

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/24

H01M 10/26 H01M 10/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310101450.1

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1521881A

[22] 申请日 2003. 10. 20

[21] 申请号 200310101450.1

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 13 [33] JP [31] 2003 - 034578

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 新山克彦 熊谷洁 田中忠佳

曲佳文 中村宏 能间俊之

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

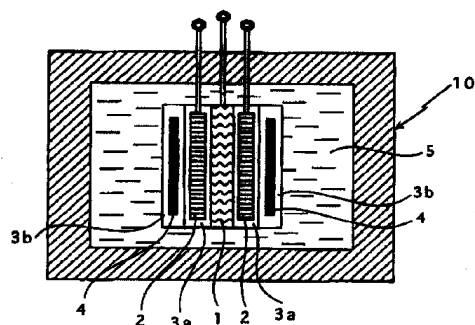
代理人 汪惠民

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 碱性蓄电池

[57] 摘要

一种碱性蓄电池，具有正极(1)、以含有锰的贮氢合金作为活性物质的负极(2)、隔膜(3)及碱性电解液(5)，在电解液中添加了可以与锰形成配位化合物并且不含氮的配位剂，根据本发明，反复进行充放电时可以有效地抑制锰溶出后在隔膜上的析出，同时防止配位剂分解成为杂质离子，从而抑制自放电的发生并提高保存特性。



ISSN 1008-4274

1. 一种碱性蓄电池，具有正极、以含有锰的贮氢合金作为活性物质的
负极、隔膜及碱性电解液，其特征在于，在该碱性蓄电池内添加有与锰
5 形成配位化合物并且不含氮的配位剂。

2. 根据权利要求1所述的碱性蓄电池，其特征在于，上述配位剂被添加在碱性电解液中。

3. 根据权利要求1或2所述的碱性蓄电池，其特征在于，上述配位剂为乳酸钠。

碱性蓄电池

5

技术领域

本发明涉及一种碱性蓄电池，是涉及具有正极、以贮氢合金作为活性物质的负极、隔膜以及碱性电解液的碱性蓄电池，特别是，其特征在于在负极的贮氢合金含有锰的情况下，可以抑制经过充放电从贮氢合金上溶出的锰在隔膜上的析出，进而抑制了自放电现象。

10

背景技术

近年来，在便携式机器及电动汽车等中多使用碱性蓄电池，这种碱性蓄电池与镍镉蓄电池相比，具有容量高、环境安全性好等优点，因此这种利用贮氢合金作负极的碱性蓄电池逐渐得到广泛的应用。

15

当此种碱性蓄电池反复充电后，上述的负极所用的贮氢合金中的部分金属将会以金属离子的形式溶入碱性电解液中，这些金属离子析出到隔膜上，从而造成自放电现象和保存特性恶化等问题。

因此，近年来，提出了将可以与过渡金属形成配位化合物的 1，2-乙二胺衍生物等配位剂加入到贮氢合金电极和碱性电解液中去的方案（例如可参照专利文献 1 和专利文献 2）。

20

但是，在碱性蓄电池的负极上使用含锰的贮氢合金的情况下，即使将上述的 1，2-乙二胺衍生物等的配位剂加入到贮氢合金电极和碱性电解液中，依然会产生自放电现象和保存特性恶化的问题。

25

[专利文献 1]

特开平 4-284355 号公报

[专利文献 2]

特开平 7-335245 号公报

发明内容

30

本发明的目的是解决上述具有正极、以贮氢合金作为活性物质的负极、隔膜及碱性电解液的碱性蓄电池中所存在的以上问题，特别是提供这样一种碱性蓄电池，即，在负极使用含锰的贮氢合金的情况下，经过多次充放电过程后，仍可以可靠地防止锰溶出后析出到隔膜上，从而能够抑制自放电现象并具有良好的保存特性。

在本发明的碱性蓄电池中，为解决上述问题，在具有正极、以含锰的贮氢合金作为活性物质的负极、隔膜及碱性电解液的碱性蓄电池中添加了可以与锰形成配位化合物的不含氮的配位剂。

这样，如本发明的碱性蓄电池那样，若在负极上使用含锰的贮氢合金的情况下，添加可以与锰形成配位化合物的不含氮的配位剂，则即使经过充放电后，贮氢合金中的锰以离子形式溶入电解液中，这些锰离子也会与上述配位剂形成配位化合物，高效率地捕获溶出的锰，从而防止了锰在隔膜上析出。另外，若使用上述不含氮的配位剂，还可以抑制此配位剂分解生成杂质离子，并抑制杂质离子在正极与负极之间的移动。

因此，锰在隔膜上的析出被抑制，同时，杂质离子在正极与负极之间的移动也被抑制，其结果是，碱性蓄电池中的自放电的发生被有效抑制，碱性蓄电池的保存特性等得到了提高。

关于上述配位剂添加的位置虽然没有特别的限定，但是为了能够高效率地捕获从贮氢合金溶入碱性电解液中的锰，最好还是将上述配位剂添加到碱性电解液中。

另外，虽然所使用的配位剂只要是如上所述的可以与锰形成配位化合物并且不含氮的即可，例如乳酸钠、乳酸、巯基乙酸、异柠檬酸等，但是，最好还是使用乳酸钠。

此外，上述的隔膜优选使用具有耐碱性和亲水性，同时还能捕获杂质离子，并且最好预先经过磺化处理。

附图说明

图1是试验用电池A、实施例1及比较例1、2中各试验用电池的概略说明图

图2是表示试验用电池B的概略说明图

图中：1— 正极，2— 负极，3— 隔膜，4— 贮氢合金板，5— 碱性电解液。

具体实施方式

5 实施例

如本发明中的蓄电池，在负极使用含锰的贮氢合金的情况下，若添加可以与锰形成配位化合物并且不含氮的配位剂，则可以抑制蓄电池的自放电现象并提高保存特性等。下面，将根据试验对之进行具体的说明。

（预备试验）

10 在本预备试验中，通过试验对碱性蓄电池使用含有锰的贮氢合金的情况下，经过充放电后贮氢合金中所含的锰在隔膜上的析出进行了确认。

本预备试验中，作为贮氢合金使用了由作为稀土类元素混合物（即，La、Ce、Pr、Nd 为 25：50：6：19 重量比）的稀土合金（Mm）、Ni、Co、Al、Mn 构成的，组成为 $MmNi_{3.2}Co_{1.0}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ ，其平均粒径为 $50\mu m$ 的
15 贮氢合金粒子。然后，相对于该贮氢合金粒子 100 重量份，以 1.0 重量份的比例加入作为粘合剂的聚氧化乙烯，同时再加入少量水，均匀混合后调制成糊状物，将此糊状物均匀涂布在由冲孔金属板制成的表面蒸镀镍的集电体的两面，经过干燥、压延后，按照所需要的大小切割就制成了贮氢合金板。

20 另外，正极所采用的是烧结式镍极，其制作方法是，将多孔的镍烧结基板利用化学浸渍法浸渍在添加了硝酸钴和硝酸锌的硝酸镍水溶液中，使含有钴和锌的氢氧化高镍填充于上述的镍烧结基板中，再按照所需要的大小切割制成。

此外，负极使用的是烧结式镉电极，制作方法是将氢氧化镉填充到
25 多孔的镍烧结基板中后再按照所需的尺寸进行切割制成。

另外，隔膜使用了对由聚丙烯和聚乙烯构成的无纺布进行磺化处理的。

试验用电池 A 如图 1 所示，在由上述烧结式镍极构成的正极 1 的两侧设有由上述烧结式镉极构成的负极 2，负极 2 表面覆盖着由上述材料构成的隔膜 3a，同时，在该负极 2 的外侧设有由上述材料构成的上述贮氢
30

合金板 4，其表面覆盖着由上述材料构成的隔膜 3b，在此状态下装入容器 10 内，向该容器 10 中注入 3ml 由 30 重量%氢氧化钾水溶液构成的碱性电解液，然后，将容器 10 封口，就得到容量约为 100mAh 的试验用电池 A。

- 5 试验用电池 B 如图 2 所示，除了在负极 2 的外侧没有设置由隔膜 3b 所覆盖的贮氢合金板 4 外，与上述的试验用电池 A 相同地作，得到了其容量约为 100mAh 的试验用电池 B。

在 25°C 的温度条件下，对上述试验用电池 A、B 分别以 10mAh 的电流充电 16 小时，然后再以 10mAh 的电流放电至 1.0V，以此作为一个循环，共进行 10 次充放电的循环，使试验用电池 A、B 被活化。

然后，将按照上述方法已被活化的试验用电池 A、B 在 25°C 的温度条件下分别以 50mAh 的电流充电 1.6 小时，再以 50mAh 的电流放电至 1.0V，测得试验用电池 A、B 的保存前的放电容量 Q1。然后，再在 25°C 的温度条件下对试验用电池 A、B 以 50mAh 的电流充电 1.6 小时，放置
15 于 45°C 的气氛中 7 天，再于 25°C 的温度条件下以 50mAh 的电流放电至 1.0V，测得保存后的放电容量 Q2。

按照下面的公式计算出各试验用电池 A、B 的容量维持率，其结果示于下面的表 1 中。

$$\text{容量维持率 (\%)} = (Q2/Q1) \times 100$$

- 20 另外，从上述各试验用电池 A、B 中分别取出覆盖负极 2 的隔膜 3a，利用荧光 X 射线测定各隔膜 3a 中所含的锰含量 (cps/μA)，其结果显示在下面的表 1 中。

表 1

试验用电池	有无贮氢合金板	容量维持率	Mn 量 (cps/μA)
A	有	20	1.3
B	无	80	0

25

从以上结果可以清楚地看到，在设有贮氢合金板 4 的试验用电池 A 中，贮氢合金板 4 中所含的锰溶出后在上述的隔膜 3a 上析出，从而大大

降低了容量维持率。这是由于在隔膜 3a 上析出的锰使电池发生了自放电的缘故。

(实施例 1)

实施例 1 的试验用电池的制作方法是，在上述图 1 所示的试验用电池 A 中，在 3ml 上述由 30 重量%氢氧化钾溶液构成的碱性电解液中添加 0.1 克作为配位剂的乳酸钠，其他与试验用电池 A 的情况相同。

(比较例 1)

比较例 1 的试验用电池的制作方法是，在上述图 1 所示的试验用电池 A 中，在 3ml 上述由 30 重量%氢氧化钾溶液构成的碱性电解液中添加 0.1 克乙二胺四乙酸 (EDTA)，其他与试验用电池 A 的情况相同。

(比较例 2)

比较例 2 的试验用电池的制作方法是，在上述的碱性电解液中不加配位剂，其他与试验用电池 A 的情况完全相同。

然后，将上述的实施例 1 及比较例 1、2 的试验用电池按照与试验用电池 A 相同的方法进行活化。

其后，将按上述方法活化后的实施例 1 及比较例 1、2 的试验用电池分别在 25°C 的温度条件下以 50mAh 的电流充电 1.6 小时，再在 45°C 的气氛中放置 4 天，测定 4 天后各试验用电池的电池电压，其结果显示在表 2 中。

另外，从上述实施例 1 及比较例 1、2 的试验用电池中分别取出覆盖负极 2 的隔膜 3a，利用荧光 X 射线测定法测定在各隔膜 3a 中所含的锰量 (cps/ μ A)，其结果显示在下面的表 2 中。

表 2

试验用电池	添加剂种类	电池电压 (V)	锰量 (cps/ μ A)
实施例 1	乳酸钠	1.242	0
比较例 1	EDTA	1.035	0.77
比较例 2	-	1.228	0.80

从以上结果可以清楚地看到，与碱性电解液中添加了乙二胺四乙酸

(EDTA)的比较例1的试验用电池和无添加剂的比较例2的试验用电池相比,碱性电解液中添加了乳酸钠的实施例1的试验用电池中,在隔膜3a上几乎没有锰析出,从而抑制了自放电现象,因此其放置后的电池电压高于比较例1、2的试验用电池。

5 而且,在碱性电解液中添加了乙二胺四乙酸(EDTA)的比较例1的试验用电池中,溶入碱性电解液中的锰未被捕获,锰的析出量与碱性电解液中无添加剂的比较例2的试验用电池程度相同,且放置后的电池电压与比较例2的试验用电池相比更低。这是由于碱性电解液中添加的乙二胺四乙酸(EDTA)被分解成为杂质离子,该杂质离子在正极1和负极
10 2之间移动,从而发生了自放电现象。

上述实施例1的试验用电池中,在3ml碱性电解液中添加了0.1克乳酸钠,如果该乳酸钠的添加量过少,就不能充分捕获溶入碱性电解液中的锰,因而不能充分地抑制自放电现象;另一方面,如果乳酸钠的添加量过多,就会使碱性电解液的电导率降低,因此,在碱性电解液中添加
15 的乳酸钠优选控制在10~200mg/L的范围内。

而且,虽然上述各试验是对负极使用烧结式镉电极的试验用电池中碱性电解液中的添加物对含有锰的贮氢合金板的影响做的调查,但是对于负极使用上述的贮氢合金电极的碱性蓄电池,当然也会得到同样的结果。

20 如上所述,本发明的碱性蓄电池中,在负极使用含有锰的贮氢合金的情况下,由于添加了可以与锰形成配位化合物并且不含氮的配位剂,所以即使经过充放电过程,贮氢合金中的锰以离子形式溶入碱性电解液中,这些锰离子也会与上述的配位剂形成配位化合物,从而有效地捕获溶出的锰,防止了锰在隔膜上的析出。

25 另外,当使用上述的不含氮的配位剂时,可以抑制该配位剂分解而成为杂质离子,因而避免了杂质离子在正极与负极之间的移动。

这样,在抑制了锰在隔膜上析出的同时,还防止该配位剂分解而形成杂质离子,并在正极与负极之间的移动,其结果是抑制了碱性蓄电池中的自放电的发生,并显著地提高了碱性蓄电池的保存特性。

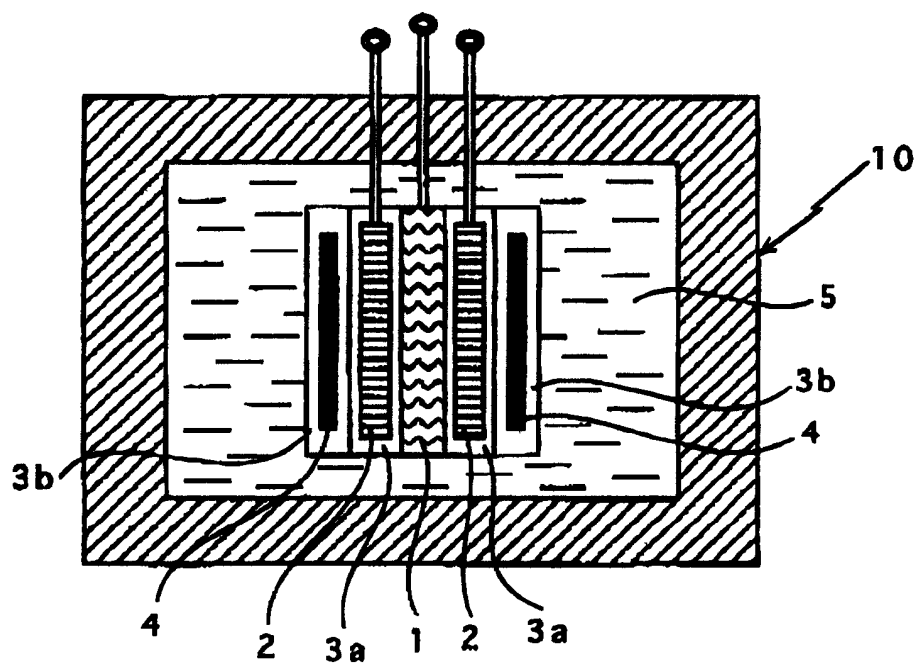


图 1

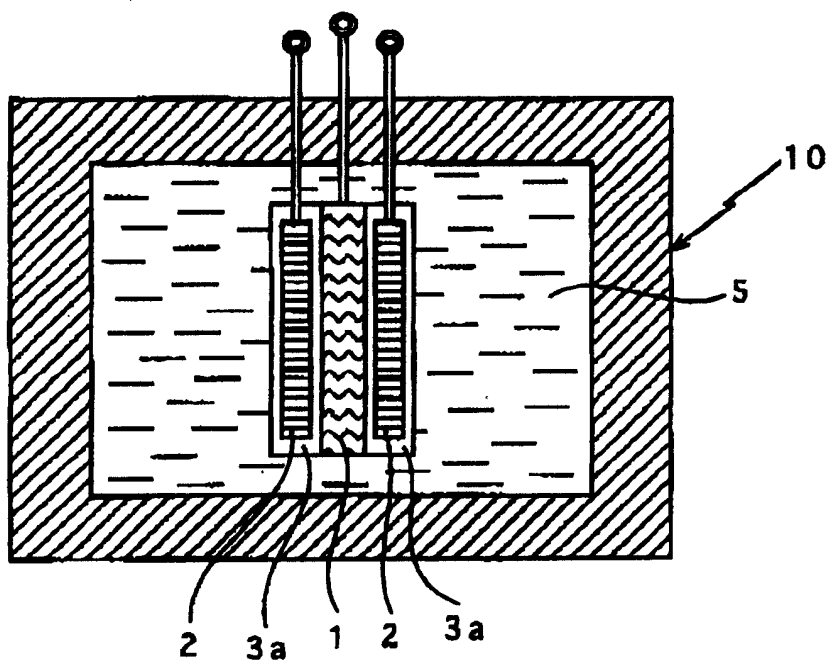


图 2