

申請日期：87.11.17

案號：87119015

89年6月27日

89年6月27日修正

補充

類別：H01M 4/32

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

441144

一、發明名稱	中文	γ -NiOOH 鎳電極
	英文	GAMMA NiOOH NICKEL ELECTRODES
二、發明人	姓名 (中文)	1. 迪普 比 辛奇
	姓名 (英文)	1. DEEPIKA B. SINGH
	國籍	1. 印度
	住、居所	1. 美國佛羅里達州根尼斯谷市南西第十九路8615號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商摩太科電力系統公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Moltech Power Systems, Inc.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國佛羅里達州艾拉華市441號北高速公路
	代表人 姓名 (中文)	1. 德華·曼哲
	代表人 姓名 (英文)	1. Deward F. Manzer



441144

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期 案號

主張優先權

美國 US

1997/11/18 08/972,851

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明背景

鎳電極一般是使用於可充電的電化學電池中。例如，氫氧化鎳微粒， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，通常是構成鎳鎘電池與鎳氫電池中的正極。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是這二種電池中正極的可選擇材料，因為可以提供較高能量密度與良好的速率容量，是目前電池市場上所需的特性。高能量密度是經由使用塗膏電極而獲得，其中將包含有高密度圓球 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒的塗膏利用到發泡基底上；一般是使用燒結過的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極來得到高速率的性能。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的晶體結構是六角單元，具有層狀結構，每個單元包含一個鎳，二個氧，以及二個氫原子，如圖1所示。這種" $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ "層狀結構也可以描述成包含有鎳與氧原子的薄片系統。當一般的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 在充電時，正極被氧化掉，而 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 $\text{Ni}(\text{II})$ 釋放出一個電子，而變成 $\text{Ni}(\text{III})$ ，形成貝它氫氧鎳， $\beta\text{-NiOOH}$ 。在 $\beta\text{-NiOOH}$ 中，晶體中的薄片相互間稍微錯開，而改變晶體單元的體積。當放電時，正極減少， $\beta\text{-NiOOH}$ 的 $\text{Ni}(\text{III})$ 接收一個電子，轉變成 $\text{Ni}(\text{II})$ ，形成 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ，因而晶體薄片回到其起始位置。

因為需要增加晶體單元容積，所以有一些方法已經被用來方便或加強正極中的電子傳送。這種方法，如Glemser等人的美國專利5,569,562，將 $\text{Mn}(\text{III})$ 結合到正極材料中，以便能輕易完成放電，因而增加單電子 $\text{Ni}(\text{III})$ 與 $\text{Ni}(\text{II})$ 之間的轉化效率。相類似的，由Ovshinsky等人所



五、發明說明 (2)

提出的美國專利5,569,563，在正極材料中使用碳，以利電子的傳導。

還有另一方法被用來將電子交換程度增加到每個鎳原子有一個以上的電子，在正極材料中形成較高氧化態材料。這種材料包含 γ -NiOOH，是一種包含有Ni(III)與Ni(IV)的材料，例如 $(\text{NiO}_2)_3^-$ 的鎳酸離子形式，其中鎳原子具有分數的價數，如 $3^{2/3}$ 。另一種這樣的正極材料包含有穩定的 α -Ni(OH)₂區，在充電時轉化成 γ -NiOOH。相較於單電子 β -NiOOH的Ni(III)與Ni(II)相互轉化，充電電極中所出現的 γ -NiOOH，經由Ni(IV)的加入反應，而會增加電子交換到每個鎳原子有一個以上的電子。所以，在包含 γ -NiOOH的充電鎳電極中，Ni(III)與Ni(IV)在放電時轉化成Ni(II)，因而增加電子交換的程度。例如，如果正電極的鎳含量包含一半的Ni(III)與一半的Ni(IV)，則完全放電在理論上是會增加電子交換程度到平均每個鎳原子有1.5個電子。如果這種效應是穩定的，便會增加電化學電池的電容量。

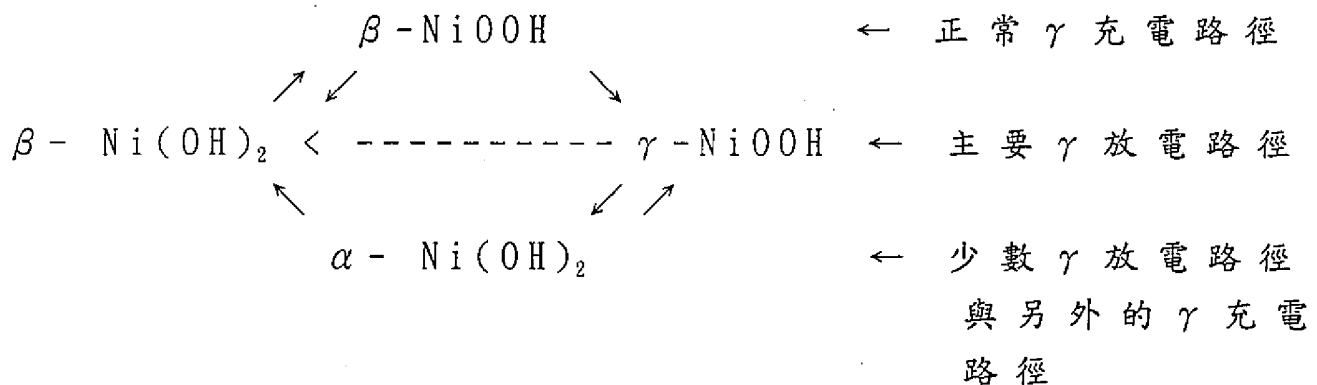
然而，在 γ -NiOOH中，晶體薄片相互間錯開得很厲害，大大的擴增晶體單元體積。圖2顯示出 β -Ni(OH)₂， β -NiOOH與 γ -NiOOH之間的不同。這種擴增會使晶體斷裂成小微粒，並大幅的增加總內表面積以及正極的孔隙度。較大的表面積造成分隔物的乾區域。這些乾區域很容易氧化，導致電池中產生氣體。這些影響會使電池失效或縮短其使用壽命。

五、發明說明 (3)

對於這些問題，充電電池製造商通常會使用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，是在抗 γ 添加劑內共沉積所產生的，如鎘及/或鋅金屬或化合物。添加劑會干擾 γ - NiOOH 的形成，藉佔據 β 晶體結構中的晶體薄片位置，影響該晶體薄片，以避免過度錯開到 γ 結構。在沒有抗 γ 添加劑時，殘留在未完全放電正極中的電荷會累積，最後將 β - NiOOH 轉化成 γ - NiOOH ，如圖2所示。

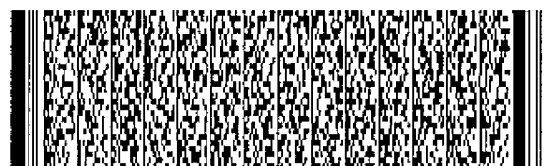
以下的反應說明不同 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 與 NiOOH 之間的充電-放電循環關係。

β -未充電 $\rightleftharpoons$ 充電 $\rightarrow$ 過度充電



α -未充電 $\rightleftharpoons$ 充電

如所示的，最穩定的結構是未充電形式， β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。正常充電時， $\text{Ni}(\text{II})$ 形式的 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 會轉化成 $\text{Ni}(\text{III})$ 形式的 β - NiOOH 。在傳統的鎳電極中，這種形式的 β - NiOOH 在放電時會降回到 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。如果不是的



五、發明說明 (4)

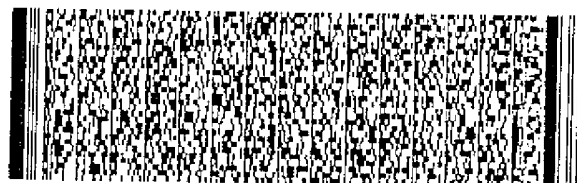
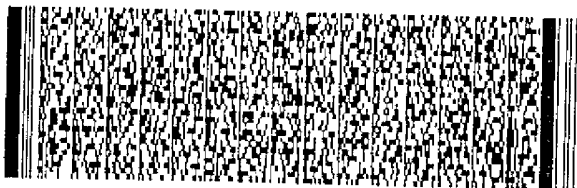
話， β -NiOOH 會進步充電，亦即"過度充電"，轉化成包含Ni(IV)的 γ -NiOOH。當 γ -NiOOH放電時，主要是直接轉成 β -Ni(OH)₂，雖然有一小部分先轉化成不穩定的中間產物， α -Ni(OH)₂。

之前建議使用 γ -NiOOH或 α -Ni(OH)₂解決上述問題的方法，是結合Ni(OH)₂中相當高濃度的不同金屬，金屬氫化物，氧化物與合金。例如，Ovshinsky等人的美國專利5,384,822與5,567,549，描述結合成分調節劑，在正極內產生穩定的 γ -NiOOH及/或 α -Ni(OH)₂區。然而，這種方法需要額外的處理步驟以及使用額外的金屬，如鉍與鈷，增加製造電池時包含這些高氧化態相區域的正極成本。此外，這些穩定區域的方法無法極小化 γ -NiOOH的形成，並對電池電容量的可能改善出現本質上的限制。

發明摘要

因此，本發明的目的在於產生包含(充電時)穩定可循環迦馬氫氧化鎳的鎳電極。本發明的另一目的是產生一種電極，包含有：穩定可循環 γ -NiOOH；包含穩定可循環 γ -NiOOH的 β -NiOOH；及/或 β -Ni(OH)₂，其中該 β -Ni(OH)₂至少有一部分被至少轉化一次成穩定可循環 γ -NiOOH。本發明的另一目的是產生包含這些電極的電池。

本發明的另一目的是提供以下的材料：穩定可循環 γ -NiOOH；包含穩定可循環 γ -NiOOH的 β -NiOOH；及 β -Ni(OH)₂，其中該 β -Ni(OH)₂至少有一部分被至少轉



五、發明說明 (5)

化一次成穩定可循環 γ -NiOOH。本發明的另一目的是，提供產生這些材料的方法。

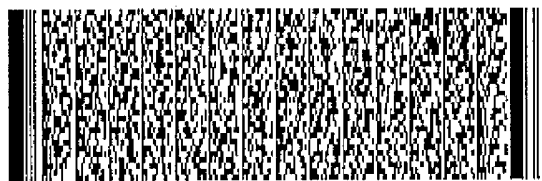
本發明的進一步目的是提供一種方法，以便在充電時形成包含有穩定可循環迦馬-氫氧化鎳的電極，而不需傳統電極形成製程中的其它穩定材料。本發明的另一目的是提供形成這些電極的方法，而不需大幅增加所需材料與成本。

使用定義好的充電與放電步驟，已經可以發現到可以達到這些目的，先將 β -Ni(OH)₂ 幾乎轉化成 β -NiOOH，然後再將 β -NiOOH 轉化成 γ -NiOOH，以便在任何地方都達到形成約5%到超過95%的穩定可循環 γ -NiOOH。這會形成穩定可循環 γ -NiOOH，而不需(雖然可以)使用傳統 Ni(OH)₂ 製程以外的材料；與包含有傳統 Ni(OH)₂ 的正極所造成胞失效的濃度做比較，這也會形成更高濃度的 γ -NiOOH。這些方法可以應用到非燒結或發泡電極上，並不結合到胞中，以及在單元胞內的電極上。這些方法可以應用到 β -Ni(OH)₂，亦即非電極部分的 β -Ni(OH)₂。

圖式簡單說明

圖1顯示典型 β -Ni(OH)₂ 晶體的單元胞，具有薄片晶體結構。

圖2是說明晶體結構變化的波德圖，發生在當 β -Ni(OH)₂ 轉化成 β -NiOOH 而 β -NiOOH 又轉化成 γ -NiOOH 時。



五、發明說明 (6)

圖3表示本發明 γ -NiOOH電極的X光繞射分析。

圖4顯示出追蹤傳統 β -NiOOH電極與本發明 γ -NiOOH電極的充電與放電過程。

圖5顯示出追蹤傳統 β -NiOOH電極的充電過程。

圖6顯示出傳統 β -NiOOH電極在充電後的放電曲線。

圖7顯示 γ -NiOOH電極的充電過程。

圖8顯示 γ -NiOOH電極在充電後的放電曲線。

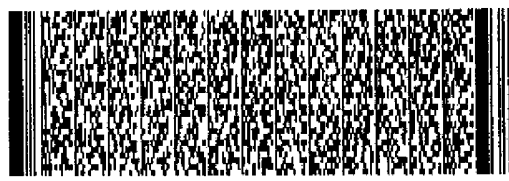
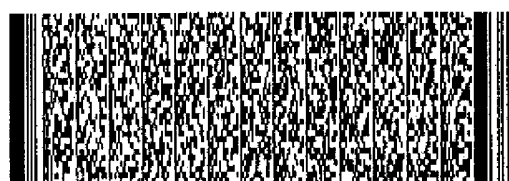
圖9顯示出本發明穩定可循環 γ -NiOOH發泡電極在不同過度充電時的放電容條狀圖。

圖10顯示出傳統 β -NiOOH電極與本發明300%過度充電的 γ -NiOOH發泡電極，在電容上的比較，其中每個樣本都是以C速率進行放電。

圖11顯示出傳統 β -NiOOH電極與本發明300%過度充電的 γ -NiOOH發泡電極，在電容上的比較，其中每個樣本都是以1/2的C速率進行放電。

較佳實施例的詳細說明

在較佳實施例中，本發明的鎳電極在充電時包含有穩定可循環迦馬氫氧化鎳。較佳的電極包含有：穩定可循環 γ -NiOOH；包含穩定可循環 γ -NiOOH的 β -NiOOH；及 β -Ni(OH)₂，其中該 β -Ni(OH)₂至少有一部分被至少轉化一次成穩定可循環 γ -NiOOH。本發明的較佳方法是使用已定義好的充電步驟，將至少約5%或高達100%的 β -Ni(OH)₂轉化成 γ -NiOOH，其中 γ -NiOOH是穩定可循環的。這些方法應用到*自由*-未結合到電池上的，或在



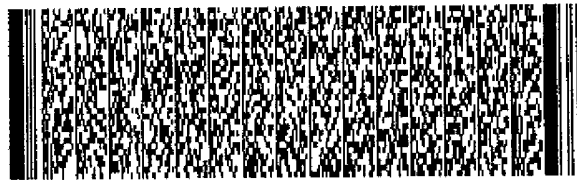
五、發明說明 (7)

電池內的已燒結鎳正極，或是到更為柔曲的發泡電極上，其中"自由"或"電池內"，或在 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 上，並不是電極的一部分。

在形成本發明電極的較佳方法中，相對於單電子容量來說， Ni(OH)_2 電極是被過度充電的，以便影響 Ni(OH)_2 到 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的轉化率。最好是經由二個方法的其中之一來達成。

第一個較佳方法中， Ni(OH)_2 到 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的轉化率受到重複的過度充電步驟所影響。該電極最好是過度充電到相對於 Hg/HgO 參考電極("Hg/HgO")的至少約0.5V--更好的是到相對於 Hg/HgO 的至少約0.55V--並到至少約125%的電極單電子容量--更好的是約150%，即使到至少約200%，並儘可能到300%--並保持在高充電狀態一段時間。該電極較好的情形是保持在該電壓至少15分，最好是約30分，而至少60分是更好的。該電極然後放電到相對於 Hg/HgO 的至少約0V，並且重複充電步驟。

該充電-放電過程至少重複3個循環，至少7個循環是更好，而至少11個循環是又更好。該方法中，比如可以使用20，50，100，以及甚至是數百循環，唯一的限制是可用的時間。至少3個充電-放電循環的結果是，至少有約5mole%的 Ni(OH)_2 轉化成 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，至少7%是更好，至少10%又更好，至少25%是更好，至少50%是更好，至少75%是更好，至少90%是更好，至少95%是更好，最高到100%是又更好。任何的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 電極都可以使用到該方法中。

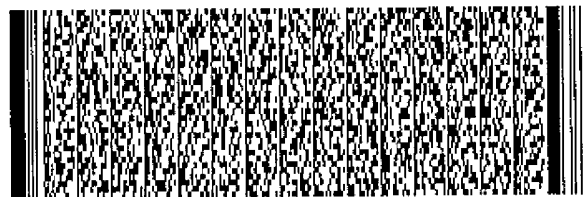
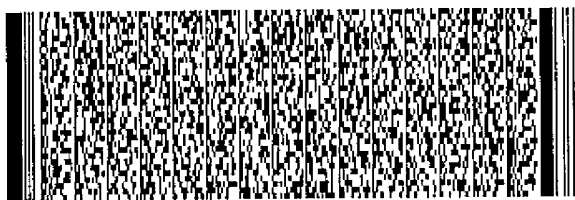


五、發明說明 (8)

較佳的電極包含發泡電極與燒結電極，未結合到電池上的或在電池內的。在特定的實施例中，本方法是應用到非燒結 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，而且在至少11次充電放-電循環中，有過度電壓至少保持60分。

燒結的鎳電極可以用已知的方法來製造。製備燒結鎳電極的較佳方法包含有，提供導電性金屬燒結基底，經由至少一種植-清除--亦即利用裝載-轉化循環以及接著電化清除掉該被種植的基底，以便使用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 種植到該基底上。較佳的情形是，至少使用約二次種植循環，總共約三到十次種植循環則更好，而最好是五到七次種植循環。在特定的實施例中，種植循環該基底進行三次種植循環，一次電化清除循環，再另外三次種植循環，接著另一個電化清除循環。每個種植循環直少包含二個步驟。

在第一步驟中，基底是浸泡到酸性溶液中--亦即溶液或懸浮液--包含有鎳鹽，最好是 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ；該溶液也可以包含一個或多個其它金屬成分，比如鎘化物，鈷化物，銅化物，鉍化物，銦化物，鎂化物，錳化物，釩化物，鈮化物，鋅化物，或其它鎳化物，例如金屬硝酸鹽，像 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ，及/或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 。該溶液的酸性是由於有酸出現。任何酸都可以使用，雖然硫酸，醋酸，及/或硝酸較佳。用硝酸是更好。在裝載步驟後所進行第二步驟中，浸泡到包含有至少一種最好是 NaOH 的荷性鹼溶液中，而使基底所具有的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 被轉化成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，雖然也可以使用 KOH 及/或 LiOH ，或是與 NaOH 的混合物。這二個步驟不能單

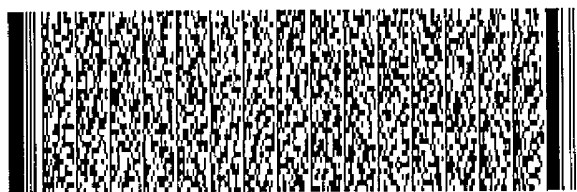


五、發明說明 (9)

獨使用，而一個或多個種植循環也可以進一步包含有，例如將其它金屬或金屬化物結合到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的表面。

在至少有一個種植循環完成後， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -種植基底是在包含有至少一種荷性鹼的溶液中進形清除處理，最好是用 NaOH ，雖然也可以使用 KOH 及/或 LiOH ，或是與 NaOH 的混合物。當種植層浸泡到該溶液中後，將電荷加上去--一般是給定 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 量的單電子交換的60%電容，亦即60%的"單電子電容"，雖然有其它的電荷程度可以使用，包含零電荷。在清除處理後，依據已知技術的製程，可以將種植基底結合到電池上，當作是正極。

在第二較佳實施例中， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 轉化到 $\gamma\text{-NiOOH}$ 是發生在二個階段。第一階段中，所有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 轉化到 $\beta\text{-NiOOH}$ ；第二階段中， $\beta\text{-NiOOH}$ 轉化到 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。在該方法中， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極完全充電，約為 C 到 $C/5$ 的中等充電速率下的理論單電子電容。然後，較好的是該電極過度充電到至少約125%的完全充電，約為 $C/5$ 到 $C/10$ 的中等充電速率下的理論單電子電容，較好的是至少約150%的單電子電容，較好的是至少約200%的單電子電容，最好的是至少約300%的單電子電容。這二個步驟可以用預充電步驟來進行，包含以約 $1/20$ 到 $1/100C$ 的較佳速率對該電極進行充電--更好的是約 $1/50$ 的 C --至少2小時，更好的是5小時。最好是在使用時，預充電步驟進行得夠久，以便對電極進行充電到單電子的電容。使用預充電步驟，在該電極包含有充電傳送-加強添加劑時尤其有利，例如鈷類添加劑。



五、發明說明 (10)

雖然在較佳實施例中，上述步驟對該電極可以只使用一次，但是充電與過度充電步驟--或預充電，充電，以及過度充電步驟--也可以當作循環步驟來使用。當這些步驟做重複循環使用時，總共進行至少二個循環是較好的，至少10個循環是較好的，而至少20循環是最好的。在循環處理中，例如可以使用50，100，或更多循環。結果，有至少約5mole%的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 轉化到 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，至少約10mole%是較好的，至少約25mole%是較好的，至少約50mole%是較好的，至少約75mole%是較好的，至少約90mole%是較好的，至少約95mole%是較好的，而至少約100mole%是最好的。

該方法可以使用任何的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 電極。較佳的電極包含發泡電極與燒結電極，未結合到電池上的或是在電池內的。在特定的較佳實施例中，該方法是應用到發泡電極上，未結合到電池上的或是在電池內的，而且過度充電步驟包含將電極充電到至少約200%，更好是300%的理論單電子完全充電之電容。再一次，這二個步驟對上述方法的結果是，至少有5mole%或最好是7mole%，甚至是100%的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 轉化到 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

可以用已知的技術來製造發泡電極。製做發泡電極的較佳方法包含有，將 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒的泥漿塗佈到具有發泡型結構或海綿型結構的導電金屬基底的表面上，再將該泥漿烘乾。最好是， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒約為圓球狀，亦即其外部形狀約為球形，類似球狀或橢圓球形。這種 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒可以從不同的金屬製造商購買到，包含Inco. Ltd.

五、發明說明 (11)

(Toronto, Ont., CAN), Tanaka Chem. Corp. (Osaka, JAP), H. C. Starck (Goslar, DE), 以及 Nichimen Corp. (Tokyo, JAP)。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒也可以包含添加劑，比如鎳，鈷，銅，鈹，鈮，鎂，錳，鈮，鈳，鋅金屬或化合物，或鎳金屬或其它鎳化物，或是上述材料的混合物。尤其較好的是鋅，鎳，及/或錳金屬或化合物。這些與其它的添加劑最好是在形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒時以共沉積物的方式加入，雖然也可以使用其它的方法，比如已知的技術，以便在形成後處理 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒，與該添加劑結合，例如將添加劑吸附到微粒中，將添加劑吸附或塗佈到微粒上等。其中較佳的方法是，至少有一種鈷類添加劑是從以下的群組中挑選出來，該群組包含有 CoO ， $\text{Co}(\text{OH})_2$ ， $\text{Co}(\text{OH})_3$ ， CoOOH ， CoO_2 ， $(\text{CoO}_2)^-$ ， $(\text{CoO}_2)_2^-$ ， $\text{Co}(\text{O}_2)_3^-$ ，元素態鈷，以及鈷的合金；尤其是以 CoO 最好。鈷類添加劑最好是至少一種加到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的鈷源開始，是從包含有元素態鈷，鈷合金，鈷鹽，以及其它鈷化物的群組中挑選出來的。該鈷類添加劑最好是從與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 成共沉積物開始。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒被用來形成包含有這些微粒與溶劑，黏性加強劑(比如束縛劑)，以及導電體的泥漿。較佳的泥漿是包含在水混合物中近似圓球的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒，該混合物包含水當作溶劑，親水性束縛劑，以及導電體。親水性束縛劑包含任何的親水性高分子，較佳的例子是包含有甲基纖維，羥甲基纖維，羧甲基纖維，以及其混合物。該導電體

五、發明說明 (12)

是一種金屬及/或金屬化合物(或混合物)，當做加到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微粒中的有用添加劑。在塗佈基底烘乾後，可以依據任何已知技術的製程，而結合到電池內，當做是正極，例如：提供電池外殼，電解液，分隔物，以及負極；將正極與負極，以及電解液與分隔物插入電池外殼內，確保該分隔物能隔離開正極與負極；然後密封住該外殼。

實例1

如上所述的，將燒結鎳基底進行六次種植循環，一次60%單電子電容的電化清除，以產生二個群組的燒結 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正極。群組1的電極被循環11次，使用充電-放電過程，包含電壓掃描速率 0.05mV/s 到達固定值且非脈衝式的電壓 0.5V (相對於 Hg/HgO ，亦即 Hg/HgO 參考電極)的充電方式，以及總電容為200%的單電子電容。該電壓/充電狀態保持60分，然後該電極被放電到約 0V 。群組2的電極進行相同的處理，但是使用固定充電電壓 0.6V 。群組1與群組2的電極在完全充電下經過X光繞射分析，以檢視出 β 或 γ 晶體。最後，被充電的群組1與群組2電極以 20mA 電電流進行放電，且其放電曲線被記錄下來。

結果顯示於圖3-8。圖3的X光繞射分析顯示，本發明稍結 NiOOH 電極的非基底鎳含量包含有接近100%的 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

圖4有二種曲線，一種是表示群組1電極的充電與放電，另一種是表示群組2電極的充電與放電。(圖4-8中的曲線是在單一電極中所產生的，該電極被充電電到 $\beta\text{-NiOOH}$ ，

五、發明說明 (13)

並放電到 Ni(OH)_2 ，然後過度充電到 $\gamma\text{-NiOOH}$ 且放電到 Ni(OH)_2 ；這些曲線是表示的群組1與群組2電極所得到。)

第一種曲線包含有尖峰1與3，由一虛線所連接。圖5顯示出尖峰1的特寫。尖峰1標示出 Ni(OH)_2 轉化到 $\beta\text{-NiOOH}$ 的電壓，而尖峰3標示出從 $\beta\text{-NiOOH}$ 到 Ni(OH)_2 的放電過程。第二種曲線包含有由尖峰2與4所組成的實線。尖峰2表示從 $\beta\text{-NiOOH}$ 形成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 的電壓，而尖峰4顯示出反向或放電的反應。圖7是尖峰2的特寫。這些曲線說明，

$\gamma\text{-NiOOH}$ 開始是在略高於0.55V下形成，與 $\beta\text{-NiOOH}$ 在略低於0.55V下完成是不同的；而且 $\gamma\text{-NiOOH}$ 達到略高於0.25V的最大放電速率，該電壓略低於 $\beta\text{-NiOOH}$ 的電壓。

這些放電電壓進一步由圖6的 $\beta\text{-NiOOH}$ 放電曲線與圖8的 $\gamma\text{-NiOOH}$ 放電曲線所證實。這二個圖式也當做是電池電容的量度；在固定20mA放電電流下， $\beta\text{-NiOOH}$ 電極花了約1.9小時達到完全充電，而 $\gamma\text{-NiOOH}$ 電極花了約2.3小時。使用相同來源的相同數量材料，依據本發明方法所備製的電極具有46mAh的電容，比38mAh的 $\beta\text{-NiOOH}$ 電極多出20%。

實例2

三個群組的4/3A尺寸電池是用發泡 Ni(OH)_2 正極來備製，如上所述的，將圓球狀 Ni(OH)_2 微粒的泥漿塗佈到鎳發泡基底上——由包含鋅與鈷的共沉積物所獲得。這些電池具有2800毫安培-小時(mAh)單電子電容的額定。群組1的電池經過單一充電處理，包含有1/50的C速率下充電5小

五、發明說明 (14)

時，再以C/5速率充電6小時，最後以C/10速率充電達到150%的過度充電。群組2與群組3的電池經過相同的過程，除了最後的C/10速率充電步驟是分別達到200%與300%的過度充電以外。該電池然後以固定電流2800mA進行放電，且計算出其放電電容。

結果如圖9所示。在圖中，150%的(群組1)過度充電電極具有超過2900mAh的電容，過度充電到200%的(群組2)電極具有超過3000mAh的電容，而過度充電到300%的(群組3)電極具有超過3,100mAh的電容。群組3的 γ -NiOOH電極進一步與 β -NiOOH控制電極在二個超時放電試驗中做比較。第一個試驗中，電極以C速率進行充電與放電；第一個試驗中是用1/2的C速率進行。結果顯示於圖10與11。在這二個試驗中，本發明的 γ -NiOOH電極比 β -NiOOH控制電極的表現為佳。如圖中所示，群組3的電極在C速率的90次充電-放電循環下，維持3100mAh的電容，比 β -NiOOH電極多出250mAh。相類似的，在1/2的C速率下， γ -NiOOH電極比 β -NiOOH電極多出約200mAh電容。

相信用較佳方法所製造出來的電極包含有穩定可循環 γ -NiOOH，是這種充電處理的結果。這個發現對於不需要形成 γ -NiOOH之普遍技術的了解是相當驚奇的，即使是出現過量的電解液，既然重複的充電-放電循環所產生的 γ -NiOOH累積會造成電極材料的快速分離。這個普遍的認知解釋了習用技術試圖使用傳統電極形成處理以外的材料來穩定住 γ -NiOOH區。見Ovshinsky等人的美國專利

五、發明說明 (15)

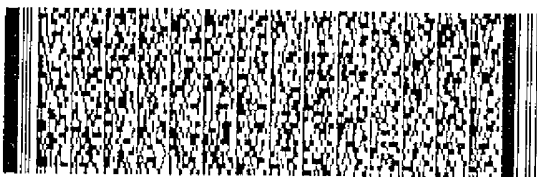
5,384,822 與 5,567,549。

相對的，包含依據較佳實施例方法所形成 γ -NiOOH 的電極包含有 γ -NiOOH，該 γ -NiOOH 是穩定可循環的，因為當使用較高電容的 γ -NiOOH 時，這些電極可以重複的進行充電與放電，即使是不使用這些額外的材料。"穩定可循環"表示 γ -NiOOH 在每個充電循環至少進行約 150 次循環中是很可靠的形成，不論給定電極中的這種 γ -NiOOH 表示可用鎳材料或是隨每次充電循環而增加的一部分相當無變化分量(平均)；如果是表示增加部分，該部分大小最後會以不超過可用鎳材料 100mole% 的平均量穩定住。

因此，本發明範圍內的材料有：穩定可循環的 γ -NiOOH；包含穩定可循環 γ -NiOOH 的 β -NiOOH；以及包含 β -Ni(OH)₂ 的 β -Ni(OH)₂，其中該 β -Ni(OH)₂ 至少有一部分被至少轉化一次成穩定可循環 γ -NiOOH。較佳的情形是， β -Ni(OH)₂ 材料適合給電化學電池的電極用。更好的情形是， β -Ni(OH)₂ 材料包含有 β -Ni(OH)₂，其中至少約 5% 已經至少一次轉化成穩定可循環 γ -NiOOH，更好的情形是至少約 10%，更好的情形是至少約 15%，而較佳係至少約 20%，更好的情形是至少約 25%，更好的情形是至少約 50%，更好的情形是至少約 75%，更好的情形是至少約 90%，更好的情形是至少約 95%，更好的情形是至少約 98%，甚至是約 100%，其中至少被轉化一次成穩定可循環 γ -NiOOH。包含有一個到多個這種材料以及包含這些電極的方法，也是在本發明的範圍內。

五、發明說明 (16)

對於熟知該技術領域的人士來說一旦研究過上述的說明後，在此處較佳實施例中描述的不同方法以及所製造出的電極與電池是很明顯的。受限定於專利範圍內的這些變化，以及與此處所定義的合理均等材料與方法，都被視為是在本發明的範圍內。這些實例表示出較佳的實施例。可以依據包含有均等原則的專利法規之說明，在不偏離由本發明所附的專利範圍下做不同的改變。



四、中文發明摘要 (發明之名稱： γ -NiOOH 鎳電極)

本發明是有關於製造鎳系電池電極的方法，該電極在充電時含有穩定可循環之 γ -氧氫氧化鎳，以及有關於由這些製程所產生的電極與電極材料，而不需要添加與傳統電極形成製程無關的昂貴穩定化材料。

英文發明摘要 (發明之名稱：GAMMA NiOOH NICKEL ELECTRODES)

This invention relates to methods for producing nickel-based battery electrodes which comprise, when charged, stably cyclable gamma-nickel oxyhydroxide and to electrodes and electrode materials produced by these processes which do not require the addition of expensive stabilizing materials extraneous to the traditional electrode formation process.

修正
補充

90年3月16日
90年3月16日
修正本有無變更實質內容是否准予修正。

案號 87119015

90年3月16日

修正

六、申請專利範圍

441144

1. 一種製造在充電時將含有穩定可循環 γ -NiOOH 之正電極之方法，其包括以下步驟：

提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，

使該電極充電到相對於 Hg/HgO 至少約 0.5V 的電位，以及至少約 125% 單電子電容的充電輸入準位，並且保持該電極在該電位與充電輸入準位下至少約 15 分鐘，

使該電極放電到相對於 Hg/HgO 約 0V 的電位，以及

依次將該充電與放電步驟作為一次循環，重複至少兩次以上，以提供至少三次完全循環。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該充電步驟包括使該正電極充電到相對於 Hg/HgO 至少約 0.55V 的過度充電電位，以及至少約 150% 單電子電容的充電輸入準位，並且保持該正電極在該電位與充電輸入準位下至少約 60 分鐘。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該充電輸入準位為至少約 200% 單電子電容。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該充電輸入準位為至少約 300% 單電子電容。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極的步驟包括提供燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極已經結合到電化學電池內。

7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該電極尚未被併入電化學電池內，且其中該方法進一步包括在重複該充電與放電步驟後，將該電極併入電化學電池內的步驟。



六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中將該電極併入電化學電池內的步驟包括以下次步驟：

提供電池外殼，電解質，分隔物，以及負極；

將該正極以及電解質，隔離用的分隔物與該負極，插入該電池外殼中；以及

密封該電池外殼。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該提供 Ni(OH)_2 電極的步驟包括提供發泡 Ni(OH)_2 電極。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該發泡 Ni(OH)_2 電極已被併入電化學電池內。

11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該電極尚未被併入電化學電池內，且其中該方法進一步包括在重複該充電與放電步驟後，將該電極併入電化學電池內的步驟。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中將該電極併入電化學電池內的步驟包括以下次步驟：

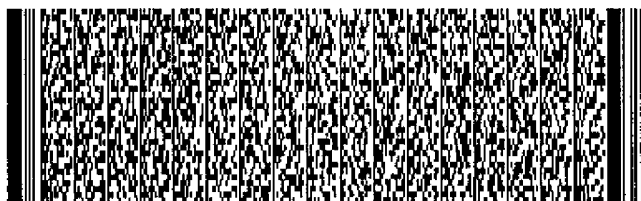
提供電池外殼，電解質，分隔物，以及負極；

將該正極以及電解液，隔離用的分隔物與該負極，插入該電池外殼中；以及

密封該電池外殼。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該 Ni(OH)_2 電極包含 Ni(OH)_2 以及至少一種添加劑。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該至少一種添加劑係選自包括鎘，鈣，鈷，銅，鉍，銻，鎂，錳，釩，鈮及鋅之金屬與化合物，非 Ni(OH)_2 鎳化物，以及其混合



六、申請專利範圍

物。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該添加劑係選自包括鎘，錳及鋅之金屬與化合物，以及其混合物。

16. 一種在充電時將含有至少約5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供Ni(OH)₂電極，

使該電極充電到相對於Hg/HgO至少約0.5V的電位，以及至少約125%單電子電容的充電輸入準位，並且保持該電極在該電位與充電輸入準位下至少約15分鐘，

使該電極放電到相對於Hg/HgO約0V的電位，以及

依次將該充電與放電步驟作為一次循環，重複至少兩次以上，以提供至少三次完全循環。

17. 如申請專利範圍第16項之正電極，其中至少約50%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

18. 如申請專利範圍第16項之正電極，其中至少約95%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

19. 如申請專利範圍第16項之正電極，其中約100%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

20. 一種包括一燒結的Ni(OH)₂電極而在充電時將含有至少5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供Ni(OH)₂電極，

使該電極充電到相對於Hg/HgO至少約0.5V的電位，以及至少約125%單電子電容的充電輸入準位，並且保持該電



六、申請專利範圍

極在該電位與充電輸入準位下至少約15分鐘，

使該電極放電到相對於Hg/Hg $\bar{0}$ 約0V的電位，以及

依次將該充電與放電步驟作為一次循環，重複至少兩次以上，以提供至少三次完全循環。

21. 根據申請專利範圍第20項之正電極，其中該燒結的Ni(OH) $_2$ 電極已經結合到電化學電池內。

22. 一種電化學電池，包括將一燒結的Ni(OH) $_2$ 電極結合到該電池內，該燒結的Ni(OH) $_2$ 電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供Ni(OH) $_2$ 電極，

使該電極充電到相對於Hg/Hg $\bar{0}$ 至少約0.5V的電位，以及至少約125%單電子電容的充電輸入準位，並且保持該電極在該電位與充電輸入準位下至少約15分鐘，

使該電極放電到相對於Hg/Hg $\bar{0}$ 約0V的電位，以及

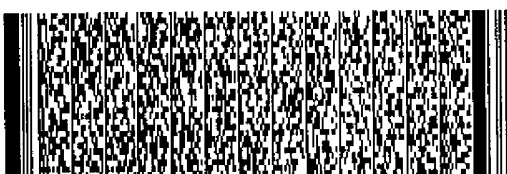
依次將該充電與放電步驟作為一次循環，重複至少兩次以上，以提供至少三次完全循環。

23. 一種製造在充電時將含有穩定可循環 γ -NiOOH之正電極之方法，其包括以下步驟：

提供Ni(OH) $_2$ 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。



六、申請專利範圍

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該充電與過度充電步驟係依次作為一次循環，重複至少一次以上，以提供總共至少二次完全循環。

25. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該充電步驟包括將該正極以約1/5C速率充電到約100%其單電子電容，而且該過度充電步驟包括將該正極以約1/10C速率充電到至少約150%其單電子電容。

26. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該過度充電步驟包括將該正極充電到至少約200%其單電子電容。

27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該過度充電步驟包括將該正極充電到至少約300%其單電子電容。

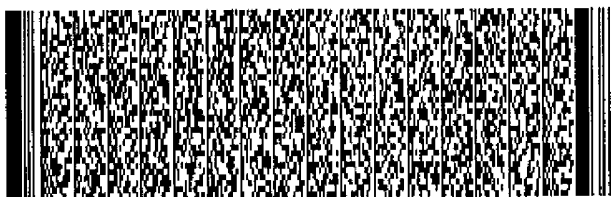
28. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該方法進一步包括預充電步驟，此步驟包括在該充電步驟之前，將該電極以約1/20C到1/100C速率充電至少約2小時。

29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該預充電步驟係進行一段充足時間，以使該電極充電到約完全的單電子電容。

30. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該預充電步驟包括在該充電步驟之前，將該電極以約1/50C速率充電至少約5小時。

31. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該預充電，充電與過度充電步驟係作為一次循環，依次重複至少一次以上，以提供總共至少二次完全循環。

32. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$



六、申請專利範圍

電極的步驟包括提供燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極。

33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極已被併入電化學電池內。

34. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該電極尚未併入電化學電池內，且其中該方法進一步包括在使該電極過度充電的步驟後，將該電極併入電化學電池內的步驟。

35. 如申請專利範圍第34項之方法，其中將該電極併入電化學電池內的步驟，包括以下次步驟：

提供電池外殼，電解質，分隔物，以及負極；

將該正極以及電解質，隔離用的分隔物與該負極，插入該電池外殼中；以及

密封該電池外殼。

36. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極的步驟包括提供發泡 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極。

37. 如申請專利範圍第36項之方法，其中該發泡 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極已被併入電化學電池內。

38. 如申請專利範圍第36項之方法，其中該電極尚未被併入電化學電池內，且其中該方法進一步包括在使該電極過度充電的步驟後，將該電極併入電化學電池內的步驟。

39. 如申請專利範圍第38項之方法，其中將該電極併入電化學電池內的步驟，包括以下次步驟：

提供電池外殼，電解質，分隔物，以及負極；

將該正極以及電解質，隔離用的分隔物與該負極，插入該電池外殼中；以及



六、申請專利範圍

密封該電池外殼。

40. 一種在充電時將含有至少5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供Ni(OH)₂電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

41. 申請專利範圍第40項之正電極，其中該充電與過度充電步驟係依次作為一次循環，重複至少一次以上，以提供總共至少二次完全循環。

42. 如申請專利範圍第41項之正電極，其中至少約50%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

43. 如申請專利範圍第41項之正電極，其中至少約95%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

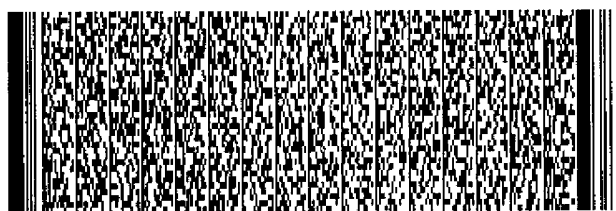
44. 如申請專利範圍第41項之正電極，其中約100%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

45. 一種在充電時將含有至少5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括下列步驟之方法所製成：

提供Ni(OH)₂電極，

以1/20C速率預先將該電極充電到約1/100C至少約2小時；

對該電極以約C到約C5的速率充電到至少約100%其單電子電容；



六、申請專利範圍

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容；以及

依次重複該預先充電、充電與過度充電步驟作為一次循環，重複至少一次以上，以提供至少二次完全循環。

46. 如申請專利範圍第45項之正電極，其中至少約50%該 Ni(OH)_2 已被轉化成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

47. 如申請專利範圍第45項之正電極，其中至少約95%該 Ni(OH)_2 已被轉化成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

48. 如申請專利範圍第45項之正電極，其中約100%該 Ni(OH)_2 已被轉化成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

49. 一種正電極，包括一燒結的 Ni(OH)_2 電極，其在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 Ni(OH)_2 電極，

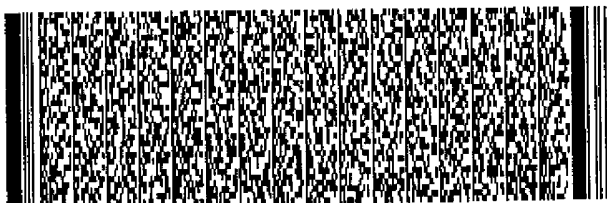
對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

50. 一種正電極，包括結合到電化學電池內之一燒結的 Ni(OH)_2 電極，該電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 Ni(OH)_2 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及



六、申請專利範圍

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

51. 一種正電極，包括一泡沫 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，其在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

52. 一種正電極，包括結合到電化學電池內之一泡沫 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，該電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，

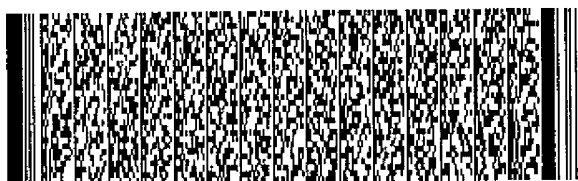
對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

53. 一種電化學電池，包括結合到該電化學電池內之一燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，該燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單



六、申請專利範圍

電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

54. 一種電化學電池，包括結合到該電化學電池內之一泡沫的 Ni(OH)_2 電極，該泡沫 Ni(OH)_2 電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 Ni(OH)_2 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

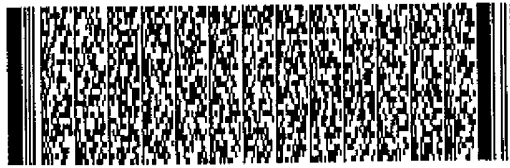
55. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該 Ni(OH)_2 電極包含 Ni(OH)_2 以及至少一種添加劑。

56. 如申請專利範圍第55項之方法，其中該至少一種添加劑係選自包括鎘，鈣，鈷，銅，鉍，銻，鎂，錳，釩，鉭，鋅之金屬與化合物，非 Ni(OH)_2 鎳化物，以及其混合物。

57. 如申請專利範圍第56項之方法，其中該添加劑係選自包括鎘，錳，鋅之金屬與化合物，以及其混合物。

58. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該電極包含至少一種鈷系添加劑。

59. 如申請專利範圍第58項之方法，其中該至少一種鈷系添加劑係選自包括 CoO ， Co(OH)_2 ， Co(OH)_3 ， CoOOH ，



六、申請專利範圍

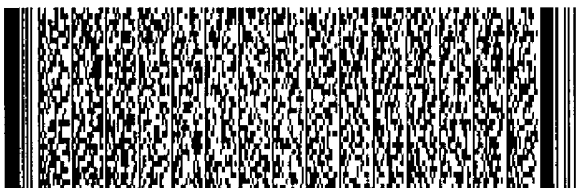
CoO_2 ， $(\text{CoO}_2)^-$ ， $(\text{CoO}_2)_2^-$ ， $\text{Co}(\text{O}_2)_3^-$ ，元素鈷，以及鈷合金。

60. 如申請專利範圍第59項之方法，其中該鈷系添加劑是以至少一種被加到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的鈷源產生，選自包括元素鈷，鈷合金，鈷鹽，以及其它鈷化合物。

61. 如申請專利範圍第59項之方法，其中該鈷系添加劑是從與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之共沉澱物產生。

62. 一種 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料，其包含已被轉化至少一次成為穩定可循環 γ - NiOOH 的 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

63. 如申請專利範圍第62項之 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料，其中該 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料適用於電化學電池的電極中，且其中至少約5% β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 已被轉化至少一次成為穩定可循環的 γ - NiOOH 。



441144

案號 87119015

89年6月13日

修正
89年6月3日
補充
修正

圖式

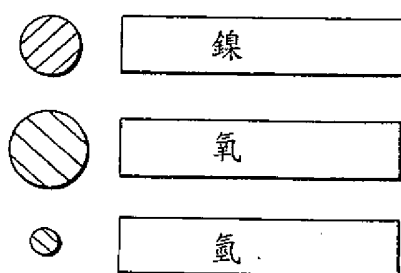
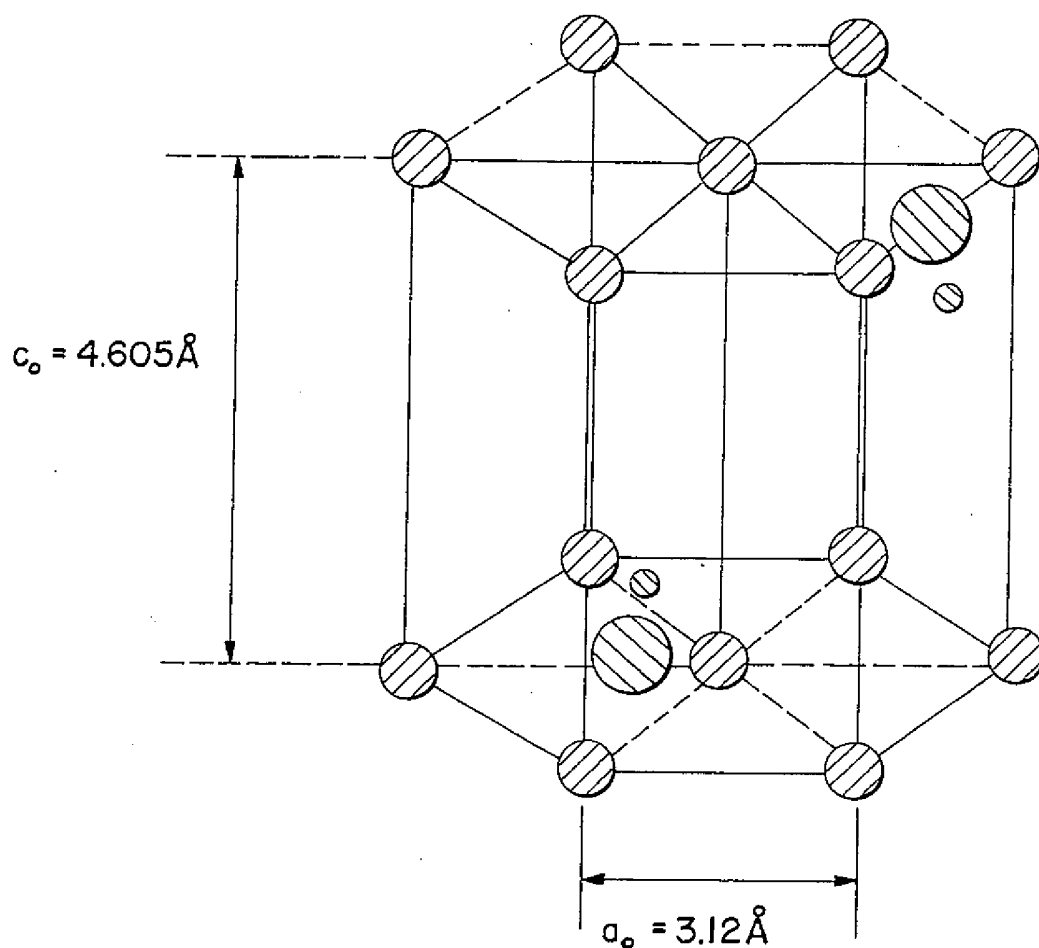


圖 1

圖式

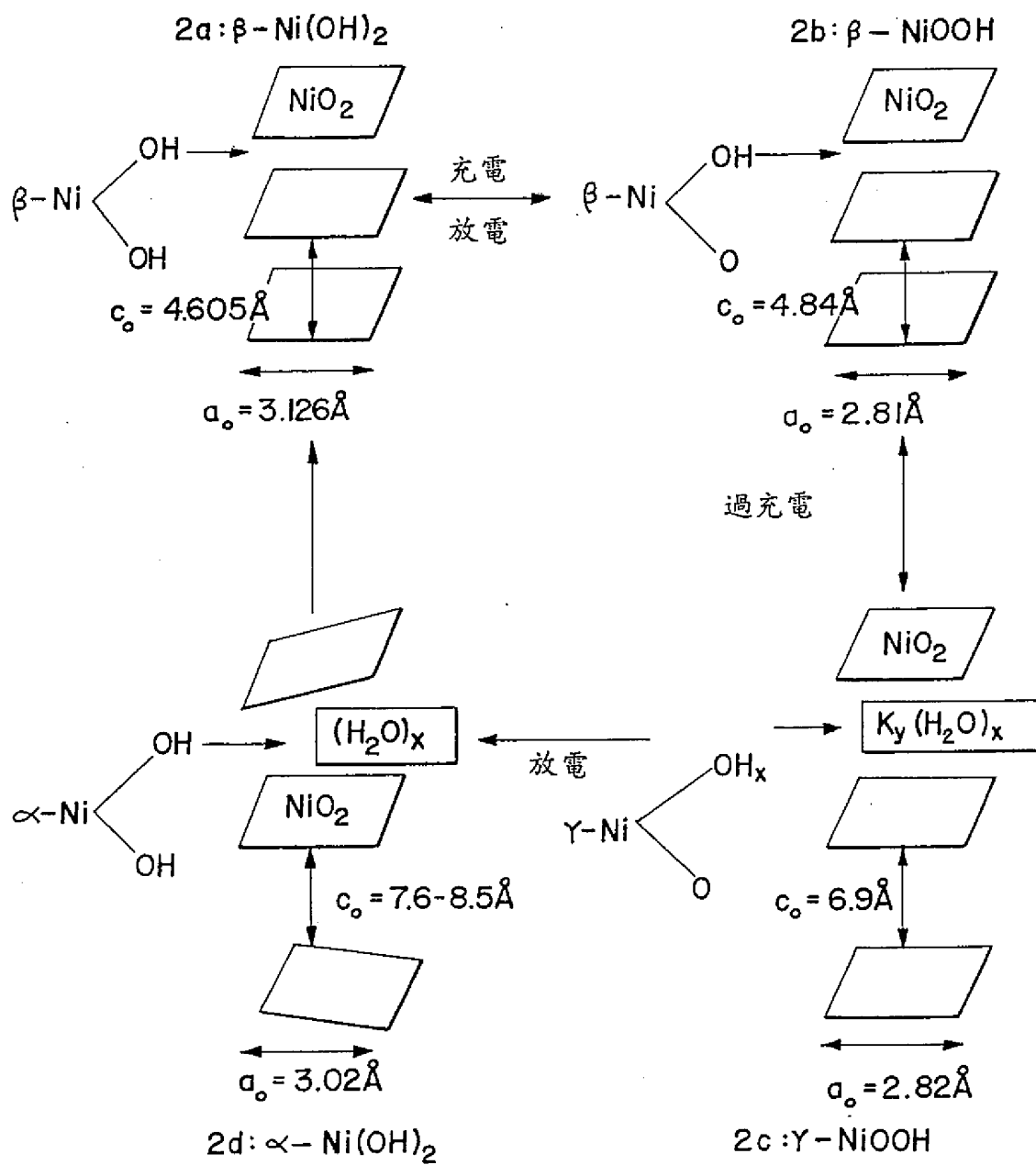


圖2

圖式

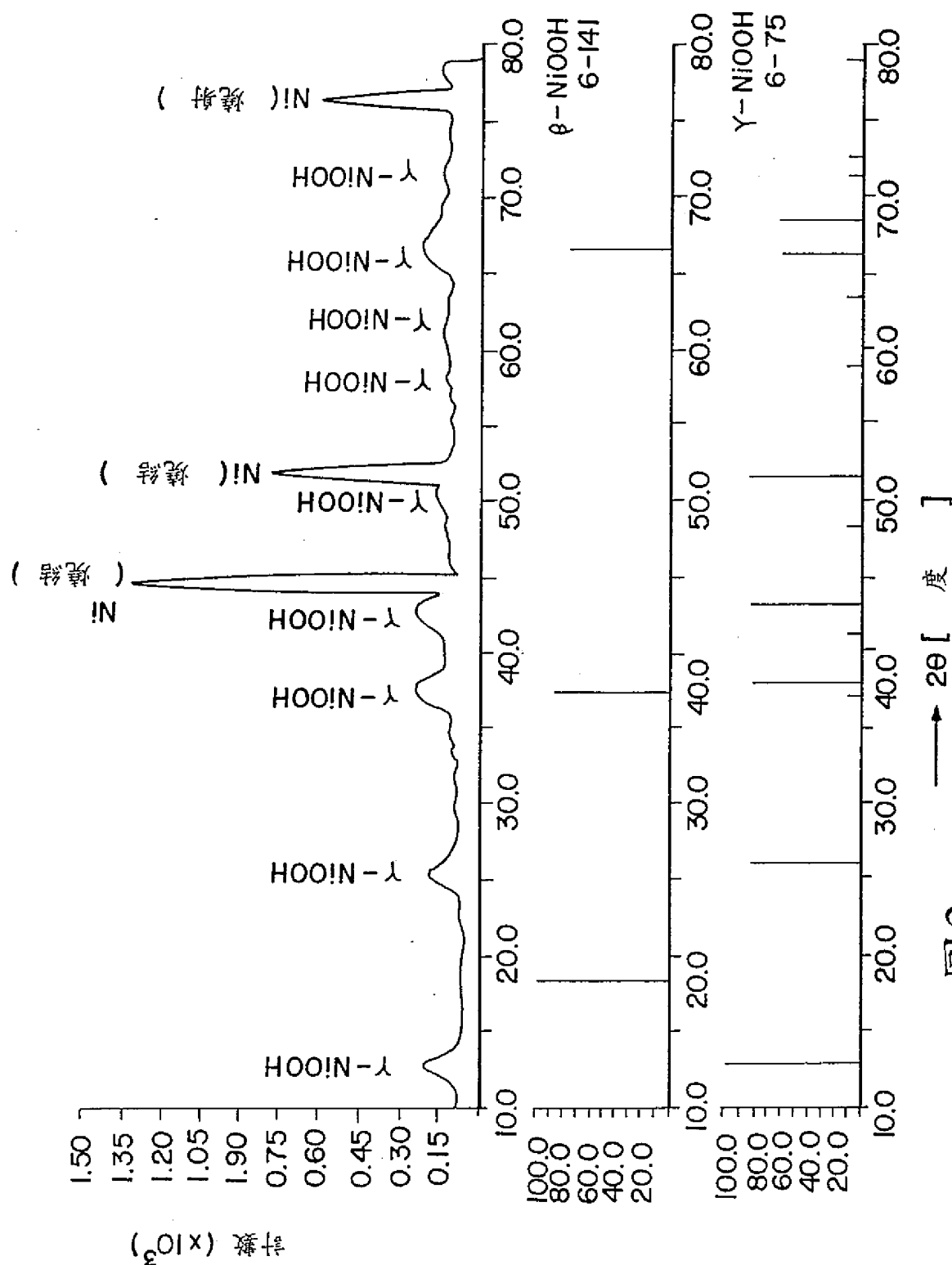
顯示 γ -NiOOH 的 X 射線繞射

圖3

圖式

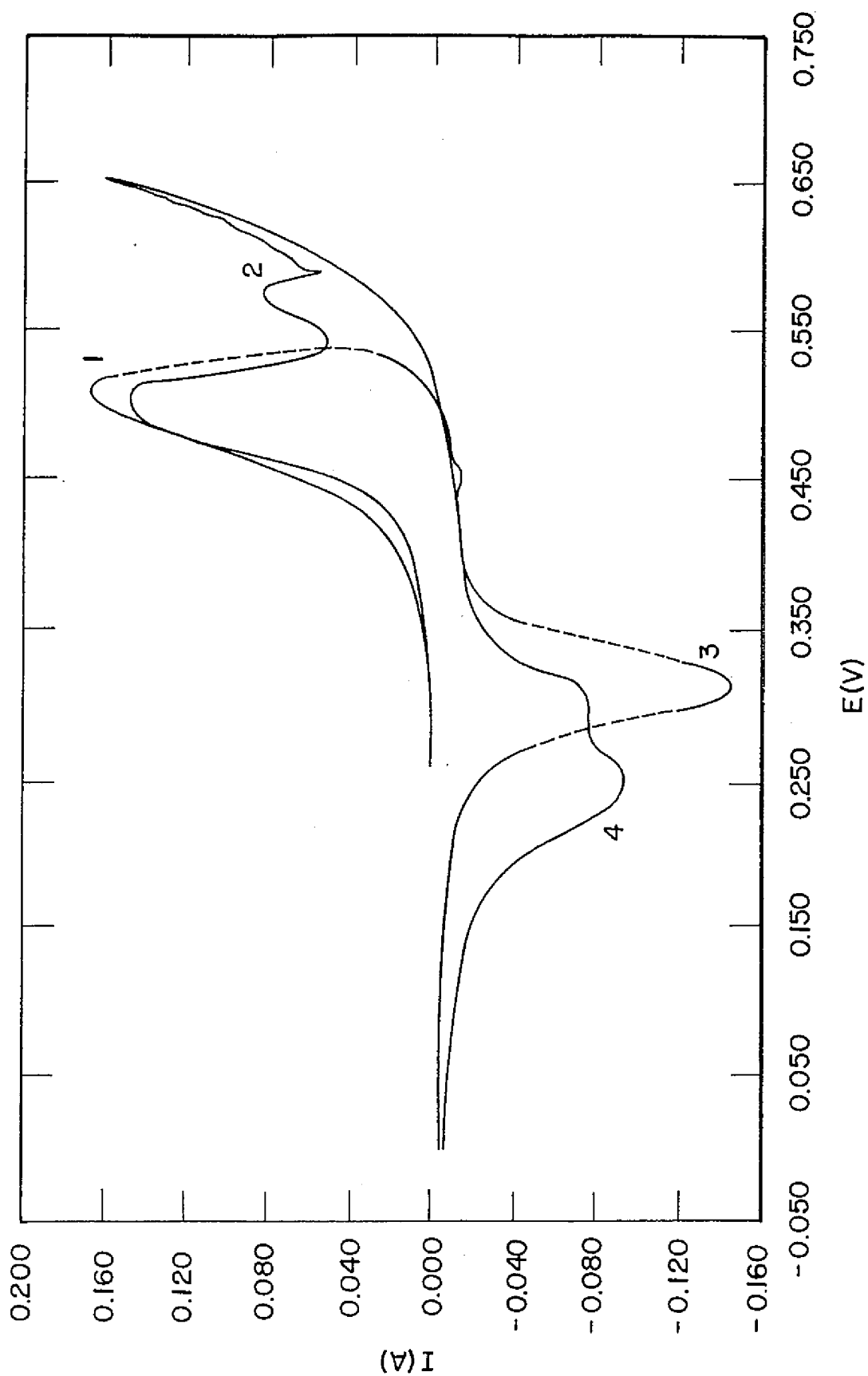


圖4

圖式

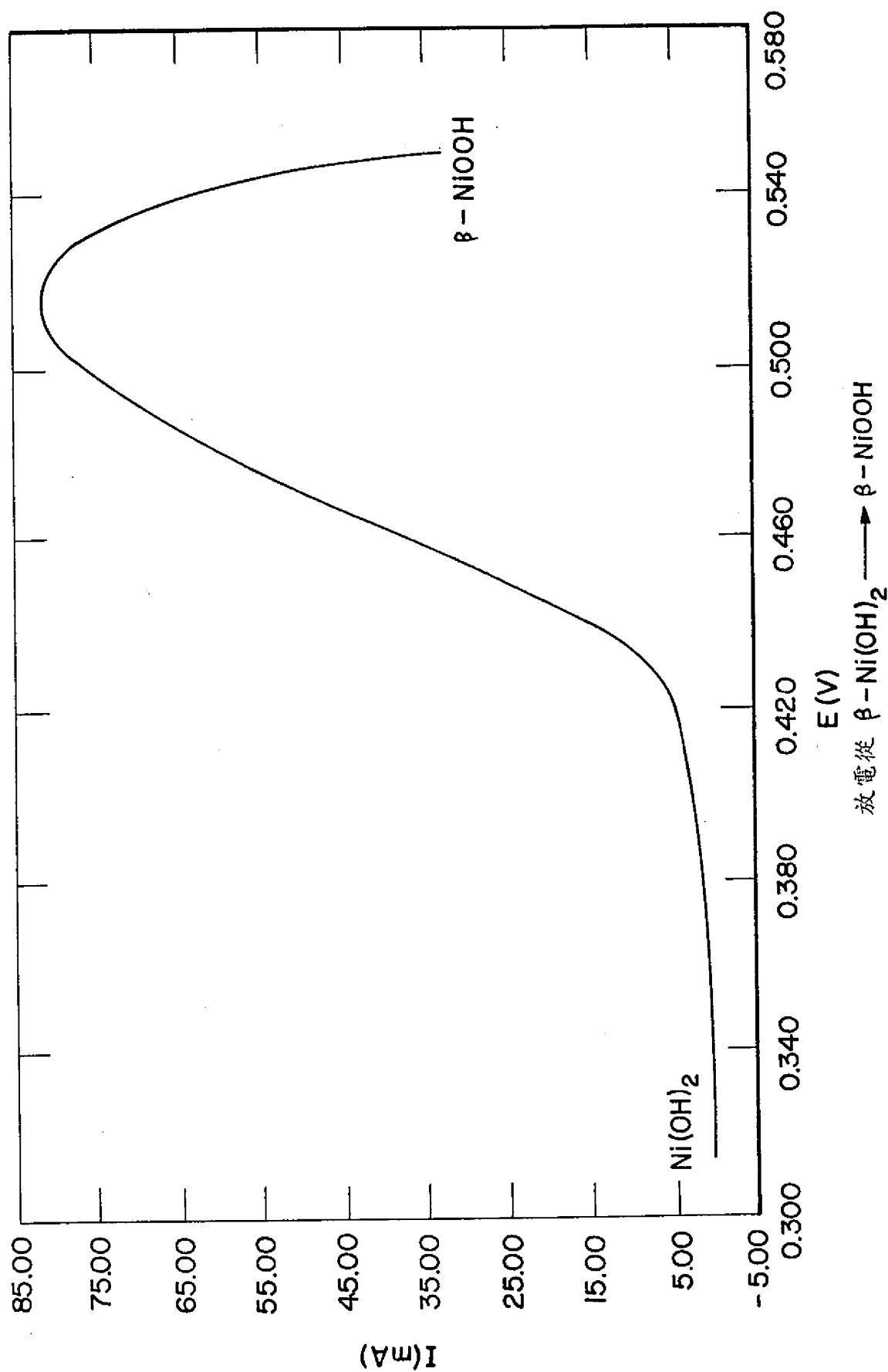
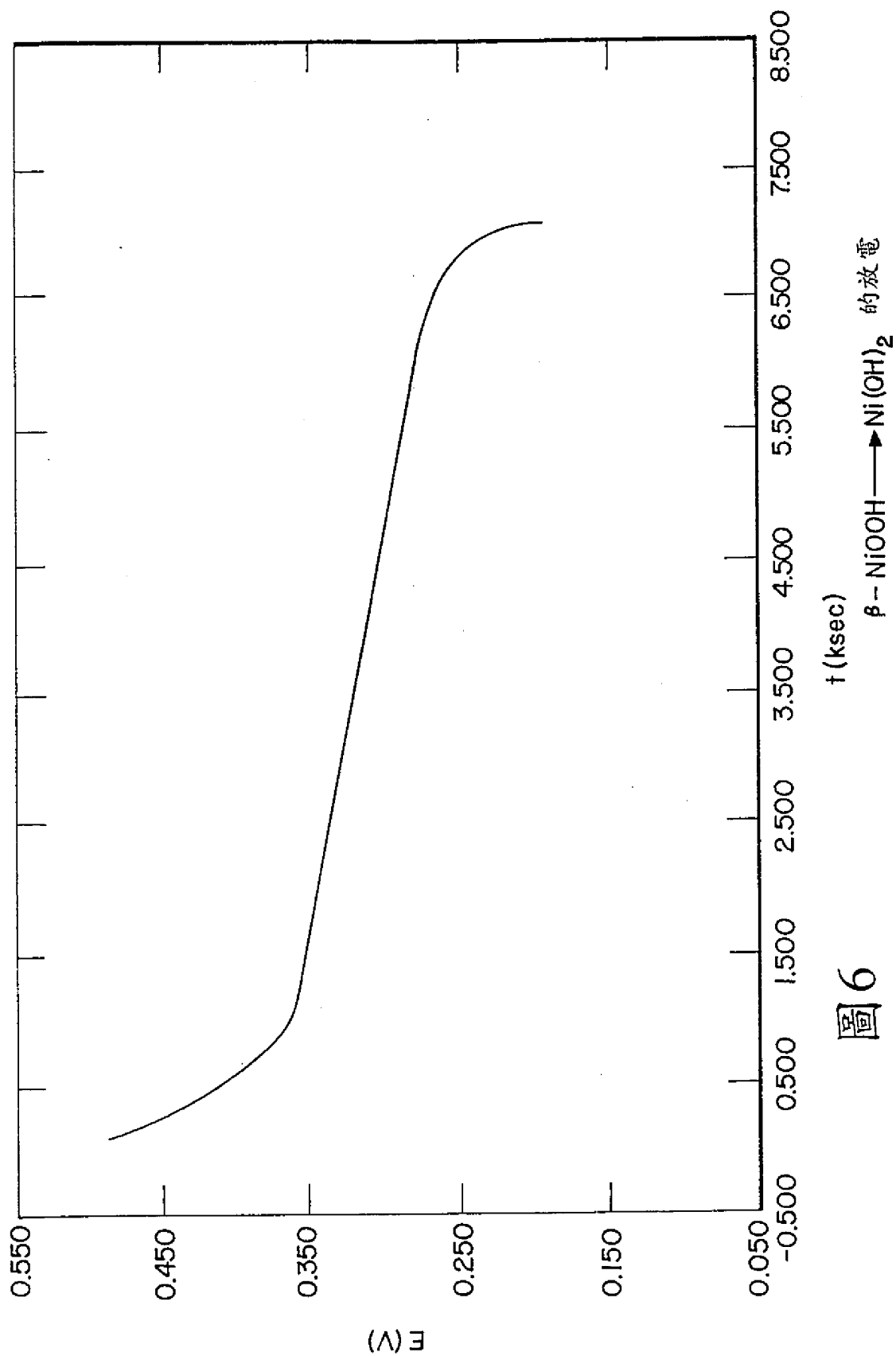


圖5

圖式



圖式

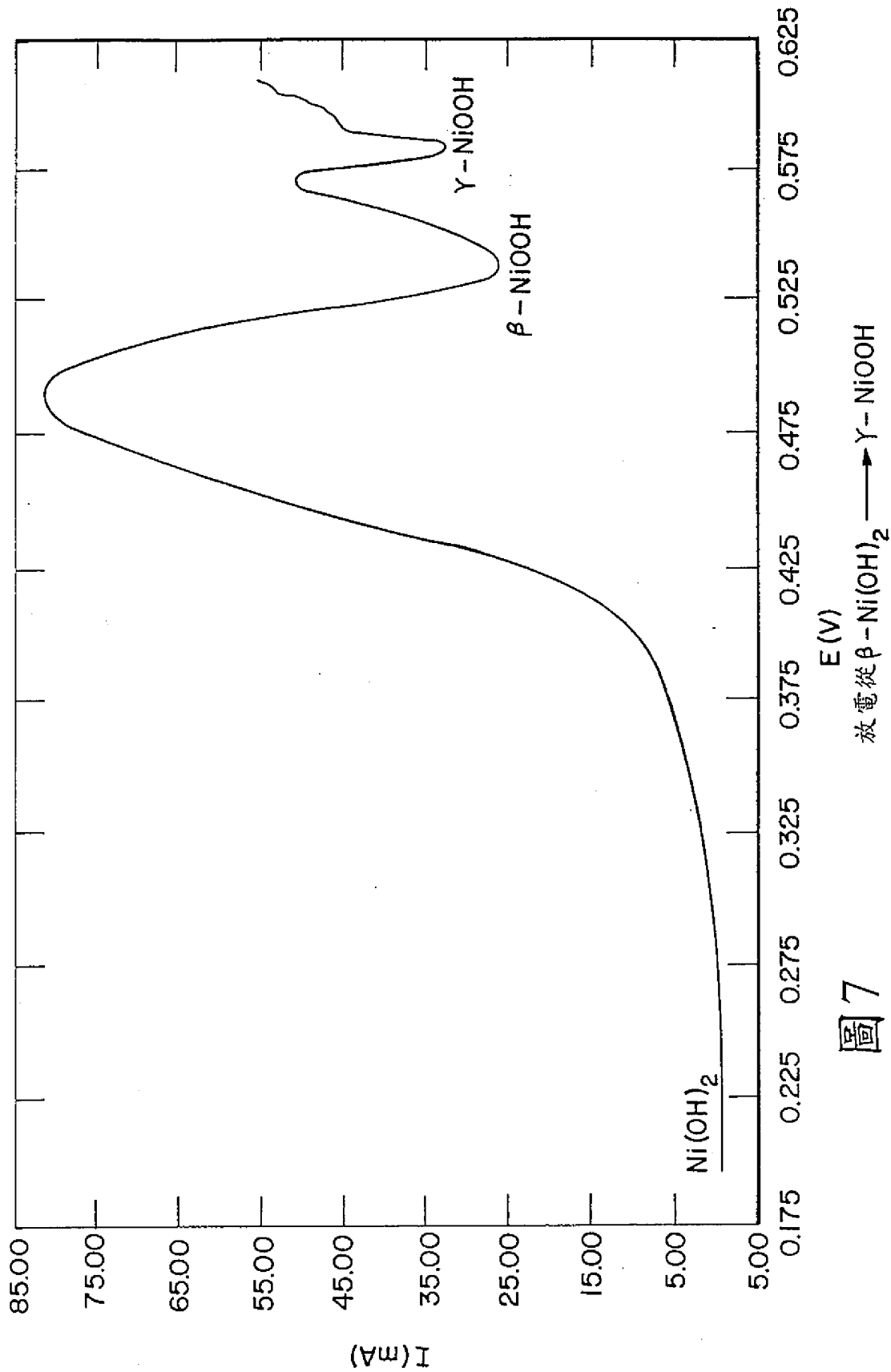
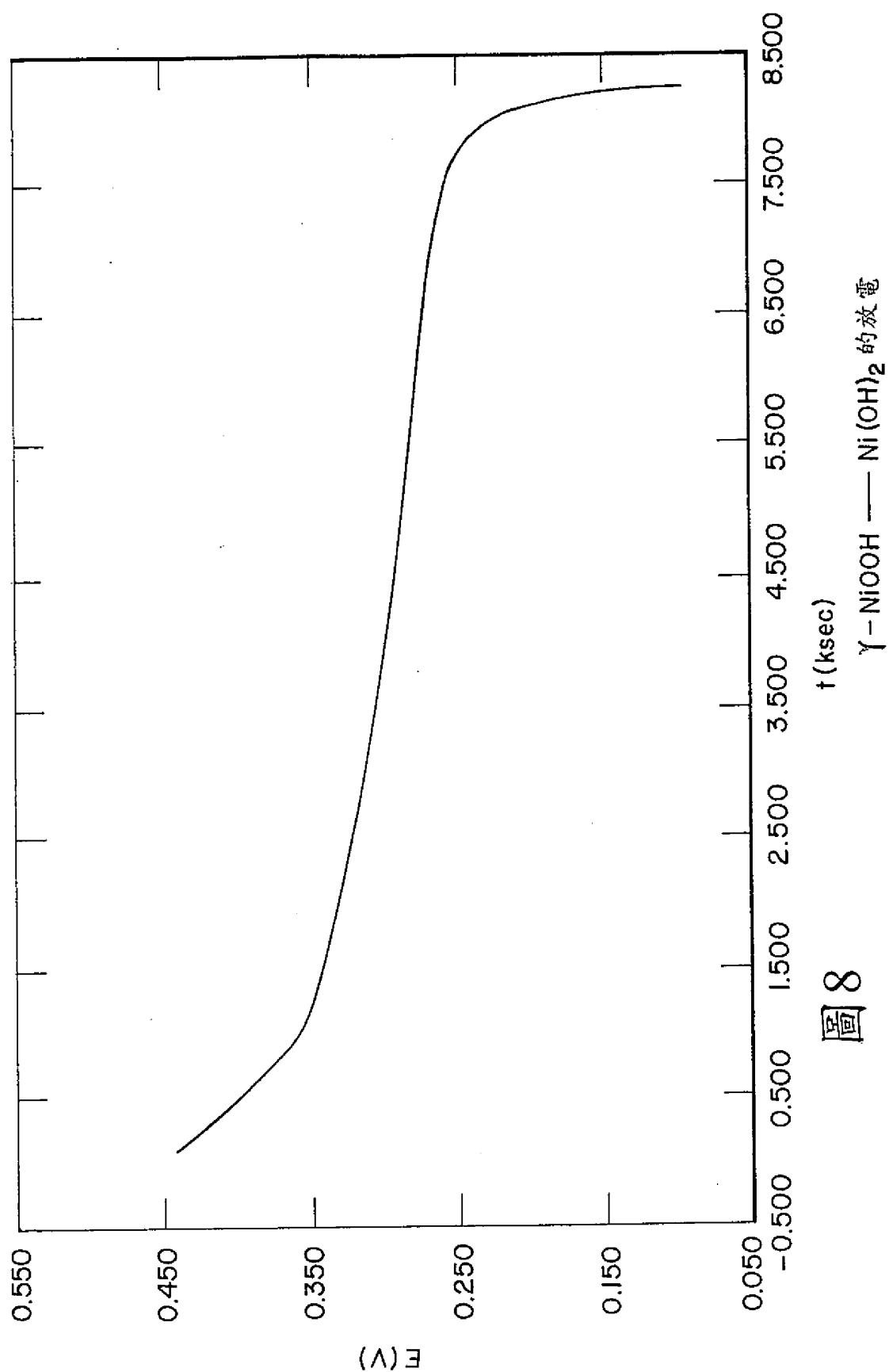


圖7

圖式



圖式

以C速率充電與放電時過度
充電對放電容量的影響

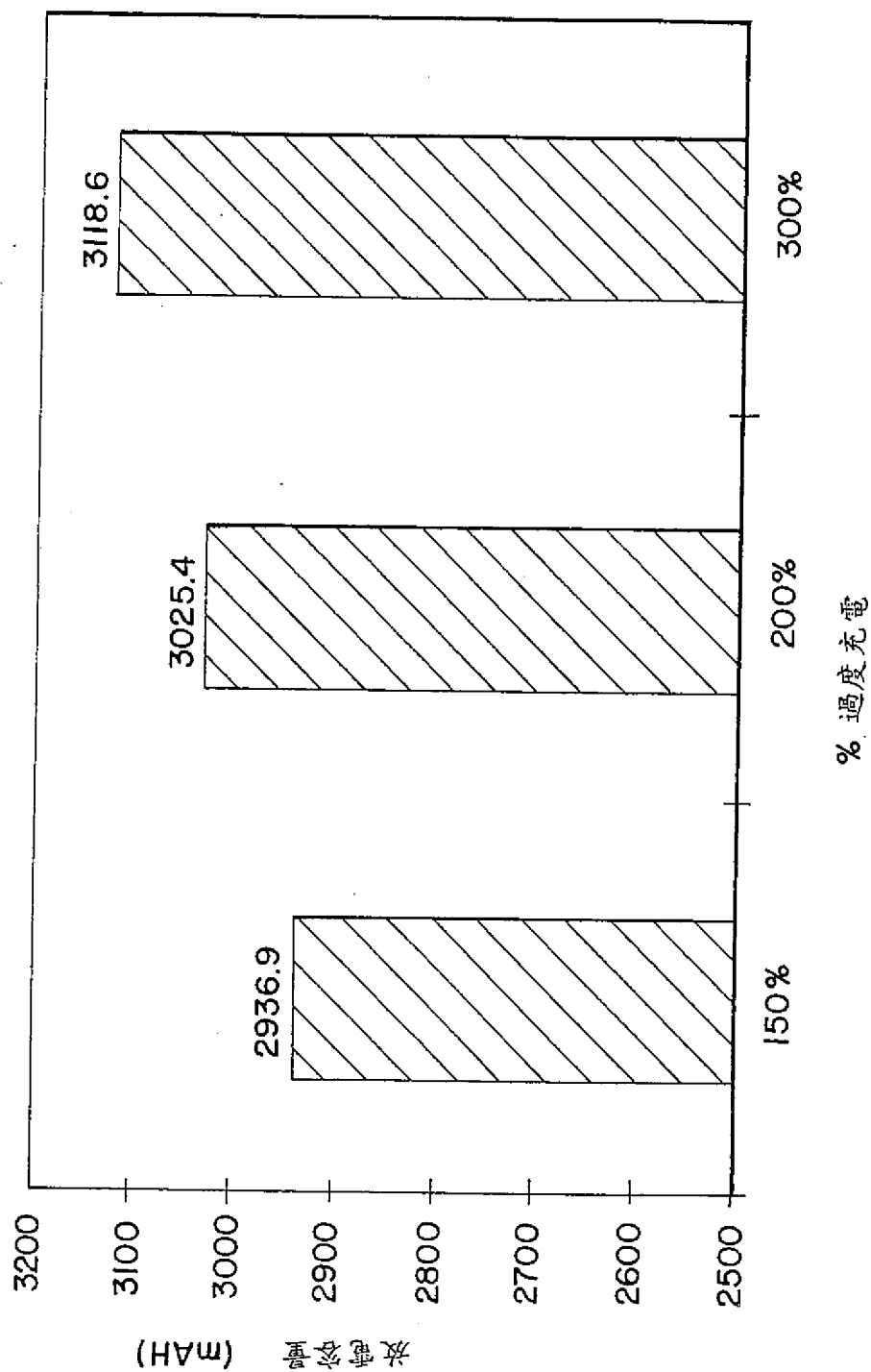


圖9

圖式

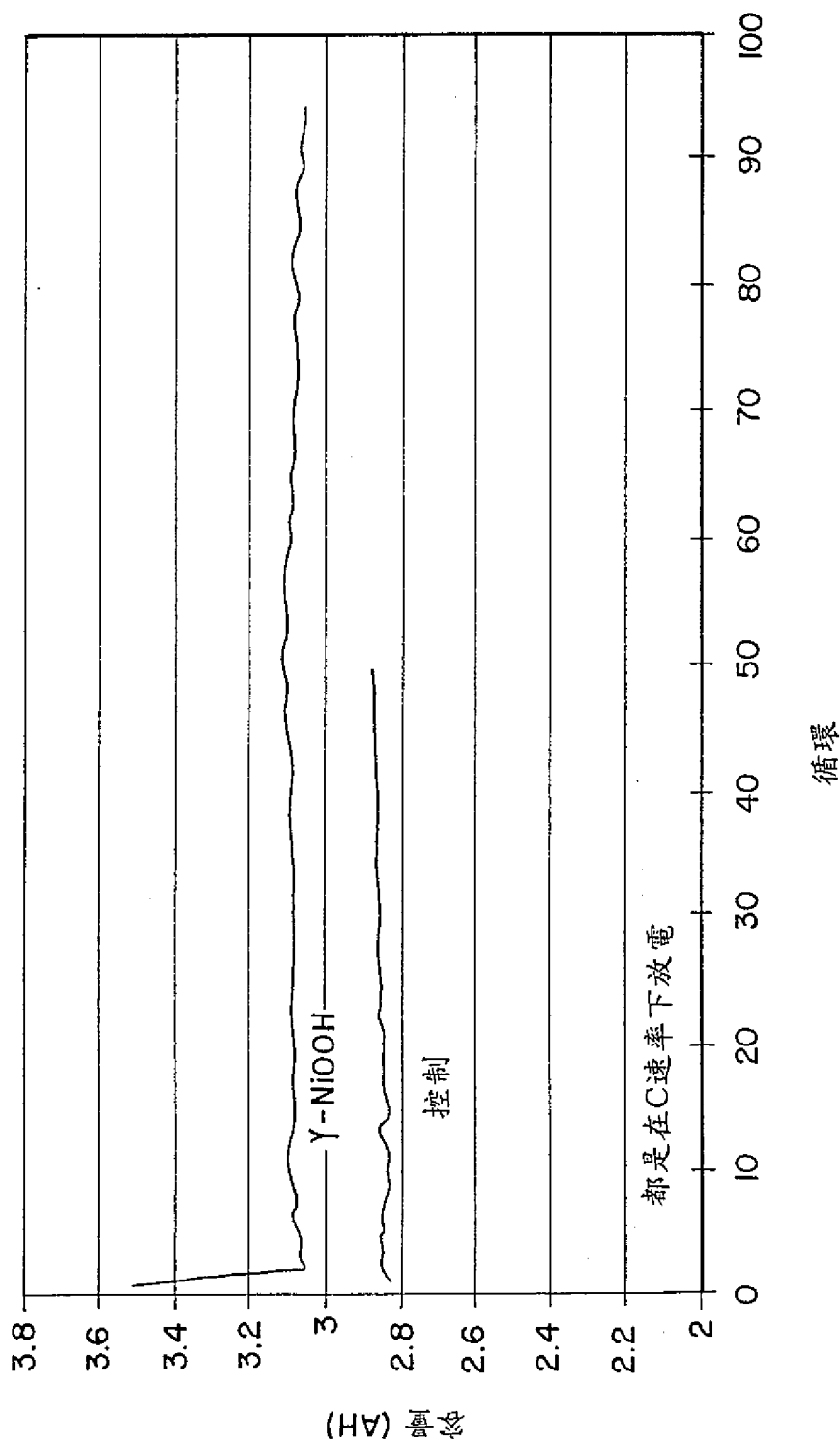
 γ -NiOOH對放電容量的影響

圖10

圖式

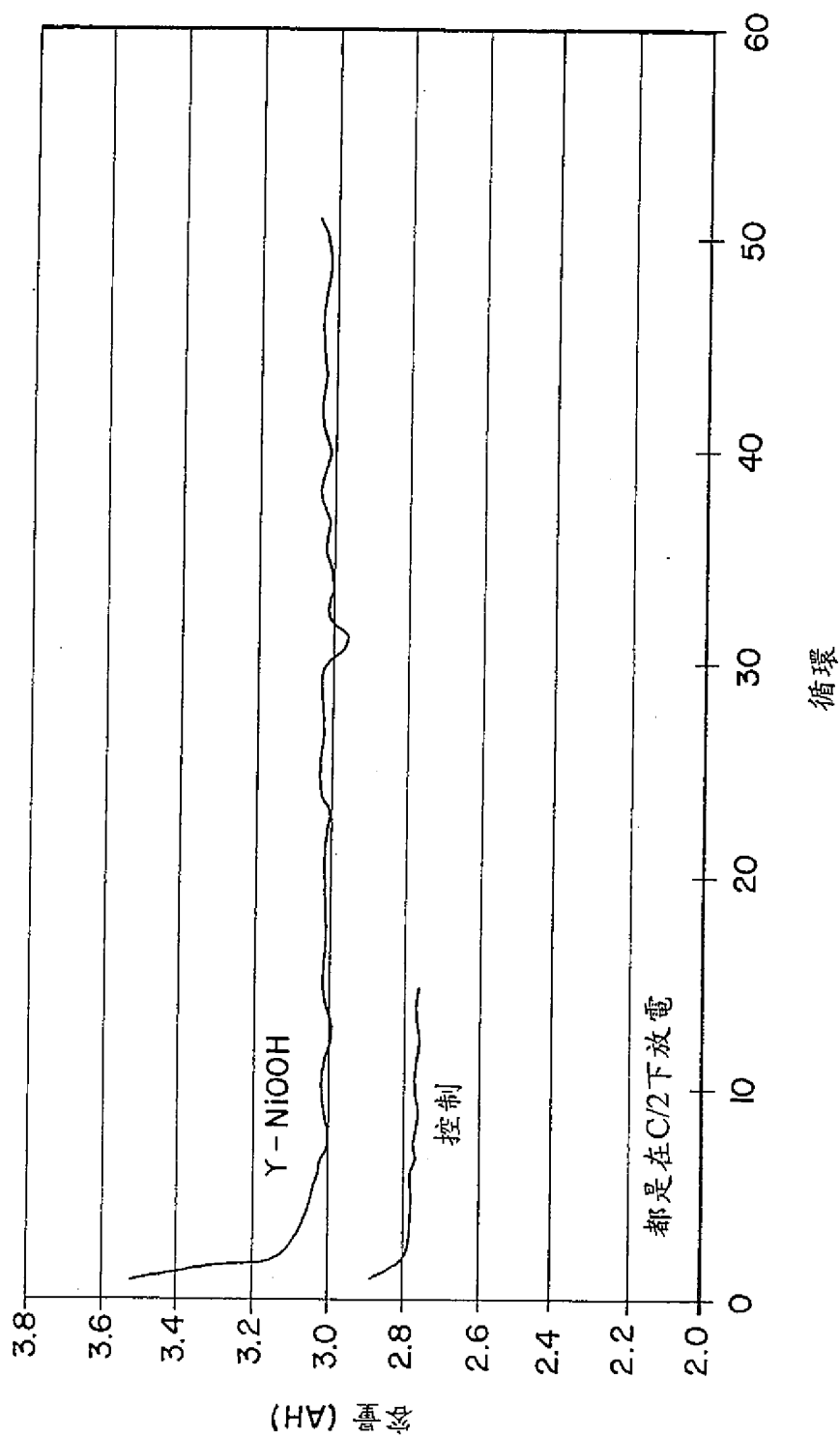
 γ -NiOOH對放電容量的影響

圖11

申請日期：87.11.17

案號：87119015

89年6月27日

89年6月27日修正

補充

類別：H01M 4/32

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

441144

一、 發明名稱	中文	γ -NiOOH 鎳電極
	英文	GAMMA NiOOH NICKEL ELECTRODES
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 迪普 比 辛奇
	姓名 (英文)	1. DEEPIKA B. SINGH
	國籍	1. 印度
	住、居所	1. 美國佛羅里達州根尼斯谷市南西第十九路8615號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商摩太科電力系統公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Moltech Power Systems, Inc.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國佛羅里達州艾拉華市441號北高速公路
	代表人 姓名 (中文)	1. 德華·曼哲
	代表人 姓名 (英文)	1. Deward F. Manzer

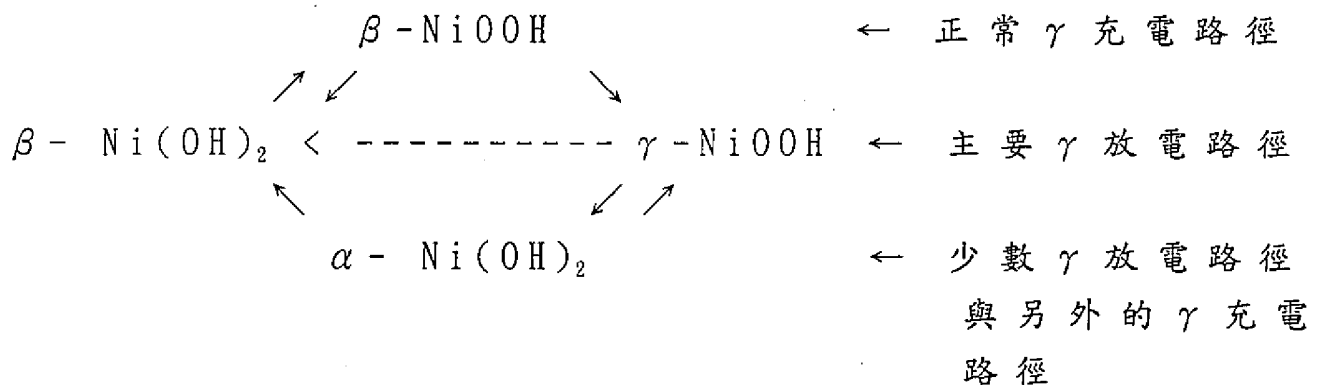


五、發明說明 (3)

對於這些問題，充電電池製造商通常會使用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，是在抗 γ 添加劑內共沉積所產生的，如鎘及/或鋅金屬或化合物。添加劑會干擾 γ - NiOOH 的形成，藉佔據 β 晶體結構中的晶體薄片位置，影響該晶體薄片，以避免過度錯開到 γ 結構。在沒有抗 γ 添加劑時，殘留在未完全放電正極中的電荷會累積，最後將 β - NiOOH 轉化成 γ - NiOOH ，如圖2所示。

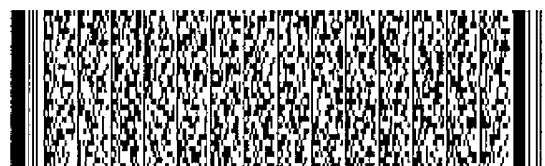
以下的反應說明不同 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 與 NiOOH 之間的充電-放電循環關係。

β -未充電 $\rightleftharpoons$ 充電 $\rightarrow$ 過度充電



α -未充電 $\rightleftharpoons$ 充電

如所示的，最穩定的結構是未充電形式， β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。正常充電時， $\text{Ni}(\text{II})$ 形式的 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 會轉化成 $\text{Ni}(\text{III})$ 形式的 β - NiOOH 。在傳統的鎳電極中，這種形式的 β - NiOOH 在放電時會降回到 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。如果不是的



五、發明說明 (5)

化一次成穩定可循環 γ -NiOOH。本發明的另一目的是，提供產生這些材料的方法。

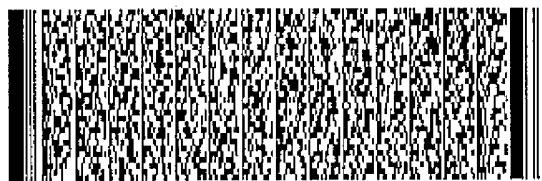
本發明的進一步目的是提供一種方法，以便在充電時形成包含有穩定可循環迦馬-氫氧化鎳的電極，而不需傳統電極形成製程中的其它穩定材料。本發明的另一目的是提供形成這些電極的方法，而不需大幅增加所需材料與成本。

使用定義好的充電與放電步驟，已經可以發現到可以達到這些目的，先將 β -Ni(OH)₂ 幾乎轉化成 β -NiOOH，然後再將 β -NiOOH 轉化成 γ -NiOOH，以便在任何地方都達到形成約5%到超過95%的穩定可循環 γ -NiOOH。這會形成穩定可循環 γ -NiOOH，而不需(雖然可以)使用傳統 Ni(OH)₂ 製程以外的材料；與包含有傳統 Ni(OH)₂ 的正極所造成胞失效的濃度做比較，這也會形成更高濃度的 γ -NiOOH。這些方法可以應用到非燒結或發泡電極上，並不結合到胞中，以及在單元胞內的電極上。這些方法可以應用到 β -Ni(OH)₂，亦即非電極部分的 β -Ni(OH)₂。

圖式簡單說明

圖1顯示典型 β -Ni(OH)₂ 晶體的單元胞，具有薄片晶體結構。

圖2是說明晶體結構變化的波德圖，發生在當 β -Ni(OH)₂ 轉化成 β -NiOOH 而 β -NiOOH 又轉化成 γ -NiOOH 時。



修正
補充

90年3月16日
90年3月16日
修正本有無變更實質內容是否准予修正。

案號 87119015

90年3月16日

修正

六、申請專利範圍

441144

1. 一種製造在充電時將含有穩定可循環 γ -NiOOH 之正電極之方法，其包括以下步驟：

提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，

使該電極充電到相對於 Hg/HgO 至少約 0.5V 的電位，以及至少約 125% 單電子電容的充電輸入準位，並且保持該電極在該電位與充電輸入準位下至少約 15 分鐘，

使該電極放電到相對於 Hg/HgO 約 0V 的電位，以及

依次將該充電與放電步驟作為一次循環，重複至少兩次以上，以提供至少三次完全循環。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該充電步驟包括使該正電極充電到相對於 Hg/HgO 至少約 0.55V 的過度充電電位，以及至少約 150% 單電子電容的充電輸入準位，並且保持該正電極在該電位與充電輸入準位下至少約 60 分鐘。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該充電輸入準位為至少約 200% 單電子電容。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該充電輸入準位為至少約 300% 單電子電容。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極的步驟包括提供燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極已經結合到電化學電池內。

7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該電極尚未被併入電化學電池內，且其中該方法進一步包括在重複該充電與放電步驟後，將該電極併入電化學電池內的步驟。



六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中將該電極併入電化學電池內的步驟包括以下次步驟：

提供電池外殼，電解質，分隔物，以及負極；

將該正極以及電解質，隔離用的分隔物與該負極，插入該電池外殼中；以及

密封該電池外殼。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該提供 Ni(OH)_2 電極的步驟包括提供發泡 Ni(OH)_2 電極。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該發泡 Ni(OH)_2 電極已被併入電化學電池內。

11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該電極尚未被併入電化學電池內，且其中該方法進一步包括在重複該充電與放電步驟後，將該電極併入電化學電池內的步驟。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中將該電極併入電化學電池內的步驟包括以下次步驟：

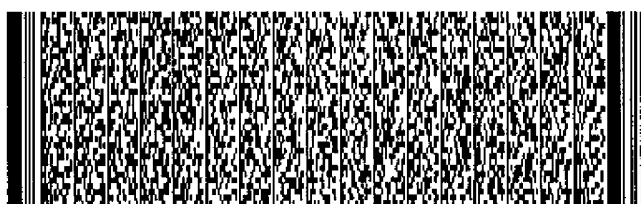
提供電池外殼，電解質，分隔物，以及負極；

將該正極以及電解液，隔離用的分隔物與該負極，插入該電池外殼中；以及

密封該電池外殼。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該 Ni(OH)_2 電極包含 Ni(OH)_2 以及至少一種添加劑。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該至少一種添加劑係選自包括鎘，鈣，鈷，銅，鉍，銻，鎂，錳，釩，鈮及鋅之金屬與化合物，非 Ni(OH)_2 鎳化物，以及其混合



六、申請專利範圍

物。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該添加劑係選自包括鎘，錳及鋅之金屬與化合物，以及其混合物。

16. 一種在充電時將含有至少約5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供Ni(OH)₂電極，

使該電極充電到相對於Hg/HgO至少約0.5V的電位，以及至少約125%單電子電容的充電輸入準位，並且保持該電極在該電位與充電輸入準位下至少約15分鐘，

使該電極放電到相對於Hg/HgO約0V的電位，以及

依次將該充電與放電步驟作為一次循環，重複至少兩次以上，以提供至少三次完全循環。

17. 如申請專利範圍第16項之正電極，其中至少約50%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

18. 如申請專利範圍第16項之正電極，其中至少約95%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

19. 如申請專利範圍第16項之正電極，其中約100%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

20. 一種包括一燒結的Ni(OH)₂電極而在充電時將含有至少5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供Ni(OH)₂電極，

使該電極充電到相對於Hg/HgO至少約0.5V的電位，以及至少約125%單電子電容的充電輸入準位，並且保持該電



六、申請專利範圍

極在該電位與充電輸入準位下至少約15分鐘，

使該電極放電到相對於Hg/Hg $\bar{0}$ 約0V的電位，以及

依次將該充電與放電步驟作為一次循環，重複至少兩次以上，以提供至少三次完全循環。

21. 根據申請專利範圍第20項之正電極，其中該燒結的Ni(OH) $_2$ 電極已經結合到電化學電池內。

22. 一種電化學電池，包括將一燒結的Ni(OH) $_2$ 電極結合到該電池內，該燒結的Ni(OH) $_2$ 電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供Ni(OH) $_2$ 電極，

使該電極充電到相對於Hg/Hg $\bar{0}$ 至少約0.5V的電位，以及至少約125%單電子電容的充電輸入準位，並且保持該電極在該電位與充電輸入準位下至少約15分鐘，

使該電極放電到相對於Hg/Hg $\bar{0}$ 約0V的電位，以及

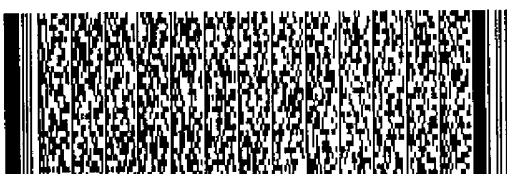
依次將該充電與放電步驟作為一次循環，重複至少兩次以上，以提供至少三次完全循環。

23. 一種製造在充電時將含有穩定可循環 γ -NiOOH之正電極之方法，其包括以下步驟：

提供Ni(OH) $_2$ 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。



六、申請專利範圍

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該充電與過度充電步驟係依次作為一次循環，重複至少一次以上，以提供總共至少二次完全循環。

25. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該充電步驟包括將該正極以約1/5C速率充電到約100%其單電子電容，而且該過度充電步驟包括將該正極以約1/10C速率充電到至少約150%其單電子電容。

26. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該過度充電步驟包括將該正極充電到至少約200%其單電子電容。

27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該過度充電步驟包括將該正極充電到至少約300%其單電子電容。

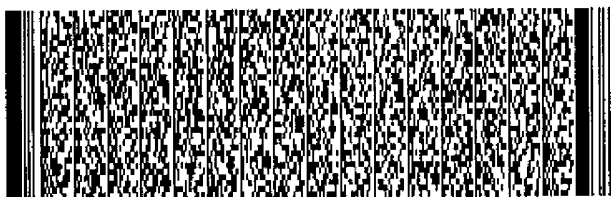
28. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該方法進一步包括預充電步驟，此步驟包括在該充電步驟之前，將該電極以約1/20C到1/100C速率充電至少約2小時。

29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該預充電步驟係進行一段充足時間，以使該電極充電到約完全的單電子電容。

30. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該預充電步驟包括在該充電步驟之前，將該電極以約1/50C速率充電至少約5小時。

31. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該預充電，充電與過度充電步驟係作為一次循環，依次重複至少一次以上，以提供總共至少二次完全循環。

32. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該提供Ni(OH)₂



六、申請專利範圍

電極的步驟包括提供燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極。

33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極已被併入電化學電池內。

34. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該電極尚未併入電化學電池內，且其中該方法進一步包括在使該電極過度充電的步驟後，將該電極併入電化學電池內的步驟。

35. 如申請專利範圍第34項之方法，其中將該電極併入電化學電池內的步驟，包括以下次步驟：

提供電池外殼，電解質，分隔物，以及負極；

將該正極以及電解質，隔離用的分隔物與該負極，插入該電池外殼中；以及

密封該電池外殼。

36. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極的步驟包括提供發泡 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極。

37. 如申請專利範圍第36項之方法，其中該發泡 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極已被併入電化學電池內。

38. 如申請專利範圍第36項之方法，其中該電極尚未被併入電化學電池內，且其中該方法進一步包括在使該電極過度充電的步驟後，將該電極併入電化學電池內的步驟。

39. 如申請專利範圍第38項之方法，其中將該電極併入電化學電池內的步驟，包括以下次步驟：

提供電池外殼，電解質，分隔物，以及負極；

將該正極以及電解質，隔離用的分隔物與該負極，插入該電池外殼中；以及



六、申請專利範圍

密封該電池外殼。

40. 一種在充電時將含有至少5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供Ni(OH)₂電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

41. 申請專利範圍第40項之正電極，其中該充電與過度充電步驟係依次作為一次循環，重複至少一次以上，以提供總共至少二次完全循環。

42. 如申請專利範圍第41項之正電極，其中至少約50%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

43. 如申請專利範圍第41項之正電極，其中至少約95%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

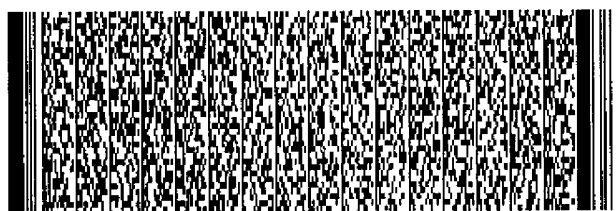
44. 如申請專利範圍第41項之正電極，其中約100%該Ni(OH)₂已被轉化成 γ -NiOOH。

45. 一種在充電時將含有至少5%穩定可循環 γ -NiOOH之正電極，其係根據包括下列步驟之方法所製成：

提供Ni(OH)₂電極，

以1/20C速率預先將該電極充電到約1/100C至少約2小時；

對該電極以約C到約C5的速率充電到至少約100%其單電子電容；



六、申請專利範圍

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容；以及

依次重複該預先充電、充電與過度充電步驟作為一次循環，重複至少一次以上，以提供至少二次完全循環。

46. 如申請專利範圍第45項之正電極，其中至少約50%該 Ni(OH)_2 已被轉化成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

47. 如申請專利範圍第45項之正電極，其中至少約95%該 Ni(OH)_2 已被轉化成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

48. 如申請專利範圍第45項之正電極，其中約100%該 Ni(OH)_2 已被轉化成 $\gamma\text{-NiOOH}$ 。

49. 一種正電極，包括一燒結的 Ni(OH)_2 電極，其在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 Ni(OH)_2 電極，

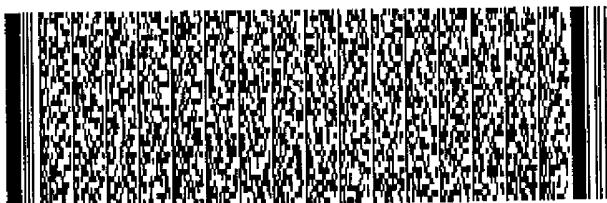
對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

50. 一種正電極，包括結合到電化學電池內之一燒結的 Ni(OH)_2 電極，該電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 Ni(OH)_2 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及



六、申請專利範圍

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

51. 一種正電極，包括一泡沫 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，其在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

52. 一種正電極，包括結合到電化學電池內之一泡沫 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，該電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，

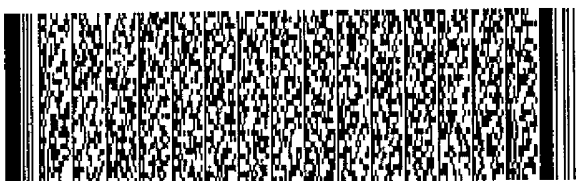
對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

53. 一種電化學電池，包括結合到該電化學電池內之一燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，該燒結的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單



六、申請專利範圍

電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

54. 一種電化學電池，包括結合到該電化學電池內之一泡沫的 Ni(OH)_2 電極，該泡沫 Ni(OH)_2 電極在充電時將含有至少5%穩定可循環 $\gamma\text{-NiOOH}$ ，其係根據包括以下步驟之方法所製成：

提供 Ni(OH)_2 電極，

對該電極以約C到約C/5的速率充電到至少約100%其單電子電容，以及

對該電極以約C/5到約C/10的速率過度充電到至少約125%其單電子電容。

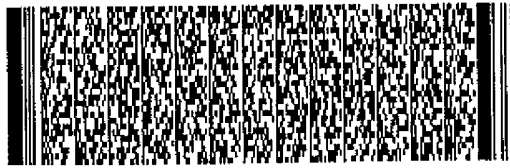
55. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該 Ni(OH)_2 電極包含 Ni(OH)_2 以及至少一種添加劑。

56. 如申請專利範圍第55項之方法，其中該至少一種添加劑係選自包括鎘，鈣，鈷，銅，鉍，銻，鎂，錳，釩，鉍，鋅之金屬與化合物，非 Ni(OH)_2 鎳化物，以及其混合物。

57. 如申請專利範圍第56項之方法，其中該添加劑係選自包括鎘，錳，鋅之金屬與化合物，以及其混合物。

58. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該電極包含至少一種鈷系添加劑。

59. 如申請專利範圍第58項之方法，其中該至少一種鈷系添加劑係選自包括 CoO ， Co(OH)_2 ， Co(OH)_3 ， CoOOH ，



六、申請專利範圍

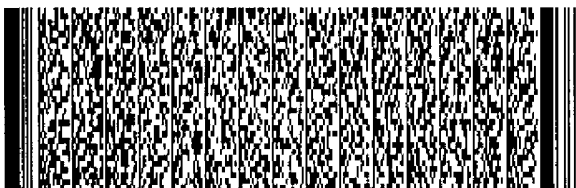
CoO_2 ， $(\text{CoO}_2)^-$ ， $(\text{CoO}_2)_2^-$ ， $\text{Co}(\text{O}_2)_3^-$ ，元素鈷，以及鈷合金。

60. 如申請專利範圍第59項之方法，其中該鈷系添加劑是以至少一種被加到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的鈷源產生，選自包括元素鈷，鈷合金，鈷鹽，以及其它鈷化合物。

61. 如申請專利範圍第59項之方法，其中該鈷系添加劑是從與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之共沉澱物產生。

62. 一種 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料，其包含已被轉化至少一次成為穩定可循環 γ - NiOOH 的 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

63. 如申請專利範圍第62項之 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料，其中該 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料適用於電化學電池的電極中，且其中至少約5% β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 已被轉化至少一次成為穩定可循環的 γ - NiOOH 。



441144

案號 87119015

89年6月13日

修正
89年6月13日
補充

圖式

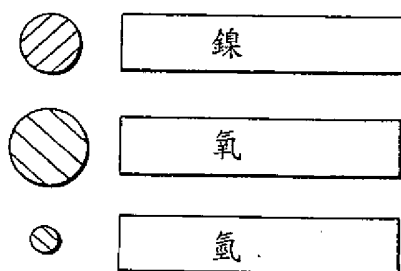
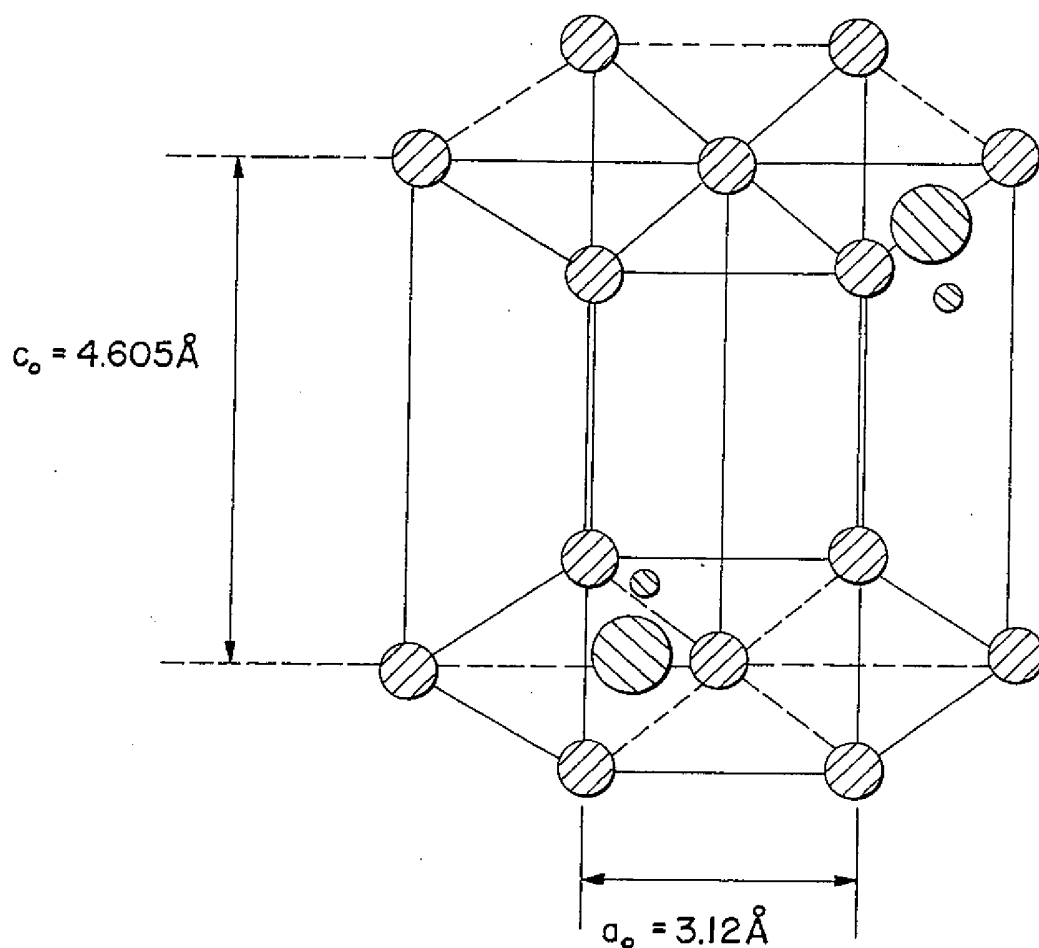


圖 1

圖式

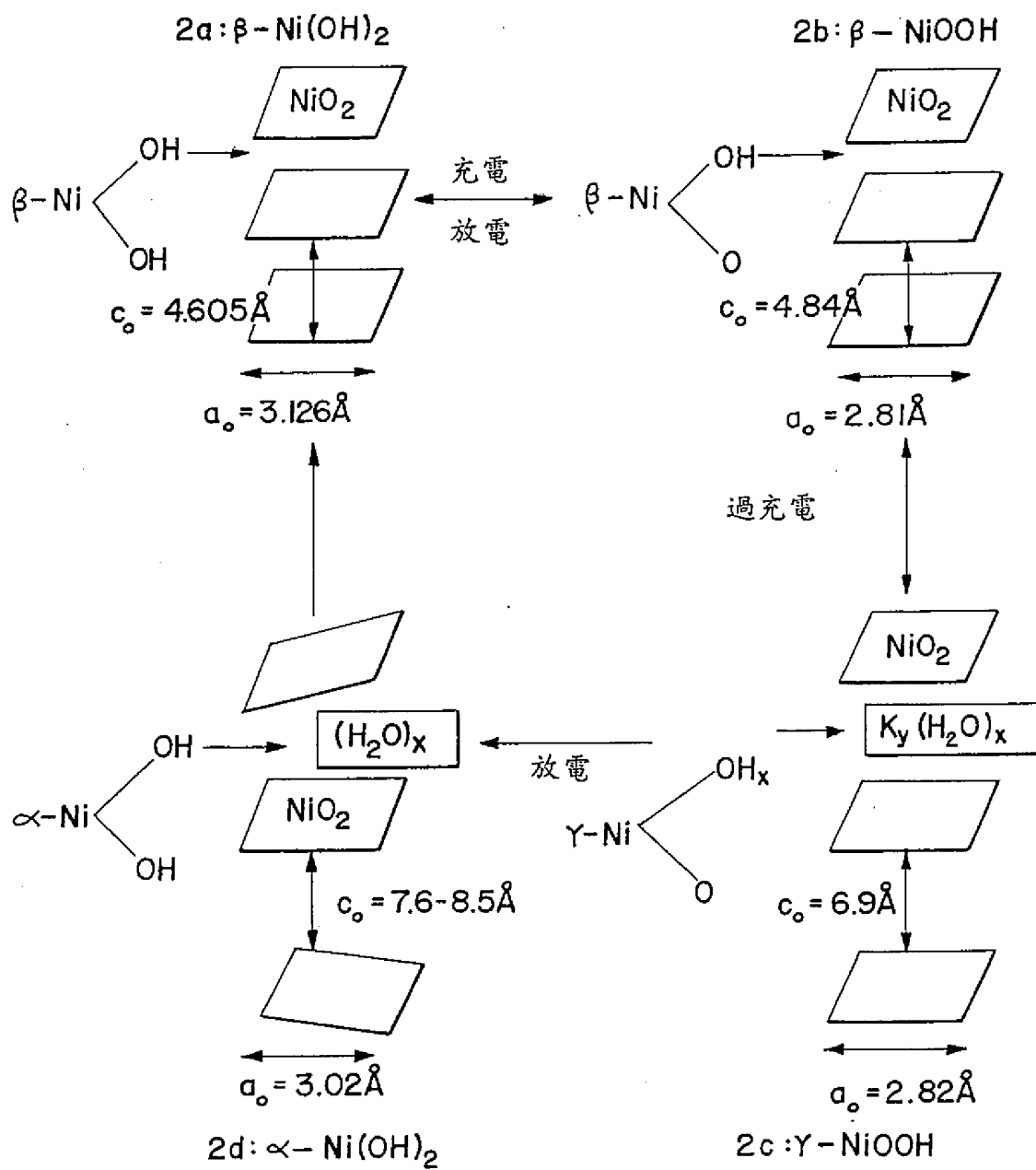


圖2

圖式

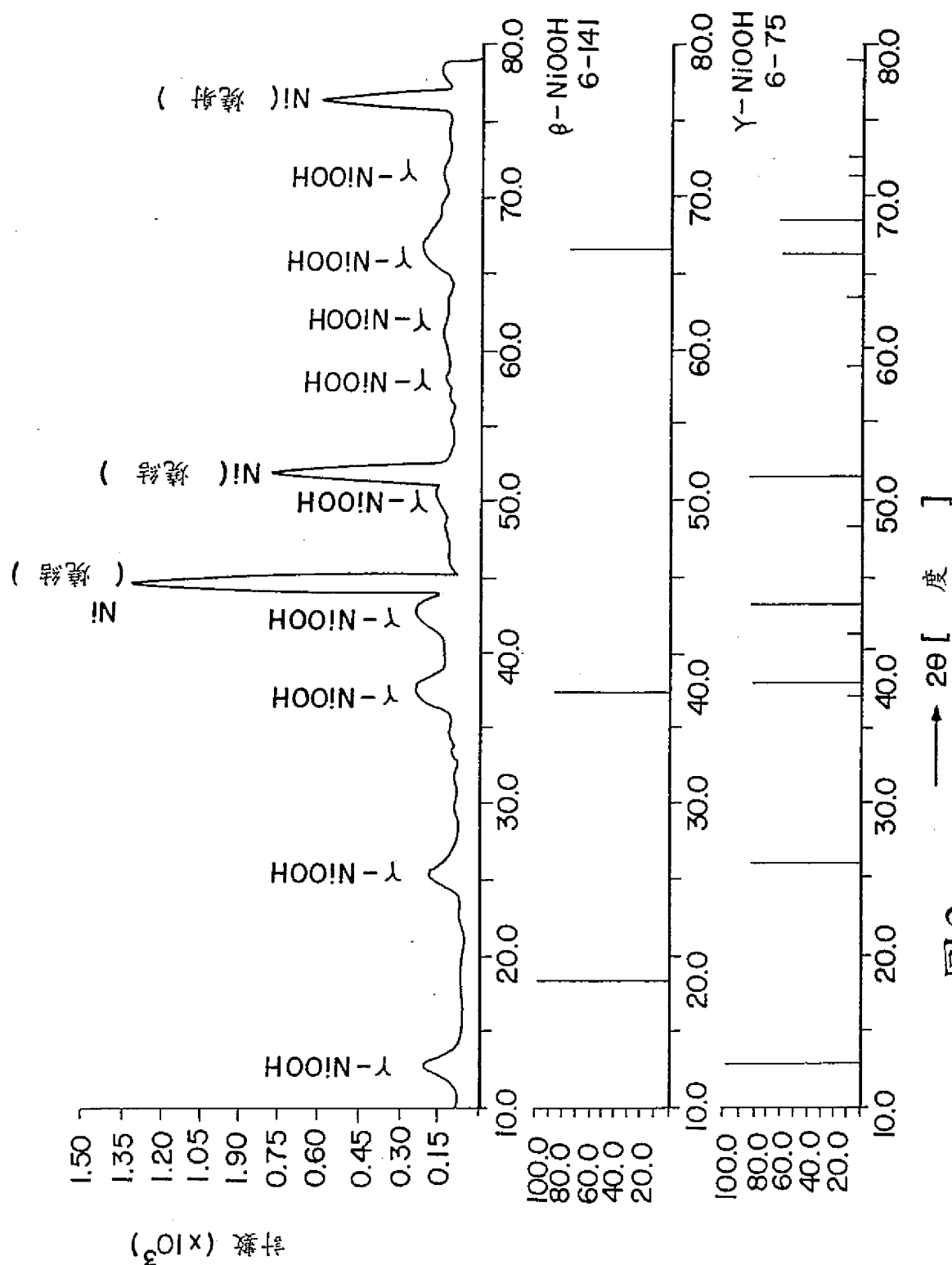
顯示 γ -NiOOH 的 X 射線繞射

圖3

圖式

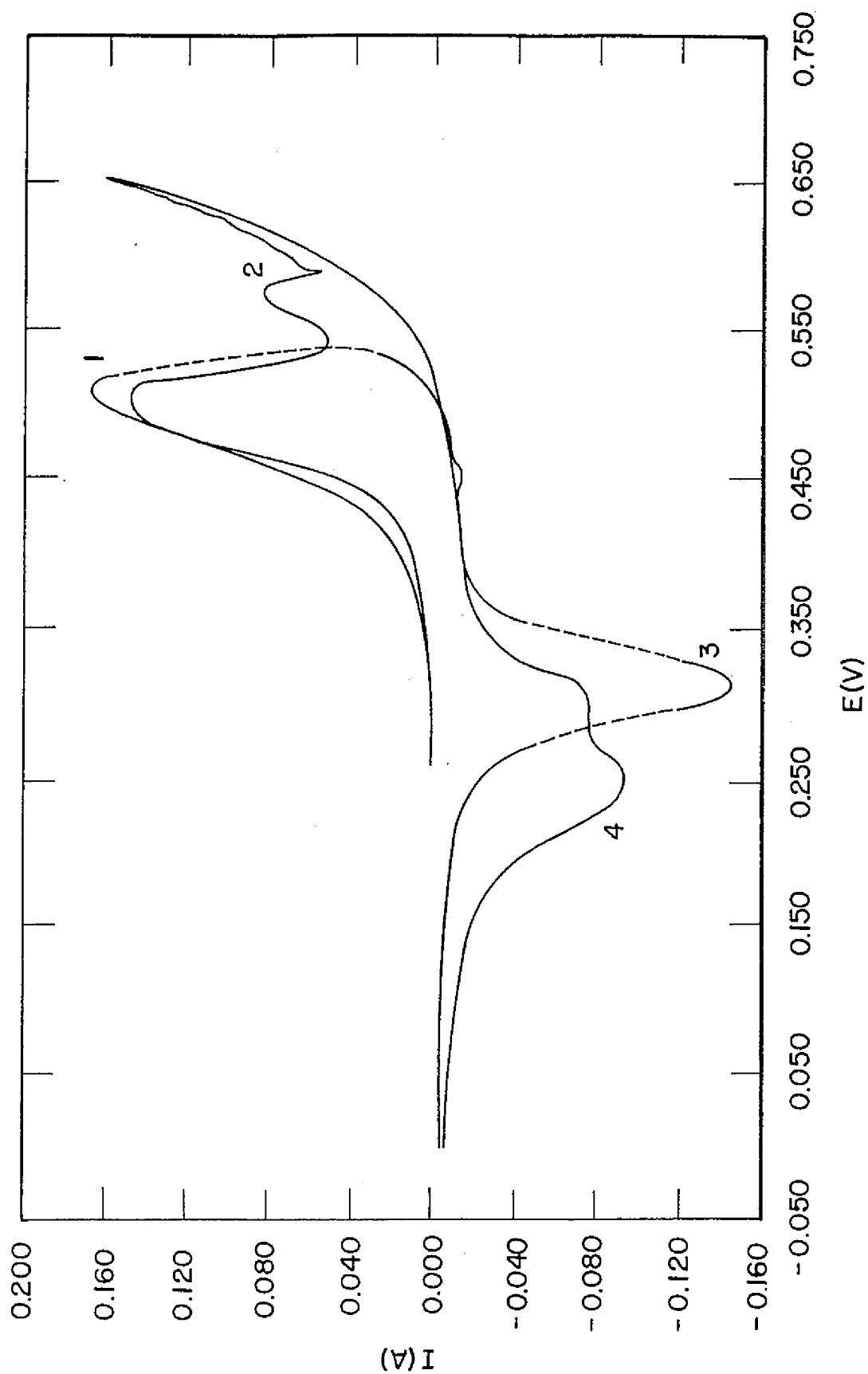


圖4

圖式

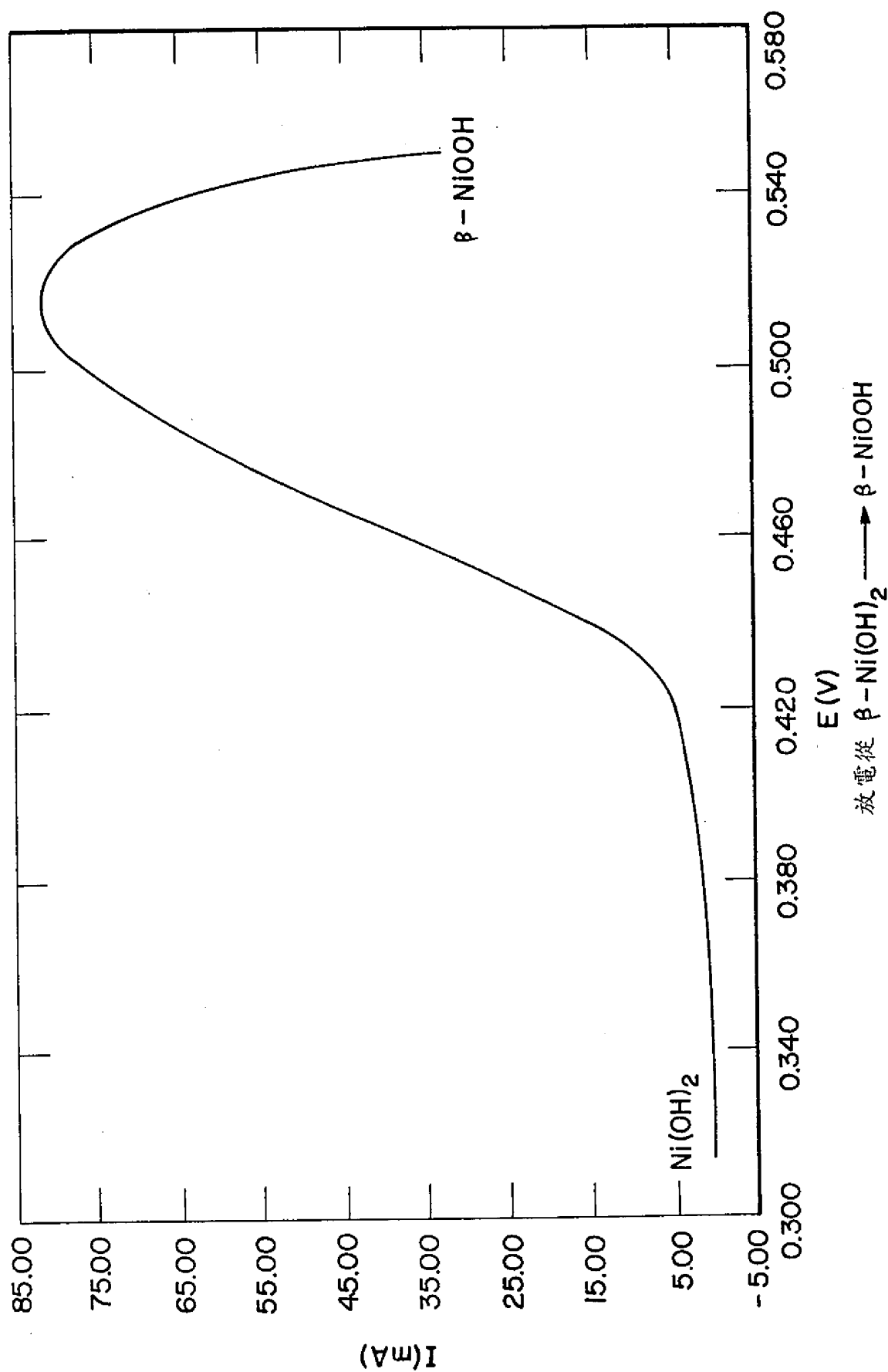
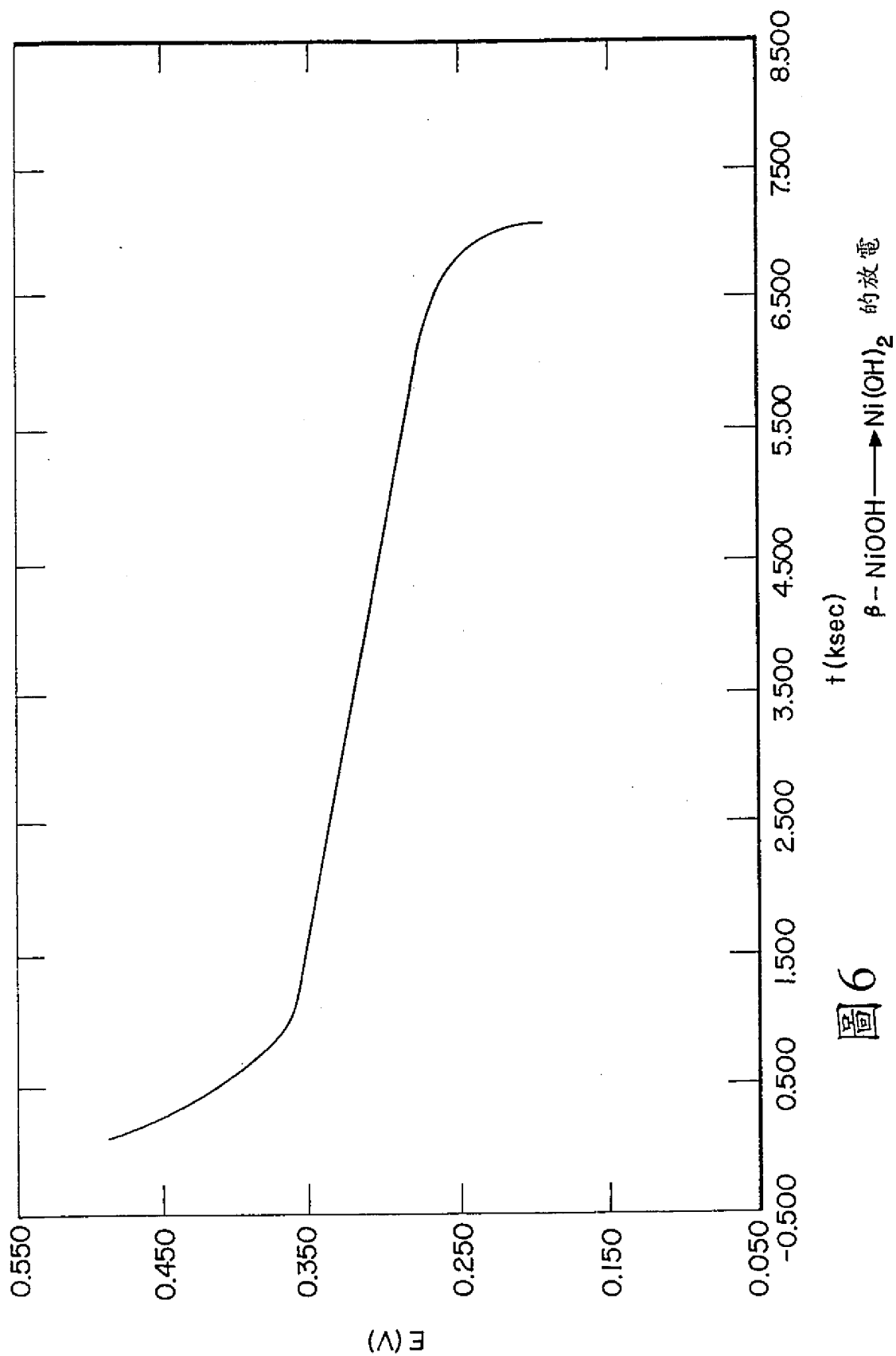


圖5

圖式



圖式

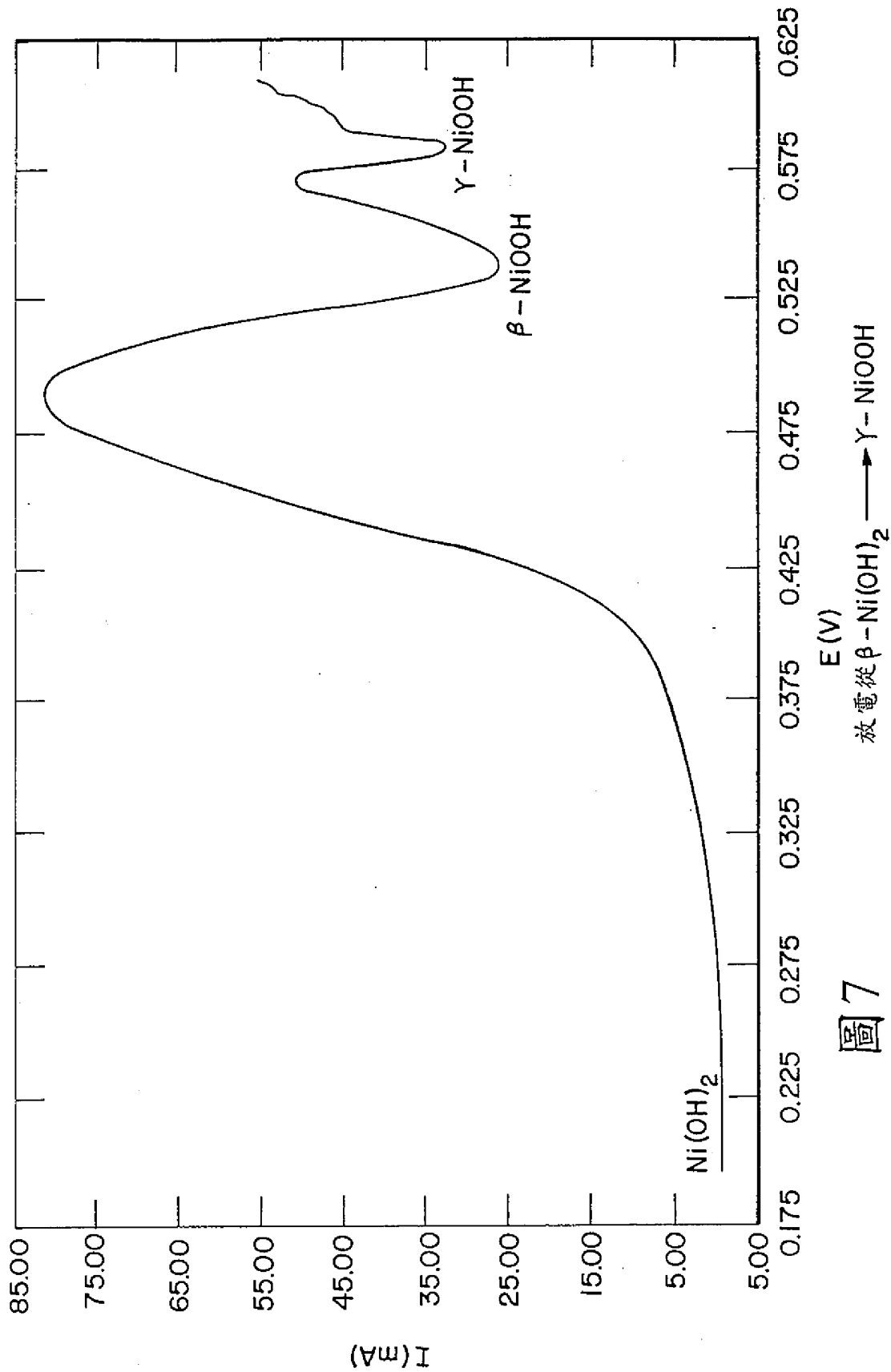
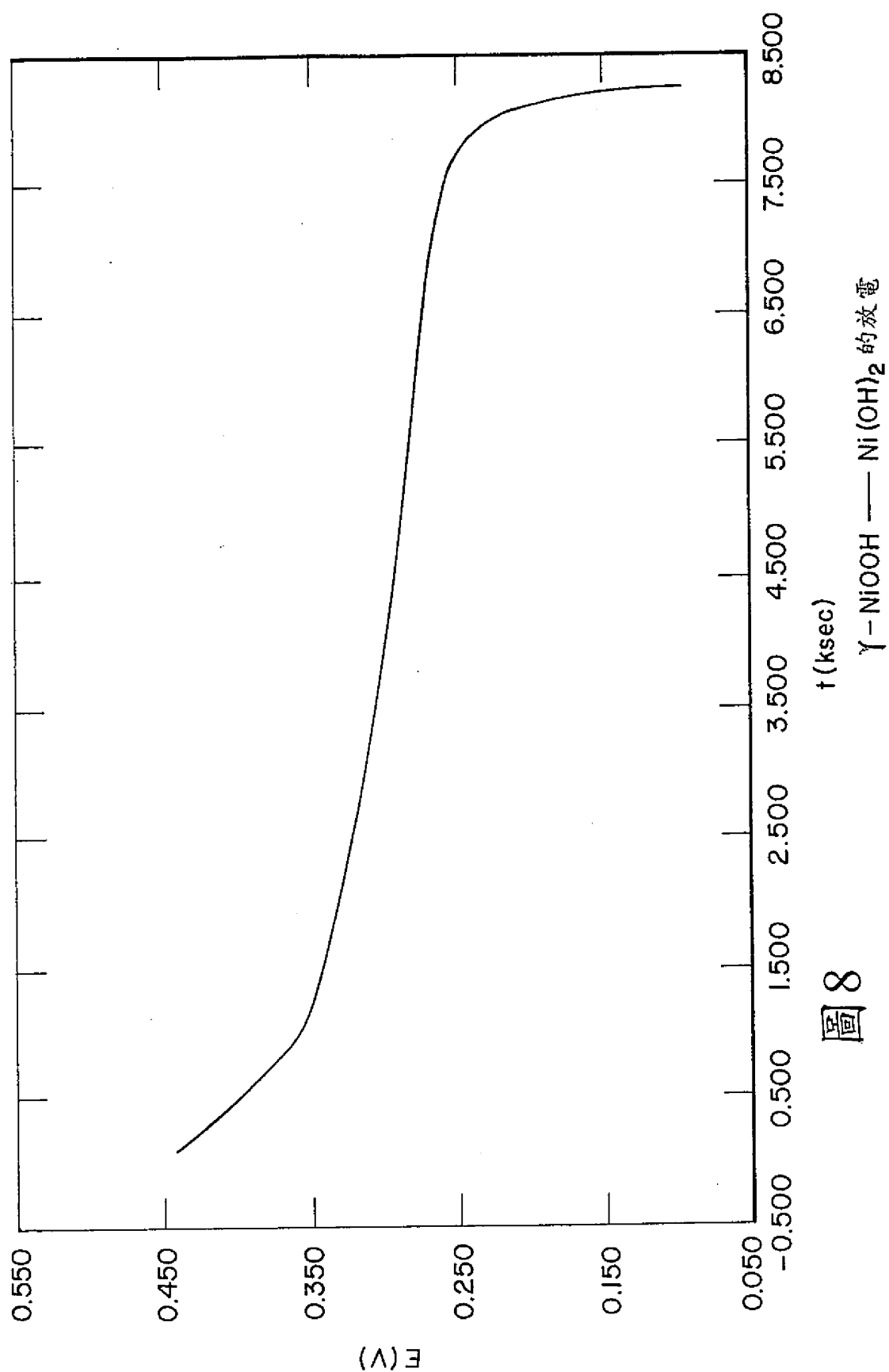


圖7

圖式



圖式

以C速率充電與放電時過
度充電對放電容量的影響

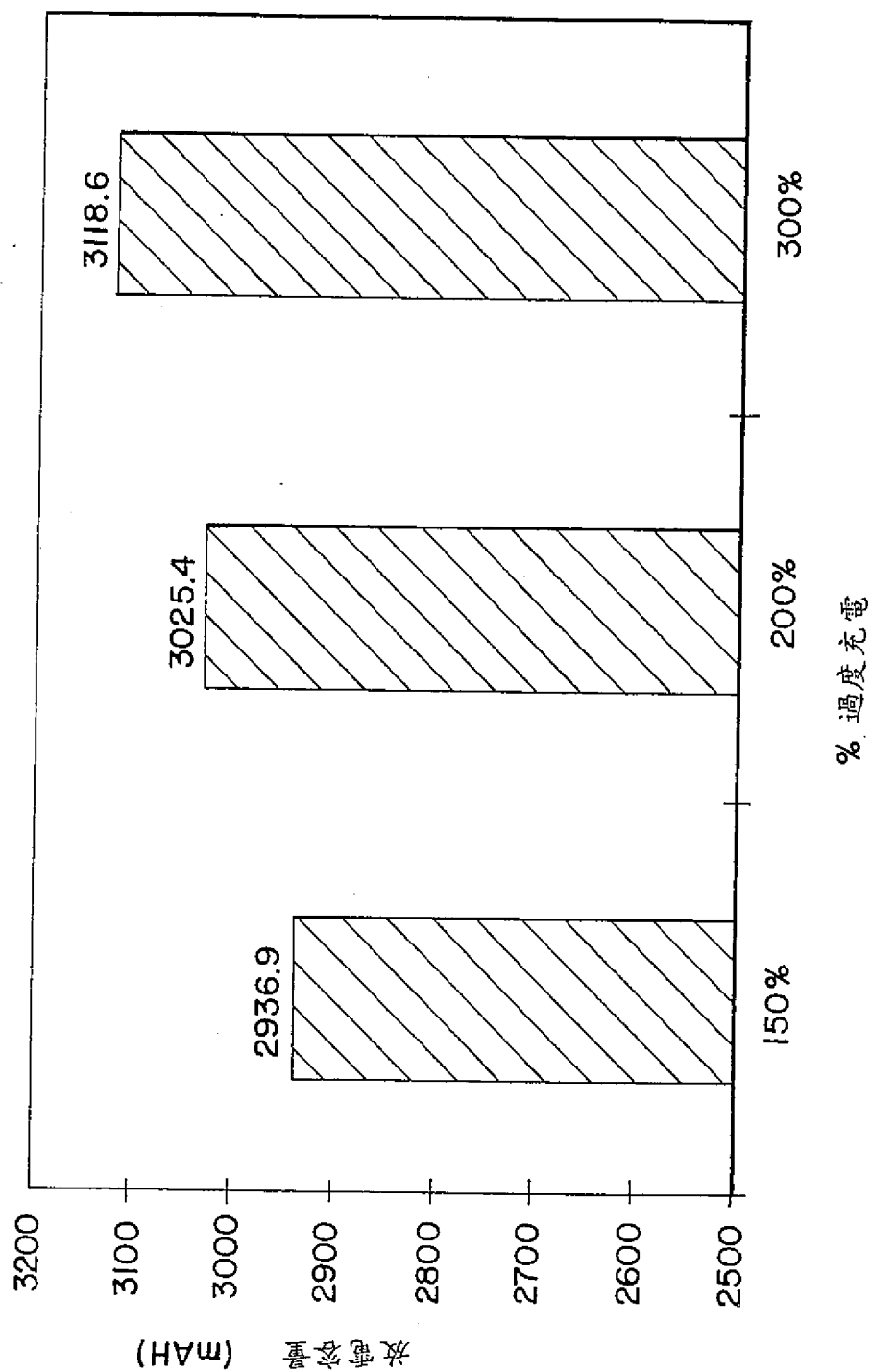


圖9

圖式

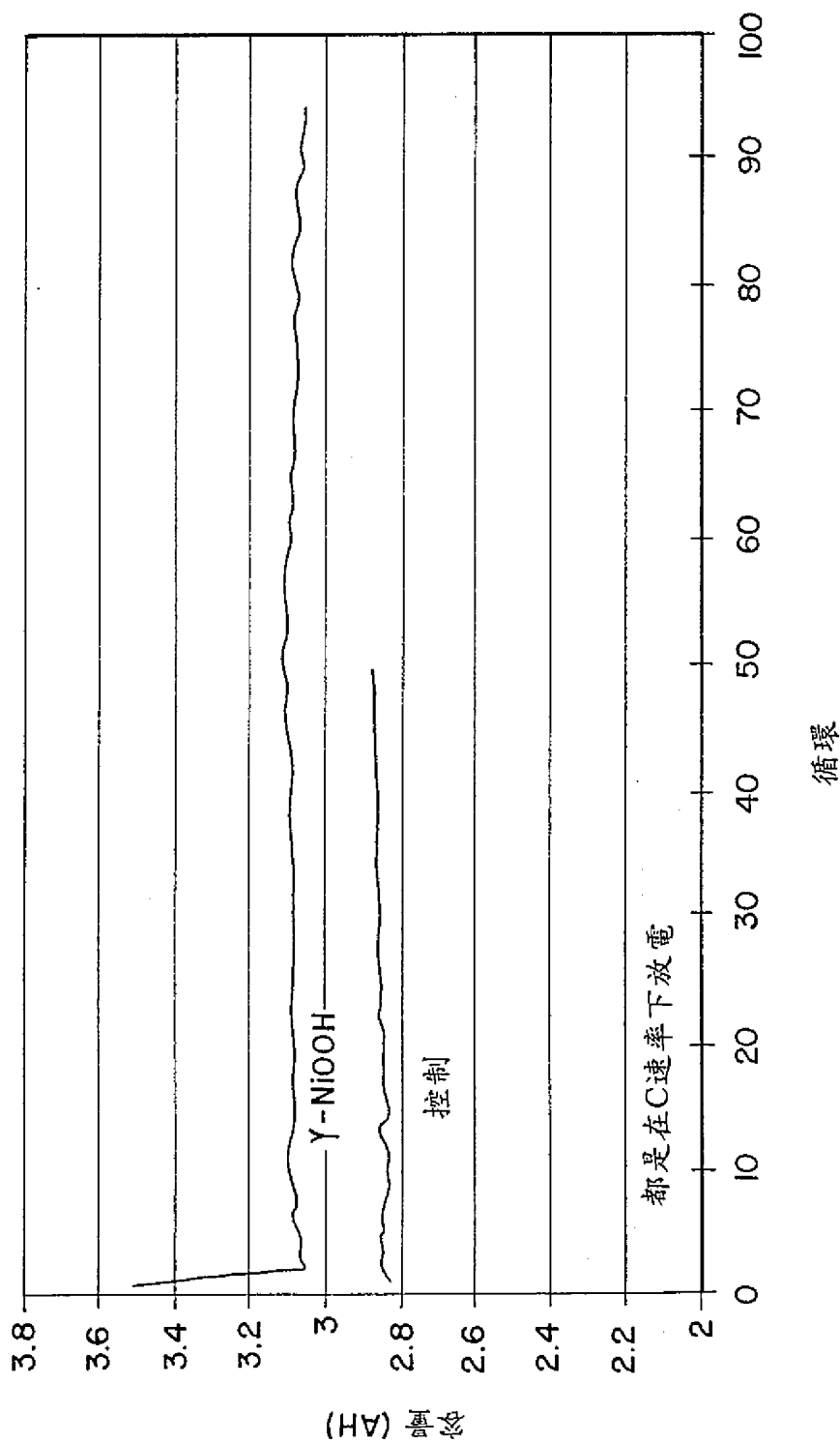
 γ -NiOOH對放電容量的影響

圖10

圖式

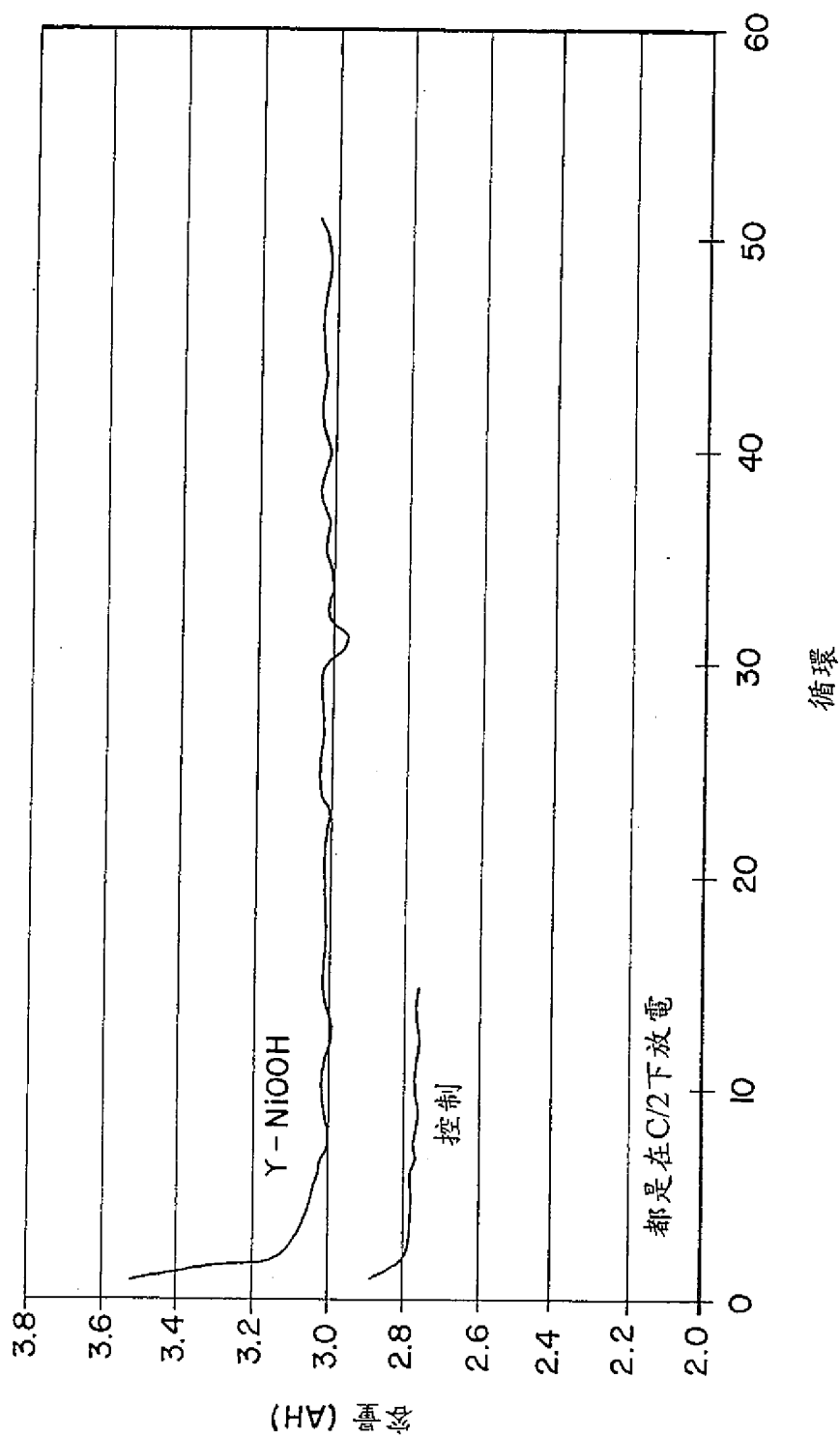
 γ -NiOOH對放電容量的影響

圖11