

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/02

H01M 4/52 H01M 4/06

H01M 4/32 H01M 6/08

H01M 10/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410046515.1

[43] 公开日 2005 年 2 月 2 日

[11] 公开号 CN 1574423A

[22] 申请日 2004. 6. 8

[21] 申请号 200410046515.1

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 9 [33] JP [31] 2003 - 163257

[32] 2004. 1. 28 [33] JP [31] 2004 - 019128

[71] 申请人 日立麦克赛尔株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 玉腰博美 菅原久典 岩本真一
佐藤淳

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

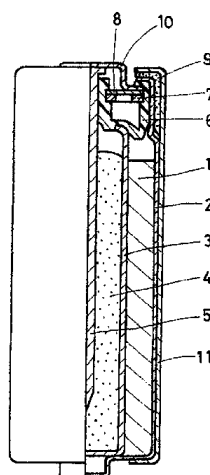
代理人 钟 晶

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 碱性电池用正极和碱性电池

[57] 摘要

本发明涉及一种重负荷放电特性优良而且高温储藏特性也优良, 特性劣化少的碱性电池。其主要是通过, 使用在正极活性物质中含有大于等于 35wt% 的表面被钴化合物所覆盖而且将电位相对于 Hg/HgO 参比电极调整到 0.320 ~ 0.375V 范围的碱式氢氧化镍的正极构成碱性电池。优选与含有一定比例微小锌微粒的负极组合。



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

1. 一种碱性电池用正极，其是含有碱式氢氧化镍作为活性物质的碱性电池用正极，其特征在于，所述碱式氢氧化镍表面被钴化合物所覆盖，而且其电位相对于Hg/HgO参比电极被调整到0.320~0.375V范围，在全部活性物质中含有大于等于35wt%的所述碱式氢氧化镍。

2. 按照权利要求1所述的碱性电池用正极，其特征在于，在碱式氢氧化镍表面上存在的钴化合物量，相对于100重量份碱式氢氧化镍以钴换算为0.5~8重量份。

3. 按照权利要求1或2所述的碱性电池用正极，其特征在于，所述碱式氢氧化镍固溶了0.01~5wt%的锌。

4. 按照权利要求1或2所述的碱性电池用正极，其特征在于，所述碱式氢氧化镍固溶了0.01~2wt%的钴。

5. 按照权利要求1或2所述的碱性电池用正极，其特征在于，所述活性物质是碱式氢氧化镍与二氧化锰的混合物，所述活性物质中的碱式氢氧化镍的比例为35~95wt%。

6. 按照权利要求1所述的碱性电池用正极，其特征在于，所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极为大于等于0.330V。

7. 按照权利要求6所述的碱性电池用正极，其特征在于，所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极为大于等于0.340V。

8. 按照权利要求1所述的碱性电池用正极，其特征在于，所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极为小于等于0.360V。

9. 按照权利要求1所述的碱性电池用正极，其特征在于，所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极为0.340~0.360V。

10. 一种碱性电池用正极，其是含有以碱式氢氧化镍和二氧化锰作为活性物质的碱性电池用正极，其特征在于，所述碱式氢氧化镍分别固溶有0.01~5wt%的锌和0.01~2wt%的钴，其表面被相对于100重量份碱式氢氧化镍以钴换算为相当于0.5~8重量份的量的钴化合物所覆盖，而且其电位相对于Hg/HgO参比电极被调整到0.330~0.375V范围内，所述碱式氢氧

化镍在正极活性物质中含有35~95wt%。

11. 一种碱性电池,其是具有含有锌作为活性物质的负极和含有碱式氢氧化镍作为活性物质的正极的碱性电池,其特征在于,所述负极的锌含有大于等于10wt%的粒径 $10\sim 75\mu\text{m}$ 的微粒,所述正极的碱式氢氧化镍,其表面被钴化合物所覆盖,而且其电位相对于Hg/HgO参比电极被调整到0.320~0.375V范围内,在正极活性物质中含有大于等于35wt%的所述碱式氢氧化镍。

12. 按照权利要求11所述的碱性电池用正极,其特征在于,所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极为小于等于0.360V。

13. 按照权利要求11所述的碱性电池用正极,其特征在于,所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极为0.340~0.360V。

14. 按照权利要求11所述的碱性电池,其特征在于,在碱式氢氧化镍表面上存在的钴化合物量,相对于100重量份碱式氢氧化镍以钴换算为0.5~8重量份。

15. 按照权利要求11或14所述的碱性电池,其特征在于,所述碱式氢氧化镍固溶了0.01~5wt%的锌。

16. 按照权利要求11或14所述的碱性电池,其特征在于,所述碱式氢氧化镍固溶了0.01~2wt%的钴。

17. 按照权利要求11或14所述的碱性电池,其特征在于,所述活性物质是碱式氢氧化镍与二氧化锰的混合物,所述活性物质中的碱式氢氧化镍比例为35~95wt%。

18. 按照权利要求11所述的碱性电池,其特征在于,所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极为大于等于0.330V。

19. 按照权利要求18所述的碱性电池,其特征在于,所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极为大于等于0.340V。

20. 按照权利要求11所述的碱性电池,其特征在于,负极的锌含有大于等于35wt%的粒径 $10\sim 75\mu\text{m}$ 的微粒。

21. 按照权利要求20所述的碱性电池,其特征在于,粒径 $10\sim 75\mu\text{m}$ 锌微粒的比例为小于等于70wt%。

22. 按照权利要求20所述的碱性电池,其特征在于,作为负极的锌至少含有铟和铋。

23. 按照权利要求21所述的碱性电池,其特征在于,正极活性物质是碱式氢氧化镍与二氧化锰的混合物,活性物质中的碱式氢氧化镍比例为35~95wt%。

24. 按照权利要求23所述的碱性电池,其特征在于,所述的二氧化锰具有40~100m²/g的PET比表面积。

25. 按照权利要求23所述的碱性电池,其特征在于,所述的二氧化锰含有0.01~3wt%的钛。

26. 一种碱性电池,其是具有含有锌作为活性物质的负极和含有碱式氢氧化镍作为活性物质的正极的碱性电池,其特征在于,在23℃温度条件下,以30秒间隔进行流过2秒钟2A的脉冲电流的脉冲放电,使流过2A脉冲电流时的电池电压降低到1.0V所需的脉冲放电次数大于等于130次,在60℃的升温槽中储存20日时的电压降低小于等于30mV。

27. 一种碱性电池,其是具有含有锌作为负极活性物质的负极和至少含有碱式氢氧化镍作为正极活性物质的正极的碱性电池,其特征在于,所述负极的锌含有20~50wt%的粒径10~75 μ m的微粒,所述碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极在0.320~0.375V范围内,所述碱式氢氧化镍在正极中的含量相对于全部正极活性物质为35~95wt%。

碱性电池用正极和碱性电池

技术领域

本发明涉及重负荷放电特性优良、而且储藏特性优良，即使高温储藏后也具有优良的重负荷放电特性的构成碱性电池用正极，以及使用其的碱性电池。

背景技术

近年来，以高输出用途为目的，开发了使用碱式氢氧化镍的碱性电池（特开2002-8650号公报），而且也对混合使用碱式氢氧化镍与是现有碱性电池正极活性物质的二氧化锰进行了研究（特开2003-234107号公报）。

然而，由于碱式氢氧化镍容易发生自分解，所以使用以碱式氢氧化镍作正极活性物质的碱性电池，与以二氧化锰作正极活性物质的现有碱性电池相比，存在储藏特性差的问题。

即，存在的问题是，碱式氢氧化镍因自分解会产生氧，负极锌被该氧所氧化，从而放电容量降低，特别是在高温时这种倾向变得显著，储藏后电池的放电特性显著降低。而且，如特开2003-234107号公报所揭示的，因为碱式氢氧化镍比二氧化锰电位高，现有碱性电池中使用的由维尼龙或维尼龙/人造丝制成的隔板在高温储藏时会被氧化，从这一方面来看也存在放电性能降低的问题。因此，在采用碱式氢氧化镍作为正极活性物质的碱性电池中，希望使碱式氢氧化镍的稳定性提高到和二氧化锰相同。

为了解决此问题，虽然有人提出将锌固溶在碱式氢氧化镍中的方法（特开2002-75354号公报），但是在要提高重负荷特性的情况下，上述方法尚不充分，必须进一步提高碱式氢氧化镍的稳定性。

即，为了大幅度提高重负荷特性，不仅正极而且还需要提高负极的特性，例如需要在将是负极活性物质的锌微粒的粒径微小化等方面下功夫，但是存在的问题是，微小的锌微粒容易被氧化，容易被碱式氢氧化

镍因自分解产生的氧所氧化，特别是在高温储藏后放电容量会大幅度降低。

发明内容

本发明是要提供一种能解决上述现有技术中的问题，重负荷放电特性优良，而且储藏稳定性也优良，即使在高温储藏后也具有优良重负荷放电特性的可以构成碱性电池的碱性电池用正极，以及使用其的碱性电池。

本发明涉及含有碱式氢氧化镍作为活性物质的碱性电池用正极，其特征在于，所述的碱式氢氧化镍表面被钴化合物所覆盖，而且其电位相对于Hg/HgO参比电极被调整到0.320~0.375V范围，在正极活性物质中含有大于等于35 wt %的所述碱式氢氧化镍。而且，本发明的其他实施方式将以所述碱式氢氧化镍与二氧化锰混合使用为特征，其特征在于碱式氢氧化镍的比例处于35~95 wt %范围。此外，本发明还提供将含有一定比例以上的微小锌微粒的负极和所述正极组合而成的碱性电池。

按照本发明，能够提供重负荷放电特性优良，而且储藏稳定性也优良，即使在高温储藏后也具有优良的重负荷放电特性的碱性电池。

附图说明

图1是表示本发明涉及的碱性一次电池实例的部分剖面视图。

具体实施方式

通过本发明，与实施本发明的最佳实施方式一起说明能够解决上述课题的理由。

本发明中，通过使用具有上述特定电位的碱式氢氧化镍，能够防止伴随碱式氢氧化镍分解的氧生成，抑制因锌的氧化造成的储藏稳定性降低，防止因使用碱式氢氧化镍作为正极活性物质而出现的问题发生。另一方面，由于提高了正极活性物质的稳定性，作为负极活性物质，使用更小粒径的锌成为可能，能显著提高碱性电池的重负荷放电特性。

作为正极活性物质，可以单独使用上述特定的碱式氢氧化镍，但是通过与二氧化锰等其他活性物质混合使用，能够获得如下的优良效果。

一般情况下，碱性电池的正极通常是将由活性物质、导电助剂、聚

四氟乙烯等粘结剂和少量电解液组成的正极合剂（配合剂）填充在金属模具中，通过在金属模具中成形为环状成形体（环状正极合剂）而制造，然后将其压入正极罐中。碱式氢氧化镍一般呈球状流动性优良，因此，将其作为正极活性物质的情况，向金属模具中填充时和加压成形时等正极合剂容易飞散，正极合剂在金属模具的孔隙间堵塞，容易产生成形的环状正极合剂很难从金属模具中拉出的问题。而且，成形的环状正极合剂强度低，在向正极罐中压入时容易破碎。然而，要是在碱式氢氧化镍中混合二氧化锰，由于二氧化锰呈块状流动性差，所以能够防止上述问题。碱式氢氧化镍与二氧化锰的混合比，按照重量比计优选碱式氢氧化镍：二氧化锰=95:5~35:65。通过使碱式氢氧化镍的比例大于等于35wt%，与采用二氧化锰的现有碱性电池相比，能够大幅度提高重负荷放电特性；另一方面，通过使其小于等于95wt%，即通过使二氧化锰的比例大于等于5wt%，能够大幅度提高合剂的强度，改善生产率。二氧化锰的比例更优选大于等于10wt%，碱式氢氧化镍的比例更优选大于等于45wt%。

对于与碱式氢氧化镍混合使用的二氧化锰并无特别限制，但是为了提高重负荷特性，可以采用BET比表面积大的，大于等于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 是合适的。但是一旦超过 $100\text{m}^2/\text{g}$ ，正极合剂的成形性将会降低，所以可以采用 $40\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 范围。作为这样的二氧化锰，例如可以使用在用电解法形成二氧化锰的工序中，使硫酸钛等钛化合物或者硫酸锆等锆化合物在溶解了硫酸锰的溶液中共存，在形成的电解二氧化锰中固溶了钛或锆的。这时的钛或锆的含有量为0.01~3 wt %是适宜的。另外，能够与碱式氢氧化镍混合使用的正极活性物质，并不限于二氧化锰，也可以是氧化银等其他活性物质。

本发明中，作为碱式氢氧化镍优选使用其表面被钴化合物覆盖的。碱式氢氧化镍不仅稳定性差，而且还有因放电导电性降低的问题。但是通过用具有导电性的钴化合物将其表面覆盖，由于能够提高导电性，降低在重负荷放电的极化，所以能够提高重负荷放电下的放电效率。而且，通过用钴化合物覆盖表面，碱式氢氧化镍与电解液的接触受到阻碍，反

应受到抑制，所以能够进一步提高碱式氢氧化镍的稳定性。作为覆盖碱式氢氧化镍表面的钴化合物量，优选相对于100重量份碱式氢氧化镍以钴换算为0.5~8重量份（钴化合物中的钴相对于100重量份碱式氢氧化镍为0.5~8重量份）。通过使钴化合物相对于碱式氢氧化镍的覆盖量大于等于0.5 wt%，上述效果更加明显，通过使其小于等于8 wt%，能够防止放电容量降低。作为覆盖所述碱式氢氧化镍表面的钴化合物，例如可以举出氧化钴、氢氧化钴、碱式氢氧化钴，只要在电池组装工序中能够变成具有导电性的化合物就没有特别限制，但是由于碱式氢化钴具有高导电性，所以优选事先在碱式氢氧化镍的表面上形成碱式氢化钴。

另外，本发明中使用的碱式氢氧化镍，优选固溶了锌或钴。在碱式氢氧化镍中固溶的锌或钴虽然与放电反应无关，但是控制碱式氢氧化镍的颗粒形状、半波宽度等碱式氢氧化镍的物理性质，对于控制高温储藏引起的粒子形状和性质的变化都具有效果。特别是，锌的固溶在改善高温储藏特性方面是优选的，另外，钴的固溶在改善碱式氢氧化镍的导电性方面是优选的。碱式氢氧化镍中锌的固溶量，优选为0.01~5 wt%，钴的固溶量优选为0.01~2 wt%。

另外，将本发明中使用的碱式氢氧化镍的电位调整到相对于Hg/HgO参比电极为0.320~0.375V范围。即，在碱式氢氧化镍的电位相对于Hg/HgO参比电极低于0.320V的情况下，碱性电池的电压会降低，而且由于碱式氢氧化镍的氧化度降低，所以得不到足够的重负荷放电特性。而且，在碱式氢氧化镍的电位相高于0.375V的情况下，碱式氢氧化镍本身并非均质，意味着含有大量超过三价的不稳定的高价镍氧化物。因此，在高温储藏时容易被还原，由于基于该还原反应的自分解会产生氧气，负极被氧化，重负荷放电特性恶化。此外，由于碱式氢氧化镍是高电位的，存在隔板被氧化，其分解生成物阻碍电池反应的可能性。更优选其为小于等于0.360V。而且，若大于等于0.330V，能获得更优良的重负荷特性。

作为将碱式氢氧化镍的电位控制在上述范围内的方法，可以举出控制在碱式氢氧化镍制造工序中的干燥条件的方法。作为其干燥条件，因

碱式氢氧化镍内部固溶元素的有无, 适宜范围有所变化, 但是对于锌和钴分别以0.01~5 wt %和0.01~2 wt %范围固溶的碱式氢氧化镍, 通过在大约85~105℃温度范围内进行20~60小时的干燥处理, 能够调整到上述电位范围内。即, 本发明中使用的碱式氢氧化镍, 通过例如用次氯酸钠、过氧二硫酸钠、过氧化氢等氧化剂氧化表面被钴覆盖的碱性蓄电池用氢氧化镍, 水洗后干燥得到, 在上述条件下进行这种干燥不会对其他特性产生有害影响, 可以使碱式氢氧化镍稳定化, 能够将其电位调整到相对于Hg/HgO参比电极达到0.320~0.375V的范围。而且, 在该过程中, 也可以使表面上存在的钴化合物稳定化, 以具有导电性的碱式氢氧化钴等形态稳定存在。

干燥时的温度低于85℃的情况下, 由于需要长时间干燥, 生产率恶化, 要是干燥时的温度高于105℃, 覆盖了碱式氢氧化镍表面的钴化合物就会被过度氧化, 容易使放电特性降低。而且, 干燥时间低于20小时的情况下, 碱式氢氧化镍的稳定化不能充分进行, 干燥终止后由于碱式氢氧化镍中不稳定的高价镍氧化物进行还原, 储藏稳定性劣化, 要是干燥时间过长, 不仅生产率恶化, 而且碱式氢氧化镍的还原量过多, 因而也不理想。

此外, 将碱式氢氧化镍的电位调整到上述范围内的其他方法, 可以举出老化正极合剂的方法。即, 通过将含有正极活性物质、导电助剂、电解液和粘结剂的正极合剂在20~80℃下储藏1~60日, 即使是本发明规定范围之外的碱式氢氧化镍, 也能使其电位处于上述范围内。老化温度低于20℃的情况下, 老化需要长的时间, 而高于80℃的情况下, 由于快速发生还原反应而使还原量的控制变得困难。而且, 储藏时间短于1日时还原不能充分进行, 很难将碱式氢氧化镍的电位调整到上述范围内, 而储藏时间多于60日的情况下, 因生产率恶化而不理想。

如上所述, 利用正极合剂的老化能够将碱式氢氧化镍的电位调整到适宜范围, 很明显, 本发明中除了使用在正极合剂制备前将其电位相对于Hg/HgO参比电极调整到0.320~0.375V的碱式氢氧化镍以外, 在正极制造工序中, 也可以将碱式氢氧化镍的电位调整到上述范围内。

制造正极时，将导电助剂、电解液和粘结剂等由碱式氢氧化镍和二氧化锰组成的混合物中混合制成正极合剂，将该正极合剂填充在金属模具中形成环状，作为上述导电助剂例如可以使用石墨、导电碳黑、乙炔黑等，作为粘结剂例如可以使用聚四氟乙烯、乙烯丁二烯橡胶、聚偏氟乙烯等，作为电解液例如可以使用将氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等碱金属氢氧化物溶解在水中的碱性水溶液或者在其中添加了氧化锌的溶液等。但是这些导电助剂、粘结剂、电解液等可以使用以往构成的物质，其配合量也可以与以往的相同。

以下说明本发明中作为负极活性物质用的锌。碱性电池的电池特性受负极用锌粉的粒径和粒度的影响很大。即，当锌粉的粒径大的情况下，虽然气体产生少、储藏特性优良，但是重负荷放电特性恶化。另一方面，锌粉的粒径小的情况下，重负荷放电特性虽然优良但是容易腐蚀，在采用碱式氢氧化镍作为正极的情况下储藏特性特别恶化。因此，过去不能与含有大于等于10 wt %的10~75 μ m锌微粒的负极组合使用，但是在本发明中却能够与这种负极组合使用，还能进一步提高碱性电池的重负荷放电特性。通过使10~75 μ m的锌微粒比例小于等于20 wt %，能够进一步提高负荷特性，更优选大于等于35 wt %。要是重视负荷特性，上述微粒的比例可以为100wt%。另外，上述锌微粒通常通过气体喷散法制造，为了得到规定粒径的锌微粒，对制造的锌微粒进行筛分是简便可行的，例如，如果通过200目的筛孔的筛分级锌微粒，可以选择地得到粒径小于等于75 μ m的锌微粒。

另一方面，由锌与电解液反应产生的氢气生成，由于与正极状态没有直接关系而产生，所以为了尽可能抑制该反应并保持负极合剂的良好流动性，提高电池的生产率，优选将上述粒径的微粒的比例控制在小于等于70wt%，更优选小于等于50wt%。而且，粒径小于10 μ m的锌微粒，由于气体生成多而对储藏特性产生有害影响，并且因表面上产生的氧化物使电接触变得困难，不利于放电反应，所以应当尽可能减少这种微粒。如果考虑负荷特性和储藏特性的平衡，本发明中使用的锌微粒全体的平均粒径处于80~200 μ m是适宜的。

另外，为了防止来自上述锌的氢气生成反应，使锌中至少含有铟、铋、铝中的一种元素是有效的。特别优选至少含有铟和铋。这些元素的含量相对于添加后的锌，可以铟为大于等于0.01wt%、铋为大于等于0.003wt%、铝为大于等于0.0001wt%，优选铟为0.03~0.07wt%、铋为0.007~0.07wt%、铝为0.001~0.007wt%。

据认为由负极产生氢气的情况构成还原正极的碱式氢氧化镍，招致电池容量下降的原因，但是如上所述，本发明中使用的碱式氢氧化镍由于表面被钴化合物所覆盖，所以能够抑制氢产生的碱式氢氧化镍的还原反应。

另外，要构成本发明的碱性电池需要隔板和电解液等，这些可以使用以往构成的物质。作为电解液，与上述正极制造时使用的同样，例如可以使用将氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等碱金属氢氧化物的水溶液组成的碱性水溶液或者在其中添加了氧化锌的等。作为隔板例如可以使用以维尼龙和人造丝为主体的无纺布、维尼龙·人造丝无纺布、聚酰胺无纺布、聚烯烃·人造丝无纺布、维尼龙纸、维尼龙·棉短绒纸浆纸、维尼龙·碱化纸浆纸等。

实施例

以下列举实施例更具体地说明本发明，但是本发明并不受实施例的任何限制。

实施例1

首先如下制造本实施例1中使用的碱式氢氧化镍。

在反应容器中，一边将固溶了3wt%锌和0.8wt%钴而且表面被钴化合物（碱式氢氧化镍）覆盖的市售的镍氢蓄电池用氢氧化镍（（株）田中化学研究所制造）和水搅拌，一边向其中添加有效氯含量为14wt%的次氯酸钠溶液。将其在50℃下继续搅拌2小时后，水洗反应生成物，过滤，在100℃下干燥24小时，得到在表面上存在以钴换算为4wt%的钴化合物（碱式氢氧化钴）的碱式氢氧化镍。

利用以下方法求出该碱式氢氧化镍的氧化度。向100ml带盖的样品瓶中加入0.2g上述碱式氢氧化镍、1克碘化钾、10ml 6mol/l的盐酸充分搅拌。

接着，在暗处放置24小时，随后，添加10ml混合了0.5mol/l乙酸和0.5mol/l乙酸铵的缓冲溶液，搅拌。用0.1mol/l硫代硫酸钠溶液滴定游离出来的碘，接近终点时加入1ml的1wt%淀粉溶液。测定到达终点时所需的0.1mol/l硫代硫酸钠溶液的滴定量，将其代入下式算出氧化度。

$$\text{氧化度} = 2 + \left[(V - B) \times N \right] / 10 \div \left[M \times (G/X + H/Y + I/Z) \right]$$

在此，氧化度表示碱式氢氧化镍中的镍的平均价数，式中各符号表示以下数值。

V (ml)：硫代硫酸钠的滴定量

B (ml)：在不加碱式氢氧化镍的情况下进行的空白试验中，滴定所需的硫代硫酸钠的滴定量

N (mol/l)：硫代硫酸钠溶液的浓度

M (g)：样品重量

G (wt%)：碱式氢氧化镍中Ni的含量

H (wt%)：碱式氢氧化镍中Co的含量

I (wt%)：碱式氢氧化镍中Zn的含量

X: Ni的原子量 (58.71)

Y: Co的原子量 (58.93)

Z: Zn的原子量 (65.37)

本实施例1的碱式氢氧化镍中，V:20.52 (ml)、B:0.14 (ml)、N:0.1 (mol/l)、M:0.2 (g)、G:55.1 (wt%)、H:4.8 (wt%)、I:3 (wt%)，利用上述测定求出的碱式氢氧化镍的氧化度为2.95。

然后，按照以下顺序测定碱式氢氧化镍的电位。将100重量份上述碱式氢氧化镍、10重量份2wt%羧甲基纤维素溶液、20重量份水、和1重量份浓度为60wt%的聚四氟乙烯分散液混合制成浆料。将得到的浆料填充在三维镍发泡体中，干燥后点焊上镍线，将其浸渍在含有2.18wt% ZnO的32wt%的KOH水溶液（碱性电解液）中，以Hg/HgO作参比电极，在室温下测定碱式氢氧化镍的电位，其电位为0.340V。

接着，用行星式混合机对75重量份上述碱式氢氧化镍、25重量份BET比表面积为35m²/g的二氧化锰、8重量份石墨和1重量份聚四氟乙烯粉末进

行干法混合，向得到的混合物中加入6重量份含有56wt%氢氧化钾和2.9wt%氧化锌的碱性水溶液后进行湿法混合。得到的混合物经过加压和粉碎后造粒，得到颗粒状正极合剂。将该颗粒状正极合剂填充在金属模具中成形，得到了圆筒状正极。对制成的正极一边以0.186mm/sec的速度加压，一边用推挽式仪表测定了其强度。

而且，在制作本实施例1的碱性电池时，按照以下方式制备与上述正极组合使用的凝胶状负极。首先，对于制备上述凝胶状负极时使用的凝胶状电解液通过向47.2重量份由上述碱性水溶液组成的电解液中加入0.57重量份聚丙烯酸钠和0.35重量份聚丙烯酸，放置一夜形成凝胶状而制备的。而且，向该凝胶状电解液中添加利用气体喷散法制备的由40wt%粒径 $10\sim 75\mu\text{m}$ 范围内的锌微粒和60wt%粒径大于 $75\mu\text{m}$ 和小于等于 $500\mu\text{m}$ 的锌微粒组成、100重量份平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 的锌粉末，混合后得到凝胶状负极。此外，这样得到的凝胶状负极在电池组装时预先进行脱泡处理。

并且，将上述得到的圆筒状正极插入单3形电池罐内后，将公知的作碱性干电池用隔板的、经过乙酰化处理的维尼龙无纺布卷成筒状，装入使之与上述的圆筒状正极内部接触后，作为电解液注入含有32wt%氢氧化钾、2.8wt%氧化锌的碱性水溶液，使之完全注满隔板的纤维之间。在该圆筒状隔板内周侧的空间内填充上述凝胶状负极，制成了如图1所示结构的单3形碱性电池。

在此，对附图1所示的碱性电池预先已经进行了说明。上述正极1被容纳在带有端子的正极罐2内，在该正极罐2内的正极1的内周侧通过隔板填充由上述构成组成的凝胶状负极4。而且，5是负极集电体、6是封口体、7是金属垫圈、8是树脂垫圈、9是绝缘帽、10是负极端子板、11是树脂外包装体，以下记载的上述负极集电体5，是与在过去碱性干电池上使用的具有同样结构的公知结构。

实施例2

除了将碱式氢氧化钠制备时干燥工序中的干燥条件定为 100°C 、15小时以外，采用与实施例1同样方法制造碱式氢氧化镍。得到的碱式氢氧化镍的氧化度和电位与实施例1同样方法求出，该碱式氢氧化镍的氧化度为

2.96, 电位相对于Hg/HgO参比电极为0.389V, 超出了本发明的范围。

为了调整上述碱式氢氧化镍的电位, 将100重量份碱式氢氧化镍和6重量份碱性水溶液(含有56wt%氢氧化钾和2.9wt%氧化锌)湿法混合得到混合物。将得到的混合物在45℃下储藏20日, 用储藏后的混合物与实施例1同样测定碱式氢氧化镍的电位和氧化度。其结果是, 碱式氢氧化镍的电位为0.360V, 氧化度为2.93, 说明通过在上述条件下的储藏能够调整碱式氢氧化镍的电位。

接着, 用行星式混合机将75重量份上述显示0.389V电位的碱式氢氧化镍、25重量份二氧化锰、8重量份石墨和1重量份聚四氟乙烯粉末进行干法混合, 向得到的混合物中加入6重量份与上述组成相同的碱性水溶液进行湿法混合。得到的混合物经过加压、粉碎后造粒, 得到颗粒状正极合剂(配合剂)。将得到的正极合剂在45℃下储藏20日后填充至金属模具中成形, 得到圆筒状正极。与实施例1同样测定该圆筒状正极的强度, 而且使用该圆筒状正极与实施例1同样制成了单3形碱性电池。

实施例3

除了使用40重量份与实施例1所用同样的碱式氢氧化镍和60重量份二氧化锰的混合物以外, 与实施例1同样制造圆筒状正极并测定其强度。而且, 使用该正极制成单3形碱性电池。

实施例4

使用仅固溶了4wt%钴、表面被碱式氢氧化钴覆盖的氢氧化镍, 制造碱式氢氧化镍。除了水洗后的干燥条件定为80℃、15小时以外, 与实施例1条件相同, 制成表面上存在以钴换算为4wt%的钴化合物的碱式氢氧化镍。得到的碱式氢氧化镍的氧化度为3.06, 相对于Hg/HgO参比电极的电位为0.328V。

使用上述碱式氢氧化镍, 与实施例1同样制成圆筒状正极并测定其强度。而且, 使用该正极制成单3形碱性电池。

实施例5

作为负极采用不含小于等于75 μm的微粒, 粒度分布为75~500 μm, 而且平均粒径为150 μm的锌粉末的负极, 将该负极与实施例1的正极组合

制成单3形碱性电池。

比较例1

除了不用碱式氢氧化镍，仅以100重量份具有 $35\text{m}^2/\text{g}$ BET比表面积的二氧化锰作为活性物质以外，与实施例1同样制成圆筒状正极并测定其强度。进而，用该正极制成单3形碱性电池。

比较例2

除了在制造碱式氢氧化镍时，使用不固溶锌和钴而且表面未被钴化合物覆盖的碱式氢氧化镍以外，与实施例1同样制造碱式氢氧化镍。该碱式氢氧化镍的氧化度为2.99，相对于 Hg/HgO 参比电极的电位为0.410V。

接着，除了仅以100重量份上述碱式氢氧化镍作为活性物质，不混合二氧化锰以外，与实施例1同样制成圆筒状正极并测定其强度。进而，用该正极制成单3形碱性电池。

比较例3

除了使用25重量份与实施例1同样的碱式氢氧化镍和75重量份二氧化锰的混合物以外，与实施例1同样制成圆筒状正极并测定其强度。进而，用该正极制成单3形碱性电池。

比较例4

在反应器中一边将固溶了3wt%锌和0.8wt%钴的氢氧化镍与水一起搅拌，一边向其中加入有效氯量为14wt%的次氯酸钠溶液。将其保持在50℃下继续搅拌2小时后，对反应生成物水洗、过滤，于80℃下干燥15小时后，得到了碱式氢氧化镍。该碱式氢氧化镍的氧化度为2.98，电位为0.396V。

使用上述碱式氢氧化镍，与实施例1同样制成圆筒状正极并测定其强度。进而，用该正极制成单3形碱性电池。

对于实施例1~4和比较例1~4的碱性电池用正极，作为活性物质用的碱式氢氧化镍的电位、氧化度、与二氧化锰的混合比以及正极的强度的测定结果示于表1之中。

表1

	碱式氢氧化镍的物性		正极中的混合比 (wt%)		正极强度 (N)
	电位 (V)	氧化度	碱式氢氧化镍	二氧化锰	
实施例1	0.340	2.95	75	25	6860
实施例2	0.360	2.93	75	25	7056
实施例3	0.340	2.95	40	60	7154
实施例4	0.328	3.06	75	25	6850
对照例1	—	—	0	100	7200
对照例2	0.410	2.99	100	0	4900
对照例3	0.340	2.95	25	75	7252
对照例4	0.396	2.98	75	25	6664

另外, 对于实施例1~5、比较例1~4的碱性电池, 在以下所示条件下研究了脉冲放电特性、OCV (开路电压)、高温储藏后的OCV和储藏特性。

脉冲放电特性:

在23℃温度条件下, 以30秒间隔进行使2A脉冲电流流过2秒钟的脉冲放电, 测定2A脉冲电流流过时电池的电压降低到1.0V所需的脉冲放电次数。各种电池每10个为一组进行测定, 求出其平均值作为脉冲放电特性, 用于评价重负荷放电特性。

OCV:

在23℃温度条件下测定电池的电压, 求出10个电池的平均值。

储藏特性:

在23℃温度条件下使未进行放电的电池以1A电流值连续放电, 测定电池电压到0.9V时的放电时间。各种电池每10个为一组进行测定, 求出其平均值作为储藏前的放电时间。

接着, 将进行了上述OCV测定的未放电电池在60℃恒温槽中储藏20日, 取出后室温冷却1日, 在23℃温度条件下测定电池电压。以10个电池电压的平均值作为高温储藏后的OCV。

然后, 与上述同样以1A电流值连续放电测定放电时间, 以10个电池的平均放电时间作为储藏后的放电时间。求出储藏后放电时间相对于上

述储藏前的放电时间的比例作为电容保持率，评价该电池的储藏特性。
上述测定结果示于表2之中。

表2

	OCV (V)		脉冲放电特性	储藏特性
	储藏前	储藏后	放电次数 (次)	电容保持率 (%)
实施例1	1.730	1.705	195	76
实施例2	1.738	1.710	198	78
实施例3	1.726	1.702	165	79
实施例4	1.735	1.712	195	65
实施例5	1.730	1.712	130	84
对照例1	1.644	1.613	75	77
对照例2	1.770	1.730	150	50
对照例3	1.715	1.693	115	80
对照例4	1.779	1.724	150	45

如表1所示，实施例1~4的正极是将碱式氢氧化钠与二氧化锰混合使用，强度高，操作性能优良。而且，如表2所示，使用上述正极的碱性电池1~5（实施例1~5），脉冲放电次数都大于等于130次，脉冲放电特性（重负荷放电特性）优良，特别是将上述正极与含有大于等于10wt%的粒径为10~75 μm 的微小微粒的锌负极组合的实施例1~4的碱性电池，脉冲放电次数大于等于150次，显示极为优良的重负荷放电特性。因此，为了发挥本发明正极的特征，优选与含有一定量以上的微小锌微粒的负极组合。而且，在上述实施例中，虽然使用了BET比表面积35 m^2/g 的二氧化锰，但是通过使用掺杂钛或锆等使BET比表面积进一步加大二氧化锰，可以进一步提高重负荷放电特性。而且，通过进一步提高粒径10~75 μm 的锌微粒，可以进一步提高重负荷放电特性。通过正极和负极的最佳化，可以形成上述脉冲放电次数大于等于300次的电池。

另一方面，上述实施例中电池的高温储藏下OCV的降低少于30mV，形成储藏特性优良的电池。特别是对于抑制氧化度、减小镍平均价数的实施例1~3的电池而言，能够实现与使用二氧化锰的现有碱性电池（比

较例1) 具有同等的储藏特性。

与此相比, 比较例2的电池表面未被钴化合物所覆盖, 使用电位高于0.375V的碱式氢氧化镍作为活性物质, 所以脉冲放电特性和储藏特性均比上述实施例1~4的电池差。此外, 比较例2的正极由于未混合二氧化锰, 所以与实施例1~4的正极相比强度低。

另外, 比较例3的电池, 虽然使用了碱式氢氧化镍作为活性物质, 但是由于其比例不足35wt%, 所以与上述实施例1~4相比, 脉冲放电特性大幅度降低。此外, 比较例4的电池由于碱式氢氧化镍的电位过高, 所以是储藏特性差的电池。

综上所述, 表面被钴化合物所覆盖而且将电位相对于Hg/HgO参比电极调整到0.320~0.375V的碱式氢氧化镍, 在正极活性物质中含量大于等于35wt%, 使用这种正极构成碱性电池, 能够提供一种重负荷放电特性优良, 而且储藏特性也优良, 即使经高温储藏后也具有优良重负荷放电特性的碱性电池。特别是将含有一定比例的微小锌微粒的负极与上述正极组合的情况下, 该效果发挥更加显著。

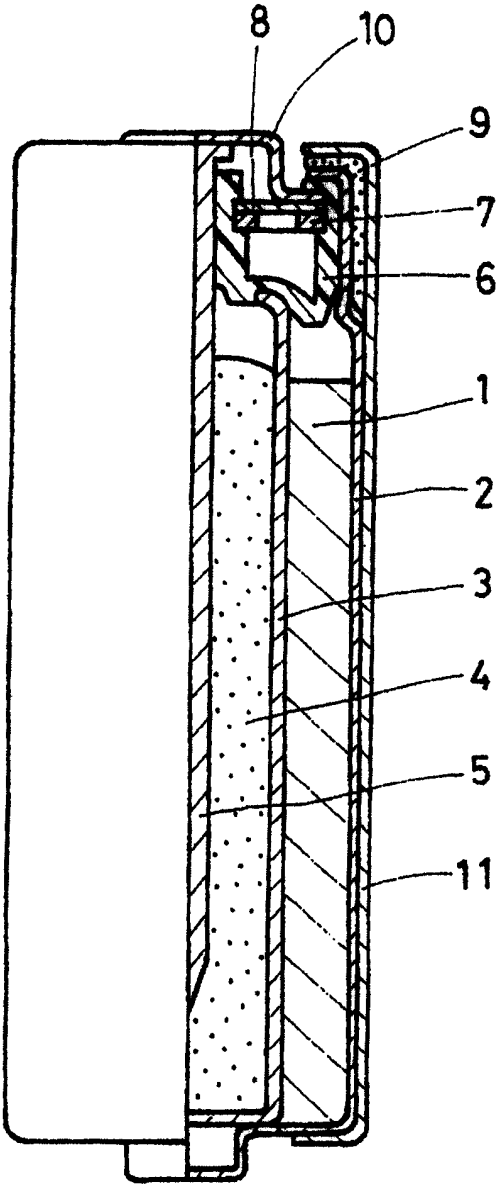


图 1