



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105449263 B

(45)授权公告日 2018.05.22

(21)申请号 201410418275.7

(22)申请日 2014.08.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105449263 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(73)专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 杨建瑞 赖旭伦 张新枝 彭三军 江辉

(74)专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理事务所(普通合伙) 11387

代理人 张向琨

(51)Int.Cl.

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/66(2006.01)

(56)对比文件

US 2011/0070501 A1,2011.03.24,

WO 2014/050653 A1,2014.04.03,

CN 102265426 A,2011.11.30,

CN 101366133 A,2009.02.11,

JP 特开平11-31494 A,1999.02.02,

WO 2012/134202 A2,2012.10.04,

JP 特开平10-247523 A,1998.09.14,

US 4075400 ,1978.02.21,

CN 102947499 A,2013.02.27,

CN 102272977 A,2011.12.07,

CN 103280597 A,2013.09.04,

审查员 许晟

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

锂离子二次电池

(57)摘要

本发明提供了一种锂离子二次电池,其中,在相对的未涂布有正极膜片正极集流体和未涂布有负极膜片的负极集流体之间的至少一个面上的部分/全部区域涂布有低熔点涂层;所述低熔点涂层包括核壳聚合物微球;所述核壳聚合物微球包括选自绝缘聚合物的壳层以及具有导电性的核层;所述隔离膜在与所述低熔点涂层相对应的位置设有开孔;当锂离子二次电池的内部温度使得低熔点涂层中的绝缘聚合物的壳层熔化时,相对的该未涂布有正极膜片正极集流体和该未涂布有负极膜片的负极集流体经由具有导电性的核层而电连接。本发明的锂离子二次电池具有较低的变形量和较高的安全性能,且尤其适用于高容量电池和高能量密度电池中。

1. 一种锂离子二次电池,包括:

正极片,包括正极集流体和选择性地涂布于正极集流体上的正极膜片;

负极片,包括负极集流体和选择性地涂布于负极集流体上的负极膜片;

隔离膜,间隔于正极片和负极片之间;以及

电解液;

其特征在于,

在相对的未涂布有正极膜片正极集流体和未涂布有负极膜片的负极集流体之间的至少一个面上的部分/全部区域涂布有低熔点涂层;

所述低熔点涂层包括核壳聚合物微球;

所述核壳聚合物微球包括选自绝缘聚合物的壳层以及具有导电性的核层;

所述隔离膜在与所述低熔点涂层相对应的位置设有开孔;

当锂离子二次电池的内部温度使得低熔点涂层中的绝缘聚合物的壳层熔化时,相对的该未涂布有正极膜片正极集流体和该未涂布有负极膜片的负极集流体经由具有导电性的核层而电连接。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述隔离膜表面的开孔的大小为开孔所在平面的横截面积的5%~100%,其中,开孔所在平面的横截面积为低熔点涂层的涂布面积。

3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述核壳聚合物微球在电解液中的溶胀度小于10%。

4. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述低熔点涂层的厚度为5 μm ~100 μm 。

5. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述核壳聚合物微球的核层的直径为0.1 μm ~5 μm 。

6. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述绝缘聚合物选自乙烯-醋酸乙烯共聚物、马来酸酐共聚物、线性饱和聚酯、聚酰胺、聚氨酯中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述核壳聚合物微球的壳层的厚度为50nm~1000nm。

8. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述核壳聚合物微球的壳层的熔点为95 $^{\circ}\text{C}$ ~180 $^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述核壳聚合物微球的核层包括导电聚合物或导电无机物。

10. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述锂离子二次电池为卷绕型锂离子二次电池,所述低熔点涂层涂布在正极片或负极片的卷绕起始处或卷绕收尾处。

锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,尤其涉及一种锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池自商业化以来,由于其具有能量密度高、工作电压高、无记忆效应、循环寿命长、对环境无污染等诸多优点而被广泛用作各种移动设备的电源,从而迅速进入了大规模的实用阶段。

[0003] 随着各种便携式电子设备的多功能化和精细化,对锂离子二次电池的能量密度提出了更高的要求,而锂离子二次电池的能量密度的提高对其安全性能提出了更高的要求。锂离子二次电池在使用过程中,会出现过充持续放热,尤其是在锂离子二次电池到达高电压时,正极活性材料、负极活性材料以及电解液会发生副反应从而大量放热,当热量积累到一定程度后,锂离子二次电池就存在燃烧爆炸的风险。而锂离子二次电池在使用过程中受到撞击、针刺等滥用时,正极片和负极片会发生短路从而大量放热,当热量积累到一定程度后,锂离子二次电池也会存在燃烧爆炸的风险。

[0004] 有鉴于此,确有必要提供一种具有良好安全性能的锂离子二次电池。

发明内容

[0005] 鉴于背景技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池具有较低的变形量,其能有效提高锂离子二次电池在过充、撞击、穿刺后的通过率,进而增加锂离子二次电池的安全性能,且尤其适用于高容量电池和高能量密度电池中。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种锂离子二次电池,其包括:正极片,包括正极集流体和选择性地涂布于正极集流体上的正极膜片;负极片,包括负极集流体和选择性地涂布于负极集流体上的负极膜片;隔离膜,间隔于正极片和负极片之间;以及电解液。在相对的未涂布有正极膜片正极集流体和未涂布有负极膜片的负极集流体之间的至少一个面上的部分/全部区域涂布有低熔点涂层;所述低熔点涂层包括核壳聚合物微球;所述核壳聚合物微球包括选自绝缘聚合物的壳层以及具有导电性的核层;所述隔离膜在与所述低熔点涂层相对应的位置设有开孔;当锂离子二次电池的内部温度使得低熔点涂层中的绝缘聚合物的壳层熔化时,相对的该未涂布有正极膜片正极集流体和该未涂布有负极膜片的负极集流体经由具有导电性的核层而电连接。

[0007] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0008] 1. 本发明采用物理短路的方法来保护锂离子二次电池,当锂离子二次电池因过充、撞击、针刺等滥用而升温到一定温度后,所述核壳聚合物微球的壳层即被熔化,释放出具有导电性的核层,这样正极片和负极片在隔离膜的开孔处形成短路点,从而起到分流的作用;同时,具有导电性的核层还会增加短路点,加速正极集流体和/或负极集流体的散热,从而避免锂离子二次电池燃烧爆炸,进而保证锂离子二次电池在过充、撞击、针刺条件下的

安全性。

[0009] 2. 由于本发明所采用的保护措施不涉及锂离子二次电池的正极片、负极片以及电解液, 因此不会对锂离子二次电池的电化学性能产生大的影响, 因此本发明的技术方案尤其适用于高容量电池和高能量密度电池中。

附图说明

[0010] 图1为对比例1的1C倍率的过充曲线;

[0011] 图2为对比例2的1C倍率的过充曲线;

[0012] 图3为实施例1的1C倍率的过充曲线。

具体实施方式

[0013] 下面详细说明根据本发明的锂离子二次电池以及实施例、对比例及测试结果。

[0014] 首先说明根据本发明的锂离子二次电池, 其包括: 正极片, 包括正极集流体和选择性地涂布于正极集流体上的正极膜片; 负极片, 包括负极集流体和选择性地涂布于负极集流体上的负极膜片; 隔离膜, 间隔于正极片和负极片之间; 以及电解液。在相对的未涂布有正极膜片正极集流体和未涂布有负极膜片的负极集流体之间的至少一个面上的部分/全部区域涂布有低熔点涂层; 所述低熔点涂层包括核壳聚合物微球; 所述核壳聚合物微球包括选自绝缘聚合物的壳层以及具有导电性的核层; 所述隔离膜在与所述低熔点涂层相对应的位置设有开孔; 当锂离子二次电池的内部温度使得低熔点涂层中的绝缘聚合物的壳层熔化时, 相对的该未涂布有正极膜片正极集流体和该未涂布有负极膜片的负极集流体经由具有导电性的核层而电连接。

[0015] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中, 隔离膜在与低熔点涂层相对应的位置开设有开孔, 因此可使低熔点涂层与正极集流体或负极集流体直接接触, 便于形成短路点。具体地, 当低熔点涂层涂布在未涂布有负极膜片的负极集流体表面时, 隔离膜上的开孔可使低熔点涂层与未涂布有正极膜片正极集流体直接接触; 当低熔点涂层涂布在未涂布有正极膜片正极集流体表面时, 隔离膜上的开孔可使低熔点涂层与未涂布有负极膜片的负极集流体直接接触; 当低熔点涂层同时涂布在未涂布有正极膜片正极集流体和未涂布有负极膜片的负极集流体表面时, 隔离膜上的开孔可使未涂布有正极膜片正极集流体表面的低熔点涂层与未涂布有负极膜片的负极集流体表面的低熔点涂层直接接触。

[0016] 由于本发明所采用的保护措施不涉及锂离子二次电池的正极片、负极片以及电解液, 因此不会对锂离子二次电池的电化学性能产生大的影响, 因此本发明的技术方案尤其适用于高容量电池和高能量密度电池中。

[0017] 当本发明的锂离子二次电池正常使用时, 所述核壳聚合物微球的选自绝缘聚合物的壳层能很好地与正极集流体和/或负极集流体粘接, 形成良好的粘接界面; 而当本发明的锂离子二次电池因过充、撞击、针刺等滥用而升温到一定温度后, 所述核壳聚合物微球的壳层即被熔化, 释放出具有导电性的核层, 这样正极片和负极片在隔离膜的开孔处形成短路点, 从而起到分流的作用; 同时, 具有导电性的核层还会增加短路点, 加速正极集流体和/或负极集流体的散热, 从而避免锂离子二次电池燃烧爆炸, 进而保证锂离子二次电池在过充、撞击、针刺条件下的安全性。

[0018] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述隔离膜表面的开孔的大小可为开孔所在平面的横截面积的5%~100%,即开孔的大小为低熔点涂层的涂布面积的5%~100%,从而避免隔离膜开孔太小而无法形成短路点,进而无法降低正负空白集流体内部短路。

[0019] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述核壳聚合物微球在电解液中的溶胀度可小于10%。若核壳聚合物微球在电解液中的溶胀度过大,则锂离子二次电池在加工过程中即可能会发生涨破短路进而导致失效。

[0020] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述低熔点涂层的厚度可为5 μ m~100 μ m。若低熔点涂层的厚度太小,锂离子二次电池在正常使用下会有短路的风险;若低熔点涂层的厚度太大,则会影响锂离子二次电池的能量密度,同时会影响高温下低熔点涂层的作用发挥。

[0021] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述核壳聚合物微球的核层的直径可为0.1 μ m~5 μ m。

[0022] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述绝缘聚合物可选自乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、马来酸酐共聚物、线性饱和聚酯、聚酰胺、聚氨酯一种或几种。

[0023] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述核壳聚合物微球的壳层的厚度可为50nm~1000nm。

[0024] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述核壳聚合物微球的壳层的熔点可为95 $^{\circ}$ C~180 $^{\circ}$ C。若核壳聚合物微球的壳层的熔点太高,则无法在锂离子二次电池燃烧之前熔化,进而无法起到增加短路点的作用;若核壳聚合物微球的壳层的熔点太低,则会导致锂离子二次电池在制作过程中或在高温环境使用中即发生短路而失效。

[0025] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述核壳聚合物微球的核层可包括导电聚合物或导电无机物。

[0026] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述导电聚合物可选自聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯、聚双炔中的一种或几种。

[0027] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述导电无机物可选自导电金属、导电金属合金、导电无机非金属材料中的至少一种。

[0028] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述导电无机非金属材料可选自硅、碳、石墨中的至少一种。

[0029] 在根据本发明所述的锂离子二次电池中,所述锂离子二次电池可为卷绕型锂离子二次电池,所述低熔点涂层可涂布在正极片或负极片的卷绕起始处或卷绕收尾处。

[0030] 接下来说明根据本发明的锂离子二次电池的实施例和对比例。

[0031] 实施例1

[0032] (1) 锂离子二次电池的负极片的制备

[0033] 将溶剂去离子水和增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)加入到搅拌研磨机中,使其在真空状态下溶解完全,得到水性高分子溶液;再将导电剂导电炭黑加入到已经溶解好的水性高分子溶液中,快速搅拌研磨至细度为5 μ m以下;之后再加入负极活性物质人造石墨,并在真空条件下缓慢搅拌均匀;之后再加入粘结剂丁苯乳胶,并在真空条件缓慢搅拌均匀;之后用150目不锈钢筛网过滤即制得负极浆料,其中,负极浆料的固体含量为68%;随后将负极

浆料均匀涂布在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的集流体铜箔的两面,干燥后得到负极膜片,再用辊压机压实,最后裁片、焊接极耳,即得到锂离子二次电池的负极片。其中,负极活性物质、导电剂、粘结剂、增稠剂的质量比为 $94.5:1.5:2:2$ 。

[0034] (2) 锂离子二次电池的正极片的制备

[0035] 将溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)加入到搅拌研磨机中,使其在真空状态下溶解完全,得到油性PVDF溶液;再将导电剂导电炭黑加入到已经溶解好的油性PVDF溶液中,快速搅拌研磨至细度为 $5\mu\text{m}$ 以下;之后再加入正极活性物质钴酸锂(LiCoO_2),并在真空条件下搅拌均匀;之后用200目不锈钢筛网过滤即制得正极浆料,其中,正极浆料的固体含量为 41% ;随后将正极浆料均匀涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的集流体铝箔的两面,再用辊压机将压实,最后裁片、焊接极耳,即得到锂离子二次电池的正极片。其中,正极活性物质、粘结剂、导电剂的质量比为 $92:4:4$ 。

[0036] (3) 锂离子二次电池的电解液的配制

[0037] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸二甲酯(DMC)按体积比 $3:3:4$ 配制成非水有机溶剂,然后加入六氟磷酸锂(LiPF_6)作为锂盐,并使 LiPF_6 的浓度为 1M ,搅拌均匀后得到锂离子二次电池的电解液。

[0038] (4) 锂离子二次电池的隔离膜的制备

[0039] 锂离子二次电池的隔离膜为厚度为 $12\mu\text{m}$ 、孔隙率为 35% 、透气度为 200s 的聚丙烯(PE)多孔膜,其中,隔离膜在与下述低熔点涂层对应的位置设有开孔,开孔的大小为低熔点涂层的涂布面积的 $2/3$,开孔的位置对应低熔点涂层的中央位置。

[0040] (5) 低熔点涂层的制备

[0041] 将溶剂去离子水和增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)加入到搅拌研磨机中,使其在真空状态下溶解完全,得到水性高分子溶液;再将核壳聚合物微球加入已经溶解好的水性高分子溶液中,快速搅拌,其中,得到的核壳聚合物微球的直径为 $1.7\mu\text{m}$,核壳聚合物微球的壳层选用熔点为 95°C 的EVA,壳层厚度为 $0.5\mu\text{m}$,核壳聚合物微球的核层选用聚苯胺,核层直径为 $0.7\mu\text{m}$ (具体可参见文献“核壳聚合物微球的制备方法及应用”中的乳液法合成过程,《山西化工》,2008年第28卷第5期,P20~23),之后加入粘结剂丁苯乳胶,并在真空条件下缓慢搅拌均匀;之后用150目不锈钢筛网过滤即制得低熔点涂层浆料。其中,核壳聚合物微球、粘结剂、增稠剂的质量比为 $93:5:2$,核壳聚合物微球在电解液中的溶胀度为 8% 。

[0042] (6) 锂离子二次电池的制备

[0043] 将正极片、隔离膜和负极片卷绕形成电芯,将低熔点涂层浆料涂布在电芯卷绕收尾处未涂布有负极膜片的负极集流体的中部,涂布面积为未涂布有负极膜片的负极集流体面积的 20% ,涂布厚度为 $25\mu\text{m}$,之后再用铝塑膜封装,并注入电解液之后对电芯进行化成和老化测试,得到长、宽、厚分别为 132mm 、 80mm 、 3.5mm 的长方形软包装锂离子二次电池,其中,锂离子二次电池的容量为 5400mAh ,电压为 4.4V 。

[0044] 实施例2

[0045] 依照实施例1的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:

[0046] (6) 锂离子二次电池的制备

[0047] 低熔点涂层浆料的涂布面积为未涂布有负极膜片的负极集流体面积的 50% 。

[0048] 实施例3

- [0049] 依照实施例2的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:
- [0050] (5) 低熔点涂层的制备
- [0051] 核壳聚合物微球的壳层选用熔点为100℃的乙烯丙烯酰胺共聚物,壳层厚度为0.5 μm,核壳聚合物微球的核层选用聚吡咯,核层直径为0.7 μm,核壳聚合物微球在电解液中的溶胀度为5%。
- [0052] (6) 锂离子二次电池的制备
- [0053] 将低熔点涂层浆料涂布在电芯卷绕收尾处未涂布有负极膜片的负极集流体表面靠近负极膜片的一端。
- [0054] 实施例4
- [0055] 依照实施例3的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:
- [0056] (6) 锂离子二次电池的制备
- [0057] 将低熔点涂层浆料涂布在电芯卷绕收尾处未涂布有负极膜片的负极集流体表面靠近收尾端的一端。
- [0058] 实施例5
- [0059] 依照实施例1的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:
- [0060] (6) 锂离子二次电池的制备
- [0061] 低熔点涂层浆料的涂布面积为未涂布有负极膜片的负极集流体面积的80%。
- [0062] 实施例6
- [0063] 依照实施例1的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:
- [0064] (5) 低熔点涂层的制备
- [0065] 核壳聚合物微球的壳层选用熔点为100℃的乙烯丙烯酰胺共聚物,壳层厚度为0.5 μm,核壳聚合物微球的核层选用人造石墨,核层直径为0.7 μm,核壳聚合物微球在电解液中的溶胀度为5%。
- [0066] (6) 锂离子二次电池的制备
- [0067] 低熔点涂层浆料的涂布面积为未涂布有负极膜片的负极集流体面积的100%。
- [0068] 实施例7
- [0069] 依照实施例1的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:
- [0070] (6) 锂离子二次电池的制备
- [0071] 将低熔点涂层浆料涂布在电芯卷绕起始处未涂布有负极膜片的负极集流体的中部,涂布面积为未涂布有负极膜片的负极集流体面积的100%。
- [0072] 实施例8
- [0073] 依照实施例1的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:
- [0074] (5) 低熔点涂层的制备
- [0075] 核壳聚合物微球的壳层选用熔点为100℃的乙烯丙烯酰胺共聚物,壳层厚度为0.5 μm,核壳聚合物微球的核层选用聚吡咯,核层直径为0.7 μm,核壳聚合物微球在电解液中的溶胀度为5%。
- [0076] (6) 锂离子二次电池的制备
- [0077] 将低熔点涂层浆料分别涂布在电芯卷绕起始处和收尾处未涂布有负极膜片的负极集流体的中部,涂布面积为未涂布有负极膜片的负极集流体面积的100%。

[0078] 对比例1

[0079] 依照实施例1的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:

[0080] (4) 锂离子二次电池的隔离膜的制备

[0081] 隔离膜上不开孔;

[0082] (5) 低熔点涂层的制备

[0083] 负极集流体上不涂布低熔点涂层,即不执行此步骤。

[0084] 对比例2

[0085] 依照实施例1的方法制备锂离子二次电池,除以下不同之处:

[0086] (5) 低熔点涂层的制备

[0087] 低熔点涂层选用熔点为110℃的聚乙烯蜡。

[0088] (6) 锂离子二次电池的制备

[0089] 将聚乙烯蜡在150℃下熔化,趁热迅速涂布在电芯卷绕收尾处未涂布有负极膜片的负极极集流体的中部,涂布面积为未涂布有负极膜片的负极集流体面积的20%,涂布厚度为25 μ m。

[0090] 接下来说明根据本发明的锂离子二次电池的测试过程以及测试结果。

[0091] (1) 锂离子二次电池的变形测试

[0092] 对对比例1-2和实施例1-8的锂离子二次电池进行硬度测试,每组取20个锂离子二次电池。测试过程如下:用高铁拉力机以6mm/min的恒定速率向下压锂离子二次电池的边沿,记录锂离子二次电池的变形尺寸以及所施加的力的大小,即可得到锂离子二次电池的变形量。取每组20个锂离子二次电池的变形量的平均值作为该锂离子二次电池的变形量。

[0093] (2) 锂离子二次电池的过充测试

[0094] 在25℃下,以1C倍率对对比例1-2和实施例1-8的锂离子二次电池恒流充电至10V,之后以10V恒压充电,每组测试100个锂离子二次电池,计算锂离子二次电池的过充测试的通过率,并得到对比例1-2和实施例1的锂离子二次电池的过充曲线。

[0095] (3) 锂离子二次电池的撞击测试

[0096] 在25℃下,以0.5C倍率恒流充电至4.4V,之后恒压充电至0.05C。采用UL1642测试标准,重锤质量为9.8kg、铁棒直径为15.8mm、下落高度为61 \pm 2.5cm,对对比例1-2和实施例1-8的锂离子二次电池进行撞击测试,每组测试100个锂离子二次电池,计算锂离子二次电池的撞击测试的通过率。

[0097] (4) 锂离子二次电池的穿钉测试

[0098] 在25℃下,以0.5C倍率恒流充电至4.4V,之后恒压充电至0.05C。对对比例1-2和实施例1-8的锂离子二次电池进行穿钉测试,其中,穿钉速率为100mm/s,直径为2.5mm,每组测试100个锂离子二次电池,计算锂离子二次电池的穿钉测试的通过率。

[0099] 表1给出实施例1-8和对比例1-2的性能测试结果。

[0100] 表1 实施例1-8和对比例1-2的性能测试结果

[0101]

	变形量(mm/5kgf)	过充测试通过率(%)	撞击测试通过率(%)	穿钉测试通过率(%)
实施例1	3.2	100	40	48
实施例2	2.8	100	56	61
实施例3	2.8	100	56	61

实施例4	2.8	100	56	61
实施例5	2.5	100	80	85
实施例6	2.3	100	100	100
实施例7	2.2	100	100	100
实施例8	1.8	100	100	100
对比例1	3.5	30	20	35
对比例2	3.6	75	25	30

[0102] 由图1可知,对比例1的未涂布低熔点涂层的锂离子二次电池在持续高电压充电过程中温度逐渐上升,当温度达到110℃左右时,温度迅速上升并达到570℃左右,最终使得锂离子二次电池燃烧。由图2可知,对比例2的涂布有低熔点涂层的锂离子二次电池在温度达到110℃左右时,锂离子二次电池内部发生短路,但是短路后由于不能及时散热,会产生很大内电流并大量放热,从而加速锂离子二次电池的燃烧。由图3可知,实施例1的涂布有本发明的包括核壳聚合物微球的低熔点涂层的锂离子二次电池,当温度到达95℃左右时,锂离子二次电池发生内部短路,温度开始下降,最终使锂离子二次电池安全通过测试。这是由于当本发明的锂离子二次电池因过充、撞击、针刺等滥用而升温到一定温度后,所述核壳聚合物微球的壳层即被熔化,释放出具有导电性的核层,这样正极片和负极片在隔离膜的开孔处形成短路点,从而起到分流的作用;同时,具有导电性的核层还会增加短路点,加速正极集流体和/或负极集流体的散热,从而避免锂离子二次电池燃烧爆炸,进而保证锂离子二次电池在过充、撞击、针刺条件下的安全性。

[0103] 由表1可知,本发明的涂布有包括核壳聚合物微球的低熔点涂层的锂离子二次电池比对比例1-2的锂离子二次电池具有较低的变形量和较高的过充、撞击、针刺测试通过率。

[0104] 从实施例1、实施例2和实施例6的对比中可以看出,随着低熔点涂层的涂布面积增加,核壳聚合物微球释放导电性的核层的几率增加,锂离子二次电池的变形量减小,锂离子二次电池的硬度增加,锂离子二次电池过充、撞击、针刺测试的通过率也相应增加。

[0105] 综上所述,本发明的锂离子二次电池具有较低的变形量,其能有效提高锂离子二次电池在过充、撞击、穿刺后的通过率,进而增加锂离子二次电池的安全性能,且不会影响锂离子二次电池的电化学性能,尤其适用于高容量电池和高能量密度电池中。

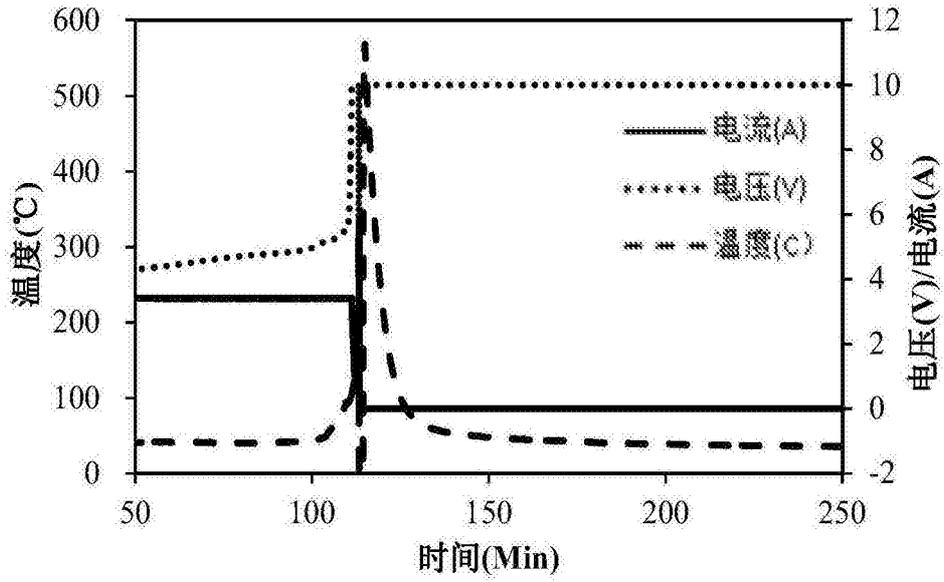


图1

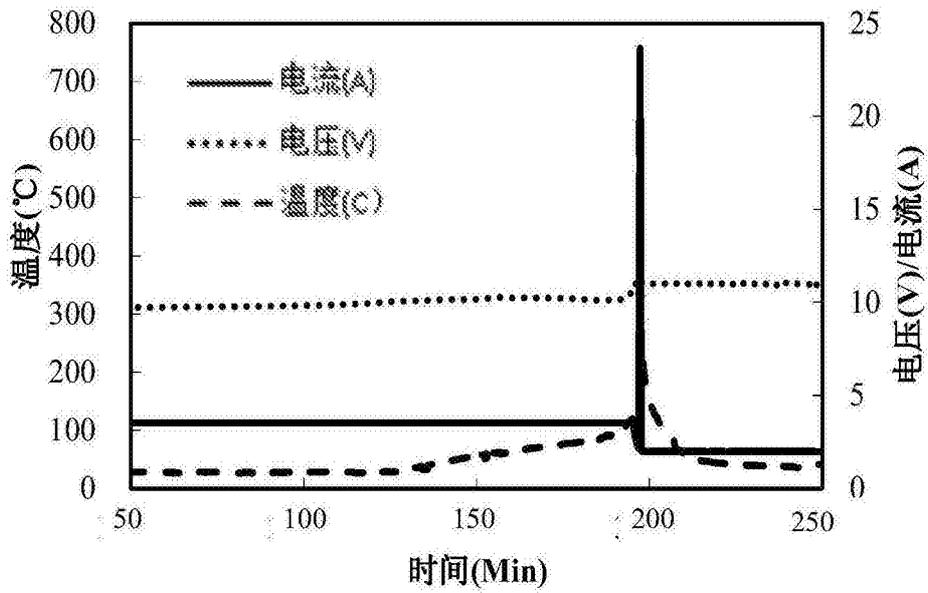


图2

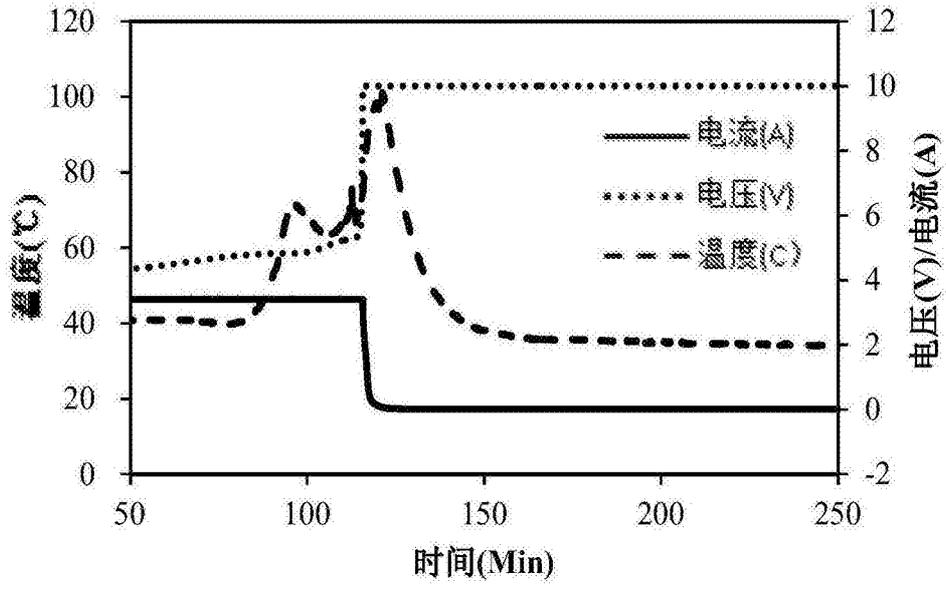


图3