

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/38

H01M 2/16

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93105043. X

[45]授权公告日 2000 年 1 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1048588C

[22]申请日 1993.5.7 [24]颁证日 1999.10.23

[21]申请号 93105043. X

[30]优先权

[32]1992.5.7 [33]US[31]879,823

[73]专利权人 双向电池公司

地址 美国密歇根州

[72]发明人 M·A·费特申科

S·R·奥夫辛斯基

[56]参考文献

US4,728,586 1988. 3. 1 H01M4/86

审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨 凯 肖掬昌

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 具有提高循环寿命和电荷保持性能的金属
氢化物电池

[57]摘要

一种可再充电的贮氢电池,包含有负极、正极和保持有电解液的尼龙或可湿的聚丙烯构成的隔膜,负极的成分为:

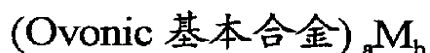
(Ovonic 基本合金)_aM_b\$ 式中,Ovonic 基本合金是指含 0.1—60%(原子)Ti、0.1—25%(原子)Zr、0.1—60%(原子)V、0.1—57%(原子)Ni 以及 0.1—56%(原子)Cr 的 Ovonic 合金,a 是至少 70%(原子),M 表示选自 Co、Mn、Al、Fe、W、La、Mo、Cu、Mg、Ca、Nb、Si 和 Hf 中的至少一种改性元素;b 是 0—30%(原子);b>0;并且 a+b=100%(原子)。



ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1. 一种可再充电的贮氢电池, 包含负极、正极和隔膜, 其特征在于, 所述负极的成分为:



式中 Ovonic 基本合金表示含 0.1-60 原子% Ti、0.1-25 原子% Zr、0.1-60 原子% V、0.1-57 原子% Ni 和 0.1-56 原子% Cr 的 Ovonic 合金;

a 是至少 70 原子%;

M 表示选自 Co、Mn、Al、Fe、W、La、Mo、Cu、Mg、Ca、Nb、Si 和 Hf 中的至少一种改性元素;

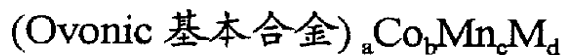
b 是 0-30 原子%;

b>0; 并且

a + b = 100 原子%; 和

所述的隔膜选自保持有电解液的尼龙隔膜以及抗拒与 H₂ 气和碱性电解液反应的可湿的聚丙烯隔膜。

2. 一种可再充电的贮氢电池, 包含负极、正极和隔膜, 其特征在于, 所述负极的成分为:



式中

a 是至少 70 原子%;

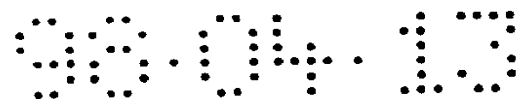
b 是 0-7 原子%;

c 是 0.1-8 原子%;

M 表示选自下组的至少一种改性元素: 0.1-2 原子% Al; 0.1-6 原子% Fe、0.1-4 原子% La 以及 0.1-6 原子% Mo;

D 是 0-8 原子%;

b+c+d>0; 并且



$a+b+c+d = 100$ 原子%； 和

所述的隔膜选自保持有电解液的尼龙隔膜以及抗拒与 H_2 气和碱性电解液反应的可湿的聚丙烯隔膜。

3. 权利要求 1 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于所述隔膜是一种重量低于约 70 g/m^2 的、厚度均匀的高增进隔膜。

4. 权利要求 1 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于所述的隔膜是由一种粗细小于 18 微米的纤维制成的。

5. 权利要求 1 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述隔膜的厚度为 5-12 微米，它是由一种在排列后能形成小于 5 微米孔隙的纤维制成的。

6. 权利要求 1 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述隔膜的重量小于 60 g/m^2 。

7. 权利要求 1 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述隔膜的未经过压紧时的厚度大于 0.2286 mm 。

8. 权利要求 1 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述隔膜的未经过压紧时的厚度大于 0.3556 。

9. 权利要求 1 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述纤维的粗细小于或等于 12 微米。

10. 权利要求 1 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述纤维的粗细小于或等于 8 微米。

11. 权利要求 5 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述隔膜带有尺寸小于 3 微米的孔隙。

12. 权利要求 5 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述隔膜带有尺寸小于 1 微米的孔隙。

13. 权利要求 12 所述的可再充电的贮氢电池，其特征在于，所述隔膜是稳定的尼龙。



14.权利要求 12 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, 所述的隔膜是可湿的聚丙烯。

15.权利要求 2 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, b 是 4-7 原子%。

16.权利要求 2 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, c 是 6-8 原子%。

17.权利要求 2 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, d 是 4-6 原子%。

18.权利要求 2 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, M 表示选自下组的至少一种改性元素: 1-2.5 原子% Al; 1-2 原子% 或 5-6 原子% Fe、5.5-6 原子% Mo。

19.权利要求 2 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, M 表示 1-2.5 原子% Al 和 1-2% 或 5-6 原子% Fe。

20.权利要求 2 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, M 表示 5.5-6 原子% Mo。

21.权利要求 2 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, b 是 5-7 原子%; C 是 7-8 原子%; M 是 1-2 原子% Fe。

22.权利要求 2 所述的可再充电的贮氢电池, 其特征在于, b 是 4.5-5.5 原子%; c 是 7.5-8 原子%; M 是 5.5-6.5 原子% Mo。

说 明 书

具有提高循环寿命和电荷保持性能 的金属氢化物电池

本发明涉及具有提高循环寿命和电荷保持性能的金属氢化物电池，更具体地说，本发明涉及旨在提高循环寿命和电荷保持性能的、使负极合金与隔膜最优化的条件选配。

在可再充电的电化学电池中，重量和轻便性是重要的考虑因素。此外，可再充电的电池具有长的工作寿命而不需要定期维修也是十分有益的。可充电电池可以用来取代一次性的AA、C和D电池，直接用于许多消费品装置中，例如在计算器、便携式收音机和闪光灯中使用。它们通常被加工成形，制成一种适合于设计作为构成特定装置的一个组成部分的电源密封件。可再充电电池还可以加工成形为较大的电池，用于工业、航空、航天以及机动车辆等。

最理想的可再充电电池是可以作为“安装好了就不必再管它”的电源工作的电池。除了定期充电之外，可再充电电池应当能一直工作下去而不需要维护，并且对于由它所供电的装置的寿命应不构成限制因素。

有两种基本类型的镍金属氢化物可再充电的贮氢材料（“Ni-MH材料”），即 AB_2 型和 AB_5 型材料。在美国专利No. 5096667 (Fetcenko等)中对这两种类型的材料有详细的阐述，该文献可供参考。 AB_2 型材

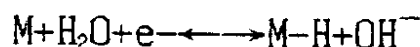
循其发展过程，人们常常使用“Ovonic合金”这一术语来指所有的 AB_2 型材料。在授予Sapru, Hong, Fetcenko和Venkatesan的美国专利No. 4551400(以下简称‘400专利)中描述了Ovonic合金，该专利题为“Hydrogen Storage Materials and Methods of Sizing and Preparing the Same for Electrochemical Applications”，本文中引证该专利仅供参考。

本文中所称的“Ovonic基本合金”是指具有含0.1—60%(原子)Ti、0.1—25%(原子)Zr、0.1—60%(原子)V、0.1—57%(原子)Ni和0.1—56%(原子)Cr的基本合金或颗粒相的 AB_2 合金(上述术语与‘400专利中所描述的相同)。

通常，Ni—MH贮氢电池或电池组(总称为“Ni—MH电池”)采用能可逆地由电化学贮氢的负极。Ni—MH电池一般使用氢氧化镍材料的正极。负极与正极互相隔开地设置在碱性电解液中。

在Ni—MH电池上施加电压时，负极的Ni—MH材料通过以电化学方式吸收氢并放出氢氧离子而被充电：

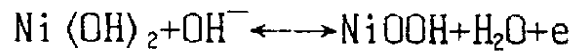
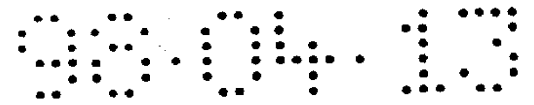
充电



放电

这一负极反应是可逆的。在放电时，贮存的氢被释放出来，形成水分子并放出一个电子。

在二次电池的正极上发生的反应也是可逆的，例如，在Ni—MH电池中的氢氧化镍正极上的反应是：



放电

在Ni—MH电池的两个电极之间通常设有一个隔膜。电解液一般是碱性电解液，例如是20—45%(重量)的氢氧化钾。也可以存在有限量的氢氧化锂。

与常规的可再充电的电池和电池组相比，Ni—MH电池具有一个突出的优点，即Ni—MH电池与具有铅或镉负极的电池相比，具有明显高于后者的比蓄电量(以安培·小时/单位质量和安培·小时/单位体积为单位计算)，因此，Ni—MH电池比常规的电池能获得更高的能量密度(以瓦·小时/单位质量或瓦·小时/单位体积为单位计算)，从而使得Ni—MH电池特别适合于许多商业用途。

通常，可再充电电池或者是排气电池或者是密封电池。在正常的使用过程中，排气电池能够排出气体，卸去在正常使用状态下产生的过高的压力，与此相反，密封电池一般不能够经常性地排出气体。由于存在这一差别，它们的排气机构和与电极几何形状有关的电池外壳内的电解液的数量都有明显的差异。

排气电池是以“淹没状态”进行工作，所谓“淹没状态”指的是，电极完全浸没在电解液中，被电解液所覆盖和浸湿，因此，这种电池有时也称作“淹没电池”。排气电池一般是针对约 1.76 kgf/cm² 的正常工作压力而设计的，超过这一数值后，过高的压力会通过排气机构卸掉。

现有技术的排气的、圆柱形的、可再充电电池的一个变种是

一步升高时，刀口便将膜片戳穿，使过量的气体逸出。这种破坏型的排气机构，对于不同批次的电池以及在同一批内的不同电池都是不可预测的。此外，这种破坏性的排气方式只适用于一次过压的情况，一旦膜片被戳穿，就无法维持正常的电池工作压力。

与上述情况相反，密封电池是设计在“饥饿”的电解液配给情况下工作，也就是说以最低的电解液配给量进行工作。密封电池的外壳一般是金属制成的，设计用于在高达约 7.03 kgf/cm^2 绝对压力或更高压力下工作。这种电池由于是密封的，因此不需要定期维修。

一般情况下，密封的可再充电电池使用一个圆筒形镀镍的钢制壳体作为负极端，利用电池盖作为正极端，用隔膜将作为正极的盖与作为负极的电池外壳隔开，电极被绕制形成“胶卷”，两个极性相反的电极由一个隔膜（例如多孔的、纺织的或无纺的尼龙或聚丙烯隔膜）分隔开。每个电极上伸出一个突起的接头，构成一个电流通路，在充、放电过程中，电流通过这一通路分布到电极的整个表面上。每一电极上的接头与各自的端子电连接。

在密封电池中，镍基的正极的放电能力受电解液数量、活性物质数量及充电效率等因素所限制，Ni—MH负极的蓄电量由所使用的活性物质的数量限定，因为它的充电效率几乎是100%，接近于达到完全充电状态。为了使Ni—MH电极保持最佳工作能力，必须采取预防措施，以防止在达到完全充电之前发生氧的再结合或放出氢。这通常是通过提供过量的负极物质来实现的。但是，在设计和制造密

的电源，在这些场合优先选择使用密封的可再充电的Ni—MH电化学电池。

密封电池的工作寿命，即充、放电循环所能达到的次数，决定了这些电池可以用于哪些用途。能够经受较多循环次数的电池，能够适合的用途也较多。因此，寿命较长的电池更受欢迎。

密封电池的寿命与构成电池的各元件的寿命紧密相关，其中，负极材料最为重要，长期以来，它一直被认为是限制电池寿命的因素。因此，为了获得长的工作寿命，科研人员一直致力于生产能够经受反复的充、放电循环而不会破坏的电极合金材料，例如参见美国专利NO. 4728586(“Enhanced Charge Retention Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and an Enhanced Charge Retention Electrochemical Cell”)，引证该文献仅供参考。但是，目前人们已研制出的Ovonic合金已经达到了这样一种程度，即它们不再是限制可再充电电池寿命的唯一因素。

本发明人发现，在使用本文所述的Ovonic基本合金的密封的Ni—MH电池中，电池失效有时是由于与隔膜有关的问题造成的，例如隔膜中电解液的损失以及隔膜降解。因此，由于本文中所述的Ovonic基本合金负极材料所取得的进展，隔膜看来又成为另外一个限制本发明的Ovonic基本合金电池的循环寿命和充电保持的因素。

在文献中记载了尼龙隔膜以各种构形用于各种不同的电池中，例如，美国专利No. 3147150(授予Yardney的Carl等)中描述了一种使用由涂覆在织物或树脂纤维上的尼龙膜构成的隔膜制成的电池，

个无纺的聚酰胺隔膜，该隔膜是由用非离子型表面活性剂处理过的3—10微米的连续纤维制成的。

通常，在NiCd可再充电电池中所含有的尼龙隔膜被用来在所有类型的Ni—MH电池中作为标准的隔膜。这种尼龙隔膜被设计用来防止NiCd电池内在充、放电循环过程中由于电极从金属变成金属氢氧化物时在电极之间形成枝晶而引起的短路。这些枝晶，如果不加制止的话，会使NiCd负极端与正极端发生短路。而尼龙隔膜起一种屏障层的作用，制止了这种枝晶的形成。

尽管枝晶的形成在Ni—MH电池中不是关心的焦点，但在Ni—MH电池中仍常常使用尼龙隔膜，这是因为，在Ni—MH电池的早期研制过程中，尼龙隔膜很容易获得，并且对于现有技术的AB₅合金电池以及Ovonic合金电池来说它所起的作用也是令人满意的。但是，本发明人发现，在本发明的Ovonic基本合金电池中，现有技术的尼龙隔膜所起的作用并不十分理想。例如，这种现有技术的尼龙隔膜在用于Ovonic合金电池中时，经过反复循环之后容易损坏并失去电解液(疏干)，另外，现有技术的尼龙隔膜可能会与Ovonic合金电池中的电解液发生反应，由此生成的分解产物对电池的性能有不良的影响。因此，看来尼龙隔膜在Ovonic合金电池中使用时成了这类电池循环寿命的一个限制因素。

聚丙烯隔膜材料已经被用在铅酸蓄电池中，因为它们耐硫酸腐蚀。例如，美国专利No. 3870567(授予W. R. Grace的Palmer等)描述了一种由经过压制产生高孔隙率的小孔隙的无纺织物构成的隔膜。

出，聚烯烃例如聚丙烯适合于在铅酸蓄电池中使用，而尼龙则是供碱性蓄电池使用的理想材料。

下列文献中建议用聚丙烯隔膜作为尼龙的代用品，因为聚丙烯很结实并耐碱性电解液腐蚀，不过，与尼龙相比，聚丙烯是疏水性的，因此需要用湿润剂处理或者与其它材料结合使用：

美国专利No. 3907604 (授予Exxon Research的Prentice) 描述了一种利用压力机熔接以提高抗拉强度的无纺聚丙烯织物；

美国专利No. 3947537 (授予Exxon Research的Butin等) 描述了一种由无纺织物制造电池隔膜的方法，其中，成形的无纺织物经过用湿润剂处理、干燥、加热、然后压制以提高纤维与纤维之间的结合力；

美国专利No. 4190707 (授予Asahi和Doi等) 描述了一种由具有低电阻和高抗碱性能的多孔性聚烯烃薄膜构成的隔膜；

美国专利No. 4414090 (授予RAI Research的D'Agostino) 描述了一种供氧化还原电池用的隔膜，它是以聚烯烃为骨架薄膜并利用 γ 辐照使一种乙烯基取代的单体接枝到该骨架薄膜上；

美国专利No. 4430398 (授予RCA的Kujas) 描述了一种供NiCd电池用的聚丙烯隔膜，它是由编织的、纺织的或无纺的聚丙烯经过电晕放电处理然后浸渍苯基甘氨酸或对羟基苯基甘氨酸而制成的，电晕放电的作用是增加隔膜的湿润性，甘氨酸衍生物用来防止碱性电解液和来自电极的金属粒子侵入隔膜片中；

美国专利No. 5077149 (授予Matsushita的Ikoma) 描述了混合烯

在负极和隔膜中，使其不向正极迁移，这样就可以减小正极的膨胀。另外，隔膜用疏水的树脂处理过。该专利指出，正极的膨胀会引起电解液分布的改变和内阻的增大，结果使得镍／氢电池的循环寿命要低于NiCd电池。

这许多文献中描述了各种不同的隔膜，但是没有哪一篇文献指出某一种类型的隔膜对于某种特定的用途是优越的，或者与某种特定的合金或电解液配合使用时是优越的。虽然各种类型的电池都具有相类似的零部件，但是，化学过程的极大差异使得对于不同类型的电池无法预料应该采用哪一种技术。“交换”零件的情况确实发生过，但本发明人未曾听说过任何由于这种交换的结果而促进了Ovonic合金研制的例子。例如，如上所述，在Ni—MH电池中使用NiCd电池的尼龙隔膜时，在最初阶段证明对于所有Ni—MH合金都是令人满意的，但是，还是这些隔膜现在看来却成为充分发挥本发明的Ovonic合金的潜力的一个限制因素。遗憾的是，现有技术中没有任何关于可以克服这一问题的隔膜的提示或阐述。

在上面所述授予Matsushita的Ikoma的美国专利No. 5077149(简称‘149专利)中指出了现有技术的这种不足。通读全文，‘149专利的核心在于利用锌来控制正极的膨胀，该专利没有公布任何与本发明的Ovonic基本合金有关的内容。‘149专利提到使用混合稀土金属，本专业的普通技术人员公知的AB₅ Ni—MH材料具有不同于Ovonic合金的电化学特性。有许多制造厂家对AB₅合金感兴趣，因为这些合金似乎可以用来取代NiCd负极，但是，如同美国专利No. 5096667中

应当指出，现有技术的Ovonic合金用来替代NiCd电池的负极时其表现是令人满意的。但是，本发明的Ovonic基本合金的作用通过使用最优化的隔膜材料可以得到显著的改善。

总之，上面所述的文献中没有指出或说明，Ovonic基本合金在与适当选择的隔膜一起使用时将会具有提高的循环寿命和降低的自放电行为。

本发明描述了一种可再充电的Ni—MH贮氢电池，它具有提高的循环寿命；改善的电荷保持能力；以及既具有提高的循环寿命又具有改善的电荷保持能力。

本发明的一个方面是一种可再充电的贮氢电池，它包含一个负极、一个正极和一个隔膜，其中负极的成分为：

(Ovonic基本合金)_aM_b

式中Ovonic基本合金是一种含有0.1—60%(原子)Ti、0.1—25%(原子)Zr、0.1—60%(原子)V、0.1—57%(原子)Ni以及0.1—56%(原子)Cr的Ovonic合金，a是至少70%(原子)，M表示选自Co、Mn、Al、Fe、W、La、Mo、Cu、Mg、Ca、Nb、Si和Hf中的至少一种改性元素，b是0—30%(原子)，b>0；并且a+b=100%(原子)，上述的隔膜是保持有电解液的、厚度均匀的尼龙隔膜或是抗拒与H₂气和碱性电解液反应的可湿的聚丙烯隔膜。本文中所称“保持有电解液的”是专门定义用来表示由于可湿性和孔径分布，使它能够保持足够的电解液以减小隔膜疏干(通常称作电解液重新分布)的影响；本文所称“可湿的”是专门定义用来表示，采用浸蚀、辐照之类的方法或者使用化学表

产生有害影响(即“中毒”)的副产物。

本发明的另一个方面是一种可再充电的贮氢电池，它包含有负极、正极和上面所定义的稳定的尼龙隔膜或可湿的聚丙烯隔膜，其中负极的成分为：



式中Ovonic基本合金与上面所述相同；a是至少70%(原子)；b是0—7%(原子)，最好是4—7%(原子)；c是0.1—8%(原子)，最好是6—8%(原子)；M是选自下列物组的至少一种改性元素：0.1—2.5%、最好是1—2.5%(原子)Al，0.1—6%、最好是1—2%或5—6%(原子)Fe，以及0.1—6%、最好是5.5—6%(原子)Mo；d是0—8%、最好是4—6%(原子)； $b+c+d>0$ ；并且 $a+b+c+d=100\%$ (原子)。

图1是一张聚丙烯隔膜的扫描电子显微照片，其中，亲水性的涂层是不连续的并且有许多松散的颗粒和毛刺；

图2是上面所定义的可湿的聚丙烯隔膜的扫描电子显微照片，其中，涂层是连续的并且是不可穿透的。

本发明的Ovonic基本合金可以制成负极供金属氢化物电池使用，与现有技术的电池相比，这样的电池显示出明显提高的循环寿命和电荷保持性能。表1中给出了这种合金的一些具体例子。

1. $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{32}Cr_7Co_7$
2. $V_{20.6}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{30}Cr_{5.6}Co_{5.6}Mn_{3.6}Al_{2.7}$
3. $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{29}Fe_7$
4. $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{24}Co_7Fe_3$
5. $V_{21}Ti_{15}Zr_{15}Ni_{31}Cr_5Co_5Fe_5$
6. $V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{31}Cr_5Co_5Fe_5$
7. $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{31}Cr_5Co_5Fe_5$
8. $V_{22}Ti_{11}Zr_{21}Ni_{39}Fe_7$
9. $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_3$
10. $V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{31}Co_5Fe_5Mn_5$
11. $V_{15}Ti_{15}Zr_{20}Ni_{29}Cr_{5.3}Co_{5.3}Fe_{5.3}Mn_5$
12. $V_{18}Ti_{15}Zr_{20}Ni_{31}Cr_5Fe_5Mn_5$
13. $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_5Fe_1Mn_3$
14. $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_4Co_5Fe_2Mn_3$
15. $V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_3$
16. $V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{29}Cr_5Co_5Fe_1Mn_3$
17. $V_{15}Ti_{15}Zr_{21}Ni_{29}Cr_4Co_5Fe_2Mn_3$
18. $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{28}Cr_2Co_5Mn_3Mo_3$

本发明的Ovonc基本合金可以进一步归类为具有由于合金元素的组成的改变而产生的非均质的、无序的显微组织，其中，即使氢可透过小的表面积或透过具有有限孔隙率或催化性能的氧化物，然而处于特定相中的氢仍然不容易排放出来。

增加6—8% (原子) 的Mn导致蓄电量增加，电池压力降低，循环寿命提高。

说有利的范围之内。Mn实现上述作用的一种方式可能是通过提高其它元素在凝固时的相互溶解度。另外，Mn对于电化学活性的表面氧化物起到催化剂的作用。据认为，Mn的多种氧化状态通过提高孔隙率、电导率和／或活性的表面氧化物薄膜的表面积而促进了电化学放电反应。

在本发明的Ovonic基本合金中，Mn可以取代Fe。据认为，如果含有Mn而不含Fe，则Mn促进氢在低温下大量扩散并催化在合金表面上的氢和氢氧离子的反应，从而加速了在低温下的电化学放电反应。由于这些合金的低温性能，看起来，在不存在Fe的情况下，Mn的催化作用得到增强。

在本发明中，Mn也可以用来取代Co。在这样所得到的Ovonic基本合金中，可以观察到，贮氢能力增加了，同时还保持了良好的电荷保持性能。据认为，如上所述，Mn改变了显微组织并对电化学活性的表面氧化物起到催化剂的作用。

本发明的特别优选的实施方案是，所含的负极由用7—8% (原子) Mn调整改性并含有1—2% (原子) Fe的Ovonic基本合金构成。这种Ovonic基本合金材料具有长的循环寿命和改善的充电保持性能，这些性能的改善与隔膜无关。

在美国专利No. 5096667、No. 5104617和美国专利申请No. 07/746015 (正在审查之中) 中，详细描述了Mn和Fe的有益的作用。

美国专利No. 5104617中指出，人们普遍认为，在金属氢化物贮氢合金中含有Fe会有害地影响其电化学行为。这种看法是基于这样

在现有技术中人们已经知道，Fe的氧化对于氢氧化镍正极，特别是对其充电效率、充电量及循环寿命具有不良的影响。

在本发明的另外一些实施例中，Ovonic基本合金负极含有4.5—5.5%(原子)Co、7.5—8%(原子)Mn以及5.5—6%(原子)Mo。

添加Mn的效果在美国专利No. 5096667中有详细的描述，该文献的内容可供参考。添加锰一般可改善充电效率。这种效果似乎是由于Mn改善了抗氧化性和氧重新结合从而具有改善加锰合金的充电效率的能力。业已观察到，在氢氧化镍正极上产生的氧气重新结合在金属氢化物电极的表面上。氧的重新结合对于其周围的环境来说是一种特别厉害的氧化剂，即使与碱性电解液相比也是如此。

改性元素，特别是Mn和Fe，更加特别的是Co，当单独存在或与Mn和/或Al结合起来时可以起到催化氧还原的作用，从而避免或减少了金属氢化物合金中周围元素的氧化。据认为，改性的合金的这种特性减少乃至消除了有害的表面氧化物的形成和积累，从而产生比较薄而稳定的表面。

据认为，下列的几种其它因素可以解释在本发明的合金中的Mn和Fe的这种意想不到的性质：

(1) Mn和Fe的结合形成复杂的相结构，影响晶界或者影响金属内氢的平衡结合强度，从而抑制了氢在金属内的大量扩散速度，进而可以影响基体合金。换言之，通过降低可以得到的电压以及在低温放电下可以得到的容量，增加了氢结合强度的温度依赖性。

(2) 据认为，Mn与Fe的结合提高了合金的延展性，减少了在活

(3) 据认为，在这些合金中Mn与过量Fe的结合通过改变氧化物层本身的电导率、孔隙率、厚度和／或催化活性可抑制低温放电。在放电反应中氧化物层是一个重要的因素，放电反应必然要促进来自合金的氢与来自电解液的氢氧根离子的反应。此外，人们还认为，具有一定程度催化活性的这种氧化物的薄的、导电的多孔部分会促进这一反应。

过量的Fe与Mn的结合，在室温条件下似乎不是一个问题，但却出人意料地显示出延缓低温反应的趋势。复合氧化物的形成有可能导致氧化物结构的细微变化，例如孔径分布或孔隙率的改变。由于放电反应在金属氢化物表面及氧化物内部产生了水，小的孔径可以引起 K^+ 和 OH^- 由电解液向着氧化物缓慢扩散。在室温放电情况下，极化几乎完全是欧姆性的，而在低温放电情况下，活化和浓差极化的作用占主导地位，与单独Mn的情况相比，含有Fe和Mn的氧化物的物理结构可能是个解释。

与上述Mn的情况相似，Mn和Fe可能也具有多价氧化态。可以认为，氧化物中的某些元素在上升的电解液状态充电变化和放电速度过程中，氧化物实际上可能已改变了它的氧化态。另外还有一种可能性，即在此多种氧化态中的每一种具有不同的催化活性以及不同的密度，它们合在一起影响了氧化物的孔隙率。

含有Mn和过量Fe的复合氧化物可能存在的一个问题是，Fe的含量较大时会降低Mn改变氧化态的能力。

应当指出，在上述关于氧化物的整个讨论中，氧化物还含有

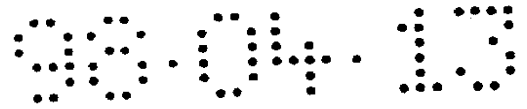
的其它改性元素。为了简化起见，上面只讨论了Mn和Fe的复合氧化物，本专业的普通技术人员应能推知，实际的机制也包括涉及到其它元素的更为复杂的解释。

合金的改性会带来成本和性能上的巨大好处。成本的降低最高可以达到30%。在Ovonic合金的成本中，V的价格占据主要部分。在美国专利5002730中，V是以V—Ni形式加入的，这与纯V相比大大降低了成本，当然，如果使用V—Fe成本还可以进一步降低。

本发明的Ovonic基本合金与下面所述的隔膜材料结合起来用于电化学用途，显示了优于现有技术合金的、得到改善的性能。

使用上述Ovonic基本合金，通过电池失效分析确定，尼龙隔膜由于其内部电解液的损失而引起较高的电池极化，这种损失主要是由于电解液被电极吸收所致。在几乎所有的密封可再充电电池中，隔膜和电极都是彼此直接接触地配置的。因此，电极与隔膜的相互毛细管作用就决定了各元件内保持的电解液的平衡数量。但是，经过反复使用后，本发明的Ovonic基本合金负极以及氢氧化镍正极的毛细管作用能力会增大。据认为，之所以发生这种变化是因为，反复的充、放电循环产生了新的孔隙和/或使孔隙变细从而使本发明的电极的孔隙率增大。在某种程度上说，这种孔隙率的增大似乎与美国专利No. 4728586 (授予Venkatesan等人) 详细描述的表面面积和表面粗糙的变化有关，本文引证该文献仅供参考。同样地，正极的毛细管作用也增加了。结果，电极可以吸收更多的电解液，从而使电解液的平衡量向着电极方面移动。

据认为，本发明的隔膜下列特性由于具有较大的电解液容量和较好的电解液保持特性而有助于提高电池的循环寿命：



- 1) 本发明的隔膜的单位面积重量低于普通的尼龙隔膜；
- 2) 本发明的隔膜的未经过压紧的厚度大于普通的尼龙隔膜的未经过压紧的厚度；以及／或者
- 3) 本发明的隔膜的孔隙小于现有技术隔膜的孔隙。（这正好与美国专利No. 5077149中的见解相反，该专利采用氧化锌来改变正极的吸收特性。）

在组装电池的过程中，通常将常规的尼龙隔膜压紧至 0.1524mm 左右。普通尼龙隔膜每单位面积的重量一般是 70 g/m^2 ，未经压紧时的厚度为 0.2286mm。

本发明的“高增进” (high loft) 尼龙和聚丙烯隔膜具有均匀的厚度，其每单位面积的重量一般低于普通尼龙隔膜。根据定义，“高增进”隔膜能够比常规尼龙隔膜吸收并保持更多的电解液同时保持良好的抗电路短路性能。本发明的高增进隔膜具有一层重量低于约 70 g/m^2 ，最好是不超过 60 g/m^2 的薄层。

本发明的隔膜的未经压紧时的厚度大于普通尼龙隔膜未经压紧时的厚度，最理想的是，本发明的高增进隔膜的未经压紧时的厚度大于 0.2286mm，最好是在 0.3556mm 左右。本发明还包括这样一些隔膜。它们在未经过压紧时比普通尼龙隔膜轻 14%、厚 15%。由于具有这些特征，本发明的隔膜能够吸收并保持的电解液比普通尼龙隔膜多 15%。

与常规的可再充电的 Ni—MH 电池相比，使用上述改进的隔膜的本发明的 Ovonic 基本合金电池的循环寿命和使用期限都提高了。使用普通尼龙隔膜的最好的现有技术 Ovonic 合金可再充电的 Ni—MH 电池，在 100% 放电深度情况下可以经受大约 800 次循环，相比之下，本发明的 Ovonic 基本合金电池在 100% 放电深度情况下其使用寿命至

少可以达到1000次循环(参见下面的表2)。

普通的尼龙隔膜一般是由无纺的18微米粗的纤维制成的，这种材料具有15—18微米大小的孔隙，相比之下，本发明的尼龙隔膜的孔隙小于5微米，隔膜本身是由5—12微米厚的无纺纤维制成的。

在本发明中，孔隙大小直接影响与隔膜有关的毛细管作用。孔隙减小为提高电解液的分子与隔膜分子之间的结合力创造了条件。由于这种结合力的作用，使更多的电解液离开电极，被吸入隔膜中，并且由于其相应的强度，可以更有效地将电解液保持在隔膜中。因此，较小的孔径减慢了电极浸透电解液的过程并提高了整个电池的循环寿命。

用来制造本发明的隔膜的纤维的粗细最好是小于或等于12微米，孔隙大小最好小于或等于3微米。这样的纤维能够吸收并保持的电解质溶液比现有技术的隔膜多15%，从而延长了电池的使用期限。

更细的纤维(约6—8微米)也可以使用。用这样的纤维制成的本发明的隔膜具有大约1微米的孔隙。与12微米纤维材料的普通尼龙隔膜相比，这种隔膜可以吸收并保持更多的电解质溶液。

本发明的另外一个方面是，经观察发现，Ovonic合金电池对于自放电的敏感性大于使用 AB_5 型合金的NiCd电池和Ni—MH电池。出人意料的是，本发明人发现，将本发明的Ovonic基本合金与本发明的隔膜结合起来使用时，这一问题基本上可以得到解决。最好是使用本发明的可湿的聚丙烯隔膜以获得最大的电荷保持性能，因为本文中所述的可湿的聚丙烯在本发明的Ovonic基本合金电池中极其稳定。

未经过处理的聚丙烯纤维的最大的问题是，与亲水性的尼龙纤

维相反，未经处理的聚丙烯纤维是非常疏水的。为了将聚丙烯纤维用于本发明的隔膜，必须对它们进行处理，使之变成“可湿的”。这样它们就能有效地吸收并保持电解质溶液。这种处理通常是按下列方式实现的：采用辐照接枝方法（使用各种辐射源，例如紫外线辐照、钴源辐照或 γ 射线辐照），采用各种化学剂（如硫酸）的浸蚀方法，或者用化学表面活性剂处理以形成可湿的物质。

在选择用来使聚丙烯的表面变成“可湿的”（如上文中所定义）方法时必须谨慎从事，也就是说，这种处理一定不能产生如图1中所示的粒子、毛刺、渣滓等。根据推理，这些渣滓可以通过以下方式使本发明的Ovonic基本合金“中毒”，即沉淀在氢氧化镍正电极上，降低氧的稳定性或形成反复的氧化还原机制，或者形成分解产物影响上述自放电机制中的一种或二种均受影响，所述自放电机制降低了电池的电荷保持性能。

本发明的理想的可湿的聚丙烯隔膜是其中的各个纤维具有如图2中所示的连续涂层的隔膜。使用这种在各纤维上具有连续涂层的可湿聚丙烯隔膜的本发明的Ovonic基本合金电池，其电荷保持能力明显地高于现有技术的电池。

在电池的自放电行为中，提供可湿性或将电解液吸收到聚丙烯上的方法也是要求严格的。来自磺化工艺过程中的残余硫酸盐、表面活性剂以及由辐射接枝工艺过程产生的残留杂质都会影响自放电。

本发明的可湿的聚丙烯隔膜完全不同于上述美国专利 No. 5077149中所描述的经过磺化的聚丙烯隔膜。'149专利没有提到改善的电荷保持作用，该专利中使用的是混合稀土金属合金而不是本发明的Ovonic基本合金，并且是用疏水性的树脂而不是用湿润剂来

处理浸渍了氧化锌的聚丙烯隔膜。

特别值得一提的是，本发明人发现，仅仅使用聚丙烯隔膜，即使是磺化了的聚丙烯隔膜，也绝不能保证低的自放电，此外还发现，自放电受隔膜材料制造工艺以及所用负极合金材料种类的影响。

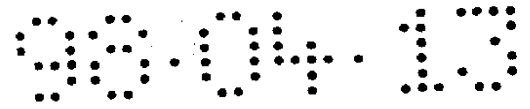
为了得到具有最低的自放电行为的电池，在本发明的Ovonic基本合金电池中最好是使用上面所述连续的并且不可穿透的、辐照接枝的可湿的聚丙烯隔膜(参见图1和图2)。据认为，这是因为这种接枝的聚丙烯隔膜是目前可以得到的最高纯度的可湿的聚丙烯，即它们所含有的颗粒、毛刺、残滓或影响本发明的Ovonic基本合金的“毒物”最少，此外，施以这种接枝涂层的方式使得对于与本发明的Ovonic基本合金一起使用的聚丙烯隔膜产生了最连续的、不可穿透的、耐碱并且耐氢气的可湿的涂层。据认为，这些以前未曾公开过的杂质，当它们被在电池正常使用过程中存在的碱性电解液和氢气所分解时，将会影响在Ovonic基本合金中的自放电行为。

本发明的优选的实施方案将所述Ovonic基本合金与所述隔膜恰当地结合使用，获得了最高的循环寿命和/或电荷保持性。

本发明的最佳实施方案采用具有上述纤维和最佳尺寸孔隙的、“高增进”可湿的聚丙烯隔膜。

本发明的Ovonic基本合金电池可以作成各种不同形状和结构使用。这些电池的外壳可以是任何适宜的壳体，例如塑料或金属壳体，条件是它们不会与电池内的电解液反应或降低电解液的品质，在电池工作过程中一旦产生超过预定极限值的过压，电池外壳还可进行排气。

本发明的Ovonic基本合金电池可以作成例如扁平电池，它含有



一个基本上平板状的负极、一个与电极活性物质电连接的集电器、一个与导电引线电连接的接头、一个基本上是扁平的并与负极相匹配的正极或反电极；或者也可以将扁平电池围绕一个轴呈螺旋形地卷绕，制成胶卷(jelly roll)型的电池。

本发明的电池的电极浸在适宜的电解液中。优选的电解液是30% (重量) 的氢氧化钾水溶液。

将本发明的Ovonic基本合金制成负极材料，不使用粘合剂如聚乙烯。业已证实，粘合剂会促使本发明的Ovonic基本合金的自放电速率升高。请参见美国专利No. 4915898，该专利在下文中还要作进一步讨论。

很显然，按照上述发明可以制成各种不同形状和结构的电池或电池组。因此，本发明不局限于这些具体的实施方案。下面参照非限定性的实施例来进一步说明本发明。

实施例

负极材料的制造

称量各成分元素粉末的重量，然后放入石墨坩埚中混合，制得下面的实施例中所述的Ni—MH材料。将坩埚及其中的内容物放入真空炉内，排除炉内空气然后导入大约1个大气压的氩气。在氩气气氛中利用高频感应加热使坩埚内的物料熔化。熔化过程在约1500°C温度下进行，直至得到均匀的熔体，停止加热，使该熔体在惰性气氛包围之中凝固。

然后，采用多步骤工艺方法将合金锭的尺寸减小。第一步是美国专利No. 4983756 (“Hydride Reactor Apparatus for Hydrogen Comminution of Metal Hydride Hydrogen Storage Alloy

Material”)中所述的氢化/脱氢方法,该文献的内容可供参考。

在这第一步骤中,将合金的尺寸减小到100目以下。随后,利用冲击研磨方法,使上述颗粒向着冲击块切向和径向地加速,进一步减小上述氢化/脱氢工序所得材料的尺寸。美国专利No. 4915898

(“Improved Method for the Continuous Fabrication of Comminuted Hydrogen Storage Alloy Negative Electrode Material”)中描述了这一方法,该专利的内容可供参考。

由冲击研磨工序回收得到的粒径低于200目、平均粒径约400目(38微米)的合金细粒,将其压焊到镍筛集电器上,具体作法是,在集电器上配置一层合金材料,然后将该粉末与集电器压实。这种方法不使用粘合剂。压制是在惰性气氛中分两步进行的,每一次压制的压力均为 1.12 kgf/cm^2 左右。压制后,将集电器与粘结在它上面的粉末一起置于约2%(原子)氢、余为氩气的气氛中烧结,制成负极材料。

采用美国专利No. 4716088中所述的碱侵蚀处理使这些负极材料活化,该文献的内容仅供参考。

电池的制造

将所制得的负极、隔膜、氢氧化镍正极以及30% KOH 电解液组装成“C”电池。具体选定的隔膜在实施例中说明。

实施例1

按照以上所述,使用表1中的No. 5合金分别与普通尼龙隔膜、高增进尼龙隔膜、以及细纤维直径尼龙隔膜制成电池。对所得电池进行充、放电,测定其循环寿命。不言而喻,高增进与细纤维直径这两个概念可以结合起来。

表 2		
合金	隔膜	循环寿命 (TCO 32°C)
5	尼龙	550
5	高增进 尼龙	1200
5	细纤维 尼龙	1000

实施例2

用表1中的No. 6合金和表3中所示的隔膜材料制成C电池。 所得电池在室温下进行30天电荷保持试验。 得到的结果列于下面的表3中。

表 3		
合金	隔膜	电荷保持 %
		30 天
6	辐照接 枝的聚丙烯	80
6	辐照接 枝的聚丙烯	76
6	化学处理 的聚丙烯	70
6	普通的聚丙烯	60
6	丙烯/聚 乙烯掺混物	10
6	普通的 尼龙	40
6	细纤维 尼龙	50

实施例3

使用表4中所列的合金、普通尼龙隔膜以及各种不同的聚丙烯隔膜，按上面所述制成电池。“polypro 1”隔膜是普通的未经过处理的聚丙烯隔膜；“polypro 2”隔膜是用化学表面活性剂处理过的聚丙烯隔膜；“处理过的polypro”隔膜是辐照接枝的聚丙烯隔膜，这种隔膜具有连续的、不可穿透的表面(如图2所示)，它是由SCIMAT制造的。对这样所得到的电池进行充、放电，测定它们的电荷保持性能。所得试验数据列于下面的表4中。

表 4				
合金	隔膜类型	电荷保持 (22°C)		
		3 天	14 天	28 天
1	尼龙	72	32	8
9	尼龙	76	37	20
9	polypro1	78	42	22
9	处理过的 polypro	88	67	47
14	尼龙	83	61	42
14	处理过的 polypro	91	82	72
15	尼龙	91	71	54
15	polypro2	92	76	61
15	处理过的 polypro	95	89	81
17	尼龙	92	88	83
17	处理过的 polypro	96	94	89

以上彼此分开地详细描述了每一个实施例。但是也可以把本发明的各种不同的实施方案组合起来实施，最方便的组合是将“高增进”与“细纤维”这两个特征组合起来，此外还可以把这些特征与可湿的聚丙烯隔膜结合起来，制成具有良好循环寿命和良好电荷保持性能的电池。在本发明的详细描述及实施例中所述的那些特征的所有可能的组合都在本发明的范围之内。

此外，对于本专业的普通技术人员来说，不言而喻，本发明可以采用其它的方法、使用其它组合物以及按不同的形状（例如其它

电池尺寸)制造而不会超出其发明构思和范围。

本说明书中的附图、讨论、描述及实施例只是本发明的具体实施方案的示例性说明，并不意味着对其实施的限定。只有下面的权利要求(包括所有等同物)限定了本发明的范围。



图 1



图 2