



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102473883 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201080034848. 6

(22) 申请日 2010. 08. 13

(30) 优先权数据

10-2009-0075156 2009. 08. 14 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2010/005338 2010. 08. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/019237 KO 2011. 02. 17

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金志映 金正镇 李菅秀 金成钟

金秀铃 具滋训 柳德铉 郑炳圭

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

(51) Int. Cl.

H01M 2/12(2006. 01)

H01M 2/34(2006. 01)

H01M 2/08(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0212595 A1, 2007. 09. 13, 说明书第 4-5、41-49 段, 附图 1-4.

US 2007/0212595 A1, 2007. 09. 13, 说明书第 4-5、41-49 段, 附图 1-4.

US 2009/0181301 A1, 2009. 07. 16, 说明书第 4 页实施例 6.

审查员 付花荣

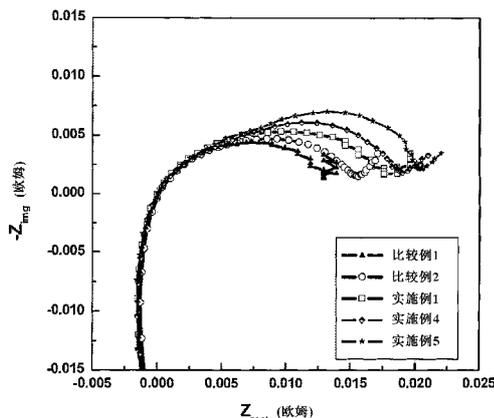
权利要求书2页 说明书13页 附图10页

(54) 发明名称

具有改善的安全性的圆筒形二次电池

(57) 摘要

本发明提供了一种其中通过卷绕正极 / 隔膜 / 负极而制造的凝胶卷型电极组件以及电解质设置在圆筒形罐中的圆筒形二次电池, 其中安装在所述圆筒形罐的开放顶部上的盖组件包含: 安全排气口, 所述安全排气口具有预定凹口以允许由于电池的高压气体而造成的破裂; 用于中断电流的电流中断装置, 所述电流中断装置焊接至安全排气口的底部; 和用于所述电流中断装置的衬垫, 所述衬垫用于围绕所述电流中断装置的周边, 其中所述电流中断装置包含两个以上允许排放气体的通孔, 其中所述通孔具有相对于所述电流中断装置的总面积为 20% 至 50% 的尺寸。



1. 一种圆筒形电池,其中通过卷绕正极 / 隔膜 / 负极而制造的凝胶卷型电极组件和电解质设置在圆筒形罐中,

其中安装在所述圆筒形罐的开放顶部上的盖组件包含:

安全排气口,所述安全排气口具有预定凹口以允许由于所述电池的高压气体而造成的破裂;

用于中断电流的电流中断装置,所述电流中断装置焊接至所述安全排气口的底部;和

用于所述电流中断装置的衬垫,所述衬垫用于围绕所述电流中断装置的周边,

其中所述电流中断装置包含两个以上允许排放气体的通孔,其中所述通孔具有相对于所述电流中断装置的总面积为 20% 至 50% 的尺寸,

其中所述安全排气口具有向下凹陷的中心,并且构成所述安全排气口的向下凹陷的上弯曲部和下弯曲部分别具有第一凹口和第二凹口,

其中设置在上部区域上的所述第一凹口具有其中一侧敞开的开口曲线,所述第一凹口被形成大于所述第二凹口的深度,从而使得所述第一凹口在所述第二凹口之前被切开,

其中所述圆筒形电池包含含电解质添加剂的电解质以提高热稳定性,以及

其中所述电解质添加剂在 150℃ 以上的温度下随着温度增加而引起连续的电解质分解,从而产生气体。

2. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述电流中断装置具有如下结构:在其中心处具有向上突出且焊接至所述安全排气口的凹陷部的底部的突出部,并且连接至所述凝胶卷型电极组件的正极的正极引线通过所述突出部之外的区域的所述底部发生电连接;和桥,所述桥具有三个通孔和用于连接相邻通孔的凹口,所述通孔基于所述突出部的中心同心地形成。

3. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述通孔具有相对于所述电流中断装置的总面积为 30% 至 40% 的面积。

4. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述通孔在基于所述电流中断装置的中心径向对称的位置处以圆弧形式形成。

5. 根据权利要求 2 所述的圆筒形电池,其中所述三个通孔被布置成使得它们基于所述电流中断装置的中心以圆弧形式彼此间隔预定距离,所述圆弧具有与 50 度至 80 度的角度相对应的长度。

6. 根据权利要求 2 所述的圆筒形电池,其中所述通孔被布置成使得它们基于所述电流中断装置的中心以圆弧形式彼此间隔预定距离,所述圆弧具有与 40 度至 55 度的角度相对应的长度。

7. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述第二凹口具有其中彼此面对的两端都敞开的开口弯曲结构。

8. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述第一凹口具有与假想线的尺寸相等的尺寸,所述假想线用于连接所述通孔的中心线。

9. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中相对于所述安全排气口的中心,所述第一凹口的开口区域具有与 20 度至 50 度的角度相对应的圆弧长度,从而在所述第一凹口被切开时防止所述凹陷部被完全切开。

10. 根据权利要求 7 所述的圆筒形电池,其中在所述第二凹口中敞开的所述两端形成

于不与所述第一凹口的开口区域相对应的区域中。

11. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述盖组件具有电流中断装置、用于电流中断装置的衬垫、安全排气口、PTC 元件和其中形成一个或多个气体出口的顶盖的层压结构,其中在所述层压结构的外围上安装有衬垫。

12. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述衬垫在其中心处具有开口,并且所述开口与所述电流中断装置的所述通孔连通。

13. 根据权利要求 12 所述的圆筒形电池,其中所述电流中断装置的所述通孔、用于电流中断装置的衬垫的所述中心开口和所述安全排气口的所述凹口以使得它们在直线上彼此连通的方式形成。

14. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述电解质添加剂是在 150°C 至 250°C 下引起一次电解质分解和在 250°C 至 300°C 下引起二次电解质分解的材料。

15. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中所述电解质添加剂为氟代碳酸亚乙酯(FEC)。

16. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中基于电解质的总重量,所述电解质添加剂的含量为 11 重量%至 40 重量%。

17. 根据权利要求 1 所述的圆筒形电池,其中基于电解质的总重量,所述电解质添加剂的含量为 15 重量%至 35 重量%。

具有改善的安全性的圆筒形二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及圆筒形二次电池。更具体而言,本发明涉及其中通过卷绕正极/隔膜/负极而制造的电极组件和电解质设置在圆筒形罐中的圆筒形电池,其中安装在圆筒形罐的开放顶部上的盖组件可包含:安全排气口,所述安全排气口具有预定凹口以允许因电池的高压气体而造成的破裂;电流中断装置,所述电流中断装置焊接至安全排气口的底部并用于中断电流;和用于所述电流中断装置的衬垫,所述衬垫用于围绕所述电流中断装置的周边,其中所述电流中断装置包含两个以上允许排放气体的通孔,其中所述通孔具有相对于所述电流中断装置的总面积为 20%至 50%的尺寸。

背景技术

[0002] 技术发展和对移动设备增加的需求已经导致对作为能源的二次电池的需求迅速增加。在这些二次电池中,正在进行与具有高能量密度和放电电压的锂二次电池相关的大量研究,并且这种锂二次电池可商购获得并被广泛使用。

[0003] 根据电池壳体的形状,二次电池分为其中电极组件安装在圆筒形或角形金属容器内的圆筒形电池和角形电池以及其中电极组件安装在由铝层压片制成的袋型壳体内部的袋型电池。其中,圆筒形电池具有容量和结构稳定性相对高的优点。

[0004] 安装在电池壳体中的电极组件是用于产生电的可再充电且可放电的装置,并且具有正极/隔膜/负极的层压结构。电极组件分为:凝胶卷型(jelly-roll type)电极组件,所述电极组件通过将隔膜夹在负极和涂布了活性材料的具有长片形状的正极之间,然后进行卷绕而制成;和堆叠型电极组件,所述电极组件通过依次层压具有预定尺寸的多个正极和具有预定尺寸的多个负极,使得将隔膜夹在每个正极和每个负极之间而制成。其中,凝胶卷型电极组件具有易于制造且单位重量的能量密度高的优点。

[0005] 在这一点上,图 1 是示意性地示出一般圆筒形电池的横截面透视图。

[0006] 参考图 1,通过将凝胶卷型电极组件 120 放置在圆筒形壳体 130 中;将电解质注入到圆筒形壳体 130 内,并且将具有电极端子(例如,正极端子,未示出)的顶盖 140 连接到壳体 130 的开放顶部,制造了圆筒形二次电池 100。

[0007] 电极组件 120 具有如下结构,其中正极 121、负极 122 和夹在两者之间的隔膜 123 被卷绕,并且圆筒形中心销 150 插入在电极组件 120 的卷中心(凝胶卷中心)。中心销 150 通常由金属材料制成以提供预定强度并具有其中片材料被圆形弯曲的中空圆筒形结构。中心销 150 固定和支撑电极组件并充当通道,从而使得可排放由于在充电/放电时的内部反应而产生的气体。

[0008] 同时,锂二次电池具有低稳定性的缺点。例如,在其中将电池过充电至约 4.5V 以上的情况中,正极活性材料发生分解,在负极上生长锂枝晶,并且电解质发生分解。这些过程涉及热反应和分解反应并且因此迅速进行多个副反应。最终,可能发生电池的燃烧和爆炸。

[0009] 因此,为了解决这些问题,一般的圆筒形二次电池具有电流中断装置(CID)和安

全排气口以在电池异常运行时中断电流并减小设置在电极组件和顶盖之间的空间中的内部压力。

[0010] 将参考图 2 至 4 对该机构进行描述。

[0011] 参考附图,顶盖 10 形成突出形式的正极端子并具有穿孔排气口。在顶盖 10 下方依次设置有:正温度系数 (PTC) 元件 20,所述正温度系数 (PTC) 元件 20 在电池的内部温度增大时大大增加电池的电阻并从而中断电流;安全排气口 30,所述安全排气口 30 在正常状态下向下突出,但在电池的内部压力增大时突出并同时发生破裂,从而导致排放气体;和连接板 50,所述连接板 50 的顶部一侧连接至安全排气口 30 且其底部的另一侧连接至电极组件 40 的正极。

[0012] 因此,在正常运行条件下,电极组件 40 的正极依次通过引线 42、连接板 50、安全排气口 30 和 PTC 元件 20 连接至顶盖 10 以施加电。

[0013] 然而,如图 3 中所示,当由于例如过充电而从电极组件 40 产生气体并且内部压力增大时,安全排气口 30 的形状反转,由此向上突出。此时,安全排气口 30 与连接板 50 分离,并从而中断电流。因此,确保了安全性,以便防止进一步过充电。然而,如图 4 中所示,当内部压力继续增大时,安全排气口 30 发生破裂,并且压力气体穿过破裂的区域,然后经顶盖 10 的排气口排出,从而防止电池爆炸。

[0014] 这种运行过程取决于在电极组件中产生的气体的量和气体到安全排气口的输送效率。例如,虽然产生大量气体,但在其中气体未有效输送至安全排气口的情况中,不能进行期望的安全运行过程。此外,除非在短时间内产生大量气体,并且气体到达安全排气口并诱发预定的运行过程,否则电池的内部压力将迅速增大,从而引起爆炸。

[0015] 此外,由电解质经由高温加热的分解而引起气体的产生。当从电池产生的热量在短时间内迅速增加时,可能发生热失控。热失控现象发生在电池处于连续加电状态时。当该现象进一步加速时,电池可能燃烧或爆炸的风险大大增加,从而不利地引起严重的安全问题。

[0016] 因此,对于开发如下圆筒形二次电池具有日益增加的需求,所述圆筒形二次电池能够在电池异常运行状态下更稳定地诱导电池的内部气体并将所述气体迅速排放至电池外部。

发明内容

[0017] **【技术问题】**

[0018] 因此,完成了本发明以解决上述问题以及其他尚待解决的技术问题。

[0019] 本发明的一个目的是提供一种二次电池,所述二次电池使得所产生的气体可以经由具有特定结构的盖组件而有效地通过安全构件,并且使得预定的安全过程能够进行,从而最终提高电池安全性。

[0020] 本发明的另一个目的是提供一种二次电池,所述二次电池随着温度的增加而诱发电解质的连续分解反应,并且抑制电池内部压力的迅速增加,从而使得安全构件能够有效运行。

[0021] 本发明的又一个目的是提供一种二次电池,所述二次电池诱发电解质的分解反应,同时使产生的热最小化并抑制热失控的发生。

[0022] 【技术解决方案】

[0023] 因此,根据本发明的圆筒形二次电池是其中通过卷绕正极 / 隔膜 / 负极而制造的凝胶卷型电极组件以及电解质设置在圆筒形罐中的圆筒形二次电池,其中安装在所述圆筒形罐的开放顶部上的盖组件包含:安全排气口,所述安全排气口具有预定凹口以允许由于电池的高压气体而造成的破裂;电流中断装置,所述电流中断装置焊接至安全排气口的底部并用于中断电流;和用于所述电流中断装置的衬垫,所述衬垫用于围绕所述电流中断装置的周边,其中所述电流中断装置包含两个以上允许排放气体的通孔,其中所述通孔具有相对于所述电流中断装置的总面积为 20% 至 50% 的尺寸。

[0024] 因此,圆筒形电池使得产生的气体可以通过具有特定结构的盖组件而直接作用于安全构件,诱发期望的断电并且通过使安全排气口破裂而使得能够将气体迅速排放至外部,从而确保电池的安全性。

[0025] 电流中断装置是当电池的内部压力增大时发生破裂并从而中断电流的构件,并且可具有如下结构:在其中心处具有向上突出且焊接至安全排气口的凹陷部的底部的突出部,并且连接至所述凝胶卷的正极的正极引线通过所述突出部之外的区域的底部发生电连接。

[0026] 照这样,由于将电流中断装置连接至安全构件,所以在电流中断装置和正极之间的连接区根据安全排气口的形状反转而发生破裂,从而导致电流中断。在具体实例中,可在突出部的周边表面处形成凹口,所述凹口根据安全排气口的形状反转而发生破裂,并且所述突出部可容易地与电流中断装置和正极之间的连接区分离,同时突出部仍然连接至安全排气口。

[0027] 此外,电流中断装置具有两个以上通孔以使得气体可向上移动,从而导致电池的内部气体增加,并由此使安全排气口反转。

[0028] 然而,本发明人确认了,在设置在电流中断装置处的通孔的面积小于 20% 的情况下,当在电池中产生高压时,电池的燃烧或爆炸率增加。认为这是由于以下事实所造成的:由于穿过通孔的气体的量少而导致有效断电失败,或者由于气体的向上移动通道发生阻塞或变化而导致中断电流需要花费长时间。同时,从难以确保元件的预定强度和扭转(torsion)并且在加工时发生部件的扭转的观点来看,通孔具有过大的尺寸是不优选的。

[0029] 因此,在本发明的圆筒形电池中,电流中断装置包含两个以上允许排放气体的通孔,并且所述通孔具有相对于电流中断装置的总面积为 20% 至 50%、更优选 30% 至 40% 的面积,从而提高向上移动(排放)的气体的量并诱导气体的快速向上移动(排放)。

[0030] 优选地,在基于电流中断装置的中心径向对称的位置处以圆弧形式形成通孔。在其中在这种径向对称位置处形成通孔的情况下,有利之处在于,可以防止气体排放集中在一个方向上并且可以确保电流中断装置的强度。

[0031] 此时,通孔的数量没有特别限制,并且优选为 2 至 4 个。

[0032] 在一个优选实施方式中,可以设置三个通孔,使得它们基于电流中断装置的中心以圆弧形式彼此间隔预定距离,所述圆弧具有与 50 至 80 度的角度相对应的长度。

[0033] 同时,所述突出部具有桥,所述桥具有三个通孔和用于连接相邻通孔的凹口,所述通孔基于所述突出部的中心而同心地形成。可以对通孔进行设置,使得它们基于电流中断装置的中心以圆弧形式彼此间隔预定距离,所述圆弧在与通孔相对应的位置处且具有与 40

至 55 度的角度相对应的长度。

[0034] 安全排气口是在电池的内部压力增大时排放气体从而确保电池安全性的元件。例如,当在电池内部产生气体并且内部压力由此增大至临界水平以上时,从破裂区域排放的气体可通过设置在顶盖上的一个或多个气体出口排放。

[0035] 优选地,安全排气口具有向下凹陷的中心。在这种结构中,当电池的内部压力增大时,向下的凹陷部反转成向上的凹陷部,与电流中断装置分离且中断电连接。

[0036] 考虑到具有这种结构的安全排气口的运行过程,在电池内部产生的气体穿过通孔并对安全排气口施加向上的压力,安全排气口的向下凹陷部在预定压力(简称为“第一临界压力”)以上的压力下发生反转,附着至凹陷部的突出部与电流中断装置分离并且中断从电流中断装置到安全排气口的电施加。

[0037] 凹陷部包含例如上弯曲部和下弯曲部,并且所述上弯曲部优选具有第一凹口。在常规方法中,提出了其中仅有下弯曲部被切开的结构。然而,下弯曲部具有狭窄的区域并因此不适合有效地排放气体。另一方面,根据本发明,在上弯曲部中设置有用于破裂的凹口,从而增加切口面积并使得能够将大量气体迅速排放至外部。

[0038] 当压力继续增大并达到预定水平(简称为“第二临界压力”)时,尽管安全排气口中断电流,但是第一凹口可被切开。为此,受压的内部气体通过设置在顶盖上的气体出口而平稳地排放至外部。

[0039] 同时,为了防止整个上弯曲部与安全排气口分离,第一凹口可具有其中一侧敞开的开口曲线。即,一侧的开口充当用于将安全排气口的凹陷部连接至其剩余区域的桥。

[0040] 第一凹口的尺寸没有特别限制,并且可以优选地对应于假想线的尺寸,所述假想线用于连接通孔的中心线以使得气体可以从电流中断装置向上移动而对第一凹口直接施加压力。

[0041] 此外,第一凹口的开口区域具有如上所述当第一凹口被切开时防止凹陷部被完全切开的尺寸,并且相对于安全排气口的中心,优选具有与 20 度至 50 度、更优选 25 至 40 度的角度相对应的圆弧长度。

[0042] 在一个优选实施方式中,在下弯曲部中形成第二凹口,但具有其中彼此面对的两端敞开的开口弯曲结构,以便在内部压力增大时使得能够仅将上弯曲部切开。其中两端敞开的这种结构防止下弯曲部被切开,并且通过切开上弯曲部而更有效地引起打开。

[0043] 优选地,在不与第一凹口的开口区域相对应的区域中形成在第二凹口中开口的两端。在一个更优选的实施方式中,以约 ± 90 度的角度形成在第二凹口中开口的两端。

[0044] 在一个优选实施方式中,将第一凹口形成为大于第二凹口的深度,从而使得第一凹口在第二凹口之前被切开。

[0045] 安全排气口没有特别限制,并且可以由具有 0.15 至 0.4mm 厚度的铝板材料制成以提供强度,从而使得在内部压力增大至临界水平以上时可以将凹口切开。

[0046] 根据本发明的圆筒形电池的盖组件还可包含诸如正温度系数(PTC)元件的构件,从而在电池的内部温度增大时大大增加电池的电阻并由此中断电流。

[0047] 盖组件具有电流中断装置、电流中断装置用衬垫、安全排气口、PTC 元件、以及其中形成一个或多个气体出口的顶盖的层压结构。可以将衬垫进一步添加至层压结构的外围。可以将 PTC 元件夹在顶盖和安全排气口之间,使得其附着至设置在两者之间的区域。

[0048] 此外,电流中断装置用衬垫围绕电流中断装置的周边。在一个优选实施方式中,衬垫在其中心处具有开口。受压气体优选以直线移动,以便使得内部气体可有效地向上移动。因此,中心开口具有不遮挡电流中断装置的通孔的形状。

[0049] 在常规技术中,由于衬垫遮挡电流中断装置的通孔的一部分,所以穿过通孔的受压气体被衬垫干扰,结果,排气量减小并且通道发生变化,从而使得难以诱发安全排气口的即时运行。然而,如上所述,其中衬垫不遮挡通孔的结构可确保电池的稳定性,因为高压气体完全直接到达安全排气口。

[0050] 在一个优选实施方式中,以使得它们在直线上彼此连通的方式形成电流中断装置的通孔、电流中断装置用衬垫的中心开口和安全排气口的凹口。

[0051] 因此,尽管在电池中产生的高压气体经由中心开口移动穿过电流中断装置的通孔而到达安全排气口的凹口,但是气体通道可保持直线,由此诱发安全排气口的即时运行并确保电池稳定性。

[0052] 在一个优选实施方式中,圆筒形电池可包含含添加剂(电解质添加剂)以提高热稳定性的电解质。

[0053] 电解质添加剂可随着温度增加而通过电解质的连续分解反应产生气体,并且例如可在 150°C 以上的温度下发生反应。

[0054] 因此,如在下面的实验例中所证明的,根据本发明的圆筒形电池随着温度增加而诱发电解质的连续分解反应,并由此抑制热失控和电池内部压力的迅速增加。这种电解质连续分解反应的诱发防止了在将大量气体输送至安全元件时发生一种瓶颈现象。因此,电解质添加剂发挥与特定盖组件结构配合的协同效应。

[0055] 在一个优选实施方式中,电解质添加剂是在 150°C 至 250°C 下引起一次电解质分解和在 250°C 至 300°C 下引起二次电解质分解的材料。例如,电解质添加剂在一次电解质分解反应中引起约 2/3 的总分解反应,然后在高于一次电解质分解温度的温度下的二次电解质分解反应中引起约 1/3 的总分解反应。

[0056] 因此,气体随着温度的增加而连续地产生,从而使得电流中断装置和安全排气口可以运行。为此,能够解决与在短时间内产生大量气体相关的问题,并且如上所述,尽管连续产生气体,但所产生的气体经由特有的盖组件结构而直接起作用,从而诱发期望的断电。通过安全排气口的破裂可以将气体迅速排放至电池的外部,并且能最终有效地防止电池的燃烧和爆炸。

[0057] 电解质添加剂的优选实例是氟代碳酸亚乙酯(FEC),但本发明不限于此。

[0058] 本发明的发明人通过实验证明了,如上所述,电解质添加剂随着温度的增加而诱发连续的电解质分解,并且在正极的表面上形成保护膜而增加正极界面处的电阻;并且这种电阻的增加减少了短路时施加的电量,从而导致改善的电池稳定性。

[0059] 基于电解质的总重量,电解质添加剂优选以 11 重量%至 40 重量%、更优选 15 重量%至 35 重量%的量存在。

[0060] 当电解质添加剂的含量过小时,不能实现高温下的连续气体产生和在短路时的电流降低效果,另一方面,当电解质添加剂的含量过大时,不利地减小了电池容量。

[0061] 优选地,将电解质添加剂用于诸如在 4.3V 至 4.35V 的充电/放电电压下的高压电池。在这种情况下,电解质添加剂的含量优选为 20 重量%至 35 重量%。

[0062] 电解质通常包含在非水有机溶剂中的锂盐,这在本领域中是已知的。

[0063] 作为可用于本发明的非水电解液,例如可以提及的有非质子有机溶剂,如 N- 甲基-2- 吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ - 丁内酯、1,2- 二甲氧基乙烷、四羟基 Franc、2- 甲基四氢呋喃、二甲基亚砷、1,3- 二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砷、甲基环丁砷、1,3- 二甲基-2- 咪唑啉酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯以及丙酸乙酯。其中,优选的是由线性碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物或其组合构成的碳酸酯基溶剂。

[0064] 锂盐是易溶于上述非水电解质的材料,且可以包括例如 LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺。

[0065] 另外,为了改善充放电特性和阻燃性,可以向非水电解质内添加例如吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷酸三酰胺(hexaphosphoric triamide)、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N- 取代的咪唑烷酮、N, N- 取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2- 甲氧基乙醇、三氯化铝等。如果需要,为了赋予不燃性,非水电解质还可包含含卤素的溶剂如四氯化碳和三氟乙烯。此外,为了改善高温贮藏特性,非水电解质可另外包含二氧化碳气体和丙烯磺酸内酯(PRS)。

[0066] 本发明还提供了安装在电池中的圆筒形罐的开放顶部上的盖组件,在所述电池中电极组件和电解质设置在圆筒形罐中。具体地,基于电解质的重量,电池的电解质包含 11 重量%至 40 重量%的添加剂以在 150°C 以上的温度下随着温度的增加而通过连续的电解质分解产生气体。对于盖组件,可在凝胶卷的顶部上安装板型绝缘构件,所述构件在中心处具有穿孔开口以使得可排放气体并连接电极端子,并且具有设置在开口周围的一个或多个通孔。

[0067] 在一个优选实施方式中,板型绝缘构件的通孔可具有这样的位置,使得其在直线上与电流中断装置用衬垫的中心开口和电流中断装置的通孔连通。板型绝缘构件的通孔具有相对于板型绝缘构件的总面积为 20%至 50%的尺寸。

[0068] 可以使用任何绝缘构件而没有任何限制,只要其由绝缘材料制成即可,并且例如可以是聚丙烯树脂。其中,特别优选的是高强度聚丙烯树脂,其能够在恒定的厚度条件下发挥优异的机械强度并且在施加强强的外部冲击时防止凝胶卷移动和分离。

[0069] **【有利效果】**

[0070] 如从上文显而易见的,本发明提供了一种圆筒形电池,其包含具有多个具有相对大面积的通孔的电流中断装置,从而有效地排放内部高压气体。此外,在形成在安全排气口中发生破裂的凹口以对应于通孔的情况中,当产生高压气体时,高压气体可以直线排放,且可以诱发快速断电,气体排放可迅速进行,并且可以显著地提高电池安全性。

[0071] 此外,在向电解质中添加特定电解质添加剂的情况中,添加剂随着温度的增加而引起连续的电解质分解,从而稳定地产生气体并减小短路电流,由此大大降低由发热而引起的燃烧或爆炸的可能性。

附图说明

[0072] 根据结合附图的以下详细描述,将更清楚地理解本发明的上述和其他目的、特征及其它优点,在附图中:

[0073] 图 1 是示意性地示出一般圆筒形电池的横截面透视图;

[0074] 图 2 至 4 是示出其中通过常规圆筒形电池中的安全元件的运行而中断电流并排放高压气体的一系列过程的横截面图;

[0075] 图 5 是示出根据本发明一个实施方式的圆筒形电池的示意性截面图;

[0076] 图 6 和 7 示出了用于图 5 的盖组件结构的安全排气口的透视图和平面图;

[0077] 图 8 和 9 是示出用于图 5 的圆筒形电池的电流中断装置的透视图和平面图;

[0078] 图 10 和 11 是示出用于图 5 的圆筒形电池的电流中断装置用衬垫的透视图和平面图;

[0079] 图 12 和 13 是示出用于图 5 的圆筒形电池的板型绝缘构件的透视图和平面图;

[0080] 图 14 是示出用于层压根据本发明一个实施方式的板型绝缘构件、电流中断装置用衬垫和电流中断装置的过程的示意图;

[0081] 图 15 至 17 是示出其中通过图 5 的圆筒形电池中的安全元件的运行而中断电流并排放高压气体的一系列过程的横截面图;以及

[0082] 图 18 是示出在实施例 1、4 和 5 以及比较例 1 和 2 中制造的电池的正极界面电阻结果的图。

具体实施方式

[0083] 现在,将参考附图更详细地描述本发明,并且不应将其理解为限制本发明的范围和主旨。

[0084] 图 5 示出了根据本发明一个实施方式的圆筒形电池的盖组件结构。图 6 和 7 是用于图 5 的盖组件结构的安全排气口的透视图和平面图。

[0085] 参考图 5,通过下列方式来制造圆筒形电池 100:将凝胶卷 110 插入到圆筒形罐 200 中;将电解质注入到其中;将板型绝缘构件 800 安装在凝胶卷 110 的顶部上;并且将盖组件 300 安装在圆筒形罐 200 的开放顶部上。

[0086] 电解质包含添加剂以使热产生最小化并诱发电解质的连续分解反应。

[0087] 盖组件 300 具有如下结构,其中顶盖 310、PTC 元件 350 和用于减小内部压力的安全排气口 320 附着至用于气密性的衬垫 400 的内部,所述衬垫 400 安装在圆筒形罐 200 的上部卷边构件 210 上。

[0088] 电流中断装置 600 通过焊接连接至安全排气口 320 的底部,所述电流中断装置 600 在电池内部压力增大时发生破裂并从而中断电流,且用于所述电流中断装置的衬垫 700 围绕电流中断装置的周边。

[0089] PTC 元件 350 夹在顶盖 310 和安全排气口 320 之间,使得其附着至设置在其间的电流电路,并且在电池内部温度增大时大大增加电池电阻,从而中断电流。顶盖 310 具有向上突出的中心,由此通过连接至外部电路而充当正极端子。沿着突出部的周边形成用于排放在圆筒形罐 200 中存在的受压气体的多个气体出口 312。

[0090] 将参考图 6 和 7 更详细地描述具有这种结构的盖组件 300 中的安全排气口 320 的结构。

[0091] 安全排气口 320 具有导电薄膜结构,所述结构具有在其中心处的向下凹陷的凹陷部 322、在其上弯曲部处的第一凹口 324 和在其下弯曲部处的第二凹口 326。

[0092] 如示出安全排气口 320 的平面图的图 7 中所示,设置在上弯曲部上的第一凹口 324 具有其中一侧敞开的开口曲线。该开口区域为非凹口区域 330,这防止了整个第一凹口的分开,尽管将其中由高压气体形成凹口的区域切开。

[0093] 此外,第二凹口 326 形成在下弯曲部中并具有其中彼此面对的两端敞开的开口弯曲结构。两个非凹口区域 340 设置在第二凹口 326 的两个开口端上。非凹口区域 340 防止通过切开而将第二凹口 326 分开。为了更精确地防止第二凹口 326 分开,非凹口区域 340 优选设置在不与第一凹口 324 中形成的非凹口区域 330 相对应的区域中,更优选地,如图中所示,基于第一凹口 324 的非凹口区域 330 的中心线,以约 ± 90 度的角度形成非凹口区域 340,并且可以以彼此面对的方式设置两个非凹口区域 340。

[0094] 图 8 和 9 示出了用于图 5 的圆筒形电池的电流中断装置 600。

[0095] 参考图 8 和 9 以及图 5,在电流中断装置 600 的中心处形成向上突出的突出部 620,所述突出部 620 通过焊接而附着至安全排气口 320 的凹陷部底部 (322,参考图 6),并且将连接至凝胶卷 110 的正极的正极引线 420 电连接至电流中断装置 600 底部上的突出部 620 之外的区域。

[0096] 突出部 620 具有桥 640,所述桥 640 具有三个通孔 630 和用于连接相邻通孔 630 的凹口 650,所述通孔基于突出部 620 的中心同心地形成。

[0097] 此外,在电流中断装置 600 的周边上,在基于中心轴径向对称的位置处,以圆弧形式形成用于气体排放的三个通孔 610。通孔 610 具有相对于电流中断装置 600 的总面积为 30% 的尺寸,并且增加了在电池内部存在的高压气体的排放量,从而能发挥可靠的电流中断。通孔 610 以约 120 的角度彼此隔开且具有相同的形状和尺寸,并且其间的距离基本均匀。基于这种结构,电流中断装置 600 使气体排放最大化并保持高机械强度。

[0098] 此时,优选地,用于连接通孔 610 的中心线的假想线 (参见虚线) 的尺寸基本等于安全排气口 (320,参见图 6 和 7) 的第一凹口 324 的尺寸。因此,当产生预定水平以上的内部压力时,穿过通孔 610 的高压气体经由直线通道压制第一凹口 324,并且促进切开第一凹口 324,从而使得能够快速排放气体。

[0099] 图 10 和 11 示出了围绕电流中断装置 600 的电流中断装置用衬垫 700。为了便于说明,简单地示出电流中断装置用衬垫以仅表示开口的形状。

[0100] 参考图 10 和 11 以及图 5,电流中断装置用衬垫 700 在其中心处具有开口 710,并且中心开口 710 具有不遮挡电流中断装置 600 的通孔 610 的形状。即,电流中断装置用衬垫 700 的形状基本对应于其中在电流中断装置 600 中未形成开口的区域的周边的形状,由此围绕电流中断装置 600 的周边且不遮挡通孔 610,从而确保通孔 610 起到排气口的作用。

[0101] 同时,图 12 和 13 示出了安装在根据图 5 的对称电池 100 中的凝胶卷 110 的顶部上的板型绝缘构件 800 的实例。参考这些附图以及图 2,板型绝缘构件 800 在其中心处具有穿孔开口 820 以使得可排放气体并连接电极端子,并且具有设置在开口 820 周围的一个或多个通孔 810。板型绝缘构件 800 的通孔 810 可以以与电流中断装置 600 的通孔 610 相对应的形状、尺寸和位置形成,并且具有相对于板型绝缘构件 800 的总面积为 30% 的尺寸。

[0102] 图 14 示意性地示出了其中在圆筒形罐上依次安装有板型绝缘构件 800、电流中断

装置用衬垫 700、电流中断装置 600 和安全排气口 320 的层压体。

[0103] 参考图 14 以及以上所示的图 2 至 6, 形成板型绝缘构件 800 的通孔 810、电流中断装置用衬垫 700 的中心开口 710、电流中断装置 600 的通孔 610 和安全排气口 320 的第一凹口 324, 使得它们在直线上彼此连通, 以便使得可以将电池内部的受压气体有效地排放到外部。

[0104] 图 15 至 17 示意性地示出了其中在电池的内部压力异常增大的情况中排放气体的过程。

[0105] 参考这些附图, 当电池的内部压力异常增大时, 受压气体穿过通孔 630 以及电流中断装置 600 的通孔 610, 并对安全排气口 320 施加向上的压力。

[0106] 这种压力导致安全排气口的向下凹陷部 322 升高, 而同时导致焊接至向下凹陷部 322 的突出部 620 在第一临界压力以上的压力下与电流中断装置 600 分离, 从而中断从电流中断装置 600 到安全排气口 320 的电施加, 如图 16 中所示。

[0107] 尽管具有这种电流阻断, 但是如果压力继续增大并随后达到第二临界压力以上, 则安全排气口 320 的第一凹口 324 发生破裂, 并且同时, 通过气体出口 312 将内部受压气体排放到外部, 如图 17 中所示。

[0108] 与其中将具有小直径的第二凹口切开的情况相比, 根据本发明的其中将具有大直径的第一凹口 324 切开的情况显示更大的气体排放量, 从而诱导高压气体的快速排放。

[0109] 下面将参考以下实施例更详细地描述本发明。提供这些实施例仅用于说明本发明, 且不应被理解为限制本发明的主旨和范围。

[0110] [实施例 1]

[0111] 以下列方式制造圆筒形二次电池。

[0112] 1-1 正极和负极的制造

[0113] 将包含 LiCoO_2 的正极活性材料涂布到铝集电器上, 并且将正极抽头 (tap) 附着至集电器的端部, 使得正极抽头向上突出, 从而制造正极。将包含人造石墨的负极活性材料涂布到铜集电器上, 并且将负极抽头附着至负极集电器的端部, 使得负极抽头向上突出, 从而制造负极。

[0114] 1-2. 电解质的制备

[0115] 通过基于电解质的总重量, 将 11 重量% 的作为添加剂的氟代碳酸亚乙酯添加至非水溶剂中来制备用于锂二次电池的电解质, 所述非水溶剂包含 1.0M LiPF_6 作为电解质并由 30/5/65 (体积比) 的碳酸亚乙酯 (EC) / 碳酸亚丙酯 (PC) / 碳酸二甲酯 (DMC) 组成。

[0116] 1-3 使用中心销卷绕层压体

[0117] 在 1-1 部分中获得的其中隔膜夹在正极和负极之间的片型层压体中插入中心销, 然后卷绕至 $350\text{g}/\text{cm}^2$ 的应力以制造凝胶卷。

[0118] 将由此制造的凝胶卷置于连接至引线的圆筒形壳体中, 并且将 1-2 部分中制备的电解质插入到其中。

[0119] 1-4 圆筒形二次电池的制造

[0120] 在具有 16mm 的外径和 0.3mm 的厚度的铝板材料上的具有 30 度角度的圆弧之外的区域中, 形成了具有 8.0mm 的直径和 0.06mm 的厚度的第一凹口, 如图 7 中所示, 并且制造了具有凹陷部的安全排气口, 所述凹陷部向下突出至 0.65mm 的深度。

[0121] 此外,在具有 11mm 的外径和 0.5mm 的厚度的铝板材料上径向地形成三个通孔,使得通孔的总面积相对于板材料的总面积为约 30%,如图 9 中所示。然后,在其中心处形成具有 1.53mm 的直径和 0.20mm 的高度的突出部,在距离中心突出部的中心为 1.5mm 的距离处打出具有 0.6mm 的宽度和 2.61mm 的周长的三个通孔,并且在用于连接通孔的各桥处形成具有约 70 μm 的厚度的凹口以制造电流中断装置。

[0122] 此外,在具有 12mm 的外径和 0.5mm 的厚度的聚丙烯板材料上制造了不遮挡电流中断装置的通孔的电流中断装置用衬垫,如图 11 中所示。

[0123] 将电流中断装置的外围插入到电流中断装置用衬垫中,并且通过激光焊接将安全排气口的弯曲的底部附着至电流中断装置的突出部的顶部。

[0124] 将板型绝缘构件安装在 1-3 的圆筒形壳体的开口顶部上,通过卷边来固定容器的顶部,将具有电流中断装置以及其中插入了 PTC 元件和顶盖的衬垫的安全排气口插入到卷边部分中,并且通过向内压制容器顶部而夹紧衬垫以制造电池。

[0125] [实施例 2]

[0126] 以与实施例 1 中相同的方式制造电池,不同之处在于,在制造安全排气口的过程中第一凹口的厚度为 0.1mm,并且第二凹口的厚度为 0.06mm。

[0127] [实施例 3]

[0128] 以与实施例 1 中相同的方式制造电池,不同之处在于,在制造安全排气口的过程中第一凹口的厚度为 7mm,并且第二凹口的厚度为 0.06mm。

[0129] [实施例 4]

[0130] 以与实施例 1 中相同的方式制造电池,不同之处在于,在制备电解质的过程中,基于电解质的总重量,氟代碳酸亚乙酯的含量为 20 重量%。

[0131] [实施例 5]

[0132] 以与实施例 1 中相同的方式制造电池,不同之处在于,在制备电解质的过程中,基于电解质的总重量,氟代碳酸亚乙酯的含量为 30 重量%。

[0133] [实施例 6]

[0134] 以与实施例 4 中相同的方式制造电池,不同之处在于,在电解质的制备中使用由体积比为 8 : 92 的碳酸亚丙酯 (PC) 和丙酸甲酯 (MP) 构成的非水溶剂。

[0135] [实施例 7]

[0136] 以与实施例 4 中相同的方式制造电池,不同之处在于,在制备电解质的制备中使用由体积比为 8 : 92 的碳酸亚丙酯 (PC) 和丙酸甲酯 (MP) 构成的非水溶剂。

[0137] [比较例 1]

[0138] 以与实施例 1 中相同的方式制造袋型单电池,不同之处在于,在电解质的制备中不添加添加剂。

[0139] [比较例 2]

[0140] 以与实施例 1 中相同的方式制造电池,不同之处在于,在制备电解质的过程中,基于电解质的总重量,氟代碳酸亚乙酯的含量为 5 重量%。

[0141] [比较例 3]

[0142] 以与实施例 1 中相同的方式制造电池,不同之处在于,相对于电流中断装置的总面积,电流中断装置的总面积为 18%。

[0143] [实验例 1]

[0144] 制备了在实施例 1、4 和 5 以及比较例 1 和 2 中制造的电池,并且测量了其正极界面电阻。将结果示于图 18 中。

[0145] 参考图 18,使用电化学阻抗谱 (EIS) 设备测量单位频率的电阻,并且将所得特性转化为半圆并示于图中。可以看出,与其中未添加添加剂的电池(比较例 1)和包含 5 重量%的添加剂的电池(比较例 2)相比,其中将氟代碳酸亚乙酯添加至电解质的实施例 1 的电池显示电阻的相对增加。特别地,可以看出,包含 20 重量%的添加剂的电池(实施例 4)和包含 30 重量%的添加剂的电池(实施例 5)显示正极界面电阻的显著增加。

[0146] [实验例 2]

[0147] 制备两个实施例 1、4 至 7 以及比较例 1 和 2 中制造的各项电池,在充满电的电池中诱发外部短路并测量其电路电流。将由此获得的结果示于表 1 中。

[0148] <表 1>(单位:电流(A))

[0149]

	1	2	平均值
实施例 1	46.8	50	48.4
实施例 4	44.5	45.8	45.2
实施例 5	40.9	43.2	42.0
实施例 6	45.3	45.6	45.4
实施例 7	43.9	42.1	43.0
比较例 1	51.2	53.6	52.4
比较例 2	51	52	51.5

[0150] 从上表 1 中可以看出,与其中未添加添加剂的比较例 1 的电池和其中将 5 重量%的添加剂添加至电解质的比较例 2 的电池相比,其中将氟代碳酸亚乙酯添加至电解质的实施例 1 的电池显示在短路时的电流低。

[0151] 此外,与包含 11 重量%添加剂的实施例 1 的电池相比,包含 20 重量%添加剂的实施例 4 的电池和包含 30 重量%添加剂的实施例 5 的电池显示相当低的短路电流。在具有与实施例 4 和 5 不同的非水电解质组合物的实施例 6 和 7 中类似地显示了这种特性。

[0152] 因此,考虑到短路时产生的热与电流量成比例地增加的事实,根据本发明的电池因产生的热量少而相对稳定。

[0153] [实验例 3]

[0154] 在热稳定性方面,将实施例 1 和 4 至 7 中制造的电池与比较例 1 和 2 中的电池进行比较。将由此获得的结果示于下表 2 中。

[0155] <表 2>

[0156]

	开始温度 (°C)	热容量(J/g)			
		1峰值	2峰值	3峰值	总计
实施例1	206±1	71±4	47±4	-	118±6
实施例4	202±1	55±3	45±5	-	100±6
实施例5	204±1	50±4	40±4	-	90±4
实施例6	203±1	53±2	50±4	-	103±4
实施例7	205±1	48±5	43±5	-	91±6
比较例1	198±1	223±6			223±6
比较例2	204±1	98±11	56±5	49±6	203±6

[0157] 上表 2 中的“开始温度”表示热分解的初始温度，“热容量”表示在热分析时的峰面积。通过比较这些值来评价热稳定性。

[0158] 从实验中可以看出，在不包含氟代碳酸亚乙酯的比较例 1 的电池中，在约 210°C 下诱发一次电解质分解，而在包含氟代碳酸亚乙酯的实施例 1 的电池中，在约 225°C 和 275°C 下诱发两次电解质分解。因此可以看出，抑制了一次产生气体的浓度。

[0159] 此外，从表 2 中可以看出，实施例 1 的电池显示等于比较例 1 的电池的约 50% 的比热容，这表明由产生高热量而导致的安全问题较不严重。特别地，与实施例 1 的电池相比，分别包含 20 重量%和 30 重量%的电解质添加剂的实施例 4 和 5 的电池显示相当低的比热容，这表明实施例 4 和 5 的电池显示优异的稳定性。在使用具有 PC/MP 的组合物的非水电解质的实施例 6 和 7 中显示了这种所产生的热显著减少的现象。

[0160] 同时，与包含 11 重量%电解质添加剂的实施例 1 的电池相比，包含 5 重量%电解质添加剂的比较例 2 的电池显示具有 70% 以上的比热容增加。这意味着，当氟代碳酸亚乙酯以小于 10 重量%的量存在时，尽管添加了其，但是通过添加而获得的效果也相当低。

[0161] [实验例 4]

[0162] 对实施例 1 和 3 及比较例 3 中制造的电池进行针刺试验。将由此获得的结果示于下表 3 中。

[0163] <表 3>

[0164]

	通孔面积比	安全排气口的 切口区域	爆炸	电池容器 的变形
实施例1	30%	第一凹口	X	X
实施例2	30%	第二凹口	X	Δ
实施例3	30%	内部凹口 (增加的直径)	X	Δ
比较例3	18%	第一凹口	O	O

[0165] 从上表 3 中可以看出,当使用具有 30%的通孔面积比的电流中断装置时,电池爆炸和变形都未发生。

[0166] 另一方面,使用具有 18%的通孔面积比的电流中断装置的比较例 3 的电池在针刺试验期间发生爆炸。此外,如实施例 2 和 3 中所示,在其中将第二凹口切开并且气体未从安全排气口平稳地排出的情况中,电池未发生爆炸,但是电池容器发生变形。

[0167] 可以看到,在高容量电池中,在安全排气口的切口部分和电流中断装置的通孔的尺寸不足的情况中,气体不能充分地通过这些元件。此外,可以看到,在其中安全排气口的切口部分设置在电池内部的第二凹口的情况中,尽管使凹口的直径变宽,但是通过在切开之后安全排气口倾斜的内部凹口可能不利地产生对气体排放的阻力。

[0168] 如从上文中显而易见的,电流中断装置的通孔的面积增加,并且使用安全排气口的切口部分作为第一凹口的结构产生电池稳定性提高的效果,以便有效地从电池中排出气体。

[0169] 尽管为了进行说明性目的公开了本发明的优选实施方式,但是本领域的技术人员应理解,在不背离所附权利要求书中公开的本发明的范围和主旨的情况下,可以进行各种修改、增加和替代。

100

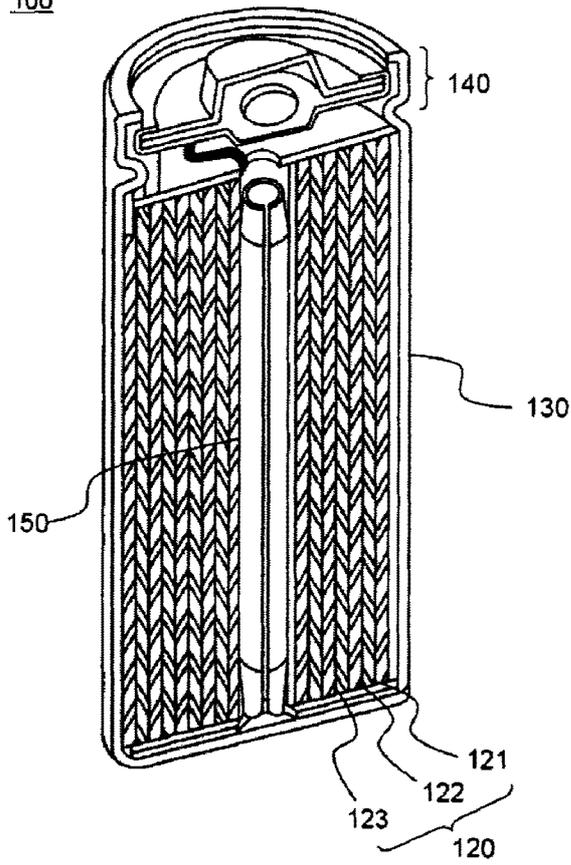


图 1

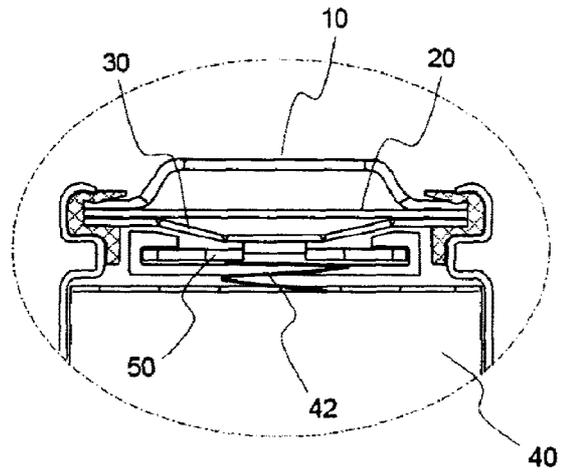


图 2

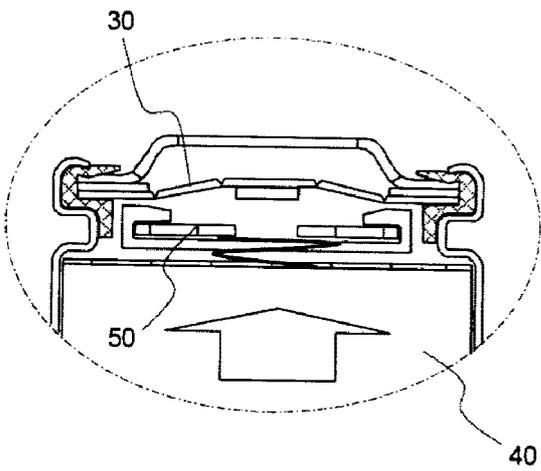


图 3

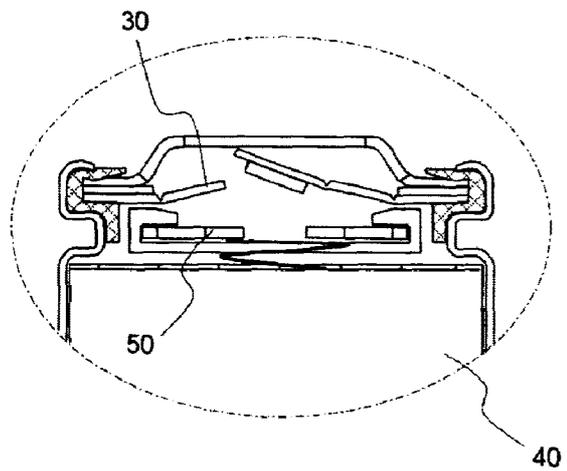


图 4

100

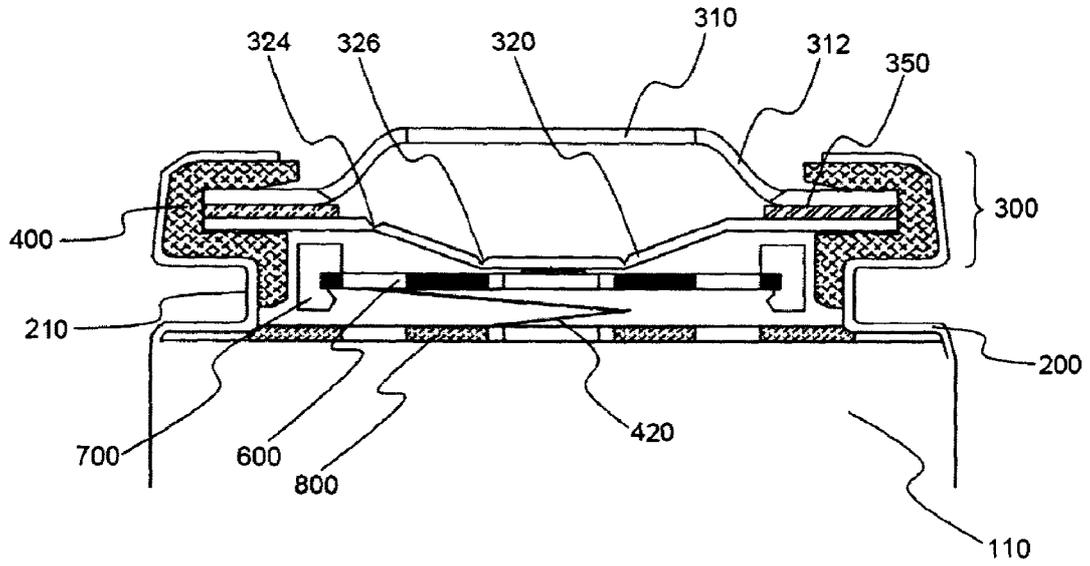


图 5

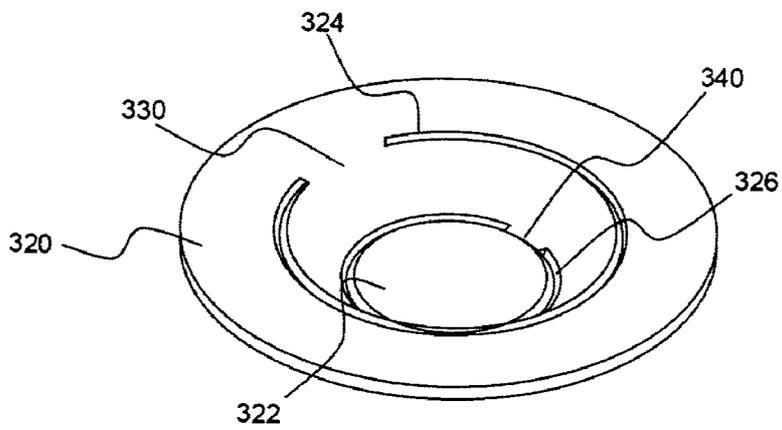


图 6

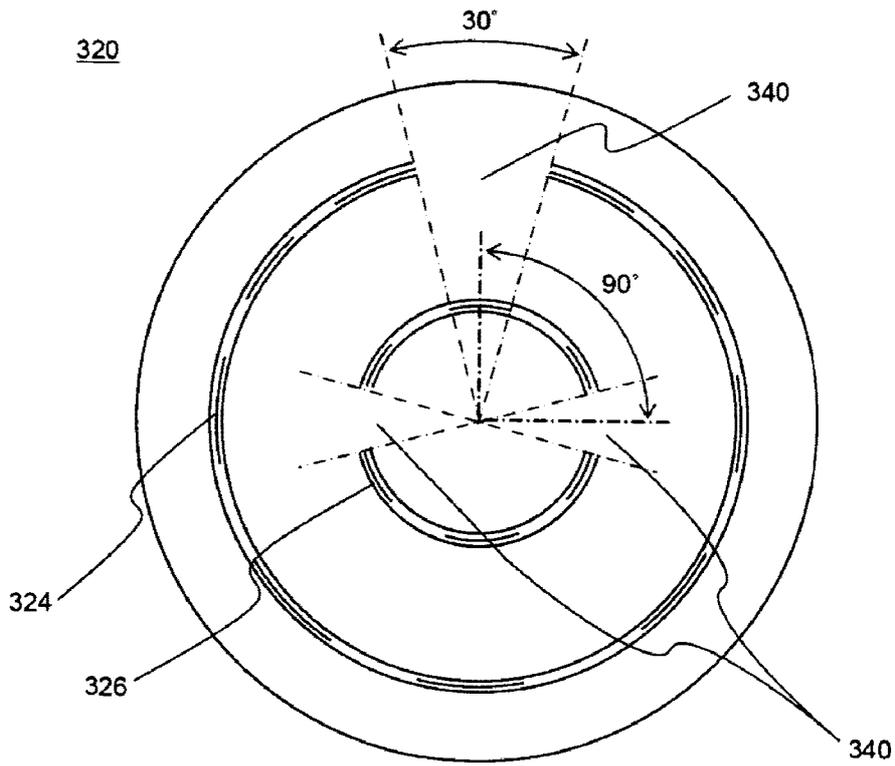


图 7

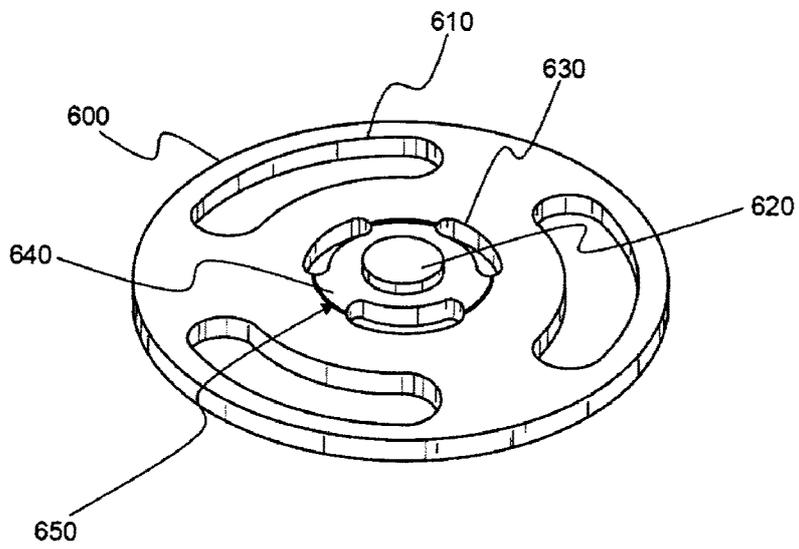


图 8

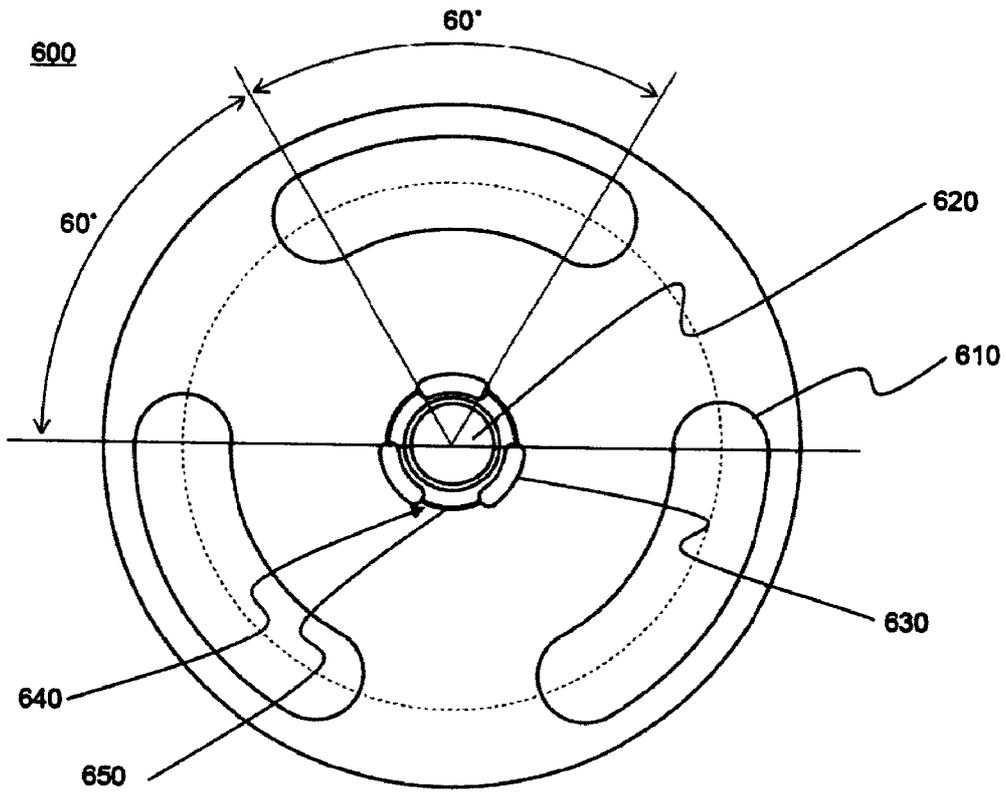


图 9

700

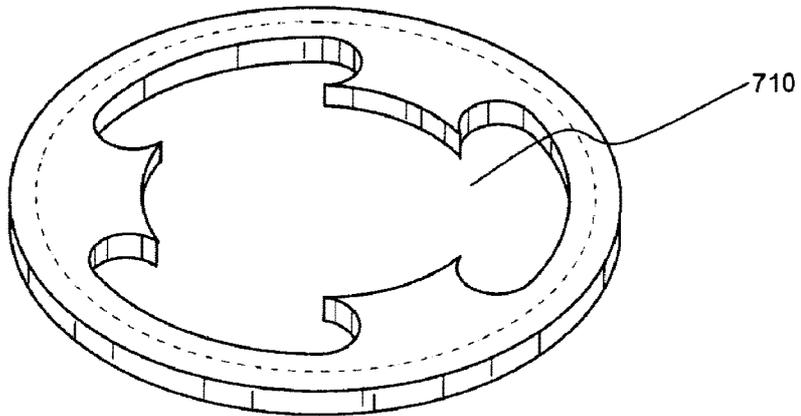


图 10

700

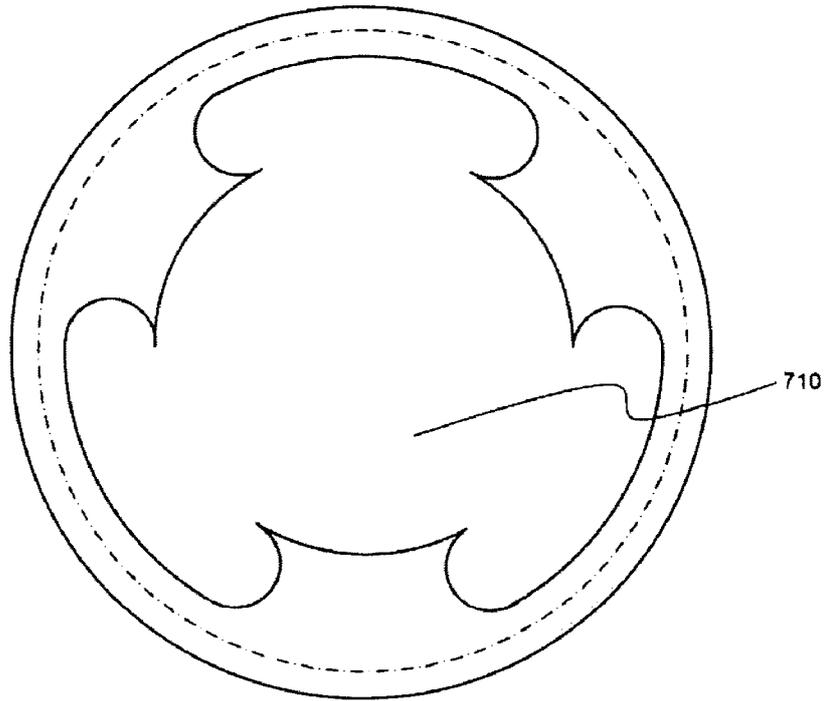


图 11

800

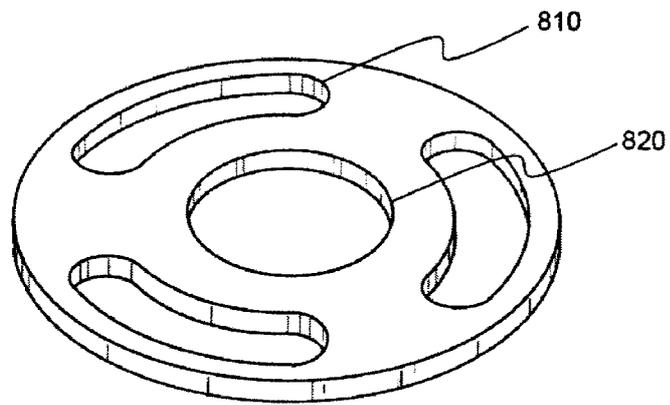


图 12

800

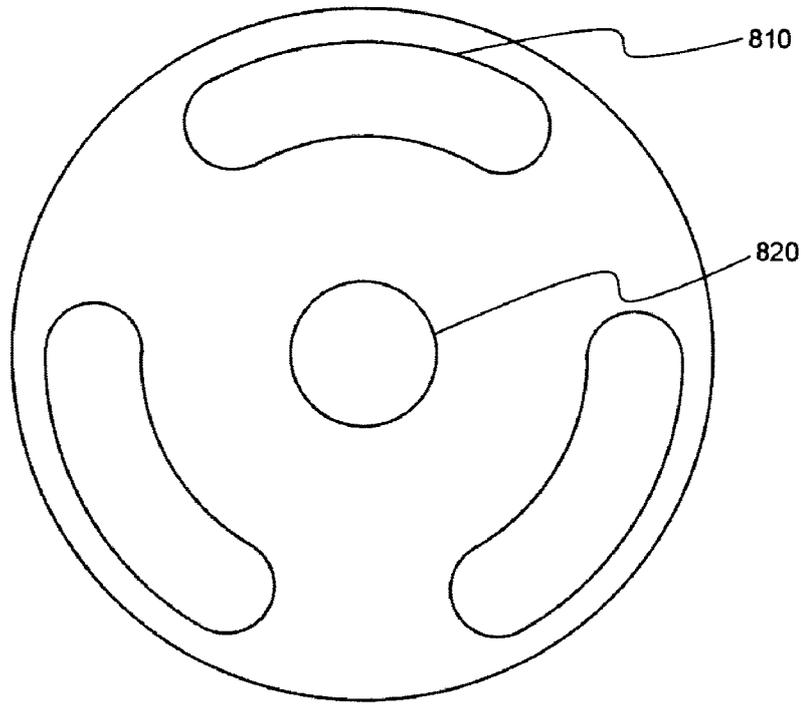


图 13

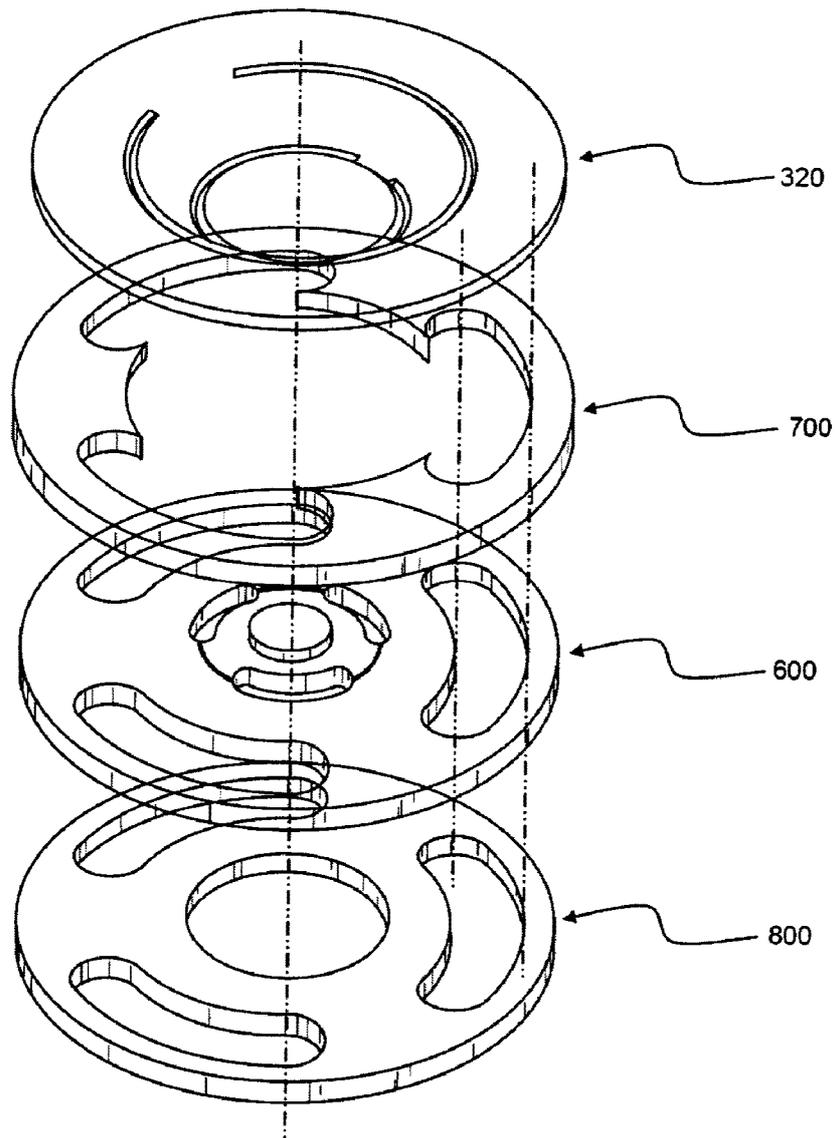


图 14

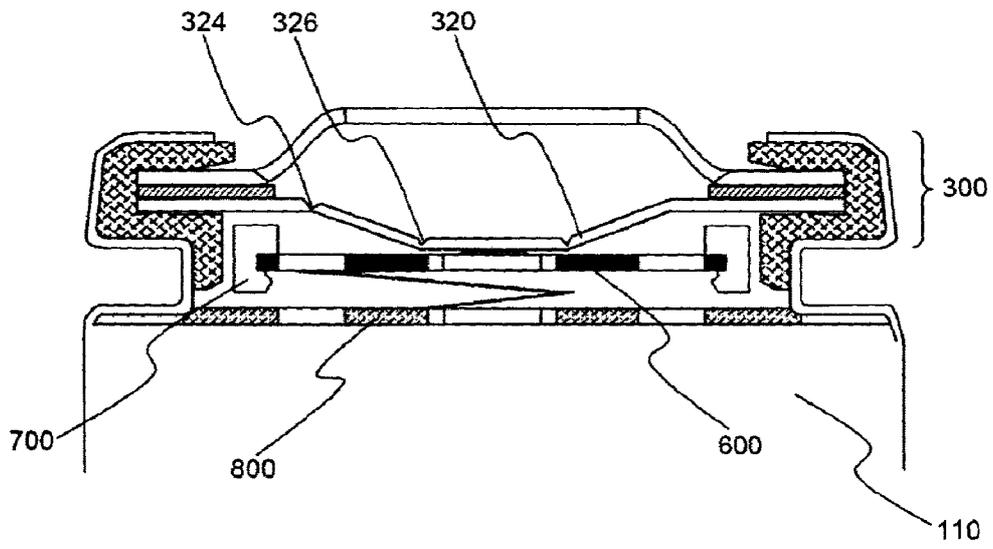


图 15

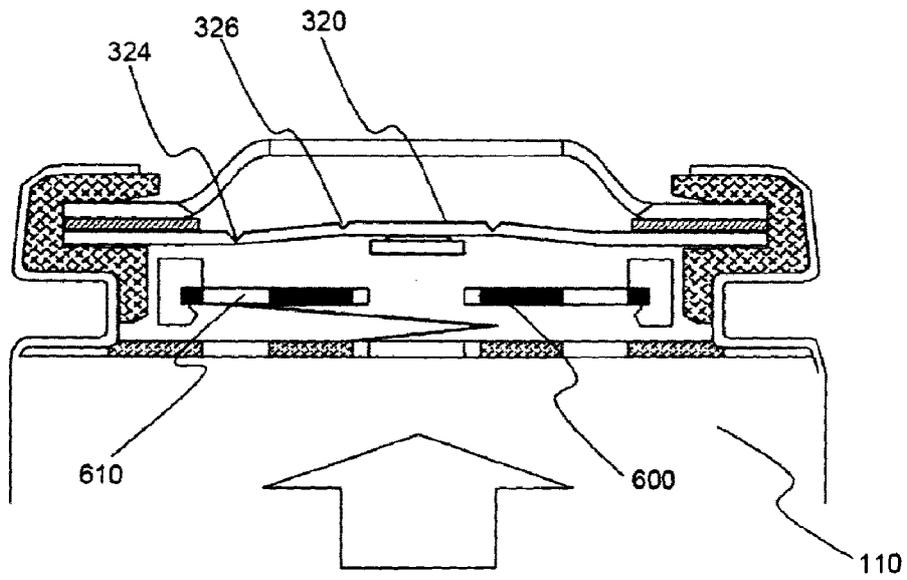


图 16

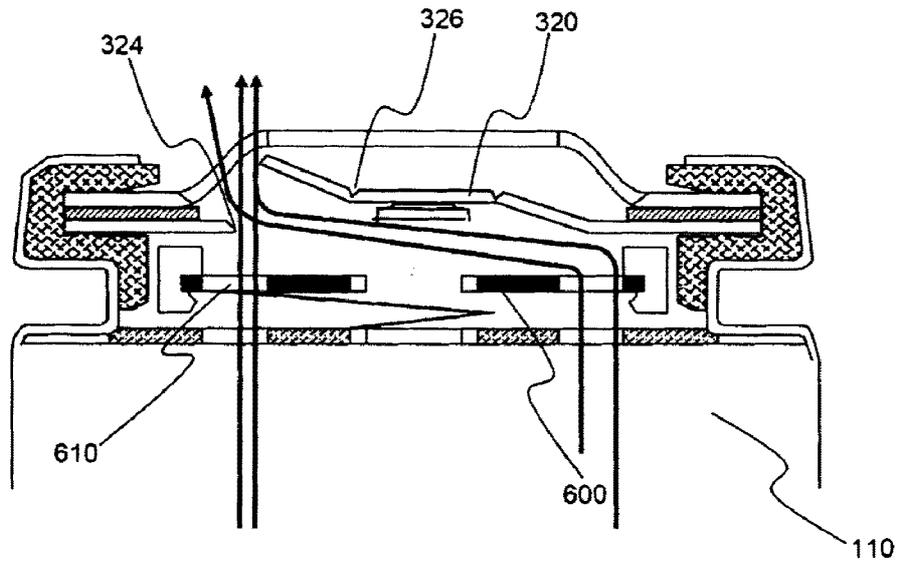


图 17

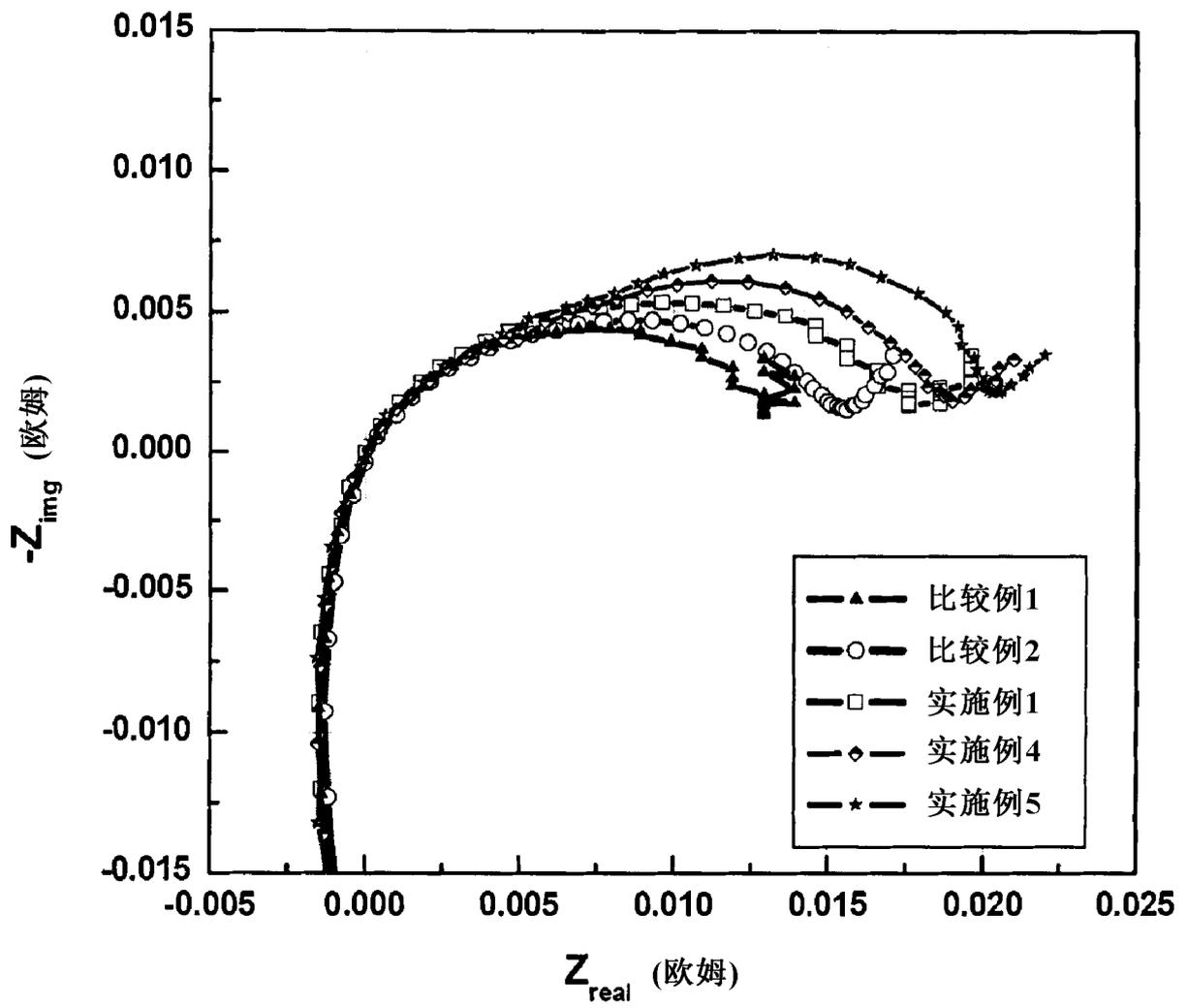


图 18