

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/26

H01M 4/32



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01136025.9

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1186832C

[22] 申请日 2001.9.28 [21] 申请号 01136025.9

[30] 优先权

[32] 2000.10.3 [33] JP [31] 2000-303494

[71] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 玉川卓也 柴田阳一郎 藤泽千浩

伊藤刚也

审查员 王 芳

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

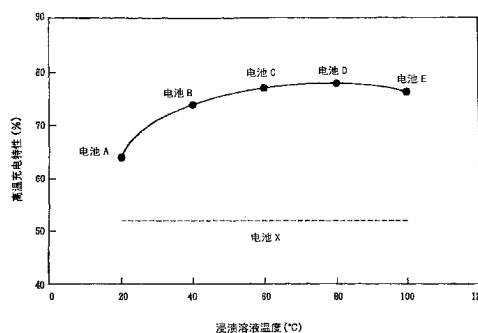
代理人 严 舫

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称 制造碱性蓄电池镍电极的方法

[57] 摘要

一种生产碱性蓄电池镍电极的方法，包括以下步骤：载荷活性材料的步骤，它是通过将以氢氧化镍为主要组份的活性材料载入到所述多孔导电基质的孔内而制成一个载有活性材料的板极；浸渍步骤，它是将所述载有活性材料的板极浸入浸渍溶液，这个浸渍溶液含有至少一种选自 Ca，Sr，Sc，Y，Al，Mn 和镧系元素的酸的盐溶液；碱处理步骤，它是通过将所述板极浸入碱性溶液使酸的盐转化成氢氧化物，从而使电极板的表面上形成一个氢氧化物的层；要求将浸渍溶液温度控制在 40℃ 到 90℃ 范围内，浸渍溶液的 pH 值控制在 4 到 6 的范围内。这样，即使将镍电极浸入酸的盐溶液并控制住载着的活性材料的流失量，可以得到一个没有电池容量减低而具有优良高温特性的镍电极。



1. 一种制造碱性蓄电池的镍电极的方法，它包括将含有氢氧化镍为
5 其主要组份的正电极活性材料载荷到多孔导电基质的孔中去，该方法包
括以下步骤：

载荷活性材料的步骤，包括通过将以氢氧化镍为其主要组份的活性材
料载荷到所述多孔导电基质的孔中去，来制备载有活性材料的板极；

浸渍步骤，包括将所述载有活性材料的板极浸入一种浸渍溶液，该浸
10 渍溶液包括含有选自 Ca , Sr , Sc , Y , Al , Mn 和镧系元素中至少一种元素
的硝酸盐溶液；以及

碱处理步骤，包括通过将所述板极浸入碱性溶液，使形成一种选自 Ca ,
Sr , Sc , Y , Al , Mn 和镧系元素中至少一种元素的氢氧化物层；

条件是，浸渍溶液的温度需控制在 40℃ 到 90℃ 的范围内，浸渍溶液的
15 pH 值应控制在 4 到 6 的范围内。

制造碱性蓄电池镍电极的方法

5

本发明的背景

本发明涉及一个生产碱性蓄电池镍电极的方法，它包括载荷一种含有以氢氧化镍作为它主要的组份的正极活性材料进入一种多孔导电基质的孔中。更确切来说，这个方法包含将一种多孔导电基质（一个多孔烧结的镍基质）用一种酸的镍盐，浸渍然后进行碱处理。

为了适应具有较高能量密度的充电电池的最近要求，对像镍-镉二次电池和镍-氢二次电池等的碱性蓄电池进行了改进。在上述类型的碱性蓄电池所用的镍电极是通过将一种多孔导电基质（一种多孔烧结的镍基质）用一种酸的镍盐浸渍，然后进行碱处理等来生产的。这样就可以得到一种多孔导电基质，其孔中已载有以氢氧化镍为主要组份的正极活性材料。

然而，在以往的技术中含有一种活性材料的镍电极是通过将硝酸镍转化成氢氧化镍而得到的。也就是说将浸渍有硝酸镍的多孔导电基质浸入一种碱性溶液而得到的。在镍电极上的氧逸出电势接近氢氧化镍的充电反应电势。特别是由于氧逸出电势（也就是氧的过电压）在高温下降低，镍活性材料的氧化反应与气体氧发生反应有竞争性。

由于上述现象而引起的充电效率（充电合格接受）的降低，这便产生了一个问题，即在较高温度时会损害蓄电池的功能。在这种情况下，已经提出各种方法来通过增加氧过电压来改善充电效率（充电合格接受）。例如，在 JP-A-Hei-11-73957 中透露在镍电极中的 Ni 混合着 Co 和 Y 来增加氧过电压。在 JP-A-Hei-10-125318 中透露的增加氧过电压的方法是作为镍电极的表面层提供了一种独立的晶体，它包括一个 A 组元素和一个 B 组元素形成的固体溶液，其中 A 组元素选自 Mg, Ca, Sr 等，B 组元素选自 Co, Mn 等。

再者，在 JP-A-Hei-10-149821 中提出的增加氧过电压的方法包括在镍电极表面形成一个高浓度 Ca, Ti 等的表面层，而在镍电极中掺入高浓度的

Al, V 等。而且, 在 JP-A-Hei-10-255790 中透露的增加氧过电压的方法是在氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 颗粒表面上覆盖一层 Ni 和 Y 的氢氧化物。

如上所述已经提出, 通过应用 Ca, Sr, Y, Al, Mn 等元素来增加氧过电压的各种方法。至于上述方法中将 Ca, Sr, Y, Al, Mn 等元素加入到
5 哪个位点上? 比较有利的是将这些元素加入到主要活性材料, 也就是氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 的表面上。这样, 这些元素在氢氧化镍和电解质的界面附近可以有较大浓度, 因为这样可以更有效增加氧过电压。

为了能使上述这些加入的元素能在氢氧化镍和电解质的界面附近有较高的浓度, 可以采用下面的序列操作。首先将多孔导电基质浸入一种酸的镍盐溶液中, 以后将基质浸入碱性溶液中, 经过中间干燥后, 在预定
10 时间内重复操作, 最后可以得到一个载有需要量的活性材料的板极。以后将这样得到的载有活性材料的板极浸入一种含 Ca, Sr, Y, Al, Mn 等元素的酸盐溶液, 经中间干燥后, 再将得到的载有活性材料的板极浸入碱性溶液中, 使在载有活性材料的板极表面上形成 Ca, Sr, Y, Al, Mn 等元
15 素的氢氧化物层。这样的操作从利用现有生产线的观点来看是优选的。

但是, 如果硝酸盐溶液的温度较高, pH 较低时, 在将载有活性材料的板极浸入上述含有 Ca, Sr, Y, Al, Mn 等元素的一种酸盐溶液时, 已经发现会发生电池容量降低的问题。这是由于载有活性材料的板极上的活性材料会发生流失。在所载活性材料大量流失时, 多孔导电基质上会发生
20 腐蚀, 以至损害到多孔导电基质的机械强度。

再者, 在一定时间内重复操作, 即将多孔导电基质浸入一种酸的镍盐, 以后浸入一种碱性溶液, 在经中间干燥, 来使多孔导电基质上载有需要量的镍的氢氧化物, 已经发现, 在增加重复次数时会引起多孔导电基质表面上的孔被堵塞。因此, 会妨碍将含 Ca, Sr, Y, Al, Mn 等元素的硝酸
25 盐溶液均匀浸渍在多孔导电基质的孔内, 从而不能充分改善在高温下的充电特性。

发明概述

本发明的目的是为了克服上述问题。因此本发明的目标在于提供一种
30 高温充电特性得到改善的碱性蓄电池中的镍电极。所述镍电极是一种载

有活性材料的板极，这个电极即使在浸入硝酸盐溶液时，所载活性材料的流失量是被控制的，从而阻止电池的容量下降。

为了达到上述目的，提供了一个生产碱性蓄电池镍电极的方法，它包括：一个活性材料载荷步骤，即制备载荷活性材料的板极，是通过将以
5 镍的氢氧化物为主的活性材料载荷到所述多孔导电基质的孔内；一个浸渍步骤，即将载有活性材料的板极浸入一种浸渍溶液，该浸渍溶液含有一种酸的盐溶液(例如硝酸盐溶液)，它含有至少一种元素选自 Ca, Sr, Sc, Y, Al, Mn 和镧系元素；以及一个碱处理步骤，即通过将上述板极浸入一种碱性溶液，以便形成氢氧化物层，这个层至少包含一种元素选自 Ca,
10 Sr, Sc, Y, Al, Mn 和镧系元素；条件是浸渍溶液温度需控制在 40 到 90 °C，浸渍溶液 pH 值需控制在 4 到 6 之间。

在进行上述方法时，如果将载有活性材料的板电极浸入到含有 Ca, Sr, Sc, Y, Al, Mn 和镧系元素的硝酸盐溶液时，溶液的温度高和/或 pH 值低时，载荷的活性材料很容易在硝酸盐溶液中被流失。因而，为了防止
15 载荷的活性材料从多孔导电基质中被流失，浸渍溶液的温度应该低，浸渍溶液的 pH 应该控制得高。但是如果使活性物材料完全不被流失，便不能使浸渍溶液均匀渗透浸入孔内，因为多孔导电基质上孔隙的表面上覆盖着活性材料。这就使形成含 Ca, Sr, Sc, Y, Al, Mn 或镧系元素的氢氧化物的表层难于达到效果，也就是说这使实现一个具有优良高温充电特
20 性的镍电极变得困难。

然而，如本发明所描述的，如果将浸渍溶液的温度控制在 40°C 到 90°C，浸渍溶液的 pH 控制在 4 到 6 范围内，在多孔导电基质上载荷着的活性材料的流失只在一个适当的程度内。这样，多孔导电基质上的孔可以均匀地深入地
25 这样，一个高的容量又有改善的高温充电特性的碱性蓄电池的镍电极就可以实现。

附图简要描述

图 1 是浸渍溶液温度 (°C) 与高温充电特性 (%) 的关系曲线图；

30 图 2 是每个温度下浸渍溶液 pH 与质量损失率 (%) 之间的关系曲线

图。

优选实施方案的详细描述

1. 烧结基质的制备

- 5 将镍粉与粘着剂例如羧甲基纤维素和水共揉和成浆，将该浆涂在由冲孔金属制成的导电芯体上。这种涂有浆的导电芯体然后在一个还原气氛中烧结成一种镍烧结基质（多孔导电基质），它的孔隙度大约为 80%。

2. 镍电极的制备

10 (1) 载有活性材料的板极

- 上述方法制备的具有孔隙度 80% 的镍烧结基质被浸在一种酸的混合盐水溶液中，该混合盐含有硝酸镍，硝酸钴和硝酸镉（例如一种这样制成的水溶液，其硝酸镍：硝酸钴：硝酸镉的质量比为 92：3：5）。该混合盐水溶液在 70℃ 时的比重为 1.70。在干燥后（此阶段的干燥称作“中间干燥”），将得到的基质浸入浓度为 7 摩尔/升和温度为 60℃ 的氢氧化钠水溶液中，跟着用水冲洗。为了得到一种孔中载有预定量的镍氢氧化物活性材料的板极，需要将上述化学浸渍操作重复 6 次。这样得到的载有活性材料的板极被切割成预定尺寸大小，得到镍的板极 x。

(2) 载有活性材料的板极的酸盐处理

- 20 然后，用上述方法制成的载有活性材料的一些板极各被浸入硝酸铈（ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）溶液。每一个溶液的浓度为 1 摩尔/升和 pH 为 4，但溶液的温度分别为 20℃，40℃，60℃，80℃ 和 100℃。此后，在干燥后（此阶段的干燥也被称作“中间干燥”），载有活性材料的板极各被浸入浓度为 7 摩尔/升，温度为 60℃ 的 NaOH 水溶液，以便将硝酸铈转化成氢氧化铈。像这样，制成了板极，每一个都包含镍烧结基质，其孔内载有一种基于镍的氢氧化物的活性材料，并在其表面上形成了一种氢氧化铈涂层。

- 这样得到的板电极分别被切割成镍板极 a，镍板极 b，镍板极 c，镍板极 d 和镍板极 e。在这种情况下，镍板极 a 是通过浸入 20℃ 硝酸铈溶液中得到的，镍板极 b 是通过浸入 40℃ 硝酸铈溶液中得到的，镍板极 c 是通
- 30

过浸入 60℃硝酸钇溶液中得到的，镍板极 d 是通过浸入 80℃硝酸钇溶液中得到的，镍板极 e 是通过浸入 100℃硝酸钇溶液中得到的。

3. 镍-镉蓄电池的制备

最后镍电极 a 到 e 以及镍板极 x 和一个已知的镉板极各被用聚丙烯隔板组装成组装电极。这些组装电极各被装入一个盒内，浓度为 8 摩尔/升的 KOH 水溶液作为电解质被分别注入每一个盒内，得到了 SC 尺寸的镍-镉蓄电池 A 到 E 和 X，其额定容量各为 1,200mAh。

在这种情况下，镍-镉蓄电池 A 是从镍板极 a 制成，镍-镉蓄电池 B 是从镍板极 b 制成，镍-镉蓄电池 C 是从镍板极 c 制成，镍-镉蓄电池 D 是从镍板极 d 制成，镍-镉蓄电池 E 是从镍板极 e 制成，镍-镉蓄电池 X 是从镍板极 x 制成，

4. 高温充电特性的测定

上面所到的 A 到 E 和 X 的蓄电池每一个用充电电流 120mA (0.1It: 其中 It 是用额定容量(Ah)/1h (小时) 所表示的一个数值) 在室温 (25℃) 充电 16 小时，然后用放电电流 1200mA (1It) 在室温 (25℃) 放电，直到蓄电池电势降到 1.0V 为止，这样从放电时间可得室温下的放电容量。此后，上述每个电池用充电电流 120mA (0.1It) 在 60℃高温下充电 16 小时，再在室温 25℃下以放电电流 1200mA (1It) 放电，直到电池电势降到 1.0V，从放电时间即可得 60℃高温下的放电容量。从测到的结果可以按下列方程式 1 得到高温充电特性，所得结果列于表 1。

$$\text{高温充电特性 (\%)} = [\text{高温放电容量} / \text{室温放电容量}] \times 100\% \quad \text{--- (1)}$$

表 1

电池类别	用 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浸渍	浸渍溶液温度 (℃)	高温充电特性 (%)
A	是	20	64
B	是	40	74
C	是	60	77
D	是	80	78
E	是	100	76
X	否	--	52

上述结果以高温充电特性数值(%)为纵坐标,以浸渍溶液温度(℃)为横坐标作图,可得如图1的结果。表1和图1清楚表明用硝酸钪溶液浸渍过的载有活性材料的板极a到e所制成的电池A到E的高温充电特性比没用硝酸钪溶液浸渍过的x板极所制成的电池X的高温充电特性要好。

上述结果可以作如下解释。当载有活性材料的板极浸入硝酸钪溶液后,升高温度可使更多的硝酸钪溶液进入活性材料,这样硝酸钪溶液能更均匀的进入多孔导电基质的孔内,改善了高温充电特性。从式1计算得到的电池高温充电特性的数值为70%或更高时,可以有把握地认为这电池具有高温下的高电容量。可以理解,将硝酸钪的温度调到40℃或更高将可以得到一个具有很好高温充电特性的电池。

5. 酸盐溶液的pH值的研究

此后,将上述板极X浸入浓度为1摩尔/升的硝酸钪的浸渍溶液。当每一个浸渍溶液的温度分别设定稳定在20℃,40℃,60℃,80℃,90℃和100℃时,在将每一个温度下的pH之值改变为2.5,3.0,3.5,4.0,4.5,5.0,5.5和6.0。可以从板极X浸入浸渍溶液前后的质量变化按式(2)来得到板极的质量变化率(%)。

$$\text{质量变化率}(\%) = ((\text{浸入前质量} - \text{浸入后质量}) / \text{浸入前质量}) \times 100\%$$

--- (2)

从所得结果以质量变化率为纵坐标,浸渍溶液pH值为横坐标作图,得到的曲线见图2。

从图2可知质量变化率随浸渍溶液温度的升高而增加。也就是说,载在多孔导电基质上的活性材料的流失量是随浸渍溶液温度的升高而增加的。现在用上述电极已经生产了一种SC尺寸的镍-镉蓄电池,正如在[3.镍-镉蓄电池的生产]一节中所述的那样。而且已经得到了在常温下的放电电容量,正如在[4.高温充电特性的测定]一节中所述的那样。

一般来说,随着载在多孔导电基质上的活性材料的流失量的增加,蓄电池的电容量将减少。因此应该控制活性材料的流失量。也就是说多孔导电基质中的孔应该被浸渍溶液均匀地浸渍。从图2的结果清楚说明,

浸渍溶液的温度应该控制在 90℃或更低，因为如果温度达到 100℃时，流失量将是过多的。另一方面，即使浸渍溶液的温度控制在 90℃或更低，流失量将随浸渍溶液的 pH 值的降低而增加。这样，浸渍溶液的 pH 值必须控制在 4 或更高。再者，由于氢氧化钇在浸渍溶液 pH 值超过 6 时将开始沉淀，所以浸渍溶液的 pH 值必须设定在 6 或更低。

总之，从上面的结果可以理解，如果要得到一个在高温下具有高充电效率而不引起电池容量的降低，优选将含酸盐溶液的浸渍溶液的温度控制在 40℃或更高，但不能超过 90℃，浸渍溶液的 pH 值控制在 4 或更高，但不能超过 6。

再者，上面述及的实施本发明的实施方案中使用的酸盐溶液只是硝酸钇溶液，如果用 Ca, Sr, Sc, Al, Mn 和镧系元素的酸盐溶液来替代硝酸钇溶液作为浸渍溶液，可以得到相似的效果。

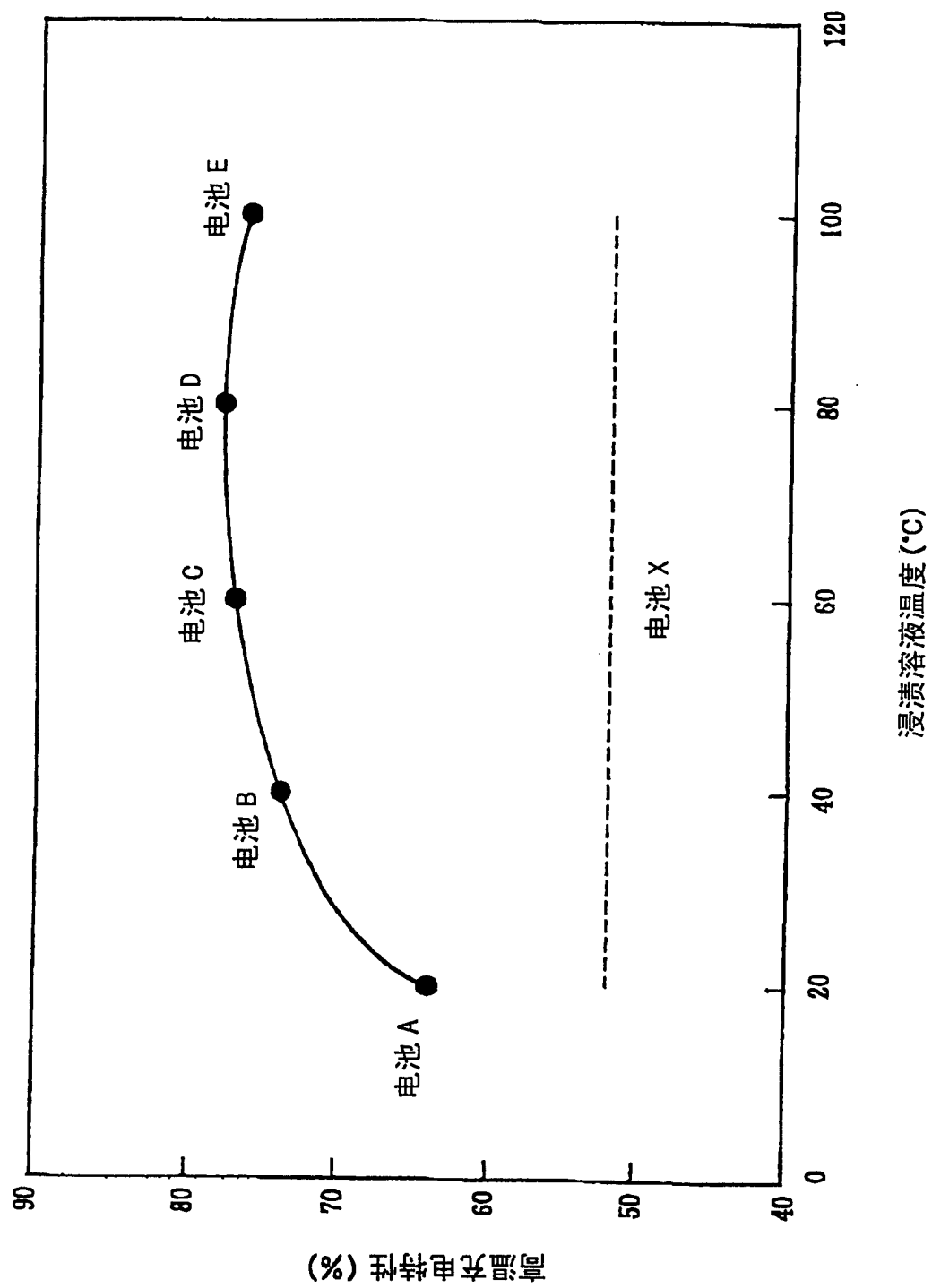


图 1

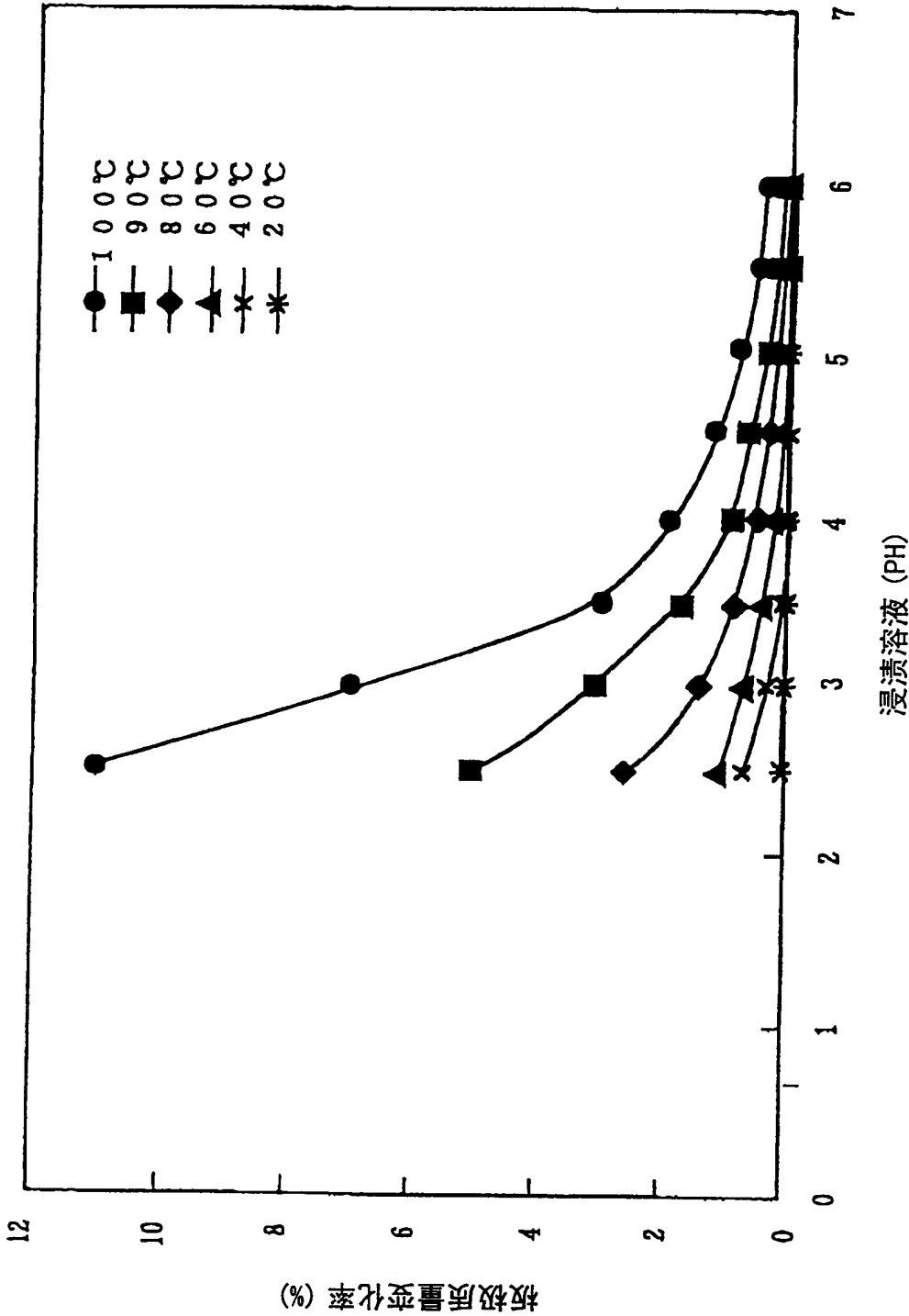


图 2