

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/52 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01116672. X

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100413123C

[22] 申请日 2001.4.20 [21] 申请号 01116672. X

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 21 [33] JP [31] 121339/2000

[32] 2000. 5. 17 [33] JP [31] 145601/2000

[32] 2001. 3. 5 [33] JP [31] 060394/2001

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 山本贤太 高桥修 本田一良

大矢邦泰

[56] 参考文献

CN1162196A 1997. 10. 15

CN1221707A 1999. 7. 7

CN1224252A 1999. 7. 28

US6020088A 2000. 2. 1

WO9926303A1 1999. 5. 27

审查员 张晓琳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 王以平

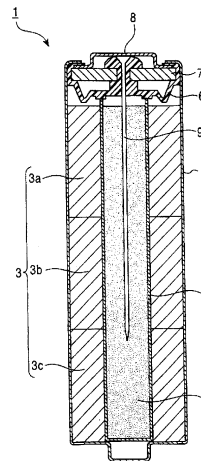
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 18 页

[54] 发明名称

正极材料和镍 - 锌电池

[57] 摘要

本发明提供里面向外翻结构的镍 - 锌电池, 即电池包括含有  $\beta$  型氢氧化正镍的正极和含有锌的负极, 结构类似于碱性锰电池, 其中  $\beta$  型氢氧化正镍由大致球形颗粒组成, 平均粒径范围为  $19 \mu\text{m} - 40 \mu\text{m}$  (最大), 松密度范围为  $1.6\text{g}/\text{cm}^3 - 2.2\text{g}/\text{cm}^3$  (最大), 摇实密度范围为  $2.2\text{g}/\text{cm}^3 - 2.7\text{g}/\text{cm}^3$  (最大), 基于 BET 法的比表面积范围  $3\text{m}^2/\text{g} - 50\text{m}^2/\text{g}$  (最大), 镍 - 锌电池的正极含有石墨粉末, 石墨粉末占正极总重量的重量比限定在  $4\% - 8\%$  (最大) 的范围内。



1. 用于镍-锌电池中的 $\beta$ 氢氧化正镍，包含大致球形的颗粒，其中，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的平均粒径范围为 $19\mu\text{m}$ -最大 $40\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的粒度分布范围为 $5\mu\text{m}$ -最大 $80\mu\text{m}$ 。
2. 用于镍-锌电池中的 $\beta$ 氢氧化正镍，包含大致球形的颗粒，其中，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的平均粒径范围为 $19\mu\text{m}$ -最大 $40\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的粒度分布范围为 $5\mu\text{m}$ -最大 $80\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的松密度范围是 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ -最大 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，而所述 $\beta$ 型氢氧化正镍的摇实密度在 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ -最大 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。
3. 用于镍-锌电池中的 $\beta$ 氢氧化正镍，包含大致球形的颗粒，其中，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的平均粒径范围为 $19\mu\text{m}$ -最大 $40\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的粒度分布范围为 $5\mu\text{m}$ -最大 $80\mu\text{m}$ ，基于BET法的比表面积范围为 $3\text{m}^2/\text{g}$ -最大 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。
4. 按照权利要求1的 $\beta$ 氢氧化正镍，含有分布在其各层之间的碱性阳离子。
5. 按照权利要求4的 $\beta$ 氢氧化正镍，其中所述碱性阳离子物质含有从 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 组中选择出的任一种或大于两种的组合。
6. 按照权利要求4的 $\beta$ 氢氧化正镍，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍含有2wt%-最大5wt%的碱性阳离子。
7. 制备按照权利要求1的 $\beta$ 氢氧化正镍的方法，包括在含有次氯酸钠的碱性溶液中氧化氢氧化镍的步骤。
8. 制备按照权利要求1的 $\beta$ 氢氧化正镍的方法，包括：  
在含有次氯酸钠的碱性溶液中开始氧化氢氧化镍的步骤；和  
在碱性溶液中混合所得到的 $\beta$ 氢氧化正镍的步骤，导致碱性阳离子分布在所述 $\beta$ 氢氧化正镍各层之间。
9. 按照权利要求7和8任一个的制备 $\beta$ 氢氧化正镍的方法，其中所述氢氧化镍包括大致球形颗粒，松密度范围是 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ -最大 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，而摇实密度范围是 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ -最大 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

10. 按照权利要求 8 的制备  $\beta$  氢氧化正镍的方法, 其中用于使得在所述  $\beta$  氢氧化正镍各层之间具有碱性阳离子的所述碱性溶液包括从由氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾构成的组中选择出的一种或大于两种的组合。

11. 含有按照权利要求 1 的  $\beta$  氢氧化正镍的正电极活性材料, 其中所述  $\beta$  氢氧化正镍含有大致球形颗粒。

12. 用于镍-锌电池中的正电极活性材料, 包括  $\beta$  氢氧化正镍, 其中所述  $\beta$  氢氧化正镍在其自身的各层之间具有碱性阳离子, 并且所述  $\beta$  氢氧化正镍在其中含有的阳离子物质为 2wt%-最大 5wt%, 所述  $\beta$  氢氧化正镍包括大致球形颗粒, 所述  $\beta$  氢氧化正镍的平均粒径范围为  $19\ \mu\text{m}$ -最大  $40\ \mu\text{m}$ , 所述  $\beta$  氢氧化正镍的粒度分布范围为  $5\ \mu\text{m}$ -最大  $80\ \mu\text{m}$ 。

13. 按照权利要求 12 的正电极活性材料, 其中碱性阳离子物质包括从  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和  $\text{K}^+$ 组中选择出的任一种或大于两种的组合。

14. 镍-锌电池, 包括:

正电极, 正电极包括混合粉末, 混合粉末至少含有充当正电极活性材料的  $\beta$  氢氧化正镍和充当导电剂的石墨粉末;

负电极, 负电极包括胶凝化合物, 该胶凝化合物至少含有充当负电极活性材料的锌、电解液和用于均匀分散所述锌与电解液的胶凝剂;  
和

隔板, 安置在所述正电极和所述负电极之间;

其中所述  $\beta$  氢氧化正镍含有大致球形颗粒, 所述  $\beta$  氢氧化正镍的平均粒径范围为  $19\ \mu\text{m}$ -最大  $40\ \mu\text{m}$ , 所述  $\beta$  氢氧化正镍的粒度分布范围为  $5\ \mu\text{m}$ -最大  $80\ \mu\text{m}$ 。

15. 按照权利要求 14 的镍-锌电池, 其中所述  $\beta$  氢氧化正镍的松密度范围是  $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ -最大  $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ , 而所述  $\beta$  氢氧化正镍的摇实密度范围是  $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ -最大  $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

16. 按照权利要求 14 的镍-锌电池, 其中所述  $\beta$  氢氧化正镍的基于 BET 法的比表面积范围为  $3\text{m}^2/\text{g}$ -最大  $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

17. 镍-锌电池，包括：

正电极，正电极包括混合粉末，该混合粉末至少含有充当正电极活性材料的β氢氧化正镍和充当导电剂的石墨粉末；

负电极，负电极包括胶凝化合物，该胶凝化合物至少含有充当负电极活性材料的锌、电解液和用于均匀分散锌与电解液的胶凝剂；和隔板，安置在所述正电极和所述负电极之间；其中：

所述β氢氧化正镍在其自身各层之间具有碱性阳离子，所述β氢氧化正镍含有大致球形颗粒，所述β氢氧化正镍的平均粒径范围为19 μm-最大40 μm，所述β氢氧化正镍的粒度分布范围为5 μm-最大80 μm。

18. 按照权利要求17的镍-锌电池，其中碱性阳离子物质包括从Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>组中选择出的任一种或大于两种的组合。

19. 按照权利要求17的镍-锌电池，其中所述β氢氧化正镍在其中含有的碱性阳离子物质为2wt%-最大5wt%。

20. 按照权利要求17的镍-锌电池，其中所述正电极模压成中空圆柱形结构并位于所述镍-锌电池的外圆周部分；胶凝形式的所述负电极位于所述镍-锌电池的中心部分，而所述隔板位于所述正电极和所述负电极之间，从而形成“里面向外翻”结构。

21. 按照权利要求17的镍-锌电池，其中所述正电极含有占所述正电极自身总重量的4wt%-最大8wt%的石墨粉末。

## 正极材料和镍-锌电池

### 技术领域

本发明涉及 $\beta$ 型氢氧化正镍及其制备方法，也涉及由 $\beta$ 型氢氧化正镍组成的正极活性材料。而且，本发明涉及含有 $\beta$ 型氢氧化正镍作为正极活性材料的正极和锌作为负极活性材料的负极的镍-锌电池。

### 背景技术

近年来，小型便携式电子设备特别是便携式游戏机、数字相机和数字摄象机等已极大普及。希望这些小型便携式电子设备今后更为流行，因此，需要小型电池作为这些便携式电子设备的电源，这种需要也得到快速发扬。通常那些小型便携式电子设备利用高工作电压并需要大电流，因此，在大负载下可用的电源在放电性能方面必须有所区别。

这些能满足上述要求的电池中，碱性锰电池已广泛应用，它含有构成正极的二氧化锰和构成负极的锌，也含有构成电解液的高浓度碱性水溶液。由于二氧化锰和锌各自便宜，并因为单位重量的能量密度高，不仅用于小型便携式电子设备的电源，碱性锰电池也大范围应用。

考虑小型便携式电子设备的进一步应用，为进一步改善大负载下的放电性能，在从电池材料到电池自身构成的范畴内已取得各种改进。然而，在上述碱性锰电池中，由于含有二氧化锰的正极活性材料基于单质固相化学反应而进行放电，放电结果是电压逐渐降低，从而绘出向下倾斜的放电曲线。因为该现象，在需要高电压和大电流的该小型便携式电子设备中，碱性锰电池的放电性能根本上难以满足实际应用，而且，尽管目前进行各种改进，但小型便携式电子设备的实际工作耐久性的提高程度也微不足道。此外，任何现代小型便携式电子设备在市场分配初始阶段往往要相当高的电压和大电流来进行自己的运行。

为解决这种趋向，必须提供与新型小型便携式电子设备相兼容并能大负载下维持卓越耐久性的电池，以作为必要的需求指标。

为满足上述需求，已提出镍-锌电池。镍-锌电池包括含有氢氧化正镍的正极和含有锌的负极，与上述碱性锰电池相比，镍-锌电池大负载下的工作电压和耐久性都更高。另一方面，作为正极活性材料的氢氧化正镍容易产生氧气和大量自放电，这些问题需要解决。解决这些问题的方法，例如，日本公开专利公报 No.HEISEI-10-214621 (1998) 提出了具有“里面向外翻”型结构的镍-锌电池，通过利用  $\gamma$  型氢氧化正镍 ( $\gamma$ -NiOOH) 构成正极活性材料，自放电小。

利用上述  $\gamma$  型氢氧化正镍的电池与碱性锰电池相比，自放电更小，工作电位更高。然而，问题在于因为上述  $\gamma$  型氢氧化正镍密度相对低，该电池不能有大的放电容量。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种镍-锌电池，与碱性锰电池相比，具有更高的放电电压和显著的大电流放电性能。

本发明引入一种正极活性材料，包括大致球形颗粒构成的  $\beta$  型氢氧化正镍。优选  $\beta$  型氢氧化正镍的平均粒径范围是  $19\ \mu\text{m}$ - $40\ \mu\text{m}$  (最大)。优选  $\beta$  型氢氧化正镍的松密度范围是  $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.2\text{g}/\text{cm}^3$  (最大)。优选  $\beta$  型氢氧化正镍的摇实密度范围是  $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.7\text{g}/\text{cm}^3$  (最大)。优选根据 BET 法得到的  $\beta$  型氢氧化正镍的比表面积范围是  $3\text{m}^2/\text{g}$ - $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

用于实现本发明的构成正极活性材料的上述  $\beta$  型氢氧化正镍，首先用碱性水溶液处理，在  $\beta$  型氢氧化正镍层之间含有碱性阳离子。

此外，本发明提出的镍-锌电池利用上述  $\beta$  型氢氧化正镍来构成正极活性材料。正极至少含有  $\beta$  型氢氧化正镍和石墨粉末，石墨粉末与正极总重量的重量比确定在 4%-8% (最大) 的范围内。

按照本发明，可确保该  $\beta$  型氢氧化正镍具有最小自放电，而与传统的碱性锰电池相比，作为本发明实施的利用所述氢氧化正镍来构成

正极活性材料的镍-锌电池具有大负载下的高工作电压和显著的耐久性。

概括地讲，本发明提供一种用于镍-锌电池中的 $\beta$ 氢氧化正镍，包含大致球形的颗粒，其中，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的平均粒径范围为 $19\mu\text{m}$ -最大 $40\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的粒度分布范围为 $5\mu\text{m}$ -最大 $80\mu\text{m}$ 。

本发明还提供一种用于镍-锌电池中的 $\beta$ 氢氧化正镍，包含大致球形的颗粒，其中，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的平均粒径范围为 $19\mu\text{m}$ -最大 $40\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的粒度分布范围为 $5\mu\text{m}$ -最大 $80\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的松密度范围是 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ -最大 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，而所述 $\beta$ 型氢氧化正镍的摇实密度在 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ -最大 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

本发明还提供一种用于镍-锌电池中的 $\beta$ 氢氧化正镍，包含大致球形的颗粒，其中，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的平均粒径范围为 $19\mu\text{m}$ -最大 $40\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的粒度分布范围为 $5\mu\text{m}$ -最大 $80\mu\text{m}$ ，基于BET法的比表面积范围为 $3\text{m}^2/\text{g}$ -最大 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

本发明还提供一种 $\beta$ 氢氧化正镍，含有分布在其各层之间的碱性阳离子。

根据本发明的上述 $\beta$ 氢氧化正镍，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍含有大致球形颗粒。

根据本发明的上述 $\beta$ 氢氧化正镍，其中所述碱性阳离子物质含有从 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 组中选择出的任一种或大于两种的组合。

根据本发明的上述 $\beta$ 氢氧化正镍，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍含有2wt%-最大5wt%的碱性阳离子。

本发明还提供一种制备 $\beta$ 氢氧化正镍的方法，包括在含有次氯酸钠的碱性溶液中氧化氢氧化镍的步骤，其中所述次氯酸钠和合适的碱性物质，诸如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾。

本发明还提供一种制备 $\beta$ 氢氧化正镍的方法，包括：在含有次氯酸钠的碱性溶液中开始氧化氢氧化镍的步骤；和在碱性溶液中混合所得到的 $\beta$ 氢氧化正镍的步骤，导致碱性阳离子分布在所述 $\beta$ 氢氧化正

镍各层之间。

根据本发明的上述制备 $\beta$ 氢氧化正镍的方法，其中所述氢氧化镍包括大致球形颗粒。

根据本发明的上述制备 $\beta$ 氢氧化正镍的方法，其中所述氢氧化镍包括大致球形颗粒，松密度范围是 $1.4\text{g/cm}^3$ -最大 $1.8\text{g/cm}^3$ ，而摇实密度范围是 $2.0\text{g/cm}^3$ -最大 $2.5\text{g/cm}^3$ 。

根据本发明的上述制备 $\beta$ 氢氧化正镍的方法，其中用于使得在所述 $\beta$ 氢氧化正镍各层之间具有碱性阳离子的所述碱性溶液包括从由氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾构成的组中选择出的一种或大于两种的组合的碱性盐。

本发明还提供一种含有 $\beta$ 氢氧化正镍的正电极活性材料，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍含有大致球形颗粒。

根据本发明的上述正电极活性材料，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍的平均粒径范围为 $19\mu\text{m}$ -最大 $40\mu\text{m}$ 。

本发明还提供一种含有 $\beta$ 氢氧化正镍的正电极活性材料，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍含有大致球形颗粒；所述 $\beta$ 氢氧化正镍的平均粒径范围为 $19\mu\text{m}$ -最大 $40\mu\text{m}$ ，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的粒度分布范围为 $5\mu\text{m}$ -最大 $80\mu\text{m}$ 。

本发明还提供一种含有 $\beta$ 氢氧化正镍的正电极活性材料，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍含有大致球形颗粒；所述 $\beta$ 氢氧化正镍的松密度范围是 $1.6\text{g/cm}^3$ -最大 $2.2\text{g/cm}^3$ ，而所述 $\beta$ 氢氧化正镍的摇实密度范围是 $2.2\text{g/cm}^3$ -最大 $2.7\text{g/cm}^3$ 。

根据本发明的上述正电极活性材料，其中基于BET法，所述 $\beta$ 氢氧化正镍的比表面积范围为 $3\text{m}^2/\text{g}$ -最大 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

本发明还提供一种用于镍-锌电池中的正电极活性材料，包括 $\beta$ 氢氧化正镍，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍在其自身的各层之间具有碱性阳离子，并且所述 $\beta$ 氢氧化正镍含有2wt%-最大5wt%的碱性阳离子物质。

根据本发明的上述正电极活性材料，其中所述 $\beta$ 氢氧化正镍包括大致球形颗粒。

根据本发明的上述正电极活性材料，其中碱性阳离子物质包括从 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>组中选择出的任一种或大于两种的组合。

本发明还提供一种镍-锌电池，包括：正电极，正电极包括混合粉末，混合粉末至少含有充当正电极活性材料的β氢氧化正镍和充当导电剂的石墨粉末；负电极，负电极包括胶凝化合物，该胶凝化合物至少含有充当负电极活性材料的锌、电解液和用于均匀分散所述锌与电解液的胶凝剂；和隔板，安置在所述正电极和所述负电极之间；其中所述β氢氧化正镍含有大致球形颗粒。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中所述β氢氧化正镍的平均粒径范围为 19 μm-最大 40 μm。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中所述β氢氧化正镍的粒度分布范围为 5 μm-最大 80 μm。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中所述β氢氧化正镍的松密度范围是 1.6g/cm<sup>3</sup>-最大 2.2g/cm<sup>3</sup>，而所述β氢氧化正镍的摇实密度范围是 2.2g/cm<sup>3</sup>-最大 2.7g/cm<sup>3</sup>。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中所述β氢氧化正镍的基于 BET 法的比表面积范围为 3m<sup>2</sup>/g-最大 50m<sup>2</sup>/g。

本发明还提供一种镍-锌电池，包括：正电极，正电极包括混合粉末，该混合粉末至少含有充当正电极活性材料的β氢氧化正镍和充当导电剂的石墨粉末；负电极，负电极包括胶凝化合物，该胶凝化合物至少含有充当负电极活性材料的锌、电解液和用于均匀分散锌与电解液的胶凝剂；和隔板，安置在所述正电极和所述负电极之间；其中：所述β氢氧化正镍在其自身各层之间具有碱性阳离子。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中所述β氢氧化正镍含有大致球形颗粒。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中碱性阳离子物质包括从 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>组中选择出的任一种或大于两种的组合。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中所述β氢氧化正镍含有 2wt%-最大 5wt%的碱性阳离子物质。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中所述正电极模压成中空圆柱形结构并位于外圆周部分；胶凝形式的所述负电极位于中心部分，而所述隔板位于所述正电极和所述负电极之间，从而形成“里面向外翻”结构。

根据本发明的上述镍-锌电池，其中所述正电极含有占所述正电极自身总重量的 4wt%-最大 8wt% 的石墨粉末。

#### 附图说明

图 1 是按照本发明实施的实际形式的镍-锌电池的垂直横截面图；

图 2 是本发明实现的大致球形  $\beta$  型氢氧化正镍 (A) 和传统的非球形  $\beta$  型氢氧化正镍 (B) 的示意图；

图 3 是解释按照本发明实施的实际形式的  $\beta$  型氢氧化正镍粒度分布图；

图 4A-4D 是解释在完成用氢氧化钾的水溶液处理  $\beta$  型氢氧化正镍的步骤后氢氧化正镍中的钾成分与经 X-射线分析的粉末衍射图之间的关系；

图 5 解释当含有 1500mW 功率的样品电池 1-4 每个放电到 1.0V 时的放电曲线；

图 6 解释装备有样品电池 1-4 的数字相机的实验结果；

图 7 解释样品电池 5-20 所示的正极活性材料的比表面积与放电容量之间的关系；

图 8 解释样品电池 21-24 所示的正极活性材料的比表面积与放电容量之间的关系；

图 9 解释样品电池 25-28 所示的正极活性材料的比表面积与放电容量之间的关系；

图 10 解释样品电池 29-39 所示的正极活性材料的比表面积与放电容量之间的关系；

图 11 是表示样品电池 1-4 的成分的表；

图 12 是表示样品电池 1-4 的放电容量的表；

- 图 13 是表示样品电池 5-28 的分类与电池性能的表；  
图 14 是表示样品电池 29-39 的处理条件的表；  
图 15 是表示样品电池 29-39 的成分的表；  
图 16 是表示样品电池 29-39 在存储前的放电容量的表；  
图 17 是表示样品电池 29-39 在存储后的放电容量的表；  
图 18 是表示样品电池 40-48 的成分的表；  
图 19 是表示样品电池 40-48 的放电容量的表；和  
图 20 解释正极组成材料中的石墨含量与放电容量之间的关系。

### 具体实施方式

如下描述与  $\beta$  型氢氧化正镍和制备  $\beta$  型氢氧化正镍的方法、正极活性材料以及镍-锌电池有关的用于实现本发明的实际形式。

图 1 是按照本发明实施例作为电池例子的镍-锌电池 1 的垂直横截面图。镍-锌电池 1 包括如下：电池壳 2、正极 3、隔板 4、负极混合物 5、密封元件 6、垫圈 7、负极端板 8 和集电销 9。

电池壳 2 由镀镍的铁组成，例如，构成镍-锌电池 1 的外正极端。

正极 3 形状呈中空圆柱形。 $\beta$  型氢氧化正镍、作为导电剂的石墨粉末和氢氧化钾的电解水溶液共同组成正极混合物。正极混合物模压成中空圆柱形以制备正极片 3a、3b 和 3c，它们在电池壳 2 内部顺序层叠。

隔板 4 形状呈中空圆柱形并位于正极 3 的里侧。

负极混合物 5 包括用于构成负极活性材料的锌颗粒、使用氢氧化钾水溶液的电解液和胶凝剂，胶凝剂首先胶凝负极混合物 5，之后使锌颗粒均匀分散在电解液中。

电池壳 2 在内部存放正极 3 和填充有负极混合物的隔板 4。电池壳 2 的开口与密封开口的密封元件 6 耦合。密封元件 6 由塑料材料构成。此外，通过掩盖密封元件 6，将垫圈 7 和负极端板 8 与密封元件 6 固定。而且，黄铜组成的集电销 9 从上面位置插入与垫圈 7 固定的密封元件 6 的通孔中。

通过将与负极端板 8 焊接的钉形集电销 9 插入形成在密封元件 6 中心的通孔中, 集电销 9 抵达负极混合物, 从而实现负极收集电流。通过将正极 3 与电池壳 2 连接, 正极外壳可收集电流。电池壳 2 的外圆周表面完全被外标签 (未示出) 所掩盖。正极端位于电池壳 2 的底部。

本发明的电池包括上述结构成分, 如下产生自己的正极反应、负极反应、总反应和理论电动势:



$$E_0 = 0.49\text{V}$$



$$E_0 = -1.25\text{V}$$



$$\text{理论电动势: } E_0 = 1.74\text{V}$$

从上述化学反应式可知, 氢氧化镍和氧化锌各自经过放电反应从氢氧化正镍和锌中产生。

构成正极活性材料的氢氧化正镍用于组成例如镍-氢电池和镍-镉电池的二次电池的活化材料。公知这些电池放电性能优秀。氢氧化正镍包括  $\beta$  型和  $\gamma$  型的两种。通常通过所谓电解氧化法电解氧化氢氧化镍可容易产生这些成分。尽管如此, 合成的氢氧化正镍尤其是  $\beta$  型氢氧化正镍产生实际自放电, 导致氧气的产生, 因此, 就存储性能和抗电解液泄漏的性能而论,  $\beta$  型氢氧化正镍不适合于使用。为弥补此, 为使用  $\beta$  型氢氧化正镍来构成一次电池的活性材料, 必须有效降低自放电速率。传统上的解决方案, 已使用自放电速率较低的  $\gamma$  型氢氧化正镍来替代  $\beta$  型氢氧化正镍。

认为自放电和氧气产生由发生在电池内部的、存在于晶体中的例如  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的离子物质分解引起的。在制备氢氧化正镍期间, 该离子物质作为杂质保留在晶体内部。然而, 认为氢氧化正镍的自放电性能可通过降低上述杂质而改善。

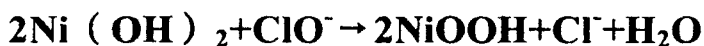
另一方面, 也认为氢氧化正镍的存储性能退化由稀释的电解液引

起，电解液的稀释是由与时间推移有关的、存在于晶格内的电解液中的碱性阳离子经过氢氧化正镍层之间的碱性阳离子渗透而固化引起的。注意到氢氧化正镍自身是碘化镉晶体组成的多层化合物。

基于上述理念，按照发明人的发现，首先应用化学氧化法以引起氢氧化正镍在化学溶液中氧化，化学溶液含有适当氧化剂例如次氯酸钠和适当碱性物质例如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾，例如合成出氢氧化正镍。

在合成氢氧化正镍期间，发现与包括β型和γ型的种类无关，上述杂质离子从晶体流入合成溶液中，导致该氢氧化正镍的产生，自放电性能降低而改善了用于构成一次电池的活性材料的适用性。

上述实验产生的氧化反应如下表述：



注意到，取决于化学溶液的PH值，所得到氢氧化正镍的类型不同。具体而言，当PH值小于一定值时，得到理论密度 $4.68\text{g/cm}^3$ 的高密度β型氢氧化正镍。另一方面，当PH值大于一定值时，得到理论密度 $3.79\text{g/cm}^3$ 的低密度γ型氢氧化正镍。在与本发明有关的镍-锌电池1中，为确保电池的更大容量，在通过上述化学氧化法产生的上述氢氧化正镍中，优选高密度β型氢氧化正镍用于构成正极活性材料。

还希望大致球形颗粒的高密度氢氧化镍用于初始原材料。通常，传统氢氧化镍包括摇实密度 $1.4-1.8\text{g/cm}^3$ 和松密度 $1.0-1.4\text{g/cm}^3$ 的非球形颗粒。另一方面，上述高密度氢氧化镍与传统氢氧化镍相比，包括分别具有更高的摇实密度 $2.0-2.5\text{g/cm}^3$ 和松密度 $1.4-1.8\text{g/cm}^3$ 的球形颗粒。

如下描述测量摇实密度和松密度的方法。开始时，受测粉末颗粒自然下降落入特定容器中。假定质量表示成A(g)，体积表示成B( $\text{cm}^3$ )，在桌子上轻振容器底部200次之后另一体积是C( $\text{cm}^3$ )，之后，松密度和摇实密度如下公式确定。

$$\text{松密度} = A/B \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{摇实密度} = A/C \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

希望用于形成本发明实施例规定的正极活性材料的 $\beta$ 型氢氧化正镍的松密度和摇实密度保留在如下确定的范围内。具体而言， $\beta$ 型氢氧化正镍的摇实密度保留在 $2.2\text{-}2.7\text{ g/cm}^3$ 范围，反之， $\beta$ 型氢氧化正镍的松密度保留在 $1.6\text{-}2.2\text{ g/cm}^3$ 范围。这是因为，如果摇实密度和松密度小于低限值，则难以提高放电容量，并且难以制造松密度和摇实密度的值在确定范围的上限之外的 $\beta$ 型氢氧化正镍。

图 2A 解释本发明的包括大致球形颗粒的 $\beta$ 型氢氧化正镍。图 2B 解释传统的包括非球形颗粒的 $\beta$ 型氢氧化正镍。图 2A 和 2B 所示的上侧表示经电子显微镜获取的本发明 $\beta$ 型氢氧化正镍和传统 $\beta$ 型氢氧化正镍的照片。下侧所示照片表示上侧所示的颗粒的外形。

如图 2A 所示，本发明 $\beta$ 型氢氧化正镍包括大致球形颗粒。具体而言，颗粒表面相对光滑而无突起存在。尽管有一些细长和扁平颗粒，整体上颗粒大致呈球形。

另一方面，如图 2B 所示，传统的 $\beta$ 型氢氧化正镍包括非球形颗粒，表现出由大物质磨细成粉末的形式，每个颗粒有点方形，也有多种形式，包括扁平形状、细长形状和大致方形。

图 3 解释本发明 $\beta$ 型氢氧化正镍的粒度分布的例子。希望用于构成实现本发明的正极活性材料的本发明 $\beta$ 型氢氧化正镍在如下规定的平均粒径和粒度分布内。具体而言，希望本发明的 $\beta$ 型氢氧化正镍的平均粒径保留在 $19\text{-}40\text{ }\mu\text{m}$ 范围。这是因为，如果平均粒径小于 $19\text{ }\mu\text{m}$ 或处于 $40\text{ }\mu\text{m}$ 之上，难以制备电池。还希望本发明 $\beta$ 型氢氧化正镍的粒度分布在 $5\text{-}80\text{ }\mu\text{m}$ 范围内。

此外，希望 $\beta$ 型氢氧化正镍的平均粒径在 $19\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ 范围内，而粒度分布在 $5\text{-}70\text{ }\mu\text{m}$ 范围内。

在此，粒度分布的最小和最大值如下确定：当整个粒度值的 5% 是一个值或小于该值时，该值确定为最小值，而当整个粒度值的 95% 是一个值或小于该值时，该值确定为最大值。

当按照上述方法采用高密度氢氧化镍作为原材料来制备 $\beta$ 型氢氧化正镍时，可制备具有高摇实密度和高松密度的氢氧化镍，有利于提

高电池容量。

此外，也希望基于 BET 法的  $\beta$  型氢氧化正镍的比表面积在  $3\text{-}50\text{m}^2/\text{g}$  范围内。如果基于 BET 法的比表面积小于  $3\text{m}^2/\text{g}$ ，尤其当放电大电流时，导致难以提高放电容量。反之，如果基于 BET 法的比表面积大于  $50\text{m}^2/\text{g}$ ，甚至  $\beta$  型氢氧化正镍具有相对大的自放电，这导致难以确保足够的存储性能。

此外，通过把经化学氧化处理从氢氧化镍制造的  $\beta$  型氢氧化正镍与水溶液（无氧化剂）混合与并导致碱性阳离子渗透进入  $\beta$  型氢氧化正镍层的界面，水溶液包括氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾的一种或从中选择出两种或多种，发明人发现该  $\beta$  型氢氧化正镍的存储性能比传统的  $\beta$  型氢氧化正镍优良，同时保持了  $\beta$  型氢氧化正镍固有的高密度。

希望经上述方法产生的  $\beta$  型氢氧化正镍中的碱性阳离子成分在  $2\text{-}5\text{wt}\%$  范围内。此外，优选碱性阳离子成分在  $3\text{-}5\text{wt}\%$  范围内。如果成分小于  $2\text{wt}\%$ ， $\beta$  型氢氧化正镍层之间渗透的碱性阳离子的数量变小，从而难以改善存储性能。尽管大量的碱性阳离子经高压釜通过施加高压能在层之间渗透，例如，如果碱性阳离子的成分超过  $5\text{wt}\%$ ，那么上述  $\beta$  型氢氧化正镍变成低密度  $\gamma$  型氢氧化正镍，丧失正极活性材料自身的高密度。

图 4 解释在用氢氧化钾水溶液处理之后  $\beta$  型氢氧化正镍中的钾成分与经 X-射线处理的粉末衍射图之间的关系。

图 4A 和图 4B 所示的 X-射线衍射图表示  $\beta$  型氢氧化正镍的图象。这些图表明当钾离子含量小于  $5\text{wt}\%$  时，氢氧化正镍仍保持  $\beta$  型。图 4C 和 4D 所示的 X-射线衍射图表示  $\gamma$  型氢氧化正镍的图象。应理解当钾离子含量超过  $6\text{wt}\%$  时， $\beta$  型氢氧化正镍变成  $\gamma$  型氢氧化正镍。

当利用氢氧化正镍作为正极活性材料时，由于氢氧化正镍和经放电从氢氧化正镍产生的氢氧化镍分别含有低程度的电子传导率，存在要解决的问题。因此，为促进正极活性材料的利用，优选将石墨粉末与正极混合物混合。另一方面，当通过正极提供镍-锌电池的外圆周，

其中正极包括至少与石墨粉末混合的氢氧化正镍的混合物并形成中空圆柱形结构，也通过用胶凝的负极提供中间部分，其中胶凝的负极包括用于构成负极活性材料的锌、至少与胶凝剂混合的电解液的混合物，也通过还将隔板分布在正极与负极之间，形成包括“里面向外翻”结构的该镍-锌电池，发明人发现石墨粉末占正极总重量的理想含量范围是4wt%-8wt%（最大）。

当石墨粉末的重量小于4%时，不能完全改善正极的电子传导率。另一方面，当石墨粉末的重量大于8%时，尽管正极的电子传导率可充分提高，但充当活性材料的、将填充到正极的氢氧化正镍数量下降，导致电池容量下降。通过适当配置混合在正极混合物中的石墨粉末数量，本发明实现的镍-锌电池1可确保整个使用寿命期间最优的电子传导率和存储容量。

#### 例子

接着，如下描述实现本发明的具体例子。然而，应理解本发明范围不只限定于如下例子。

首先，如下描述氢氧化正镍的物理性能。

首先，通过化学氧化电解二氧化锰和高密度氢氧化镍，产生第一 $\beta$ 型氢氧化正镍。上述高密度氢氧化镍由大致球形颗粒构成，摇实密度 $2.3\text{g/cm}^3$ ，松密度 $1.8\text{g/cm}^3$ 。上述第一 $\beta$ 型氢氧化正镍由大致球形颗粒构成，摇实密度 $2.5\text{g/cm}^3$ ，松密度 $2.0\text{g/cm}^3$ ，平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ ，粒度分布 $5\ \mu\text{m}-70\ \mu\text{m}$ 。在含有次氯酸钠的碱性溶液中进行上述化学氧化。接着，以如上所述的相同方法通过化学氧化制备 $\gamma$ 型氢氧化正镍。上述 $\gamma$ 型氢氧化正镍由大致球形颗粒构成，摇实密度 $1.8\text{g/cm}^3$ ，松密度 $1.6\text{g/cm}^3$ 。之后，通过化学氧化 $\gamma$ 型氢氧化正镍和传统的氢氧化镍而制备第二 $\beta$ 型氢氧化正镍。第二 $\beta$ 型氢氧化正镍由非球形颗粒构成，摇实密度 $1.8\text{g/cm}^3$ ，松密度 $1.4\text{g/cm}^3$ 。然后，根据图11规定的成分，第一 $\beta$ 型氢氧化正镍、 $\gamma$ 型氢氧化正镍、第二 $\beta$ 型氢氧化正镍、石墨粉末和40wt%的氢氧化钾水溶液相互充分混合，完成正极活性剂的形成。接着，在完成与本发明有关的正极之前，应用相同条件压制

所制备正极活性剂，模压形成中空圆柱形结构。应注意混合的石墨的平均粒径  $6\ \mu\text{m}$ ，粒度分布  $1\text{-}25\ \mu\text{m}$ ，灰分重量最大  $0.3\%$ ，形成高纯度粉末颗粒。

首先，正极组分插入电池壳。之后，包括用水解处理完成的聚烯烃无纺布的隔板插入正极组分中。在输入约  $1\text{g}$  电解液之后，包括锌、胶凝剂和电解液的混合物的胶凝负极还插入电池壳中。最后，在依照“AA”型规格完成把碱性电池制备成样品 1-4 之前，电池壳的开口用密封元件密封，密封元件与垫圈和集电销相固定。

图 11 表示每个镍-锌电池中用于构成正极的组分材料的成分 (wt%) 和正极混合物的填充量 (g)。样品 1 表示碱性锰电池。样品 2 表示利用经化学氧化氢氧化镍所制备的  $\beta$  型氢氧化正镍的镍-锌电池 (称为第一  $\beta$  型镍-锌电池)。样品 3 表示利用经化学氧化氢氧化镍所制备的  $\gamma$  型氢氧化正镍的镍-锌电池 (称为  $\gamma$  型镍-锌电池)。样品 4 表示利用经化学氧化传统氢氧化镍所制备的  $\beta$  型氢氧化正镍的镍-锌电池 (称为第二  $\beta$  型镍-锌电池)。注意到在各个样品之间每个电池的正极混合物的填充量不同。这是因为所用的正极活性材料的密度在各个样品之间不同。

接着，对对应于样品 1-4 的那些电池进行放电实验和负载实验。通过在  $1500\text{mV}$  的恒定功率下放电至电池电压下降到  $1.0\text{V}$ ，进行放电实验。为完成负载实验，利用市售数码相机 (“CAMEDIA C-2000 ZOOM”，Olympus Optical Co., Ltd. Tokyo, Japan 的产品和注册商标，可变焦距镜头，备有 LCD 监控屏，使用四个“AA”型电池)。通过计算  $20^\circ\text{C}$  静物照相下经 LCD 监控屏的静物照相次数而每分钟无频闪，进行负载实验。

图 5 和图 12 分别表示样品电池 1-4 的放电曲线和放电容量。图 16 表示数码相机中的样品电池 1-4 的负载实验结果。

参考图 12 和图 5，应理解与对应于样品 1 的碱性锰电池相比，对应于样品 2 的第一  $\beta$  型镍-锌电池、对应于样品 3 的  $\gamma$  型镍-锌电池和对应于样品 4 的第二  $\beta$  型镍-锌电池在大负载下分别产生优良的放电性

能。此外，如图 6 所示，应理解与对应于样品 1 的碱性锰电池相比，甚至当实际装在小型便携式电子设备时，对应于样品 2-4 的这些电池也更耐用。

与作为样品 3 的  $\gamma$  型镍-锌电池和作为样品 4 的第二  $\beta$  型镍-锌电池相比，作为样品 2 的第一  $\beta$  型镍-锌电池产生更优良的放电性能。由于样品 2 中的氢氧化正镍高密度，因此认为与样品 3 和 4 相比，样品 2 含有的正极混合物更重，换句话说，样品 2 含有更大容量的正极。

接着，如下描述正极活性材料的比表面积。

首先，包括大致球形颗粒的  $\beta$  型氢氧化正镍通过化学氧化高密度氢氧化镍而制备，其中高密度氢氧化镍由大致球形颗粒组成，其摇实密度  $2.3\text{g/cm}^3$ ，松密度  $1.8\text{g/cm}^3$ ；在含有次氯酸钠的碱性溶液中进行上述化学氧化步骤。制备多种  $\beta$  型氢氧化正镍，基于 BET 法的比表面积范围为  $1\text{-}60\text{m}^2/\text{g}$ 。然后，在完成正极混合物制备之前，根据 85: 8: 7 的重量比，将所制备的  $\beta$  型氢氧化正镍、石墨和氯化钾的水溶液（40wt%）相互充分混合。如同上述样品 2，制备多个“AA”型规格碱性电池作为样品 5-20。

此外，如上所述，由化学氧化产生  $\gamma$  型氢氧化正镍。制备多种  $\gamma$  型氢氧化正镍，基于 BET 法其比表面积范围  $3\text{-}50\text{m}^2/\text{g}$ 。除用于构成正极活性材料的那些之外，如同上述样品 3，制备“AA”型规格碱性电池，作为样品 21-24。

此外，通过电解氧化传统的氢氧化镍，制备多种  $\beta$  型氢氧化正镍，基于 BET 法其比表面积范围  $3\text{-}50\text{m}^2/\text{g}$ 。除用于构成正极活性材料的那些之外，如同上述样品 4，制备“AA”型规格小型碱性电池，作为样品 25-28。

接着，通过  $20^\circ\text{C}$  大气温度下在  $1500\text{mV}$  的恒定功率下对所制备的样品 5-28 连续放电至电池电压到  $1.0\text{V}$ ，进行放电实验。在电池形成之后对  $20^\circ\text{C}$  下老化 2 星期的那些电池进行放电实验。在从完成电池制备日期起在  $20^\circ\text{C}$  下经过 2 星期的初始存储期间之后，对又在  $60^\circ\text{C}$  下存储 20 天的那些电池进行其它实验。

图 13 和图 7-9 表示对样品 5-28 进行的放电实验的结果。

参考图 13 和图 7-9, 作为包括经化学氧化步骤构成正极的  $\beta$  型氢氧化正镍的实验样品 5-20 的结果, 应理解利用  $\beta$  型氢氧化正镍的样品 7-18 分别在大负载下产生优良的放电性能和持久的存储性能,  $\beta$  型氢氧化正镍基于 BET 法具有  $3-50 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积。另一方面, 尽管有满意的存储性能, 利用经化学氧化步骤构成正极的  $\gamma$  型氢氧化正镍的那些样品 21-24 均不能在大负载下产生优良的放电性能。反之, 尽管大负载下有满意的放电性能, 利用经电解氧化构成正极的  $\beta$  型氢氧化正镍的那些样品 25-28 证明存储性能差。

基于上述结果, 应理解就与本发明有关的镍-锌电池而论, 经化学氧化高密度氢氧化镍而产生的  $\beta$  型氢氧化正镍希望用于构成正极活性材料。还应理解希望使用基于 BET 法的比表面积范围为  $3-50\% \text{ m}^2/\text{g}$  的这种  $\beta$  型氢氧化正镍。

接着, 如下描述在碱性溶液中处理  $\beta$  型氢氧化正镍的方法。

首先, 经化学氧化高密度氢氧化镍而产生的  $\beta$  型氢氧化正镍与氢氧化钾的水溶液混合, 之后, 对氢氧化钾水溶液的密度、混合温度、混合时间和混合压力进行调节。最终形成的  $\beta$  型氢氧化正镍中的钾净含量范围精确到  $0.5\text{wt}\%-5.0\text{wt}\%$  (最大)。注意到上述高密度氢氧化镍由大致球形颗粒组成, 摇实密度  $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ , 松密度  $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。上述化学氧化步骤在含有次氯酸钠的碱性溶液中进行。所得到的  $\beta$  型氢氧化正镍由平均粒径  $20 \mu\text{m}$  的大致球形颗粒组成, 摇实密度  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ , 松密度  $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ , 粒度分布  $5-70 \mu\text{m}$ 。图 14 表示处理条件。

测试实验期间, 无论何时需要加压步骤, 就经压力釜完成反应。处理之前的  $\beta$  型氢氧化正镍和氢氧化钾 ( $40\text{wt}\%$ ) 设定  $1: 5$  重量比。完成处理之后, 对  $\beta$  型氢氧化正镍进行分离和清洗。

希望氢氧化钾的浓度范围在  $30\text{wt}\%-45\text{wt}\%$  (最大)。如果钾的浓度低于  $30\text{wt}\%$ , 则难以终止反应。另一方面, 从工业原因而言难以实现浓度大于  $45\text{wt}\%$  的氢氧化钾水溶液。

假定氢氧化钾的浓度是  $40\text{wt}\%$ , 例如, 就处理之前  $\beta$  型氢氧化正

镍与氢氧化钾之间的重量比而论，希望氢氧化钾与 $\beta$ 型氢氧化正镍的重量比范围在3-10:1。这是因为，如果重量比小于3，之后会难以终止反应。反之，如果重量比超过10，完成反应步骤之后必然难以分离和清洗 $\beta$ 型氢氧化正镍。此外，从图14可知，希望反应温度保持在 $40^{\circ}\text{C}$ - $60^{\circ}\text{C}$ 范围内。而且，还希望反应时间保持在约10小时-60小时范围内。另外，也希望反应压力保持在常压到最大0.9Mpa的范围内。

实验结果表明，在经上述碱性处理制备的层之间用碱性阳离子浸透的 $\beta$ 型氢氧化正镍的形态基本上与经化学氧化高密度氢氧化镍制备的其它 $\beta$ 型氢氧化正镍相同。

此外，实验结果表明，含有碱性阳离子的 $\beta$ 型氢氧化正镍的平均粒径、粒度分布、松密度和摇实密度基本上与经化学氧化高密度氢氧化镍制备的其它 $\beta$ 型氢氧化正镍相同。

接着，根据图15所示的成分，将经化学氧化高密度氢氧化镍制备的 $\beta$ 型氢氧化正镍、经碱性处理步骤制备的其它 $\beta$ 型氢氧化正镍、石墨粉末和氢氧化钾水溶液充分混合，制备正极混合物。注意到石墨粉末高纯度，平均粒径 $6\mu\text{m}$ ，粒度分布 $1-25\mu\text{m}$ ，灰分组分0.3wt%。之后，如同上述例子，制备多个“AA”型规格碱性电池，作为样品29-39。

用经化学氧化高密度氢氧化镍制备的 $\beta$ 型氢氧化正镍制备样品29。用经上述碱性处理完成的其它 $\beta$ 型氢氧化正镍分别制备出样品30-39。图15表示构成正极的组分材料的成分(wt%)、分散在 $\beta$ 型氢氧化正镍中的钾含量(wt%)和每个电池中正极混合物的填充量(g)。采用原子光吸收分析法定量分析分散在 $\beta$ 型氢氧化正镍中的钾含量。

然后将对应于样品29-39的那些电池在 $60^{\circ}\text{C}$ 下存储20天，之后，在100mW、500mW、1000mW和1500mW的恒定功率下进行放电测试，直至电压达到1.0V。图16、图17和图10表示存储前后的对应于样品29-39的电池的放电容量。

参考图16和图10，表明在100mW、500mW、1000mW和1500mW的恒定功率下，对应于样品29-39的那些电池存储前分别产生基本相

同的放电容量值。

参考图 16、图 17 和图 10，应理解，与含有经化学氧化高密度氢氧化镍制备的  $\beta$  型氢氧化正镍的样品 29 相比，在  $\beta$  型氢氧化正镍中含有大于 2wt% 的钾的样品 33 由于碱性溶液处理的结果，存储之后的容量退化变小。从样品 35-39 的测试结果可更清楚知道，通过提供最小 3wt% 的钾成分，可防止容量进一步退化。当在  $\beta$  型氢氧化正镍中含有最大 2wt% 的钾成分时，难以改善电池的存储性能。可以想象，由于经碱性处理在  $\beta$  型氢氧化正镍层之间渗透的钾离子量小，存储期间电解液中存在的钾离子吸收到  $\beta$  型氢氧化正镍中，从而导致电解液的浓度稀释。

上述描述仅涉及氢氧化钾水溶液用于进行碱性处理步骤的情况。然而，按照实验结果，甚至当利用氢氧化锂水溶液和氢氧化钠水溶液，也得到大致相同的结果。根据该结果，认为甚至当利用这些混合的碱性水溶液和甚至当在  $\beta$  型氢氧化正镍的晶格内部将两种以上碱性阳离子混合在一起，也能确保大致相同的结果。

根据上述结果，在按照实施本发明的优选形式的镍-锌电池形成中，在利用  $\beta$  型氢氧化正镍充当正极活性材料之前，从使碱性阳离子晶籽渗透在  $\beta$  型氢氧化正镍层之间的步骤可知，在完成该步骤之后的碱性阳离子晶籽成分范围在 2wt%-5wt%（最大）内，更优选范围 3wt%-5wt%（最大）。

与上述碱性处理有关的上述描述只涉及包括大致球形颗粒的  $\beta$  型氢氧化正镍。然而，应理解， $\beta$  型氢氧化正镍的形态不仅限于上述球形结构，本发明也可应用于除球形结构之外的多种形式。

接着，如下描述正极混合物中的石墨成分的含量。

首先，根据图 18 的成分，将经化学氧化高密度氢氧化镍制备出的  $\beta$  型氢氧化正镍、石墨和 40wt% 的氢氧化钾水溶液相互充分混合，之后，如同上述例子，制备多个“AA”型规格碱性电池，作为样品 40-48。注意到上述  $\beta$  型氢氧化正镍由大致球形颗粒组成，摇实密度  $2.5\text{g/cm}^3$ ，松密度  $2.0\text{g/cm}^3$ ，粒度分布  $5-70\ \mu\text{m}$ 。上述高密度氢氧化镍由大致球

形颗粒组成，摇实密度  $2.3\text{g/cm}^3$ ，松密度  $1.8\text{g/cm}^3$ 。在含有次氯酸钠的碱性溶液中进行上述化学氧化。上述石墨粉末高纯度，平均粒径  $6\ \mu\text{m}$ ，粒度分布  $1\text{-}25\ \mu\text{m}$ ，灰分组分  $0.3\text{wt}\%$ （最大）。

如同上述例子，对应于样品 40-48 的那些电池在  $1500\text{mW}$  的恒定功率下分别进行放电实验，直至电压达到  $1.0\text{V}$ 。图 19 和图 11 表示样品 40-48 的放电容量的测试结果。

参考图 19 和图 11，清楚可见，通过以适当数量把占正极总重量的  $4\text{wt}\%$ （最小）- $8\text{wt}\%$ （最大）的石墨加入到正极混合物中，确保较好的效果。由于经过放电产生的氢氧化正镍和氢氧化镍的电子传导率低，认为当石墨含量在正极混合物中小于  $4\text{wt}\%$  时，不能完全确保改善正极电子传导率的效果。另一方面，当石墨含量超过  $8\text{wt}\%$  时，尽管足以改善正极电子传导率，其后作为正极活性材料的氢氧化正镍的填充量下降，结果使得电池容量本身下降。

根据上述结果可清楚，包含在正极混合物中的石墨数量最好限定在正极总重量的  $4\text{wt}\%$ （最小）- $8\text{wt}\%$ （最大）范围内。

尽管上述描述附属于实现本发明的实际方面，仅涉及了作为一次电池的镍-锌电池。然而，应理解本发明范围决不仅限于一次电池，本发明还可应用于充当二次电池的其它镍-锌电池。

此外，上述描述也涉及圆柱形镍-锌电池。然而，本发明的范围不仅限于圆柱形电池，本发明也可应用于扁平形和其它形状的镍-锌电池。

此外，也应理解，不仅上述实际方面，还有本发明也可引入多种形式和结构，仍在不脱离本发明必要特征的范围之内。

图 1

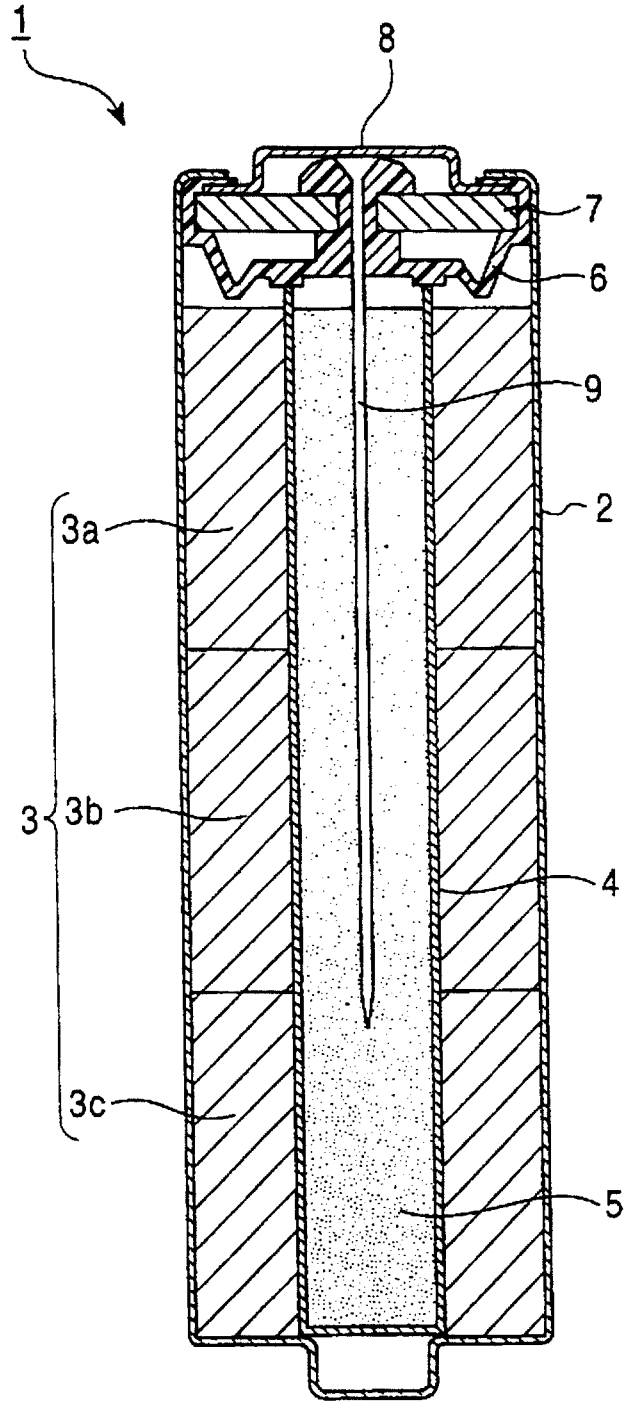


图 2B

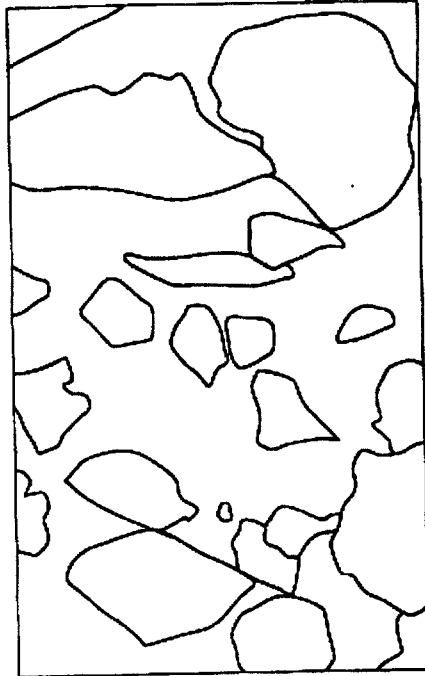
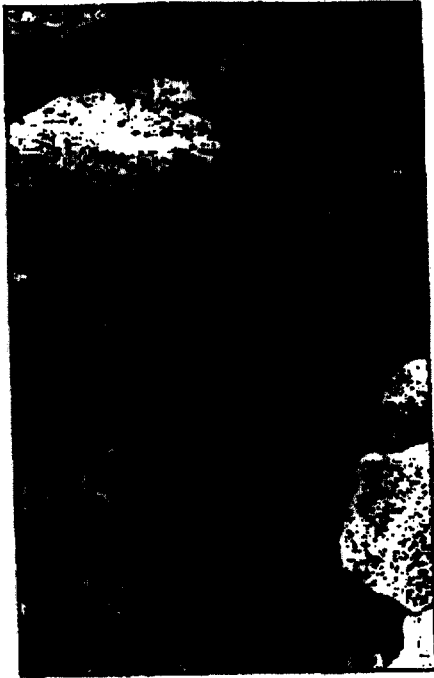


图 2A

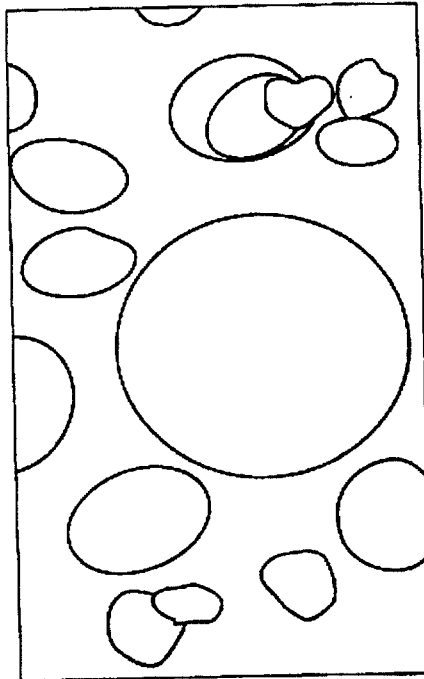
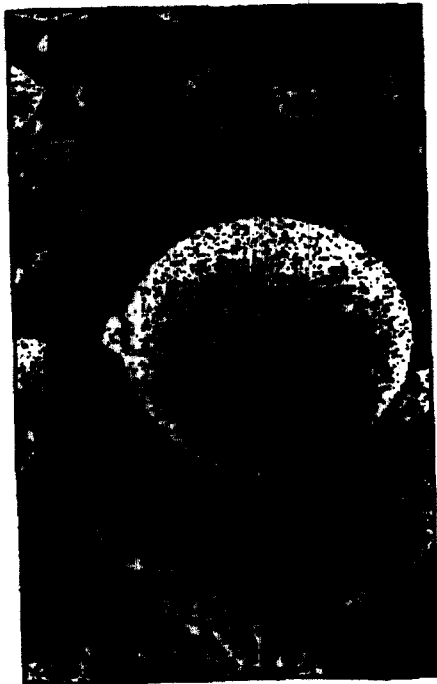
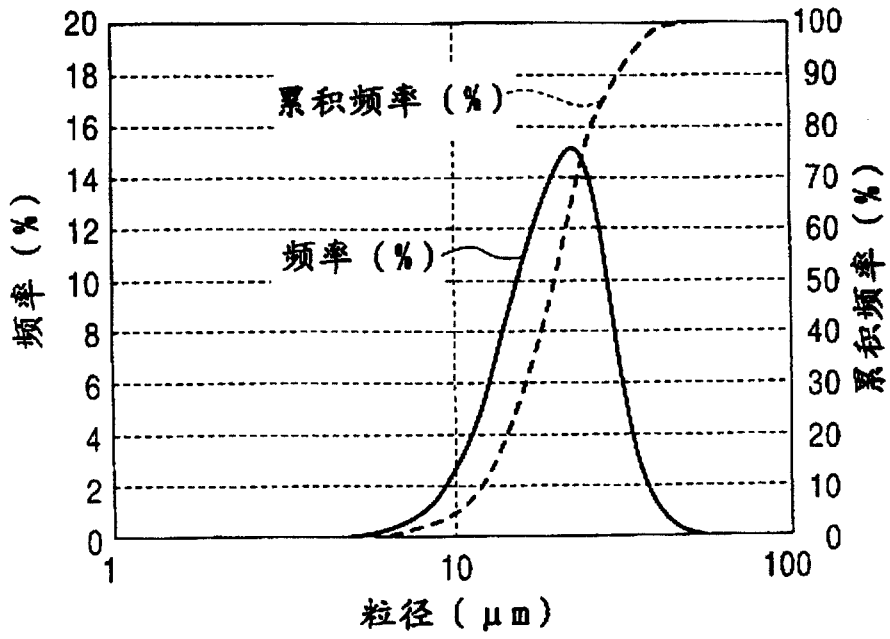


图 3



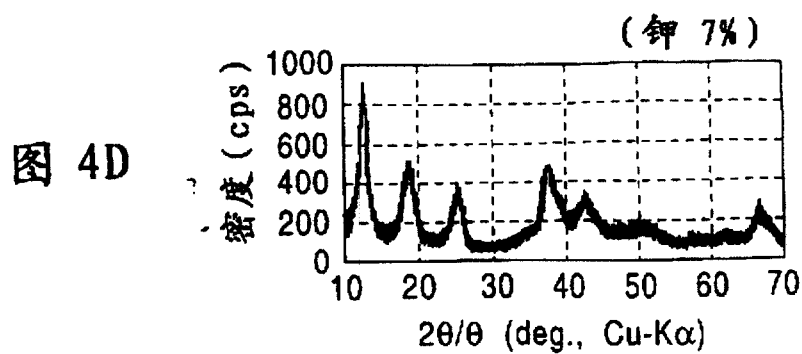
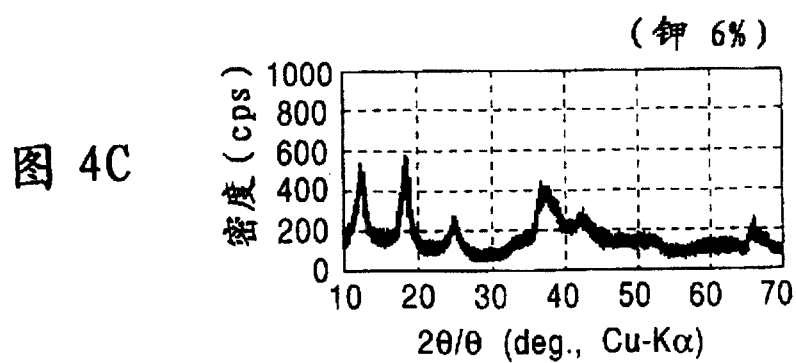
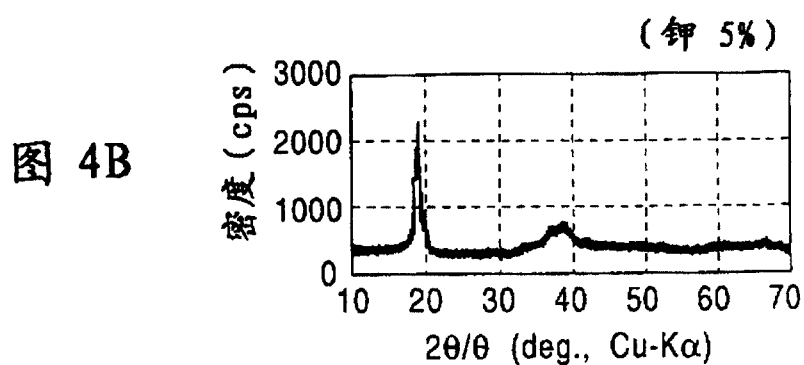
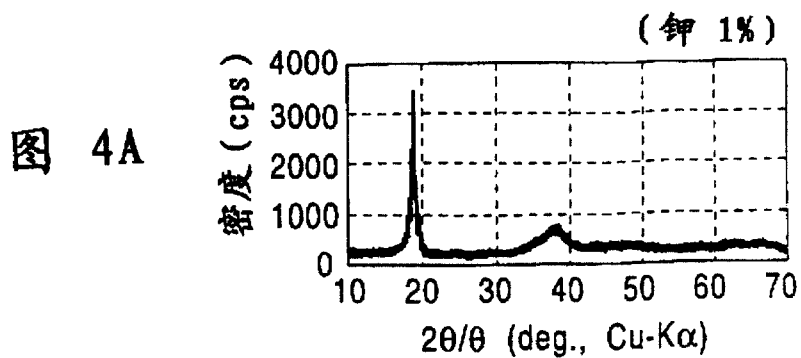


图 5

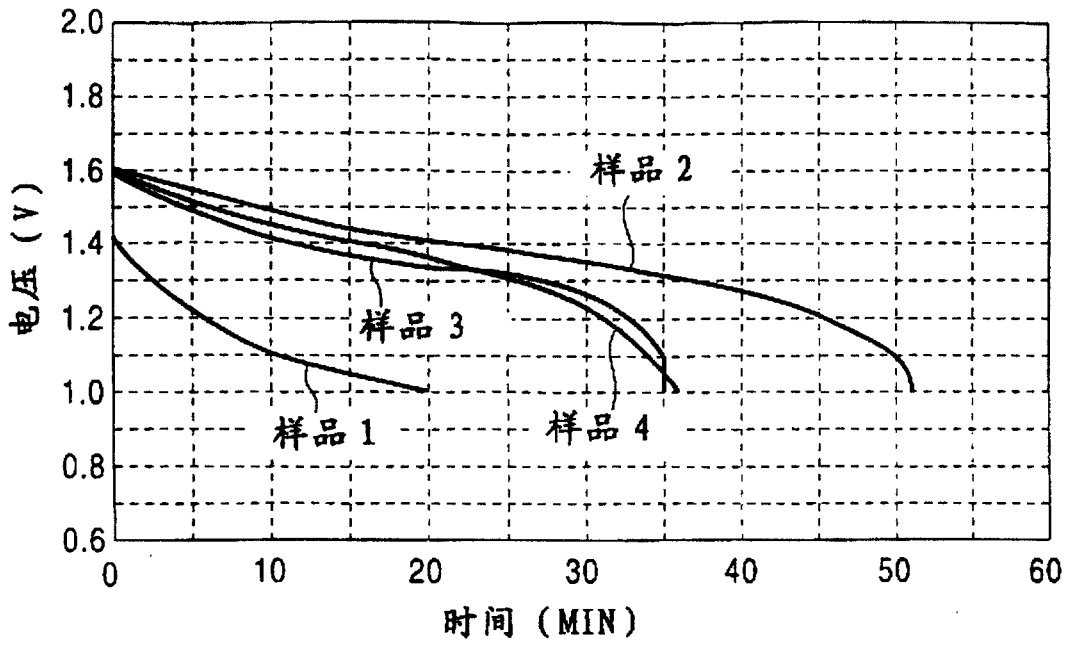


图 6

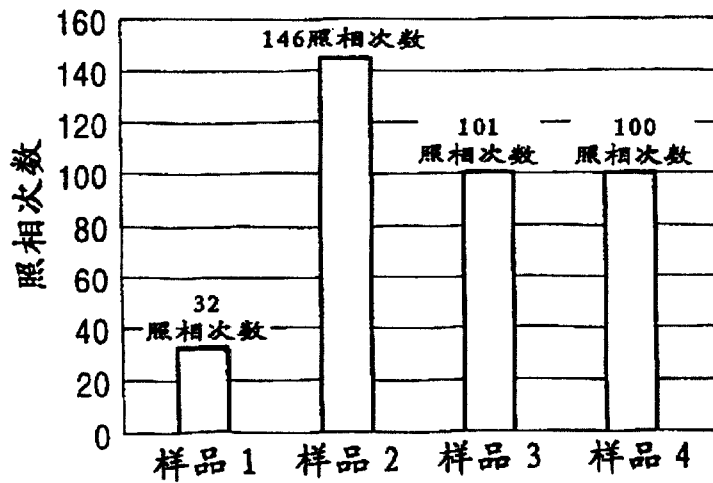


图 7

氢氧化正镍的电池性能  
(样品 5-20)

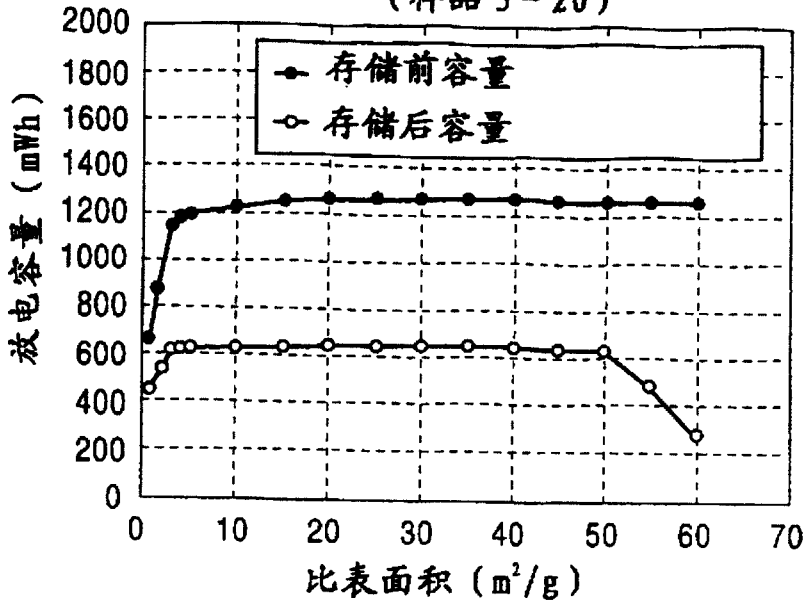


图 8

氢氧化正镍的电池性能  
(样品 21-24)

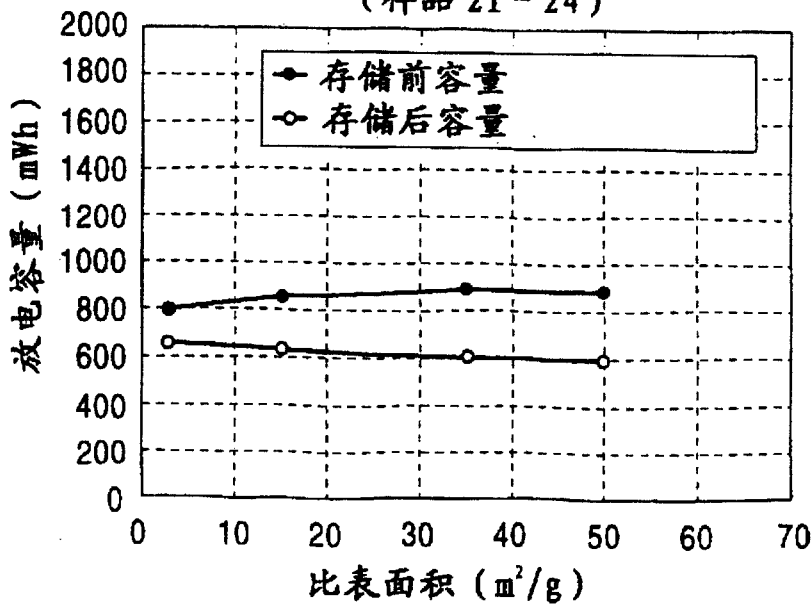


图 9

氢氧化正镍的电池性能  
(样品 25~28)

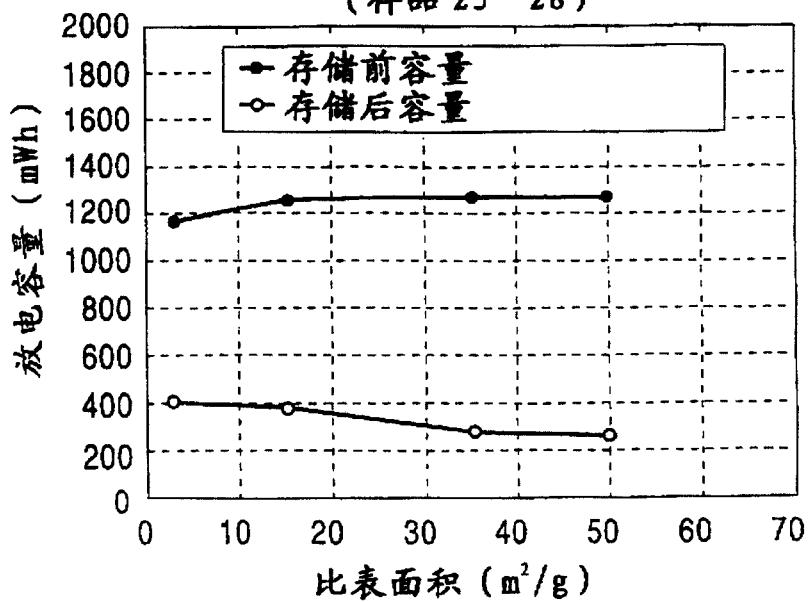


图 10

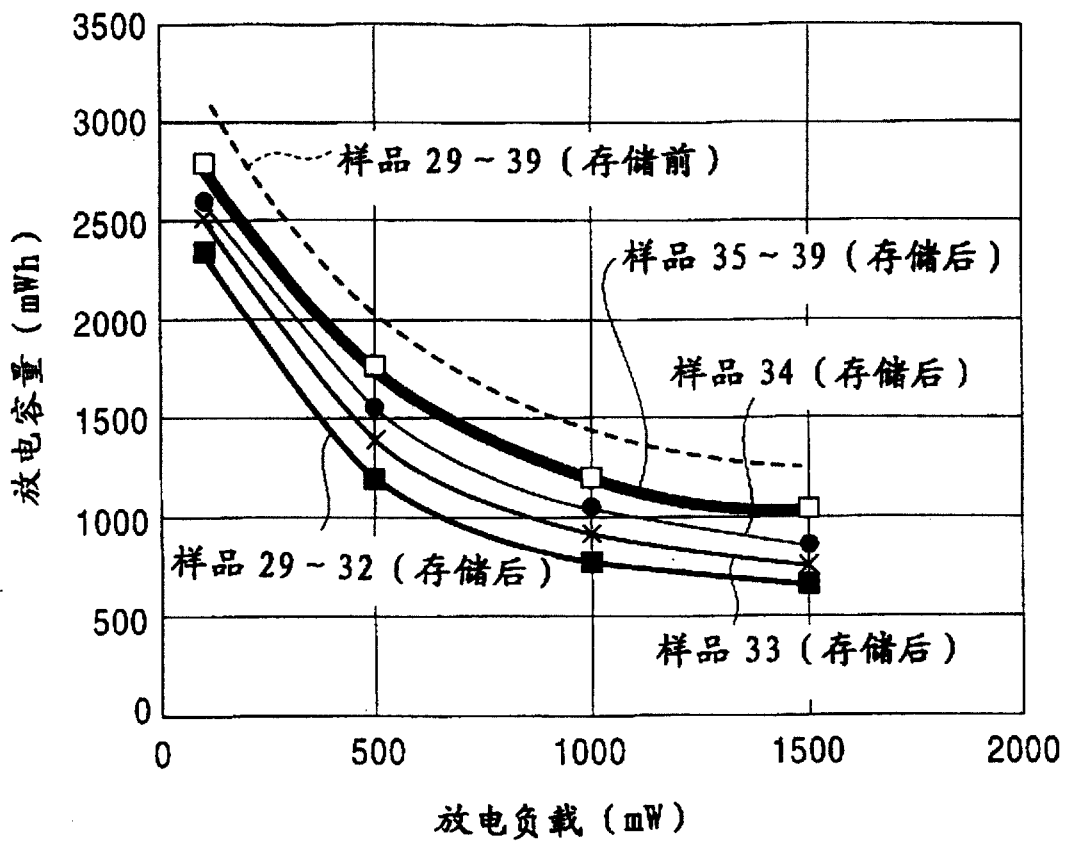


图 11

样品编号	重量成分				正极混合物的填充量 (g/每电池)	
	正极活性材料 (种类)		石墨 (%)	氢氧化钾 溶液 (%)		
	正极活性材料 (%)					
1	(电解二氧化锰)		85	8	7	10.5
2	(β型氢氧化正镍)(球形)		85	8	7	10.0
3	(γ型氢氧化正镍)(球形)		85	8	7	9.3
4	(β型氢氧化正镍)(非球形)		85	8	7	9.3

图 12

样品	放电容量 (mWh)
1	490
2	1275
3	880
4	890

图 13

样品	制备方法	晶型	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	放电容量 (mWh) 在 1500mW 下至 1.0V			
				60℃下 存储前	60℃下存储后, 20 天		
5	化学氧化	$\beta$ 型	1	680	450		
6			2	900	550		
7			3	1150	625		
8			4	1180	635		
9			5	1200	640		
10			10	1230	640		
11			15	1250	650		
12			20	1265	660		
13			25	1275	660		
14			30	1280	665		
15			35	1280	665		
16			40	1275	660		
17			45	1270	655		
18			50	1270	650		
19			55	1265	500		
24			60	1265	300		
25			电解氧化	$\beta$ 型	3	1155	400
26					15	1255	380
27	35	1280			300		
28	50	1275			280		
21	化学氧化	$\gamma$ 型	3	790	650		
22			15	850	630		
23			85	880	615		
24			50	890	595		

图 14

样品	β型氢氧化正镍的钾含量 (wt%)	合成条件			
		KOH浓度 (wt%)	温度 (℃)	时间 (hr)	压力 (Mpa)
29	0.0		约 40 ~ 50	0	常规压力
30	0.5			约 10	
31	1.0			约 20	
32	1.5			约 30	
33	2.0			约 40	
34	2.5			约 50	
35	3.0		约 60	约 0.3 ~ 0.5	
36	3.5		约 30		
37	4.0		约 30		约 0.5 ~ 0.7
38	4.5		约 50		约 0.7 ~ 0.9
39	5.0			约 60	

图 15

样品	重量成分 (%)			β型氢氧化正镍的钾 重量含量 (wt%)	正极混合物的 填充量 (g/电池)
	β型氢氧化正镍	石墨	氢氧化钾 溶液		
29	85	8	7	0.0	10
30				0.5	
31				1.0	
32				1.5	
33				2.0	
34				2.5	
35				3.0	
36				3.5	
37				4.0	
38				4.5	
39				5.0	

图 16

样品		$\beta$ 型氢氧化正镍 的钾重量含量 (wt%)	放电容量 (mWh)			
			100mW 放电	500mW 放电	1000mW 放电	1500mW 放电
29	存储前	0.0	3120	2020	1445	1280
30		0.5	3120	2025	1440	1275
31		1.0	3120	2020	1450	1285
32		1.5	3120	2015	1445	1285
33		2.0	3120	2020	1450	1280
34		2.5	3115	2025	1445	1280
35		3.0	3125	2020	1445	1280
36		3.5	3120	2015	1440	1275
37		4.0	3115	2025	1450	1280
38		4.5	3125	2020	1445	1280
39		5.0	3120	2020	1445	1280

图 17

样品		β型氢氧化正镍 的钾重量含量 (wt%)	放电容量 (mWh)			
			100mW 放电	500mW 放电	1000mW 放电	1500mW 放电
29	存储后	0.0	2340	1210	795	665
30		0.5	2340	1230	810	680
31		1.0	2370	1250	825	690
32		1.5	2375	1255	840	705
33		2.0	2530	1415	940	795
34		2.5	2620	1555	1070	870
35		3.0	2750	1720	1200	1025
36		3.5	2755	1740	1215	1040
37		4.0	2780	1760	1230	1060
38		4.5	2790	1780	1230	1075
39		5.0	2810	1785	1245	1090

图 18

样品	重量成分 (%)			正极混合物的填充量 (g/电池)
	$\beta$ 型氢氧化正镍 (球形) (%)	石墨 (%)	氢氧化钾溶液 (%)	
40	91	2	7	10.0
41	90	3	7	10.0
42	89	4	7	10.0
43	88	5	7	10.0
44	87	6	7	10.0
45	86	7	7	10.0
46	85	8	7	10.0
47	84	9	7	10.0
48	83	10	7	10.0

图 19

样品	放电容量 (mWh)
40	500
41	875
42	1250
43	1300
44	1325
45	1300
46	1275
47	1125
48	1000

图 20

