(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日:
2003年4月10日(10.04.2003)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 03/030293 A1

(51) 国际分类号[7]: H01M 10/44, H02J 7/00

(21) 国际申请号: PCT/CN02/00696

(22) 国际申请日: 2002年9月28日(28.09.2002)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
01141615.7 2001年9月28日(28.09.2001) CN

(71)(72) 发明人/申请人: 任晓平(REN, Xiaoping) [CN/CN]; 孙杰(SUN, Jie) [CN/CN]; 中国北京市安外小关北里45号世纪嘉园4号楼17A, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 (CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市阜成门外大街2号万通新世界广场8层, Beijing 100037 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号，请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的"代码及缩写符号简要说明"。

(54) Title: SECONDARY LITHIUM ION CELL OR BATTERY, AND PROTECTING CIRCUIT, ELECTRONIC DEVICE AND CHARGING DEVICE OF THE SAME

(54) 发明名称: 二次锂离子电池或电池组、其保护电路、电子装置和充电装置

(57) Abstract: The present invention provides a new method for improving capacity, average operating voltage and specific energy of a secondary lithium ion cell or battery. This method is achieved by means of adequately adjusting the ratio between a positive material and negative material, which is calculated by theoretical specific energy, and adequately increasing end-of-charge voltage. Use of this method can greatly increasing specific energy and average operating voltage of a secondary lithium ion cell without influence on cycle character of the cell. The present invention also provides a secondary lithium ion cell or battery using the method, a protecting circuit adapted for the secondary lithium ion cell or battery, a electronic device using said protecting circuit and said secondary lithium ion cell or battery, and a charging device for the secondary lithium ion cell or battery.

(57) 摘要

本发明提供提高二次锂离子电池或电池组的容量、平均工作电压和比能量的新方法，通过适当调整正、负极材料按照理论克容量计算的配比和适当提高充电限制电压，可大幅提高二次锂离子电池的比能量和平均工作电压而不影响电池循环性能。本发明还提供采用该方法的二次锂离子电池或电池组，适用于该二次锂离子电池或电池组的保护电路，采用所述保护电路的使用二次锂离子电池或电池组的电子装置以及用于二次锂离子电池或电池组的充电装置。

WO 03/030293 A1

二次锂离子电池或电池组、其保护电路、电子装置和充电装置

技术领域

本发明涉及提高二次锂离子电池或电池组的容量、平均工作电压和比能量的方法，同时也涉及采用该方法制备的二次锂离子电池或电池组、用于所述二次锂离子电池或电池组的保护电路、使用所述二次锂离子电池或电池组的电子装置和用于二次锂离子电池或电池组的充电装置。

背景技术

自 1990 年，日本 Sony 公司发明研制出二次锂离子电池并商品化以来，锂离子电池产业得到迅猛发展，至 2000 年，全球各大锂离子电池制造商为了提升产品的竞争力，针对提高锂离子电池容量这一技术核心展开了全面竞争。目前已商品化的二次锂离子电池容量的提升主要是依靠增加活性物质（正负极材料）的填充量来予以实现，然而锂离子电池体积的有限性使电池的容量的提升受到了极大地限制。开发比能量更高的活性物质（正负极材料），大幅提升电池容量的科研工作已在全球范围内展开，但到目前为止，在技术上还没有大的突破，并存在许多技术上的障碍。

其实，目前的二次锂离子电池的正负极材料已经具有相当高的理论克容量，只是实际利用的效能太低。如：作为二次锂离子电池正极材料的钴酸锂，其理论克容量高达 248mAh/g，而实际使用的克容量才达 120mAh/g 左右，也就是说还有一半的潜能没有发挥出来，其原因之一是目前使用的充电限制电压较低。目前二次锂离子电池制造业中公认的行业技术要求是将单体二次锂离子电池充电限制电压

限于不超过 4.2V，并且，现今在世界各国上市的锂离子电池均是在这一技术要求下生产制造出来的。如：单体锂离子电池在化成工艺处理过程中，充电限制电压为 4.2 伏以下，其保护电路的过充保护释放电压控制在 4.15 伏以下。将充电限制电压控制在 4.2 伏的原因，是以往的研究成果和大量的文献报道认为：提高充电限制电压，虽然可以提高锂离子电池的容量和平均工作电压，但当充电限制电压大于 4.2 伏时，锂离子电池的正负极材料结构会发生变化，电解液也会发生分解，从而影响电池的循环性能。

例如，对于目前商业化的锂离子电池大多用作正极材料的钴酸锂而言，虽然许多文献显示以锂金属作为对电极制成实验电池时的充电限制电位可以在 4.2V 以上，但在以钴酸锂为正极的商品化锂离子电池中，充电限制电压都在 4.2V 以下，从而使钴酸锂的实际克容量为 120-130 毫安时/克，即仅仅是理论容量的 50%左右。实际上，根据 MIZUSHIMAK 等人的报道"具有高能量密度的新型阴极材料"(A new cathode material for batteries of high energy density. MaterResBull. 1980, 15:783)：锂离子的脱出量随充电电压的升高而升高，钴酸锂的电化学克容量也会随之升高。但是，研究认为以金属锂作为对电极钴酸锂的可逆充放电位在 4.3V 左右，超过 4.3V 钴酸锂的结构会发生变化，晶格参数 C 会由 4.4 纳米降至 4.0 纳米，钴酸锂的结构因之发生变化，影响电池的循环寿命。

G. PISTOIA 等人(J Power Source, 56(1995), 37-43.)认为钴酸锂的结构会随着充电电压的变化而变化，超过一定电压会出现单斜相与六方相共存的情况。此时会影响电池的循环性能，造成电池循环性能的下降。实验发现，在以锂金属作为负极的扣式实验电池中，当充电限制电压提高至 4.35V 时，钴酸锂的克容量可以达到 159 毫安时/克。但循环几周后，就下降至 135 毫安时/克。充电限制电压

为 4.25V 时，容量衰减也很快。文献认为只有当充电限制电压在 4.15V 时，钴酸锂保持良好的循环性能，克容量保持在 130 毫安时/克左右。但是单斜相对应的电位是 4.05V，六方相所对应的电位是 4.17V，都在 4.2V 以内。

还有文献（雷永泉主编《新能源材料》，2000P136）给出了用 EC/DMC 的作为混合溶剂，用 LiPF6 作为电解质的电解液在铝箔集流体上的分解电位是 4.2V。由此认为充电限制电压超过 4.2V 以上时会分解电解液，影响电池的循环寿命。

1990 年 SONY 公司推出以焦碳作为负极的锂离子电池，充电限制电压为 4.20V 以下，此成为以后锂离子电池公认的技术要求。

这是因为，现有技术认为:

1.充电限制电压的提高会使正极物质的结构发生改变，结构的改变又集中在两个方面，其中一方面结构的变化主要是相的变化即六方相和单斜相的转变与共存，会严重影响锂离子电池的循环寿命。另一方面是晶格参数的变化会使锂离子进出的通道变窄，从而使锂离子所占的空隙受到挤压，进而堵塞锂离子的通道，降低锂离子电池的循环性能。

2.提高充电限制电压会使电解液在高电位下发生分解，电解液的减少又会使锂离子的传输变得困难，从而严重影响电池的循环寿命。

从中可以看出，对于锂离子二次电池，由于充电电压的限制，限制了电极活性材料实际的有效利用率，在此条件下即使今后开发出了比能量更高的正负极材料，锂离子电池也无法发挥出最佳的效能。因此，迫切需要一种提升锂离子电池活性物质的效能利用率，进而提高电池容量和平均工作电压，同时保持较好的电池性能的方法。

发明内容

针对本领域中普遍认为将充电限制电压提高到高于4.2伏以后会大幅度降低电池的循环寿命这一观点，本发明人围绕提高充电限制电压，提升电池容量做了大量相关实验和研究。与上述观点相反，本发明人出人意料地发现，通过提高充电限制电压，并适当调整单体锂离子电池的正、负极的配比，可以大大提高二次锂离子电池中电极活性材料的利用率，从而提高二次锂离子电池或电池组的比能量、容量和平均工作电压，而基本不改变电池的性能。本发明正是基于上述发现而得以完成的。

本发明的一个目的是提供提高二次锂离子电池或电池组的比能量和平均工作电压的新方法，其中该单体电池的充电限制电压大于4.2V，但不超过5.8V，单体锂离子电池的正、负极的配比按充电限制电压为4.2V的理论克容量计算在1: 1.0～1:2.5，优选在1: 1.15—1: 2.5。

本发明另一个目的是二次锂离子电池或电池组，该单体二次锂离子电池的充电限制电压大于4.2V，但不超过5.8V，其单体锂离子电池的正、负极的配比按充电限制电压为4.2V的理论克容量计算为1: 1.0～1:2.5，优选该配比在1: 1.15～1:2.5。

本发明又一个目的是用于上述二次锂离子电池或电池组的保护电路，该保护电路的首次过充保护电压大于4.35V，过充保护释放电压大于4.15V。

本发明再又一个目的是以二次锂离子电池或电池组为能源的电子装置，该电子装置包括使单体锂离子电池的首次过充保护电压大于4.35V、过充保护释放电压大于4.15V的保护电路。

本发明再又一个目的是提供用于二次锂离子电池或电池组的充电装置，该充电装置对单体锂离子电池的充电限制电压控制在大于

4.3 V、但不超过 5.8V,该充电限制电压优选控制在 4.3V-5.2V，更优选在 4.3V-4.8V。

实施本发明具体方式

与本领域中普遍认为应该将充电限制电压限于 4.2 伏相反，本发明人通过逐步提高充电限制电压，并适当调整单体锂离子电池的正、负极的配比，在考察提高充电限制电压后的电池性能的大量实验中，出乎意料地发现，能够在基本不改变其它电池特性的同时，可以低成本地显著提高二次锂离子电池或电池组的容量、比能量和平均工作电压。在本发明中，"锂离子电池或电池组"是指本发明既可应用于锂离子单体电池，也可应用于包括保护电路的单体锂离子电池，也可应用于包括多个单体锂离子电池的电池组，也可应用于包括多个单体锂离子电池及保护电路的电池组，为了简便起见，有时也统称为"锂离子电池"。此外，本发明中"正、负极材料的理论克容量"是指正、负极材料按照充电限制电压为 4.2V 时的理论克容量。

本发明人通过逐步提高充电限制电压，研究了充电限制电压与二次锂离子电池的电池特性的关系。例如，在试验中，在对市售二次单体锂离子电池进行检测及自制二次单体锂离子电池化成检测时，本发明人将充电限制电压的工艺参数由4.2伏,提高至4.30伏、4.35伏、4.40伏、4.45伏和4.6伏。结果发现，在充电限制电压为4.3伏、4.35伏、4.40伏时，其比能量比充电限制电压为4.2伏时提高了约6-20%，电池仍然可以保护良好的循环性能，循环50次，容量保持在95%以上，循环500次，容量保持在80%以上，和充电限制电压在4.2伏时的循环性能相当。然而在充电限制电压提高至4.45伏以上时，比能量虽然提高了近30%，但循环性能较差，循环6次后，容量保持率仅为83.9%。

为了找出充电限制电压提高至 4.45 伏以上时循环性能较差的原因，本发明人在做了大量基础研究和理论探索后，调整了正负极材料容量配比，即：将锂离子电池的正负极材料按充电限制电压为 4.2V 时的理论克容量计算的配比调整为 1: 1.3~2.5。之后将正、负极材料容量配比调整后的单体锂离子电池，分别在充电限制电压为 4.45 伏、4.6 伏，4.8 伏、5.0 伏、5.2 伏、5.4 伏、5.6 伏、5.8 伏时进行充电试验，优选在化成、检测时进行该充电试验。其实验结果显示，在适当的正负极材料配比下，充电限制电压为 4.45 伏以上时，电池的比能量可以大幅提高，而电池的循环性能基本不会受到影响。

本发明方法中对提高充电电压的操作优选在电池化成、检测时进行。因为将电池的充电限制电压提高至 4.20V 以上，既提高了电池的比能量，提高了正极活性物质的克容量，提高了电池的平均工作电压，又对电池进行了活化，使其可以达到最佳使用状态。既起到原有的化成工艺所应具有的效果，又可以极大提高锂离子电池的比能量从而起到一举两得的效果。达到了既不改变原有工艺流程，又提高了目前商品化锂离子电池的比能量，增强锂离子电池竞争力的目的。

形成以上实验结果的机理还需进一步研究，不希望为任何理论所限制，在此推测可能的原因有：

1. 充电限制电压提高后，使锂离子从正极材料中脱出的比例大幅度提高，造成了与原来负极材料容量的不匹配，使过多的锂离子在负极表面沉积成金属锂，从而堵塞住锂离子进出的一部分通道，造成容量衰减，影响循环性能。增大负极材料容量，满足了相对过多的锂离子嵌入的需要，因此避免了锂离子在负极表面沉淀成金属锂，使电池的荷电保持性能和循环性能没有受到影响。选择合适的正负

极配比可以避免金属锂沉积在负极表面，从而避免堵塞了锂离子进出的通道被堵塞，从而避免锂离子电池容量的衰减。尤其当锂离子电池充电限制电压大于 4.45V 时，原有的锂离子电池的负极更加呈现出不足状态，过多的锂离子会在负极表面沉积成金属锂，从而堵塞住锂离子进出的一部分通道，造成容量的衰减。较大幅度提高负极的含量，可望减少锂离子电池容量因循环次数的增多而造成的衰减。依照此思路，我们作了系列实验，实验结果证明了我们的推测（见实施例）。

2.充电限制电压控制在一定范围内，极少量的电解液分解对电池的循环性能影响极小。使用高分解电位的电解质会有更好的表现，或加入可以提高电解液分解电位的添加剂。电解液的分解主要是发生在正极上，虽然文献认为，以 $LiPF_6$ 为电解质，以 EC/DMC 混合液作为溶剂的电解液在铝箔表面的分解电压为 4.2V，但是从实验结果来看，这一因素对目前已商品化的锂离子电池的循环寿命基本没有影响。可以认为即使电解液在高于 4.2V 的电压发生了分解，由于电能主要用来转化成化学能，所以能用与分解电解液的电能是微不足道，而这一部分电解液的分解对锂离子电池的循环寿命几乎没有影响。至于在分解电位以上的电压范围如 5.0V 以上，也可以加入物质 A 或采用具有更高分解电位的电解液体系 B。表 1 列出了目前所用的电解液组分的分解电位，从中可以看出溶剂的最低分解电压也在 4.5V 以上。

表 1 各种混合电解液的分解电位

溶质	$LiCLO_4$	$LiAsF_6$	$LiPF_6$
混合溶剂	分解电位(V)	分解电位(V)	分解电位(V)
PC:DME	4.51	4.72	
PC:DEC	4.5	4.5	
PC:EC		4.5	
PC:EC:DME	4.5	4.62	
PC:DEC:2MLF		4.52	
EC:DEC		4.9	4.8
EC:DMC			4.9
B			5.9

3.充电限制电压提高至 4.2V 以上，锂离子电池之所以未出现文献所述的由于结构变化造成的容量衰减，可能是因为：由于第一次锂离子脱出以后，有约 10%左右的锂离子用以形成钝化膜，从而使锂离子的实际空隙多于锂离子所应占的空隙，锂离子所拥有的空隙大于处于活化状态锂离子所需占用空隙的 10%左右，虽然电压的提高会改变正极材料的结构，使晶格变小，但是由于实际脱出和嵌入的锂离子所占的空隙少于正极活性物质所实际具有的空隙，所以一定范围的结构变化不会使锂离子在脱出和嵌入的过程中受阻，也就不会影响电池的循环寿命。使用结构随电位变化更稳定的正、负极材料会有更好的表现。虽然正极过充电会产生不导电的惰性物质。但从实验结果来看，只有当锂离子完全脱出来时才有可能，例如对于钴酸锂，镍酸锂及掺杂的钴酸锂，镍酸锂而言，用 3C5A 的电流充电时，实验数据显示只有当电池电压在6.20V左右时锂离子才会完全脱出，大量释放氧气，形成绝缘体，而对于锰酸锂及掺杂的锰酸锂，采用同样的充电电流，锂离子完全脱出时电池电位一般为 6.50V 左右。

一般情况下由于目前商业化锂离子电池所用的正极活性物质的实际比能量远远低于理论比能量，即使充电限制电压提高至5.8V，在选用适当的配方的前提下，也没有达到其理论容量，因而不存在过充电的问题。所以本发明的方法仍然具有很大的安全性。

4.除以上因素外，电池的自放电大小，集流体选用，钝化膜形成都会影响锂离子电池的循环寿命，而这些因素主要取决于锂离子电池的制造工艺。可以肯定，在选择了较优的制作工艺之后，采用本发明的方法可以大幅度地提高锂离子电池的容量、平均工作电压、比能量，而不会影响锂离子电池的循环寿命以及其他性能。

因此，本发明提供了一种新颖的有效提高二次锂离子电池或电池组的比能量和平均工作电压的方法，在该方法中，与现有技术相反，当通过将单体锂离子电池的充电限制电压提高到大于4.2V但不超过5.8V,并且单体锂离子电池的正、负极的配比按理论克容量计算在1:1.0～1:2.5时，可以提高电极活性材料的利用效率，从而提高电池的容量、能量密度和输出电压，同时又不损害电池的使用性能。为了取得较好的效果，本发明还优选该充电限制电压在4.3V～5.2V，更优选在4.3V～4.8V。此外，本发明优选将单体锂离子电池的正、负极的配比按充电限制电压为4.2V时的理论克容量计算限制在1:1.15～1:2.5的范围。试验表明，当采用的工艺参数超出上述配比范围时，电池性能变差，不适合使用。当负极与正极的配比按理论克容量计算小于1.0时，电池循环寿命过分降低，当负极与正极的配比按理论克容量计算大于2.5时，电池的体积效率显著降低。另外，当提高充电限制电压超过5.8V以后，电池特性变差，不适合使用。

从中可以看出，通过适当调整正、负极材料按照理论克容量计算的配比和适当提高充电限制电压，可以在不影响电池循环性能的前

提下，大幅度提高二次锂离子电池的容量、比能量和平均工作电压，使锂离子电池更具商业价值和更广的应用范围。因此，可以认为本发明方法还优化了正负极活性材料的利用率，从而它也是一种经济的方法。本发明人有理由相信，今后即使开发出了具有更高比能量的正负极材料，本技术仍然可以使其提高效能利用率，达到最佳的使用效果。

此外，值得指出的是，采用本发明的方法，并不会使电池工作于极端的工作状态。经过反复试验，本发明人从未发现本发明方法会造成电池损毁的概率增加。因此，本发明方法还是一种安全的方法。

此外，本发明还提供比能量和平均工作电压得到提高的新颖的二次锂离子电池或电池组，在该二次锂离子电池或电池组中，与现有技术相反，所述单体锂离子电池的充电限制电压大于4.2V但不超过5.8V，并且单体锂离子电池的正、负极的配比按充电限制电压为4.2V时理论克容量计算在1: 1.0～1:2.5，与现有技术二次锂离子电池或电池组相比，该二次锂离子电池或电池组的容量、能量密度和输出电压得到大幅度提高，同时还既有与现有技术电池相当的循环寿命。为了取得较好的效果，本发明还优选所述充电限制电压在4.3V～5.2V，更优选在4.3V～4.8V。此外，优选将所述单体锂离子电池的正、负极的配比按充电限制电压为4.2V时的理论克容量计算限制在1: 1.15～1:2.5的范围。试验表明，当该二次锂离子电池或电池组的电池参数超出上述配比范围时，电池性能变差，不适合使用。当负极与正极的配比按理论克容量计算小于1.0时，电池循环寿命过分降低，当负极与正极的配比按理论克容量计算大于2.5时，电池的体积效率显著降低。另外，当提高充电限制电压超过5.8V以后，电池特性变差，不适合使用。

另外，重要的是，本发明的方法不仅适用于本发明的二次锂离子

电池或电池组，而且，还可应用于按现有技术方法得到的二次锂离子电池或电池组，例如目前商品化的二次锂离子电池或电池组。

以下以非限制方式更具体地介绍适用于本发明方法的二次锂离子电池。二次锂离子电池的一般结构包括：正极、负极、非水电解质和将正极与负极相互隔开的隔膜组成。非水电解质通过将含锂的金属盐例如 $LiPF_6$ 作为电解质溶解在例如碳酸亚乙酯或碳酸二甲酯的非水溶剂中而得到。隔膜在上述非水溶剂中不溶解，并且是由例如聚乙烯或聚丙烯树脂制成的多孔膜。其中，本发明中单体锂离子电池正负极活性物质比例按照充电限制电压为4.2V时的正负极活性物质的理论克容量来计算。

正极

正极制备可例如采用通过将正极活性材料、导电剂和粘合剂在适当溶剂中悬浮而制成的悬浮液涂覆集流器例如铝箔上，接着干燥并压制涂覆过悬浮液的集流器而获得。

本发明中电池正极活性物质为含锂元素的化合物。虽然在实施例中本发明使用了钴酸锂（即锂钴复合氧化物）、锰酸锂和镍酸锂作为正极活性材料进行了描述，但是应该理解，本发明的实施并不依赖于所述含锂复合氧化物的特性，而可以广泛地适用于各种正极活性材料。他们的共同特点也是比能量随着电位的升高而提高，通过实验证明（见实施例），充电限制电压提高至4.20V以上时，电池的容量可以大幅度提高，不影响电池的其他性能。同样本发明也适用于以各种掺杂型的含锂元素作为正极活性物质的锂离子电池，如包括各种氧化物和硫化物的正极活性材料，其实例包括例如，锂钴复合氧化物、锂锰复合氧化物、锂镍复合氧化物、锂镍钴复合氧化物、锂锰钴复合氧化物、和钒氧化物。在这些正极活性材料中，优选使用具有高电池电压的锂钴复合氧化物（例如 $LiCoO_2$）、锂锰复合氧化

物（例如 $LiMn_2O_4$）、锂镍复合氧化物（例如 $LiNiO_2$）、锂镍钴复合氧化物（例如 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$）、锂锰钴复合氧化物（例如 $LiMn_xCo_{1-x}O_2$）。

此外，本发明可使用公知的导电剂和粘合剂。正极活性材料中各组分的混合比例可使用公知的比例范围。

隔膜

本发明所用的隔膜是公知的隔膜，例如可以是由合成树脂的无纺布、聚乙烯多孔膜或聚丙烯多孔膜以及由此类材料复合而成的材料制成的类型。

负极

负极制备可例如采用通过将负极活性材料、导电剂和粘合剂在适当溶剂中悬浮而制成的悬浮液涂覆集流器例如铜箔、镍箔或不锈钢箔上，接着干燥并压制涂覆过悬浮液的集流器而获得。

本发明中电池负极活性物质为锂离子能在其中嵌入和脱出的碳系和非碳系的物质，包括，例如，锂合金（例如，$Li_4Ti_5O_{12}$）、金属氧化物（例如非晶态锡氧化物、WO_2 和 MoO_2）、TiS_2 以及能吸收和去吸收锂离子的碳系物。特别希望使用碳系物充当负极活性材料。

本发明所用的碳系物包括，例如，石墨、无取向性石墨、焦炭、碳纤维、球形碳、树脂烧结碳和汽相生长碳，纳米碳管。因为包含如上所述的特定碳纤维或球形碳的负极表现出高充电效率，特别希望使用中间相沥青基碳纤维或中间相沥青基球形碳充当碳素物。中间相沥青基碳纤维和中间相沥青基球形碳可采用公知的方法获得。

非水电解质和外壳均可采用公知的类型和材料，并未特别限定，非水电解质，例如可以使用，在非水溶剂中溶解电解质而制成的液体非水电解质、将聚合物、非水溶剂和溶解物复合而制成的胶体非水电解质、聚合物固体非水电解质等等。

作为电池的结构可以是通过隔膜将阴极和阳极缠绕而形成螺旋状或

通过隔膜使阴极和阳极层叠而形成层状结构，但是电池的结构并不限于特定的形状，可以制成例如柱状、棱形状、硬币状、钮扣式等形状。

对电池的充放电操作除电压采用本发明工艺参数外，均采用本领域公知的方式进行。

由于本发明使用的电压参数高于本领域目前采用的电压参数，因此需要对应用了本发明方法或用于本发明的二次锂离子电池的保护电路和包括该电路的相关设备、装置进行改进。在此，不特别限定本发明用于上述二次锂离子电池或电池组的保护电路，可采用公知的结构类型，只要其首次过充保护电压大于 4.35V，过充保护释放电压大于 4.15V 即可。并且还优选首次过充保护电压大于 4.45V，过充保护释放电压大于 4.25V。

此外，不特别限定本发明的以二次锂离子电池或电池组为能源的电子装置，可采用公知的结构类型，只要其中该电子装置具有使单体锂离子电池的首次过充保护电压大于 4.35V、过充保护释放电压大于 4.15V 的保护电路即可；优选的首次过充保护电压大于 4.45V，过充保护释放电压大于 4.25V。本发明提供的电子装置包括，例如，笔记本型电子计算机、便携电话和掌上电脑（PDA），电动自行车，电动车等。

类似地，本发明用于二次锂离子电池或电池组的充电装置可以是满足以下条件的任何类型和结构的充电装置，即该充电装置将单体锂离子电池的充电限制电压控制在大于 4.3 V、但不超过 5.8V，优选控制在 4.3V－5.2V，更优选在 4.3V－4.8V。

实施例

下面将根据具体的试验结果详细叙述本发明。

单体锂离子电池的制备

本发明一个实施例中，使用的单体锂离子电池制作过程如下：

采用铜箔作为负极的集流体，铝箔作为正极的集流体，正极活性物质用钴酸锂，负极活性物质用 MCMB。电池型号为方型 653466。将钴酸锂与 7%的黏合剂 PVDF 和 5%的导电碳黑混合，按 1：1 的比例加入 NMP 溶剂中。负极物质可以直接与 10%的黏合剂 PVDF 进行混合，按 1：1 的比例加入，制成浆料。将和好的正极浆料用涂敷的方法涂在正极的集流体上，负极浆料涂敷在负极集流体上，然后烘干，经过压制后，再进行涂敷处理。正极用涂敷浆料是将碳系材料和 PVDF 的混合后溶于有机溶剂制成。在烘干后的正极极片上，进行涂敷，涂敷后进行压制，然后烘干。

将烘干后的正负极片点上极耳，插入隔膜后，在卷绕机上卷绕后装入电池壳中，电池壳材料可以为铝材或钢材。隔膜为 PP 材料。将电池壳和电池盖用激光焊接的方法焊接在一起。在相对湿度小于 1.5%的环境下进行注液，电解液采用 EC：DEC：DMC=1：1：1 的混合溶剂，电解质为 1M 六氟磷酸锂，注液后立即封口。

实施例 1

按上述方法制成 653466 方型的多个锂离子电池，正负极配比分别为 1：1.0、1：1.05、1：1.1、1：1.15、1：1.2、1：1.25、1：1.3，用 4.20V 作为充电限制电压进行化成、检测，上述电池的算术平均结果显示电池容量为 1113 毫安时，重量比能量为 102 瓦时/千克，平均工作电压为 3.70V，循环 400 次容量保持 85.72%。

实施例 2

按上述方法制成 653466 方型的多个锂离子电池，正负极配比分别为 1：1.0、1：1.05、1：1.1、1：1.15、1：1.2、1：1.25、1：1.3，用 4.30V 作为充电限制电压进行化成检测，上述电池的算术平均结果显示电池容量为 1206 毫安时，重量比能量为 113 瓦时/千克，

平均工作电压为 3.75V，循环 400 次容量保持 86.31%。

实施例 3

按上述方法制成 653466 方型的多个锂离子电池，正负极配比分别为 1：1.0、1：1.05、1：1.1、1：1.15、1：1.2、1：1.25、1：1.3，用 4.35V 作为充电限制电压进行化成检测，上述电池的算术平均结果显示电池容量为 1253 毫安时，重量比能量为 119 瓦时/千克，平均工作电压为 3.8V，循环 400 次容量保持 84.79%。

实施例 4

按上述方法制成 653466 方型的多个锂离子电池，正负极配比分别为 1：1.0、1：1.05、1：1.1、1：1.15、1：1.2、1：1.25、1：1.3，用 4.40V 作为充电限制电压进行化成检测，上述电池的平均结果显示电池容量为 1302 毫安时，重量比能量为 123 瓦时/千克，平均工作电压为 3.80V，循环 400 次容量保持 83.93%。

实施例 5

按上述方法制成 653466 方型锂离子电池，正负极配比为 1：1.45，用 4.45V 作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量为 1365 毫安时，重量比能量为 129 瓦时/千克，平均工作电压为 3.85V，循环 400 次容量保持 84.56%。

实施例 6

按上述方法制成 653466 方型锂离子电池，调整正负极比例为 1：1.6，用 4.60V 作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量为 1692 毫安时，重量比能量为 165 瓦时/千克，平均工作电压为 3.9V，循环 400 次容量保持 85.13%。

实施例 7

按上述方法制成 653466 方型锂离子电池，调整正负极比例为 1：1.7，用 4.80V 作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量

为1824毫安时，重量比能量为178瓦时/千克，平均工作电压为3.9V，循环400次容量保持83.92%。

实施例8

按上述方法制成653466方型锂离子电池，调整正负极比例为1:1.9，加入能提高分解电位的A物质或选择具有较高分解电位的电解液B，用5.00V作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量为1894毫安时，重量比能量为186瓦时/千克，平均工作电压为3.93V，循环400次容量保持81.23%。

实施例9

按上述方法制成653466方型锂离子电池，在正极浆料中加入15%另一种含锂元素的化合物C，调整正负极比例为1：2.2，用5.20V作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量为1962毫安时，重量比能量为194瓦时/千克，平均工作电压为3.96V，循环400次容量保持81.19%。

实施例10

按上述方法制成653466方型锂离子电池，在正极浆料中加入15%另一种含锂元素的化合物C，调整正负极比例为1：2.3，用5.40V作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量为1968毫安时，重量比能量为195瓦时/千克，平均工作电压为3.96V，循环400次容量保持81.19%。

实施例11

按上述方法制成653466方型锂离子电池，在正极浆料中加入15%另一种含锂元素的化合物C，调整正负极比例为1：2.4，用5.60V作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量为1970毫安时，重量比能量为195瓦时/千克，平均工作电压为3.96V，循环400次容量保持79.97%。

实施例 12

按上述方法制成 653466 方型锂离子电池，在正极浆料中加入 15% 另一种含锂元素的化合物 C，调整正负极比例为 1：2.5，用 5.80V 作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量为 1972 毫安时，重量比能量为 195 瓦时/千克，平均工作电压为 3.96V，循环 400 次容量保持 78.82%。

实施例 13

按上述方法制成 653466 方型锂离子电池，在正极浆料中加入 15% 另一种含锂元素的化合物 C，调整正负极比例为 1：2.6，用 5.90V 作为充电限制电压进行化成检测，结果显示电池容量为 1565 毫安时，循环 15 次容量保持 12.31%。

从以上实施例可见，将充电电压提高到 4.2V 以上后，随着该电压提高，可提高电池容量和工作电压，重量比能量也提高了；当充电电压提高到 4.45V 以上后，随着该电压和正负极配比值的提高，可继续提高电池容量和工作电压和重量比能量；但是，该电压超过 5.8V 后，电池特性下降。

实施例 14－18

以锰酸锂为正极活性材料，按照与上述锂离子电池相同的制作方法，制备锂离子电池。其中正极浆料由 4 克的锰酸锂，0.6 克碳黑，0.32 克 PVDF，4.92 克 NMP 组成，负极浆料由 2.6 克 MCMB，0.26 克 PVDF，3.0 克 NMP 组成。电池型号为 063048 型方形锂离子电池具体实验数据见下表 2

表 2

实施例	充电限制电压（V）	工艺调整	循环性能	容量（毫安时）
14	4.20	无	400 次容量保持 84.23%	375
15	4.30	无	400 次容量保持 85.12%	405
16	4.60	正负极比例为 1: 1.6	400 次容量保持 83.45%	575
17	5.80	正负极比例为 1: 2.5，电解液中加入 A 物质。	400 次容量保持 82.83%	567
18	5.90	正负极比例为 1: 2.7，电解液中加入 A 物质。	30 次容量保持 54.23%	312

实施例 14－18 显示采用锰酸锂基的正极活性材料仍取得与实施例 1－13 相似的结果。将充电电压提高到 4.2V 以上后，随着该电压提高，可提高电池容量和工作电压，重量比能量也提高了；当充电电压提高到 4.45V 以上后，随着该电压和正负极配比值的提高，可继续提高电池容量和工作电压和重量比能量；但是，该电压超过 5.8V 后，电池特性下降。

实施例 19－23

以镍酸锂作为正极活性材料，按照与上述以钴酸锂为正极活性材料的锂离子电池的制作方法相同的方法，制备锂离子二次电池，正极浆料由 4 克的镍酸锂，加入 0.2 克碳黑，0.2 克 PVDF，4.80 克 NMP 组成，负极浆料由 3.5 克 MCMB，0.35 克 PVDF，4.0 克 NMP 组成。电池型号为 063048 型方形锂离子电池具体实验数据见下表 3。

表 3

实施例	充电限制电压（V）	工艺调整	循环性能	容量（毫安时）
19	4.20		400 次容量保持 81.23%	610
20	4.30		400 次容量保持 80.72%	675
21	4.60	正负极比例为 1: 1.6	400 次容量保持 78.32%	912
22	5.80	正负极比例为 1: 2.5 电解液中加入 A 物质.	400 次容量保持 75.83%	879
23	5.90	正负极比例为 1: 2.7 电解液中加入 A 物质.	50 次容量保持 47.53%	796

实施例 19－23 显示了采用镍酸锂基的正极活性材料仍取得与实施例 1－16 相似的结果。将充电电压提高到 4.2V 以上后，随着该电压提高，可提高电池容量和工作电压，重量比能量也提高了；当充电电压提高到 4.45V 以上后，随着该电压和正负极配比值的提高，可继续提高电池容量和工作电压和重量比能量；但是，该电压超过 5.8V 后，电池特性下降。

实施例 24－28

以掺钴的镍酸锂作为正极活性材料，按照与以钴酸锂为正极活性材料的锂离子二次电池相同的制作方法，制备锂离子二次电池。正极浆料由 4 克的镍酸锂，加入 0.2 克碳黑，0.2 克 PVDF，4.80 克 NMP 组成，负极浆料由 3.5 克 MCMB，0.35 克 PVDF，4.0 克 NMP 组成。电池型号为 063048 型方形锂离子电池具体实验数据见下表 4。

表 4

实施例	电限制电压（V充	工艺调整	循环性能	容量（毫安时）
24	4.20		400 次容量保持 81.23%	623
25	4.30		400 次容量保持 80.72%	682
26	4.60	正负极比例为 1: 1.6	400 次容量保持 78.32%	934
27	5.80	正负极比例为 1: 2.5 电解液中加入 A 物质。	400 次容量保持 75.83%	919
28	5.90	正负极比例为 1: 2.7 电解液中加入 A 物质。	50 次容量保持 39.53%	697

实施例 24－28 显示了采用掺杂含锂复合氧化物的正极活性材料仍取得与实施例 1－21 相似的结果。将充电电压提高到 4.2V 以上后，随着该电压提高，可提高电池容量和工作电压，重量比能量也提高了；当充电电压提高到 4.45V 以上后，随着该电压和正负极配比值的提高，可继续提高电池容量和工作电压和重量比能量；但是，该电压超过 5.8V 后，电池特性下降。这同时还说明本发明的方法不限于某种特定的含锂复合氧化物的正极活性材料，而可广泛地用于各种锂离子二次电池。

应用本发明方法，可以在锂离子电池生产工艺中及相关的产品改进中得到以下应用:

1. 单体锂离子电池在正负极材料按理论克容量计算获得最佳的

容量匹配调整后，在化成检测时，将充电限制电压调整至大于 4.2V 但不超过5.8伏，可以获得循环性能很好的高容量二次锂离子电池，其优势在于：既起到原有化成工艺所应具有的效果，又可大幅提高锂离子电池的比能量和平均工作电压，而成本并未增加。对于锂离子电池制造商而言，可以大幅提高利润率和企业竞争力；对于锂离子电池应用配套的产品而言，容量和平均工作电压的提高，可以使配套产品的性能也加以提升。

2.建立在本发明技术基础上的单体二次锂离子电池的保护电路，其过充保护释放电压大于4.15伏，首次过充保护电压大于4.35伏。

3.应用本发明技术制备的单体锂离子电池可以和上述具有本技术特征的保护电路组合生产出二次锂离子电池或电池组。

4.具有本发明技术特征的保护电路可以应用于以二次锂离子电池或电池组为能源的移动电子装置和产品。

本发明技术对提高二次锂离子电池容量、平均工作电压及比能量，具有非常重大的商业价值，对丰富锂离子电池的基础理论研究有一定的贡献。相信本技术的推动力将贯穿二次锂离子电池产业的整体发展。

权 利 要 求

1. 提高二次锂离子电池或电池组的容量、平均工作电压和比能量的方法，其特征在于对该单体锂离子电池的充电限制电压大于4.2V，但不超过5.8V，优选该充电限制电压在4.3V～5.2V，更优选在4.3V～4.8V；单体锂离子电池的正、负极的配比按充电限制电压为4.2V时的理论克容量计算在1: 1.0～1:2.5，优选该配比在1: 1.15～1:2.5。

2. 二次锂离子电池或电池组，其特征在于该单体锂离子电池的充电限制电压大于 4.2V，但不超过 5.8V，优选该充电限制电压在4.3V～5.2V，更优选在4.3V～4.8V；其单体锂离子电池的正、负极的配比按理论克容量计算在1:1.0～1:2.5,优选该配比在1:1.15～1:2.5。

3. 如权利要求 2 所述的二次锂离子电池或电池组，其特征在于单体锂离子电池首次过充保护电压大于4.35V,过充保护释放电压大于4.15V，优选在其首次过充保护电压大于4.45V，过充保护释放电压大于4.25V。

4. 用于权利要求2或3的二次锂离子电池或电池组的保护电路，其特征在于其单体锂离子电池首次过充保护电压大于4.35V,过充保护释放电压大于4.15V，优选在其首次过充保护电压大于4.45V，过充保护释放电压大于4.25V。

5. 以二次锂离子电池或电池组为能源的电子装置，其特征在于该电子装置具有使单体锂离子电池的首次过充保护电压大于4.35V、过充保护释放电压大于 4.15V 的保护电路，优选在其首次过充保护电压大于4.45V，过充保护释放电压大于4.25V。

6. 用于二次锂离子电池或电池组的充电装置，其特征在于该充

电装置对单体锂离子电池的充电限制电压控制在大于4.3 V、但不超过 5.8V，该充电限制电压优选控制在 4.3V-5.2V，更优选在4.3V-4.8V。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN02/00696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC[7] H01M 10/44 H02J 7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC[7] H01M 10/44 10/46 10/42 H02J 7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNPAT

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI PAJ EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1135103A, 6 November 1996(06.11.96), claims 1-26.	1-6
A	CN1185860A, 24 June 1998(24.06.98), the whole document.	1-6
A	US5604418A, 18 February 1997(18.02.97), column 3,line 26 - column 4, line 24, Claims1-4.	1-6
A	JP2000-270491A, 29 September 2000(29.09.00), the whole document.	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 December 2002 (23.12.02)	02 [illegible] (02.01.03)
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer LIAN, Hong Telephone No. 86-10-6209[illegible]800

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN02/00696

Patent document cited in search report	Publiction Date	Patent family member(s)	Publiction Date
CN1135103A	06.11.96	JP3239040B2	17.12.01
		JP8289478 A	01.11.96
		US5654622A	05.08.97
CN1185860A	24.06.98	CA2218709A	28.08.97
		WO9731401A	28.08.97
		US5721067A	24.02.98
		EP0845158AB	03.06.98
		EP19970902122	12.02.97
		JP10512712T	02.12.98
		JP3206604B2	10.09.01
		BR9702193	28.12.99
		DE69707622D	29.11.01
US5604418A	18.02.97	DE69602777E	15.07.99
		EP0729212A1	28.08.96
		FR2731112A1	30.08.96
		FI9600879A	28.08.96
		CA2170315A	28.08.96
		JP8287957A	01.11.96
		CN1137183A	04.12.96
		EP0729212B1	09.06.99
JP2000-270491A	29.09.00	NONE	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN02/00696

A. 主题的分类

IPC[7] H01M 10/44 H02J 7/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC[7] H01M 10/44 10/46 10/42 H02J 7/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

中国专利数据库

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和，如果实际可行的，使用的检索词)

WPI PAJ EPODOC

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求编号
A	CN1135103A, 6.11 月 1996(06.11.96), 权利要求 1-26	1-6
A	CN1185860A, 24.6 月 1998 (24.06.98), 全文	1-6
A	US5604418A, 18.2 月 1997(18.02.97), 第 3 栏第 26 行至第 4 栏 24 行, 权利要求 1-4	1-6
A	JP2000-270491A, 29.9 月 2000(29.09.00), 全文	1-6

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型：

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

"L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件，为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件，它与申请不相抵触，但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件，仅仅考虑该文件，权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
23.12 月 2002 （ 23.12.02 ）	02. 1月 2003(02.01.03)
国际检索单位名称和邮寄地址 ISA/CN 中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088) 传真号： 86-10-62019451	受权官员 印 田宏 电话号码： 86-10-62093800

国际检索报告

关于同族专利成员的情报

国际申请号 PCT/CN02/00696

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1135103A	06.11.96	JP3239040B2	17.12.01
		JP8289478 A	01.11.96
		US5654622A	05.08.97
CN1185860A	24.06.98	CA2218709A	28.08.97
		WO9731401A	28.08.97
		US5721067A	24.02.98
		EP0845158AB	03.06.98
		EP19970902122	12.02.97
		JP10512712T	02.12.98
		JP3206604B2	10.09.01
		BR9702193	28.12.99
		DE69707622D	29.11.01
US5604418A	18.02.97	DE69602777E	15.07.99
		EP0729212A1	28.08.96
		FR2731112A1	30.08.96
		FI9600879A	28.08.96
		CA2170315A	28.08.96
		JP8287957A	01.11.96
		CN1137183A	04.12.96
		EP0729212B1	09.06.99
JP2000-270491A	29.09.00	NONE	