

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/52
H01M 4/32 C01G 53/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98106185.0

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日 [11] 授权公告号 CN 1129198C

[22] 申请日 1998.1.26 [21] 申请号 98106185.0 [30] 优先权 [32] 1997. 2. 3 [33] JP [31] 020182/1997 [32] 1997. 7. 7 [33] JP [31] 197719/1997 [71] 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 坂本弘之 泉秀胜 木宫宏和 审查员 田 宏	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 商标事务所 代理人 黄泽雄
权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 3 页	

[54] 发明名称 碱性蓄电池的正极活性材料的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制造正级活性材料的方法，其中镍盐水溶液、不同种类金属的水溶液、含铵离子的水溶液和碱性水溶液每个独立地且同时注入到反应容器，使碱金属数量对于 1 摩尔镍和不同种类金属的总量是 1.9 - 2.3 摩尔以及铵离子数量对于 1 摩尔镍和不同种类金属的总量是 2 摩尔或更多，容器中 pH 是 11 - 13，容器内温度是 30 - 60℃以及平均停留时间是 20 - 50 小时。而且，在通过多个连续反应 - 沉积级从多种金属元素的盐中连续生长复合金属氧化物颗粒的工艺步骤中，使在相互相邻的反应 - 沉积级中用于形成氧化物的金属元素组的盐的组成和/或种类彼此不同。

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

1、一种制造碱性蓄电池的正极活性材料粉末的方法，包括：制备是镍盐水溶液的第一水溶液，含从Co、Zn和Cd中选择的至少一种金属的一种或多种盐的第二水溶液，含从Mn、Al、V、Cr、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、W、Sn、Ca、Y、Ti、Sr、稀土金属和Bi中选择的至少一种金属的一种或多种盐的第三水溶液，是碱性水溶液的第四水溶液和含铵离子的第五水溶液，使第四水溶液中碱金属的数量对于第一、第二和第三水溶液中每摩尔金属离子的总量是1.9-2.3摩尔以及第五水溶液中铵离子的数量对于第一、第二和第三水溶液中每摩尔金属离子的总量是2摩尔或更多；然后在搅拌下把上面制备的各溶液同时注入反应容器中，反应容器控制在11-13的pH范围和30-60℃的温度的恒定条件下，使平均停留时间落在20-50小时的范围内，从而连续得到所要粒径的复合金属氧化物。

2、如权利要求1的制造碱性蓄电池的正极活性材料粉末的方法，其中全部水溶液每个均单独制备，然后同时注入到反应容器中。

3、如权利要求1的制造碱性蓄电池的正极活性材料粉末的方法，其中第一水溶液与第五水溶液的混合溶液、第二水溶液与第三水溶液的混合溶液、和第四水溶液均单独制备，然后同时注入反应容器中。

4、根据权利要求1-3中任何一个的制造碱性蓄电池的正极活性材料粉末的方法，其中，复合金属氧化物是处于各金属的氧化物的共晶和/或固溶体状态。

碱性蓄电池的正极活性材料的制造方法

本发明涉及制造用于碱性蓄电池的正极活性材料的方法。

随着近年半导体技术的发展,小尺寸、重量轻且更多功能的电子装置商业化发展并且典型地由便携式电话和笔记本个人计算机代表的小型便携式装置的个人使用正迅速发展。结果,对广泛用作小型化、重量轻的这种装置的电源的碱性蓄电池的需求也日益增强。

到目前为止,用于碱性蓄电池正极的主活性材料是氧化镍(NiOOH);至于电极基底,由有更高孔隙率(95%)的多孔三维发泡镍体和以高密度填充到其中的氧化镍粉末构成的电极(发泡金属式电极)已工业化(例如,JP-B-62-54235和U.S.P.No.4251603),代替使用先前烧结基底的烧结式电极,结果镍正极的能量密度极大提高。

在获得上述镍正极的高能量密度方面,制造活性材料的氧化镍粉的方法的改进也是重要技术之一。制造先前使用的氧化镍粉的方法包括:如氢氧化钠的碱的水溶液与镍盐水溶液反应形成沉淀物,然后时效沉淀物使晶体生长,并由机械方法粉化由此形成的大颗粒。此方法具有的缺陷是工艺复杂且由粉末颗粒的不规则形状导致低的充填密度。然而,如JP-B-4-80513所示已提出别的方法,包括:把氨与镍盐水溶液反应形成镍的铵络合物,然后在碱的水溶液中使氢氧化镍生长;结果,连续的生产工艺适宜于降低生产成本,另外因为由此获得的颗粒形状近于球形,高密度填充变得可能。

然而,使用生长到几十微米的大颗粒直径的高密度颗粒作为活性材料的这种涂膏式电极由于活性材料自身导电率的降低,具有降低充放电效率的困难。为克服此困难,通过添加Co、它的氧化物,Ni等来补充导电率(JP-B-61-37733;Denki Kagaku (Electrochemistry), Vol.

54, No.2, P.159(1986); Power Sources, 12p. 203(1988))并且进一步以改善活性材料自身为目的通过把除 Ni 以外的金属元素例如 Co 作为固体溶液掺入其中来努力提高充放电效率。把不同种类金属元素作为固体溶液掺入到晶体内部来提高充放电效率的后一努力迄今已使用了把 Cd 和 Co 加入活性材料里面的方法, 例如 JP-B-3-26903, JP-B-3-50384; Denki Kagaku(Electrochemistry). Vol. 54, No.2,P.164(1986);和 Power Sources, 12,P.203(1988)中所示。然而, 由于环境问题, 迫切需要无镉电池并且建议把 Zn 作为金属元素的一个例子来代替镉, 而且也提出了如 Co、Zn 和 Ba 这 3 种元素的固体溶液 (U.S.P.No.5366831)。为提高充放电效率, 把不同种类的金属添加到氧化镍中形成固体溶液是一长期存在的技术并已在例如 JP-A-51-122737 中披露。

在基底结构、活性材料形状、活性材料成分和上述添加剂方面的改进已极大提高正极的能量密度, 目前能量密度约 600mAh/cc 的正极已投入使用。然而, 对提高作为小型便携式装置的电源的电池的能量密度的持续需要日益增强。可以想象电池能量密度的提高可从如正极、电解质、隔板和它们的构造方法这些方面达到。至于构造电池的方法, 通过利用薄的隔板和极板的高密度填充的这些技术改进就能实现能量密度的迅速增加, 并且目前这种增加已几乎到极限。至于负极, 实际使用高能量密度的金属氢化物 (Power Sources, 12,P.393(1988)) 代替现有的镉负极已使负极的体积能量密度两倍或更多倍于正极。因此为进一步提高电池能量密度, 改进正极是有效的; 也就是说, 进一步提高几乎占有电池体积一半的正极的能量密度已成为必须。

可以想象提高正极能量密度可通过提高电极填充密度来实现, 例如提高活性材料的堆积密度, 降低添加剂数量以及降低发泡镍基底的金属量, 但这些方法已近乎于极限。因此, 必须以改进活性材料本身、提高反应性和提高反应级数为目的。通常认为目前所用正极活性材料的氧化镍在填充时呈 β 型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (二价氧化物), 在正常充放电中 1 电子反应 (利用率: 100%) 在它和 β 型 NiOOH (三价) 之间发生。然

而，由于部分过充电在充电状态的 β -NiOOH氧化成更高次氧化物，即 γ -NiOOH（3.5-3.8价）。因此，设计各种方法来抑制 γ -NiOOH形成，这是因为它不仅导致电压下降和由它的电化学不活泼性引起容量降低，而且产生各种其它麻烦，例如，由于 γ -NiOOH扩展到Ni-O形成的层之间的空间使电极体积膨胀而引起电极与导电剂和基底不良接触，活性材料脱落，以及由于 γ -NiOOH中结合有水分子导致电解质消耗。然而，为了使用基于氧化镍的活性材料来获得高能量密度，必须利用更高次氧化物的 γ -NiOOH。相应地，提出了类似于 α 型氢氧化物的结构的材料，其中用例如Mn(III)、Al(III)和Fe(III)的不同种金属代替部分Ni，以形成固体溶液，并且阴离子和水分子加入在层之间（例如，Solid State Ionics, 32/33, P.104(1989); J.Power Sources, 35, P.249(1991); U.S.P. No.5348822(1994), U.S.P. No.5569562(1996), 和 JP-A-8-225328）。描述了充放电反应容易在此氧化物和类似于 γ -NiOOH的结构的更高次氧化物之间产生。然而，实际上此氧化物甚至在放电状态也有宽的层间空间，因此材料本身很松散，这样可以想象氧化物难以高密度填充并且难以实际使用。为解决这些问题，本发明人已注意到电极填充时具有 β 型晶体结构并能使充放电反应在自身和更高次氧化物的 γ -NiOOH之间进行的活性材料。

本发明人已提出有时称作多金属氧化物的各种复合金属氧化物。复合金属氧化物由包含加入氧化镍晶体除镍以外的金属元素的氧化镍构成，但是依据所加金属种类和氧化物组分，复合金属氧化物仍有各种问题，包括由于氧过电位降低而引起的充电效率和高温充放电电压的降低，以及化学或电化学稳定性的降低。相应地，从提高活性材料和电解质之间界面特性的必要性起见，本发明人注意到其上涂敷有复合金属氧化物层的活性材料，该复合金属氧化物具有特性：（1）高温下高的充电效率，（2）高放电电压和（3）高化学及电化学稳定性。

迄今提出的产生表面涂层的方法是分批法，包括：首先合成内层氧

化物，接着水冲洗和干燥，然后在单独的沉积容器中生产表层氧化物。至于制造涂敷有氢氧化钴的氢氧化镍的方法，虽然打算用不同于主要由镍构成的上述氧化物的材料，已提出依次连接生长内层氢氧化镍的容器、用于水冲洗的容器和涂敷氢氧化钴的容器来连续制造经涂覆的氢氧化镍的方法（日本专利申请 No.7-40853）。然而，在本申请中，因为以涂覆氢氧化钴为目的，水冲洗容器设置在初始阶段的氢氧化镍沉积容器和氢氧化钴沉积容器之间。

迄今提出的用于制造含除 Ni 以外的作为金属添加到其中的 Co、Zn 和 Cd 的复合金属氧化物的方法包括：把各预定量的 Ni 盐和各金属盐混合，把混合物溶解在水中形成水溶液，使氨与水溶液反应形成铵复合物，然后把碱的水溶液加入所得反应混合物中产生中和作用。这样，因为所添加不同类金属的数量小，对于如试剂浓度、pH、温度和停留时间这样的条件可采用同制造氧化镍的方法中几乎相同的条件。

然而，在金属氧化物中除 Ni 以外的金属有许多种或者大量的情况下，均匀组分和高密度的颗粒难以获得，这是因为依据金属盐的种类，当与其它金属盐的水溶液混合时一些金属盐形成很低溶解度的盐，或者当铵离子与盐反应时由于 pH 变化发生，它们沉积成沉淀物。

而且，因为制造复合金属氧化物的工艺以分批方式进行，该复合金属氧化物由作为主金属元素的镍组成并且在表层与内层之间具有不同组分和构分种类，该方法的缺点是工艺步骤复杂和批量生产率低。

本发明以解决上述问题为目的并且通过适当选择如试剂供给方法，试剂浓度，pH、温度和停留时间这些条件能获得高密度复合金属氧化物。而且根据本发明，在相互相邻步骤的反应沉积容器中通过改变将形成氧化物的一组金属的组分和/或盐的种类，经过多个连续多步骤反应沉积容器使多种金属元素的盐的水溶液与碱的水溶液反应来连续制造复合金属氧化物的方法中，由作为主金属元素的镍构成且在组成和/或种类上不同的复合氧化物能聚集在各反应沉积容器中，因此能连续制造由多层上述氧化物形成的正极材料颗粒。因此，与先前的分批工艺相比较能简化工艺步骤和提高批量生产率。

权利要求1描述的本发明方面涉及制造复合金属氧化物的方法,使用是Ni盐水溶液的第一水溶液,含从Co、Zn和Cd中选择的至少一种金属的一种或多种盐的第二水溶液,含从Mn、Al、V、Cr、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、W、Sn、Ca、Y、Ti、Sr、稀土金属和Bi中选择的至少一种金属的一种或多种盐的第三水溶液,是碱的水溶液的第四水溶液和含铵离子的第五水溶液,其中方法包括:制备各溶液,使相对于第一、第二和第三水溶液中金属离子总量1摩尔,第四水溶液中碱金属数量是1.9-2.3摩尔,以及相对于第一、第二和第三水溶液中金属离子总量1摩尔,第五水溶液中铵离子数量是2摩尔或更多;然后控制在pH范围11-13和温度范围30-60℃的恒定条件下,同时在搅拌下把上述制备好的各溶液注入反应容器内,使平均停留时间在20-50小时的范围内,从而连续获得所需粒径的复合金属氧化物。粒径不受限制,然而最好2-100 μm,更好5-20 μm。通过同时供给第一到第五水溶液能获得均匀组分的复合金属氧化物,并且通过进一步适当选择试剂浓度比率、pH、温度和停留时间就能获得高密度的复合金属氧化物。

权利要求2所述本发明方面涉及单独制备全部上述水溶液的每个,然后同时注入反应容器中的方法。此方法能防止在制备时由于混合各种金属盐导致的难溶盐形成以及金属盐预先与碱溶液反应导致的沉淀物形成,结果能给出均匀组分的复合金属氧化物。

权利要求3所述本发明方面涉及单独制备第一水溶液与第五水溶液的混合溶液、第二水溶液与第三水溶液的混合溶液和第四水溶液,然后同时注入反应容器中的方法。通过把镍盐水溶液与氨水溶液混合形成镍的铵络合物,并且利用铵络合物溶液使所要氧化物生长成高密度。而且,通过混合除Ni以外不同种金属的水溶液就能得到具有更均匀组分和更高密度的复合金属氧化物。

权利要求4所述本发明方面涉及制造复合金属氧化物的方法,这种氧化物颗粒由从中心向颗粒表面堆叠的作为主金属元素的Ni构成的多层形成,其中,在经过多个连续反应沉积阶段使颗粒连续生长到所要

粒径的方法中，在相互相邻的反应沉积阶段中用于形成氧化物的金属组组分和/或盐的种类彼此不同。通过连接多个反应沉积阶段并从各阶段之间不同组分和种类的金属元素的盐的水溶液中生长复合金属氧化物，在后面阶段中能在初始阶段生长的金属氧化物颗粒的表面上形成组分和种类不同的多层复合金属氧化物。而且，与先前的分批方法相比较能连续形成上述氧化物并简化工艺步骤。

权利要求5所述本发明方面涉及一方法，其中，在利用多个连续反应沉积阶段和从各阶段之间组分和种类不同的金属元素的盐的水溶液中生长复合金属氧化物中，水溶液供给方法、试剂浓度比、PH、温度和停留时间适合于权利要求1中说明的条件。这样，在复合金属氧化物颗粒中能获得均匀组分和高密度，该复合金属氧化物由从中心向颗粒表面堆叠的Ni作主金属元素构成的多层形成。

权利要求6所述本发明方面涉及一方法，其中，在多个反应沉积阶段中，在最后阶段中金属元素组的盐，除Ni盐外，还包含数量大于前面阶段的从Ca、Ti、Zn、Sr、Y、Ba、Cd、Co、Cr稀土金属和Bi中选择的至少一种金属的一种或多种盐。这样，在表面层中包含更大数量所述金属元素的氧化物的材料能被连续制造并能简化工艺步骤，所述金属元素具有增加氧产生过电位的特性（即，提高放电效率）。

权利要求7所述本发明涉及一方法，其中，在最后阶段之前的至少一步骤中金属元素组的盐，除Ni盐外，还包含数量大于最后阶段的从Al、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、Sn和W中选择的至少一种金属元素的一种或多种盐。这样，能连续制造内层含有相对大量的所述金属元素的氧化物的材料并由此简化工艺步骤，所述金属元素在预期提高反应性的同时具有导致电压降低和低化学和/或电化学稳定性的特性。

权利要求8所述本发明方面涉及一方法，其中，复合金属氧化物是各金属的共晶和/或固体溶液状态的氧化物，从而能获得高能量密度。

图1是根据本发明的一个实施例（使用仅一个反应沉积容器的实施

例) 表示制造碱性蓄电池正极活性材料的装置示意图。

图 2 是根据本发明的另一实施例(连接两个反应沉积容器的实施例) 表示制造碱性蓄电池正极活性材料的装置示意图。

图 3A 是表示根据本发明方法获得的多种金属元素的氧化物粉末颗粒的截面电子金相图以及与此相应的通过特性 X 射线观察 Ca 分布状态获得的照片, 粉末颗粒的表层由含有作为固体溶液的 Ca 的氢氧化镍构成以及内层由氢氧化镍构成。

图 3B 是一电子金相图, 表示在白点所示部分处 Ca 的存在。

图 4 是根据本发明的又一实施例(连接三个反应沉积容器的实施例) 表示制造碱性蓄电池正极活性材料的装置示意图。

下面参照图 1 和 2 描述本发明的一个实施例。

图 1 表示用于实施本发明的反应装置的一个例子。把镍盐水溶液供给管 2、不同种金属盐水溶液供给管 3、铵离子供给管 4 和碱的水溶液供给管 5, 每个单独引入到反应容器 1 中。碱性水溶液供给管 5 设有 PH 恒值 6 来调节碱性水溶液的流动。

不同种金属盐水溶液供给管 3 可单独由供给 Co、Zn 和 Cd 的盐的水溶液的管和供给 Mn、Al、V、Cr、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、W、Sn、Ca、Y、Ti、Sr、稀土金属和 Bi 的盐的水溶液的管构成。

反应容器 1 放置在恒温箱 7 中。容器 1 在上部设有用于取出含合成复合氧化物颗粒的液体的管 8, 通过溢出从液体中连续取出。反应容器 1 内设有连接至搅拌装置 9 的搅拌叶片 10 以保持反应容器 1 中的状态恒定。

图 2 表示用于实施本发明的反应装置的另一例子。镍盐水溶液供给管 13、不同种金属盐水溶液供给管 14、铵离子供给管 15 和碱性水溶液供给管 16, 引入到反应容器 11。镍盐水溶液供给管 17、不同种金属盐供给管 18 和碱性水溶液供给管 19, 引入到反应容器 12 中。碱性水溶液供给管 16、19 每个设有 PH 恒值, 通过控制碱性水溶液的供给来保持反应器中的 PH 在所需范围内。反应容器 11、12 分别放在恒温

箱 20、21 中。反应系统设计成：在前级容器中的液体能通过料浆溢出管 22 连续地供给后级容器并且在后级容器中生长的复合金属氧化物以同初始材料的水溶液的总供给流速相同的流速连续地取出。从管 23 中取出含合成复合氧化物颗粒的料浆。反应容器 11 和 12 内分别设有搅拌叶片 26、27，搅拌叶片 26 和 27 分别连至搅拌装置 24 和 25，以保持反应容器内的状态恒定。

虽然通过两级的反应沉积容器生长颗粒的反应系统结构如上所示，类似结构可用于 3 级或多级的反应容器。例如，具有 3 个反应容器的结构如图 4 所示。镍盐水溶液供给管 31、不同种金属盐水溶液供给管 32、铵离子供给管 33 和碱性水溶液供给管 34 引入到反应容器 28。镍盐水溶液供给管 35、不同种金属盐供给管 36 和碱性水溶液供给管 37 引入到反应容器 29。镍盐水溶液供给管 38、不同种金属盐供给管 39 和碱性水溶液供给管 40 引入到反应容器 30。碱性水溶液供给管 34、37 和 40 每个设有 pH 恒值，通过控制碱性水溶液的供给来保持反应容器中的 pH 在所要范围内。反应容器 28、29 和 30 分别放置在恒温箱 44、45 和 46 内。反应系统设计成：在前级容器中的液体经过料浆溢出管 41 和 42 连续供给后级容器并且能以与初始材料的水溶液的总供给流速相同的流速连续取出后级容器中生长的复合金属氧化物。从管 43 中取出含合成复合氧化物颗粒的料浆。反应容器 28、29 和 30 内分别设有分别连至搅拌装置 47、48 和 49 的搅拌叶片 50，51 和 52，以保持反应容器内的状态恒定。

在反应系统的结构中，除了用于生长复合金属氧化物的反应沉积容器外，还可连接其它容器，例如，用于含铵离子的水溶液反应的容器，用于分类的容器和用于涂覆作为导电剂的 Co 氧化物的容器。

下面参照附图描述本发明的一些实施例。

例子 1

制备 2 摩尔/l 硫酸镍水溶液、0.25 摩尔/l 硫酸锰水溶液、0.1 摩尔/l 硫酸锌水溶液、0.05 摩尔/l 硫酸钴水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液。然后，在保持在 50℃ 的同时，这些溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时

注入到 5l 反应容器 1 中, 以及容器的内部温度保持恒定在 50 °C 并搅拌使迅速而均匀混合时, 以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液, 从而保持反应容器内的 pH 值在 12.5 ± 0.2 的范围内。

选择在此添加的各水溶液比率使氢氧化钠和氨的数量相对于 1 摩尔 Ni、Mn、Co 和 Zn 盐总和分别是 2 摩尔。因此, 形成含 Ni、Mn、Co 和 Zn 的复合金属氧化物, 然后通过溢出从反应容器上部连续取出, 在 30 小时连续操作后收集用于测定的样品。停留时间是约 28 小时。

定量分析结果表明, 复合金属氧化物粉末中 Ni、Mn、Co 和 Zn 的摩尔比几乎与初始材料的混合比相符。X 射线衍射图没有表明杂质存在的峰值, 这表明样品由均匀组分的晶体组成。而且, SEM 照片证实样品由具有高密度和均匀粒径的球形颗粒组成。

对比例子 1

除了不添加氨水溶液外以与例子 1 相同的步骤得到用于测定的样品。发现由此得到的氧化物粉末形成宽粒径分布和不规则形状的团粒。

对比例子 2

除了氢氧化钠水溶液的浓度变成 4.3 摩尔/l (对于 1 摩尔金属盐, 约 1.8 摩尔氢氧化钠) 并且 pH 值变成 10.5 以外, 以与例子 1 相同的步骤来获得测定的样品。发现得到的复合金属氧化物由宽粒径分布的很松散颗粒构成。

对比例子 3

除了氢氧化钠水溶液的浓度变成 6.0 摩尔/l (对于 1 摩尔金属盐, 约 2.5 摩尔氢氧化钠) 并且 pH 值变成 13.5 以外, 以与例子 1 相同的步骤来获得测定的样品。发现得到的复合金属氧化物形成微小颗粒的团粒。

对比例子 4

除了氨水溶液的浓度变成 4.3 摩尔/l (对于 1 摩尔金属盐, 约 1.8 摩尔铵离子) 外, 以与例子 1 同样的步骤获得测定的样品。发现得到

的复合金属氧化物颗粒是不规则形状的松散颗粒。

对比例子 5

除了容器内温度变成 20 ℃ 外，以与例子 1 相同的步骤得到测定的样品。得到的复合金属氧化物颗粒是具有均匀粒径的球形颗粒，但它们有许多空隙并很松散。

对比例子 6

除了容器内的温度变成 80 ℃ 外，以与例子 1 相同的步骤得到用于测定的样品。所得复合金属氧化物由微小颗粒的团粒构成。

对比例子 7

除控制供给量以便给定 15 小时的停留时间外，以与例子 1 相同的步骤得到用于测定的样品。所得复合金属氧化物颗粒整体上有小的粒径。颗粒主要由曲面组成，并且整体上略圆但非球形。

对比例子 8

除控制供给量以便得到 60 小时的停留时间外，以与例子 1 相同的步骤得到用于测定的样品。所得复合金属氧化物颗粒整体上有大的粒径，并且颗粒的整个表面有裂纹。

在例子 1 和对比例子 1，2，3，4，5，6，7 和 8 中所得复合金属氧化物粉末的特性在表 1 中示出。从表 1 显而易见，例子的 Ni-Mn-Zn-Co 复合金属氧化物粉末比对比例子的复合金属氧化物粉末显示出更高的堆积密度。

表 1

测定样品	堆积密度 (g/cm ³)	平均粒径 (μm)
例子 1	1.90	11.5
对比例子 1	0.85	4.6
对比例子 2	1.12	8.5
对比例子 3	1.39	6.5
对比例子 4	0.88	5.2
对比例子 5	0.92	12.0

对比例子 6	1.54	6.5
对比例子 7	1.71	4.7
对比例子 8	1.78	20.3

例子 2

除了添加(b)Al、(c)V、(d)Cr、(e)Fe、(f)Cu、(g)Ge、(h)Nb、(i)Mo、(j)Ag、(k)W、(l)Sn、(m)Ca、(n)Y、(o)Ti、(p)Sr、(q)La或(r)Bi代替例子1中所用的(a)Mn外,按照与例子1中所示的制造Ni-Mn-Zn-Co复合金属氧化物的方法相同的步骤得到复合金属氧化物。证实所得的复合金属氧化物是同例子1的颗粒一样具有均匀组分、高密度和均匀粒径的球形颗粒。

所得复合金属氧化物的堆积密度和平均粒径在表2示出。从表中显而易见,全部样品具有 1.9g/cm^3 或更大的高堆积密度。

表 2

测定样品	堆积密度 (g/cm^3)	平均粒径 (μm)
a	1.90	11.5
b	1.92	10.6
c	1.90	10.2
d	1.95	11.8
e	1.94	11.7
f	2.02	12.1
g	2.00	11.8
h	1.91	10.5
I	1.93	11.8
j	1.90	10.7
k	1.92	11.1
l	1.94	11.5
m	2.01	12.1
n	1.95	11.5

o	1.90	10.2
p	2.03	12.0
q	1.92	10.3
r	1.92	10.3

例子 3

制备 4.8 摩尔/l 铵浓度和 2 摩尔/l 硫酸镍浓度的混合水溶液。此混合溶液、0.25 摩尔/l 硫酸锰和 0.1 摩尔/l 硫酸锌的水溶液、和 0.05 摩尔/l 硫酸钴水溶液每个以平均速率 0.5ml/min 单独并同时注入到 5l 反应容器中，同时水溶液保持在 50 ℃。在容器的内部温度保持恒定在 50 ℃并且搅拌使迅速而均匀混合的同时，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液，从而保持反应容器内的 pH 值在 12.5 ± 0.2 范围内。选择上述水溶液的添加比率使氢氧化钠和氨的数量对于 1 摩尔 Ni、Mn、Co 和 Zn 盐的总和每个都是 2 摩尔。

以此方式形成含 Ni、Mn、Co 和 Zn 的复合金属氧化物，通过溢出从反应容器上部连续取出该氧化物，在连续操作 30 小时后收集用于测定的样品。停留时间是约 33 小时。正如例子 1 一样，证实所得复合金属氧化物由具有均匀组分、高密度和均匀粒径的球形颗粒构成。

对比例子 9

制备 4.8 摩尔/l 铵浓度、2 摩尔/l 硫酸镍浓度、0.25 摩尔/l 硫酸锰浓度、0.1 摩尔/l 硫酸锌浓度和 0.05 摩尔/l 硫酸钴浓度的混合水溶液。然后，混合溶液保持在 50 ℃的同时以平均速率 0.5ml/min 注入到 5l 反应容器中。在容器的内部温度保持恒定在 50 ℃并搅拌使迅速而均匀混合的同时，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液，以便保持反应容器内的 pH 值在 12.5 ± 0.2 的范围内。

因为当氨与金属氧化物水溶液反应时沉积的氧化锌和氧化锰导致如泵阻塞的麻烦，后续步骤难以操作。而且，根据此方法，不能控制目标复合金属氧化物的组分。因此，因为依据金属离子的种类，稳定的 pH 范围变化，所以把氨与除 Ni 盐以外的金属盐水溶液反应是不合适的。

对比例子 10

制备 2 摩尔/l 硫酸镍浓度、0.25 摩尔/l 硝酸钙浓度、0.1 摩尔/l 硫酸锌浓度和 0.05 摩尔/l 硫酸钴浓度的混合水溶液。

然后,在此混合溶液和 4.8 摩尔/l 铵水溶液保持在 50 ℃ 的同时每个以平均速率 0.5ml/min 注入到 5l 反应容器 1 中,并且在容器的内部温度保持恒定在 50 ℃ 并搅拌使迅速和均匀混合的同时以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液,以便保持反应容器内的 pH 在 12.5 ± 0.2 范围内。

然而,当混合上述金属盐溶液时,不能获得沉积的 CaSO_4 和最终想要的 Ni-Ca-Zn-Co 复合金属氧化物。因此,溶解性和反应速率依据金属盐种类而不同,因而事先混合它们是不合适的。因此,为得到均匀组分的复合金属氧化物,各金属盐水溶液最好每个单独供给,使各金属盐在反应系统中总是分别有恒定浓度。

在例子 1-3 中,最好供给碱性水溶液使所用碱的数量对于 1 摩尔的 Ni 盐和除 Ni 盐以外金属盐的总和是 1.9-2.3 摩尔,并且最好按比例供给含铵离子的水溶液使所用铵离子数量对于 1 摩尔的镍盐和不同种金属盐的总和是 2 摩尔或更多。反应系统的 pH 最好是 11-13,反应系统的温度最好是 30-60 ℃,以及停留时间最好是 20-50 小时。

为了获得改善特性的良好效果以及为获得具有良好均匀组分的粉末,要掺入氧化镍粉末中的不同金属氧化物数量最好是 0.5-20.0wt%。

在上述试剂浓度比、pH、温度、停留时间等的条件下能获得堆积密度 1.9g/cm^3 或更大的多种金属元素的复合氧化物粉末,并且当把它用于构成电极时,能获得与使用现有氧化镍作活性材料的正极有相同填充密度水平的正极。

除 Ni 以外最好使用的金属是从 Zn、Cd 和 Co 中选择的至少一种金属,以及主要期望改善高温充电效率从 Ca、Y、Ti、Sr、稀土金属和 Bi 中选择的,或者主要期望提高反应级数从 Mn、Al、V、Cr、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、W 和 Sn 中选择的至少一种金属。

· 例子 4

以通过使除 Ni 盐以外的金属盐含量在最后反应沉积中高于前面的反应—沉积级来获得由多个金属氧化物层形成的活性材料颗粒为目的，作为具体例子，制造多种金属元素的复合氧化物的方法描述如下，其中内层由氢氧化镍构成而表面层由含作为固体溶液的 Ca 的氢氧化镍构成。制造装置与图 2 所示的有同样结构，含有相互连接的两个反应沉积容器 11、12，每个有 5l 容积。首先，制备 2.4 摩尔/l 硝酸镍水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液。这些溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时注入反应容器 11 内，以及在容器的内部温度保持恒定在 50 ℃ 并且搅拌使迅速而均匀混合的同时以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液，以便保持反应容器内的 pH 值在 12.5 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的条件变成稳态后，所得的包含生长成平均颗粒直径 12 μ m 的悬浮液被以 1.5ml/min 的平均速率注入反应容器 12 中。同时和悬浮液一起，2.2 摩尔/l 的硝酸镍水溶液和 0.2 摩尔/l 的硝酸钙水溶液都以 0.5ml/min 的平均速率注入反应容器 12 中，同时反应容器内温度保持在 50 ℃ 并搅拌，4.8 摩尔/l 的氢氧化钠水溶液被以 0.5ml/min 的平均速率加入，从而保持反应容器中的 pH 值在 12 ± 0.2 的范围内。反应容器内的条件变成稳态后，使容器内的悬浮液从反应容器上部溢出，连续收集样品。离心分离由此获得的悬浮液，用去离子水代替清液层，所得沉淀物进行液体中分类来取出主要由在反应容器 12 中形成的 Ni 构成且在整个内部含 Ca 的氧化物微小晶体，然后用水冲洗和干燥，得到平均粒径 12.5 μ m 的粉末。

为对比起见，下面描述现有分批式制造方法的例子。使用相互独立的图 2 所示的反应容器 11.12 作反应装置。首先，以上述同样方式氢氧化镍颗粒在反应容器 11 中生长成平均粒径 12 μ m 并且通过溢出从反应容器上部连续取出悬浮液。离心分离所得的悬浮液并用去离子水取代清液层。重复几次水冲洗操作并干燥沉淀物。所得干燥粉末的 100g 放置在反应容器 12 中，然后 2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液、0.2 摩尔/l 硝酸钙水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时注入反应容器 12 中，同时容器内的温度保持恒定在 50 ℃ 并搅拌，以平均速

率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液, 从而保持反应容器内的 pH 值在 12 ± 0.2 的范围内。在经过 3 小时后, 收集反应容器内的悬浮液, 进行上述液体中分类来分离主要由在反应容器 12 中形成的镍构成且整个内部含 Ca 的氧化物微小晶体, 然后, 用水冲洗和干燥, 得到平均粒径 12.5 μm 的粉末。

图 3A 和 3B 表示根据上述本发明获得的复合金属氧化物粉末的截面的特性 X 射线图。图 3A 表示粉末截面的 SEM 图, 图 3B 表示与图 3A 中白点表示部分处 Ca 存在的相同位置处检测 Ca 的特性 X 射线的结果。因此, 能观察到表层和内层组分不同, 许多 Ca 存在于约 0.5 μm 厚的表面层中。发现这些结果几乎与分批式方法得到的样品的组分分析和特性 X 射线图的结果相符合。因此, 表明本发明能得到与现有分批方法中得到的样品相似的样品。而且, 当测定两种样品的电化学特性时也能得到几乎相同的结果。

虽然这里描述了一种情况, 即其中在两反应-沉积级之间, 在后级中比在前级中含更大数量的 Ca 盐, 但是在比前级含更大数量的从 Ti、Sr、Y、Cr 稀土金属和 Bi 中选择的至少一种金属元素的盐的情况下, 也能连续获得在表面层中主要由含相对大量的上述金属元素的 Ni 构成的氧化物粉末。

例子 5

以通过使除 Ni 盐以外的金属盐含量在最后反应-沉积级之前的反应-沉积级中高于最后级来获得由多个金属氧化物层形成的活性材料颗粒为目的, 作为具体例子, 制造多种金属元素的复合氧化物的方法描述如下, 其中内层由含作为固体溶液的锰的氢氧化镍构成而表层由氢氧化镍构成。所用制造装置与图 2 所示的结构相同, 含有相互连接的两个反应沉积容器 11、12, 每个有 5l 容积。首先, 制备 2.2 摩尔/l 硫酸镍水溶液、0.2 摩尔/l 硫酸锰水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液。这些溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时注入反应容器 11 中, 同时容器的内部温度保持恒定在 50 $^{\circ}\text{C}$ 并搅拌使迅速而均匀混合, 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液, 以便保持反应容器内的 pH 值在 12.0 ± 0.2 的范围

内。在反应容器内的状态变得稳定后，所得悬浮液以平均速率 2.0ml/min 供给到反应器 12 中，悬浮液含有锰作为固体溶液、生长成平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ 的氢氧化镍颗粒。同时对于悬浮液，2.4 摩尔/l 硫酸镍水溶液以平均速率 0.5ml/min 注入到反应容器 12 内，在容器的内部温度保持恒定在 $50\ ^\circ\text{C}$ 并搅拌的同时，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液以便保持反应容器内的 pH 值在 12.5 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的状态变成稳态后，使反应容器内的悬浮液从反应容器的上部溢出，连续收集样品。离心分离由此得到的悬浮液，用去离子水代替清液层，所得沉淀物进行液体中分类以取出主要由在反应容器 12 中形成的 Ni 构成的氧化物微小晶体，然后用水冲洗和干燥得到平均粒径 $12.5\ \mu\text{m}$ 的粉末。

为对比起见，下面描述现有分批式制造方法的例子。使用相互独立的图 2 所示的反应容器 11、12 作反应装置。首先，以上述同样方式含作为固体溶液的锰的氢氧化镍颗粒在反应容器 11 中生长成平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ 并且通过溢出从反应容器上部连续取出悬浮液。离心分离所得悬浮液并用去离子水取代清液层。重复几次水冲洗操作并干燥沉淀物。所得干燥粉末的 100g 放置在反应容器 12 中，然后 2.4 摩尔/l 硫酸镍水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时注入反应容器 12 中，同时容器内的温度保持恒定在 $50\ ^\circ\text{C}$ 并搅拌，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液，从而保持反应容器内的 pH 值在 12.5 ± 0.2 的范围内。在经过 3 小时后，收集反应容器内的悬浮液，以上述同样方式进行液体中分类来分离主要由在反应容器 12 中形成的镍构成的氧化物微小晶体，用水冲洗和干燥得到平均粒径 $12.5\ \mu\text{m}$ 的粉末。

当把根据上述本发明得到复合金属氧化物粉末截面的特性 X 射线图与现有方法得到的相比较时，发现粉末两个在表层和内层之间的组分都不同，约 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚的表层由没有 Mn 的氢氧化镍构成。结果表明在本发明中也能获得类似于现有分批方法中得到的样品。而且，当测定两个样品的电化学特性时也能得到几乎相同的结果。

虽然这里描述了比最后反应—沉积级含更大数量的 Mn 盐的情况,但是在比最后反应—沉积级含更大数量的从 Al、V、Cr、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、Sn 和 W 中选择的至少一种金属元素的盐的情况下,也能获得在内层中主要由含相对大量的上述金属元素的镍构成的氧化物粉末。

例子 6

以通过在相邻反应—沉积级中改变除 Ni 盐以外的金属盐种类来得到由多个金属氧化物层形成的活性材料颗粒为目的,作为具体例子,制造多种金属元素的氧化物的方法描述如下,其中内层由含作为固体溶液的锰的氢氧化镍构成而表层由含作为固体溶液的钙的氢氧化镍构成。所用制造装置与图 2 所示的结构相同,含有相互连接的两个反应沉积容器 11、12,每个有 5l 容积。首先,制备 2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液、0.2 摩尔/l 硝酸锰水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液。这些溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时注入反应容器 11 中,同时容器的内部温度保持恒定在 50℃并搅拌使迅速而均匀混合,以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液,以便保持反应容器内的 pH 值在 12.0 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的状态变得稳定后,所得悬浮液以平均速率 2.0ml/min 供给到反应容器 12 中,悬浮液含有锰作为固体溶液、生长成平均粒径 12 μm 的氢氧化镍颗粒。同时对于悬浮液,2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液和 0.2 摩尔/l 硝酸钙水溶液以平均速率 0.5ml/min 注入到反应容器 12 内,在容器的内部温度保持恒定在 50℃并搅拌的同时,以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液以便保持反应容器内的 pH 值在 12.0 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的状态变成稳态后,使反应容器内的悬浮液从反应容器的上部溢出,连续收集样品。离心分离由此得到的悬浮液,用去离子水取代清液层,所得沉淀物进行液体中分类以分离在反应容器 12 中形成的主要由 Ni 构成并且整个里面含 Ca 的氧化物微小晶体,然后用水冲洗和干燥得到平均粒径 12.5 μm 的粉末。

为对比起见,下面描述现有分批式制造方法的例子。使用相互独立

的图 2 所示的反应容器 11、12 作反应装置。首先, 以上述同样方式, 含作为固体溶液的锰的氢氧化镍颗粒在反应容器 11 中生长成平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ 并且通过溢出从反应容器上部连续取出悬浮液。离心分离所得悬浮液并用去离子水取代清液层。重复几次水冲洗操作并干燥沉淀物。所得干燥粉末的 100g 放置在反应容器 12 中, 然后 2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液、0.2 摩尔/l 硝酸钙水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时注入反应容器 12 中, 同时容器内的温度保持恒定在 $50\ ^\circ\text{C}$ 并搅拌, 以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液, 从而保持反应容器内的 pH 值在 12.0 ± 0.2 的范围内。在经过 3 小时后, 收集反应容器内的悬浮液, 以上述同样方式进行液体中分类来分离在反应容器 12 中形成的氧化物微小晶体, 该氧化物主要由 Ni 构成并在整个里面含 Ca, 并且用水冲洗和干燥以得到平均粒径 $12.5\ \mu\text{m}$ 的粉末。

当把根据上述本发明得到的复合金属氧化物粉末截面的特性 X 射线图与现有方法得到的相比较时, 发现粉末在表层和内层之间两个组分都不同, 约 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚的表层含相对大量的 Ca 而内层含相对大量的 Mn。结果表明在本发明中也能获得类似于现有分批方法中得到的样品。而且, 当测定两个样品的电化学特性时也能得到几乎相同的结果。

虽然这里描述了在最后反应—沉积级中含更大数量的 Ca 盐以及在最后级之前的反应—沉积级中含更大数量的 Mn 盐的情况, 但是在最后级中比在前级中含更大数量的从 Ti、Sr、Y、Cr、稀土金属和 Bi 中选择的至少一种金属元素的盐, 以及在最后级之前的级中比在最后级中含更大数量的从 Al、V、Cr、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、Sn 和 W 中选择的至少一种金属元素的盐的情况下也能获得表层和内层之间有不同组分、主要由镍构成的氧化物粉末。

例子 7

以通过使用串联的 3 个或多个反应沉积容器和改变在各反应—沉积级中的组分和/或金属盐的种类来获得由多个金属氧化物层构成的活性材料颗粒为目的, 作为具体例子, 制造 3 层结构的多种金属元素的

复合氧化物的方法描述如下，其中内层由含作为固体溶液的锰的氢氧化镍构成，其外面层由含作为固体溶液的铝的氢氧化镍构成，而最外层（表层）由含作为固体溶液的钙的氢氧化镍构成。所用制造装置与图4所示的结构相同，含有串联连接的三个反应沉积容器28、29和30，每个有5l容积。首先，制备2.2摩尔/l硝酸镍水溶液、0.2摩尔/l硝酸锰水溶液和4.8摩尔/l氨水溶液。这些溶液每个以平均速率0.5ml/min同时注入反应容器28中，同时容器的内部温度保持恒定在50℃并搅拌使迅速而均匀混合，以平均速率0.5ml/min加入4.8摩尔/l氢氧化钠水溶液，以便保持反应容器内的pH值在 12.0 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的状态变得稳定后，该悬浮液以平均速率2.0ml/min供给到反应容器29中，悬浮液含有锰作为固体溶液、生长成平均粒径12 μm的氢氧化镍颗粒。同时对于悬浮液，2.2摩尔/l硝酸镍水溶液和0.2摩尔/l硝酸铝水溶液以平均速率0.5ml/min注入到反应容器29内，在容器的内部温度保持恒定在50℃并搅拌的同时，以平均速率0.5ml/min加入4.8摩尔/l氢氧化钠水溶液以便保持反应容器内的pH值在 12.5 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的状态变成稳态后，容器中的悬浮液以平均速率3.5ml/min供给到反应容器30中，该悬浮液含有内层由锰作为固体溶液的氢氧化镍构成、表面层由铝作为固体溶液的氢氧化镍构成、生长成平均粒径12.5 μm的颗粒。同时对于悬浮液，2.2摩尔/l硝酸镍水溶液和0.2摩尔/l硝酸钙水溶液以平均速率0.5ml/min注入到反应容器30内，在容器的内部温度保持恒定在50℃并搅拌的同时，以平均速率0.5ml/min加入4.8摩尔/l氢氧化钠水溶液以便保持反应容器内的pH值在 12.0 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的状态变成稳态后，使反应容器内的悬浮液从反应容器的上部溢出，连续收集样品。离心分离由此得到的悬浮液，用去离子水取代清液层，所得沉淀物进行液体中分类以分离在反应容器30中形成的主要由Ni构成并且整个里面含Ca的氧化物微小晶体，然后用水冲洗和干燥得到平均粒径12.7 μm的粉末。

为比较起见，下面描述现有分批式制造方法的例子。所用制造装置

具有两个单独使用的图 4 所示的由反应容器 28、29 和 30 构成的结构。首先，以上述同样方式，含作为固体溶液的锰的氢氧化镍颗粒在反应容器 28 中生长成平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ 并且通过溢出从反应容器上部连续取出悬浮液。离心分离所得悬浮液并用去离子水取代清液层。重复几次水冲洗操作，并干燥沉淀物。所得干燥粉末的 100g 放置在反应容器 29 中，然后 2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液、0.2 摩尔/l 硝酸铝水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时注入反应容器 29 中，同时容器内的温度保持恒定在 $50\ ^\circ\text{C}$ 并搅拌，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液，从而保持反应容器内的 pH 值在 12.5 ± 0.2 的范围内。在经过 3 小时后，收集反应容器内的悬浮液。离心分离所得悬浮液并用去离子水取代清液层。重复几次水冲洗操作并干燥沉淀物。所得干燥粉末的 100g 放置在反应容器 30 中，然后 2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液、0.2 摩尔/l 硝酸钙水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时进入反应容器 30 中，同时容器内的温度保持恒定在 $50\ ^\circ\text{C}$ 并搅拌，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液，从而保持反应容器内的 pH 值在 12.5 ± 0.2 的范围内。在经过 3 小时后，收集反应容器内的悬浮液，以上述同样方式进行液体中分类来分离在反应容器 30 中形成的氧化物微小晶体，该氧化物主要由 Ni 构成并在反应容器 30 中形成的整个里面含 Ca，并且用水冲洗和干燥得到平均粒径 $12.7\ \mu\text{m}$ 的粉末。

当把根据上述本发明得到的复合金属氧化物粉末截面的特性 X 射线线图与现有方法得到的相比较时，发现两种粉末都有 3 层结构并且各氢氧化镍层中有不同组分，约 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚的表层富含 Ca，约 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚的中间层富含 Al 以及内层富含 Mn。结果表明在本发明中也能获得类似于现有分批方法中得到的样品。而且，当测定两种粉末的电化学特性时得到几乎相同的结果。

虽然这里描述了在最后反应—沉积级中含更大数量的钙盐和在前面反应—沉积级中含更大数量 Al 盐和 Mn 盐的情况，但是在最后级中比在前面级中含更大数量的从 Ti、Sr、Y、Cr、稀土金属和 Bi 中

选择的至少一种金属元素的盐，同时，在前面级中比在后面级中含更大数量的从 V、Cr、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、Sn 和 W 中选择的至少一种金属元素的盐的情况下也能类似地得到主要由镍构成、具有 3 层结构、各层在组分上不同的氧化物粉末。

虽然通过三个反应—沉积级生长颗粒的情况来描述上述例子，但是通过多于三级的反应—沉积级也类似地得到各层组分不同的多层结构氧化物粉末。

例子 8

以通过在相邻级中改变除 Ni 盐以外的金属盐种类来得到在每层中含多种金属元素的多层活性材料颗粒为目的，作为具体例子，制造多种金属元素复合氧化物的方法描述如下，其中内层由含作为固体溶液的钴和锰的氢氧化镍构成而表层由含作为固体溶液的钴、锌和钙的氢氧化镍构成。所用制造装置与图 2 所示的结构相同，含有相互连接的两个反应沉积容器 11、12，每个有 5l 容积。

首先，制备 2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液、0.05 摩尔/l 硝酸钴水溶液、0.15 摩尔/l 硝酸锰溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液。这些溶液每个以平均速率 0.5ml/min。同时注入反应容器 11 中，同时容器的内部温度保持恒定在 50℃并搅拌使迅速而均匀混合，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液，以便保持反应容器内的 pH 值在 12.0 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的状态变得稳定后，所得悬浮液以平均速率 2.0ml/min 供给到反应容器 12 中，悬浮液含有钴和锰作为固体溶液、生长成平均粒径 12 μm 的氢氧化镍颗粒。同时对于悬浮液、2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液、0.1 摩尔/l 硝酸钙水溶液 0.05 摩尔/l 硝酸锌水溶液和 0.05 摩尔/l 硝酸钴水溶液每个以平均速率 0.5ml/min 注入到反应容器 12 内，在容器的内部温度保持恒定在 50℃并搅拌的同时，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液以便保持反应容器内的 pH 值在 12.0 ± 0.2 的范围内。在反应容器内的状态变成稳态后，使反应容器内的悬浮液从反应容器的上部溢出，连续收集样品。离心分离由此得到的悬浮液，用去离子水取代清液层，所得沉淀物进行液体中分

类以分离在反应容器 12 中形成的主要由 Ni 构成并且整个里面含 Ca、Zn 和 Co 的氧化物微小晶体，然后用水冲洗和干燥得到平均粒径 12.5 μm 的粉末。

为对比起见，下面描述现有分批式制造方法的例子。制造装置具有由图 2 所示的反应容器 11、12 构成的结构，每个单独使用。首先，以上述同样方式，含作为固体溶液的钴和锰的氢氧化镍颗粒在反应容器 11 中生长成平均粒径 12 μm 并且通过溢出从反应容器上部连续取出悬浮液。离心分离所得悬浮液并用去离子水取代清液层。重复几次水冲洗操作并干燥沉淀物。所得干燥粉末的 100g 放置在反应容器 12 中，然后 2.2 摩尔/l 硝酸镍水溶液、0.1 摩尔/l 硝酸钙水溶液 0.05 摩尔/l 硝酸钴水溶液、0.05 摩尔/l 硝酸铈水溶液和 4.8 摩尔/l 氨水溶液每个以平均速率 0.5ml/min 同时注入反应容器 12 中，同时容器内的温度保持恒定在 50 $^{\circ}\text{C}$ 并搅拌，以平均速率 0.5ml/min 加入 4.8 摩尔/l 氢氧化钠水溶液，从而保持反应容器内的 pH 值在 12.0 ± 0.2 的范围内。在经过 3 小时后，收集反应容器内的悬浮液，以上述同样方式进行液体中分类来分离在反应容器 12 中形成的氧化物微小晶体，该氧化物主要由 Ni 构成并在整个里面含 Ca、Co 和 Zn，并且用水冲洗和干燥得到平均粒径 12.5 μm 的粉末。

测量上述本发明的复合金属氧化物粉末的堆积密度具有 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的高值。当把根据上述本发明得到的多种金属元素的复合氧化物粉末的截面特性 X 射线图与现有方法得到的粉末相比较时，发现两个粉末在表层和内层之间的组分都不同，约 0.5 μm 厚的表层富含 Ca、Co 和 Zn，同时内层富含 Co 和 Mn。这表明在本发明中也能得到类似于现有分批式方法得到的样品。而且，当测定两粉末的电化学特性时得到几乎相同的结果。

虽然这里描述了在最后反应—沉积级中含相对大量 Ca 盐和在最后级之前的级中含相对大量 Mn 盐的情况，但是在最后级中比在前级中含更大量的从 Ti、Sr、Y、Cr、稀土金属和 Bi 中选择的至少一种金属元素的盐，及同时在最后级之前的级中比在最后级中含更大量的

从 Al、V、Cr、Fe、Cu、Ge、Nb、Mo、Ag、Sn 和 W 中选择的至少一种金属元素的盐的情况下，也能同样得到主要由 Ni 组成并且在表层和内层之间组分不同的氧化物粉末，并且全部具有 1.9g/cc 或更大的堆积密度。

如上面例子所述，根据本发明通过在相互相邻的级中使用多个反应沉积并且改变金属组的盐的组成和/或种类就能制造由多个金属氧化物层形成的活性材料颗粒。而且，因为制造连续进行，与现有分批式方法相比能提高生产率。

如上所述，根据本发明，在搅拌的同时通过同时把镍盐水溶液、各种金属的水溶液、含铵离子水溶液和预定浓度比的碱金属氢氧化物水溶液注入控制成预定恒 pH 和温度从而给定预定停留时间的反应系统中就能获得高密度的复合金属氧化物。当复合金属氧化物用作碱性蓄电池正极材料时就能得到增加容量及改进如高温充放效率的特性的蓄电池。

而且，通过使用多个连续反应沉积容器和改变用于在相互相邻的反应—沉积级中形成氧化物的一组金属的盐的组成和/或种类，就能连续聚集复合金属氧化物颗粒，该颗粒含作为主金属元素的 Ni 并且由从中心向颗粒表面堆叠的多层形成，从而极大简化工艺步骤并且与现有分批方法相比提高生产率。

图 1

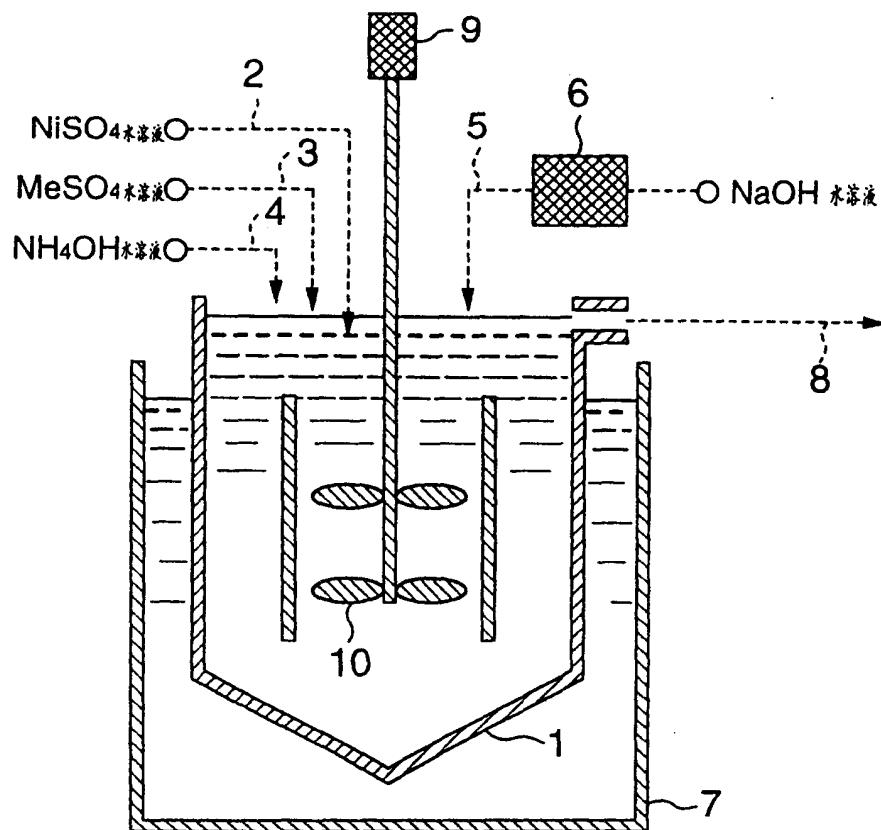
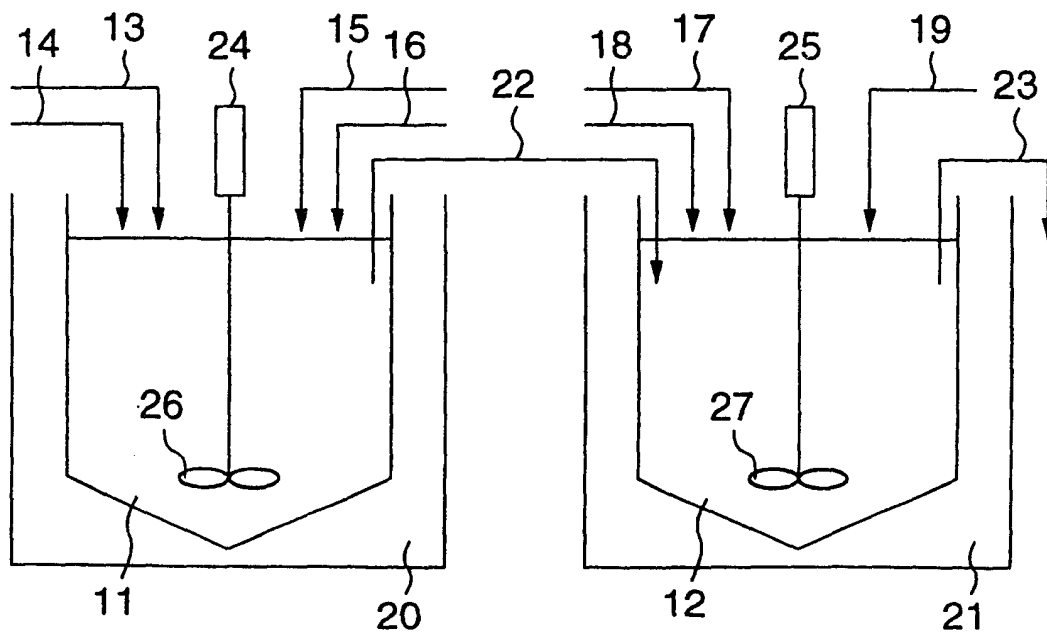
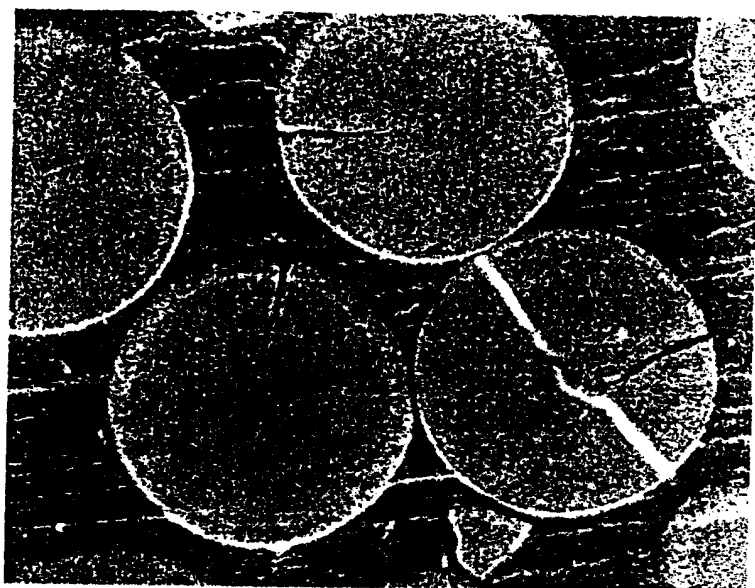


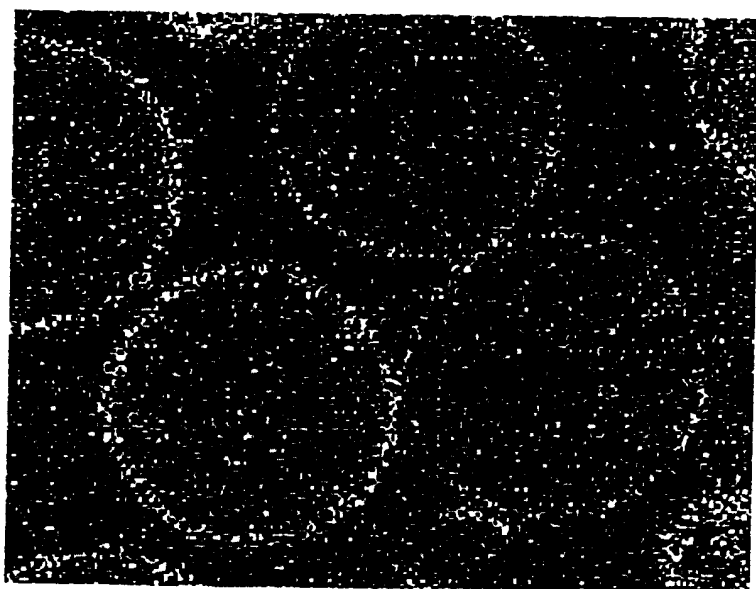
图 2





5μm

图 3A



5μm

图 3B

图 4

