

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/007858 A1

(43) 国際公開日

2011年1月20日(20.01.2011)

PCT

- (51) 国際特許分類:
C01G 51/00 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/062040
- (22) 国際出願日: 2010年7月16日(16.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-168655 2009年7月17日(17.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社GSユアサ(GS Yuasa International Ltd.) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 Kyoto (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1-3-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森下 正典(MORISHITA, Masanori) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 掛谷 忠司

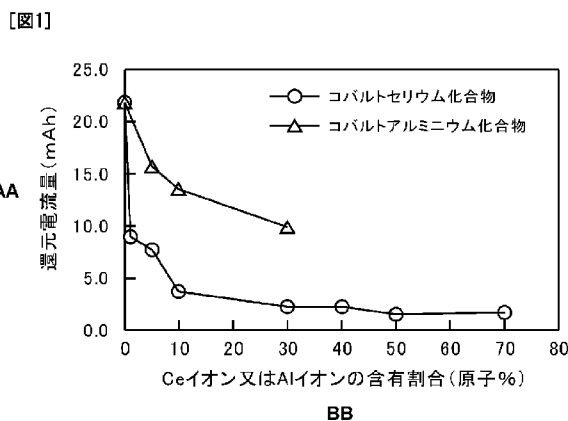
(KAKEYA, Tadashi) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 落合 誠二郎(OCHI-AI, Seijiro) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 中嶋 亜希(NAKASHIMA, Aki) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 川部 佳照(KAWABE, Yoshiteru) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地株式会社GSユアサ内 Kyoto (JP). 境 哲男(SAKAI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 前井 茂樹, 外(MAELI, Shigeki et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目18番35号肥後橋IPビル6階スパークル国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: COBALT CERIUM COMPOUND, ALKALINE STORAGE BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING COBALT CERIUM COMPOUND

(54) 発明の名称: コバルトセリウム化合物、アルカリ蓄電池、及び、コバルトセリウム化合物の製造方法



AA AMOUNT OF REDUCTION CURRENT (mAh)
 BB CONTENT RATIO OF Ce IONS OR Al IONS (% BY ATOM)
 ○ COBALT CERIUM COMPOUND
 △ COBALT ALUMINUM COMPOUND

(57) Abstract: Disclosed is a compound which is capable of exhibiting high reduction resistance and sufficiently performing a function as a conductive assistant when added to a positive electrode active material as a conductive assistant. Specifically disclosed is a method for producing a cobalt cerium compound, which comprises a step wherein a hydroxide containing cobalt and cerium is deposited in an aqueous solution containing cobalt ions and cerium ions by changing the pH of the aqueous solution, and then the hydroxide is subjected to oxidation. In this production method, the ratio of cerium ions contained in the aqueous solution containing cobalt ions and cerium ions is set larger than 5% by atom but 70% by atom or less with respect to the total of the cobalt ions and the cerium ions before the hydroxide is deposited.

(57) 要約: 正極活物質に導電助剤として添加したときに、高い耐還元性を有して導電助剤としての機能を十分に発揮できる化合物を提供する。コバルトイオンとセリウムイオンを含む水溶液のpHを変化させることによってコバルトとセリウムを含む水酸化物を

前記水溶液中に析出させた後に、前記水酸化物を酸化処理する工程を含むコバルトセリウム化合物の製造方法において、前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して5原子%より大きく且つ70原子%以下に設定されている。



WO 2011/007858 A1



LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

コバルトセリウム化合物、アルカリ蓄電池、及び、コバルトセリウム化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コバルトセリウム化合物、そのコバルトセリウム化合物を使用したアルカリ蓄電池、及び、コバルトセリウム化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 上記コバルトセリウム化合物は、低抵抗のコバルト化合物を必要とする種々の用途への適用が考えられている。以下では、特に、アルカリ蓄電池用正極に利用する場合について説明する。

近年、ニッケル金属水素化物電池、ニッケルカドミウム電池、あるいは、ニッケル亜鉛電池等のアルカリ蓄電池の正極となるニッケル電極として、ニッケル基材（ニッケル発泡基材）にペースト状の活物質を充填する非焼結式電極が用いられている。

又、単に活物質をニッケル発泡基材に充填するだけの非焼結式電極の構成では、電池の放電に伴って導電率が低下し、ニッケル発泡基材のうちで電池の正極として有効に機能しない領域が少なからず存在するようになるため、導電性の高いコバルト化合物であるオキシ水酸化コバルトを導電助剤として用いる手法が考えられている。

[0003] ところが、オキシ水酸化コバルトだけを導電助剤として用いた場合、導電率の向上という目的を十分には果たせない場合があるということがわかってきている。

具体的には、アルカリ蓄電池が過放電状態となって正極電位が負極電位に近づいた場合、あるいは逆充電の状態となった場合等に、オキシ水酸化コバルトが還元されてコバルトの価数が小さくなり、それに伴って導電率が低下してしまうのである。更には、還元されて水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$)

に変化すると電解液中に溶け出して、導電助剤としての機能を果たさなくなる。

[0004] このような状況から、オキシ水酸化コバルトの還元を抑制するための試みも為されている。

例えば下記特許文献1では、コバルトの酸化化合物にアンチモン等を添加する構成が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平10-50308号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記特許文献1には、コバルトの酸化化合物に添加する物質が多数列挙されているものの、実際に実験データに基づいて評価されているのはマグネシウムやアルミニウムのごく一部に限られている。又、その評価についても電池容量の変化を測定しているのみで、評価として十分ではない。さらに、実験データを用いた評価がなされていない添加物質については、どのような特性になり得るのかを推測できるものではない。

[0007] 本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであって、その目的は、正極活物質に導電助剤として添加したときに、高い耐還元性を有して導電助剤としての機能を十分に発揮できる化合物を提供する点にある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の発明者は、導電助剤とするコバルト化合物に添加する物質としてセリウム（Ce）を採用するとき、他の物質を添加したのとは全く異なる特異な特性を有することを発見した。

[0009] 以下、実験例によって説明する。実験では、作製したコバルトセリウム化合物の比抵抗を、粉体抵抗測定法を用いて測定するとともに、図5に示す実験装置を用いてコバルトセリウム化合物の還元反応の起こり易さを測定し、

その結果に基づいて、コバルトセリウム化合物を導電助剤として使用する場合の有用性について評価した。

[0010] 図5に示す実験装置は、作用極101と、参照極102と、対極103とが、電解液中に配置され、制御装置104によって参照極102を基準に作用極101の電位が設定可能に構成されている。

作用極101は発泡ニッケルにコバルトセリウム化合物が充填されたものであり、参照極102はHg/HgOで構成されている。また、対極103は通常のニッケル水素電池の負極と同様の水素吸蔵合金極で構成され、これらが、電解液である6.8mol/リットルの水酸化カリウム水溶液中に配置されている。

[0011] 制御装置104によって、参照極102を基準に作用極101の電位が、コバルトセリウム化合物が還元反応を起こしやすい-1V（対極103とほぼ同電位）に設定されることにより、還元反応によって発生した電流が測定される。そして、その還元反応により流れる電流の積算値で還元反応の起こり易さが定量的に評価できる。

[0012] 試料となるコバルトセリウム化合物を、以下の手順で作製した。まず、コバルト化合物とセリウム化合物とを溶かして、コバルトイオンとセリウムイオンを含む状態とした水溶液を生成し、当該水溶液をpH調整済みの水酸化ナトリウム水溶液に少量ずつ滴下することによってpHを調整した。次に、コバルトとセリウムを含む水酸化物を水溶液中に析出させ、その水酸化物を酸化処理、つまり、酸素の存在下で加熱処理して作製した。

上記水溶液中のコバルトイオンとセリウムイオンとの存在割合を変化させて作製した複数のコバルトセリウム化合物について上記の測定を行った。

[0013] このように作製したコバルトセリウム化合物を充填した作用極101は、次の方法で作製した。まず、作製したコバルトセリウム化合物とカルボキシルメチルセルロース（CMC）を添加混練して濃度が1wt%の水溶液を生成し、そこへ40wt%のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混合した。このときの比率は、コバルトセリウム化合物：PTFE（固形分）＝

97 : 3である。

該正極ペーストを、厚さ1.4 mm、面密度450 g/m²の発泡ニッケル基板に充填し、乾燥後ロール掛けして原板とした。該原板を2 cm×2 cmの寸法に裁断し、集電用タブを取り付け作用極101とした。該極板の充填量から算定されるコバルトセリウム化合物の量は0.2 gであった。

[0014] 更に、本発明の発明者は、作製したコバルトセリウム化合物をより精密に評価するために、その結晶構造の詳細な解析を行った。

X線回折装置による測定結果をリートベルト法によって解析することで、結晶構造を解析した。試料粉末中の結晶構造を特定すると共に、特定した結晶構造を有する相の存在割合の特定も行った。X線回折装置はBruker AXS社製、品番M06XCEで、測定条件は40 kV、100 mA (Cu管球) である。リートベルト法の解析ソフトとしてRIETAN2000を用いた。比抵抗値は、粉体抵抗測定法により得た値で、半径4 mmの円形の型に試料粉末を50 mg入れて10 MPaで加圧した状態で測定した。この測定結果から試料粉末の比抵抗値 (導電率の逆数) が得られる。これらの測定結果を表1に示す。

[0015] [表1]

セリウムの含有割合 (原子%)	比抵抗値 (Ω cm)	還元電流量 (mAh)	結晶相の含有割合 (質量%)			二酸化セリウム相 の存在割合 (質量%)
			オキシ水酸化 コバルト相	二酸化 セリウム相	四酸化 三コバルト相	
0	6.6	21.8	100.00	0.00	0.00	0.0
1	11.1	9.0	-	-	-	-
5	4.2	7.7	91.27	6.36	2.37	6.5
10	6.4	3.7	84.96	13.19	1.84	13.4
30	2.8	2.3	56.60	37.74	5.66	40.0
40	6.2	2.3	51.42	48.59	0.00	48.6
50	29.9	1.5	-	-	-	-
70	34.5	1.7	11.76	88.24	0.00	88.2

[0016] 表1において、「セリウムの含有割合」は、コバルトセリウム化合物の製造過程におけるコバルトイオンとセリウムイオンを含む水溶液中の、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対するセリウムイオンの含有割合を原

子%で示したものである。

「還元電流量」は、図5に示す実験装置を用いて測定した電流であり、1時間の積算電流量の測定結果である。従って、数値は1時間の平均電流値を示している。

[0017] コバルトセリウム化合物の結晶構造の解析の結果、コバルトセリウム化合物は、菱面体構造で空間群 $R\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルト相（以下において、単に「オキシ水酸化コバルト相」と称する）と、ホタル石構造で空間群 $Fm\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有する二酸化セリウム相（以下において、単に「二酸化セリウム相」と称する）とを主体として、コバルトセリウム化合物の作製条件によっては若干量の四酸化三コバルト結晶相を含むことが判った。

[0018] これらの結晶相のうち、重要なオキシ水酸化コバルト相及び二酸化セリウム相の結晶構造のリートベルト解析による解析結果を更に詳細に説明する。

図6に結晶構造モデルを示すように、オキシ水酸化コバルト相は、菱面体構造で空間群 $R\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有しており、少なくともコバルト原子、酸素原子および水素原子を構成元素として含んでいる。そして、本発明のコバルトセリウム化合物においては、オキシ水酸化コバルト相はセリウム原子を含むことができる。

これらの原子は、図6で示す所定のサイトに配置されている。具体的には、 $3a_1$ 、 $3a_2$ サイトにCoまたはCe、 $3a_3$ 、 $9b$ サイトに酸素原子（水分子、水酸イオンを構成する酸素原子を含む）が配置されている。

このようにセリウムが含まれる場合には $3a_1$ 、 $3a_2$ サイトに配置される。なお、 $3a_4$ サイトには、原子が配置されていなくても良いが、同図のようにNaを配置することが好ましい。 $3a_4$ サイトへのNaの配置は、後述するようにコバルトとセリウムとを含む水酸化物を加熱処理する際に水酸化ナトリウムを共存させることによっておこなうことができる。このようにNaを含むことで、製造工程における酸化処理において、酸化を容易に進行させることができる。

[0019] 図7に結晶構造モデルを示すように、二酸化セリウム相は、ホタル石構造で空間群 $Fm\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有しており、少なくともセリウム原子および酸素原子を構成元素として含んでいる。そして、本発明のコバルトセリウム化合物においては、二酸化セリウム相はコバルト原子を含むことができる。これらの原子は、図7で示す所定のサイトに配置されている。具体的には、4aサイトにCoまたはCe、8cサイトに酸素原子が配置されている。

このように、上記二酸化セリウム相においては、コバルトが含まれる場合には、コバルトはセリウムの一部を置換している。

[0020] 表1では、コバルトセリウム化合物中における、上述のオキシ水酸化コバルト相、二酸化セリウム相及び四酸化三コバルト結晶相の各相の含有割合を質量%で示している。

更に、表1の右端の欄に、「二酸化セリウム相の存在割合」として示しているのは、コバルトセリウム化合物中における、二酸化セリウム相の存在割合を、オキシ水酸化コバルト相と二酸化セリウム相との合計に対する割合として、上記各層の含有割合から算出したものである。

[0021] 表1に示す「還元電流量」と「セリウムの含有割合」（表1の左端の欄）との関係をプロットしたグラフを図1に示す。

図1にはアルミニウムを含有する化合物のデータを併記しているが、これについては後述する。

図1のグラフから、「セリウムの含有割合」すなわちコバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対するセリウムイオンの含有割合が5原子%を超えると急激に還元電流値が小さくなっていることが判る。すなわち、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対するセリウムイオンの含有割合が5原子%を超えると急激に還元反応が起こり難くなっていることを示している。そして、セリウムイオンの含有割合がデータのある70原子%に至るまで低い値を維持している。

[0022] 表1に示す「比抵抗値」と「セリウムの含有割合」（表1の左端の欄）と

の関係をプロットしたグラフを図2に示す。

図2でもアルミニウムを含有する化合物のデータを併記しているが、これについても後述する。

図2のグラフから、「セリウムの含有割合」すなわちコバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対するセリウムイオンの含有割合が40原子%以下のときは、セリウムを全く添加していない状態とほとんど変わらない低い値を維持している。セリウムイオンの含有割合が40原子%を超えると50原子%まで一旦比抵抗値が上昇するが、実用的に十分小さい値である。

[0023] 次に、表1に示す「還元電流量」と「二酸化セリウム相の存在割合」（表1の右端の欄）との関係をプロットしたグラフを図3に示す。

図3のグラフでも図1のグラフと対応して、セリウムイオンの含有割合が5原子%に対応する二酸化セリウム相の存在割合が6.5質量%を超えると急激に還元電流値が小さくなっている。すなわち、オキシ水酸化コバルト相と二酸化セリウム相との合計に対する前記二酸化セリウム相の存在割合が6.5質量%を超えると急激に還元反応が起こり難くなっていることを示している。そして、前記二酸化セリウム相の存在割合がデータのある88質量%に至るまで低い値を維持している。

[0024] 更に、表1に示す「比抵抗値」と「二酸化セリウム相の存在割合」（表1の右端の欄）との関係をプロットしたグラフを図4に示す。

図4のグラフでも図2のグラフと対応して、「セリウムの含有割合」が40原子%に対応する二酸化セリウムの存在割合が略49%以下のときは、セリウムを全く添加していない状態とほとんど変わらない低い値を維持している。

[0025] 次に、上記実験データの比較例として、セリウム以外の物質を添加したコバルト化合物についての実験結果を示す。

コバルト化合物に添加する物質として、アルミニウム（Al）、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、イットリウム（Y）、及び、鉄（Fe）を用いた。

これらの各物質について、上記のセリウムの場合と同様の処理を行ってコバルトとの化合物を作製し、上記と同様の比抵抗及び還元電流の測定を行った。その結果を表2に示す。

[0026] [表2]

添加元素	添加元素の含有割合(原子%)	比抵抗値(Ω cm)	還元電流量(mAh)
Al	5	8.6	15.8
Al	10	23.6	13.6
Al	30	124.4	10.0
Mn	30	11.2	41.5
Mg	30	260.3	6.8
Y	30	444.4	-
Fe	30	-	14.5

[0027] 表2において「添加元素の含有割合」は、表1における「セリウムの含有割合」と同様に、製造過程におけるコバルトイオンと各元素のイオンを含む水溶液中の、コバルトイオンと各元素のイオンとの合計に対する各元素のイオンの含有割合を原子%で示したものである。「比抵抗値」及び「還元電流量」は表1と同様である。

表2に示すように、アルミニウムについては「添加元素の含有割合」を3段階に変化させており、他の元素については30原子%で代表させておおよその特性を把握する。

[0028] 表2におけるアルミニウムを添加したコバルト化合物すなわちコバルトアルミニウム化合物についてのデータは、上述の図1及び図2にコバルトセリウム化合物と併せて示している。

コバルトセリウム化合物とコバルトアルミニウム化合物とを比較すると、還元電流量に関しては、コバルトセリウム化合物よりもかなり高い値であるものの、アルミニウムイオンの増大に対して一応の減少傾向を示している。従って、アルミニウムイオンの含有割合を更に大きくすると還元電流量を更

に小さくできることが期待される。

[0029] しかしながら、図2の比抵抗値のグラフでコバルトセリウム化合物とコバルトアルミニウム化合物とを比較すると、アルミニウムイオンの含有割合の増大に対して比抵抗値が急激に増大している。これは、本来の目的である導電助剤としての機能を著しく損なうことを意味している。

[0030] 更に、表2における他の元素に関しては、マンガンについては、比抵抗値の値は小さいが還元電流量が大きく耐還元性が低いことを示しており、マグネシウムやイットリウムについては比抵抗値が非常に大きく、更に、鉄については還元電流値が大となっている。

コバルトセリウム化合物をこのような種々の元素を添加したコバルト化合物と比較すると、還元電流量及び比抵抗値の双方で極めて良好な値を示している点でコバルトセリウム化合物は特異な存在であると言える。

[0031] 以上の実験及び評価に基づけば、例えばアルカリ蓄電池用正極に用いる導電助剤等の耐還元性と低い比抵抗値との双方を要求される用途に用いられる物質としての観点から、オキシ水酸化コバルト相と、二酸化セリウム相とを含み、二酸化セリウム相の存在割合が、オキシ水酸化コバルト相と二酸化セリウム相との合計に対して6.5質量%以上且つ88質量%以下となっているコバルトセリウム化合物がそのような要求に的確に応えるものである。

[0032] そして、コバルトセリウム化合物は、オキシ水酸化コバルト相と二酸化セリウム相とが主体として存在していることが好ましく、具体的には、これら二つの相の合計が50質量%以上、好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは94質量%以上、98質量%以上であることが好ましい。

[0033] 図4で説明したように、前記二酸化セリウム相の存在割合が49質量%を超えると比抵抗値が増大する傾向があり、このような範囲を回避することで、より良好な比抵抗値を有するコバルトセリウム化合物となる。

[0034] 又、上記のコバルトセリウム化合物と正極活物質とを含む電極であれば、耐還元性及び比抵抗の低さの双方の観点で良好な特性を有する導電助剤を用いたアルカリ蓄電池の正極を構成できる。

[0035] 又、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む水溶液のpHを変化させることによってコバルトとセリウムとを含む水酸化物を前記水溶液中に析出させた後に、前記水酸化物を酸化処理する工程を含むコバルトセリウム化合物の製造方法において、前記水酸化物を析出させる前に、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンの合計に対して5原子%以上且つ70原子%以下に設定されることが好ましい。

[0036] 図2で説明したように、コバルトイオンの含有割合が40原子%を超えると比抵抗値が増大する傾向があり、このような範囲を回避することで、より良好な比抵抗値を有するコバルトセリウム化合物となる。

[0037] すなわち、本発明によるコバルトセリウム化合物は、セリウムを含むコバルト化合物であって、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%以上且つ70原子%以下の範囲に設定されている点を第一の特徴構成とする。

当該コバルトセリウム化合物は、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%より大きい値に設定されていることが好ましく、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して10原子%以上であることがより好ましい。

また、当該コバルトセリウム化合物は、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して40原子%以下であることが好ましい。

[0038] 本発明によるアルカリ蓄電池は、上述した第一の特徴構成を備えたコバルトセリウム化合物と正極活物質とを含む電極を有する点を特徴構成とする。

そして、前記正極活物質の形状は粒子状であり、コバルトセリウム化合物は、前記粒子状の正極活物質の表面に積層した状態で存在していることが好ましい。

[0039] 本発明によるコバルトセリウム化合物は、菱面体構造で空間群 $R\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルト相と、ホタル石構造で空間群 $Fm\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有する二酸化セリウム相とを含み、前記二酸化セリウ

ム相の存在割合が、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して6.5質量%以上且つ8.8質量%以下となっている点を第二の特徴構成とする。

コバルトセリウム化合物をアルカリ蓄電池の正極活物質に導電助剤として添加したときに、高い耐還元性を有して導電助剤としての機能を十分に発揮できる化合物となる。

[0040] 前記二酸化セリウム相の存在割合が、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して6.5質量%より大きいことが好ましく、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して13.4質量%以上であることがより好ましい。

また、前記二酸化セリウム相の存在割合が、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して4.9質量%以下であることが好ましく、より比抵抗値の小さい導電助剤の提供が可能となる。

[0041] 本発明によるアルカリ蓄電池は、上述した第二の特徴構成を備えたコバルトセリウム化合物と正極活物質とを含む電極を有する点を特徴構成とする。

そして、正極活物質の形状は粒子状であり、コバルトセリウム化合物は、前記粒子状の正極活物質の表面に積層した状態で存在していることが好ましく、耐還元性が高く比抵抗値に小さい導電助剤を正極に用いることでアルカリ蓄電池の性能を更に向上できるようになる。

[0042] 本発明によるコバルトセリウム化合物の製造方法は、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む水溶液のpHを変化させることによってコバルトとセリウムとを含む水酸化物を前記水溶液中に析出させた後に、前記水酸化物を酸化処理する工程を含むコバルトセリウム化合物の製造方法であって、前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して5原子%以上且つ70原子%以下に設定されている点を特徴構成とする。

このような製造方法で製造されたコバルトセリウム化合物をアルカリ蓄電

池の正極活物質に導電助剤として添加したときに、高い耐還元性を有して導電助剤としての機能を十分に発揮できる化合物となる。

当該コバルトセリウム化合物の製造方法は、前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して5原子%より大きいことが好ましい。

また、前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して10原子%以上であることが好ましい。

さらに、前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して40原子%以下に設定されていることが好ましく、より比抵抗値の小さい導電助剤の提供が可能となる。

前記水酸化物を析出させたあとに酸化処理を経ることが好ましく、また、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液を、所定のpHに調整された水溶液に混合する工程を経ることが好ましい。

そして、前記所定のpHに調整された水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムを含むことが好ましく、前記所定のpHに調整された水溶液は、粒子状の正極活物質を含むことがさらに好ましい。

発明の効果

[0043] 以上説明した通り、本発明によれば、正極活物質に導電助剤として添加したときに、高い耐還元性を有して導電助剤としての機能を十分に発揮できる化合物を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0044] [図1] 図1は本発明のコバルトセリウム化合物の還元電流量特性とセリウムイオンの含有割合との関係を示す図である。

[図2] 図2は本発明のコバルトセリウム化合物の比抵抗値とセリウムイオンの含有割合との関係を示す図である。

[図3] 図3は本発明のコバルトセリウム化合物の還元電流特性と二酸化セリウム相の存在割合との関係を示す図である。

[図4] 図4は本発明のコバルトセリウム化合物の比抵抗値と二酸化セリウム相の存在割合との関係を示す図である。

[図5] 図5は本発明のコバルトセリウム化合物の評価装置を示す図である。

[図6] 図6は本発明のコバルトセリウム化合物の一部を構成するオキシ水酸化コバルト相の結晶構造モデルを示す図である。

[図7] 図7は本発明のコバルトセリウム化合物の一部を構成する二酸化セリウム相の結晶構造モデルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0045] 以下、本発明の実施の形態を説明する。

〔コバルトセリウム化合物の作製〕

コバルトセリウム化合物の製造工程を概略的に説明する。

コバルトセリウム化合物は導電助剤として水酸化ニッケルに添加するのであるが、コバルトセリウム化合物を単独で作製した後に水酸化ニッケルに添加する手法と、コバルトセリウム化合物の製造過程で水酸化ニッケルと一体化する（具体的には、水酸化ニッケルの表面にコバルトセリウム化合物を析出させる）手法とがある。後者の手法は、コバルトセリウム化合物の量を削減できるので好ましい。

[0046] 〔コバルトセリウム化合物を単独で作製する手法〕

先ず、コバルトセリウム化合物を単独で作製する手法について説明する。

この作製手法では、先ず、コバルト化合物とセリウム化合物とを溶かしてコバルトイオンとセリウムイオンを含む水溶液を作製し、その水溶液のpHを調整して、コバルトとセリウムを含む水酸化物を水溶液中に析出させる。

コバルトイオンとセリウムイオンを含む水溶液のpHを調整する方法としては、コバルトイオンとセリウムイオンを含む水溶液を目的のpHに調整済

みの水溶液に滴下する方法を用いることができる。pHの値は8以上、好ましくは9以上12以下を採用することができる。pH調整済みの水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどを含む水溶液を用いることができる。

更に具体的な処理例で説明すると、温度を45°C、pHを9に制御し、激しく攪拌したNaOH水溶液の中に、硫酸コバルトと硝酸セリウムを所定の比率で溶解させた水溶液を滴下させた。このときの硫酸コバルトと硝酸セリウム水溶液の濃度は、Co原子とCe原子との合計が1.6原子mol/リットルに調整した。滴下中のpH制御は、18wt%NaOHを用いて行う。ろ過、水洗、乾燥して、コバルトセリウム水酸化物を得る。

[0047] 更に、そのコバルトとセリウムとを含む水酸化物を酸素の存在下で加熱処理することで酸化処理し、コバルトセリウム化合物とする。酸化処理する方法としては、コバルトとセリウムとを含む水酸化物を大気中で加熱する方法を用いることができる。

この方法を用いる場合、コバルトとセリウムとを含む水酸化物は、水酸化ナトリウム水溶液と混合した状態で加熱することが好ましい。

なぜなら、ナトリウムは水酸化物中のコバルトの酸化が促進する作用があるからである。この作用が顕著に認められることから、水酸化ナトリウム水溶液の混合量は、(Co+Ce)とNaと原子比(Na/(Co+Ce))が0.5以上となるように混合することが好ましい。

加熱温度は60°C以上水酸化ナトリウム水溶液の沸点以下、好ましくは100°C以上を用いることができる。

具体的な酸化処理の例としては、コバルトセリウム水酸化物50gに対して、40gの48wt%NaOH水溶液を添加して、120°Cで1時間、大気中で加熱すれば良い。

次いで、ろ過、水洗、乾燥して、目的のコバルトセリウム化合物が得られる。

このように作製したコバルトセリウム化合物は、活物質である水酸化ニッ

ケルの粉末に混合される形で導電助剤として使用することができる。

[0048] [水酸化ニッケルの表面にコバルトセリウム化合物を析出させる手法]

次に、アルカリ蓄電池用電極の活物質として用いる水酸化ニッケル粒子の表面に直接析出させる手法について説明する。この手法で析出させることにより、電極の内部にコバルトセリウム化合物のネットワークが形成されるので内部抵抗の低いアルカリ蓄電池用電極を得ることができ、その使用量も大幅に削減することができる。

コバルトセリウム化合物の使用量（水酸化ニッケル粒子表面への析出量）としては、コバルトセリウム化合物と水酸化ニッケルとの合計に対して0.1 wt %以上10 wt %以下のものを用いることができる。

この範囲の使用量とすることで内部抵抗の十分に低いアルカリ蓄電池用電極を得ることができる。ただし、この使用量範囲は、コバルトセリウム化合物に含まれるオキシ水酸化コバルト相および二酸化セリウム相の合計の含有割合が94質量%（wt %）以上の場合に適用されるものである。

そのため、両相の含有割合が小さい場合には、オキシ水酸化コバルト相および二酸化セリウム相の合計量が同じ程度含まれるように、当該使用量範囲をより多い量を含む範囲に変更するのが好ましい。

[0049] コバルトセリウム化合物を水酸化ニッケル粒子の表面に直接析出させる方法としては、pH調整済みの水溶液に水酸化ニッケル粒子を混合し、これにコバルトイオンとセリウムイオンを含む水溶液を滴下する操作をしたのちに、酸化処理を行う方法を用いることができる。

[0050] コバルトセリウム化合物を析出させる対象である水酸化ニッケル粒子の具体的な作製例としては、硫酸ニッケルが溶解した水溶液を、激しく攪拌しながらかつpH12、温度を45°Cに制御した1mol/リットルの濃度の硫酸アンモニウム水溶液中に滴下する。pH調整は18wt %のNaOH水溶液を用いて行うことができる。次いで、ろ過、水洗、乾燥して、球状の水酸化ニッケル粒子が得られる。

[0051] 上記の水酸化ニッケル粒子を混合したpH調整済みの水溶液にコバルトイ

オンとセリウムイオンを含む水溶液を滴下することによって、コバルトとセリウムとを含む水酸化物が表面に析出した状態の水酸化ニッケル粒子が得られる。

より具体的な処理例としては、0.1 mol/リットルの硫酸アンモニウム水溶液に上述のようにして作製した水酸化ニッケル粒子を入れ、pH 9 温度を45°Cに制御し、激しく攪拌する。pH調整は18 wt% NaOH水溶液を用いて行う。

この溶液中に、硫酸コバルトと硝酸セリウムを所定の比率で溶解させた水溶液を滴下させる。このときの硫酸コバルトと硝酸セリウム水溶液の濃度は、Co原子とCe原子との合計が1.6原子mol/リットルに調整する。

また、水酸化ニッケル粒子表面の析出物の量は、それに含まれるCoとCeの量（金属に換算した質量）が、水酸化ニッケルとCoとCeの合計の量に対して約4 wt%となるように調整する。次いで、ろ過、水洗、乾燥して、セリウムとコバルトとを含む水酸化物がコートされた水酸化ニッケルの粒子が得られる。

[0052] このコバルトとセリウムとを含む水酸化物が表面に析出した状態の水酸化ニッケル粒子が、つづく酸化処理を経ることによって、本発明のコバルトセリウム化合物を表面に備えた水酸化ニッケル粒子を得ることができる。このときの酸化処理は、上述の酸化処理と同様に水酸化ナトリウム水溶液と混合した状態で加熱することが好ましい。使用する水酸化ナトリウム水溶液の混合量は、 $(Na / (Co + Ce + Ni))$ が0.5以上となるように混合することが好ましい。

より具体的な酸化処理の例としては、コバルトとセリウムとを含む水酸化物が表面に析出した状態の水酸化ニッケル粒子50 gに対して、40 gの48 wt% NaOH水溶液を添加して、120°Cで1時間、大気中で加熱する。次いで、ろ過、水洗、乾燥して、目的の活物質粒子を作製する。この工程によって、コバルトセリウム化合物を表面に備えた水酸化ニッケル粒子が得られる。

[0053] [コバルトイオンとセリウムイオンとの含有割合について]

上述のコバルトセリウム化合物の作製条件について更に詳述すると、上述の2つのコバルトセリウム化合物の作製手法の何れにおいても、上記のコバルトイオンとセリウムイオンを含む水溶液中におけるセリウムイオンの含有割合をどのように設定するかで、コバルトセリウム化合物の特性が変化する。

具体的には、耐還元性が高いコバルトセリウム化合物を得るという観点で、上記表1及び図1から、上記水酸化物を析出させる前において、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合が、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対して5原子%以上または5原子%より大きくなるように各材料の混合比を設定すれば、還元電流量を小さくして耐還元性を向上させることができる。更に、水溶液に含まれるセリウムイオンの割合が、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対して10原子%以上になるように設定すれば、より確実に還元電流量が小さく耐還元性が高い状態とできる。

[0054] 又、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合の上限値については、セリウムイオンの含有割合が高い側のデータが全て耐還元性（還元電流の小ささ）においても比抵抗値の小ささにおいても良好であるため、上限値を規定することは難しいが、少なくとも得られているデータのうちの最も高い含有割合まで、高い耐還元性を有することが確認できる。

すなわち、上記水酸化物を析出させる前において、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合が、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対して5原子%以上または5原子%より大きく且つ70原子%以下に設定すれば、高い耐還元性を有することが確認されている。

[0055] 前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合について、作製したコバルトセリウム化合物の比抵抗値の観点で見ると、上記表1及び図2から、上述の

ように設定するセリウムイオンの割合の何れの範囲においても、比抵抗値の値は基本的に良好な値となっている。

但し、図2の比抵抗値の変化をより詳細に見ると、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対するセリウムイオンの含有割合が40原子%を超えると比抵抗値が増加傾向を示している。従って、前記水酸化物を析出させる前において、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合が、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対して5原子%より大きく且つ40原子%以下に設定することで、比抵抗値を極力小さくするという観点で特に良好な特性のコバルトセリウム化合物を作製できる。

[0056] 上述の条件で作製したコバルトセリウム化合物は、結晶構造の解析の結果として、菱面体構造で空間群 $R\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有してセリウムを含むオキシ水酸化コバルト相（適宜に、「オキシ水酸化コバルト相」と略記する）と、ホタル石構造で空間群 $Fm\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有してコバルトを含む二酸化セリウム相（適宜に、「二酸化セリウム相」と略記する）とを主体として、コバルトセリウム化合物の作製条件によっては若干量の四酸化三コバルト結晶相を含むのは上述した通りである。

[0057] コバルトセリウム化合物の製造工程において作製したコバルトイオンとセリウムイオンを含む水溶液中のセリウムイオンの割合（厳密には、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対するセリウムイオンの含有割合）と、上記二酸化セリウム相の存在割合（厳密には、上記オキシ水酸化コバルト相と上記二酸化セリウム相との合計に対する上記二酸化セリウム相の存在割合）とは相関関係にありほぼ比例関係を有している。

[0058] コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合を、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対して5原子%より大きくなるように各材料の混合比を設定してコバルトセリウム化合物を作製すると、上記オキシ水酸化コバルト相と上記二酸化セリウム相との合計に対する上記二酸化セリウム相の存在割合が6.5質量%以上または6.

5質量%より大となり、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合を、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対して70原子%以下に設定してコバルトセリウム化合物を作製すると、上記オキシ水酸化コバルト相と上記二酸化セリウム相との合計に対する上記二酸化セリウム相の存在割合が88質量%以下となる。

更に、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合を、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対して10原子%以上となるように各材料の混合比を設定してコバルトセリウム化合物を作製すると、上記オキシ水酸化コバルト相と上記二酸化セリウム相との合計に対する上記二酸化セリウム相の存在割合が13.4質量%以上となる。

[0059] コバルトセリウム化合物の比抵抗値を極力小さくする観点から、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合を、コバルトイオンとセリウムイオンとの合計に対して5原子%より大きく且つ40原子%以下に設定してコバルトセリウム化合物を作製すると、上記オキシ水酸化コバルト相と上記二酸化セリウム相との合計に対する上記二酸化セリウム相の存在割合は、6.5質量%以上または6.5質量%より大きく且つ49質量%以下となる。

[0060] 更に、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合を設定するについては、コバルトセリウム化合物を作製するための材料コストに着目するのも好ましい。

コバルトとセリウムとの価格を比較するとコバルトの方が遙かに高価であり、材料コスト面では、セリウムの使用割合を極力大きくすることが望ましいことになる。

図2において、コバルトアルミニウム化合物の場合は、アルミニウムイオンの含有割合が12.5原子%を超えるとコバルトセリウム化合物の最大比抵抗値よりも比抵抗値が大となる。従って、コバルトイオンとセリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれるセリウムイオンの割合を、コバルトイオン

とセリウムイオンとの合計に対して15原子%以上あるいは20原子%以上に設定すれば、コバルトアルミニウム化合物に対して材料コスト的にも優位となる。

[0061] [アルカリ蓄電池用正極の製造]

次に、アルカリ蓄電池（より具体的にはニッケル水素電池）の正極を作製する過程を概略的に説明する。

上述の2つの作製手法、すなわち、コバルトセリウム化合物を単独で作製した後に水酸化ニッケル粉末に添加する手法、あるいは、水酸化ニッケルの表面にコバルトセリウム化合物を析出させる手法の何れかで作製した水酸化ニッケルとコバルトセリウム化合物との混在物にカルボキシルメチルセルロース（CMC）水溶液等を添加してペースト状とする。

このペーストを多孔質のニッケル基材（ニッケル発泡基材）などの電子伝導性のある基材に充填して、その後乾燥処理し、所定の厚みにプレスしてアルカリ蓄電池用正極とする。

[0062] [アルカリ蓄電池の製造]

次に、アルカリ蓄電池としてニッケル水素電池を製造する場合の工程を概略的に説明する。尚、各部の溶接等の詳細な説明については記載を省略する。

鉄にニッケルメッキを施したパンチング鋼板からなる負極基板に水素吸蔵合金粉末を主成分とするペーストを塗布し、乾燥した後に所定の厚みにプレスして負極を作製する。

この負極とポリプロピレンの不織布製セパレータと上述の正極とを積層し、その積層体をロール状に捲回する。

これに正極集電板及び負極集電板を取り付けた後、有底筒状の缶体に挿入し、電解液を注液する。

この後、周囲にリング状のガスケットが取り付けられると共にキャップ状の端子等を備えた円板状の蓋体を、正極集電板と電氣的に接触する状態で取り付け、前記缶体の開放端を加締めることで固定する。

[0063] [アルカリ蓄電池としての特性評価]

次に、本発明を適用したアルカリ蓄電池の特性を検証するために、上述の製造方法でアルカリ蓄電池を作製すると共に、本発明を適用しない比較用試料を作製して、それらについて過放電後の放電回復容量を測定した。この測定はアルカリ蓄電池を過放電の状態にしてオキシ水酸化コバルトが還元され易い状態としたときに、電池としての能力をどの程度に維持出来ているかを調べるものである。

[0064] 先ず、本発明を適用したアルカリ蓄電池の測定用試料の具体的な作製条件について説明する。

コバルトセリウム化合物の作製は、上述の水酸化ニッケルの表面にコバルトセリウム化合物を析出させる手法を用いて行った。水酸化ニッケル粒子の作製、水酸化ニッケル粒子へのコバルトとセリウムとを含む水酸化物の析出及びその酸化処理の具体的な条件は、各処理について具体的な処理例として説明しているものと同じとした。但し、水酸化ニッケル粒子へのコバルトとセリウムとを含む水酸化物の析出工程での、硫酸コバルトと硝酸セリウムとの水溶液における硫酸コバルトと硝酸セリウムとの比率は7 : 3とした。

又、水酸化ニッケル粒子に析出したコバルトセリウム化合物の量は、この化合物に含まれるCoとCeの量（金属に換算した質量）が水酸化ニッケル粒子の質量およびCoとCeとの質量（金属に換算した質量）の合計に対して4 wt %であった。

[0065] このコバルトセリウム化合物を表面に備えた水酸化ニッケル粒子とカルボキシルメチルセルロース（CMC）の濃度が1 wt %の水溶液を添加混練し、そこへポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混合し、ペースト状にした。このときの比率は、コバルトセリウム化合物を表面に備えた水酸化ニッケル粒子 : PTFE（固形分）= 97 : 3とした。

該正極ペーストを、厚さ1.4 mm、面密度450 g/m²の発泡ニッケル基板に充填し、乾燥後ロール掛けして原板とした。該原板を4 cm × 6 cmの寸法に裁断した。

また、この寸法の板の電極容量は500mAhになるようにコバルトセリウム化合物を表面に備えた水酸化ニッケルを充填した。この板を正極、水素吸蔵合金電極を負極とし、セパレータを介在させて、開放形セルを構成した。電解液は6.8mol/lリットル水酸化カリウム水溶液を用いた。

[0066] [比較用試料の作製]

本発明を適用したアルカリ蓄電池との比較のために、オキシ水酸化コバルトを表面に備えた水酸化ニッケル粒子を製作して比較用試料とした。まず、水酸化ニッケル粒子を製作し、これを混合したpH調整済みの水溶液にコバルトを含む水溶液と滴下することによって、コバルト水酸化物が表面に析出した水酸化ニッケル粒子を製作した。

具体的な条件は、水溶液にセリウムイオンを含まないこと以外は本発明を適用した測定用試料の場合と同じとした。つまり、硫酸コバルトと硝酸セリウムとの水溶液に代えて硫酸コバルト水溶液を用いた。

つぎに、水酸化ニッケル粒子表面に析出したコバルト水酸化物を酸化処理することによって、オキシ水酸化コバルトを表面に備えた水酸化ニッケル粒子を得た。酸化処理の方法は、本発明を適用した測定用試料と同じ条件でおこなった。オキシ水酸化コバルトの量は、この化合物に含まれるCo量（金属に換算した質量）が水酸化ニッケル粒子の質量およびCo量（金属に換算した質量）の合計に対して4wt%であった。

この比較用試料についても、上述の本発明を適用した測定用試料と同様にして開放形セルを作製した。

[0067] [試験条件]

上記の本発明を適用した測定用試料及び本発明を適用していない比較用試料について、20℃の温度環境下、充電電流1.0Cで15時間充電し、1時間休止した後、放電電流1.0Cで終止電圧を0.0Vとして放電する工程を繰返し、10サイクル目の放電容量（定抵抗接続前の放電容量）を調べた。その後、20℃の温度環境下、充電電流0.1Cで15時間充電し、1時間休止した後、放電電流0.2Cで終止電圧を0.0Vとして放電し、放

電末期の状態に設定した。その状態で、これらのセルに対し、60℃の環境下で定抵抗を正負極間に3日間接続した。この操作により、いわゆる過放電状態が再現されることとなり、コバルトセリウム化合物が備えられた正極の電位は負極とほぼ同電位に設定されることとなる。その後、再度20℃の温度環境下において、これらのセルを充電電流0.1Cで15時間充電し、1時間休止した後、放電電流0.2Cで終止電圧を0.0Vとして放電し、定抵抗接続後の放電回復容量（過放電後の放電回復容量）を調べた。

[0068] [試験結果]

上記試験条件での試験結果、定抵抗接続前の放電容量を100とした場合の相対指数で表して、本発明を適用した測定用試料では、放電回復容量が85.4%であったのに対して、本発明を適用していない比較用試料では、放電回復容量が73.3%であった。

従って、本発明のコバルトセリウム化合物を表面に備えた水酸化ニッケル粒子は耐過放電性に優れた活物質であることがわかる。

[0069] [別実施形態]

上記実施の形態では、本発明を適用するアルカリ蓄電池として、ニッケル水素電池を例示したが、ニッケルカドミウム電池等の各種のアルカリ蓄電池の製造に適用できる。

符号の説明

- [0070] 101 作用極
 102 参照極
 103 対極
 104 制御装置

請求の範囲

- [請求項1] セリウムを含むコバルト化合物であって、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%以上且つ70原子%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物。
- [請求項2] セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%より大きい値に設定されている請求項1記載のコバルトセリウム化合物。
- [請求項3] セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して10原子%以上である請求項1記載のコバルトセリウム化合物。
- [請求項4] セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して40原子%以下である請求項1記載のコバルトセリウム化合物。
- [請求項5] 請求項1に記載のコバルトセリウム化合物と正極活物質とを含む電極を有するアルカリ蓄電池。
- [請求項6] 前記正極活物質の形状は粒子状であり、コバルトセリウム化合物は、前記粒子状の正極活物質の表面に積層した状態で存在している請求項5記載のアルカリ蓄電池。
- [請求項7] 菱面体構造で空間群 $R\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルト相と、ホタル石構造で空間群 $Fm\bar{3}m$ 構造の結晶構造を有する二酸化セリウム相とを含み、前記二酸化セリウム相の存在割合が、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して6.5質量%以上且つ88質量%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物。
- [請求項8] 前記二酸化セリウム相の存在割合が、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して6.5質量%より大きい値に設定されている請求項7記載のコバルトセリウム化合物。
- [請求項9] 前記二酸化セリウム相の存在割合が、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して13.4質量%以上である請求項7記載のコバルトセリウム化合物。

- [請求項10] 前記二酸化セリウム相の存在割合が、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して49質量%以下である請求項7記載のコバルトセリウム化合物。
- [請求項11] 請求項7に記載のコバルトセリウム化合物と正極活物質とを含む電極を有するアルカリ蓄電池。
- [請求項12] 正極活物質の形状は粒子状であり、コバルトセリウム化合物は、前記粒子状の正極活物質の表面に積層した状態で存在している請求項11記載のアルカリ蓄電池。
- [請求項13] コバルトイオンとセリウムイオンとを含む水溶液のpHを変化させることによってコバルトとセリウムとを含む水酸化物を前記水溶液中に析出させた後に、前記水酸化物を酸化処理する工程を含むコバルトセリウム化合物の製造方法であって、
前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して5原子%以上且つ70原子%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物の製造方法。
- [請求項14] 前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して5原子%より大きい値に設定されている請求項13に記載のコバルトセリウム化合物の製造方法。
- [請求項15] 前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して10原子%以上である請求項13に記載のコバルトセリウム化合物の製造方法。
- [請求項16] 前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記

セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して40原子%以下である請求項13記載のコバルトセリウム化合物の製造方法。

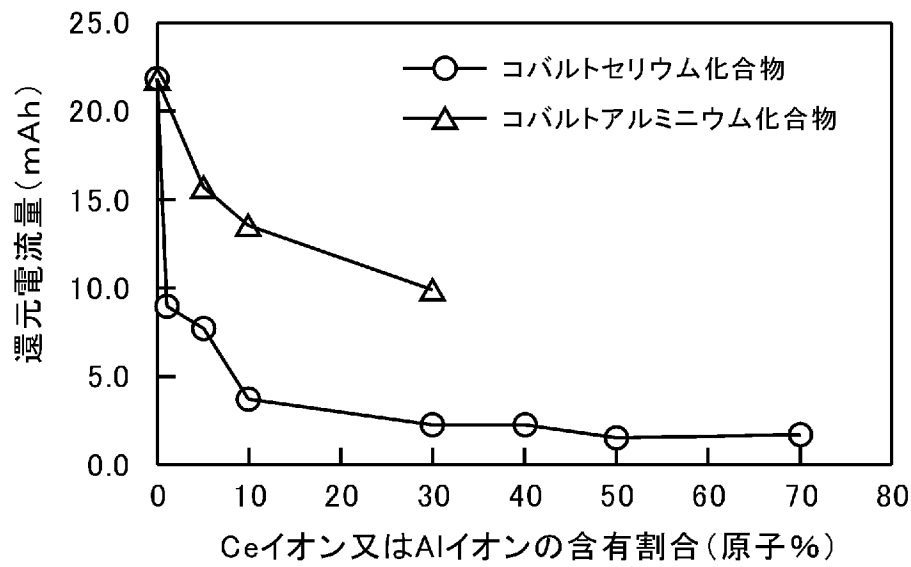
[請求項17] 前記水酸化物を析出させたあとに酸化処理を経ることを特徴とする請求項13記載のコバルトセリウム化合物の製造方法。

[請求項18] 前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液を、所定のpHに調整された水溶液に混合する工程を経る請求項13記載のコバルトセリウム化合物の製造方法。

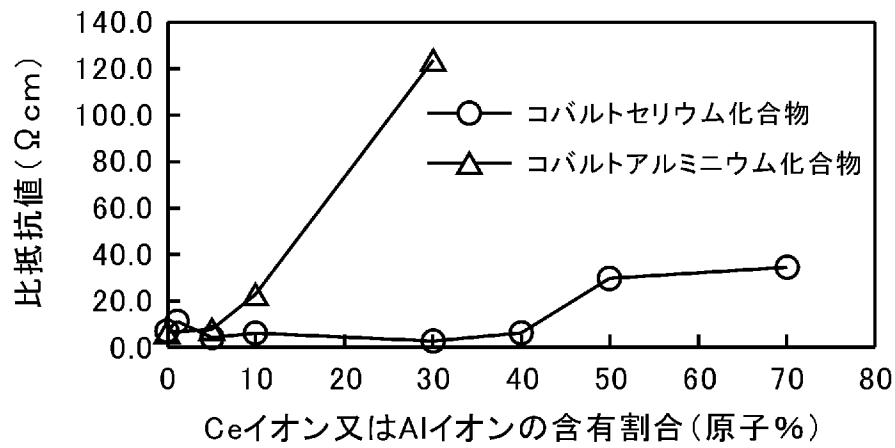
[請求項19] 前記所定のpHに調整された水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムを含む請求項18記載のコバルトセリウム化合物の製造方法。

[請求項20] 前記所定のpHに調整された水溶液は、粒子状の正極活物質を含む請求項18記載のコバルトセリウム化合物の製造方法。

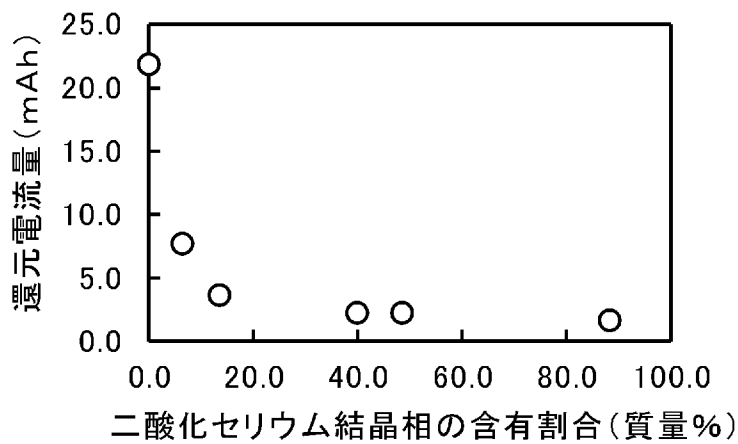
[図1]



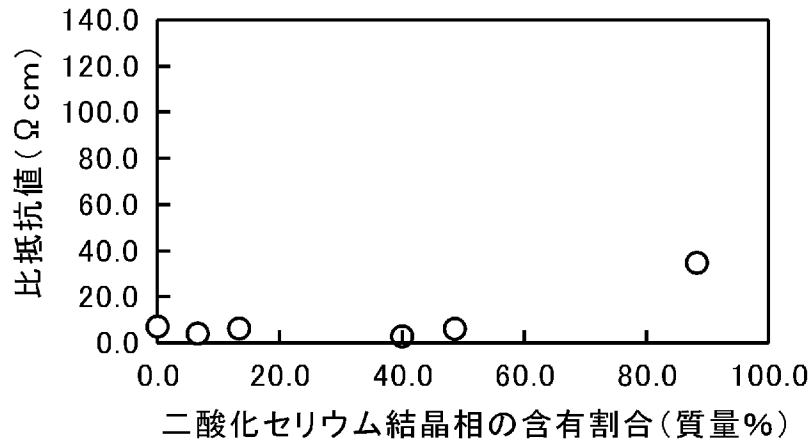
[図2]



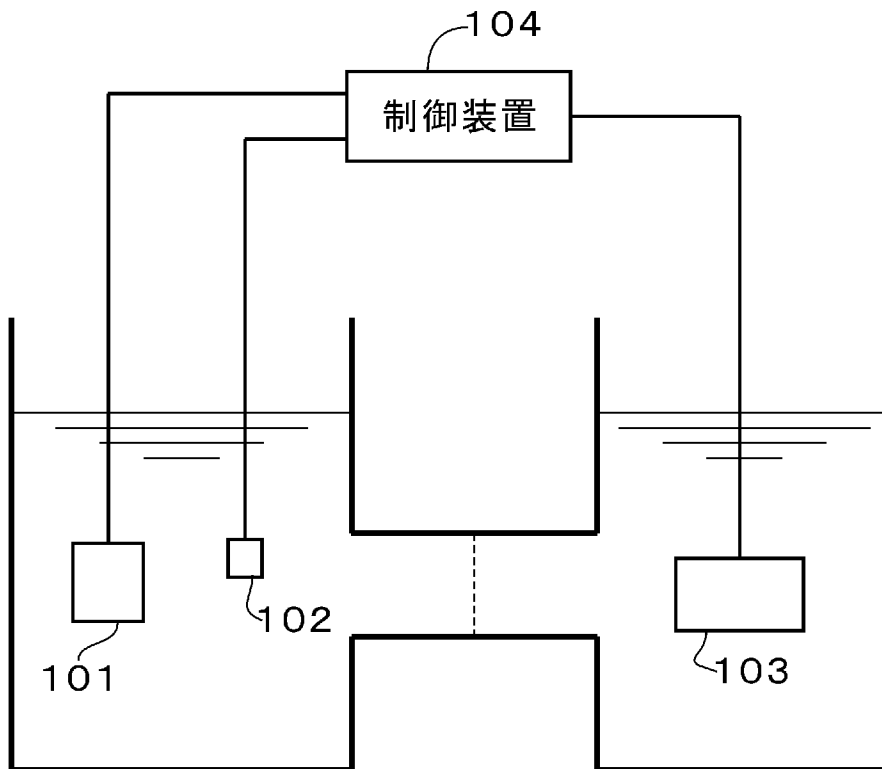
[図3]



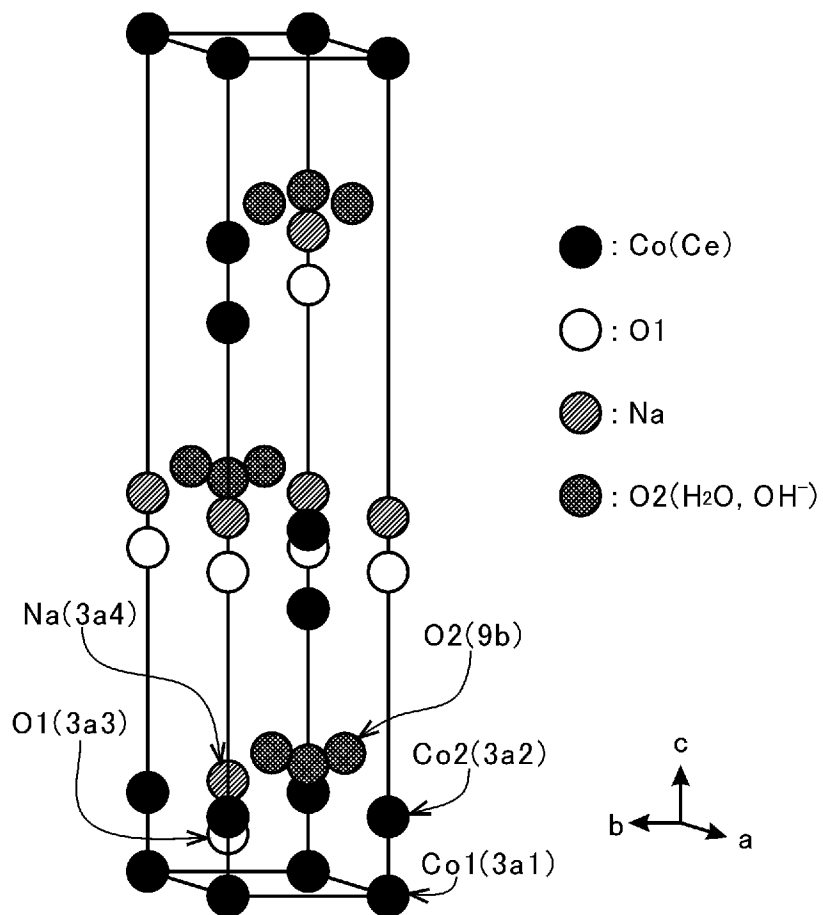
[図4]



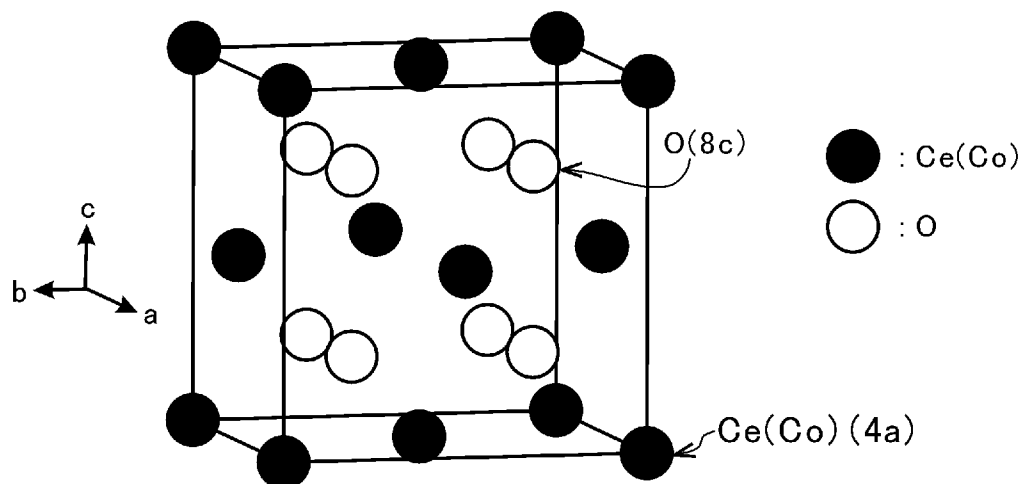
[図5]



[圖6]



[圖7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01G51/00(2006.01) i, H01M4/32(2006.01) i, H01M4/62(2006.01) i</i>														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C01G51/00, H01M4/32, H01M4/62</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2010</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2010</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2010</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus (STN), JSTPlus (JDreamII), Science Direct</i>														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y A	L.F. LIOTTA, et al., Co ₃ O ₄ /CeO ₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co ₃ O ₄ -CeO ₂ interaction and catalytic activity, Applied Catalysis B: Environmental, 20 July 2006, Vol.66, Nos.3-4, pp.217-227	1-4, 13-18 5, 6, 19, 20 7-12												
Y	JP 10-50308 A (Saft), 20 February 1998 (20.02.1998), claims 1 to 13; paragraphs [0005], [0012] to [0056] & US 5993995 A & EP 806802 A1 & DE 69714135 D & DE 69714135 T & FR 2748607 A	5, 6, 19, 20												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 11 August, 2010 (11.08.10)		Date of mailing of the international search report 24 August, 2010 (24.08.10)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062040

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-263612 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims (Family: none)	1-20
A	JP 2002-160920 A (Kose Corp.), 04 June 2002 (04.06.2002), claims (Family: none)	1-20
A	JP 2003-17046 A (Yuasa Corp.), 17 January 2003 (17.01.2003), claims (Family: none)	1-20
A	JP 2001-332257 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 30 November 2001 (30.11.2001), claims (Family: none)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062040

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062040

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1 discloses a cobalt cerium compound that is a cobalt compound containing cerium, wherein the presence ratio of cerium is set within the range of not less than 5% by atom but not more than 70% by atom relative to the total of the cerium and the cobalt.

Consequently, the invention of claim 1 cannot be considered novel over the invention disclosed in document 1, and thus does not have a special technical feature. The claims of this international application therefore contain the following six groups of inventions which have respective special technical features.

(Invention group 1) the inventions of claims 1 and 2

A cobalt cerium compound that is a cobalt compound containing cerium, wherein the presence ratio of cerium is set within the range of not less than 5% by atom but not more than 70% by atom relative to the total of the cerium and the cobalt, and the cobalt cerium compound wherein the presence ratio of cerium is set at a value that is more than 5% by atom of the total of the cerium and the cobalt

(Invention group 2) the invention of claim 3

A cobalt cerium compound that is a cobalt compound containing cerium, wherein the presence ratio of cerium is set within the range of not less than 5% by atom but not more than 70% by atom relative to the total of the cerium and the cobalt, and the cobalt cerium compound wherein the presence ratio of cerium is set at a value that is more than 10% by atom of the total of the cerium and the cobalt

(Invention group 3) the invention of claim 4

A cobalt cerium compound that is a cobalt compound containing cerium, wherein the presence ratio of cerium is set within the range of not less than 5% by atom but not more than 70% by atom relative to the total of the cerium and the cobalt, and the cobalt cerium compound wherein the presence ratio of cerium is set at a value that is more than 40% by atom of the total of the cerium and the cobalt

(Invention group 4) the inventions of claims 5 and 6

A cobalt cerium compound that is a cobalt compound containing cerium, wherein the presence ratio of cerium is set within the range of not less than 5% by atom but not more than 70% by atom relative to the total of the cerium and the cobalt, and an alkaline storage battery that has an electrode containing the cobalt cerium compound and a positive electrode active material

(Invention group 5) the inventions of claims 7-12

A cobalt cerium compound containing a cobalt oxyhydroxide phase that has a rhombohedral crystal structure having a space group R3m structure and a cerium dioxide phase that has a fluorite crystal structure having a space group Fm3m structure, wherein the presence ratio of the cerium dioxide phase is set within the range of not less than 6.5% by mass but not more than 88% by mass relative to the total of the cobalt oxyhydroxide phase and the cerium dioxide phase

(Invention group 6) the inventions of claims 13-20

A method for producing a cobalt cerium compound comprising a step in which by changing the pH of an aqueous solution containing cobalt ions and cerium ions, a hydroxide containing cobalt and cerium is precipitated in the aqueous solution, and then the hydroxide is oxidized, wherein the ratio of cerium ions contained in the aqueous solution containing cobalt ions and cerium ions is set within the range of not less than 5% by atom but not more than 70% by atom relative to the total of the cobalt ions and the cerium ions, before the precipitation of the hydroxide.

(Continued to next sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/062040

In this connection, the inventions of claims 1 and 2, which do not have a special technical feature, are considered to fall under invention group 1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G51/00(2006.01)i, H01M4/32(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G51/00, H01M4/32, H01M4/62		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus(STN), JSTPlus(JDreamII), Science Direct		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	L.F. LIOTTA, et al., Co ₃ O ₄ /CeO ₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co ₃ O ₄ -CeO ₂ interaction and catalytic activity, Applied Catalysis B: Environmental, 20 July 2006, Vol.66, Nos.3-4, pp.217-227	1-4, 13-18 5, 6, 19, 20 7-12
Y	JP 10-50308 A (ソフト) 1998.02.20, 請求項 1-13,[0005],[0012]-[0056] & US 5993995 A & EP 806802 A1 & DE 69714135 D & DE 69714135 T & FR 2748607 A	5, 6, 19, 20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.08.2010	国際調査報告の発送日 24.08.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 横山 敏志 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 2927

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-263612 A (株式会社日本触媒) 2005.09.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2002-160920 A (株式会社コーセイ) 2002.06.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2003-17046 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2003.01.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2001-332257 A (日立マクセル株式会社) 2001.11.30, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-20

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献1には、セリウムを含むコバルト化合物であって、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%以上かつ70原子%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物が記載されている。

したがって、請求項1に係る発明は、文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する6の発明群が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1, 2に係る発明は、発明1に区分する。

(発明1) 請求項1, 2に係る発明

セリウムを含むコバルト化合物であって、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%以上かつ70原子%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物、及びセリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%より大きい値に設定されていること。

(発明2) 請求項3に係る発明

セリウムを含むコバルト化合物であって、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%以上かつ70原子%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物、及びセリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して10原子%より大きい値に設定されていること。

(発明3) 請求項4に係る発明

セリウムを含むコバルト化合物であって、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%以上かつ70原子%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物、及びセリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して40原子%より大きい値に設定されていること。

(発明4) 請求項5, 6に係る発明

セリウムを含むコバルト化合物であって、セリウムの存在割合が、セリウムとコバルトとの合計に対して5原子%以上かつ70原子%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物、及びコバルトセリウム化合物と正極活物質とを含む電極を有するアルカリ蓄電池。

(発明5) 請求項7~12に係る発明

菱面体構造で空間群R3m構造の結晶構造を有するオキシ水酸化コバルト相と、ホタル石構造で空間群Fm3m構造の結晶構造を有する二酸化セリウム相とを含み、前記二酸化セリウム相の存在割合が、前記オキシ水酸化コバルト相と前記二酸化セリウム相との合計に対して6.5質量%以上かつ8.8質量%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物。

(発明6) 請求項13~20に係る発明

コバルトイオンとセリウムイオンとを含み水溶液のpHを変化させることによってコバルトとセリウムとを含む水酸化物を前記水溶液中に析出させた後に、前記水酸化物を酸化処理する工程を含むコバルトセリウム化合物の製造方法であって、前記水酸化物を析出させる前において、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとを含む前記水溶液に含まれる前記セリウムイオンの割合が、前記コバルトイオンと前記セリウムイオンとの合計に対して5原子%以上かつ70原子%以下の範囲に設定されているコバルトセリウム化合物の製造方法。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1, 2に係る発明は、発明1に区分する。