



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02822369.1

[43] 公开日 2005 年 7 月 6 日

[11] 公开号 CN 1636286A

[22] 申请日 2002.11.8 [21] 申请号 02822369.1

[30] 优先权

[32] 2001.11.12 [33] DE [31] 10154896.6

[86] 国际申请 PCT/US2002/035924 2002.11.8

[87] 国际公布 WO2003/043103 英 2003.5.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.12

[71] 申请人 永备电池有限公司

地址 美国俄亥俄州

共同申请人 卡尔·弗罗伊登伯格公司

[72] 发明人 J·F·奥德伯特

H·J·费斯特纳 M·维斯

G·弗里 R·法雷尔

G·L·思拉舍

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

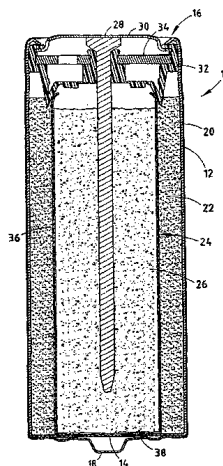
代理人 郭煜 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 用于电化学电池的非织造隔板

[57] 摘要

本发明涉及带有至少一个正极和一个负极的碱性电池或电池组，这些电极被隔板隔开，并与碱性电解质一起位于外壳内，其中隔板具有 20 - 30g/m² 的定量、在干燥状态下的小于 0.15mm 的厚度以及小于 14 μm 的平均孔隙尺寸。



1. 一种碱性电池或电池组，具有至少一个正极和一个负极，它们被隔板
5 隔开，并与碱性电解质一起位于外壳内，其特征在于：隔板具有20-30g/m²的定
量、在干燥状态下的小于0.15mm的厚度以及小于14 μ m的平均孔隙尺寸。

2. 如权利要求1所述的碱性电池或电池组，其特征在于：隔板具有20-28g/m²
的定量、在干燥状态下的0.05-0.09mm的厚度以及8 μ m -14 μ m的平均孔隙尺
寸。

3. 如权利要求1或2所述的碱性电池或电池组，其特征在于：隔板含有25-
10 95wt%的原纤化纤维素纤维，和合成纤维，该合成纤维作为余量以构成总量
100wt%。

4. 如权利要求3所述的碱性电池或电池组，其特征在于：隔板含有至少
45wt%的原纤化纤维素纤维。

5. 如权利要求3或4所述的碱性电池或电池组，其特征在于：原纤化纤维
15 素纤维有30-65的Shopper Riegler度。

6. 如权利要求3或4所述的碱性电池或电池组，其特征在于：隔板含有作
为合成纤维的聚乙烯醇纤维。

7. 如权利要求6所述的碱性电池或电池组，其特征在于：在隔板中在每种
情况下含有具有60℃熔程的聚乙烯醇纤维作为粘合纤维和纤度小于或等于1.1
20 dtex的非水溶性聚乙烯醇纤维。

8. 如权利要求1-7中的一个或多个权利要求所述的碱性电池或电池组，其
特征在于：电池含有双层隔板。

9. 如权利要求1-8中的一个或多个权利要求所述的碱性电池或电池组，其
特征在于：其具有LR61 (AAAA)、LR03 (AAA) 或LR6 (AA) 的尺寸。

25 10. 在如权利要求1-9中的一个或多个权利要求所述的碱性电池或电池组
中使用的隔板，其特征在于：通过纸铺方法生成该隔板。

11. 如权利要求10所述的隔板，其特征在于：通过湿法成网方法生成该隔板。

12. 如权利要求10或11所述的隔板，其特征在于：纤度0.5-3dtex的溶纺纤
维素被切成纤维长度3-6mm并通过湿磨法原纤化。

用于电化学电池的非织造隔板

5 本发明涉及一种带有至少一个正极和一个负极的碱性电池或电池组，正极和负极由隔板隔开，并且和碱性电解液一起设置在外壳内。本发明特别涉及一种非织造隔板以及它在碱性电池或电池组中的应用。

碱性电化学电池通常由容纳正极（也称为阴极）、负极（在此称为阳极）和电解质溶液的钢外壳组成。在圆形电池类的大量电池中，阴极一般是包含二氧化锰作为它的活性材料，它一般是旋转对称地抵在钢外壳的内侧形成的。阳极一般是具有锌粉作为它的活性材料，其通常置于由阴极形成的中心阳极空间内，并具有相同的旋转轴。隔板位于阳极和阴极之间。碱性电解液同时与阴极、阳极和隔板接触。使集电器一般引入阳极。为了将电化学活性材料封闭在外壳中，通常为聚合物密封件的密封件确保了钢外壳开口端的封闭。

15 在常规的圆电池中，隔板通常由可透过离子的多层非织造织物构成，其将正极材料和负极材料隔开，并且允许离子在电极材料之间传输。隔板也可用作氢氧化钾（KOH）溶液的贮存介质和用作避免阳极凝胶从阳极空间掉落的套管。常规的隔板的例子包括两层和三层非织造纸，其通常使得在干燥状态下整个隔板的厚度为0.28—0.46mm。当许多常规的非织造隔板浸透了电解液时，这些非织造隔板有大的孔隙并且有厚度相当膨胀的倾向。因此，这样的隔板需要大的容积。

通常使用的隔板通常在条筒形的篮中预成型，然后在装配过程中将其引入阴极腔中，或者通过引入几个矩形重叠片（彼此相互偏移）而在装配过程中形成篮。除了具有封闭的底部外，通常使用的预成型隔板一般由非织造织物的片制成，其被卷成圆筒形状并覆盖阴极的内壁。可选择的是，该封闭的端部可以通过引入塞子形式的不导电的闭塞物制成，该闭塞物位于钢外壳的底面上，并邻接圆筒形回旋隔板。

25 常规的隔板由纤维质、多孔的纸质材料组成，为了确保充分的电绝缘并避免阳极和阴极之间的短路，其通常需要层的多次重叠。对常规隔板使用更薄的纸质材料会遇到以下问题：存在于常规纸中的孔（例如开口）使得在阳极和阴极

之间形成导电路径。阴极组分还有可能透过该隔板，形成至阳极的导电路径，这导致电池中的短路。此外，常规的纸质隔板的孔中氧化锌的累积可能产生导电路径，其引起电池的短路和不希望的放电。

许多常规隔板厚度相对较大。可是，这种相对较厚的隔板通常引起离子电阻的增加，结果使穿过隔板的离子扩散减少，因此限制了电池的高放电率。因此，许多常规隔板也在电池中占用了很大体积，而这些体积否则可以用于电化

5 学活性材料。

从文献EP0572921中已经了解了碱性电池组，和尤其是隔板，其中至少部分主体纤维由原纤维化纤维素纤维构成，并且其另外还包含合成纤维。考虑到碱性电池或电池组对隔板的需要，这种隔板满足了在碱性电阻和电解质吸收性方面的需要。可是，理想的是碱性电池或电池组中的活性材料针对预定的总体尺寸达到最大限度配置，以最大限度降低惰性材料占据的体积。使用的隔板的厚度和重量的减少是关于这方面的一个可能。但是，隔板厚度的减小受到限制，由于活性材料例如低汞或无汞电池中的锌凝胶易于形成枝晶，其能穿透隔板因此引起电池或电池组的短路。为此的标准试验是 3.9Ω GPI（通用断续General Purpose Intermittent）试验，其包括通过 3.9Ω 电阻放电5分钟，接着停顿23小时55分，然后进行另一次放电。使用该应力试验来试验可能的新隔板材料针对它们对锌树枝晶体的抵抗性。

10 15

本发明着手于规定一种碱性电池或电池组，该电池或电池组含有有效隔开负极和正极的隔板，其需要极小的体积由此使用于电化活性材料的空间最大化，并且改善了离子扩散。

20

根据本发明，通过最初提到的类型的碱性电池或电池组可以解决上述问题，其中，隔板具有 $20-30\text{g/m}^2$ 的定量、在干燥状态下小于 0.15mm 的厚度以及小于 $14\mu\text{m}$ 的平均孔隙尺寸。尽管在干燥状态下隔板的厚度小于 0.15mm ，但是在GPI（通用断续）试验中没有发现短路发生。在GPI试验中，对尺寸为LR03的电池通过 5.1Ω 电阻放电5分钟，接着停顿23小时55分。继续放电直到闭合电池电压单元降到值 0.9V 。如果在电池的停顿时间内开路电池电压降低大于 0.010V ，可以认为是形成了内部短路。

25

碱性电池或电池组优选为这样的，其隔板具有 $20-28\text{g/cm}^2$ 的定量、在干燥状态下为 $0.05-0.09\text{mm}$ 的厚度以及 $8-14\mu\text{m}$ 的平均孔隙尺寸。该隔板有利地含有

30

25-96wt%的原纤化纤维素纤维和合成纤维，该合成纤维作为余量构成总量100%。隔板特别优选由至少45wt%的原纤化纤维素纤维构成。

特别优选其中原纤化纤维素纤维显示出30-65的Shopper Riegler度的碱性电池或电池组。在本发明意义上的Shopper Riegler度被理解为根据DIN EN 25264-3以及1961年7月1日的设备标准ZELLCHEMING V/7/61的稀释纸纤维悬浮液的排水速率(drainage)的度量。该排水性状依赖于纤维的表面状况和溶胀状态。

碱性电池或电池组还优选具有含有聚乙烯醇纤维作为合成纤维的隔板。还优选含有具有60°C熔程的聚乙烯醇纤维和纤度小于或等于1.1dtex的非水溶性聚乙烯醇纤维每一种。两种不同聚乙烯醇纤维的使用使得隔板中的孔隙可以适宜地分布，同时使制造隔板时具有所需的稳定性。

已经证实本发明的碱性电池或电池组含有作为隔板的双层，对于确保防止短路是特别适宜的。因此另外既提高了电解质的贮存能力及耐短路性。

本发明的碱性电池或电池组优选具有LR61(AAAA)、LR03(AAA)或LR6(AA)的尺寸。安装厚度的缩减和由此带来的活性化学元素所不能利用的空间的缩减对于这些小尺寸是特别有利的，因为它们的能量容量相对于可提取的功率不成比例地增加。对于电池尺寸LR03(AAA)，对比材料占用了0.0674cm³的体积，而本发明的材料仅占用了0.0528cm³的体积。这意味着在本发明的这个尺寸的电池中，活性组分可以多获得22%的内部体积。

在本发明的碱性电池或电池组中，使用了由纸铺(paper-laying)方法或湿法成网方法生成的隔板。

在本发明的碱性电池或电池组中，优选应用其纤度0.5-3 dtex的溶纺纤维素纤维被切成长度为3-6mm并在湿研磨工艺中原纤化的隔板，其中30-36的Shopper Riegler度作为原纤化的目标度量。

以下在图1的基础上对本发明进行更加详细的描述，图1是电化学电池的纵向截面图。

图1表示圆筒形碱性电化学电池10。电化学电池10由带有封闭底端14和开口顶端16的圆筒钢外壳12构成。正极钢层18用焊接或其它方式接合在圆筒12的底端，其中心有引伸头，用作电池10的正极接触元件。带有外部负极层30的封闭单元设置在钢筒12的上部开口端16处，外部负极层30构成电池10的负极接触元件。用敷金属的塑料膜20覆盖钢筒12的除其外端部之外的外壁。膜20延伸过

正极层18的整个外部边缘，并且如图所示，其可以延伸过部分负极层30。

管状阴极22位于钢筒12的内侧上。阴极22由二氧化锰、石墨、氢氧化钾溶液以及添加剂的混合物组成。螺旋形非织造物隔板24设置在阴极22的内侧上。在阳极26中，碱性电解质设置在隔板24的圆筒内部之内，其与集电器电极28接触，其中设置了可导电的伸长棒。阳极26由锌粉、凝胶剂以及添加剂组成。因此，阴极22构造成正极，阳极26构造成负极。

集电器28接触外部负极层30，它形成了电池10的负极接触元件。外部负极层30优选由涂覆过的钢组成，其通过接触压力或焊缝与集电器28接触。环形聚合物密封件32（如聚酰胺6.6）设置在钢外壳12的开口端16，这是为了避免电化学活性电池材料从外壳12中逸出。优选由硬金属构成的内层34旨在增加稳定性，并且提高密封件32的径向压缩以及它的效果。内层34接触中心毂和密封件32的外部边缘。集电器28、密封件32和内层34结合形成封闭单元，它设置在钢外壳12的开口端16内，以将活性成分密封在电池内部。外部负极层30通过聚合物密封件32与钢外壳12电绝缘，这是有利的。

根据本发明，电化学电池10的薄非织造物隔板24具有高的电阻抗（也就是说低导电性）和良好的离子透过性，但是同时它具有小的体积，使得可以在钢外壳12中为电化学活性材料留出更多的空间。隔板24具有圆筒状的侧壁36和封闭的底端38。螺旋型隔板24由至少一层非织造物纸组成。为了在阳极26和阴极22之间形成双层隔板材料，隔板24优选具有至少两层。根据本发明，描述了两层螺旋型隔板24。可是，隔板24还可以有利地由一层或多层构成，从而在不脱离本发明技术规格的情况下以小体积在隔板中得到所需的电阻抗和离子透过性。

本发明的隔板24由定量为20至28g/cm²之间的非织造物隔板材料如纤维纸构成。隔板材料具有小于0.15mm的干层厚度，但最好是大于0.02mm。该厚度优选在0.05mm和0.09mm之间。隔板材料具有小于14 μm的平均孔隙尺寸，优选为8至14 μm之间。该隔板材料含有至少45wt%的原纤化纤维素纤维和至少5wt%的合成纤维。隔板24优选含有至少45wt%的合成纤维。该合成纤维由聚乙烯醇纤维构成。隔板24含有聚乙烯醇粘合纤维形式的、可溶于60℃的水中的合成纤维以及以非水溶性聚乙烯醇纤维形式存在的合成纤维。两种纤维具有小于或等于1.1 dtex的尺寸。两种不同类型的聚乙烯醇纤维的使用使得隔板材料中的

孔隙尺寸具有所需的分布和充分的稳定性。

非织造物隔板材料的层含有溶纺纤维素纤维，在原纤化作用前其尺寸在0.4至3.0旦尼尔之间变化，而其切割长度是3至12mm之间。纤维素纤维以纸制造领域中常用的精制和蒸煮工艺来原纤化。原纤化作用的程度要使原纤化纤维素纤维具有30-65的Shopper Riegler度。具有纤维素纤维的隔板材料可以含有lyocell浆，其可以从纸制造商那里得到。市售的lyocell浆是来自STW (Schwarzwälder Textil-Werke) 的Lyocell Pulp VZL。

通过将lyocell浆加工成片/层就可以生产非织造物隔板24，正如纸制造技术中已知的那样。因此为了得到所需的结果，对纤维素纤维进行原纤化作用。由隔板材料的层切成单个隔板，形成带有封闭端的园柱筒。正如美国专利No.6270833中所描述的那样，一层隔板材料形成为圆筒，并被插入电池中。上述引用的专利描述了具有圆形封闭端的隔板的生

产。将每个单独形成的隔板放入位于钢外壳中的阴极内，使隔板将正极和负极彼此隔开。在放入隔板后，用阳极凝胶和电解质填充。随后，使集电器和密封装置放到适当位置，由此用它们封闭钢外壳的开口端。

隔板24可以被应用在各种类型和尺寸的电化学电池中。隔板24被应用在例如尺寸为LR61 (AAAA)、LR03 (AAA) 以及LR6 (AA) 的柱形电化学电池中。尺寸LR03 (AAA) 典型的最大尺寸是直径为10.5mm高为40.5mm，尺寸LR6 (AA) 典型的最大尺寸是直径为14.5mm高为50.5mm，尺寸LR61 (AAAA) 典型的最大尺寸是直径为8mm高为42mm。由于减少了隔板的厚度，使用了隔板24的电化学电池中可供电化学活性成分利用的体积就增加了。

使用隔板24的电化学电池另外还提高了性能。已知的用于电化学电池的放电的标准试验是“通用断续”(GPI) 试验。该GPI试验要求在24小时周期开始时每个电池通过已知的电阻抗放电5分钟，直到闭合电池电压降到0.9V以下。即，每个电池在每个试验循环被“试验”5分钟并有23小时55分的“休息周期”。如果部分放电的电池的开路电池电压在放电终止后立刻恢复(上升)，隔板24就防止了导电路径(短路)的形成。可是，如果部分放电的电池的开路电池电压降低大于0.05V，那么就表明形成了导电路径(短路)。使用GPI试验来试验用于防止锌树枝晶短路的隔板材料。使用5.1Ω的电阻试验LR03 (AAA)，使用3.9Ω的电阻试验LR6 (AA)。

根据已知的工业标准ASTM（美国材料试验学会）E-1294来确定隔板材料的平均孔隙直径。该引证的ASTM E-1294在美国材料试验学会E-1294-89（1999年批准）1-2页中有描述，其题目是“使用自动化液体孔隙率仪试验膜过滤器的孔隙尺寸特征的标准试验方法”。ASTM方法E-1294使用了用具有可比(comparable)特征的流体浸湿的过滤器，正如填充液体的毛细管显示的那样。试验样品用具有低表面张力的流体完全浸湿，并在低蒸汽压力条件下插入样品夹持装置中。通过垂直于试验样品施加渐增加的气压，较小孔隙逐步地外露出来。通过样品的空气流是气泡点（最大孔隙尺寸）。继续升高空气压力，直到达到最小的可测量孔隙。该信息与流速作比较，该流速与施加给干样品的压力呈函数关系。

5 通过该试验方法从干和湿样品的曲线中得到孔隙尺寸的分布。

基于四个实施例和一个比较例对本发明进行进一步描述。为了这个目的，在每种情况下制造了三个LR03（AAA）电池，其阴极环由二氧化锰和石墨压制而成，并插入壳套中，放入双绕回旋隔板形式的隔板，并填充作为阳极的由细锌粉、作为电解质的氢氧化钾以及粘结剂构成的锌凝胶。加入另外的电解液，

15 插入集电器将该电池封闭。作为原纤化纤维素纤维，使用以规定的Shopper Riegler度为特征的VZL 型lyocell浆。在表1中列出相应的气流筛选(screen)分析。通过Coulter孔隙率仪确定平均孔隙直径，并显示出35-100L/sec/m²的透气性。使用的各个隔板的组成和特征在表1中列出，其中通过测量表面积为10cm²的样品，接触压力为1.25kPa，接触时间为1秒，来确定厚度。对于电池进行的GPI

20 试验，显示在给定的放电条件下没有电池发生短路，而其中一个对照电池发生内部短路。

表1

		1	2	3	4
LYOCELL 浆	Dtex:	1.7	1.7	1.7	1.7
	浆类型:	VZL	VZL	VZL	VZL
	Shopper Riegler 度	50.00	48.50	52.00	50.00
	气流筛选分析:				
	残余物 100 μm :	97.80%	97.60%	99.00%	97.80%
	残余物 200 μm :	96.60%	96.20%	98.60%	96.60%
	残余物 500 μm :	92.80%	93.40%	95.80%	92.80%
	残余物 1000 μm :	92.20%	91.40%	71.20%	92.20%
	总体上占混合物的%v%:	45.00%	44.10%	45.00%	45.00%
PVA	Dtex:	0.33	0.33	0.33	0.33
	总体上占混合物的%v%:	35.00	34.50	35.00	35.00
PVA粘合纤维					
	Dtex:	1.10	1.10	1.10	1.10
	总体上占混合物的%v%:	20.00	21.30	20.00	20.00
非织造织物 (隔板)					
	定量, g/m^2	24.10	24.50	26.00	23.50
	厚度 (12.5 mbar)	0.074	0.090	0.070	0.069
	透气性, $\text{Dm}^3/\text{sec}\cdot\text{m}^2$	51	60	46	52
	KOH(电解质)吸收 (g/m^2)	151	154	133	164
KOH(电解质)上水平(mm)					
(1分钟):	纵向	11	12	15	12
	横向	10	10	14	10
(10分钟):	纵向	32	32	43	32
	横向	27	29	38	29

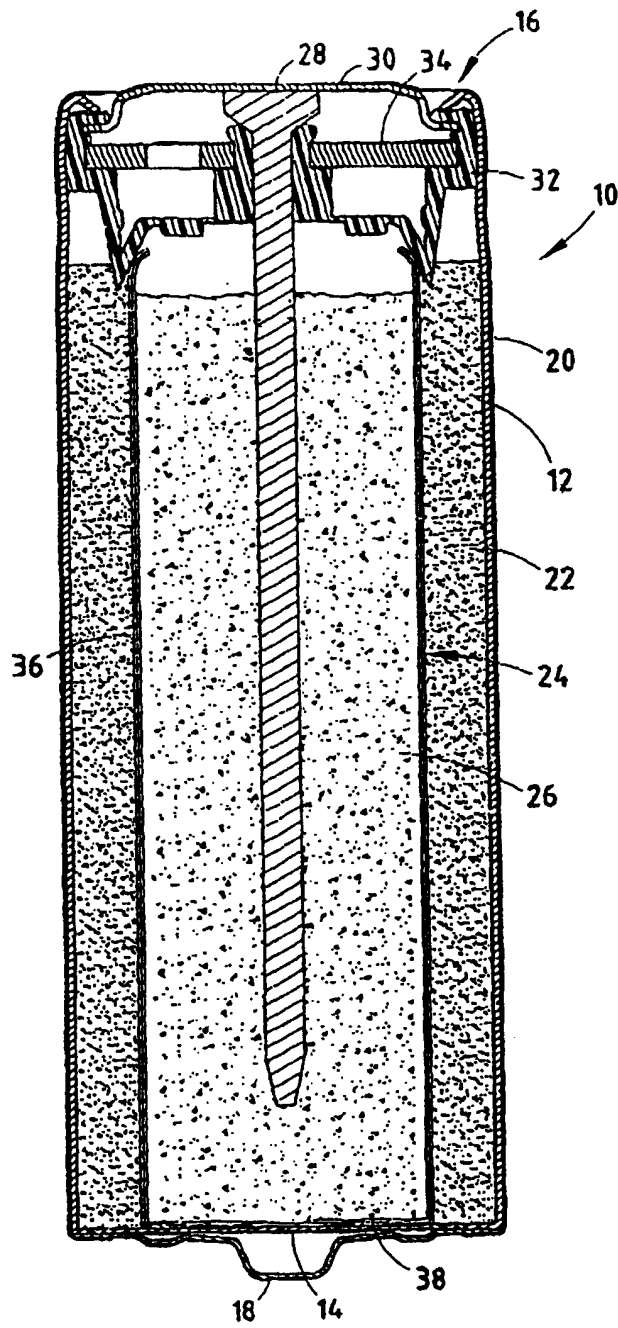


图 1