[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01M 4/04
H01M 6/00 H01M 6/48
B05D 7/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194182.5

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1118878C

[22] 申请日 1994.10.7 [21] 申请号 94194182.5
[30] 优先权
[32] 1993.10. 8 [33] US [31] 08/134,429
[86] 国际申请 PCT/US94/11458 1994.10.7
[87] 国际公布 WO95/11526 英 1995.4.27
[85] 进入国家阶段日期 1996.5.17
[71] 专利权人 电能公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 M·克来茵
审查员 田 宏

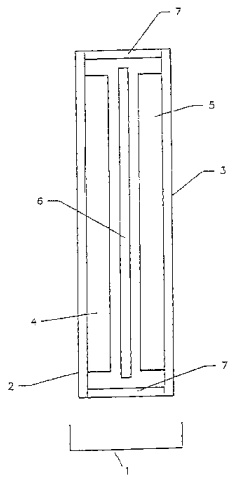
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 程天正 张志醒

权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图 23 页

[54] 发明名称 双极叠片单元电化学电池

[57] 摘要

本发明涉及用于一次性和可充电电化学片状电池单元的电极结构。 公开了一种平板片电池单元，它包含用作电极接触并用作电池包容装置的导电的充碳聚合外层。 借助于将单个电池单元堆叠起来，可构成多电池单元的较高电压的电池。 公开了镍—金属氢化物电池系统的与片电池单元构造可兼容的特制电极及工艺技术。 本发明还导致用无电镍涂覆工艺以镍涂覆不导电或低导电金属氢氧化物颗粒或金属氧化物粉末制备的电化学活性材料来制造电极。 为透气的或低压密封的电池单元的单独工作和/或在电池外箱中堆叠成阵列的多个电池单元的工作提供了电池单元设计和电极构造。



ISSN1008-4274

1.一种双极电化学电池，它包含:

一个由至少二个电学上串联设置的电化学电池单元组成的叠层，其中各相邻的电池单元中的一个电池单元的正面接触到相邻电池单元的负面，且其中上述电池单元中的每一个包含

(a)一个负电极;

(b)一个正电极;

(c)一个位于上述二电极之间的多孔性隔板，其中所述的隔板含有一种电解质;

(d)一个同上述负电极的外表面电接触的第一导电外层; 以及

(e)一个同上述正电极的外表面电接触的第二导电外层; 其中所述的外层被周边密封于不导电的聚合材料，以形成一个含有上述电极、上述隔板和上述电解质的密封件。

2.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的电极、上述隔板和上述外层基本上都是平坦的。

3.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的负电极含有埋置于粘合剂材料互连网络中的电化学活性材料颗粒，其中所述的粘合剂材料构成电极总重量的~0.5—~5%。

4.权利要求3的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的粘合剂材料包含聚四氟乙烯。

5.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的负电极含有铜。

6.权利要求5的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的铜以金属铜形式出现。

7.权利要求6的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的金属铜在上述电活性材料颗粒上形成一个互连的金属薄层。

8.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的导电外层包含充碳的聚合膜。

9.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的不导电聚合材料包含乙烯聚合物。

10.权利要求9的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的外层被热密封于上述乙烯聚合物上。

11.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的正电极是一种粘贴的泡沫镍电极。

12.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中在上述外层中的至少一个外层和与之接触上述的电极之间有导电胶。

13.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中一个导电多孔性隔板位于上述负电极和上述导电外层之间。

14.权利要求13的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的多孔性隔板包含多孔石墨纸。

15.权利要求13的双极电化学电池，其特征在于，其中上述负电极面对上述多孔性隔板的一侧是防潮的。

16.权利要求13的双极电化学电池，其特征在于，其中上述负电极面对上述多孔性隔板的一侧装备有用来增强氧或氢的复合的催化剂。

17.权利要求1的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的由至少二个电化学电池单元组成的叠层被装容在密封电池箱中。

18.权利要求17的双极电化学电池，其特征在于，其中一个压力测量器件被包含在上述密封电池箱中。

19.权利要求17的双极电化学电池，其特征在于，其中每个电化学电池单元被完全地密封，其中所述的电池箱含有一种基本上填满上述电池单元叠层周围空间的不导电液体，且其中一个压力测量器件被包含在上述电池箱中。

20.权利要求17的双极电化学电池，其特征在于，其中在上述电池单元之间有导电胶。

21.权利要求17的双极电化学电池，其特征在于，其中，上述电池单元叠层的至少一个端面电池单元同金属箔相接触，其中所述的金属箔电连接于电池终端。

22.权利要求17的双极电化学电池，其特征在于，其中在上述端面电池单元中的至少一个同上述金属箔之间有导电胶。

23.权利要求17的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的电池单元叠层利用穿过电化学电池单元中的密封孔的固紧杆而被保持压紧。

24.权利要求17的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的电

池单元叠层用一层多孔橡皮保持压紧。

25.权利要求 17 的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的电池单元叠层用弹簧保持压紧。

26.权利要求 17 的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的电池单元叠层用充气可压缩垫片保持压紧。

27.权利要求 17 的双极电化学电池，其特征在于，其中所述的电化学电池单元含有出气部分.

28.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的负电极包含金属氢化物。

29.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的负电极包含镉。

30.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的负电极包含铁。

31.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的负电极包含锌。

32.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的负电极是一个氢化电极。

33.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的负电极包含银的氧化物或氢氧化物。

34.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的正电极包含镍。

35.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的正电极包含锰的氧化物或氢氧化物。

36.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的正电极包含铜的氧化物或氢氧化物。

37.权利要求 1 的双极电化学电池，其中所述的正电极包含汞的氧化物或氢氧化物。

38.一种制造电化学电池单元的方法，它包含:

在搅拌研磨机中，对由金属氢化物颗粒、氧化铜颗粒和聚四氟乙烯颗粒的组合进行干法混合，以形成一个混合物;

用上述混合物制作一个电极，其中所述的金属氢化物颗粒和上述氧化铜颗粒埋置在上述聚四氟乙烯的互连网络中，且其中所述的聚四氟乙烯构成电极重量的～0.5—～5.0%;

制作一个包括上述电极和正电极以及电解质的电化学电池单元;

将上述电池单元浸泡一定时间; 以及

对上述电池单元进行充电。

39.根据权利要求 38 的方法，其特征在于，其中所述的一定时间至少约为 10 小时。

40.根据权利要求 38 的方法，其特征在于，其中所述的电解质包含至少一个选自氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂的氢氧化物。

41.根据权利要求 38 的方法，其特征在于，其中所述的充电在上述金属氢化物颗粒上产生一个互连的金属铜薄层。

双极叠片单元电化学电池

本申请是1993年10月8日提出的申请号为08/134429的申请案的部分继续申请.

本发明的技术领域

本发明涉及到一种封装方法、电极组成以及用来制造电化学电池单元（ electrochemical cell ）及多电池单元的电池的制造技术. 确切地说，本发明涉及到可用于具有高的能量储存容量并可多次重复充电、而电池性能无明显变坏的可重复充电的双极电池结构的电化学单元构造. 更具体地说，本发明涉及到镍和氢化金属平板电极结构、以及制造可堆叠成多电池单元的电池结构的镍和氢化金属平板电极结构的方法. 本发表还涉及到用无电涂覆工艺（ electroless coating process ）、以金属涂覆不导电至低导电金属氢氧化物颗粒或金属氧化物粉末而制备的电化学活性材料来制得的电极. 本发明还导致用无电镍涂覆工艺以镍涂覆不导电至低导电金属氢氧化物颗粒或金属氧化物粉末而制备的电化学活性材料来制造电极.

发明的背景

构建在各种电化学体系中的多电池单元电池通常封装在圆柱形或棱形箱体中. 各个电池单元以导线串联连接以构成多电池单元电池. 这种构建方法提供了各单元部分的良好密封和可靠工作. 但这种结构将多电池单元电池很大份额的重量和体积加到了封装上，从而不能充分利用电池单元有源元件的潜在储能能力. 为了在重量和体积的基础上改善电池的能量储存能力，设置了减

小封装重量和体积以及提供稳定的电池性能和低的内阻的封装方法.

这些目标导致寻求一种双极构造，其中导电的双极层用作相邻单元之间的电互连以及单元之间的隔板。为使双极构造成功地被采用，双极层的导电性必须足以在电池单元之间传送电流，在电池单元的环境中必须化学稳定，必须能够做到和保持对电极的良好电接触，并且沿单元的边界必须是电隔离和密封的以便将电解质保持在电池单元中。由于充电电位会加速双极层的腐蚀，故在可充电电池中更难以达到这些要求，而在碱性电池中由于电解质的蠕变性，这些要求也难以达到。已证实要达到这些特性的适当组合也极为困难.

为达到无维修运行，希望在密封结构中运行可充电电池。但密封双极设计通常采用平板电极和堆叠单元构造，这种结构在容纳电池工作过程中产生的气体方面，性能是很差的。在密封单元结构中，在充电时产生气体，为了得到稳定的工作，这些气体需要在电池内部被化学复合掉。为了尽量减轻用来容纳气体压力的结构的重量，电池应工作于较低的压力下，压力容纳要求在设计稳定的双极结构方面提出了额外的挑战.

尽管在制作铅酸和镍镉体系双极构造方面有很多专利并作出了很大的努力，但这种电池仍无市场供应(美国专利 4098967 号)。由于许多用来制造金属氢化物电池的金属氢化物在提高了的氢气压力下工作，构建平板金属氢化物电池甚至更为困难.

双极结构已成功地用于 Leclanche MnO_2-Zn 体系的平板结构中作为原电池（美国专利 4098965 号）。由于原电池是不可充电的，故材料稳定性问题较不严重，而且含水氯化物电解质可被毫无困难地容纳.

现有技术电化学电池单元的另一问题涉及到金属氢化物电极所遇到的材料问题. 电化学上可逆的金属氢化物电极借助于电池电化学充电过程中将氢吸收到金属氢化物合金的晶格中而工作. 大量合金配方已被证实是能够以这种方式起作用的所谓 AB_5 和 AB_2 结构, 例如像美国专利 4488817 和 4728586 所公开的那样. 为了确保合理的反应速度和氢传输速率, 这种电极可由平均颗粒尺寸通常约为 50 μ m 的合金粉末制备. 借助于对金属粉末进行烧结或采用聚合粘合剂, 可以实现用合金粉末来制造电极结构. 但常规技术无法得到同双极构造中导电外层的电池单元表面具有良好而稳定的接触的电极. 每次氢进入和离开晶格时, 合金就经历膨胀和收缩, 在这种重复循环过程中, 金属氢化物合金可能碎裂. 人们还承认, 氧或电解质能同氢化物合金反应并引起氢化物合金储氢能力的变坏.

本发明提供了一种达到对可充电多电池单元电池双极结构有利的封装、并且克服先前方法的材料和结构问题的方法. 虽然每类电池单元结构的材料对于各个电池的化学性是特定的, 但此处公开的通用性双极结构可用于多种类型的电化学电池单元. 具体地说, 遵从特指可充电镍－金属氢化物化学过程的描述和方法, 一般也可用于其它的化学过程.

可用于电化学电池的电学上可充电的镍电池电极在包括镍/镉、镍/铁、镍/锌、镍/氢和镍/金属氢化物的大量电池体系中已被证实具有良好的循环寿命和放电速率容量. 在镍电极处通常接受的反应是:

$$NiOOH+H_2O+e^- \rightarrow Ni(ON)_2+OH^-$$

在充电/放电过程中镍活性材料在二个氧化状态(+ 2 和 + 3)之间循环. 基于单电子改变, 理论上每安培小时的容量有 3.43g

$Ni(OH)_2$被反应．镍电极良好的循环寿命可归功于所用碱性电介质中充电/放电粒子的低溶解度以及循环过程中活性材料不作化学上或物理上的明显改变的事实．为了使活性材料在电池电极中起作用，它必须同电子流的电极电流收集器电学上相接触，并且物理上同给予电解离子反应的电解质相接触．

镍活性材料在其二个氧化状态中是很差的导电体，附着性不好而在充电和放电之间其膨胀与收缩适中．为了克服这些缺点，实际的电池电极制造时要使活性材料从结构上被包含在其中以免去外壳并保持同导电元件紧密接触以确保从活性材料出来的电子流．用下列电极已做到了这一点：即，袋状电极，其中，活性材料和镍粉或石墨的混合物被封装成多孔管或小袋（发明人 Edison，美国专利 723,450, 1902年；以及 Jungner，瑞典专利 11132，1889 年）；烧结电极，其中活性材料被化学地或电化学地灌注入多孔性烧结镍粉末（德国专利 491498，1928 年）；塑封电极，其中石墨和活性材料用 Teflon 粘合剂粘合在一起（美国专利 3898099），以及涂浆电极，其中氢氧化镍活性材料和粘合剂被涂在多孔性镍泡沫或纤维板中（美国专利 4844999）．

在上述电极类型中得到了所要求的性能组合，特别是活性材料的结构包容、电解质的连接和对活性材料的电连接．基于单位体积的容量、单元重量的容量、单位容量的成本、电极电流漏电率能力、循环寿命、容量保持性、温度特性、充电效率、工作电压以及工艺有害废弃物，对不同类型的电极的相对优点进行了评估．

各电极类型的特性是活性材料对附加和支持结构的重量和体积比、活性材料利用率、复合结构导电性以及电极结构稳定性的函数．由于不存在在所有特性方面都优越的某种电极类型，故特

定的应用可能强调某一特定的电极特性．因此，一般根据 不同的应用而选取不同的电极类型．现有技术的限制在于，除活性材料的重量外，成品电极通常含有 30 - 60 %的附加无效重量，而且还要求昂贵的结构和工艺．成品电极远未达到活性材料本身的理论能量容量．

其它电池电极的化学性质中也存在同样的电极特性、成本和限制的问题，此处所述的发明也可应用于其它电极的化学性质．

本发明的优点和概要

本发明的一个目的是提供一种能克服上述现有技术双极构造问题的可充电多电池单元电池的双极电池构造．

更具体地说，本发明的一个目的是提供已改善了能量储存容量同时仍具有稳定而效率高的电池性能的双极设计．

本发明的另一目的是用具有密封结构的平板电化学电池来提供双极电池构造．

本发明的又一目的是提供双极电池构造，其中可以使用金属氢化物电极．

本发明的再一目的是提供改进的金属氢化物电极结构．

本发明的又一目的是提供一种制备可用于可充电双极电池构造中的平板金属氢化物结构的方法．

本发明的另一目的是提供一种通用的方法，用来制备可用于电池电极的活性材料和用这种活性材料来制造提高了性能并降低了成本的电极结构．虽然本发明指明的是用于可充电镍电极的改进的活性材料，但这些技术也可用于其它可能受益于增强导电率的电池活性材料，例如二氧化锰、氧化钴、五氧化钒等电池活性材料．

本发明的另一目的是提供一种用增强了电导率的活性材料来

制造塑封电极的方法．希望得到的电极的性能比起用烧结或泡沫片（这比用本低价塑封工艺制得的电极更昂贵）的电极的性能来说可以比拟或有所改进．借助于用能提高成品电极导电率的超薄导电膜来涂覆活性材料而获得了所需的结果．

本发明的一个未曾预料到的结果是经特别控制的氢氧化镍颗粒的无电镍涂覆产生了一种含 5 - 30 %重量比的镍的活性材料．用这一工艺涂覆的颗粒在粘合并压制成电极时，可在颗粒之间提供优良的接触．而且，正如有效的电化学作用所要求的那样，这种电极不阻止离子向活性材料的输运．用包括袋状电极或粘贴到泡沫或多孔纤维板中等各种工艺，或用塑封技术，可将此工艺涂覆的活性材料制成电极．

本发明的另一方面是用独特的干法 Teflon 粘合工艺将提高了导电率的活性材料结构上粘结以形成电极结构．

本发明的进一步目的在于生产成本和性能都比现在技术镍电极有改进的镍电极．

制作一种包含下列各部分的双极电化学电池，就可以达到这些目的、收益和优点：

至少由二个电化学电池单元组成的叠层，各电池单元串联，每个电池单元的正面接触到相邻电池单元的负面，其中每个电池单元包含：

(a)一个金属氢化物电极；

(b)一个镍电极；

(c)一个在各电极之间的多孔隔板，其中的隔板含有一种电解质；

(d)一个同金属氢化物电极外表面电学上相接触的第一导电外层；以及

(e)一个同镍电极外表面电接触的第二导电外层；其中的外层被周边密封于不导电的聚合材料以形成含有电极、隔板和电解质的密封件.

本发明还涉及到一种制造电极的方法，它包含:

在搅拌研磨机中干法混合电化学活性材料和聚四氟乙烯颗粒的组合，以形成混合物;

将混合物干辗压成薄层;

借助于相继折叠和辗压该薄层来干法揉合该薄层，使聚四氟乙烯颗粒形成一个互连的网络，所述电化学活性材料被埋置于其中;

对折叠并辗压过的薄层进行辗光以形成基本平坦的多孔片;以及

从多孔片切出基本上平坦的电极.

此外，本发明涉及一种制备电池电极的方法，它包含: 用敏化剂涂覆电化学活性材料的颗粒以产生带有敏化表面的颗粒，使成核剂同敏化过的表面进行反应，以产生具有用于无电沉积的活化了的表面的颗粒，将带有活化表面的颗粒浸在无电沉积槽液中，在活化表面上沉积微孔性金属层以产生涂有金属的电化学活性材料的颗粒，从无电槽液中移走涂有金属的颗粒，并用涂有金属的颗粒制造电极.

从对所公开的双极电化学电池及制造双极电化学电池的方法和此处所用的金属氢化物电极所进行的下列详细描述中，对于本技术领域中的熟练人员来说，本发明的其它目的和优点将是显而易见的.

附图简述

图 1 示出了片状电池单元的概观.

图 2A 示出了片状电池单元的多单元堆叠的三维图，图 2B 示出了片状电池单元的多单元堆叠的二维侧视图.

图 3 示出了密封电池箱的侧面图.

图 4 示出了载有液体的密封电池箱的侧面图.

图 5 示出了单片电池单元中的多电极结构的侧面图.

图 6 示出了带有背面氧复合装置的片状电池单元.

图 7A 示出了周期数为 104、112、242、250、368 和 376 时 113 号电池单元的电池电压记录带.

图 7B 示出了周期数为 480、488、608、616、680 和 688 时 113 号电池单元的电池电压记录带.

图 8 示出了周期数为 4、5、128、136、288 和 296 时电池单元 121 号电池的电池电压记录带.

图 9 示出了周期数为 101、102、103、942、943、944、1509、1510 和 1511 时 114 号电池单元的电池电压记录带.

图 10 示出了周期数为 168、176、296、304、408 和 416 时 134 号电池单元的电池电压记录带.

图 11 示出了周期数为 98、99、100、298、299、300、398、399 和 400 时 170 号电池单元的电池电压记录带.

图 12 示出了周期数为 2 和 5 时一个五电池单元叠层的电压记录带.

图 13 示出了未经涂覆的电化学活性材料的扫描电子显微镜（SEM）照片.

图 14 示出了均匀涂覆过的电化学活性材料的 SEM 照片.

图 15 示出了 296 号电池单元在周期性循环时的电压记录带.

图 16 示出了 342 号电池单元在周期性循环时的电压记录带.

图 17 示出了 A300 号电池单元在周期性循环时的电压记录

带.

图 18 示出了 305 号电池单元在周期性循环时的电压记录带.

图 19A 示出了 393 号电池单元在周期性循环时的电压记录带.

图 19B 示出了 393 号电池单元的最小电压同周期数之间的函数关系.

优选实施例的详述

虽然下面对本发明最佳实施例的描述是为了提供有助于本技术领域熟练人员去实践本发明的详细说明，但本发明的范围并不局限于此处所提供的特定产品或工艺细节的范围内.

本发明的双极电化学电池首先涉及到制备单一的电化学电池单元. 图 1 示出了片状电池单元 1 的原理实施例，此电池单元 1 由一对容纳在二个导电的充碳外层 2 和 3 之间的电极组成，外层 2 和 3 分别同正和负电极 4 和 5 电连接. 二个电极用隔板 6 来防止发生直接的物理电接触，隔板 6 通常是多孔的以便容纳电解质. 电解质通常含有一种或多种诸如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾之类的碱性氢氧化物的水溶液. 隔板材料通常含有聚酰胺或聚丙烯纤维之类的人造树脂纤维. 为了增强电接触，在各个充碳外层和与其接触的相应电极之间可使用导电胶或粘合剂. 在本发明的最佳实施例中，负电极 5 是一种能电化学和可逆地储存氢的粘合在一起的金属氢化物合金粉末. 这种合金可包括美国专利 4487817 和 4728586 所公开的材料，但本发明不局限于上述公开的材料配方. 这些合金配方可包括通常称之为稀土金属混合物的氢化物合金，可能由诸如 $MnNi_{3.5}CO_{0.7}Al_{0.87}$ 的氢化物形成金属的合金所组成. 本发明的正电极 4 最好是通常称之为镍型电极或更简单地称之为镍电极的电极. 氢氧化镍是镍电极的活性成分. 德国专利

491498 和英国专利 917291 中说明了现有技术的镍电极.

如图 1 所示，本发明的最佳构造包含一个电化学电池单元，其中的电极、电极之间的隔板以及二个外层都是基本上平坦的且同相邻元件紧密地物理和电接触. 图 1 所示的设计使得有可能构成此处称之为片状电池单元的薄的电池单元.

为使电极、电极之间的隔板以及电解质被密封在封闭的片状电池单元之中，平坦外层 2 和 3 的物理面积比电极要大，使各个外层伸过围绕相邻电极整个周界的电极. 不导电的材料 7 可将外层的周界密封起来以形成围绕电极整个周界的边界材料，从而形成将电极对、隔板和电解质密封在片状电池中的密封件. 边界材料最好是可热封于外层的聚合材料. 本发明的聚合材料最好是乙烯基聚合物.

封好的片状电池可以被完全地密封，也可以带有出气口以使释放充电过程中电池内可能出现的过大压力. 由于平板电池构造是压力容纳器的一种很差的物理结构，故最好是采用工作于大气压力下的氢化物合金. 若采用完全密封的结构，用正电极的容量来加以电化学限制的设计是较好的. 对于这种设计，在氢化物电极的全部可获得的储氢能力得到完全利用之前，充电周期结束时氧气产生于正电极处. 产生在正电极处的氧可能迁移到氢化物负电极并与氢化物电极中的氢发生化学复合，从而有助于防止出现过大压力. 氧和氢的化学复合此处称之为氧复合反应.

如以下更详细地描述的那样，本发明还涉及到提供一种方法以增强氧气向负电极的迁移并促进氢化物电极表面处氧同氧的有效化学复合.

除了有助于防止出现过量的氢，借助于同氢的化学复合而得到的氧的有效迁移和清除也有助于缓和多次充电后由于氧化而引

起的氢化物负电极的变坏倾向.

电极之间的隔板通常具有多孔结构以吸收和容纳电池单元中的电解质. 在本发明的一个最佳实施例中，隔板由二层非织造尼龙组成而电解质由碱性溶液组成. 碱性电解质最好是一种由氢氧化钾和氢氧化锂组成的混合氢氧化物. 隔板伸到电极边缘之外以防止电极之间的直接电接触.

各电极可连接到电流收集器以便在相邻电池单元之间运载电流. 由于相邻电极之间的电流路径较短而相邻电池单元之间的物理和电接触面积相对于相邻元件的总面积要大，故最好不必采用电流收集器. 此外，电极的导电性通常足以维持电池单元的工作而无需增加电池单元重量和复杂性的电流收集器.

图 2A 和图 2B 示出了借助于堆叠几个片状电池 1 单元而构成的多电池单元电池 8 . 各片状电池电学上安排成串联，每个电池单元的正面同相邻电池单元的负面相接触. 二个端面电池单元分别有金属箔接触 9 和 10，以便将电流从电池单元叠层引导到电池二端. 电池单元到电池单元的接触或端面电池单元同金属箔之间的接触可借助于使用导电胶或粘合剂来增强. 紧密的叠层装置保持在紧压状态下以确保相邻电池单元之间和各电池单元中各个层之间的均匀物理接触. 利用带有外部连接杆 13 和 14 的坚固的端板 11 和 12 如图 2B 所示包绕过叠层的周边，或者如图 3 所示利用穿透各个电化学电池单元内的密封孔的内部连接杆 16，可获得叠层的紧压. 各个孔被密封成防止连接杆同电池单元的导电元件之间发生电接触.

叠层也可密封在用作电池箱 8 的外电池箱中. 为允许叠层中电极的膨胀和不规则性，可利用金属箔接触 9 和 10 中的一个或二个分别同外箱端板 11 和 12 之间的一层海绵橡皮 15，使叠层保持

在紧压状态. 图 2B 示出只带一层海绵橡皮 15 . 也可用弹簧或充气可压缩垫片而不用橡片. 若电池单元叠层密封在封闭的外箱中，则外箱可用来提供叠层紧压而且箱体可密封或有气孔.

图 3 示出了本发明的一个实施例，其中多个电池单元各有小出气孔部位 17，而且电池单元被密封在用作电池箱 8 的密封容器中. 电池箱可配备有压力测量器件. 这种器件可以是一个压力计、一个传感器和/或一个压力开关 19 . 压力测量器件可用来监测电池压力并用来调整充电过程中的充电电流的幅度和延续时间. 这种充电电流的调整此处称之为充电控制. 此叠层可能含有内部连接杆 16 以确保均匀压紧和对整个电池单元板上的接触. 密封的容器可带有压力释放阀 18 以排出内部的气体. 各个片状电池单元 1 可根据此处公开的方法来制作，而图 3 所示的其余元件可用已知的方法来制作或从本领域熟练人员所知的供货方得到.

图 4 示出了一个同上述相似的装置，其中各个电池单元被密封在外箱 8 中，而各电池单元周围的空间填充以不导电的液体 20 . 此液体可以是很多已知且可得到的不同液体中的一种. 外箱含有一个压力开关和/或一个压力指示器 21 . 若气体压力在任一电池单元中产生，则电池稍许膨胀并将压力施加到液体上. 由于液体是不可压缩的，压力就传送到可用作充电控制的压力开关. 此方法可提供给单个密封电池工作，而且可使第一个产生压力的电池单元去控制电池的充电. 这就避免了任何电池单元中达到过高的压力，并消除了工作过程中单个电池单元之间气体或液体界面的形成.

图 5 示出了单个片状电池单元的一个实施例，它含有多重电极以增加电池容量和/或电极面积. 此时，正负电极 4 和 5 分别含有折叠起来以提供同各电极的整个表面的电接触的电流收集器 22

和 23 .

图 6 示出了单个片状电池单元的一个实施例，它带有一个改进了的用来化学复合密封电池单元工作过程中产生的氧气的装置. 此时，在氢化物电极背面同导电的充碳外层之间有一个多孔的隔板 24 . 此隔板是导电的以提供电极同电池单元表面的电接触. 此隔板最好是多孔石墨纸. 这一背面复合结构为氧向氢化物电极背面（氧在此处可同氢复合）迁移提供了一个路径 25 . 氢化物电极背面可以是防潮的和/或配备有催化剂以增强氧复合. 可用已知的方法提高表面的疏水性来进行防潮. 催化剂可选自那些已知能增强氧复合反应的试剂. 多孔隔板也可是防潮的和/或配备有催化剂以增强复合反应. 这些方法可提高电池过充电率并在过充电过程中保持电池压力在可接受的水平上. 由于过充电过程中产生的氧有了另一条到达负电极的路径并从而防止了过量氧的出现，故背面复合结构允许使用紧密隔板材料和更多量的隔板中的电解质.

本发明的另一重要方面涉及到一种电极制造方法和确保活性电极同片状电池单元导电面及同电解质的良好电接触的技术. 具体地说，此处公开了一种电极制造方法，其中电化学活性材料用一种聚合粘合剂的纤维性带状网络粘合在一起. “电化学活性材料”这一述语，本技术领域的熟练人员应当很容易理解. 具体地说，此术语涉及到可用作化学电池单元电极中的活性成分的材料. 这种材料通常含有很容易参与电化学反应的一种金属或一种含金属的材料. 例如，对于碱性蓄电池，用在正电极中的电化学活性材料可以由镍、银、锰、铜或汞的氧化物或氢氧化物以及由氧制成. 用在碱性蓄电池的负电极中的电化学活性材料可由各种几何形状的镉、铁或锌以及由氢制成. 本发明的负电极的电化学

活性材料最好包含金属氢化物合金粉末．金属氢化物合金粉末在本技术领域中是众所周知的，而且这种粉末很易从已知的商业渠道获得．金属氢化物粉末最好含有平均颗粒尺寸为约 20 μ m －约 50 μ m 的颗粒．金属氢化物颗粒的平均颗粒尺寸最好约为 50 μ m．

作为本方法的一个最佳实施例的例子，首先将金属氢化物合金粉末同称为 Teflon 的聚四氟乙烯粉末的组合在调整搅拌研磨机中进行干混合．将此混合物辗成薄层，然后在剪切中借助于相继折叠、辗压来干法揉合该薄层，使分立的 Teflon 粘合颗粒形成具有粘合结构的纤维性带状网络．本发明发现由于相继折叠和辗压含有 Teflon 颗粒的层（其中折叠和辗压的方向从前面刚进行的方向转 90 度），可产生一个连续互连的纤维性带状结构以致形成一个粘合性结构，其中嵌有电化学活性颗粒．本发明具体地发现 Teflon 颗粒特别适用于制作这种纤维性带状结构．在此混合物用折叠和辗压步骤进行充分的加工后，再排列成所需的电极厚度．

本方法同美国专利 3898099 中所描述的方法的不同之处在于本方法采用颗粒尺寸较细的 Teflon，而且，本方法是一个不用润滑液就能完成的干法．具体地说，Teflon 粉末的颗粒尺寸最好是小于约 20 μ m．采用这种干法，就有可能制备具有未曾预料地小量 Teflon 粘合剂（例如重量比范围为～ 0.5 % －～ 5 %）的粘合性多孔金属氢化物粉末片．粘合剂的这一数量足以制备工作过程中不致离散的电池电极．本方法的一个重要特征是可以使用少量的粘合剂，而不用像其它溶剂－粘合剂方法那样用粘合剂完全地过量涂覆电化学活性材料．本方法导致达到了提供具有良好颗粒间接触的颗粒以及生产可均匀地同电解质润湿的颗粒这样二个相互竞争的目的．本干法加工方法消除了工作液体的公害，从而消

除了在电池中装配电极之前从电极带上清除工作液体的必要性。干法的另一特点是容易适应自动化生产并且不使用任何必须排出的化学药品。

即使本方法可得到结构完整性良好的粘合多孔片，但由于氢化物粉末上通常出现的氧化膜使颗粒之间的电接触不良而造成这样制得的金属氢化物电极的性能很差。已发现将诸如氧化铜粉末之类的额外颗粒加入到混合物中可克服这一问题。虽然额外的氧化铜颗粒如何改善电池的性能的理论还未曾确认或证明，但据信这种改善是以下述的方式提供的。但本发明的范围不局限于以下描述的理论。

氧化铜在电池单元中所用的碱性电解质中是轻微可溶解的。借助于在第一次充电循环之前将含有氧化铜颗粒的电极浸在电解质中，氧化铜可能进入到溶液中。在电池的第一次充电过程中，溶液中和电极空孔中的氧化铜可能被电化学还原和转换到金属铜。据信金属铜沉积在整个电极结构的金属氢化物颗粒上以及电极层同导电外层之间的交界面上，从而在整个电极结构上产生一个互连的金属铜层。若沉积适当且均匀，则此互连的金属铜层可望不会妨碍氢化物表面处的金属和氢的反应，而可能产生改善电极结构整体电学完整性的导电网络及其导电性。以这种方式产生的互连金属铜层可在整个多孔性电极结构中均匀地形成，但金属层最好只出现在整个电极中需要提供适当电接触的地方。

互连金属铜层也可用作保护层以减轻合金的氧化以及增强密封电池单元工作的氧复合反应。借助于增强氢和氧的化学复合，氧化铜颗粒进入电极（又转换成为互连金属铜层）也可有助于为了密封电池工作的镍和金属氢化物电极的电荷平衡。而且，若电极被完全放电，沉积的金属铜层也可用作金属氢化物电极中较低

电压的储备容量，从而避免金属氢化物电极的反转．

虽然本方法是用氧化铜颗粒作为据信会电化学转变成互连金属层的额外颗粒的方式来描述的，但应了解，含有能够电化学转变成金属层的材料的其它额外颗粒也在本发明的范围之内．术语“额外的颗粒”此处定义为能够以所述方式来增强电接触的那些颗粒．

本发明的另一方面涉及到一种镍电极配方的制备技术．可充电镍碱电池的镍电极可以是烧结型、粘贴型或塑封型．但镍电极同片状电池单元的导电聚合电池单元表面形成有效的稳定接触是必不可少的．此处采用的一种方法是用上述的干法技术用氢氧化镍和石墨及一氧化钴同 Teflon 粉末的混合物来制作 Teflon 粘合层．在初始电解质浸泡期间，部分一氧化钴进入溶液并且作为导电层重新沉积在电极同导电聚合物界面处．美国专利 4844999 中描述了这种机制．

镍电极也可用粘贴一个羧基甲基纤维素粘合剂（“CMC”）、氢氧化镍和一氧化钴的混合物到镍泡沫中的方法来制备．这种粘贴的泡沫镍电极能够同片状电池单元的导电聚合面构成良好的电接触．

在本发明的又一最佳实施例中，镍电极用无电镍涂覆工艺以镍涂覆不导电或低导电的金属氢氧化物或金属氧化物粉末而制得的电化学活性材料来制造．金属氢氧化物粉末或金属氧化物可选自能够用作电化学性材料的那些材料，但为了满意地工作，这些材料需要增强的导电率．这种材料包括 MnO_2、CoO_3、VO_3和 $Ni(OH)_2$，并且容易从商业渠道取得．金属氢氧化物或金属氧化物粉末最好主要由基本球形的颗粒组成，然而应了解其它颗粒形状的粉末也可以使用．颗粒的平均尺寸最好是 5 - 15 μ m．金属氢

氧化物或金属氧化物粉末最好由 $Ni(OH)_2$ 球形颗粒组成.

本无电镍涂覆工艺可采用本技术领域已知的各种材料和步骤来产生无电金属涂层. 这种工艺可包括用敏化剂来预处理衬底颗粒, 然后在用薄镍涂层或薄膜于无电槽液中镀覆预处理过的衬底颗粒之前, 用成核剂处理衬底. 敏化剂被认为是用以敏化电化学活性材料颗粒的表面以促进下一步骤中成核剂在颗粒表面上的沉积. 成核剂被认为是用提供成核位置的方法来活化颗粒的表面以便在无电沉积槽液中的被活化的表面上催化沉积镍层. 整个工艺包含用槽液混合物和条件来无电沉积镍, 使基本均匀的微孔沉积物涂覆在基本上全部是电化学活性颗粒的整个表面上.

出乎意料的是这种无电工艺能被用来以镍涂层镀覆电化学活性材料颗粒, 使涂覆的颗粒在粘合和压缩成为电极时具有优良的颗粒间接触, 而且其中围绕着活性材料颗粒的镀覆的涂层不阻止向活性材料的离子输运. 因而此涂层提供了对电化学活性材料的改善的电导率, 而当由这种涂覆过的颗粒制成的电极作用电化学电池的部件时, 不妨碍电化学活性.

虽然本无电金属涂覆工艺的目的在于提供电化学活性材料上的镍涂层, 但应了解, 凡是可用作电化学电池单元中电极材料的其它金属和电化学活性材料, 都在本发明的范围之内.

在本发明的一个最佳实施例中, 氢氧化镍粉末一开始被浸泡在敏化溶液例如含有 $SnCl_2$ 和 HCl 之类敏化剂的溶液中. 根据待要镀覆的衬底颗粒的情况, 也可使用其它的敏化溶液. 在敏化溶液浸泡之后, 可用过滤的方法将氢氧化镍移走以便得到湿的氢氧化镍粉末.

然后可将此湿的粉末浸泡在成核溶液例如含有 $PdCl_2$ 和 HCl 之类的成核剂的溶液中. 根据待要涂覆的衬底颗粒和待要镀上的

金属涂层的情况，也可使用其它的成核溶液．在成核溶液中浸泡之后，可用过滤方法再次将湿的氢氧化镍粉末移走并回收．

然后可将湿的粉末置于无电沉积槽液中．尽管可以用多种不同的无电沉积槽液溶液来制备经涂覆的活性材料颗粒，但在本发明有的最佳实施例中，湿的氢氧化镍粉末是置于由水合硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$）、磷酸氢钠（NaH_2PO_2）和焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7$）制成并用 NH_4OH 调节成 ph 值约为 10 的一种水溶液中的．在本发明的另一最佳实施例中，硫酸镍可作为含硫酸钴的混合物（例如 10 % 的 $CoSO_4$ 和 90 % 的 $NiSO_4$）的一部分而提供，再加上磷酸氢钠和焦磷酸钠．然后可将溶液轻微加热到约 35 ℃．在这一过程中，氢氧化镍颗粒就被镀上了薄的镍涂层．借助于改变无电槽液混合物中的活性成分的浓度，可控制涂层的厚度．在镀覆停止（由停止冒气来表示）之后，则可用过滤方法移走现已由涂了镍的颗粒所组成的湿粉末并用水冲洗到中性．此湿粉末可被真空干燥．金属涂覆引起的重量增加可能是约 5 % — 35 % 重量比．金属涂覆引起的重量增加最好是约 15 % — 25 % 重量比．

虽然氢氧化镍活性原材料粉末实际上是非导体，但当置于 14Psi 的压力下时，此涂覆过的活性材料粉末的体电阻率可能小于 2 Ω cm，最好是 0.4 — 1.0 Ω cm．奇怪地发现，这样低的体电阻率可以达到而不明显地阻止活性材料的电化学活性．具体地说，已发现活性材料的电化学法拉弟利用效率可高达理论最大值的 75 % 或更高．此处甚至公开了约 90 % 或更高的法拉弟利用效率．

根据本发明可制造一种电极，其中电化学活性材料的重量（不包括其上涂覆的金属的重量）可大于电极总重量的 55 %．根据本发明制得的电极的每单位体积的容量可以是每立方英寸 5.5 — 6.5 安培·小时或更大．

然后用已知的配制方法，例如用制备一种含有涂覆有镍的颗粒的方法，可将涂覆有镍的颗粒制成电极．也可以用此处公开的干法混合、折叠和辗压技术来制作带有或不带有电流收集器的电极．单极电极结构可用在一对多孔性电极条之间夹一个带有薄片的金属电流收集器的方法来制造．最好用所公开的干法技术来将涂覆了镍的活性材料制成电极．然后，由涂覆了镍的活性材料制成的电极可用已知的制造技术制成电化学电池单元．涂覆了镍的颗粒最好用此处公开的方法来制成电化学电池单元．

现根据本发明的特定最佳实施例来详细描述本发明，应该了解下列例子中的材料和工艺步骤只是为了示例．本发明并不局限于此处所述的材料、条件和工艺参数．

例 1

制作了一种单电池单元，它由装配在图 1 所示装置中的一个镍正电极和一个金属氢化物负电极组成．氢化物电极用混合一个由 45g 稀土金属混合物氢化物合金、0.5g Teflon 粉末和 4.5g CuO 组成的混合物的方法来制备．此处所用的稀土金属混合物氢化物合金由 $MnNi_{35}CO_{07}Al_{08}$ 合金组成．大约 1/8 — 1/4 英寸颗粒状的氢化物合金在真空和 200Psi 之间用干压粉碎水合方法粉碎五次以产生约 50 μ m 的平均颗粒尺寸．此混合物在高速搅拌机中混合二次，每次 30 秒钟．然后将混合物辗成厚度约为 0.060 英寸的层，再折叠并沿同上次成 90 度的方向辗压成 0.060 英寸厚．上述沿转动方向的折叠和辗压相继重复七次直到 Teflon 粉末形成含有和粘合有其它组成部分的纤维性带状网络．每一步折叠和辗压的方向都同前一次成 90 度．然后将条做成 0.020 英寸的最终厚度，从条上切出 3 × 3 英寸、重量为 11g 的电极并装在电池中．

镍电极用相似于氢化物电极的方法来制备．混合物含有 1g

Teflon 粉末、 1.5g 一氧化钴、 15g 石墨粉末和 32.5g 氢氧化镍粉末. 最终的条做成厚度约为 0.040 英寸. 从此条切出重量为 10g 的 3 × 3 英寸的电极. 然后在装配到电池单元中之前在水压机中于大约 2000Psi 下, 将电极 压至厚度约为 0.033 英寸. 在电极之间放置二层非织造尼龙隔板. 电池的外层由一个 Graphics Inc.制造的导电的充碳聚合膜构成. 在外层的内表面之间夹一个不导电的乙烯树脂聚合物边缘框架并在三个侧面上密封. 厚度为 0.002 英寸的镍箔层置于外层的外表面上. 然后将电池单元装置放在二个带有外围螺栓以便将装置固定在一起的坚固的丙烯酸板之间. 电池单元被充以 30 % KOH — 1 % LiOH 电解质, 浸泡 24 小时再经受三个形成周期. 形成周期由 15 小时 150mA 的充电和 500mA 放电至 0.8V 所组成. 对电池单元作 3 小时一个周期的寿命测试, 相当于约 0.55 安培下充电 2 小时和约 1 安培下放电 1 小时. 向电池加入水以弥补损耗. 图 7A 和 7B 示出了 113 号电池在周期 688 区间处的电池电压记录带. 得到的结果表明在 500 周期以上的充电/放电过程中, 电池单元电压是出奇地稳定的.

例 2

除镍电极是烧结型且由商业渠道获得以外, 电池单元的制作同上. 3 × 3 电极的重量为 12g, 厚度为 0.028 英寸. 电池单元被进行寿命测试并显示在 200 周期以上时电池单元电压仍稳定, 如图 8 所示 (电池单元第 121 号) .

例 3

除了镍电极是粘贴泡沫型而且隔板是塑封无机颜料以外, 电池单元的装配如上所述. 得自 Eltek 公司的市面有售的电制镍泡沫用加入到由 10 % 一氧化钴和 90 % 氢氧化镍组成的混合物中的 1 % 的 CMC 水溶液构成的混合物而被粘. 干燥之后, 3 × 3 英寸的

电极被压缩到最终厚度0.040英寸．成品电极的重量为14g．如图9所示（144号电池），在1500周期以上电池仍表现稳定的性能．

例4

同例1所述那样的电池单元装配有一个由19％镍粉末（由INCO得到的210号粉末）、1％ Teflon和80％氢化物合金所组成的氢化物电极．对电池单元进行了寿命测试，如图10所示（134号电池单元），在416周期以上时仍呈现稳定的电池电压．

例5

同例1所述那样的电池装配有一层无机组合隔板材料．电解质的量是8cc，且24小时浸泡之后，全部过量的自由电解质都从电池单元放出．一层多孔的防潮石墨板被置于氢化物电极的背面上．电池用周边橡皮垫圈装配在二个丙烯酸板之间．电池单元被封在密封室中并在密封条件下工作．对电池单元作了寿命测试，如图11所示（170号电池单元），在400周期以上时，电池单元显示稳定的电池单元电压．在循环工作过程中，连接在位于电池单元室中的传感器上的压力计未显示超过2opsi的压力．

例6

装配了图2所示的一种由5个出气电池单元组成的叠层以形成6V的电池．除了隔板是无机复合材料之外，此电池的构造相似于例1．图12示出了周期2和5的放电电压．

例7

40g市售球形氢氧化镍如下所述用镍进行涂覆：

将氢氧化镍浸泡在$SnCl_2$敏化剂（每升10g $SnCl_2$和40cc12克分子HCl）溶液中约2.5分钟．然后将氢氧化镍过滤并从过滤器中移走．

然后将此湿的粉末浸泡在$PbCl_2$成核剂（每升0.25g $PbCl_2$，

2.5cc HCl）溶液中约 2.5 分钟．然后将氢氧化镍过滤、用大约 50cc 的水洗涤并从过滤器中移走．

然后将此湿粉置于 2500cc 的镀覆溶液中，此镀液由水、105g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$（硫酸镍）、105g NaH_2PO_2（磷酸氢钠）和 210g $Na_4P_2O_7$（焦磷酸钠）组成，且用 NH_4OH 调节成 ph 值约为 10．

将溶液轻微加热．在镀覆停止（停止冒气）之后，将粉末过滤并用水洗涤至中性．然后将此湿粉真空干燥．

图 13A - 13D 示出了未被涂覆的电化学活性材料不断增加情况下的扫描电子显微镜（SEM）照片，而图 14A - 14D 示出了根据本例所述方法加工之后均匀地被涂覆了的电化学活性材料的 SEM 照片．本例中镍的重量增加了 25 %．当保持在 14.3psi 的压力下时，被涂覆过的材料的体电阻率为 0.5 — 0.6 Ω cm．

例 8

除了金属硫化物是 10 % $CoSO_4$和 90 % $NiSO_4$之外，所用的工艺同例 7 相同．

例 9

制作了一种单电池单元，它由装配在图 1 所示片状电池单元中的一个镍正电极和一个金属氢化物负电极组成．镍电极用搅拌含有 2g CoO、1g Teflon 粉末和 46g 上述例 7 制得的涂覆过的氢氧化镍活性材料的方法来制备．此混合物在高速搅拌机中搅拌二次，每次 30 秒钟．然后将混合物辗成厚约 0.060 英寸的层，沿同原方向成 90 的方向折叠并辗压成 0.060 英寸的厚度．上述沿旋动方向的折叠和减厚重复七次，直到 Teflon 粉末纤维化并用作容纳和粘合其它组分的带状网络为止．然后将条做成 0.027 英寸的最终厚度．从此条切出 3 × 3 英寸的电极．此电极重量为 11g．然后在装入电池之前在水压机中于 5000psi 下将电极压至 0.025 英寸的

厚度．用对镍电极所述的工艺大体相同的工艺，用如例 1 所用的由 1g Teflon 粉末、 9g 氧化铜和 40g 稀土金属氢化物合金所组成的混合物来制备氢化物电极．最终的条做成 0.020 的厚度，并由此条切出 3 × 3 英寸的电极．此金属氢化物电极重 10g．

在电极之间装配一层无机隔板．电池单元外表面用 Graphics 公司制造的充碳塑料膜构成．在表面之间夹一个乙烯塑料边缘框架并在三侧密封．厚度为 0.002 英寸的镍箔层被置于外电池单元面上．然后将电池单元装置放在带有周边螺栓以便将装置固定在一起的二个坚固的 Lucite 板之间．电池单元充以 30 % KOH 和 1 % LiOH 的电解质，使能浸泡 24 小时再作三个形成周期．电池单元在三小时周期（ 2 小时 0.55 安培的充电和 1 小时 1 安培的放电）进行寿命测试．根据电池单元的 1.5 安装小时的标称容量，这代表约 66 % 的放电深度．周期性地对电池加水以补充损耗．图 15 示出了当如例 1 所述进行标准的三小时周期测试时， 296 号电池单元在周期数为 108 、 206 、 290 、 395 、 535 和 640 时的电压．图 15 中叠加的电压图形表明直到 640 周期，电压仍保持基本不变．

例 10

用由二层非织造尼龙材料组成的隔板，如图 7 所示构成了电池单元 342 号．此电池单元经受三个形成周期并如图 16 所示在不同放电下进行测试．这导致约为最大理论值的 75 % — 80 % 的活性材料法拉弟利用效率．

例 11

除了镍活性材料如例 8 那样被涂覆之外，如图 7 所述构成了电池单元． 3 × 3 英寸电极重 12g 而厚度为 0.028 英寸．图 17 示出了在如例 1 所述的标准的三小时周期测试时，在此电池单元周

期数中（122、234、362、530、658和786），电池单元（A300号）电压的叠加图形.

例 12

图18示出了除电池单元含有一个无机复合隔板且电池单元在二小时周期（1.5小时的0.35安培充电和半小时的1.0安培放电）进行寿命测试外，同例9所述构成的密封电池单元305号在周期66、106、154、210、258和330时的电压. 直到330周期，电压曲线仍保持大致恒定.

例 13

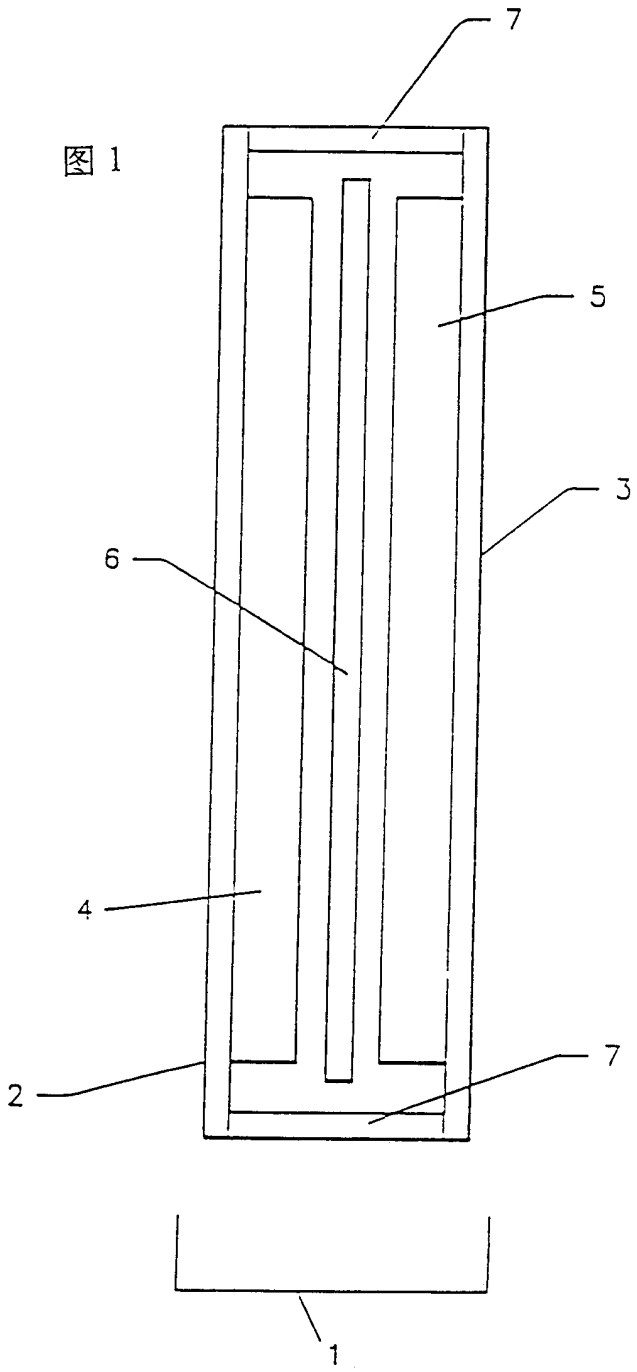
除了镍电极是粘贴泡沫型的之外，如上所述用例7的涂覆过的活性材料构成了电池单元. 从Eltech公司得到的市售镍泡沫用加入到2%一氧化钴和98%涂镍的氢氧化镍中的1% CMC水溶液所构成的混合物来粘贴.

在干燥之后，3 × 3英寸的电极被压成0.040英寸的最终厚度. 成品电极的重量为14g. 图19A示出了当在例1所示的标准三小时周期测试时，此电池在周期90、78、266、354、450和554时的电池单元电压. 叠加的电压曲线表明直到554周期时，电压曲线仍保持基本不变. 图19B表示各周期的最小电压直到554周期也保持基本不变.

例 14

借助于同薄片和尼龙隔板一起将例9所制得的一层塑封电极条压在0.002英寸厚的穿孔镍金属箔电流收集器的任一侧上并对着氢化物电极，构成了电池单元，它包含一个正常的3安培小时薄片单极 $2^{7}/_{8} \times 3^{7}/_{8} \times 0.050$ 英寸的镍电极. 此镍电极在3小时放电测试时提供90%的法拉弟利用效率，而在20分钟放电测试时提供85%的法拉弟利用效率. 20分钟放电测试相当于20分钟的9安培放电.

图 1



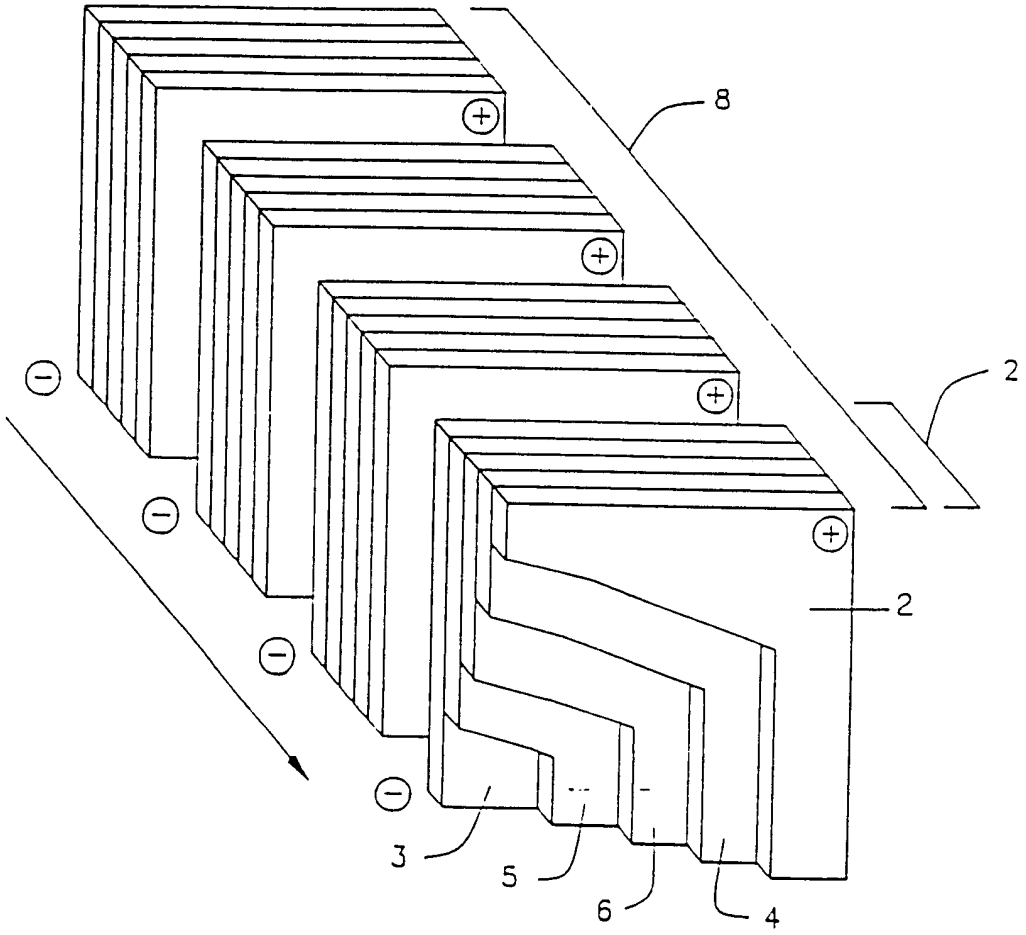


图 2A

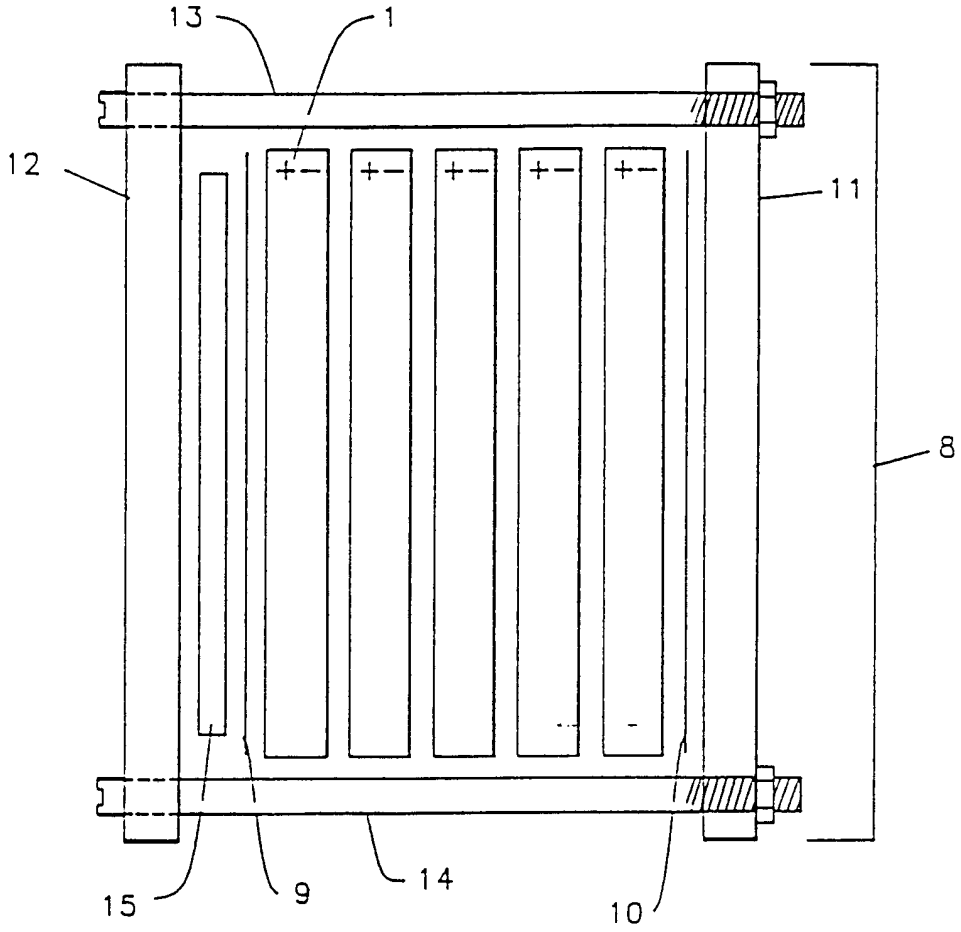


图 2B

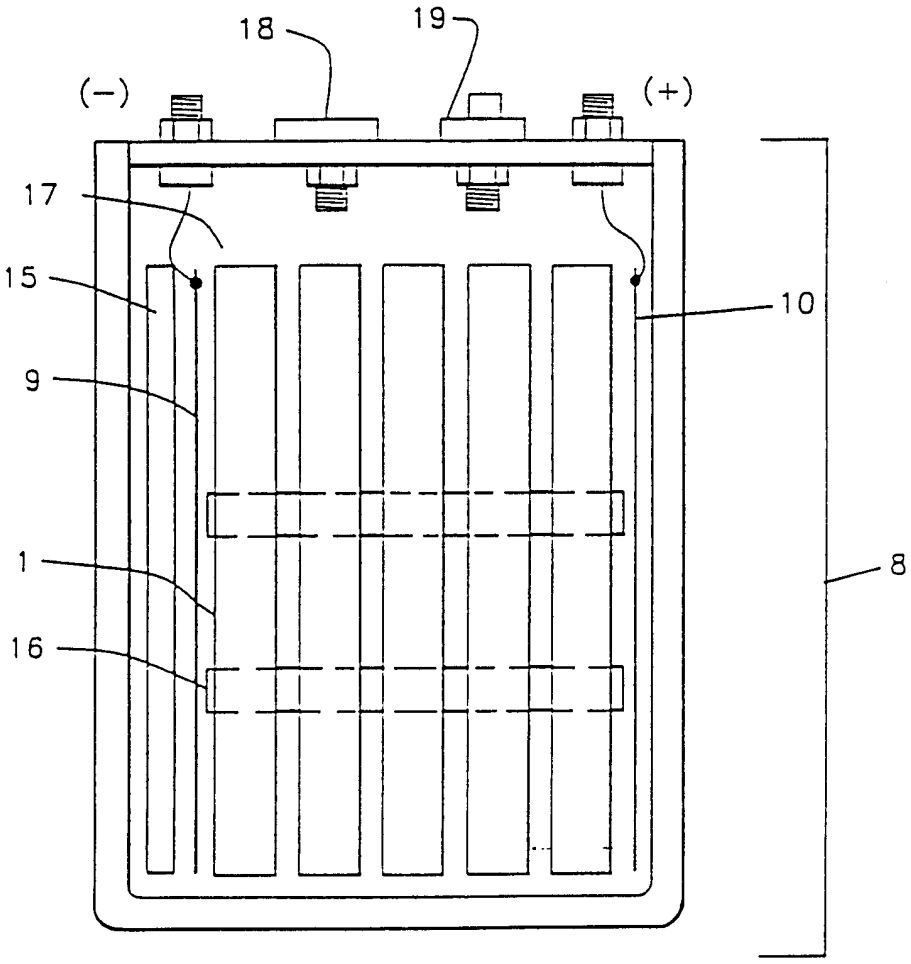


图 3

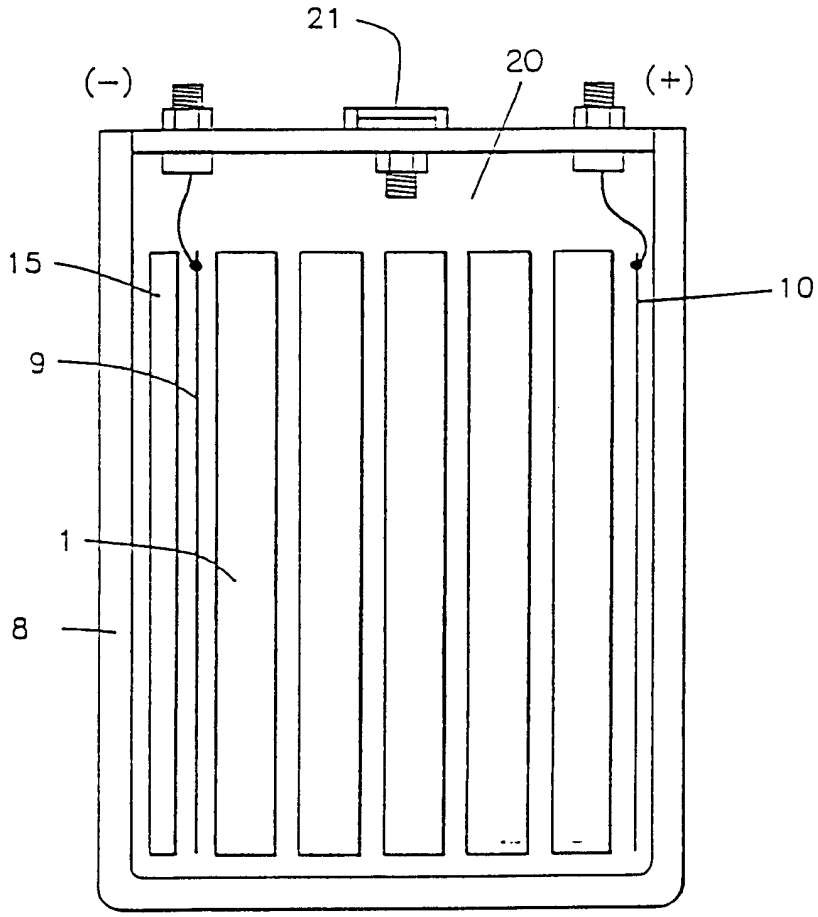


图 4

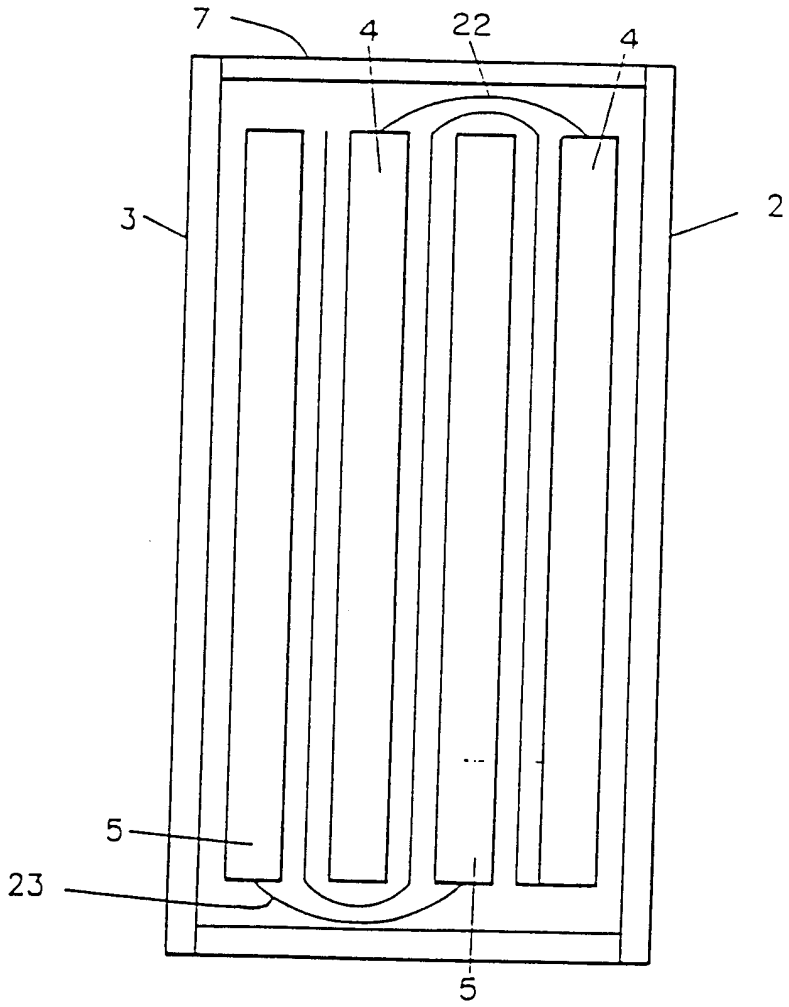


图 5

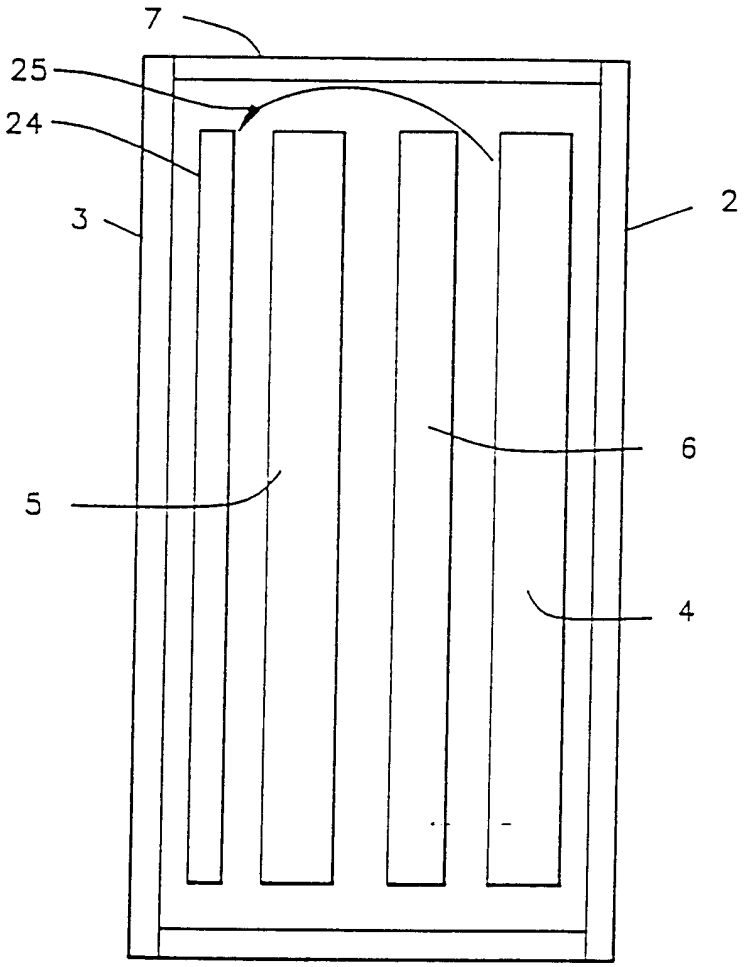


图 6

图 7A

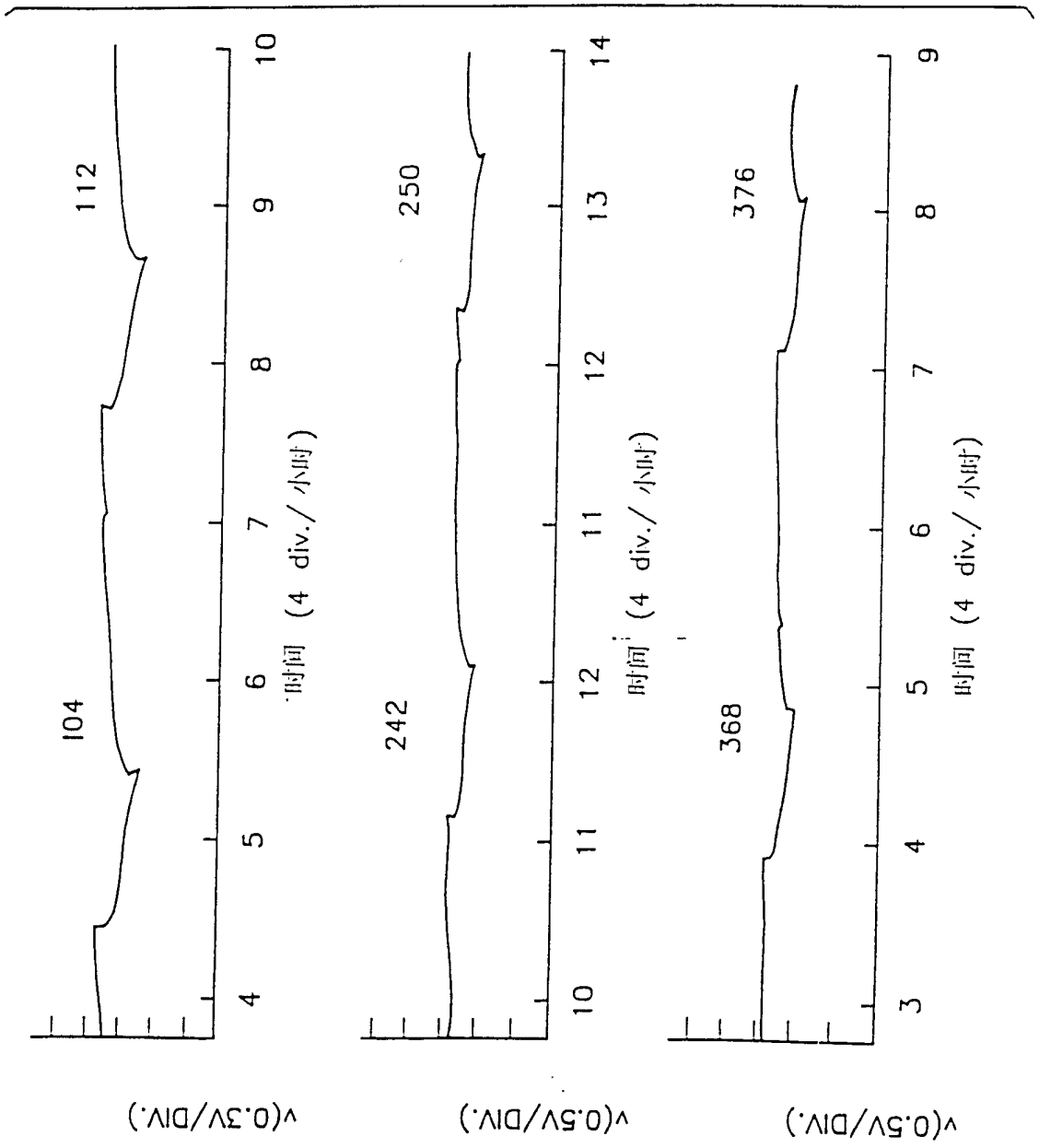

104
112
4
5
6
7
8
9
10
时间 (4 div./ 小时)
v(0.3V/DIV.)
242
250
10
11
12
11
12
13
14
时间 (4 div./ 小时)
v(0.5V/DIV.)
368
376
3
4
5
6
7
8
9
时间 (4 div./ 小时)
v(0.5V/DIV.)

图 7B

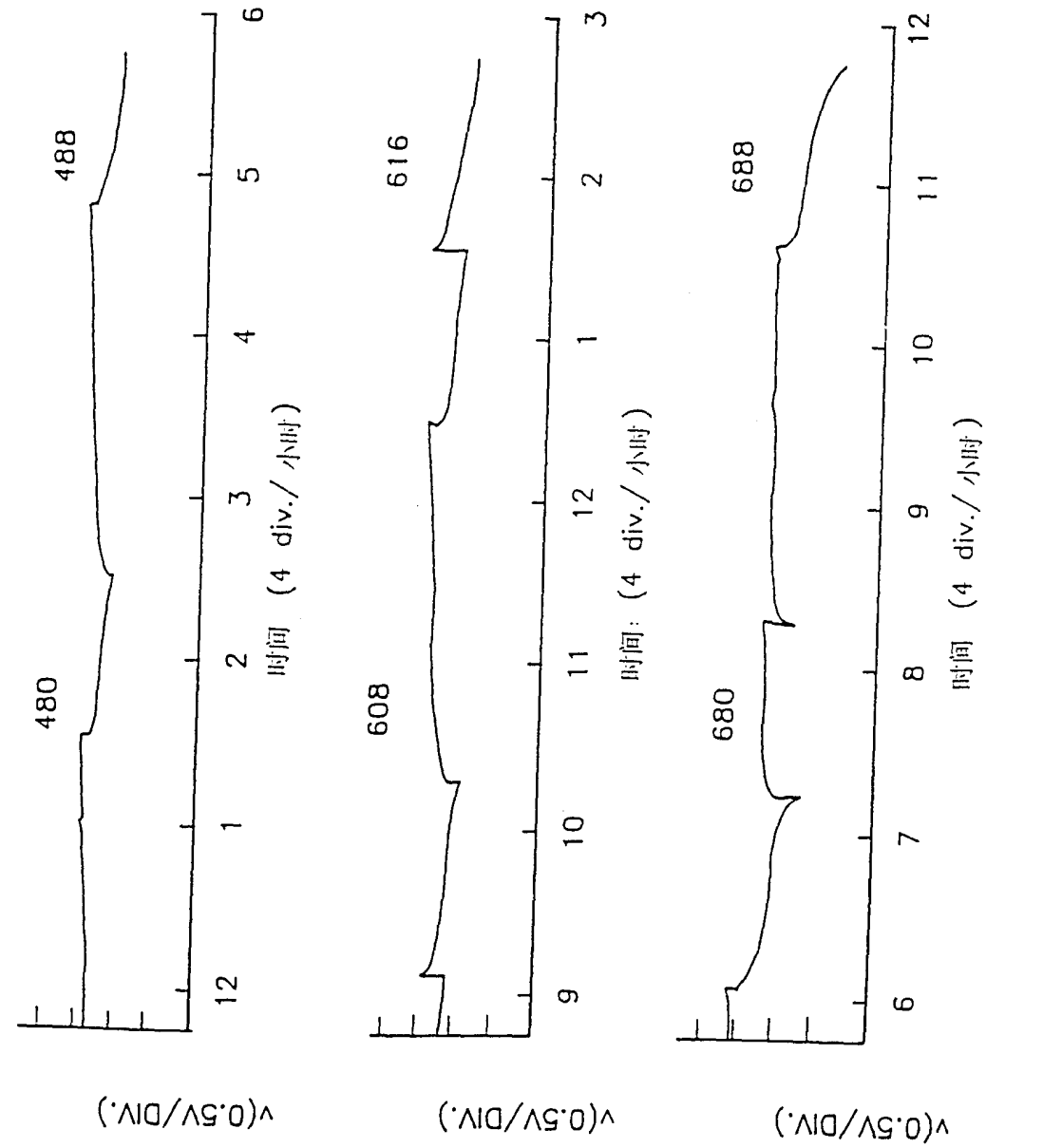

480
488
12
1
2
3
4
5
6
时间 (4 div./ 小时)
v(0.5V/DIV.)
608
616
9
10
11
12
1
2
3
时间 (4 div./ 小时)
v(0.5V/DIV.)
680
688
6
7
8
9
10
11
12
时间 (4 div./ 小时)
v(0.5V/DIV.)

图 8

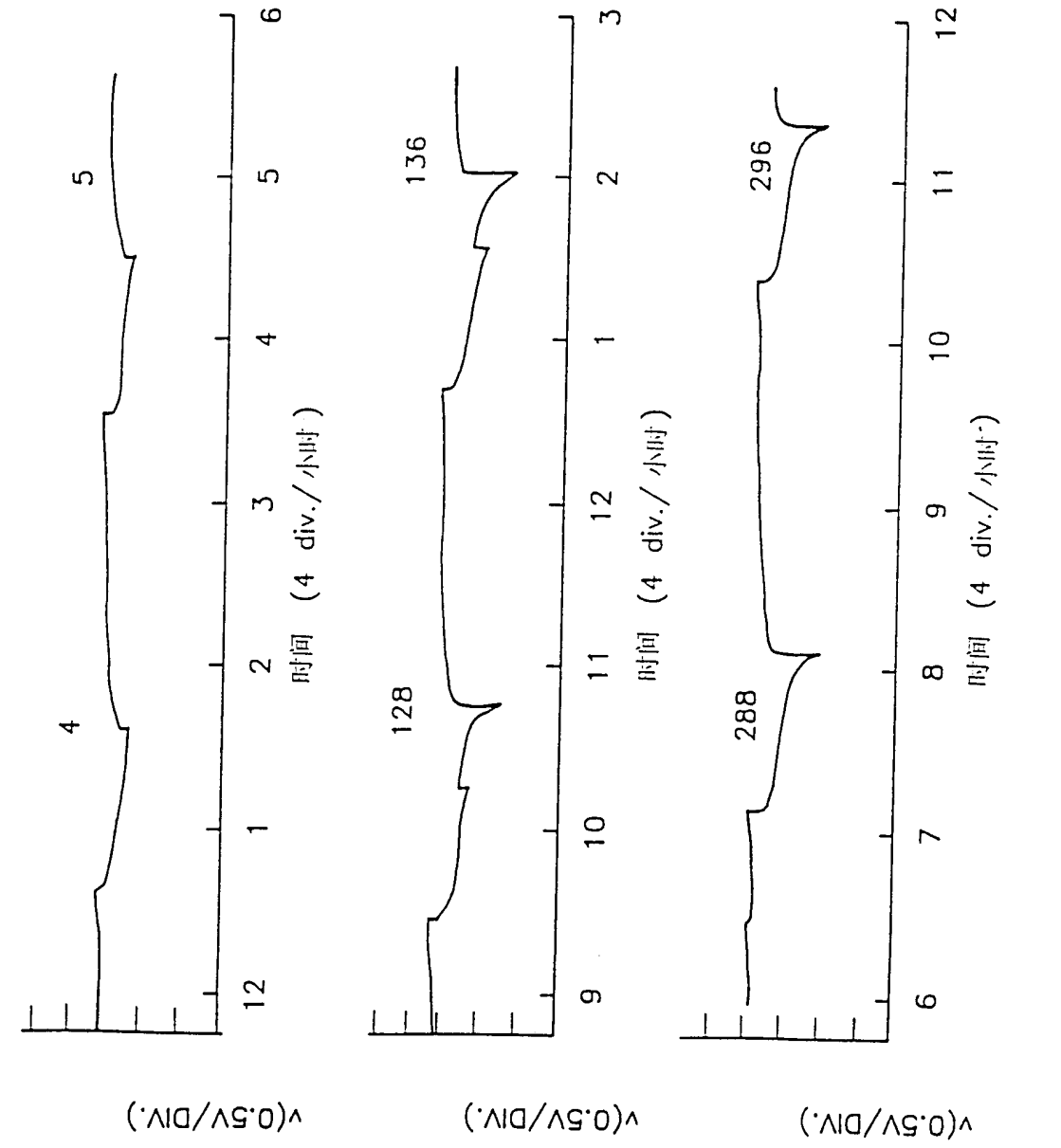

v(0.5V/DIV.)
时间 (4 div./小时)
12
1
2
3
4
5
6
4
5
v(0.5V/DIV.)
时间 (4 div./小时)
9
10
11
12
1
2
3
128
136
v(0.5V/DIV.)
时间 (4 div./小时)
6
7
8
9
10
11
12
288
296

图 9

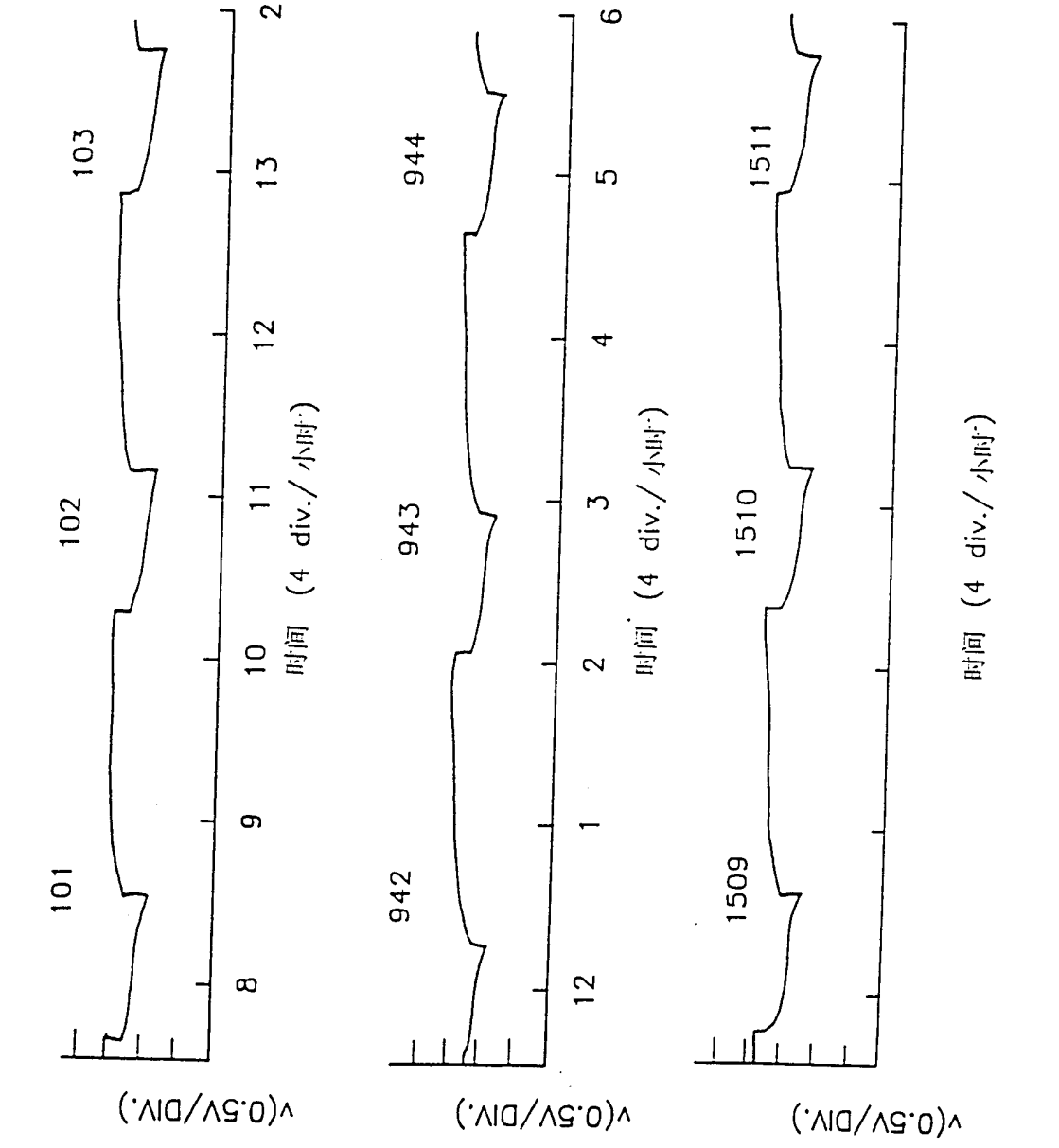

101
102
103
8
9
10
11
12
13
2
时间 (4 div./小时)
v(0.5V/DIV.)
942
943
944
12
1
2
3
4
5
6
时间 (4 div./小时)
v(0.5V/DIV.)
1509
1510
1511
时间 (4 div./小时)
v(0.5V/DIV.)

图10

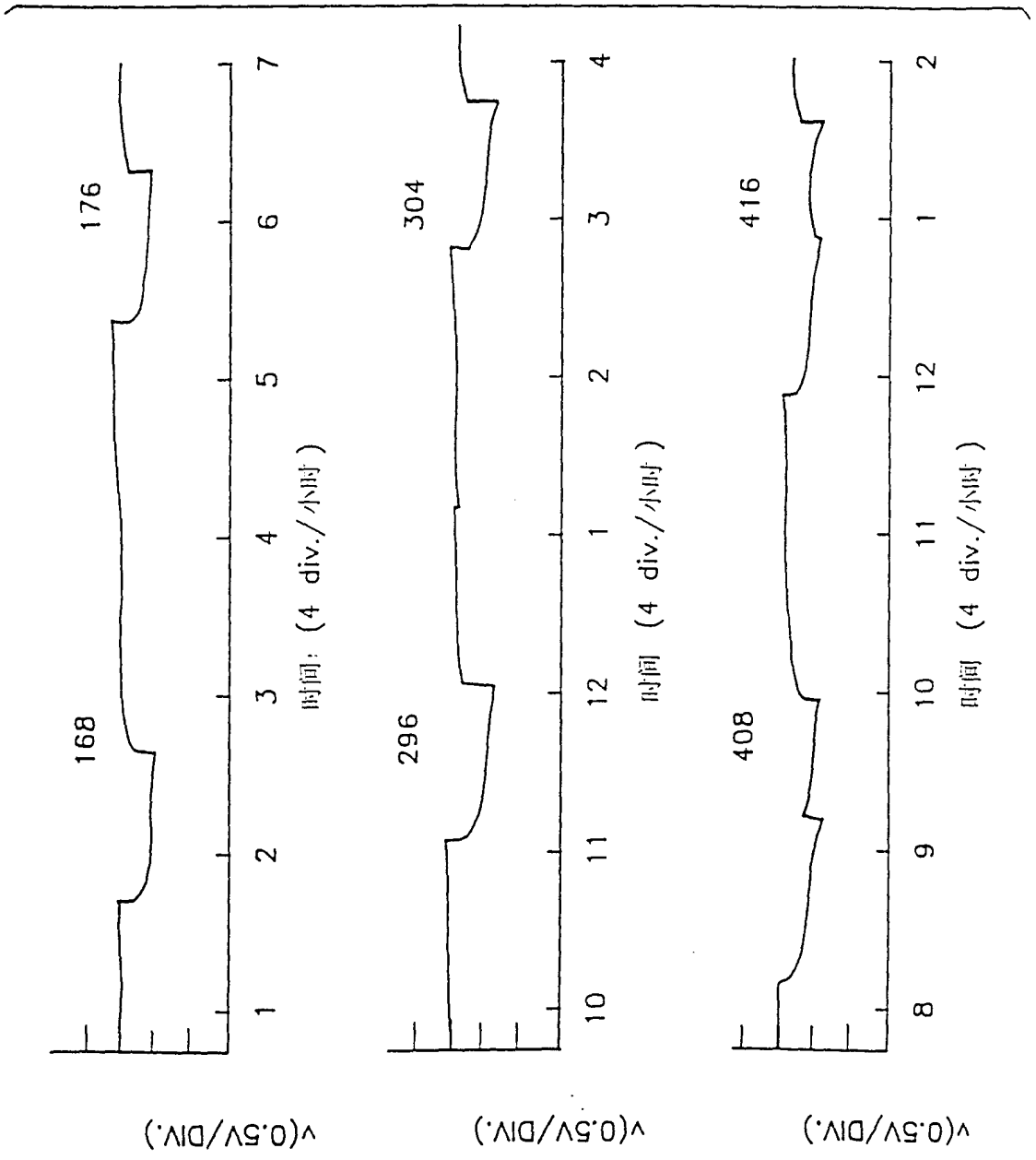

168
176
1
2
3
4
5
6
7
时间：(4 div./小时)
v(0.5V/DIV.)
296
304
10
11
12
1
2
3
4
时间 (4 div./小时)
v(0.5V/DIV.)
408
416
8
9
10
11
12
1
2
时间 (4 div./小时)
v(0.5V/DIV.)

图 11

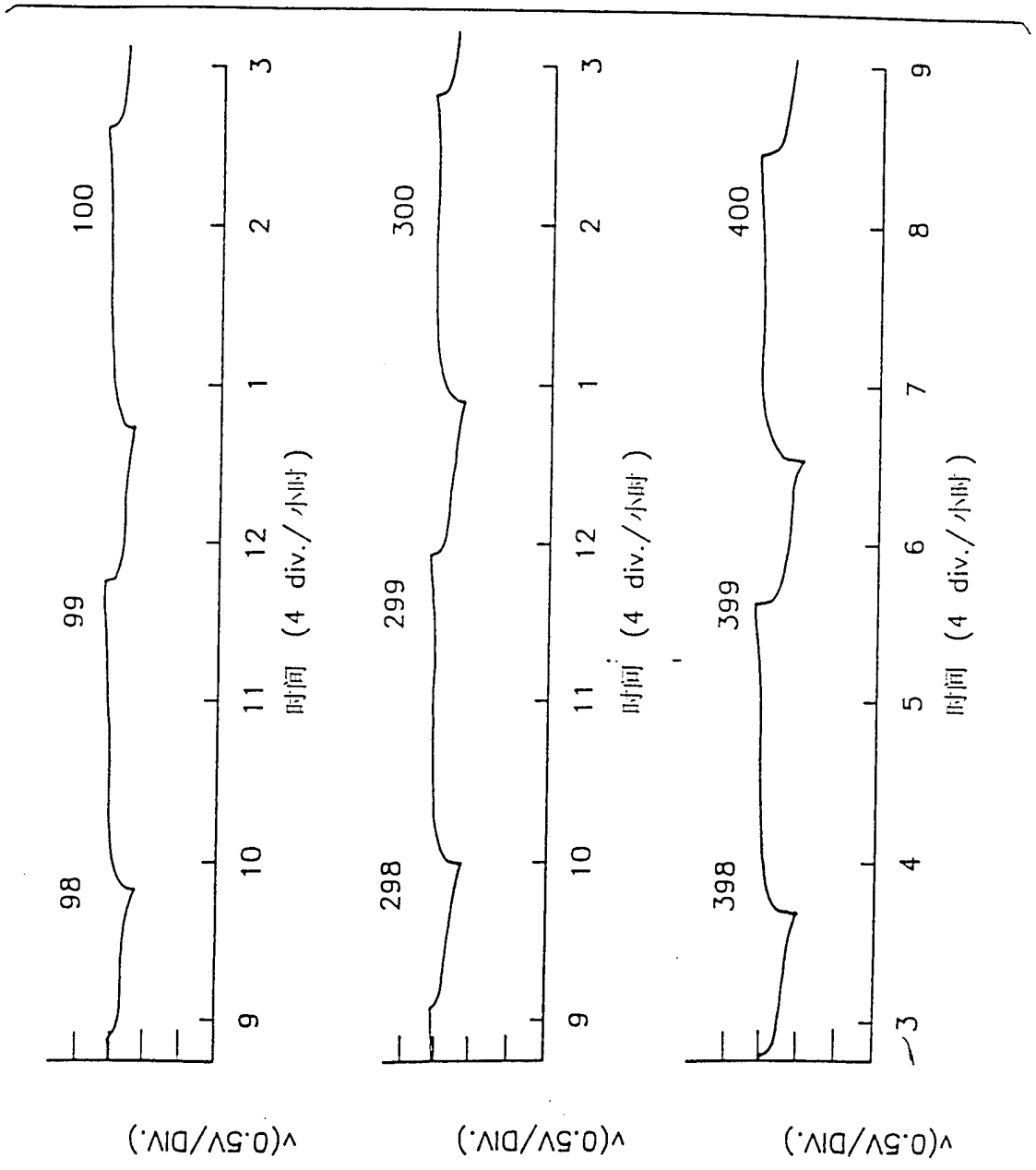

v(0.5V/DIV.)
98
99
100
9
10
11
12
1
2
3
时间 (4 div./小时)
v(0.5V/DIV.)
298
299
300
9
10
11
12
1
2
3
时间 (4 div./小时)
v(0.5V/DIV.)
398
399
400
3
4
5
6
7
8
9
时间 (4 div./小时)

图 12

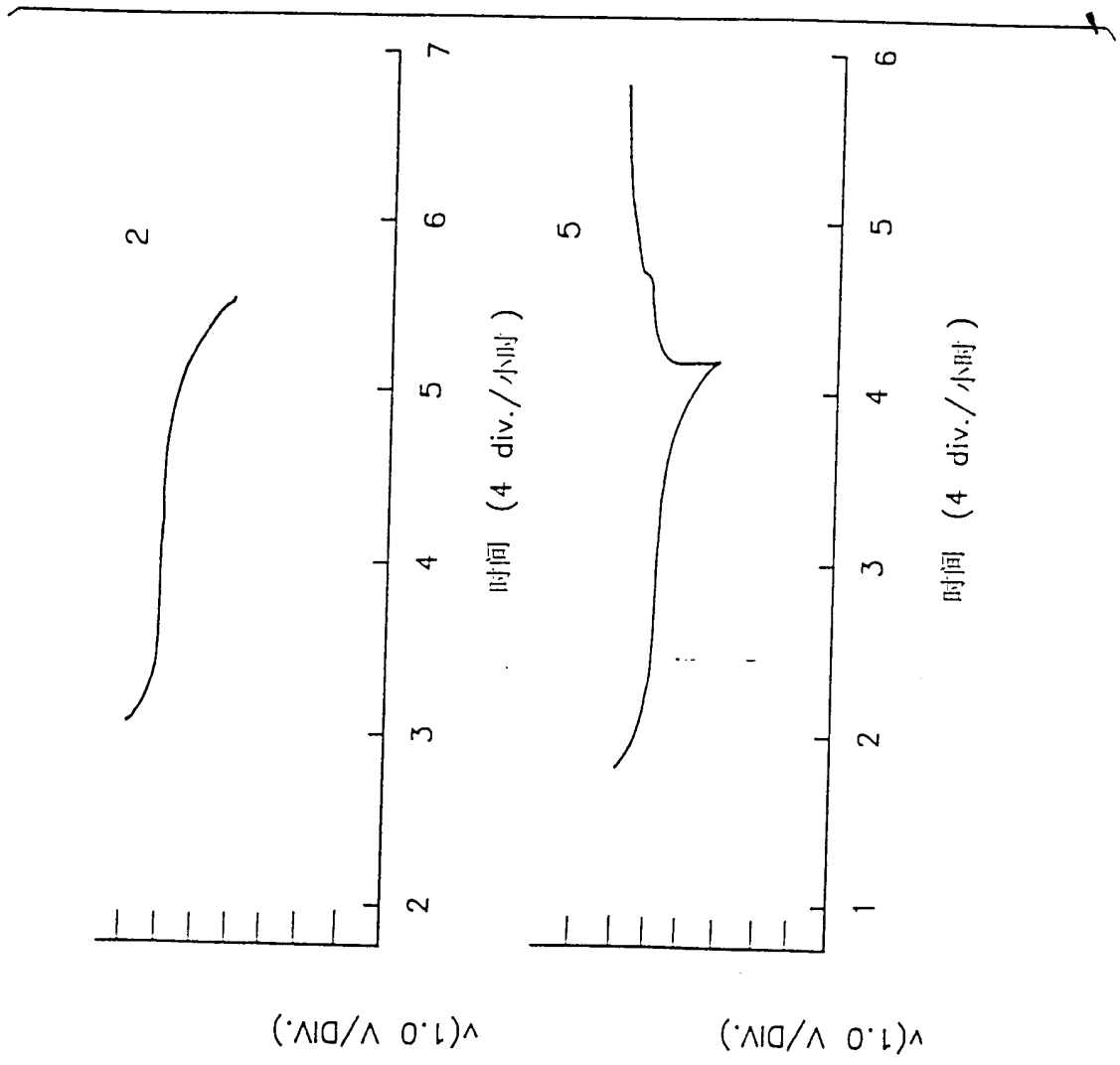


图 13A

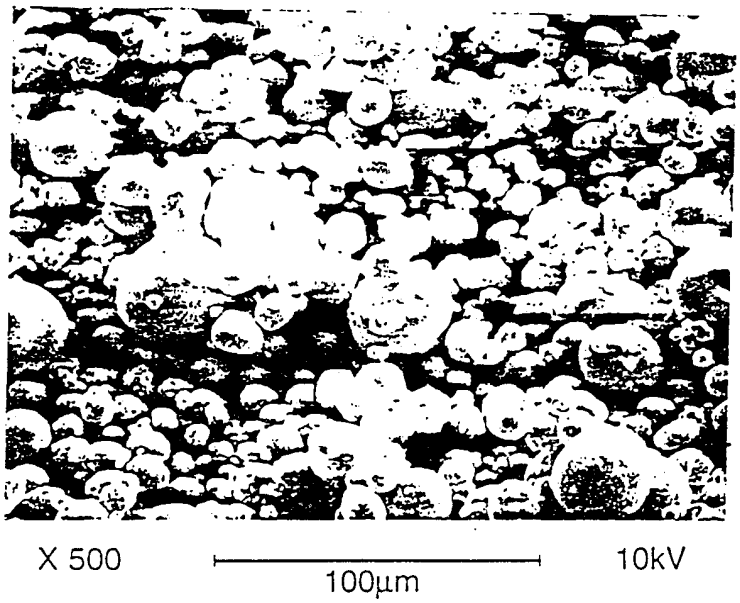


图 13B

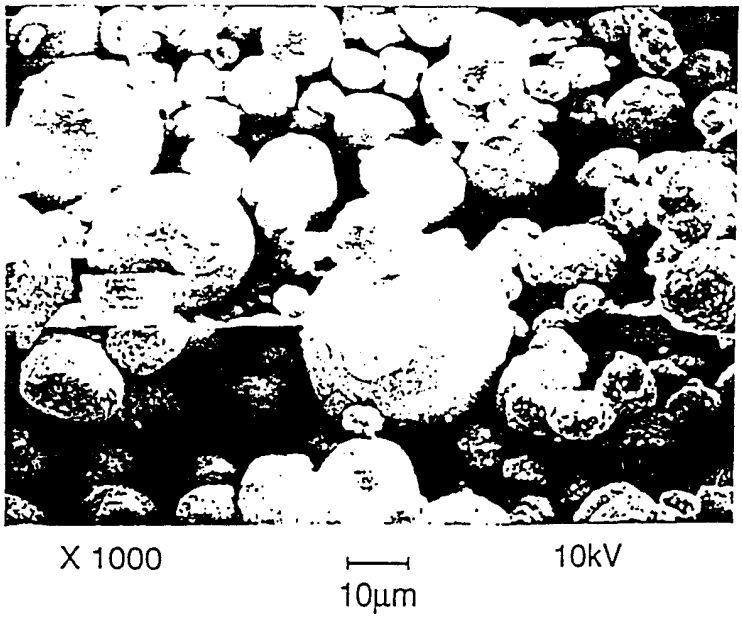


图 13C

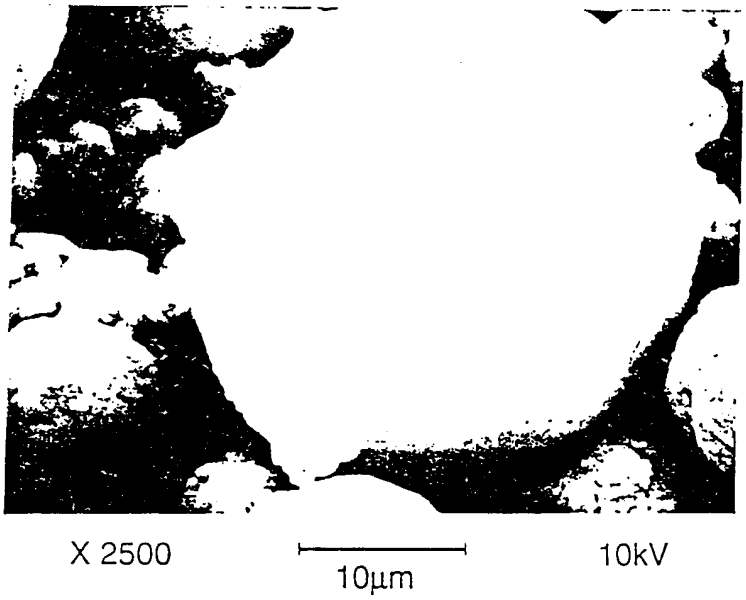


图 13D

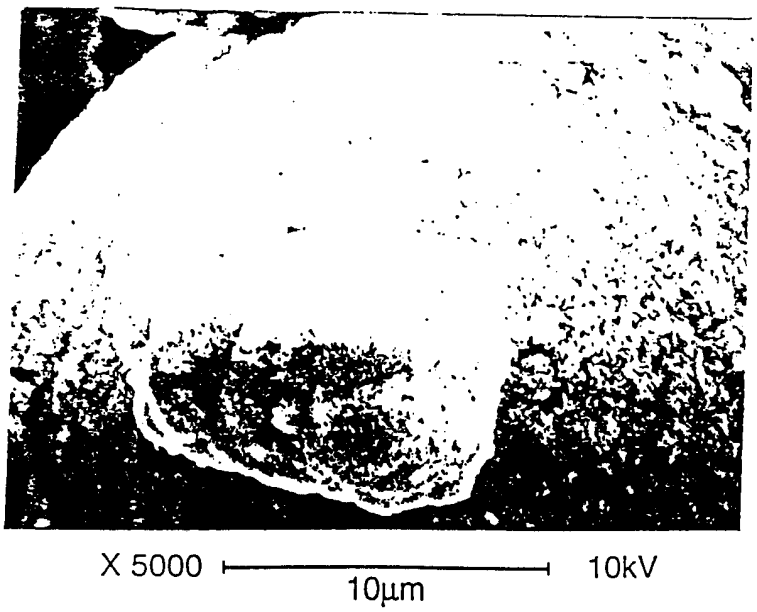


图 14A

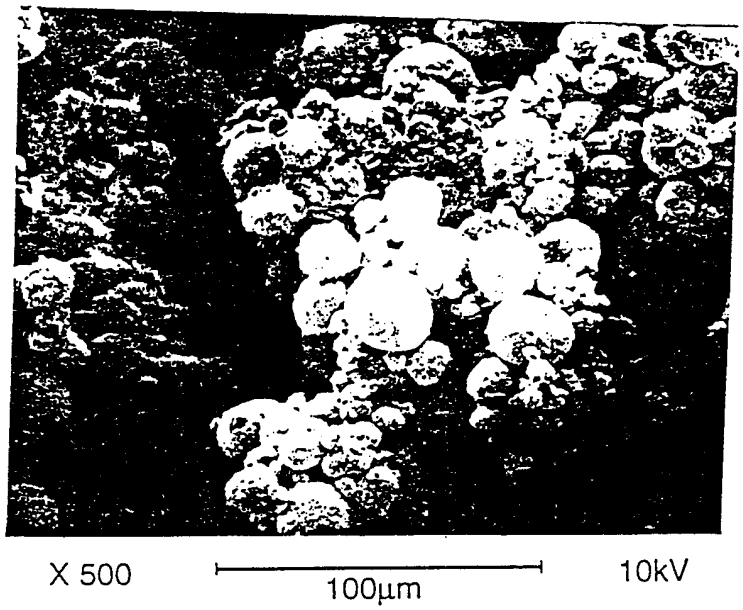


图 14B

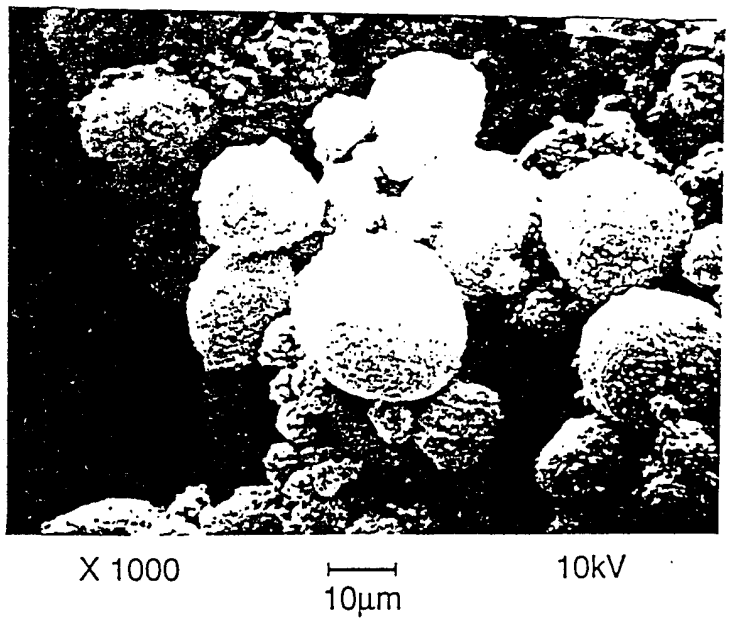


图 14C

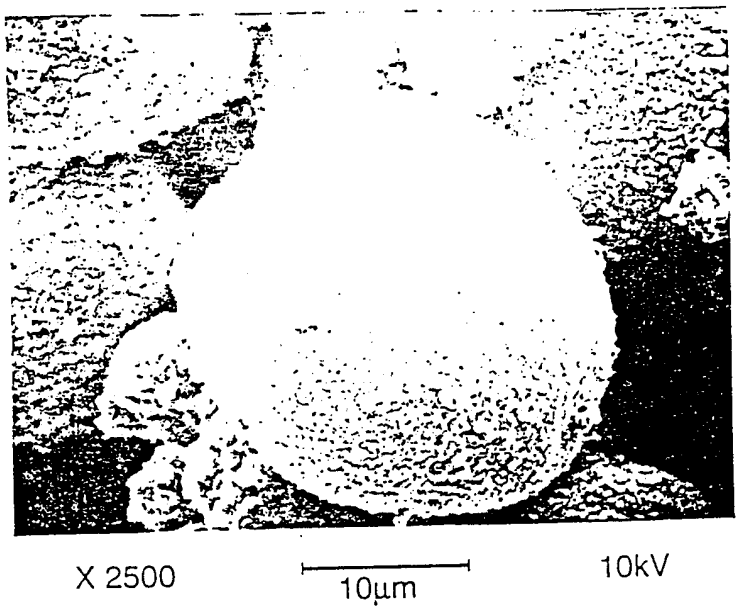
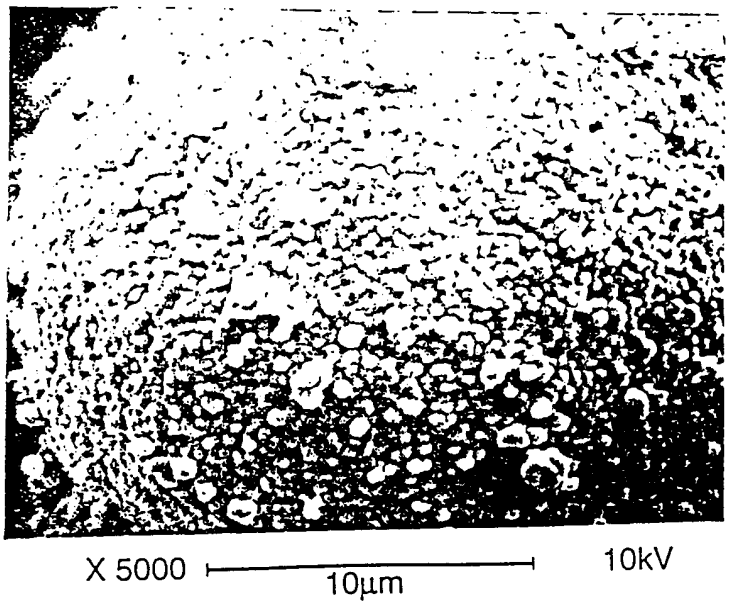


图 14D



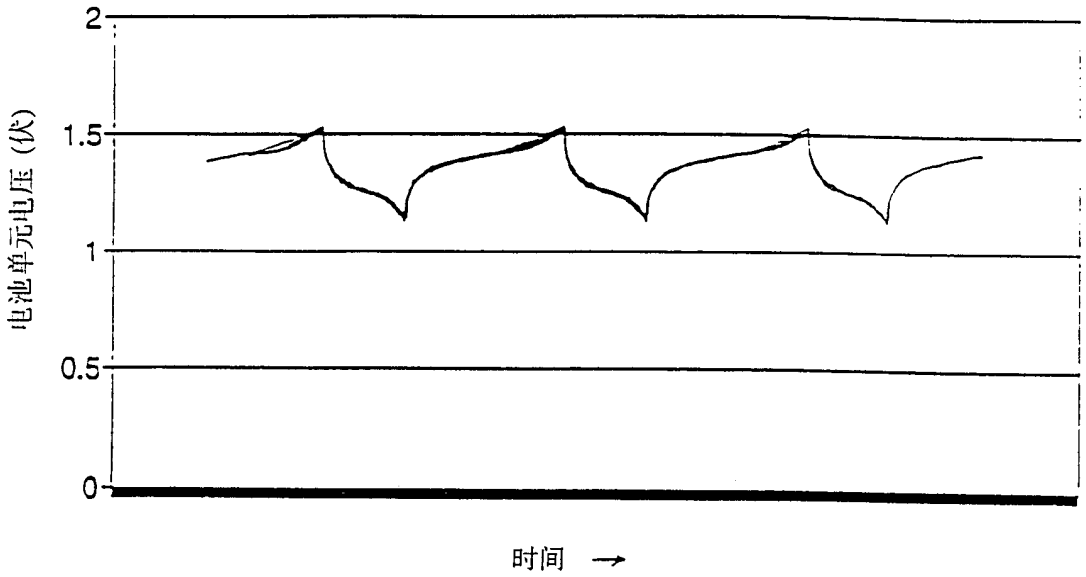


图 15

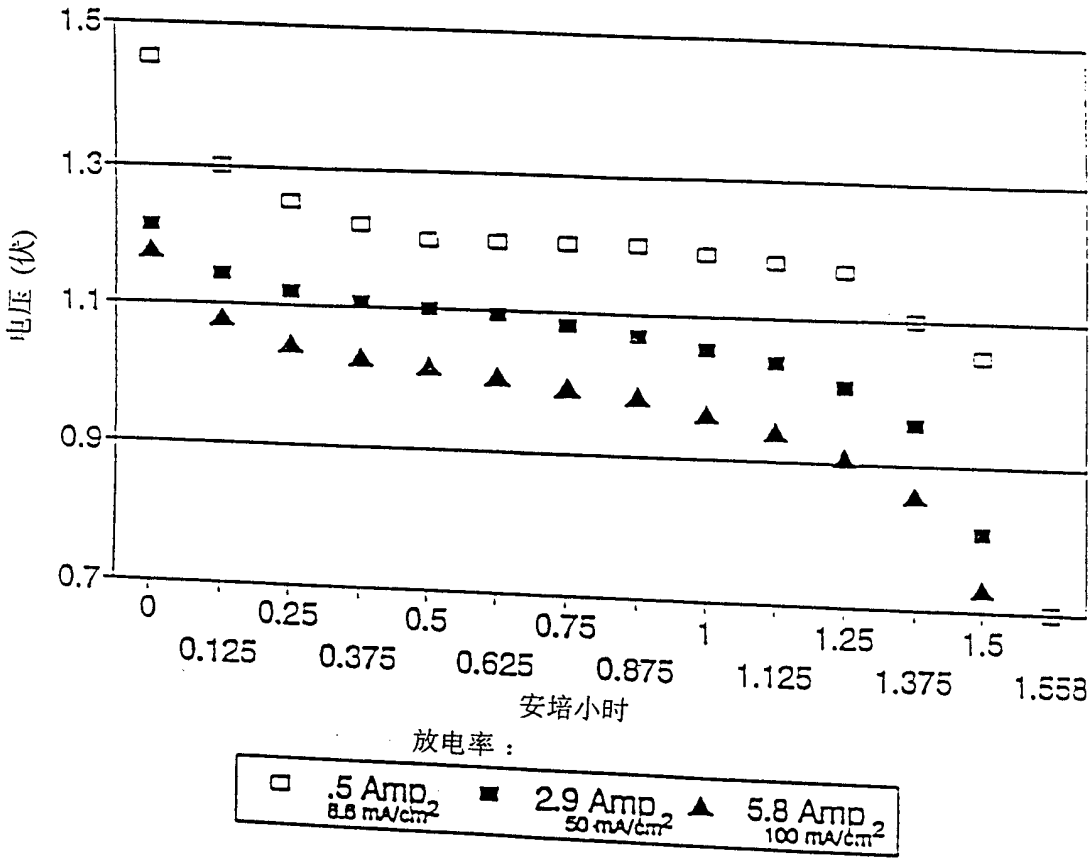

1.5
1.3
1.1
0.9
0.7
电压 (伏)
0
0.125
0.25
0.375
0.5
0.625
0.75
0.875
1
1.125
1.25
1.375
1.5
1.558
安培小时
放电率：
.5 Amp 8.6 mA/cm2
2.9 Amp 50 mA/cm2
5.8 Amp 100 mA/cm2

图 16

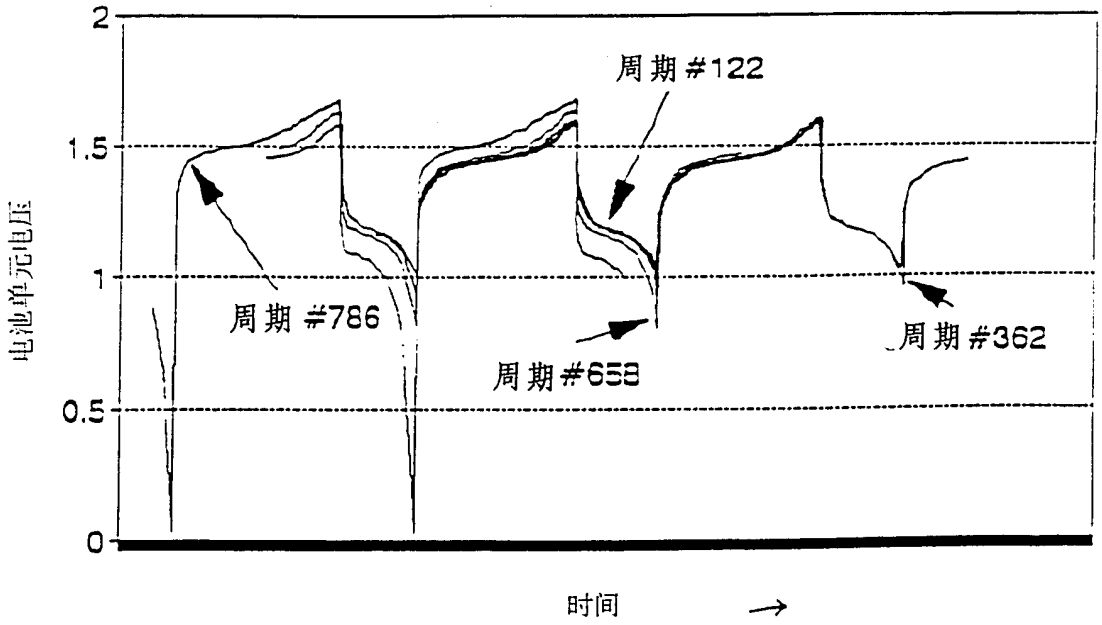


图 17

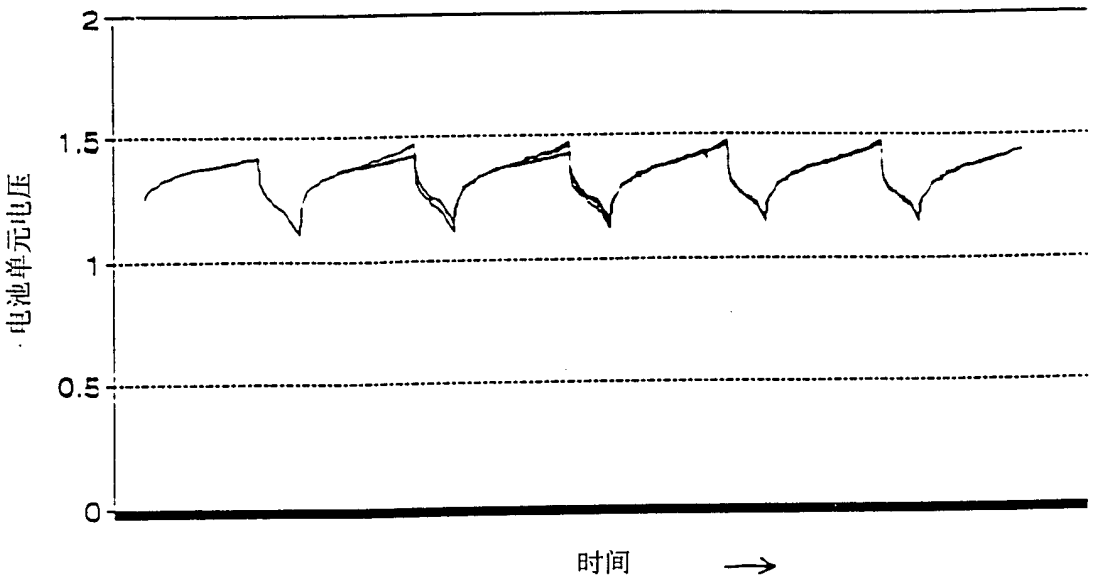


图 18

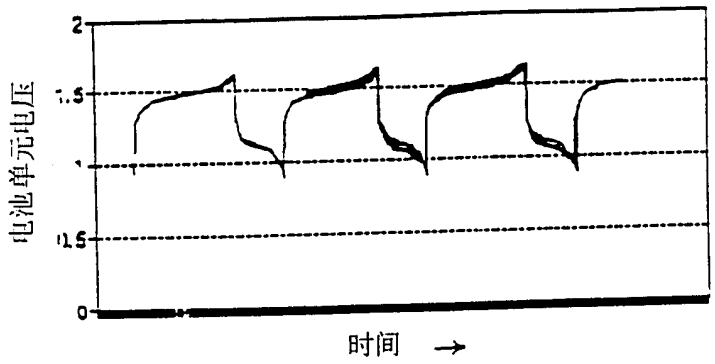


图 19A

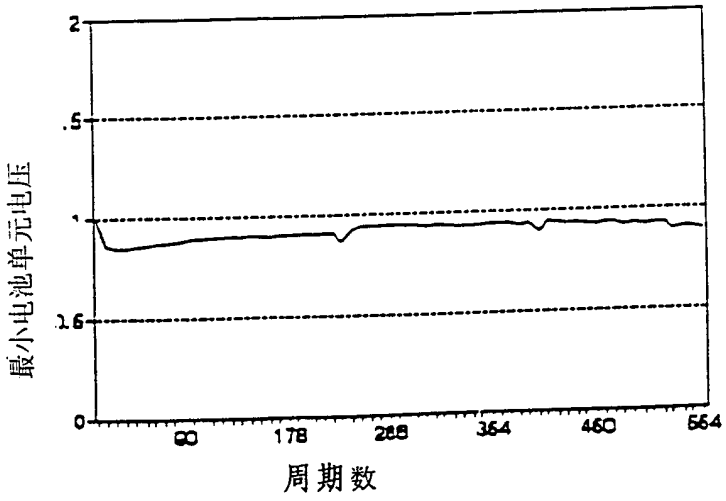


图 19B