

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5626387号
(P5626387)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 4/52 (2010.01) HO 1 M 4/52
CO 1 G 53/04 (2006.01) CO 1 G 53/04
 CO 1 G 53/00 (2006.01) CO 1 G 53/00 A

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-38331 (P2013-38331)	(73) 特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社
(22) 出願日	平成25年2月28日 (2013.2.28)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(65) 公開番号	特開2014-103089 (P2014-103089A)	(74) 代理人	100083910 弁理士 山本 正緒
(43) 公開日	平成26年6月5日 (2014.6.5)		
審査請求日	平成26年2月27日 (2014.2.27)	(74) 代理人	100136825 弁理士 辻川 典範
(31) 優先権主張番号	特願2012-235467 (P2012-235467)	(72) 発明者	加瀬 克也 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属 鉱山株式会社 電池研究所内
(32) 優先日	平成24年10月25日 (2012.10.25)	(72) 発明者	葛尾 電一 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属 鉱山株式会社 電池研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末及び被覆水酸化ニッケル粉末の被覆密着性の評価方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸化ニッケル粒子の表面をコバルト化合物で被覆したアルカリ二次電池正極活物質用の被覆水酸化ニッケル粉末であって、透過率 A、透過率 B₀ 及び透過率 B_{m a x} が下記によって定義されるとき、透過率比(%) = (A - B_{m a x}) / (B₀ - B_{m a x}) × 100 が30%以上であることを特徴とするアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末。

透過率 A : 被覆水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B₀ : 水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_{m a x} : 水酸化ニッケル粉末と被覆水酸化ニッケル粉末の被覆中のコバルト含有量に相当するコバルト化合物粉末とを筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

【請求項2】

前記被覆を構成するコバルト化合物がオキシ水酸化コバルト又はオキシ水酸化コバルトと水酸化コバルトの混合物を主成分とし、該被覆を構成するコバルト化合物中のコバルト含有量が被覆中の金属元素全体に対し90質量%以上であることを特徴とする、請求項1に記載のアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末。

【請求項3】

前記被覆を構成するコバルト化合物中のコバルト含有量が被覆水酸化ニッケル粉末全体に対して1～10質量%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末。

【請求項4】

前記コバルト化合物で被覆される芯材の水酸化ニッケル粒子の組成が、一般式： $Ni_{1-x-y}Co_xM_y(OH)_2$ 、(式中、 x は0.005～0.05、 y は0.005～0.05、 M はCa、Mg、Znの少なくとも1種の元素)で表されることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末。

【請求項5】

水酸化ニッケル粒子の表面をコバルト化合物で被覆したアルカリ二次電池正極活物質用の被覆水酸化ニッケル粉末における被覆の密着性を評価する方法であって、下記によって定義される透過率 A 、 B_0 及び B_{max} を測定し、透過率比(%)= $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により被覆水酸化ニッケル粉末の被覆の密着性を評価することを特徴とする被覆水酸化ニッケル粉末の被覆密着性の評価方法。

透過率 A ：被覆水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_0 ：水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_{max} ：水酸化ニッケル粉末と被覆水酸化ニッケル粉末の被覆中のコバルト含有量に相当するコバルト化合物粉末とを筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

【請求項6】

前記筒状透明セルとして、円筒状又は四角筒状の透明セルを用いることを特徴とする、請求項5に記載の被覆水酸化ニッケル粉末の被覆密着性の評価方法。

【請求項7】

前記筒状透明セルとして、石英又は硬質ガラスからなる透明セルを用いることを特徴とする、請求項5又は6に記載の被覆水酸化ニッケル粉末の被覆密着性の評価方法。

【請求項8】

前記筒状透明セルの振盪は、セルの中心軸と平行な方向への往復運動によるか、若しくは該往復運動と同時にセルの中心軸を回転軸とする回転運動若しくは半回転運動によることを特徴とする、請求項5～7のいずれかに記載の被覆水酸化ニッケル粉末の被覆密着性の評価方法。

【請求項9】

前記筒状透明セルの振盪時間は、10分間の振盪毎に測定した透過率 A の1分間あたりの減少割合(%/分)が初期透過率の0.3%以下となるまでの振盪の合計時間とすることを特徴とする、請求項5～8のいずれかに記載の被覆水酸化ニッケル粉末の被覆密着性の評価方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子間の導電性を確保し、電池の利用率と寿命特性、出力特性を高めるために、コバルト化合物で被覆したアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末及び該コバルト化合物被覆の密着性の評価方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年のポータブル機器の発展に伴い、その機器に使用される二次電池の高容量化が強く求められている。アルカリ二次電池正極材料用の水酸化ニッケル粉末においても、高温での利用率を改善するために水酸化ニッケル粉末にコバルトを固溶させたり、寿命特性を改善するために亜鉛やマグネシウムを固溶させたりする等の改善が行われている。

【0003】

10

20

30

40

50

また、アルカリ二次電池はハイブリッド自動車用電源等のハイパワー用途の電源として採用されるに至り、上述した高温での利用率の向上や寿命特性の改善のみならず、出力特性の改善も強く求められてきている。しかしながら、アルカリ二次電池正極活物質用の水酸化ニッケル粉末は、電氣的に絶縁体であるため導電性に乏しく、電流が水酸化ニッケルに十分行き渡らないために、水酸化ニッケルの電気化学的利用率が低くなってしまいう問題があった。

【0004】

このような問題を解決するために、導電材として酸化コバルトや水酸化コバルトなどのコバルト化合物を添加して、水酸化ニッケル粒子間の導電性を確保することが行われている。これらの添加されたコバルト化合物は、アルカリ二次電池の電解液である高濃度のアルカリ金属水酸化物溶液に溶解し、充電時に酸化されてオキシ水酸化コバルトとなって水酸化ニッケル粒子の表面に析出することで電気導電性が発現され、水酸化ニッケル粒子間の導電ネットワークを形成する。

10

【0005】

上記コバルト化合物を添加した水酸化ニッケル粉末の正極は、一般的に、水酸化ニッケル粉末とコバルト化合物粉末とをバインダーと共に混合してペースト化し、これを発泡メタル（材質はニッケルメタル）等の三次元金属多孔体に充填し、乾燥、プレス等の工程を経て製造されている。しかしながら、バインダーと共に混合されたコバルト化合物粉末は、水酸化ニッケル粉末中での分散状態が必ずしも十分なものではないため、高負荷充電時の使用条件では正極の利用率が大きく低下するという問題点があった。

20

【0006】

この問題点を解決するための手段として、水酸化ニッケル粉末の粒子表面をコバルト化合物で被覆する方法が提案されている。例えば、特許文献1には、主成分が水酸化ニッケルの粒子に型水酸化コバルトの薄層を形成した蓄電池用ニッケル活物質が提案されている。このニッケル活物質は、アルカリ水溶液中でニッケル塩から水酸化ニッケル粉末を析出させた後、この水酸化ニッケル粉末を硫酸コバルト塩あるいは硝酸コバルト塩の水溶液中に浸漬し、次にアルカリ水溶液で中和することで得られるとされている。

【0007】

また、水酸化コバルトで被覆した水酸化ニッケル粉末の製造方法として、特許文献2には、水酸化ニッケル粉末を含有し苛性アルカリでpH1.1～1.3に調整された水溶液に、コバルトを含む水溶液とアンモニウムイオン供給体とを同時に連続的に定量供給することが記載されている。

30

【0008】

更に、特許文献3には、水酸化ニッケル原料粉末の懸濁液のpH、温度、アンモニウムイオン濃度を所定値に維持しながら、ニッケルイオン濃度が10～50mg/l及びコバルトイオン濃度が5～40mg/lとなるように、水酸化ニッケル原料粉末1kgに対してコバルト換算で0.7g/分以下の供給速度でコバルトイオンを含む水溶液を供給すると共に、アンモニウムイオンを含む水溶液を該懸濁液に供給する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0009】

【特許文献1】特開昭63-152866号公報

【特許文献2】特開平07-133115号公報

【特許文献3】特開2000-149941号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記した特許文献1～3の方法は、いずれも、予め水酸化コバルトで水酸化ニッケル粉末の粒子表面を被覆しておくことによって、導電性のコバルト化合物の分散性ないし均一性を確保しようとするものである。しかし、上記した従来の各方法では、水酸化コバルト

50

の被覆が水酸化ニッケル粒子表面に不均一に形成されたり、被覆がペースト作製工程で剥がれてしまったりするため、導電性のコバルト化合物の均一性を確保することが難しいという問題点を有していた。

【0011】

特に、被覆層がペースト作製工程で剥がれてしまうと、作製した極板中に被覆物質の密な部分と疎な部分が出来てしまい、水酸化ニッケル粒子間の導電ネットワークの形成が均一に行われず、高負荷充電時の使用条件では正極の利用率が大きく低下する可能性があった。そのため、被覆層である水酸化コバルトの密着性を評価し、ペースト作製から極板作製までの工程における被覆層の剥がれ難さを予め知ることは、水酸化コバルト被覆水酸化ニッケルの製品評価において重要である。

10

【0012】

本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、アルカリ二次電池正極活物質用の被覆水酸化ニッケル粉末におけるコバルト化合物被覆の密着性を簡単且つ確実に評価する方法を提供すること、並びに、その方法で評価したときコバルト化合物被覆の均一性と密着性に優れ、ペースト作製から極板作製までの工程での被覆層の剥がれを抑制することができるアルカリ二次電池正極活物質用の被覆水酸化ニッケル粉末を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成するため、コバルト化合物被覆水酸化ニッケル粉末の被覆の密着性について鋭意研究を進めた結果、筒状透明セルに被覆水酸化ニッケル粉末を装入して振盪させた後のセルの透過率により被覆の密着性の評価が可能であることが分かった。更に、この透過率から算出される透過率比が特定値以上である被覆水酸化ニッケル粉末は、コバルト化合物被覆の密着性が高く、ペースト作製工程における被覆の剥離が抑制され、正極中において導電性のコバルト化合物の均一性を確保することが可能であるとの知見を得て、本発明を完成させたものである。

20

【0014】

即ち、本発明によるアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末は、水酸化ニッケル粒子の表面をコバルト化合物で被覆したアルカリ二次電池正極活物質用の被覆水酸化ニッケル粉末であって、透過率A、透過率 B_0 及び透過率 B_{max} が下記によって定義されるとき、透過率比(%) = $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ が50%以上であることを特徴とする。

30

透過率A：被覆水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_0 ：水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_{max} ：水酸化ニッケル粉末と被覆水酸化ニッケル粉末の被覆中のコバルト含有量に相当するコバルト化合物粉末とを筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

【0015】

40

上記本発明のアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末においては、被覆を構成するコバルト化合物がオキシ水酸化コバルト又はオキシ水酸化コバルトと水酸化コバルトの混合物を主成分とし、該被覆を構成するコバルト化合物中のコバルト含有量が被覆中の金属元素全体に対し90質量%以上であることが好ましい。また、上記粒子表面を被覆したコバルト化合物中のコバルト含有量が、被覆水酸化ニッケル粉末全体に対して1~10質量%であることが好ましい。

【0016】

また、本発明による被覆水酸化ニッケル粉末の被覆密着性の評価方法は、水酸化ニッケル粒子の表面をコバルト化合物で被覆したアルカリ二次電池正極活物質用の被覆水酸化ニッケル粉末における被覆の密着性を評価する方法であって、下記によって定義される透過

50

率 A 、 B_0 及び B_{max} を測定し、透過率比 (%) = $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により被覆水酸化ニッケル粉末の被覆の密着性を評価することを特徴とする。

透過率 A : 被覆水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_0 : 水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_{max} : 水酸化ニッケル粉末と被覆水酸化ニッケル粉末の被覆中のコバルト含有量に相当するコバルト化合物粉末とを筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

10

【0017】

また、上記本発明による被覆水酸化ニッケル粉末の被覆密着性の評価方法においては、前記筒状透明セルとして、円筒状又は四角筒状の透明セルを用いることが好ましく、その材質は石英又は硬質ガラスであることが好ましい。更に、前記筒状透明セルの振盪は、セルの中心軸と平行な方向への往復運動によるか、若しくは該往復運動と同時にセルの中心軸を回転軸とする回転運動若しくは半回転運動によることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、被覆水酸化ニッケル粉末におけるコバルト化合物被覆の密着性を、極板ペーストや極板を作製することなく、また水や溶剤などを用いることなく、簡単に評価することが可能である。また、本発明による被覆水酸化ニッケル粉末は、その粒子表面を被覆しているコバルト化合物が均一であり、且つその被覆がバインダー等と混合してペースト化する過程で剥離することを防止できるため、アルカリ二次電池正極活物質用として非常に優れている。

20

【0019】

また、本発明の被覆水酸化ニッケル粉末は、ペースト作製時に水酸化コバルトやオキシ水酸化コバルトの被覆の剥離を防止できるだけでなく、高い導電性を有していることから、高出力特性が要求される電気自動車用やハイブリッド車用の電源としての用途に好適である。更に、導電性が改善されることにより利用率が向上することになるので、高容量を要求されるポータブル電子機器用の電源としても極めて有効である。

30

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】筒状透明セルの中心軸と平行な方向への往復運動による振盪を示す概略の説明図である。

【図2】筒状透明セルの中心軸と平行な方向への往復運動と同時に中心軸を回転軸とする回転運動若しくは半回転運動による振盪を示す概略の説明図である。

【図3】振盪時間と透過率の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1で作製したオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末のSEM写真である。

【図5】比較例1で作製したオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末のSEM写真である。

40

【発明を実施するための形態】

【0021】

まず、本発明による被覆水酸化ニッケル粉末のコバルト化合物被覆の密着性評価方法について説明する。本発明の被覆密着性の評価方法は、水酸化ニッケル粒子の表面をコバルト化合物で被覆したアルカリ二次電池正極活物質用の被覆水酸化ニッケル粉末における被覆の密着性を評価するにあたって、下記する透過率の定義による透過率 A 、 B_0 及び B_{max} を測定し、 $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により透過率比 (%) を算出し、得られた透過率比 (%) に基づいて被覆水酸化ニッケル粉末の被覆の密着性を評価する。

50

【 0 0 2 2 】

〔 透過率の定義 〕

透過率 A : 被覆水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_0 : 水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_{max} : 水酸化ニッケル粉末と被覆水酸化ニッケル粉末の被覆中のコバルト含有量に相当するコバルト化合物粉末とを筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

【 0 0 2 3 】

従来、被覆水酸化ニッケル粉末における水酸化コバルトあるいはオキシ水酸化コバルトなどの被覆の密着性を評価する方法としては、被覆水酸化ニッケル粉末を水などの溶媒と共に密閉容器中で混合し、一定時間振盪したときの水酸化コバルト被覆の剥離量を測定し、全被覆量に対しての剥離量を評価する方法が用いられている。しかしながら、上記方法では剥離した被覆と、残存している被覆のそれぞれを正確に分離して定量することが難しく、測定値の誤差が大きくなってしまいう問題があった。また、溶媒と共に密閉容器中で混合振盪した後、静置して剥離した被覆を上澄みとして分離し、回収した測定試料を乾燥する必要があり、測定値を得るまでに長い時間を必要としていた。

【 0 0 2 4 】

一方、本発明による評価方法では、上記定義による各透過率の測定に必要な被覆水酸化ニッケル粉末などの測定試料を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、測定試料として装入した粉末状の内容物を取り出す。剥離した被覆は筒状透明セルの内壁に付着して残るので、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率を測定するだけでよい。従って、剥離した被覆と残存している被覆を無理に分離する必要がないため測定値の誤差を小さくすることができ、被覆の密着性をペーストや極板を作製することなく評価することが可能である。また、透過率の測定は全行程に渡り乾式で行われているため、測定時間も大幅に短縮することが可能である。

【 0 0 2 5 】

上記本発明によるコバルト化合物被覆の密着性評価方法を具体的に説明する。まず、筒状透明セルに被覆水酸化ニッケル粉末を装入して密閉し、所定時間振盪した後、内部の被覆水酸化ニッケル粉末を取り出し、筒状透明セルの透過率 A を測定する。上記振盪により被覆水酸化ニッケル粉末は筒状透明セルの内壁と接触することで、粒子表面の被覆に剥離させる応力が働く。このため密着性が低い被覆は水酸化ニッケル粉末の粒子表面から剥離し、セル内壁に付着するため、筒状透明セルの透過率が低下する。一方、被覆の密着性が高い場合には、剥離が抑制されるため、セル内壁に付着する被覆の量が少なくなり、高い透過率となる。従って、上記振盪後の筒状透明セルの透過率を測定することによって、被覆水酸化ニッケル粉末の被覆の密着性評価が可能となる。

【 0 0 2 6 】

しかしながら、上記被覆水酸化ニッケル粉末の透過率 A の測定のみでは、被覆の密着性の定性的な評価は可能であるが、密着性の良否を定量的に判断することは困難である。そのため、本発明では、上記被覆水酸化ニッケル粉末の透過率 A の測定に加えて、コバルト化合物被覆を有しない芯材の水酸化ニッケル粉末についての透過率 B_0 、及び芯材の水酸化ニッケル粉末と上記被覆中のコバルト含有量に相当するコバルト化合物粉末との混合物についての透過率 B_{max} を測定する。

【 0 0 2 7 】

そのうえで、上記測定により得られた透過率 A、 B_0 及び B_{max} から、計算式 $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により透過率比 (%) を算出することにより、密着性の良否が判断可能な指標を得ることができる。このようにして求めた透過率 A は、被覆の剥離が全くない場合は透過率 B_0 と等しくなり、また被覆の全量が剥離した場合は透過率 B_{max} と等しくなると考えられる。従って、上記透過率比は 0 ~ 100 % の範囲

10

20

30

40

50

となり、芯材である水酸化ニッケル粒子への被覆の密着性が高いほど透過率比も大きくなるので、定量的な評価が可能となる。

【0028】

上記評価方法は $B_0 - B_{max}$ を標準値とした $A - B_{max}$ の透過率比で評価するため、測定条件による変動が少なく安定した結果が得られるが、測定条件について分光色差計による測定方法を具体例として以下に詳細に説明する。

【0029】

上記透過率の測定に用いる装置は、筒状透明セルの透過率の測定が可能な装置であればよいが、一般的な吸光光度計あるいは分光色差計を用いて測定することが容易であるため好ましい。また、透過率の測定条件は、通常の測定条件でよい。吸光光度計によって得られる測定値は、透過率ではなく吸光度であるが、吸光度は計算式 $H = -\log_{10} T$ (但し、吸光度：H、透過率：T) により透過率と換算可能であるため、光度計で得られた吸光度を透化率に換算して、上記透過率比を求めることができる。

【0030】

また、上記透過率 B_{max} を測定する場合に筒状透明セルに装入するコバルト化合物粉末は、被覆水酸化ニッケル粉末の被覆を形成する主成分である水酸化コバルトの粉末若しくはオキシ水酸化コバルトの粉末を用いることが好ましく、測定すべき被覆と同組成のものを用いることが更に好ましい。これらのコバルト化合物粉末を用いることにより、被覆水酸化ニッケル粉末から剥離した被覆のセル内壁への付着状況に近似させることができるため、測定精度を向上させることができる。

【0031】

更に、上記透過率 B_{max} の測定においては、平均粒径 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ のコバルト化合物粉末を用いることが好ましい。上記コバルト化合物粉末の粒径は、被覆水酸化ニッケル粉末の被覆を形成しているコバルト化合物と同程度の粒径であることが測定精度のためには好ましいが、振盪中に粒子が粉碎されるため、上記平均粒径のコバルト化合物粉末を用いることで十分な測定精度が得られる。コバルト化合物粉末の平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満では取り扱いが難しく、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ を超えると振盪中の粉碎によっても粉末粒子が小さくならず、測定精度が低下する場合があるため好ましくない。

【0032】

上記透過率の測定に筒状透明セルを用いるのは、被覆水酸化ニッケル粉末と透明セル内壁との接触面積を比較的大きく取れることと、振盪時の接触時間を大きく取れることによる。筒状透明セルの形状としては、密閉可能であって、全ての透過率測定を通して同一形状のものを使用すれば、どのような形状のものを用いてもよいが、円筒状若しくは四角筒状の透明セルが入手しやすいため好ましい。また、筒状透明セルは、スチレン、硬質ガラスや石英などの材質のものが用いられるが、振盪中に被覆水酸化ニッケル粉末粒子との接触により疵が付き難い透明な材質からなることが好ましく、特に硬質ガラス又は石英からなるものが好ましい。振盪の際に筒状透明セルの内壁に疵が付くと透過率が低下し、測定誤差が大きくなることもある。

【0033】

筒状透明セルの容積は、試料の粉末を装入して振盪でき、測定装置に使用可能な容積であればよいが、角柱状のセルの場合は標準的な光路長が 10 mm のセル、円柱状のセルの場合は直径 10 mm のセルを用いることができる。また、筒状透明セルに装入する被覆水酸化ニッケル粉末などの粉末の量は、測定条件により任意に選択することができるが、セルの容積に対する体積比で $30 \sim 55\%$ 程度とすることが好ましい。例えば被覆水酸化ニッケル粉末の量が少な過ぎる場合は、剥離によってセル内壁に付着する被覆の量が少なくなり、測定精度が低下することもある。また、被覆水酸化ニッケル粉末の量が多過ぎる場合には、セル内での被覆水酸化ニッケル粉末の振盪が十分にできず、本来よりも被覆の剥離量が減少するため、やはり測定精度が低下することもある。更に、セルに装入する粉末の量は、粉末量の差による誤差を抑制するために、上記3種の透過率の測定全てにおいて同量とする。

10

20

30

40

50

【0034】

本発明の被覆密着性の評価方法では、透過率の測定において筒状透明セルに試料を装入した後、透明セルを所定の一定時間振盪して、試料を透明セル内壁に摩擦接触させる必要がある。その際の振盪は、図1に矢印aで示すように、少なくとも筒状透明セル1の中心軸と平行な方向の往復運動を用いることが好ましい。この中心軸と平行な方向の往復運動によって、試料とセル内壁の接触時間、言い換えれば接触距離を最大にすることができ、効率よく摩擦接触させることができるためである。

【0035】

ただし、上記透明セルの中心軸と平行な方向への往復運動のみの場合には、測定装置への透明セルの設置位置や方向によって、試料とセル内壁の接触がセル内壁の偏った面でのみ行われることがあり、透過率測定の際に測定値に偏りが生じて測定精度が低下する恐れがある。このような場合、試料と筒状透明セルの接触をセル内壁の全面に対して行わせるため、上記矢印aで示す中心軸と平行な方向の往復運動と、図2に矢印bで示すように中心軸を回転軸とする回転運動若しくは半回転運動とを、同時に用いて振盪させることが好ましい。上記回転運動若しくは半回転運動を同時に行うことによって、剥離した被覆をセル内壁の全面に均一に付着させ、測定装置へのセルの設置状態による透過率の誤差を低減することができるため特に好ましい。

【0036】

上記振盪の際の条件は、全ての透過率の測定において同一とする。例えば、上記往復運動の振幅は、摩擦接触が十分に行われる大きさ、具体的には50～250mmとすることが好ましい。また、往復運動の速度は、25～250cm/秒の範囲が好ましい。更に、上記回転運動若しくは半回転運動における速度は、180～360°/秒の範囲が好ましい。

【0037】

更に、試料とセルの接触をセル内壁全面に対して行わせるためには、中心軸と平行な方向の往復運動、中心軸を回転軸とする回転運動と、セルの中心点を軸とした揺動を組み合わせ、往復長50～250mm、周期30～60回/分で振盪させることが好ましい。具体的には、例えば、ターブラー・シェーカー・ミキサー装置（容器容量2L、例えば、ウィリー・エ・バコーフエン(WAB)社製、TURBULA Type T2C）で振盪させればよい。上記セルの振盪は上記に例示した装置のみでなく、同様に振盪させることが可能な装置を用いることができる。

【0038】

上記振盪の時間は、予備試験等で測定可能な透過率が安定して得られる程度に決定された一定時間とするが、振盪時間が短すぎる場合には、被覆の剥離が完了せず、また剥離した被覆のセル内壁への付着が十分に行われなため、被覆の密着性に対する正しい評価が得られない。一方、振盪時間が必要以上に長時間に及ぶと、被覆の剥離のみでなく、芯材の水酸化ニッケル粒子も破壊され、その破片が剥離した被覆と共にセル内壁に付着してしまうことがあるため、被覆水酸化ニッケル粉末の密着性に対する正しい評価が得られない。

【0039】

このような事態を避け、被覆水酸化コバルト粉末の被覆の密着性に対する正しい評価を得るためには、予め実験的に10分間の振盪毎に測定した透過率Aの1分間あたりの減少割合(%/分)を求め、この減少割合が初期透過率の0.3%以下となるまでの振盪の合計時間を振盪時間とすることが好ましい。具体的には、透過率Aを測定する際に、10分間の振盪毎に透過率Aを測定して、各10分間における透過率Aの1分間あたりの減少割合(%/分)を求め、その10分間あたりの減少割合が初期透過率(各10分間の振盪開始時の透過率)の0.3%以下となったときを振盪の終点とし、それまでの振盪の合計時間をもって振盪時間とする。減少割合が初期透過率の0.3%を超える時点で振盪を終了すると、透過率測定値のバラツキが大きくなり、正確な透過率比が得られないことがある。尚、本発明者らの実験により得られた振盪時間に対する透過率の変化の一例を図3に示

10

20

30

40

50

すが、この場合の振盪時間は60分である。

【0040】

次に、本発明のアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末について説明する。本発明の被覆水酸化ニッケル粉末は、水酸化ニッケル粒子の表面をコバルト化合物で被覆したアルカリ二次電池正極活物質用の被覆水酸化ニッケル粉末であって、透過率A、透過率 B_0 及び透過率 B_{max} が上記した透過率の定義によるとき、透過率比(%) = $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ が30%以上であることを特徴とする。

【0041】

上記透過率の定義は、念のため再度記載すると以下のとおりである。

透過率A：被覆水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

10

透過率 B_0 ：水酸化ニッケル粉末を筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

透過率 B_{max} ：水酸化ニッケル粉末と被覆水酸化ニッケル粉末の被覆中のコバルト含有量に相当するコバルト化合物粉末とを筒状透明セルに装入して所定時間振盪させた後、内容物を取り出した筒状透明セルの透過率。

【0042】

上記透過率比(%) = $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ は、上述した本発明の被覆密着性の評価方法により求めることができるものである。この透過率比を30%以上とすることで、コバルト化合物からなる被覆の剥離が著しく抑制され、アルカリ二次電池正極活物質用として好適な被覆水酸化ニッケル粉末となる。尚、上記透過率比は、その定義から100%を超えることはないが、本発明における現実的な透過率比の上限は90%程度である。

20

【0043】

一方、上記透過率比が30%未満になると、水酸化ニッケル粒子表面の被覆の密着性が劣り、コバルト化合物被覆が剥離しやすくなる。被覆密着性が劣る被覆水酸化ニッケル粉末は、電池作製の過程でペースト化する際や極板中での被覆の剥離が多なる。その結果、被覆密着性が劣る被覆水酸化ニッケル粉末を用いて作製されたアルカリ二次電池は、その電池特性、特に高負荷充電時の正極利用率や出力特性が低下してしまう。

【0044】

上記コバルト化合物で被覆される芯材の水酸化ニッケル粒子は、その組成が一般式： $Ni_{1-x-y}Co_xM_y(OH)_2$ 、(式中、xは0.005~0.05、yは0.005~0.05、MはCa、Mg、Znの少なくとも1種の元素)で表されるものが好ましい。

30

【0045】

上記一般式において、コバルトの含有量を表す式中のxが0.005未満ではコバルトの添加により達成される充電効率の向上効果が得られず、逆に0.05を超えると放電電圧の低下が発生して電池性能が低下する。また、添加元素を表すMの含有量については、式中のyが0.005未満では元素Mの添加効果である充放電時における水酸化ニッケルの体積変化の低減効果が発揮されず、逆に0.05を超えると体積変化の低減効果以上に電池容量の低下を招き、電池性能が悪化するため好ましくない。

40

【0046】

また、上記被覆水酸化ニッケル粉末では、その被覆を構成するコバルト化合物中に含有されるコバルト量は被覆水酸化ニッケル粉末全体に対して1~10質量%であることが好ましく、3~7質量%であることがより好ましい。上記被覆中のコバルト含有量が1質量%未満では、コバルト化合物としての被覆量が不足するため、水酸化コバルト粒子表面の被覆効果が十分に発揮されないことがある。一方、上記被覆中のコバルト量が10質量%を超えても、コバルト化合物の被覆量が増えるだけであり、被覆効果の更なる向上は認められない。尚、上記コバルト化合物の被覆は、芯材である水酸化ニッケル粒子を均一に被覆しているものが好ましく、均一であれば細かい島状の被覆であってもよいが、層状であることがより好ましく、全面を被覆しているものがさらに好ましい。

50

【 0 0 4 7 】

また、上記被覆を構成するコバルト化合物は、オキシ水酸化コバルトを主成分とするか、若しくはオキシ水酸化コバルトと水酸化コバルトの混合物を主成分とするものであり、被覆中のコバルト含有量は該被覆中に含有される金属元素全体に対して90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。尚、上記被覆には、電池の正極に用いられた場合の電池特性を改善するため、添加元素としてCa、Mg、Znなどを添加することが可能であるが、コバルトの含有量が90質量%未満になると被覆による導電性の改善が十分に得られないことがある。

【 0 0 4 8 】

上記被覆水酸化ニッケル粉末は、湿式法により芯材である水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物で被覆することにより得られるものである。例えば、水酸化ニッケル粉末を水に分散させた懸濁液にコバルト塩水溶液とアルカリ水溶液を攪拌しながら供給し、中和晶析させたコバルト化合物で水酸化ニッケル粒子を被覆することにより製造することができる。以下に製造方法を具体的に説明する。

【 0 0 4 9 】

即ち、水酸化ニッケル粉末を水に分散させた懸濁液にコバルト塩水溶液とアルカリ水溶液を攪拌しながら供給し、コバルト塩水溶液とアルカリ水溶液を混合した懸濁溶液の25基準でのpHを8以上に保持しながら、コバルト塩水溶液接触部での懸濁液の流れ方向に対し垂直な方向のコバルト塩水溶液の供給幅(d)と懸濁液の流速(v)の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度(\dot{V})の比 $\dot{V} / (d \times v)$ を $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{cm}^2$ 以下に制御することにより、粒子表面がコバルト化合物で被覆された被覆水酸化ニッケル粉末を得ることができる。

【 0 0 5 0 】

水酸化ニッケル粉末を水に分散させた懸濁液に、コバルト塩水溶液とアルカリ水溶液を攪拌しながら添加供給して、中和晶析反応により水酸化ニッケル粉末の表面に水酸化コバルトを被覆する場合、pH値が低い領域ではコバルトがイオン状態で存在しているが、pH値の上昇に伴って徐々に水酸化コバルトの析出が始まる。このとき、近くに水酸化ニッケル粒子が存在していれば、よりエネルギー的に安定な水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトが析出する。

【 0 0 5 1 】

急激にコバルトイオン濃度が増大して、コバルトイオンが存在する懸濁液のpH領域における臨界過飽和度を超える場合には、近くに水酸化ニッケル粒子が存在していなくても、水中において単独で水酸化コバルトが析出する。ただし、上記懸濁液のpH値が低い場合、具体的にはpHが8未満の場合には、水酸化コバルトの析出速度が遅いために、コバルトイオン濃度が臨界過飽和度を超えていても、単独で水酸化コバルトが析出することはない。

【 0 0 5 2 】

一方、上記コバルトイオンが存在する懸濁液のpH値が8以上の場合には、コバルトイオン濃度の臨界過飽和度が低下するため、コバルトイオン濃度が増加すると容易に臨界過飽和度を超えることになり、その結果水酸化コバルトが水酸化ニッケル粒子の表面に付着せず単独で析出してしまう。このように単独で析出した水酸化コバルトは、水酸化ニッケルスラリーを濾過したときに水酸化ニッケル粒子の表面に付着するが、まばらに付着するため均一性が悪いうえ、単に濾過によって付着しただけであるため密着性も極めて悪い。

【 0 0 5 3 】

従って、水酸化ニッケル粒子の表面に密着性の高い水酸化コバルトを均一に形成するため、水酸化ニッケル粒子の懸濁液のpH(25基準)を8以上の領域に制御し、そのpH領域における液中のコバルトイオン濃度を水酸化コバルトの単独析出が発生しない濃度以下に維持することとした。この方法により水酸化ニッケル粒子表面に析出した水酸化コバルトは、水酸化ニッケルの表面構造に準じて析出するため、粒子表面上に均一に形成さ

10

20

30

40

50

れ且つ密着性が極めて高くなる。

【 0 0 5 4 】

このように均一性及び密着性の高い水酸化コバルトの析出を確実にするためには、高コバルトイオン濃度域の形成を避けることが重要である。そのためには、コバルト塩水溶液の供給速度と該供給部へ流入し混合される懸濁液量の比を小さくすればよい。即ち、コバルト塩水溶液の供給速度を低下させて、混合される懸濁液量が少ない場合でも十分にコバルト塩濃度を低くするか、あるいは、混合される懸濁液量を多くし、懸濁液中に供給したコバルト塩水溶液をできるだけ速く懸濁液中に拡散させて希釈して、懸濁液中に極端にコバルトイオン濃度の高い領域が出現する状態を防止する必要がある。

【 0 0 5 5 】

上記混合される懸濁液量とは、供給されるコバルト塩水溶液と懸濁液面で接触して混合される部分に流入する懸濁液量と考えてよく、初期の混合は極短時間で行われるので、懸濁液の流速が十分である場合は単位時間にコバルト塩水溶液と接触する懸濁液面と考えることができる。即ち、上記混合される懸濁液量は、コバルト塩水溶液接触部での懸濁液面の流れ方向に対し垂直な方向のコバルト塩水溶液の供給幅 (d) と懸濁液面の流速 (v) との積と考えることができる。尚、懸濁液面のコバルト塩水溶液接触部が円形の場合には、懸濁液面の流れ方向に対し垂直な方向のコバルト塩水溶液の供給幅 (d) は懸濁液面との接触部の直径に等しくなる。また、懸濁液面の流速は、実測が困難な場合には、シミュレーションにより容易に求めることができる。

【 0 0 5 6 】

従って、本発明においては、コバルト塩水溶液接触部での懸濁液の流れ方向に対し垂直な方向のコバルト塩水溶液の供給幅 (d) と懸濁液の流速 (v) の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度 () の比、即ち $/(d \times v)$ を小さくする、具体的には、 $/(d \times v)$ を $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$ 以下にすることが必要であり、 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$ 以下とすることが好ましい。上記コバルト塩水溶液の供給幅 (d) と懸濁液の流速 (v) の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度 () の比、即ち $/(d \times v)$ が $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$ を超えると、コバルトイオンの高濃度領域が出現して水酸化コバルトの単独析出が発生する。尚、上記 $/(d \times v)$ の下限は、特に限定されるものではないが、供給速度 () を低下させると生産性が低下するため、 $0.01 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$ 以上とすることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

ここで、上記コバルト塩水溶液接触部、即ちコバルト塩水溶液が懸濁液面と接触する部分の面積は、コバルト塩水溶液を供給口から液流として供給し且つ供給口が小さい場合には、供給口の懸濁液面への投影面積と一致する。よって、コバルト塩水溶液の供給口が小さい場合、上記コバルト塩水溶液接触部の面積は、その供給口の懸濁液面への投影面積としてよい。一方、コバルト塩水溶液の供給口が大きい場合には、一般的に供給口内でのコバルト塩水溶液の流速が遅くなるため、供給口から一様にコバルト塩水溶液を供給することができず、上記コバルト塩水溶液の懸濁液面との接触面積を制御することが困難となる。

【 0 0 5 8 】

従って、上記コバルト塩水溶液を供給口から液流として供給し、その供給口の懸濁液面への投影面積が小さいこと、具体的には供給口の断面積を $0.01 \sim 1.0 \text{ cm}^2$ とすることが好ましい。コバルト塩水溶液の供給口の断面積が 0.01 cm^2 未満では、コバルト塩水溶液の供給速度が遅くなり、十分な生産性が得られないことがある。また、供給口の断面積が 1.0 cm^2 を超えると、供給口から一様にコバルト塩水溶液が供給され難くなり、供給口の懸濁液面への投影面積内であってもコバルト塩水溶液の供給量の変動してしまい、特定部分に集中して供給されやすくなるため、コバルト塩水溶液が十分に拡散されないことがある。

【 0 0 5 9 】

尚、コバルト塩水溶液を供給口からスプレーノズル等により懸濁液面に噴霧することに

10

20

30

40

50

よって供給する場合には、上記コバルト塩水溶液の懸濁液面との接触面積はコバルト塩水溶液が懸濁液面に噴霧される面積とすることができる。また、上記のごとく供給口から懸濁液面に均一にコバルト塩水溶液を供給できる範囲内であれば、コバルト塩水溶液の全供給量を増大させて生産性を上げるために、供給口を複数設置してもよい。供給口の数については、特に制限されるものではなく、各供給口でのコバルト塩水溶液の供給速度や、コバルト塩水溶液の供給幅と懸濁液の流速の積を考慮して決めればよい。

【0060】

更に、コバルト塩水溶液の供給部で急激にpH値が上昇したときも、その高pH域内において上記水酸化コバルトの単独析出が発生しない濃度、即ち臨界飽和濃度が低下して、水酸化コバルトの単独析出が容易になるため、近くに水酸化ニッケル粒子が存在していなくても水酸化コバルトの単独析出が始まり、密着性と均一性の悪い水酸化コバルトが水酸化ニッケル表面粒子に付着しやすくなる。そのため、同時に供給するアルカリ水溶液も十分な速度で拡散させ、アルカリ水溶液の急激な濃度上昇による高pH域の形成を抑制することが好ましい。

10

【0061】

例えば、懸濁液の流速が十分に速くても、特に懸濁液表面への単位面積あたりのコバルト塩供給速度が $0.01 \text{ mol} / \text{cm}^2 \cdot \text{分}$ を超える場合には、添加するコバルト塩水溶液の供給位置とアルカリ水溶液の供給位置との距離が近いと、懸濁液中でアルカリ水溶液が十分に拡散される前に高pH域がコバルト塩水溶液と接して反応が起きてしまうため、密着性や均一性の悪い水酸化コバルトが析出する可能性が高くなる。

20

【0062】

これを避けるためには、上記コバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度の比 $\{ \quad / (d \times v) \}$ に対する、コバルト塩水溶液の供給位置とアルカリ水溶液の供給位置との離間距離 (D) の比、即ち $D / \{ \quad / (d \times v) \}$ を $0.5 \times 10^5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ 以上とすることが好ましく、 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ 以上とすることが更に好ましい。尚、上記 $D / \{ \quad / (d \times v) \}$ の上限は、供給速度 (\quad) や反応槽の大きさから制限を受けるため、通常の範囲における上限としては $100 \times 10^5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ 程度である。

【0063】

次に、本発明の水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末の製造方法について、更に具体的に説明する。尚、本発明の製造方法は、連続方式にて実施することで生産性を向上できるが、水酸化ニッケル粒子への均一な被覆を実現するためにはバッチ方式で実施することが好ましい。従って、以下の説明はバッチ方式による製造方法を例にして説明する。

30

【0064】

まず、水酸化ニッケル粉末の懸濁液、コバルト塩水溶液、及びアルカリ水溶液を準備する。芯材となる水酸化ニッケル粉末は、電池の正極材として用いられたとき良好な電池特性を得るため、平均粒径が $6 \sim 12 \mu\text{m}$ のものが好ましい。また、懸濁液の水酸化ニッケル粉末の濃度は $400 \sim 1200 \text{ g} / \text{l}$ が好ましい。水酸化ニッケル粉末の濃度が $400 \text{ g} / \text{l}$ 未満では、水酸化コバルトの析出場所となる水酸化ニッケル粒子表面の活性点が不足し、液中で水酸化コバルトが単独で析出することがある。一方、水酸化ニッケル粉末の濃度が $1200 \text{ g} / \text{l}$ を超えると、懸濁液の粘度が上昇して攪拌が十分行えなくなり、水酸化コバルトの被覆が不均一になることがある。

40

【0065】

上記コバルト塩は、特に限定されるものではなく、pH制御により水酸化コバルトが生成される水溶性のコバルト化合物であればよい。具体的には、硫酸コバルトや塩化コバルトが好ましく、ハロゲンによる汚染のない硫酸コバルトがより好ましい。また、上記アルカリとしては、特に限定されるものではないが、水溶性の水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどが好ましく、コストの観点から水酸化ナトリウムが特に好ましい。

【0066】

上記水酸化ニッケル粉末の懸濁液は、不純物の混入を防止するため、純水等に粒子を分

50

散させたものが好ましい。また、コバルト塩水溶液及びアルカリ水溶液についても、コバルト塩あるいはアルカリをそれぞれ純水に溶解したものが好ましい。尚、コバルト塩水溶液及びアルカリ水溶液の濃度は、装置の配管等に再析出せず、懸濁液の水酸化ニッケル濃度変化に支障のない程度に抑制できる範囲であればよく、懸濁液の濃度などに応じて所定の濃度のものを使用できる。

【 0 0 6 7 】

上記バッチ方式の製造方法においては、芯材となる水酸化ニッケル粉末の懸濁液の入った反応槽に、被覆を形成するコバルト塩水溶液とアルカリ水溶液とを攪拌しながら連続的に供給して、中和晶析する水酸化コバルトで水酸化ニッケル粒子の表面を被覆させることにより、水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末を製造する。上記バッチ式での反応槽は、特に限定されないが、水酸化ニッケル粉末の粒子表面に均一な被覆を行うため、攪拌装置と液温調整機構を有するものが望ましい。

10

【 0 0 6 8 】

上記コバルト塩水溶液及びアルカリ水溶液は、それぞれ個別に供給する必要があるが、これらを同時に供給してもよいし、反応槽に懸濁液の一部を入れておき、この懸濁液にコバルト塩水溶液及びアルカリ水溶液と残りの懸濁液を供給してもよい。ただし、これら全ての液を予め混合し、混合液として反応槽に供給すると、混合液中で反応を起こして水酸化コバルトが単独で析出することがある。また、懸濁液に対してコバルト塩水溶液及びアルカリ水溶液を個別に供給しない場合には、水酸化ニッケルの粒子表面に形成される水酸化コバルトの被覆量が粒子間で均一にならないことがある。

20

【 0 0 6 9 】

供給されたコバルト塩水溶液とアルカリ水溶液が平衡状態まで混合されたときの懸濁液のpHは、25 基準で8 ~ 11.5の範囲に保持することが好ましく、9.5 ~ 10.5の範囲に保持することが更に好ましい。上記の懸濁液のpH値が8未満では水酸化コバルトの析出が遅すぎるため生産性が低下し、逆にpH値が11.5を超えると生成する水酸化コバルトがゲル状となりやすいため良好な被覆が困難になることがある。

【 0 0 7 0 】

また、上記した懸濁液のpHは、25 基準で8 ~ 11.5の範囲内で一定値に保持し、変動幅 ± 0.2 の範囲内で制御することが好ましい。pHの変動幅が上記範囲を超えると、水酸化コバルトによる被覆量が変動する恐れがある。尚、上記懸濁液のpHは、例えば、ガラス電極法を用いたpHコントローラーで連続測定され、pHが上記変動幅で一定となるようにアルカリ水溶液の流量をpHコントローラーにより連続的にフィードバック制御することが望ましい。

30

【 0 0 7 1 】

懸濁液の温度は、コバルト塩水溶液及びアルカリ水溶液の添加前後において、30 ~ 60の範囲であることが好ましい。温度が30未満では反応速度が低下するため水酸化コバルトの析出が遅くなり、逆に60を超えると反応速度が速すぎるため、水酸化ニッケル粒子表面への水酸化コバルトの析出が不均一になりやすいからである。また、懸濁液の温度は、上記温度範囲内の一定値に保持し、変動幅 ± 1 の範囲内に制御されることが好ましい。温度が上記変動幅を超えると、析出する水酸化コバルト中の不純物濃度に変動が生じるため、電池に用いられたときの特性が安定しない恐れがある。

40

【 0 0 7 2 】

上記した本発明の製造方法によって、粒子表面に水酸化コバルトの被覆が均一且つ強固に形成された水酸化ニッケル粉末が得られる。また、上記のごとく懸濁液中で水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトを被覆した後、更に懸濁液を攪拌しながら空気や酸素を供給するか若しくは酸化剤を添加するなどの方法により、粒子表面を被覆している水酸化コバルトを酸化させてオキシ水酸化コバルトにすることも可能である。特に空気や酸素で酸化する場合、懸濁液のpHを25 基準で12.5 ~ 13.5に保持することによって、空気や酸素でも効率よく酸化させることができるため好ましい。

【 実施例 】

50

【 0 0 7 3 】

[実施例 1]

直径 2 5 c m で深さ 3 0 c m の反応槽内に、球状で平均粒径が 8 μ m の水酸化ニッケル粉末 6 k g を入れ、総量 1 0 リットルとなるように水を加えた後、攪拌プロペラを用いて回転数 5 0 0 r p m で攪拌することにより分散させて、水酸化ニッケル粉末の懸濁液を作製した。

【 0 0 7 4 】

この懸濁液を攪拌しながら懸濁液表面の流速が 1 5 . 8 c m / 秒の平衡状態となったところで、ローラーポンプを用いて直径 2 m m の供給口 1 箇所から、濃度 1 . 6 m o l / l の硫酸コバルト水溶液 2 . 0 1 7 リットルを 1 6 . 8 m l / 秒の供給速度で 2 時間かけて添加した。同時に、硫酸コバルト水溶液の供給口から 1 5 c m 離れた同じ直径の供給口 1 箇所から、懸濁液の流速が上記と同じところに、懸濁液の p H が 2 5 基準で 1 0 . 2 \pm 0 . 2 の範囲内となるように p H コントローラーと連動したローラーポンプを用いて制御しながら、2 4 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液を添加した。

10

【 0 0 7 5 】

このとき、懸濁液に供給されるコバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度 Q の比、即ち $Q / (d \times v)$ は $1 . 4 2 \times 1 0^{-4}$ m o l / c m² であり、上記コバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度 Q の比に対するコバルト塩水溶液の供給位置とアルカリ水溶液の供給位置の距離 D との比、即ち $D / \{ Q / (d \times v) \}$ は $1 . 0 6 \times 1 0^5$ c m³ / m o l であった。尚、この反応中における懸濁液の温度は 5 0 度に制御した。

20

【 0 0 7 6 】

上記の操作により、懸濁液中において水酸化ニッケル粉末の粒子表面に水酸化コバルトが析出し、粒子表面に水酸化コバルトの被覆を有する水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末が得られた。上記操作で硫酸コバルト水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を全量添加した後、更に懸濁液を攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液の添加により p H を 2 5 基準で 1 2 . 8 に保持し、4 時間空気を吹き込むことにより、水酸化ニッケル粒子表面に析出した水酸化コバルトを酸化させてオキシ水酸化コバルトとした。

【 0 0 7 7 】

その後、フィルタープレスを用いて固液分離し、回収した粉末を水洗し、再び濾過した。引き続き、得られた粉末を真空乾燥機にて 1 2 0 度で 2 0 時間乾燥して、6 . 3 k g のオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末を得た。得られたオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末は、こげ茶色を呈していた。この粉末のオキシ水酸化コバルトによる被覆状態を S E M で観察すると、図 4 に示すように、均一な被覆層を有する粒子であることが確認できた。

30

【 0 0 7 8 】

次に、このオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末 1 0 . 0 g を、石英ガラス製の円筒状透明セル（内径 1 c m \times 長さ 1 2 c m 、内容積 1 2 m l ）に装入して密封した。オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末の量は、円筒状透明セルの容積に対する体積比で 4 6 % である。この円筒状透明セルを、シェーカーミキサー（ウィリー・エ・バックコーフェン (W A B) 社製、T U R B U L A T y p e T 2 C ）を用いて 1 時間振盪した。尚、振盪の際には、透明セルの中心軸と平行な方向への往復運動（距離 2 2 0 c m 、速度 1 5 4 c m / 秒）と、中心軸を回転軸とする回転運動（速度 2 5 0 $^{\circ}$ / 秒）と、透明セルの中心点を軸とする揺動とを同時に行った。

40

【 0 0 7 9 】

振盪が終了した後、円筒状透明セルから内容物を取り出した。残った円筒状透明セルの透過率を、分光色度計（日本電色工業（株）製、S E 6 0 0 0 ）を用いて、測定波長 3 8 0 ~ 7 8 0 n m で測定した。得られたオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末での透過率 A は 4 5 % であった。

【 0 0 8 0 】

50

一方、上記オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末と同容積の被覆を行っていない水酸化ニッケル粉末を用いて、上記と同様の方法で透過率を測定したところ、透過率 B_0 は 92% であった。更に、上記方法で水酸化ニッケル粉末を入れずに調製した水酸化コバルト粉末 (SEM による一次粒子の平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$) と、被覆を行っていない水酸化ニッケル粉末とを被覆と芯材の質量比で混合して、上記と同様の方法で透過率を測定したところ、透過率 B_{max} は 23% であった。

【0081】

上記の透過率 A 、透過率 B_0 及び透過率 B_{max} から、上記オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末の透過率比 (%) を $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により算出すると、 $(45 - 23) / (92 - 23) = 31.8\%$ であった。

10

【0082】

[実施例 2]

直径 84 cm で深さ 100 cm の反応槽を用い、上記実施例 1 と同じ水酸化ニッケル粉末 240 kg を入れ、総量 350 リットルとなるように水を加えた後、攪拌プロペラを用いて回転数 350 rpm で攪拌することにより分散させて、水酸化ニッケル粉末の懸濁液を作製した。

【0083】

この懸濁液の表面の流速が 49.7 cm/秒 のところに、 1.6 mol/l の濃度に調整した硫酸コバルト水溶液 80.7 リットルを、ローラーポンプを用いて直径 2 mm の供給口 10 箇所から 1 箇所あたり 67.2 ml/分 の添加速度で 2 時間かけて添加した。同時に、これより 20 cm 離れた懸濁液の流速が同じところに、懸濁液の pH が 2.5 基準で 10.2 ± 0.2 の範囲内となるように pH コントローラーと連動したローラーポンプを用いて制御しながら、24 質量% の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、水酸化ニッケル粒子表面に水酸化コバルトを析出させた。

20

【0084】

このとき、懸濁液に供給されるコバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度の比、即ち $d / (d \times v)$ は $1.80 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$ であり、上記コバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度の比に対するコバルト塩水溶液の供給位置とアルカリ水溶液の供給位置の距離 D との比、即ち $D / \{d / (d \times v)\}$ は $1.11 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であった。尚、この反応中における懸濁液の温度は 50°C に制御した。

30

【0085】

上記の操作により水酸化ニッケル粉末の粒子表面に水酸化コバルトが析出し、粒子表面に水酸化コバルトの被覆を有する水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末が得られた。更に、上記実施例 1 と同様の方法により、水酸化ニッケル粒子表面に析出した水酸化コバルトを酸化させてオキシ水酸化コバルトとした。

【0086】

その後、フィルタープレスを用いて固液分離し、回収した粉末を水洗し、再び濾過した。引き続き、得られた粉末を真空乾燥機にて 120°C で 20 時間乾燥して、252 kg のオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末を得た。得られたオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末は、こげ茶色を呈していた。この粉末のオキシ水酸化コバルトによる被覆状態を SEM で観察すると、均一な被覆層を有する粒子であることが確認できた。

40

【0087】

上記オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末について、上記実施例 1 と同様にして透過率 A 、 B_0 、 B_{max} を求め、透過率比 (%) を $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により算出したところ 31.2% であった。

【0088】

[実施例 3]

直径 190 cm で深さ 220 cm の反応槽を用い、上記実施例 1 と同じ水酸化ニッケル粉末 2880 kg を入れ、総量 3000 リットルとなるように水を加えた後、攪拌プロペ

50

ラを用いて回転数 150 rpm で攪拌することにより分散させて、水酸化ニッケル粉末の懸濁液を作製した。

【0089】

この懸濁液の表面の流速が 126.5 cm / 秒のところ、1.6 mol / l の濃度に調整した硫酸コバルト水溶液 968.3 リットルを、ローラーポンプを用いて 1 箇所あたり 4035 ml / 分の添加速度で、懸濁液面上での噴霧面積が直径 500 mm となるノズル 2 箇所から 2 時間かけて添加した。同時に、これより 20 cm 離れた懸濁液の流速が同じところに、懸濁液の pH が 2.5 基準で 10.2 ± 0.2 の範囲内となるように、pH コントローラーと連動したローラーポンプを用いて制御しながら、24 質量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、水酸化ニッケル粒子表面に水酸化コバルトを析出させた。

10

【0090】

このとき、懸濁液に供給されるコバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度 Q の比、即ち $Q / (d \times v)$ は $1.70 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{cm}^2$ であり、上記コバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度 Q の比に対するコバルト塩水溶液の供給位置とアルカリ水溶液の供給位置の距離 D との比、即ち $D / \{ Q / (d \times v) \}$ は $11.8 \times 10^5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ であった。尚、この反応中における懸濁液の温度は 50 °C に制御した。

【0091】

上記の操作により水酸化ニッケル粉末の粒子表面に水酸化コバルトが析出し、粒子表面に水酸化コバルトの被覆を有する水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末が得られた。更に、上記実施例 1 と同様の方法により、水酸化ニッケル粒子表面に析出した水酸化コバルトを酸化させてオキシ水酸化コバルトとした。

20

【0092】

その後、フィルタープレスを用いて固液分離し、回収した粉末を水洗し、再び濾過した。引き続き、得られた粉末を真空乾燥機にて 120 °C で 20 時間乾燥して、252 kg のオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末を得た。得られたオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末は、こげ茶色を呈していた。この粉末のオキシ水酸化コバルトによる被覆状態を SEM で観察すると、均一な被覆層を有する粒子であることが確認できた。

【0093】

上記オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末について、上記実施例 1 と同様にして透過率 A 、 B_0 、 B_{max} を求め、透過率比 (%) を $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により算出したところ 33.5 % であった。

30

【0094】

[比較例 1]

攪拌プロペラの回転数を 300 rpm とし、懸濁液表面の流速が 5 cm / 秒となったところで硫酸コバルト水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を添加した以外は上記実施例 1 と同様にして、水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末を得た。更に、上記実施例 1 と同様にして水酸化ニッケル粒子表面に析出した水酸化コバルトを酸化させ、オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末を得た。

【0095】

このとき、懸濁液に供給されるコバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度 Q の比、即ち $Q / (d \times v)$ は $4.48 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{cm}^2$ であり、上記コバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度 Q の比に対するコバルト塩水溶液の供給位置とアルカリ水溶液の供給位置の距離 D との比、即ち、 $D / \{ Q / (d \times v) \}$ は $0.335 \times 10^5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ であった。尚、この反応中における懸濁液の温度は 50 °C に制御した。

40

【0096】

得られたオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末は、こげ茶色を呈していた。この粉末のオキシ水酸化コバルトによる被覆状態を SEM で観察すると、図 5 に示すように表面のところどころに鱗片状のオキシ水酸化コバルトが観察され、被覆状態が不均一な粒

50

子であることが確認された。

【0097】

上記オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末について、上記実施例1と同様にして透過率 A 、 B_0 、 B_{max} を求め、透過率比(%)を $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により算出したところ25.6%であった。

【0098】

[比較例2]

硫酸コバルト水溶液を、ローラーポンプを用いて直径8mmの供給口1箇所から、672.4ml/分の添加速度で2時間かけて添加した以外は上記実施例2と同様にして、オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末を得た。更に、上記実施例1と同様にして水酸化ニッケル粒子表面に析出した水酸化コバルトを酸化させ、オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末を得た。

10

【0099】

このとき、懸濁液に供給されるコバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度の比、即ち $d / (d \times v)$ は $4.51 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{cm}^2$ であり、上記コバルト塩水溶液の供給幅 d と懸濁液の流速 v の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度の比に対するコバルト塩水溶液の供給位置とアルカリ水溶液の供給位置の距離 D との比、即ち $D / \{ d / (d \times v) \}$ は $0.443 \times 10^5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ であった。尚、この反応中における懸濁液の温度は50℃に制御した。

【0100】

20

得られたオキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末は、こげ茶色を呈していた。この粉末のオキシ水酸化コバルトによる被覆状態をSEMで観察すると、比較例1と同様に表面のところどころに鱗片状のオキシ水酸化コバルトが観察され、被覆状態が不均一な粒子であることが確認された。

【0101】

上記オキシ水酸化コバルト被覆水酸化ニッケル粉末について、上記実施例1と同様にして透過率 A 、 B_0 、 B_{max} を求め、透過率比(%)を $(A - B_{max}) / (B_0 - B_{max}) \times 100$ により算出したところ19.7%であった。

【0102】

以上の実施例及び比較例から、本発明による被覆水酸化ニッケル粉末は、粒子表面の被覆が均一で密着性が高いことが分かる。一方、コバルト塩水溶液の供給幅(d)と懸濁液の流速(v)の積に対するコバルト塩水溶液の供給速度()の比 $d / (d \times v)$ が大きい比較例では、被覆の密着性が低くなっている。更に、振盪後の被覆水酸化ニッケル粉末をスラリー化して、剥離した被覆と被覆水酸化ニッケル粉末を分離し、被覆水酸化ニッケル粉末の圧粉抵抗を測定したところ、実施例では比較例より高い導電性を有していることが確認された。このことから、本発明の被覆水酸化ニッケル粉末は、アルカリ二次電池正極活物質用として好適であることが分かる。

30

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明の被覆水酸化ニッケル粉末は、高い導電性を有していることから、正極活物質としての利用率高く、高容量を要求されるポータブル電子機器用の電源として好適である。また、高出力特性が要求される電気自動車用やハイブリッド車用の電源としての用途に好適である。

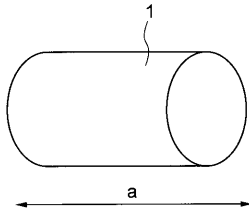
40

【符号の説明】

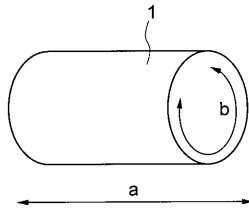
【0104】

1 筒状透明セル

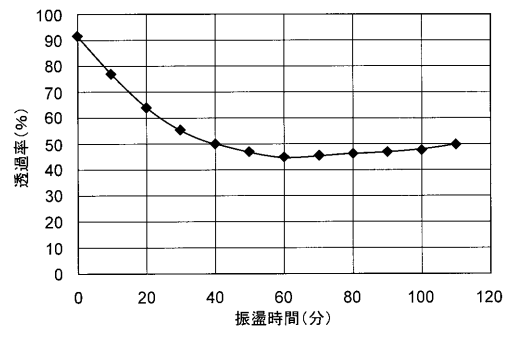
【 図 1 】



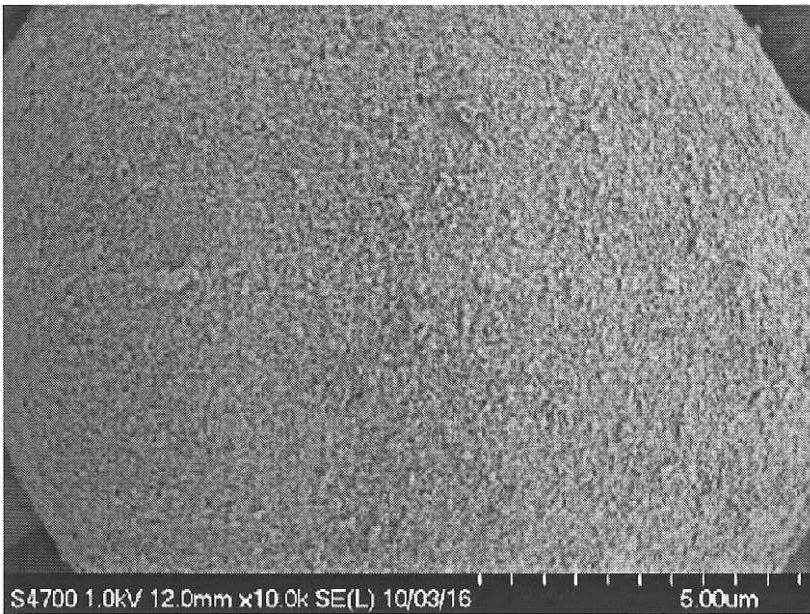
【 図 2 】



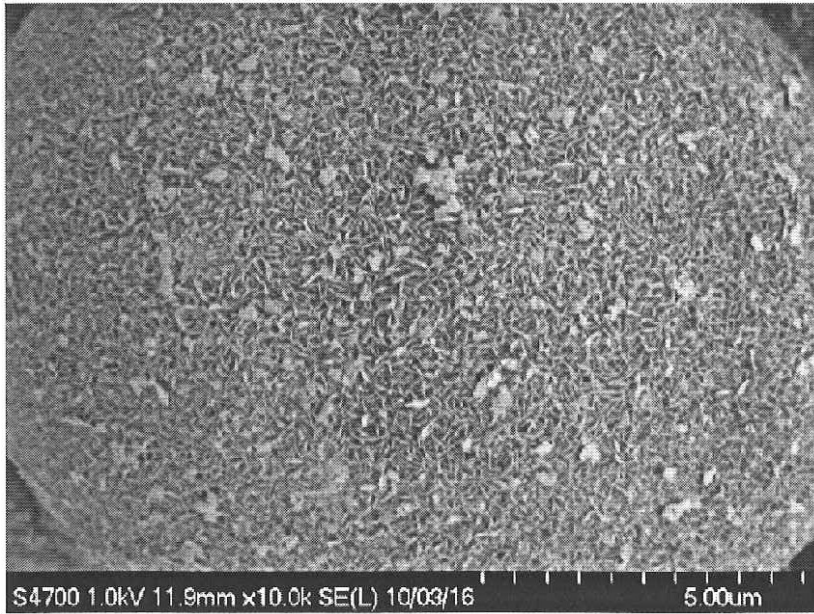
【 図 3 】



【 図 4 】



【 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 白岡 稔

愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 材料第一事業部内

(72)発明者 笹岡 英雄

愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 材料第一事業部内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2000-077070(JP,A)

特開2002-175804(JP,A)

特開2002-029755(JP,A)

特開2004-259453(JP,A)

特開2002-025553(JP,A)

特開2010-277821(JP,A)

特開平09-210941(JP,A)

特開2008-181891(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/52

C01G 53/04

C01G 53/00