

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4330832号
(P4330832)

(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
HO 1 M 4/52	(2006. 01)	HO 1 M 4/52 1 O 1
HO 1 M 10/30	(2006. 01)	HO 1 M 10/30 A

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2001-373755 (P2001-373755)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成13年12月7日 (2001. 12. 7)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2003-173773 (P2003-173773A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成15年6月20日 (2003. 6. 20)	(74) 代理人	100072431
審査請求日	平成15年6月5日 (2003. 6. 5)		弁理士 石井 和郎
審判番号	不服2007-21166 (P2007-21166/J1)	(72) 発明者	坂本 弘之
審判請求日	平成19年8月1日 (2007. 8. 1)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	泉 秀勝
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	和泉 陽一
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質、正極ならびにアルカリ蓄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子およびその表面に形成されたコバルト酸化物を含む被覆層からなる粒子状活物質であって、

(1) 前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量が、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる金属元素の総量に対して、2モル%以上15モル%以下であり、

(2) 前記被覆層が、イットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムおよびカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素Xsを含有し、前記元素Xsの含有量は、前記被覆層に含まれる金属元素の総量に対して、2モル%以上20モル%以下であり、

(3) 窒素ガスの吸着により測定される前記固溶体の水酸化ニッケル粒子のBET比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

(4) 前記粒子状活物質に含まれる前記被覆層の含有量が、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対して、3重量%以上15重量%以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記コバルト酸化物中のコバルトの平均価数が、3価より大きい請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記粒子状活物質に含まれる硫酸イオンの含有量が、0.5重量%以下である請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項4】

前記固溶体の水酸化ニッケル粒子が、さらに、コバルトおよびマンガンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素Xcを含有する請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項5】

前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる元素Xcの含有量が、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる金属元素の総量に対して、0.5モル%以上3モル%以下である請求項4記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

10

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の正極活物質を含むアルカリ蓄電池用正極。

【請求項7】

請求項6記載のアルカリ蓄電池用正極、負極およびアルカリ電解液を具備するアルカリ蓄電池。

【請求項8】

前記アルカリ電解液が、水酸化リチウムを含む請求項7記載のアルカリ蓄電池。

【請求項9】

前記アルカリ電解液に含まれるリチウムイオンの含有量が、前記アルカリ電解液に含まれるアルカリ金属イオンの総量に対して、5モル%以上25モル%以下である請求項8記載のアルカリ蓄電池。

20

【請求項10】

前記アルカリ電解液に含まれるアルカリ金属イオン濃度が、5モル/L以上9モル/L以下である請求項8記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池用正極活物質ならびにそれを用いた正極およびアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

近年、アルカリ蓄電池用正極は、基板形状、活物質形状、活物質組成および添加物などの改良により、容量密度が飛躍的に向上している。現在では容量密度600mAh/cc程度の正極が実用化されている。しかしながら、アルカリ蓄電池を電源とする機器は、一層の高率放電特性および出力の向上を求めている。従来から、高率放電特性を向上させるために、電極の集電効率を高めたり、電極の抵抗を下げたり、活物質の充放電効率を高めたりする方法が検討されている。また、水酸化ニッケル中のニッケルをニッケル以外の金属で置換することにより、水酸化ニッケルの改質が行われている。

【0003】

少量のマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルは、放電電位が高いことから、その電極材料への適用が検討されている。放電電位が高い方向（貴な方向）へシフトすれば、電池の出力は飛躍的に向上する。また、少量のマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルを正極活物質として用いると、 γ -NiOOHの生成が抑制されるため、電池のサイクル寿命が向上する。

40

少量のマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルとしては、以下が提案されている。

【0004】

(1) 特開平2-109261号公報では、マグネシウムを1～3重量%含む固溶体の水酸化ニッケルであって、内部細孔半径が30Å以下で、全細孔容積が0.05ml/g以下のものを正極活物質とすることが提案されている。この提案は、水酸化ニッケル粉末を高密度化すること、マグネシウムの添加によって γ -NiOOHの生成を防止すること、

50

活物質利用率を向上させることを目的とする。

【0005】

(2) 特開平5-21064号公報では、正極作製時に、マグネシウム等を水酸化ニッケル粉末量に対して1~7重量%加えること、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物を正極活物質とすることが提案されている。この提案は、正極への水酸化ニッケルの充填密度を向上させること、マグネシウムなどを添加することで過充電時における γ -NiOOHの生成を抑制し、電池のサイクル寿命を向上させることを目的とする。

【0006】

(3) 特開平5-41212号公報では、マグネシウム等を水酸化ニッケル粉末量に対して1~7重量%加えること、0.1 μ m以下の一次粒子が無数に集合しており、30 Å以上の細孔半径を有する細孔の体積が全細孔体積に対して20~70%である水酸化ニッケルを正極活物質とすることが提案されている。この提案は、電解液の粒子内部への浸入を容易にすることで、電解液の粒子内部での偏在による γ -NiOOHの生成を抑制すること、充放電初期の活物質利用率を向上させることを目的とする。マグネシウム等の添加は、提案(2)と同様に、電池のサイクル寿命を向上させることを目的とする。

【0007】

(4) 特開平5-182662号公報では、内部細孔容積が0.14 ml/g以下で、添加元素を含む固溶体の水酸化ニッケルを正極活物質とすることが提案されている。添加元素には、水酸化ニッケルの活物質としての特性を損なわないZn、Mg、CdまたはBaが用いられる。この提案は、内部細孔容積が小さい高密度の水酸化ニッケル粉末において、水酸化ニッケルの結晶格子に欠陥を形成し、プロトン移動の自由度を増加させることで、 γ -NiOOHの生成を抑制し、電池のサイクル寿命を向上させることを目的とする。

【0008】

(5) 特開平5-182663号公報では、内部細孔容積が0.14 ml/gで、Coおよびその他の添加元素を含む固溶体の水酸化ニッケルを正極活物質とすることが提案されている。添加元素としては、Zn、Mg、CdまたはBaが用いられる。この提案は、高温における充電効率を向上させること、 γ -NiOOHの生成を抑制し、電池のサイクル寿命を向上させることを目的とする。

【0009】

(6) 特開平11-219703号公報には、ニッケル量に対してマグネシウムを0.5重量%~5重量%含む固溶体の水酸化ニッケル粒子およびその表面に形成されたナトリウムとコバルト化合物を含む被覆層からなる複合粒子を正極活物質とすること、正極に、イットリウム金属および/またはイットリウム化合物を、水酸化ニッケル粒子中のニッケルに対してイットリウム元素換算で、0.05~5.0重量%含有させることが提案されている。この提案は、 γ -NiOOHの生成を抑制し、電池のサイクル寿命を向上させること、ナトリウムとコバルト化合物を含む被覆層およびイットリウムにより、充電効率を向上させることを目的とする。

【0010】

提案(1)~(6)は、いずれも充放電効率および電池のサイクル寿命の向上を目的とするものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルの利用率は、高率放電時に低下しやすいという問題がある。これは、固溶体の水酸化ニッケルを合成する際に、水酸化ニッケルの結晶成長が妨げられ、結晶粒サイズが小さくなり、比表面積が大きくなりやすいことに起因する。比表面積が大きくなると、正極中に過剰の電解液が取り込まれ、セパレータもしくは負極中の電解液量が低下する。さらに、水酸化ニッケルの比表面積が大きくなり、コバルト酸化物からなる被覆層の成長が不均一になり、コバルト酸化物の結晶性が乱れ、活物質の導電性が低下する。その結果、高率放電時の分極が大きくなり、活物質利用率が低下するものと考えられる。

【0012】

また、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルは、高温での充電効率が著しく低下するという問題がある。これは、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルは、放電電位だけでなく、充電電位も上昇するため、充電末期に酸素発生反応が進行しやすいことに起因する。

【0013】

従って、上記提案（１）～（６）に基づいて電池を作製しても、満足な高率充放電特性を有し、高温での充電効率が優れた電池を得ることはできない。なお、提案（５）によると、コバルトを含む固溶体の水酸化ニッケルは電極電位が低下するため、充電電位が低下し、充電効率が若干向上する。しかしながら、充電効率の向上の効果は乏しく、高い充電電位を有するマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルを正極活物質として用いた場合には、要求されるレベルにまで充電効率を向上させることができない。また、提案（６）によると、イットリウム金属またはイットリウム化合物を正極に添加することで、充電末期の酸素発生過電圧が上昇し、充電効率が向上する。しかしながら、この方法においても、固溶体の水酸化ニッケルに含まれるマグネシウム量が多い場合においては、充電電位が著しく高くなるため、要求される高い充電効率を得ることが困難である。

【0014】

さらに、提案（１）～（６）は、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルの高い放電電位を利用して一層の高出力化を図ることを目的とするものではない。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明は、かかる状況を鑑み、放電電位が高く、高出力であり、高率放電特性および高温での充電効率が優れたアルカリ蓄電池用正極活物質ならびにそれを用いたニッケル正極およびアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0016】

本発明は、少なくともマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子およびその表面に形成されたコバルト酸化物を含む被覆層からなる粒子状活物質であって、

（１）前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量が、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる金属元素の総量に対して、２モル％以上１５モル％以下であり、

（２）前記被覆層が、イットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムおよびカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素Xsを含有し、前記元素Xsの含有量は、前記被覆層に含まれる金属元素の総量に対して、２モル％以上２０モル％以下であり、

（３）窒素ガスの吸着により測定される前記固溶体の水酸化ニッケル粒子のBET比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

（４）前記粒子状活物質に含まれる前記被覆層の含有量が、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対して、３重量％以上１５重量％以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質に関する。

【0017】

前記コバルト酸化物中のコバルトの平均価数は、３価より大きいことが好ましい。

前記粒子状活物質に含まれる硫酸イオンの含有量は、０．５重量％以下であることが好ましい。

前記固溶体の水酸化ニッケル粒子は、さらに、コバルトおよびマンガンからなる群より選ばれた少なくとも１種の元素Xcを含有することが好ましい。

前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる元素Xcの含有量は、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる金属元素の総量に対して、０．５モル％以上３モル％以下であることが好ましい。

【0018】

本発明は、また、上記の粒子状活物質を含むアルカリ蓄電池用正極に関する。

本発明は、さらに、上記のアルカリ蓄電池用正極、負極およびアルカリ電解液を具備するアルカリ蓄電池に関する。

前記アルカリ電解液は、水酸化リチウムを含むことが好ましい。

前記アルカリ電解液に含まれるリチウムイオンの含有量は、前記アルカリ電解液に含まれるアルカリ金属イオンの総量に対して、5モル%以上25モル%以下であることが好ましい。

前記アルカリ電解液に含まれるアルカリ金属イオン濃度は、5モル/L以上9モル/L以下であることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の粒子状活物質は、少なくともマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子およびその表面に形成されたコバルト酸化物を含む被覆層からなる。

コバルト酸化物を含む被覆層は、ほぼ均一に固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に付着していることが望まれるが、固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面が完全に被覆層で覆われている必要はない。

コバルト酸化物を正極中に添加すると、コバルト酸化物が正極内の導電剤として機能するため、電池の充放電特性が向上する。コバルト酸化物を水酸化ニッケル粒子の表面に被覆した場合、集電性が向上するため、高率放電特性は一層向上する。

【0020】

前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量は、前記固溶体の水酸化ニッケルに含まれる金属元素の総量に対して、2モル%以上15モル%以下である。

固溶体の水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルの結晶を構成するニッケル原子の一部を異種元素で置換することにより、得ることができる。ここで、異種元素としてマグネシウムを用いると、水酸化ニッケルの放電電位が高くなるため、高出力な電池を得ることが可能である。

マグネシウムの含有量が2モル%より少ないと、水酸化ニッケルの放電電位を高める効果が乏しく、逆に15モル%より多いと、低率放電時においても活物質利用率が低下するとともに、充放電反応に関与するニッケル量が少なくなるため、十分な電池容量が得られなくなる。

なお、本発明では、後で述べるように、水酸化ニッケル粒子の比表面積と、コバルト酸化物を含む被覆層への添加元素とを適正化しているため、比較的多くのマグネシウムを含む固溶体を用いても、満足な電池特性を得ることが可能である。すなわち、本発明は、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量が、前記固溶体の水酸化ニッケルに含まれる金属元素の総量に対して、5モル%以上15モル%以下、さらには7モル%以上15モル%以下である場合においても有効である。

【0021】

前記粒子状活物質に含まれる前記コバルト酸化物を含む被覆層の含有量は、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対して、3重量%以上15重量%以下であることが好ましい。被覆層の含有量が3重量%より少ないと、高率放電特性の向上の効果が小さくなる。一方、被覆層の含有量が15重量%より多いと、被覆層の剥離が起りやすくなり、逆に正極の集電性が低下し、高率放電特性が低下する。さらに、被覆層の含有が多すぎると、正極中に占める水酸化ニッケルの割合が低下するため、十分な電池容量が得られなくなる。

【0022】

前記コバルト酸化物を含む被覆層は、イットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムおよびカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素Xsを含有する。本発明者らの検討によると、元素Xsを前記コバルト酸化物を含む被覆層に含有させることで、充電末期の酸素発生過電圧を飛躍的に上昇させることが可能である。

【0023】

マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルを正極活物質として用いる場合、充電電位が上昇するため、酸素発生過電圧を顕著に上昇させなければ、充電受入性が低下してしまう

10

20

30

40

50

。十分に充電効率を向上させるには、酸素発生過電圧を上昇させる効果を有する元素X sを、コバルト酸化物を含む被覆層に含有させる必要がある。この技術により、飛躍的に酸素発生過電圧が上昇するのは、元素X sが、充電反応の場であるコバルト酸化物を含む被覆層に均一に分布するためと考えられる。

なお、従来のように、イットリウム金属またはイットリウム化合物を正極に添加するだけでは、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケルの充電効率を向上させることは困難である。

【0024】

前記コバルト酸化物を含む被覆層に含まれる元素X sの含有量は、前記被覆層に含まれる金属元素の総量に対して、2モル%以上20モル%以下であることが好ましい。元素X sの含有量が、被覆層に含まれる金属元素の総量に対して2モル%より少ないと、酸素発生過電圧がほとんど上昇しないため、高温での充電効率の向上の効果が乏しい。また、20モル%より多いと、放電反応が阻害され、高率放電特性が低下する。

10

【0025】

前記コバルト酸化物中のコバルトの平均価数は、3価より大きいことが好ましい。コバルトの平均価数が3価より大きいと、コバルト酸化物の導電性が著しく向上し、高率放電特性を一層向上させることができる。

【0026】

前記コバルト酸化物を含む被覆層は、コバルト以外の金属元素を含むことから、被覆層を形成するコバルト酸化物の結晶成長が阻害され、嵩高くなりやすい。コバルト酸化物を含む被覆層が嵩高いと、導電性の低下、被覆層の物理的な剥離による集電性の低下などを生じる。

20

【0027】

そこで、本発明では、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積を適正化することにより、被覆層を形成するコバルト酸化物の結晶を均一化する。すなわち、本発明では、窒素ガスの吸着により測定される前記固溶体の水酸化ニッケル粒子のBET比表面積を、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とする。この場合、被覆層が嵩高くなって導電性が低下することがなく、被覆層の物理的な剥離によって集電性が低下することもない。固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、均一に元素X sを含むコバルト酸化物からなる被覆層を固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に均一に形成することができない。その結果、嵩高い活物質しか得られなくなる。さらに、固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、高率放電時の分極が大きくなり、活物質利用率が低下する。

30

【0028】

しかし、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子は、合成時にマグネシウムにより水酸化ニッケルの結晶成長が妨げられるため、比表面積が大きくなりやすい。本発明者らの検討によると、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積を小さくするためには、従来の合成条件と異なり、水酸化ニッケル粒子を合成するための反応槽内の水溶液のpHを10~12に設定することが有効である。あるいは、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積を小さくするためには、反応槽内に供給する金属イオンを含む原料水溶液およびアンモニア水溶液の量を、アンモニア/金属イオン比がモル比で2.3~2.9とすることが有効である。通常はアンモニア/金属イオン比がモル比で2~2.25となるように原料水溶液とアンモニア水溶液を反応槽へ供給するのが一般的である。従って、本発明においては、通常よりも反応槽内の水溶液におけるアンモニア濃度を濃くすることが有効であると言える。これらの方法により極端に粒子成長速度を遅くすることが可能である。

40

【0029】

一方、固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、充放電のための反応面積が極端に減少することから、高率放電時の分極が大きくなり、活物質利用率が低下する。さらに、固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、

50

固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に、コバルト酸化物を含む被覆層を均一に形成することができない。

【0030】

前記粒子状活物質に含まれる硫酸イオンの含有量は、0.5重量%以下であることが好ましい。水酸化ニッケルにマグネシウムを含ませる場合、原料に硫酸塩を用いることや、水酸化ニッケルの結晶成長が阻害されることに起因して、固溶体の水酸化ニッケル粒子中に硫酸イオンが取り込まれやすい。固溶体の水酸化ニッケル粒子中に硫酸イオンが取り込まれると、水酸化ニッケルの結晶構造が乱れやすくなり、高率放電時の分極が大きくなり、活物質利用率が低下しやすくなる。本発明では、先述のように固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積を適正化することから、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量をあまり低く設定する必要はない。しかし、通常マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量(0.55~0.7重量%)よりも、僅かに低い含有量に設定することで、水酸化ニッケルの結晶構造の乱れを顕著に抑制することができる。

10

【0031】

前記固溶体の水酸化ニッケル粒子は、さらに、コバルトおよびマンガンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素Xcを含有することが好ましい。コバルトまたはマンガンを含ませることで固溶体の水酸化ニッケルの充電電位が若干低下するため、充電末期の充電受入性が向上する。

前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる元素Xcの含有量は、前記固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる金属元素の総量に対して、0.5モル%以上3モル%以下であることが好ましい。元素Xcの含有量が0.5モル%より少ないと、充電末期の充電受入性の向上の効果が乏しくなる。また、元素Xcの含有量が3モル%より多いと、放電電位が低下しやすくなり、出力特性の向上の効果が乏しくなる。

20

【0032】

本発明の正極活物質を用いて正極およびアルカリ蓄電池を構成すると、放電電位、高率放電特性、出力特性および高温での充電効率の向上を同時に図ることができる。

【0033】

アルカリ蓄電池に用いるアルカリ電解液には、水酸化リチウムを含有させることが好ましい。電解液中の水酸化リチウムは、充電末期の酸素発生過電圧を著しく上昇させるため、高温での充電効率を一層向上させることができる。この効果は、カリウムイオン、ナトリウムイオンと比較して、リチウムイオンのイオン半径が小さく、電荷密度が大きいことに起因するものと考えられる。

30

【0034】

前記アルカリ電解液に含まれるリチウムイオンの含有量は、前記アルカリ電解液に含まれるアルカリ金属イオンの総量に対して、5モル%以上25モル%以下であることが好ましい。リチウムイオンの含有量が5モル%より少ないと、酸素発生過電圧がほとんど上昇しないため、高温での充電効率の向上の効果が乏しくなる。また、リチウムイオンの含有量が25モル%より多いと、高率放電時の活物質利用率が低下する。

【0035】

前記アルカリ電解液に含まれるアルカリ金属イオン濃度は、5モル/L以上9モル/L以下であることが好ましい。この範囲から外れると、高率放電時の活物質利用率が著しく低下する。

40

【0036】

【実施例】

次に、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》

(i) ステップ1

マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を調製した。

硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムとを含む混合水溶液A、水酸化ナトリウム水溶液Bなら

50

びにアンモニア水溶液Cを調製した。溶液Aに含まれる硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムの合計濃度は2.4モル/Lとし、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムとの濃度比は、モル比で90:10とした。溶液Bに含まれる水酸化ナトリウム濃度は5モル/Lとした。溶液Cに含まれるアンモニア水溶液の濃度は、固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積を小さくする目的で、通常より高い6モル/Lとした。

溶液A～Cを、40℃に保持された反応装置内に、それぞれ0.5ml/minの流量で連続的に供給した。すなわち、反応槽内に供給されるアンモニア/金属イオン（ニッケルイオンとマグネシウムイオンの合計）比は、モル比で2.5とした。

【0037】

続いて、反応槽内の水溶液のpHが12で一定となり、金属塩濃度と生成した金属水酸化物粒子濃度のバランスが一定となる定常状態が達成されたのち、反応槽からオーバーフローした水酸化物の懸濁液を採取し、デカンテーションにより水酸化物を沈殿・分離した。得られた水酸化物をpH13～pH14の水酸化ナトリウム水溶液Dで処理（浸漬）し、水酸化物粒子中の硫酸イオン等のアニオンを除去し、水洗し、乾燥した。その結果、平均粒径10μmのマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子が得られた。

水酸化ナトリウム水溶液Dで処理を行う時間や回数により、水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量を制御した。具体的には、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子は、硫酸イオンを取り込みやすいため、水溶液Dの温度を60℃と高温に設定し、処理回数を多くすることにより、硫酸イオンの含有量を少なく制御した。

【0038】

得られたマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子の組成分析を実施したところ、以下の結果が得られた。

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量は、合成に用いた水溶液に含まれていた硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムとの濃度比に従うものであった。すなわち、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量は、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる金属元素の総量に対して、10モル%であった。

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量は、0.3重量%であった。CuKα線を用いたX線回折パターンを記録したところ、固溶体の水酸化ニッケル粒子がβ-Ni(OH)₂型の単相からなることが確認された。すなわち、前記合成によって水酸化ニッケルの結晶を構成するニッケル原子の一部がマグネシウム原子で置換された固溶体が形成されていることが確認された。

窒素ガスの吸着により測定した固溶体の水酸化ニッケル粒子のBET比表面積は、9.8m²/gであった。

【0039】

(ii) ステップ2

固溶体の水酸化ニッケル粒子にコバルト酸化物を含む被覆層を形成させた。

硫酸コバルトと硫酸イットリウムを含む混合水溶液Eおよび水酸化ナトリウム水溶液Fを調製した。溶液Eに含まれる硫酸コバルトと硫酸イットリウムの合計濃度は2.4モル/Lとし、硫酸コバルトと硫酸イットリウムとの濃度比は、モル比で90:10とした。溶液Fに含まれる水酸化ナトリウム濃度は4.8モル/Lとした。

上記で得られた固溶体の水酸化ニッケル粒子を溶液Eに投入し、次いで水酸化ナトリウム水溶液Fを徐々に加え、40℃でpH11.5を維持しながら攪拌を続けた。その結果、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面にイットリウムを含む水酸化コバルトが析出した。その後、粒子を水洗し、真空乾燥を行った。固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に析出させるイットリウムを含む水酸化コバルトの量は、固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対して、10重量%とした。水酸化コバルトに含まれるイットリウムの含有量は、コバルトとイットリウムの総量に対して、10モル%とした。

こうして得られた水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子は、平均粒径10μmの球状であり、タップ密度は1.9g/cm³であった。

【0040】

次に、イットリウムを含む水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子の酸化処理を以下の手順により行った。まず、前記粒子に水酸化カリウムの45重量%水溶液を適量添加し、これをマイクロ波による加熱機能を備えた乾燥装置内に投入して加熱し、酸素を送りながら粒子を完全乾燥まで導いた。この操作によって、粒子表面の水酸化コバルトからなる被覆層は酸化されたため、粒子が藍色に変化した。得られた粉末を水洗した後、真空乾燥を行い、粒子状活物質を得た。

ヨードメトリー法により、コバルトの平均価数を算出したところ、被覆層中のコバルトの平均価数は3.3価であった。

【0041】

なお、ここでは酸化処理で粉末に添加するアルカリ水溶液として、高濃度の水酸化カリウム水溶液を用いたが、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いて同様の操作を行っても、被覆層中のコバルトの平均価数は3.0価より大きい値を示した。

【0042】

(iii) ステップ3

ニッケル正極の作製

上記で得られた粒子状活物質100gに、27gの水を加え、混練してペーストにした。このペーストを空隙率95%の発泡ニッケル基板に充填し、乾燥後、加圧成形することによって、ニッケル正極板を得た。得られた正極板を切断し、電極リードをスポット溶接し、理論容量1300mAhのニッケル正極を得た。ただし、ここで示すニッケル正極の理論容量は、活物質中のニッケルが一電子反応をするものと仮定して計算した。

【0043】

(iv) ステップ4

アルカリ蓄電池の作製

負極には、公知のアルカリ蓄電池用負極を用いた。ここでは、平均粒径30 μ mの水素吸蔵合金 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ (Mm: ミッシュメタル) の粉末を用いた。この粉末に水と結着剤のカルボキシメチルセルロースを加え、ペーストに混練した。このペーストを電極芯材に加圧充填して、水素吸蔵合金負極板を得た。この負極板を切断して、容量2000mAhの負極とした。

この負極と前記の正極とを、厚さ0.15mmのスルホン化したポリプロピレン製不織布からなるセパレータを間に介して捲回し、渦巻状の電極群を構成した。この電極群を電池ケース内に挿入し、電解液として7モル/Lの水酸化カリウム水溶液を2.2ml注入した。その後、作動弁圧約2.0MPaの安全弁を持つ封口板により電池ケースの開口部を密閉し、AAサイズの円筒密閉型ニッケル水素蓄電池(A)を完成した。

【0044】

《実施例2～5》

ステップ2において、硫酸イットリウムの代わりに硫酸イッテルビウム、硫酸ルテチウム、硫酸チタニウムまたは硝酸カルシウムを用いたこと以外、上記と同様にして、水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子を調製した。すなわち、固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に析出させるイッテルビウム、ルテチウム、チタニウムまたはカルシウムを含む水酸化コバルトの量は、固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対して、10重量%とした。水酸化コバルトに含まれるイッテルビウム、ルテチウム、チタニウムまたはカルシウムの含有量は、コバルトと、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムまたはカルシウムとの総量に対して、10モル%とした。得られた粒子は、いずれも平均粒径10 μ mの球状であり、タップ密度は1.8～2.0g/cm³の範囲内であった。

【0045】

次いで、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムまたはカルシウムを含む水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子の酸化処理を実施例1と同様の手順で行い、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムまたはカルシウムを含むコバルト酸化物からなる被覆層を有する粒子状活物質を得た。ヨードメトリー法によると、各被覆層中のコバルトの平均価数は3.2～3.4価であった。

これらの粒子状活物質を用いて、実施例 1 と同様の理論容量 1 3 0 0 m A h のニッケル正極および円筒密閉型電池を作製した。イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムまたはカルシウムを含むコバルト酸化物からなる被覆層を有する粒子を用いた電池を、それぞれ電池 (B)、(C)、(D) または (E) とした。

【0046】

《比較例 1》

ステップ 2 において、硫酸コバルトと硫酸イットリウムを含む混合水溶液 E の代わりに、硫酸コバルトだけを濃度 2.4 モル/L で含む水溶液を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、純粋な水酸化コバルトからなる被覆層を有する固溶体の水酸化ニッケル粒子を調製した。固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に析出させる純粋な水酸化コバルトの量は、固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対して、10 重量% とした。こうして得られた純粋な水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子は、平均粒径 10 μ m の球状であり、タップ密度は 2.0 g/cm³ であった。

10

次いで、純粋な水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子の酸化処理を実施例 1 と同様の手順で行い、コバルト酸化物からなる被覆層を有する粒子状活物質を得た。ヨードメトリ法により、コバルトの平均価数を算出したところ、被覆層中のコバルトの平均価数は 3.2 価であった。

この粒子状活物質を用いて、実施例 1 と同様の理論容量 1 3 0 0 m A h のニッケル正極および円筒密閉型電池 (F) を作製した。

【0047】

20

《比較例 2》

比較例 1 で調製したコバルト酸化物からなる被覆層を有する粒子状活物質を用いたこと、正極用ペーストに粒子状活物質 100 g あたり 1 g の酸化イットリウム (Y_2O_3) 粒子を加えたこと以外、実施例 1 と同様にして、理論容量 1 3 0 0 m A h のニッケル正極および円筒密閉型電池 (G) を作製した。

【0048】

[電池の評価 1]

実施例 1 ~ 5 および比較例 1、2 の円筒密閉型電池 (A) ~ (G) の特性を評価した。

20 °C において、各電池を 130 mA の電流で 15 時間充電し、20 °C において、260 mA の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

30

その後、20 °C において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20 °C において、1.3 A の電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電し、平均放電電圧と活物質利用率 A1 (20 °C 充電時) を算出した。

次のサイクルでは、45 °C において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20 °C において、1.3 A の電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 B1 (45 °C 充電時) を算出した。

活物質利用率は、用いた粒子状活物質中のニッケルが一電子反応をすると仮定したときの理論電気量に対する放電容量の割合として百分率で算出した。表 1 に結果を示す。

【0049】

40

【表 1】

電池	活物質利用率		放電電圧 20℃充放電
	A1(20℃充電)	B1(45℃充電)	
(A)	93%	75%	1.250V
(B)	93%	75%	1.250V
(C)	94%	76%	1.249V
(D)	92%	74%	1.247V
(E)	92%	76%	1.247V
(F)	90%	52%	1.246V
(G)	92%	61%	1.240V

10

【0050】

表1から明らかなように、イットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムまたはカルシウムを含むコバルト酸化物からなる被覆層を有する粒子状活物質を用いた電池（A）～（E）は、電池（F）および電池（G）に比べて、高温での充電効率が著しく向上している。電池（G）のように、酸化イットリウム粉末を正極中に添加するだけでも充電効率の向上は認められるが、電池（A）～（E）と比較すると大きく劣っている。

20

電池（A）～（E）の充電末期の酸素発生過電圧は、電池（F）に対して約25mV、電池（G）に対して約10mVほど高い値を示した。

電池（A）～（G）の放電電圧は、10モル%のマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を用いたことから、いずれも著しく高い値を示した。ただし、比較例の電池（G）において、放電電圧が若干低い値を示したのは、ほとんど絶縁体である酸化イットリウム粒子を正極に添加したことにより、正極の抵抗が大きくなったことに起因するものと考えられる。このことから、コバルト酸化物からなる被覆層にイットリウムなどの元素を含ませることが好ましいと言える。

【0051】

《実施例6》

30

ステップ2において、固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に析出させるイットリウムを含む水酸化コバルトの量を、固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対して、2～18重量%の範囲で変化させたこと以外、実施例1と同様にして、粒子状活物質を調製した。得られた水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子は、平均粒径10～11μmの球状であり、タップ密度は1.8～2.0g/cm³であった。水酸化コバルトに含まれるイットリウムの含有量は、コバルトとイットリウムの総量に対して、10モル%とした。なお、固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に析出させるイットリウムを含む水酸化コバルトの量が3重量%より小さい場合、および固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に析出させるイットリウムを含む水酸化コバルトの量が15重量%より大きい場合の粒子状活物質は、参考例である。

40

次いで、イットリウムを含む水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子の酸化処理を実施例1と同様の手順で行い、イットリウムを含むコバルト酸化物からなる被覆層を有する粒子状活物質を得た。ヨードメトリー法によると、被覆層中のコバルトの平均価数は3.3～3.4価であった。

これらの粒子状活物質を用いて、実施例1と同様の理論容量1300mAhのニッケル正極および円筒密閉型電池を作製した。

【0052】

〔電池の評価2〕

実施例6の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20℃において、各電池を130mAの電流で15時間充電し、260mAの電流で電池

50

電圧が1.0 Vになるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

その後、20℃において、各電池を1.3 Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、1.3 Aの電流で電池電圧が0.8 Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率A₂（1.3 A放電時）を算出した。

次のサイクルでは、20℃において、各電池を1.3 Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、4 Aの電流で電池電圧が0.6 Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率B₂（4 A放電時）を算出した。

さらに、高率放電特性の指標として活物質利用率比：B₂／A₂を算出した。

【0053】

図1に、固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対するその表面に析出させた水酸化コバルト量の重量百分率（以下、被覆層量という。）と、活物質利用率比：（B₂／A₂）×100（％）との関係を示す。

図1から、被覆層量が3重量％以上15重量％以下で、活物質利用率比：B₂／A₂が高い値を示すことがわかる。従って、高率放電特性をより高めるためには、被覆層量が3重量％以上15重量％以下であることが好ましいと言える。

なお、ここではイットリウムを含む被覆層の場合について説明したが、他のイットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムおよびカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含むコバルト酸化物からなる被覆層を有するマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を用いても、同様の傾向が認められた。

【0054】

《実施例7》

ステップ2において、溶液Eに含まれる硫酸コバルトと硫酸イットリウムの合計濃度は2.4モル／Lのままとし、硫酸コバルトと硫酸イットリウムとの濃度比を変化させ、水酸化コバルトに含まれるイットリウムの含有量をコバルトとイットリウムの総量に対して、0～25モル％の範囲で変化させたこと以外、実施例1と同様にして、粒子状活物質を調製した。固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に析出させるイットリウムを含む水酸化コバルトの量は、固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対して、10重量％とした。得られた水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子は、平均粒径10～11 μmの球状であり、タップ密度は1.8～1.9 g／cm³であった。なお、水酸化コバルトに含まれるイットリウムの含有量が2モル％より小さい場合、および水酸化コバルトに含まれるイットリウムの含有量が20モル％より大きい場合は、比較例である。

次いで、イットリウムを含む水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子の酸化処理を実施例1と同様の手順で行い、イットリウムを含むコバルト酸化物からなる被覆層を有する粒子状活物質を得た。ヨードメトリー法によると、被覆層中のコバルトの平均価数は3.2～3.4価であった。

これらの粒子状活物質を用いて、実施例1と同様の理論容量1300 mA hのニッケル正極および円筒密閉型電池を作製した。

【0055】

[電池の評価3]

実施例7の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20℃において、各電池を130 mAの電流で15時間充電し、260 mAの電流で電池電圧が1.0 Vになるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

その後、20℃において、各電池を1.3 Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、1.3 Aの電流で電池電圧0.8 Vまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率A₃（20℃充電、1.3 A放電時）を算出した。

次のサイクルでは、45℃において、各電池を1.3 Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、1.3 Aの電流で電池電圧が0.8 Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率B₃（45℃充電時）を算出した。

また、次のサイクルでは、20℃において、各電池を1.3Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、4Aの電流で電池電圧が0.6Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率C3（4A放電時）を算出した。

さらに、高温での充電効率の指標として活物質利用率比： $B3/A3$ 、高率放電特性の指標として活物質利用率比： $C3/A3$ を算出した。

【0056】

図2に、水酸化コバルトに含まれるコバルトとイットリウムに対するイットリウムの含有量と、活物質利用率比： $(B3/A3) \times 100(\%)$ または活物質利用率比： $(C3/A3) \times 100(\%)$ との関係を示す。

図2から、イットリウムの含有量が2モル%以上で活物質利用率比： $B3/A3$ が高い値を示し、20モル%以下で活物質利用率比： $C3/A3$ が高い値を示すことがわかる。従って、高温での充電効率および高率放電特性を高めるためには、イットリウム含有量が2モル%以上20モル%以下であることが好ましいと言える。

なお、ここではイットリウムを含む被覆層の場合について説明したが、他のイットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムおよびカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含むコバルト酸化物からなる被覆層を有するマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を用いても、同様の傾向が認められた。

【0057】

《実施例8》

ステップ2において、イットリウムを含む水酸化コバルトからなる被覆層を有する粒子の酸化処理に用いる水酸化カリウム水溶液の濃度と酸化処理時間を変化させたこと以外、実施例1と同様にして、粒子状活物質を調製した。ヨードメトリー法によると、コバルト酸化物からなる被覆層中のコバルトの平均価数は2.57～3.48価であった。

これらの粒子状活物質を用いて、実施例1と同様の理論容量1300mAhのニッケル正極および円筒密閉型電池を作製した。

【0058】

[電池の評価4]

実施例8の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20℃において、各電池を130mAの電流で15時間充電し、260mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

その後、20℃において、各電池を1.3Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、1.3Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率A4（20℃充電、1.3A放電時）を算出した。

次のサイクルでは、20℃において、各電池を1.3Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、4Aの電流で電池電圧が0.6Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率B4（4A放電時）を算出した。

さらに、高率放電特性の指標として活物質利用率比： $B4/A4$ を算出した。

【0059】

図3に、コバルト酸化物からなる被覆層中のコバルトの平均価数と、活物質利用率比： $(B4/A4) \times 100(\%)$ との関係を示す。

図3から、コバルトの平均価数が3価より大きいと、活物質利用率比： $B4/A4$ が高い値を示すことがわかる。従って、高率放電特性を一層高めるためには、被覆層中のコバルトの平均価数が3価より大きいことが好ましいと言える。

なお、ここではイットリウムを含む被覆層の場合について説明したが、他のイットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムおよびカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含むコバルト酸化物からなる被覆層を有するマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を用いても、同様の傾向が認められた。

【0060】

《実施例9》

10

20

30

40

50

ステップ1において、溶液Aに含まれる硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムの合計濃度は2.4モル/Lのままとし、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムとの濃度比は、モル比で99.5:0.5~80:20としたこと以外、実施例1と同様にして、マグネシウム含有量の異なる固溶体の水酸化ニッケル粒子を得た。得られたマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子は、いずれも平均粒径10 μ mの球状であった。

【0061】

得られたマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子の組成分析を実施したところ、以下の結果が得られた。

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量は、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる金属元素の総量に対して、0.5~20モル%であった。

10

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量は、0.28~0.45重量%であった。

CuK α 線を用いたX線回折パターンを記録したところ、固溶体の水酸化ニッケル粒子が β -Ni(OH)₂型の単相からなることが確認された。すなわち、前記合成によって水酸化ニッケルの結晶を構成するニッケル原子の一部がマグネシウム原子で置換された固溶体が形成されていることが確認された。

窒素ガスの吸着により測定した固溶体の水酸化ニッケル粒子のBET比表面積は、8~20m²/gであった。なお、マグネシウムの含有量が2モル%より小さい場合、マグネシウムの含有量が15モル%より大きい場合、および水酸化ニッケル粒子のBET比表面積が15m²/gより大きい場合は、比較例である。

20

【0062】

前記粉末を用いたこと以外、実施例1と同様にして、粒子状活物質を調製した。ヨードメトリ法によると、コバルト酸化物からなる被覆層中のコバルトの平均価数は3.3~3.4価であった。

これらの粒子状活物質を用いて、実施例1と同様の理論容量1300mAhのニッケル正極および円筒密閉型電池を作製した。

【0063】

[電池の評価5]

実施例9の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20℃において、各電池を130mAの電流で15時間充電し、260mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

30

その後、20℃において、各電池を1.3Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、1.3Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率を算出し、さらに平均放電電圧を求めた。

【0064】

図4に、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量と、活物質利用率または平均放電電圧との関係を示す。

図4から、固溶体に含まれるマグネシウムの含有量が2モル%以上で、平均放電電圧が顕著に上昇する傾向があることがわかる。また、マグネシウムの含有量が15モル%より多くなると、活物質利用率が低下する傾向があることがわかる。従って、固溶体に含まれるマグネシウム含有量としては、2モル%以上15モル%以下が適切であると考えられる。なお、マグネシウムの含有量が2~15モル%であれば、実施例1と同様に、コバルト酸化物からなる被覆層中にイットリウムを含有させることによって、高温での充電効率に優れた正極を得ることができた。

40

なお、ここではイットリウムを含む被覆層の場合について説明したが、他のイットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムおよびカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を含むコバルト酸化物からなる被覆層を有するマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を用いても、同様の傾向が認められた。

【0065】

50

《実施例 10》

ステップ 1 において、溶液 C に含まれるアンモニア水溶液の濃度を、固溶体の水酸化ニッケル粒子の比表面積を変化させる目的で、3～7 モル/L の範囲で変化させたこと以外、実施例 1 と同様にして、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を調製した。なお、アンモニア濃度が高くなるほど、反応槽内の水溶液へのニッケルの溶解度が高くなるため、水酸化物粒子の成長速度が遅くなる。得られたマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子は、平均粒径 8～11 μm の球状であった。

【0066】

得られたマグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子の組成分析を実施したところ、以下の結果が得られた。

10

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量は、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる金属元素の総量に対して、10 モル% であった。固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量は、0.22～0.48 重量% であった。

CuK α 線を用いた X 線回折パターンを記録したところ、固溶体の水酸化ニッケル粒子が $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型の単相からなることが確認された。すなわち、前記合成によって水酸化ニッケルの結晶を構成するニッケル原子の一部がマグネシウム原子で置換された固溶体が形成されていることが確認された。

窒素ガスの吸着により測定した固溶体の水酸化ニッケル粒子の BET 比表面積は、4～20 m^2/g であった。なお、BET 比表面積が 5 m^2/g より小さい場合、および BET 比表面積が 15 m^2/g より大きい場合は、比較例である。

20

【0067】

次いで、得られた固溶体の水酸化ニッケル粒子の表面に、実施例 1 のステップ 2 と同様にして、イットリウムを含む水酸化コバルトからなる被覆層を形成した。このとき、固溶体の水酸化ニッケル粒子の BET 比表面積が大きくなるほど、水酸化コバルトの成長が不均一になり、嵩高い粉末になる傾向が観察された。固溶体の水酸化ニッケル粒子の BET 比表面積が 15 m^2/g より大きい場合には、タップ密度が 1.7 g/cm^3 を下回った。他のイットリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウムおよびカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含む水酸化コバルトからなる被覆層を形成する場合においても、同様の傾向が認められた。

【0068】

30

次いで、イットリウムを含む水酸化コバルトからなる被覆層を、実施例 1 と同様の酸化処理により、コバルト酸化物からなる被覆層に酸化し、粒子状活物質を得た。ヨードメトリ法によると、コバルト酸化物からなる被覆層中のコバルトの平均価数は 3.2～3.4 価であった。

これらの粒子状活物質を用いて、実施例 1 と同様の理論容量 1300 mAh のニッケル正極および円筒密閉型電池を作製した。

【0069】

[電池の評価 6]

実施例 10 の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20 $^{\circ}\text{C}$ において、各電池を 130 mA の電流で 15 時間充電し、260 mA の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

40

その後、20 $^{\circ}\text{C}$ において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20 $^{\circ}\text{C}$ において、1.3 A の電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 A5 (20 $^{\circ}\text{C}$ 充電、1.3 A 放電時) を算出した。

次のサイクルでは、20 $^{\circ}\text{C}$ において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20 $^{\circ}\text{C}$ において、4 A の電流で電池電圧が 0.6 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 B5 (4 A 放電時) を算出した。

さらに、高率放電特性の指標として活物質利用率比: B5/A5 を算出した。

【0070】

50

図 5 に、固溶体の水酸化ニッケル粒子の B E T 比表面積と、活物質利用率比： $(B 5 / A 5) \times 100 (\%)$ との関係を示す。

図 5 から、固溶体の水酸化ニッケル粒子の B E T 比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下で、活物質利用率比： $B 5 / A 5$ が高い値を示すことがわかる。従って、高率放電特性を高めるためには、窒素ガスの吸着により測定される固溶体の水酸化ニッケル粒子の B E T 比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である必要がある。なお、B E T 比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、反応面積が減少するため、活物質利用率が低くなる傾向があった。

【0071】

《実施例 11》

ステップ 1 において、デカンテーションにより沈殿・分離した水酸化物を pH 13～14 の水酸化ナトリウム水溶液 D で処理する時間や回数を変えることで水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量を制御したこと以外、実施例 1 と同様にして、マグネシウムを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を得た。得られた粒子は、いずれも平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の球状であった。

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量は、0.20～0.85 重量 % であった。

Cu K α 線を用いた X 線回折パターンを記録したところ、固溶体の水酸化ニッケル粒子が $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型の単相からなることが確認された。すなわち、前記合成によって水酸化ニッケルの結晶を構成するニッケル原子の一部がマグネシウムで置換された固溶体が形成されていることが確認された。

窒素ガスの吸着により測定した固溶体の水酸化ニッケル粒子の B E T 比表面積は、9～10 m^2 / g であった。

【0072】

前記粉末を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、粒子状活物質を調製した。ヨードメトリ法によると、コバルト酸化物からなる被覆層中のコバルトの平均価数は 3.2～3.4 価であった。

これらの粒子状活物質を用いて、実施例 1 と同様の理論容量 1300 mAh のニッケル正極および円筒密閉型電池を作製した。

【0073】

〔電池の評価 7〕

実施例 11 の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20℃において、各電池を 130 mA の電流で 15 時間充電し、260 mA の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

その後、20℃において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20℃において、1.3 A の電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 A6 (20℃充電、1.3 A 放電時) を算出した。次のサイクルでは、20℃において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20℃において、4 A の電流で電池電圧が 0.6 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 B6 (4 A 放電時) を算出した。

さらに、高率放電特性の指標として、活物質利用率比： $B 6 / A 6$ を算出した。

【0074】

図 6 に、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量と、活物質利用率比： $(B 6 / A 6) \times 100 (\%)$ との関係を示す。

図 6 から、硫酸イオン含有量が 0.5 重量 % 以下で、活物質利用率比： $B 6 / A 6$ が高い値を示すことがわかる。従って、高率放電特性を高めるためには、硫酸イオン含有量が 0.5 重量 % 以下であることが好ましいと言える。

【0075】

《実施例 12》

ステップ 1 において、溶液 A に、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムの他に、さらに硫酸コ

10

20

30

40

50

バルトを含ませ、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムと硫酸コバルトの合計濃度を2.4モル/Lとし、硫酸ニッケルと、硫酸マグネシウム+硫酸コバルトの濃度比をモル比で90:10とし、硫酸マグネシウムと硫酸コバルトの濃度比を100:0~60:40と変化したこと以外、実施例1と同様にして、マグネシウムとコバルトを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子を調製した。得られたマグネシウムとコバルトを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子は、いずれも平均粒径10 μ mの球状であった。

【0076】

マグネシウムとコバルトを含む固溶体の水酸化ニッケル粒子の組成分析を実施したところ、以下の結果が得られた。

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムとコバルトの含有量は、水溶液における硫酸塩の濃度比と同様であった。

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量は、0.5重量%以下であった。

CuK α 線を用いたX線回折パターンを記録したところ、固溶体の水酸化ニッケル粒子が β -Ni(OH)₂型の単相からなることが確認された。すなわち、前記合成によって水酸化ニッケルの結晶を構成するニッケル原子の一部がマグネシウムまたはコバルトで置換された固溶体が形成されていることが確認された。窒素ガスの吸着により測定した固溶体の水酸化ニッケル粒子のBET比表面積は、9~10m²/gであった。

【0077】

前記粉末を用いたこと以外、実施例1と同様にして、粒子状活物質を調製した。ヨードメトリ法によると、コバルト酸化物からなる被覆層中のコバルトの平均価数は3.1~3.4価であった。

これらの粒子状活物質を用いて、実施例1と同様の理論容量1300mAhのニッケル正極および円筒密閉型電池を作製した。

【0078】

[電池の評価8]

実施例12の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20℃において、各電池を130mAの電流で15時間充電し、260mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

その後、20℃において、各電池を1.3Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、1.3Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率A7(20℃充電、1.3A放電時)を算出した。次のサイクルでは、20℃において、各電池を1.3Aの電流で1.2時間充電し、20℃において、4Aの電流で電池電圧が0.6Vになるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率B7(4A放電時)を算出した。

さらに、高率放電特性の指標として、活物質利用率比:B7/A7を算出した。

【0079】

その結果、固溶体の水酸化ニッケル粒子に、マグネシウム以外にコバルトを含ませることによって、マグネシウムを含ませたことによる出力特性と高率放電特性の向上効果に加え、さらに充電効率が向上することが認められた。

固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるコバルトの含有量が、0.5モル%より小さい場合では、充電効率の向上の効果が乏しかった。一方、コバルトの含有量が3モル%より大きい場合では、放電電圧が若干低下する傾向が認められた。従って、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるコバルトの含有量は、0.5モル%以上3モル%以下が好ましいと言える。

なお、ここでは固溶体の水酸化ニッケル粒子にマグネシウムとコバルトを含ませた場合について説明したが、硫酸コバルトの変わりに硫酸マンガンを用いてマグネシウムとマンガンを含ませた場合においても、同様な傾向が認められた。

【0080】

《実施例 13》

ステップ 4 において、5.5 モル/L の濃度で水酸化カリウムを含み、1.5 モル/L の濃度で水酸化リチウムを含むアルカリ金属水酸化物の濃度が 7 モル/L のアルカリ水溶液を電解液に用いたこと以外、実施例 1 と同様にして円筒密閉型電池を作製した。

【0081】

〔電池の評価 9〕

実施例 13 の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20℃において、電池を 130 mA の電流で 15 時間充電し、260 mA の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

その後、20℃において、電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20℃において、1.3 A の電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 A8 (20℃充電時) を算出した。

次のサイクルでは、45℃において、電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20℃において、1.3 A の電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 B8 (45℃充電時) を算出した。

また、次のサイクルでは、20℃において、電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20℃において、4 A の電流で電池電圧が 0.6 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 C8 (4 A 放電時) を算出した。

【0082】

その結果、20℃充電時の活物質利用率 A8 は 91.5 % となって実施例 1 と同等の値を示し、45℃充電時の活物質利用率 B8 は 79.1 % となり、高温での充電効率に著しい向上が認められた。また、4 A 放電時の活物質利用率 C8 は 85.3 % となり、高率放電特性も優れることが確認された。

【0083】

《実施例 14》

電解液として用いるアルカリ水溶液に含まれるアルカリ金属水酸化物の濃度を 7 モル/L のままとし、水酸化カリウム濃度と水酸化リチウム濃度との比率を変化させたこと以外、実施例 13 と同様にして円筒型密閉電池を作製した。

具体的には、前記アルカリ水溶液に含まれる水酸化リチウムの含有量を、前記アルカリ水溶液に含まれるアルカリ金属水酸化物の総量に対して、0~28 モル%とした。

【0084】

〔電池の評価 10〕

実施例 14 の円筒密閉型電池の特性を評価した。

20℃において、各電池を 130 mA の電流で 15 時間充電し、260 mA の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電する充放電サイクルを、放電容量が安定するまで繰り返した。

その後、20℃において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20℃において、1.3 A の電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 A9 (20℃充電、1.3 A 放電時) を算出した。

次のサイクルでは、45℃において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20℃において、1.3 A の電流で電池電圧が 0.8 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 B9 (45℃充電時) を算出した。

また、次のサイクルでは、20℃において、各電池を 1.3 A の電流で 1.2 時間充電し、20℃において、4 A の電流で電池電圧が 0.6 V になるまで放電し、そのときの放電容量から活物質利用率 C9 (4 A 放電時) を算出した。

さらに、高温での充電効率の指標として、活物質利用率比: B9/A9、高率放電特性の指標として、活物質利用率比: C9/A9 を算出した。

【0085】

図 7 に、電解液に含まれるアルカリ金属水酸化物の総量に対する電解液に含まれる水酸化

10

20

30

40

50

リチウムの含有量と、活物質利用率比： $(B9/A9) \times 100$ または活物質利用率比： $(C9/A9) \times 100$ との関係を示す。

図7から、電解液に含まれる水酸化リチウムの含有量が5モル%以上で、活物質利用率比： $B9/A9$ が高い値を示し、かつ、25モル%以下で活物質利用率比： $C9/A9$ が高い値を示すことがわかる。従って、高温での充電効率および高率放電特性を高めるためには、電解液に含まれるアルカリ金属水酸化物の総量に対する電解液に含まれる水酸化リチウムの含有量が、5モル%以上25モル%以下であることが好ましい。

【0086】

次に、電解液に含まれる全アルカリ金属水酸化物の濃度を変えたこと以外、上記と同様の評価を行った。その結果、電解液に含まれる全アルカリ金属水酸化物の濃度が、5モル/L未満または9モル/Lをこえると、高率放電時(4A放電時)の活物質利用率が著しく低下した。従って、高率放電特性を高めるためには、電解液に含まれる全アルカリ金属水酸化物の濃度を5モル/L～9モル/Lに設定することが好ましい。

10

【0087】

なお、ここでは水酸化カリウムと水酸化リチウムを含む電解液を用いた場合について説明したが、電解液にさらに水酸化ナトリウムを含ませても同様な傾向が確認された。

【0088】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、放電電位が高く、高出力であり、高率放電特性および高温での充電効率に優れたアルカリ蓄電池用正極活物質ならびにそれを用いたニッケル正極およびアルカリ蓄電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例6で得られた、固溶体の水酸化ニッケル粒子量に対するその表面に析出させた水酸化コバルト量の重量百分率と、活物質利用率比： $(B2/A2) \times 100$ (%)との関係を示す図である。

【図2】本発明の実施例7で得られた、水酸化コバルトに含まれるコバルトとイットリウムの総量に対するイットリウムの含有量と、活物質利用率比： $(B3/A3) \times 100$ (%)または活物質利用率比： $(C3/A3) \times 100$ (%)との関係を示す図である。

【図3】本発明の実施例8で得られた、コバルト酸化物からなる被覆層中のコバルトの平均価数と、活物質利用率比： $(B4/A4) \times 100$ (%)との関係を示す図である。

30

【図4】本発明の実施例9で得られた、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれるマグネシウムの含有量と、活物質利用率または平均放電電圧との関係を示す図である。

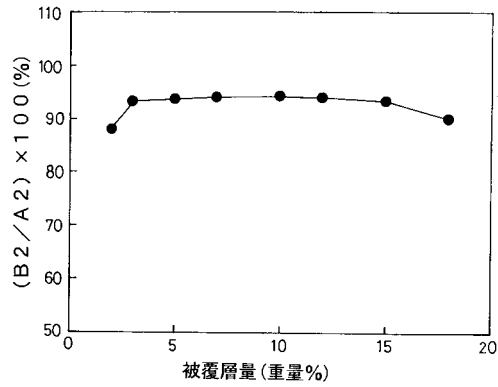
【図5】本発明の実施例10で得られた、固溶体の水酸化ニッケル粒子のBET比表面積と、活物質利用率比： $(B5/A5) \times 100$ (%)との関係を示す図である。

【図6】本発明の実施例11で得られた、固溶体の水酸化ニッケル粒子に含まれる硫酸イオンの含有量と、活物質利用率比： $(B6/A6) \times 100$ (%)との関係を示す図である。

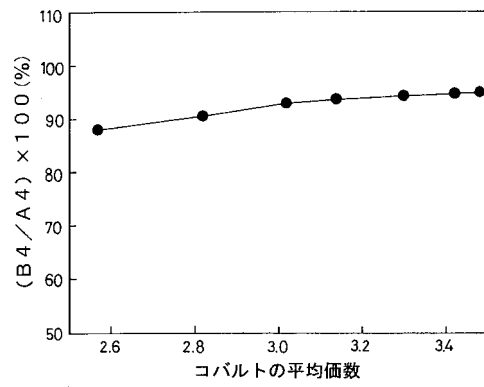
【図7】本発明の実施例14で得られた、電解液に含まれるアルカリ金属水酸化物の総量に対する電解液に含まれる水酸化リチウムの含有量と、活物質利用率比： $(B9/A9) \times 100$ または活物質利用率比： $(C9/A9) \times 100$ との関係を示す図である。

40

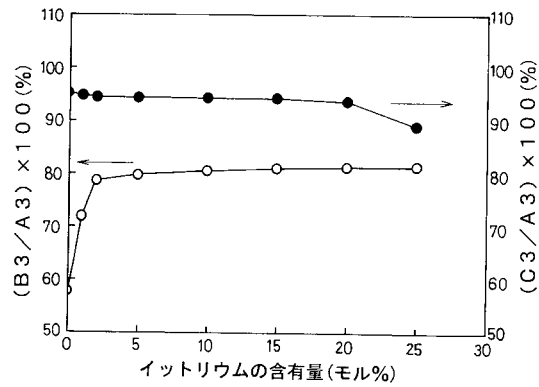
【図 1】



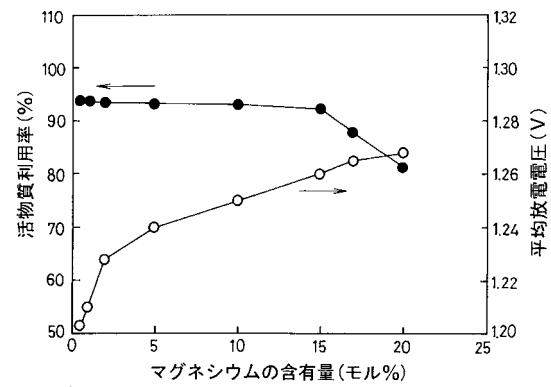
【図 3】



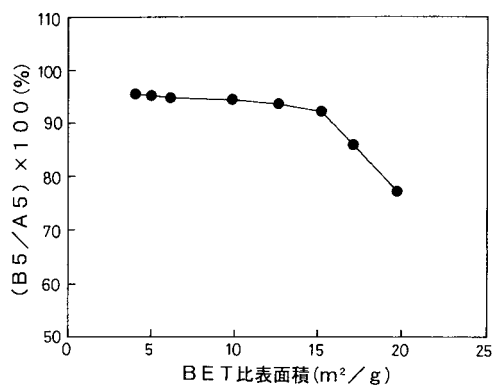
【図 2】



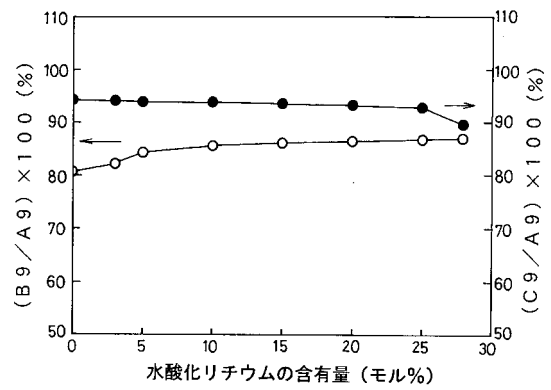
【図 4】



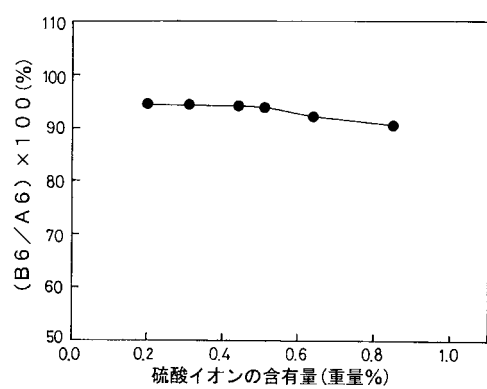
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

合議体

審判長 吉水 純子

審判官 青木 千歌子

審判官 大橋 賢一

- (56)参考文献 特開2000-133302 (JP, A)
特開2001-185137 (JP, A)
特開平5-21064 (JP, A)
特開平11-238509 (JP, A)
特開平11-219703 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/52

H01M 4/24- 4/32

H01M 10/24-10/30