

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4347907号

(P4347907)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月24日(2009.7.24)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 M 4/32 (2006.01) H O 1 M 4/32
 H O 1 M 4/52 (2006.01) H O 1 M 4/52 1 O 1

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平9-507683	(73) 特許権者	オヴォニック バッテリー カンパニー インコーポレイテッド アメリカ合衆国 48084 ミシガン州 トロイ ノースウッド 1707
(86) (22) 出願日	平成8年7月22日(1996.7.22)	(74) 代理人	弁理士 三好 秀和
(65) 公表番号	特表平11-509960	(72) 発明者	コリガン、デニス アメリカ合衆国 48084 ミシガン州 トロイ バークフ 3793
(43) 公表日	平成11年8月31日(1999.8.31)	(72) 発明者	フィエーロ、クリスチャン アメリカ合衆国 48083 ミシガン州 トロイ イースト ビッグ ビーヴァー 584 アパートメント 202
(86) 国際出願番号	PCT/US1996/012104		
(87) 国際公開番号	W01997/005666		
(87) 国際公開日	平成9年2月13日(1997.2.13)		
審査請求日	平成15年7月7日(2003.7.7)		
(31) 優先権主張番号	08/506,058		
(32) 優先日	平成7年7月24日(1995.7.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多組成の水酸化ニッケル活物質を含むニッケル電池電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

再充電しうる電気化学的アルカリ電池に用いられる高容量の長期サイクル寿命正極であって、

導電性基質と、

二つ又はそれ以上の組成的に異なる、前記導電性基質に隣接して配置される水酸化ニッケル活物質材料とを備え、

前記水酸化ニッケル活物質材料は、前記導電性基質に隣接する位置に存在する第1部位の水酸化ニッケル活物質材料と、前記導電性基質から離れた位置に前記第1部位に隣接して存在する第2部位の水酸化ニッケル活物質材料とを含み、

前記第1部位の水酸化ニッケル活物質材料は前記第2部位の水酸化ニッケル活物質材料より低い酸化還元電位を有し、かつ、

前記第2部位の水酸化ニッケル活物質材料は前記第1部位の水酸化ニッケル活物質材料より大きな多孔度を有する正極。

【請求項 2】

請求項 1 記載の正極であって、前記第1部位の水酸化ニッケル活物質材料に対して、酸化還元電位を低下させる物質を添加するか、及び／又は、前記第2部位の水酸化ニッケル活物質材料に対して、酸化還元電位を上げる物質を添加することにより製造される正極。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の正極であって、前記第1部位及び第2部位は、前記導電性基質の周

囲に層として存在することを特徴とする正極。

【発明の詳細な説明】

継続出願に関する情報

この出願は、1994年8月23日に出願された米国特許出願シリアル番号第08/300,610号と、1994年9月19日に出願された米国特許出願シリアル番号第08/308,764号の一部継続出願である。これらの特許自体も、1993年3月8日出願の米国特許出願シリアル番号第08/027,973号の一部継続出願であり、これは現在では米国特許第5,348,822号になっている。この特許自体も、1992年11月12日に出願された米国特許出願シリアル番号第07/975,031号の一部継続出願であり、これは現在では米国特許第5,344,728号になっている。

10

発明の分野

本発明は一般に再充電可能なアルカリ電池用の最適化水酸化ニッケル正極に関する。さらに特定すれば、本発明は導電基質と、2つ又はそれ以上の組成的に異なる水酸化ニッケル材料を含む電極に関する。これらの組成的に異なる材料は、水酸化ニッケル材料の均一な組成のみを含む電極と比較して、電極の電気化学的容量を増すために、化学添加剤含有量が異なっているものである。本発明の電極における水酸化ニッケル材料は、多数の電子伝達 (transfer) を示す。

発明の背景

再充電可能なアルカリ電池の場合、重量と携帯性は重要な考慮事項である。同様に、再充電可能なアルカリ電池は、周期的な維持を行なう必要もなく、長期的な作動寿命を有する点でも有利である。再充電可能なアルカリ電池は、多くの消費者のための器具、例えば計算機、携帯ラジオ、及びセルラー電話などに用いられている。これらは特定の器具の全体を構成する一部として設計されている密閉式出力パックという形態をとることが多い。再充電可能なアルカリ電池はまた、これより大きい電池の形態をとることもあり、これは例えば工業用、航空宇宙用、電気車両用の用途に用いることができる。

20

既知の型のニッケルをベースとした多くの電池がある。例えばニッケルカドミウム (「NiCd」)、ニッケル金属水素化物 (「Ni-MH」)、ニッケル水素、ニッケル亜鉛、及びニッケル鉄電池である。再充電可能なNiCdアルカリ電池が最も広く用いられているが、Ni-MH電池にとって代わられようである。NiCdに比べれば、合成によって製造された材料から成るNi-MH電池は、より優れた性能のパラメータを有しており、毒性元素はまったく含んでいない。

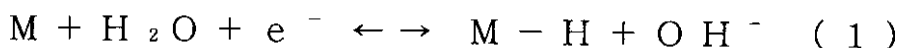
30

Stanford R. Ovshinskyは、自分自身の基本的無秩序 (disorder) 原理を応用して、商品として最初のニッケル金属水素化物 (NiMH) 電池の開発の先駆けとなった。30年以上の間、実際には世界中の製造業者の二人に一人がNiMH電池技術を研究したが、商品としてのこの種の電池は、Ovshinskyの米国特許第4,623,597号及びOvshinskyの関連技術論文が公開されるまでは存在しなかった。これらの論文は、電池材料設計の基本的かつ根本的に新しい原理を開示したものである。NiMH電池は、唯一の本当に「グリーン (green) な」電池である。その理由は、これらの電池は完全にリサイクルすることができるからである。NiMH電池は、生態学的に再生しうる電気化学的エネルギー源を求める社会の要求に合致しうる唯一の再充電可能な電池である。

40

Ni-MH電池には、水素の可逆性電気化学的貯蔵が可能な負極が用いられている。Ni-MH電池には通常、水酸化ニッケル材料の正極が用いられている。負極及び正極は、アルカリ電解液中において間隔をあけて配置されている。Ni-MH電池に電位を加えると、負極のNi-MH材料は、下記等式 (1) に示されているように、水素の電気化学的吸収及びヒドロキシリイオンの電気化学的放電によって充電される。

充 電



放 電

50

負極反応は可逆性である。放電した時、貯蔵された水素は放出されて、水分子を形成し、電子を放出する。Ni-MH電池の水酸化ニッケル正極で生じる反応は、等式(2)で示される：

充 電



放 電

Ni-MH材料は、Ovshinskyらの米国特許第5,277,999号において詳細に議論されており、この特許の内容は引用して組込まれる。

前記のように、Stanford R. Ovshinskyは、根本的に異なる新規電気化学的電極材料の発明者であった。Ovshinskyが予言したように、Ovshinskyの研究チームによる詳細な調査によって、単一の比較的純粋な化合物を利用していることが先行技術の大きな欠点であることが発見された。比較的純粋な結晶性化合物は、低密度の水素貯蔵部位を有することが発見され、利用できる種類の部位が偶然生じるが、これらは材料の容積(bulk)の中に入るようには設計されていなかった。従って、水素の貯蔵効率及びその後の水素の放出による水の形成は少ないと考えられた。Ovshinskyは、電気化学的水素貯蔵へ自分自身の基本的無秩序原理を応用することによって、通常の科学的な考え方から劇的に出発し、局部的秩序環境を有する無秩序材料を作り出した。この局部的環境においては、材料の全体の容積には、触媒的に活性な水素貯蔵部位が備えられていた。

短距離的、または局部的秩序は、発明の名称が「組成的に多様な材料及びこれらの材料の合成方法」(Compositionally Varied Materials and Method for Synthesizing the Materials)というOvshinskyの米国特許第4,520,039号に詳細に記載されている。

この特許の内容は引用して組込まれる。この特許で考察されているのは、いかにして無秩序材料には周期的な局部的秩序が不要であるか、及びOvshinskyの技術を用いることによって、いかにして同種又は異種原子あるいは原子団の空間的・方位的配置が可能であり、しかも局部的配置がより正確かつよりよく制御されるので、定性的に新しい現象を生じうるかについての議論である。さらにはこの特許では次のことが考察されている。すなわち、用いられる原子が「d帯」あるいは「f帯」原子に限定される必要がなく、次のようなあらゆる原子であってもよいことである。局部的環境及び／又は軌道(orbital)オーバーラップとの相互作用の制御面が物理的、電子的、あるいは化学的に有意の役割を果たし、従って物理的性質に影響を与え、従って材料の機能に影響を与えるような原子である。Ovshinskyが無秩序材料を使用したことには、基本的な科学的利点がある。これらの材料の元素は、d-軌道の多方向性によって、多様な結合の可能性を与える。d-軌道の多方向性(「やまあらし効果」)は、密度の巨大な増加を生じ、これによって活性貯蔵部位が生じる。これらの技術の結果として、いくつかの異なる向きに同時に無秩序であるような新規材料の合成手段が生じることになる。

Ovshinskyは以前に、表面部位の数は、比較的純粋な所望の材料の表面に似た非晶質フィルムを作ることによって、有意に増加させることができることを発見している。Ovshinskyが“Principles and Applications of Amorphicity, Structural Change, and Optical Information Encoding”, 42 Journal De PhysiqueのC4-1096(1981年10月)において次のように説明している：

「非晶質性とは、長距離周期性のX線回折の証拠が欠如していることを表わす属名であり、材料を十分に説明するものではない。非晶質材料を理解するには、考慮すべき重要な要因がいくつかある。すなわち、化学結合の種類、局部的秩序によって発生する結合の数、すなわちその配位、及び化学的・幾何学的な全体の局部的環境の、結果として生じる多様な配置への影響などである。非晶質性は、硬質球体として見られた原子のランダムパッキングによって決定されるのではなく、非晶質固体も単に無作為にはめ込まれた原子を有するホストではない。非晶質材料は、自由なエネルギー力によって発生した電子配置を有する相互作用マトリックスから成るものと考えの方がよいであろう。これらの材料は特に、

構成原子の化学的性質とその配位によって規定することができる。多軌道元素及び種々の調製技術を用いて、正常な緩和 (relaxation) を作り出すことができる。これらの緩和は、平衡条件を反映するものであり、非晶質状態の 3 次元の自由によって、完全に新しい種類の非晶質材料、すなわち化学変性された材料を作ることができる。 . . . 」

非晶質性がフィルム中に表面部位を導入する手段として理解されると、局部的秩序効果の範囲全体、例えば多孔度、トポロジー、微結晶、部位の特徴、及び部位間の距離を考慮に入れた「無秩序」を作り出すことが可能になった。従って偶然生じる表面の最大多数の不規則性を有する秩序材料を生じるような材料の変性を求めるというよりは、Ovshinsky の E C D における研究チームは、所望の不規則性が個別に作られている「無秩序」材料を構成することを開始した。米国特許第 4, 6 2 3, 5 9 7 号参照。この特許の開示は、引用して組込まれる。

10

ここで用いられている「無秩序」という用語は、文献において用いられている用語の意味に対応する。例えば次のものである：

「無秩序半導体は、いくつかの構造状態において存在しうる。この構造要因は、「材料」 . . . の物理的性質を制御することができる新しい変数を構成する。さらには構造的無秩序は、準安定状態において、熱力学平衡の限界をはるかに超える新規組成物及び混合物を調製する可能性を開く。従って下記のものをもう 1 つの顕著な特徴と考える。多くの無秩序「材料」において . . . 、「短距離秩序」を制御し、これによってこれらの材料の物理的性質に劇的な変化を起こすことができる。例えばこれには元素に対して新しい配位数を強制的に作ることも含まれる。 . . . 」

20

S. R. Ovshinsky 著、"The Shape of Disorder"、32 Journal of Non-Crystalline Solids、22 巻 (1 9 7 9 年) (強調付加)。

これらの無秩序材料の「短距離秩序」はさらに Ovshinsky による、

"The Chemical Basis of Amorphicity, Structure and Function" の 26 : 8-9 Rev. Roum. Phys.、893~903 頁 (1 9 8 1 年) において説明されている：

「短距離秩序は維持されない。実際に結晶性対称が破壊された場合、同じ短距離秩序を保持するのは不可能になる。この理由は、短距離秩序が電子軌道の力の場によって制御されるからである。従って環境は対応する結晶質及び非晶質固体において根本的に異ならない。換言すれば、材料の電気的、化学的、及び物理的性質を決定するのは、これらの周囲環境と局部的化学結合の相互作用である。これらは、非晶質材料においては、結晶質材料におけるのと同じであるはずがない。

30

非晶質材料にはあるが結晶質材料にはない 3 次元空間に存在しうる軌道関係は、新しい幾何学の基礎である。これらの多くは、本来の性質として抗結晶性である。結合のゆがみと原子の移動は、単一成分材料において非晶質性を引き起こす適切な理由になりうる。しかしながら非晶質性を十分に理解するためには、非晶質状態において固有な 3 次元関係を理解しなければならない。その理由は、結晶格子の並進 (translational) 対称と相容れない内部トポロジーを発生させるのは、これらの関係だからである。非晶質状態において重要なことは、結晶質相当物をまったく含まない材料を無限に作るということであり、主に化学組成において同様な材料でさえ無限に作るということである。これらの原子の空間的及びエネルギー的關係は、非晶質及び結晶質形態において完全に異なっている。ただしこれらの化学元素は同じであってもよい。 . . . 」

40

短距離的、または局部的秩序は、発明の名称が「組成的に多様な材料及びこれらの材料の合成方法」 (Compositionally Varied Materials and Method for Synthesizing the Materials) という Ovshinsky の米国特許第 4, 5 2 0, 0 3 9 号に詳細に記載されている。

この特許の内容は引用して組込まれる。この特許で考察されているのは、いかにして無秩序材料には周期的な局部的秩序が不要であるか、及び Ovshinsky の技術を用いることによって、いかにして同種又は異種原子あるいは原子団の空間的・方位的配置が可能であり、しかも局部的配置がより正確かつよりよく制御されるので、質的に新しい現象を生じうるかについての議論である。さらにはこの特許では次のことが考察されている。すなわち、用いられる原子が「d 帯」あるいは「f 帯」原子に限定される必要がなく、次のようなあ

50

らゆる原子であってもよいことである。局部的環境との相互作用の制御面が物理的、電子的、あるいは化学的に有意の役割を果たし、従って物理的性質に影響を与え、従って材料の機能に影響を与えるような原子である。これらの技術の結果として、いくつかの異なる向きに同時に無秩序であるような新規材料の合成手段が生じることになる。

このような無秩序材料から金属水素化物合金を形成することによって、Ovshinsky及びその研究チームは、効率的かつ経済的な電池の用途のために必要とされる可逆性水素貯蔵特性を大幅に増加させることができ、初めて商品として成立しうる電池を製造することができた。これらの電池は、高密度エネルギー貯蔵、効率的な可逆性、高い電気効率、構造的変化も有害な作用も伴わない多量の水素貯蔵、長いサイクル寿命、及び深い放電能力を有するものである。

10

これらの合金の改良された特性は、局部的化学秩序、従ってホストマトリックスに、選択された変性元素を組込むことにより局部的構造秩序を個別に合わせて作り出す (tailoring) ことによって生じる。無秩序金属水素化物合金は、従来の秩序材料と比較して、触媒的に活性な部位及び貯蔵部位の密度が実質的に増加している。これらの追加部位は、電気化学的充・放電の改良された効率、及び電気エネルギー貯蔵容量の増加の原因となっている。貯蔵部位の種類及び数は、触媒的に活性な部位とは無関係に設計されたものであってさえよい。より特定すれば、これらの無秩序多成分合金は、熱力学的に個別に合わせて作り出され、二次電池の用途への使用に適した可逆性の範囲内における広い範囲の調節結合強度において水素原子の貯蔵が可能にされている。

前記無秩序材料のこれらの原理に基づいて、極度に効率的な電気化学的水素貯蔵材料系が調合された。これらはOvshinskyの研究チームによって、米国特許第 4, 551, 400 号 (「' 400 号特許」) において開示されているような、Ti-V-Zr-Ni 型の活物質である。この特許の開示は引用して組込まれる。これらの材料は、可逆的に水素化物を形成し、水素を貯蔵する。' 400 号特許に用いられているあらゆる材料には、Ti-V-Ni 組成物が用いられている。この組成物中には、少なくとも Ti、V、及び Ni が存在しており、Cr、Zr 及び Al のうちの少なくとも 1 つ又はそれ以上が含まれている。' 400 号特許の材料は一般に、多相多結晶質材料である。これには C₁₄ 及び C₁₅ 型結晶構造を含む Ti-V-Zr-Ni 材料の 1 つ又はそれ以上の相を含んでいてもよいが、これらに限定されるわけではない。その他の Ti-V-Zr-Ni 合金も、再充電可能な水素貯蔵負極の製造に用いることができる。このような族の材料の 1 つは、米国特許第 4, 728, 586 号 (「' 586 号特許」) に記載された材料である。この特許の発明の名称は、「強化充電保持電気化学的水素貯蔵合金、及び強化充電保持電気化学電池」(Enhanced Charge Retention Electrochemical Hydrogen Storage Alloys and an Enhanced Charge Retention Electrochemical Cell) であり、この特許の開示は引用して組込まれる。

20

30

金属電解液界面の特徴的な表面の粗さは、材料の無秩序性の結果である。構成元素のすべて、並びに多くの合金及びこれらの相が、金属全体に存在しているので、これらはまた、表面において、及び金属/電解液界面に形成される亀裂のところでも表れている。従ってこの特徴的な表面の粗さは、アルカリ環境において、ホスト金属並びに合金と合金の結晶相の物理的及び化学的性質の相互作用を説明するものである。水素貯蔵合金材料内部の個々の相の顕微鏡的・化学的、物理的、及び結晶学的パラメータは、その巨視的電気化学的特性を決定する際に重要であると考えられる。

40

この粗い表面の物理的性質に加えて、V-Ti-Zr-Ni 合金は安定状態の表面条件及び粒子サイズに到達する傾向があることが観察された。この安定状態の表面条件は、比較的高濃度の金属ニッケルを特徴としている。これらの観察事項は、酸化チタン及び酸化ジルコニウムの沈殿による表面からの比較的高い除去率、及びはるかに低いニッケルの可溶性化率とも矛盾しない。その結果生じた表面は、水素貯蔵負極の多量の組成物から予期される以上の高い濃度のニッケルを含んでいるようである。金属状態のニッケルは導電性があり、触媒性があり、これらの特性を表面に与える。その結果、水素貯蔵負極の表面は、表面がより高濃度の絶縁酸化物を含んでいる場合よりも触媒性が高く、かつ導電性が高

50

い。

導電性かつ触媒性のある成分、すなわち金属ニッケルを有する負極の表面は、様々な水素化合物を触媒する際、及び脱水素化合物 (dehydride) 反応段階において、クロミウム合金と相互作用を行なっているように見える。競争電極プロセスを含む多くの電極プロセスは、' 586号特許に開示されているように、水素貯蔵合金材料中にクロミウムが存在することによって、大幅に制御される。

再充電可能なアルカリ電池において、ニッケルベースの正極の放電容量は、活物質の量及び充電効率によって制限されている。Cd負極及びMH負極の充電容量は、どちらも過剰に備えられ、最適な容量を維持し、過充電に対する保護を与える。従ってニッケル正極を製造する際の目標は、できるだけ高いエネルギー密度を得ることである。水酸化ニッケル正極の容積は、重量よりも重要であることが多い。容積容量密度は通常、mA h / c cで測定され、比容量は、mA h / gとして記載される。

10

現在のところ、焼結式又はペースト式水酸化ニッケル正極が、NiCd及びNi-MH電池に用いられている。焼結式電極の製造方法は、この技術においてよく知られている。通常の焼結式電極は普通、エネルギー密度が約480~500 mA h / c cである。さらに有意に高い負荷を得るためには、現在の傾向としては焼結式正極を避けるようになり、発泡式又はペースト式電極の方へ向かっている。

焼結式ニッケル電極は、数十年の間、大部分の用途に対して有力なニッケル電極技術であった。これらの電極は、表面積の大きい焼結ニッケル粒子の多孔質ニッケル板から成っており、これらの粒子は、化学方法によって、あるいは電気化学的方法によって水酸化ニッケル活物質で含浸されているものである。高価な焼結式電極は高い電力、高い信頼性、及び高いサイクル寿命を与えるが、最高のエネルギー密度は与えない。これらは、高度の信頼性を要する軍事・宇宙航空の用途に対して、しばらくの間は依然として重要なものであろう。

20

ペースト式ニッケル電極は、導電性ネットワーク又は基質と接触している水酸化ニッケル粒子から成る。これらは好ましくは表面積が大きい。これらの電極にはいくつかの変形例があり、例としていわゆるプラスチック結合ニッケル電極であって、マイクロコンダクタとして黒鉛が用いられているもの、及びいわゆるフォーム金属電極であって、水酸化ニッケル球形粒子が負荷された基質として高い多孔度のニッケルフォーム及びコバルト導電性強化添加剤を用いるものが挙げられる。フォーム金属型のペースト式電極は、焼結式ニッケル電極と比べて、低コストと高いエネルギー密度によって、消費者市場に浸透し始めた。

30

通常、ニッケル電池電極反応は、等式(2)に示されているように、充電時の二価水酸化ニッケルの三価ニッケルオキシヒドロキシドへの酸化、ついで三価ニッケルオキシヒドロキシドの二価水酸化ニッケルへの放電に関わる、1つの電子プロセスと見なされてきた。最近証明されたことから、四価ニッケルがこの水酸化ニッケルレドックス反応に関わっていることが示唆されている。これは新しい概念ではない。実際、四価ニッケルの存在は、最初にトーマス・エジソンによって、彼自身の初期の電池に関する特許のいくつかの中で提案されている。しかしながら四価ニッケルの十分な活用については調査されたことがない。

40

実際、1個の電子の伝達の理論的容量を超える電極容量は、通常は見られない。この理由の1つは、酸化材料の電子分離 (electronic isolation) による活物質の不完全な利用である。還元水酸化ニッケル材料は、高い電気抵抗 (electronic resistance) を有しているので、集電装置の隣で水酸化ニッケルを還元すると、導電性がより低い表面が形成される。この表面によって、さらに遠くにある酸化活物質のその後の還元が妨げられる。

Ovshinsky及びその研究チームは、1ニッケル原子あたり1個より多い電子の信頼しうる伝達を示す正極材料を開発した。このような材料は、米国特許第5,344,728号及び第5,348,822号(これらの特許では、安定化無秩序正極材料について記載されている)、及び1994年8月23日に出願された併願米国特許出願第08/300,610号及び1994年9月19日に出願された米国特許出願第08/308,764号に

50

記載されている。

発明の概要

本発明の1つの目的は、容量が改良され、かつコスト低減された水酸化ニッケル正極である。この発明のもう1つの目的は、耐膨張性の水酸化ニッケル電極である。さらにもう1つの目的は、広い温度範囲で作動しながらもそのサイクル寿命の間ずっと、改良容量を維持することができる水酸化ニッケル電極である。

本発明のこれらの目的及びその他の目的は、本発明の高容量の、長いサイクル寿命を有する正極によって達成される。この電極は、電極を通して電気を伝えるための導電性基質と、この導電性基質と電気的に接触している電気化学的に活性な水酸化ニッケル材料とを含んでいる。この電気化学的に活性な水酸化ニッケル材料は、各々が異なる組成を有する少なくとも2つの異なる固溶体水酸化ニッケル材料から成る。少なくとも2つの異なるこれらの固溶体水酸化ニッケル材料の配置及びこれらの相対的組成によって、局部的酸化還元電位又は多孔度を変えられ、前記導電性ネットワーク又は基質から離れている水酸化ニッケル材料から、あらゆる中間水酸化ニッケル材料を通して、導電性ネットワーク又は基質に隣接した水酸化ニッケル材料まで、段階的に電極の放電が強制される。

より特定すれば、本発明の正極は、導電性基質と2つ又はそれ以上の組成的に異なる水酸化ニッケル材料を含んでいる。これらは各々異なる量の化学添加剤含有量を有しており、従ってニッケル電池電極の電気化学的容量は、均一組成の水酸化ニッケル材料を含む電極よりも増加している。この発明の実施態様には、添加剤含有量が異なる水酸化ニッケル活物質層を備えた薄膜水酸化ニッケル電極、組成的に異なる水酸化ニッケル材料の段階的含浸を伴う焼結式水酸化ニッケル電極、及び組成的に異なる水酸化ニッケル材料の区域を含む、水酸化ニッケル粒子を含むペースト式水酸化ニッケル電極が含まれる。

1つの好ましい実施態様において、異なった固溶体水酸化ニッケル材料は、異なる組成の別々に検出する層として配置されている。これらの層の電極内での位置関係は次のとおりである。すなわち、第一固溶体水酸化ニッケル材料は主として導電性基質に隣接して配置され、第一水酸化ニッケル材料よりも高い酸化還元電位及び／又は多孔度を有する第二固溶体水酸化ニッケル材料が、主として第一水酸化ニッケル材料に隣接するが、導電性基質よりも離れたところに配置され、それに続く水酸化ニッケル材料は、もしあるとすれば、上述した材料よりも高い酸化還元電位及び／又は多孔度を有しており、上述した材料に隣接するがその他のあらゆる上述した材料及び導電性基質から離れたところに配置される。

種々の固溶体水酸化ニッケル材料は、各々、その他のものと同じ元素のすべてを含んでもよいが、これらの元素を異なる割合で含んでいるか、又は他方で固溶体水酸化ニッケル材料の1つ又はそれ以上が、その他の材料中に存在しない少なくとも1つの化学変性元素を含んでもよい。化学変性剤、例えばコバルト、マンガン、及び銀は、酸化還元電位をシフトさせ、その結果放電電位は負極方向にシフトする。すなわち正電位が少なくなる。化学変性剤、例えばカドミウム、セリウム、クロミウム、銅、鉄、ランタン、鉛、イットリウム、及び亜鉛は、酸化還元電位をシフトさせ、その結果放電電位は正極方向へシフトする。すなわち正電位が多くなる。化学変性剤、例えば亜鉛、アルミニウム、及びマグネシウムは、塩基溶液にかなりな溶解性があるので、増加した多孔度を備える。化学変性元素は、Al、Ba、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Sr、Cd、Ce、La、Pb、Y、Sc、Ag、Sn、及びZnから成る群から選んでもよい。

水酸化ニッケル材料のいくつかの特に有用な組み合わせには、下記のものがある：

- 1) 化学変性元素として5～15at.%のCoを含む第一固溶体水酸化ニッケル材料と、化学変性元素として0～15at.%のZnを含む第二固溶体水酸化ニッケル材料；
- 2) 化学変性元素として5～15at.%のMnを含む第一固溶体水酸化ニッケル材料と、化学変性元素として0～15at.%のZnを含む第二固溶体水酸化ニッケル材料；
- 3) 化学変性元素として5～15at.%のCoを含む第一固溶体水酸化ニッケル材料、化学変性元素として5～15at.%のMnを含む第二固溶体水酸化ニッケル材料、及び

化学変性元素として0～15at.%のZnを含む第三固溶体水酸化ニッケル材料。
最後に、固溶体水酸化ニッケル材料のうちの1つ又はそれ以上は、非晶質、微晶質、長距離組成秩序が欠けている多結晶質、又はこれらのあらゆる組合わせから成る群から選ばれる、少なくとも1つの構造を有する無秩序材料であってもよい。

発明の詳細な説明

四価ニッケル正極材料を用いると、理論的にはニッケル電池電極の比エネルギーを倍増することになる。活物質の半分が必要なだけなので、このことは同時に材料費をも低減するであろう。それにもかかわらず、ニッケル電池電極のためにこのような材料を開発する努力はほとんど行なわれてこなかった。

理論に結び付けたいわけではないが、本発明の発明者らは、ニッケル電極反応を、1個の電子又はそれ以下に等しい容量に制限している要因は、水酸化ニッケル活物質を十分に利用しないからだと考える。この不十分な利用は、活物質に隣接する高度に抵抗性のある密度の高い還元水酸化ニッケルの形成による、酸化水酸化ニッケル材料の電子分離によるものであると考えられ、また電解液から離れている電極の内部部分へイオンがあまり運ばれないことによるものであると考えられる。本発明により、化学／構造変性新規技術を用いて調合された独特の無秩序水酸化ニッケル材料の使用によって、このような電子分離及びイオン移動の制限が克服される。

ここで用いられている「基質」という用語は、あらゆる材料から作られた、あらゆる導電性ネットワーク、フォーム、グリッド、プレート又はフォイルに関していることに留意すべきである。すなわちこれには、通常のニッケルフォイル、プレート及びフォームがあり、同様にカーボンネットワーク、繊維又は微粒子、及びコバルトオキシヒドロキシドネットワークが含まれる。

この発明において、活物質の電子分離は、導電性基質との界面において活物質の力学的導電性を強化することによって、及び集電装置から離れている水酸化ニッケルの部分の多孔度を強化することによって避けられている。水酸化ニッケルの絶縁形への還元は、1つ又は複数の外部層のレベル以下に酸化還元電位を調節することによって、活物質界面において遅延させる。水酸化ニッケルの酸化・還元反応のための酸化還元電位は、化学添加剤、例えば電位を下げるコバルト又はマンガン、又は電位を上げる亜鉛の添加によって調節することができる。放電電位に対するコバルト、マンガン、亜鉛、及びアルミニウムの量的作用を表0に示す。

10

20

30

表 0

フィルム	放電電位 (Hg/HgOに対するV)
$\alpha\text{-Ni (OH)}_2$	0.31
$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{(OH)}_2$	0.29
$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{(OH)}_2$	0.31
$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{(OH)}_2$	0.38
$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{(OH)}_2$	0.40
$\beta\text{-Ni (OH)}_2$	0.34
$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{(OH)}_2$	0.31
$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{(OH)}_2$	0.33
$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{(OH)}_2$	0.41
$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{(OH)}_2$	~0.4

酸化還元電位の調節によって、集電装置からさらに離れた水酸化ニッケル活物質層は、還元された材料の介在絶縁バリアーなしにさらに十分に還元することができる。1つ又は複数の外部層の還元後、集電装置に隣接した層は、たとえわずかに低くなった電位においてもさらに還元される。内部層は集電装置に近接しているので、内部層の放電はさらに容易である。さらに内部層の放電は、外部層を通るイオン移動が制限されるので少し妨げられることもある。理想的には、これもまた外部層の多孔度を増すことによって調節される。これは、水酸化ニッケル活物質中でのいわゆる「マイナスの」添加剤、例えば亜鉛又はアルミニウムの使用によって実施することができる。これらは、悪影響を伴わずに浸出させることができ、外部層に増加した多孔度が与えられる。

この発明は、薄膜電極、焼結式ニッケル電極、及びペースト式ニッケル電極を含むあらゆる種類のニッケル電池電極に適用することができる。薄膜電極への適用は、多層フィルムを用いた直接的なものである。内部層の酸化還元電位は、外部層のものより少なく、及び／又は外部層の多孔度は、内部層の多孔度より高い。水酸化ニッケル層は、多様な組成の付着 (deposition) 溶液から連続的に陰極析出させることができる。あるいはまた、その後の苛性カリ溶液中への浸漬によって、沈殿した様々な添加剤でのニッケル塩溶液中の浸漬によって層を付着させることができる。

この発明の焼結式電極の実施態様において、組成的に異なる水酸化ニッケル材料は、焼結式ニッケル板基質中に組込まれる。ニッケル板集電装置と直接接触している水酸化ニッケル材料は、理想的には、ニッケル板集電装置から離れた水酸化ニッケル材料より低い酸化還元電位及び／又はこれより低い多孔度を有するものである。組成的に異なる水酸化ニッケル材料は、化学的方法及び／又は電気化学的方法による交互含浸において組込まれるのが便利である。第一含浸は、ニッケル板集電装置と直接接触する傾向がある。その後の含浸は、集電装置からますます離れる傾向がある。

この発明のペースト式ニッケル電極への適用はいくぶん異なる。ペースト式電極は、球形又は不規則形であってもよい水酸化ニッケル粒子を含んでいる。電流は、導電性ネットワークと接触しているこれらの粒子の外部表面から引き出される。このネットワークは、例えば黒鉛のマイクロコンダクタ粒子 (米国特許出願第 08/300,610 号に記載され

10

20

30

40

50

ているもの)、コバルトオキシヒドロキシドの導電性ネットワーク(米国特許出願第08/333,457号に記載されてるもの)、及び/又はその他の導電性ネットワークである。従って水酸化ニッケル活物質粒子の外部表面又はシェルは、好ましくは粒子の内部部分の電子分離を避けるために低い酸化還元電位を有する水酸化ニッケルから成っていてもよい。同様に、水酸化ニッケル活物質粒子の内部部分は好ましくは強化多孔度を有するものであって、電解液が電解液から離れた粒子の部分に浸透できるものであってもよい。従って本発明のこの実施態様において、高い多孔度の内部シェルと、低い酸化還元電位の外部シェルとから成る水酸化ニッケル粒子が、ペースト式水酸化ニッケル電極中に組込まれている。あるいはまた、組成的に異なる個々の水酸化ニッケル粒子を混合して、この発明から部分的利益を得るようにしてもよい。これは、集電装置界面において、低い酸化還元電位を有するある割合の水酸化ニッケルを供給し、これによって放電中に活物質の完全な電子分離を妨げることによって行なわれる。

10

実施例

実施例 I : コバルト添加剤含む二層フィルム

10%硝酸コバルトを含むか又は含まない0.1M硝酸ニッケル溶液から、不活性Auフォイル(1.2×1.4cm)上に、 α -Ni(OH)₂フィルムを付着させた。付着は20mA(6mA/cm²)において100秒間で実施すると、約1ミクロン厚さのフィルムが生じた。20mAで50秒間、第一溶液からの付着、ついで20mAで50秒間、第二溶液からの付着によって二層フィルムが形成された。

α -Ni(OH)₂フィルムの水熱転換によって、 β -Ni(OH)₂フィルムが調製された。この調製には、前記のように調製された α -Ni(OH)₂フィルムを、95℃まで加熱された0.01M KOH中に1時間沈めることが含まれる。 β 相への転換は、XRDによって、及びサイクリックボルタメトリー測定における電気化学的挙動によって確認された。

20

充・放電容量の電気化学的測定のために、金電極を、長方形プレキシグラス電池の中心に配置した。この電池はニッケルフォイル対極を備えているものである。テスト電池には、1.5w/o LiOHと共に30w/o KOH 9mlが含まれていた。対照電極はHg/HgOであった。金電極上のフィルムに、2mAにおいて、酸素発生が生じる点以上に充電した。ついでこのフィルムを2mAにおいて、Hg/HgOに対して0Vまで放電した。これには約10分かかった。

30

原子吸収(AA)測定によって、フィルムをNi及びCo含有量について分析した。理論的放電容量が、ニッケル及びコバルトの総含有量から得られ、1金属原子あたりの電子数を計算した。(コバルトは充・放電プロセスには加わらないことが一般的に知られている。しかしながらこの方法では、フィルム重量へのコバルトの寄与が含まれ、この方法によって活物質の比容量の直接比較が可能になる。)

ニッケル電池電極は、 α -Ni(OH)₂及び β -Ni(OH)₂及びその他の相から成っていてもよい。10%共沈コバルトを含むか又は含まない α -Ni(OH)₂及び β -Ni(OH)₂の薄膜に関する充・放電結果を得た。 α -Ni(OH)₂フィルムの場合に、より大きい放電容量が観察された。 α -Ni(OH)₂及び β -Ni(OH)₂フィルムの両方の場合に、コバルトは充電及び放電電圧を低下させた。この作用は、 β -Ni(OH)₂フィルムに関してより顕著であった。

40

二層 α -Ni(OH)₂フィルムを付着させて、多組成フィルムを調製した。1つの層は、約10%共沈コバルトを含む水酸化ニッケルから成るものであった。もう1つの層は、コバルト添加剤を含まない水酸化ニッケルから成るものであった。フィルム全体の厚さが1ミクロンで、かつ全体の濃度が約5%の共沈コバルトを用いて、内部層か又は外部層にコバルトを含む二層フィルムが調製された。比較のために、コバルトを含まない水酸化ニッケルフィルム及び均一濃度の約10%のコバルトを含む水酸化ニッケルフィルムもまた、厚さ1ミクロンで調製された。水熱処理によって、 α -Ni(OH)₂を β -Ni(OH)₂二層フィルムに転換することによって、 β -Ni(OH)₂二層フィルムが調製された。分析による測定によって、二層フィルムが付着されたことが確認された。単一組成の

50

フィルムと二層フィルムとの両方の表面層の原子組成を調べるために、XPSを用いた。10%共沈コバルトを含む単一フィルムの表面のXPSは、10:1共沈比について予期されたように、20原子%ニッケルと、2原子%コバルトを示した。同様な原子比が、外部層における10%共沈コバルトを含む二層フィルムにおいても見られた。内部層に10%共沈コバルトを含む二層フィルムの外部表面のXPSは、22原子%ニッケルだけを示し、コバルトは検出されなかった。コバルトは、EDS測定によって検出された。この測定は、表面より下の両方の層の中まで探るものである。量的には、コバルトは予期されたとおり、溶解フィルムのICP分析によって約5%のレベルでフィルム中に存在することが証明された。

二層フィルムを用いる電池の放電容量の結果を表1に示す。フィルムに2mAで2分間の過充電で充電し、ついで2mAで放電した。コバルト添加剤含有量が異なる二層水酸化ニッケルフィルムにおいて、放電容量は、1金属原子(Ni+Co)あたりの電子として表わされる。これは、均一なコバルト添加剤含有量を有する場合の結果、及び添加剤を含まない場合の結果と比較したものである。 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ と $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の両方の場合、内部層にコバルトを含む二層フィルムは、均一なコバルト組成を含むフィルムよりも高い容量を生じた。この均一なコバルト組成を含むフィルム自体は、外部層にのみコバルトを含むフィルムよりも高い容量を生じた。最良の結果は、内部層にコバルトを含むものの場合に得られる。驚くべきことには、この発明によって、高価なコバルト添加剤の量を2つのうち1ファクターだけ減少させることができ、同時に放電容量を増加させることができる。

表 1

内部フィルム	外部フィルム	%Co	放電容量 $e^- / (\text{Ni} + \text{Co})$
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	(一層フィルム)	0	1.18
$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$	(一層フィルム)	10	1.20
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$	5	0.79
$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	5	1.26
$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	(一層フィルム)	0	0.53
$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$	(一層フィルム)	10	0.73
$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$	5	0.47
$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$	$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	5	0.80

この実施例における酸化還元電位の役割は、二層フィルムの成分の放電電位を比較することによって示すことができる。 $\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 及び $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 充電フィルムに関する放電電位は、Hg/HgO対照電極に対して、2mAの率で放電された場合、各々0.29V及び0.31Vであった。 $\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 及び $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ フィルムに関する対応放電電位は、各々0.31V及び0.34Vであった。酸化還元電位における差によって、二層フィルムにコバルトを含む層の放電前に、コバルトを含まない層が優先的に放電するように強制される。この結果、外部層にコバルトを含むフィルムの放電容量における減少が生じる。これは、内部層の初期の放電によるものであり、これはコバルトを含む外部層の電子分離を生じる。同様にこの結果、内部層にコバルトを含む二層フィルムの放電容量の増加が生じる。これは、外部層の優先的放電に

よるものであり、これは最初にフィルムの外部における電子分離の減少を生じる。これらの作用はどちらも表1に見られる。

実施例II：マンガン及び亜鉛添加剤を含む二層フィルム

一連の $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ フィルムを、硝酸マンガン及び／又は硝酸亜鉛を含むか又は含まない0.1M硝酸ニッケル溶液から、不活性Auフォイル(1.2×1.4cm)上に付着させた。フィルムを100秒間、20mA(6mA/cm²)において付着させると、約1ミクロン厚さのフィルムが生じた。二層フィルムは、20mAで50秒間、第一溶液からの付着、ついで20mAで50秒間、第二溶液からの付着によって付着させた。 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ フィルムは、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ フィルムの水熱転換によって調製された。実施例1のように電気化学的測定を実施した。

10

フィルムに対して、Ni、Mn、及びZn含有量について、原子吸収(AA)測定によって分析を行なった。理論的放電容量は、ニッケル、マンガン、亜鉛総含有量から得られ、1金属原子あたりの電子数を計算した。(マンガンと亜鉛は充・放電プロセスに加わっていないことが一般に知られている。しかしながらこの方法には、フィルム重量へのマンガンを亜鉛の寄与も含まれ、この方法によって、活物質の比容量の直接比較が可能になる。分析的測定によって、二層フィルムが付着したことが確認された。表面層の原子組成を調べるのに用いられたXPSは、20原子%ニッケルと、5原子%亜鉛を示した。しかしながら、共沈マンガンを含む内部層と、共沈亜鉛を含む外部層を有するフィルムにはマンガンは示されなかった。ICP分析では、予期されたように、フィルムにはマンガンが存在することが示された。充・放電サイクルの前後のフィルム分析では、作動中にフィルムから亜鉛が浸出し、フィルムの外部層へかなりの多孔度を生じることを示した。

20

厚い二層フィルムにおける放電容量結果を表2に示す。さらにフィルムは、2mAにおいて2分の過充電で充電され、ついで2mAにおいて放電された。放電容量は、マンガン及び／又は亜鉛添加剤含有量が異なる二層水酸化ニッケルフィルムにおいて、1金属原子(Ni+Mn+Zn)あたりの電子として表わされる。これは、均一な添加剤含有量を有する場合の結果、コバルト添加剤を含む場合の結果、及び添加剤を含まない場合の結果と比較したものである。 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ と $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の両方の場合、内部層にマンガンを含み、外部層に亜鉛を含む二層フィルムは、顕著に高い容量のフィルム電極を生じた。本発明によるマンガン及び亜鉛添加剤を含む二層フィルムによって生じた容量は、添加剤を含まないフィルムの容量より高いだけでなく、高価なコバルト添加剤を含むフィルムよりもかなり高い容量さえ生じた。この作用は、MnとZnの組み合わせのみによって生じるわけではなく、二層として空間的に配置された多数の組成を必要とすることに注目すべきである。

30

表 2

内部フィルム	外部フィルム	% M	放電容量 $e^- / (Ni + Mn + Zn)$
$\alpha-Ni(OH)_2$	(一層フィルム)	0	1.18
$\alpha-Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$	(一層フィルム)	10	1.20
$\alpha-Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$	(一層フィルム)	10	1.19
$\alpha-Ni_{0.9}Mn_{0.05}Zn_{0.05}(OH)_2$	(一層フィルム)	10	0.93
$\alpha-Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$	$\alpha-Ni(OH)_2$	5	1.28
$\alpha-Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$	$\alpha-Ni_{0.9}Zn_{0.1}(OH)_2$	10	1.36
$\beta-Ni(OH)_2$	(一層フィルム)	0	0.54
$\beta-Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$	(一層フィルム)	10	0.75
$\beta-Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$	(一層フィルム)	10	0.69
$\beta-Ni_{0.9}Mn_{0.05}Zn_{0.05}(OH)_2$	(一層フィルム)	10	0.70
$\beta-Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$	$\beta-Ni(OH)_2$	5	0.61
$\beta-Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$	$\beta-Ni_{0.9}Zn_{0.1}(OH)_2$	10	0.95

この実施例における酸化還元電位の役割は、二層フィルムの成分の放電電位を比較することによって示すことができる。 $\alpha-Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$ 及び $\alpha-Ni_{0.9}Zn_{0.1}(OH)_2$ 充電フィルムに関する放電電位は、 Hg/HgO 対照電極に対して、2mAの率で放電された場合、各々0.31V及び0.38Vであった。 $\beta-Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)_2$ 及び $\beta-Ni_{0.9}Zn_{0.1}(OH)_2$ フィルムに関する対応放電電位は、各々0.33V及び0.41Vであった。酸化還元電位における差によって、二層フィルムにマンガンを含む層の放電前に、亜鉛を含む層が優先的に放電されるように強制される。この結果、内部層にマンガンを含む二層フィルムの放電容量における増加が生じる。これは、亜鉛を含む外部層の優先的放電によるものであり、これによってフィルムの外部部分の電子分離が少なくなる。この作用は表2に見られる。

実施例III：コバルト及び亜鉛添加剤を含む二層フィルム

一連の $\alpha-Ni(OH)_2$ フィルムを、硝酸コバルト及び／又は硝酸亜鉛を含むか又は含まない0.1M硝酸ニッケル溶液から、不活性Auフォイル(1.2×1.4cm)上に付着させた。これらのフィルムを100秒間、20mA(6mA/cm²)において付着させると、約1ミクロン厚さのフィルムが生じた。二層フィルムを、20mAで50秒間、第一溶液からの付着、ついで20mAで50秒間、第二溶液からの付着によって付着させた。 $\beta-Ni(OH)_2$ フィルムは、 $\alpha-Ni(OH)_2$ フィルムの水熱転換によって調製された。実施例1のように電気化学的測定を実施した。

フィルムに対して、Ni、Co、及びZn含有量について、原子吸収測定によって分析を行なった。理論的放電容量は、ニッケル及びコバルト総含有量から得られ、1金属原子あたり伝達された電子数を計算した。(コバルトと亜鉛は充・放電プロセスに加わっていないことが一般に知られている。しかしながらこの方法には、フィルム重量へのコバルトと

亜鉛の寄与も含まれ、この方法によって、活物質の比容量の直接比較が可能になる。) 二層フィルムにおける放電容量結果を表3に示す。さらにフィルムは2 mAにおいて2分の過充電で充電され、ついで2 mAにおいて放電された。放電容量は、コバルト及び／又は亜鉛添加剤含有量が異なる二層水酸化ニッケルフィルムにおいて、1金属原子(Ni + Co + Zn)あたりの電子として表わされる。これは、均一な添加剤含有量を有する場合の結果、コバルト添加剤を含む場合の結果、及び添加剤を含まない場合の結果と比較したものである。 α -Ni(OH)₂と β -Ni(OH)₂の両方の場合、内部層にコバルトを含み、外部層に亜鉛を含む二層フィルムは、顕著に高い容量のフィルム電極を生じた。本発明によるコバルト及び亜鉛添加剤を含む二層フィルムによって生じた容量は、添加剤を含まないフィルムの容量より高いだけでなく、高価なコバルト添加剤だけを含むフィルムよりかなり高い容量さえ生じた。この作用は、CoとZnの組み合わせのみによって生じるわけではなく、二層として空間的に配置された多数の組成を必要とすることに注目すべきである。

表 3

内部フィルム	外部フィルム	% M	放電容量 e ⁻ / (Ni + Co + Zn)
α -Ni(OH) ₂	(一層フィルム)	0	1.18
α -Ni _{0.9} Co _{0.1} (OH) ₂	(一層フィルム)	10	1.20
α -Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} (OH) ₂	(一層フィルム)	10	1.29
α -Ni _{0.9} Co _{0.10} (OH) ₂	α -Ni _{0.9} Zn _{0.1} (OH) ₂	10	1.33
β -Ni(OH) ₂	(一層フィルム)	0	0.54
β -Ni _{0.9} Co _{0.1} (OH) ₂	(一層フィルム)	10	0.75
β -Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} (OH) ₂	(一層フィルム)	10	0.89
β -Ni _{0.9} Co _{0.10} (OH) ₂	β -Ni _{0.9} Zn _{0.1} (OH) ₂	10	1.03

この実施例における酸化還元電位の役割は、二層フィルムの成分の放電電位を比較することによって示すことができる。 α -Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂及び α -Ni_{0.9}Zn_{0.1}(OH)₂充電フィルムに関する放電電位は、Hg/HgO対照電極に対して、2 mAの率で放電された場合、各々0.29 V及び0.38 Vであった。 β -Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂及び β -Ni_{0.9}Zn_{0.1}(OH)₂フィルムに関する対応放電電位は、各々0.31 V及び0.41 Vであった。酸化還元電位における差によって、二層フィルムにコバルトを含む層の放電前に、亜鉛を含む層が優先的に放電されるように強制される。この結果、内部層にコバルトを含む二層フィルムの放電容量における増加が生じる。これは、亜鉛を含む外部層の優先的放電によるものであり、これによってフィルムの外部部分の電子分離が少なくなる。この作用は表3に見られる。

実施例IV：アルミニウム添加剤を含む二層フィルム

一連の α -Ni(OH)₂フィルムを、硝酸アルミニウムを含むか又は含まない0.1 M硝酸ニッケル溶液から、不活性Auフォイル(1.2 × 1.4 cm)上に付着させた。これらのフィルムを100秒間、20 mA(6 mA/cm²)において付着させると、約1ミクロン厚さのフィルムが生じた。二層フィルムを、20 mAで50秒間、第一溶液から

の付着、ついで20mAで50秒間、第二溶液からの付着によって付着させた。一連の $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ フィルムは、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ フィルムの水熱転換によって調製された。実施例1のように電気化学的測定を実施した。

フィルムに対して、Ni及びAl含有量について、誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)によって分析を行なった。理論的放電容量は、ニッケル及びアルミニウム総含有量から得られ、1金属原子あたりの電子数を計算した。(アルミニウムは充・放電プロセスに加わっていないことが知られている。しかしながらこの方法には、フィルム重量へのアルミニウムの寄与も含まれ、この方法によって、活物質の比容量の直接比較が可能になる。)

二層フィルムにおける放電容量結果を表4に示す。さらにフィルムは2mAにおいて2分の過充電で充電され、ついで2mAにおいて放電された。放電容量は、アルミニウム添加剤含有量が異なる二層水酸化ニッケルフィルムにおいて、1金属原子(Ni+Al)あたりの電子として表わされる。これは、均一な添加剤含有量を有する場合の結果、コバルト添加剤を含む場合の結果、及び添加剤を含まない場合の結果と比較したものである。 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 及び $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の両方の場合、内部層に添加剤を含まず、外部層にアルミニウムを含む二層フィルムは、強化された容量を生じた。この作用は、Al添加剤のみによって生じるわけではなく、二層として空間的に配置された多数の組成を必要とすることに注目すべきである。

表 4

内部フィルム	外部フィルム	% M	放電容量 $e^- / (\text{Ni} + \text{Al})$
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	(一層フィルム)	0	1.18
$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$	(一層フィルム)	10	1.20
$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$	(一層フィルム)	10	0.18
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$	$\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$	5	1.10
$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	(一層フィルム)	0	0.54
$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$	(一層フィルム)	10	0.75
$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$	(一層フィルム)	10	不安定
$\beta\text{-Ni(OH)}_2$	$\beta\text{-Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$	10	0.74

この実施例における酸化還元電位の役割は、二層フィルムの成分の放電電位を比較することによって示すことができる。 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 及び $\alpha\text{-Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$ 充電フィルムに関する放電電位は、Hg/HgO対照電極に対して、2mAの率で放電された場合、各々0.31V及び0.40Vであった。おそらく、アルミニウムも $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ フィルムに関して正極の酸化還元電位をシフトさせるのであろう。酸化還元電位における差によって、二層フィルムにアルミニウムを含まない層の放電前に、アルミニウムを含む層が優先的に放電されるように強制される。この結果、内部層に水酸化ニッケルを含む二層フィルムの放電容量における増加が生じる。これは、アルミニウムを含む外部層の優先的放電によるものであり、これによってフィルムの外部部分の電子分離が少なくなる。この作用は表4に見られる。

実施例V：Co、Mn、及びZn添加剤を含む三層フィルム

一連の $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ フィルムを、10%硝酸コバルト、硝酸マンガン、及び／又は

硝酸亜鉛を含むか又は含まない 0.1 M 硝酸ニッケル溶液から、不活性 Au フォイル (1.2 × 1.4 cm) 上に付着させた。これらのフィルムを 100 秒間、20 mA (6 mA/cm²) において付着させると、約 1 ミクロン厚さのフィルムが生じた。三層フィルムを、20 mA で 20 秒間、10% Co 溶液からの付着、ついで 20 mA で 40 秒間、10% Mn 溶液からの付着、ついで 20 mA で 40 秒間、10% Zn 溶液からの付着によって付着させた。

一連の β -Ni(OH)₂ フィルムは、 α -Ni(OH)₂ フィルムの水熱転換によって調製された。実施例 1 のように電気化学的測定を実施し、フィルムに対して、Ni 及び様々な金属添加剤について、ICP 分光分析によって分析を行なった。理論的放電容量も、ニッケル及び金属添加剤総含有量から得られ、1 金属原子あたりの電子数を計算した。

三層フィルムにおける放電容量結果を表 5 に示す。フィルムは 2 mA において 2 分の過充電で充電され、ついで 2 mA において放電された。放電容量は、コバルト、マンガン、及び亜鉛添加剤含有量が異なる三層水酸化ニッケルフィルムにおいて、1 金属原子 (Ni + Co + Mn + Zn) あたりの電子として表わされる。これは、均一な添加剤含有量を有する場合の結果、コバルト添加剤を含む場合の結果、及び添加剤を含まない場合の結果と比較したものである。内部層に Co を含み、中間層に Mn を含み、外部層に Zn を含む三層フィルムは、 α 及び β 相の両方の場合、顕著に高い比容量を示した。この発明によって得られた容量は、添加剤を含まない空間的に均一な電極、コバルト添加剤を含むもの、及び Co-Mn-Zn 混合添加剤を含むものの容量よりも実質的に高い。

表 5

内部フィルム	中間フィルム	外部フィルム	% M	放電容量 e ⁻ / (Ni +Co+Zn)
α -Ni(OH) ₂	(α -層フィルム)	—	0	1.18
α -Ni _{0.9} Co _{0.1} (OH) ₂	(α -層フィルム)	—	10	1.20
α -Ni _{0.9} Co _{0.03} Mn _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	(α -層フィルム)	—	10	1.22
α -Ni _{0.9} Co _{0.1} (OH) ₂	α -Ni _{0.9} Mn _{0.1} (OH) ₂	α -Ni _{0.9} Zn _{0.1} (OH) ₂	10	1.38
β -Ni(OH) ₂	(β -層フィルム)	—	0	0.54
β -Ni _{0.9} Co _{0.1} (OH) ₂	(β -層フィルム)	—	10	0.75
β -Ni _{0.9} Co _{0.03} Mn _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	(β -層フィルム)	—	10	0.95
β -Ni _{0.9} Co _{0.1} (OH) ₂	β -Ni _{0.9} Mn _{0.1} (OH) ₂	β -Ni _{0.9} Zn _{0.1} (OH) ₂	10	1.16

この実施例における酸化還元電位の役割は、三層フィルムの成分の放電電位を比較することによって示すことができる。 α -Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂、 α -Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)₂、及び α -Ni_{0.9}Zn_{0.1}(OH)₂ に関する放電電位は、各々 0.29 V、0.31 V 及び 0.38 V であった。 β -Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂、 β -Ni_{0.9}Mn_{0.1}(OH)₂、及び β -Ni_{0.9}Zn_{0.1}(OH)₂ フィルムに関する対応放電電位は、各々 0.31 V、0.33 V、及び 0.41 V であった。酸化還元電位における差によって、マンガンを含む層の放電前に、最初に亜鉛を含む層が優先的に放電されるように強制される。マンガンを含む層自体は、三層フィルムにコバルトを含む層の前に、最初に優先的に放電される。この結果、三層フィルムの放電容量が増加するが、これは、外部層の優先的な連続放電によるものであり、これによってフィルムの外部部分の電子分離が少なくなる。この

作用は表5に見られる。

実施例VI：多組成焼結式ニッケル電極

厚さ0.037インチ、多孔度85%の焼結式ニッケル板の中に水酸化ニッケルを負荷することによって、焼結式ニッケル電極を調製した。これらの電極の大きさは9/16×3/4インチであった。焼結板は、2つの水酸化ニッケル組成物で連続的に負荷された。

1回目の水酸化ニッケル含浸は、10%Co又はMnを含むか又は含まない2.5M硝酸ニッケルからの負極付着によって電気化学的に実施された。この溶液をpH0.5~2に維持し、負荷中60mA/cm²で45分間、温度45℃に維持した。0.8~1g/ボイドccの負荷が得られた。

2回目の水酸化ニッケル含浸は、10%Co又はZnを含むか又は含まない2.5M硝酸ニッケルから化学的に実施された。この溶液のpHは2に調節された。溶液の温度は45℃に調節された。この溶液中に1時間浸漬した後、電極を60℃で乾燥し、ついで70℃で30分間苛性アルカリ(30w/o NaOH)中への浸漬によって沈殿させた。電極を濯ぎ、乾燥し、2回目の化学含浸手順に付した。0.8~1g/ボイドccの追加の負荷が2度の化学含浸から得られた。

これらの電極に対して、リチウム添加剤を含まない10mlの30w/o KOH電解液を含む浸水電池(flooded cell)においてテストを行なった。対極は金属水素化物電極であり、これは作動電極のどちらの側からも約0.25インチ間隔があげられているものであった。最初の充電において、電極は、C/2率でその容量の200%まで充電された。ついでこれらは、C/2率で1Vまで放電された。その後のサイクルにおいては、これらは放電容量の115%まで充電され、かつ放電された。どちらもC/2率で実施された。添加剤を含まない3つの電極は、1回目の5充・放電サイクルにおいて、1ニッケル原子あたり平均1.05電子をもたらした。10%コバルト添加剤を含む4つの電極は、1回目の5充・放電サイクルにおいて、1金属原子(Ni+Co)あたり平均1.16電子をもたらした。最初に10%Mnを含む水酸化ニッケルで含浸され、ついで10%Znを含む水酸化ニッケルで含浸された本発明の3つの電極は、1回目の5充・放電サイクルにおいて、1金属原子(Ni+Mn+Zn)あたり平均1.12電子をもたらした。これは、次のような顕著な結果を生じる。すなわち高価なコバルト添加剤は、容量への有意な犠牲を伴うことなく、安価なマンガン及び亜鉛添加剤と完全にとり代えることができることを示している。

本発明の固溶体水酸化ニッケル材料は、好ましくは無秩序材料であってもよいことに注目すべきである。これらの材料は、非晶質、微結晶、長距離組成秩序が欠けている多結晶、あるいはこれらのあらゆる組み合わせから成る群から選ばれた少なくとも1つの構造を有する。同様に前記実施例において特定の化学変性剤が開示されているが、変性剤はAl、Ba、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Sr、Cd、Ce、La、Pb、Y、Sc、Ag、Sn及びZnから成る群から選ばれてもよい。

ここに開示されているものは、本発明の完全かつ完璧な開示を行なうことを目的として記載された詳細な実施態様の形態で示されていること、及びこのような詳細は、添付請求の範囲に示されかつ規定されているこの発明の実際の範囲を限定するものとして解釈されるべきではないことを理解すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 マーティン、フランクリン ジェイ.

アメリカ合衆国 48319 ミシガン州 ロチェスターヒルズ イースト メリーノール ロード 15

(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 48013 ミシガン州 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 フー、リウエイ

アメリカ合衆国 48084 ミシガン州 トロイ チェスウィック ドライブ 2546

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特開平08-102322 (JP, A)

特開昭63-048747 (JP, A)

特開平03-062457 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/32

H01M 4/52