

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 2/02

H01M 2/10



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00804581.X

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1181572C

[22] 申请日 2000.12.1 [21] 申请号 00804581.X

[30] 优先权

[32] 2000.4.4 [33] JP [31] 101941/2000

[86] 国际申请 PCT/JP2000/008557 2000.12.1

[87] 国际公布 WO2001/075990 英 2001.10.11

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.3

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

[72] 发明人 森胁良夫 小森正景 津田信吾

江口秀一

审查员 黄宇晴

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

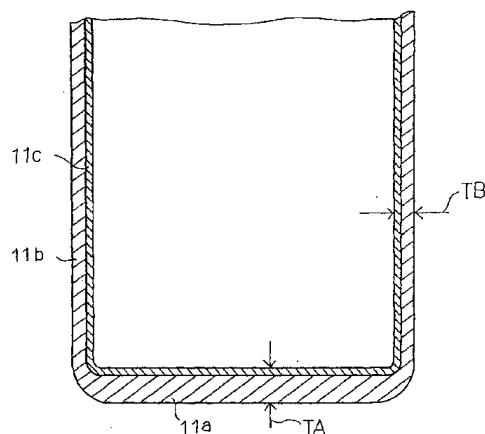
代理人 张宜红

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 4 页

[54] 发明名称 锂蓄电池及其制造方法

[57] 摘要

本发明使用机械加工性能优良的可形成比常规合金薄的镁基合金。本发明提供锂蓄电池，它包括电极组件和非水电解液，这两者都装在金属套内，金属套由含 7 - 20% (重量) 锂的镁基合金制成，防止金属套腐蚀的金属层或绝缘层形成于其内壁上，与金属套连成一体。



ISSN 1008-4274

1. 一种锂蓄电池，它包括电极组件和非水电解液，这两者都装在金属套内，
- 5 其中所述的金属套由含 10-20 重量% 锂的镁基合金制成，防止所述金属套腐蚀的金属层形成于金属套内壁上，与金属套连成一体。
2. 如权利要求 1 所述的锂蓄电池，其中所述的镁基合金含有 10-15 重量% 锂和至少一种选自铝、锌、锰、锆和稀土元素的总量为 0.3-5 重量% 的元素。
- 10 3. 如权利要求 1 所述的锂蓄电池，其中所述的镁基合金是含 10-15 重量% 锂的二元合金。
4. 如权利要求 1 所述的锂蓄电池，其中所述的金属层含有 Ni 或 Cu。
5. 如权利要求 1 所述的锂蓄电池，其中所述的金属层用包覆、电镀或蒸气沉积法形成。
- 15 6. 如权利要求 2 所述的锂蓄电池，其中所述的镁基合金含有 10-15 重量% 锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5 重量% 的元素；
- 厚 2-20 微米的 Ni 层通过包覆形成于金属套内壁上，与金属套连成一体；所述金属套与所述电极组件中的负极电连接。
7. 如权利要求 6 所述的锂蓄电池，其中所述的镁基合金用触熔模制法制成。
- 20 8. 一种制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：
- (1) 用触熔模制法制备含 10-15 重量% 锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5 重量% 的元素的镁基合金片；
- (2) 用包覆法在所述片的一面上形成与其连成一体的 Ni 层；
- 25 (3) 用选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工工艺，用所述片形成顶部敞开的有底容器形状的金属套，有 Ni 层形成在其内壁上；
- (4) 将电极组件和非水电解液装入该金属套内。
9. 一种锂蓄电池，它包括电极组件和非水电解液，这两者都装在金属套内；
- 30 其中所述的金属套由含 10-20 重量% 锂的镁基合金制成，

在所述金属套内壁上形成与金属套形成一体的绝缘层。

10. 如权利要求 9 所述的锂蓄电池，其中所述的镁基合金含有 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌、锰、锆和稀土元素的总量 0.3-5 重量%的元素。

5 11. 如权利要求 9 所述的锂蓄电池，其中所述的镁基合金是含有 10-15 重量%锂的二元合金。

12. 如权利要求 9 所述的锂蓄电池，其中所述的绝缘层含有金属氧化物或树脂。

13. 如权利要求 10 所述的锂蓄电池，其中所述的镁基合金含 10-15 重量  
10 %锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5 重量%的元素；

厚 5 微米或更厚的树脂层形成于所述金属套的内壁上，与金属套连成一体。

14. 如权利要求 13 所述的锂蓄电池，其中所述的镁基合金用触熔模制法制成。

15 15. 一种制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：

(1)用触熔模制法制备含 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量 0.3-5 重量%的元素的镁基合金片；

(2)在所述片的一面上形成与其连成一体的树脂层；

(3)用选自拉拔、拉拔与熨平组合和冲击的机械加工工艺，用所述片形成  
20 顶部敞开有底容器形状的金属套，有树脂层形成在其内壁上；和

(4)将电极组件和非水电解液装入所述金属套内。

16. 一种制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：

(1)用触熔模制法制备含 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量 0.3-5 重量%的元素的镁基合金片；

(2)用选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工工艺，用所述片形成  
25 顶部敞开有底容器形状的金属套；

(3)在所述金属套的内壁上形成树脂层，与金属套连成一体；

(4)将电极组件和非水电解液装入金属套内。

## 锂蓄电池及其制造方法

## 5 技术领域

本发明涉及一种锂蓄电池及其制造方法。更具体地说，本发明涉及由含锂的镁基合金(Mg-Li 合金)制成的锂蓄电池的金属套。

## 技术背景

10 随着近来便携式用具的流行，对蓄电池的需求提高了。尤其是能够缩小这种便携式用具的尺寸和减轻其重量的内含有机电解质的锂蓄电池的市场份额增长很快。虽然多数常规的锂蓄电池具有圆柱体或硬币的形状，但是，近来长方形的蓄电池数量也开始增长。另外，片状的薄电池也开始出现。

提高电池的能量密度很重要。电池的能量密度能够用体积能量密度(Wh/l)和重量能量密度(Wh/kg)表示，前者以电池的尺寸表示，后者以电池的重量表示。从缩小电池尺寸和减轻重量的角度考虑，它需要有较高的体积能量密度和重量能量密度，因为在市场上这种电池面临的竞争很激烈。

20 电池的能量密度主要由作为能量产生元件的正极和负极活性物质决定。其他重要的决定因素包括电解质和隔板。为了制成能量密度较高的电池，深入研究了这些决定因素的改善。

装这些能量产生元件的金属套也被视为是缩小电池尺寸和减轻电池重量的重要因素，正在积极地进行改进。如果金属套的壁较薄，那么在常规形状的金属套内就能够装较多的活性物质。这就导致电池体积能量密度的增大。另外，如果金属套的重量能够减轻，那么常规形状的电池的重量也能够减轻。25 这就导致电池重量能量密度的增大。

具有轻金属套的电池的一个已知例子，是采用由轻铝基合金片(比重：约2.8g/cc)而不是常规钢片(比重：约7.9g/cc)制成金属套的长方形锂离子电池。在用于便携式电话中的电池的技术领域中，人们知道，采用铝基合金金属套可以提高电池的重量能量密度约10%(见日本专利公告No. HEI 8-329908)。

30 许多制造这种铝或铝基合金金属套的方法都具有冲击过程或拉拔过程。

近来，人们的注意力集中到了镁基合金上，它比铝或铝基合金轻。镁的比重是 1.74g/cc，而铝的比重是 2.7g/cc，人们熟知的镁基合金例子包括含有与铝、锌或其他金属混合的镁的合金。已知一种镁基合金用作电池金属套的情况(见日本专利公告№HEI 11-25933 和 HEI 11-86805)。

5 另外，近来人们的注意力集中到含有具超塑性锂的镁基合金上(见日本专利公告№HEI 6-65668)。含锂镁基合金的特征在于，它们的比重比纯镁小(约 1.3-1.4g/cc)，而且机械加工性能比常规含铝镁基合金好。

但是，尚未知道含锂镁基合金用作电池金属套的情况。

同时，人们还注意到触熔模制方法(thixomolding process)在用于各种  
10 电器结构材料的行业中是加工镁基合金的新技术。触熔模制方法是作为常规技术的主流的压铸方法的改进，与塑料的注射模制方法相似。具体地说，该方法是将半熔融态的合金原料注入模具中，使合金原料固化，接着从模具中  
15 也表现出提高的机械性能和稳定的质量。

但是，尚未知道用触熔模制方法获得的含锂镁基合金用于电池金属套的情况。

虽然已有一些将镁基合金用作上述金属套(日本专利公告№HEI 11-25933  
和 HEI 11-86805)的事例，但是常规的镁基合金的加工性能差，所以难以用作  
20 电池的金属套。此外，由于镁基合金与能量产生元件例如电解质接触时会腐蚀，所以考虑到要实现令人满意的充电/放电循环，使用镁基合金尚未达到实用阶段。

#### 发明的内容

25 本发明提供电量比现有电池大，重量比现有电池轻的锂蓄电池。为了达到该目的，本发明使用能够进行弯曲、深冲压等冷加工的一种特定的含锂镁基合金(Mg-Li 合金)作为金属套的原料，而所述加工对于常规的镁基合金一般认为是困难的。在本发明的一个实施方式中，使用由触熔模制工艺得到的含锂镁基合金片，制造轻质的高质量高强度锂蓄电池。

30 在本发明中，通过在金属套内壁上形成与金属套连成一体的金属层或绝缘层，避免金属套由于与电解质等接触而发生腐蚀。结果，就可以实现稳定

的充电/放电循环，这对于具有镁基合金金属套的电池一直认为是不可能实现的。

5 在轻质电池中，在使用铝或铝基合金金属套的电池的情形下，电池的负极不能与金属套连接。这是因为金属套与负极之间的连接，会促进使金属套变脆的金属间化合物例如  $AlLi$  的形成。但是，多数常规电池的结构中，金属套与负极连接。从获得通用的电池的角度考虑，最好的是金属套应当与负极电连接。

10 与此不同，本发明的电池金属套，即使通过与金属套形成一体的金属层或绝缘层与负极电连接时，也没有发生例如变脆的问题。因此，本发明的电池在多功能性方面是优良的。

本发明的一个方面涉及一种锂蓄电池，它包括电极组件和非水电解液，这两者都装在金属套内，其中所述的金属套由含 10-20 重量%锂的镁基合金制成，防止所述金属套腐蚀的金属层形成于金属套内壁上，与金属套连成一体。

15 在该锂蓄电池的一个具体实施方式中，所述镁基合金优选是含 10-15 重量%锂的二元合金。在该锂蓄电池的另一个具体实施方式中，所述镁基合金优选含有 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌、锰、锆和稀土元素的总量为 0.3-5 重量%的元素。

20 在另一个具体实施方式中，所述的镁基合金优选含有 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5 重量%的元素；厚 2-20 微米的 Ni 层通过包覆形成于金属套内壁上，与金属套连成一体；所述金属套与所述电极组件中的负极电连接。

本发明的另一方面涉及一种制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：

25 (1)用触熔模制法制备含 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5 重量%的元素的镁基合金片；

(2)用包覆法在所述片至少一面上形成与其连成一体的 Ni 层；

(3)用选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工工艺，用所述片形成顶部敞开的有底容器形状的金属套，有 Ni 层形成在其内壁上；

(4)将电极组件和非水电解液装入该金属套内。

30 本发明的再一方面涉及一种锂蓄电池，它包括电极组件和非水电解液，这两者都装在金属套内；其中所述的金属套由含 10-20 重量%锂的镁基合金制成，在所述金属套内壁上形成与金属套形成一体的绝缘层。

在该锂蓄电池的一个具体实施方式中，所述镁基合金优选是含 10-15 重量%锂的二元合金。

35 在该锂蓄电池的一个具体实施方式中，所述的镁基合金优选含有 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌、锰、锆和稀土元素的总量 0.3-5 重量%的元素。

40 在该锂蓄电池的另一个具体实施方式中，所述的镁基合金优选含 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5 重量%的元素；厚 5 微米或更厚的树脂层形成于所述金属套的内壁上，与金属套连成一体。

本发明的再一方面涉及一种制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：

(1)用触熔模制法制备含 10-15 重量%锂和至少一种选自铝、锌和锰的总

量 0.3-5 重量% 的元素的镁基合金片；

(2) 在所述片至少一面上形成与其连成一体的树脂层；

(3) 用选自拉拔、拉拔与熨平组合和冲击的机械加工工艺，用所述片形成顶部敞开有底容器形状的金属套，有树脂层形成在其内壁上；和

5 (4) 将电极组件和非水电解液装入所述金属套内。

本发明的又一方面还涉及一种制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：

(1) 用触熔模制法制备含 10-15 重量% 锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量 0.3-5 重量% 的元素的镁基合金片；

10 (2) 用选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工工艺，用所述片形成顶部敞开有底容器形状的金属套；

(3) 在所述金属套的内壁上形成树脂层，与金属套连成一体；

(4) 将电极组件和非水电解液装入金属套内。

15 本发明涉及包括电极组件和非水电解液的锂蓄电池，电极组件和非水电解液都装在金属套内；该金属套由含 7-20% (重量) 锂的镁基合金制成，有一层金属层形成于金属套内壁上，与金属套连成一体，用以防止金属套的腐蚀。电极组件一般包括一个负极、一个正极和一个隔板。

在这样的电池中，含锂镁基合金优选含有 7-15% (重量) 锂和至少一种选自铝、锌、锰、锆、钙、硅和稀土元素的总量为 0.3-5% (重量) 的元素。

另外，含锂镁基合金也可以是含 12-16% (重量) 锂的二元合金。

20 防止金属套腐蚀的金属层优选含有 Ni 或 Cu。

另外，金属层优选用包覆、电镀或蒸气沉积法形成。

25 本发明也涉及包括电极组件和非水电解液的锂蓄电池，电极组件和非水电解液都装在金属套内；其中金属套由含 7-15% (重量) 锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量 0.3-5% (重量) 的元素的镁基合金制成；厚 2-20 微米的 Ni 层通过包覆在金属套内壁上与金属套形成一体，在电极组件中金属套与负极电连接。

在该结构中，含锂镁基合金优选用触熔模制法制成。

金属套的形状优选是一个顶部敞开有底的容器，底壁/侧壁厚度比(底壁厚/侧壁厚)为 1.1-2.0，含锂镁基合金由触熔模制法制成。

30 本发明也涉及制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：(1) 用触熔模制法制备含 7-15% (重量) 锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5% (重量) 的元素的镁基合金片；(2) 用包覆法在该片的至少一面上形成与其连成一体的 Ni 层；(3) 用选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工，用该片形成顶部敞开有底的容器形状的金属套，有 Ni 层形成在其内壁上；(4) 将电极组件和  
35 非水电解液装入此金属套内。

本发明也涉及包括电极组件和非水电解液的锂蓄电池，电极组件和非水电解液都装在金属套内；该金属套由含 7-20% (重量) 锂的镁基合金制成，在其内壁上形成与金属套连成一体的绝缘层。

40 在该结构中，含锂镁基合金优选含有 7-15% (重量) 锂和至少一种选自铝、锌、锰、锆、钙、硅和稀土元素的总量为 0.3-5% (重量) 的元素。

另外，含锂镁基合金也可以是含 12-16% (重量) 锂的二元合金。

绝缘层优选是金属氧化物或树脂。

本发明还涉及包括电极组件和非水电解液的锂蓄电池，电极组件和非水电解液都装在金属套内；该金属套由含 7-15%(重量)锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5%(重量)的元素的镁基合金制成；厚 5 微米或更厚的树脂层形成在其内壁上与金属套连成一体。

5 在该结构中，含锂的镁基合金优选用触熔模制法制成。

金属套的形状优选是顶部敞开的有底容器，底/侧壁厚度比(底壁厚/侧壁厚)为 1.1-2.0，镁基合金用触熔模制法制成。

10 本发明还涉及制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：(1)由触熔模制备各含 7-15%(重量)锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量 0.3-5%(重量)的元素的镁基合金片；(2)在其至少一面上形成与片连成一体树脂层；(3)用选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工，用片形成顶部敞开有底容器形状的金属套，有树脂层形成在其内壁上；和(4)将电极组件和非水电解液装入该金属套内。

15 本发明进一步还涉及制造锂蓄电池的方法，它包括如下步骤：(1)用触熔模制法制备含 7-15%(重量)锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5%(重量)的元素的镁基合金片；(2)用选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工，用该片形成顶部敞开有底容器形状的金属套；(3)在其内壁上形成树脂层，与金属套连成一体；和将电极组件和非水电解液装入此金属套内。

20 虽然所附的权利要求具体说明了本发明的新特征，但是从下面结合附图的详细描述，可以更好地明白和认识本发明的组织和内容，以及其他的目的和特征。

#### 附图的简要说明

25 图 1 是合金制成的杯子在放入由模具形成的孔进行获得金属套所需的拉拔与熨平组合工序之前的示意图；

图 2 是合金制成的杯子在获得金属套所需的拉拔和熨平组合工序中通过最后模具的孔的示意图；

图 3 是显示本发明锂蓄电池一个示例性金属套的垂直剖面图；

图 4 是显示本发明一个示例性锂蓄电池的结构垂直剖面图。

30

#### 发明的最佳实施方式

35 用于本发明的金属套由含 7-20%(重量)锂的镁基合金制成。这种镁基合金具有超塑性。当合金中的锂含量低于 7%(重量)时，合金的机械加工性能降低。另一方面，当合金中的锂含量高于 20%(重量)时，合金的耐腐蚀性能就不足。

在镁基合金是基本仅含镁和锂的二元合金的情形下，合金中的锂含量优选 12-16%(重量)。另一方面，在镁基合金是含有三种或多种元素的情形下，合金中的锂含量优选 7-15%(重量)。这种含有三种或多种元素的多元素合金，其锂含量优选比二元合金低。

40 在本文中，用于本发明的任何一种合金都会含有不可避免的杂质。

所述的多元素合金除了含有 7-15%(重量)锂外，优选还含有元素 X，它是至少一种选自铝、锌、锰、镉、钙、硅和稀土元素的总量 0.3-5%(重量)的元



素。本文中稀土元素包括镧系元素( $^{57}\text{La}$ - $^{71}\text{Lu}$ )、Sc 和 Y。

从上述元素 X 中合适地选择一种或多种元素,并在上述范围内选择其含量,就可以获得具有所要求的机械加工性能和耐腐蚀性能的合金。

为了提高合金的强度,使用铝作为元素 X 尤其是优选的。为了提高合金的机械性能,优选使用锌作为元素 X。为了提高合金的耐腐蚀性能,优选使用锰作为元素 X。

当合金中元素 X 的含量低于 0.3%(重量)时,加入元素 X 的效果就不充分。另一方面,当合金中元素 X 的含量高于 5%(重量)时,形成的合金机械加工性能就低。

适用于本发明的金属套的具体合金的例子包括:

合金(a): 含有 84-88%(重量)镁和 12-16%(重量)锂的二元合金;

合金(b): 含有 80-92.7%(重量)镁、7-15%(重量)锂和 0.3-5%(重量)铝的三元合金;

合金(d): 含有 80-92.7%(重量)镁、7-15%(重量)锂和 0.3-5%(重量)锰的三元合金;

合金(e): 含有 80-92.7%(重量)镁、7-15%(重量)锂和 0.3-5%(重量)锆的三元合金;

合金(f): 含有 80-92.7%(重量)镁、7-15%(重量)锂和 0.3-5%(重量)稀土金属混合物(Mm: 混合的稀土元素)的多元合金;

合金(g): 含有 80-92.7%(重量)镁、7-15%(重量)锂和 0.3-5%(重量)Y 的三元合金;

合金(h): 含有 80-92.7%(重量)镁、7-15%(重量)锂和总量 0.3-5%(重量)铝和锌的四元合金;

合金(i): 含有 80-92.7%(重量)镁、7-15%(重量)锂和总量 0.3-5%(重量)铝和锰的四元合金;

合金(j): 含有 80-92.7%(重量)镁、7-15%(重量)锂和总量 0.3-5%(重量)铝和稀土金属元素混合物的多元素合金;

虽然获得金属套的方法不局限于任何具体方法,但是通常采用可将合金片机械加工成有底容器形状的方法。优选的机械加工方法包括拉拔、拉拔与熨平的组合以及冲击。

通常,将含锂镁基合金制成顶部敞开有底容器形状的金属套,例如圆筒形或长方形,或与此类似的顶部敞开容器的形状。

现参看图 1 和 2,描述拉拔与熨平组合工序的一个例子。在本文中,描述的是用该方法制成顶部敞开有底圆筒形状的金属套的情况。

首先,用合金片制成有底圆筒形状杯子 11。图 1 和 2 说明将有底的圆筒形杯子 11 制成所要求的形状的过程,有关部分显示为剖面。

在图 1 和 2 中,四个熨平模具 12a-12d 同轴叠加排列。如图 1 所示,杯子 11 放到熨平模具 12a 的上部,接着,利用冲头 13 推入由模具形成的中央孔。杯子 11 起始经过的模具孔的直径径比后面经过的模具孔大。冲头 13 的直径对应于所需金属套的内径,而最后的模具 12d 的孔直径径对应于所需金属套的外径。因此,杯子 11 的内径和外径在其通过孔时依次变小,由此可获得所需金属套。图 2 显示经过最后模具 12d 的孔的杯子 11', 它的内径和外径

已经减小，而且经过了垂直拉长。当冲头 13 拉出杯子 11' 后，就得到了所需的金属套。通过熨平加工，杯子 11' 的侧壁比原来杯子 11 的侧壁薄。但是，底壁的厚度没有明显变化。

5 用拉拔与熨平组合等工序得到的金属套侧壁比底壁薄。加工性能更高的合金会形成更高的底壁/侧壁厚度比(底壁厚/侧壁厚)。更高的底壁/侧壁厚度比在电池减小尺寸和减轻重量方面更加有效。优选的底壁/侧壁厚度比范围为 1.1-2.0。当底壁/侧壁厚度比低于 1.1 时，减轻重量的效果就不会令人满意。该比值高于 2.0 时，电池的机械强度和可靠性就可能降低。

10 在进一步改进电池金属套的加工性能、机械强度和更稳定的质量方面，含锂镁基合金优选用触熔模制法制备。具体地说，合金优选通过注射模制触变性大的半熔融态合金得到。

能够使用两种主要方法，用触熔模制法由合金制成金属套。一种是将半熔融态合金直接注入内部形状对应于金属套形状的模具内。另一种是先注射模制半熔融态合金，制成合金片，然后如上所述对形成的合金片实施机械加工，形成上述金属套。从生产率考虑，通常采用后一种方法，即采用机械加工的方法

20 在使用含锂镁基合金用作锂蓄电池的金属套中，必需考虑合金的耐腐蚀性能和电池的结构。因此，本发明的金属套与其内壁上的金属层连成一体，为的是阻止金属套的腐蚀。另外，金属套也可与其内壁上的绝缘层成形为一整体。

这种具有金属层 11c 的金属套的一个例子如图 3 所示，图中金属层 11c 的厚度没有准确地表示出来。编号 11a 和 11b 分别表示金属套的底壁和侧壁。如上所述，侧壁的厚度(TB)比底壁的厚度(TA)小。

首先描述与其内壁上的金属层形成一体的金属套。

25 含锂镁基合金与能量产生元件例如电解液接触时容易腐蚀。因此，就要求形成于金属套内壁上的金属层是对电池的能量产生元件稳定的金属。在这方面，金属层优选是例如 Ni 或 Cu。在获得通用电池的过程中，优选的是内壁上具有 Ni 层的金属套应当与负极连接。

30 金属层优选用包覆工艺形成，此时将两种或多种金属片叠加起来，彼此连接成一体。具体地说，将 Ni 或 Cu 等的金属片叠加到镁基合金片上，形成包覆板，然后将其形成为内壁上具有金属层的金属套。这种金属层也可以用

化学工艺例如电镀或某种物理工艺例如蒸气沉积法形成到镁基合金片上。也可以将金属糊施加到镁基合金片上。此外，也可以按上述方式先形成金属套，然后通过电镀或蒸气沉积在金属套内壁上形成金属层。

金属层的厚度优选 2-20 微米。当金属层的厚度低于 2 微米时，防止金属套腐蚀的作用就可能不足。另一方面，当其厚度高于 20 微米时，防止腐蚀的作用就会饱和，但却不利于减轻电池的重量。为了保证足够的防止腐蚀的作用，金属层优选制成厚 5-20 微米。

下面转而描述与金属套内壁上的金属层形成一体的金属套。

绝缘层需要是这样的材料，它对于电池的任何产生能量的元件都稳定。在这方面，绝缘层优选是例如金属氧化物或树脂。从易于加工的角度考虑，尤其优选使用树脂层。

金属氧化物层的形成可方便地用例如对金属套的内壁进行阳极氧化的方法达到。树脂层的形成优选地是将树脂分散液喷到金属套的内壁上，然后加热喷上去的树脂分散体液至与其干燥后的树脂组分的熔点相等的温度或高于其熔点的温度的方法。用该方法，树脂组分被加热熔化，然后变成与金属套内壁牢固连成一体的膜。

根据聚乙烯、聚丙烯等的优良的耐电解液腐蚀的性能，它们适合用作形成树脂层的树脂。

绝缘层的厚度优选 5 微米或更厚。当该厚度低于 5 微米时，防止腐蚀的作用可能不充足。当该厚度高于例如 200 微米时，电池就不可能具有所需的较高能量密度。

下面列出制造本发明锂蓄电池优选方法的一些例子。

#### 实施方式 1

首先，制备含 7-15%(重量)锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5%(重量)的元素的镁基合金片。

然后，将制成的片与 Ni 片叠加，彼此结合形成至少一面上具有 Ni 层的包覆板。

随后，包覆板进行选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工，形成内壁上具有 Ni 层的有底容器形状的金属套。

最后，将电极组件和非水电解液放入该金属套内。

## 实施方式 2

首先，制备含 7-15%(重量)锂和至少一种选自铝、锌和锰的总量为 0.3-5%(重量)的元素的镁基合金片。

然后，将制成的片进行选自拉拔、拉拔与熨平组合以及冲击的机械加工，  
5 形成有底容器形状的金属套。

随后，将含有树脂组分例如聚乙烯、聚丙烯等的树脂分散液喷射到金属套的内壁上，接着干燥，然后将喷上去的树脂组分加热至与树脂组分的熔点相等的温度或高于该熔点的温度

最后，将电极组件和非水电解液放入该金属套内。

10 下面参看显示局部剖面的图 4，描述圆筒状锂蓄电池结构的一个例子。

在图 4 中，蓄电池箱 1 是内壁上具有 Ni 层的金属套。由于 Ni 层相对于金属套的厚度很薄，图 4 中省略了 Ni 层的表示。

在电池箱 1 中，装入的能量产生元件包括电极组件 4 和非水电解液，非水电解液在图 4 中未示出。电极组件 4 包括一块正极板 5、一块负极板 6 和一块隔板 7，其中正极板 5 和负极板 6 放到另一个上面，有隔板插入其间，并卷绕起来。  
15

两个绝缘环 8 分别放在电极组件 4 的上面和下面，以防短路。连接正极板 5 的正极引线 5a 延伸经过上绝缘环 8，并电连接于用作正极终末端的密封板 2。另一方面，连接负极 6 板的负极引线 6a 延伸经过下绝缘环，并连接于  
20 用作负极终端的电池箱 1。电池箱 1 的敞开部分与密封板 2 之间的空隙用绝缘填料 3 密封之。

下面，用实施例具体描述本发明。

## 实施例 1

25 采用含锂的镁基三元合金形成金属套，采用该金属套制成圆筒状的锂蓄电池 A。

在形成金属套的过程中，使用含有 84.8%(重量)镁、14%(重量)锂和 1.2%(重量)铝的三元合金。该合金用触熔模制法，形成厚 0.5mm 的薄板。然后，将 20 微米厚的镍箔叠加到薄板的一面上，辊压形成包覆板。该包覆板冲压成盘，  
30 形成的盘进行拉拔与熨平组合工序，形成外径 13.8mm、高 54.0mm 的顶部敞开有底圆筒状的金属套。该过程的进行应使有镍箔的面形成所制成金属套的内

表面。切掉金属套的敞开顶端部分。

结果，就获得了这样的圆筒状金属套，其外径为 13.8mm，高 49.0mm，底壁厚 0.5mm，侧壁厚 0.4mm，底壁/侧壁厚度比为 1.25。侧壁厚度在垂直高度的中点测得，被认为是侧壁的平均厚度。这样获得的金属套具有显著减轻的重量，约为由铝基合金制成的常规金属套的 1/2。

接着，如下所述制备作为能量产生元件的正极、负极和隔板。

将含有  $\text{LiCoO}_2$ 、乙炔黑和氟碳聚合物的糊施加到一块铝箔上，干燥，辊压并切成预定尺寸，获得所用的正极。

将含有球形石墨、苯乙烯-丁二烯橡胶、羧甲基纤维素和水的糊施加到一块铜箔上，干燥，辊压并切成预定尺寸，获得所用的负极。

所用的隔板是厚 0.027mm 的微孔聚乙烯膜。

将碳酸乙烯酯与碳酸二乙酯以 1:3 摩尔比混合，并将六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ ) 溶解于混合物中，浓度为 1mol/l，制成所用的电解液。

如下所述，使用上述金属套组装圆筒状的锂蓄电池。

首先，将负极和正极叠层物（正极与负极之间插有隔板）卷绕起来，形成电极组件，使负极形成组件的最外层。将这样形成的电极组件放入上述金属套内。这样就形成了金属套与负极之间的直接连接。随后，将电解液注入金属套内。另一方面，将正极与铝质正极引线连接，该引线与用作正极终端的密封板连接。接着，用密封板密封金属套的敞开顶端。此时，在密封板与金属套的周边部位之间放入绝缘填料。

这样获得的电池 A 是 AA-尺寸的圆筒状电池，其直径为 14mm，高 50mm，电池电量为 600mAh。

对比例 1

使用常规的铝基合金形成与蓄电池 A 形状、底壁与侧壁厚度相同的金属套。使用该金属套，以与实施例 1 相同的方式装配锂蓄电池 B。用于电池 B 中的铝基合金是含有锰的铝 3003 合金。

因为将铝基合金用作电池 B 的金属套，所以电池 B 中的正极与负极之间的关系与电池 A 中的相反。因此，金属套直接与正极板连接。该电池 B 的电量是 600mAh。

电池 A 与 B 金属套的原料彼此不同。电池 A 的金属套比电池 B 的金属套

轻，因此在电池的重量能量密度方面具有优势。

此外，电池 A 的机械强度比 B 高。因此就可以使电池 A 的金属套进一步更薄，尽管实施例 1 和对比例 1 的金属套都同样地制成侧壁厚 0.4mm 和电量 600mAh。

- 5 由于金属套的原料不同，所以电池 A 比电池 B 轻约 0.5g，尽管电池 A 的电量与电池 B 相等。

下面，评价这两种电池的充电/放电循环寿命。

- 具体地说，电池 A 与 B 分别在 20℃，0.6A 或以下的电流，高达 4.2V 电压下进行恒电压和恒电流充电，接着，在 20℃，120mA 电流、下降至最终 3V 10 的电压下进行恒电流放电。该充电/放电循环重复 500 次。该循环寿命试验表明，电池 A 与 B 两者在循环高达第 500 次时都表现出很稳定的性能。由此，发现电池 A 与 B 具有基本相等的充电/放电循环寿命。在评价电池的其他性能中，没有观察到两种电池之间的显著差异。

- 由此证明，使用由含锂的镁基合金制成的通常被认为耐腐蚀性能差的金属套，可以形成能量密度和可靠性两者都更高的电池。

#### 实施例 2-29 和对比例 2-7

下面研究了用作圆筒状锂蓄电池的金属套的合金的组成。

- 在该研究中，使用表 1 所示的 Mg-Li(x) 二元合金，表 2 所示 Mg-Li(x)-X<sup>1</sup>(y) 20 三元合金，表 3 所示的 Mg-Li(x)-X<sup>1</sup>(y)-X<sup>2</sup>(z) 四元合金。在这些表中，X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 各自表示 Al、Zn、Mn、Zr、Mm 或 Y，x、y 和 z 分别表示合金中 Li、X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 的含量%(重量)，合金中的余量是 Mg。应当注意，该研究采用了与实施例 1 相同的条件，除了所用合金的组成不同外。

- 首先，采用各自成分如表 1-3 所示的合金以与实施例 1 相同的方式形成 25 金属套。其中，使用能够不出现问题形成的金属套，以与实施例 1 相同的方式制成电池。与实施例 1 相同，评价这样得到的电池。

表 1

|       | 电池 | 金属套用的合金组成(圆括号内的 x 表示 Li 含量%(重量), 余量是 Mg) |      |
|-------|----|--|------|
| 对比例 2 | C1 | Mg-Li (x)                                | x=5  |
| 实施例 2 | C2 |  | x=10 |
| 实施例 3 | C3 |  | x=15 |
| 实施例 4 | C4 |  | x=20 |
| 对比例 3 | C5 |  | x=25 |
| 对比例 4 | C6 |  | x=30 |

表 2

|        | 电池  | 金属套用的合金组成(圆括号内的 x 和 y 分别表示 Li 和 Al、Zn、Mn、Zr、Mm 或 Y 的含量%(重量), 余量为 Mg) |      |       |
|--------|-----|--|------|-------|
| 对比例 5  | D1  | Mg-Li (x)-Al (y)   | x=5  | y=1   |
| 实施例 5  | D2  |  | x=10 | y=1   |
| 实施例 6  | D3  |  | x=15 | y=1   |
| 实施例 7  | D4  |  | x=20 | y=1   |
| 对比例 6  | D5  |  | x=25 | y=1   |
| 对比例 7  | D6  |  | x=30 | y=1   |
| 实施例 8  | D7  |  | x=10 | y=0.1 |
| 实施例 9  | D8  |  | x=10 | y=0.3 |
| 实施例 10 | D9  |  | x=10 | y=2   |
| 实施例 11 | D10 |  | x=10 | y=4   |
| 实施例 12 | D11 |  | x=10 | y=6   |
| 实施例 13 | D12 | Mg-Li (x)-Zn (y)   | x=10 | y=0.1 |
| 实施例 14 | D13 |  | x=10 | y=0.3 |
| 实施例 15 | D14 |  | x=10 | y=1   |
| 实施例 16 | D15 |  | x=10 | y=2   |
| 实施例 17 | D16 |  | x=10 | y=4   |
| 实施例 18 | D17 |  | x=10 | y=6   |
| 实施例 19 | D18 | Mg-Li (x)-Mn (y)   | x=10 | y=1   |
| 实施例 20 | D19 | Mg-Li (x)-Zr (y)   | x=10 | y=1   |
| 实施例 21 | D20 | Mg-Li (x)-Mm (y)   | x=10 | y=1   |
| 实施例 22 | D21 | Mg-Li (x)-Y (y)  | x=10 | y=1   |

表 3

|        | 电池 | 金属套用的合金组成(圆括号内的 x、y 和 z 分别表示 Li、和 Al 或 Zn、和 Zn、Mn 或 Mm 的含量%(重量), 余量为 Mg) |      |       |       |
|--------|----|--|------|-------|-------|
| 实施例 23 | E1 | Mg-Li(x)-Al(y)-Zn(z)   | x=10 | y=0.2 | z=0.1 |
| 实施例 24 | E2 |  | x=10 | y=2   | z=1   |
| 实施例 25 | E3 |  | x=10 | y=2   | z=2   |
| 实施例 26 | E4 |  | x=10 | y=4   | z=1   |
| 实施例 27 | E5 |  | x=10 | y=4   | z=3   |
| 实施例 28 | E6 | Mg-Li(x)-Al(y)-Mn(z)   | x=10 | y=2   | z=1   |
| 实施例 29 | E7 | Mg-Li(x)-Zn(y)-Mm(z)   | x=10 | y=2   | z=1   |

在制造金属套的过程中, Mg-Li(x=5)合金(对应于电池 C1)在机械加工中有缺点。Mg-Li(x=10)合金(对应于电池 C2)与 Mg-Li(x=5)合金相比,表现出略微提高的加工性能,但是仍然不够。任何一种 Mg-Li(x=15 或更高)合金(对应于电池 C3-C6)都表现出良好的加工性能。

在所有的三元和四元合金中,仅 Mg-Li(x=5)-Al(y=1)三元合金(对应于电池 D1)的加工性能有缺点。

组装表 1-3 所示的所有电池(除电池 C1、C2 和 D1 外),接着以与实施例 1 相同的方式进行评价。

结果发现除了 C5、C6、D5、D6、D7、D11、D12、D17 和 E5 以外,任何一种电池都实现了充电/放电循环,未发生问题,因此表现出长的充电/放电循环寿命。

另一方面, C5、C6、D5、D6、D7、D11、D12、D17 和 E5 中的任一种电池循环 500 次后都表现出略微下降的电量。当拆开这些电池中的每一个时,都发现金属套腐蚀了。

考虑了这样得到的结果,更详细地研究了每种合金的组成。结果形成了下述结论。

粗略分类的话,有两个主要因素决定金属套用合金的组成。一个是机械加工性能,另一个是耐腐蚀性能。满足这两个要求的最佳组成,是那些含有镁作为主要组分、锂含量为 7-20%(重量)的组成。其中,镁基二元合金优选含有 12-16%(重量)锂。含有三种或多种元素的镁基多元素合金优选含有 7-15%(重



量)锂、0.3-5%(重量)元素 X, 其中元素 X 是至少一种选自 Al、Zn、Mn、Zr、Ca、Si 和稀土金属的元素。应当注意, 虽然上述表中仅显示了二元至四元合金的结果, 但是采用例如 Mg-Li(x)-Al(y)-Zn(z)-Mn(v) 五元合金其中  $x=10$ 、 $y=2$ 、 $z=0.5$  和  $v=0.5$  的电池 E8, 已证实可表现出与电池 E6 或 E7 相当的性能。

从此研究中获得了下述知识。

向镁中加入锂能够降低形成的合金的密度。已知随着加入的锂含量的增高, 可使晶体结构由  $\alpha$ -相六边形密排结构转变成  $\beta$ -相体心立方结构。该  $\beta$ -相可使合金在冷加工中的加工性能提高很大。在形成的合金中, 加入的可行的最佳锂含量约为 10-15%(重量)。

下面, 简要描述向含锂的镁基合金中加入第三种组分 X 的作用。

例如铝具有提高合金的强度和耐腐蚀性能, 但降低延展性、可压延性和耐冲击性的作用。锌提高合金的机械性能, 锰提高合金的耐腐蚀性能。硅形成金属间化合物( $Mg_2Si$ ), 因此提高合金的抗蠕变性。稀土金属元素提高合金的强度和耐腐蚀性能。

其次, 对于含锂的镁基合金, 对一般的浇铸工艺和触熔模制工艺进行了相互比较的研究。

使用高频感应炉用一般的浇铸工艺得到了含有 84.8%(重量)镁、14%(重量)锂和 1.2%(重量)铝的三元合金, 这样得到的合金进行机械轧制, 形成厚 0.5mm 的片。另一方面, 采用触熔模制工艺形成厚 0.5mm 的组成相同的合金片。

为了确定金属套的厚度限度, 这些片进行了实施例 1 所述的拉拔与熨平组合工序, 形成了各个金属套。此时, 确定底壁厚(TA)/侧壁厚(TB)比值的限度。结果, 对于由浇铸工艺得到的片, TA/TB 比值的限度基本为 1.5。另一方面, 由触熔模制工艺得到的片, 能够没有问题地得到约 2.5-3.0TA/TB 比值, 因此表现出更好的加工性能。是由裂缝、裂纹等的出现判断该限度的。上述结果证明, 由触熔模制工艺制成的合金能够形成比组成相同但是由一般浇铸工艺制成的合金壁更加薄的金属套。TA/TB 比值约为 1.1-2.0 的金属套能够具有足够减轻重量的效果。

### 30 实施例 30-32

采用圆筒状锂蓄电池, 研究了要施加到金属套内壁上防止金属套腐蚀的

金属层的种类和金属层的最佳厚度。

金属套用的合金与实施例 1 使用的相同。选择三种金属即 Ni、Cu 和 Al 作为施加到金属套内壁上的金属。在通过包覆使金属层与金属套连成一体的过程中，调节金属套制成后形成的金属层的厚度约为 10 微米。

5 首先，试验每种金属的适用性。

结果发现，分别具有 Ni 层和 Cu 层的电池 F1(对应于实施例 30)和 F2(对应于实施例 31)表现出令人满意的性能，包括稳定的充电/放电循环性能。与此不同，发现内壁上具有铝层的电池 F3(对应于实施例 32)的充电/放电循环性能不令人满意。这是因为大概铝与锂形成一种化合物，因而变脆，而且锂与铝反应后变得稳定，因此使电池的放电反应不易进行。

但是，已知的是，如果金属套与正极连接(即金属套用作正极终端)，而不是如上所述的与负极连接，那么铝用作金属层能够形成循环寿令人满意的电池。

15 实施例 33-42

根据上面获得的结果，选择 Ni 层作为金属层，进行了研究，为的是优化金属层的厚度。

制成的金属套，其内壁上的 Ni 层分别具有 0.5、1、2、5、10、15、20、25、30 和 50 微米的平均厚度。以与实施例 1 相同的方式，组装电池，接着进行充电/放电循环寿命试验。具有厚度为 0.5、1、2、5、10、15、20、25、30 和 50 微米的 Ni 层的电池在本文中分别称为电池 G1、G2、G3、G4、G5、G6、G7、G8、G9 和 G10，分别对应于实施例 33、34、35、36、37、38、39、40、41 和 42。

结果，具有厚度 0.5 微米和 1 微米 Ni 层的电池分别表现出较低的循环寿命性能，厚度越薄，循环寿命性能越差。另一方面，具有厚度为 2 微米或更厚 Ni 层的电池，就循环寿命而言是稳定的，没有出现问题。因此，Ni 层厚度的下限约为 2 微米。为了可靠地防止气孔等出现，Ni 层厚度优选 5 微米或更厚。虽然随着厚度增大，腐蚀的可能性减小，但是，Ni 层厚度的上限优选约为 20 微米，因为 Ni 层过厚会显著增大整个金属套的重量。

30 虽然将 Ni 层选为金属层，并在上述试验中通过包覆与金属套连成了一体，但 Cu 层作为金属层也是优良的，而且这种金属层能够有效地用电镀、蒸气沉

积法等代替包覆法形成。

#### 实施例 43

采用圆筒状锂蓄电池，研究了要施加到金属套内壁上的绝缘层的种类和  
5 绝缘层的最佳厚度。

选择树脂作为绝缘材料。此时，以与实施例 1 相同的方式先形成金属套。

聚乙烯细粉与羧甲基纤维素的水溶液混合，制成粘性糊料，然后施加到金属套内壁上。将这样施加的糊料在约 130℃加热干燥，结果金属套的内壁就被约厚 10 微米的聚乙烯绝缘层所覆盖。

10 这种绝缘层是均匀的，具有足够大的机械强度，而且与金属套牢固地连成一体。

以与实施例 1 相同的方式，采用这样形成的金属套组装锂蓄电池 H。此时，因为金属套的内壁由于形成在其上面的绝缘层而与负极绝缘，所以使用引线将负极和金属套连接。

15 以与实施例 1 相同的方式，进行充电/放电循环寿命试验来评价电池 H 的性能。结果，循环高达 500 次时，没有观察到有什么问题，因此证明电池 H 具有长的循环寿命。

对其他树脂的研究表明，聚丙烯表现出与聚乙烯同样优秀的效果。从循环寿命性能的角度考虑，绝缘层的厚度优选 5 微米或更厚。虽然电池的能量  
20 密度随着绝缘层厚度增大会有一定程度的降低，但是这样的绝缘层因其柔性，还由于随着充电/放电循环进行而产生的电极活性物质膨胀，还能够提供对应变松弛的有利作用。这样，即使绝缘的树脂层相当厚，也可提供有利的循环寿命。

与上述树脂相同，金属氧化物也可有效地用作绝缘层的材料。形成金属  
25 氧化物的优选方法是直接对镁基合金片的表面进行氧化。此外，用金属氧化物与树脂的混合物形成绝缘层，可有效地提高绝缘层与金属套之间的粘合性。

虽然本发明的实施例是用圆筒状锂蓄电池进行描述的，但是本发明也可有效地适用于长方形锂蓄电池。在长方形电池的制造过程中，要形成金属套的合金片最好冲成椭圆形。

30

### 实用性

如上所述，本发明可以提供可靠性高而且安全的锂蓄电池，使用能够使金属套更轻和更薄的镁基合金，通过提高要形成金属套的合金的机械加工性能并且同时提高金属套的耐腐蚀性能，就可减轻其重量，并提高其能量密度，

5 就解决了现有技术遗留下来未解决的问题。虽然本发明用目前优选的实施方式进行了描述，但是，要明白本文揭示的内容不是限制性的。毫无疑问，阅读了上述内容后，本行业内的普通技术人员会明白涉及本发明的各种改变和变化。因此，所附的权利要求覆盖所有落入本发明精神和范围内的各种改变和变化。

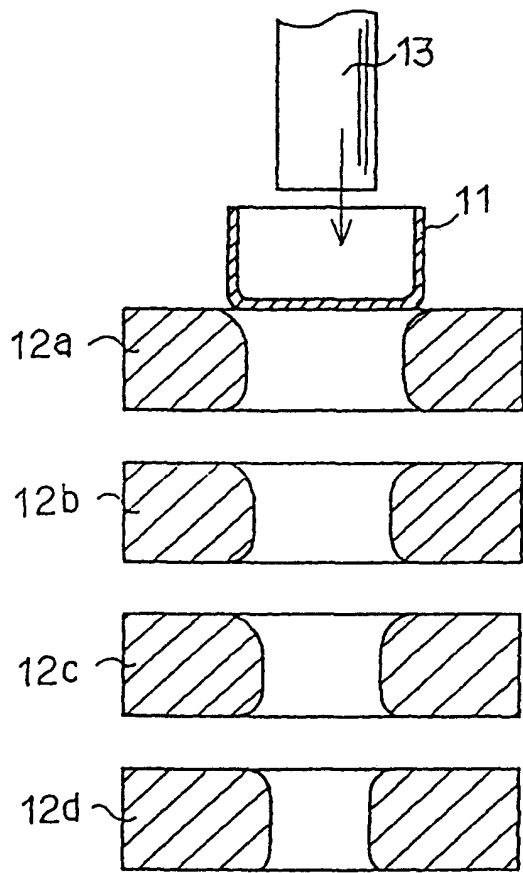


图 1

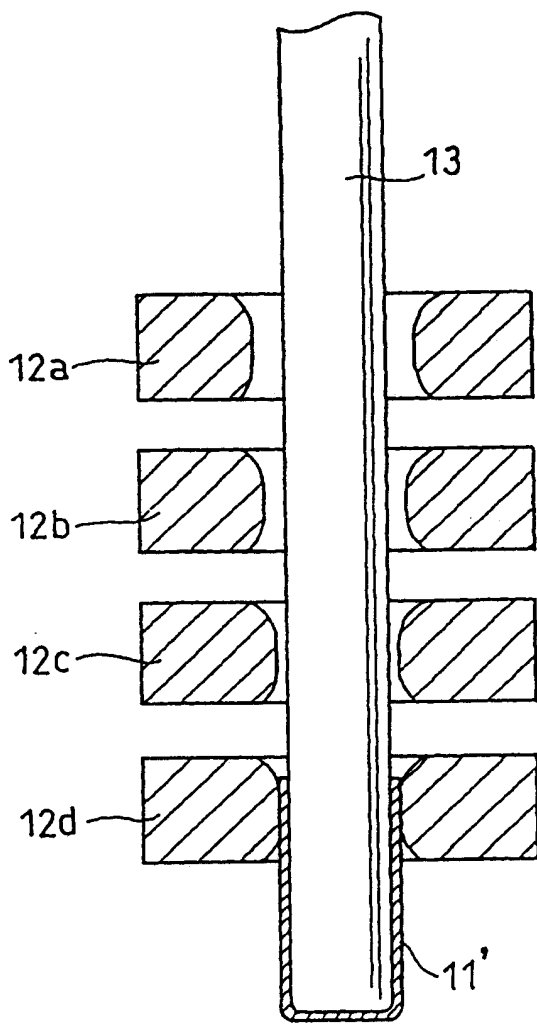


图 2

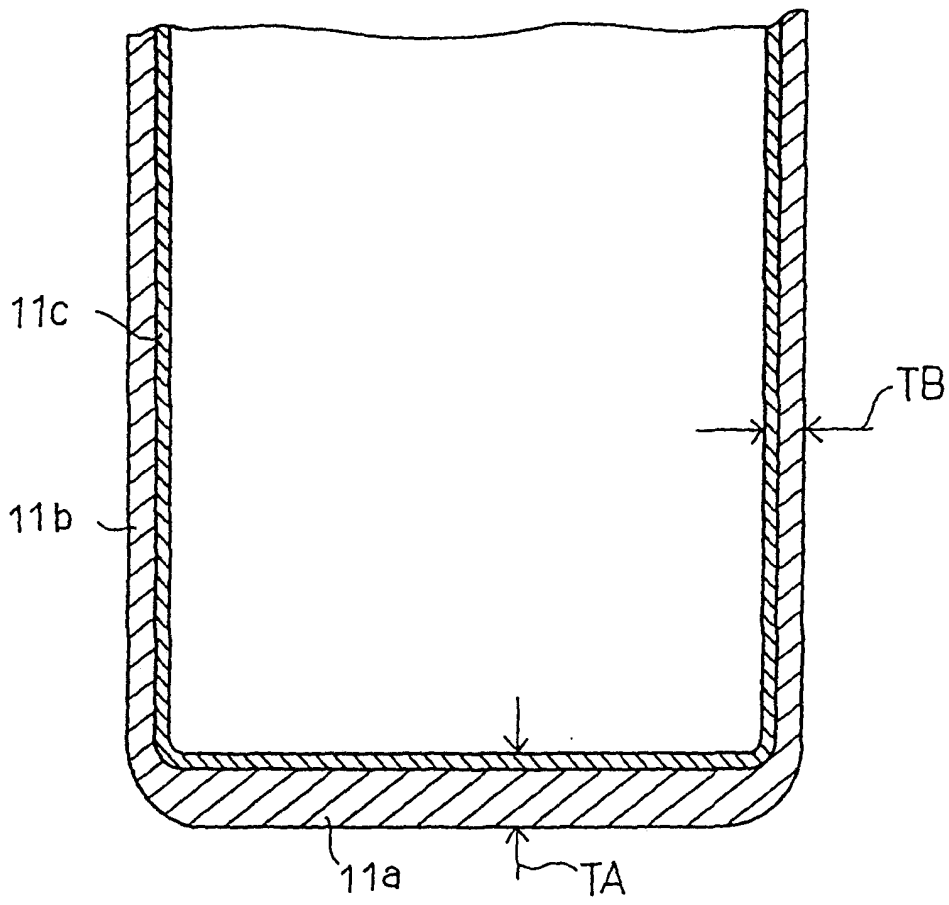


图 3

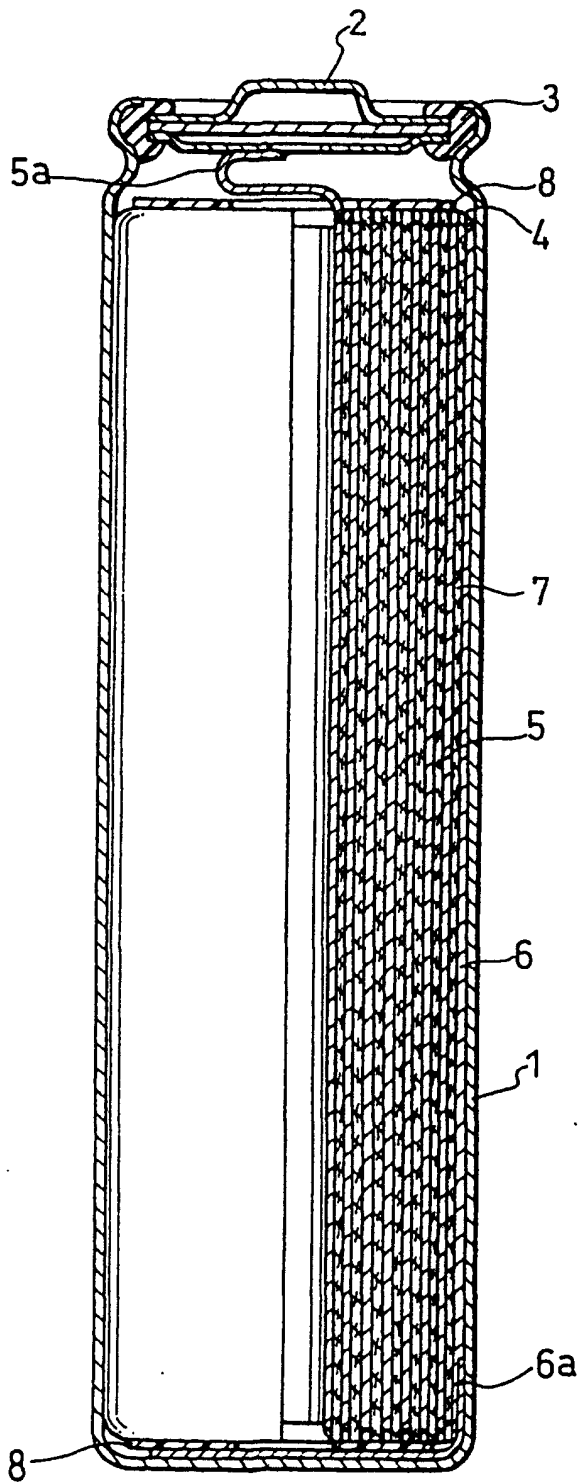


图 4