

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/24

H01M 4/26

H01M 10/34 H01M 10/30

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94109028.0

[45] 授权公告日 2001 年 5 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1065665C

[22] 申请日 1994.8.11 [24] 颁证日 2001.1.13

[21] 申请号 94109028.0

[30] 优先权

[32] 1993.8.11 [33] DE [31] P4326944.3

[73] 专利权人 瓦尔达电池股份公司

地址 联邦德国汉诺威

[72] 发明人 C·克劳斯

[56] 参考文献

GB2084388A 1982.4.7 B01J31/28

JP61208755A 1986.9.17 H01M4/24

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

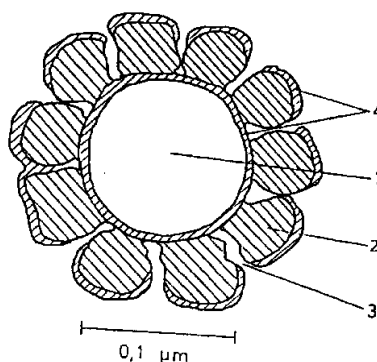
代理人 傅康 萧掬昌

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 具有含有碳黑耗气层的密封碱性蓄电池
负极

[57] 摘要

在负极表面的耗气层中所含的碳黑是从含水碳黑分散液和含水 PTFE 分散液的混合物产生的,为增加稳定性起见,这二种分散液在任何情况下均含有同种类型的表面活性剂(阳离子型、阴离子型、或非离子型)。最终的耗气分散液中的稳定颗粒是较小的碳粒(2)涂布和 PTFE 颗粒(1)而形成的,该颗粒具有中间层或外层表面活性剂膜(4),可增加氧气的有效催化表面积的气孔和裂隙(3)。加入聚丙烯酸酯可适当调节该分散液的粘度。该分散液可用浸渍或喷涂方法涂布于电极上。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 密封碱性蓄电池的负极, 该负极有一层含碳黑的耗气层, 其特征在于该碳黑组分是通过将一种含水碳黑分散液与一种含水聚四氟乙烯 (PTFE) 分散液混合而制成的, 在这两种分散液中用作乳化剂的表面活性剂是阳离子型, 阴离子型或非离子型中任何一种。
2. 根据权利要求 1 的负极, 其特征在于该碳黑组分含有聚丙烯酸酯类作为增稠剂, 以便调节粘度。
3. 根据权利要求 1 或 2 的负极, 其特征在于第一混合物组分的碳黑含量是 1-20%, 第二混合物组分的 PTFE 含量是 1-60%。
4. 根据权利要求 3 的负极, 其特征在于第一混合物组分的碳黑含量是 0.5-5%, 第二混合物组分的 PTFE 含量是 2-20%。
5. 根据权利要求 1 至 4 中之一的负极, 其特征在于所用碳黑的原始粒度为 $0.001-0.1\mu\text{m}$, BET 法表面积为 $200-2000\text{m}^2/\text{g}$, 所用 PTFE 的原始粒度为 $0.01-0.5\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求 5 的负极, 其特征在于碳黑的原始粒度为 $0.01-0.07\mu\text{m}$, PTFE 的原始粒度为 $0.05-0.2\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求 1-6 中一项或几项负极的生产工艺, 其特征在于将含有碳黑分散液和 PTFE 分散液, 以及增稠剂的混合物涂布在电极表面。
8. 根据权利要求 7 的工艺, 其特征在于该混合物是通过浸渍或喷涂来涂布的。

说明书

具有含有碳黑耗气层的 密封碱性蓄电池负极

本发明涉及具有含有碳黑耗气层的密封碱性蓄电池负极。

为了使这种体系的密封蓄电池能以尽可能高的电流充电，并加速氧气的消耗，电池的极往往装有由起催化作用的活性材料制成的副电极，该副电极的电位与主负极的电位相同。

按照德国公开文献 3, 534, 758, Ni/Cd 钮扣电池中这样的一种电极布置，例如包括压成镍丝网篮形的片状的负极和由活性炭，导电炭黑和作为粘合剂的 PTFE 组成的含碳混合物，这种混合物卷成篮盖形的镍丝网材料。从德国公开文献 3, 433, 544 还知道，可以用干燥形式的起催化作用的活性炭材料直接涂布镉负极。在干涂碳材料之前(例如通过粉涂)，电极用水溶性纤维素醚(商品名为 Tylose)的分散液润湿。这类纤维素醚，如甲基纤维素或羧甲基纤维素，通常用作增稠剂，粘合剂和悬浮剂，而在本情况下主要起着粘结剂的作用。

但是，在干涂层中，会产生下述缺点：一方面，只能涂布在电极外表面，不能涂布在内部孔隙中，另一方面，涂层厚度不规则，其结果是减弱了负极对电介质的吸附作用；因此，在生产过程中需要较长的电池暴露时间。

基于水分散液的湿涂层也不能令人满意，因为，在循环充/放电

操作过程中,该涂层会损失一些疏水性质。这就导致了耗气动力学的恶化,耗气动力学总是与保持由导电的固态表面,气相和液体电解质构成的三相边界层有关。因此,使得电池的内压高,导致电池使用寿命缩短。迄今为止所采用的水分散液的另一个缺点是这些分散液具有使碳组分和 PTFE 组分分层和分离的倾向。

因此,本发明的目的是提供一种特别是用于密封 NiCd 和 NiH 电池的负极,这种电极表面涂布了碳黑,其目的是催化氧的再化合,用于涂布碳黑的材料应当是能够在负极上容易并均匀地被吸收而且在电池工作条件下应具有长的活性寿命。

按照本发明,上述目的是通过使用例如在下面所定义的一种电极而实现的。

按照本发明,耗气层的碳黑组分是由一种分散液,即由两种水分散液的混合产物形成的一种水分散液的碳黑含量为 1-20%,最好为 0.5-5%,如约 2%,此外还有一种附加乳化剂,由阳离子、阴离子或非离子表面活性剂构成;另一种水分散液是一种含有 1-60%,最好为 2-20%,例如约为 10% 的 PTFE,并且也含有一种乳化剂的 PTFE 分散液。按照本发明,在两种混合物组分中的乳化剂就其离子活性而言属同种类型,即两者都只能是阳离子型,或都只能是阴离子型或非离子型。按照本发明,第一种混合物组分中所用的碳黑的 BET 表面积为 $200-2000\text{m}^2/\text{g}$,原始粒度为 $0.001-0.1\mu\text{m}$,最好为 $0.01-0.07\mu\text{m}$,例如,可为 $0.05\mu\text{m}$ 左右。例如商品名为 Akzo Ketjenblack ED 310 的产品是非常合适的碳黑产品。

另一方面,用于第二种混合组分的 PTFE 的原始粒度为 $0.01-0.5\mu\text{m}$,最好为 $0.05-0.2\mu\text{m}$,例如可为 $0.1\mu\text{m}$ 左右。适用

的产品的商品名是 Hoechst PTFE 5032 或 DuPont Teflon N30。

在这两种水分散液的混合过程中绝对不能出现絮凝作用或凝聚作用。按照本发明,这种要求可通过用同种离子类型的表面活性剂来稳定所述碳黑分散液和 PTFE 分散液来实现。此外,在相同 pH 值情况下这两种分散液的缓冲作用可以显著提高最终混合物的长期稳定性。按照本发明,为使碳黑分散液能均匀涂布于负极上,形成一种特定的分散液粘度是很有好处的。在已知耗气分散液的情况下,上述甲基纤维素通常可用于此目的。此类作为亲水性胶体的添加剂具有使水分散液更为稳定,尤其可作为 PTFE 的保护性胶体的有益特性,但是这些添加剂也会使电极丧失疏水性能。

已经发现,这种缺陷可通过具有增稠作用而又不起保护性胶体作用的其它聚合物来消除。按照本发明,添加聚丙烯酸酯(例如商品名为 Akzo Carbopol 941 的产品)对于调节分散液的粘度是非常有利的。

与干性混合物相反,所述分散液(包括增稠剂)的混合可以很简单地用任何理想搅拌工具来实现,也可通过滚动或旋转混合容器来实现,而并不需要很高的重力和很长的混合时间。所制得的分散液具有极好的长期稳定性,而且不会发生凝聚,也不会发生分层。这就使电极的涂布过程大大简化。

按照本发明,分散液的稳定性与其颗粒的大小与结构密切相关:

在混合过程中,那些大多以直径为 $0.02 - 0.2 \mu\text{m}$ 的聚集体形式存在的碳黑颗粒被吸附于分散的球形 PTFE 颗粒表面,这样,炭黑聚集体就分裂成许多小的、尺寸在 $0.001 - 0.1 \mu\text{m}$ 之间不等的原始颗粒或细丝。可以这样说,它们遍布在 PTFE 颗粒周围,象一个球形

的壳包围着它。然而,后者(球形壳)并不是连续的,而是贯穿有大量裂缝,因而就变得高度多孔了。它仍然紧密地附于 PTFE 表面,从而产生了一种由疏水的 PTFE 层与具有高催化表面积的外部碳层构成的双层结构。

除这些球形颗粒外,咖啡豆形颗粒也是本发明的典型分散液。它们是由少量 PTFE 颗粒与同样数量的碳粒通过附聚作用而形成的,这些碳粒虽与 PTFE 颗粒尺寸相同,但它们却是原始颗粒的附聚物。

依据本发明,分散液中的两种颗粒形状可参考两个附图加以说明。

图 1 表示一种球形 PTFE/C 颗粒。

图 2 表示一种咖啡豆形 PTFE/C 颗粒。

根据图 1,分散的 PTFE 颗粒 1 被在混合过程中由较大的聚集体分裂而成的大量较小的原始碳粒 2 所包围。PTFE 颗粒的直径可为,例如, $0.1 \mu\text{m}$, 原始碳粒直径可为 $0.05 \mu\text{m}$, 结果使 PTFE/C 颗粒总体直径为 $0.2 - 0.3 \mu\text{m}$, 根据球形包封外壳中的碳粒浓度不同而不同。

甚至当碳混合物增加时,球形外壳层仍将继续被足量气孔和裂缝 3 所贯穿,因为在 PTFE 核的疏水影响之下对于碳粒来说,总能保证氧气的通道。

因为 PTFE 核和碳包封层之间还包围了一层表面活性剂层 4, 而且碳包封层还有一个外部表面活性剂层,这样就构成一种以具有按照本发明的分散液的“原始颗粒”为特性的三明治夹心饼结构。正如扫描电子显微镜所证实的那样,这些夹心饼的微观附聚体的形态可多种多样,从不规则形到球形颗粒都有(如此处所示为理想形状)。

如图2所示按照本发明的咖啡豆形“原始颗粒”也可在扫描电子显微镜下观察到,它通常由2至3个PTFE颗粒与相等数目的碳粒构成包括表面活性涂层。这些颗粒的大小通常不会超过图1中“原始颗粒”的尺寸。

按照本发明的耗气分散液的优点可以归纳为以下几点:可以看出该分散液是非常稳定的。分散的单个颗粒未表现出任何凝聚倾向。它们使随后给成品电极板加涂层(例如,可按照德国专利说明书第28 22821 用电解淀积方法生产)或对单个电极进行涂浆,均匀附加于活性物质膏状物上成为可能。分散液不仅可到达电极的几何外表面,而且由于“夹心饼”颗粒的尺寸小,分散液还可到达电极的内部气孔,结果使有催化活性的涂层表面积大大增加。

适用的涂布工艺有浸渍喷涂,或为可很均匀地调整的自由喷射,在每种情况下都能得到可再现的涂层厚度。

由于系统的微分散性和碳粒与PTFE载体的紧密接触,涂有本发明分散液的电极具有显著的耐久疏水性,因而也具有长期稳定的耗气动力学。

用其它可增加粘度而又不起保护性胶体作用的聚合物代替标准甲基纤维素增稠剂可使耗气性能显著提高。

与干涂层相反,用本发明的分散液对负电极进行湿涂可使电池的电解质吸收作用大大改善,其结果是在添加电解液时缩短处理时间,从而能更快而且更有效地生产电池。一个具有按这种方法涂布的电极的电池,即使在多次循环使用之后,其快速充电性能和过充电性能仍有显著提高,这本身也证明电池的使用寿命显著延长。

上述同样电池即使在多次循环使用后就显示出实际上不变的充

电特性, 结果是: 即使经过长期使用, 当过度充电时, 仍可根据电压差信号来切断电源。

说明书附图

图 1

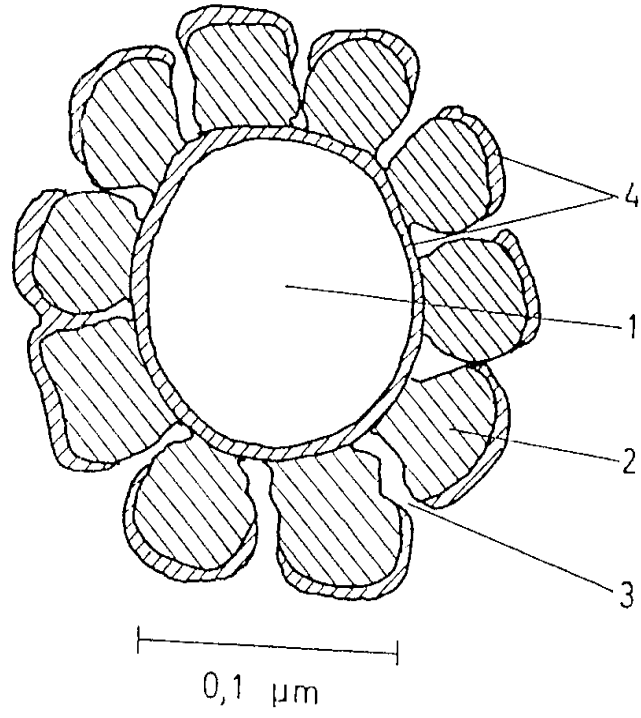


图 2

