

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 6/10

H01M 10/34

H01M 10/28

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96106236.3

[45]授权公告日 2002年1月30日

[11]授权公告号 CN 1078752C

[22]申请日 1996.5.9 [24]颁证日 2002.1.30

[21]申请号 96106236.3

[30]优先权

[32]1995.5.9 [33]JP [31]110442/95

[32]1995.10.12 [33]JP [31]263758/95

[73]专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 吉井史彦 三栗谷仁 冲永薰

冈本克博 渡边胜

[56]参考文献

JP 60133655A 1985. 7. 16 H01M4/24

JP 62139256A 1987. 6. 22 H01M4/32

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

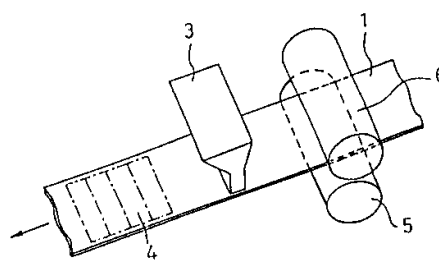
代理人 董江雄 王岳

权利要求书2页 说明书9页 附图页数5页

[54]发明名称 圆柱形电池

[57]摘要

公开了一种具有高利用率高放电容量比的圆柱形电池。该电池的电极组是通过按螺旋形式卷起两片极性相反的电极并在其间插入一个隔离片而构成的,其中的一个电极设有一个多孔金属衬底,该衬底具有较高孔隙率层和较低孔隙率层,较低孔隙率层的厚度比较高孔隙率层的厚度小得多,活性材料基本上都填充在多孔金属衬底的较高孔隙率层的这些空隙内。



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

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种设有一个电极组的圆柱形电池，该电极组是通过按螺旋形式卷起两片极性相反的电极并在其间插入一个隔离片而构成的，其中至少一个
5 所述电极包括：

(a) 一片具有三维连通空隙的多孔金属衬底，用于包括由第一主面和电极组卷起时朝里的第二主面限定的活性材料，其中所述衬底具有连接到所述第一主面的较高孔隙率层和连接到所述第二主面的较低孔隙率层，较低孔隙率层的厚度比较高孔隙率层的厚度小得多；以及

10 (b) 填充在所述较高孔隙率层的所述这些空隙中的活性材料。

2. 一种设有一个电极组的圆柱形电池，该电极组是通过按螺旋形式卷起两片极性相反的电极并在其间插入一个隔离片而构成的，其中至少一个
所述电极包括：

(a) 一片具有三维连通空隙的多孔金属衬底，用于包括由第一主面和电极组卷起时朝外的第二主面限定的有效材料，其中所述衬底具有连接到所述第一主面的较高孔隙率层和连接到所述第二主面的较低孔隙率层，较低孔隙率层的厚度比较高孔隙率层的厚度小得多；以及

15 (b) 填充在所述较高孔隙率层的所述这些空隙的活性材料。

3. 如权利要求 1 所述的圆柱形电池，其特征在于，在一个所述电极的
20 所述第二主面上设有多个平行于卷曲轴线的沟槽或切割线槽。

4. 如权利要求 2 所述的圆柱形电池，其特征在于，在一个所述电极的
所述第二主面上设有多个平行于卷曲轴线的沟槽或切割线槽。

5. 如权利要求 1 所述的圆柱形电池，其特征在于，在一个所述电极的
所述第一主面上设有多个平行于卷曲轴线的沟槽或切割线槽。

25 6. 如权利要求 2 所述的圆柱形电池，其特征在于，在一个所述电极的
所述第一主面上设有多个平行于卷曲轴线的沟槽或切割线槽。

7. 如权利要求 1 所述的圆柱形电池，其特征在于，所述的一个电极的
多孔金属衬底是泡沫状镍，所述活性材料是氢氧化镍。

8. 如权利要求 2 所述的圆柱形电池，其特征在于，所述的一个电极的

多孔金属衬底是泡沫状镍，所述活性材料是氢氧化镍。

9. 如权利要求 7 所述的圆柱形电池，其特征在于，其中另一个电极包括一个多孔衬底和由所述多孔衬底承载的储氢合金粉末。

5 10. 如权利要求 8 所述的圆柱形电池，其特征在于，其中另一个电极包括一个多孔衬底和由所述多孔衬底承载的储氢合金粉末。

说明书

圆柱形电池

5 本发明涉及一种具有按螺旋形式卷起的电极组件的圆柱形电池，具有来说涉及碱性蓄电池的电极板的改进。

电池的电极粗分为三大类：糊剂型电极、绕结型电极、和袋型电极。近来，作为制造碱性蓄电池的镍电极的一种新方法，制造糊剂型电极的方法已进入实用阶段并且频繁使用。这种方法包括：把主要由活性材料粉末组成的糊状混合物（以下，称之为“糊剂”）填充到具有三维连通空隙的、在诸如
10 泡沫金属或镍纤维的非编织织物之类的多孔衬底中形成的空隙中。

由于这种多孔金属衬底的孔隙率（即这些空隙与整个衬底所占区域之比）高达95%，并且这些空隙的最大直径为几百 μm ，所以有可能在这些空隙内直接填充活性材料粉末。从而可用简单的工艺将这些金属衬底加工成电
15 极。

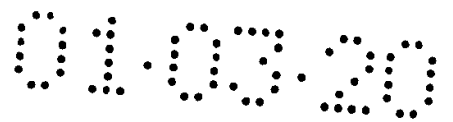
当利用这种衬底的高孔隙率把活性材料填入衬底的这些空隙或者说在衬底的表面上承地活性材料制造高容量密度电极时，这样一种多孔金属衬底是很有用的。但活性材料电导率一般来说都很差，因此要用诸如钴化合物之类的添加剂来改善利用率（实际放电容量与理论容量之比）和放电容量特
20 性。

暂且不管上述的传统的钴化合物添加物，从实用观点出发，还是期望能改进电极，使其具有较高的容量，况且各种添加剂目前还处在研究之中。

本发明的主要目的是通过改进电极提供一种高容量的圆柱形电池，该电极使用了具有三维连通空隙的多孔金属衬底。

25 按本发明的可获得一种圆柱形电池，该电池设有一个电极组，该电极组是通过按螺旋形式卷起两片极性相反的电极构成的，并在两片电极之间插入一个隔离片，其中至少一个电极包括：

（a）一片具有三维连通空隙的多孔金属衬底，用于当卷起电极组时包括由第一主面和向内面对的第二主面限定的活性材料，其中的衬底具有一个



5 5 连接到第一主面的较高孔隙率层和一个连接到第二主面的较低孔隙率层, 较低孔隙率层的厚度明显小于较高孔隙率层的厚度, 以及

(b) 填充在较高孔隙率层的空隙中的活性材料。

5 5 本发明还提供一种具有一个电极组的圆柱形电池, 该电极组是通过如上所述按螺旋形式卷起两片极性相反的电构成的, 只是其中的一个电极的第二主面朝外。

10 本发明进一步还提供一种包括一个电极组的圆柱形电池, 该电极组是通过卷起电极构成的, 其中在一个电极的第二主面上设有多个平行于卷起的电极组的轴线的沟槽或切割线槽, 并且其中的第二主面朝内或者朝外。

10 在本发明的一个优选实施例中, 一个电极的是包含活性材料氢氧化镍的镍电极, 另一个电极是负电极, 该负电极包括一个诸如多孔金属片之类的多孔衬底和由该多孔衬底承载的一种活性材料混合物, 该混合物主要由储氢合金粉末构成。

在上述圆柱形电池中, 最好不用活性材料覆盖电极之一的一个面。

15 15 虽然在所附的权利要求书中具体提出了本发明的新颖特征, 但从以下结合附图的详细描述中将会更好地理解 and 体会本发明的结合安排和具体内容以及本发明的其它目的和特征。

图 1 是表示按本发明制造电极的方法的示意透视图;

图 2 是表示制造传统电极实例的方法的示意图;

20 20 图 3 是表示从本发明的圆柱形电池实例抽出电极的状态的部分剖开的透视图;

图 4 是表示按本发明的一个实例的按螺旋形式卷起的电极组的剖面图;

图 5 是表示按本发明的另一个实例的按螺旋形式卷起的电极组的剖面图;

25 25 图 6 是表示按本发明制造电极的另一种方法的示意透视图;

图 7 是表示按本发明的再一个实例的按螺旋形状卷起的电极组的剖面图;

图 8 是表示按本发明制造电极的再一种方法的示意透视图;

图 9 是表示按本发明的再一个实例的按螺旋形式卷起的电池组的剖面

图。

如先前所述，本发明涉及一种圆柱形电池，其中的一个电极包括一个多孔金属衬底，该衬底具有一个较高孔隙率层和一个较低孔隙率层，较低孔隙率层的厚度比较高孔隙率层的厚度小得多，并且活性材料基本上都填充在多孔金属衬底的较高孔隙率层的空隙中。

在上述电极中，较低孔隙率层最好基本上不填充活性材料，特别是与较低孔隙率层相连的第二主面不要用活性材料覆盖。对于较低孔隙率层而言，金属在层中占据的比例大于较高孔隙率层中的这个比例，因此较低孔隙率层具有较大的电导率。由于较低孔隙率层的存在有效地提高了电极的电导率，所以改善了电池的利用率和放电容量。

此外，当通过卷起电极片构成按螺旋形成卷起的电极组以使电极的低孔隙率层朝里（即，朝向电极组的中心）时，可使一个电极与另一个电极（它的最外边的周边与电池外壳接触）之间的距离非常小。因而改进了有效物质的利用率和放电容量比。

当在填充活性材料的较高孔隙率层上（即当卷起电极时趋于向外的一侧上）垂直于卷曲方向（即平行于已卷起的电极组的轴线方向）提供多个沟槽时，可使电极片的弯曲很容易，因而使电极按螺旋形式卷起很容易。结果，使电极反应的区域明显加大，从而改善了利用率和放电容量比。

相反，如果通过卷起电极片构成按螺旋形式卷起的电极组以使一个电极的低孔隙率层朝外，换言之，低孔隙率层朝向电极组的周边，则因为较低孔隙率层的存在还会改善电极的电导率，并且改善了利用率和放电容量比。

当卷起一个电极使它的低孔隙率层朝外或者朝里，并且在较低孔隙率层这一侧上垂直于卷曲方向设置多个沟槽时，将使电极片容易弯曲，并且很容易按圆柱形状卷起电极组，电极组的断面近似于真正的圆。结果，电极反应的效率提高了，并且改善了活性的利用率和放电容量比。

下面，参照优选实施例具体地描述本发明。

例 1

按以下所述制备糊剂：把 10 份（按重量计）颗粒直径约为 $2-3\mu\text{m}$ 的镍金属粉末、和 5 份（按重量计）颗粒直径约为 $2-3\mu\text{m}$ 的氧化钴粉末加到

100份（按重量计）平均颗粒直径为 $10\mu\text{m}$ 的粉末状态的氢氧化镍中，然后将用作弥散介质的水加到所得的混合物中，使水在整个糊剂中的比例按重量计为20%，然后再搅拌加过水的混合物。

图1示意地表示出按本发明制造电极的一种方法，在图1中，设置一个
5 喷嘴3，使它面对带状泡沫多孔镍衬底1的一个面，该衬底1的宽度为100mm、厚度为2.5mm、孔隙率为98%、平均孔径为 $200\mu\text{m}$ ，这对应于该衬底的三维连通空隙的尺寸。并且，使按以上所述方式制造的糊剂能通过喷嘴3喷出，填入多孔镍衬底1的三维连通空隙，同时还要沿衬底的纵向方向输送多孔镍衬底。在图1中，标号5和6代表输送多孔镍衬底的滚轮。

10 在填充过程，要保持喷嘴3的尖端和多孔金属衬底1之间的距离为0.1mm，并且要维持通过喷嘴3喷出的糊剂的数量，使其为30-33克/秒的速率。在向多孔镍衬底的空隙中填充糊剂时，要调节多孔镍衬底的输送速度，使糊剂能从多孔金属衬底的一个面穿入这些空隙但又不得抵达多孔金属衬底1的另一个面。具体来说，要按照多孔镍衬底的输送速度来调节填充过程，
15 使糊剂能够穿过的空隙部分最多对应于多孔金属衬底厚度的80%左右，但不得抵达多孔金属衬底的厚度的其余20%。结果发现，优选的多孔金属衬底输送速度为7米/分钟。

虽然为了简洁起见在图1中作了省略，但在多孔金属衬底1的另一个面上还是要提供支撑多孔金属衬底的皮带和滚轮的，以便保持喷嘴3的尖端和
20 多孔金属衬底1之间的距离不变，即使在多孔金属衬底上由于喷出的糊剂的作用加上了一个压力时也能保持这个距离不变。

然后，对填充了糊剂的多孔金属衬底加压，使其厚度减小到1.0mm。通过加压过程，使糊剂基本上完全填满了多孔金属衬底的三维连通空隙。在没
25 有面对喷嘴的那一面上，使多孔金属衬底的这些空隙压扁变小，并且减小了多孔金属衬底的孔隙率。结果，增大了金属结构在衬底中所占的比例。使糊剂不可能从这一侧的表面上凸出来，或者说使糊剂本身不可能从这个表面上露出来。

然后把填充了糊剂的上述多孔金属衬底1切割成如图1中的点切线所示的宽35mm、长87mm的长方形片。在切开的长方形片4的一个预定位置点焊

上一个引线导体，从而产生一个电极片“a”。在电极片“a”中填充的有效材料的数量范围为9-10克。

按螺旋形式卷起按上述方式产生的用作正电极的电极“a”、一个公知的聚丙烯非编织织物的隔离片、以及一个公知的储氢合金（包括铈合金和镍）的金属氢化物负电极，其中的隔离片插在正、负两个电极之间，从而装配出一个电极组。在装配电极组时，要卷起两个电极和隔离片，使电极“a”的没有填充活性材料的那个面朝里，并且一部分负电极要占据最靠外边的周边。然后把装配好的电极组插入一个圆柱形的电池外壳中。把预定数量（2毫升）的碱性电解液注入包围电极组的外壳中，并且密封圆盘密封外壳的开口端，从而制备出如图3所示的规格为4/5A的圆柱形的镍-金属氢化物蓄

5

10

电池A。

图3表示出电池A的状态，其中切掉了电池外壳10的一部分，并且为了进行说明将电极片7、9，和隔离片8从外壳10中抽了出来。图4是表示电极组的横断面的一个放大的视图。

在这些图中，把通过按螺旋形式卷起正电极7、隔离片8、和负电极9构成的电极组装在由镀镍钢板制成的电池外壳10中，在外壳10的内底部有一个绝缘的圆盘15。虽然为避免图形复杂在图中已做了省略，但还是要将负电极9的引线导体点焊到外壳10上的。用密封圆盘11和绝缘环12按气密和液密方式压平填缝外壳开口端的周围边缘，从而密封外壳的开口端。在密封圆盘11上设置一个安全阀，当电池内部压力超过一个预定值时该安全阀动作。该安全阀由设在密封圆盘11上的一个排气孔（未示出）、封闭该排气孔的橡皮阀件13、以及夹持该橡皮阀件13的盖14构成。正电极7的引线导体点焊在该密封圆盘11上。

15

20

在该电极组中，正电极7的和多孔金属衬底1的较低孔隙率层7a相连的那一侧是朝里的，换句话说，较低孔隙率层是朝向电极组的中心的。

25

为了进行比较，构成一种电池B，其中大体上遵循以上所述的步骤，只是使用了通过传统的糊剂喷射方法产生的镍电极“b”，其中使用了如图2所示的设在移动中的多孔衬底1的两侧的两个喷嘴3、3来给泡沫镍多孔衬底1填充活性材料，并且在将衬底切割成和电极“a”相同大小后在一个预定位

置点焊上引线导线。

还要构成一种电池 C，其中大体上遵循和电池 A 相同的步骤，只是电极组的卷曲方式有所不同，正电极 7 的和多孔金属衬底 1 的较低孔隙率层 7a 相连的那一侧朝外，换言之，较低孔隙率层朝向电极组的外部周边，如图 5 所示。

通过测量电池在 0.2 库仑放电时的放电容量来考察各为 100 个的电池 A、B、C 的利用率的平均值。还要测量它们在 1 库仑放电条件下的放电容量以便考察放电容量比（即，在 1 库仑放电条件下的放电容量和 0.2 库仑放电条件下的放电容量之比）的平均值。将测量结果总插在下述的表 1 中。

表 1

	正电极利用率	放电容量比
电池 A	98.5%	94.0%
电池 B	93.5%	91.0%
电池 C	99.9%	95.5%

如表 1 清晰可见，和对照例电池 B 相比，按本发明的电池 A 和 C 认有优异的正电极利用率和放电容量比。

就电池 A 而论，在按螺旋形式卷起正电极 7 时要对正电极 7 进行安排，使没有填充活性材料的较低孔隙率层 7a 朝里。因此，正电极 7 的相反的一侧（填充了有效材料）面对负电极 9，负电极 9 的一部分设在该电极组的最靠外边的周边上并与电池外壳接触。正电极 7 与相对的负电极 9 的反应率得以改善，并且进而通过多孔金属衬底的较低孔隙率层 7a 增大了电导率。结果，和电池 B 相比，改善了电池 A 的利用率和放电容量比，电池 B 的正电极是在两个面上的连通空隙填充活性物质的。

在电池 C 中（其中通过使多孔金属衬底的较低孔隙率层 7a 朝外按螺旋形式卷起电极），借助于由较低孔隙率层 7a 产生的导电面还改善了电极的电导率。结果，和电池 B 相比，利用率和放电容量比都提高了。

例 2

大体上遵照和例 1 类似的步骤并且采用和例 1 相同的糊剂配方来制造镍电极。通过在设在衬底一个面（上侧）上的带凸肋的滚轮 6a 和设在衬底另

5 一个面（下侧）上的从动滚轮 5 之间输送衬底，并且用两个滚轮从两侧压挤衬底 1，从而在带状泡沫镍多孔衬底的一个面（上侧）沿衬底的长度方向产生多个沟槽 2。然后按照和例 1 相同的方式使糊剂可通过喷嘴 3 喷向多孔金属衬底 1 的一个面（上侧），从而使糊剂填入衬底 1 的这些空隙。除了上述如图 6 所示的附加步骤外，产生电极的方式与例 1 相同。这个电极按本发明称之为电极“d”。

10 按螺旋形式卷起按上述方式产生的用途正电极的电极“d”、一个公知的聚丙烯非编程织物的隔离片、以及一个公知的储氢合金（包括铈合金和镍）的金属氢化物负电极，其中的隔离片插在正、负两个电极之间，并且对正电极“d”进行安排，使带有沟槽 2 的一侧朝外，如图 7 所示，从而装配出一个电极组。然后，用这个电极组按和例 1 相似的方式构成一个圆柱形电池（电池 D）。

15 为了进行比较，在该例中也使用了上述的电池 B。测量各为 100 个的电池 B 和电池 D 的正电极利用率和放电容量比。在下述的表 2 中总括了这些测量的结果。

表 2

	正电极利用率	放电容量比
电池 B	93.5%	91.0%
电池 D	96.5%	93.0%

如表 2 清晰可见，和对照例电池 B 相比，按本发明的电池 D 改善了利用率和放电容量比。

20 电池 D 的性能改进归因于它的电极组的结构，即在按螺旋形式卷起正电极、负电极、和隔离片时使没有填充活性的正电极的那一面朝内，并且沿垂直于电极卷曲方向设置了沟槽 2，使沟槽 2 朝向外部周边。借助于增大了多孔金属衬底电导率并且增大了电极反应的实际面积的内表面，使这种结构的正电极的电导率得以改善。

例 3

25 大体上遵照和例 1 类似的步骤并且采用和例 1 相同的糊剂配方来制造另一个镍电极。通过在设在衬底一个面（下侧）上的带有凸肋的滚轮 5a 和设

在衬底的另一个面（上侧）上的从动滚轮6之间输送衬底，并且用两个滚轮从两侧在挤衬底1，从而在带状泡沫镍多孔衬底的一个面（下侧）上沿衬底的长度方向产生多个沟槽2。然后按照和例1相同的方式，使糊剂可通过喷嘴3喷向多孔衬底1的一个面（上侧）上，从而使糊剂填入衬底1的这些空隙。除了上述如图8所示的附加步骤外，产生电极的方式均与例1相同。这个电极按本发明称之为电极“e”。

按螺旋形式卷起按上述方式产生的用作正电极的电极“e”、一个公知的隔离片、以及一个公知的储氢合金（包括钪合金和镍）的金属氢化物负电极，其中的隔离片插在正、负两个电极之间，并对正电极“e”进行安排，使带有沟槽2的一侧朝外，如图9所示，从而装配出一个电极组。然后，按照和例1类似的方式，用这个电极组构成圆柱形电池（电池E）。对于各为100个的电池E和对照例电池B，测量正电极的利用率和放电容量比。在下述表3中总括了这些测量的结果。

表3

	正电极利用率	放电容量比
电池B	93.5%	91.0%
电池E	97.0%	93.5%

如表3清晰可见，和对照例电池B相比，按本发明的电池E改善了利用率和放电容量比。

电池E性能的改善归因于它的电极组的结构，即按螺旋形式卷起正电极、负电极、和隔离片时使正电极的没有填充活性材料那一面朝外，并且沿垂直于电极卷曲方向设有沟槽2。在装配好的电极组中，由于沿沟槽2有规律地产生了裂缝，所以圆柱形电极组的横断面有可能变为期望的真正的圆形。借助于增大了多孔金属衬底的电导率并且增大了与负极反应的效率的这个外表面，使这种结构的正电极的电导率得以改善。

在以上的实例中，描述只限于使用泡沫状的镍作为多孔金属衬底。不消说，如果采用没有框架结构的镍纤维的非编织织物、以及镍粉末的烧结片来制备电极，只要这此时衬底具有三维连通空隙，也能获得和泡沫状镍类似的一些技术上的优点。

如先前所述，如果使用按本发明的电极，就可能提供具有高利用率和高放电容量比的圆柱形蓄电池。

5 虽然目前用上述实施例描述了本发明，但应认识到，不应将这样的公开解释成限制性的。对本发明所属领域的普通技术人员来说，在阅读了上述公开内容后无疑会很轻易作出各种替换和改进。因此我们期望，所附的权利要求书应被解释成覆盖了所有的落入本发明的构思和范围内的替换和改进。

说明书附图

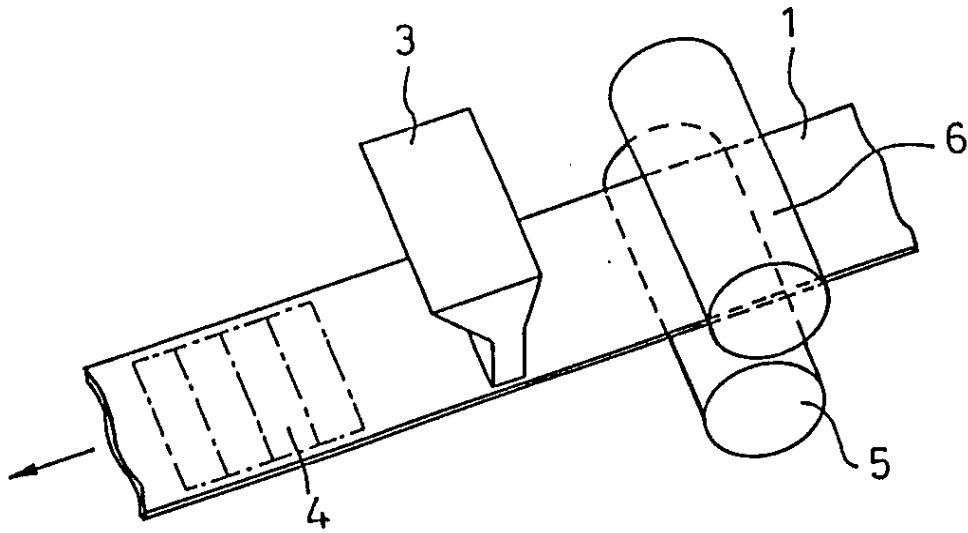


图 1

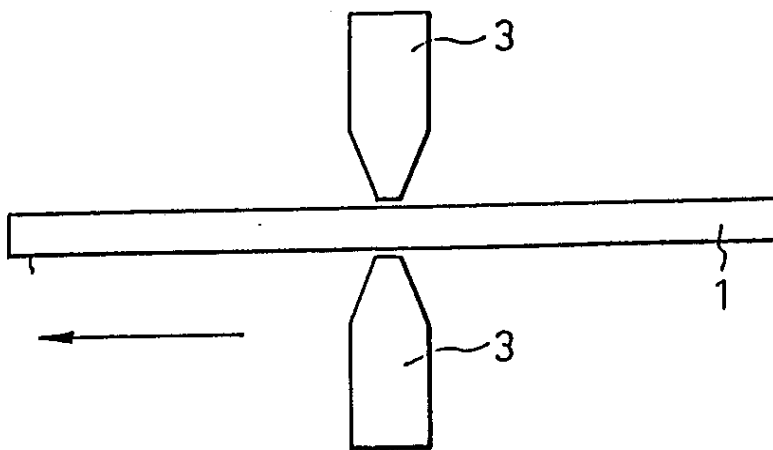


图 2

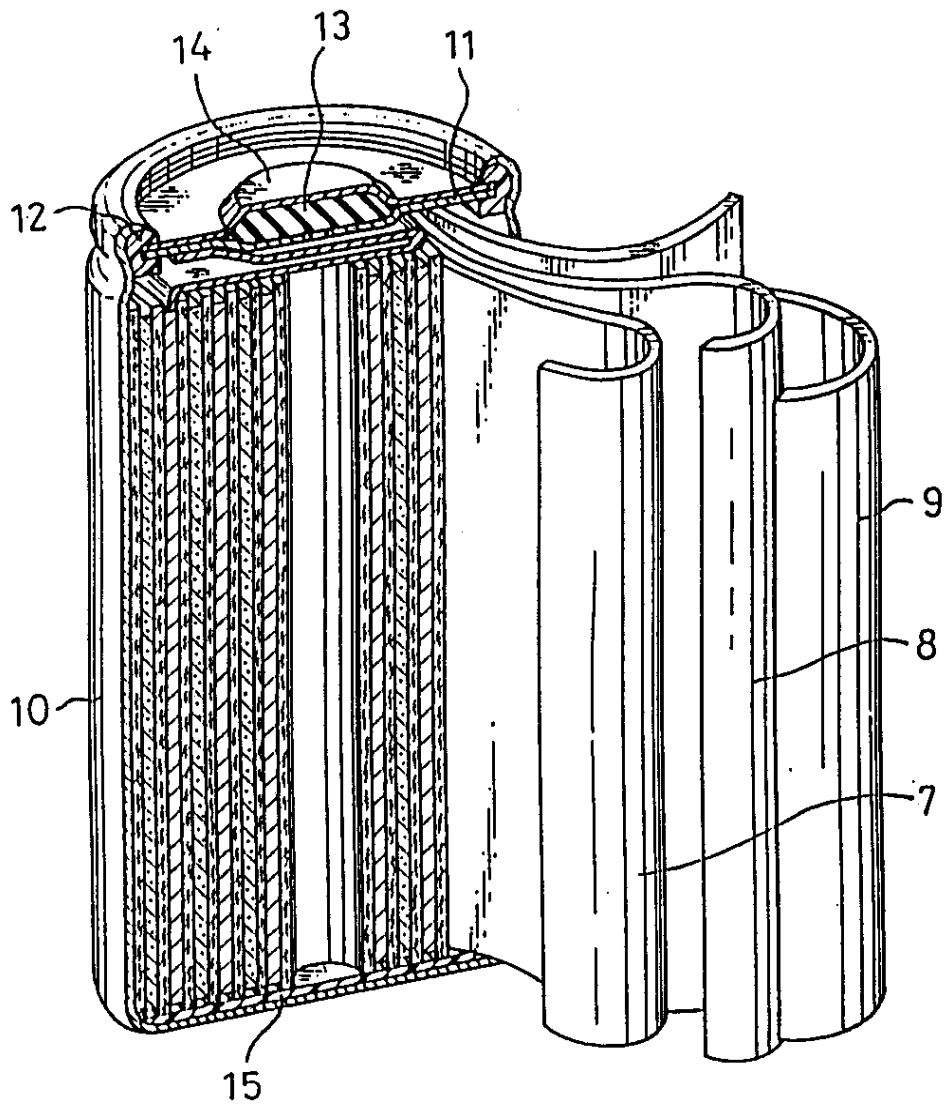


图 3

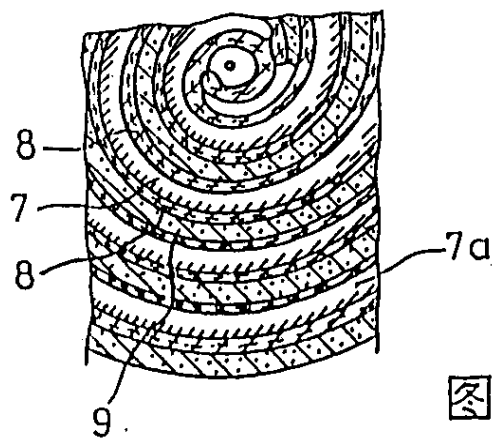


图 4

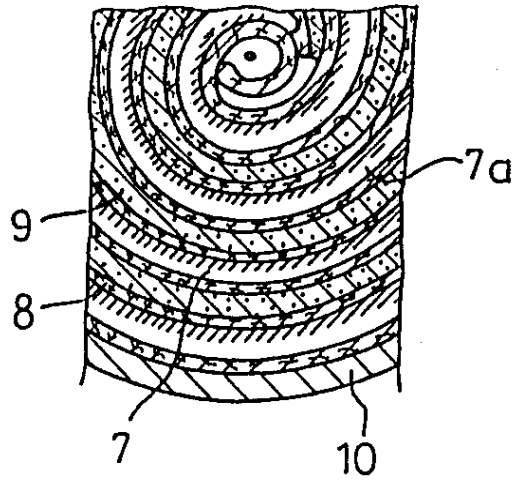


图 5

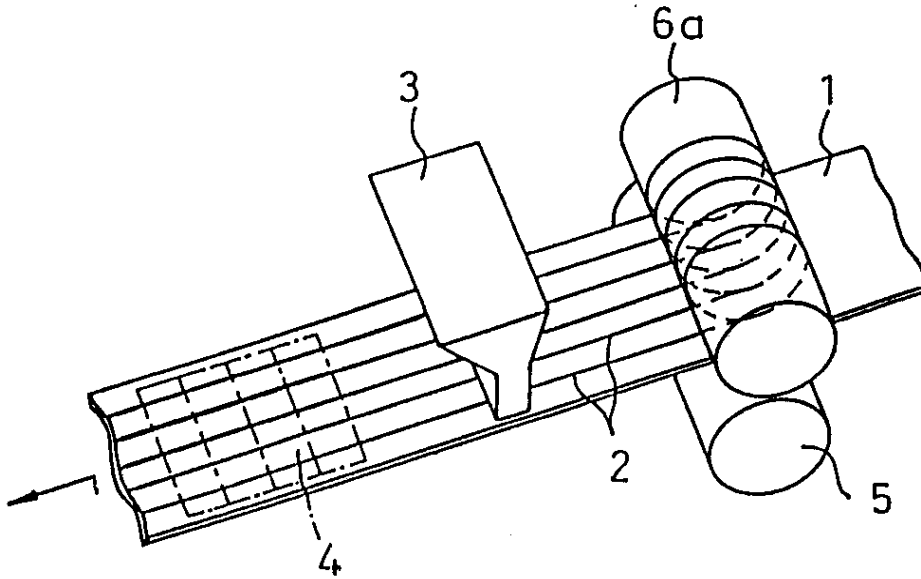


图 6

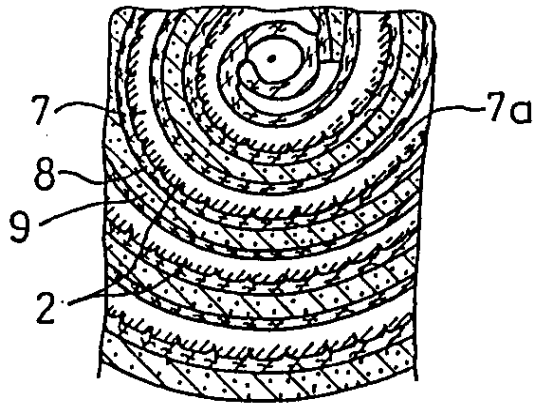


图 7

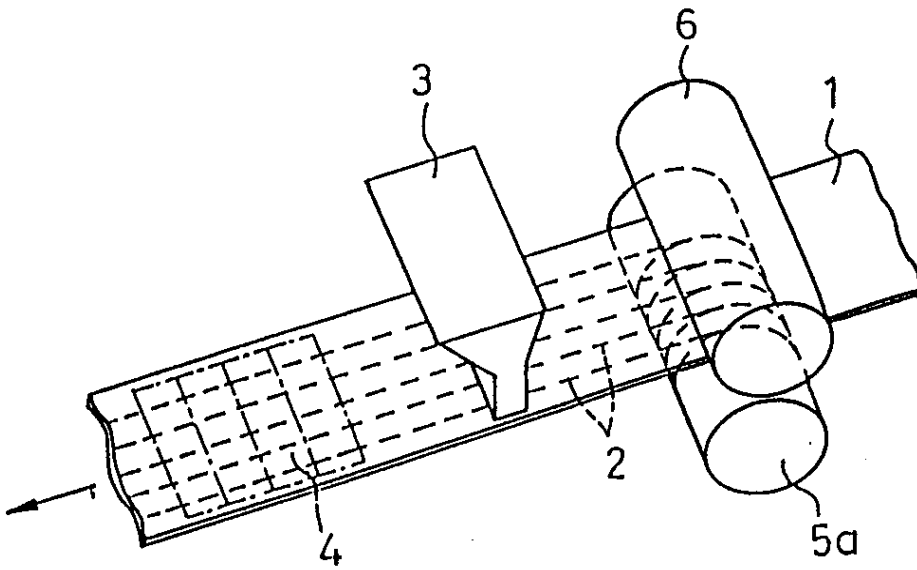


图 8

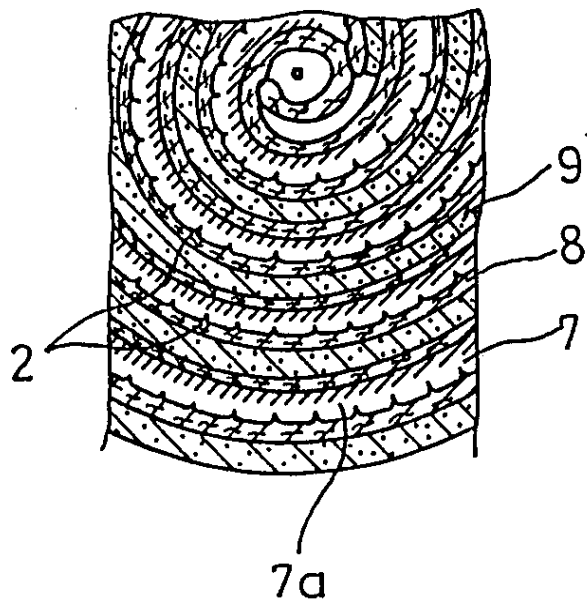


图 9