

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815077.2

H01M 4/52 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 6/04 (2006.01)
H01M 4/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1324737C

[22] 申请日 2001.8.3 [21] 申请号 01815077.2

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 4 [33] US [31] 09/633,067

[86] 国际申请 PCT/US2001/041527 2001. 8. 3

[87] 国际公布 WO2002/013293 英 2002. 2. 14

[85] 进入国家阶段日期 2003. 3. 3

[73] 专利权人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 F·王 E·王 P·特雷纳

G·魏

[56] 参考文献

CN1235383A 1999. 11. 17

US3911094A 1975. 10. 7

US6020088A 2000. 2. 1

审查员 高天柱

[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 任宗华

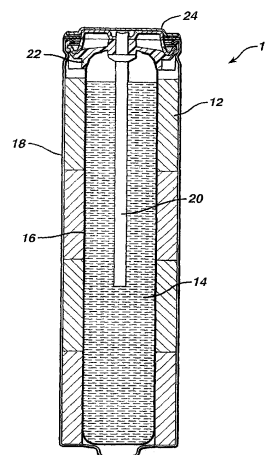
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

电池

[57] 摘要

碱性电池具有包括羟基氧化镍的阴极。该羟基氧化镍是羟基氧化钴改性的羟基氧化镍。



1. 一种一次碱性电池，包括：
含羟基氧化钴改性的羟基氧化镍的阴极；
阳极；
隔板；和
碱性电解液。
2. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化钴改性的羟基氧化镍具有在羟基氧化镍上的羟基氧化钴涂层。
3. 权利要求 1 的电池，其中涂层基本上是均匀的。
4. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化镍是 γ -NiOOH。
5. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化钴是钠或钾改性的羟基氧化钴。
6. 权利要求 5 的电池，其中羟基氧化钴是钾改性的羟基氧化钴。
7. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化钴改性的羟基氧化镍衍生于用 2wt%-15wt%的氢氧化钴涂布的氢氧化镍。
8. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化钴改性的羟基氧化镍衍生于用 3wt%-10wt%的氢氧化钴涂布的氢氧化镍。
9. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化钴改性的羟基氧化镍衍生于用 4wt%-8wt%的氢氧化钴涂布的氢氧化镍。
10. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化钴改性的羟基氧化镍衍生于用 5wt%的氢氧化钴涂布的氢氧化镍。
11. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化钴改性的羟基氧化镍衍生于 α -Ni(OH)₂。
12. 权利要求 1 的电池，其中阳极包括锌。
13. 权利要求 1 的电池，其中羟基氧化镍是通过氧化由氢氧化镍形成并且不具有层间空间膨胀以致于其基本上是非破裂的。
14. 权利要求 1 的电池，其中阴极进一步包括氧化添加剂。
15. 权利要求 14 的电池，其中氧化添加剂包括 $K_2S_2O_8$ 或 $KMnO_4$ 。

16. 一种制造一次碱性电池的方法，包括：
形成羟基氧化钴改性的羟基氧化镍；和
组装包括羟基氧化钴改性的羟基氧化镍的阴极、阳极、隔板和碱性电解液，形成碱性电池。

17. 权利要求 16 的方法，其中形成羟基氧化钴改性的羟基氧化镍包括将 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 转化成羟基氧化镍。

18. 权利要求 16 的方法，其中形成羟基氧化钴改性的羟基氧化镍包括转化用 3wt%-15wt% 的氢氧化钴涂布的氢氧化镍。

19. 权利要求 16 的方法，其中羟基氧化镍是通过氧化由氢氧化镍形成并且不具有层间空间膨胀以致于其基本上是非破裂的。

20. 权利要求 16 的方法，其中阴极进一步包括氧化添加剂。

21. 权利要求 20 的方法，其中氧化添加剂包括 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 KMnO_4 。

电池

本发明涉及电池。

电池如一次碱性电池通常用作能源。一般地，碱性电池包括阴极、阳极、隔板和电解液。阴极可包括活性材料如二氧化锰或氧化镍、增加阴极导电性的碳颗粒和粘合剂。阳极可以是例如包括锌粒作为活性材料的凝胶。隔板放置在阴极与阳极之间。电解液可以是例如在整个电池中分散的氢氧化物溶液。

理想的一次碱性电池具有高的能量密度和在储存过程中低的容量损失率。在储存过程中的容量保持在原电池体系中是重要的，这不同于二次电池体系，其容量不可能通过充电过程恢复。具有氧化镍阴极和汞锌阳极的原电池具有高的能量密度，但在60℃下，在储存过程中可损失大量容量。通过氢气还原或者从氧化镍阴极中放出氧气引起的自身放电可导致放电容量损失和形成非导电区域。

本发明的特征是包括羟基氧化镍(nickel oxyhydroxide)阴极的一次碱性电池。电池优选在60℃下储存2周后的容量损失率小于40%。阴极可包括羟基氧化钴改性的羟基氧化镍或非破裂(non-fractured)的羟基氧化镍，它们可改进电池的容量损失性能。

羟基氧化钴改性的羟基氧化镍是在羟基氧化镍的部分表面上具有羟基氧化钴的羟基氧化镍。例如，羟基氧化钴改性的羟基氧化镍是在羟基氧化镍上具有羟基氧化钴涂层的羟基氧化镍。涂层可以是基本上均匀的，这意味着涂层覆盖至少60%镍材料的表面。

羟基氧化镍可以是基本上非破裂的。非破裂的羟基氧化镍是由氢氧化镍通过氧化和层间空间收缩或层间空间没有变化而形成的羟基氧化镍。例如，当 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 用作母体时，可显著地降低破裂程度，因为 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 具有约8埃的层间空间，其在形成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 时收缩成约7埃。 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 是具有下面通式的一类材料：



其中A是Al、Co、Fe、Mn或其它三价金属离子或其混合物，

X是电荷为-m的阴离子，m为1或2，

n介于0和0.8，且包括0和0.8，和

z介于0和0.3，且包括0和0.3。X可以是卤素、碳酸根、羧酸根、硫酸根、亚硫酸根、磷酸根或亚磷酸根。优选地A是Al、Co、Fe或Mn或其混合物，X是 CO_3^{2-} (m=2)、 NO_3^- (m=1)、 Cl^- (m=1)或 SO_4^{2-} (m=2)，且n介于0和0.3。

一方面，本发明的特征是包括阴极、阳极、隔板和电解液的一次碱性电池，阴极可包括羟基氧化钴改性的羟基氧化镍或衍生于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的羟基氧化镍。羟基氧化镍可以是 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。羟基氧化镍可以是基本上非破裂的。

另一方面，本发明的特征是制造碱性电池的方法。该方法包括组装阴极、阳极、隔板和碱性电解液，形成碱性电池。该方法可包括形成含羟基氧化镍的阴极。该方法也可包括形成羟基氧化钴改性的羟基氧化镍或非破裂的羟基氧化镍。形成羟基氧化镍可包括例如通过将氢氧化镍暴露于臭氧，将 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 转化成羟基氧化镍。

再一方面，本发明的特征是降低羟基氧化镍一次碱性电池中容量损失率的方法。该方法包括形成包括羟基氧化镍的阴极，和组装阴极、阳极、隔板和碱性电解液，形成碱性电池。该方法可包括将 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 转化成羟基氧化镍或将氢氧化钴涂布的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 转化成羟基氧化镍。

又一方面，本发明的特征是原电池的阴极，其包括非破裂的羟基氧化镍或羟基氧化钴改性的羟基氧化镍。

阳极可包括锌。

在优选的实施方案中，阴极进一步包括氧化添加剂。通过在阴极中包括氧化添加剂，可部分消除或防止在羟基氧化镍颗粒的表面上或本体内的还原反应，而该还原反应可导致降低的储存容量。优选电活性添加剂，通过升高超电势，降低氧气的放出，以避免容量损失，而容量的损失可能来自于电活性非活性添加剂的使用。

根据说明书、附图以及根据权利要求,本发明的其它特征和优点将变得显而易见。

图1是电池的剖面视图。

图2a-图2c是NiOOH颗粒的电子显微照片。

参考图1,电池10包括阴极12、阳极14、隔板16和圆柱形外壳18。电池10还包括电流集电极20、密封剂22和负金属顶盖24,其中负金属顶盖24充当电池的负电端。阴极与外壳接触,电池的正电端在与电池的负电端反向的端点处。电解液分散在整个电池10内。电池10可以是例如AA、AAA、AAAA、C或D电池。

阴极12包括阴极材料、碳颗粒和粘合剂。

阴极材料可以是羟基氧化镍、氧化银或高锰酸银。羟基氧化镍可以是 γ -NiOOH,相对于二氧化锰,它具有高的运行电压和高的比能。可通过化学氧化,例如通过用次氯酸钠或臭氧处理氢氧化镍,获得高价 γ 形式的NiOOH。或者,可通过例如 β -NiOOH的电化学过度充电制备高价 γ 形式的NiOOH。可获得高达3.67的平均镍氧化态。Ni(OH)₂与臭氧的氧化反应概括在方程式(1)中。



特别地,阴极材料可以是非破裂的羟基氧化镍或羟基氧化钴改性的羟基氧化镍。非破裂的羟基氧化镍可衍生于 α -Ni(OH)₂。具体地,可通过臭氧化将 α -Ni(OH)₂氧化形成 γ -NiOOH。以这一方式形成的 γ -NiOOH是非破裂的。当由 α -Ni(OH)₂形成 γ -NiOOH时,层间空间从 β -Ni(OH)₂的约5埃膨胀到 γ -NiOOH的约7埃。这种相对大的结晶膨胀导致 γ -NiOOH颗粒的宏观破碎。破碎可增加NiOOH电极与电解液的界面面积,并且导致在储存过程中显著的容量损失率。当 α -Ni(OH)₂用作母体时,可显著地降低破裂程度。 α -Ni(OH)₂具有约8埃的层间空间,和臭氧化之后,层间空间收缩到在 γ -NiOOH中的7埃。层间空间的相对小的变化降低了颗粒的破碎。与由 β - γ 转化形成的破裂的羟基氧化镍相比,由 α - γ 转化形成的非破裂的羟基氧化镍在储存过程中显著更好地保持容量。

羟基氧化钴改性的羟基氧化镍可包括在羟基氧化镍上的羟基氧化钴涂层。羟基氧化钴可改进阴极内颗粒之间的电接触，并且可保护羟基氧化镍表面免遭降解。涂层覆盖至少60%的羟基氧化镍表面。优选地，涂层可覆盖至少约70%，优选至少80%，更优选至少90%的表面。羟基氧化钴改性的羟基氧化镍可衍生于用2wt% -15wt%，优选3wt%-10wt%，更优选4wt%-8wt%，最优选5wt%的氢氧化钴涂布的氢氧化镍。

可通过氢氧化镍和氢氧化钴的化学或电化学氧化，制备羟基氧化钴改性的羟基氧化镍。可例如通过将氢氧化镍颗粒暴露于氢氧化钴在水中的溶液或悬浮液中，并干燥所暴露的镍，从而用氢氧化钴预处理氢氧化镍。可使用固相-气相技术生产羟基氧化钴改性的羟基氧化镍。可通过使 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 与臭氧反应形成 CoOOH 相。通过使碱金属氢氧化物与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 混合并将该混合物暴露于臭氧，也形成 NiOOH ，例如在美国专利3911094中所述。

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 和臭氧的固相反应产生 CoOOH ，可通过方程式(2)表示。



固相-气相反应可定量地产生 CoOOH 。通过将起始材料的粉末暴露于臭氧并搅拌反应混合物，可实现臭氧化。当 CoOOH 形成时， $\text{Co}(\text{OH})_2$ 由浅紫色变化成暗褐色。例如在水浴中保持起始材料的温度。由空气制备的湿臭氧是优选的氧化剂。周期性中断反应，研碎反应物，以降低颗粒的聚积和增加发生氧化的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 量。通过测量多晶样品的电阻作为外加电压的函数，进行 CoOOH 的导电率测量。在 $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下，臭氧化制备的 CoOOH 的导电率计算为 $0.12\text{S}/\text{cm}^2$ 。

在用臭氧处理之前，可以用可控的方式，通过使 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 与各种金属氢氧化物混合，改性 CoOOH 的导电率。合适的金属氢氧化物包括氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化铍、氢氧化钙、氢氧化镁或氢氧化银。例如当用氢氧化钠或氢氧化钾处理时，羟基氧化钴可以是钠或钾改性的羟基氧化钴。可以用金属氢氧化物的固体形式如粉末，或金属氢氧化物的溶液例如在水中的溶液处理氢氧

化钴。可以用至多40wt%，优选10wt%-25wt%的金属氢氧化物处理氢氧化钴，所述氢氧化钴在氧化之后产生具有有利导电率和电化性能的羟基氧化钴。例如在将35gCo(OH)₂与6.3g固体氢氧化钾和0.9g固体氢氧化钠混合之后，通过臭氧化形成的CoOOH的通式为： $\text{Co}_{0.69}\text{Na}_{0.06}\text{K}_{0.25}\text{OOH}$ ，其在2000kg/cm²压力下的导电率为0.26S/cm²。

可通过清洁的一步法制备羟基氧化钴涂布的羟基氧化镍。在该方法中，通过加入金属氢氧化物，可有效地控制CoOOH的导电率。可用氢氧化钠和氢氧化钾的混合物处理用5wt%Co(OH)₂涂布的Ni(OH)₂，然后使其与臭氧反应，形成导电CoOOH涂布的NiOOH材料。

通过该方法生产的CoOOH涂布的NiOOH材料在一次碱性Ni/Zn电池中可用作阴极材料。用CoOOH涂布的NiOOH制造的碱性Ni/Zn电池的电化学特征显示出良好的电化学性能和良好的储存特性。涂布的阴极材料在1周的储存之后，在60℃下，在低速、恒定的放电条件下，可保留87%的新鲜容量。

图2a-图2c描绘了SEM电子显微照片，它显示出三个剖面的颗粒的元素图。高浓度的钴在图中以亮点形式示出。图2a是起始材料Co(OH)₂涂布的Ni(OH)₂的元素图。图2b是CoOOH涂布的NiOOH的元素图。图2c是根据美国专利3911094中所述的方法，由β-Ni(OH)₂和Co(OH)₂的混合物制备的NiOOH的元素图。在CoOOH涂布的NiOOH中钴的存在(在图2b中示出)是散开的，它覆盖颗粒的表面，而在图2c中的颗粒具有少量与颗粒表面缔合的钴。

制造阴极材料用的起始材料的分配器包括HC Starck和JMC Tanaka Chemical Corp., Fukui, 日本(球形氢氧化镍Tanaka Type Z; 氢氧化钴涂布的球形氢氧化镍Tanaka Type CoZD)。一般地，阴极可包括例如80wt%-90wt%，优选86wt%-88wt%的阴极材料。

碳颗粒可以是石墨颗粒。石墨可以是合成石墨或非合成石墨或合成石墨与非合成石墨的混合物。合适的石墨颗粒可获自例如日本的Brazilian Nacional de Grafite (Itapeceria, MG Brazil (MP0702X))或Chuetsu Graphite Works, Ltd. (Chuetsu grades WH-20A 和

WH-20AF)。阴极可包括例如3wt%-7wt%，优选4wt%-6.5wt%的碳颗粒。

粘合剂的实例包括聚乙烯粉末、聚丙烯酰胺和氟碳树脂如PVDF和PTFE。聚乙烯粘合剂的实例是以商品名Coathylene HA-1681(获自Hoescht)销售的。阴极可包括例如介于约0.1wt%-约1wt%的粘合剂。

阴极12可包括其它添加剂。例如在美国专利No.5342712中公开了这些添加剂的实例，在此引入其参考。阴极12可包括例如约0.2wt%-约2wt%的二氧化钛。

阴极也可包括氧化添加剂。阴极可包括1-10wt%氧化添加剂。氧化添加剂可与其它阴极组分物理混合，或者可用含氧化添加剂的溶液处理一种或多种阴极组分。用该溶液处理可导致添加剂渗透到阴极组分的孔内，这可导致来自氧化添加剂的更长、更持续的性能。

氧化添加剂是比阴极材料更容易被还原的材料。例如，氧化添加剂可以是比羟基氧化镍更具有氧化性的材料，如NaOCl、 $K_2S_2O_8$ 、 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 、 $AgMnO_4$ 或AgO。特别地，通过将少量(如1-10wt%) $K_2S_2O_8$ 或 $KMnO_4$ 加入到阴极混合物(该混合物是通过将氧化添加剂与 γ -NiOOH和石墨物理混合而得到的)中，可稳定使用 γ -NiOOH作为阴极材料的碱性电池。

电解液也分散在整个阴极12中，并且在电解液被分散之后确定以上和以下所提供的重量百分数。

可由在电池阳极中使用的任何标准锌材料形成阳极14。例如，阳极14可以是锌的淤浆，其包括锌的金属颗粒、胶凝剂和微量添加剂如产气抑制剂。另外，将部分电解液分散在整个阳极中。

锌粒可以是在淤浆阳极中常规使用的任何锌粒。锌粒的实例包括在U.S.S.N.08/905254、U.S.S.N.09/115867和U.S.S.N.09/156915(这些是本申请的受让人所受让的且在此引入其参考)中公开的那些。阳极可包括例如介于67wt%-71wt%的锌粒。

电解液可以是氢氧化钾或氢氧化钠的水溶液。电解液可含有20wt%-50wt%溶解在水中的碱金属氢氧化物。电解液可含有

0%-4wt%的氧化锌。

胶凝剂的实例包括聚丙烯酸、接枝淀粉材料、聚丙烯酸盐、聚丙烯酸酯、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠或其结合。这种聚丙烯酸的实例是Carbopol 940和934(获自B.F. Goodrich)和Polygel 4P(获自3V), 和接枝淀粉材料的实例是Waterlock A221或A220(获自Grain Processing公司, Muscatine, IA)。聚丙烯酸盐的实例是Alcosorb G1(获自Ciba Specialties)。阳极可包括例如0.1wt%-约2wt%的胶凝剂。

产气抑制剂可以是无机材料如铋、锡和铟。或者, 产气抑制剂可以是有机化合物如磷酸酯、离子表面活性剂或非离子表面活性剂。例如在美国专利No.4777100(在此引入其参考)中公开了离子表面活性剂的实例。

隔板16可具有电池隔板的任何常规设计。在一些实施方案中, 可由两层非织造、非膜材料形成隔板16, 其中的一层沿另一层的表面排列。为了使隔板16的体积最小, 同时提供有效的电池, 非织造、非膜材料的各层具有约54g/m²的基重、当干燥时具有约5.4密耳的厚度和当湿润时具有约10密耳的厚度。在这些实施方案中, 隔板优选不包括膜材料层或在非织造、非膜材料之间的粘合剂层。一般地, 各层可基本上没有填料如无机颗粒。

在另一实施方案中, 隔板16包括与非织造材料层结合的玻璃纸层。隔板还包括额外的非织造材料层。玻璃纸层可邻接阴极12 或阳极。优选地, 非织造材料含有约78wt%-约82wt%的PVA和约18wt%-约22wt%的具有痕量表面活性剂的人造丝。这种非织造材料以商品名PA25获自PDM。

分散在整个电池10中的电解液可以是电池中使用的任何常规电解液。典型地, 电解液是氢氧化物水溶液。这种氢氧化物水溶液包括氢氧化钾溶液(其中包括例如介于33%和38%的氢氧化钾)和氢氧化钠溶液。

外壳18可以是在一次碱性电池中常用的任何常规外壳。外壳典型地包括金属内壁和外部的非导电性材料如可热收缩塑料。任选地, 导电

材料层可在内壁与阴极12之间排列。该层可沿壁的内表面、沿阴极12的周围或沿这二者排列。可由例如含碳材料形成这一导电层。这种材料包括LB1000(Timcal)、Eccocoat257(W.R.Grace & Co.)、Electrodag 109 (Acheson Colloids Company)、Electrodag 112(Acheson) 和 EB0005(Acheson)。例如在加拿大专利No.1263697中公开了施加导电层的方法, 在此引入其参考。

由合适的材料如黄铜制造电流集电极25, 可例如由尼龙制造密封剂30。

制备含不同羟基氧化镍阴极材料的钮扣电池。如下所述, 测试该电池的容量损失率。

将试剂级KOH(4.5g)溶解在100ml去离子水中。向该氢氧化钾溶液中加入未涂布的 α -氢氧化镍($\text{Ni}_{0.62}\text{Al}_{0.18}\text{Co}_{0.031}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.13}(\text{H}_2\text{O})_{0.17}$. HC Starck)20g。在搅拌和氨气流下加热在加热器上的溶液, 蒸发水。使体系保持无二氧化碳, 避免氢氧化钾的碳化。形成浆糊, 将浆糊在烘箱中, 在80℃和氨气流下加热, 形成干燥粉末。

将KOH涂布的 α -Ni(OH)₂(20g)放置在改装的Erlenmeyer烧瓶中, 改装该烧瓶, 使之具有辅助粉末分散的内部翼片(flap)。将烧瓶夹持在与电动机相连接的支架上。通过臭氧发生器(Griffin Technics Inc., Model GTC-05)产生臭氧。使用氧气作为原料气体, 以7L/min的流速在12psi和120V下, 产生约20g/hr的臭氧。在通风橱内, 臭氧流过在旋转烧瓶内部的Ni(OH)₂粉末。在水浴中, 在室温下旋转烧瓶, 保持恒温。当引入臭氧时, 绿色的 α -Ni(OH)₂立即变成黑色并最终变成灰色, 而灰色表明氧化反应的终点和 γ -NiOOH的形成。完成氧化的时间约45小时。臭氧氧化之后, 从烧瓶中取出粉末并储存在Nalgene瓶中。

使用相同的方法由 β -Ni(OH)₂制备 γ -NiOOH, 由Co(OH)₂涂布的 α -Ni(OH)₂制备CoOOH涂布的 γ -NiOOH, 和由Co(OH)₂涂布的 β -Ni(OH)₂制备CoOOH涂布的 γ -NiOOH。

由四种不同的阴极材料形成钮扣电池: (1)由 β -Ni(OH)₂生产的 γ -NiOOH(对照物); (2)由 α -Ni(OH)₂生产的 γ -NiOOH; (3)由Co(OH)₂

涂布的 α -Ni(OH)₂生产的CoOOH涂布的 γ -NiOOH, 和(4)由Co(OH)₂涂布的 β -Ni(OH)₂生产的CoOOH涂布的 γ -NiOOH。通过混合2.75g γ -NiOOH活性材料、1.75g石墨和0.25g40wt%氢氧化钾溶液制备每一电池的阴极。然后用杵子和研钵彻底混合这三种组分。将0.5g阴极混合物压到635纽扣电池内。然后通过加入多孔聚丙烯和0.4g含69wt%Zn和31wt%含水氢氧化钾的Zn淤浆, 组装635纽扣电池。

然后根据下述步骤测试电池。测试新鲜制备的或在60℃下储存1、2或4周后的电池。在635纽扣电池中材料以3mA(“低速”)和43mA(“高速”)的速度放电。在0.8V的截止值下测量新鲜(“起始容量”)和储存(“储存容量”)放电的具体容量值。根据下述公式计算各试验的容量损失率百分比: $(1-(\text{储存容量})/(\text{起始容量})) \times 100$ 。

表1概括了含衍生于 β -Ni(OH)₂(对照物)或 α -Ni(OH)₂的 γ -NiOOH的电池的储存性能。衍生于 α -Ni(OH)₂的 γ -NiOOH的容量损失率比衍生于 β -Ni(OH)₂的 γ -NiOOH小得多。表2概括了含CoOOH涂布的 γ -NiOOH(其衍生于Co(OH)₂涂布的 β -Ni(OH)₂(对照物)或Co(OH)₂涂布的 α -Ni(OH)₂)的电池的储存性能。从表2可显而易见地看出, 衍生于 β -Ni(OH)₂的 γ -NiOOH的容量损失率比衍生于 α -Ni(OH)₂的CoOOH涂布的 γ -NiOOH小得多。表1和2的结果比较表明, 钴改性的羟基氧化镍比来源于相同镍源的未涂布的羟基氧化镍具有更好的储存特性。电池不显示出归因于气体放出的渗漏。

表1

阴极材料	在60℃下1周后的损失率%	在60℃下2周后的损失率%	在60℃下4周后的损失率%
在高速下来自 β -Ni(OH) ₂ 的NiOOH	90	90+	90+
在高速下来自 α -Ni(OH) ₂ 的NiOOH	N/A	24	33
在低速下来自 β -Ni(OH) ₂ 的NiOOH	70	70+	70+
在低速下来自 α -Ni(OH) ₂ 的NiOOH	N/A	30	39

表2

阴极材料	在60℃下1周后的 损失率%	在60℃下2周后 的损失率%	在60℃下4周后 的损失率%
在高速下来自 β -Ni(OH) ₂ 的CoOOH涂布的NiOOH	20	29	38
在高速下来自 α -Ni(OH) ₂ 的CoOOH涂布的NiOOH	12	17	23
在低速下来自 β -Ni(OH) ₂ 的CoOOH涂布的NiOOH	23	27	44
在低速下来自 α -Ni(OH) ₂ 的CoOOH涂布的NiOOH	16	21	29

含如美国专利3911094中所述制备的NiOOH的钮扣电池，在60℃下储存1周后的容量损失率为53%。

在另一实施例中，通过在 α -Ni(OH)₂上涂布研碎的氢氧化钾粒料制备NiOOH。在氧化之前，机械研碎固体粉末成精细的均匀混合物。如上所述，在臭氧中进行氧化。所得材料的电荷储存特征类似于通过暴露于氢氧化钾溶液制备的NiOOH。

制备阴极含有5wt%K₂S₂O₈的另一电池。通过将2.75g衍生于 β -Ni(OH)₂的 γ -NiOOH 活性材料、0.25g K₂S₂O₈、1.75g石墨和0.25g40%氢氧化钾溶液一起混合制备5g阴极混合物。然后用杵子和研钵彻底混合这四种组分。将0.5g5% K₂S₂O₈/ NiOOH混合物压到635钮扣电池内。然后通过加入多孔隔板和0.4gZn淤浆，组装635钮扣电池。在635钮扣电池当中，将电池在60℃下储存1、2和4周。含5% K₂S₂O₈/ NiOOH混合物的电池在储存之前和之后以3mA的速率放电。在60℃下储存2周后的容量损失率为32%。

图1

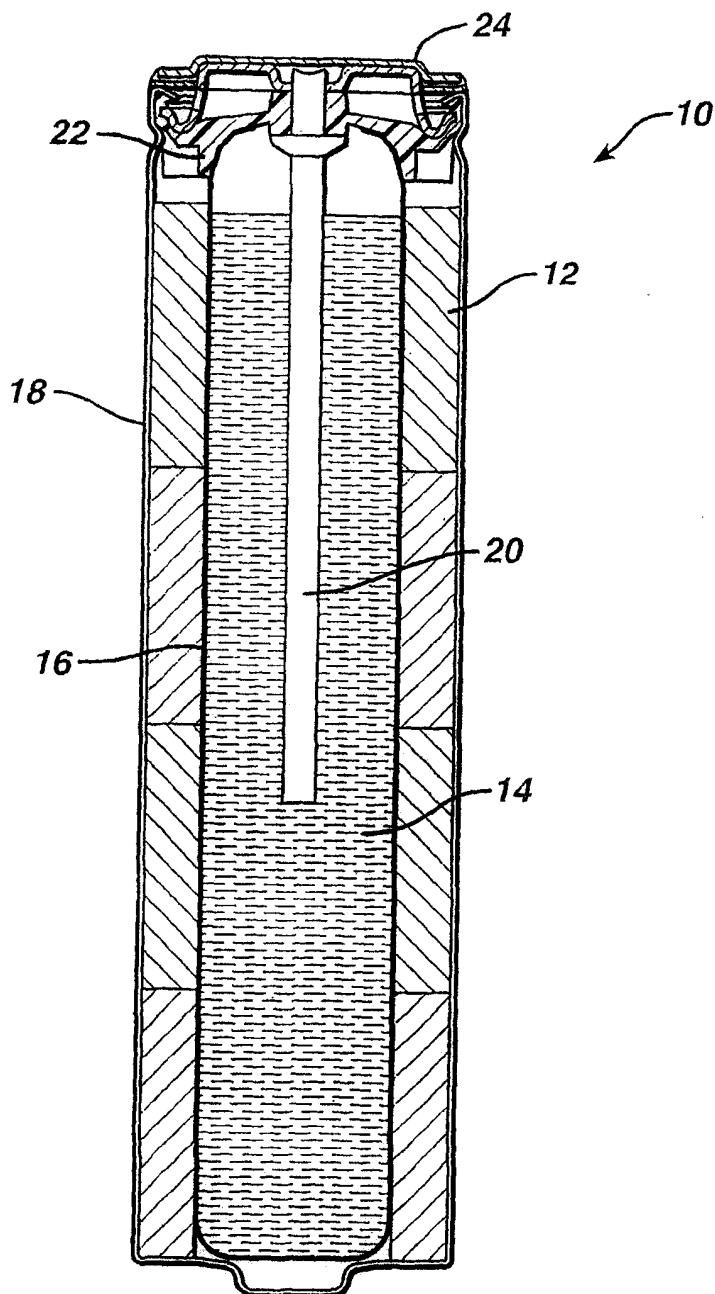


图 2A



图 2B

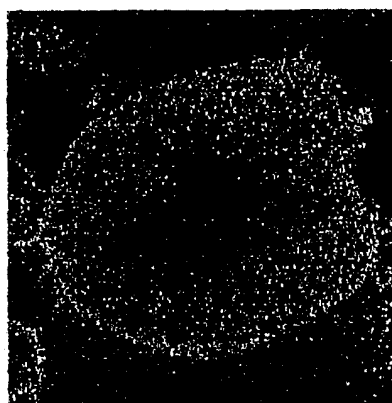


图 2C 现有技术

