申請日期： 87. 11. 13	案號： 87118269
類別： H01M 10/30	

公告本

（以上各欄由本局填註） 412875

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	高效率低溫表現之鎳金屬氫化物電池 412875
	英文	NICKEL METAL HYDRIDE CELLS DESIGNED FOR HIGH RATE/LOW TEMPERATURE PERFORMANCE
二、發明人	姓名（中文）	1. 狄皮卡 比 辛奇 2. 趙連揚 3. 麥可 爾 可林恩 4. 文斯 普利席
	姓名（英文）	1. DEEPIKA B. SINGH 2. LIANYING ZHANG 3. MICHAEL R. KLEIN 4. VINCE PUGLIESE
	國籍	1. 印度 2. [illegible] 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 美國佛羅里達州根尼斯谷市南西第十九路8615號 2. 美國佛羅里達州根尼斯谷市北西第三十六大道7672號 3. 美國佛羅里達州根尼斯谷市北西第九路5328號 4. 美國佛羅里達州根尼斯谷市北西第十廣場4417號
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1. 美商永備電池公司
	姓名（名稱）（英文）	1. EVEREADY BATTERY COMPANY, INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所（事務所）	1. 美國俄亥俄州西賴克市迪拓特路25225號
	代表人姓名（中文）	1. 麥可 C. 波菲爾
	代表人姓名（英文）	1. MICHAEL C. POPHAL

412875

申請日期：	案號：
類別：	

（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	姓 名（中文）	5. 湯瑪斯 爾 狄毛利 6. 傑 普拉卡西
	姓 名（英文）	5. THOMAS R. DEMOULLY 6. JAI PRAKASH
	國 籍	5. 美國 6. 印度
	住、居所	5. 美國佛羅里達州根尼斯谷市北西第三十七路4803號 6. 美國伊利諾州納帕谷市亞瑪倫斯路1275號
三、申請人	姓 名（名稱）（中文）	
	姓 名（名稱）（英文）	
	國 籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓 名（中文）	
	代表人姓 名（英文）	

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1997/11/03	60/064,681	有
美國 US	1997/11/03	60/064,682	有
美國 US	1998/07/17	09/118,660	有

有關微生物已寄存於　　寄存日期　　寄存號碼

無

五、發明說明 (3)

發明之領域

本發明大致關於金屬氫化物電池，更特定言之，關於用於低溫環境中高速率應用之鎳金屬氫化物電池。

發明之背景

鎳鎘電池長久已為高放電應用之標準，如電力工具。然而，逐漸重視於鎳金屬氫化物電化學電池取代鎳鎘電池。鎳金屬氫化物電池可避免有關鎘之環境顧慮且具有改良之能量密度。由於用於高速率放電裝置時鎳金屬氫化物會有電力性能之問題，因此鎳金屬氫化物電池主要使用於低速率放電裝置，如蜂巢式電話及可攜式電腦。

電力性能特徵之不足通常發生在現存鎳金屬氫化物電池之起初使用期間之高放電速率及低溫時。在以高脈衝速率放電時，例如，18C(電池評定電容值18倍之電流安培)，如大部份電力工具，此技藝已知之鎳金屬氫化物電池在起初操作放電時呈現電壓極化。在低溫，例如，在或低於0℃，此電壓極此甚至更為明顯及嚴重地限制電池之電力。在以後充電與放電時發生之電池循環可降低此極化效果，但是明顯地對中止起初遭遇之電壓極化無效果。結果，有增強金屬氫化物電池在電池之起初操作放電時之性能之需求。

發明之簡要概論

本發明之目的為提供一種金屬氫化物電池，其設計以用於電力工具、家居設備、電動車輛及其他電池驅動裝置之要求。

本發明之進一步目的為提供一種金屬氫化物電池，其在

五、發明說明 (2)

起初操作放電時以高速率及在低溫提供所需電力。

本發明之進一步目的為提供一種可充電電源以在低溫用於高消耗應用而無需加入鎘。

本發明之進一步目的為提供一種製造金屬氫化物電池之方法，其在起初操作放電時以高放電速率及低溫提供所需之電力，其中此方法避免氫儲存金屬合金物質在物質加入負極前之不必要處理。

為了完成以上及其他之目的與優點及依照本發明之目的，如在此具體化及廣泛地敘述，提供一種金屬氫化物電池，其在0℃之電池溫度及8C至18C之放電速率之試驗放電時放電，在放電曲線之前半時電壓保持高於.2伏特。此金屬氫化物電池包含較佳為使用氫氧化鎳作為活性物質之正極，使用氫儲存金屬合金作為活性物質之負極，及鹼性電解質。這些組件以有效提供電化學能量之方式配製於密封容器中。

在本發明內之另一個狀態，本發明電極之負極包含具有粒度體積分布之金屬合金，其在電池之起初操作放電前之d(50)值不超過所需之最大粒度。所需最大粒度 $=2(2D_h t)^{1/2}$，其中D_h為合金在0℃之氫擴散係數及t為約200至約450秒之時間，其對應由18C至8C之放電速率。

在本發明內之另一個狀態，本發明之金屬氫化物電池藉由使電池接受至少一個形成循環，熱處理該電池及循環該電池而製備，其中該步驟在電池之起初操作放電前實行。在較佳具體實施例中，此方法包含在約C/8至C/6充電約11

五、發明說明 (3)

至16小時，繼而在2C放電至.9伏特之形成步驟。熱處理較佳為包含使電池接受30℃至120℃之溫度約20至24小時，繼而足以使電池回到室溫之保持期間。此循環較佳為包含1至10個充電/放電循環。

本發明之電池提供一種可充電電源以在低溫用於高消耗應用及實質上無鎘。此電池在電池之起初操作放電時不經歷中止電壓極化，及可製造而在物質加入負極前無需處理氫儲存金屬合金物質。

圖式之簡要說明

在圖式中：

圖1為在已知鎳金屬氫化物電池以所示放電速率及0℃之電池溫度之放電時電壓相對時間之圖表。

圖2為已知鎳金屬氫化物電池各電極及電池之總電池電壓之電壓相對時間之圖表。

圖3為依照比較例1之已知鎳金屬氫化物電池在7.5C及0℃之電池溫度放電時電壓相對時間之圖表。

圖4為依照實例2之本發明鎳金屬氫化物電池在7.5C及0℃之電池溫度放電時電壓相對時間之圖表。

圖5為依照比較例3之已知鎳金屬氫化物電池在18C及0℃之電池溫度脈衝放電時電壓相對時間之圖表。

圖6為依照實例4之本發明鎳金屬氫化物電池在18C及0℃之電池溫度脈衝放電時電壓相對時間之圖表。

圖7為依照實例5之本發明鎳金屬氫化物電池在8C及0℃之電池溫度放電時電壓相對時間之圖表。

圖8為各溫度熱浸隨時間之平均最小電壓之圖表。

發明之詳細說明

本發明提供金屬氫化物電池，其在電池之起初操作放電時可提供高電力輸出，即使在低溫。在此使用之電池之"起初操作放電"為連接電池以提供此裝置電流之電池驅動裝置，如電力工具，之最終使用者引發之第一次電池放電。在此使用之電池之"試驗放電"為起初操作放電前之任何放電，如在電池與裝置之製造及試驗時發生之電池放電。依照本發明之電池在試驗放電時不經歷中止電壓極化因此在相同電池溫度與放電速率之起初操作放電時避免中止電壓極化，因為電壓極化趨於隨增加之循環數量而減小。為了本發明之目的，"中止電壓極化"指放電曲線前半部時低於.2伏特之電池電壓下降。本發明之電池實質上無鎘，表示無鎘加入任何電池組件。存在於電池內之鎘總量因此如果有僅為自然存在於電池組件之殘量。在丟棄電池時，無大於電池組合前存在之量之鎘量加入環境。

本發明之金屬氫化物電池包含鹼性電解質，正極及依照本發明之負極，其以有效提供電化學能量之方式配置於密封容器中。電池容器較佳為鋼、鎳或鍍鎳鋼之圓柱形金屬罐。或者，電池組態可為稜鏡或鈕扣形或其他組態，如此技藝所已知。容器熔接地密封或裝設可密封安全閥，雖然本發明亦可用於半密封或滿溢電池。在此特別例示圓柱形"果凍輥"構造，但應不視為限制在此之教示。

在此典型電池中，電極形成片及與多孔性耐綸分隔器或

五、發明說明 (5)

位於正與負極間之其他適當物質分層夾在一起，以提供電極間之電隔離，而允許其間之足夠離子性擴散。電極片與分隔器螺旋及置於罐內。罐可具有位於罐之密封端之正端子，其較佳為由熔焊至蓋之正極垂片形成，及由負極與罐之內表面間之接點形成之負端子。此接點可為干涉配合之結果，或由於罐與負極間之點焊等，或其任何組合。

本發明之電池較佳地使用鎳基物質作為用於正極之電化學活性物質。較佳為，活性物質為氫氧化鎳，但是亦可包含銀或氧化銀，或氧化錳。各種添加物，包括鎘、鈷、氧化鈷、鋇、鎂、鋅、鋰、錳及其組合，可加入活性物質中。較佳之正極為燒結正極。電極基材藉由將鎳粉燒結於穿孔金屬基材上而形成。多孔性燒結鎳基材然後以硝酸鎳浸漬。硝酸鎳然後藉由將浸漬之基材暴露於鹼性溶液，較佳為氫氧化鈉，而化學地轉化成氫氧化鎳。漿化氫氧化鎳電極亦可用以在本發明內實行及藉由沈積，乾燥然後將氫氧化鎳漿料壓縮成接觸適當電流收集器基材，如泡沫、篩網、毛氈、或膨脹金屬而製造。在此特別例示燒結之正極，但是不應視為限制在此之教示。

本發明之電池使用氫儲存金屬合金物質作為用於負極之電化學活性物質。用於負極之典型合金包括所謂之AB_2-型，例如，如美國專利4,716,088（Reichman等人）所揭示。這些AB_2合金物質以TiV_2為主及一般包含元素Ti、V、Cr、Zr、X與Y，其中X與Y可為各種選擇之其他元素。本發明更佳為用於含具有所謂之AB_5-型氫儲存合金物質之負極

五、發明說明 (6)

之電池，其常見實例敘述為式$MmNi_aCo_bMn_cAl_d$，其中Mm指包括各種其他稀土金屬之富鑭稀土金屬混合物，及其中$2.5<a<5.0$，$0<b<2.5$，$0<c<0.5$及$0<d<0.5$。A成份亦可包括各種組合之其他稀土金屬混合物。此類之氫儲存合金揭示於，例如，美國專利4,216,274（Bruning等人）與4,375,257（Bruning等人）。額外之金屬組成元素可包括於特定之AB_5-型合金，或如所列元素之取代物而加入。一般而言，此合金修整成約40 μm之d(50)之具有約-140篩目之粒度之粉末。A_2B合金，如美國專利4,431,561所揭示，及合金之混合物亦可用以在本發明內實行。

負極可具有漿化或壓縮粉化型式。一般而言，製備具有合金粉末，如鐵氟龍或CMC或HPMC等之黏合劑，及溶劑之漿料。可加入其他添加物，如鎳粉、碳與石墨，以增加導電性或利於一些其他之所需性能屬性。此漿料塗覆於穿孔鍍鎳金屬基材、穿孔鎳基材、或類似之基材物質上，或嵌入泡沫物質結構或篩網。較佳為，基材為鍍鎳穿孔鋼。

一種替代方法為藉由將合金粉末壓縮或輥壓於鎳或鍍鎳鋼基材上以製造壓縮粉末電極而製造乾粉電極。此乾粉電極可在高溫及特定氣氛處理以"燒結"物質而給予額外之屬性。

較佳之分隔器物質為耐綸6/66摻合物。其他適合之分隔器物質可包括聚丙烯、聚乙烯、及其表面接枝修改。較佳之電解質為35重量%之氫氧化鉀與1.5重量%之氫氧化鋰溶液之混合物，雖然可使用其他之鹼性電解質以在本發明內

五、發明說明 (7)

實行。

現存鎳金屬氫化物電池證明在高放電速率及低溫之起初操作放電時中止電壓極化。"中止電壓極化"指電池電壓在放電曲線之前半部時低於.2伏特之下降。可在電鑽之起初操作放電中觀察到在高放電速率及低溫中止電壓極化，例如，電鑽鑽頭減慢及可能停止轉動。圖1描述現存鎳金屬氫化物電池在2安培，5安培、10安培與15安培(對於具有2安培-小時之公稱電容之電池，對應1C、2.5C、5C與7.5C放電速率)之放電速率及0℃之電池溫度之試驗放電時之放電曲線。在此使用之"0℃之電池溫度"表示報告之電池在放電前儲存在0℃之周溫至少三小時之期間。在放電速率達到15安培時，電池電壓呈現中止電壓極化。

為了解決現存鎳金屬氫化物電池之電力性能不足，已進行調查以隔離在高放電速率與低溫之中止電壓極化之原因。2安培-小時公稱電容之次C大小鎳金屬氫化物電池裝以參考電極。負電極之氫儲存合金物質具有公稱式$MmNi_{3.6}C_{0.7}Mn_{.3}Al_{.4}$。富鑭金屬混合物為總合金重量之33.34重量%及具有以下之組合：鑭(50-55重量%)，鈰(30-35重量%)，釹(9-13重量%)及鐠(3-5重量%)。鎳取代金屬為總合金重量之66.64重量%及具有以下之組合：鎳(50.33重量%)，鈷(9.83重量%)，錳(3.93重量%)及鋁(2.57重量%)。此合金為商業可得的。金屬氫化物粉末為公稱-140篩目，具有39 μm之平均顆粒直徑d(50)。其由極化由負極造成之各電極之分離放電外形及總電池放電外形(圖2)決定。

五、發明說明 (8)

本發明之一種狀態為通過負極氫儲存金屬合金之氫擴散速率為在高放電速率與低溫之金屬氫化物電池排除中止電壓極化之限制因素之發現。固態狀態擴散理論使最大氫擴散路徑距離有關氫擴散係數D_h與時間。對於固定之溫度，對於時間t(秒)之最大擴散路徑距離為：

$$\text{最大擴散路徑距離} = (2D_h t)^{1/2}$$

時間t為伴隨所需放電速率之時間。對於C-速率放電，伴隨之時間為3600秒。對於8C放電速率，伴隨之時間為3600/8=450秒。對於18C放電速率，伴隨之時間為3600/18=200秒。

氫擴散係數D_h為特定合金之固有性質及在特定溫度具有固定值。測定合金之氫擴散係數之較佳方法為電位能步進技術。對於單合金顆粒，在經過足夠之時間使得第二效應退去時，放電電流有關氫擴散係數Dh。其一般大於約400秒。此關係如下：

$$In(i) = In(-2FAD_h \triangle c/l) - D_h^2 t/4r^2$$

其中F、A、D_h、l、與t各表示法拉第常數，電極之面積，氫擴散係數，擴散層厚度，及時間，及Dc表示電壓步進負載前後之平衡氫濃度差，及r為顆粒半徑。氫擴散係數D_h可由In(i)相對時間繪圖之斜率得到。

五、發明說明 (9)

為了測定氫擴散係數D_h，依照本發明，以金屬氫化物形成合金之單球形顆粒製造微電極，其中顆粒之典型直徑範圍為約100至400 μm。相對電極為金膜，及使用Hg/HgO電極作為參考。作業之金屬氫化物形成合金電極顆粒浸於7N氫氧化鉀電解質及以氫充電足量之時間以確定顆粒完全負載氫。電極然後相對Hg/HgO電極步進至-0.5伏特之電位能以使顆粒放電。電流在此放電過程時測量如時間之函數，其在固定溫度進行。足量時間(400-500秒)後，對數(電流)繪製成時間之函數。此繪圖之斜率提供合金在放電溫度之氫擴散係數值D_h。

依照本發明，以下表1顯示對於氫儲存金屬合金之典型氫擴散係數範圍，放電速率、氫擴散係數與合金粉末所需最大粒度間之關係。如以上所計算，所需最大粒度等於最大擴散路徑距離之兩倍。已發現，如在此所含之實例所描述，如果合金顆粒未超過所需最大粒度，可排除本發明電池之起初操作放電時之中止電壓極化。所需最大粒度因此為在本發明電池之起初操作放電時排除中止電壓極化之最大合金粒度。

五、發明說明（10）

表1.在0℃在各種放電速率之擴散係數-粒度關係			
假設氫擴散係數(cm^2/sec)	所示放電速率之所需最大粒度(μm)		
	1C	8C	18
1×10^{-9}	54	19	13
1×10^{-8}	170	60	40
1×10^{-7}	536	190	126

由表1可注意到，在0℃之電池溫度放電速率增加時(例如，由1C至8C至18C)，對特定氫擴散係數之所需最大粒度應減小。特別地，在放電速率由1C增至8C(8倍)時，所需最大粒度應減小$(8)^{1/2}=2.83$倍。在放電速率由8C增至18C(2.25倍)時，所需最大粒度應減小$(2.25)^{1/2}=1.50$倍。亦可注意到，對於特定之放電速率，氫擴散係數減小時，所需最大粒度應減小。特別地，在氫擴散係數減小10倍時，對於1C、8C、與18C之放電速率，所需最大粒度應減小3.16倍。

已在25℃與0℃使用電位能步進技術測量兩種已知AB_5合金之D_h值，及結果示於表2。$MmNi_{3.5}Co_{.7}Mn_{.3}Al_{.4}$與$LaNi_{.4}Sn_{.3}$均為得自Treibacher Auermet公司之合金。兩種合金在所需放電速率之所需最大粒度由D_h數據計算及報告於表2。

五、發明說明（11）

表 2.MH 合金-溫度-顆粒直徑關係

合金組合物	氫擴散係數 (cm^2/sec) at T =		所示放電速率之所需最大粒度(μm)					
			1C		8C		18C	
	25 ℃	0 ℃	25 ℃	0 ℃	25 ℃	0 ℃	25 ℃	0 ℃
金屬混合物合金	6×10^{-9}	2×10^{-9}	132	76	46	27	32	18
$LaNi_{4.7}Sn_{.3}$	4×10^{-8}	2×10^{-8}	340	240	120	85	80	56

基於這些結果，結論為在0℃之電池溫度在18C速率，具有$2x10^{-8}$平方公分/秒級數之氫擴散係數之合金具有小於56μm之範圍之所需最大粒度。在相同條件下，具有$2x10^{-9}$平方公分/秒級數之氫擴散係數之金屬混合物金屬合金具有約18μm之對應所需最大粒度。

本發明之另一種狀態金屬合金粉末之有關所需最大粒度與粒度分布。此關係在電池之起初操作放電時，有利地減小避免中止電壓極化所需之合金處理之量，及允許有效之合金粉末特徵化。用於金屬粉末工業之現存壓碎、研磨、篩選、過濾與大小分級裝置可製造廣泛範圍之氫儲存金屬合金粒度分布。然而，所需高速率低溫性能之所需最大粒度越大越佳，因為難以符合小粒度需求。其乃由於較小之



五、發明說明（12）

顆粒經常難以運輸，處理及控制，及由於其增加之發火性而存在安全問題。減小必須符合所需最大粒度之合金體積亦為有利的，以避免不必要之處理。已發現，如在此所含之實例所描述，只要氫儲存金屬合金具有d(50)值不超過所需最大粒度之粒度體積分布，可避免高放電速率與低溫之電池起初操作放電時之中止電壓極化。

金屬合金之粒度分布在此技藝參考基於體積分布報告為，例如，d(10)，d(50)與d(80)值之特徵顆粒直徑。例如，27 μm之d(50)值表示50%之樣品體積被具有不超過27 m之特徵顆粒直徑之顆粒佔據。為了本發明內之目的，粒度分布使用安裝以實行三種雷射分析之Microtrac X100測定，如此技藝所已知。此分析儀為商業得自Honeywell公司。樣品分散於水中，使用60毫升/秒之流速，及測量期間為60秒。分析儀以反射模式操作。

本發明之電池具有獨特及非常有利之性質，其使這些電池特別視合高耗速率應用。令人驚奇地，這些電池在非常低之溫度提供高電力輸出，即使在起初操作放電時。在特定具體實施例中，這些電池可用於電力工具中，如電鑽，或電動車輛，其在0℃或更低之溫度使用。本發明之電池特徵為其在特定試驗放電之性能。試驗放電在電池已完全充電後及在放電引發電池溫度為0℃時引發。電池然後在18C以2秒開及8秒關脈衝以模擬實際電力工具現場使用。或者，試驗放電為8C固定放電速率。本發明之電池在試驗放電時在放電曲線之前半部維持不超過0.2伏特之電壓。

五、發明說明（13）

在較佳具體實施例中，試驗放電時之電壓在此期間維持高於.3伏特。在最佳具體實施例中，試驗放電時之電壓在此期間維持高於.4伏特。

本發明之另一種狀態提供一種在負極之金屬合金中得到所需最大粒度，而在粉末加入電極前無需金屬合金粉末之額外篩選、壓碎或研磨之新穎方法。依照本發明，可在包含起初形成、熱處理、及循環之延長活化協定中活化電池。此獨特活化方法之結果，可避免中止電壓極化，即使在高速率及低溫之起初操作放電。

本發明之活化協定可如在此所述而改變以產生所需之結果。在較佳具體實施例中，活化之基本步驟包括(1)形成，(2)熱處理及(3)電池及/或電池組之循環。如在此所述，各步驟可利用變化之參數以得到特定之所需結果而以許多方法實行。

形成步驟通常涉及將電流應用於電池預定之時間繼而放電，其一般消耗電池之可用電容。熱處理步驟(亦稱為熱浸)涉及使電池接受預定溫度或溫度範圍預定之時間。最後，循環步驟涉及將電池充電及放電預定之次數，其中放電深度及溫度、安培數與時間可改變。在較佳具體實施例中，這些步驟以以上次序實行。然而，改變熱處理與循環之次序不影響結果，因此，提供本發明之替代方法，及產生所需結果之任何其他次序之步驟。

在較佳具體實施例中，形成步驟涉及電池至少一次之循環，直到其達到所需性能程度，但是並非上升、滲漏或排

五、發明說明（14）

放點。較佳形成循環涉及以約C/8至C/6電荷將電池充電約11至16小時，繼而以2C將電池放電至.9伏特。更佳為，在室溫在.175C充電11.5小時，繼而在2C電池放電至.9伏特。在替代具體實施例中，形成循環在40℃之高周圍溫度實行。在另一個替代具體實施例中，形成包括延長形成充電期間，如在C/6速率120小時。此步驟之其他變化描述於以下之實例部份。

在較佳具體實施例中，熱處理步驟包含將電池暴露於約30℃至約120℃之周溫，其中最高溫度受電池組件之降解限制。在更佳具體實施例中，溫度為約65℃至約105℃。在較佳具體實施例中，熱處理步驟為在約98℃之溫度約24小時之期間。在替代較佳具體實施例中，熱浸為在約90℃之溫度約22小時。熱處理之期間可如在此所述而操縱以得到所需之結果。如由圖8所見到，通常溫度越高，將電池熱處理以得到所需最小放電電壓所需之時間越短。類似地，對於特定熱處理溫度，暴露時間越長，最小放電電壓越高。此步驟之其他變化描述於以下之實例部份。

由於熱處理步驟生成具有高放電狀態正電極之電池，在特定之情形中，使用熱處理後充電。此充電為"增強"之形式或完全充電/放電循環。

在替代具體實施例中，形成步驟與熱處理步驟可組合。較佳為，組合之形成與熱處理步驟包含在室溫在C/6充電11.5小時及電池在101℃儲存24小時繼而以2C放電至.9伏特。

五、發明說明（15）

在較佳具體實施例中，本發明之方法包含熱處理後之保持期間。24小時或更長之保持時間較佳。其使電池在引發方法之次一步驟之前冷卻至典型室溫（約22至27℃），因為電池在高溫（例如，大於約35℃）無法有效或可靠地充電。較佳方法中之最大保持時間為72小時。此最大值確定具有高放電鎳正極之電池無法儲存長久及改變期間，因為高放電正極進行組合改變，其可生成電池可提供可用電壓之電容之永久降解。

在較佳具體實施例中，循環步驟涉及在約1-10次循環間循環或"增強"電池。對於循環，由於其對電池總循環壽命之可能影響，最大循環次數受限。在最佳具體實施例中，循環次數為10次循環。此步驟之變化描述於以下之實例部份。

"增強"可用以代替或取代循環。應注意"增強"無法提供如環步驟之優異結果，但是其可對許多高放電速率應用提供優良結果，及在大部份之情形，在處理中消耗較少之總時間及較少之裝置時間。在本申請案中，"增強"定義為在深放電條件中恢復電池（電池組）之有限充電輸入。增強輸入充電使得決定電池及/或電池組之功能（即，電池及/或電池組假設為高於表示適當功能之低限值之正電壓）。"增強"亦使充電之電池及/或電池組在儲存期間較佳地存活，因為電池或電池組可恢復至較高百分比之其原始電容。代替循環之增強較佳為在熱處理步驟後實行。

提供以下實例以描述本發明。這些實例不應視為限制

五、發明說明（16）

之。

實例1

鎳金屬氫化物負極藉由將包括金屬氫化物形成合金顆粒與黏合劑之漿料塗佈於穿孔鍍鎳鋼基材上，如在此所述。漿料之組合如下：黏合劑，1重量%；碳，5重量%；合金，98.5重量%。使用之金屬合金為$MmNi_{3.6}Co_{.7}Mn_{.3}Al_{.4}$，如以上所述。合金之氫擴散係數在0℃為$2x10^{-9}$平方公分/秒，如使用在此所述之電位能步進技術所測定。合金粉末之粒度分布在電極製造前使用Microtrac X100測定，如以上所述。進行粉末之三個樣品，及分布之數學平均報告如下：d(10)=11.4 μm；d(50)=37.32 μm；d(80)=60.5 μm。在此所述之習知燒結鎳電極為成對電極。這些電極均捲繞以形成具有以耐綸6/66多孔性分隔器彼此分隔之相反極性電極之壓縮果凍輥。此果凍輥燒結至金屬罐中，及電池充填所需之氫氧化鉀電解質溶液。負極接觸鍍鎳鋼殼，及正極經鎳垂片連接蓋。蓋藉機械徑向壓縮密封保持在容器內。

製造之次C電池以350毫安培充電11.5小時繼而以4安培放電至0.9伏特。在此形成循環後，電池以2.4安培再充電直到在25℃完全再充電及在0℃儲存三小時。電池保留其公稱電容之至少80%。電池在試驗放電以7.5C之高速及0℃之溫度放電。電池放電曲線示於圖3。此比較例之電池顯示試驗放電中6至10%之重大中止電壓極化。電池電壓下降至約-0.4伏特及電池無法輸送適當之電力。此比較例之金屬合金之d(50)超過此合金在此放電速率之所需最大粒度

27 μm，因此發生中止電壓極化。圖3進一步描述在達到最小之後發生電池電壓恢復及由於放電時之電阻加熱而有助於溫度增加，此加熱增加合金之氫擴散係數。

實例2

如實例1所述使用相同之合金而組合此實例之電池。此實例之合金顆粒在加入電極前篩選。在電極製造前，使用Microtrac X100測定篩選合金粉末之粒度分布，如以上所述。進行粉末之三個樣品，及分布之數學平均報告如下：d(10)＝6.2 μm；d(50)＝15.5 μm；d(80)＝26.6 μm。電池如實例1以350毫安培充電11.5小時繼而以4安培放電至0.9伏特。在此形成循環後，電池如實例1完全再充電及在0℃儲存三小時。電池保留其公稱電容之至少80%。電池在試驗放電引發時以敘述於實例1之方法以8C速率及在0℃之溫度進行試驗放電。此電池之放電曲線示於圖4。放電曲線顯示無中止電壓極化及呈現關於放電電壓特徵優於實例1之重大改良。依照本發明，此實例之金屬合金之d(50)不超過此合金在此放電速率之所需最大粒度27 μm，因而避免中止電壓極化。

實例3

如實例1所述使用相同之合金及如實例1之相同粒度分布而組合此實例之電池。製造之次C電池如實例1以350毫安培充電11.5小時繼而以4安培放電至0.9伏特。在此形成循環後，電池如實例1完全再充電及在0℃儲存三小時。電池保留其公稱電容之至少80%。電池以2秒開及8秒關之18C脈

五、發明說明（18）

衝放電速率進行試驗放電。此比較例之放電曲線示於圖5。在早期脈衝時，電壓下降至-0.15伏特及無法輸送電力。此比較例之金屬合金之d(50)超過此合金在此放電速率之所需最大粒度18 μm，因而發生中止電壓極化。

實例4

如實例1所述使用相同之合金而組合此實例之電池。此實例之合金顆粒在加入電極前篩選。用於此實例之篩選合金之粒度分布與實例2相同，及在電極組合前使用Microtrac X100測定，如以上所述。電池如實例1以350毫安培充電11.5小時繼而以4安培放電至0.9伏特。在此形成循環後，電池如實例1完全再充電及在0℃儲存三小時。電池保留其公稱電容之至少80%。電池以18C之高脈衝速率以2秒開及8秒關之18C進行試驗放電。電池放電曲線示於圖6。放電曲線顯示無中止電壓極化及呈現關於放電電壓特徵優於實例3之重大改良。依照本發明，此實例之金屬合金之d(50)不超過此合金在此放電速率之所需最大粒度18 μm，因而未發生中止電壓極化。

實例5

如實例1所述在負極使用$LaNi_{4.7}Sn_{.3}$氫儲存金屬合金而組合電池。用於此實例之篩選合金之粒度分布在電極組合前使用Microtrac X100測定，如以上所述。進行合金粉末之三個樣品，及分布之數學平均報告如下：d(10)＝9.6 μm；d(50)＝44.3 μm；d(80)＝89.7 μm。依照如在此所述之電位能步進技術測定合之氫擴散係數在0℃為約2×10^{-8}平

五、發明說明（19）

方公分/秒，比用於實例1之合金高約1級之程度。電池在如實例1之試驗放電形成、充電及放電。此電池放電曲線示於圖7。放電曲線顯示在8C放電速率及0℃之電池溫度無中止電壓極化及呈現關於放電電壓特徵優於實例1之重大改良。依照本發明，比較例之金屬合金之d(50)不超過此合金在此放電速率之所需最大粒度85μm，因而未發生中止電壓極化。

在以下之實例六至十九，如實例1使用實例1之金屬合金組合次C電池，及具有2安培-小時之公稱電容。然而，合金粉末在加入負極前具有約39μm之d(50)，如以上所述使用Microtrac X100測定。實例六至十九描述在此申請之藉由形成、熱處理及循環電池，活化如上製造之電池之方法。實例8、10及12-19具有較佳之結果，實例19基於因素組合而具有最佳之結果，包括總時間。表3之放電最小電壓為試驗放電時電池之典型最小電壓。試驗放電在所示活化協定完成後及電池以1C速率在25℃完全充電一小時及在0℃儲存三小時後發生。試驗放電在0℃之溫度引發及以18C速率以兩秒開及八秒關脈衝放電。

五、發明說明（20）

表 3

活化步驟實例	形成 C/6 充電時間(小時)	熱浸		循環 [b]	放電最小電壓(伏特)
		溫度(℃)	時間(小時)	(#)	
6	11.5	NA	NA	NA	-0.4
7	11.5	NA	NA	2	-0.02
8	11.5	NA	NA	10	0.74
9 周圍 T=40 ℃	11.5	NA	NA	1	0.35
10 周圍 T=40 ℃	11.5	NA	NA	4	0.63
11	11.5	60	48	2	0.15
12	11.5	86	48	2	0.65
13	11.5	72	96	8	0.74
14	11.5	72	24	2	0.57
15	120	NA	NA	1	0.71
16	48	101	24	6	0.78

a：以 2C 放電至 0.9 伏特

b：以 C/2 充電 4 小時，以 2C 放電至 0.9 伏特

實例17

1）形成：以.175C 充電11.5 小時

以2C 放電至0.9 伏特

五、發明說明 (21)

2）熱浸：在98℃(+/-3℃)熱處理24小時(+/-2小時)

3）保持：24-72小時

4）循環：10次循環

循環次數	充電電流	充電時間(小時)	放電電流	放電時間(分鐘)
1	.5C	1	1.5C	8
2	.5C	1	1.5C	12
3	.5C	1	1.5C	16
4	.5C	1	1.5C	16
5	.5C	1	1.5C	16
6	.5C	1	1.5C	16
7	.5C	1	1.5C	16
8	.5C	1	1.5C	16
9	.5C	1	1.5C	16
10	.5C	1	1.5C	24

以上實例17生成0.60伏特之放電最小電壓。

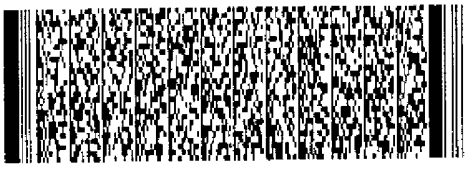
實例18

1）形成：以.175C充電11.5小時

以2C放電至0.9伏特

2）熱浸：在96℃熱處理24小時

3）保持：24-72小時



五、發明說明（22）

4）增強：C/10充電3小時

電池繼而由最終使用者完全充電。以上實例18生成0.50伏特之放電最小電壓。

實例19

1）形成：以C/8充電16小時

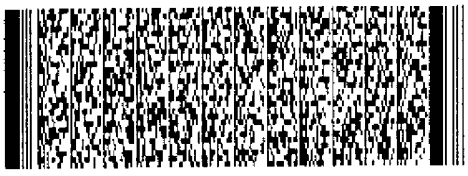
以2C放電至0.9伏特

2）熱浸：在90℃熱處理22小時

3）保持：24-72小時

4）循環：10次循環

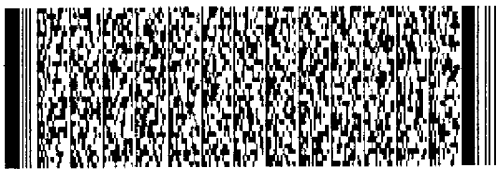
循環次數	充電電流	充電時間(小時)	放電電流	放電時間(分鐘)
1	.5C	1	.5C	24
2	.5C	1	.5C	36
3	.5C	1	.5C	48
4	.5C	1	.5C	48
5	.5C	1	.5C	48
6	.5C	1	.5C	48
7	.5C	1	.5C	48
8	.5C	1	.5C	48
9	.5C	1	.5C	48
10	.5C	1	.375C	to 1.0 volts



五、發明說明 (23)

以上實例19生成.50伏特之放電最小電壓。

本發明之以上說明及描述性具體實施例已在改變修改及替代具體實施例中詳細敘述。然而，應了解，本發明之以上說明僅為例示，及發明之範圍僅受關於先行技藝解釋之申請專利範圍限制。此外，在此適當描述性地揭示之本發明可無並未在此特別揭示之任何元件而實行。

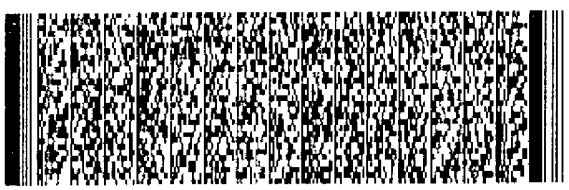


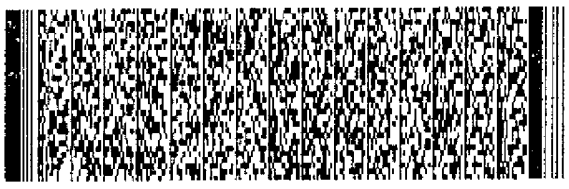
四、中文發明摘要 （發明之名稱：高效率低溫表現之鎳金屬氫化物電池）

提供一種金屬氫化物可充電電池，其在8C至18C之速率及0℃之電池溫度之試驗放電時放電，其中在放電曲線之一半時電壓保持高於.2伏特。此電池包含具有粒度體積分布之氫儲存合金物質之負極，其d(50)值不超過$2(2D_ht)^{1/2}$，其中D_h為合金在0℃之氫擴散係數及t為約200至約450秒之時間。一種製造本發明電池之方法涉及一種活化協定，其包含至少一個形成循環，熱處理步驟，及循環步驟。此方法避免金屬合金物質在加入負極前之不必要處理。

英文發明摘要 （發明之名稱：NICKEL METAL HYDRIDE CELLS DESIGNED FOR HIGH RATE/LOW TEMPERATURE PERFORMANCE）

A metal hydride rechargeable cell is provided that discharges during a test discharge at a rate of 8C to 18C and a cell temperature of 0℃ where the voltage remains above .2 volts during the half of the discharge curve. The cell comprises a negative electrode of hydrogen storage alloy material having a particle size volume distribution whose d(50) value does not exceed $2(2D_ht)^{1/2}$, where D_h is the hydrogen diffusion coefficient for the alloy at 0℃ and t is a time

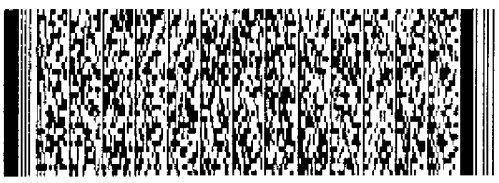




四、中文發明摘要　（發明之名稱：高效率低溫表現之鎳金屬氫化物電池）

英文發明摘要　（發明之名稱：NICKEL METAL HYDRIDE CELLS DESIGNED FOR HIGH RATE/LOW TEMPERATURE PERFORMANCE）

t is a time period from about 200 to about 450 seconds. A method of manufacturing the cell of the present invention involves an activation protocol comprising at least one formation cycle, a heat treating step, and a cycling step. This method avoids unnecessary processing of the metal alloy material prior to incorporation into the negative electrode.



六、申請專利範圍

1. 一種金屬氫化物電化學電池，其包含正極、包含氫儲存金屬合金物質之負極及電解質，其中該電池在試驗放電以約8C至約18C之放電速率放電，其中該電壓在該放電曲線之前半部維持高於.2伏特，及其中該放電在0℃之電池溫度引發。

2. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該電池實質上無鎘。

3. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該放電速率為8C。

4. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該放電速率為18C及該放電為2秒開及8秒關之脈衝放電。

5. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該正極包含氫氧化鎳。

6. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該正極為燒結電極。

7. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該合金具有式$MmNi_aCo_bMn_cAl_d$，且a為2.5至5，b為0至2.5，c為0至0.5及d為0至0.5。

8. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該金屬合金具有粒度體積分布，其d(50)值不超過定義為$2(2D_ht)^{1/2}$之所需最大粒度，及其中Dh為該合金在0℃之氫擴散係數及t為伴隨該放電速率之時間。

9. 如申請專利範圍第8項之電池，其中該氫擴散係數為10^{-9}至10^{-7}平方公分/秒。

10. 如申請專利範圍第9項之電池，其中該所需最大粒度

六、申請專利範圍

為約13 μm至約190 μm。

11. 一種金屬氫化物電化學電池，其包含正極、負極及電解質，該負極包含金屬合金顆粒，該金屬合金顆粒具有粒度體積分布，其在起初操作放電前之d(50)值不超過定義為$2(2D_h t)^{1/2}$之所需最大粒度，及其中D_h為該合金在 0℃之氫擴散係數及t為約200至約450秒之時間。

12. 一種活化金屬氫化物電池之方法，其中該方法包含下列步驟：

使該電池接受至少一個形成循環；

熱處理該電池；及

循環該電池；

其中該步驟在電池之起初操作放電之前實行。

13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該循環步驟在該熱處理步驟之前實行。

14. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該循環步驟在該熱處理步驟同時實行。

15. 如申請專利範圍第12項之方法，其中形成循環包含在預定溫度將該電池充電預定之時間及將該電池放電。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該充電電流範圍為約C/8至約C/6，及該時間範圍為約10小時至約15小時，及該溫度範圍為約20℃至約40℃。

17. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該充電時間為約120小時。

18. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該放電為在2C至.9伏特。

六、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該熱處理步驟包含使該電池接受預定溫度超過預定時間。

20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該溫度為約30℃至約120℃及該時間為約12小時至約96小時。

21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該溫度為約90℃及該時間為約22小時。

22. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該溫度為約98℃及該時間為約24小時。

23. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該循環步驟包含預定次數之充電/放電循環。

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該循環次數為約2至約20次。

25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該循環次數為10次及該電池在各循環之充電部份時以C/2速率充電約1小時。

26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該電池在各循環之放電部份時以1.5C速率放電及各循環之放電部份時之放電時間範圍為約8分鐘至約24分鐘。

27. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該電池在循環一至九之放電部份時以C/2速率放電及循環一至九之放電部份時之放電時間範圍為約24至約48分鐘。

28. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該形成步驟包含以.175C充電11.5小時繼而以2C放電至.9伏特，及該熱處理步驟包含使該電池接受約98℃之溫度約24小時。

29. 如申請專利範圍第12項之方法，其進一步包含該熱

六、申請專利範圍

處理步驟後之保持時間。

30. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該保持時間為約24小時至約72小時。

31. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該循環步驟以增強步驟取代。

32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該增強步驟包含以約200毫安培將該電池充電約3小時。

33. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該形成步驟與該熱處理步驟組合。

34. 如申請專利範圍第33項之方法，其中該電池在室溫以C/6充電約11.5小時然後在101℃儲存約24小時然後以2C放電至.9伏特。

35. 一種電池，係以如申請專利範圍第12項之方法形成。

36. 一種電池，係以如申請專利範圍第31項之方法形成。

37. 一種電池，係以如申請專利範圍第33項之方法形成。

圖式

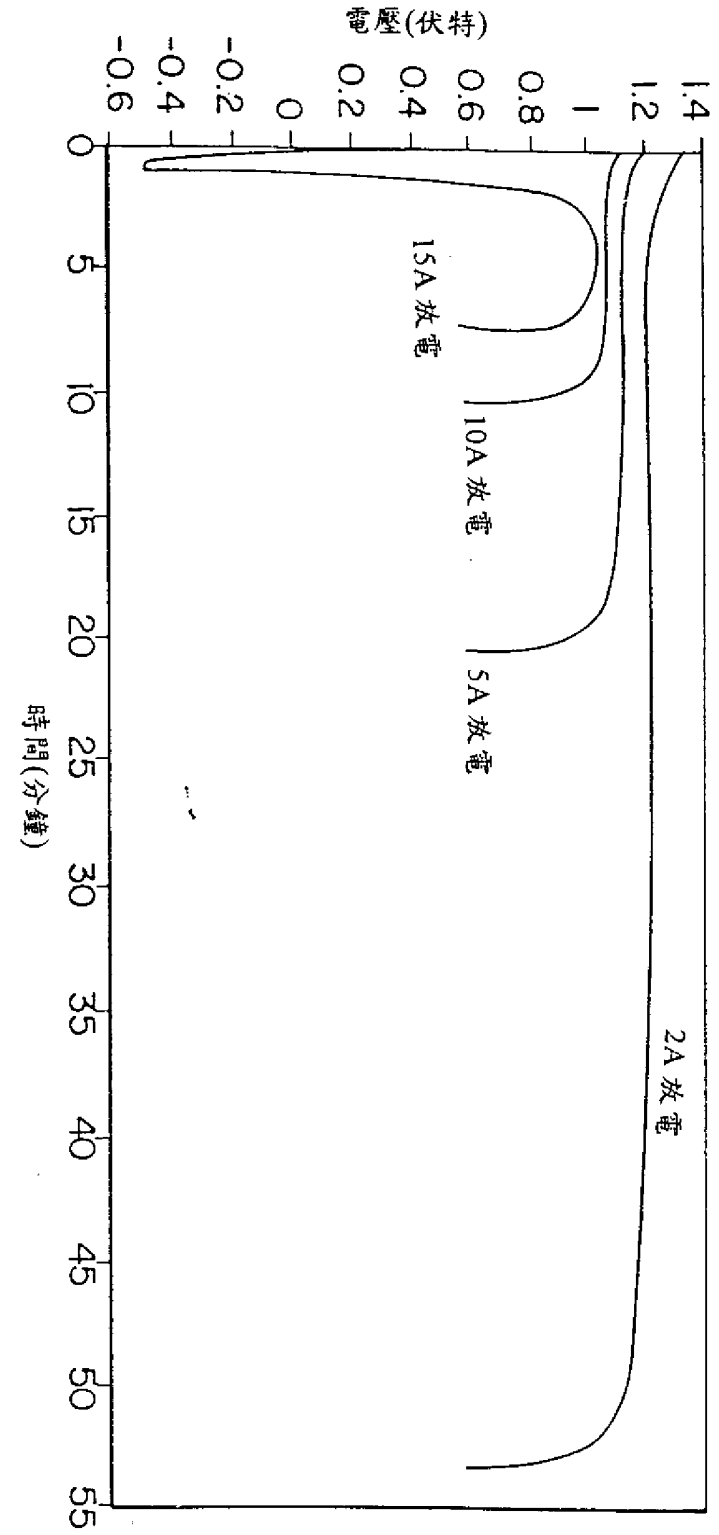

電壓(伏特)
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
時間(分鐘)
15A 放電
10A 放電
5A 放電
2A 放電

圖 1

圖式

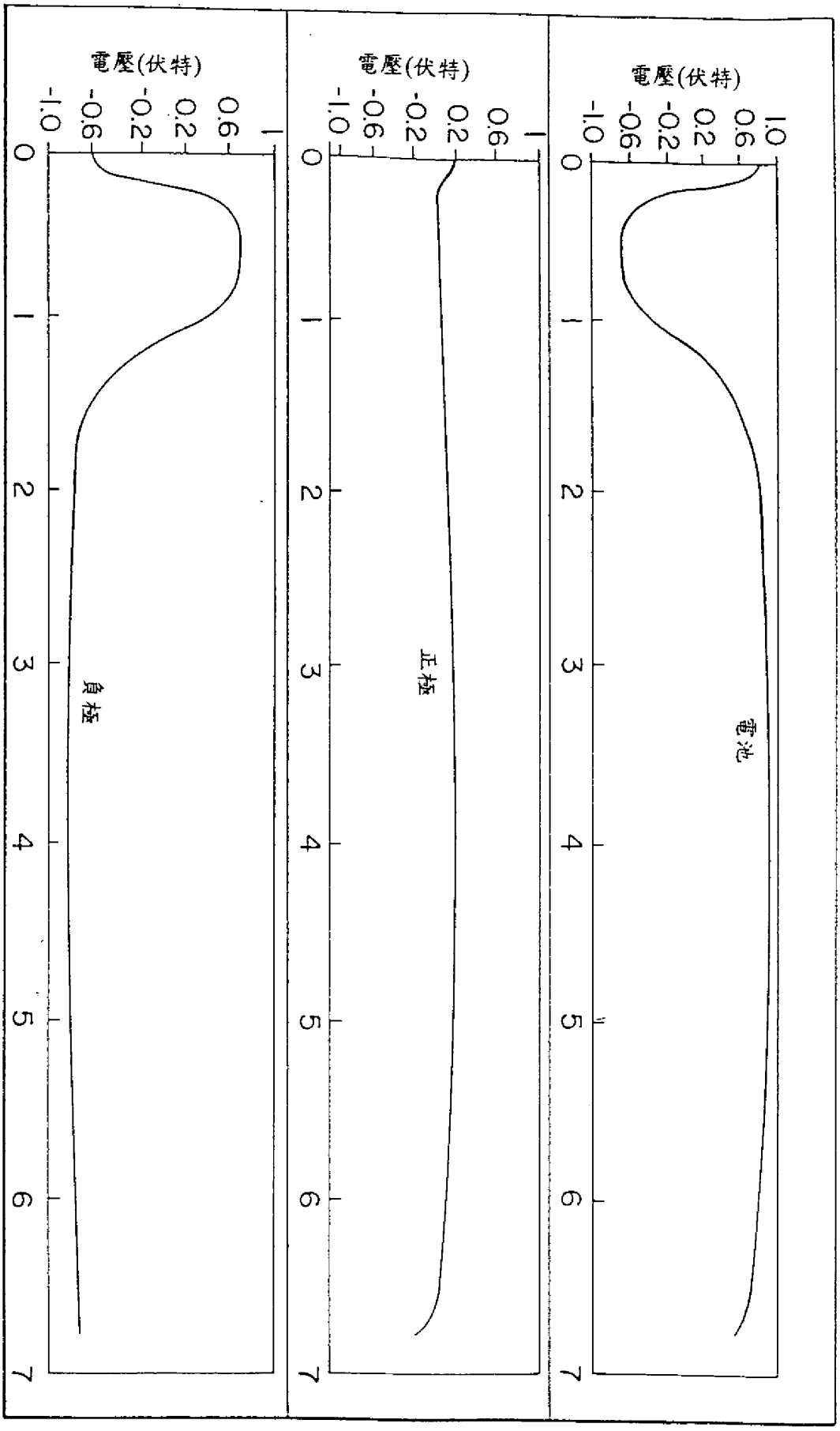


圖 2

圖式

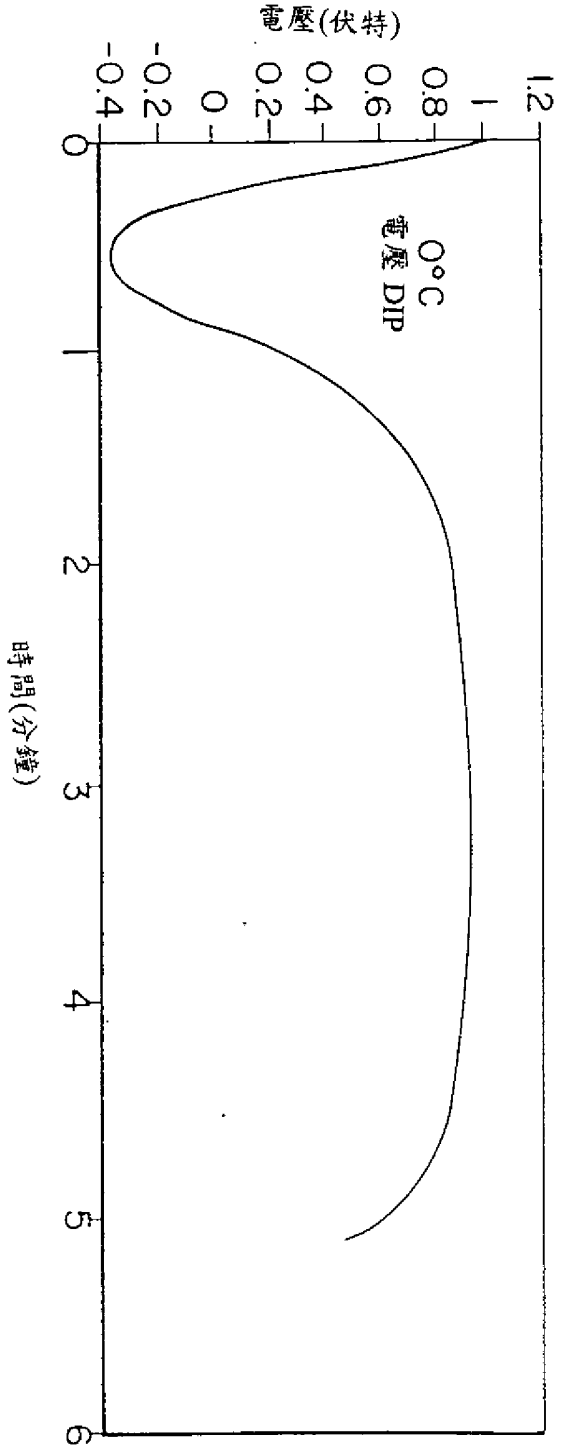


圖 3

圖式

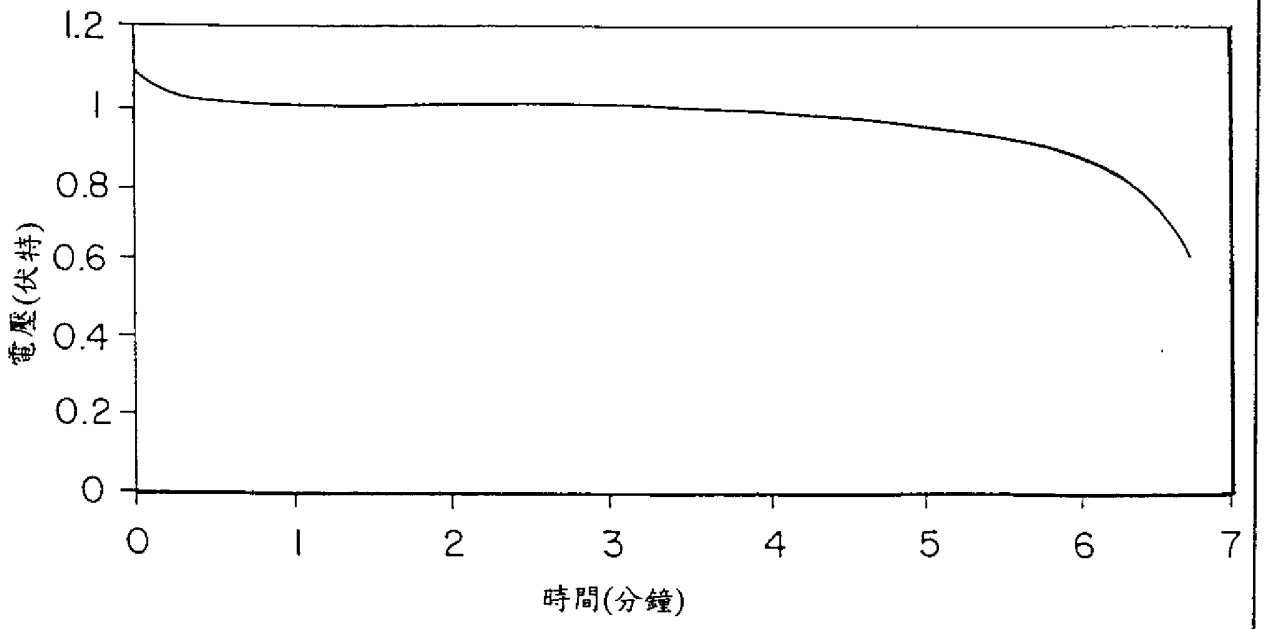

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
電壓(伏特)
0
1
2
3
4
5
6
7
時間(分鐘)

圖 4

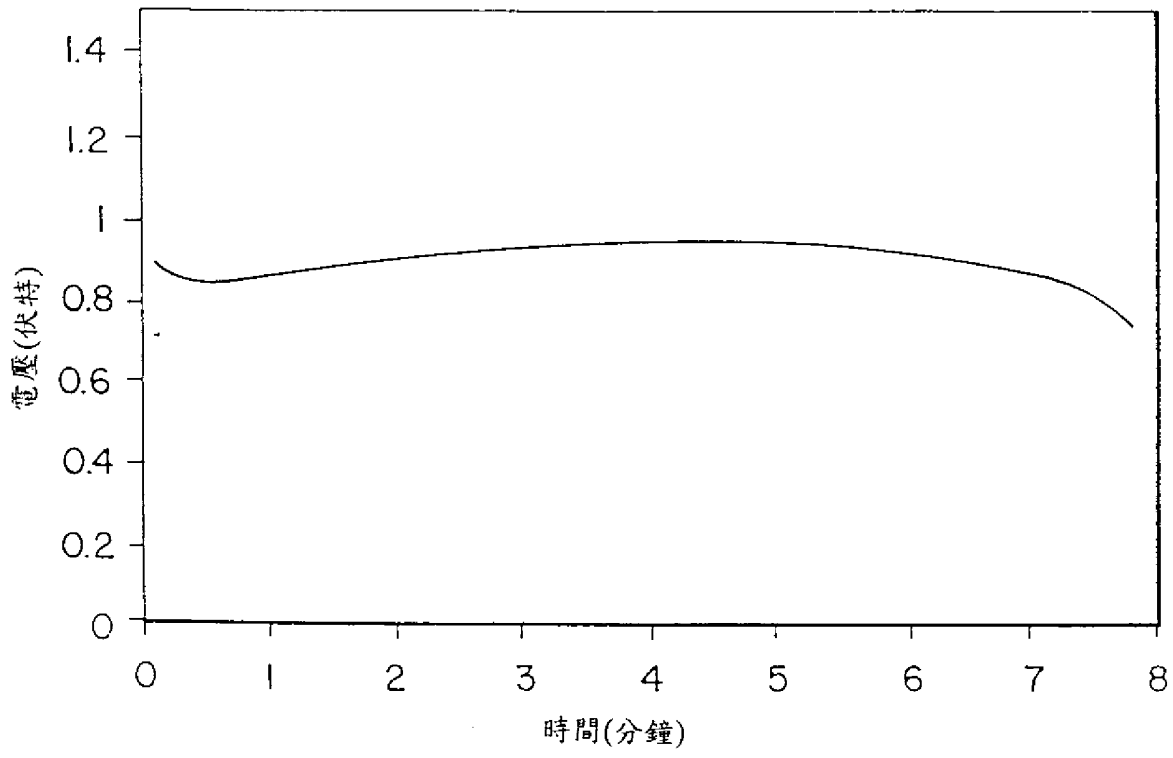

1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
電壓(伏特)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
時間(分鐘)

圖 7

圖式

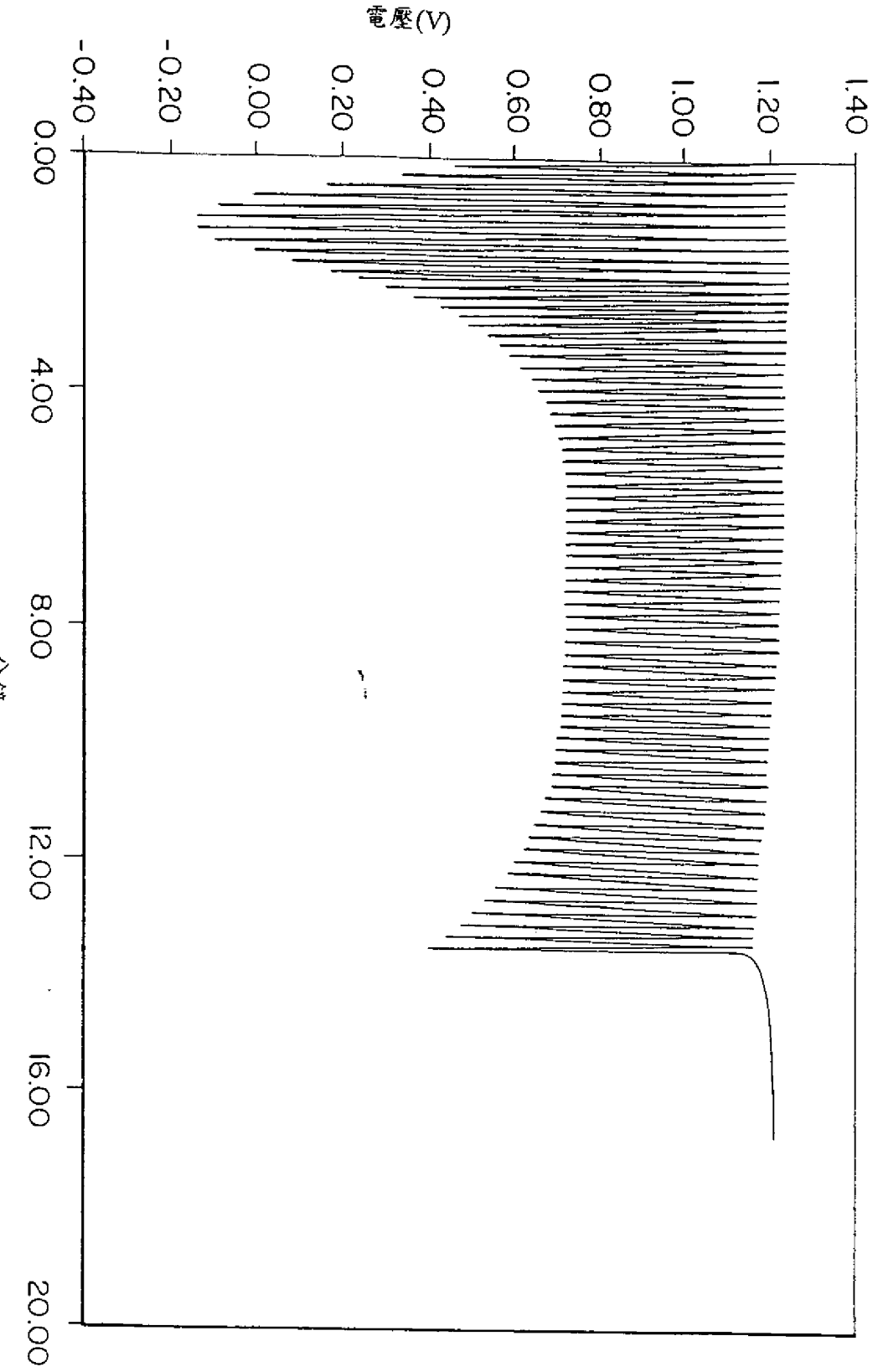

電壓(V)
-0.40
-0.20
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
1.20
1.40
0.00
4.00
8.00
12.00
16.00
20.00
分鐘

圖 5

圖式

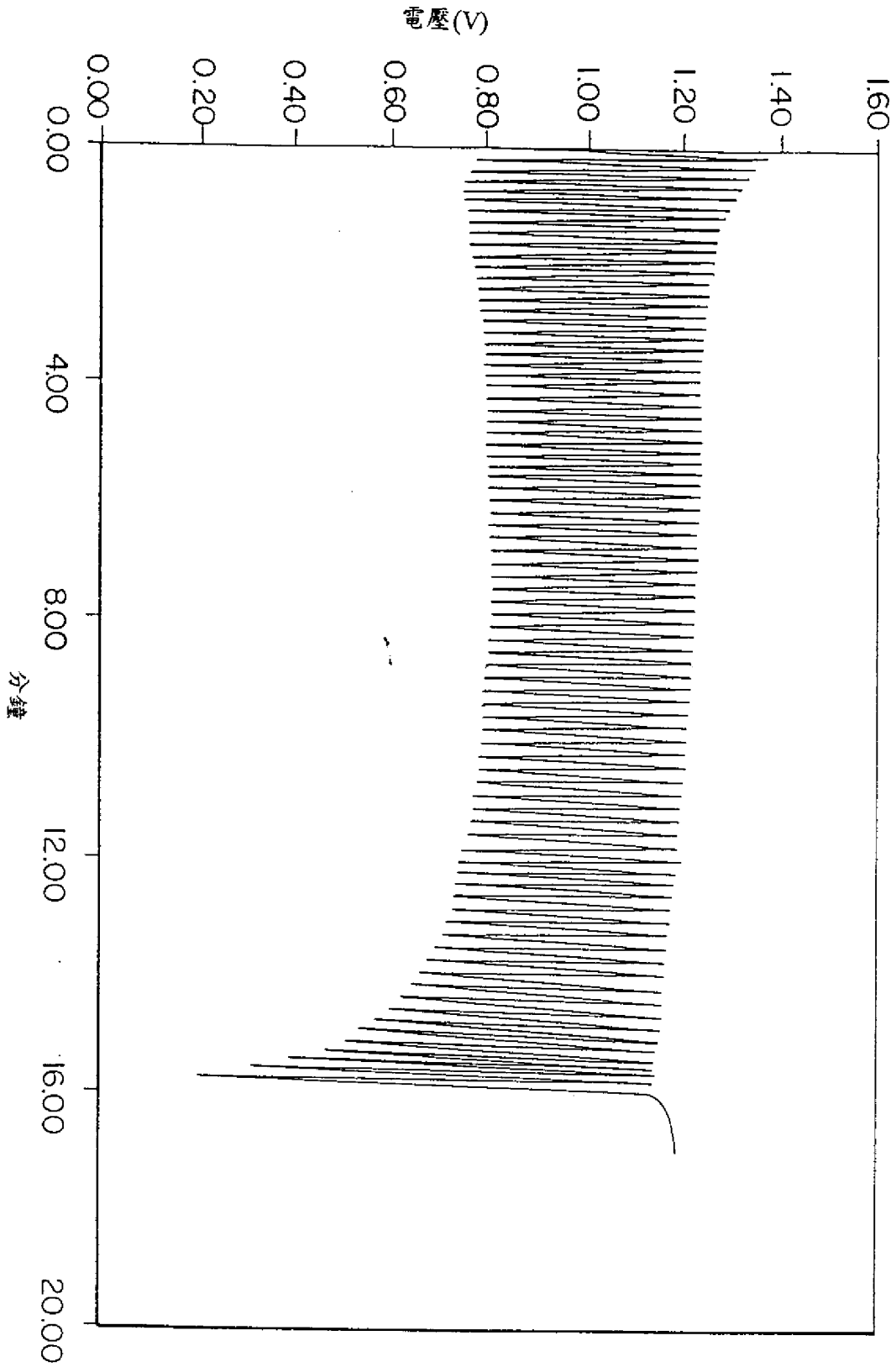

電壓(V)
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
1.20
1.40
1.60
0.00
4.00
8.00
12.00
16.00
20.00
分鐘

圖 6

圖式

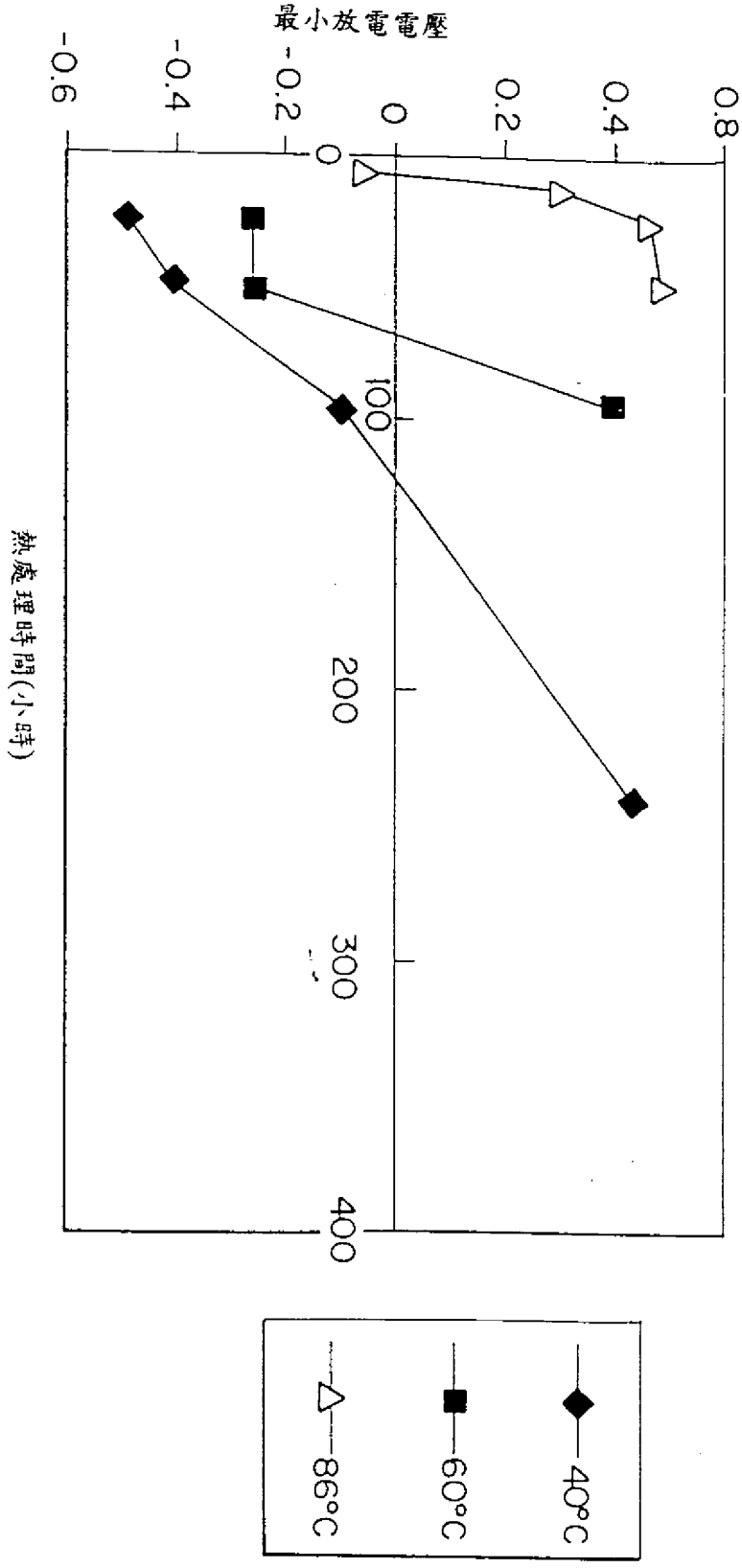


圖 8

五、發明說明 (3)

發明之領域

本發明大致關於金屬氫化物電池，更特定言之，關於用於低溫環境中高速率應用之鎳金屬氫化物電池。

發明之背景

鎳鎘電池長久已為高放電應用之標準，如電力工具。然而，逐漸重視於鎳金屬氫化物電化學電池取代鎳鎘電池。鎳金屬氫化物電池可避免有關鎘之環境顧慮且具有改良之能量密度。由於用於高速率放電裝置時鎳金屬氫化物會有電力性能之問題，因此鎳金屬氫化物電池主要使用於低速率放電裝置，如蜂巢式電話及可攜式電腦。

電力性能特徵之不足通常發生在現存鎳金屬氫化物電池之起初使用期間之高放電速率及低溫時。在以高脈衝速率放電時，例如，18C(電池評定電容值18倍之電流安培)，如大部份電力工具，此技藝已知之鎳金屬氫化物電池在起初操作放電時呈現電壓極化。在低溫，例如，在或低於0℃，此電壓極此甚至更為明顯及嚴重地限制電池之電力。在以後充電與放電時發生之電池循環可降低此極化效果，但是明顯地對中止起初遭遇之電壓極化無效果。結果，有增強金屬氫化物電池在電池之起初操作放電時之性能之需求。

發明之簡要概論

本發明之目的為提供一種金屬氫化物電池，其設計以用於電力工具、家居設備、電動車輛及其他電池驅動裝置之要求。

本發明之進一步目的為提供一種金屬氫化物電池，其在

六、申請專利範圍

1. 一種金屬氫化物電化學電池，其包含正極、包含氫儲存金屬合金物質之負極及電解質，其中該電池在試驗放電以約8C至約18C之放電速率放電，其中該電壓在該放電曲線之前半部維持高於.2伏特，及其中該放電在0℃之電池溫度引發。

2. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該電池實質上無鎘。

3. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該放電速率為8C。

4. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該放電速率為18C及該放電為2秒開及8秒關之脈衝放電。

5. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該正極包含氫氧化鎳。

6. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該正極為燒結電極。

7. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該合金具有式$MmNi_aCo_bMn_cAl_d$，且a為2.5至5，b為0至2.5，c為0至0.5及d為0至0.5。

8. 如申請專利範圍第1項之電池，其中該金屬合金具有粒度體積分布，其d(50)值不超過定義為$2(2D_ht)^{1/2}$之所需最大粒度，及其中Dh為該合金在0℃之氫擴散係數及t為伴隨該放電速率之時間。

9. 如申請專利範圍第8項之電池，其中該氫擴散係數為10^{-9}至10^{-7}平方公分/秒。

10. 如申請專利範圍第9項之電池，其中該所需最大粒度

六、申請專利範圍

為約13 μm至約190 μm。

11. 一種金屬氫化物電化學電池，其包含正極、負極及電解質，該負極包含金屬合金顆粒，該金屬合金顆粒具有粒度體積分布，其在起初操作放電前之d(50)值不超過定義為$2(2D_h t)^{1/2}$之所需最大粒度，及其中D_h為該合金在 0℃之氫擴散係數及t為約200至約450秒之時間。

12. 一種活化金屬氫化物電池之方法，其中該方法包含下列步驟：

使該電池接受至少一個形成循環；

熱處理該電池；及

循環該電池；

其中該步驟在電池之起初操作放電之前實行。

13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該循環步驟在該熱處理步驟之前實行。

14. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該循環步驟在該熱處理步驟同時實行。

15. 如申請專利範圍第12項之方法，其中形成循環包含在預定溫度將該電池充電預定之時間及將該電池放電。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該充電電流範圍為約C/8至約C/6，及該時間範圍為約10小時至約15小時，及該溫度範圍為約20℃至約40℃。

17. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該充電時間為約120小時。

18. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該放電為在2C至.9伏特。

六、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該熱處理步驟包含使該電池接受預定溫度超過預定時間。

20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該溫度為約30℃至約120℃及該時間為約12小時至約96小時。

21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該溫度為約90℃及該時間為約22小時。

22. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該溫度為約98℃及該時間為約24小時。

23. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該循環步驟包含預定次數之充電/放電循環。

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該循環次數為約2至約20次。

25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該循環次數為10次及該電池在各循環之充電部份時以C/2速率充電約1小時。

26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該電池在各循環之放電部份時以1.5C速率放電及各循環之放電部份時之放電時間範圍為約8分鐘至約24分鐘。

27. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該電池在循環一至九之放電部份時以C/2速率放電及循環一至九之放電部份時之放電時間範圍為約24至約48分鐘。

28. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該形成步驟包含以.175C充電11.5小時繼而以2C放電至.9伏特，及該熱處理步驟包含使該電池接受約98℃之溫度約24小時。

29. 如申請專利範圍第12項之方法，其進一步包含該熱

六、申請專利範圍

處理步驟後之保持時間。

30. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該保持時間為約24小時至約72小時。

31. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該循環步驟以增強步驟取代。

32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該增強步驟包含以約200毫安培將該電池充電約3小時。

33. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該形成步驟與該熱處理步驟組合。

34. 如申請專利範圍第33項之方法，其中該電池在室溫以C/6充電約11.5小時然後在101℃儲存約24小時然後以2C放電至.9伏特。

35. 一種電池，係以如申請專利範圍第12項之方法形成。

36. 一種電池，係以如申請專利範圍第31項之方法形成。

37. 一種電池，係以如申請專利範圍第33項之方法形成。