

告 本

青日期	88. 8. 20
號	88113991
頁別	H01M 4/52

A4

C4

477086

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具有改良之導電性與工程活化能量之氫氧化鎳正極材料
	英 文	Nickel hydroxide positive electrode material exhibiting improved conductivity and engineered activation energy
二、發明人 創作	姓 名	1. 費艾羅 (CRISTIAN FIERRO) 2. 費辛柯 (MICHAEL A. FETCENKO) 3. 楊高 (KWO YOUNG)
	國 籍	4. 歐辛基 (STANFORD R. OVSHINSKY) 5. 桑瑪斯 (BETH SOMMERS)
三、申請人	住、居所	6. 哈利森 (CRAIG HARRISON) 1. 為智利, 2. - 6. 皆美國 1. 美國密西根州北方市白天堂路 17075 號 17075 White Haven, Northville, Michigan 48167 US 2. 美國密西根州羅契山莊戴利大道 429 號 429 Daylily Drive, Rochester Hills, Michigan 48307, US 3. 美國密西根州特洛伊市摩得大道 4131 號 4131 Morehead Drive, Troy, Michigan 48098 US 4. 美國密西根州布魯山莊史圭爾大道 2700 號 2700 Squirrel Road, Bloomfield Hills, Michigan 48013 US 5. 美國密西根州瓦特市瓦特福朗大道 6062 號 6062 Waterfront Drive, Waterford, Michigan 48329 US 6. 美國密西根州皇家橡樹市南布來街 642 號 642 S. Blair, Royal Oak, Michigan 48067 US 美國密西根州 48084 特洛伊市北林道 1707 號 1707 Northwood, Troy, Michigan 48084, USA
	代 表 人 姓 名	歐辛基(Stanford R. Ovshinsky)

黃專

廖新
陳金
譯理
師人

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美國（地區）申請專利，申請日期：案號：，☒有 ☐無主張優先權
西元 1998 年 8 月 17 日 09/135,477

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

90年 3月23日修正/更正/補充

A7 修正
B7 專利申請案第 88113991 號
ROC Patent Appln. No. 88113991
中文說明書修正頁-附件(三)
Amended Pages of Chinese Specification- Ecnl. (III)
(民國 90 年 3 月 23 日修正並送呈)
(Amended & Submitted on March 23, 2001)

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明一般係有關最適化氫氧化鎳正極材料、製造該種材料之方法、利用該種材料所製造之正極及組合該種材料之鎳金屬氫化物(“NiMH”)電池。尤其，本發明係有關一種以工程活化能及最適結晶大小為特徵之多元素氫氧化鎳正極材料。較佳地，此可藉將改性元素結合於在單室反應器中之材料主體(bulk)予以達成，使提供一種具有多電子轉移、改良容量、高溫性能及週期壽命之 NiMH 電池。

發明背景

有許多習知類型之以 Ni 為基質的再充電鹼性電池，如鎘化鎳(“NiCd”)、NiMH、鎳氫、鎳鋅、及鎳鐵(“NiFe”)電池。曾經，NiFe 及後繼之 NiCd 電池為最被廣泛使用者。正當 NiFe 電池被 NiCd 電池取代時，NiCd 電池目前在各種應用方面已穩固地被 NiMH 電池所取代。相較於 NiCd 電池，由合成之工程材料所製造之 NiMH 電池具有優越的電化性能參數，如比能量及能量密度，且不含毒性或致癌元素，如 Cd、Pb 及 Hg。為本專利之申請目的，當提及一種電池時，術語“batteries”及“cells”可交換使用；然術語“batteries”亦代表複數電互通電池。

雖然本發明焦點在 NiMH 電池，但應了解本發明之改性氫氧化鎳材料可用在各種類型之利用以氫氧化鎳為基質之正極材料的電池上。語詞“利用”可用在本說明書中，藉為熟悉電化學技藝之人極易接受的方式來描述本發明。當本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

90年3月23日修正/更正/補充

A7

90年3月23日

B7

修正
補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (2)

文中使用“利用”一詞時，將表示在電極之充電／放電循環期間，經電化學轉移之氫氧化鎳正極的電子，相對於存在於氫氧化鎳材料中之鎳原子總數的百分比而言。

一般而言，NiMH 電池應用由貯氫合金（其能可逆的電化學貯存氫）所製得之負電極。NiMH 電池亦應用由氫氧化鎳活性材料所製得之正極。一旦施與一電位於 NiMH 電池，水即在負電極的表面上解離成一個羥基離子及一個氫離子。氫離子與一個電子結合並擴散於氫貯存合金的主體內。此反應是可逆的。當放電時，貯存的氫離子即釋出形成水分子並釋放一個電子。

市售 NiMH 電池的發展始於 1980 年代，係使負極材料為“無序化”(disorder)而予以改良，如 Ovshinsky 等人於美國專利案第 4,623,597 號所教示者。此種無序負極材料代表完全脫離此推動均勻且單相負極形成之時期的教示（為有更詳細的論述，參見美國專利案 5,096,667；5,104,617；5,238,756；5,277,999；5,407,761 及 5,536,591，以及包含於其中之詳細論述）。

無序負極金屬氫化物材料的使用顯著增加供有效及經濟電池之應用所需要之可逆的貯氫特性，導致商業生產具有高密度能量貯存性、有效的可逆性、高導電率、大量氫貯存而不會有結構的改變或產毒、長的週期壽命及持久放電能力之電池。

如美國專利案第 5,348,822 號所述，氫氧化鎳正極材料在其大多數之鹼性形式中，當處於由 β II 相至 β III 相之充

Q043 23 中國國家標準/研究

A7
B7

10年3月23日 修正 補充

五、發明說明 (3)

電／放電循環時，具有 289 mAh/g 之最大理論比容量 (specific capacity)，且導致每鎳原子有一個電子被轉移。於先前技藝中已認識到多於一個電子轉移可藉由脫離 β II 和 β III 界限及在介於高度氧化之 γ -相氫氧化鎳相與 β II 相及／或 α -相任一相之間的循環來實現。然而，一般的定論是認為此種 γ -相氫氧化鎳的形成會破壞可逆的結構安定性，因而使週期壽命降低至不可接受的程度。非常多的專利案及公開的科技文獻揭示對氫氧化鎳材料的改性，企圖抑制及／或防止形成有害之 γ -相轉移。

嚐試對氫氧化鎳正極材料的改良係始自元素的添加，以彌補所知材料本身固有的問題。諸如 NiCoCd、NiCoZn、NiCoMg 及彼等類似物之組成物的用途被描述於例如下列的專利案中：

Oshitani 等人於 1994 年 10 月再頒發之美國專利案第 Re.34,752 號，揭示一種氫氧化鎳活性材料，其包含氫氧化鎳，含有 1-10 重量％之鋅或 1-3 重量％鎂以抑制 γ -NiOOH 的產生。此發明之目的在增加正極的利用率及放電能力。百分比利用率及百分比放電能力係在各種添加物的存在下所做之探討。

Oshitani 等人描述此技藝中循規蹈矩之人認為，為防止實質量 γ -NiOOH 存在所必須進行的範圍。此專利案陳述：再者，由於電流密度係隨著比表面積的減少而增加，所以可產製大量的高級氧化物 γ -NiOOH，其可能會引起致命現象，如梯狀的放電特性及／或膨脹。因鎳電極中 γ -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (4)

NiOOH 產生而有的膨脹，其原因是由高密度 β -NiOOH 至低密度 γ -NiOOH 之密度上的大變化所致。發明人已發現到， γ -NiOOH 的產生可藉於氫氧化鎳中添加小量於固態溶液中之鎘予以有效地防止。然而，由環境污染的觀點，期望能藉由利用鎘以外之添加物來達成實質上相同或更優越的效果。

1994 年 11 月 22 日頒發給 Watada 等人之美國專利案第 5,366,831 號描述添加單一 II 族元素（如 Zn、Ba 及 Cd）於具有氫氧化鎳活性材料之固態溶液中。II 族元素據述可防止 γ -相氫氧化鎳的形成，藉此減少膨脹；而鈷據述可減少氧過電壓，藉以增加高溫充電效率。氧過電壓及充電效率據述係隨著增加的鈷而增加。

1995 年 9 月 19 日頒發給 Ohta 等人之美國專利案第 5,451,475 號描述氫氧化鎳正極材料，係以添加至少一種下列元素至其粒子表面所製造者：鈷、氫氧化鈷、氧化鈷、碳粉及至少一種 Ca、Sr、Ba、Cu、Ag 及 Y 之粉狀化合物。鈷、鈷化合物及碳被描述作為導電網絡之一構成成份，以改良充電效率及導電性。粉狀化合物據述為被吸附在氫氧化鎳活性材料之表面，於該處增加過電壓以放出氧，藉此增加氫氧化鎳之高溫利用率。Ohta 等人聲稱利用該發明之 NiMH 電池中所增加的能量貯存，在高達相當多次的充電／放電循環後仍維持不變，且其容量在較高溫度下也不會像非本發明電池一樣降的那麼多。

1995 年 10 月 3 日頒發給 Matsumoto 等人之美國專利案

五、發明說明 (5)

第 5,455,125 號描述一種具有正極之電池，其含有氫氧化鎳，被黏在具有 Co 之固態溶液區及 Cd、Zn、Ca、Ag、Mn、Sr、V、Ba、Sb、Y 及稀土元素之鹽類的鎳泡沫基材上。固態溶液區之添加係用來控制充電時氧的過電壓。其他外部添加的“導電劑”(如粉末鈷、氧化鈷、鎳、石墨等)亦被描述。就該發明之具體例而言，在 NiMH 電池之整個壽命，能量密度顯示在 20°C 下固定為 72Wh/kg，在 45°C 下為 56 Wh/kg。

1995 年 11 月 14 日頒發給 Ikoma 等人之美國專利案第 5,466,543 號描述一種在廣泛溫度範圍內具改良氫氧化鎳利用率及增加之氧過電壓的電池，其是由結合至少一種釷、銦、銻、鋇或鉍之化合物及至少一種鈷或鈣之化合物於正極中而得。氫氧化鈷、氧化鈣、氫氧化鈣、氟化鈣、過氧化鈣及矽酸鈣為特別被描述之化合物。另外被描述之添加物為鈷、粉末碳及鎳。該說明書特別描述利用一種包含 3 重量%氧化鋅及 3 重量%氫氧化鈣之正極的 AA 電池，其具有優越的週期壽命（在 0°C 下 250 次週期，20°C 下 370 次週期，及在 40°C 下 360 次週期）及放電容量（在 20°C 下 950mAh，在 40°C 下 850mAh，及在 50°C 下 780 mAh）。

1996 年 2 月 6 日頒發給 Bodauchi 等人之美國專利案第 5,489,314 號描述將氫氧化鎳正極材料與鈷粉化合物混合，接著進行一氧化步驟，在氫氧化鎳粉末表面形成 β 氧合氫氧化鈷 (cobalt oxyhydroxide)。

90年3月3日修正/更正/補充

A7 修正
B7 補充
90年3月3日

五、發明說明 (6)

1996 年 4 月 9 日頒發給 Mori 等人之美國專利案第 5,506,070 號描述一種包含 2-8 重量%鋅，並結合 5-15 重量%一氧化鈷之氫氧化鎳正極材料。鋅可減少膨脹，而鈷則增加利用率。所得電極之容量據述為“改良至多達 600 mAh/cc”，沒有進一步的說明。

1996 年 11 月 5 日頒發給 Ohta 等人之美國專利案第 5,571,636 號描述添加至少一種 Ca、Sr、Ba、Cu、Ag 及 Y 之粉狀化合物至氫氧化鎳活性正極材料之表面。此專利案陳述此等化合物被吸附至氫氧化鎳活性材料之表面，產生一導電網絡，可增加氧過電壓及改良活性材料在高溫下之利用率。在利用’636 發明之 NiMH 電池中所增加的容量在高達多次循環後仍維持不變，且利用率在較高溫度下也不會像非本發明電池一樣降的那麼多。

於所有先前技藝中，鹼性氫氧化鎳材料最常藉添加單一元素或其化合物（通常為 Co）來增加導電性，以及藉添加另一種元素或其化合物（通常為 Cd 或 Zn）來抑制及／或防止 γ -相形成。在所有上述專利案中，所主張改良的機制可歸因於下列的效果：

1.改良之活化速度、耐毒性及藉由增加之利用率而來之邊際容量的改良。目前，大多數商業鎳金屬氫化物電池透過添加至多達 5 重量%之鈷來達成此等效果。一著名的研究者 Delmas 在氫氧化鎳電極研討會報 118-133(1991)中觀察到，若使用至多達 20%三價鈷，可達到更高的容量。然而，即使撇開環境及成本考量，添加 20%Co 是不穩定的，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

90.3.23 修正補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (7)

且不適於商業化的系統。常常，粉末碳、粉末鈷金屬及粉末鎳金屬亦由外部被添加，以產生分離的導電網絡並藉此改良利用率。當然，增加所添加元素用量之主要缺點在於活性氫氧化鎳電極材料的用量相對地被降低，因而降低電極的容量。另外，由於 Co 極昂貴，Co 的添加亦增加成本。

2. 藉減少因氫氧化鎳材料之氧化及還原狀態間的密度改變而引起的膨脹，可延長週期壽命。膨脹依次係受到 β II- β III 相氫氧化鎳及 α - γ 或 β II- γ -相氫氧化鎳之間未受控制之密度變化所促使。Cd 及 Zn 結合於氫氧化鎳中可藉降低在充電及未充電材料中的密度差及增加氫氧化鎳材料本身的機械穩定性，而有效地減少膨脹。此可藉提昇氧之放出及藉此降低電荷接受度，避免氫氧化鎳材料獲得高度氧化態 (γ -相態) 來達成。然而，經由壓抑或至少顯著抑制 γ -相態形成，氫氧化鎳受到低利用率的限制。再者，為能有效抑制 γ -相氫氧化鎳，必須使用相當高重量%之抑制劑元素，如 Zn，這種高百分比將可大為降低所存在活性材料的用量，因而降低電化容量。

3. 前述氧釋出以避免氫氧化鎳材料之高度氧化態 (γ -相) 之“安全釋放”機制實質上對高溫運作是一種妨礙，因為氧釋出之速率隨著溫度增加而有顯著的增加。此種增加的氧釋出效果為利用率之極實質的降低，最後是降低利用此等材料之 NiMH 電池在高溫下的能量貯存性。例如在 55°C 下，電池的運作時間相較於相同電池的室溫性能，可能降低 35-55%。

A7
B7

修正
補充
90年3月3日

90.3.3

五、發明說明 (8)

除了高運作溫度條件外，先前技藝所建議之活性正極材料的改良，無一可導致性能上有增益的改良，且無一可導致氫氧化鎳本身之容量及／或利用率的顯著增加（即使在室溫下）。在所有的先前技藝中，電池之每鎳原子僅限於轉移低於一個電子。而且，此等改良不能說明 NiMH 電池的特殊運作要求，特別是當 NiMH 電池被用於電動車、組合車、小型摩托車及其他高容量及高放電率的裝置時。因為 NiMH 負極業經改良且已表現相當高的貯存容量，氫氧化鎳正極材料就整個電池容量而言，實質上是一種限制因素。這使得對各領域中氫氧化鎳材料之整個電化性能的改良較之過去更為重要。不幸地，目前所添加或先前所建議添加至氫氧化鎳材料中之元素，在抵抗有害機制及效應產生前，將導致不足的性能改良。例如，Cd 因為它對環境的影響，所以不能被用在任何商業電池中，而 Co 及 Zn 僅在造成顯著降低電池容量（詳言之為每電極重量的能量）的程度上顯示係最有效的。

因此，深深感到習知技藝需要一種經改良、更高容量、更高利用率之高溫氫氧化鎳正極供鎳金屬氫化物電池應用。

發明概述

本發明之一目的在提供一種改良之氫氧化鎳正極材料，其具有改良之容量量、週期壽命、額定能力、利用率及高溫性能。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (9)

本發明之另一目的在提供一種氫氧化鎳正極材料，具有改良之電化性能，其係藉添加改性元素於其整個主體中來達成，其用量係可避免習知技藝所見之有害影響，同時提供改良之活化能、更高之導電性及改良之利用率。

本發明之此等及其他目的可藉高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電化電池用之正極材料而獲得令人滿意的結果，其包括內含至少三個改性元素之氫氧化鎳活性材；具有改良氫化學電位及減低活化能之氫氧化鎳，提供遍及整個活性材料之改良的導電性及透過改良的質子傳送而對空出的貯存部位有較大利用率。

本發明之其他目的可藉高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電化電池用之正極材料而獲得令人滿意的結果，其包括氫氧化鎳，及至少三個（較佳為四個）結合於整個氫氧化鎳材料主體中之改性元素。此四個改性元素最佳為Ca、Co、Mg及Zn。

本發明之又一目的在提供經摻雜及合金化的氫氧化鎳活性材料，其具有改良之充電效率（特別是在高溫下）。此可藉改良氧的釋出電位（氧過電壓）及改性氫氧化鎳材料對存在於NiMH電池中之無可避免之不純物的抗性（其可促進過早的氧釋出）予以達成。

本發明之再一目的在提供高電化容量之密封、缺電解質的NiMH電池。此可藉由使用在充電時結合之 β -相及 γ -相氧合氫氧化物材料（具有5-25%或更大範圍之 γ -相存在）予以達成，其中 γ -相係以不會破壞週期壽命的方式（如

五、發明說明（10）

重覆被揭示於習知技藝中者）被加混入。此可藉在最初電池形成期間結合 γ -相，且不使 γ -相在循環期間“意外地”逐漸形成來達成。

應注意術語 γ -相氧合氫氧化鎳代表鹼性氫氧化鎳材料的高度氧化態，其係經由數種不同路徑之任一種所獲得。一路徑是傳統的 γ -相 NiOOH ，其中鎳之氧化態於充電期間高於 $3+$ 。此可藉於水層上插入一些陰離子（如 NO_3^- ）以分離相鄰的 Ni-O 平面予以達成。例如，在 $\text{NiOOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_x(\text{NO}_3)_{0.5}$ 中， Ni 的平均氧化數為 $3.5+$ 。另一達成 γ -相 NiOOH 的路徑為描述於本專利案中之新發明，即以具有較低氧化數之金屬，如 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} ，來摻雜 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基質。這些陽離子的摻雜效果與藉由第一路徑添加陰離子的效果相同，也就是推動 Ni 至較高的氧化態。例如， Ni 在 $\text{NiMg}_{0.5}(\text{OOH})_{1.5}$ 中的平均氧化數為 $3.5+$ 。

在氫氧化鎳材料的充電／放電循環期間有數種可能的相變化發生。最普通的一種是 $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ 轉變，其對每一 Ni 原子提供單一的電子轉移（通常，此種 Ni 利用率在缺電解質之密封電池中進一步實質被降低至 $0.8-0.9$ ）。然後，有一種傳統的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\gamma\text{-NiOOH}$ 轉變，其涉及在 NiOH 平面之間的水層上移動一些陰離子，使單位晶格之 c 晶格常數有大的改變；且每 Ni 原子有超過一個電子轉移。 c 晶格常數的大改變促使容易粉碎及低劣的循環性能。這是所有習知技術設法抑制 $\gamma\text{-NiOOH}$ 以獲得最佳循環性能的主要理由。當然，本發明人已表示， $\gamma\text{-NiOOH}$ 大凹陷之逐

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

象

五、發明說明(11)

漸不受限的成長實際上會引起有害的膨脹，但“建構”局部化、微細分佈之 γ -NiOOH事實上提供優越的週期壽命。第三個如本申請案所教示之可能的轉變為在充電過程期間由 β -Ni(OH)₂直接變化成 γ -NiOOH，其包括移除結構內外之水分子及陰離子，及提供循環期間更大的晶格常數變化。第四種可能性是藉以一些Ni原子取代較低氧化態陽離子，形成更高氧化態的Ni，藉此產生局部鍵結環境的變動。在最後一種情況中，無須移除水及其他周圍的陰離子，且對晶格常數的擾亂很小，不會比循常 β (II)/ β (III)轉變期間所發生的變化大。注意到這些相轉移(如上所述)提供額外的氫部位並促進更快速的質子轉移。

本發明之更一目的在提供一種將改性元素(如Ca)由內結合於高度改性之氫氧化鎳材料中的方法。如上所論述者，Ca通常由外被添加到Ni-Co-Zn氫氧化鎳正極材料中以改良電池的高溫性能。迄今，已避免於氫氧化鎳製造期間Ca的同時沉澱，因為起始充電金屬被結合於金屬硫酸鹽溶液中供與鹼(如NaOH)反應。由內添加(不管是單獨地或與其他 γ -相抑制元素(如Zn及Ca)結合)至氫氧化鎳中之Ca，已被Oshitani等人揭示為一種 γ -相抑制劑。Ni-Co-Zn、Ni-Co-Ca、Ni-Co-Mg都顯示能抑制 γ -相的形成，而Zn比Ca或Mg更有效。事實上，Ni-Co-Zn已成為商業正極材料的選擇。在3原子%的Zn可有效地抑制 γ -相之處，必須使用高達10重量%之Ca或Mg以完成相同的工作。無人曾教示、揭示或建議不會抑制 γ -相形成之高度改性組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

90年3月3日修正/更正/補充

A7

B7

修正
補充
90年3月3日

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (13)

Ni-Co-Zn-Mg-Ca 的同時共沉澱，會產生高利用率、長壽命及改良高溫性能之有利效果。因為 Ca 不溶於 NiSO_4 ，本發明人發展一種雙反應物進料法，其可藉由金屬硫酸鹽 (MeSO_4) 溶液添加元素，如 Ni、Co、Zn、Mg、Cu、Mn。Ca 反應物，如 CaNO_3 或 CaCl_2 ，之一特殊的進料為同時內部 Ca 添加的手段。此方法非常優越，因為 Ca 在原子的基礎上被緊密接近地放置，然而在傳統高表面積 Ni(OH)_2 中 (~10 平方公尺/克)，由外添加的 Ca 不可能達成到所有必須之內部原子位置。

發明之另一方面在於提供高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電化電池用之正極材料，其包括：包含至少三個改性元素之氫氧化鎳活性材料，具有改良活化能及化學電位之改性氫氧化鎳可提供固有較高導電性之氫氧化鎳活性材料。此改良之導電性允許在 $\beta\text{-II}/\beta\text{-III}$ 相轉變中貯氫部位的較大利用率。

本發明之另一目的在於提供高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電化電池用之正極材料，其包括：呈球狀且大小平均 5-20 微米之氫氧化鎳粒子，該粒子形成大小典型平均為 70-150Å 之細晶。此典型的大小是很重要的，因為在微晶表面上貯存部位的數目接近主體中貯存部位的數目，因此導致迄今不可得之部位變成可供氫的貯存。此種小微晶大小允許材料主體中之離子及電解質有更好的擴散。

本發明之一最後目的在於提供一種製造高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電化電池用之正極材料的方法，其包

90年3月23日修正/更正/補充

90年3月23日修正
補充

五、發明說明 (13)

括：於單一反應器中結合 MeSO_4 、 MeNO_3 及／或 MeCl_2 、 NH_4OH 及 NaOH ，維持反應器在 $20-100^\circ\text{C}$ 的固定溫度下，在 $400-1000\text{rpm}$ 的速率下攪拌，及控制攪拌中之結合物之 pH 值在 $6-10$ 。此獨特的單一反應器法允許利用 MeSO_4 進料流（如先前技藝所述）所無法結合之多元素改性元素的結合。此方法亦讓改性元素在氫氧化鎳基質的主體中有先前無法達到的均勻分佈，同時能在高產率、有成本效益、商業可行之單沉澱法反應器中維持優越的敲緊密度 (tap density)、微晶大小及表面積。

圖式說明：

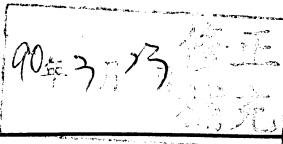
圖 1 為本發明氫氧化鎳材料放大 480 倍之掃描穿透式電子顯微照片，顯示本文所述實質呈球狀之改性正極材料粒子。

圖 2 為本發明氫氧化鎳材料放大 2000 倍之掃描透射式電子顯微照片，顯示本文所述之改性氫氧化鎳粒子之實質球狀及大小分佈。

圖 3 為於一單反應槽中製造本發明改性氫氧化鎳材料之方法的設計示意圖，其中 3 代表一種金屬硫酸鹽溶液，5 代表氫氧化銨，7 代表 NaOH ，9 代表攪拌器，10 代表溫水浴，11 代表一種 pH 值控制器及 12 代表一過濾步驟。

圖 4 為圖示利用本發明之改性正極材料所製得之鎳金屬氫化物電池之溫度相關性能，並與利用傳統（市售）氫氧化鎳材料所製得之類似鎳金屬氫化物電池做比較，溫度在橫座標上作圖，而室溫容量百分比在縱座標上作圖。

圖 5 為圖示利用本發明之改性正極材料所製得之鎳金屬



五、發明說明 (14)

氫化物電池之高溫性能，並與利用傳統氫氧化鎳材料所製得之類似電池做比較，充電時間在橫座標上作圖，而電池溫度在縱座標上作圖。

圖 6 為圖示利用本發明之改性高容量正極所製得之鎳金屬氫化物電池之週期壽命，並與利用傳統氫氧化鎳材料所製得之類似電池做比較，週期數在橫座標上作圖，而容量在縱座標上作圖。

圖 7 為以許多文字形式的描述，說明正極材料與傳統本徵半導體(intrinsic semiconductor)材料之類似性質。

圖 8A-8B 為以許多文字形式的描述，說明在本發明之“摻雜”及“合金化”正極材料之間的差異。

圖 9A-9C 為以許多文字形式的描述，提供在純 β -NiOOH 中之半導體性能之解釋說明，並與其在 Ni 之更高氧化態中之性能比較。

圖 10A-10C 為以許多文字形式描述在氫氧化鎳材料之微晶中產生之部位，作為個別微晶大小之函數，及一質子跳躍至一空缺所需要之能量。

圖 11A-11F 以文字形式描述無內部導電網絡之氫氧化鎳材料之球狀粒子，顯示在充電及放電之不同狀態下，材料主體內部區域之受影響程度。

圖 12A-12E 以文字形式描述氫氧化鎳材料之球狀粒子，顯示在不同充電狀態下，傳統及無序正極材料之 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及 γ -相 NiOOH 之不同的導電性。

96.3.23

A7
B7

修正
補充
90年3月7日

五、發明說明 (15)

發明之詳細說明

直到對無序金屬氫化物負極材料的研究完全被建立後，Ovonix 電池股份有限公司(“OBC”) (本發明受讓人) 的研究者才將他們的注意力轉向氫氧化鎳正極材料。更特別地，研究者一直到負極已發展到 NiMH 電池的瓶頸時，才來處理既有技術之正極固有的問題，負極性能比正極好。此項工作開始於 OBC 且被描述於美國專利案第 5,344,728、5,348,822、5,523,182 及 5,673,423 號 (這些專利案之內容特別併入本文作為參考)。這些專利案描述一部分 OBC 之改良氫氧化鎳材料之發展。通常，這些專利案焦點在透過正極材料之改良增加電極／電池容量，以此方式激發每鎳原子之多電子轉移，及經由不同導電路徑增加氫氧化鎳微晶間的導電性。

尤其，美國專利案第 5,344,728 號提出達成高容量正極氫氧化鎳材料所必須之方法及材料之基本教示。在此專利案中，相當高的容量(>560mAh/cc)係藉由一種具有極低不純物濃度和極高活性材料負載之 NiCo 活性材料之特殊多相化學沉澱來達成。

美國專利案第 5,348,822 號描述一種顯著不同於先前技術之氫氧化鎳材料，其係在多元素氫氧化鎳材料中謹慎地引入結合之 β 及 γ -相而成。實質量之 γ -相材料之謹慎的引入提供正極之極高容量，但不會損失週期壽命。這是首次能夠獲得每 Ni 原子多於一個電子轉移及穩定週期壽命者。

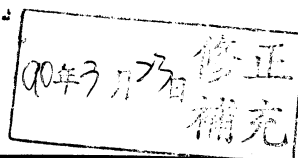
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

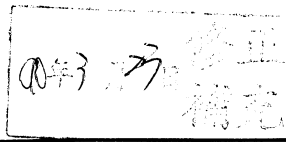


五、發明說明 (¹⁶)

美國專利案第 5,523,182 號描述一種新穎方法，可改良導電性及透過經 Co 塗覆之氫氧化鎳（與塗覆外部 Co 之傳統習知技術方法相反）的建立來降低氫氧化鎳材料之氧釋出，Co 化合物為如 Co 金屬、CoO 及 Co(OH)₂，該化合物在電池形成期間被溶解，然後再沉澱。

不同於習知技術的教示，OBC 已發現到，至目前為止在氫氧化鎳材料之電化性能方面最顯著的收穫係來自藉激發安定的 γ -相材料的存在而增加的容量。因為 γ -相氫氧化鎳材料對每鎳原子能轉移多達兩個電子，所以 γ -相區域的存在提供正極材料在長的週期壽命對每鎳原子轉移多於一個電子。簡言之。這將導致增加之整體容量。

有關 γ -相氫氧化鎳材料之習知技藝的顯著不足之處在於研究者不能了解 γ -相材料區域可謹慎地被組合於 β -相氫氧化鎳“母質”之部分中。OBC 已證明此種“工程化”的氫氧化鎳材料不會進行破壞習知氫氧化鎳電極之有害的密度移轉及膨脹，並導致電池工業普遍採用添加劑以抑制 γ -相形成。本發明人注意到在 NiMH 電池之早期形成週期中，5-25% γ -相氫氧化鎳材料的存在將導致更高的初容量，且在整個電池壽命中都維持該初容量。這明顯不同於習知技術，其注重的是即使是小量之 γ -相材料(如在 50 週期後之 1%)之有害影響及防止其形成的方法。正是此種非工程化 γ -相材料之逐漸非所欲的形成，造成因氫氧化鎳電極膨脹，使週期壽命減低的結果。電化學試驗已證實當本發明之高度改性氫氧化鎳材料被用在鎳金屬氫化物電池中時



五、發明說明 (13)

所獲得之無數的利益。這些試驗被說明於圖 4-6，其顯示高容量、長週期壽命及大的高溫性能。

先前技藝在添加元素方面的密集焦點企圖在防止 γ -相形成，在某些方面，這在改良氫氧化鎳材料之發展中是毫無意義的。此工作利用一或兩個元素的添加，當降低 γ -相形成時，亦降低導電性，提高氧釋出（特別是在高溫下）及降低容量。

本發明人以獨特的方式繼續從事本發明，其認為氫氧化鎳材料係類似於傳統半導體（如矽）。雖然半導體係以電子運動及激發被描述，但質子運動僅是不同大小的粒子，其亦可運動及被激發。現參考圖 7-11，熟悉該項技術者應明顯可知，在氫氧化鎳中導電的原理顯示與此種半導體材料之驚人的相似性。

特別參考圖 7，在未摻雜之半導體（如矽）中，電荷攜帶者（於此例中為電子）藉熱能由價能帶被激發到其傳導帶。半導體中的導電性受到存在於傳導帶中之自由電子的數目所支配，此數目與 $\exp(-E_g/2kT)$ 成比例，其中 E_g 為介於價能帶及傳導帶之間的能隙， k 為波茲曼(Boltzmann)常數， T 為溫度。在氫氧化鎳材料的例子中，傳導是離子性的且受到被活化能（以 E_a 代表）所分離之鄰近部位間的質子跳躍(hopping)所支配。跳躍機率與 $\exp(-E_a/kT)$ 成比例，熟悉該項技術者可容易地發現其類似於半導體激發能。總質子傳導性將是可得質子／空位與跳躍機率的乘積。這可見於圖 9C 中所述傳導性 vs. 氧化態之示意圖。在圖 9A 中

五、發明說明 (18)

之 $2^+Ni(OH)_2$ 態中，所有的部位都被質子佔據，離子性傳導因缺少空位而難於獲得。在 $3^+\beta-NiOOH$ 態中，因大量的質子及空位使傳導性達到最大。在 4^+NiO_2 氧化態中，跳躍質子數減少，因此傳導性降低。

每個 $Ni(OH)_2$ 粒子都是由微晶所構成，該微晶在微晶的晶界中具有相同的結晶學取向(orientation)，但在不同的鄰近微晶之間未必具有相同的結晶學取向。值得注意的是，“無序化”在本專利申請案所述之本發明中（例如在其中所述之形成微晶方面）扮演一重要的角色。

在典型 $Ni(OH)_2$ 粒子中之質子／離子導電性係受到(1)微晶內之傳導性及(2)越過鄰近微晶間之晶界的傳導性所支配。當微晶太大，如圖 11A 所示，完全放電的 $Ni(OH)_2$ 在晶界(GB)上沒有足夠的空位供最初充電電流來提供質子由一空位跳升至另一空位上，因此這種大微晶提供相當差的傳導性。很明顯的，正極材料之活化能(E_a)必須足夠使得在微晶中的質子能移動至微晶中一鄰近的空位，或足以使質子經由晶界移動到鄰近微晶內之一部位(E_b)。

當微晶大小變得太小時，如圖 10C 所示，在鄰近結晶格傳導網絡之間的優先傳導平面，因為有太多晶界空位存在供質子跳過，所不會排成一線。這些靠近晶界之質子部位的局部化學環境可能不足以供質子跳過，因而使質子導電性受到阻礙。因此，該處有最適微晶大小，約 50-150Å。尤佳為 60-130Å、最佳為 70-120Å，其中存在適當數量之晶界空位，該最適大小示於圖 10B。在後圖中，存在有充

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (19)

分的空位供發生適當的中間-微晶導電性，且該質子具有充分的空間循著適當的傳導路徑（導電平面）穿過其所進入的微晶。值得注意的是，用在本申請案中之微晶大小的術語被定義為由 Scherrer's 方程式，利用氫氧化鎳電極粉末樣品之 X-射線繞射圖之一特別反射波峰（即(101)方向）在半最大全寬(FWHM)下計算而得。此微晶大小與構成整體粉末之微晶的物理尺寸並無直接關聯，而是因由變形而來之線加寬、捕捉的水和其他離子、局部組成的無序及其他因素所致。因此這種用量不應與由其他直接方法（如透射式電子顯微鏡）所獲得之尺寸相比較。由各種反射波峰而得之 FWHM 提供不同的微晶尺寸值，主要是因一完全的結晶沿著 c-軸方向之大扭曲所致。(101)反射波峰係經過選擇，因為內部所執行的系統性研究顯示在電化學性能與由(101)反射波峰所計算而得之微晶大小之間有緊密相關性。

由顯微鏡透射來看，有兩個相關類型之局部能量；亦即，與在一局部環境中之質子跳躍有關的基態能量及活化能。在一純 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料中，如圖 7-9 所示，每個氫原子位於一位置上且在基態能量位階上藉一化學位能被鍵結至一氧原子上。雖然不欲受制於理論，但基態能量主要係受到局部電子分佈所影響。不考慮電子轉移，基態能量可被簡化為質子對該位置之結合能。另一方面，活化能是質子在鄰近位置間跳躍的能量障礙。為滿足局部的電荷中性，電子必須沿著 Ni-O 鍵，向相反方向被傳導，且亦提供部分的活化能。然而，為簡化起見，吾人在本申請案之接下來的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明（20）

部份將專注於質子的轉移。續起之專注於質子傳導是因它的限制性質及因之而來之控制特徵所致，因為僅有較大的質子或電子活化能為有關聯的。活化能可受到鄰近氫部位之佔據的任何變化、陽離子類型、陽離子的氧化態、Ni-O能價電子分佈及對局部電子分佈之任何其他可能之擾亂所影響。

藉合金化（取代一種相似的金屬，如鈷）及／或摻雜（取代一種不相似的金屬，如 Mg 或 Ca），可以產生導電位階的能譜。藉由相似及不相似，取代被比為鎳，且與元素特性，如離子半徑、負電性、能價等有關。此種合金化材料的改性，有效地改變在特殊部位上及一般之化學位能及活化能。應注意，使用術語“摻雜”係代表經改性的材料，亦即，具有經由添加摻雜原子而改變其導電性的材料。而且，摻雜本發明之氫氧化鎳材料需要數個原子百分比。雖然目前的摻雜濃度僅為大約些許原子百分比或更低，吾人不應低估來自導入該系統中之小量外來離子的影響。例如以 Mg 取代 Ni，對 Mg 的直接鍵結明顯地影響到連接氧原子之質子位置。其亦影響到連接最鄰近氧原子及第二鄰近氧原子，或甚至第三鄰近氧原子之質子位置。因此，一個摻質可能影響十個，甚或數百個質子位置。當吾人引入僅一或二個百分比之摻雜原子時，整個基質材料可視摻質之種類及有效性而被改性。關於此點，注意到為 Ovshinsky 所發明且被揭示於美國專利案第 4,177,473 號（其內容併入本文作為參考）中之化學改性原理，可因類似於改變導

五、發明說明（21）

電性至一所期望的程度而被應用。

本發明係有關一種利用前述分析之改良氫氧化鎳的獨特方法。在所有的先前工作者已嚐試藉建立一分離的外部傳導網絡提高氫氧化鎳導電性時，本發明人已發現到增加氫氧化鎳材料本身固有離子導電性的方法。此可藉工程化或特別調整氫氧化鎳材料之活化能及／或化學位能，以使質子更容易運動通過氫氧化鎳材料，及藉工程化微晶大小以提高導電性來達成。事實上，本發明人已發現一種金屬氫氧化物可被“摻雜”（如先前所解釋者），且已修飾化學性及微構造（藉由加工），以提供一種 NiMH 電池專用之工程正極材料。

本發明係藉結合至少三種改性元素於氫氧化鎳材料的主體中來達成此種活化能轉移。注意到有關多個改性元素的結合，沒有一種元素可用足以抑制 γ -相材料形成的百分比被加入。此種結合完全不同於先前技藝中對導電性的改良專門集中在表面處理，以產生一種交互連接氫氧化鎳材料微晶之導電網絡者。不欲受制於理論，但似乎導電性、化學位能及活化能可藉認為氫氧化鎳具有鎳氧鍵結強度的能譜來解釋。當一或多種適當添加元素被結合於材料主體中時，添加物會影響鍵結強度，藉此修飾活化能。雖然在大部分情況中本發明之焦點為減低活化能以提高增加之質子貯存及轉移，但術語“改性”被用來表示特殊的應用，如高溫操作，由熱力學及電化學觀點，其可由較高的活化能獲得利益（以補償諸如氧釋出的競爭反應）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

90.3.23

A7 修正
B7 補充
90年3月7日

五、發明說明 (22)

NiO-H 鍵結強度的能譜可被類推於實際的金屬氫化物合金，其中合金的熱力特性有效地控制電化性能。在已發展的氫氧化鎳材料的情況中，已確立 γ -相 NiOOH 材料具有每鎳原子轉移 1.7-2.0 個電子的能力。然而，先前技藝之氫氧化鎳材料，即在傳統販售電池中的材料，可能對每個鎳原子僅使用 0.7-0.8 個電子，且最佳性能的材料對每個鎳原子僅使用 0.9-1.0 個電子。

在理論容量與藉先前技藝所達成之容量之間的矛盾可被解釋為氫氧化鎳具有無數貯氫空位，但許多或大多數此等位置不能被有效地利用的事實。這是因為：

- NiO-H 鍵是在密封的鹼性電解電池中可取得之熱力帶的範圍外；
- 競爭氧釋出反應；
- 不良的導電性，其中高度充電之氧合氫氧化鎳材料不能被完全放電或與至少嚴格地與速率相關或充電材料的凹陷即使在放電後因此種不良導電性而可能存在；
- 這些位置之不可得性，因為粒子之表面不允許電解質貫穿，且未最適化之微晶大小使微晶的導電性及“活性表面區”不足。

氫氧化鎳之質子運動的活化能可以數個方向來考慮。首先，重要的是要瞭解純氫氧化鎳的導電度極小。雖然先前技術已特別注意增進之外部電子傳導性（例如氧化鈷添加劑），但氫氧化鎳本身內部之質子轉移更為重要。

雖然不欲受理論的限制，且參考圖 11 及 12，本發明人

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(23)

相信於圖 11F 中所述者，其存在一種非理想的狀態，其中球狀氫氧化鎳 15 包括高導電性之 NiOOH 15a 之分離區域被低導電性之 Ni(OH)_2 15b 所包圍。此種狀況可能存在於 Ni(OH)_2 粒子之主體內，於該情況中，一部分粒子有效地被電分離，然而這部分的材料是不可供實際使用的。在習知例如大小 10-15 微米之氫氧化鎳粒子中，擬思此問題之一方法為考慮在中心處有 NiOOH 核心（最遠離電流收集器），其因位置遠離基材 13，所以不能被放電。這是於圖 11 中所說明的情況之一。

尤其，圖 11A-C 以大量文字形式表示一種氫氧化鎳正極材料之球狀粒子 15。應認識到該粒子之周圍部分至目前為止已被一種導電性氧化鈷或氧合氫氧化鈷環形套筒 17 所包覆。當粒子 15 被充電時，圖 11A 顯示有 20% Ni(OH)_2 被轉變成 NiOOH ；圖 11B 顯示有 60% Ni(OH)_2 被轉變成 NiOOH ；及圖 11C 顯示有 100% Ni(OH)_2 被轉變成 NiOOH 。現轉到完全充電粒子之放電，圖 11D 顯示約 20% 的粒子已轉變回 Ni(OH)_2 ，且放電部分在與一部分粒子 15 之接觸中為鄰近於導電基材母質 13 中。圖 11E 顯示在 40% 放電下之粒子 15，其說明約 40% 之 NiOOH 現已被轉變回 Ni(OH)_2 相，而放電後之 Ni(OH)_2 區藉鄰近導電性基質 13 及塗層 17 之粒子的部分而形成。最後，注意在圖 11F 所說明之 60% 放電狀態，約 60% 之 NiOOH 已被轉變回 Ni(OH)_2 相且仍有一分開之 NiOOH 區，因在粒子內缺乏內部導電網絡，所以很難進一步放電，特別是在高漏泄率下。因為在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (24)

充電之 NiOOH 及鈷化合物之間有低導電性 Ni(OH)_2 的阻撓，即使是導電性鈷化合物之環形套筒 17 也無法明顯地幫助進一步放電。

雖然不欲受理論的限制，本發明人相信在正極材料內有數種可能加速電荷轉移之可能的選擇路徑。 Ni(OH)_2 為具有預定質子部位之離子固體。質子轉移被視為一種由一被佔據之鍵結部位到空的鄰近部位之跳躍運動，其需要一個質子，一個空部位及一適當之活化能。雖然在氫氧化鎳內之空隙內離子運動似乎受到妨礙（因為沒有如在表面或界面情況中之半滿軌道），且因此似乎抑制質子如在金屬中之聚集運動，但在本發明之改性材料中，可能因局部秩序的改變及空隙質子運動之貢獻而具有氫鍵結能的能譜。亦可能的是，離子快速沿著晶界移動，於該處彼等之鍵結較在在主體中弱。晶界提供跳躍之最初空位。另外可能的是在微晶內或在晶界上之轉移的連續性支配著質子的運動。於此情況中，質子運動可藉微晶在特殊平面上之取向及排列予以提昇。另外，取代元素的結合可增加微晶的晶格常數，其接下來可促進改良的質子轉移。這些不同的選擇路徑是很重要的，因為例如術語“降低的活化能”可代表在一微晶中質子由一鍵結部位轉移至另一空位的活化能，或可另代表質子沿著晶界轉移之活化能。兩參考都在本發明之精神與範疇內。

現回到圖 12，其以大量文字形式說明一種球狀氫氧化鎳粒子 15，在正極材料之充電及放電的不同狀態下，被導電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

90 3 23

A7
B7

修正
100年3月30日
補充

五、發明說明 (25)

性鈷化合物 17 所包覆。

當吾人充電氫氧化鎳材料之粒子 15 至超過其理論容量之 100%時（假定每個 Ni 原子有一個電子轉移），在微晶最外層之 Ni 被充電至更高的氧化態，藉此降低其導電度及防止進一步形成 γ -相 NiOOH 而進入粒子之內凹處（見圖 12B）。然而，若吾人增加正極材料更大的無序程度，微晶的內部即不會均勻的產生。微晶內之一些區域的形成具有較低的活化能，因此更容易充電及放電。在弱充電期間，一些區域將快速地被轉變至一較高的氧化態，而改良整個導電網絡。如所示，在過電壓期間， γ -相 NiOOH 之體積百分比可藉提供具有降低活化能之正極材料區域之分散性分佈而增加。圖 12E 的放大圖解，以及在圖 12D 中所述之 140%過電壓，顯示低導電性 γ -相 NiOOH 之分離區域係與高導電性 NiOOH 接觸，因此即使在高漏泄率狀況下亦可取得。

暫時不看高容量 γ -相區域，上述論點適用完全 β II- β III 相轉移（各別相當於氫氧化鎳材料之充電/放電狀態）。因為在目前的商業用途中，氫氧化鎳材料在一被建構來運作耗盡電解質及邊際導電網絡（因成本、空間及重量限制）之密封 NiMH 電池中僅提供每鎳原子一個電子之轉移能力的 80-90%，顯然可知本發明之高導電性、改性之氫氧化鎳材料可導致一顯著的改良。藉提升在活性材料之中或整個主體有更高的導電性，本發明人已增加進行 β II- β III 相遷移至 95%或更高者之活性氫氧化鎳材料之利用率。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(26)

綜上所述，許多先前研究者已添加各種元素之組合物於氫氧化鎳材料中，但無人已添加此等能變換或改變（一般為降低）供氫氧化鎳材料之質子運動之活化能的元素。事實上，雖然昂貴的鈷通常被添加至氫氧化鎳中來改善導電性，但本發明人已發現改性元素的組合物較之單獨的鈷效能更好。（在本發明中，整個材料主體之改性元素的組合亦指的是“組合改性元素於在材料中或遍及該材料”）。

利用摻質加於其上且作為鈷之替代物的好處再怎麼強調亦不為過。鈷相對於其他電池材料而言非常昂貴，因而明顯地影響最終 NiMH 的價格。鈷亦獨特地可幾乎完全取代 Ni 且可溶於氫氧化鎳基質中。本發明人相信僅用鈷改性之氫氧化鎳材料有成為單相的傾向。因為此等材料避免變成“多相”及無序化，它們不會提供下列的期望特性：

- NiO 對 H 鍵結能之能譜的形成。
- 小微晶的形成（改善可親性）。
- 增加的導電性。
- 每 Ni 原子多個電子轉移、耐膨脹及可在廣範圍的溫度下作用。
- 工程化局部及中間範圍有序狀態(order)。

本發明人已發現元素的組合（如 Ni-Co-Zn-Mg-Ca、Ni-Co-Zn-Mg-Ca-Mn-Cu）相對於單由個別元素所預期的電化效應，顯示協乘的性能。

雖然不欲受理論的限制，本發明人相信多元素改性元素可降低氫氧化鎳材料質子運動之活化能，促進小微晶顯現

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

90 年 3 月 23 日修正/更正/補充

A7

B7

90年3月23日修正補充

五、發明說明 (27)

及促進多相結構。這接下來可提升電解質的可親性及在晶界上的交互作用。簡言之，氫氧化鎳之活化能係藉由在氫氧化鎳材料主體中之改性元素的適當選擇、添加及分佈而降低，其亦影響到氫氧化鎳中之微結構、局部及中間有序狀態。

例如，雖然先前技藝描述添加 Ca 至“氫氧化鎳材料”中，但仔細閱讀參考文獻顯示所添加的鈣並未結合於如本發明所述之材料的主體中。特別是，美國專利案 5,451,475 及 5,571,636（如上述）描述 Ca 之添加，使其被吸附到氫氧化鎳的表面；美國專利案 5,455,125 及 5,466,543（亦如上述）描述添加鈣之氧化物、氫氧化物、氟化物、過氧化物或矽酸鹽，或一鈣鹽至鹼金屬氫氧化鎳材料中，以在活性材料中產生固態溶液區。再者，這些參考文獻沒有包含藉由本發明之材料所具有之改良容量的教導。事實上，在先前技藝之參考文獻中，內部添加之 Ca 顯示在電極容量之明顯的降低。又，回想先前技藝錯誤地把焦點放在使用添加物以避免／抑制 γ -相形成。為使 Ca 完成此功能，須使用極高的百分比，高達 10%。此種單一元素添加物的量嚴重地降低可得鎳貯存部位的數目（因為必須發生活性材料之對等的減少），且其本身無法改良導電性。只有多元素的改性可提供高容量所必須之鍵結能譜及活化能，以及可供販售電池所需要之高穩定性。值得注意的是，在本發明之前，（因上述理由）尚無共沉澱之含 Ca 氫氧化鎳已被成功地實現。

五、發明說明(28)

本發明之另一方面係有關一種結合 Ca 於整個材料主體中的方法。雖然 Ni、Co、Zn、Mg、Mn 及 Cu 可藉由硝酸鹽複合物或硫酸鹽複合物的形式被添加，但鈣的添加是有其限制的。結果，與先前技術的建議相反，本發明人已發現到 Ca 不能透過硫酸鹽複合物來添加。這將會產生一個重要的問題，因為硫酸鹽沉澱現在是被接受的工業實行法（因為期望能避免硝酸鹽污染，其已知可促進 NiCd 及 NiMH 電池中有害的自身放電）。因此，將 Ca 放入氫氧化鎳材料主體中之實際的方法（不管目的為何）首次被描述在本發明中。審視本發明，其中揭示一種將至少一種改性元素結合於氫氧化鎳材料主體中的方法。此可在單一沉澱反應器中，利用兩成分硫酸鹽／硝酸鹽、兩成份硫酸鹽／氯化物或硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物的組合或除了單獨硫酸鹽複合物或硝酸鹽複合物外之此等種類的複合物來達成。

經鈣改性之氫氧化鎳為文獻上習知的。在前述之美國專利案第 Re.34,752 號(Oshitani 等人)中，NiCoCa、NiCoZn、NiCoMg 及 NiCoCd 材料被研究其各自有關 Cd、Zn、Cu、Mg 之特性。Cd 在 1-3 重量％程度之添加業經證實為一相當有效的 γ -相抑制劑，然而 Zn 在約 3-6 重量％程度的添加，據發現可產生類似，雖然不是相當好的結果。在 NiMH 電池中之 Cd 的毒性需要製造者使用 Zn 做為 γ -相抑制劑。同時，實驗顯示添加 Ca 及 Mg 改性元素之用量高達 10 重量％或更大也不會達到如 Zn 或 Cd 相同的效果（即使吾人不顧如此大量的添加所必須有的容量犧牲）。因此，先前

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (29)

技藝相當明白地教導遠離 Ca 或 Mg 的使用。在每年所生產之無數的 NiMH 電池中，以 Ni-Co-Zn 氫氧化鎳為標準品並不令人驚訝。

此外，Ni-Co-Zn 化合物已知在諸如膝上型電腦及電動車所處之高溫下（55°-65°C）具有極差的充電效率。在此等溫度下，多達 40-55% 之 Ni-Co-Zn 氫氧化鎳之室溫容量可能會損失。為解決此項問題，外部添加物，如 Ca(OH)_2 及 CaF_2 可被添加約 3% 的量，藉此提供約 5-7% 之高溫性能的適當利益，因為添加物所佔據的重量及空間，故併同有約 3% 之室溫性能的降低。

如以下將詳細討論者，本發明人已觀察到僅 1.0 重量% Ca 與 0.5 重量% Mg 之內部（主體）添加至以 Ni-Co-Zn 為基質的組成物中實質上提供更高的室溫利用率。再者，在高溫下，高達 55°C，40-55% 容量之直接損失已被降低到僅 4-7% 容量的損失。

再者，Ca 在多成份 Ni-Co-Zn 中的添加是同樣顯著的。據信多成分之含鈣氫氧化鎳組成物迄今僅可透過使用下述之方法（其構成本發明之一重要方面）予以達成。

處理方法

在本發明之處理方法中，如圖 3 所圖示者，必須相當注意某些不可預期的加工參數。例如，氨之液體飽和度相對於其在反應器中之蒸氣或上部空間飽和度是很重要的。本發明人已發現反應器中之氨濃度顯著地影響所得粉末關於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明(30)

結晶性及敲緊密度之最終特性。由於氫氧化鎳連續被計量加入反應器中，只要呈現過量，鎳之部分必須經由反應器之上部空間予以移除。發明人已發現必須小心避免“硬皮”在液體表面形成；也就是說避免反應器之曝露於空氣中之液體表面區之不慎變焦。

發明人亦以空氣流速及濕度的觀點來控制氣流的進出。就一個 100 公斤／天的反應槽而言，發明人已定出約 50 或更多立方呎／分鐘之氣流為適當的，相對濕度為低於約 65%。若適當管理，本發明具有正確密度及結晶性的材料可一致地在大量生產中獲得。反過來說，若加工參數，諸如上部空間飽和度或鎳濃度被忽略，可能產生不良品質之氫氧化鎳材料。

亦可能利用三個改性元素、四個改性元素或更多者來製造本發明之氫氧化鎳材料。這些改性元素較佳為選自包括：Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Y 及 Zn 之組群中者。最佳者為所添加的多元素可使氫氧化鎳化學式如下：

- Ni-Co-Zn-Mg-Ca
- Ni-Co-Zn-Mn-Mg-Ca
- Ni-Co-Zn-Mg-Ca-Cu-Mn

在材料主體中使用四個改性元素是完全新穎的。無一研究工作將四個改性元素導入供任何目的之氫氧化鎳正極材料中。尤其，無一研究者曾建議、教示或甚至暗示使用如本發明所述之 Ca、Co、Mg 及 Zn 之獨特組合物。可能之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

90年3月3日 修正

A7
B7

修正
90年3月3日
補充

五、發明說明 (31)

改性元素的組合包括（但非限於）：Ni-Co-Zn-Mn、Ni-Co-Zn-Cu、Ni-Co-Zn-Mg 及 Ni-Co-Zn-Ca。在這些組合物中，由高溫及週期壽命改良之觀點，Mg 係作用為 Ca 及 Zn 之取代物；由導電性及利用率之觀點，Mn 及 Cu 係作用為 Co 之取代物，而由氧釋出抑制之觀點，Mn 及 Cu 係作用為 Zn 之取代物。應瞭解雖然吾等陳述上述改性元素的組合為“充作...取代物”，吾等意味著這些多元素組合物係至少如電化學般地執行，或提供以較低成本之優越電化性能或能以更確實的經濟方式予以製造者。如前所述，本發明人相信謹慎導入多元素為相當令人期望的且將增加無序度。鍵結能及降低之活化能導致較高的貯存容量及較大的質子運動，其依次將導致電池電極內實際更高的利用率及更大的電力。

通常，本發明之氫氧化鎳材料為高密度、均勻、具有低於 120Å 微晶大小之球狀粒子。這在形狀上與具有典型大於 120Å 微晶大小之粒子的習知材料有很大差異。尤其，本發明之氫氧化鎳材料之粒子的微晶大小範圍由 50-150 Å，尤佳為 60-103Å，最佳為 70-100Å，此等材料提供優越的容量。

本發明氫氧化鎳材料相較於先前技藝材料之另一獨特方面在於該材料之容量隨著鈷濃度的降低而增加。這可見於下表 2。此完全相反於習知技藝的教示（即較高容量材料係來自較高鈷濃度者）。

不欲受制於理論，咸信在本發明之材料中，降低的 Co

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

90.3.23

A7
B7

90年3月23日 修正
初稿

五、發明說明 (32)

意味有更多活性鎳部位空出。雖然許多此領域中之研究者似乎相信鈷與鎳共同提供活性部位，但事實是僅鎳部位提供活性貯存部位。結果，本發明具有最少量 Co 的材料提供更多空出的鎳部位，所以，提供最大數目之可得貯存部位將導致最高的容量。

基於觀察，具有降低用量添加物元素之材料已增加貯存部位，吾人可能被誘導推斷最好的電極材料可能是純氫氧化鎳。這並不是事實。純氫氧化鎳的導電度不足以有效地作為正極材料，特別是在高漏泄率的情況下，利用率特別差。這問題之說明係如先前技藝所述，係透過各種被期望能改良導電性的添加物（如 Co）的利用。

本發明採用完全新穎的方法來提高氫氧化鎳材料的導電性。如上所述，且參照圖 7-9，，本發明藉由修飾活化能來增加氫氧化鎳材料固有的導電性，其係透過結合適當的摻質及／或改性元素於整個氫氧化鎳材料中以促進改良之質子轉移，而不是建立一分離的導電網絡。本發明標的材料亦提供較多數的質子。本發明藉結合改性元素於氫氧化鎳材料微晶主體中來達成此種活化能的修飾。此種組合是不同於先前技術，其中專注在外表面處理以產生僅連結鄰近氫氧化鎳粒子之替代性導電網絡。本發明固有較高導電性之氫氧化鎳主體同時說明：

- 容量及利用率
- 電力及額定功率
- 電荷接收度（高溫）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

90年3月23日

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (33)

• 週期壽命

先前之氫氧化鎳材料 (如上所述) 最後犧牲了一些性能特徵 (通常是容量) 來促進導電性或電荷接收度。改性, 依照本文所提出的觀念 (不同於先前技術) 係不涉及性能特徵的交換。事實上, 本發明之改性氫氧化鎳材料同時產生無數電化性能特徵的改良, 以及大為提高之商業可行性。本發明高導電性之活性材料在供電動車及動力工具, 亦即高放電率之應用的電池中特別重要。這對組裝電動車輛而言 (其升級處在峰值功率及商業能力) 將持續變得更為重要, 特別是當目前的 220-600W/Kg 之 NiMH EV 峰值功率被提升到 1000W/Kg 時。

一例示之本發明的氫氧化鎳正極, $Ni_{93}Co_5Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_{1.0}$ 組合物, 提供高容量 (超過 185mAh/g 密封電池總電極)、長的週期壽命 (超過 400 週期)、高敲緊密度 (超過 2.2g/cc)、高負載 (超過 2.7g/cc), 而微晶大小低於 90Å。氫氧化鎳活性材料包含至少三個改性元素供特別改變活化能及化學部位位能。令人驚訝地, 在本發明之材料中, 所存在 γ -相材料的用量與所存在之 Co 量有反向關聯性。這完全不同於先前技藝的教示。尤其, Delmas (上文引述) 發現所存在 γ -相的用量與 Co 量成比例。因此, 在氫氧化鎳材料中之鈷濃度利用便宜的 銅複合物作為取代物, 已由 5% 被降低至 1%。

在氫氧化鎳材料表面之氧釋出部位可被認為是催化部位。就此點而論, 透過如本發明所述材料主體的改性較之先

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（34）

前技藝所述之表面處理更為有效（這似乎是違反直觀的）而且實際上似乎是增強的。這是違反直觀的，因為習知氫氧化鎳材料錯誤地被認為是“高密度球狀材料”。這給予活性部位是存在於平滑、堅硬、固體幾何的球狀表面上的錯誤印象。實際上（如觀察圖 1 及 2 所見），大部分氫氧化鎳粒子為相當不規則及多孔的。結果，習知氫氧化鎳材料具有約 10 公尺／平方克之極大表面積。因為此等活性表面各為氧釋出部位，故一有效的表面處理必須覆蓋此 10 公尺／平方克之大部分方能有效。當然，事實上這是不可能的，且說明了為何習知技藝即使 3% 之氫氧化鈣或氟化鈣添加物在高溫性能方面僅表現出邊際效應的原因。

不同於習知技藝，在本發明之材料中，氧釋出抑制劑（如 Ca、Mg 且較佳為 Ca/Mg）不僅被放在一些活性材料表面，而且實際在氫氧化鎳基質中緊接各鎳原子。這種原子的接近是很重要的。習知的高溫氧釋出抑制劑（其中以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaF_2 最有效）無效，因為氫氧化鎳粒子具有極高表面積且其大表面積的各個部分是一種潛在的氧釋出部位。因此，欲添加足夠的外部抑制劑且將其均勻地遍佈表面積中，若有可能也很困難。本發明添加氧釋出抑制劑在最有效的位置，亦即分為原子地遍佈於材料中。以此方式，當各別新的表面形成時，氧抑制劑元素即自動地被放在正確的原子位置上，藉此產生工程化之局部的原子環境。

在本發明之改性氫氧化鎳材料主體中，鎂及鈣之組合、抑制氧釋出及此抑制效果即使當鎂及鈣僅少量添加時亦可

五、發明說明 (35)

達成。這與先前技藝不同，其報導當只有鈣被由外部添加時，可提供優越的氧釋出能力。不欲受制於理論，咸信本發明中，鈣／鎂組合物係用來控制氫氧化鎳材料之微結構者。此種微結構控制與粒子的均一性、改良之敲緊密度及適度(小)微晶大小有關。此種微結構與加工參數有很大關聯，且亦可藉控制一或多個下列者予以達成：

特殊用量組合之改性元素及摻質元素、被選為改性元素及摻質之特殊元素、特殊反應速率、特殊反應時間、特殊 MeSO_4 及 NaOH 溶液之濃度、特殊氮濃度、特殊攪拌速率及特殊反應滯留時間，其中 Me 為 Ni 及其他添加之金屬元素的組合。如下所詳細說明者，反應過程之示意流程圖說明於圖 5 中，且前述之加工參數將連帶地加以詳細描述。

如前所述，降低本發明氫氧化鎳中之鈷含量的實際利益為成本。使用較不昂貴的改性元素，如銅及 來替換鈷將產生明顯的節省。然而，習知技術教示鈷是最有效之增進導電性的改性元素，且教示 或銅降低活性材料的利用率，藉此教導避免使用 Mn 或 Cu。本發明人並未預先思及以例如 Mn 單一元素替換 Co；而是依照無序的教示：也就是說，有效的多元素取代（若經審慎選擇的話），提供較單獨單一元素之更大的效果。因此，業經證明 CoMnCu 或其他元素組合將比單獨 Co 更有效，可提供減少鈷之使用、改良之利用率、更高容量及附帶費用的節省。此種多元素取代之配合加強在審視前述說明後將明顯可知。

參考圖 3，示意說明一種獨特的方法，其已被發展用來

五、發明說明(36)

製造本發明的氫氧化鎳材料(在容量的基礎上)。本發明包含於單一反應器(10)中組合 MeNO_3 、 $\text{MeSO}_4(3)$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}(5)$ 及 $\text{NaOH}(7)$ ，維持反應器在 $20-100^\circ\text{C}$ (較佳 $40-80^\circ\text{C}$ ，最佳 $50-70^\circ\text{C}$) 的恆溫下，以 $400-100\text{rpm}$ (較佳 $500-900\text{rpm}$ ，最佳 $700-800\text{rpm}$) 之速率下攪拌(9)結合物，並控制攪拌中之組合物的 pH 11 在介於 9-11 之間 (較佳在 10-12，最佳在 10.5 -12.0) 的值及控制液相及蒸氣相氨濃度。以上提出之組合物包括 Ni 及金屬改性元素，其將被結合於本發明之最後改性的氫氧化鎳材料中。其他的改性元素可選自 Al、Bi、Co、Cr、Cu、Fe、In、La 及其他稀土元素、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Zn、Ba、Si 及 Sr 之組群中。

MeSO_4 溶液之配製係結合 3-30 重量%，尤佳為 5-25% 且最佳為 7-12% 之 NiSO_4 與其他包含所需改性元素之硫酸鹽溶液而成。添加到反應器中之金屬硫酸鹽全部為 0.5-10 M，較佳為 1-7M 且最佳為 2-5M 的溶液。添加到反應器中之 NH_4OH 為 2-30M，較佳為 5-20M 且最佳為 8-15M 溶液。添加到反應器中之 NaOH 溶液為 5-50 重要%，尤佳為 8-40% 且最佳為 15-30% 溶液。去離子水從頭到尾被用來供所有必要的溶解及稀釋。

如上所述，反應器中結合物的 pH 必須加以控制。pH 的控制可藉任何此技藝中所熟悉的適當方法予以完成，當需要時，較佳透過鹼之添加來完成。鹼，諸如 KOH 或 NaOH，之添加為較佳者。最佳地，係使用 20-60 重量%之 KOH 或 NaOH。成本考量令 NaOH 較好是予以回收且可能地加以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(37)

使用。反應器中結合物的溫度應維持在上述溫度下。為確保混入反應器中之結合物的成分間的適度接觸，應提供結合或攪拌。所使用之結合可為此技藝中所習知者，諸如攪拌、振動或超音波，但必須達到本文上述之速率。

如本說明書中早先所提及者，為有效地將鈣結合於本發明之改性的氫氧化鎳材料的主體中，較佳地，該鈣不是硫酸鹽溶液的一部分，因為Ca在硫酸鹽溶液中具低溶解度。當然，鈣應被配製成獨立混入反應器之分離 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl 等溶液。混入反應器中之 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 CaCl 為0.5-20重量%，尤佳為2-15%，最佳為11-18%的水溶液。

根據本發明，氫氧化鎳材料的製造係涉及一種新穎的連續沉澱法。因為其為連續方法，必須控制各個成份的添加及在互補速率下移除形成的淤漿（包含沉澱之氫氧化鎳材料），使淤漿包含最大量之沉澱物及最小量之未反應成份。此連續製法之上述操作條件已提供99.98%之顯著的高產率。此方法在許多方面為新穎的。第一，使用連續攪拌槽反應器(CSTR)的觀念於氫氧化鎳的製造上是全新的。所有已知技術的參考文獻（見本田汽車公司專利案5,498,403）指出有關前胺(preamine)複合物的形成中，使用兩個成序列之反應器的必要性。二反應器法已被認為是達成高密度、球狀氫氧化鎳所必需者。然而，吾人相信二反應器事實上在平衡如前胺複合及實質氫氧化鎳沉澱這兩個非常不同之反應方面將產生很大的困難。二反應器法的缺點包括：

- 在第一反應器中的過早沉澱會導致不良之敲僅密度及

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂

五、發明說明(38)

無法控制的粒子大小。

- 不良的產率，因為極高度過量氨必須被用在第一反應器中。
- 高放流物，因為使用稀釋硫酸鹽溶液。
- 由自動控制觀點，平衡二反應器反應速率的複雜性。
- 腐蝕。在第二反應器中，必須使用極高 pH (>12) 以斷裂複合物。此高 pH 可破壞 pH 電極。

二反應器法被認為是確保沉澱前形成鎳銨複合物所必須的，為的是減緩沉澱反應及允許高密度粒子的形成。高粉末密度的目的再怎麼說也不為過：用於電池中，活性材料的負載對整個正極之能量密度及整個電池而言是很重要的。所有已知企圖沉澱高密度球狀氫氧化鎳而不會形成鎳銨複合物的嚐試完全無法達到商業可行之高密度材料，無法已導致二反應製造法的普遍利用。

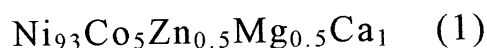
本發明人表示 CSTR 法大為簡化處理程序，如果其可設法被使用，可被證明及普遍被使用於其他化學方法中。本發明人了解鎳銨複合物可同時被形成及破壞，而且鎳銨複合物的短壽命並不成問題。因此，在前述反應物的濃度及諸如結合、pH 及組份濃度之反應器條件下，鎳銨複合物的形成及隨後直接沉澱為氫氧化鎳都可同時發生。本發明人因而察覺到單反應器 CSTR 法之使用具有下列優點：

- 可使用高濃縮的反應物溶液，降低放出物流之用量。
- 可使用較低的 pH，延長 pH 控制電極的壽命及可靠度。
- 藉省去“平衡”二反應器之必要性而簡化製程。

五、發明說明(39)

一旦淤漿離開反應器，將其過濾使沉澱物與液體分開。然後將液體再循環並處理沉澱物，以製造本發明之改性氫氧化鎳。

將來自槽 12 之 NaOH、來自槽 14 之 MeSO_4 (包括 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MgSO_4 及 ZnSO_4)、來自槽 16 之 NH_4OH 及來自槽 18 之 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混入反應器 10 中。當成份都混入時，在 850 rpm 下持續攪拌 (如藉由螺旋槳 20)，且將反應器的內容物維持在 50°C 。結合物之 pH 維持在 12。所得改性之氫氧化鎳材料的沉澱物具有下列組成：



以改性量之先質成份重覆此製法以製造具有下列組成之改性氫氧化鎳：



這些材料都代表本發明之較佳具體例。

習知技術中，商業上可得之氫氧化鎳材料係由 Tanaka 所製造，且以“高密度、球狀的”氫氧化鎳材料為人所接受。組成之分析顯示此商業材料具有下列組成：



所製備之氫氧化鎳材料的物理參數係利用掃描透射式電子顯微鏡來測定。圖 1-2 為本發明於此實施例中所述之氫氧化鎳材料之掃描透射電子顯微圖。本發明之改性氫氧化鎳材料於其中被描述為具有高密度、均一球狀的粒子。

本發明之改性氫氧化鎳材料與傳統習知技藝材料之其他重要的物理參數被列於下表 1 中：

五、發明說明(40)

表 1			
	習知技藝材料	改性氫氧化鎳(1)	改性氫氧化鎳(2)
化學式	Ni ₉₄ Co ₃ Zn ₃	Ni ₉₃ Co ₅ Zn _{0.5} Mg _{0.5} Ca ₁	Ni ₉₅ Co ₃ Zn _{0.5} Mg _{0.5} Ca ₁
顆粒大小	9 微米	15 微米	10 毫米
表面積	12 平方公尺/克	8 平方公尺/克	12 平方公尺/克
微晶大小 <101>(來自 FWHM)	103 Å	85 Å	90 Å
敲緊密度	2.1g/cc	2.2g/cc	2.25g/cc

實施例 2

上述表 1 中所提出三個化學式之氫氧化鎳材料之淤漿係以傳統方配製。此淤漿被糊貼至膨脹的鎳泡體上，並予以乾燥形成正極。各電極的負載示於表 2。由本發明之氫氧化鎳材料所形成的電極據發現較之傳統材料有更高的負載係數。本發明之改性的氫氧化鎳材料的較高負載為氫氧化鎳粒子之均勻球形狀況及彼等均勻大小分佈的結果（提供較高的填充密度）。

負極係如共同讓與之美國專利案第 5,536,591 號(其內容特別併入本發明作為參考)所述來製造。

金屬氫化物負極及氫氧化鎳正極被用於溢流半電池供評估之用。這些電池係藉由凝膠捲繞正負極及將它們插入標準 C 電池罐中所製造。讓罐之正極端開口，將過量之電解質加到罐頂。測定總電極電容。此評估的結果示於表 2。

前述正負極亦如美國專利案第 5,536,591 號所述被捲繞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (41)

並放置在密封、缺電解質之 C 型電池中。測定這些電池之總電極容量。結果亦示於表 2。

表 2			
	習知技藝	本發明	本發明
化學式	$\text{Ni}_{94}\text{Co}_3\text{Zn}_3$	$\text{Ni}_{93}\text{Co}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$	$\text{Ni}_{95}\text{Co}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$
負載	2.7g/cc	2.8g/cc	3.0g/cc
半電池容量	184mAh/g	211 mAh/g	195 mAh/g
密封電池總電極容量	175 mAh/g	187 mAh/g	206 mAh/g
	538 mAh/cc	624 mAh/cc	700 mAh/cc

實施例 3

如上述實施例 2 製備 C 型電池，使其在不同溫度下進行容量試驗。結果示於圖 4。

本發明依其明顯特性，如粒子大小、添加物、添加物功能及組合物，已論述於上。這些討論絕非用以限制本發明之範疇。而是應瞭解此等不同特性可依所期望者加以組合，藉由在各種應用方面達成最大的性能。再者，就熟悉此項技術者而言應，應知本發明之正極材料可藉其他不偏離本發明之精神與範疇之方法製備。本說明書之圖式、論述、說明及實施例僅為說明本發明之特殊具體例，並非意欲作為實施時之限制。尤其，NiCd 及 NiMH 電池特別被論述；惟，本發明之正極可與任何以 Ni 為基礎之負電池（如 NiZn 及 NiFe）一起使用。當於本文應用時：術語“摻質”代表在特定氫氧化鎳材料基質中極小濃度之一或多個元素

五、發明說明 (42)

；術語“改性元素”代表結合於氫氧化鎳材料中之 0.5% 或更高濃度之元素，如 Co、Zn、Mg、Cu、Ca 及 Mn；及術語“添加物”代表在氫氧化鎳材料製造中，被異質地添加到沉澱物中之金屬鎳或石墨或其他元素。其他未定義之術語應具有熟悉與本發明相關之電化學技藝之人所周知的意義。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：具有改良之導電性與工程活化能量之氫氧化鎳正極材料）

一種高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電池用之正極改性氫氧化鎳材料，包含至少一種改性元素且具有改良之活化能、化學電位及導電性。粒子大小、粒子大小分佈、導電性已藉由於活性材料之主體中導入改性元素及藉控制加工參數予以控制。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

英文發明摘要（發明之名稱：NICKEL HYDROXIDE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL EXHIBITING IMPROVED CONDUCTIVITY AND ENGINEERED ACTIVATION ENERGY）

High capacity, long cycle life positive electrode modified nickel hydroxide material for use in an alkaline rechargeable electrochemical cell at least one modifier and has modified activation energy, chemical potential and electrical conductivity. Particle size, particle size distribution, electrical conductivity have been controlled by introducing modifier elements throughout the bulk of the active material and by controlling process parameters.

90年3月23日修正/更正/補充

A8
B8
C8
D8

90年3月23日修正
補元

六、申請專利範圍

專利申請案第 88113991 號
ROC Patent Appln. No. 88113991
修正之申請專利範圍中文本-附件(一)
Amended Claims in Chinese - Ecnl. (I)
(民國 90 年 3 月 23 日送呈)
(Submitted on March 23, 2001)

5

1. 一種高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電化電池用之正極材料，其包括：

10

氫氧化鎳活性材料，其具有至少三個改性元素遍佈於其主體中；該氫氧化鎳具有改良之活化能。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該至少三個改性元素係選自 Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La 及其他稀土元素、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Ba、Si、Sr 及 Zn 之組群中者。

15

3. 根據申請專利範圍第 1 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該氫氧化鎳包含至少四個改性元素。

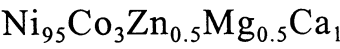
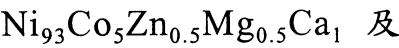
4. 根據申請專利範圍第 1 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該氫氧化鎳包含至少五個改性元素。

20

5. 根據申請專利範圍第 3 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該至少四個改性元素為 Ca、Co、Mg、Zn。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之高容量、長週期壽命之正極材料，具有選自下列組群之整個化學式：

25



7. 一種高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電化電池用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

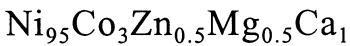
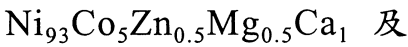
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

之正極材料，其包括：

氫氧化鎳活性材料，其具有至少三個改性元素遍佈於其主體中；該氫氧化鎳具有改良之氫化學電位。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該至少三個改性元素係選自 Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La 及其他稀土元素、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Ba、Si、Sr 及 Zn 之組群中者。
9. 根據申請專利範圍第 7 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該氫氧化鎳包含至少四個改性元素。
10. 根據申請專利範圍第 7 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該氫氧化鎳包含至少五個改性元素。
11. 根據申請專利範圍第 9 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該至少四個改性元素為 Ca、Co、Mg、Zn。
12. 根據申請專利範圍第 11 項之高容量、長週期壽命之正極材料，具有選自下列組群之整個化學式：



13. 一種高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電池用之正極材料，其包括：
- 氫氧化鎳；及
- 結合於該氫氧化鎳中之至少四個改性元素。
14. 根據申請專利範圍第 13 項之高容量、長週期壽命之正

90 3 23

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

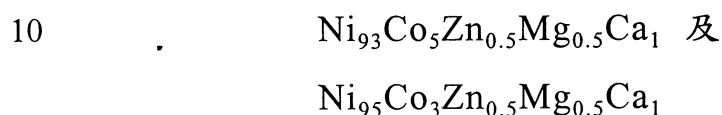
訂

六、申請專利範圍

極材料，其中該至少四個改性元素係選自 Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La 及其他稀土元素、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Ba、Si、Sr 及 Zn 之組群中。

- 5 15. 根據申請專利範圍第 13 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該至少四個改性元素為 Ca、Co、Mg、Zn。

16. 根據申請專利範圍第 13 項之高容量、長週期壽命之正極材料，具有選自下列組群之整個化學式：



17. 一種高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電池用之正極材料，其包括：

- 15 氫氧化鎳活性材料，其包含至少三個改性元素；該氫氧化鎳具有改良之活化能及至少 5-25% 在充電／放電循環期間安定之 γ -相區域。

18. 根據申請專利範圍第 17 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該改性元素係選自 Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La 及其他稀土元素、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Ba、Si、Sr 及 Zn 之組群中者。
- 20

19. 根據申請專利範圍第 17 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該氫氧化鎳包含至少四個改性元素。

20. 根據申請專利範圍第 17 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該氫氧化鎳包含至少五個改性元素。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

21. 根據申請專利範圍第 19 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該至少四個改性元素為 Ca、Co、Mg、Zn。
22. 根據申請專利範圍第 21 項之高容量、長週期壽命之正極材料，具有選自下列組群之整個化學式：
- 5 $Ni_{93}Co_5Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_1$ 及
- $Ni_{95}Co_3Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_1$
23. 一種高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電池用之正極材料，其包括：
- 10 為均勻球狀且大小為 10-18 μ 之氫氧化鎳粒子，該粒子包含具有微晶大小 70-125Å 之微晶。
24. 根據申請專利範圍第 23 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該微晶部位為 75-95Å。
25. 根據申請專利範圍第 23 項之高容量、長週期壽命之正極材料，其中該微晶部位為 80-90Å。
- 15 26. 一種製造高容量、長週期壽命之鹼性可再充電電池用之正極材料的方法，其包括：
- 於一反應器中結合一金屬離子溶液、 NH_4OH 及 $NaOH$ ，
- 20 維持該反應器在 20-100°C 的固定溫度下，
- 在 400-1000rpm 的速率下攪拌該結合物，及
- 控制攪拌中之結合物之 pH 在 8-12。
27. 根據申請專利範圍第 26 項之方法，其中該 $MeSO_4$ 被配製包括 Ni 及至少一個選自 Al、Bi、Ca、Co、Cr、

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

90年3月23日修正/更正/補充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- Cu、Fe、In、La 及其他稀土元素、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Ba、Si、Sr 及 Zn 組群中之改性元素。
28. 根據申請專利範圍第 27 項之方法，其中該 MeSO_4 係由 3-30% 之 NiSO_4 及改性元素所配製而成，且其整體為 1-7M。
29. 根據申請專利範圍第 27 項之方法，其中該 NH_4OH 為 5-20M 溶液。
30. 根據申請專利範圍第 27 項之方法，其更進一步包含結合鈣，如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 CaCl 溶液至該含有 MeSO_4 、 NH_4OH 及 NaOH 之反應器中。
31. 根據申請專利範圍第 30 項之方法，其中該 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液為 2-15% 溶液。
32. 一種製造高容量、高敲緊密度氫氧化鎳材料之方法，該方法包括下列步驟：
- 於一單連續攪拌槽反應器中，結合至少一種至少包含鎳離子之金屬離子溶液、氫氧化銨溶液和氫氧化鈉溶液，
- 因而自該反應器中之溶液沉澱出具有至少 1.9 克／立方公分之敲緊密度之高容量氫氧化鎳材料。
33. 根據申請專利範圍第 32 項之方法，其中該結合至少一種金屬離子溶液之步驟包含兩種或多種金屬離子溶液。
34. 根據申請專利範圍第 32 項之方法，其中該至少一種金屬離子溶液為選自硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物及／或彼

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

- 等之結合物的金屬溶液。
35. 根據申請專利範圍第 33 項之方法，其中該至少一種金屬離子溶液為選自硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物及／或彼等之結合物的金屬溶液。
- 5 36. 根據申請專利範圍第 32 項之方法，其中該至少包含鎳離子之至少一種金屬離子溶液另外包括一或多種鈷、鎂及鋅離子。
37. 根據申請專利範圍第 36 項之方法，其中該至少一種金屬離子溶液為金屬硫酸鹽溶液。
- 10 38. 根據申請專利範圍第 33 項之方法，其中該兩或多種金屬離子溶液包括一種至少包含鎳離子之第一溶液及至少包含鈣離子之第二溶液。
39. 根據申請專利範圍第 38 項之方法，其中該至少包含鎳離子之金屬離子溶液另外包括一或多種鈷、鎂及鋅離子。
- 15 40. 根據申請專利範圍第 32 項之方法，其中沉澱之氫氧化鎳具有一化學式，選自 $\text{Ni}_{93}\text{Co}_5\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$ 及 $\text{Ni}_{95}\text{Co}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$ 之組群中者。
41. 根據申請專利範圍第 36 項之方法，其中該金屬離子溶液進一步包括一或多種選自 Al、Bi、Cr、Cu、Fe、In、La 及其他稀土元素、Mn、Ru、Sb、Sn、Ba、Si、Sr 及 Ti 組群中之金屬離子。
- 20 42. 根據申請專利範圍第 39 項之方法，其中該金屬離子溶液進一步包括一或多種選自 Al、Bi、Cr、Cu、Fe、

訂

六、申請專利範圍

In、La 及其他稀土元素、Mn、Ru、Sb、Sn、Ba、Si、Sr 及 Ti 組群中之金屬離子。

43. 根據申請專利範圍第 32 項之方法，其中該方法另外包括控制該金屬離子溶液、該氫氧化銨溶液、及該氫氧化鈉溶液之流速、控制反應溫度、該連續攪拌槽反應器之攪拌速率、及反應之 pH 之步驟，使形成之氫氧化鎳材料包含高百分比之 10-18 微米直徑、球狀之氫氧化鎳粒子及低百分比之小核粒子。
44. 一種用於電化電池中之高容量、高敲緊密度氫氧化鎳正極材料，其特徵在於質子轉移增加，局部電子分佈隨之改變。
45. 根據申請專利範圍第 44 項之氫氧化鎳正極材料，其具有添加之改性元素以降低活化能及增加可得跳躍部位之數目。
46. 根據申請專利範圍第 45 項之氫氧化鎳正極材料，其具有至少三個改性元素被加於其中。
47. 根據申請專利範圍第 46 項之氫氧化鎳正極材料，其中該至三個改性元素係選自 Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La 稀土元素、Gm、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Ba、Si、Sr 及 Zn 組群中者。
48. 根據申請專利範圍第 47 項之氫氧化鎳正極材料，其中該微晶大小為由 70-125Å。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

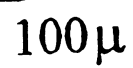
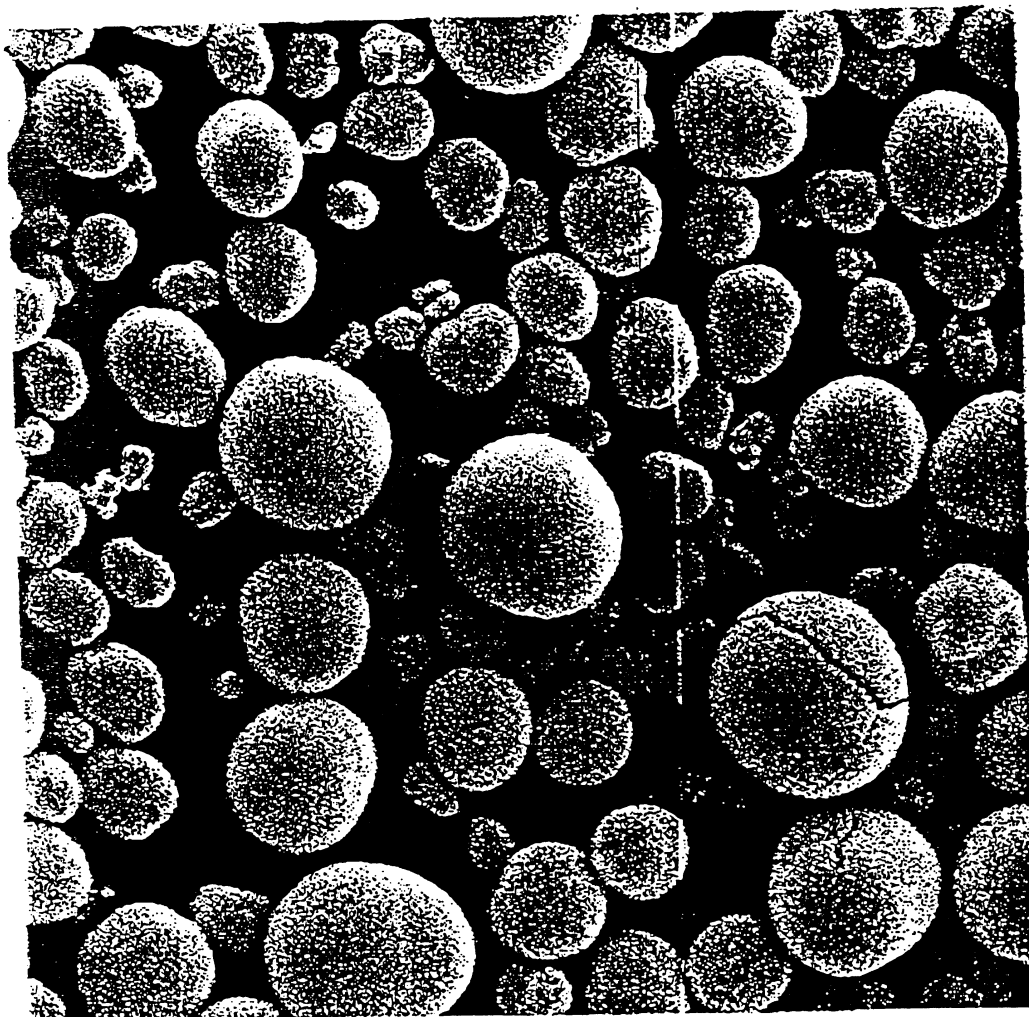


圖 1

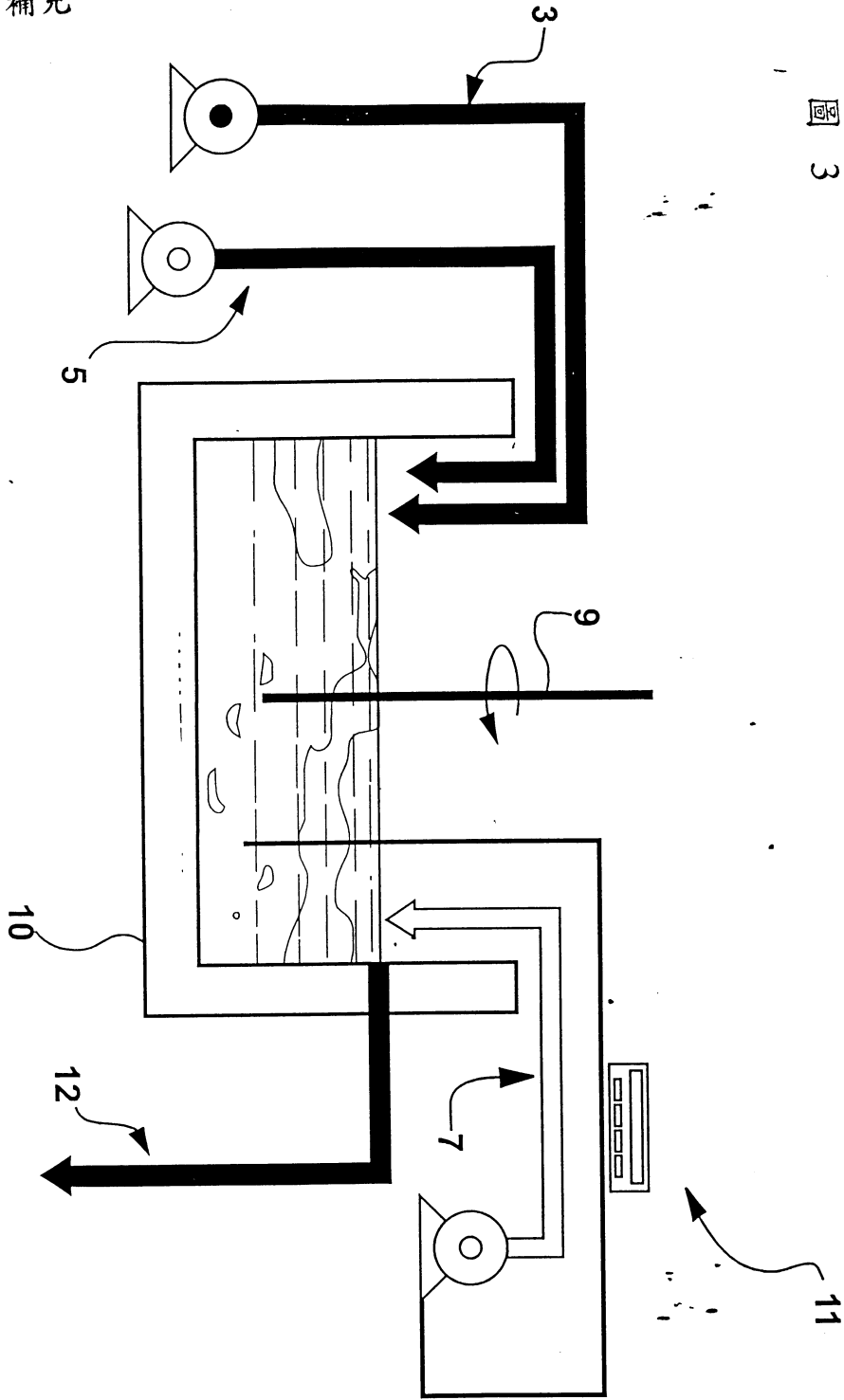


20μ

圖 2

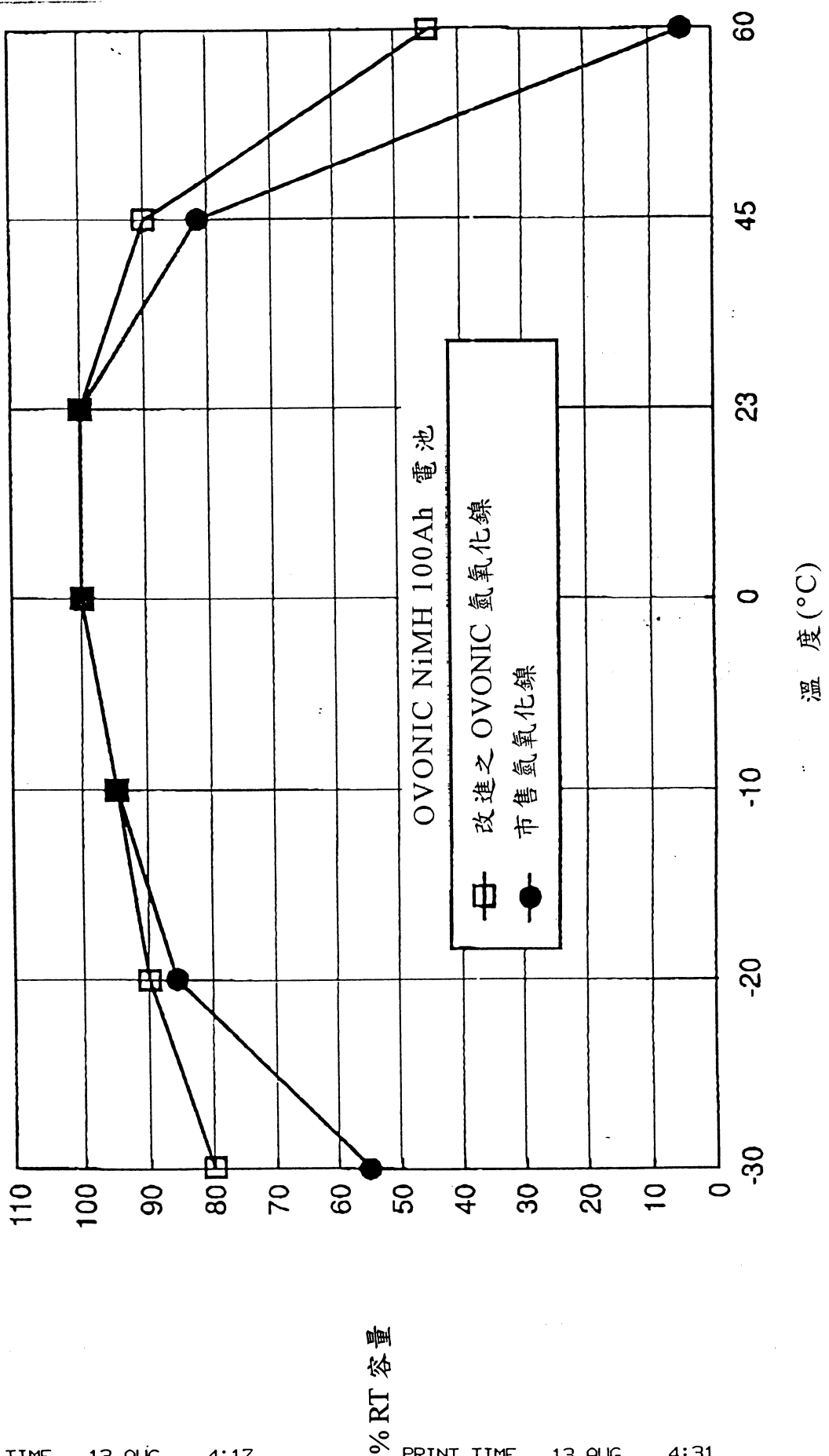
90 年 3 月 27 日修正/更正/補充

90 年 3 月 27 日修正
補充

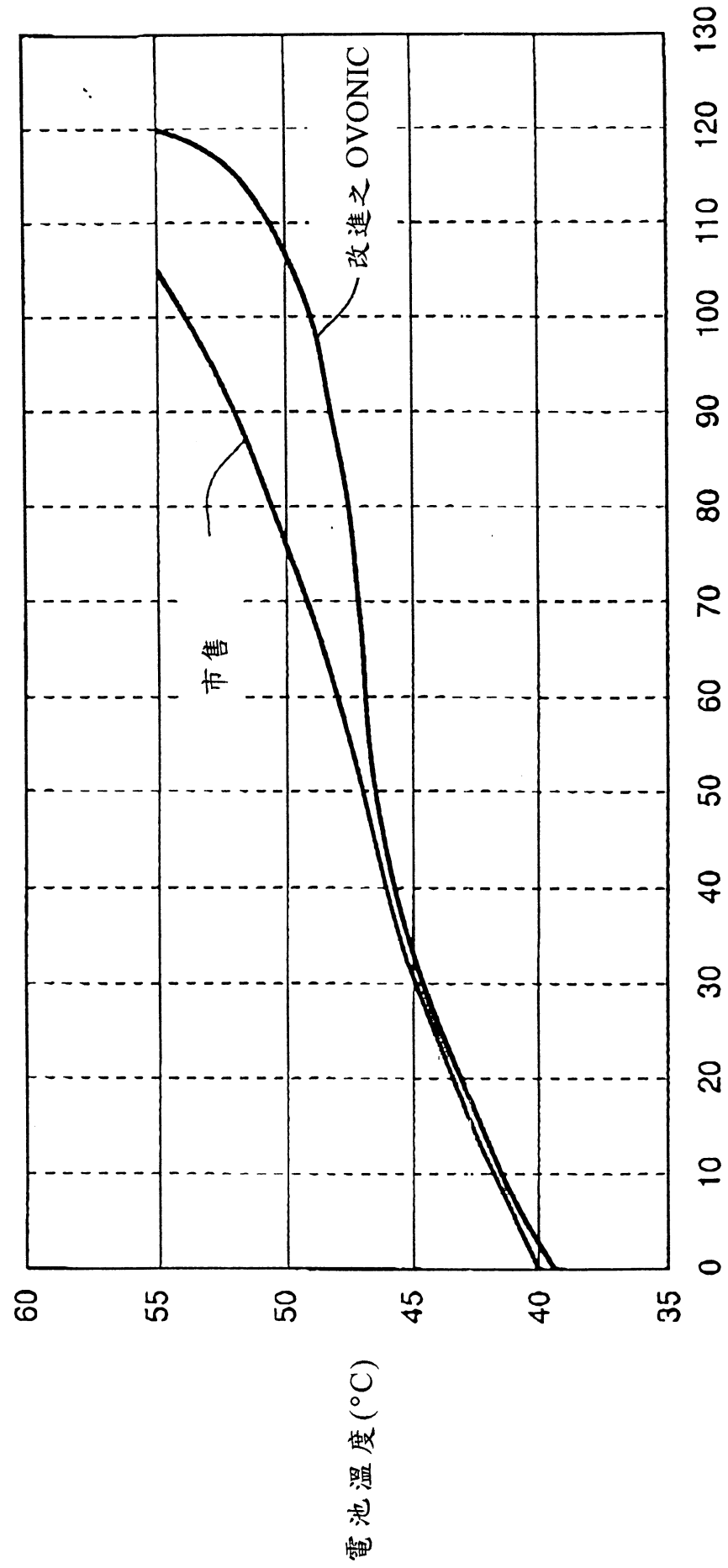


修正補充
90年7月3日

圖 4



充電期間之溫度分佈圖
在 1.5AMP 速率 40°C 室溫下



充電時間(分鐘)

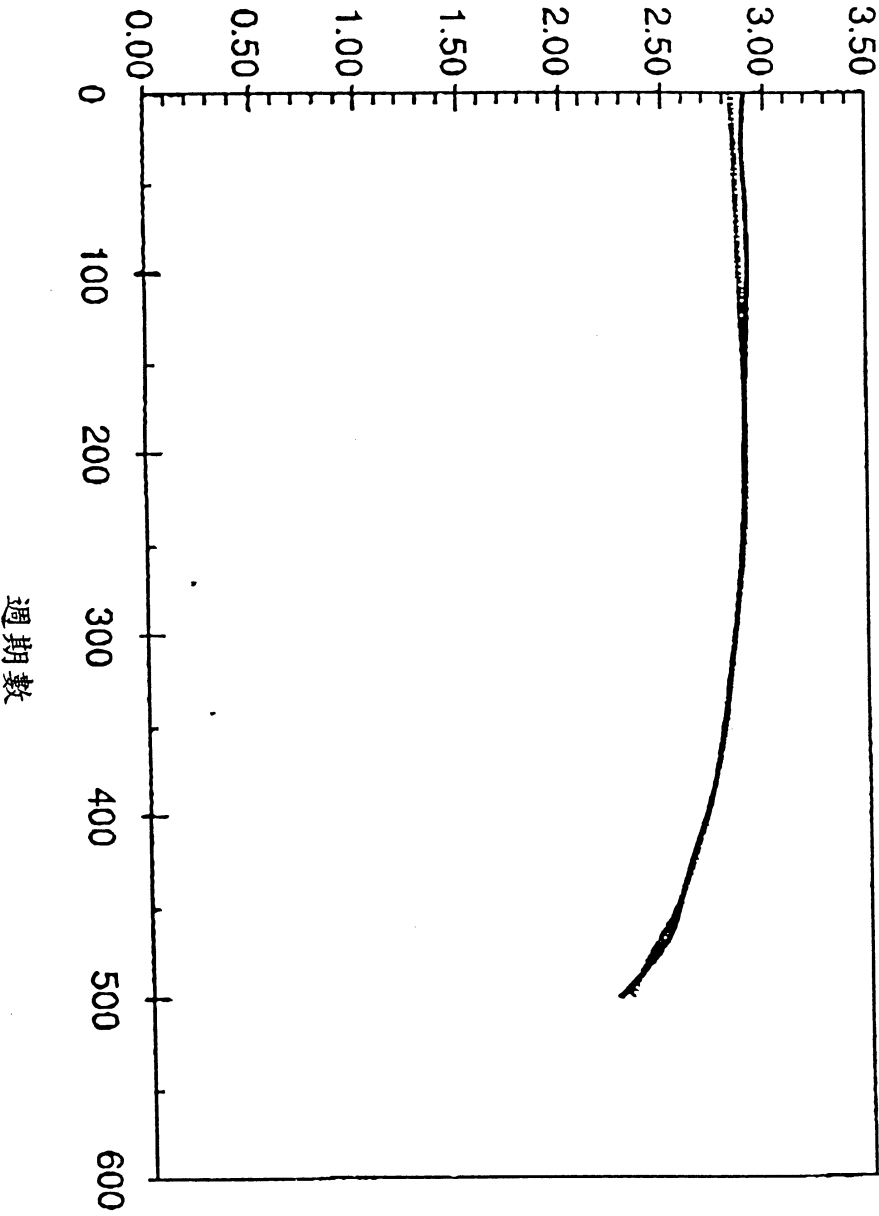
圖 5

90年3月23日修正/更正/補充

修正
補充
90年3月23日

容量 (Ah)

圖 6



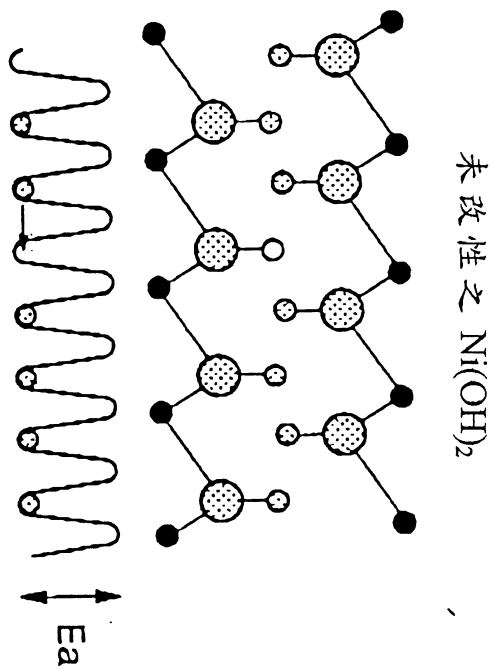
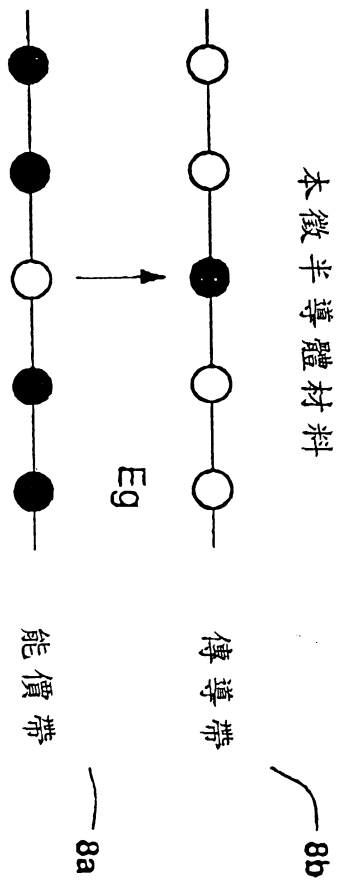
Ni(OH)_2

市售

改進之 OVONIC

圖 7

半導體於 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中之性能



90年3月23日修正/更正/補充

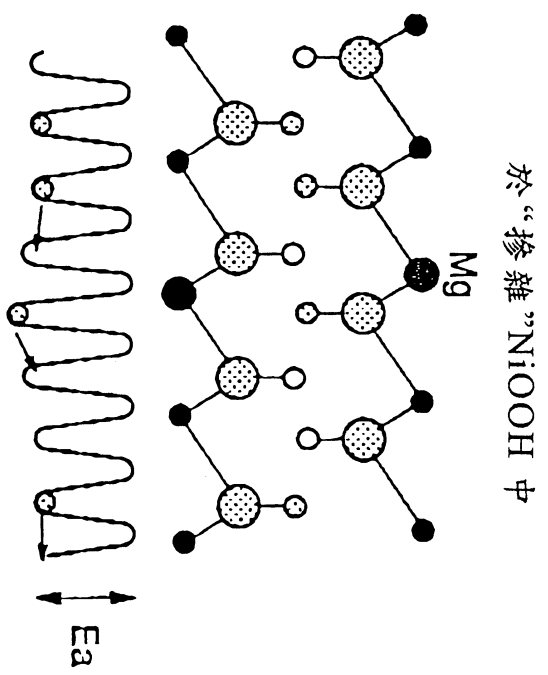
90年3月23日修正
補充

90.3.23

修正補充
90年7月

半導體於摻雜及合金化
之 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中之性能

圖 8A



半導體於摻雜及合金化
之 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中之性能

圖 8B

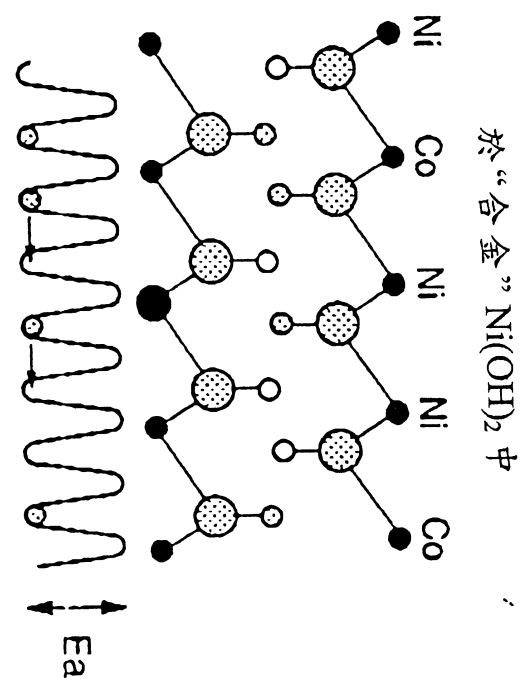


圖 9A

半導體於 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中之性能

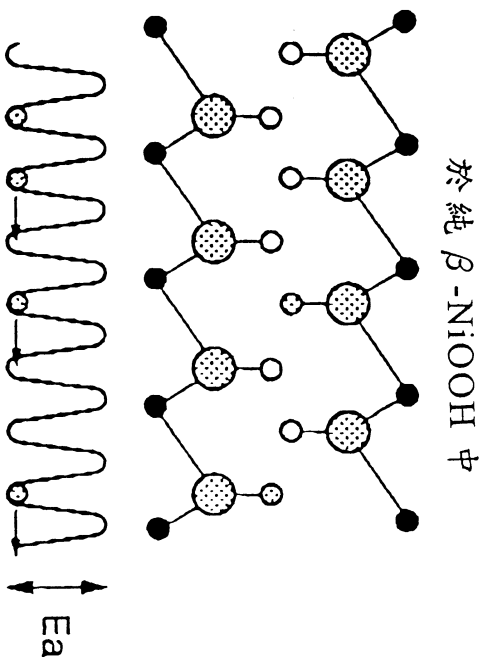
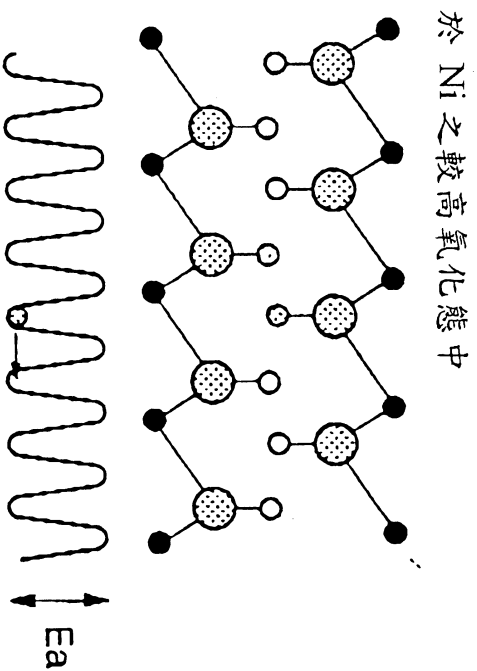
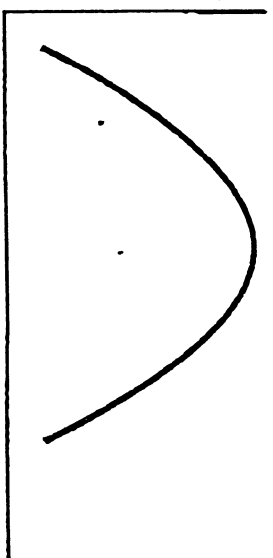


圖 9B

半導體於 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中之性能



導電性



NiOOH_x 中 Ni 之氧化態

圖 9C

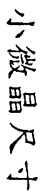
90年7月23

90 3 23

大微晶尺寸



10B 圖

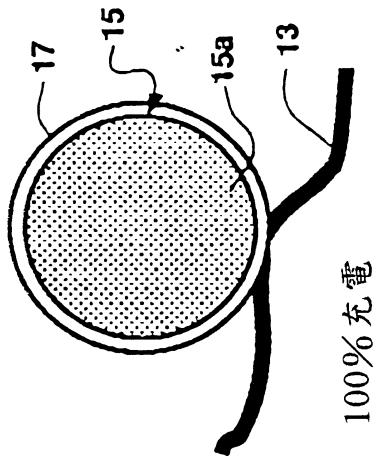


100

修正
補充
90年3月30日

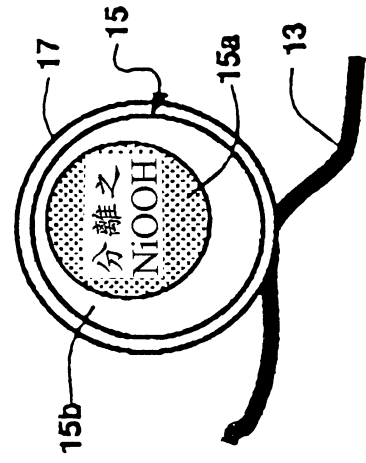
90 3 23

圖 11C



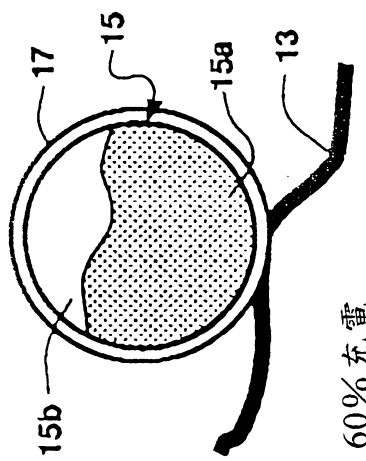
100% 充電

圖 11F



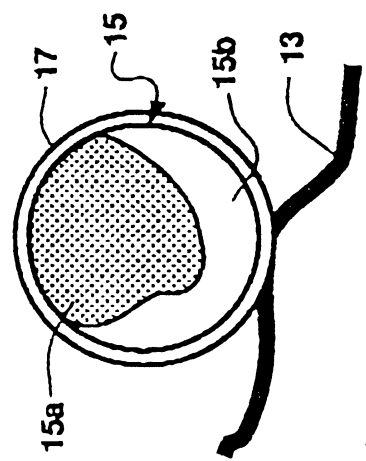
60% 放電

圖 11B



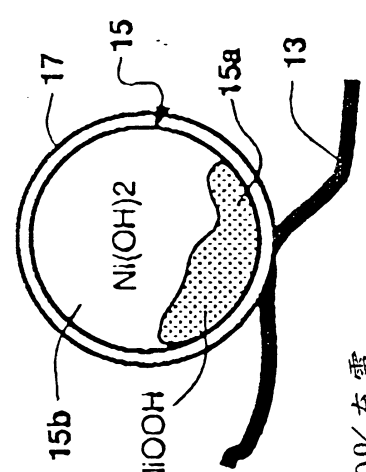
60% 充電

圖 11E



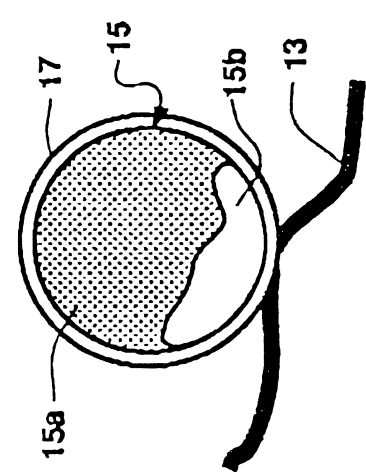
40% 放電

圖 11A



20% 充電

圖 11D



20% 放電

圖 12A

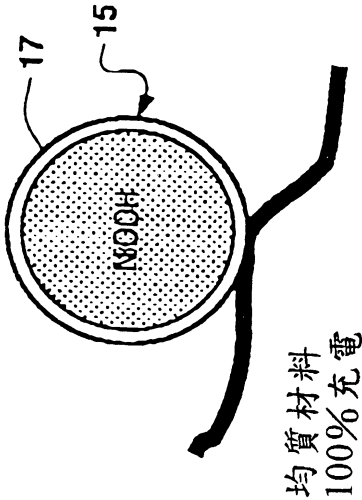


圖 12B

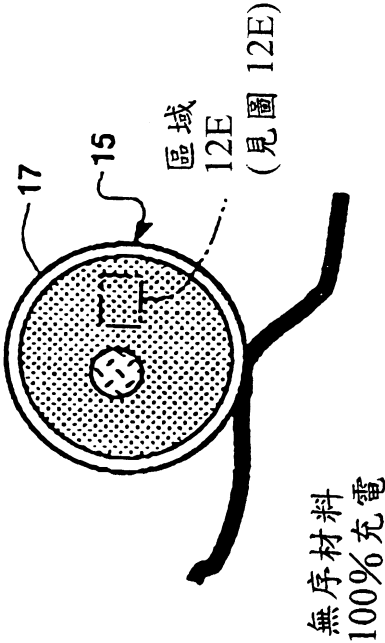


圖 12D

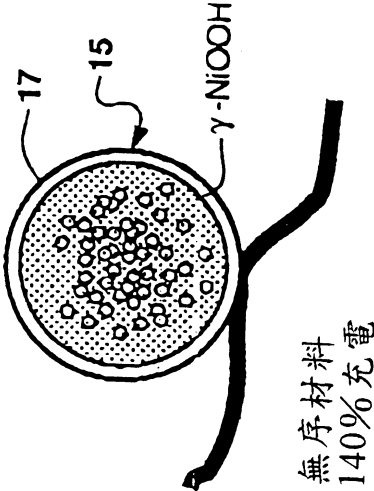


圖 12C

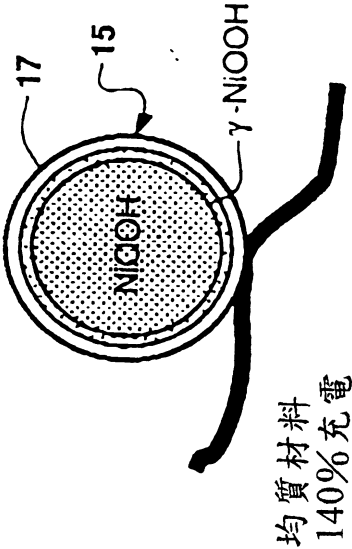


圖 12E

