



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101889362 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 17

- (21) 申请号 200880119412. X H01M 4/58 (2006. 01)
- (22) 申请日 2008. 12. 03 H01M 6/16 (2006. 01)
- (30) 优先权数据 H01M 2/02 (2006. 01)
11/999, 308 2007. 12. 05 US H01M 2/16 (2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 H01M 4/02 (2006. 01)
2010. 06. 04 H01M 6/10 (2006. 01)
- (86) PCT申请的申请数据 H01M 4/04 (2006. 01)
PCT/IB2008/055069 2008. 12. 03 H01M 4/38 (2006. 01)
- (87) PCT申请的公布数据
W02009/072066 EN 2009. 06. 11
- (71) 申请人 吉列公司
地址 美国马萨诸塞
- (72) 发明人 S·J·斯派茨 M·波辛
Y·库兹尼特索娃 B·K·帕特尔
F·J·伯科维茨
- (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 魏小薇
- (51) Int. Cl.
H01M 4/12 (2006. 01)

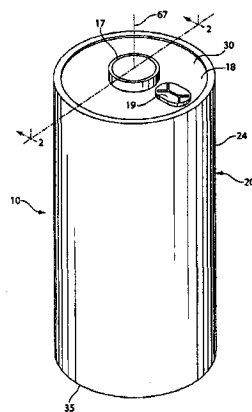
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 4 页

(54) 发明名称

锂电池

(57) 摘要

本发明公开了一种一次电化学电池单元, 该一次电化学电池单元具有包含锂的阳极和包括二硫化铁 (FeS₂) 与碳颗粒的阴极。将该电池单元平衡成使得与阴极的理论容量相比, 阳极在理论容量上过量 (毫安时)。阳极与阴极可螺旋卷绕, 分隔体位于其间, 然后插入电池单元壳体中, 随后加入电解质。电解质包括溶解于有机溶剂中的锂盐。



1. 一种一次电化学电池单元,所述电池单元包括:外壳;正端子和负端子;阳极,所述阳极包括作为阳极活性材料的锂金属和锂合金中的至少一种;阴极,所述阴极包括作为阴极活性材料的二硫化铁(FeS_2),并且所述阴极还包括导电性碳;所述电池单元还包括所述阳极和阴极之间的分隔体膜片;其中平衡所述电池单元,使得通过将所述阳极的理论容量(毫安时)除以所述阴极的理论容量(毫安时)所确定的比率大于1.0。

2. 如权利要求1所述的电池单元,其中所述阴极包括涂层,所述涂层包括涂覆到基板的两侧上的二硫化铁颗粒。

3. 如权利要求1所述的电池单元,其中所述阳极和阴极呈其间具有所述分隔体的卷绕构型。

4. 如权利要求1所述的电池单元,其中所述阳极的理论容量包括其内所有阳极活性材料的理论容量,并且所述阴极的理论容量包括其内所有阴极活性材料的理论容量。

5. 如权利要求4所述的电池单元,其中所述阴极活性材料基本上由 FeS_2 组成。

6. 如权利要求1所述的电池单元,其中通过将所述阳极的理论容量除以所述阴极的理论容量所确定的比率介于约1.02和1.20之间。

7. 如权利要求1所述的电池单元,其中通过将所述阳极的理论容量除以所述阴极的理论容量所确定的比率介于约1.05和1.15之间。

8. 如权利要求1所述的电池单元,其中平衡所述电池单元,使得通过将所述阳极中的锂的理论毫安时容量除以所述阴极中的 FeS_2 的理论毫安时容量所确定的比率介于约1.02和1.20之间,其中所述锂的理论容量基于3861.4毫安时/克的理论比值,并且所述 FeS_2 的理论容量基于893.6毫安时/克的理论比值。

9. 如权利要求1所述的电池单元,其中所述电池单元为AA尺寸的圆柱形电池单元。

10. 如权利要求2所述的电池单元,其中所述电池单元为AA尺寸的圆柱形电池单元,其中所述阴极的理论容量与阳极和阴极之间的界面表面积的比率对于所述基板的每个侧面介于约9和17毫安时/ cm^2 之间。

11. 如权利要求2所述的电池单元,其中所述电池单元为AA尺寸的圆柱形电池单元,其中所述阴极的理论容量与阳极和阴极之间的界面表面积的比率对于所述基板的每个侧面介于约11和15毫安时/ cm^2 之间。

12. 如权利要求10所述的电池单元,其中所述电池单元为AA尺寸的圆柱形电池单元,并且阳极和阴极之间的界面表面积介于约250和400 cm^2 之间。

13. 如权利要求2所述的电池单元,其中所述电池单元为AAA尺寸的圆柱形电池单元,并且阳极和阴极之间的界面表面积介于约150和400 cm^2 之间。

14. 如权利要求1所述的电池单元,其中所述分隔体由包含聚乙烯或聚丙烯的微孔材料形成,所述微孔材料具有介于约0.008和0.025mm之间的厚度。

锂电池

发明领域

[0001] 本发明涉及锂一次电池单元,所述一次电池单元具有包含锂的阳极和包含二硫化铁的阴极,其中阳极理论容量与阴极理论容量的比率大于 1.0。

[0002] 发明背景

[0003] 具有锂阳极的一次(不可充电)电化学电池单元为众人所知并具有广泛的商业用途。阳极基本上由锂金属组成。此类电池单元通常具有包含二氧化锰的阴极和电解质,所述电解质包括溶解于非水溶剂中的锂盐如三氟甲基磺酸锂(LiCF_3SO_3)。所述电池单元在本领域中被称作一次锂电池单元并且一般不旨在为可再充电的。一种常见的一次锂电池单元具有锂阳极和包含 MnO_2 的阴极(Li/ MnO_2 电池单元),其用来为 35mm 照相机供电。具有锂金属阳极但具有不同阴极的另外一种一次锂电池单元也为人们所知。例如,此类电池单元具有包含二硫化铁(FeS_2)的阴极并被称作 Li/ FeS_2 电池单元。二硫化铁(FeS_2)也已知为黄铁矿。

[0004] 所述 Li/ MnO_2 电池单元或 Li/ FeS_2 电池单元通常呈圆柱形电池单元的形式,通常为 AA 或 AAA 尺寸的电池单元或 2/3A 尺寸的电池单元,其具有卷绕电极,在所述电极之间具有分隔体膜片。Li/ MnO_2 电池单元具有约 3.0 伏的电压,是常规 Zn/ MnO_2 碱性电池单元的两倍,并且还具有比碱性电池单元更高的能量密度(瓦特-小时/ cm^3 电池单元体积)。Li/ FeS_2 电池单元具有介于约 1.2 和 1.8 伏之间的电压(新制的),大约与常规的 Zn/ MnO_2 碱性电池单元相同。然而, Li/ FeS_2 电池的能量密度(瓦特-小时/ cm^3 电池体积)却远高于相同尺寸的 Zn/ MnO_2 碱性电池。锂金属的理论比容量高,为 3861.4 毫安-小时/克,而 FeS_2 的理论比容量为 893.6 毫安-小时/克。 FeS_2 的理论容量基于每个 FeS_2 分子对 4Li 的 4 电子转移,所得反应产物为单质铁 Fe 和 $2\text{Li}_2\text{S}$ 。也就是说,4 个电子中的 2 个使 FeS_2 中的 Fe^{+2} 价态还原为铁,而余下的 2 个电子使硫的化合价从 FeS_2 中的 -1 还原为 Li_2S 中的 -2。为了实现电化学反应,在阳极上产生的锂离子 Li^+ 必须传送通过分隔体和电解质介质并到达阴极。

[0005] 总体上, Li/ FeS_2 电池单元比相同尺寸的 Zn/ MnO_2 碱性电池单元强效得多。也就是说,对于给定的连续耗用电流,尤其是对于超过 200 毫安的较高耗用电流,如电压对时间的放电特征图所示, Li/ FeS_2 电池单元要比 Zn/ MnO_2 碱性电池单元电压下降得慢得多。这导致可由 Li/ FeS_2 电池单元得到的能量输出比可由相同尺寸的碱性电池单元得到的更高。在其中新电池单元从低至 0.01 瓦特至 5 瓦特范围内固定连续功率输出下放电至完全时的能量(瓦特-小时)对恒定功率(瓦特)连续放电的绘制图中,也更直接清楚地显示出 Li/ FeS_2 电池单元的较高能量输出。在此类测试中,功率消耗维持在选定的介于 0.01 瓦特与 5 瓦特之间的恒定连续功率输出。(由于放电期间电池单元的电压下降,负载电阻逐渐减小,提高耗用电流以维持固定的恒功率输出)。Li/ FeS_2 电池的能量(瓦特-小时)对功率输出(瓦特)绘制图显著高于相同尺寸的碱性电池。尽管这两种电池单元的起始电压(OCV)大致相同,即介于约 1.2 和 1.8 伏之间。

[0006] 因此, Li/ FeS_2 电池单元优于相同尺寸的碱性电池单元,例如 AAAA、AAA、AA、C 或 D 尺寸或任何其它尺寸的电池单元,因为 Li/ FeS_2 可与常规的 Zn/ MnO_2 碱性电池单元互换使

用,并且将具有更长的使用寿命,尤其是在较高功率要求的情况下。类似地,一次(不可充电的)Li/FeS₂ 电池单元可用来替换相同尺寸的可再充电的镍金属氢化物电池单元,后者具有与Li/FeS₂ 电池单元大致相同的电压(新制)。

[0007] 可平衡电化学电池单元的阳极和阴极,使得阳极或阴极的理论容量(毫安时)均过量。例如,通常平衡 Zn/MnO₂ 碱性电池单元,使得阴极的理论容量大于阳极的理论容量。可见例如 U. S. 6, 585, 881B2, 其中据称阴极理论容量对阳极理论容量的比率为约 1.05, 见于第 15 列, 第 33 至 36 行。在美国专利 6, 849, 360 B2 和 7, 157, 185 B2 中, 指示在 Li/FeS₂ 电池单元中, 应当平衡阳极和阴极使得阳极对阴极的“输入比”小于或等于 1.0。如参考文献 U. S. 6, 849, 360 和 US 7, 157, 185 中所用的术语“输入比”计算至与阳极与阴极的理论容量比相同的值。因此, 基于界面面积的“输入比”和“阳极与阴极的理论容量比”这两个术语是等同的, 不同的是在' 360 和' 185 专利中, 阴极的理论容量是完全基于其中仅有的电化学活性材料 FeS₂。这后两个参考文献设想到, 除了 FeS₂ 以外不存在其它阴极活性材料, 因此阴极的理论阴极容量仅基于阴极中所存在的 FeS₂。

[0008] 术语阳极的“理论容量”涉及计算其中的所有阳极活性材料的理想容量(毫安时), 并且阴极的理论容量涉及计算其中的所有阴极活性材料的理想容量(毫安时)。应当理解, 如本专利申请中所用的此类术语“阳极的理论容量”和“阴极的理论容量”的用法应当如此定义。“阳极活性”材料和“阴极活性”材料分别被定义为阳极和阴极中的能够进行有效电化学放电的材料。也就是说, 当外部电路在电池单元的负端子和正端子之间连接好并且电池单元以正常方式使用时, “阳极活性材料”和“阴极活性材料”可促成这些端子之间的电流的形成。

[0009] 在常规的 Zn/MnO₂ 或 Li/FeS₂ 一次电池单元中, 期望平衡电池单元使得阴极的理论容量大于阳极的理论容量。这样做的一个原因是, 阴极活性材料放电的有效性低于阳极活性材料。也就是说, 阴极活性材料的阴极利用率(在电池单元放电期间实际获得的理论阴极容量的百分比)要低于阳极活性材料的情况。因此, 通常将电池单元平衡成使得阴极的理论容量过量, 以便当电池单元完全放电时, 只有极少(如果有的话)阳极活性材料留在电池单元中。然而, 在 Li/FeS₂ 电池单元中, 如果以此方式如在 U. S. 6, 849, 360 B2 和 7, 157, 185 B2 中那样将电池单元平衡成阴极过量, 则随着电池单元的继续放电, 在锂阳极表面中存在产生间断的风险。也就是说, 随着电池单元放电的进行, 锂阳极层会变得越来越薄, 并且最终可导致阳极和阳极集电器之间的电接触“切断”, 所述集电器将阳极材料电连接到负端子上。这当然可导致在达到预期的截止电压之前电池单元性能的延迟或永久破坏。

[0010] Li/FeS₂ 电池单元需要由溶解于有机电解质溶剂中的锂盐形成的电解质, 因为锂阳极会与水激烈反应。与 Li/FeS₂ 电池单元制造有关的困难之一是需要阴极制剂中加入良好的粘合材料以将 Li/FeS₂ 与碳颗粒在阴极中粘合在一起。粘结材料也必须具有足够的粘合性以使将阴极涂层均匀且牢固地粘附到被施加阴极涂层的基板上, 并且还必须耐受电解质的化学侵蚀。

[0011] 阴极材料可最初以诸如浆料混合物的形式制备, 所述浆料混合物可容易通过常规涂覆方法涂覆到基板优选地金属基板上。加入电池单元中的电解质必须为适于 Li/FeS₂ 体系的电解质, 使得能够在所需的高功率输出范围内有效地发生必要的电化学反应。电解质必须表现出良好的离子导电性, 还要对未放电的电极材料(阳极和阴极组分)足够稳定

(即不反应),并且还不与放电产物反应。这是由于电解质与电极材料(已放电的或未放电的)之间不可取的氧化/还原反应可能会逐渐污染电解质并将降低其有效性或导致过量放气。这继而会导致灾难性的电池破坏。因此,用于Li/FeS₂电池中的电解质除了促进必要的电化学反应之外,还应对已放电和未放电的电极材料稳定。此外,电解质应当能够具有良好的离子迁移率,并且能够将锂离子(Li⁺)从阳极传送至阴极,以便它可参与在阴极产生LiS₂产物的必要还原反应。

[0012] 一次锂电池单元被用作数字闪光灯照相机的电源,这种相机需要在比单独碱性电池单元所提供的更高的脉冲功率需求下操作。一次锂电池单元常规上由电极复合材料形成,所述电极复合材料包括由锂片或锂合金片形成的阳极、由在导电金属基板(阴极基板)上包含MnO₂或FeS₂的阴极活性材料涂层形成的阴极、以及位于它们之间的电解质可渗透的分隔体材料片。可将电极复合材料螺旋卷绕然后插入电池单元壳体中,例如,如美国专利公开4,707,421中所示。用于Li/FeS₂电池的阴极涂层混合物描述于U.S.6,849,360中。阳极片的一部分通常电连接到电池壳体上形成电池的负端子。使用与壳体绝缘的端帽来封闭电池单元。阴极片可电连接到端帽上形成电池单元的正端子。壳体通常被卷曲到端帽的周边边缘上,其间具有绝缘盘以密封壳体的开口端。电池单元可内部装配有PTC(正热系数)装置等以便在电池单元暴露于滥用条件诸如短路放电或过热等情况下关闭电池单元(增大其内阻)。

[0013] 可通过将一层锂层压到金属基板如铜上来形成Li/FeS₂电池中的阳极。然而,阳极也可在不用任何基板的情况下由锂或锂合金片形成。

[0014] 用于一次Li/FeS₂电池单元中的电解质由溶解于“有机溶剂”中的“锂盐”形成。可用于Li/FeS₂一次电池单元的电解质中的代表性锂盐参考美国专利公开5,290,414和U.S.6,849,360 B2,并包括诸如以下的盐:三氟甲基磺酸锂, LiCF₃SO₃(LiTFS);双三氟甲基磺酰亚胺锂, Li(CF₃SO₂)₂N(LiTFSI);碘化锂, Li I;溴化锂, LiBr;四氟硼酸锂, LiBF₄;六氟磷酸锂, LiPF₆;六氟砷酸锂, LiAsF₆;Li(CF₃SO₂)₃C,以及各种混合物。在Li/FeS₂电化学领域中,锂盐并非是可简单互换的,因为具体的盐要与具体的电解质溶剂混合物配合。

[0015] 在U.S.5,290,414(Marple)中,报导了在FeS₂电池中使用有益的电解质,其中所述电解质包含溶解于溶剂中的锂盐,所述溶剂包括与第二溶剂混合的1,3-二氧戊环,所述第二溶剂为无环(非环)醚基溶剂。所提及的无环(非环)醚基溶剂可为二甲氧基乙烷(DME)、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚和三甘醇二甲醚,其中优选1,2-二甲氧基乙烷(DME)。如实施例中所给出的,1,2-二甲氧基乙烷(DME)在电解质中以基本量存在,如40%或75%体积(第7栏,第47至54行)。在诸如实例中给出的溶剂混合物中,可离子化的具体锂盐为三氟甲基磺酸锂, LiCF₃SO₃。另一种锂盐,即双(三氟甲基磺酰亚胺)亚胺锂, Li(CF₃SO₂)₂N也在第7栏,第18至19行提及。参考文献提出可任选加入第三溶剂,其选自3,5-二甲基异噁唑(DMI)、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸乙二酯(EC)、碳酸亚丁酯(BC)、四氢呋喃(THF)、碳酸二乙酯(DEC)、亚硫酸乙二酯(EGS)、二氧杂环己烷、硫酸二甲酯(DMS)和环丁砜(权利要求19),其中优选3,5-二甲基异噁唑。

[0016] 在U.S.6,849,360 B2(Marple)中,公开了用于Li/FeS₂电池的电解质,其中所述电解质包含溶解于有机溶剂混合物中的碘化锂盐,所述有机溶剂混合物包含1,3-二氧杂环戊烷(DX)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、以及少量的3,5-二甲基异噁唑(DMI)。(第6列,

第 44 至 48 行。)

[0017] 在 US 2007/0202409 A1 (Yamakawa) 中, 讲述到了用于 Li/FeS₂ 电池单元的电解质溶剂, 见于第 33 节: “有机溶剂的实例包括碳酸亚丙酯、碳酸乙二酯、1,2-二甲氧基乙烷、γ-丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧杂环戊烷、环丁砜、乙腈、碳酸二甲酯、和碳酸二丙酯, 并且可独立地或以混合溶剂的形式使用它们中的任一种或它们中的两种或更多种。”这种陈述具有误导性, 因为该技术提出, 取决于要溶解在溶剂中的特定锂盐, 仅电解质溶剂的具体的组合可用于 Li/FeS₂ 电池单元。(见例如上述的 U. S. 5, 290, 414 和 U. S. 6, 849, 360)。参考文献的作者 Yamakawa 没有提出, 对于任何给定的锂盐, 要使用上文所列出的溶剂的哪种组合。

[0018] 因此, 由以上代表性参考文献显而易见的是选择具体有机溶剂或不同有机溶剂的混合物, 用来与任何一种或多种锂盐联合以得到适用于 Li/FeS₂ 电池的电解质, 是具有挑战性的。这并不是说锂盐与有机溶剂的许多组合不能得到完全不起作用的 Li/FeS₂ 电池。但是与使用仅仅用任何已知锂盐和有机溶剂组合形成的电解质的此类电池相关的挑战是: 所遇到的问题将有可能非常棘手, 因此使得电池对于商业用途不切实际。锂电池 (一般来讲无论是锂一次电池, 如不可充电的 Li/MnO₂ 或 Li/FeS₂ 电池或可再充电锂或锂离子电池) 的研发历史表明: 仅仅锂盐与有机溶剂的任何组合不被认为能得到优良的电池, 即, 表现出优良、可靠的性能。因此, 仅提供了 Li/FeS₂ 电池可能用到的有机溶剂长列表的参考文献不必提出溶剂的组合或在具体溶剂混合物中具体锂盐的组合, 这些组合表现出特殊的或预料之外的有益效果。

[0019] 因此, 期望生产出一种 Li/FeS₂ 电池单元, 其中阴极具有改善的利用率 (效率), 这可产生改善的电池单元性能的有益效果。

[0020] 期望平衡 FeS₂ 电池单元使得相对于阴极的理论容量来讲锂阳极材料在理论容量 (毫安时) 上是过量的, 从而减小因阳极锂层在电池单元放电期间不断变薄所造成的切断阳极材料和阳极集电器之间的电连接的风险。

[0021] 期望增大 Li/FeS₂ 卷绕电池单元中的阳极 / 阴极的界面表面积, 从而导致更薄的阴极而不会不有损于容量。

[0022] 期望生产出具有良好额定容量的一次 (不可充电的) Li/FeS₂ 电池单元, 以便所述电池单元可用于替代可再充电电池而为数字照相机供电。

[0023] 发明概述

[0024] 本发明涉及锂一次电池, 其中阳极包含锂金属。锂可与少量其它金属例如铝形成合金, 所述其它金属通常构成小于约 1 或 2% 重量的锂合金。形成阳极活性材料的锂优选为薄箔形式。电池具有包含阴极活性材料二硫化铁 (FeS₂) (通常已知为“硫铁矿”) 的阴极。电池可为纽扣 (硬币) 电池或扁平电池的形式。期望电池可为螺旋卷绕电池的形式, 所述螺旋卷绕电池包括螺旋卷绕的阳极片和阴极复合材料片, 分隔体位于其间。阴极片使用浆料方法来制备, 将包括二硫化铁 (FeS₂) 和碳颗粒的阴极混合物涂覆到基板优选地导电金属基板上。理想地, 使用弹性体将 FeS₂ 和碳颗粒粘结到基板上, 所述弹性体优选苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物, 诸如 Kraton G1651 弹性体 (Kraton Polymers, Houston, Texas)。这种聚合物为成膜剂, 并对阴极混合物中的 FeS₂ 颗粒以及导电性碳粒添加剂具有良好的亲和力和粘结性。所述聚合物可耐受电解质的化学侵蚀。

[0025] 阴极由包含二硫化铁 (FeS_2) 粉末、导电性碳粒、粘合剂物质和溶剂的阴极浆料形成。(如本文所用,术语“浆料”将具有其平常的字典含义,并因此可被理解为是指包含固体颗粒的湿混合物。)将湿阴极浆料涂覆到到基板上,所述基板优选地为导电的诸如铝片或不锈钢片。基板用作阴极集电器。随后蒸发溶剂,留下包含彼此粘附性连接的二硫化铁材料和碳颗粒(优选地包括炭黑)的干阴极涂层混合物,其中干涂层粘附到基板上。优选的炭黑为乙炔黑。碳可任选地包括共混在其内的石墨颗粒。

[0026] 在将湿阴极浆料涂覆到基板上之后,将涂覆好的基板置于烘箱中并高温加热直至溶剂蒸发,如2006年9月6日提交的共同转让的美国专利申请11/516534中所公开的那样。所得产物为粘附在导电基板上的包含二硫化铁和碳颗粒的干阴极涂层。基于干重,阴极优选包含按重量计不超过4%的粘合剂以及按重量计介于85%和95%之间的 FeS_2 。湿阴极浆料中的固体成分,即 FeS_2 颗粒和导电碳颗粒通常按重量计介于55%和70%之间。阴极浆料的粘度范围为约3500至15000mPas。(mPas = 毫牛顿 \times 秒 / m^2)。在包含锂金属的阳极和包含二硫化铁的阴极(分隔体位于其间)插入到电池外壳中之后,将非水电解质添加到电池中。

[0027] 在本发明的一个主要方面,已确定在 Li/FeS_2 电池单元的锂阳极的表面上产生间断的风险可通过如下方式来降低:平衡电池单元,使得阳极的理论容量(毫安时)大于阴极的理论容量(毫安时)。这可降低如下的可能性:由于锂阳极在电池单元放电期间变薄,锂阳极将在其表面中产生间断或将切断与阳极集电器的电接触。根据本发明,将 Li/FeS_2 电池单元理想地平衡成使得阳极与阴极的理论容量比大于1.0,无论电池单元的尺寸如何。也就是说,将电池单元平衡成使得与阴极的理论容量相比,阳极在理论容量上过量。优选地,将 Li/FeS_2 电池单元平衡成使得阳极与阴极的理论容量比介于约1.02和1.20之间,理想地介于约1.05和1.15之间,无论电池单元的尺寸如何。例如,所述 Li/FeS_2 电池单元的尺寸可为AA或AAA圆柱形尺寸或更小或更大的尺寸。应当理解,阳极的理论容量和阴极的理论容量基于在它们之间具有分隔体的阳极和阴极的那些部分,以便所述阳极部分和阴极部分为可放电的。

[0028] 在本发明的另一方面,上文所述的 Li/FeS_2 电池单元的平衡可结合增大给定尺寸的卷绕电池单元例如AA或AAA尺寸的圆柱形电池单元的界面表面来进行。界面面积为其间具有分隔体的阳极和阴极之间的最大面向表面积,以便所述阳极和阴极为可放电的。除非另外指明,如本文所引用的面积命名(cm^2)应当被理解为适用于阳极和阴极之间的界面面积。例如,在AA尺寸的电池单元中,阳极和阴极之间的界面面积增大至大于约 250cm^2 ,优选地介于约250和 400cm^2 之间,理想地为约 300cm^2 的水平。(商业AA尺寸的 Li/FeS_2 卷绕电池单元的阳极和阴极之间的界面表面积目前为约 220cm^2 。)通过增大阳极和阴极之间的界面表面积,可减小理论阴极容量(毫安时)对界面表面积(cm^2)的比率。对于任何给定的电流耗用速率,这也可减小电流密度(毫安/ cm^2)。理论阴极容量对界面面积的比率的减小可改善阴极的放电“利用率”,因为其一般会导致更薄的阴极。(如本文所用,术语“利用率”为所指定的阴极或阳极在电池单元放电期间实际获得的理论容量的百分比。)

[0029] 界面表面积的增大理想地使得电池单元的总容量不受损失,尽管阴极更薄了。阴极利用率的这种改善在为数字照相机供电的高速率放电的情况下更为明显。根据本发明,在特定的AA尺寸的电池单元中, Li/FeS_2 卷绕电池单元的理论阴极容量对界面面积的比率

介于约 11 和 15 毫安时 / cm^2 之间。如果基板的每个侧面均涂覆有阴极材料,则前述的介于 11 和 15 毫安时 / cm^2 之间的比率适用于每个侧面。(商业 AA 尺寸的 Li/FeS₂ 卷绕电池单元目前具有约 17/ 基板侧面的理论阴极容量对界面面积的比率。)

[0030] 在本发明的另一方面,如适用于 Li/FeS₂ 卷绕的 AAA 尺寸的圆柱形电池单元那样,可将阴极优选地涂覆在基板的每个侧面上以便阴极中存在足够载荷的阴极活性材料,从而导致理论阴极容量对界面面积的比率介于约 9 和 17 毫安时 / cm^2 / 基板侧面之间,优选地介于约 11 和 15 毫安时 / cm^2 / 基板侧面之间。对于 AAA 尺寸的 Li/FeS₂ 电池单元,阳极 / 阴极界面面积理想地大于约 100 cm^2 ,优选地介于约 150 和 200 cm^2 之间。

[0031] 在本发明的另一方面,分隔体理想地为微孔聚乙烯或微孔聚丙烯,其比常规地用于锂电池单元中的略微更薄一些。理想地,如适用于本文的 Li/FeS₂ 卷绕电池单元的分隔体具有介于约 0.008 和 0.025mm 之间,例如约 0.016mm 的厚度。

[0032] 附图概述

[0033] 图 1 为本发明改善的 Li/FeS₂ 电池(如圆柱形电池实施方案中所列出的)的等轴视图。

[0034] 图 2 为沿图 1 的视准线 2-2 截取的电池单元的局部横截面剖视图,以示出所述电池单元的顶部和

[0035] 内部。

[0036] 图 3 为沿图 1 的视准线 2-2 截取的电池单元的局部横截面剖视图,以示出螺旋卷绕电极组件。

[0037] 图 4 为显示包括电极组件的各层设置的示意图。

[0038] 图 5 为图 4 的电极组件的平面图,其各层中的每层都有部分剥离,以示出下面的层。

[0039] 发明详述

[0040] 本发明的 Li/FeS₂ 电池单元理想地为如图 1 至 5 所示的螺旋卷绕电池单元。图中所示为所期望的卷绕电池单元 10 构型,其包括锂阳极 40 和包含二硫化铁(FeS₂)的阴极复合材料 62,分隔体膜片 50 置于其间。阳极可包括锂或锂合金片 40。阴极复合材料可包括含有二硫化铁(FeS₂)的阴极材料涂层 60,所述阴极材料涂覆在基板 65 的至少一侧上,如图 4 和 5 中所最佳示出的。阴极材料 60 也可涂覆在基板 65 的两侧上。首先将阴极涂层 60 作为湿阴极浆料涂覆到基板 65 的至少一个侧面上,然后将其干燥。优选地,将湿阴极浆料涂覆在基板 65 的一个侧面上,将其干燥。然后优选地将相同的湿阴极浆料组合物也涂覆在基板 65 的相对侧面上,并且后续地将其干燥,因此在基板 65 的两个侧面上均形成干阴极涂层 60。基板或网格 65 优选为导电基板,例如铝片或不锈钢箔。基板 65 可为不含小孔的连续实心片,或可为其中具有小孔的薄片,例如由膨胀不锈钢箔或铝网形成。

[0041] 阳极 40 可由实心锂金属片制备。阳极 40 理想地由连续的锂金属片(99.8%纯度)形成。作为另外一种选择,阳极 40 可为锂与合金金属的合金,例如锂与铝或锂与钙的合金。在此类情况下,合金金属的量非常少,优选按锂合金的重量计小于 1%或 2%。因此在电池单元放电时,合金中的锂在电化学方面以纯锂样起作用。因此,如本文及权利要求中所用,术语“锂或锂金属”就其本意旨在包括此类锂合金。形成阳极 40 的锂片无需基板。锂阳极 40 可有利地由挤出的锂金属片形成,所述片具有理想地介于约 0.10 和 0.20mm 之间,理想地

介于约 0.12 和 0.19mm 之间的厚度。

[0042] 根据本发明,将 Li/FeS₂ 卷绕电池单元设计成具有阳极对阴极的平衡以便阳极活性材料过量。(如本文所用,术语“阳极活性材料”或“阴极活性材料”分别是指阳极或阴极中的材料,所述材料可发生有效的电化学反应。)将代表卷绕的 Li/FeS₂ 圆柱形电池单元构型的电池单元 10 平衡成使得阳极的理论容量(毫安时)大于阴极的理论容量。阳极的理论容量对阴极的理论容量的比率大于 1.0,理想地介于约 1.02 和 1.20 之间,例如介于约 1.05 和 1.15 之间。除非另外指明,阳极的理论容量为阳极中的所有阳极活性材料的理论容量(毫安时)的总和。除非另外指明,阴极的理论容量为阴极中的所有阴极活性材料的理论容量(毫安时)的总和。应当理解,阳极和阴极的理论容量仅适用于阳极层和阴极层的其间具有分隔体的彼此面向的那部分,以便其中的活性材料能够放电。此外,还应当理解,阳极的理论容量(毫安时)和阴极的理论容量(毫安时)是分别基于可分别有效地放电的所有“阳极活性材料”和所有“阴极活性材料”。也就是说,根据电池单元中的那些活性材料所发生的正常放电反应,理论容量是分别基于阳极活性材料的 100% 的利用率和阴极活性材料的 100% 的利用率。

[0043] 上文所述的 Li/FeS₂ 电池单元的平衡(阳极的理论容量(毫安时)大于阴极的理论容量(毫安时))可优选地结合增大给定尺寸的卷绕电池单元例如 AA 或 AAA 尺寸的电池单元的界面表面积来进行。例如,在 AA 尺寸的电池单元中,阳极和阴极之间的界面表面积增大至大于约 250cm²,优选地介于约 250 和 400cm² 之间,理想地为约 300cm² 的水平。界面面积为其间具有分隔体的阳极和阴极之间的面向面积。通过增大阳极和阴极之间的界面表面积,可减小理论阴极容量(毫安时)对界面表面积(cm²)的比率。对于任何给定的电流耗用速率(毫安),这也可减小电流密度(毫安/cm² 界面面积)。理论阴极容量对界面面积的比率的减小可改善阴极的放电利用率,因为其一般会导致更薄的阴极。(如本文所用,术语“利用率”为在电池单元放电期间实际获得的理论容量的百分比。)界面表面积的增大理想地使得电池单元的总容量不受损失,尽管阴极更薄了。阴极利用率的这种改善在为数字照相机供电的高速率放电的情况下更为明显。

[0044] 当根据本发明平衡了 Li/FeS₂ 电池单元使得阳极的理论容量(毫安时)大于阴极的理论容量(毫安时)时,在锂阳极的表面上发生间断而“切断”的可能性较小。此类间断可导致较差的放电性能,并且如果阴极在理论容量上过量,其中锂阳极片可相对于阴极容量来讲被制造得太薄,则更易于发生间断。此外,当根据本发明平衡了电池单元使得阳极的理论容量(毫安时)大于阴极的理论容量(毫安时)时,电池单元的放电曲线(电压对时间)的斜率在电池单元达到其有效放电寿命的末尾之前很久的那个点开始趋于更明显。这就产生了识别电池单元何时接近使用寿命末尾的机会。这种特征在例如医疗应用中极为重要。

[0045] 根据本发明,在特定的 AA 尺寸的电池单元中, Li/FeS₂ 卷绕电池单元的理论阴极容量对界面面积的比率介于约 9 和 17 毫安时/cm² 之间,优选地介于约 11 和 15 毫安时/cm² 之间。如果基板 65 的每个侧面均涂覆有阴极材料 60,则前述的介于 11 和 15 毫安时/cm² 之间的比率适用于每个侧面。

[0046] 如同电池单元 10 的 Li/FeS₂ 电池单元具有以下基本放电反应(一步机理):

[0047] 阳极:

[0048] $4\text{Li} = 4\text{Li}^+ + 4\text{e}$ 式 1

[0049] 阴极：

[0050] $\text{FeS}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e} = \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$ 式 2

[0051] 总反应：

[0052] $\text{FeS}_2 + 4\text{Li} = \text{Fe} + 2\text{Li}_2\text{S}$ 式 3

[0053] Li/FeS₂ 圆柱形电池单元 10 可为一次（非再充电的）电池单元形式。

[0054] FeS₂ 的理论比容量（毫安时/g）可如下计算：基于 4 电子转移/分子，其中 2 个电子将 Fe⁺² 还原成单质铁 Fe，并且 2 个电子将 S⁻¹ 还原成 2S⁻²，从而形成 Fe+2Li₂S。FeS₂ 的分子量 (M. W.) 为 119.97，并且 Li 的 M. W. 为 6.941。电子的电量 q₀ 为 1.602×10⁻¹⁹ 库仑/电子。1 库仑 = 1 安培秒。阿伏加德罗数 A₀ 为 6.023×10²³ 个分子/摩尔。设 F = q₀×A₀×3600 秒/时 = 26.802 安培时。可将 FeS₂ 的理论比容量计算为 26.802×4/119.97 = 0.8936 安培-时/g = 893.6 毫安时/g。可将 Li 的理论比容量计算为 26.802×1/6.941 = 3.8614 安培-时/g = 3861.4 毫安时/g。

[0055] 优选的阴极浆料混合物列于表 1 中：

[0056] 表 1

[0057] 阴极组合物

	湿浆液 (重量%)
粘合剂 (Kraton G1651)	2.0
烃溶剂 (ShellSol A100)	13.4
(ShellSol OMS)	20.2
FeS ₂ 粉末 (Pyrox Red 325)	58.9
石墨 (Timrex KS6)	4.0
乙炔炭黑 (Super P)	1.5
总计	100.0

[0058] [0059] 这种相同或类似的湿阴极浆料混合物（电解质尚未加入到电池单元中）公开于 2006 年 9 月 6 日提交的共同转让的专利申请序列 11/516,534 中。如上表 1 所示的湿阴极浆料混合物的总固体成分为 66.4% 重量。因此干阴极中的 FeS₂ 含量为 58.9/66.4 = 88.7% 重量。

[0060] Li/FeS₂ 电池单元可呈如图 1 所示的圆柱形电池单元 10 的构型。圆柱形电池单元 10 可具有螺旋卷绕的阳极片 40、阴极 60，分隔体膜片 50 位于所述阳极片和阴极之间，如图 2 至 5 所示。除了阴极组合物的差异之外，Li/FeS₂ 电池单元 10 的内部构型可类似于美国专利公开 6,443,999 中所示出并描述的螺旋卷绕构型。如各图所示的阳极片 40 包含锂金属，并且阴极片 60 包含通常称为“黄铁矿”的二硫化铁 (FeS₂)。电池单元优选地为如各图所示的圆柱形，并且可为任何尺寸，例如，AAAA (42×8mm)、AAA (44×10mm)、AA (50×14mm)、

C(49×25.5mm) 和 D(60×33mm) 尺寸。因此,图 1 中所描画的电池 10 也可为 2/3A 电池 (35×15mm)。然而,并不旨在将电池单元构型局限于圆柱形形状。作为另外一种选择,本发明的电池可具有包含锂金属的阳极和包含二硫化铁 (FeS_2) 的阴极,具有如本文所述的组合物和非水电解质,呈螺旋卷绕棱柱状电池形式,例如具有总体立方体形状的矩形电池。Li/ FeS_2 电池单元并不限于螺旋卷绕构型,而是例如阳极和阴极可以堆叠排列放置用于硬币电池单元。

[0061] 就螺旋卷绕电池单元而言,电池单元壳体(外壳)20 的优选形状为如图 1 所示的圆柱形。壳体 20 优选由镀镍钢形成。电池单元壳体 20(图 1) 具有连续的圆柱形表面。包括阳极 40 和阴极复合材料 62(分隔体 50 位于其间)的螺旋卷绕电极组件 70(图 3) 可通过螺旋卷绕扁平的电极复合材料 13(图 4 和 5) 制备。阴极复合材料 62 包括阴极层 60,所述阴极层 60 包含涂覆到金属基板 65 上的二硫化铁 (FeS_2) (图 4)。

[0062] 电极复合材料 13(图 4 和 5) 可以如下方式制备:包含分散在其中的二硫化铁 (FeS_2) 粉末的阴极 60 初始时可以湿浆料的形式制备,将所述湿浆料涂覆到导电基板片 65 优选地铝片或不锈钢片(其可为具有或不具有从其中穿过的小孔的固体片)的一个侧面上,以形成阴极复合片材 62(图 4)。常规的辊涂技术可用于将湿浆料涂覆到导电基板 65 的一侧上(图 4 和 5)。如果使用铝片 65,则其可为不具有从其中穿过的开口的实心铝片,或可为具有从其中穿过的开口的膨胀或穿孔铝箔片,因此形成网格或筛网。基板片 65 中的小孔可为在其中冲孔或刺孔的结果。

[0063] 通过混合表 1 中所示组分直至获得均匀混合物来制备具有以上表 1 中所示组成的湿阴极浆料混合物,所述混合物包含二硫化铁 (FeS_2)、粘合剂、导电性碳和溶剂。

[0064] 以上组分量(表 1) 可按比例变化,以便可制备或多或少的阴极浆液批料。湿阴极浆料因此优选地具有以下组成: FeS_2 粉末(58.9%重量);粘合剂, Kraton G1651(2%重量);石墨, Timrex KS6(4.0%重量), 乙炔黑, Super P(1.5%重量), 烃类溶剂, ShellSol A100(13.4%重量) 和 ShellSol OMS(20.2%重量)。

[0065] 在湿阴极浆料形成之后(表 1),随后将所述湿浆料涂覆到导电基板 65 的一侧上。然后在常规对流烘箱中(或在惰性气体中)干燥其上具有涂覆的湿阴极浆料的导电基板 65 以蒸发浆料中的溶剂,从而在导电基板 65 的一个侧面上形成干阴极涂层 60(图 4 和 5)。如果还需要用湿阴极浆料(表 1) 涂覆导电基板 65 的相对侧,则重复该过程。导电基板 65 相对侧上的湿阴极浆料随后在对流烘箱中进行干燥以蒸发溶剂,从而在导电基板 65 的相对侧上也形成干燥的阴极涂层 60。干燥涂覆在金属基板 65 上的湿阴极浆料优选地通过如下方式来实现:逐渐调整或逐渐升高烘箱温度(以避免涂层断裂),从 40°C 的初温至不超过 130°C 的终温约 7 至 8 分钟或直至溶剂大体上全部蒸发。(按重量计至少约 95% 的溶剂被蒸发,优选按重量计至少约 99.9% 的溶剂被蒸发。)然后使干阴极涂层 60(不论是施加到导电基板 65 的仅一个侧面还是两侧上的)经受压延以压缩所述干阴极 60 的厚度,因此形成完成的阴极复合材料 62(图 4 和 5)。

[0066] 阳极 40 可由实心锂金属片制备。阳极 40 理想地由连续的锂金属片(99.8%纯度)形成。阳极 40 中的锂金属可与少量其它金属例如铝或钙形成合金,所述其它金属通常构成锂合金的小于约 1 或 2% 重量,甚至最多约 5% 重量。形成阳极活性材料的锂优选为薄箔形式。因此在电池单元放电时,合金中的锂在电化学方面以纯锂样起作用。因此,如本文及权

利要求中所用,术语“锂或锂金属”就其本意旨在包括此类锂合金。形成阳极 40 的锂片无需基板。锂阳极 40 可有利地由挤出的锂金属片形成,对于螺旋卷绕电池单元,所述锂金属片具有介于约 0.09 和 0.20mm 之间,理想地介于约 0.09 和 0.19mm 之间的厚度。

[0067] 将单独的电解质可渗透的隔板材料片 50,优选为具有约 0.025mm 或更少厚度的微孔聚丙烯或聚乙烯,插在锂阳极片 40 的每一侧上(图 4 和 5)。在一个优选的实施方案中,分隔体膜片可为厚度为约 0.016mm 的微孔聚乙烯或聚丙烯。期望微孔聚丙烯具有介于约 0.001 和 5 微米之间的孔径。可将第一(顶部)分隔体膜片 50(图 4)指定为外分隔体膜片,而将第二膜板 50(图 4)指定为内分隔体膜片。然后将在导电基板 65 上包括阴极涂层 60 的阴极复合片材 62 靠着内分隔体膜片 50 放置以形成图 4 所示的扁平电极复合材料 13。螺旋卷绕扁平复合材料 13(图 4)以形成电极螺旋组件 70(图 3)。可利用芯轴夹牢电极复合材料 13 的伸出分隔体边缘 50b(图 4)并随后顺时针螺旋卷绕复合材料 13 来实现卷绕以形成卷绕电极组件 70(图 3)。

[0068] 当卷绕完成时,分隔体部分 50b 出现在卷绕电极组件 70 的芯 98 内,如图 2 和 3 所示。作为非限制性实例,每圈分隔体的底部边缘 50a 可热成形为连续膜 55,如图 3 所示和美国专利公开 6,443,999 中所提出的。如可由图 3 所看出的,电极螺旋体 70 具有介于阳极片 40 与阴极复合材料 62 之间的分隔体材料 50。螺旋卷绕电极组件 70 具有适形于壳体主体形状的构型(图 3)。将螺旋卷绕电极组件 70 插入到壳体 20 的开口端 30 内。当卷绕时,电极螺旋体 70 的外层包括图 2 和 3 中所示的分隔体材料 50。可期望将另外的绝缘层 72,例如塑料薄膜(如聚酯带)在电极复合材料 13 卷绕之前置于外分隔体层 50 之上。在此类情况下,当将卷绕的电极复合材料插入到壳体中时,螺旋卷绕的电极 70 将具有接触壳体 20 内表面的绝缘层 72(图 2 和 3)。作为另外一种选择,壳体 20 的内表面可在卷绕的电极螺旋体 70 插入到壳体中之前用电绝缘材料 72 涂覆。

[0069] 随后可在卷绕的电极螺旋体 70 插入到电池壳体 20 中之后将非水电解质混合物添加到其上。所需的非水性电解质包括溶解于有机非水性溶剂中的锂盐 LiCF_3SO_3 (LiTFS) 或 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI)。所期望的电解质溶剂已公开于 2006 年 9 月 6 日提交的共同转让的专利申请序列 11/516,534 中。例如,此类电解质可包括溶液,所述溶液包含溶解于有机溶剂混合物中的 0.8 摩尔浓度(0.8 摩尔/升)的 LiTFSI 盐,所述有机溶剂混合物包含约 75% 体积的乙酸甲酯(MA)、20% 体积的碳酸亚丙酯(PC)、和 5% 体积的碳酸乙二酯(EC)。理想地,将构成电解质的约 0.5% 重量量的单质碘加入到电解质中,如共同转让的美国专利申请序列 11/516,534 中所述。对于螺旋卷绕电池单元(图 2),期望电解质混合物基于每克 FeS_2 约 0.4 克电解质溶液添加。另一种所期望的电解质由溶解于 1,3- 二氧杂环戊烷(75% 体积)和环丁砜(25% 体积)的溶剂混合物的 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) 盐的混合物构成,如共同转让的美国专利申请序列 11/494,244 中所述。

[0070] 形成电池正端子 17 的端帽 18 可具有金属插片 25(阴极插片),所述插片的一侧可被焊接到端帽 18 的内表面上。金属插片 25 优选为铝或铝合金。阴极基板 65 的一部分可沿其顶部边缘展开,形成由卷绕螺旋体的顶部延伸的伸出部分 64,如图 2 所示。在将壳体周边边缘 22 卷曲在端帽 18 周围(绝缘盘 80 的周边边缘 85 位于其间)之前,可将展开的阴极基板部分 64 焊接到金属插片 25 的暴露侧上,以封闭电池单元的开口端 30。端帽 18 理想地具有包含可破裂膜的排气口 19,所述膜被设计成如果电池单元内的气体压力超过预

定水平则破裂并允许气体逸出。正端子 17 理想地为端帽 18 的整体部分。作为另外一种选择,端子 17 可形成为美国专利公开 5,879,832 中所述类型的端帽组件的顶部,该组件可插入到端帽 18 表面上的开口内并随后焊接到其上。

[0071] 可将优选地为镍或镀镍钢的金属插片 44(阳极插片)挤压到锂金属阳极 40 的一部分中。可将阳极插片 44 在螺旋体内的任何位置处压制到锂金属上,例如,可在螺旋体的最外层将其压制到锂金属上,如图 5 所示。阳极插片 44 可在一侧被压花,在被压制到锂上的插片一侧上形成多个凸起部分。可将插片 44 的相对侧面焊接到壳体的内表面上,所述内表面为壳体侧壁 24 的内表面或更优选地为壳体 20 的封闭端 35 的内表面,如图 3 所示。优选将阳极插片 44 焊接到壳体封闭端 35 的内表面上,因为这可通过将电点焊探针(细长的电阻焊接电极)插入到电池芯 98 内来容易地实现。应小心避免焊接探针接触沿着电池单元芯 98 外边界的一部分存在的分隔体起动的插片 50b。

[0072] 一次锂电池单元 10 还可任选地具有 PTC(正导热系数)装置 95,其位于端帽 18 之下并串联连接在阴极 60 与端帽 18 之间(图 2)。此类装置保护电池单元免于在高于预定水平的耗用电流下放电。因此,如果电池单元长期在反常的高电流(例如在 AA 尺寸的电池单元中高于约 6 至 8 安培)下耗电,PTC 装置的电阻急剧增加,从而切断反常的高消耗。应当理解,可采用除排气口 19 和 PTC 装置 95 之外的装置以保护电池单元被过度使用或放电。

[0073] 根据本发明,已确定在 Li/FeS₂ 电池单元诸如代表性卷绕电池单元 10 中,如果将阴极设计成使得阴极理论容量(毫安时)对电极界面面积的比率减小,则阴极容量利用率(尤其是在高速率放电时)可得到改善。电极界面面积为其间具有分隔体膜片 50 的阳极 40 和阴极 60 之间的面向面积。阴极利用率为阴极效率,其通过将实际阴极容量(毫安时)除以理论阴极容量来量度。(在 Li/FeS₂ 电池单元中,锂金属的理论比容量高达 3861.4 毫安时/克,并且 FeS₂ 的理论比容量为 893.6 毫安时/克。FeS₂ 的理论比容量基于从 4Li/FeS₂ 分子的 4 电子转移以导致如上所述的反应产物单质铁 Fe 和 2Li₂S。因此,FeS₂ 的实际理论阴极容量为阴极中的 FeS₂ 的重量乘以 FeS₂ 的理论比容量。)

[0074] 当根据本发明将 Li/FeS₂ 电池单元设计成使得阴极理论容量对界面面积的比率减小时,阴极实际上可制造得更薄。这可改善阴极利用率并且增大电池单元的电压,尤其是在高速率放电条件下,例如,模拟使用电池单元给数字照相机供电时。

[0075] 导致了较高阴极利用率和较高负载电压的改进的 Li/FeS₂ 电池单元设计的一种有益效果是,有可能以如下的量在阳极中利用锂金属:所述量使得阳极理论容量(毫安时)对阴极理论容量的比率大于 1.0。这尤其是可行的,如果将电池单元例如 AA 或 AAA 尺寸的电池单元设计成使得阴极理论容量对界面面积的比率介于约 9 和 17 毫安时/cm² 之间,优选地介于约 11 和 15 毫安时/cm²/其上被涂覆了阴极 60 的基板 65 的侧面之间。这继而可导致改善的阴极利用率。介于约 11 和 15 毫安时/cm²/基板 65 的侧面之间的阴极理论容量对界面面积的比率对应于在阴极中加载介于约 0.0123g/cm²/侧面和 0.0168g/cm²/侧面之间的 FeS₂ 活性材料,如果 FeS₂ 是阴极中仅有的阴极活性材料的话。(如本文所用,术语“侧面”是指其上被涂覆了阴极 60 的基板 65 的每个主侧面。)以此方式设计 AA 或 AAA 尺寸的圆柱形电池单元允许在阳极中包括过剩量的锂金属,也就是说,使得阳极理论容量(毫安时)对阴极理论容量的比率大于 1.0,例如介于约 1.02 和 1.20 之间,理想地介于约 1.05 和 1.15 之间。与常规的电池单元相比,所述电池单元的总界面面积(cm²)可增大,因为至少阴极层

60 由于阴极负载的减小而被制造得更薄了。也就是说,阴极活性材料的阴极负载被理想地减小至理想地介于约 11 和 15 毫安时 / cm^2 / 基板 65 的侧面之间的理论阴极容量对界面面积的比率。更薄的分隔体膜片 50 因此也是所需的,以便不减小总体电池单元容量。在电池单元设计中包括更薄的分隔体 50 允许有更多的容积用于因阳极 / 阴极界面面积的增大而需要的总体更大尺寸的分隔体面积和更大量的阴极箔基板 65。这使得能够使用更薄的阴极和阳极,而不会减小电池单元的总容量。

[0076] 由于在上述本发明的设计条件下,阴极在阳极之前放电至全容量,因此将有足够的锂保留在阳极的表面上,因此避免了切断阳极材料的问题。如果阳极与阴极的理论容量比小于 1.0,则可发生阳极材料的切断。阳极的切断可导致阳极 40 和集电器插片 44 之间的电接触中断,并且继而将造成电池单元性能的破坏。

实施例

[0077] 根据前述的说明制造了测试 AA 尺寸的圆柱形电池单元,并且它们代表了本发明的具体的实施方案。所述测试 AA 电池单元均为相同的并且均根据以下规格制造。

[0078] 将阴极以如本文先前所述的湿阴极浆料的形式涂覆到铝箔基板 65 的两个侧面上。所述铝箔具有约 15 微米的厚度。首先将湿阴极浆料涂覆在箔基板 65 的一个侧面上,然后将其干燥,如本文所述的那样。然后将湿阴极浆料涂覆到基板 65 的相对侧面上,然后将其干燥。然后将干阴极涂层 60 压延以压缩涂层厚度,因此在基板 65 的两个侧面上均形成干涂层 60,从而导致阴极复合材料 62。阴极复合材料 62 具有约 0.124mm 的总厚度,所述总厚度包括基板 65 的厚度 (15 微米) 和基板 65 的两侧上的干阴极涂层 60 的厚度。干燥阴极涂层 60 具有以下组成: FeS_2 粉末 (PyroxRed 325) 88.7% 重量,乙炔黑 (源自 Timcal Co. 的 Super P) 2.3% 重量,石墨 (源自 Timcal Co. 的 Timrex KS6) 6.0% 重量,粘合剂 (源自 Kraton Polymers 的 Kraton G1651) 3.0% 重量。阴极中的 FeS_2 粉末具有约 0.0144g/ cm^2 / 侧面的加载量,其等同于约 12.86 毫安时 / cm^2 / 侧面的理论容量。这些电池单元具有约 150 cm^2 / 基板 65 的侧面的总阳极 / 阴极界面面积或 300 cm^2 的总阳极 / 阴极界面面积。(在 1 安培的高速率消耗时,这对应于约 0.0033 安培 / cm^2 的电流密度。)(在 1 安培的高速率消耗时,这对应于约 0.0033 安培 / cm^2 的电流密度。)所述电池单元中的能够放电的总 FeS_2 负载为约 0.0144g/ cm^2 / 侧面 \times 150 cm^2 / 侧面 = 2.16g/ 侧面。(在该实施例中,能够放电的总 FeS_2 负载为其间具有分隔体膜片 50 的面向阳极片 40 的基板 65 的两个侧面中的 FeS_2 的总重量。因此阴极的理论容量为: 2.16g (FeS_2) / 侧面 \times 893.6 毫安时 /g \times 2 个侧面 = 3860 毫安时。

[0079] 阳极 40 由锂金属片形成,所述片具有足够的厚度以致阳极对阴极界面的理论容量比率为约 1.02。因此,电池单元中的能够放电的锂的理论容量为 1.02 \times 3860 毫安时 = 3937 毫安-时。因此电池单元中的能够放电的锂的重量为 3937 毫安时除以 3861.4 毫安-时 /g = 1.02g。所述分隔体由微孔聚乙烯片形成,所述片具有约 0.016mm 的厚度。加入到所述电池单元中的电解质包括溶解于 1,3- 二氧杂环戊烷 (75% 体积) 和环丁砜 (25% 体积) 的溶剂混合物中的 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSI})$ 盐的混合物 (0.8 摩尔 / 升),如共同转让的美国专利申请序列 11/494,244 中所述。

[0080] 在填充了所述测试 AA 电池单元之后,将它们略微预放电至电池单元的容量的约

3%的放电深度,然后在室温下贮存3天。然后使这些电池单元经受下文所述的Digicam测试。

[0081] 使用数字照相机放电测试(Digicam测试)将测试AA电池单元放电至约1.05伏的截止电压。

[0082] 数字照相机测试(Digicam测试)由以下的脉冲测试方案组成,其中通过向电池施加脉冲排放循环使每个测试电池耗尽:每个循环由两部分组成:1.5瓦特脉冲持续2秒,接着立即进行0.65瓦特脉冲持续28秒。将这些循环重复10次,后接55分钟的停歇。然后重复这些循环直至达到截止电压。(第一个脉冲模拟数字照相机拍照所需的能量,而第二个脉冲模拟浏览所拍照片的能量。)继续进行这些循环直至达到1.05V的截止电压。记录达到这些截止电压所需的1.5瓦特脉冲的总数目。使所述测试电池单元达到约1.05V的截止电压所需的这些脉冲的平均数目为约644。这被认为是代表了根据本发明制造的这些Li/FeS₂电池单元的优异性能。所述电池单元的放电平稳地发生,没有产生非预期的延迟或中断。这指示在锂层表面上没有发生间断。

[0083] 尽管已用具体的实施方案描述了本发明,但应当理解的是,在不脱离本发明概念的情况下其它实施方案也是可能的,并因而也在权利要求及其等价内容的范围内。

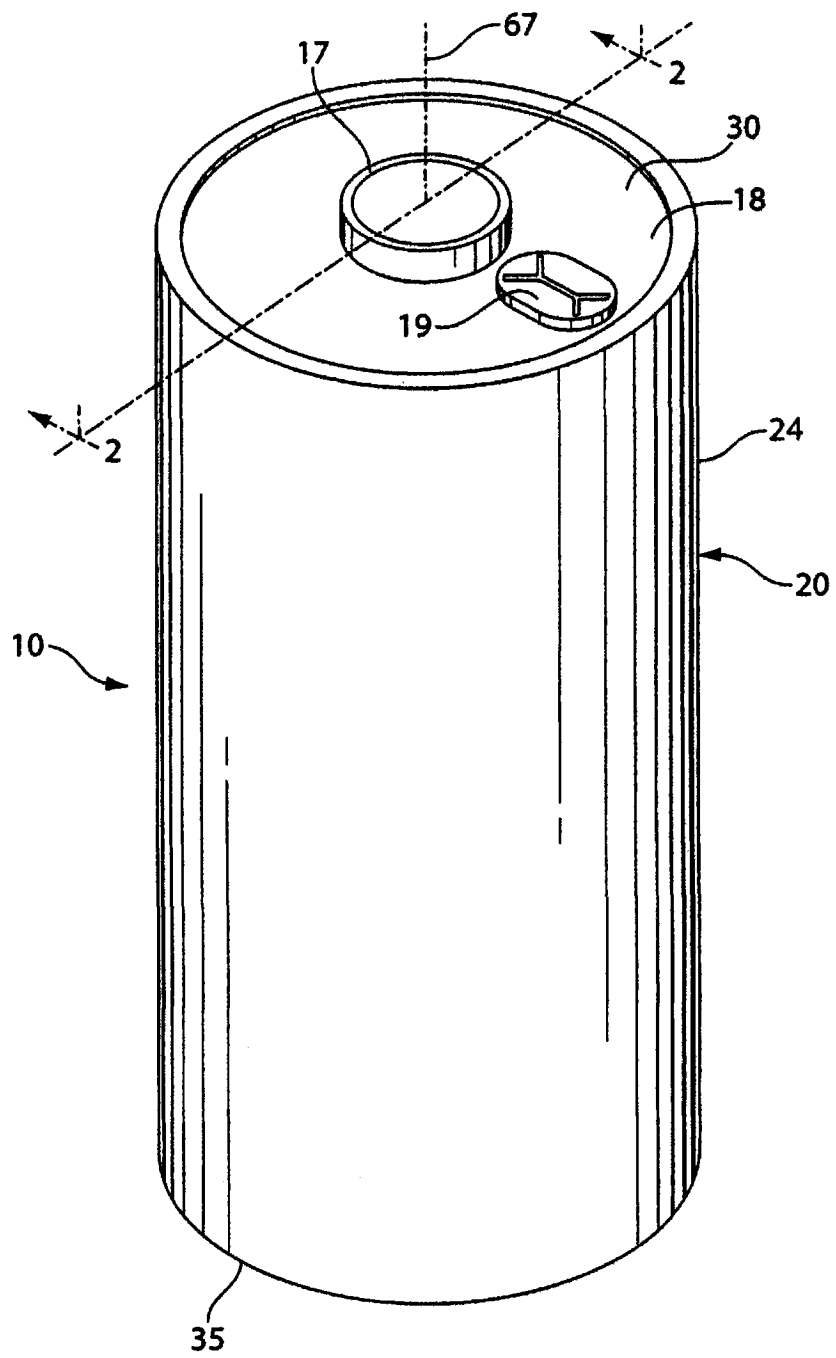


图 1

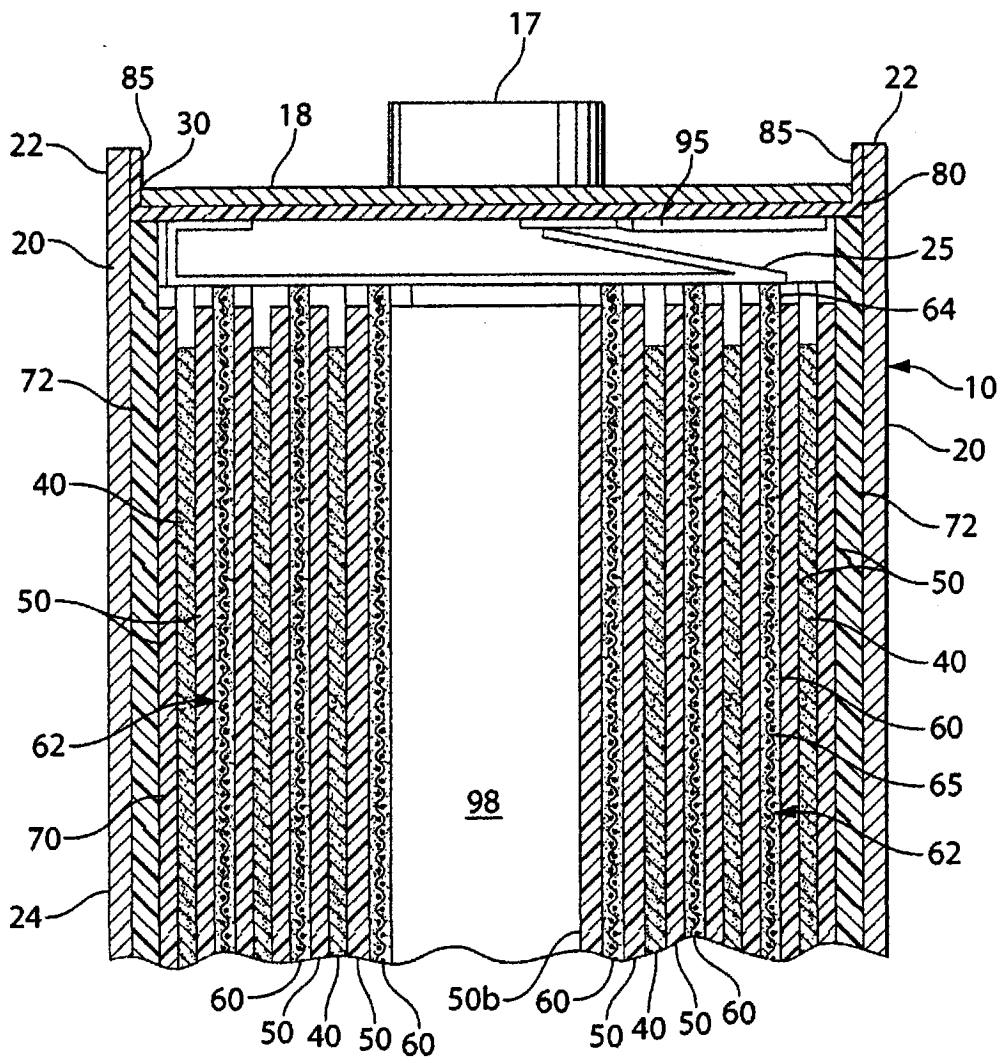


图 2

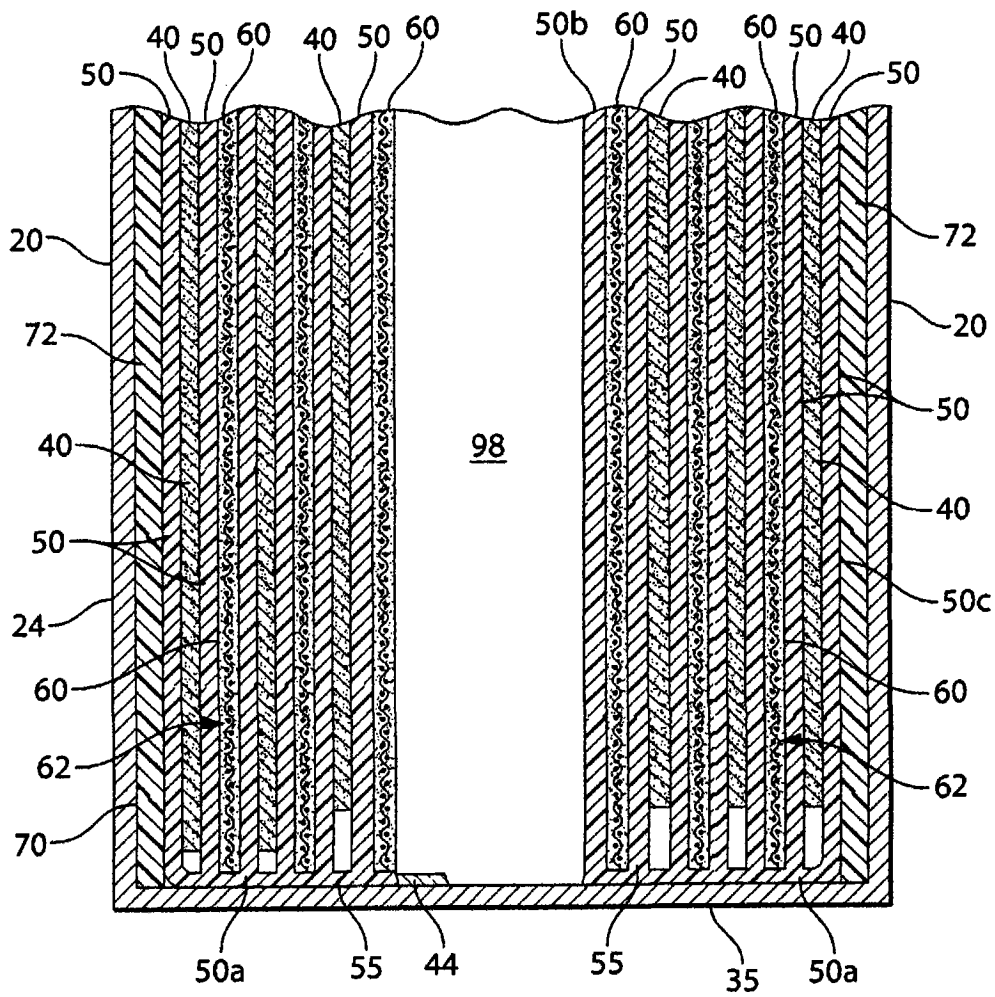


图 3

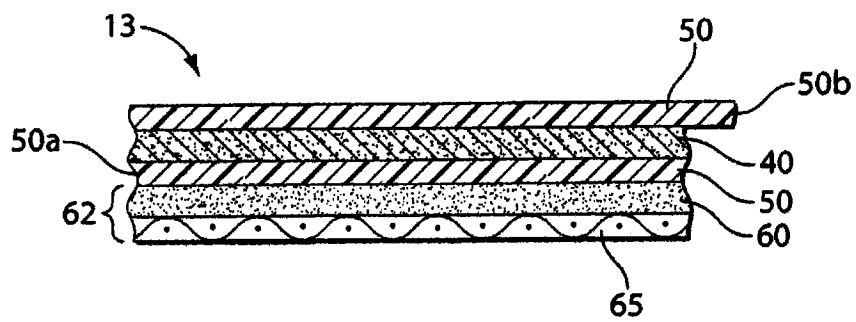


图 4

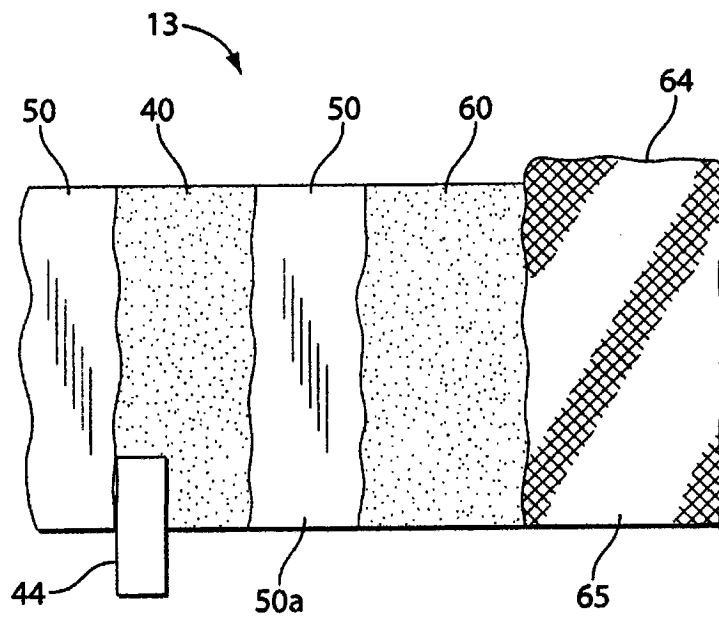


图 5