



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 44 29 273 B4** 2005.09.08

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **P 44 29 273.2**
(22) Anmeldetag: **18.08.1994**
(43) Offenlegungstag: **23.02.1995**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **08.09.2005**

(51) Int Cl.7: **H01M 4/32**
H01M 10/30

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
5-225068 19.08.1993 JP

(73) Patentinhaber:
Toshiba Battery Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

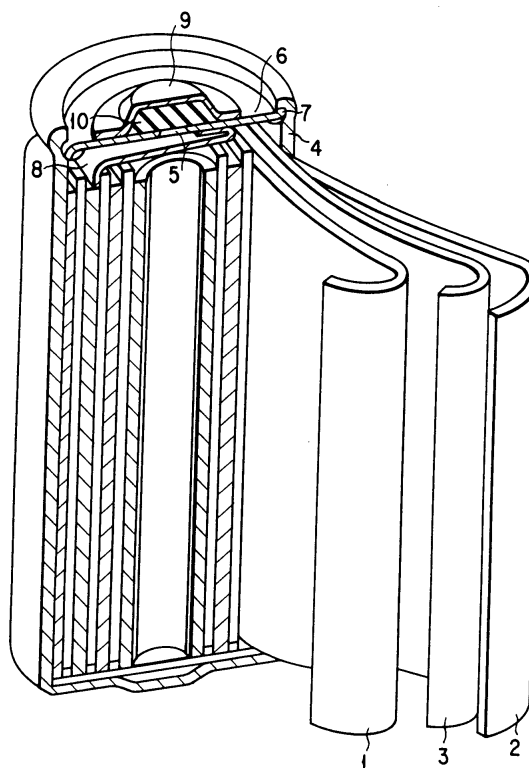
(72) Erfinder:
**Miyamoto, Kunihiko, Tokio/Tokyo, JP; Fukuju,
Takeshi, Tokio/Tokyo, JP; Sugimoto, Ken,
Tokio/Tokyo, JP**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
JP 05-2 25 971 A
JP 05-2 17 580 A

(54) Bezeichnung: **Alkali-Sekundär-Batterie**

(57) Hauptanspruch: Alkali-Sekundär-Batterie, enthaltend:

- eine positive Elektrode (2), welche in einem Gehäuse (4) angeordnet ist und eine Struktur hat, bei welcher eine Nickelhydroxid-Körner, einen elektrischen Leiter und ein Bindemittel enthaltende Paste in einen porösen Metallkörper eingefüllt ist,
- eine negative Elektrode (1), welche in dem Gehäuse (4) so angeordnet ist, dass sie der positiven Elektrode (2) gegenüberliegt mit einem sandwichartig dazwischen angeordneten Separator (3), und
- einen in dem Gehäuse (4) enthaltenen Alkali-Elektrolyten, wobei die Nickelhydroxid-Körner, die in der positiven Elektrode (2) enthalten sind, ein Gefüge aufweisen, in welchem Zink und Kobalt mit metallischem Nickel in Mengenanteilen von 1,0 bis 5,0 Gew.-% bzw. 1,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf Nickelhydroxid, copräzipitiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickelhydroxid-Körner eine Halbwertsbreite eines Peaks in einer (101)-Ebene bei der Pulver-Röntgenbeugung (2θ) von nicht weniger als $0,8^\circ$ haben oder dass die Nickelhydroxid-Körner eine durch Thermogravimetrie ermittelte, thermische Zersetzungstemperatur...



Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung betrifft eine Alkali-Sekundär-Batterie der im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Gattung. Eine solche Batterie ist bereits bekannt aus der JP 052 17 580 A. Diese Vorveröffentlichung beschreibt eine Alkalibatterie, welche mit einer pastösen, positiven Elektrode versehen ist; welche als aktives Material Nickelhydroxid-Körner enthält. Diese Nickelhydroxid-Körner enthalten Zink (Zn) und Kobalt (Co), welche jeweils in einem Mengenanteil von nicht weniger als 2 Gew.-% copräzipitiert sind.

[0002] In der positiven Pasten-Elektrode sind jedoch die Poren des porösen Metallkörpers, beispielsweise eines schwammartigen porösen Metallkörpers, in welche die Paste eingefüllt wird, größer als diejenigen von gesintertem Nickel. Dadurch wird der Abstand zwischen dem aktiven Material und einem Kollektor vergrößert, was zu einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit führt. Da die Stromdichte zunimmt, wenn die absolute Menge des aktiven Materials erhöht wird, quillt außerdem die positive Elektrode auf, insbesondere bei der Überladung (Überlastung). Infolgedessen nimmt der Ausnutzungs-Koeffizient der positiven Elektrode ab und dadurch sinkt beispielsweise der Aufladungs/Entladungs-Wirkungsgrad.

[0003] Um die große Kapazität der positiven Pasten-Elektrode ausnutzen zu können, ist es aus den oben angegebenen Gründen erforderlich, (a) die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, (b) den Quellungs-Quotienten der positiven Elektrode zu unterdrücken und (c) den Aufladungs/Entladungs-Wirkungsgrad zu erhöhen.

[0004] Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit ist sehr wichtig zur Herabsetzung des mittleren Aufladungs/Entladungs-Polarisationspotentials der positiven Elektrode während der Aufladung/Entladung einer Alkali-Sekundär-Batterie.

[0005] Die elektrische Leitfähigkeit wird verbessert durch Zugabe von metallischem Kobalt oder einer Kobaltverbindung, wie Kobaltoxid oder Kobalhydroxid.

[0006] Unter den beiden anderen Problemen ist (b) die Unterdrückung des Quellungs-Quotienten der Elektrode ein Problem insbesondere bei der Überladung (Überlastung) und (c) die Erhöhung des Aufladungs/Entladungs-Wirkungsgrades ist ein Problem insbesondere bei hohen Temperaturen. Zur Lösung des Problems (b) ist es wichtig, die Bildung von γ -Nickeloxhydroxid (γ -NiOOH) mit niedriger Dichte als einem Oxid höherer Ordnung während der Überladung (Überlastung) zu minimieren. Für die Lösung des Problems (c) ist es wichtig, die Sauerstoff-Überspannung der positiven Elektrode bei hohen Temperaturen zu erhöhen, so daß die elektrische Aufladungsenergie nicht teilweise verbraucht wird bei der Bildung von Sauerstoffgas.

[0007] Um die obengenannten Probleme (b) und (c) zu lösen, wird bei der Bildung der positiven Sinterelektrode ein Übergangsmetall oder eine Verbindung eines Übergangsmetalls zugegeben. Bekannte Beispiele für das Übergangsmetall-Element, das zugegeben werden kann, sind Cadmium (Cd) und Kobalt (Co). Bekannte Beispiele für das Verfahren der Zugabe dieses Übergangsmetallelements sind ein Verfahren zur Bildung einer festen Lösung des Übergangsmetallelements zusammen mit Nickelatomen in Nickelhydroxid-Körnern (Copräzipitations-Zugabeverfahren) und ein Verfahren, bei dem Übergangsmetall-Körner oder Körner einer Verbindung eines Übergangsmetalls (in erster Linie eines Oxids oder Hydroxids) mit Nickelhydroxid-Körnern während der Verknetung in der Pastenherstellungstufe gemischt werden (Mischungs-Zugabeverfahren). Vom Standpunkt des Umweltschutzes aus betrachtet ist jedoch neuerdings ein generelles Bewußtsein zur Verbanung gefährlicher Komponenten der Batterien akut geworden. So sind beispielsweise die Vorschriften selbst für eine sehr geringe Menge an Cadmium, das in der positiven Elektrode einer Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterie enthalten ist, strenger geworden. Es ist daher eine Nachfrage nach Cadmium-freien Batterien entstanden.

[0008] Als Verfahren, das dieser Forderung genügt, ist in der japanischen Patentanmeldungs-Kokai-Publikation Nr. 2-30 061 ein Verfahren beschrieben, bei dem Zink oder eine Zinkverbindung anstelle von Cadmium copräzipitiert und zugegeben wird, und in der japanischen Patentanmeldungs-Kokai-Publikation Nr. 3-77273 ist ein Mischungs-Zugabeverfahren dieses Typs beschrieben. Eine positive Elektrode, die nach dem zuerst genannten Zink-Copräzipitations-Zugabeverfahren hergestellte Nickelhydroxid-Körner enthält, ist wirksam in bezug auf die Herabsetzung des Quellungsquotienten. Eine positive Elektrode, die nach dem zuletzt genannten Zink-Mischungs-Zugabeverfahren hergestellte Nickelhydroxid-Körner enthält, hat jedoch keinen ausgeprägten Effekt auf die Herabsetzung des Quellungsquotienten. Außerdem ist bei der Verwendung bei hohen Temperaturen der Niedriggeschwindigkeits-Aufladungs-Wirkungsgrad der positiven Elektrode, die nach dem Zink-Co-

präzipitations-Zugabeverfahren oder nach dem Zink-Mischungs-Zugabeverfahren hergestellte Nickelhydroxid-Körner enthält, um etwa 15 bis 20 niedriger als derjenige der positiven Elektrode, die Nickelhydroxid-Körner enthält, denen eine gleiche Menge Cadmium zugesetzt worden ist. Infolgedessen wurde, obgleich eine Cadmium-freie positive Elektrode erhalten werden kann, (c) eine Erhöhung des Aufladungs/Entladungs-Wirkungsgrades, wie früher angegeben, bisher im Prinzip noch nicht erzielt, wenn die positive Elektrode einer Batterie einverleibt wird.

[0009] In der japanischen Patentanmeldungs-Kokai-Publikation Nr. 5-225 971 ist außerdem eine Alkali-Batterie beschrieben, die eine positive Elektrode aufweist, die Nickelhydroxid-Körner enthält, die 2 bis 10 Gew.-% Zn und 0,5 bis 15 Gew.-% Co enthalten. In diesen Alkali-Batterien ist jedoch der Ausnutzungs-Koeffizient (der Aufladungs/Entladungs-Wirkungsgrad) der positiven Elektrode nicht notwendigerweise zufriedenstellend verbessert und zu einem verhältnismäßig frühen Zeitpunkt tritt bereits eine Cyclus-Verschlechterung ein.

Aufgabenstellung

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Alkali-Sekundär-Batterie zu schaffen, die eine Cadmium-freie positive Elektrode enthält, deren Quellungsquotient unterdrückt ist und deren Ausnutzungs-koeffizient verbessert ist und die eine verbesserte Cyclus-Charakteristik und einen verbesserten Aufladungs-Wirkungsgrad bei der Verwendung bei hohen Temperaturen hat.

[0011] Diese Aufgabe wird gelöst durch den Gegenstand des Anspruchs 1. Bevorzugte Ausführungsformen und vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0012] Weitere Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor bzw. ergeben sich in offensichtlicher Weise aus der Beschreibung oder können bei der praktischen Anwendung der Erfindung ermittelt werden.

[0013] Die beiliegenden Zeichnungen, die einen wesentlichen Bestandteil der Beschreibung bilden, erläutern die derzeit bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung und sie dienen zusammen mit der vorstehend angegebenen allgemeinen Beschreibung und der nachstehend angegebenen detaillierten Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erläuterung der Prinzipien der Erfindung. Es zeigen:

[0014] [Fig. 1](#) eine teilweise auseinandergezogene perspektivische Ansicht einer erfindungsgemäßen Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterie;

[0015] [Fig. 2](#) ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Anzahl der Cyclen und dem Ausnutzungs-Koeffizienten jeder der erfindungsgemäßen Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien des Beispiels 1 darstellt;

[0016] [Fig. 3](#) ein Diagramm, das die Beziehung zwischen dem Typ der erfindungsgemäßen Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner des Beispiels 1 und dem Quellungsquotienten jeder der diese Nickelhydroxid-Körner als aktive Materialien enthaltenden positiven Elektroden darstellt;

[0017] [Fig. 4](#) ein Diagramm, das den Aufladungswirkungsgrad jeder der erfindungsgemäßen Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien des Beispiels 2 zeigt;

[0018] [Fig. 5](#) ein Diagramm, welches den Aufquellungsquotienten jeder der erfindungsgemäßen, Nickelhydroxid-Körner des Beispiels 2 als aktive Materialien enthaltenden positiven Elektroden zeigt;

[0019] [Fig. 6](#) eine graphische Darstellung, die ein Beispiel für ein Röntgen-Pulver-Beugungsdiagramm zeigt;

[0020] [Fig. 7](#) eine graphische Darstellung, die ein Beispiel für ein thermogravimetrisches Diagramm zeigt;

[0021] [Fig. 8](#) ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Anzahl der Cyclen und dem Ausnutzungs-Koeffizienten jeder der erfindungsgemäßen Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien des Beispiels 3 erläutert; und

[0022] [Fig. 9](#) ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Anzahl der Cyclen und dem Ausnutzungs-Koeffizienten jeder der erfindungsgemäßen Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien des Beispiels 4 erläutert.

[0023] Eine erfindungsgemäße Alkali-Sekundär-Batterie wird nachstehend unter Bezugnahme auf die [Fig. 1](#) näher beschrieben.

[0024] In der [Fig. 1](#) ist eine negative Elektrode **1** spiralförmig um eine gegenüberliegende positive Elektrode **2** herumgewickelt mit einem dazwischen angeordneten Separator **3** und die gesamte Anordnung befindet sich in einem zylindrischen Behälter **4** mit einem geschlossenen Ende. In dem Gehäuse **4** ist außerdem ein Alkali-Elektrolyt enthalten. Eine kreisförmige Verschlußplatte (Versiegelungsplatte) **6** mit einem Loch **5** in ihrem Zentrum ist auf der oberen Öffnung des Gehäuses **4** angeordnet. Eine ringförmige Isolatorichtung **7** ist zwischen dem Umfangsrand der Verschlußplatte **6** und der inneren Oberfläche der oberen Öffnung des Gehäuses **4** angeordnet. Die Verschlußplatte **6** ist luftdicht mittels der Dichtung **7** an dem Gehäuse **4** befestigt durch Abdichtung der oberen Öffnung in der Weise, daß der Durchmesser der Öffnung nach innen vermindert wird. Ein Ende eines positiven Leitungsanschlusses **8** steht mit der positiven Elektrode **2** in Verbindung und sein anderes Ende steht mit der unteren Oberfläche der Verschlußplatte **6** in Verbindung. Ein hutförmiger positiver Pol **9** ist auf der Oberseite der Abschlußplatte **4** so befestigt, daß er das Loch **5** bedeckt. Ein Gummi-Sicherheitsventil **10** ist in einem von der Verschlußplatte **4** und dem positiven Pol **9** umgebenen Raum so angeordnet, daß es das Loch **5** verschließt.

[0025] Einzelheiten der negativen Elektrode **1**, der positiven Elektrode **2**, des Separators **3** und des Alkali-Elektrolyten werden nachstehend beschrieben.

1. Negative Elektrode 1

[0026] Die negative Elektrode **1** ist beispielsweise eine Wasserstoff absorbierende negative Legierungs-Elektrode, die Körner aus einer Wasserstoff absorbierenden Legierung enthält, die Wasserstoff absorbieren und freisetzen. Eine negative Elektrode dieser Art hat eine Struktur, bei der eine Depolarisationsmischung für eine die Wasserstoff absorbierenden Körner, einen elektrischen Leiter und ein Bindemittel enthaltende Zelle an einem elektrisch leitenden Kernelement als Kollektor fixiert ist.

[0027] Beispiele für die Wasserstoff absorbierende Legierung, die in der Depolarisationsmischung für die Zelle der negativen Elektrode **1** verwendet werden soll, sind LaNi_5 ; MnNi_5 (Mm steht für ein Mischmetall); LmNi_5 (Lm steht für mindestens ein Element, ausgewählt aus den Elementen der Seltenen Erden einschließlich La); eine Multielement-Legierung, in der ein Teil des Ni in einer der obengenannten Legierungen ersetzt ist durch ein Element, wie Al, Mn, Co, Ti, Cu, Zn, Zr, Cr oder B; eine Legierung auf TiNi-Basis; und eine Legierung auf Ti-Fe-Basis. Bevorzugt ist insbesondere eine Wasserstoff absorbierende Legierung mit einer Zusammensetzung der Formel $\text{LmNi}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$ (worin der Gesamtwert der Atomverhältnisse w, x, y und z beträgt $5,00 \leq w + x + y + z \leq 5,50$), da die Aufladungs/Entladungs-Cyclus-Lebensdauer verbessert werden kann durch eine abschreckende Korngrößen-Verminderung, die auftritt, wenn der Aufladungs/Entladungs-Cyclus fortschreitet. Unter den Wasserstoff absorbierenden Legierungen der Formel $\text{LmNi}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$ sind drei Wasserstoff absorbierende Legierungen mit den nachstehend angegebenen Zusammensetzungen besonders bevorzugt: eine Wasserstoff absorbierende Legierung, dargestellt durch die Formel $\text{LmNi}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$ (worin Lm steht für mindestens ein Element, ausgewählt aus den Elementen der Seltenen Erden einschließlich La, wobei die Werte für die Atomverhältnisse w, x, y und z betragen $4,09 \leq w \leq 4,50$; $0,38 \leq x < 0,41$; $0,28 \leq y < 0,31$; und $0,28 \leq z < 0,31$ und der Gesamtwert der Atomverhältnisse w, x, y und z beträgt $5,10 \leq w + x + y + z \leq 5,50$); eine Wasserstoff absorbierende Legierung der Formel $\text{LmNi}_w\text{-Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$ (worin Lm steht für mindestens ein Element, ausgewählt aus den Elementen der Seltenen Erden einschließlich La, wobei die Werte für die Atomverhältnisse w, x, y und z betragen $4,09 \leq w \leq 4,50$; $0,41 \leq x \leq 0,50$; $0,28 \leq y < 0,31$ und $0,28 \leq z < 0,31$, wobei der Gesamtwert der Atomverhältnisse w, x, y und z $5,10 \leq w + x + y + z \leq 5,50$ beträgt); eine Wasserstoff absorbierende Legierung der Formel $\text{LmNi}_w\text{-Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$ (worin Lm steht für mindestens ein Element, ausgewählt aus den Elementen der Seltenen Erden einschließlich La, wobei die Werte für die Atomverhältnisse w, x, y und z betragen $4,09 \leq w \leq 4,50$; $0,38 \leq x < 0,41$; $0,28 \leq y < 0,31$ und $0,31 \leq z \leq 0,50$, wobei der Gesamtwert der Atomverhältnisse w, x, y und z beträgt $5,10 \leq w + x + y + z \leq 5,50$).

[0028] Beispiele für den elektrischen Leiter sind Ruß und Graphit. Vorzugsweise wird dieser elektrische Leiter in einer Menge innerhalb des Bereiches zwischen 0,1 und 4 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Wasserstoff absorbierenden Legierungspulvers, zugemischt.

[0029] Beispiele für das Bindemittel sind ein Polyacrylat, wie Natriumpolyacrylat und Kaliumpolyacrylat, ein Harz auf Fluor-Basis, wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und Carboxymethylcellulose (CMC). Vorzugsweise wird dieses Bindemittel in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Wasserstoff absorbierenden Legierung, zugemischt.

[0030] Beispiele für das elektrisch leitende Kernelement sind eine zweidimensionale Struktur, beispielsweise ein Lochmetall, ein expandiertes Metall (Streckmetall) und ein Metallgitter sowie eine dreidimensionale Struk-

tur, beispielsweise ein geschäumtes Metall und ein Metallfaser-Sinter-Netzwerk.

2. Positive Elektrode 2

[0031] Die positive Elektrode 2 hat eine Struktur, bei der eine Nickelhydroxid-Körner, einen elektrischen Leiter und ein Bindemittel enthaltende Paste in einen porösen Metallkörper eingefüllt ist. Die positive Elektrode 2 mit dieser Struktur wird hergestellt durch Herstellung einer Paste durch Verknüten der Nickelhydroxid-Körner und des elektrischen Leiters zusammen mit dem Bindemittel in Gegenwart von Wasser, Einfüllen und Trocknen dieser Paste in dem porösen Metallkörper und erforderlichenfalls Walzenpressen des resultierenden Materials.

[0032] Eine Form der obengenannten Nickelhydroxid-Körner hat eine Struktur, bei der Zink und Kobalt mit metallischem Nickel copräzipitiert sind in Mengenanteilen von 1,0 bis 5,0 Gew.-% bzw. 1,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf Nickelhydroxid, welche die Eigenschaft hat, daß die Halbwertsbreite eines Peaks in einer (101)-Ebene, gemessen durch Pulver-Röntgen-Beugung (2θ), $0,8^\circ$ oder mehr beträgt.

[0033] Die obengenannte Copräzipitation bedeutet, daß vorgegebene Mengen an Zink und Kobalt in metallischem Nickel, d.h. in Ni von Nickelhydroxid (OH-Ni-OH) gelöst werden unter Bildung einer festen Nickel-Zink-Kobalt-Lösung.

[0034] Die Mengenanteile (Mengenverhältnisse) an Zink und Kobalt, die copräzipitiert werden sollen mit dem metallischen Nickel, das in den Nickelhydroxid-Körnern enthalten ist, sind aus den nachstehend angegebenen Gründen beschränkt. Das heißt, wenn der Copräzipitationsanteil an Zink weniger als 1 Gew.-% beträgt, ist der Effekt in bezug auf die Unterdrückung des Quellungsquotienten der positiven Elektrode, welche die Nickelhydroxid-Körner enthält, unbefriedigend. Wenn der Copräzipitations-Mengenanteil an Zink 5,0 Gew.-% übersteigt, nimmt die Menge an Nickelhydroxid als aktivem Material der positiven Elektrode ab, was zu einer Abnahme der Kapazität führt. Ein besonders bevorzugter Mengenanteil an Zink, der mit metallischem Nickel copräzipitiert werden soll, beträgt 1,0 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf Nickelhydroxid. Wenn der Copräzipitations-Mengenanteil an Kobalt weniger als 1,5 Gew.-% beträgt, ist es unmöglich, den Aufladungs/Entladungs-Wirkungsgrad der Alkali-Sekundär-Batterie, welche die positive Elektrode aufweist, welche die obengenannten Nickelhydroxid-Körner enthält, in befriedigender Weise zu verbessern. Wenn der Copräzipitations-Mengenanteil an Kobalt mehr als 5,0 Gew.-% beträgt, nimmt die Menge an Nickelhydroxid als aktivem Material der positiven Elektrode ab, was zu einer Abnahme der Kapazität führt.

[0035] Die Halbwertsbreite eines Peaks in einer (101)-Ebene der Nickelhydroxid-Körner, gemessen durch Pulver-Röntgen-Beugung (2θ) ist aus den nachstehend angegebenen Gründen begrenzt. Das heißt, in einer Sekundär-Batterie, die eine positive Elektrode aufweist, die Nickelhydroxid-Körner enthält, deren Halbwertsbreite weniger als $0,8^\circ$ beträgt, nimmt der Ausnutzungs-Koeffizient des Nickelhydroxids ab mit steigender Anzahl der Cyclen. Die Halbwertsbreite eines Peaks in einer (101)-Ebene der Nickelhydroxid-Körner, gemessen durch Pulver-Röntgen-Beugung (2θ), beträgt besonders bevorzugt $0,9$ bis $1,1^\circ$.

[0036] Die Nickelhydroxid-Körner in der obengenannten Form haben vorzugsweise eine mittlere Korngröße von 5 bis 30 μm und eine Klopfdichte von 1,8 g/cm^3 oder mehr.

[0037] Die Nickelhydroxid-Körner in der obengenannten Form haben vorzugsweise eine spezifische Oberflächengröße von 8 bis 25 m^2/g .

[0038] Die Nickelhydroxid-Körner in der obengenannten Form haben vorzugsweise eine kugelförmige Gestalt oder eine nahezu kugelförmige Gestalt.

[0039] Die Nickelhydroxid-Körner werden beispielsweise nach dem folgenden Verfahren hergestellt.

[0040] Metallisches Nickel, metallisches Zink und metallisches Kobalt werden in einer wäßrigen Schwefelsäurelösung gelöst, wodurch ein Nickelkomplexion, ein Zinkkomplexion und ein Kobaltkomplexion gebildet werden. Danach wird die resultierende Lösung in eine wäßrige Natriumhydroxidlösung eingetropft, um die Nickelhydroxid-Körner wachsen zu lassen, in denen Zink und Kobalt mit metallischem Nickel copräzipitiert werden. Das heißt, die Nickelhydroxid-Körner weisen eine feste Nickel-Zink-Kobalt-Lösung auf, in der Zink und Kobalt in dem metallischen Nickel gelöst sind. Bei diesem Neutralisationsverfahren ist es möglich, allmählich eine Keimbildung und ein Wachsen der Kristalle aus Nickelhydroxid zu erzeugen durch Eintropfen der die obengenannten Komplexionen enthaltenden Lösung in die wäßrige Natriumhydroxidlösung, während die Komplexionenlösung konvektiert (umgewälzt) wird. Dadurch ist es möglich, Nickelhydroxid-Körner mit einer kugelförmigen

gen oder nahezu kugelförmigen Gestalt und einer hohen Dichte, d.h. solche, die nicht viele Poren aufweisen, zu erhalten. Außerdem kann die Größe der Nickelhydroxid-Kristalle, in denen Zink und Kobalt copräzipitiert sind, erhöht werden durch Einstellung der Temperatur und des pH-Wertes, wenn die Komplexionen von Nickel, Zink und Kobalt in der wäßrigen Schwefelsäurelösung mit der wäßrigen Natriumhydroxidlösung neutralisiert werden. Insbesondere können große Nickelhydroxid-Kristalle gebildet werden durch Einstellung der Temperatur auf einen Wert in der Nähe der Umwandlungstemperatur (in diesem Falle 40°C) und Einstellung des pH-Wertes auf einen Wert in einem schwach basischen Bereich, zur Einstellung eines metastabilen Bereiches (von beispielsweise pH 11), der so nahe wie möglich an dem Neutralisationspunkt ist. Es sei darauf hingewiesen, daß zur Bildung von kleinen Nickelhydroxid-Kristallen die Reaktion lediglich gestoppt zu werden braucht, bevor große Kristalle zu wachsen beginnen.

[0041] Eine andere Form der Nickelhydroxid-Körner hat eine Struktur, bei der Zink und Kobalt mit metallischem Nickel in einem Mengenanteil von jeweils 1,0 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise in Mengenanteilen von 1,0 bis 4,0 Gew.-% bzw. 1,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf Nickelhydroxid, copräzipitiert werden, und diese hat die Eigenschaft, daß die thermische Zersetzungstemperatur, gemessen durch Thermogravimetrie, 270°C oder weniger beträgt. Die thermische Zersetzung bedeutet, daß Nickelhydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) zu NiO und H_2O zersetzt wird.

[0042] Die thermische Zersetzungstemperatur der Nickelhydroxid-Körner, gemessen durch Thermogravimetrie, ist aus den nachstehend angegebenen Gründen beschränkt. Wenn die thermische Zersetzungstemperatur der Nickelhydroxid-Körner über 270°C liegt, stört diese die Diffusion der Protonen während der Aufladung/Entladung einer Sekundär-Batterie, die eine positive Elektrode aufweist, welche die Nickelhydroxid-Körner enthält, was zu einem geringeren Ausnutzungs-Koeffizienten der positiven Elektrode führt. Es sei darauf hingewiesen, daß der untere Grenzwert der thermischen Zersetzungstemperatur der Nickelhydroxid-Körner vorzugsweise 200°C beträgt für die Unterdrückung der Quellung der positiven Elektrode.

[0043] Die Nickelhydroxid-Körner in der obengenannten Form haben vorzugsweise eine mittlere Korngröße von 5 bis 30 μm und eine Klopfdichte von 1,8 g/cm^3 oder mehr.

[0044] Die Nickelhydroxid-Körner in der obengenannten Form haben vorzugsweise eine spezifische Oberflächengröße von 8 bis 25 m^2/g .

[0045] Die Nickelhydroxid-Körner in der obengenannten Form haben vorzugsweise eine kugelförmige Gestalt oder nahezu kugelförmige Gestalt.

[0046] Beispiele für den elektrischen Leiter, welcher der Paste für die positive Elektrode **2** zugemischt werden soll, sind metallisches Kobalt und eine Kobaltverbindung, wie Kobalthydroxid und Kobaltmonoxid. Es sei darauf hingewiesen, daß dieses metallische Kobalt oder diese Kobaltverbindung mit dem metallischen Nickel in Nickelhydroxid nicht copräzipitiert wird, sondern einfach damit gemischt wird. Die Zumischungsmenge des elektrischen Leiters liegt zweckmäßig in dem Bereich von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Nickelhydroxid-Körner.

[0047] Beispiele für das Bindemittel, das der Paste für die positive Elektrode **2** zugemischt werden soll, sind Carboxymethylcellulose, ein Polyacrylat und ein Harz auf Fluorbasis (z.B. Polytetrafluorethylen). Die Zumischungsmenge für das Bindemittel liegt zweckmäßig in dem Bereich zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Nickelhydroxid-Körner.

[0048] Beispiele für den porösen Metallkörper sind ein schwammförmiger poröser Metallkörper und ein plattierter, filzartiger, poröser Körper.

3. Separator **3**

[0049] Beispiele für den Separator **3** sind ein nicht-gewebtes Gewebe (Faservlies) aus Polypropylen, ein nicht-gewebtes Gewebe (Faservlies) aus Nylon, und ein nicht-gewebtes Gewebe (Faservlies) aus Polypropylenfasern und Nylonfasern. Als Separator **3** geeignet ist insbesondere ein nicht-gewebtes Gewebe aus Polypropylen, dessen Oberfläche behandelt worden ist, um sie hydrophil zu machen. Die Dicke des Separators **3** beträgt vorzugsweise 100 bis 200 μm .

4. Alkali-Elektrolyt

[0050] Beispiele für den Alkali-Elektrolyten sind eine gemischte Lösung aus Natriumhydroxid (NaOH) und Lithiumhydroxid (LiOH), eine gemischte Lösung aus Kaliumhydroxid (KOH) und LiOH und eine gemischte Lösung aus NaOH, KOH und LiOH.

[0051] In der weiter oben beschriebenen [Fig. 1](#) ist der Separator **3** zwischen der negativen Elektrode **1** und der positiven Elektrode **2** angeordnet und die resultierende Struktur ist spiralförmig aufgewickelt und angeordnet in dem zylindrischen Gehäuse **4** mit geschlossenem Ende. Es ist aber auch möglich, Separatoren jeweils zwischen eine Vielzahl von negativen Elektroden und eine Vielzahl von positiven Elektroden einzusetzen (anzuordnen) und die resultierende Schicht-Struktur in einem zylindrischen Gehäuse mit geschlossenem Ende anzuordnen.

[0052] Die erfindungsgemäße Alkali-Sekundär-Batterie enthält eine positive Elektrode mit einer Anordnung, in der ein poröser Metallkörper mit einer Paste gefüllt ist, die Nickelhydroxid-Körner, einen elektrischen Leiter und ein Bindemittel enthält. Die Nickelhydroxid-Körner haben eine Struktur, in der Zink und Kobalt mit metallischem Nickel in Mengenanteilen von 1,0 bis 5,0 Gew.-% bzw. 1,5 bis 5,0 Gew.-% copräzipitiert sind, bezogen auf Nickelhydroxid, und die eine Halbwertsbreite eines Peaks in einer (101)-Ebene, gemessen durch Pulver-Röntgenbeugung (2θ), von $0,8^\circ$ oder mehr hat. Alternativ haben die Nickelhydroxid-Körner eine Struktur, in der Zink und Kobalt mit metallischem Nickel in Mengenanteilen ähnlich wie vorstehend angegeben copräzipitiert sind und die eine thermische Zersetzungstemperatur, gemessen durch Thermogravimetrie, von 270°C oder darunter aufweisen. Das heißt, die erfindungsgemäße Alkali-Sekundär-Batterie enthält eine cadmiumfreie positive Elektrode. Da der Quellungsquotient der positiven Elektrode in dieser Alkali-Sekundär-Batterie unterdrückt wird, weist die Batterie eine verbesserte Cyclus-Charakteristik und einen verbesserten Aufladungswirkungsgrad bei hohen Temperaturen auf.

[0053] Dieser Effekt der Unterdrückung des Quellungsquotienten der positiven Elektrode in der obengenannten Anordnung wird nachstehend beschrieben.

[0054] Der Mechanismus der Quellung der positiven Elektrode ist, wie angenommen wird, folgender: ein Nickelhydroxid-Korn hat eine Kristall-Schichtstruktur wie Cadmiumjodid. Protonen und Kationen treten in diese Schichten ein oder treten aus diesen aus, wobei jedesmal, wenn eine Aufladung oder Entladung durchgeführt wird, eine Dehnung (Verformung) hervorgerufen wird und dadurch werden die Zwischenräume zwischen den Schichten erweitert. Diese Kristallstruktur wandelt sich um in γ -Nickeloxyhydroxid ($\gamma\text{-NiOOH}$) insbesondere bei der Überladung (Überlastung).

[0055] Die Nickelhydroxid-Körner, in denen vorgegebene Mengen an Zink und Kobalt mit metallischem Nickel copräzipitiert sind, können die Bindungskraft zwischen den Schichten verbessern unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung eines glatten Eintritts und Austritts von Protonen. Es wird angenommen, daß als Folge davon der Quellungsquotient der positiven Elektrode unterdrückt wird, ohne seinen Ausnutzungskoeffizienten zu verringern. Es gibt bisher keine Methode, mit der es möglich ist, diese Zwischenschicht-Bindekraft (Bindungsenergie) selbst direkt zu messen, es ist jedoch möglich, die Kraft durch thermische Analyse qualitativ zu bestimmen.

[0056] Eine positive Elektrode, die Nickelhydroxid-Körner enthält, in denen Zink und Kobalt mit metallischem Nickel copräzipitiert sind und die eine thermische Zersetzungstemperatur von 270°C oder darunter bei der Thermogravimetrie unter anderen thermischen Analyseverfahren aufweist, weist einen besseren Quellungsquotienten-Unterdrückungseffekt auf.

[0057] Der Effekt der Erhöhung des Aufladungswirkungsgrades der positiven Elektrode in der obengenannten Anordnung bei hohen Temperaturen wird nachstehend beschrieben.

[0058] Nickelhydroxid-Körner, in denen verschiedene Typen von Übergangsmetallen mit metallischem Nickel copräzipitiert sind, erhöhen in vielen Fällen die Sauerstoff-Überspannung bei der Aufladung. Unter der Sauerstoff-Überspannung ist normalerweise eine Potentialdifferenz zu verstehen, bei der zwei Reaktionen, dargestellt durch die beiden folgenden Reaktionsgleichungen (1) und (2) ablaufen:



[0059] Zur Erhöhung des Aufladungswirkungsgrades, wenn die Aufladung mit einer Geschwindigkeit und einer Tiefe (Sättigung) durchgeführt wird, die konstant gehalten werden, ist es nur erforderlich, die elektrische Aufladungsenergie in einer möglichst großen Menge bei der durch die obige Gleichung (1) dargestellten Reaktion, d.h. bei der Reaktion zur Bildung von Nickeloxyhydroxid, zu verbrauchen, um das Reaktionspotential in der Gleichung (1) zu minimieren und das Reaktionspotential in der Gleichung (2) zu maximieren. Das heißt mit anderen Worten, die Sauerstoff-Überspannung braucht nur erhöht zu werden.

[0060] Die Nickelhydroxid-Körner, in denen vorgegebene Mengen an Zink und Kobalt mit metallischem Nickel copräzipitiert sind, die als aktives Material der erfindungsgemäßen positiven Elektrode verwendet werden sollen, weisen eine hohe Sauerstoff-Überspannung auf, die nahezu gleich derjenigen von Nickelhydroxid-Körnern ist, in denen Kobalt und Cadmium copräzipitiert sind. Deshalb kann eine Alkali-Sekundär-Batterie mit einem verbesserten Aufladungs-Wirkungsgrad hergestellt werden.

[0061] Außerdem können die Nickelhydroxid-Körner, in denen vorgegebene Mengen an Zink und Kobalt mit metallischem Nickel copräzipitiert sind und die eine Kristall-Dehnung (Verformung) und eine vorgegebene Korngröße, Klopfdichte oder spezifische Oberflächengröße haben, das Reaktionspotential der oben erläuterten Gleichung (1) (oder dasjenige der Reaktion in umgekehrter Richtung) in bezug auf die Erhöhung des Aufladungs-Wirkungsgrades, verringern, so daß die Reaktion leicht auftreten kann. Infolgedessen hat eine Alkali-Sekundär-Batterie, welche eine positive Elektrode aufweist, welche die Nickelhydroxid-Körner enthält, einen hohen Ausnutzungs-Koeffizienten (Aufladungs/Entladungs-Wirkungsgrad).

[0062] Insbesondere wird allgemein angenommen, daß ein Aufladungs/Entladungs-Prozeß, der in einer positiven Elektrode abläuft, in zwei Prozesse unterteilt werden kann: einen Prozeß, bei dem Protonen (H^+) zwischen den inneren Schichten der Nickelhydroxid-Körner diffundieren; und einen Prozeß, in dem diese Protonen mit Elektronen (e^-) elektrisch neutralisiert werden, die aus einem äußeren Stromkreis über einen porösen Metallkörper und einen elektrischen Leiter eintreten.

[0063] Damit die inneren Protonen der Nickelhydroxid-Körner in dem zuerst genannten Prozeß glatt diffundieren, ist es erforderlich, die Kristalldehnung (verformung) der Körner bis zu einem gewissen Grade zu erhöhen. Als Maß zur Bestimmung der Kristallverformung kann die Halbwertsbreite eines Peaks in einer (101)-Ebene bei der Pulver-Röntgenbeugung (2θ) verwendet werden. Es ist natürlich möglich, eine Halbwertsbreite in einer (001)-Ebene oder in einer (100)-Ebene sowie in einer (101)-Ebene als Maß für die Kristallverformung zu verwenden. Je größer die Peak-Halbwertsbreite ist, um so stärker ist der Kristall verformt (gedehnt). Außerdem ist die Bindungsenergie (O-H, Ni-O) von Nickelhydroxid in einem Korn, dessen Kristall verformt ist, im allgemeinen niedrig. Dadurch ist es möglich, die Bindungsenergie (thermische Zersetzungsenergie) von Nickelhydroxid, die durch die obengenannte Thermogravimetrie erhalten wird, als Maß für die Kristallverformung zu verwenden. Deshalb erlauben die Verwendung von Nickelhydroxid-Körnern mit einer Peak-Halbwertsbreite von $0,8^\circ$ oder mehr und die Verwendung von Nickelhydroxid-Körnern mit einer thermischen Zersetzungstemperatur, gemessen durch Thermogravimetrie, von $270^\circ C$ oder weniger eine glatte Diffusion der inneren Protonen und dies ergibt eine Sekundärbatterie, die in bezug auf den Aufladungs/Entladungs-Wirkungsgrad weiter verbessert ist.

[0064] Wie bereits oben erläutert, trägt die elektrische Leitfähigkeit der positiven Elektrode zu dem zuletzt genannten Prozeß der Neutralisation von Protonen (H^+) mit Elektronen (e^-) bei. Dieser Beitrag wird unterteilt in physikalische Faktoren, beispielsweise die Mischungs-Dispergierbarkeit der Nickelhydroxid-Körner und der elektrischen Leiter-Körner bei der Herstellung einer Paste und den Abstand zu einer Kollektor-Masse aus einem porösen Metallkörper, der mit diesen Körnern gefüllt ist, sowie chemische Faktoren, beispielsweise die Reaktionsfläche der Oberfläche eines Nickelhydroxid-Korns.

[0065] Wenn spezielle Materialien als poröser Metallkörper und als elektrischer Leiter ausgewählt werden, beziehen sich die physikalischen Faktoren auf die Korngröße und die Klopff- bzw. Sinterdichte der Nickelhydroxid-Körner und die chemischen Faktoren beziehen sich auf die spezifische Oberflächengröße von Nickelhydroxid-Körnern. Deshalb kann der Ausnutzungskoeffizient erhöht werden durch Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und der Reaktionsfähigkeit durch Verwendung von Nickelhydroxid-Körnern mit einer mittleren Korngröße von 5 bis $30\text{ }\mu m$, mit einer Klopfdichte von $1,8\text{ g/cm}^3$ oder mehr und einer spezifischen Oberflächengröße von 8 bis $25\text{ m}^2/\text{g}$.

[0066] Ferner kann die Paste gleichmäßig in den porösen Metallkörper eingefüllt werden durch Verwendung von Nickelhydroxid-Körnern mit einer kugelförmigen Gestalt oder einer Gestalt, die nahezu kugelförmig ist. Dadurch ist es möglich, Kapazitätsschwankungen zwischen den Batterien und Konzentrationsschwankungen der

Ströme während der Aufladung/Entladung zu eliminieren.

[0067] Wie bereits oben angegeben, können Nickelhydroxid-Körner mit einer kugelförmigen Gestalt oder mit einer nahezu kugelförmigen Gestalt erhalten werden, indem man in dem Verfahren zur Neutralisation eines Schwefelsäure-Komplexions von Nickel mit Natriumhydroxid für eine Konvektion sorgt. Eine Paste, die Nickelhydroxid-Körner mit dieser Gestalt enthält, kann gleichmäßig in den porösen Metallkörper eingefüllt werden und dadurch können Kapazitätsschwankungen zwischen Batterien eliminiert werden. Da die Nickelhydroxid-Körner, die in der in den porösen Metallkörper eingefüllten Paste enthalten sind, kugelförmig sind, kann außerdem die Entstehung einer unterschiedlichen Stromdichte während der Aufladung/Entladung verhindert werden. Infolgedessen kann eine Konzentration der Ströme vermieden werden und dadurch wird die Cycus-Lebensdauer verbessert.

[0068] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von bevorzugten Beispielen näher beschrieben.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0069] Metallisches Nickel (Ni), metallisches Zink (Zn) und metallisches Kobalt (Co) wurden in einer wässrigen Schwefelsäurelösung gelöst zur Herstellung von sechs Typen von Lösungen, in denen ein Nickelkomplexion, ein Zinkkomplexion und ein Kobaltkomplexion gebildet wurden. Danach wurden diese Lösungen in eine wässrige Natriumhydroxid-Lösung eingetropft, wobei man sechs Typen von Nickelhydroxid-Körnern erhielt, in denen Kobalt und Zink mit metallischem Nickel copräzipitiert worden waren. Bei diesem Neutralisationsverfahren wurde ein allmähliches Wachstum der Nickelhydroxid-Kristalle bewirkt, indem man für eine Konvektion in der wässrigen Natriumhydroxid-Lösung sorgte und die Temperatur und der pH-Wert wurden kontrolliert.

[0070] Die resultierenden sechs Typen von Nickelhydroxid-Körnern waren kugelförmig und wiesen eine hohe Dichte mit wenigen Poren auf. Die mittlere Korngröße, die Klopfdichte und die spezifische Oberflächengröße jedes der sechs Typen von Nickelhydroxid-Körnern sind in der weiter unten folgenden Tabelle I angegeben.

[0071] Die mittlere Korngröße wurde erhalten aus 50% der angereicherten Korngrößenverteilung der Nickelhydroxid-Körner, gemessen nach einem Laser-Verfahren. Die Klopfdichte wurde bestimmt durch Einfüllen der Nickelhydroxid-Körner in einen Behälter (Volumen 20 cm³), d.h. in einen SEISHIN TAPDENSER KYT 3000 (Handelsname), erhältlich von der Firma SEISHIN Co. Ltd., und 200 maliges Klopfen. Die spezifische Oberflächengröße wurde bestimmt nach einem Stickstoff-BET-Adsorptionsverfahren.

[0072] Die resultierenden Nickelhydroxid-Körner jedes Typs wurden auch unter Anwendung eines Pulver-Röntgen-Beugungsverfahrens analysiert. Bei den Körnern jedes Typs traten keine spezifischen Peaks für Zink und Kobalt auf. Außerdem wurden die Nickelhydroxid-Körner jedes Typs in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung wurde unter Anwendung eines Atomabsorptionsverfahrens analysiert, um Zink und Kobalt zu bestimmen. Zink und Kobalt lagen in einem Mengenanteil von jeweils 2 Gew.-%, bezogen auf Nickelhydroxid, vor. Diese Analysen zeigten, daß in die Nickelhydroxid-Körner Zn und Co eingeführt worden waren und gelöst waren in dem Ni-Teil des Nickelhydroxids (OH-Ni-OH) in einem Mengenanteil von jeweils 2 Gew.-%, bezogen auf das Nickelhydroxid.

[0073] Außerdem wurde eine Halbwertsbreite eines Beugungspeaks in der Nähe von 38,7° entsprechend einer (101)-Ebene bei der Pulver-Röntgen-Beugung (2 θ) für jeden Typ der Nickelhydroxid-Körner gemessen unter Verwendung eines Pulver-Röntgen-Beugungs-Analysators (XD-3A (Handelsname), hergestellt von der Firma Shimadzu Corp., die Röhre war Cu.K α). Infolgedessen betrugen die Halbwertsbreiten aller sechs Typen von Nickelhydroxid-Körnern 0,95°. Wenn die Formen der Nickelhydroxid-Körner unter Verwendung eines Elektronenmikroskops betrachtet wurden, wurde außerdem festgestellt, daß alle diese Körner kugelförmig waren.

Tabelle I

Typ der Nickelhydroxid-Körner	mittlere Korngröße (μm)	Klopf-dichte (g/cm^3)	spezifische Oberflächen-größe (m^2/g)
A	1.3	1.6	28.3
B	5.2	1.9	25.0
C	10.3	2.3	18.0
D	20.3	2.0	16.2
E	30.0	1.8	8.3
F	50.0	1.3	7.6

[0074] Danach wurden 10 Gew.-Teile Kobaltmonoxid zu jeweils 100 Gew.-Teilen jedes der sechs Typen von Nickelhydroxid-Körnern mit copräzipitiertem Zink-Kobalt zugegeben und die resultierenden Körner wurden mit Carboxymethylcellulose (einem Bindemittel) und reinem Wasser verknetet zur Herstellung von sechs Typen von Pasten. Diese Pasten wurden dann in mit Nickel plattierte poröse Metallkörper mit einer Porosität von 96% und einer mittleren Porengröße von 200 μm eingefüllt und getrocknet zur Herstellung von sechs Typen von positiven Nichelelektroden.

[0075] Getrennt davon wurden handelsübliches Mm (ein Mischmetall, ein Gemisch von Elementen der Seltenen Erden), Ni, Co, Mn und Al in einem Gewichtsverhältnis von 4,0:0,4:0,3:0,3 ausgewogen und in einem Hochfrequenz-Ofen aufgelöst. Das geschmolzene Metall wurde abgekühlt unter Bildung eines Legierungsblo-ckes mit der Zusammensetzung $\text{MmNi}_{4,0}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,3}$. Anschließend wurde der Legierungsblock mechanisch pulverisiert und gesiebt zur Bildung eines Wasserstoff absorbierenden Legierungspulvers mit einer Teilchen-größe von 50 μm . Dieses Wasserstoff absorbierende Legierungspulver wurde mit Carboxymethylcellulose, mit Kohlenstoff und Wasser versetzt zur Herstellung einer Paste. Danach wurde die Paste in Form einer Schicht auf ein Lochmetall aufgebracht, getrocknet und geformt zur Herstellung einer negative Elektrode.

[0076] Ein Separator, bestehend aus einem nicht-gewebten Polypropylen-Gewebe (Polypropylen-Vliesstoff), das behandelt worden war, um es hydrophil zu machen, wurde zwischen der positiven und der negativen Elek-trode, die wie vorstehend beschrieben hergestellt worden waren, angeordnet und diese Elektrodenstruktur wurde in ein Metallgehäuse eingeführt. Danach wurde ein Elektrolyt, bestehend hauptsächlich aus Kaliumhy-droxid, ebenfalls in das Gehäuse eingeführt. Auf diese Weise wurden sechs Typen von Nickel-Wasserstoff-Se-kundär-Batterien (insgesamt 12 Batterien) mit der weiter oben in bezug auf die [Fig. 1](#) diskutierten Struktur zu-sammengebaut unter Verwendung weiterer Elemente, wie Metallabdeckungen. Bei diesem Zusammenbau wurden jeweils zwei Sekundär-Batterien jedes der sechs Typen von positiven Elektroden-Anordnungen zu-sammengebaut, d.h. es wurden insgesamt 12 Batterien zusammengebaut. Nach dem Zusammenbau wurde jede Batterie 15 h lang bei 25°C gealtert, mit einer Elektrizitätsmenge von 0,1 CmA 15 h lang aufgeladen und auf einen Schlag (cut) mit 1,0 CmA/1,0 V nach einer Pause von 30 min entladen. Auf diese Weise wurde die erste Aufladung/Entladung für die Batterien durchgeführt.

[0077] Die resultierenden Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien wurden in zwei Gruppen unterteilt, die je-weils bestanden aus sechs Batterien mit einer unterschiedlichen Anordnung der positiven Elektrode. Die Se-kundär-Batterien einer Gruppe wurden einer Aufladung/Entladung unterworfen, wobei jede Batterie bis zu ei-ner Sättigung von 150% mit einer Elektrizitätsmenge von 0,3 CmA aufgeladen und auf einen Schlag mit 1,0 CmA/1,0 V entladen wurde, wobei das Ganze 300 mal wiederholt wurde, und es wurde der Ausnutzungskoeff-izient der positiven Elektrode jeder Batterie gemessen. Dabei wurde ein Diagramm erhalten, wie es in der [Fig. 2](#) dargestellt ist.

[0078] Die Sekundär-Batterien der anderen Gruppe wurden einer Aufladung/Entladung unterworfen, wobei jede Batterie bis zu einer Sättigung von 150% mit einem Strom von 0,3 CmA aufgeladen und auf einen Schlag mit 1,0 CmA/1,0 V entladen wurde, wobei das Ganze 20 mal wiederholt wurde. Dann wurden die Batterien mit

einem Strom von 0,1 CmA 30 Tage lang bei 0°C aufgeladen und auf einen Schlag mit 1,0 CmA/1,0 V bei 25°C entladen. Danach wurde jede resultierende Sekundär-Batterie zerlegt und die Dicke der positiven Elektrode wurde unter Verwendung eines Mikrometers gemessen, um dadurch den Quellungsquotienten der positiven Elektrode nach der Überladung (Überlastung) bei 0°C und 0,1 VmA zu bestimmen aus dem Verhältnis zwischen der gemessenen Dicke und der Dicke der positiven Elektrode bevor die Elektrode in das Gehäuse eingeführt worden war. Dabei wurde ein Diagramm erhalten, wie es in [Fig. 3](#) dargestellt ist.

[0079] Wie aus der [Fig. 2](#) hervorgeht, wies jede der positiven Elektroden, die Zink-Kobalt-copräzipitierte Nickelhydroxid-Körner B, C, D und E enthielt, die jeweils eine mittlere Korngröße, eine Klopfdichte und eine spezifische Oberflächengröße wie in der Tabelle I angegeben hatten, einen extrem hohen Ausnutzungs-Koeffizienten auf im Vergleich zu demjenigen der positiven Elektrode, welche die Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner A und F der Tabelle I enthielten. Der Grund dafür ist, wie angenommen wird, der, daß die Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner F eine große mittlere Korngröße von 50 µm und eine niedrige Klopfdichte von 1,3 g/cm³ hatten. Aus einem Vergleich der Nickelhydroxid-Körner E und F, die eine verhältnismäßig geringe Differenz in Bezug auf die spezifische Oberflächengröße hatten, wie in der Tabelle I angegeben, ist jedoch ersichtlich, daß der Einfluß der spezifischen Oberflächengröße gering ist.

[0080] Durch Beobachtung des Zustandes der positiven Elektrode zu dem Zeitpunkt, als die die Nickelhydroxid-Körner F der Tabelle I enthaltende Paste in den mit Nickel plattierten porösen Körper eingefüllt, getrocknet und geformt wurde, wurde nämlich bestätigt, daß ein Gradationswert-Differenz in Bezug auf die grüne Farbe (Nickelhydroxid ist normalerweise grün), der aus der ungleichmäßigen Füllung resultierte, signifikant war im Vergleich zu denjenigen, die erhalten wurden, wenn die Nickelhydroxid-Körner B, C, D und E der Tabelle I verwendet wurden. Eine positive Elektrode, die ungleichmäßig mit Nickelhydroxid-Körnern gefüllt war, hatte einen Einfluß auf die Elektrolyt-Verteilung. Dies führt in unnötiger Weise zu einem Unterschied in Bezug auf den Grad der Bildung einer elektrisch leitenden Matrix bei Verwendung des obengenannten Kobaltmonoxids in den Batterie-Aktivierungsverfahren, beispielsweise bei der Alterung und der ersten Aufladung/Entladung.

[0081] Die [Fig. 2](#) zeigt außerdem, daß die positive Elektrode, welche die Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner A der Tabelle I enthielt, einen niedrigen Ausnutzungs-Koeffizienten aufwies, obgleich dieser Ausnutzungs-Koeffizient nicht so niedrig war wie derjenige der positiven Elektrode, in der die Nickelhydroxid-Körner F verwendet wurden. Der Grund dafür ist, wie angenommen wird, der, daß die Klopfdichte der Nickelhydroxid-Körner A vermindert war (1,6 g/cm³), da die mittlere Korngröße der Körner nur 1,3 µm betrug, und dies führte zu einer unzureichenden Mischungs-Dispergierbarkeit in Bezug auf Kobaltmonoxid. Außerdem geht aus der [Fig. 2](#) hervor, daß die positive Elektrode, welche die Nickelhydroxid-Körner A enthielt, schlechter war als die anderen Elektroden in Bezug auf den Ausnutzungs-Koeffizienten ab den Anfangs-Perioden des Cyc-lus-Tests. Dies ist so, weil die Nickelhydroxid-Körner A eine große Menge eines Bindemittels erfordern, um die Viskosität zu stabilisieren bei der Herstellung der Paste, wenn die Korngröße abnimmt und die spezifische Oberflächengröße zunimmt (28,3 m²/g).

[0082] [Fig. 3](#) zeigt, daß jede der positiven Elektroden, welche die Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner B, C, D und E enthielten, die jeweils die mittlere Korngröße, die Klopfdichte und die spezifische Oberflächengröße hatten, wie sie in der Tabelle I angegeben sind, aus den nachstehend angegebenen Gründen einen niedrigen Quellungsquotienten aufwiesen wie in der Beziehung zu dem Ausnutzungs-Koeffizienten in [Fig. 2](#) dargestellt. Insbesondere weist eine positive Elektrode mit einer größeren Abnahme des Ausnutzungs-Koeffizienten in Bezug auf die in [Fig. 2](#) dargestellte Anzahl der Cyclen einen großen Quellungsquotienten auf. Das heißt, daß dann, wie bereits oben angegeben, wenn die mittlere Korngröße der Nickelhydroxid-Körner außerhalb eines geeigneten Bereiches liegt, der Grad der Bildung einer elektrisch leitenden Matrix unter Verwendung von Kobaltmonoxid unzureichend wird. Deshalb konzentrieren sich die Ströme in einem Abschnitt mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und als Folge davon wird in diesem Abschnitt γ-NiOOH gebildet. Da der Abschnitt einen Mangel an Elektrolyt hat für die Entladung dieses γ-NiOOH, wird die Bildung von γ-NiOOH beschleunigt, wenn einmal γ-NiOOH gebildet worden ist. Das γ-NiOOH selbst begünstigt, wie angenommen wird, das Quellen einer positiven Elektrode, weil das γ-NiOOH nicht nur eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit, sondern auch eine niedrigere Dichte und ein größeres Volumen hat als β-Ni(OH)₂ und β-NiOOH.

[0083] Aus den oben angegebenen Gründen ist es möglich, eine positive Elektrode mit einem hohen Ausnutzungs-Koeffizienten und einem niedrigen Quellungsquotienten herzustellen durch Verwendung der Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner B, C, D und E in der Tabelle I, in denen jeweils vorgegebene Mengen an Zink und Kobalt mit metallischem Nickel copräzipitiert sind und die Halbwertsbreite eines Beugungs-peaks in einer (101)-Ebene, gemessen durch Pulver-Röntgenbeugung (2θ), 0,8° oder mehr beträgt und die jeweils eine mittlere Korngröße von 5 bis 30 µm, eine Klopfdichte von 1,8 g/cm³ oder mehr und eine spezifische

Oberflächengröße von 8 bis 25 m²/g haben.

Beispiel 2

[0084] Positive Elektroden wurden nach den gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt unter Verwendung von 56 Typen Nickelhydroxid-Körnern, die hergestellt wurden durch Kombinieren von Kobalt-Copräzipitationsmengen von 0; 0,5; 1; 1,5; 3; 5 und 8 Gew.-% und Zink-Copräzipitationsmengen von 0, 0,5, 1, 1,5, 3, 5, 8 und 10 Gew.-%. Alle diese verschiedenen Typen von Nickelhydroxid-Körnern waren kugelförmig und hatten eine mittlere Korngröße von 10 µm, eine Klopfdichte von 2,2 g/cm³, eine spezifische Oberflächengröße von 18,0 m²/g und eine Halbwertsbreite eines Beugungspeaks in einer (101)-Ebene von 0,95° bei der Pulver-Röntgenbeugung (2Θ), obgleich sie in bezug auf die Kobalt- und Zink-Copräzipitationsmengen verschieden waren.

[0085] Nach den gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 wurde jede positive Elektrode zusammen mit einer negativen Elektrode und einem Separator in ein Gehäuse eingeführt und in dem Gehäuse war ein Alkali-Elektrolyt enthalten. Auf diese Weise wurden 56 Typen von Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien mit dem in [Fig. 1](#) dargestellten Aufbau zusammengebaut unter Verwendung weiterer Elemente, wie Metallabdeckungen. Bei diesem Zusammenbau wurden zwei Sekundär-Batterien für jeden der 56 Typen von positiven Elektroden-Anordnungen zusammengebaut, d.h. insgesamt wurden 110 Batterien zusammengebaut. Danach wurden diese Sekundär-Batterien auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 einer Alterung und einer anfänglichen Aufladung/Entladung unterworfen.

[0086] Die resultierenden Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien wurden in zwei Gruppen aufgeteilt, von denen jede bestand aus 56 Batterien mit einer unterschiedlichen positiven Elektroden-Anordnung. Diese zwei Gruppen der Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien wurden einem Arbeitsgang unterworfen, bei dem jede Batterie bis zu einer Sättigung von 150% mit einer Elektrizitätsmenge von 0,3 CmA aufgeladen wurde und auf einen Schlag mit 1,0 CmA/1,0 V entladen wurde, wobei dieser Vorgang 20 mal bei einer Temperatur von 20°C wiederholt wurde, um dadurch die Entladungskapazität zu stabilisieren. Danach wurde der Quellungsquotient der positiven Elektrode jeder Sekundär-Batterie einer Gruppe auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Sekundär-Batterien der anderen Gruppe wurden bis zu einer Sättigung von 150% mit einem Strom von 0,1 CmA bei 20°C aufgeladen und auf einen Schlag mit 1,0 CmA/1,0 V bei einer Temperatur von 20°C entladen. Die resultierende Entladungskapazität wurde definiert als der Bezugswert der Aufladungsmenge der Aufladung bis auf 150 bei einer Temperatur von 20°C mit 0,1 CmA. Danach wurden die Batterien bis zu einer Sättigung von 150% bei einer Temperatur von 45°C mit einem Strom von 0,1 CmA aufgeladen und auf einen Schlag mit 1,0 CmA/1,0 V bei 20°C entladen. Das Verhältnis zwischen der resultierenden Entladungskapazität und dem obengenannten Aufladungs-Bezugswert wurde erhalten und als Aufladungs-Wirkungsgrad bewertet.

[0087] Das Ergebnis des Aufladungs-Wirkungsgrades und das Ergebnis des Quellungsquotienten der positiven Elektrode, die bei einer Überladung (Überlastung) erhalten wurden, sind in der [Fig. 4](#) bzw. in der [Fig. 5](#) angegeben.

[0088] Wie aus der [Fig. 4](#) ersichtlich, welche die Aufladungs-Wirkungsgrad-Beziehung bei jedem Typ der Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner zeigt, nahm der Aufladungs-Wirkungsgrad zu, wenn die Copräzipitations-Menge an Zink erhöht wurde, er erreichte einen kritischen Punkt, wenn die Zink-Copräzipitations-Menge in dem Bereich zwischen 1,0 und 1,5 Gew.-% lag, und er erreichte eine Sättigung, wenn sie 2,5 Gew.-% oder mehr betrug. Wenn jedoch die Copräzipitations-Menge an Zink mehr als 5 Gew.-% betrug, nahm die Reinheit an Nickelhydroxid ab durch die Copräzipitation von anderen Übergangsmetall-Elementen als Nickel und dies verminderte die Kapazität. Außerdem trat ein deutlicher Unterschied in bezug auf den Aufladungs-Wirkungsgrad auf zwischen den Sekundär-Batterien, welche die positive Elektrode aufwiesen, welche die Zink-Kobaltcopräzipitierten Nickelhydroxid-Körner der Gruppe enthielt, in denen die Kobalt-Copräzipitationsmengen 0 bis 1,0 Gew.-% betrugen, und den Sekundär-Batterien, welche die positive Elektrode aufwiesen, welche die Zink-Kobaltcopräzipitierten Nickelhydroxid-Körner der Gruppe enthielt, in der die Kobalt-Copräzipitationsmengen 1,5 bis 8 Gew.-% betrugen. Dies bedeutet, daß bei der Copräzipitation unter Verwendung der Kombination von Zink und Kobalt der kritische Punkt der Kobalt-Copräzipitationsmenge, bezogen auf den Aufladungs-Wirkungsgrad, in der Nähe von 1,5 Gew.-% liegt. Das heißt mit anderen Worten, es wird angenommen, daß die Kobalt-Copräzipitationsmenge vorzugsweise 1,5 Gew.-% oder mehr beträgt, um den Aufladungs-Wirkungsgrad zu verbessern. Wenn jedoch die Kobalt-Copräzipitationsmenge 5 Gew.-% übersteigt, ist nicht nur der Aufladungs-Wirkungsgrad gesättigt, sondern es nimmt auch die Reinheit des Nickelhydroxids ab als Folge der Copräzipitation von anderen Übergangsmetall-Elementen als Nickel und dadurch wird die Kapazität vermindert. Es ist daher wichtig, die Copräzipitationsmenge so wenig wie möglich zu verringern, um die Kapazität der Batterie zu erhöhen.

[0089] Aus der [Fig. 4](#) geht daher hervor, daß es möglich ist, eine Sekundär-Batterie mit einem verbesserten Aufladungs-Wirkungsgrad zu erhalten durch Einstellung der Copräzipitationsmengen an Zink und Kobalt auf Werte zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 4,0 Gew.-% bzw. 1,5 und 5,0 Gew.-% in den Zink-Kobalt-coprazipitierten Nickelhydroxid-Körnern.

[0090] Wie aus der [Fig. 5](#) ersichtlich, welche den Quellungsquotienten der positiven Elektrode zeigt, war bei jeder positiven Elektrode, welche die Zink-Kobalt-Nickelhydroxid-Körner als aktives Material enthielt, der Quellungsquotient der positiven Elektrode vermindert, wenn die Zink-Coprazipitationsmenge erhöht wurde, er erreichte einen kritischen Punkt; wenn die Zink-Coprazipitationsmenge in dem Bereich zwischen 1,0 und 4,0 Gew.-% lag, und er erreichte eine Sättigung, wenn sie etwa 5 Gew.-% betrug. Diese abnehmende Tendenz des Quellungsquotienten der positiven Elektrode wird in zwei Gruppen unterteilt je nach dem Verhältnis zur Kobalt-Coprazipitationsmenge, wie in bezug auf den Aufladungs-Wirkungsgrad gemäß der oben diskutierten [Fig. 4](#). Das heißt, in einem Abschnitt, in dem die Zink-Coprazipitationsmenge weniger als 0,5 Gew.-% betrug, war der Quellungsquotient der positiven Elektrode, welche die Zink-Kobaltcoprazipitierten Nickelhydroxid-Körner der Gruppe enthielt, in der die Kobalt-Coprazipitationsmengen 1,5 bis 8 Gew.-% betrugen, höher als derjenige der positiven Elektrode, welche die Zink-Kobalt-coprazipitierten Nickelhydroxid-Körner der Gruppe enthielt, in der die Kobalt-Coprazipitationsmengen 0 bis 1,0 Gew.-% betrugen. Im Gegensatz dazu war in einem Abschnitt, in dem die Zink-Coprazipitationsmengen 0,5 Gew.-% oder mehr betrug, der Quellungsquotient der positiven Elektrode, welche die Zink-Kobalt-coprazipitierten Nickelhydroxid-Körner der Gruppe enthielt, in der die Kobalt-Coprazipitationsmengen 1,5 bis 8 Gew.-% betrugen, niedriger als derjenige der positiven Elektrode, welche die Zink-Kobalt-coprazipitierten Nickelhydroxid-Körner der Gruppe enthielt, in der die Kobalt-Coprazipitationsmengen 0 bis 1,0 Gew.-% betrugen. Es wird angenommen, daß dies zurückzuführen ist auf die Differenz in der Funktion zwischen Kobalt und Zink; d.h., Kobalt ermöglicht das leichte Auftreten der Aufladungsreaktion (die Reaktion der obigen Gleichung 1) von Nickelhydroxid im Vergleich zu Zink und Zink hat die Wirkung, den Quellungsquotient der positiven Elektrode im Vergleich zu Kobalt herabzusetzen.

[0091] Insbesondere wird in einem Abschnitt, in dem die Coprazipitationsmenge an Zink, welche die Wirkung hat, den Quellungsquotienten der positiven Elektrode herabzusetzen, klein ist, dann, wenn die erforderliche Menge (beispielsweise 1,5 bis 8 Gew.-%) an Kobalt, das leicht die Aufladungsreaktion auslöst, coprazipitiert wird, eine Überladung (Überlastung) hervorgerufen unter Bildung einer großen Menge an γ -NiOOH als Oxid einer höheren Ordnung mit einer niedrigen Dichte, die zu einem Quellen der positiven Elektrode führt. Wenn jedoch die Coprazipitationsmenge an Zink erhöht wird, wird das Quellen der positiven Elektrode gehemmt, und dies erlaubt eine gleichmäßige Reaktion innerhalb der Nickelhydroxid-Körner, in denen 1,5 bis 8 Gew.-% Kobalt coprazipitiert worden sind. Es wird angenommen, daß dadurch der Quellungsquotient der positiven Elektrode im Vergleich zu dem Fall, bei dem die Coprazipitationsmenge an Kobalt nur 0 bis 1 Gew.-% beträgt, herabgesetzt wird. Es ist daher aus der [Fig. 5](#) ersichtlich, daß eine Sekundär-Batterie mit verbesserten Cyclus-Eigenschaften erhalten werden kann durch Herabsetzung des Quellungsquotienten der positiven Elektrode durch Einstellung der Coprazipitationsmengen an Zink und Kobalt auf Werte zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-% bzw. 1,5 und 5,0 Gew.-% in den Zink-Kobalt-coprazipitierten Nickelhydroxid-Körnern.

[0092] Wie oben erläutert, hat eine positive Elektrode, die Nickelhydroxid-Körner enthält, in denen die Coprazipitationsmengen an Zink und Kobalt in dem Bereich von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 4,0 Gew.-% bzw. 1,5 bis 5,0 Gew.-% liegen, die Wirkung, den Quellungsquotienten der positiven Elektrode zu vermindern. Außerdem weist eine Sekundär-Batterie, die diese positive Elektrode enthält, einen hohen Aufladungs-Wirkungsgrad auf.

Beispiel 3

[0093] Zuerst wurden metallisches Nickel (Ni), metallisches Zink (Zn) und metallisches Kobalt (Co) in einer wäßrigen Schwefelsäurelösung aufgelöst zur Herstellung von acht Typen von Lösungen, in denen ein Nickelkomplexion, ein Zinkkomplexion und ein Kobaltkomplexion gebildet wurden. Anschließend wurde jede dieser Lösungen in eine wäßrige Natriumhydroxidlösung eingetropft. Bei diesem Neutralisationsverfahren wurde die Kristallwachstumsgeschwindigkeit geändert durch Konvektion der wäßrigen Natriumhydroxidlösung und Kontrolle des pH-Wertes, der Komplexionen-Konzentration und der Neutralisationsbad-Temperatur, wodurch acht Typen von Nickelhydroxid-Körnern gebildet wurden, die eine kugelförmige Gestalt, eine mittlere Korngröße von 10 μm , eine Klopfdichte von 2,2 g/g^3 und eine spezifische Oberflächengröße von 18,0 m^2/g hatten, und in denen Zink und Kobalt mit metallischem Nickel in einem Mengenanteil von jeweils 2 Gew.-%, bezogen auf Nickelhydroxid, coprazipitiert worden waren.

[0094] Die Halbwertsbreite eines Peaks in der Nähe von 38,7° entsprechend einer (101)-Ebene in der Pul-

ver-Röntgenbeugung (2Θ) wurde für jeden der vier Typen der resultierenden Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner G, H, I und J gemessen unter Verwendung eines Pulver-Röntgenbeugungs-Analysators (XD-3A (Handelsname), hergestellt von der Firma Shimadzu Corp., die Röhre war Cu.K α). Die Halbwertsbreiten der Körner G, H, I und J betrugen jeweils 0,4°; 0,6°; 0,8° bzw. 1,0°. Es wurde die Temperatur, bei der Nickelhydroxid zu Nickeloxyhydroxid thermisch zersetzt wurde, für weitere vier Typen von Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körnern K, L, M und N bestimmt unter Verwendung einer Thermogravimetrie-Vorrichtung (SSC-5200, TG, Typ DTA-320 (Handelsname), hergestellt von der Firma Seiko Denshi Kogyo K.K.). Die thermischen Zersetzungstemperaturen der Körner K, L, M und N betrugen dabei jeweils 260°C, 270°C, 280°C bzw. 290°C. Die [Fig. 6](#) zeigt ein Beispiel für das Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm und die [Fig. 7](#) zeigt ein Beispiel für das Thermogravimetrie-Diagramm.

[0095] Nach den gleichen Verfahren wie im Beispiel 1, wobei jedoch die vorstehend angegebenen Nickelhydroxid-Körner verwendet wurden, wurden Nickel-Wasserstoff-Sekundär-Batterien mit dem in [Fig. 1](#) dargestellten Aufbau zusammengebaut und einer Alterung und einer ersten Aufladung/Entladung unterworfen. Danach wurde eine Bewertung des Cyclus (des Ausnutzungs-Koeffizienten) vorgenommen.

[0096] Die [Fig. 8](#) zeigt die Ergebnisse der Ausnutzungs-Koeffizienten von Sekundär-Batterien, die positive Elektroden aufwiesen, welche die vier Typen der Zink-Kobaltcopräzipitierten Nickelhydroxid-Körner G, H, I und J als aktive Materialien enthielten. Die [Fig. 9](#) zeigt die Ergebnisse der Ausnutzungs-Koeffizienten von Sekundär-Batterien, die positive Elektroden aufwiesen, welche die vier Typen der Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner K, L, M und N als aktive Materialien enthielten. In der [Fig. 8](#) geben die in Klammern nach den Symbolen G, H, I und J angegebenen Werte die Halbwertsbreiten an. In der [Fig. 9](#) geben die in Klammern nach den Symbolen K, L, M und N angegebenen Werte die thermischen Zersetzungstemperaturen an.

[0097] Wie aus der [Fig. 8](#) ersichtlich, waren die Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner I und J, in denen jeweils die Halbwertsbreite einer (101)-Ebene, gemessen durch Pulver-Röntgenbeugung (2Θ), 0,8° oder mehr betrug, gute Körner, da der Ausnutzungs-Koeffizient von Nickelhydroxid mit steigender Cycluszahl nur wenig abnahm. Außerdem waren, wie aus der [Fig. 9](#) ersichtlich, die Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körner K und L, die jeweils eine thermische Zersetzungstemperatur von 270°C oder weniger aufwiesen, gute Körner, da der Ausnutzungs-Koeffizient mit steigender Cycluszahl nur wenig abnahm.

[0098] Dies kann in Beziehung gesetzt werden zu dem Ausmaß der Protonendiffusion in den Nickelhydroxid-Körnern, wie weiter oben diskutiert. Die Halbwertsbreite, gemessen durch Pulver-Röntgenbeugung, ist ein Index, der die Kristallverformung(-dehnung) der Nickelhydroxid-Körner anzeigt, und die thermischen Zersetzungstemperatur, gemessen durch Thermogravimetrie, ist ein Index, der die Bindungsenergie anzeigt; d.h., die beiden sind völlig verschieden voneinander.

[0099] Es wird jedoch angenommen, daß eine glatte Protonendiffusion herbeigeführt werden kann durch Verformung (Dehnung) der Kristallstruktur bis zu einem gewissen Grade und Herabsetzung der Bindungsenergie bis zu einem gewissen Umfang. Der Ausnutzungs-Koeffizient einer positiven Elektrode, die Nickelhydroxid-Körner, in denen die Protonendiffusion nicht glatt abläuft, als aktives Material enthält, ist ab den Anfangs-Perioden niedrig. Obgleich der Ausnutzungs-Koeffizient mit steigender Anzahl der Cyclen zunimmt, da die Protonendiffusion gefördert wird, tritt leicht ein partielles Überladungs-Phänomen auf, weil die Polarisierung die Neigung hat, zuzunehmen. Infolgedessen tritt relativ früher eine Cyclus-Verschlechterung auf. Ein Grund für dieses frühe Auftreten einer Cyclus-Verschlechterung ist das Gleichgewicht der Stabilität in bezug auf die glatte Protonendiffusion und die Quellung und Schrumpfung von Nickelhydroxid, hervorgerufen durch das Aufladen.

[0100] Aus diesen Gründen ist es möglich, eine Alkali-Sekundär-Batterie mit einem hohen Ausnutzungs-Koeffizienten und guten Cyclus-Eigenschaften herzustellen durch Verwendung von Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körnern, deren Halbwertsbreite einer (101)-Ebene, gemessen durch Pulver-Röntgenbeugung (2Θ), 0,8° oder mehr beträgt, oder von Zink-Kobalt-copräzipitierten Nickelhydroxid-Körnern, deren thermischen Zersetzungstemperatur, gemessen durch Thermogravimetrie, 270°C oder weniger beträgt, als aktives Material der positiven Elektrode.

[0101] Wie weiter oben angegeben, liefert die vorliegende Erfindung eine sehr sichere Hochleistungs-Alkali-Sekundär-Batterie, die eine cadmiumfreie positive Elektrode enthält und in der Lage ist, den Quellungsquotienten der positiven Elektrode bei der Überladung (Überlastung) herabzusetzen und den Aufladungs-Wirkungsgrad bei hohen Temperaturen zu erhöhen.

Patentansprüche

1. Alkali-Sekundär-Batterie, enthaltend:
 - eine positive Elektrode (2), welche in einem Gehäuse (4) angeordnet ist und eine Struktur hat, bei welcher eine Nickelhydroxid-Körner, einen elektrischen Leiter und ein Bindemittel enthaltende Paste in einen porösen Metallkörper eingefüllt ist,
 - eine negative Elektrode (1), welche in dem Gehäuse (4) so angeordnet ist, dass sie der positiven Elektrode (2) gegenüberliegt mit einem sandwichartig dazwischen angeordneten Separator (3), und
 - einen in dem Gehäuse (4) enthaltenen Alkali-Elektrolyten,
 wobei die Nickelhydroxid-Körner, die in der positiven Elektrode (2) enthalten sind, ein Gefüge aufweisen, in welchem Zink und Kobalt mit metallischem Nickel in Mengenanteilen von 1,0 bis 5,0 Gew.-% bzw. 1,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf Nickelhydroxid, copräzipitiert sind,
dadurch gekennzeichnet, dass
 die Nickelhydroxid-Körner eine Halbwertsbreite eines Peaks in einer (101)-Ebene bei der Pulver-Röntgenbeugung (2θ) von nicht weniger als $0,8^\circ$ haben oder dass
 die Nickelhydroxid-Körner eine durch Thermogravimetrie ermittelte, thermische Zersetzungstemperatur von nicht mehr als 270°C aufweisen.
2. Sekundär-Batterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zink in den Nickelhydroxid-Körnern in einem Mengenanteil von 1,0 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf Nickelhydroxid, enthalten ist.
3. Sekundär-Batterie nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickelhydroxid-Körner eine mittlere Korngröße von 5 bis $30\ \mu\text{m}$ und eine Klopfdichte von nicht weniger als $1,8\ \text{g/cm}^3$ haben.
4. Sekundär-Batterie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickelhydroxid-Körner eine spezifische Oberflächengröße von 8 bis $25\ \text{m}^2/\text{g}$ haben.
5. Sekundär-Batterie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickelhydroxid-Körner kugelförmig sind.
6. Sekundär-Batterie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrische Leiter aus einem Material besteht, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus metallischem Kobalt, Kobalhydroxid und Kobaltmonoxid.
7. Sekundär-Batterie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Metallkörper ein geschäumtes Metall oder ein mit Nickel plattiertes filzartiges Substrat ist.
8. Sekundär-Batterie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die negative Elektrode (1) als aktives Material ein Wasserstoff absorbierendes Legierungspulver enthält, das Wasserstoff absorbiert und freisetzt.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

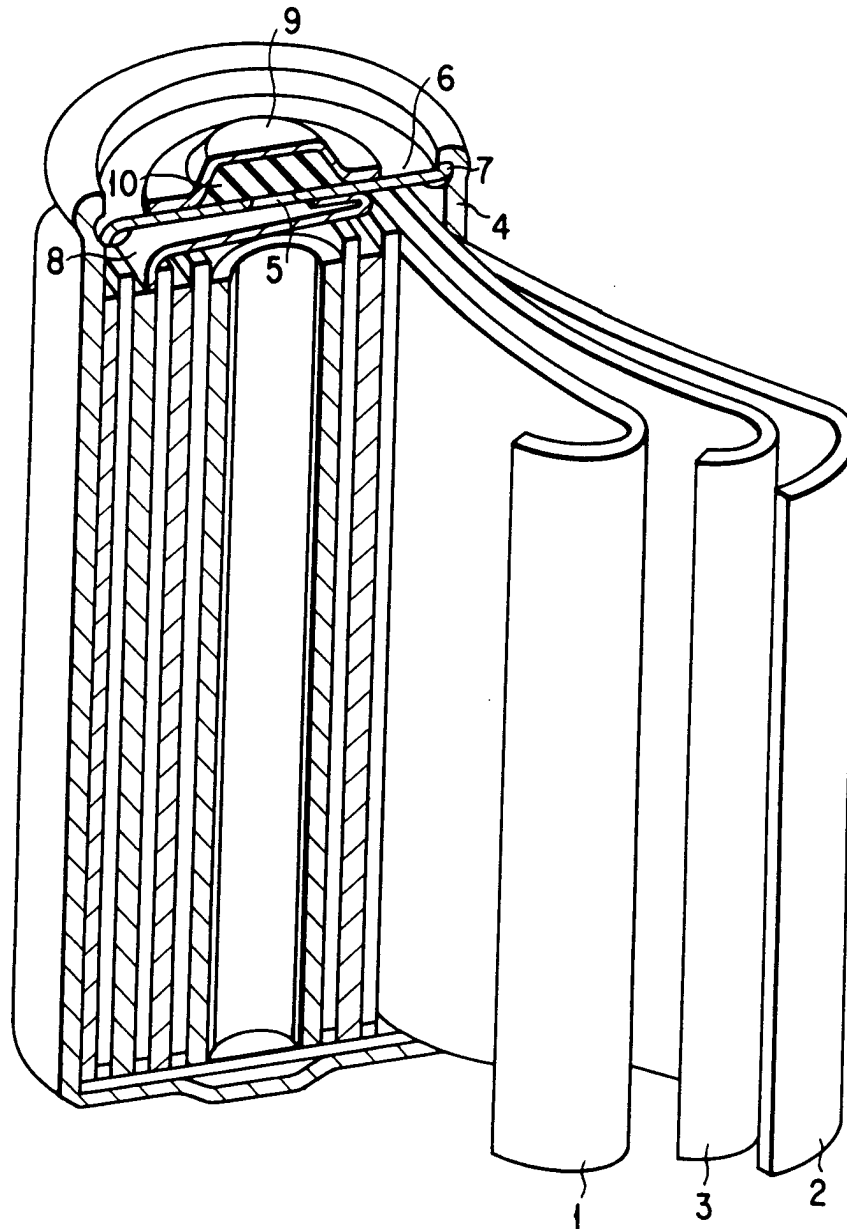


FIG. 1

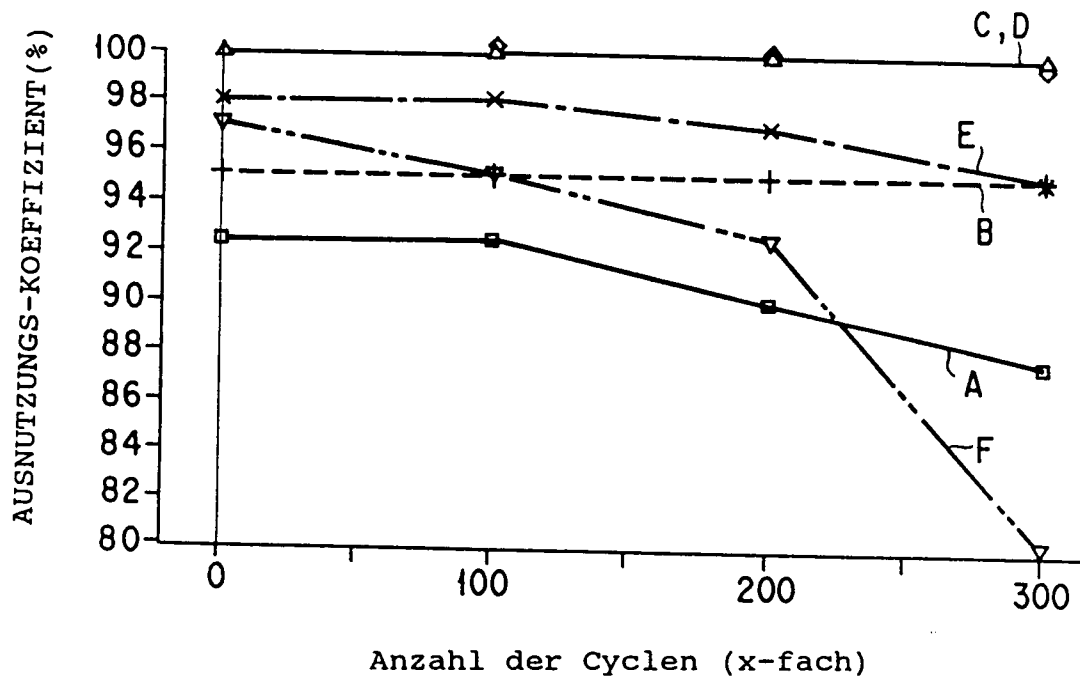


FIG. 2

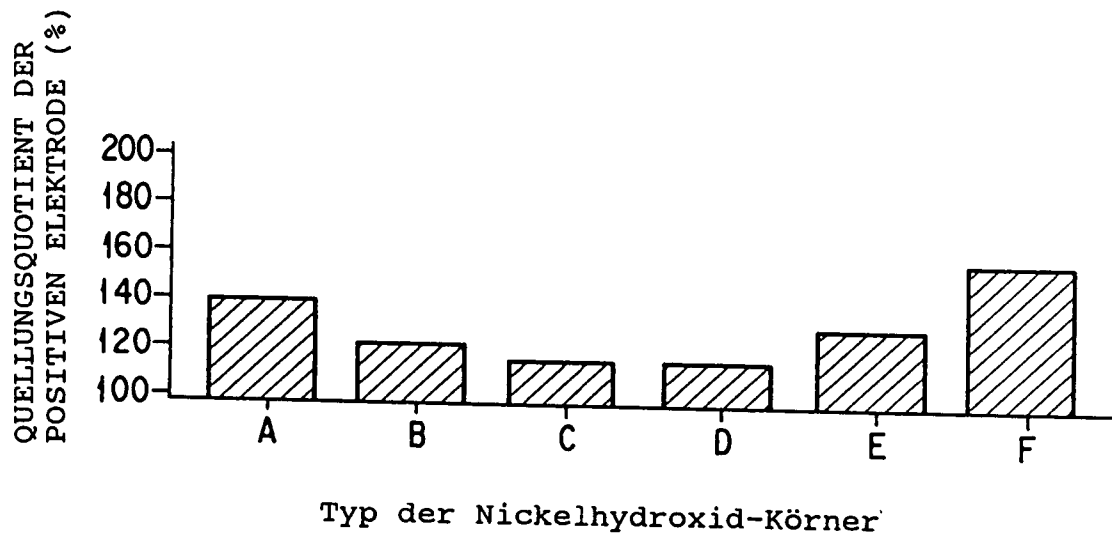


FIG. 3

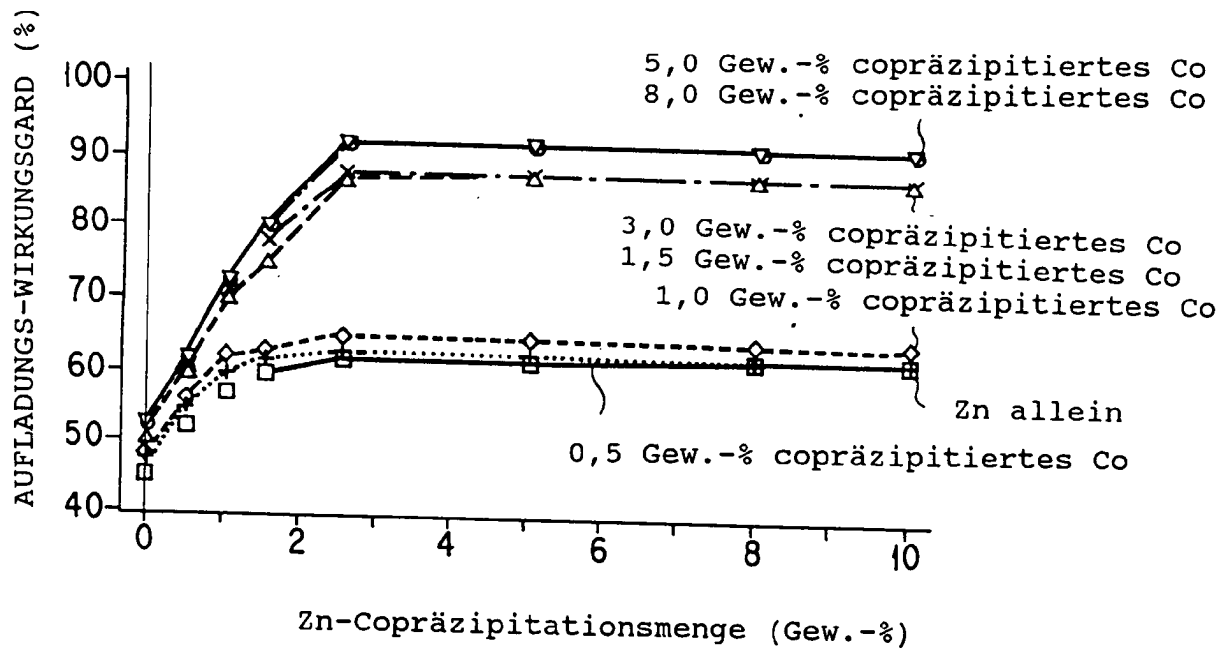


FIG. 4

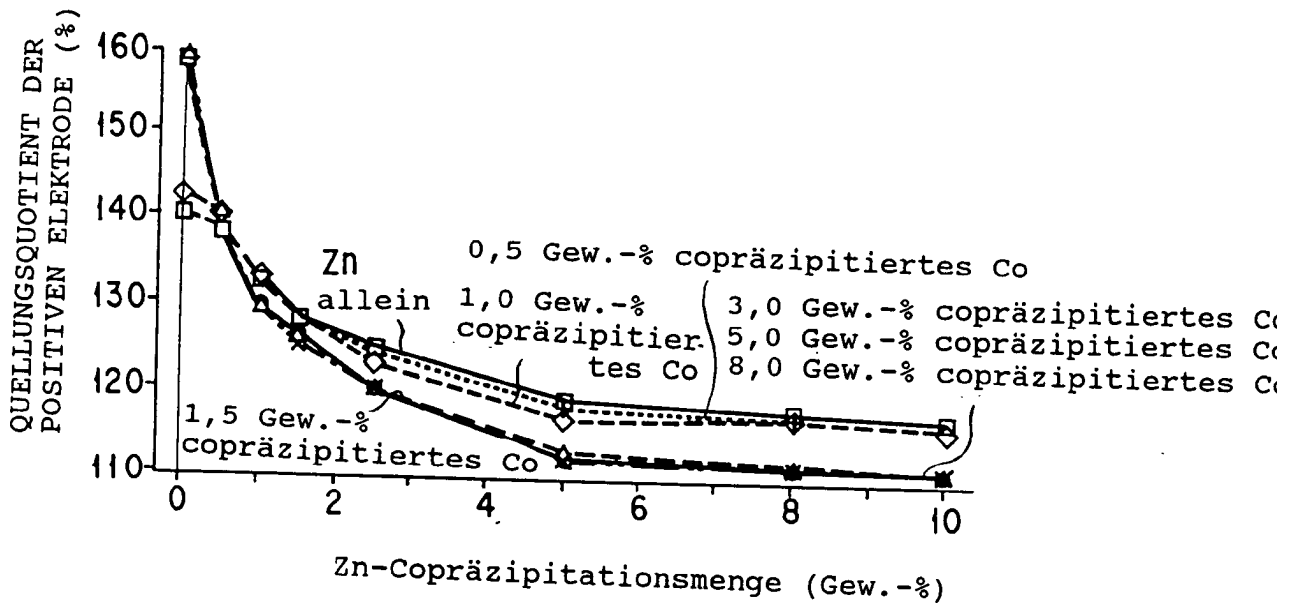


FIG. 5

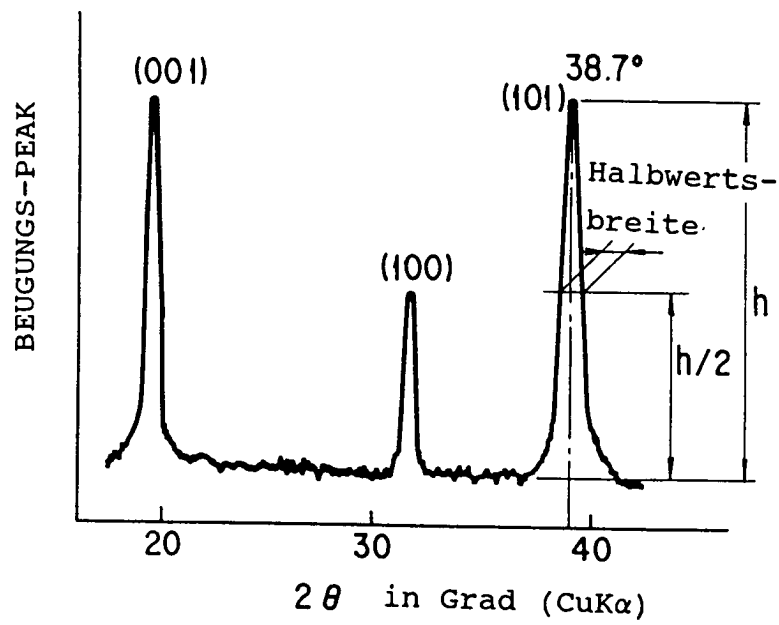


FIG. 6

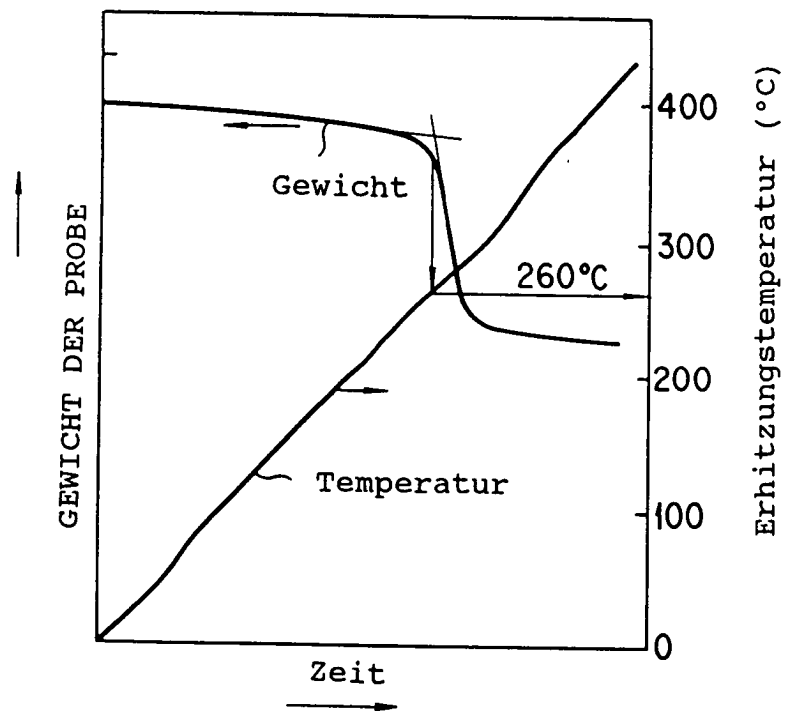


FIG. 7

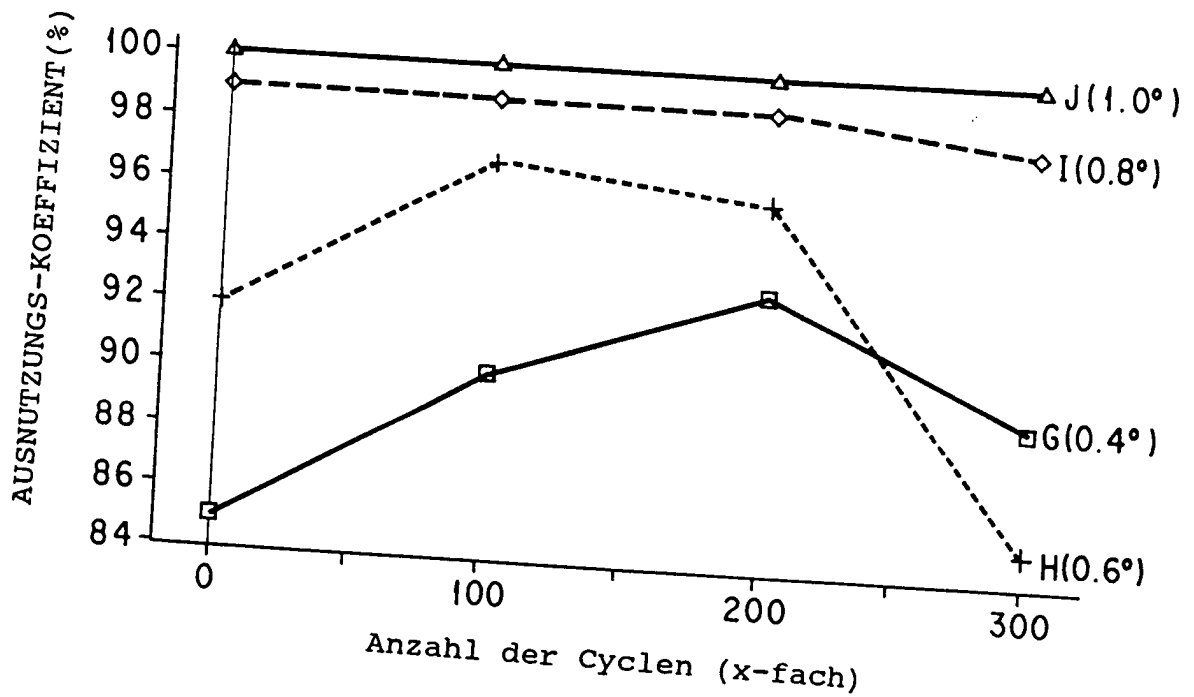


FIG. 8

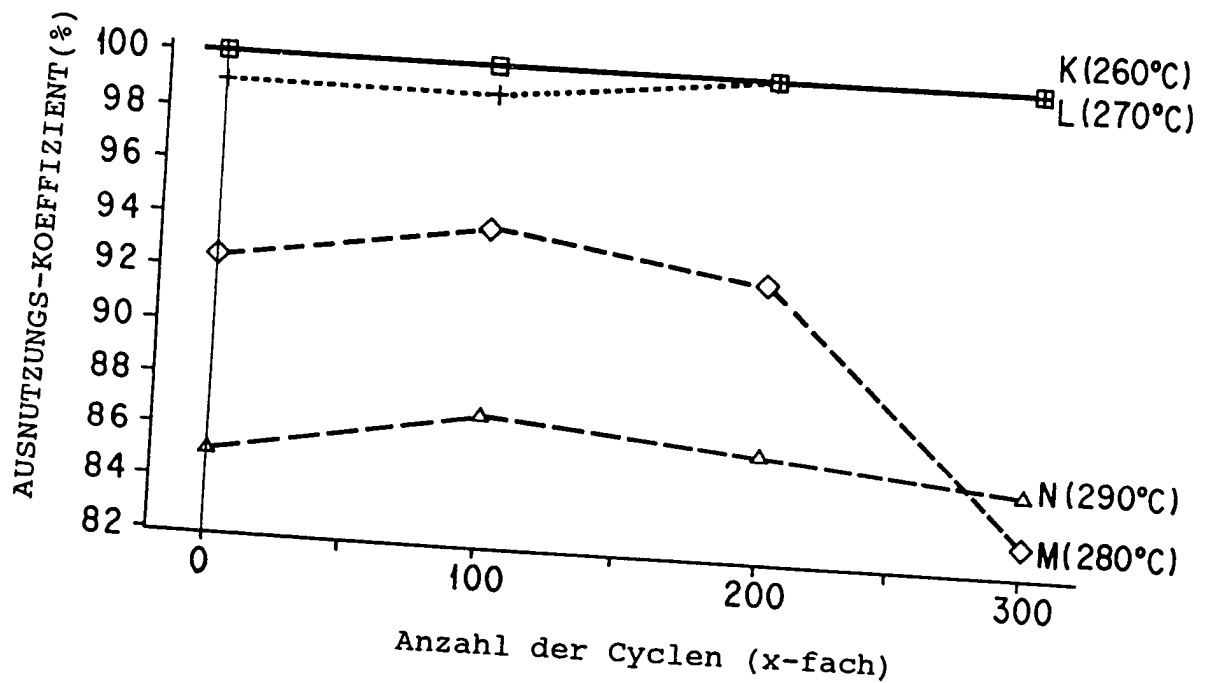


FIG. 9