



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94119599.6

[51]Int.Cl⁶

H01M 10/34

[43]公开日 1995年9月6日

[22]申请日 94.12.17

[30]优先权

[32]93.12.18[33]DE[31]P4343435.5

[71]申请人 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

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马铁良 萧掬昌

H01M 10/30

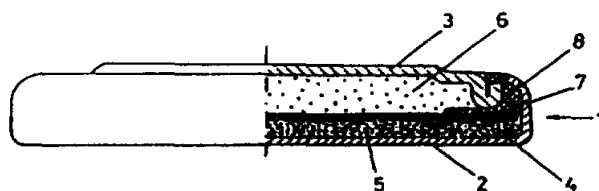
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 气密密封钮扣电池式的碱性蓄电池

[57]摘要

一种气密密封钮扣电池式 NiCd 或 NiH 蓄电池, 至少其正电极的极性是由胶糊电极形成, 该电极的支撑体是多孔的泡沫或毛毡金属制成的(泡沫或毛毡电极), 而不是通常的那种压实粉末柱片。特别是三维泡沫结构的孔隙率达 95% 左右, 这对电极有利, 可以使其体积容量非常高, 从 500 到 700 毫安时/立方厘米, 且在放电循环操作中对氢氧化镍体积变化呈现稳定的机械性能。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种气密密封的、钮扣电池式的碱性蓄电池，电池的容器中配置有正电极和电极，为一个分隔件分隔开，其特征在于，至少正电极的支撑体和收集体由多孔泡沫金属或金属毛毡制。

2. 根据权利要求1所述的蓄电池，其特征在于，构成泡沫或毛毡金属的主要金属为镍。

3. 根据权利要求1或2所述的蓄电池，其特征在于泡沫结构的连通泡孔的孔隙率为85%至97%，最好约为95%。

4. 根据1-3任一权要求所述的蓄电池，其特征在于，埋置在支撑体中的实际材料不含导电介质添加剂。

5. 根据1-4任一权利要求所述的蓄电池，其特征在于，泡沫金属的体积占电极体积的5%左右。

6. 根据1至5任一权利要求所述的蓄电池，其特征在于，正电极的单位体积容量为500至700毫安时/立方厘米。

气密密封钮扣电池式的碱性蓄电池

本发明涉及一种气密密封钮扣电池式碱性蓄电池，蓄电池的正负电极配置在电池容器中，由一个分隔件分隔着。

钮扣电池的容器由杯形的底部部分和镀镍钢板盖构成。先将正电极装在底部部分中，然后装入耐碱塑料制成的分隔件，而负电极则置于分隔件上。两电极和分隔件都浸渍在电解液中。负电极与盖之间有一个弹簧使两电极与电池容器紧密接触。一个塑料环把电池杯与电池彼此绝缘起来。将做成凸缘的杯缘压入即成令人满意的密封装件。

钮扣电池，除结构形式特殊，与圆形电池不同之外，其设计容量总是很小的，最多达 1 安时左右。此外，圆形电池按例配备有薄膜柔韧的卷绕式电极，而一般的钮扣电池电极则是由于混合物组成、压制成药片形的片状电极，密实地装入电池中，从而电极面始终处于压力下。

干混合物由粉状活性材料（在正电极的情况为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）、Ni 粉之类的导电介质和小量的粘结剂组成。出于备作在电池中放电的目的，通常还附加金属钴。在制造过程中用回转式压片机将混合物压制成药片状。

然而，压片成品除坯料中已含有的导电材料之外，还得从外面用镍丝织物织成的小篮增强压片的导电能力。在压件和小篮插入电池容器中之后将凸出在盖盘上方的园片叠过来，将小篮用同一种镍丝织物制成的小盘封闭起来。这又需要进行压冲，因而由于这类工序而使生

产过程不能连续进行。

此外不还有这样一个因素：由于Ni(OH)₂的导电能力差。因而必须加入导电介质，例如Ni粉，此导电介质的份量以重量计可达坯料混合物的30%，从而构成惰性材料份量相当的压重物。但压制电极时为了形成三维集电结构，就必须采用这类材料。这样就明显限制了电极的体积容量。一般说来，电极的体积容量最大只能达到450毫安时/立方厘米。

此外，这种工艺还有这样的缺点，即只能采用那些能在回转式压片机中的加工混合物制造电极。要做到这一点，先决条件是采用同时既对冲模起一定的润滑作用又可以按比例配料的粒料。并不是任何粒度分布和粘结剂都适用于这种粒料的。这一下就减少了在改变配方、改变粒度和改变塑料粘剂加入方式等工艺方面的灵活性。

本发明的目的是提供一种没有上述缺点的以碱性Ni-Ca系为基础的钮扣电池，其负电极最好由含氢的合金组成。

本发明的上述目的是通过权利要求1所述的钮扣电池实现的。

这种电池，如果其正电极采用金属泡沫(泡沫电极)或金属毛毡、或金属棉胎(毛毡电极)制成的高度多孔支撑体，则大有好处。形成该基体的金属以镍为佳。

制造泡沫金属的方法有好多种。起始料通常是海绵状连通式泡沫塑料，例如，聚氨酯。将这种塑料镀上有关的金属，为了除去塑料，将金属在惰性气体中加热。于是塑料热分解，以气相的形式通过镍表面的孔眼，另一种方法是将“塑料海绵”充以金属粉，再进行烧结。还有另一种方法是将金属粉与造孔剂混合起来，将混合料烧结或熔化，再通过腐蚀除去残余的造孔剂。

金属毛毡是以精纺的金属纤维为主要原料的，通常通过烧结线路纤维网金属化再在惰性气体中加热制取。还有另一种方法是将Ni气

相淀积到粘结塑料纤维网上。这类结剂纤维网的网目大小在100微米与1000微米之间。

本发明制造钮扣电池的正电极时是将例如孔隙率85%至97% (最好95%)、孔的大小在50微米与500微米之间的镍泡沫片预先压实成规定的厚度,例如4毫米,然后连续或间断地往该三维体中加入连同各种添加剂均匀的Ni(OH)₂粉水溶胶。

预压实的目的是将电极厚度上单位面积的重量精确调节到其在 ± 0.01 毫米容差范围内的值。加入的添加剂包括固体、液体或散状和粘结剂和Co粉、CoO或Co(OH)₂粉,有时还加入Zn或Cd的化合物,但通常制造钮扣电池极使用的导电介质例外。

然后撇除留在衬底表面上过量的胶,将电极条在连续通入式烘炉中在高达大约150℃的温度下干燥或分批干燥。

接着,用滚筒或静止式压辊机将经干燥的电极条压实,确保各粉粒紧密接触。这样就把电极的厚度从4毫米压缩到2毫米,这样的电极变可以装入例如直径25.1毫米高6.7毫米的钮扣是电池(170DK系列)中。

在最后的成型工序中,从电极条冲压出一个个圆形、矩形或六角形的电极。冲压机设计得使冲压出的废料尽量少。

配备有本发明的电极的碱性钮扣电池,其优点在于其泡沫体,与片状电极相比,不需要任何导电介质,例如Ni粉。其功能由支撑件体的三维海棉结构来提供,这种方案的结构只占电极总体积的5%左右。在片状电极(压实粉片)的情况下,导电材料的体积比在3%与15%之间,其重量比则会达30%。在特别有利的情况下,还可以不用作为集电极封装着正电极的小镍篮。

由于泡沫金属支撑件的结构是特别轻、有益的泡沫结,因而本发明的钮扣电池电极,其单位体积的容量特别好,从500至700毫安时/

立方厘米，最佳可达800毫安时/立方厘米。金属毛毡电极也是如此。相比之下，传统钮扣电池电极的容量只有450毫安时/立方厘米左右。

在本发明钮扣电池特别有益的实施例中，容量提高量高达90%的单个正电极可由也是泡沫式的负电极加以平衡，而采用这种电极组合体可以将其与NiCd与钮扣电池的负电极结合起来的情况下才有意义。在NiCd钮扣电池本来就导电的合金负电极中就无需另外的导电体。

泡沫集电体在机械性能上也比片电极的三维集电结构更稳定，片状电极的成形有赖于在各情况下占优势的压实力，但片状电极，在氢氧化镍的容积在充放电循环性操作过程中所产生的变化的影响下，最后还会显著瓦解。在片状正电极中，当片状正电极处于高充放电循环数时，因收集器结构颗粒间脱离接触而产生的分段活性物质的去耦现象，在本发明用的钮扣电池采用泡沫电极的情况下是不会发生的。

因此，泡沫电极循环充气稳定性比片状电极高得多，因而在/小时充放电的情况下可以循环充放电1000次以上。

下面参看两附图说明本发明的内容。

图1示出了本发明钮扣电池式蓄电池的剖视图。

图2比较了本发明钮扣电池式蓄电池与传统的钮扣电池式蓄电池的容量和使用寿命。

参看图1。钮扣电池1的容器由杯状的底部部分2和盖3构成，这两部分都是由镀镍的钢板制成的。杯状的底部部分中装有Ni(OH)₂正电极4，正电极的收集器结构，按本发明，是由沫孔连通的镍泡沫5制成的，盖部分中则装有负电极6，负电极的材料，视乎构成基本材料Cd(OH)₂的电化学系统而定，可以例如由，或最好由含氢的合金构成。

正负电极由介入其间的塑料隔片7彼此在电气上隔离开，用杯缘的卷边靠压着盖缘而将容器气密密封起来。塑料杯8既用作密封环同时也将杯与盖彼此隔离开来。

图2 中绘制了本发明正电极为泡沫电极钮扣电池(曲线1)与传统钮扣电池(曲线2)各自的容量 C(以毫安时计)与充放电循环数 n 的关系曲线,各情况下的曲线表示多个受测试的电池群的平均值。在所有情况下,都对 Ni H 电池进行了测试。各充电操作是在 4 小时的充电时间和 100 毫安的充电电流下进行的,各放电操作同样也在 100 毫安放电电流一直到 0.8 伏的放电结束电压下进行的。

结果发现,正电极为泡沫的电极的电池,无论在容量和使用寿命上显然都比采用传统片状电极的电池优异。

最后,涂胶的泡沫电极与片状电极或在实粉末电极比较,在工艺技术方面具有下列优越性;首先就活性材料的配方无需考虑其能否在回转式压片机中进行机械加工的问题。这样就可以自由选择液态、粉状和散状的,这些粘结剂的浓度其选择范围同样也很宽。

其次,本发明的钮扣电池由于在所使用的材料方面具有上述的灵活性,因而可以大大提高容量、在负荷下的稳定性和充放电周期的稳定性。

图 1

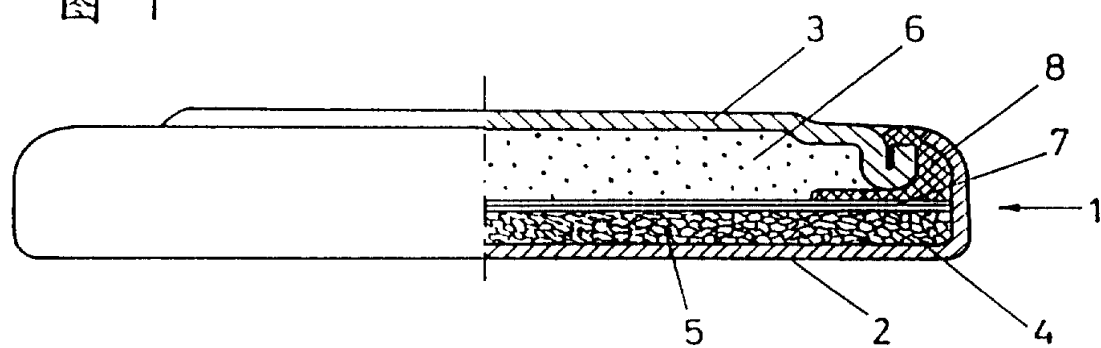


图 2

