[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 4/70 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)
H01M 4/32 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00108695.2

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246920C

[22] 申请日 2000.5.19 [21] 申请号 00108695.2

[30] 优先权

[32] 1999.5.19 [33] JP [31] 138746/99

[32] 2000.1.20 [33] JP [31] 11853/00

[71] 专利权人 东芝电池株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 宫本邦彦 蛭间雅义 武沢学

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 章鸣玉

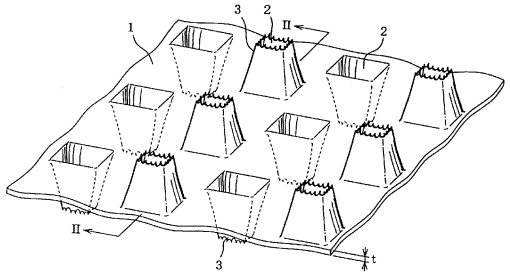
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

碱性二次电池用电极及碱性二次电池

[57] 摘要

本发明提供了电极合剂的保持性能良好、活性物质的利用率和电池放电特性得到提高的碱性二次电池用电极的集电基板，使用了该基板的电极和碱性二次电池。该集电基板在用粉末压延法制得的厚度(t)在 80μm 以下的金属粉末烧结体片状物的内侧面形成了多个开口，开口的边缘部分形成了上下方向突起的翅片部分。



1. 碱性二次电池用电极，它包括：

作为厚度在 80 微米以下的集电基板的金属粉末烧结体片状物，所述片状物的至少一面形成了多个开口，各开口的边缘部分形成了从所述片状物表面突起的翅片部分；和

包含活性物质的电极合剂，所述电极合剂涂布在集电基板的表面和翅片部分的内部。

2. 如权利要求 1 所述的碱性二次电池用电极，其中，翅片部分设在所述片状物的两个表面上。

3. 如权利要求 2 所述的碱性二次电池用电极，其中，所述的翅片部分交错设在所述片状物的两个表面上。

4. 如权利要求 1 所述的碱性二次电池用电极，其中，所述的翅片部分设在所述片状物的一个表面上。

5. 如权利要求 1 所述的碱性二次电池用电极，其中，所述的片状物是 Ni 粉末烧结体片状物。

6. 如权利要求 1 所述的碱性二次电池用电极，其中，前述电极合剂层中包含作为活性物质的被钴的高价氧化物覆盖的氢氧化镍粒子。

7. 如权利要求 1 所述的碱性二次电池用电极，其中，前述电极合剂层中包含作为活性物质的被钴化物覆盖的氢氧化镍粒子。

8. 如权利要求 1 所述的碱性二次电池用电极，其中，前述电极合剂层中包含作为活性物质的被金属镍覆盖的氢氧化镍粒子。

9. 碱性二次电池，所述电池中装配有权利要求 1 记载的碱性二次电池用电极。

碱性二次电池用电极及碱性二次电池

本发明涉及碱性二次电池用电极的集电基板、使用了该基板的碱性二次电池用电极、以及装配了该电极的碱性二次电池。更具体涉及能够以较低的价格制造、电极合剂的保持性良好、可发挥出适当的集电效率的新型集电基板，使用该集电基板制得的糊状物式电极，特别是糊状物式镍电极，装配了该电极的碱性二次电池，特别是镍氢二次电池。

以镍镉二次电池和镍氢二次电池为代表的碱性二次电池的正极(镍电极)包括烧结式和糊状物式两种。以下，对糊状物式镍电极的制造进行简单说明。

首先，用水混合作为活性物质的氢氧化镍粒子、在组装电池后的初期充电过程中形成导电性基体而显现导电性的一氧化钴等导电材料、以及羧甲基纤维素等粘合剂，调制出规定组成的粒稠状合剂(以下称为电极合剂)的糊状物。

然后，将该电极合剂糊状物直接涂布或填充入集电基板，干燥后再用轧辊压延来调整厚度，同时使干燥合剂变得致密，负载于上述集电基板。

这里的集电基板一般使用由微细连通孔形成的三维多孔发泡状金属多孔体的片状物，具体可使用发泡状 Ni 多孔体的片状物。使用这种金属多孔体片状物作为集电基板的理由是，填入分布于内部的连通孔中的电极合剂形成为被上述连通孔捕获的形态，可抑制电极合剂从集电基板脱落，这样所得镍电极的集电能力良好。

在制造大容量电池时，使用可以高密度填充电极合剂的上述金属多孔体片状物作为集电基板就很有效。但是，从其它方面来看存在下述问题。

首先，问题 1 是例如经常使用的 Ni 多孔体片状物，通常是依次对发泡聚氨酯树脂进行化学镀镍和电镀镍，在其骨架部分形成镀镍层，然后，进行热处理煅烧除去骨架部分的聚氨酯树脂来制造，这样价格较高。

在制造电极面积有所增加、并可大电流放电的大型电池时，由于集电基板(Ni 多孔体片状物)的使用量不可避免地增加，所以，电池的制造成本提高。

其他问题如下所述。

由于 Ni 多孔体片状物缺乏柔软性，所以，以 Ni 多孔体片状物为集电基板

制得的镍电极和贮氢合金负极组成圆筒型镍氢二次电池的情况下，在镍电极和贮氢合金负极间插入隔层重叠后卷成旋涡状电极群时，Ni 多孔体片状物有折损，其折损端划破隔层与负极接触，有时会引起短路。

由于上述原因，最近对可大电流放电的大型电池开始研究用廉价的冲孔金属或多孔金属网等二维片状物代替金属多孔体片状物作为集电基板使用，在其表面涂布电极合剂后干燥而制得涂布式电极。

由于上述涂布式电极只要在二维片状物表面涂布规定厚度的电极合剂再干燥即可制得，比使用金属多孔体片状物制作电极容易。但是，该涂布式电极具有以下问题。

问题 1 是，由于集电基板为二维片状物，所以，电极合剂和集电基板间的粘合力较弱，存在电极合剂容易从集电基板表面剥离的问题。以往使用三维网状结构的金属多孔体片状物时，由于电极合剂被三维金属多孔体片状物内的连通孔捕获，所以，不会发生电极合剂的脱落。

如果发生上述问题，则会导致制得的电极的容量减少和电阻增加。因此会导致装配的电池的放电容量减少和放电电压下降。通过增加电极合剂中的粘合剂量的比例可在一定程度上抑制上述问题的发生，但因增加的粘合剂的影响，会使活性物质的反应性降低，这样就很难使反应性降低的问题和电池的放电电压及放电容量间达到平衡。

问题 2 是，电极合剂中的活性物质为氢氧化镍粒子时，由于氢氧化镍粒子是非导电性的，所以，在集电基板表面形成的电极合剂层厚度方向上的离开集电基板的位置存在的氢氧化镍粒子和该集电基板间缺乏电子传导性。因此会发生活性物质利用率下降、集电效率下降、作为电极的电阻增大、放电电压和放电容量下降等问题。

使电极合剂中的导电材料量的比例增加可能会抑制上述问题的发生。但是，由于以往使用的氧化钴和氢氧化钴等导电材料在电池装配完毕后的初期充电过程中会形成导电性基体，所以在初期充电前，它们与氢氧化镍粒子一样，不显现导电性。因此，在初期充电后形成导电性基体的问题上，前述电极合剂和集电基板的粘合性及集电基板对电极合剂的捕获能力起到决定性的作用，而用二维片状物作为集电基板时与使用三维金属多孔体片状物有所不同，由于上述捕获能力不够充分，所以，很难形成理想的导电性基体，作为电极时无法避免容量下降的问题。

本发明的目的 1 是提供电极合剂的捕获能力良好、可发挥出理想的集电效率、与三维金属多孔体片状物相比制造成本非常低的碱性二次电池用集电基板。

本发明的目的 2 是提供能提高电极合剂中的活性物质利用率的糊状物涂布式碱性二次电池用电极。

本发明的目的 3 是提供装配有上述电极、可抑制大电流放电时电压下降的价格较低的碱性二次电池。

为了达到上述目的，本发明提供了以下组成的碱性二次电池用集电基板，即在厚度小于 80μm 的金属粉末烧结体片状物内侧面形成多个开口，前述开口的边缘部分形成了由金属粉末烧结体片状物表面突起的翅片部分。

具体来讲，是相邻的前述开口的边缘部分形成了由前述金属粉末烧结体片状物表面上下突起的翅片部分的集电基板，或者是由所有前述开口的边缘部分形成了由前述金属粉末烧结体片状物表面向同一方向突起的翅片部分的集电基板，提供了前述金属粉末烧结体片状物最好为利用粉末压延法制得的 Ni 粉烧结体片状物的集电基板。

此外，本发明提供了以在前述集电基板的两面或一面涂布电极合剂为特征的碱性二次电池用电极，最好是前述电极合剂中的活性物质为被钴的高价氧化物覆盖的氢氧化镍粒子或/及被钴化物覆盖的氢氧化镍粒子的碱性二次电池用电极。

本发明还提供了包含作为活性物质的被金属镍覆盖的氢氧化镍粒子的碱性二次电池用电极。

本发明进一步提供了以装入上述电极为特征的碱性二次电池。尤其是提供了前述金属粉末烧结体片状物为 Ni 粉烧结体片状物、正极为电极合剂中的活性物质为被钴的高价氧化物覆盖的氢氧化镍粒子或/及被钴化物覆盖的氢氧化镍粒子的电极、负极为贮氢合金电极的镍氢二次电池，以及正极是包含活性物质为被金属镍覆盖的氢氧化镍粒子的电极、负极是贮氢合金负极的镍氢二次电池。

图 1 是本发明的一例集电基板的部分立体图。

图 2 是沿图 1 的 II－II 线的剖面图。

图 3 是本发明的另一例集电基板的剖面图。

图 4 是粉末压延法的传送带简图。

首先，对本发明的集电基板进行说明。

图 1 是本发明的一例集电基板的部分立体图。图 2 是沿图 1 的 II－II 线的剖面图。

该集电基板由利用粉末压延法制得的金属粉末烧结体片状物构成。具体来讲，边调节供给量边向一对压延轧辊间送入粒径为 0.3～1μm 左右的金属粉末(例如镍粉)，用该压延轧辊连续制得规定厚度的压粉体片状物，再将该压粉体片状物送入调节至规定温度的惰性氛围气的烧结炉中，对金属粉末进行烧结就可制得片状物。另外，还可利用这对压延轧辊对烧结后的片状物进行热压延。

这种粉末压延法所用的设备较小且简单，只要进行一次压延一烧结工序就可接近理论密度，所以，能够制得致密性和柔软性都很好的片状物，因此，其制造成本与金属多孔体片状物等相比有了大幅度下降。

本发明的集电基板是对利用上述粉末压延法制得的金属粉末烧结体片状物 1 的整个表面进行机械加工，形成了后述的开口 2 和翅片部分 3。利用粉末压延法不能够制得较厚的片状物，由于有这样的限制，本发明的集电基板的厚度(t)在 80μm 以下，最好为 25～40μm。

集电基板(金属粉末烧结体片状物)1 的内侧面形成了多个开口 2，各开口 2 的边缘部分形成了翅片部分 3。开口的翅片部分 3 朝上下相反的方向突起。

在集电基板 1 的两面或一面涂布糊状电极合剂，使合剂干燥后，再进行轧辊压延等成型处理，将整个基板的厚度调整为规定厚度，制得本发明的电极。

该过程中，如图 2 的虚线所示，电极合剂涂布在集电基板 1 的表面(图 2 为两面)和翅片部分 3 的内部，在压延时对翅片部分 3 沿厚度方向挤扁，使电极合剂保持在集电基板内。

起到上述作用的开口 2 最好是在整个集电基板表面上呈交错网状分布。对开口 2 的平面形状无特别限定。可以是图中所示的四边形和与其相似的多边形，还可以是圆形和椭圆形等。

集电基板 1 的厚度一定时，如果开口 2 过小，则必然翅片部分 3 的高度(h)较低，这样不仅电极合剂的涂布量不够，且保持能力下降。另外，如果开口 2 过大，则集电基板 1 的强度下降，同时集电能力也有下降。在制作电极(群)时，不仅集电基板往往被破坏，也容易引起电极合剂的脱落和剥离。根据以上情况，如果集电基板 1 的厚度为 30～80μm，开口 2 为四边形，则其边长最好在 30～1000μm 的范围内。此外，如果相连开口间的间隔过长，则对涂布的电极

合剂的保持能力下降。如果间隔过短，则导致集电基板强度下降，同时也很难形成翅片部分 3，所以，间隔最好设定为 300～1500μm。

如前所述，翅片部分 3 起到使涂布的电极合剂保持在集电基板上的作用，同时，也可确保远离集电基板而存在的活性物质的电子传导性，即起到导电路径的作用。

上述情况下，如果翅片部分 3 的高度(h)过小，则电极合剂的涂布量不能够增多，这样制得的电极容量较小。

另一方面，高度(h)较高就是意味着开口 2 较大，这种情况下，虽说电极合剂的涂布量较多，能够制得高填充量的电极，可是电极合剂的集电能力下降，对应于高放电率的利用率下降。所以，翅片部分 3 的高度(h)最好设定在 50～1500μm 的范围内。

将电极合剂涂布在该集电基板上，干燥后例如用轧辊压延以调整厚度，就可制得本发明的电极。

制造的电极是以氢氧化镍粒子为活性物质的镍电极时，活性物质最好使用专利登记第 3040760 号的专利等中提到的氢氧化镍粒子，即非导电性氢氧化镍粒子表面被具有导电性的钴的高价氧化物覆盖的复合氢氧化镍粒子。此外，还可使用氢氧化镍粒子表面被氢氧化钴、一氧化钴等钴化物覆盖的粒子。也可使用两者的混合物。如果使用上述活性物质，则即使活性物质存在于远离集电基板表面的地方也能够确保其电子传导性，因此提高了活性物质的利用率。

制造的电极是以氢氧化镍粒子为活性物质的镍电极时，活性物质可使用以下制得的氢氧化镍粒子。

即，首先将以氢氧化镍为主成分的粒子浸在氢氧化钠水溶液等碱性水溶液中，使该粒子表面部分溶解。此时，粒子表面被 HNO_2^- 等配位粒子覆盖。

然后，在其中添加肼水合物($N_2H_2 \cdot H_2O$)等还原剂。

此过程中，进行了粒子表面的还原。其结果是，生成氢氧化镍粒子表面被具有导电性的金属 Ni 覆盖的复合氢氧化镍粒子。

该复合氢氧化镍粒子的表面导电性良好，所以，与前述被钴的高价氧化物覆盖的复合氢氧化镍粒子的情况相同，对提高活性物质的利用率有利。

以上对在金属粉末烧结体片状物两面具有突起的翅片部分的集电基板进行了说明，如图 3 所示，本发明的集电基板还可以是仅在金属粉末烧结体片状物 1 的一面上形成全部翅片部分 3 的基板。

本发明的电池是装入上述电极的电池。例如，如果上述电极是以上述复合氢氧化镍粒子为活性物质的镍电极，则活性物质的利用率提高，且由于能够抑制活性物质从集电基板剥离，所以，具有高容量，且能够抑制大电流放电时的电压降低。

实施例

(1)集电基板的制造

使用图 4 简单表示的装置，通过粉末压延法，制造 Ni 粉烧结体片状物。

首先，在滚筒 4a 和 4b 间有循环传送带，利用以 1.0m/分钟的速度运行的循环传送带 5,将装在漏斗 6 中的平均粒径为 0.5μm 的 Ni 粉 7 连续地送向下流侧，利用配置在下流侧的刮刀片 8 将粉末制成厚为 300μm 的粉末层后，从一对辊径相同的压延轧辊 9,9 间通过,沿上下方向以单位工件宽上的负荷约为 2.94×10^3N/mm 进行压延，制得压粉层。

然后，送入 Ar 氛围气的烧结炉 10 中，以 950℃的温度加热 5 分钟，制得烧结体片状物 1，将其从传送带 5 上剥离后，连续卷绕。所得烧结体片状物 1 的厚度平均值为 30μm。

接着，在烧结体片状物 1 上加工出具有表 1 所示一边的长度和高度的四边形开口 2 和翅片部分 3，以 0.5mm 的开口间隔、30%的开口率制得各种集电基板。

另外作为比较，准备具有平均孔径为 500μm 的连通孔、空隙率为 96%的发泡 Ni 片状物(厚度为 1.3mm)的集电基板。

(2)电极的制造

按照以下步骤调制两种电极合剂 A 和 B。

电极合剂 A：首先，在氧及碱性水溶液存在下的密闭型混合器中对以氢氧化镍为主成分的粒子和钴化物粒子进行热处理，同时进行搅拌和混合，调制出平均粒径为 10μm 左右的复合氢氧化镍粒子。该复合氢氧化镍粒子的氢氧化镍粒子表面被具有导电性的钴的高价氧化物覆盖。

在 100 重量份复合氢氧化镍粒子中混合入 0.25 重量份羧甲基纤维素、0.25 重量份聚丙烯酸钠、3 重量份聚四氟乙烯和 30 重量份水后，获得糊状物。

电极合剂 B：在由 90 重量%平均粒径为 10μm 的氢氧化镍粒子和 10 重量%平均粒径为 2μm 的一氧化钴粒子组成的 100 重量份混合粉末中混合入 0.25

重量份羧甲基纤维素、0.25 重量份聚丙烯酸钠、3 重量份聚四氟乙烯和 30 重量份水后，获得糊状物。

电极合剂 C：将以氢氧化镍为主成分的粒子浸泡在氢氧化钠水溶液中，使其表面部分溶解，然后，添加肼水合物($N_2H_2 \cdot H_2O$)使粒子表面还原，获得表面被金属 Ni 覆盖的复合氢氧化镍粒子。

在 100 重量份复合氢氧化镍粒子中混合入 0.25 重量份羧甲基纤维素、0.25 重量份聚丙烯酸钠、3 重量份聚四氟乙烯和 30 重量份水后，获得糊状物。

以表 1 所示形态将电极合剂 A、B 和 C 涂布于集电基板后，在 100℃的温度下进行 10 分钟的干燥处理，以 6.86×10^3N/mm 左右的单位工件宽度的负荷用轧辊进行压延，获得约为 0.5mm 的镍电极。这些镍电极的理论容量都被调整为 1600mAh 左右。

(3)电池的装配

首先，机械粉碎组成为 $LmNi_{4.0}Co_{0.4}Al_{0.3}$ 的贮氢合金，获得平均粒径为 35μm 的合金粉末，在 100 重量份合金粉末中混合入 0.5 重量份聚丙烯酸钠、0.125 重量份羧甲基纤维素、1.5 重量份(固形组分换算)聚四氟乙烯的悬浮液、1 重量份的炭黑和 30 重量份的水后，获得负极合剂糊状物。然后，将该糊状物涂布于开口率为 60%的冲孔 Ni 片状物上，在 100℃的温度下进行 15 分钟的干燥处理，再以 5.88×10^3N/mm 左右的单位工件宽度的负荷用轧辊进行压延，获得厚度约为 0.4mm 的贮氢合金电极。

在该贮氢合金电极和前述镍电极间放置进行了亲水化处理的聚丙烯无纺布后卷起制得电极群。将该电极群装入电池外壳中，再注入以氢氧化钾水溶液为主的电解液，封口，制得 4/5A(标称容量 1500mAh)的圆筒型镍氢二次电池。

(4)电池的特性评估

首先，在 25℃的温度下以 0.5C 的电流对各电池进行 150%深度的充电，再以 0.5C 的电流放电至 1V。

然后，以 0.1C 的电流进行 150%深度的充电，再以 0.2C 的电流放电至 1V，测定此时的放电容量，由该值和理论容量之比算出活性物质的利用率(%)。

另外，分别以 1C、$-\Delta V$ 和 1C、1V 停止作为一次循环对各电池进行充电和放电，测定第 400 次循环后的放电容量。

以上结果汇总如表 1 所示。此外，算出上述各电池电极中的集电基板的制造成本，将比较例的集电基板(发泡 Ni)的制造成本定为 100，本发明的集电基

板的制造成本的相对值也列于表 1。

以上结果汇总列于表 1。

表 1

	集电基板		镍电极		特性		集电基板的制造成本(相对值)
	开口的一边的长度(mm)	翅片部分的高度(mm)	所用电极合剂的种类	涂布面	活性物质利用率(%)	第 400 次循环后的放电容量(mAh)	
实施例 1	0.7	1.2	电极合剂 A	集电基板的两面	105	1546	30
实施例 2	0.7	1.2	电极合剂 A	集电基板的一面	102	1482	30
实施例 3	1.3	1.4	电极合剂 A	集电基板的两面	99	1380	30
实施例 4	1.1	1.7	电极合剂 A	集电基板的两面	98	1358	30
实施例 5	0.7	1.2	电极合剂 B	集电基板的两面	96	1303	30
实施例 6	0.7	1.2	电极合剂 B	集电基板的一面	92	1249	30
实施例 7	0.7	1.2	电极合剂 C	集电基板的两面	108	1607	30
比较例	发泡 Ni 片状物		电极合剂 B	整个集电基板	105	1531	100

从表 1 可明显看出

(1)首先，使用了本发明的集电基板的电池与以往的使用发泡 Ni 的电池相比有着毫不逊色的特性。集电基板的制造成本大幅度下降(约为 1/3)，所以，与以往相比，通过使用这种集电基板可大幅度降低成本，制得特性依然良好的电池。

(2)此外，比较实施例 4 和实施例 1 可明显看出，如果开口较大、且翅片部分过长，则电池特性有恶化的倾向，比较实施例 3 和实施例 1 可明显看出，开口较大也会对电池特性造成不良影响。

(3)比较实施例 1、实施例 5 和实施例 7 可明显看出，即使使用同样的集电基板，如果涂布的电极合剂中的活性物质为表面被具有导电性的钴的高价氧化物或金属 Ni 覆盖的复合氢氧化镍粒子，则活性物质的利用率将会大幅度提高，充放电循环寿命也会大幅度提高。

从以上事实可看出，本发明的集电基板和复合氢氧化镍粒子组合使用极有

效。

即使本发明的集电基板是二维的片状物，也可使电极合剂具有良好的保持性，并可使活性物质具有良好的集电效率，所以，使用这种集电基板，能够提高活性物质的利用率，使电池的放电特性得到提高。

由于集电基板是用粉末压延法制得的，所以，与以往的发泡金属多孔体相比，制造成本极为低廉，而且，其柔软性良好，所以，在制造时很难发生短路现象。此外，与以往的电池相比，能够以较低的成本制得特性不比以往逊色的电池，工业价值极大。

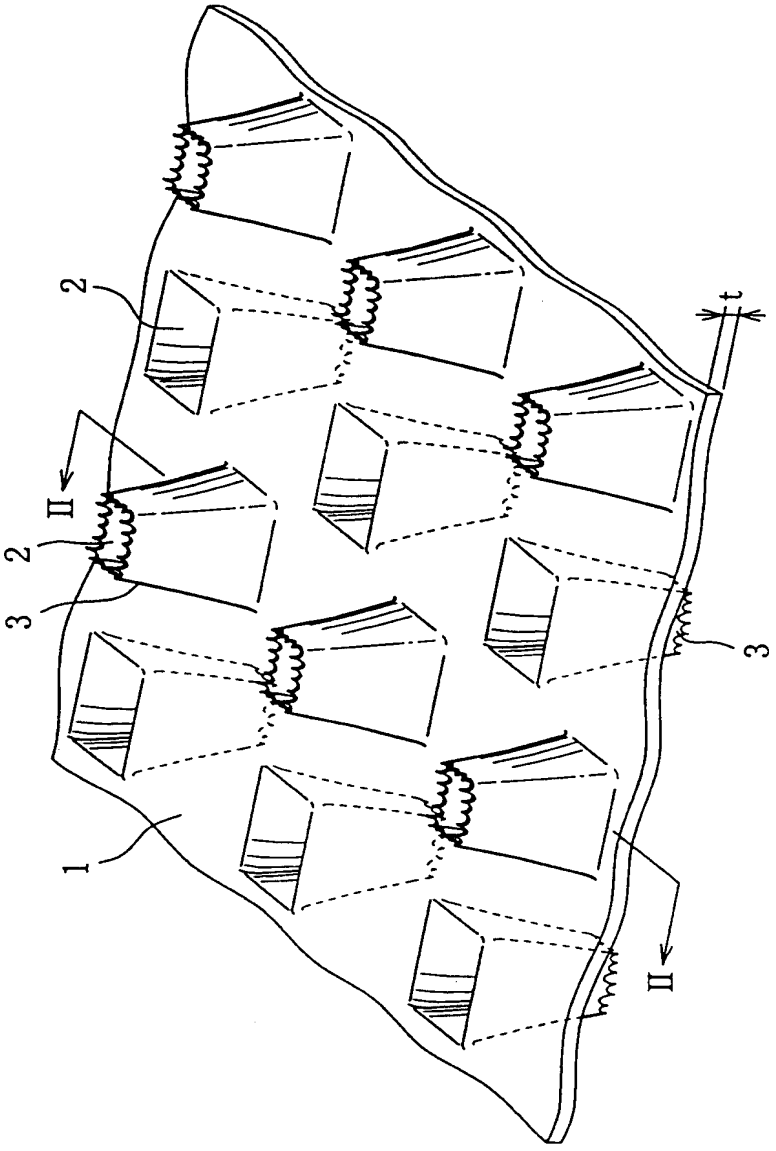


图 1

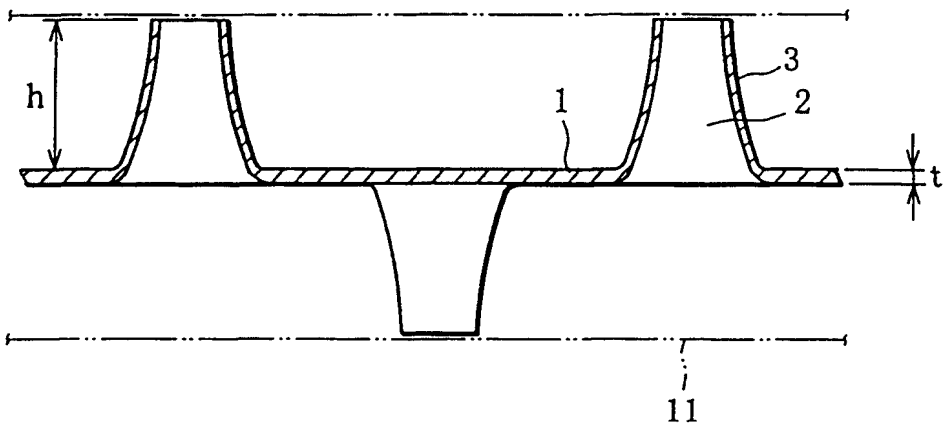


图 2

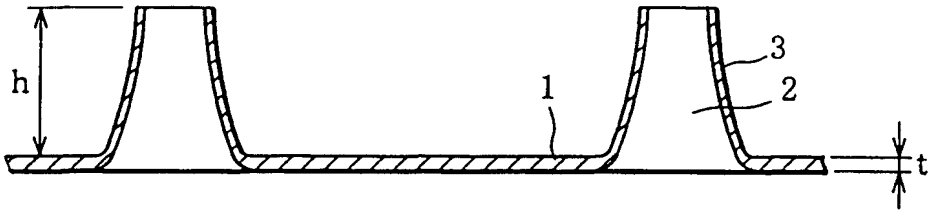


图 3

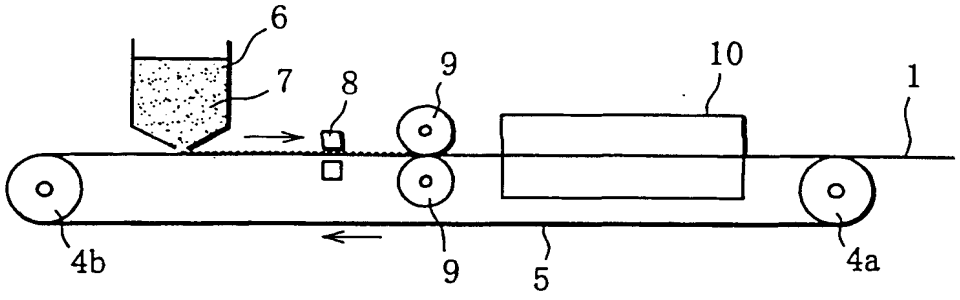


图 4