

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410078979.0

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1290208C

[22] 申请日 2001.3.7

[21] 申请号 200410078979.0

分案原申请号 01801175.6

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 7 [33] JP [31] 61674/00

[32] 2000. 4. 27 [33] JP [31] 127309/00

[32] 2000.10.24 [33] JP [31] 323795/00

[73] 专利权人 帝人株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 大道高弘 五十岚聪 西川聪

本元博行 峰松宏昌

审查员 刘子晓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志

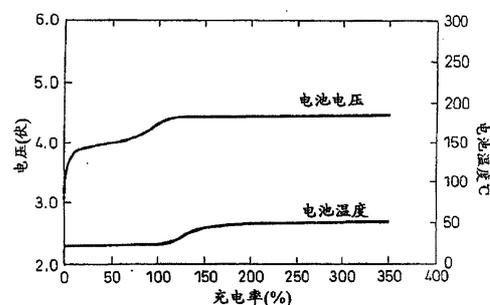
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 3 页

[54] 发明名称

锂离子二次电池、隔膜、电池组和充电方法

[57] 摘要

一种包括正极、负极、隔膜和无水电解质的锂离子二次电池，其中所述隔膜主要由多孔片材制成，所述正极活性材料和负极活性材料可以被锂可逆地涂布和去涂布，在正极的锂的总量 Q_p (mAh) 和可涂布负极的锂的量 Q_n (mAh) 的关系为 $Q_p > Q_n$ ，当以 $0.2Q_n < I_c < 2Q_n$ 的充电电流 I_c (mA)，以 $1 < Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ 的电荷 Q_c (mAh) 开始对电池充电时，通过在负极上生成的锂物质对正极进行锂涂布，并且持续至 $Q_c > Q_p$ 。



1. 一种锂离子二次电池隔膜，所述隔膜包括平均膜厚为 10-35 微米、基重为 6-20 克/米²，根据 JIS P8117 测定的透气性不大于 100 秒的片材 A，25℃下的浸渍过电解质溶液的所述片材 A 的阻抗与单独电解质溶液的阻抗比为 10 或更小，该阻抗比 × 平均膜厚值不大于 200 微米。
2. 权利要求 1 的隔膜，其中所述片材 A 由纤维组成，组成所述片材的纤维的平均纤维直径为所述片材 A 的平均膜厚的 1/2-1/10。
3. 权利要求 2 的隔膜，其中所述片材 A 为非织造织物。
4. 权利要求 1-3 中任一项的隔膜，其中所述片材 A 由聚酯、芳族聚酰胺、聚苯硫醚或聚烯烃或其两种或多种的组合物组成。
5. 一种包括多孔膜的锂离子二次电池隔膜，所述多孔膜的平均膜厚为 10-35 微米、基重为 10-25 克/米²，所述多孔膜包含包围片材 A 并且被电解质溶液溶胀和保持所述溶液的多孔有机聚合物膜 B，所述片材 A 的平均膜厚为 10-35 微米、基重为 6-20 克/米²，根据 JIS P8117 测定的透气性不大于 100 秒，25℃下的浸渍过电解质溶液的所述片材 A 的阻抗与单独电解质溶液的阻抗比为 10 或更小，该阻抗比 × 平均膜厚值不大于 200 微米。
6. 权利要求 5 的隔膜，其中所述片材 A 由纤维组成，组成所述片材的纤维的平均纤维直径为所述片材 A 的平均膜厚的 1/2-1/10。
7. 权利要求 5 的隔膜，其中所述片材 A 为非织造织物。
8. 权利要求 5 的隔膜，其中所述多孔有机聚合物膜 B 主要由聚偏 1,1-二氟乙烯组成。
9. 权利要求 8 的隔膜，其中所述多孔有机聚合物膜 B 由含有 92-98% 摩尔的偏 1,1-二氟乙烯的聚偏 1,1-二氟乙烯共聚物组成。
10. 权利要求 9 的隔膜，其中所述多孔有机聚合物膜 B 由偏 1,1-二氟乙烯、六氟丙烯和氯三氟乙烯的三元共聚物组成。

11. 权利要求 10 的隔膜, 其中所述三元共聚物的共聚物组成为偏 1,1-二氟乙烯, 六氟丙烯和氯三氟乙烯, 其中六氟丙烯为 2-8%重量, 氯三氟乙烯为 1-6%重量。

锂离子二次电池、隔膜、电池组和充电方法

5 本申请是申请日为2001年3月7日的发明创造名称为“锂离子二次电池、隔膜、电池组和充电方法”的中国专利申请(国家申请号为No.01801175.6,国际申请号为PCT/JP01/01785)的分案申请。

技术领域

10 本发明涉及在过度充电时具有高安全性的低成本锂离子二次电池,涉及所述锂离子二次电池所采用的隔膜、电池组和装配有所述锂离子二次电池的电气/电子设备以及用于所述锂离子二次电池的充电方法。

15 背景技术

 随着近年来便携式电子设备的普及和性能的增强,对具有高能量密度的二次电池提出了相应要求。这种要求已通过更多地使用锂离子二次电池来获得满足,其中所述二次电池采用了可以进行电化涂布(doped)和去涂布(dedoped)的碳材料,将锂用作负电极活性材料,而含锂的过渡金属氧化物作为正极活性材料。

20 这种锂离子类型的二次电池通过锂离子在正极和负极之间的迁移进行充电和放电,由此完成电能的贮存和释放。锂离子二次电池具有高的能量密度,这是因为它输出的平均电压约等于3.7伏,约为常规二次电池的3倍,但是,由于电解质水溶液不能用于常规的二次电池,所以采用具有足够耐氧化-还原作用的无水电解质溶液。由于这个原因,锂离子二次电池通常称为无水二次电池。

 由于无水二次电池使用易燃的无水电解质溶液作为电解质溶液,因此存在燃烧的危险,因此,在使用它们时必须保持高度警惕。虽然许多情况可能导致产生燃烧的危险,但过度充电尤其危险。

30 为了防止过度充电,采用恒定的电流和恒定的电压对现存的无水二次电池进行充电,并向电池提供精密的保护电路(安全电路:IC+FET×2)。这些保护电路价格昂贵,因此增加了无水二次电池的成本。

当通过保护电路来防止过度充电时，保护电路有时也会操作失败，因此基本上也不能认为它是安全的。对现有的无水二次电池作出了各种改进如提供安全排口(safety vent)、PTC元件和使用具有热熔化功能(切断功能)的隔膜从而在过度充电时如果发生保护电路失效的情况下能安全破坏处于过度充电的电池。但是，即使提供这种装置，根据过度充电的情况，过度充电时的安全性不是总能得到可靠保证，事实上，无水的二次电池仍然发生了燃烧的事故。

由于从安全和成本的角度来看，防止无水二次电池的过度充电的安全措施仍然不够充分，因此还是存在待解决的问题，已经提出各种方法以改善这个问题。

改进的一种方法是针对当保护电路失效时以安全方式破坏所述电池。这种方法的一个例子包括如日本专利号 2928779、日本专利号 3061759、日本专利号 3113652、未审查的日本专利公开号 2000-306610 和其它出处提出添加一种在过度充电时能稳定产生气体的化合物，并引起安全排口快速启动，如日本专利号 3061756 提出加入一种在过度充电时进行聚合的化合物，由此阻断电流，以及如未审查的日本专利公开号 11-45740 中提出加入一种在过度充电时具有吸热作用的化合物；这此方法涉及的一些添加剂已被采用并且改进了无水二次电池的安全性。

另一种方法针对确保安全性，同时还通过除去保护电路或如具有热敏电阻系统的简单的保护来节省成本。这种方法的例子包括如未审查的日本专利公开号 6-338347、未审查的日本专利公开号 2000-251932、未审查的日本专利公开号 2000-277147、未审查的日本专利公开号 2000-228215 和其它出处提出的使用还原氧化往复(shuttle)型添加剂。在过度充电时氧化还原往复型添加剂引起正极和负极之间的氧化-还原反应，由此通过消耗过度充电的电流的机制来防止过度充电。现已采用一些这样的添加剂并且有助于改进无水二次电池的安全性，但它们没能除去保护电路或简化保护电路。

未审查的日本专利公开号 2000-67917 提出了一种通过采用凝胶-聚合物的电解质膜来防止过度充电的技术，该专利还表明了消除或简化保护电路的可能性。但是，所述技术要求用于凝胶-聚合物电解质膜的膜厚不小于 30 微米，需要 40 微米或更大以获得足够的效果和甚至更大厚度以获得明显的效果。但是考虑到在大多数现有的无水二次电池中的隔膜厚度为 25 微米，没有广泛采用这种厚度，随着电池能量密度不断的提高，隔膜的厚度趋向于更薄。

未审查的日本专利公开号 2000-123824 也提出一种采用凝胶-聚合物的电解质来防止过度充电的技术，其中提出了消除或简化保护电路的可能性。这种技术通过采用聚醚低聚物防止过度充电，但所述技术没有被广泛采用，因为与现有的无水二次电池相比，所述电池的放电特性极差。

发明内容

本发明的目的是通过提供一种无水电池来解决上述先有技术中的问题，所述无水二次电池在保持实用的电池特性的同时允许消除保护电路或简化保护电路成为热敏开关系统如热敏电阻和/或 PTC 元件，由此与常规的无水二次电池相比，提高了过度充电的安全性并降低了成本。

为了解决这些问题，本发明提供了一种锂离子二次电池，该电池包括正极、负极、隔膜和无水电解质，其中：

- 1) 隔膜主要由多孔片材组成，
- 2) 正极活性材料和负极活性材料可以可逆地涂布和去涂布，使得 $Q_p > Q_n$ ，其中 $Q_p(\text{mAh})$ 是引起正极上含有的全部锂进行去涂布的必要电荷， $Q_n(\text{mAh})$ 是引起锂全部涂布至负极上的必需的电荷，并且
- 3) 当以范围为 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的充电电流 $I_c(\text{mA})$ ，范围为 $1 < Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ 的充电电荷 $Q_c(\text{mAh})$ 对电池进行充电时，通过对电池充电而在负极上生成的锂颗粒开始锂在正极上的涂布，并且持续

达到 $Q_c > Q_p$ 。

本发明进一步提供一种锂离子二次电池组，所述电池组包括前述的锂离子二次电池和热敏开关系统如热敏电阻和/或 PTC 元件。

5 本发明还进一步提供一种对前述锂离子二次电池进行充电的方法，该方法包括通过恒定的电流法对锂离子二次电池进行充电，并且基于下面的至少一个方面确定充电的完成：电池温度的升高、电池电压的下降或电池电压的振荡。

本发明再进一步提供一种电气/电子设备，所述设备包括前述的锂离子二次电池或锂离子二次电池组。

10 本发明又进一步提供一种锂离子二次电池隔膜，该隔膜包括具有平均膜厚为 10-35 微米、基重(basis weight)为 6-20g/m²、透气性(JIS P8117)不大于 100 秒、MacMullin 数为 10 或更小并且 MacMullin 数 × 平均膜厚值不大于 200 微米的片材(A)。

15 本发明再进一步提供一种锂离子二次电池隔膜，该隔膜包括平均膜厚为 10-35 微米、基重为 10-25g/m²的多孔膜，所述多孔膜包括包围上述片材(A)并且被电解质溶液溶胀而又具有保持性的多孔有机聚合物膜(B)。

附图说明

20 图 1 图示了在实施例 7 和比较实施例 1 的过度充电时的电压变化。

图 2 图示了实施例 7 的过度充电后的放电行为。

图 3 为显示过度充电时在负极上生成的锂颗粒形状的电子显微相片。

25 图 4 图示了实施例 12 的过度充电时的电压和电池表面温度的变化。

具体实施方式

以下将更详细地对本发明进行描述。

本发明的锂离子二次电池为包括正极、负极、隔膜和无水电解质的电池，其中

1) 所述隔膜主要由多孔片材组成，

2) 可以可逆地涂布和去涂布正极活性材料和负极活性材料，使得 $Q_p > Q_n$ ，其中 $Q_p(\text{mAh})$ 是引起正极上含有的全部锂进行去涂布的必要电荷， $Q_n(\text{mAh})$ 是引起锂全部涂布至负极上的必需的电荷，并且

3) 当以范围为 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的充电电流 $I_c(\text{mA})$ ，范围为 $1 < Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ 的充电电荷 $Q_c(\text{mAh})$ 对电池进行充电时，通过对电池进行充电使在负极上生成的锂颗粒开始锂在正极上的涂布，并且持续达到 $Q_c > Q_p$ 。

并且所述二次电池展现出下述特性。

[防止过度充电的功能]

当以实用的充电电流 I_c ，使得 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 对本发明的锂离子二次电池进行充电时，在过度充电的情况下不会在负极上发生涂布，这样沉积的锂颗粒到达正极表面的附近，对正极进行涂布，这种现象持续至 $Q_c > Q_p$ ，由此防止所述电池的任何进一步的过度充电。本发明人发现如果沉积到负极表面上的锂颗粒可以到达正极表面的附近至浅的过度充电深度，其中电荷 Q_c 为使得 $1 < Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ ，那么不仅可以保证过度充电时锂离子二次电池的安全性，而且将到达正极表面附近的锂颗粒涂布至正极上，这样不会在正极和负极之间发生完全的内部短路，甚至在过度充电后可以放电。

这种防止过度充电的功能的特征在于通过采用在过度充电时在负极上生成的锂颗粒对正极进行涂布来防止过度充电，并通过持续这种现象至 $Q_c > Q_p$ 来保证过度充电时的电池的安全性；但是，为了保证电池的更高的安全性，优选这种现象持续至 $Q_c/3Q_n$ 。

在 $Q_c/Q_n < 1$ 时出现这种现象的锂离子二次电池是不能够进行完

全充电的电池，因此不优选这种电池。当没有出现 $Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ 的这种现象时，由于涉及到锂量的原因，不会出现这种 $Q_c/Q_n > Q_p/Q_n$ 的现象。

不容置疑的是，为了获得具有这种防止过度充电的锂离子二次
5 电池，必须使 Q_p 和 Q_n 的关系为 $Q_p > Q_n$ 。本发明的防止过度充电的功能是通过采用在过度充电时锂颗粒沉积在负极表面上来获得的，但是这些锂颗粒最初包含在正极上，由于当时可用的电荷量为 $Q_p - Q_n$ ，如果 $Q_p < Q_n$ ，本发明的防止过度充电的功能原则上是不可能的。

考虑到本发明的锂离子二次电池的更高安全性，当负极完全用
10 锂($Q_p - Q_n$)进行涂布时优选使用正极上剩余的一半量的锂，这样表现出防止过度充电的功能。也就是说，更优选采用较浅充电深度，此时 Q_c 满足 $1 < Q_c/Q_n < 0.5(Q_p/Q_n + 1)$ 来表现出防止过度充电效果。

在此，可以由每单位面积上的正极活性材料和负极活性材料的
15 重量来计算 Q_p 和 Q_n 。它们也可以通过形成三电极系统电池并测量充电/放电来确定，其中所述三电极系统通过使用正极或负极作为工作电极和锂金属作为参考电极以及对电极形成。

可以采用下面的方法来确保本发明的电池中的这种防止过度充
电的功能。具体而言，将正极和负极从本发明的锂离子二次电池中
20 除去，通过上面描述的方法测量 Q_p 和 Q_n 以确保关系 $Q_p > Q_n$ 。也可以从本发明的锂离子二次电池中除去正极、负极和隔膜，通过隔膜连接正极和负极，并注入电解质(电解质溶液)以制造评估电池 1。已经确认当评估电池 1 采用满足条件 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的充电电流 I_c 进行充电时，当 Q_c 的范围为 $1 < Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ 时，可以观察到电池电压下降、电池电压振荡或者电池电压升高的基本停止。将电池电
25 压下降、电池电压振荡或电池电压升高的基本停止开始时的电荷定义为 $Q_1(\text{mAh})$ 。还确认电池电压的振荡或电池电压升高的基本停止，或者根据电池电压的下降，持续至高达 $Q_c > Q_p$ 。然后从本发明的锂离子二次电池中除去隔膜和正极，通过隔膜使正极与负极收集极

(collector)相连(即 $Q_n=0$), 将电解质(电解质溶液)注入以制造评估电
池 2。对于采用满足 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的充电电流 I_c 进行充电而言,
这个评估电池 2 中的负极电极收集极作为负极, 将电池电压降低,
电池电压振荡或电池电压的升高基本停止开始时的电荷定义为
5 $Q_2(\text{mAh})$ 。在此, 如果关系 $Q_1 > Q_2$ (理想的是 $Q_2=Q_1-Q_n$)成立, 可以
观察到电池电压下降、电池电压振荡或者电池电压升高的基本停止
将取决于负极上生成的锂颗粒, 所述锂原本包含在正极上, 并且可
以确认所需的防止过度充电的功能。

在上述的测试中, 当难以除去负极收集极时, 可以使用铜箔或
10 锂箔代替电极收集极。通常用于锂离子二次电池的电解质溶液可以
用作用于测试的电解质溶液。

当本发明的锂离子二次电池具有防止过度充电的功能时, 通过
充电方式引入的电能以焦耳热的形式释放出系统外。焦耳热可以(充
电电流 \times 电池电压)来表示。因此, 如果采用大的充电电流, 焦耳热
15 效应将占主导地位, 并且难以精确评估防止过度充电的效果。对于
范围为 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的实际充电电流 I_c 应用而言, 优选评估
电池采用较小的容量。优选上述的评估电池为钮扣型(币型 coin-type)
电池, 但不限于此。

以下将对采用钴酸锂作为正极和可以采用锂进行涂布/去涂布的
20 碳材料涂为负极的最常见类型的锂离子二次电池的前述防止过度充
电功能进行解释。通常设计这种类型的锂离子二次电池系统使得 Q_n
大约为 Q_p 的一半, 即 $2Q_n=Q_p$ 。对于用于蜂窝式电话的尺寸的这类
常规锂离子二次电池而言, 如果当在 I_c (充电电流 $I_c=Q_n/h$)超过充电
百分率的约 200%(电荷 $Q_c=Q_p$)下充电, 这时充电率将耗尽正极上所
25 有的锂, 那么将发生爆炸和燃烧。

根据这一点, 可以通过防止正极上锂的全部消耗, 即通过停止
进一步充电来确保过度充电时的安全性, 但是本发明的锂离子二次
电池的防止过度充电功能的特征在于通过在过度充电时在负极上沉

积锂颗粒来实现这一点。也就是说，必须在充电百分率不大于
200%($Q_c < Q_p$)和更优选不大于 150%($Q_c < 0.5(Q_p + Q_n)$)时开始锂颗粒在
正极上的沉积。

5 没有持续采用沉积在负极上的锂颗粒来涂布正极时，将不能防
止过度充电。也就是说，必须以至少 200%($Q_c > Q_p$)和更优选至少
300%($Q_c > 3Q_n$)的充电率持续充电。

本发明的具有基于上述机理的防止过度充电功能的锂离子二次
电池具有下面的特征。

10 1) 当以满足 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的充电电流 I_c 对电池进行充电
时，发生电池电压下降、电池电压振荡或者电池电压的升高基本停
止时的 Q_c 的范围为 $1 < Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ 。

在此，当负极上生成的锂颗粒在正极上涂布时，出现电池电压
的下降。电池电压的振荡表明锂颗粒的间歇涂布。电池电压的下降
和振荡取决于电池的内阻，当电池的内阻较小时，难以观察到这些
15 现象。在这些情况下，有时可以通过明显减少电压取样时间来观察
它们。在锂颗粒在负极上沉积和涂布至正极的极快的循环的情况下
也难以观察到电池电压的下降和电池电压的振荡。当翻转循环(turn
over cycle)较快并且电池的内阻抗较低时，观察到电池电压的升高基
本停止的明显现象。

20 2) 当以满足 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的充电电流 I_c 对电池进行充电
时，开始 10mV 或更大的电池电压振荡并持续至 $Q_c > Q_p$ ，这时电荷
 Q_c 的范围为 $1 < Q_c/Q_n < Q_p/Q_n$ 。

因此，电池电压振荡证明了锂颗粒在负极上的沉积和在正极上
的涂布的循环的重复，如果持续至 $Q_c < Q_p$ ，则表现出足够的防止过
25 度充电功能。

3) 当以满足 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的充电电流 I_c 对电池进行充电
至 Q_c 为 $2 < Q_c/Q_n < 3$ 并且随后以满足 $0.1Q_n/h < I_d < 0.5Q_n/h$ 的放电电流
 I_d 进行放电时，放电电量 Q_d 的范围为 $1 < Q_d/Q_n < Q_p/Q_n$ 。

因为没有出现完全的内部短路，此后可以对本发明的锂离子二次电池进行放电。如果防止过度充电的机理起作用，那么考虑到负极上剩余的锂，放电容量 Q_d 的范围为 $1 < Q_d/Q_n < Q_p/Q_n$ 。

4) 当采用满足 $0.2Q_n/h < I_c < 2Q_n/h$ 的充电电流 I_c 进行充电时，电池电压总的不大于 5.5V，其中电荷 Q_c 满足 $1 < Q_c/Q_n < 1.5Q_p/Q_n$ 。

由于通过上述机理防止了本发明的锂离子二次电池的进一步充电，电池电压不会升至电解质(电解质溶液)分解的电压。这意味着只要使用当前常用的一些正极材料，当防止过度充电功能起作用时，电压不会超过 5.5V。

5) 当 Q_c 满足 $Q_c/Q_n=0.5$ 时在 1 kHz 下的电池内阻抗 $R_{0.5}$ 与当 Q_c 满足 $Q_c=Q_p$ 时在 1 kHz 下的电池内阻抗 R_2 的关系是 $1.5R_{0.5} > R_2$ 。

当防止过度充电功能起作用时，通常不会发生伴随过度充电的分解，因此电池内阻抗没有明显的增加。

6) 对于满足 $Q_p < Q_c < 1.5Q_p$ 范围的 Q_c 而言，通过对电池充电在负极上生成的锂颗粒的最大长度为 100 微米或较小。

由于沉积在负极上的锂颗粒变得很细使得它们快速到达正极表面的附近，所以显示出防止过度充电的功能。

原则上本发明的锂离子二次电池具有上面 1)-6) 的所有特点，但是当充电电流随着电池容量的增加而增大时，由于焦耳热的问题，将存在不具有全部特性的一些情况。总体而言，可以通过满足上面特性 1)-6) 中的一个或更多个，优选两个来确保本发明的锂离子二次电池所需的防止过度充电的功能。

如防止过度充电的功能所期望的那样，本发明的锂离子二次电池在过度充电时没有产生电解质溶液的反常分解，也没有引起正极的晶体结构的破坏。可以通过如 GC-MS 的方法来确定不存在所述电解质溶液的反常分解。可以通过 X-射线衍射的峰形来确定不存在正极的晶体结构的破坏。

[电极]

对于本发明的锂离子二次电池的正极和负极而言,使用可以使锂可逆涂布和去涂布的活性材料并且可用通常用于锂离子二次电池的材料而不受任何特别的限制,只要 Q_p 和 Q_n 满足关系 $Q_p > Q_n$ 。

5 所述正极和负极通常各自由活性材料、粘合活性材料并且保持电解质溶液的粘合剂聚合物和收集极组成。也可以加入导电助剂以提高所述电极的导电性。

10 优选将含锂的过渡金属氧化物如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 或 LiNiO_2 用作本发明锂离子二次电池的正极活性材料。对于负极活性材料而言,优选使用烧结的有机聚合物化合物如聚丙烯腈、酚醛树脂、可溶可熔酚醛树脂或纤维素、烧结的焦炭或沥青、或碳材料如人造石墨或天然石墨。

15 作为粘合剂聚合物,可以使用氟树脂如聚偏1,1-二氟乙烯(PVdF)、含有PVdF和六氟丙烯(HFP)或全氟甲基乙烯基醚(PFMV)以及四氟乙烯的共聚物的PVdF共聚物树脂和聚四氟乙烯、氟橡胶等;烃基聚合物如苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-丙烯腈共聚物;和羧甲基纤维素、聚酰亚胺树脂等,但是不限于此。也可以单独或两者或更多种的组合的形式使用它们。

20 对于收集极而言,将具有优异的抗氧化性的材料用于正极,具有优异的抗还原性的材料用于负极。具体而言,铝、不锈钢等可以用于正极收集极,铜、镍、不锈钢等可以用于负极收集极。形状可以为箔状或网状。具体而言,优选铝箔用于正极收集极,优选铜箔用于负极收集极。

优选炭黑(乙炔黑)用作导电助剂,但不限于此。

25 就活性材料、粘合剂聚合物和导电助剂的混合比率而言,优选3-30重量份的粘合剂聚合物和优选0-10重量份的导电助剂,其中重量份基于100重量份的活性材料计。

对于制备电极的方法没有特别的限制,可以采用任何公众已知

的方法。

[隔膜]

本发明的锂离子二次电池优选采用以下两种形式的隔膜。

5 第一种形式为片材(A), 平均膜厚为 10-35 微米, 基重为 $6-20\text{g/m}^2$, 透气性(JIS P8117: 100 毫升的空气以 2.3cmHg 的压力通过 1 平方英寸区域所需的时间)不超过 100 秒, MacMullin 数为 10 或更小并且 MacMullin 数 \times 平均膜厚值不大于 200 微米。这种类型的片材具有较大的缝隙, 正如组装的电池具有许多通孔, 沿着隔膜通孔测量的正
10 极和负极之间的最小长度与隔膜膜厚的大致比率(曲率)为 1, 在过度充电时在负极上生成的锂颗粒可以更容易地到达正极表面的附近。因而这是优选的以表现出上述的防止过度充电的功能。

平均膜厚小于 10 微米并且基重小于 6g/m^2 的片材更易表现出防止过度充电的功能, 但是它的强度不够并且容易短路, 因此不优选
15 用作隔膜。

从避免短路来看归一化的击穿强度可以作为一个指标。优选归一化的击穿强度为至少 3 克/微米, 优选有效击穿强度(归一化的击穿强度 \times 膜厚)为至少 80 克。归一化的击穿强度值的测量如下: 将片材置于直径为 11.3mm 的固定框内, 用 0.5mm 尖端半径的针垂直刺入
20 所述片材的中部, 以 50mm/min 的固定速度将针拖出, 并基于所述片材的平均膜厚, 对在所述片材上打开通孔时作用于针上的力进行归一化。

采用平均膜厚小于 10 微米, 基底重小于 6克/米^2 的片材难于得到满足所述击穿强度的条件的片材。

25 对于平均膜厚大于 35 微米, 基重大于 20克/米^2 并且透气性(JIS P8117)超过 100 秒的片材不仅从防止过度充电的功能来看是不利的, 而且从减少的电池特性和伴随内阻抗增加的能量密度的减少的观点来看也是不优选的。当考虑电池的特性时, 优选片材(A)具有 10 或更

小的 MacMullin 数和不大于 200 微米的 MacMullin 数 × 平均膜厚值。更优选 MacMullin 数 × 平均膜厚值不大于 150 微米。在此, MacMullin 数为电池隔膜的离子导电性的一个指标, 它是浸渍过电解质溶液的片材(A)的阻抗与单独电解质溶液的阻抗比。通过本发明, MacMullin 数是指 5 在 25℃ 下测量的值。当所述片材具有大于 35 微米的平均膜厚、大于 20 克/米² 的基重以及超过 100 秒的透气性(JIS P8117)时, 难以满足 MacMullin 数和 MacMullin 数 × 平均膜厚值的条件。

对于所述片材(A)的具体例子而言, 可以提及的片材具有膜上的硬的突起或激光开的孔, 其结构如常规用于锂离子二次电池的隔膜的聚烯烃细孔膜, 或者由各种纤维如非织造织物形成的片材; 但是, 10 对片材(A)没有特别的限制, 只要满足上面给出的条件即可。

当片材(A)由纤维组成时, 组成片材的纤维的平均纤维直径优选为片材(A)的平均膜厚的 1/2 至 1/10。如果平均纤维直径小于片材(A)的平均膜厚的 1/10 时, 曲率将增加, 不仅不能获得足够的电池特性, 而且对防止过度充电功能也产生不利的影响。如果平均纤维直径大于片材(A)的平均膜厚的 1/2 时, 在纤维之间存在较小的交织, 不能获得足够强度的片材。片材(A)的网孔也太大, 当制备所述电池时产生短路问题。当这种片材(A)用于下面描述的本发明的隔膜的第二种形式时, 形成许多针孔并且不能获得令人满意的隔膜。

20 当片材(A)由纤维组成时, 优选为非织造织物的形式。制备非织造织物的方法可以为任何常用的干片法、纺粘法、水针(water needle)法、射流喷网法、湿片法以及熔体喷射法。在这些方法中尤其优选湿片法, 因为它易于获得均匀、薄的非织造织物。

认为本发明的锂离子二次电池的防止过度充电功能与隔膜结构 25 (质地)密切相关, 并且不是与组成片材(A)的材料特别相关。也就是说, 只要片材(A)由具有足够抗氧化性和抗还原性的材料组成就适合使用。这些材料包括聚酯、芳族聚酰胺、聚苯硫醚、聚烯烃等。可以单独使用或者两种或更多种组合使用。组成片材(A)的材料只需具

有足够的分子量以获得模塑制品，在大多数情况下适合的分子量(重均分子量: Mw)为 5000 或更高。

5 第二种形式为平均膜厚为 10-35 微米、基重为 10-25 克/米²的多孔膜，所述多孔膜包含环绕上述片(A)并且可以被电解质溶液溶胀而又具有保持性的多孔有机聚合物膜(B)。尽管所述第二种形式在防止过度充电功能上稍差于单独由片材(A)组成的隔膜的上述形式(因为它可能阻碍沉积在负极上的锂颗粒在过度充电时到达正极表面的附近)，但只要满足上述条件，仍可以保证过度充电时锂离子二次电池的安全性。另一方面，与第一种形式相比，第二种形式的优点在于
10 改进了电解质溶液的保持性和更强的短路抑制性，因此它对于膜制电池是有效的从而满足关于溶液泄漏的严格条件，或者适用于隔膜为折平的结构 的电池如平板形电池从而满足关于短路的严格条件。

如果第二种形式的平均膜厚小于 10 微米并且重量小于 10 克/米²，不能获得隔膜的足够的强度并出现各种问题如短路。对于第一种形式而言，难以获得包括 3 克/微米或更大的归一化的击穿强度和 80 克
15 或更大的有效击穿强度。

大于 35 微米的平均膜厚和大于 25 克/米²的基重不仅对于防止过度充电功能是不利的，而且导致降低电池的特性。具体而言，有时低温特性是不需要的。对于第一种形式而言，难以获得 MacMullin
20 数为 10 或更小并且膜厚 × MacMullin 数值不大于 200 微米的这种类型的多孔膜。

如上所述，本发明的锂离子二次电池的防止过度充电功能基本上与组成隔膜的材料无关，因此多孔有机聚合物膜(B)只需是可以被电解质溶液溶胀并且具有保持性以及用于电池时具有足够的抗氧化/
25 还原性的材料即可。从这个观点来看，适用于多孔有机聚合物膜(B)的材料包括主要由(PVdF)组成的聚偏 1,1-二氟乙烯(PVdF)共聚物。优选所述 PVdF 共聚物的分子量的范围为 10,000 至一百万的重均分子量(Mw)。

在 PVdF 共聚物中偏 1,1-二氟乙烯的适合的聚合比率范围为 VdF 的摩尔分数占 92-98%。如果 VdF 的摩尔分数超过 98%，所述聚合物的结晶性将太大，不仅难以形成隔膜，而且不符合需要地降低在电解质溶液中的溶胀作用。如果 VdF 的摩尔分数小于 92%，所述聚合物的结晶性将太低，这将可能不符合需要地降低保持电解质溶液的多孔膜的机械性能和耐热性。

作为优选的 PVdF 共聚物的具体例子，可提及的有由 VdF、HFP 和 CTFE 组成的三元共聚物。最优选所述共聚物的共聚组成为 VdF/HFP(a)/CTFE(b)[其中(a)=2-8%重量并且(b)=1-6%重量]。

如果 HFP(a)的共聚比例小于 2%重量，采用无水电解质溶液的溶胀程度将出现所不符合要求地降低。如果超过 8%重量，所述膜的弹性将降低从而不能充分保持大量的电解质溶液，而当保持电解质溶液时耐热性也出现不符合要求地降低。

优选 CTFE(b)的共聚比例为 1-6%重量。如果 CTFE 的比例小于 1%重量，加入 CTFE 的效果将不充分，并且难以保持耐热性和提高电解质溶液的保持。如果其加入量大于 6%重量，采用电解质溶液的溶胀程度将出现不符合要求地降低。

可以单独使用 PVdF 共聚物，或者它们可以作为两种或更多种不同共聚物的混合物的形式使用。如果需要，可以将它们与电解质溶液溶胀的无氟聚合物如聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚环氧乙烷(PEO)进行掺混。

如果需要，除了片材(A)和多孔有机聚合物膜(B)外，所述多孔膜也可以含有多孔无机填料。通过包括多孔无机填料，可以在不牺牲离子导电性的前提下提高膜的短路抑制性。作为适合的无机填料，可以提及的有粒径为 0.1-10 微米的二氧化硅、氧化铝等的多孔颗粒。

可以通过将片材(A)浸渍和涂布所用的聚合物溶液以形成多孔有机聚合物膜(B)，然后除去溶剂来获得多孔膜。可提及下面的方法作为制备多孔膜的具体方法。

1. 一种方法, 其中将形成多孔有机聚合物膜(B)所用的聚合物, 溶解所述聚合物并且与水相容的溶剂, 相分离剂(胶凝剂或成孔剂)一起混合并溶解, 将片材(A)用所得的涂布液(dope solution)进行浸渍并涂布, 然后将所得的膜浸入水凝结浴中以凝结用以形成多孔的有机
5 聚合物膜(B)的聚合物, 最后洗涤并干燥以获得多孔膜。

2. 一种方法, 其中将形成多孔有机聚合物膜(B)所用的聚合物, 溶解所述聚合物的挥发性溶剂和混合增塑剂溶解在一起, 将片材(A)用所得的涂布液进行浸渍并涂布, 然后干燥以除去挥发性溶剂, 此后溶解增塑剂, 然后用不会溶解用以形成多孔的有机聚合物膜(B)的
10 聚合物的挥发性溶剂进行萃取, 干燥获得多孔膜。

3. 一种方法, 其中将形成多孔有机聚合物膜(B)所用的聚合物与增塑剂混合, 加热所述混合物以塑化并熔化用以形成多孔有机聚合物膜(B)的聚合物并将片材(A)用这种涂布液进行浸渍并涂布, 此后将所述膜冷却至坚硬, 溶解增塑剂, 然后用不会溶解所述形成多孔有机
15 聚合物膜(B)所用的聚合物的挥发性溶剂进行萃取, 干燥以获得多孔膜。

本发明隔膜的第二种形式优于第一种形式的地方在于电解质溶液的浸渍和保持。可以通过浸渍电解质溶液的量来评定电解质溶液的浸渍。在本发明的整篇说明书中, 电解质溶液的浸渍量通过浸渍
20 的电解质溶液对隔膜的干重的百分率来代表。具体而言, 隔膜对电解质溶液的保持性可以通过离心采用无水电解质溶液浸渍的隔膜来进行评定, 其中离心力为 $1400 \times g$ (重力加速度), 离心 20 分钟以除去弱保持的无水电解质溶液。在本发明的整篇说明书中, 电解质溶液保持性将由离心后的隔膜重量对离心前的隔膜重量的重量百分比来
25 代表。优选电解质溶液的保持性为至少 70%重量, 更优选至少 80%重量。

考虑到电池制备中的加工性, 上述用于本发明的锂离子二次电池的隔膜优选具有至少 $1.5 \times 10^2 \text{N/m}$, 尤其至少 $3.0 \times 10^2 \text{N/m}$ 的安全

限应力。所述安全限应力标示弹性极限强度和可以处理所述膜的拉伸力的程度，较大的值表明更容易处理并且具有更高的生产率。

所述安全限应力通常由拉伸测试进行确定。根据本发明，由隔膜切出 1cm × 3cm 的条、通过拉伸速率为 20mm/min 的张力进行张力测试获得的张力-应变曲线来计算所述安全限应力。

优选本发明隔膜的热变形温度为 150℃ 或更高，更优选为 170℃ 或更高。可以通过热力学分析(TMA)评定所述热变形温度。通过 TMA 方法对热变形温度的评定可如下进行：从隔膜切出 4mm 宽的条，其上施加 0.01N 的负荷，以速率为 10℃/min 升高温度时，当出现至少 2% 的长度变化(伸长)时的温度确定为热变形温度。

[无水电解质]

如锂离子二次电池常用的那样，用于本发明的锂离子二次电池的无水电解质可以为锂盐在无水溶剂中的溶液。

作为无水溶剂的具体例子，可以提及的有碳酸异丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(MEC)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、 γ -丁内酯(γ -BL)、环丁砜和乙腈。可以单独使用这些无水溶剂或者组合两者或更多种进行使用。尤其适用的为选自 PC、EC、 γ -BL、DMC、DEC、MEC 和 DME 中的任何一种或多种溶剂。

作为溶于这些无水溶剂中的锂盐，可以提及的有高氯酸锂(LiClO₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、三氟磺酸锂(CF₃SO₃Li)、全氟甲基磺酰亚胺锂[LiN(CF₃SO₂)₂]和全氟乙基磺酰亚胺锂[LiN(C₂F₅SO₂)₂]，但不限于此。也可以两种或更多种进行组合使用。优选溶解的锂盐的浓度的范围为 0.2-2M(摩尔/升)。

[锂离子二次电池的制备]

对于制备本发明的锂离子二次电池的方法没有特别的限定，可以采用任何公众已知的制备锂离子二次电池的方法。

5 具体而言，一种常用的方法包括在壳体内放置通过隔膜耦合的正极和负极，随后往其中注入电解质并将其密封。优选真空注射作为注射电解质的方法，但是对其没有特别的限制。也可以将耦合的电极在置于壳体之前用电解质溶液进行浸渍。

10 对于膜制电池而言，其中的壳体为由铝-塑料层压膜组成的组件，优选通过粘合将电极和隔膜结合在一起。在这种情况下，优选所述隔膜为前述第二种形式的多孔膜。隔膜和电极的粘合主要通过热压粘合来完成，这可在没有电解质的干态或含有电解质的湿态下实施。当隔膜和电极之间的粘合强度是令人满意时，可以在没有热压粘合步骤下制备所述电池。

15 [锂离子二次电池]

对于本发明的锂离子二次电池的形状没有特别的限制，它可以具有任何形状，如圆柱状、棱柱状、片状或钮扣状。

所述壳体可以为钢筒、铝筒或由铝-塑料层压膜制成的组件，但不限于此。

20 当本发明的锂离子二次电池显示出前述的防止过度充电功能时，充电方法使引入的电能以焦耳热的形式从所述系统释放出来。这种焦耳热可以表达为(充电电流×电池电压)。由于在显示防止过度充电功能时电池电压基本恒定，因此 I_c 是影响焦耳热的主要因素。尽管焦耳热取决于所用的 I_c ，但由其引起的电池内部的温度升高可能危及电池如燃烧。因此根据所用的 I_c ，选择本发明锂离子二次电
25 池的形状以获得令人满意的热释放效率。从改进热释放效率的角度来看，优选采用铝-塑料层压组件作为护套的膜制电池。也可以采用在电池上安装辐射板的方法。

由于前述的防止过度充电功能，本发明的锂离子二次电池抑制了通过电解质溶液的氧化分解而生成气体。从电池的膨胀来看，膜制电池需要严格条件，从这个观点来看，优选本发明的锂离子二次电池采用膜制电池的形式。此外，尽管在常规的锂离子二次电池中通常安装安全排口，但由于在本发明的锂离子二次电池的过度充电中的气体发生受到抑制，可以在不提供安全排口的前提下充分保证过度充电时的安全性。但是，当然如果存在安全排口，安全性将得到进一步提高。

由于焦耳热的问题，根据所用的充电电流 I_c ，本发明的锂离子二次电池的过度充电时的安全性在某些情况下可能得不到保证。原则上对于高的充电电流(速率)，不优选本发明的锂离子二次电池的防止过度充电的功能。即使采用公众已知的用于提高过度充电时的安全性的各种添加剂仍不足以保证高充电电流(速率)的安全性。由于本发明的锂离子二次电池的防止过度充电的功能基于与使用公众已知的添加剂原理上不同的机制，所以也可以使用这些添加剂。因此，组合使用这些公众已知的添加剂足以保证过度充电时的安全性，即使在采用高充电电流(速率)下也是如此。

[电池组]

本发明的电池组装配了至少一个本发明的锂离子二次电池和热敏传感器(热传感器)或热敏开关(热敏电阻和/或 PTC)。

如上所述，当本发明的锂离子二次电池的防止过度充电功能起作用时将产生焦耳热。可以通过热量探测到本发明的锂离子二次电池的过度充电，因此从安全性的角度来看，在电池组中装配热敏传感器(热传感器)或热敏开关(热敏电阻和/或 PTC)是有效的。

尽管在本发明的锂离子二次电池中采用热敏传感器(热传感器)或热敏开关(热敏电阻和/或 PTC)可以充分保证过度充电时的安全性，但也可以装配保护电路。通过装配保护电路可进一步改进所述电池

的安全性。

[充电方法]

5 本发明的充电方法包括通过恒定的电流法对本发明的锂离子二次电池进行充电，根据下面的至少一项对完成充电进行判断：电池温度的升高、电池电压的下降或电池电压的振荡。

10 本发明的锂离子二次电池的特征在于不仅通过上述的防止过度充电功能保证过度充电时的安全性，而且在此后能够进行放电。可以通过由于焦耳热的电池温度的升高、电池电压的下降或电池电压的振荡来探测到防止过度充电功能的启动。探测到防止过度充电的功能意味着电池充电已完全。因此，可以进行恒定的电流充电，其中通过电池温度的升高、电池电压的下降或电池电压的振荡来判断充电的完成。

15 但是，本发明锂离子二次电池的充电方法不限于前述方法，可以采用任何常用的方法，如恒定电流/恒定电压的充电方法。

[电气/电子设备]

本发明还提供装配有本发明的锂离子二次电池或锂离子二次电池组的电气/电子设备。

20 本发明的锂离子二次电池或锂离子二次电池组可适用于各种便携式电子设备中，如蜂窝式电话或膝上型计算机。特别是与普通的恒定电流/恒定电压充电法相比，采用上述的充电方法可以大大地缩短充电时间。

以下将通过实施例更详细地对本发明进行解释。

25

[隔膜]

实施例 1

将细度为 0.22dtex 的粘合剂聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)短纤维(平均纤维直径：约 4.5 微米)与细度为 0.33dtex 的取向和结晶的 PET

短纤维(平均纤维直径: 约 5.5 微米)以 4/6 的重量比进行掺混, 通过湿片法形成基重为 12g/m^2 的膜并通过 200°C 的压延机辊压以获得非织造织物片材。所得片材的性质如下。

5 平均膜厚: 18 微米, 透气性: 0.07 秒, 归一化的击穿强度: 5.0 克/微米(90 克), MacMullin 数: 5.0(MacMullin 数 \times 膜厚值=90 微米)。

实施例 2

用针在聚丙烯(PP)细孔膜(CELGARD TM2400, Celgard Co. 的产品)上均匀开许多直径为 2 微米的孔。所得片材的性质如下。

10 平均膜厚: 25 微米, 基重: 13.5克/米^2 , 透气性: 80 秒, 归一化的击穿强度: 12 克/微米(300 克), MacMullin 数: 5.8(MacMullin 数 \times 膜厚值=145 微米)。

实施例 3

15 将细度为 1.22dtex 的粘合剂 PET 短纤维(平均纤维直径: 约 11 微米)与细度为 0.55dtex 的取向和结晶的 PET 短纤维(平均纤维直径: 约 7 微米)以 5/5 的重量比进行掺混, 通过湿片法形成基重为 12g/m^2 的膜并通过 160°C 的压延机辊压以获得非织造织物片材。所得片材的性质如下。

20 平均膜厚: 18 微米, 透气性: 0.04 秒, 归一化的击穿强度: 6.5 克/微米(117 克), MacMullin 数: 9.0(MacMullin 数 \times 膜厚值=162 微米)。

25 在 60°C 下, 将由 VdF:HFP:CTFE=95.5:2.3:2.2(摩尔比)组成的 PVdF 共聚物溶于含有 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和平均分子量为 400 的聚丙二醇(PPG)以 6/4(重量比)的混合溶剂中, 从而制备共聚物浓度为 14%重量的成膜涂布液。将得到的涂布液用于浸渍和涂布上述非织造织物片材, 然后将所得的膜浸渍在溶剂浓度为 40%重量的水溶液中, 凝结, 随后洗涤并干燥获得多孔膜。所得多孔膜的性质如下。

平均膜厚: 26 微米, 基重: 21.1克/米^2 , 归一化的击穿强度: 5.5

克/微米(144 克), MacMullin 数: 5.9(MacMullin 数 × 膜厚值=153 微米), 安全限应力: 3.5×10^2 N/m。

实施例 4

- 5 通过干片法, 采用细度为 0.9dtex 的结晶间芳酰胺短纤维(平均纤维直径: 约 10 微米)形成基重为 15g/m^2 的膜并通过 320°C 的压延机辊压以获得非织造织物片材。所得片材的性质如下。

平均膜厚: 30 微米, 透气性: 0.04 秒, 归一化的击穿强度: 5.6 克/微米(95 克), MacMullin 数: 5.8(MacMullin 数 × 膜厚值=98.6 微米)。

- 10 在 60°C 下, 将由 VdF:HFP:CTFE=95.5:2.3:2.2(摩尔比)组成的 PVdF 共聚物溶于含有 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和平均分子量为 400 的聚丙二醇(PPG)以 6/4(重量比)的混合溶剂中, 从而制备共聚物浓度为 10%重量的成膜涂布液。将得到的涂布液用于浸渍和涂布上述非织造织物片材, 然后将所得的膜浸渍在溶剂浓度为 40%重量的水溶液中, 凝结, 随后洗涤并干燥获得多孔膜。所得多孔膜的性质如下。

15 平均膜厚: 34 微米, 基重: 20.9克/米^2 , 归一化的击穿强度: 9.7 克/微米(330 克), MacMullin 数: 4.6(MacMullin 数 × 膜厚值=156 微米), 安全限应力: 6.4×10^2 N/m。

20 实施例 5

将细度为 0.22dtex 的粘合剂 PET 短纤维(平均纤维直径: 约 4.5 微米)与细度为 0.55dtex 的结晶间芳酰胺短纤维(平均纤维直径: 约 7 微米)以 4/6 的重量比进行掺混, 并通过湿片法形成基重为 11g/m^2 的膜并通过 200°C 的压延机辊压以获得非织造织物片材。所得片材的性质如下。

25 平均膜厚: 17 微米, 透气性: 0.06 秒, 归一化的击穿强度: 5.6 克/微米(95 克), MacMullin 数: 5.8(MacMullin 数 × 膜厚值=99 微米)。

采用如实施例 3 中制备的相同的涂布液对这种非织造织物片材进行浸渍并涂布后, 将所得的膜浸渍在溶剂浓度为 40%重量的水溶

液中，凝结，随后洗涤并干燥获得多孔膜。所得多孔膜的性质如下。

平均膜厚：24 微米，基重：16.7 克/米²，归一化的击穿强度：5.0 克/微米(120 克)，MacMullin 数：5.4(MacMullin 数 × 膜厚值=130 微米)，安全限应力：3.5×10² N/m。

5

实施例 6

在 60℃下，将由 VdF:HFP:CTFE=95.5:2.3:2.2(摩尔比)组成的 PVdF 共聚物溶于含有 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和平均分子量为 400 的聚丙二醇(PPG)以 6.5/3.5(重量比)的混合溶剂中，从而制备共聚物浓度为 12%重量的成膜涂布液。将得到的涂布液用于浸渍和涂布实施
10 例 1 中形成的非织造织物片材，然后将所得的膜浸渍在溶剂浓度为 40%重量的水溶液中，凝结，随后洗涤并干燥获得多孔膜。所得多孔膜的性质如下。

平均膜厚：24 微米，基重：19.7 克/米²，归一化的击穿强度：6.3
15 克/微米(151 克)，MacMullin 数：6.5(MacMullin 数 × 膜厚值=156 微米)，安全限应力：3.8 × 10² N/m。

实施例 7

将细度为 1.22dtex 的粘合剂 PET 短纤维(平均纤维直径：约 11
20 微米)与细度为 0.11dtex 的取向和结晶的 PET 短纤维(平均纤维直径：约 3.5 微米)以 4/6 的重量比进行掺混，通过湿片法形成基重为 12g/m² 的膜并通过 130℃的压延机辊压以获得非织造织物片材。所得片材的性质如下。

平均膜厚：14 微米，透气性：0.60 秒，归一化的击穿强度：8.9
25 克/微米(124 克)，MacMullin 数：5.0(MacMullin 数 × 膜厚值=70 微米)。

采用如实施例 3 中制备的相同的涂布液对这种非织造织物片材进行浸渍并涂布后，将所得的膜浸渍在溶剂浓度为 40%重量的水溶液中，凝结，随后洗涤并干燥获得多孔膜。所得多孔膜的性质如下。

平均膜厚：24 微米，基重：18.8 克/米²，归一化的击穿强度：6.8

克/微米(164 克), MacMullin 数: 4.9(MacMullin 数 × 膜厚值=118 微米), 安全限应力: 3.3×10^2 N/m。

对实施例 1-7 的隔膜的热变形温度等进行测量, 得到的结果列于下面表 1。

5

表 1

	热变形温度	浸渍	保持	透气性
实施例 1	240℃			
实施例 2	155℃			
实施例 3	205℃	48%重量	83%重量	22 秒
实施例 4	300℃	45%重量	78%重量	25 秒
实施例 5	280℃	47%重量	82%重量	20 秒
实施例 6	200℃	50%重量	85%重量	30 秒
实施例 7	195℃	52%重量	88%重量	22 秒

比较实施例 1

所用的隔膜为聚丙烯(PP)细多孔膜(CELGARD TM2400, Celgard Co.的产品)。膜的性质如下。

10

平均膜厚: 25 微米, 基重: 14.8 克/米², 透气性: 350 秒, 归一化的击穿强度: 15.2 克/微米(380 克), MacMullin 数: 6.5(MacMullin 数 × 膜厚值=163 微米)。

比较实施例 2

15

将厚度为 0.9dtex 的结晶的间芳族聚酰胺短纤维(平均纤维直径: 约 10 微米)与间芳酰胺原纤(fibrit)(合成的浆液颗粒)以 8/2 的重量比进行掺混, 通过湿片法形成基重为 30 克/米²的膜, 然后通过 320℃的压延机辊压以获得纸状片材。得到的片材的性质如下。

20

平均膜厚: 35 微米, 透气性: 38 秒, 归一化的击穿强度: 16 克/微米(550 克), MacMullin 数: 18.0(MacMullin 数 × 膜厚值=630 微米)。

比较实施例 3

使用 PET 作为原料形成平均纤维直径为 1.5 微米, 基重为 35 克/米²的熔体喷射法非织造织物膜。将所述非织造织物通过 130℃ 的压延机辊压形成 50 微米的膜。所述非织造织物的性质如下。

- 5 透气性: 40 秒, 归一化的击穿强度: 5.5 克/微米(275 克), MacMullin 数: 3.8(MacMullin 数 × 膜厚值=190 微米)。

采用如实施例 3 中制备的相同的涂布液对这种非织造织物片材进行浸渍和涂布后, 将所得的膜浸渍在溶剂浓度为 40% 重量的水溶液中, 凝结, 随后洗涤并干燥获得多孔膜。所得多孔膜的性质如下。

- 10 平均膜厚: 60 微米, 基重: 43.5 克/米², 归一化的击穿强度: 60 克/微米(360 克), MacMullin 数: 3.3(MacMullin 数 × 膜厚值=198 微米)。

[钮扣型(币型)电池的评定]

- 15 实施例 8

[正极]

- 采用具有 6% 重量的 PVdF 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液制备正极浆糊, 包括 89.5 重量份的钴酸锂粉(LiCoO₂, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. 的产品)、4.5 重量份的乙炔黑和 6 重量份(干重)的 PVdF。将得到的浆糊涂布至 20 微米厚的铝箔上并干燥, 然后压制获得 97 微米厚的正极。

由正极重量计算的正极的总锂量 Q_p 为 5.4mAh/cm²。

[负极]

- 25 采用具有 6% 重量的 PVdF 的 NMP 溶液制备负极浆糊, 包括 87 重量份作为负极活性材料的中间相碳微珠(MCMB, Osaka Gas Chemical Co., Ltd. 的产品)粉、3 重量份的乙炔黑和 10 重量份(干重)的 PVdF。将得到的浆糊涂布至 18 微米厚的铜箔上并干燥, 然后压制获得 90 微米厚的正极。

测量三个电极电池，所述负极上可以涂布的锂量 Q_n 为 2.6mAh/cm^2 。

[钮扣型(币型)电池的制备]

- 5 将上述正极和负极冲压成直径为 14 毫米的环，将实施例 1-7 中制备的隔膜冲压成直径为 16 毫米后使用。将正极和负极各自通过隔膜连接起来，用电解质(电解质溶液)浸渍并铸封在电池壳体内。所用的电解质溶液为 1M 的 LiPF_6 EC/DEC(1/1 重量比)。电池壳尺寸为 CR2032。

10

[过度充电的评定]

- 通过以下操作实施对各种制备的钮扣电池的过度充电的评定：
在以下条件下测量一个充电/放电循环：恒定的电流/恒定的电压充电 8 小时，充电的电流密度为 0.52mA/cm^2 ，充电电压最高可达 4.2 伏，
15 在放电电流密度为 0.52mA/cm^2 下以恒定电流放电，截止值为 2.75 伏；此后在以下条件下实施过度充电：以 2.6mA/cm^2 的充电电流密度进行恒定电流充电 10 小时；在过度充电后静置 2 小时后，在以下条件下实施放电：放电电流密度为 0.52mA/cm^2 ，截止值为 2.75 伏。对所述电池电压的取样时间为每 30 秒取样。

- 20 在所有电池的充电时观察电池电压的振荡，在充电时所述电池的电压不会增加超过 5.5 伏。此外，过度充电后所有电池的开路电压的范围为 4.2-4.5 伏，因此可以在过度充电后进行放电。

- 表 2 说明了电池电压振荡开始时的电荷(Q_1)和过度充电后所得的放电电荷 Q_d 。作为一个实例，对采用实施例 7 的隔膜的电池而言，
25 图 1 说明了过度充电时电压的变化，图 2 说明了过度充电后的放电行为。

比较实施例 4

采用比较实施例 1-3 的隔膜，通过与实施例 8 的相同的方法制

备纽扣电池。方法与实施例 8 相同的方法对所述纽扣电池进行测试。

由于隔膜的电阻大，采用比较实施例 2 的隔膜的电池在第一个充电/放电循环中没有显示出足够的性能。因此，没有对采用比较实施例 2 的隔膜的电池进行过度充电测试。

- 5 采用比较实施例 1 和 3 的隔膜的电池显示出令人满意的第一个充电/放电，因此对其进行过度充电测试。但是没有观察到电池电压的振荡，电池电压的增加超过 5.5 伏使得不能进一步放电。图 1 显示了采用比较实施例 1 的隔膜的电池在过度充电时电压的变化。

- 10 这些结果表明采用比较实施例 1 和 3 的隔膜的电池显然没有如本发明的锂离子二次电池所具有的防止过度充电的功能。

实施例 9

- 15 采用实施例 1-7 的隔膜，通过与实施例 8 相同的方法制备纽扣电池，但是采用铜箔作为负极。采用铜箔作为负极，以 $0.56\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充电电流密度对所述纽扣电池进行恒定电流充电。对于所有的电池而言，观察到电池电压的下降、电池电压的振荡或电池电压的升高基本上停止。

表 2 说明了这个现象开始时的电荷 Q_2 。

20 实施例 10

- 采用实施例 1-7 的隔膜，通过与实施例 8 相同的方法制备纽扣电池。在与实施例 8 相同的条件下，对所述纽扣电池进行过度充电测试。在过度充电测试中，当 Q_c 达到 $1.3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 时，测量 1kHz 下的阻抗 $R_{0.5}$ 。此外，当 Q_c 达到 $5.4\text{mAh}/\text{cm}^2$ 时，测量 1kHz 下的阻抗
- 25 R_2 。

表 2 列出了 $R_2/R_{0.5}$ 的值。

实施例 11

采用实施例 1-7 的隔膜，通过与实施例 8 相同的方法制备纽扣

5 电池。在与实施例 8 相同的条件下, 对所述纽扣电池进行过度充电测试。在过度充电测试中, 当 Q_c 达到 $7\text{mAh}/\text{cm}^2$ 时, 停止过度充电, 拆开所述电池并采用扫描电子显微镜(SEM)观察负极表面。图 3 为实施例 5 中所用的隔膜的 SEM 照片, 但是在所有的电池中观察到最大长度为 100 微米的锂颗粒的相同分布。

对于实施例 3-7 的隔膜而言, 在与负极接触的一侧观察到对应这些锂颗粒的表面孔, 在与正极接触的一侧没有观察到表面孔。

10 实施例 8-11 的结果表明采用本发明的锂离子二次电池隔膜的本发明的锂离子二次电池具有如上所述的由于锂颗粒产生的防止过度充电的功能。

[膜制电池的评定]

实施例 12

15 采用实施例 8 制备的具有相同面积的正极和负极以制备采用实施例 5 的隔膜的膜套(film-sheathed)电池。通过隔膜连接正极和负极, 置于至铝-塑料层压组件内并注射电解质溶液从而制备所述膜套电池。用于这种膜制电池的电解质溶液通过将 LiPF_6 溶解在组成为 EC: DEC: MEC=1:1:1(重量比)的混合溶剂中来制备, 溶液的浓度为 1M。所述膜制电池的尺寸为 $55\text{mm} \times 35\text{mm} \times 3.7\text{mm}$ 。

20 采用与实施例 8 相同的方法对最初充电/放电进行测量时, 发现膜制电池的容量为 650 mAh。

25 在 25°C 的环境温度下, 以 $2.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充电电流密度对所述膜制电池进行恒定电流充电直至 Q_c 达到 1950 mAh(350%的充电百分率)来过度充电。通常在 120%的充电百分率时电池电压的升高停止, 稳定在约 4.5-4.6 伏。在电池电压升高基本停止的同时电池的表面温度开始上升, 稳定在大约 50°C , 最高的电池表面温度为 51°C (图 4)。在这种过度充电时没有观察到膜制电池的膨胀。此处充电百分率是指充电所用时间对充电完全所需的时间的百分比。

过度充电后，以 0.52 mA/cm^2 的放电电流密度进行恒定的电流放电直至 2.75 伏。获得 656 mAh 的放电电量。

这些结果表明，即使对于实用的电池尺寸，可以有效地获得本发明的锂离子二次电池的防止过度充电的功能。

5

实施例 13

以 2.6 mA/cm^2 的充电电流密度，对具有与实施例 12 中制备的膜制电池相同结构的膜制电池进行过度充电至 186% 的充电百分率，将所述电池进行烘箱加热测试。烘箱中的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，当温度达到 150°C 时使所述电池静置 1 小时。结果，没有发生破裂或着火，尽管电池出现了膨胀。

10

比较实施例 5

采用与实施例 12 相同的方法制备膜制电池，不同之处在于采用比较实施例 1 的隔膜，在 2.6 mA/cm^2 的充电电流密度下，对其过度充电至 186% 的充电百分率，此后在与实施例 13 相同的条件下，对所述电池进行烘箱加热测试。当烘箱温度达到 125°C 时电池破裂并着火。

15

实施例 14

制备具有与实施例 12 中制备的膜制电池相同结构的膜制电池。将该膜制电池进行 5 次过度充电循环测试，以 2.6 mA/cm^2 的充电电流密度充电至 Q_c 为 1300 mAh，以 0.52 mA/cm^2 的恒定放电电流进行放电直至 2.75 伏。在所述测试中电池没有出现膨胀、破裂或着火，即使在第五次循环后放电容量仍有 448 mAh。

25

实施例 13 和 14 以及比较实施例 5 的结果表明与常规的锂离子二次电池相比，本发明的锂离子二次电池对于过度充电是非常安全的。

实施例 15

制备具有与实施例 12 中制备的膜制电池相同结构的膜制电池，将检测放热的 chalk marker(热标签)粘到所述膜制电池的表面。以 2.6 mA/cm² 的充电电流对所述电池进行过度充电至 Qc 为 900 mAh。粘附的 chalk marker 显示出颜色发生了变化。

比较实施例 6

制备具有与比较实施例 5 中制备的膜制电池相同结构的膜制电池，将检测放热的 chalk marker(热标签)粘到所述膜制电池的表面。以 2.6 mA/cm² 的充电电流对所述电池进行过度充电至 Qc 为 900 mAh。粘附的 chalk marker 没有显示颜色发生变化。

当实施例 15 的电池显示出防止过度充电的功能时，将通过充电法引入所述电池的电能没有贮存在所述电池内，而以焦耳热的形式从所述系统释放出来。相比而言，对于比较实施例 6 的电池而言，所有引入所述电池的电能贮存在电池内，而没有产生热，因此 chalk marker 的颜色没有发生变化。

实施例 15 和比较实施例 6 的结果表明本发明的锂离子二次电池的优点在于可以有效地使用热敏电阻型防止过度充电的电路，而该电路不能用于常规的锂离子二次电池中。

表 2

	Q1 (mAh/cm ²)	Qd (mAh/cm ²)	Q2 (mAh/cm ²)	R ₂ /R _{0.5}
实施例 1	2.69	2.68	0.01	1.03
实施例 2	3.75	3.12	0.90	1.05
实施例 3	3.06	2.86	0.34	1.07
实施例 4	2.89	3.17	0.25	1.05
实施例 5	3.11	2.89	0.32	1.05
实施例 6	3.25	2.90	0.50	1.05
实施例 7	4.27	3.86	1.56	1.10

工业应用性

根据本发明，可以通过将来自过度充电时在负极上生成的锂颗粒的锂涂布正极来防止锂离子二次电池的过度充电，因此提供了一种在过度充电时仍然安全的锂离子二次电池。

5

图 1

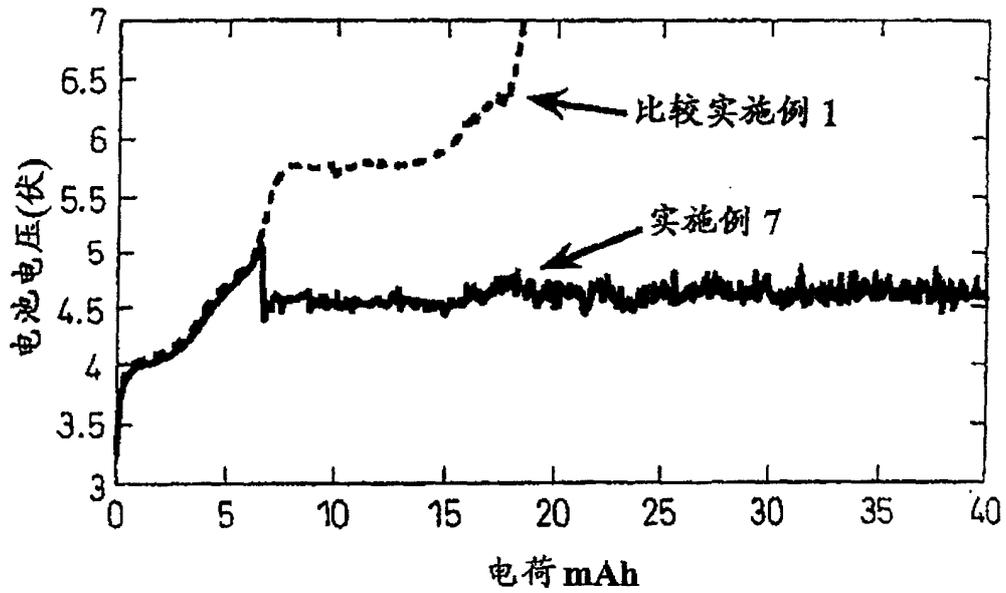


图 2

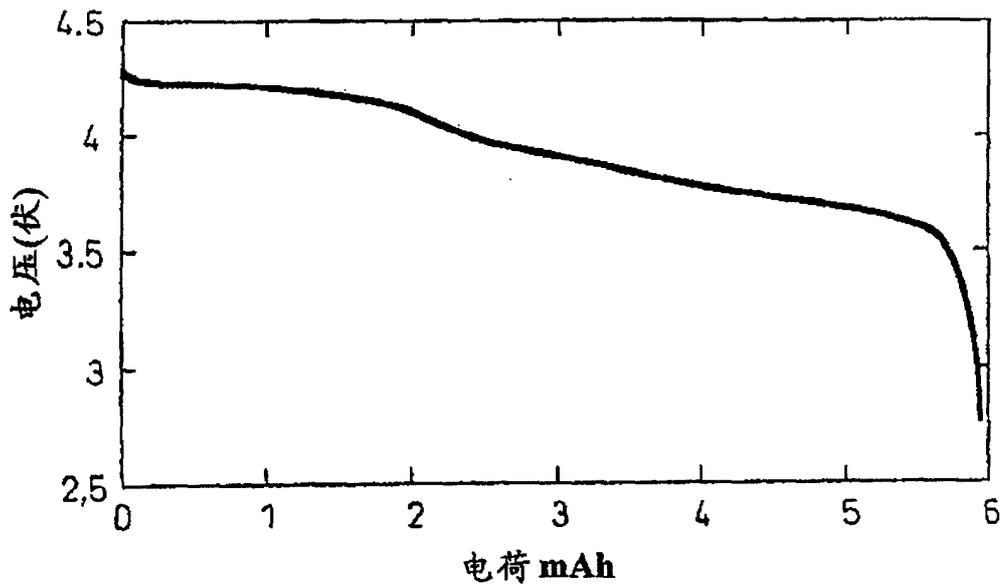


图 3

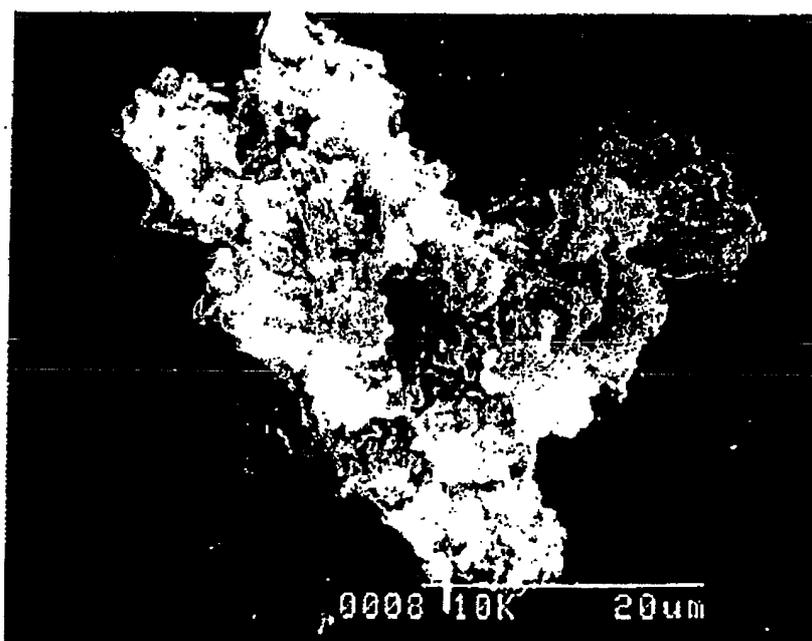


图 4

