



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102017249 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200980115496. 4

(22) 申请日 2009. 04. 22

(30) 优先权数据

12/111, 520 2008. 04. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/002491 2009. 04. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/134331 EN 2009. 11. 05

(73) 专利权人 永备电池有限公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 黄维维

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有

限公司 11012

代理人 崔华

(51) Int. Cl.

H01M 6/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101044646 A, 2007. 09. 26,

CN 101164189 A, 2008. 04. 16,

US 2005/0175904 A1, 2005. 08. 11, 全文.

审查员 王兴娟

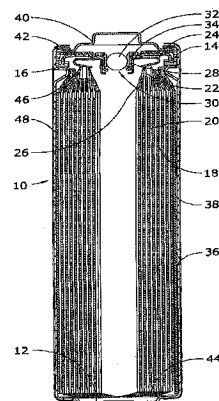
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

用于锂一次电池的包含线型不对称醚的不含水的电解液

(57) 摘要

本发明公开了一种包含了线型不对称醚的一次电化学电池和电解液。所述醚包括与DIOX和DME联合使用的EME,或者具有结构通式 $R_1-O-CH_2-CH_2-O-R_2$ 或 $R_1-O-CH_2-CH(CH_3)-O-R_2$,该化合物中必须总共存在至少7个碳原子, R_1 和 R_2 包括烷基、环状基团、芳基或卤化基,但不可为相同的基团(即 $R_1 \neq R_2$)。



1. 一种不含水的电解液,主要由至少一种溶质溶于1,3- 二氧戊环、1,2- 二甲氧基乙烷和1- 乙氧基 -2 甲氧基乙烷的溶剂混合物中来构成,其中所述溶剂混合物的至少10 体积 % 为1,2- 二甲氧基乙烷,所述溶剂混合物的至少10 体积 % 为1- 乙氧基 -2 甲氧基乙烷,所述溶剂混合物的至少40 体积 % 为1,3- 二氧戊环。

2. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述溶剂混合物含有10-30 体积 % 的1,2- 二甲氧基乙烷和10-30 体积 % 的1- 乙氧基 -2- 甲氧基乙烷。

3. 根据权利要求2所述的电解液,其特征在于,以体积计,1,2- 二甲氧基乙烷的量是1- 乙氧基 -2- 甲氧基乙烷的量的两倍。

4. 根据权利要求3所述的电解液,其特征在于,所述溶质包括碘化锂。

5. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,以体积计,1,2- 二甲氧基乙烷的量是1- 乙氧基 -2- 甲氧基乙烷的量的两倍。

6. 根据权利要求5所述的电解液,其特征在于,所述溶质包括碘化锂。

7. 一种电化学电池,包括:

锂基的阳极;

二硫化铁基的阴极;和

电解液,主要由至少一种溶质溶于DIOX、DME 和 EME 的溶剂混合物中来构成,其中所述DME 和 EME 各占所述溶剂混合物的至少10 体积 %。

8. 根据权利要求7所述的电化学电池,其特征在于,所述电解液为40-80 体积 % 的DIOX、10-30 体积 % 的DME 和10-30 体积 % 的EME。

9. 根据权利要求8所述的电化学电池,其特征在于,所述溶质包括碘化锂。

用于锂一次电池的包含线型不对称醚的不含水的电解液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于一次电化学电池（如锂 / 二硫化铁电池）的不含水的电解液。更具体而言，研究了包含二氧戊环、二甲氧基乙烷和具有不对称的末端基团的线型醚的三元电解液。

背景技术

[0002] 电池用来给很多便携式电子设备供电。在当今的消费驱动型的设备市场中，优选的是标准化的一次电池的尺寸（例如 AA 或 AAA）和特定的额定电压（通常为 1.5V）。并且，由于与类似的即时可用的充电电池（即二次电池）相比，一次电池的成本低、方便、可靠并且保质期长，消费者通常乐于使用它们。一次锂电池（含有金属锂或锂合金作为阴极的电化学活性材料的电池）由于其在设备中易于制成小尺寸和高能量，因此越来越普遍地被选为新设备的电池。

[0003] 一种特别用于 1.5V 消费型设备的锂电池是锂 - 二硫化铁（或 LiFeS_2 ）电池，对于 AA 尺寸具有 IEC 标准，对于 AAA 尺寸具有 FR03 标准。与碱电池系统、碳锌电池系统或其它一次（即不可充电的）电池系统相比， LiFeS_2 电池提供较高的能量，尤其是以高放电倍率（drain rates）提供较高的能量。这样的电池使用二硫化铁 FeS_2 （也被称为黄铁矿或硫铁矿，是二硫化铁用于电池应用领域的优选的矿物形式）作为正极的电化学活性材料。

[0004] 通常，在任何电池中的电解液必须选择能够提供足够的导电性以满足电池在希望的温度范围内的放电要求。如 Broussely 在美国专利 No. 4129691 所述，增加锂电池的电解液中的溶质（即盐）浓度可预期实现相应的所述电解液的导电性和有用性的提高。然而，其它的限制因素，如溶质在特定的溶剂中的溶解度、合适的钝化层在锂基电极上的形成和 / 或溶剂与电池下的电化学活性材料或其它材料的相容性，使得难以选择合适的电解液系统。作为非限制性的实例，Bakos 的美国专利 No. 4804595 描述了一些醚是如何不溶于溶剂如碳酸丙烯酯中的。本领域中已知并记载了其它的电解液的缺陷和不相容性，特别当它们涉及 LiFeS_2 电池和锂与许多液体、溶剂和普通的聚合物密封材料之间的反应性时。

[0005] 醚通常优选作为锂电池的电解液溶剂，因为虽然它们的极性与一些其它的常用溶剂相比较低，但它们通常具有低粘度、良好的润湿性、良好的低温放电性能和良好的高倍率放电性能。醚在使用黄铁矿的电池中是特别有用的，因为这样的电池比更高电压的阴极材料在醚中更加倾向于稳定，此时可能会发生电极表面的分解或与溶剂发生不希望的反应（例如聚合）。已经用于 LiFeS_2 电池中的醚例如 1,2-二甲氧基乙烷（“DME”）和 1,3-二氧戊环（“DIOX”），Webber 的美国专利 No. 5514491 或 6218054 或欧洲专利 0529802B1 教导了将上述两种醚一起使用，Gorkovenko 的美国专利 7316868（使用 DIOX 和含有 5-6 个碳的 1,3-二烷氧基烷）、Kronenberg 的美国专利 No. 3996069（使用 3-甲基-2-恶唑啉酮和 DIOX 和 / 或 DME）或 Bowden 的美国专利公开 No. 2008/0026296A1（使用环丁砜和 DME）提出使用上述两种醚整个或部分作为溶剂混合物。

[0006] 其它不特定地含有 DIOX 或 DME 的溶剂也是可以的，如公开在 Webber 的美国专利

No. 5229227 中的那些溶剂（使用 3- 甲基 -2 恶唑啉酮和聚烷撑二醇醚，如二甘醇二甲醚）。然而，由于溶剂之间的相互作用以及溶质和 / 或电极材料对这些溶剂的潜在影响，若不在功能性的电化学电池中实际测试得到的混合物，通常是难以预测理想的电解液溶剂混合物和得到的电池的放电性能的。

[0007] 其它种类的醚也已被提出用作电解液，如公开在美国专利 No. 7316868 中的那些。DIOX 用于混合物中，而 DME 优选由一种或多种含有 5 或 6 个碳原子的 1,2- 或 1,3- 二烷氧基烷代替，如 1- 乙氧基 -2- 甲氧基乙烷（“EME”），1- 甲氧基 -2- 丙氧基乙烷、1,2- 二甲氧基丙烷、1- 乙氧基 -2- 甲氧基丙烷、2- 乙氧基 -1- 甲氧基丙烷、1,3- 二甲氧基丙烷和 1,3- 二甲氧基丁烷。得到的溶剂混合物预期在提高锂 - 硫电池的循环寿命方面、特别是与先前已知的用 DME 代替 EME 的电解液相比，具有特定的功用（例如见表 2）。

[0008] 多种溶质已用于 LiFeS_2 电池电解液，包括碘化锂（ LiI ）、三氟甲烷磺酸锂（ LiCF_3SO_3 或“三氟甲磺酸锂”）、双三氟甲基磺酰亚胺锂（ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 或“酰亚胺锂”）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）等。尽管含有三氟甲磺酸锂的电解液可提供尚可的电池电学性能和放电性能，然而这种电解液的导电性相对较低。另外，三氟甲磺酸锂相对昂贵。碘化锂（ LiI ）已作为三氟甲磺酸锂的替代物使用，以降低成本并改进电池电学性能，如之前提到的 Webber 的美国专利 No. 5514491 中所讨论的那样。劲量公司（Energizer Holdings Inc.）销售的一个特别品牌的 AA- 尺寸的 FR06 电池目前使用不含水的电解液，该电解液的组成为在含有 DIOX 和 DME 的溶剂混合物中含有浓度为 0.75M 的 LiI 盐。

[0009] 碘化锂和三氟甲磺酸锂盐已结合使用以提供改进的低温放电性能，如相关的 Webber 的美国专利公开 No. 2006/0046154 中所述。如其中所讨论的那样，具有高醚含量且 LiI 作为溶质（唯一的溶质或与三氟甲磺酸锂结合）的 LiFeS_2 电池在低温下进行高倍率放电的情况下，有时可能在开始放电时表现出电压迅速下降。电压可能会降得非常低以至于由该电池供电的设备将无法工作。不使用 LiI 作为溶质而用三氟甲磺酸锂作为唯一的溶剂可解决这一问题，但是之后在室温下以高倍率高功率放电时工作电压可能会过低。使用高氯酸盐作为唯一的盐、主要的盐或甚至作为联合使用的盐是有问题的，因为这些化合物存在潜在的健康和安全问题。

[0010] 添加剂可以用于电解液中以提高电池和 / 或其性能的一些方面。例如，Bolster 的美国专利 No. 5691083 描述了一种非常低浓度的钾盐添加剂用于在阴极材料包含 FeS_2 、 MnO_2 或 TiS_2 的电池中实现希望的开路电压的用途。Jiang 的美国专利公开 No. 2008/0026290 公开了一种铝添加剂用于减慢锂电极表面上的钝化膜发展的用途。在所有这些实例中，选择的添加剂的益处必须与任何不利的反应或效果（在放电性能、安全性和电池寿命方面）相平衡。

[0011] 最后，如上所述，人们普遍相信较高浓度的溶质通常会改善电解液的导电性。然而，一些系统（通常在可重复充电的锂 - 硫电池系统中，在这种系统中优选的阴极材料为不含硫系元素（non-chalcogenic）的多硫化物）使用“阴极电解液”，在这样的系统中电极自身的一部分溶到电解质溶液中以提供离子电导率。在这样的系统中，可向充满电的电池中提供最少至不存在的浓度的锂离子而不会使性能损失，如 Mikhaylik 的美国专利 No. 7189477 所教导的那样。最后， LiFeS_2 和其它的锂电化学电池不会表现出从电极向电解液中提供离子的倾向，由此使 LiFeS_2 系统中的这一途径失效，并且更常见的是显示出从给

定的电化学系统到另一个不同类的系统中盲目的应用的教导带来缺陷。

发明内容

[0012] 本发明研究了由一种或多种溶质,如碘化锂和 / 或其他常见的盐,溶于不含水的有机溶剂混合物中而构成的电解液,所述有机溶剂混合物主要由 1,3- 二氧戊环、1,2- 二甲氧基乙烷和 1- 乙氧基-2- 甲氧基乙烷组成。DME 和 EME 必须各占至少 10 体积%的水平。优选地, DIOX 为多于 40 体积%。在一些实施方案中,优选提供的 DME 是混合物中存在的 EME 的体积的两倍。在另一些实施方案中,DME 和 / 或 EME 占溶剂混合物整体的 10-30 体积%。

[0013] 对锂-二硫化铁电化学电池也进行了研究。该电池具有锂基的阳极,二硫化铁基的阴极和包含 DIOX、DME 和 EME 的电解液,其中 DME 和 EME 各构成用于所述电解液中的溶剂混合物的至少 10 体积%。如上所述,可以有 10-30 体积%的 DME 和 / 或 EME,并且 DIOX 以体积计优选构成所述溶剂混合物的一半以上。所述溶质可包括碘化锂,但其它盐也是可考虑的。与现有技术中已知的电池相比,本发明得到的电池表现出优异的低温性能。

[0014] 最后,研究了含有线型不对称醚电解液的一次电化学电池。所述电解液包含至少一种溶于溶剂中的溶质,所述溶剂主要由至少 40 体积%的 DIOX、至少 10 体积%的一种线型不对称醚和任选量的 DME 组成。所述不对称醚选自自由 EME、具有式 $R_1-O-CH_2-CH_2-O-R_2$ 的第一化合物和具有式 $R_1-O-CH_2-CH(CH_3)-O-R_2$ 的第二化合物组成的组。然而,在第一和第二化合物中均必须存在总计至少 7 个碳原子,并且 R_1 和 R_2 包括烷基、环状基团、芳基或卤化基,但不能为相同的基团 (即 $R_1 \neq R_2$)。

附图说明

[0015] 图 1 示出了根据本发明的一个实施方案的 $LiFeS_2$ 电池的剖面图。

具体实施方式

[0016] 除非特别指出,以下列出的本文使用的术语在本公开范围内如下定义并使用:

[0017] 环境温度 (或室温) - 在约 20°C 至约 25°C 之间;除非特别说明,所有的实施例、数据和制造信息在环境温度下提供 / 实施。

[0018] 阳极 - 负极;更具体而言,在本发明的含义中,它主要包括锂或以重量计含有至少 90% 的锂的合金作为一次电化学活性材料。

[0019] 阴极 - 正极;更具体而言,在本发明的含义中,它包含与一种或多种流变性的、聚合物的和 / 或导电性的添加剂一起涂覆于金属集电器的二硫化铁作为一次电化学活性材料。

[0020] 电池外壳 - 物理上包围所述电化学活性材料、安全设备和其他惰性组分的结构,所述结构包含完整的功能化的电池;通常由容器 (制成杯形,也被称为“罐”) 和封盖 (安装在所述容器的开口上,通常由排气和密封机构构成以阻碍电解液溢出和湿气 / 大气渗入)。

[0021] DIOX- 二氧戊环基溶剂,通常为 1,3- 二氧戊环。

[0022] DME- 二甲氧基乙烷基溶剂,通常为 1,2- 二甲氧基乙烷。

[0023] 电解液 - 一种或多种溶质溶于一种或多种液态有机溶剂;不包括任何在其中阴极会部分或完全溶解以为电池贡献离子电导率电化学系统 (即,如那些在锂-硫电池中使

用的“阴极电解液”)。

[0024] EME- 乙氧基 - 甲氧基乙烷基溶剂,通常为 1- 乙氧基 -2- 甲氧基乙烷。

[0025] 卷芯(或螺旋卷绕)电极组装件 - 阳极和阴极的条带与合适的聚合物隔离器一起通过例如绕着心轴或内核沿着它们的长度或宽度卷绕从而组合到一个组装件中。

[0026] 额定 - 由制造商确定的一个值,代表对于某个特性或性质所能期望的值。

[0027] 放电百分数 - 由于电池有目的的使用导致的从电池中移走的容量的百分比,但不包括由于故意进行的调整而移走的容量或由制造商为了使电池更适于消费者使用而进行的预放电所移走的容量。

[0028] 盐 - 作为所述电解液的一部分溶于一种或多种溶质中,为可电离的化合物,通常包含锂或其它一些金属。

[0029] 电池设计

[0030] 参考图 1 可更好地理解本发明,图 1 示出了一个具体的可实施的电池设计。电池 10 为 FR6 型筒状 LiFeS_2 电池单元,然而本发明同样可应用于 FR03 或其它筒状电池。电池 10 的外壳中包含罐 12 形式的容器,该罐具有封闭的底和开放的顶端,所述开放的顶由电池盖 14 和垫片 16 封闭。罐 12 在所述顶端附近具有环圈 (bead) 或直径减小的台阶以支撑垫片 16 和盖 14。垫片 16 被挤压在罐 12 和盖 14 之间以将阳极或负极 18、阴极或正极 20 以及电解液密封在电池 10 内部。

[0031] 阳极 18、阴极 20 和隔离器 26 在电极组装件中螺旋地卷绕在一起。阴极 20 具有金属集电器 22,该金属集电器从所述电极组装件的顶端伸出,通过接触弹簧 24 与盖 14 的内表面相连。阳极 18 通过金属导线(或扣环)36 与罐 12 的内表面电学连接。导线 36 固定于阳极 18,从所述电机组装件的底伸出,跨过底沿电极组装件的侧面向上折叠。导线 36 与罐 12 侧壁的内表面压力接触。当电极组装件卷绕好之后,它可以在制造工艺中通过工具作业插入之前保持在一起,或者材料的外端(例如隔离器或聚合物膜外包装 38)可通过例如热封、胶水或胶带封紧。

[0032] 绝缘锥体 46 围绕着所述电极组装件的顶的四周部分以阻止阴极集电器 22 与罐 12 接触,并且通过隔离器 26 向内折叠的延伸部分和位于罐 12 的底中的电绝缘底盘 44 阻止了阴极 20 的底的边缘与罐 12 的底之间的接触。

[0033] 电池 10 具有独立的正接线端 (terminal) 盖 40,由罐 12 向内压接的顶的边缘和垫片 16 保持在适当的位置上,并具有一个或多个排气孔径(未示出)。罐 12 作为负接触的接线端。一个绝缘套,如粘性标签 48,可覆于罐 12 的侧壁上。

[0034] 在接线端盖 40 周围的凸缘和电池盖 14 之间设有正温度系数 (PTC) 设备 42,其大大限制了在滥用的电学条件下的电流流动。电池 10 还包括压力释放排气结构。电池盖 14 具有孔径,该孔径包括向内突出的中心排气井 28 和井 28 的底中的排气孔 30。该孔径由排气球 32 和薄壁的热塑性衬套 34 密封,所述热塑性衬套被压在排气井 28 的竖直壁与排气球 32 的外周之间。当电池内部压力超过预定的水平时,排气球 32 或球 32 和衬套 34 均被推出孔径以从电池 10 中释放增压的气体。在另外的实施方案中,所述压力释放排气结构可以由破裂膜封闭的孔径,如美国专利申请公开 No. 2005/0244706 中所公开的那样,该专利通过引用完全并入到本文中;或可以为一相对薄的区域,如铸造的凹槽,所述相对薄的区域可撕裂或破裂以在电池的一部分如密封板或容器壁中形成排气孔径。

[0035] 设于所述电极组装件的侧面和所述罐的侧壁之间的电极导线 36 的末端部分可在将所述电极组装件插入所述罐之前具有一定的形状,优选非扁平状,这样的形状增强了与所述罐的侧壁的电学接触,并提供了类似弹簧的力以使所述导线顶住所述罐的侧壁。在电池的制造过程中,导线的定形的末端部分可以发生变形,例如朝向所述电极组装件的侧面变形,以使其易于插入到所述罐中,之后所述导线的末端部分可部分弹回其初始的非扁平状,但至少部分保持压缩的状态以对所述罐侧壁的内表面施力,由此产生了与所述罐之间良好的物理和电学接触。

[0036] 电解液

[0037] 一种不含水的电解液,仅含有非常少量的且被视为污染物的水(例如,以重量计不多于约 500 份每百万份,取决于使用的电解质盐),该电解液在制造过程中被注入所述电池外壳中。由于该电解液为在 LiFeS_2 电池中的离子迁移的主要介质,因此对合适的溶剂和溶质的组合的选择对于优化电池性能而言是至关重要的。并且,被选择用于电解液的溶质和溶剂必须具有合适的相溶性和粘度以能够制造以及使用得到的电池,同时还必须在电池可能经受的整个温度范围内(即大约 -40°C 至 60°C)表现出适当的放电性能。另外,所述电解液必须是非反应性和非挥发性的(或至少具有足够低的沸点以在实际应用中能够由常规的聚合物密封件和封闭机构保留)。

[0038] 溶剂和电解液的相溶度和粘度是电池制造和工作的关键。所有用于该混合物的溶剂必须是完全相溶的,以保证形成匀质的溶液。类似地,为了适应大量生产的要求,所述溶剂必须具有足够低的粘度从而能够快速流动和/或分散。

[0039] 另外,所述溶剂和电解液的沸点必须适应于电池最可能暴露和储存的温度范围(即 -40°C 至 60°C)。更具体而言,所述溶剂必须充分地不会挥发以保证电池在上述温度范围内能够安全地储存和工作。类似地,所述溶剂和电解液必须不以分解电极或对电池在放电反面的形成产生负面影响的方式与电极材料发生反应。已经或可以用于 LiFeS_2 电池的合适的有机溶剂包括以下的一种或多种:1,3-二氧戊环、1,3-二氧戊环基的醚(例如烷基-和烷氧基-取代的 DIOX,如 2-甲基-1,3-二氧戊环或 4-甲基-1,3-二氧戊环,等)、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷基的醚(例如二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、乙基甘醇二甲醚,等)、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸 1,2-丁烯酯、碳酸 2,3-丁烯酯、碳酸亚乙烯酯、甲酸甲酯、 γ -丁内酯、环丁砜、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基丙撑脒、1,1,3,3-四甲基脒、 β -氨基烯酮、 β -氨基酮、甲基四氢糠基醚、二乙醚、四氢呋喃(“THF”)、2-甲基四氢呋喃、2-甲氧基四氢呋喃、2,5-二甲氧基四氢呋喃、3,5-二甲基异恶唑(“DMI”)、1,2-二甲氧基丙烷(“DMP”)和 1,2-二甲氧基丙烷基化合物(例如取代的 DMP 等)。

[0040] 盐应该几乎全部或完全可溶于选择的溶剂,并且如以上对溶剂性质所做的讨论,不会发生任何的分解或负面效果。用于 LiFeS_2 电池的典型的盐的例子包括 LiI (“碘化锂”)、 LiCF_3SO_3 (“三氟甲磺酸锂”)、 LiClO_4 (“高氯酸锂”)、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (“酰亚胺锂”)、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ 和 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 。其它可能的选择有双(草酸)硼酸锂、溴化锂、六氟磷酸锂、六氟磷酸钾和六氟砷酸锂。对盐的选择的两个关键方面是,它们不与所述外壳、电极、密封材料或溶剂发生反应,并且它们在一般预期的条件下不会发生分解或从电解液中沉淀出来,其中电池暴露并且被期望工作在所述一般预期的条件下(例如温度、电负载等)。可以

使用多于一种溶质以将性能的某些方面最大化。

[0041] 需要注意的是,除非有相反的提示,这里所述的溶质相对于溶剂的浓度最好以溶质的摩尔数每千克溶液(质量摩尔浓度)来表示。溶液的质量摩尔浓度与物理条件如温度和压力无关并保持恒定,而一些溶剂的体积通常随温度的升高而增大,因此会使摩尔浓度(即摩尔每升)降低。但是,在环境温度下,质量摩尔浓度与摩尔浓度之间的差异是可忽略不计的。

[0042] 为了保証在整个温度范围内(-40℃至 60℃或更高)充分地工作,本发明人开发了一种包含 DIOX、DME 和 EME 的三元溶剂混合物。需要注意的是,与 DME 不同,EME 的末端基团(即醚链的相反的末端上的烷基)是不同的:

[0043] EME 的结构: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$

[0044] DME 的结构: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$

[0045] 人们相信,线型醚的这些不对称的末端基团当分散在 DIOX 和 DME 的混合物中时会减小溶剂混合物整体的熔点,由此能够令 LiFeS_2 电池得到改善的低温性能。实际上,EME 起到共溶剂添加剂的作用。另外,人们还相信,线型醚添加剂中任意的不对称性可潜在地表现出希望的性质。例如,也可使用 1-乙氧基-2-甲氧基丙烷(“DMP”)。实际上,任何通式为 $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}_2$ 或 $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-R}_2$ 的线型醚都是可能的溶剂,只要 $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ 并且整个化合物总共具有至少 7 个碳原子。例如, R_1 和 R_2 可为短的烷基(例如甲基、乙基、丙基等)、环状基团、芳基和/或卤化基(例如氟化基、氯化基等)。

[0046] DIOX 和 DME 为优选的溶剂。应提供至少多于 10 体积%的 DME,其余的溶剂为 DIOX 和第三种共溶剂如 EME。更优选地,DME 的量为 EME 的量的一倍半至两倍,其余的溶剂为 DIOX。

[0047] EME 优选为除 DME 以外的第三共溶剂。EME 应为溶剂的至少 10 体积%,或者更优选地为至少 15 体积%。可以使用高至 30 体积%或更多的 EME,也能表现出本发明的优点。

[0048] 其它的线型不对称醚可用作所述第三共溶剂与 DIOX 和 DME 相结合,或可以作为溶剂仅与 DIOX 结合。这些线型不对称醚基于以下标准进行选择:(i) 基础化合物具有结构/式 $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-R}_2$ 或 $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-R}_2$ 。无论在何种情况下, R_1 和 R_2 均可可为烷基(例如甲基、乙基、丙基等)、环状基团、芳基和卤化基(例如氟化基、氯化基等),只要 R_1 与 R_2 不是相同的基团并且所述化合物整体具有至少 7 个或更多个碳原子即可。作为非限制性的实例,若结构为 $\text{R}_1\text{-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-R}_2$,则 R_1 可以是甲基($-\text{CH}_3$), R_2 可以是异丙基($-\text{CH(CH}_3\text{)}_2$)。其它的组合也是可以的,特别是包括含有非碳原子作为环结构的组成的芳基和环状基团。在这种情况下,DIOX 应构成所述溶剂混合物的至少 40 体积%。DME、EME、DMP 或其它类似的溶剂可与这些含有 7 个以上碳原子的线型不对称醚结合使用。

[0049] 碘化锂是优选的溶质,但是该溶剂混合物中使用的其它的溶质(包括但不限于高氯酸锂、三氟甲磺酸锂、酰亚胺锂等)也会被期望表现出类似的益处。优选的溶质浓度为 0.75 质量摩尔浓度。

[0050] 当该电解液用于根据以上所述的构造的 LiFeS_2 电池中时,在极低温度下(即 -20℃以下)观察到了极大的改进。在许多实施方案中,可以期望实现两倍的容量。并且,这些改进可以在不牺牲在室温下或在特定的放电测试中的性能的前提下实现,所述特定的放电测试如美国国家标准学会(ANSI)数字式定格照相机脉冲测试。

[0051] 其它电池组分

[0052] 所述电池容器通常为具有封闭的底金属罐,如图 1 所示的罐。所述罐的材料部分取决于电池中使用的活性材料和电解液。常用的材料类型为钢。例如,所述罐可由至少外侧镀镍的钢制成以保护所述罐的外侧不受腐蚀。镀层的类型可以是变化的以提供多种程度的抗腐蚀性或提供希望的外观。钢的种类部分取决于所述容器形成的方式。对于浅冲罐而言,钢必须是经扩散退火的、低碳的、铝镇静的 SAE 1006 或等同的钢,ATSM 晶粒尺寸为 9-11,等轴至稍微拉长的晶粒形状。其它钢,如不锈钢可用于满足特定的需要。例如,当所述罐与阴极电学接触时,不锈钢可用于改善对由阴极和电解液导致的腐蚀的抗性。

[0053] 电池盖可为金属的。可以使用镀镍钢,但通常优选不锈钢,特别是当所述盖与阴极电学接触时。所述盖的形状的复杂性也是材料选择的一个因素。所述电池盖可具有简单的形状,如厚的扁平盘状,或者它可具有更为复杂的形状,如图 1 所示的盖。当所述盖具有像图 1 一样的复杂形状时,可使用一种具有 ASTM 8-9 的晶粒尺寸的 304 型软退火不锈钢,以提供希望的耐腐蚀性和金属成型的容易度。形成的盖也可以是经镀层的,例如镀镍。

[0054] 接线端盖应具有良好的对环境中的水的腐蚀的抗性、良好的导电性以及当消费电池可见时,具有吸引人的外观。接线端盖通常由镀镍的冷轧钢或在形成所述盖以后镀镍的钢制成。当接线端位于压力释放排气结构之上时,所述接线端盖通常具有一个或多个孔以便于电池排气。

[0055] 所述垫片由任意的能够提供希望的密封性的合适的热塑性材料制成。材料的选择部分根据电解液的成分。合适的材料的例子包括聚丙烯、聚亚苯硫醚、四氟化-全氟代烷基乙烯基醚共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及它们的组合。优选的垫片材料包括聚丙烯(例如美国特拉华州威尔明顿市的巴塞尔聚烯烃公司(Basell Polyolefins)销售的 PRO-FAX® 6524)和聚亚苯硫醚(例如美国德克萨斯州伍德兰市的雪佛龙菲利普公司(Chevron Phillips)销售的 XTEL™、XE3035 或 XE5030)。少量的其它聚合物、增强性无机填料和/或有机化合物也可添加到所述垫片的基础树脂中。

[0056] 所述垫片可用密封剂涂覆以提供最佳的密封。乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)是合适的密封剂材料,但其它合适的材料也可以使用。

[0057] 若使用球形排气结构,则排气衬套由在高温(例如 75℃)下抗冷流的热塑性材料制成。所述热塑性材料包括基础树脂,如乙烯-四氟乙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚亚苯硫醚、聚邻苯二甲酰胺、乙烯-氯三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟代烷氧基烷、氟化全氟代乙烯聚丙烯和聚醚醚酮。乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚亚苯硫醚(PPS)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚邻苯二甲酰胺是优选的。该树脂可通过添加热稳定的填料进行修饰以为排气衬套提供希望的在高温下的密封和排气性能。所述衬套可由所述热塑性材料注塑成型。TEFZEL® HT2004(含有 25 重量%的碎玻璃填料的 ETFE 树脂)、聚邻苯二甲酰胺(例如德克萨斯州休斯顿市的苏威高性能工程塑料公司(Solvay Advanced Polymer)销售的 AMODEL® ET10011NT)和聚亚苯硫醚(例如美国德克萨斯州伍德兰市的雪佛龙菲利普公司销售的 XTEL™、XE3035 或 XE5030)是优选的热塑性衬套材料。

[0058] 所述排气球本身可由任何在接触电池内容物时稳定并且提供希望的电池密封性和排气性的合适的材料制成。可以使用玻璃或金属,如不锈钢。若使用箔片排气结构代替如上所述的排气球组装件(例如按照美国专利申请公开 No. 2005/0244706 所述),则上述引

用的材料也可被适当地替换。

[0059] 电极

[0060] 所述阳极包括一条锂金属带,有时也被称为锂箔。锂的组成可有所变化,但对于电池级的锂,通常为高纯度。锂可与其它金属如铝制成合金,以提供希望的电池电学性能或加工容易度,但在任何合金中的锂的量均应最大化,并且并未考虑设计用于高温(即在纯锂的熔点以上)应用领域的合金。合适的电池级锂-铝箔含有 0.5 重量%的铝,可由美国北卡罗来纳州金斯芒廷(Kings Mountain)的凯密特尔福特公司(Chemetall Foote Corp.)购得。

[0061] 其它的阳极材料也是可以的,包括钠、钾、锌、镁和铝,各作为联合阳极、合金材料或不同的单独的阳极。最后,合适的阳极材料的选择会受到选择的阳极与 LiI、阴极和/或选择的醚之间的相容性的影响。

[0062] 如图 1 中所示的电池,阳极不需要的独立的集电器(即导电元件,如金属箔,其上熔接或覆有阳极;或者为沿所述阳极的长度布设的导电条带),这是因为锂具有高导电性。通过不使用集电器,其它组分如活性材料可在所述容器内利用更大的空间。阳极集电器可由铜或其它合适的高导电性金属制成,只要它们在暴露于电池的其它内部组分(例如电解液)时是稳定的即可,并因此增加了成本。

[0063] 在每个电极和在外壳附近或与外壳整合的相反的接线端之间必须保持电学连接。电导线 36 可由薄金属条带制成,该金属条带将阳极或负极与电池接线端之一相连(在图 1 所示的 FR6 电池中为所述罐)。当所述阳极包括这样的导线时,它基本上沿着所述卷芯电极组装件的长轴方向取向并且部分沿所述阳极的宽度方向延伸。这可以通过将所述导线的末端包埋在部分阳极中或通过将某一部分如所述导线的末端简单地压到所述锂箔的表面上来实现。所述锂或锂合金具有粘附性,至少在一般情况下在所述导线和电极间施加稍微足够的压力或接触就会将组件熔接在一起。负极可在卷绕到卷芯构造中之前设有导线。该导线也可通过适当的熔接进行连接。

[0064] 包括导线 36 的金属条带通常由镍或电阻足够低(例如通常小于 $15\text{m}\Omega/\text{cm}$ 并优选小于 $4.5\text{m}\Omega/\text{cm}$)的镀镍钢制成,以使得通过所述导线能够充分地传输电流,并且对电池的工作寿命产生最小的影响或完全不造成影响。优选的材料为 304 不锈钢。其它合适的负极导线材料的实例包括但不限于铜、铜合金,例如铜合金 7025(一种铜镍合金,包含约 3%的镍、约 0.65%的硅和约 0.15%的镁,其余部分为铜和少量杂质)和铜合金 110,以及不锈钢。导线材料应选择在包含不含水的电解液的电化学电池中组分稳定的材料。通常需要避免使用但可能作为杂质以相对少量存在的金属的实例为铝、铁和锌。

[0065] 所述阴极为条带形,包含集电器以及一种混合物;所述混合物包含一种或多种电化学活性材料,通常为颗粒状。二硫化铁(FeS_2)是优选的活性物质,但本发明也可应用大多数与 LiI 稳定且相对于锂的电势小于 2.8V 的阴极材料,可以包括 CuO 、 CuO_2 和铋的氧化物(例如 Bi_2O_3 等)。需要注意的是, MnO_2 是不适合的,因为这样的阴极与 I_2/I^- 氧化还原对相比电势过高。

[0066] 在 LiFeS_2 电池中,所述活性材料包含大于 50 重量%的 FeS_2 。取决于希望的电池电学性能和放电性能,所述阴极还可以含有一种或多种以上提到的其它的活性材料。更优选地,用于 LiFeS_2 电池阴极的活性材料包含至少 95 重量%的 FeS_2 ,还更优选至少 99 重量%

的 FeS_2 , 最优选 FeS_2 是唯一的活性阴极材料。纯度为至少 95 重量%的 FeS_2 可由美国马萨诸塞州北格拉夫顿市 (North Grafton) 的华盛顿密尔斯公司 (Washington Mills)、奥地利维也纳的凯密特尔集团 (Chemetall GmbH) 和美国弗吉尼亚州迪尔文市 (Dillwyn) 的蓝晶石矿业公司 (Kyanite Mining Corp.) 购得。以下提供对所述阴极更加全面的说明, 包括它的配方和制造所述阴极的方式。

[0067] 所述集电器可设在或嵌入所述阴极的表面内, 或所述阴极混合物可涂覆到薄金属条带的一侧或两侧上。铝是常用的材料。所述集电器可延伸到含有所述阴极混合物的阴极部分以外。所述集电器的这一延伸的部分能够提供一个便利的区域用于与连至正接线端的电导线相接触。优选将所述集电器延伸的部分的体积保持为最小以使活性材料和电解液能够利用尽量大的电池的内部体积。

[0068] 所述阴极与电池的正接线端电学连接。这可通过使用电导线来实现, 所述电导线通常为薄金属条带或弹簧的形式, 如图 1 所示, 但也可采用熔接。所述导线通常由镀镍的不锈钢制成。另一个实施方案可利用类似于美国专利申请 No. 11/439835 (应于 2007 年 11 月 29 号或之后公开) 和 / 或美国专利申请 No. 11/787436 (应于 2008 年 10 月 16 日或之后公开) 中所公开的连接方式, 这两篇文献均属于本申请的申请人并通过引用并入到本文中。需要注意的是, 如果电池设计可利用这些可替换的电学连接器 / 限流设备之一, 则可避免使用 PTC。如果一种任选的限流设备, 如标准 PTC, 被用作安全机构以防止电池的放电 / 发热失控, 则美国加利福尼亚州门洛帕克市 (Menlo Park) 的泰科电子有限公司 (Tyco Electronics) 销售的 PTC 是合适的。其它替换性的器件也是可以使用的。

[0069] 隔离器

[0070] 所述隔离器是一种离子透过性且不导电的微孔薄膜。它能够至少部分电解液保持在隔离器的孔内。所述隔离器置于阳极和阴极相邻的表面之间, 以使电极间彼此是电绝缘的。所述隔离器的部分也可使与电池接线端电学接触的其它组分绝缘以防止内部短路。所述隔离器的边缘通常延伸到至少一个电极的边缘以外以保证即使在阳极和阴极没有优选地对准彼此的时候, 它们也不会发生电学接触。然而, 优选将隔离器伸出电极之外的量最小化。

[0071] 为了提供良好的高功率放电性能, 优选所述隔离器具有于 1994 年 3 月 1 日授权的美国专利 No. 5290414 中所公开的性质 (孔的最小尺寸为至少 $0.005 \mu\text{m}$, 最大尺寸不大于 $5 \mu\text{m}$ 跨度, 孔隙率为 30% - 70%, 面电阻率为 $2-15 \text{ohm-cm}^2$, 曲率小于 2.5), 该专利通过引用并入到本文中。

[0072] 合适的隔离器材料还应是其强度足以经受电池制造工艺以及足以承受在电池放电过程中可能施加到该隔离器上的压力而不会产生可能造成内部短路的撕裂、破裂、孔洞或其它缝隙的材料。为了将电池中总的隔离器体积最小化, 所述隔离器应尽可能地薄, 优选小于 $25 \mu\text{m}$ 厚, 更优选不大于 $22 \mu\text{m}$ 厚, 如 $20 \mu\text{m}$ 或 $16 \mu\text{m}$ 。优选高的拉伸应力, 优选至少 800、更优选至少 1000 千克力每平方厘米 (kgf/cm^2)。对于 FR6 型电池而言, 优选的拉伸应力在纵向上为至少 1500kgf/cm^2 , 在横向上为至少 1200kgf/cm^2 ; 对于 FR03 型电池而言, 在纵向和横向上优选的拉伸强度分别为 1300 和 1000kgf/cm^2 。优选地, 平均介电击穿电压为至少 2000 伏, 更优选至少 2200 伏, 最优选至少 2400 伏。优选的最大有效孔尺寸为 $0.08 \mu\text{m}-0.40 \mu\text{m}$, 更优选不大于 $0.20 \mu\text{m}$ 。优选地, BET 比表面积不大于 $40 \text{m}^2/\text{g}$, 更优选

至少 $15\text{m}^2/\text{g}$, 最优选至少 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。优选地, 所述面电阻率不大于 $4.3\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, 更优选不大于 $4.0\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, 最优选不大于 $3.5\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 。这些性质在美国专利公开 No. 2005/0112462 中更为详细地进行了描述, 该专利通过引用并入到本文中。

[0073] 用于锂电池中的隔离器膜通常由聚丙烯、聚乙烯或超高分子量聚乙烯制成, 其中优选聚乙烯。所述隔离器可为单层的双轴取向的微孔膜, 或者可将两层或多层层压在一起以在互相垂直的方向上提供希望的拉伸强度。单层是优选的以使成本最小。合适的单层双轴取向的聚乙烯微孔隔离器可由东燃化学株式会社 (Tonen Chemical Corp.) 和美国纽约州马其顿市 (Macedonia) 的埃克森美孚化工有限公司 (EXXON MobileChemical Co.) 购得。Setela F20DHI 级隔离器具有 $20\mu\text{m}$ 的额定厚度, Setela 16MMS 级具有 $16\mu\text{m}$ 的额定厚度。具有类似性质的合适的隔离器也可从美国俄勒冈州黎巴嫩市 (Lebanon) 的恩泰克膜工业公司 (Entek Membranes) 购得。

[0074] 电池的构造和制造

[0075] 阳极、阴极和隔离器条带在电极组装件中结合在一起。所述电极组装件可为螺旋卷绕的设计, 如图 1 所示, 由交替的阴极、隔离器、阳极和隔离器的条带围绕心轴卷绕而成, 当卷绕完成后, 将所述心轴从所述电极组装件中抽出。围绕所述电极组装件的外侧通常包裹至少一层隔离器和 / 或至少一层电绝缘膜 (例如聚丙烯)。这实现了多个目的: 它帮助保持所述组装件在一起并且可用于将所述组装件的宽度或直径调整为希望的尺寸。所述隔离器的最外端或其它外膜层可用一条胶带或通过热封固定。阳极可为最外面的电极, 如图 1 所示, 或者阴极可为最外面的电极。不论是那种电极均可以与电池容器电学接触, 但当最外面的电极和与所述罐电学接触的电极相同时, 能够避免所述最外面的电极与所述容器的侧壁之间发生内部短路。

[0076] 电池可以使用任何合适的方法进行封闭和密封。这样的方法可包括但不限于压接、再拉拔、套爪以及它们的组合。例如, 对于图 1 中的电池, 在插入电极和绝缘锥体之后, 在所述罐中形成一个环圈, 垫片和盖的组装件 (包括电池盖、接触弹簧和排气衬套) 置于该罐的开放端中。该电池支撑在所述环圈上, 同时所述垫片和盖的组装件被向下推压顶住所述环圈。在所述环圈上方的罐顶的直径随分段的套爪的减小而减小, 以使所述垫片和盖的组装件在电池中保持在合适的位置。当电解液通过在排气衬套和盖上的孔径分散到电池中之后, 将排气球插入到所述衬套中以密封电池盖中的孔径。将 PTC 设备和接线端盖置于电池盖上并盖住电池盖, 用压接模具使所述罐的顶部边缘向内弯曲以固定垫片、盖组装件、PTC 设备和接线端盖并用垫片完成对所述罐的开放端的密封。

[0077] 至于阴极, 所述阴极涂覆在金属箔集电器上, 所述金属箔集电器通常为厚度在 18 至 $20\mu\text{m}$ 之间的铝箔, 所述阴极为含有多种材料的混合物, 所述多种材料必须谨慎选择以平衡加工性、导电性和涂层的整体有效性。该涂层主要包含: 二硫化铁 (及其杂质); 结合剂, 通常用于使颗粒状材料聚集在一起并将所述混合物粘到所述集电器上; 一种或多种导电材料, 如金属、石墨和炭黑粉, 添加所述导电材料以为所述混合物提供改进的导电性, 而导体的量取决于活性材料和结合剂的导电性、在集电器上的混合物的厚度以及集电器的设计; 和各种加工助剂或流变助剂, 取决于涂覆方法、使用的溶剂和 / 或其本身的混合方法。

[0078] 以下是可用在阴极混合配方中的代表性的材料: 黄铁矿 (纯度至少 95%); 导体 (伊利诺伊州芝加哥市的优良石墨公司 (Superior Graphite) 销售的纯黑 (Pure

Black) 205-110 和 / 或俄亥俄州西湖城 (Westlake) 特密高公司 (Timcal) 销售的 MX15) ; 和结合剂 / 加工助剂 (苯乙烯 - 乙烯 / 丁烯 - 苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物, 如德克萨斯州休斯顿市的科腾聚合物公司 (Kraton Polymer) 销售的 g1651 和来自荷兰海伦芬市 (Heerenveen) 的 Efka 6950)。虽然应注意利用可利用到的最高纯度的黄铁矿源以使存在于阴极中的 FeS_2 的量尽可能地多, 但在任意的前述的材料中可能天然地存在着少量的杂质。

[0079] 还优选使用具有小颗粒尺寸的阴极材料以将刺穿所述隔离器的风险降到最低。例如, FeS_2 在使用前优选使用 230 目 ($62 \mu\text{m}$) 的筛网过筛, 或者 FeS_2 可按照美国专利公开 No. 2005/0233214 中公开的那样进行碾磨或加工, 该文献通引用并入到本文中。其它的阴极混合组分应该用眼睛小心选择化学相容性 / 反应性, 以避免发生类似的基于颗粒尺寸的机械故障问题。

[0080] 使用任意数量的合适的工艺将所述阴极混合物施于箔片集电器上, 所述合适的工艺如三辊逆转法、逗号涂层法或狭缝模具涂层法。可以使用美国专利申请 No. 11/493314 中描述的涂层方法, 该专利应于 2008 年 1 月 31 日或之后公开, 并通过引用并入本文中。一种制造 FeS_2 阴极的优选方法是将高挥发性有机溶剂 (例如三氯乙烯) 中的活性材料混合物材料的浆体滚压涂覆在一片铝箔的两面上, 使涂层干燥以除去溶剂, 压光涂覆后的箔片以压紧涂层, 将所述涂覆后的箔片分成希望的宽度并将分好的阴极材料切成希望的长度的条带。使用挥发性溶剂将回收这些溶剂的效率最大化, 但是也可以利用其它溶剂, 包括水基的组合物, 以滚压涂覆上述阴极混合物。

[0081] 在干燥以除去任何不希望的溶剂之后或同时, 通过压光或类似工艺使得到的阴极条带紧实化, 以使正极整体更加紧凑。由于然后将该条带与隔离器和尺寸相近 (但不必要相等) 的阳极条带一起进行螺旋卷绕, 以形成卷芯电极组装件, 因此该紧实化的处理使所述卷芯电极组装件中电化学材料的装载量最大化。但是, 所述阴极不能过于紧实, 因为需要部分的内部阴极空位以使得二硫化铁在放电以及由有机电解液润湿二硫化铁的过程中能够发生膨胀, 并且避免出现不希望的涂层的拉伸和 / 或剥离。

[0082] 实施例 1

[0083] 六种不同的溶剂混合物根据下表 1 制备。样品 A 代表现有技术, 样品 B 和 C 分别含有不足量的 DME 和 EME。所有样品均使用 0.75 质量摩尔浓度的碘化锂作为溶质。

[0084] 表 1. 溶剂混合物

	样品	体积% DIOX	体积% DME	体积% EME
	A	65.0	35.0	0
	B	75.0	8.3	16.7
[0085]	C	75.0	16.7	8.3
	D	55.0	30.0	15.0
	E	65.0	17.5	17.5
	F	55.0	15.0	30.0

[0086] 实施例 2

[0087] 六个独立批次的如上所述的标准 LiFeS_2 AA 尺寸电池通过将由聚乙烯隔离器分隔的锂-铝合金电极和涂覆在铝箔集电器上的二硫化铁浆体的电极进行螺旋卷绕而构成。在电池之间唯一的变量是电解液的选择, 将实施例 1 中的各种混合物并入到多个电池中。这些电池之后在如下表 2-4 所示的各种条件下进行放电, 其中批次的编号对应于实施例 1 中的电解液样品。考虑统计学和其它的变量, 任何在基线值加减约 5-10% 的范围内的结果均被认为是可以接受的工作性能。

[0088] “签名测试 (signature test)” 是之后连续的以所述倍率进行的放电测试。当电池达到为该放电设置的断电点时 (一般为 0.9-1.1V, 只要在整个测试过程中保持相同的断电状态即可), 允许休止一段标准的时间 (一般为 1 小时), 并且然后以下一个最低的倍率放电。所有性能值均以代表现有技术的电解液样品 A 为标准。

[0089] 表 2. 在签名测试中 -40°C 下的相对性能

[0090] 所有值均记录为相对于 A 批性能的百分比

[0091]

放电倍率 (mA)	A 批	B 批	C 批	D 批	E 批	F 批
1000	100	75	79	171	99	123
750	100	5	8	3517	89	4298
500	100	0	1	169	158	191
375	100	0	1	190	170	221
250	100	0	1	181	199	219
200	100	0	2	177	203	216
150	100	0	72	170	204	211
100	100	0	134	146	176	179

[0092] 表 3. 在签名测试中 21°C 下的相对性能

[0093] 所有值均记录为相对于 A 批性能的百分比

[0094]

放电倍率 (mA)	A 批	B 批	C 批	D 批	E 批	F 批
1000	100	94	96	98	97	94
750	100	95	96	98	97	94

[0095]

500	100	96	96	99	98	95
375	100	96	96	99	98	95
250	100	97	96	99	99	96
200	100	97	96	99	99	96
150	100	97	96	99	99	96
100	100	97	96	99	99	96

[0096] 表 4. 在 ANSI 数字式定格照相机测试中的相对性能

[0097] 所有值均记录为相对于 A 批性能的百分比

[0098]

温度	A 批	B 批	C 批	D 批	E 批	F 批
-20 °C	100	13	87	101	92	77
21 °C	100	87	93	98	93	91

[0099] 本发明的特征和优点会被那些实施本发明的、尤其是参照实施例、附图、表格和这里提供的其它信息实施本发明的人进一步地理解,并且任何以上为了更好地理解本发明所必须引用的发明在一定程度上并入本发明。以相同的方式,实施本发明的任何本领域技术人员会理解,可以在不背离本公开的概念的精神的前提下对本发明进行各种修饰和改进。本发明的保护范围由权利要求和法律允许的解释的广度来确定。

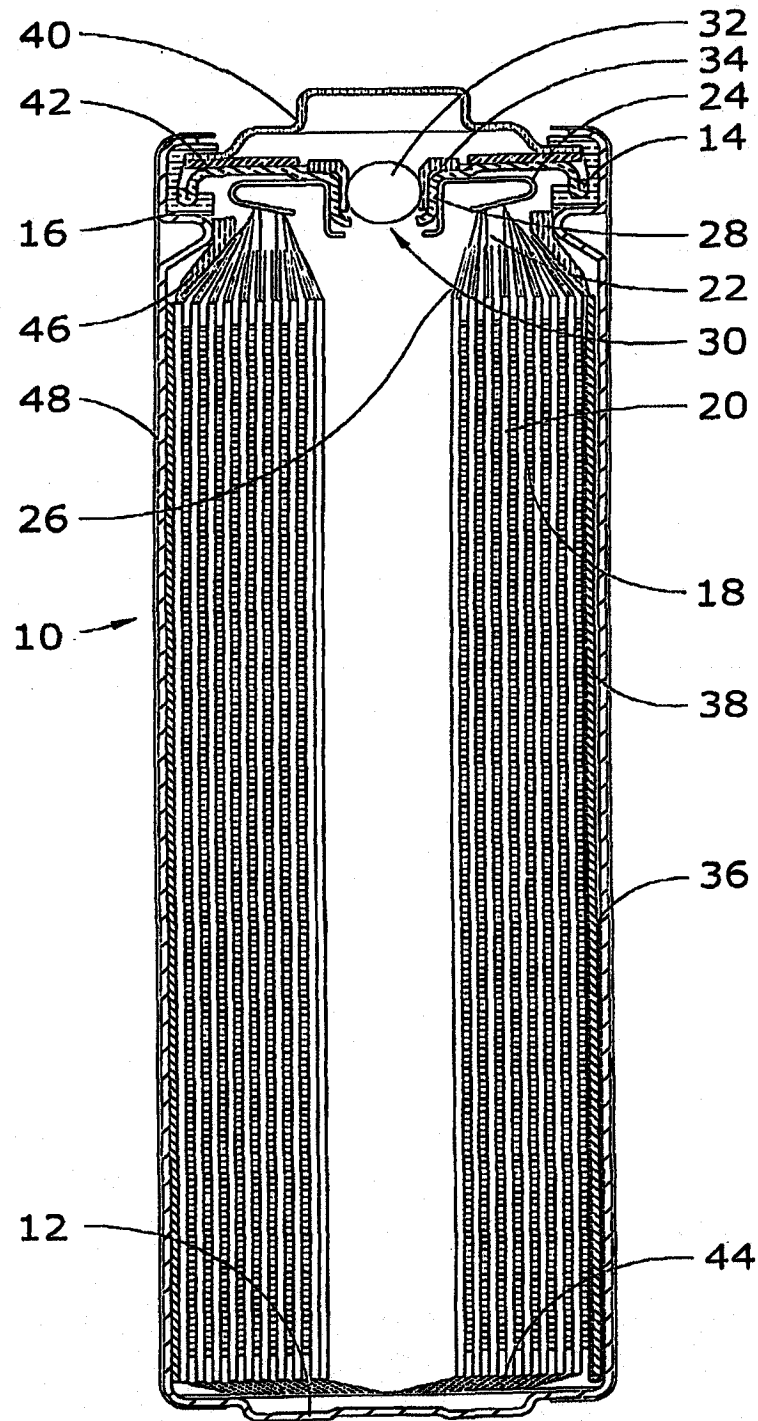


图 1