

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910203934.4

[51] Int. Cl.

H01M 10/24 (2006.01)

H01M 10/28 (2006.01)

H01M 2/02 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 2/10 (2006.01)

H01M 2/26 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 10 月 14 日

[11] 公开号 CN 101557010A

[51] Int. Cl. (续)

H01M 2/34 (2006.01)

H01M 4/24 (2006.01)

H01M 2/08 (2006.01)

H01M 2/12 (2006.01)

[22] 申请日 2009.4.1

[21] 申请号 200910203934.4

[30] 优先权

[32] 2008.4.2 [33] US [31] 61/041,891

[71] 申请人 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 F·J·克鲁戈

S·萨玛莱什 S·克林顿

E·M·利曼诺斯基 J·赵

C·马斯克 范正刚

[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 李 帆

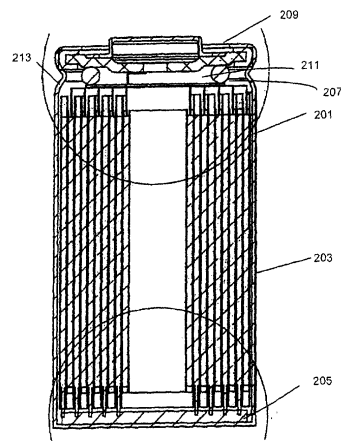
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 7 页

[54] 发明名称

具有负极罐体的圆柱形镍锌电池

[57] 摘要

由负极罐体、正极盖体、以及内部的电化学反应性正极材料和负极材料的卷绕体形成的镍锌蓄电池组电池。利用涂覆或镀覆到罐体上的防腐蚀材料保护罐体的内表面。通过折叠镍基材以接触正极集流盘来实现卷绕体与正极盖体之间的良好电接触。



1. 镍锌蓄电池组电池, 该蓄电池包含:
 - (a) 具有底部和圆柱形侧面的罐体, 所述罐体包含第一防腐蚀材料;
 - (b) 负极集流盘, 位于罐体的底部并且与罐体电接触;
 - (c) 卷绕体, 包含正电极、负电极以及一个或多个位于其间的分隔体, 所述卷绕体位于负极集流盘上方且所述负电极与负极集流盘电接触;
 - (d) 正极集流盘, 位于卷绕体上方且与正电极电接触;
 - (e) 排气组件, 位于正极集流盘上方, 所述排气组件与所述正极集流盘电连接且与罐体电绝缘。
2. 如权利要求 1 所述的电池, 其中第一防腐蚀材料选自铜、锡、铜/锡合金、锌、银、导电碳、黄铜及其组合。
3. 如权利要求 1 所述的电池, 其中将第一防腐蚀材料涂覆在基础金属上。
4. 如权利要求 1 所述的电池, 其中将第一防腐蚀材料镀覆在基础金属上。
5. 如权利要求 4 所述的电池, 其中第一防腐蚀材料被电镀或无电镀。
6. 如权利要求 1 所述的电池, 其中在制作罐体之前, 将第一防腐蚀材料包覆在罐体金属的表面上。
7. 如权利要求 2 所述的电池, 其中第一防腐蚀材料比罐体组合物多 50%。
8. 如权利要求 7 所述的电池, 其中第一防腐蚀材料是锌。
9. 如权利要求 1 所述的电池, 其中负极集流盘包含铜。
10. 如权利要求 1 所述的电池, 其中负极集流盘涂覆有第二防腐蚀材料。
11. 如权利要求 10 所述的电池, 其中第二防腐蚀材料选自锡、铜/锡合金、锌、银、导电碳、黄铜及其组合。
12. 如权利要求 10 所述的电池, 其中所选择的第二防腐蚀材料是与罐体的第一防腐蚀材料相同的材料。
13. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述负极集流盘是泡沫材料。
14. 如权利要求 1 所述的电池, 还包含位于负极集流盘和罐体底部之间的弹簧机构, 构造所述弹簧机构以吸收罐体的冲击和振动。
15. 如权利要求 1 所述的电池, 其中卷绕体的外层是负电极。
16. 如权利要求 15 所述的电池, 其中外层与罐体电接触。

17. 如权利要求1所述的电池,其中罐体包括卷绕体上方的卷边区域。
18. 如权利要求17所述的电池,还包含位于卷绕体上方、与卷边区域下方的罐体相对的绝缘体。
19. 如权利要求1所述的电池,其中卷绕体的正电极包含镍泡沫和正极活性材料,所述镍泡沫在正极集流盘下方在卷绕体上方折叠,其中每圈镍泡沫的所述折叠与另一个以及分隔体重叠,使得镍泡沫形成板片并且不与负电极电接触。
20. 如权利要求18所述的电池,其中镍泡沫开有槽口。
21. 如权利要求1所述的电池,还包含位于正极集流盘底部和排气组件之间的密封O形环。
22. 如权利要求1所述的电池,其中正极集流盘的一个或多个触片焊接至排气组件。
23. 如权利要求1所述的电池,其中排气组件包含排气盖体和密封垫圈,所述密封垫圈不导电且附着于罐体。
24. 镍锌蓄电池组电池,该电池包含:
 - (a) 罐体,其具有底部和周向侧壁;
 - (b) 负极集流盘,位于罐体的底部且与罐体电接触;
 - (c) 卷绕体,包含正电极、负电极、以及一个或多个位于其间的分隔体,所述卷绕体位于负极集流盘上方且所述负电极与负极集流盘电接触;
 - (d) 第一防腐蚀材料的层,位于所述卷绕体与罐体之间;及
 - (e) 正极盖体,与正电极电连通。
25. 如权利要求24所述的电池,还包含:
 - (a) 集流盘,位于所述卷绕体上方且与正电极电接触;及
 - (b) 排气组件,位于正极集流盘上方,所述排气组件与正极集流盘电连接且与罐体电绝缘。
26. 如权利要求24所述的电池,其中第一防腐蚀材料选自铜、锡、铜/锡合金、锌、银、导电碳、黄铜,不可润湿性聚合物层及其组合。
27. 如权利要求24所述的电池,其中第一防腐蚀材料涂覆在罐体的内表面上。
28. 如权利要求24所述的电池,其中第一防腐蚀材料附着于负电极。

29. 如权利要求 24 所述的电池, 其中第一防腐蚀材料附着于分隔体, 所述分隔体延伸超出最后一圈负电极。

30. 如权利要求 24 所述的电池, 其中负极集流盘涂覆有第二防腐蚀材料。

31. 如权利要求 30 所述的电池, 其中第二防腐蚀材料选自锡、铜/锡合金、锌、银、导电碳、黄铜及其组合。

32. 如权利要求 31 所述的电池, 其中所选择的第二防腐蚀材料是与第一防腐蚀材料相同的材料。

33. 如权利要求 24 所述的电池, 其中卷绕体的正电极包含镍泡沫和正极活性材料, 所述镍泡沫在正极集流盘下方在卷绕体上方折叠, 其中每圈镍泡沫的所述折叠与另一个及分隔体重叠, 使得所述镍泡沫形成板片且不与负电极电接触。

具有负极罐体的圆柱形镍锌电池

技术领域

本发明总体上涉及镍锌蓄电池。更具体地，本发明涉及圆柱形镍锌电池的物理设计和构造。

背景技术

便携设备的最近趋势对适合用户使用以代替一次蓄电池或不可再充电蓄电池的环境友好的可再充电蓄电池提出了增加的需求和要求。常规可再充电碱性蓄电池，例如镍-金属氢化物或镍镉蓄电池，具有负极罐体和正极盖体。圆柱形镍锌电池可被设计为与常规碱性蓄电池反向或相反的极性。在反向极性设计中，蓄电池的排气盖体为负极端而圆柱形壳体或罐体为蓄电池正极端。该反向极性设计在负极端处提供了低阻抗和低的析氢。当反向极性设计用于电动便携设备如电动工具(power tool)时，由于可再充电蓄电池可以内置于设备中或被独立地包装或装入，因此并不会对用户产生影响。然而，当单独提供电池时，用户可能会误操作反向极性电池，以及因将反向极性电池当作常规极性电极使用或充电而导致对电池或装置产生损害。

为了制造可被大量用户使用的单体电池，需要为镍锌电池寻找常规极性电池设计，该设计在负极端处提供良好阻抗和氢复合。

发明内容

由负极罐体、正极盖体、以及内部的电化学活性正极材料和负极材料的卷绕体(jelly roll)构成镍锌蓄电池组电池。罐体的内表面用可通过涂覆或镀覆到罐上的防腐蚀材料保护。通过折叠镍基材以接触正极集流盘来实现卷绕体与盖体之间的良好电接触。

一方面，本发明涉及蓄电池组电池，其包括罐体、位于罐体底部的负极集流盘、位于负极集流盘上方的卷绕体、位于卷绕体上方的正极集流盘、与集流盘相连接但与罐体电绝缘的排气组件。电池在排气组件与罐体边缘的交界处密

封。该罐体包括底部和圆柱形侧面。罐体包括防腐蚀材料。负极集流盘与罐体电接触。卷绕体包括正电极、负电极以及一个或多个位于其间的分隔体。负电极与负极集流盘电接触，且正电极与正极集流盘电接触。排气组件位于正极集流盘顶部。

可以包括防腐蚀材料作为电池一部分，要么作为罐体的一部分，要么作为独立元件。作为罐体的一部分，防腐蚀材料可以具有罐体本身或涂层的组成或者至少镀覆在罐体内表面上。可以涂布涂层或者另外用如焊接、包覆或其它粘接技术的技术来施加涂层。还可以通过电镀或无电镀覆的方式向罐体的内表面上镀覆该材料。防腐蚀材料可以是铜、锡、铜/锡合金、锌、银、导电碳、黄铜或其组合。在一个实施方案中，防腐蚀材料是涂覆或喷涂在罐体上的导电碳涂料。在其它实施方案中，防腐蚀材料是镀覆锡或者锡和铜的镀覆双层。在另外的实施方案中，防腐蚀材料是镀覆锌、铜或银。其它实施例包括具有组成基本为超过50%，优选超过75%的铜、锌、锡或黄铜的罐体。作为独立元件，所述防腐蚀材料可以是在周边包裹卷绕体的分隔体、金属片或箔。所述防腐蚀材料可附着于卷绕体或罐体。

需要防腐蚀材料，因为锌负电极材料与负极罐体接触以更好地导电和导热。然而如上所述，锌和罐体材料之间的腐蚀反应可对电池造成损害。

防腐蚀材料也可以是负极集流体的一部分。所述负极集流体的防腐蚀材料可以是与罐体的防腐蚀集流体相同或不同的材料。通常，向罐上附加或施加防腐蚀材料的方法也适用于集流体。

以下将通过参考附图进一步讨论这些和其它的特征和优点。

附图说明

图1是锌电极中的电荷传递和质量传递反应的图解。

图2A是依据本发明不同实施方案的电池的分解图。

图2B是依据本发明不同实施方案的电池的横截面图。

图3A和3B是依据本发明不同实施方案的电池各部分的横截面图。

图4是从电池顶部看到的排气盖体图。

图5是依据本发明不同实施方案的示例性电池设计的分解图。

图6是依据本发明不同实施方案的卷绕体部件的相关位置示意图。

具体实施方式

在此，在设计和制造镍锌电池的背景中描述本发明的实施方案。本领域普通技术人员会认识到本发明的以下描述仅为说明性的而并不意图以任何形式进行限制。本发明的其它实施方案具有本公开中的优点，这对于本领域技术人员是显而易见的。例如，防腐蚀材料可以采用其它工序施加在电池罐体内部。

下面将详细参考在附图中所说明的本发明的具体实施。在本申请中，可交换地使用术语“蓄电池”和“电池”，这样的术语使用在讨论的上下文中是清楚的。

简介

便携设备的最近趋势对适合用户使用以代替一次蓄电池或不可再充电蓄电池的环境友好的可再充电蓄电池提出了增加的需求和要求。镍锌蓄电池是环境友好的，但以反向极性形式提供以获得低的阻抗和析氢。当单独提供电池时，用户可能会误操作反向极性电池，以及因将反向极性电池当作常规极性电池使用或充电而导致对电池或装置的损害。

对于用户来说，一种解决方法是制造与具有标准用户尺寸如AA、AAA、C和D的常规极性电池类似的反向极性电池。可以通过冲压出钮扣形(button)而使正极罐体底部看起来像正极盖体。负极盖体可以制成平的以便看起来像负极罐体的底部。然而，该解决方法减小了罐体内的电化学反应活性材料的可用体积。在底部冲压出的钮扣形将仅仅具有装饰作用。该钮扣形的体积不能用于任何电池功能。在平坦表面下方的负极端子处隐藏的排气盖体也增加了不能用于电池功能的体积。净影响就是缩小了用于电化学反应的可用体积。实际的电池为符合这种构造将必须比标准电池更短。尺寸的减小将降低或消除镍锌电池相对于其它电池类型的优势之一，即相同尺寸的电池具有更多的能量。

本发明是采用常规极性(正极盖体和负极罐体)的蓄电池组电池设计，该设计避免了反向极性设计的一些原始准则并且仍获得了其它优势。采用常规极性还避免了与反向极性电池的装饰性再设计相关的电池能量减少。在某些实施方案中，本发明的蓄电池组电池为镍锌蓄电池。

一方面，本发明涉及蓄电池组电池，其包括罐体、位于罐体底部的负极集流盘、位于负极集流盘顶部的卷绕体、位于卷绕体顶部的正极集流盘、与集流

盘相连接但与罐体电绝缘的排气组件。电池在排气组件和罐体边缘之间的交界处密封。

包括作为电池一部分的防腐蚀材料，要么作为罐体的一部分要么作为独立元件。作为罐体的一部分，防腐蚀材料可以具有罐体本身或涂层的组成或者至少镀覆在罐体的内表面上。可以涂布涂层或者另外采用其它技术如焊接、包覆或其它粘结技术来施加涂层。还可以通过电镀或无电镀覆将该材料镀覆在罐体的内表面上。在某些情形中，可以在所述材料施加在罐体上之后对其进行处理，例如烘烤（在约 260℃或更高温度下）或者化学清洗。该防腐蚀材料可以是铜、锡、铜/锡合金、锌、银、导电碳、黄铜或其组合。在一个实施方案中，防腐蚀材料是导电碳涂料。在其它实施方案中，防腐蚀材料是镀覆锡或者锡和铜的镀覆双层。在另外的实施方案中，防腐蚀材料是镀覆锌、铜或银。其它实施例包括具有组成基本为超过 50%，优选超过 75%的铜、锌、锡或黄铜的罐体。作为独立的元件，防腐蚀材料可以是在周围包裹卷绕体的金属片、箔或不可润湿性聚合物或分隔体。所述防腐蚀材料可以附着于卷绕体或罐体。

不可润湿性聚合物或分隔体可以是疏水性聚合物片。尽管可以采用任意疏水性聚合物，但微孔膜将是合适的，如孔隙率为约 30-80 且平均孔隙尺寸为约 0.005-0.3 微米的聚烯烃膜。非多孔片也是有效的。可以作为卷绕体中分隔体的延伸来添加不可润湿性分隔体，其将缠绕并超出卷绕体和罐体之间的负电极的末端。不可润湿性聚合物还可以按环绕卷绕体的独立包裹体而添加。

导电碳涂料可以是导电性石墨涂层。典型地，它是水基的并耐受 KOH。据认为该涂层减少镍镀覆钢的氧化和腐蚀，并改善阴极罐体和电解质之间的电接触。这种材料的一种合适来源是 Acheson Industries of Madison Heights, Michigan。均匀且薄地施加该导电碳以获得显著的优点。典型施加可以包括在负极集流盘处冲压或涂刷罐体的底部，包括弧刷(wiper)组件。罐体的侧面可用涂料喷涂或刷涂。涂布之后，该材料可在提高的温度下干燥一段时间，例如在约 70℃下干燥 30 分钟。

需要防腐蚀材料，因为锌负电极材料与负极罐体接触以更好地导电和导热。然而如上所述，锌和罐体材料之间的腐蚀反应可以对电池造成损害。因而需要谨慎地选择锌活性材料在罐体处所接触的材料以避免这样的反应。发明人意外发现来自不同厂家的镀覆罐体表现得一样。特别地，发现由中国深圳的

Shenzhen Longgang PingShan Gaohengsheng Company 镀覆制造的蓄电池组电池具有优良的性质。该过程包括用碱溶液除去油污、用水清洗三次、用酸冲洗、用水清洗三次、用去离子水清洗一次、采用碱性电解质镀覆铜层、用水清洗三次、用去离子水清洗一次、用含硫酸盐的电解质镀覆锡层、用水清洗三次、用去离子水清洗、及干燥。

据认为,采用具有较高分散能力(throwing power)的镀覆化学组成可以实现具有良好均匀性(在罐体的全部区域上)的镀覆。当对罐体内表面进行电镀时,电极附近区域倾向于比远离电极区域聚集更多的镀覆材料。采用高导电性的电解质可减小这种非均匀性。在金属薄片加工成罐体之前在其上进行镀覆或采用无电镀覆是提高均匀性的不同方式。

保护罐体和卷绕体抵抗腐蚀反应的另一种方式是确保镀覆足够的锡,使得罐体表面任一位置的最小厚度都足够高,例如约为 3-20 微米。

对于防腐蚀材料的其它考虑包括材料以及制造的成本。因而,如果蓄电池组电池的总成本大量增加,则更昂贵的涂覆方法或材料也许不可行。

负极集流盘位于罐体的底部。该负极集流盘通常由铜制成,但也可以是与负电极相容的其它材料。在一个实施方案中,负极集流盘是铜泡沫盘或网板。在某些实施方案中,负极集流盘还涂覆或镀覆有防腐蚀材料。该防腐蚀材料可以是与罐体内表面相同或不同的材料。此外,整个负极集流盘可以由防腐蚀材料如铜、锡、铜/锡合金、锌、银、导电碳、黄铜或其组合制成。

在某些实施方案中,在罐体底部与负极集流盘之间可以添加弹簧机构。该弹簧机构可以是与碱性电解质相容的 O 形环形式,或者以一定张力成形的金属。弹簧机构在蓄电池工作期间(例如在电动工具中)以及在操纵期间(例如蓄电池的意外掉落)吸收冲击或振动。当弹簧机构吸收冲击力时,其它电池部件,如负极集流盘或卷绕体将不会变形。在某些实施方案中,该弹簧机构可以是负极集流盘的一部分(例如,一个或多个在盘中切出的弯曲触片)和/或通过焊接或其它连接技术与罐体连接。

卷绕体位于负极集流盘上方。该卷绕体包括正电极、负电极和其间的的一个或多个分隔体。以下文献中公开了负电极的组成和制造: 2004 年 8 月 17 号提交的美国专利申请 No. 10/921,062 (J.Phillips) (low carbonate zinc electrode); PCT 公开 No. WO 02/39517 (J.Phillips); PCT 公开 No. WO

02/039520 (J. Phillips); PCT 公开 No. WO 02/39521; PCT 公开 No. WO 02/039534 (J. Phillips); 以及美国专利公开 No. 2002182501, 出于所有目的将其中每一篇的全部内容通过引用并入本文。在以下文献中公开了正电极的组成和制造, 出于所有目的将其中每一篇的全部内容通过引用并入本文: PCT 公开 No. WO 02/039534 (J. Phillips) (co-precipitated Ni(OH)₂, CoO and finely divided cobalt metal) 以及 2002 年 3 月 15 日提交的 (J. Phillips) 美国专利公开 No. 20020192547 (fluoride additives)。在美国专利申请 11/116, 113 中公开了整体的镍锌蓄电池设计, 出于所有目的将其全部内容通过引用并入本文。

由以上所述的切割电极和分隔体薄片形成卷绕体。负电极和正电极被一个或多个分隔体薄片分隔开。分隔体可以具有很多不同的组成, 并可以是用于不同目的的不同材料的复合薄片, 所述目的例如润湿和对枝晶生长提供阻挡同时允许离子交换。缠绕设备同时牵拉各个薄片并将它们卷绕成卷绕体状结构。在产生足够厚度的圆柱体后, 该设备切割分隔体和电极的层以制备最终的卷绕体。中空芯体延伸穿过该卷绕体的中心。该芯体的半径和形状可由在缠绕期间夹持住电极薄片和分隔体薄片的缠绕工具来控制。

缠绕状态的卷绕体的外层优选为负性锌电极。提供的锌活性材料通常多于镍活性材料。锌活性材料的成本也较低。在反向极性设计中, 在罐体和锌活性材料之间需要附加的分隔体层, 以使正电极罐体与负电极绝缘。然而, 在常规的极性设计中, 外层和罐体具有相同的极性, 如果罐体的防腐蚀成分足够, 则可以不附加的分隔体层。取消外部分隔体增大了用于电化学活性材料的罐体内的可用体积, 并且因使用较少分隔体材料而降低了成本。

然而在某些实施方案中, 分隔体材料层仍可用于罐体和锌活性材料之间。当该层为疏水性时, 其提供额外的防腐蚀性质。据认为, 采用疏水性分隔体延长了电解质的路径, 其延长程度有效地使罐体和卷绕体电隔绝 (decouple), 并因此避免了罐体表面的腐蚀反应。

该分隔体材料层可以包裹在外部负电极层的周围作为分隔包裹或作为亲水性分隔体层的不可润湿性的延伸物。当缠绕卷绕体时, 分隔体的不可润湿性延伸物在卷绕体外侧周围形成最终包裹。

可以缠绕电极使得彼此略微偏移, 其中正电极和分隔体突出高于负电极, 并且负电极延伸低于正电极。这样的偏移促进了与各自集流盘之间的接触。可

以在分隔体薄片上方折叠正电极基材（通常是镍泡沫）并且彼此叠合形成镍泡沫板片，该板片与正极集流盘形成良好接触。在卷绕体的顶部，镍泡沫材料延伸程度最大，然后是分隔体材料，且最低点将是负电极。由于从卷绕体周边向中心折叠镍泡沫和分隔体材料，因此折叠的分隔体覆盖负电极顶部并且防止镍泡沫直接接触负电极。镍泡沫优选地延展使得来自各连续缠绕体的镍泡沫将与来自下个内部缠绕体的泡沫接触以形成重叠的镍泡沫板片。在某些实施方案中，将镍泡沫在顶部边缘小心地开槽以促进形成泡沫板片并防止过多的折皱同时仍保持分隔体完整无损。

正极集流盘可以位于或附着于卷绕体的顶部与正电极电接触。正极集流盘可以由不锈钢制成，并且可用镍或与镍正电极相容的其它材料镀覆。在正极集流盘上的一个或多个金属触片连接至排气组件。该金属触片可焊接到排气组件以形成良好接触。在正极集流体和顶部之间是O形环以提供压力及应变的释放。

在某些实施方案中，通过由插入正极集流盘和顶部之间的“弹簧”产生的压力来保持与卷绕体的电接触。该弹簧可以是镀覆有镍的钢弹簧。作为替代，该弹簧还可以被耐受碱介质的加压橡胶环或O形环代替。这样的材料可以是EPDM（三元乙丙橡胶）或Viton®（来自DuPont Dow Elastomers, L. L. C. 的含氟弹性体系列）。在其它实施方案中，弹簧可以是或包括集流盘的一个或多个弯曲部分。在任何情形中都要保持足够的压力使得在盖体和卷绕体之间保持低的阻抗电阻。在某些实施方案中，通过O形环向下压或者由电池罐体中的弯折来施加所述压力。

蓄电池组电池的排气组件包括排气机构、密封垫圈和底板。该底板可通过焊点（weld）连接到正极集流盘。该排气机构包括具有排气孔洞的盖体以及橡胶垫，该橡胶垫在超过300psi、450psi或甚至高达600psi的压力下提供压力的释放。在若干位置将该排气机构的盖体焊接在底部。在一个实施例中，距离中心等距离地形成四个焊点。在其它实施例中，可以将更多或更少的焊点或盖体的整个周边焊接到底板上。

将所述密封垫圈装配在排气组件周围并插入到罐体中。然后折叠罐体边缘并弯折该密封垫圈以封闭罐体。罐体的弯折形成了气密密封，同时该密封垫圈将罐体与排气组件绝缘。

在电池制造过程中，罐体的一部分被卷边（bead）。将位于卷绕体位置上方

的该罐体的一小部分圆周压缩使得在卷边的边缘下方的绝缘体处于合适位置，并防止罐体与正电极材料之间的接触。所述卷边还用于包封密封垫圈。

另一方面，本发明涉及镍锌蓄电池组电池，其具有罐体、负极集流盘、卷绕体、防腐蚀材料层、正极集流盘和排气组件。该防腐蚀材料层可以附着于罐体的内表面或卷绕体的外缠绕体。该防腐蚀材料可以是铜、锡、铜/锡合金、锌、银、导电碳、黄铜或其组合。所述防腐蚀材料可以是位于罐体内表面或卷绕体外表面上的箔、薄片、涂覆层或镀覆层。

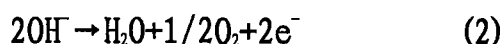
为了阐明各种电池设计特征的背景，以下描述镍锌电池中的电化学反应以及可能的副产物。

镍锌蓄电池的电化学反应

碱性电化学电池中的氢氧化镍正电极的充电过程受以下反应支配：



正电极的充电效率和正电极材料的利用率受析氧过程的影响，该过程受以下反应控制：

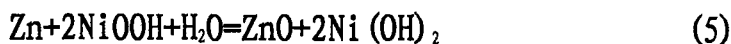


析氧反应通常在充电状态(SOC)达到70~80%时开始。镍电极的过充导致镍电极的充电效率降低，因为更多的电荷转向析气。在电化学电池的第一次充电后，氢氧化镍会被氧化形成羟基氧化镍。在电化学电池的放电期间，羟基氧化镍被还原形成氢氧化镍。可逆的氢氧化镍应保持β相结构，但在通常情形中，当充电/放电循环次数增加时镍电极因厚度的膨胀而遭受一定程度的劣化。

碱性电解质在Zn电极中的电化学反应中充当离子载体。在可再充电Zn电极中，起始活性材料是ZnO粉末或是锌和氧化锌粉末的混合物。ZnO粉末溶于KOH溶液以形成锌酸盐($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)，其在充电过程中被还原成锌金属。锌电极处的反应可记作如下：



于是，Ni/Zn蓄电池的总反应可表示如下：



在图1中还可以示出Zn电极中的电荷传递和物质传递反应。如图所示，在

Zn 电极的放电过程中(如向右的箭头所示), 锌金属 101 给出电子以形成锌酸盐 103。同时, KOH 溶液中的锌酸盐浓度上升。锌酸盐浓度的上升导致锌酸盐沉淀形成 ZnO 105。在锌电极处发生的这些转变和聚结是多次充电放电循环后电极活性最终损失的主要因素。在专利 US20060127761、US20060207084 和 EP1819002 中公开了 Ni-Zn 蓄电池技术中消除分隔体中锌酸盐增长的一些改进, 在此出于所有目的将这些文献中的每一篇的全部内容通过引用并入本文。

总体电池结构

图 2A 和 2B 是依据本发明实施方案的圆柱形动力电池主要部件的示意图, 图 2A 显示了电池的分解图。在圆柱形组件 201 (也称作“卷绕体”) 中提供交替的电极和电解质层。该圆柱形组件或卷绕体 201 位于罐体 203 或其它容纳容器内。将负极集流盘 205 和正极集流盘 207 连接到圆柱形组件 201 的相对端。负极集流盘和正极集流盘起内部端子的作用, 而负极集流盘电连接至负电极, 且正极集流盘电连接至正电极。作为排气组件 209 一部分的排气盖体和罐体 203 充当外部端子。在图示的实施方案中, 正极集流盘 207 包括 o 形环 211 用于将正极集流盘 207 连接至排气组件 209。将负极集流盘 205 焊接或用其它方式电连接至罐体 203。绝缘体 213 位于罐体 203 和卷绕体 201 的圆周角(corner)之间, 以使罐体与卷绕体顶部的任何暴露的正电极电绝缘。在其它实施方案中, 正极集流盘连接至罐体, 且负极集流盘连接至盖体。

可以将负极集流盘 205 和正极集流盘 207 穿孔以促进与卷绕体的接合和/或使电解质从电池的一部分到达另一部分。在其它实施方案中, 集流盘可利用狭槽(径向或周向)、凹槽或其它结构以促进接合和/或电解质分布。在某些实施方案中, 负极集流盘是铜泡沫。该铜泡沫可以具有金属衬片作为在最靠近罐体底部侧上的支撑。在某些实施方案中, 弹簧机构可以位于负极集流盘与罐体底部之间以向着卷绕体施加压力, 由此保证良好的电接触。该弹簧机构还会在操纵和工作期间吸收冲击或振动。

图 3A 是蓄电池组电池正极端特的特写横截面图。柔性垫圈 311 位于圆形卷边 315 上, 该卷边沿罐体 313 上部的周边提供, 接近盖体 309。该垫圈 311 用于将盖体 309 与罐体 313 电绝缘。在某些实施方案中, 垫圈 311 位于其上的卷边 315 上涂覆有聚合物涂层。该垫圈可以是使盖体和罐体电绝缘的任何材料。优选该

材料在高温下不会显著变形；一种这样的材料是尼龙。在其它实施方案中，可能期望采用相对疏水性的材料以减小引起碱性电解质渗漏并最终在接缝处或其它可到达的出口点处从电池中泄漏的驱动力。可润湿性较小的材料的例子是聚丙烯。

在罐体或其它容纳容器充有电解质后，密封该容器以将电极和电解质与环境隔离。通常通过弯折过程密封垫圈。在某些实施方案中，使用密封剂以避免泄漏。合适的密封剂的例子包括沥青密封剂、焦油以及来自 Cognis of Cincinnati, OH 的 VERSAMID®。

在某些实施方案中，构造电池以工作在电解质“贫液”条件下。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形式。相对于活性电极材料的量，这样的电池具有相对少量的电解质。所述电池可以容易地与富液电池相区分，该富液电池在电池内部区域中具有自由液体电解质。如 2005 年 4 月 26 日提交的题为“Nickel Zinc Battery Design”的美国专利申请 No. 11/116,113 中所述，在此通过引用将其并入本文，因多种原因而期望使电池在贫液条件下工作。贫液电池通常理解为在电池电极堆垛体中的全部空隙体积未完全被电解质占据的电池。在典型实施例，填充电解质后，贫液卷绕体的空隙体积可至少为填充前总空隙体积的约 10%。

本发明的蓄电池组电池可具有多种不同形状和尺寸中的任一种。例如，本发明的圆柱形电池可具有常规 AAA 电池、AA 电池、A 电池、C 电池等的直径和长度。定制电池设计适于一些应用中。在特定实施方案中，电池尺寸为亚 C 电池尺寸，其直径为 22mm 且长度为 43mm。注意，本发明也可用于相对小的方形电池形式中，及用于各种非便携应用中的各种更大形式的电池。例如，通常电动工具或割草机的蓄电池组的外形轮廓会指示出蓄电池组电池的尺寸和形状。本发明还涉及包括一个或多个本发明的镍锌蓄电池组电池的蓄电池组，及适当的壳体、接触部和导线以允许在电子设备中充电和放电。

电池罐体

该罐体是用作最终电池的外部箱体或壳体的容器。在常规镍镉电池中，其中罐体为负极端子，该罐体通常为镀覆镍的钢。对于镍锌电池，罐体材料可以具有与用于常规镍镉蓄电池中的材料相似的组成，例如钢，只要该材料涂覆有

与锌电极电势相容的另一材料。例如，负极罐体可以涂覆有防腐材料如铜以及上述其它材料以抑制腐蚀。通常，通过将薄片金属材料拉制或冲压成罐体形状来制作该罐体。该薄片金属材料可以包括施加到薄片金属上的防腐材料。例如，可以在制造罐体前将防腐材料包覆、焊接、轧制或拉制到薄片金属上。

排气盖体

尽管通常将电池密封与环境隔离，但可以允许该电池将在充电和放电期间产生的气体从蓄电池中排出。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。在某些实施方案中，可设计本发明的镍锌电池以在该压力或更高压力（例如高达约 300PSI）下工作而无需排气。这可以促进电池内产生的任何氧和氢的复合。在某些实施方案中，构造电池以保持内部压力高达约 450 PSI 或甚至高达约 600 PSI。在其它实施方案中，设计镍锌电池以在相对较低压力下排出气体。当该设计促进氢和/或氧气体的受控释放而不在电池中复合时，这可能是合适的。

图 3A 和图 4 是依据本发明一个实施方案的排气盖体和排气机构的示意图。图 3A 和图 4 显示出排气组件包括排气盖体 309/401、密封垫圈 311 和底板 307/407。优选地，设计该排气机构以允许气体而非电解质逸出。盖体 309/401 包括位于垫圈上的板片 307/407。板片 307/407 包括孔洞 303，该孔洞允许气体通过排气孔洞 409 逸出。排气密封体 301 覆盖孔洞 303 且被逸出的气体移动。排气密封体 301 通常为橡胶，但也可以由允许气体逸出且耐受高温的任何材料制成。发现方形的排气口工作良好。

图 4 显示了该排气组件的俯视图。排气盖体 309 在焊接点 403 处与板片 407 焊接，并包括允许气体逸出的孔洞 409。所示的焊接点 403 和 409 的位置纯粹是说明性的且这些焊接点可在任何合适位置。在优选实施方案中，排气机构包括由疏水性透气膜制成的排气密封体 301。排气覆盖材料的例子包括微孔聚丙烯、微孔聚乙烯、微孔 PTFE、微孔 FEP、微孔含氟聚合物及其混合物和共聚物（参见 2005 年 9 月 27 日授权的美国专利 No. 6, 949, 310 (J. Phillips), “Leak Proof Pressure Relief Valve for Secondary Batteries”，在此出于所有目的通过引用将其并入本文）。该材料应该能够耐受高温。在某些实施方案中，疏水性透气膜与曲折的气体逸出路径结合使用。其它蓄电池排气机构在本领域中是公知

的，且均适用于本发明。在某些实施方案中，选择构造的电池材料以提供氢气逃逸的区域。例如，可以由透氢聚合物材料制作电池盖体或垫圈。在一个特定实施例中，可以由透氢材料如丙烯酸类塑料或者一种或多种以上列举的聚合物材料制造电池盖体的外部环形区域。在这样的实施方案中，只有实际端子（位于盖体的中心且被透氢材料环绕）需要是导电的。

负极通道部件

图 3B 显示了负极通道的一些部件，例如负电极基材 321、负极集流盘 325 及电池罐体 313。可以由用于集流基材的任何基础金属制成这些部件。在一些实施方案中，负电极基材为铜网板，例如约 15 密耳厚。在一个实施方案中，铜网板在底部翻折以形成与负极集流盘的接触表面。选择用于该盘和/或罐体的基础材料应具有高电导率并抑制析氢等。在某些实施方案中，该盘和罐体之一或二者可以采用锌或锌合金作为基础金属。在某些实施方案中，集流盘和/或罐体为铜或铜合金的薄片或泡沫，其涂覆有锌或含有例如锡、银、铟、铅或其组合的锌合金。可期望预焊接集流盘和卷绕体，或使用作为集流盘的组成部分的卷绕体以及可直接焊接到底部的弹簧机构。这样的实施方案可以特别用于相对低倍率的应用。在如图 3B 所示的实施例中，负极集流盘 325 是铜泡沫。如图所示，负电极基材 321 延伸到泡沫中，形成与泡沫材料的良好电接触。还示出了分隔体材料 323，其也延伸超出负极活性材料 327 底部但并不延伸到泡沫材料中。当集流盘含有锌时，这些实施方案特别有用。该卷绕体可以包括焊接在负电极一侧的触片（未示出）以促进与集流盘的接触。

在某些实施方案中，负极集流盘可以包括弹簧机构，该机构位于罐体底部的盘部分和卷绕体之间，如图 5 中所示。弹簧 501 可以使用弯曲或折叠的金属触片或弧刷以产生朝向负极集流盘的压力。弹簧机构还可以使用非金属材料例如上述 O 形环的非金属材料以提供压力。负极集流盘的弹簧部分可以施加有与盘部分相同或不同的防腐蚀材料。

已经发现未采用适当防腐蚀镀覆（例如锡、铅、银、锌、铟等）的常规罐体可能在存储过程中引起锌的腐蚀，从而导致渗漏、放气和缩短的保存寿命。在某些情形中，全部负电子通道（包括端子以及一个或多个集流元件）由相同的材料制成，例如锌或涂覆锌的铜。在特定实施方案中，从负电极到负极端子

(集流体基材, 集流盘、触片和盖体)的全部电子通道是镀覆锌的铜或黄铜。可以在以下专利申请中找到集流盘和排气盖体结构以及载体基材本身的一些细节, 在此出于所有目的通过引用将它们并入本文: 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 (公开号 WO2005/020353 A3)。

正极通道部件

图 3A 显示了正极通道的一些部件, 例如正电极基材 329、正极集流盘 319、以及包括排气盖体 309 的排气组件。正电极基材 329 通常为镍泡沫。如图 3A 所示, 正电极基材 329 延伸到分隔体薄片 331 和正极活性材料 333 顶部的上方。图 6 是卷绕体部件的相对位置示意图。如上所述, 正电极和负电极材料位于层中, 其间具有一种或多种分隔体材料。然后, 一定机构将这些层缠绕成卷绕体。图 6 显示了朝向正端的约两圈卷绕体。分隔体材料 603 位于负电极材料 605 和正电极材料 601 之间。正电极基材 604 延伸到负电极 605 上方并且折叠到分隔体层 603 上方。如图所示, 该折叠的正电极基材 604 优选地与来自内圈的正极基材重叠。分隔体 603 将两种电极彼此绝缘, 并且不允许正电极基材 604 与负电极 605 之间有任何直接接触。在某些实施方案中, 正电极基材 604 上可开槽以促进折叠而不产生过多的折皱。在折叠期间要注意不使分隔体穿孔。折叠技术产生了正电极基材 604 的板片, 其产生了与正极集流体的优良电接触。在罐体的卷边水平处进行正极基材的折叠。在反向极性设计中, 负极端子存在于相同位置。然而, 对不具有类似折叠的负极基材在卷边下方的区域中的接触进行限制。为增强接触, 可能必须在卷边下增加板片或环形物。然后, 该板片能够与集流体弹簧或合适的接触机构接触。

电解质

电解质应有限制锌电极中的枝晶形成和其它形态的材料再分布的组合物。在 1993 年 6 月 1 日授权给 M. Eisenberg 的美国专利 No. 5, 215, 836 中描述了一种似乎符合该标准的组合物, 在此通过引用将其并入本文。此外, 优选的电解质的例子包括: (1) 碱金属或碱土金属氢氧化物, 其以产生氢氧化物对酸的化学计量比过量为每升约 2.5-11 当量的量而存在; (2) 可溶的碱金属或碱土

金属氟化物,其以对应于每升总溶液约 0.01-1 当量的浓度范围的量而存在;及
(3) 硼酸盐、砷酸盐、和/或磷酸盐(例如硼酸钾、偏硼酸钾、硼酸钠、偏硼酸钠、和/或磷酸钠或磷酸钾)。在一个特定实施方案中,电解质包含约 4.5-10 当量/升的氢氧化钾,约 2-6 当量/升的硼酸或偏硼酸钠以及约 0.01-1 当量的氟化钾。对于高速应用,特别优选的电解质包含约 8.5 当量/升的氢氧化物、约 4.5 当量的硼酸以及约 0.2 当量的氟化钾。

本发明不限于 Eisenberg 专利中所提出的电解质组合物。通常,满足为所目标应用而规定的标准的任何电解质组合物均可胜任。如果需要高功率应用,那么电解质应当具有非常好的电导率。如果需要长的循环寿命,那么电解质应抵抗枝晶的形成。在本发明中,使用包含 KOH 电解质的氟化物和/或硼酸盐以及合适的分隔体层减少了枝晶的形成,从而获得了更耐用且长寿命的动力电池。

在特定实施方案中,电解质组合物包括过量约 3-5 当量/升的氢氧化物(例如 KOH、NaOH 和/或 LiOH)。这假设负电极是氧化锌基电极。对于锌酸钙负电极,替换的电解质制剂可能是合适的。在一个实施例,用于锌酸钙的合适电解质具有下列组成:约 15-25 重量%的 KOH、约 0.5-5.0 重量%的 LiOH。

根据各种实施方案,电解质可以包含液体和凝胶。凝胶电解质可以包含增稠剂例如购自 Noveon of Cleveland, OH 的 CARBOPOL®。在优选实施方案中,一部分活性电解质材料是凝胶形式。在特定实施方案中,约 5-25 重量%的电解质以凝胶形式提供并且凝胶组分包含约 1-2 重量%的 CARBOPOL®。

在一些情形中,电解质可以包含相对高浓度的磷酸根离子,如在 2006 年 2 月 1 日提交的美国专利申请 No. 11/346,861 中所述,在此出于所有目的通过引用将其并入本文。

结论

本文所公开的镍锌蓄电池组电池的常规极性设计相比反向极性设计具有若干优势,同时仍保持了镍锌蓄电池组电池相对其它碱性二次电池的优势。通过负电极直接接触电池罐体的内表面而非具有环绕卷绕体的分隔体层,在负电极和负极端子之间获得了更好的电接触和热接触。除去该分隔体层还在卷绕体中为电化学活性材料产生了更多的空间,增加了相同尺寸电池的可用容量和能量。

在卷边水平处折叠正极基材提供了优良电连接而无需反向极性设计中所需

的附加盘或环形物。如上所述,通过使用减少的分隔体材料降低了蓄电池组电池的成本。

最后,常规极性设计降低了电解质泄漏的可能性。电解质趋向于沿着负极通道。在反向极性设计中,负极通道通向排气盖体,在这里电解质可能随着时间而在排气密封体周围渗出。在常规极性设计中,负极通道不会通向电解质可能逸出的任何开口。

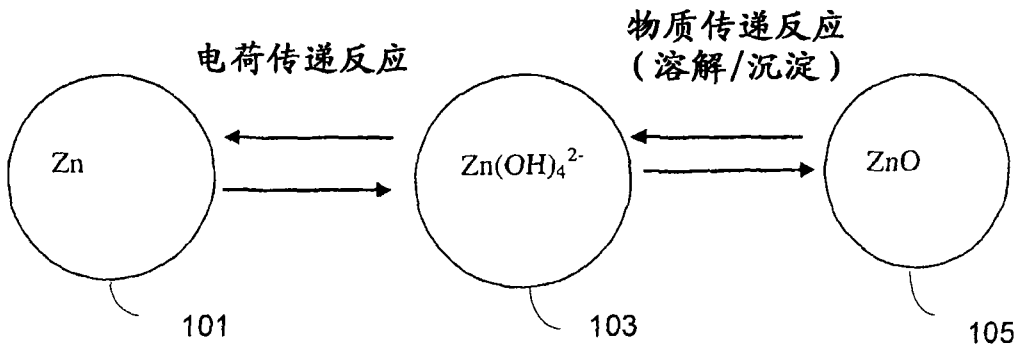


图1

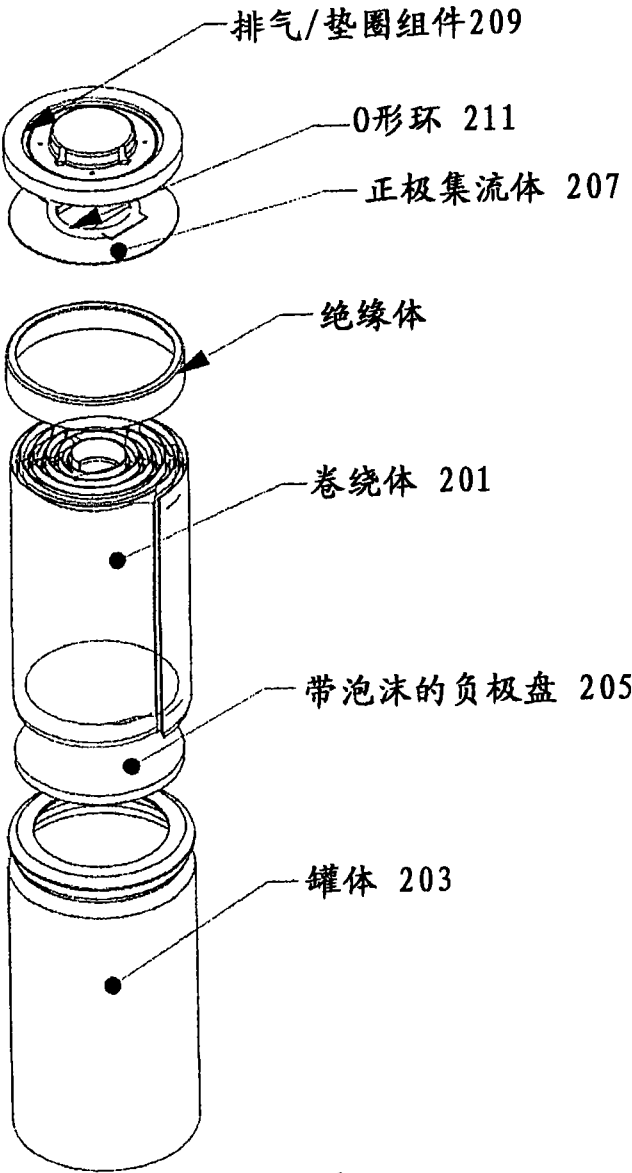


图 2A

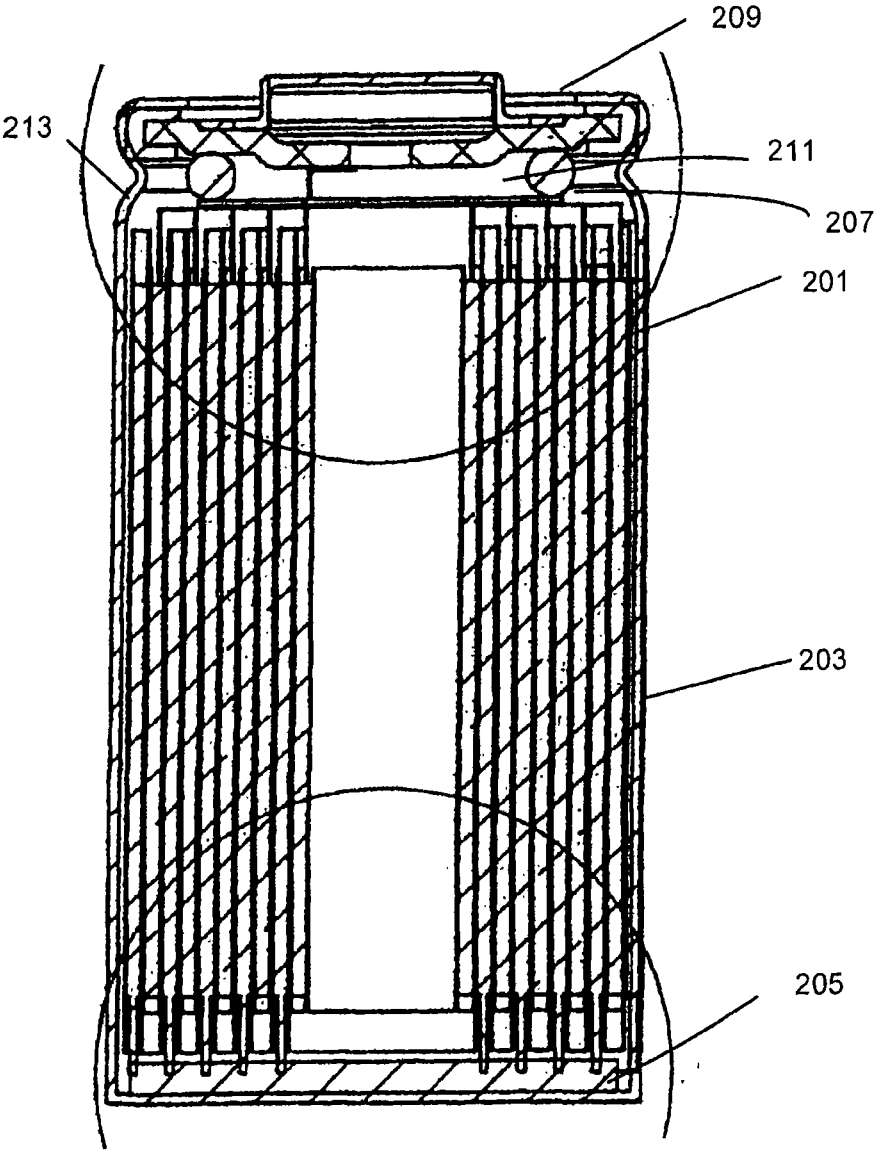


图2B

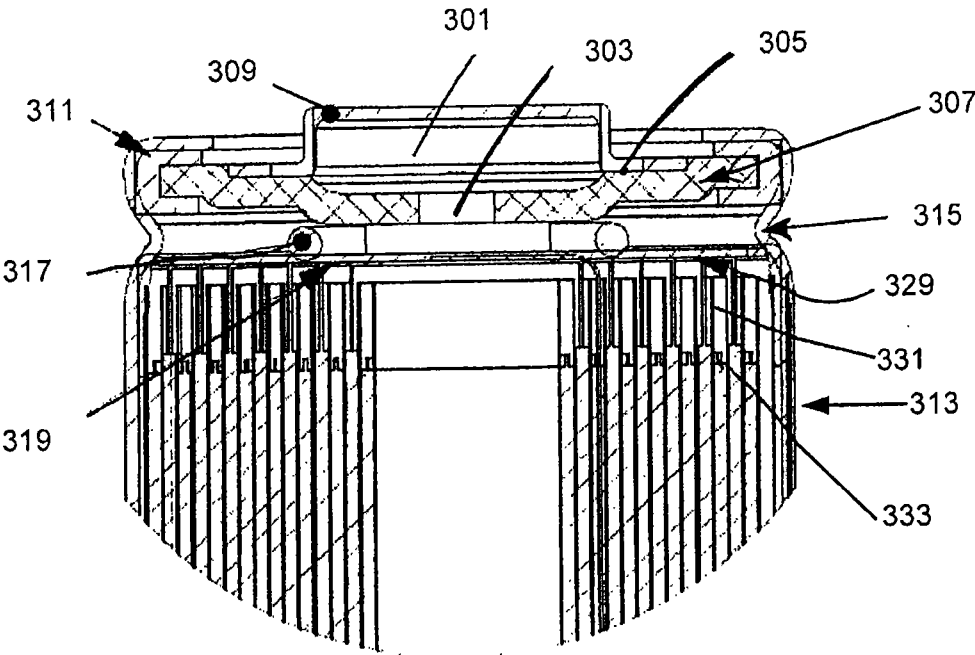


图 3A

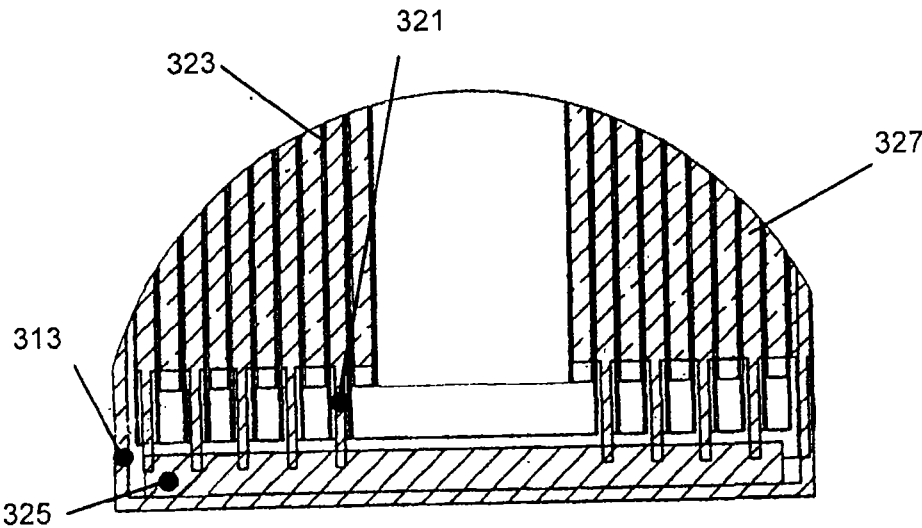


图 3B

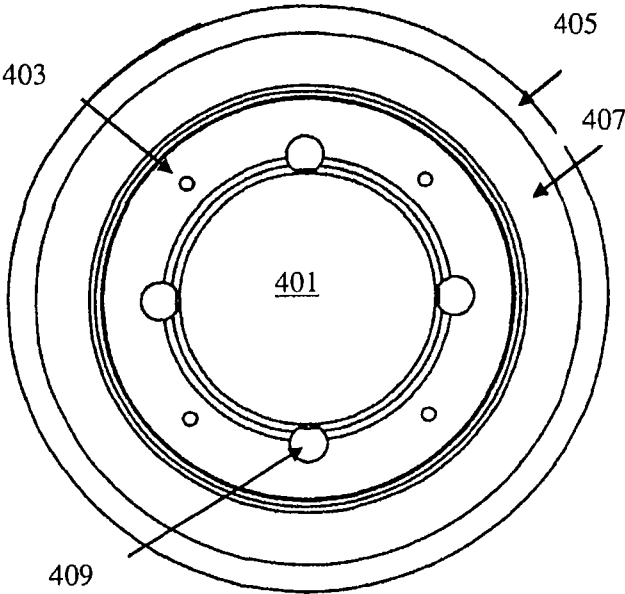


图 4

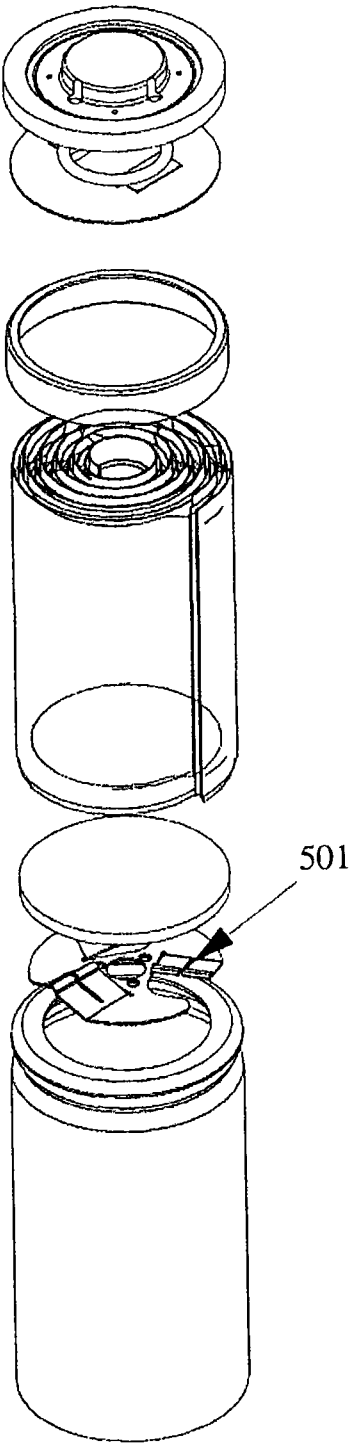


图5

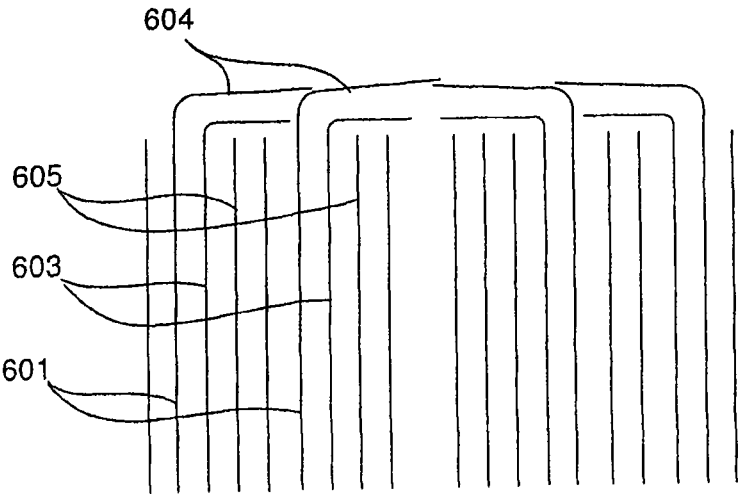


图6