

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/26

H01M 10/24



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02107785.1

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1215586C

[22] 申请日 2002.3.21 [21] 申请号 02107785.1

[30] 优先权

[32] 2001.3.22 [33] JP [31] 2001-082814

[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 绀社明彦

审查员 武绪丽

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

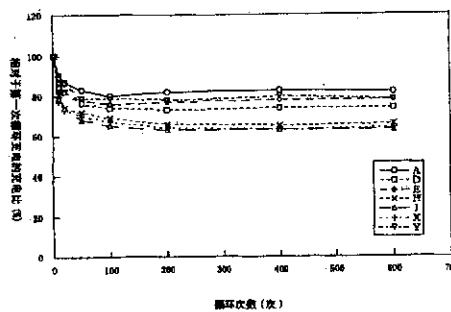
代理人 李悦

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称 烧结的镉负极的制备方法

[57] 摘要

本发明的一个目的是提供一种具有优异循环特性的镉负极的制备方法，在填充活性材料时掺入的杂质，可通过热处理除去，而不会影响该方法的生产效率。按照本发明，烧结的镉负极的制备方法包括以下步骤：活性材料的填充步骤，包括用基于氢氧化镉的活性材料对经烧结的镍基片进行填充，得到活性材料填充的电极板；加热步骤，包括加热活性材料填充的电极板，使至少一部分这样填充的基于氢氧化镉的活性材料转化为氧化镉；聚乙烯醇添加步骤，包括在加热步骤中向活性材料填充的电极板中加入聚乙烯醇；水合步骤，包括将加入了聚乙烯醇的经活性材料填充的电极板进行水合（即：包括将电极板浸渍在碱性溶液中使氧化镉转化为氢氧化镉的步骤）。



ISSN 1008-4274

5 1、一种烧结的镉负极的制备方法，其是以氢氧化镉作为活性材料填充烧结的镍基片来制备烧结的镉负极，该方法包括：

活性材料的填充步骤，包括用基于氢氧化镉的活性材料填充经烧结的镍基片，得到经活性材料填充的电极板；

加热步骤，包括对经活性材料填充的电极板进行加热，使至少部分这样填充的基于氢氧化镉的活性材料转化为氧化镉；

10 聚乙烯醇添加步骤，包括向经过加热步骤后的电极板中加入聚乙烯醇；和

水合步骤，包括对经过聚乙烯醇添加步骤之后的电极板进行水合。

2、根据权利要求 1 所述的烧结的镉负极的制备方法，其中在加热步骤中，将所述的经活性材料填充的电极板加热至 180℃或 180℃以上，使
15 换算为氢氧化镉的活性材料总量的 70 质量%或 70 质量%以上转化为氧化镉。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的烧结的镉负极的制备方法，其中在聚乙烯醇添加步骤中，聚乙烯醇的加入量以换算为氢氧化镉的活性材料的总量计为 0.03-1.00 质量%。

20 4、根据权利要求 1 所述的烧结的镉负极的制备方法，其中在聚乙烯醇添加步骤中，添加的聚乙烯醇的聚合度为 2000 或 2000 以下。

5、根据权利要求 2 所述的烧结的镉负极的制备方法，其中在聚乙烯醇添加步骤中，添加的聚乙烯醇的聚合度为 2000 或 2000 以下。

25 6、根据权利要求 3 所述的烧结的镉负极的制备方法，其中在聚乙烯醇添加步骤中，添加的聚乙烯醇的聚合度为 2000 或 2000 以下。

7、一种碱性电池，包括：

电极组，其包含正电极，以氢氧化镉作为活性材料填充镍烧结基片形成的烧结的镉负极，和隔膜，其中正电极和负电极通过隔膜进行层叠，其中所述烧结的镉负极含有聚乙烯醇和 γ -型氢氧化镉。

烧结的镉负极的制备方法

5

技术领域

本发明涉及一种用于镍-镉蓄电池的烧结的镉负极的制备方法。

背景技术

10 迄今为止，已知用于镍-镉蓄电池的镉负极可分为烧结的负极和非烧结的负极。烧结的负极是采用氧化镉或氢氧化镉制成的负极活性材料填充经镍粉烧结的镍基片而制备的。另一方面，非烧结负极的制备是首先将含有氧化镉或氢氧化镉的负极活性材料与合成纤维、粘合材料、粘结剂
15 等混合制成糊状物，然后将得到的糊状物涂布和粘附在导电核体（基片）上，如冲压金属等等。

在上述的负极中，由于负极活性材料与导电性优异的镍烧结基片直接接触，因此烧结的负极具有高的反应活性、高的充电和放电效率、优异的吸附气体氧的性能。这种烧结的负极的制备，可按下述操作步骤重复进行几次：将镍烧结的基片浸渍于硝酸镉水溶液中，干燥，在碱性水
20 溶液中将得到的产物转化为氢氧化镉。按此方法可以得到一种填充了预定量负极活性材料（氢氧化镉）的烧结基片。

然而，上述方法制备的填充了预定量的氢氧化镉的烧结基片中，不仅活性材料的活性较低，而且在电极板中还含有如硝酸盐基团（硝酸根）的杂质，这种杂质的存在会严重地影响电池的性能。因此，需要对填充
25 了活性材料的镉负极进行化学转化处理。这种化学转化处理一般是在碱性溶液中，将填充了活性材料的镉负极进行充电和放电一次至多次。然而，经过充电和放电的化学转换处理不仅增加了制备步骤，而且增加了处理的时间，因此降低了生产效率。

所以，人们试图采用在填充活性材料后，对镉负极进行热处理的方法，
30 去除如硝酸盐基团（硝酸根）的杂质，例如在 JP-A-61-85772 和 JP-

A-61-115662 中公开了这种方法。由于在 JP-A-61-85772 和 JP-A-61-115662 中提出的方法，仅需要将填充了活性材料的镉负极在惰性气体中、在 200 °C 或更高的温度下进行热处理，因此可以改善这种类型的镉负极的生产效率；即允许在较少的生产步骤中和较短的时间内去除杂质，因此适于连续处理。

然而，在上述类型的镉负极中，应该对正极进行控制（即：控制正极活性材料的容量低于负极活性材料的容量）。因此，活性材料填充后应采用预充电步骤，向镉负极提供放电储能。所以，在上述 JP-A-61-85772 和 JP-A-62-115662 公开的方法中，用于提供放电储能的预充电必须在热处理后进行。

当镉负极浸渍在碱性水溶液中进行预充电时，热处理后生成的氧化镉进行水合生成氢氧化镉。然而，由于这样生成的氢氧化镉具有较低的电化学活性，预充电的时间须很长，才可达到预充电后所需的放电储能。较长的充电时间增加了充电量，这样难以进行低成本产品的生产。同时，由于预充电时间的延长，也增加了生产时间，降低了生产效率。然而，如果为了减少生产时间，缩短预充电时间，则会导致放电储能的量不足，造成循环特性变差。

根据这种情况，在 JP-A-11-273669 中提出了一种方法，该方法包括在氧化镉活性材料中加入具有良好充放电特性的聚合度相对较低的聚乙烯吡咯烷酮，试图使镉负极的充电性得到改善。然而，与已知的镉负极相比，这种方法仅将聚合度相对较低的聚乙烯吡咯烷酮的内部充电性改善到一个较好的水平。并且还发现另一问题，虽然聚乙烯吡咯烷酮对改善放电特性有一定的作用，但对充电特性的改善没有影响。

另一方面，在日本专利号 2567672 中提出了一种方法，该方法包括将填充了活性材料的镉负极在 200 °C 或更高的温度下进行烧制，使活性材料转化为氧化镉，然后加入聚合度为 320 或更大的多糖或其衍生物。在日本专利号 2567672 中提出的镉负极的情况下，活性材料是在具有较小体积的氧化镉状态下加入的。因此，与在氢氧化镉状态下加入相比，由于可向电极板中加入大量的多糖，可抑制充放电循环中的降解性能；另外，通过充放电预进行的化学转换是在添加多糖后进行的，这样与化学

转换进行后再向其中添加多糖的电极板相比，可以提高添加组分的利用率，然而，使用聚合度为 320 或更大的多糖会形成坚固的聚合物薄膜，这种坚固的薄膜将阻碍充放电反应的进行，尤其将导致放电中操作电压的降低。

5

发明内容

发明概述

考虑到这些情况，本发明为了克服上述情况中存在的各种问题，其一个目的是提供一种具有优异循环特性的镉负极的制备方法，即使在采用热处理除去填充活性材料过程中掺入的杂质情况下，也不会降低该方法的10 生产效率。

为了达到上述目的，按照本发明，烧结的镉负极的制备方法包括以下步骤：活性材料的填充步骤，包括用基于氢氧化镉的活性材料对经烧结的镍基片进行填充，得到活性材料填充的电极板；加热步骤，包括加15 热活性材料填充的电极板，使至少一部分这样填充的基于氢氧化镉的活性材料转化为氧化镉；添加聚乙烯醇步骤，包括在加热步骤中向活性材料填充的电极板中加入聚乙烯醇；水合步骤，包括将加入了聚乙烯醇的经活性材料填充的电极板进行水合（即：包括将电极板浸渍在碱性溶液中使氧化镉转化为氢氧化镉的步骤）。

20 在加热处理用活性材料填充的电极板时，填充的氢氧化镉 ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) 大部分转化为氧化镉，在随后的水合步骤中，将其浸渍于碱性水溶液中，氧化镉水合并重新转化为氢氧化镉。通过水合生成的氢氧化镉是一种具有较小表面积的 β -型氢氧化镉。然而，如果水合前在经热处理的电极板中加入聚乙烯醇 (PVA)，则水合时聚乙烯醇则与活性材料 (氧化镉) 反25 应，生成具有针状结晶结构和较大表面积的 γ -型氢氧化镉。由于这种具有大表面积的氢氧化镉可以改善充电性，因此使预充电时放电量降低。所以，可使镉负极具有较低的放电量 and 优异的循环性能。

由于氢氧化镉转化为氧化镉的温度约为 180°C ，因此热处理的温度应控制在 180°C 或更高。

30 另外，以活性材料的总质量折算成氢氧化镉的总质量计，在氢氧化

镉转化为氧化镉的量小于 70 质量%时, 活性材料中的杂质如硝酸盐基团(硝酸根)等则不能充分分解。当将这类杂质装配进入电池时, 它们会起负面影响, 以至于增加自放电性。因此, 以活性材料的总质量折算成氢氧化镉的总质量计, 转化为氧化镉的量应为 70 质量%或更高。

5 如果聚乙烯醇(PVA)的加入量太小, 则聚乙烯醇不能充分地 与活性材料进行反应, 导致不能充分地形成具有针状结晶结构和较大表面积的 γ -型氢氧化镉。

另一方面, 如果加入的聚乙烯醇过量, 则会抑制充放电反应。因此, 聚乙烯醇的加入量优选控制在 0.03—10% (质量), 以活性材料的总质量
10 折算成氢氧化镉的总质量计。

而且, 如果在水合前加入的聚乙烯醇(PVA)的聚合度大于 2000, 则在负极表面上形成的聚乙烯醇(PVA)膜涂层过于坚固, 将会抑制充放电反应。因此, 优选水合前向镉负极中加入的聚乙烯醇的聚合度为 2000 或 2000 以下。

15

附图说明

图 1 是在组装的镍-镉蓄电池中循环重复次数和电池容量间的关系曲线。

20 具体实施方式

下面描述了本发明制备烧结的镉负极的一个方案, 按照活性材料填充步骤、加热步骤、PVA 添加步骤、和水合与预充电的步骤顺序进行描述。

1. 实施例

25 (1) 活性材料填充步骤

在冲压金属制成的导电芯体的表面涂布镍浆, 将得到的产品在还原气氛下进行烧结, 得到烧结的镍基片(孔隙度约为 80%)。然后, 将该烧结的镍基片浸泡在主要含有硝酸镉的溶液中, 经干燥后, 再经碱处理, 使氢氧化镉填充在烧结的镍基片的孔隙中。将整个操作过程(化学浸渍
30 法)重复预定的次数, 用预定量的镉活性材料(基于氢氧化镉的负极活

性材料) 填充烧结的镍基片的孔。由此得到活性材料填充的电极板。

(2) 加热步骤

然后, 将得到的经活性材料填充的电极板置于 180°C 的加热炉中, 进行预定的一段时间的热处理, 由此使烧结的镍基片中填充的氢氧化镉
5 (Cd(OH)₂) 转化为氧化镉(CdO)。按照这种方式, 粘附到活性材料填充的电极板上的杂质, 例如硝酸盐基团类(硝酸根) 分解并脱除。在这种情况下, 活性材料填充的电极板在加热炉中的加热时间设定为 30 分钟, 以此得到一个活性材料填充的电极板, 以活性材料的总质量计(即, 将活性材料的总量折算成氢氧化镉的总量), 该电极板含有 99% (质量)(下
10 文表示为质量%) 的转化的氧化镉。由此得到一个经加热处理的电极板 α。

通过测定活性材料填充的电极板在热处理前后的重量, 很容易地确认在活性材料的总质量(以氢氧化镉计算) 中有 99 质量% 转化为氧化镉。

同样, 如果控制加热时间为 18 分钟, 则可以得到经加热处理的电极
15 板 β, 其活性材料的 70 质量% 转化为氧化镉; 如果控制加热时间为 15 分钟, 则可以得到经加热处理的电极板 γ, 其活性材料的 60 质量% 转化为氧化镉; 如果控制加热时间为 12 分钟, 则可以得到经加热处理的电极板 δ, 其活性材料的 50 质量% 转化为氧化镉。

(3) PVA 加入步骤

20 然后, 将每一个经过热处理得到的电极板 α、β、γ 和 δ 浸入调节到预定浓度的聚乙烯醇(PVA: 聚合度 500; 105 级的 POVAL(商标), Kuraray 有限公司生产) 中, 浸泡预定的时间, 然后进行干燥, 向活性材料填充的电极板表面和内部加入预定量的聚乙烯醇。因此, 得到添加了 PVA 的电极板。

25 更具体地, 将经热处理的电极板 α (含有活性材料 99 质量% 的氧化镉) 在 PVA 水溶液 (5.0 质量%) 中浸渍 3 分钟, 得到加入了 PVA 的电极板 a1, 以活性材料的量计(下文中, 活性材料的量被换算为氢氧化镉的量), 该电极板含有 0.20 质量% 的 PVA

30 同样, 将经热处理的电极板 α 在 PVA 水溶液中 (1.0 质量%) 浸渍 3 分钟, 得到 PVA 含量为 0.05 质量% 的加入了 PVA 的电极板 b1; 和将经

热处理的电极板 α 在 PVA 水溶液中 (10 质量%) 浸渍 5 分钟, 得到 PVA 含量为 1.00 质量%的加入了 PVA 的电极板 c1。

另外, 将经热处理的电极板 β (含有活性材料 70 质量%的氧化镉) 在 PVA 水溶液 (1.0 质量%) 中浸渍 2 分钟, 得到 PVA 含量为 0.03 质量%的加入了 PVA 的电极板 d1; 和将经热处理的电极板 β 在 PVA 水溶液 (10 质量%) 中浸渍 5 分钟, 得到 PVA 含量为 1.00 质量%的加入了 PVA 的电极板 e1。

再有, 将经热处理的电极板 γ (含有活性材料 60 质量%的氧化镉) 在 PVA 水溶液中 (5.0 质量%) 浸渍 3 分钟, 得到加入了 PVA 的电极板 f1, 以活性材料的量计, 该电极板含有 0.20 质量%的 PVA。

然后, 将经热处理的电极板 δ (含有活性材料 50 质量%的氧化镉) 在 PVA 水溶液 (5.0 质量%) 中浸渍 3 分钟, 得到加入了 PVA 的电极板 g1, 以活性材料的量计, 该电极板含有 0.20 质量%的 PVA。

另外, 将经热处理的电极板 α 在 0.5 质量%的 PVA 水溶液中浸渍 3 分钟, 得到加入了 PVA 的电极板 h1, 以活性材料的量计, 该电极板含有 0.02 质量%的 PVA; 和将经热处理的电极板 α 在 15.0 质量%的 PVA 水溶液中浸渍 3 分钟, 得到加入了 PVA 的电极板 i1, 以活性材料的量计, 该电极板含有 1.50 质量%的 PVA。

(4)水合和预充电步骤

然后, 将每一个这样得到的加入了 PVA 的电极板 a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1、h1 和 i1 浸入氢氧化钾水溶液 (比重为 1.23) 中, 并采用金属镍板作为正极进行预定的预充电 (充电程度控制在电极板容量的 30%; 在 1IT 下充电 18 分钟 (其中 IT 是用额定容量 (Ah) /1h (时间) 表示的值), 并进行冲洗和干燥。由此得到镉负极 a、b、c、d、e、f、g、h 和 i。

2. 比较例

分别地, 将经热处理的电极板 α , 其活性材料 (氢氧化镉) 中 99% 转化为氧化镉, 浸入氢氧化钾水溶液 (比重为 1.23) 中, 并采用金属镍板作为正极进行预定的预充电 (采用上述同样的方式进行预充电), 并进行冲洗和干燥。由此得到与上述相同预充电程度的化学转换的电极板 x1。另外将预充电控制在设定值的 110%, 可制备化学转换的电极板 y1。

接着，将这样得到的化学转换的电极板 x1 和 y1 分别在 5.0 质量%的 PVA 水溶液中浸渍 3 分钟，使 PVA 的加入量为 0.20 质量%（以活性材料的量计）（在这种情况下，在碱中的活性材料的量也被换算成氢氧化镉的量），并干燥得到镉负极 x 和 y，其中聚乙烯醇加入到化学转换的电极板的表面和内部。

3. 放电容量的测定

然后，在氢氧化钾水溶液（比重为 1.23）中，将每一个镉负极 a、b、c、d、e、f、g、h、i、x 和 y，在 1.0 IT 电流下进行放电直至镉负极相对于用作正极的金属镍板的电压为 1.50 v。根据放电时间，可以得到每一个镉负极 a、b、c、d、e、f、g、h、i、x 和 y 预充电后的放电容量（即放电储能的数量）。然后，根据每一个镉负极 a、b、c、d、e、f、g、h、i、x 和 y 的放电容量，以镉负极 x 的放电容量作为 100，可计算其他负极放电容量比（%）。其结果见下表 1。

15

表 1

电极板类型	生成的 CdO (%)	PVA 加入量 (%)	PVA 加入时间	预充电	放电容量比 (%)
a	99	0.20	水合前	固定值	112
b	99	0.05	水合前	固定值	107
c	99	1.00	水合前	固定值	109
d	70	0.03	水合前	固定值	106
e	70	1.00	水合前	固定值	107
f	60	0.20	水合前	固定值	103
g	50	0.20	水合前	固定值	96
h	99	0.02	水合前	固定值	100
i	99	1.50	水合前	固定值	97
x	99	0.20	水合后	固定值	100
y	99	0.20	水合后	110%	109

从上表 1 的数据可以看出，将镉负极 x 与热处理后含有 99 质量%转化的氧化镉 (CdO) 和 PVA 加入量为 0.20 质量%的镉负极 a 进行比较，可以很清楚地看出，镉负极 a 经预充电后放电容量较镉负极 x 高出 12%。另外，将镉负极 y 与镉负极 a 进行比较，也可以看出，在氧化镉(CdO)生成量和 PVA 加入量相同，但镉负极 y 的预充电高出 10%的情况下，镉负极 a 经预充电后放电容量较镉负极 y 仍高出约 3%。

在镉负极 a 的情况下，在热处理时几乎所有的活性材料 (氢氧化镉) 都转化为氧化镉，并且在电极板中还加入了适量的 PVA。因此其结果表明，在预充电时，浸入碱性水溶液的镉负极 a 发生水合后转化为一种具有较大表面积的氢氧化镉 (即 γ -型氢氧化镉)。也许由于镉负极 a 在预充电时的充电性能有所提高，因此与预充电量增加了 10%的镉负极 y 相比，其充电后的放电容量较高。

另外，可以看出，如果将经过热处理后所产生的氧化镉 (CdO) 的量同样设定为 99 质量%，而只是 PVA 的加入量有所改变的电极板进行比较时，PVA 的加入量太高或太低，其预充电后的放电容量均会降低。更具体地说，PVA 加入量为 0.20 质量%的镉负极 a、PVA 加入量为 0.05 质量%的镉负极 b 和 PVA 加入量为 1.00 质量%的镉负极 c 与镉负极 x 相比，均具有较高的放电容量。

而另一方面，PVA 加入量为 0.02 质量%的镉负极 h 和 PVA 加入量为 1.50 质量%的镉负极 i 与镉负极 x 相比，预充电后的放电容量较低。这是由于 PVA 的加入量太低时，转化为具有较大表面积的氢氧化镉 (即 γ -型氢氧化镉) 的氧化镉的比例较低，充电性能的改善较小。相反，当 PVA 的加入量太高时，则会抑制充电反应。

从以上实例可以看出，PVA 的加入量应有一个较佳的范围。因此，PVA 的加入量 (“PVA 的加入量”是指相对于被换算为氢氧化镉的含质量的加入量) 优选为 0.02—1.50 质量%。

另外，可以看出，通过改变热处理的条件可以改变生成的氧化镉(CdO) 的含量，而生成的氧化镉的含量越高，则预充电后的放电容量越高。更具体地说，按下列顺序排列，其预充电后的放电容量逐渐降低：经热处理后生成的氧化镉含量为 99 质量%的镉负极 a、生成的氧化镉含量为 70 质量

%的镉负极 d 和 e、生成的氧化镉含量为 60 质量%的镉负极 f、生成的氧化镉含量为 50 质量%的镉负极 g (此处的含量是指以活性材料的总量换算为氢氧化镉的总量计, 所生成的氧化镉的量)。

这是由于在水合作用时, 可以转化为具有较大表面积的活性氢氧化镉 (即 γ -型氢氧化镉) 的氧化镉的比例降低, 使预充电时充电性能下降, 因此导致了预充电后放电容量降低。从上述结果可以认识到, 为了使镉负极预充电后放电容量具有与镉负极 x 相同高的水平或更高, 优选将生成的氧化镉的量控制在 60%或 60%以上。

4. 密封类型的镍-镉蓄电池的制备

将实施例制备的每一个镉负极 a、b、c、d、e、f、g、h、I 和比较例制备的镉负极 x 和 y, 切割成预定的尺寸, 分别将这些镉负极与作为反电极的公知的经烧结的镍正极板卷绕起来, 采用无纺尼龙布隔膜将正极和正极隔开, 从而装配成电极体。

将所得到的每一个电极体插入外壳中, 然后在该外壳中注入 25 质量%的氢氧化钾(KOH)水溶液, 然后将每一个壳体密封得到镍-镉蓄电池 A、B、C、D、E、F、G、H、I、X 和 Y (额定容量为 1300mAh)。

这样, 采用镉负极 a 得到镍-镉蓄电池 A, 采用镉负极 b 得到镍-镉蓄电池 B, 采用镉负极 c 得到镍-镉蓄电池 C, 采用镉负极 d 得到镍-镉蓄电池 D, 采用镉负极 e 得到镍-镉蓄电池 E。

另外, 采用镉负极 f 得到镍-镉蓄电池 F, 采用镉负极 g 得到镍-镉蓄电池 G, 采用镉负极 h 得到镍-镉蓄电池 H, 采用镉负极 i 得到镍-镉蓄电池 I。

同样, 采用镉负极 x 得到镍-镉蓄电池 X, 采用镉负极 y 得到镍-镉蓄电池 Y。

5. 储电容量的测定

然后, 将每一个镍-镉蓄电池 A、B、C、D、E、F、G 和 X 在 0.1It 的充电电流下充电 16 小时(160%充电)。在常温 (约 25°C) 下放置 28 天后, 将每一个蓄电池在 1 It 的放电电流下放电, 使电池电压 (最终电压) 为 1.0V。从 A、B、C、D、E、F、G 和 X 每一个蓄电池的放电时间, 可以得到其放电容量 (存储容量)。而且, 从每一个蓄电池储电后的放电量,

可以进一步计算 A、B、C、D、E、F、G 和 X 每一个电池储电后的放电比（储电容量比(%)），以额定容量为 100 计算。其结果见下表 2。

表 2

电池类型	生成的CdO (%)	PVA 加入量 (%)	PVA 加入时间	预充电	储电容量比 (%)
A	99	0.20	水合前	固定值	76
B	99	0.05	水合前	固定值	75
C	99	1.00	水合前	固定值	75
D	70	0.03	水合前	固定值	73
E	70	1.00	水合前	固定值	72
F	60	0.20	水合前	固定值	66
G	50	0.20	水合前	固定值	51
X	99	0.20	水合后	固定值	75

5

从上表 2 的数据，可以清楚地看到，随着氧化镉生成量的降低，电池的存储性能降低（此处氧化镉的生成量也是指以活性材料的总量换算为氢氧化镉的总量计的氧化镉的生成量）。这可能是由于随着氧化镉生成量的降低，在填充活性材料中吸收的硝酸盐基团等杂质不能充分分解，因此导致了电池储电性能的降低。当氧化镉的生成量为 70 质量%或更高时，电池的储电性能与电池 X 的相当或更高，因此优选将氧化镉的生成量设定为 70 质量%或更高。

10

6、充放电循环试验

15

将 A、D、E、H、I、X 和 Y 每一个镉-镉蓄电池进行充放电循环试验。在常温（约 25℃）下，将每一个电池在 0.1 It 的充电电流下充电 16 小时（160%充电），停止充电 1 小时后，再将每一个电池在 1 It 的放电电流下放电，使电池电压（最终电压）为 1.0V。经过这样的充放电试验后，

以每一次循环相对于第一次循环的放电容量比（即：相对于第一次循环容量的放电容量比（%））作为纵坐标，循环次数作为横坐标绘制曲线。由此得到的结果示于图 1。

从图 1 中所示的结果可以清楚地看到，相对于电池 X 来讲，电池 A 的循环特性得到了明显地改善，在图 1 中空心圆○代表电池 A，其镉负极中氧化镉的生成量为 99 质量%，且在水合前加入 0.2 质量%的 PVA。在图 1 中用十字+代表电池 X，其镉负极中氧化镉的生成量为 99 质量%，且在水合后加入 0.2 质量%的 PVA。另外还可以看到，即使相对于具有较高预充电量的电池 Y 来讲，电池 A 的循环特性可与之相比或更高，在图 1 中空心倒三角▽代表电池 Y，其镉负极中氧化镉的生成量为 99 质量%，水合后加入 0.2 质量%的 PVA，并且预充电量为固定值的 110%。这是由于电池 A 中所使用的负极在预充电时的充电性能得到了改善，因此得到了较大的放电储存量，从而改善了循环特性。

另外，虽然电池 D 和电池 E 的循环性能略低于电池 A，但他们的循环性能仍优于电池 X。在图 1 中空心正方形□代表电池 D，其镉负极中氧化镉的生成量为 70 质量%，且在水合前加入 0.03 质量%的 PVA。在图 1 中用倒转的空心菱形◇代表电池 E，其镉负极中氧化镉的生成量为 70 质量%，且在水合前加入 1.00 质量%的 PVA。

这一现象可以这样解释，电池 D 采用的镉负极 d 中氧化镉的生成量为 70 质量%，该值小于镉负极 a，并且 PVA 加入量为 0.03 质量%，也小于镉负极 a，因此在水合时生成的具有较大表面积的氢氧化镉的量降低，使预充电时的充电性能低于镉负极 a。所有这些都导致电池 D 的放电储量较低。

电池 E 采用的镉负极 e 中氧化镉的生成量为 70 质量%，该值小于镉负极 a，因此在水合时生成的具有较大表面积的氢氧化镉的量降低。然而，镉负极 e 中 PVA 加入量为 1.00 重量%，高于镉负极 a，这使其形成较厚的 PVA 薄膜，在预充电时破坏了充电性能。所以，导致电池 E 的放电储量较低。

另一方面，与电池 X 相比，电池 H 和电池 I 也具有较好的充放电特

性。在图 1 中用叉字×代表电池 H，其镉负极中氧化镉的生成量为 99 质量%，且在水合前加入 0.02 质量%的 PVA。在图 1 中用空心三角△代表电池 I，其镉负极中氧化镉的生成量为 99 质量%，且在水合前加入 1.50 质量%的 PVA。上述现象可能是由于，在电池 H 中，向镉负极 h 中的 CdO 中加入的 PVA 的量为 0.02 质量%，远小于镉负极 a。因此在水合时生成的具有较大表面积的氢氧化镉的量降低，使预充电时的充电性能低于采用镉负极 a 的电池。由此使其放电储量基本上等于镉负极 x。

在电池 I 中 PVA 的加入量为 1.50 质量%，远大于镉负极 a，这使其形成较厚的 PVA 薄膜，使预充电时充电性能低于使用镉负极 a 的电池。所以，其放电储量基本上等于镉负极 x。

从以上的试验结果可以看到，氧化镉的生成量优选控制为等于或大于质量 70%，水合前 PVA 的加入量优选控制在 0.03—1.10 质量%。

7、PVA 聚合度的研究

在上述的每一个实施例中，所使用的聚乙烯醇的聚合度均为 500(PVA: 商标为 POVAL, 105 级, Kuraray 有限公司生产)。因此，下面将研究 PVA 聚合度对预充电后放电容量的影响。首先，将通过上述热处理方法热处理后的电极板 α 于含有 5.0 质量%PVA 的水溶液中浸泡 3 分钟，PVA 的聚合度为 2000 (商标为 POVAL, 120 级, Kuraray 有限公司生产)，以活性材料的质量计，得到 PVA 加入量为 0.20 质量%经热处理的电极板，经干燥后，得到添加了 PVA 的电极板。将这样制备的添加了 PVA 的电极板采用与上述相似的方法进行预充电（充电程度达到电极板容量的 30%），然后进行冲洗和干燥。由此得到镉负极 j。

另外，将通过上述热处理方法热处理后的电极板 α 于含有 5.0 质量%PVA 的水溶液中浸泡 3 分钟，其中 PVA 的聚合度为 2400(商标为 POVAL, 124 级, Kuraray 有限公司生产)，以活性材料的质量计，得到 PVA 加入量为 0.20 质量%的经加热处理的电极板，经干燥后，得到添加了 PVA 的电极板。将这样制备的添加了 PVA 的电极板采用与上述相似的方法进行预充电（充电程度达到电极板容量的 30%），然后进行冲洗和干燥。由此得到镉负极 k。

将镉负极 j 和镉负极 k, 按与上述相似的方法进行放电, 通过镉负极 j 和镉负极 k 的放电时间可计算出充电后的放电容量。然后以镉负极 x 的放电量为 100, 可计算出每一个镉负极 a、j 和 k 的放电容量比 (%)。其结果见下表 3。

5

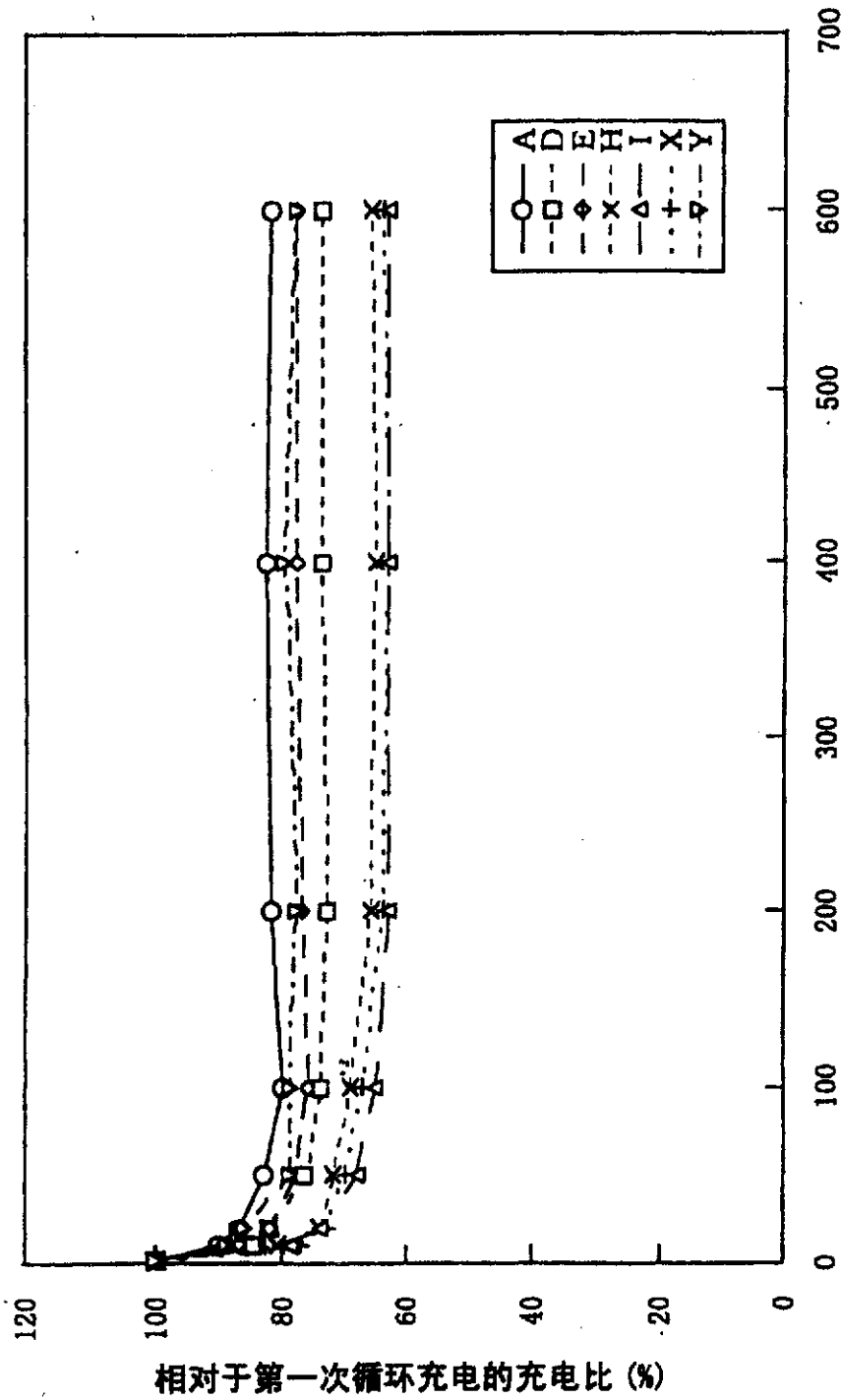
表 3

电极板类型	生成的 CdO (%)	PVA 聚合度	PVA 加入量 (%)	PVA 加入时间	预充电	放电容量比 (%)
a	99	500	0.20	水合前	固定值	112
j	99	2000	0.20	水合前	固定值	105
k	99	2400	0.20	水合前	固定值	98
x	99	500	0.20	水合后	固定值	100

从表 3 所示结果可以看出，含有聚合度为 2400 的聚乙烯醇的镉负极 k 与比较例，即镉负极 x 相比，放电量较低。而含有聚合度为 2000 的 PVA 的镉负极 j 与镉负极 x 相比，放电量较高，但其值仍低于含有聚合度为 500 的 PVA 的镉负极 a。这可能是由于具有较高聚合度的 PVA 在镉负极的表面上形成较坚固的 PVA 薄膜，因此会通过阻碍电解液与活性材料的接触，抑制充放电反应。因此，在镉负极水合前加入的 PVA 中优选使用聚合度等于或小于 2000 的 PVA。

如上所述，本发明的方法中，由于在镉负极水合前向经过热处理的镉负极中加入了聚乙烯醇(PVA)，其作用是在水合时使活性材料（氢氧化镉）形成具有针状结晶结构和大表面积的 γ -型氢氧化镉。因此改善了其充电性能，使预充电时的充电量降低，从而使镉负极具有优异的循环性能。

在上述的实施方案中，对在预充电时进行水合处理的实例进行了描述，即该方法包括将经热处理、除去硝酸盐基团的热处理的电极板浸渍，并进行预充电以同时实现水合处理。然而，本发明并不局限于此，在热处理后和预充电前进行水合处理均可以达到类似的效果。



循环次数 (次)
图 1