



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102439764 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080022093. 8

(22) 申请日 2010. 05. 18

(30) 优先权数据

12/467, 993 2009. 05. 18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/035266 2010. 05. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/135331 EN 2010. 11. 25

(73) 专利权人 鲍尔热尼系统公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 J·菲利普斯 S·默翰塔

C·马斯克 D·C·博斯 J·J·伍

B·L·麦金尼

(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 李跃龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/24(2006. 01)

H01M 10/30(2006. 01)

H01M 4/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101194390 A , 2008. 06. 04, 说明书第 1、14、15、26、29、32、33、48 段 .

CN 101393997 A , 2009. 03. 25, 全文 .

CN 101577347 A , 2009. 11. 11, 全文 .

CN 1947281 A , 2007. 04. 11, 说明书第 29 页第 2 段, 实施例 1.

CN 1965423 A , 2007. 05. 16, 全文 .

JP 特开平 10-144313 A , 1998. 05. 29, 说明书第 5-6、8-13 段 .

JP 昭 58-218761 A , 1983. 12. 20, 全文 .

US 2003/0190524 A1 , 2003. 10. 09, 全文 .

US 3951687 A , 1976. 04. 20, 全文 .

审查员 付花荣

权利要求书1页 说明书14页 附图6页

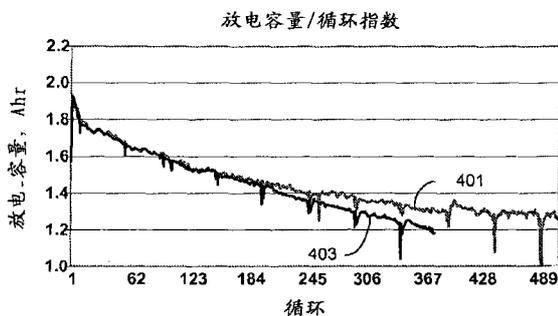
(54) 发明名称

用于可再充电锌蓄电池的涂糊的锌电极

(57) 摘要

一种用于可再充电锌碱性电化学电池负极的活性材料由涂覆有锡和 / 或铅的锌金属颗粒制成。可通过向含有锌颗粒、增稠剂和水的浆料添加铅和锡盐涂覆锌颗粒。然后添加其余锌电极组分如氧化锌 (ZnO), 氧化铋 (Bi2O3), 分散剂和粘结剂如 Teflon。得到的浆料 / 糊料具有稳定的粘度, 且在锌电极制造中便于加工。此外, 当钴存在于电解质中时, 锌电极不易产生气体。由根据本发明制备的电极制造的电池显示出显著较少的氢气析出, 比常规电池减少 60-80% 之多。由于锌导电基体保持完整和自放电减少, 因此循环寿命和贮存寿命也得以提高。

CN 102439764 B



1. 一种可再充电镍锌电池,包含:  
具有锌粉末颗粒的锌负电极,其中所述锌粉末颗粒的尺寸小于 100 微米,并且涂覆有锡和 / 或铅;以及  
镍正电极,该镍正电极包含钴金属和 / 或钴化合物,  
其中锡如果存在则占锌负电极干燥糊料重量的小于 1%,且其中铅如果存在则占锌负电极干燥糊料重量的小于 0.05%。
2. 权利要求 1 所述的镍锌电池,其中锌负电极还包含氧化锌、氧化铋和粘结剂。
3. 权利要求 1 所述的镍锌电池,其中所述镍正电极包含涂覆有钴化合物的氢氧化镍颗粒,其中所述钴化合物为氧化钴、氢氧化钴,和 / 或羟基氧化钴。
4. 权利要求 1 所述的镍锌电池,其中钴金属和 / 或钴化合物包含钴金属、氧化钴、氢氧化钴,和 / 或羟基氧化钴的颗粒,其中正电极进一步包含氢氧化镍颗粒。
5. 权利要求 1 所述的镍锌电池,其中锌粉末颗粒的尺寸小于 40 微米。
6. 权利要求 1 所述的镍锌电池,其中锌粉末颗粒包含具有铋和 / 或钢的锌合金。
7. 权利要求 6 所述的镍锌电池,其中包含具有铋和 / 或钢的锌合金的锌粉末颗粒的尺寸小于 40 微米。

## 用于可再充电锌蓄电池的涂糊的锌电极

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求,2009年5月18日提交的,名称为“PASTED ZINC ELECTRODE FORRECHARGEABLE NICKEL-ZINC BATTERIES”美国专利申请 No. 12/467,993 的优先权,在此为所有目的引入其全部内容。

### 发明领域

[0003] 本申请涉及一种可再充电蓄电池,特别是可再充电镍锌蓄电池。更具体的,本申请涉及用于可再充电镍锌蓄电池的锌负电极的组合物和制备方法。

### 背景技术

[0004] 无线便携设备如电动工具的普及增加了高能量密度(同样可提供高功率)的可再充电蓄电池的需要和要求。随着功率和能量密度要求的提高,对高循环寿命可再充电电极的需更也增加。碱性锌电极以高电压、低当量和低成本闻名。与充电和放电过程相关的快速电动力学使锌电极可同时提供高功率和高能量密度。

[0005] 与锌电极相关的低氧化还原电位使电极在氢析出方面不稳定。使用锌的一次碱性蓄电池通过使锌与特定元素合金化以及使用气体抑制剂来解决这个问题。与锌接触的材料纯度很重要,也限制了锌暴露于任何氢析出催化剂的程度。一次和可再充电电池起始材料的差别影响到防腐蚀途径的技术和有效性。锌一次蓄电池制备为充电状态,而锌二次蓄电池则制备为深放电态。在锌一次蓄电池中,活性材料为用 100 至 300 微米的颗粒形成的凝胶粉末状的金属锌。在锌二次蓄电池中,活性材料为含有少量锌金属,颗粒尺寸在 0.2 到 0.3 微米之间的氧化锌(ZnO)。可再充电电池负电极中所使用的小氧化锌颗粒的尺寸导致为一次蓄电池中使用的锌电极中颗粒的两倍数量级的表面积。一旦在起始充电后化成时,二次蓄电池中的腐蚀速率明显较高。继续寻求可再充电锌电极组合物和生产工艺的改进,以尽量减少腐蚀和提高可制造性。

### 发明内容

[0006] 用于可再充电锌碱性电化学电池的负电极的活性材料由涂覆有锡和/或铅的锌金属颗粒制成。锌颗粒可通过向含有锌颗粒、增稠剂和水的混合物中添加铅和锡的盐进行涂覆。然后添加其余锌电极组分例如氧化锌(ZnO),氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ),分散剂,以及粘结剂如聚四氟乙烯(Teflon)。在氧化锌以及其它电极组分的存在下,可涂覆金属锌。得到的浆料/糊料具有稳定的粘度,在锌电极制造的过程中容易操作。此外,电解质中存在钴时,锌电极很不容易释气。较之常规电池,由根据本发明生产的电极制造的电池,显示出少得多的释氢,减少高达 60-80%。由于锌导电基体保持完整且自放电减少,所以循环寿命和贮存寿命同样得以提高。

[0007] 在一个方面,本发明涉及一种具有锌负电极的镍锌电池。电极包括涂覆有铅、锡或者二者的锌粉末颗粒,其尺寸小于约 100 微米,小于约 40 微米,约 25 微米或约 5-15 微米。

向电极中添加金属锌颗粒以在循环中产生和保持导电基体。比锌更具惰性的铅和锡在锌电位下不会放电,并将防护其涂覆的锌颗粒。电极在放电中可保持较好的连通性。仅使用少量的铅和锡。根据不同的实施方案,铅可能小于锌电极活性材料的约 0.05%,且锡可能小于锌电极活性材料的约 1%。镍锌电池还包括镍正电极。正电极可含有钴和 / 或钴化合物,可将其涂覆于氢氧化镍颗粒上,或以钴金属、钴氧化物、氢氧化钴、羟基氧化钴、和 / 或其它钴化合物形式分别添加至正电极。正电极还可包括未涂覆的氢氧化镍颗粒。

[0008] 本发明的另一方面涉及一种制备用于镍锌电池的锌负电极的方法。该方法包括:将铅和 / 或锡涂覆于锌金属颗粒上(优选在浆料中),使用锌颗粒形成活性材料浆料 / 糊料,并将活性材料纳入锌电极中。根据不同实施方案,将至少一种可溶性锡盐和至少一种可溶性铅盐添加至液体介质(优选为水)中的锌金属颗粒以涂覆锌颗粒。液体介质还可包括增稠剂(触变剂),和 / 或粘合剂。可使锡和铅涂覆锌颗粒。锡盐可为硫酸锡、醋酸锡、氟硼酸锡、氯化锡、和硝酸锡中的一种或多种。铅盐可为醋酸铅、氯化铅、氟硼酸铅、或硝酸铅中的一种或多种。涂覆操作可得到可用于形成活性材料的浆料。在一些实施方案中,在被加入活性材料前可将浆料进行处理。例如,可将浆料浓缩、加热或洗涤。锌颗粒浆料也可包括溶液中一些残余的锡和铅盐。残余锡和铅盐可随后涂覆电化学形成的锌(电池化成后),以进一步的防护锌免于腐蚀。

[0009] 用锌颗粒浆料形成活性材料浆料 / 糊料。将其余锌电极组分加入浆料中。这些组分可包括氧化锌,氧化铋,分散剂,粘合剂和液体。还可包含其它添加剂,例如不溶性的腐蚀抑制剂。这些组分在加入浆料时可为预搅拌的粉末形式,从而形成混合后可加工的浆料或糊料。制备负电极的一个方面是在制备时间段内浆料和糊料的稳定性。浆料 / 糊料需要在从浆料制备到涂糊于基材上的时间段内稳定,该过程可能需要 4-6 个小时或更多。发现添加微量的铅和锡可以令浆料 / 糊料稳定。在某些实施方案中,可分别添加可溶性铅和锡。例如,预溶解的锡盐溶液可在其余锌电极组分之后添加到活性材料糊料中。糊料中的铅浓度最高可达约 0.05 重量%,锡浓度最高可达约 1 重量%。

[0010] 在 60°C 温度下的测试显示在电池并入锌电极时,因完全充电的电池中锌的腐蚀导致的释气减少了 60-80%。较少的释气减少了自放电和电池中的压力,这导致了降低的电解质渗漏和可见的膨胀。

[0011] 在制备中将锌颗粒加入电极以在循环中产生和保持电极中的导电基体。使用的金属锌颗粒大于氧化锌颗粒,并且尺寸小于约 100 微米,或小于 40 微米。金属锌颗粒的尺寸可防止完全放电以留下完整的内部核心,虽然其金属特性由于绝缘的表面氧化物而损失连通性。在锌颗粒表面上保持惰性但导电的层即锡和铅将有利于保持锌颗粒的完整性。

[0012] 在另一个方面,本发明涉及所制造的锌电极。电极包括导电基材层和活性材料层,该活性材料层具有氧化锌、涂覆有铅和 / 或锡的锌颗粒,氧化铋和粘合剂。可使用本文所述的方法涂覆锌颗粒,或使用特定量铅和 / 或锡预涂覆而得到。活性材料中的铅浓度可能为最大约 0.05 重量%,锡浓度可能为最大约 1 重量%。

[0013] 参照相应附图在下面进一步讨论这些以及其它特征和优点。

## 附图说明

[0014] 图 1A 为适于结合本发明不同实施方案的圆柱形蓄电池组电池的分解图。

[0015] 图 1B 为适于结合本发明不同实施方案的圆柱形蓄电池组电池的横截面图。

[0016] 图 2 为分隔体的不同层的横截面图。

[0017] 图 3 为对比在锌颗粒上具有和不具有锡和铅涂层的负极活性材料糊料的粘度图。

[0018] 图 4A 为显示铅对在碱性溶液中锌的腐蚀速率的影响的柱形图。

[0019] 图 4B 为显示铅对在具有钴的碱性溶液中锌腐蚀速率的影响的柱形图。

[0020] 图 5 为显示对于负极糊料中不同量锡和铅的腐蚀减少百分数。

[0021] 图 6A 为具有涂覆铅的锌颗粒的电池和具有未涂覆的锌颗粒的对照电池的放电容量图。

[0022] 图 6B 为具有涂覆锡的锌颗粒的电池和具有未涂覆的锌颗粒的对照电池的放电容量图。

[0023] 图 7 为具有涂覆铅和锡的锌颗粒的电池和具有未涂覆的锌颗粒的对照电池的放电容量图。

[0024] 本发明详细说明

[0025] 在制备锌-氧化锌负电极的上下文和用于镍锌电池的锌-氧化锌负极活性材料的上下文中公开了本发明的实施方案。本领域技术人员可意识到,下述本发明详细说明仅为解释性的,并不意图以任何方式为限定性的。本发明其它实施方案可向本领域技术人员容易的表明本公开的优势。例如,本发明可用于其它可再充电蓄电池,如银-锌或锌-空气蓄电池。在本文中,术语“蓄电池 (battery)”和“电池 (cell)”可互换使用。

[0026] 介绍

[0027] 本发明提供一种制备用于可再充电锌电池中的负电极的改进方法。本发明使制备过程更加可控。本发明所得到的可再充电电池具有下述特点的一个或几个:长的贮存寿命、长的循环寿命、低的渗漏以及极少或没有鼓胀。

[0028] 常规镍正电极包括活性材料中的钴颗粒。钴颗粒以钴金属和/或氧化钴(或者有时为氢氧化钴或羟基氧化钴)的形式提供。本发明人意识到,在完成电池的化成过程之前,溶解的钴可能从正电极迁移。迁移可发生在向电池填充电解质和施用第一次充电之间的时间段内,或者在作为电化学电池化成过程的一部分的第一次充电期间。相比涂糊的正电极,钴迁移对烧结的正电极具有较少问题。钴的来源也影响其是否会溶解于电解质中并且迁移至正电极。通常,相比涂覆在其它颗粒上或并入其它颗粒(例如组成典型正电极的氢氧化镍颗粒)的钴,自由添加的钴/钴化合物更容易迁移。本发明人发现钴在负电极处可以催化负电极中的氢析出。本发明的一个特定特征是减弱钴的这种催化效果。

[0029] 已研发出密封的可再充电 Ni-Zn 蓄电池用于高功率应用场合,如电动工具和混合电动车。这些蓄电池显示特殊的高倍率充电能力和放电能力以及超过 2000W/kg 的最大功率密度。通过在蓄电池工作和存储期间加速氢析出,可溶性钴物质对该类蓄电池的影响是尤其有害的。加速的氢析出可导致多电池的蓄电池中电池-电池间的不均衡,并可能促进枝晶短路的发生,这可导致早期失效。

[0030] 已研制碱性电解质以检查枝晶生长,但在钴污染存在下其效果被减弱。在 Jeffrey Phillips 的名为“Electrolyte Composition For Nickel-Zinc Batteries”美国专利公开 US20060127761 中公开用于可再充电镍-锌蓄电池的先进碱性电解质的例子,在此将其引入本文。

[0031] 镍锌蓄电池的电化反应

[0032] 对于碱性电化学电池中氢氧化镍正电极的充电过程由以下反应主导：

[0033]  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$  (1)

[0034] 碱性电解质作为锌电极中的离子载体。在可再充电的锌电极中，起始活性材料为 ZnO 粉末或锌和氧化锌粉末的混合物。ZnO 粉末溶解在 KOH 溶液中以形成锌酸盐 ( $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ )，其在充电过程中还原为锌金属。锌电极处的反应可写为如下：

[0035]  $\text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  (2)

[0036] 和

[0037]  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$  (3)

[0038] 因此，负电极处的净电极反应为：

[0039]  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^-$  (4)

[0040] 因而，总的 Ni/Zn 蓄电池反应可表达为：

[0041]  $\text{Zn} + 2\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$  (5)

[0042] 锌电极放电过程中，金属锌给出电子以形成锌酸盐。同时，KOH 溶液中锌酸盐的浓度增加。锌酸盐浓度的增加导致锌酸盐析出以形成 ZnO，如反应 103 所示。经过多次充电和放电循环，在锌电极处发生的这些转变和聚集是电极活性最终损失的主要因素。在先引用的 Jeffrey Phillips 名称为“Method of Manufacturing Nickel Zinc Batteries”的美国专利公开 US20060207084 以及美国专利公开 US20060127761 公开了在 Ni-Zn 蓄电池中消除分隔体中锌酸盐聚集的技术改进。

[0043] 镍蓄电池和蓄电池部件

[0044] 图 1A 及 1B 是根据本发明实施方案的柱形动力电池的主要部件的示意图，而图 1A 显示了电池的分解图。在柱形组件 101（也称为“卷绕体”）中提供了交替的电极和电解质的层。将柱形组件或卷绕体 101 定位在罐体 113 或其它容器中。将负集流盘 103 和正集流盘 105 连接到柱形组件 101 的相对端。负集流盘和正集流盘用作内部端子，而负集流盘与负电极电连接，且正集流盘与正电极电连接。盖体 109 和罐体 113 用作外部端子。在描述的实施方案中，负集流盘 103 包括用于将负集流盘 103 连接到盖体 109 的接头 107。将正集流盘 105 焊接或用其它方式电连接到罐体 113。在其它的实施方案中，负集流盘连接到罐体且正集流盘连接到盖体。

[0045] 正集流盘 103 和负集流盘 105 显示有穿孔，这可用来促进到卷绕体的结合和 / 或电解质从电池一部分到另一部分的通路。在其它的实施方案中，所述盘可使用槽（径向或周向）、沟或其它结构，以促进结合和 / 或电解质分布。

[0046] 柔性垫片 111 置于环绕卷边 115 上，沿罐体 113 的上方部分的周边，临近盖体 109 提供该柔性垫片 111。垫片 111 用于电隔离罐体 113 与盖体 109。在一些实施方案中，卷边 115（垫片 111 位于其上）涂覆有聚合物涂层。垫片可以由任何将盖体与罐体电隔离的材料制成。优选地，该材料在高温下并不明显变形；一种这样的材料是尼龙。在其它的实施方案中，使用相对疏水性材料以减少驱动力可能是需要的，该驱动力引起碱性电解质蠕流 (creep)，并最终在缝或其它可用出口位置处从电池中泄漏。润湿性较低的材料例子是聚丙烯。

[0047] 在用电解质填充罐体或其它容器后，将容器密封以便从环境中隔离电极和电解

质,如图 1B 所示。通常通过卷曲法密封垫片。在一些实施方案中,使用密封剂以防止泄漏。合适密封剂的例子包括沥青密封剂、焦油和可从 Cognis of Cincinnati OH 获得的 **VERSAMID®**。

[0048] 在一些实施方案中,对电池进行配置以便在电解质“贫液”状态下工作。此外,在某些实施方案中,本发明的镍-锌电池使用贫液电解质规格体(format)。这样的电池相对于活性电极材料的量具有相对低量的电解质。它们可以很容易地区别于在电池内部区域具有自由的液体电解质的富液电池。正如在 2005 年 4 月 26 日提交的,名为“Nickel Zinc Battery Design”的美国专利申请 No. US2006-0240317A1 中(通过引用将其并入本文)所述,出于多种原因,可能需要使电池在贫液条件下工作。通常将贫液电池理解为这样电池:在电池的电极堆垛体中的总空隙体积没有被电解质完全占据。在一个典型的实施例中,在电解质填充后的贫液电池的空隙体积可以是填充前的总空隙体积的至少约 10%。

[0049] 本发明的蓄电池组电池可以具有多种不同形状和尺寸中的任一种。例如,本发明的柱形电池可有常规 AAA 电池、AA 电池、A 电池、C 电池等的直径和长度。在某些应用中,定制的电池设计是合适的。在一个具体实施方案中,电池的尺寸是直径为 22mm 且长度为 43mm 的亚-C 的电池尺寸。请注意,本发明也可适用于在相对小的棱形电池规格体,以及适用于各种非便携式应用的各种较大的规格体电池。通常用于例如电动工具或草坪工具的蓄电池组的外形将决定蓄电池组电池的尺寸和形状。本发明还涉及蓄电池组,其包括本发明的一个或多个镍锌蓄电池组电池和适当的外壳、触点、导电线,以允许在电装置中充电和放电。

[0050] 请注意,在图 1A 及 1B 中显示的实施方案具有与常规 Ni-Cd 电池相反的极性,因为盖体是负性的而罐体是正性的。在常规动力电池中,电池的极性是这样的:盖体是正性而罐体或容器是负性的。也就是说,电池组件的正电极与盖体电连接而电池组件的负电极与容纳电池组件的罐体电连接。在本发明的一些实施方案中,包括图 1A 及 1B 所示的实施方案,电池的极性与常规的电池的极性是相反的。因此,负电极与盖体电连接,正电极与罐体电连接。应当理解,在本发明的某些实施方案中,极性保持与常规设计相同,即具有正盖体。

[0051] 罐体可以是用作最终电池的外部包壳或壳体的容器。在常规的电池中,罐体是负性端子,其是典型的镀镍钢。正如所指出的,罐体可是负性端子或正性端子。在罐体是负性的实施方案中,罐体材料可具有与用于常规镍镉蓄电池的组成类似的组成,例如钢,只要该材料涂覆有与锌电极电位兼容的另一材料即可。例如,负性罐体可涂覆有例如铜的材料以防止腐蚀。在罐体是正性的而盖体负性的实施方案中,罐体可具有与用于常规镍-镉电池的组成类似的组成,通常为镀镍钢。

[0052] 在一些实施方案中,罐体内部可涂覆有材料以便有助于氢复合。可使用任何催化氢复合的材料。这样的材料的例子是氧化银。

[0053] 排气盖体

[0054] 虽然电池通常从环境中密封,但可允许电池从蓄电池排出在充电和放电期间产生的气体。典型的镍镉电池在约 200 磅每平方英寸 (PSI) 的压力下排出气体。在一些实施方案中,对镍锌电池进行设计以便在此压力甚至更高压力(例如高达约 300PSI)下工作而无需排气。这可促进在电池内产生的任何氧和氢的复合。在某些实施方案中,将电池构建成维持高达约 450 PSI 或甚至高达约 600PSI 的内部压力。在其它的实施方案中,对镍锌电池进行设计以便在相对低的压力下排出气体。当设计促进电池内的氢和/或氧气体的受控释

放而无其复合时,这可以是合适的。

[0055] 在以下专利申请(出于所有目的通过引用将其并入本文)中可以找到通风盖体和盘以及支撑基材本身的结构的一些细节:2006年4月25日提交的PCT/US2006/015807和2004年8月17日提交的PCT/US2004/026859(公开W02005/020353 A3)。

[0056] 电极和分隔体结构

[0057] 图2显示了可用于卷绕体或棱柱形电池结构中的负电极-分隔体-正电极夹层结构中的层。分隔体205将负电极(部件201和203)从正电极(部件207和209)机械和电分离,同时允许离子电流在电极之间流动。负电极包括电化学活性层201和电极基材203。锌负电极的电化学活性层201通常包括氧化锌和/或锌金属作为电化学活性材料。层201还可包括其它添加剂或电化学活性化合物例如锌酸钙、氧化铋、氧化铝、氧化镧、羟乙基纤维素和分散剂。将在下面详细描述根据特定实施方案的锌负电极组合物。

[0058] 负电极基材203应与负电极材料201电化学地相兼容。如上所述,电极基材可具有穿孔金属板、板网、金属泡沫或图形化的连续金属板的结构。在一些实施方案中,基材为仅金属层例如金属箔。

[0059] 在分隔体205的另一侧上与负电极相对的是正电极。正电极还包括电化学活性层207和电极基材209。正电极的层207可包括氢化镍、氧化镍和/或羟基氧化镍作为电化学活性材料,以及本文所述的各种添加剂。例如,电极基材209可以是镍金属泡沫基体或镍金属板。请注意,如果使用镍泡沫基体,则层907将形成一个连续电极。

[0060] 分隔体

[0061] 通常,分隔体将具有小的孔隙。在某些实施方案中,分隔体包括多个层。孔隙和/或层叠结构可对锌枝晶提供弯曲的路径,因此有效地阻止穿过和因枝晶引起的短路。优选地,多孔分隔体具有约1.5-10,更优选约2-5的弯曲度。平均气孔直径优选为至多约0.2微米,更优选约0.02-0.1微米。此外,孔隙尺寸在分隔体中优选是很均匀的。在具体实施方案中,分隔体具有约35-55%的孔隙率,而一种优选的材料具有45%的孔隙率和0.1微米的孔隙尺寸。

[0062] 在优选的实施方案中,分隔体包含至少两个层(优选刚好2个层),即用于阻止锌穿过的屏障层和用于保持电池被电解质湿润的润湿层,从而允许离子电流流过。对于在临近的电极层之间仅使用单一分隔体材料的镍镉电池,通常并非如此。

[0063] 可通过维持正电极尽可能湿润而负电极相对干燥来有利于电池性能。因此,在一些实施方案中,屏障层位于负电极临近而润湿层位于正电极临近。这种布置通过维护电解质与正电极紧密接触改善了电池性能。

[0064] 在其它的实施方案中,润湿层位于负电极临近而屏障层位于正电极临近。这种布置通过促进氧经过电解质传送到负电极来促进负电极处的氧复合。

[0065] 屏障层典型是微孔膜片。可使用任何离子性导电的微孔膜片。通常,聚烯烃有约30-80%的孔隙率,且约0.005-0.3微米的平均孔隙尺寸将是合适的。在优选的实施方案中,屏障层是微孔聚丙烯。屏障层通常为约0.5-4密耳厚,更优选约1-3密耳厚。

[0066] 可用任何适当的可润湿分隔体材料制成润湿层。润湿层通常具有相对较高的孔隙率,例如约50-85%的孔隙率。例子包括聚酰胺材料例如尼龙基的,以及可润湿的聚乙烯和聚丙烯材料。在一些实施方案中,润湿层为约1-10密耳厚,更优选约3-6密耳厚。可用作润

湿材料的单独材料的例子包括 NKK VL100 (NKK Corporation, Tokyo, Japan), Freudenberg FS2213E, Scimat 650/45 (SciMAT Limited, Swindon, UK), 和 Vilene FV4365。

[0067] 可使用在现有技术中已知的其它分隔体材料。如上所述, 尼龙基材料及微孔聚烯烃 (如聚乙烯, 聚丙烯) 经常是很合适的。

[0068] 在电极 / 分隔体设计中的另一考虑事项是: 以具有与电极和集流板相同宽度的简单板的形式提供分隔体还是在分隔体层中埋入一个或两个电极。在后一实施例中, 分隔体用作电极板之一的“袋子”, 有效地包封了电极层。在一些实施方案中, 在分隔体层中包封负电极将有助于防止枝晶的形成。然而, 在其它的实施方案中, 使用屏障层板而不包封电极足以进行防护以免于枝晶渗透。

[0069] 电解质

[0070] 在一些涉及镍 - 锌电池的实施方案中, 电解质组合物限制了枝晶的形成和锌电极中其它材料再分布的形式。在 1993 年 6 月 1 日授予 M. Eisenberg 的美国专利 No. 5, 215, 836 中公开了适宜的电解质的例子, 通过引用将其并入本文。在一些情况下, 电解质包括: (1) 碱或碱土氢氧化物, (2) 可溶性碱或碱土氟化物, 和 (3) 硼酸盐, 砷酸盐, 和 / 或磷酸盐 (如硼酸钾、偏硼酸钾、硼酸钠、偏硼酸钠, 和 / 或钠或钾的磷酸盐)。在一个特定的实施方案中, 电解质包含约 4.5 到 10 当量 / 升氢氧化钾、约 2 至 6 当量 / 升硼酸或偏硼酸钠以及约 0.01 至 1 当量氟化钾。用于高倍率应用的具体优选的电解质包含约 8.5 当量 / 升氢氧化物、约 4.5 当量的硼酸和约 0.2 当量的氟化钾。

[0071] 本发明不限于 Eisenberg 专利中公开的电解质组合物。通常, 任何符合对本申请规定标准的电解质组合物都将胜任。假设需要高功率应用, 那么电解质就应具有很好的导电性。如果需要长循环寿命, 则电解质应抗枝晶形成。在本发明中, 含硼酸盐和 / 或氟化物的 KOH 电解质与合适的分隔体层一起使用减少枝晶的形成, 因而得到更耐用和长寿命的动力电池。

[0072] 在一个具体实施方案中, 电解质组合物包括过量约 3-5 当量 / 升的氢氧化物 (如 KOH、NaOH、和 / 或 LiOH)。这假设负电极为基于锌氧化物的电极。对锌酸钙负电极而言, 替代的电解质配制剂可能恰当。在一个实施方案中, 用于锌酸钙的适当电解质具有如下组成: 约 15 至 25 重量% 氢化钾, 约 0.5 至 5.0 重量% 氢氧化锂。

[0073] 根据不同的实施方案, 电解质可包含液体和凝胶。凝胶电解质可包含增稠剂, 例如可从 Cleveland, OH 的 Noveon 购得的 **CARBOPOL®**。在一个优选实施方案中, 活性电解质的一部分为凝胶形式。在一个具体实施方案中, 约 5-25 重量% 的电解质以凝胶形式提供, 且凝胶组分包含约 1-2 重量% 的 **CARBOPOL®**。

[0074] 在一些情况下, 电解质可能含有相对较高浓度的磷酸根离子, 如在先引用的美国专利公开 US20060127761 所述。

[0075] 负电极

[0076] 用于镍 - 锌电池的负电极包括一个或多个锌或锌酸盐离子的电活性源, 该电活性源任选地与一种或多种其它材料例如导电增强材料、腐蚀抑制剂、润湿剂等结合, 如下所述。当制成电极时, 将对其进行某些物理、化学以及形态特征 (如库仑容量)、活性锌的化学组成、孔隙率、弯曲度等的表征。

[0077] 在一些实施方案中, 电化学活性锌源可包括以下组分中的一种或多种: 氧化锌、锌

酸钙、锌金属、以及各种锌合金。任何这些材料都可以在制造期间提供和 / 或在常规电池循环期间产生。作为特殊的实施例,考虑了可从含有例如氧化钙和氧化锌的糊料或浆料产生的锌酸钙。在循环期间,金属锌颗粒可产生并保持导电基体。

[0078] 如果采用锌合金,则它可在某些实施方案中包括铋和 / 或镉。在某些实施方案中,它可包括至多约 20ppm 的铅,而在其他实施方案中可包括至多约 10ppm 的铅。满足该组成要求的商购锌合金源是由 Noranda Corporation of Canada 提供的 PG101。

[0079] 锌活性材料可以按粉末、细粒组合物等形式存在。优选地,用于锌电极糊料配制剂的每一组分均具有相对小的颗粒尺寸。这是为了减少颗粒可穿过或以其它方式损害正电极和负电极之间分隔体的可能性。

[0080] 除了(一种或多种)电化学活性锌组分外,负电极还可以包括一种或多种其它材料,所述材料促进或以其它方式影响电极内的特定过程,例如离子传递、电子传递(如该材料提高导电性)、润湿性、孔隙率,结构完整性(例如结合性)、释气、活性材料的溶解度、屏障性能(例如减少离开电极的锌量)、腐蚀抑制等。

[0081] 例如,在一些实施方案中,负电极包括氧化物例如氧化铋、氧化镉、和 / 或氧化铝。氧化铋和氧化镉可与锌相互反应并减少电极处的释气。可以按约 1-10% 的浓度提供氧化铋,以干的负电极配制剂的重量计。它可促进氢和氧的复合。氧化镉可以按约 0.05-1% 的浓度存在,以干的负电极配制剂的重量计。可以按约 1-5% 的浓度提供氧化铝,以干的负电极配制剂的重量计。

[0082] 在某些实施方案中,可包括一种或多种添加剂以改善锌电活性材料的耐腐蚀性,从而有利于长的贮存寿命。贮存寿命对于蓄电池组电池的商业成功或失败可为至关重要的。意识到蓄电池是固有地化学不稳定的装置,可采取措施将电池部件包括负电极保持在它们在化学方面有用形式。当经过数星期或数月而未使用,电极材料腐蚀或以其它方式在很大程度上劣化,它们的价值因短的贮存寿命变得受限。本发明人发现添加少量铅和锡对改善锌的抗腐蚀性很有效。

[0083] Chireau 等在 U. S. 专利 No. 4, 118, 551 中论述了使用铅和镉的盐以减少锌的腐蚀。添加铅和锡的本方法不仅减少了锌的腐蚀,也改善了循环寿命和用于制备负电极的加工混合物(如浆料或糊料)的稳定性。这利用比 Chireau 中公开的量低得多的铅得以实现。在本方法中,典型的铅添加仅为 0.02 重量%,而在 Chireau 中该量约为 1 重量%。

[0084] 根据不同实施方案,通过首先处理锌颗粒,混合其余的糊料成分,以及将糊料纳入锌电极中来制备锌负电极。可在第一步骤中将铅和 / 或锡涂覆到锌颗粒上。在液体介质(优选为水)中向锌颗粒添加可溶的铅源和 / 或可溶的锡源。还可添加粘结剂和分散剂以产生涂覆的锌颗粒浆料。可溶性铅可为醋酸铅、氯化铅、氟硼酸铅和硝酸铅中的一种或多种。可溶性锡可为硫酸锡、醋酸锡、氯化锡、氟硼酸锡和硝酸锡中的一种或多种。可在预混合物中一起添加可溶性铅和锡,或者以粉末或预先溶解的形式分别添加。在一些实施方案中,涂覆的锌颗粒可预先制得,且本发明的方法免除了起始处理操作。

[0085] 在特定的实施方案中,用于负电极中的未涂覆的锌金属(或锌合金)粉末颗粒的尺寸小于约 40 微米,或小于约 25 微米,或者为约 5-15 微米。在一些情况下,它们可通过筛网选择尺寸。因此,锌颗粒的“尺寸”通常可以视为颗粒的最小尺度,因为颗粒还可具有许多不同的形状和长宽比。合适的锌合金颗粒包括铅、铋和镉的锌合金。

[0086] 在涂覆操作后,可完全或部分涂覆锌金属颗粒。铅涂层可小于涂覆锌颗粒的约 0.25 重量%。锡涂层可小于约 5%,以涂覆颗粒的重量计。锌金属颗粒可为 5-30%或约 20%,以干燥糊料的重量计。因而,干燥糊料中的铅浓度可小于约 0.08%或小于约 0.05%,而锌涂层小于约 1.5%或小于约 1 重量%,以干燥糊料的重量计。

[0087] 在可溶物质(锡和/或铅)完全溶解后,使涂覆反应经过足够的时间,并且达到所需的一致性,其余的锌电极组分可混合到浆料或糊料中。注意,一些溶解的铅和锡盐可保留在浆料中。保留的锌电极组分包括氧化锌,以及任选的氧化铋、氧化铝、铟和氟化钾或者钙。在该阶段可添加更多的锌颗粒。这些保留的锌电极组分可以以粉末的形式预先混合。负极糊料或浆料是如此形成的,并且用于涂覆负电极基材。在该糊料中,铅优选在 0 重量%到约 0.05 重量%之间。锡在 0 重量%到约 1 重量%之间。

[0088] 在一些实施方案中,上述各种操作可以变化而不影响结果。例如,可采用该方法的变体以减少糊料的团聚。一些实施方案中,使团聚减少的方法包括首先在搅拌器中一起混合粘结剂、分散剂和乙酸铅例如约 5 分钟。粘结剂可为羟基乙基纤维素。分散剂可为商购的氧化物分散剂,例如可从日本京都 San NopcoLtd. 得到的 Nopcosperse。在该起始混合后,以预混粉末的形式向搅拌器中添加锌电极组分的余量。其余组分可包括氧化锌、锌粉末、氧化铝、氧化铋、铟、氟化钾或者钙。将这些组分在高 rpm(如大于 2000)下混合约 5 分钟。最后,向混合物中缓慢添加预溶解的锡盐例如硫酸锡。将全部配料进一步混合至多 25 分钟。在该抗聚集过程中,溶解的锡盐涂覆锌颗粒的程度可能不会像如果之前将其添加那么多。因此,铅沉积物可解释氧化还原电势。

[0089] 在另一些实施方案中,初始混合物可包括可溶的醋酸锡而没有锌颗粒,将其在整体混合步骤中添加。认为锌颗粒在与其它组分一起添加时充分涂覆有铅和/或锡。

[0090] 认为可溶性锡和/或铅盐的添加涂覆了用于混合物中的锌粉末,并且阻止了腐蚀或与其它混合成分的不需要的反应。虽然并无意被这些理论限制,但是一种缓蚀模型为使铅和锡对具有钴的合金可获得,其中所得到的合金在锌腐蚀反应中具有较小的催化性。另一缓蚀模式是锌颗粒的物理涂覆并使其表面对于腐蚀反应不可获得。注意,不认为锌颗粒的涂覆操作产生具有铅或锡的锌合金。反应似乎是锌颗粒表面上的置换反应。

[0091] 可包括的特定阴离子(以降低锌在电解质中的溶解度)的例子包括磷酸根、氟离子、硼酸根、锌酸根、硅酸根、硬脂酸根等。一般来说,这些阴离子可以按至多约 5%的浓度存在于负电极中,以干的负电极配制剂的重量计。据认为,这些阴离子中的至少一些在电池循环期间进入溶液并且其在此降低锌的溶解度。包括这些材料的电极配制剂的例子包括在下列专利和专利申请中(出于所有目的将其中的每个都通过引用并入本文):2004 年 9 月 28 日授给 JeffreyPhillips 的题为“Negative Electrode Formulation for a Low Toxicity ZincElectrode Having Additives with Redox Potentials Negative to ZincPotential”的美国专利 No. 6,797,433;2004 年 12 月 28 日授给 JeffreyPhillips 的题为“Negative Electrode Formulation for a Low Toxicity ZincElectrode Having Additives with Redox Potentials Positive to ZincPotential”的美国专利 No. 6,835,499;2004 年 11 月 16 日授给 JeffreyPhillips 的题为“Alkaline Cells Having Low Toxicity Rechargeable ZincElectrodes”的美国专利 No. 6,818,350;以及 2002 年 3 月 15 日由 Hall 等提交的 PCT/NZ02/00036(公开号 WO 02/075830)。

[0092] 可添加到负电极以改善润湿性的材料的例子包括氧化钛、氧化铝、氧化硅、氧化铝和氧化硅等。一般来说,按至多约 10% 的浓度提供这些材料,以干的负电极配制剂的重量计。在以下专利中可找到关于这样的材料的进一步论述,2004 年 11 月 2 日授给 Jeffrey Phillips 的题为“Formulation of Zinc Negative Electrode for Rechargeable Cells Having an Alkaline Electrolyte”的美国专利 No. 6,811,926,出于所有目的将其通过引用并入本文。

[0093] 可添加到负电极以改善电子导电性的材料的例子包括具有高本征电子导电性的各种电极相容材料。例子包括氧化钛等。一般来说,以至多约 10% 的浓度提供这些材料,以干的负电极配制剂的重量计。当然,准确浓度将取决于所选择的添加剂的性质。

[0094] 出于粘结、分散和 / 或代替分隔体的目的,可将各种有机材料添加到负电极中。例子包括:羟乙基纤维素 (HEC)、羧甲基纤维素 (CMC)、羧甲基纤维素的 (HCMC) 游离酸形式、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚磺苯乙烯酸 (PSS)、聚乙烯醇 (PVA)、nopcosperse 分散剂 (可从 San Nopco Ltd. of Kyoto Japan 获得) 等。注意,可在最终组装电池之前除去在电极加工过程中添加的一些有机材料。在一些实施方案中,通过加热部分加工的电极以燃烧有机材料来至少部分去除有机材料。

[0095] 在一些实施方案中,出于在电极中掩埋尖锐或大的颗粒 (否则可能危害分隔体) 的目的,可将聚合物材料如 PSS 和 PVA 与糊料形成物 (与涂层相对) 混合。

[0096] 当此处定义电极组合物时,通常理解为可适用于在加工时所产生的组合物 (如糊料、浆料或干加工配制剂的组合物),以及在化成循环过程之中或之后,或者在将电池在使用中例如对便携工具供电时在一个或多个充放电循环的过程之中或之后可能导致的组分。

[0097] 本发明范围中的多种负电极组合物公开于 PCT 公开 W0 02/039534 和 (J. Phillips) 其它上面引用的,通过引用将其中每个都并入本文。在上述参考文献中的负电极添加剂包括例如氧化硅及各种碱土金属、过渡金属、重金属和贵金属的氟化物。

[0098] 正电极

[0099] 氢氧化镍电极在高功率和高能量镍 - 金属氢化物蓄电池、镍 - 镉电池和镍 - 锌蓄电池中用作正电极。涂糊的氢氧化镍电极通常包括氢氧化镍、钴 / 钴化合物粉末、镍粉末和粘结材料。包括钴化合物以增加镍电极的导电性。但是,如所解释的,该钴化合物如果迁移到锌负电极则会引起枝晶效应。

[0100] 根据不同的实施方案,正电极配制剂可包括氧化镍颗粒和钴。优选使用镍泡沫基体以支撑电活性氧化镍 (例如  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) 电极材料。泡沫基材厚度可为 15-60 密耳。正电极厚度 (包括填有电活性和其它电极材料的镍泡沫) 为约 16-24 密耳,优选约 20 密耳厚。在一个实施方案中,采用密度为约  $350\text{g}/\text{m}^3$  而厚度为约 16-18 密耳的镍泡沫。

[0101] 正电极通常包括电活性镍氧化物或氢氧化物,以及一种或多种添加剂,以便于制备、电子传输、润湿、机械性能等。例如,正电极配制剂可包括氢氧化镍颗粒、氧化锌、氧化钴 (CoO)、钴金属、镍金属和触变剂如羧甲基纤维素 (CMC)。注意,金属镍和钴可为化学纯的或为合金。正电极可由含有这些材料和粘结剂如聚四氟乙烯悬浮液的糊料制得。

[0102] 在一些实施方案中,蓄电池包括非镍正电极。当然,正电极组合物取决于所选择的蓄电池系统。例如,在系统如银 - 锌或锌 - 空气蓄电池中,正电极材料完全不同于 Ni-Zn 蓄电池中所用的正电极材料。银 - 锌系统采用银 - 氧化物作为正电极,而锌 - 空气蓄电池采

用含有用于氧还原 - 产生的催化剂的气体扩散电极。任何这些正电极可与此处描述类型的锌负电极一起使用。

[0103] 实验

[0104] 制备了具有和不具有锡与铅的组合以及下列所示组合物的两种浆料。

[0105] 组合物 1 (如图 1 中 103 所示) 称为粘附性 (Cohesive) w/PbAc-SnSO<sub>4</sub>, 且含有 3000 重量份 ZnO, 97 重量份 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 重量份羟乙基纤维素, 2100 重量份水, 240 重量份含有 60% 聚四氟乙烯粘结剂的浆料, 600 重量份金属锌粉末, 1.4 份含有 55% 铅的铅盐以及 40 份含有 55% 锡的锡盐。

[0106] 组合物 2 (如图 1 中 101 所示) 称为粘附性 (Cohesive) 对照物。其与不添加锡和铅的组合物 1 相同。

[0107] 图 3 比较了浆料以 20rpm 适度搅拌时, 两种组合物粘度随时间的稳定性。如图所示, 组合物 2 (线 303) 保持了比对照物更好的粘度。两种组合物开始时粘度很相似; 但是, 对照糊料 301 在第一个小时中粘度显著增大并保持相对恒定。仅一个小时后增大的粘度减少了一个小时后加工糊料的能力, 并且降低了可制造性。

[0108] 如图 4A 所示的试验表明了与用铅涂覆锌颗粒相关的减少的腐蚀。使用含有 0.015g 醋酸铅水合物的溶液使 5 克颗粒尺寸小于约 25 微米的锌粉末涂覆有铅。然后将涂覆的锌浸入溶液中, 该溶液的组成为 760 克水、1220 克 45% 氢氧化钾溶液、84.7 克磷酸钠 (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O)、59 克氢氧化钠、16.8 克的氢氧化锂, 和 3.2 克氧化锌 (ZnO)。混合物温度升至 60°C, 收集和检测因锌腐蚀所产生的气体。作为对照, 也在相同的溶液中对未涂覆的锌进行相同的试验。图 4A 显示对于对照混合物和对于具有涂覆铅的锌的混合物的相同气体检测结果。结果显示铅涂层对腐蚀没有影响。

[0109] 以相同电解质再次进行比较, 但添加 0.05% 的 Co(OH)<sub>2</sub>。在图 4B 中显示结果。具有未涂覆锌颗粒的对照样品产生 3.3CC/hr 的氢气。而具有涂覆铅的锌颗粒的样品产生 0.25CC/hr 的氢气。注意, 由于钴对锌腐蚀的催化作用, 相对于图 4A 的气体试验结果, 释气高得多。铅涂覆的锌混合物以具有未涂覆锌的对照混合物 1/10 的速率产生气体。结果显示, 通过使用铅涂覆锌颗粒显著减轻了污染物对腐蚀的催化影响。

[0110] 使用具有各种浓度锡和铅的负极糊料 (并保持其它组分相同) 制备标准亚 C 尺寸电池。电池使用组成为 760 克水、1220 克 45% 氢氧化钾溶液、84.7 克磷酸钠 (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O)、59 克氢氧化钠、16.8 克的氢氧化锂和 3.2 克氧化锌 (ZnO) 的电解质。在两个电极之间使用由 UBE 制备的微孔 50 微米分隔体以及纤维素 - 聚乙烯醇芯吸 (wicking) 分隔体。

[0111] 然后对于电池测试循环和释气的减少。正电极用氢氧化镍制备, 其包括提供颗粒间导电性的钴 (III) 涂覆的层。向正电极糊料混合物中添加钴金属粉末 (2%) 和镍粉末 (9%) 从而为高放电倍率能力提供额外的导电性。在填充电池和施用第一次化成充电之间存在的 1-2 个小时的浸泡时间里, 添加的钴可溶解并迁移到负电极。

[0112] 相同地进行上面列出的所有电池的化成。电池化成指起始充电。每一电池以 91mA 充电 20.5 小时, 然后以 1A 放电至 1.0V。然后将其以 0.1A 充电 18 小时并以 0.075A 充电 6.5 小时。

[0113] 下列表格显示了通过分别使用和一起使用锡和铅减少电池中锌电极释气的例子。

测试在 60℃ 下进行以加速腐蚀效应。打开电池并保持在含有矿物油的倒置量筒中。记录在量筒中收集的气体。用气相色谱仪分析气体, 并发现主要是氢气, 且所述氢气因此为锌与电解质中的碱按照如下反应的结果:

[0114]

电池释气: 加入负极糊料的乙酸铅				
分组描述	组成		释气速率	% 气体减少
	添加的 %Pb	% Sn	cc/天	
83501-对照	0	0	4.38	57.53
83507-乙酸铅	0.05	0	1.86	
84502-对照	0	0	4.00	71.25
84503-乙酸铅	0.05	0	1.15	

[0115]  $Zn + 2OH(-) \rightarrow ZnO_2(2-) + H_2$

[0116] 表 1. 电池释气速率的比较 (对照 vs 含铅负极)

[0117] 表 1 显示了两组比较的测试结果。在两组中, 比较了对照电池和在负极糊料含有 0.05% 铅的电池。通过用乙酸铅涂覆锌颗粒在负电极中添加铅。在一组中, 释气减少了 58%。另一组, 释气减少了 71%。

[0118]

电池释气: 加入负极糊料的硫酸锡				
分组描述	组成		释气速率	% 气体减少
	添加的 %Pb	% Sn	cc/天	
83601-对照	0	0	3.55	78.87
83606- SnSO <sub>4</sub>	0	0.507	0.75	
84302-对照	0	0	3.80	60.53
84304- SnSO <sub>4</sub>	0	0.507	1.50	
84901-对照	0	0	7.30	52.05
84902- SnSO <sub>4</sub>	0	0.507	3.50	
85201-对照	0	0	9.40	63.83
85202- SnSO <sub>4</sub>	0	0.507	3.40	
90101-对照	0	0	12.23	63.21
90103- SnSO <sub>4</sub>	0	0.507	4.50	
90501-对照	0	0	8.85	23.73
90502- SnSO <sub>4</sub>	0	0.254	6.75	

[0119] 表 2. 电池释气速率的比较 (对照电池 vs 含锡负极)

[0120] 在表 2 中进行 6 组比较。在这些组中,比较了对照电池和在负电极中含有锡的电池。在负电极中的锡是通过用硫酸锡涂覆锌颗粒添加的。在 5 组中,负极糊料含有 0.5% 锡。在一组中,负极糊料含有 0.25% 锡。结果显示,对于较高锡浓度的电池,释气减少约 50-80%,而对于较低锡浓度的电池释气,减少 24%。根据表 2,较多的涂覆锡改善了锌缓蚀。

[0121]

电池释气: 加入负极糊料的乙酸铅/硫酸锡				
分组描述	组成 添加的 %Pb	% Sn	释气速率 cc/天	% 气体减少
90601-对照	0	0	6.95	
90602A-乙酸铅/SnSO <sub>4</sub>	0.050	0.507	1.45	79.14
90701-对照	0	0	7.95	
90702-乙酸铅/SnSO <sub>4</sub>	0.018	0.254	3.40	57.23
90801-对照	0	0	6.40	
90802A-乙酸铅/SnSO <sub>4</sub>	0.018	0.254	2.25	64.84
90901-对照	0	0	8.80	
90902A-乙酸铅/乙酸锡	0.018	0.231	2.40	72.73
91143B-对照	0	0	8.90	
91101-乙酸铅/SnSO <sub>4</sub>	0.018	0.254	3.10	65.17
91102A-乙酸铅/SnSO <sub>4</sub>	0.018	0.507	1.75	80.34

[0122] 表 3: 电池释气速率的比较 (对照 vs 含锡 & 铅的负极)

[0123] 表 3 示出了对于不同铅和锡浓度组合的 5 组数据。两个水平的铅和近似的两个水平的锡与没有铅或锡的进行了比较。在每一种情况下都实现了显著的释气减少。在 0.5% 的硫酸锡水平下,以及 0.05% 或 0.018% 的铅浓度时发现最佳的释气减少。注意,用于这些电池中的低水平铅低于 RoHS' 环境标准禁止的水平 (限制有害物质命令禁止均匀材料中使用超过 1000ppm 的铅)。但是,这一少量的铅涂层 (约 400ppm 以下) 有利于对抗锌腐蚀。来自表 1-3 的结果总结于图 5 中。

[0124] 还进行实验以测试直接向负极混合物添加氧化锡而不是涂覆锌颗粒。向糊料混合物直接添加氧化锡对减少释气速率是无效的。表 4 显示了与添加有 0.5% 氧化锡的对照相比的对照的释气速率。在这些测试中,对照和具有直接氧化锡的电池之间的释气速率非常相似。

[0125]

电池标记	描述	在 60°C 下释气速率 (cc/hr)
84512-05	对照 w/ 氧化锡添加	4
84513-05	对照	4.4
84512-06	对照 w/ 氧化锡添加	3.8
84513-06	对照	3.8

[0126] 表 4 :释气速率数据

[0127] 在室温下,对如上所示构建的很多电池进行高放电倍率循环试验。所有电池以 2A 充电到 1.9V 的恒压。在以 10A 放电到 1.0V 的放电终止电压之前,保持该电压至 90mA 的充电终止电流。循环数为第 8、56、106、156 等时,施加 20A 放电至 1.0V 的放电终止电压。10A 和 20A 放电为适合高功率工具如圆锯的使用的高倍率放电。

[0128] 图 6A、6B 和 7 是分别以添加铅和锡然后二者的组合构造的电池的循环方面改善的实例。然后将它们与对照电池即不添加锡和铅的电池进行比较。在每一种情况下,均显示循环寿命得以改善。图 6A 比较了对照电池(以线 403 表示)和用铅涂覆的锌颗粒(线 401)制备的电池,而铅含量 0.05%。两种电池表现相似直到约循环 150。具有铅涂覆的锌的电池持续了较长时间的更一致的放电容量。对照电池较早失效并且以更快速度劣化。图 6B 比较对照电池(407)和用锡涂覆的锌颗粒(405)制得的电池。锡浓度为 0.507%,源自硫酸锡。具有锡涂覆的锌(405)的电池持续了更长时间。其容量减少得较慢,尽管具有锡涂覆的锌(405)的电池似乎具有稍低的起始放电容量。

[0129] 图 7 比较了对照电池和在负电极糊料中具有 0.018% 铅和 0.254% 锡的电池。在这一比较中,具有涂覆锡和铅的锌颗粒的电池始终如一的具有较高的放电容量。这些数字显示出通过用铅或铅和锡涂覆锌颗粒改善了循环性能。

[0130] 如上所述,添加剂的影响似乎在于减轻对负电极的钴污染的催化作用。虽然预期这将最有利于涂糊的正电极(在该正电极中向所述糊料添加钴金属或者钴(II)氧化物),但也同样预期其有利于其中钴主要以钴(III)存在于氢氧化镍颗粒表面上的镍锌电池。即使该材料在碱性电解质中应该相对不溶,数小时浸泡后仍出现了钴到负极的某些迁移。在这些情况下,可怀疑要么表面钴可能未完全氧化,要么其随着时间被正电极糊料中其它材料还原为可溶的钴(II)氧化物。

#### [0131] 结论

[0132] 向用于可再充电镍-锌电化学电池的涂浆锌电极的糊料混合物中添加少量的铅和锡盐导致在糊料的可制备性以及最终电池构造中减少锌腐蚀方面的许多优势。更具体的,浆料混合物的“罐装(pot)”时间可延至超过 4 小时。虽然不受该理论的限制,但认为添加物涂覆了混合物中使用的锌粉末并且抑制了腐蚀以及与其它混合物组分的不希望的反应。一旦组装该电池并化成,在电池内产生的氢量显著减少。锌腐蚀产生的氢减少高达 80%。认为铅和/或锡减少了钴对氢析出反应的催化作用。添加物的另一好处是阻止在电池循环时观察到的持续容量衰退。对于特定容量值的循环寿命可提高 33%。

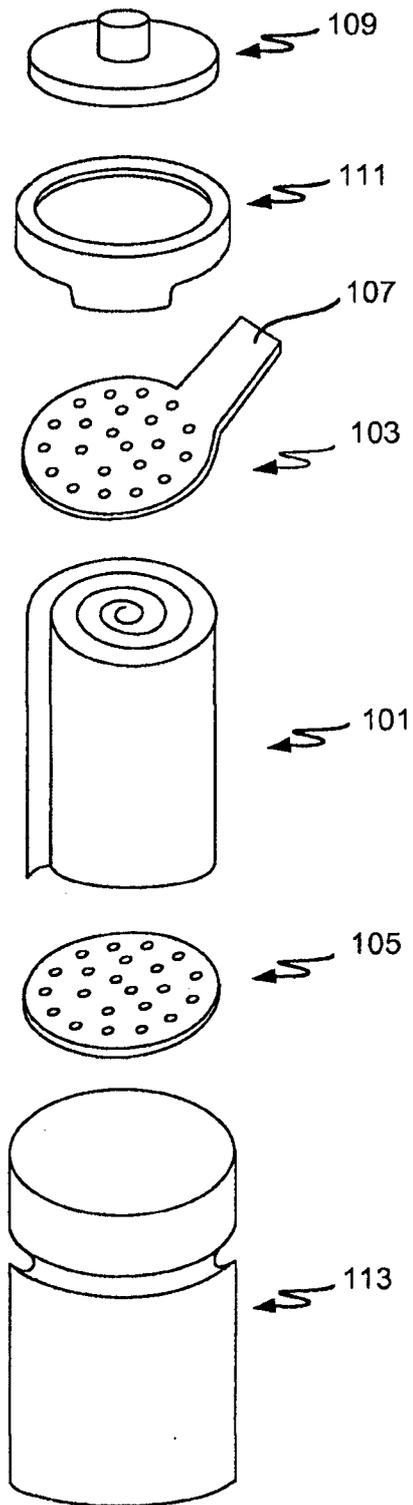


图 1A

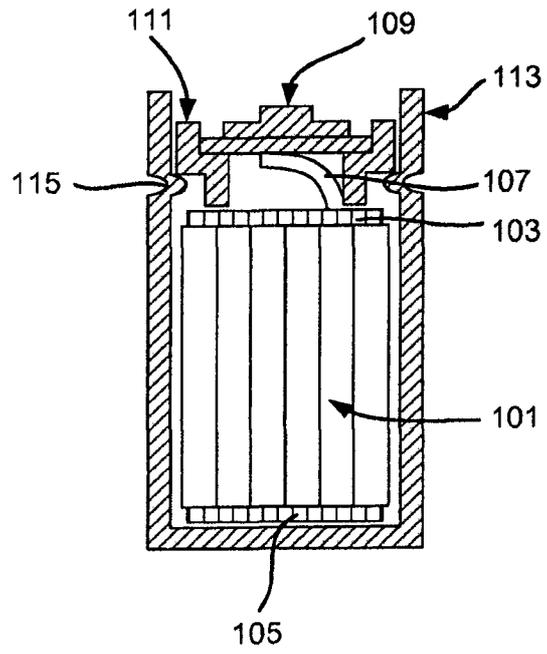


图 1B

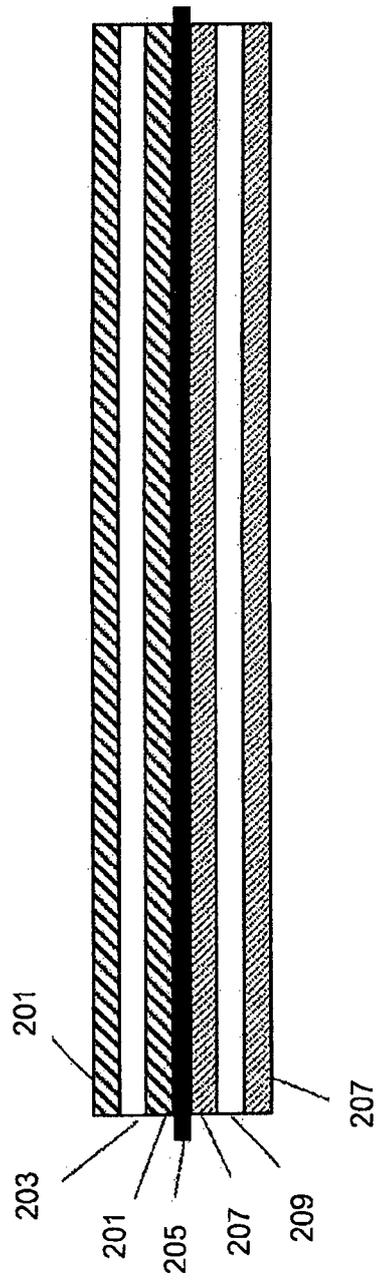


图 2

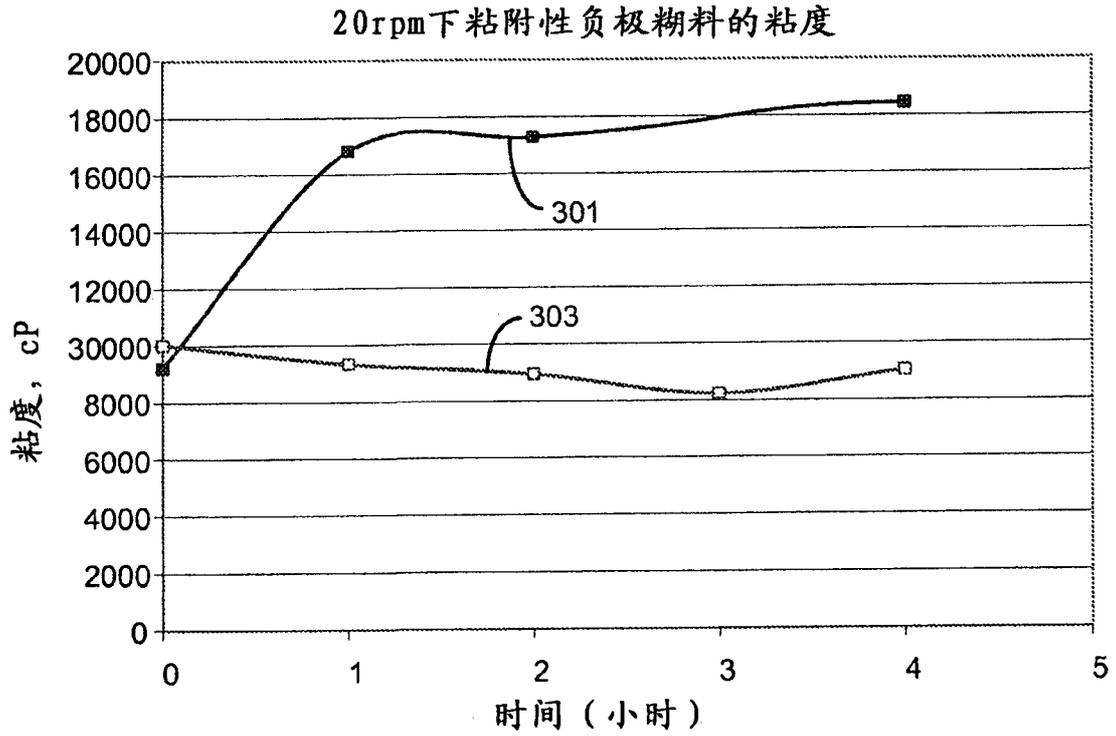


图 3

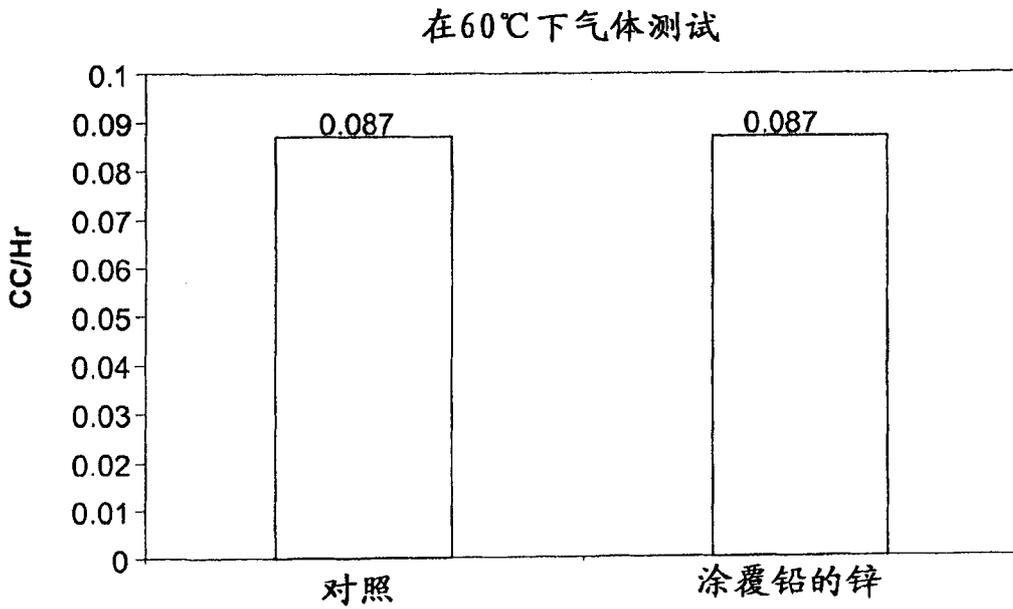


图 4A

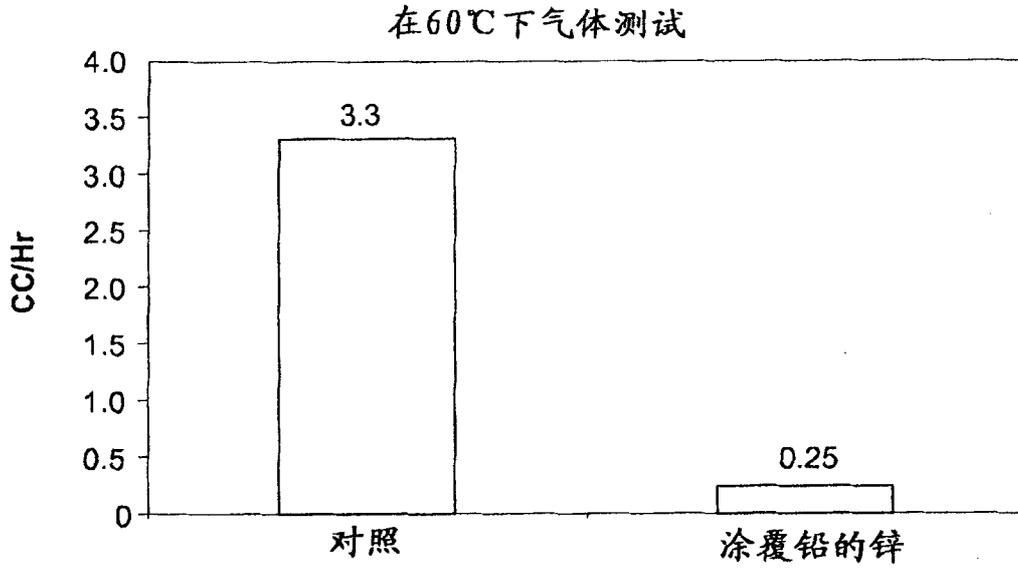


图 4B

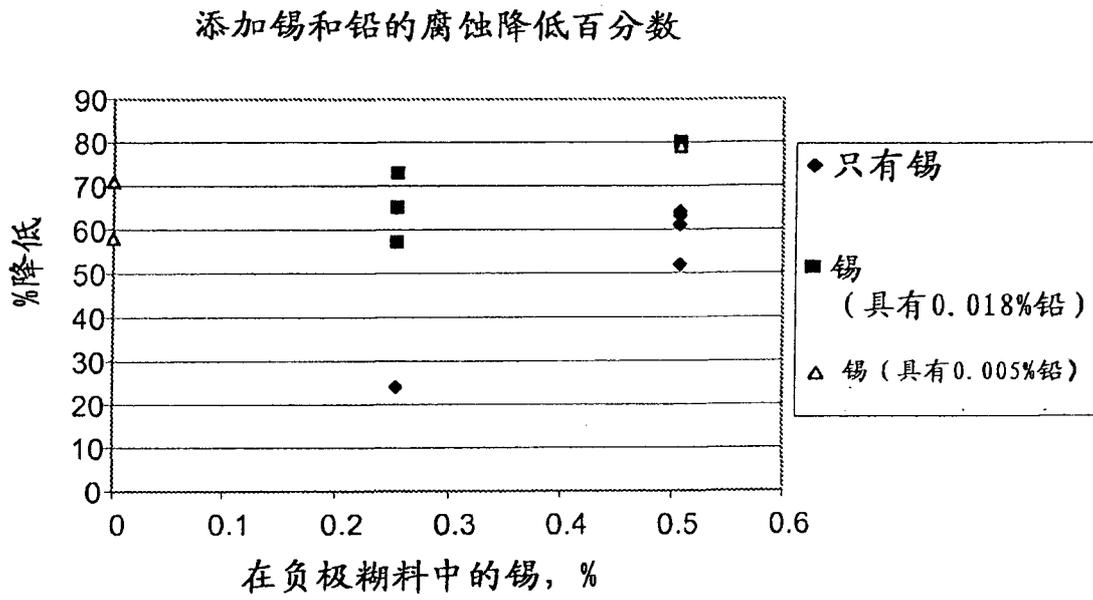


图 5

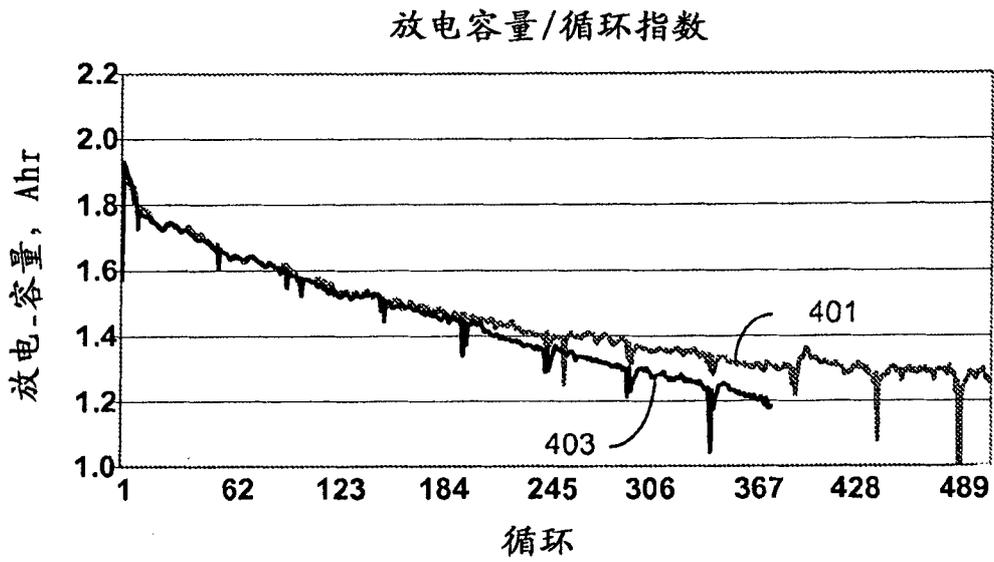


图 6A

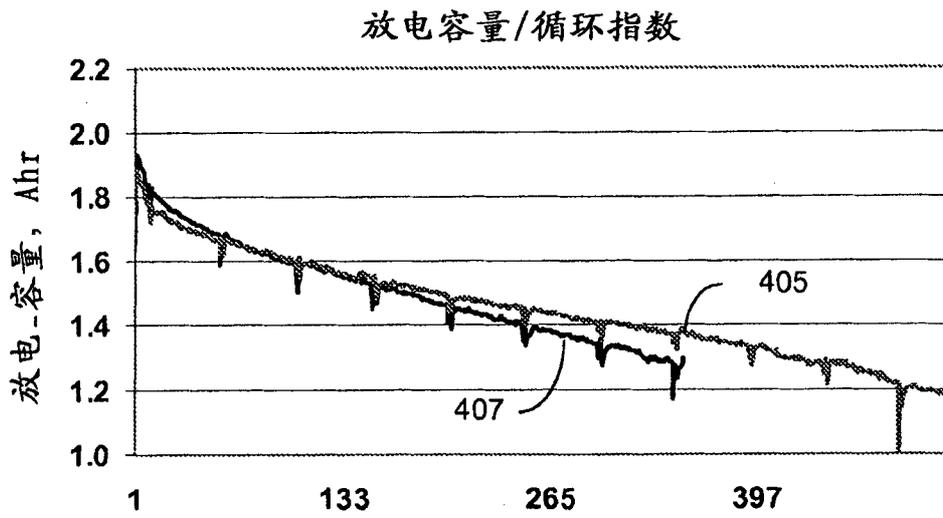


图 6B

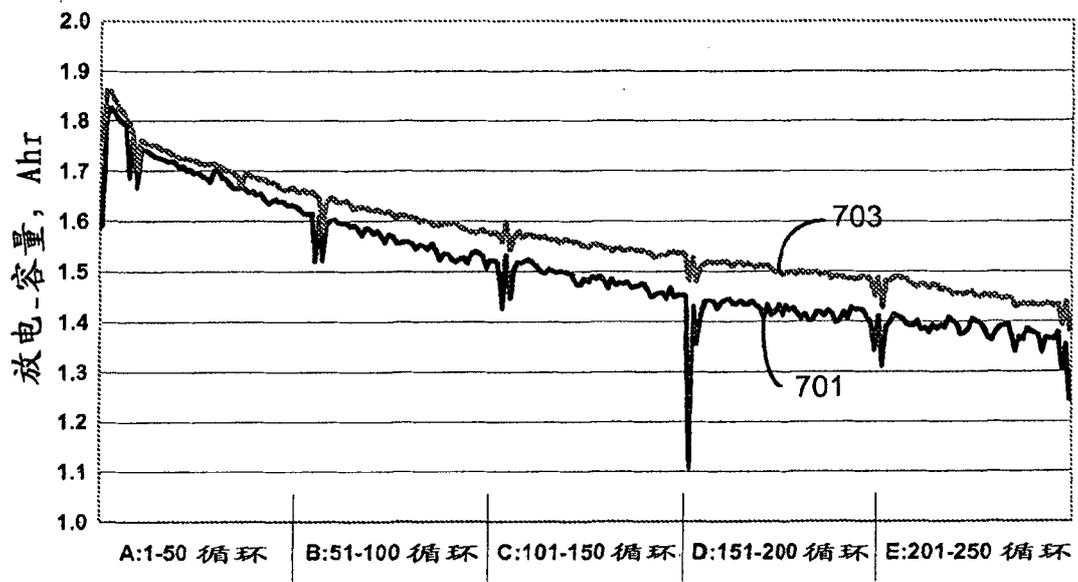


图 7