

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/70
H01M 4/64



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 02140218.3

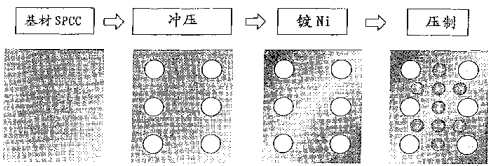
[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日 [11] 授权公告号 CN 1202582C

[22] 申请日 2002.6.28 [21] 申请号 02140218.3 [30] 优先权 [32] 2002. 2. 15 [33] JP [31] 037749/2002 [71] 专利权人 株式会社岩手东京线材制作所 地址 日本东京 [72] 发明人 千田速雄 渡边民浩 审查员 于 光	[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 代理人 王 杰
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页	

[54] 发明名称 二级电池用极板材料

[57] 摘要

本发明公开了一种可以改善电池特性且经济性优异的二次电池用极板材料，其制法如下：对钢板进行冲孔、镀镍之后，进行在表面上设置突起物的压力加工，最好设计开裂部，成为三维结构体。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种二次电池用极板材料，所述材料由在通过伴随有拉伸加工的压花加工表面上设置突起部，以使表面积比原冲孔板增大的冲孔板材构成。

2、如权利要求1所述的二次电池用极板材料，其中，前述突起部只设置在冲孔板材的一个面上。

3、如权利要求1所述的二次电池用极板材料，其中，前述突起部设置在冲孔板材的两个面上。

4、如权利要求1至3中任何一项所述的二次电池用极板材料，其中，在由钢板构成的冲孔板的主体上设置镀镍层。

5、如权利要求1所述的二次电池用极板材料，其中，利用压花加工设置的突起部具有至少一部分开裂部。

6、一种二次电池，具有由权利要求1至5中任何一项所述的极板材料构成的电极。

二次电池用极板材料

技术领域

本发明涉及二次电池用极板材料。更具体地说，本发明涉及使表面积增大的三维结构的二次电池用的极板材料。

背景技术

近年来，随着电器设备特别是便携式电话等各种小型电子设备的普及，对作为其电源的二次电池需求也不断扩大，同时也要求提高作为二次电池的性能，这些领域正在积极地进行各种研究与开发。特别是最近，正在开发追求高输出、高容量的各种材料。

这里，作为二次电池的极板，考虑 Ni-氢电池的负极和正极，还有 Ni-Cd 电池用的基板等，例如以作为这种二次电池的极板的代表例的 Ni-氢电池的正极为例进行说明时，可以分为烧结式电极与非烧结式电极（糊式电极）。此外由于正极比负极容量密度低，在电池内占的体积大，所以，进行高容量开发的余地较大。

1) 烧结式电极

烧结式电极是一种在冲孔金属上形成 Ni 粉末烧结层，填充以氢氧化镍为主体的活性物质的电极。

烧结式电极是将用镍粉末、水等进行混练制成的浆料涂布在冲孔金属的两面上，然后在 1000℃ 左右进行烧结制成。然后，一般将这种烧结式电极浸渍在镍盐的水溶液中，进而再浸渍在碱的水溶液中，把镍变成氢氧化镍。

烧结层的孔径在 10 微米左右时，其集电性能优异，但其多孔度很低，约为 75%，不利于进行活性物质的高密度填充。

2) 非烧结式电极（糊式电极）

这是一种向由海绵状镍结构体（发泡镍）构成的基板内填充活性物质（氢氧化镍）制成的电极。

这种糊式电极将以氢氧化镍为主体的活性物质粉末混练成糊状填充到基板内，干燥，压制，加工成规定的尺寸制成。

为了制造这种发泡镍基板，将发泡聚氨酯加工成平面、带状之后，浸入到碳粉的混浊液中，干燥，在发泡聚氨酯的表面上附着可以进行电镀的导电性碳。在进行电镀镍的加工之后，燃烧除去聚氨酯，根据需要在还原气氛中退火，制成发泡镍基板。发泡镍基板多孔度很大，约达 95%，但反之，由于其多孔度高，所以存在着机械强度差的缺点。

这种发泡镍基板的多孔度约高达 95%，但其孔径约 100~500 微米，很大，因此对有效的活性物质集电方法需要想一定的办法。

非烧结式电极（糊式）作为高容量电极是目前的主流产品。

发明内容

这里，本发明的课题是提供一种可以制造比现有技术的电极材料具有更高的输出及高容量的电池的二次电池用的极板材料。

进而，本发明的课题是提供一种比现有技术的电极材料更容易制造、廉价且机械强度优异的二次电池用极板材料。

为了达到上述目的，本发明的发明人等对于现有技术所存在的问题进行了整理。

首先，考虑“利用率”。这里，所谓利用率，是指进行电子反应时相对于假定的情况下的理论值 289mAh/g 的比例。

烧结式电极的利用率几乎是 100%，但只填充活性物质粉末的非烧结式电极只能获得 65% 左右的利用率。

为了提高利用率，提出了在基板内填充 Co 化合物作为添加剂，在氢氧化镍粉末的表面上涂布 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 层，进一步提高该氧化物层的导电率的方法，可以获得 100% 以上的利用率，但希望得到更高的数值。

其次是如何使填充到基板内的活性物质更有效地进行充放电的问题。由于充放电受到集电体界面处的集电体与活性物质的接触面积以及从集电体到活性物质的距离的影响，所以考虑采取以下的对策。

(1) 增大基板的单位长度的表面面积。这意味着增加与活性物质的接触面积。

(2) 缩小基板穿孔的孔径, 缩短距圆周的距离。但是, 由于基板的穿孔孔径与开孔率对于活性物质的保持力也有很大的影响, 所以不能过小, 必须适当选择。

本发明的发明人等基于上述见解, 利用对于冲孔板进行进一步压力加工的材料构成二次电池的正极, 可以大幅度地改善其特性, 完成了本发明。

进而, 根据本发明的极板材料作为正极使用, 不言而喻, 也可以将其作为负极材料使用, 例如, 可以作为镍-氢二次电池的负极使用。即, 在氢吸收合金粉末中添加导电剂、粘合剂制成糊状, 涂布到冲孔板上进行压制。使用这样构成的负极的电池, 可以确认, 其容量约 $300 \sim 330\text{mAh/g}$, 达到理论值 372mAh/g 的 $80 \sim 90\%$ 。

这里, 本发明的发明人等通过增大上述冲孔板的表面面积进一步改善了电池的特性, 完成了本发明。

本发明如下所述。

(1) 由通过伴随拉伸加工的压花加工在表面上设置突起部, 以使表面积比原冲孔板增大的冲孔板材构成的二次电池用极板材料。

(2) 将前述突起部仅设置在冲孔板材的一个面上的上述(1)中所述的二次电池用极板材料。

(3) 将前述突起部设置在冲孔板材的两面上的上述(1)所述的二次电池用极板材料。

(4) 在由钢板制成的冲孔板主体上设置镀镍层的上述(1)至(3)中任何一个所述的二次电池用极板材料。

(5) 前述突起部是通过压花加工设置的上述(1)至(4)中任何一个所述的二次电池用极板材料。

(6) 利用压花加工设置的突起部具有至少一部分开裂部的上述(5)中所述的二次电池用极板材料。

(7) 具有由上述(1)至(6)中任何一个所述的极板材料制成的电极的二次电池。

附图说明

图 1 是本发明的二次电池用电极材料的制造工艺流程图。

图 2 是本发明中形成的突起物的截面形状的示意说明图，图 2(a) 表示波形，图 2(b) 为凹凸形状。

图 3(a)、(b) 分别是本发明中形成的突起物及穿破型突起物的截面形状的说明图。

图 4(a) 是根据实施例所获得的极板材料的平面图，图 4(b) 是其剖面图。

图 5(a) 是进行了压花加工的冲孔板的剖面图，图 5(b) 是突起部上可以看到一部分开裂部的情况下的相同的剖面图。

如图所示，优选地，在作为厚度 $0.035 \sim 0.1\text{mm}$ 的钢板的基材上利用冲床冲孔。这时的冲孔的形状、数目、尺寸没有特定的限制，只要能够满足作为极板所要求的特性，可以是任意的。一般，冲孔面积/原板面积的比率，可以为 $30 \sim 50\%$ 。

这样获得的冲孔板由于是钢板制成的，所以接下来进行镀镍。镀镍可以采用电镀、热喷涂、溅射镀敷等方法，但从经济的角度考虑，优选采用电镀。由于这种镀镍的镀覆处理本身是公知的，所以省略对它们的进一步说明。

此外，也可以在冲孔之前进行镀镍。但是，作为极板材料，从实用的角度出发，在冲孔后进行镀镍较好。在其它方式中，也可以采用钢板与镍箔的包敷材料。

这时，对于镀层的厚度，由于设置镀层的目的是赋予耐腐蚀性、改善导电性能，使表面特性均匀化，所以只要能满足这些要求，没有特别的限制，一般而言，约 $1.5 \sim 5.0\mu\text{m}$ 就足够了。

进行过镀镍处理的冲孔板被送往压制工序，进行在其单面或表里两面形成突起物的加工。

这种突起物的形状、数目及尺寸没有特别的限制。可根据所需表面面积决定。如果可能的话，优选在未用冲床打孔的部分设置突起物，但在需要进一步增大表面面积或者为了易于模具的设计，可以不必考虑冲孔区而设置突起物。

作为所述压力加工，例如，可以如图 1 所示，进行伴随有拉伸加工的压花加工。为了确保作为极板的强度，优选地采用压花加工。但是，在利用压力加工时的加工硬化的情况下，优选地采用后面将要描述的可以确保充分的加工量的穿破加工。

图 2 表示另外一种形式，在进行压力加工时，不用前述压花加工，而是加工成波纹状（参见图 2（a）），凹凸状（参见图 2（b））等截面形状，其截面形状有波纹状、凹凸状等形状，至于采用哪种截面形状，根据作为极板材料的电池的特性适当确定。根据这种方式可以增大单位长度的表面面积，但由于仅是压花加工而不伴随有拉伸加工，所以加工不够稳定。

图 3 表示进行穿破加工时的截面形状的例子，当比较仅仅为突起物时的情况（图 3（a））与穿破型突起物的情况（图 3（b））时，由于在穿破型突起物的情况下，加工硬化的程度大，所以可以增大赋予冲孔板刚性的效果。但是，当残留毛刺等时，存在着需要在后续工序进行处理的问题。

所述突起物可以设在冲孔板的任何一个表面上，一般，通过在表面和背面利用压花加工设置突起物，可以更加有效地利用表面面积增大的效果。而且，使所述突起物具有一部分开裂部时，作为三维结构体的效果会更明显。

通过使用本发明的极板材料作为电极，由于可以利用冲孔板在表面上形成突起物，特别是可以利用伴随着拉伸加工的压花加工增大电极基板的表面面积，所以可以获得以下优异的作用和效果。

1) 通过把活性物质设置在电极基板的左右，可以使这些活性物质通过冲孔紧密结合。

2) 通过增大电极基板的表面面积，可以增加电极基板与活性物质的接触面积，提高导电性能。

此外，在特开平 10-106580 号公报中公开了仅仅进行压花加工的极板材料。在该公报中，冲孔金属、钢丝（ラス）网、金属筛网，其活性物质保持力低，特别是，对于冲孔金属，由于其开孔率高，达到

50%，所以，即使在各孔的周缘上设置毛刺，活性物质的保持力也不够。

下面利用实施例进一步具体说明本发明的作用效果。

实施例

本实施例中，作为 Ni - 氢电池的正极材料，制作下述形式的三维结构的冲孔板。

在本例中进行过压花加工的冲孔板如下所述。

- 1) 基材: SPCC 材料
- 2) 板厚: 0.035mm
- 3) 镀镍厚度: 2.5 μ m
- 4) 冲孔直径: 直径 1.0mm
- 5) 压花直径: 直径 1.0mm

在本例中，将预先准备的基材根据图 1 所述的流程进行冲孔。

镀镍通过电镀来进行，在电镀、退火后，进行伴随有拉伸加工的压花加工。

图 4 (a) 是所获得的极板的示意平面图，图 4 (b) 是其剖面图。压花加工从表面和内面进行，另外也以冲孔部分作为对象进行压花加工。

在图示的例子中，可以确认，与仅仅是冲孔板时的情况相比，极板材料的表面面积增加约 12%。由于电池特性例如电池容量及输出等由极板的表面反应决定，所以通过这种表面面积的增大，可以获得高容量及高输出，仅从计算来看，可以改善约 12%。

下面，评价在伴随有拉伸加工的压花加工中改变压花深度时的表面积增大的效果。

结果示于表 1。当压花深度为 0.52mm 时，观察到利用压花加工形成的突起部上的一部分开裂。

表 1

试样	压花深度 (mm)	表面积增大 (%)
1	0.20	8.77

2	0.40	16.92
3	0.52	23.71

(注) 表面积增大, 是相对于未进行压花加工的冲孔板的增大的百分数。

试样 4 的情况下, 压花加工时, 冲孔板不冲孔, 观察到一部分足部有开裂现象, 称其为开裂部。

图 5(a) 是进行伴随有拉伸加工的压花加工后的冲孔板的剖面图, 图中, 高 h 称为压花深度 (mm), 如图 5(b) 所示, 当压花深度超过极限深度 h_c 时, 一部分压花加工部的侧面部分 (称之为足部) 开裂。此时的压花加工部的深度成为最大深度 (h_m)。

利用这种压花加工, 足部的一部分断开, 高度或起伏很大而且很复杂, 所以作为三维结构体的效果更突出, 进行这种加工的冲孔板的表面积显著增大, 与此同时, 不仅提高了活性物质的填充密度, 而且提高了其的保持强度。

从而, 使用本发明的电极材料构成的二次电池, 即使其具体结构与现有技术的产品相同, 例如, 和现有的 Ni-氢二次电池, Ni-Cd 二次电池一样, 电池特性也大幅度改善。

这样, 根据本发明, 提供了一种表面面积增大即电池特性改善的极板材料, 而且, 可以用现有技术的镍材作为镀镍材料, 可以大大改善其经济性, 本发明由于改善了电池特性, 在工业上有很大的利用价值。

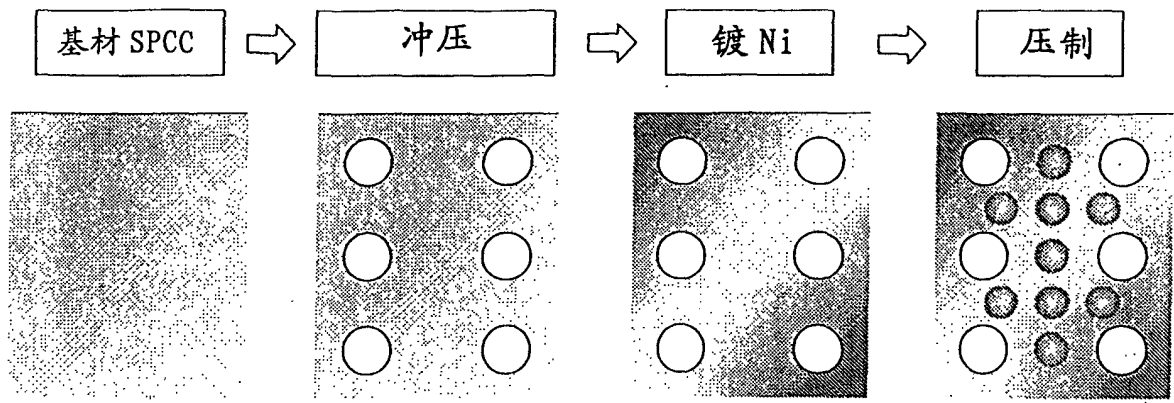


图 1

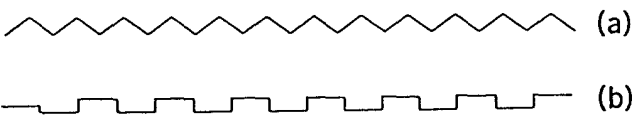


图 2

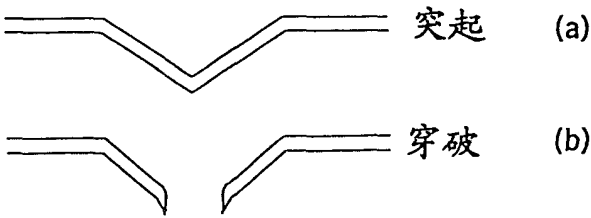


图 3

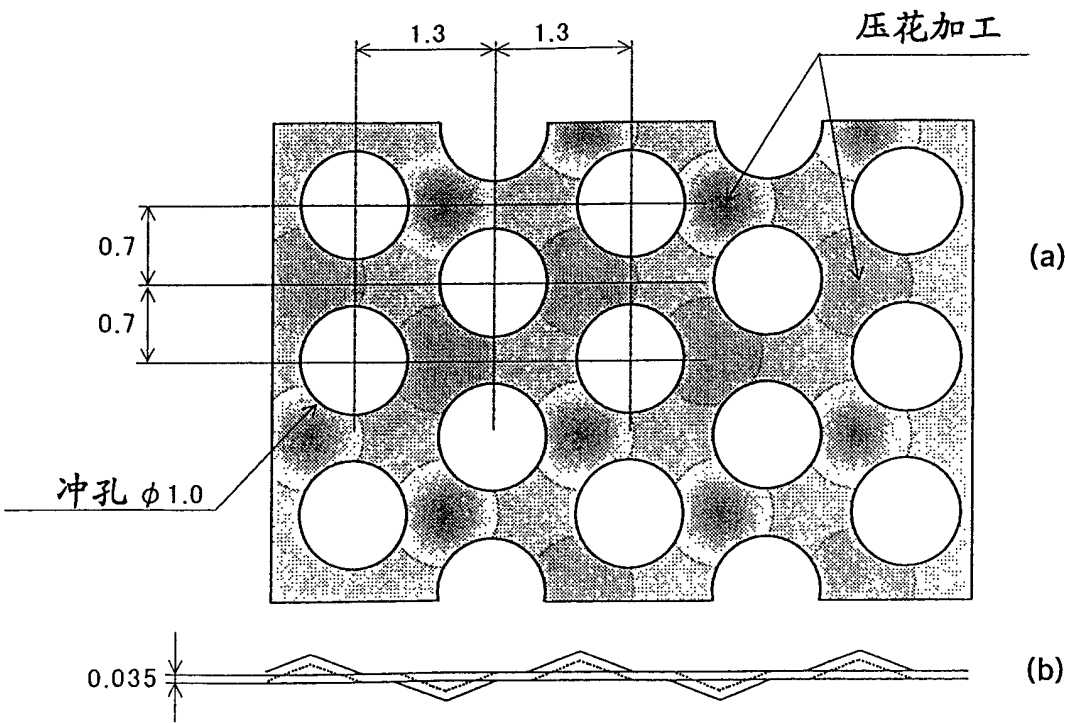


图 4

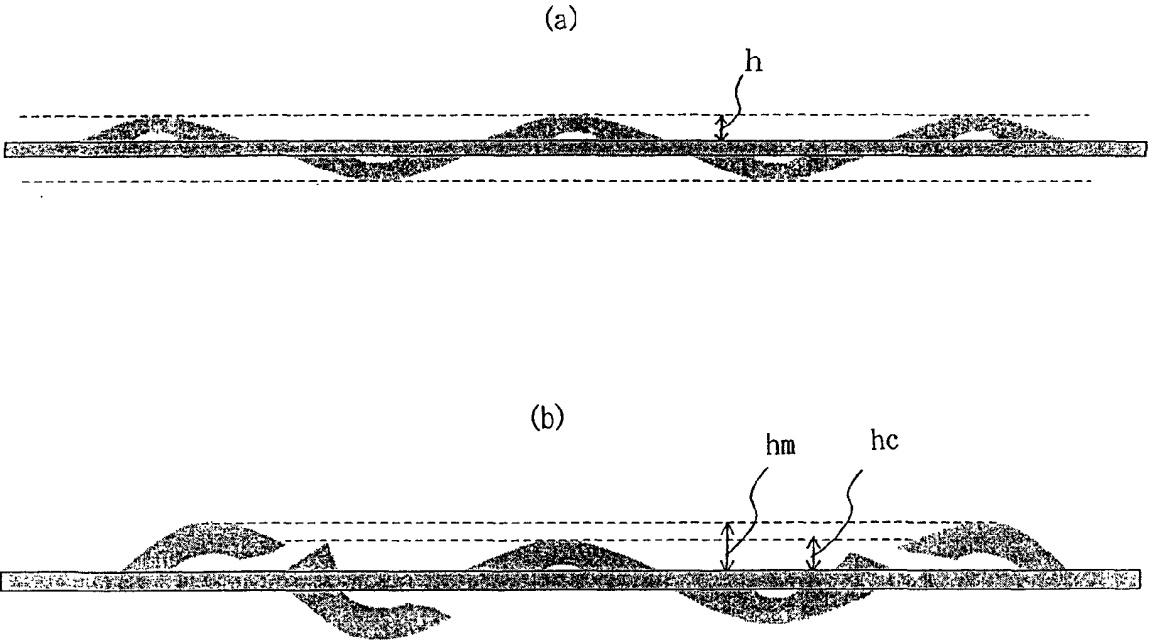


图 5