

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/34 (2006.01)

H01M 4/32 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817113.6

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100350667C

[22] 申请日 2002.6.18 [21] 申请号 02817113.6

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 29 [33] US [31] 60/302,131

[86] 国际申请 PCT/US2002/019382 2002. 6. 18

[87] 国际公布 WO2003/003498 英 2003. 1. 9

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 1

[73] 专利权人 双向电池公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 M·A·菲特森科 杨国雄

C·菲尔罗

[56] 参考文献

US4935318A 1990. 6. 19

审查员 于 光

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称

储氢电池、镍正极、正极活性材料及其制备方法

[57] 摘要

一种具有改进的循环寿命的储氢电池，及其制备方法。该电池具有含电化学活性负极材料和负极容量的负极，与该负极电化学偶合的正极，该正极具有正极容量和具有预充电的电化学活性正极材料。本文中描述了一种用于储氢电池的正极材料，及其制备方法。该正极材料包括部分未氧化的预氧化正极活性材料。该预氧化的材料可用来向正极提供预充电。

- 1、一种储氢电池，包括：
负极，具有电化学活性负极材料；
正极，与该负极电化学偶合，该正极具有带预充电的电化学活性正极材料；
过量负容量；和
一种或多种用于提供负极预充电的电池添加剂。
- 2、根据权利要求1的储氢电池，其中所述电化学活性正极材料预充电的量足以抵销组装后负极的任何自充电。
- 3、根据权利要求1的储氢电池，其中负极容量与正极容量之比为1.5或更小。
- 4、根据权利要求1的储氢电池，其中该电池还包括过充电储备、过放电储备和过量负容量；该过量负容量在过充电储备和过放电储备之间达平衡。
- 5、根据权利要求1的储氢电池，其中在该正极中提供有一或多种用来增强导电性的添加剂，所述添加剂的氧化向负极提供预充电。
- 6、根据权利要求1的储氢电池，其中该正极为非烧结的，并且该电化学活性正极材料包括多个预氧化的电化学活性颗粒。
- 7、根据权利要求6的储氢电池，其中在电池刚刚组装后，该正极还包括多个未氧化的正极活性材料颗粒。
- 8、根据权利要求6的储氢电池，其中每个预氧化的颗粒是部分未氧化的。
- 9、根据权利要求8的储氢电池，其中每个预氧化的颗粒是3%~75%未氧化的。
- 10、根据权利要求6的储氢电池，其中每个预氧化的颗粒具有在每个颗粒中的氧化和未氧化正极活性材料的分散体。
- 11、根据权利要求6的储氢电池，其中每个预氧化的颗粒包括羟基氧化镍材料和氢氧化镍材料。
- 12、根据权利要求6的储氢电池，其中每个预氧化的颗粒具有高于1%未氧化的表面。
- 13、根据权利要求6的储氢电池，其中每个预氧化的颗粒是1%~50%氧化的。

14、根据权利要求 6 的储氢电池，其中每个预氧化的颗粒是 3% ~ 35% 氧化的。

15、根据权利要求 1 的电池，其中该负极包括电化学储氢合金，其选自： AB_2 、改性的 AB_2 、TiZrVNiCr、或改性的 TiZrVNiCr 材料。

16、根据权利要求 1 的电池，其中该负极包括电化学储氢合金，其选自： AB_5 、改性的 AB_5 、和其它 AB_x 材料。

17、一种制备镍金属氢化物电池的方法，包括下述步骤：
提供具有负极活性材料、过充电储备、过放电储备和预充电的负极；

提供具有正极活性材料的正极；

在正常电池循环前，以足以使一些形成过放电储备的负极活性材料转移至过充电储备的量，向该正极提供预充电；以及

在电化学电池中将该负极与该正极电化学偶合。

18、根据权利要求 17 的方法，其中该负极具有低于该正极预充电的预充电。

19、根据权利要求 17 的方法，还包括对电池进行电成形，以基本上平衡该负极和该正极间的电荷分布。

20、根据权利要求 17 的方法，进一步包括对电池进行热成形，以基本上平衡该负极和该正极间的电荷分布。

21、根据权利要求 17 的方法，其中该正极是非烧结的。

22、根据权利要求 17 的方法，进一步包括：通过下述步骤形成该正极，这些步骤包括：将多个部分氧化的活性镍颗粒与未氧化的活性镍颗粒相结合，并将该混合物制成非烧结的电极。

23、根据权利要求 22 的方法，其中该部分氧化的活性镍颗粒是 3% ~ 55% 氧化的。

24、根据权利要求 22 的方法，其中该部分氧化的活性镍颗粒是 10% ~ 70% 氧化的。

25、根据权利要求 22 的方法，进一步包括：

向该正极提供电化学不可逆的添加剂，以在电池组装后提供负极预充电。

26、根据权利要求 25 的方法，其中添加剂包括 Co 和/或 CoO。

27、根据权利要求 25 的方法，其中添加剂包括价态高于 3^+ 的除镍或钴化合物以外的不可逆氧化剂。

储氢电池、镍正极、正极活性材料及其制备方法

相关申请

本发明涉及并有权享受美国早期专利申请 60/302131 (申请日 2001 年 6 月 29 日) 申请日的利益和优先权, 其中公开的内容结合入本文以供参考。

发明的背景

I、发明所属领域

本发明涉及可再充电的储氢电池及其制备方法。更具体地说, 本发明涉及具有含活性储氢材料的负极和镍正极的可再充电储氢电池。

II、背景技术

对于具有高能量密度的可再充电电池特别需要高容量和长的循环寿命。两种通常使用的碱性可再充电电池是 Ni-Cd (镍镉) 类型和 Ni-MH (镍金属氢化物) 类型。在这两种电池中, 正极均由活性氢氧化镍材料制备, 而负极不同。

Ni-MH 电池与 Ni-Cd 电池的运行机理差异很大。Ni-MH 电池所使用的负极是能够可逆地电化学储氢的, 因此称作储氢电池。负极和正极在碱性电解质中相互分开。通过向 Ni-MH 电池施加电压, 负极活性材料通过氢的电化学吸收和羟基离子的电化学放电而充电, 如式 1 所示。



负极半电池反应是可逆的。通过放电, 储存的氢从水分子中释放出来, 并通过导电网络将一个电子释放到电池接线端。

Ni-MH 电池在正极发生的反应如式 2 所示。



众所周知, 将氢氧化镍用作 Ni-MH 电池的正极活性材料。例如, 参见 1996 年 6 月 4 日公开的 Ovshinsky 等人的 US5523182, 题为“用于碱性可再充电电化学电池的增强的氢氧化镍正极材料”, 其中公开的内容结合入本文以供参考。在 US5523182 中 Ovshinsky 等人描述了一种正极材料, 包括氢氧化镍正极材料颗粒和涂覆在该颗粒上以增强

其导电性和耐蚀性的基本上连续的、均匀的密封剂层的前体涂层。

目前存在几种类型的正极，包括：烧结的、泡沫的和糊状的电极。烧结的电极通过将活性材料沉积在多孔金属基体的空隙中随后烧结该金属来制备。泡沫的和糊状的电极由与导电网络或基体接触的氢氧化镍颗粒制备，最通常用泡沫镍或镍涂覆的穿孔的不锈钢。这些电极存在几种变化，并包括塑料粘结的镍电极，其可利用石墨作为微导体，以及糊状镍纤维电极，其利用担载在高孔隙率、导电性镍纤维或镍泡沫上的氢氧化镍颗粒。当前趋势显示，与用烧结的电极相比糊状电极更有利，这是因为糊状电极可提供非常高的担载量。

几种制备正极的方法也是公知的，参见 Ovshinsky 等人发表的 US5344728 的实施例，其公开的内容结合入本文以供参考，其中报道了电极具有超过 560 mAh/cc 的容量。用于制备电极的特殊方法可对电极的性能产生重大影响。例如，常规的烧结电极现在可获得 480 - 500 mAh/cc 的能量密度。烧结的正极是通过将镍粉末浆料涂覆到镀镍的钢基体上，然后在高温下烧结来制造的。该方法导致独立的镍颗粒在它们的接触点熔接，得到开放体积约 80% 且含 20% 固体金属的多孔材料。而后通过将烧结的材料浸泡在硝酸镍的酸性溶液中，随后利用与碱金属氢氧化物反应向氢氧化镍转化，从而使所述烧结材料浸渍有活性材料。浸渍后，对材料进行电化学成形。糊状电极可通过混合各种粉末来制备，如氢氧化镍颗粒、材料、粘合剂和添加剂，并将该混合物涂覆到导电栅格上。

氢氧化镍颗粒制品是公知的，并通常利用析出反应来制备，如由 Ovshinsky 等人在 US5348822 中描述的，其中公开的内容结合入本文以供参考。在 Ovshinsky 等人的 US5348822 中描述了通过将镍盐与氢氧化物相结合制备氢氧化镍材料以析出氢氧化镍。与电极成形类似，制备镍活性材料的方法将会对电极的性能和特性产生重大影响。

氢氧化镍材料应具有高容量和长循环寿命。通过制成表观密度为 $1.4 - 1.7 \text{ g/cm}^3$ 、堆积密度为约 $1.8 - 2.3 \text{ g/cm}^3$ 、平均尺寸范围为约 $5 - 50 \mu$ 的氢氧化镍，发现得到了优异的结果。通过制备具有高堆积密度和窄尺寸分布的活性氢氧化镍，如具有平均粒径为约 $10 \mu\text{m}$ 且堆积密度为约 2.2 g/cc 的基本上为球形的颗粒，也发现了优异的结果。用此种活性材料制得的糊膏具有良好的流动性和均匀性，从而可以制备高容

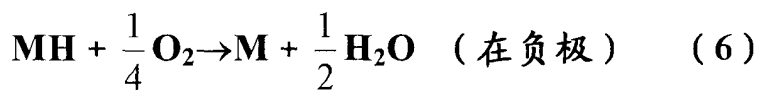
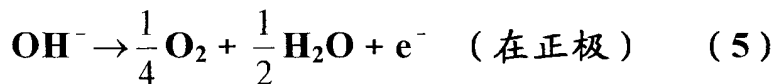
量均匀承载的电极。使用此类活性材料还可提高利用率和放电容量。但是，如果不仔细控制工艺条件，则所得析出物形状不规则并具有低堆积密度。用低密度氢氧化镍制得的电极没有高容量和高能量密度。不适当的工艺条件还会产生太细的粉末。非常细的粉末将增加颗粒表面上吸附的水，从而需要更长的过滤时间。而且，如果不适当控制工艺条件，则析出的颗粒将会形成过宽的粒径分布（从1微米到几百微米）。由过宽的粒径分布制成的氢氧化镍会需要额外的工艺，如粉碎，以使之有用。由于这些和其它原因，具有低密度、不规则形状和/或差尺寸分布的活性粉末在高容量镍金属氢化物电池中不适用。

为了制备高密度、基本上为球形的氢氧化镍颗粒，采用仔细控制的工艺条件以便结种和逐渐生长成氢氧化镍颗粒。尽管工艺条件可以变化，但是通常该工艺涉及将镍盐与铵离子结合形成镍-铵络合物。而后通常用腐蚀剂将该镍-铵络合物分解，以逐渐析出氢氧化镍。但是，该反应速率难以控制，因此在该生产工艺中引入了分离特定步骤的方法。例如，在Shin的题为“制备用于可再充电电池的高密度氢氧化镍的方法”的US5498403中（1996年3月12日）其中公开的内容结合入本文以供参考，公开了由硫酸镍溶液利用分离的或隔离的胺反应器制备氢氧化镍的方法。在隔离的胺反应器中硫酸镍与氢氧化铵混合形成镍铵络合物。将该镍铵络合物从反应器中移除，并输送到第二混合容器或反应器中，在其中它与氢氧化钠溶液混合获得氢氧化镍。而后可用适当的粘合剂、添加剂、导电粉末等，将氢氧化镍颗粒制成糊状电极。而后将该电极与负极、隔板和适当的电解质结合制成储氢电池。

储氢电池的一种适用形式是密封式。密封的电池特别适用，这是因为它们无需维修。密封的电池通常采用少量的液体并在贫态下运行。然而，密封的储氢电池在循环过程中易降解，特别是在过充电和过放电条件下。例如，过充电将影响负极活性材料的氧化作用。而负极活性材料的氧化导致负极容量不可逆的损失，以及正极和负极之间电荷的不平衡状态。将会发生的另一个问题是电池通气。电池通气主要是由于氢气的发生速率不能在电池内部以补偿速率重组造成的压力积累所致。当达到临界压力时，气体从电池安全阀排出。这些过量气体中的大部分是在过充电过程中，在负极表面上产生的。除此问题外，额外的氢的产生将会由负极的部分加热导致。部分加热由氧气与储存在

负极中的氢的重新组合的放热反应产生。该部分加热降低了负极表面上的氢产生电位。结果导致氢气的积累和排放。此种气体排放导致电池容量不可逆的损失并增加了电池的阻抗。

为了降低负极活性材料的氧化电位和使气体的发生最小化,目前的实践是使储氢电池正极受限,例如,具有低于负极容量的正极容量。过量的负极容量防止了负极满充电,并且理想地允许正极产生的氧容易地根据下述反应在负极表面上重组:



但是,仅通过正极限制电池不能防止由于过充电、过放电和充电过程的复杂化导致的早期缺陷。作为这些复杂化的后果是,在负极的氧化和气体的产生导致在电极氧化、分解、电池通气、活性材料分解等过程中,电池循环寿命逐步减少。

发明概述

为了解决上述和其它问题,本发明提供了一种储氢电池,具有过充电储备、过放电储备和过充电储备与过放电储备之间的设计平衡,从而提高循环寿命。该设计平衡可通过向正极以足以平衡过充电储备和过放电储备之间过量的负极容量的量加入预氧化的正极活性材料。

本发明还提供了一种储氢电池正极用的预氧化的正极活性材料,以平衡过充电储备和过放电储备。该预氧化正极活性材料包括具有持续放电容量的许多部分氧化的颗粒。

本发明还提供了一种制造预氧化活性材料的方法。该方法包括用不具有充分氧化表面的部分氧化的本体(bulk)制造活性颗粒。

本发明还提供了一种制造可再充电电化学储氢电池的方法,通过平衡正极和负极之间的预活化电荷,使该电池具有改进的循环寿命。

为了更充分地理解本发明,现在参考下述详细说明和附图来描述。

附图说明

图1是制造根据本发明的预氧化正极活性材料的方法的工艺图;

图2a是根据本发明的预氧化正极活性材料的截面图;

图2b是根据本发明的预氧化正极活性材料的截面图;

图3是常规储氢电池与根据本发明的平衡的储氢电池的比较图；以及

图4所示为对照样品和根据本发明制造的样品的比较图。

优选实施方案的详细说明

本发明的储氢电池包括具有负极容量的负极、具有正极容量的正极、电解质、过充电储备、过放电储备，其中过充电储备和过放电储备相平衡以提高循环寿命。

负极优选包括一种或多种选自储氢合金的电化学负极活性材料，包括 AB₂、改性的 AB₂、TiZrVNiCr、改性的 TiVNiZr 材料、AB₅、改性的 AB₅ 和其它 AB_x 材料。

正极优选是具有许多预氧化活性材料颗粒的非烧结的镍电极。该预氧化颗粒优选包括氢氧化镍和羟基氧化镍。该预氧化颗粒还可包括氢氧化钴和羟基氧化钴。

储氢电池优选正极受限，例如，负极活性材料相对于正极活性材料具有过量的容量。该过量的负极容量具有两个主要作用：提供过充电储备以防止在充电和放电过程中产生的高压，以及提供过放电储备以防止负极在受迫的过放电过程中氧化。负极容量与正极容量的比（或 n/p 比）优选高于 1.0。n/p 比优选小于 3.0，还优选小于 2.0，更优选小于 1.8，并且再优选小于 1.5。优选的 n/p 比为 1.1~2.0。通过平衡电池容量和循环寿命性能，可获得优选的 n/p 比。另外，通过固定负极容量与正极容量的相对比值，在负极的氧/氢重组可以在基本上无净压增的条件下在低速率过充电过程中获得，即在充电速率小于 0.1C 下获得。而且，由于在正极产生的氢气可以由负极以补偿速率吸收，因此还可期待在受迫低速率过放电过程中将无净压增。

已发现仅通过正极限制的电池不能充分顾及到过充电储备（在过充电过程中的额外负极容量）和过放电储备（在过放电过程中的额外负极容量）之间的容量分布。还发现不适当的储备平衡将对循环寿命产生有害的影响。当将可氧化的添加剂如 Co 和 CoO 加入到正极中以形成导电网络时，可能产生不适当的储备平衡。在 Ni 向高于 3+ 的氧化态的不可逆形成过程中，也可产生差的储备平衡。在此种情况下，正极和负极之间的充电平衡在负极的一次充电过程中不利地改变。该一次充电减少了负极过充电储备或“OCR”的量。OCR 的损失反过来降

低了电池重组氢的能力，导致最终电池失效。通过适当平衡过充电储备和过放电储备之间的平衡，可以获得改进的循环寿命。

正极优选包括至少一种电化学非活性添加剂以提高导电性、耐腐蚀性、活性材料利用率、循环寿命等。在初始充电过程中，这些电化学非活性添加剂中的一些在氢氧化镍之前氧化。这些添加剂的氧化，尽管非电化学可逆，但向负极活性材料提供了相应的一次电荷。这些添加剂不增加容量，然而导致 OCR 的分布和负极中过放电储备 (ODR) 的改变。然而，已发现在电极形成后甚至是在电池形成后，添加剂的氧化提供了很大的益处。例如，氢氧化镍是一种本质上非导电的材料。为了提高导电性，将 Co 添加剂如 Co、CoO 与氢氧化镍颗粒混合。在初始电池循环过程中，添加剂将溶解并析出，从而整体成形为镍活性材料的导电 CoOOH 网络，因此极大地增强了导电性。据信，在初始电池循环前预氧化这些添加剂可以抑制此种整体成形。为了克服正极中的净电荷减少，有利于负极，并允许导电网络的形成，可以向电池中加入补偿“正预充电”。在添加剂的不可逆氧化过程中，通过向负极活性材料补偿该一次电荷来减少初始循环过程中过充电储备的损失，在初始循环过程中过充电储备的损失可显著减少。好处是增加到 400、500、600 或更长的循环寿命，以及对过量负极容量的需求减少，从而提高了可用的电池容量。

现在参考图 3，此处描绘的是不具有平衡电荷 (302 - 308) 的储氢电池与具有平衡电荷 (320 - 326) 的储氢电池之间，电池寿命的各种阶段的比较。每个阶段 302 - 308 和 320 - 326 显示出正极 (p)、负极 (n) 和来自每个电极中活性材料的电荷量。电荷量由剖面线表示，而可达容量的量由非剖面线表示。由图中明显可见，电荷分布在电池寿命的不同阶段发生改变。例如，在电池刚刚组装好后，不进行平衡 302 的电池 302 是正受限的，具有负电荷，但是没有来自活性材料的净正电荷，而进行平衡的电池 318 既有负预充电又有正预充电。当比较正极活性材料和负极活性材料时，平衡的电池还具有净正电荷。而后使组装的电池 302、320 成形。

成形用来激活电池。成形可以通过制备日常电池用负极活性材料和正极活性材料的任何方法进行。成形可通过热成形、电成形、或两者来进行。热成形是加热电池以备使用的方法。热成形是通过将负极活

性材料的氧化物层除去而激活电池，氧化物层为例如在 AB_2 或 AB_5 储氢材料中固有的氧化物层，并且还用来溶解正极中特定的添加剂，如 Co。热成形还可以在特定储氢合金的氧化物的整个表面上形成催化区域，用以提高充电和放电速率性能。热成形可通过在约 60°C 将电池加热约 5 天或更短，并且更优选为 2 天或更短来进行。当然，温度和时间条件可以根据负极和正极两者所使用的活性材料和添加剂来改变。在不进行平衡的电池 304 中，热成形导致在负极和正极之间非平衡的电荷分布。该非平衡的电荷分布导致过充电储备的相应减少。非平衡电荷分布源包括正极中含 Co 添加剂的不可逆氧化；新形成的负极表面的氧化；更高氧化的 γ 态正极活性材料的形成；隔板的氧化等。即使不是全部，负极充电材料增加的大部分，也将变成废料 310。在过充电 308 的过程中，过充电储备将耗尽，而负极满充电。通过进一步充电，负极开始释放氢气并且电池压力增加。与之相比，平衡电池 320 具有正电荷，该正电荷基本上与热成形后负电荷相当。平衡，以有效抵销或基本上抵销负极材料在成形和/或初始循环过程中不可逆充电的量，提供了具有正预充电（322 和 324 之差）的电池。因此，激活的电池 324 具有比正极更高的有效电荷容量，从而避免了过充电储备的耗尽。在使用和过充电过程中，平衡的电池 426 具有过充电储备 430，其量能够有效地将正极产生的氧与负极产生的氢相重组，从而生成水，而没有导致通气的过量电池压力。

该电池还可进行电成形。电成形是通过使电池充电和放电许多次来激活或完全激活电池的方法。取决于合金，电成形可与热成形一起使用，以减少激活所需循环数。例如，不进行热成形，电池将需要 20 个或更多个循环来激活，而进行热成形时电池将需要 3 个或更少个循环来激活。如 306、324 所示，通过电成形，未经正预充电 306 的电池比平衡的电池 324 在有效负容量方面显著减少，这是由于如上所述的负极材料的一次、不可逆充电所致。

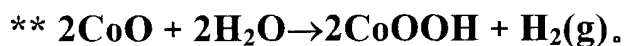
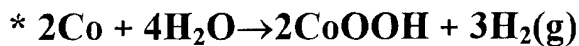
正如所说明的，电池组装后的电荷分布和电池中总理论过量负容量可以通过下述进行计算：

过量负容量 = 理论容量 \times 负极活性材料重量 - 理论容量 \times 正极活性材料重量。

负极活性材料

22g

负极能量密度	315 mAh/g
负容量	6950 mAh
正极活性材料	19g
正极能量密度	245 mAh/g
正容量	4655 mAh
额外负容量	2295 mAh
(过充电和过放电储备的总和)	
在正极活性材料中共析的 Co^{2+} (8%)	0.96g
以 CoO 加入糊膏中的 Co^{2+} (6%)	0.90g
以 Co 金属加入糊膏中的 Co (5%)	0.95g
Co 氧化为 Co^{3+} *产生的预充电的量	845 mAh
Co 氧化为 Co^{3+} **产生的预充电的量	1296 mAh
不可逆氧化正极产生的预充电的总量	2141 mAh
最大过充电储备	154 mAh



如上所示,常规电池的过充电储备仅为电池容量的3%或更少。通过氧化的减少作用,在过充电条件下将不存在过充电储备。

作为上面的一个例子,图4示出了在电池制造各阶段的正极和负极,这些阶段包括:在组装后,在热激活后以及在电成形后。如图所示,在组装后,负极可具有厚的先天氧化物。热激活减少了该先天氧化物,如Zr的氧化物和Ti的氧化物,从而增强氢吸附能力和材料的催化活性。热激活还可提供微孔、催化氧化物表面。在正极,在组装过程中加入的 CoO 和 Co 氧化为 Co^{2+} 并溶解在溶液中。通过电成形,该 Co^{2+} 在正极材料周围析出以形成 CoOOH 涂层,从而增强了导电性。电成形通过提供细裂纹和高表面积还向负极活性材料提供增强的活性。

根据本发明优选的实施方案,负极和正极之间的电荷可通过向正极加入预氧化的正极活性材料来平衡。预氧化的正极活性材料是电化学活性正极材料,其在电池循环前,并优选在电池集成前氧化。该预氧化的正极活性材料优选包括预氧化的氢氧化镍。

正如在整个公开文本中使用的,术语氢氧化镍和氢氧化镍材料是可

互换的术语,用来限定通常由式 $\text{NiM}(\text{OH})_2$ 例示出的电活性氢氧化镍,其中 M 可以是无、一、二、三、四、五或更多种改性剂。改性剂可以是化学改性剂或组成改性剂。当存在改性剂时,改性剂以足以提高活性材料的各种性能特性的量加入,如提高循环寿命、充电效率、低温特性、高温特性、功率、利用率等。这些改性剂可以高达总金属组成的 20 原子%。改性剂的量高于 20% 时,将会使容量减少到低于所需水平。优选的改性剂包括选自: Al、Ba、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、F、Fe、In、K、La、Li、Mg、Mn、Na、Ru、Sb、Sn、Sr、Ti、稀土元素和 Zn 的元素。术语氢氧化镍还包括复合氢氧化镍,如多层氢氧化镍材料、涂覆的氢氧化镍材料、具有嵌入的金属颗粒的氢氧化镍材料等。类似的,本文中使用的术语羟基氧化镍包括通常由式 $\text{NiM}(\text{OOH})$ 例示的任何羟基氧化镍材料,其中 M 可以是无、一、二、三、四、五或更多种改性剂。

根据本发明能够预氧化的氢氧化镍配方的例子包括那些在 US5523182、5348822、5344728 和 6019955 中公开的,其中公开的内容结合入本文以供参考。本发明适用的氢氧化镍材料的更多例子还参见普通转让的共同待审美国专利申请,申请号为 09/135460,发明名称为“复合正极材料及其制备方法”,申请日为 1998 年 8 月 17 日,也就是现在的美国专利 US6177210。其中公开的是用于电化学电池的复合正极材料。该复合材料包括其中至少部分嵌入有导电材料的氢氧化镍颗粒。嵌入的材料优选为嵌入到本体中的导电金属。优选的正极活性材料是基本上为球形,高密度,具有一种或多种改性剂的预氧化氢氧化镍颗粒。

预氧化的正极活性材料优选为部分氧化的。部分氧化的正极活性材料降低了反应性并允许更缓慢的更为受控的反应,这减少了热的生成,提高了安全性并使电荷平衡最优化。预氧化的正极活性材料优选有高于 1% 被氧化。预氧化的正极活性材料优选有 80% 或更少被氧化,更优选为 3~70% 被氧化,还优选为 5~55% 被氧化。最优选的材料是 10~70% 被氧化,更优选为 20~60% 被氧化,还优选为 30~55% 被氧化。

预氧化的正极活性材料优选为许多部分预氧化的氢氧化镍颗粒。该颗粒优选平均粒径为 5~50 μm 。预氧化的颗粒优选基本上为球形。平

均粒径为 5 ~ 50 μm 的、基本上为球形的预氧化颗粒可允许形成具有高能量密度和提高了的过充电储备稳定性的糊状正极。部分预氧化的颗粒可包括：氧化的和未氧化的活性材料的固溶体；氧化的和未氧化的材料的层；氧化的和未氧化的材料的多相微晶混合物，或者上述两种或多种的结合。本文指的是，微晶材料的晶粒尺寸为 50 ~ 150 埃。现在参考图 2a，此处示出了根据优选实施方案的部分氧化的颗粒 100。优选的，该部分氧化的颗粒包括氧化的 104 和未氧化的 102 活性材料的基本上均匀的分散体。含有氧化和未氧化材料的分散体的预氧化颗粒适于将水平电荷 (level charge) 传递延长的时间。

预氧化颗粒优选有高于 1% 且低于 75% 被氧化。该颗粒更优选为 3 ~ 50% 被氧化，还优选为 8 ~ 35% 被氧化，并且更优选为 8 ~ 20% 被氧化。

参考图 2b，此处示出了根据本发明另一个实施方案的部分氧化的颗粒 210。该颗粒优选具有部分至全部未氧化的表面 214。该表面 214 优选小于 98% 被氧化，更优选小于 50% 被氧化，并且还优选小于 25% 被氧化。该表面优选有 3% ~ 98% 未氧化，更优选为 5% ~ 75% 未氧化，并且最优选为 75% ~ 95% 未氧化。部分未氧化的表面使电荷传递减速，这对于电极形成过程特别有利，其中当将预氧化活性材料与各种电极添加剂和/或粘合剂混合时可能会产生极高的热量。通过具有未氧化至部分氧化的表面，可减少在糊膏混合或电极形成过程中产生的过量热。该未氧化表面还有助于保持较高程度的电荷直至初始电池循环开始。颗粒优选具有部分氧化的本体和/或芯 112。该本体和/或芯 112 优选有 1% ~ 100% 被氧化，更优选为 3% ~ 35% 被氧化，还优选为 5% ~ 25% 被氧化，并且更优选为 8% ~ 20% 被氧化。芯可以与本体分开，并与本体氧化为不同程度。因此芯可以完全氧化，而本体小于 99% 被氧化，或氧化至如上所列的优选程度。

预氧化颗粒优选形成为非烧结的或糊状的电极。该糊状电极可通过将预氧化材料与各种添加剂和/或粘合剂混合，并将糊膏涂覆到导电支承体上来制成。另外，未氧化正极活性材料也可与混合物混合。优选的，将一种或多种钴添加剂加入到糊状电极中。钴添加剂可包括 Co 和/或 CoO，以增强导电性，提高利用率，并减少正极电阻。

样品

制备两个 c- 电池，其中一个具有常规氢氧化镍（对照）并且另一个具有预氧化氢氧化镍。

对照尺寸 - C 电池是通过下述制备的，即含有过渡金属基拉弗斯相 AB_2 储氢材料的干致密负极，含有 5% Co 和 6% CoO 添加剂的糊状 (Ni, Co, Zn)(OH)₂ 正极、30% KOH 作为电解质、以及 PP/PE 接枝 (grafted) 无纺布作为隔板。正极直接由粗（未氧化）(Ni, Co, Zn)(OH)₂ 球形粉末、Co、CoO 和粘合剂材料的糊状混合物制备。电池的额定容量为 4.5 Ah。

“预氧化正”尺寸 - C 电池是由与对照电池相同的组分制备的，所不同的是作为正极活性材料的 (Ni, Co, Zn)(OH)₂ 球形粉末是由预氧化工艺形成的。氧化条件是在 5.5wt% 的次氯酸盐 (hypochlorate) 溶液中在室温下浸渍 3 小时。预充电的量是容量可逆部分的 50%。电池构造的剩余部分与对照电池相同。

循环寿命测试采用 96 通道 Maccor Gen 4 电池测试系统。检验器由能够以 0 ~ +5 伏和 12.5 安培电流充电和放电的 96 个独立控制的通道组成。Maccor 电池检验器监测电池电压以确定峰充电电压值。当检验器从峰值检测到 3 mV 的负电压变化时，终止充电。将电池连接到独立的通道上，并且采用 C/2 充电至 $-\Delta V$ 切断来进行循环。采用该方法电池连续循环（约 5 个循环/天）直至确定电池降低到其原始容量的 70% 以下。

循环寿命结果绘于图 4 中。由循环 - 容量图可见，具有预氧化氢氧化镍材料的电池具有显著改善的循环寿命。

预氧化的正极活性材料可由任何适当的方法制备。预氧化正极活性材料优选通过将氢氧化镍材料在氧化剂中，在适于基本上但非全部氧化的温度下暴露一段时间来制备。因此，氧化条件优选比仅暴露在空气或环境条件下要高，而比全部氧化要低。优选的，氧化提供部分至全部未氧化表面，以及部分氧化的本体和/或芯。优选的氧化提供氧化和未氧化活性材料在整个颗粒中基本上均匀的分散体。

制备部分预氧化正极活性材料的优选方法包括在氧化剂存在下形成活性材料。制备部分预氧化正极活性材料的另一个方法包括形成氧化活性材料芯或内部并用具有不同氧化程度的活性材料包围该内部。该方法的一种变形可以是形成种子，其随后变成颗粒的内部。而后可

将该内部部分或全部氧化，并且包围该内部的外部可为未氧化的或部分未氧化的，从而提供具有两种或多种氧化程度的颗粒。内部和外部可具有相同的化学组成或可具有不同的组成。向颗粒提供一种以上的活性材料和多种氧化程度，可使其具有颗粒的表面和本体性能这两者，以便分别使催化活性、活性材料利用率、循环寿命最优化。

现在参考图 1，此处在此处通常描绘的是工艺图，所示为制备预氧化氢氧化镍材料的优选方法。方法 10 包括在氧化剂存在下形成氢氧化镍材料。工艺的条件优选设计为氧化颗粒一段时间并且温度适于在颗粒的本体内至少部分结合氧化的活性材料。操作条件是可调节的并且可由本领域的熟练人员进行改变，以提供如上所述的优选的预氧化活性材料。

如上所述，氢氧化镍颗粒优选在连续或在线工艺中形成和氧化。连续工艺包括将含镍的金属溶液 12 与铵离子 14 混合，从而形成铵金属络合物。将氢氧化物 16 加入到该铵络合物中。控制 pH 和温度以逐渐析出氢氧化镍。氢氧化镍颗粒优选不使用预胺 (preamine) 络合物或预胺反应器制备。将至少一种氧化剂 18 加入到该混合物中以及在氢氧化镍逐渐长大时对其进行氧化。随着接近反应内预定的剩余时间，倒出预氧化氢氧化镍颗粒并过滤 20。总剩余时间优选为小于 20 小时。

含镍的金属溶液优选为金属硫酸盐溶液，“ MeSO_4 ”。该金属硫酸盐溶液可包括一种或多种改性剂或除镍以外的金属。该溶液以适于随着氢氧化镍颗粒的形成而将其部分氧化的速率进行供料、混合、反应和倾倒。氧化剂以有利于随着颗粒的形成而氧化颗粒的浓度和速率提供，从而允许将芯、本体和表面氧化到预定的程度。适当的氧化剂包括氯酸盐、高氯酸盐、次氯酸盐 (hypochlorates)、次氯酸盐 (hypochlorites)、过氧化物、高锰酸盐、硝酸盐、含氧的化合物等。该氧化剂的列表不应认为是对上文的限制，而是还可包括任何电子 e^- 迁移的脱氢反应。最优选的氧化剂是次氯酸钠 (sodium hypochlorate)。

优选的工艺条件包括：在单一反应器中混合 MeSO_4 、 NH_4OH 、 NaOH 和氧化剂，将反应器保持在 20 - 100°C 的恒定温度下（更优选为 40 - 80°C 并且最优选为 50 - 70°C），以 400 - 1000rpm（更优选为 500 - 900 rpm 并且最优选为 700 - 850 rpm）的速率搅拌该混合物，将搅拌的混合物的 pH (11) 控制在 9 - 13 之间（更优选为 10 - 12，并且最

优选为 10.5 - 12.0) 以及控制液相和气相氨的浓度。

MeSO_4 溶液可通过混合 3 - 30wt%，更优选为 5 - 25%，并且最优选为 7 - 12% 硫酸镍形式的镍与其它含所需改性剂的硫酸盐溶液来配制。总之，加入到反应器中的金属硫酸盐溶液为 0.05 - 6 M。加入到反应器中的 NH_4OH 溶液为 1 - 15 M，更优选为 5 - 15 M，并且最优选为 10 - 15 M 溶液。加入到反应器中的 NaOH 溶液可以是 5 - 50 wt%，更优选为 8 - 40 wt% 并且最优选为 15 - 30 wt%。

如上所述，应当控制反应器中混合物的 pH。pH 的控制可以通过任何适当的方法来实现，优选通过根据需要加入一种碱，如 KOH 或 NaOH 来实现。为了确保引入反应器中的混合物的组分间的最佳接触，应当提供恒速混合或搅拌。搅拌可通过任何适当的方法提供，如搅动、搅拌、涡流、超声、振动等，但是应当达到上文提及的搅拌速率。如上所述，搅拌通过恒速搅动 22 来提供。

为了有效地将不可溶改性剂结合到改性的氢氧化镍材料的本体中，优选不可溶组分不包括在含镍离子的 MeSO_4 中，而是在分开的溶液中配制并通过分开的供料流引入。例如，改性剂如钙应当用分开的供料流配制，如氯化钙、硝酸钙、乙酸钙等。引入到反应器中的 Ca 盐溶液为 0.005 - 20 wt%，更优选为 0.005 - 2.0 wt% 并且最优选为 0.005 - 1.0 wt%。还可采用第三（或更多）供料流，用于需提供给本体正极活性材料的其它不可溶材料。

本发明人们还发现 CSTR 法极大地简化了工艺并可在不使用预胺络合物或预胺反应器的条件下实现。发明人们认识到镍铵络合物可形成并同时被破坏，也就是短寿的镍铵络合物并不象其他人想象的那样是一个问题。因此，在上述反应物浓度，和反应器的温度条件，混合，pH 和组分浓度的条件下，镍氨络合物的形成和随后立即析出氢氧化镍可同时发生。发明人们还意识到 CSTR 工艺用单一反应器可以有許多优点，包括：

- 使用高浓度反应物溶液，有效地减少了排放流的量。
- 使用较低的 pH 值，从而延长了设备和工艺控制寿命和可靠性。
- 避免了两个反应器的“平衡”，因此增加了工艺的简单性。

每种组分的加入和最终浆料的移除（含析出的、预氧化的氢氧化镍材料）优选仔细控制在所需速率，从而使浆料含有最大量的析出物和

最少量的未反应组分。一旦将浆料从反应器中倒出，则对其进行过滤以从液体中分离析出物。而后将该液体再循环并且处理析出物以生产本发明的改性的预氧化的氢氧化镍。

因此可以生产具有一、二、三、四、五或多种改性剂的预氧化的氢氧化镍材料，而无早期析出和工艺故障。用于形成氢氧化镍材料的优选改性剂含 Co，并且其特征在于选自下式：

- $(\text{NiCo})(\text{OH})_2$
- $(\text{NiCoZn})(\text{OH})_2$
- $(\text{NiCoZnMgCa})(\text{OH})_2$
- $(\text{NiCoZnMnMgCa})(\text{OH})_2$
- $(\text{NiCoZnMgCaCuMn})(\text{OH})_2$

总改性剂优选为镍材料的总金属化合物的 20% 以下。相对于总金属组合物，Co 优选为 3-9 原子%，更优选为 4-8 原子%，并且最优选为 5-7 原子%。Zn、Mg 和 Ca 每种优选为 2 原子% 以下。预氧化的颗粒优选具有预氧化的 Co 并可包括一种或多种其它预氧化的改性剂。

在本发明的方法中，应当特别留意特定的工艺参数。例如，氨的液体饱和度对其在反应器中的蒸汽或顶部空间饱和度非常重要。本发明人们发现在反应器中的氨浓度严重影响所得粉末在结晶度和堆积密度方面的最终性能。由于氢氧化铵是连续计量地供入反应器中，但是存在过量，因此部分铵必须从反应器顶部空间移除。发明人们发现必须练习小心地避免在液体顶部形成“硬皮”，也就是说，避免反应器中的液体表面区域暴露于空气中以免无意中发生炭化。发明人们还根据空气流速和湿度来控制供入和排出的空气流。对于 100 kg/天的反应器，发明人们确定约 50 或更高 $\text{ft}^3/\text{分钟}$ 并且相对湿度低于约 65% 的空气流是足够的。通过适当控制，具有适当密度和结晶度的可连续地批量生产本发明的材料。另一方面，如果工艺参数，如铵的顶部空间饱和度或浓度被忽视，则很可能生产出质量差的氢氧化镍材料。

虽然本发明已经在附图和上述说明书中进行了详细说明，但是应当认为也说明了等价物，并且不受特征的限制，应当理解，仅展示出了优选的实施方案并进行了充分描述，包含在本发明精神范围内的所有改变和变化也应受到保护。

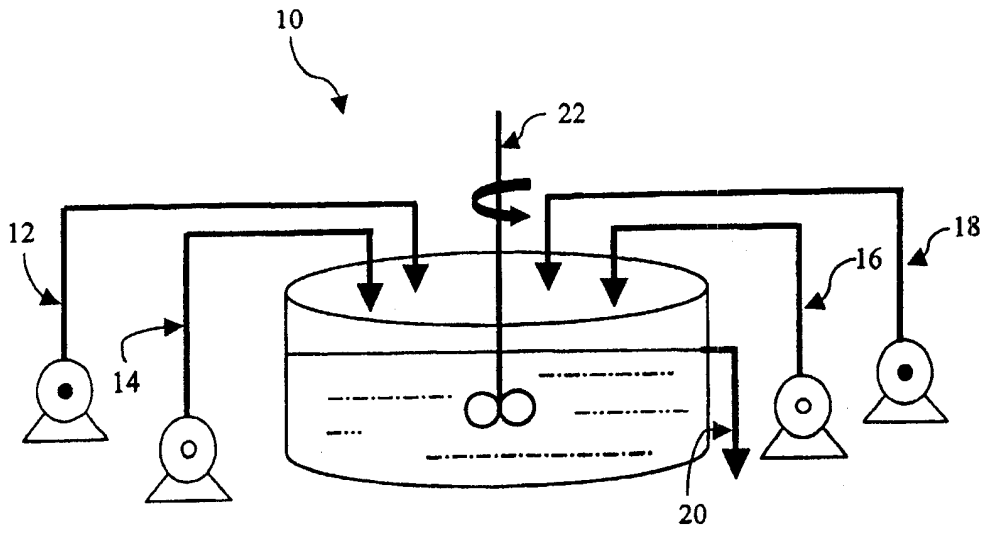


图 1

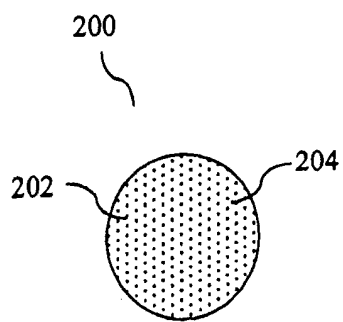


图 2a

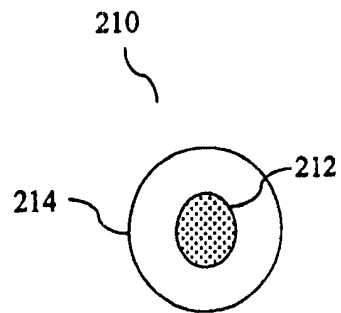


图 2b

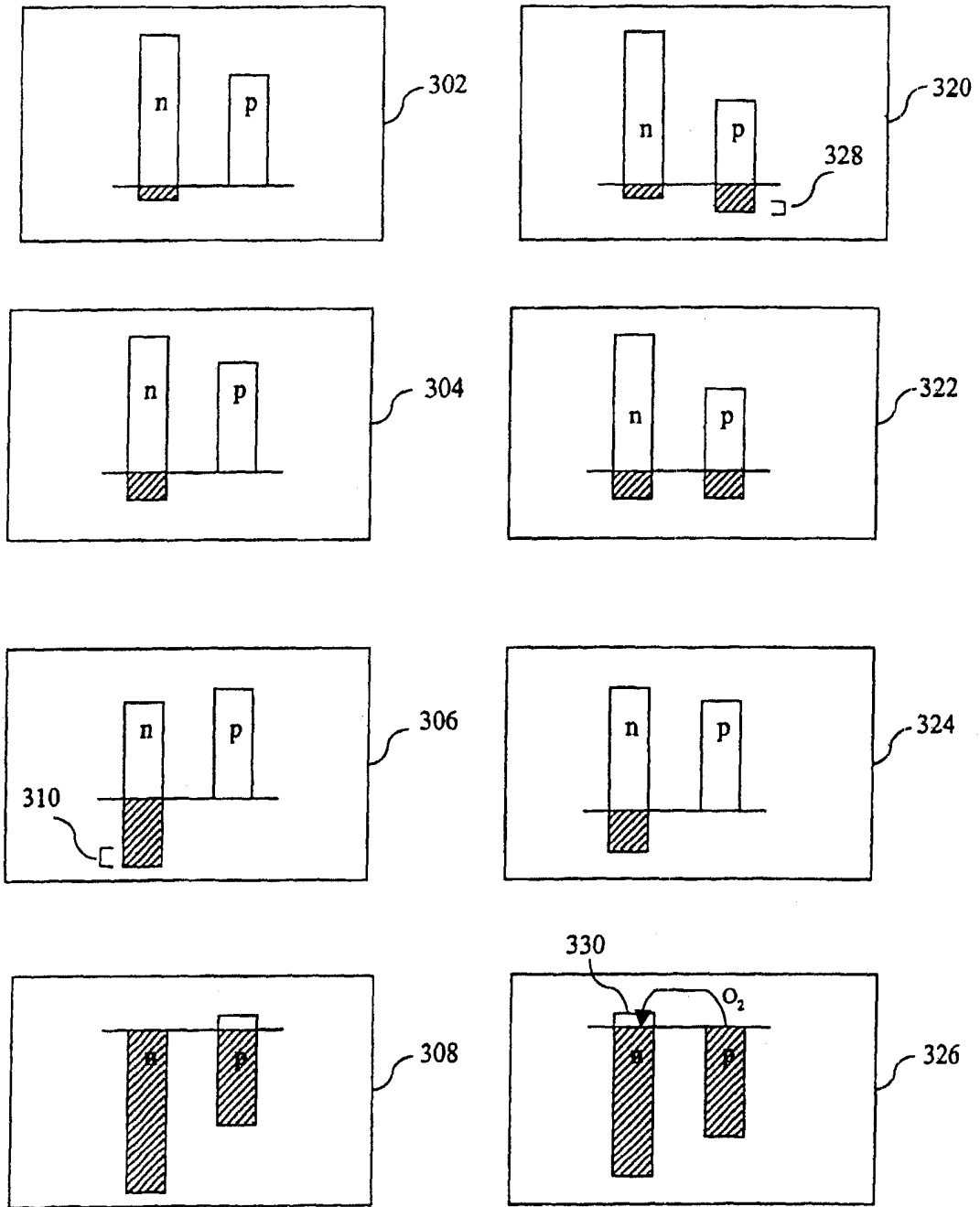


图 3

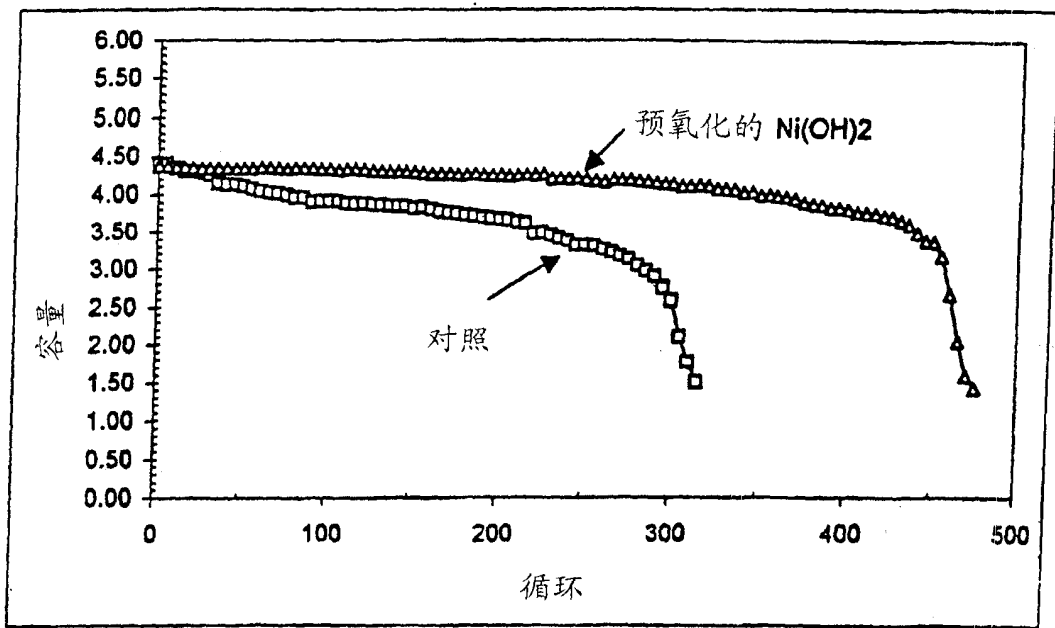


图 4