

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813602.3

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100438193C

[22] 申请日 2003.4.11 [21] 申请号 03813602.3

[30] 优先权

[32] 2002.4.12 [33] JP [31] 110851/2002

[32] 2003.3.25 [33] JP [31] 83135/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004636 2003.4.11

[87] 国际公布 WO2003/088404 日 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.13

[73] 专利权人 株式会社东芝

地址 日本东京

[72] 发明人 林田浩孝 矢岛亨

[56] 参考文献

CN1337756A 2002.2.27

US2002/0164528A1 2002.11.7

审查员 张莉_3

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 李家麟

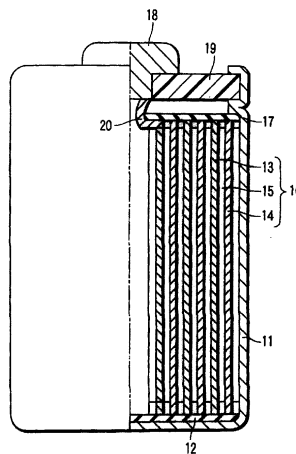
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 6 页

[54] 发明名称

无水电解液蓄电池

[57] 摘要

一种包括电极组件的无水电解液蓄电池，该电极组件具有在正极集电器至少一面形成正极活性材料层的高密度正极、在负极集电器至少一面形成负极活性材料层的高密度负电极以及插在正负电极间的隔膜，还具有无水电解液浸渍电极组件的结构，其中正极的正极活性材料层单位面积的比表面积是负极的负极活性材料层单位面积的比表面积的 0.5~1.0 倍，负电极与正电极相对，中间夹有隔膜。



1. 一种无水电解液蓄电池，其特征在于，包括一电极组件，所述电极组件具有在正电极集电器至少一面形成正极活性材料层的正电极，其密度为不小于 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、在负极集电器至少一面形成负极活性材料层的负电极，其密度不小于 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ，以及插在正负电极之间的隔膜，还具有用无水电解液浸渍电极组件的结构，

其中正电极的正极活性材料层单位面积的比表面积是负电极的负极活性材料层单位面积的比表面积的 $0.5\sim 1.0$ 倍，负电极与正电极相对，中间夹有隔膜。

2. 如权利要求 1 的无水电解液蓄电池，其中正电极的密度为 $3.0\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，负电极的密度为 $1.3\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 。

3. 一种无水电解液蓄电池，其特征在于，包括一电极组件，所述电极组件具有在正电极集电器至少一面形成正极活性材料层的正电极，其密度为不小于 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、在负极集电器至少一面形成负极活性材料层的负电极，其密度不小于 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ，以及插在正负电极之间的隔膜，还具有用无水电解液浸渍电极组件的结构，

其中在正电极的正极活性材料层的形成表面形成多条槽，使槽端部在正极活性材料层边缘打开，而且

槽以正极活性材料层每毫米长度 $1\sim 10$ 条槽的频度形成，槽截面积占正极活性材料层截面积的比例为 $1\sim 20\%$ 。

4. 如权利要求 3 的无水电解液蓄电池，其中正电极的密度为 $3.0\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，负电极的密度为 $1.3\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 。

5. 如权利要求 3 的无水电解液蓄电池，其中通过把具有正极活性材料层的正电极通过一对滚筒而形成所述多条槽，而滚筒中至少一个是凸板滚筒。

6. 如权利要求 3 的无水电解液蓄电池，其中所述多条槽具有倒梯形截面。

7. 如权利要求 3 的无水电解液蓄电池，其中所述多条槽形成在正电极的正极活性材料层的形成表面，与正电极纵向成 $45^\circ\sim 75^\circ$ 角。

8. 如权利要求 3 的无水电解液蓄电池，其中所述多条槽形成在正电极上下两面的正极活性材料层的形成表面，与正电极纵向成 $45^\circ\sim 75^\circ$ 角，当通过正电极一面观看时，上下两面的槽相互交叉。

9. 如权利要求 3 的无水电解液蓄电池，其中每条槽在正电极的正极活性材料

层的形成表面被形成为曲线。

10. 如权利要求 1 的无水电解液蓄电池，其中正电极的密度为 $3.1-3.5\text{g/cm}^3$ ，高密度负电极的密度为 $1.35-1.60\text{g/cm}^3$ 。

11. 如权利要求 3 的无水电解液蓄电池，其中正电极的密度为 $3.1-3.5\text{g/cm}^3$ ，高密度负电极的密度为 $1.35-1.60\text{g/cm}^3$ 。

无水电解液蓄电池

技术领域

本发明涉及一种无水电解液蓄电池。

背景技术

作为锂离子蓄电池，已知有一种蓄电池的结构把锂复合氧化物用作正极活性材料，把允许掺入和不掺入锂离子的碳质材料用作负极活性材料。这种锂离子蓄电池有望被用作优良电源，因为该蓄电池小而轻，单个电池电压高，可得到高的能量密度。

普通的锂离子蓄电池利用高度密实的正负电极实现了高能量密度。然而，在这种包括高度密实的正负电极的锂离子蓄电池中，初始特性尤其是放电特性在大电流放电时不稳定，充/放电循环特性变劣。

日本专利申请 KOKAI 公报 No. 11-86870 揭示的一种正电极，直线槽形成在去极化混合层内，后方形成在集电器主表面上，而且含有参与电化反应的材料，使各槽两端在去极化混合层边缘打开。本发明的主要目的在于，若蓄电池内部温度因短路或电流异常和电极材料或电解液气化而升高，可将气体通过槽迅速排出电极。作为槽的辅助作用，还描述了注液时间的缩短。然而，该发明并未提及例如选用的槽形式与蓄电池特性各个如大电流放电或循环寿命特性的关系。

发明内容

在包括高密度正负电极即低空隙率正负电极的高能量密度无水电解液蓄电池中，本发明的发明者彻底研究了在大电流放电时使初始特性尤其是放电特性变得不稳定的各个因素。结果发现，无水电解液对高密度正负电极的渗透值有很大差别(更具体地说，电解液在负极的渗透速度比在正极高得多)，这在正负极之间造成不均匀的无水电解液渗透分布。

本发明的发明者还对包括高密度正负电极即低空隙率正负电极的高能量密度无水电解液蓄电池的充/放电循环的劣化作了广泛研究，结果发现，在充/

放电循环中，负极的体积变化比正极更大，故容易膨胀，在重复充/放电循环时，电解液往往流向负极，在充/放电循环过程中阻碍了向正极提供充足的电解液。

根据这些发现，发明者进行了进一步的研究，通过把正极的正极活性材料的单位面积比表面积定为负极的负极活性材料的单位面积比表面积的 0.5~1.0 倍，而负极利用夹在中间的隔膜与正极相对，可平衡无水电解液对正负极的渗透速度，在正负极之间均化无水电解液的渗透分布，并用足量的无水电解液浸渍正极，当具有正负电极和隔膜的电极组件装在外封装件如金属容器里时，向该外封装件提供无水电解液。因此，在本发明的发明者得到的高能量密度无水电解液蓄电池中，初始特性尤其是大电流放电时的充电特性变得稳定了，充/放电循环特性得到改善，完成了本发明。

而且，要发明者还通过在正极的正极活性材料形成表面内形成特定形式的槽，能平衡无水电解液对正负极的渗透速度，均化正负极间的无水电解液渗透分布，并在把具有正负极和隔膜的电极组件装在外封装件各个如金属容器里而且向该外封装件提供无水电解液时，用足量的无水电解液浸渍正极。因此，在要发明者制得的高能量密度的无水电解液蓄电池中，初始特性尤其是大电流放电时的充电特性得到稳定，充/放电循环特性有了改善，并完成了本发明。

根据本发明，提供的无水电解液蓄电池包括一电极组件该电极组件具有在其中把正极活性材料层形成在正极集电器至少一个表面上的高密度正电极、在其中把负极活性材料层形成在负极集电器至少一个表面上的高密度负电极以及插在正负电极之间的隔膜，而且具有一个在其中用无水电解液浸渍电极组件的结构。

其中正电极的正极活性材料层单位面积的比表面积是负电极的负极活性材料层单位面积的比表面积的 0.5~1.0 倍，负极利用夹在中间的隔膜与正极相对。

根据本发明，提供的无水电解液蓄电池包括一电极组件，它具有在其中把正极活性材料层形成在正极集电器至少一个表面上的高密度正电极、在其中把负极活性材料层形成在负极集电器至少一个表面上的高密度负电极以及插在正负电极之间的隔膜，还有一个用无水电解液浸渍电极组件的结构。

其中在正电极的正极活性材料层形成表面上形成多条槽，使槽端部在正极活性材料层的边缘打开，而

槽以每毫米正极活性材料层 1~10 条槽的频率形成,各个槽的截面积占正极活性材料层截面积的 1~20%。

附图说明

图 1 是局部截面图,把圆柱形无水电解液蓄电池示成本发明的无水电解液蓄电池形式;

图 2 是局部剖开透视图,把方形锂离子蓄电池示为本发明的另一种无水电解液蓄电池形式;

图 3 是透视图,把薄型锂离子示为本发明又一无水电解液蓄电池形式;

图 4 是沿图 3 中直线 IV-IV 截取的截面图;

图 5 是透视图,示出正电极配入本发明的无水电解液蓄电池里的形式;

图 6 是透视图,示出正电极配入本发明的无水电解液蓄电池的另一种形式;

图 7 是透视图,示出正电极配入本发明的无水电解液蓄电池的又一种形式;

图 8 是透视图,示出正电极配入本发明的无水电解液蓄电池的再一种形式;

和

图 9 是平面图,示出正电极配入本发明的无水电解液蓄电池的还有一种形式。

具体实施方式

下面详述本发明内容。

第一实施例

该无水电解液蓄电池包括一电极组件,它具有通过在正电极集电器至少一个表面上形成正极活性材料层而得到的高密度正电极、通过在负电极集电器至少一个表面上形成负极活性材料而得到的高密度负电极,以及插在正负电极间的隔膜。电极组件和无水电解液都装在外封装件里。

下面说明高密度的正负电极、隔膜和无水电解液。

1) 高密度正电极

“高密度正电极”指电极密度为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 或以上(较佳为 $3.1\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$)。

高密度正电极例如用以下方法形成。

1-1) 先把正极活性材料、导电材料和粘剂悬浮在一合适溶剂里,制备去极化混合浆料。作为集电器的基片的一面或两面涂的该去极化混合浆料,基片

干燥成薄板，再把它切成所需的尺寸而制作高密度正电极。

1-2) 先把正极活性材料、导电材料和粘剂模制成小球，或者捏成片状，然后把小球或片粘附于集电器而制成高密度正电极。

对正极活性材料不作特别限制，只要它在充/放电期间容易吸附与解吸锂离子。更具体地说，可将钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、含锂氧化铁或含锂氧化钒用作正极活性材料，正极活性材料较佳地由任一种此类复合氧化物或其混合物构成。该正极活性材料也可包含例如二氧化锰、二硫化钛或二硫化钼。

在制造电极期间粘合到基片上时，正极活性材料较佳地是种颗粒材料，平均粒径为 $2\sim 20\ \mu\text{m}$ ，并要考虑电化特性。

导电材料的例子有乙炔炭黑、碳黑和石墨。

作为粘剂，可以使用例如聚偏二氟乙烯(PVdF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三元共聚物、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、四氟乙烯-全氟代烷基乙烯醚(PFA)-偏二氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-乙烯-偏二氟乙烯三元共聚物、三氟氯乙烯-偏二氟乙烯共聚物、三氟氯乙烯-乙烯-偏二氟乙烯三元共聚物、氯乙烯-偏二氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)或苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。

作为集电器，可以使用例如铝箔、不锈钢箔或钛箔。但考虑到抗拉强度、电化稳定性、绕制时的柔性等，集电器最好用铝箔。箔厚度较佳为 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 。若箔厚度小于 $10\ \mu\text{m}$ ，不仅得不到作为电极的强度，而且活性材料因充/放电反应引起的胀缩而引入的应力也不能释放，使正电极断裂。反之，若箔厚度超过 $30\ \mu\text{m}$ ，不仅减少了活性材料的填充量，而且失去了正电极的柔顺性，容易发生内部短路。

2) 高密度负电极

“高密度负电极”指电极密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 或以上(较佳为 $1.35\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$)。

高密度负电极例如通过以下方法形成。

2-1) 先把负极活性材料、导电材料和粘剂悬浮在一合适溶剂中，制备去极化混合浆料。基片作为集电器的一面或两面涂以该去极化混合浆料，基片干燥后形成薄板，再把它切成所需的尺寸而制出高密度负电极。

2-2) 先把负极活性材料、导电材料和粘剂模剂制成小球，或捏成片状，然后把小球或片粘附于集电器而制成高密度负电极。

一例负极活性材料是吸附与解吸锂离子的化合物，其实例有：能掺入锂离子的导电聚合物，如聚醛、多炔与多吡咯；能掺入锂离子的碳材料，如焦炭、碳纤维、石墨、中间相频率基碳、热解气相碳物质与树脂烧结晶；和硫属化合物，如二硫化钛、二硫化钼与硒化铌。凡例碳材料形式是石墨材料，含石墨晶体部与非结晶部二者的碳材料，以及堆迭结构中晶体层不规则的碳材料。

作为粘剂，可使用例如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、乙烯-丙烯-二烯共聚物、丁苯橡胶或羧甲基纤维素。金属箔可使用铜箔、镍箔或不锈钢箔。

3) 隔膜

隔膜由多孔片等构成，多孔片可使用多孔的薄膜、非编织物等。

多孔片较佳由至少一种选自例如聚烯烃和纤维素的材料构成。聚烯烃的实例有聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物与乙烯-丁烯共聚物。具体而言，由聚乙烯和聚丙烯之一或二者构成的多孔膜能提高蓄电池的安全性。

4) 无水电解液

无水电解液能改善离子导电率，它可通过例如把锂盐溶解于一种无水溶剂来制备。

无水溶剂的例子有丙烯碳酸盐(PC)、乙烯碳酸盐(EC)、二甲基碳酸盐(DMC)、二乙基碳酸盐(DEC)、1, 2-二甲氧基乙烷(DME)、 γ -丁内酯、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2-Me THF)、(1, 3-二氧戊环、1, 3-二甲氧基丙烷与碳酸乙烯酯(VC)。这些无水溶剂能使用一种或两种或多种选自上述种类的溶剂混合物。

在以上无水溶剂中，优选(1)含 EC 与 V-BL 的无水溶剂，(2)含 EC、V-BL 与 VC 的无水溶剂，(3)含 EC、V-BL 与 PC 的无水溶剂和(4) EC、V-BL、PC 与 VC 的无水溶剂，尤其以无水溶剂 2 和 4 为佳。在上述无水溶剂 1~4 中，V-BL 的容积比较佳为 30 容积%或以上和 90 容积%或以下。

作为锂盐(电解液)，可使用例如高氯酸锂(LiClO₄)、氟硼酸锂(LiBF₄)、锂砷六氟化物(LiAsF₆)、六氟磷锂(LiPF₆)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)或四氯铝锂(LiAlCl₄)。作为锂盐，可使用一种或两种或多种选自上述的钟类。具体地说，氟硼酸锂(LiBF₄)较佳，因为可以抑制初始充电时产生气体。

在上述正负极 1 与 2 中，正电极的正极活性材料层的单位面积比表面积是负电极的负极活性材料层单位面积比表面积的 0.5~1.0 倍，正负电极相对，中间夹有隔膜。若正电极的正极活性材料层单位面积比表面积小于负电极的负

极活性材料层单位面积比表面积的 0.5 倍，则在把具有正电极、负电极与隔膜的电极组件装在外封装件例如由金属容器与盖构成的外封装件里，并向外封装件提供无水电解液时，无水电解液引到正电极的效果就变得不令人满意了。结果，正负电极间的无水电解液渗透分布变得不均匀。反之，若正电极的正极活性材料层单位面积比表面积超过负电极的负极活性材料层的 1.0 倍，正极活性材料层的强度被降低，会脱离集电器。正电极的正极活性材料层单位面积比表面积更佳为负电极的负极活性材料层单位面积比表面积的 0.6~0.9 倍。

注意，符合下负电极的比表面积之间这一关系的正电极，除了后面要描述的在正极活性材料层的形成表面内形成后面要描述的槽的形式外，还可取在正极活性材料层的形成表面内形成多个圆形或矩形凸起的形式。

本发明的几例无水电解液蓄电池是下面要说明的图 1 的圆柱型、图 2 的方型和图 3 与 4 的薄型。

(1) 圆柱型无水电解液蓄电池

如图 1 所示，由金属如铝或不锈钢制作而且还起着负端子作用有底的圆柱形外封装容器 11，底部有一块绝缘板 12。外封装容器 11 里包含通过螺旋绕制正电极 13 和负电极 14 得到的电极组件 16。无水电解液从开口注入含电极组件 16 的外封装容 11。

在外封装容器 11 内，绝缘板 17 位于电极组件 16 上方，由绝缘材料组成的密封板 19 通过嵌塞与外封装容器 11 的开口气密性连接，正端子 18 接近密封板 19 中心，位于外封装容器 11 内的正端子 18 的端面通过正电极接片 20 接正电极 13。同时起负端子作用的外封装容器 11 通过负电极接片接负电极 14，其底部用作负端子。

(2) 方型无水电解液蓄电池

由金属如图 2 所示铝制成的有底的矩型圆柱外封装容器 21 也起着例如正端子的作用，绝缘膜 22 形成在其底部的内表面上，电极组件 23 容纳在外封装容器 21 里。注意，若外封装容器 21 由不锈钢或铁构成，还起着负端子作用。电极组件 23 通过螺旋绕制负电极 24、隔膜 25 与正电极 26 制成，正电极 26 位于最外周，并把形成的结构模压成扁平形。由例如合成树脂组成、在其中心附近有一引线引出孔的衬垫 27 在外封装容器 21 内装在电极组件 23 上。

金属盖 28 通过例如激光焊接与外封装容器 21 的上端开口气密地连接，负端子引出孔 29 形成在靠近盖 28 的中心。负端子 30 通过玻璃或树脂组成的绝

缘材料 31 与盖 28 的孔 29 气密地密封。引线 32 接负端子 30 的下端面，另一端接电极组件 23 的负电极 24。注液孔(未示出)形成在盖 28 与引出孔 29 分开的部分，无水电解液通过注液孔注入外封装容器 21。注意，无水电解液注入后，用密封盖(未示出)密封注液孔。

上下绝缘纸 33 和 34 分别遮盖盖 28 的整个外表面和外封装容器 21 的底面。护壳 35 安置成从外封装容器 21 的侧面延伸到上下表面的绝缘纸 33 与 34 的周边，把上下绝缘纸 33 与 34 固定于外封装容器 21。

(3) 薄型无水电解液蓄电池

如图 3 和 4 所示，电极组件 41 通过螺旋绕制正极活性材料层 42 装在集电器 43 两面的正电极 44、隔膜 45、负极活性材料层 46 装在集电器 47 两面的负电极 48 和分离器 45，并模压得到的结构而具有扁平的矩形形状。分别接正负电极 44 与 48 的外部引线端子 49 与 50，从电极组件 41 同一侧面向外伸出。

如图 3 所示，电极组件 41 封在例如由环状护膜 51 一折为二构成的环 52 内，使折叠部分所在的侧面与伸出外部引线端子 49 与 50 的侧面相对。如图 4 所示，在护膜 51 的结构中，位于内表面侧的密封膜 53、铝或铝合金箔 54 和硬性有机树脂膜 55 依次堆迭在一起。除了折叠部外，护膜 51 对应于电极组件 41 的两个长侧面与一个短侧面的这三个侧部，通过热封密封膜 53 而具有水平延伸的密封部 56a~56c，而密封部 56a~56c 密封了电极组件 41。分别接正负电极 44 与 48 的外部端子 49 与 50，通过折叠部相对一侧的密封部 56b 在外面延伸。通过浸渍，无水电解液包含在电极组件 41 和被密封部 56a~56c 密封的护膜 51 里。

注意，在以上薄型无水电解液蓄电池里，护膜不限于切割型，还可以是衬板型或盒袋型。

本发明第一实施例的无水电解液蓄电池包括一电极组件，具有该电极组件被无水电解液漫渍的结构，而在安置中正电极的正极活性材料层单位面积的比表面积是负电极的负极活性材料层单位面积的比表面积的 0.5~1.0 倍；所述电极组件具有其正极活性材料层形成在正极集电器至少一面上的高密度正电极，其负电极活性材料层形成在负极集电器至少一面上的高密度负电极，以及插在正负电极之间的隔膜。利用这一安置，能得到一种高能量密度的无水电解液蓄电池，其中初始特性尤其在大电流放电时的放电特性很稳定，而且改善了充/放电循环特性。

第二实施例

该无水电解液蓄电池包括一电极组件，它具有通过在正极集电器至少一面上形成正极活性材料层而得到的高密度正电极，通过在负极集电器至少一面上形成负极活性材料层而得到的高密度负电极，以及插在正负电极之间的隔膜。电极组件用无水电解液浸渍。电极组件和无水电解液却容纳在外封装件里。

可以使用第一实施例所说明的同样的高密度正电极、高密度负电极、隔膜与无水电解液。

在正电极中，在正极活性材料的形成表面内形成多条槽，这些槽的端部在正极活性材料层的边缘打开。槽的形成频度为每毫米正极活性材料层长度有1~10条槽，槽的截面积占正极活性材料层截面积的1~20%。多条槽的形成方法是例如使具有正极活性材料的正电极在一对滚筒之间通过，滚筒中至少有一个是雕刻的凸板滚筒。

若在正极活性材料层内形成的槽的数量为每毫米长度不到1条，则无水电解液引到正电极的效果不令人满意，正负电极间的无水电解液渗透分布变得不均匀。反之，若在正极活性材料层内形成的槽的数量为每毫米长度超过10条，会减小正电极的强度，正极活性材料层脱离集电器。形成在正极活性材料层内的槽的数量更佳为每毫米长度有4~8条。

若多条槽的截面积不到正极活性材料层截面积的1%，无水电解液引到正电极的效果就变差，无水电解液在正负电极之间的渗透分布不均匀。反之，若多条槽的截面积超过正极活性材料截面积的20%，则正电极的强度减小，正极活性材料层脱离集电器。多条槽的截面积更佳为正极活性材料截面积蓄2~15%。

槽的截面形状不作特别限制，例如为倒梯形、V形与U形，但为了促进电解液从正极活性材料层表面渗透，槽截面形状较佳为倒梯形。

槽可以是直槽或曲槽。更具体地说，如图5所示，倒梯形截面的多条直槽3形成在其高于集电器1一面的正极活材料层2内。或如图6所示，倒梯形截面的多条曲槽4形成在其高于集电器1一面的正极活性材料层之内。但为了增大正极活性材料层的比表面积即正极活性材料层与无水电解液表面之间的接触面积，较佳地在正极活性材料层2内形成倒梯形截面的曲槽4，如图6所示。

在形成直槽或曲槽时，槽最好沿正电极的纵向倾斜。更具体地说，如图7所示，多条倒梯形截面的直槽5形成在支承于集电器1一面的正极活性材料层2内，与集电器1的纵向倾斜成 θ 角， θ 较佳为 $45\sim 75^\circ$ 。这样倾斜后，多条

倒梯形截面的直槽 5 与集电器 1 的纵向成 θ 角, 通过形成槽得到比表面积大于这些槽不倾斜时的比表面积。注意, 曲槽也最好与正电极的纵向倾斜。

如图 8 所示, 也可将正极活性材料层 2a 与 2b 装在集电器 1 的上下面, 分别在正极活性材料层 2a 与 2b 内形成多条倒梯形截面的直槽 5a 与 5b, 使这些槽斜向集电器 1 的纵向。当多条槽如此形成在集电器 1 上下面上的正极活性材料层内而斜向集电器 1 的纵向时, 如图 9 所示, 在集电器 1 上下面上, 分别在正极活性材料层 2a 与 2b 内较佳地形成多条倒梯形截面的直槽 5a 与 5b, 当通过一面观看时, 它们相互交叉。通过如此在集电器 1 上下两面的正极活性材料层 2a 与 2b 内形成倒梯形截面多条直槽 5a 与 5b, 使这些槽在通过一面观看时相互交叉, 就能防止正电极一侧伸缩, 各个如当槽形成在集电器上下两面的正极活性材料层内时, 通过一面观看, 槽相互平行。

本发明的无水电解液蓄电池的实例是前述图 1 的圆柱型、图 2 的方型和图 3 与图 4 的薄型。

如上所述, 本发明的第二实施例的无水电解液蓄电池包括一电极组件, 它具有正极活性材料层形成在正极集电器至少一面的高密度正电极、负极活性材料层形成在负极集电器至少一面的高密度负电极以及插在正负电极之间的隔膜; 具有用无水电解液浸渍电极组件的结构; 在安置上把多余槽形成在正电极的正极活性材料层的形成表面内, 使这些槽的端部在正极活性材料层边缘打开, 这些槽在正极活性材料层中以每毫米长度为 1~10 条槽的频度形成, 而槽的截面占正极活性材料层截面的 1~20%。这种安置能得到高能量密度的无水电解液蓄电池, 其中初始特性尤其是大电流放电时的放电特性很稳定, 而且改善了充/放电循环特性。

下面以实例详述本发明内容。

实例 1

[正电极的形成]

把平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 作为正极活性材料的 100 份重量的 LiCoO_2 、作为导电材料的 2.5 份重量的石墨和 2.5 份重量的乙炔炭黑混合在一起。该混合物与 3.5 份重量的聚偏氟乙烯被揉捏成正混合浆料。作为集电器的一块 $15\mu\text{m}$ 厚铝箔的一面涂布该浆料, 并使浆料干燥。另外, 铝箔另一面也涂布该浆料, 浆料经干燥, 从而在铝箔两面形成正极活性材料层。然后, 两面形成了正极活性材料层铝箔经滚压模制成预定的厚度, 由此形成带状正电极, 在其两面具有密度为

3.2g/cm³的正极活性材料层。接着,该带状正电极在雕刻的凸板滚筒之间通过,在正电极两面的正极活性材料层内形成多条倒梯形截面的直槽。

在得到的正电极中,多条倒梯形截面的槽倾斜成与正电极纵向成60°角,槽频度为8条/毫米。注意在两面的倒梯形截面的槽被倒置,如前述的图9所示,在通过一面观看时,它们相互交叉。还要注意,通过正电极的截面观察,发现在正极活性材料层的截面积中,槽的截面积所占比例为5%。

[负电极的形成]

中间相频率基碳纤维在3000℃氩气环境中被石墨化,并在2400℃氯气环境中热处理,由此合成一种石墨化碳粉。然后,100份重量的石墨化碳粉和在其溶解了5份重量的聚偏氟乙烯的N-甲基Pyrollidone溶液经混合而制备负混合浆料。作为集电器的一块12μm厚铜箔的两面涂布该浆料,而且浆料被干燥。之后,通过滚压形成带状负电极,其两面的负极活性材料层的密度为1.5g/cm³。

[制备无水电解液]

通过把1.2mol/L的LiPF₆溶入一无水溶剂混合物制备无水电解液,该无水溶剂混合物内按2:3:1的容积的混合有丙烯碳酸盐、乙烯碳酸盐和甲基乙基碳酸盐。

[组装蓄电池]

作为集电器接片的铝带被超声焊接到正电极预定位置,同时把防短路的聚酰亚胺保护带粘附于负电极的焊接部分。正负电极通过多孔聚丙烯膜组成的隔膜绕制,形成圆柱形电极组件。

电极组件和无水电解液容纳在金属制作的有底的圆柱形外封装件里,用绝缘材料制作带正端子的密封板与外封装容器的开口气密地连接。把电极组件正电极的集电器金属箍电气连接到正端子,组装成结构如图1的圆柱形锂离子蓄电池。

实例2~5

在其两面具有密度为3.2g/cm³的正极活性材料层的类似于实例1的带状正电极,通过雕刻的凸板滚筒而在各正电极两面的正极活性材料层内形成多条槽,这些槽的深度有变化。

在得到的四根正电极中,多条倒梯形截面的直槽倾斜成与正电极纵向夹一60°角,槽频度为8条/毫米。注意,当通过如图9所示的一面观看时,形成在两面的这些槽倒置成相互交叉。还要注意,通过对正电极的截面观察,槽的截

面积在正极活性材料层截面积中占的比例为 1%、2%、15% 和 20%。

除了使用上述的正电极外，按实例 1 同样的方法组装具有图 1 所示结构的四个圆柱形锂离子蓄电池。

实例 6~8

使其两面具有密度为 3.2g/cm^3 的正极活性材料层且类似于实例 1 的带状正电极通过雕刻的凸板滚筒，在各正电极两面的正极活性材料层内形成多条槽，同时改变槽的深度与数量。

在得到的三根正电极中，多条倒梯形截面的直槽对正电极纵向倾斜成 60° 角，槽频度为 1 条/毫米、4 条/毫米与 10 条/毫米。注意，当通过如图 9 所示一面观看时，形成在两面的这些槽倒置成相互交叉。还要注意，通过对正电极的截面观察，发现槽截面在各正极的正极活性材料层截面积中占的比例为 5%。

除了使用上述的正电极外，按实例 1 同样的方法组装具有图 1 所示结构的三个圆柱形锂离子蓄电池。

实例 9~13

使其两面具有密度为 3.2g/cm^3 的正极活性材料层且类似于实例 1 的带状正电极通过雕刻的凸板滚筒，在各正电极两面的正极活性材料层内形成多条槽，同时改变槽的深度。

在得到的五个正电极中，多条倒梯形截面的曲槽对正电极纵向倾斜成 60° 角，槽频度为 8 条/毫米。注意，当通过一面观看时，形成在两面的槽倒置成相互交叉。还要注意，通过对正电极的截面观察，发现槽截面积在正极活性材料层截面积中占的比例为 1%、2%、15% 与 20%。

除了使用上述的正电极外，按实例 1 同样的方法组装具有图 1 所示结构的五个圆柱形锂离子蓄电池。

实例 14~16

使其两面具有密度为 3.2g/cm^3 的正极活性材料层且类似于实例 1 的带状正电极通过雕刻的凸板滚筒，在各正电极两面的正极活性材料层内形成多条槽，同时改变槽的深度与数量。

在得到的三根正电极中，多条倒梯形截面的曲槽对正电极纵向倾斜成 60° 角，槽频度为 1 条/毫米、4 条/毫米与 10 条/毫米。注意，当通过一面观看时，形成在两面的这些槽倒置成相互交叉。还要注意，通过对正电极的截面观

察，发现槽截面积在各正电极的正极活性材料层截面积中占的比例为5%。

除了使用上述的正电极外，按实例1同样的方法组装具有图1所示结构的三个圆柱形锂离子蓄电池。

实例 17

按实例1同样的方法在其两面具有密度为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极活性材料层的带状正电极。该正电极通过雕刻的凸板滚筒，在正电极两面的正极活性材料层内形成多条槽。

在得到的正电极中，多条倒梯形截面的直槽对正电极纵向倾斜成 60° 角，槽频度为8条/毫米。注意，当通过如图9所示的一面观看时，形成在两面的槽倒置成相互交叉。还要注意，通过对正电极的截面观察，发现槽截面积在正极活性材料层截面积中占的比例为5%。

除了使用上述正电极外，按实例1同样的方法组装具有图1所示结构的圆柱形锂离子蓄电池。

对比实例 1

按实例1同样的方法形成密度为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的正电极。除了使用该正电极外(无槽正电极)，按实例1同样的方法组装具有图1所示结构的圆柱形锂离子蓄电池。

对比实例 2 与 3

在其两面具有密度为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极活性材料层且类似于实例1的带状正电极通过雕刻的凸板滚筒，在各正电极两面的正极活性材料层内形成多条槽，同时改变槽的深度。

在得到的两根正电极中，多条倒梯形截面的直槽对正电极纵向倾斜成 60° 角，槽频度为8条/毫米。注意，当通过如图9所示的一面观看时，形成在两面的槽倒置成相互交叉。还要注意，通过对正电极作截面观察，发现槽截面积在正极活性材料层截面积中占的比例为0.5%和25%，落在本发明范围(1~20%)之外。

除了使用上述的正电极外，按实例1同样的方法组装具有图1所示结构的两个圆柱形锂离子蓄电池。

对比实例 4 与 5

在其两面具有密度为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极活性材料层且类似于实例1的带状正电极通过雕刻的凸板滚筒，在各正电极两面的正极活性材料层内形成多条槽，

同时改变槽的深度与数量。

在得到的两根正电极中，多条倒梯形截面直槽对正电极纵向倾斜成 60° 角，槽频度为 0.5 条/毫米和 15 条/毫米，落在本发明范围(1~10 条/毫米)之外。注意，当通过图 9 所示一面观看时，形成在两面的槽倒置成相互交叉。还要注意，通过对正电极的截面观察，发现槽截面积在各正电极的正极活性材料层截面积中占的比例为 5%。

除了使用上述正电极外，按实例 1 同样的方法组装具有图 1 所示结构的两个圆柱形锂离子蓄电池。

对比实例 6

按实例 1 同样的方法，形成在其两面具有密度为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极活性材料层的带状正电极。该正电极通过雕刻的凸板滚筒，在其两面的正极活性材料层内形成多条槽。

在得到的正电极中，多条倒梯形截面的直槽对正电极纵向倾斜成 60° 角，槽频度为 8 条/毫米。注意，当通过一面观看时，形成在两面的槽倒置成相互交叉。还要注意，通过正电极的截面观察，发现槽截面积在正极活性材料层截面积中占的比例为 5%。

除了使用上述正电极外，按实例 1 同样的方法组装具有图 1 所示结构的圆柱形锂离子蓄电池。

实例 1~17 和对比 1~16 组装的圆柱形锂离子蓄电池的电池特性用下述方法评估。

1) 充/放电循环测试

在 20°C 温度下，以 I_C 恒定电流作充电直到 4.2 伏，达到 4.2 伏后，以恒压

充电，总充电时间为 3 小时。在同样温度下以 I_C 恒定电流作放电，达到 3.0 伏。重复这种充/放电，作循环测试，在放电容量达到第一次循环中 80% 的放电容量时测出循环次数。注意，在该充/放电循环测试中，各实例和各对比实例的蓄电池循环次数，作为实例 1 蓄电池循环次数为 100 的相对值。

结果示于表 1~4。注意，在每个实例 1~17 和对比实例 1~6 中，表 2 和 4 还示出了正电极的正极活性材料层单位面积的比表面积与负电极(与正电极相对，中间夹有隔膜)的负极活性材料层单位面积的比表面的倍数(正极活性材料层比表面积/负极活性材料层比表面积)。

表 1

	正极密度 (g/cm ³)	槽结构	槽频度 (槽数/毫米)	槽截面积 (%)
实例 1	3.2	直线倾斜	8	5
实例 2	3.2	直线倾斜	8	1
实例 3	3.2	直线倾斜	8	2
实例 4	3.2	直线倾斜	8	15
实例 5	3.2	直线倾斜	8	20
实例 6	3.2	直线倾斜	1	5
实例 7	3.2	直线倾斜	4	5
实例 8	3.2	直线倾斜	10	5
实例 9	3.2	弯曲倾斜	8	1
实例 10	3.2	弯曲倾斜	8	2
实例 11	3.2	弯曲倾斜	8	5
实例 12	3.2	弯曲倾斜	8	15
实例 13	3.2	弯曲倾斜	8	20

表 2

	正极比表面积对 负极比表面积的倍数	充/放电循环次数
实例 1	0.60	100
实例 2	0.56	96
实例 3	0.57	97
实例 4	0.80	103
实例 5	0.95	107
实例 6	0.55	96
实例 7	0.57	98
实例 8	0.62	102
实例 9	0.57	98

实例 10	0.59	100
实例 11	0.62	102
实例 12	0.84	106
实例 13	1.00	110

表 3

	正极密度 (g/cm ³)	槽结构	槽频度 (槽数/毫米)	槽截面积 (%)
实例 14	3.2	弯曲倾斜	1	5
实例 15	3.2	弯曲倾斜	4	5
实例 16	3.2	弯曲倾斜	10	5
实例 17	3.2	弯曲倾斜	8	5
比较例 1	3.2	无槽	无槽	无槽
比较例 2	3.2	直线倾斜	8	0.5
比较例 3	3.2	直线倾斜	8	25
比较例 4	3.2	直线倾斜	0.5	5
比较例 5	3.2	直线倾斜	15	5
比较例 6	3.2	直线倾斜	8	5

表 4

	正极比表面积对 负极比表面积的倍数	充/放电循环次数
实例 14	0.57	97
实例 15	0.60	99
实例 16	0.65	104
实例 17	0.63	99
比较例 1	0.30	80
比较例 2	0.38	85
比较例 3	1.20	88
比较例 4	0.40	83

比较例 5	1.10	87
比较例 6	1.05	78

如表 1~表 4 所示,在充/放电测试中,本发明的实例 1~17 的蓄电池都得到了良好的特性,这些实例都包括了该正电极(正极活性材料层单位面积的比表面积与负极的负极活性材料层单位面积的比表面积的倍率为 0.5~1.0),其中正极活性材料层截面积的比例为 1~20%。

相比之下,对比实例 2 和 4 的蓄电池的充/放电循环特性有劣化,这些实例包括的正电极中,每毫米长度的槽数或形成在正极活性材料层内的槽截面积,都小于本发明范围的下限。这是因为在对比实例 2 和 4 的每个蓄电池中,无水溶液不能很好地透入高密度的正电极,故在正负电极之间形成不均匀的无水电解液分布。

为之,在对比实例 3 和 5 的每个蓄电池中,形成在正极活性材料层内的槽每毫米长度的条数或截面积都超出了本发明范围的上限,提早损坏了正极活性材料层,故充/放电循环特性变劣。

再者,在包含正电极的对比实例 6 的蓄电池中,正极活性材料层的密度小于 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$,而正极活性材料层的比表面积/负极活性材料层的比表面积为 1.05,即大于 1,尽管在正极活性材料层内形成了适当的槽,仍劣化了充/放电循环特性。

实例 18 与 19

在其两面具有密度为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极活性材料层且类似于实例 1 的带状正电极通过雕刻的凸板滚筒,在其两面的正极活性材料层内形成多条槽,同时改变与纵向的夹角。

在得到的两根正电极中,多条倒梯形截面的直槽对各正电极纵向倾斜成 45° 与 75° 的角,槽频度为 8 条/毫米,而槽截面积占正极活性材料层截面积的比例为 5%。注意,当通过图 9 所示一面观看时,形成在两面的槽倒置成相互交叉。

除了使用上述正电极外,按实例 1 同样的方法组装具有图 1 所示结构的两个圆术形锂离子蓄电池。

用实例 1 同样的方法评估实例 18 与 19 组装的圆柱形锂离子蓄电池的电池特性(充/放电循环特性),结果示于表 5 和 6。注意,表 5 和 6 还示出正电极的正极活性材料层单位面积的比表面积与负极的负极活性材料层单位面积的

比表面积倍率(正极活性材料层的比表面积/负极活性材料层的比表面积);
在实例 18 与 19 的蓄电池中, 负极与正极相对, 中间分开。还要注意, 还示出了实例 1 的蓄电池的评估结果。

表 5

	正极密度 (g/cm ³)	槽结构	槽频度 (槽数/毫米)	槽截面积 (%)
实例 1	3.2	倾斜 60°	8	5
实例 18	3.2	倾斜 45°	8	5
实例 19	3.2	倾斜 45°	8	5

表 6

	正极比表面积对 负极比表面积的倍数	充/放电循环次数
实例 1	0.60	100
实例 18	0.60	96
实例 19	0.60	95

如表 5 和 6 所示, 在充/放电测试中, 本发明实例 18 与 19 的蓄电池都具有良好的特性。在各实例形成的正电极中(正极活性材料层单位面积的比表面积与负极的负极活性材料层单位面积的比表面积的倍率为 0.5~1.0), 在正极活性材料层截面积的比例为 1~20%, 槽与正极纵向成 45°~75° 角。

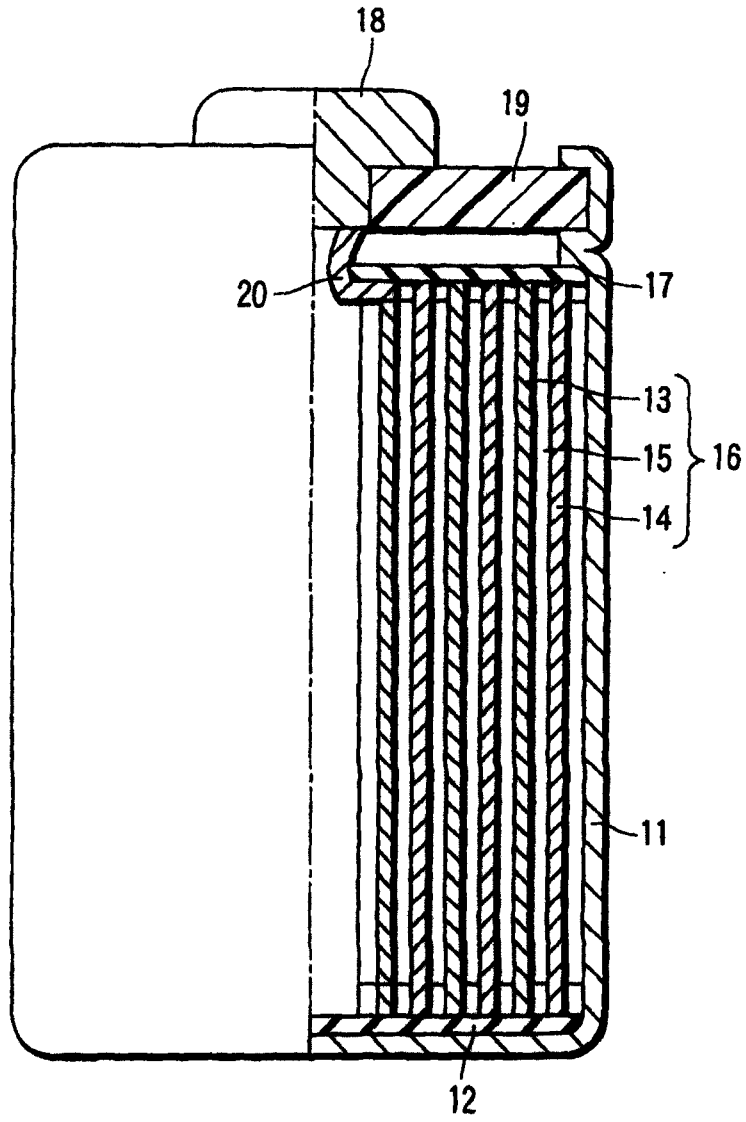


图 1

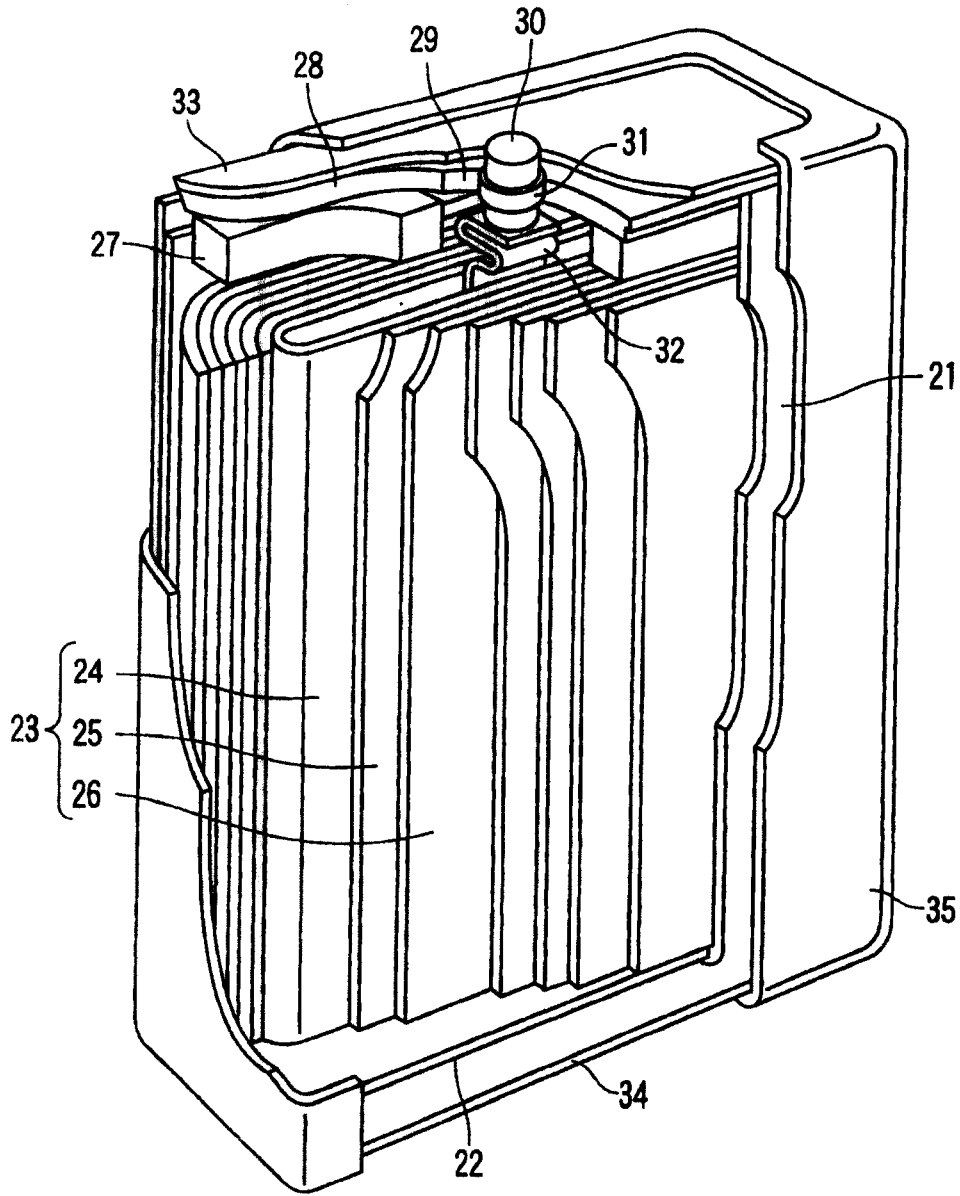


图 2

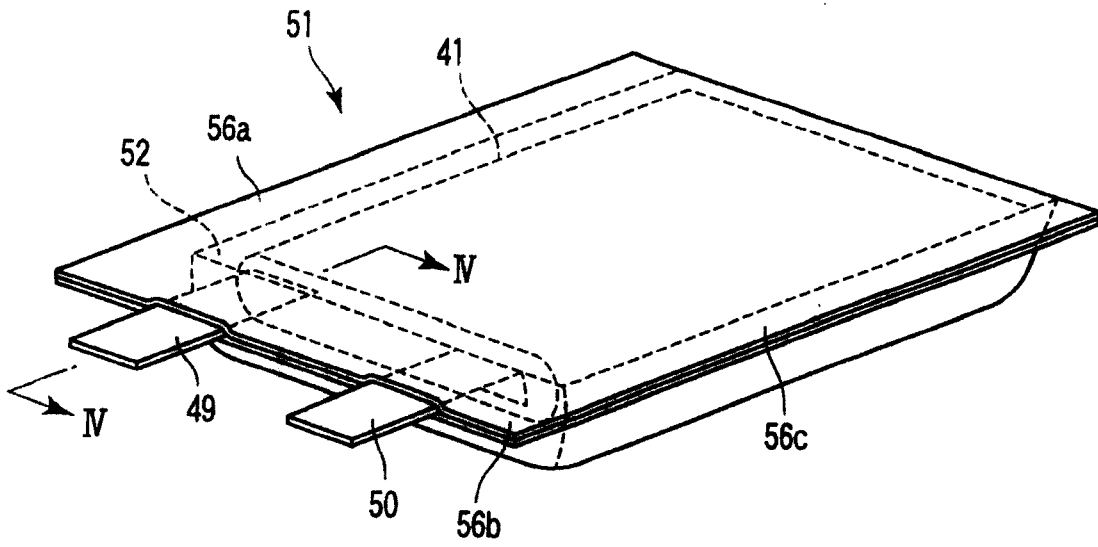


图 3

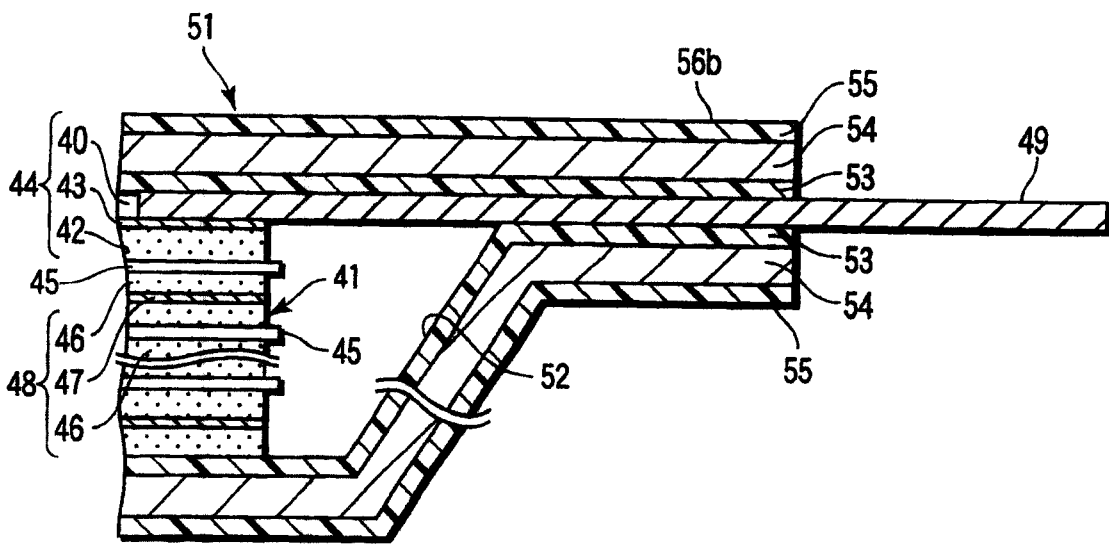


图 4

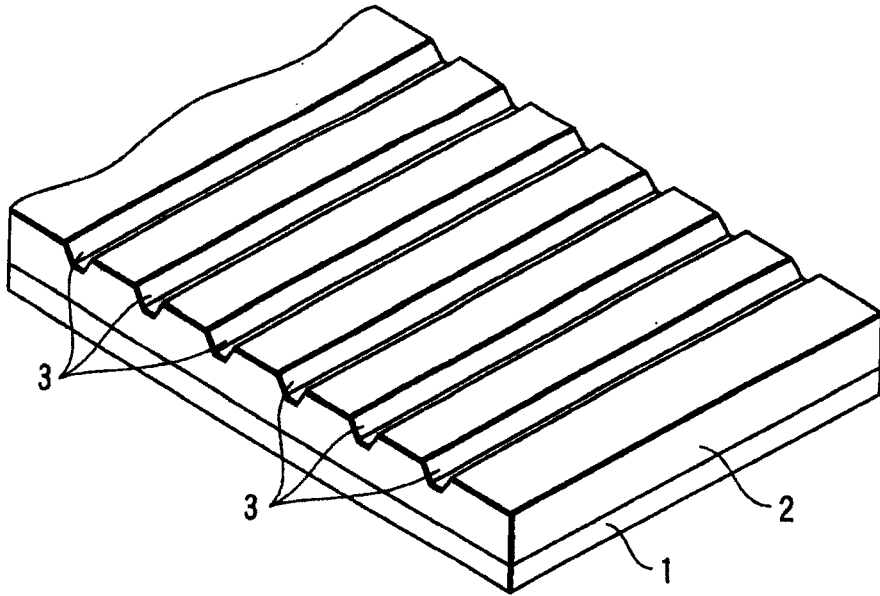


图 5

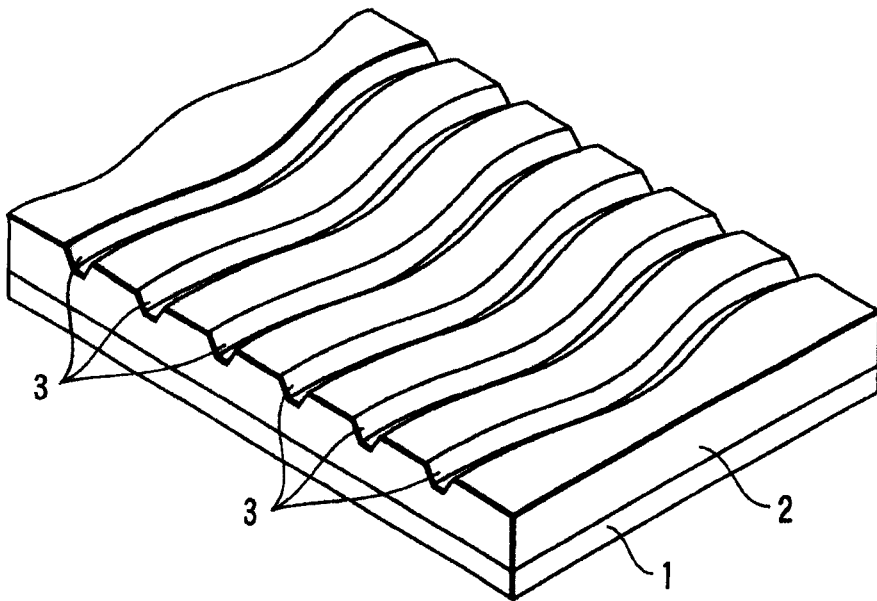


图 6

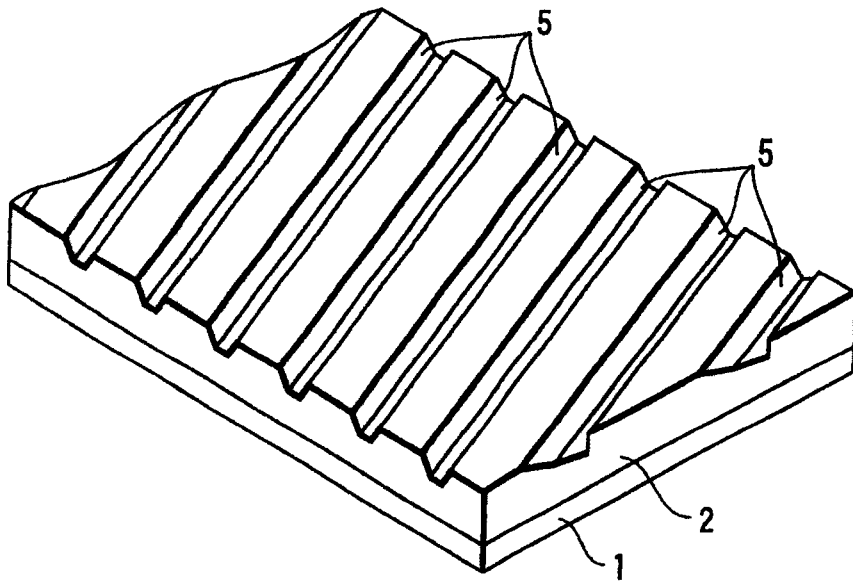


图 7

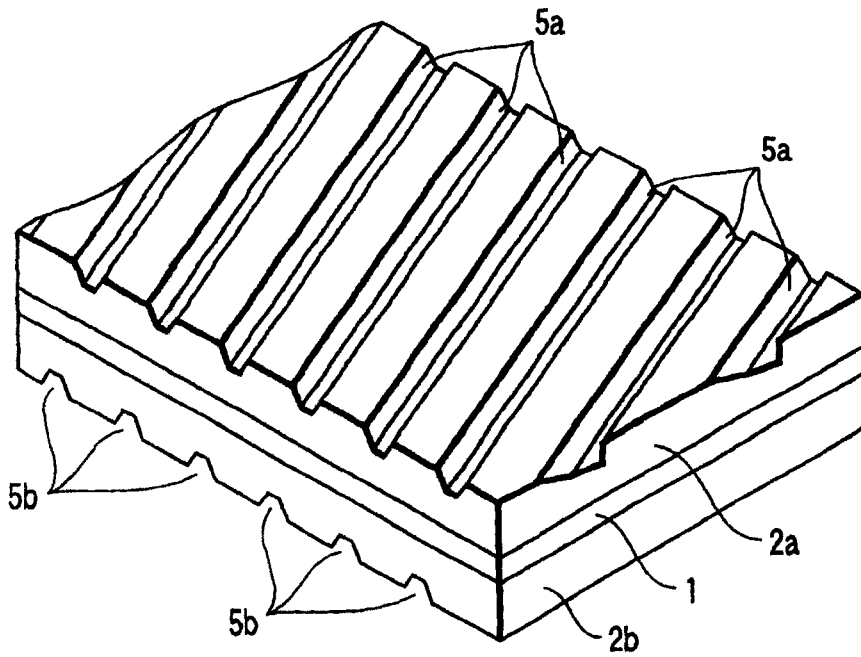


图 8

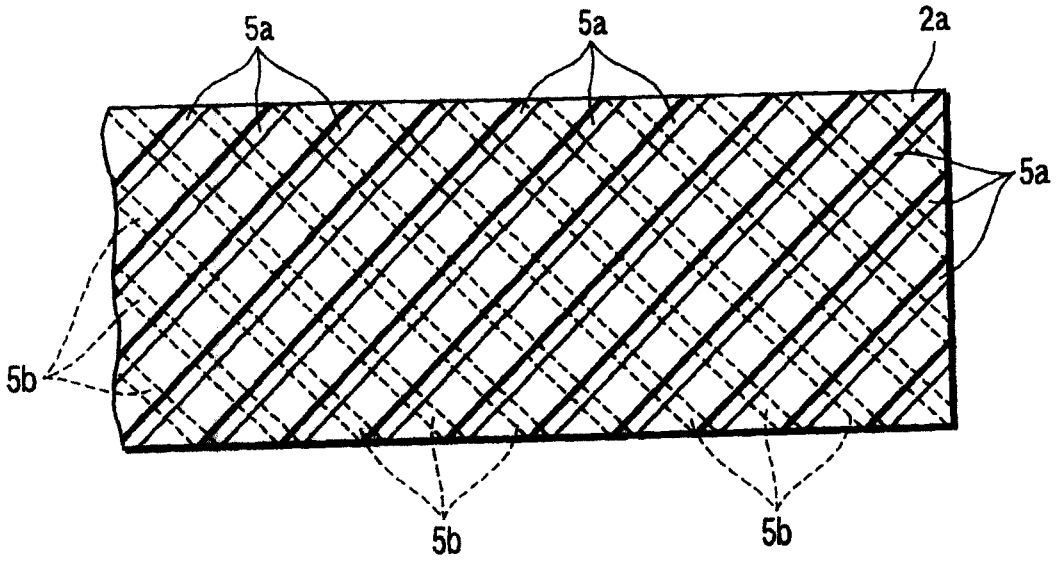


图 9