(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第4332422号
(P4332422)

(45)発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)　(24)登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51)Int.Cl.		F I	
C01G 53/04	(2006.01)	C01G 53/04	
H01M 4/02	(2006.01)	H01M 4/02	A
H01M 4/52	(2006.01)	H01M 4/52	

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2003-510396(P2003-510396)
(86)(22)出願日 平成14年6月24日(2002.6.24)
(65)公表番号 特表2004-533397(P2004-533397A)
(43)公表日 平成16年11月4日(2004.11.4)
(86)国際出願番号 PCT/EP2002/006947
(87)国際公開番号 WO2003/004418
(87)国際公開日 平成15年1月16日(2003.1.16)
審査請求日 平成17年6月22日(2005.6.22)
(31)優先権主張番号 101 32 895.8
(32)優先日 平成13年7月6日(2001.7.6)
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(73)特許権者 591007228
エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシヤフト・ミツト・ベシユレンクテル・ハフツング
H. C. Starck Gmbh
ドイツ連邦共和国デー３８６４２ゴスラー・イムシユレーケ７８－９１
(74)代理人 110000741
特許業務法人小田島特許事務所
(72)発明者 オルブリヒ，アルミン
ドイツ３８７２３ゼーゼン・アルテドルフシユトラーセ２０
(72)発明者 メーゼ－マルクトシエフエル，ユリアネ
ドイツ３８６４０ゴスラー・ヌサンガー８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水酸化ニッケルおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水酸化ニッケルをニッケル塩溶液から錯化剤の存在下のアルカリ性沈澱で調製する方法であって、前記沈澱を同じ母液の中の少なくとも２つの異なる場所で異なる沈澱速度を伴わせて起こさせそして前記母液を沈澱して来た初晶が凝集する前に混合することを特徴とする方法。

【請求項２】

初晶が示す粒子サイズ分布が少なくとも二頂の分布であることを特徴とする水酸化ニッケルであって、２回目の充電／放電サイクルにおいてニッケルの１電子段階を基準にして少なくとも１０７％の能力を有することを特徴とする、上記水酸化ニッケル。

【請求項３】

請求項２記載の水酸化ニッケルの使用方法であって、再充電可能電池における活性組成物としての使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、水酸化ニッケルの製造方法そして再充電可能電池（ｒｅｃｈａｒｇｅａｂｌｅ　ｂａｔｔｅｒｉｅｓ）に入れる活性組成物として用いるに適した新規な水酸化ニッケルに関する。

【背景技術】

【０００２】

水酸化ニッケルの調製はアンモニアの存在下のニッケル塩溶液に沈澱をその沈澱用溶液の中に高せん断力を同時に発生させることを伴わせてアルカリ金属の水酸化物を用いて起こさせることで実施可能であることは公知である。そのようにすると直径が５から１５μｍのほぼ球形の水酸化ニッケル粒子が生じる。その球形の水酸化ニッケル粒子は結晶子の大きさが１００Åの桁の初晶（ｐｒｉｍａｒｙ　ｃｒｙｓｔａｌｓ）とこれの上に積み重なることで生じた大きさが数百ｎｍの桁の二次粒子で構成されており、それらが今度は凝集して球形の三次粒子を形成する。

【０００３】

初晶の大きさおよび欠陥構造（ｄｅｆｅｃｔ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）は反応体が一緒になる場所の沈澱条件、即ち局所的過飽和および核形成頻度（ｎｕｃｌｅａｔｉｏｎ　ｆｒｅｑｕｅｎｃｙ）に直接依存するが、三次粒子の大きさおよび形態は本質的に反応槽の中の定常状態の流れ条件およびある程度ではあるが初晶の大きさで決まる。

【０００４】

Ｎｉが基になった再充電可能電池では水酸化ニッケル（ＩＩ）とオキシ水酸化ニッケル（ＩＩＩ）の間の可逆的酸化還元過程が利用されている。放電中には前記オキシ水酸化ニッケルがこれを取り巻く電解液からプロトンを取り込みかつその活性組成物と接触している出力用電極から電子を取り込んで還元を受けることで水酸化ニッケルが生じる［その水酸化ニッケルは先行する充電中に酸化を受けてオキシ水酸化物になる］。

【０００５】

前記活性組成物の放電特徴を制限している特性は、この材料が示すプロトン伝導性である。この材料は微細な結晶子と孔構造（この中に電解液が入り込み得る）で構成されていることから、粒界と欠陥部を数多く存在させるとそれが助長される。

【０００６】

この上に記述した古典的な１電子段階（１－ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｓｔｅｐ）［Ni^{2+}からNi^{3+}への可逆的酸化、β相循環（β　ｐｈａｓｅ　ｃｙｃｌｉｎｇ）］に加えてγ相がある程度生成し（Ni^{4+}への部分的酸化を伴うα－γ循環）、これは欠陥構造によって助長され、それによって１．６７電子段階が可能になり、その結果として実際のニッケル利用度（ａｃｔｕａｌ　ｎｉｃｋｅｌ　ｕｔｉｌｉｚａｔｉｏｎ）、即ちニッケル原子１個当たりの１電子段階が１００％を超え得る。

【０００７】

初期の充電／放電能力は初結晶子の大きさを小さくすればするほど大きくなる。それとは対照的に、充電／放電能力の長期安定性［「循環安定性（ｃｙｃｌｉｎｇ　ｓｔａｂｉｌｉｔｙ）」］は初晶が大きくなればなるほど良好になる。

【０００８】

水酸化ニッケル粉末のさらなる重要な特徴は注ぎ込み密度（ｔａｐｐｅｄ　ｄｅｎｓｉｔｙ）であり、これは三次粒子の大きさと相互に関係している。その三次粒子の大きさは逆に初晶の大きさに依存する、と言うのは、一次粒子の大きさが小さいと寸法が相対的に小さい時でも凝集物の外観が明らかに「つるつる」になる、即ちこれらの表面に一次もしくは二次粒子が更に結合してつなぎ止められる機会があまりにも少なくなってしまう。その上、凝集物の成長は高いアンモニア含有量によって影響を受ける可能性がある、と言うのは、その表面に錯体が生じるからである。

【０００９】

沈澱反応用反応体が一緒になる様式に影響を標的様式で与えることができる方法は数多く存在し、例えばニッケル塩の溶液をアンモニアが入っているアルカリ性溶液の中に導入する時にｐＨが９から１４の範囲になるようにｐＨを選択することで初期の過飽和または核形成速度を所望の初晶サイズが得られるように設定することができる。ニッケル－アムミン錯体、例えばヘキサアンミンニッケル錯体などを沈澱反応槽の中に供給する時、適切な過飽和を達成しようとして前記アルカリ性溶液のｐＨをより高くすることは可能であるが、前記ヘキサアンミン錯体からヘキサクオ錯体（ｈｅｘａｑｕｏ　ｃｏｍｐｌｅｘ）へ

の変換を複数の段階で起こさせる必要があることから溶液の初期過飽和度が低くなってしまう。加うるに、初晶の大きさは温度を高くすればするほど大きくなることから、沈澱反応槽の中の温度を選択することで粒子の生成を調節することができる。

【００１０】

欠陥部の密度と粒界の密度が水酸化ニッケルの短期および長期の能力および加工性（電極のペースト化）に対して示す競合する効果によって球形水酸化ニッケルが示す性能が決まり、最終的に、現在到達しているレベルに制限されている。従って、球形水酸化ニッケルが今日までに到達した最適な性能は顕微構造と中間構造（ｍｅｓｏｓｃｏｐｉｃ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）の歩み寄りによるものである。結晶子の大きさ（これは実際できるだけ小さくなければならない）と欠陥部の密度（これはできるだけ高くなければならない）は工程に応じて決まり、その結果として、凝集挙動（ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｉｏｎ　ｂｅｈａｖｉｏｕｒ）を充分に良好にすることで注ぎ込み密度を良好にしかつ長期の挙動（ｌｏｎｇ－ｔｅｒｍ　ｂｅｈａｖｉｏｕｒ）を電池が充分な頻度で再充電可能であると言った要求に充分に合うようにすることが行われている。最後に、体積を基にした能力（ｖｏｌｕｍｅ－ｂａｓｅｄ　ｃａｐａｃｉｔｙ）$Ｃ_{ｖ}$（これは形式的に質量を基にした能力$Ｃ_{ｍ}$に注ぎ込み密度$ρ_{ｔ}$をかけることで得られる）を非常に幅広い範囲のサイクル数に渡ってできるだけ大きくすべきである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明の目的は、以前に必要であった妥協の限界を打ち破ることにある。本発明のさらなる目的は、体積を基にした能力が高くかつ長期に渡って安定な水酸化ニッケルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

ここに、水酸化ニッケルの初晶の沈澱をいろいろな沈澱速度で本質的に同時に起こさせることで初晶にいろいろな寸法を持たせそして初晶が凝集を起こす前にこの初晶が入っている懸濁液を混合することで二次および／または三次粒子が幅広いサイズ分布を示す初晶で構成されるようにすることで前記を達成することができることを見いだした。そのようないろいろな沈澱速度を好適には沈澱反応槽の中のいろいろな場所に生じさせる。

【００１３】

従って、本発明は、球形の水酸化ニッケルをニッケル塩溶液から錯化剤（ｃｏｍｐｌｅｘｉｎｇ　ａｇｅｎｔｓ）の存在下のアルカリ性沈澱（ａｌｋａｌｉｎｅ　ｐｒｅｃｉｐｉｔａｔｉｏｎ）で調製する方法を提供し、この方法は、前記沈澱を同じ母液の中の少なくとも２つの異なる場所で異なる沈澱速度を伴わせて起こさせそして前記母液を沈澱して来た初晶が凝集する前に混合することを特徴とする。

【００１４】

本発明に従い、前記初晶の凝集を前記母液が入っている撹拌型槽の中で起こさせる。前記母液の中性塩含有量を好適にはアルカリ金属塩、好適にはアルカリ金属の塩化物および／またはアルカリ金属の硫酸塩が０．２から２モル／ｌであるようにしそしてアンモニアの含有量を好適には０．２から１モル／ｌにしかつアルカリ金属の水酸化物、好適には水酸化ナトリウムの含有量を０．０８から０．２モル／ｌ、好適には０．０８から０．１５モル／ｌにする。

【００１５】

本発明に従い、次に、前記母液にニッケル塩の溶液を複数の物理的に個々別々の入り口に通していろいろな沈澱条件が物理的に個々別々の入り口地点のいろいろな所に生じるような様式で導入する。

【００１６】

本発明に従う１番目の態様に従い、いろいろなニッケル塩濃度を持たせたニッケル塩溶液を物理的に個々別々の入り口地点に導入する。

【００１７】
本発明のさらなる態様に従い、いろいろな温度のニッケル塩溶液を物理的に個々別々の入り口地点に導入する。
【００１８】
本発明のさらなる態様に従い、物理的に個々別々の入り口地点にニッケル塩溶液を導入してそれらが母液といろいろな混合速度で混ざり合うようにする。
【００１９】
本発明のさらなる態様に従い、いろいろなｐＨ値を持たせたアルカリ溶液を物理的に個々別々の入り口地点に同時に導入する。
【００２０】
本発明のさらなる態様に従い、ニッケルが有するイオン半径とは異なるイオン半径を有していて結晶成長抑制剤（ｃｒｙｓｔａｌ　ｇｒｏｗｔｈ　ｉｎｈｉｂｉｔｏｒｓ）として働く三価金属イオン（ニッケル以外の）をいろいろな濃度で入れておいたニッケル塩溶液を物理的に個々別々の入り口点で導入する。ニッケル以外の適切な金属イオンはＢ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｅ、Ｙ、Ｌａ、ランタノイドおよび／またはＢｉである。
【００２１】
本発明の特に好適な態様では、アンモニアとニッケルの濃度比がいろいろなニッケルーアムミン錯体の溶液を物理的に個々別々の入り口地点に導入する。１つの入り口地点の所のニッケルに対するアンモニアの比率を少なくとも４、好適には少なくとも５にしそして２番目の入り口地点の所のそれを２以下、好適には１以下、特に好適にはほぼ０にするのが好適である。３番目およびさらなる入り口点の所のニッケルに対するアンモニアの比率をこの上に示した２つの極端な比率の間にする。
【００２２】
上述した手段の全部を用いて物理的に個々別々の入り口地点の所の沈澱速度をいろいろにし、このようにして、いろいろな大きさを有する初晶を生じさせる。いろいろな沈澱速度を生じさせた時の効果を、好適には、個々別々の入り口地点の所の沈澱速度の差異が大きくなるように濃度を異ならせること、温度を異ならせること、混合速度を異ならせること、ｐＨ値を異ならせることおよび錯体形成を異ならせることの中から選択する複数の手段を組み合わせることで高める。
【００２３】
従って、特に好適には、最も高いアンモニア／ニッケル比を持たせた溶液のニッケル濃度を最も低いアンモニア／ニッケル比を持たせた溶液のそれよりも低くする。
【００２４】
その上、最も低いアンモニア／ニッケル比を持たせた溶液を導入する時の温度をより高いアンモニア／ニッケル比を持たせた溶液を導入する時の温度より高くすることで沈澱速度の差異を大きくする。
【００２５】
その上、最も低いアンモニア／ニッケル比を持たせた溶液を母液と混合する時の混合速度をより高いアンモニア／ニッケル比を持たせた溶液を母液と混合する時の混合速度より速くすることで物理的に個々別々の入り口地点の所の沈澱速度の差異を大きくすることも可能である。
【００２６】
加うるに、最も低いアンモニア／ニッケル比を持たせた溶液を入れる入り口地点に生じさせるｐＨをより高いアンモニア／ニッケル比を持たせた溶液を入れる入り口地点のそれよりも高くすることで沈澱速度の差異を大きくすることも可能である。
【００２７】
本発明に従い、母液への導入は撹拌型槽自身または外部のループライン（ｌｏｏｐ　ｌｉｎｅ）（これの中に母液をポンプ輸送して循環させそしてこのループラインに複数の入り口を連続的に配置する）を用いて実施可能である。
【００２８】

本発明の方法を好適には連続的に実施し、この場合には、撹拌槽の中に入っている母液懸濁液の水酸化ニッケルを２５－１２５ｇ／ｌに維持する。これは、その懸濁液から母液を適切なフィルター、サイクロンまたは遠心分離器などで適切に除去することで実施可能である。例えば、直径が５から２０μｍの水酸化ニッケル粒子が製品として得られるように分別を実施し、小さい方の水酸化ニッケル粒子が入っている画分を撹拌槽に戻しそして水酸化ニッケルが取り除かれた母液で本質的に構成されている３番目の画分を工程から取り出す。

【００２９】

本発明は、更に、本発明の方法で入手可能な水酸化ニッケルも提供する。アルカリ性沈澱による水酸化ニッケルの調製を同じ母液の中の少なくとも２つの異なる場所の沈澱速度が異なるように実施すると結果としていろいろな大きさを有する初晶が生じる。従って、本発明の水酸化ニッケルが示す一次粒子の粒子サイズ分布は多頂、即ち少なくとも二頂である。この粒子サイズ分布の様相（ｍｏｄａｌｉｔｙ）は一般にアルカリ性沈澱を起こさせる場所（いろいろな沈澱速度を伴わせる）の数に相応する。

【００３０】

本水酸化ニッケルを再充電可能電池に入れる活性組成物として用いると、これは高い体積容量と高い循環安定性を示す。オープンテストセル（ｏｐｅｎ　ｔｅｓｔ　ｃｅｌｌｓ）において、２回目の充電／放電サイクルで、ニッケルの１電子段階を基準にして（ｂａｓｅｄ　ｏｎ　ｔｈｅ　１－ｅｌｅｃｔｒｏｎ　ｓｔｅｐ　ｏｆ　ｎｉｃｋｅｌ）少なくとも１０７％、好適には少なくとも１０８％の能力が達成される。

【００３１】

オープンテストセルにおける能力を測定する目的で下記の手順を用いる：中空パンチ（直径：３５ｍｍ）を用いてニッケル発泡体（ｎｉｃｋｅｌ　ｓｐｏｎｇｅ）から丸い盤を打ち抜き、ニッケルシート（純度：９９．０％）から細長い片（幅が約４ｍｍ）を切り取り、そして点溶接装置を用いて前記片を前記ニッケル発泡体（ｆｏａｍ）盤と接線方向に溶接することで、電極ブランク（ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　ｂｌａｎｋｓ）を生じさせる。

【００３２】

金属の水素化物の粉末を１００．０ｇ、Ｎｉの粉末を３．０ｇ、カルボキシメチルセルロースの溶液（５重量％濃度）を１６．０ｇ、脱イオン水を５．０ｇおよびテフロン溶液［Ｄｙｎｅｏｎ（商標）ＴＦ　５０３２　ＰＴＦＥが６０重量％濃度］を５．２ｇ用いて、負電極用ペーストを生じさせる。最初に、前記テフロン溶液を除くペースト構成成分を混合した後、テフロン溶液を加えて、このペーストを再び混合する。スパチュラを用いて前記ペーストを２個のニッケル発泡体電極に塗布し、これらの電極を乾燥させた後、１５ｘ１０^{4}Ｎの圧力で圧縮する。

【００３３】

Ｎｉ発泡体とニッケル片が互いの上に直接位置するように２個の負電極のニッケル片を一緒に溶接する。

【００３４】

被覆されていない水酸化ニッケルを用いる時には、水酸化ニッケルを２０．０ｇ、亜酸化コバルトを２．０ｇ、カルボキシメチルセルロースの溶液（５重量％濃度）を４．０ｇ、脱イオン水を２．２ｇおよびテフロン溶液［Ｄｙｎｅｏｎ（商標）ＴＦ　５０３２　ＰＴＦＥが６０重量％濃度］を１．１ｇ用いて、正電極を生じさせる。被覆されている水酸化ニッケルを用いる時には、亜酸化コバルトを添加しないで水酸化ニッケルを２２．０ｇ用い、そしてペーストに含める他の成分を同じままにする。

【００３５】

前記テフロン溶液を除くペースト構成成分を混合した後、テフロン溶液を加えて、このペーストを再び混合する。スパチュラを用いて前記ペーストをニッケル発泡体電極に塗布し、この電極を乾燥させ、１５ｘ１０^{4}Ｎの圧力で圧縮し、分離板（ｓｅｐａｒａｔｏｒ）としてのポリプロピレン不織布で巻き、そしてその分離板の縁を溶接する。これらの電極を積み重ねてパケット（ｐａｃｋｅｔ）［正電極が中央に位置しそしてそれの上方と下

方に２つの負電極が位置する］を生じさせ、そしてこの電極パケットを同様に分離板としてのポリプロピレン不織布で巻いた後、縁を溶接する。

【００３６】

前記電極パケットを測定用セル（ｍｅａｓｕｒｅｍｅｎｔ　ｃｅｌｌ）の中に５個のシリコンゴム盤と一緒に入れる［前記シリコンゴム盤はスペーサー（ｓｐａｃｅｒｓ）として働き、これを用いて密封されている測定用セルの圧力を電極表面に伝達させることを意図する］。前記測定用セルを蓋（これをボルトでトルクが２Ｎｍになるようにしっかりと固定する）で密封する。この測定用セルの中に電解液としてアルカリ金属の水酸化物の溶液（７．２ＭのＫＯＨおよび１．０ＭのＬｉＯＨ）を５ｍｌ入れる。

【００３７】

測定では、正の電極（水酸化ニッケル電極）を作用電極としてつなげそして負の電極（金属の水素化物である電極）を対電極としてつなげる。標準的測定プログラムとして、前記セルに充電を０．１Ｃの電流で５０サイクルに渡って１５時間受けさせせると、結果として、１．５倍の過充電がもたらされ、同じ電流で１．０Ｖに放電される。

【００３８】

そのように循環安定性が高いことは、本水酸化ニッケルが３０回目の充電／放電サイクルでもニッケルの１電子段階を基準にして少なくとも９５％、好適には少なくとも９８％の能力を示すことで示される。

【００３９】

本水酸化ニッケルは、そのような特性から、例えば再充電可能電池に入れる活性組成物として使用可能である。

【００４０】

本発明を以下の図でより詳細に記述するが、本発明の一般性を限定するものでない。

【００４１】

図１に槽１を示し、この槽の中に母液を存在させそしてサーモスタット２と攪拌機３を装備する。ライン４を通して供給するニッケル塩溶液を副次的流れ４１、４２および４３に分割して槽１の中に導入する。アンモニア溶液をライン５１に通して前記母液の中に導入しそしてアルカリ金属の水酸化物の溶液をライン９に通して導入する。水酸化ニッケル粒子を含有する母液懸濁液はライン８を通って溢れ出る。

【００４２】

入り口地点（Ｉ）、（ＩＩ）および（ＩＩＩ）の所にいろいろな沈澱速度を達成する目的で、濃度が異なりそして／またはアンミン錯化度が異なるニッケル塩溶液を供給ライン７１、７２および７３に通して導入する。それを達成する１つの方法は、バルブ６２を閉じたままにしながらニッケル塩溶液の副次的流れ４１および４２をライン６を通って来るいろいろな量の希釈用溶液５２および５３と混合する方法である。別法として、バブル６１を閉じたままにしかつバブル６２を開けたままにしながらニッケル塩溶液をいろいろな量のアンモニア溶液と混合してもよい。

【００４３】

図２に、図１に類似した態様を示し、同じ参照番号は類似構成要素を示す。ニッケル塩の副次的流れを中空攪拌機（ライン７３）に通して導入し、特に入り口地点（ＩＩＩ）の領域で母液との迅速な混合が起こるようにする。ライン７１に通して導入したニッケル塩の副次的流れ４１は流管（ｆｌｏｗ　ｔｕｂｅ）８１［これは攪拌機３の軸に対して接線方向でありそしてこの中に母液が矢印８２（図２ａ）で示すように流れ込む］の中に入り、その結果として、副次的流れ４１が核形成段階中に流管８１の中を流れる母液とのみ混ざり合う。従って、入り口地点（Ｉ）と（ＩＩＩ）の所の混合速度は異なり、従ってそれらの所に生じる沈澱速度も異なる。副次的流れ４１、４２および４３のアンミン錯化度もまたそれらが混ざり合うアンモニア溶液５２および５３の量が異なる結果として異なり得る。

【００４４】

図３に、図２の態様に類似した態様を示す。ここでは、ｐＨ値がいろいろなアルカリ金

属水酸化物溶液をニッケル塩溶液用入り口ラインに同心的に導入して入り口地点（ＩＩ）と（ＩＩＩ）の所に異なるｐＨを生じさせることでニッケル塩副次的流れ４１、４２および４３の入り口地点（Ｉ）、（ＩＩ）および（ＩＩＩ）の所にいろいろな沈澱速度を生じさせる。これは、アルカリ金属の水酸化物のライン９を副次的流れ９１、９２および９３に分割しそして適宜それらを希釈用溶液１００（好適には再循環して来る母液として使用）で希釈することで達成する。

【００４５】

図４に、本発明に従う製品を生じさせるさらなる態様を示し、この態様では、ポンプ１１１と熱交換器１１２を有する外側ループ１１０が備わっているジェット反応槽（ｊｅｔ　ｒｅａｃｔｏｒ）として構成させたループ反応槽（ｌｏｏｐ　ｒｅａｃｔｏｒ）を用いる。ループ１１０にアルカリ金属水酸化溶液９用供給ライン、アンモニア溶液６用供給ライン、そしてアンミン錯化度がいろいろなニッケル塩溶液７１、７２および７３用の供給ラインを持たせることで、入り口地点（Ｉ）、（ＩＩ）および（ＩＩＩ）の所にいろいろな沈澱速度を生じさせる。円筒形槽１に一次粒子の懸濁液をノズル１１３に通して注入することで局所的に高い流体力学的せん断を生じさせることで凝集を起こさせる。母液槽１の頭頂部１１４の設計は固体密度が調整されかつ余分なアンモニアが出て行くように、如何なる蒸発手順にも適した設計になっている。

【００４６】

以下に示す実施例および比較実施例を用いて本発明の説明を行う。

【実施例】

【００４７】

実施例１（本発明に従う）

$NiSO_4$含有量が１０５．４ｇ／ｌでＮａＣｌ含有量が３５ｇ／ｌのニッケル塩溶液を１リットル／時でライン４に通して図１に示す如き利用可能容積が２０リットルの撹拌型反応槽に６０℃の一定温度で撹拌速度を１分当たり８００回転（ｒｐｍ）にして３つの副次的流れ、即ち１５０ｍｌ／時のニッケル副次的流れ４１と２５０ｍｌ／時のニッケル副次的流れ４２と６００ｍｌ／時のニッケル副次的流れ４３の状態で送り込む。アンモニア濃度が２００ｇ／ｌのアンモニア水溶液を８０ｍｌ／時でライン６に通して反応槽系に供給しそしてそれをアンモニア流れ５３の量が３０ｍｌ／時でアンモニア副次的流れ５２の量が４０ｍｌ／時でアンモニア副次的流れ５１の量が１０ｍｌ／時になるように副次的流れに分割した。前記反応槽に２０ｇ／ｌのＮａＣｌと一緒にＮａＯＨが１リットル当たり３５ｇのＮａＯＨ濃度で入っている中性塩含有水酸化ナトリウム水溶液を２リットル／時でライン９に通して供給する。この実験時間全体に渡って、透明な母液を２リットル／時で前記反応槽からこの反応槽の懸濁液の中に入るように吊るしたＰＰ製膜フィルターホースに通してポンプ輸送することで前記反応槽の中の固体含有量を高くする。この反応槽が定常状態に到達した後、その流れ出る濃密な懸濁液を実験室の吸引濾過に通して１２時間に渡って連続的に濾過した後、そのフィルターケーキ（ｆｉｌｔｅｒｃａｋｅ）を最初に１リットルの水で洗浄し、ＮａＯＨを１リットル当たり０．５ｇ入れておいた１．５リットルの洗浄用水で洗浄しそして１．５リットルの水でもう一度洗浄する。乾燥を６０℃の乾燥オーブンの中で２４時間行うことで、粒子サイズ分布のd_{50}が１１．８μｍで平均結晶子サイズが８０Åの自由流れする暗緑色の水酸化ニッケルを７６５ｇ得る。オープンテストセルの中で前記水酸化ニッケルは２回目のサイクルの時にニッケルの１電子段階（ＯＥＳ）を基準にして１０９％の能力を示しそして５０回目のサイクルの時に９９％の能力を示す。

（比較）実施例２

本発明に従う実施例１を繰り返したが、但し、供給装置の中のバルブをニッケル溶液の全部がライン４３を通って反応槽の中に直接流れ込みそしてこのニッケル溶液が反応槽の中に入る前にアンモニア溶液と混ざり合うことがないように切り替える。他の反応条件は全部本発明に従う実施例１に相当し、そして定常状態に到達した後、生成物を再び１２時間に渡って集めて、同様に処理する。それによって、粒子サイズ分布のd_{50}が１０．２

μｍで平均結晶子サイズが５８Åでオープンテストセルにおける能力が３回目のサイクルの時にＯＥＳを基準にして１０５％でありそして５０回目のサイクルの時の能力が８４％である自由流れする水酸化ニッケルを７７１ｇ得る。

（比較）実施例３

本発明に従う実施例１を繰り返したが、但し、供給装置の中のバルブをニッケル溶液の全部がライン４２を通って直接流れそしてアンモニア溶液の全部がライン５３を通って流れることでニッケル流れが反応槽の中に入る前にその全部がアンモニア溶液の全部と混ざり合うように切り替えた点が異なる。他の反応条件は全部本発明に従う実施例１に相当し、そして定常状態に到達した後、生成物を再び１２時間に渡って集めて、同様に処理する。それによって、粒子サイズ分布のd_{50}が１３．６μｍで平均結晶子サイズが１５８Åでオープンテストセルにおける能力が３回目のサイクルの時にＯＥＳを基準にして７６％でありそして１０回目のサイクルの時の能力が８１％である自由流れする水酸化ニッケルを７６２ｇ得る。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

１．水酸化ニッケルをニッケル塩溶液から錯化剤の存在下のアルカリ性沈澱で調製する方法であって、前記沈澱を同じ母液の中の少なくとも２つの異なる場所で異なる沈澱速度を伴わせて起こさせそして前記母液を沈澱して来た初晶が凝集する前に混合することを特徴とする方法。

２．前記異なる沈澱速度をニッケルイオン濃度を異ならせ、アルカリ金属水酸化物の濃度を異ならせ、錯化剤の濃度を異ならせ、温度を異ならせ、前記母液を混合する速度を異ならせそして／またはニッケル以外の金属イオンの濃度を異ならせることで生じさせることを特徴とする上記１記載の方法。

３．ニッケル－アンミン錯体［$Ni(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$溶液をアルカリ性母液にいろいろな平均錯化度ｎを有する溶液がいろいろな場所に導入されるように導入することを特徴とする上記１または２記載の方法。

４．前記いろいろな錯化度ｎを温度を異ならせそして／または前記溶液のNi/NH_3比を異ならせることで生じさせることを特徴とする上記３記載の方法。

５．ニッケル塩溶液およびアルカリ溶液をいろいろな場所の各々に導入しそして前記アルカリ溶液のアルカリ金属水酸化物濃度をいろいろにすることを特徴とする上記１から４のいずれか記載の方法。

６．前記ニッケル塩溶液と前記アルカリ溶液を同心的に導入することを特徴とする上記５記載の方法。

７．Ｎｉが有するイオン半径とは大きく異なるイオン半径を有する三価イオン、例えばＢ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ、ランタノイドおよび／またはＢｉをニッケル以外の金属イオンとしてＮｉを基準にして０．１から３重量％の量で用いることを特徴とする上記１から６のいずれか記載の方法。

８．混合が最初に前記母液の局所的に選別した部分でのみ起こるように流管に入り口地点を少なくとも１つ設けることを特徴とする上記１から７のいずれか記載の方法。

９．前記導入を少なくとも１つの入り口地点の所で向上した乱流の存在下で実施することを特徴とする上記１から８のいずれか記載の方法。

１０．前記水酸化ニッケル材料が電極の中で示す使用特性を最適にする目的で前記水酸化ニッケルに二価ドーパント、例えばＣｏ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｃａ、ＳｒおよびＢａを０．３から７重量％の量で導入することを特徴とする上記１から９のいずれか記載の方法。

１１．初晶が示す粒子サイズ分布が少なくとも二頂分布であることを特徴とする水酸化ニッケル。

１２．この水酸化ニッケルが２回目の充電／放電サイクルにおいてニッケルの１電子段階を基準にして少なくとも１０７％の能力を有することを特徴とする上記１１記載の水酸化ニッケル。

１３．前記２回目の充電／放電サイクルにおける能力が少なくとも１０８％であること

を特徴とする上記１２記載の水酸化ニッケル。

１４．この水酸化ニッケルが３０回目の充電／放電サイクルにおいてニッケルの１電子段階を基準にして少なくとも９５％の能力を有することを特徴とする上記１１から１３のいずれか記載の水酸化ニッケル。

１５．上記１１から１４のいずれか記載の水酸化ニッケルの使用であって、再充電可能電池における活性組成物としての使用。

【図面の簡単な説明】

【００４８】

【図１】図１に、物理的に個々別々の入り口地点の所に濃度が異なるニッケル塩溶液または錯化度が異なるニッケル塩溶液を導入することでいろいろな沈澱速度を達成する本発明の１番目の態様を示す。

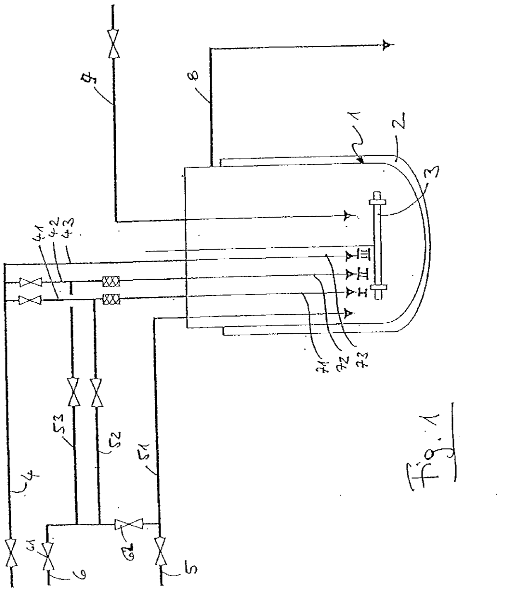
【図２】図２に、物理的に個々別々の入り口地点の所でニッケル塩溶液と母液の混合をいろいろな速度で起こさせることでいろいろな沈澱速度を達成する本発明の態様を示す。

【図２ａ】図２ａに、図２の細部Ａの透視図を示す。

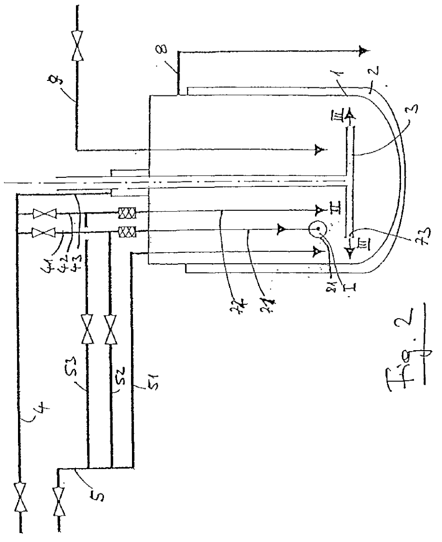
【図３】図３に、物理的に個々別々の入り口地点の所にいろいろなｐＨを生じさせる本発明の態様を示す。

【図４】図４に、ループ反応槽を用いた本発明の態様を示す。

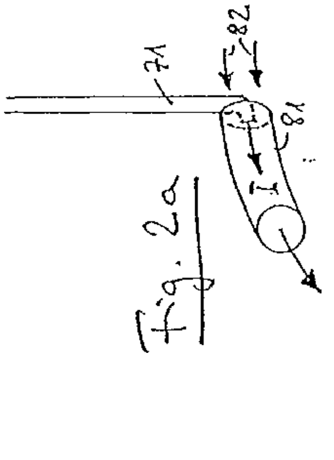
【図１】



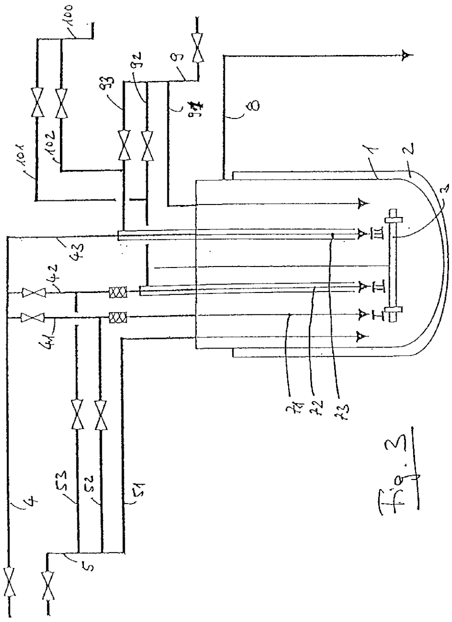
【図２】



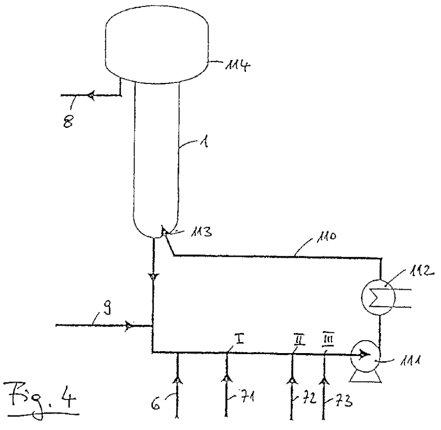
【図２ａ】



【図３】


100
101
102
93
92
9
8
1
2
3
43
42
41
71
72
73
53
52
51
4
5
Fig. 3

【図４】


114
8
1
113
110
112
9
I
II
III
111
6
71
72
73
Fig. 4

フロントページの続き

(72)発明者　シユトラー，ビクトル
ドイツ３８６６７バトハルツブルク・アムビルトパルク１７
(72)発明者　エルプ，ミヒヤエル
ドイツ３８２５９ザルツギツター・ギツテルター５５
(72)発明者　アルブレヒト，スフエン
ドイツ３８６４０ゴスラー・シユトベン２
(72)発明者　ギレ，ゲルハルト
ドイツ３８６４０ゴスラー・シユピタルシユトラーセ８
(72)発明者　マイコウスケ，ゲルト
ドイツ３８６４０ゴスラー・ブライヘベーク３９
(72)発明者　シユルンプフ，フランク
ドイツ３８６４２ゴスラー・ロレンツービゲンーベーク５
(72)発明者　シユモル，ヨゼフ
ドイツ３８６４２ゴスラー・ルドルフーニツケルーベーク３
(72)発明者　ヤーン，マテイアス
ドイツ３８６４２ゴスラー・オイレンブルク７

審査官　壷内　信吾

(56)参考文献　特開平０３－２５２３１８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１４９９４０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０２５１１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０１９４３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－３０６４８７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８５７４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１３９２０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１８９１５３（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２０８４００（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01G25/00-47/00,49/10-57/00
H01M4/00-4/62