

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation : Nicht klassifiziert	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/52988 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01667 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 10 461.1 10. März 1999 (10.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, D-38642 Goslar (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STOLLER, Viktor [DE/DE]; Am Wildpark 17, D-38667 Bad Harzburg (DE). ERB, Michael [DE/DE]; Gittertor 55, D-38259 Salzgitter (DE). OLBRICH, Armin [DE/DE]; Alte Dorfstrasse 20, D-38723 Seesen (DE). MEESE-MARKTSCHIEFFEL, Juliane [DE/DE]; Nussanger 8, D-38640 Goslar (DE). (74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: NICKEL HYDROXIDE COATED WITH COBALTOUS HYDROXIDE (54) Bezeichnung: MIT KOBALHYDROXID BESCHICHTETES NICKELHYDROXID (57) Abstract The invention relates to a nickel hydroxide that is coated with an oxidation-stable cobaltous hydroxide coating for use in rechargeable batteries. The oxidation stability is brought about by doping the surface of the cobaltous hydroxide layer with anions of weak inorganic oxo-acids. (57) Zusammenfassung Es wird ein mit einer oxidationsstabilen Kobalhydroxidbeschichtung versehenes Nickelhydroxid für wieder aufladbare Batterien beschrieben. Die Oxidationsstabilität wird durch oberflächliche Belegung der Kobalhydroxidschicht mit Anionen schwacher anorganischer Sauerstoffsäuren erzielt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Mit Kobalhydroxid beschichtetes Nickelhydroxid

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein oxidationsstabiles, mit Kobalhydroxid beschichtetes Nickelhydroxid sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, insbesondere für den Einsatz als positive Aktivmasse in wiederaufladbaren alkalischen Batterien.

10 Obwohl Nickelhydroxid aufgrund seiner Speicherkapazität von 1 bis (bei entsprechender Defektstruktur) theoretisch maximal 1,67 Elektronen pro Ni hervorragend für die Speicherung elektrischer Energie geeignet ist, weist dieses eine Reihe von unerwünschten Eigenschaften auf, wie geringe elektrische Leitfähigkeit, geringe Zyklenstabilität, geringe Ladefähigkeit bei hohen Temperaturen sowie die Neigung zur Quellung aufgrund der spontanen Ausbildung unterschiedlicher Kristallphasen mit unterschiedlichen Gitterabständen.

15 Bereits in einem sehr frühen Stadium der Entwicklung von Nickelhydroxid-Batterien war erkannt worden, daß die Eigenschaften der Batterien durch den Einsatz von mit Kobalt(II)hydroxid beschichtetem Nickelhydroxid verbessert werden können (siehe US-A 3 066 178). Allerdings hat sich der technische Einsatz von mit Kobalhydroxid beschichtetem Nickelhydroxid aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des
20 Kobalt(II)-hydroxids zwischenzeitlich nicht durchgesetzt. Vielmehr ist man den Weg gegangen, bei der Herstellung der Batterie unbeschichtetes Nickelhydroxid unter Zugabe von Co-Metallpulver oder Kobaltverbindungen wie Co(II)O oder Co(OH)_2 , einzusetzen, wobei sich unter Auflösung der Kobaltverbindung im Elektrolyten bei
25 längerem Stehen (typischerweise 1 bis 3 Tage) über intermediäre Kobalt(II)hydroxokomplexe eine zwischen den Nickelhydroxidteilchen vernetzte Kobalhydroxidbeschichtung auf dem Nickelhydroxid ausbildet, die anschließend bei der ersten elektrischen Aufladung der Batterie in das eigentlich leitfähige, aber elektrochemisch inaktive Kobaltoxyhydroxid-Netzwerk umgewandelt wird. Eine zusammenfassende Darstellung der dabei bedeutsamen Mechanismen findet sich in dem
30 Beitrag von Oshitani auf dem 3rd Symposium for Sectional New-Battery Study

Group in Battery Technology Committee of the Electrochemical Society, December 11, 1986, mit dem Titel "Development of hig-capacity nickel-cadmium battery using sintered metal fiber as substrate". Die dort dargestellten Vorstellungen bezüglich Kobaltverbindungen gelten auch für andere Substrate und Kathodenmaterialien.

5

Bei der Verwendung von Nickelhydroxiden, die gemäß dem Stand der Technik mit einer nicht gegenüber Luftsauerstoff oxidationsstabilen Kobalt(II)hydroxid-Schicht umhüllt sind, bildet sich im Verlauf von der Herstellung über die Lagerung bis zum eigentlichen Einsatz in der Batterie hin auf der Oberfläche der beschichteten Nickelhydroxid-Partikel eine passivierende Kobalt(II)-enthaltende Schicht, die nicht nur die Löslichkeit der Kobaltspezies zu den intermediär zu bildenden Kobalthydroxokomplexen behindert (Verringerung der Kontaktfläche durch nicht ausreichende Verschweißung), sondern zusätzlich eine schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweist. Dies führt dann zwangsläufig dazu, daß große Teile der aktiven Nickelmasse elektrisch nicht zugänglich sind und als quasi totes Material nicht mehr zur Kapazität der Batterie beitragen können.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen (Japanisches Patent 25 89 123), die leitfähige, elektrochemisch inaktive Kobaltoxyhydroxid-Schicht dadurch zu erzeugen, daß auf die Nickelhydroxid-Teilchen eine Kobalthydroxid-Schicht aufgefällt wird und die Schicht anschließend in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur mittels Sauerstoff oxidiert wird. Zwar ist derartiges, mit Kobaltoxyhydroxid beschichtetes Nickelhydroxid oxidationsstabil; nachteilig ist allerdings die Tatsache, daß, obwohl das einzelne Teilchen in seiner äußeren Hülle eine gute leitfähige Schicht aufweist, die Ausbildung eines dreidimensionalen leitfähigen Netzwerkes zwischen den einzelnen Teilchen (Erhöhung der Kontaktfläche durch „Verschweißung“) nur durch weiteren Zusatz von im alkalischen Elektrolyten ausreichend löslichen Kobaltverbindungen erreicht werden kann. Verzichtet man auf diesen Zusatz, so bestehen zwischen den einzelnen Teilchen nur lose Punktkontakte, und aufgrund des auftretenden Übergangswiderstandes zwischen den einzelnen Teilchen ist der Gesamtwiderstand der Elektrode erhöht.

Dagegen bleibt eine Kobalt(II)hydroxidbeschichtung im alkalischen Elektrolyten soweit löslich, daß durch dynamische Löse- und Anlagerungsvorgänge eine Vernetzung stattfindet, so daß zwischen den Teilchen Leitfähigkeitsbrücken nach
5 Umwandlung zum Kobaltoxyhydroxid während des Initialisierungs-Ladezyklus erzeugt werden. Die beschichteten Einzelteilchen sind an den Berührungspunkten der $\text{Co}(\text{OH})_2$ bzw. CoOOH -Beschichtung elektrisch leitfähig "verschweißt". Bedingung hierfür ist aber die Bereitstellung eines Nickelhydroxids mit oxidationsstabiler Kobalt(II)hydroxid-Beschichtung.

10

Demgemäß wurde auch bereits vorgeschlagen, Kobalt(II)-hydroxid (als Leitzusatz zu Nickelhydroxid) bzw. mit Kobalt(II)hydroxid beschichtetes Nickelhydroxid mit Antioxidantien wie D-Glucose (EP-A 744 781) oder höheren Carboxylsäuren, deren Estern, Aldehyden, Phenolen oder Vitaminen (EP-A 771 041) zu behandeln. Nach-
15 teilig hierbei ist, daß der Schutz vor Oxidation nur indirekt erzielt wird, da die Antioxidantien erst gegenüber der oxidierten Kobalt(II)-Form im Sinne einer Reduktion wirksam werden. Nachteilig ist ferner, daß das Antioxidans im Laufe der Zeit verbraucht wird, der Oxidationsschutz also zeitlich beschränkt ist. Ferner besteht das Risiko, daß unerwünschte Abbauprodukte des Antioxidants in die Batterie
20 eingeschleppt werden.

Es wurde nun gefunden, daß die Kobalthydroxidschicht oxidationsstabil ausgebildet werden kann, wenn das beschichtete Nickelhydroxid mit schwachen anorganischen Sauerstoffsäuren oder deren Alkalisalzen behandelt wird. Dabei wird die Oberfläche
25 der beschichteten Teilchen mit Anionen der Säuren belegt. Geeignete Anionen sind ein oder mehrere Anionen aus der Gruppe Aluminat, Borat, Carbonat, Chromat, Manganat, Molybdat, Niobat, Phosphat, Silicat, Tantalat, Titanat, Vanadat und Wolframat, oder Oxalate.

Bevorzugt sind Borat, Phosphat, Carbonat und/oder Silicat. Insbesondere bevorzugt ist Carbonat.

30

„Oxidationsstabil“ im Sinne der Erfindung bedeutet, daß sich der Oxidationsgrad des Kobalhydroxids bei Lagerung an Luft und bei Umgebungstemperatur (bis 40°C) nicht verändert.

- 5 Als Alkali sind Li, Na, K und/oder Pseudoalkalien wie Ammonium geeignet. Bevorzugt erfolgt die Behandlung in wässriger Lösung der Alkalisalze, insbesondere des Natriumsalzes.

- 10 Eine weniger als monomolekulare Belegung der Co(OH)_2 -Oberfläche ist ausreichend, um das mit der Co(OH)_2 -Beschichtung versehene Nickelhydroxid oxidationsstabil auszurüsten.

- 15 Es wurde gefunden, daß eine derartige Oberflächenbelegung die Löslichkeit der Kobalt(II)hydroxidbeschichtung in dem alkalischen Elektrolyten der Batterie nicht beeinträchtigt, so daß der oben als "Verschweißung" bezeichnete Effekt der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes hoher Leitfähigkeit auch ohne Zugabe eines weiteren Leitzusatzes ungehindert stattfinden kann. Hierdurch ist es möglich, die Gesamt-Einsatzmenge an Kobalt minimal zu halten.

- 20 Gegenstand der Erfindung ist ein mit einer oxidationsstabilen Kobalhydroxidschicht versehenes Nickelhydroxid, dessen pastellgrüne Farbe bei der Lagerung an atmosphärischer Luft zumindest über einen Zeitraum von 4 Wochen erhalten bleibt; vorzugsweise über einen Zeitraum von 6 Monaten.

- 25 Gegenstand der Erfindung ist auch ein mit einer oxidationsstabilen Kobalt-hydroxid-schicht versehenes Nickelhydroxid, wobei sich der Gehalt an Kobalt in der 3-wertigen Oxidationsstufe auch nach mindestens 6-monatiger Lagerung an Luft (Umgebungstemperatur 10 bis 35°C) um weniger als 0,5 %, bezogen auf den Gesamtgehalt an Kobalt, erhöht.

Dabei wird die Oxidationsstufe des Kobalt vorzugsweise in an sich bekannter Weise durch jodometrische Titration bestimmt.

5 Gegenstand der Erfindung ist ferner mit einer Kobalhydroxid-Beschichtung versehenes Nickelhydroxid, das auf seiner Oberfläche eine höchstens monomolekulare Schicht von Anionen schwacher anorganischer Sauerstoff-Säuren aufweist. Vorzugsweise beträgt die Konzentration des Anions der schwachen Säure 5 bis 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, mit Kobalhydroxid beschichteten Oberfläche.

10 Ganz besonders bevorzugt ist eine Oberflächenbelegung von 10 bis 18 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Bezogen auf die Menge der Kobalhydroxidbeschichtung beträgt die oberflächliche Anionenkonzentration vorzugsweise 10 bis 50 mMol pro Mol Kobalt(II)hydroxid.

15 Das erfindungsgemäße Nickelhydroxidpulver ist vorzugsweise frei von Antioxidantien oder deren organischen Abbauprodukten.

Fig. 1 erläutert die Erfindung im Vergleich zum Stand der Technik.

20 Die Kreise A stellen schematisch ein Nickelhydroxidteilchen dar, die graue Struktur B eine $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Beschichtung, der strichlierte Kreis C eine partielle Oxidation der $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Beschichtung und die dunkle Struktur D eine CoOOH -Beschichtung.

25 Fig. 1a) erläutert den Stand der Technik, nach dem ein mit nicht oxidationsstabilem $\text{Co}(\text{OH})_2$ beschichtetes Nickelhydroxid (I) durch den Kontakt zur Umgebungsluft oberflächlich partiell oxidiert wird (II). Hierdurch ist die Hydroxokomplex-Bildung im Elektrolyten (III) behindert. Dadurch kann sich auch nach Formierung nur ein partielles Leitfähigkeitsnetzwerk ausbilden (IV).

30 Fig. 1b) erläutert die Erzeugung einer CoOOH -Beschichtung durch Konversion der $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Beschichtung durch alkalische Oxidation bei erhöhter Temperatur (I). Die

Leitfähigkeit der Aktivmasse in der Batterie ist durch lose Punktkontakte bestimmt (IV).

Fig. 1c) zeigt das erfindungsgemäß mit eine oxidationsstabilen Co(OH)_2 -
5 Beschichtung versehene Nickelhydroxid (I, II), das im Elektrolyten über hydroxokomplexe löslich bleibt (III) und daher bei der Formierung (erste Lade- und Entladezyklen) ein Co(OOH) -Netzwerk ausbildet.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Nickelhydroxid kann auf beliebige Weise hergestellt werden.
10

Bekannte Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxid sind die chemische Fällung aus wäßrigen Nickel-Salzlösungen mittels Alkalilauge, die elektrolytische Auflösung von Nickelanoden in einem wässrigen salzhaltigen Elektrolyten, die Druck-
15 oxidation von Nickelmetall-Pulver, die komplexierende Auflösung von Nickelpulver in einer Ammoniaklösung und anschließender Fällung durch Destillation sowie durch oxidierende Hydrolyse und anschließende Reduktion von Alkalinickelaten. Bevorzugt sind Verfahren der chemischen Fällung oder der elektrolytischen Auflösung von Nickelanoden. Bevorzugt wird ein sphärisches Nickelhydroxid
20 eingesetzt, das nach einem der bekannten Verfahren des Standes der Technik hergestellt ist.

Die nach einem der bekannten Verfahren hergestellten Nickelhydroxid-Basisteilchen werden zunächst in einem ersten Schritt in wässriger Suspension unter Zugabe von
25 Kobalt(II)salzen und Alkalilauge und/oder Ammoniak unter geeigneten Bedingungen mit Kobalt(II)hydroxid beschichtet. Bevorzugte Bedingungen zur Erzielung einer gleichmäßigen Kobalt(II)hydroxid-Beschichtung sind: Prozeßführung conti, semi-batch oder batch; Verweilzeit 0,2 bis 12 h; Temperatur 0 bis 120°C, bevorzugt 30 bis 60°C und besonders bevorzugt 30 bis 40°C; Druck 0,1 bis 2,5 bar, bevorzugt 0,5 bis
30 1,2 bar; pH-Wert bei 25°C 8,5 bis 13, bevorzugt 9,5 bis 11,5 und besonders bevorzugt 10,2 bis 10,8; Feststoffkonzentration 10 bis 700 g/l, bevorzugt 100 bis 400 g/l;

NH₃-Gehalt 0 bis 15 g/l, bevorzugt 0 bis 10 g/l, besonders bevorzugt 2 bis 5 g/l; Alkali/Kobaltverhältnis 75 bis 150 %, bevorzugt 80 bis 95 % der Stöchiometrie; gegebenenfalls Filtration, Waschen mit Wasser und/oder verdünnter Alkalilauge, bevorzugt Natronlauge-Lösung mit einem pH-Wert von 11 bis 12. Die Beschichtung mit Kobalt(II)hydroxid kann ohne Schutzgas oder die Zugabe von Antioxidantien erfolgen.

Zur Stabilisierung der Kobalt(II)hydroxid-Beschichtung durch oberflächliche Inertisierung wird anschließend in einem zweiten Schritt die originäre Fällungssuspension des Beschichtungsprozesses oder bevorzugt das bereits von der Mutterlauge abgetrennte, in Wasser resuspendierte mit Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid mit den weiter oben aufgeführten schwachen Säuren bzw. deren wässrigen Alkali- oder Alkalihydrogensalzen behandelt. Die Stabilisierungsbehandlung kann auch nach Filtration von der Mutterlauge der originären Fällungssuspension des Beschichtungsprozesses direkt durch Behandlung des ungewaschenen oder gewaschenen Filterkuchens erfolgen. Der Temperaturbereich der Stabilisierungsbehandlung liegt bei 0 bis 100°C, bevorzugt 20 bis 60°C und besonders bevorzugt 40 bis 50°C. Die Dauer der Behandlung kann 0,2 bis 12 Stunden betragen.

Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, die Stabilisierungsbehandlung durch Carbonatisierung der Oberfläche des mit Kobalt(II)hydroxid beschichteten Nickelhydroxids durchzuführen. Dabei erfolgt die Carbonatisierung vorzugsweise durch Zusatz von Alkalicarbonat- und/oder Alkalihydrogencarbonat-Lösungen bei Konzentrationen von 0,01 mol/l bis zum Löslichkeitsmaximum, bevorzugt 0,03 bis 1 mol/l, wobei die Menge an Alkalicarbonat- und/oder Alkalihydrogencarbonat-Lösung die 0,1- bis 10-fache Masse beträgt bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, die das mit Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid enthält. Die Carbonatisierung läuft auch dann im Sinne der Erfindung ab, wenn die Carbonatisierung durch Zugabe von Kohlendioxid, z.B. Einleitung als Gas, erfolgt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, den noch feuchten Filterkuchen aus der Kobalhydroxidbeschichtung oder der anschließenden Waschung in Kohlendioxid oder Kohlendioxid-haltiger Luft bei CO₂-Partialdrücken von 0,01 bis 2 bar, vorzugsweise 0,01 bis 1 bar, zu behandeln. Die Behandlung kann
5 gleichzeitig mit der Trocknung der Pulver erfolgen, beispielsweise in kontinuierlich betriebenen Sprühtrocknern oder Spin-Flash-Trocknern.

Das nach abgeschlossener Stabilisierungsbehandlung mit einer stabilisierten Kobalt(II)hydroxid-Schicht überzogene Nickelhydroxid kann vor dem abschließen-
10 den Trocknungsschritt optional auch noch gewaschen werden. Die Trocknung selbst muß nicht unter Luftausschluß (Vakuum oder Schutzgas) durchgeführt werden, sondern es kann kostensparend an Luft getrocknet werden. Als Trocknungsaggregate können alle üblichen Trocknertypen verwendet werden.

Obwohl pulverförmiges Nickelhydroxid erfindungsgemäß bevorzugt ist, ist die Erfindung nicht auf pulverförmiges Nickelhydroxid beschränkt. Erfindungsgemäß ist es in analoger Weise möglich, zunächst Nickelhydroxid auf einem Substrat, vorzugsweise einem Nickelnetz, Nickelfaservlies oder einer Nickelfolie, zu fällen, anschließend mit Kobalhydroxid zu beschichten und das beschichtete Substrat anschließend
20 in die Behandlungslösung zu tauchen.

Bevorzugte Basis-Nickelhydroxide weisen mittlere Teilchengrößen (D50-Wert nach Mastersizer) von 0,5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 2 bis 30 µm auf. Die spezifische Oberfläche kann vorteilhaft 2 bis 70 m²/g nach BET betragen.

25 Das Basis-Nickelhydroxid kann ferner eines oder mehrere der an sich bekannten Dotierelemente aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Strontium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Lanthanoide, Titan, Zirkon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Cadmium, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium,
30 Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth in Mengen von insgesamt 0,2 bis 25 Gew.-% aufweisen. Bevorzugte Nickelhydroxide weisen Dotierungen mit 0,5 bis

5 Gew.-% Zink und 0,5 bis 5 Gew.-% Kobalt in einer Gesamtmenge von 3 bis 8 Gew.-% auf.

Die Kobalthydroxidbeschichtung kann ebenfalls in an sich bekannter Weise
5 Dotierungselemente aus der obengenannten Gruppe enthalten.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert:

Beispiel

- 5 In einen auf 37°C temperierten 17 Liter Rührreaktor werden parallel kontinuierlich 348,5 g/h einer CoCl_2 -Lösung (7,0 % Co), 297,5 g/h einer 10 %igen NaOH-Lösung, 180 ml/h einer 100 g/l NH_3 -Lösung und 3000 ml/h einer Ni(OH)_2 -Suspension (150 g/l mit Co und Zn dotiertes sphärisches Ni(OH)_2 , 80 g/l NaCl, 3,5 g/l Na_2SO_4) dosiert. Hierbei stellt sich im Gleichgewichtszustand ein pH-Wert (25°C) von 10,5
10 und ein NH_3 -Gehalt (Kjeldahl) von ca. 3,5 g/l ein. Nach 24stündiger Vorlaufzeit wird der Reaktorablauf (ca. 3750 ml/h) für weitere 72 Stunden in 24 h-Intervallen gesammelt, chargenweise filtriert und mit jeweils 23 kg temperierter 0,2 g/l NaOH-Lösung (45°C) gewaschen. Der Filtrerrückstand wird dann mit 46 kg 1,0 mol/l Na_2CO_3 -Lösung (45°C) behandelt und abschließend mit 46 kg VE-Wasser (45°C)
15 gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 50°C im Vakuum. Die Produktausbeute beträgt 11,7 kg pro 24 h-Charge.

- Tabelle 1 gibt Analysenwerte des unbeschichteten Basis-Nickelhydroxids wieder. Tabelle 2 gibt Analysenwerte des mit Kobalhydroxid beschichteten Nickelhydroxid
20 mit oxidationsstabilisierender Behandlung unmittelbar nach Herstellung und nach 6-monatiger Lagerung an Luft wieder.

Tabelle 1

Ni(OH) ₂ -Basismaterial, unbeschichtet							
Ni	Co _{ges.}	Co(III)	Zn	Cl	Na	SO ₄	C
(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
57,17	1,44	0,5	3,65	360	31	80	1100
KD	MS	KG	BET				
(g/cm ³)	D ₅₀ (µm)	(A)	(m ² /g)				
2,0	4,5	70	19,84				

Tabelle 2

Erfindungsgemäßes Ni(OH) ₂ -Basismaterial, beschichtet mit Co(OH) ₂ und CO ₃							
Ni	Co _{ges.}	Co(III)	Zn	Cl	Na	SO ₄	C
(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
52,92	6,44	0,7	3,36	420	35	140	1400
KD	MS	KG	BET		Co(III) nach 6 Monaten Lagerung an Luft		
(g/cm ³)	D ₅₀ (µm)	(Å)	(m ² /g)		(%)		
2,0	5,11	70	17,42		0,7		

KD = Klopfdichte; MS = Teilchengröße bestimmt nach Mastersizer;

KG = Röntgenanalytisch bestimmte Kristallitgröße;

5 BET = spezifische Oberfläche nach BET, %-Werte = Gew.-%.

Das gemäß dem Beispiel hergestellte erfindungsgemäß beschichtete Nickelhydroxid-Material wird nach 6-monatiger Lagerung an Luft im Halbzellentest ohne jegliche Zugabe eines Leitzusatzes bei der Elektrodenherstellung vermessen und erreicht ab dem 3. (Lade- und Entlade-) Zyklus, 99 % der Ni-Ausnutzung bezogen auf den Einelektronenschritt.

Dabei wird eine klassische Dreielektrodenanordnung gewählt, die aus einer Hg/HgO-Referenzelektrode, einer Nickelblech-Gegenelektrode und der die Nickelhydroxid-Aktivmasse enthaltenden Arbeitselektrode besteht. Die elektrochemische Messung erfolgt galvanostatisch, d.h. es wird ein konstanter Lade- bzw. Entladestrom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vorgegeben. Gemessen wird das Potential der Arbeitselektrode gegen das Potential der Referenzelektrode. Die Zyklisierung erfolgt durch 15-stündiges Laden mit I₁₀ (I₁₀ bezeichnet den Ladestrom, der in 10 Stunden 100 % der theoretischen Ladekapazität liefert) und Entladen mit I₁₀ bis 0 V vs Hg/HgO. Als Elektrolyt wird eine wässrige Kalilauge-Lösung verwendet. Zur

Präparation der Arbeitselektrode wird das erfindungsgemäße Nickelhydroxid-Material als Schaumelektrode präpariert und anschließend vermessen.

Patentansprüche

1. Nickelhydroxid enthaltend eine oxidationsstabile Kobalt(II)hydroxid-Beschichtung, deren pastellgrüne Farbe sich bei Lagerung an atmosphärischer Luft über 4 Wochen nicht verändert.
5
2. Nickelhydroxid enthaltend eine oxidationsstabile Kobalhydroxid-Beschichtung, wobei sich der Gehalt an Kobalt in der 3-wertigen Oxidationsstufe bezogen auf den gesamt-Kobaltgehalt nach mindestens 4-wöchiger Lagerung an Luft um weniger als 0,5 % erhöht.
10
3. Nickelhydroxid mit oxidationsstabiler Kobalhydroxidbeschichtung, wobei die Beschichtung 1 bis 200 mMol eines oder mehrerer Anionen schwacher anorganischer Sauerstoffsäuren pro Mol Kobalt(II)hydroxid aufweist.
15
4. Nickelhydroxid nach einem der Anspruch 3, wobei das Anion CO_3 ist.
5. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Form vom Pulver mit einer mittleren Teilchengröße (D50-Wert nach Mastersizer) von 0,5 bis 500 μm .
20
6. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Form der Beschichtung eines Substrates.
- 25 7. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend ein oder mehrere der Dotierungselemente aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Sc, Y, La, Lanthanoide, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, P, As, Sb, Bi in Mengen von insgesamt 0,2 bis 25 Gew.-%.
- 30 8. Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend Wassermoleküle auf Zwischengitterplätzen in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%.

9. Verfahren nach zur Herstellung von Nickelhydroxid nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls dotiertes, mit einer Kobalhydroxidbeschichtung versehenes Nickelhydroxid mit einer schwachen anorganischen Sauerstoffsäure aus der Gruppe Aluminat, Borat, Carbonat, Chromat, Manganat, Molybdat, Niobat, Phosphat, Silicat, Tantalat, Vanadat und Wolframat oder Oxalat oder deren Alkalisalzen behandelt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung in einer wäßrigen Lösung von Alkali- und/oder Alkalihydrogencarbonat durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsbehandlung in der originären Fällungssuspension des Beschichtungsprozesses oder nach vorheriger Abtrennung von der Mutterlauge der originären Fällungssuspension und anschließende Resuspendierung in Wasser erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsbehandlung nach Filtration von der Mutterlauge der originären Fällungssuspension des Beschichtungsprozesses direkt durch Behandlung des ungewaschenen oder gewaschenen Filterkuchens erfolgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsbehandlung durch Carbonatisierung der Oberfläche des mit Kobalt(II)hydroxid beschichteten Nickelhydroxids erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonatisierung durch Zusatz von Alkalicarbonat- und/oder Alkalihydrogencarbonat-Lösungen bei Konzentrationen von 0,01 mol/l bis zum Löslichkeitsmaximum, bevorzugt 0,03 – 0,1 mol/l erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Alkalicarbonat- und/oder Alkalihydrogencarbonat-Lösung die 0,1-10fache Masse, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, enthaltend das mit Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid, beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonatisierung durch Zugabe von Kohlendioxid erfolgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsbehandlung bei einer Temperatur von 0-100°C, bevorzugt von 20-60°C und besonders bevorzugt von 40-50°C, erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das mit stabilisiertem Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid vor dem abschließenden Trocknungsschritt gewaschen wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des mit stabilisiertem Kobalt(II)hydroxid beschichteten Nickelhydroxids ohne Luftausschluß erfolgt.
20. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonatisierung durch Behandlung des feuchten Filterkuchens, enthaltend das mit Kobalt(II)hydroxid beschichtete Nickelhydroxid, in Kohlendioxid oder kohlendioxidhaltiger Luft bei CO₂-Partialdrücken von 0,01 bis 2 bar, bevorzugt 0,01 bis 0,1 bar, erfolgt, vorzugsweise bei gleichzeitiger Trocknung in kontinuierlich betriebenen Sprühtrocknern oder Spin-Flash-Trocknern.
21. Verwendung des mit stabilisiertem Kobalt(II)hydroxid beschichteten dotierten oder undotierten Nickelhydroxids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, als Elektrodenmaterial in Sekundärbatterien.

Fig.1
I

