

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 27 年 1 月 29 日 (2015.1.29)

【公表番号】特表 2011-511429 (P2011-511429A)

【公表日】平成 23 年 4 月 7 日 (2011.4.7)

【年通号数】公開・登録公報 2011-014

【出願番号】特願 2010-546004 (P2010-546004)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/26 (2006.01)

H 0 1 M 4/32 (2006.01)

H 0 1 M 4/52 (2010.01)

H 0 1 M 10/30 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/26 E

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/52 1 0 1

H 0 1 M 10/30 Z

【誤訳訂正書】

【提出日】平成 26 年 12 月 4 日 (2014.12.4)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 酸化亜鉛負極と、

(b) 酸化状態が 3.0 より大きくなるように酸化されたコバルトでコーティングされた水酸化ニッケルの粒子および添加コバルトおよび / または添加酸化コバルトを備えるペーストを備えるニッケル正極と、アルカリ電解質とを備える、ニッケル - 亜鉛セル。

【請求項 2】

前記ニッケル正極は、更にニッケル粒子、及びバインダー剤を備える、請求項 1 に記載のニッケル - 亜鉛セル。

【請求項 3】

高度に酸化されたコバルトの酸化状態が 3.25 である、請求項 1 または 2 に記載のニッケル - 亜鉛セル。

【請求項 4】

前記酸化亜鉛負極の中のコバルト濃度が 5 から 30 ppm である、請求項 1 に記載のニッケル - 亜鉛セル。

【請求項 5】

前記酸化亜鉛負極の中のコバルト濃度が 10 ppm 未満である、請求項 1 または 4 に記載のニッケル - 亜鉛セル。

【請求項 6】

前記酸化亜鉛負極の形成後のガス放出率が 1 ml / hr 未満である、請求項 1 に記載のニッケル - 亜鉛セル。

【請求項 7】

満充電されたセルの 60 の温度下で 28 日間保存された後の残存容量が満容量の 30 % 以上である、請求項 1 に記載のニッケル - 亜鉛セル。

**【請求項 8】**

バッテリー用のニッケル含有正極を製造する方法であって、

(a) アルカリ金属の水酸化物溶液、強酸化剤、及び酸化状態が 3.0 より大きくなるように酸化されたコバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を混合する工程と、

(b) 前記コバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を前記反応混合物から分離する工程と、

(c) 前記コバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子並びにコバルト金属および酸化コバルトの少なくとも一方を使用して活性化材料ペーストを準備する工程と、

(d) 前記ペーストをニッケル電極に加える工程と

を備える方法。

**【請求項 9】**

前記アルカリ金属の水酸化物溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化リチウムから成るグループから選ばれる、請求項 8に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記強酸化剤は、アルカリ金属の過硫酸塩である、請求項 8 または 9に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記強酸化剤は、過硫酸ナトリウムまたは過硫酸カリウムである、請求項 8 または 9に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記混合する工程は、20 から 100 の温度で実行される、請求項 8に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記混合する工程は、0.1 時間から 3 時間の期間実行される、請求項 8に記載の方法。

**【誤訳訂正 2】**

**【訂正対象書類名】**明細書

**【訂正対象項目名】**0008

**【訂正方法】**変更

**【訂正の内容】**

**【0008】**

その他の面に於いて、本発明は表面の大部分に亘ってコバルトで覆われた水酸化ニッケル粒子と高度に酸化されたコバルトを有する酸化ニッケル正極を加えたニッケル - 亜鉛セルに関する。高度に酸化されたコバルトは酸化状態が約 3 以上または約 3 から 3.25 である。或る実施例に於いて、90% 以上または 95% 以上の表面コバルトが酸化状態約 3 以上である。種々の実施例に於いて、表面及び埋め込まれたコバルトを含めて粒子内のすべてのコバルトの平均酸化状態が約 3 以上である。酸化亜鉛負極の中のコバルト濃度は約 30 ppm 以下または約 10 ppm である。酸化亜鉛負極の形成後のガス放出率は約 1 ml / hr 未満である。満充電されたセルの 60 の温度下で 28 日間保存された後の残存容量は満容量の約 30% 以上である。一般的にこれらのセルは高度に酸化されたコバルトを加えたセルに比して伝導度が高く、インピーダンスが低い。

本発明は、以下の態様でも実施可能である。

即ち、バッテリー用のニッケル含有正極を製造する方法であって、

(a) アルカリ金属の水酸化物溶液、強酸化剤、及び水酸化ニッケルまたはコバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を混合する工程と、

(b) 濡れた前記水酸化ニッケルまたはコバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を 反応生成物或は未反応酸化剤から分離する工程と、

(c) 分離された前記水酸化ニッケルまたは前記コバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を使用して活性化材料ペーストを準備する工程と、

(d) 前記ペーストをニッケル電極に加える工程と

を備える方法としての態様である。

前記分離する工程が、

- (a) 前記混合物を洗浄する工程と、
- (b) 前記混合物を乾燥する工程とを備えてもよい。

前記分離する工程が、

- (a) 前記混合物を濾過する工程と、
- (b) 濾過された前記混合物を洗浄する工程とを備えてもよい。

前記アルカリ金属の水酸化物溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化リチウム溶液から成るグループから選ばれてもよい。

前記強酸化剤は、アルカリ金属の過硫酸塩でもよい。

前記強酸化剤は、過硫酸ナトリウムまたは過硫酸カリウムでもよい。

前記強酸化剤は、過硫酸塩、過塩素酸塩、オゾン、及び過マンガン酸塩から成るグループから選ばれてもよい。

前記混合する工程は、約20から約100の温度で実行されてもよい。

前記混合する工程は、約20から約60の温度で実行されてもよい。

前記混合する工程は、約60の温度で実行されてもよい。

前記混合する工程は、約0.1から約3時間の期間実行されてもよい。

前記混合する工程は、約0.1から約1時間の期間実行されてもよい。

前記混合する工程は、約3時間の期間実行されてもよい。

また、他の態様としては、ニッケル-亜鉛セルであって、

- (a) 酸化亜鉛負極と、
- (b) 酸化ニッケル粒子とコバルトを有する酸化ニッケル正極と、
- (c) アルカリ電解質とを備え、

前記コバルトの大部分が製造に伴い高度に酸化されたコバルトとなる態様である。

前記酸化ニッケル正極は、更にコバルト粒子、ニッケル粒子、及びバインダー剤を備えてもよい。

前記酸化ニッケル正極は、更にコバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を含み、前記酸化ニッケル粒子上の表面コバルトの約90%以上が高度に酸化されたコバルトでもよい。

前記酸化ニッケル正極は、更にコバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を含み、前記酸化ニッケル粒子上の表面コバルトの約95%以上が高度に酸化されたコバルトでもよい。

前記高度に酸化されたコバルトの酸化状態が約3から3.25でもよい。

前記高度に酸化されたコバルトの酸化状態が約3でもよい。

前記酸化亜鉛負極の中のコバルト濃度が約5から約30ppmでもよい。

前記酸化亜鉛負極の中のコバルト濃度が約10ppm未満でもよい。

前記酸化亜鉛負極の形成後のガス放出率が1ml/hr未満でもよい。

満充電されたセルの60の温度下で28日間保存された後の残容量が満容量の約30%以上でもよい。

本発明は、以下の適用例としても実施可能である。

適用例1：(a) 酸化亜鉛負極と、(b) 酸化状態が3.0より大きくなるように酸化されたコバルトでコーティングされた水酸化ニッケルの粒子および添加コバルトおよび/または添加酸化コバルトを備えるペーストを備えるニッケル正極と、アルカリ電解質とを備える、ニッケル-亜鉛セル。

適用例2：バッテリー用のニッケル含有正極を製造する方法であって、(a) アルカリ金属の水酸化物溶液、強酸化剤、及び酸化状態が3.0より大きくなるように酸化されたコバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を混合する工程と、(b) 前記コバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子を前記反応混合物から分離する工程と、(c) 前記コバルトで覆われた水酸化ニッケルの粒子並びにコバルト金属および酸化コバルトの少なくとも一方を使用して活性化材料ペーストを準備する工程と、(d) 前記ペーストをニッケル電極に加える工程とを備える方法。

上記及びその他の利点は図を参照して以下記載される。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

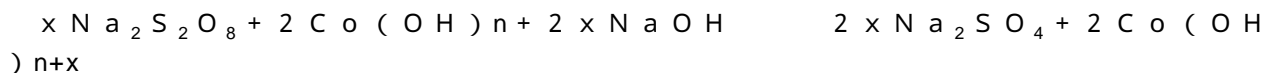
【訂正対象項目名】0022

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0022】

要素203として示される水酸化アルカリ金属との反応により、水酸化ニッケル或いはコバルトで覆われた水酸化ニッケル粒子の表面はアルカリ性となる。この水酸化アルカリ金属は例えば水酸化ナトリウム、カリウム、或いはリチウムの水溶液であってよい。従って、水酸化ニッケル粒子の表面はアルカリ金属のナトリウム、カリウム、或いはリチウムを合同したものであってよい。要素205として示される強酸化剤は温度を摂氏20から100度の間に維持したまま次いで追加される。酸化剤は例えば過硫酸塩、過塩酸塩、過マンガン酸塩、オゾンなどでよい。これらの塩は典型的にナトリウム或いはカリウム塩であるが、それらに限定されるものではない。混合物の典型的な濃度は過硫酸塩が約3wt%と5wt%の間で水酸化塩が約5wt%と30wt%の間である。過硫酸ナトリウムと水酸化ナトリウムに関する典型的な反応は以下の通りである。



過硫酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとは水酸化ニッケルの上のコバルト或いはコーティングされて居ない水酸化ニッケルに合同されたコバルトと反応し、硫酸ナトリウム及び酸化された水酸化コバルトとを生成する。その結果としてコバルトはより酸化され、原子価 $x$ は初期値より大きくなる。典型的な入手先から得られた水酸化ニッケルの上のコバルトのコーティング(或いは水酸化ニッケルのマトリクスに合同されたコバルト)は原子価が約2～約3の間であると信じられて居る。理論に限定されることは好まないことであるが、過硫酸ナトリウムのような強酸化剤による処理の後、水酸化ニッケル上の全部のコバルトの酸化状態は少なくとも3、恐らく3より大きく増加するものと信じられる。処理後の酸化状態は約3～3.5、即ち約3.2または約3.0になると信じられている。コバルト(II)は可溶性であり、コバルト(III)は不可溶性であると信じられている。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0036

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0036】

セルBは以下の工程で作成された。処理されない水酸化ニッケル粒子が正極材料として使用された。正極は4wt%コバルト粒子、9wt%ニッケル粒子、0.4wt%CMC、及び0.2wt%PTFEを使用してペーストされた。浸潤時間は1時間であった。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0037

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0037】

セルCは以下の工程で作成された。CoOOHでコーティングされた水酸化ニッケル粒子がアルカリ性溶液内で過硫酸塩を使用して処理された。正極は2wt%コバルト粒子、9wt%ニッケル粒子、0.4wt%CMC、及び0.2wt%PTFEを使用してペーストされた。浸潤時間は1時間であった。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】 0 0 3 8

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【 0 0 3 8 】

セル D は以下の工程で作成された。C o O O H でコーティングされた水酸化ニッケル粒子がアルカリ性電解質溶液内で過硫酸塩を使用して処理された。正極は 2 w t % コバルト粒子、9 w t % ニッケル粒子、0 . 4 w t % C M C , 及び 0 . 2 w t % P T F E を使用してペーストされた。浸潤時間は 2 4 時間であった。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 3 9

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【 0 0 3 9 】

セル E は以下の工程で作成された。C o O O H でコーティングされた処理されない水酸化ニッケル粒子が正極活性材料として使用された。正極は 2 w t % コバルト粒子、9 w t % ニッケル粒子、0 . 4 w t % C M C , 及び 0 . 2 w t % P T F E を使用してペーストされた。浸潤時間は 1 時間であった。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 4 0

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【 0 0 4 0 】

セル F は以下の工程で作成された。C o O O H でコーティングされた処理されない水酸化ニッケル粒子が正極活性材料として使用された。正極は 2 w t % コバルト粒子、9 w t % ニッケル粒子、0 . 4 w t % C M C , 及び 0 . 2 w t % P T F E を使用してペーストされた。浸潤時間は 2 4 時間であった。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 4 3

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【 0 0 4 3 】

図 4 B では処理されたセル C ( 4 0 7 ) と D ( 4 0 9 ) がこの波形を示さないことが留意される。この理論に拘束される意思はないが、此処に記載されるコバルト処理によって水酸化ニッケル粒子中のコバルトの一部乃至全部が I I I の原子価或はそれより大きく酸化され、この高度に酸化されたコバルトが今度は正極内の金属コバルトを I I I の原子価に酸化し、これによってコバルト I I が還元或は図 4 B のコバルト I I I 波形へと削除されるものと信じられる。コバルト安定化処理で処理されたコバルトの原子価が 3 より大きく増加されるので、ペーストの作成工程で粒子として添加されるフリーなコバルト或はコバルト化合物は充電工程に於いてのみならず処理された水酸化ニッケルの中のコバルトによっても急速に酸化される。上記の如く、コバルト I I は可溶性であるがコバルト I I I は非可溶性であると信じられて居る。従って本発明の酸化工程で正極内のコバルトの溶解度は減少し、効果的にその位置に固定されてしまう。その位置に固定されたコバルトは形成の後導電性のネットワークを形成し、これが結果としてセルのより高い導電性と低インピーダンスになるものと信じられる。