

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03820588.2

H01M 6/04

H01M 4/32

H01M 4/42

H01M 4/52

H01M 4/62

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1679190A

[22] 申请日 2003.8.6 [21] 申请号 03820588.2

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 28 [33] US [31] 10/228,957

[86] 国际申请 PCT/US2003/024491 2003.8.6

[87] 国际公布 WO2004/021484 英 2004.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.28

[71] 申请人 吉莱特公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 P·A·克里斯琴 G·辛特拉

R·E·德科特

[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

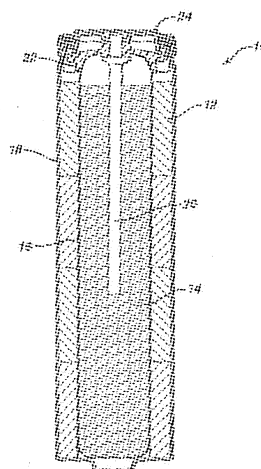
代理人 蔡胜有

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 包括羟基氧化镍阴极和锌阳极的碱性电池

[57] 摘要

一种碱性电池，其包括含有羟基氧化镍的阴极和含有锌或锌合金颗粒的阳极。



ISSN 1008-4274

- 1、一种碱性电池，包括：
包含阴极活性物质的阴极，阴极活性物质含有羟基氧化镍；
包含锌或锌合金颗粒的阳极，至少 5 wt%的颗粒为-200 网目或更小；
阳极和阴极之间的隔板；以及
与阳极和阴极接触的碱性电解质。
- 2、根据权利要求 1 的电池，其中阳极包含至少 10 wt%大小为-200 网目或更小的颗粒。
- 3、根据权利要求 1 的电池，其中阳极包含至少 15 wt%大小为-200 网目或更小的颗粒。
- 4、根据权利要求 1 的电池，其中阳极包含 35 到 75 wt%大小为-200 网目或更小的颗粒。
- 5、根据权利要求 1 的电池，其中阳极包括含选自镉、铋、锡或铝的至少一种金属的锌合金颗粒。
- 6、根据权利要求 1 的电池，其中羟基氧化镍为 β -羟基氧化镍、涂覆了羟基氧化钴的 β -羟基氧化镍、 γ -羟基氧化镍或涂覆了羟基氧化钴的 γ -羟基氧化镍。
- 7、根据权利要求 1 的电池，其中羟基氧化镍包含外表面近似为球体、似球体或椭球体的颗粒。
- 8、根据权利要求 7 的电池，其中羟基氧化镍颗粒的平均粒径在 10 到 25 微米的范围内。
- 9、根据权利要求 7 的电池，其中羟基氧化镍颗粒的平均粒径在 15 到 20 微米的范围内。
- 10、根据权利要求 1 的电池，其中阴极包含羟基氧化镍和 γ -二氧化锰的混合物。
- 11、根据权利要求 1 的电池，其中阴极含有碳颗粒。
- 12、根据权利要求 11 的电池，其中阴极含有 3 wt%到 12 wt%的碳颗粒。

13、根据权利要求 11 的电池，其中阴极含有 6 wt%到 10 wt%的碳颗粒。

14、根据权利要求 11 的电池，其中碳颗粒包括膨胀石墨、天然石墨或其混合物。

15、根据权利要求 11 的电池，其中碳颗粒包含粒径在 2 到 50 微米范围内的天然石墨颗粒。

16、根据权利要求 11 的电池，其中碳颗粒包含粒径在 0.5 到 30 微米范围内的膨胀石墨颗粒。

17、根据权利要求 11 的电池，其中碳颗粒包含 10%到 90%重量的天然石墨。

18、根据权利要求 11 的电池，其中碳颗粒包含 10%到 90%重量的膨胀石墨。

19、根据权利要求 11 的电池，其中阳极包含至少 15 wt%大小为-200 网目或更小的颗粒。

20、根据权利要求 11 的电池，其中阳极包含至少 30 wt%大小为-200 网目或更小的颗粒。

21、根据权利要求 11 的电池，其中阳极包含 35 到 75 wt%大小为-200 网目或更小的颗粒。

22、根据权利要求 1 的电池，其中至少 10 wt%的颗粒大小为-325 网目或更小。

23、根据权利要求 1 的电池，其中至少 45 wt%的颗粒大小为-325 网目或更小。

24、根据权利要求 1 的电池，其中至少 80 wt%的颗粒大小为-325 网目或更小。

25、根据权利要求 1 的电池，其中至少 25 wt%的颗粒大小为 20 到 200 网目。

26、根据权利要求 1 的电池，其中至少 50 wt%的颗粒大小在 20 到 200 网目。

27、根据权利要求 1 的电池，其中颗粒一般为针状，其沿长轴的长

度是其沿短轴长度的至少两倍。

28、根据权利要求1的电池，其中颗粒通常为片状，每个片的厚度一般不大于颗粒最大线性尺寸的百分之20。

29、一种碱性电池，包括：

包含石墨和阴极活性物质的阴极，该阴极活性物质含有羟基氧化镍；

包含多种形态分布的锌或锌合金颗粒的阳极；

阳极和阴极之间的隔板；以及

与阳极和阴极接触的碱性电解质。

30、根据权利要求29的电池，其中阳极包含至少10 wt%大小为-200网目或更小的颗粒。

31、根据权利要求29的电池，其中阳极包含至少80 wt%大小为-200网目或更小的颗粒。

32、根据权利要求29的电池，其中阳极含有35到75 wt%大小为-200网目或更小的颗粒。

33、根据权利要求29的电池，其中阴极包含3 wt%到12 wt%的石墨。

34、根据权利要求29的电池，其中阴极包含6 wt%到10 wt%的石墨。

35、根据权利要求33的电池，其中石墨包含10到90%重量的天然石墨。

36、根据权利要求33的电池，其中石墨包含10到90%重量的膨胀石墨。

37、根据权利要求29的电池，其中至少10 wt%的颗粒大小为-325网目或更小。

38、根据权利要求29的电池，其中至少45 wt%的颗粒大小为-325网目或更小。

39、根据权利要求29的电池，其中至少80wt%的颗粒大小为-325网目或更小。

40、根据权利要求 29 的电池，其中至少 25 wt%的颗粒大小在 20 到 200 网目之间。

41、根据权利要求 29 的电池，其中至少 50 wt%的颗粒大小在 20 到 200 网目之间。

42、根据权利要求 29 的电池，其中颗粒一般为针状，其沿长轴的长度是其沿短轴长度的至少两倍。

43、根据权利要求 29 的电池，其中颗粒一般为片状，每个片的厚度一般不大于颗粒最大线性尺寸的百分之 20。

44、一种改进碱性电池在高温储存之后的放电性能的方法，包括：
提供含有阴极活性物质的正极，该阴极活性物质含有羟基氧化镍；
提供含有包括锌或锌合金颗粒的锌电极，至少 5 wt% 的锌或锌合金颗粒大小为-200 网目或更小；以及
形成包含正极和锌电极的电池。

45、根据权利要求 44 的方法，其中阳极包含至少 10 wt%大小为-200 网目或更小的颗粒。

46、根据权利要求 44 的方法，其中阴极包含 3 wt%到 12 wt%的石墨。

47、根据权利要求 46 的方法，其中石墨包含 10 到 90%重量的天然石墨。

48、根据权利要求 44 的方法，其中至少 10 wt%的颗粒大小为-325 网目或更小。

包括羟基氧化镍阴极和锌阳极的碱性电池

本发明涉及包括羟基氧化镍阴极和锌阳极的碱性电池和制造碱性电池的方法。

电池，如碱性电池通常用作能源。一般，碱性电池具有阴极、阳极、隔板和碱性电解质溶液。阴极可以包括阴极物质（例如，二氧化锰或羟基氧化镍）、提高阴极导电性的碳颗粒和粘结剂。阳极可以由含有锌颗粒的凝胶形成。隔板设置在阴极和阳极之间。碱性电解质溶液分散在整个电池中，其可以是氢氧化物水溶液如氢氧化钾。

一般而言，碱性电池包括阴极、阳极、阳极和阴极之间的隔板以及接触阳极和阴极的碱性电解质。阴极包含阴极活性物质。阳极包含锌。更具体地，阴极活性物质包含羟基氧化镍以及阳极包含锌或锌合金颗粒。至少大约 5 wt% 的锌或锌合金颗粒的大小为-200 网目（mesh size）或更小，或者阳极包含多种形态分布（即多峰分布）的锌或锌合金颗粒。

在某些情况，阳极可以包含颗粒大小为-200 网目或更小的至少 10 wt%、至少 15 wt%、至少 30 wt%、或者 35 到 75 wt% 的锌或锌合金。例如，至少大约 10 wt%、至少 45 wt% 或至少 80 wt% 的锌或锌合金颗粒大小可以为-325 网目或更小。至少 25 wt%，例如至少 50 wt% 的锌或锌合金颗粒大小在 20 到 200 网目之间。锌或锌合金颗粒一般可以是针状的，其沿长轴的长度是其沿短轴长度的两倍，或者颗粒一般可以是类似片状的，每个片的厚度一般不大于颗粒最大线性尺寸的约百分之 20。

阴极可以包含可作为导电剂的碳颗粒。更特别是，阴极可以包含 2 wt% 到 12 wt% 或者 6 wt% 到 10 wt% 的碳颗粒。碳颗粒可以包含膨胀石墨，天然石墨或其混合物。例如，碳颗粒可以包含 10 到 90% 重量的天然石墨。石墨颗粒可以包含 90 到 10% 重量的膨胀石墨。

在一方面，碱性电池包含阴极、阳极、阳极和阴极之间的隔板以及接触阳极和阴极的电解质。阴极包含石墨和含有羟基氧化镍的阴极活性

物质。阳极包含锌或锌合金颗粒，至少大约 10 wt% 的锌或锌合金颗粒的大小为-200 网目或更小。

在另一方面，改进碱性电池在高温储存之后的放电性能的方法包括提供包含阴极活性物质的正极，该阴极活性物质包含羟基氧化镍；提供包含锌或锌合金颗粒的锌电极，至少 10wt% 的锌或锌合金颗粒大小为-200 网目或更小；以及形成包括正极和锌电极的电池。

羟基氧化镍/锌电池体系可以具有在高温储存之后改进的放电性能维持性能。通过在阳极中包含精细的锌颗粒，获得在高消耗 (drain) 和低消耗 (drain) 情况下的良好性能。通过在阴极中包含碳颗粒，如石墨，可以补偿通常属于这个物质的低能量密度。有益地是，组合含有精细锌颗粒的阳极和含有羟基氧化镍的阴极，阴极还可以含有石墨，可以提供储存后良好的性能特性。尤其是，将精细的锌颗粒添加到羟基氧化镍/锌电池的阳极中，改进了在升高的温度下长期储存后在高和低消耗情况下的性能。通过阳极中的精细颗粒与阴极中的羟基氧化镍和石墨的组合，可以获得电池改进的稳定性和改进的放电性能，而不需要用其他方式如改进具体组成或引入其他添加剂或掺杂剂对阳极或阴极进行改进。

放电性能的改进源自精细锌颗粒和集流体之间改进的导电性。不希望地是，当在包含羟基氧化镍作为阴极活性物质的电池中使用精细锌颗粒时，也改进了低比率的放电性能。可以产生性能改进而基本上没有改变电池的总容量。

而且，包含羟基氧化镍的阴极中包含较高含量的石墨带来了在升高的温度下长期储存后的改进性能。加入较高石墨量或更有效导电剂，例如导电金属氧化物如氧化锑锡、氧化铟锡、氟氧化锡、氟氧化铟或其组合可以改进羟基氧化镍基碱性电池的放电性能，大于对二氧化锰基碱性电池的放电性能的改进。在高消耗条件下连续放电期间由较高石墨量带来的性能改进是非常明显的。

本发明的其他特征和益处将从说明书和附图以及从权利要求中显现出来。

附图说明

图 1 为电池的横截面视图。

参考图 1, 电池 10 包括阴极 12 (正极), 阳极 14 (负极)、隔板 16 和圆柱形外壳 18。电池 10 还包括集流体 20、密封装置 22 和用作电池负极端子的负极金属顶帽 24。阴极与外壳接触, 并且电池正极端子位于与负极端子相反的电池端上。电解质溶液分散在整个电池 10 中。电池 10 可以是例如 AA、AAA、AAAA、C 或 D 或电池。或者, 电池 10 可以是棱柱形、层状或薄形电池、硬币电池或纽扣电池。

阳极 14 可以由锌电池阳极中常规使用的任何材料制得。例如, 阳极 14 可以是锌浆料, 其包含锌金属颗粒、胶凝剂和少量添加剂, 如气体生成抑制剂。此外, 部分电解质溶液可以分散在整个阳极中。

锌颗粒可以是锌浆料阳极中常规使用的任何锌颗粒。阳极可以包含例如 60 wt% 到 80 wt%、65 wt% 到 75 wt% 或 67 wt% 到 71 wt% 的锌颗粒。锌颗粒可以是小的锌基颗粒, 如锌细粒或锌微粉。锌基颗粒可以由例如锌或锌合金形成。优选的锌基颗粒基本上是无汞和无铅的。可以与锌形成合金以提供锌基颗粒的金属优选包括能够抑制气体产生的那些金属, 例如镉、铋、铝及其混合物。当用于其中时, 气体产生认为是源于锌金属与电解质反应所引起的氢气生成。不希望在密封的电池内部存在氢气, 因为压力聚集能够引起电解质泄漏。通常, 由锌合金形成的锌基颗粒为大于 75 at% 的锌。锌基颗粒可以通过包含气体雾化、熔融纺丝和鼓风的制造工艺制造。

锌细粒就是大小为在正常筛分操作如用手振动筛子时, 适合穿过标准 200 网目筛子 (即-200 网目) 的锌基颗粒。锌微粉包含大小为在正常筛分操作时, 适合穿过标准 325 网目筛子 (即-325 网目) 的锌基颗粒。锌基颗粒的形状可以是标称球形或非球形的。非球形的颗粒形状可以是针状的 (即其沿长轴方向的长度是其沿短轴长度的至少两倍) 或片状 (即, 其厚度不大于最大线性尺寸的百分之 20)。

阳极的锌基颗粒中颗粒与颗粒之间的相互作用可以提供良好的电池性能特性, 尤其是与放电性能有关的那些特性, 例如在高消耗情况下。

当阴极含有羟基氧化镍时，这个尤为明显。认为改进了大的锌基颗粒与锌细粒和锌微粉之间颗粒与颗粒的连通性，这导致了在精细锌颗粒的重量百分比为 50% 或更少时更高的导电性。改进的连通性还可以引起锌阳极浆料移动阻力或屈服点的升高，由此为包含这种锌基颗粒的电池提供了改进的机械冲击耐受性，包括降低的接头（tap）负载电压不稳定性和增加的降落电压稳定性。参见，例如美国专利 No. 6, 284, 410，结合其全文作为参考。

锌基颗粒在粒径、颗粒形貌和/或颗粒组成方面可以具有锌颗粒的多种形态分布如双形态分布即（双峰分布）。多种形态分布是指具有至少两个不同峰的分布。例如，具有粒子尺寸的多种形态分布的锌基颗粒的粒径与粒子相对百分数的函数图具有至少两个不同的峰。对于具有粒径多种形态分布的锌基颗粒来说，每个形态具有不同的平均或中间粒径。例如，在粒径的双形态分布中，一种形态具有相对小的平均粒径（例如，锌细粒或锌微粉），而另一个形态具有相对大的平均粒径。可以用美国专利 No. 6, 284, 410 中公开的方法确定锌基颗粒的尺寸分布。

对于具有粒径多种形态分布的锌基颗粒来说，例如，形态之一可以具有 15 微米到 120 微米、30 微米到 40 微米或 95 微米到 105 微米的平均粒径。

对于在平均粒径为 30 微米到 40 微米的形态中的锌基颗粒来说，至少体积百分之 90 的锌基颗粒的粒径在大约 5 微米到 100 微米，并且至少体积百分之 75 的锌基颗粒的粒径在大约 15 微米到 75 微米。对于在平均粒径为 95 微米到 105 微米的形态中的锌基颗粒来说，至少体积百分之 90 的锌基颗粒的粒径在大约 15 微米到 200 微米，并且至少体积百分之 75 的锌基颗粒的粒径在大约 25 微米到 140 微米。锌基颗粒的另一种形态可以具有大约 200 微米到 330 微米的平均粒径。例如，这个形态的平均粒径可以在大约 290 微米到 300 微米。对于这个形态来说，至少体积百分之 90 的颗粒的粒径在大约 50 微米到 850 微米，并且至少体积百分之 75 的颗粒的粒径在大约 100 微米到 550 微米。

对于具有颗粒形貌的多种形态分布的锌基颗粒来说，一种以上的形

态可以由非球形颗粒形成，每个形态比其他形态更加非球形或不如其他方式非球形。或者，一种形态可以由标称球形锌基颗粒形成，而另一种形态可以由非球形颗粒形成，例如，片状或针状颗粒。

对于颗粒组成具有多种形态分布的锌基颗粒来说，一种形态可以由一种组成的锌基颗粒形成，而另一种形态可以由另一种组成的锌基颗粒形成。例如，一种形态可以包括由锌和一定含量的一种或多种能够抑制气体生成的金属如铋和铟形成的锌基颗粒，然而另一种形态可以包括由锌和不同含量的一种或多种能够抑制气体生成的金属如铋和铟形成的锌基颗粒。

对于颗粒组成具有多种形态分布的锌基颗粒来说，一种形态可以包括由锌、相对锌百万分之 500 份 (ppm) 的铟和相对锌 500ppm 的铋形成的锌基颗粒。或者，这种形态可以包括由锌、相对锌 350ppm 的铟和相对锌 150ppm 的铋形成的锌基颗粒。对于颗粒组成具有多种形态分布的锌基颗粒来说，又另一种形态可以包括由锌、相对锌 150ppm 的铟和相对锌 230ppm 的铋形成的锌基颗粒。

锌基颗粒可以包括少至 1% 重量到 10% 重量的锌细粒。或者，锌基颗粒可以包括至少 10% 重量，优选至少 50% 重量，并且更优选 80% 重量的锌细粒。在某些实施方案中，100% 重量的锌基颗粒可以是锌细粒。如下面更全面地描述，当阳极中锌基颗粒的显著比例是锌微粉的形式时，也可以获得高性能。

锌基颗粒的平均尺寸可以相对小。优选，锌基颗粒的平均尺寸小于大约 175 微米，更优选小于大约 150 微米，并且最优选小于大约 120 微米。下面讨论确定锌基颗粒的平均尺寸的方法。

包含显著比例的非常细小锌基颗粒的一个作用就是增加阳极中锌基颗粒的总表面积（即表面积总和）。这归因于颗粒表面积和颗粒体积之间的内在关系：也就是，对于相似形状的颗粒来说，减少平均粒径就增加了颗粒的平均表面积对体积的比率。可以由例如 P. W. Atkins (参见“物理化学 (physical chemistry)”，第五版，纽约，W. H. Freeman & Co.，1994，第 990-2 页) 所述的 B. E. T 法测得的多点氮气吸附等温线确定锌

基颗粒的比表面积。提出给定质量颗粒的高的测量比表面积作为对阳极中以锌细粒形式含有锌基颗粒的电池显示出明显改进的性能的可能部分解释。

通过控制锌基颗粒的生产工艺或随后的处理以生产具有延伸的、非球形的颗粒如片状或针状的颗粒，可以进一步提高颗粒体积表面积。合适的针状可以为沿长轴的长度 L_1 至少两倍于沿短轴的长度 L_2 。片状的颗粒可以具有薄的横截面和两个宽且相对的边。优选，这种片状的颗粒在它的宽边之间的平均厚度不大于颗粒最大尺寸的 20%，由此导致非常低的体积对表面积的比率。参见，例如，美国专利 No. 6284,410。

可以通过多种不同的制造工艺生产具有所希望的粒径分布的锌基颗粒，例如，可以使用标准网孔筛分把离心雾化、气体雾化或其他公知方法生产的锌基颗粒分类，用于制备精细锌颗粒。一旦用筛分或风筛把锌基颗粒进行分类，例如，就可以将各种尺寸范围的颗粒以适当的比例混合，从而产生所希望的粒径分布。或者，生产时可以控制平均粒径和粒径分布，从而产生含有显著比例的锌细粒和锌微粉的粒径统计分布。一旦形成，就可以利用标准混合工艺进一步将锌基颗粒与表面活性剂、气体生成抑制剂、胶凝剂、电解质和其他性能提高添加剂混合。

电解质可以是碱金属氢氧化物（如氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂或其混合物）的水溶液。电解质可以含有 15 wt%到 60 wt%、20 wt%到 55 wt%或 30 wt%到 50 wt%溶解在水中的碱金属氢氧化物。电解质可以含有 0 wt%到 6 wt%的金属氧化物，如氧化锌。可以通过对电池施用真空来辅助电解质添加到电池中，由此辅助电解质渗透到阴极和隔板中。在组装期间运用真空可以改进电池性能。

胶凝剂的例子可以包括聚丙烯酸、接枝的淀粉材料、聚丙烯酸盐、羧基甲基纤维素、羧基甲基纤维素的盐（例如，羧基甲基纤维素钠）或其混合物。聚丙烯酸的例子包括 CARBOPOL 940 和 934（由 B.F. Goodrich 得到）和 POLYGEL 4P（由 3V 得到），并且接枝淀粉材料的例子包括 WATERLOCK A221 或 A220（由 Grain Processing Corporation, Muscatine, IA 得到）。聚丙烯酸盐的例子包括 ALCOSORB G1（由 Ciba Specialties

得到)。阳极可以包含例如 0.05 wt%到 2 wt%或 0.1 wt%到 1 wt%的凝胶剂。

气体生成抑制剂可以包括金属,例如铋、锡、铟或其混合物或其合金。气体生成抑制剂还可以包括无机化合物如金属盐,例如铟或铋盐或其混合物。或者,气体生成抑制剂可以包括有机化合物,如磷酸酯、离子表面活性剂或非离子表面活性剂。合适的离子表面活性剂的例子例如在美国专利 No. 4,777,100 中公开,由此结合其全文作为参考。

隔板 16 可以是常规电池隔板。在某些实施方案中,隔板 16 可以由两层无纺且非膜材料形成,其中一层沿另一个表面设置。例如,为了使隔板 16 的体积最小而提供有效率的电池,每层无纺且非膜材料可具有基本重量为每平方米 54 克,干时厚度为 5.4 密耳,湿时厚度为 10 密耳。该各层可以基本上没有填充剂如无机颗粒。

在其它实施方案中,隔板 16 可以包括结合了无纺材料层的玻璃纸层。隔板还可以包括无纺材料的附加层。玻璃纸层可以邻接阴极 12 或阳极 14。无纺材料可以含有 78 wt%到 82 wt%的聚乙烯醇和 18 wt%到 22 wt%的人造纤维并且含有痕量的活性剂,例如从商标为 PA 25 由 PDM 得到的无纺材料。

外壳 18 可以是由金属制得的常规电池外壳,例如一般用于一次碱性电池的镀镍冷轧钢。外壳可以包括内部金属壁和外部非导电材料如热缩性塑料。任选地,导电材料层可以设置在内壁和阴极 12 之间。该层可以沿内壁的内表面、沿阴极 12 的圆周或沿所述内壁的内表面和阴极 12 的圆周设置该层。导电层可以由例如含碳材料形成(例如胶态石墨),如 LB1000 (Timcal)、Eccocoat 257 (W.R. Grace & Co.)、Electrodag 109 (Acheson Colloids Company)、Electrodag EB-009 (Acheson)、Electrodag 112 (Acheson) 和 EB0005 (Acheson)。涂覆导电层的方法例如在加拿大专利 No. 1,263,697 中公开,由此结合其全文作为参考。

阳极集流体 20 穿过密封装置 22 延伸到阳极 14 中,并且可以由合适的金属如黄铜制得。集流体 20 的上端与负极金属顶帽 24 电接触。密封装置 22 可以由例如尼龙制得。

阴极 12 为环形结构，其外表面与外壳 18 的内表面接触，外壳 18 还用作电池外部正极端子。阴极 12 可以通过堆叠多个较小的片(pellet)而形成。阴极 12 含有阴极活性物质和导电碳颗粒。任选地，阴极 12 还含有氧化添加剂，或粘结剂，或二者。通常，阴极可以含有例如 60 wt% 重量到 97 wt% 重量、80 wt% 重量到 95 wt% 重量或 85 wt% 重量到 90 wt% 重量的阴极活性物质。阴极活性物质可以是羟基氧化镍。任选地，阴极 12 可以包括两种阴极活性物质的混合物，例如，羟基氧化镍和 γ -二氧化锰（即，电解法制得的二氧化锰或化学法制得的二氧化锰）。

导电碳颗粒可以包括石墨颗粒。石墨颗粒可以是合成的石墨颗粒和非合成的或天然石墨或其混合物，合成的石墨颗粒包括膨胀石墨。天然石墨颗粒的平均粒径可以在大约 2 到 50 微米的范围内。合适的石墨颗粒可由例如 Brazilian Nacional de Grafite of Itapeceira, MG Brazil（例如，NdG grade MP-0702X）Chuetsu Graphite Works, Ltd.（例如，Chuetsu grades WH-20A 和 WH-20AF）of Japan or Timcal America of Westlake, Ohio（例如，Timcal grade EBNB-90）得到。阴极 12 可以包含例如 3 wt% 到 12 wt%、4 wt% 到 10 wt% 或 6 wt% 到 8 wt% 的石墨颗粒或石墨颗粒的混合物。对于含有较少量的石墨（例如，<10 wt%）的阴极，以重量计 10 wt% 到 90 wt%、25 wt% 到 75 wt% 或 40 wt% 到 60 wt% 的石墨部分可以是膨胀石墨。膨胀石墨颗粒的粒径可以在 0.5 到 40 微米的范围内。

粘结剂的例子可以包括聚合物例如聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酰胺或碳氟树脂例如聚偏二氟乙烯（polyvinylidene difluoride）或聚四氟乙烯。一种合适聚乙烯粘结剂以商标为 COATHYLENE HA-1681（由 Hoechst 得到）出售。阴极可以包含例如 0.05 wt% 到 5 wt% 或 0.1 wt% 到 2 wt% 的粘结剂。

部分电解质溶液分散在整个阴极 12 中，并且在这样分散电解质之后确定上面和下面提供的重量百分比。

羟基氧化镍可以由各种合成方法制备。例如，羟基氧化镍可以通过在惰性氛围下使氢氧化镍和碱金属氢氧化物盐合并形成混合物而制备。

该混合物可以暴露在臭氧中以形成羟基氧化镍。臭氧可以与二氧（dioxygen）混合并且可以包括足以引发氧化过程的水。处理气体中过量的水能够引起粉末团聚。混合物可以暴露在臭氧中少于 12 小时，例如少于 6 小时或少于 4 小时，从而生成含有少量或不含有氢氧化镍的羟基氧化镍。

例如，在 10 到 80℃ 或 15 到 50℃ 的温度下通过臭氧化处理可使氢氧化镍和碱金属氢氧化物盐的混合物氧化，从而提供羟基氧化镍。在臭氧化处理期间混合物的温度可以保持在 10 度的范围内。可以通过手工或机械研磨碱金属氢氧化物盐例如氢氧化钾或氢氧化钠丸粒成粉末或通过手工或机械混合氢氧化镍和预研磨的碱金属氢氧化物盐，然后将混合物装到反应容器中形成氢氧化镍和碱金属氢氧化物盐的混合物。可以在干燥无空气的氛围中混合氢氧化镍和碱金属氢氧化物盐。干燥无空气的氛围必须基本没有二氧化碳和水。例如，干燥无空气的氛围可以是惰性气体。合适的惰性气体包括氮气、氩气和氦气。氢氧化镍和碱金属氢氧化物盐的混合物可以在反应容器中暴露在臭氧气体中，从而在用臭氧气体处理的期间使最少量的空气地渗透到反应容器中。合适的反应容器在 2002 年 3 月 4 日提交的共同未决的美国申请 No. 10/086,807 中公开，结合其全文作为参考。

可以通过各种溶液氧化方法将氢氧化镍氧化成羟基氧化镍，溶液氧化方法包括例如用次氯酸钠或钾的碱性水溶液或过二硫酸钠或钾的水溶液进行处理。氢氧化镍还可以电解氧化成羟基氧化镍。

合适的氢氧化镍由近似为球形（即颗粒的外表面近似为球体、似球体或椭球体）的颗粒组成。氢氧化镍可以包括 β -氢氧化镍、涂覆了氢氧化钴的 β -氢氧化镍、 α -氢氧化镍、涂覆了氢氧化钴的 α -氢氧化镍及其混合物。合适的氢氧化镍可以由例如 H.C Starck GmbH & Co. (Goslar, Germany), Tanaka Chemical Co. (Fukui, Japan), Kansai Catalyst Co., Ltd. (Osaka, Japan) 或 Umicore Canada Inc. (Leduc, Alberta) 得到。

羟基氧化镍的平均粒径可以在例如 5 到 30 微米、10 到 25 微米或

15 到 20 微米的范围内。羟基氧化镍可以包括 β -羟基氧化镍、涂覆了羟基氧化钴的 β -羟基氧化镍、 γ -羟基氧化镍或涂覆了羟基氧化钴的 γ -羟基氧化镍或其混合物。涂覆了羟基氧化钴的羟基氧化镍颗粒包括羟基氧化钴涂覆层，该羟基氧化钴涂覆层能够增强阴极中羟基氧化镍颗粒之间的颗粒间电接触。羟基氧化钴涂覆层可以覆盖，例如羟基氧化镍颗粒表面的至少 60%、至少 70%、至少 80% 或至少 90%。涂覆了羟基氧化钴的羟基氧化镍颗粒可以由涂覆了 2% 到 15%、优选 3% 到 10% 或 4% 到 6% 重量氢氧化钴的氢氧化镍制备。合适的涂覆了羟基氧化钴的羟基氧化镍还可以由例如 Tanaka Chemical Co. (Fukui, Japan), Kansai Catalyst Co., Ltd. (Osaka, Japan), H. C. Starck GmbH & Co. (Goslar, Germany) 和 Umicore Canada Inc. (Leduc, Alberta) 得到。

下面的实施例涉及碱性一次电池，该碱性一次电池包括含有羟基氧化镍和碳颗粒的阴极和含有精细锌颗粒的阳极。

实施例

以圆柱形涂覆石墨的 AA 尺寸镀镍冷轧钢罐 (13.7mm O.D. $\times$ 47.3mm H) 制备电池。阴极混合物中包含的石墨为由 Brazilian Nacional de Grafite 得到的 D_{50} 粒径为大约 7 微米的 NdG 级天然石墨。羟基氧化镍阴极活性物质为由 Kansai Catalyst Co., Ltd. (Osaka, Japan) 得到的 D_{50} 粒径为大约 16 微米的涂覆了羟基氧化钴的 β -羟基氧化镍。涂覆了羟基氧化钴的 β -羟基氧化镍具有如下标称化学组成：NiOOH 90.2 wt%；CoOOH 6.6 wt%，NaOH 1.5 wt%，水分 1.6 wt%。使用两种稍微不同的阴极组合物，制备用于制造各实施例电池阴极的混合物，将该两种稍微不同的阴极组合物命名为组合物 (formulation) A 和组合物 B，并且在表 1 中给出。

表 1

组份	组合物 A (wt%)	组合物 B (wt%)
NiOOH	87	85
石墨	6	8
聚乙烯粘结剂	1	1
KOH 溶液 (7N)	6	6

两种不同阳极组合物用来制备用于该实施例电池的阳极浆料。分别将仅含有相对大锌颗粒的一种组合物命名为组合物 A，将含有 50 wt% 锌细粒的另一种组合物命名为组合物 B，并且在表 2 中给出。

表 2

组分	组合物 A (wt%)	组合物 B (wt%)
大颗粒锌 (-20/+200 网目)	64	32
精细锌 (-325 网目)	0	32
醋酸铜	0.029	0.029
3% 的 RM R510 溶液	0.107	0.107
CARBOPOL 940	0.522	0.522
电解质 (38 wt%KOH 和 2 wt%ZnO 的水溶液)	35.306	35.306
Waterlock A221	0.0036	0.036

制备包含阳极组合物 A 的电池和包含阳极组合物 B 的电池。具有阳极组合物 A 的电池在阴极中还包含阴极组合物 A 和 6 wt% 的石墨。具有阳极组合物 B 的电池在阴极中还包含阴极组合物 B 和 8 wt% 的石墨。对于刚制备的电池以及对于在 60℃ 下储存一周的电池，评价这两种不同阳极组合物对放电性能性质的影响。

在恒定负载测试中，在电池端子之间施加 3.9 欧姆的恒定电阻并且通过该负载使电池连续放电。记录从施加负载到电池电压降落到预定中止电压时的时间量。在一个脉冲测试（即，1.0 瓦，10 秒/分钟 - 1 小时/6 小时）中，将控制的 1.0 瓦负载以一连串的脉冲形式间断地施加给电池，在每个脉冲之间中每 10 秒持续时间有 50 秒停止。脉冲串每 6 小时继续 1 小时时间直到电池电压降落到预定中止电压，记录在该点上的工作寿命。在另一个脉冲测试（即，1.0/0.1 瓦，3 秒/7 秒）中，将控制的 1.0 瓦负载以一连串的脉冲形式间断地施加给电池，在每个脉冲之间中每 3 秒持续时间有 4 秒停止，在此期间控制的负载降低到 0.1 瓦。脉冲串持续到电池电压降落到预定中止电压，记录在该点上的工作寿命。

测试结果归总在表 3 中。

表 3

测试	组合物 A	组合物 B	% 增加
刚制造的			
1.0 瓦持续 1.0v	1.2	1.31	9.2
1.0 瓦持续 0.9v	1.2	1.31	9.2
1.0/0.1 瓦 3s/7s 1.0v	5.93	6.24	5.2
1.0/0.1 瓦 3s/7s 0.9v	5.95	6.28	5.5
1.0 瓦 10s/m-1hr/6hr 1.0v	1.75	2.45	40.0
1.0 瓦 10s/m-1hr/6hr 0.9v	1.83	2.48	35.5
在 60℃ 下储存一周的			
1.0 瓦持续 1.0v	0.62	1.16	87.1
1.0 瓦持续 0.9v	0.62	1.18	90.3
1.0/0.1 瓦 3s/7s 1.0v	2.57	4.82	87.5
1.0/0.1 瓦 3s/7s 0.9v	2.58	4.85	88.0
1.0 瓦 10s/m-1hr/6hr 1.0v	1.2	2.02	68.3
1.0 瓦 10s/m-1hr/6hr 0.9v	1.28	2.07	61.7

在对刚制备的电池和在 60℃ 下储存一周的电池的中止电压所有测试中，包括含有 50 wt% 锌细粒的阳极组合物 B 和含有 8 wt% 石墨的阴极组合物 B 的电池提供了优异的性能。尤其是，对于在 60℃ 储存一周的电池，其改进百分比更显著。在这种情况下，对于持续恒定负载（即，电流）测试和几乎连续的 1.0 瓦短脉冲测试（即，1.0/0.1 瓦，3 秒/7 秒）来说，改进百分比比具有较长持续时间脉冲和在脉冲之间具有较长停止时间的其它脉冲测试更明显。然而，在电池刚放电的情况下，在具有较长持续脉冲和在脉冲之间具有较长停止时间的脉冲测试中得到了最大百分比的改进。其它实施方案在权利要求书内。

图1

