

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/26

H01M 4/32

H01M 4/52

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96107331.4

[45]授权公告日 2002 年 7 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1087508C

[22] 申请日 1996.4.11

[21] 申请号 96107331.4

[30] 优先权

[32]1995.4.11 [33]JP [31]85431/95

[32]1995. 10. 12 [33]JP [31]264197/95

[73]专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 安冈茂和 寺坂雅行 武藤丰茂

[56]参考文献

EP 0462889A 1991. 12. 27 H01M4/52

JP 6 - 140037A 1994. 5.20 H01M4/32

審査員 田 宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

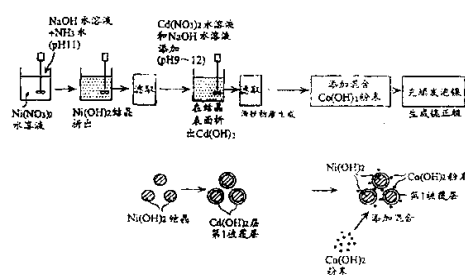
代理人 叶恺东 王忠忠

权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图页数 14 页

[54]发明名称 碱性蓄电池用镍电极的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种镍活性物质的利用率高、电极膨胀所引起的循环特性下降少的高容量碱性蓄电池。为此在分散了氢氧化镍粒子的溶液中注入溶解了Ⅱ族元素的溶液和碱性水溶液,以便把pH值维持为9~12,在粒子表面上形成由Ⅱ族元素的化合物构成的第1沉积层,从而制成活性物质。本发明的第2个目的是通过在沉积了钴的镍活性物质中抑制伴随充放电循环的钴向氢氧化镍粒子内扩散而提供一种高容量长寿命的碱性蓄电池。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种碱性蓄电池用镍电极的制造方法，包括如下工序：

活性物质制作工序：

包括第 1 沉积步骤：

在分散了氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子的溶液中注入溶解了规定量的 II 族元素的溶液和碱性溶液，同时调节各溶液的注入量把分散溶液的 PH 值维持为 9~12；使分散溶液中的氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子的周围析出 II 族元素的化合物，再在前述粒子表面上形成由 II 族元素的化合物构成的第 1 化合物层；

第 1 沉积步骤中析出的 II 族元素化合物的重量是氢氧化镍的重量的 0.5%~10%；

活性物质保持工序：

把所制成的活性物质保持在活性物质保持体中。

2. 根据权利要求 1 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤中所用的 II 族元素是从镉、锌、镁构成的群组中选出的一种或两种以上的元素。

3. 根据权利要求 1 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤中所用的溶解 II 族元素化合物的溶液是从硫酸盐，硝酸盐，氯化物，硫酸铵盐，硝酸铵盐，盐酸铵盐的溶液群组中选出的至少一种溶液。

4. 根据权利要求 1 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤所用的碱性溶液是从氢氧化钠水溶液，氢氧化钾水溶液，氢氧化锂水溶液和氨水的群组中选出的至少一种溶液。

5. 根据权利要求 1 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤

中，在分散了氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子的溶液中存在氨水或氨水化合物而进行析出。

6. 根据权利要求 5 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤中，在溶解了 II 族元素化合物的溶液或碱性溶液中、或者同时向分散溶液中加入的溶液中存在氨水或氨水化合物。

7. 根据权利要求 6 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤中所用的同时向分散溶液中加入的溶液是从氨水，硫酸铵水溶液，硝酸铵水溶液，氯化铵水溶液的群组中选出的至少一种溶液。

8. 根据权利要求 1 的制造方法，其特征在于，活性物质制作工序还具有在有第 1 沉积步骤形成的第 1 化合物层上形成以钴化合物为主要成分的第 2 化合物层的第 2 沉积步骤。

9. 根据权利要求 8 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤和第 2 沉积步骤中，沉积得使第 1 化合物层和第 2 化合物层的全重量是氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子重量的 3%~25%。

10. 根据权利要求 8 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤和第 2 沉积步骤中，沉积得使第 1 化合物层的重量是第 2 化合物层的重量的 0.5%~50%。

11. 根据权利要求 8 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤中所用的前述 II 族元素是从镉、锌、镁构成的群组中选出的一种或两种以上的元素。

12. 根据权利要求 8 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步骤中所用的溶解 II 族元素化合物的溶液是从硫酸盐，硝酸盐，氯化物，硫酸铵盐，硝酸铵盐，盐酸铵盐的溶液群组中选出的至少一种溶液。

13. 根据权利要求 8 的制造方法，其特征在于，第 1 沉积步

驟中所用的碱性溶液是从氢氧化钠水溶液，氢氧化钾水溶液，氢氧化锂水溶液和氨水的群组中选出的至少一种溶液。

说明书

碱性蓄电池用镍电极的制造方法

本发明涉及碱性蓄电池以及碱性蓄电池用的非烧结式镍电极的制造方法，特别是涉及非烧结式镍电极中用的活性物质的改进。

把氢氧化镍作为活性物质的镍电极正在被广泛地用作镍镉蓄电池、镍氢蓄电池等的碱性蓄电池的正极。作为这种镍电极，除原来多用的烧结式电极之外，还有众所周知的非烧结式电极，非烧结式电极的优点是能使活性物质的充填密度大，所以容易使电池高容量化。

非烧结式的镍电极的制造方法是先制作以氢氧化镍为主要成分的镍活性物质，再把它充填并保持在发泡镍等基体中或做成糊状保持在多孔金属内。

可是，通常，在镍电极中所存在的问题是由于伴随充放电的进行生成 γ -氧氢氧化镍，从而使电极的导电性下降，活性物质脱落而使容量降低。

为此，如下所示，提出了与原来不同的在氢氧化镍中添加锌之类的化合物的技术。

①日本公开专利JP-A-5-182662中披露了把氢氧化镍和锌、镉

或镁等共析成为固溶体，再把它作为活性物质的技术(以下把这种方法称为固溶体化法)。

采用这种技术时,锌等能够进入到氢氧化镍的晶格内,从而能使氢氧化镍结晶内的质子移动的自由度增加,所以能够抑制 γ -一氧氢氧化镍的生成。

但是,要用这种技术来充分抑制 γ -一氧氢氧化镍的生成时,必须添加多量的锌,而且会减少有助于这种电化学反应的氢氧化镍量。因此,其缺点是不利于提高电极的高能量密度化。

②日本公开专利JP-A-3-77272、3-77273中披露了利用机械冲击力把锌化合物粉末或镉化合物粉末固定到氢氧化镍粒子表面的技术(以下把这种方法称为机械固定法)。

用这种技术,经固定化的锌等存在于与电解液接触的活性物质粒子的表面发挥其功能,所以与均匀分散在整个活性物质中的固溶体化法相比较,其优点是能够用少的添加量高效率地发挥其效果。

但是,因为很难把锌粉末等均匀地固定于各个氢氧化镍粒子上,所以,从各个粒子着眼来观察沉积量的情况下,固定量有大的离散,而且所形成的沉积层本身也呈不均匀的斑状,这种情况是不可避免的。因此,不能达到锌等添加量的相应的效果。另外,由于是采用机械固定,所以锌粉末等不能完全紧密地帖服于氢氧化镍表面,粒子表面生成凹凸,外观就变成多孔的粒子,使体积密度变小。所以,所存在的问题

是难以达到电极的高能量密度化。

③对此,日本公开专利JP-A -3-274666、3-192657、6-140037、JP-A -5924062中披露了在氢氧化镍粒子表面上析出锌或镉等的化合物的技术(以下把这种在表面上析出的方法称为析出沉积法)。

用析出沉积法制作的镍活性物质与用固溶体法制作的活性物质相比较,锌等处能够在能够最有效地发挥其功能的部位,即活性物质的表面,来发挥其能力,所以,与添加量的关系是效率高。而且,与机械固定法相比,其优点是能够均匀地添加在活性物质表面上。

但是,上述的文献中所记载的析出沉积法的制法是把氢氧化镍在锌等的酸性盐溶液中浸渍后,再在碱溶液内进行中和(这样的制造方法称为中和法),用这种方法制作的镍活性物质不能说具有充分的抑制 γ -氧氢氧化镍的生成的效果。

另外,非烧结式镍电极的其他缺点是由于与烧结式基板相比导电性差,所以活性物质的利用率低。为了提高活性物质的利用率,公知的方法是像日本公开专利JP-A -62-222566和JP-A -62-234867中所披露的那样,是在氢氧化镍粒子表面或以氢氧化镍为主要成分的粒子表面上沉积导电性良好的钴化合物层。按照这种方法,可以用比较少的钴化合物的添加量得到高的活性物质利用率。

但是,这种方法存在的问题是伴随着电池的充放电循环的过

程，表面上所沉积的钴逐渐向氢氧化镍粒子内扩散，所以不能长期维持由钴的添加而得到的氢氧化镍粒子表面导电性提高的效果，从而随充放电循环的进行，电池的容量大幅度地下降。

本发明的第 1 个目的是提供一种镍活性物质的利用率高、电极膨胀所引起的循环特性下降少的高容量碱性蓄电池和一种碱性蓄电池用镍电极的制造方法。

本发明的第2个目的是通过在沉积了钴的镍活性物质中抑制伴随充放电循环使钴向氢氧化镍粒子内扩散而提供一种高容量长寿命的碱性蓄电池和一种碱性蓄电池用镍电极的制造方法。

为实现上述的第1个目的，按照本发明的碱性蓄电池用镍电极的制造方法包括如下步骤：

活性物质的制作工序：

包括第1沉积步骤：

在分散了氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子的溶液中注入溶解了规定量的Ⅱ族元素的溶液和碱性溶液，同时调节各溶液的注入量把分散溶液的PH值维持为9～12；使分散溶液中的氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子的周围析出Ⅱ族元素的化合物，再在前述粒子表面上形成由Ⅱ族元素的化合物构成的第1化合物层；

活性物质保持工序：

把所制成的活性物质保持在活性物质保持体中。

按照本发明的碱性蓄电池，其正极的活性物质具有氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子和在前述粒子的表面上形成

的第1沉积层;前述的第1沉积层是维持分散有前述粒子的Ⅱ族元素的溶液为PH 9 ~ 12而析出Ⅱ族元素所形成的致密的Ⅱ族元素化合物层。

本发明者等人发现用中和法形成锌或镉等的化合物的沉积层的情况下,沉积层的均匀性不好,因此不能充分达到抑制 γ -氧氢氧化镍的生成的效果。

而且,在着重于对形成Ⅱ族元素化合物(镉,锌,镁等的化合物)的沉积层的研究中,还发现维持分散有氢氧化镍粒子的溶液的PH值为9 ~ 12的同时加入溶解了Ⅱ族元素的溶液和碱性溶液的方法能够在氢氧化镍粒子的表面上形成均匀致密的沉积层,并实现了本发明。

按照这种方法能形成致密的沉积层被认为是由于Ⅱ族元素的析出是在氢氧化镍粒子的表面附近缓慢且连续地进行。

另一方面,用中和法,由于析出急剧地进行,所以不能形成均匀致密的沉积层。从抑制 γ -氧氢氧化镍的生成和活性物质的利用率来看,最好把Ⅱ族元素化合物的沉积量控制在相对氢氧化镍为0.5 ~ 10% (重量)。

Ⅱ族元素化合物的沉积层可以用从Ⅱ族元素的硫酸盐、Ⅱ族元素的硝酸盐、Ⅱ族元素的氯化物、Ⅱ族元素的硫酸铵盐、Ⅱ族元素的硝酸铵盐、Ⅱ族元素的氯酸铵盐构成的组群中所选出的物质的溶液来形成。这时,能较好地抑制 γ -氧氢氧化镍的生成,而且活性物质内的硫酸根,硝酸根,盐酸根等的残留量也极

少。

本发明者等人还发现如果析出Ⅱ族元素化合物时,在反应液中存在氨类(氨水或氨化合物)时,由于形成Ⅱ族元素的铵络合物,从而析出能以更稳定的状态缓慢地进行,使之形成更均匀致密的沉积层。

在形成Ⅱ族元素化合物的致密的沉积层时,抑制 γ -氧氢氧化镍的生成的原因是在充放电时防止了碱金属或水侵入氧氢氧化镍的结晶内部。

在形成Ⅱ族元素化合物的致密的沉积层时,活性物质表面上的凹凸变少,并且粒子外观上的空洞变小,而且体积密度变大,因此,能提高镍电极中的活性物质的充填密度,有助于电极的高能量密度化。

由于能够用少的添加量发挥其功能,所以认为Ⅱ族元素在这一点上也有利于电极的高能量密度化。

为实现上述的第2目的,按照本发明的碱蓄电池用镍电极的制造方法,包括如下工序:

活性物质的制作工序:

包括第1沉积步骤:

在分散了氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子的溶液中注入溶解了规定量的Ⅱ族元素的溶液和碱性溶液,同时调节各溶液的注入量把分散溶液的PH值维持为9~12;使分散溶液中的氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子的周围析出Ⅱ

族元素的化合物,再在前述粒子表面上形成由Ⅱ族元素的化合物构成的第1化合物层;

活性物质保持工序:

把所制成的活性物质保持在活性物质保持体中。

其中活性物质制作工序还具有在其第1沉积步骤中形成的第1化合物层上形成以钴化合物为主要成分的第2化合物层的第2沉积步骤。以及,为实现上述的第2目的,按照本发明的碱蓄电池,其中正极活性物质设置有氢氧化镍粒子或以氢氧化镍为主要成分的粒子和在上述的粒子的表面上形成的第1沉积层,前述的第1沉积层是在维持分散有前述粒子的Ⅱ族元素化合物的溶液PH值为9~11的同时析出Ⅱ族元素而形成的致密的Ⅱ族元素化合物层;其正极的活性物质在第1沉积层的表面上具有以钴化合物层为主要成分的第2沉积层。

这种情况下的镍活性物质在氢氧化镍粒子的表面上形成均匀致密的Ⅱ族元素化合物构成的第1沉积层,在该第1沉积层的表面上形成第2沉积层。该第1沉积层防止第2沉积层的钴侵入到粒子内。

因此,在充放电循环时,能长期维持有表面钴的导电性效果,从而防止了电池容量的下降。

在此,第1沉积层最好是氢氧化镍的重量的0.5~10%,用少的Ⅱ族元素化合物的添加量就能够得到良好的效果。

这样,本发明就可以说是对碱性蓄电池的寿命化和高容量

化的有价值的技术。

另外，在氢氧化镍粒子的表面上设置镉化合物,并在其上设置钴化合物层的方法，虽然在日本公开专利JP-3-192657中也有所记载，但是，由于这是用中和法形成层，所以，如上所述，并不能形成均匀性、致密性好的镉化合物层。因此，由于从镉化合物层的缺损部分侵入钴，所以，就不能有效地防止钴向氢氧化镍粒子内的侵入。

附图简要说明

图1是按照实施例1的制造镍电极的工序图和形象地表示各工序中的氢氧化镍粒子的状态的示意图。

图2是按照实施例6的制造镍电极的工序图和形象地表示各工序中的氢氧化镍粒子的状态的示意图。

图3是实验1的结果，是表示在析出沉积法中的硝酸根残留量与反应溶液的PH 值的关系的特性图。

图4是实验2的结果，是表示制成的活性物质的粉体的体积密度与氢氧化镉对氢氧化镍的添加条件的关系的特性图。

图5是实验3的结果，是表示实验后的活性物质的 γ/β 比值与氢氧化镉对氢氧化镍的添加条件的关系的特性图。

图6是实验4的结果，是表示电极的活性物质利用率与氢氧化镉对氢氧化镍的添加条件的关系的特性图。

图7是实验5的结果，是表示 γ/β 比值与氢氧化镉沉积量的关系的特性图。

图8是实验5的结果，是表示活性物质利用率与氢氧化镉沉积量的关系的特性图。

图9是实验5的结果，是表示活性物质 γ/β 比值与氢氧化镉沉积量的关系的特性图。

图10是实验10的结果，是表示电池容量与充放电循环数的关系的特性图。

图11是实验11的结果，是表示活性物质利用率与沉积量的关系的特性图。

图12是实验12的结果，是表示活性物质利用率与第1沉积层对第2沉积层的比例的关系的特性图。

图13是实验12的结果，是表示电池容量与充放电循环数的关系的特性图。

图14表示的是实验13的结果，是表示电池容量与充放电循环数的关系的特性图。

以下来说明本发明的实施例和验证其效果的实验。

实施例1~5是使用了在氢氧化镍粒子的表面上形成由II族元素化合物构成的第1沉积层的活性物质的例子，实施例6，7是使用了在氢氧化镍粒子的表面上形成的第1沉积层的表面上进一步形成钴化合物构成的第2沉积层的活性物质的例子。

(实施例1)

在析出沉积法中，滴定硝酸镉水溶液和氢氧化钠水溶液把PH值控制为9~12的例子(不存在氨水类的情况下)。

图1是表示制作按照本实施例的镍电极的工序以及形象地表示各工序中的氢氧化镍粒子的状态的示意图。以下参照该图加以说明。

[活性物质的制作]

把硝酸镍水溶液加入氢氧化钠水溶液和氨水的混合溶液内搅拌混合, 然后进行过滤、水洗、干燥, 制成氢氧化镍粒子。

这时, 调整硝酸镍水溶液、氢氧化钠水溶液以及氨水的添加量, 以便使整个混合溶液达到约11的PH值。

然后, 一面把这种氢氧化镍粒子放入水中搅拌一面同时滴定重量20%的硝酸镉水溶液和重量25%的氢氧化钠水溶液, 使氢氧化镍粒子的表面上慢慢地析出氢氧化镉, 形成以氢氧化镉为主要成分的第1沉积层。这时, 对各水溶液的滴定量进行调整, 以便把反应溶液的PH值维持为9, 10, 11, 12各值。

此后, 滤集这种粒子, 再水洗、干燥, 制成在氢氧化镍的表面上形成了由氢氧化镉构成的第1沉积层的镍活性物质。

在这里, 硝酸镉水溶液的滴定量设定为能使生成物中的氢氧化镉的量达到氢氧化镍5%重量。

可以把活性物质溶解于盐酸水溶液中, 再用ICP发光分析仪分析溶液中的N i和C d比例来测定所制成的活性物质中的N i和C d的比例。

对应于溶液的各个PH值, 把这样制成的活性物质作为按析出沉积法制的活性物质a1, a2, a3, a4。

在这些活性物质a1 ~ a4中,因为第1沉积层是在反应溶液的PH值维持在9 ~ 12之下使氢氧化镉慢慢地析出,所以层是致密而又均匀的。

[镍电极的制作]

把90% 重量的各活性物质和10% 重量的氢氧化钴粉末混合,再对这种混合物加入20% 重量的甲基纤维素水溶液(浓度:1% 重量),制成活性物质膏。

把这种活性物质膏充填入发泡镍基板中,制成理论容量为600m A h的镍电极。

对应于所用的活性物质a1, a2, a3, a4,把这样制成的镍电极作为镍电极A 1, A 2, A 3, A 4。

(比较例1)

在实施例1的活性物质的制作方法中,除把PH 值调整到8,13,14各值(这些PH 值小于9或大于12)之外,用同样的方法制成活性物质y1,y2,y3。

按照与实施例1同样的方法用这些活性物质y1,y2,y3制成镍电极Y 1,Y 2,Y 3。

(比较例2)

把用与实施例1同样的方法制成的氢氧化镍粒子放入20% 重量的硝酸镉水溶液中搅拌,再加入氢氧化钠水溶液进行中较例2)和,在氢氧化镍粒子表面上析出氢氧化镉形成沉积层。

在这样的中和法的情况下,不固定控制溶液的PH 值,急剧析出

氢氧化镉。经滤集、水洗、干燥处理后制成活性物质x1。并且，设定硝酸镉水溶液的滴定量为能使生成物中的氢氧化镉的量达到5%重量。

用这种活性物质x1在与实施例1同样的情况下制成镍电极X1。

(比较例3)

把硝酸镍溶液和硝酸镉溶液的混合溶液用氢氧化钠和氨水调整其PH值达到PH=11,进行搅拌、滤集、水洗、干燥制成活性物质x2。在这种活性物质x2内，氢氧化镍的粒子中固溶有按氢氧化物换算对氢氧化镍为5%重量的镉。

用这种活性物质x2按照与实施例1同样的方法制成镍电极X2。

(比较例4)

把与实施例1同样制成的氢氧化镍粒子作为母粒子,用机械冲击力把子粒子氢氧化镉固定于该母粒子表面上的方法制成在氢氧化镍粒子表面上具有5%重量的氢氧化镉沉积层的活性物质。把这样制成的活性物质作为活性物质x3。

用这种活性物质按照与实施例1同样的方法制成镍电极X3。

(比较例5)

把对于与实施例1同样制成的氢氧化镍粒子不形成沉积层的物质作为活性物质x0。

用这种活性物质x0按照与实施例1同样的方法制成电极X0。

下面的实施例2~4是用析出沉积法在分散溶液中存在有氨水类的同时,一面把PH值控制为11一面析出氢氧化镉的例子。

(实施例2)

该实施例是采用硝酸镉铵水溶液的例子。

把与实施例1同样制成的氢氧化镍粒子放入水中搅拌,并同时滴定20%重量的硝酸镉铵水溶液和氢氧化钠水溶液。这时,为了把溶液的PH值维持为11,调整各水溶液的滴定量进行滴定,使氢氧化镍粒子表面上慢慢析出氢氧化镉。

此后,滤集这种粒子,再水洗、干燥制成镍活性物质。硝酸镉铵水溶液的滴定量设定为使生成物中的氢氧化镉的量达到对氢氧化镍为5%重量,把这样制成的活性物质作为活性物质b1。

因为该活性物质b1是在反应溶液中存在氨水类的状态下、把反应溶液的PH值维持为11的情况下慢慢地析出氢氧化镉的生成物,所以与实施例1的活性物质相比,就形成有更致密且均匀的氢氧化镉层。

用这种活性物质b1按照与实施例1同样的方法制成镍电极B1。

(实施例3)

该实施例是存在氢氧化钠水溶液和氨水的混合溶液的例子。

把与实施例1同样制成的氢氧化镍粒子放入水中搅拌,并同时滴定20%重量的硝酸镉水溶液和20%重量的氢氧化钠水溶液与28%重量的氨水按5:1的比例混合成的氨水性混合水溶液。这时,为了把溶液的PH值维持为11,调整各水溶液的滴定量进行滴定,

使氢氧化镍粒子表面上慢慢析出氢氧化镉。

此后，进行与实施例2同样的处理制成镍活性物质b2。硝酸镉水溶液的滴定量设定为使生成物中的氢氧化镉的量达到氢氧化镍5% 重量。

因为该活性物质b2也是在反应溶液中存在氨水类的状态下、把反应溶液的PH 值维持为11的情况下慢慢地析出氢氧化镉的生成物,所以与实施例2同样,也形成有致密且均匀的氢氧化镉层。

用这种活性物质b2按照与实施例1同样的方法制成镍电极B 2。

(实施例4)

该实施例是同时滴定硝酸镉水溶液、氢氧化钠水溶液和氨水的例子。

把与实施例1同样制成的氢氧化镍粒子放入水中搅拌，并同时滴定20% 重量的硝酸镉水溶液、25% 重量的氢氧化钠水溶液和28% 重量的氨水。这时,为了把溶液的PH 值维持为11,调整各水溶液的滴定量进行滴定，使氢氧化镍粒子表面上慢慢析出氢氧化镉。

此后，进行与实施例2同样的处理制成镍活性物质b3。硝酸镉水溶液的滴定量设定为使生成物中的氢氧化镉的量达到氢氧化镍5% 重量。

因为该活性物质b3是在反应溶液中存在氨水类的状态下、把反应溶液的PH 值维持为11的情况下慢慢地析出氢氧化镉的生成物,所以与实施例2同样,形成有致密且均匀的氢氧化镉层。

用这种活性物质b3按照与实施例1同样的方法制成镍电极B3。

(实施例5)

该实施例是用除镉之外的Ⅱ族元素的化合物形成第1沉积层的例子。

除在实施例1的活性物质a3的制作工序中用硝酸锌水溶液、硝酸镁水溶液、硝酸钡水溶液和硝酸钙水溶液代替硝酸镉水溶液之外,同样来制成活性物质c,d,e,f。活性物质c, d, e,f的氢氧化镍粒子的表面上形成有由锌化合物、镁化合物、钡化合物、钙化合物构成的致密且均匀的第1沉积层。

用这种活性物质c,d,e,f按照与实施例1同样的方法制成电极C,D,E,F。

表1中表示了实施例1~5和比较例1~5的镍活性物质的特征。

【表1】

	电 极	活性 物质	第 一 被 覆 层 特 性				第二被覆 层特性
			II族元素种类	天加方式	PH	加注氨水类	
实施例1	A 1	a1	Cd	析 出 被 覆 法	9	无	无
	A 2	a2			10		
	A 3	a3			11		
	A 4	a4			12		
比较例1	Y 1	y1			8		
	Y 2	y2			13		
	Y 3	y3			14		
比较例2	X 1	x1			中和法		
比较例3	X 2	x2		固溶体 化法			
比较例4	X 3	x3		机械的 固定法			
比较例5	X 0	x0	不 形 成 被 覆 层				
实施例2	B 1	b1	Cd	析 出 被 覆 法	11	滴定含NH ₃ 的Cd溶液	无
实施例3	B 2	b2				把NH ₃ 和NaOH水混合后滴定	
实施例4	B 3	b3				把NH ₃ 和NaOH水混合后滴定	
实施例5	C	c	Zn				
	D	d	Mg				
	E	c	Ba				
	F	f	Ca				

用实施例1 ~ 5和比较例1 ~ 5的镍活性物质以及镍电极进行如下实验。

[实验1]

对于实施例1的活性物质a1 ~ a4,比较例1的活性物质y1 ~ y3用比色分析法测定其硝酸根的残留量。

图3表示的是该实验的结果,是硝酸根的残留量与析出沉积法中的反应溶液的PH 值的关系的特性图。

由图3可知,溶液的PH 值控制为8的活性物质中硝酸根的残留量显著得多,但是控制为PH 值9 ~ 14的活性物质a1 ~ a4,y2,y3中的任一种的硝酸根的残留量极低。

而且,如果在正极中存在硫酸根,硝酸根,盐酸根之类的阴根的话,会引起保存特性的劣化,所以,在析出沉积法中用Ⅱ族元素的硝酸盐进行沉积的情况下,最好把溶液的PH 值控制为9以上。

在本实验中表示了采用硝酸盐的情况,但是使用硫酸盐或氯化物等进行沉积的情况下也能得到同样的结果。

[实验2]

对实施例1的活性物质a1 ~ a4,比较例1 ~ 4的活性物质y1 ~ y3,活性物质x1 ~ x3测定其体积密度,研究了体积密度与活性物质的制法的关系。

体积密度的测定方法是把活性物质粉末20g投入到100cc量杯中,轻敲100次后测定粉末的体积,按照下式算出粉末的体积密

度:

体积密度 (g/cc)=20g/轻敲后的体积

图4是该实验的结果,表示的是活性物质的粉体体积密度与氢氧化镉对氢氧化镍的添加条件的关系的特性图。所表示的是用析出沉积法制成的活性物质a1 ~ a4和活性物质y1 ~ y3的体积密度与PH 值的关系,它是向上凸的抛物线形,在PH 9 ~ 12 (其中PH 10 ~ 11)之间有极大值,而且,用中和法的活性物质x1的体积密度最小。由该结果可知,在析出沉积法中,最好把PH 值调整在9 ~ 12的范围内。

在用析出沉积法一面调整溶液PH 的值一面进行析出的情况下,活性物质的体积密度大的原因是由于变成了粒子表面的凹凸少、外观上空洞少的粉末。

与用析出沉积法制得的活性物质y1 ~ y2 (PH 值8 ~ 14)相比,用机械固定法制成的活性物质x3的体积密度小。

用固溶体化法制得的活性物质x2的体积密度大致与活性物质a1,a2相同,而比活性物质y1,y2,y3,x1,x3的体积密度大,但比活性物质a2和活性物质a3的体积密度小。用固溶体化法制得的活性物质的体积密度比较大,自然是由于没有沉积层的缘故;从析出沉积法的活性物质a2,a3的体积密度也比固溶法的活性物质的体积密度大的事实来看,在析出沉积法中进行PH 值的调整所得到的活性物质的粒子作成的形状极适合于提高体积密度。

[实验3]

采用实施例1的电极A 1 ~ A 4、比较例1 ~ 4的电极Y 1 ~ Y 3、电极X 1 ~ X 3制作开放型实验电池(蓄电池),并进行充放电实验,研究了 γ -氧氢氧化镍的生成状况。

实验电池的制作方法和实验方法如下:

把各镍电极作为正极,相对于该正极把具有充分大的电容量的公知的烧结式镉电极作为负极。在这对电极上装上集电片,经尼龙隔板在完全相对的状态下重合起来,装入聚乙烯袋中加压之后,注入25%重量的氢氧化钾水溶液。把它作为实验电池,对于电极的理论容量(600m A h),用600m A的电流把这种电池充电3小时,然后用200m A的电流放电到电池电压为1.0伏,这样来重复进行充放电循环。

在第5个循环的充电之后,从正极上取下活性物质进行X射线衍射分析,来测定 γ -氧氢氧化镍和 β -氧氢氧化镍的比率(把它称为 γ/β 比)。

X射线衍射使用CuK α 射线在管电压30KV、管电流12.5mA、扫描速度3度/分的条件下进行。 γ/β 比由 γ -氧氢氧化镍的(003)的峰值 $2\theta=12.8^\circ$ 与 β -氧氢氧化镍的(001)的峰值 $2\theta=12.8^\circ$ 的比算出来。

图5是该实验的结果,表示的是实验后的活性物质的 γ/β 比与氢氧化镉对氢氧化镍的添加条件的关系的特性图。由图5可知, γ/β 比的顺序是电极X 2(固溶体化法)最高,其次是电极X 3(机械固定法),析出沉积法的电极最低。

对析出沉积法的电极X 1,电极A 1 ~ A 4,Y 1 ~ Y 3进行比较, 电极Y 2 (PH 13)、Y 3 (PH 14),与电极X 1 (中和法)相同或更高,而电极Y 1,A 1 ~ A 4 (PH 8 ~ PH 12的范围),其 γ/β 比的值显著得低。由此结果可知,根据镉对氢氧化镍的添加方法不同,对 γ -氧氢氧化镍的生成有大的影响,在析出法中把PH 值调整到12以下,对抑制 γ -氧氢氧化镍的生成有很大的效果。如上述实验2所述,其原因是把PH 值调整到12以下用析出法制作时,形成了致密且均匀的沉积层。

[实验4]

使用与实验3同样的开放型的实验电池,按电极的理论容量(600m A h)用60m A 的电流充电16小时成为满充电状态之后,在200m A 下放电到电池电压1.0伏,进行2次这样的充放电,从电极的理论容量与第2次放电容量的实测值的比求出活性物质利用率。

图6表示该实验的结果,该图把固溶法X 2的利用率作为基准值100,用指标来表示。在图6中,电极X 1 ~ X 3和电极Y 1 ~ Y 3的各电极间活性物质的利用率几乎没有差别,即使在析出沉积法的活性物质中,活性物质的利用率也是很好的。

[实验5]

用与实施例1的活性物质a3和镍电极A 3的制法同样的制法来制作在0 ~ 20% 的重量范围内改变氢氧化镉对氢氧化镍的沉积量的活性物质,并用各活性物质制成镍电极。

用这样制成的活性物质和镍电极来研究 γ/β 比与氢氧化镉沉

积量的关系、以及活性物质利用率与氢氧化镉沉积量的关系。

按照实验3的测定方法来测定 γ/β 比;按照实验4的测定方法来测定活性物质利用率。

图7是表示 γ/β 比与氢氧化镉沉积量的关系的图表。图8是表示活性物质利用率与氢氧化镉沉积量的关系的图表,把氢氧化镉沉积量为0的情况下的活性物质利用率作为基准值100,用指标来表示。

在图7中,当氢氧化镉的沉积量不足0.5% 重量时, γ/β 比急剧变大,另一方面,当大于0.5% 重量时, γ/β 比立刻变为低值。由此可知,氢氧化镉的沉积量为大于0.5% 重量的范围内,抑制 γ -氧氢氧化镍生成的效果是显著的。

由图8可知,随氢氧化镉沉积量的增加,活性物质利用率有下降的趋势,在氢氧化镉的沉积量低于10% 重量的范围内,其下降的程度是缓慢的,而在超过10% 重量的范围内,其下降的程度是急剧的。另外,因为氢氧化镉本身是直接无助于电化学反应的导电性坏的物质,所以,当氢氧化镉的沉积量超过重量的10% 时,会引起电极的导电性降低,从而添加量提高、利用率急剧下降。

从图7和图8的结果可知,氢氧化镉的沉积量最好是对氢氧化镍粒子为0.5% 重量 ~ 10% 重量的范围。

[实验6]

用实施例1的电极A 3、实施例5的电极C,D,E,F以及比较例5的

电极X₀,与实验3同样进行 γ/β 比的测定。

其结果表示于表2上。

【表2】

电 极	A ₃	C	D	E	F	X ₀
活 性 物 质	a ₃	c	d	e	f	x ₀
第一被覆层元素	Cd	Zn	Mg	Ba	Ca	不被覆
γ/β 比	0.05	0.06	0.05	0.14	0.15	0.51

由表2可知,与使用没有沉积的活性物质x₀的电极X₀相比,使用沉积有Ⅱ族元素化合物的活性物质的电极A₃,C,D,E,F(特别是电极A₃,C,D)的 γ/β 比都小。

因为电极C,D和电极A₃有同等大小的 γ/β 比,所以即使用锌化合物、镁化合物形成第1沉积层的情况下,也与用镉化合物形成的情况一样,都有显著的抑制 γ -氧氢氧化镍生成的效果。

[实验7]

在析出沉积法中,为了探讨反应溶液内存在氨水类的效果,采用实施例1的活性物质a₃和电极A₃、实施例2的活性物质b₁和电极B₁、实施例3的活性物质b₂和电极B₂、实施例4的活性物质b₃和电极B₃;用与实验3同样的方法来测定体积密度和 γ/β 比。

表3表示了体积密度的测定结果和 γ/β 比的测定结果。

【表3】

电 极	A 3	B 1	B 2	B 3
活 性 物 质	a3	b1	b2	b3
体积密度 (g/cc)	2.20	2.29	2.31	2.30
γ/β 比	0.052	0.028	0.032	0.031

由表3可知,与在反应溶液内不存在氨水类的环境下形成第1沉积层的活性物质a3相比,在反应溶液内存在氨水类的环境下形成第1沉积层的活性物质b1,b2,b3的体积密度大,并且 γ/β 比小。

这是因为析出溶液中存在氨水类时,反应溶液中形成了镉的铵络合物使氢氧化镉的析出慢慢地进行,从而形成更均匀且致密的第1沉积层。

[实验8]

在实施例3的活性物质b2的制法中,在0~20% 重量的范围内改变氢氧化镉对氢氧化镍的沉积量,制作活性物质并用该活性物质制作电极,用与实验5同样的方法来研究 γ/β 比与氢氧化镉量的关系以及活性物质利用率与氢氧化镉量的关系。

图9是表示 γ/β 比与氢氧化镉沉积量的关系的图表,而活性物质利用率与氢氧化镉沉积量的关系几乎与图8所示的实验5的结果相同。

由这些结果可知,与实验5的情况一样,氢氧化镉的沉积量在

0.5% 重量以上的范围内, 有显著的抑制 γ -氧氢氧化镍生成的效果, 所以, 氢氧化镉沉积量最好是对氢氧化镍粒子为0.5% ~ 10% 重量。

(实施例6)

该实施例是用析出沉积法、控制PH 值为9 ~ 12、形成由镉化合物构成的第1沉积层, 再在其表面上形成由钴化合物构成的第2沉积层的例子。

图2是表示制作按照本实施例的镍电极的工序以及各工序中的氢氧化镍粒子的状态的形象的示意图。下面参照该图来说明。

[活性物质的制作]

用与实施例1同样的方法来制作氢氧化镍粒子, 并在水中分散有这种氢氧化镍粒子的分散溶液内注入20% 重量的硝酸镉水溶液和25% 重量的氢氧化钠水溶液, 并调整各溶液的添加量以维持分散溶液的PH 值为9, 10, 11, 12; 在氢氧化镍粒子的表面上形成以氢氧化镉为主要成分的第1沉积层。

与实施例1的情况一样, 因为该第1沉积层是在维持反应溶液的PH 值为9 ~ 12下缓慢地析出的, 所以, 该层是致密且均匀的沉积层。

然后, 注入20% 重量的硝酸钴水溶液和25% 重量的氢氧化钠水溶液, 并调整各溶液的液量以把PH 值维持为11, 这样, 就在第1化合物层的表面上形成了以氢氧化钴为主要成分的第2沉积层。

再进行水洗、过滤、干燥, 制成活性物质g1, g2, g3, g4。

把第1沉积层的沉积量调整为能使氢氧化镉对于氢氧化镍为1.4%重量,第2沉积层的沉积量调整为使氢氧化钴对氢氧化镍为7%重量。

镍电极的制作]

把20份重量的甲基纤维素(含1%重量)的水溶液混在80份重量的各活性物质g1, g2, g3,g4中,作成软膏,充填在作为活性物质保持体的发泡镍中之后,干燥压延制成镍电极G 1,G 2,G 3,G 4。

(比较例6)

除在实施例6的活性物质制作方法中,第1沉积层的形成工序时调整分散溶液的PH值为小于9或大于12的值(即:PH 8,13,14的各值)来进行注液之外,同样制成活性物质z1, z2,z3。

用这些活性物质按与实施例6同样的方法制成镍电极Z1,Z2,Z3。

(比较例7)

用与实施例1同样的方法制成氢氧化镍粒子,在所制成的氢氧化镍粒子的表面上用与上述比较例2同样的方法形成以氢氧化镉为主要成分的第1沉积层。

把形成了该第1沉积层的氢氧化镍粒子放入25%重量的硝酸钴水溶液内搅拌之后,再加入25%重量的氢氧化钠水溶液,这样,在第1沉积层上就形成了以氢氧化钴为主要成分的第2沉积层,经过滤、干燥制成活性物质w。

在这种活性物质w中的第1沉积层和第2沉积层的沉积量设定

为与实施例6的活性物质g1 ~ g4同样的量。

与实施例6一样，用活性物质w制成镍电极W。

(比较例8)

在实施例6的活性物质的制作方法中,不形成第1沉积层(氢氧化镉层),制成只形成有第2沉积层(氢氧化钴层)的活性物质v。以下把这样仅沉积以钴沉积层化合物为主要成分的第2沉积层的工艺称为单独钴沉积。与实施例6一样，用该活性物质v制成镍电极V。

(实施例7)

该实施例是用除镉以外的II族元素形成第1沉积层，再在其表面上形成由钴化合物构成的第2沉积层的例子。

在实施例6的活性物质g3的制作工序中,除使用硝酸锌水溶液、硝酸镁水溶液、硝酸钡水溶液、硝酸钙水溶液代替硝酸镉水溶液之外，同样制成活性物质h,i,jk。

在活性物质h,i,jk的氢氧化镍粒子的表面上形成由锌化合物,镁化合物,钡化合物,钙化合物构成的致密且均匀的第1沉积层,再在其表面上形成有由钴化合物构成的第2沉积层。

用这种活性物质h,i,jk,按照与实施例6一样的方法制成电极H,I,J,K。

表4示出了实施例6,7和比较例6 ~ 8的镍活性物质的特征。

【表 4】

	电 极	活性 物质	第 一 被 覆 层 特 性				第二被覆 层特性				
			族元素种类	天加方式	PH	加注氨水类					
实施例6	G 1	g1	Cd	析 出 被 覆 法	9	无	氢 氧 化 钴 层				
	G 2	g2			10						
	G 3	g3			11						
	G 4	g4			12						
比较例6	Z1	z1			8						
	Z2	z2			13						
	Z3	z3			14						
比较例7	W	w			中和法						
比较例8	V	v			不 形 成 被 覆 层 (单 独 钴 覆 层)						
实施例7	H	h			Zn			析出 被覆 法	11	无	
	I	i	M g								
	J	j	B a								
	K	k	C a								

用实施例6,7和比较例6~8的镍电极进行以下的实验。

〔实验9〕

用比色分析法对实施例6的活性物质g1~g4、比较例6的活性物质z1~z3、比较例7的活性物质w、比较例8的活性物质v测定硝酸根的残留量。其测定结果表示于表5,在该表中,把单独钴沉

积的活性物质 w 作为基准值100,用指标表示硝酸根的残留量。

【表5】

活性物质	V	W	Z ₁	g ₁	g ₂	g ₃	g ₄	Z ₂	Z ₃
第一被覆层的 形成方法	中和法	不形成(单 独钴被覆)	PH 8	PH 9	PH 10	PH 11	PH 12	PH 13	PH 14
硝酸根残留量	106	100	495	105	103	103	102	103	101

从表5的结果可知,析出氢氧化镉时,在分散溶液PH 8下,硝酸根的残留量显著得多,而在PH 9~14的范围内,硝酸根的残留量极低。

这与实验1的结果相同,这表示在形成第1沉积层时,最好把溶液的PH 值调整为9以上。

虽然在本实验中表示了使用硝酸盐的情况,但是,使用硫酸盐或氯化物等的情况下也能得到同样的结果。

[实验10]

对于实施例6的电极G 1~G 4、比较例6的电极 Z 1~Z 3、比较例7的电极W 、比较例8的电极V,分别把各电极作为正极,对于这些电极,用具有约1.5倍的电化学容量的公知的糊质镉电极作为负极,用以氢氧化钾水溶液为主的碱电解液,制作标称容量1000m A h的AA 镍镉蓄电池,并测定电池的循环特性。

循环特性的测定方法是:对各电池用200m A 的电流充电8小时,再用1A 的电流放电到1.0伏,重复进行这种操作,并测定电

池容量。

图10是该实验的结果,该图所表示的是电池容量与充放电循环次数的关系,在图10中,把第1循环的放电容量作为基准值100,用指标表示电池容量。

由图10可知,单独钴沉积的电极伴随充放电的进行,容量的下降是显著的。这是由于单独钴沉积的情况下活性物质表面的钴伴随充放电的循环向氢氧化镍粒子内扩散而引起的。

另外,对于用中和法形成第1沉积层的电池V,随充放电循环的进行,其容量的下降比单独钴沉积的电极W的小,而与调整PH值形成第1沉积层的电极G1~G4和电极Z1~Z3相比,随充放电循环的进行,其电池容量的下降要大。

其原因是由于用中和法时,在氢氧化镍粒子的表面上不形成均匀且致密的第1沉积层,所以在充放电时,第2沉积层中的钴从第1沉积层的残缺部分侵入,并向氢氧化镍粒子内扩散。

就调整PH值形成第1沉积层的电极G1~G4和电极Z1~Z3而言,进行比较时发现PH8~PH12的电极Z1和电极G1~G4随充放电的进行,其容量的下降要比PH13,PH14的电极Z2,Z3小。

其原因是由于用PH13,PH14这种高的PH值析出氢氧化镉的情况下,析出反应急剧地进行,不能形成均匀且致密的第1沉积层,其结果是在充放电循环时,钴从残缺部分侵入,并向氢氧化镍粒子内扩散。

从本实验和实验9的结果可知,即使是在第1沉积层的表面上形成

第2沉积层的情况下，最好也把形成第1沉积层时的分散溶液的PH值调整在9~12的范围内。

(实验11)

用与实施例6的活性物质g4的制作方法一样的方法把对氢氧化镍粒子的全表面沉积层量(第1沉积层与第2沉积层的和)改变为0,1,3,5,10,15,25,30,35%重量来制成活性物质,在这里，第1沉积层(镉化合物层)对第2沉积层(钴化合物层)的重量固定为20%重量的。

用各活性物质按照与实施例6一样的方法制作镍电极和标称容量1000mAh的AA镍镉蓄电池，并测定其活性物质的利用率。

这时的活性物质利用率的测定方法是用200mA的电流充电8小时，再用1A的电流放电到1.0伏,重复进行，测定第10循环的放电容量，由电极的理论容量与放电容量的实测值的比求出活性物质利用率。

图11是该实验的结果，所表示的是活性物质利用率与对氢氧化镍粒子的全表面层量的沉积量的关系的特性图。

图11所示的活性物质利用率的值是把全表面层沉积量为0%时作为基准值100,而用指标来表示的。

从图11可知,全表面沉积量在3%~25%重量的范围内活性物质利用率显示较高的值,该范围是较好的。

小于3%重量的活性物质利用率低的原因是沉积量小就不能充分得到活性物质利用率提高的效果，而在超过25%重量的范围

内的活性物质利用率也低的原因是影响了氢氧化镍的比例的降低。

(实验12)

用实施例6的活性物质g3的制作方法把第1沉积层(镉化合物量)对第2沉积层(钴化合物量)的比例改变为0,0.3,0.5,5,10,20,30,40,50,60%重量来制成活性物质,在这里,把对氢氧化镍粒子的全表面沉积量(第1沉积层和第2沉积层的合计量)固定为10%重量。

用各活性物质按照与实施例6一样的方法制作镍电极和标称容量1000mAh的AA镍镉蓄电池,并测定其活性物质的利用率以及循环特性。

[活性物质利用率的测定]

用与实验11一样的方法测定活性物质利用率,图12是该实验的结果,所表示的是活性物质利用率与第1沉积层对第2沉积层的比例的关系。图12中的活性物质利用率的值是把第1沉积层的沉积量为0%时作为基准值100,来用指标表示的。

从图12可知,当第1沉积层对第2沉积层的量超过50%重量时,活性物质利用率下降,所以,最好是小于50%重量。

[循环特性的测定]

循环特性的测定方法是与实验10同样的方法,图13是该实验的结果,所表示的是电池容量与充放电循环数的关系的特性图。图13中的电池容量的值是把第1个循环的放电容量作为基准值

100,用指标来表示的。

从图13可知,当第1沉积层对第2沉积层的比例在0.3% 重量以下时,与0.5% 以上相比,随充放电循环的进行,其电池容量的下降变大,所以,第1沉积层对第2沉积层的比例最好是大于0.5% 重量。

由以上的活性物质利用率的结果可知,第1沉积层对第2沉积层的比例为0.5% 重量 ~ 50% 重量的范围是合适的。

(实验13)

用实施例6的电极G 3、实施例7的电极H,I,J,K、比较例7的电极W,制成标称容量1000m A h的A A 镍镉蓄电池,并进行活性物质利用率及循环特性的测定。

活性物质利用率用与实验11同样的方法测定。

表6表示的是该实验的结果,活性物质利用率是把电极C 3的活性物质利用率作为基准值100,用指标来表示的。

【表6】

电极	G ₃	H	I	J	K	V
活性物质	g ₃	h	i	j	k	v
第一被覆层元素	Cd	Zn	Mg	Ba	Ca	单独钴被覆
活性物质利用率	100	102	99	101	102	101

由表6可知,电极C 3、电极H,I,J,K、电极W 的任一种电极的活性物质利用率大体上是相同的。

[循环特性的测定]

循环特性的测定方法是与实验10同样的方法。

图14是该实验的结果,所表示的是电池容量与充放电循环数的关系的特性图。图14中的电池容量的值是把第1个循环的放电容量作为基准值100,用指标来表示的。

从图14可知,与单独钴沉积的电极W 相比,在活性物质中形成有Ⅱ族元素化合物构成的第1沉积层的电极G 3,H,I,J,K (特别是电极G 3,H,I)随充放电循环的进行抑制电池容量的下降的效果是显著的。

比较电极G 3,H,I,J,K, 电极H,I比电极G 3的充放电时的电池容量的下降更少一些, 电极J,K 的充放电时的电池容量的下降就多一些。

由此可知,用锌化合物、镁化合物形成第1沉积层的情况与用镉化合物的情况相比,防止第2沉积层的钴向氢氧化镍粒子内的扩散的效果同样是较高的,而用钡化合物、钙化合物形成的情况下,其效果就差一点。

(其他事项)

在上述实验5~8,11~13中,研究了控制PH值为11进行析出的效果,但把PH值控制在9~12的范围内也可以得到同样的效

果。

作为析出Ⅱ族元素化合物时分散溶液中存在氨水类的方法，并不限制于实施例2,3,4所示的方法，例如，也可以在氢氧化镍的分散溶液内添加氨水，并对它同时滴定氢氧化钠水溶液和硝酸镉水溶液，这也能达到同样的效果。

在上述的实施例中，是以采用Ⅱ族元素的硝酸盐或硝酸盐铵的水溶液作为Ⅱ族元素的溶液为示例，但也可以采用Ⅱ族元素的硫酸盐、硝酸铵盐、氯化物、盐酸铵盐等的水溶液同样进行实施，也能达到同样的效果。

在上述的实施例中，作为调整PH值的碱性溶液，表示了采用氢氧化钠水溶液或与其与氨水的混合液的例子，但也可以采用氢氧化钾水溶液或氢氧化锂水溶液、或者它们与氨水的混合液等来进行实施，都能达到同样的效果。

在上述的实施例中，表示了氢氧化镍单成分的粒子上形成沉积层的例子，但是在把异种金属（锌，钴，镉，镁，铝等）固溶于氢氧化镍粒子的内部的情况下，也能达到同样的效果。

在上述的实施例中，表示了把活性物质充填到发泡镍内制成电极的例子，但也可以把活性物质涂敷在多孔金属等的电极芯体上来制成电极，这时，也能达到同样的效果。

虽然已经参照附图以示例的方式充分描述了本发明，对于本领域的普通技术人员来说，显然可以作出各种不同的变化和改

型,因此,除非这些变化和改型超出本发明的构思,否则它们将都被包括在本发明的构成之中。

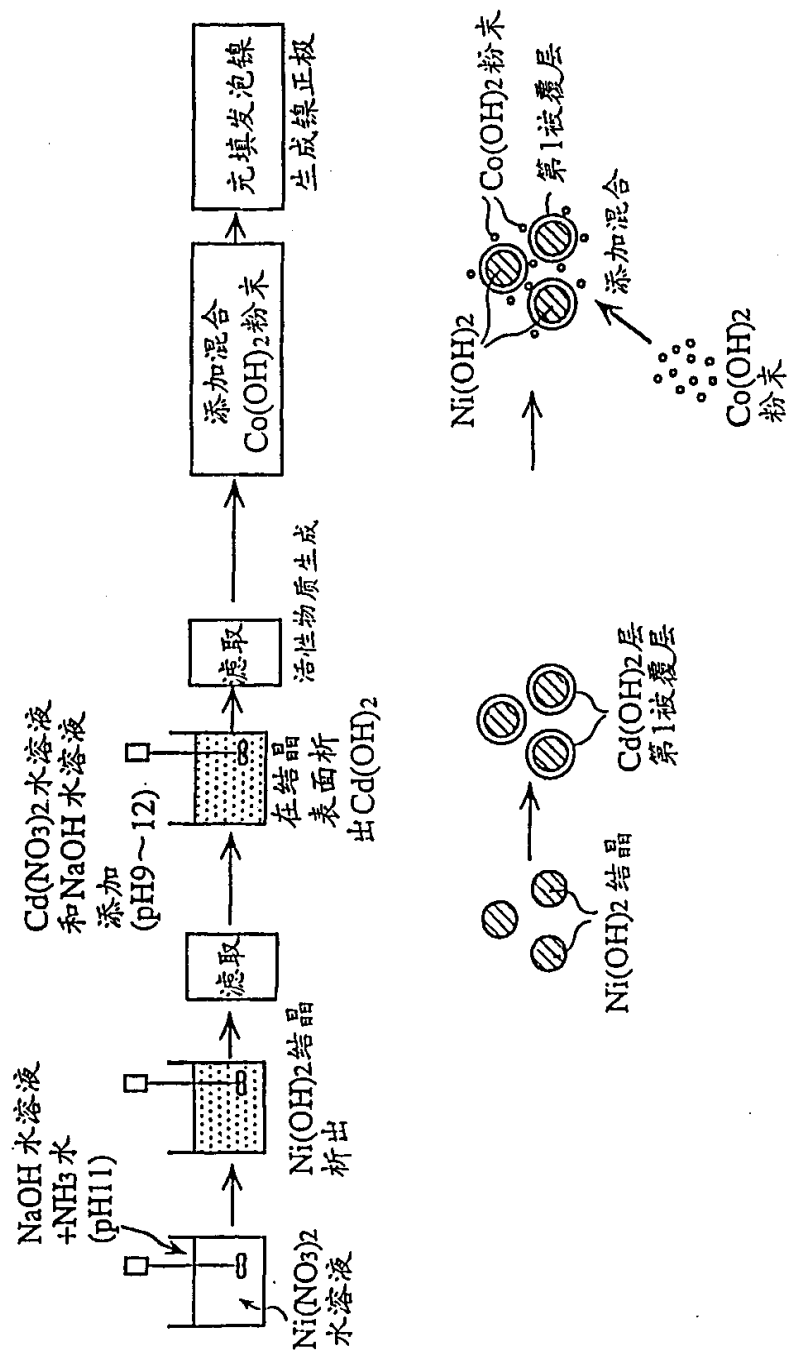


图 1

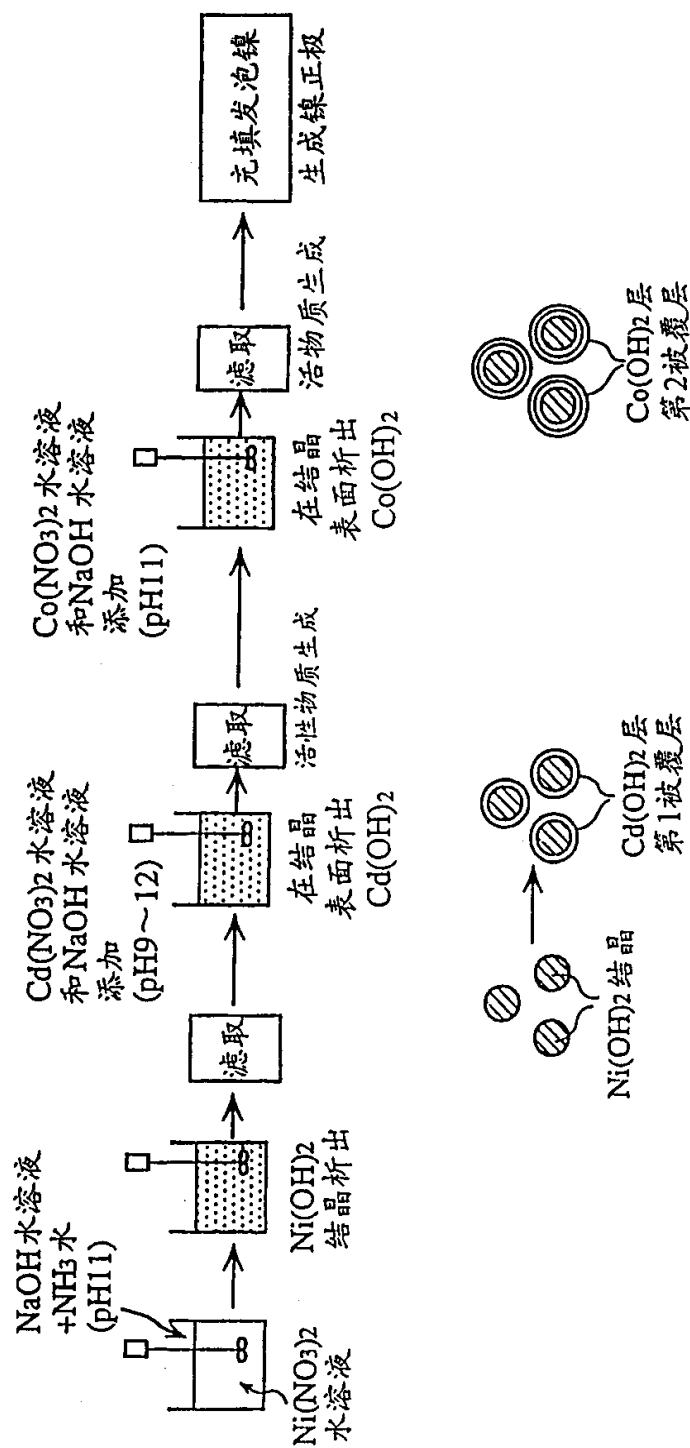


图 2

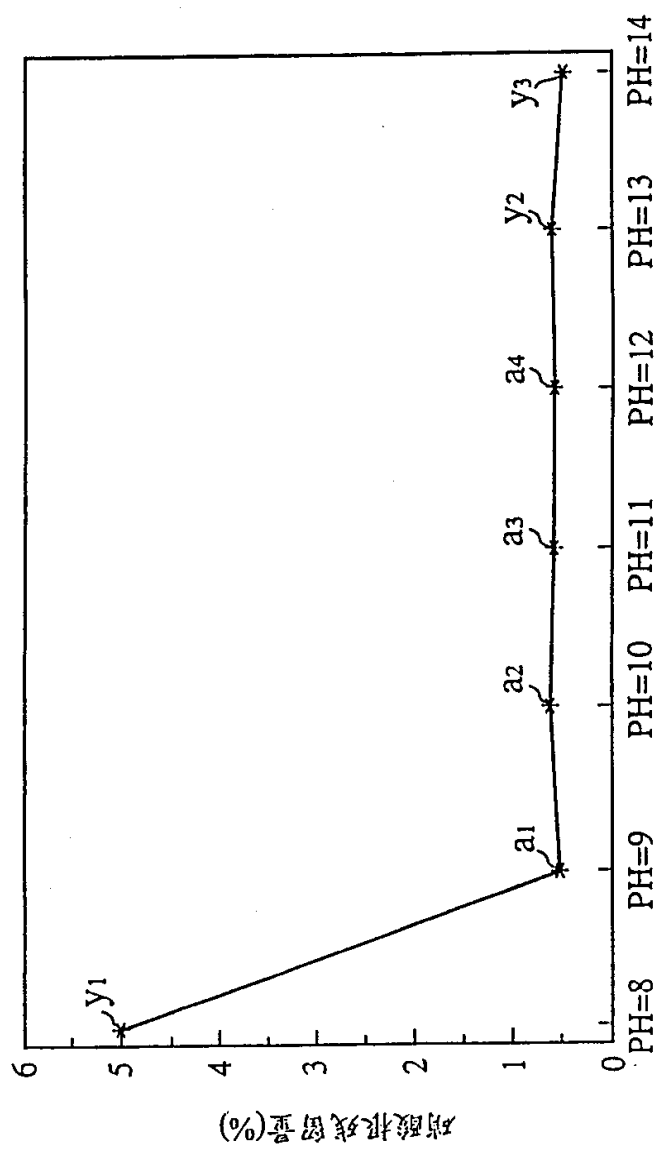


图 3

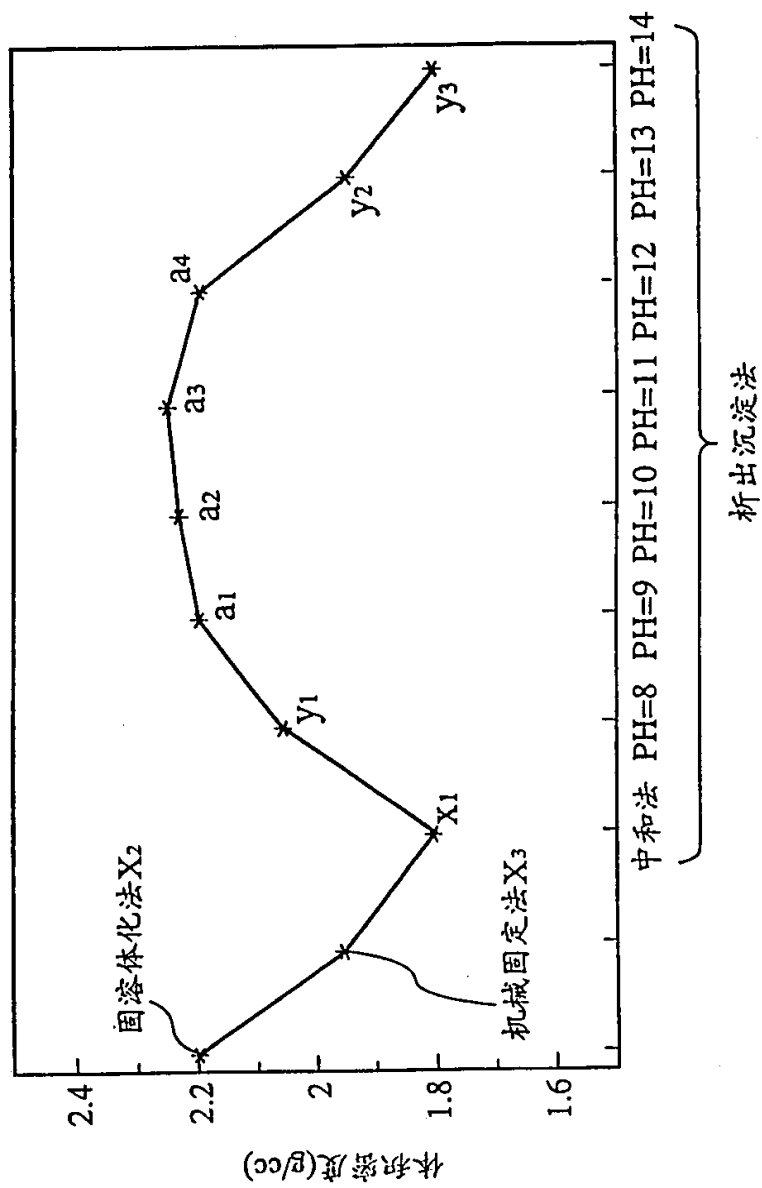


图 4

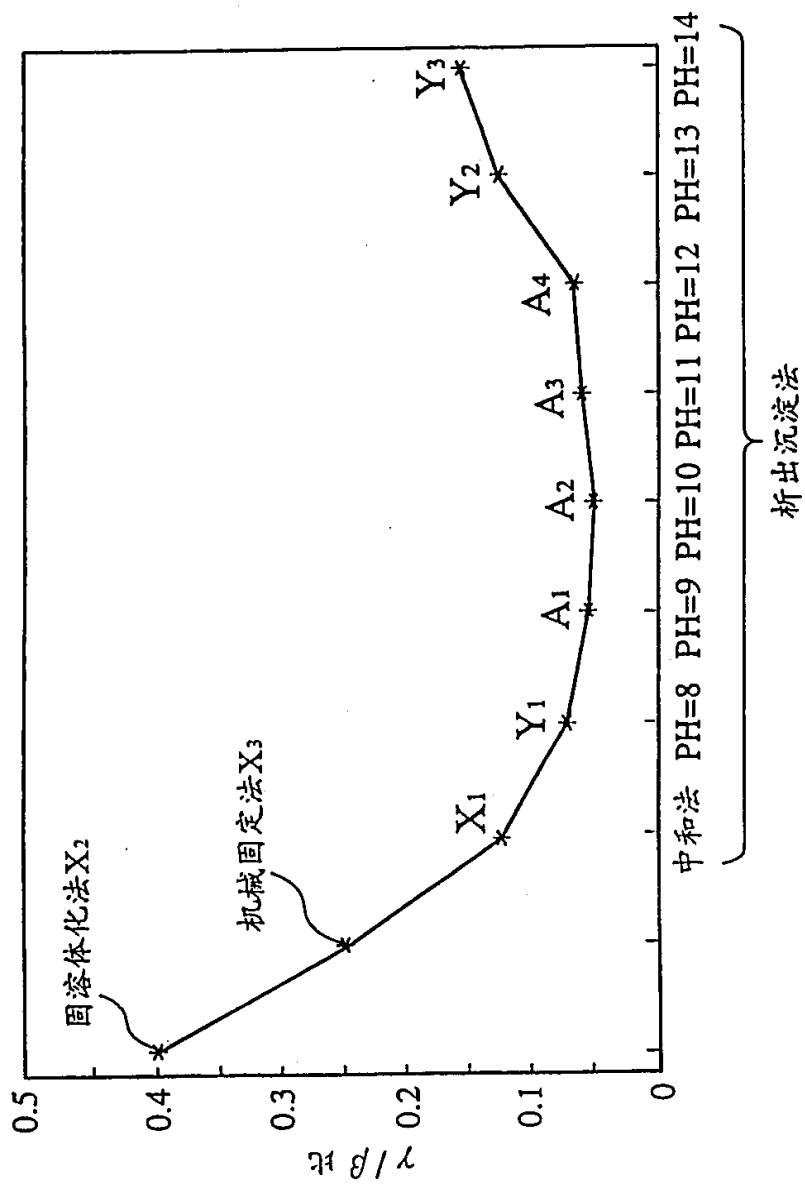


图 5

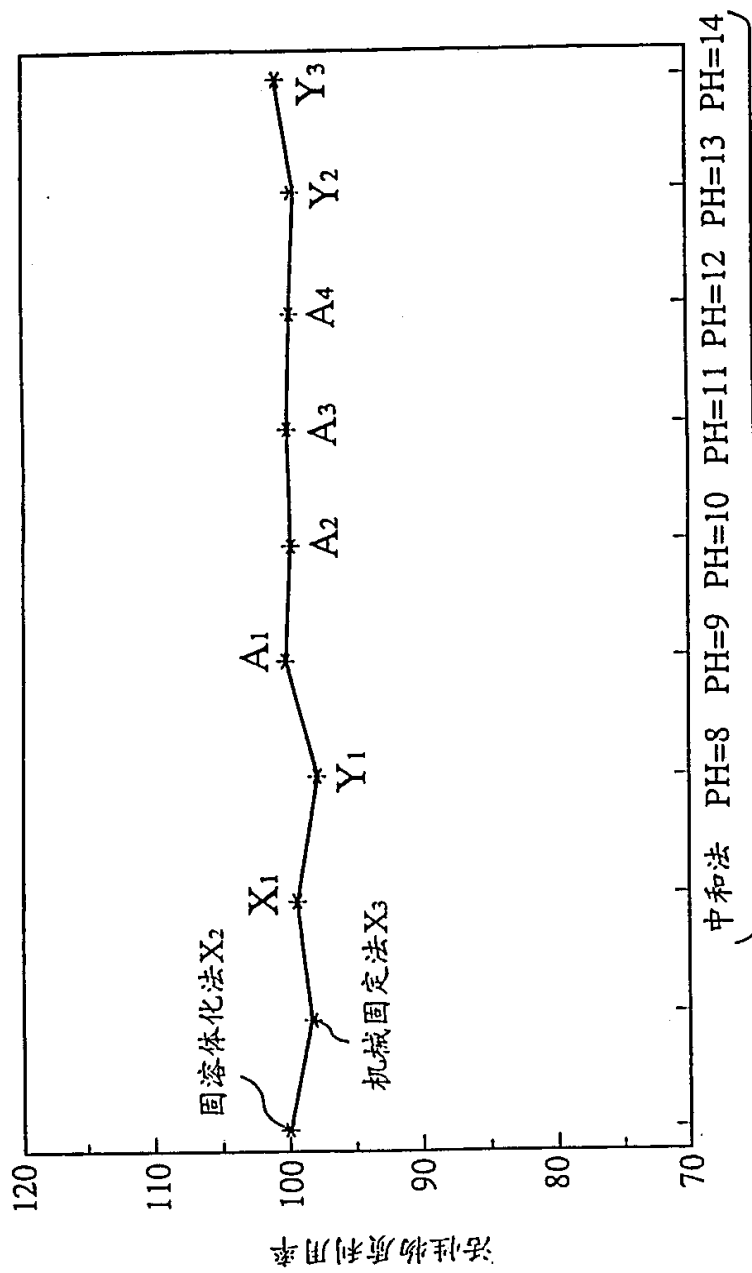


图 6

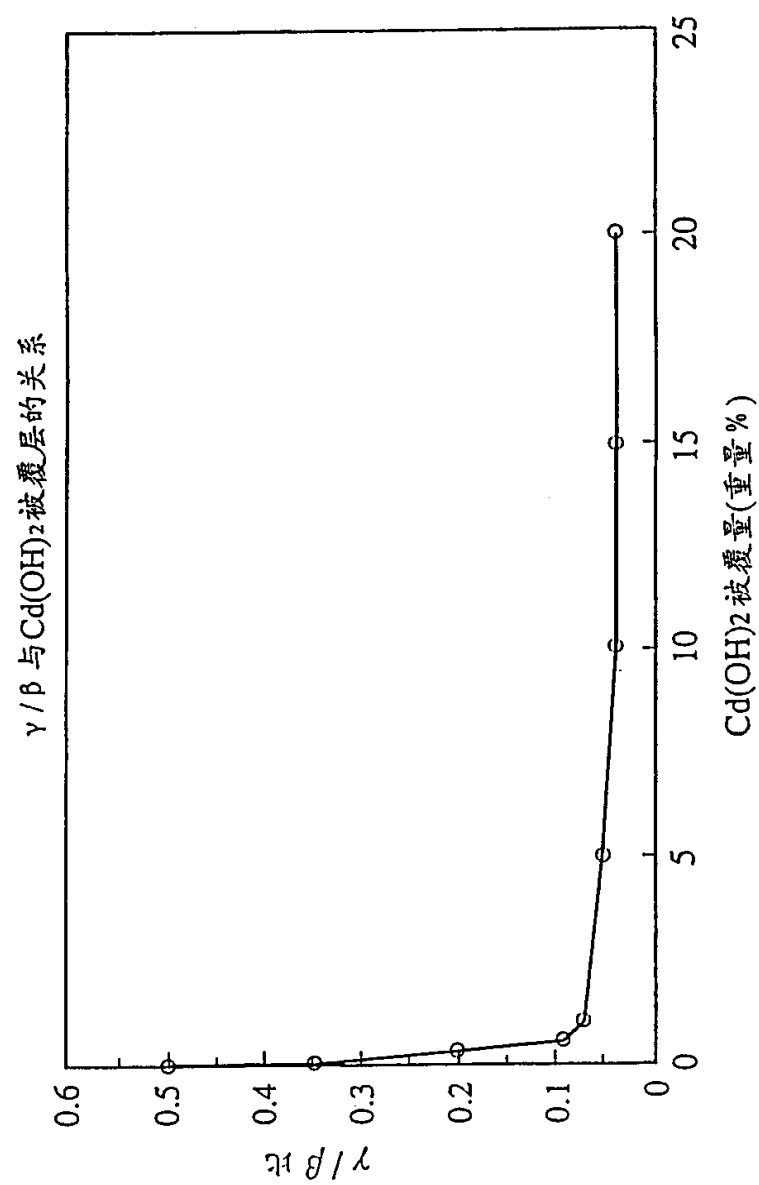


图 7

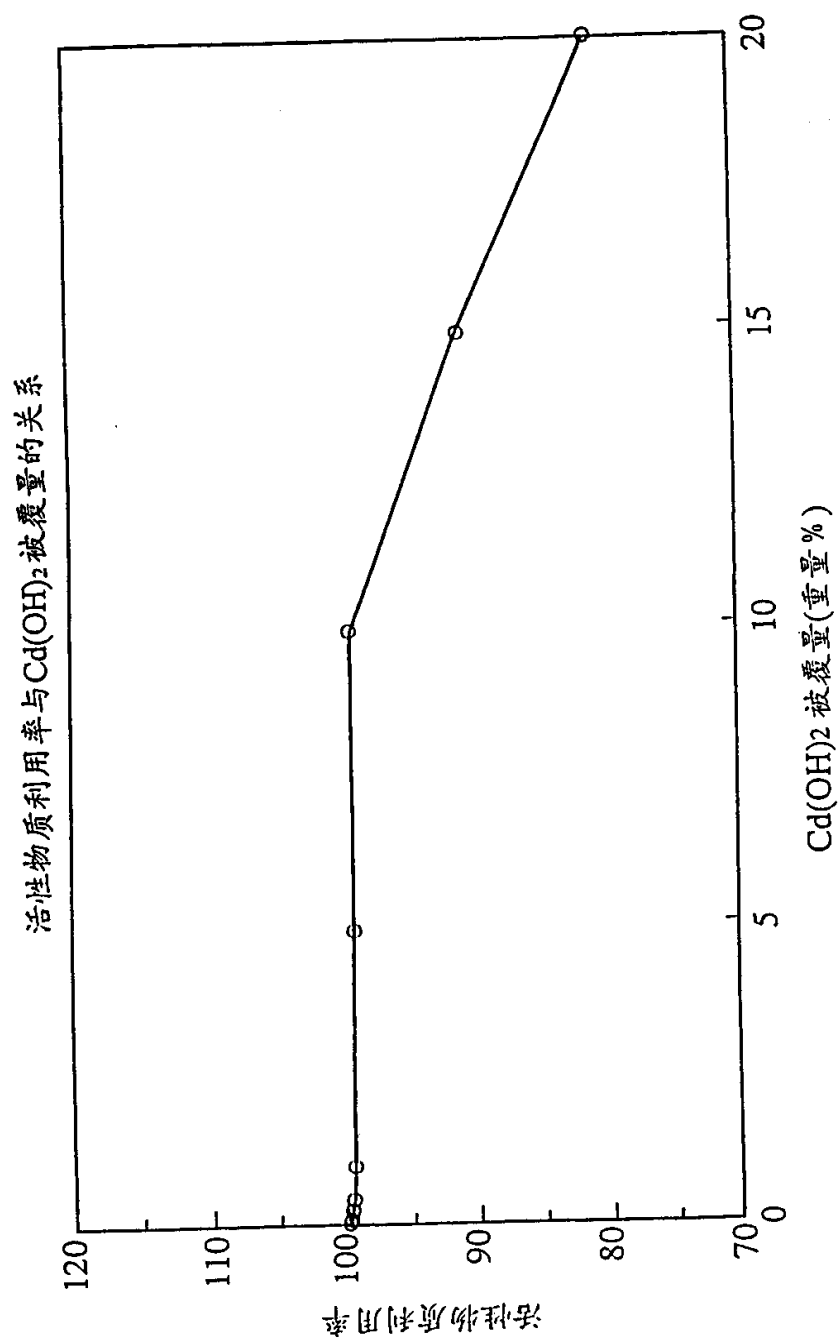


图 8

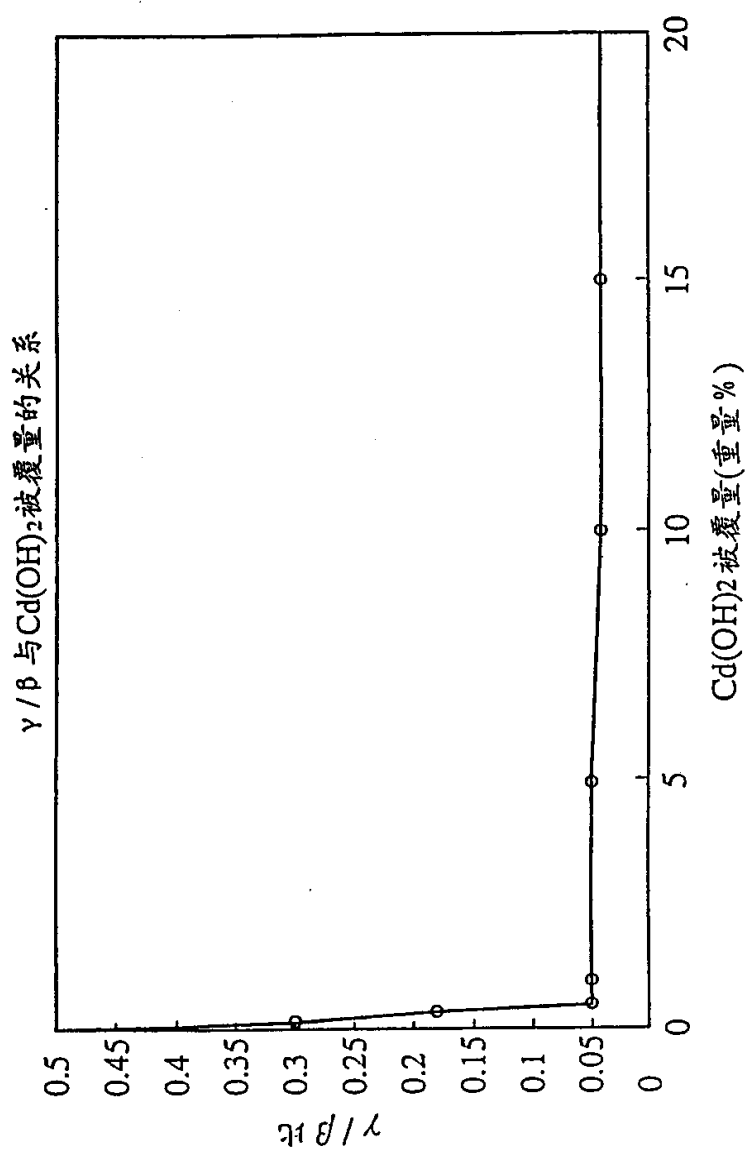


图 9

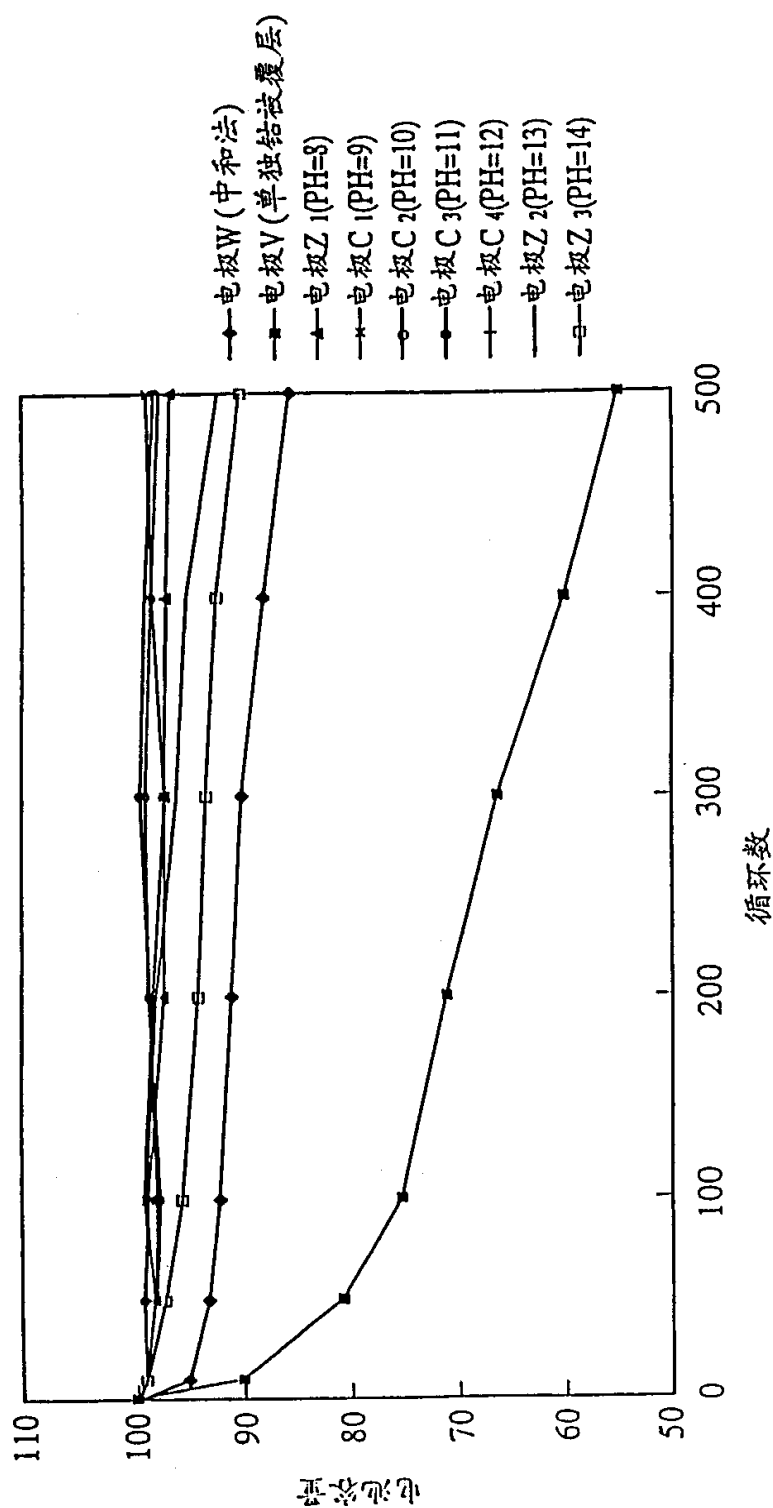


图 10

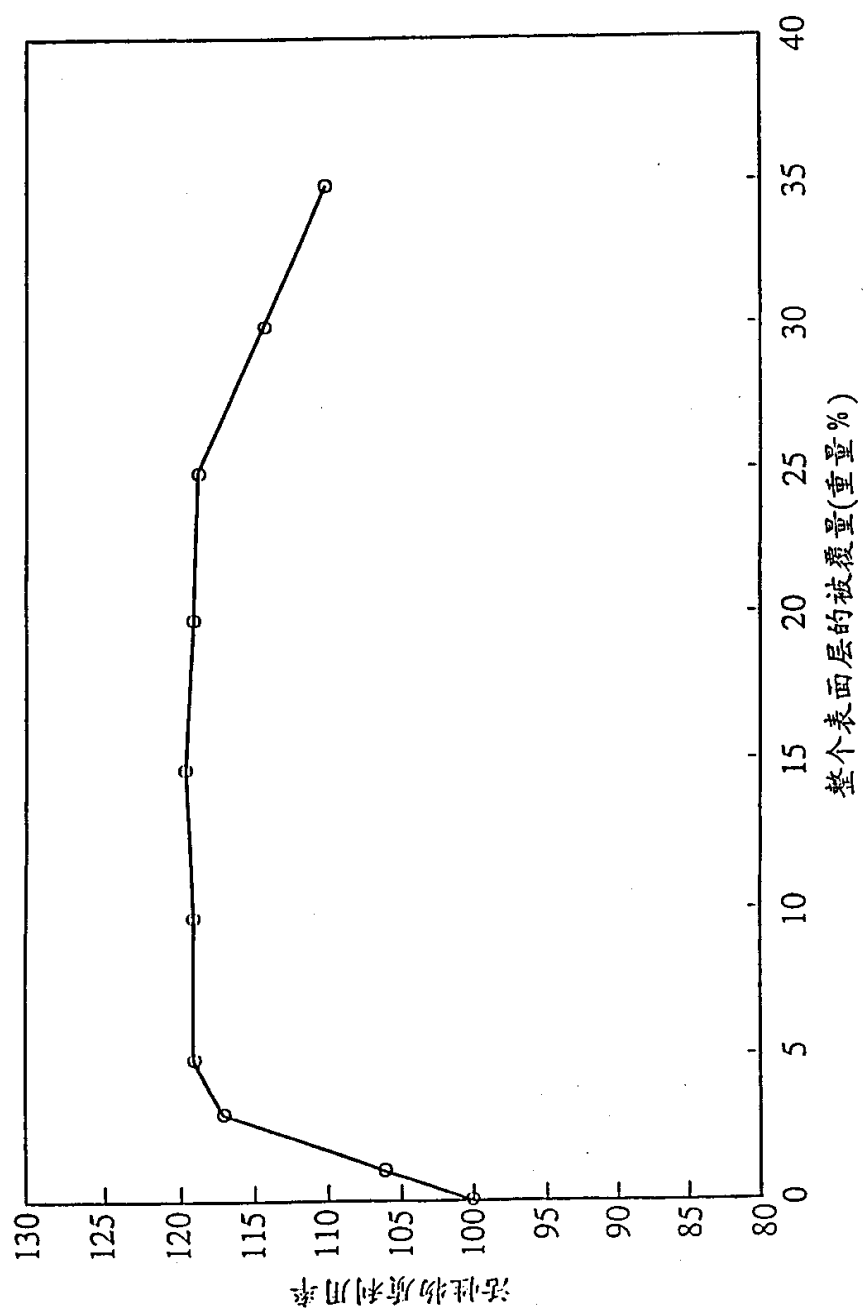


图 11

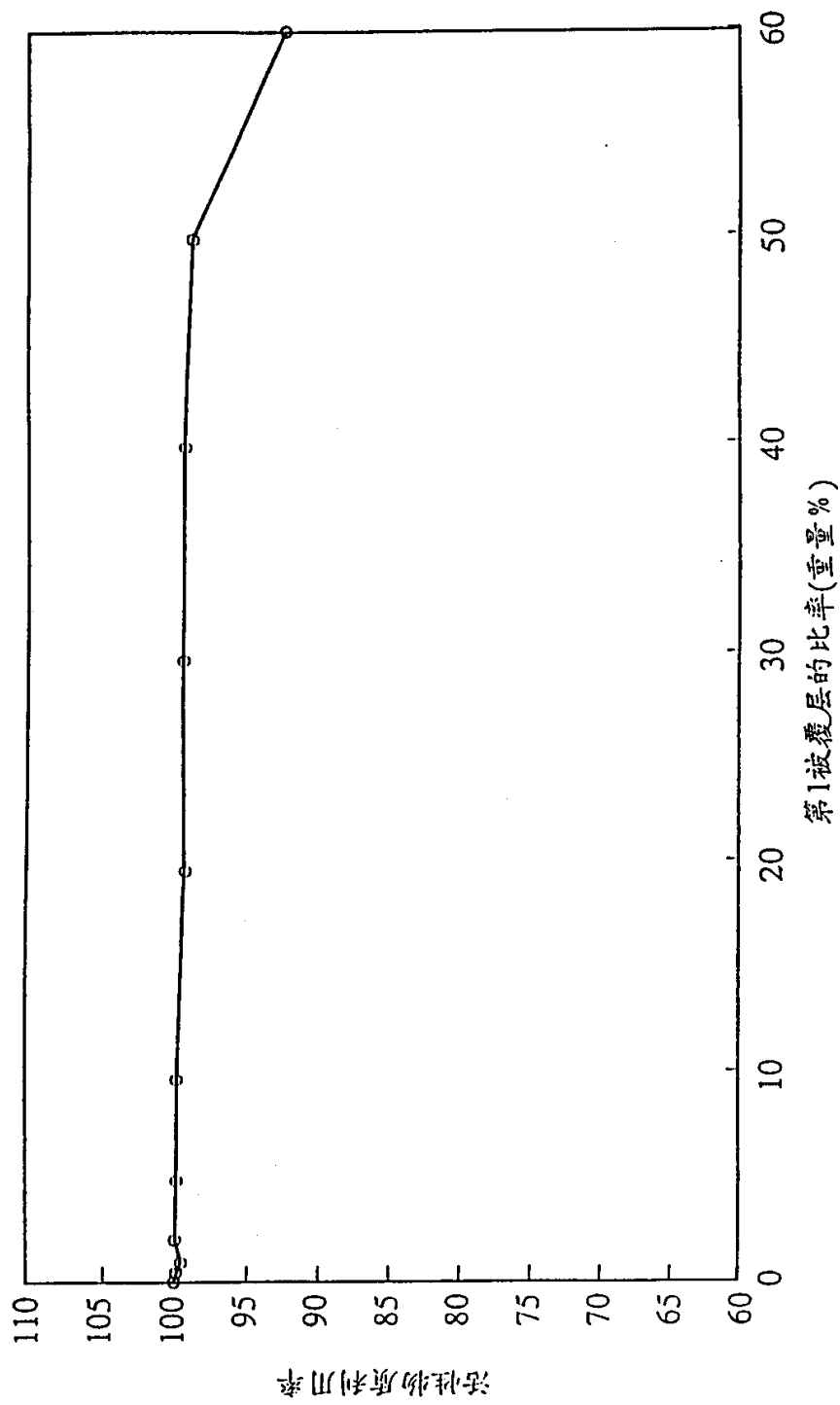


图 12

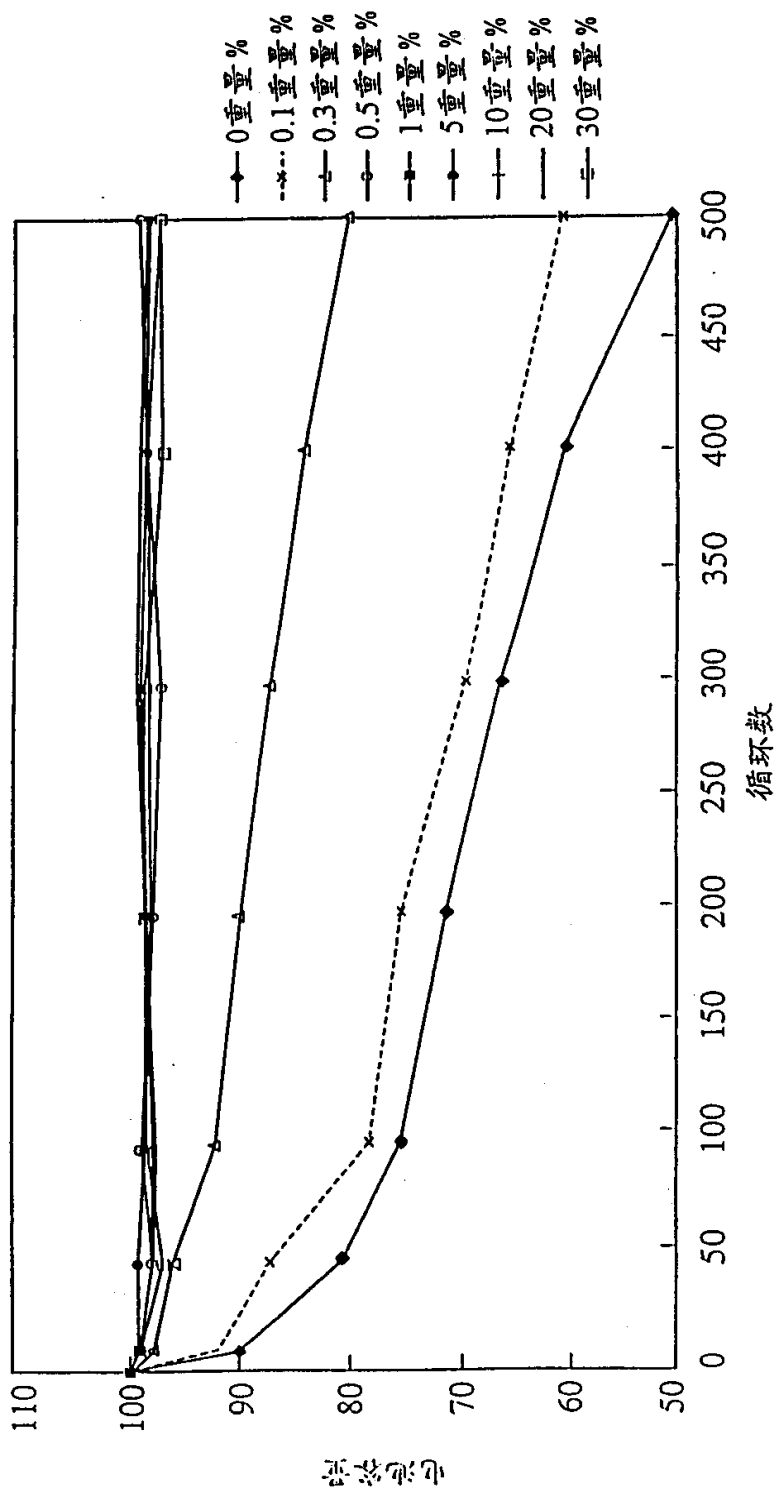


图 13

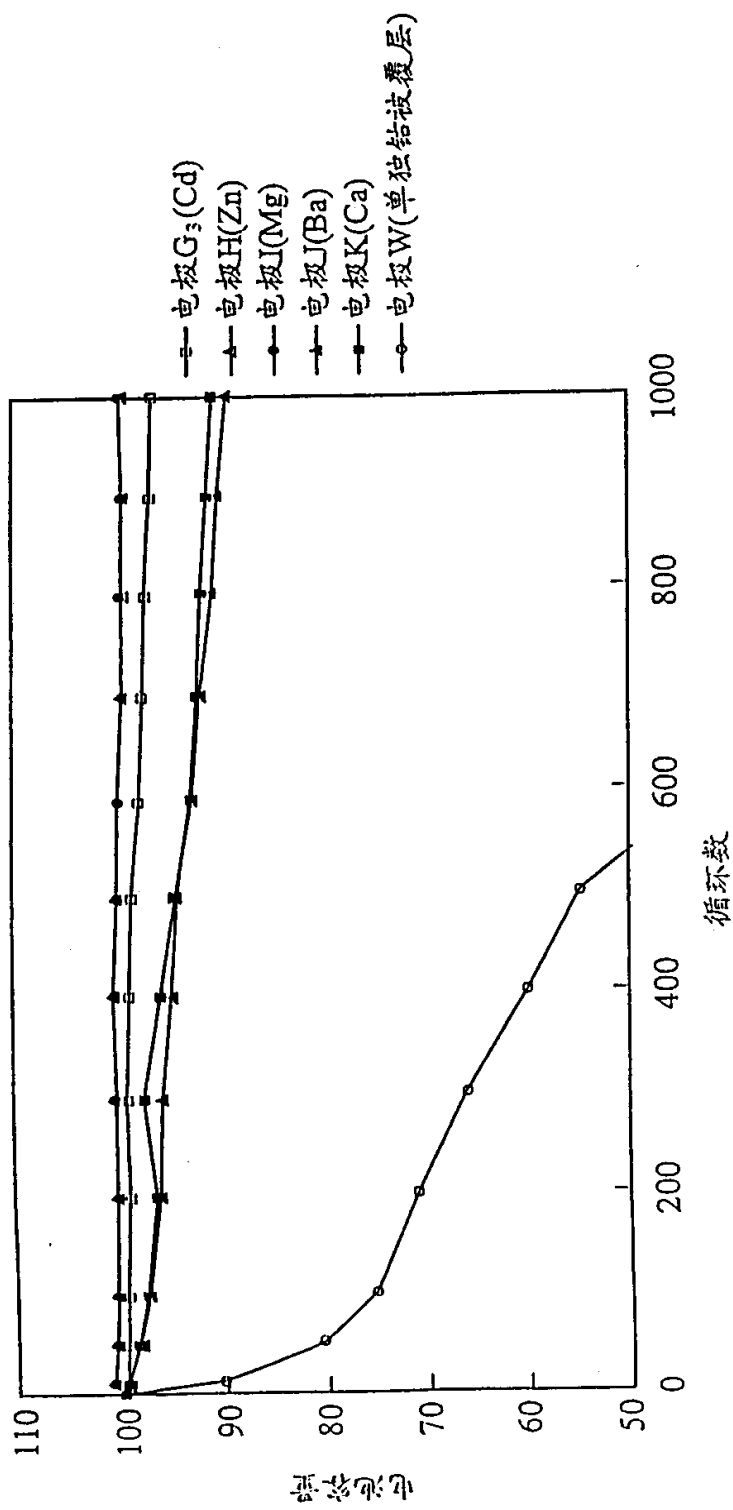


图 14