



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118043983 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 14

(21) 申请号 202280063852.8

(22) 申请日 2022.06.07

(30) 优先权数据

2021-160852 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/022947 2022.06.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/053582 JA 2023.04.06

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 坂井全弘 铃木扩哲

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

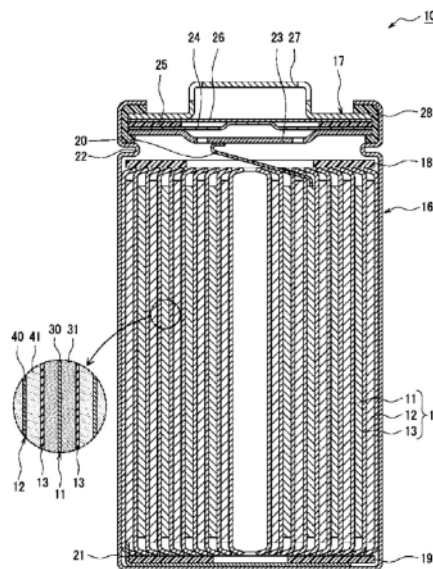
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

二次电池用正极和使用其的二次电池

(57) 摘要

本发明提供高密度且能够抑制电池电阻的正极、和使用该正极的二次电池。作为本发明的一技术方案的二次电池用正极具有：正极集电体、和设于正极集电体的表面的正极合剂层，正极合剂层含有：n种(n为2以上的整数)正极活性物质、以及硬度比n种正极活性物质中的任一种都低的低硬度化合物，相对于100质量份的正极活性物质，正极合剂层中的低硬度化合物的含量大于0.05质量份且小于1.00质量份。



1. 一种二次电池用正极,其具有:正极集电体、和设于所述正极集电体的表面的正极合剂层,

所述正极合剂层含有:n种正极活性物质、以及硬度比所述n种正极活性物质中的任一种都低的低硬度化合物,所述n为2以上的整数,

相对于100质量份的所述n种正极活性物质,所述正极合剂层中的所述低硬度化合物的含量大于0.05质量份且小于1.00质量份。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,

所述n种正极活性物质的平均粒径为两种以上。

3. 根据权利要求2所述的二次电池用正极,其中,

所述n种正极活性物质的最小平均粒径 D_{\min} 为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,所述n种正极活性物质的最大平均粒径 D_{\max} 为所述 D_{\min} 的两倍以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池用正极,其中,

所述n种正极活性物质中的至少一种物质由1个一次颗粒构成、或由2个~5个一次颗粒聚集而形成的二次颗粒构成。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池用正极,其中,

所述n种正极活性物质的组成为两种以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的二次电池用正极,其中,

所述低硬度化合物的莫氏硬度为3以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的二次电池用正极,其中,

所述低硬度化合物为滑石。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的二次电池用正极,其中,

所述n种正极活性物质中的至少一种物质含有Mn。

9. 一种二次电池,其具备:权利要求1~8中任一项所述的二次电池用正极、分隔件、隔着所述分隔件与所述二次电池用正极相对的二次电池用负极、以及电解质。

二次电池用正极和使用其的二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用正极和使用其的二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解质二次电池的电极通常具有金属制的集电体和形成于集电体的表面的合剂层。在合剂层中,除了包含作为主要成分的活性物质之外,还包含介于活性物质彼此之间而形成导电通路的导电剂等。在专利文献1中公开了,以提高电解液对于负极的润湿性为目的,使负极合剂层含有粘土矿物的技术。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2008-71757号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 然后,近年来,为了提高电池特性,谋求正极合剂层的高密度化。为了使正极合剂层高密度化,例如,只要提高对正极进行压延时的线压力即可。但是,本发明人等进行了深入研究,结果发现:即使提高对正极进行压延时的线压力,正极合剂层的密度也不会提高到一定值以上。即使以超过该极限值的线压力对正极进行压延,正极活性物质也会产生裂缝,会在正极活性物质的内部产生无法取得导电通路而无助于充放电的部分,电池电阻上升。此外,在专利文献1的技术中,没有考虑到粘土矿物给正极合剂层的充电密度带来的影响。

[0008] 本发明的目的在于,提供高密度且能够抑制电池电阻的正极和使用该正极的二次电池。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 作为本发明的一技术方案的二次电池用正极的特征在于,其具有正极集电体和设于正极集电体的表面的正极合剂层,正极合剂层含有n种(n为2以上的整数)正极活性物质和硬度比n种正极活性物质中的任一种都低的低硬度化合物,相对于100质量份的正极活性物质,正极合剂层中的低硬度化合物的含量大于0.05质量份且小于1.00质量份。

[0011] 作为本发明的一技术方案的二次电池具备:上述二次电池用正极、分隔件、隔着分隔件与二次电池用正极相对的二次电池用负极、以及电解质。

[0012] 发明的效果

[0013] 本发明的二次电池用正极具有高密度的正极合剂层且能够抑制电池电阻。本发明的二次电池具有优异的电池特性。

附图说明

[0014] 图1是作为实施方式的一个例子的非水电解质二次电池的剖视图。

[0015] 图2是表示压延时的正极合剂层的填充密度与正极的延展之间的关系的图。

具体实施方式

[0016] 如上述那样,在二次电池中,正极合剂层的高密度化是重要的课题。本发明人等为了解决该课题而进行了深入研究,其结果发现:通过使正极合剂层含有两种以上的正极活性物质和硬度比这些正极活性物质中的任一种都低的低硬度化合物,并使正极合剂层中的低硬度化合物的含量为规定范围,能够兼顾正极合剂层的高密度化和电阻的抑制。推测其原因在于,在对正极进行压延时,由于在正极活性物质之间存在低硬度化合物,因此正极活性物质易于移动,正极活性物质的裂纹得到抑制。在正极合剂层含有n种(n为2以上的整数)正极活性物质的情况下,该效果更显著。例如,在正极合剂层含有平均粒径不同的两种以上的正极活性物质的情况下,正极活性物质的颗粒彼此间的接触点变多而变得更不易压延,因此能够更显著地获得低硬度化合物的效果。

[0017] 以下,参照附图并详细说明本发明的电池用电极合剂和非水电解质二次电池的实施方式的一个例子。此外,最初就设想好选择性地组合以下说明的多个实施方式和变形例。

[0018] 以下,例示出将卷绕型的电极体14收纳于有底圆筒形状的外装罐16的圆筒形电池10,但外壳体并不限定于圆筒形的外装罐,例如可以为方形的外装罐(方形电池)、硬币形的外装罐(硬币形电池),也可以为由包含金属层和树脂层的层压片构成的外壳体(叠层电池)。另外,电极体并不限定于卷绕型,也可以为多个正极和多个负极隔着分隔件交替层叠而成的层叠型的电极体。本发明的二次电池用正极还能够适用于使用水系电解质的水系电解质二次电池,但在使用非水电解质的非水电解质二次电池中特别有效。

[0019] 图1是作为实施方式的一个例子的圆筒形电池10的剖视图。如图1所示,圆筒形电池10具备卷绕型的电极体14、非水电解质、以及收纳电极体14和非水电解质的外装罐16。电极体14具有正极11、负极12和分隔件13,且具有将正极11和负极12隔着分隔件13卷绕成漩涡状的卷绕构造。外装罐16为在轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,通过封口体17堵塞外装罐16的开口部。以下,为了方便说明,以电池的封口体17侧为上,外装罐16的底部侧为下。

[0020] 非水电解质包含非水溶剂、于非水溶剂中溶解的电解质盐。作为非水溶剂,例如可以使用酯类、醚类、腈类、酰胺类、及它们的两种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分以氟等卤素原子取代而得到的卤素取代体。作为非水溶剂的一个例子,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)和它们的混合溶剂等。作为电解质盐,例如使用 LiPF_6 等锂盐。此外,非水电解质不限于液体电解质,也可以是固体电解质。

[0021] 构成电极体14的正极11、负极12和分隔件13均为带状的长条体,通过卷绕为漩涡状而在电极体14的径向交替层叠。为了防止锂的析出,负极12以比正极11大一圈的尺寸形成。即,负极12以比正极11在长边方向和宽度方向(短边方向)长地形成。分隔件13以至少比正极11大一圈的尺寸形成,例如以夹持正极11的方式配置两张。电极体14具有通过焊接等连接于正极11的正极引线20和通过焊接等连接于负极12的负极引线21。

[0022] 在电极体14的上下分别配置绝缘板18、19。在图1示出的例子中,正极引线20通过绝缘板18的贯通孔而向封口体17侧延伸,负极引线21通过绝缘板19的外侧而向外装罐16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等连接于封口体17的内部端子板23的下表面,与内部端子板23电连接的封口体17的顶板即盖体27成为正极端子。负极引线21通过焊接等连接于外

装罐16的底部内表面,外装罐16成为负极端子。

[0023] 外装罐16与封口体17之间设有垫片28,确保电池内部的密闭性。在外装罐16上形成有侧面的一部分向内侧凸出的、支撑封口体17的沟槽部22。沟槽部22优选沿着外装罐16的圆周方向形成环状,以其上表面支撑封口体17。通过沟槽部22和与封口体17铆接的外装罐16的开口端部,封口体17被固定于外装罐16的上部。

[0024] 封口体17具有从电极体14侧依次层叠有内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖体27而成的构造。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形状,除绝缘构件25以外的各构件互相电连接。下阀体24和上阀体26在各自的中央部连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。在因异常发热而电池的内压上升时,下阀体24以将上阀体26向盖体27侧向上推入的方式变形而断裂,从而下阀体24与上阀体26之间的电流流路被阻断。内压进一步上升时,上阀体26断裂,气体从盖体27的开口部被排出。

[0025] 以下,对于构成电极体14的正极11、负极12、分隔件13,特别针对正极11进行详细说明。

[0026] [正极]

[0027] 正极11具有正极集电体30和设于正极集电体30的表面的正极合剂层31。正极集电体30可以使用铝、铝合金等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。正极合剂层31优选设于正极集电体30的两面。

[0028] 正极合剂层31含有n种(n为2以上的整数)正极活性物质和硬度比n种正极活性物质中的任一种都低的低硬度化合物。由此,能够获得高密度且能够抑制电池电阻的正极。

[0029] 将正极活性物质分类成n种的指标例如是平均粒径。即,n种正极活性物质的平均粒径可以为两种以上。在本说明书中,平均粒径是指,体积基准的中值粒径(D50)。D50是指体积基准的粒度分布中频率的累积从粒径小者起成为50%的粒径,也被称为中位径。正极活性物质的粒度分布可以使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如MicrotracBEL Corp.制、MT3000II)、将水作为分散介质而测定。

[0030] n种正极活性物质的最小平均粒径 D_{\min} 可以为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,n种正极活性物质的最大平均粒径 D_{\max} 可以为 D_{\min} 的两倍以上。由此,正极合剂层的填充密度提高。 D_{\max} 的上限值例如为 D_{\min} 的10倍。例如,正极活性物质由平均粒径不同的两种颗粒构成,较小的颗粒的平均粒径 D_{\min} 为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,较大的颗粒的平均粒径 D_{\max} 为 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,能够设为 $2 \leq D_{\max}/D_{\min} \leq 10$ 。

[0031] n种正极活性物质中的至少一种由1个一次颗粒构成、或由2个~5个一次颗粒聚集而形成的二次颗粒构成。较小的颗粒优选为这样的聚集的一次颗粒较少的颗粒。例如,具有 D_{\min} 的类型的正极活性物质可以为这样的聚集的一次颗粒较少的颗粒。

[0032] 将正极活性物质分类成n种的指标例如为组成。即,n种正极活性物质的组成可以为两种以上。正极活性物质例如为含有锂的过渡金属复合氧化物。作为含有锂的过渡金属复合氧化物所含有的元素,可举出Ni、Co、Mn、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ge、Sn、Pb、Sc、Ti、Si、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ru、Rh、Re、Pd、Ir、Ag、Bi、Sb、B、Al、Ga、In、P、Zr、Hf、Nb、Mo、W等。含有锂的过渡金属复合氧化物优选含有Ni。

[0033] 含有锂的过渡金属复合氧化物的优选的一个例子具有层状岩盐型的晶体结构,是由通式: $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (式中,M为从由Al、Mn、Co组成的组中选择出的至少一种, $0.3 \leq x < 1.0$)

表示的复合氧化物。Ni含量较多的复合氧化物对于电池的高容量化是有效的。能够使用ICP发光分光分析装置(Thermo Fisher Scientific制的iCAP6300)等来测定复合氧化物的组成。

[0034] n种正极活性物质中的至少一种也可以含有Mn。例如,由于含有Ni、Co和Mn的NCM系的含有锂的过渡金属复合氧化物比含有Ni、Co和Al的NCA系的含有锂的过渡金属复合氧化物硬,因此,低硬度化合物的效果更显著。

[0035] 相对于100质量份的正极活性物质,正极合剂层中的低硬度化合物的含量大于0.05质量份且小于1.00质量份。在低硬度化合物的含量为0.05质量份以下的情况下,没有表现出基于低硬度化合物的效果。在低硬度化合物的含量为1.00质量份以上的情况下,因低硬度化合物的存在而使导电通路变少,从而电阻上升。即,通过使正极合剂层以规定比例含有低硬度化合物,能够抑制电阻。相对于100质量份的正极活性物质,正极合剂层中的低硬度化合物的含量优选为0.06质量份~0.99质量份,更优选为0.08质量份~0.50质量份。

[0036] 正极合剂层31所含有的低硬度化合物的莫氏硬度优选为3以下。若低硬度化合物的莫氏硬度为3以下,则能够更抑制压延时的正极活性物质的裂纹。

[0037] 低硬度化合物例如为滑石。滑石的莫氏硬度为1,是无机矿物中最柔软的矿物。滑石的组成能够由 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 表示。

[0038] 在后述的正极合剂层的制作方法中,与正极活性物质混合之前的低硬度化合物的平均粒径例如为 $0.1\mu m \sim 5.0\mu m$,优选为 $0.3\mu m \sim 3.0\mu m$,更优选为 $0.5\mu m \sim 2.0\mu m$ 。与正极活性物质混合后的低硬度化合物的平均粒径也可以小于上述值。

[0039] 正极合剂层31也可以还含有导电剂。导电剂在正极合剂层31中形成导电通路,从而抑制电阻。作为导电剂,能够例示出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系颗粒。它们可以单独使用,也可以两种以上组合使用。相对于100质量份的正极活性物质,导电剂的含量例如为0.1质量%~5.0质量%。

[0040] 正极合剂层31也可以还含有粘结剂。作为粘结剂,能够例示出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等。这些树脂可以与羧甲基纤维素(CMC)或其盐等纤维素衍生物、聚环氧乙烷(PEO)等并用。相对于100质量份的正极活性物质,粘结剂的含量例如为0.1质量%~5.0质量%。

[0041] 接下来,对于正极11的制作方法进行说明。正极11例如能够通过如下方式制作:在正极集电体30上涂布正极合剂浆料,在使涂膜干燥之后进行压延,从而在正极集电体30的两面形成正极合剂层31。正极合剂浆料例如包含正极活性物质、低硬度化合物、导电剂和粘结剂。正极合剂浆料的分散介质并没有特别限定,但作为一个例子,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。在低硬度化合物与其他的构成成分混合之前,低硬度化合物可以通过混合机等与正极活性物质混合。由此,能够使低硬度化合物介于正极活性物质彼此之间。

[0042] 与不含有低硬度化合物的正极合剂层(参考层)相比,含有低硬度化合物的正极合剂层31(本实施方式)能够增大填充密度。图2是表示压延时的正极合剂层31的填充密度与正极11的延展之间的关系的图。在参考层中,当提高压延时的线压力时,能够在正极未延展的情况下将填充密度提高至规定密度。但是,之后即使提高线压力,填充密度也难以提高,最终,填充密度未大于最大填充密度a,仅是正极在延展。在本实施方式中,观察到与参考层相同的倾向,但比起参考层,提高线压力、填充密度也难以提高时的填充密度更高,最大填

充密度b高于最大填充密度a。以下,将能够得到最大填充密度的最低线压力称作最低填充线压力。

[0043] [负极]

[0044] 负极12具有负极集电体40和设于负极集电体40的表面的负极合剂层41。负极集电体40可以使用铜等在负极极12的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等。负极合剂层41优选设于负极集电体40的两面。负极12例如能够通过如下方式制作:在负极集电体40上涂布负极合剂的浆料,在使涂膜干燥之后进行压延,从而在负极集电体40的两面形成负极合剂层41。负极合剂层41例如包含负极活性物质和粘结剂。

[0045] 作为负极合剂层41所含有的负极活性物质,例如包含能够可逆地吸藏、释放锂离子的碳系活性物质。优选的碳系活性物质为鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨(MAG)、石墨化中间相炭微球(MCMB)等人造石墨等石墨。另外,作为负极活性物质可以使用由Si和含有Si的化合物中的至少一者构成的Si系活性物质,也可以并用碳系活性物质和Si系活性物质。

[0046] 作为负极合剂层41所含有的粘结剂,与正极11的情况同样地,也能够使用氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等,但优选使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。另外,负极合剂层41进一步优选包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。其中优选将SBR、与CMC或其盐、PAA或其盐组合使用。此外,在负极合剂层41中,也可以包含导电剂。

[0047] [分隔件]

[0048] 分隔件13可以使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。作为多孔性片的具体例,可以举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件13的材质,优选为聚乙烯、聚丙烯、乙烯与 α 烯烃的共聚物等聚烯烃、纤维素等。分隔件13可以为单层结构、层叠结构中的任意种。也可以在分隔件13的表面形成包含无机颗粒的耐热层、由芳族聚酰胺树脂、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等耐热性较高的树脂构成的耐热层等。

[0049] 实施例

[0050] 下面,通过实施例对本发明进行进一步说明,但本发明不限于这些实施例。

[0051] <实施例1>

[0052] [正极的制作]

[0053] 作为正极活性物质,使用了将平均粒径为 $17\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 的两种含有锂的过渡金属复合氧化物以50:50的质量比混合而成的物质。两种含有锂的过渡金属复合氧化物的组成相同,均为NCM系。作为低硬度化合物,使用了平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ 的滑石。使用混合机将正极活性物质和滑石以100:0.30的质量比进行混合而得到了其混合物。将该混合物、乙炔黑(AB)和聚偏二氟乙烯(PVDF)以98.4:0.7:0.9的固体成分质量比进行混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质,制备了正极合剂浆料。接下来,在由铝箔形成的正极集电体上涂布正极合剂浆料,使涂膜干燥,在以事先另行测得的最低填充线压力进行压延之后,按规定的电极尺寸切断而得到了正极。

[0054] [非水电解质的制备]

[0055] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)以20:5:75的体积比混合。以成为1.35摩尔/升的浓度使六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解于该混合溶剂,制备了非水电解质。

[0056] [试验电池单元的制作]

[0057] 使上述正极与由锂金属箔构成的负极隔着分隔件相对配置来构成电极体,将电极体和上述非水电解质收纳在使用铝层压片构成的外壳体中。之后,封住外壳体的开口部而得到了试验电池单元(非水电解质二次电池)。

[0058] [直流电阻(DCIR)的评价]

[0059] 对于试验电池单元,在25℃的环境下,以0.3C的恒定电流进行充电,直至充电状态(SOC)达到50%,之后,以1C的恒定电流进行10秒钟的恒定电流放电。将开路电压(OCV)与从放电起10秒后的闭路电压(CCV)之差除以从放电起10秒后的放电电流而得到的值设为直流电阻(DCIR)。

[0060] <实施例2~实施例4、比较例1~比较例3>

[0061] 在正极的制作中,如表1所示那样变更了所使用的滑石的平均粒径和量,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元,并进行了评价。在表1中,示出实施例1~实施例4和比较例1~比较例3的DCIR的评价结果。需要说明的是,最低填充线压力使用了对实施例、比较例分别进行测定而得到的值。

[0062] [表1]

	低硬度化合物		DCIR@SOC50% [Ω]
	平均粒径 [μm]	含量 (/正极活性物质量) [质量%]	
[0063] 实施例 1	0.6	0.30	3.98
实施例 2	1.0	0.10	3.67
实施例 3	1.0	0.30	3.58
实施例 4	1.5	0.30	3.29
比较例 1	1.0	0.05	5.00
比较例 2	1.0	1.00	5.05
比较例 3	-	无	4.52

[0064] <实施例5>

[0065] 使用平均粒径1.0μm的滑石,使用混合机将正极活性物质和滑石以100:0.10的质量比混合而得到了其混合物,将该混合物、AB、CNT和PVDF以98.0:0.7:0.4:0.9的固体成分质量比混合,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元,并进行了评价。

[0066] <实施例6、比较例4~比较例6>

[0067] 在正极的制作中,如表2所示那样变更了所使用的滑石的平均粒径和量,除此以外,与实施例1同样地制作了试验电池单元,并进行了评价。在表2中,示出实施例5、6和比较例4~比较例6的DCIR的评价结果。需要说明的是,最低填充线压力使用了对实施例、比较例分别进行测定而得到的值。

[0068] [表2]

	低硬度化合物		DCIR@SOC50% [Ω]
	平均粒径 [μm]	含量 (/ 正极活性物质量) [质量 %]	
[0069] 实施例5	1.0	0.10	2.50
实施例6	1.0	0.30	2.36
比较例4	1.0	0.05	2.60
比较例5	1.0	1.00	3.00
比较例6	—	无	2.59

[0070] 如表1所示,与比较例1~比较例3的试验电池单元相比,在正极合剂层中含有规定量的滑石的实施例1~实施例4的试验电池单元的DCIR均较小。另外,如表2所示,在使用了CNT的情况下,也观察到相同的倾向。

[0071] 附图标记说明

[0072] 10、圆筒形电池;11、正极;12、负极;13、分隔件;14、电极体;16、外装罐;17、封口体;18;19、绝缘板;20、正极引线;21、负极引线;22、沟槽部;23、内部端子板;24、下阀体;25、绝缘构件;26、上阀体;27、盖体;28、垫片;30、正极集电体;31、正极合剂层;40、负极集电体;41、负极合剂层。

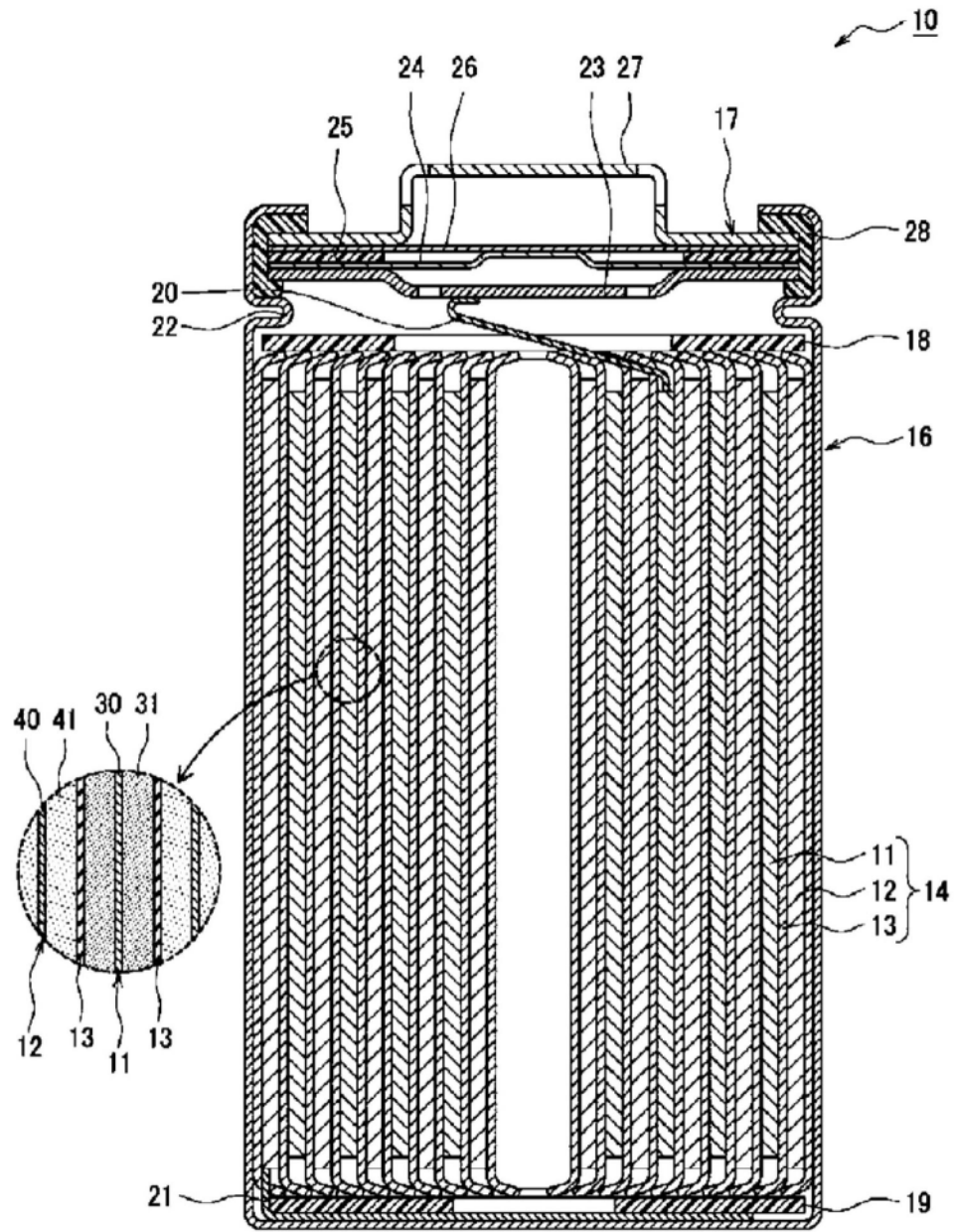


图1

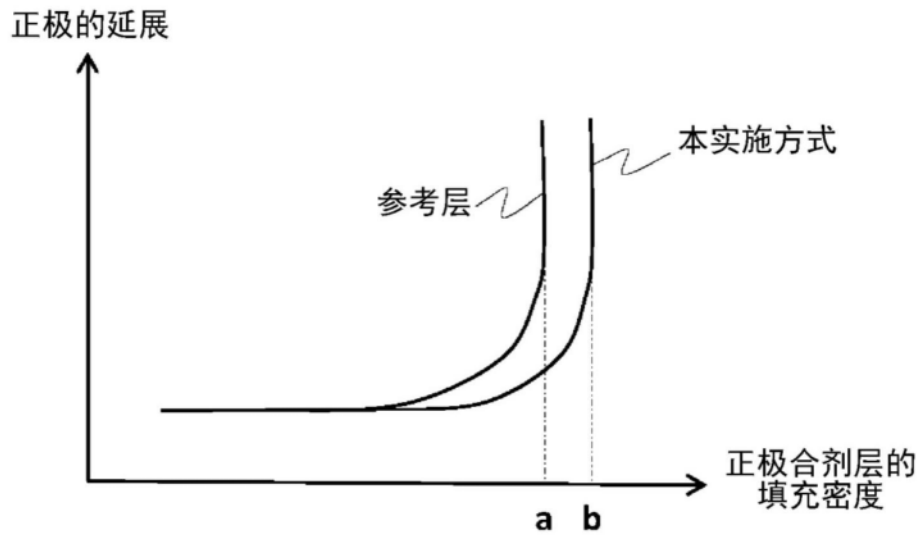


图2