

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：93135520

※ 申請日期：93.11.19

※IPC 分類：H01M 4/64

一、發明名稱：(中文/英文)

中文：可提昇安全性的電化學電池

英文：ELECTROCHEMICAL CELL HAVING AN IMPROVED SAFETY

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

韓商 LG 化學股份有限公司 / LG CHEM, LTD.

指定 為應受送達人

代表人：(中文/英文) 魯崎鎬 / NO, KI-HO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

韓國漢城市永登浦區汝矣島洞 20 號 / 20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu,
Seoul 150-721, Republic of Korea

國籍：(中文/英文) 韓國 / KR

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 姜熙京 / KANG, HEE-GYOUNG

2. 玄昨瑛 / HYUN, OH-YOUNG

3. 安昶範 / AHN, CHANG-BUM

4. 李香穆 / LEE, HYANG-MOK

國籍：(中文/英文) 1. 韓國 / KR 2. 韓國 KR 3. 韓國 / KR 4. 韓國 KR

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. 韓國/KR；2003/11/21；10-2003-0083116

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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】

本發明係關於一種可提昇安全性的電化學電池。

【先前技術】

目前，對於能源儲存技術的關注與日俱增，特別是關於電化學裝置的應用已延伸到譬如小型行動電話和攝錄影機之可攜式電信設備中以及其他作為電子工具的電力來源，因此漸漸地有越來越多人努力與企圖對這些電化學裝置進行研究與發展。在此方面中，電化學能源儲存裝置已佔掉了大部分的注意力，尤其大部分的興趣都是集中在可充電的二次電池之發展上。

此外，由於電子設備的小型化和降低重量，而也是作為電子設備之電力來源的電池同樣地需要小型化與降低重量。因此，近來為了增加電池的容量密度，也已開始進行關於新設計電池的研究和發展。

韓國專利申請案第 2001-5861 號揭露一種電池，其具有能將活性物質含量最大化的結構以產生一種小型但卻高容量的電池，即一種堆疊的電化學電池，其具有包含複數個堆疊完整電池或雙電池（bicell）以及介於每個堆疊電池的一隔絕層。

然而，由於如上述的高容量電池之實現，例如過度充電/過度放電的預防和電池的內部短路等安全問題也隨之

增加。特別是，有關過度充電、高溫試驗（hot box）和穿釘試驗（nail penetration）的電池安全性更是一個需要急迫解決的問題。

為了改善電池的安全性，目前已有提出一種在電池上安裝有一保護電路或是保護元件之方法，或是一種藉由隔離板以使用熱阻絕之方法。然而，保護電路的使用絕大多數是運用在小型和廉價的電池組上，此外，當熱能突然發生時，由隔離板所達成的熱阻絕機制在許多情況下往往是沒辦法有效進行的。

此外，為了解決有關電池安全性的問題，也有提出一種使用有機電解質添加物之方法，例如美國第 6,074,776 號專利揭露一種例子，其藉由使用一種可聚合單體來避免電池的過度充電。加上，日本早期公開專利申請案第 2000-215909 號揭示一種例子，其加入 1 至 10% 重量百分比之分支聚環芳香族化合物和苯化合物至有機電解質溶劑中。然而，這些有機電解質添加物的使用可能會促進電池效能的衰退。

再則，為了避免電池的過度充電，另一種不同的方式也揭露在日本早期公開專利申請案第 2000-164206 號中。關於該方式係將碳黑作為傳導材料和黏合劑而塗佈在陰極電流集電器上，而陽極活性材料和黏合劑的混合材料隨後塗佈在該層上，如此當電池一充電，該傳導材料層的電阻會增加大約 100 倍，因此而中斷電流的流動。

另外，為了提昇電池安全性，也有改良電極活性材料表面的揭露，如日本早期公開專利申請案特開平第 9-55210 號揭示一種藉著採用熱處理將鈷、鋁和錳鹼性氧化物塗佈在鋰鎳基礎氧化物而製備出的陰極活性材料。日本早期公開專利申請案特開平第 11-16566 號揭露一種塗佈有如鈦、錫、鈹、銅、矽、鎳、鎢、鋳、硼或鉬等金屬及其氧化物的鋰基礎氧化物。同樣地，日本早期公開專利申請案特開平第 11-185758 號揭示一種藉由將採用熱處理將使用一共同沉澱方法的金屬氧化物塗佈在鋰鎂氧化物表面而製備出的陰極活性材料。

然而，上述方法並未能提昇在電極活性材料與電解質反應表面的初始溫度，即在電池過度充電時釋放氧化分子與陰極活性材料的金屬化合時的溫度（熱產生溫度），且也無法降低熱值。

又即，美國專利案號第 5,705,291 號揭露一種增加陰極活性材料之結構穩定性的方法，其藉著將包含有硼酸鹽、鋁酸鹽、矽酸鹽或其混合物的組成物塗佈在陰極活性材料的表面，但是這方法仍舊存在著不足的結構穩定度。

因此，在電池領域中，仍然需要發展一種提昇電池安全性的科技。

【發明內容】

本案發明人發現一種電池的結構，對於有關預防類似

釘子的針狀導體穿刺的電池安全性，可以藉由配置包含陰極電流集電器的陰極而獲得改善，該陰極電流集電器具有塗佈在其單一邊的陰極活性材料和具有相當於 70%至 150%的陰極活性材料塗佈層的厚度而作為最外邊的電極，以便覆蓋電池組合的外表面，且因此根據此事實而創作出本發明。

根據本發明，前述與其他目的可藉由電池的提供而達成，其中數個電極已構成電池，最外層兩個電極都是陰極，陰極的陰極電流集電器是塗佈在其第一表面中帶有陰極活性材料之單一側中，而未塗佈有陰極活性物質的該陰極電流集電器的第二表面是向電池組成的外側放置，以及該陰極電流集電器的厚度是該陰極活性材料塗佈層後度的 70 至 150%。

為使熟悉該項技藝人士瞭解本發明之目的、特徵及功效，茲藉由下述具體實施例，並配合所附之圖式，對本發明詳加說明如后：

【實施方式】

本發明將由以下較佳實施例和所附加的圖示加以詳細地描述。

當執行像穿釘試驗之類的電池安全性之評估實驗時，電池爆炸或燃燒的主要因素往往是由於釘子導體的穿刺所產生的電極變形，使得電流在陰極活性材料和陽極活性材

料之間的接觸區中傳導而產生出的高電阻熱。如果電池內部溫度因該電阻熱而增加超過一個關鍵值時，陰極活性材料的氧化物結構崩潰，因此導致熱能無法控制地大量釋出，於是就發生了電池的燃燒或爆炸。

一般而言，由於陰極活性材料是氧化物，其具有較低導電性且因此相較於陽極活性材料具較高的電阻值，然而一旦譬如釘子的針形導體是金屬時，其相較於陰極或陽極活性材料具更低的電阻值。因此，為了改善在穿釘時會在穿刺區域中發生電阻值降低情況的電池安全性，降低陰極活性材料的電阻值是最關鍵的因素。

因此本案發明人已發現上述結構之電池組合的改良，其能避免釘子穿刺時在釘子和陰極活性材料之間的直接接觸，因此可以避免由於釘子與陰極活性材料間直接接觸所產生的電阻值增加。

現在，本發明關於第 1 圖依據本發明概要揭示，係對電池結構中進行釘子穿透過程中的最外層部分進行更詳細的描述。

請參考第 1 圖，在依據本發明的電池中，最外面的電極是陰極 100 和該陰極 100 的電流集電器 110，僅有其內表面 114 上塗佈有活性材料 120，但其外表面 112 並不塗佈有活性材料 120。相較之下，陽極 300 相對於陰極 100，在陰極和陽極之間留有隔離板 200，且在電流集電器 310 的兩側分別塗佈有活性材料 320。為了方便第 1 圖之說明，

不同於其實際結構，該陰極 100、該隔離板 200 和該陽極 300 之間均稍微有些間距。

當在如此的電池結構中執行穿釘試驗時，即如第 1 圖所示，釘子 400 首先接觸到最外層的陰極電流集電器 110，且當穿刺持續進行時，由於釘子 400 的進入使得該陰極電流集電器 110 向下彎曲，接著塗佈在該陰極電流集電器 110 之內表面 114 的該活性材料 120 也同樣彎曲，這是因為該陰極電流集電器 110 通常是由延性材料（譬如：鋁）所製成，藉著釘子 400 之向下力量影響而往穿刺方向彎曲，從而藉著該釘子 400 的接觸摩擦而拉長，於是塗佈在該陰極電流集電器 110 之內表面 114 的該活性材料 120 則向內捲曲。因此，即使當該釘子 400 到達該隔離板 200 和到了塗佈在陽極 300 的活性材料 320 之時，具有高電阻之該活性材料 120 將不會直接接觸到釘子 400。第 2 圖和第 3 圖所示為順著第 1 圖的 A-A 線及 B-B 線各自拍攝在穿釘試驗之後最外層陰極 100 的變形情況的照片。請特別參考第 3 圖，可以確認釘子（未圖示）穿刺過程的周圍區域，在沒有塗佈陰極活性材料的陰極電流集電器的表面是向下暴露，而在第 3 圖的黑色部分則表示陰極活性材料。因此，相較於釘子直接接觸陰極活性材料，其可以進一步提供較低電阻以防止電池內部的溫度增加超過臨界點，於是避免電池的燃燒和爆炸。

於是，本發明的電池無需附加隔離安全裝置或是額外

的化學添加劑即可確保電池的安全且不會有如前述習用技術之問題發生。

在本發明中，最外層的陰極電流集電器較佳是塗佈一層相當於 70%到 150%的陰極活性材料塗佈層之厚度。這是因為是假如陰極電流集電器的厚度少於陰極活性材料塗佈層厚度的 70%時，該陰極電流集電器不會發生如上述的變形，因此具有高電阻的陰極活性材料將直接接觸釘子。此外，就電池安全而論，增加最外層陰極電流集電器的厚度是有幫助的，但是如果最外層陰極電流集電器的厚度超過陰極活性材料塗佈層厚度的 150%時，就要注意其電池厚度與重量相較於其他厚度沒有超過陰極活性材料塗佈層厚度的 150%之例子是否增加，如果有則會喪失市場價值。

本發明中的電池可以具有由陰極/隔離板/陽極/隔離板/陰極所構成的雙電池 (bicell) 結構，但是其組成並沒有特殊限制。更好的是，本發明中的電池也可以是複數個由陰極/隔離板/陽極所構成的完整電池 (full cell) 結構，或是複數個由陰極/隔離板/陽極/隔離板/陰極或是由連續堆疊的陽極/隔離板/陰極/隔離板/陽極所構成的雙電池結構，且在每一個堆疊電池 (stacked cell) 之間會插入一個隔離板，即如韓國專利申請案第 2001-5861 號所描述者，其揭露在此完整併入參考。

例子：

現在請參照後述的例子以便更加詳細的描述本發明。該實施例僅是為了闡明本發明，不應被理解為本發明範圍及精神之限制。

例 1：製備具有單側塗佈陰極的堆疊電池以作為最外層電極

1.1：陰極的製備

將 LiCoO_2 、炭黑 (carbon black) 和 PVDF 依照 95 : 2.5 : 2.5 之重量比例散佈在 NMP 中以製備出泥漿 (slurry)，所得到的泥漿塗佈於鋁箔紙上，在 130°C 高溫下充分乾燥然後滾壓以製備出一陰極。

在這個情形中，定位在最外層雙電池之最外側的陰極僅塗佈其泥漿於鋁箔之一側 (單側塗佈)，然而定位在其內部的雙電池的陰極為塗佈泥漿在鋁箔兩側。

此鋁箔是一個在單側塗佈陰極之陰極電流集電器，且分別被製造為具有相當於該陰極活化材料塗佈層厚度的 50%，60%，70%，80%，90% 和 100% 之厚度。而單側塗佈陰極的厚度係製造為大於 $90\ \mu\text{m}$ 。雙側塗佈陰極的厚度具有 $140\ \mu\text{m}$ 。

1.2：製備陽極

石墨、acetylene black (乙炔黑) 和 PVDF 依照 94 : 1 : 5 之重量比例散佈在 NMP 中以製備出一泥漿 (slurry)，所

得到的泥漿塗佈於銅電流集電器的雙側，在 80°C 高溫下充分乾燥然後滾壓以製備出一陰極，且該雙側塗佈之陽極的厚度有 138 μm 。

1.3：製備隔離板：隔離膜：聚電解質之聚合物膜

製備一多層的聚合物，其中具有微多孔結構與 20 μm 厚度之聚丙烯膜為第一聚合物層以及一聚偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物 32008（從美國 Solvay 聚合物公司所購得的）作為一第二凝膠聚合物層。而前述之共聚物 32008 可於溫度 50°C 至 60°C 中且丙酮濃度 2% 至 4% 之間溶解，而該共聚物 32008 溶解後所產生的透明溶液是藉著一般塗佈程序以塗佈在由聚丙烯所製成的第一聚合物層的兩側。所塗佈聚合物 32008 的厚度為 1 μm 而最終的多層聚合物膜之厚度為 22 μm 。

1.4：製備內部定位的雙電池

具有塗佈該陰極活性材料於該陰極電流集電器兩側之陰極被裁切成 3 cm x 5 cm 的矩形區域，該矩形區域並不包括給標籤搭貼的部分。具有塗佈陽極活性材料於陽極電流集電器的兩側之陽極被裁切成 3.1 cm x 5.1 cm 的矩形區域，該矩形區域並不包括給標籤搭貼的部分。

製備雙電池之步驟如下：放置雙側已塗佈之陽極在中間以及雙側已塗佈之陰極在兩邊外側以製備出一個雙電

池。放置雙側已塗佈之陰極在中間以及雙側已塗佈之陽極在兩邊外側以製備出另一個雙電池。以前述 1.3 小節的方式製備出的多層聚合物薄膜裁切成 3.2 cm x 5.2 cm 大小，接著將其插入每一個陰極和陽極之間，並藉由高溫形成陰極和陽極之薄板以製備出這些雙電池。

1.5：製備最外層側定位的雙電池

製備定位在最外層側邊的雙電池之步驟如下：每一個陰極以前述之 1.1 小節的方式來製備，即將陰極活性材料分別塗佈在其單側與兩側，並裁切成 3 cm x 5 cm 之矩形區域，此外，留給標籤的部分不在該矩形區域內。將在其兩側塗佈有陽極活性材料之陽極裁切成 3.1 cm x 5.1 cm 之矩形區域，此外，留給標籤的部分不在該矩形區域內。將上述單側塗佈的陰極、兩側塗佈之陽極和兩側塗佈之陰極相繼地堆疊，接著以前述 1.3 小節的方式製備成一多層聚合物膜，並裁切成 3.2 cm x 5.2 cm 大小，且在電極之間插入，最後藉著加熱將其結合而製備出雙電池。

1.6：雙電池的堆疊

如上所述而製備出的雙電池，藉著在雙電池之間插入前述之多層聚合物膜而彼此相繼地堆疊。

1.7.1：製備電池

將前述以堆疊雙電池形成之電池放置在鋁薄片包裝材料中，並將包含有 1:2 重量百分比之 EC/EMC 之 1M LiPF₆ 液態電解質注入該包裝材料中，接著將該含有堆疊雙電池的電池以該鋁薄片包裝材料包裝起來。

比較例 1：製備具有單側塗佈陽極作為最外層電極之堆疊雙電池

除了該單側塗佈陽極是作為最外層電極之外，其餘部份以相同於例 1 之程序製備出電池。

比較例 2：製備具有兩側塗佈陰極作為最外層電極之堆疊雙電池

除了該兩側塗佈陰極是作為最外層電極之外，其餘部份以相同於例 1 之程序製備出電池。

比較例 3：製備具有兩側塗佈陽極作為最外層電極之堆疊雙電池

除了該兩側塗佈陽極是作為最外層電極之外，其餘部份以相同於例 1 之程序製備出電池。

將在例 1 與比較例 1 至 3 所製備出的各個電池分別以符合電池容量 1/2C 的電流充電 (CC-CV, 50 mA 中斷) 到 4.2、4.25、4.3 和 4.35V，接著藉著穿入一具有 2.5 mm 直

徑的鐵製針狀導體至電池中以進行穿釘試驗。根據各個條件的樣品總數是 30，且試驗結果依照在穿釘試驗時爆炸的樣品數目來進行評估。該試驗結果顯示在下述表 1 中。

表 1

	例 1						比較例 1						比較例 2	比較例 3
	50	60	70	80	90	100	50	60	70	80	90	100		
電流集電 器的厚度 (%)*														
4.20 V	7	5	0	0	0	0	14	13	11	13	13	10	15	17
4.25 V	8	8	0	0	0	0	16	17	17	16	19	15	16	17
4.30 V	10	9	0	0	0	0	15	17	18	17	15	16	14	18
4.35 V	10	10	0	0	0	0	15	15	15	17	19	17	19	16
* (最外層單側塗佈電極之電流集電器的厚度/電極活性材料塗佈層的厚度) ×100														

於是可以觀察到在所有比較例中的電池都有爆炸，然而根據本發明之在例 1 中的電池除了具有少於 70%厚度的電流集電器之電池外都不會爆炸。

由前述描述中可以明顯得知，根據本發明的電池能夠在執行穿釘試驗時藉著避免在陰極活性材料和針狀導體之間

的直接接觸而實現電池安全性的改善，且因此可以防止由於內部短路而產生的電池燃燒與爆炸。

雖然本發明之較佳實施例已經揭露了其說明目的與效用，熟習此技術之人士將可以察知其各種可能的改良、增加與替換，而並未違反如以下申請專利範圍所揭示之本發明的範圍與精神。

以上已將本發明專利申請案作一詳細說明，惟以上所述者，僅為本發明專利申請案之較佳實施例而已，當不能限定本發明專利申請案實施之範圍。即凡依本發明專利申請案申請範圍所作之均等變化與修飾等，皆應仍屬本發明專利申請案之專利涵蓋範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係為依照本發明之顯示出釘子穿透電池之過程中的最外層部分之局部概要剖面圖；

第 2 圖係為順著第 1 圖的 A-A 線拍攝已進行穿釘試驗後本發明之電池的陰極之照片；以及

第 3 圖係為順著第 1 圖的 B-B 線拍攝已進行穿釘試驗後本發明之電池的陰極之照片。

【主要元件符號說明】

100 陰極

110 電流集電器

I252603

112 外表面

114 內表面

120 活性材料

200 隔離板

300 陽極

310 電流集電器

320 活性材料

400 釘子

五、中文發明摘要：

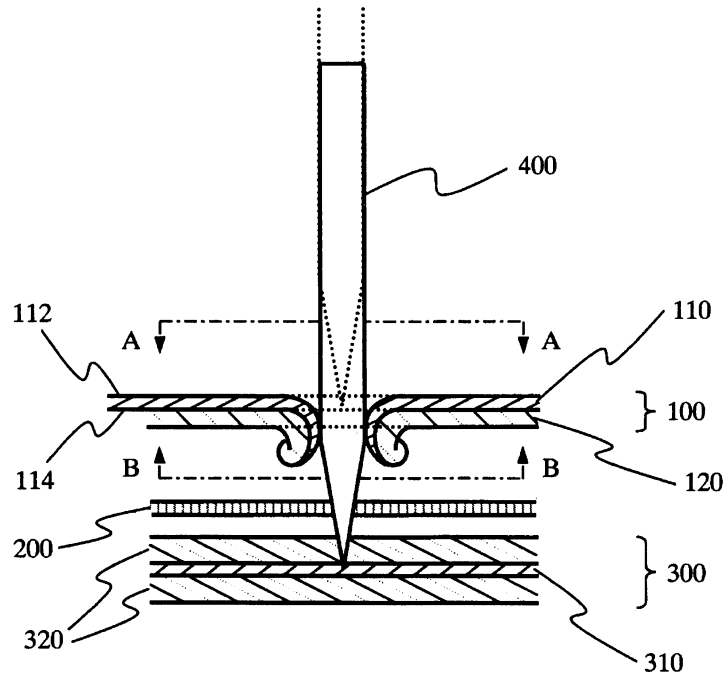
本發明係提供一種可提昇安全性的電化學電池，其以多個電極構成該電池，其最外層兩電極都是陰極，該等陰極的陰極電流集電器是在其第一表面上單側塗佈有陰極活性材料，陰極電流集電器之未塗佈陰極活性材料的其他側是朝向一電池組合的外側放置，以及該陰極電流集電器的厚度是該陰極活性材料塗佈層之厚度的 70%至 150%。根據本發明之電池在穿釘試驗中表現出出色的安全性。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種可提昇安全性的電化學電池，係由複數個電極構成該電池，其最外二層電極都是陰極，該陰極的複數個陰極電流集電器在其複數個第一表面上是具有複數個陰極活性材料的單側塗佈，陰極電流集電器之未塗佈陰極活性材料的其他側是朝向一電池組合的外側放置，以及該複數個（最外層）陰極電流集電器的厚度是陰極活性材料塗佈層之厚度的 70%至 150%。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之可提昇安全性的電化學電池，其中該電池是由陰極/隔離板/陽極/隔離板/陰極所構成的雙電池。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之可提昇安全性的電化學電池，其中該電池是一種堆疊結構的電池，包括至少一隔離板，該隔離板係插入於每個堆疊完整電池或雙電池之間，與一電池單元，該電池單元係可為下列任一種：一由陰極/隔離板/陽極所構成的完整電池與至少一由陰極/隔離板/陽極/隔離板/陰極的組合或是陽極/隔離板/陰極/隔離板/陽極的組合堆疊所構成的雙電池。

十一、圖式：



第1圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100 陰極

110 電流集電器

112 外表面

114 內表面

120 活性材料

200 隔離板

300 陽極

310 電流集電器

320 活性材料

400 釘子

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：