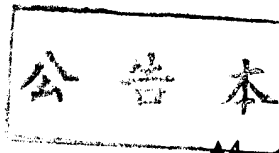


301070

A4
C4

301070

申請日期	85. 6. 7,
案 號	85106836
類 別	140121 9/26

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	鹼性蓄電池用非燒結式鎳電極所用之活性物質之製造方法
	英 文	METHOD FOR MAKING AN ACTIVE SUBSTANCE SUITABLE FOR NON-SINTERED NICKEL ELECTRODE FOR AN ALKALI BATTERY
二、發明 人	姓 名	1. 馬場良貴 2. 田所幹朗 3. 山脇章史
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國德島縣鳴門市撫養町527-1 2. 日本國德島縣板野郡松茂町笹木野字八上57 3. 日本國德島縣鳴門市大津町矢倉43-45
	姓 名 (名稱)	日商・三洋電機股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府守口市京阪本通二丁目5番5號
	代 表 人 姓 名	高野泰明

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日 本	1995 年 7 月 4 日	7-168563	
	1996 年 3 月 12 日	8-54809	

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(3)

發明之利用領域

本發明係有關鹼蓄電池用鎳電極活性物質之製造方法，尤指有關非燒結式鎳電極用之活性物質之製造方法。

相關先前技藝

鹼蓄電池用鎳電極，係充填有以氫氧化鎳為主成分之活性物質，除了長久以來被廣泛利用的燒結式之鎳電極之外，將活性物質粉末填充於發泡鎳等之基體內，使成糊狀並予保持成衝孔金屬(punching metal)等之非燒結式之鎳電極亦為眾所周知的。

此鎳電極係被使用作鎳-鎘二次電池或鎳-氫二次電池等之鹼蓄電池之正電極，而鹼蓄電池由於被使用於可攜帶式電子機器之電源等之用，故對電池之高容量化之要求較大。

關於電池之高容量化方面，非燒結式與燒結式相較在可提高活性物質之填充密度之點上較有利，但活性物質之利用率有較低的傾向，故當前有人嘗試提高活性物質之利用率，俾進一步高容量化。

至於使活性物質之利用率提高之技術，係於以氫氧化鎳為主成分之粒子上添加鈷或鈷化合物，使於粒子之表面上析出鈷化合物並予被覆，且以鈷化合物被覆粒子後，進一步以過氧化氫水氧化者為長久以來已知的。

如此填充有鈷或含鈷化合物之活性物質之鎳正極板，若予組合入鹼蓄電池內時，則鈷種一旦溶解於電解液中，會均勻的分散於氫氧化鎳之表面上，藉由其後之初次充電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

，以連接著活性物質-活性物質間，及活性物質-集電體間之形式析出。此析出物係形成氧基氫氧化鈷，藉由此氧基氫氧化鈷之導電性網路可提高活性物質-活性物質間及活性物質-集電體間之導電性，由而被視作可提高活性物質之利用率。

然而，即使將含有此種鈷種之鎳活性物質填充於活性物質以製作電池，於過放電時，鈷化合物會深入氫氧化鈷粒子之中而失去鈷化合物之效果，結果有利用率之提高未能持續的過放電特性之問題存在。

發明之概要

本發人等，於先前提出申請的日本特願平6-225104號說明書，已揭示將以鈷化合物被覆表面之氫氧化鎳粒子，進一步在共存有鹼之氧氣籠罩氣氛下予以熱處理（以下稱為鹼熱處理），於氫氧化鎳粒子之表面上形成價數較二價為大的高次鈷氧化物，由而可提高導電性增加之效果，同時對氫氧化鎳粒子之細孔之狀態給予變化，可提高過放電特性。

在此，鹼熱處理之具體方法，係表示將鹼水溶液浸漬著表面為鈷化合物被覆的粒子，其次於空氣中加熱此已浸漬的粒子之方法。

然而，此種處理方法之情形，於加熱步驟，由於複數的氫氧化鎳粒子會因鈷化合物而黏結並生成粒子塊，於所製得的活性物質上會有包含著粒子塊之問題存在。

將包含著粒子塊之活性物質在保持原狀下填充於發泡

五、發明說明(5)

鎳等之正極內係較困難的，因此，粉碎此物並予使用，惟粉碎時表面之鈷化合物會有部分剝落，而且會損及鹼熱處理之鈷化合物引起的高效率放電時之利用率提高之效果。

因此，本發明之目的，係於將鈷化合物分配於表面上之氫氧化鎳經予鹼熱處理，製作出鎳活性物質之製法，抑制由於粒子之黏結引起的粒子塊之發生，以使鹼蓄電池之活性物質利用率、高效率放電特性等之電池特性提高。

此目的乃由下述之方法達成，亦即：對於以氫氧化鎳為主成分之粒子之表面上分配有鈷化合物之粒狀物，具有混合鹼水溶液之鹼混合步驟及加熱混合有鹼水溶液之粒狀物之加熱步驟之鹼蓄電池用鎳電極活性物質之製造方法，其中，藉由加熱步驟，一面使混合有鹼水溶液之粒狀物流動或分散一面予以加熱，或於鹼混合步驟，一面於加熱空氣中使粒狀物流動或分散，一面使鹼水溶液噴霧而予達成。

如傳統製法，浸漬於鹼水溶液並予加熱之方法，於加熱時鈷化合物會部分溶解於附著有粒狀物之鹼水溶液內，隨著此物經予再析出，相鄰近的粒狀物會被黏結著，而如本發明之製法，若一面令混合有鹼水溶液之粒狀物流動一面予以加熱時，則於鈷化合物經予再析出時，可防止相鄰近的粒子被黏結，可抑制粒子塊之生成。此外，若一面於加熱空氣中使粒狀物流動或分散一面使鹼水溶液噴霧時，則附著於粒子上之鹼水溶液會立即乾燥，相鄰近的粒子物不致黏結。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

〔因此，若依本發明之製法，由於在填充於正極之際，可防止伴隨習知方法發生的粒子塊之粉碎而引起鈷化合物之脫落，與習知製法之活性物質相較，可提高活性物質利用率或高效率放電特性。〕

在此，為進一步抑制粒子塊之生成，製造出較佳的活性物質，可依下述之步驟製造。

〔於鹼混合步驟，將粒狀物保持於多孔性之保持體上，自保持體之下方一面使熱氣流通過一面使鹼水溶液噴霧，則可更提高抑制粒子塊生成之效果。因此，於保持體上一面予機械性攪拌粒狀物一面進行上述之步驟，可更有效的處理。〕

至於所用的粒狀物，鈷化合物對氫氧化鎳之含量，以換算成氫氧化鈷計為1重量%~14重量%，在活性物質利用率等方面有較佳的效果。

於鹼混合步驟，採用10重量%~40重量%之鹼水溶液並予進行，在活性物質利用率等方面有較佳的效果。

鹼熱處理之加熱溫度係以於40℃~150℃進行，在活性物質利用率等方面有較佳的效果。

圖面之簡單說明

由以下說明並配合敘述本發明之特定實施例之圖面可顯而得知本發明之此等及其他目的、優點及技術特徵。

圖1為實施例1之流動造粒裝置之概略圖。

圖2為實施例2之捏練器之概略圖。

圖3為實施例3之混合器之概略圖。

五、發明說明(7)

較佳實施例之說明

以下具體的說明本發明之活性物質之製造方法。

較佳實施例 1

以莫耳比計，調整硫酸鎳、硫酸鋅、硫酸鈷之混合水溶液成為鎳為1、鋅為0.02、鈷為0.02之比例，一面予攪拌此液，一面予慢慢滴下氫氧化鈉溶液，藉此使反應中pH安定在13~14間，以使氫氧化鎳之結晶析出。於已析出的氫氧化鎳之結晶內固溶有微量之鋅及鈷。

其次一面予攪拌此一氫氧化鎳之結晶已析出的水溶液，一面滴下比重1.30之硫酸鈷水溶液及25重量%之氫氧化鈉水溶液以保持pH於9~10，以氫氧化鎳之結晶為核，於其表面上生成已析出氫氧化鈷之粒狀物。

且，於氫氧化鎳之表面上析出的氫氧化鈷之量，亦即生成的粒狀物中之氫氧化鈷之含量，係藉由調整滴下的硫酸鈷水溶液之濃度，以及保持pH於9~10並予熟成的時間，可調整出指定的添加量。

分別稱取此粒狀物並予水洗、乾燥。因此如下述在熱氣流中一面攪拌此粒狀物，一面使鹼水溶液噴霧以進行鹼熱處理，並製造出活性物質。

圖1為本實施例所用的流動造粒裝置之概略圖。在此，流動造粒裝置1係採用細川米庫隆(Hosokawa micron)株式會製造的多功能型流動乾燥裝置Agromaster(Agromaster係商品名)。

此流動造粒裝置1，係由圖筒形狀之裝置上部1a及較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

此大口徑之圓筒形狀之裝置下部1b而成，裝置全體係藉由外裝板2予以包圍成空氣可於上下方向流通。

於裝置下部1b之中央部，設置有可攪拌粒狀物之攪拌葉片3，於其正下方安裝著防止粒狀物落下之篩網圓板4(2 μ m)。於裝置下部1b之下端側，設有可抽取自外部之熱風送風機(未圖示)被送入的熱風之熱風入口5，且於上端側設有為投入粒狀物於裝置內之投入口6。

於裝置上部1a，設置有將液體散布成經予攪拌的狀態之粒狀物之噴嘴7，於上部1a之上端，設置著藉由外部之吸氣裝置(未圖示)自裝置1排出空氣而設的空氣出口8。

此外，於外裝板2之外側上，設置著可唧送鹼水溶液入噴嘴7內之唧筒9。

以下說明採用此一流動造粒裝置1而進行的鹼熱處理之一例。

將表面上析出有氫氧化鈷之氫氧化鎳之粒狀物，自投入口6予以投入。經予投入的粒狀物，則被收容於裝置下部1b內的篩網圓板4上。

若自外部吹送熱風入熱風入口5內，同時自空氣出口8向外部進行吸氣，則如圖1中以虛線箭頭所示般，熱風通過篩網圓板4並上升。此時，篩網圓板4上之粒狀物，藉由上升的熱風予以加熱。

此外，進一步令攪拌葉片3旋轉，則篩網圓板4上之粒狀物可予攪拌。

在此狀態，篩網圓板4上之粒狀物，係在熱風中被攪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

拌著且形成於熱風中分散的狀態，部分粒狀物為熱風吹上，形成於裝置下部 1b 及裝置上部 1a 內擴散的狀態。

其次，今唧筒 9 動作，自噴嘴 7 噴霧出指定量之鹼水溶液。經予噴霧的鹼水溶液，係附著於為熱風所吹上的粒狀物或為攪拌葉片 3 所攪拌的粒狀物之表面上，滲透入粒子表面之氫氧化鈣內。因此，至噴霧鹼水溶液完畢為止，於粒狀物全體之表面上均勻的附著及滲透鹼水溶液，藉由此已附著的鹼水溶液與加熱空氣間之作用，可使粒子表面之氫氧化鈣高次化。

吸氣量及熱風之送風量，係予控制成使粒狀物被吹上且能適度的分散及擴散，熱風之溫度係予控制成能保持著正攪拌中之粒狀物周圍之氣流之溫度，亦即熱處理溫度保持在指定的熱處理溫度。

此外，鹼水溶液之噴霧量，係予設定成使鹼水溶液適度的附著於粒狀物之表面全體上，並予滲透。在此，對粒狀物 95 重量部，採用將氫氧化鈉 5 重量部溶解於適量的水內之氫氧化鈉水溶液。例如，25 重量 % 之氫氧化鈉水溶液之情形，則採用氫氧化鈉 5 重量部溶解於 15 重量部之水內之氫氧化鈉水溶液。

然後，經約 10 分鐘噴霧出此鹼水溶液，噴霧結束後，進一步藉由繼續在熱氣流中之攪拌以結束鹼熱處理。

其後，停止裝置後，自投入口 6 取出經予鹼熱處理之粒狀物，即製得的活性物質。

包含於製得的活性物質之鈣量，可依下述方法予以測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

定。

以酸性水溶解活性物質，利用ICP發光分析裝置以分析此溶液中之Ni及Co之比率。可發現活性物質係由氫氧化鎳及氫氧化鈷所形成者，以所測定的Ni及Co之比率為準，計算出氫氧化鈷對活性物質全體重量之重量%，以此值作為鈷量。

經予高次化的鈷氧化物之平均氧化數可依下述方法測定。

藉由鹼熱處理的高次化鈷氧化物，可得知係由二價及三價之鈷氧化物混合而成。在此，二價之鈷氧化物雖然溶解於硝酸，但利用三價之鈷氧化物難溶解於硝酸之性質。

首先，以硝酸溶液洗淨指定量之經鹼熱處理之粒狀物，將已溶出於此洗淨液中之鈷量利用ICP發光分析裝置予以測定，作為二價之含鈷量。其次，以塩酸溶液洗淨相同量之經鹼熱處理之粒狀物，將已溶出於此洗淨液之鈷量利用ICP發光分析裝置予以測定，作為總含鈷量。因此，總含鈷量及二價之含鈷量間之差，即為三價之含鈷量。

由如此求得的二價之含鈷量及三價之含鈷量，求出平均氧化數，

且，於較佳實施例，顯示出以攪拌葉片一面攪拌粒狀物一面進行鹼熱處理之方法，惟以相同裝置，粒狀物之量較少時，不用攪拌葉片而以熱氣流將粒狀物吹上以進行攪拌亦可實施。

較佳實施例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

與較佳實施例1同法，以氫氧化鋁之結晶為核，製作出於其表面上析出氫氧化鈣之粒狀物。因此，加熱已製作的粒狀物同時以捏練器攪拌並噴霧出鹼水溶液，進行鹼熱處理，製造出活性物質。

圖2為較佳實施例所用之捏練器10之概略圖。此捏練器10，係於容器本體11之中，二根葉片12藉由電動機13以相反方向旋轉，可將容器本體11中之粒狀物等予以混合。

於容器本體11之側壁上，安裝有供噴霧鹼水溶液而用之噴嘴14。於容器本體11之外面，安裝有加熱器15。容器本體11則安裝有開閉蓋16。此外，容器本體11係藉由捏練器支持體17，支持著可反轉。

以下揭示採用此捏練器10之鹼熱處理之一例。

首先，自容器本體10之開口11a，倒入粒狀物。此時，倒入量需作成使倒入的粒狀物之上面在噴嘴14之下方。

關閉開閉蓋16，令葉片12旋轉，同時以加熱器15加熱容器本體11，葉片12之旋轉，係予以調整成使粒狀物在容器本體11內適度分散。

容器本體11俟達成指定之熱處理溫度後，自噴嘴14噴霧出鹼水溶液，藉此，於加熱空氣中使粒狀物流動同時分散的狀態，使鹼水溶液噴霧於粒狀物上。且對噴霧量，與較佳實施例1同法設定。

因此，噴霧結束後，進一步藉由在熱空氣流中之繼續攪拌約15分鐘，以完成鹼熱處理。

其後，停止葉片12，開啟開閉蓋16，使容器本體反轉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

，取出粒狀物。

較佳實施例3

以與較佳實施例1相同之方法，以氫氧化鎳之結晶為核，製造出於其表面上析出氫氧化鈷之粒狀物。因此，流通熱風以混合器攪拌已製造的粒狀物，同時噴霧出鹼水溶液，進行鹼熱理，製作出活性物質。

圖3為本較佳實施例所用之混合器20之概略圖。在此，混合器20係採用細川米庫隆株式會社之Nautamixer(Nautamixer係商品名)混合機。

此混合機20係於圓錐狀之容器21之中，安裝著攪臂22，及隨著攪臂22之旋轉邊公轉而自轉之螺桿23，攪臂22及螺桿23係藉由電動機29而能旋轉驅動。於攪臂22之前端部，安裝有供噴霧鹼水溶液而用之噴嘴24。

於覆蓋容器21之上面開口之蓋25，設有吹送熱風入容器21內而設之送風口26，及為供給粒狀物而用之供給口27。此外，於容器21之下方，設有排出口28，可將容器21內之物連續排出。於容器21之外面安裝有加熱器(未圖示)。

且自蓋25之外部經由攪臂22內部可將鹼水溶液送入噴嘴24內。

以下揭示採用本混合器20之鹼熱處理之一例。

以加熱器加熱容器21，同時自送風口送入熱風，維持容器21之內部於指定的熱處理溫度。

令攪臂22及螺桿23旋轉，自噴嘴24一面噴霧出鹼水溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

液，一面自供給口 27 連續的倒入粒狀物，同時自排出口 28 連續的排出。

在容器 21 內，粒狀物於加熱空氣中係藉由螺桿 23 予以攪拌，部份則藉由螺桿 23 被分散於加熱空氣中，同時對該粒狀物噴霧。

在此，被滯留於容器 21 內之粒狀物之量，對容器 21 之容積調整成約 20 % 左右。每單位時間之粒狀物之供給量，係調整成為粒狀物之鹼熱處理結束且使粒狀物能滯留於容器 21 內所需時間（例如 20 分鐘），氫氧化鈉水溶液之噴霧量，係予調整成與較佳實施例 1 相同。

由而可對粒狀物連續進行鹼加熱處理。

較佳實施例 4

於本較佳實施例 4，係不藉由在加熱空氣中之噴霧進行氫氧化鈉水溶液對粒狀物之混合，而由浸漬方式進行混合，其後一面使於加熱空氣中流動一面進行鹼熱處理。

亦即，以與較佳實施例 1 同法，製造出表面上已析出氫氧化鈷之氫氧化鎳之粒狀物。

因此，採取已製造的粒狀物，經予水洗、乾燥、浸漬於氫氧化鈉水溶液後，於加熱器中一面攪拌一面予加熱 0.5 小時之間，進行鹼熱處理。

實施例 1

依較佳實施例 1 之方法，以倒入時之粒狀物之含水量為約 10 重量 %，採用於鹼熱處理之氫氧化鈉水溶液之濃度為 25 重量 %、熱處理溫度為 80℃、鈷量為 10 重量 % 之條件

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(14)

，製造出活性物質 A1(參考表 1)。

觀察如此製造的活性物質時，發現粒子之大小一致，幾乎未生成粒子塊。以 100 篩目 ($150\mu\text{m}$) 之篩網篩選此活性物質時則全部通過。

實例 2

依較佳實施例 2 之方法，以倒入時之粒狀物之含水量為約 10 重量%，粒狀物之倒入量對容器本體 11 之容積為約 40%，葉片 12 之旋轉速度為約 10rpm，採用於鹼熱處理之氫氧化鈉水溶液之濃度為 25 重量%，加熱溫度為 80°C ，鈷量為 10 重量% 之條件，製作出活性物質 A2。

觀察如此製作的活性物質時，發現粒子之大小一致，幾乎未生成粒子塊。以 100 篩目 ($150\mu\text{m}$) 之篩網篩選此活性物質時則全部通過。

實例 3

依較佳實施例 3 之方法，以倒入時之粒狀物之含水量為約 10 重量%、螺桿 23 之旋轉速度為約 20rpm，採用於鹼熱處理之氫氧化鈉水溶液之濃度為 25 重量%，加熱溫度為 80°C ，鈷量為 10 重量% 之條件，製造出活性物質 A3。

觀察如此製造的活性物質時，發現粒子之大小一致，幾乎未生成粒子塊。以 100 篩目 ($150\mu\text{m}$) 之篩網篩選此活性物質時，測定其殘量為 1% 以下。

實例 4

依較佳實施例 4 之方法，以採用於熱處理之氫氧化鈉水溶液之濃度為 25 重量%，加熱溫度為 80°C ，鈷量為 10 重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

量 % 之條件進行鹼熱處理。觀察如此處理的狀物時，發現混有多數粒子黏結成之粒子塊。以 100 篩目 ($150 \mu m$) 之篩網篩選此活性物質時，測定其殘量為 5 % 以下。

藉由將此粒狀物放入粉碎機內粉碎粒子塊，製造出活性物質 A4 使能填充於正極內。

經以 SEM 照相觀察活性物質 A4 時，可發現表面之鈷化合物層有部分剝落。

實例 5

依較佳實施例 5 之方法，以倒入時之粒狀物之含水量為約 10 重量 %、採用於鹼熱處理之氫氧化鈉水溶液之濃度為 25 重量 %，熱處理溫度為 $80^{\circ}C$ 之條件，使鈷量於 0.5 ~ 16 重量 % 之範圍變化，製造出活性物質 B0, B1, B2, B3, B4, B5, 及 B6, B7 (參考表 2)。

觀察如此製造的活性物質時，發現粒子之大小一致，幾乎未生成粒子塊。

實例 6

依較佳實施例 6 之方法，以倒入時之粒狀物之含水量為約 10 重量 %，熱處理溫度為 $80^{\circ}C$ ，鈷量為 10 重量 % 之條件，使採用於鹼熱處理之氫氧化鈉水溶液之濃度在 7 ~ 45 重量 % 之範圍內變化，製造出活性物質 C0, C1, C2, C3, C4, C5 (參考表 3)。

實例 7

依較佳實施例 1 之方法，以倒入時之粒狀物之含水量為約 10 重量 %、採用於鹼熱處理之氫氧化鈉水溶液之濃度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

為25重%、鈷量為10重量%之條件、使熱處理溫度在35~160℃之範圍內變化、製造出活性物質D0、D1、D2、D3、D4、D5、D6(參考表4)。

觀察如此製造的活性物質時、發現粒子之大小一致、幾乎未生成粒子塊。

經如此製造的實施例之活性物質A1~A4、B0~B7、C0~C5、D0~D6、任一者均以氫氧化鎳為核、具有較二價為大之價數之高次鈷氧化物為已存在於其表面上之粒子構造、藉由鹼熱處理、可被視作變化成氫氧化鎳之細孔之狀態或使過放電特性提高的狀態。

比較例

以與較佳實施例1相同之方法、製造出表面上已析出氫氧化鈷之氫氧化鎳之粒狀物。

採取已製作的粒狀物、經予水洗、乾燥、浸漬於25%之氫氧化鈉水溶液後、均勻的展開濾紙上、經於80℃加熱0.5小時、進行鹼熱處理。

觀察如此製造的活性物質時、發現混有多數粒子塊、以100篩目(150 μ m)之篩網選此活性物質時、測定其殘量為約50%。

因此、藉由將此粒狀物放入粉碎機內粉碎、製造出活性物質Y。活性物質Y之鈷量為10重量%。

經以SEM照相觀察活性物質Y時、可發現表面之鈷化合物層有部分剝落。

實驗部分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

至於上述實施例及比較例之各活性物質，以較佳實施例1表示的方法測定平均氧化數時，任一者均可得約略相等之值(約2.9)。且即使對氫氧化鈷結晶標準品，以相同測定方法測定平均氧化數時，亦為2.0。且依電氣化學技巧確認時，亦可得相同的結果。

由而，任一種活性物質依鹼熱處理，亦可判斷得粒子表面之大部分氫氧化鈷係經予高次化成三價之鈷氧化物。

採用上述實施例及比較例之活性物質，進行以下的單極試驗及電池性能試驗。

*單極試驗

(1)極板利用率之測定

混合各活性物質100重量部、與含0.2重量%之羥丙基纖維素水溶液50重量部、作出活性物質淤漿液。

將此活性物質淤漿液填充於多孔度95%，厚度1.6mm之發泡鎳內並予乾燥後，輾壓成厚度0.60mm，製作試驗用之鎳電極。在此，活性物質之填充量，係由包含於活性物質之氫氧化鎳之理論容量算出，並設定電極之理論容量成1200mAh。

因此，對各試驗用之鎳電極而言，以對極作為鎳板，採用約25重量%之KOH水溶液，製作出開放系之簡易電極，以120mA充電24小時。其次，以400mA對前述鎳板放電至使放電終止電壓為-0.8V為止，測定其放電容量。因此，依下式算出極板利用率。

極板利用率 = 放電容量測定值 / 極板之理論容量

五、發明說明 (18)

*電池性能試驗

採用各活性物質製作出試驗用之電池，進行電池性能試驗。

正極係以與上述之極板利用率之製法相同的製法，製作出公稱容量 (nominal capacity) 1200mAh 之正極。惟，填充至正極之活性物質之重量，係共同的且可視作活性物質僅由氫氧化鎳而成者，並由公稱容量算出。

此外，負極係依下述方法製作。

將稀土金屬合金 (mischmetal, Mm)，鎳、鈷、鋁、錳以 1.0 : 3.6 : 0.6 : 0.2 : 0.6 之比率混合，於氫氣籠罩之高頻率感應爐內對此混合物熔成合金熔湯。因此，冷卻此合金熔湯，製造出以組成式 $Mm_{1.0} Ni_{3.6} Co_{0.6} Al_{0.2} Mn_{0.6}$ 表示的鑄錠。粉碎此鑄錠，製作求平均粒徑約 100 μm 之吸附氫氣合金。

於此吸附氫氣合金內加入聚氧化伸乙基等之黏結劑及適量之水並予混合製出吸附氫氣合金糊狀物，塗布於衝孔金屬之兩面上，經乾燥後，藉由壓延形成厚度 0.4mm，以製作負極。

進一步，採用如此製作的各正極及共同的負極，藉由分隔板積層正極及負極，製作出捲成旋渦狀之電極群、收容於圓筒狀之外裝罐內，令此浸漬於鹼電解液，製作圓筒形之密閉式鎳-氫蓄電池 (AA 尺度)。且，至於鹼電解液，係採用 7~8.5N 之 KOH 水溶液，而分隔板則採用尼龍製不織布。電池之理論容量，係依正極而規定，負極之容量則設

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

定成較其大約 1.5 倍左右。

(1) 每單位活性物質之容量測定

對各試驗用之電池，以 120mA 充電 16 小時。其次以 240mA 放電至放電終止電壓成 1.0V 為止，測定其放電容量。因此，依下式算出每單位活性物質之容量。

每單位活性物質之容量 = 放電容量測定值 / 活性物質重量

(且，活性物質重量係指含有鈷化合物等之全部活性物質之重量)

(2) 高效率放電特性

(a) 2C 放電

對各試驗用之電池，以 120mA 充電 16 小時。其次，以 2400mA 放電至放電終止電壓成 1.0V 為止，測定其放電容量。

(b) 4c 放電

對各試驗用之電池，以 120mA 充電 16 小時。其次，以 4800mA 放電至放電終止電壓成 1.0V 為止，測定其放電容量。

試驗結果及探討

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

表 1

活性 物質 之符 號	Co量 (wt%)	NaOH 水溶液濃度 (wt%)	熱處理溫度 (℃)	單位物質 容量	高率放電 特性	
					2C	4C
A1	10	25	80	105	221	449
A2	10	25	80	105	181	401
A3	10	25	80	104	175	392
A4	10	25	80	103	115	130
Y	10	25	80	100	110	100

表 1 內，對實例之活性物質 A1、A2、A3、A4 與比較例之活性物質 Y 而言，顯示出電池性能試驗之 (1) 每單位活性物質之容量及 (2) 高效率放電特性之結果，且，表 1 之數值，係以活性物質 Y 之值為基準值 100，以對此值之比率表示。

由表 1 之結果，實例之活性物質 A1、A2、A3、A4 與比較例之活性物質 Y 相比，每單位活性物質之容量及高效率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

放電特性顯示出較高的值，可知於加熱空氣中熱處理已混合鹼水溶液之粒子時，一面予攪拌，亦即一面令粒子活動一面予以處理係較宜的。

此外，活性物質 A1、A2、A3 與活性物質 A4 及活性物質 Y 相比，亦可得每單位活性物質之容量之高效率放電特性較高之值。

此為活性物質 A1、A2、A3，係於各粒子以高次之鈷氧化物被覆氫氧化鎳結晶核之表面全體，且粒子塊幾乎不予粉碎而被填充於正極、被使用於電極之正極時，對高次之鈷氧化物引起的導電性網路之形成係良好的，而活性物質 A4、Y，則因需予粉碎，由於被覆於氫氧化鎳結晶核之表面之高次之鈷氧化物會脫落，而被使用於電池之正極時，導電性網路之作用被視作僅由於該部分而降低所致。

相互比較活性物質 A1、A2、A3 之情形，每單位活性物質之容量幾乎無差異，惟對高效率放電特性而言，以活性物質 A1 為最高，其次依活性物質 A2，活性物質 A3 之順序。

此為於噴霧出鹼水溶液時之粒狀物之分散及擴散至加熱空氣中，被視作以較佳實施例 1 之情形為最佳，其次依較佳實施例 2，較佳實施例 3 之順序。

此外，若比較活性物質 A4 及活性物質 Y 時，活性物質 A4 較活性物質 Y 有較高的每單位活性物質之容量及高效率放電特性。

此為在將粒狀物浸漬於氫氧化鈉水溶液之點雖然相同，但如活性物質 A4 般若一面於加熱空氣中攪拌一面予處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

時，如活性物質 Y，較於加熱空氣中不予攪拌而處理亦較少發生粒子塊，故可視作伴隨著粉碎之高次銻氧化物較少剝落所致。

表 2

活性物質之符號	Co量 (wt%)	NaOH液濃度 (wt%)	熱處理溫度 (℃)	活性物質 利用率
B0	0.5	25	80	90
B1	1	25	80	98
B2	4	25	80	99
B3	7	25	80	100
B4	10	25	80	100
B5	12.5	25	80	98
B6	14	25	80	97
B7	16	25	80	90

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

於表 2 內，對實例之活性物質 B0、B1、B2、B3、B4、B5、B6、B7 而言，顯示出單極試驗之 (1) 極板利用率之結果。且表 2 之極板利用率之數值，係以與活性物質 A1 相同物質之活性物質 B4 之值為基準值 100，以對此值之比率表示。

活性物質 B1、B2、B3、B4、B5、B6 之極板利用率，係形成較活性物質 B0、B7 之極板利用率為高的值。由而，作為活性物質之鈷量，可知以在 1~14 重量 % 之範圍為較良好的，此為對鈷量未滿 1 重量 % 之情形，未能確保足夠的導電性網路一事係與極板利用率之降低有關的，對超過 14 重量 % 之情形，氫氧化鎳於活性物質中之量之比率降低，而被視作影響極板利用率之降低所致。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

表 3

活 性 物 質 之 符 號	Co量 (wt%)	NaOH液濃 度 (wt%)	熱 處 理 溫 度 (℃)	活 性 物 質 利 用 率
C0	10	7	80	85
C1	10	10	80	97
C2	10	25	80	100
C3	10	35	80	106
C4	10	40	80	98
C5	10	45	80	85

於表3內，對實例6之活性物質C0、C1、C2、C3、C4、C5而言，顯示出單極試驗之(1)極板利用率之結果。

且，表3之極板利用率之數值，係以與活性物質A1相同物質之活性物質C2之值為基準值100，以對比值之比率表示。

活性物質C1、C2、C3、C4之極板利用率，係形成較活性物質C0、C5之極板利用率為高的值。由而，作為噴霧之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(25)

氫氧化鈉之濃度，可知以在10重量%~40重量%之範圍為較適當的。此為對未滿10重量%之情形時，由於鹼水溶液使氫氧化鈷溶解之力較弱，故生成高次之鈷氧化物之作用較弱，對超過重量%之情形，由於鹼水溶液之黏度較高，對活性物質之滲透性較弱，被視作生成高次之鈷氧化物之作用較弱所致。

表 4

活性物質之符號	Co量 (wt%)	NaOH液濃度 (wt%)	熱處理溫度 (℃)	活性物質 利用率
D0	10	25	35	83
D1	10	25	40	95
D2	10	25	70	100
D3	10	25	80	99
D4	10	25	120	99
D5	10	25	150	93
D6	10	25	160	71

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

於表4內，對實例7之活性物質D0、D1、D2、D3、D5、D6而言，顯示出單極試驗之(1)極板利用率之結果。且，表4之極板利用率之數值，係以與活性物質A1相同物質之活性物質D3之值為基準值100，以對此值之比率表示。

活性物質D1、D2、D3、D4、D5之極板利用率，係形成較活性物質D0、D6之極板利用率為高的數值。由而，作為熱處理溫度，可知以在 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之範圍內為較適當的。此為對未滿 40°C 之情形，由於鹼水溶液使氫氧化鋁溶解之力較弱，故生成高次之鋁氧化物之作用較弱，對超過 150°C 之情形，被視作氫氧化鋁本身之構造變化使活性物值劣化所致。

且，於上述實驗，顯示出將活性物質填充於發泡鋁內進行試驗之例子，惟對以活性物質製造糊式電極並予試驗之情形，可視作亦可得相同結果。

其他事項

且，於上述較佳實例1~3，於將鹼水溶液噴霧完畢後，為使成鹼熱處理進一步進行熱處理，而於本發明並不需要此項操作。

此外，本發明之製造方法，並不限於上述較佳實施例，邊令混合有鹼水溶液之粒狀物流動或分散，邊予進行鹼熱處理即可。例如，一面於旋轉鼓筒攪拌粒狀物，一面於該處通入熱氣流，藉由噴霧鹼水溶液亦可實施。

此外，於上述較佳實施例，顯示出採用於固溶著微量之鋅及鋁之氫氧化鋁之結晶之表面上析出有氫氧化鋁之粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

狀物，進行鹼熱處理之例，惟對於氫氧化鎳之結晶內含有鎘等之情形亦可同樣實施。此外，一般而言，若為以氫氧化鎳為主成分之粒子之表面上分配有鈷化合物之粒狀物時，可用同法實施。

此外，於上述較佳實施例，作為採用於鹼熱處理之鹼水溶液，顯示出採用氫氧化鈉水溶液之例子，惟採用氫氧化鉀水溶液等，或採用於氫氧化鈉水溶液或氫氧化鉀水溶液內添加有少量氫氧化鋰者，亦可實施。

✓ 發明之功效

如上所述，若依本發明之活性物之製造方法，以鹼熱處理分配有鈷化合物之氫氧化鎳之際，因可防止粒子由於黏結而發生粒子塊，故可抑制伴隨著粒子塊之粉碎引起的鈷化合物之剝離。

因此，與以習知之鹼熱處理法製造的活性物質相比，可提高鹼蓄電池之活性物質利用率及高效率放電特性等之電池特性。

且，本發明之製法，亦可連續的進行鹼熱處理。

如此本發明對鹼蓄電池之高容量化而言係一產業上利用價值之技術。

雖然本發明係以上述實施例配合圖式予以完全說明，然而對熟習此項技藝人士而言若干不同變化及修飾係顯示可知的。因此，除非該等變化及修飾係在本發明之範疇之外，否則該等可被視作包含於本發明之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 鹼性蓄電池用非燒結式鎳電極所用之
活性物質之製造方法

本發明之目的在將表面上分配有鈷化合物之氫氧化鎳，予以鹼熱處理以製作鎳活性物質之際，抑制粒子之黏結引起的粒子塊之發生，以提高鹼蓄電池之活性物質利用率、高效率放電特性等之電池特性。

因此，本發明之鎳活性物質之製造方法，〔係將表面上析出有氫氧化鈷之氫氧化鎳之粒狀物，收容於流動造粒裝置1之篩孔圓板4上。自外部吹送熱風入熱風入口5，同時自空氣出口8於外部處進行吸氣，以熱風加熱粒狀物，同時以攪拌葉片3攪拌，用熱風使粒狀物分散。在此狀態下，使唧筒9動作，並自噴嘴7噴霧出鹼水溶液。噴霧後，藉由繼續在熱氣流中之攪拌使鹼熱處理完成〕。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種鹼蓄電池用鎳電極活性物質之製造方法，包括：
具有對於以氫氧化鎳為主成分之粒子之表面上分配有
鈷化合物而成之粒狀物、混合鹼水溶液之鹼混合步驟，
及在氧氣存在下加熱混合有鹼水溶液之粒狀物之加熱
步驟；於前述加熱步驟，係一面令混合有鹼水溶液之
粒狀物流動或分散，一面予以加熱。
2. 如申請專利範圍1項之製造方法，其中前述鹼混合步
驟係一面於加熱空氣中使前述粒狀物分散一面予以噴
霧鹼水溶液。
3. 如申請專利範圍第2項之製造方法，其中前述鹼混合
步驟係將前述粒狀物保持於多孔性保持體上，自前述
保持體之下方一面令熱氣流通過一面予以噴霧。
4. 如申請專利範圍第3項之製造方法，其中前述鹼混合
步驟係一面於前述保持體上機械的攪拌前述粒狀物一
面予以噴霧。
5. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中前述粒狀物
之鈷化合物對氫氧化鎳之含量換算成氫氧化鈷為1重量
% ~ 14重量%。
6. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中於前述鹼混
合步驟混合之鹼水溶液之濃度為10重量% ~ 40重量%。
。
7. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中於前述鹼熱
處理步驟之加熱溫度為40℃ ~ 150℃。
8. 一種鹼蓄電池用鎳電極活性物質之製造方法，包括：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

具有對於以氫氧化鎳為主成分之粒子之表面上分配有鈷化合物而成之粒狀物，混合鹼水溶液之鹼混合步驟，及在氧氣存在下加熱混合有鹼水溶液之粒狀物之加熱步驟；於前述鹼混合步驟，係一面於加熱空氣中使前述粒狀物流動或分散，一面予以噴霧水溶液。

9. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中前述鹼混合步驟係將前述粒狀物保持於多孔性保持體上，自前述保持體之下方一面令熱氣流通過一面予以噴霧。
10. 如申請專利範圍第9項之製造方法，其中前述鹼混合步驟係一面於前述保持體上機械的攪拌前述粒狀物一面予以噴霧。
11. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中前述粒狀物之鈷化合物對氫氧化鎳之含量換算成氫氧化鈷為1重量% ~ 14重量%。
12. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中於前述鹼混合步驟混合之鹼水溶液之濃度為10重量% ~ 40重量%。
13. 如申請專利範圍第8項之製造方法，其中於前述鹼熱處理步驟之加熱溫度為40℃ ~ 150℃。

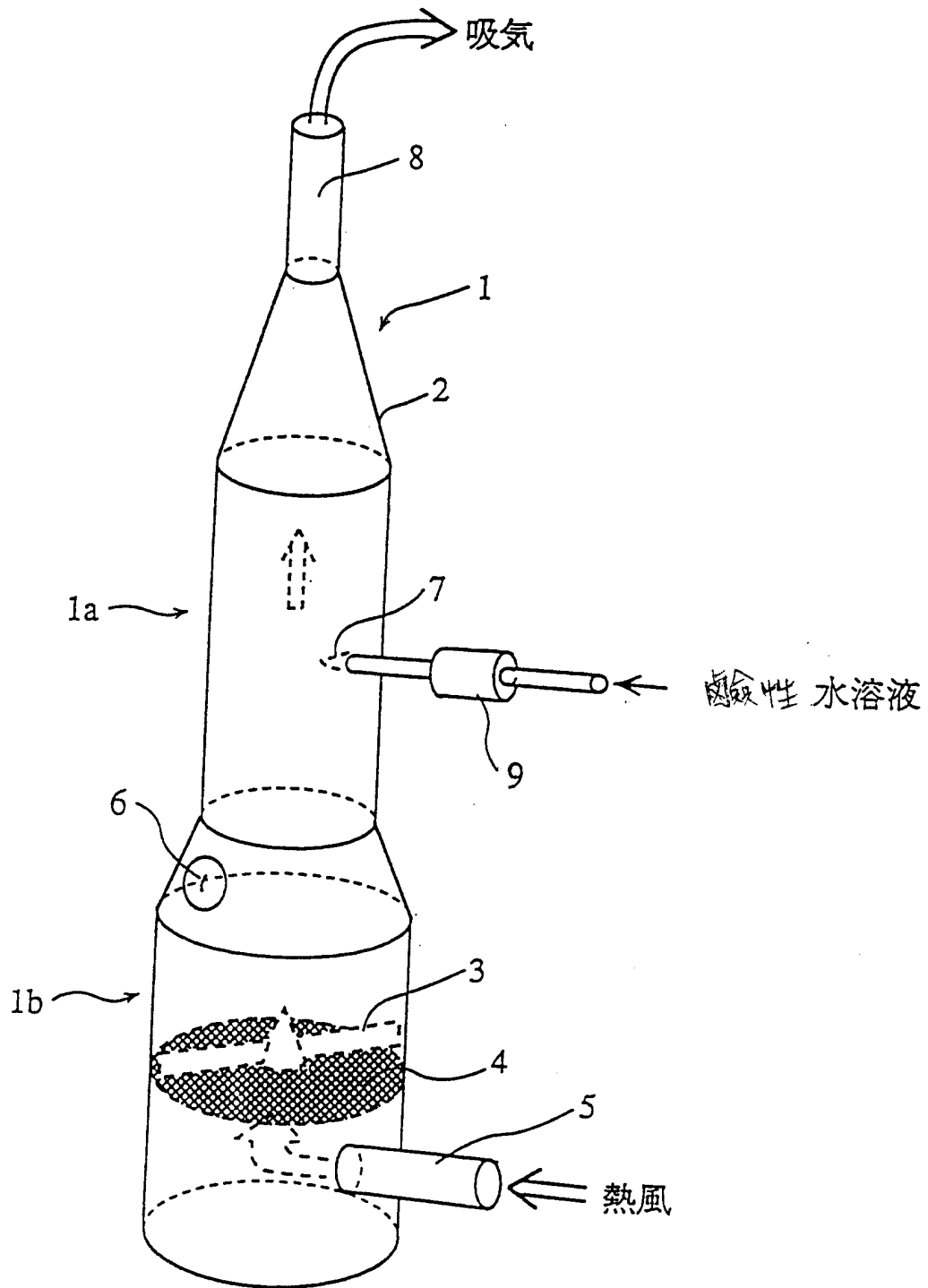
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

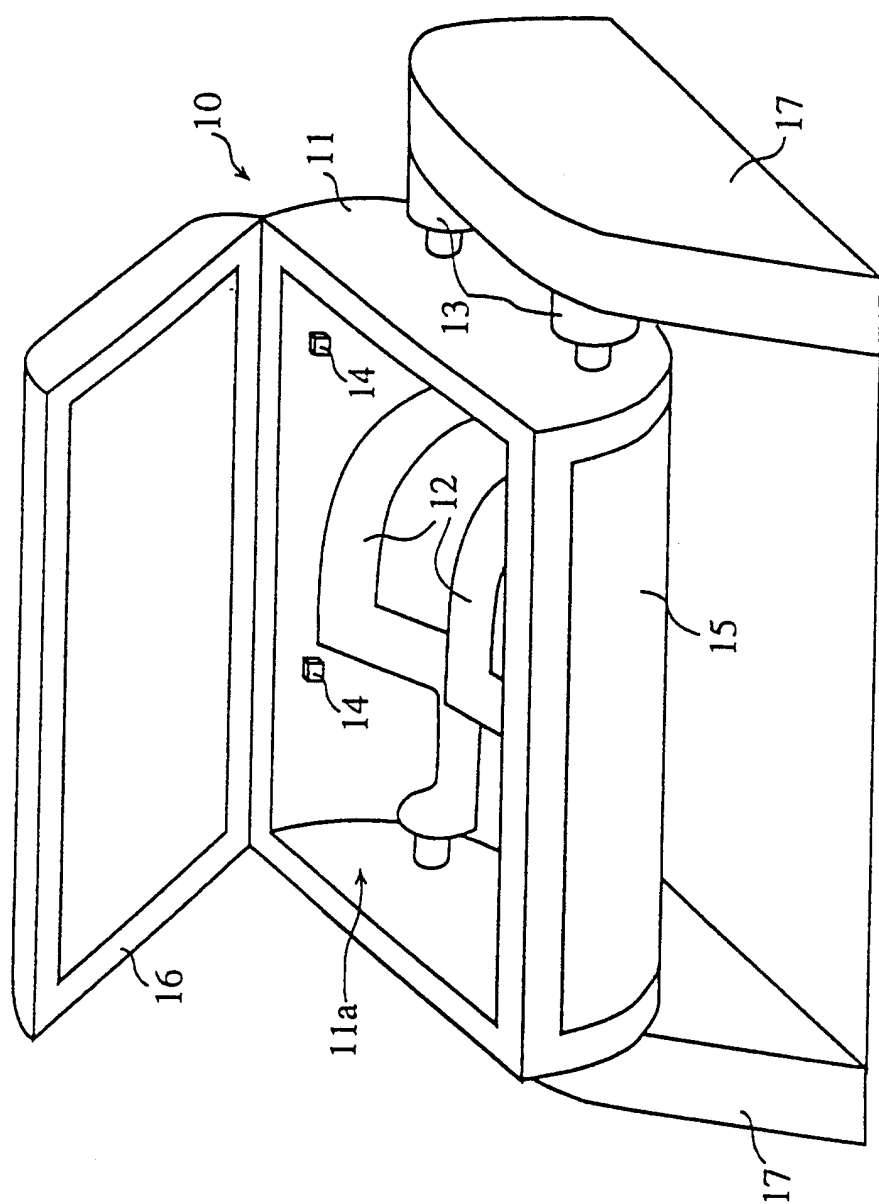
線

85106836



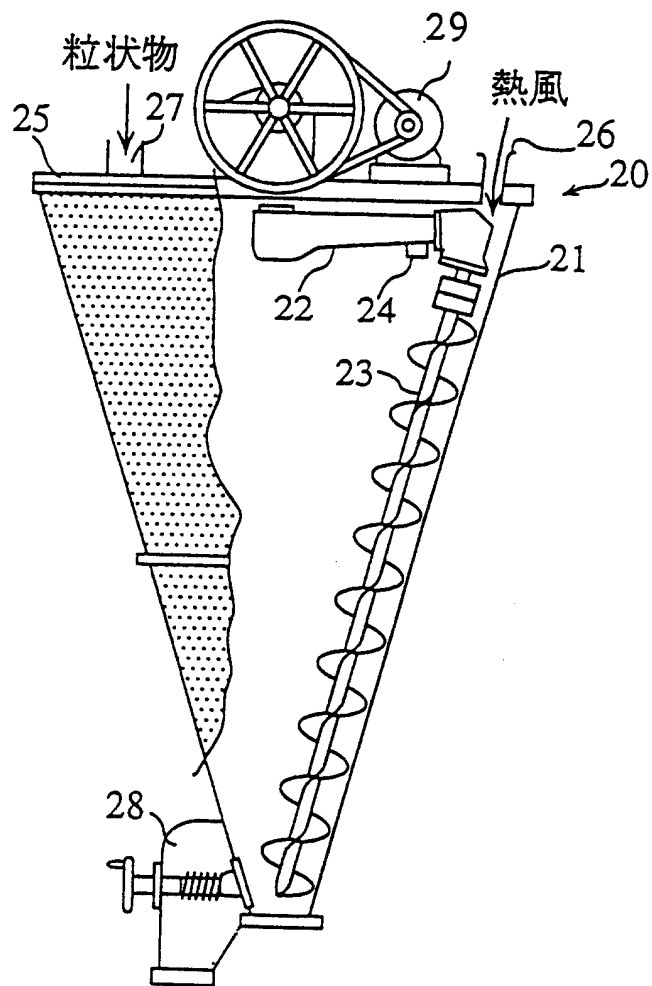
第 1 圖

301070



第 2 圖

301070



第 3 圖