

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504698

(P2004-504698A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H O 1 M 4/52

H O 1 M 4/32

F I

H O 1 M 4/52

H O 1 M 4/32

テーマコード (参考)

5 H O 5 O

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

|               |                                                                                                                                 |          |                        |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2002-513032 (P2002-513032)                                                                                                    | (71) 出願人 | 599163621              |
| (86) (22) 出願日 | 平成13年7月6日 (2001.7.6)                                                                                                            |          | オヴォニック バッテリー カンパニー     |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成15年1月17日 (2003.1.17)                                                                                                          |          | インコーポレイテッド             |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2001/021443                                                                                                               |          | アメリカ合衆国 48084 ミシガン州    |
| (87) 国際公開番号   | W02002/007238                                                                                                                   |          | トロイ ノースウッド 1707        |
| (87) 国際公開日    | 平成14年1月24日 (2002.1.24)                                                                                                          | (74) 代理人 | 100083806              |
| (31) 優先権主張番号  | 09/619,039                                                                                                                      |          | 弁理士 三好 秀和              |
| (32) 優先日      | 平成12年7月18日 (2000.7.18)                                                                                                          | (74) 代理人 | 100068342              |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                                                                                                                         |          | 弁理士 三好 保男              |
| (81) 指定国      | EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, NO, RU, SG, UA | (72) 発明者 | フィエーロ、 クリスチャン          |
|               |                                                                                                                                 |          | アメリカ合衆国 ミシガン州 48167    |
|               |                                                                                                                                 |          | ノースヴィル ホワイト ヘイヴン 17075 |
|               |                                                                                                                                 | 最終頁に続く   |                        |

(54) 【発明の名称】 水酸化ニッケル電極材料並びにその製法

## (57) 【要約】

第一の活性水酸化ニッケル材料及び第一材料を取り巻いて配置された第二の活性水酸化ニッケル材料を有する水酸化ニッケル粒子であって、第二活性水酸化ニッケル材料は全粒子質量の少なくとも10%の質量を有することを特徴とする。本発明の好ましい実施態様においては、第一活性材料と第二活性材料とは、1から25原子%の組成の差を有する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の構成から成る正極粒子：

第一活性正極材料；及び

第一材料を取り巻いて配置された第二活性正極材料、

第二活性正極材料は、少なくとも粒子質量の 10 %であることを特徴とする。

## 【請求項 2】

第二活性正極材料が粒子質量の 20 %から 55 %であることを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 3】

第二材料が、電解液と第一活性材料間のイオン輸送をさせるための、第二材料の最外部から最内部に延びる、複数のチャンネルを有することを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 4】

チャンネルが、35 オングストローム又はそれより大きな平均管径を有することを特徴とする、請求項 3 の正極粒子。

## 【請求項 5】

第一材料及び第二材料が、1 から 25 原子%の組成の差を有することを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 6】

第一材料又は第二材料が、金属伝導材料を埋め込んだ複合材料であることを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 7】

第一材料及び第二材料が、1 から 18 原子%の組成の差を有することを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 8】

第二活性材料が、9 原子%又はそれより低い濃度の Co を含有することを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 9】

第二活性材料が、Co、Zn、Ca、及び Mg を含有する水酸化ニッケル粒子であることを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 10】

第一活性材料が、Co、Zn、Ca、及び Mg を含有する水酸化ニッケル粒子であることを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 11】

第一活性材料が、 $(NiCo)(OH)_2$ 、 $(NiCoZn)(OH)_2$ 、 $(NiCoZnMgCa)(OH)_2$ 、 $(NiCoZnMnMgCa)(OH)_2$ 、及び $(NiCoZnMgCaCuMn)(OH)_2$  から成る群から選ばれた基本組成を有することを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 12】

第二活性材料が、 $(NiCo)(OH)_2$ 、 $(NiCoZn)(OH)_2$ 、 $(NiCoZnMgCa)(OH)_2$ 、 $(NiCoZnMnMgCa)(OH)_2$ 、及び $(NiCoZnMgCaCuMn)(OH)_2$  から成る群から選ばれた基本組成を有することを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 13】

第二材料が、第一材料より長サイクル・ライフを有することを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 14】

以下の構成から成る水酸化ニッケル粒子：

第一活性水酸化ニッケル材料；

第一材料を取り巻いて配置された第二活性水酸化ニッケル材料、

10

20

30

40

50

第二活性水酸化ニッケル材料は、粒子の質量の少なくとも10%に等しい質量を有することを特徴とする。

【請求項15】

第一材料及び第二材料が以下によって記述される組成の差を有することを特徴とする、請求項14の粒子：

第一材料は、 $Ni_a (B_b C_c D_d E_e \dots M_m)$  で記述される金属組成を有し、ここでaは85から98原子%であり、bからmはそれぞれ0から15原子%であり、 $a + b + c + d + e + \dots + m = 100$  原子%；

第二材料は、 $Ni_{a'} (B_{b'} C_{c'} D_{d'} E_{e'} \dots M_{m'})$  で記述される金属組成を有し、ここでa'は85から98原子%であり、b'からm'はそれぞれ0から15原子%であり、 $a' + b' + c' + d' + e' + \dots + m' = 100$  原子%； 10

B、C、D、E、 $\dots$  Mは、Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La、希土類金属、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Zn、Ba、Si及びSrから成る群から選ばれた変性剤である；及び

$1 \text{ 原子}\% \leq |a - a'| + |b - b'| + |c - c'| + |d - d'| + |e - e'| + \dots + |m - m'| \leq 25 \text{ 原子}\%$ 。

【請求項16】

第二材料が、第一材料より長サイクル・ライフを有する外側の材料であることを特徴とする、請求項14の粒子。

【請求項17】

前記活性材料の少なくとも一つが、伝導材料を埋め込んだ複合材料であることを特徴とする、請求項14の粒子。 20

【請求項18】

第二材料が、電解液と第一材料間のイオン輸送をさせるために、第二材料の最外部から最内部に伸びる、複数のチャンネルを有することを特徴とする、請求項14の粒子。

【請求項19】

B、C、D、及びEが、それぞれCo、Zn、Mg、及びCaであり、且以下の関係を有することを特徴とする請求項15の粒子：

$3 \leq b \leq 9$ ； $3 \leq b' \leq 9$ ；

$c \leq 7$ ； $c' \leq 7$ ；

$d \leq 2$ ； $d' \leq 2$ ；

$e \leq 2$ ； $e' \leq 2$ 、

ここで、 $a + b + c + d + e = 100$  原子%及び。 30

【請求項20】

$1 \text{ 原子}\% \leq |a - a'| + |b - b'| + |c - c'| + |d - d'| + |e - e'| + \dots + |m - m'| \leq 16 \text{ 原子}\%$ であることを特徴とする、請求項15の粒子。

【請求項21】

請求項1におけると同様な複数の粒子から成る、電池正極用粉体。

【請求項22】

複数の粒子が、水酸化ニッケル粒子であることを特徴とする、請求項21の粉体。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願)

本発明は、同時係属米国特許出願：「改善された電気伝導性と良く設計された活性化エネルギーを呈する水酸化ニッケル正極材料」と題する1998年8月17日フィエロ他による出願の出願番号第09/135,477号；及び「複合正極材料及びその製法」と題する1998年8月17日フェトセンコ他による出願の出願番号第09/135,460号、の一部継続出願である。

【0002】

(技術分野)

本発明は、活性多層正極材料に関する。より詳しくは、本発明は多層水酸化ニッケル粒子及びその製法に関する。

#### 【0003】

(背景技術)

現在、容量を減少させないで、サイクル・ライフ、電気伝導性及び改良高温性能などの粒内特性が向上されているような水酸化ニッケル粉体に対する要求が存在するが、それに関する発明は此れまでの処提出されてもいないし、又以下で検討する引用文献によっても紹介されていない。

#### 【0004】

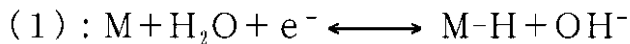
水酸化ニッケルは、数種の型の電池システムにおける活性正極材料として使用されており、多年にわたり商業的に入手可能であった。二つの型の電池システムは、毒性の強いNi-Cd（ニッケル・カドミウム）型及び更に望ましいNi-MH（ニッケル金属水素化物）型を包含する。 10

#### 【0005】

Ni-MH電池は、可逆的電気化学的水素貯蔵が可能である負極を用いる。Ni-MH電池は、水酸化ニッケル材料で作られた正極を採用する。負極及び正極は、アルカリ性電解液中に一定間隔離して配置される。Ni-MH電池に電位を印加すると、負極のNi-MH材料は、水素の電気化学的吸収及び水酸基イオンの電気化学的放電により充電される。負極反応は式1に示すように可逆的である。 20

#### 【0006】

【化1】



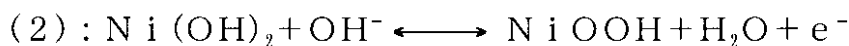
放電に際しては、貯蔵された水素が開放されて水を形成し、電子を放出する。

#### 【0007】

水酸化ニッケル正極で起こる反応は、式2に示される。

#### 【0008】

【化2】 30



電池用正極材料としての水酸化ニッケルの使用は、一般的に知られている。例えば、開示内容が此処に引用して取り入れてある、「アルカリ再充電可能電気化学的電池用の改善された水酸化ニッケル正極材料」と題し、1996年6月4日オブシンスキー他に対して発行された米国特許番号第5,523,182号を参照のこと。

#### 【0009】 40

ニッケル金属水素化物電池は、通常は正極性材料限定的又は負極性材料バイアスである。これは、電池内に活性正極材料より多くの活性負極性材料が存在することを意味する。電池を負にバイアスさせる目的は、過充電時の活性負極性材料に対する損傷を防ぐことである。バイアスされていないニッケル金属水素化物電池を過充電することは、負極性金属を酸化させ腐食させる競合反応を生ずる。結果として生ずる腐食は非可逆的であるので、過充電は活性負極性材料を永久的に損傷することもある。電池は負極性材料にバイアスされているので、電池の容量は存在する活性正極性材料の容量によって決定される。活性正極材料は、電池に相当な量の重量を付け加える。活性正極性材料の荷電容量を改善することにより、単電池当りの正極性材料の必要量が少なくなり、それにより全電池重量が軽減される。 50

## 【0010】

正極の幾つかの形態が現在存在し、焼結され、気泡体化され、乃至はペースト状にされた電極型式を包含している。正極を作る方法はこの技術分野で一般に知られており、例えばオブシンスキー他に対して発行され開示内容を引用して此处に取り入れてある、560 mAh/ccを超える容量が報告された米国特許番号第5,344,728号を参照のこと。使用される特定の処理法が電極の性能に重大な影響を及ぼすことがありうる。例えば、従来法による焼結電極は、通常約480~500 mAh/ccのエネルギー密度を有する。焼結正極は、ニッケルめっきした鋼基材にニッケル粉懸濁液を塗布し、続いて高温で焼結することにより形成される。この処理はニッケルの個々の粒子を接点で融合させ、約80%が空間で20%が固体金属である多孔質材料をもたらす。この焼結された材料は次いで、硝酸ニッケルの酸性溶液に浸し、続いてアルカリ金属水酸化物との反応により水酸化ニッケルに変換することによって、活性金属で充填される。充填後、材料は電気化学的生成処理を受ける。

## 【0011】

より高い装填度を達成するために、現在の動向は焼結正極から離れてペースト状電極に向かっている。ペースト状電極は、電気伝導性網状物又は基板そして最も普通にはニッケル気泡体と接触している水酸化ニッケル粒子から成っている。これら電極には数種の変形物があり、黒鉛を微小電導体として使うことがあるプラスチック結合ニッケル電極、並びに高多孔質電導性ニッケル繊維又はニッケル泡体支持物に装填した球状水酸化ニッケル粒子を使うペースト状ニッケル繊維電極を包含する。

## 【0012】

電極形成と同様、水酸化ニッケルの性質は、使用される製造法に依存して広範囲に差が生ずる。一般に、水酸化ニッケルは、ニッケル塩溶液と水酸塩溶液とを混合し次いで水酸化ニッケルを析出させる析出法により製造される。活性水酸化ニッケル材料は、大きな容量と長サイクル・ライフを有することが好ましく、開示内容が引用して此处に取り入れてある、オブシンスキー他による米国特許番号第5,348,822号を参照のこと。

## 【0013】

高密度で殆ど球状の粒子を得るために、水酸化ニッケル結晶は、注意深く制御された処理条件のもとで比較的ゆっくりと成長させられる。溶液中に供給されるニッケル塩はアンモニウム・イオンと結合される。ニッケル塩は、苛性アルカリを添加したアンモニア水と錯塩を形成する。水酸化ニッケルは、次いでニッケルアンモニウム錯塩の分解により徐々に析出する。反応速度は制御するのが難しいので、生産工程における臨界段階を分離する方法が、前記の困難性を調整するために導入された。例えば、開示内容が此处に引用して取り入れてある「アルカリ再充電可能電池用の高密度水酸化ニッケルを調製する方法」と題し、1996年3月12日シン氏に対して発行された米国特許番号第5,498,403号は、分離又は隔離アミン反応装置を用いて硫酸ニッケル溶液から水酸化ニッケルを調製する方法を開示している。硫酸ニッケルは、隔離アミン反応装置内で水酸化アンモニウムと混合されてニッケルアンモニウム錯塩を形成する。ニッケルアンモニウム錯塩は、反応装置から移されて第二の混合容器又は反応装置に送られ、そこで水酸化ナトリウムの溶液と組み合わせられて水酸化ニッケルを得る。このような方法は、非常に高純度の原料源に、強く依存している。

## 【0014】

水酸化ニッケル材料の改良点については、以下の特許から見られるように、近年多大な関心を寄せられてきた。

## 【0015】

「多重複合水酸化ニッケル活性材料を具備するニッケル電池電極」と題し、1999年1月19日コリガン他に対して発行された米国特許番号第5,498,403号は、強制的に材料の反応物生成を段階的に行なわせて活性材料領域を孤立させるのを避けることにより、活性材料の利用率を改善するための酸化還元電位の異なる複数の分離層を備えた水酸化ニッケル材料を開示している。

## 【0016】

「アルカリ再充電可能電気化学的電池用の改良された水酸化ニッケル正極材料」と題し、1996年6月4日オブシンスキー他に対して発行された米国特許番号第5,523,182号は、正極材料の周りに形成された、水酸化コバルト層又はコバルト酸水酸化物被覆層を開示している。特許は、コバルトに富んだ外部被膜が望ましいことを教示している。

## 【0017】

シン氏他に対して発行された米国特許番号第5,840,269号は、高コバルト濃度の薄い外殻を有する二層の水酸化ニッケル材料を開示している。噴霧処理は、10重量%を超えるコバルトを有する材料の薄層を提供するがこれは全質量の6%未満である。シン氏により用いられた処理条件は、2.0~2.8モル/リットル $\text{NiSO}_4$ 、水酸化アンモニウム12~16モル/リットル、及び $\text{NaOH}$ 5~8モル/リットルであり、実用的な商業的処理には不適切で、十分な充填密度の達成は不可能でありながらも過剰量の廃棄物を生ずるものである。高コバルト濃度を含む活性材料の薄い外層を具備することについては当業者一般に知られているかもしれないが、このような開示を凌駕する改善を与えるような、明快な記述を教示又は示唆する所までこの開示技術は至っていない。従って、シン氏はほとんど如何なる利点も示唆しておらず、前述の本発明の譲受人に譲渡された米国特許番号第5,523,182号でそれ以前に教示されている外層を薄いが高コバルト濃度のものに調節すること以外に、サイクル・ライフ又は容量などの材料性能を向上させることに関する技術分野を進歩させてもいない。更に、シン氏は二元素外層以上のものを用いる利点については如何なる示唆も行っていない。加えて、シン氏の処理法は、シン氏の前駆アミン反応装置に伴う未熟成析出の問題が原因となって、Caを外層中に堆積させるのには適さない。それ故、シン氏は、Caに関して実施可能な開示を為していない。

## 【0018】

「電池電極を組み立てる方法」と題する米国特許番号第5,611,823号は、金属水酸化物又は金属酸化物の非電導乃至は電伝導粒子をニッケルで被覆することにより、初期増感溶液を用いて粒子の電気伝導性を高めて調製された、電気化学的活性材料を開示している。

## 【0019】

上述の開示内容に見られるように、粒子対粒子の相互作用を改善するため水酸化ニッケル粒子に薄い外層が追加されてきた。しかし、活性正極性材料のこのように混みあった分野においてもなお、今日の水酸化ニッケル材料は再充電可能電池の更なる進歩のために、必要とされる粒子内の大きい貯蔵容量、高い温度性能、高速度、低価格、長サイクル・ライフ材料を提供することに成功していない。

## 【0020】

(発明の概要)

本発明は、上で述べた欠点その他に対応するために、複数の活性材料を具備する新規で且改善された活性正極粒子を提供する。活性材料は、第一活性正極材料；及び第一材料を取り巻いて配置された第二活性正極材料から成り、第二活性正極材料は、全粒子質量の10%以上の質量を有する。

## 【0021】

これに関する好ましい一態様は、第二材料が、電解液と第一活性材料間のイオン輸送をさせるための、第二材料の最外部から最内部に延びる、複数のチャンネルを有することである。

## 【0022】

これに関する好ましい実施態様においては、活性正極粒子は水酸化ニッケル粒子であって、第一活性水酸化ニッケル材料、及び第一材料を取り巻いて配置された第二活性水酸化ニッケル材料を具備し、第二活性水酸化ニッケル材料は、粒子質量の少なくとも10%の質量を有することの特徴としている。

## 【0023】

本発明のもう一つの好ましい実施態様においては、第一材料及び第二材料は、1から25

10

20

30

40

50

原子%、更に好ましくは1から18原子%の組成の差があって、異なっているが近似した組成を具備している。

【0024】

これに関する第三の好ましい実施態様においては、向上した電導性を有する上述したような正極微粒子が提供され、第一及び／又は第二活性材料又は両者が、埋め込まれた金属電導材料を具備していることを特徴としている。

【0025】

これに関する第四の好ましい実施態様においては、上述したような多成分正極微粒子が提供され、第二材料が、第一乃至内側の材料より長サイクル・ライフを有する外側の材料であることを特徴としている。

10

【0026】

本発明のもう一つの態様において、シードの上に粒子質量の少なくとも10%の質量を有する活性材料の層を与えるのに十分な滞留時間、活性シード材料を析出反応に曝すことによって多成分水酸化ニッケルを作る方法が提供されている。

【0027】

本発明の粒子は、電気化学的電池電極において使用するための粉体を形成するのに組み合わせることが出来る。本発明のより完全な理解のために、次の好ましい実施態様の詳細な説明及び付随する図面をここで参照する。

【0028】

(好ましい実施態様の詳細な説明)

20

ここで図1を参照して更に詳しく述べると、110は活性、多成分、複合正極粒子であり、第一活性正極材料112；及び第一材料を取り巻いて配置された第二活性正極材料114から成り、第二活性正極材料は、全粒子質量の少なくとも10%の質量を有する。以下に述べるような大きな質量と好ましい組成を有する第二材料は、活性多成分粒子に多量の電気化学的貯蔵容量を追加する。

【0029】

本発明に従った多成分活性正極粒子の各種のものを作り集めて、全ての型の電池正極に使用する粉体を形成することが出来るが、ニッケル金属水素化物電池用電池正極においては、変更なしにそのまま適用される。粉体はその他の電池電極添加剤と組み合わせられることがあり、それらの多くはコバルト及び水酸化コバルト粉、結合剤、金属及び金属酸化物粉、水酸化カルシウム粉などを含む従来からのものでこの技術分野では一般的に知られたものである。

30

【0030】

活性、多成分粒子100は、好ましくは形状が殆ど球状で、約5から50 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約8から12 $\mu\text{m}$ の粒径を有する。粒子は、1.4から1.7 $\text{g}/\text{cm}^3$ の見掛け密度及び1.8から2.3 $\text{g}/\text{cm}^3$ の充填密度を有することが好ましい。このような種類の活性粒子から作られたペーストは、良好な流動性と均一性を有し、従ってそれから大容量均一装填電極を組み立てることが出来る。このような種類の活性粒子の使用は、活性材料の利用率及び電極の放電容量をも改善する。

【0031】

40

上で述べたように、この粒子は第一の電気化学的に活性な正電極材料及び第一材料を取り巻いて配置された第二の電気化学的に活性な正電極材料を具備している。第一材料は内側の材料であり、第二材料は第一材料に対し相対的に外側の材料である。従って、内側及び外側という用語は、第一及び第二材料相互及び粒子の中心に対して相対的な、第一及び第二材料の相対的位置関係を意味し、必ずしも粒子を取り巻いての相対的位置関係を示すものではない。

【0032】

好ましくは、第一材料は、電気化学的に活性な芯材である。第一材料が芯材ならば、芯材は最大で全粒子質量の90%である。第一材料は、他の活性芯材、電導性芯材（後に詳細に吟味する）、などの他の芯基材を第一材料が取り囲んで層を形成する場合のように、活

50

性外側芯材であることもある。

#### 【0033】

第二材料は、第一材料を取り巻いて配置され、層として第一材料を完全に取り囲む。第二材料は粒子の最外層材料、即ち、粒子及び第一材料の両者を被覆する又は殆ど被覆する皮殻であることが好ましい。何れの場合も第二材料は第一材料に隣接しているのが好ましく、それにより互いに接触している二つの異なる活性材料から成る複合粒子を形成する。第二材料は、完全に第一材料を取り囲んだ独立な層であることが好ましい。独立な層とは、原子の水準ではなく顕微鏡的水準で確認できる境界を形成している層である。従って内側材料と外側材料は、たとえ活性材料間の境界に濃度勾配あるいは成分の拡散があったとしても、均質な固溶体を実質的には形成しない。

10

#### 【0034】

第二活性材料は、利用率を増大し且つ著しく大きな電気化学的貯蔵容量を提供するように、全粒内特性を変化させるのに十分な質量を具備している。その質量は、全粒子質量の少なくとも10%であることが出来る。好ましくは、外側活性材料の質量は、全粒子質量の少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%、最も好ましくは40%である。好ましくは、各活性材料は、著しく大きな電気化学的貯蔵容量を提供するための質量、例えば全粒子質量の10%以上に等しい質量を具備する。第一材料が外側芯材であれば、第一材料は、全粒子質量の60%から90%の質量を有することが好ましい。これに関する好ましい実施態様においては、第一即ち内側材料は全粒子質量の45%から60%の質量を有し、第二即ち外側材料は全粒子質量の40%から55%の質量を有する。例えば、粒子が、電気伝導性金属芯材、活性外側芯材材料及び活性被覆材料を有する複合粒子であれば、電気伝導性芯材材料が全粒子質量の5%から成り、活性外側芯材材料が全粒子質量の77%から成り、活性被覆材料が全粒子質量の残りの18%から成ることが出来る。もう一つのこれに関する好ましい実施態様においては、本発明の粒子で形成された粉体は、全粒子質量の45%から60%の平均質量を持つ第一即ち内側材料を有し、全粒子質量の40%から55%の平均質量を持つ第二即ち外側材料を有する。各活性材料に大きな質量を与えることは、粒内の電気化学的貯蔵容量を向上させることになる。

20

#### 【0035】

第一及び第二活性材料は、ニッケル金属水素化物電池の正極での使用に適した、水酸化ニッケルであることが好ましい。第二材料は、非常に大きい電気化学的貯蔵容量を持つ組成、例えば少なくとも85%Ni、より好ましくは少なくとも88%Ni、最も好ましくは少なくとも90%Niを含有する水酸化ニッケル材料を有することが望ましい。第一及び第二活性材料は、基本式 $Ni_a X_x$ 、ここでXはAl、Ba、Bi、Ca、Cr、Co、Cu、F、Fe、In、K、La、Li、Mg、Mn、Na、Ru、Sb、Sn、Sr、Ti、及びZnから成る群から選ばれた三つ以上の変性剤である、によって記述される金属組成を有することが好ましい。これらの元素はそれぞれ、15原子%以下の量で、より好ましくは9原子%以下の量で、最も好ましくは7原子%以下の量で、固溶体中に存在出来る。Xは、Co、Zn、Mg、Ca、Mn、Cu、Fe及びAlから成る群から選ばれた三つ以上の変性剤であることが好ましく、aは、85から98であり、且つ $a + x = 100$ 。

30

40

#### 【0036】

好ましい多元素変性水酸化ニッケル材料は、以下の基本組成から選ばれた内側及び外側活性材料を具備している：

- ・  $(NiCo)(OH)_2$
- ・  $(NiCoZn)(OH)_2$
- ・  $(NiCoZnMgCa)(OH)_2$
- ・  $(NiCoZnMnMgCa)(OH)_2$
- ・  $(NiCoZnMgCaCuMn)(OH)_2$

コバルト及び亜鉛と組合せたカルシウム及びマグネシウムが最も好ましい変性剤である。

Ca及びMgは、それぞれがCo及びZnと一緒に固溶体内に2原子%以下の濃度で、よ

50

り好ましくは0.1から2原子%の濃度で、最も好ましくは0.25から1.75、存在する時に種々の粒内電気化学的性質の効果を高めるように相乗的に作用すると信じられている。

#### 【0037】

本発明の活性複合粒子において効果を発揮する可能性のある組成は、それらの開示内容を引用して此处に取り入れてある米国特許番号第5,348,822号並びに同時係属出願の米国特許出願番号第09/135,477号及び出願番号第09/135,460号において検討されたものを包含している。異なる組成を持ち、本発明に適用可能な水酸化ニッケルのそれ以外の例は、それらの開示内容を引用して此处に取り入れてある米国特許番号第5,523,182号；第5,348,822号；第5,344,728号；第6,019,955号を含み、背景及びその他で上述したものを包含している。

#### 【0038】

本発明の好ましい実施態様に従う粒子は、電解液と第一内側活性材料間のイオン輸送をさせるために、第二材料の最外部から最内部に延びる複数のチャンネルを更に具備することがある。チャンネルは円形、長方形、非対称形、などを含む如何なる形状でもよい。チャンネルは、35オングストローム以上の平均空洞半径を有するのが好ましい。このようにしてチャンネルは、外側活性材料の外表面から内側活性材料へと複数の相互に接続された通路を通して延びており、電解液と内側材料との間でイオン輸送をさせるのに適した寸法である。チャンネルは、図1に示すように好ましい組成を有する外側活性材料を使用して形成され、以下に述べる方法で作られる。

#### 【0039】

好ましい実施態様の重要な一態様は、隣接した活性材料が、はっきりと異なるがしかし幾らか似た組成を有することである。内側材料組成を外側材料組成と少しではあるがはっきりした量だけ異なったものにすることにより、全体としての電気化学的性質の低下は無しに、内側材料の電気化学的性質を改善することが出来る。例えば、外側材料は、長サイクル・ライフなどの第一の特性を最大にする外側組成で調合され、内側材料は高温性能などの第二の特性を最大にする第二の組成で調合されることも出来る。この場合特に、高温性能は第一及び第二材料の平均的寄与で近似できるけれども、サイクル・ライフは外側材料によって支配される、という事実が発見されている。外側材料は大きな質量と、明確に異なっているがしかし同様な組成とを有している多孔性の活性物質であるので、内側材料の高温性能は粒子の全体的組成によって決定されるようである。従って、水酸化ニッケル粒子は、主として第一即ち外側材料によって決定される第一の電気化学的性質乃至特性、並びに主として第一および第二材料の組合せによって決定される第二の電気化学的性質乃至特性とを具備するであろう。それ故、本発明によって得られた重要な識見は、水酸化ニッケルの機能的性質が内部全体と表面とに、又は具体的な別の表現では「内殻」と「外殻」とに、分離できるという認識である。本発明の発明者等は、従来の知見とは反対に、サイクル・ライフは「外殻」の組成と構造によって支配されるように見受けられ、一方高温性能は二つの組成物の加重平均であるということを発見した。従って、この重要な知見は、二層又は多層活性材料が形成されるということではなく、最適化された材料を提供するための設計原理である。

#### 【0040】

上で述べたように、活性材料組成の差は、明らかに異なっているがしかし幾らか似ているのが好ましい。組成間の差は、材料間で如何に金属組成が異なるかを計算することにより決定できるものであり、此处では組成差と称し原子%で測定される。理論によって縛られることを望んではないが、小さな組成差から得られる改善効果の原因として提案された一つは、有害な境界効果が回避出来るということである。有害な境界効果は、活性材料間のイオン拡散又は電子輸送の妨害を含んでいる。隣接する水酸化ニッケル活性材料の間の好ましい組成差は、以下で記述されるように1から25原子%である：

第一材料は、 $Ni_a(B_bC_cD_dE_e \dots M_m)$ で記述される金属組成を有し、ここでaは85から98原子%であり、bからmはそれぞれ0から15原子%であり、 $a+b$

$+c+d+e+\dots+m=100$  原子% ;

第二材料は、 $Ni_a \cdot (B_b \cdot C_c \cdot D_d \cdot E_e \cdot \dots \cdot M_m \cdot)$  で記述される金属組成を有し、ここで  $a'$  は 85 から 98 原子% であり、 $b'$  から  $m'$  はそれぞれ 0 から 15 原子% であり、 $a'+b'+c'+d'+e'+\dots+m'=100$  原子% ;

B、C、D、E、 $\dots$  M は、Al、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、In、La、希土類金属、Mg、Mn、Ru、Sb、Sn、Ti、Zn、Ba、Si 及び Sr から成る群から選ばれた変性剤である ; また

$1 \text{ 原子}\% \leq |a-a'| + |b-b'| + |c-c'| + |d-d'| + |e-e'| + \dots + |m-m'| \leq 25 \text{ 原子}\%$  である。

#### 【0041】

$a$  から  $m'$  迄の係数は、対応する成分元素の原子% を表わす。係数  $b$  から  $m$  及び  $b'$  から  $m'$  は、それぞれ 0 から 15 原子% であり、0 から 9 原子% が好ましい。変性剤 B、C、D、E、 $\dots$  は、Co、Zn、Mg、Ca、Mn、Cu、Fe、及び Al から成る群から選ばれることが好ましい。より好ましくは、変性剤 B、C、D、及び E が、それぞれ Co、Zn、Mg、及び Ca であり、且つ： $3 \leq b \leq 9$  ;  $3 \leq b' \leq 9$  ;

$0 \leq c \leq 7$  ;  $0 \leq c' \leq 7$  ;

$0.25 \leq d \leq 2$  ;  $0.25 \leq d' \leq 2$  ;

$0.25 \leq e \leq 2$  ;  $0.25 \leq e' \leq 2$  ;

ここで、 $a+b+c+d+e=100$  原子%、で且つ  $a'+b'+c'+d'+e'=100$  原子%。

#### 【0042】

1 から 25、より好ましくは 1 から 18、より好ましくは 1 から 16、最も好ましくは 2 から 13 の組成差を有する活性材料で出来た粒子は、改善された粒子間電気化学的活性度を具備するが、向上した粒内電気化学的活性度を与えるのに十分な組成類似性を持っている。

#### 【0043】

好ましい内側材料の実例は、以下の金属組成を有する水酸化ニッケルを包含している： $Ni_{9.1}Co_{4.5}Zn_{4.5}$ 、 $Ni_{9.1}Co_{7.5}Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_1$ 、 $Ni_{9.3}Co_{5.5}Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_{0.5}$ 、 $Ni_{9.1}Co_{3.5}Zn_{1.5}Mg_{1.5}Ca_2Cu_2$ 、 $Ni_{9.5}Co_{3.5}Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_1$ 、 $Ni_{9.0}Co_{3.5}Zn_{1.5}Mg_{1.5}Ca_2$ 、 $0Cu_{1.5}Al_{1.0}$ 、 $Ni_{8.6}Co_{7.5}Zn_{6.5}Mg_{0.5}Ca_{0.5}$ 、 $Ni_{9.3}Co_{5.5}Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_1$

外側乃至被覆材料の実例は、以下の金属組成を有する水酸化ニッケルを包含している： $Ni_{9.1}Co_{4.5}Zn_{4.5}$ 、 $Ni_{9.1}Co_{7.5}Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_1$ 、 $Ni_{9.3}Co_{5.5}Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_{0.5}$ 、 $Ni_{9.1}Co_{3.5}Zn_{1.5}Mg_{1.5}Ca_2Cu_2$ 、 $Ni_{9.5}Co_{3.5}Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_1$ 、 $Ni_{9.0}Co_{3.5}Zn_{1.5}Mg_{1.5}Ca_2$ 、 $0Cu_{1.5}Al_{1.0}$ 、 $Ni_{8.6}Co_{7.5}Zn_{6.5}Mg_{0.5}Ca_{0.5}$ 、 $Ni_{8.9}Co_{1.0}Zn_{0.1}Mg_{0.1}$ 、 $Ni_{8.4}Co_{1.5}Zn_{0.1}Mg_{0.1}$ 、 $Ni_{9.3}Co_{5.5}Zn_{0.5}Mg_{0.5}Ca_1$

図 1 を再び参照すると、芯材は  $Ni_{9.5}Co_{3.5}Mg_{0.5}Zn_{0.5}$  で表わされる金属組成を有する活性材料であり、外側活性材料は  $Ni_{9.1}Co_{4.5}Zn_{4.5}$  で表わされる金属組成を有する。芯材及び外側材料は、似ているがはっきりと異なっており、芯材及び外側材料間の金属元素各個あたりの差の絶対値の和、これは下の実施例 1 で示されるように 11 に等しい、によって記述される組成差を有している。加えて、粒子は、内側材料より大きなサイクル・ライフを有する外側活性被覆材料を具備している。

#### 【0044】

実施例 1.

第一即ち内側材料  $-Ni_{9.5}Co_{3.5}Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ca_{1.0}$

第二即ち外側材料  $-Ni_{9.1}Co_{4.5}Zn_{4.5}$

此处で組成差は、 $|9.5-9.1| + |3-4.5| + |0.5-4.5| + |0.5-0$

10

20

30

40

50

$$| + | 1.0 - 0 | = 11$$

本発明に従う材料の実施例は、以下のものを包含する：

実施例 2.

第一即ち内側材料  $-Ni_{9.1}Co_{4.5}Zn_{4.5}$

第二即ち外側材料  $-Ni_{9.5}Co_3Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ca_{1.0}$

此处で組成差は、 $|91 - 95| + |4.5 - 3| + |4.5 - 0.5| + |0 - 0.5| + |0 - 1.0| = 11$

実施例 3.

第一即ち内側材料  $-Ni_{9.1}Co_{4.5}Zn_{4.5}$

第二即ち外側材料  $-Ni_{9.1}Co_7Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ca_{1.0}$

此处で組成差は、 $|91 - 91| + |4.5 - 7| + |4.5 - 0.5| + |0 - 0.5| + |0 - 0.5| = 8$

実施例 4.

第一即ち内側材料  $-Ni_{9.5}Co_5$

第二即ち外側材料  $-Ni_{9.5}Co_3Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ca_{1.0}$

此处で組成差は、 $|95 - 95| + |5 - 3| + |0 - 0.5| + |0 - 0.5| + |0 - 1.0| = 4$

実施例 5.

第一即ち内側材料  $-Ni_{9.5}Co_3Zn_2$

第二即ち外側材料  $-Ni_{88.5}Co_{7.0}Zn_{3.5}Mg_{0.5}Ca_{0.5}$

此处で組成差は、 $|91 - 88.5| + |3 - 7| + |2 - 3.5| + |0 - 0.5| + |0 - 0.5| = 13$

実施例 6.

第一即ち内側材料  $-Ni_{9.1}Co_{4.5}Zn_{4.5}$

第二即ち外側材料  $-Ni_{9.3}Co_5Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ca_{1.0}$

此处で組成差は、 $|91 - 93| + |4.5 - 5| + |4.5 - 0.5| + |0 - 0.5| + |0 - 1.0| = 8$

実施例 7.

第一即ち内側材料  $-Ni_{9.5}Co_3Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ca_{1.0}$

第二即ち外側材料  $-Ni_{9.3}Co_5Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ca_{1.0}$

此处で組成差は、 $|92 - 93| + |3 - 5| + |0.5 - 0.5| + |0.5 - 0.5| + |1.0 - 1.0| = 3$

本発明のもう一つの態様は、増大した電気伝導性を有する、複合活性正極粒子を提供することである。開示内容を引用して此处に取り入れた米国特許出願番号第 09/135,460 号で説明されているように、増大した電気伝導性は、活性正極材料中に少なくとも部分的に埋め込まれた電導性材料を含む粒子によって提供される。其処に開示されているように、電導性材料は固体電導性金属又は金属合金であることが好ましい。埋め込まれた固体伝導性材料は、増強された粒内電導性を与える。電導性金属又は金属合金は、好ましくは 1～6 ミクロンの寸法を有する、小片、断片、塊、繊維、薄片又は同様のものであることが出来る。埋め込まれた電導性材料は、粒子内のどのような位置に配置されてもよい。これに関する一実施態様において、電導性材料は第一材料内に埋め込まれる。好ましい実施態様においては、金属電導性材料は粒子の芯材を形成する。電導性材料は、第二活性材料の内部に埋め込まれるか又は代りに、第一及び第二活性材料両者の内部に分布されることもある。加えて、電導性材料は、活性材料間の境界などに埋め込まれるように、第一及び第二材料の間の境界に埋め込まれることもある。本発明に従って埋め込まれた電導性材料は、粒間抵抗を減少させるために全て粒子の外縁周のみに供給されるような、粒内抵抗を下げるのではない電導性粉体添加物とは異なったものであるという事実を正當に理解されなければならない。

【0045】

本発明の活性複合粒子は適切な如何なる方法によって形成されてもよいが、高速攪拌によ

10

20

30

40

50

る反応物質の連続且つ同時供給を用いた、無電解析出反応によって形成されるのが好ましい。以下の詳細に述べられた方法に従って製造された水酸化ニッケル材料は、活性正極材料としての用途に適した形状、粒径、充填密度、及び結晶性を有する粒子を提供する。

#### 【0046】

単一反応装置は、改善された工程管理を提供し、未熟性析出を避け、且つ未知の溶解材料、不溶解性電導性粒子、及び多重変性剤に対するシステムの許容性を高めるので、本発明を実施するのには単一反応装置が望ましい。従って、発明の第二の態様は、多成分、多重変性活性粒子を形成するためには、水酸化ニッケル最終生産物の究極の適合性に対して析出プロセスが決定的な役割を演ずるものであることを認識させる。単一析出反応は、前駆アミン初期反応を伴う通常の二基反応装置に代って、このような処理を提供する。

10

#### 【0047】

この方法は、活性芯材、乃至シード材料を用意する工程、並びに粒子質量の10%を超える、好ましくは20%を超える、より好ましくは30%を超える質量の被覆層を生ずるのに適した滞留時間を有する析出反応にそのシードを曝す工程から成る。析出反応におけるシードの滞留時間は、少なくとも30分である。

#### 【0048】

活性シードは、単一反応装置(10)内で $\text{MeNO}_3$ 、 $\text{MeSO}_4$ (3)、 $\text{NH}_4\text{OH}$ (5)及び $\text{NaOH}$ (7)の溶液を混合し、20~100℃(より好ましくは40~80℃で、最も好ましくは50~70℃)の一定温度に反応装置を保ち、混合物を400~1000rpm(より好ましくは500~900rpmで、最も好ましくは700~800rpm)の速度で攪拌(9)し、攪拌している混合物のpH(11)を9~13(より好ましくは10~12に、最も好ましくは10.5~12.0に)に制御し、更に液相及び気相両方のアンモニアの濃度を制御して形成することが出来る。 $\text{Me}$ 即ち金属の溶液は、 $\text{Ni}$ 及び最終の水酸化ニッケル粒内に取り込まれる種々の一つ(又は複数)の変性剤(上述したような)を含むであろう。変性剤は、可能な限り最初の $\text{MeSO}_4$ 溶液と一緒に供給されるか、又は $\text{MeNO}_3$ 溶液中に供給される。

20

#### 【0049】

$\text{MeSO}_4$ 溶液は、3~30重量%、より好ましくは5~25%、最も好ましくは7~12%の硫酸ニッケルを、望みの一つ(又は複数)の変性剤を含んだ別の硫酸塩溶液と混合して調合される。全体として、反応装置に加えられる金属硫酸塩溶液は、0.5~10M、より好ましくは1~7M、最も好ましくは2~5Mである。反応装置に加えられる $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液は2~30M、より好ましくは5~20M、最も好ましくは8~15M溶液である。反応装置に加えられる $\text{NaOH}$ 溶液は、5~50重量%、より好ましくは8~40重量%、最も好ましくは15~30重量%である。脱イオン水又は蒸留水が全ての必要な溶解又は希釈において使用されるのが好ましい。

30

#### 【0050】

上で述べたように、反応装置内の混合物のpHは注意深く制御されねばならない。pHの制御は適切な如何なる方法によっても達成できるが、必要に応じての塩基の添加により制御されるのが好ましい。 $\text{KOH}$ 又は $\text{NaOH}$ などの塩基の添加が好ましい。最も好ましくは、20~60重量% $\text{KOH}$ 又は $\text{NaOH}$ が用いられる。反応装置内の混合物の温度は、上述の温度に維持されなければならない。反応装置内に導入された混合物の成分間の最適な接触を確保するためには、連続して混合又は揺動を与えなければ成らない。混合は、攪拌、揺動、渦流、超音波などの適切な如何なる方法によっても与えられるが、上に述べたような混合速度を達成しなければならない。

40

#### 【0051】

カルシウム又はその他の低溶解度変性剤を、効率よく本発明の変性水酸化ニッケル粒子内へ取り込むためには、カルシウムは金属硫酸塩溶液( $\text{MeSO}_4$ )の一部ではないのが好ましく、むしろカルシウムは別個の即ち第二の金属溶液として調合され、別個の供給液流を用いて導入されるべきである。好ましくは、供給液流は $\text{CaCl}_2$ 又は硝酸カルシウム、酢酸カルシウムなどのその他の可溶性溶液であり、 $\text{Ca}$ は独立に反応装置中に導入され

50

る。固溶体中に導入することが望まれるその他の不溶性材料に対しても別個の溶液を用いることが出来る。反応装置内に導入されるCa塩溶液は、0.5～20重量%、より好ましくは2～15重量%、最も好ましくは11～18重量%である。従って、本発明の好ましい実施態様においては、硝酸塩を含まない活性正極材料を生産することのできる、新規な連続析出処理法が提供される。各成分の添加及び生成された懸濁液（析出した水酸化ニッケル材料を含む）の回収は、懸濁液が最大量の析出物と最少量の未反応成分を含むように、相補的な速度で注意深く制御された。シード粒子は、第一活性材料の水酸化ニッケル芯材を提供し、その上に第二活性材料が成長させられる。

#### 【0052】

連続処理に対する上述の作業条件は、99.98%という注目すべき高い歩留をもたらし10  
た。この処理法は幾つかの点で新規なものである。第一に、連続攪拌タンク反応装置（CSTR）の概念を水酸化ニッケルの製造に適用するのは完全に新規なことである。他の参考文献（現代自動車社の特許番号第5,498,403号参照のこと）には、前駆アミン錯塩の形成を伴う直列接続の二基の反応装置を採用する必要性が示されている。二基反応装置方式は、高密度球状水酸化ニッケル粒子を達成するためには不可欠であると考えられてきた。しかし本発明者等は、実際に二基の反応装置が、前駆アミン錯塩生成及び水酸化ニッケル析出という二つの大幅に異なる反応速度の平衡をとろうとする時に生ずる多数の欠点をもたらすと信じている。二基反応装置手法の欠点は、以下を含む：

- ・ 低い充填密度と制御されない粒径をもたらす第一反応装置における未熟成析出。

20

#### 【0053】

- ・ 第一反応装置において非常に過剰なアンモニアを使用しなければ成らないことによる低い歩留。

#### 【0054】

- ・ 稀薄な硫酸塩溶液が必要なことによる高い放流量。

#### 【0055】

- ・ 二つの反応速度を平衡させるという自動制御の立場からの複雑さ。

#### 【0056】

- ・ ニッケル・アンモニア錯塩を分解するのに必要な高いpH（>12）に起因する第二反応装置内での腐食による機器の早期故障。

30

#### 【0057】

これに関する本発明以前は、析出反応を遅らせ且つ高密度粒子を形成させるのにニッケル・アンモニウム錯塩を析出前に確実に形成するためには、二基反応装置手法は水酸化ニッケル生産にとって不可欠であると考えられていた。活性材料の装填が正極全体及び電池システム全体のエネルギー密度にとって必須であるので、高出力密度を目標とすることは電池での使用については強調しすぎることはない。ニッケル・アンモニウム錯塩の注意深い形成をしないで高密度球状水酸化ニッケルを析出させる全ての周知の試みは商業的に実用可能な高密度材料を達成するのに失敗していて、そのため必然的に二基反応炉を使う製造法の世界的な使用が余儀なくなった。

#### 【0058】

本発明者等はまた、CSTR手法が処理工程を非常に簡単化することを見出している。発明者等は、ニッケル・アンモニウム錯塩は同時に生成され且つ破壊されること、短寿命のニッケル・アンモニウム錯塩は他の業者が通常考えているほどの問題ではないことがわかった。それ故、前に述べた反応物濃度、並びに温度、混合法、pH、及び成分濃度の反応装置状態のもとでは、ニッケル・アンモニウム錯塩の生成及びそれに続いて直ちに水酸化ニッケルが析出することは同時に起こり得る。発明者等は更に、単一反応装置CSTR処理が以下のものを含む多くの利点と共に使用できることを確認している：

40

- ・ 放流量を効果的に低減する高濃度反応溶液の使用。

#### 【0059】

- ・ より低いpHの使用、それによる機器及び工程管理の寿命と信頼性の向上。

50

## 【0060】

・ 二基反応装置を平衡させる必要性の消失と、その結果として処理工程の単純性の向上。

## 【0061】

懸濁液が反応装置から回収されると、直ちに濾過されて液体から析出物を分離する。液体は再循環され、析出物は処理されて本発明の変性水酸化ニッケルを生成する。

## 【0062】

このようにして、未熟成析出及び工程不良なしで、芯材に三種以上の変性剤且つ外殻に三種以上の変性剤を有する複合水酸化ニッケル材料の製造が可能である。

## 【0063】

本発明の方法において、或る種の予想されない工程因子について特段の注意を払わなければならない。例えば、反応装置内のアンモニアの液体飽和状態に対するその蒸気即ち上部空間飽和状態は重要である。本発明者等は、反応装置内のアンモニア濃度が、結晶性及び充填密度の点で、結果的に得られる粉体の最終特性に著しく影響することを見出した。水酸化アンモニウムは、連続的に反応装置内へ計量して供給されるが、それは過剰に存在するものであるからアンモニアの一部を反応装置の上部空間を經由して排除しなければならない。本発明者等は、液体の上面での「皮殻」形成を避けるように注意しなければならないことを見出したが、これは反応装置内の空気に曝された液体表面の不注意による焦げを防ぐためである。出入する空気流の空気流量及び湿度も、注意深く制御されねばならない。本発明者等は、100kg/日の反応容器の場合は相対湿度が約65%未満で約50ft<sup>3</sup>/分もしくはそれ以上の空気流量が適切であると決定した。適切に管理すれば、適切な密度と結晶性の程度とを有する本発明の粒子は、大量生産において一貫して得られる。一方、もしも上部空間飽和又はアンモニアの濃度が無視されると、低品質の水酸化ニッケル粒子又はシードが生産される可能性が多くなる。

## 【0064】

シードを取り巻くように第二活性材料を付加するために、シードは、上述の作業条件に似た条件を用い、大きな質量を持つ第二活性材料を有する水酸化ニッケル粒子を形成するのに十分な滞留時間の間、MeSO<sub>4</sub>溶液、塩基、及び水酸化アンモニウムとシードを上述したように反応させることによって、第二の析出反応に供せられる。本発明に従って、MeSO<sub>4</sub>溶液及び／又は第二金属溶液（使用する場合は、活性シードの組成とは異なる組成を与えるように調合される。析出反応におけるシードの滞留時間は、好ましくは30分以上で、個別処理又は連続供給とデカンテーションなどの種々の方法で制御される。

## 【0065】

上述の開示内容から明らかになるように、三層またはそれ以上の層のように複数の層の活性材料を有する粒子を提供することが有益になることがある。多層は、第一析出反応により活性材料の第一層を形成し、活性材料の各追加層を引き続く析出反応により付加して形成することが出来る。

## 【0066】

埋め込まれる金属電導材料は、上述したものと同様な方法により、埋め込まれた電導性金属材料を有する活性シードを、金属イオン溶液、苛性溶液、及び水酸化アンモニウム材料と化合させることによって粒子中に形成することが出来る。そのシードは、上述した第一析出反応により、金属イオン溶液、苛性溶液、及び水酸化アンモニウムで電導性金属材料に徐々に追加するように付加して形成される。シードは、次いで少なくとも一回の追加析出反応に上述の通りに供されて、増大した電気伝導性を有する多成分活性正極粒子を形成する。

## 【0067】

発明は、図面及び前記の記載において詳細に説明されたが、それは説明的な性格のものであって制限的なものではないと考えるべきであり、好ましい実施態様のみが示され十分に説明されていること、並びに発明の精神に合致する全ての変更及び修正は保護されるよう望まれていると理解されるべきである。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

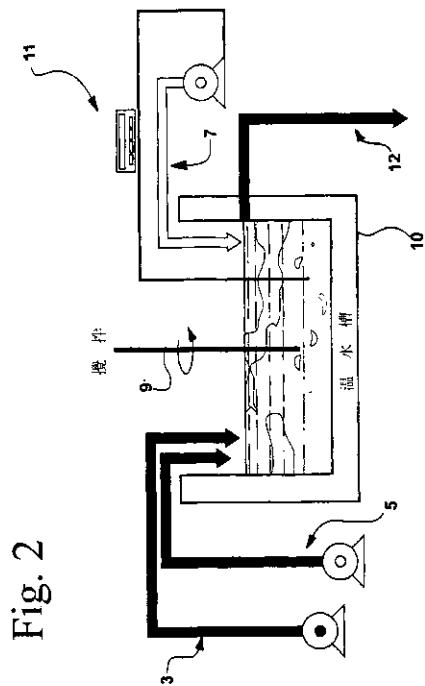
【図 1】

本発明に従う、被覆された水酸化ニッケル電極材料の断面図。

【図 2】

本発明に従う、粒子を作る方法の工程図。

【図 2】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/07238 A1**

- (51) International Patent Classification: **H01M 4/32, 4/42** 3793 Buckoff, Troy, MI 48064 (US); SOMMERS, Beth, 9392 Debby Jo, Clarkston, MI 48034 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/21443
- (22) International Filing Date: 6 July 2001 (06.07.2001) (74) Agents: WATSON, Dean, B. et al.: Energy Conversion Devices, Inc., 1675 West Maple Road, Troy, MI 48064 (US).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English (81) Designated States (national): AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, NO, RU, SG, UA.
- (36) Priority Data: 09/619,439 (8 July 2000) (18.07.2000) US (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) Applicant: OVONIC BATTERY COMPANY, INC. [US/US], 1707 Northwood, Troy, MI 48064 (US).
- (72) Inventors: FIERRO, Cristian; 17075 White Haven, Northville, MI 48167 (US); FETCENKO, Michael, A.; 1513 Pondsides Court, Rochester, MI 48307 (US); OVSHINSKY, Stanford, R.; 2700 Squirrel Road, Bloomfield Hills, MI 48304 (US); CORRIGAN, Dennis, A.
- Published:  
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/07238 A1

(54) Title: NICKEL HYDROXIDE ELECTRODE MATERIAL AND METHOD FOR MAKING THE SAME

(57) Abstract: A nickel hydroxide particle having a first active nickel hydroxide material and a second active nickel hydroxide material disposed about the first material, wherein the second active nickel hydroxide material has a mass at least 10 % of the total particle mass. In a preferred embodiment of the invention the first active material and the second active material have a compositional difference of 1 to 25.

WO 02/07238

PCT/US01/21443

**NICKEL HYDROXIDE ELECTRODE MATERIAL AND  
METHOD FOR MAKING THE SAME**

5

**REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS**

The present invention is a continuation in part of co-pending U.S. Patent Applications: S.N. 09/135,477, entitled "Nickel Hydroxide Positive Electrode Material Exhibiting Improved Conductivity and Engineered Activation Energy" by Fierro et al., filed August 17, 1998; and S.N. 09/135,460, entitled "Composite Positive Electrode Material and Method for Making Same" by Fetcenko et al., filed August 17, 1998.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

**15 Field of the Invention**

The present invention pertains to active, multi-layered, positive electrode materials. More particularly, the present invention pertains to a multi-layered, nickel hydroxide particle and a method for making the same.

**20 Description of the Prior Art**

There presently exists a need for a nickel hydroxide powder having enhanced intra-particle properties such as cycle life, conductivity and improved high temperature performance without reduced capacity, the invention of which has not been addressed heretofore or met by the below discussed references.

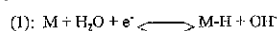
25 Nickel hydroxide is used as an active positive electrode material in several types of battery systems and has been commercially available for a number of years. Two types of battery systems include the highly toxic Ni-Cd (nickel cadmium) type and the more desirable Ni-MH (nickel metal hydride) type.

Ni-MH cells utilize a negative electrode that is capable of reversible electrochemical

WO 02/07238

PCT/US01/21443

hydrogen storage. Ni-MH cells employ a positive electrode made with nickel hydroxide material. The negative and positive electrodes are spaced apart in an alkaline electrolyte. Upon application of an electrical potential across a Ni-MH cell, the Ni-MH material of the negative electrode is charged by the electrochemical absorption of hydrogen and the electrochemical discharge of an hydroxyl ion. The negative electrode reactions are reversible, as shown in equation 1.



Upon discharge, the stored hydrogen is released to form a water molecule and release an electron.

The reactions that take place at the nickel hydroxide positive electrode are shown in equation 2.



The use of nickel hydroxide as a positive electrode material for batteries is generally known. See for example, U.S. Patent No. 5,523,182, issued June 4, 1996 to Ovshinsky et al.,

entitled "Enhanced Nickel Hydroxide Positive Electrode Materials For Alkaline Rechargeable Electrochemical Cells", the disclosure which is herein incorporated by reference.

Nickel metal hydride batteries are typically positive material limited or negative material biased. This means that more active negative material is present in a cell than active positive material. The purpose of negatively biasing a battery is to prevent damage to the active negative material during over-charging. Over-charging a non-biased nickel metal hydride battery produces competing reactions which can oxidize and corrode negative metals. The resulting corrosion is not reversible, therefore over charging can permanently damage active negative material. Because the cell is negative material biased, the capacity of a cell is determined by the capacity of the active positive material present. The active positive material adds a significant amount of weight to a battery. By improving the capacity of the active positive material, less positive material is required per cell, thereby reducing the overall battery weight.

Several forms of positive electrodes exist at the present and include sintered,

WO 02/07238

PCT/US01/21443

foamed, and pasted electrode types. Processes for making positive electrodes are generally known in the art, see for example U.S. Patent No. 5,344,728 issued to Ovshinsky et al., the disclosure of which is herein incorporated by reference, where capacity in excess of 560 mAh/cc was reported. The particular process used can have a significant impact on an electrode's performance. For example, conventional sintered electrodes normally have an energy density of around 480-500 mAh/cc. Sintered positive electrodes are constructed by applying nickel powder slurry to a nickel-plated, steel base followed by sintering at high temperature. This process causes the individual particles of nickel to weld at their points of contact, resulting in a porous material that is approximately 80% open volume and 20% solid metal. This sintered material is then impregnated with active material by soaking it in an acidic solution of nickel nitrate, followed by the conversion to nickel hydroxide by reaction with an alkali metal hydroxide. After impregnation, the material is subjected to electrochemical formation.

To achieve significantly higher loading, the current trend has been away from sintered positive electrodes and toward pasted electrodes. Pasted electrodes consist of nickel hydroxide particles in contact with a conductive network or substrate, most commonly nickel foam. Several variants of these electrodes exist and include plastic-bonded nickel electrodes, which may utilize graphite as a microconductor, and pasted nickel fiber electrodes, which utilize spherical nickel hydroxide particles loaded onto a high porosity, conductive nickel fiber or nickel foam support.

As with electrode formation, the properties of nickel hydroxide also differ widely depending upon the production method used. Generally, nickel hydroxide is produced using a precipitation method in which a nickel salt solution and a hydroxide salt solution are mixed together followed by the precipitation of nickel hydroxide. Active, nickel hydroxide material preferably has high capacity and long cycle life, see U.S. Patent No. 5,348,822 to Ovshinsky et al., the disclosure of which is herein incorporated by reference.

In order to produce high density, substantially spherical particles, nickel hydroxide crystals are grown relatively gradually under carefully controlled process conditions. A nickel salt provided in solution is combined with an ammonium ion. The nickel salt forms

WO 02/07238

PCT/US01/21443

complex ions with ammonia to which caustic is added. Nickel hydroxide is then gradually precipitated by decomposition of the nickel ammonium complex. The reaction rate is difficult to control, so methods have been introduced to separate critical reaction steps in the production process to compensate for said difficulties. For example, U.S. Patent No. 5,498,403, entitled "Method for Preparing High Density Nickel Hydroxide Used for Alkali Rechargeable Batteries", issued to Shin on 3/12/96, the disclosure of which is herein incorporated by reference, discloses a method of preparing nickel hydroxide from a nickel sulfate solution using a separate or isolated amine reactor. Nickel sulfate is mixed with ammonium hydroxide in the isolated amine reactor to form nickel ammonium complex. The nickel ammonium complex is removed from the reactor and sent to a second mixing vessel or reactor where it is combined with a solution of sodium hydroxide to obtain nickel hydroxide. Such a method relies heavily on a raw material source of very high purity.

Improvements to nickel hydroxide materials have received significant attention in recent years as can be seen from the following patents.

- 15 U.S. Patent No. 5,861,225 entitled "Nickel Battery Electrode Having Multiple Composite Nickel Hydroxide Active Materials," issued January 19, 1999 to Corrigan et al. discloses a nickel hydroxide material having discrete layers of differing redox potentials to improve active material utilization by forcing a stepwise discharge of the material to avoid isolating active material regions.
- 20 U.S. Patent No. 5,523,182 entitled "Enhanced Nickel Hydroxide Positive Electrode Materials For Alkaline Rechargeable Electrochemical Cells," issued June 4, 1996 to Ovshinsky et al. discloses a cobalt hydroxide layer or cobalt oxyhydroxide encapsulant layer formed about a positive electrode material. The patent teaches the desirability of an outer coating rich in cobalt.
- 25 U.S. Patent No. 5,840,269 to Shin et al discloses a double layer nickel hydroxide material having a thin outer shell with high cobalt concentrations. The spray procedure provides a thin layer of material with over 10 wt% cobalt and which is less than 6% of the total mass. The process conditions utilized in Shin, being 2.0-2.8 mole/liter  $\text{NiSO}_4$ , ammonium hydroxide at 12-16 mole/liter, and NaOH at 5-8 mole/liter are inappropriate for

WO 02/07238

PCT/US01/21443

a practical commercial process, and generate excess amounts of waste while making achievement of sufficient tap density practically impossible. While it may be generally known to have a thin outer layer of active material with high cobalt, the art has not gone further in teaching or suggesting formulations that offer improvements over such disclosures. Thus, Shin does little to suggest any benefits nor does it advance the art as related to increasing material performance, such as cycle life or capacity, other than by adjusting the outer layer for a thin but high cobalt concentration, which was previously taught in U.S. Patent 5,523,182 described above, and assigned to the assignee of the present invention. Further, Shin does not suggest any benefit to using more than a two element outer layer. Additionally, the Shin process is not suitable for depositing Ca in the outer layer due to premature precipitation problems with the Shin preamine reactor system. Therefore, Shin does not provide an enabling disclosure as to Ca.

U.S. Patent No. 5,611,823 entitled "Method for Fabricating a Battery Electrode," discloses an electrochemically active material prepared by coating non-conductive to low-conductive particles of a metal hydroxide or metal oxide powder with nickel to enhance conductivity of the particles using an initial sensitizing solution.

As can be seen in the above disclosures, a thin external layer has been added to nickel hydroxide particles to improve particle-to-particle interaction. But, even in this highly crowded field of active positive materials, modern day nickel hydroxide materials have failed to deliver the requisite intra-particle, high storage capacity, high temperature performance, high rate, low cost, long cycle life materials needed for further advancement of rechargeable batteries.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention, to address the above mentioned deficiencies and others, provides a new and improved active positive electrode particle having a plurality of active materials. The active materials include a first active positive electrode material; and a second active positive electrode material disposed about the first material, the second active positive electrode material having a mass that is 10% or greater than the total particle

WO 02/07238

PCT/US01/21443

mass.

In a preferred aspect hereof the second material has a plurality of channels extending from an outer most portion to an inner-most portion of the second material for providing ion transport between an electrolyte and the first active material.

5 In preferred embodiment hereof, the active positive electrode particle is a nickel hydroxide particle having a first active nickel hydroxide material, and a second active nickel hydroxide material disposed about the first material, wherein the second active nickel hydroxide material has a mass of at least 10% of the particle mass.

10 In another preferred embodiment of the present invention the first material and the second material have different but similar compositions with a compositional difference of 1 to 25 atomic % and more preferably 1 to 18 atomic %.

In a third preferred embodiment hereof there is provided a positive electrode particulate as described above having enhanced conductivity, wherein the first and/or the second active material or both have an embedded metallic conductive material.

15 In a fourth preferred embodiment hereof there is provided a multi-compositional positive electrode particulate as described above wherein the second material is an outer material having a cycle life greater than the first or inner material.

20 In another aspect of the present invention there is provided a method of making a multi-compositional nickel hydroxide material by exposing an active seed material to a precipitation reaction for a residence time sufficient to provide a layer of active material having a mass of at least 10% of the particle mass on the seed.

25 Particles of the present invention may be combined to form a powder for use in electrochemical battery electrodes. For a more complete understanding of the present invention, reference is now made to the following detailed description of preferred embodiments and the accompanying drawings.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a cross-sectional view of an encapsulated nickel hydroxide electrode material in accordance with the present invention; and

WO 02/07238

PCT/US01/21443

Fig. 2 is a process diagram of a method of making a particle in accordance with the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

5 Now in more detail and referring to Fig. 1, depicted therein at 110 is an active, multi-compositional, composite positive electrode particle having a first active positive electrode material 112, and a second active positive electrode material 114 disposed about the first material, the second active positive electrode material having a mass that is at least 10% of the total particle mass. A second material having a large mass and a preferred  
10 composition as described below adds a significant amount of electrochemical storage capacity to the active, multi-compositional particle.

A plurality of multi-compositional active positive electrode particles in accordance with the present invention may be amassed to form a powder for use in all types of positive battery electrodes, but finds instant application without modification in pasted type positive  
15 battery electrodes for nickel metal hydride batteries. The powder may be combined with other battery electrode additives, many of which are conventional and generally known in the art, including cobalt and cobalt hydroxide powders, binders, metal and metal oxide powders, calcium hydroxide powders, etc.

The active, multi-compositional particle 100 is preferably substantially spherical in  
20 shape with a particle size of about 5-50 $\mu$ m and more preferably with a size of about 8-12 $\mu$ m. The particle preferably has an apparent density of 1.4-1.7 g/cm<sup>3</sup> and a tap density of about 1.8-2.3 g/cm<sup>3</sup>. Paste made with these kinds of active particles has good fluidity and uniformity, thereby making it possible to fabricate high capacity, uniformly loaded electrodes therefrom. The use of these kinds of active particles also improves the utilization  
25 of the active material and the discharge capacity of the electrode.

As stated above, the particle has a first electrochemically active positive electrode material and a second electrochemically active positive electrode material disposed about the first. The first material is an inner material and the second active material is an outer material relative to the first material. Thus, the terms inner and outer refers to the relative

WO 02/07238

PCT/US01/21443

positioning of the first and second materials relative to each other and the center of the particle and not necessarily to the relative positioning about the particle.

Preferably, the first material is an electrochemically active core material. If the first material is a core material, the core is at most 90% of the total particle mass. The first material may also be an active outer core material, as may be the case when the first material surrounds another core substrate to form a layer, such as another active core material, a conductive core (as discussed in more detail herein below), etc.

The second material is disposed about the first material and may completely surround the first material as a layer. The second material is preferably the outer-most material of the particle, i.e. crust, which encapsulates or substantially encapsulates both the particle and the first material. In either case the second material is preferably adjacent to the first material, thereby forming a composite particle of two different active materials that are in contact with one another. The second material is preferably a discrete layer completely surrounding the first material. Discrete layers are layers that form an identifiable boundary on a microscopic as opposed to atomic level. Thus the inner material and the outer material do not substantially form an homogenous solid solution, even though the boundary between active materials may be a graded concentration or a diffusion of compositions.

The second active material has a mass sufficient for varying aggregate intra-particle properties to obtain enhanced utilization and to provide a significant amount of electrochemical storage capacity. The mass may be at least 10% of the total particle mass. Preferably, the mass of the outer active material is at least 20%, more preferably is at least 30%, and most preferably is at least 40% of the total particle mass. Preferably, each active material has a mass for providing a significant amount of electrochemical storage capacity, e.g. a mass equal to 10% or more of the total particle mass. If the first material is an outer core, the first material preferably has a mass of 60% to 90% of the total particle mass. In a preferred embodiment hereof, the first or inner material has a mass of 45% to 60% of the total particle mass and the second or outer material has a mass of 40% to 55% of the total particle mass. For example, if the particle is a composite particle having a conductive metallic core, an active outer core material and an active encapsulating material, the

WO 02/07238

PCT/US01/21443

conductive core material may constitute 5% of the total particle mass, the active outer core material may constitute 77% of the total particle mass and the active encapsulating material may constitute the remaining 18% of the total particle mass. In another preferred embodiment hereof, powder formed with particles of the present invention have a first or  
 5 inner material with an average mass of 45% to 60% of the total particle mass and have a second or outer material with an average mass of 40% to 55% of the total particle mass. Providing each active material with a large mass enhances intra-particle electrochemical storage capacity.

The first and second active materials are preferably nickel hydroxides suitable for  
 10 use in a positive electrode of a nickel metal hydride battery. The second material preferably has a composition with a significant amount of electrochemical storage capacity, e.g. a nickel hydroxide material with at least 85% Ni, more preferably at least 88% Ni and most preferably at least 90% Ni. The first and second active materials preferably have a metal composition characterized by the base formula  $Ni_aX_x$ , wherein X is three or more modifiers  
 15 selected from the group consisting of Al, Ba, Bi, Ca, Cr, Co, Cu, F, Fe, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ru, Sb, Sn, Sr, Ti, and Zn. These elements may each be present in solid solution in amounts of 15 atomic % or less, more preferably in amounts of 9 atomic % or less, and most preferably in amounts of 7 atomic % or less. X is preferably three or more modifiers selected from the group consisting of Co, Zn, Mg, Ca, Mn, Cu, Fe, and Al, and a is 85 to  
 20 98 and  $a+x=100$ .

Preferred multi-element modified nickel hydroxide materials have an inner and an outer active material composition selected from the following base compositions:

- $(NiCo)(OH)_2$
- $(NiCoZn)(OH)_2$
- 25 •  $(NiCoZnMgCa)(OH)_2$
- $(NiCoZnMnMgCa)(OH)_2$
- $(NiCoZnMgCaCuMn)(OH)_2$

Calcium and magnesium in combination with cobalt and zinc are most preferred modifiers. It is believed that Ca and Mg synergistically act to enhance the effects of various

WO 02/07238

PCT/US01/21443

intra-particle electrochemical properties when each are present in solid solution at a concentration of 2 atomic % or less, and more preferably at a concentration of 0.1 to 2 atomic % and most preferably 0.25 to 1.75, with Co and Zn.

Compositions that may also work well in active composite particles of the present invention include those discussed in U.S. Patent No. 5,348,822 and in co-pending U.S. Patent Application Ser. Nos. 09/135,477 and 09/135,460, the disclosures of which are herein incorporated by reference. Other examples of nickel hydroxide materials having varying compositions and applicable to the present invention include those described above, in the background and others, including U.S. Patent Nos. 5,523,182; 5,348,822; 5,344,728; and 6,019,955, the disclosures of which are herein incorporated by reference.

Particles in accordance with a preferred embodiment of the present invention may additionally have a plurality of channels extending from an outer-most portion to an inner-most portion of the second material for providing ion transport between an electrolyte and the first or inner active material. The channels may be any shape, including circular, oblong, asymmetrical, etc. The channels preferably have an average pore radius of 35 angstroms or greater. Thus, the channels extend from an outer surface of an outer active material to the inner active material through a plurality of interconnected passage ways and are a size suitable for providing ion transport between an electrolyte and the inner material. Channels may be formed by providing an outer active material having a preferred composition, as in Fig. 1, and made by the method described below.

An important aspect of a preferred embodiment is that adjacent active materials have compositions that are significantly different yet somewhat similar. By making the inner material composition different from the outer material composition by a small but significant amount, electrochemical properties of the inner material may be enhanced without degradation of aggregate electrochemical properties. For example, an outer material may be formulated with an outer composition to maximize a first property, such as high cycle life, and the inner material may be formulated with a second composition to maximize a second property, such as high temperature performance. In this case, it has been particularly found that high temperature performance may be approximated as an average

WO 02/07238

PC/T/US01/21443

contribution of the first and second materials while cycle life is dominated by the outer material. Because the outer material is a porous active material having a large mass and a significantly different yet similar composition, high temperature performance of the inner material may be determined by the aggregate composition of the particle. Thus, a nickel hydroxide particle may have a first electrochemical property or characteristic primarily defined by the first or outer material and a second electrochemical property or characteristic primarily defined by a combination of the first and second materials. Hence, a crucial insight gained by the present invention is the recognition that functional properties of the nickel hydroxide can be separated into bulk and surface, or alternatively for descriptive purposes 'inner shell' and 'outer shell'. The inventors of the present invention have found that contrary to conventional wisdom, cycle life seems to be dominated by the 'outer shell' composition and structure, whereas high temperature performance is a graded average of the two formulas. Thus, the crucial insight is not that a two layer, or a multiple layer, active material may be formed but rather the design principles to provide optimized materials.

As stated above, the difference in active material compositions is preferably significantly different yet somewhat similar. The difference between compositions may be determined by calculating how the metal compositions differ between materials, or what is termed herein as compositional difference and measured in atomic %. Although not desiring to be bound by theory, one proposed reason for enhanced effects from a small compositional difference is due to the avoidance of adverse boundary effects. Adverse boundary effects may include inhibiting ion diffusion or electron transport between active materials. A preferred compositional difference between adjacent nickel hydroxide active materials is 1 to 25 atomic % as characterized by:

the first material having a metal composition characterized by  $Ni_x(B_aC_bD_cE_d...M_m)$ , where a is 85 to 98 atomic %, b through m are each 0 to 15 atomic %,  $a + b + c + d + e + ... + m = 100$  atomic %;

the second material having a metal composition characterized by  $Ni_{x'}(B_{a'}C_{b'}D_{c'}E_{d'}...M_{m'})$ , where a' is 85 to 98 atomic %, b' through m' are each 0 to 15 atomic %,  $a' + b' + c' + d' + e' + ... + m' = 100$  atomic %;

WO 02/07238

PCT/US01/21443

wherein B, C, D, E, ... M are modifiers selected from the group consisting of Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, In, La, rare earth metals, Mg, Mn, Ru, Sb, Sn, Ti, Zn, Ba, Si and Sr; and

wherein  $1 \text{ atomic \%} \leq |a-a'| + |b-b'| + |c-c'| + |d-d'| + |e-e'| + \dots + |m-m'| \leq 25 \text{ atomic \%}$ .

The coefficients a through m' represent the atomic % of the corresponding element present. The coefficients b through m and b' through m' are each 0 to 15 atomic %, and preferably 0 to 9 atomic %. Modifiers B, C, D, E, etc. are preferably selected from the group consisting of Co, Zn, Mg, Ca, Mn, Cu, Fe, and Al. More preferably, modifiers B, C, D, and E are Co, Zn, Mg, and Ca, respectively; and

$$3 \leq b \leq 9; 3 \leq b' \leq 9;$$

$$0 \leq c \leq 7; 0 \leq c' \leq 7;$$

$$0.25 \leq d \leq 2; 0.25 \leq d' \leq 2;$$

$$0.25 \leq e \leq 2; 0.25 \leq e' \leq 2, \text{ where } a+b+c+d=100 \text{ atomic \% and } a'+b'+c'+d'=100$$

15 atomic %.

Particles with active materials that have a compositional difference of 1 to 25, more preferably 1 to 18 and more preferably 1 to 16 and most preferably 2 to 13 will have improved inter-particle electrochemical activity yet be similar enough in composition to provide enhanced intra-particle electrochemical activity.

20 Examples of preferred inner materials include nickel hydroxides having the following metal compositions:  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_{4.5}\text{Zn}_{4.5}$ ,  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_7\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$ ,  $\text{Ni}_{93.5}\text{Co}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ ,  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$ ,  $\text{Ni}_{90.5}\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ ,  $\text{Ni}_{90}\text{Co}_7\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ , and  $\text{Ni}_{93}\text{Co}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$ .

Examples of preferred outer or encapsulating materials include nickel hydroxides having the following metal compositions:  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_{4.5}\text{Zn}_{4.5}$ ,  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_7\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$ ,  $\text{Ni}_{93.5}\text{Co}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ ,  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ni}_{93}\text{Co}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$ ,  $\text{Ni}_{90.5}\text{Co}_2\text{Zn}_1\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{1.5}\text{Al}_{1.0}$ ,  $\text{Ni}_{90}\text{Co}_7\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ ,  $\text{Ni}_{99.4}\text{Co}_{16}\text{Zn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}$ ,  $\text{Ni}_{94.4}\text{Co}_{15}\text{Zn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}$  and  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_1$ .

Referring again to Fig. 1, the core is an active material having a metal composition

WO 02/07238

PCT/US01/21443

characterized by  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$  and an outer active material having a metal composition characterized by  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_{4.5}\text{Zn}_{4.5}$ . The core material and the outer material are similar but significantly different and have a compositional difference characterized by the sum of the absolute values of the difference between the core material and the outer material on a per metal element basis which is equal to 11, as shown below in Example 1. Additionally, the particle has an outer active encapsulating material with a cycle life greater than the inner material.

Example 1.

first or inner material  $-\text{Ni}_{91}\text{Co}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{1.0}$   
 10 second or outer material  $-\text{Ni}_{91}\text{Co}_{4.5}\text{Zn}_{4.5}$   
 wherein the compositional difference is  $|95-91| + |3-4.5| + |0.5-4.5| + |0.5-0| + |1.0-0| = 11$ .

Examples of other materials in accordance with the present invention include:

15 Example 2.

first or inner material  $-\text{Ni}_{91}\text{Co}_{4.5}\text{Zn}_{4.5}$   
 second or outer material  $-\text{Ni}_{91}\text{Co}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{1.0}$   
 wherein the compositional difference is  $|91-95| + |4.5-3| + |4.5-0.5| + |0-0.5| + |0-1.0| = 11$ .

20

Example 3.

first or inner material  $-\text{Ni}_{91}\text{Co}_{4.5}\text{Zn}_{4.5}$   
 second or outer material  $-\text{Ni}_{91}\text{Co}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{1.0}$   
 wherein the compositional difference is  $|91-91| + |4.5-7| + |4.5-0.5| + |0-0.5| + |0-1.0| = 8$ .

25

Example 4.

first or inner material  $-\text{Ni}_{95}\text{Co}_5$   
 second or outer material  $-\text{Ni}_{99}\text{Co}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{1.0}$

WO 02/07238

PCT/US01/21443

wherein the compositional difference is  $|95-95| + |5-3| + |0-0.5| + |0-0.5| + |0-1.0|$   
 $= 4$ .

## Example 5.

- 5 first or inner material -  $\text{Ni}_{95}\text{Co}_3\text{Zn}_2$   
 second or outer material -  $\text{Ni}_{88.5}\text{Co}_{7.0}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$   
 wherein the compositional difference is  $|95-88.5| + |3-7| + |2-3.5| + |0-0.5| + |0-0.5| = 13$ .

## 10 Example 6.

- first or inner material -  $\text{Ni}_{91}\text{Co}_{4.5}\text{Zn}_{4.5}$   
 second or outer material -  $\text{Ni}_{81}\text{Co}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{1.0}$   
 wherein the compositional difference is  $|91-81| + |4.5-5| + |4.5-0.5| + |0-0.5| + |0-1.0| = 8$ .

15

## Example 7.

- first or inner material -  $\text{Ni}_{95}\text{Co}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{1.0}$   
 second or outer material -  $\text{Ni}_{93}\text{Co}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ca}_{1.0}$   
 wherein the compositional difference is  $|95-93| + |3-3| + |0.5-0.5| + |0.5-0.5| + |1.0-1.0| = 3$ .

Another aspect of the present invention is to provide a composite, active positive electrode particle having increased conductivity. Increased conductivity is provided by particles having a conductive material at least partially embedded in a positive active material, as described in U.S. Patent Application S.N. 09/135,460, the disclosure of which is herein incorporated by reference. As disclosed therein, the conductive material is preferably a solid conductive metal or metal alloy. The embedded solid conductive material provides increased intra-particle conductivity. The conductive metal or metal alloy may be bits, pieces, chunks, fibers, flakes or the like preferably having a size of 1-6 microns. The

WO 02/07238

PCT/US01/21443

embedded conductive material may be fixed within the particle at any location. In one embodiment hereof the conductive material is embedded within the first material. In a preferred embodiment, the metallic conductive material forms the core of the particle. The conductive material may also be embedded within the inside of the second active material or  
5 alternatively, distributed within both the first and second active materials. Additionally, the conductive material may also be embedded in the boundary between the first and second materials, such as embedded in the boundary between active materials. It should be duly noted that an embedded conductive material in accordance with the present invention is  
10 outside of the particle to decrease inter-particle resistivity as opposed to reducing intra-particle resistivity.

The active, composite particle of the present invention may be formed by any suitable method, but is preferably formed by an electroless precipitation reaction using a continuous and simultaneous supply of reactants with rapid stirring. Nickel hydroxide  
15 material produced in accordance with the below detailed method provides particles having a shape, a particle size, a tap density, and a crystallinity suitable for use as an active positive electrode material.

A single reactor system is preferred for practicing the present invention as the single reactor system provides improved process control, avoids premature precipitation, and  
20 permits greater system tolerance for unknown dissolved materials, insoluble conductive particles, and multiple modifiers. Thus, a second aspect of the invention recognizes that to form a multi-compositional, multi-modified active particle, the precipitation process is crucial to the ultimate suitability of the nickel hydroxide end product. A single precipitation reaction, instead of the common two reactor system with a preamine initial reaction  
25 provides such a process.

The method includes the steps of providing an active core or seed material and exposing the seed to a precipitation reaction having a residence time suitable for producing an encapsulating layer with a mass greater than 10%, preferably greater than 20%, and more preferably greater than 30% of the particle mass. The residence time of the seed in

WO 02/07238

PCT/US01/21443

the precipitation reaction is at least 30 minutes.

The active seed may be formed by combining solutions of  $\text{MeNO}_3$ ,  $\text{MeSO}_4$  (3),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (5) and  $\text{NaOH}$  (7) in a single reactor (10), maintaining the reactor at a constant temperature of 20-100°C (more preferably 40-80°C and most preferably 50-70°C), agitating (9) the combination at a rate of 400-1000 rpm (more preferably 500-900 rpm and most preferably 700-800 rpm), controlling the pH (11) of the agitating combination at a value between 9-13 (more preferably at 10-12 and most preferably at 10.5-12.0) and controlling both the liquid phase and vapor phase ammonia concentration. The Me or metal solutions may include Ni and various modifier(s) (as described above) that will be incorporated into the final nickel hydroxide bulk particles. Modifiers may be supplied with the initial,  $\text{MeSO}_4$  solution whenever possible or may be supplied in the  $\text{MeNO}_3$  solution.

The  $\text{MeSO}_4$  solution may be formulated by mixing 3-30 wt%, more preferably 5-25% and most preferably 7-12% nickel sulfate with other sulfate solutions containing desired modifier(s). Overall, the metal sulfate solution added to the reactor is 0.5-10 M, more preferably 1-7 M and most preferably 2-5 M. The  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution added to the reactor is 2-30 M, more preferably 5-20 M and most preferably 8-15 M solution. The  $\text{NaOH}$  solution added to the reactor is 5-50 wt%, more preferably 8-40 wt% and most preferably a 15-30 wt%. Deionized or distilled water is preferably used throughout for all necessary dissolutions and dilutions.

As stated above, the pH of the mixture in the reactor must be carefully controlled. The control of the pH can be accomplished by any appropriate method, but is preferably controlled through the addition of a base as needed. The addition of a base such as KOH or NaOH is preferred. Most preferably, 20-60 wt% KOH or NaOH is used. The temperature of the mixture in the reactor should be maintained at the temperatures described above. In order to assure optimum contact between the components of the mixture introduced into the reactor, constant mixing or agitation should be provided. Mixing may be provided by any suitable method, such as stirring, agitating, vortexing or ultrasonic, but should attain the mixing rates as set forth herein above.

In order to efficiently incorporate calcium or other low solubility modifiers into the

WO 02/07238

PCT/US01/21443

bulk of the modified nickel hydroxide particle of the present invention, it is preferable that calcium not be part of the metal sulfate solution ( $\text{MeSO}_4$ ), rather, calcium should be formulated using a separate or second metal solution and introduced with a separate feed stream. Preferably, the feed stream is  $\text{CaCl}_2$  or other solubilizing solution, such as calcium nitrate, calcium acetate, etc..., where Ca may be introduced independently to the reactor. A separate solution may also be used for other insoluble materials that are desired to be provided in solid solution. The Ca salt solution introduced into the reactor may be 0.5-20 wt%, more preferably a 2-15 wt% and most preferably 11-18 wt%. Thus, in a preferred embodiment of the present invention, the method provides a novel continuous precipitation process that is capable of producing a nitrate-free active positive electrode material. The addition of each component and removal of the resultant slurry (containing precipitated nickel hydroxide material) is carefully controlled at complimentary rates so that the slurry contains a maximum amount of precipitate and a minimum amount of unreacted components. The seed particles provide a nickel hydroxide core of a first active material upon which a second active material may be grown.

The above described operating conditions for a continuous process have provided a remarkably high yield of 99.98%. The process is novel in several respects. First, it is completely new to apply a continuously stirred tank reactor (CSTR) concept to the manufacture of nickel hydroxide. Other references (see Hyundai Motor Company Patent No. 5,498,403) indicate the necessity of employing two reactors in series, involving the formation of a preamine complex. The two-reactor approach has been considered vital in order to achieve high density, spherical nickel hydroxide particles. However, the inventors believe two reactors in fact produce a number of disadvantages which arise in attempting to balance two vastly different reaction rates, that being the preamine complexing and nickel hydroxide precipitation. Disadvantages of the two reactor approach include:

- premature precipitation in the first reactor resulting in poor tap density and uncontrolled particle size.
- poor yield because very high excess ammonia must be used in the first reactor.

WO 02/07238

PCT/US01/21443

- high effluent discharge because of the need for dilute sulfate solution.
- complexity from an automatic control standpoint in balancing two reaction rates.
- Premature equipment failure from corrosion in the second reactor due to the high pH (>12) necessary to break the nickel ammonia complex.

5 Prior to the invention hereof, the two-reactor approach was considered vital to nickel hydroxide production to ensure the formation of a nickel-ammonium complex prior to precipitation to slow the precipitation reaction and allow high density particles to form. The objective of high powder density cannot be overstated for use in batteries, as active

10 material loading is crucial to the energy density of the overall positive electrode and the overall battery system. All known attempts to precipitate high density spherical nickel hydroxide without careful formation of the nickel-ammonium complex fail to achieve commercially viable high density material which has inevitably led to a worldwide use of the two reactor manufacturing process.

15 The present inventors have also found that a CSTR approach vastly simplifies processing. The inventors realized that the nickel-ammonium complex can be formed and destroyed simultaneously, that a short-life nickel-ammonium complex is not a problem as normally thought by others. Therefore, under the reactant concentrations described previously, and the reactor conditions of temperature, mixing, pH and constituent

20 concentrations, formation of the nickel-ammonium complex and subsequent immediate precipitation to nickel hydroxide can occur simultaneously. The inventors have further recognized that the single reactor CSTR process can be used with a number of advantages, including:

- the use of highly concentrated reactant solutions, effectively reducing the amount of effluent streams.
- the use of lower pH, thereby extending equipment and process control life and reliability.
- eliminating the need to "balance" two reactors, thus enhancing simplicity in processing.

WO 02/07238

PCT/US01/21443

Once the slurry is drawn off from the reactor, it is filtered to separate the precipitate from the liquid. The liquid is then recycled and the precipitate processed to produce the modified nickel hydroxide of the present invention.

5 It is thus possible to produce composite nickel hydroxide materials having three or more modifiers in the core and three or more modifiers in the crust without premature precipitation and process failure.

In the method of the instant invention, great care must be taken with certain unexpected processing parameters. For instance, the liquid saturation of ammonia versus its vapor or head space saturation in the reactor is critical. The present inventors have found  
10 that the ammonia concentration in the reactor significantly influences the final properties of the resultant powder with respect to crystallinity and tap density. Since ammonium hydroxide is continuously metered into the reactor, but is present in excess, part of the ammonia must be removed via the reactor head space. The inventors have found that care must be exercised to avoid a "crust" forming on the top of the liquid; that is to prevent the  
15 liquid surface which is exposed to air in the reactor from inadvertently charring. The incoming and exiting air stream in terms of air flow rate and humidity is also carefully controlled. For a 100 kg/day reaction vessel, the inventors have determined that an air flow of about 50 or greater ft<sup>3</sup>/minute is adequate, with a relative humidity below about 65%. Properly managed, particles of the present invention having the proper density and degree  
20 of crystallinity are consistently obtainable in volume production. If, on the other hand, process parameters, such as head space saturation or concentration of ammonia are ignored, it is more likely than not that poor quality nickel hydroxide particles or seed will be produced.

To add a second active material about the seed, the seed is subjected to a second  
25 precipitation reaction using conditions similar to the operating conditions described above and by feeding the seed into the reaction with a  $\text{MeSO}_4$  solution, a base and ammonium hydroxide for a residence time sufficient to form a nickel hydroxide particle having a second active material with a large mass, as described above. In accordance with the present invention, the  $\text{MeSO}_4$  solution and/or any second metal solution (if used) are formulated to

WO 02/07238

PCT/US01/21443

provide a composition different than the composition of the active seed. The residence time of the seed in the precipitation reaction is preferably 30 minutes or greater and may be controlled by a variety of methods, such as batch processing or continuous feed and decantation.

5 As may become apparent from the above disclosure it may also be advantageous to provide particles having multiple layers of active materials, such as three or more layers. Multiple layers may be formed with a first precipitation reaction to form a first layer of active material and each additional layer of active material may be added by a succeeding precipitation reaction.

10 An embedded metallic conductive material may be formed in the particle in a manner similar to that described above and by combining an active seed having a conductive metallic material embedded therein with a metal ion solution, a caustic solution, and an ammonium hydroxide material. The seed may be formed first by a first precipitation reaction, as described above, and by and by additionally adding a conductive metallic  
15 material with a metal ion solution, caustic, and ammonium hydroxide. The seed is then subjected to at least one additional precipitation reaction, as described above, to form a multi-compositional active positive electrode particle with enhanced conductivity.

While the invention has been illustrated in detail in the drawings and the foregoing description, the same is to be considered as illustrative and not restrictive in character, it is  
20 understood that only the preferred embodiments have been shown and described fully and that all changes and modifications that come within the spirit of the invention are desired to be protected.

What is claimed is:

WO 02/07238

PCT/US01/21443

## CLAIMS

1. A positive electrode particle comprising:  
a first active positive electrode material, and  
5 a second active positive electrode material disposed about the first material, the  
second active positive electrode material is at least 10% of the particle mass.
2. The positive electrode particle of claim 1 wherein the second active positive  
electrode material is 20% to 55% of the particle mass.
- 10 3. The positive electrode particle of claim 1 wherein the second material has a  
plurality of channels extending from an outer most portion to an inner most portion of the  
second material for providing ion transport between an electrolyte and the first active  
material.
- 15 4. The positive electrode particle of claim 3 wherein the channels have an average  
pore size of 35 angstroms or greater.
5. The positive electrode particle of claim 1 wherein the first material and second  
20 material have a compositional difference of 1 to 25 atomic %.
6. The positive electrode particle of claim 1 wherein the first material or the second  
material is a composite having an embedded metallic conductive material.
- 25 7. The positive electrode particle of claim 1 wherein the first material and second  
material have a compositional difference of 1 to 18 atomic %.
8. The positive electrode particle of claim 1 wherein the second active material  
comprises Co at a concentration of 9 atomic % or less.

WO 02/07238

PCT/US01/21443

9. The positive electrode particle of claim 1 wherein the second active material is a nickel hydroxide particle comprising Co, Zn, Ca, and Mg.

5 10. The positive electrode particle of claim 1 wherein the first active material is a nickel hydroxide particle comprising Co, Zn, Ca, and Mg.

11. The positive electrode particle of claim 1 wherein the first active material has a base composition selected from the group consisting of  $(\text{NiCo})(\text{OH})_2$ ,  $(\text{NiCoZn})(\text{OH})_2$ ,  
10  $(\text{NiCoZnMgCa})(\text{OH})_2$ ,  $(\text{NiCoZnMnMgCa})(\text{OH})_2$ , and  $(\text{NiCoZnMgCaCuMn})(\text{OH})_2$ .

12. The positive electrode particle of claim 1 wherein the second active material has a base composition selected from the group consisting of  
 $(\text{NiCo})(\text{OH})_2$ ,  $(\text{NiCoZn})(\text{OH})_2$ ,  $(\text{NiCoZnMgCa})(\text{OH})_2$ ,  $(\text{NiCoZnMnMgCa})(\text{OH})_2$ , and  
15  $(\text{NiCoZnMgCaCuMn})(\text{OH})_2$ .

13. The positive electrode particle of claim 1 wherein the second material has a cycle life greater than the first material.

20 14. A nickel hydroxide particle comprising:  
a first active nickel hydroxide material;  
a second active nickel hydroxide material disposed about the first material, wherein the second active nickel hydroxide material has a mass equal to at least 10% of the mass of the particle.

25 15. The particle of claim 14, wherein the first material and the second material have a compositional difference characterized by:

the first material having a metal composition characterized by  $\text{Ni}_a(\text{B}_1\text{C}_1\text{D}_1\text{E}_1 \dots \text{M}_m)$ ,  
where a is 85 to 98 atomic %, b through m are each 0 to 15 atomic %,  $a + b + c + d +$

WO 02/07238

PCT/US01/21443

$e + \dots + m = 100$  atomic %;

the second material having a metal composition characterized by  $Ni_x(B_aC_bD_dE_e \dots M_m)$ , where  $a$  is 85 to 98 atomic %,  $b$  through  $m$  are each 0 to 15 atomic %,  $a + b + c + d + e + \dots + m = 100$  atomic %;

5 wherein  $B, C, D, E, \dots M$  are modifiers selected from the group consisting of Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, In, La, rare earth metals, Mg, Mn, Ru, Sb, Sn, Ti, Zn, Ba, Si and Sr; and

wherein  $1 \text{ atomic \%} \leq |a-a'| + |b-b'| + |c-c'| + |d-d'| + |e-e'| + \dots + |m-m'| \leq 25 \text{ atomic \%}$ .

10

16. The particle of claim 14 wherein the second material is an outer material having a cycle life greater than the first material.

17. The particle of claim 14 wherein at least one of said active materials is a  
15 composite having an embedded conductive material.

18. The particle of claim 14 wherein the second material has a plurality of channels extending from an outer most portion to an inner most portion of the second material for providing ion transport between an electrolyte and the first material.

20

19. The particle of claim 15 wherein  $B, C, D$ , and  $E$  are Co, Zn, Mg, and Ca, respectively; and

$3 \leq b \leq 9; 3 \leq b' \leq 9;$

$c \leq 7; c' \leq 7;$

25

$d \leq 2; d' \leq 2;$

$e \leq 2; e' \leq 2;$

wherein  $a+b+c+d+e=100$  atomic % and .

20. The particle of claim 15 wherein  $1 \text{ atomic \%} \leq |a-a'| + |b-b'| + |c-c'| + |d-d'| + |e-$

WO 02/07238

PCT/US01/21443

 $e^j + \dots + |n-m| \leq 16$  atomic %.

21. A powder for a positive battery electrode comprising a plurality of particles as in claim 1.

5

22. The powder of claim 21 wherein the plurality of particles are nickel hydroxide particles.

Fig.1

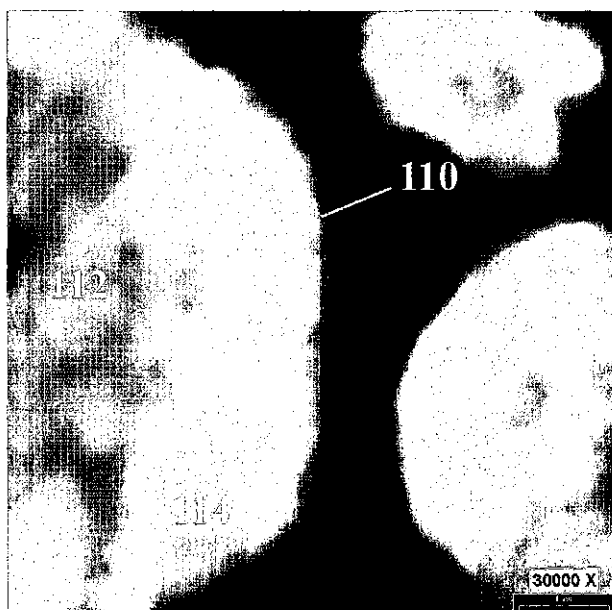
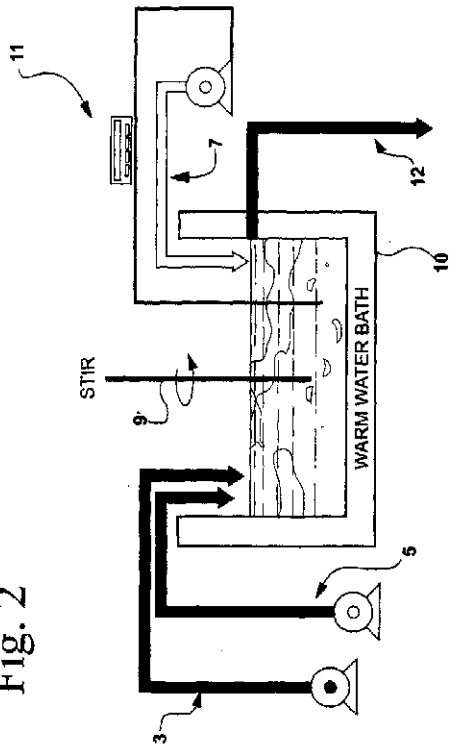


Fig. 2



【手続補正書】

【提出日】平成14年6月10日(2002.6.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極粒子であってその構成が：

第一活性正極材料；及び

第一材料を取り巻いて配置された第二活性正極材料を包含し、

該第二活性正極材料は、少なくとも粒子質量の20%であることを特徴とする正極粒子。

【請求項2】

第二活性正極材料が粒子質量の20%から55%であることを特徴とする請求項1の正極粒子。

【請求項3】

第二材料が、電解液と第一活性材料間のイオン輸送をさせるために、第二材料の最外部から最内部に延びる、複数のチャンネルを有することを特徴とする、請求項1の正極粒子。

【請求項4】

チャンネルが、35オングストローム又はそれより大きな平均管径を有することを特徴とする、請求項3の正極粒子。

【請求項5】

第一材料及び第二材料が、1から25原子%の組成の差を有することを特徴とする、請求項1の正極粒子。

【請求項6】

第一材料又は第二材料が、金属電導材料を埋め込んだ複合材料であることを特徴とする、請求項1の正極粒子。

【請求項7】

第一材料及び第二材料が、1から18原子%の組成の差を有することを特徴とする、請求項1の正極粒子。

【請求項8】

第二活性材料が、9原子%又はそれより低い濃度のCoを含有することを特徴とする、請求項1の正極粒子。

【請求項9】

第二活性材料が、Co、Zn、Ca、及びMgを含有する水酸化ニッケル材料であることを特徴とする、請求項1の正極粒子。

【請求項10】

第一活性材料が、Co、Zn、Ca、及びMgを含有する水酸化ニッケル材料であることを特徴とする、請求項1の正極粒子。

【請求項11】

第一活性材料が、 $(NiCo)(OH)_2$ 、 $(NiCoZn)(OH)_2$ 、 $(NiCoZnMgCa)(OH)_2$ 、 $(NiCoZnMnMgCa)(OH)_2$ 、及び $(NiCoZnMgCaCuMn)(OH)_2$  から成る群から選ばれた基本組成を有することを特徴とする、請求項1の正極粒子。

【請求項12】

第二活性材料が、 $(NiCo)(OH)_2$ 、 $(NiCoZn)(OH)_2$ 、 $(NiCoZnMgCa)(OH)_2$ 、 $(NiCoZnMnMgCa)(OH)_2$ 、及び $(NiCoZnMgCaCuMn)(OH)_2$  から成る群から選ばれた基本組成を有することを特徴とする、請求項1の正極粒子。

## 【請求項 13】

第二材料が、第一材料より長サイクル・ライフを有することを特徴とする、請求項 1 の正極粒子。

## 【請求項 14】

水酸化ニッケル粒子であってその構成が：

第一活性水酸化ニッケル材料；及び

第一材料を取り巻いて配置された第二活性水酸化ニッケル材料を包含し、該第二活性水酸化ニッケル材料は、粒子の質量の少なくとも 10% に等しい質量を有することを特徴し、並びに

第一活性水酸化ニッケル材料及び該第二活性水酸化ニッケル材料が以下によって記述される組成の差を有し：

第一材料は、 $Ni_a (B_b C_c D_d E_e \dots M_m)$  で記述される金属組成を有し、ここで  $a$  は 85 から 98 原子% であり、 $b$  から  $m$  はそれぞれ 0 から 15 原子% であり、 $a + b + c + d + e + \dots + m = 100$  原子% であり；

第二材料は、 $Ni_{a'} (B_{b'} C_{c'} D_{d'} E_{e'} \dots M_{m'})$  で記述される金属組成を有し、ここで  $a'$  は 85 から 98 原子% であり、 $b'$  から  $m'$  はそれぞれ 0 から 15 原子% であり、 $a' + b' + c' + d' + e' + \dots + m' = 100$  原子% であり；

$B, C, D, E, \dots, M$  は、 $Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, In, La$ 、希土類金属、 $Mg, Mn, Ru, Sb, Sn, Ti, Zn, Ba, Si$  及び  $Sr$  から成る群から選ばれた変性剤であり；ここで

$1 \text{ 原子}\% < |a - a'| + |b - b'| + |c - c'| + |d - d'| + |e - e'| + \dots + |m - m'| < 25 \text{ 原子}\%$  である水酸化ニッケル粒子。

## 【請求項 15】

第二材料が、第一材料より長サイクル・ライフを有する外側の材料であることを特徴とする、請求項 14 の粒子。

## 【請求項 16】

前記活性材料の少なくとも一つが、電導材料を埋め込んだ複合材料であることを特徴とする、請求項 14 の粒子。

## 【請求項 17】

第二材料が、電解液と第一材料間のイオン輸送をさせるために、第二材料の最外部から最内部に延びる、複数のチャンネルを有することを特徴とする、請求項 14 の粒子。

## 【請求項 18】

$B, C, D$ 、及び  $E$  が、それぞれ  $Co, Zn, Mg$ 、及び  $Ca$  であり、且以下の関係を有することを特徴とする請求項 14 の粒子：

$3 \leq b \leq 9 ; 3 \leq b' \leq 9 ;$

$c \leq 7 ; c' \leq 7 ;$

$d \leq 2 ; d' \leq 2 ;$

$e \leq 2 ; e' \leq 2、$

ここで、 $a + b + c + d + e = 100$  原子%。

## 【請求項 19】

$1 \text{ 原子}\% \leq |a - a'| + |b - b'| + |c - c'| + |d - d'| + |e - e'| + \dots + |m - m'| \leq 16 \text{ 原子}\%$  であることを特徴とする、請求項 14 の粒子。

## 【請求項 20】

第二活性水酸化ニッケル材料が、粒子質量の少なくとも 20% に等しい質量を有することを特徴とする、請求項 15 の正極粒子。

## 【請求項 21】

第二活性正極材料が粒子質量の 20% から 55% であることを特徴とする、請求項 14 の正極粒子。

## 【請求項 22】

ニッケル金属水素化物電池のペースト状正極で使用するための、水酸化ニッケル粒子であ

ってその構成が：

第一活性正極材料；及び

第一材料を取り巻いて配置された第二活性正極材料、を包含し

該第二活性正極材料は、少なくとも粒子質量の20%に等しい質量を有することを特徴とする水酸化ニッケル粒子。

【請求項23】

第二活性正極材料が粒子質量の20%から55%であることを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項24】

第二活性水酸化ニッケル材料が、電解液と第一活性水酸化ニッケル材料間のイオン輸送をさせるために、第二活性水酸化ニッケル材料の最外部から最内部に延びる、複数のチャンネルを有することを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項25】

チャンネルが、35オングストローム又はそれより大きな平均孔径を有することを特徴とする、請求項24の粒子。

【請求項26】

第一活性水酸化ニッケル材料及び第二活性水酸化ニッケル材料が、1から25原子%の組成の差を有することを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項27】

第一活性水酸化ニッケル材料又は第二活性水酸化ニッケル材料が、金属電導材料を埋め込んだ複合材料であることを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項28】

第一活性水酸化ニッケル材料及び第二活性水酸化ニッケル材料が、1から16原子%の組成の差を有することを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項29】

第二活性水酸化ニッケル材料が、9原子%又はそれより低い濃度のCoを含有することを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項30】

第二活性水酸化ニッケル材料が、Co、Zn、Ca、及びMgを含有する水酸化ニッケル材料であることを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項31】

第一活性水酸化ニッケル材料が、Co、Zn、Ca、及びMgを含有する水酸化ニッケル材料であることを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項32】

第一活性水酸化ニッケル材料が、 $(\text{NiCo})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NiCoZn})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NiCoZnMgCa})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NiCoZnMnMgCa})(\text{OH})_2$ 、及び $(\text{NiCoZnMgCaCuMn})(\text{OH})_2$  から成る群から選ばれた基本組成を有することを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項33】

第二活性水酸化ニッケル材料が、 $(\text{NiCo})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NiCoZn})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NiCoZnMgCa})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NiCoZnMnMgCa})(\text{OH})_2$ 、及び $(\text{NiCoZnMgCaCuMn})(\text{OH})_2$  から成る群から選ばれた基本組成を有することを特徴とする、請求項22の粒子。

【請求項34】

第二活性水酸化ニッケル材料が、第一活性水酸化ニッケル材料より長サイクル・ライフを有する外側の材料であることを特徴とする、請求項32の粒子。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | International application No.<br>PCT/US01/21443                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(7) : H01M 4/32, 4/42<br>US CL : 429/223, 229, 231.6, 218.1<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>U.S. : 429/223, 229, 231.6, 218.1<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>Please See Continuation Sheet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No.                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | US 6,040,007A (TUNICHI et al) 21 March 2000 (21.03.2000), column 5, lines 22-29 and the abstract                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1, 5, 7, 13, 21-22                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | US 6,136,473 A (FURUKAWA et al) 24 October 2000 (24.10.2000), column 25, lines 36-62, column 26, lines 17-38 and the abstract                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1, 13, 21-22                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | JP 11-307992 (SAKAI KAGAKU KOGYO KK) 11 May 1999 (11.05.1999), abstract                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1, 7-8, 13-14, 16, 21-22                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | JP 7-114919 (SHIWA et al) 05 February 1995 (05.02.1995), abstract and Figure 2.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1, 13, 21-22                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;">           * Symbol categories of cited documents:<br/>           "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.<br/>           "B" earlier application or patent published on or after the international filing date.<br/>           "C" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which, if cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified).<br/>           "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means.<br/>           "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date(s).         </td> <td style="vertical-align: top;">           "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.<br/>           "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.<br/>           "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such as combining being obvious to a person skilled in the art.<br/>           "Z" document member of the same patent family.         </td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                   | * Symbol categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.<br>"B" earlier application or patent published on or after the international filing date.<br>"C" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which, if cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified).<br>"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means.<br>"E" document published prior to the international filing date but later than the priority date(s). | "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such as combining being obvious to a person skilled in the art.<br>"Z" document member of the same patent family. |
| * Symbol categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.<br>"B" earlier application or patent published on or after the international filing date.<br>"C" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which, if cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified).<br>"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means.<br>"E" document published prior to the international filing date but later than the priority date(s).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such as combining being obvious to a person skilled in the art.<br>"Z" document member of the same patent family. |                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Date of the actual completion of the international search<br>21 September 2001 (21.09.2001)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Date of mailing of the international search report<br>05 NOV 2001                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Commissioner of Patents and Trademarks<br>Box PCT<br>Washington, D.C. 20534<br>Facsimile No. (703)305-3230                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Address of the ISA/US<br>B. H. H. H.<br>B. H. H. H.<br>Telephone No. 703-308-4661 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US01/21443

## Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:

## EAST

search terms: positive electrode, cathode, active material, coating surface, nickel hydroxide

---

フロントページの続き

(72)発明者 フェトチェンコ、 マイケル エイ.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48307 ロチェスター ポンドサイド コート 1513

(72)発明者 オヴシンスキー、 スタンフォード アール.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48304 ブルームフィールド ヒルズ スカーレル ロード  
2700

(72)発明者 コリガン、 デニス エイ.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48084 トロイ バークオフ 3793

(72)発明者 サマーズ、 ベス

アメリカ合衆国 ミシガン州 48346 クラークストン デビー ジョー 9392

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 AA10 AA12 BA13 BA14 CA03 CA04 HA01 HA02

HA04