

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580036068.4

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/58 (2006.01)  
H01M 10/40 (2006.01)  
H01M 10/36 (2006.01)  
H01M 6/16 (2006.01)

[43] 公开日 2007年10月10日

[11] 公开号 CN 101053096A

[22] 申请日 2005.8.22

[21] 申请号 200580036068.4

[30] 优先权

[32] 2004.8.27 [33] US [31] 10/928,943

[32] 2004.9.16 [33] US [31] 10/943,169

[86] 国际申请 PCT/US2005/029803 2005.8.22

[87] 国际公布 WO2006/026233 英 2006.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.20

[71] 申请人 永备电池有限公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 A·韦伯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 吴娟 段晓玲

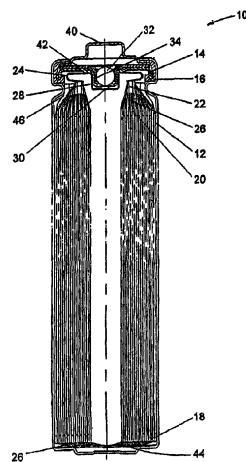
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

[54] 发明名称

低温 Li/FeS<sub>2</sub> 电池

[57] 摘要

本发明是电化学电池，具体说是具有非水电解质的 Li/FeS<sub>2</sub> 电池。电解质具有溶质和溶剂，LiI 作为主要溶质，并且溶剂包括相对高水平(45 到 80 体积%)的 1,2-二甲氧基乙烷和有限量(5 到 35 体积%)的 3-甲基-2-噁唑烷酮。在电解质中包括 3-甲基-2-噁唑烷酮提供了一种制造经济并且在室温下具有良好放电特性的电化学电池，特别是高速率和高功率放电，同时还提供低温下的有效容量。



1. 一种电化学电池，它具有：包括碱金属的负电极；正电极；配置在所述负电极和正电极之间的分隔件；以及电解质，其中所述电解质包括：

溶质，包括大于 50 重量%的碘化锂；以及

溶剂，包括 45 到 80 体积%的 1,2-二甲氧基乙烷和 5 到 25 体积%的 3-甲基-2-噁唑烷酮。

2. 如权利要求 1 所述的电池，其中所述溶剂还包括至少一种附加共溶剂。

3. 如权利要求 2 所述的电池，其中所述溶剂还包括基于 1,3-二氧杂环戊烷的共溶剂。

4. 如权利要求 3 所述的电池，其中所述溶剂包括高达 45 体积%的所述基于 1,3-二氧杂环戊烷的共溶剂。

5. 如权利要求 3 所述的电池，其中 1,2-二甲氧基乙烷与基于 1,3-二氧杂环戊烷的共溶剂的体积比至少为 1 比 1。

6. 如权利要求 5 所述的电池，其中 1,2-二甲氧基乙烷与基于 1,3-二氧杂环戊烷的共溶剂的体积比至少为 2 比 1。

7. 如权利要求 6 所述的电池，其中 1,2-二甲氧基乙烷与基于 1,3-二氧杂环戊烷的共溶剂的体积比是 3 比 1。

8. 如权利要求 3 所述的电池，其中所述基于 1,3-二氧杂环戊烷的共溶剂是 1,3-二氧杂环戊烷。

9. 如权利要求 2 所述的电池，其中所述溶剂还包括 3,5-二甲基异噁唑。

10. 如权利要求 1 所述的电池，其中所述溶剂包括总共小于 5 重量%的二烷基碳酸酯和环状碳酸酯。

11. 如权利要求 10 所述的电池，其中所述溶剂没有二烷基碳酸酯和环状碳酸酯。

12. 如权利要求1所述的电池,其中所述电解质包括每升溶剂0.5到2摩尔的溶质。

13. 如权利要求1所述的电池,其中所述溶质还包括三氟甲磺酸锂。

14. 如权利要求1所述的电池,其中所述溶质实质上由碘化锂组成。

15. 如权利要求1所述的电池,其中所述碱金属是从由锂、钠和钾组成的组中选择的至少一种金属。

16. 如权利要求15所述的电池,其中所述碱金属包括金属锂。

17. 如权利要求16所述的电池,其中所述金属锂包括合金。

18. 如权利要求17所述的电池,其中所述合金包括铝。

19. 如权利要求1所述的电池,其中所述正电极包括从由FeS和FeS<sub>2</sub>组成的组中选择的至少一种成分。

20. 如权利要求19所述的电池,其中所述正电极包括FeS<sub>2</sub>和碳的混合物。

21. 如权利要求1所述的电池,其中所述正电极包括金属集电器上混合物的涂层,并且所述混合物包括粘合剂。

22. 如权利要求1所述的电池,其中所述电池是原电池。

23. 一种电化学电池,它具有:负电极;正电极;配置在负电极和正电极之间的分隔件;以及电解质,其中:

所述电池是原电池;

所述负电极包含金属锂;

所述正电极包含FeS和FeS<sub>2</sub>中的至少一种;

所述电解质包括溶质和溶剂,所述溶质含大于50重量%的碘化锂,并且溶剂包括多于50到80体积%的1,2-二甲氧基乙烷和5到20体积%的3-甲基-2-噁唑烷酮;以及

所述溶质的浓度是每升溶剂0.5到2摩尔。

24. 一种供原锂电池使用的电解质,其中

所述电解质在每升溶剂中包括 0.5 到 2 摩尔的溶质；

所述溶质包括大于 50 重量%的碘化锂；以及

所述溶剂包括 45 到 80 体积%的 1,2-二甲氧基乙烷和 5 到 25 体积%的 3-甲基-2-噁唑烷酮。

25. 如权利要求 24 所述的电解质，其中所述溶剂还包括至少一种附加溶剂。

26. 如权利要求 25 所述的电解质，其中所述溶剂还包括 1,3-二氧杂环戊烷。

27. 如权利要求 26 所述的电解质，其中所述溶剂包括高达 45 体积%的 1,3-二氧杂环戊烷。

28. 如权利要求 26 所述的电解质，其中 1,2-二甲氧基乙烷与 1,3-二氧杂环戊烷的体积比至少为 1 比 1。

29. 如权利要求 28 所述的电解质，其中 1,2-二甲氧基乙烷与 1,3-二氧杂环戊烷的体积比至少为 2 比 1。

30. 如权利要求 29 所述的电解质，其中 1,2-二甲氧基乙烷与 1,3-二氧杂环戊烷的体积比为 3 比 1。

31. 如权利要求 24 所述的电解质，其中所述溶剂还包括 3,5-二甲基异噁唑。

32. 如权利要求 24 所述的电解质，其中所述溶剂包括总共小于 5 重量%的二烷基碳酸酯和环状碳酸酯。

## 低温 Li/FeS<sub>2</sub> 电池

### 背景

此发明涉及具有好的低温性能特征的诸如锂/二硫化铁电池的非水电解质电化学电池。

电池用来为许多便携式电子装置提供动力。锂电池(含金属锂或者锂合金作为负电极的电化学活性物质)的共同优点包括高能量密度、良好的高速率和高功率放电性能、宽温度范围上的良好性能、长保存期限以及轻的重量。锂电池在用于新装置的电池选择上变得越来越受欢迎,因为那些装置倾向于更小的尺寸以及更高的功率。在低温环境使用大功率消费装置的能力也很重要。尽管锂电池一般比具有含水电解质的电池可以在更低的温度下操作装置,但即使在长时段的存储之后还提供最佳高功率放电特性的电解质系统,也并不总是在低温下给出最佳性能。

锂电池的一个类型,在下面称为 Li/FeS<sub>2</sub> 电池,它用二硫化铁作为正电极的电化学活性物质。Li/FeS<sub>2</sub> 电池利用具有各种溶质和有机溶剂的电解质系统。选择盐/溶剂组合提供充分的电解和导电性,以满足期望温度范围的电池放电要求。尽管醚类的导电性与其它一些常用溶剂相比较低,但醚类常常是人们期望的,这是因为它们一般具有低粘度、好的润湿能力、好的低温放电性能以及好的高速率放电性能。这在 Li/FeS<sub>2</sub> 电池中尤其如此,这是因为醚类比 MnO<sub>2</sub> 阴极更加稳定,因此可以使用更高水平的醚。使用的醚类有 1,2-二甲氧基乙烷(DME)和 1,3-二氧杂环戊烷(DIOX),它们一起使用并且与其它共溶剂混和。但是因为溶剂间的交互作用,以及与电解质溶质和电极的交互作用,电池性能难以根据各个溶剂和溶质成分的属性而预测。

已经有各种溶质用于 Li/FeS<sub>2</sub> 电池电解质;三氟甲磺酸锂(通常也

称为 lithium triflate 或者  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )是其中之一。在包括 DIOX 和 DME 的溶剂混合物中具有三氟甲磺酸锂溶质的  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  电池的实例可以在美国专利 4,952,330 中找到,该专利通过引用结合于本文中。公开了 40 到 53 体积%的环醚(例如 DIOX)、32 到 40 体积%的线性脂族醚(例如 DME)以及 8 到 18 体积%的碳酸亚烷基酯(例如碳酸亚丙酯)的溶剂混合物。但是,这种电解质可以导致高放电率下不良的电池放电性能。

含溶于包括 DIOX 和 DME 的溶剂中的三氟甲磺酸锂的电解质的电池的另一个实例在美国专利 5,290,414 中找到,该专利通过引用结合于本文中。公开了从 1:99 到 45:55 的 DIOX:DME 和可选的共溶剂(例如 0.2 重量%的 3,5-二甲基异噁唑(DMI))的混合物作为溶剂。该公开的电池在高温下存储之后具有低阻抗。

用于非水电解质、特别用于  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  电池的另一个溶剂是 3-甲基-2-噁唑烷酮(3Me2Ox),它常常和其它溶剂成分一起用作共溶剂。例如,美国专利 4,450,214 公开了一种  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  电池,它具有包括三氟甲磺酸锂作为主要的盐以及以体积计 40/30/30/0.2 的 DIOX、DME、3Me2Ox 和 DMI 的混合物的电解质,该专利通过引用结合于本文中。但是,更高的 DME 水平会是有利的。

尽管含三氟甲磺酸锂的电解质可以提供好的电池电气和放电特性,但这种电解质具有相对低的电导率,并且三氟甲磺酸锂相对昂贵。碘化锂(LiI)已经用作三氟甲磺酸锂的替代,以降低成本并且改进电池的电性能。美国专利 5,514,491 公开了即使在高温下存储之后,也具有改进的高速放电性能的电池,该专利通过引用结合于本文中。LiI 是单一溶质,并且电解质溶剂包括至少 97 体积%的醚(例如以体积计 20:80 到 30:70 的 DIOX:DME,其中 0.2 体积%的 DMI 作为共溶剂)。

但是,已经发现,在溶剂中含 DME 的电解质中 LiI 用作溶质时,特别是多于 40 体积%时,诸如  $-20^\circ\text{C}$  以及  $-20^\circ\text{C}$  以下的低温下的放电

容量可以非常低。相信这是由于 DME 溶剂化物的形成，DME 溶剂化物可以在低温下从电解质溶液沉淀，或者降低低温电池性能。简单地减少溶剂中 DME 的含量可以防止此问题，但是牺牲了用 LiI 作为溶质获得的在高速率和高功率放电性能上的一些改进。

鉴于以上所述，本发明的一个目的是提供一种非水电池，具体地说为 Li/FeS<sub>2</sub> 电池，它制造经济并且在室温下具有好的放电特性，特别是具有高速率和高功率的放电特性，同时在低温下还提供有效容量。

### 发明内容

通过利用一种电解质，它具有溶质和溶剂，其中 LiI 作为主要溶质，并且溶剂具有高水平 1,2-二甲氧基乙烷和有限量的 3-甲基-2-噁唑烷酮，从而达到以上目的并且克服先有技术的以上缺点。

因此，本发明的一个方面涉及一种电化学电池，它具有：包括碱金属的负电极；正电极；配置在负电极和正电极之间的分隔件；以及电解质。电解质包括溶质和溶剂混合物，所述溶质包括大于 50 重量%的碘化锂，并且溶剂混合物具有 45 到 80 体积%的 1,2-二甲氧基乙烷和 5 到 25 体积%的 3-甲基-2-噁唑烷酮。

本发明的第二方面涉及一种电化学电池，它具有：负电极；正电极；配置在负电极和正电极之间的分隔件；以及电解质。电池是原电池，负电极包含金属锂，正电极包含 FeS 和 FeS<sub>2</sub> 中的至少一种，电解质包括溶质和溶剂，溶质含大于 50 重量%的碘化锂，并且溶剂包括多于 50 到 80 体积%的 1,2-二甲氧基乙烷和 5 到 20 体积%的 3-甲基-2-噁唑烷酮，并且溶质的浓度是每升溶剂 0.5 到 2 摩尔。

本发明的第三方面涉及供原锂电池使用的电解质。电解质在每升溶剂中包括 0.5 到 2 摩尔的溶质，所述溶质包括大于 50 重量%的碘化锂，并且所述溶剂包括 45 到 80 体积%的 1,2-二甲氧基乙烷和 5 到 25 体积%的 3-甲基-2-噁唑烷酮。

本发明的这些及其它特征、优点和目的将由本领域技术人员通过参考以下说明书、权利要求和附图进一步理解。

除非在本文中另作说明，所有公开的特征和范围都在室温下(20-25°C)确定。

如在本文中使用的：

1. 主要溶质意思指构成多于电解质中溶质总量的 50 重量%的溶质成分；以及

2. 溶剂成分的量指的是混合在一起构成电解质的溶剂的共溶剂的量；共溶剂的体积比可以通过用它们在 20°C 下各自的密度(例如，DME 为 0.867g/cm<sup>3</sup>，3Me2Ox 为 1.176g/cm<sup>3</sup>，DIOX 为 1.065g/cm<sup>3</sup>，以及 DMI 为 0.984g/cm<sup>3</sup>)除各个共溶剂的相对重量，由此从共溶剂的重量比确定。

#### 附图的简要描述

在附图中：

图 1 是具有锂负电极、二硫化铁正电极、以及非水有机电解质的圆柱形电池的实施方案。

#### 描述

参考图 1 将会更好地理解本发明，图 1 显示 FR6 型圆柱形电池，电池具有用两个热塑性密封部件(垫圈和排气衬套)密封的外壳。电池 10 具有外壳，外壳包括具有封闭底部和开口顶端的罐 12，开口顶端用电池盖 14 和垫圈 16 封闭。罐 12 在顶端附近具有珠状物或者直径减少的梯级，以支持垫圈 16 和盖 14。垫圈 16 压在罐 12 和盖 14 之间，以密封电池 10 内的负电极(阳极)18、正电极(阴极)20 和电解质。阳极 18、阴极 20 和分隔件 26 在电极组件中螺旋缠绕在一起。阴极 20 具有金属集电器 22，金属集电器 22 从电极组件的顶端延伸并且通过接触弹簧 24 连接到盖 14 的内表面。阳极 18 用金属接头片(未显

示)电连接到罐 12 的内表面。绝缘锥体 46 位于电极组件顶部的外围部分周围,以防止阴极集电器 22 与罐 12 接触,并且用向内折叠延伸的分隔件 26 和位于罐 12 的底部的电绝缘底盘 44 防止阴极 20 的底缘和罐 12 的底部之间接触。电池 10 具有单独的正端子护套 40,用罐 12 的向内卷曲的顶部边缘和垫圈 16 将正端子护套 40 保持在原位。罐 12 充当负接触端子。端子护套 40 的外围凸边和电池盖 14 之间配置的是正温度系数(PTC)装置 42,该装置 42 实质性地限制滥用的电气条件下的电流。电池 10 还包括减压孔。电池盖 14 具有一个小孔,该小孔包括向内突出的中心排气插孔 28,在插孔 28 的底部具有排气孔 30。小孔用排气球 32 和薄壁的热塑性衬套 34 密封,该衬套 34 压在排气插孔 28 的垂直壁和排气球 32 的外周之间。当电池内压力超过预定水平时,排气球 32、或者球 32 和衬套 34 同时被迫从小孔脱离,以从电池 10 释放压缩流体。

用于本发明的电池的电解质是非水电解质。换句话说,它们作为杂质仅仅含非常少量的水(优选不超过按重量计算约百万分之 500)。电解质包括溶于有机溶剂中的溶质。溶质包括 LiI 作为主要溶质,但可包括一种或多种另外的可溶性盐,比如  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$  和双(草酸)硼酸锂。优选电解质中溶质的总量是每升溶剂 0.5 到 2 摩尔。在一些实施方案中, LiI 是唯一的溶质。

溶剂包括 45 到 80 体积%(优选至少 50 体积%)的 DME 和 5 到 25 体积%(优选不超过 20 体积%)的 3Me2Ox。如果溶剂包含太少的 DME,则在室温下的电气性能会受损,并且如果它包含太多的 DME,则在低温下的电气性能会受损。已经发现,溶剂中包括大约 5 到 25% 3Me2Ox 能够改进电池的低温电气性能,其中电解质包含 LiI 作为主要溶质以及 45 到 80 体积%的 DME。认为 3Me2Ox 防止了 LiI 的有害的可溶性和不可溶性 DME 溶剂化物的形成。如果溶剂包含太少的 3Me2Ox,则可能不能实现期望效果,并且如果溶剂包含太多

3Me<sub>2</sub>Ox, 则 DME 的量将小于期望量。

溶剂还可以包括附加的共溶剂, 附加共溶剂的实例包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸 1,2-亚丁酯、碳酸 2,3-亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、甲酸甲酯、 $\gamma$ -丁内酯、环丁砜、乙腈、3,5-二甲基异噁唑、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基亚丙基脲、1,1,3,3-四甲基脲, 以及其它醚, 比如 1,2-二乙氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、甲基四氢糠基醚、二乙基醚、四氢呋喃、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、基于 1,2-二甲氧基丙烷的化合物( 1,2-二甲氧基丙烷和取代的 1,2 -二甲氧基丙烷)以及基于 1,3-二氧杂环戊烷的化合物( 1,3-二氧杂环戊烷和取代的 1,3-二氧杂环戊烷)。

基于 DIOX 的化合物, 具体地说是 1,3-二氧杂环戊烷, 以及 DMI 是优选的共溶剂。取代的 DIOX 的实例包括烷基和烷氧基取代的 DIOX, 比如 2-甲基-1,3-二氧杂环戊烷和 4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷。当溶剂包括基于 DIOX 的共溶剂时, 溶剂优选包括不超过 45 体积% 的 DIOX。优选 DME 和基于 DIOX 的共溶剂之比优选至少为 1: 1, 更优选至少为 2: 1, 并且最优选大约为 3: 1。

因为它们能够与 LiI 形成沉淀, 因此溶剂优选包含总共小于 5 体积% 的二烷基和环状碳酸酯, 并且更优选没有二烷基和环状碳酸酯。

阳极包含诸如锂、钠或者钾金属的碱金属, 常常为薄片或者薄箔的形式。碱金属的组成可以改变, 但是纯度总是较高。碱金属可以与诸如铝的其它金属形成合金, 以提供期望的电池电气性能。优选的碱金属是金属锂, 更优选与铝形成合金, 最优选与大约 0.5 重量% 的铝形成合金。当阳极是锂的固态片时, 不需要阳极内单独的集电器, 因为锂金属具有非常高的电导率。但是, 在使用单独的集电器时, 集电器可以用铜或者铜合金金属制成。

阴极包含一种或多种活性物质。优选活性物质在与电池中的阳极耦联时, 得到标称的 1.5V 电池开路电压。优选的活性阴极材料包括

硫化铁(例如  $\text{FeS}$  和  $\text{FeS}_2$ ), 更优选包括二硫化铁( $\text{FeS}_2$ ), 通常为微粒形式。其它活性物质的实例包括氧化铋, 比如  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  以及  $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuS}$  和  $\text{Cu}_2\text{S}$ 。除了活性物质, 阴极一般还包含一种或多种导电材料, 比如金属或者碳(例如石墨、炭黑和乙炔黑)。粘合剂可以用来使微粒材料保持在一起, 特别对于比纽扣尺寸大的电池。还可以包括少量的各种添加剂, 以增强处理和电池性能。微粒阴极材料可以形成为期望的电极形状并且插入到电池中, 或者它们可以用于集电器。例如, 涂层可以应用到薄的金属箔条, 供螺旋缠绕的电极组件使用, 如图 1 所示。铝是常用的阴极集电器材料。

可以使用任何适合的分隔件材料。适合的分隔件材料是离子可渗透并且不导电的。它们一般能够在分隔件的气孔内保持至少一些电解质。适合的分隔件材料还要足够强, 以经得起电池生产和在电池放电期间可能施加于其上的压力, 不会撕破、割裂、穿孔或者出现其它缝隙。适合的分隔件实例包括多微孔膜, 该多微孔膜由诸如聚丙烯、聚乙烯和超高分子量的聚乙烯制成。用于  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  电池的优选的分隔件材料包括 CELGARD®2400 和 2500 多微孔聚丙烯膜(来自美国的 Celgard Inc., Charlotte, NC)和 Tonen Chemical Corp. 的 Setella F20DHI 多微孔聚乙烯膜(可以从美国的 ExxonMobile Chemical Co, Macedonia, NY 得到)。固体电解质、聚合物电解质或者凝胶聚合物电解质层也可以用作分隔件。

特定的阳极、阴极和电解质的组成和量可以调整, 并且选择分隔件以提供期望的电池生产、性能和存储特性。2003 年 12 月 11 日公开的美国专利公开 US 2003/0228518 A1 公开了具有高能量密度和放电效率的  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  电池, 该专利通过引用结合于本文中。根据本发明的电解质可以有利地应用于这种电池中。

电池容器常常是具有整体封闭底部的金属罐, 但是最初在两头敞开的金属管也可以代替金属罐使用。罐一般是钢的, 至少在外部上镀镍, 以保护罐的外部不被腐蚀。电镀的类型可以改变, 以提供不

同程度的耐腐蚀性或者提供期望的外观。钢的类型将部分地取决于容器形成的方式。对于拉制罐，钢可以是扩散退火的低碳铝镇静 SAE 1006 或等效钢，晶粒大小为 ASTM 9 到 11 并且等轴到稍微拉长的颗粒形状。诸如不锈钢的其它钢可用于满足特殊需要。例如，当罐与阴极电接触时，不锈钢可以用于改进抵抗由阴极和电解质引起的腐蚀的能力。

电池盖一般为金属的。可以使用镀镍的钢，但是不锈钢常常是期望的，特别是在盖与阴极电接触时。盖形状的复杂性也将是材料选择的因素。电池盖可以具有简单形状，诸如厚的扁平圆盘，或者它可以具有更复杂的形状，比如图 1 所示的盖。当盖具有图 1 那样的复杂形状时，可以使用晶粒大小为 ASTM 8-9 的 304 型软退火不锈钢，以提供期望的耐腐蚀性并方便金属成型。形成的盖还可以进行电镀，例如镀镍。

端子护套应该具有好的抵抗周围环境中水引起的腐蚀的能力，好的电导率并且在消费电池上可见时，具有吸引人的外观。端子护套常常用镀镍的冷轧钢或者在形成盖之后镀镍的钢制成。在端子位于减压孔之上时，端子护套一般具有一个或多个洞以帮助电池排气。

垫圈包括热塑性材料，热塑性材料在高温(例如 75°C 和以上)下耐冷流，在暴露于电池的内部环境时在化学上稳定(抗降解，例如由溶解或者破裂引起的)，并且抵抗空气进入电池以及电解质蒸气从电池排出的传递。垫圈可用热塑性树脂制得。对于具有高醚含量的电解质的电池，优选的树脂包括聚丙烯、聚邻苯二甲酰胺和聚苯硫。实例包括来自美国 Basell Polyolefins, Wilmington, DE 的 PRO-FAX® 6524 级的聚丙烯；来自美国 RTP Company, Winona, MN 的 RTP 4000 级聚邻苯二甲酰胺；来自美国 Solvay Advanced Polymers, LLC, Alpharetta, GA 的 AMODEL® ET 1001 L(具有 5-40 重量%的抗冲改性剂的聚邻苯二甲酰胺)；以及来自美国 Ticona-US, Summit, NJ 的 FORTRON® SKX 382(具有约 15 重量%的抗冲改性剂的聚苯硫)。

为了改进垫圈和电池容器以及电池盖之间接口处的密封,垫圈可以涂敷适合的密封材料。诸如三元乙丙聚合物(EPDM)的聚合材料可被用于具有有机电解质溶剂的实施方案中。

排气衬套是在高温下(例如 75°C 和以上)耐冷流的热塑性材料。可以配制树脂以提供期望的密封、排气和加工性能。例如,可以通过添加热稳定填料对基础树脂进行改性,以便为排气衬套提供高温下期望的密封和排气特性。适合的聚合基础树脂包括乙烯-四氟乙烯、聚苯硫、聚邻苯二甲酰胺、乙烯-氯三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟烷氧基烷烃、氟化全氟乙烯聚丙烯以及聚醚醚酮。乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚苯硫(PPS)和聚邻苯二甲酰胺(PPA)是优选的。填料可以是无机材料,比如玻璃、粘土、长石、石墨、云母、硅石、滑石和蛭石或者它们可以是诸如碳的有机材料。适合的热塑性树脂的实例是来自美国 E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 的 TEFZEL® HT2004(具有 25 重量%的碎玻璃填料的 ETFE 树脂)。

一般优选盖中排气球和排气插孔之间排气衬套的壁要薄(例如生产为 0.006 到 0.015 英寸),并且在衬套和球插入到盖中时压缩约 25% 到 40%。

排气球可以用任何适合的材料制成,该材料与电池成分接触时稳定,并且提供期望的电池密封和排气特性。可以使用玻璃或者诸如不锈钢的金属。排气球应该是很好的球体,并且具有没有诸如擦伤、刮痕或者在 10 倍放大倍数下可见的孔隙等瑕疵的光滑的表面光洁度。期望的球形度和表面光洁度部分地取决于球的直径。例如,在 Li/FeS<sub>2</sub> 电池的一个实施方案中,对于直径大约为 0.090 英寸(2.286mm)的球,优选的最大球形度是 0.0001 英寸(0.00254 毫米)并且优选的表面光洁度为 3 微英寸(0.0762μm)最大均方根值。对于直径为大约 0.063 英寸(1.600mm)的球,优选的最大球形度是 0.000025 英寸(0.000635 毫米),并且优选的最大表面光洁度为 2 微英寸(0.0508μm)均方根值。

电池可以利用任何适合的工艺封闭和密封。这种工艺可包括但是

不局限于卷曲、重拉伸、套筒、胶粘及其组合。例如，对于图 1 中的电池，在插入电极和绝缘锥体之后，在罐中形成一个珠状物，并且垫圈和盖子组件(包括电池盖、接触弹簧和排气衬套)位于罐的开口端。在垫圈和盖子组件向下相对珠状物推进时，电池在珠状物处得到支撑。珠状物之上罐顶部的直径随着分段的套筒而减小，以在电池中将垫圈和盖子组件保持在原位。在电解质通过排气衬套和盖子中的小孔分送到电池中之后，将排气球插入到衬套中，以密封电池盖中的小孔。PTC 装置和端子护套经电池盖放置在电池上，并且罐的顶部边缘用卷曲模向内弯曲，以保持垫圈、盖子组件、PTC 装置和端子护套，并且用垫圈完成罐的开口端的密封。

在装配之后，电池可以诸如在一个或多个脉冲中通过对电池少量放电而进行预放电(例如，去除 FR6 型电池总共大约 180mAh 的电池容量)。

以上描述具体涉及具有非水电解质的 FR6 型圆柱形 Li/FeS<sub>2</sub> 电池，并且涉及包括热塑性衬套和排气球的减压孔。但是，本发明还可以适于其它大小和类型的电池，比如钮扣电池、非圆柱形(例如棱柱形)电池和具有其它减压孔设计的电池。根据本发明的电池可以具有诸如图 1 所示的螺旋缠绕的电极组件，或者别的电极排列，比如折痕条、层叠的平板、线轴等等。

本发明及其特征和优点进一步在下面的实施例中说明。

#### 实施例 1

类似于图 1 中的电池 10 及其上述描述，制造对照 FR6 型 Li/FeS<sub>2</sub> 电池。各个电池具有用与 0.5 重量%的铝形成合金的约 0.97 克金属锂制成的阳极。各个电池具有阴极，该阴极在铝箔条的两侧涂敷总共大约 5.0 克的混合物。涂层包含大约 92 重量%的 FeS<sub>2</sub>、1.4 重量%的乙炔黑、4 重量%的石墨、2 重量%的 SEBS 粘合剂、0.3 重量%的微粒化 PTFE 和 0.3 重量%的火成二氧化硅。使用 25μm 厚的聚丙烯分隔件。各个电池填充了约 1.6 克的电解质，电解质在每升溶剂中包含

大约 1 摩尔的  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ，并且溶剂是包含体积比为 25/75/0.2 的 DIOX/DME/DMI 的溶剂混合物。电池如上所述组装之后预放电。这些电池在下表中指定为批号 A。

#### 实施例 2

除电解质组成外，以与批号 A(实施例 1)中一样的方法制造对照 FR6 电池。所述电解质包含 0.75 摩尔/升的 LiI 而不是  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 。这些电池在下表中指定为批号 B。

#### 实施例 3

批号 A 和 B 的电池在间歇放电测试下放电(1000mA 下连续循环 2 分钟，并且 5 分钟开路到 1.0V)，一些在室温下，一些在  $0^\circ\text{C}$  以及一些在  $-20^\circ\text{C}$ 。结果概括在下表中，该表用室温下批号 A 的平均放电容量的 % 显示平均放电容量。

电解质中用 LiI 替代  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  导致在室温下增加 12% 的容量，但是  $0^\circ\text{C}$  时批号 B 的容量仅仅为在室温下批号 A 的 8%，实质性地低于批号 A 在  $0^\circ\text{C}$  的容量。在  $-20^\circ\text{C}$  时，批号 B 的电池几乎不提供有效容量。

#### 实施例 4

除电解质组成外，用和批号 A(实施例 1)一样的方法制造根据本发明的 FR6 电池。电解质在每升溶剂中包含 0.75 摩尔的 LiI，并且溶剂由体积比为 25/75/0.2/10 的 DIOX、DME、DMI 和 3Me2Ox 组成(大约 9 体积% 3Me2Ox)。这些电池在下表中指定为批号 C。

#### 实施例 5

批号 C 的电池用与实施例 3 所用相同的测试放电。结果概括在下表中。

3Me2Ox 的添加导致与批号 B 相比，在  $0^\circ\text{C}$  时容量的增加超过四倍，并且在室温下容量仅仅有小的降低(仍比批号 A 好 8%)。

#### 实施例 6

除电解质溶剂组成外，用和批号 A 一样的方式制造对照 FR6 电

池。该溶剂成分与批号 C 中的电池使用的一样(添加了 3Me2Ox)。这些电池在下表中指定为批号 D。

#### 实施例 7

批号 D 的电池用与实施例 3 所用相同的测试放电。结果概括在下表中。

3Me2Ox 添加到用于批号 A 的电解质中导致在与批号 A 相比,在室温下容量没有实质性的增加,但是与批号 A 和批号 C 相比,在 0°C 和 -20°C 时容量明显减少。

表 1

批号	溶质	溶剂	放电容量 (在室温下批号 A 的%)		
	摩尔/升 和类型	包括 3Me2Ox	室温	0°C	-20°C
A	1.0 LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	否	100	86	25
B	0.75 LiI	否	112	8	<1
C	0.75 LiI	是	108	36	1
D	1.0 LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	是	100	23	13

以上实施例说明了本发明的优点。在向包含高水平 DME 的电解质溶剂添加了相对少量的 3Me2Ox 时, LiI 可用作对 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 的替代, 从而降低电解质成本并且提高室温下的高速率放电容量, 同时实质上减少对低温下容量的不良影响。在 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 用作溶质时, 在电解质溶剂方面相同的变化不增加在室温下的高速放电容量, 但是降低了低温下的容量。

本领域技术人员应该理解, 可以对本发明进行各种修改和改进, 并不背离本发明所公开概念的精神。提供保护的范同将由权利要求书和法律允许的解释宽度确定。

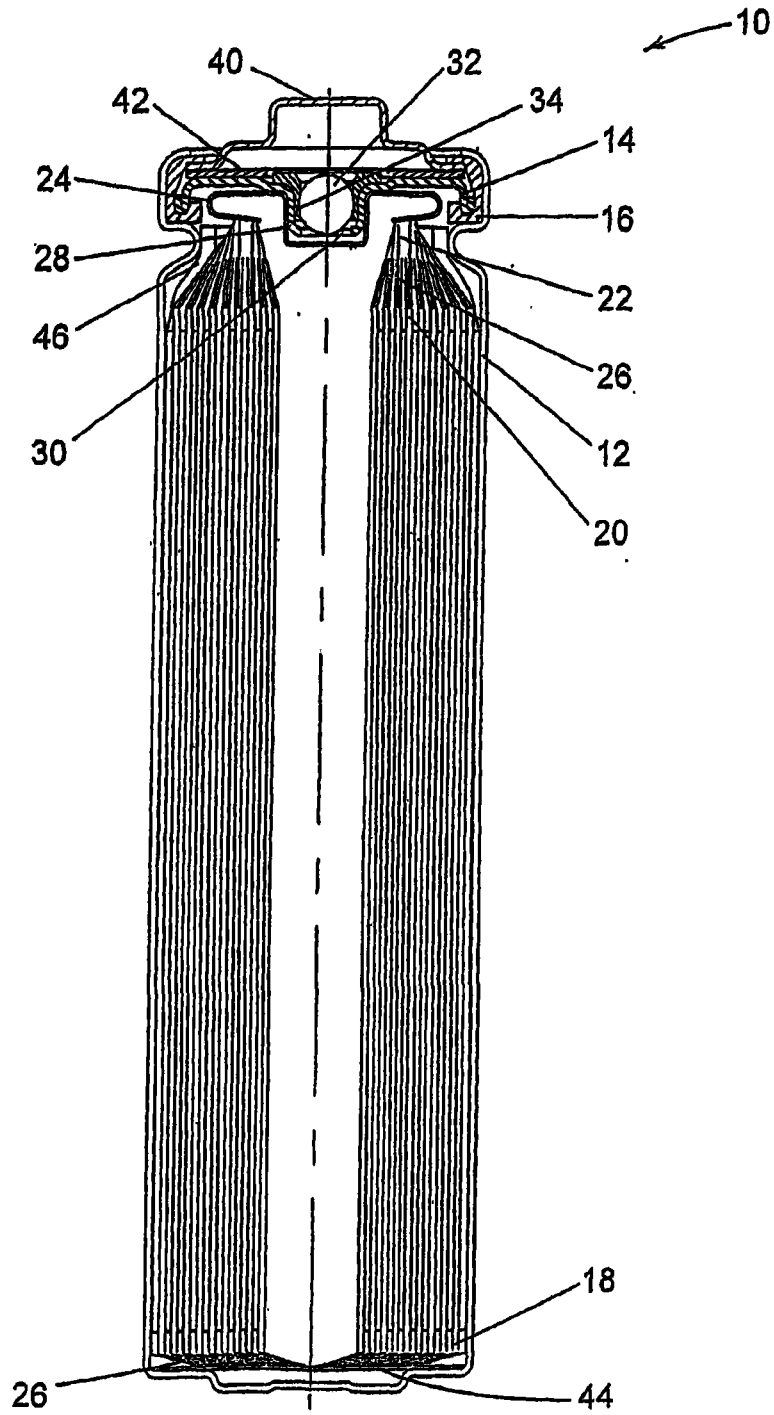


图 1