

公告本

416166

申請日期	88 年 3 月 8 日
案 號	88103522
類 別	H01M 4/36

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 416166

一、發明 名稱	中 文	鹼性蓄電池用正極活性物質之製造方法，使用該活性物質之正極及 使用該正極之鹼性蓄電池之製造方法
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(1) 蛭間雅義 (2) 坂東直美 (3) 宮本邦彦
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國神奈川縣横浜市泉區和泉町五二四五-三
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣川崎市高津區新作六-三-四七 (3) 日本國東京都江戸川區中葛西一-二八-一一-二〇七
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 東芝電池股份有限公司 東芝電池株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都品川區南品川三丁目四番一〇號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 藤原優

裝

訂

線

416166

申請日期	88 年 3 月 8 日
案 號	88103522
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 若林誠
	國 籍	(4) 日本 (4) 日本國千葉縣習志野市谷津七-七-六三-五〇八
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

416166

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

日本	1998 年 12 月 1 日	10-342170	☒ 有主張優先權
日本	1998 年 12 月 24 日	10-367375	☒ 有主張優先權
日本	1998 年 3 月 13 日	10-63142	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明所屬的技術領域

本發明係有關鹼性蓄電池用正極活性物質之製造方法，使用該活性物質之正極；及使用該正極之鹼性蓄電池之製造方法。更詳細言之：(係有關用作活性物質之利用率高，又即使長時期保管亦較難引起劣化的製造正極用活性物質之方法，與採用該活性物質的正極；與藉由採用該正極、高效率放電特性優越；而且即使在過度放電狀態下長期間置放後再充電時，其放電容量之降低亦予抑制的鹼性蓄電池之製造方法。

先前技術

至於鹼性蓄電池之代表例；有鎳、氫蓄電池及鎳、鎘蓄電池；於此等電池；不論何者均係以正極活性物質之氫氧化鎳為主成分的鎳極為正極而予組合的。

因此，至於此鎳極；已知有燒結者及非燒結式者之二種。

此等之中；非燒結式鎳極係大致以下述方式予以製造。

亦即首先，將作為正極活性物質作用的氫氧化鎳之粉末，與例如羧甲基纖維素、甲基纖維素、聚丙烯酸鈉、聚四氟乙烯等的黏結劑用水混練而予製備出黏稠狀的正極合劑之漿料；接著；此正極合劑之漿料；係予填充或塗布於例如發泡鎳基板、金屬纖維之網狀燒結基板或非織物之表面上施以鍍鎳處理的三次元基板、或鎳沖孔板或多孔（

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

expanded) 鎳之二次元基板的集電體上，再予乾燥處理；接著進行加壓成形，已乾燥的前述正極合劑經予填充；擔持於集電體上。

經如此製造的非燒結式鎳極，係與燒結式者比較，氫氧化鎳（活性物質）之填充密度變高；故可提供高放電容量之電池的點上係較有利的。

因此，藉由將上述的鎳正極設成正極；鹼性蓄電池係以如下述方式予以組合。

首先，於上述的鎳極及指定的負極之間介設以具有電氣絕緣性及保液性之隔板而製造出發電要件。

在此，製造目的之鹼性蓄電池為鎳、鎘鹼電池之情形，採用已擔持有以金屬鎘或氫氧化鎘類鎘化合物為負極活性物質之負極合劑的負極；又製造目的之鹼性蓄電池為鎳、氫蓄電池之情形，則採用已擔持有以包藏著氫之合金為主成分的負極合劑之負極；又；至於隔板；通常係採用於聚醯胺纖維之非織物或聚乙烯纖維或聚丙烯纖維等的聚烯烴纖維之非織物上施以親水化處理者。

接著，上述的發電要件，係亦兼具負極接頭，例如被配置於由鍍鎳鋼板而成的有底電池罐之中；再予注入指定的鹼性電解液之指定量。至於鹼性電解液，通常可採用氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液、氫氧化鋰水溶液、及該等之適合的混合水溶液。

因此，於電池罐之開口配設正極接頭後；將全體予以封口並組合電池。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明（3）

接著，對經予組合的電池，在出貨前先進行初始充電，以進行活性物質之氫氧化鎳的活性化處理，當時之初始充電，係在以對經予組合的鎳極之理論容量需可充電100%以上的電氣量之條件下進行為通例。

然而，對前述的鎳極之情形，欲於活性物質（氫氧化鎳）之相互間，與活性物質及集電體之間提高導電性一事，以在使各該活性物質之利用率提高的點上係較重要的。

為達成此種課題，長久以來即採用下述的措施。

首先，於製備正極合劑之漿粒時，以金屬鈷、或氫氧化鈷、三氧化鈷、四氧化鈷、一氧化鈷類的鈷化合物、或該等的混合物之粒子為導電材並添加指定量，製造出氫氧化鎳之粒子及以指定的比例混合而成的粉粒體，以此為活性物質並使用的方法。

若將以如此製造的活性物質經予擔持的鎳極組合作鹼性蓄電池之正極時，則上述的粉粒體所含有的金屬鈷或鈷化合物，不論何者溶解於鹼性電解液即暫時成為錯離子，該離子乃分布於活性物質之氫氧化鎳粒子之表面上。因此於對電池之初始充電時，此等錯離子係較氫氧化鎳先予氧化且轉化成導電性之氧基氫氧化鈷類的高次氧化物，該等係於活性物質之氫氧化鎳粒子相互之間及活性物質層與集電體之間析出，乃形成所謂的導電性基質（matrix）。因此，於鎳極之集電效率提高，結果可提高活性物質之利用率。該情形，若上述的導電性基質及氫氧化鎳粒子間之接觸點愈多，則氫氧化鎳粒子（活性物質）之利用率愈提高

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

又，以熱鹼性水溶性處理如上述般製造的粉粒體之方法亦為人所知的。

具體而言，將前述粉粒體浸漬於鹼性水溶液內並使各該鹼性水溶液附著於浸漬粉粒體後，將全體予以過濾，以指定溫度加熱濾取物之方法。若依此方法：粉粒體內所含有的金屬鈷或鈷化合物之部分形成鈷錯離子而溶解於熱鹼性水溶液內；藉由將該離子均勻的被覆以氫氧化鎳為主成分之粒子的表面，即成為變化成具有前述的導電性基質之形成要因的活性物質。

然而，以熱鹼性水溶液處理前述的粉粒體之方法的情形：已暫時溶解於熱鹼性水溶液內的鈷錯離子在熱鹼性水溶液之冷卻過程再析出，該時，有將相鄰的粒子相互黏結使生成粒子塊的情形。因此，所得的處理，由於會形成前述粒子塊之集合體，故若採用此處理物製備正極合劑漿料時：則於各該漿料中的正極活性物質之氫氧化鎳粒子的分布狀態會成為不均勻乃生成未能實現作為活性物質有效利用的問題。

又，另外的方法：亦有例如於pH控制成11~13之鹼性水溶液內投入以氫氧化鎳為主成分之粒子，例如於其中藉由徐徐添加硫酸鈷水溶液：使生成的氫氧化鈷類鈷化合物被覆於前述粒子之表面上使用被覆各該表面而成的粉粒體作為活性物質之方法。

若依此方法，則可以少量的鈷化合物被覆氫氧化鎳粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

子之表面：惟前述的導電性基質之形成量亦因應該情形有變小的問題存在。

不論如何：為提高活性物質之利用率，藉由提高於上述粉粒體之金屬鈷或鈷化合物之含有量，被視作在增加導電性基質之形成量方面係有利的。

然而，為提高活性物質之利用率，若增加於前述的粉粒體之金屬鈷或鈷化合物之含有量時，則作為鎳極之製造成本不僅變大，作為正極活性物質作用的氫氧化鎳粒子之相對的比例會減少之故，對電池之高容量化會變成不利。

若考慮此種事情，作為活性物質之金屬鈷或鈷化合物之含有量即使為最小限之量，亦成為可發揮該等之作用效果的活性物質係較宜的事情。

且，於已增加金屬鈷或鈷化合物之含有量的鎳極經予組合的電池之情形，於過度放電時，此等鈷化合物亦會滲入氫氧化鎳粒子之結晶構造之中，前述鈷化合物本來的作用效果，亦即導電性基質之形成未進展，欲持續活性物質之利用率提高一事亦變成困難的問題。

然而，最近隨著各種電子機器之可攜帶化進展，於該電子機器所用的驅動電極之鎳、氫蓄電池或鎳、鎘蓄電池，需為高容量係勿庸置疑的，再者，即使長期間之放置後亦需不引起容量低下，由初期階段需顯示出大電流放電特性，又即使低溫環境下亦需顯示出放電特性乃至被強烈要求的。

該情形：為提高大電流放電特性，欲增加正極之鎳極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

的金屬鈷或鈷化合物之含有量需為有效的係為人所知的。

然而，此等方法，不論何者，如前述般，較難說是與電池之高容量化逆行的對應，在不犧牲高容量化下使大電流放電特性提高的方法。

另一方面，於日本特開平 8 - 1 9 5 2 1 8 號公報或特開平 8 - 2 3 6 1 4 5 號公報，使含於鎳極之金屬鈷或鈷化合物完全予以氧化成氧基氫氧化鈷為止，在高溫下進行初始充電之方法正予揭示者。

若依此方法，使含於鎳極之金屬鈷或鈷化合物在不致浪費下因可有助於導電性基質之形成，金屬鈷或鈷化合物之含有量亦可少量化並可實現電池之高容量化，而且所形成的導電性基質因較在室溫下之初始充電時所形成的導電性基質堅固，故可得在放置後的容量降低較難引起之效果。

然而，此方法係須將初始充電時之環境設成高溫籠罩氣圍，又必需的初始充電之時間亦變長，故整體上的製造成分有上升的問題存在。

又，於日本特開平 9 - 7 3 9 0 0 號公報，已揭示有使於氫氧化鎳粒子之表面上析出的氫氧化鈷粒狀物，在熱風對流方式之開放系的裝置之中流動或分散，因此將鹼性水溶液予以噴霧後在熱風類之熱氣流中攪拌並將前述氫氧化鈷轉化成高次氧化物之方法。

以此方法所製造的氫氧化鎳粒子，因已於其表面上形成有鈷之高次氧化物，故其本身乃成為利用率已予提高的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

活性物質。因此，以此氫氧化鎳粒子為正極活性物質並予組合的電池，在已組合的時刻乃成為已形成有前述導電性基質之狀態。

然而，於日本特開平 9 - 7 3 9 0 0 號公報所揭示的方法則有下述的問題。

首先第一個問題，係不得不以於氫氧化鎳之表面上使鈷化合物析出的粒狀物作成出發原料，為使鈷化合物析出，亦如上述先行技術之實施例所記載般，使用藥液之濃度，反應場之 pH 調整反應時間之控制等等，隨著相當繁雜，需使高成本化成不可避免的條件設定，即在工業製造上成為問題所在。

又，熱處理因係以熱風之對流方式進行，熱效應變低劣，該情況亦成為製造方法之上升要因。然而，熱風之對流方式，在氫氧化鈷轉化成高次氧化物之情形，因需為開放系，故鹼性水溶液有較易蒸發的問題。鹼性水溶液若蒸發時，則於氫氧化鎳粒子之表面上析出的鈷化合物之於各該鹼性水溶液之溶解量會減少，因此作為已溶解的鈷化合物之高次氧化物之再析出即成為困難。

至於實際問題，採用此方法製造的活性物質構成鎳極，經組合該鎳極之電池，其活性物質之利用率低，加上會引起於高溫環境下之保管或經過長期之保管後的容量回復降低的問題。

又，於上述的方法，為提高反應時之熱效應，若能使熱風之流通量增加即可，惟該種措施，會形成助長鹼性水

五、發明說明(8)

溶液之蒸發，並無採用之理。

如此：上述的先行技術之情形，於作成鎳極之時，提高活性物質之利用率的導電性基質之要因可說是能製造出已予形成的氫氧化鎳粒子，仍存在有上述的各種問題。

發明之目的及摘述

本發明之目的，係提供利用率高，又即使經長期間保管亦較難引起劣化的正極活性物質之製造方法。

本發明之另外目的，係於製造含有金屬鈷或鈷化合物之活性物質時，可使所用的金屬鈷或鈷化合物之含有率儘量減成少量，又與前述的日本特開平 9 - 7 3 9 0 0 號公報所記載的先行技術之情形不同；即使各別使用氫氧化鎳粒子及鈷化合物之粒子亦提供於氫氧化鎳粒子之表面上可以低成本形成鈷的高次氧化物之正極活性物質的製造方法。

本發明之另一目的，係提供採用上述的活性物質之正極。

又：本發明之其他目的，係提供高效率放電特性優起，而且在過放電狀態下經過長期間放置後的再充電時亦不使放電容量降低的鹼性蓄電池之製造方法。

本發明之再一目的，係提供在電池組合後亦可省略初始充電；且假使進行初始充電亦可縮短初始充電所需的時間之鹼性蓄電池之製造方法。

為達成上述目的，於本發明係由下述而成的鹼性蓄電池用正極活性物質之製造方法：

於具有加熱裝置之密閉構造的混合器之中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

在氧氣及鹼性水溶液之存在下邊加熱由以氫氧化鎳為主成分之粒子及金屬鈷或鈷化合物之粒子共存的粒子系邊予混合，

又：於本發明，係提供以上述的方法製造的正極活性物質為主成分之正極合劑正予擔持於集電體之正極。

再者於本發明，係提供由下述步驟而成的鹼性蓄電池之製造方法：

製造出由上述的正極、隔板及負極而成之發電要件，將該發電要件收容於電池罐之中的步驟；

於前述電池罐之中，對前述正極之理論容量（單位：A h）；以相當於 $0.5 \sim 1.6 \text{ cm}^3 / \text{A h}$ 之液化率，將鹼性電解液注液後對前述電池罐予以封口，以組合電池前驅體之步驟；

及

於前述電池前驅體進行初始充電之步驟而成。

圖式之簡單說明

第 1 圖為表示本發明在製造正極活性物質時所用的混合機之一例的部分截斷側視圖；第 2 圖為採用微波製造本發明之正極活性物質時的裝置之概略圖。

圖號之簡單說明

1 …… 混合機本體； 2 …… 蓋體； 3 …… 水平葉片；
4 …… 切碎機葉片； 6 …… 加熱手段； 7 …… 磁控管；
7 a …… 導波管； 8 …… 貯存槽； 9 …… 溫度計。

發明之詳細說明

五、發明說明 (10)

首先，說明本發明之正極活性物質之製造方法。

於本發明：正極活性物質，係於具有加熱機構之密閉構造的混合機之中予以製造。

該時所用的混合機構造之一例示於第 1 圖。

此混合機係由上部開口的混合機本體 1，及可裝卸自如的配設於該上部開口 1 a 蓋體 2 而成；於混合機本體 1 之底部 1 b 配設有水平旋轉的攪拌葉片 3；又於底部 1 b 之附近的內壁 1 c 上配設有垂直旋轉的一個切碎機葉片 4。因此，位於切碎機葉片 4 之上部的混合機本體之部分 1 d，係形成整體上作成圓錐台形狀的筒體。

另一方面：蓋體 2 係整體上作成斗笠狀的形狀，於該處配設有供給鹼性水溶液而用之噴嘴 5。且，噴嘴 5 係予配設於混合機本體 1 之一側亦可。

因此，若將此蓋體 2 覆蓋於混合機本體 1 之上部開口 1 a 並予固定於混合機時；整體上混合機係成為於內部形成有密閉空間之密閉構造。

且，本發明所稱的密閉構造，係指於內部實質上形成有密閉空間的狀態，例如如圖示的噴嘴 5；安裝有與鹼性水溶液之供給裝置連接的構件之情形亦稱作密閉構造。

因此，於此混合機內；藉由安裝有後述的加熱機構，並使該加熱機構動作；成為可將混合機內經予混合的對象物之溫度控制成指定值。

至於加熱機構，如第 1 圖所示般；為已包圍至少混合機本體 1 之外周的狀態下所配設之加熱、冷卻夾套 6 亦可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

，惟以於混合機內的後述粒子系內照射輻射線之裝置較適合。又併用兩者亦可。

且，本發明所稱的輻射線，係指除紅外線或遠紅外線類熱光線之外，亦包含有微波者。

因此，後者的加熱裝置，可舉出有照射紅外線或遠紅外線之裝置，發生微波之磁控管；尤其以會發生頻率 $1000\text{MHz} \sim 100\text{GHz}$ 之微波的磁控管為宜。

藉由採用此混合機，本發明之正極活性物質係採用後述的粒子系並依下法予以製造。

在此，本發明所謂的粒子系，係指以氫氧化鎳為主成分的粒子，金屬鈷或鈷化合物之粒子的混合物；或如日本特開平 9 - 7300 號公報所述的氫氧化鎳為主成分之粒子的表面上被覆以金屬鈷或鈷化合物之粒子的集合體。且，以後的說明則以前者之粒子系為例予以進行。

首先將指定量之氫氧化鎳粒子及金屬鈷或鈷化合物之粒子（以下，稱作鈷化合物粒子）投入混合機本體 1 之中，覆蓋蓋體 2 並形成密閉系之混合機構造；因此，使水平葉片 3 動作，同時使切碎機葉片 4 動作。

藉由使水平葉片 3 旋轉，經予投入的各粒子在混合系因係被賦與上升推進力及離心力，故混合物（粒子系），沿著混合機本體 1 之內壁邊作迴旋動作邊上升，由蓋體 2 反轉並反復落下的運動；在其過程進行混合物之均勻攪拌、混合。此時，藉由配設於混合機本體之內壁 1 c 內的切碎機葉片 4 之垂直旋轉，於正上升的混合物內即使例如形

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

成有塊狀物、其塊狀物亦經予粉碎、故攪拌、混合後所得的混合物之大小變成均勻。

於本發明，在將混合機本體 1 之中設成例如大氣類含氧籠罩氣圍的狀態使加熱機構 6 動作，施以將將並攪拌、混合中的混合物之溫度控制成指定溫度之熱處理，同時由例如經予配設於蓋體 2 內的噴嘴 5 供給指定濃度之鹼性水溶液，以上述的狀態運轉此密閉構造之混合機。

在此過程：氫氧化鎳粒子及鈷化合物粒子間之均勻混合進行，同時經予供給的鹼性水溶液係被覆於混合物之表面；於氫氧化鎳粒子之表面上形成有鹼性水溶液及鈷化合物粒子與氧共存的反應場，其結果，鈷化合物粒子會轉化成高次氧化物，該高次氧化物會被覆氫氧化鎳粒子之表面。

在此：至於鈷化合物粒子，亦可各別單獨使用氫氧化鈷粒子、三氧化鈷粒子、四氧化鈷粒子、一氧化鈷粒子，又亦可混合此等之二種類以上的狀態使用。

該情形，於上述粒子系之鈷化合物粒子的含有量以經予設定成 0.5 ~ 20 重量%之範圍為宜。較 0.5 重量%少的情形，擔持所得的活性物質之鎳極經予組合的電池在初始充電時之前述的導電性基質之形成變成不足夠，活性物質之利用率變成不高；又若亦較 20 重量%多時，則活性物質中的氫氧化鎳粒子之相對的比率減少，有使電池之放電容量降低所致。

又，至於所用的鹼性水溶液，可舉出有氫氧化鈉水溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

液、氫氧化鉀水溶液、或於該等的混合液內再混合氫氧化鋰水溶液者。

此時的鹼性水溶液之濃度以設定成 1 ~ 14 N 之範圍為宜。對較 1 N 低的濃度之情形，對含於混合物之鈷化合物粒子的溶解能力變低；前述的導電性基質之形成未能充分進行，而未能使活性物質之利用率提高所致，又若設成較 14 N 高的濃度時，則各該鹼性水溶液之黏度變高而未能充分滲透至粒子系之內部，變成未能充分溶解鈷化合物粒子所致。

鹼性水溶液之使用量，係對粒子系 100 重量分設定成 5 ~ 20 重量分為宜。較 5 重量分少的情形，因欲使含於粒子系之鈷化合物粒子的全量溶解一事係成為困難，故所得的活性物質之利用率之利用率並未提高，又採用該鈷化合物粒子製造的電池之保管後的容量回復率亦不致變高所致。因此，較 20 重量分多的情形，粒子系係成為能予造粒所致。較宜的使用量係對 100 重量分為 10 ~ 15 重量分。

邊予攪拌，混合上述的粒子系邊予加熱的加熱機構 6，可為經予配設於混合機本體 1 之外側，間接的加熱內部之粒子系的諸如加熱、冷卻套管亦無妨，惟於內部之粒子系內以直接照射紅外線或遠紅外線或微波之輻射線的裝置較適宜。尤其以超射微波之磁控管為較適合的裝置。又，併用兩者亦可。

此微波係藉由照射使前述粒子系所含有且使包圍各粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

子而存在的水分子振動，由而使粒子系本身之均勻加熱成為可能所致。又此微波之照射，係藉由其所投入的能量，使氫氧化鎳粒子之結晶構造上生成缺陷，又亦使細孔之狀態變化，亦可被視作使處理後的氫氧化鎳粒子之表面活性增大的作用所致。

在此，將採用磁控管加熱粒子系之製造裝置例示於第 2 圖。

在此裝置，於蓋體 2 之上部安裝有導波管 7 a，使以磁控管 7 發生的微波通過導波管 7 a，成為可照射於混合機之密閉空間內。且，導波管 7 a 係予配設於混合機本體 1 之側亦可。

此裝置係以下述方式運轉的：首先，如前述般在混合機本體 1 之中投入指定的粒子系後，被覆蓋體 2 並使混合機成為密閉構造。因此使水平葉片 3 及切碎機葉片 4 動作，同時使閥 5 a 成開啓狀態，由噴嘴 5 將指定的鹼性水溶液自貯存槽 8 供給至混合機內。

因此，使磁控管 7 動作，由導波管 7 a 將指定頻率之微波照射至混合機內並加熱粒子系。該時之溫度為以溫度計 9 計測，該信號則予回饋至磁控管 7 之運轉裝置並進行其輸出控制，進行粒子系之溫度控制。

利用此種微波之熱處理，邊攪拌鹼性水溶液及粒子系邊進行約 20 分鐘亦可。

於此過程，粒子系係予經過攪拌，又利用微波經予經常均勻加熱，故隨著前述的鹼性水溶液之冷卻而來的鈷錯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

離子之再析出的事態不會引起，結果相鄰的氫氧化鎳粒子間之黏結可予抑制；所得的處理物變成未發生處理物。

此時之熱處理溫度係予設定於 $35 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 之範圍為宜。於較 35°C 低的溫度之情形，粒子系內所含有的金屬鈷或鈷化合物之於鹼性水溶液內的溶解量變少，由於前述的導電性基質之形成變成不足，致使活性物質之利用率未能變成相當高，又若設成較 160°C 高的溫度時，氫氧化鎳粒子本身開始引起構造變化，變成劣化作活性物質所致，又會變成招致熱成本之上升，較佳的熱處理溫度為 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

又，振盪此微波之磁控管，係以對混合機內之粒子系 1 kg ，使其輸出成為 $0.5 \sim 12\text{ KW}$ 之範圍為宜。若令輸出功在較 0.5 KW 低的狀態動作時，則由微波被投入前述粒子系的能量過小，以在上述的溫度域對各該粒子系進行充分的均勻加熱一事會引起困難，又輸出功即使較 12 KW 高時，在特性面亦未能獲得足夠的效果。

且，採用外側上配設有加熱、冷卻套管的混合機，將熱水送入此套管之中，使各該混合機本體設成高溫狀態，再以前述的微波熱處理粒子系亦可，又於混合機之內部邊流通高濃度之氧氣邊進行前述的熱處理亦可。

本發明之正極活性物質之製造，因係在密閉構造之混合機之中進行，與採用日本特開平 $9-73900$ 號公報所述的開放系之裝置予以製造的情形不同，可防止被供給至混合機內的鹼性水溶液之水分逸散；因此，可使鈷化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

物粒子之溶解量增加，由而可得利用率高的活性物質。

其次，說明本發明之正極。

此正極，係使以上述方法製造的活性物質為主成分之正極合劑擔持於集電體上而成者。

因此，該正極係與向來的燒結式鎳極之情形同法製造。亦即，首先，以上述方法製造的活性物質，及例如羧甲基纖維素、甲基纖維素、聚丙烯酸酯、聚四氟乙烯類黏結劑，與水以指定的比例混練，製備黏稠的正極合劑漿料。

接著，將此正極合劑漿料填充或塗布於例如發泡鎳基片、金屬纖維之網狀燒結基片或非織物之表面上施以鍍鎳處理的三次元基板，或鎳沖孔片或發泡鎳之二次元基片的集電體上。

因此，對全體施以乾燥處理，接著在該乾燥處理，進行加壓成形後予以裁切並整形成指定形狀。

其次，說明本發明之鹼性蓄電池之製造方法。

首先，於上述的正極及負極之間介以隔板製造出發電要素，該發電要素係予收容於電池罐之中。

此時，負極係製造目的之電池為鎳、氫蓄電的情形，採用於集電體上擔持有以氫包藏合金之粉末為主成分的負極合劑者；又製造目的之電池為鎳、鎘蓄電池之情形，則採用以金屬鎘或氫氧化鎘類鎘化合物為負極活性物質者。

接著，於電池罐之中注入指定的鹼性電解液後，依常法，將電池罐封口後組成電池前驅體。

此時，注入的鹼性電解液之量係如下述規定的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

亦即，於經予組合的發電要素之正極對理論容量（單位：A h）之液比率係予規定成 $0.5 \sim 1.6 \text{ cm}^3 / \text{A h}$ 之注液量。

於此液比率若為超過 $1.6 \text{ cm}^3 / \text{A h}$ 之注液量的情形，電池之高容量化即成受阻礙般的。因此，此液比率愈小則對電池之高容量化愈有利；惟若液比率較 $0.5 \text{ cm}^3 / \text{A h}$ 小時，則今後正極之利用率會降低且成為電池之高效率放電特性或放置後的放電特性之降低。

注液量以上述的液比率成為 $0.8 \sim 1.2 \text{ cm}^3 \sim 1.2 \text{ cm}^3 / \text{A h}$ 之量為宜。

因此最後對經由上述的步驟而得的電池前驅體進行初始充電。

此時之初始充電，如向來的情形般，對正極之理論容量並不一定需要採用可供給 100% 以上的電氣量之條件，倒不如說以供給的電氣量對正極之理論容量以成為 100% 以下的初始充電之一側為宜。此係依據下述的理由而成。

初始充電係供正、負極之活性化而進行者，惟尤其對含有鈷成分之正極而言，將此鈷成分氟化使形成氧基氫氧化鈷之導電性基質，及為使氫氧化鎳氧化並轉化成氧基氫氧化鎳而成為不可欠缺的處理。因此，向來，亦預估著上述的鈷成分之氧化，以將正極之理論容量以上的足夠電氣量需供給至初始充電時。又為亦較氫氧化鎳先完全實現鈷成分之氧化，故被指以低充電率進行充電係較合適的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

然而，本發明之正極之情形，該活性物質在經予製造的時刻，於正極方面，鈷成分之導電性基質已成為部分或全面的形成的狀態，故如向來的情形，藉由初始充電使導電性基質生成並不一定係需要的。亦即，本發明所製造的活性物質，在初始放電之前段因已有某種程度活性化，故初始充電時被指需要的電氣量，即使在正極之理論容量之 100%，以下亦成為足夠的。

又因較氫氧化鎳先使鈷成分氧化，故以低電流進行初始充電亦變成不需要，充電率若在 0.5 C 以上即可足夠。

實施例 1 ~ 7、比較例 1

於第 2 圖所示的裝置，在混合機之混合機本體 1 之中，將平均粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 之一定量的氫氧化鎳粒子與平均粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 之氫氧化鈷粒子以表 1 所示的比例（重量%）予以投入，被覆蓋體 2，以形成密閉構造。且，已投入的粒子系之重量為 1 kg。

其次，使攪拌葉片 3 及切碎機葉片 4 動作，由蓋體 2 之噴嘴 5 將濃度 8 N 之氫氧化鈉水溶液以僅可濕潤前述兩粒子之混合物供給，邊攪拌混合物邊以 4.0 KW 動作磁控管，並照射微波，在混合物之溫度約 $100\ ^\circ\text{C}$ 之狀態加熱 20 分鐘，製造活性物質。

供比較用，將實施例 4 之活性物質之製造所用的混合物浸漬於濃度 12 N 之氫氧化鈉水溶液後，將全體均勻擴

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

展於濾紙之上，於 100℃ 加熱約 30 分鐘；最後裝上粉碎機並予粉碎，以此為比較例 1。

表 1

	氫氧化鎳粒 子 (重量%)	氫氧化鈷粒 子 (重量%)	處理	
			微波處理之 有無	攪拌之有無
實施例 1	99.8	0.2	有	有
實施例 2	99.5	0.5	有	有
實施例 3	95	5	有	有
實施例 4	90	10	有	有
實施例 5	85	15	有	有
實施例 6	80	20	有	有
實施例 7	75	25	有	有
比較例 1	90	10	無	有

2. 正極之製造

採用此等活性物質，製造出下述的鎳極。

首先，對各活性物質 100 重量分、配合羧甲基纖維 0.2 重量分、PTEE 分散液（比重 1.5，固形分 60 重量%）1.0 重量分、水 35 重量分並予混練，製備正極合劑漿料。

將此漿料填入多孔度 95% 厚度 1.7 mm 鍍鎳多孔

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

體片內，經予乾燥後並壓延，製成鎳極。

此時活性物質之填充量係予調整成鎳極之理論容量為 1 2 0 0 m A h。

另一方面，以下述方式製造負極。

首先，混合市售的銻合金料 (Misch metal) 使 N i , C o , M n , A l 以莫耳比計成為 4 . 0 : 0 . 4 : 0 . 3 : 0 . 3 之比例，將此混合物在高頻熔解爐熔解後，冷卻該熔解液，製造出組成：

$MmNi_{4.0}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ (M m 為銻合金料) 之包藏氫之合金錠，將此粉碎後予以分級，製成粒徑 5 0 μ m 以下的合金粉末。

對此合金粉末 9 5 重量分，配合羧甲基纖維素 1 . 0 重量分、P T E E 分散液 (比重 1 5 ，固形分 6 0 重量 %) 3 . 0 重量分，碳黑 1 . 0 重量分、水 5 0 . 0 重量分，製備負極合劑。

將此漿料塗布於開口率 4 5 % 之沖孔鎳片上，經乾燥後，輥壓而製成包藏氫之合金電極 (負極) 。

3 . 評估

(1) 首先，就實施例 4 之活性物質及比較例 1 之活性物質，以下述方式進行其特性評估。

以於採用此等活性物質之鎳極及前述包藏氫之合金電極之間進行親水化處理的聚烯烴系非織物為隔板並予配置，將該隔板捲成漩渦狀，製造二種類之電極群 (發電要素

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

）。將此電極群各自收容於電池罐內，以濃度 8.5 N 之氫氧化鉀水溶液為電解液經予注入後，於電池罐配置封口板；組二種類之密閉式圓筒形鎳、氫蓄電池（AA 尺度）。對此等電池，以下述規範測定每單位活性物質之容量及高效率放電特性：

且：於此等電池，電解液之注液量，對各電極之理論容量係予設定成可滿足 $1.0\text{ cm}^3/\text{Ah}$ 之液比率之值。

每單位活性物質之容量測定：對各電池，以 360 mA 進行 5 小時之充電，其次以 240 mA 放電至放電終止電壓成 1.0 V 為止，測定該時之放電容量。

因此，以用鎳極之正極合劑之全部重量除以測定值得的值作為每單位活性物質之容量（ mAh/g ）。

高效率放電特性之測定：對各電池，以 360 mA 充電 5 小時，其次以 2400 mA 進行放電（ 2 C 放電）至放電終止電壓成 1.0 V 為止，測定該時之放電容量。

又，以 360 mA 進行充電 5 小時，其次以 3600 mA 進行放電至放電終止電壓成 1.0 V 為止，測定該時之放電容量。

又，以 360 mA 進行充電 5 小時，其次以 3600 mA 進行放電（ 3 C 放電）至放電終止電壓成 1.0 V 為止，測定該時之放電容量。

以採用比較例 1 之活性物質經予組合的電池之測定結果為 100 之相對值，將以上的結果示於表 2。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

表 2

	每單位活 性物質之 容量	高效率放電特 性	
		2C放電	3C放電
採用實施例4之活性物質的電池之 情形	106	237	388
採用比較例1之活性物質的電池之 情形	100	100	100

由表 2 顯而可知，採用實施例 4 之活性物質之電池，儘管由與比較例 1 之活性物質相同的材料出發者，每單位活性物質之容量、高效率放電特性之任一者均優越。此事實係活性物質之製造時邊予攪拌邊可極明確的證實能以微波均勻加熱處理之有效性。

且，在此實施例投入的子系雖為 1 k g 之情形，然而投入量在 0 . 3 ~ 3 k g 之範圍，可確認出可得同樣的特性。

(2) 其次，藉由下述的單極試驗，測定實施例 1 ~ 7 之活性物質之利用率。

首先，採用各實施例之活性物質製造的鎳極與前述包藏氫之合金電極，又採用濃度 8 N 之氫氧化鉀水溶液作為電解液，組合開放系之簡易電池。

對此簡易電池，以 2 4 0 m A 進行 2 4 小時之充電，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

其次以 240 mA 進行放電至放電終止電壓成 0.8 V 為止，測定此時之放電容量。

因此，以鎳極之理論容量除以其放電容量，算出其百分率。

以上的結果示於表 3。

表 3

鎳極之種類	氫氧化 鎳粒子 (重量%)	氫氧化鈷 之含有量 (重量%)	活性物質 利用率 (%)
擔持實施例 1 之活性物質的鎳極之情形	99.8	0.2	96
擔持實施例 2 之活性物質的鎳極之情形	99.5	0.5	103
擔持實施例 3 之活性物質的鎳極之情形	95	5	106
擔持實施例 4 之活性物質的鎳極之情形	90	10	107
擔持實施例 5 之活性物質的鎳極之情形	85	15	107
擔持實施例 6 之活性物質的鎳極之情形	80	20	104
擔持實施例 7 之活性物質的鎳極之情形	75	25	95

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

由表 3 顯而可知，以本發明方法製造活性物質之情形，
，粒子系係以作成氫氧化鎳粒子 80 ~ 99 . 5 重量 %、
氫氧化鈦 0 . 5 ~ 20 重量 % 為較合適。

實施例 8 ~ 13

採用製造實施例 4 之活性物質時之粒子系，使添加的
氫氧化鈉水溶液之濃度變化，其他的製造條件係與實施例
4 之情形設定成相同，製造各種的活性物質，測定其利用
率。其結果示於表 4。

表 4

	供製造活性物質而用之粒 子系	氫氧化鈉 水溶液之 濃度 (N)	活性物質 利用率 (%)
實施例 8	與實施例 4 之情形相同	0.5	98
實施例 9	與實施例 4 之情形相同	1	104
實施例 10	與實施例 4 之情形相同	4	106
實施例 11	與實施例 4 之情形相同	12	108
實施例 12	與實施例 4 之情形相同	14	105
實施例 13	與實施例 4 之情形相同	16	97

由表 4 顯而可知，以本發明方法製造活性物質之情形，
，以採用濃度 1 ~ 14 N 者作為氫氧化鈉水溶液係較合適

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

的；

實施例 1 4 ~ 1 9

採用製造實施例 4 之活性物質時之粒子系，使熱處理溫度變化，其他的製造條件係與實施例 4 之情形設定成相同，製造各種的活性物質，測定其利用率。其結果示於表 5。

表 5

	供製造活性物質而用之粒子系	熱處理 溫度 (℃)	活性物質 利用率 (%)
實施例 14	與實施例 4 之情形相同	30	98
實施例 15	與實施例 4 之情形相同	35	103
實施例 16	與實施例 4 之情形相同	70	105
實施例 17	與實施例 4 之情形相同	130	107
實施例 18	與實施例 4 之情形相同	160	105
實施例 19	與實施例 4 之情形相同	190	94

由表 5 顯而可知，以本發明方法製造活性物質之情形，熱處理溫度以設定成 3 5 ~ 1 6 0 ℃ 為較合適的。

實施例 2 0 ~ 2 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

採用製造實施例 4 之活性物質時之粒子系 1 k g , 使磁控管之輸出變化, 其他的製造條件後與實施例 4 之情形設定成相同, 製造各種的活性物質, 測定其利用率, 其結果示於表 6 。

表 6

	供製造活性物質而用之粒子系	磁控管 之輸出 功 (kW)	活性物質 利用率 (%)
實施例 20	與實施例 4 之情形相同	0.3	98
實施例 21	與實施例 4 之情形相同	0.5	104
實施例 22	與實施例 4 之情形相同	1.0	106
實施例 23	與實施例 4 之情形相同	8.0	108
實施例 24	與實施例 4 之情形相同	12.0	105
實施例 25	與實施例 4 之情形相同	16.0	97

由表 6 顯而可知, 以本發明方法製造活性物質之情形, 以將磁控管、輸出功設定成每 1 k g 粒子系 0 . 5 ~ 1 2 . 0 k W 為較合適的。

實施例 26 ~ 37、比較例 2 ~ 13

對平均粒徑 1 0 μ m 之氫氧化鎳粒子混合平均粒徑 2 . 5 μ m 之氫氧化鈦 5 重量%, 以製備活性物質之材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

的粒子系 1 k g ; 又 , 選定濃度 8 N 之氫氧化鈉水溶液作為鹼性水溶液。

於第 2 圖所示的密閉構造之混合機之中投入前述粒子系並邊予攪拌邊儘可能使各該粒子系濕潤的量添加氫氧化鈉水溶液並混合兩者 , 繼續攪拌、混合、以 4 . 0 k W 動作磁控管並照射微波 , 在約 1 0 0 ° C 施以 2 0 分鐘之熱處理、製造本發明之活性物質。以此作為活性物質 a 1 (實施例 2 6)。

又 , 於在弱鹼性領域調整 p H 值之鹼性水溶液之中投入氫氧化鋁粒子 , 於其中徐徐添加硫酸鈷水溶液 , 製備正被覆有氫氧化鈷的粉粒體 ; 且 , 於此粉粒體之氫氧化鈷之被覆量係成為相當於 5 重量 % 之量。

其次 , 對此粉粒體 , 進行與活性物質 a 1 之情形相同的處理 , 製備本發明之活性物質。以此作為活性物質 a 2 (實施例 2 7)。

供比較用 , 以活性物質 a 1 之材料之粒子系保持原狀的作為活性物質。以此為活性物質 a 3 (比較例 2)。

2 . 電極之製造

採用上述的活性物質 a 1 、 a 2 、 a 3 , 製造下述的鋁極 , 首先 ; 對各活性物質 1 0 0 重量分 , 配合羧甲基纖維素 0 . 2 5 重量分、聚丙烯酸鈉 0 . 2 5 重量分、

P T F E 分散液 (比重 1 . 5 , 固形分 6 0 重量 %)

3 . 0 重量分 ; 水 3 5 重量分並混練 ; 製備正極合劑漿料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

將此漿料填充於多孔度 95 %、厚度 1.7 mm 之鍍鎳多孔體片並予乾燥後經輥壓而成鎳極。

此時，活性物質之填充量，係予調整使用作鎳極之理論容量成為 4000 mAh。

在此，以採用活性物質 a1 之鎳極為鎳極 b1（實施例 28），採用活性物質 a2 之鎳極為鎳極 b2（實施例 29），採用活性物質 a3 之鎳極為鎳極 b3（比較例 3）。

另一方面，如下述方式製造負極。

首先，混合市售的 La 富化鈰合金料，Ni，Cu，Mn，Al 使成莫耳比 4.0 : 0.4 : 0.3 之比例，將此混合物在高頻熔解爐內熔解後，冷卻該溶解液，製造組成： $LmNi_{4.0}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ （Lm 為 La 富化鈰合金料）之包藏氫之合金錠，將此粉碎後並予分級而成粒徑 50 μ m 以下的合金粉末。

對此合金粉末 100 重量分，配合羧甲基纖維素 0.125 重量分、聚丙烯酸鈉 0.5 重量分、PTFE 分散液（比重 1.5，固形分 60 重量%）1.5 重量分、碳黑 1.0 重量分、水 50.0 重量分，製備負極合劑漿料。

將此漿料塗布於開口率 45 % 之沖孔鎳片上並予乾燥後，經輥壓而成包藏氫之合金電極（負極）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

3 . 電池前驅體之組合

於上述的鎳極 b 1 ; b 2 ; b 3 與包藏氫之合金電極之間介以親水化聚烯烴非織物之隔板 ; 製造發電要素 ; 將此發電要素插入電池罐之中。

其次 ; 於電池罐之中 ; 注入以氫氧化鉀水溶液為主體之電解液使成表 7 所示的液化率後 ; 予以封口 ; 組合公稱容量 4 0 0 0 m A , 3 / 4 A 尺度之圓筒形鎳 ; 氫蓄電池之各種前驅體。

4 . 電池之製造

對此等的電池前驅體 ; 進行表 7 所示的條件之初始充電 ; 製造電池。

5 . 所得的電池之評估

以 0 . 1 C 充電此等電池後 , 以 0 . 2 C 進行放電至放電終止電壓成 1 . 0 V 為止 ; 求取該時之放電容量 (m A h) 。 因此 , 以該值為初期容量所除 ; 求取活性物質之利用率。

又 ; 使電池處於放電狀態在溫度 6 5 ° C 之大氣中放置 1 個月後 , 於溫度 2 5 ° C 之大氣中 ; 以 0 . 1 C 經 1 5 小時進行 1 5 0 % 充電 ; 以 0 . 2 C 進行放電至放電終止電壓成 1 . 0 V 為止 ; 再以 1 C 進行 1 . 5 小時之充電 , 以 1 C 進行放電至放電終止電壓成 1 . 0 V 為止之充放電反覆 3 個循環 , 求取此時之放電容量 ; 因此以該值為初期容

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

量所除，算出容量回復率（%）。

將以上的結果彙整並示於表 7。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

表 7

	電池前驅體				初充電	電池特性		
	種類	鎳極		液比率 (cm ³ /Ah)		放電 容量 (mAh)	活性物質 之利用率 (%)	容量回復 率(%)
		種類	活性物質之 種類					
比較例 4	C1-1	b1(實施例 28)	a1(實施例 26)	0.3	以 0.5C 進行 2 小時 之 100% 充電 → 以 0.5C 放電至 1.0V 止	2960	73	90
實施例 30	C1-2	b1(實施例 28)	a1(實施例 26)	0.5		3802	94	98
實施例 31	C1-3	b1(實施例 28)	a1(實施例 26)	1.0		3995	100	101
實施例 32	C1-4	b1(實施例 28)	a1(實施例 26)	1.4		3900	100	102
實施例 33	C1-5	b1(實施例 28)	a1(實施例 26)	1.6		3603	100	100
比較例 5	C1-6	b1(實施例 28)	a1(實施例 26)	1.7		3355	102	100
比較例 6	C2-1	b2(實施例 29)	a2(實施例 27)	0.3	以 0.5C 進行 2 小時 之 100% 充電 → 以 0.5C 放電至 1.0V 止	2871	69	91
實施例 34	C2-2	b2(實施例 29)	a2(實施例 27)	0.5		3812	95	78
實施例 35	C2-3	b2(實施例 29)	a2(實施例 27)	1.0		3998	101	101
實施例 36	C2-4	b2(實施例 29)	a2(實施例 27)	1.4		3910	100	100
實施例 37	C2-5	b2(實施例 29)	a2(實施例 27)	1.6		3597	100	101
比較例 7	C2-6	b2(實施例 29)	a2(實施例 27)	1.7		3324	102	100
比較例 8	C3-1	b3(比較例 3)	a3(比較例 2)	0.3	以 0.5C 進行 2 小時 之 100% 充電 → 以 0.5C 放電至 1.0V 止	2356	59	92
比較例 9	C3-2	b3(比較例 3)	a3(比較例 2)	0.5		2722	69	84
比較例 10	C3-3	b3(比較例 3)	a3(比較例 2)	1.0		3205	81	80
比較例 11	C3-4	b3(比較例 3)	a3(比較例 2)	1.4		3150	85	85
比較例 12	C3-5	b3(比較例 3)	a3(比較例 2)	1.6		3101	87	86
比較例 13	C3-6	b3(比較例 3)	a3(比較例 2)	1.7		3029	89	85

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線 訂 裝

五、發明說明 (32)

又；對比較例 10 電池前驅體 C 3 - 3 而言；於溫度 25℃ 以 0.1 C 經 15 小時進行 150% 充電後；以 0.5 C 進行放電至放電。對所得的電池，與上述同法，求取放電容量、活性物質之利用率、容量回復率。

結果，放電容量為 3972 mA h，活性物質之利用率為 98%，容量回復率為 85%。

由以上的結果顯而可知下述事實。

(1) 含有本發明方法未予製造的活性物質之比較例 8 ~ 13 之電池 (C 3 系統) 係不論何者與含有本發明方法製造的活性物質之電池 (C 1 系統及 C 2 系統) 相比，放電容量、活性物質之利用率及容量回復率會大幅降低。

由此事可知本發明方法製造的活性物質顯然具有有用性。

(2) 然而；各自對比實施例 30 ~ 33 之電池與比較例 4、5 之電池，又實施例 34 ~ 37 之電極與比較例 4、5 之電池可顯而可知，即使電池製造時所用的活性物質之種類相同，若注液的電解液之液比率超出 0.5 ~ 1.6 cm³ / A h 之範圍時，亦被發電容量有大幅的降低。

由此事實，即使採用本發明方法製造的活性物質組合電池之情形，亦可知電解液之液比率應予設定在 0.5 ~ 1.6 m³ / A h。

比較例 14 ~ 19

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

準備以日本開平 9 - 7 3 9 0 0 號公報揭示的熱風對流方式之開放系製造的「實施之形態 1」之活性物質，以此為活性物質 a 4（比較例 4）；再者，僅準備氫氧化鎳粒子作為活性物質，以此作為活性物質 a 5（比較例 1 5）。

採用此等活性物質，與實施例 2 8、實施例 2 9 之鎳極之情形同法製造鎳極；以採用活性物質 a 4 之鎳極為鎳極 b 4（比較例 1 6），以採用活性物質 a 5 之鎳極為鎳極 b 5（比較例 1 7）。

因此，採用此等鎳極，與實施例 3 0 ~ 3 7 之情形相同，組合電池前驅體；以採用鎳極 b 4 之電池為比較例 1 8，以採用鎳極 b 5 之電池為比較例 1 9。

因此，對已組合的電池前驅體，在 2 5 °C 之溫度下，以 0 . 5 C 進行 1 5 0 % 之初始充電後；以 0 . 5 C 進行放電至電池電壓成 1 . 0 V 為止。

其次，以 0 . 1 C 充電此等電池後，以 0 . 2 C 進行放電至放電終止電壓成 1 . 0 V 為止；求取該時之放電容量（實際容量：m A h），以該值為理論容量所除，求取活性物質之利用率（%）。

又，使電池呈放電狀態，在溫度 6 5 °C 之大氣中放置 1 個月後，在溫度 2 5 °C 之大氣中；以 0 . 1 C 經 1 5 小時進行 1 5 0 % 之充電，以 0 . 2 C 進行放電至放電終止電壓成 1 . 0 V 為止之充放電反覆 3 循環，求取此時之放電容量；因此，以該值為初期容量所除，算出容量回復率

五、發明說明 (34)

(%) 。

結果，於比較例 18 之電池之活性物質之利用率及容量回復率係各為 93 %，81 %，又比較例 19 之電池之情形，則各為 81 %，80 %。

如此，依本發明方法，於鹼性蓄電池之利用率高，可使電池之高效率放電特性大幅提高，又即使在過放電狀態長期放置後之再充電，亦可製造出可抑制放電容量降低的活性物質。

又，以本發明方法製造的活性物質，即使先予長期間保存著，其亦較難遭受劣化，故管理上成為容易的。

再者，採用此活性物質組合的電池之初始充電，並非如習用的情形般，以低充電率進行長期間之初始充電，亦可以高充電率之初始充電，故與習用者相比，可縮短電池之製造（初始充電）時間，提高製造效率。

且，本發明之正極活性物質之製造方法，係以其製造時所用的攪拌、混練裝置將經鹼性熱處理的活性物質予以漿料化，使該漿料通過排出滑槽亦可直接填充於集電體內。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

鹼性蓄電池用正極活性物質之製造方法、使用該活性物質之正極、及使用該正極之鹼性蓄電池之製造方法、

提供由下述而成的鹼性蓄電池用正極活性物質之製造方法：

於具有加熱裝置之密閉構造的混合器之中、

在氧氣及鹼性水溶液之存在下邊加熱由以氫氧化鎳為主成分之粒子及金屬鈷或鈷化合物之粒子共存的粒子系邊予混合、

此方法所製造的活性物質係利用率高；組合有採用該活性物質之正極的電池；係有效率放電特性優越；在過度放電狀態下經長期間放置後即使再充電時亦較難引起容量降低。

英文發明摘要(發明之名稱：

六、申請專利範圍

1. 一種鹼性蓄電池用正極活性物質之製造方法，係於具有加熱裝置之密閉構造的混合器之中，在氧氣及鹼性水溶液之存在下邊加熱由以氫氧化鎳為主成分之粒子及金屬鈷或鈷化合物之粒子共存的粒子系邊予混合。
2. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中前述粒子系為以氫氧化鎳為主成分之粒子及金屬鈷或鈷化合物之粒子之混合物，或以氫氧化鎳為主成分之粒子之表面上被覆有金屬鈷或鈷化合物之粒子之集合體。
3. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中前述粒子系之金屬鈷或鈷化合物之含有量為0.5～20重量%。
4. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中前述鹼性水溶液之濃度為1～14N。
5. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中前述混合機係由上部有開口的混合機本體及密閉前述開口之蓋體而成；於前述混合機本體之底部配設有水平旋轉的攪拌葉片，於前述混合機本體之底部附近的側壁上配設有垂直旋轉的切碎機葉片；且位於前述切碎機葉片之上部的混合機本體之部分係形成整體上作成圓錐台形狀的筒體。
6. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中前述加熱手段為照射輻射線至前述粒子系之裝置。
7. 如申請專利範圍第6項之製造方法；其中前述裝置為磁控管；前述輻射線為微波。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

8 . 如申請專利範圍第 7 項之製造方法；其中前述磁控管為以 $0.5 \sim 12 \text{ kW}$ 之輸出功運轉。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之製造方法；其中前述粒子系係於溫度 $35 \sim 160^\circ\text{C}$ 邊予加熱邊予混合。

10 . 一種鹼性蓄電池用正極；係由以申請專利範圍第 1 項製造的正極活性物質為主成分之正極合劑擔持於集電體而成。
前述之製造方法所

11 . 一種鹼性蓄電池之製造方法；係由製造由申請專利範圍第 10 項之正極及隔板與負極而成的發電要素，將該發電要素收容於電池罐之中的步驟；

於前述電池罐之中；對前述正極之理論容量（單位： Ah ），以相當於 $0.5 \sim 1.6 \text{ cm}^3 / \text{Ah}$ 之液比率注入鹼性蓄電池後，將前述電池罐封口並組合電池前驅體之步驟；及

對前述電池前驅體進行初始充電之步驟而成。

12 . 如申請專利範圍第 11 項之製造方法；其中前述初始充電係予進行至充電容量成為前述正極之理論容量（單位： Ah ）之 100% 以下。

13 . 如申請專利範圍第 11 項之製造方法，其中前述初始充電係以充電率在 0.5 C 以上進行。

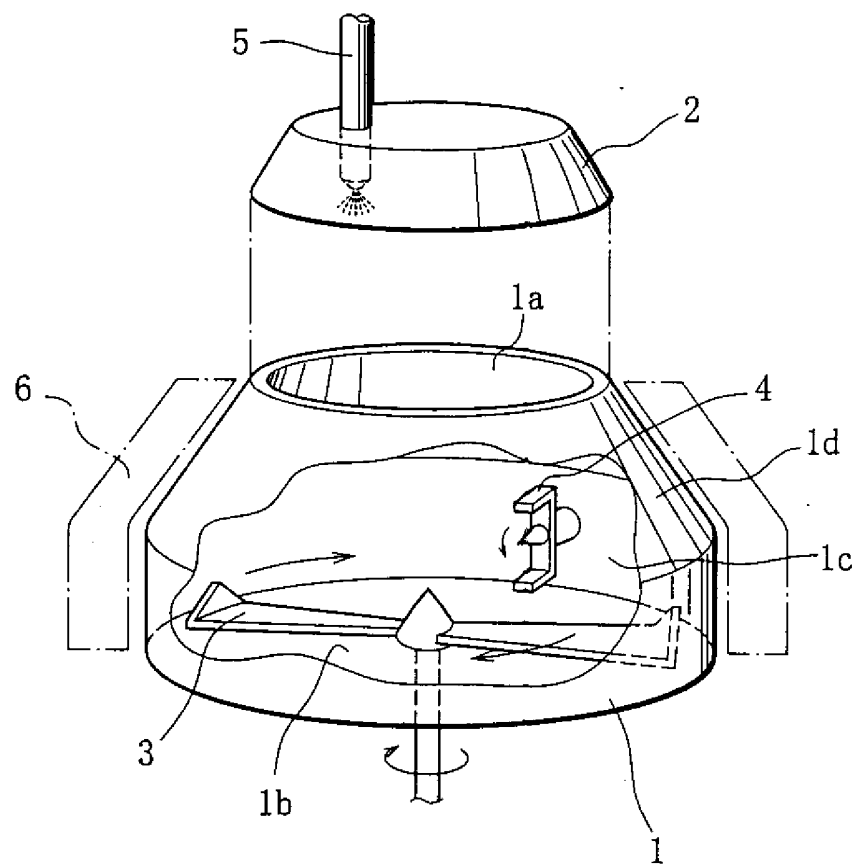
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

第 1 圖



第 2 圖

