

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

H01M 4/52

H01M 4/26



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97109631.7

[43]公开日 1997 年 12 月 3 日

[11] 公开号 CN 1166700A

[22]申请日 97.3.27

[30]优先权

[32]96.3.27 [33]JP[31]99421 / 96

[71]申请人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 武江正夫 田所干朗

伊势忠司 山肋章史

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 镍-金属氢化物蓄电池及其制造方法

[57]摘要

本发明的镍-金属氢化物蓄电池具备填充具有由平均价数大于 2 价的钴化合物构成的被覆层的镍活性物质的非烧结式正极、填充合金表面进行酸处理的贮氢合金的金属氢化物负极,而且在初期充放电后的上述正极未反应容量率(正极未反应容量率以式 1 定义)是 16%以下,在初期充放电后的负极充电深度(负极充电深度以式 2 定义)限制在 80%以下而构成。

按照这种构成,即使是不导致电池内压上升的负极充电深度,也能取出更大的电池实际工作容量。因此,按照本发明能够谋求密闭型镍-金属氢化物蓄电池的高容量化。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、镍-金属氢化物蓄电池，其特征在于含有：

正极，它是填充具有氢氧化镍或主成分是氢氧化镍的母粒子和有被覆上述母粒子的表面一部分或全部的钴化合物层的被覆Ni 活性物质而构成的非烧结镍电极；

负极，它是填充能贮氢放氢的贮氢合金而构成的金属氢化物电极；

电解液，它由碱水溶液组成；

其中，上述镍-金属氢化物蓄电池，在初期充放电后的上述正极的未反应容量率（正极未反应容量率以式1 定义）是1 6 % 以下；

而且在初期充放电后的负极充电深度（负极充电深度以式2 定义）是8 0 % 以下。

$$\text{正极未反应容量率} = \frac{\text{正极理论容量} - \text{电池实际工作容量}}{\text{正极理论容量}} \times 100 \quad \text{.....式1}$$

$$\text{负极充电深度} = \frac{\text{负极残存容量} + \text{电池实际工作容量}}{\text{负极全容量}} \times 100 \quad \text{.....式2}$$

2、如权利要求1 所述的镍-金属氢化物蓄电池，其中，上述钴化合物层的钴化合物的平均价数大于2 价。

3、权利要求1 所述的镍-金属氢化物蓄电池，其中，在上述式2 中的负极残存容量是电池实际工作容量的4 0 % 以下，而且上述贮氢合金是用酸性溶液进行表面处理的贮氢合金。

4、权利要求3所述的镍-金属氢化物蓄电池,其中,上述钴化合物层的钴化合物的平均价数大于2价。

5、镍-金属氢化物蓄电池的制造方法,其特征在于具有以下的步骤:

第1步骤

将氢氧化镍或主成分是氢氧化镍的母粒子分数在含有钴化合物的溶液中,向该分散液中加入碱溶液,调整分散液pH使钴化合物析出,以钴化合物被覆上述母粒子,制作被覆粒子;

第2步骤

在上述被覆Ni活性物质上含浸碱溶液,在氧存在下进行加热处理,形成被覆Ni活性物质;

第3步骤

使用第2步骤中加热处理的被覆Ni活性物质,制作以下述式1定义的正极未反应容量率为16%以下的非烧结镍正极的工序;

第4步骤

使用上述非烧结镍正极、填充贮氢合金的金属氢化物负极和碱电解液,构成以下述式2定义的在初期充放电后的负极充电深度限制在80%以下的镍-金属氢化物蓄电池。

$$\text{正极未反应容量率} = \frac{\text{正极理论容量} - \text{电池实际工作容量}}{\text{正极理论容量}} \times 100 \quad \dots\dots\text{式1}$$

$$\text{负极充电深度} = \frac{\text{负极残存容量} + \text{电池实际工作容量}}{\text{负极全容量}} \times 100 \quad \dots\dots\text{式2}$$

6、权利要求5所述的镍-金属氢化物蓄电池的制造方法,其中,利用上

述第2步骤的加热处理形成钴化合物层的钴化合物的平均价数大于2价。

7、权利要求6所述的镍-金属氢化物蓄电池的制造方法，其中，上述第2步骤中的碱浓度是1.5 - 4.0 % (重量)。

8、权利要求7所述的镍-金属氢化物蓄电池的制造方法，其中，上述第2步骤中的加热处理的温度是50 - 150 °C。

9、权利要求5所述的镍-金属氢化物蓄电池的制造方法，其中，在上述式2中的负极残存容量是电池实际工作容量的40 %以下的场合，作为上述贮氢合金，使用利用酸性水溶液进行表面处理的贮氢合金。

10、权利要求9所述的镍-金属氢化物蓄电池的制造方法，其中，酸性水溶液的pH值是0.5 - 3.5。

11、权利要求10所述的镍-金属氢化物蓄电池的制造方法，其中，利用上述第2步骤的加热处理形成钴化合物层的钴化合物的平均价数大于2。

12、权利要求11所述的镍-金属氢化物蓄电池的制造方法，其中，上述步骤2中的碱浓度是1.5 - 4.0 % (重量)。

13、权利要求12所述的镍-金属氢化物蓄电池的制造方法，其中，上述第2步骤中的加热处理时的温度是50 - 150 °C。

说明书

镍-金属氢化物蓄电池及其 制造方法

本发明是关于镍-金属氢化物蓄电池，更详细地说是关于具备具有表面被覆钴化合物的氢氧化镍活性物质的正极和具有贮氢合金的负极的镍-金属氢化物蓄电池及这样的蓄电池的制造方法。

在镍-金属氢化物蓄电池中使用的镍正极的制造方法中，有在烧结镍粉的烧结式基体中填充活性物质的所谓烧结式，及在镍纤维烧结多孔体和发泡镍多孔体等高多孔度的镍基体中填充浆状物质的所谓浆式（非烧结式）。

烧结式因为活性物质的填充作业烦杂，并且基板的高多孔度化有限，所以存在难以谋求电极的高能密度化的缺点。与此相反，浆式具有填充作业性良好、能够高密度填充的特征，因此在电池的高能密度化、提高低价格化要求的同时，浆式（非烧结式）的镍正极正成为代替烧结式的主流。

但是，使用高多孔度的镍基体的浆式，能高密度填充的反面是基体的细孔径大，因此活性物质与基体的电接触不充分。因而电极的集电效率差。由于这种原因，存在不能充分发挥高密度填充的活性物质的发电能力的缺点。

因此，以改进这样的浆式的缺点作为目的，到目前为止已提出：（1）在含有氢氧化镍和氢氧化镉或氢氧化钴的固溶体活性物质粉末表面形成氢氧化钴被覆层的技术（特开昭62-222566）和（2）在氢氧化镍表面形成氢氧化镍和氢氧化钴的固溶体的技术（特开平3-62457），进而作为上述特开昭62-222566中记载的技术的进一步改进技术的（3）在含有在氢氧化镍表面形成的钴化合物的被覆层上施加亲水性有机物膜的技术（特开平5-151962）等。

按照这些技术，活性物粒子相互间的导电性提高，镍正极的活性物质利用率提高。因此镍正极的电极容量增加。但是，镍正极容量的立即提高，不能直接提高碱性镍蓄电池的性能。

其原因是，如果活性物质利用率提高，正极的实际工作电极容量变大，相对该正极在原样地使用以往的负极的情况下，缩小正极的实际工作电极容量变

大程度和负极的充裕容量（充电贮量）。因此，在充电时被负极离解的氢量变多，电池内压增加。另外，如果由于周期地进行充放电，负极性能劣化，正极支配就容易崩溃。解离氢的增加和正极制约的崩溃，结果向电池外放出利用安全阀动作的电解液，降低蓄电池的周期寿命。

因此，由于镍正极的电极容量的提高与碱性镍蓄电池的性能提高有关，所以要使用适合该镍正极性能的负极，而且必须使正负两极的电极容量适当平衡。

本发明的目的在于提供镍-金属氢化物蓄电池。该蓄电池使用活性物质利用率高的镍正极和低温放电特性优良的贮氢合金负极，恰当地规定两电极的平衡，实际工作电池容量大，而且充放电时的电池内压上升小，周期特性优良。

为了达到此目的，本发明像以下那样构成。

本发明是一种镍-金属氢化物蓄电池，它具备填充具有氢氧化镍或主成分是氢氧化镍的母粒子和被覆上述母粒子的表面一部分或全部的钴化合物层的被覆镍活性物质而形成的非烧结镍正极、填充能贮氢放氢的贮氢合金而形成的金属氢化物负极、以及碱性水溶液；

上述镍-金属氢化物电池，在初期充放电后的上述正极的未反应容量率（以式1定义的正极未反应容量率）是16%以下；

而且初期充放电后的负极充电深度（以下式2定义负极充电深度）规定为80%以下。

$$\text{正极未反应容量率} = \frac{\text{正极理论容量} - \text{电池实际工作容量}}{\text{正极理论容量}} \times 100 \quad \text{.....式1}$$

$$\text{负极充电深度} = \frac{\text{负极残存容量} + \text{电池实际工作容量}}{\text{负极全容量}} \times 100 \quad \text{.....式2}$$

这样的镍-金属氢化物蓄电池可以按照具备从第1步骤至第4步骤的下述制造方法进行制造。

第1 步骤:

将氢氧化镍或主成分是氢氧化镍的母粒子分散在含有钴化合物的溶液中, 向该分散液中加入碱溶液, 调整分散液pH, 使钴化合物析出, 以钴化合物被覆上述母粒子, 制作被覆粒子的工序。

第2 步骤:

在以上述第1 步骤被覆的被覆粒子上含浸碱金属溶液, 在氧存在下进行加热处理, 形成被覆镍活性物质的工序。

第3 步骤:

使用上述被覆镍活性物质, 制作以上述式1 定义的正极未反应容量率是16 %以下的非烧结镍正极的工序。

第4 步骤:

使用上述非烧结镍正极、填充贮氢合金的金属氢化物负极和碱性电解液, 构成以上述式2 定义的初期充放电后的负极充电深度限制为80 %以下的镍-金属氢化物蓄电池的工序。

基于上述制造方法详细说明本发明。

首先, 在第1 步骤中, 将镍母粒子分散在含有钴化合物的溶液中, 将该分散液的pH调整到规定值。借此析出钴化物, 在镍母粒子的表面被覆该析出物。

在第2 步骤中, 在表面已被覆钴化合物的析出物的被覆粒子上含浸碱金属溶液, 在氧存在下进行加热处理。借此, Co被覆后的钴的氧化数进行高次化, 同时打乱Co被覆层的结晶结构。因此, 得到具有导电性良好且电解液浸透性也良好的Co被覆层的被覆Ni活性物质。

在第3 步骤中, 将上述被覆Ni活性物质填充到多孔性镍基中, 制作正极的未反应容量率(式1)为16 %以下的非烧结镍正极。被覆Ni活性物质,

导电性和电解液浸透性优良的电化活性高。因此，以这样的被覆Ni 活性物质作为正极活性物质使用，可以实现未反应容量率是16 % 以下的正极。

这里，上述式1 中的电池实际工作容量是以正极支配的电池系测定的值。另外，正极理论容量是使用在氢氧化镍的充放电反应中的价数变化为2 价 $\rightarrow$ 3 价时的发电容量289 mA h /g 。按下式3 计算出的值。

$$\text{正极理论容量} = 289 \text{ mA h /g} \times (\text{正极中的氢氧化镍量g}) \quad \dots\dots\text{式3}$$

在第4 步骤中，向上述非烧结镍正极组合贮氢合金电极（金属氢化物负极）和碱性电解液，制作以上述式2 表示的负极充电深度限制在80 % 以下的镍-金属氢化物蓄电池。这样构成的蓄电池具有如下的特性。

在负极充电深度限制在80 % 以下的场合，能充分保证负极充裕容量，因此在充电时由负极解离的氢气少。因而，利用氢气压不能使安全阀动作，不会产生由电解液的减少而引起电池性能降低（周期特性降低）。

即，在上述构成中，相对未反应容量率为16 % 以下的高性能镍正极，组合了负极充电深度可限制在80 % 以下的贮氢合金电极。借此，使电池实际工作容量充分加大，而且能够适当抑制来自负极的氢气产生，因此能够完成高容量、周期寿命长的电池。

根据附图1 更详细地说明像这样的本发明构成的意义。

图1 是表示蓄电池的容量构成的概念图。在图1 中，正极的理论容量以氢氧化镍未充放电容量（a）、电池实际工作容量（b）和氢氧化镍未放电容量（c）的合计表示。另外，负极全容量以负极充裕容量（x）、电池实际工作容量（b）和负极残存容量（y）的合计表示。负极全容量中的负极残存容量（y）由与氢氧化镍未放电容量（c）和钴化合物未放电容量（d）对应的负极残存容量部分（y₁），和例如隔膜的氧化等，电化学反应以外的氧化反应部分（y₂）组成。

氢氧化镍未充放电容量（a）是既未充电又未放电的未活用部分，氢氧化镍未放电容量（c）和钴化合物未放电容量（d）是充电但未放电部分。但是，钴化合物未放电容量（d）是表示以提高活性物质利用率的目的而配合的钴化合

物的充电容量（氧化容量），因为是不能有助于放电，所以有时作为正极理论容量的计算对象之外。

这里，有关本发明被覆Ni活性物质的被覆层，是利用碱加热处理使钴高价化，因此在充电时充电电量的消耗少。另外，由高价钴化合物组成的被覆层，导电性优良而且打乱了结晶结构，因此对电解液的润湿性好。因而，该被覆Ni活性物质的利用率高，填充这样的被覆Ni活性物质而形成的镍正极，未反应容量率小。即，按照本发明，减小图1中的a、c、d，可以增大b。更具体地说，按照本发明，可以使以上述式1定义的未反应容量率达到16%以下，这样的镍正极优良，具有高的电极容量。

再者，本发明人证实，填充对氢氧化镍添加钴化合物粉末进行简单混合而形成的活性物质的以往非烧结式镍正极，未反应容量率是19.0%以上。

可是，将未反应容量率为16%以下的高性能镍正极与以往的负极组合而构成电池时，缩小氢氧化镍未充放电容量（a）、氢氧化镍未放电容量（c）和钴化合物未放电容量（d），增加正极的实际工作容量（b），就会缩小此部分，负极充裕容量x和负极残存容量y。而这本身，沿最大限度地引出负极性能方向起作用，这是本来希望的。

但是，将有关本发明的高性能镍正极与以往的负极原封不动地组合的情况下，因为正极容量与负极容量接近，所以在充电时导致来自负极的离解氢增加，进而即使由于负极的稍微劣化，电池的正极支配也就崩溃。因此，镍正极性能的提高与电池性能的提高无关。在这方面，本发明使以上述式2表示的负极充电深度成为80%以下那样地构成电池。如果负极充电深度是80%以下，就充分确保负极充裕容量x，因此在充电时，在安全阀动作的限度内不会从负极离解大量的氢。另外，负极劣化不直接关系到电池的正极支配崩溃。因此，能防止安全阀动作引起的周期特性降低。

如以上所说明，本发明向未反应容量率为16%以下的高性能镍正极组合能够适当限制负极充电深度的贮氢合金负极而构成镍-金属氢化物蓄电池。如果是这种构成，就不导致产生离解氢气，能够充分发挥高性能镍正极的能力。因而得到高容量、周期寿命优良的镍-金属氢化物蓄电池。但是，在本发明中也可以采用像以下那样的构成。

即，在上述第2步骤中，使Co被覆层的钴化合物的平均价数最好大于2

价。如果是比2价大的平均价数的钴化合物组成的Co被覆层，因而导电性优良，所以能够可靠地提高活性物质粒子的利用率。另外，如果是平均价数比2价大的钴化合物，在充电时因为钴化合物消耗的充电电量小，所以电极的充电效率提高。

作为在第3步骤中的负极未放电容量，最好达到电池实际工作容量的40%以下，在该场合下，作为负极活性物质使用以酸性水溶液进行表面处理的贮氢合金。按照这种构成，能够抑制低温放电特性的降低。其理由如下。

如上所述，如果是钴化合物的平均价数比2价大，在钴化合物光电电量的消耗量减少的同时，被覆Ni活性物质的导电性提高，结果是在正极中的氢氧化镍未放电容量c和钴化合物未放电容量d减少，与此相对应负极残存容量y也减少。于是，为了取出足够的实际工作放电容量，负极残存容量小为好。可是，负极活性物质即贮氢合金，低温下的电化学反应性容易比正极的镍活性物质低。因此，负极残存容量过小，在进行低温环境下的放电时，电池成为负极支配型，产生不能取出足够的放电电流（不能充分发挥镍正极的性能）的问题。

本发明人进行调查的结果表明，这种以往电池的负极残存量相对电池实际工作容量是约42%，在负极残存容量相对电池实际工作容量是40%的场合，在低温放电特性方面产生问题。据此，本发明人研究了各种提高贮氢合金电极的低温放电特性的手段。结果发现，对于填充上述被覆Ni活性物质而形成的高性能镍正极，组合填充以酸性水溶液进行表面处理的贮氢合金而形成的贮氢合金电极是令人满意的，如果是这种组合，即使是负极残存容量y相对于电池实际工作容量b达到40%以下的场合，也能保持优良的低温放电特性。

具体地说，如果以酸性水溶液，更好是pH0.5-3.5的酸性水溶液洗净贮氢合金而进行表面处理，就提高贮氢合金的活性，提高低温放电性能。因此，使用这样的贮氢合金负极，即使相对于电池实际工作容量b的负极残存容量y是40%以下，也不显著地降低低温放电特性。即，不牺牲低温放电特性，能制造高容量的电池。

再者，通过用酸性水溶液处理，低温放电特性之所以提高，认为是在粉碎工序中，贮氢合金表面形成的氧化物层利用酸性水溶液的洗净进行清除，在合金表面形成催化活性的金属离析层（富Ni层）的缘故。

进而，在本发明制造方法的第2步骤中，最好使用15-40%（重量）

碱浓度的碱水溶液。如果是该浓度，在从碱强度方面看是合适的同时，形成具有适度粘性的碱水溶液，因此碱液合适地向Co被覆粒子中浸透。因而，能够使被覆层中的钴化合物不均匀地转变成超过2价的钴化合物。

在上述的碱加热处理中，以加热温度达到50 - 150 °C为佳。如果是该温度，在氧和碱共存下能够使被覆层中的钴化合物的平均价数可靠地转变成2价以上的高价钴化合物，而且能使形成被覆层的氢氧化镍的结晶结构转变成合适的状态。

对附图的简要说明

图1 是表示电池的容量构成图。

图2 是表示负极充电深度与电池内压和电池实际工作容量的关系曲线图。

图3 是使用正极P 4 和P 1 0 的钴化合物的x 射线记录图。

图4 是表示碱加热处理时的碱浓度与电池实际工作容量和负极残存容量的关系曲线图。

图5 是表示碱加热处理时的处理温度与电池实际工作容量和负极残存容量的关系曲线图。

图6 是表示负极残存容量率与低温放电率的关系曲线图。

图7 是酸处理时的p H 与低温放电率的关系曲线图。

下面，基于实验（图2 - 图7）说明本发明的实施例。

正极的制作：

（1）钴化合物不进行加热处理的正极

向硫酸镍水溶液中一边慢慢添加相对该硫酸镍为2 %（mol）的硫酸锌水溶液和氢氧化钠水溶液，一边用氨水调整p H，使添加2 %（mol）固溶状态锌的氢氧化镍粉末析出。

接着，向添加该固溶状态锌的氢氧化镍粉末中添加硫酸钴水溶液和氢氧化钠水溶液，一边调整其添加量，一边使在p H 10 下进行反应。借此在上述氢氧化镍粉末的粒子表面析出钴化合物层。此时，相对氢氧化镍的钴化合物的比例是10 %（mol）。然后，经水洗、干燥过程制成被覆了钴化合物的活性物质（被覆粒子）。

随后，将100 重量份数上述活性物质和溶解0.2 重量份数羟丙基纤维素的水溶液50 重量份数混合，制成活性物质浆。然后将该浆填充到多孔度

9.5 % 的发泡体镍 (厚1.6 mm) 中, 干燥后, 将其轧制, 制成6种镍电极 (厚0.6 - 0.7 mm)。这6个镍电极的活性物质的填充量各自不同。

以下将上述制作而成的镍电极分别称作正极P 1 - P 6。

(2) 在空气中加热处理钴化合物的正极

在空气中于100 °C将被覆钴化合物的上述活性物质 (被覆粒子) 加热处理1小时。使用这种加热处理的活性物质调制成活性物质浆, 除此之外, 与上述 (1) 的方法同样进行制成镍电极。

以下这样制成的电极称作正极P 7。

(3) 在氧和碱共存下加热处理钴化合物的正极

对被覆钴化合物的上述活性物质 (被覆粒子) 添加各种浓度的氢氧化钠水溶液, 然后在氧气存在下在不同温度加热处理30分钟, 再进行水洗、干燥, 得到经加热处理的活性物质粒子 (被覆Ni 活性物质)。除使用该被覆Ni 活性物质调制成活性物质浆之外, 与上述 (1) 的方法同样地制成9种镍电极。

以下将这样制成的电极分别称作正极P 8 - P 16。

(4) 单纯混合钴化合物粉末的正极

向添加2 % (mol) 固溶状态锌的上述氢氧化镍粉末90重量份数中添加10重量份数氢氧化钴粉末, 将两者混合, 形成镍活性物质, 除此之外, 与上述 (1) 的方法同样地进行制成镍正极 (比较正极)。

以下将如此制成的镍电极称作正极P 17。

下述表1 中示出上述正极p 1 - P 16 中的热处理条件。并且在表2 中示出上述正极P 1 - P 16 中每单位重量的容量和正极容量。各正极的容量 (极板容量) 是对以由正极和镍板组成的对极和30 % (重量) KOH水溶液构成的试验电池, 以120 mA 电流进行24小时充电后, 停止1小时, 再以电流400 mA h 放电至形成放电终止电压-0.8 V (V.S. 镍极), 测定此时的放电容量, 以其作为正极容量。正极的每单位重量的容量, 是以上述正极容量除以上述正极活性物质质量的其值。

表 1

正极的种类	碱加热处理条件		
	NaOH浓度 (wt%)	加热温度 (°C)	气氛
p 1	无处理		
p 2	"		
p 3	"		
p 4	"		
p 5	"		
p 6	"		
p 7	无添加	100	空气
p 8	10	100	氧气
p 9	15	100	氧气
p 1 0	25	100	氧气
p 1 1	40	100	氧气
p 1 2	45	100	氧气
p 1 3	25	25	氧气
p 1 4	25	50	氧气
p 1 5	25	150	氧气
p 1 6	25	175	氧气
P 1 7	单纯混合C o 化合物, 不进行碱加热处理		

表 2

正极的种类	每单位重量的 放电容量 (mAh/g)	正极容量 (mAh)
p1	226	1123
p2	"	1198
p3	"	1254
p4	"	1291
p5	"	1321
p6	"	1345

负极的制作

(1) 不进行酸处理的负极

首先, 以市售的混合稀土 (Mm: La、Ce、Nd、Pr 等稀土元素的混合物)、镍 (Ni)、钴 (Co)、铝 (Al)、锰 (Mn) 作为原料, 按元素比为 1 : 3.4 : 0.8 : 0.2 : 0.6 的比例称量这些原料, 用高频熔化炉在 1000 °C 加热 10 小时, 制成组成式 $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ 的贮氢合金铸锭。

接着, 在氮气气氛中将该合金铸锭机械粉碎成合金粉末, 用 100 目 (网眼: 150 μm) 和 500 目 (网眼: 25 μm) 的筛子将该粉末分级, 得到从 100 目至 500 目之间分级的合金粉末。

随后, 向上述各合金粉末添加聚四氟乙烯等粘结剂和适量的水进行混合,

调制成贮氢合金浆。然后，一边进行各种调整贮氢合金浆的量，一边将其涂敷在冲孔金属的两面上后，进行冲压，这样就制成电极容量不同的6种贮氢合金电极（厚度0.4—0.5 mm）。

以下将这些贮氢合金电极分别称作负极n1—n6。

在表3中示出各负极的每单位重量的容量和负极容量。

表 3

负极的种类	每单位重量的 放电容量 (mAh/g)	负极容量 (mAh)
n1	299	2465
n2	"	2375
n3	"	2285
n4	"	2241
n5	"	2157
n6	"	2150

(2) 酸处理的负极

除对贮氢合金粉末实行下述所示的酸处理以外，与上述(1)相同地进行，制成贮氢合金电极。

首先，将上述合金粉末浸渍在各种pH的酸（相对合金粉末的比例是100%（重量）中，用搅拌型混合机反应至pH达到7。接着，舍弃上述溶

液后，添加相当合金重量的100%（重量）的纯水，用搅拌型混合机再洗涤10分钟后，舍弃该洗涤液。然后，通过真空干燥，得到进行酸处理的7种合金粉末。

以下将这样制作成的贮氢合金电极分别称作n7 - n13。

以下表4中示出各负极酸处理时的pH。

表 4

负极的种类	酸处理时的 pH值
n7	-1
n8	0
n9	0.5
n10	1
n11	2
n12	3.5
n13	4

电池的制作

使用上述正极p1 - p16和负极n1 - n13，按照下面所示的方法制成电池。

首先，将正极、负极、以聚烯烃树脂纤维组成的无纺布作为主体的隔膜分

别切断成规定尺寸，然后夹入隔膜将正极和负极卷起来。得到螺旋型电极体。接着，将该电极体插入外装壳中后，注入碱性电解液，然后将外装壳密封。这样就制成各种圆筒型镍-氢化物蓄电池。

为了容易判断各电池中是使用哪种正负极，所以在表示下述各验结果的表中一并示出电池的种类和电极的种类。

实验1

使用具有各种容量的正极p 1 -p 6 和p 1 7、具有各种容量的负极n 1 -n 6，制作本发明电池A 1 -A 3 和比较电池x 1 -x 4。对各电池调查正极未反应容量率、负极充电深度、电池实际工作容量和电池内压。其结果示于下述表5 和图2 中。

关于负极充电深度、充电时的电池内压和电池实际工作容量的计算、测定方法如下。

(1) 电池实际工作容量

对各电池以电流1 2 0 m A 进行充电1 6 小时后，停止1 小时，以电流2 4 0 m A 放电至放电终止电压为1 .0 V 后，将称作“1 小时停止”的周期进行3 个周期，使电池活性化。然后实测第3 次循环的放电量，以此作为电池实际工作容量（电池的初始容量）。

(2) 正极未反应容量率

按照下式计算出。

$$\text{正极未反应容量率}\% = \frac{\text{正极理论容量} - \text{电池实际工作容量}}{\text{正极理论容量}} \times 100 \quad \text{.....式1}$$

这里，电化学实际工作容量是按上述（1）测定的值，正极理论容量是按下述计算出的，即是活性物质的氢氧化镍的充放电反应中的价数变化是2 价<—>3 价变化，以此时的发电容量为2 8 9 m A h /g，从下述式3 计算出。

正极理论容量 = 2 8 9 m A h /g × (正极中的氢氧化镍量g)

.....式3

(3) 负极充电深度

负极充电深度按下式2 计算出。

$$\text{负极充电深度} = \frac{\text{负极残存容量} + \text{电池实际工作容量}}{\text{负极全容量}} \times 100$$

.....式2

这里，负极全容量按以下那样测定。首先，向1 g 贮氢合金粉末中添加1 .2 g 作为导电剂的羰基镍、0 .2 g 作为粘结剂的聚四氟乙烯粉末，进行混炼，调制成合金浆，将该合金浆包裹在镍网上进行加工，制成容量测定用电极。将该电极和具有比该电极足够大容量的非烧结式镍电极配置在密闭容器中，加入过剩量的作为电解液的3 0 % (重量) K O H，形成容量测定用电池。

接着，对该容量测定用电池以电流5 0 m A h /g 充电8 小时后、停止1 小时、再以电流5 0 m A h /g 放电至放电终止电压为1 .0 的条件进行光放电，测定放电容量。然后从该放电容量计算出合金的每单位重量的容量，用该每单位重量的容量计算出n 1 -n 6、n 1 0 -n 1 3 的贮氢合金电极的全容量。

另一方面，如以下那样测定负极残存容量。以与上述 (1) 电池实际工作容量测定中所示的相同条件使电池活性化后，在3 0 %的K O H 水溶液中使正负极过放电，测定此时的负极残存容量。作为过放电条件，采用以电流1 2 0 m A 放电至放电终止负极电位为-0 .3 V (V .S .汞/氢氧化汞电极) 的条件。

(4) 充电时的电池内压

对与上述 (1) 电池实际工作容量测定中所示的相同条件进行活化的电池，在电流1 2 0 0 m A 进行1 小时的充电后，测定电池内压。

表 5

电池的种类	电极的种类		正极未反应容量率 (%)	负极充电深度 (%)	电池实际工作容量 (mAh)	电池内压 (kgf/cm ²)
	正极	负极				
A1	p1	n1	14.8	64.5	1101	3.4
A2	p2	n2	14.8	70.9	1174	3.2
A3	p3	n3	15.4	76.7	1222	4.5
X1	p4	n4	14.8	80.3	1266	6.2
X2	p5	n5	15.7	84.4	1281	16.5
X3	p6	n6	15.7	86.7	1304	19.2
X4	p17	n4	19.0	79.6	1212	7.0

从上述表5 和图2 可知, 正极未反应容量率是14.8 - 15.4 %, 而且负极充电深度是80 %以下的本发明电池A1 - A3, 虽然电池实际工作容量有某些变小, 但是电池内压降低。与此相反, 具有与本发明电池A1 - A3, 大致相同的正极反应容量率、而且负极充电深度超过80 %的比较电池X1 - X3, 电池内压高, 尤其是负极充电深度超过84 %的比较电池X2、X3 的电池内压高。

据认为, 这是因为本发明电池A1 - A3 将负极充电深度限制在80 %以下, 所以来自负极的离解氢少, 与此相反, 比较电池X1 - X3 的负极充电深度高, 所以产生大量的离解氢。

另一方面，与上述A 1 - A 3 和X 1 - X 3 相比，正极未反应容量率高的比较电池X 4（未反应容量率19.0%），电池内压也比本发明电池A 1 - A 3 高。另外，关于负极充电深度和电池内压与X 1 大体相同，但电池实际工作容量也比X 1 小。

该比较电池X 4 是使用单纯混合钴化合物粉末而形成的镍活性物质的电池。在X 4 中，要想确保与X 1 同等的电池实际工作容量，必须增加正极活性物质的量。其原因是，X 4 比X 1 的正极未反应容量率大。在此，如果是相同尺寸（相同容积）的电池，必须削减增加正极活性物质量的部分和负极活性物质量，像这样改变的电池X 4，当然比原来的电池X 4 的负极充电深度变大。因此，电池内压大幅度地上升。即，使用正极未反应容量率为19.0%的正极（p 1 7），难以得到像本发明电池A 3 那样的电池实际工作容量高、且电池内压上升少的电池。

从上述可知，为了形成将电池内压保持在低水平，而且电池实际工作容量大的电池，必须使用正极未反应容量率为19.0%以下、最好16%以下的镍正极，而且将该镍正极与负极充电深度为80%以下的贮氢合金负极进行组合。

实验2

对不进行加热处理的正极p 4、不用碱在空气中加热处理的正极p 7，以及在氧和碱共存下进行过加热处理（碱加热处理）的正极p 10，测定每单位重量活性物质的容量，其结果示于下表6中。

每单位重量的容量的测定方法和上述的方法相同。即，对以各正极和镍板及30%（重量）的KOH水溶液构成的试验电池，以120mA电流充电24小时后，停止1小时，再以电流400mA放电至放电终止电压为-0.8V（V.S.镍极），测定此时的放电容量，以该放电容量除以正极活性物质的值作为每单位重量的容量。

表 6

正极的种类	热处理条件	每单位重量的容量 (mAh/g)
p4	未处理	226
p7	空气+加热处理	178
p10	氧+碱+加热处理	243

如上述表6 表明的那样，在空气中在碱不共存下进行加热处理的正极p 7，每单位重量的容量是1 7 8 m A h /g，显著降低。另外，不进行加热处理的正极p 4，每单位重量的容量是2 2 6 m A h /g。与此相对，在氧和碱共存下进行碱加热处理的正极p 1 0，每单位重量的容量是2 4 3 m A h /g，大大提高。

从该结果可以证实，通过碱加热处理，缩小了正极的氢氧化镍未充放电容量a、氢氧化镍未放电容量c（参照图1）。而上述a、c的缩小连动负极残存容量的缩小，因此提高负极充电深度，其结果提高电池容量。

再者，可按下述那样考察表6 的结果。不进行加热处理的正极p 4，是正极活性物质主成分的氢氧化镍在初期充放电反应中不能完全放电，并且为改善正极活性物质利用率而添加的钴化合物也无助于放电，因此与此相对应的电量蓄积在负极上。

与此相反，进行碱加热处理的正极p 1 0，通过这种碱加热处理，氢氧化镍和钴化合物被化学地氧化（和充电等价），所以这部分在初期充放电中缓和充电电量的损失。进而，通过该碱加热处理，钴化合物高次化，提高C o 被覆层的导电性，因而提高正极活性物质（被覆Ni 活性物质）的利用率。即，正极p 1 0 由于充放电效率提高，所以其每单位重量的容量变大。

另一方面，在碱不共存的加热处理过的正极p 7 中，每单位重量的容量大大降低，据认为也许是当碱不存在时，生成结晶性高的钴化合物，这样的钴化合物与结晶性被打乱的钴化合物相比，导电性降低的缘故。因此，加热处理以在氧和碱共存下进行碱加热处理为宜。

实验3

应该确认上述实验2 中所示的事实，对使用正极p 4 和p 1 0 的电池A 4 和A 9 （负极同是n 4 ）测定电池实际工作容量和负极残存容量。以与上述实验中所示方法相同的方法进行测定。

其结果，电池实际工作容量，电池A 4 是1 2 6 6 m A h ，与此相对，电池A 9 是1 3 2 7 m A h ，在电池A 9 中电池实际工作容量大幅度提高。另外，负极残存容量，与电池A 4 是5 3 3 m A h 相对，电池A 9 是3 2 0 m A h ，在电池A 9 中负极残存容量大幅度地减低（参照表8 ）。

从该结果也证实，如上述实验2 所示，如果在氧和碱共存下进行加热处理，能够降低负极残存容量率，作为其结果，能够达到电池的高容量化。

实验4

针对在正极p 4 和p 1 0 中使用的氢氧化镍，调查钴化合物的结晶性的差异。其结果示于表3 中。

结晶性的差异按照用X 射线衍射分析法将不进行加热处理的钴化合物（p 4 ）与在酸和碱共存下进行加热处理的碱加热处理过的钴化合物（p 1 0 ）进行比较的方法。此外，x 射线衍射分析法中的诸条件如下。

对阴极：C u K α

管电压：4 0 k V

扫描速度：2 .0 0 ° /m i n

管电流：3 0 m A

如图3 表明的那样，不进行加热处理的钴看到高的结晶性（参照图中a ），与此相反，进行过碱加热处理的钴几乎看不到结晶性（参照图中b ）。

实验5

接着，用原子吸收光度法测定在不加热处理的正极p 4 中和在氧、碱共存下进行加热处理的正极p 1 0 中使用的活性物质被覆层（氢氧化镍表面的钴化合物）的平均价数。其结果示于下列表7 中。

平均价数的具体测定方法如下。

首先，称量一定量的试料，溶于浓盐酸中，用原子吸收光度法定量溶液中的钴量。此时，因为全部钴（2 价钴和3 价钴）溶解在盐酸中，所以此时被定量的钴量成为包含在被覆层中的全部钴量（2 价钴和3 价钴的总量）。以该量作为A。接着，另外称量与先前相同量的相同试料，溶解在浓硝酸中，过滤溶液后，用原子吸收光度法定量滤液中的钴量。此时，因为2 价钴溶解在硝酸中，便3 价钴不溶解在硝酸中，所以经过过滤得到仅含2 价钴的滤液。因此，此时被定量的钴量成为仅包含在被覆层中的2 价钴量。以该量作为B。然后按照下述式4 计算出各试料的平均价数。

$$\text{钴平均价数} = (3 - B) / A \quad \dots\dots\text{式4}$$

表 7

	正极p10	正极p4
钴的价数	2.9	2.0

从上表7 可以清楚地看出，相对于不加热处理的正极p 4 中钴的价数是2 .0 ， 在氧和碱共存下加热处理的正极中，钴价数是2 .9 ， 进行了大的高次化。

从本实验5 和上述实验4 的结果可知，在碱加热处理的场合，被覆层的钴化合物被化学地氧化，在平均价数大于2 价的同时，发生扰乱钴化合物的结晶性。于是认为得到下述表8 的电池A 9 所示的高的电池实际工作容量，是起因于钴化合物那样的变化。

实验6

使用在氧和碱共存下进行加热处理时的碱浓度不同的电池A7 - A11，调查碱浓度与电池实际工作容量和负极残存容量的关系。其结果示于下述表8和图4中。

再者，电池实际工作容量和负极残存容量的测定，以与上述实验1中所示相同的方法进行。

表 8

电池的 种类	电极的种类		NaOH 浓度 (WT%)	处理温 度 (°C)	正极未反 应容量率 (%)	负极残 存容量 (mAh)	负极充 电深度 (%)	电池实际 工作容量 (mAh)
	正极	负极						
A7	p8	n4	10	100	21.0	537	76	1160
A8	p9	n4	15	100	13.6	393	75	1282
A9	p10	n4	25	100	8.6	320	73	1327
A10	p11	n4	40	100	13.0	355	73	1288
A11	p12	n4	45	100	21.6	483	73	1145
A4	p4	n4	不处理		14.8	533	80	1266

从表8和图4可清楚地看出，碱浓度是15 - 40 % (重量) 时，负极残存容量变小，电池实际工作容量变大。因此，在氧和碱共存下进行加热处理时的碱浓度希望是15 - 40 % (重量)。

实验7

使用在氧和碱共存下，进行加热处理时的温度不同的电池A9 和A12 - A15，调查处理温度与电池实际工作容量和负极残存容量的关系。其结果示于表9 和图5 中。

再者，电池实际工作容量和负极残存容量的测定，以与上述实验中所示的相同方法进行。

表 9

电池的 种类	电极的种类		NaOH 浓度 (WT%)	处理温 度 (℃)	正极未反 应容量率 (%)	负极残 存容量 (mAh)	负极充 电深度 (%)	电池实际 工作容量 (mAh)
	正极	负极						
A12	p13	n4	25	25	21.7	511	74	1150
A13	p14	n4	25	50	12.3	412	76	1295
A9	p10	n4	25	100	8.6	320	73	1327
A14	p15	n4	25	150	11.0	321	73	1305
A15	p16	n4	25	175	30.3	416	63	1007
A4	p4	n4	不处理		14.8	533	80	1266

从上述表9 和图5 可清楚地看出，处理温度是50 -150℃ 时，负极残存容量变小，电池实际工作容量变大。从该结果，在氧和碱共存下进行加热处理时的处理温度希望是50 -150℃。

实验8

使用负极残存容量对电池实际工作容量的比率各异的电池A 9 和A 1 2 - A 1 5 , 调查负极残存容量对电池实际工作容量的比率 (以下称作负极残存容量率) 与在低温的放电率 (以下称作低温放电率) 的关系。其结果示于表1 0 和图6 (图中以●表示) 中。

如以下那样计算低温放电率。

首先, 以上述 (1) 电池实际工作容量的测定所示条件将电池活性化。接着, 以1 2 0 m A 电流充电1 6 小时后, 在-1 0 °C停止1 小时, 再以1 2 0 0 m A 电流放电至放电终止电压为1 .0 V。 然后以该放电时的放电容量对电池初期容量的比率 (百分率) 作为放电率%。

表 1 0

电池的 种类	电极的种类		负极残存 容量率 (%)	低温放 电率 (%)
	正极	负极		
A12	p13	n4	44.4	78
A13	p14	n4	31.8	43
A9	p10	n4	24.1	35
A14	p15	n4	24.6	38
A15	p16	n4	41.4	72

如上述表1 0 和图6 清楚地表明的那样, 负极残存容量率是4 0 % 以下的电池A 9 、A 1 3 和A 1 4 , 低温放电率大大降低。因此, 将负极充电深度规

定低些，使负极残存容量率达到40 %以下时，提高了在常温下的周期特性等，但产生低温放电特性降低的问题。

因此，也应该改善低温放电特性，进行下述实验9。

实验9

使用电池A16 - A20（用酸性水溶液对贮氢合金进行表面处理的电池），调查负极残存容量与低温放电率的关系，其结果示于下述表1.1和图6（图中以▲表示）中。

低温放电率的计算与上述实验8同样地进行。

表 1.1

电池的 种类	电极的种类		负极残存 容量率 (%)	低温放 电率 (%)
	正极	负极		
A17	p13	n10	43.6	81
A18	p14	n10	31.0	76
A16	p10	n10	23.4	72
A19	p15	n10	23.9	66
A20	p16	n10	40.4	79

正如上述表1.1和图6所表明的那样，不仅在负极残存容量率超过40 % 的场合而且在40 %以下的场合，使用不进行酸处理的贮氢合金，也得到与负极残存容量达到40 %以上的电池大致相等的低温放电特性。

这被认为是通过用酸性水溶液对贮氢合金进行表面处理，使合金表面的活性面充分露出，能够提高负极的反应性的缘故。

实验10

使用电池A10和A21-26（参照上述表4和下述表12）调查酸处理时的pH与低温放电率的关系，所述电池使用以各种pH进行酸处理的贮氢合金。其结果示于下述表12和图7中。

低温放电率的计算与上述实验8相同地进行。

表 1 2

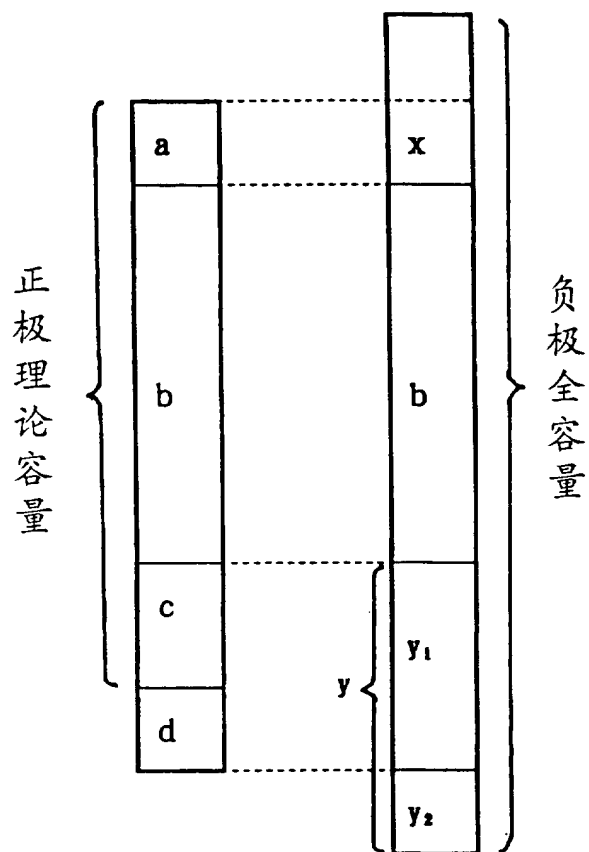
电池的种 类	电极的种类		pH	低温放 电率 (%)
	正极	负极		
A21	p10	n7	-1	19
A22	p10	n8	0	22
A23	p10	n9	0.5	65
A16	p10	n10	1	72
A24	p10	n11	2	73
A25	p10	n12	3.5	68
A26	p10	n13	4	39
A9	p10	n4	未处理	35

从表1 2 和图7 可清楚地看出, 在酸性水溶液的p H是0 .5 -3 .5 的场合, 得到高的低温放电率。

如上所述, 对使用在表面形成C o 被覆层的氢氧化镍的高性能镍正极 (未反应容量率为1 6 %以下的非烧结式正极), 组合具有负极充电深度为8 0 %以下的容量的贮氢合金电极而构成蓄电池时, 能够得到高容量、且电池内压上升少的蓄电池。

特别是, 在组成上述C o 被覆层的钴化合物的平均价数大于2 价、用酸性

水溶液表面处理作为负极活性物质的贮氢合金、而且使负极残存容量达到电池实际工作容量的40%以下的构成中，得到显著优良的电池。其原因是，Co被覆层的平均价数大于2价的被覆Ni活性物质，因为利用率高、未放电容量部分小，所以减少负极的残存容量。另外，如果对贮氢合金进行酸处理，就提高贮氢合金的反应性，因此即使在低温时也能取出大的放电容量。



- a: 氢氧化镍未充放电容量
- b: 电池实际工作容量
- c: 氢氧化镍未放电容量
- d: 钴化合物未放电容量
- x: 负极充裕容量
- y: 负极残存容量

图 1

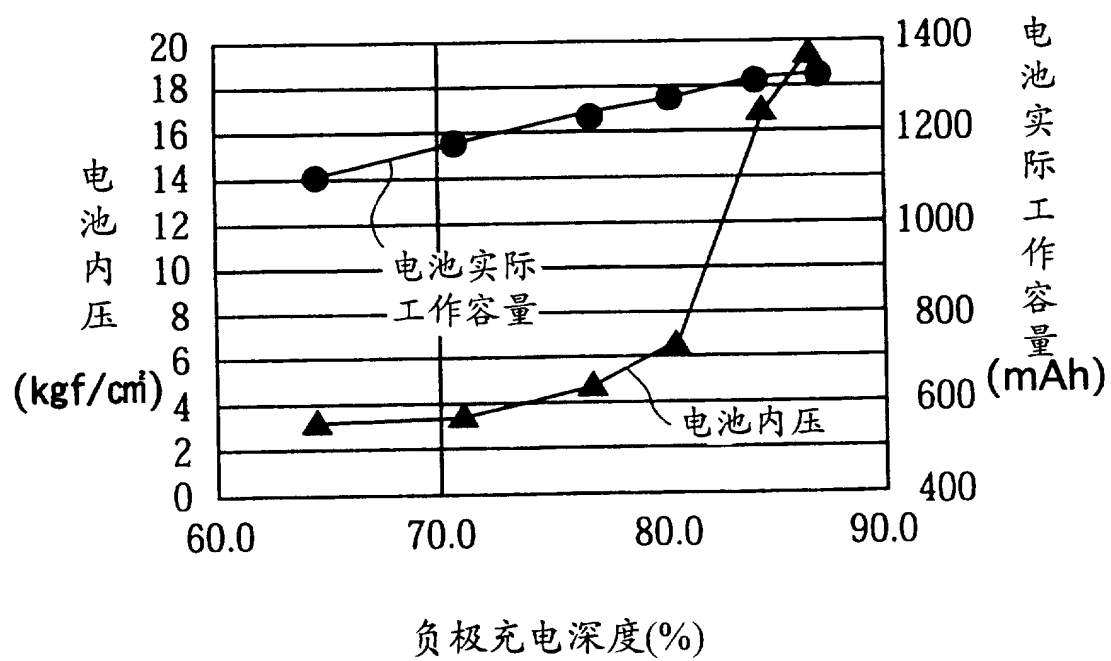


图 2

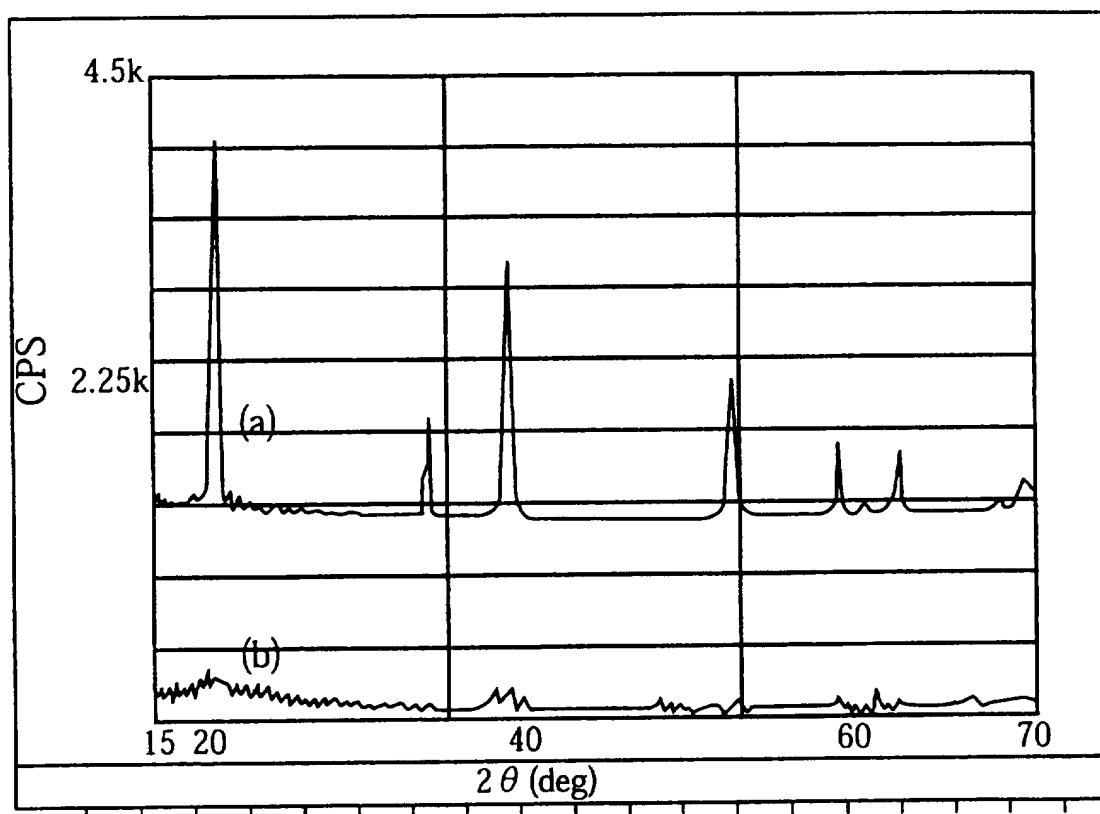


图 3

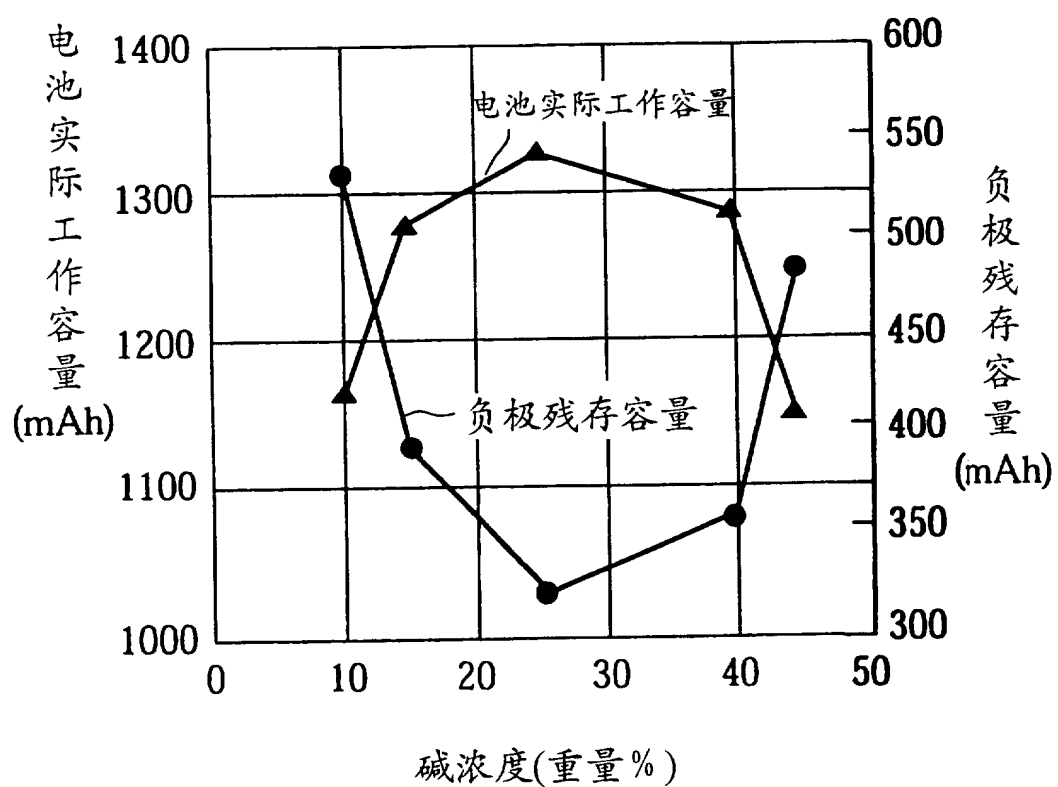


图 4

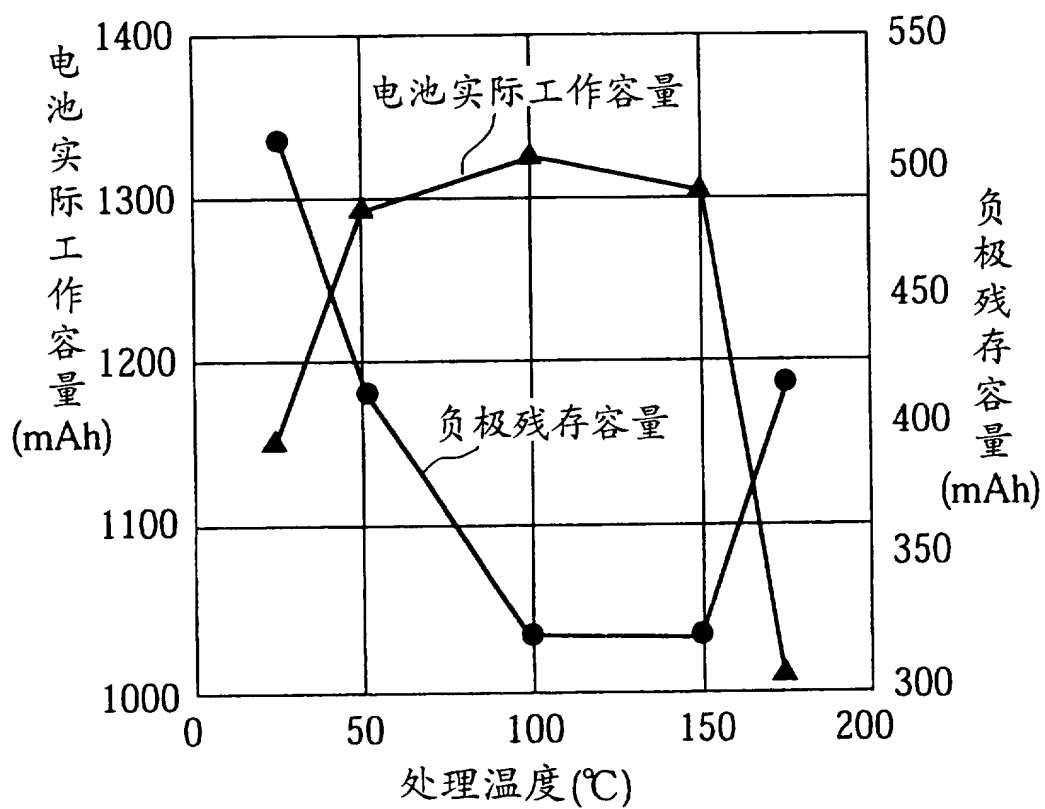


图 5

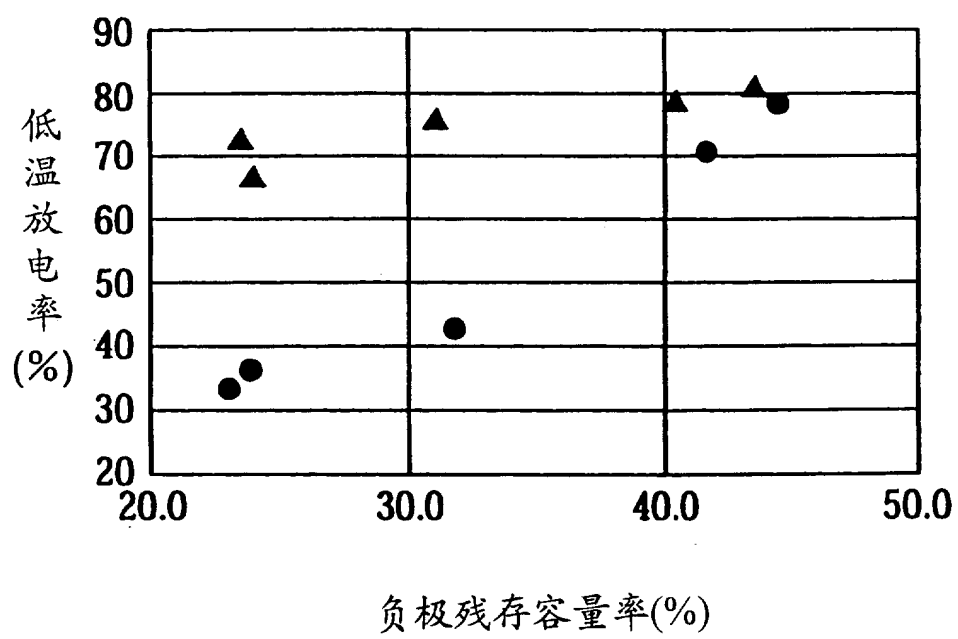


图 6

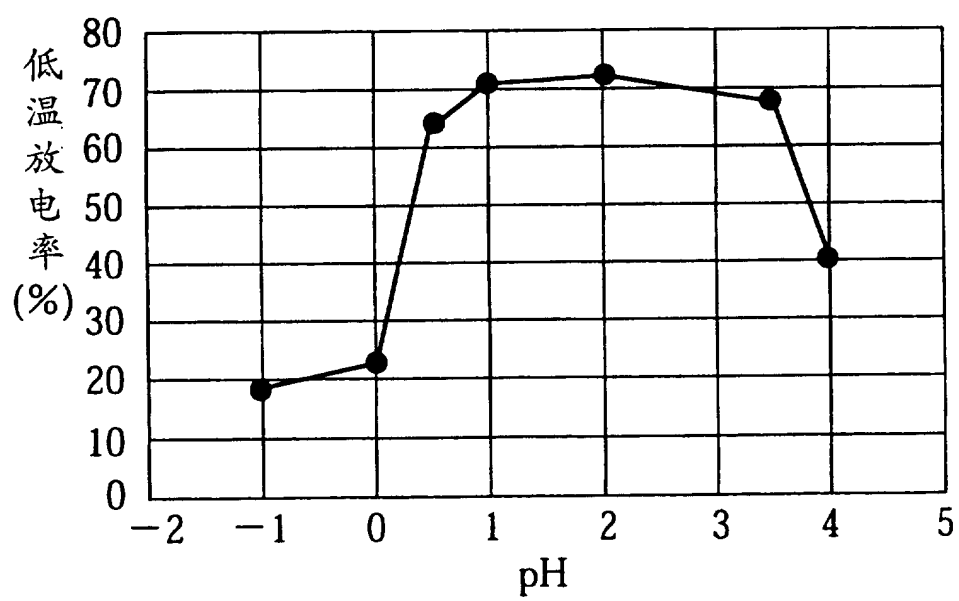


图 7