

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97 11 03 97

※ 申請日期：97. 3. 24

※IPC 分類：~~H01M~~

H01M4/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有凸起圖案的電極

ELECTRODES WITH RAISED PATTERNS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬克 尼可拉斯 歐伯維克
OBROVAC, MARK NIKOLAS
2. 里夫 克里斯譚森
CHRISTENSEN, LEIF
3. 道格拉斯 查理斯 梅格努森
MAGNUSON, DOUGLAS CHARLES

國 籍：(中文/英文)

1. 加拿大 CANADA
2. 丹麥 DENMARK
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年04月05日；11/696,979

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭示內容關於用於電化學電池之電極及由其製成之電化學電池。

本申請案主張2007年4月5日所申請之美國臨時申請案之第11/696,979號之優先權，且在此已引用之方式明確地併入本文內。

【先前技術】

可再充電式鋰離子電池係包括在許多電子裝置內。大部分市售之鋰離子電池具有複數個負極，其包括可以在充電期間透過一插入機構而吸收鋰之材料(例如石墨)。此插入型電極一般呈現良好之循環壽命及庫侖效率。然而，每單位質量插入型材料可吸收之鋰量較低。

一第二類負極材料亦眾所週知，其在充電期間透過一合金機構而吸收鋰。儘管這些合金型材料之每單位質量通常可吸收比插入型材料者多之鋰量，但是將鋰添加至合金時經常伴隨著大幅體積變化。有些合金型負極呈現較差之循環壽命及低能量密度。

合金型負極之不良效能來自於該合金鋰化及脫鋰所造成之該負極大幅體積變化。此一體積變化導致在該等電極併入一鋰離子電池內時產生大的內部應力。因此該負極會在正常充電/放電程序期間在所有方向中膨脹及收縮。此膨脹引起內部應力，其可能產生(例如)電流收集器之扭曲、電流收集器之破裂、及/或電池分離片之粉碎。這些效應

之任一者會嚴重降低循環壽命且亦負面影響到電池安全性。

【發明內容】

有鑑於上述，可以認知的是吾人仍需要一電化學電池設計，其可在充電與放電期間忍受由包含合金負極材料之負極的體積膨脹所產生之內部應力。

在一態樣中，提供一種用於一電化學電池之電極，其包括一電流收集器，及一與該電流收集器電接觸之活性材料，其中該電極具有一凸起圖案。

在另一態樣中，提供一種製造一電極之方法，其包括將一活性材料添加於一電流收集器，及提供包括一種具有一凸起圖案之活性材料的該電流收集器。

在又一態樣中，提供一種電化學電池，其包括一負極、一正極、及一分離片，其中該負極、該正極、或兩者包括一電流收集器，及一與該電流收集器電接觸之活性材料，其中包括一與該電流收集器電接觸之活性材料之該電極至少一者具有一凸起圖案。

在本申請案中：

冠詞"a"、"an"、及"the"可以和"至少一者"交換使用，以指出所述元件之一或多者；

"金屬"一詞係指金屬及類金屬，例如碳、矽及鍺，而無論其為一元素或離子狀態；

"合金"一詞係指二或多種金屬之一組合物，其有不同於該等金屬之任一者本身之物理性質之物理性質；

"吸鋰"及"鋰化"等詞係指一種將鋰添加至一電極材料之程序；

"放鋰"及"脫鋰"等詞係指一種從一電極材料將鋰移除之程序；

"活性材料"一詞係指一種可以經歷鋰化及脫鋰之材料；

"惰性材料"一詞係指一種無法經歷鋰化及脫鋰之材料；

"粉末"及"粉末狀材料"等詞係指在一尺寸中有一平均最大長度不大於約100 μm 之顆粒。

"充電"及"充電中"等詞係指一種提供電化學能至一電池之程序；

"放電"及"放電中"等詞係指一種從一電池移除電化學能之程序，例如當使用該電池執行所需之工作時；

"正極"一詞係指在一放電過程期間發生電化學還原及鋰化之一電極(通常稱為一陰極)；及

"負極"一詞係指在一放電過程期間發生電化學氧化及脫鋰之一電極(通常稱為一陽極)；

"凸起特徵"一詞用於說明在一凸起圖案中之一壓印元件；

"凸起圖案"一詞係指在一薄片上之多數個凸起圖案，其可延伸於該薄片之平面上方或下方或兩者。一凸起圖案可以在該表面上凸起圖案之一規則陣列形式、形式凸起特徵之一隨意配置、凸起特徵之不同規則或隨意配置之組合或凸起特徵之任意配置，且再者，該等凸起特徵可以由一、二、三、或更多深度位準組成。此外，"凸起圖案"一詞可

指一有或無凸起特徵之電極之皺褶。該凸起圖案可以在該電極之平面上方或該電極之平面下方(一般稱之為壓凹)或兩者，且其可包括凸形或凹形元件、或兩者；及

"z方向"及"z方向尺寸"等詞係指在該電極之平面上方或下方及垂直於該電極之平面的凸起圖案之最大延伸。

【實施方式】

所有數字在本文內皆用"大約"一詞修飾。以端點列舉之數字範圍包括歸納於該範圍內之所有數字(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及5)。

所設置之電極包括一電流收集器及一與該電流收集器電接觸之活性材料。該電流收集器可以是此技術中習知之任何材料或材料組合。例如，使用在鋰離子電化學電池中之典型電流收集器包括導電材料或合金之薄箔片，例如，用於正極之鋁或鋁合金及用於負極之銅、不銹鋼、鎳、及其組合。該等箔片可具有一大約5至大約20 μm 厚度。該等電流收集器也可以包括聚合膜，其包括導電塗層或膜片在內。

據此，提供與該電流收集器呈電接觸之至少一活性材料。可使用多種活性材料。這些活性材料可以是在一複合塗層中之一粉末形式，或是活性材料之一沉積層形式，例如一薄濺鍍膜。用於負極之活性材料可以是一單一化學元素或一合金之形式。用於一負極之示範性活性材料(例如)可包括一或多種金屬或類金屬，例如，碳、矽、銀、鋰、錫、鈹、鉛、銻、鍺、鋅、金、鉑、鈮、砷、鋁、鎳、及

銦。用於一負極之活性材料可以進一步包括一或多種惰性元素，例如，鈿、鈳、鎢、鉭、鐵、銅、鈦、釩、鉻、錳、鎳、鈷、鎳、鈳、鈳、鈳及鹼土金屬。合金可以是非晶性、結晶性或奈米晶體，或者可以一種以上之相存在。粉末可在一方向中具有一最大尺寸，其不大於100 μm 、不大於80 μm 、不大於60 μm 、不大於40 μm 、不大於20 μm 、不大於2 μm 、或甚至更小。粉末材料(例如)可具有一粒徑(最小直徑)，其係次微米、至少0.5 μm 、至少1 μm 、至少2 μm 、至少5 μm 、或至少10 μm 或更大。例如，適當之粉末通常具有之尺寸為0.5 μm 至100 μm 、0.5 μm 至80 μm 、0.5 μm 至60 μm 、0.5 μm 至40 μm 、0.5 μm 至2.0 μm 、10至60 μm 、20至60 μm 、40至60 μm 、2至40 μm 、10至40 μm 、5至20 μm 、或10至20 μm 。

當合金係以一種以上之相存在時，原存在於該顆粒中之各相(亦即，一初次鋰化之前)可以和該顆粒中之其他相接觸。例如，在基於一矽銅銀合金之顆粒中，一矽相可以和矽化銅相與一銀或銀合金相兩者接觸。在一顆粒中之各相(例如)可在一方向中具有一最大尺寸，其小於約50 nm、小於約40 nm、小於約30 nm、小於約20 nm、小於約15 nm、或甚至更小。

示範性之含矽活性材料包括矽合金，其中該活性材料包含從大約50莫耳百分比(mol%)至大約85 mol%之矽、從大約5至大約12 mol%之鐵、從大約5至大約12 mol%之鈦、及從大約5至大約12 mol%之碳。此外，該活性材料可以是純

矽。實用性矽合金之許多範例包括組成物，其包括如美國專利申請案公告2006/0046144號(Obrovac等人)中所述之矽、銅、及銀或銀合金；美國專利申請案公告2005/0031957號(Christensen等人)中所述之多相、含矽電極；美國專利申請案公告2007/0020521、2007/0020522、及2007/0020528號(皆為Obrovac等人所有)中所述之矽合金，包括錫、銦及一鏷、銅元素或釷；美國專利申請案公告2007/0128517號(Christensen等人)中所述之具有一高矽含量的非晶性合金；美國專利申請案公告2007/0269718號(Krause等人)中所述之用於電極的其他粉末狀材料；美國專利申請案公告2007/0148544號(Le)；世界專利申請案公告WO2007/044315號(Krause等人)；及美國專利6,203,944號(Turner)。

本揭示內容之電極也可包括一複合材料，其包括一活性材料、石墨及一黏結劑。包括石墨之負極範例係揭露於申請人同在申請中之美國專利申請案11/679,591號(Christensen等人)。

實用之負極也可設置成一活性材料薄膜，其係與該電流收集器直接黏接及電接觸。該薄膜可以藉由(例如)蒸發或化學汽相沉積、電漿沉積或濺鍍，而施加於該電流收集器。該薄膜可以是一純元素或一合金形式。該薄膜可以是純矽。該薄膜可以一合金，其僅包括活性元素或活性與惰性元素兩者。實用之負極薄膜係揭露於美國專利6,203,944、6,255,017、6,436,578、及6,699,336號(皆為

Turner或Turner等人所有)。

用於製成本揭示內容之電化學電池及電池或電池組之正極之實用性活性材料包括鋰。正活性材料之範例包括 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 、及 LiCoO_2 ；正活性材料組成物包括美國專利第6,964,82、7,078,128號(Lu等人)中所述之鈷、錳、及鎳之混合金屬氧化物；及美國專利第6,680,145號(Obrovac等人)中所述之奈米複合正活性材料。

本揭示內容之電極可包括一黏結劑。示範性聚合物黏結劑包括聚烯烴，例如從乙烯、丙烯、或丁烯單體製備者；氟化聚烯烴，例如從偏氟乙烯單體製備者；全氟化聚烯烴，例如從全氟丙烯單體製備者；全氟聚(烷基乙烯基醚)；全氟聚(烷氧基乙烯基醚)；或其組合。聚合物黏結劑之特定範例包括偏氟乙烯、四氟乙烯、和丙烯之聚合物或共聚物，及偏氟乙烯和全氟丙烯之共聚物。

在一些電極中，該等黏結劑可以是交聯性。交聯則可以改善該等黏結劑之機械性質，且可以改善該活性材料組成務與可存在之任何導電稀釋液之間之接觸。其他黏結劑包括聚醯亞胺，如美國專利申請案公告第2006/0099506號(Krause等人)中所述之芳香族、脂族或環脂族聚醯亞胺。

包括黏結劑之電極可包括本申請人共同擁有之美國專利申請案11/671,601號(Le)中所揭示之聚丙烯酸鋰。聚丙烯酸鋰可以由與氫氧化鋰中和之聚(丙烯酸)製成。在此申請

案中，聚(丙烯酸)包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其衍生物之任何聚合物或共聚物，其中至少大約50 mol%、至少大約60 mol%、至少大約70 mol%、至少大約80 mol%、或至少大約90 mol%之共聚物係使用丙烯酸或甲基丙烯酸製成。可用於形成這些共聚物之實用性單體(例如)包括具有1-12碳原子(支鏈或直鏈式)烷基族之丙烯酸或甲基丙烯酸之烷基酯、丙烯腈、丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺、N,N-二烷基丙烯醯胺、丙烯酸羥烷基酯、及類似者。特別有利的是水溶性丙烯酸或甲基丙烯酸之聚合物或共聚物--特別是在中和或部分中和之後。水溶性典型上為聚合物或共聚物及/或組成物之莫耳重量之一函數。聚(丙烯酸)易溶於水且其較佳為伴隨著含有顯著莫耳分率丙烯酸之共聚物。聚(甲基丙烯)酸不易溶於水--特別是在較大莫耳重量時。

欲製成一正或一負極複合塗層時，活性粉末材料、任何選擇之添加物如黏結劑、導電性稀釋液、填充劑、黏性促進劑、用於塗層黏性改質之增厚劑如羧甲基纖維素(CMC)及習於此技者熟知之其他添加物皆可混合在一適當之塗層溶劑中，例如水或N-甲基吡咯烷酮(NMP)，以形成一塗層分散體或塗層混合物。該分散體被充分混合及隨後藉由任意適當之分散體塗布技術(例如刮刀塗布、齒形桿塗布、浸塗、噴塗、電噴塗、或凹版塗布)以施加於一箔片電流收集器。該電流收集器典型上為導電金屬之薄箔片，例如銅、鋁、不銹鋼、或鎳箔片。漿液塗布於該電流收集器箔片上且在空氣中乾化，隨後通常在一加熱烤箱中乾燥，典

型上是在大約80℃至大約300℃中大約一小時，以將該溶劑移除。

本揭示內容提供具有一凸起圖案的電極，以用在電化學電池中。再者，本揭示內容提供用在鋰離子電化學電池中的電極。除了本揭示內容中所述者及其可預見之修改外，本揭示內容並不受限於該凸起圖案中之凸起特徵之配置、該凸起圖案中之凸起特徵之形狀或輪廓、或凸起特徵之深度。

含有負極活性材料之典型電極可具有一5 μm 至200 μm 之z方向尺寸，且可以膨脹少到10%或多達300%之體積。此膨脹可以發生在垂直於電極表面之方向中，即相對於在大約1 μm 至100 μm 範圍內之一z方向尺寸變化。根據本揭示內容，在一電化學電池中之一電極或二電極可包括一凸起圖案。該電極中之該凸起圖案具有增加電極之全部z方向尺寸的效果。在一鋰離子電池之充電期間，該負極之體積膨脹會造成壓印電極中之該凸起圖案變平坦。在本揭示內容之此模式中，在一或二電極上之該凸起圖案可提供體積以配合該負極之體積膨脹。該凸起圖案可以在全部電極之z方向尺寸上增加一數量，大約等於鋰化期間該負極膨脹所致之z方向尺寸增量。例如，在由一凸起圖案壓印之後，該電極增大之z方向尺寸可以小於約1 mm、小於約0.5 mm、小於約0.1 mm、小於約50 μm 、小於約25 μm 、小於約10 μm 或甚至更小。

本揭示內容並不受限於該凸起圖案中之凸起特徵之形狀

或縱橫比。該等凸起特徵可呈圓滑狀，以免在壓印過程期間影響到該電極塗層對該電流收集器之黏性，且在循環期間也可以有一較均勻之電流分佈。另者，該等凸起特徵可呈一圓形、方形、橢圓形、另一規則形狀或一不規則形狀。該電極也可以呈皺褶狀。皺褶是指該電極可成型為摺層或實質平行之交錯式突脊與凹槽。亦可想見該等突脊與凹槽可呈圓滑狀。此外，該等凸起特徵可依一實質上以正弦方式起伏，使得從邊緣視之，該電極具有一實質上正弦斷面。同時也可以在皺褶狀電極上具有小型之凸起特徵。

本揭示內容並不限於該凸起圖案中之凸起特徵之輪廓。該凸起圖案中之凸起特徵之輪廓可包括任何已知形狀，及例如可包括圓形或球形、橢圓形、橢球形、拋物面形、及類似者之輪廓。凸起特徵之輪廓可具有圓形邊緣、斜面形邊緣、多層式邊緣或不規則邊緣。該輪廓也可以成型為任何規則或不規則之三維圖案。也可以藉由任何已知構件產生多層式圖案，包括製成具有一個凸起特徵以上之壓印模，或令電極多次通過不同之壓印模。

本揭示內容並不限於一凸起圖案中之凸起特徵之配置。在本揭示內容之一具體實施例中，凸起特徵可以在整個該電極塗層中依一圖案或隨意地、較均勻或較不均勻地分佈，使得該負極體積膨脹之調節可以均勻分佈。在一凸起圖案中之凸起特徵之適當配置包括一方形晶格配置、三角形晶格配置、或一隨意配置。此外，凸起特徵之間之間距可以提供電極方便捲繞及在充電期間該負極體積膨脹之

均勻調節。凸起特徵之間之適當間距可以小於約2 cm、小於約1 cm、小於約5 mm、小於約2 mm、小於約0.5 mm、小於約0.1 mm或甚至0 mm (此針對連續性凸起特徵而言，例如一波形或正弦特徵)。

一些示範性凸起特徵揭示於圖1a-1e中。圖1a說明一具體實施例，其中一電極110具有多數個凸起點之一壓印方形晶格圖案。該等點突出穿過箔片平面，使得在該電極一側上該等點呈凸形表面，而在該電極另一側上該等點呈凹形表面。圖1b說明一具體實施例，其中電極120具有凸起點之一壓印三角形晶格圖案。圖1c說明一具體實施例，其中電極130呈皺褶狀及具有實質上呈v形之褶或褶層。圖1d係一具體實施例之說明，其中電極140具有實質上一正弦形之皺褶形及波浪形褶。圖1e係一具體實施例之說明，其中電極150在二邊緣上具有斜面形及波浪形褶。電極150在電極中央處具有一平坦區152及在二邊緣154上具有斜面、皺褶形起伏。

可以想見的是該電極之邊緣可具有一壓印、凸起圖案。該電極之所有邊緣可具有一壓印、凸起圖案，但是僅一些邊緣有一壓印、凸起圖案，僅一邊緣有一壓印、凸起圖案，僅部分邊緣有一壓印、凸起圖案，或者在一些具體實施例中，並無邊緣有一壓印、凸起圖案。例如，在製成伸長矩形(薄片)之電極中，有時候較佳為沿著該薄片之長邊緣而具有一壓印、凸起圖案。此即描述於圖1e中。有時候，在建構一電化學電池時，陽極面積可以較大於陰極面

積——特別是針對鋰離子電化學電池。在此例子中，較佳為僅有沿著延伸至陰極尺寸以外之陽極邊緣具有一壓印、凸起圖案。本揭示內容之所有上述態樣可以配合任何組合使用以及使用於任何組合。亦即，負極、正極任一者、或該兩電極可具有壓印、凸起圖案，且負極可以進一步包括壓印邊緣。在捲狀電化學電池中，有時候希望將一垂片222接附於該電極之端部，以增強電接觸。此垂片可以藉由熔接或焊接而接附於該電極。但是不希望該電極壓印區域包括供一電極垂片222接附於上之該電極區域。該壓印圖案會干涉到該垂片在該電極上形成一良好熔接。

本揭示內容之另一態樣說明一種製成一電極之方法，其包括添加一活性材料於一電流收集器，及提供具有一凸起圖案之電流收集器。添加一活性材料可包括施加一塗層。該塗層可以藉由習於此技者熟知之任何方法添加。例如，該活性材料可被塗布為一溶劑中之一分散體。其可經由汽相沉積。其亦可經由疊層或電鍍。

在該活性材料添加於一電流收集器之後，該電極可以被壓延或不壓延。若該電極被壓延，則壓延步驟可以在提供該電流收集器之前完成且該電流收集器包括一具有一凸起圖案之活性材料，使得該凸起圖案在程序期間呈不平滑或抹除。

提供包括具有一凸起圖案之活性材料的該電流收集器可以藉由將該電極通過一或多個壓印輥而完成。該等壓印輥可以被加熱或不加熱。在一具體實施例中，該等壓印輥可

包含一具有該凸起圖案正雕刻的輥及一具有該凸起圖案負印痕的反向輥。在另一具體實施例中，一輥可以被刻上該凸起圖案之一影像且該反向輥可由一光滑之橡膠化或彈性體表面覆蓋。在又一具體實施例中，提供包括具有一凸起圖案之活性材料的該電流收集器可以使用例如一液壓機將該電極壓在壓板之間而完成。例如，該電極可被壓在具有該凸起圖案之一正與負雕刻的一匹配板組之間，或另外，一壓板可以被刻上該凸起圖案之一影像而另一壓板備有一橡膠化或彈性體表面。

在另一具體實施例中，提供包括具有一凸起圖案之活性材料的該電流收集器可以藉由將一堆疊通過一組輥而完成，該堆疊包含一彈性薄片、該電極及一利用該凸起圖案之負影像穿孔或彫刻之薄片。此可在一步驟或多個步驟中完成。

用於提供一凸起圖案之壓力可以小到大約500 kPa、小到大約200 kPa、小到大約100 kPa、小到大約50 kPa或甚至更小，或者較高於大約500 kPa、較高於大約1000 kPa或甚至更高。在程序期間之溫度亦不設限，且其可以較低於大約20°C、較低於大約15°C或甚至更低，或者較高於大約20°C、較高於大約30°C、較高於大約60°C、較高於大約100°C、較高於大約150°C或甚至更高。

包括一複合式活性材料之電極可以在提供包括具有一凸起圖案之活性材料的該電流收集器之前先被壓延。壓延係藉由將該電極通過二或多個在壓力下之輥而完成。非強制

性地，該等輓之一或多個可被加熱或冷卻。該等輓可施加之壓力是從大約100 MPa、大約500 MPa、大約750 MPa、或大約1000 MPa或甚至更大，或者到達大約2000 MPa、大約1500 MPa、大約1000 MPa、大約750 MPa或甚至更低。

本揭示內容之又一態樣提供用於一電化學電池，其包括一負極、一正極及一分離片，其中該負極、該正極、或兩者包括一電流收集器及一與該電流收集器電接觸之活性材料，其中包含一與該電流收集器電接觸之活性材料之該等電極之至少一者具有一凸起圖案。本揭示內容之電化學電池可包括一分離片。其亦可包括一電解質。

本揭示內容之電化學電池係藉由採用一正極及一負極至少各一者而組成，其中該等電極之至少一者包含一與該電流收集器電接觸之活性材料及具有一如上所述之凸起圖案，且將其放置於一電解質中。典型上，一微孔分離片(例如，可購自北卡羅萊納州夏洛特市Hoechst Celanese公司之CELGARD 2400微孔材料)係用於防止負極直接與正極接觸所致之電短路。

許多電解質可用在所揭露之鋰離子電池中。代表性之電解質包括一或多種鋰鹽及一固態、液態或凝膠形式之電荷攜載介質。示範性鋰鹽包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙草酸硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及其組合。示範性電荷攜載介質既穩定且在電化學電池窗口中無結凍或沸騰現象，且在該電化學電池可操作之溫度範圍可以溶解足量之鋰鹽，使得一適當電

荷量可以從正極輸送至負極，並在選出之鋰離子電池中執行良好。示範性之固態電荷攜載介質包括聚合介質，例如聚環氧乙烷、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、含氟之共聚物、聚丙烯腈、其組合及習於此技者熟知之其他固態介質。示範性之液態電荷攜載介質包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丁烯酯、碳酸亞乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、氟代碳酸丙烯酯、 γ -丁內酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚；雙(2-甲氧基乙基)醚、四氫呋喃、二噁戊烷、其組合及習於此技者熟知之其他介質。示範性之電荷攜載介質凝膠包括美國專利 6,387,570 號 (Nakamura 等人)、及 6,780,544 號 (Noh) 中所述者。電荷攜載介質溶解力可以透過一適當共溶劑之添加而獲改善。示範性共溶劑包括可與含有該選擇電解質之鋰離子電池相容的芳香族材料。代表性共溶劑包括甲苯、環丁砜、二甲氧基乙烷、其組合及習於此技者熟知之其他共溶劑。該電解質可包括習於此技者熟知之其他添加物。例如，該電解質可包括一氧化還原化學梭子，如美國專利 5,709,968 號 (Shimizu)；5,763,119 號 (Adachi)；5,536,599 號 (Alamgir 等人)；5,858,573 號 (Abraham 等人)；5,882,812 號 (Visco 等人)；6,004,698 號 (Richardson 等人)；6,045,952 號 (Kerr 等人)；及 6,387,571 號 (Lain 等人)；及美國專利申請案公告 2005/0221168、2005/0221196、2006/0263696、及 2006/0263697 號 (皆為 Dahn 等人所有) 中所述者。

電化學電池可以建構成多種幾何形狀。電極通常作為矩形或圓形片使用在電池中。典型上是製成一堆疊，其包括一負極片與一正極片，且一分離片被夾置於該負極與該正極之間，以形成一層狀結構。在鈕扣式電池(例如 2325 鈕扣式電池)中，該層狀結構之組件可裁切成圓形碟，使得其形成一實質上垂直堆疊，其隨後可插入一鈕扣式電池主體內。其亦可形成實質上垂直堆疊，其包括不同幾何形狀之一負極、一分離片及一正極，例如且不限定的有方形、矩形、三角形、規則形多邊形或任意不規則形多邊形。該垂直堆疊也可以是具有二不同邊長之矩形。例如，圖 1a-1e 顯示本揭示內容之負極呈一加長之矩形。這些電極之其中一者可以和一相似形狀之正極與一分離片(夾置於其間)組合，以形成一具有一短尺寸與一長尺寸之垂直堆疊。在一些電化學電池設計中，上述該長形垂直堆疊可以緊密捲繞，俗稱之為一"夾心捲"。圖 2 係鋰離子電化學電池組件 200 之一夾心捲組態之示範說明。該夾心捲具有四層旋繞於一芯體 240。在此範例中，該最內層係一未壓印或皺褶之塗布正極 210。緊鄰於此層者為一分離片層 230。其次為一塗布、壓印之負極 220，其具有一熔接於其短邊緣之垂片 222。最後，另一分離片層 230 作為最外層。陰極層 210 在其最內邊緣上具有一垂片(此圖中無法看到)，其可電接附於芯體 240 以及電極 210 之邊緣。這四層緊繞於該芯體。該夾心捲隨後可被放入一容器(例如一罐或袋)內，接著填裝電解質，以形成一圓柱形電化學電池。該夾心捲也可以

隨後壓扁及放入一容器內，以形成一稜柱形電池。

夾心捲之兩項具體實施例係由圖3a及3b說明。圖3a係一夾心捲310之說明，其係由相同於製成圖2所示夾心捲200之程序製成，不同的是在夾心捲310中，該壓印圖案為凸起點之三角形晶格圖案。該陽極被壓印而該陰極呈平坦狀。圖3b係一夾心捲320，其由具有與圖3a中所示者相同組件及尺寸之層構成，不同的是在圖3b中該兩電極皆呈平坦狀。這些圖示舉例說明一夾心捲具有一壓印電極，其所用之體積較多於一無任何壓印電極者。圖3a中之該夾心捲提供壓印圖案間之空間，以用於膨脹及收縮。

同樣可以想見的是該垂直堆疊可包括多層。例如，可以採用一負極、分離片、及正極之垂直堆疊，且藉由放置一額外分離片於外側電極之間，而將其放置於另一垂直堆疊上，使其不致於電接觸於彼此。因此，多個垂直堆疊即可依此方式構成。

所揭露之電池可用在許多裝置中，包括攜帶式電腦、平板顯示器、個人數位助理、行動電話、電動化裝置(例如器具及車輛)、儀器、照明裝置(例如閃光燈)及加熱裝置。本發明之一或多個電化學電池可經組合以提供一電池組。關於可充電式鋰離子電池及電池組之結構與使用情形之進一步細節應該為習於此技者所熟知。

本揭示內容進一步說明於以下之圖示範例中，其中所有百分比皆為重量百分比，除非另有指明。

範例

預備範例1-合金粉末

一合金成分 $\text{Si}_{74.8}\text{Fe}_{12.6}\text{Ti}_{12.6}$ 係藉由將矽塊(123.31 g, Alfa Aesar/99.999%, Ward Hill, MS)、鐵塊(41.29 g, Alfa Aesar/99.97%)及鈦海綿(35.40 g, Alfa Aesar/99.7%)在一ARC熔爐中熔化而製備。該合金錠被碎裂及研磨，以產生一合金粉末，且其顆粒具有一大約150 μm 之長尺寸。

一合金 $\text{Si}_{66.5}\text{Fe}_{11.2}\text{Ti}_{11.2}\text{C}_{11.2}$ 係由 $\text{Si}_{74.8}\text{Fe}_{12.6}\text{Ti}_{12.6}$ 合金粉末(2.872 g)及石墨(0.128 g) (TIMREX SFG44, TimCal Ltd, Bodio, Switzerland)製成，其藉由16枚碳化鎢球(3.2 mm直徑)在一Spex冷凍研磨機(Spex Certiprep Group, Metuchen, NJ)之氬氣環境中以反應性球研磨一小時。

範例1

一負極具有一64.02 wt%之 $\text{Si}_{66.5}\text{Fe}_{11.2}\text{Ti}_{11.2}\text{C}_{11.2}$ 合金粉末(平均粒度1 μm ，密度=3.65 g/cm^3)、32.98 wt%之TIMREX SLP30石墨粉末(密度=2.26 g/cm^3 ， $d_{002}=0.3354\text{-}0.3356$ 奈米，TimCal Ltd.)、2.5 wt%之聚丙烯酸鋰及0.5 wt%之羧甲基纖維素之組成物，其製備如下。

2.3 kg之去離子水、93.23 g之聚(丙烯酸)(450 MW, Aldrich)及31.08 g之氫氧化鋰在一Ross行星式攪拌器(Charles Ross and Son Company, New York)中混合一小時。3.00 kg之合金粉末、1.545 kg之SLP-30石墨及23.67g之CMC (7H3SF型纖維素膠，Hercules, Wilmington DE)的一乾燥粉末混合物緩緩添加至該溶液內。添加後，將該分散體攪拌1.5小時。所得漿液則在一Hirano塗布機上利用

30.5厘米/分速度之刮刀輥塗布至10 μm 銅箔上。該塗層在一保持於大約30°C之三區域烤箱中之氮氣流動下乾燥。接著，將該箔片之二側塗布。

乾燥之塗層係在一壓延輥中以大約1000 MPa壓力壓製，此後其即具有一70 μm 厚度。該電極隨後被切成58 mm寬且780 mm長之細條狀。該電極塗層之一區域藉由一濕布從該電極一端之二側移除，以曝露1.0 cm之銅箔電流收集器。此動作完成後即可容許一垂片在一後續步驟中熔接至該電極。該電極隨後放置於一12.7 cm $\times$ 122 cm之16號鋼片上且該鋼片備有多數個呈三角格形圖案之圓孔，孔徑為0.159 cm及孔中心之間距離為0.277 cm。一0.70 mm厚之橡膠片放置於該電極上，以覆蓋整個電極，但是該塗層被移除以用於垂片之該電極區域除外。此總成隨即通過一對鋼輥，鋼輥之間之隙係經調整，以致使通過該等鋼輥後該電極即具有一凸起點圖案且該壓印電極之厚度為110 μm 。

依上述製成之一負極係捲成如圖2中所示之一夾心捲，且具有分離片與一無壓印圖案之箔片正極的交替層。圖3a中之該所得捲在直徑上明顯較大於一由二片相同尺寸(厚度與寬度)箔片電極構成且在任一電極上皆無壓印圖案之控制夾心捲者。該控制顯示於圖3b中。

熟習技術人士會明白本發明之各種修改及變更，而不背離本發明之範圍及精神。應瞭解，本發明並不欲過度受限於本文提出的說明性具體實施例及範例，並且此類範例及具體實施例僅以範例方式提出，本發明之範疇僅由以下提

出的申請專利範圍限制。本申請案之所有參考資料在此併入供作參考。

【圖式簡單說明】

圖1a說明一電極之一具體實施例，該電極具有凸起點之一方形晶格圖案。

圖1b說明一電極之一具體實施例，該電極具有凸起點之三角形晶格圖案。

圖1c說明一電極之一具體實施例，該電極具有皺褶狀之褶。

圖1d說明一電極之一具體實施例，該電極具有呈一正弦形之波浪形褶。

圖1e說明一電極之一具體實施例，該電極具有斜面形及波浪形褶。

圖2係一鋰離子電化學電池之一夾心捲組態之透視圖，該組態包括本揭示內容之另一具體實施例之一具有一凸起圖案的電極。

圖3a及3b係在一夾心捲組態中二電化學電池之具體實施例之說明。圖3a具有一電極，該電極具有多數個凸起點之一方形晶格圖案，及另一電極係平坦狀。圖3b具有二平坦狀電極。

【主要元件符號說明】

110、120、130、140、150 電極

152 平坦區

154 邊緣

200	鋰離子電化學電池組件
210	正極
220	負極
222	垂片
230	分離片層
240	芯體
310、320	夾心捲

五、中文發明摘要：

本發明提供一種用於一電化學電池之電極，其包括一電流收集器，及一與該電流收集器電接觸之活性材料，其中該電極具有一凸起圖案，以及一種製成與使用該電極之方法，及併入該電極之電化學電池。

六、英文發明摘要：

Provided is an electrode for an electrochemical cell that includes a current collector, and an active material in electrical contact with the current collector, wherein the electrode has a raised pattern as well as a method of making and using the same and also for electrochemical cells incorporating the same.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於一電化學電池之電極，其包含：
一電流收集器；及
一活性材料，其與該電流收集器電接觸，
其中該電極具有一凸起圖案。
2. 如請求項1之電極，其中該電流收集器包含一箔片。
3. 如請求項2之電極，其中該箔片具有一從大約5微米至大約20微米之厚度。
4. 如請求項1之電極，其中該電流收集器係選自鋁、鋁合金、銅、不銹鋼、鎳及其組合。
5. 如請求項1至4中任一項之電極，其中該電極包含一負極。
6. 如請求項1至4中任一項之電極，其中該活性材料包含一合金粉末。
7. 如請求項6之電極，其中該粉末包含石墨。
8. 如請求項1至4中任一項之電極，其中該電極包含一正極。
9. 如請求項1至4中任一項之電極，其中該活性材料係提供為一薄膜。
10. 如請求項1至4中任一項之電極，其中該凸起圖案包含一皺褶或凸起特徵或兩者。
11. 如請求項1至4中任一項之電極，其進一步包含一位於該電極之至少一邊緣上的凸起圖案。
12. 如請求項1至4中任一項之電極，其中該凸起圖案包含凹

形與凸形之凸起特徵。

13. 如請求項1至4中任一項之電極，其中該圖案包含一實質上正弦斷面。
14. 如請求項1至4中任一項之電極，其中該圖案包含一方形晶格或三角形晶格。
15. 如請求項14之電極，其中該圖案進一步包含複數個凸起點。
16. 一種製造一電極之方法，其包含：
 添加一活性材料於一電流收集器；及
 提供包括具有一凸起圖案之活性材料的該電流收集器。
17. 如請求項16之方法，其中添加一活性材料包含施加一塗層。
18. 如請求項16或17之方法，其進一步包含將該塗層乾燥。
19. 如請求項16之方法，其中添加一活性材料包含施加一薄膜材料。
20. 如請求項16之方法，其中提供具有一凸起圖案之該電流收集器包含將該電極通過壓印輥。
21. 如請求項16之方法，其中提供具有一凸起圖案之該電流收集器係在從大約10 kPa至大約250 kPa壓力下執行。
22. 如請求項16之方法，其進一步包含將包括一活性材料之該電流收集器壓延。
23. 如請求項22之方法，其中壓延係在壓印前完成。
24. 如請求項22之方法，其中壓延包含將包括一活性材料之

該電流收集器通過在一從大約 250 MPa 至大約 1500 MPa 壓力下之輥之間。

25. 一種電化學電池，其包含：

一負極，

一正極，及

一分離片，

其中該負極、該正極、或兩者包含一如請求項 1 至 15 中任一項之電極。

26. 一種電池組，其包含至少一如請求項 25 之電池。

十一、圖式：

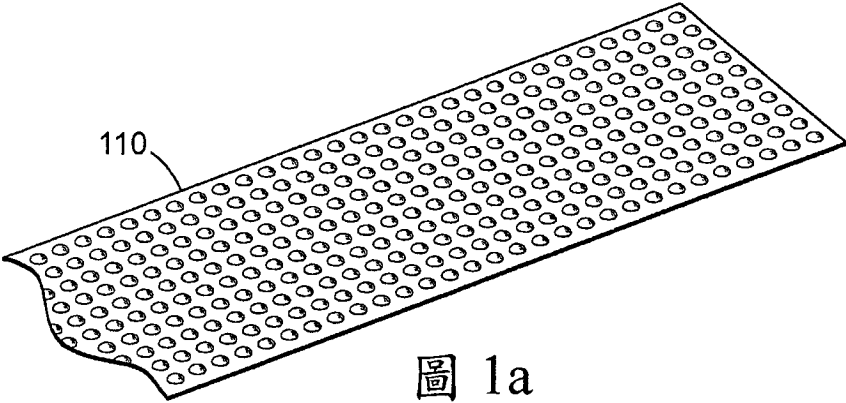


圖 1a

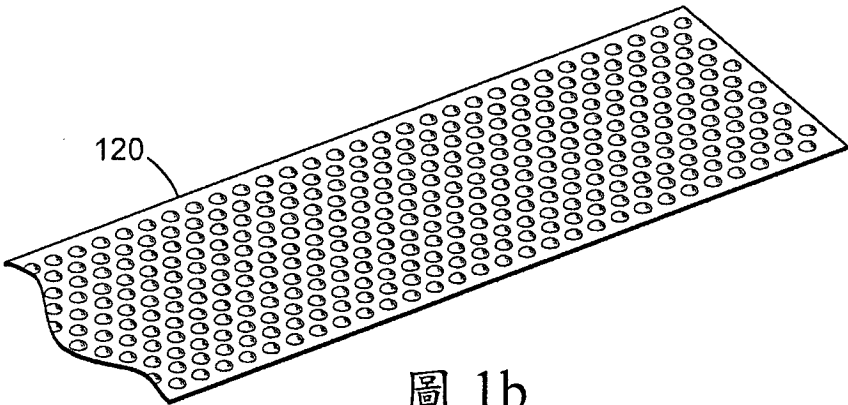


圖 1b

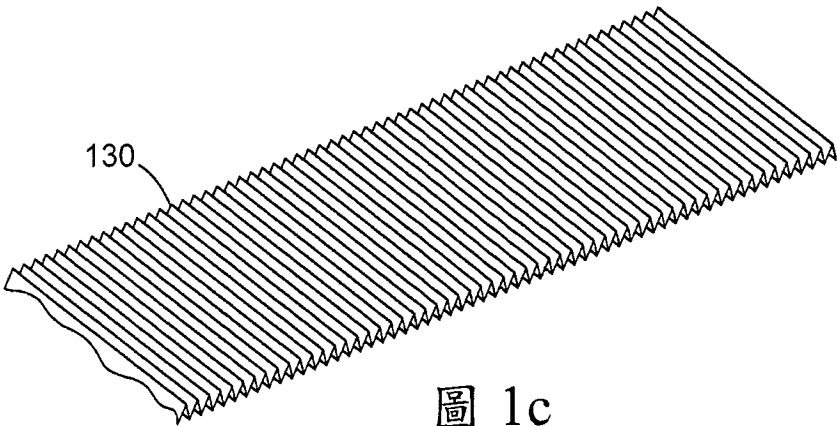


圖 1c

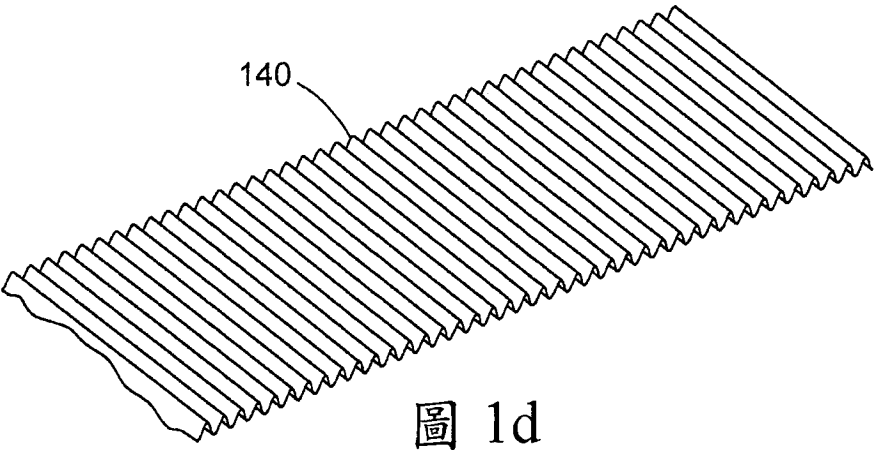


圖 1d

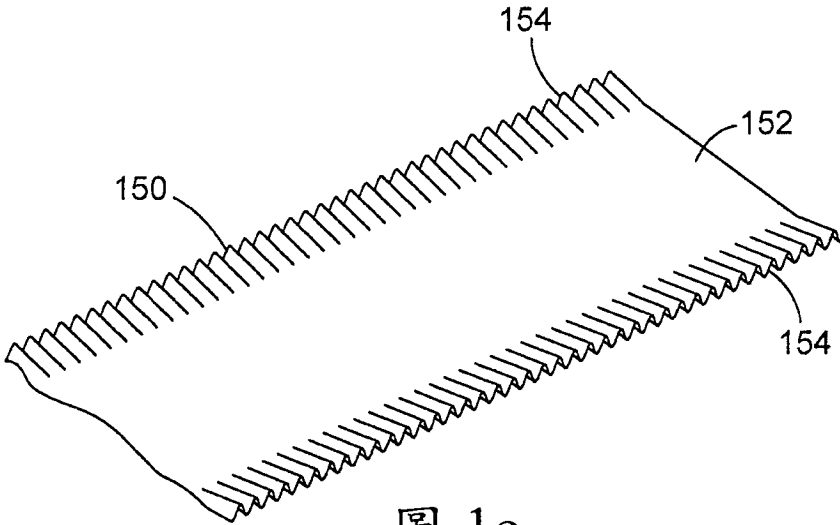


圖 1e

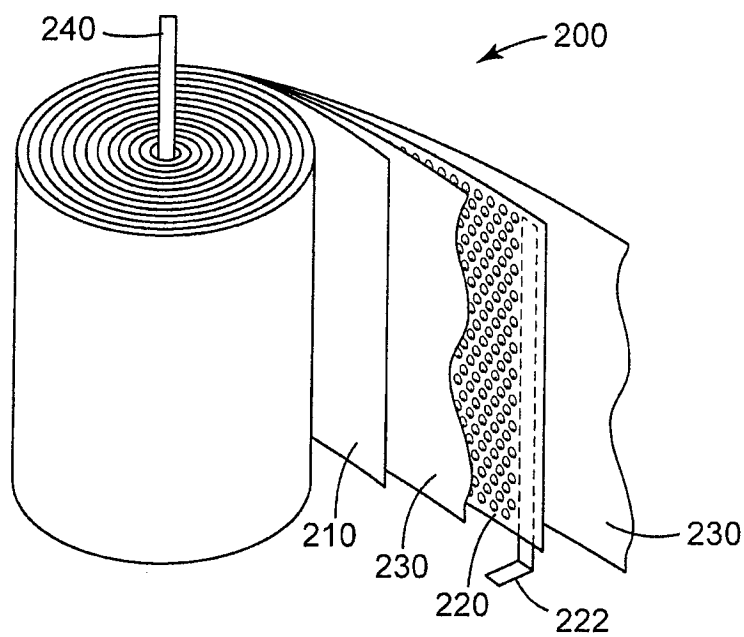


圖 2

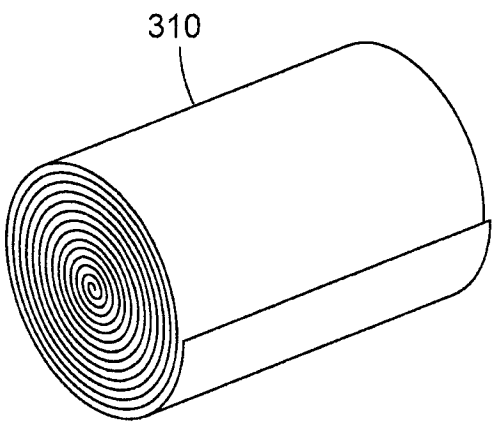


圖 3a

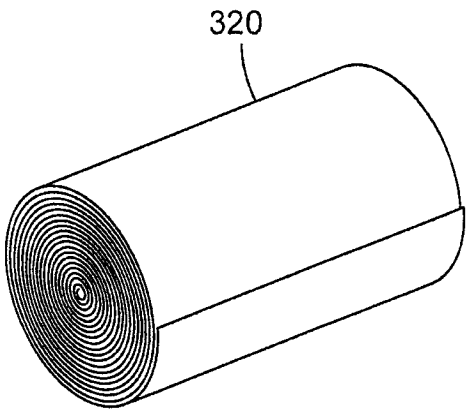


圖 3b

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200	鋰離子電化學電池組件
210	正極
220	負極
222	垂片
230	分離片層
240	芯體

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)