



# [12] 实用新型专利说明书

[21] ZL 专利号 02272291.2

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 2570999Y

[22] 申请日 2002.08.06 [21] 申请号 02272291.2

[73] 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路比亚迪工业园

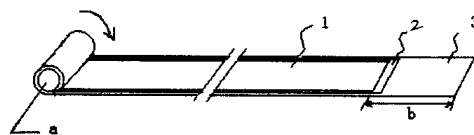
[72] 设计人 李 维 刘宏兵 王传福

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 实用新型名称 碱性二次电池

[57] 摘要

本实用新型涉及的碱性二次电池，包括正极、负极、电解液、隔膜及金属外壳，所述正极或负极中反应效率较低区域的活性物质的量减小，反应效率较高区域的活性物质的量增大；尤其对于所述的正极、隔膜、负极叠置后卷绕成涡卷状电极组，优选减小在卷绕开始处内侧及与圆形金属外壳相接触的一侧的电极区域的活性物质的量；由于去掉了反应效率低的区域，对于负极实际有效容量影响不大，但增加了电池内部可以利用的空间，可以使电池容量增加，而电池循环性能未受影响，同时，电池的充电内阻及内压均有所降低，并具有操作简便、成本较低等特点。



1、 一种碱性二次电池，包括正极、负极、电解液、隔膜及金属外壳，其特征在于：所述正极或负极中反应效率较低区域的活性物质的量减小，反应效率较高区域的活性物质的量增大。

2、 根据权利要求1所述的碱性二次电池，其特征在于：所述的正极、隔膜、负极叠置后卷绕成涡卷状电极组的卷绕开始处内侧的电极区域的活性物质的量减小，反应效率较高区域的活性物质的量增大。

3、 根据权利要求1或2所述的碱性二次电池，其特征在于：所述的正极、隔膜、负极叠置后卷绕成涡卷状电极组与圆形金属外壳相接触的一侧的电极区域的活性物质的量减小，反应效率较高区域的活性物质的量增大。

## 碱性二次电池

### 技术领域

本实用新型涉及一种碱性二次电池，尤其涉及通过改变活性物质分布状态制备的电极。

### 背景技术

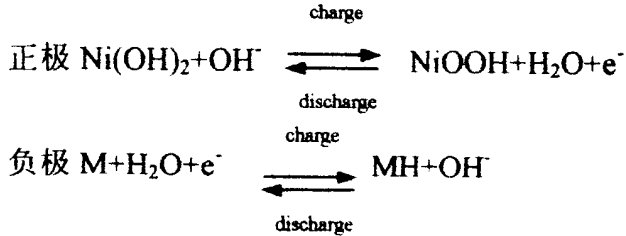
随着便携式用电器及电动工具的广泛应用，人们对作为上述器件备用电源的二次电池的容量要求越来越高。从最初的烧结式电极，到现在广泛应用的发泡式电极和粘结式电极，电极中活性物质所占比例不断提高，电极的体积比容量提高了很多，相应地，电池容量逐步提高。正极活性物质粒子从最初在烧结式电极中通过化学反应沉积，到现在广泛采用的球形氢氧化镍，电极中活性物质堆积密度提高，从而增加了填充密度，提高了电池容量。而电极活性物质微观结构的改进，使得活性物质的利用率不断提高，也使得电池的高容量化成为可能。

提高二次电池的容量主要通过两种途径：一是在特定的电池尺寸内，尽可能地扩大电池容器内的空间，同时，减少与充放电反应无直接关系的材料及部件的体积，尽可能多地填充参与反应的正极及负极活性物质；二是采用各种方法，改进原材料，改进制作工艺，尽可能提高正负极活性物质的放电容量及利用率，通常有：改进正、负极活性物质结构，提高正、负极活性物质利用率，导电剂及其它各种助剂的添加，改善活性物质的分散性等。

相对于通过采用新材料或提高活性物质利用率来提高电池容量的方法来说，采用第一种方法来提高电池容量具有操作简便，成本低等特点。

对于碱性二次电池来说，正负极反应中涉及到离子的传递过程。以镍氢电池为例，充电时，碱液中  $\text{OH}^-$  向正极移动，中和正极表面的  $\text{H}^+$ ；而水合  $\text{H}_3\text{O}^+$  向负极移动，中和通过外电路到达负极的电子。在正极附近由于  $\text{OH}^-$  的消耗而形成局部  $\text{H}^+$  富集区，而在负极附近则相应地形成局部  $\text{OH}^-$  富集区。由于隔膜的存在， $\text{OH}^-$  及  $\text{H}^+$  可穿过隔膜到达正极及负极，这样可维持整个体系 pH 值的稳定，使充电反应平稳进行。放电时的情况与充电时类似。由于  $\text{H}^+$

及 OH<sup>-</sup>是在正负极间来回穿梭运动，这样可以理解，正极与负极间的距离对于反应效率有较大影响，当正极与负极正向相对时极间距离较近，反应效率较高，而远离时反应效率较低，以如下反应式表示电池的充、放电过程：



以卷绕式电池为例，在卷绕式电池制作中，是将正极片与负极片上下叠放在一起，中间夹以隔膜卷绕成一圆柱形涡卷状极片组，然后将此圆柱形涡卷状极片组装入圆形电池外壳中，再经注碱液，封口等工序制作而成。对于通常的镍氢、镍镉等二次电池，上述圆柱形涡卷状极片组卷绕开始一端内侧一般为负极片，而最外周与外壳相接触的也为负极片。

对于卷绕式电池，其涡卷状极片组中卷绕开始一端内侧的负极片和最外周与外壳相接触的负极片，由于没有相应的正极片与之相对，其反应效率较低，而方型电池的最外层极片的与外壳相接触的最外侧面的反应效率较低，即在碱性二次电池内部各处的电极反应具有不均匀性的特点。

#### 实用新型内容

本实用新型目的在于提供一种碱性二次电池，通过改变活性物质分布状态，提高活性物质的填充量及利用率，从而能够有效提高电池容量。

本实用新型的一种碱性二次电池，包括正极、负极、电解液、隔膜及金属外壳，所述正极或负极中反应效率较低区域的活性物质的量减小，反应效率较高区域的活性物质的量增大。

尤其对于所述的正极、隔膜、负极叠置后卷绕成涡卷状电极组，优选减小在卷绕开始处内侧的电极区域的活性物质的量，增大反应效率较高区域的活性物质的量。

尤其对于所述的正极、隔膜、负极叠置后卷绕成涡卷状电极组，优选减小在与圆形金属外壳相接触的一侧的电极区域的活性物质的量，增大反应效率较高区域的活性物质的量。

因此，对于上述之低反应效率区域所附活性物质进行部分或全部刮去，将节省得来的电池内部容间用于增加正极片的容量。这样，由于去掉了反应效率低的区域，对于负极实际有效容量影响不大，但增加了电池内部可以利用的空间，可以使电池容量增加。而电池循环性能未受影响，同时，电池的充电内阻及内压均有所降低，并具有操作简便、成本较低等特点。

#### 附图说明

图 1 为本实用新型的碱性二次电池的涡卷状极片组中卷绕状态图；

图 2 为图 1 所示的涡卷状极片组中外层极片及活性物质刮除部分示图；

图 3 为本实用新型的实施例与比较例循环性能比较图。

#### 具体实施方式

##### 实施例一：

镍正极的制作：将球形氢氧化镍 95 份、氧化亚钴 5 份与 CMC 溶液混合成糊状浆料，填充到发泡镍基体中，经干燥、辊压、裁切，制成尺寸为 86mm×42mm×0.69mm 的正极 1，如图 1 所示，正极中含活性物质总量为 7.35g；

贮氢合金负极的制作：将 MmNi5 贮氢合金与 CMC 溶液及水一起混合成糊状浆料，涂布到厚度为 0.045mm 的穿孔镀镍钢带上，经干燥、刮料、辊压、裁切，制成尺寸为 120mm×42.5mm×0.32mm 的负极片 3，如图 1 所示。其中在负极片沿长度方向的一端经刮料形成尺寸为 8mm×42.5mm×0.18mm 的刮料区，表示在如图 1 中卷芯的内侧面 a 或图 2 的上侧面 a，负极中含活性物质总量为 9.0g；

电池制作：如图 1 所示，在镍正极 1 和贮氢合金负极 3 中间夹以隔膜 2，然后卷绕成涡卷状极片组，将此极片组装入圆形金属外壳，经注液、封口，制成标称容量为 1700mAh 的 AA 型镍-金属氢化电池。在上述涡卷状极片组中，刮料区位于负极片 3 卷绕体第一周内侧面 a，涡卷状极片组中心部位在直径为 2.8mm 的空隙。

##### 实施例二：

镍正极的制作：同实施例一，但所制成的极片尺寸为 86mm×42mm×0.73mm 的正极片 1，正极中含活性物质总量为 7.6g；

贮氢合金负极的制作：同实施例一，但所制成的极片尺寸为  $125\text{mm} \times 42.5\text{mm} \times 0.32\text{mm}$  的负极片 3。其中在负极片沿长度方向的一端经刮料形成尺寸为  $40\text{mm} \times 42.5\text{mm} \times 0.18\text{mm}$  的刮料区，表示在如图 1 中卷芯的外侧面 b 或图 2 的下侧面 b，负极中含活性物质总量为 8.2g；

电池制作：同实施例一，但负极刮料区位于负极片 3 卷绕体最后一周与金属外壳相接触的外侧面 b。

实施例三：

镍正极的制作：同实施例一，但所制成的极片尺寸为  $86\text{mm} \times 42\text{mm} \times 0.74\text{mm}$  的正极片 1，正极中含活性物质总量为 7.85g；

贮氢合金负极的制作：同实施例一，但所制成的极片尺寸为  $125\text{mm} \times 42.5\text{mm} \times 0.32\text{mm}$  的负极片 3。其中在负极片沿长度方向的一端经刮料形成尺寸为  $40\text{mm} \times 42.5\text{mm} \times 0.18\text{mm}$  的刮料区一，表示在如图 1 中卷芯的内侧面 a 或图 2 的上侧面 a，另一端经刮料形成尺寸为  $8\text{mm} \times 42.5\text{mm} \times 0.18\text{mm}$  的刮料区二，表示在如图 1 中卷芯的外侧面 b 或图 2 的下侧面 b。负极中含活性物质总量为 8.2g，负极中含活性物质总量为 8.0g；

电池制作：同实施例一，但负极刮料区一位于负极片 3 卷绕体最后一周与金属外壳相接触的负极片外侧面 b 及负极刮料区二位于负极片 3 卷绕体第一周负极片内侧面 a。

比较例：

镍正极的制作：同实施例一，但所制成的极片尺寸为  $86\text{mm} \times 42\text{mm} \times 0.68\text{mm}$  的正极片，正极中含活性物质总量为 7.20g；

贮氢合金负极的制作：同实施例一，但所制成的极片尺寸为  $120\text{mm} \times 42.5\text{mm} \times 0.32\text{mm}$  的负极片，无刮料区。负极中含活性物质总量为 9.4g；

电池制作：除负极片无刮料区外，余同实施例一。

由于上述电池中涡卷状电极体高度一定，因此其截面积可以用来表征涡卷状电极体的体积，从而可以根据涡卷状电极体的截面积来判断电池装配过程的难易程度。由于隔膜及涡卷状电极组中心部空隙一定，因此，涡卷状电极组中正负极的截面积之和可代表涡卷状电极体的截面积，实施例与比较例的

正负极截面积计算结果如：

表 1

电 池	$S_{正}(mm^2)$	$S_{负}(mm^2)$	$S_{正+负}(mm^2)$
实施例一	59.34	37.28	96.62
实施例二	61.78	34.40	96.18
实施例三	63.64	33.28	96.92
比 较 例	58.48	38.40	96.88

由表 1 可见，各实施例及比较例的电池，其涡卷状电极体的截面积相近，因此可以认为以上电池其装配比一致

电池性能测试：

放电容量测试：将实施例及比较例电池以 170mA 充电 16 小时，搁置 1 小时，然后以 340mA 放电至电压为 1.0V。放电容量比较结果见：

表 2

电 池	实施例一	实施例二	实施例三	比较例
放电容量(mAh)	1730	1800	1825	1700

循环性能测试：将实施例及比较例电池以 1700mA 充电 75 分钟， $-\Delta V=10mV$ ，搁置 15 分钟，然后以 1700mA 放电至电压为 1.0V。循环 500 次。结果见图 3 所示：

充电态内阻测试：将实施例及比较例电池以 340mA 放电到 1.0V，再用 170mA 充电 16 小时，在环境温度为  $20\pm 5^{\circ}C$  下搁置 1 小时，用交流内阻测试仪测电池的充电态交流内阻，充电态内阻比较结果如：

表 3

电 池	实施例一	实施例二	实施例三	比较例
充电内阻 ( $m\Omega$ )	20.0	18.5	18.4	20.2

充电内压测试：将上述活化后的镍氢电池以 340mA 放电到 1.0V，再用 1000mA 充电 4 小时，充电过程中测试电池的内部压力，充电至 4 小时电池内

部压力，充电内压比较结果如：

表 4

电池	实施例一	实施例二	实施例三	比较例
内压 (MPa)	2.3	1.9	1.8	2.5

可见，在维持电池装配比不变的情况下，使电池放电容量获得较大提高，而电池循环性能未受影响，同时，电池的充电内阻及内压均有所降低。

以上实施例是以镍-金属氢化物为例进行说明，但并不限于此，实际上对于其它碱性二次电池，如：镍-镉 电池、镍-锌电池等也同样适用。

以上实施例是以圆形 AA 型电池说明，但并不限于此，只要根据上述构思，对于其它型号电池，如 AAA 型、AAAA 型、Sc 型、D 型、或方形电池等也同样适用。



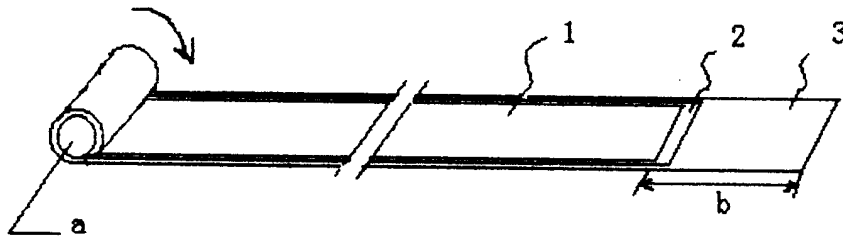


图 1

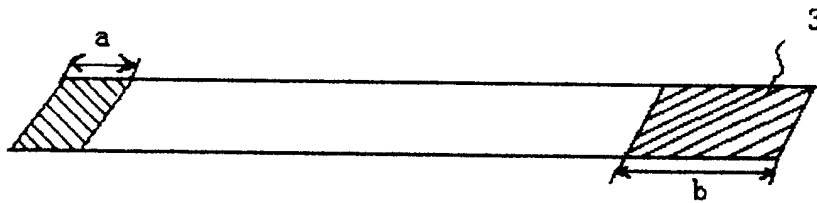


图 2

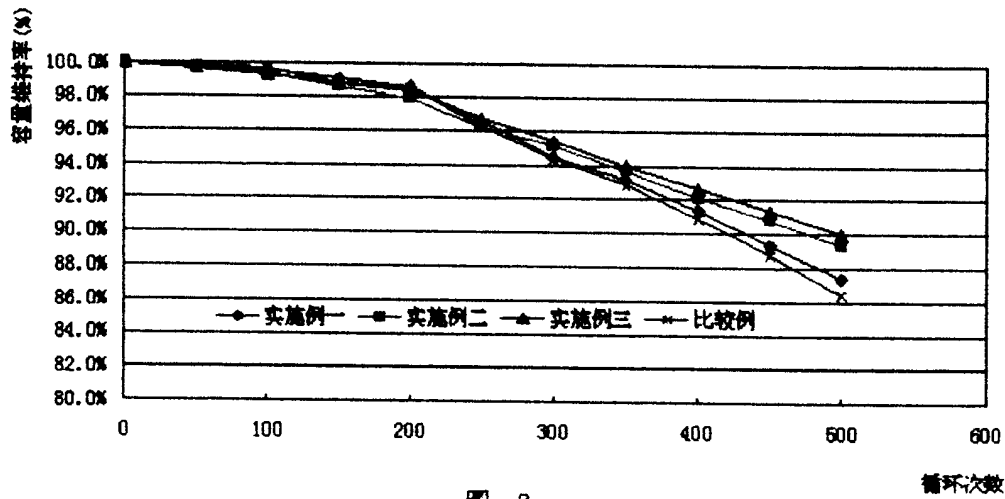


图 3