

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013519A3

NUMERO DE DEPOT : 09900407

Classif. Internat. : C01G H01M

Date de délivrance le : 05 Mars 2002

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Juin 1999 à 14H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : INCO LIMITED  
145 King Street West-Suite 1500, TORONTO, ONTARIO M5H 4B7(CANADA)

représenté(e)(s) par : CLAEYS Pierre, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de Livourne 7, -  
B 1060 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : METHODES POUR LE DOPAGE ET LE REVETEMENT D'HYDRATE DE NICKEL.

INVENTEUR(S) : Babjak Juraj, 671 Lewis Drive, Mississauga, Ontario L5B 2V4 (CA);  
Ettel Victor Alexander, 2356 Wadding Crescent Mississauga, Ontario L5K 1Z3 (CA); Baksa  
Stephen Joseph, 1477 Elm Road, Oakville, Ontario L6H 1W3 (CA)

PRIORITE(S) 16.06.98 US USA09098407

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Mars 2002  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
L. WUYTS  
CONSEILLER

### Méthodes pour le dopage et le revêtement d'hydrate de nickel

#### Domaine de l'invention

5 Cette invention concerne une méthode pour l'incorporation d'additifs dans l'hydrate de nickel et pour le revêtement d'hydrate de nickel avec des additifs. En particulier, la méthode de l'invention est capable de co-précipiter des additifs dans une matrice d'hydrate de nickel et de revêtir d'additifs des matrices d'hydrate de nickel.

#### Contexte de l'invention

10 L'hydrate de nickel est un matériau important dans la fabrication d'électrodes positives de nickel pour batteries alcalines. Le dopage de l'hydrate de nickel de l'électrode avec des additifs appropriés, augmente l'activité électrochimique de l'hydrate de nickel. Les brevets américains nos. 4.844.999, Re.34.752 et 5.366.831, tous au nom de la société japonaise  
15 Yuasa Battery Company, Limited, documentent cette propriété et d'autres propriétés avantageuses, obtenues par le dopage. Les caractéristiques communes de ces procédés comprennent la dissolution des sels d'additifs dans une solution d'alimentation de nickel et la co-précipitation des additifs avec l'hydrate de nickel, en utilisant une base. En général, ces procédés  
20 reposent sur l'introduction d'hydrate de sodium pour précipiter du métal à partir de leurs sulphates.

Le brevet américain no. 5.281.494 d'Inco Limited décrit une méthode de dissolution des additifs métalliques et de co-précipitation de ceux-ci pour doper l'hydrate de nickel. Ce procédé s'effectue avec un potentiel  
25 oxydant à des températures au dessus de 180°C. Ces conditions de haute température donnent un produit cristallin stable, ayant une performance

électrochimique diminuée dans des batteries. De même, le brevet américain no. 5.447.707 décrit un procédé qui introduit des additifs directement de la poudre dans l'hydrate de nickel. Malheureusement, ce procédé introduit de petites quantités de nitrates dans l'hydrate de nickel.

5 Le procédé décrit dans le brevet américain no. 5.545.392 produit de l'hydrate de nickel avec la conversion directe de nickel élémentaire dans l'hydrate de nickel, d'un procédé à circuit fermé. L'introduction d'additifs, sous la forme de leurs sels, dans la solution d'alimentation recyclée, ou directement dans un réacteur, est possible dans ce procédé. Ce  
10 procédé d'introduction de sels d'additifs, néanmoins, rompt l'équilibre anionique. En outre, ce procédé exige: 1) la purge d'une partie de la liqueur du procédé pour rétablir l'équilibre anionique; et 2) la soumission de ce flux de purge à des traitements nécessaires, qui produiraient un effluent pour décharge, acceptable pour l'environnement.

15 Le "Développement d'une électrode empâtée de nickel avec grande utilisation de matériau actif" de Oshitani et al. décrit l'utilisation augmentée de la masse active d'une batterie, réalisée par le revêtement d'hydrate de nickel d'une couche d'hydrate de cobalt. En particulier, les auteurs ont documenté que la conductivité de surface de l'hydrate de nickel  
20 augmentait de 0,15 S/cm à 12,8 S/cm par le revêtement de celui-ci d'oxhydrate de cobalt. Les cycles de chargement de batteries contenant de l'hydrate de nickel convertissent la poudre de CoO en  $\text{Co(OH)}_2$  qui se précipite sur l'hydrate de nickel. En fin de compte, l'hydrate de cobalt s'oxyde en un revêtement d'oxhydrate de cobalt stable pendant les chargements répétés.

25 Cette invention vise à développer une méthode pour l'incorporation d'additifs dans l'hydrate de nickel d'une façon qui ne cristallise pas trop l'hydrate ou n'exige pas l'addition de sels dans le système.

Cette invention vise en outre à procurer un procédé libre de pollution pour incorporer des additifs dans l'hydrate de nickel.

30 Cette invention vise en outre à développer une méthode pour distribuer des additifs, comme le cobalt, dans le réseau intérieur de l'hydrate de nickel, ou en une couche de surface riche qui enrobe les

particules d'hydrate de nickel.

Cette invention vise en outre une méthode pour incorporer et revêtir de cobalt de l'hydrate de nickel exempt de cobalt.

#### Résumé de l'invention

5 Le procédé fait précipiter des additifs sur des semences d'hydrate de nickel dans une solution d'ammoniaque. Puis, l'introduction d'au moins un additif métallique dans la solution aqueuse, crée une boue ayant un potentiel réducteur. L'additif est sélectionné du groupe consistant en aluminium, cadmium, cobalt, indium, fer, manganèse et zinc.

10 L'introduction d'oxygène dans la boue contenant l'additif, à un débit contrôlé, maintient le potentiel réducteur de la solution. Au moins un des additifs se dissout dans la solution aqueuse en excès de la solubilité de la solution de boue, pour précipiter l'additif sous la forme d'un hydrate sur les semences d'hydrate de nickel.

#### Description du dessin

15 La figure 1A est un grossissement de 3000 fois d'une photographie par balayage électronique d'une section transversale d'une particule d'hydrate de nickel revêtue de cobalt, illustrant la distribution du cobalt.

20 La figure 1B est un grossissement de 3000 fois d'une photographie par balayage électronique d'une section transversale de la particule d'hydrate de nickel revêtue de cobalt de la figure 1A, illustrant la distribution du zinc.

25 La figure 2 montre un diagramme de cycles de chargement de batterie contre l'utilisation, en comparant de l'hydrate de nickel non revêtu et revêtu de cobalt.

La figure 3A est un grossissement de 32000 fois d'une photographie par balayage électronique d'une particule d'hydrate de nickel, co-précipitée avec du cobalt et du zinc, illustrant la distribution du cobalt.

30 La figure 3B est un grossissement de 32000 fois d'une photographie par balayage électronique de la particule d'hydrate de nickel de la figure 3A, illustrant la distribution du zinc.

La figure 4 est un grossissement de 19500 fois d'une photographie par balayage électronique d'une particule d'hydrate de nickel, qui contient du cobalt absorbé, illustrant la distribution du cobalt.

#### Description de la forme d'exécution préférée

5 Le procédé fournit une méthode non polluante pour produire des hydrates de nickel contenant des additifs. Ce procédé dissout un additif métallique, comme de l'aluminium, du cadmium, du cobalt, de l'indium, du fer, du manganèse et du zinc, dans une solution d'ammoniaque. La dissolution de l'additif en présence d'oxygène s'effectue avec la solution ayant  
10 un potentiel réducteur ou négatif. A des potentiels négatifs, le procédé co-précipite l'hydrate de l'additif avec l'hydrate de nickel, pour produire une particule d'hydrate de nickel dopé. Facultativement, le procédé revêt soit une particule d'hydrate de nickel ou une particule d'hydrate de nickel dopé, avec l'hydrate d'un additif. En outre, ce procédé facilite le revêtement d'additifs  
15 multiples ou d'additifs dilués avec du nickel, simplement en ajustant les poudres métalliques introduites dans la solution.

#### EXEMPLES

Les exemples suivants décrivent des formes d'exécution spécifiques de l'invention.

##### Exemple 1

20 Celui-ci illustre le dépôt d'une couche riche en cobalt sur des particules d'hydrate de nickel.

L'introduction d'environ 1.000 g de semences d'hydrate de nickel dans une solution d'acétate d'ammoniaque/ammonium (environ 1 mole d'acétate par litre) réduisait l'hydrate de nickel en pulpe. Un récipient à  
25 chicanes de 2 l remuait cette boue et la maintenait à une température de 70°C. Le récipient comprenait un condenseur à reflux, un arroseur d'oxygène, un contrôleur de température, une électrode redox et des orifices d'alimentation pour ajouter des poudres. L'introduction de poudre de nickel de  
30 carbonyle (environ 40 g de particules de  $< 3 \mu\text{m}$ ) et d'une fine poudre de cobalt (environ 20 g de particules de  $7 \mu\text{m}$ ) dans la boue, activait la poudre. Lorsque le potentiel redox devenait négatif, l'arroseur d'oxygène introduisait du

gaz d'oxygène dans la boue à un débit de 20 ml/min. Ceci déclenchait la conversion des poudres de nickel et de cobalt dans leurs hydrates. Ces hydrates se déposaient sur la surface de la semence de particules d'hydrate de nickel. La réaction se poursuivait jusqu'à ce qu'essentiellement toutes les poudres métalliques soient converties en leurs hydrates, le potentiel redox devenant légèrement positif à ce moment. Une séparation de solide/liquide récupérait le produit d'hydrate de la boue ayant réagi.

Se référant à la figure 1A, le cobalt initial est uniforme à travers l'intérieur de la particule – dans ce cas, à une concentration relativement faible (correspondant à environ 0,5 %). Et le cobalt ajouté dans cet exemple est d'une concentration beaucoup plus élevée à la surface extérieure de la particule. Ce mode de distribution du cobalt a un effet très positif sur la performance de l'hydrate dans les applications de batteries.

L'empâtage d'électrodes de nickel avec de l'hydrate de nickel de cet exemple, avant et après revêtement, préparait le matériau pour les essais. Ensuite, la soumission de ces électrodes à des essais électrochimiques dans des cellules noyées confirmait la performance accrue, réalisée avec le revêtement d'hydrate de cobalt-nickel. Se référant à la figure 2, le revêtement de cobalt-nickel augmentait l'utilisation tant initiale, que générale de l'hydrate de nickel.

#### Exemple 2

Le dépôt d'une couche d'hydrate de cobalt sur des particules d'hydrate de nickel.

Cet essai est le même que l'exemple 1, sauf que la boue contenait de la poudre de cobalt et que l'hydrate de nickel réagissait en l'absence de poudre de nickel. L'introduction de 860 g de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  contenant environ 4 % de zinc et pas de cobalt, dans 1,7 l d'une solution d'acétate d'ammoniaque/ammonium (environ 1 mole d'acétate/l) formait la solution de boue. Ensuite, l'addition de 30 g d'une fine poudre de cobalt à la boue d'hydrate activait la poudre de cobalt pour dissolution. Le potentiel redox tombait jusqu'à environ - 700 mV par rapport à une électrode étalon en calomel. Après avoir réalisé ce potentiel négatif, l'introduction du gaz

d'oxygène dans la boue à un débit de 10 ml/minute convertissait la poudre de cobalt en hydrate de cobalt. L'opérateur de l'essai fermait l'alimentation de gaz d'oxygène lorsque le potentiel redox devenait légèrement positif. A ce moment, essentiellement toute la poudre de cobalt s'était convertie en hydrate de cobalt, qui se déposait sur la surface des particules d'hydrate de nickel.

### Exemple 3

Le cobalt et le zinc distribués uniformément dans le réseau.

Le chauffage de 1,7 l d'une solution d'acétate d'ammoniaque/ammonium (environ 1 mole d'acétate/l) à 70°C dans le récipient de 2 l de l'exemple 1, préparait la solution pour la réaction de conversion. Ensuite, environ 600 g d'une fine poudre de nickel de carbonyle étaient introduits dans la solution remuée et pouvaient interagir pendant environ 30 minutes. Le potentiel redox de la boue diminuait jusqu'à moins - 700 mV par rapport à une électrode étalon en calomel. Ensuite, 50 g de semence d'hydrate de nickel étaient ajoutés au mélange, et environ 30 minutes plus tard, l'addition d'oxygène à un débit de 50 ml/minute a débuté. Ceci a démarré le conversion de poudre de nickel en hydrate de nickel. Pendant la réaction, des boues aqueuses de fines poudres de cobalt et de zinc (diamètre moyen de particule d'environ 7 microns) ont été ajoutées en continu dans la boue de réaction, et l'addition totale de poudres de Co et de Zn correspond à environ 30 g de chaque. Les poudres de Co et de Zn co-réagissaient avec le nickel et s'incorporaient uniformément dans le réseau d'hydrate de nickel, comme il est illustré dans la photomicrographie de la figure 3.

### Exemple 4

Post-addition de cobalt dans de l'hydrate de nickel exempt de cobalt, par sorption d'une solution contenant du cobalt.

La mise en contact de l'hydrate de nickel (4,8 % de Zn) avec une solution d'acétate d'une mole, contenant 18,8 g/l de cobalt et de l'ammoniaque (environ 3 moles) faisait démarrer la réaction. Le pH de la solution maintenue à 50°C était de 9,1. A la suite de 24 heures de contact, une

étape de séparation de solide/liquide récupérerait l'hydrate. La solution analysait 16,5 g/l de cobalt et 2,73 g/l de nickel, et l'hydrate en résultant analysait 0,95 % de cobalt. Se référant à la figure 4, le cobalt sorbé se distribuait assez uniformément à travers les particules.

5 La performance électrochimique de l'hydrate résultant de cet exemple augmentait de manière significative par rapport à celle du matériau de départ.

Bien que les solutions de procédé utilisées dans les exemples ci-dessus se reposent sur l'anion d'acétate de l'acétate d'ammonium, la viabilité de ce procédé ne repose pas exclusivement sur cet anion particulier. N'importe quel système, comme le sulphate, le chlorure, le nitrate, le phosphate, les mono-carboxylates ou poly-carboxylates, ou n'importe quelle combinaison de tels sels d'ammonium fonctionnent dans le procédé de l'invention. En outre, la réaction peut se poursuivre dans une solution libre d'anions.

15 Ce procédé fonctionne soit en continu, soit en discontinu. Lorsqu'il fonctionne dans des conditions stables, la solution simultanément dissout les poudres métalliques et précipite l'hydrate. Il est essentiel que la poudre de nickel soit substantiellement exempte de revêtement d'oxyde, afin de déclencher le processus de dissolution. Le placement de la poudre dans la liqueur ammoniacale du procédé, enlève tout film d'oxyde pour déclencher la réaction. Facultativement, il est possible d'activer la poudre en la rinçant d'abord en présence d'un acide fort. La dissolution des poudres activées en présence d'oxygène et un potentiel négatif ou réducteur, entraîne la réaction. Si la vitesse d'addition d'oxygène dépasse la vitesse de la réaction, le potentiel redox devient positif et la réaction s'arrête. Avantageusement, le potentiel redox reste en dessous d'au moins - 100 mV, comme mesuré avec une électrode étalon en calomel, pour entraîner la réaction à une vitesse raisonnable. L'augmentation de la superficie des particules d'additif ou des poudres, augmente la vitesse de dissolution de ces poudres et réduit davantage le potentiel redox. Le plus avantageusement, un potentiel redox entre - 250 mV et - 700 mV entraîne la réaction.

Puisque le procédé de l'invention fonctionne avec de multiples poudres métalliques, il est important d'utiliser des métaux ayant une vitesse de dissolution suffisamment grande dans une solution d'ammoniaque. En général, la réduction de la grosseur de la poudre, ou l'augmentation de la superficie d'une poudre, augmente la vitesse de réaction. Le plus avantageusement, l'additif a une grosseur de particule moyenne de moins de 10  $\mu\text{m}$  pour la dissolution rapide dans la solution. Lorsqu'on ajoute des additifs multiples à un hydrate de nickel, il est important d'équilibrer la quantité et la réactivité de la poudre, afin de réaliser le résultat désiré.

Cette réaction repose sur une solution basique, contenant de l'ammoniaque, pour dissoudre les additifs à une vitesse élevée. Un pH entre 9 et 12 produit les meilleurs résultats. En outre, afin d'éviter que les particules ne deviennent trop cristallines, la réaction se poursuit avantageusement à une température en dessous de 90°C. Le plus avantageusement, la réaction se poursuit à une température entre 20°C et 80°C pour laisser une structure cristalline amorphe.

Bien qu'il soit possible de doper, de même que de revêtir l'hydrate de nickel avec un mélange de plusieurs additifs, il est important de ne pas introduire d'additifs inutiles dans le système. Les premiers essais indiquent que le dopage d'hydrate de nickel avec moins de 5 pour cent du poids de zinc, stabilise l'hydrate de nickel et prévient la formation d'hydrate de nickel de phase gamma. Cette stabilité réduit l'expansion et la contraction volumétrique associées aux cycles de chargement-déchargement d'une batterie et augmente la durée de vie de la batterie.

Similairement, le revêtement d'hydrate de nickel d'un hydrate conducteur, comme l'hydrate de cobalt, augmente aussi la performance de la batterie. Le dopage des régions du noyau de l'hydrate de nickel de 0,3 à 10 pour cent du poids d'additif, et des régions extérieures de 10 à 50 pour cent du poids d'additif, utilise les additifs le plus efficacement. Le plus avantageusement, le noyau contient 0,6 à 5 pour cent du poids d'additif, et l'extérieur contient 20 à 40 pour cent du poids d'additif. Le dopage des régions extérieures de l'hydrate de nickel d'au moins 20 pour cent du poids d'additif,

peut augmenter de façon dramatique la conductivité de surface de l'hydrate de nickel. Un revêtement contenant au moins 80 pour cent du poids de cobalt, procure une conductivité excellente. Pour une conductivité maximale, le revêtement contient essentiellement de l'hydrate de cobalt pur.

- 5 Facultativement, il est possible de doper le revêtement de cobalt de zinc ou d'un autre additif, jusqu'à 10 pour cent du poids.

En conformité avec les dispositions de la loi, cette spécification illustre et décrit des formes d'exécution spécifiques de l'invention.

- 10 Les professionnels dans le domaine comprendront que les revendications couvrent des changements de forme de l'invention, et que certaines caractéristiques de l'invention peuvent fonctionner avantageusement, sans une utilisation correspondante des autres caractéristiques.

**Figure 2**

(en sens vertical) : UTILISATION, %

5 (en sens horizontal): Ni(OH)<sub>2</sub> de l'exemple 1  
Ni(OH)<sub>2</sub> non traité  
Nombre de cycles

REVENDICATIONS

1. Un procédé pour la précipitation d'additifs avec l'hydrate de nickel, comprenant les étapes de:

- 5           a) la fourniture d'une solution aqueuse d'ammoniaque contenant des semences d'hydrate de nickel;
- b) l'introduction d'au moins un additif métallique dans ladite solution aqueuse, afin de créer une boue ayant un potentiel réducteur, ledit additif étant sélectionné d'un groupe consistant en aluminium, cadmium, cobalt, indium, fer, manganèse et zinc;
- 10          c) l'introduction d'oxygène dans ladite boue aqueuse, à une vitesse qui maintient ledit potentiel réducteur de ladite boue aqueuse; et
- d) la dissolution dudit au moins un additif dans ladite solution aqueuse en excès de la limite de solubilité de ladite solution aqueuse, afin de précipiter l'additif sous forme d'un hydrate sur
- 15           lesdites semences d'hydrate de nickel.

2. Le procédé de la revendication 1, comprenant l'étape additionnelle de l'introduction de particules de nickel dans ladite solution aqueuse, et la dissolution dudit nickel dans ladite solution aqueuse, afin de co-précipiter l'hydrate de nickel avec ledit hydrate dudit additif.

- 20           3. Le procédé de la revendication 2, comprenant l'étape additionnelle du recyclage dudit hydrate de nickel co-précipité, afin de fournir lesdites semences d'hydrate de nickel à l'étape a).

4. Le procédé de la revendication 1, dans lequel ladite dissolution dudit au moins un additif dope de 0,3 à 10 pour cent du poids d'additif des régions du noyau desdites semences d'hydrate de nickel, et de 10 à 50 pour cent du poids d'additif des régions extérieures desdites semences d'hydrate de nickel.

25

5. Le procédé de la revendication 4, dans lequel ladite dissolution dudit au moins un additif dope de cobalt lesdites semences d'hydrate de nickel.

30

6. Un procédé pour la précipitation d'additifs avec de l'hydrate de nickel, comprenant les étapes de:

- 5 a) la fourniture d'une solution aqueuse d'ammoniaque contenant des semences d'hydrate de nickel;
- b) l'introduction d'au moins un additif métallique dans ladite solution aqueuse, afin de créer une boue ayant un potentiel réducteur en dessous d'au moins - 100 mV, comme mesuré avec une électrode étalon en calomel, ledit additif étant sélectionné dans le groupe consistant en aluminium, cadmium, cobalt, indium, fer, manganèse et zinc;
- 10 c) l'introduction d'oxygène dans ladite boue aqueuse, à une vitesse qui maintient ledit potentiel réducteur en dessous desdits - 100 mV de ladite boue aqueuse; et
- d) la dissolution dudit au moins un additif dans ladite solution aqueuse en excès de la limite de solubilité de ladite solution aqueuse, afin de précipiter l'additif sous forme d'un hydrate sur lesdites semences d'hydrate de nickel, à une température en dessous de 100°C, afin de produire un hydrate de nickel contenant de l'additif.
- 15

7. Le procédé de la revendication 6, comprenant l'étape additionnelle de l'introduction de particules de nickel dans ladite solution aqueuse, et la dissolution dudit nickel dans ladite solution aqueuse, afin de co-précipiter l'hydrate de nickel avec ledit hydrate dudit additif.

20

8. Le procédé de la revendication 7, comprenant l'étape additionnelle du recyclage dudit hydrate de nickel co-précipité, afin de fournir lesdites semences d'hydrate de nickel à l'étape a).

25

9. Le procédé de la revendication 6, dans lequel ladite dissolution dudit au moins un additif dope de 0,3 à 10 pour cent du poids d'additif des régions du noyau desdites semences d'hydrate de nickel et de 10 à 50 pour cent du poids d'additif des régions extérieures desdites semences d'hydrate de nickel.

30

10. Le procédé de la revendication 6, dans lequel ladite solution aqueuse d'ammoniaque se produit à partir de la dissolution d'un sel d'ammonium sélectionné dans le groupe consistant en sulfate, chlorure,

nitrate, phosphate, mono-carboxylates ou poly-carboxylates.

11. Le procédé de la revendication 6, comprenant l'étape additionnelle de la sorption de cobalt dans ledit hydrate de nickel contenant de l'additif.

5 12. Un procédé pour la précipitation d'additifs avec l'hydrate de nickel, comprenant les étapes de:

- a) la fourniture d'une solution aqueuse d'ammoniaque contenant des semences d'hydrate de nickel;
- 10 b) l'introduction de cobalt métallique dans ladite solution aqueuse, afin de créer une boue ayant un potentiel réducteur en dessous d'au moins - 100 mV, comme mesuré avec une électrode étalon en calomel;
- c) l'introduction d'oxygène dans ladite boue aqueuse, à une vitesse qui maintient ledit potentiel réducteur en dessous desdits - 100 mV  
15 de ladite boue aqueuse; et
- d) la dissolution dudit au moins un additif dans ladite solution aqueuse en excès de la limite de solubilité de ladite solution aqueuse, afin de précipiter du cobalt sous forme d'hydrate de cobalt sur lesdites semences d'hydrate de nickel, à une tempé-  
20 rature en dessous de 100°C.

13. Le procédé de la revendication 12, comprenant l'étape additionnelle de l'introduction de particules de nickel dans ladite solution aqueuse, et la dissolution dudit nickel dans ladite solution aqueuse, afin de co-précipiter l'hydrate de nickel avec ledit hydrate dudit hydrate de  
25 cobalt.

14. Le procédé de la revendication 12, comprenant l'étape additionnelle du recyclage dudit hydrate de nickel co-précipité, afin de fournir lesdites semences d'hydrate de nickel à l'étape a).

15. Le procédé de la revendication 12, dans lequel  
30 ladite dissolution dudit au moins un additif dope de 0,6 à 5 pour cent du poids d'additif des régions du noyau desdites semences d'hydrate de nickel et de 20 à 40 pour cent du poids de cobalt des régions extérieures desdites semences

d'hydrate de nickel.

16. Le procédé de la revendication 15, dans lequel ladite dissolution dudit au moins un additif dope ledit hydrate de nickel de cobalt.

5 17. Le procédé de la revendication 12, dans lequel ladite précipitation dépose ledit revêtement d'hydrate de cobalt sur des semences dopées de zinc.

10 18. Le procédé de la revendication 12, dans lequel ladite solution aqueuse d'ammoniaque se produit à partir de la dissolution d'un sel d'ammonium sélectionné dans le groupe consistant en sulfate, chlorure, nitrate, phosphate, mono-carboxylates ou poly-carboxylates.

15

Co

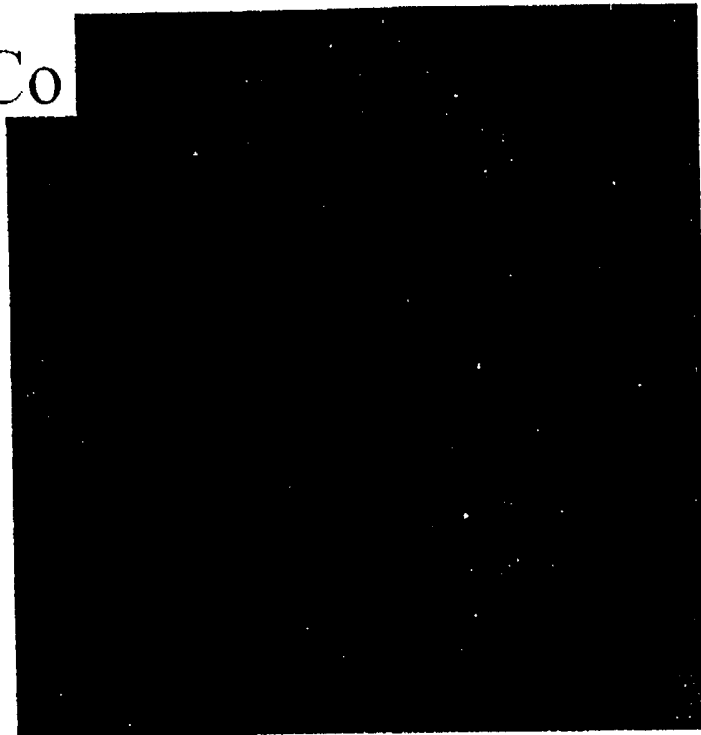


FIG.1A

Zn

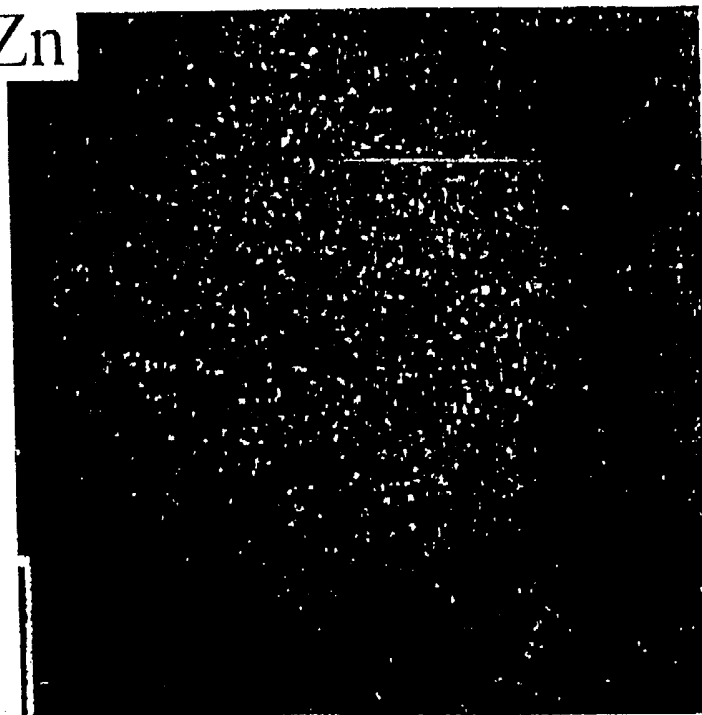
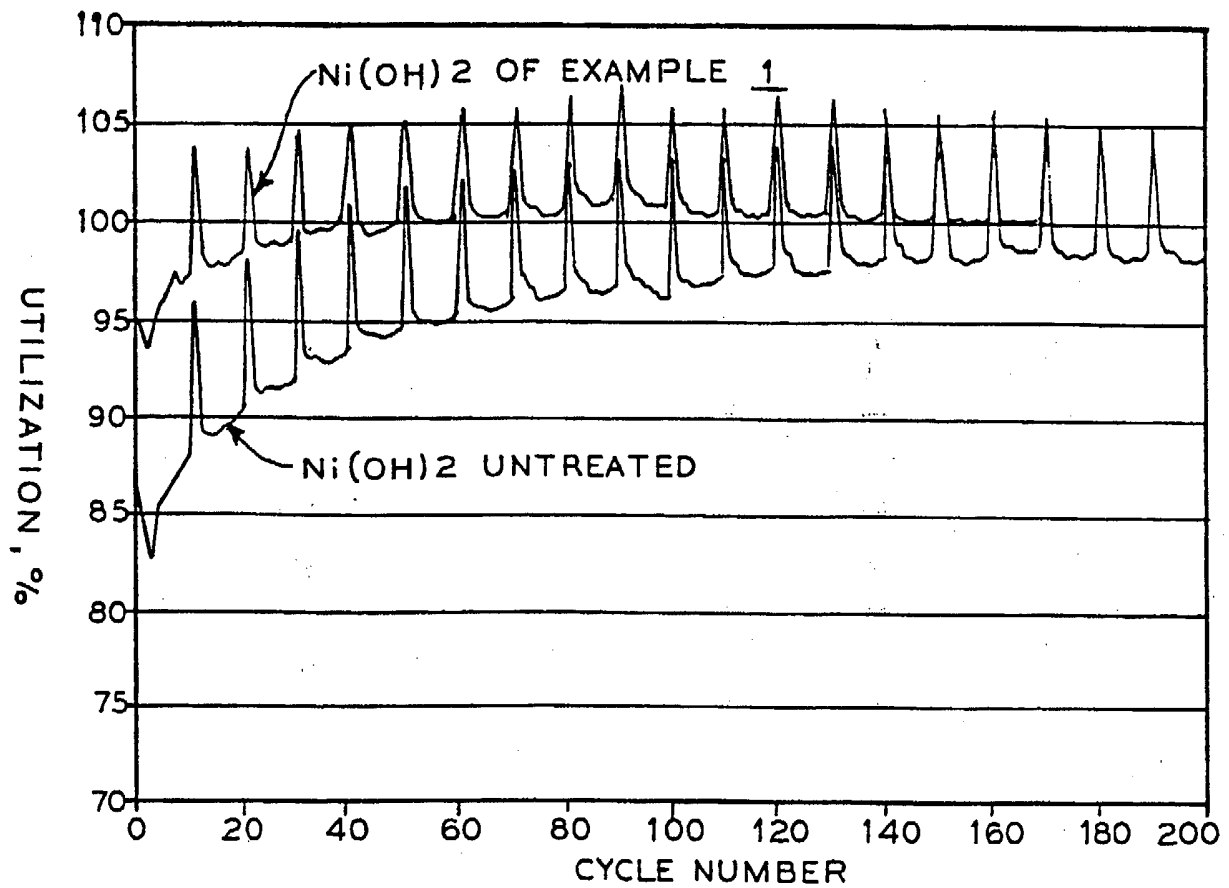


FIG.1B

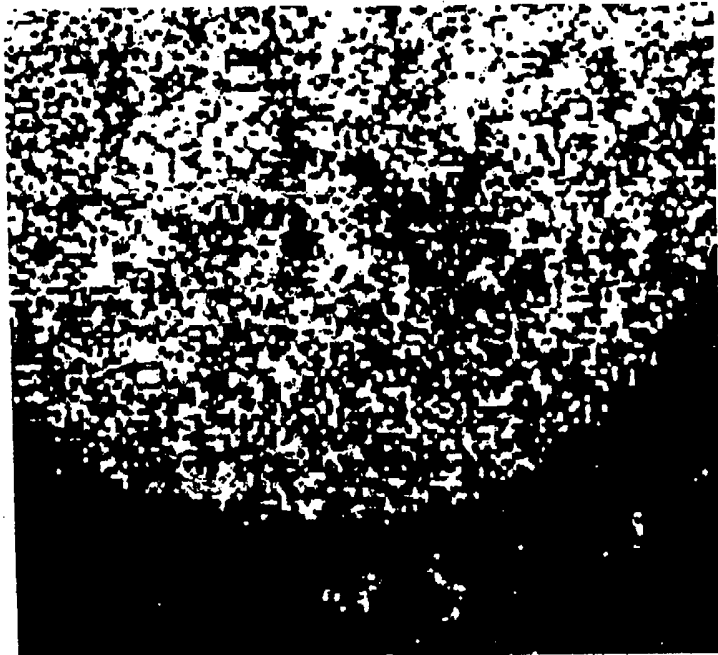
FIG. 2





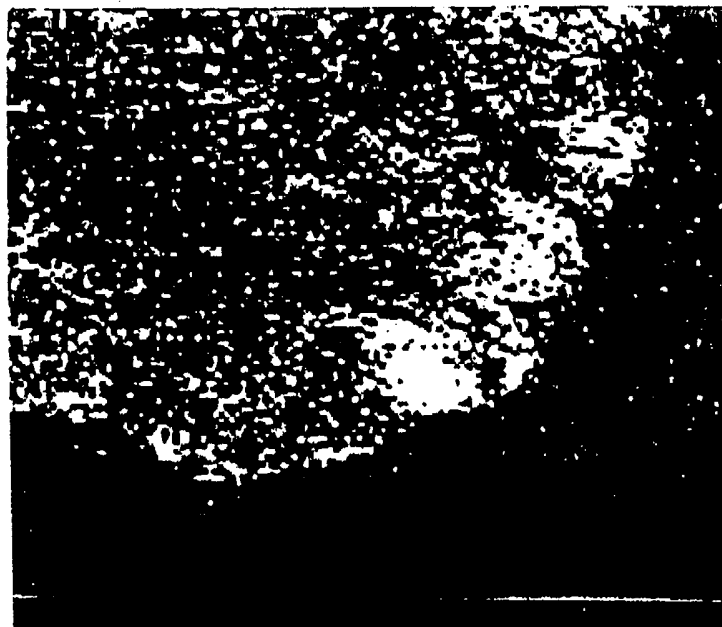
Co

FIG.3A



Zn

FIG.3B



Co

FIG.4

## Résumé

5 Le procédé précipite des additifs sur des semences  
d'hydrate de nickel dans une solution d'ammoniaque. Ensuite, l'introduction  
d'au moins un additif métallique dans la solution aqueuse crée une boue ayant  
un potentiel réducteur. L'additif est sélectionné dans le groupe consistant en  
aluminium, cadmium, cobalt, indium, fer, manganèse et zinc. L'introduction  
10 d'oxygène dans la boue contenant des additifs, à une vitesse contrôlée,  
maintient le potentiel réducteur de la solution. Au moins un des additifs se  
dissout dans la solution aqueuse en excès de la solubilité de la solution de  
boue, afin de précipiter l'additif sous forme d'hydrate sur les semences  
d'hydrate de nickel.

15



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 7483  
BE 9900407

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                               |                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                           | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                             | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                         | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)       |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | EP 0 727 835 A (SANYO ELECTRIC CO)<br>21 août 1996 (1996-08-21)<br>* le document en entier *<br>---         | 1,4,5                                                                                                                                                                                                                                                           | C01G53/04<br>H01M4/28<br>H01M4/52         |
| P,A                                                                                                                                                                                                                                 | EP 0 876 998 A (INCO LTD)<br>11 novembre 1998 (1998-11-11)<br>* le document en entier *<br>---              | 1-18                                                                                                                                                                                                                                                            |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | EP 0 337 029 A (YUASA BATTERY CO LTD)<br>18 octobre 1989 (1989-10-18)<br>* le document en entier *<br>----- | 1-18                                                                                                                                                                                                                                                            |                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) |
|                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                 | C01G<br>H01M                              |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                             | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                       |                                           |
| 20 juillet 2001                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                             | LIBBERECHT, E                                                                                                                                                                                                                                                   |                                           |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                           |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                             | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                           |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 7483  
BE 9900407

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-07-2001

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP 0727835 A                                    | 21-08-1996             | JP 8222217 A                            | 30-08-1996             |
|                                                 |                        | DE 69602292 D                           | 10-06-1999             |
|                                                 |                        | DE 69602292 T                           | 09-12-1999             |
|                                                 |                        | HK 1010426 A                            | 19-05-2000             |
|                                                 |                        | US 5691086 A                            | 25-11-1997             |
| EP 0876998 A                                    | 11-11-1998             | US 5824283 A                            | 20-10-1998             |
|                                                 |                        | JP 10324524 A                           | 08-12-1998             |
| EP 0337029 A                                    | 18-10-1989             | JP 1260762 A                            | 18-10-1989             |
|                                                 |                        | JP 7024218 B                            | 15-03-1995             |
|                                                 |                        | DE 3888163 D                            | 07-04-1994             |
|                                                 |                        | DE 3888163 T                            | 16-06-1994             |
|                                                 |                        | US 4844999 A                            | 04-07-1989             |