



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98122526.8

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1114963C

[22] 申请日 1996.1.11 [21] 申请号 98122526.8

[28] 分案原申请号 96100421.5

[30] 优先权

[32] 1995. 1. 12 [33] JP [31] 3451/1995

[32] 1995. 3. 30 [33] JP [31] 73553/1995

[32] 1995. 4. 18 [33] JP [31] 92321/1995

[71] 专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 原田敬三 石井正之 渡边贤一

山中正策

审查员 钟 毓

[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 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 电池电极基板及其制备方法

[57] 摘要

一种制备金属多孔体的方法，包括：在具有三维网状结构的树脂多孔体上形成一包括 Cu、Cu 合金或其前体的层，热处理在其上具有形成层的树脂体以除去可热分解的有机组分，由此形成 Cu 或 Cu 合金的多孔金属骨架；用 Ni 或 Ni 合金电镀 Cu 或 Cu 合金的表面。热处理可通过直接感应加热进行。此金属多孔体可用作电池电极、各种过滤器、催化剂载体等。当多孔体被切割并用作电极基板时，用电势低于 Cu 或其合金的第三种金属涂布因切割或类似加工使 Cu 或其合金暴露的区域，可提供具有较好耐腐蚀性和电池使用寿命的电极基板。

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

1.一种制备电池的电极基板的方法，包括：

将根据下面的方法制备的具有由含有 Cu 或 Cu 合金内骨架和含有 Ni 或 Ni 合金表面部分组成的三维网状结构的金属多孔体切割为电池的电极基板形状，该方法包括以下步骤：通过用 Cu 或 Cu 合金或其前体的粉末涂布具有三维网状结构的多孔树脂体，在具有三维网状结构的树脂骨架上形成一包含 Cu、Cu 合金或其前体的层，其中 Cu 或 Cu 合金或其前体粉末的平均颗粒大小不超过 50 μm ，在非氧化性气氛中热处理已涂布的树脂体以除去可热分解的有机组分，由此形成 Cu 或 Cu 合金的多孔金属骨架，再用 Ni 或 Ni 合金电镀 Cu 或 Cu 合金骨架表面；和

将切割的基板浸入电离势小于 Cu 或 Cu 合金的第三种金属的化合物溶液中以用第三种金属通过取代反应涂布 Cu 或 Cu 合金已暴露的区域。

2.一种制备电池的电极基板的方法，包括：

将根据下面的方法制备的具有由含有 Cu 或 Cu 合金内骨架和含有 Ni 或 Ni 合金表面部分组成的三维网状结构的金属多孔体切割为电池的电极基板形状，该方法包括以下步骤：通过用 Cu 或 Cu 合金或其前体的粉末涂布具有三维网状结构的多孔树脂体，在具有三维网状结构的树脂骨架上形成一包含 Cu、Cu 合金或其前体的层，其中 Cu 或 Cu 合金或其前体粉末的平均颗粒大小不超过 50 μm ，在含氧气氛中于 400 $^{\circ}\text{C}$ 至 900 $^{\circ}\text{C}$ 下直接感应加热处理已涂布的树脂体以除去可热分解的有机组分，然后对此热处理过的产品在还原性气氛中于 800 至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行直接感应加热以进行烧结，从而形成 Cu 或 Cu 合金的多孔金属骨架，再用 Ni 或 Ni 合金电镀 Cu 或 Cu 合金骨架表面；和

将切割的基板浸入电离势小于 Cu 或 Cu 合金的第三种金属的化合物溶液中以用第三种金属通过取代反应涂布 Cu 或 Cu 合金已暴露的区域。

3.根据权利要求 1 的方法，其中在所述电镀 Ni 或电镀 Ni 合金后，

在非氧化性气氛中于 750 °C 或低于 750 °C 下进行热处理。

4.根据权利要求 2 的方法，其中在所述电镀 Ni 或电镀 Ni 合金后，在非氧化性气氛中于 750 °C 或低于 750 °C 下进行热处理。

5.根据权利要求 1 - 4 中任一项的方法，其中第三种金属化合物的溶液为氰化银钾溶液并且游离 KCN 在溶液中的浓度不低于 10g/l 及 Ag 在溶液中的浓度不低于 5g/l。

6.一种构成用于电流集电极的活性物质载体的电池电极基板，所述电极基板包括多孔金属体，它具有由含有 Cu 或 Cu 合金的内骨架和含有 Ni 或 Ni 合金表面部分组成的三维网状结构，其中 Cu 或 Cu 合金已暴露的区域被电离势低于 Cu 或 Cu 合金的第三种金属涂布。

7.根据权利要求 6 的电池电极基板，其中第三种金属为 Ag。

电池电极基板及其制备方法

技术领域

本发明涉及制备用于电池电极、各种过滤器、催化剂载体等的金属多孔体的方法，特别涉及制备适合用作二次碱性电池，如镍—镉电池、镍—锌电池和镍—氢电池的电极基板的金属多孔体的方法；涉及使用此金属多孔体制备的电极和其生产方法。

背景技术

已在各种电源中使用的蓄电池是铅蓄电池和碱性蓄电池。这些电池中，对于小功率碱性蓄电池已广泛用于各种类型的便携式设备中而大功率电池已广泛用于工业中，其原因包括可预期高可靠性且还有可能减小尺寸和重量。在碱性蓄电池中，除镉外，锌、铁、氢等也可用作负极。另一方面，虽然空气电极或氧化银电极已被部分接受，但在大多数情况下正极为镍电极。从袖珍型向烧结型的转化导致碱性蓄电池性能的改进，这使得气密封成为可能并扩大了碱性蓄电池的用途。

在常规粉末烧结体系中，当使基体的孔隙率不低于85%时，其强度明显降低，限制了活性物质的填充。这样限制了电池电容量的增加。为此，对于具有较高孔隙度，即孔隙度不低于90%的基体，已经提出用其中微孔互连的具有三维网状结构的金属多孔基体，或泡沫基体或纤维状基体代替烧结基体并投入实际应用。这种具有高孔

隙率的金属多孔基体已通过公开于日本公开特许 174484/1982 的电镀方法和公开于日本公告特许 17554/1963 的烧结方法制备。在电镀方法中,用碳粉或类似物涂布泡沫树脂,如聚氨酯泡沫的骨架表面使树脂导电,通过电镀方法将 Ni 电沉积在树脂的导电表面,然后除去泡沫树脂和碳,由此制备金属多孔体。根据此方法,虽然得到的金属多孔体可满足强度和其它要求,但制备金属多孔体的步骤复杂。另一方面,在烧结方法中,将淤浆状金属粉浸入泡沫树脂,如聚氨酯泡沫的骨架表面,然后将已浸渍的泡沫树脂加热以烧结金属粉末。作为通过这些方法生产的金属多孔体,包括金属 Ni 的 *Celmet* (*Sumitomo Electric Industries, Ltd.* 的产品)已经可在市场上买到并已用作二次碱性电池的电极基板。

将上面的常规金属多孔体用作电池的电极基板,已非常有助于增加电池电容量。然而,对于试图用于电动汽车等中的大的二次碱性电池,使用常规 Ni 多孔体的电池电极基板,由于电极表面大,具有高电阻,因此在高放电率时造成大的电压降,限制了电池的输出功率。同时在极板表面内出现势差分布,导致充电效率降低。

发明内容

在这些情况下,本发明的目的在于提供一种制备具有低电阻和优异耐腐蚀性并可用作电池电极、各种过滤器和催化剂载体的金属多孔体的方法,使用通过该方法制备的金属多孔体的电极基板和制备该电极基板的方法。

特别地,本发明的主要目的在于提供一种具有低电阻和改进的耐腐蚀性的金属 Ni 多孔体。具体地,当金属多孔体用作二次碱性电池的极板时,金属元素限定为 Ni。为此,本发明提供一种制备具有三维网状结构的金属多孔体的新方法,该网状结构具有包括 Cu 或 Cu

合金的内骨架和包括Ni或Ni合金的表面部分,这样改进了耐腐蚀性并且与此同时降低了金属多孔体的电阻,换言之,这样就解决了上述与常规金属多孔体用作电池极板有关的问题。本发明提供一种制备电池的电极基板的方法和通过此方法制备的电池的电极基板,该电极基体通过进一步增强由上述方法制备的金属多孔体的耐腐蚀性,能够进一步提供改进的电池性能。

本发明人进行了广泛和深入地研究,结果发现上述问题可通过特殊的金属多孔体或使用该金属多孔体制备的电极基板解决,这就导致了本发明的完成。

本发明具体提供:

一种制备电池的电极基板的方法,包括:将根据下面的方法制备的具有由含有Cu或Cu合金内骨架和含有Ni或Ni合金表面部分组成的三维网状结构的金属多孔体切割为电池的电极基板形状,该方法包括以下步骤:通过用Cu或Cu合金或其前体的粉末涂布具有三维网状结构的多孔树脂体,在具有三维网状结构的树脂骨架上形成一包含Cu、Cu合金或其前体的层,其中Cu或Cu合金或其前体粉末的平均颗粒大小不超过50 μm ,热处理已涂布的树脂体以除去可热分解的有机组分,由此形成Cu或Cu合金的多孔金属骨架,再用Ni或Ni合金电镀Cu或Cu合金骨架表面;和将切割的基板浸入电离势小于Cu或Cu合金的第三种金属的化合物溶液中以用第三种金属通过取代反应涂布Cu或Cu合金已暴露的区域。

Cu或Cu合金的多孔金属骨架可通过用Cu或Cu合金或其前体的粉末涂布具有三维网状结构的多孔树脂体,然后在非氧化性气氛中热处理该涂布的多孔树脂体形成;或者通过用Cu或Cu合金

或其前体的粉末涂布具有三维网状结构的多孔树脂体,使涂布的多孔树脂体在含有氧气的气氛中于 400 至 900℃ 下进行直接感应加热以除去可热分解的有机组分,并使此热处理过的产品在还原性气氛中于 800 至 1200℃ 温度下进行直接感应加热以进行烧结而形成。

此外, *Cu* 或 *Cu* 合金的多孔金属骨架可以通过对具有三维网

状结构的树脂体表面进行处理使树脂体表面导电,用 Cu 或 Cu 合金涂料电镀此导电表面,并在非氧化性气氛中热处理电镀过的树脂体而形成。

为使树脂体导电的处理用导电性金属浆料或碳浆料涂布多孔树脂体进行或用化学淀积进行。

用任何方法制备的具有三维网状结构(该网状结构具有包括 Cu 或 Cu 合金的内骨架与包括 Ni 或 Ni 合金的表面部分)可以切割成用于电池的电极基板形状并用作电池的电极基板。可通过将切割的基体浸入具有电离趋势低于 Cu 或其合金的第三种金属化合物溶液中以利用取代反应用此第三种金属涂布 Cu 或 Cu 合金已暴露的区域,提供具有进一步改进的耐腐蚀性的并且寿命长的电池电极基板。

本发明提供制备电极基板的上述方法和用所述方法制备的极板。

第三种金属化合物溶液可以是氰化银钾溶液,游离 KCN 在溶液中的浓度优选不低于 10g/升,而 Ag 在溶液中的浓度优选不低于 5g/升。

具体实施方式

在形成 Cu 或 Cu 合金的多孔金属骨架(本文中合金骨架也称为“金属骨架”)中,可用主要包括任何一种此粉末和有机粘合剂的浆料淤浆涂布或浸渍树脂芯体的方法,通过包括用粘合剂树脂涂布树脂芯体和将此粉末中的任何一种喷涂于已涂布的树脂芯材料上或将已用粘合剂树脂涂布的树脂芯体在任何一种此粉末中振摇的方法及通过其它方法,将 Cu、Cu 合金或其前体(即一种氧化物或其类似物的粉末,它可在稍后的加热步骤中转化为 Cu 或 Cu 合金)施于树脂

芯体上。在某些情况下,使用的粉末可以是 Cu、Cu 合金和前体粉末中至少两种的混合物,它同样落入本发明的范围中。此粉末优选具有的平均颗粒大小不超过 $50\mu\text{m}$ 。这是因为当粉末具有的平均粒径超过 $50\mu\text{m}$ 时,用此粉末难以均匀涂布树脂芯体的骨架表面,这就造成烧结程度降低和增加缺陷,不可能提供需要的性能。

可用于浆料中的粘合剂包括丙烯酸树脂和酚醛树脂。这些粘合剂有助于保持形状直至 Cu 或 Cu 合金被烧结为止并且经烧结后被烧掉,不留下任何残余物。

具有三维网状结构的树脂体一般为聚氨酯泡沫。特别是,当试图在碱性电池的电极基板中使用金属多孔体时,采用片材形式的树脂泡沫。除泡沫树脂外,可以使用由树脂纤维形成的毛毡、非织物或织物。

当形成的含 Cu、Cu 合金或其前体的薄膜接着在非氧化性气氛中加热以除去可热分解的有机组分时,加热温度优选为约 1000°C 。热处理使作为芯体的树脂组分被烧掉,与此同时 Cu、Cu 合金薄膜变坚固。热处理在非氧化性气氛中进行,目的在于防止 Cu、Cu 合金的氧化。同时,对于当 Cu 的氧化物或其类似物用作前体时,必须进行还原以提供具有包括 Cu 或 Cu 合金的坚固三维网状结构的金属多孔体。

使用高频直接感应加热作为热处理方法可在短时间内得到满意的热处理,与此同时可以防止即使当温度高于 Cu 或 Cu 合金组分的熔点时因熔化造成的骨架结构的破裂。

两步热处理,即在含氧气氛中直接感应加热接着在还原性气氛中直接感应加热,可用于代替上述在非氧化性气氛中的热处理。在

这种热处理方法中,在含有氧气的气氛中实施对通过涂布施于多孔树脂芯体上的含粉末的层进行直接感应加热的步骤,以便在短时间内于氧气中烧掉有机树脂组分,如粘合剂和树脂芯。通过本发明人进行的实验结果,已发现虽然绝大多数树脂组分可在非氧化性气氛中由上述热处理通过汽化除去,但是不令人满意的热处理造成部分树脂组分被碳化并作为碳保留,此残余碳常常极大地抑制Cu粉的烧结程度。因此,在本发明中,可通过在含有氧气的气氛中进行热处理防止因树脂碳化出现的残余碳,由此改进了Cu或Cu合金的烧结程度。对此,加热温度应为400°C或400°C以上,此温度超过树脂组分的分解燃烧温度。同时,此温度应为900°C或900°C以下,因为在高速率下Cu或Cu合金的氧化程度使其不可能维持多孔体的结构。使用高频方式的直接感应加热可在通常不超过1分钟的短时间的达到满意的加热处理,它对于防止生成的Cu或Cu合金的氧化程度非常有效。在上述热处理步骤中,有机树脂组分如树脂芯体和粘合剂几乎被完全除去,与此同时烧结进展到与Cu或Cu合金的氧化相平行的程度,可使多孔体的结构得以维持。

最后在温度为800至1200°C范围内,在还原性气氛,如氢气流中进行直接感应加热方式的热处理以除去通过前一步形成的氧化膜并进行烧结。在温度低于800°C下进行热处理导致既不令人满意的还原处理又不令人满意的烧结程度。另一方面,当温度高于1200°C时,Cu或其合金熔化,使其不可能维持多孔骨架结构。在此情况下,使用高频方式的直接感应加热作为热处理方法可在短时间内还原和烧结。简化方法,并且与此同时防止因即使在温度高于Cu或其合金的熔点时的熔化引起的骨架结构的破裂。

此外, *Cu* 或 *Cu* 合金的多孔骨架还可以通过对具有三维网状结构的树脂体表面进行处理使树脂体表面导电, 用 *Cu* 或 *Cu* 合金涂料电镀此导电表面, 并对此已电镀的树脂体进行上述非氧化性气氛中的热处理或两步热处理以形成 *Cu* 或 *Cu* 合金的多孔骨架的方法制得。使树脂体表面导电的处理可通过用含导电材料如铜的导电浆料或碳浆料涂布树脂体或通过由化学淀积 *Cu*、化学淀积 *Ni* 或类似物在树脂体上形成导电底涂层的方式进行。

上述步骤提供了包括 *Cu* 或 *Cu* 合金作为骨架金属的多孔体。为了赋予实际应用必须的耐腐蚀性, 多孔体表面被电镀形成一 *Ni* 镀膜(*Ni* 合金镀膜和 *Ni* 镀膜都简称为“*Ni* 镀膜”)。常规的镀 *Ni* 或镀 *Ni* 合金的 *Watts* 电镀液可用于电镀 *Ni*。

用 *Ni* 或 *Ni* 合金电镀的骨架表面提供具有两层金属叠层结构的金属多孔体。按照这种方法, 提供了具有叠层结构的金属多孔体, 其中骨架金属包括 *Cu* 或其合金同时表面部分包括 *Ni* 或 *Ni* 合金。对于这种叠层结构, 用具有优异耐腐蚀性的 *Ni* 或 *Ni* 合金电镀包括具有低电阻率的 *Cu* 或 *Cu* 合金的多孔骨架表面。因此, 在电池电极中使用这种多孔体, 导致集电效率的改进、减少因耗损电阻产生的热量、提高强度和延长电池的使用寿命。对此, 电镀 *Ni* 后, 热处理可在非还原性气氛中进行以蒸发电镀液残余物并使镀的 *Ni* 退火。这也是本发明的一个实施方案。热处理温度优选为 750°C 或 750°C 以下。当温度高于 750°C 时, *Ni/Cu* 的扩散变得明显, 使得不可能提供 *Cu* 或 *Cu* 合金和 *Ni* 或 *Ni* 合金中的固有性能, 即不可能提供 *Cu* 或 *Cu* 合金的低电阻及 *Ni* 或 *Ni* 合金的耐腐蚀性。

对于通过上述方法制备的金属多孔体, 构成内部内架的 *Cu* (或

Cu 合金) 的电阻率约为 Ni(或 Ni 合金)的 1/4,可使整个金属多孔体的电阻被降低,因此可使与使用金属多孔体作为电池极板有关的上述问题被避免。同时,由于 Cu(或 Cu 合金)在电池内的碱性电解质中容易被洗脱,因此用 Ni 或 Ni 合金涂布其表面可避免 Cu 或 Cu 合金的洗脱。增强了极板的耐腐蚀性并且提高了电池的使用寿命。在实际电池生产方法中,通过将金属多孔体切割成预定尺寸,并进行填充活性物质或类似物或通过用活性物质填充金属多孔体然后切割成预定尺寸的方式制备极板。对于任何一种情况,在切割终了时,出现暴露 Cu 或 Cu 合金的区域。同时,在用 Ni 或 Ni 合金涂布中,难以完全涂布 Cu 或 Cu 合金,留下一些针孔。为此,当试图使用金属多孔体作为电池极板时,用具有电离势低于 Cu 或其合金的金属涂布,这样可消除因部分暴露的 Cu 或 Cu 合金部分处 Cu 的洗脱引起的耐腐蚀性的降低前获得具有长寿命的极板。这些金属元素包括 Ag、Pt、Pd 和 Au。这些元素中,从成本考虑 Ag 是优选的。这些第三种金属本身在常规二次碱性电池中的充放电势中不洗脱。如上所述,根据本发明的电极基板结构,可获得具有低电阻和优异耐腐蚀性的电池极板,这种极板在二次碱性电池中的应用,可使其输出功率高,充放电效率高并能减少因损耗电阻造成的电池中热的生成。

在本发明中,用第三种金属的涂布,优选通过将具有三维网状结构(该结构包括含有 Cu 或 Cu 合金的内骨架和含有 Ni 或 Ni 合金的表面部分)的金属多孔体浸入氰化银钾溶液中以利用取代反应用银仅涂布 Cu 或 Cu 合金已暴露的区域的方式进行。这些金属具有的电离关系为: $Ni > Cu > Ag$ 。因此,当 Ni/Cu 金属浸入含 Ag 离子的溶液(氰化银钾溶液)中时,在 Ni 表面上,发生由式 $Ni \rightarrow Ni^{2+} +$

$2e^-$ 表示的反应,导致 *Ni* 的洗脱,而当局部电池反应造成电子集聚在 *Cu* 一侧使其与 *Ag* 离子结合时,在 *Cu* 表面上发生由式 $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ 表示的反应以使 *Ag* 沉淀。按照这种方法,仅 *Cu* 或 *Cu* 合金表面可通过非常简单的方法用 *Ag* 选择性地涂布。同时,由于 *Cu* 或 *Cu* 合金的暴露区域大大小于 *Ni* 或 *Ni* 合金的表面区域,因此 *Ag* 的消耗量非常低同时 *Ni* 的洗脱可被抑制在不对实际使用带来问题的水平上。

另外,根据一个优选的实施方案,游离 *KCN* 和 *Ag* 在氰化银钾中的浓度分别不低于 $10g/l$ 和不低于 $5g/l$ 。当游离 *KCN* 的浓度低于 $10g/l$ 或当 *Ag* 的浓度低于 $5g/l$,即使调整 *Ag* 的浓度、电镀液温度和浸渍时间,也难以稳定提供均匀 *Ag* 涂层。

本发明将参考下面的实施例进行详细描述。

实施例 1

将 $50wt\%$ 的平均颗粒大小为 $10\mu m$ 的铜粉、 $10wt\%$ 的丙烯酸树脂、 $2wt\%$ 的羧甲基纤维素和 $38wt\%$ 的水一起混合 $12hr$ 制备淤浆。

然后浸入具有厚度为 $2.5\mu m$ 和约 20 个微孔/厘米(约 50 个微孔/英寸)的聚氨酯泡沫中,将已浸透的聚氨酯泡沫中的过量淤浆用挤压辊除去。将如此得到的涂布聚氨酯泡沫在室温下放置 1 小时,由此干燥涂布聚氨酯泡沫,然后以 $30^\circ C/分钟$ 的速率将涂布聚氨酯泡沫加热至 $1050^\circ C$ 并在 $1050^\circ C$ 下热处理 10 分钟以制备具有三维网状结构的 *Cu* 多孔体。将该金属多孔体在电流密度 $10A/dm^2$ 下在镀 *Ni* 用 Watts 电镀液中用 *Ni* 电镀以按 $100g/m^2$ 形成 *Ni* 镀层。

对此金属多孔体,测量 *Cu* 和 *Ni* 的重量,孔隙率及电阻。结果在表 1 中给出。为了对比,具有同样重量的仅有 *Ni* 的常规金属多孔

体的电阻也概括于表 1 中。

表 1

	重量 (g/m ²)		孔隙率 (%)	电阻 (mΩ/100 mm)
	Cu	Ni		
实施例 1	500	100	96	13
对比例 1	-	600	96	40

实施例 2

对具有厚度为 2.5mm 和约 20 个微孔/厘米(约 50 个微孔/英寸)的聚氨酯泡沫进行处理使此泡沫导电,即将其浸入温度为 55℃ 的电镀液 (Sulcup ELC—SR, 由 Uemura Kogyo Kabushiki Kaisha 生产) 中 5 分钟以用 Cu 按 10g/m² 化学淀积此泡沫并在硫酸铜电镀液中在 3A/dm² 下进行电镀以 240g/m² 形成镀铜层。将此电镀过的泡沫在氮气流中以 40℃/分钟的速率加热至 800℃ 并在 800℃ 下热处理 5 分钟以制备具有三维网状结构的 Cu 多孔体。按与实施例 1 相同的方法用 Ni 电镀该 Cu 多孔体按 50g/m² 形成镀 Ni 层。对此金属多孔体,测量 Cu 和 Ni 的重量、孔隙率及电阻。结果在表 2 中给出,为了对比,将具有相同重量的仅有 Ni 的常规金属多孔体的电阻也概括于表 2 中。

表 2

	重量 (g/m ²)		孔隙率 (%)	电阻 (mΩ/100 mm)
	Cu	Ni		
实施例 2	250	50	96	26
对比例 2	-	300	96	80

实施例 3

将 50wt% 的平均颗粒大小为 10 μ m 的 Cu 粉、10wt% 的丙烯酸树脂、2wt% 的羧甲基纤维素和 38wt% 的水一起混合 5hr 以制备 Cu 淤浆。然后将此淤浆浸入具有厚度为 2.5mm 和约 20 个微孔/厘米(约 50 个微孔/英寸)的聚氨酯泡沫中。将已浸透的聚氨酯泡沫中的过量淤浆用挤压辊除去。将如此得到的涂布聚氨酯泡沫在室温下放置一小时以干燥涂料,即制得用 Cu 粉涂布的树脂芯片材。

将此片材切割成宽 200mm、长 500mm 大小,然后通过下列工序进行处理。使用与频率的 2MHz 的高频电源相连的具有宽 250mm、高 30mm 和长 600mm 的高频箔(30 匝(turns))的直接感应加热设备。在此情况下,将高频箔装入不锈钢室内,这样可控制热处理气氛。

开始时,作为第一步热处理,在空气中于 700 $^{\circ}$ C 下进行感应加热处理 20 秒。在这一步中,电源的输出功率为 2KW。片材中的有机组分通过第一步热处理基本上被完全烧掉。经分析显示残余碳含量不

大于 0.01wt%。在这一步中,由于 Cu 的氧化,片材外观为黑色,并且烧结到导致表面积减少 18% 的程度。

然后,作为第二步热处理,在 H_2 (氢气)流中于 1000°C 下进行感应加热处理 30 秒。在这一步中,电源的输出功率为 3KW。这一步导致完全还原并烧结,得到 Cu 金属多孔体。此多孔体标记的样品 3A。

为了对比,仅进行第二步热处理而不进行第一步热处理、得到的多孔体标记为 3B。样品 3A 和 3B 的表面密度为 400g/m²。

随后,将样品 3A 和 3B 在电流密度为 10A/dm² 下,于镀 Ni 用 Watts 电镀液中用 Ni 进行电镀以按 100g/m² 形成镀 Ni 层。得到的电镀样品标记 3A1 和 3B1。为了对比,制备具有表面密度为 500g/m² 的 Ni 多孔体(商品名 Celmet,由 Sumitomo Electric Industries, Ltd. 生产)并标记为样品 3C。

在各种条件下样品 3A1 和 3B1 进行热处理,然后测量它们的拉伸强度、延伸率和电阻。结果在表 3 中给出。

表 3

No.	样品	热处理条件 (镀镍后)	拉伸强度 (kg/15 mm)	延伸率 (%)	电阻 (mΩ/100 mm)
1	3A1	无	6.1	2.8	11
2	3A1	500°C, 5 min	5.8	3.5	12
3	3A1	600°C, 5 min	5.9	3.8	13
4	3A1	700°C, 5 min	5.6	3.7	14
5	3A1	800°C, 5 min	2.1	0.5	89
6	3B1	无	1.1	0.4	29
7	3B1	600°C, 5 min	0.8	0.6	32
8	3B1	800°C, 5 min	0.9	0.5	180
9	3C	无	4.6	5.2	40

表 3 中给出的结果说明本发明方法可能供具有良好性质的金属多孔体。

应用例

将实施例 3 中的材料 3 和材料 9 切割成大小为 $150\text{mm} \times 120\text{mm}$ 的电池极板,并按下列方法制备用这些极板作为集电极的 Ni—氢二次电池的正极。将主要包括氢氧化镍的活性物质浆料挤压填充入金属多孔体中、整平并在 120°C 下干燥 1hr,将得到的极板以 $9.8 \times 10^7 \text{Pa}$ 的压力(1吨/厘米²)压成 0.7mm 厚。对于样品 3B1,其强度性能太低,因此不可能由样品 3B1 制备电池极板。

将由基于 MmNi (稀土金属与镍的合金)的已知金属氢化物电极形成的 10 个正极片材和 10 个负极片材及由亲水性聚丙烯非织物形成的隔板用于构成方形气密性 Ni—氢电池。以 25g/l 的量将氢氧化锂溶于具有比重为 1.25 的水溶性氢氧化钾溶液中用作电解质。由金属多孔体样品 3A1 和 3C 通过上述方法制备的电池分别标记为 3A1—D 和 3C—D。

对于这些电池,测量在放电电流为 10A 和 150A 时的放电电压和放电电容量,结果在表 4 中给出。

表 4

电池 No.	以 10 A 放电		以 150 A 放电	
	V	Ah	V	Ah
3A1-D	1.23	101	1.16	102
3C-D	1.18	98	1.02	82

实施例 4

制备金属多孔体

将具有厚度 2.5mm 和 20 个微孔/厘米(50 个微孔/英寸)的聚氨酯泡沫进行处理使该泡沫导电,即将聚氨酯泡沫浸入温度为 55℃ 的电镀液(Sulcup ELC—SR,由 Uemura Kogyo Kabushiki Kaisha 生产)中 5 分钟以用 Cu 按 10g/m² 化学沉积泡沫并在硫酸铜电镀液中于 3A/dm² 下电镀按 450g/m² 形成镀铜层然后将此电镀泡沫在氢气流中以 40℃/分钟的速率加热至 800℃ 并在 800℃ 下热处理 5 分钟以制备具有三维网状结构的 Cu 多孔体,再将多孔体的放入镀 Ni 用 Watts 电镀液中在电流密度为 10A/dm² 下用 Ni 镀以按 100g/m² 形成镀 Ni 层。

所得金属多孔体的宽度为 10mm、长度为 100mm 的样品具有的电阻为 12mΩ/100 分钟。这种金属多孔体标记为样品 4A。

将 50wt% 的平均颗粒大小为 10μm 的铜粉、10wt% 的丙烯酸树脂、2wt% 的羧甲基纤维素和 38wt% 的水一起混合 5hr 以制备 Cu 淤浆。然后将此淤浆浸入具有厚度 2.5mm 和约 20 个微孔/厘米(50 个微孔/英寸)的聚氨酯泡沫中,在已浸透的聚氨酯泡沫中的过量淤浆用挤压辊除去。再将如此制得的涂布聚氨酯泡沫在室温下放置一小时,以干燥此涂布聚氨酯泡沫。随后将涂布聚氨酯泡沫在氢气流中以 30℃/分钟的速率加热至 850℃ 并在 850℃ 热处理 10 分钟以制成具有三维网状结构的 Cu 多孔体。此 Cu 多孔体的表面密度为 450g/m²。将此 Cu 多孔体在电流密度 10A/dm² 下在用于镀 Ni 的 Watts 电镀液中用 Ni 电镀以按 100g/m² 形成镀 Ni 层。长度为 100mm 的此金属多孔体的样品具有的电阻为 11mΩ/mm。这种金属

多孔体标记为样品 4B。

为了对比,制备仅有 Ni 的金属多孔体(Celmet,由 Sumitomo Electric Industries, Ltd 生产)并标记为样品 4C,这种 Ni 多孔体具有表面密度为 $550\text{g}/\text{m}^2$ 和电阻为 $43\text{m}\Omega/100\text{mm}$ 。

将如此制得的样品 4A、4B 和 4C 切割成 $150\text{mm}\times 120\text{mm}$ 大小以制备电池的电极基板。对于另外的电极基板,将实施例 3 中制备的样品 3A1 切割成同样大小以制备样品 4D。

在这种情况下,对于样品 4A、4B 和 4D 中的各一些,为了用 Ag 涂布因切割暴露 Cu 的区域,将这些样品浸入温度为 30°C 具有 Ag 浓度为 $6\text{g}/\text{l}$ 和游离 KCN 浓度为 $12\text{g}/\text{l}$ 的氰化银钾溶液(它是通过在 1000g 水中混合和溶解 10g $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 和 12g KCN 而制备的)中。测试经过处理的样品,结果证明仅在暴露 Cu 的区域涂布有 $0.2\mu\text{m}$ 厚的银。

在通过切割样品 4A、4B 和 4D 制备的样品中,对暴露 Cu 的最终表面被 Ag 涂布的样品分别标记为 4A1、4B1 和 4D1。

按下列方法制备使用金属多孔体样品 4A、4B、4C、4D、4A1、4B1 和 4D1 作为集电极的 Ni—氢二次电池正极。将主要包括氢化镍的活性物质挤压填充入各金属多孔体中,整平并在 120°C 下干燥一小时,并将得到的极板在压力 $9.8\times 10^7\text{Pa}$ ($1\text{吨}/\text{厘米}^2$) 下压至 0.7mm 厚。

将由基于 MmNi (稀土金属与镍合金) 的已知金属氢化物电极形成的 10 个正极片材、10 个负极片材和由亲水性聚丙烯非织物形成的隔板构成方形气密性 Ni—氢电池。以 $25\text{g}/\text{l}$ 的量将氢氧化锂溶于具有比重为 1.25 的水溶性氢氧化钾溶液中用作电解质。通过上述方法由金属多孔体样品 4A、4B、4C、4D、4A1、4B1 和 4D1 制备

的电池分别标记为 4A-D、4B-D、4C-D、4D-D、4A1-D、4B1-D 和 4D1-D。

对于这些电极,测量在放电电流为 10A 和 150A 情况下的放电电压和放电电容量。为估算使用寿命,测量在放电电流为 10A 情况下经 500 次充/放电循环后电容量保持值。得到的结果在表 5 中给出。

表 5

电池 No.	以 10 A 放电		以 150 A 放电		经 500 次循环后电容量保持的百分数
	V	Ah	V	Ah	
4A-D	1.23	101	1.16	99	79
4B-D	1.22	103	1.15	100	76
4C-D	1.18	101	1.02	82	93
4D-D	1.23	102	1.16	100	80
4A1-D	1.23	102	1.15	98	94
4B1-D	1.22	104	1.16	101	93
4D1-D	1.23	103	1.16	101	94

结果表明,本发明的电池 4A1-D、4B1-D 和 4D1-D 具有特别优异的电池性质。

对于样品 4A,切割后在不同条件下进行涂布 Ag 以测量 Ag 涂层的厚度和均匀性。测量结果在表 6 中给出。

表 6

No.	Ag 浓度 (g/l)	游离 KCN 浓度 (g/l)	浴温 (°C)	浸渍时间 (sec)	涂布厚度 (μm)	均匀性*
1	3	5	30	5	<0.1	x
2	3	5	30	15	<0.1	x
3	3	5	50	5	<0.1	x
4	3	5	50	15	<0.1	x
5	3	10	30	5	0.1	x
6	3	10	30	15	0.1	x
7	3	10	50	5	0.1	x
8	3	10	50	15	0.1	x
9	3	15	30	5	0.2	x
10	3	15	30	15	0.2	x
11	3	15	50	5	0.3	x
12	3	15	50	15	0.3	x
13	5	5	30	5	0.2	x
14	5	5	30	15	0.2	x
15	5	5	50	5	0.2	x
16	5	5	50	15	0.2	x
17	5	10	30	5	0.3	o
18	5	10	30	15	0.3	o

表 6 (续)

No.	Ag 浓度 (g/l)	游离 KCN 浓度 (g/l)	浴温 (°C)	浸渍时间 (sec)	涂布厚度 (μm)	均匀性*
19	5	10	50	5	0.3	○
20	5	10	50	15	0.3	○
21	5	15	30	5	0.4	○
22	5	15	30	15	0.4	○
23	5	15	50	5	0.4	○
24	5	15	50	15	0.4	○
25	7	5	30	5	0.3	×
26	7	5	30	15	0.3	×
27	7	5	50	5	0.3	×
28	7	5	50	15	0.3	×
29	7	10	30	5	0.4	○
30	7	10	30	15	0.4	○
31	7	10	50	5	0.4	○
32	7	10	50	15	0.4	○
33	7	15	30	5	0.5	○
34	7	15	30	15	0.5	○
35	7	15	50	5	0.5	○
36	7	15	50	15	0.6	○

* O: Ag 涂层面中的涂层厚度分布 $\leq \pm 30\%$

X: Ag 涂层面中的涂层厚度分布 $> \pm 30\%$

本发明可提供具有 Cu 和 Ni(也可以是它们的合金)两种金属的叠层结构的金属多孔体。这种金属叠层结构具有均匀厚度并具有低电阻和优异的耐腐蚀性。特别是使用这种具有叠层结构的金属多孔体作为电池电极基板可使高速率放电时的电压降减小、输出功率大和充电效率高。