



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99811767.6

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1155133C

[22] 申请日 1999. 10. 4 [21] 申请号 99811767. 6

[30] 优先权

[32] 1998. 10. 8 [33] JP [31] 286765/1998

[32] 1999. 4. 30 [33] JP [31] 125120/1999

[32] 1999. 4. 30 [33] JP [31] 125121/1999

[32] 1999. 4. 30 [33] JP [31] 125122/1999

[86] 国际申请 PCT/JP1999/005481 1999. 10. 4

[87] 国际公布 WO2000/021151 英 2000. 4. 13

[85] 进入国家阶段日期 2001. 4. 5

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

[72] 发明人 野矢重人 住山真一 保科康子

藤原教子 元谷祐司

审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 碱性电池

[57] 摘要

本发明提供即使高温下长期储存之后, 也具有优良的大负荷放电特性的碱性电池。本发明的碱性电池包含阳极、阴极和碱性电解液, 阳极含有二氧化锰和羟基氧化镍, 作为活性物质, 阴极含有锌, 作为活性物质。阳极还含有至少一种选自含氧的锌化合物、含氧的钙化合物、含氧的钪化合物和含氧的钛化合物中的化合物。

1. 一种包含阳极、阴极和碱性电解液的碱性电池，其中阳极含有作为活性物质的二氧化锰和羟基氧化镍，阴极含有作为活性物质的锌；

5 其中所述阳极含有 20—90 重量%二氧化锰和 80—10 重量%羟基氧化镍；

其中所述的阳极还含有至少一种选自氧化锌、氢氧化锌、氧化钙、氢氧化钙、氧化钪、氢氧化钪、二氧化钛的化合物，所述化合物的含量是包含于所述阳极内的羟基氧化镍的 0.1—10 摩尔%。

碱性电池

5 技术领域

本发明涉及使用二氧化锰和羟基氧化镍作为阳极活性物质的改进的碱性电池。

技术背景

10 碱性电池例如碱性干电池具有这样的结构，圆筒形阳极紧密地装入阳极外壳内，该外壳也起阳极末端的作用，而且凝胶阴极由分隔件排布在圆筒形阳极的中央。

使用这些电池的设备具有增高的负载，因此，就需求具有优良大负荷放电特性的电池。

15 提出的一种技术是混合羟基氧化镍和构成阳极的阳极材料混合物，以提供具有优良大负荷放电特性的电池（例如日本公开的专利公报 Sho 57-7226m6）。

所提出的包含二氧化锰和羟基氧化镍作为阳极活性物质的碱性电池，与常规不含羟基氧化镍的碱性干电池相比，其储存性能差，尤其在高温下储存
20 时自放电较大。长期储存之后，所提出的这种含有羟基氧化镍的碱性电池的大负荷放电特性比不含羟基氧化镍的碱性干电池差。

发明的内容

由此，本发明的目的是提供一种即使在高温下长期储存之后，仍能够保持
25 优良的大负荷放电特性的改进的碱性电池。

本发明提供一种包含阳极、阴极和碱性电解液的碱性电池，其中阳极含有作为活性物质的二氧化锰和羟基氧化镍，阴极含有作为活性物质的锌；

其中所述阳极含有 20—90 重量%二氧化锰和 80—10 重量%羟基氧化镍；

其中所述的阳极还含有至少一种选自氧化锌、氢氧化锌、氧化钙、氢氧化
30 钙、氧化钪、氢氧化钪、二氧化钛的化合物，所述化合物的含量是包含于所述阳极内的羟基氧化镍的 0.1—10 摩尔%。

本发明的碱性电池包含阳极、阴极和碱性电解液，阳极含有二氧化锰和羟基氧化镍，作为活性物质，阴极含有锌，作为活性物质；其中阳极还含有至少一种选自含氧的锌化合物、含氧的钙化合物、含氧的钪化合物和含氧的
35 钛化合物中的化合物。

较好的含氧化合物的含量为包含于阳极内的羟基氧化镍的 0.1—10%（摩

尔)。

同样较好的含氧的锌化合物是氧化锌或氢氧化锌，含氧的钙化合物是氧化钙或氢氧化钙，含氧的钪化合物是氧化钪或氢氧化钪，而且含氧的钛化合物是二氧化钛。

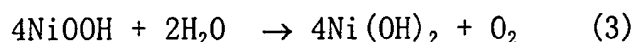
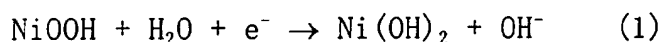
- 5 更好的阳极含有 20—90%(重量)二氧化锰和 80—10%(重量)羟基氧化镍。

附图的简要说明

图 1 是本发明一个实施方式中的碱性电池的部分剖开的正视图。

10 发明的最佳实施方式

下面给出的式(1)表示的还原反应和(2)表示的氧化反应，作为使用二氧化锰和羟基氧化镍作为阳极活性物质的碱性电池的自放电反应，同时发生。式(3)显示了作为结果出现的总反应。



高温下浸在碱性水溶液中的羟基氧化镍会使氧从中释放出，由此变成氢氧化镍。

- 20 为了使电池在储存之后仍能保持优良的大负荷放电特性，需要减慢式(3)表示的自放电反应速率，并避免羟基氧化镍的劣化。出于此目的，减少氧的生成量是有效的。

向阳极混合物加入至少一种选自含氧的锌化合物、含氧的钙化合物、含氧的钪化合物和含氧的钛化合物中的含氧的化合物，会升高产生氧的反应的氧超电势，并减慢上述式(2)表示的反应。

- 25 在上述含氧的化合物中，尤其好的是含氧的锌化合物，因为加入锌化合物会降低电池开路电压。这归因于电池阳极电势的下降。该阳极电势向负方向移动，而阴极电势不移动。虽然没有说明阳极电势下降的原因，但是认为阳极电势的下降会增大上述式(2)表示的反应进行时的电势与阳极电势之差，由此减慢上述式(3)表示的自放电反应。

- 30 当包含于阳极内的含氧的化合物的含量为包含于阳极内的羟基氧化镍的 0.1—10%(摩尔)时，碱性电池在起始阶段和高温下储存之后，具有优良的放电

特性。尤其当含氧化合物的含量为羟基氧化镍的 0.1-5%(摩尔)时,可改善起始阶段的放电特性。

当阳极含有 20-90%(重量)二氧化锰和 80-10%(重量)羟基氧化镍时,碱性电池在起始阶段和高温储存之后,具有优良的放电特性。尤其当阳极含有 20-80%(重量)二氧化锰和 80-20%(重量)羟基氧化镍时,碱性电池在起始阶段就具有优良的放电特性。

图 1 是本发明一个实施方式中的碱性电池的部分剖开的正视图。

在本发明中,首先制备含有二氧化锰、羟基氧化镍和上述含氧化合物的阳极物质混合物。接着,例如,该混合物被模成由粒子组成的体块,形成阳极。

图 1 所示的碱性电池可以由例如下述步骤制成。阳极外壳 1 由镀镍钢制成。石墨涂层膜 2 形成于阳极外壳 1 内部。将含有二氧化锰和羟基氧化镍作为基本成分的阳极物质混合物 3 装入阳极外壳 1 内,并在压力作用下紧贴阳极外壳 1 的内表面形成多个短的圆筒形由粒子组成的体块。分隔件 4 和绝缘子帽 5 放入阳极混合物 3 的粒子组成的体块内之后,注入电解液,使分隔件 4 和阳极混合物 3 的粒子组成的体块膨胀。例如,将 40%(重量)氢氧化钾水溶液用作电解液。注入电解液后,将凝胶阴极 6 放入分隔件 4 内部。凝胶阴极 6 含有例如作为凝胶剂的聚丙烯酸钠、碱性电解液和作为阴极活性物质的锌粉。阴极集电器 10 与树脂密封板 7、用作阴极末端的底板 8 结合成一体,绝缘垫圈 9 塞入凝胶阴极 6 内。阳极外壳 1 的开口端用经过密封板 7 末端的底板 8 的外周填密,以密封阳极外壳 1 的开口。阳极外壳 1 的外表面用编号为 11 的夹套包起来。这样就制成了碱性电池。

实施例 1

二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以 50:50:5 的重量比混合,接着,加入相当于羟基氧化镍的 5%(摩尔)的含氧的锌化合物。1 份(重量)电解液与 100 份(重量)活性物质(二氧化锰和羟基氧化镍)混合之后,所获得的混合物均匀搅拌,并用混合器混合,制粒,形成一定的粒径。所形成的粒子在压力下成型成中空圆筒形式,形成阳极混合物“a”。将 40%(重量)氢氧化钾水溶液用作电解液。

用氢氧化锌代替氧化锌,也制成了阳极混合物“b”。

图 1 所示的 LR6 尺寸的碱性电池 A 和 B，分别采用制成的阳极混合物“a”和“b”组装成。在 60℃下储存 7 天之后，测量碱性电池内产生的气体的量。起始阶段的和 80℃下储存 3 天后的碱性电池也由 1000mW 恒定电流在 20℃下进行了持续放电，测量放电持续时间，直至电压达到 0.9 伏的截止电压。

5

实施例 2

以与实施例 1 相同的方式，制备阳极混合物“c”和“d”，除了分别使用氧化钙和氢氧化钙代替氧化锌和氢氧化锌。分别采用阳极混合物“c”和“d”组装成碱性电池 C 和 D，测量每个碱性电池的气体生成量和放电持续时间。

10

实施例 3

以与实施例 1 相同的方式，制备阳极混合物“e”和“f”，除了分别使用氧化钪和氢氧化钪代替氧化锌和氢氧化锌。分别采用阳极混合物“e”和“f”组装成碱性电池 E 和 F，测量每个碱性电池的气体生成量和放电持续时间。

15

实施例 4

以与实施例 1 相同的方式，制备阳极混合物“g”，除了使用二氧化钛代替氧化锌。采用阳极混合物“g”组装成碱性电池 G，测量碱性电池的气体生成量和放电持续时间。

20

对比例 1

以与实施例 1 相同的方式，制备含有重量比为 50:50:5 的二氧化锰、羟基氧化镍和石墨的阳极混合物“h”，除了不向混合物中加入氧化锌。

以与实施例 1 相同的方式，制备阳极混合物“i”、“j”和“k”，除了
25 分别使用氧化铋、氧化镉和氧化镉代替氧化锌。

以与实施例 1 相同的方式，分别采用阳极混合物“h”、“i”、“j”和“k”组装成碱性电池 H、I、J 和 K，测量每个碱性电池的气体生成量和放电持续时间。

表 1 显示了电池 A—K 的气体生成量和放电持续时间。表 1 中的气体生成
30 量和放电持续时间是 10 个电池的平均值。当气体生成量和起始阶段的放电持续时间相对于电池 H 设定为 100 时，这些数值为相对值。

表 1

	电池	含氧 化合物	60℃的 气体量	持续时间	
				起始阶段	80℃储存 3 天后
实施例	A	ZnO	80	101	68
	B	Zn(OH) ₂	82	102	65
	C	CaO	79	106	57
	D	Ca(OH) ₂	79	103	67
	E	Y ₂ O ₃	82	105	57
	F	Y(OH) ₃	81	104	56
	G	TiO ₂	75	104	58
对比例	H	没有加	100	100	37
	I	Bi ₂ O ₃	150	98	30
	J	In ₂ O ₃	75	100	48
	K	CdO	110	99	44

截止电压=0.9 伏

5 从表 1 可见, 关于电池 A—G 的气体生成量, 在这些电池中氧化锌、氢氧化锌、氧化钙、氢氧化钙、氧化钇、氢氧化钇和二氧化钛分别加入到阳极混合物中, 低于没有加入含氧化化合物的电池 H 的气体生成量。电池 A—G 储存后的放电持续时间比电池 H—K 长。

加入有氧化铋的电池 I 的电压由于内部短路而下降。虽然电池 J 和 K 与
10 电池 H 相比, 储存后放电特性得以改进, 但是改进比不上电池 A—G。

实施例 5

研究一下加入阳极混合物内的氧化锌的量。二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以 50:50:5 的重量比混合, 接着加入表 2 中规定的各种氧化锌量(相对于羟基氧化镍的摩尔比)。制备阳极混合物, 并以与实施例 1 相同的方式组装电池。
15

以与实施例 1 相同的方式, 测量制成的每个电池在起始阶段和 80℃储存

3 天后的放电持续时间。表 2 显示了测量结果。

表 2

氧化锌的量 %(摩尔))	持续时间	
	起始阶段	80℃ 储存 3 天后
0.0	100	37
0.1	101	45
1.0	102	54
2.0	106	60
5.0	101	68
10.0	97	66
15.0	85	50

截止电压 = 0.9 伏

5

实施例 6

研究一下加入阳极混合物内的氧化钙的量。二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以 50:50:5 的重量比混合，接着加入表 3 中规定的各种氧化钙量(相对于羟基氧化镍的摩尔比)。制备阳极混合物，并以与实施例 1 相同的方式组装电池。

10 以与实施例 1 相同的方式，测量制成的每个电池在起始阶段和 80℃ 储存 3 天后的放电持续时间。表 3 显示了测量结果。

表 3

氧化钙的量 %(摩尔))	持续时间	
	起始阶段	80℃ 储存 3 天后
0.0	100	37
0.1	101	45
1.0	104	52
2.0	108	63
5.0	103	70
10.0	99	69
15.0	90	49

截止电压 = 0.9 伏

实施例 7

研究一下加入阳极混合物内的氧化钪的量。二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以 50:50:5 的重量比混合，接着加入表 4 中规定的各种氧化钪量(相对于羟基氧化镍的摩尔比)。制备阳极混合物，并以与实施例 1 相同的方式组装电池。

5 以与实施例 1 相同的方式，测量制成的每个电池在起始阶段和 80℃ 储存 3 天后的放电持续时间。表 4 显示了测量结果。

表 4

氧化钪的量 %(摩尔))	持续时间	
	起始阶段	80℃ 储存 3 天后
0.0	100	37
0.1	102	44
1.0	104	53
2.0	107	62
5.0	102	69
10.0	95	68
15.0	87	48

截止电压=0.9 伏

10

实施例 8

研究一下加入阳极混合物内的二氧化钛的量。二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以 50:50:5 的重量比混合，接着加入表 5 中规定的各种二氧化钛量(相对于羟基氧化镍的摩尔比)。制备阳极混合物，并以与实施例 1 相同的方式组装

15 电池。

以与实施例 1 相同的方式，测量制成的每个电池在起始阶段和 80℃ 储存 3 天后的放电持续时间。表 5 显示了测量结果。

表 5

二氧化钛的量 %(摩尔))	持续时间	
	起始阶段	80℃储存 3 天后
0.0	100	37
0.1	103	47
1.0	105	53
2.0	109	65
5.0	105	72
10.0	100	70
15.0	89	51

截止电压=0.9 伏

表 2—5 中的每个放电持续时间数据都是 10 个电池的平均值。当电池 H 起始阶段的放电持续时间设定为 100 时，这些数值为相对值。

- 5 从表 2—5 可见，其中分别以相对包含于阳极内的羟基氧化镍 0.1-15%(摩尔)的比率加入氧化锌、氧化钙、氧化钪和二氧化钛的电池，与没有加入氧化物的电池 H 相比，在高温储存后具有改进的放电特性。

以 15%(摩尔)的比率加入氧化锌、氧化钙、氧化钪或二氧化钛会降低包含于由预定方法获得的由粒子组成的体块内的阳极活性物质的比例，由此，缩短了起始阶段的放电持续时间。

研究一下包含于阳极混合物内的羟基氧化镍的含量。

对比例 2

- 15 二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以表 6 中规定的混合比进行混合。不加入含氧的锌化合物、含氧的钙化合物、含氧的钪化合物和含氧的钛化合物的情形下，制备阳极混合物，以与实施例 1 相同的方式，采用该化合物组装编号 No. 1—8 的电池。

对于电池 No. 1—8，以与实施例 1 相同的方式，测量起始阶段和 80℃储存 3 天后的放电持续时间。表 6 显示了测量结果。表 6 中的每个放电持续时间数据都是 10 个电池的平均值，当电池 No. 1 起始阶段的放电历时设定为 100

时，它们为相对值。

表 6

电池编号	阳极混合物(重量比)			持续时间	
	二氧化锰	羟基氧化镍	石墨	起始阶段	80℃储存 3 天后
1	100	0	5	100	37
2	95	5	5	102	38
3	90	10	5	108	46
4	80	20	5	129	63
5	50	50	5	145	72
6	20	80	5	159	73
7	10	90	5	170	52
8	0	100	5	169	—

截止电压=0.9 伏

5

实施例 9

二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以表 7 中规定的混合比进行混合。以羟基氧化镍的 5%(摩尔)的比率向该混合物加入氧化锌，制备阳极，并以与实施例 1 相同的方式，组装编号 No. 9—15 的电池。

10

对于电池 No. 9—15，以与实施例 1 相同的方式，测量起始阶段和 80℃储存 3 天后的放电持续时间。表 7 显示了测量结果。

表 7

电池 编号	阳极混合物(重量比)			持续时间	
	二氧化锰	羟基氧化镍	石墨	起始阶段	80℃储存 3 天后
9	95	5	5	101	50
10	90	10	5	108	59
11	80	20	5	133	79
12	50	50	5	152	93
13	20	80	5	163	96
14	10	90	5	165	90
15	0	100	5	162	86

截止电压=0.9 伏

实施例 10

- 5 二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以表 8 中规定的混合比进行混合。以羟基氧化镍的 5%(摩尔)的比率向该混合物加入氧化钙，制备阳极，并以与实施例 1 相同的方式，组装编号 No. 16—22 的电池。

对于电池 No. 16—22，以与实施例 1 相同的方式，测量起始阶段和 80℃ 储存 3 天后的放电持续时间。表 8 显示了测量结果。

10

表 8

电池编号	阳极混合物(重量比)			持续时间	
	二氧化锰	羟基氧化镍	石墨	起始阶段	80℃储存 3 天后
16	95	5	5	103	50
17	90	10	5	108	59
18	80	20	5	132	84
19	50	50	5	158	97
20	20	80	5	167	98
21	10	90	5	165	90
22	0	100	5	160	87

截止电压=0.9 伏

实施例 11

二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以表 9 中规定的混合比进行混合。以羟基氧化镍的 5%(摩尔)的比率向该混合物加入氧化钪，制备阳极，并以与实施例 1 相同的方式，组装编号 No. 23—29 的电池。

5 对于电池 No. 23—29，以与实施例 1 相同的方式，测量起始阶段和 80℃ 储存 3 天后的放电持续时间。表 9 显示了测量结果。

表 9

电池编号	阳极混合物(重量比)			持续时间	
	二氧化锰	羟基氧化镍	石墨	起始阶段	80℃储存 3 天后
23	95	5	5	102	51
24	90	10	5	107	58
25	80	20	5	130	82
26	50	50	5	160	95
27	20	80	5	165	97
28	10	90	5	164	89
29	0	100	5	162	85

截止电压=0.9 伏

10

实施例 12

二氧化锰、羟基氧化镍和石墨以表 10 中规定的混合比进行混合。以羟基氧化镍的 5%(摩尔)的比率向该混合物加入二氧化钛，制备阳极，并以与实施例 1 相同的方式，组装编号 No. 30—36 的电池。

15 对于电池 No. 30—36，以与实施例 1 相同的方式，测量起始阶段和 80℃ 储存 3 天后的放电持续时间。表 10 显示了测量结果。

表 10

电池编号	阳极混合物(重量比)			持续时间	
	二氧化锰	羟基氧化镍	石墨	起始阶段	80℃储存 3 天后
30	95	5	5	104	51
31	90	10	5	107	58
32	80	20	5	133	87
33	50	50	5	157	98
34	20	80	5	168	99
35	10	90	5	164	91
36	0	100	5	162	88

截止电压=0.9 伏

表 7—10 中的每个放电持续时间数据都是 10 个电池的平均值。当电池 No. 1 的起始阶段的放电持续时间设定为 100 时，这些数值为相对值。

从表 6—10 可见，与包含于阳极内的羟基氧化镍的含量无关，加入有氧化锌、氧化钙、氧化钇或二氧化钛的电池 No. 9—36，与没有加入氧化锌、氧化钙、氧化钇和二氧化钛的电池 No. 1—8 相比，在高温储存后具有改进的放电特性。

尤其当阳极含有 20—90%(重量)二氧化锰和 80—10%(重量)羟基氧化镍时，所制成的电池在起始阶段和储存后具有优良的放电特性。羟基氧化镍含量等于 20—80%(重量)时，储存后表现出显著改善的放电特性。

起始阶段的放电特性的改善与阳极内的羟基氧化镍的含量成比例。但是，当羟基氧化镍含量变成等于或大于 90%(重量)时，氧化锌、氧化钙、氧化钇或二氧化钛的加入量就增高，这是不合要求的。这会降低包含于由预定方法获得的阳极内的阳极活性物质的比例，因此缩短放电持续时间。

由于羟基氧化镍自放电而产生氧，使电池 No. 8 内的溶液有泄漏。

实用性

如上所述，本发明可抑制阳极内含有二氧化锰和羟基氧化镍的碱性电池的自放电反应，而且即使在储存后也可有效地保持优良的大负荷放电特性。

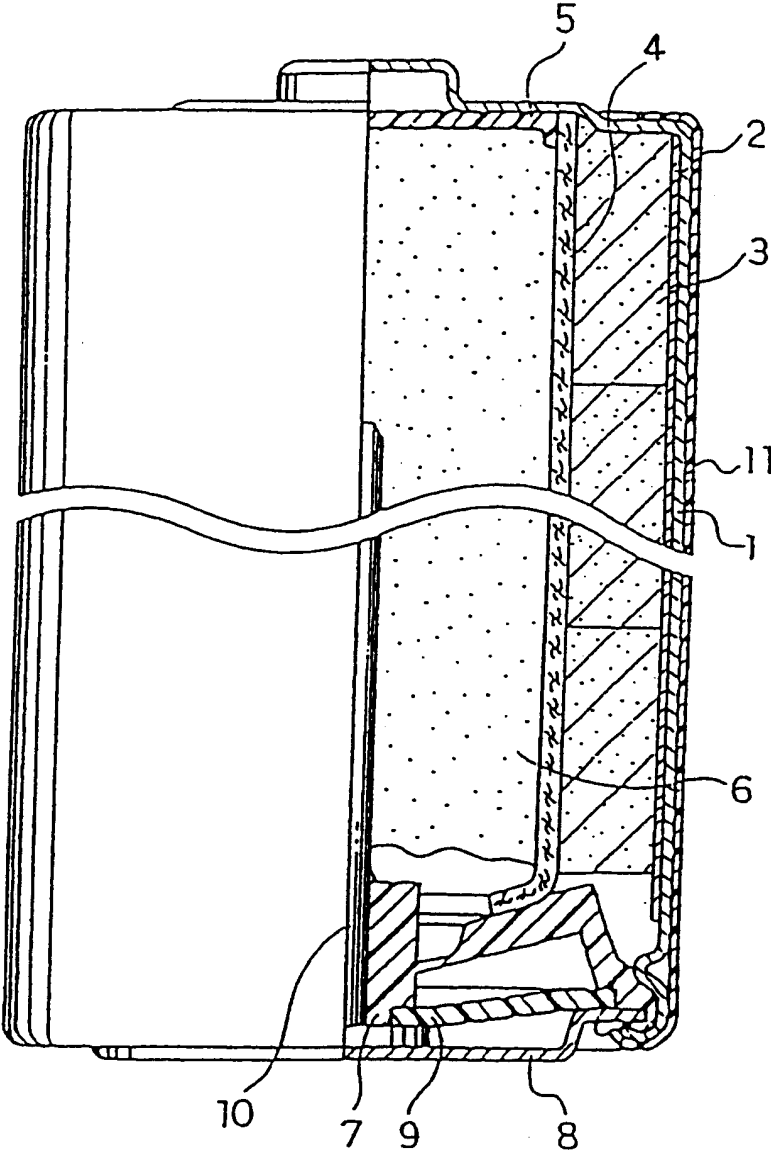


图 1