



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101626090 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200910158917. 3

(22) 申请日 2009. 07. 06

(30) 优先权数据

2008-177257 2008. 07. 07 JP

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 佐藤聪 大沼稔

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
11240

代理人 吴孟秋 梁韬

(51) Int. Cl.

H01M 10/24 (2006. 01)

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 4/48 (2006. 01)

H01M 4/52 (2006. 01)

H01M 4/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1345103 A, 2002. 04. 17, 全文.

审查员 徐国祥

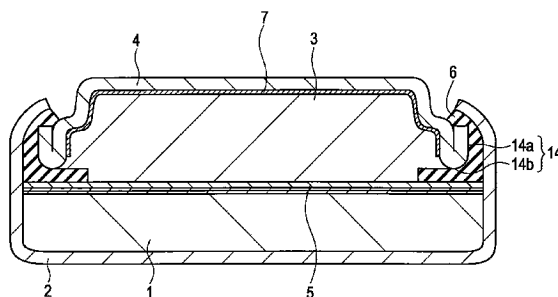
权利要求书 1 页 说明书 42 页 附图 3 页

(54) 发明名称

碱性电池

(57) 摘要

本发明提供了一种碱性电池, 包括包含由 $\text{Ag}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 表示的银、钴和镍的复合氧化物的正极混合物, 其中, $x+y+z = 2$, $x \leq 1.10$, $y > 0$ 。



1. 一种碱性电池,包括:

包含由式 (1) 表示的银、钴和镍的复合氧化物的正极混合物:



其中, $x+y+z = 2$ 、 $x \leq 1.10$ 、 $y \geq 0.01$,

所述正极混合物包含按重量计 1.5%~60%的所述银、钴和镍的复合氧化物,并且所述正极混合物还包含氧化银和二氧化锰中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的碱性电池,进一步包括:

在其内部设置有所述正极混合物的正极壳,所述正极壳具有开口端;以及负极杯,所述负极杯密封所述正极壳的所述开口端,

其中,所述碱性电池为纽扣型。

3. 根据权利要求 2 所述的碱性电池,其中,所述正极混合物还包含二氧化锰。

4. 根据权利要求 2 所述的碱性电池,进一步包括含有无汞的锌或锌合金粉末的负极混合物,所述负极混合物设置在所述负极杯中。

5. 根据权利要求 4 所述的碱性电池,其中,所述负极杯的开口端折叠成具有 U 形截面以形成翻折部分,并且

由具有高于铜的氢过电压的金属构成的涂覆层设置在除了所述负极杯的所述翻折部分的底部和外翻折部分之外的所述负极杯的内表面的区域上。

6. 根据权利要求 5 所述的碱性电池,其中,所述涂覆层由锡构成。

碱性电池

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请包含涉及在于 2008 年 7 月 7 日向日本专利局提交的日本优先权专利申请 JP 2008-177257 中披露的主题, 将其全部内容并入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明总体涉及碱性电池。尤其是, 本发明涉及一种使用锌或锌合金作为负极活性物质的纽扣型碱性电池。

背景技术

[0004] 纽扣型碱性电池用于诸如手表和便携式电子计算器的小型电子设备。纽扣型碱性电池使用颗粒状的锌或颗粒状的锌合金作为负极活性物质。颗粒状的锌或颗粒状的锌合金在溶解于碱性电解质中时产生氢气。当颗粒状的锌或颗粒状的锌合金经由碱性电解质而接触集电体中的铜时, 还由集电体产生氢气。

[0005] 一旦在纽扣型碱性电池中产生氢气, 就会发生可归因于氢气的容量保持的降低以及可归因于增加的内部压力的耐泄漏性 (leakage resistance) 的劣化和电池膨胀。因此, 过去, 已经通过使用将汞和颗粒状的锌或颗粒状的锌合金混合获得的汞锌来抑制氢气 (H_2) 的产生。

[0006] 最近, 在各种领域中出现环境问题并且进行了积极地研究。关于纽扣型碱性电池, 为了避免使用直接损害环境的汞, 进行了许多研究。例如, 日本未审查专利申请公开号 2002-93427 描述了一种包含镍酸银 (silver nickelite) ($AgNiO_2$) 的正极混合物, 其具有良好的氢吸收性能和导电性, 从而抑制颗粒状的锌或颗粒状的锌合金产生氢气。

发明内容

[0007] 然而, 随着放电深度增加, 由于产生具有低导电性的 $Ni(OH)_2$ 而引起导电性降低, 所以使用包含镍酸银 ($AgNiO_2$) 的正极混合物的碱性电池的电压特性劣化。此外, 正极活性物质的利用率随着导电性而降低。

[0008] 因此, 期望提供一种碱性电池, 其可以抑制由于氢气的产生引起的容量保持的劣化以及由于增加的内部压力引起的耐泄漏性的劣化和电池膨胀并且可以获得高安全性和稳定的电压特性直到放电的最后阶段。

[0009] 根据本发明的实施方式, 提供了一种包括包含由式 (1) 表示的银、钴和镍的复合氧化物的正极混合物的碱性电池:

[0010] $Ag_xCo_yNi_zO_2$ (1)

[0011] 其中 $x+y+z = 2$, $x \leq 1.10$, $y > 0$ 。

[0012] 由于该电池包括由式 (1) 表示的银、钴和镍的复合氧化物, 因此可以改善电池特性。

[0013] 利用该电池, 可以克服由于氢气的产生引起的容量保持的降低以及由于内部压力

增加引起的耐泄漏性的劣化和电池膨胀。该电池显示出高安全性和稳定的电压特性直到放电的最后阶段。

附图说明

[0014] 图 1 是示出了根据一个实施方式的纽扣型碱性电池的结构剖视图；

[0015] 图 2 是根据一个实施方式的纽扣型碱性电池的负极杯（负极盖，anode cup）的剖视图；以及

[0016] 图 3A 和图 3B 是示出了氢气吸收试验方法的视图。

具体实施方式

[0017] 现在，将参照附图描述本发明的优选实施方式。图 1 是示出了根据一个实施方式的纽扣型碱性电池的结构剖视图。如图 1 所示，纽扣型碱性电池包括具有开口端的正极壳 2，该开口端经由环形垫圈 6 用负极杯 4 密封。

[0018] 正极壳 2 由镀镍的不锈钢或钢板制成并用作正极端子和正极集电体。圆盘形正极混合物 1 容纳在正极壳 2 中。

[0019] 正极混合物 1 包含由以下式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物，以及氧化银 (Ag_2O) 和二氧化锰 (MnO_2) 中的至少一种。正极混合物 1 包含诸如聚四氟乙烯 (PTFE) 的氟碳树脂作为粘结剂。由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物的量按正极混合物的重量计优选在 1.5% ~ 60% 的范围内。在式 (1) 中，优选地， $y \geq 0.01$ 。

[0020] $\text{Ag}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (式 1)

[0021] 其中 $x+y+z = 2$, $x \leq 1.10$, 而 $y > 0$ 。

[0022] 由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物是一种具有高氢气还原性的材料。例如，与在日本未审查专利申请公开号 2002-93427 中提出的镍酸银 (AgNiO_2) 相比，银-钴-镍复合氧化物具有较高的氢气还原性。由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物具有低于镍酸银 (AgNiO_2) 的放电电位。因此，在与 Ag_2O 或 MnO_2 形成混合电位时，可以使用银-钴-镍复合氧化物直到放电深度大于使用镍酸银 (AgNiO_2) 时的放电深度。由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物具有与石墨相当的导电性和电容量，并且在放电的最后阶段也保持高导电性能。

[0023] 使用包含由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物的正极混合物 1 的该实施方式的纽扣型碱性电池可以解决相关技术的纽扣型碱性电池的以下问题 1 ~ 7。

[0024] 问题 1：使用包含二氧化锰 (MnO_2) 作为主要成分的正极混合物的纽扣型碱性电池经受耐泄漏性的劣化和电池破裂。换句话说，使用包含二氧化锰 (MnO_2) 作为主要成分的正极混合物的纽扣型碱性电池并不包含快速还原氢气的物质。因此，当保存时，单元（电池，cell）中的内部压力增加，导致单元的膨胀。由于气体泄漏到外部，因此卷曲的部分变得松弛并且发生泄漏（耐泄漏性的劣化的问题）。在尽管单元膨胀但气体并没有从卷曲部分中泄漏的情况下，由于单元内部压力增加将引起单元破裂（电池破裂的问题）。

[0025] 问题 2：当使用包含二氧化锰 (MnO_2) 作为主要成分的正极混合物的纽扣型碱性电池以及为了降低成本使用与二氧化锰 (MnO_2) 混合的氧化银 (Ag_2O) 的正极混合物的纽扣型碱性电池在部分使用或完全放电后放置时，可能会发生耐泄漏性的劣化和电池破裂。甚至在使用包含与二氧化锰混合的具有氢气还原作用的氧化银 (Ag_2O) 的正极混合物的纽扣型

碱性电池的情况下,当氢气从负极混合物或负极集电体快速产生时,放置部分使用或完全放电的电池将引起耐泄漏性的劣化和电池破裂。这是因为一旦具有氢气还原作用的氧化银(Ag_2O)放电完成,氢气将不能被充分地还原。

[0026] 问题 3:在纽扣型碱性电池中,包含二氧化锰(MnO_2)作为主要成分的正极混合物具有低导电性,并且优选将诸如石墨的碳类导电助剂加入到正极混合物中。然而,由于容量减少对应于所加入的导电助剂的体积的量,因此很难增加单元的最大容量。

[0027] 问题 4:为了使使用主要由氧化银(Ag_2O)或二氧化锰构成的正极混合物的纽扣型碱性电池获得高体积能量密度和高导电性,加入了镍酸银(AgNiO_2)。然而,当使用镍酸银(AgNiO_2)时,随着放电深度增加,由于由具有低导电性的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的产生而引起导电性降低,电压特性可能会变差。此外,正极活性物质的利用率随着导电性的降低而降低。

[0028] 问题 5:在使用包含二氧化锰的正极混合物的纽扣型碱性电池中,正极的体积由于放电而增加,并且促使隔膜压靠到垫圈。一旦单元中的内部压力由于氢气的产生而增加,隔膜就更强烈地压靠垫圈,导致隔膜的开裂并引起内部短路。还存在这样的问题,即,使用该电池的装置将由于由单元的膨胀引起的单元高度增加而被损坏。

[0029] 问题 6:当纽扣型碱性电池被误用时,诸如当 3 个串联连接其中 1 个反向连接时,或当 4 个串联连接其中 1 个反向连接时,由于活性物质的充电反应,反向连接的 1 个电池将产生气体。由于产生了气体,单元中的内部压力增大,并且发生耐泄漏性的劣化和电池破裂。

[0030] 问题 7:由于未使用汞而使产生的氢气量增加,因此上述问题 1~6 在无汞纽扣型碱性电池中是特别严重的。

[0031] 隔膜 5 设置在正极混合物 1 上。隔膜 5 具有例如由通过无纺布、玻璃纸和聚乙烯的接枝聚合获得的膜而构成的 3 层结构。隔膜 5 浸渍有碱性电解质。碱性电解质的实例包括氢氧化钠水溶液和氢氧化钾水溶液。

[0032] 在正极壳 2 的开口端的内周面上设置具有 L 形截面的环形尼龙垫圈 6。代替具有 L 形截面的环形垫圈 6,可以使用具有 J 形截面的环形垫圈,使得在负极杯 4 中的垫圈末端与负极杯 4 的梯状部(steped portion)的内表面接触,从而防止碱性电解质接触没有形成涂覆层的负极杯 4 的内表面的部分。

[0033] 负极混合物 3 设置在隔膜 5 上。例如,负极混合物 3 是凝胶型,并且可以由无汞颗粒状的锌或无汞颗粒状的锌合金、碱性电解质以及增稠剂(thickener)构成。例如,优选与铋(Bi)、铟(In)、和/或铝(Al)合金化的锌(Zn)用作颗粒状的锌合金。尤其是,由铋(Bi)-锌(Zn)合金、铋(Bi)-铟(In)-锌(Zn)合金、或铋(Bi)-铟(In)-铝(Al)-锌(Zn)合金构成的锌合金粉末可以用作颗粒状的锌合金。

[0034] 负极杯 4 插入到正极壳 2 的开口端以容纳负极混合物 3。负极杯 4 的开口端形成沿外周面折叠成具有 U 形截面的 U 形翻折部(卷起部,turnup portion)14。U 形翻折部 14 通过垫圈 6 由正极壳 2 的开口端的内周面夹持以提供密闭密封。负极杯 4 用作负极端子和负极集电体。

[0035] 如图 2 所示,负极杯 4 通过将由 3 层复合板(clad plate)和涂覆该 3 层复合板的涂覆层 7 构成的板压成具有梯状部的杯而制成。在压制过程中,涂覆层 7 被布置在内侧。

[0036] 3 层复合板包括镍层 11、不锈钢层 12 以及铜集电体层 13。涂覆层 7 通过例如用具

有高于铜的氢过电压的金属电镀设置在负极杯 4 的内侧的集电体 13 的表面而形成。具有高于铜的氢过电压的金属的实例包括锡、铟和铋。可以不用电镀而通过气相沉积或溅射而形成涂覆层 7。

[0037] 涂覆层 7 可以如下形成：首先将 3 层复合材料压制为具有朝向内的集电体 13 的杯，然后将涂覆金属的无电电镀溶液滴到杯中以进行流延。可替换地，在将 3 层复合材料压制成杯后，可以通过气相沉积、溅射等来形成涂覆层 7。

[0038] 涂覆层 7 涂覆除了负极杯 4 的 U 形翻折部分 14 的底部 14b 和外翻折部分 14a 以外的负极杯 4 的内表面的限定区域。例如，在整个集电体 13 上形成涂覆层 7 之后通过借助于蚀刻除去或分离不需要的部分，涂覆层 7 可以形成在负极杯 4 的内表面的限定区域上。可替换地，经由掩模通过溅射、气相沉积等，涂覆层 7 可以形成在负极杯 4 的内表面的限定区域上。

[0039] 由于向正极混合物中加入由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物，因此根据上述该实施方式的纽扣型碱性电池具有改善的耐泄漏性。还可以抑制尺寸的变化。可以减少作用于正极混合物的导电助剂的石墨、镍酸银 (AgNiO_2) 等。可以改善放电最后阶段的电流特性。可以改善正极混合物的体积能量密度。可以防止由电池的膨胀引起的内部短路。尽管由在电池中没有使用汞引起的氢气的量增加，但可以改善安全性。在电池被反向装载的误用试验中，诸如当 3 个串联连接其中 1 个反向连接时，或当 4 个串联连接其中 1 个反向连接时，可以防止电池破裂。

[0040] 现在，将描述根据另一实施方式的纽扣型碱性电池。根据该实施方式，使用混合的锌或混合的颗粒状锌合金代替无汞颗粒状的锌或无汞颗粒状的锌合金。在该实施方式中，纽扣型碱性电池的负极杯 4 不需要设置有在前述实施方式中提供的涂覆层 7。换句话说，可以省略涂覆层 7。其他结构基本上与前述实施方式的纽扣型碱性电池的结构相同，因此省略详细描述。该实施方式的纽扣型碱性电池获得与前述实施方式的纽扣型碱性电池相同的优点和效果。

[0041] 实施例

[0042] 现在，将通过举例的方式详细地描述本发明。然而，本发明并不限于这些实施例。

[0043] 试验例

[0044] 如在日本未审查专利申请公开号 2002-93427 中所描述的，已经提出作为纽扣型碱性电池的正极活性物质的镍酸银 (AgNiO_2) 具有非常良好的特性。然而，镍酸银并不能充分地解决相关技术的问题（例如，上述的问题 1 ~ 7）。关于问题 1 ~ 7，与镍酸银 (AgNiO_2) 相比，纽扣型碱性电池的正极活性物质期望的特性涉及以下项目 1 ~ 5。

[0045] 项目 1：存在氢气还原性高于镍酸银 (AgNiO_2) 的物质

[0046] 项目 2：存在与镍酸银 (AgNiO_2) 相比具有较高的氢气还原性并且持续直到放电的最后阶段的物质

[0047] 项目 3：存在与镍酸银 (AgNiO_2) 相比具有接近于石墨的导电性和电容量的物质

[0048] 项目 4：存在与镍酸银 (AgNiO_2) 相比在放电的最后阶段呈现出较高的导电性的正极活性物质

[0049] 项目 5：存在与镍酸银 (AgNiO_2) 相比具有较高的氢气还原性，持续直到放电的最后阶段，并且呈现出较小的体积膨胀的物质

[0050] 考虑到上述项目,纽扣型碱性电池的正极活性物质优选具有优于镍酸银 (AgNiO_2) 的 (1) 氢气反应性、(2) 导电性、(3) 质量能量密度、(4) 放电过程中的体积变化,以便充分地满足期望的特性。对由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物进行以下试验以研究 (1) 氢气反应性、(2) 导电性、(3) 质量能量密度、(4) 放电过程中的体积变化。在下面试验例中使用的由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物如下进行制备。

[0051] 银-钴-镍复合氧化物的合成

[0052] 向 200cc 的 2mol/l 的次氯酸钠水溶液中加入 500cc 的 10mol/l 的氢氧化钾水溶液。向所得的混合物中加入 2mol/l 的硫酸镍水溶液,并对所得的混合物进行充分搅拌。

[0053] 向 200cc 的 2mol/l 的次氯酸钠水溶液中加入 500cc 的 10mol/l 的氢氧化钾水溶液。向所得的混合物中加入 2mol/l 的硫酸钴水溶液,并对所得的混合物进行充分搅拌。

[0054] 对作为由各混合物的沉淀物获得的羟基氧化镍 (nickel oxyhydroxide) 和羟基氧化钴 (cobalt oxyhydroxide) 用纯水充分洗涤,过滤,在 60℃ 的恒温器中干燥 20 小时,粉碎,并通过筛以获得羟基氧化镍粉末和羟基氧化钴粉末。

[0055] 随后,按照目标 Co/Ni 比率对羟基氧化镍粉末和羟基氧化钴粉末进行称重,并加入到氢氧化钾水溶液中。在剧烈搅拌下向所得的混合物中加入 1mol/l 的硝酸银水溶液,并在 60℃ 下搅拌所得的混合物 16 小时。在搅拌后,过滤沉淀物,用纯水洗涤,并干燥以获得由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物。

[0056] (1) 对氢气的反应性

[0057] 试验例 1-1

[0058] 进行以下氢气吸收试验以研究由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物对氢气的反应性。下面参照图 3A 和图 3B 描述氢气吸收试验。图 3A 示出了试验的初始状态,而图 3B 示出了试验后的状态。

[0059] 如图 3A 所示,将 0.1g 的样品 (MnO_2) 21 和 100ml 的氢气 23 密封在用铝箔层叠的铝层压袋 22 中。将铝层压袋 22 放置在容器 24 中,并且用液体石蜡 25 填充容器 24 并用盖 26 密闭密封。在该过程中,从盖 26 插入计量管 (meter run) 27,并且也用液体石蜡 25 填充。该状态假定为试验初始状态。将在该状态下的样品置于 60℃ 下。如图 3B 所示,由样品 21 吸收氢气引起的铝层压袋 22 的体积变化测量为计量管 27 中的液体石蜡 25 的量 (气体吸收量 31) 的减少。每小时测量气体吸收量 31,直到不存在液体石蜡水平的变化。

[0060] 试验例 1-2

[0061] 使用 Ag_2O 作为样品,并且与在试验例 1-1 中一样,测量被 Ag_2O 吸收的氢气的量。

[0062] 试验例 1-3

[0063] 使用 AgNiO_2 作为样品,并且与在试验例 1-1 中一样,测量被 AgNiO_2 吸收的氢气的量。

[0064] 试验例 1-4

[0065] 使用 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 作为样品,并且与在试验例 1-1 中一样,测量被 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 吸收的氢气的量。

[0066] 试验例 1-5

[0067] 使用 $\text{AgCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 作为样品,并且与在试验例 1-1 中一样,测量被 $\text{AgCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 吸收的氢气的量。

[0068] 试验例 1-6

[0069] 使用 $\text{AgCo}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$ 作为样品,并且与在试验例 1-1 中一样,测量被 $\text{AgCo}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$ 吸收的氢气的量。

[0070] 试验例 1-7

[0071] 使用 AgCuO_2 作为样品,并且与在试验例 1-1 中一样,测量被 AgCuO_2 吸收的氢气的量。

[0072] 试验例 1-1 ~ 1-7 的测量结果示于表 1 中。表 1 所示的数值是通过将 AgNiO_2 的结果设定为 100 而换算的数值。

[0073] 表 1

[0074]

	材料	吸收速度 (每小时)	吸收的总量
试验例 1-1	MnO_2	0.2	0.1
试验例 1-2	Ag_2O	12	87
试验例 1-3	AgNiO_2	100	100
试验例 1-4	$\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$	142	108
试验例 1-5	$\text{AgCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$	153	150
试验例 1-6	$\text{AgCo}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$	241	288
试验例 1-7	AgCuO_2	0.2	1

[0075] 如表 1 所示,与试验例 1-1 ~ 1-3 和 1-7 相比,试验例 1-4 ~ 1-6 显示出较大的氢吸收速度和较大的总吸收量。换句话说,可以发现,由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧化物具有优异的氢气吸收性能和高氢气吸收速度。

[0076] 由试验结果还发现以下。如在日本未审查专利申请公开号 2002-93427 中所披露的,已经已知,通常,氧化银 (Ag_2O) 和镍酸银 (AgNiO_2) 对氢气是反应性的,并且与氧化银 (Ag_2O) 相比,镍酸银 (AgNiO_2) 可以在短时间内与大量氢气反应。然而,试验例 1-2 与试验例 1-3 之间的比较显示可以被镍酸银 (AgNiO_2) 本身吸收的氢气的总量比可以被氧化银 (Ag_2O) 吸收的氢气的总量仅高于约 10%。

[0077] 在试验例 1-4 ~ 1-6 中对由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧化物的氢气吸收试验的结果表明随着 Co 含量增加,吸收速度和总吸收量显著增加。

[0078] (2) 导电性的检测

[0079] 试验例 2-1

[0080] 如下生产图 1 和图 2 所示的纽扣型碱性电池。

[0081] 首先,如图 2 所示,制备包括镍层 11、不锈钢层 12 以及铜集电体层 13 的厚度为 0.2mm 的 3 层复合板。通过在复合板的限定区域上进行无电电镀而形成厚度为 0.15 μm 的圆形锡涂覆层 7。

[0082] 对复合板进行冲压以形成在周面上具有U形翻折部分 14 并且除了外翻折部分 14a 和底部 14b 之外的内表面用锡涂层 7 涂覆的负极杯 4。

[0083] 将石墨（按重量计 97%）与氟碳树脂 PTFE（按重量计 3%）混合以获得正极混合物 1。将该正极混合物 1 形成圆盘形片（disk-shaped pellet），插入到包含氢氧化钠水溶液的正极壳 2 中，并使其吸收氢氧化钠水溶液。

[0084] 接着，将通过冲压由接枝聚合无纺布、玻璃纸和聚乙烯形成的 3 层薄膜而形成的圆形隔膜 5 设置在正极混合物 1 上，并且将包含颗粒状的锌合金（与铝、镉和铋合金化的锌粉末）、增稠剂和氢氧化钠水溶液的凝胶型负极混合物 3 设置在隔膜 5 上。

[0085] 在负极杯 4 与正极壳 2 之间利用具有 L 形截面的环形尼龙垫圈 6，将负极杯 4 插入到正极壳 2 的开口端，以覆盖负极混合物 3 并通过卷曲（crimp）而提供密闭密封。结果，获得了图 1 所示的纽扣型碱性电池。

[0086] 放电之前所得的纽扣型碱性电池的状态假定为初始状态。用静态特性测定仪（static characteristic meter）来测量初始状态下的电流 - 电压特性，以确定初始导电性。

[0087] 在 $30\text{k}\Omega$ 负载电阻下在放电容量测量仪中对纽扣型碱性电池进行放电直到放掉电池容量的 80%，并且用静态特性测定仪来测量在这种放电最终状态下的电池的电流 - 电压特性，以确定在放电最后阶段的导电性。在试验例 2-1 中，使用石墨的电池的容量假定等于使用 AgNiO_2 的电池的容量，并且在与 AgNiO_2 电池相同的放电条件下设置在放电容量测量仪中相同时间长度的电池的状态假定为放掉 80% 的电池容量的状态。

[0088] 试验例 2-2

[0089] 将 AgNiO_2 （按重量计 97%）与氟碳树脂 PTFE（按重量计 3%）混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外，与在试验例 2-1 中一样，制备纽扣型碱性电池，并且测量初始阶段和放电最后阶段的导电性。

[0090] 试验例 2-3

[0091] 将 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ （按重量计 97%）与氟碳树脂 PTFE（按重量计 3%）混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外，与在试验例 2-1 中一样，制备纽扣型碱性电池，并且测量初始阶段和放电最后阶段的导电性。

[0092] 试验例 2-4

[0093] 将 $\text{AgCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ （按重量计 97%）与氟碳树脂 PTFE（按重量计 3%）混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外，与在试验例 2-1 中一样，制备纽扣型碱性电池，并且测量初始阶段和放电最后阶段的导电性。

[0094] 试验例 2-5

[0095] 将 $\text{AgCo}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$ （按重量计 97%）与氟碳树脂 PTFE（按重量计 3%）混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外，与在试验例 2-1 中一样，制备纽扣型碱性电池，并且测量初始阶段和放电最后阶段的导电性。

[0096] 试验例 2-6

[0097] 将 AgCuO_2 （按重量计 97%）与氟碳树脂 PTFE（按重量计 3%）混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外，与在试验例 2-1 中一样，制备纽扣型碱性电池，并且测量初始阶段和放电最后阶段的导电性。

[0098] 试验例 2-1 ~ 2-6 的测量结果示于表 2 中。表 2 所示的导电性的数值是通过将使用石墨的电池的导电性设定为 100 而换算的数值。

[0099] 表 2

[0100]

	材料	初始	在 80%放电后
试验例 2-1	石墨	100	100
试验例 2-2	AgNiO_2	70	50
试验例 2-3	$\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$	85	85
试验例 2-4	$\text{AgCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$	90	90
试验例 2-5	$\text{AgCo}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$	95	95
试验例 2-6	AgCuO_2	80	40

[0101] 如表 2 所示,与试验例 2-2 和 2-6 比较,试验例 2-3 ~ 2-5 呈现出高初始导电性和高放电最后阶段的导电性。换句话说,可以发现,由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物呈现出比镍酸银 (AgNiO_2) 更高的导电性。还可以发现,虽然镍酸银 (AgNiO_2) 和 AgCuO_2 的导电性在放电最后阶段降低,但由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物甚至在放电最后阶段也没有显示出导电性降低,因此具有高导电性。

[0102] 当石墨的导电性假定为 100 时,试验例 2-2 的镍酸银 (AgNiO_2) 的导电性为 70。镍酸银 (AgNiO_2) 具有与氧化银 (Ag_2O) 相同的电容量。日本专利第 3505823 和 3505824 号披露了通过加入具有这样的性能的镍酸银 (AgNiO_2),可以减少用作导电助剂的石墨的量,并且可以改善电池容量。

[0103] 由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物具有高于镍酸银 (AgNiO_2) 的导电性,因此可以有助于进一步减少用作导电助剂的石墨的量。即使没有加入石墨,也可以获得足够的导电性。因此,由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物的加入可以进一步改善电池容量。

[0104] 与镍酸银 (AgNiO_2) 相比,由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物的导电性在放电最后阶段被改善。由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物在放电最后阶段呈现出高导电性的原因可能如下。

[0105] 通常, AgNiO_2 的反应如下面反应式 (1) 所示通过放电反应进行。由反应式 (1) 表示的反应产物 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 具有低导电性,并且导电性在放电最后阶段降低。

[0106] 反应式 (1) : $\text{AgNiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$

[0107] 相反,由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物的反应如下面反应式 (2) 所示通过放电反应进行:

[0108] 反应式 (2) : $\text{Ag}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{x}\text{e}^- \Rightarrow \text{xAg} + \text{yCo}(\text{OH})_2 + \text{zNi}(\text{OH})_2 + 2\text{xOH}^-$

[0109] 由于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的导电性显著高于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,因此期待由反应式 (2) 表示的反应产物

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 可以防止在放电最后阶段导电性的降低。因此,可以假定,与镍酸银 (AgNiO_2) 不同,由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧化物并不经历在放电最后阶段导电性的降低。

[0110] (3) 质量能量密度的检测

[0111] 试验例 3-1

[0112] 将 AgNiO_2 (按重量计 97%) 与氟碳树脂 PTFE (按重量计 3%) 混合以获得正极混合物。与在试验例 2-1 中一样,生产图 1 和图 2 所示的纽扣型碱性电池,不同之处在于以下点。

[0113] 即,在 $30\text{k}\Omega$ 放电负荷下对纽扣型碱性电池进行放电直到 1.4V、1.2V 和 0.9V 的截止电压。测量直到各截止电压的放电容量。

[0114] 试验例 3-2

[0115] 将 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ (按重量计 97%) 与氟碳树脂 PTFE (按重量计 3%) 混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外,与在试验例 3-1 中一样,制备纽扣型碱性电池。

[0116] 试验例 3-3

[0117] 将 $\text{AgCo}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ (按重量计 97%) 与氟碳树脂 PTFE (按重量计 3%) 混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外,与在试验例 3-1 中一样,制备纽扣型碱性电池。

[0118] 试验例 3-4

[0119] 将 $\text{AgCo}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_2$ (按重量计 97%) 与氟碳树脂 PTFE (按重量计 3%) 混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外,与在试验例 3-1 中一样,制备纽扣型碱性电池。

[0120] 试验例 3-5

[0121] 将 AgCuO_2 (按重量计 97%) 与氟碳树脂 PTFE (按重量计 3%) 混合以获得正极混合物。除使用上述正极混合物以外,与在试验例 3-1 中一样,制备纽扣型碱性电池。

[0122] 试验例 3-1 ~ 3-5 的测量结果示于表 3 中。表 3 所示的放电容量是通过将试验例 3-1 的包含 AgNiO_2 的纽扣型碱性电池在 0.9V 的截止电压下的放电容量假定为 100 而换算的数值。

[0123] 表 3

	材料	截止电压		
		1.4 V	1.2 V	0.9 V
[0124]	试验例 3-1	90	97	100
	试验例 3-2	51	97	102
	试验例 3-3	23	91	104
	试验例 3-4	18	61	106
	试验例 3-5	88	89	151

[0125] 如表 3 所示,试验例 3-2 ~ 3-4 与试验例 3-1 之间的比较表明,与相关技术中的镍酸银 (AgNiO_2) 相比,由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧化物获得较高的质量能量密度。还可以发现,当 Co 含量增加时,由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧化物的放电曲线显示出低于 AgNiO_2 的电位。

[0126] 这些发现表明以下事实。在为了降低成本向主要由二氧化锰 (MnO_2) 构成的正极混合物或包含氧化银 (Ag_2O) 和二氧化锰 (MnO_2) 的正极混合物中加入物质的情况下,具有较高放电电位的放电曲线的物质通过形成混合电位首先被消耗。因此,已在相关技术中使用

的镍酸银 (AgNiO_2) 在放电最后阶段几乎没有剩余,因此基本上仅二氧化锰 (MnO_2) 保留在正极混合物中。相反,当加入比镍酸银 (AgNiO_2) 具有更低电位的由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物作为正极活性物质时,大量的正极活性物质可以保留直到放电的较大深度。

[0127] 换句话说,当使用镍酸银 (AgNiO_2) 时,在放电最后阶段对氢气具有低反应性的二氧化锰 (MnO_2) 构成大部分正极混合物,因此镍酸银具有较小的吸收氢气以及防止膨胀的效果。相反,当使用由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物时,可以期待比由镍酸银 (AgNiO_2) 获得的更强的抑制膨胀的效果。

[0128] 应当注意,由式 (1) 表示的银-钴-镍复合氧化物的使用还可以有助于增加在电池的实际操作中(诸如当部分使用的电池遭受意外的氢气产生时)的安全性,以及有助于增加遭受氢气增加量的无汞电池的安全性。

[0129] (4) 放电过程中体积变化的检测

[0130] 试验例 4-1

[0131] 使用与在试验例 3-1 中制备的相同的纽扣型碱性电池。针对对应于 10%、30%、50%、70%、90%、110%、130% 和 150% 的放电深度的放电时间对电池进行放电,并且测量放电前与放电后之间的总高度的变化量。

[0132] 试验例 4-2

[0133] 使用与在试验例 3-2 中制备的相同的纽扣型碱性电池。针对对应于 10%、30%、50%、70%、90%、110%、130% 和 150% 的放电深度的放电时间对电池进行放电,并且测量放电前与放电后之间的总高度的变化量。

[0134] 试验例 4-3

[0135] 使用与在试验例 3-3 中制备的相同的纽扣型碱性电池。针对对应于 10%、30%、50%、70%、90%、110%、130% 和 150% 的放电深度的放电时间对电池进行放电,并且测量放电前与放电后之间的总高度的变化量。

[0136] 试验例 4-4

[0137] 使用与在试验例 3-4 中制备的相同的纽扣型碱性电池。针对对应于 10%、30%、50%、70%、90%、110%、130% 和 150% 的放电深度的放电时间对电池进行放电,并且测量放电前与放电后之间的总高度的变化量。

[0138] 试验例 4-5

[0139] 使用与在试验例 3-5 中制备的相同的纽扣型碱性电池。针对对应于 10%、30%、50%、70%、90%、110%、130% 和 150% 的放电深度的放电时间对电池进行放电,并且测量放电前与放电后之间的总高度的变化量。

[0140] 试验例 4-1 ~ 4-5 的测量结果示于表 4 中。表 4 所示的总高度的变化量的数值是通过将在试验例 4-1 中观察的总高度的变化量假定为 100 而换算的数值。

[0141] 表 4

[0142]

	材料	放电深度							
		10%	30%	50%	70%	90%	110%	130%	150%
试验例 4-1	AgNiO ₂	100	100	100	100	100	100	100	100
试验例 4-2	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	92	84	88	93	94	90	89	88
试验例 4-3	AgCo _{0.25} Ni _{0.75} O ₂	90	82	87	91	92	89	87	86
试验例 4-4	AgCo _{0.50} Ni _{0.50} O ₂	88	80	84	88	90	86	85	84
试验例 4-5	AgCuO ₂	103	107	107	114	120	125	130	135

[0143] 如表 4 所示, 试验例 4-2 ~ 4-4 与试验例 4-1 之间的比较表明, 在各放电深度处, 使用由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧化物的纽扣型碱性电池的体积膨胀小于使用镍酸银 (AgNiO₂) 的纽扣型碱性电池的体积膨胀。该效果在 30% 的放电深度和 110% 以上的放电深度处是特别显著的。

[0144] 评价

[0145] 上面 (1) ~ (4) 中描述的试验表明, 由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧化物具有优于镍酸银 (AgNiO₂) 的特性。

[0146] 与镍酸银 (AgNiO₂) 相比, AgCuO₂ 可以获得改善的初始导电性、改善的能量密度以及降低的电位; 然而, AgCuO₂ 没有显示关于对氢气的反应性以及放电过程中体积膨胀的改善。而且, 由于 AgCuO₂ 的反应是类似于氧化银的非常强的不均匀 (多相) 的固相反应, 因此其放电曲线是具有 3 个平坦阶段的平坦线 (flat), 其显著不同于现有的纽扣型碱性电池的放电曲线。由于可能需要改进使用电池的设备的电压控制集成电路, 因此这样的电池可能不适合于一般用途。

[0147] 虽然此处省略了详细描述, 但由于 AgMnO₂ 的不稳定的组成, 所以不能合成 AgMnO₂。然而, 当使用 Ag_xM_yN_zO₂ 作为正极活性物质时, 其中 M 和 N 各自表示 Ni、Co、Fe、Ti 或 Pd, Ag_xM_yN_zO₂ 倾向于获得与 Ag_xCo_yNi_zO₂ 相同的效果。然而, 由所使用的电池的期望的电压特性而使选择受到限制。因此, 可以认为, 使用 Ag_xCo_yNi_zO₂ ($x+y+z = 2$, $x \leq 1.10$, $y > 0$) 作为纽扣型碱性电池的正极活性物质是最适合的。

[0148] 对于设定 Ag_xCo_yNi_zO₂ 中 $x \leq 1.10$ 的限制的原因如下。当 Ag 以满足 $x > 1.10$ 的量混合时, 可以改善质量能量密度。然而, 在初始阶段在放电曲线中呈现出氧化银 (Ag₂O) 的电位。因此, 以这样的量将银添加到并不包含氧化银 (Ag₂O) 的正极混合物中导致放电曲线较大变化, 因此可能需要改进使用电池的设备中的集成电路。而且, 如果期望氢气吸收效果, 则以满足 $x > 1.10$ 的量混合银将加宽高电位区域, 因此在放电初始阶段将消耗大量的正极活性物质。结果, 放电最后阶段的性能可能不是充分的, 对氢气的反应速度可能会降低, 因此安全性倾向于降低。

[0149] 实施例

[0150] 为了证实由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧化物的效果, 制备了下面描述的实施例和比较例的纽扣型碱性电池, 并且研究了这些电池是如何解决上述问题的。

[0151] 实施例 1-1

[0152] 在实施例 1-1 中,如下制备图 1 和图 2 所示的纽扣型碱性电池。

[0153] 首先,如图 2 所示,制备包括镍层 11、不锈钢层 12 以及铜集电体层 13 的厚度为 0.2mm 的 3 层复合板。通过在复合板的限定区域上进行无电电镀而形成厚度为 0.15 μm 的圆形锡涂覆层 7。

[0154] 对复合板进行冲压以形成在周面上具有 U 形翻折部分 14 并且除了外翻折部分 14a 和底部 14b 之外的内表面用锡涂覆层 7 涂覆的负极杯 4。

[0155] 如下制备 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 。向 200cc 的 2mol/l 的次氯酸钠水溶液中加入 500cc 的 10mol/l 的氢氧化钾水溶液。向所得的混合物中加入 2mol/l 的硫酸镍水溶液,并对所得的混合物进行充分搅拌。

[0156] 向 200cc 的 2mol/l 的次氯酸钠水溶液中加入 500cc 的 10mol/l 的氢氧化钾水溶液。向所得的混合物中加入 2mol/l 的硫酸钴水溶液,并对所得的混合物进行充分搅拌。

[0157] 对作为由各混合物的沉淀物获得的羟基氧化镍和羟基氧化钴用纯水充分洗涤,过滤,在 60℃ 的恒温器中干燥 20 小时,粉碎,并通过筛以获得羟基氧化镍粉末和羟基氧化钴粉末。

[0158] 向 300cc 的 5mol/l 的氢氧化钾水溶液中加入 9g 的羟基氧化镍和 1g 的羟基氧化钴。在剧烈搅拌下,向所得的混合物中加入 100cc 的 1mol/l 的硝酸银水溶液,并且对所得的混合物在 60℃ 下搅拌 16 小时。在完成搅拌后,过滤沉淀物,用纯水洗涤,并干燥以获得 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 。

[0159] 将 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ (按重量计 1.5%)、 Ag_2O (按重量计 98.0%) 与 PTFE (按重量计 0.5%) 混合以获得正极混合物 1。将该正极混合物 1 形成圆盘形片,插入到包含氢氧化钠水溶液的正极壳 2 中,并使其吸收氢氧化钠水溶液。

[0160] 接着,将通过冲压由接枝聚合无纺布、玻璃纸和聚乙烯形成的 3 层薄膜而形成的圆形隔膜 5 设置在正极混合物 1 上,并且将包含无汞颗粒状的锌合金 (与铝、镉和铋合金化的锌粉末)、增稠剂和氢氧化钠水溶液的凝胶型负极混合物 3 设置在隔膜 5 上。

[0161] 在负极杯 4 与正极壳 2 之间利用具有 L 形截面的环形尼龙垫圈 6,将负极杯 4 插入到正极壳 2 的开口端,以覆盖负极混合物 3 并通过卷曲而提供密闭密封。结果,获得了实施例 1-1 的纽扣型碱性电池 (外径 :6.8mm,高度 :2.6mm)。

[0162] 实施例 1-2

[0163] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 1-2 的纽扣型碱性电池,不同之处在于 :正极混合物 1 通过混合按重量计 3% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 96.5% 的 Ag_2O 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0164] 实施例 1-3

[0165] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 1-3 的纽扣型碱性电池,不同之处在于 :正极混合物 1 通过混合按重量计 5% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 94.5% 的 Ag_2O 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0166] 实施例 1-4

[0167] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 1-4 的纽扣型碱性电池,不同之处在于 :正极混合物 1 通过混合按重量计 10% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 89.5% 的 Ag_2O 以及按重量计

0.5%的 PTFE 而获得。

[0168] 实施例 1-5

[0169] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 1-5 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 20%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 79.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0170] 实施例 1-6

[0171] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 1-6 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 40%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 59.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0172] 实施例 1-7

[0173] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 1-7 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 39.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0174] 实施例 1-8

[0175] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 1-8 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 98.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0176] 比较例 1-1

[0177] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-1 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 99.5%的 Ag_2O 和按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0178] 比较例 1-2

[0179] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-2 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1%的 AgNiO_2 、按重量计 98.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0180] 比较例 1-3

[0181] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-3 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1.5%的 AgNiO_2 、按重量计 98%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0182] 比较例 1-4

[0183] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-4 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 3%的 AgNiO_2 、按重量计 96.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0184] 比较例 1-5

[0185] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-5 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 5%的 AgNiO_2 、按重量计 94.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0186] 比较例 1-6

[0187] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-6 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 10%的 AgNiO_2 、按重量计 89.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的

PTFE 而获得。

[0188] 比较例 1-7

[0189] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-7 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 20%的 AgNiO_2 、按重量计 79.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0190] 比较例 1-8

[0191] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-8 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 40%的 AgNiO_2 、按重量计 59.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0192] 比较例 1-9

[0193] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-9 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60%的 AgNiO_2 、按重量计 39.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0194] 比较例 1-10

[0195] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-10 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1%的 AgCuO_2 、按重量计 98.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0196] 比较例 1-11

[0197] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-11 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1.5%的 AgCuO_2 、按重量计 98%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0198] 比较例 1-12

[0199] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-12 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 3%的 AgCuO_2 、按重量计 96.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0200] 比较例 1-13

[0201] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-13 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 5%的 AgCuO_2 、按重量计 94.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0202] 比较例 1-14

[0203] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-14 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 10%的 AgCuO_2 、按重量计 89.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0204] 比较例 1-15

[0205] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-15 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 20%的 AgCuO_2 、按重量计 79.5%的 Ag_2O 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0206] 比较例 1-16

[0207] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-16 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极

混合物 1 通过混合按重量计 40% 的 AgCuO_2 、按重量计 59.5% 的 Ag_2O 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0208] 比较例 1-17

[0209] 与在实施例 1-1 中一样制备比较例 1-17 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60% 的 AgCuO_2 、按重量计 39.5% 的 Ag_2O 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0210] 实施例 2-1

[0211] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 2-1 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1.5% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 68% 的 Ag_2O 、按重量计 30% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0212] 实施例 2-2

[0213] 与在实施例 2-1 中一样制备实施例 2-2 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 3% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 66.5% 的 Ag_2O 、按重量计 30% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0214] 实施例 2-3

[0215] 与在实施例 2-1 中一样制备实施例 2-3 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 5% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 64.5% 的 Ag_2O 、按重量计 30% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0216] 实施例 2-4

[0217] 与在实施例 2-1 中一样制备实施例 2-4 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 10% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 59.5% 的 Ag_2O 、按重量计 30% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0218] 实施例 2-5

[0219] 与在实施例 2-1 中一样制备实施例 2-5 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 20% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 49.5% 的 Ag_2O 、按重量计 30% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0220] 实施例 2-6

[0221] 与在实施例 2-1 中一样制备实施例 2-6 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 40% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 29.5% 的 Ag_2O 、按重量计 30% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0222] 实施例 2-7

[0223] 与在实施例 2-1 中一样制备实施例 2-7 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 9.5% 的 Ag_2O 、按重量计 30% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0224] 实施例 2-8

[0225] 与在实施例 2-1 中一样制备实施例 2-8 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1% 的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 68.5% 的 Ag_2O 、按重量计 30% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0226] 比较例 2-1

[0227] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-1 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 69.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0228] 比较例 2-2

[0229] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-2 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1%的 AgNiO_2 、按重量计 68.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0230] 比较例 2-3

[0231] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-3 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1.5%的 AgNiO_2 、按重量计 68%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0232] 比较例 2-4

[0233] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-4 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 3%的 AgNiO_2 、按重量计 66.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0234] 比较例 2-5

[0235] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-5 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 5%的 AgNiO_2 、按重量计 64.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0236] 比较例 2-6

[0237] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-6 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 10%的 AgNiO_2 、按重量计 59.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0238] 比较例 2-7

[0239] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-7 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 20%的 AgNiO_2 、按重量计 49.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0240] 比较例 2-8

[0241] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-8 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 40%的 AgNiO_2 、按重量计 29.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0242] 比较例 2-9

[0243] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-9 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60%的 AgNiO_2 、按重量计 9.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0244] 比较例 2-10

[0245] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-10 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1%的 AgCuO_2 、按重量计 68.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0246] 比较例 2-11

[0247] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-11 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1.5%的 AgCuO_2 、按重量计 68%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0248] 比较例 2-12

[0249] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-12 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 3%的 AgCuO_2 、按重量计 66.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0250] 比较例 2-13

[0251] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-13 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 5%的 AgCuO_2 、按重量计 64.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0252] 比较例 2-14

[0253] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-14 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 10%的 AgCuO_2 、按重量计 59.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0254] 比较例 2-15

[0255] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-15 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 20%的 AgCuO_2 、按重量计 49.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0256] 比较例 2-16

[0257] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-16 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 40%的 AgCuO_2 、按重量计 29.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0258] 比较例 2-17

[0259] 与在实施例 2-1 中一样制备比较例 2-17 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60%的 AgCuO_2 、按重量计 9.5%的 Ag_2O 、按重量计 30%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0260] 实施例 3-1

[0261] 与在实施例 1-1 中一样制备实施例 3-1 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1.5%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 98%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0262] 实施例 3-2

[0263] 与在实施例 3-1 中一样制备实施例 3-2 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 3%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 96.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0264] 实施例 3-3

[0265] 与在实施例 3-1 中一样制备实施例 3-3 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 5%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 94.5%的 MnO_2 以及按重量计

0.5%的 PTFE 而获得。

[0266] 实施例 3-4

[0267] 与在实施例 3-1 中一样制备实施例 3-4 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 10%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 89.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0268] 实施例 3-5

[0269] 与在实施例 3-1 中一样制备实施例 3-5 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 20%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 79.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0270] 实施例 3-6

[0271] 与在实施例 3-1 中一样制备实施例 3-6 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 40%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 59.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0272] 实施例 3-7

[0273] 与在实施例 3-1 中一样制备实施例 3-7 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 39.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0274] 实施例 3-8

[0275] 与在实施例 3-1 中一样制备实施例 3-8 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1%的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 、按重量计 98.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0276] 比较例 3-1

[0277] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-1 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 99.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0278] 比较例 3-2

[0279] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-2 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1%的 AgNiO_2 、按重量计 98.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0280] 比较例 3-3

[0281] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-3 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1.5%的 AgNiO_2 、按重量计 98%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0282] 比较例 3-4

[0283] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-4 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 3%的 AgNiO_2 、按重量计 96.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0284] 比较例 3-5

[0285] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-5 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 5%的 AgNiO_2 、按重量计 94.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的

PTFE 而获得。

[0286] 比较例 3-6

[0287] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-6 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 10%的 AgNiO_2 、按重量计 89.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0288] 比较例 3-7

[0289] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-7 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 20%的 AgNiO_2 、按重量计 79.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0290] 比较例 3-8

[0291] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-8 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 40%的 AgNiO_2 、按重量计 59.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0292] 比较例 3-9

[0293] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-9 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60%的 AgNiO_2 、按重量计 39.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0294] 比较例 3-10

[0295] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-10 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1%的 AgCuO_2 、按重量计 98.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0296] 比较例 3-11

[0297] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-11 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 1.5%的 AgCuO_2 、按重量计 98%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0298] 比较例 3-12

[0299] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-12 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 3%的 AgCuO_2 、按重量计 96.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0300] 比较例 3-13

[0301] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-13 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 5%的 AgCuO_2 、按重量计 94.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0302] 比较例 3-14

[0303] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-14 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 10%的 AgCuO_2 、按重量计 89.5%的 MnO_2 以及按重量计 0.5%的 PTFE 而获得。

[0304] 比较例 3-15

[0305] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-15 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极

混合物 1 通过混合按重量计 20% 的 AgCuO_2 、按重量计 79.5% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0306] 比较例 3-16

[0307] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-16 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 40% 的 AgCuO_2 、按重量计 59.5% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0308] 比较例 3-17

[0309] 与在实施例 3-1 中一样制备比较例 3-17 的纽扣型碱性电池,不同之处在于:正极混合物 1 通过混合按重量计 60% 的 AgCuO_2 、按重量计 39.5% 的 MnO_2 以及按重量计 0.5% 的 PTFE 而获得。

[0310] 将实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 的纽扣型碱性电池进行以下项目的评价。

[0311] 耐泄漏性

[0312] 对于各实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 制备 20 个纽扣型碱性电池的样品。将这些纽扣型碱性电池在 45℃ 的温度和 93% 的相对湿度下保存,并且研究在 100 天、120 天、140 天和 160 天之后的泄漏发生率。利用肉眼来确认泄漏是否发生。

[0313] 保存时膨胀量的变化

[0314] 对于各实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 制备 5 个纽扣型碱性电池的样品。将这些纽扣型碱性电池在 60℃ 的温度下在干燥的环境中保存 100 天,并且测量保存前后各电池的总高度的变化,即, ΔHt 。

[0315] 电压特性 (CCV 特性)

[0316] 对于各实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 制备 5 个纽扣型碱性电池的样品。在 2k Ω 负荷电阻下在 -10℃ 下对纽扣型碱性电池已进行放电 5 秒后,确定在各放电深度 (0%、40% 和 80%) 下的最小电压。

[0317] 在放电过程中膨胀量的变化以及部分使用的电池的总高度的变化在电压特性 (CCV 特性) 试验中,测量在 30%、90% 和 110% 的放电深度下的电池的总高度,并且确定总高度相对于在 0% 放电深度下的总高度的变化量,即, ΔHt 。将放电后的电池在 45℃ 的干燥环境中保存 30 天,并且确定保存前后总高度的变化, ΔHt 。

[0318] 容量保持性

[0319] 对于各实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 制备 5 个纽扣型碱性电池的样品。测量在 60℃ 的干燥环境中保存 100 天之前和之后的各纽扣型碱性电池的容量。

[0320] 误用试验

[0321] 对于各实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 制备 3 个纽扣型碱性电池的样品。基于典型误用条件的假设,串联连接纽扣型碱性电池以形成由 3 个电池 (其中一个反向连接) 构成的闭合电路,并且保持连接 24 小时以研究通过充电是否发生破裂。

[0322] 对于各实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 制备 4 个纽扣型碱性电池的样品。基于典型误用条件的假设,串联连接纽扣型碱性电池以形成由 4 个电池 (其中一个反向连接) 构成的闭合电路,并且保持连接 24 小时以研究通过充电是否发生破裂。注意到,在该试验过程中的电路电阻设定为不大于 0.1 Ω 。

[0323] 耐泄漏性的测量结果

[0324] 在表 5 中示出了显示实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 的耐泄漏性的结果。

[0325]

表 5

	正极混合物组成(重量%)						油漏发生率(%), 45°C/93% RH				
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	100 天后	120 天后	140 天后	160 天后	
实施例 1-1	-	1.5	-	98	-	0.5	0	0	0	5	
实施例 1-2	-	3	-	96.5	-	0.5	0	0	0	5	
实施例 1-3	-	5	-	94.5	-	0.5	0	0	0	5	
实施例 1-4	-	10	-	89.5	-	0.5	0	0	0	5	
实施例 1-5	-	20	-	79.5	-	0.5	0	0	0	5	
实施例 1-6	-	40	-	59.5	-	0.5	0	0	0	5	
实施例 1-7	-	60	-	39.5	-	0.5	0	0	0	5	
实施例 1-8	-	1	-	98.5	-	0.5	0	0	0	10	
比较例 1-1	-	-	-	99.5	-	0.5	0	0	5	10	
比较例 1-2	1	-	-	98.5	-	0.5	0	0	5	10	
比较例 1-3	1.5	-	-	98	-	0.5	0	0	0	10	
比较例 1-4	3	-	-	96.5	-	0.5	0	0	0	10	
比较例 1-5	5	-	-	94.5	-	0.5	0	0	0	5	
比较例 1-6	10	-	-	89.5	-	0.5	0	0	0	5	
比较例 1-7	20	-	-	79.5	-	0.5	0	0	0	5	
比较例 1-8	40	-	-	59.5	-	0.5	0	0	0	5	
比较例 1-9	60	-	-	39.5	-	0.5	0	0	0	5	
比较例 1-10	-	-	1	98.5	-	0.5	0	5	10	15	
比较例 1-11	-	-	1.5	98	-	0.5	0	0	10	15	
比较例 1-12	-	-	3	96.5	-	0.5	0	0	10	15	
比较例 1-13	-	-	5	94.5	-	0.5	0	0	5	10	
比较例 1-14	-	-	10	89.5	-	0.5	0	0	5	10	
比较例 1-15	-	-	20	79.5	-	0.5	0	0	5	10	
比较例 1-16	-	-	40	59.5	-	0.5	0	0	5	10	
比较例 1-17	-	-	60	39.5	-	0.5	0	0	5	10	

[0326]

表 5 (续)

	正极混合物组成(重量%)							泄漏发生率(%)，45°C/93% RH				
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE		100 天后	120 天后	140 天后	160 天后	
实施例 2-1	-	1.5	-	68	30	0.5		0	0	0	5	
实施例 2-2	-	3	-	66.5	30	0.5		0	0	0	5	
实施例 2-3	-	5	-	64.5	30	0.5		0	0	0	5	
实施例 2-4	-	10	-	59.5	30	0.5		0	0	0	5	
实施例 2-5	-	20	-	49.5	30	0.5		0	0	0	5	
实施例 2-6	-	40	-	29.5	30	0.5		0	0	0	5	
实施例 2-7	-	60	-	9.5	30	0.5		0	0	0	5	
实施例 2-8	-	1	-	68.5	30	0.5		0	0	0	10	
比较例 2-1	-	-	-	69.5	30	0.5		0	0	5	15	
比较例 2-2	1	-	-	68.5	30	0.5		0	0	5	15	
比较例 2-3	1.5	-	-	68	30	0.5		0	0	0	10	
比较例 2-4	3	-	-	66.5	30	0.5		0	0	0	10	
比较例 2-5	5	-	-	64.5	30	0.5		0	0	0	5	
比较例 2-6	10	-	-	59.5	30	0.5		0	0	0	5	
比较例 2-7	20	-	-	49.5	30	0.5		0	0	0	5	
比较例 2-8	40	-	-	29.5	30	0.5		0	0	0	5	
比较例 2-9	60	-	-	9.5	30	0.5		0	0	0	5	
比较例 2-10	-	-	1	68.5	30	0.5		0	5	15	20	
比较例 2-11	-	-	1.5	68	30	0.5		0	0	10	15	
比较例 2-12	-	-	3	66.5	30	0.5		0	0	10	15	
比较例 2-13	-	-	5	64.5	30	0.5		0	0	5	10	
比较例 2-14	-	-	10	59.5	30	0.5		0	0	5	10	
比较例 2-15	-	-	20	49.5	30	0.5		0	0	5	10	
比较例 2-16	-	-	40	29.5	30	0.5		0	0	5	10	
比较例 2-17	-	-	60	9.5	30	0.5		0	0	5	10	

[0327]

表 5 (续)

	正极混合物组成(重量%)							泄漏发生率(%), 45°C/93% RH				
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE		100 天后	120 天后	140 天后	160 天后	
实施例 3-1	-	1.5	-	-	98	0.5		0	0	0	5	
实施例 3-2	-	3	-	-	96.5	0.5		0	0	0	5	
实施例 3-3	-	5	-	-	94.5	0.5		0	0	0	5	
实施例 3-4	-	10	-	-	89.5	0.5		0	0	0	5	
实施例 3-5	-	20	-	-	79.5	0.5		0	0	0	5	
实施例 3-6	-	40	-	-	59.5	0.5		0	0	0	5	
实施例 3-7	-	60	-	-	39.5	0.5		0	0	0	5	
实施例 3-8	-	1	-	-	98.5	0.5		0	0	0	10	
比较例 3-1	-	-	-	-	99.5	0.5		0	0	5	20	
比较例 3-2	1	-	-	-	98.5	0.5		0	0	5	20	
比较例 3-3	1.5	-	-	-	98	0.5		0	0	0	15	
比较例 3-4	3	-	-	-	96.5	0.5		0	0	0	15	
比较例 3-5	5	-	-	-	94.5	0.5		0	0	0	5	
比较例 3-6	10	-	-	-	89.5	0.5		0	0	0	5	
比较例 3-7	20	-	-	-	79.5	0.5		0	0	0	5	
比较例 3-8	40	-	-	-	59.5	0.5		0	0	0	5	
比较例 3-9	60	-	-	-	39.5	0.5		0	0	0	5	
比较例 3-10	-	-	1	-	98.5	0.5		0	5	20	25	
比较例 3-11	-	-	1.5	-	98	0.5		0	0	15	20	
比较例 3-12	-	-	3	-	96.5	0.5		0	0	15	20	
比较例 3-13	-	-	5	-	94.5	0.5		0	0	5	10	
比较例 3-14	-	-	10	-	89.5	0.5		0	0	5	10	
比较例 3-15	-	-	20	-	79.5	0.5		0	0	5	10	
比较例 3-16	-	-	40	-	59.5	0.5		0	0	5	10	
比较例 3-17	-	-	60	-	39.5	0.5		0	0	5	10	

[0328] 如表 5 所示,在实施例 1-1 ~ 1-8 中,100 天、120 天和 140 天后的泄漏发生率为 0%。在实施例 1-1 ~ 1-7 中,160 天后的泄漏发生率为 5%。换句话说,证实了,使用

AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的实施例 1-1 ~ 1-8 呈现出良好的耐泄漏性。

[0329] 在比较实施例 1-1 ~ 1-7 与实施例 1-8 中,在实施例 1-1 ~ 1-7 中,160 天后的泄漏发生率为 5%,而在实施例 1-8 中,160 天后的泄漏发生率为 10%。换句话说,可以发现,当正极混合物中的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 含量为按重量计 1.50% 以上时,可以获得更高的耐泄漏性。

[0330] 在实施例 2-1 ~ 2-8 中,100 天、120 天和 140 天后的泄漏发生率为 0%。在实施例 2-1 ~ 2-7 中,160 天后的泄漏发生率为 5%。换句话说,证实了,使用 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的实施例 2-1 ~ 2-8 呈现出良好的耐泄漏性。

[0331] 在比较实施例 2-1 ~ 2-7 与实施例 2-8 中,在实施例 2-1 ~ 2-7 中,160 天后的泄漏发生率为 5%,而在实施例 2-8 中,160 天后的泄漏发生率为 10%。换句话说,可以发现,当正极混合物中的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 含量为按重量计 1.50% 以上时,可以获得更高的耐泄漏性。

[0332] 在实施例 3-1 ~ 3-8 中,100 天、120 天和 140 天后的泄漏发生率为 0%。在实施例 3-1 ~ 3-7 中,160 天后的泄漏发生率为 5%。换句话说,证实了,使用 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的实施例 3-1 ~ 3-8 呈现出良好的耐泄漏性。

[0333] 在比较实施例 3-1 ~ 3-7 与实施例 3-8 中,在实施例 3-1 ~ 3-7 中,160 天后的泄漏发生率为 5%,而在实施例 3-8 中,160 天后的泄漏发生率为 10%。换句话说,可以发现,当正极混合物中的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 含量为按重量计 1.50% 以上时,可以获得更高的耐泄漏性。

[0334] 当保存时膨胀量的变化的测量结果

[0335] 在实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 中当保存时膨胀量的变化的测量结果示于表 6 中。

[0336] 表 6

[0337]

	正极混合物组成(重量%)						保存时总高度的变化(mm)
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	60°C,100天
实施例 1-1	-	1.5	-	98	-	0.5	0.018
实施例 1-2	-	3	-	96.5	-	0.5	0.014
实施例 1-3	-	5	-	94.5	-	0.5	0.010
实施例 1-4	-	10	-	89.5	-	0.5	0.008
实施例 1-5	-	20	-	79.5	-	0.5	0.008
实施例 1-6	-	40	-	59.5	-	0.5	0.007
实施例 1-7	-	60	-	39.5	-	0.5	0.007
实施例 1-8	-	1	-	98.5	-	0.5	0.019
比较例 1-1	-	-	-	99.5	-	0.5	0.030
比较例 1-2	1	-	-	98.5	-	0.5	0.027
比较例 1-3	1.5	-	-	98	-	0.5	0.025
比较例 1-4	3	-	-	96.5	-	0.5	0.020
比较例 1-5	5	-	-	94.5	-	0.5	0.014
比较例 1-6	10	-	-	89.5	-	0.5	0.012
比较例 1-7	20	-	-	79.5	-	0.5	0.012
比较例 1-8	40	-	-	59.5	-	0.5	0.010
比较例 1-9	60	-	-	39.5	-	0.5	0.010
比较例 1-10	-	-	1	98.5	-	0.5	0.032
比较例 1-11	-	-	1.5	98	-	0.5	0.030
比较例 1-12	-	-	3	96.5	-	0.5	0.024
比较例 1-13	-	-	5	94.5	-	0.5	0.017
比较例 1-14	-	-	10	89.5	-	0.5	0.014
比较例 1-15	-	-	20	79.5	-	0.5	0.014
比较例 1-16	-	-	40	59.5	-	0.5	0.012
比较例 1-17	-	-	60	39.5	-	0.5	0.012

[0338] 表 6(续)

[0339]

	正极混合物组成(重量%)						保存时总高度的变化(mm)
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	60°C, 100 天
实施例 2-1	-	1.5	-	68	30	0.5	0.020
实施例 2-2	-	3	-	66.5	30	0.5	0.016
实施例 2-3	-	5	-	64.5	30	0.5	0.011
实施例 2-4	-	10	-	59.5	30	0.5	0.010
实施例 2-5	-	20	-	49.5	30	0.5	0.008
实施例 2-6	-	40	-	29.5	30	0.5	0.007
实施例 2-7	-	60	-	9.5	30	0.5	0.007
实施例 2-8	-	1	-	68.5	30	0.5	0.021
比较例 2-1	-	-		69.5	30	0.5	0.033
比较例 2-2	1	-		68.5	30	0.5	0.030
比较例 2-3	1.5	-		68	30	0.5	0.028
比较例 2-4	3	-		66.5	30	0.5	0.023
比较例 2-5	5	-		64.5	30	0.5	0.017
比较例 2-6	10	-		59.5	30	0.5	0.015
比较例 2-7	20	-		49.5	30	0.5	0.013
比较例 2-8	40	-		29.5	30	0.5	0.010
比较例 2-9	60	-		9.5	30	0.5	0.010
比较例 2-10	-	-	1	68.5	30	0.5	0.036
比较例 2-11	-	-	1.5	68	30	0.5	0.033
比较例 2-12	-	-	3	66.5	30	0.5	0.027
比较例 2-13	-	-	5	64.5	30	0.5	0.019
比较例 2-14	-	-	10	59.5	30	0.5	0.017
比较例 2-15	-	-	20	49.5	30	0.5	0.014
比较例 2-16	-	-	40	29.5	30	0.5	0.012
比较例 2-17	-	-	60	9.5	30	0.5	0.012

[0340] 表 6(续)

[0341]

	正极混合物组成(重量%)						保存时总高度的变化(mm)
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	60°C, 100 天
实施例 3-1	-	1.5	-	-	98	0.5	0.021
实施例 3-2	-	3	-	-	96.5	0.5	0.017
实施例 3-3	-	5	-	-	94.5	0.5	0.011
实施例 3-4	-	10	-	-	89.5	0.5	0.010
实施例 3-5	-	20	-	-	79.5	0.5	0.008
实施例 3-6	-	40	-	-	59.5	0.5	0.007
实施例 3-7	-	60	-	-	39.5	0.5	0.007
实施例 3-8	-	1	-	-	98.5	0.5	0.022
比较例 3-1	-	-	-	-	99.5	0.5	0.036
比较例 3-2	1	-	-	-	98.5	0.5	0.032
比较例 3-3	1.5	-	-	-	98	0.5	0.030
比较例 3-4	3	-	-	-	96.5	0.5	0.024
比较例 3-5	5	-	-	-	94.5	0.5	0.016
比较例 3-6	10	-	-	-	89.5	0.5	0.014
比较例 3-7	20	-	-	-	79.5	0.5	0.012
比较例 3-8	40	-	-	-	59.5	0.5	0.010
比较例 3-9	60	-	-	-	39.5	0.5	0.010
比较例 3-10	-	-	1	-	98.5	0.5	0.038
比较例 3-11	-	-	1.5	-	98	0.5	0.036
比较例 3-12	-	-	3	-	96.5	0.5	0.029
比较例 3-13	-	-	5	-	94.5	0.5	0.019
比较例 3-14	-	-	10	-	89.5	0.5	0.017
比较例 3-15	-	-	20	-	79.5	0.5	0.014
比较例 3-16	-	-	40	-	59.5	0.5	0.012
比较例 3-17	-	-	60	-	39.5	0.5	0.012

[0342] 如表 6 所示,在比较实施例 1-1 ~ 1-8 与比较例 1-1 中,在实施例 1-1 ~ 1-8 中当保存时发生的总高度的变化小于比较例 1-1。换句话说,可以发现,向正极混合物中加入 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 抑制了电池的膨胀。

[0343] 当比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 1-1 ~ 1-8 与比较例 1-2 ~ 1-9 时,可以发现,包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的样品呈现出比由包含镍酸银 (AgNiO₂) 的样品所呈现的膨胀量低约 30% 的膨胀量。这里,数值“30%”是通过将包含镍酸银 (AgNiO₂) 的样品的总高度的变化量假定为 100% 而获得的数值。

[0344] 在比较实施例 2-1 ~ 2-8 与比较例 2-1 中,在实施例 2-1 ~ 2-8 中当保存时发生的总高度的变化小于比较例 2-1。换句话说,可以发现,向正极混合物中加入 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 抑制了电池的膨胀。

[0345] 当比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 2-1 ~ 2-8 与比较例 2-2 ~ 2-9 时,可以发现,包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的样品呈现出比由包含镍酸银 (AgNiO₂) 的样品所呈现的膨胀量低约 30% 的膨胀量。

[0346] 在比较实施例 3-1 ~ 3-8 与比较例 3-1 中,在实施例 3-1 ~ 3-8 中当保存时发生的总高度的变化小于比较例 3-1。换句话说,可以发现,向正极混合物中加入 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂

抑制了电池的膨胀。

[0347] 当比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 3-1 ~ 3-8 与比较例 3-2 ~ 3-9 时,可以发现,包含 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 的样品呈现出比由包含镍酸银 (AgNiO_2) 的样品所呈现的膨胀量低约 30% 的膨胀量。

[0348] 如上所述,关于耐泄漏性和在保持时发生的膨胀量的变化的测量结果表明,与包含镍酸银 (AgNiO_2) 的样品相比,包含 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 的样品呈现出较高的性能。对于此的原因估计可能如下。

[0349] $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 对在电池内由锌或锌合金粉末产生的氢气以及由于通过碱性电解质在锌或锌合金粉末与集电体层之间接触而产生的氢气的吸收速度高于通过镍酸银 (AgNiO_2) 获得的速度。因此,在包含 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 的样品中,碱性电池的内部压力不容易上升。这抑制了膨胀并使电池保持密封,从而抑制泄漏。在比较例中包含的 AgCuO_2 具有较小的吸收氢气的能力。因此,这些样品呈现出低于 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 和镍酸银 (AgNiO_2) 的耐泄漏性。

[0350] 由于 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 具有氢气吸收能力,因此在当杂质粘附至集电体层时产生氢气的情况下,也可以防止内部压力的增加。因此,可以避免膨胀和泄漏,并且可以提供高度可靠的纽扣型碱性电池。电压特性 (CCV 特性) 的测量结果

[0351] 实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 的电压特性的测量结果示于表 7 中。

[0352] 表 7

[0353]

	正极混合物组成(重量%)						CCV 特性(V)		
	AgNiO_2	$\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$	AgCuO_2	Ag_2O	MnO_2	PTFE	DOD 0%	DOD 40%	DOD 80%
实施例 1-1	-	1.5	-	98	-	0.5	1.311	1.320	1.283
实施例 1-2	-	3	-	96.5	-	0.5	1.323	1.365	1.298
实施例 1-3	-	5	-	94.5	-	0.5	1.364	1.446	1.346
实施例 1-4	-	10	-	89.5	-	0.5	1.398	1.443	1.351
实施例 1-5	-	20	-	79.5	-	0.5	1.428	1.443	1.354
实施例 1-6	-	40	-	59.5	-	0.5	1.447	1.445	1.368
实施例 1-7	-	60	-	39.5	-	0.5	1.448	1.442	1.366
实施例 1-8	-	1	-	98.5	-	0.5	1.290	1.243	1.186
比较例 1-1	-	-	-	99.5	-	0.5	1.210	1.207	1.086
比较例 1-2	1	-	-	98.5	-	0.5	1.252	1.215	1.120
比较例 1-3	1.5	-	-	98	-	0.5	1.280	1.240	1.187
比较例 1-4	3	-	-	96.5	-	0.5	1.303	1.282	1.253
比较例 1-5	5	-	-	94.5	-	0.5	1.321	1.426	1.311
比较例 1-6	10	-	-	89.5	-	0.5	1.378	1.434	1.320
比较例 1-7	20	-	-	79.5	-	0.5	1.385	1.442	1.342
比较例 1-8	40	-	-	59.5	-	0.5	1.433	1.437	1.350
比较例 1-9	60	-	-	39.5	-	0.5	1.428	1.435	1.318
比较例 1-10	-	-	1	98.5	-	0.5	1.202	1.033	0.952
比较例 1-11	-	-	1.5	98	-	0.5	1.229	1.054	1.009
比较例 1-12	-	-	3	96.5	-	0.5	1.251	1.090	1.065
比较例 1-13	-	-	5	94.5	-	0.5	1.268	1.212	1.114
比较例 1-14	-	-	10	89.5	-	0.5	1.323	1.219	1.122
比较例 1-15	-	-	20	79.5	-	0.5	1.330	1.226	1.141
比较例 1-16	-	-	40	59.5	-	0.5	1.376	1.221	1.148
比较例 1-17	-	-	60	39.5	-	0.5	1.371	1.220	1.158

[0354] 表 7(续)

[0355]

	正极混合物组成(重量%)						CCV 特性(V)		
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	DOD 0%	DOD 40%	DOD 80%
实施例 2-1	-	1.5	-	68	30	0.5	1.334	1.322	1.285
实施例 2-2	-	3	-	66.5	30	0.5	1.351	1.387	1.301
实施例 2-3	-	5	-	64.5	30	0.5	1.391	1.453	1.305
实施例 2-4	-	10	-	59.5	30	0.5	1.412	1.438	1.318
实施例 2-5	-	20	-	49.5	30	0.5	1.433	1.440	1.325
实施例 2-6	-	40	-	29.5	30	0.5	1.448	1.435	1.321
实施例 2-7	-	60	-	9.5	30	0.5	1.444	1.437	1.320
实施例 2-8	-	1	-	68.5	30	0.5	1.305	1.254	1.202
比较例 2-1	-	-		69.5	30	0.5	0.297	1.210	1.075
比较例 2-2	1	-		68.5	30	0.5	1.301	1.217	1.103
比较例 2-3	1.5	-		68	30	0.5	1.305	1.232	1.178
比较例 2-4	3	-		66.5	30	0.5	1.311	1.258	1.241
比较例 2-5	5	-		64.5	30	0.5	1.325	1.448	1.294
比较例 2-6	10	-		59.5	30	0.5	1.399	1.436	1.307
比较例 2-7	20	-		49.5	30	0.5	1.412	1.435	1.313
比较例 2-8	40	-		29.5	30	0.5	1.432	1.437	1.308
比较例 2-9	60	-		9.5	30	0.5	1.442	1.439	1.243
比较例 2-10	-	-	1	68.5	30	0.5	1.249	1.034	0.938
比较例 2-11	-	-	1.5	68	30	0.5	1.253	1.047	1.001
比较例 2-12	-	-	3	66.5	30	0.5	1.259	1.069	1.055
比较例 2-13	-	-	5	64.5	30	0.5	1.272	1.231	1.100
比较例 2-14	-	-	10	59.5	30	0.5	1.343	1.221	1.111
比较例 2-15	-	-	20	49.5	30	0.5	1.356	1.220	1.116
比较例 2-16	-	-	40	29.5	30	0.5	1.375	1.221	1.112
比较例 2-17	-	-	60	9.5	30	0.5	1.384	1.223	1.114

[0356] 表 7(续)

[0357]

	正极混合物组成(重量%)						CCV 特性(V)		
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	DOD 0%	DOD 40%	DOD 80%
实施例 3-1	-	1.5	-	-	98	0.5	1.402	1.284	1.196
实施例 3-2	-	3	-	-	96.5	0.5	1.425	1.312	1.205
实施例 3-3	-	5	-	-	94.5	0.5	1.483	1.342	1.208
实施例 3-4	-	10	-	-	89.5	0.5	1.479	1.348	1.204
实施例 3-5	-	20	-	-	79.5	0.5	1.484	1.347	1.205
实施例 3-6	-	40	-	-	59.5	0.5	1.488	1.342	1.204
实施例 3-7	-	60	-	-	39.5	0.5	1.483	1.345	1.206
实施例 3-8	-	1	-	-	98.5	0.5	1.334	1.245	1.150
比较例 3-1	-	-	-	-	99.5	0.5	1.301	1.090	1.081
比较例 3-2	1	-	-	-	98.5	0.5	1.322	1.118	1.106
比较例 3-3	1.5	-	-	-	98	0.5	1.381	1.194	1.113
比较例 3-4	3	-	-	-	96.5	0.5	1.401	1.224	1.125
比较例 3-5	5	-	-	-	94.5	0.5	1.476	1.321	1.198
比较例 3-6	10	-	-	-	89.5	0.5	1.477	1.331	1.202
比较例 3-7	20	-	-	-	79.5	0.5	1.472	1.333	1.202
比较例 3-8	40	-	-	-	59.5	0.5	1.465	1.335	1.193
比较例 3-9	60	-	-	-	39.5	0.5	1.471	1.332	1.153
比较例 3-10	-	-	1	-	98.5	0.5	1.269	0.950	0.940
比较例 3-11	-	-	1.5	-	98	0.5	1.326	1.015	0.946
比较例 3-12	-	-	3	-	96.5	0.5	1.345	1.040	0.956
比较例 3-13	-	-	5	-	94.5	0.5	1.417	1.123	1.018
比较例 3-14	-	-	10	-	89.5	0.5	1.418	1.131	1.026
比较例 3-15	-	-	20	-	79.5	0.5	1.413	1.133	1.022
比较例 3-16	-	-	40	-	59.5	0.5	1.406	1.135	1.014
比较例 3-17	-	-	60	-	39.5	0.5	1.412	1.132	1.023

[0358] 如表 7 所示,与比较例 1-1 比较,实施例 1-1 ~ 1-8 呈现出良好的电压特性。

[0359] 实施例 1-1 ~ 1-8 和比较例 1-2 ~ 1-9 表明,当包含按重量计 1.5% 以上的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 时,可以获得与当包含按重量计 5% 以上的镍酸银 (AgNiO₂) 时相当的电压特性。

[0360] 在包含按重量计 60% 的镍酸银 (AgNiO₂) 的比较例 1-9 中,由于在 80% 放电深度处 Ni(OH)₂ 的过度产生引起的电阻成分 (resistance component) 的增加而出现电压下降。相反,由于 Co(OH)₂ 的产生抑制了导电性的降低,因此在包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的样品中没有观察到电压下降。在比较例 1-10 ~ 1-17 中,在初始平坦电位后 AgCuO₂ 移动至没有导电性的电位,因此比较例 1-10 ~ 1-17 的样品在 40% 以上的放电深度处具有低电位。

[0361] 因此,可以发现,与比较例 2-1 比较,实施例 2-1 ~ 2-8 呈现出良好的电压特性。

[0362] 实施例 2-1 ~ 2-8 以及比较例 2-2 ~ 2-9 表明,当包含按重量计 1.5% 以上的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 时,可以获得与当包含按重量计 5% 以上的镍酸银 (AgNiO₂) 时相当的电压特性。

[0363] 在包含按重量计 60% 的 AgNiO₂ 的比较例 2-9 中,由于在 80% 放电深度处 Ni(OH)₂ 的过度产生引起的电阻成分的增加而出现电压下降。相反,由于 Co(OH)₂ 的产生抑制了导电性的降低,因此在包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的样品中没有观察到电压下降。在比较例 2-10 ~ 2-17 中,在初始平坦电位后 AgCuO₂ 移动至没有导电性的电位,因此比较例 2-10 ~ 2-17 的样品在 40% 以上的放电深度处具有低电位。

[0364] 因此,可以发现,与比较例 3-1 比较,实施例 3-1 ~ 3-8 呈现出良好的电压特性。

[0365] 实施例 3-1 ~ 3-8 以及比较例 3-2 ~ 3-9 表明,当包含按重量计 1.5% 以上的 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 时,可以获得与当包含按重量计 5% 以上的镍酸银 (AgNiO_2) 时相当的电压特性。

[0366] 在包含按重量计 60% 的镍酸银 (AgNiO_2) 的比较例 3-9 中,由于在 80% 放电深度处 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的过度产生引起的电阻成分的增加而出现电压下降。相反,由于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的产生抑制了导电性的降低,因此在包含 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 的样品中没有观察到电压下降。在比较例 3-10 ~ 3-17 中,在初始平坦电位后 AgCuO_2 移动至没有导电性的电位,因此比较例 3-10 ~ 3-17 的样品在 40% 以上的放电深度处具有低电位。

[0367] 在放电过程中膨胀量的变化以及部分使用的电池的总高度的变化的测量结果

[0368] 实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 的在放电过程中膨胀量的变化以及部分使用的电池的总高度的变化的测量结果示于表 8 中。

[0369]

表 8

	正极混合物组成(重量%)						放电过程中总高度的变化 (mm)			部分使用的电池总高度的 变化 (mm)		
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	DOD 30%	DOD 90%	DOD 110%	DOD 30%	DOD 90%	DOD 110%
实施例 1-1	-	1.5	-	98	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.000	-0.001	-0.005
实施例 1-2	-	3	-	96.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.001	-0.008	-0.013
实施例 1-3	-	5	-	94.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.001	-0.008	-0.013
实施例 1-4	-	10	-	89.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.001	-0.008	-0.013
实施例 1-5	-	20	-	79.5	-	0.5	0.008	0.018	0.020	-0.002	-0.013	-0.018
实施例 1-6	-	40	-	59.5	-	0.5	0.007	0.017	0.020	-0.003	-0.016	-0.021
实施例 1-7	-	60	-	39.5	-	0.5	0.007	0.017	0.019	-0.005	-0.018	-0.023
实施例 1-8	-	1	-	98.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.001	0.000	-0.002
比较例 1-1	-	-	-	99.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.002	0.001	-0.002
比较例 1-2	1	-	-	98.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.001	0.000	-0.002
比较例 1-3	1.5	-	-	98	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.000	-0.001	-0.005
比较例 1-4	3	-	-	96.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.001	-0.008	-0.013
比较例 1-5	5	-	-	94.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.001	-0.008	-0.013
比较例 1-6	10	-	-	89.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.001	-0.008	-0.013
比较例 1-7	20	-	-	79.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.002	-0.013	-0.018
比较例 1-8	40	-	-	59.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.003	-0.016	-0.021
比较例 1-9	60	-	-	39.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	-0.005	-0.018	-0.023
比较例 1-10	-	-	1	98.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.002	0.003	0.004
比较例 1-11	-	-	1.5	98	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.002	0.003	0.004
比较例 1-12	-	-	3	96.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.003	0.004	0.005
比较例 1-13	-	-	5	94.5	-	0.5	0.008	0.018	0.021	0.004	0.005	0.006
比较例 1-14	-	-	10	89.5	-	0.5	0.008	0.018	0.022	0.006	0.007	0.009
比较例 1-15	-	-	20	79.5	-	0.5	0.008	0.019	0.022	0.009	0.009	0.011
比较例 1-16	-	-	40	59.5	-	0.5	0.008	0.019	0.023	0.011	0.014	0.016
比较例 1-17	-	-	60	39.5	-	0.5	0.008	0.020	0.024	0.014	0.016	0.018

[0370]

表 8 (续)

	正极混合物组成(重量%)						放电过程中总高度的变化 (mm)				部分使用的电池总高度的变化 (mm)			
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	DOD 30%	DOD 90%	DOD 110%	DOD 30%	DOD 90%	DOD 110%		
实施例 2-1	-	1.5	-	68	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.001	-0.003	-0.013		
实施例 2-2	-	3	-	66.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.000	-0.008	-0.019		
实施例 2-3	-	5	-	64.5	30	0.5	0.022	0.067	0.079	-0.001	-0.011	-0.021		
实施例 2-4	-	10	-	59.5	30	0.5	0.022	0.066	0.079	-0.006	-0.015	-0.025		
实施例 2-5	-	20	-	49.5	30	0.5	0.021	0.066	0.078	-0.012	-0.025	-0.032		
实施例 2-6	-	40	-	29.5	30	0.5	0.020	0.064	0.076	-0.018	-0.034	-0.038		
实施例 2-7	-	60	-	9.5	30	0.5	0.019	0.063	0.073	-0.022	-0.042	-0.045		
实施例 2-8	-	1	-	68.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.002	0.000	-0.005		
比较例 2-1	-	-	-	69.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.004	0.003	0.000		
比较例 2-2	1	-	-	68.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.003	0.002	0.000		
比较例 2-3	1.5	-	-	68	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.002	0.001	-0.003		
比较例 2-4	3	-	-	66.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.001	-0.006	-0.011		
比较例 2-5	5	-	-	64.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.001	-0.006	-0.011		
比较例 2-6	10	-	-	59.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.001	-0.006	-0.011		
比较例 2-7	20	-	-	49.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.000	-0.011	-0.016		
比较例 2-8	40	-	-	29.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	-0.001	-0.014	-0.019		
比较例 2-9	60	-	-	9.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	-0.003	-0.016	-0.021		
比较例 2-10	-	-	1	68.5	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.004	0.005	0.006		
比较例 2-11	-	-	1.5	68	30	0.5	0.022	0.067	0.080	0.004	0.005	0.006		
比较例 2-12	-	-	3	66.5	30	0.5	0.022	0.067	0.081	0.005	0.006	0.007		
比较例 2-13	-	-	5	64.5	30	0.5	0.022	0.068	0.081	0.006	0.007	0.008		
比较例 2-14	-	-	10	59.5	30	0.5	0.022	0.068	0.082	0.008	0.009	0.011		
比较例 2-15	-	-	20	49.5	30	0.5	0.022	0.070	0.084	0.011	0.011	0.013		
比较例 2-16	-	-	40	29.5	30	0.5	0.023	0.072	0.088	0.013	0.016	0.018		
比较例 2-17	-	-	60	9.5	30	0.5	0.023	0.075	0.092	0.016	0.018	0.020		

[0371]

表 8 (续)

	正极混合物组成(重量%)						放电过程中总高度的变化 (mm)			部分使用的电池总高度的变化 (mm)		
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	DOD 30%	DOD 90%	DOD 110%	DOD 30%	DOD 90%	DOD 110%
实施例 3-1	-	1.5	-	-	98	0.5	0.042	0.125	0.150	0.004	-0.002	-0.010
实施例 3-2	-	3	-	-	96.5	0.5	0.042	0.125	0.149	0.003	-0.006	-0.014
实施例 3-3	-	5	-	-	94.5	0.5	0.041	0.124	0.149	0.002	-0.008	-0.016
实施例 3-4	-	10	-	-	89.5	0.5	0.041	0.124	0.148	-0.004	-0.010	-0.017
实施例 3-5	-	20	-	-	79.5	0.5	0.039	0.123	0.146	-0.008	-0.016	-0.018
实施例 3-6	-	40	-	-	59.5	0.5	0.036	0.120	0.142	-0.012	-0.020	-0.022
实施例 3-7	-	60	-	-	39.5	0.5	0.033	0.118	0.137	-0.016	-0.024	-0.026
实施例 3-8	-	1	-	-	98.5	0.5	0.042	0.125	0.150	0.006	0.002	-0.004
比较例 3-1	-	-	-	-	99.5	0.5	0.042	0.125	0.150	0.012	0.007	0.003
比较例 3-2	1	-	-	-	98.5	0.5	0.042	0.125	0.150	0.010	0.006	0.022
比较例 3-3	1.5	-	-	-	98	0.5	0.042	0.125	0.150	0.006	0.002	-0.002
比较例 3-4	3	-	-	-	96.5	0.5	0.042	0.125	0.150	0.004	-0.004	-0.008
比较例 3-5	5	-	-	-	94.5	0.5	0.042	0.125	0.149	0.004	-0.004	-0.008
比较例 3-6	10	-	-	-	89.5	0.5	0.041	0.124	0.149	0.004	-0.004	-0.008
比较例 3-7	20	-	-	-	79.5	0.5	0.041	0.124	0.147	0.002	-0.008	-0.012
比较例 3-8	40	-	-	-	59.5	0.5	0.039	0.122	0.144	0.001	-0.010	-0.014
比较例 3-9	60	-	-	-	39.5	0.5	0.038	0.121	0.141	0.000	-0.012	-0.016
比较例 3-10	-	-	1	-	98.5	0.5	0.042	0.125	0.150	0.012	0.015	0.020
比较例 3-11	-	-	1.5	-	98	0.5	0.042	0.125	0.151	0.012	0.015	0.020
比较例 3-12	-	-	3	-	96.5	0.5	0.042	0.126	0.151	0.015	0.018	0.023
比较例 3-13	-	-	5	-	94.5	0.5	0.042	0.126	0.152	0.018	0.021	0.026
比较例 3-14	-	-	10	-	89.5	0.5	0.042	0.128	0.154	0.025	0.028	0.033
比较例 3-15	-	-	20	-	79.5	0.5	0.043	0.130	0.158	0.032	0.035	0.040
比较例 3-16	-	-	40	-	59.5	0.5	0.043	0.135	0.165	0.042	0.050	0.055
比较例 3-17	-	-	60	-	39.5	0.5	0.044	0.140	0.173	0.048	0.055	0.060

[0372] 在表 8 中,比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 1-1 ~ 1-8 与比较例 1-2 ~ 1-9。比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 2-1 ~ 2-8 与比较例

2-2 ~ 2-9。比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 3-1 ~ 3-8 与比较例 3-2 ~ 3-9。作为比较结果,可以发现,与包含 AgNiO_2 的样品比较,在包含 $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 的样品中,膨胀量在 30% 的放电深度处可以降低最大 12%、在 90% 的放电深度处可以降低最大 6%、而在 110% 的放电深度处可以降低 8.4%。

[0373] 根据实施例 1-1 ~ 1-8、实施例 2-1 ~ 2-8 以及实施例 3-1 ~ 3-8,可以发现,基于在各放电深度处放电前后总高度的变化量, $\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ 的添加可以使膨胀量在 30% 的放电深度处降低约最大 113%、在 90% 的放电深度处降低约最大 106%、而在 110% 的放电深度处降低约 120%。膨胀量降低的程度通过以下公式来计算: $100 - \{([\text{放电过程中总高度的变化} + \text{部分使用的电池的总高度的变化}] / \text{放电过程中总高度的变化}) \times 100\} (\%)$ 。

[0374] 这些效果在满足在日本工业标准 (JIS) C8515 中提出的“偏离最大尺寸的变形应该不超过 0.25mm”的要求方面是有利的。这些效果还有助于增加电池的内部体积和电池的容量。

[0375] 容量保持性的测量结果

[0376] 实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 的容量保持性的测量结果示于表 9 中。

[0377] 表 9

[0378]

	正极混合物组成(重量%)						容量, 0.9 V 截止	
	AgNiO_2	$\text{AgCo}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$	AgCuO_2	Ag_2O	MnO_2	PTFE	初始	在 60°C 下保存 100 天后
实施例 1-1	-	1.5	-	98	-	0.5	30.00	26.25
实施例 1-2	-	3	-	96.5	-	0.5	30.14	26.38
实施例 1-3	-	5	-	94.5	-	0.5	30.56	26.74
实施例 1-4	-	10	-	89.5	-	0.5	30.82	26.97
实施例 1-5	-	20	-	79.5	-	0.5	31.04	27.16
实施例 1-6	-	40	-	59.5	-	0.5	31.17	27.27
实施例 1-7	-	60	-	39.5	-	0.5	31.32	27.41
实施例 1-8	-	1	-	98.5	-	0.5	29.40	25.72
比较例 1-1	-	-	-	99.5	-	0.5	27.00	23.63
比较例 1-2	1	-	-	98.5	-	0.5	28.19	24.67
比较例 1-3	1.5	-	-	98	-	0.5	28.79	25.19
比较例 1-4	3	-	-	96.5	-	0.5	29.37	25.70
比较例 1-5	5	-	-	94.5	-	0.5	29.96	26.21
比较例 1-6	10	-	-	89.5	-	0.5	30.21	26.44
比较例 1-7	20	-	-	79.5	-	0.5	30.43	26.62
比较例 1-8	40	-	-	59.5	-	0.5	30.56	26.74
比较例 1-9	60	-	-	39.5	-	0.5	28.62	24.76
比较例 1-10	-	-	1	98.5	-	0.5	28.24	9.88
比较例 1-11	-	-	1.5	98	-	0.5	28.86	10.10
比较例 1-12	-	-	3	96.5	-	0.5	29.53	10.34
比较例 1-13	-	-	5	94.5	-	0.5	30.22	10.58
比较例 1-14	-	-	10	89.5	-	0.5	30.44	10.65
比较例 1-15	-	-	20	79.5	-	0.5	30.86	10.80
比较例 1-16	-	-	40	59.5	-	0.5	31.65	11.08
比较例 1-17	-	-	60	39.5	-	0.5	32.39	11.34

[0379] 表 9(续)

[0380]

	正极混合物组成(重量%)						容量, 0.9 V 截止	
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	初始	在 60°C 下保存 100 天后
实施例 2-1	-	1.5	-	68	30	0.5	26.73	22.72
实施例 2-2	-	3	-	66.5	30	0.5	26.86	22.83
实施例 2-3	-	5	-	64.5	30	0.5	27.24	23.15
实施例 2-4	-	10	-	59.5	30	0.5	27.48	23.36
实施例 2-5	-	20	-	49.5	30	0.5	17.69	23.54
实施例 2-6	-	40	-	29.5	30	0.5	27.84	23.67
实施例 2-7	-	60	-	9.5	30	0.5	28.98	23.79
实施例 2-8	-	1	-	68.5	30	0.5	26.20	22.27
比较例 2-1	-	-	-	69.5	30	0.5	24.06	20.45
比较例 2-2	1	-	-	68.5	30	0.5	25.12	21.35
比较例 2-3	1.5	-	-	68	30	0.5	25.65	21.81
比较例 2-4	3	-	-	66.5	30	0.5	26.18	22.25
比较例 2-5	5	-	-	64.5	30	0.5	26.70	22.70
比较例 2-6	10	-	-	59.5	30	0.5	26.94	22.90
比较例 2-7	20	-	-	49.5	30	0.5	27.15	23.08
比较例 2-8	40	-	-	29.5	30	0.5	27.30	23.20
比较例 2-9	60	-	-	9.5	30	0.5	25.60	21.12
比较例 2-10	-	-	1	68.5	30	0.5	25.17	6.29
比较例 2-11	-	-	1.5	68	30	0.5	25.72	6.43
比较例 2-12	-	-	3	66.5	30	0.5	26.32	6.58
比较例 2-13	-	-	5	64.5	30	0.5	26.94	6.74
比较例 2-14	-	-	10	59.5	30	0.5	27.15	6.79
比较例 2-15	-	-	20	49.5	30	0.5	27.56	6.89
比较例 2-16	-	-	40	29.5	30	0.5	28.34	7.08
比较例 2-17	-	-	60	9.5	30	0.5	29.07	7.27

[0381] 表 9(续)

[0382]

	正极混合物组成(wt%)						容量, 0.9 V 截止	
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	初始	在 60°C 下 保存 100 天 后
实施例 3-1	-	1.5	-	-	98	0.5	20.19	16.65
实施例 3-2	-	3	-	-	96.5	0.5	20.41	16.84
实施例 3-3	-	5	-	-	94.5	0.5	20.85	17.20
实施例 3-4	-	10	-	-	89.5	0.5	21.45	17.70
实施例 3-5	-	20	-	-	79.5	0.5	22.48	18.55
实施例 3-6	-	40	-	-	59.5	0.5	24.46	20.18
实施例 3-7	-	60	-	-	39.5	0.5	24.58	20.28
实施例 3-8	-	1	-	-	98.5	0.5	19.74	16.29
比较例 3-1	-	-	-	-	99.5	0.5	18.06	14.90
比较例 3-2	1	-	-	-	98.5	0.5	18.93	15.62
比较例 3-3	1.5	-	-	-	98	0.5	19.37	15.98
比较例 3-4	3	-	-	-	96.5	0.5	19.88	16.40
比较例 3-5	5	-	-	-	94.5	0.5	20.44	16.86
比较例 3-6	10	-	-	-	89.5	0.5	21.03	17.35
比较例 3-7	20	-	-	-	79.5	0.5	22.04	18.18
比较例 3-8	40	-	-	-	59.5	0.5	23.98	19.78
比较例 3-9	60	-	-	-	39.5	0.5	23.34	18.90
比较例 3-10	-	-	1	-	98.5	0.5	18.98	2.85
比较例 3-11	-	-	1.5	-	98	0.5	19.45	2.92
比较例 3-12	-	-	3	-	96.5	0.5	20.04	3.01
比较例 3-13	-	-	5	-	94.5	0.5	20.70	3.11
比较例 3-14	-	-	10	-	89.5	0.5	21.34	3.20
比较例 3-15	-	-	20	-	79.5	0.5	22.64	3.40
比较例 3-16	-	-	40	-	59.5	0.5	25.29	3.79
比较例 3-17	-	-	60	-	39.5	0.5	28.02	4.20

[0383] 在表 9 中, 比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 1-1 ~ 1-8 与比较例 1-2 ~ 1-9。比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 2-1 ~ 2-8 与比较例 2-2 ~ 2-9。比较其中使用相同的组成比率但不同组分的实施例 3-1 ~ 3-8 与比较例 3-2 ~ 3-9。作为比较结果, 可以发现, 与包含 AgNiO₂ 的样品比较, 包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的样品可以获得约 2% ~ 9% 的容量增加。

[0384] 可以证实, 在包含 AgNiO₂ 的样品中, 在按重量计 1% ~ 40% 的 AgNiO₂ 含量范围内, 容量随着 AgNiO₂ 的量而增加, 但在 AgNiO₂ 含量达到按重量计 60% 后容量降低。相反, 在包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的样品中, 随着 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 含量即使在按重量计 60% 的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 含量下容量也增加。

[0385] 关于保存后的容量, 证实了, 在包含 AgNiO₂ 的样品中, 在按重量计 1% ~ 40% 的 AgNiO₂ 含量范围内, 容量随着 AgNiO₂ 的量而增加, 但在 AgNiO₂ 含量达到按重量计 60% 后, 容量降低。相反, 在包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的样品中, 随着 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 含量即使在按重量计 60% 的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 含量下容量也增加。

[0386] 这可能是因为在包含 AgNiO₂ 的样品中, 通过 AgNiO₂ 的放电反应产生的 Ni(OH)₂ 以电阻成分存在, 并且导致活性物质的利用率在放电最后阶段降低, 而 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 几乎没有这样的作用, 并且抑制了容量降低。

[0387] 应该注意, 虽然包含 AgCuO₂ 的电池具有显著较大的初始容量, 但由于 AgCuO₂ 的低氢气吸收能力, 所以单元的内部压力增加。而且, 由于 MnO₂ 的体积随着放电增加, 因此隔膜

被更强烈地压靠垫圈。结果,隔膜遭受开裂,出现微小的内部短路,并且当保存时的容量显著降低。

[0388] 误用试验的结果

[0389] 实施例 1-1 ~ 3-8 以及比较例 1-1 ~ 3-17 的误用试验的结果示于表 10 中。

[0390] 表 10

[0391]

	正极混合物组成(重量%)						在闭合电路中的充电试验, 在 24 小时后	
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	3 个串联, 1 个反向	4 个串联, 1 个反向
实施例 1-1	-	1.5	-	98	-	0.5	无破裂	无破裂
实施例 1-2	-	3	-	96.5	-	0.5	无破裂	无破裂
实施例 1-3	-	5	-	94.5	-	0.5	无破裂	无破裂
实施例 1-4	-	10	-	89.5	-	0.5	无破裂	无破裂
实施例 1-5	-	20	-	79.5	-	0.5	无破裂	无破裂
实施例 1-6	-	40	-	59.5	-	0.5	无破裂	无破裂
实施例 1-7	-	60	-	39.5	-	0.5	无破裂	无破裂
实施例 1-8	-	1	-	98.5	-	0.5	无破裂	无破裂
比较例 1-1	-	-	-	99.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-2	1	-	-	98.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-3	1.5	-	-	98	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-4	3	-	-	96.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-5	5	-	-	94.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-6	10	-	-	89.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-7	20	-	-	79.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-8	40	-	-	59.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-9	60	-	-	39.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-10	-	-	1	98.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-11	-	-	1.5	98	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-12	-	-	3	96.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-13	-	-	5	94.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-14	-	-	10	89.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-15	-	-	20	79.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-16	-	-	40	59.5	-	0.5	破裂	破裂
比较例 1-17	-	-	60	39.5	-	0.5	破裂	破裂

[0392] 表 10(续)

[0393]

	正极混合物组成(重量%)						在闭合电路中的充电试验, 在 24 小时后	
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	3 个串联, 1 个反向	4 个串联, 1 个反向
实施例 2-1	-	1.5	-	68	30	0.5	无破裂	无破裂
实施例 2-2	-	3	-	66.5	30	0.5	无破裂	无破裂
实施例 2-3	-	5	-	64.5	30	0.5	无破裂	无破裂
实施例 2-4	-	10	-	59.5	30	0.5	无破裂	无破裂
实施例 2-5	-	20	-	49.5	30	0.5	无破裂	无破裂
实施例 2-6	-	40	-	29.5	30	0.5	无破裂	无破裂
实施例 2-7	-	60	-	9.5	30	0.5	无破裂	无破裂
实施例 2-8	-	1	-	68.5	30	0.5	无破裂	无破裂
比较例 2-1	-	-		69.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-2	1	-		68.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-3	1.5	-		68	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-4	3	-		66.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-5	5	-		64.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-6	10	-		59.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-7	20	-		49.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-8	40	-		29.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-9	60	-		9.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-10	-	-	1	68.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-11	-	-	1.5	68	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-12	-	-	3	66.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-13	-	-	5	64.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-14	-	-	10	59.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-15	-	-	20	49.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-16	-	-	40	29.5	30	0.5	破裂	破裂
比较例 2-17	-	-	60	9.5	30	0.5	破裂	破裂

[0394] 表 10(续)

[0395]

	正极混合物组成(重量%)						在闭合电路中的充电试验, 在 24 小时后	
	AgNiO ₂	AgCo _{0.10} Ni _{0.90} O ₂	AgCuO ₂	Ag ₂ O	MnO ₂	PTFE	3 个串联, 1 个反向	4 个串联, 1 个反向
实施例 3-1	-	1.5	-	-	98	0.5	无破裂	无破裂
实施例 3-2	-	3	-	-	96.5	0.5	无破裂	无破裂
实施例 3-3	-	5	-	-	94.5	0.5	无破裂	无破裂
实施例 3-4	-	10	-	-	89.5	0.5	无破裂	无破裂
实施例 3-5	-	20	-	-	79.5	0.5	无破裂	无破裂
实施例 3-6	-	40	-	-	59.5	0.5	无破裂	无破裂
实施例 3-7	-	60	-	-	39.5	0.5	无破裂	无破裂
实施例 3-8	-	1	-	-	98.5	0.5	无破裂	无破裂
比较例 3-1	-	-	-	-	99.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-2	1	-	-	-	98.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-3	1.5	-	-	-	98	0.5	破裂	破裂
比较例 3-4	3	-	-	-	96.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-5	5	-	-	-	94.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-6	10	-	-	-	89.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-7	20	-	-	-	79.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-8	40	-	-	-	59.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-9	60	-	-	-	39.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-10	-	-	1	-	98.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-11	-	-	1.5	-	98	0.5	破裂	破裂
比较例 3-12	-	-	3	-	96.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-13	-	-	5	-	94.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-14	-	-	10	-	89.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-15	-	-	20	-	79.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-16	-	-	40	-	59.5	0.5	破裂	破裂
比较例 3-17	-	-	60	-	39.5	0.5	破裂	破裂

[0396] 当 3 个以上电池串联连接并且其中一个反向连接时, 反向连接的电池变成充电的。虽然圆柱形电池设计成当内部压力过高时释放压力, 但纽扣型碱性电池没有设计成可用于充电, 并且已知, 在某些情况下, 当它们被充电时, 纽扣型碱性电池破裂。

[0397] 如表 10 所示, 包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的纽扣型碱性电池在误用试验中并没有破裂。这估计可能是因为有显著高氢气吸收能力的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 抑制了由产生的氢气引起的内部压力的增加。因此, 推测可以防止由于误用引起的对设备的损坏。

[0398] 评价

[0399] 根据上述测量结果可以发现, 使用包含氧化银 (Ag₂O) 和二氧化锰 (MnO₂) 中的至少一种以及 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的正极混合物的纽扣型碱性电池可以抑制电池尺寸的变化。因此, 可以避免内部短路以及对使用电池的设备的破坏。当相对于正极混合物包含按重量计 1.5% ~ 60% 的 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 时, 这样的效果是特别显著的。

[0400] 如所预期的, 包含 AgCo_{0.10}Ni_{0.90}O₂ 的样品抑制了电池内部压力的增加, 并且它们的耐泄漏性优于相当于目前可获得的产品的比较例。因此, 证实了, 在较高的电流、较高的电容量以及较长的寿命方面, 这些样品可以获得优于相当于目前可获得的产品的比较例的电池特性。

[0401] 试验例的物理性能的评价结果表明, 通过增加由式 (1) 表示的银 - 钴 - 镍复合氧

化物,即 $\text{Ag}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (其中, $x+y+z = 2$, $x \leq 1.10$ 和 $y \geq 0.01$) 中的 Co 含量可以进一步改善性能。

[0402] 应当理解,本发明的范围并不受上述实施方式和实施例的限制,并且在不背离本发明的范围的情况下,可以进行各种更改和变化。例如,虽然作为上面的一种实施方式描述了纽扣型碱性电池,但电池的类型并不限于此。例如,利用圆柱形碱性电池可以获得相同的优点。在实际应用中,在日本未审查专利申请公开号 2002-117859 描述的结构中优选玻璃纸膜或通过接枝聚合玻璃纸膜和聚乙烯而获得的层压膜用作隔膜。这防止了由 Ag (它是来源于银钴镍氧化物的反应产物) 在负极上的析出引起的电池内部短路而导致的容量降低。

[0403] 本领域的普通技术人员应当理解,根据设计要求和因素,可以进行各种变形、组合、子组合以及改变,只要它们在所附权利要求书的范围内或其等同范围内。

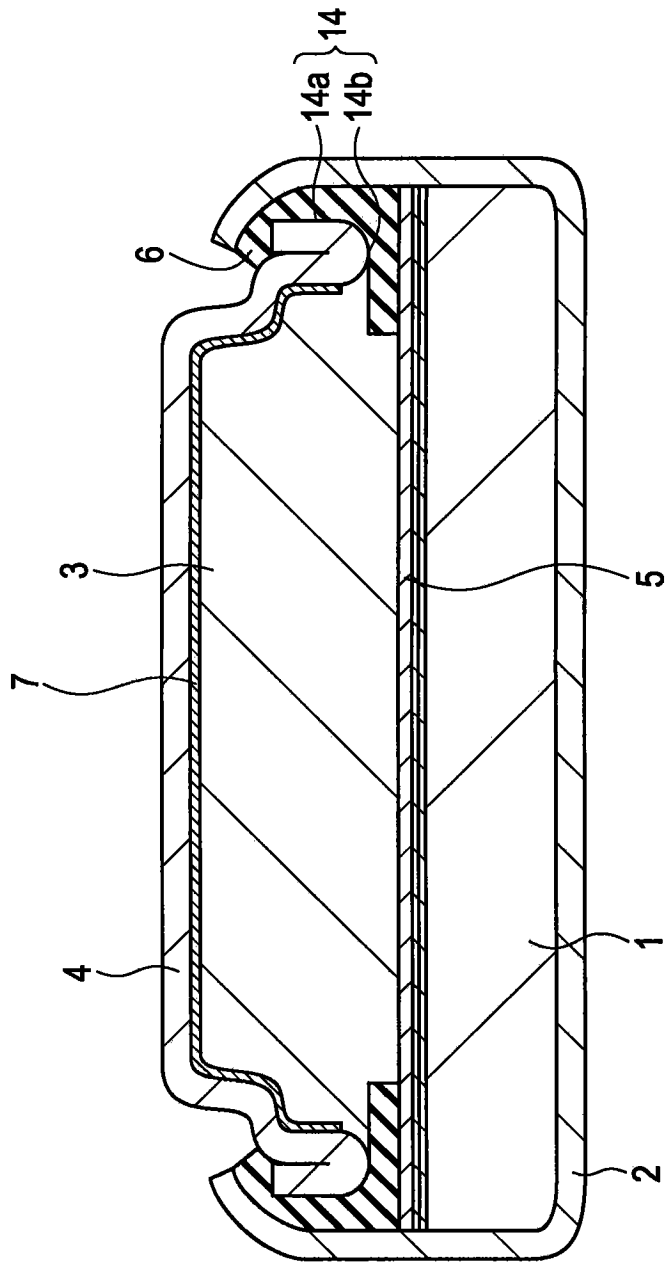


图 1

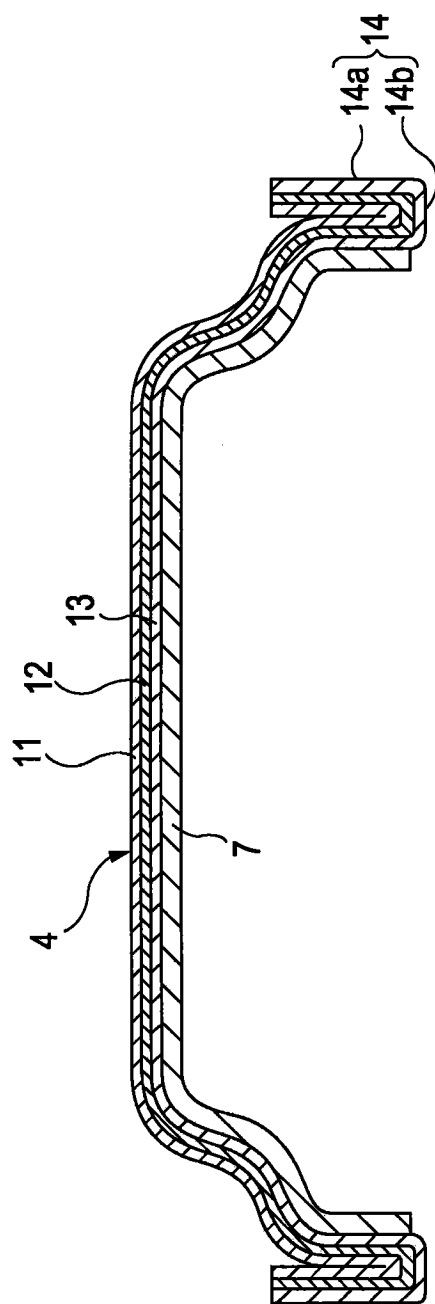


图 2

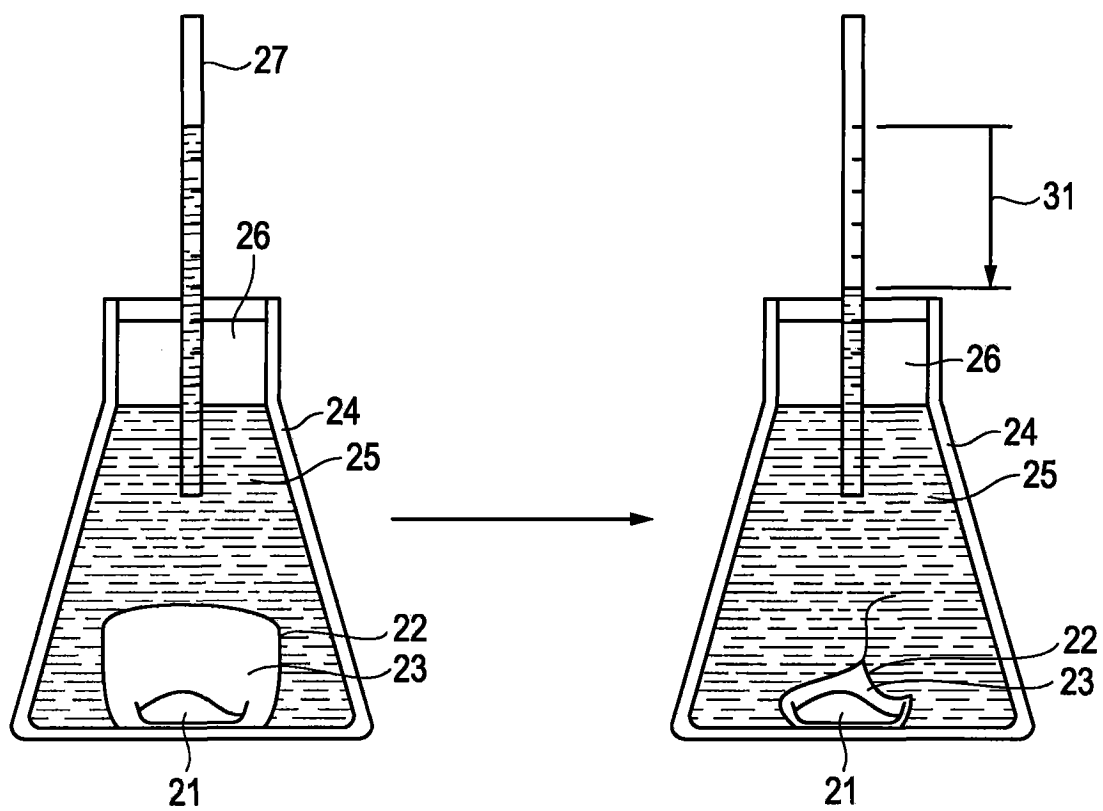


图 3A

图 3B