

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/12

H01M 4/24 H01M 4/42

H01M 10/28

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99815679.5

[43] 公开日 2002 年 4 月 24 日

[11] 公开号 CN 1346521A

[22] 申请日 1999.12.1 [21] 申请号 99815679.5

[30] 优先权

[32] 1998.12.1 [33] US [31] 09/203,055

[86] 国际申请 PCT/US99/28445 1999.12.1

[87] 国际公布 WO00/33405 英 2000.6.8

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.30

[71] 申请人 永备电池有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 N·C·唐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

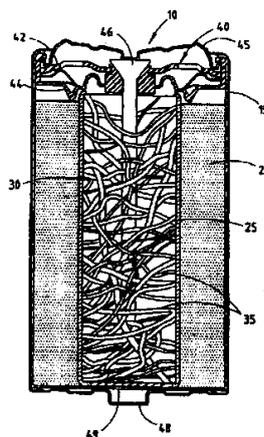
代理人 蔡民军 章社杲

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 用于电化学电池的电极结构

[57] 摘要

提供了一种电极,该电极包括至少一个电化学活性物质的带条。通过一个由多个锌带条形成的负极,使该负极的高速放电容量得到显著的增加。因此,一个具有本发明的电极结构的电化学电池的高速供电能力得到了改进。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种电化学电池，包括：
一个具有一个内表面的电池外壳；
一个配置在该外壳的该内表面附近的第一电极，该第一电极限定
5 了一个空腔；
一个配置在该空腔内的第二电极；以及
一种配置在该电池外壳内的电解液，
其中，至少该电极中的一个电极包括至少一个电化学活性物质带
条。
- 10 2. 权利要求 1 所述的电化学电池，还包括一个配置在该第一与
第二电极之间的分离器，以及一个在该电池外壳内沿着中心延伸的集
电极，其中，该带条具有一个至少与在该分离器与该集电极之间的距
离相等的长度。
3. 权利要求 2 所述的电化学电池，其中，该带条长度至少为在
15 该分离器与该集电极之间的距离的约 10 倍。
4. 前述权利要求中任一项所述的电化学电池，其中，该带条度
至少约为 2 毫米。
5. 前述权利要求中任一项所述的电化学电池，其中，该带条长
宽度在约 40 与 3200 微米之间。
- 20 6. 前述权利要求中任一项所述的电化学电池，其中，该带条厚
度在约 2 与 80 微米之间。
7. 前述权利要求中任一项所述的电化学电池，其中，该带条是
由一种包括至少一种选自铋，镉，钙和铝中的金属的锌合金制成。
8. 前述权利要求中任一项所述的电化学电池，其中，该电解液
25 是一种碱性电解液。
9. 前述权利要求中任一项所述的电化学电池，其中，该第一电
极包括 MnO_2 。
10. 前述权利要求中任一项所述的电化学电池，其中，该第一电
极为正极以及该第二电极为负极。
- 30 11. 一种用于一个碱性电池的负极，该负极包括多个锌带条，并
且在连续地以每克锌混合物 250mA 电流放电时，具有一个大于 541 mAh/g
的放电容量。

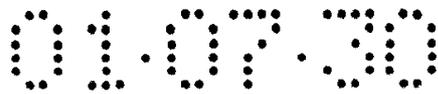
12. 权利要求 11 所述的负极, 其中, 该负极在连续地以每克锌混合物 250 mA 电流放电时, 具有一个至少约大于 730 mAh/g 的放电容量。

5 13. 一种用于一个碱性电池的负极, 该负极包括多个锌带条, 并且在连续地以每克锌混合物 250mA 电流放电时, 具有大于 66% 的放电效率。

14. 权利要求 13 所述的负极, 其中, 该负极在连续地以每克锌混合物 250mA 电流放电时, 具有一个大于 88% 放电效率。

10 15. 权利要求 11 至 14 中任一项所述的负极, 其中, 该锌带条由一种锌合金制成。

16. 权利要求 11 至 15 中任一项所述的负极, 其中, 该锌合金包括至少一种从铋, 铟, 钙和铝中选出的金属。



说明书

用于电化学电池的电极结构

5 本发明总的涉及一种电化学电池。更具体地说，本发明涉及用于电化学电池（特别是碱性电池）的一种改进的电极。

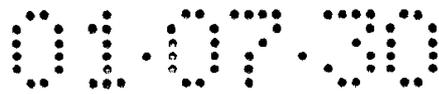
典型的碱性电化学电池包括一个由二氧化锰（ MnO_2 ）制成的正极，一个由锌制成的负极，以及一个由氢氧化钾（ KOH ）等制成的碱性电解液。通常，正极被制成为一个中空圆筒，其外表面与电池外壳的内表面相接触，该电池外壳的形状像一个罐体。一个分离器配置在正极的内部，以便保持正极与负极之间的物理分离，同时允许离子在两个电极之间传送。

15 负极可以通过把采取锌合金粉形式的锌活性物质与该碱性电解液以及一种胶凝剂相混合而制成。将该混合物散布在正极内分离器内表面界定的中空区域中。然后，将一个集电器组件插入电池外壳的敞开端，并将一个集电器钉在该负极/电解液凝胶体内向下延伸。然后，再将一个外盖板放置在集电器组件上，并且把电池外壳的壁卷在该外盖板上以便将电池密封。

20 JP-A-7254406 中公开了一种胶化的锌负极的使用，在该锌负极中，混合有一种胶凝剂和碱性电解液，并且负极活性物质包括采取球形和长形体形式的不混合的锌粉，以便增加受到碱性电解液作用的表面积。但是，该长形的粉末与负极的尺寸相比是相当短的。

25 在这些已知的电池组和电池的制造和使用的过程中，制造商们所使用的负极中的锌的最小容积百分比在负极凝胶体中不小于约 28%，以便即与正极的电化学输出速率相匹配，并且提供粉粒对粉粒和粉粒对集电器的充分的接触，以保持负极的导电性。低于这个数量，将产生电压的不稳定，并且导致电池结构产生对撞击和振动的高度敏感，这将使锌粉粒从集电器上移开，由此降低电池的效率。

30 为了提供最大的电化学活度和最小的极限极化，最好使电池在尽可能低的电流密度下工作，同时仍能从该装置产生所需要的电流总量。因此，碱性电池习惯地采用由粉末状的活性物质制成的电极，以便获得单位重量（或体积）可允许的最大表面积，并由此使电流密度减至最小。



传统的锌粉是将熔融的锌通过空气喷射的粉化作用而制成的粉末。它由各种不规则形状的粉粒组成，其范围从凹凸不平（或扭曲）的球形到结节状的长形。就标准的电池类的锌粉粒来说，物料的总数由各种各样形状和尺寸的许多单个粉粒所组成。用于负极的粉粒尺寸的中间值约为 100 至 300 微米（根据分筛确定），粉粒尺寸的极限值范围为 20 至 1000 微米。

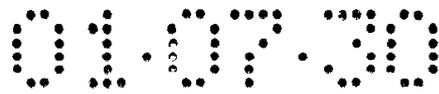
US - A - 3, 853, 625 公开了一种由锌纤维和针状体制成的无凝胶的负极。该锌纤维和针状体具有 150 微米（0.006 英寸）的直径，以及在 3 毫米（八分之一英寸）与 10 厘米（四英寸）之间的长度。该纤维和针状体被制成为将锌均匀地分布在整个负极上的自支承式丝网。

虽然锌粉粒负极在低放电率条件下是效率相当高的，但是这种电极在高放电率条件下的效率却是相当低的。已知的大部分新的电池供电的装置都具有大电流的要求，使得这些电池都需要高速放电，因而非常需要具有更高速的放电性能的电池。

在 WO - A - 9820569 中，公开了一种包括锌片的负极。锌片与现有的锌粉粒的不同处在于，锌片具有一个比其长度和宽度要小许多倍的厚度，例如小 10 至 20 倍。该公开的锌片厚度约为 25 微米（0.001 英寸），其长度和宽度约为 0.6 至 1 毫米（0.024 对 0.04 英寸）。虽然使用锌片改进了碱性电化学电池的负极的高速放电性能，但还留下了进一步改进负极性能的空间，特别是在高速放电时。

业已发现，在碱性电池中的锌的放电在靠近正极的地方开始，然后再离开正极继续进行。因为由于锌的放电而产生的反应产物（例如氧化锌和氢氧化锌）的体积要比锌本身的体积大得多，如果没有足够的空间来容纳这些反应产物，那么在正极与负极之间往往会形成一个反应产物的表层。虽然这样的表皮层可以允许某些电解液通过，但是在该表皮层后面的反应锌将不能接受氢氧离子，这些氢氧离子在正极处快速形成，足以补偿由反应锌所消耗的氢氧离子。因此，将发生导致电池提前失效的极化。

在大部分电池结构中，集电器（它通常为钉子形式）被设置在负极的中心位置。由于大部分锌放电发生在正极界面附近的负极的外周边上，因此必须保持一条把锌从反应发生处连通到集电器钉的连续的通路，以便于电子转移。当使用锌粉或锌片时，许多粉粒必须相接触，



以便形成一条返回集电器钉的电子导路。但是，由于锌粉或锌片构成负极体积的约 30%，任何物理的撞击将使某些粉粒移动并由此失去接触。因此，人们常常将过量的锌加在负极上，只是为了把它作为电子导体。然而，过量的锌在电池的使用寿命期间并不放电，并且占用了

5 电池内的宝贵的空间，否则该空间可以用来使附加的电解液进行燃料反应或者用来容纳放电反应产物，同时仍留有用于离子转移的空间。或者，某些空间可以用来在正极中增加 MnO_2 的数量。

上述保持一个电子传导通路的问题将由于电池放电和在氧化还原反应中的锌的消耗而进一步恶化。虽然锌纤维或针状体通常能比锌片

10 或锌粉提供一个更好的传导通路，但该纤维和针状体都太细，以致在整个放电期间不能保持其物理结构，并由此使电子电导率不容易保持。在这种电极中没有胶凝剂使锌结构可分离并且可在负极体积内移动。这种移动在电池的使用寿命快结束时将不能提供高效率的分布和放电。

15 现在我们已经发现，可以通过根据本发明的一种电极结构来克服现有技术的某些或全部缺点。

因此，本发明的第一个方面提供了一种电化学电池，包括：

一个具有一个内表面的电池外壳；

20 一个配置在该电池外壳的该内部表面附近的第一电极，该第一电极限定了一个空腔；

一个配置在该空腔内的第二电极；以及

一种配置在该电池外壳内的电解液，

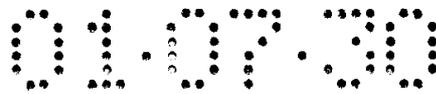
其中，该电极中的至少一个电极包括至少一个电化学活性物质的带条。

25 本发明第二个方面提供了一种用于碱性电池的负极，该负极包括多条锌带条，并且在放电速率连续地处于每克锌混合物产生 250mA 电流的条件下，具有大于 541 mAh/g 的放电容量。

本发明的一个优点在于，它能提供一种具有改进了性能的用于碱性电池的锌负极。更具体地说，本发明能够提供一种在高放电率条件下具有显著增加的放电容量的锌负极。因此，本发明的另一个优点是，

30 它能够提供一种包括该改进性能的锌负极的碱性电化学电池。

本文中所使用和描述的“带条”是指一种柔性的伸长件，其宽度



比厚度大得多，而其长度又比宽度大得多。最好是，这种带条的宽度至少是其厚度的三倍，而其长度至少是其宽度的三倍。

5 这些带条优选地具有一个大于集电器与在电极之间的分离器的内表面之间的距离的长度。最好具有至少约 10 倍于在集电器与分离器的内表面之间的径向距离的长度，以便保证这些带条能在接近分离器界面处延伸，并且仍能与集电器物理接触。因此，这些带条的长度优选地为至少 2 毫米，最好为至少 2 厘米，并且可以根据电池的尺寸来选定。但是，可以理解，这些带条的长度不是要求很严格的，每个带条的长度是可以变化的。

10 通过与集电极的物理接触，这些带条保持一种直接的电气连接。此外，这些带条提供了一条稳定的和不受物理撞击的导路。而且，通过使用本发明的一个实施例的负极结构，电解液将通过灯芯效应而被吸向负极的中心，并且使反应产物可以移动，由此避免了在正-负极界面处形成不希望有的表皮层。固体的带条还可以消除与金属粉粒通过分离器移动或定位于分离器的错误侧并且与正极相接触有关的问题。

虽然所描述和图示的是多条这样的带条，但应当理解，也可以使用一条特别长的单个带条。带条的长度和数量仅仅由锌或者其他要加上的电极金属的重量所限定。

20 此外，如果使用一个以上的带条，每个带条的长度是可以变化的。对于碱性电池来说，带条最好由锌制成，并且最好由一种包括一种或多种选自铋，钢，钙和铝中的金属的锌合金制成。锌带条例如可以通过将熔融的锌合金的快速固化而制成。这种锌带条现在可以从美国俄亥俄州的 Transmet of Columbus 公司买到。如果需要，也可以使用其他

25 他的带条成形工艺。

然而，虽然本发明在本文中主要是作为一个原碱性电池来描述的，但应当理解，本发明的电极结构也可以用在其他的原电池化学中，例如碳-锌或锂电池，或者在可再充电的电池中使用，例如镍镉，镍金属氢化物，或锂-离子电池。因此，这些带条可以由在这类电池中用于正或负极的电化学活性物质中的任何一种物质制成。例如，这些带条可以由包括选自包括镉，镍，金属氢化物，锂，钴，锌和碳在内的

30 该组物质中的至少一种物质的混合物制成。因此，在本发明中所使用

的这些带条可以由除锌或锌合金以外的电极金属和金属合金制成，并且可以由那些在本技术领域内的普通技术人员根据所需的电池类型和化学性质选定。

5 通过将带条的厚度制成为在约 2 与 80 微米之间，最好是为约 20 至 25 微米的厚度，这些带条在电池完全放电以前将不会分离，而是保持其带条状形式，并且重要的是，这些带条可保持一条通到集电器的优良的传导通路。该电极的宽度应选择成能在电池的整个使用寿命期间保持电连续性，并能提供足够的结构整体性的宽度，从而使该带条是自支承式的带条，并且便于把该带条配置在正极的空腔中。这些
10 带条的宽度优选地在 40 与 3200 微米之间，最好约为 500 微米。

给定了负极结构的自支承特性以后，就可以不再在电解液中使用胶凝剂，因为此时不再需要支承锌或者其他的电极金属。因此，可以保持锌或其他金属在整个负极的分布。由于这种无凝胶体的电解液的粘度很小，因而更容易分散在电池中，并且空气也较少有可能在制造
15 期间被截留在负极内。但是，如果需要，还可以随后再添加加胶的电解液。

可以理解，虽然本发明是作为一个负极来进行描述，但是，具有本发明的带条的电极也可以是正极。

此外，虽然所示出和描述的本发明主要是参照圆柱形电池来进行的，
20 但是，对于那些在本技术领域的普通技术人员来说，应当理解，本发明的锌负极也可以用在其他的电化学电池中，例如棱柱形电池。此外，本发明的负极基本上可以在具有任何电池结构的电池中使用。

对于碱性电池来说，正极例如可以主要用二氧化锰 (MnO_2) 制成。然后，电解液可以是一种碱性电解液，例如氢氧化钾 (KOH)。如上所述，
25 其他的电池组分也可以用来组成本发明的电池，此组分可以由那些在本技术领域内的普通技术人员来选定。但是，在一个最佳实施例中，负极包括多个锌或锌合金的带条，正极主要由 MnO_2 制成以及电解液是 KOH 溶液。

通过使金属表面积最大并且在金属带条与集电器之间保持一条良好的传导通路，
30 负极的高速放电容量就能显著地增加。

在本发明中所使用的锌带条具有优良的润湿能力，并使在锌负极表面上的电解液的氢氧离子的移动能通过将吸附在正极上的电解液经

过分离器拉回到负极（此处产生的毛细管作用需要电解液）上而实现。

在一个实施例中，提供了一种供电化学电池的负极使用的包括锌的混合物，它在连续地以每克混合物 250mA 电流放电时，具有大于 66 % 的放电效率。最好是，该混合物在连续地以每克混合物产生 250mA 5 电流放电时，具有至少约为 88% 的放电效率。在另一个实施例中，提供了一种供电化学电池的负极使用的包括锌的混合物，它在连续地以每克混合物产生 250mA 电流放电时，具有大于 541 mAh / g 的放电容量。最好是，该混合物连续地以每克混合物产生 250mA 电流放电时，具有至少约为 730mAh / g 的放电容量。在这两个实施例中，该混合物优选 10 地包括一种锌合金，最好包括一种包含至少一种选自铋，镉，钙和铝中的金属的锌合金。

在另一个实施例中，提供了一种用于碱性电池的负极，该负极包括一种锌混合物，并且在连续地以每克锌混合物 250mA 电流放电时，具有大于 541mAh / g 的放电容量。最好是，该负极在连续地以每克锌 15 混合物产生 250mA 电流放电时，具有至少约为 730mAh / g 的放电容量。在另一个实施例中，提供了一种用于碱性电池的负极，该负极包括一种锌混合物，并且在连续地以每克锌混合物产生 250mA 电流放电时，具有大于 66% 的放电效率。最好是，该负极在连续地以每克锌混合物产生 250mA 电流放电时，具有至少约为 88% 的放电效率。在这两个实 20 施例中，该锌混合物优选地是一种锌合金，最好是一种包括至少一种选自铋，镉，钙和铝中的金属的锌合金。该锌混合物最好以一种带条的形式提供。

通过参考下面的详细说明和附图将可进一步理解本发明，附图中：

25 图 1 是根据本发明的第一实施例制成的电化学电池的剖面示意图；以及

图 2 为一个折线图，图中示出了传统的负极与根据本发明制造的负极的放电效率的对比。

图 1 示出了根据本发明的一个最佳实施例制成的电化学电池 10。 30 如图所示，电池 10 包括一个圆柱形的电池外壳 15，其中，一个正电极 20 被设置在电池外壳 15 的内壁附近的位置。正电极 20 成一个空心圆筒的形状，它可以被模压在外壳 15 的内面，或者在模压以后作为多个

圆环插入。在一个典型的碱性电池中，正极 20 主要是由二氧化锰制成的。电池 10 还包括一个分离器 25，它衬在正极 20 内的空腔的内壁上。如下面还要进一步详细说明的，一个负极 30 沉积在正极 20 的衬有分离器的空腔内。一种电解液（例如氢氧化钾）也被配置在正极 20 的有
5 衬的空腔内。

该电池由一个集电器组件 40 和一个外端盖 45 封闭和密封。通常，集电器组件 40 包括一个内盖板 42，一个密封 44 和一个集电器 46。如在现有技术中所知道的，集电器组件 40 和外端盖 45 都与负极 30 电气地连接，并且与电池外壳 15 的剩余部分相绝缘。这样，外端盖 45 就
10 可以用作为电池 10 的一个负极触点。一个第二外端盖 48 被固定在导电的电池外壳 15 的封闭端 49 上，用来作为电池 10 的一个正极触点。

如图 1 中所示，负极 30 包括多个电化学活性物质的带条 35。带条 35 为柔性的伸长件，其宽度比厚度大得多，而其长度又比宽度大得多。对于碱性电池来说，带条 35 是用锌制成的，最好是由一种包括一种或
15 几种选自铟，铟，钙和铝中的金属的锌合金制成。如图所示，带条 35 具有一个大于在集电器 46 与分离器 25 的内表面之间的距离的长度，最好具有至少约 10 倍于在集电器 46 与分离器 25 的内表面之间的径向距离的长度，以便保证该带条能在接近分离器界面处延伸，并且仍能与集电器 46 物理接触。通过与集电器 46 物理接触，锌带条保持了一
20 种直接的电连接。通过使锌表面积达到最大并且在锌带条与集电器 46 之间保持一条优良的导电通路，负极的高速放电容量将显著地改进。

实例

用半电池来说明锌带条的放电特性。

所使用的半电池是一个由一个工作电极，一个圆柱形的镍丝网反
25 电极和一个工业用的 Hg/HgO 参考电极所组成的三电极电化学装置。工作极是一个与一个黄铜钉集电极相接触的装满了正极物质的圆柱形的尼龙丝网篮，该正极物质可以是胶化的锌粉或锌片，或者是本发明的锌带条。该半电池装满了一种成分为 37% KOH/3% ZnO 的电解液。放电在室温下进行。由 Solartron 电化学界面（Solartron
30 Electrochemical Interface）提供一个恒定的电流，电极电位则由一个数据记录器来检测。试验结果在图 2 中示出。

如图 2 中所示，锌的理论放电容量为 820 mAh/g。

在每克锌产生 250mA 的高速放电电流的条件下，包括根据本发明制造的一个负极的半电池可得到的放电容量约为 730 mAh / g，这表示其放电效率为理论放电容量的 88.9%。

5 在每克锌产生 250 mA 放电电流的条件下，一个包括一个传统的锌负极（通过将锌粉与电解液和一种胶凝剂相混合而成）的半电池的高速放电容量为 336 mAh / g，这表示其放电效率为锌理论放电容量的 41%。

10 在放电速率为每克锌产生 250mA 的条件下，一个根据 WO - A - 009820569 使用 90% 的锌粉粒和 10% 的锌片制成的负极的放电容量为 541 mAh / g，这表示其放电效率为理论放电容量的 66%。

本发明锌负极放电效率的提高导致了一种具有大大改进了的高速放电性能的电化学电池的产生，由于越来越多的电池供电的装置设计成不断增加的高速供电，这种电池正在变得越来越重要。

15 应当理解，在附图中所示出并已在上面作出说明的这些实施例仅仅是为了说明的目的，而不是对本发明的限制。

说明书附图

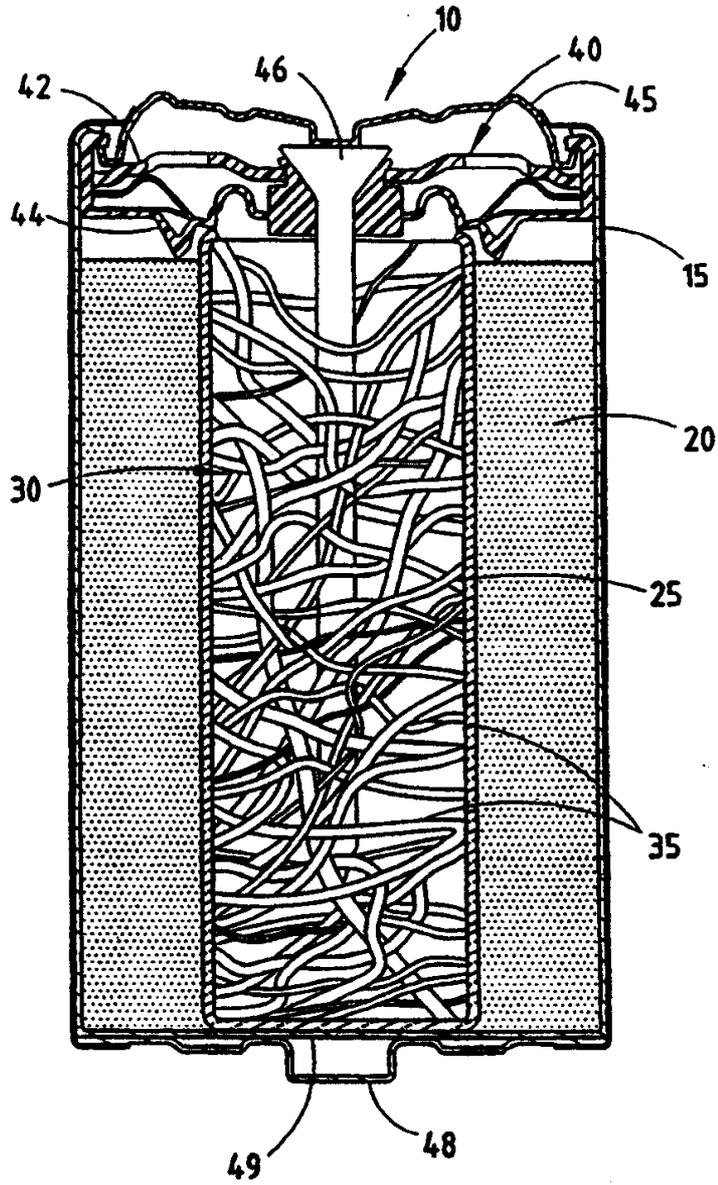


图 1

半电池的正极放电容量
(在每克锌产生250mA放电电流的条件下)

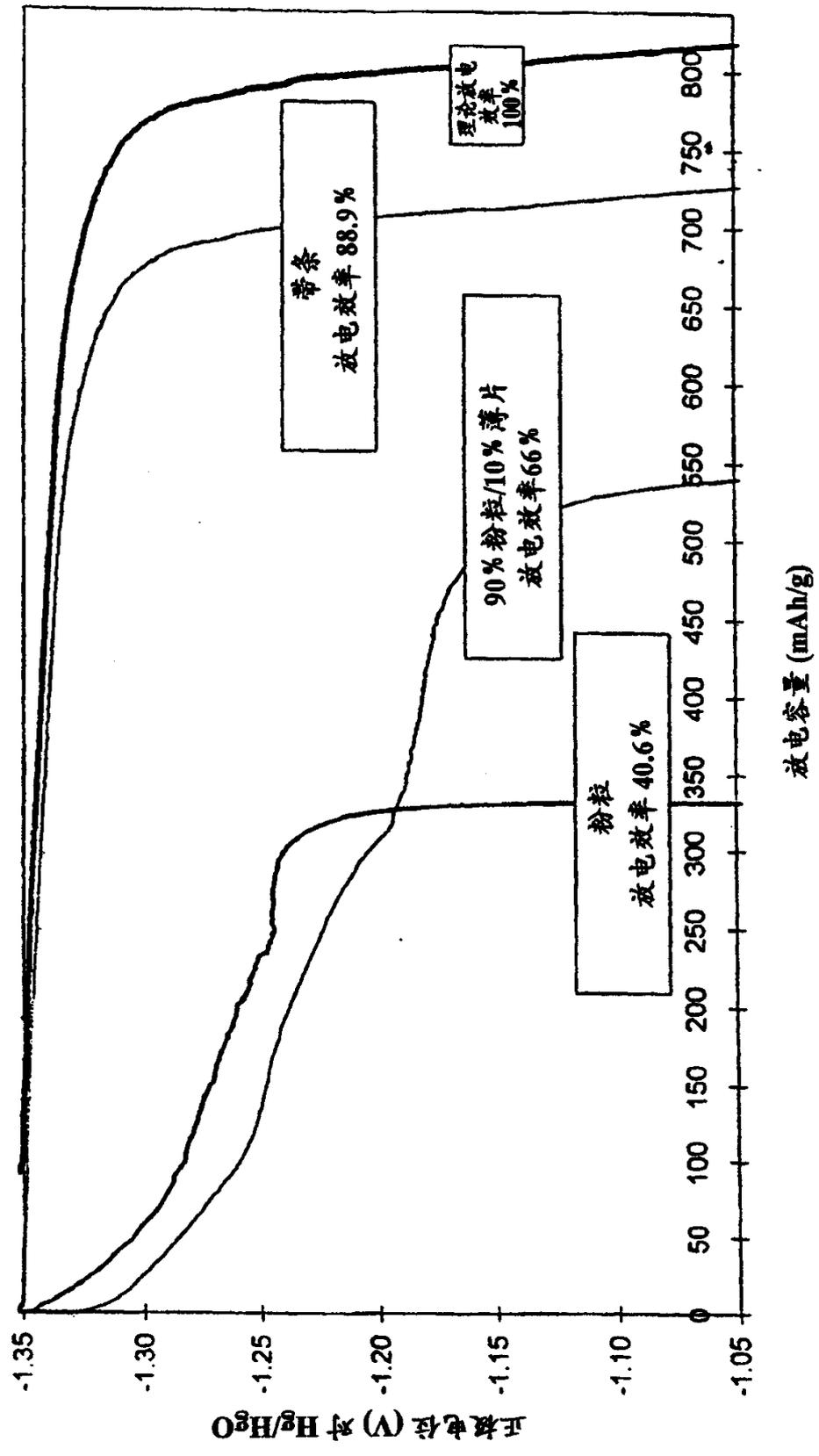


图 2