

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/32

H01M 4/52



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97114882.1

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1117405C

[22] 申请日 1997.6.26 [21] 申请号 97114882.1

[30] 优先权

[32] 1996. 6. 26 [33] JP [31] 186586/1996

[32] 1997. 2. 21 [33] JP [31] 54016/1997

[71] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 矢野睦 野上光造 新山克彦

里口功祐 德田光纪 米津育郎

西尾晃治 井上雅雄 藤谷伸

审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 6 页

[54] 发明名称 非烧结镍电极及其制造方法和含此
镍电极的碱性蓄电池

[57] 摘要

在本发明碱性蓄电池的非烧结镍电极中,把金属钪粉末和/或钪化合物粉末加入含有由氢氧化镍芯和搀钠的钴化合物壳构成的复合颗粒的颗粒性活性材料中。因为金属钪粉末和/或钪化合物粉末防止钴扩散到氢氧化镍芯,本发明非烧结镍电极不仅在充放电循环的初始阶段而且在长时间使用上呈现高利用率。而且,因为金属钪粉末和/或钪化合物粉末增加氧过电位,本发明碱性蓄电池的非烧结镍电极尤其在高温下表现很满意的充电特性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于碱性蓄电池的非烧结镍电极，包括含有由氢氧化镍芯和搀钠的钴化合物壳构成的复合颗粒的颗粒性活性材料以及加入到所述颗粒性
5 活性材料中的颗粒性金属钇和/或钇化合物；其中所述搀钠的钴化合物壳的比例按金属钴计算是基于所述氢氧化镍芯的 1-10wt%；其中所述搀钠的钴的钴化合物含 0.1-1.0wt% 的钠；其中对每 100 份重量的所述颗粒性活性材料，所述颗粒性金属钇和/或钇化合物的添加量是 0.05-5 份重量；其中所述颗粒性金属钇和/或钇化合物的平均粒径是 0.5-20 μm 。
- 10 2. 如权利要求 1 的碱性蓄电池的非烧结镍电极，其中所述氢氧化镍芯是包括氢氧化镍和溶解在其中的选自钴、锌、镉、钙、锰、镁、铋、铝和钇的至少一种元素的颗粒性固体溶液。
3. 如权利要求 1 的碱性蓄电池的非烧结镍电极，其中所述搀钠的钴化合物是搀钠的氢氧化钴或搀钠的氢氧化正钴或它们的混合物。
- 15 4. 如权利要求 1 的碱性蓄电池的非烧结镍电极，其中所述颗粒性钇化合物是三氧化二钇、碳酸钇或氟化钇的粉末。
5. 如权利要求 1 的碱性蓄电池的非烧结镍电极，其中所述钴化合物壳是一层氢氧化钴、一氧化钴、或氢氧化正钴。
6. 如权利要求 1 的碱性蓄电池的非烧结镍电极，包括导电基底。
- 20 7. 如权利要求 6 的碱性蓄电池的非烧结镍电极，其中所述导电基底是发泡镍、金属纤维的毡状多孔元件、或穿孔金属。
8. 一种碱性蓄电池，包括权利要求 1-7 中任何一个的碱性蓄电池的非烧镍电极作正极。
9. 如权利要求 8 的碱性蓄电池，包括储氢合金电极、镉电极或锌电极
25 作为负极。
10. 一种制造用于碱性蓄电池的非烧结镍电极的方法，包括：把氢氧化钠水溶液加入含有由氢氧化镍芯和金属钴壳层或者钴化合物壳层构成的复合颗粒的粉末中以产生混合物，在 50-200℃ 的温度下在氧存在的条件下热处理混合物以提供包括具有搀钠的钴化合物壳层的氢氧化镍颗粒的颗粒
30 性活性材料，在分散介质中分散所述颗粒性活性材料和颗粒性金属钇与/或钇化合物以提供膏，用所述膏涂敷导电基底并干燥已涂敷的基底；其中所述

非烧结镍电极及其制造方法
和含此镍电极的碱性蓄电池

5

本发明涉及碱性蓄电池的非烧结镍电极和含所述电极的碱性蓄电池。

本申请要求1996年6月26日申请的日本专利申请No. 8 - 186586和1997年2月21日申请的No. 9 - 54016的优先权。

10 作为象镍氢蓄电池或镍镉蓄电池这样一些二次电池的正极，通过将镍粉末烧结在穿孔钢基底或类似物上并且使所得基板充满活性材料(氢氧化镍)来制造的烧结镍电极是公知的。

为保证烧结镍电极活性材料的增加注入量，必须采用增加孔隙率的烧结基底或基板。然而，因为烧结镍的粒间结合较弱，增加基底的孔隙率会增加镍颗粒从基板脱离的趋势。因此，实际上烧结基底孔隙率不能增加到超过80
15 %，结果烧结镍电极具有限制活性材料注入量的缺陷。另外，因为烧结镍的孔径大小一般小至10 μ m或更小，用活性材料注入基板需要包括许多浸入循环的费时浸渍方法。

由于上述原因，近来已提出非烧结镍电极。通过用捏和活性材料(氢氧化镍)和粘合剂(例如甲基纤维素的水溶液)在一起制备的膏浸渍高孔隙率基底(例如镀敷耐碱金属的发泡金属)来制造非烧结镍电极。因为高孔隙率基底(孔隙率为95 %或更大)能用于非烧结镍电极，所以不仅能增加活性材料的注入量，而且使浸渍操作简化。
20

然而，当使用高孔隙率基底以增加在非烧结镍电极中活性材料的注入量时，作为电流集电体(current collector)的基底的容量受到损坏，使活性材料
25 料的利用，即，利用率降低。而且，非烧结镍电极的缺陷是高温利用率低。因此，由于它的低氧过电位，在充电时充电电能不仅消耗在从氢氧化镍到氢氧化正镍(nickel oxyhydroxide)的氧化反应，而且消耗在与水分解(碱性电解液中的水)相关的析氧反应中。

因此，为了增加非烧结镍电极中活性材料的利用，即，利用率，建议使

用由氢氧化镍芯和氢氧化钴[β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或 α - $\text{Co}(\text{OH})_2$]壳构成的复合颗粒的粉状活性材料, 或者由氢氧化镍芯和氢氧化正钴壳构成的复合颗粒的粉末(JP kokai S62 - 234867 和 JP kokai H3 - 78965)。而且, 为保证宽温度范围上的高利用率, 已提出把金属钴、氢氧化钴和钇化合物加入氢氧化镍粉末中(JP kokai H5 - 28992)。

然而, 本发明的发明人研究表明那些现有技术方法几乎不能提供在大量充放电循环上显示高利用率的非烧结镍电极。

而且, 为提高非烧结镍电极的氧过电位, 已建议把呈其化合物粉末(例如, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaS , CaF_2 , $\text{Y}_2(\text{CO})_3$, Y_2O_3 等)形状的特定元素(从 Ca , Sr , Ba , Cu , Ag 和 Y 构成的组中选择的至少一种元素)加入到活性材料氧化镍中, 化合物的平均粒径不大于所述氧化镍平均粒径的一半(JP kokai H8 - 329937)。此方法的目的是通过把此种特定元素的化合物加入到氧化镍中来增加镍电极的氧过电位, 从而抑制充电中的析氧。

然而, 本发明的发明人实验考察表明上述非烧结镍电极也有如下要改进的方面。因此, 特定元素(例如, Ca 等)的所述化合物增加氧过电位, 但实际上在增加导电率方面是几乎没有有效的。因此, 为了能增加利用率, 不仅必须增加氧过电位, 而且必须增加导电率。为此原因, 在 JP kokai H8 - 329937 的操作例子中把钴粉末、氢氧化钴粉末以及硫化钙(CaS)粉末加入到氢氧化镍粉末中。然而, 如果那三种化合物同时加入到氢氧化镍, 氢氧化钴不能沉积在已吸收 CaS 的区域(在充电过程中已沉积的氢氧化钴氧化成 β - CoOOH , β - CoOOH 使颗粒性氢氧化镍的表面导电), 结果在粉末表面上不能形成均匀导电基质。

因此, 本发明的首要目的是提供一种非烧结镍电极和包含此电极的碱性蓄电池, 该镍电极不仅在充放电循环的初始阶段而且在长时间后能够显示出高的利用率。本发明的另一目的是提供一种非烧结镍电极和含所述电极的碱性蓄电池, 该镍电极不仅在充放电循环的初始阶段而且在长时间后能够显示出高的活性材料利用率, 并且具有很满意的充电特性, 特别是高温充电特性。

在本发明提供的碱性蓄电池的非烧结镍电极中(此电极后面有时称作本发明电极), 钇金属粉末和/或钇化合物粉末加入到含有复合颗粒的细分活性材料中, 每个复合颗粒由氢氧化镍芯和含钠的钴化合物壳构成。

图1是含钠的钴化合物的钠含量与第10循环的利用率的关系的图示;

图 2 是热处理温度与第 10 循环的利用率关系的图示;

图 3 是三氧化二钨的添加量与第 10 循环的电极容量关系的图示;

图 4 是粉状三氧化二钨的平均粒径与在 60 °C 的充电温度时的利用率关系的图示;

5 图 5 是粉状三氧化二钨的添加量与在 60 °C 的充电温度时的利用率关系的图示;

图 6 是粉状三氧化二钨的添加量与第 10 循环的电极容量关系的图示。

本发明电极的粉状活性材料包括由氢氧化镍芯和含钠的钴化合物壳构成的复合颗粒。通过形成此种含钠表面层, 粉状活性材料的表面导电率显著
10 提高。这里所用术语“粉状氢氧化镍”不仅指单独由氢氧化镍构成的粉末, 而且指从钴、锌、镉、钙、锰、镁、铋、铝和钨构成组中选择的至少一种元素溶解在氢氧化镍中时得到的固体溶液粉末。通过在氢氧化镍中溶解一种或多种所述元素提供固体溶液, 就能避免在充电过程中非烧结镍电极的膨胀。

通过把氢氧化钠的水溶液加入到含有由氢氧化镍芯和形成在其表面的
15 钴金属层或如一层氢氧化钴、一氧化钴或者氢氧化正钴这样的钴化合物层构成的复合颗粒的粉末中并且在氧存在的情况下对混合物进行热处理就能形成掺钠的钴化合物构成的壳或表层。

在颗粒性氢氧化镍芯的表面上形成氢氧化钴壳层的典型方法包括: 把所述粉状氢氧化镍加入到钴盐的水溶液(例如硫酸钴水溶液), 边搅拌把碱性水
20 溶液(例如氢氧化钠)一滴滴地加入到此以调节体系到约 pH11, 并且进一步将该体系搅拌预定时间, 同时当 pH 降至低于所述标准时一滴滴地加入碱性水溶液使体系的 pH 总保持在约 11, 从而使氢氧化钴沉积在氢氧化镍芯的表面上。也能通过机械加料法(mechanical charging method)形成氢氧化钴表层, 该方法包括使用压缩磨碎机在惰性气体中干混合粉状氢氧化镍与粉状氢氧化
25 钴。如果在上述机械加料法中使用粉状一氧化钴和粉状钴金属代替粉状氢氧化钴, 则分别形成一氧化钴层和金属钴层。典型地通过在粉状氢氧化镍的表面上形成氢氧化钴层并且用预热到约 40 °C 的过氧化氢水溶液氧化表面氢氧化钴层就能形成氢氧化正钴层。

通过把氢氧化钠水溶液加入到含有具有金属钴或钴化合物表层的复合
30 颗粒的粉末中, 并且在氧存在的情况下对混合物进行热处理就能形成由掺钠的钴化合物构成的壳层。只加入氢氧化钠水溶液不能提供掺钠的钴化合物壳

层,并且在氧存在的情况下热处理是必需的。热处理的优选温度是 50 - 200 °C。当热处理在低于 50 °C 的温度下进行,低导电率的 CaHO_2 大量沉积,同时在高于 200 °C 的温度下的热处理导致也是低导电率的大量三氧化二钴(Co_2O_3)沉积。当钴层是氢氧化正钴层时,即使热处理在低于 50 °C 的低温下
5 进行,也没有 CoHO_2 的沉积发生,但是不易实现钠掺杂。在其它因素中热处理的持续时间取决于所用氢氧化钠水溶液的量 and 浓度以及热处理温度,但一般 0.5 - 10 小时。

能用于形成壳层的掺钠的钴化合物包括掺钠的氢氧化钴、掺钠的氢氧化正钴及其混合物。此种掺钠的钴化合物的化学结构甚至对本发明的发明人也
10 不足够清楚,但是鉴于它具有极高的导电率,认为不是钴化合物与钠的简单混合物,而是具有特殊晶体结构的化合物,使钠结合到钴化合物的晶体中。

掺钠的钴化合物壳相对于氢氧化镍的优选比例是 1 - 10wt %,以钴计。如果壳层的钴比例小于 1wt %,不能实现导电率的足够改善,以致难以提供高利用率的非烧结镍电极。另一方面,如果钴比例超过 10wt %,活性材料的
15 填充密度将降低,从而降低电极的比容量。壳层的优选钠含量是 0.1 - 10wt%。如果钠含量偏离此范围,壳的导电率将降低,使得难以提供具有足够高利用率的非烧结镍电极。

在本发明电极中,把金属钇粉末和/或钇化合物粉末加入粉状活性材料。加入金属钇粉末和/或钇化合物粉末能抑制钠从壳层扩散到颗粒的氢氧化镍
20 芯,同时增加非烧结镍电极的氧过电位。至于钇化合物粉末,若需要能使用两种或多种化合物。钇化合物包括三氧化二钇、碳酸钇和氟化钇。相对于 100 份重量粉状活性电极材料的粉状金属钇和/或粉状钇化合物的优选比例是 0.05 - 5 份重量。如果所述粉状金属钇和/或粉状钇化合物的比例小于 0.05 份重量,将不能有效地抑制钴从壳层扩散到颗粒的氢氧化镍芯。此结果不能
25 提供在经过长时间的充放电循环后能够具有足够高利用率的非烧结镍电极以及不能有效增加氧过电位,所以几乎不能提供具有满意的充电特性,特别是高温充电特性的非烧结镍电极。另一方面,如果所述比例大于 5 份重量,氢氧化镍活性材料的填充密度将降低,从而牺牲电极的比容量。

为提供具有满意的充电特性,特别是高温充电特性的非烧结镍电极,所述粉状金属钇和粉状钇化合物的平均粒径最好控制在 0.5 - 20 μm 的范围
30 内。如果平均粒径小于 0.5 μm ,将发生二次凝结。另一方面,如果超过 20

μm ，几乎不能期望均匀沉积在活性材料颗粒的表面上。结果，在任一情况下都不能有效地增加氧过电位。

因为含有由氢氧化镍芯和设计来增加颗粒表面导电率的搀钠的钴化合物壳构成的复合颗粒的颗粒材料用作上述活性材料，本发明电极在充放电循环的初始阶段具有高利用率的特征。而且，因为本发明电极包括加入到上述颗粒性活性材料中的金属钇粉末和/或钇化合物粉末，所以抑制了循环中钴从壳扩散到氢氧化镍芯，另外，氧过电位如此高以致于在充电反应中，特别是在高温下有效地消耗充电电能。因此，本发明电极不仅在循环的初始阶段而且在长时间工作后保证高利用率，同时显示很满意的充电特性，特别是在高温下的充电特性。

为参考起见，搀钠的钴化合物粉末和金属钇粉末和/或钇化合物粉末同颗粒性氢氧化镍简单混合与本发明电极相比不能提供具有满意特性的非烧结镍电极。因此，如果在氢氧化镍芯上没有先形成搀钠的钴化合物壳层就加入金属钇粉末和/或钇化合物粉末，在氢氧化镍颗粒表面上搀钠的钴化合物的导电率作用被金属和/或钇化合物所损害。

本发明适用的，用于碱性蓄电池的具有一定优点的非烧结镍电极包括涂膏式(paste type)镍电极(其一般用含活性材料的膏涂敷导电芯元件并干燥来制造)和其它镍电极。能使用的导电基底元件包括发泡镍元件、金属纤维的毡状多孔元件、和穿孔金属，但导电基底元件并不限制于此。另外，本发明可有利地应用于含有填充有活性材料的管式金属导体的管式镍电极，含有填充有活性材料的袋形金属导体的袋式镍电极，以及由压模活性材料和丝网金属导体成一体制造的钮扣电池的镍电极。本发明能有利地应用于碱性二次电池，它们包括镍氢二次电池(负极：储氢合金电极)、镍镉二次电池(负极：镉电极)、和镍锌二次电池(负极：锌电极)以及其它电极。

下面实施例试图更详细地描述本发明，但决不构成限定本发明的范围。因此，本领域技术人员能进行许多变化和变形，而不脱离本发明精神。

预备试验 1

以重量比 1:10 把氢氧化钴与 5 重量%(wt %)、10wt %、15wt %、25wt%、35wt %、40wt %、45wt %、或 50wt % 的氢氧化钠水溶液混合并在 85 °C 下热处理混合物 8 小时。用水冲洗产物，并在 60 °C 下干燥以提供搀钠的钴化合物。原子吸收分析确定的由此获得的搀钠的钴化合物的钠含量按

照氢氧化钠溶液浓度提及的次序分别是 0.05wt %、0.1wt %、0.5wt %、1wt %、5wt %、10wt %、12wt %、和 15wt %。

预备实验 2

以重量比 1:10 把氢氧化钴与 25wt % 的氢氧化钠水溶液混合, 并在 45 °C、50 °C、100 °C、150 °C、200 °C、220 °C、250 °C 下热处理混合物 8 小时, 然后用水冲洗, 并在 60 °C 下干燥以提供换钠的钴化合物。由原子吸收分析确定的由此获得的换钠的钴化合物的钠含量分别是 0.05wt %、1wt %、1wt %、1wt %、1wt %、0.05wt % 和 0.02wt %。

实施例 1

10 步骤 1: 将 13.1g 硫酸钴溶解在水中制备 1 升水溶液。在该水溶液中加入 100g 氢氧化镍粉末, 并且在持续搅拌下用 1M 氢氧化钠/H₂O 溶液把混合物调节至 pH11 后, 搅拌使反应进行 1 小时。当 pH 有点降低时, 又一滴滴地加入 1M 氢氧化钠溶液以保持混合物在 pH11。使用装有自动温度补偿器的玻璃电极(pH 计)来进行 pH 监控。通过过滤收集沉积物、用水冲洗、并在真空中干燥以提供含有复合颗粒的粉状产物, 每个复合颗粒由氢氧化镍芯和氢氧化钴壳层构成。

步骤 2: 上述粉状产物以重量比 1:10 与 25 % 氢氧化钠水溶液混合, 并且在 85 °C 下热处理混合物 8 小时, 然后用水冲洗, 并且在 65 °C 下干燥以提供含有复合颗粒的颗粒性活性电极材料, 每个复合颗粒由氢氧化镍芯和换钠的钴化合物壳构成。构成壳层的换钠的钴化合物的钠含量是 1wt % (基于预备实验 1 的结果的估计值)。

步骤 3: 通过捏和 100 份重量的上述活性材料粉末(平均粒径 10 μm)、3 份重量的粉状三氧化二钇(Y₂O₃; 平均粒径 1 μm)以及作为粘合剂的 20 份重量的 1wt % 甲基纤维素水溶液来制备膏。在甲基纤维素水溶液中的水起作粉状活性材料和粉状三氧化二钇的分散介质的作用。此膏用来浸渍多孔发泡镍(孔隙率 95 %、平均孔径 200 μm), 以及在干燥后压模浸渍过的发泡镍以提供非烧结镍电极(本发明电极)a1。本发明镍电极 a1 的尺寸是 70mm 长 × 40mm 宽 × 0.7mm 厚。为使电极体积恒定, 如下所述制造的所有非烧结镍电极也一律采用此尺寸。

30 步骤 4: 使用本发明上述电极 a1(正极)、容量 1.5 倍于所述正极容量的现有涂膏镉电极(负极)、聚酰胺无纺纤维(隔板)、30wt % 氢氧化钾水溶液(碱性

电解质)、金属电池壳和金属盖来制造 AA 型碱性蓄电池 A1(电池容量: 大约 1000mAh)。镉电极的尺寸是 85mm 长 × 40mm 宽 × 0.35mm 厚。

实施例 2

除了步骤 3 中使用 1 份重量金属钨代替 3 份重量三氧化二钨外, 在其它方面重复实施例 1 的步骤来制造非烧结镍电极(本发明电极)a2 和碱性蓄电池 A2。

实施例 3

除了步骤 3 中使用 1 份重量碳酸钨代替 3 份重量三氧化二钨外, 在其它方面重复实施例 1 的步骤来制造非烧结镍电极(本发明电极)a3 和碱性蓄电池 A3。

实施例 4

除了步骤 3 中使用 1 份重量氟化钨代替 3 份重量三氧化二钨外, 在其它方面重复实施例 1 的步骤来制造非烧结镍电极(本发明电极)a4 和碱性蓄电池 A4。

15 对比实施例 1

除了将在实施例 1 的步骤 1 中获得的含有由氢氧化镍芯和氢氧化钴壳构成的复合颗粒的磨细粉末用作粉状活性材料外, 在其它方面重复实施例 1 的步骤 3 和 4 的程序以提供对比电极 b1 和碱性蓄电池 B1。

对比实施例 2

20 在实施例 1 的步骤 1 中获得的含有由氢氧化镍芯和氢氧化钴壳构成的复合颗粒的磨细粉末与预热至 40 °C 的 30 wt % 过氧化氢水溶液反应, 以把氢氧化钴氧化成氢氧化正钴(β -CoOOH)。除了把由此获得的含有由氢氧化镍芯和氢氧化正钴壳构成的复合颗粒的粉末用作粉状活性材料外, 在其它方面重复实施例 1 的步骤 3 和 4 的程序以提供对比电极 b2 和碱性蓄电池 B2。

25 对比实施例 3

除了没有添加三氧化二钨以外, 在其它方面重复实施例 1 的程序以提供对比电极 b3 和碱性蓄电池 B3。

对比实施例 4

30 除了没有添加三氧化二钨以外, 在其它方面重复对比实施例 1 的程序以提供对比电极 b4 和碱性蓄电池 B4, 按照 JP Kokai S62 - 234867 中公开的方法组装此电池。

对比实施例 5

除了没有添加三氧化二钨以外, 在其它方面重复对比实施例 2 的程序以提供对比电极 b5 和碱性蓄电池 B5。由 JP Kokai H3 - 78965 中公开的方法组装此电池。

5 对比实施例 6

通过捏和 100 份重量氢氧化镍、7 份重量金属钴、5 份重量氢氧化钴、3 份重量三氧化二钨(平均粒径 1 μ m)和作为粘合剂的 20 份重量的 1wt % 甲基纤维素水溶液来制备膏。用此膏浸渍多孔发泡镍(孔隙率 95 %、平均孔径 200 μ m), 并且在干燥后压模浸渍过的发泡镍来制造对比电极 b6。然后,
10 除此对比电极 b6 用作正极外, 重复实施例 1 的步骤 4 的程序来制造碱性二次电池 B6。由 JP Kokai H5 - 28992 中公开的方法组装此电池。

每种非烧结镍电极的活性材料利用率

对在实施例 1 - 4 和对比实施例 1 - 6 中制造的每个电池进行循环测试, 包括在 25 °C 和 0.1C 下充电到 160 % 以及在 25 °C 和 1C 下放电到 1.0V 作
15 为一个循环, 并且确定在第 10 循环和第 200 循环时每个电池中非烧结镍电极的活性材料利用率值。通过下面公式计算活性材料利用率。

$$\text{利用率}(\%) = [\text{在第 10 或第 200 循环时放电容量(mAh)}] / [\text{氢氧化镍量(g)} \times 288(\text{mAh/g})] \times 100$$

结果如表 1 所示。应当明白在表 1 中所示活性材料利用率值是把本发明
20 电极 a1 的利用率当成 100 的相对值。

表 1

	非烧结镍电极	第 10 循环利用率	第 200 循环利用率
25	a1	100	97
	a2	100	97
	a3	100	96
	a4	100	97
30	b1	96	90
	b2	95	90
	b3	100	87
	b4	96	83
	b5	95	83

b6

75

60

如表 1 所示, 在第 10 和第 200 循环时, 本发明电极 a1 - a4 的活性材料利用率值分别总是高至 100 和 97。在第 10 和第 200 循环时, 对比电极 b1 - b6 的利用率值比本发明电极 a1 - a4 的相应值低。在第 10 和第 200 循环时, 对比电极 b1 和 b2 的利用率值比本发明电极 a1 - a4 的相应值稍低, 这可能是因为构成壳层的钴化合物没有含钠, 因此不能提供满意导电率。对比电极 b3 - b5 在第 10 循环时的利用率可与本发明电极 a1 - a4 和对比电极 b1 - b2 类似, 但是在第 200 循环时它们的利用率相当低。这可能因为: 没有三氧化二钨存在, 在充放电循环过程中壳层中的钴扩散到氢氧化镍芯, 从而降低了活性材料的导电率。对比电极 b6 在第 10 和第 200 循环时的活性材料利用率值都极低, 这可能是因为氢氧化镍颗粒表面上的金属钴和氢氧化钴粉末的导电率给与作用被金属钨和/或钨化合物抵消。

掺钠的钴化合物的钠含量与利用率的关系

除了使用 5wt %、10wt %、15wt %、35wt %、40wt %、45wt %、或 50wt % 氢氧化钠水溶液外, 在其它方面重复实施例 1 的步骤 1 和 2 的程序以提供含有由氢氧化镍芯和掺钠的钴化合物壳构成的复合颗粒的颗粒性活性材料。然后, 除了使用那些活性材料粉末外, 在其它方面重复实施例 1 的步骤 3 和 4 的程序以制造非烧结镍电极和碱性蓄电池。构成壳层的掺钠的钴化合物的钠含量按照所用氢氧化钠浓度的次序是 0.05wt %、0.1wt %、0.5wt %、5wt %、10wt %、12wt %、或 15wt % (基于预备实验 1 的结果的估计值)。

对每个上述电池在上面所述的条件下进行循环测试, 并且测定在第 10 次充放电循环时在各电池中所用非烧结镍电极的活性材料利用率值。结果如图 1 所示。图 1 是在横坐标上的钠含量与在纵坐标上的第 10 循环利用率的关系示意图。图 1 也表示在第 10 循环的本发明电极 a1 (钠含量: 1wt %) 的活性材料利用率, 并且在纵坐标上的活性材料利用率值是把本发明电极 a1 的利用率当成 100 的相对值。

从图 1 清楚可见, 为提供高活性材料利用率的非烧结镍电极, 掺钠的钴化合物的钠含量最好在 0.1 - 10wt % 的范围内。

热处理温度与利用率关系

除了在 45 °C、50 °C、100 °C、150 °C、200 °C、220 °C 或 250 °C 下进

行热处理外, 在其它方面重复实施例 1 的步骤 1 和 2 的程序以提供含有由氢氧化镍芯和搀钠的钴化合物壳构成的复合颗粒的颗粒性活性材料。然后, 使用那些活性材料粉末, 另外, 重复实施例 1 的步骤 3 和 4 的程序以提供非烧结镍电极和碱性蓄电池。构成壳层的搀钠的钴化合物的钠含量按照热处理温度的次序是 0.05wt %、1wt %、1wt %、1wt %、1wt %、0.05wt % 或 0.02wt%(基于预备实验 2 的结果的估计值)。

对每个上述电池在同前面所述的同样条件下进行循环测试, 并且测定在第 10 循环时在各电池中所用电极的活性材料利用率值。结果如图 2 所示。图 2 是横坐标所绘热处理温度(°C)与纵坐标所绘在第 10 循环时的利用率关系的示意图。图 2 也表示在第 10 循环时本发明电极 a1(热处理温度: 85 °C)的利用率以及在纵坐标上所绘的利用率值是把本发明电极 a1 的利用率当成 100 时的相对值。

从图 2 清楚可见, 为了提供高利用率的非烧结镍电极, 最好在 50 - 200 °C 的温度下进行热处理。

15 粉状金属钇或粉状钇化合物的添加量与电极的利用率和容量的关系

除了在实施例 1 的步骤 3 中对每 100 份重量的磨细活性材料, 三氧化二钇的比例设置成 0.03 份重量、0.05 份重量、0.1 份重量、3 重量份、5 份重量、7 份重量、或 10 份重量外, 重复实施例 1 的程序以制造非烧结镍电极和碱性蓄电池。

20 (1)粉状金属钇或粉状钇化合物的添加量与电极的利用率的关系。

对每个上述电池在与前面所述相同的条件下进行循环测试, 并且确定在第 10 和第 200 循环时在各电池中所用非烧结镍电极的利用率值。结果如表 2 所示。表 2 也表示在第 10 和第 200 循环时本发明电极 a1(三氧化二钇量: 3 份重量)的利用率值以及在表 2 中的利用率值是把本发明电极 a1 的利用率当成 100 的相对值。

表 2
对活性材料粉末的 Y_2O_3 的 第 10 循环的利用率 第 200 循环的利用率
添加量(份重量)

0.03	100	87
0.05	100	96
0.1	100	96
1	100	97
3	100	97
5	100	97
7	100	96
10	100	96

从表 2 可见, 为了提供高利用率的非烧结镍电极, 相对于每 100 份重量颗粒性活材料的三氧化二钇的添加量最好不少于 0.05 份重量。

(2)粉状金属钇或粉状钇化合物的添加量与电极容量的关系。

5 对如上述组装的每个电池在与前面所述同样的充放电条件下进行循环测试, 并且测定在第 10 循环时在各电池中所用非烧结镍电极的容量。结果如图 3 所示。图 3 是绘在横坐标上的三氧化二钇的比例(对每 100 份重量的活性材料粉末的重量份)与绘在纵坐标上的第 10 循环电极容量的关系示意图。图 3 也表示本发明电极 a1(三氧化二钇的比例: 3 份重量)的第 10 循环容量以及在
10 纵坐标上的电极容量值是把本发明电极 a1 的容量当成 100 的相对值。

从图 3 清楚可见, 为了提供大电极容量的非烧结镍电极, 三氧化二钇的添加量对每 100 份重量的颗粒性活性材料最好不超过 5 份重量。

从上述(1)和(2)分析的结果表明, 对每 100 份重量的磨细活性材料, 三氧化二钇的添加量最好在 0.05 - 5 份重量的范围内。

15 预备实验 3

把粉状氢氧化钴按重量比 1:10 与 25 wt % 氢氧化钠的水溶液混合, 并且在 80 °C 下热处理混合物 8 小时, 然后用水冲洗、并在 60 °C 下干燥以提供
10 换钠的钴化合物。此换钠的钴化合物的钠含量是 1 wt %, 由原子吸收分析测定。

20 实施例 5

正极的制造

在溶解 13.1g 粉状硫酸钴制备的 1000ml 水溶液中加入 100g 粉状氢氧化镍, 接着搅拌地一滴滴加入 1mol/l 氢氧化钠水溶液以调节体系到 pH11, 以及进一步搅拌混合物 1 小时。在此期间, 用装有自动温度补偿器的玻璃电极 (pH 计) 监控体系的 pH, 在必要时一滴滴地另外加入氢氧化钠水溶液以使体系总保持在 pH11。

通过过滤回收所得的沉积物, 用水冲洗, 并且在室温(约 25 °C)下在真空中干燥以提供含有由氢氧化镍芯和氢氧化钴壳层构成的复合颗粒的粉末。

然后, 把含有复合颗粒的上述粉末与 25wt % 氢氧化钠水溶液按重量比 1:10 混合, 并且在 80 °C 下在空气中热处理混合物 8 小时。用水冲洗已热处理的混合物, 并在 65 °C 下干燥以提供含有由氢氧化镍芯和掺钠的钴化合物壳层构成的复合颗粒的颗粒性活性材料。由原子吸收分析测定的相对于氢氧化镍的壳层比例是 5wt %, 以钴计。正如从预备实验 3 的结果估计, 此壳层的钠含量是 1wt %。

通过捏和 100 份重量的上述颗粒性活性材料(平均粒径 10 μ m), 3 份量平均粒径 1 μ m 的粉状三氧化二钇(Y_2O_3), 和作为粘合剂的 20 份重量的 1wt % 甲基纤维素水溶液来制备膏, 用此膏浸渍发泡镍(孔隙率 95 %; 平均孔径 200 μ m), 干燥及压模浸透的发泡镍以提供非烧结镍电极(本发明电极: 尺寸 70mm 长 $\times$ 40mm 宽 $\times$ 0.70mm 厚) $\times$ 1。

电池的组装

使用上述正极、电容量 1.5 倍于正极容量的已知涂膏式镉电极(负极尺寸 85mm 长 $\times$ 40mm 宽 $\times$ 0.35mm 厚)、聚酰胺无纺纤维(隔板)、30wt % 氢氧化钾水溶液(碱性电解质)、金属壳和金属盖, 制造 AA 型镍镉蓄电池 X1。

对比实施例 7

除了省略向粉状活性材料加入粉状三氧化二钇外, 重复实施例 5 的程序以提供非烧结镍电极(对比电极)y1, 以及使用此电极制造镍镉蓄电池 Y1。

对比实施例 8

通过捏和 100 份重量氢氧化镍活性材料粉末(平均粒径 10 μ m)、7 份量粉状钴、5 份量粉状氢氧化钴、1 份重量的平均粒径 1 μ m 的粉状三氧化二钇、和作为粘合剂的 20 份重量的 1wt % 甲基纤维素水溶液来制备膏, 并且用此膏浸渍发泡镍(孔隙率 95 %、平均孔径 200 μ m)。干燥并压模浸渍过的发泡镍来提供非烧结镍电极(对比电极)Y2。然后, 除了使用此非烧结镍电

极作正极外，重复实施例 5 的程序来制造镍镉蓄电池 Y2。

电池的利用率

对每个上述镍镉蓄电池 X1、Y1 和 Y2 进行循环测试，包括在 25℃和 0.1C 下充电到 160 % 以及在 25℃和 1C 下放电到 1.0V 作为一个循环，并测定在第 10 循环的利用率。然后，对每个电池在 60℃和 0.1C 下充电到 160 % 以及在 25℃和 1C 下放电到 1.0V，并测定利用率。通过下面提供的公式计算活性材料利用率。结果如表 3 所示。在表 3 中的利用率值是把在 1C 和 25℃下镍镉蓄电池 X1 的第 10 循环利用率当成 100 的相对值。

利用率(%) = {放电容量(mAh)/[氢氧化镍量(g) × 288(mAh/g)]} × 100

10 表 3

电池	25℃充电温度下的利用率	60℃充电温度下的利用率
X1	100	70
Y1	100	60
Y2	75	30

15 从表 3 很明显，与使用对比电极 y1 和 y2 分别制造的镍镉蓄电池 Y1 和 Y2 相比较，使用本发明电极 X1 作正极制造的镍镉蓄电池 X1 在充电温度 25℃和 60℃下都给出更高利用率。在充电温度 60℃下使用没有添加三氧化二钌到活性材料粉末的的电极制造的镍镉蓄电池 Y1 的低利用率归因于：因为正

20 极的低氧过电位，在氧产生反应中消耗许多充电电能。另一方面，与在相同充电温度 25℃下镍镉蓄电池 X1 的利用率相比较，在充电温度 25℃下镍镉蓄电池 Y2 的相对低利用率归因于：添加金属钴和氢氧化钴粉末的导电率给与作用被添加来提高氧过电位的粉状三氧化二钌抵消，从而抑制了在氢氧化镍颗粒表面上形成均匀导电基质。在镍镉蓄电池 X1 的情况下，其中粉状三氧化二钌加入由氢氧化镍芯和导电壳层构成的活性材料颗粒，加入的三氧化二钌没有损失导电率。

25

加入的粉状三氧化二钌的平均粒径与利用率的关系

除了 3 在正极的制造阶段分别把平均粒径 0.3 μm、0.5 μm、1.0 μm、5.0 μm、10.0 μm、15.0 μm、20.0 μm、22.0 μm 或 25.0 μm 的三氧化二钌粉末加入磨细的活性材料中外，重复实施例 5 的程序以分别制造镍

30 镉蓄电池 D1 - D8。然后，用前面所述的同样方法测定在充电温度 60℃下每个电池的第 10 循环利用率。结果如图 4 所示。图 4 也表示镍镉蓄电池 X1

的数据。图 4 是在横坐标上的粉状三氧化二钇的平均粒径($\mu\text{ m}$)与在纵坐标上的在充电温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的利用率的关系示意图。在纵坐标上的利用率值是把 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下镍镉蓄电池 X1 的第 10 次充放电循环利用率当成 100 的相对值。

从图 4 明显可见, 在充电温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 添加平均粒径 $0.5 - 20.0\text{ }\mu\text{ m}$ 的三氧化二钇到活性材料粉末中获得的镍镉蓄电池 X1 和 D2 - D6 比把上述平均粒径范围外的三氧化二钇粉末加入到活性材料粉末中获得的镍镉蓄电池 D1、D7 和 D8 显示出明显高的利用率值。此事实表明, 为了提供具有满意的高温充电特性的非烧结镍电极, 有利的是把平均粒径 $0.5 - 20.0\text{ }\mu\text{ m}$ 的三氧化二钇粉末加入到活性材料粉末中。

10 粉状三氧化二钇的添加量与利用率和电极容量的关系

除了在正极的制造阶段向每 100 份重量活性材料粉末, 以 0.03 份重量、0.05 份重量、0.5 份重量、1.0 份重量、3.0 份重量、5.0 份重量、6.0 份重量和 8.0 份重量的比例加入平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{ m}$ 的粉状三氧化二钇外, 重复实施例 5 的程序以分别制造镍镉蓄电池 E1 - E7。然后, 对每个那些蓄电池, 用前面所述的同样方法确定在充电温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的第 10 循环利用率和在充电温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的第 10 循环电极容量。结果分别如图 5 和图 6 所示。图 5 是在横坐标上的相对于活性材料粉末粉状三氧化钇比例与在纵坐标上的在充电温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的利用率的关系示意图。图 5 也表示镍镉蓄电池 X1 的相应的结果。在纵坐标上的利用率值是把 在充电温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下镍镉蓄电池 X1 的第 10 循环利用率当成 100 的相对值。图 6 是在横坐标上的粉状三氧化二钇同每 100 份重量活性材料粉末之比(份重量)与在纵坐标上的在充电温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的第 10 循环电极容量的关系示意图。图 6 也表示镍镉蓄电池 X1 的结果。在纵坐标上的电极容量值是把 在充电温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下镍镉蓄电池 X1 的第 10 循环电极容量当成 100 的相对值。

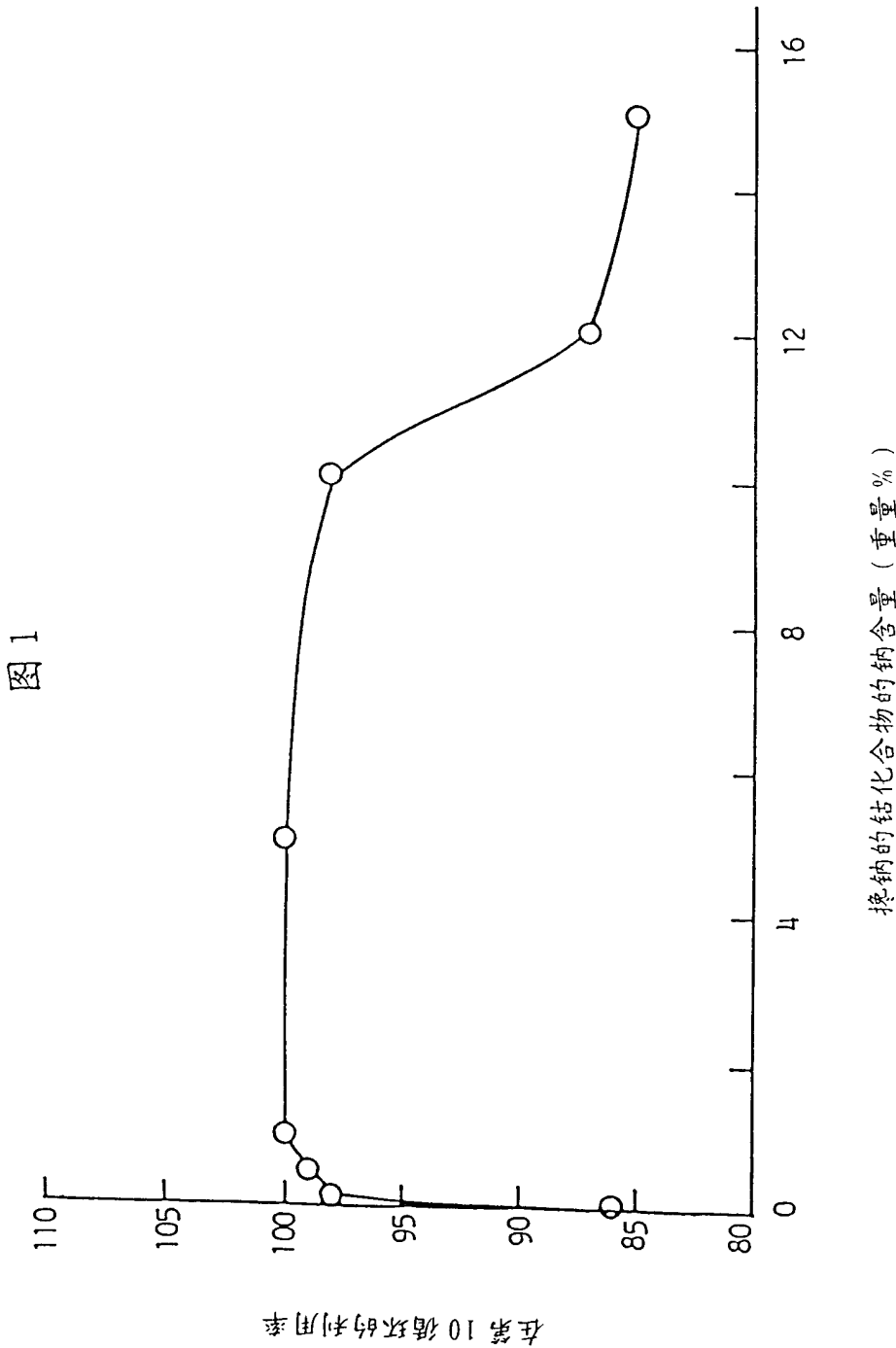
从图 5 明显可见, 与把 0.03 份重量粉状三氧化二钇加入到活性材料粉末获得的镍镉蓄电池 E1 相比较, 把 0.05 份重量或更多粉状三氧化二钇加入到活性材料粉末获得的镍镉蓄电池 X1 和 E2 - E7 在充电温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下显示出明显更高的利用率。这表明为了提供具有满意的高温充电特性的非烧结镍电极, 最好的是向每 100 份重量活性材料粉末以不少于 0.05 份重量的比例加入粉状三氧化二钇。

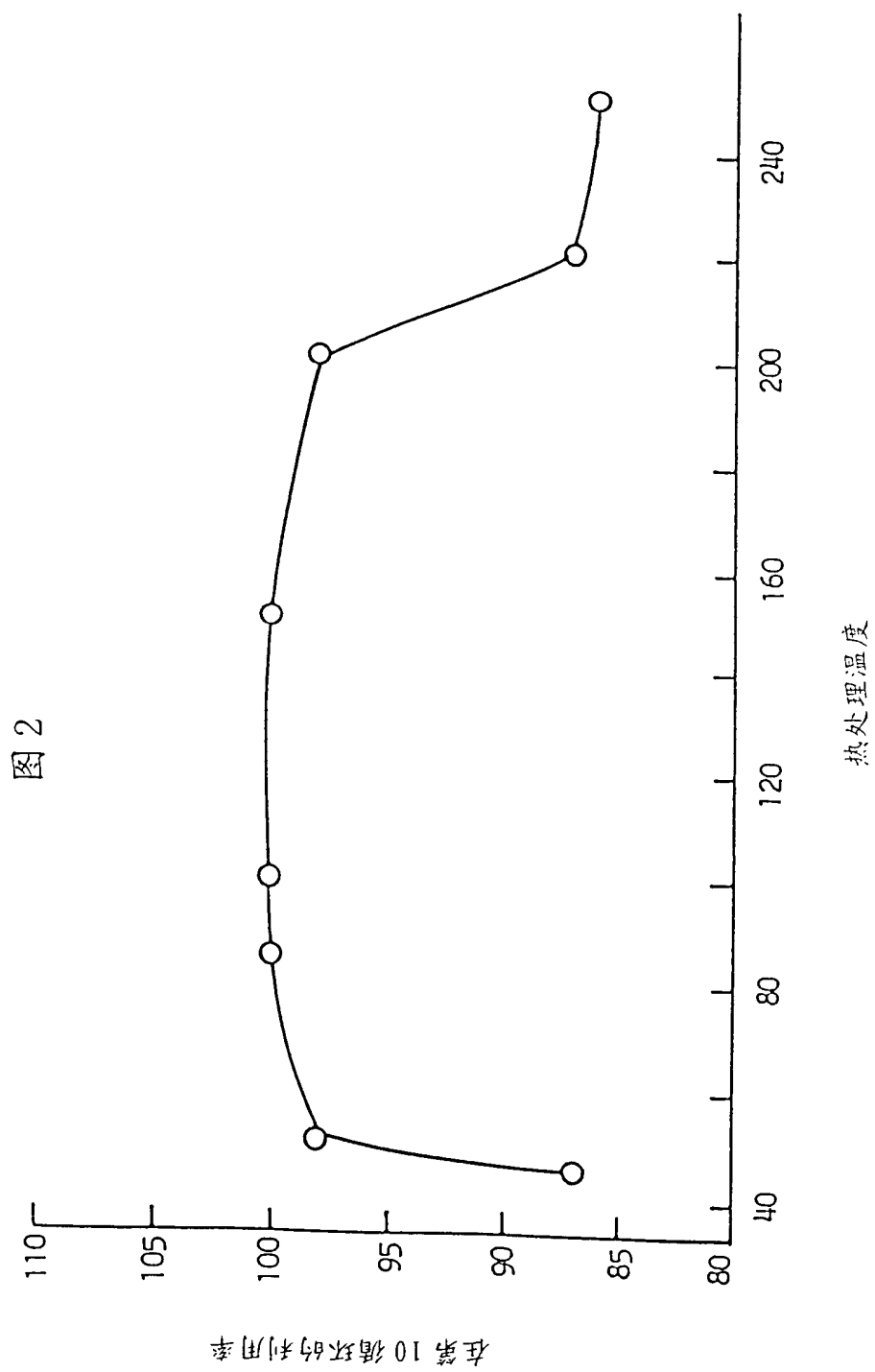
然而, 从图 6 可见, 把超过 5 份重量的任何比例三氧化二钇加入活性材

料粉末中(镍镉蓄电池 E6 和 E7)将导致在充电温度 25 °C 下的第 10 循环电极容量降低。一同考虑在图 5 和 6 中呈现的结果, 可见对每 100 份重量活性材料粉末的优选粉状三氧化二钌比例是 0.05 - 5 份重量。

虽然在上述例子中, 仅由氢氧化镍组成的单一组分粉末用作氢氧化镍粉末, 但能相信通过使用从钴、锌、镉、钙、锰、镁、铋、铝和钌构成组中选择的至少一种元素溶解在氢氧化镍中的固体溶液粉末就能获得同上述结果大体同样满意的结果。

按照本发明, 提供了一种不仅在充放电循环的初始阶段而且在长时间下。能够具有高利用率的非烧结镍电极和碱性蓄电池。特别是通过使用在限定平均粒径范围内的金属钌粉末和/或钌化合物粉末, 能提供不仅在充放电循环的初始阶段而且在长时间下。呈现高利用率以及尤其具有很满意的高温充电特性的碱性蓄电池非烧结镍电极和碱性蓄电池。





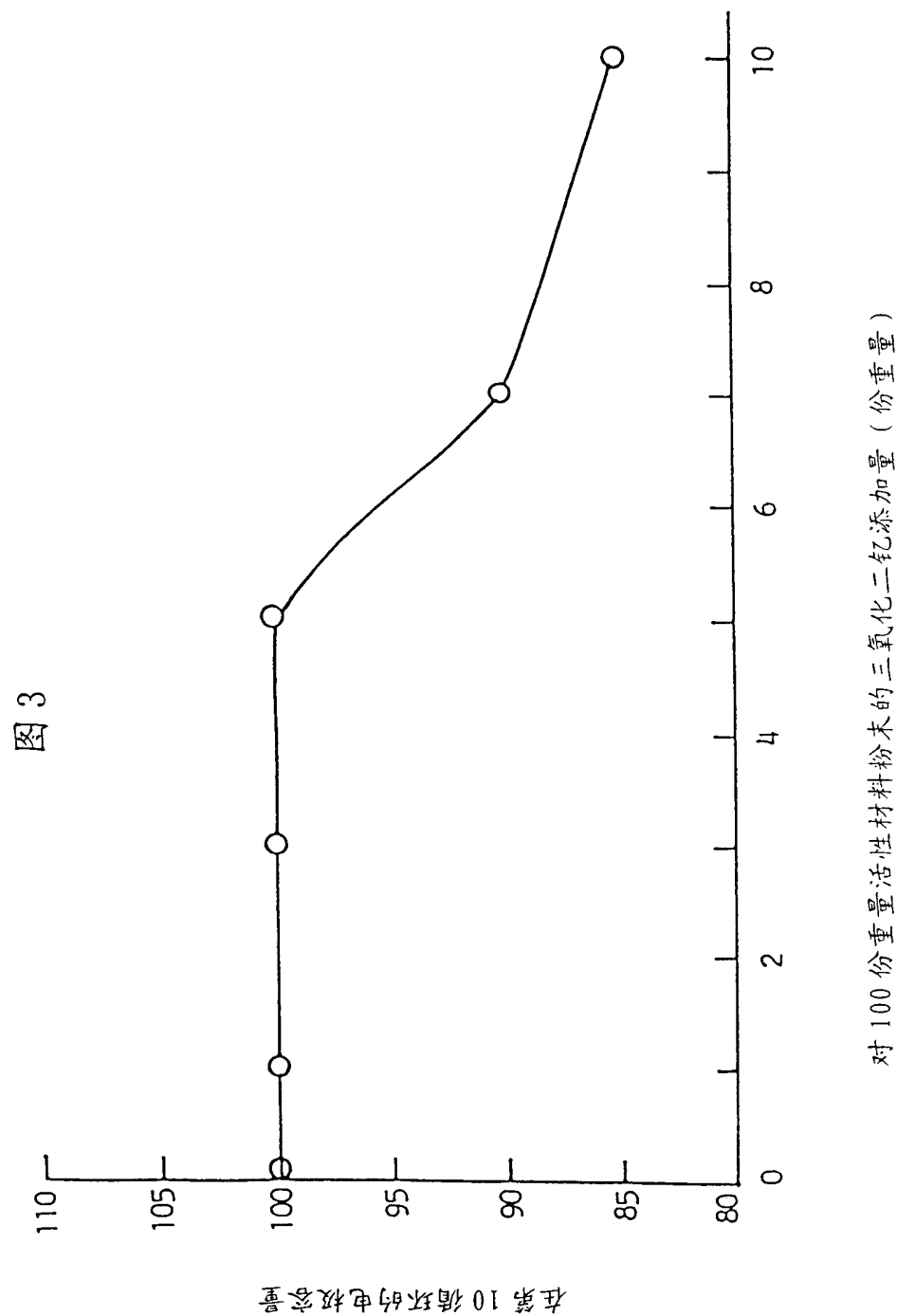


图 4

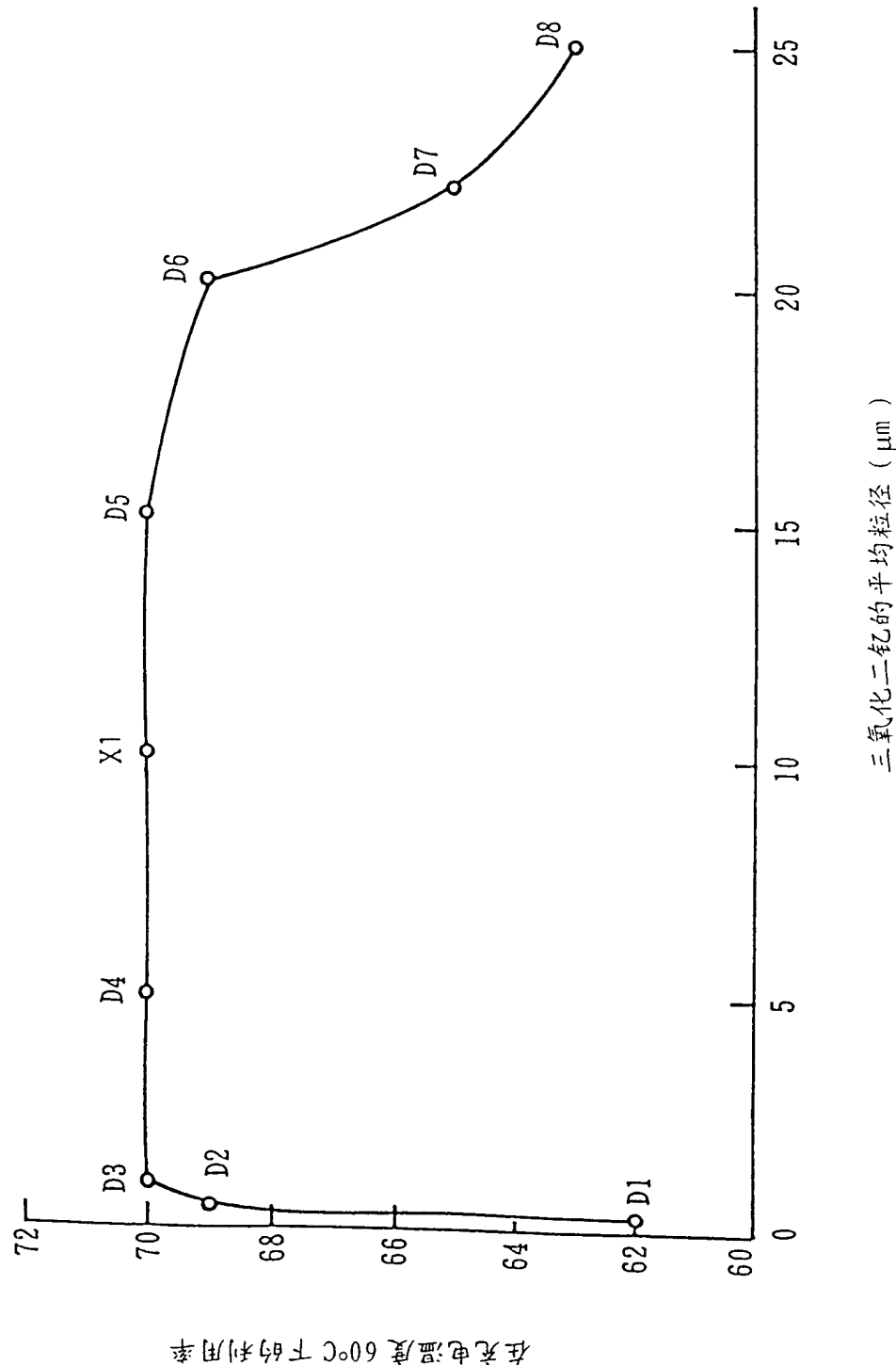


图 5

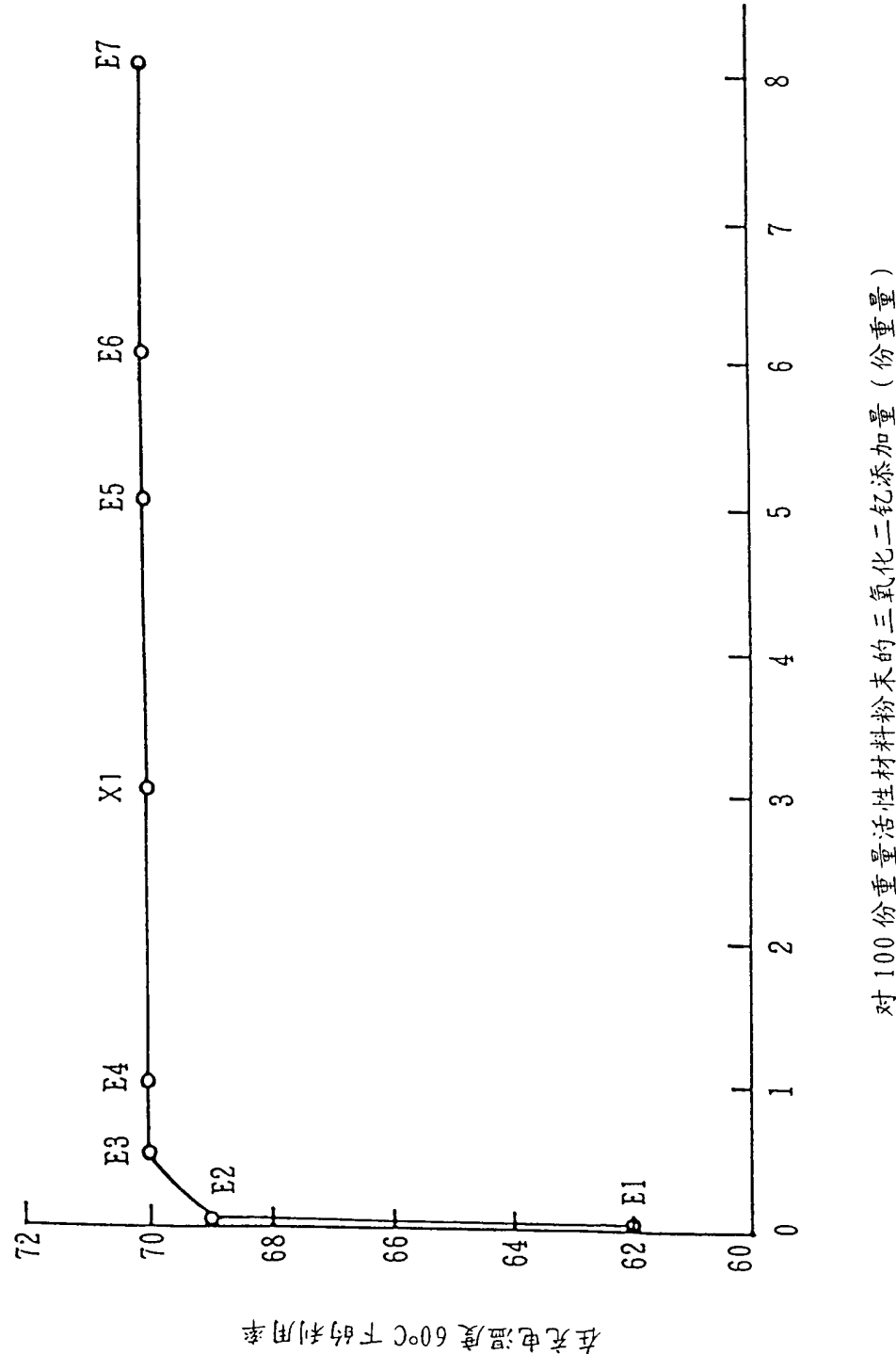


图 6

