的正电极端子413。连接线L2的另一个端子连接到逆变器44的正电极输入端子。

[0190] 外部端子43连接到电池管理单元411。外部端子43例如可以连接到外部电源。

[0191] 响应于驾驶员等的操纵输入,车辆ECU 42与其它装置一起执行关于电池管理单元411的协同控制,并管理整个车辆。通过通信线路在电池管理单元411和车辆ECU42之间执行与车辆的电源41的维护相关的数据传输,例如车辆的电源41的剩余容量等。

[0192] 根据第三实施方案的车辆包括根据第二实施方案的电池组。因此,根据该实施方案,能够提供一种包括能够具有优异寿命性能的电池组的车辆。

[0193] 实施例

[0194] 在下文中,将描述实施例,但是上述实施方案不限于以下实施例。

[0195] (实施例1)

[0196] 通过如下方式制备用于负电极活性材料层的浆料:以95:3:2的重量比混合平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 且比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒、平均颗粒直径为 $6\mu\text{m}$ 的作为导电剂的石墨粉末和作为粘合材料的PVdF来,将混合的材料分散在n-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,以及通过使用球磨机以3000rpm转速和1小时搅拌时间的条件搅拌材料。

[0197] 通过如下方式制备用于正电极活性材料层的浆料:使用平均颗粒直径为 $5\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,将相对于整个正电极为5重量%的作为导电剂的石墨粉末以及相对于整个正电极为5重量%的作为粘合材料的PVdF与 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 混合,并将混合的材料分散在n-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中。

[0198] 通过如下方式制备用于复合电解质层的浆料:将比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 且一次颗粒尺寸(直径)为 $0.1\mu\text{m}$ 的作为含锂无机颗粒的 $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ 颗粒以及作为纤维物质的CeNF分散在羧甲基纤维素溶液中,并通过添加苯乙烯丁二烯橡胶调节浆料。以预定的量混

合所述含锂无机颗粒、纤维物质、羧甲基纤维素和苯乙烯丁二烯橡胶,使得比率为95:2:1.5:1.5。

[0199] 将负电极浆料施加到厚度为12 μm (纯度为99%)的铝合金箔上,并通过使用喷嘴将复合电解质浆料喷吹到未干燥的表面上。在穿过喷嘴时,纤维物质被引导从而刺戳基底,因此在喷吹到涂覆有负电极浆料的未干燥表面上时,纤维物质进入涂覆有负电极浆料的表面。然后,在干燥炉中进行干燥。对铝合金箔的相反表面进行相同的处理,然后在预定的压制压力下进行压制,从而制成电极密度为2g/cm³的负电极层,其中在前表面上形成厚度为3 μm 的复合电解质层。除集流体和复合电解质层之外的负电极孔隙率为35%,除集流体和负电极层之外的复合固体电解质层的孔隙率为60%。

[0200] 类似地,将正电极浆料施加到厚度为12 μm (纯度为99%)的铝合金箔上,并且通过使用喷嘴将不含纤维物质的复合电解质浆料喷吹到未干燥的表面上,并在干燥炉中干燥。对铝合金箔的相反表面进行相同的处理,然后在预定的压制压力下进行压制,从而制成电极密度为3g/cm³的正电极层,其中在前表面上形成厚度为3 μm 的复合电解质层。

[0201] 将含有碳酸亚丙酯和碳酸二乙酯(体积比为1:2)的混合溶剂的凝胶型聚丙烯腈聚合物(其中溶解有1M的LiPF₆)以预定量混合并浸渍到复合固体电解质层中,使得重量比为94:4,并加热从而制备凝胶化的复合电解质。具体而言,将碳酸亚丙酯和碳酸二乙酯(体积比为1:2)的混合溶剂(在凝胶化之前1M LiPF₆溶解在其中)和聚合物聚丙烯腈(2重量%)的溶液注入,以便浸渗在正电极和负电极之间的间隙中。之后,与凝胶剂一起进行加热,从而实现凝胶化。

[0202] 负电极活性材料颗粒和无机化合物颗粒的测量方法如下。

[0203] 通过使用第一实施方案中所述的激光衍射分布装置测量负电极活性材料颗粒和无机化合物颗粒的颗粒直径。

[0204] 如同第一实施方案那样,在以下条件测量根据N₂吸附的无机化合物颗粒的BET比表面积。

[0205] 切割出1g无机化合物颗粒或2 $\times$ 2cm²的两个负电极,并将其用作样品。使用由汤浅离子公司(Yuasa Ionics Inc.)制造的BET比表面积测量装置,并使用氮气作为吸附气体。

[0206] 使负电极和正电极重叠以彼此面对,从而制备电极组。将电极组容纳在厚度为0.25mm的薄金属罐的容器中,该金属罐由铝合金(A1纯度为99%)形成。

[0207] 另一方面,将碳酸亚丙酯(PC)和碳酸二乙酯(体积比为1:2)的混合溶剂(在凝胶化之前1M LiPF₆溶解在其中)和聚合物聚丙烯腈(2重量%)的溶液注入,以便浸渗正电极和负电极之间的间隙。之后,与凝胶剂一起进行加热,从而实现凝胶化。

[0208] 制备具有上述的图4所示结构的方形非水电解质二次电池,其厚度为13mm,宽度为62mm,且高度为96mm。

[0209] 在如上所述制备的二次电池中,对<纤维物质>、<纤维物质的平均直径>、<纤维物质含量比率>、<纤维物质的重量%>、<复合电解质的粘合材料的含量比率(%>、<初始容量(mAh)的测量>和<循环寿命的评价>进行测量和评价,并在表1中描述。

[0210] 根据第一实施方案中描述的方法分别进行纤维物质平均直径的测量、纤维物质含量比率的测量、纤维物质的重量%的测量、以及复合电解质的粘合材料含量比率的测量。结果如表1所示。

[0211] <初始容量 (mAh) 的测量>

[0212] 在25℃的环境下以1A的恒定电流对电池进行初始充电直至2.8V,并以2.8V的恒定电压进行充电,并以0.05A的电流结束充电,然后确定以1A进行初始放电至1.5V时电池的容量。结果如表1所示。

[0213] <循环寿命的评价>

[0214] 使用容量保持率(%)。在容量保持率中,在与测量初始容量相同的条件下进行多达1000次循环的测量,并且将第1000次循环的放电容量设置为初始放电容量比率。结果如表1所示。

[0215] 在实施例2至55中使用表1至4中所述的正电极活性材料、负电极活性材料、含锂无机颗粒、纤维物质、粘合材料和电解质状态,以及在比较例1至11中使用表5中所述的正电极活性材料、负电极活性材料、含锂无机颗粒、纤维物质、粘合材料和电解质状态,并且将包含纤维物质的复合电解质施加到正电极和负电极中的至少一个上,从而制备其中包埋有纤维物质的电极,并制备二次电池。表6至10中描述了每个实施例和比较例的结果。

[0216] 在表中,在电解质是“液体电解质”的情形中,注入液体电解质而不使电解质凝胶化。

[0217] 此外,表中的“-”表示未混合的空格(blank)。

[0218]

表 1

	正电极 活性材料 类型	负电极 活性材料 类型	无机化合物颗粒		纤维物质			粘材料		电解质	其中包埋 纤维物质 的电极
			类型	含量比率 (wt%)	类型	直径 (nm)	含量比率 (wt%)	类型	含量比率 (wt%)		
实施例 1	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	2	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 2	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	50	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 4	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	100	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 5	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	500	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 6	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	1000	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 7	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	97	CeNF	5	0.1	SBR	2.9	凝胶型电解质	负电极
实施例 8	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	96	CeNF	5	1	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 9	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	92	CeNF	5	5	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 10	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	87	CeNF	5	10	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 11	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	47	CeNF	5	99	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 12	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 13	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 14	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 15	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 16	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 17	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$	$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 18	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	BaTiO_3	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 19	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	SrTiO_3	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极

[0219]

表 2

	正电极 活性材料 类型	负电极 活性材料 类型	无机化合物颗粒		纤维物质			粘合材料		电解质	其中包 埋纤维 物质的 电极
			类型	含量比率 (wt%)	类型	直径 (nm)	含量比率 (wt%)	类型	含量比率 (wt%)		
实施例 20	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 21	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 22	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 23	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 24	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 25	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	负电极
实施例 26	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	负电极
实施例 27	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	负电极
实施例 28	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	负电极
实施例 29	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	负电极
实施例 30	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	液体电解质	负电极
实施例 31	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	2	2	PVdF	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 32	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	2	2	PVdF	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 33	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	2	2	PVdF	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 34	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	PVdF	3	凝胶型电解质	负电极
实施例 35	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	PVdF	3	凝胶型电解质	负电极

[0220]

表 3

	正电极 活性材料 类型	负电极 活性材料 类型	无机化合物颗粒		纤维物质			粘材料		电解质	其中包埋 纤维物质 的电极
			类型	含量比率 (wt%)	类型	直径 (nm)	含量比 率(wt%)	类型	含量比率 (wt%)		
实施例 36	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	2	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 37	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	2	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 38	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 39	LiCoO ₂ (LCO)	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 40	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 41	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 42	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	BaTiO ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 43	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	BaTiO ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 44	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	SrTiO ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 45	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	SrTiO ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 46	LiCoO ₂ (LCO)	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 47	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
实施例 48	LiCoO ₂ (LCO)	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	正电极
实施例 49	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	正电极
实施例 50	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	液体电解质	正电极

[0221]

表 4

	正电极 活性材料 类型	负电极 活性材料 类型	无机化合物颗粒		纤维物质			粘合材料		电解质	其中包埋纤维物质的电极
			类型	含量比率 (wt%)	类型	直径 (nm)	含量比率 (wt%)	类型	含量比率 (wt%)		
实施例 51	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.8} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	两个电极
实施例 52	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.8} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	凝胶型电解质	两个电极
实施例 53	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.8} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	两个电极
实施例 54	LiCoO ₂ (LCO)	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.8} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	10	2	SBR	3	液体电解质	两个电极
实施例 55	LiNi _{0.6} Co _{0.8} Mn _{0.6} O ₂	Li ₂ Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	Li _{1.2} Zr _{1.8} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	氧化铝纤维	10	2	SBR	3	液体电解质	两个电极

[0222]

表 5

	正电极 活性材料 类型	负电极 活性材料 类型	无机化合物颗粒		纤维物质			粘材料		电解质	其中包埋 纤维物质 的电极
			类型	含量比率 (wt%)	类型	直径 (nm)	含量比率 (wt%)	类型	含量比率 (wt%)		
比较例 1	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	97	-	-	0	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
比较例 2	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	97	-	-	0	SBR	3	凝胶型电解质	正电极
比较例 3	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	97	-	-	0	SBR	3	凝胶型电解质	两个电极
比较例 4	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.2} Zr _{1.9} Ca _{0.1} (PO ₄) ₃	95	CeNF	2000	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
比较例 5	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	-	0	CeNF	5	97	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
比较例 6	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Al ₂ O ₃	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
比较例 7	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	SiO ₂	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
比较例 8	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	TiO ₂	95	CeNF	5	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
比较例 9	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Al ₂ O ₃	95	氧化铝 纤维	1	2	SBR	3	凝胶型电解质	负电极
比较例 10	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Al ₂ O ₃	95	CeNF	2	2	SBR	3	液体电解质	负电极
比较例 11	LiNi _{0.6} Co _{0.6} Mn _{0.8} O ₂	TiNb ₂ O ₇	SiO ₂	95	氧化铝 纤维	1	2	SBR	3	液体电解质	负电极

[0223] 表6

[0224]

	评价结果	
	25℃初始容量 (mAh)	在 1000 次循环之后的 25℃容量保持率(%)
实施例 1	1003	95
实施例 2	1003	96
实施例 3	1002	96
实施例 4	1000	95
实施例 5	1000	94
实施例 6	996	93
实施例 7	1003	90
实施例 8	1000	93
实施例 9	998	95
实施例 10	998	94
实施例 11	998	93
实施例 12	1000	96
实施例 13	999	95
实施例 14	999	96
实施例 15	988	91
实施例 16	996	98
实施例 17	976	97
实施例 18	974	94
实施例 19	991	92

[0225] 表7

[0226]

	评价结果	
	25℃初始容量 (mAh)	在 1000 次循环之后的 25℃容量保持率(%)
实施例 20	990	95
实施例 21	990	94
实施例 22	980	98
实施例 23	989	94
实施例 24	988	93
实施例 25	990	96
实施例 26	990	96
实施例 27	980	99
实施例 28	987	96
实施例 29	987	96
实施例 30	989	91
实施例 31	985	91
实施例 32	984	91
实施例 33	985	92
实施例 34	981	90
实施例 35	982	91

[0227] 表8

	评价结果	
	25℃初始容量 (mAh)	在 1000 次循环之后的 25℃容量保持率 (%)
实施例 36	1002	94
实施例 37	1003	95
实施例 38	1002	96
实施例 39	1003	96
实施例 40	985	89
实施例 41	985	91
实施例 42	979	96
实施例 43	976	96
实施例 44	977	95
实施例 45	975	96
实施例 46	990	95
实施例 47	990	95
实施例 48	990	97
实施例 49	990	97
实施例 50	989	92

[0229] 表9

	评价结果	
	25℃初始容量 (mAh)	在 1000 次循环之后的 25℃容量保持率 (%)
实施例 51	990	89
实施例 52	991	89
实施例 53	987	89
实施例 54	987	88
实施例 55	977	90

[0231] 表10

	评价结果	
	25℃初始容量 (mAh)	在 1000 次循环之后的 25℃容量保持率(%)
[0232]	比较例 1	980
	比较例 2	990
	比较例 3	990
	比较例 4	969
	比较例 5	971
	比较例 6	975
	比较例 7	977
	比较例 8	974
	比较例 9	978
	比较例 10	990
	比较例 11	988

[0233] 从表6至10明显看出,与比较例1至11相比,在实施例1至55的二次电池中,初始容量增加,因此即使在1000次循环之后的容量保持率也获得高的保持率。

[0234] 在比较例1至3中,认为不使用CeNF,因此不能表现出锚定效应,因放电和充电的体积变化而引起的锂离子路径切断增加,并且容量保持率降低。在比较例4中,认为尽管添加了CeNF,但其直径大,因此作为电子电阻分量存在的电子电阻增加,并且容量保持率降低。在比较例5中,认为含有大量的CeNF,但不含固体电解质,因此需要通过凝胶电解质重复去溶剂化,并且容量保持率降低,因反应速率赶不上放电和充电。在比较例6至11中,认为施加不为固体电解质的无机材料,因此无机材料成为电子和离子的电阻分量,并且容量保持率显著降低。

[0235] 根据上述实施方案和实施例中的至少一个,提供了二次电池。该二次电池包含纤维物质,该纤维物质使正电极和负电极中的至少一个与复合电解质的至少一部分连接。通过含有这样的纤维物质,能够减少和抑制电极与复合电解质膜之间的界面的移动或剥离。因此,能够抑制界面电阻的增加,并且能够提供具有优异循环寿命的二次电池。

[0236] 此外,本发明不限于上述实施方案,并且可通过在不脱离主旨的范围内修改实际阶段中的构成要素来实现本发明。另外,根据上述实施方案中公开的多个构成要素的适当组合,可以形成各种发明。例如,可以从实施方案中描述的所有构成要素中省略若干构成要素。此外,可以适当地组合不同实施方案的构成要素。

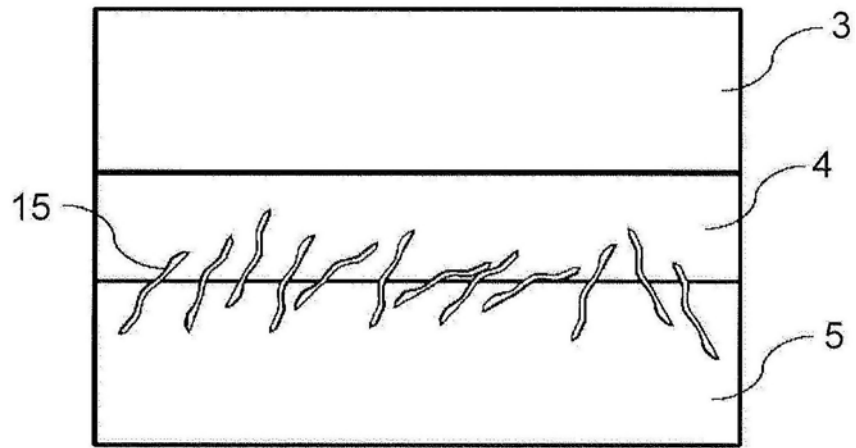


图1

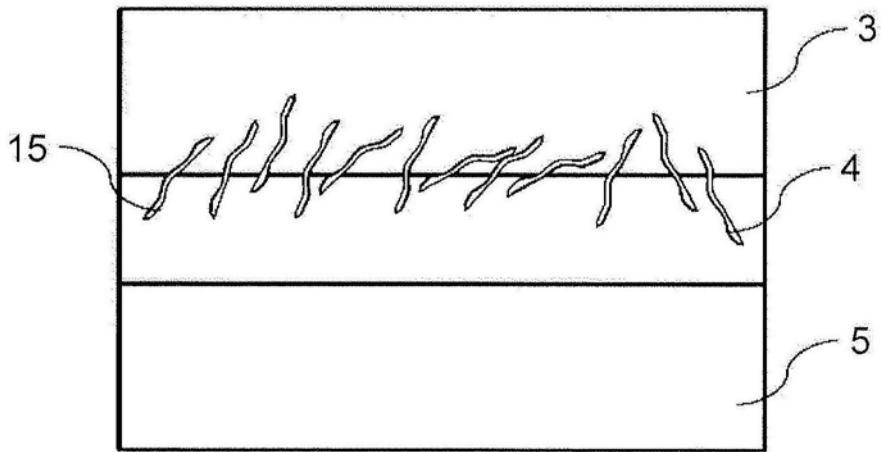


图2

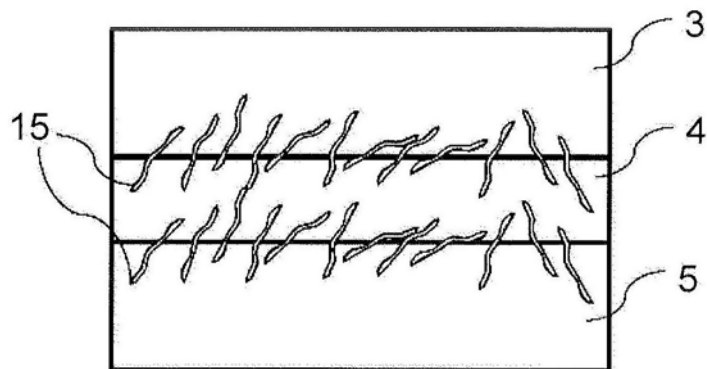


图3A

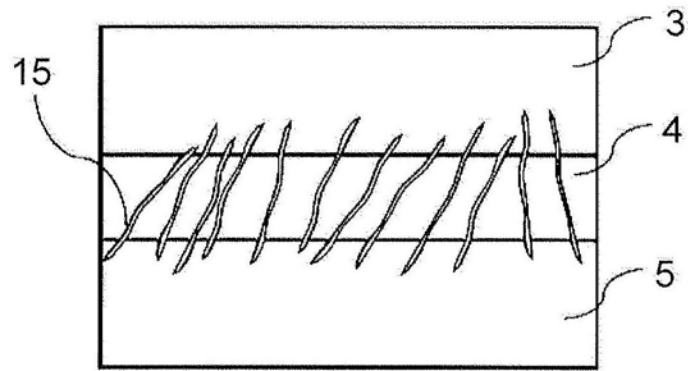


图3B

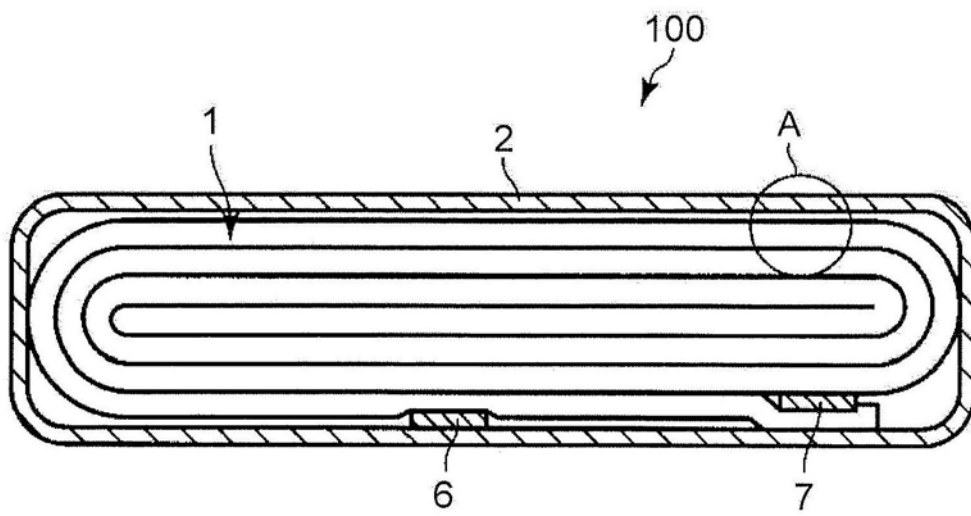


图4

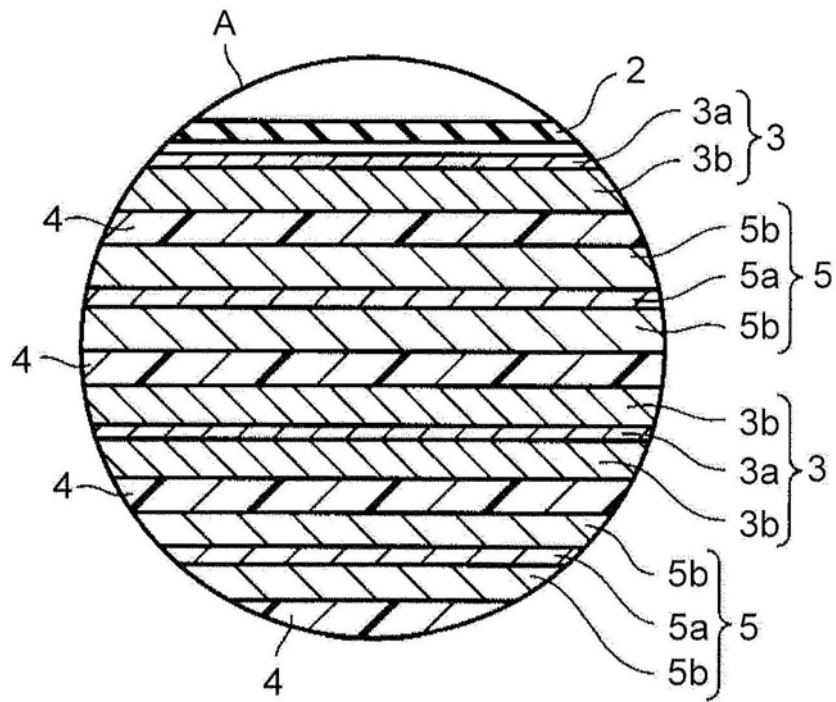


图5

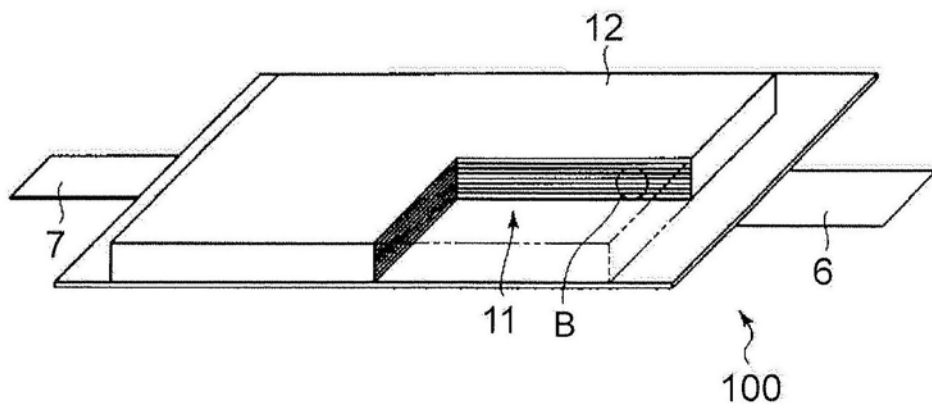


图6

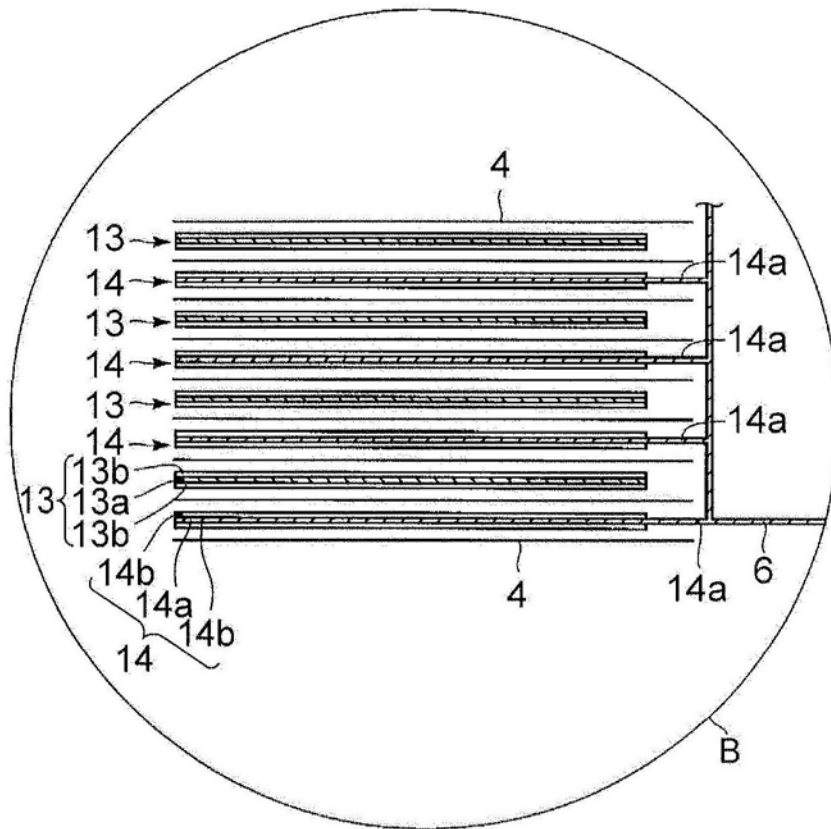


图7

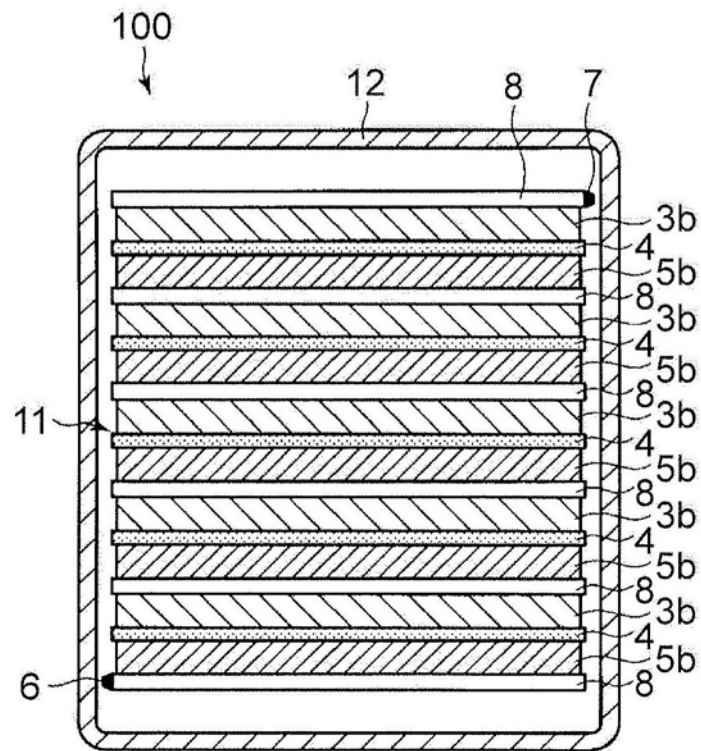


图8

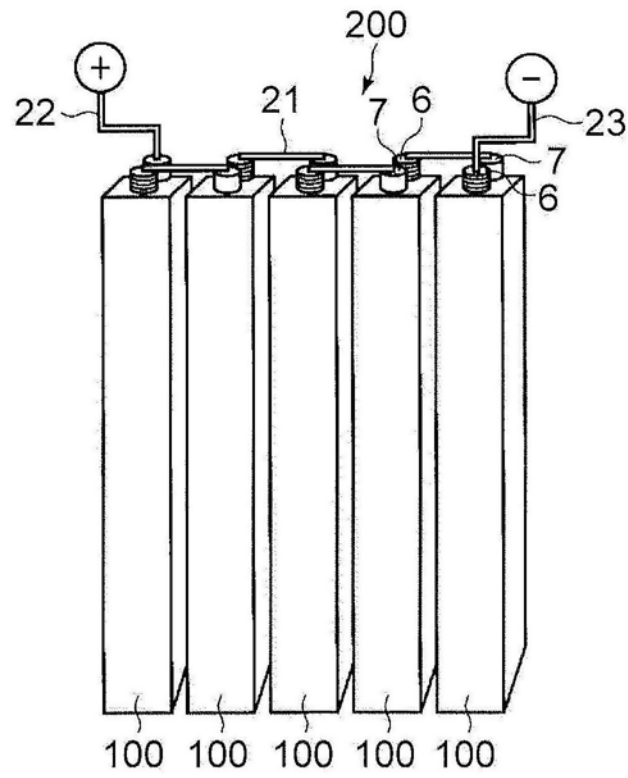


图9

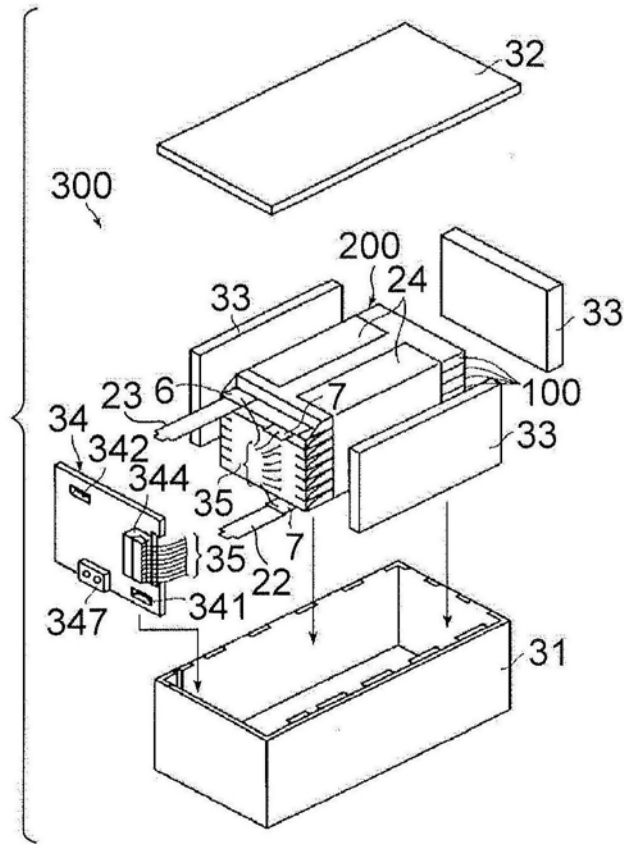


图10

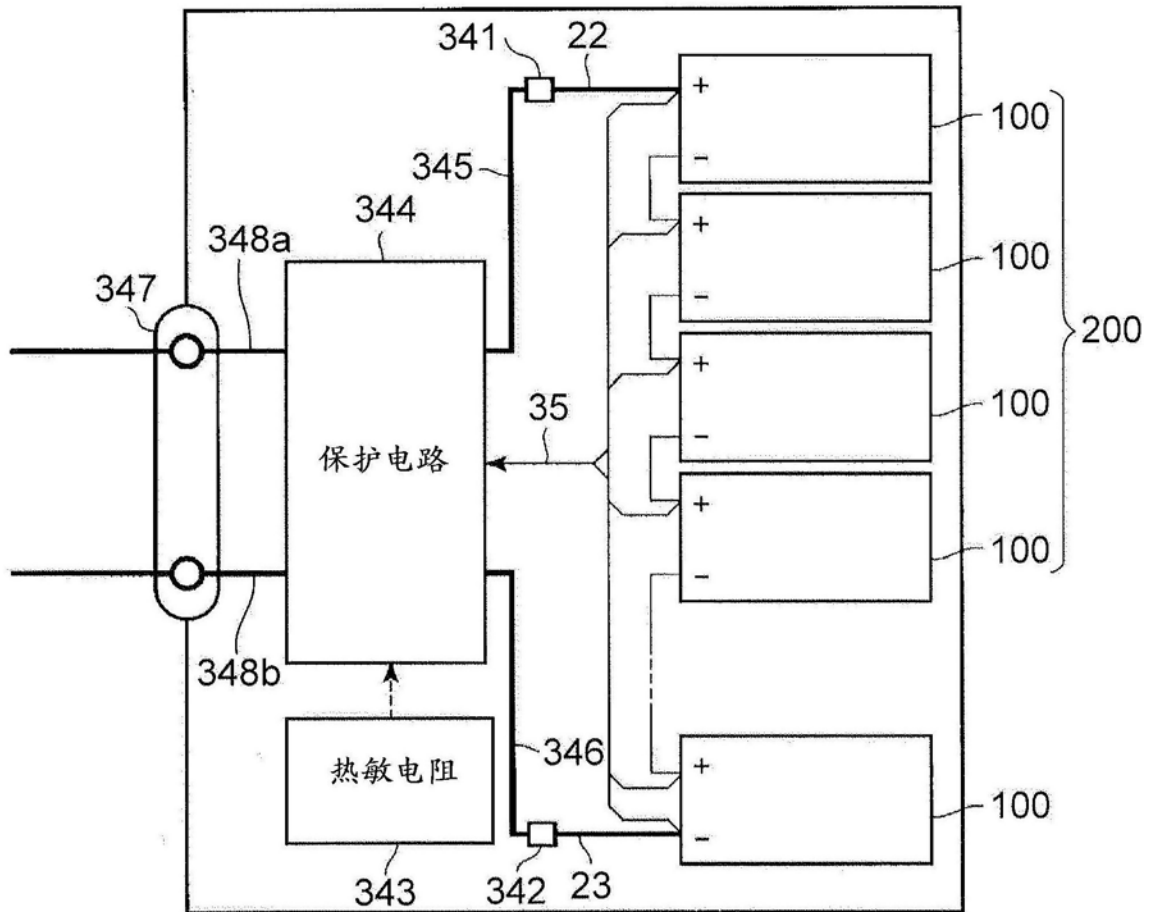


图11

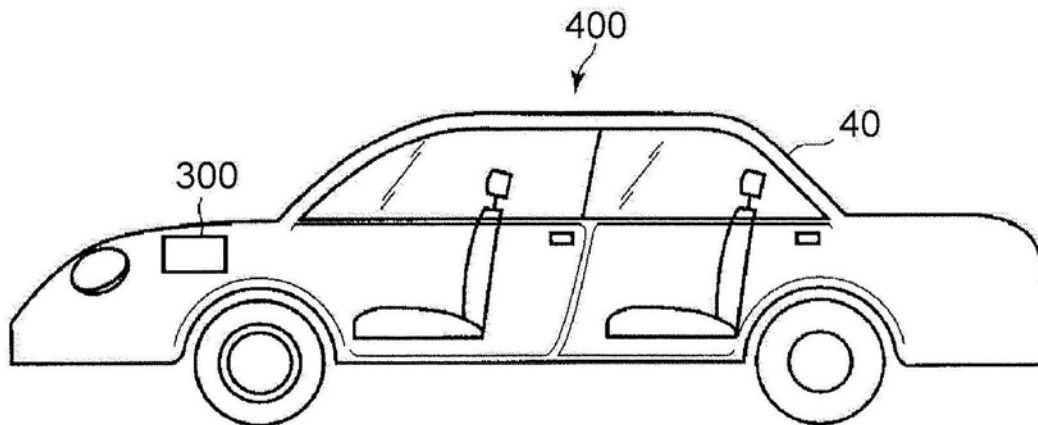


图12

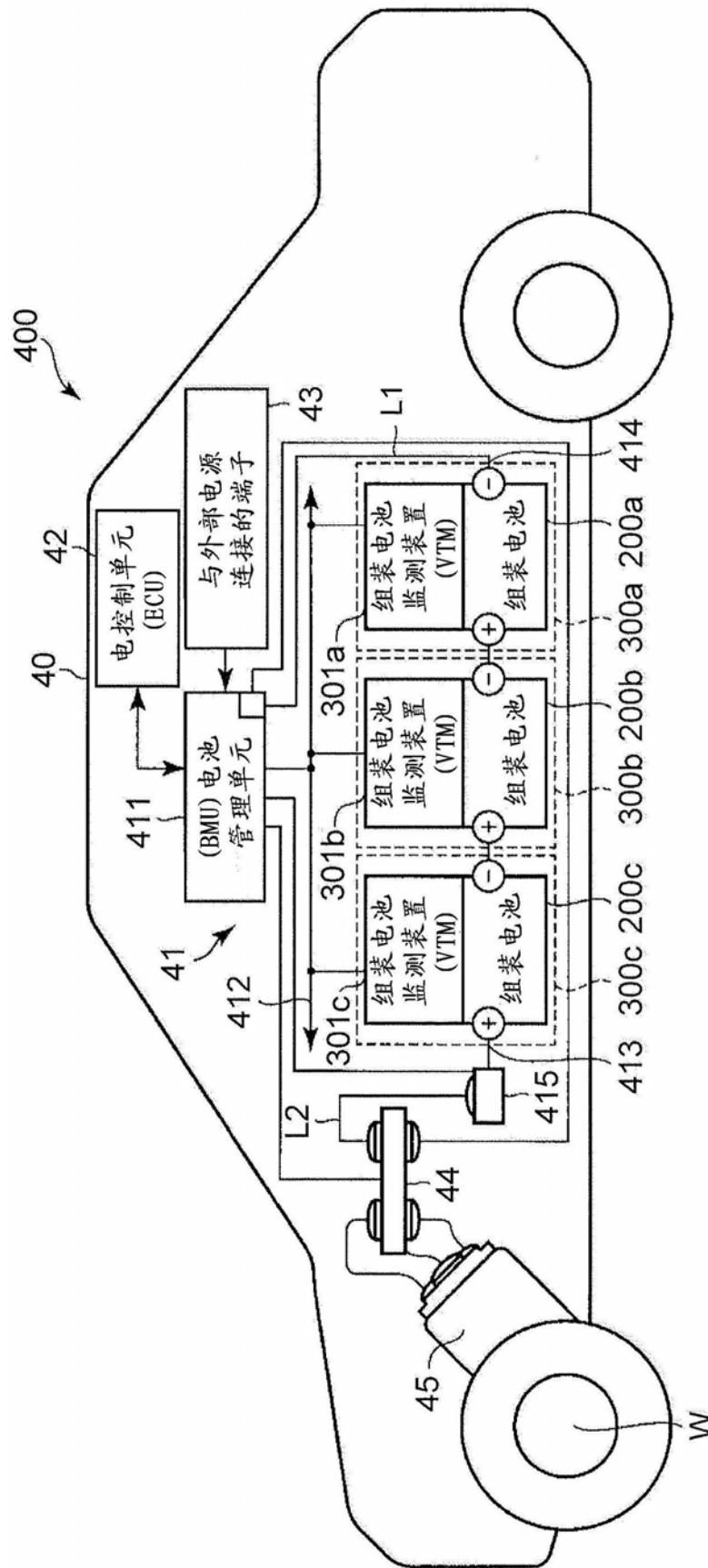


图13