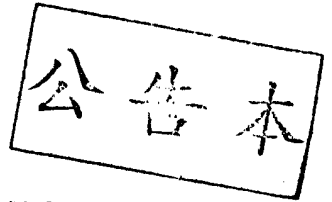


302561

申請日期	85. 8. 6
案 號	8510955
類 別	1H/M 4/52 Int. Cl.

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

302561

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鎳電極用活性材料以及具有此種活性材料的鎳電極
	英 文	ACTIVE MATERIAL FOR NICKEL ELECTRODE AND NICKEL ELECTRODE HAVING THE SAME
二、發明 人	姓 名	1. 朱 圭 楠 2. 崔 鍾 書 3. 崔 龜 錫 4. 金 根 培 5. 李 相 沅
	國 籍	韓 國
三、申請人	住、居所	1. 韓國漢城市瑞草區瑞草4洞1312番地 三益Apt. 5棟 301號 2. 韓國京畿道安養市萬安區安養2洞 32-1番地 三星Apt., 101棟 1404號 3. 韓國漢城市瑞草區盤浦洞725番地 4. 韓國漢城市冠岳區新林2洞103-320番地 5. 韓國京畿道軍浦市金井洞850番地 無窮花Apt., 126棟 1301號
	姓 名 (名稱)	韓・三星電管股份有限公司 (三星電管株式會社)
三、申請人	國 籍	韓 國
	住、居所 (事務所)	韓國京畿道水原市八達區莘洞575番地
三、申請人	代 表 人 姓 名	孫 郁

裝

訂

線

302561

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

韓

國(地區) 申請專利，申請日期：1995.11.7 案號：95-41851，☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

<發明之背景>

本發明是有關一種鎳電極用之活性材料，以及具有此種活性材料的鎳電極；特別是有關一種鎳電極用之活性材料，其可增進鎳電極的功能，以及藉著使用此活性材料而具有高能量、較長壽命、高實用性、高充、放電速度之鎳電極。

鹼性二次電池(alkaline secondary cell)包括有一多孔鎳質電流集合極，其具有多數的孔洞以及填入於其孔洞的活性材料，而其通常係以一燒結法製造。

在此方法中，多孔鎳質電流集合極係藉由將一鍍鎳鋼條以一黏結劑(slurry)被覆，此黏結劑包括鎳粉而作為一主成份，然後，對此被覆著黏結劑之鋼條乾燥並燒結，然後，一包含氫氧化鎳的活性材料則以化學或電化學方法被沉澱於鎳質電流集合極的孔中，所得的鎳質電流集合極復於鹼性溶液之中處理，以產生一鎳電極。依照此方法，活性材料與電流集合極係很堅強的彼此呈電化學在很大的面積密接並結合，如此，即得到具有活性材料的高實用性。優異的高效率充、放電特性，以及一壽命極長的鎳電極即可製得。

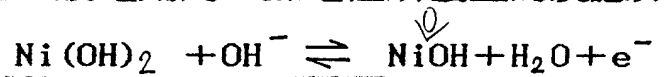
然而，燒結方法，具有製造程序複雜、成本高的問題，因為活性材料的複合浸漬程序必需反複許多次。甚者，電流集合極的孔隙率最高為80%，因此，依照燒結方法所產生的能量密度係相當低。

為了克服上述的問題，有許多人作了相當多的努力，

五、發明說明()

其中，有一種膠糊法(paste method)被發展出來且使用者已大為增加。在此方法中，一正極活性材料，其係一導電性材料與一點合性材料的糊狀混合物，乃被噴灑或被覆在例如鎳泡綿(nickel foam)或鎳片(nickel pelt)，然後乾燥之，以產生一電極。如上所述，在此方法中，由於多孔性鎳質電流集合電極係直接以糊狀活性材料充滿，介於活性材料與電流集合極之間的接觸面積即小於已燒結的鎳電極中的活性材料與電流集合電極之間的接觸面積。而且，一高密度氫氧化鎳係使用作為一活性材料，其會阻礙氫離子的擴散進入活性材料結晶內。如此，活性材料的實用性很低。然而，依照此種膠糊法，製造程序較為簡單且可製得高密度的電極。

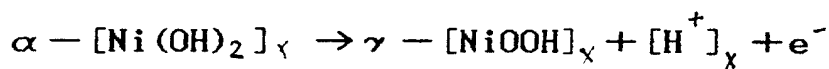
在充、放電期間，鎳電極所發生的反應如下：



此反應是由於伴隨著電子轉換之氫離子在活性材料中的轉換所引起。在充電過程中，電解液的 OH^- 被轉換了。在放電過程中， H_2O 的 H^+ 則從活性材料的表面擴散進入結晶中，將 Ni^{+3} 降低為 Ni^{+2} 。

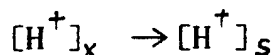
在鎳電極中，充電速度係決定於 H^+ 擴散的速度，充電的程序則如下所述。

(1) H^+ 的產生(藉著在電流集合極與活性材料的介面間的電子轉換)：

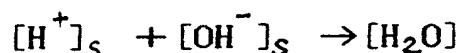


五、發明說明 ()

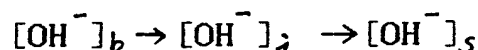
- (2)
- H^+
- 轉換 (由於區域的密度變化)



- (3)
- H_2O
- 的產生 (由於
- H^+
- 與電解液中的
- OH^-
- 反應)



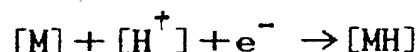
- (4) 電解液中
- OH^-
- 的轉換



- (5) 藉著水解而產生
- $[H^+]$
- 與
- $[OH^-]$
- (離子平衡)



- (6) 吸收
- H^+
- 到陰極中



在充電過程中鎳電極的過電壓會由於結晶中的質子擴散速度與晶格畸變(lattice distortion)而受到影響。該晶格畸變在其他正離子加至活性材料時會發生。

而在充、放電過程中，氫氧化鎳的晶體結構產生了很大的改變，通常，氫氧化鎳的構造會隨著製造方法的不同而改變。例如，以化學方法在水溶液中產生的氫氧化鎳為 $\beta-Ni(OH)_2$ ，其為六邊形體構造。

以電化學方法產製的氫氧化鎳則為 $\alpha-Ni(OH)_2$ ，亦為與 $\beta-Ni(OH)_2$ 相同的六邊形體構造，除了C-軸較長以外。

藉著充電而從 $\beta-Ni(OH)$ 所形成 $\beta-Ni(OH)_2$ 與 $\beta-NiOOH$ 中，C-軸的長度為 $4.6-4.8 \text{ \AA}$ ，此乃因為其他的離子與 H_2O 並不插入於主要構造層之間所致。因此，在 $\beta-Ni(OH)_2$ 與 $\beta-NiOOH$ 之間的充電反應，由於氫離子只被吸收到隔層或從隔層分離出來，在構造上與體積上即均無改變。

五、發明說明 ()

另一方面， $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 與 $\gamma\text{-NiOOH}$ 中， H_2O 與正離子可存在於對應晶體的隔層內，C-軸的長度即為 $7\text{-}8\text{\AA}$ ， $\gamma\text{-NiOOH}$ 係藉著將 H_2O 或正離子在過充電的程序中塞入隔層中，且於放電程序中被轉換成為具有相似於 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的構造者， $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 則藉著一化學反應轉變成為高密度 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ，並且有著體積上很大的變化。如此，因為 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 與 $\beta\text{-NiOOH}$ 之間被發現有構造上的不同，且兩者在電解液中很穩定，故介於 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 與 $\beta\text{-NiOOH}$ 之間的電化學反應通常乃在二級電池 (secondary cell) 中，然而，因為氫氧化鎳係一絕緣材料，在放電過程中，氫氧化鎳係在氧化數為 $2.2\text{--}3.0$ 的程度下被放電，而非完全放電至 -2.0 的氧化數。甚者，氫氧化鎳係，當過充電時，即被過充電至一氧化數為 3.0 或更多，例如，約 3.7 ；而因此，高度被氧化型態的 $\gamma\text{-NiOOH}$ 即產生。低密度的 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的形成，造成了電極的膨脹，於是，使活性材料從電流集合極掉落。

在解決此問題所作的努力中，在一固態溶液中含有鎂與鋅的氫氧化鎳來作為活性材料者已被揭示出來，在此方法中，由於通過氫氧化鎳的晶格構造的轉變，使得質子傳送空間可以堅實，活性材料的導電性亦可增進，電子的傳送即變得活潑且防止了 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的產生。

然而，依照此方法，必需加入氫氧化鈉的 $10\text{--}20$ 重量百分比的 Zn 或 Mg ，氫氧化鈉作為活性材料的主要成分的量即會大為降低。如此，電池的容量即會相當地降低。又者，在重複的充、放電過程中，幾乎不可能完全抑制 $\gamma\text{-NiOOH}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

的產生。

據報導，在使用電極反應為 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-NiOOH}$ 的電池中，其電池容量 (cell capacity) 較使用電極反應為 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-NiOOH}$ 的電池大30%。

本發明即旨在提供一種藉由加入一金屬而穩定化 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 而使用一電極反應為 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-NiOOH}$ 的電池，為了製造一具有高容量的鎳電極，而無需抑制 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的產生。

<發明的總論>

本發明的目的乃在提供一種具有增進實用性的活性材料的鎳電極用活性材料。

本發明的另一個目的在提供一種具有高容量、增長的壽命、高充電與放電速度的鎳電極。

上述本發明第一個目的係藉由一個電極用之活性材料來達成，此種電極用活性材料包括一雙倍羥基碳酸鹽，其在固態溶液中含有1—40 at%的ⅢB群元素（以鎳的重量作為基礎）。以及1—20 wt%（以雙倍羥基碳酸鹽為基礎）的導電增進元素，其係為至少一種從包含Co與鈷化合物的群中選出者。

上述的雙倍羥基碳酸鹽之構造式為 $\text{Ni}_{1-2x} \text{M}_{2x} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 $0.05 \leq x \leq 0.2$ ， $0.05 \leq n \leq 4$ ，而M為一種從包含Al、Ga、In與Tl的群中選出的元素。

本發明的第二個目的係藉著一鎳電極來達成，其包括一多孔性鎳質電流集合極以及填充於孔中的活性材料，此

五、發明說明()

活性材料包含一在固態溶液中含有1-40 at%的ⅢB群元素的雙倍羥基碳酸鹽，以鎳的重量為基礎；以及1-20 wt%（以雙倍羥基碳酸鹽為基礎）的導電增進元素，其係為至少一種從包含Co與鈷化合物的群中選出者。

<圖式之簡單說明>

本發明的上述目的以及其他功效與特徵將在參照下列依附圖所作之說明後更為了解，附圖者：

第1圖為依照本發明與一先前技藝之實例所製造之電池的放電特性圖。

第2圖解釋依照本發明之一實施例所製得的雙倍羥基碳酸鹽的x-線繞射分析的結果。

第3圖解釋依照本發明之另一實施例所製得的雙倍羥基碳酸鹽的IR繞射分析的結果。

第4圖解釋依照本發明之又一實施例所製得的雙倍羥基碳酸鹽的DSC繞射分析的結果。

第5圖解釋依照本發明之再一實施例所製得的雙倍羥基碳酸鹽的TG分析的結果。

第6圖解釋依照本發明之更一實施例所製得的雙倍羥基碳酸鹽的EDAX繞射分析的結果。

<較佳具體實例的詳細描述>

在本發明中，於充電與放電期間，發生了 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-NiOOH}$ 之電極反應，而引起了鎳的氧化數很大的改變。

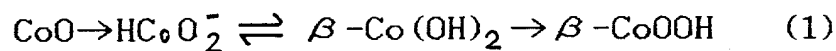
（亦即，每一個鎳原子所交換的電子數）。藉此，改進了電池每單位重量的容量。依照本發明的雙倍羥基碳酸鹽具

五、發明說明()

有 $\text{Ni}_{1-2x}\text{M}_{2x}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的構造式，其中 $0.05 \leq x \leq 0.2$ ， $0.05 \leq n \leq 4$ ，且金屬M係一從ⅢB群元素中選出的元素。此處，金屬的含量（以鎳的重量為基礎）係1—40 at %。在雙倍羥基碳酸鹽中， $[\text{Ni}_{1-2x}\text{M}_{2x}(\text{OH})_2]^{x+}$ 陽離子形成一主要構造層，碳酸鹽陰離子與 H_2O 分子則交錯地置入於主要構造層之間，如此形成一含有 $[\text{Ni}_{1-2x}\text{M}_{2x}(\text{OH})_2]^{x+}$ 陽離子與 $[\text{CO}_3^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ 陰離子的連續層(succession of layers)。

由於使用在本發明中的活性材料之平均粒子大小係小於 $10 \mu\text{m}$ ，而電流集合極的孔洞大小為 $300-500 \mu\text{m}$ ，一單獨的活性材料係充滿於填充著活性材料的板體。如此的活性材料為一絕緣材料。如此，如果活性材料係隔絕的，在活性材料之間的電子傳送即很困難。其降低了活性材料之間的電化學反應。因此，為了於隔離了的活性材料之間形成一電子的有效路徑，鈷或鈷的化合物乃被加至活性材料，結果增進了活性材料的導電性。

使用於本發明的鈷化合物係從包含 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ ， $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 與 CoO 的群中選出的， CoO 的導電機能茲參考下列方程式(1)而敘述之



如果 CoO 溶解於強鹼溶液中，其會轉變成為藍色複合離子 (HCoO_2^-) 其係沉澱至 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 之活性材料表面。在充電期間， $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 係不可逆的轉變成為有良好導電性的 $\beta\text{-CoOOH}$ ，其於電流集合極內側形成一導電性網路而如

五、發明說明 ()

同作為活性材料之間的鍵。

活性材料的實用性依 $\text{CoO} > \alpha\text{-Co(OH)}_2 > \beta\text{-Co(OH)}_2$ 而增加，其並藉著大氣中的氧或在一強鹼溶液中的溶解度而與對 $\beta\text{-CoOOH}$ 的氧化能力相對應。

為了有效地以使用導電增進劑而形成一導電網路，在此時，於電解溶液中固設電極的效果乃隨著時間與溫度而改變。在 CoO 使用為導電增進劑時，如果電極在 50°C 時留置超過一天或在 20°C 時留置超過五天， CoO 即幾乎分解且沉澱，如此，只有很少量的 CoO 殘留， CoO 的殘留愈少，則導電性網路也就愈有效的形成。

以下，詳述依照本發明的製造一鎳電極的方法。

一硝酸鎳與金屬硝酸鹽混合水溶液乃滴入一氫氧化鈉(NaOH)與碳酸鈉(Na_2CO_3) (在wt/wt的比， $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 為20/1—2/1)的混合溶液中所得的混合物pH值係調整至9-11之間，如此乃沉澱雙倍羥基碳酸鹽晶體，反應混合物的溫度則維持在 $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。通常，由於雙倍羥基碳酸鹽的物理性質係依賴沉澱溶液的pH值，因此，即必需對調整沉澱溶液的pH值予以注意。

如此形成的沉澱物然後被洗滌，直到過濾液的pH值係中性為止，隨後在一維持於 80°C 溫度的真空爐中乾燥24小時。已被乾燥的半成品復被粉碎，而得粉末，此粉末再與1-20重量% (以雙倍羥基碳酸鹽為基礎) 的鈷化合物混合，而形成一糊狀物，此糊狀物然後填充於多孔性鎳質電流集合極並予乾燥之，而得到一鎳電極。

五、發明說明 ()

鹼性二級電池則使用鎳電極依一般方法製造。

以下，以較佳具體的實例配合比較例來說明本發明的功能，但是，本發明的範圍並不限於以下之實施例，合予陳明。

(實例 1)

232.64g (0.8莫耳)的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，200ml的1M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液與水混合，以獲得1L的混合物溶液(A)；另外，35.71g的碳酸鈉與100.00g的氫氧化鈉溶解於水中，得到1L的混合物溶液(B)。

混合物溶液(A)加至混合物溶液(B)，以獲得一沉澱物。在此時，混合物溶液(A)的注入率係利用一反相沉澱法而固定地調整在每分鐘 $3.0 \pm 0.2\text{ml}$ 。反應混合物的溫度則維持在 $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，溶液的pH值則維持在9-12。

如此形成了的沉澱物乃被洗滌直到過濾液的pH值係中性為止，然後在一溫度為 80°C 的爐中乾燥，直到沉澱物的重量不再變化為止。

如此所得的雙倍羥基碳酸鹽被混合到12重量% (以雙倍羥基碳酸鹽為基礎) 的 CoO ，而形成一糊狀物，此糊狀物再被填充於多孔性鎳質電流集合極，再予乾燥之，而得到一鎳電極。

鹼性上級電池(#1)則使用此鎳電極來製造。

(實例 2)

依照實例 1 的方法製造鎳電極，除了係使用 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液而不使用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。

五、發明說明()

而一鹼性二級電池使用此種鎳電極來製造。

(比較例)

將氫氧化鎳與5重量%(以氫氧化鎳為基礎)的Zn混合,以形成一糊狀物。此糊狀物填充於多孔性鎳質電流集合極,然後乾燥,而產生一鎳電極,一鹼性二次電池(#2)則使用鎳電極製成。

依照實例1與比較例所產製之電池的放電特性乃如第1圖所示。

如第1圖所示可以看出,實例1的二次電池容量大比較例30%,而且,依照本發明的活性材料的導電性亦較習知技藝者為好。因此,使用依照本發的鎳電極所製成的二級電池比使用以前技術所製造的鎳電極具有較高的充、放電速度與壽命。

第2-6圖表示依照本發明的雙倍羥基碳酸鹽的x-線繞射、IR繞射、DSC、TG與EDAX分析的結果。

如上述,由於依照本發明的雙倍羥基碳酸鹽,其導電性係較一般的氫氧化鎳大10倍,具有活性材料的電極不只有較高的充、放電速度,也有較佳的可逆性,因此,防止了活性材料由於電極的膨脹而從電流集合極放射的情形,結果,電極的壽命,高級的放電特性與電極的容量均可增進。

依照本發明的鎳電極可使用於適合電動車與家用電器用品之鹼性二級電池的電極。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 鎳電極用活性材料以及具)
有此種活性材料的鎳電極

一種電極活性材料，包括一含有以鎳的重量為基礎，
1-40at%在固態溶液中的ⅢB群元素，以及以雙倍羥基碳
酸鹽為基礎，1-20%的導電增進元素，其係為至少從包含
Co與鈷化合物的群中選出的一個者。如此，即可製得具有
高容量、增加的壽命、高充／放電速度與增進的實用性的
活性材料鎳電極；使用此鎳電極複可得到鹼性二級電池。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

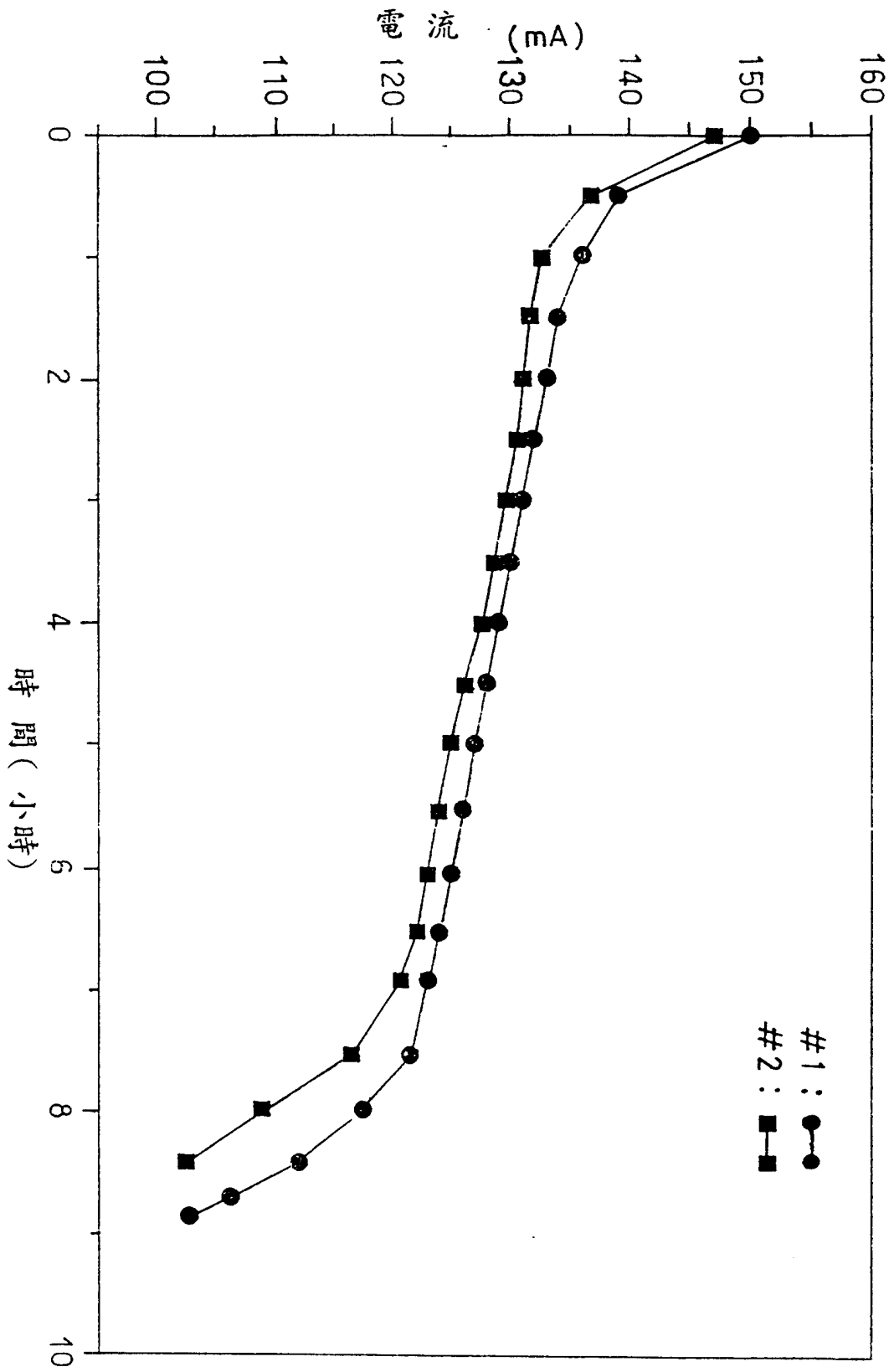
六、申請專利範圍

1. 一種電極活性材料，包括一含有以鎳的重量為基礎，1-40at%在固態溶液中的ⅢB群元素，以及以雙倍羥基碳酸鹽為基礎，1-20%的導電增進元素，其係為至少從包含Co與鈷化合物的群中選出的一個者。
2. 如申請專利範圍第1項之鎳電極活性材料，其中所述雙倍羥基碳酸鹽之構造式為 $\text{Ni}_{1-2x} \text{M}_{2x} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中， $0.05 \leq x \leq 0.2$ ， $0.05 \leq n \leq 4$ ，而M為從包含Al、Ga、In與Tl的群中選出的一種元素者。
3. 如申請專利範圍第1項之鎳電極活性材料，其中所述鈷化合物係從包含 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ ， $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 與CoO的群中所選出者。
4. 一種鎳電極，包括有一多孔性鎳電流集合極與一填充於孔隙中的活性材料，其中，所述活性材料，包括一含有以鎳的重量為基礎，1-40at%在固態溶液中的ⅢB群元素，以及以雙倍羥基碳酸鹽為基礎，1-20%的導電增進元素，其係為至少從包含Co與鈷化合物的群中選出的一個者。
5. 如申請專利範圍第4項之鎳電極，其中所述雙倍羥基碳酸鹽之構造式為 $\text{Ni}_{1-2x} \text{M}_{2x} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中， $0.05 \leq x \leq 0.2$ ， $0.05 \leq n \leq 4$ ，而M為從包含Al、Ga、In與Tl的群中選出的一種元素者。
6. 如申請專利範圍第4項之鎳電極，其中所述鈷化合物係從包含 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ ， $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 與CoO的群中所選出者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

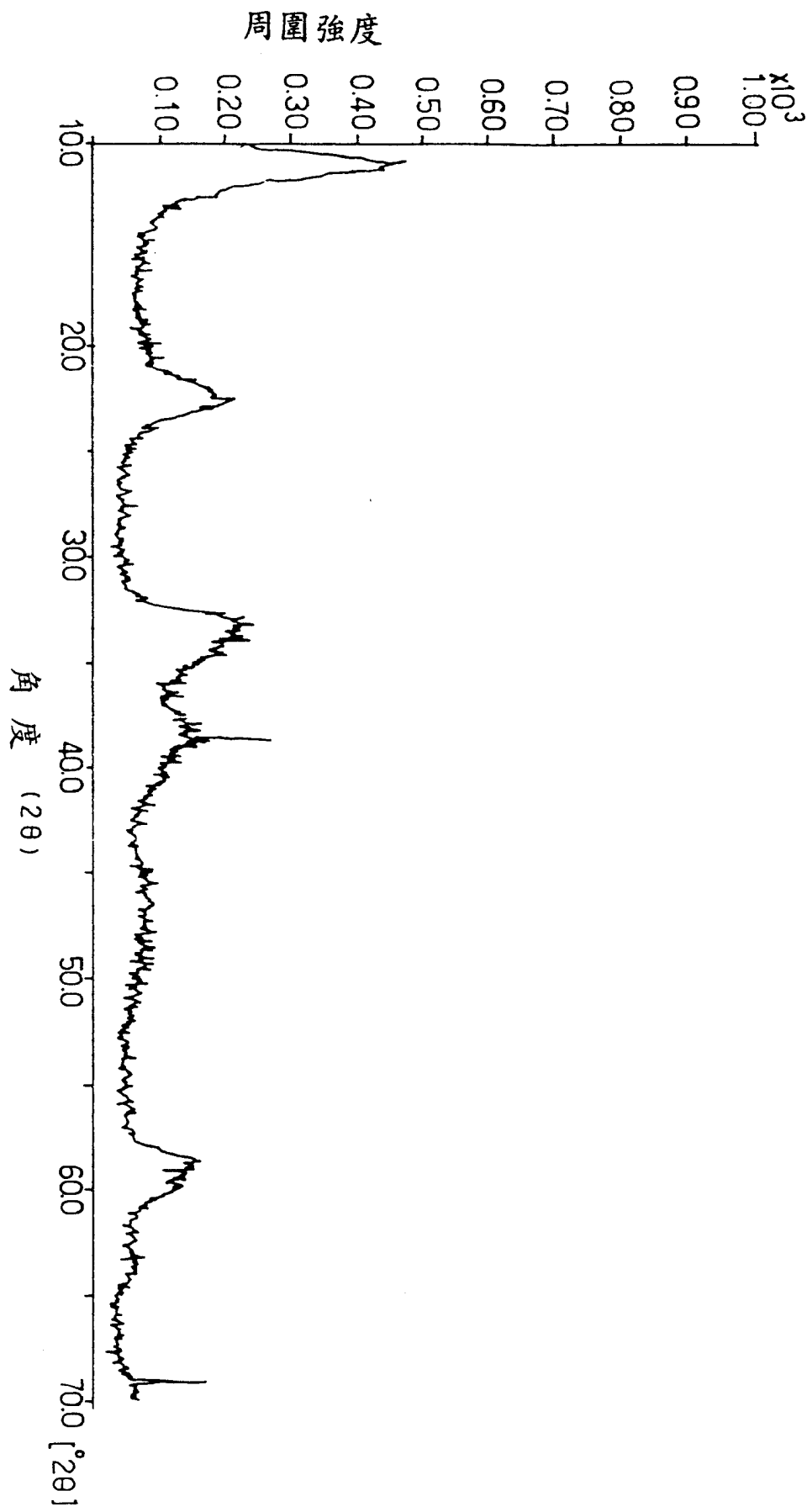
裝

訂

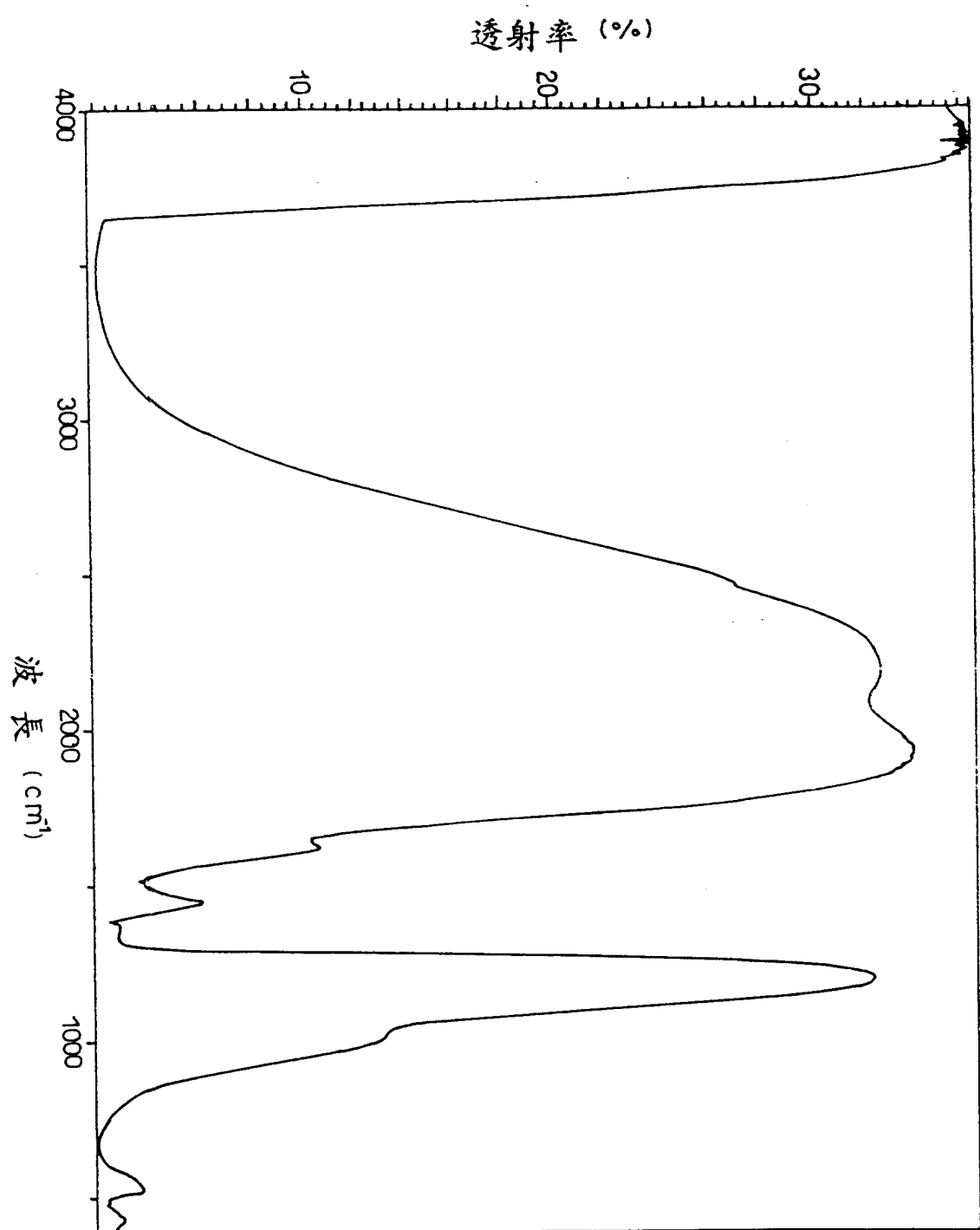


第 1 圖

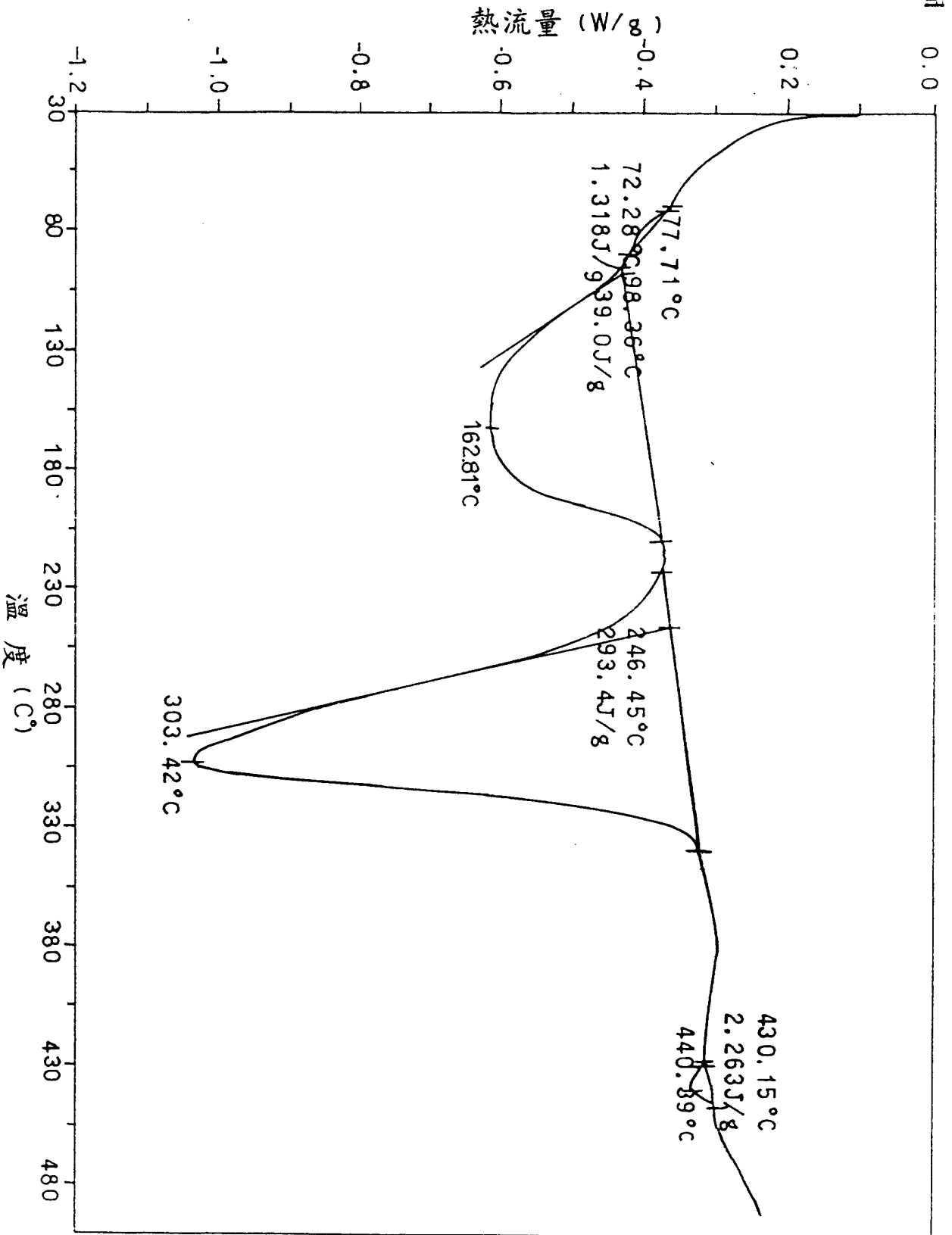
第 2 圖



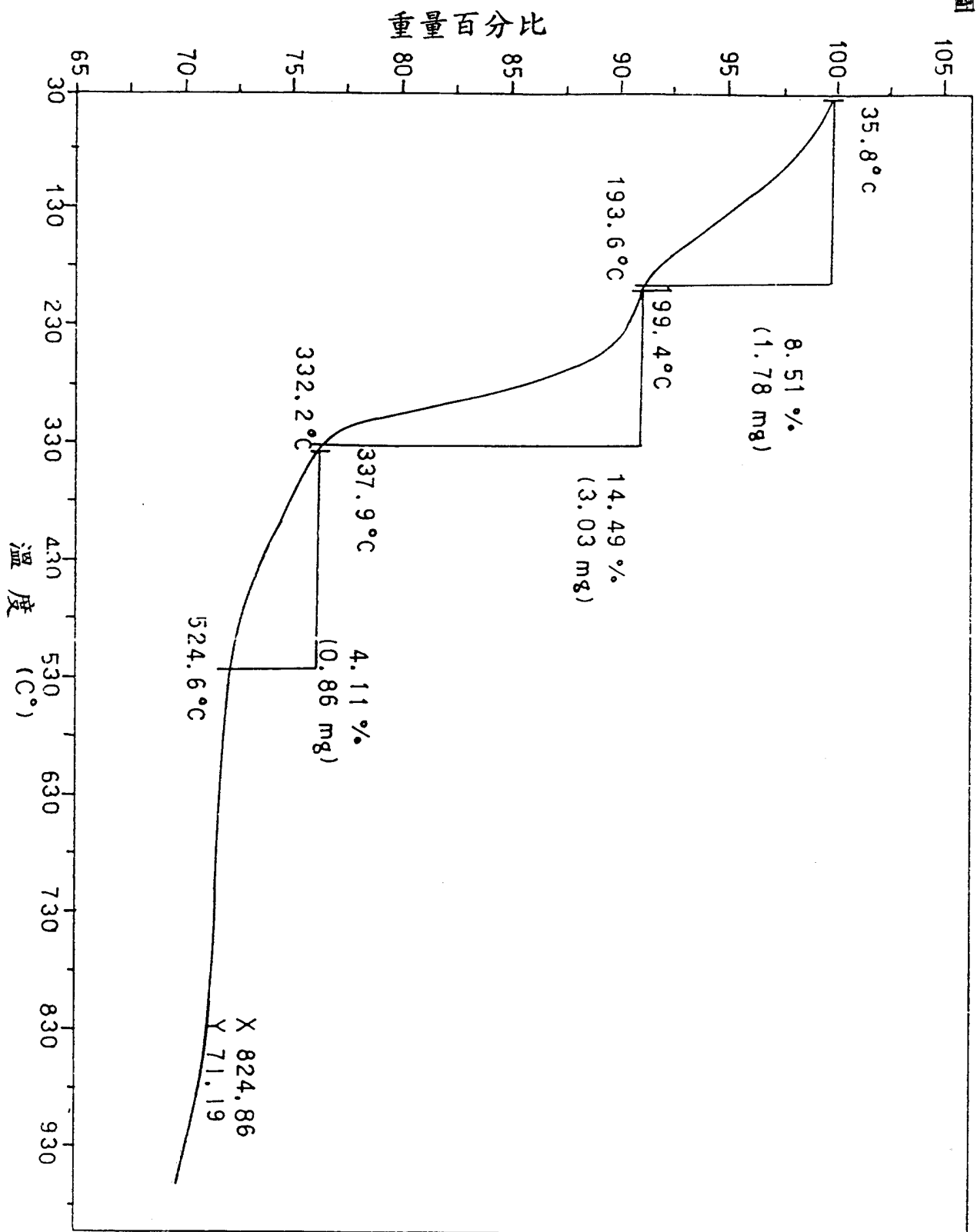
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



302561

第 6 圖

