

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7659986号  
(P7659986)

(45)発行日 令和7年4月10日(2025.4.10)

(24)登録日 令和7年4月2日(2025.4.2)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 G 53/84 (2025.01)

C 0 1 G 53/84

H 0 1 M 4/52 (2010.01)

H 0 1 M 4/52

請求項の数 8 (全18頁)

|                   |                             |          |                          |
|-------------------|-----------------------------|----------|--------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2020-215563(P2020-215563) | (73)特許権者 | 592197418                |
| (22)出願日           | 令和2年12月24日(2020.12.24)      |          | 株式会社田中化学研究所              |
| (65)公開番号          | 特開2022-406(P2022-406A)      |          | 福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 |
| (43)公開日           | 令和4年1月4日(2022.1.4)          |          | 0                        |
| 審査請求日             | 令和5年11月10日(2023.11.10)      | (74)代理人  | 100114890                |
| (31)優先権主張番号       | 特願2020-105575(P2020-105575) |          | 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ       |
| (32)優先日           | 令和2年6月18日(2020.6.18)        |          | インハルト                    |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP)                     | (74)代理人  | 100116403                |
|                   |                             |          | 弁理士 前川 純一                |
|                   |                             | (74)代理人  | 100135633                |
|                   |                             |          | 弁理士 二宮 浩康                |
|                   |                             | (74)代理人  | 100162880                |
|                   |                             |          | 弁理士 上島 類                 |
|                   |                             | (72)発明者  | 花村 直也                    |
|                   |                             |          | 福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 |
|                   |                             |          | 最終頁に続く                   |

(54)【発明の名称】 コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル含有水酸化物粒子に主成分としてオキシ水酸化コバルトを含む被覆層が形成されたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子であって、

前記ニッケル含有水酸化物粒子が、ニッケル(Ni)と、亜鉛(Zn)と、コバルト(Co)及びマグネシウム(Mg)からなる群から選択される1種以上の添加金属元素Mと、を含み、ニッケル：亜鉛：添加金属元素Mのモル％比が、100-x-y：x：y(1.50<x<9.00、0.00<y<3.00を意味する。)であり、

レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において、最大ピークが、高さaであり、(1/2)a以上の高さにピークが1つであり、且つ(1/2)aの高さにおける前記最大ピークの幅bから算出される下記式(1)の値Aを有しており、

プレス圧力64MPaで圧縮処理した後のレーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において、最大ピークが、高さcであり、(1/2)cの高さにおける前記最大ピークの幅dから算出される下記式(2)の値Bを有しており、該値Bと前記値Aとが、下記式(3)の関係を有するコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

$$A = [ ( b \times ( 1 / 2 ) a ] / 2 \qquad \cdots ( 1 )$$
$$B = [ ( d \times ( 1 / 2 ) c ] / 2 \qquad \cdots ( 2 )$$
$$- 1 . 5 0 \leq [ ( B - A ) / A ] \times 1 0 0 \leq 5 . 0 0 \qquad \cdots ( 3 )$$

【請求項 2】

前記圧縮処理をする前の体積基準粒度分布のピークが、1つである請求項1に記載のコ

バルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

【請求項 3】

体積抵抗率が、 $0.40\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.20\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項 1 または 2 に記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

【請求項 4】

オキシ水酸化コバルトを含む被覆層が、さらに酸化コバルトを含む請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

【請求項 5】

前記ニッケル含有水酸化物粒子が、亜鉛を含む請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

【請求項 6】

ニッケル水素二次電池の正極活物質用である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子と金属箔集電体を有する正極。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の正極を備えたニッケル水素二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル含有水酸化物粒子のコバルト被覆が酸化処理される際に、ニッケル含有水酸化物粒子の凝集が防止されていることで、体積抵抗率を低減でき、二次電池の正極活物質として使用した場合に、電池特性を向上させることができるコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、機器の高機能化等に伴い、ニッケル水素二次電池等の二次電池の電池特性向上の要求がますます高まっている。そこで、二次電池の正極活物質用のコバルト化合物被覆水酸化ニッケル粒子において、電池特性を向上させるために、コバルトの含有量を高めたニッケル含有複合水酸化物粒子が開発されている。

【0003】

また、コバルトの含有量を高めるために、水酸化ニッケル粒子にコバルト化合物の含有量の高い被覆層を形成することも行われている。コバルト化合物の被覆層を形成した水酸化ニッケル粒子として、例えば、該被覆層の均一性と密着性を確保するために、水酸化ニッケル粉末の粒子表面をオキシ水酸化コバルトまたはオキシ水酸化コバルトと水酸化コバルトの混合物を主成分とするコバルト化合物で被覆したアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末であって、前記被覆中のコバルトの価数が 2.5 以上であり、前記被覆水酸化ニッケル粉末 20 g を密閉容器中で 1 時間振盪したときの被覆の剥離量が、全被覆量の 20 質量% 以下であることを特徴とするアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末が提案されている（特許文献 1）。

【0004】

一方で、ニッケル水素二次電池等の二次電池が搭載される機器のさらなる高機能化等から、搭載されている二次電池には高温等の厳しい環境下や高負荷がかかった場合でも優れた特性を発揮することが必要となる。ニッケル水素二次電池等の二次電池の高温時における充放電容量を評価すると、正極活物質の電気伝導性が低下し、結果として、優れた充放電容量が得られなくなってしまうという場合があった。そこで、ニッケル水素二次電池等の二次電池が、高温等の厳しい環境下や高負荷がかかった場合でも、正極活物質の電気伝導性が低下することを防止することが必要となる。

【0005】

10

20

30

40

50

しかし、特許文献 1 のアルカリ二次電池正極活物質用被覆水酸化ニッケル粉末では、高負荷の充放電を行うと、正極活物質の電気伝導性が低下する場合があります、正極活物質として電気伝導性を向上させることに改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2014 - 103127 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

上記事情に鑑み、本発明は、ニッケル含有水酸化物粒子のコバルト被覆が酸化処理される際に、ニッケル含有水酸化物粒子の凝集が防止されていることで、体積抵抗率を低減できるコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の構成の要旨は、以下の通りである。

[ 1 ] ニッケル含有水酸化物粒子に主成分としてオキシ水酸化コバルトを含む被覆層が形成されたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子であって、

前記ニッケル含有水酸化物粒子が、ニッケル ( Ni ) と、亜鉛 ( Zn ) と、コバルト ( Co ) 及びマグネシウム ( Mg ) からなる群から選択される 1 種以上の添加金属元素 M と、を含み、ニッケル：亜鉛：添加金属元素 M のモル % 比が、 $100 - x - y : x : y$  (  $1.50 \leq x \leq 9.00$ ,  $0.00 \leq y \leq 3.00$  を意味する。 ) であり、

20

レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において、最大ピークが、高さ a であり、 $(1/2)a$  以上の高さにピークが 1 つであり、且つ  $(1/2)a$  の高さにおける前記最大ピークの幅 b から算出される下記式 ( 1 ) の値 A を有しており、

プレス圧力 64 MPa で圧縮処理した後のレーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において、最大ピークが、高さ c であり、 $(1/2)c$  の高さにおける前記最大ピークの幅 d から算出される下記式 ( 2 ) の値 B を有しており、該値 B と前記値 A とが、下記式 ( 3 ) の関係を有するコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

$$A = [ ( b \times ( 1 / 2 ) a ) ] / 2 \quad \cdots ( 1 )$$

30

$$B = [ ( d \times ( 1 / 2 ) c ) ] / 2 \quad \cdots ( 2 )$$

$$- 1.50 \leq [ ( B - A ) / A ] \times 100 \leq 5.00 \quad \cdots ( 3 )$$

[ 2 ] 前記圧縮処理をする前の体積基準粒度分布のピークが、1 つである [ 1 ] に記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

[ 3 ] 体積抵抗率が、 $0.40 \Omega \cdot \text{cm}$  以上  $1.20 \Omega \cdot \text{cm}$  以下である [ 1 ] または [ 2 ] に記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

[ 4 ] オキシ水酸化コバルトを含む被覆層が、さらに酸化コバルトを含む [ 1 ] 乃至 [ 3 ] のいずれか 1 つに記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

[ 5 ] 前記ニッケル含有水酸化物粒子が、亜鉛を含む [ 1 ] 乃至 [ 4 ] のいずれか 1 つに記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

40

[ 6 ] ニッケル水素二次電池の正極活物質用である [ 1 ] 乃至 [ 5 ] のいずれか 1 つに記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子。

[ 7 ] [ 1 ] 乃至 [ 6 ] のいずれか 1 つに記載のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子と金属箔集電体を有する正極。

[ 8 ] [ 7 ] に記載の正極を備えたニッケル水素二次電池。

【0009】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、ニッケル含有水酸化物粒子が被覆層を有し、該被覆層がコバルト化合物を含んでいる。

【0010】

上記 [ 1 ] の態様において、「レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布」とは、溶

50

媒：水、溶媒屈折率：1.33、粒子屈折率：2.13、透過率  $80 \pm 5\%$ 、分散媒：10.0 wt % ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液の条件にて、レーザー回折散乱法を用いて測定した体積基準粒度分布を意味する。また、「プレス圧力 64 MPa で圧縮処理」とは、試料投入セル半径 10 mm のところへ試料を 3.00 g 入れ、そこへ荷重 20 kN の力で圧縮処理したことを意味する。

#### 【0011】

また、上記 [1] の態様では、圧縮処理前のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の最大ピークについて、該最大ピークの高さ  $a$  の  $1/2$  以上の高さの領域においては、ピークが 1 つであり、ピークが割れていない形状となっている。

#### 【発明の効果】

10

#### 【0012】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子によれば、ニッケル含有水酸化物粒子が、ニッケルと、亜鉛と、コバルト及びマグネシウムからなる群から選択される 1 種以上の添加金属元素 M と、を含み、ニッケル：亜鉛：添加金属元素 M のモル % 比が、 $100 - x - y : x : y$  ( $1.50 \leq x \leq 9.00$ 、 $0.00 \leq y \leq 3.00$  を意味する。) であり、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において、最大ピークが、高さ  $a$  であり、 $(1/2)a$  以上の高さにピークが 1 つであり、且つ  $(1/2)a$  の高さにおける前記最大ピークの幅  $b$  から算出される下記式 (1) の値  $A$  を有しており、プレス圧力 64 MPa で圧縮処理した後のレーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において、最大ピークが、高さ  $c$  であり、 $(1/2)c$  の高さにおける前記最大ピークの幅  $d$  から算出される下記式 (2) の値  $B$  を有しており、該値  $B$  と前記値  $A$  とが、下記式 (3) の関係を有することにより、ニッケル含有水酸化物粒子のコバルト被覆が酸化処理される際に、ニッケル含有水酸化物粒子の凝集が防止されつつ、コバルト被覆が十分に酸化されていることで、体積抵抗率の低減されたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を得ることができる。

20

$$A = [ (b \times (1/2)a) ] / 2 \quad \dots (1)$$

$$B = [ (d \times (1/2)c) ] / 2 \quad \dots (2)$$

$$- 1.50 \leq [(B - A) / A] \times 100 \leq 5.00 \quad \dots (3)$$

#### 【0013】

従って、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を用いた正極活物質が二次電池に搭載され、二次電池が、高温等の厳しい環境下で稼動し、また高負荷がかかった状態でも、正極活物質の電気伝導性が低下することを防止できるので、優れた電池特性を発揮できる。

30

#### 【0014】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子によれば、体積抵抗率が、 $1.20 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることにより、二次電池が、高温等の厳しい環境下で稼動し、また高負荷がかかった状態でも、正極活物質がより確実に優れた電気伝導性を発揮できるので、より確実に優れた電池特性を発揮できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0015】

【図 1】本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の体積基準粒度分布図において、式 (1) の値  $A$  が示す領域についての説明図である。

40

【図 2】実施例と比較例のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子における、レーザー回折散乱法により得られた体積基準粒度分布図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0016】

以下に、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子について、詳細を説明する。本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、ニッケル含有水酸化物粒子の表面に、コバルト化合物の被覆層が形成されている。すなわち、ニッケル含有水酸化物粒子がコア粒子となっており、該コア粒子は、コバルト化合物の層 (シェル構造)、例えば、主に、コバルトの価数が 3 価であるコバルト化合物の層によって被覆されている。コバルトの

50

価数が3価であるコバルト化合物としては、オキシ水酸化コバルトを挙げることができる。上記から、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、ニッケル含有水酸化物粒子にオキシ水酸化コバルトを含む被覆層が形成された粒子である。

【0017】

コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の形状は、特に限定されないが、例えば、略球形を挙げることができる。また、ニッケル含有水酸化物粒子は、例えば、複数の一次粒子から形成された二次粒子の態様となっている。コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の、オキシ水酸化コバルトを含む被覆層は、ニッケル含有水酸化物粒子の表面全体を被覆してもよく、ニッケル含有水酸化物粒子の表面の一部領域を被覆していてもよい。

【0018】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において、最大ピークが、高さ $a$ であり、 $(1/2)a$ 以上の高さにピークが1つであり、且つ $(1/2)a$ の高さにおける前記最大ピークの幅 $b$ から算出される下記式(1)の値 $A$ を有している。

$$A = [ (b \times (1/2)a) / 2 \dots (1)$$

【0019】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、例えば、ニッケル水素二次電池の正極活物質として使用される。従って、正極活物質として使用される製品である本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布図において、最大ピークの高さ(すなわち、最大頻度)が $a$ であり、該最大ピークは $(1/2)a$ 以上の高さ(頻度)の領域にはピークは1つのみである。また、上記体積基準粒度分布図において、 $(1/2)a$ の高さにおける最大ピークの幅は $b$ であり、最大ピークの高さ $a$ と最大ピークの幅 $b$ から算出される式(1)の値は $A$ である。上記式(1)の値 $A$ は、製品である本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の体積基準粒度分布図の最大ピークについて、最大ピークの高さが $1/2$ 以上の領域の面積の大きさの程度を示している。

【0020】

また、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、プレス圧力 $64\text{ MPa}$ で圧縮処理した後のレーザー回折散乱法による体積基準粒度分布において、最大ピークが、高さ(すなわち、最大頻度) $c$ であり、 $(1/2)c$ の高さ(頻度)における前記最大ピークの幅 $d$ から算出される下記式(2)の値 $B$ を有している。下記式(2)の値 $B$ は、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を圧縮処理した後における体積基準粒度分布図の最大ピークについて、最大ピークの高さが $1/2$ 以上の領域の面積の大きさの程度を示している。

$$B = [ (d \times (1/2)c) / 2 \dots (2)$$

【0021】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、プレス圧力 $64\text{ MPa}$ で圧縮処理する前後で、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布図における最大ピークの形状が相違する。

【0022】

後述するように、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、コア粒子であるニッケル含有水酸化物粒子の表面にコバルトを含む被覆層を形成して被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子を得、次に、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子にアルカリ溶液を添加して、該被覆層に含まれるコバルトを酸化処理してオキシ水酸化コバルトとすることで得ることができる。

【0023】

被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子にアルカリ溶液を添加して被覆層に含まれるコバルトを酸化処理する際に、アルカリ溶液の添加量の不足等により被覆層に含まれるコバルトの酸化が十分ではないと、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子の凝集は生じにくいものの、オキシ水酸化コバルトへの酸化が十分ではなくなる。従って、正

10

20

30

40

50

極活物質の電気伝導性が低下してしまう。一方で、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子にアルカリ溶液を添加して被覆層に含まれるコバルトを酸化する際に、アルカリ溶液の添加量が過剰となると、被覆層に含まれるコバルトの酸化は促進されるものの、アルカリ溶液の作用で、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子が凝集しやすくなる。被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子が凝集すると、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子が相互に接触している凝集部位が形成される。該凝集部位では、被覆層が露出していないので、被覆層に含まれるコバルトの酸化が阻害されてしまう。凝集したコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子が、例えば、正極に搭載される前後に凝集したコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子が割れて凝集部位が露出すると、正極活物質の電気伝導性が低下してしまうことになる。また、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子が凝集していると、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を正極活物質として正極集電体へ充填する際に、ハンドリング性が低下して、正極の特性、ひいては、電池特性に影響を及ぼす場合がある。

10

#### 【0024】

本発明者らは、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子の酸化処理における凝集の発生の程度と酸化の程度は、製品として得られたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子をプレス圧力64MPaで圧縮処理し、該圧縮処理の前後における、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布の最大ピークの相違を分析することで測定することができることを見出した。

#### 【0025】

20

具体的には、本発明者らは、上記した体積基準粒度分布の最大ピークの相違を分析するにあたり、体積基準粒度分布図の最大ピークについて、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積の相違を分析することで、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子の酸化処理における凝集の発生の程度と酸化の程度を測定することができることを見出した。コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子について、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積の相違を分析することで、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子の酸化処理における凝集の発生の程度と酸化の程度を測定することができるのは、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積が、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子とアルカリ溶液との反応効率を示しているためと考えられる。

#### 【0026】

30

図1に、体積基準粒度分布の最大ピークについて、上記にて説明した、最大ピークの高さ(頻度)が1/2以上の領域の面積について図示する。図1は、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の体積基準粒度分布図において、式(1)の値Aについての概要を示す説明図である。図1では、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、体積基準粒度分布のピークが1つとなっている。なお、式(2)の値Bについても、図1と同様にして、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積について図示することができる。

#### 【0027】

また、本発明者らは、アルカリ溶液の添加量が過剰となると、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子の酸化処理における凝集が進んでしまうことで、最大ピークの高さが1/2以上の領域にて、最大ピークが複数のピークを有することがあることを見出した。すなわち、過剰量のアルカリ溶液の添加を防止することで、最大ピークの高さが1/2以上の領域にて、最大ピークがピークを1つのみ有することを見出した。

40

#### 【0028】

アルカリ溶液の添加量の不足等により被覆層に含まれるコバルトの酸化が十分ではないと、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子の凝集は少ないものの、上記圧縮処理によって、コバルトの酸化が不十分な被覆層を持つニッケル含有水酸化物粒子同士が密着し、分散しにくくなっていくことより、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積が、圧縮処理によって大きく減少または大きく増加すると考えられる。一方で、アルカリ溶液を添加して被覆層に含まれるコバルトを酸化する際に、アルカリ溶液の添加量が過剰と

50

なると、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子が凝集しやすくなることから、上記圧縮処理によって凝集していた粒子が主に凝集部位にて複数に割れることで、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積が、圧縮処理によって大きく減少または大きく増加すると考えられる。

#### 【0029】

上記から、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、式(1)で算出したプレス圧力64MPaで圧縮処理する前の値Aと、式(2)で算出したプレス圧力64MPaで圧縮処理した後の値Bとが、下記式(3)の関係を有している。すなわち、プレス圧力64MPaで圧縮処理する前後で、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布図における最大ピークの面積変化が、下記式(3)の範囲内となるように制御されている。下記式(3)は、プレス圧力64MPaで圧縮処理する前の値Aとプレス圧力64MPaで圧縮処理した後の値Bとの相対誤差を意味している。

$$-1.50 \leq [(B - A) / A] \times 100 \leq 5.00 \quad \cdots (3)$$

#### 【0030】

式(1)で算出したプレス圧力64MPaで圧縮処理する前の値Aと式(2)で算出したプレス圧力64MPaで圧縮処理した後の値Bとが上記式(3)の関係を有すること、すなわち、 $[(B - A) / A] \times 100$ の値が-1.50以上5.00以下の範囲内であることにより、ニッケル含有水酸化物粒子のコバルト被覆が酸化処理される際に、ニッケル含有水酸化物粒子の凝集が防止されつつ、コバルト被覆が十分に酸化されてオキシ水酸化コバルトが生成されていることを示すので、体積抵抗率の低減されたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を得ることができる。従って、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を用いた正極活物質が二次電池に搭載され、二次電池が、高温等の厳しい環境下で稼動し、また高負荷がかかった状態でも、正極活物質の電気伝導性が低下することを防止できるので、優れた電池特性を発揮できる。

#### 【0031】

式(3)で算出される $[(B - A) / A] \times 100$ の値は、-1.50以上5.00以下の範囲であれば、特に限定されないが、その下限値は、ニッケル含有水酸化物粒子の凝集がより確実に防止されつつ、コバルト被覆がより確実に酸化されてオキシ水酸化コバルトが生成されている点から、-1.40が好ましく、-1.30が特に好ましい。一方で、式(3)で算出される $[(B - A) / A] \times 100$ の上限値は、4.50が好ましく、3.00がより好ましく、1.50が特に好ましい。なお、上記した上限値と下限値は、任意で組み合わせることができる。

#### 【0032】

レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布図の形状は、特に限定されないが、正極への正極活物質の搭載密度を向上させることができる点から、体積基準粒度分布のピークが1つである形状が好ましい。

#### 【0033】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の体積抵抗率は、特に限定されないが、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の電気伝導性がより確実に向上する点から、 $1.20 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $1.10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましく、 $1.00 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が特に好ましい。一方で、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の体積抵抗率の下限値は、低ければ低いほど好ましい。コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の体積抵抗率の下限値としては、例えば、 $0.40 \Omega \cdot \text{cm}$ が挙げられる。本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の電気伝導性がより確実に向上することで、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子が正極活物質として搭載された二次電池が、高温等の厳しい環境下で稼動し、また高負荷がかかった状態でも、正極活物質がより確実に優れた電気伝導性を発揮できるので、より確実に優れた電池特性を発揮できる。

#### 【0034】

また、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子のオキシ水酸化コバルトを含む被覆層は、さらに酸化コバルトを含んでいてもよい。オキシ水酸化コバルトを含む被覆層

がさらに酸化コバルトを含んでいることは、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子にアルカリ溶液を添加して被覆層に含まれるコバルトを酸化する際に、アルカリ溶液の添加量が過剰なことで被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子が凝集しやすくなっていたことが防止されていたことを示している。

【0035】

コア粒子であるニッケル含有水酸化物粒子は、ニッケルを含む水酸化物の粒子であり、高い利用率と優れた充放電特性を得る点から、さらに、亜鉛（Zn）が含まれる。また、ニッケル含有水酸化物粒子に含まれる亜鉛は、固溶亜鉛の状態が好ましい。上記から、コア粒子であるニッケル含有水酸化物粒子は、亜鉛が固溶された水酸化ニッケルの粒子、すなわち、ニッケル含有複合水酸化物粒子である。

10

【0036】

コア粒子であるニッケル含有水酸化物粒子は、亜鉛（Zn）だけでなく、必要に応じて、ニッケル含有水酸化物粒子の寿命の長期化等の点から、さらに、コバルト（Co）、マグネシウム（Mg）が固溶されていてもよい。

【0037】

ニッケル含有水酸化物粒子に固溶したコバルトが含まれている場合に、固溶したコバルトのうち、ニッケル含有水酸化物粒子の電気伝導性をさらに向上させる点から、少なくとも一部は3価のコバルトであることが好ましい。ニッケル含有水酸化物粒子に固溶した3価のコバルトとしては、例えば、オキシ水酸化コバルトを挙げることができる。

【0038】

20

コア粒子であるニッケル含有水酸化物粒子としては、ニッケル（Ni）と、亜鉛（Zn）と、コバルト（Co）及びマグネシウム（Mg）からなる群から選択される1種以上の添加金属元素Mと、を含み、ニッケル：亜鉛：添加金属元素Mのモル％比が、 $100 - x - y : x : y$ （ $1.50 \leq x \leq 9.00$ 、 $0.00 \leq y \leq 3.00$ を意味する。）であるニッケル含有水酸化物粒子が挙げられる。添加金属元素Mは、ニッケル含有水酸化物粒子に固溶していることが好ましい。 $x$ の値は $1.50$ 以上 $9.00$ 以下であれば、特に限定されないが、 $1.60$ 以上 $5.00$ 以下が好ましく、 $1.70$ 以上 $4.00$ 以下がさらに好ましく、 $1.80$ 以上 $3.00$ 以下が特に好ましい。また、 $y$ の値は $0.00$ 以上 $3.00$ 以下であれば特に限定されないが、酸化工程でコア粒子中の添加金属元素Mが被覆層の酸化を阻害せず、高い温度で酸化処理を行える観点から、 $0.00$ 以上 $2.50$ 以下がより好ましく、 $0.00$ 以上 $2.25$ 以下がさらに好ましく、 $0.00$ 以上 $2.00$ 以下が特に好ましい。電池容量に関係するニッケルのモル％比である $100 - x - y$ の値は $88.00$ 以上 $98.5$ 以下であれば、特に限定されないが、 $92.00$ 以上 $98.40$ 以下がより好ましく、 $93.00$ 以上 $98.30$ 以下がさらに好ましく、 $94.00$ 以上 $98.20$ 以下が特に好ましい。

30

【0039】

ニッケル含有水酸化物粒子での金属元素の分析方法として、例えばICP（誘導結合プラズマ）発光分光分析法等による分析が挙げられる。また、コバルト被覆後にコア粒子に含まれる金属元素を分析する方法の例として、例えばコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を切断し、その粒子断面のコア粒子部分におけるEDX（エネルギー分散型X線）分析法等が挙げられる。

40

【0040】

被覆層に含まれるオキシ水酸化コバルトは、X線回折測定で得られる回折パターンの $2\theta$ で表される回折角度 $65^\circ \sim 66^\circ$ の間に回折ピークを有する。

【0041】

コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子中における、ニッケル含有水酸化物粒子中のニッケルの含有量は、特に限定されないが、その下限値は、 $40$ 質量％が好ましく、 $45$ 質量％がより好ましく、 $50$ 質量％が特に好ましい。一方で、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子中における、ニッケル含有水酸化物粒子中のニッケルの含有量の上限値は、 $65$ 質量％が好ましく、 $60$ 質量％が特に好ましい。なお、上記した下限値、上限値は、任

50

意で組み合わせることができる。

【0042】

コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の平均粒子径は、特に限定されないが、例えば、累積体積百分率が50体積%の粒子径(D50)(以下、単に「D50」ということがある。)の下限値は、ニッケル含有水酸化物粒子のコバルト被覆が酸化処理される際にニッケル含有水酸化物粒子の凝集を確実に防止する点から、4.0 μmが好ましく、6.0 μmがより好ましく、9.0 μmが特に好ましい。一方で、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子のD50の上限値は、充填密度の向上と電解液との接触面を確保することのバランスの点から、15.0 μmが好ましく、12.5 μmが特に好ましい。なお、上記した下限値、上限値は、任意で組み合わせることができる。コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子のD50は、例えば、レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布の測定の際に、測定することができる。

10

【0043】

コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子のBET比表面積は、特に限定されないが、その下限値は、密度の向上と電解液との接触面を確保することのバランスの点から、5.0 m<sup>2</sup>/gが好ましく、10.0 m<sup>2</sup>/gが特に好ましい。一方で、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子のBET比表面積の上限値は、優れた粒子強度を得る点から、20.0 m<sup>2</sup>/gが好ましく、15.0 m<sup>2</sup>/gが特に好ましい。なお、上記した下限値、上限値は、任意で組み合わせることができる。

【0044】

コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子のタップ密度は、特に限定されないが、例えば、正極活物質として正極に使用した際における充填度の向上の点から、1.5 g/cm<sup>3</sup>以上が好ましく、1.7 g/cm<sup>3</sup>以上が特に好ましい。

20

【0045】

コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子のバルク密度は、特に限定されないが、例えば、正極活物質として正極に使用した際における充填度の向上の点から0.8 g/cm<sup>3</sup>以上が好ましく、1.0 g/cm<sup>3</sup>以上が特に好ましい。

【0046】

次に、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の製造方法例について説明する。

【0047】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の製造方法としては、例えば、コア粒子であるニッケル含有水酸化物粒子を含む懸濁物(例えば、水懸濁物)を調製する工程と、ニッケル含有水酸化物粒子を含む懸濁物にコバルト塩溶液とアルカリ溶液とを供給して、ニッケル含有水酸化物粒子の表面にコバルトを含む被覆層を形成して、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子を得る被覆工程と、被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子に、アルカリ溶液を添加して混合し、加熱することで、前記被覆層に含まれるコバルトを酸化する酸化工程と、を含む。

30

【0048】

<ニッケル含有水酸化物粒子を含む懸濁物の調製工程>

コア粒子であるニッケル含有水酸化物粒子を含む懸濁物の調製方法について、以下に説明する。ここでは、亜鉛と添加金属元素Mが固溶したニッケル含有水酸化物粒子を含む懸濁物の調製方法を例にとって説明する。まず、共沈法により、所定の配合割合でニッケルと亜鉛と添加金属元素Mを添加したニッケルと亜鉛と添加金属元素Mの塩溶液(例えば、硫酸塩溶液)と、錯化剤と、を反応させて、ニッケル含有水酸化物粒子を製造して、ニッケル含有水酸化物粒子を含むスラリー状の懸濁物を得る。懸濁物の溶媒としては、例えば、水が使用される。

40

【0049】

錯化剤としては、水溶液中で、ニッケル、亜鉛及び上記添加金属元素Mのイオンと錯体を形成可能なものであれば、特に限定されず、例えば、アンモニウムイオン供給体(硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等)、ヒドラジ

50

ン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ウラシル二酢酸、及びグリシンが挙げられる。共沈に際しては、水溶液のpH値を調整するため、必要に応じて、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を添加する。

#### 【0050】

上記塩溶液と錯化剤を、反応槽に連続的に供給すると、ニッケル、亜鉛及び添加金属元素Mが晶析反応し、ニッケル含有水酸化物粒子が製造される。晶析反応に際しては、反応槽の母液の温度を、例えば、10～80、好ましくは20～70の範囲内で制御し、反応槽内の母液のpH値を液温25基準で、例えば、pH9～pH13、好ましくはpH11～13の範囲内で制御しつつ、反応槽内の物質を、適宜、攪拌する。反応槽としては、例えば、形成されたニッケルを含む水酸化物粒子を分離するためにオーバーフロー

10

#### 【0051】

##### <固液分離処理>

次に、ニッケル含有水酸化物粒子を含む懸濁物を、固相と液相に分離して、液相から分離された固相を乾燥することで、スラリー状の懸濁物から形成されたニッケル含有水酸化物粒子の乾燥粉を得ることができる。また、固相を乾燥する前に、必要に応じて、固相を弱アルカリ水で洗浄してもよい。

#### 【0052】

##### <被覆工程>

次に、ニッケル含有水酸化物粒子の乾燥粉と45の温水と所定の重量比率の割合にて混合しつつ反応槽へ供給し、その後、所定の懸濁物濃度となるように温水を投入する。反応開始前に事前に乾燥粉と温水を混合することで、乾燥粉へ十分に温水が浸漬し、コバルト塩溶液と反応しやすくなる。乾燥粉と温水の重量比率は、特に限定はされないが、1.0:2.0が好ましく、1.0:2.5がさらに好ましく、1.0:3.0が特に好ましい。その後に、コバルト塩溶液（例えば、硫酸コバルトの水溶液等）と、アルカリ溶液（例えば、水酸化ナトリウム水溶液等）と、を攪拌機で攪拌しながら添加して、中和晶析により、ニッケル含有水酸化物粒子の表面に、水酸化コバルト等、コバルトの価数が2価であるコバルト化合物を主成分とする被覆層を形成する。この際に錯化剤としてアンモニウムイオン供給体（例えば、硫酸アンモニウム溶液等）を添加しても良い。上記被覆層を形成させる工程のpHは、液温25基準で、9～13の範囲に維持することが好ましい。上記被覆工程により、コバルトを含む被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子を得ることができる。コバルトを含む被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子は、スラリー状の懸濁物として得ることができる。

20

30

#### 【0053】

##### <固液分離処理>

コバルトを含む被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子を含む懸濁物を、固相と液相に分離して、液相から分離された固相を乾燥することで、スラリー状の懸濁物からコバルトを含む被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子の乾燥粉を得ることができる。また、固相を乾燥する前に、必要に応じて、固相を弱アルカリ水で洗浄してもよい。

#### 【0054】

##### <酸化工程>

次に、コバルトを含む被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子を酸化処理する。酸化処理の方法としては、コバルトを含む被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子の乾燥粉に水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ溶液を添加して混合し、加熱する方法が挙げられる。この際、水酸化ナトリウム水溶液の水分を早く蒸発させるために110以上で酸化させることが好ましく、115以上がさらに好ましく、120以上が特に好ましい。また、あらかじめコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を60まで昇温させた後、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ溶液を添加して、さらに加熱することで、酸化処理することが好ましい。上記酸化処理をすることによって、水分が早く蒸発するため、コバルトを含む被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子中の2価のコバルトを酸

40

50

化し、3価のコバルトであるオキシ水酸化コバルトへ効率的に酸化させることができる。被覆層の2価のコバルトを酸化してオキシ水酸化コバルトとすることで、オキシ水酸化コバルトを含む被覆層が形成された、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を得ることができる。

#### 【0055】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、主に、酸化工程におけるアルカリ溶液の添加量等の酸化条件を調整することで、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積の大きさについて、プレス圧力64MPaで圧縮処理する前の値Aとプレス圧力64MPaで圧縮処理した後の値Bとの相対誤差が、-1.50以上5.00以下に制御されている。具体的には、酸化工程における酸化条件について、コバルトを含む被覆層が形成されたニッケル含有水酸化物粒子とアルカリ溶液（濃度は、例えば、32～48質量%）との重量比率を1:0.1とすることで、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積の大きさの相対誤差が、-1.50以上5.00以下に制御されている。

10

#### 【0056】

##### < 固液分離処理 >

また、酸化工程後に、必要に応じて、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を含む懸濁物を、固相と液相に分離して、液相から分離された固相を乾燥する工程を、さらに含んでもよい。また、固相を乾燥する前に、必要に応じて、固相を弱アルカリ水で洗浄してもよい。

#### 【0057】

次に、本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を用いた正極、該正極を用いた二次電池について説明する。ここでは、二次電池として、ニッケル水素二次電池を例にとって説明する。ニッケル水素二次電池は、上記した本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を用いた正極と、負極と、アルカリ性の電解液と、セパレータとを備える。

20

#### 【0058】

正極は、正極集電体と、正極集電体表面に形成された正極活物質層を備える。正極活物質層は、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子とバインダー（結着剤）と、必要に応じて導電助剤とを有する。導電助剤としては、例えば、ニッケル水素二次電池のために使用できるものであれば特に限定されないが、金属コバルトや酸化コバルト等を用いることができる。バインダーとしては、特に限定されないが、ポリマー樹脂、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ブタジエンゴム（BR）、ポリビニルアルコール（PVA）、及びカルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等、並びにこれらの組み合わせを挙げることができる。正極集電体としては、特に限定されないが、パンチングメタル、エキスパンドメタル、金網、発泡ニッケル等の発泡金属、網状金属繊維焼結体、金属メッキ樹脂板、金属箔などが挙げられる。

30

#### 【0059】

正極の製造方法としては、例えば、まず、コバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子と結着剤と水と必要に応じて導電助剤とを混合して、正極活物質スラリーを調製する。次いで、上記正極活物質スラリーを正極集電体に、公知の充填方法で充填して乾燥後、プレス等にて圧延・固着する。

40

#### 【0060】

負極は、負極集電体と負極集電体表面に形成された負極活物質を含む負極活物質層を備える。負極活物質としては、通常使用されるものであれば特に限定されず、例えば、水素吸蔵合金が挙げられる。負極集電体としては、ニッケル、アルミニウム、ステンレス等の導電性の金属材料を使用することができる。

#### 【0061】

また、負極活物質層には、必要に応じて、導電助剤、バインダー（結着剤）等がさらに添加されてもよい。導電助剤、バインダーとしては、上記正極活物質層に使用されるものと同様のものが挙げられる。

#### 【0062】

50

負極の製造方法としては、例えば、先ず、負極活物質と、必要に応じて導電助剤とバインダーと、水とを混合して負極活物質スラリーを調製する。次いで、上記負極活物質スラリーを負極集電体に、公知の充填方法で充填し、乾燥後、プレス等にて圧延・固着する。

【0063】

アルカリ性の電解液としては、例えば、溶媒としては水を挙げることができ、溶媒に溶解させる溶質としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを挙げることができる。上記溶質は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0064】

セパレータとしては、特に限定されないが、ポリエチレン不織布及びポリプロピレン不織布等のポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、及びそれらを親水性処理したものを挙げることができる。

10

【実施例】

【0065】

次に、本発明の実施例を説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、これらの例に限定されるものではない。

【0066】

実施例 1

ニッケル含有水酸化物粒子の合成

硫酸亜鉛と硫酸ニッケルとをmol比で2.0:98.0の割合にて溶解した水溶液に、硫酸アンモニウム水溶液（錯化剤）と水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、反応槽内のpHを液温25℃基準で12.0に維持しながら、攪拌機により連続的に攪拌した。生成した水酸化物は反応槽のオーバーフロー管からオーバーフローさせて取り出した。取り出した上記水酸化物に、水洗、脱水、乾燥の各処理を施して、ニッケル含有水酸化物粒子を得た。

20

【0067】

コバルトを含む被覆層の形成

上記のようにして得られたニッケル含有水酸化物粒子の乾燥粉と45℃の温水とを重量比率で1.0:2.0の割合にて混合しつつ反応槽へ供給し、その後、所定の懸濁物濃度となるように温水を投入した。ニッケル含有水酸化物粒子の投入後、該溶液を攪拌しながら、濃度90g/Lの硫酸コバルト水溶液を滴下した。この間、水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して、反応槽中の溶液のpHを液温25℃基準で9~13の範囲に維持して、前記水酸化物粒子の表面に水酸化コバルトの被覆層を形成させて、水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子の懸濁液を得た。

30

【0068】

水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子の酸化処理

上記のようにして得られた水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子の懸濁液を固液分離処理し、固相を乾燥処理して水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子の乾燥粉を得た。次に、水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子を60℃まで昇温させた後、さらに加熱し攪拌しながら、水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子とアルカリ溶液の重量比率が1:0.10となるように48質量%の水酸化ナトリウム水溶液を供給して、120℃に加熱して酸化処理を行った。上記酸化処理にて、ニッケル含有水酸化物粒子の被覆層の水酸化コバルトを酸化して、3価のコバルトであるオキシ水酸化コバルトとした。

40

【0069】

固液分離及び乾燥処理

次に、酸化処理されたニッケル含有水酸化物粒子に、水洗、脱水、乾燥の各処理を施して、実施例1のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を得た。

【0070】

比較例 1

実施例1の酸化処理における水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子と

50

アルカリ溶液の重量比率を 1 : 0 . 0 5 とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を得た。

【 0 0 7 1 】

比較例 2

実施例 1 の酸化処理における水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子とアルカリ溶液の重量比率を 1 : 0 . 2 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を得た。

【 0 0 7 2 】

比較例 3

硫酸亜鉛と硫酸ニッケルとを m o l 比で 2 . 0 : 9 8 . 0 の割合にて溶解した水溶液に代えて、添加金属元素 M として硫酸コバルトと硫酸亜鉛と硫酸ニッケルとを m o l 比で 4 . 5 : 5 . 0 : 9 0 . 5 の割合にて溶解した水溶液を用いた。被覆工程で、最初から所定の懸濁物濃度となるように温水と乾燥粉を混合し、酸化工程で、添加金属元素 M が多く含まれるため、酸化処理時の温度について、1 0 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子を得た。

【 0 0 7 3 】

評価項目

( 1 ) レーザー回折散乱法による体積基準粒度分布の測定

実施例 1 と比較例 1 ~ 3 にて得られたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子について、それぞれ、プレス前に、粒度分布測定装置 ( 株式会社堀場製作所製、 「 L A - 9 5 0 」 ) を用いて、溶媒 : 水、溶媒屈折率 : 1 . 3 3、粒子屈折率 : 2 . 1 3、透過率  $8 0 \pm 5 \%$ 、分散媒 : 1 0 . 0 w t % ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液の条件にてレーザー回折散乱法により体積基準粒度分布を測定し、体積基準粒度分布図を得た。また、実施例 1 と比較例 1 ~ 3 のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子について、それぞれ、圧縮プレス装置 ( 株式会社三菱ケミカルアナリテック製、 M C P - P D 5 1 型 ) を用いて、試料投入セル半径 1 0 m m のところへ試料を 3 . 0 0 g 入れ、そこへ荷重 2 0 k N ( プレス圧力 6 4 M P a ) の力で圧縮処理した、プレス後のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子についても、同様に、粒度分布測定装置 ( 株式会社堀場製作所製、 「 L A - 9 5 0 」 ) を用いて、溶媒 : 水、溶媒屈折率 : 1 . 3 3、粒子屈折率 : 2 . 1 3、透過率  $8 0 \pm 5 \%$ 、分散媒 : 1 0 . 0 w t % ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液の条件にてレーザー回折散乱法により体積基準粒度分布を測定し、体積基準粒度分布図を得た。プレス前の体積基準粒度分布図を用いて、式 ( 1 ) にて、プレス前における最大ピークの高さが 1 / 2 以上の領域の面積の大きさの程度を示す値 A を算出した。また、プレス後の体積基準粒度分布図を用いて、式 ( 2 ) にて、プレス後における最大ピークの高さが 1 / 2 以上の領域の面積の大きさの程度を示す値 B を算出した。さらに、式 ( 3 ) を用いて、値 A と値 B との相対誤差を算出した。

【 0 0 7 4 】

( 2 ) D 5 0

上記 ( 1 ) のレーザー回折散乱法によるプレス前の体積基準粒度分布の測定結果から、プレス前のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の D 5 0 を得た。

【 0 0 7 5 】

( 3 ) タップ密度 ( T D )

実施例 1 と比較例 1 ~ 3 にて得られたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子 ( プレス前 ) について、タップデンサー ( 株式会社セイシン企業製、 「 K Y T - 4 0 0 0 」 ) を用いて、 J I S R 1 6 2 8 に記載の手法のうち、定容積測定法によってタップ密度の測定を行った。

【 0 0 7 6 】

( 4 ) バルク密度 ( B D )

実施例 1 と比較例 1 ~ 3 にて得られたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子 ( プレス前 ) について、試料を自然落下させて容器に充填し、容器の容積と試料の質量からバルク

10

20

30

40

50

密度を測定した。

【 0 0 7 7 】

( 5 ) B E T 比表面積

実施例 1 と比較例 1 ～ 3 にて得られたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子（プレス前）1 g を、窒素雰囲気中、1 0 5 で 3 0 分間乾燥させた後、比表面積測定装置（株式会社マウンテック製、「M a c s o r b」）を用い、1 点 B E T 法によって測定した。

【 0 0 7 8 】

( 6 ) 体積抵抗率

株式会社三菱ケミカルアナリテック製、M C P - P D 5 1 型の粉体抵抗率システム（ロレスタ）を使用し、下記条件にて、実施例 1 と比較例 1 ～ 3 にて得られたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子（プレス前）の体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を測定した。

使用プローブ：四探針プローブ

電極間隔：3 . 0 m m

電極半径：0 . 7 m m

試料半径：1 0 . 0 m m

試料質量：3 . 0 0 g

印加圧力：2 0 k P a

【 0 0 7 9 】

( 7 ) 容量維持率

実施例 1 と比較例 1 ～ 3 にて得られたコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子（プレス前）について、0 . 2 C で充放電を 8 サイクル実施して活性化した。活性化したコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子について、5 0 で 1 0 日間、1 0  $\Omega$  の抵抗を接続して放置する高温放置処理を行った。活性化後のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子と高温放置処理後のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子について、0 . 2 C で充放電を実施して、活性化後のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の放電容量（P）と高温放置処理後のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の放電容量（Q）を測定し、（高温放置処理後のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の放電容量（Q）/ 活性化後のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子の放電容量（P）） $\times$  1 0 0 の計算式にて、容量維持率を算出した。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 と比較例 1 ～ 3 のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子について、レーザー回折散乱法により得られた体積基準粒度分布図を図 2 に、プレス前の体積基準粒度分布図を用いて式（1）にて算出した値 A、プレス後の体積基準粒度分布図を用いて式（2）にて算出した値 B、及び式（3）にて算出した値 A と値 B との相対誤差を下記表 1 に、D 5 0、タップ密度（T D）、バルク密度（B D）、B E T 比表面積、体積抵抗率及び容量維持率を下記表 2 に、それぞれ示す。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

|                                                       | 実施例 1 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 式(1)にて算出した値 A                                         | 959   | 989   | 720   | 880   |
| 式(2)にて算出した値 B                                         | 948   | 973   | 683   | 944   |
| 相対誤差 $\left( \frac{(B-A)}{A} \times 100 \right) (\%)$ | -1.15 | -1.62 | -5.14 | 7.27  |

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

|                            | 単位                       | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|----------------------------|--------------------------|------|------|------|------|
| D50                        | $\mu\text{m}$            | 10.5 | 9.0  | 20.9 | 11.5 |
| タップ密度(TD)                  | $\text{g}/\text{cm}^3$   | 2.14 | 2.12 | 2.16 | 2.33 |
| バルク密度(BD)                  | $\text{g}/\text{cm}^3$   | 1.45 | 1.49 | 1.52 | 1.70 |
| BET比表面積                    | $\text{m}^2/\text{g}$    | 11.4 | 12.6 | 14.4 | 11.6 |
| 体積抵抗率                      | $\Omega \cdot \text{cm}$ | 0.82 | 1.30 | 2.60 | 67.5 |
| 容量維持率 $((Q/P) \times 100)$ | %                        | 96.3 | 91.9 | 87.7 | 85.0 |

10

## 【0083】

上記表1、2から、ニッケル：亜鉛：添加金属元素Mのモル％比が100-x-y：x：y（1.50 x 9.00、0.00 y 3.00）の組成を有し、プレス前における最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積の大きさの程度を示す値Aとプレス後における最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積の大きさの程度を示す値Bとの相対誤差が-1.50以上5.00以下である実施例1のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、体積抵抗率が0.82  $\Omega \cdot \text{cm}$ と、電気伝導性に優れていた。従って、ニッケル：亜鉛：添加金属元素Mのモル％比が100-x-y：x：y（1.50 x 9.00、0.00 y 3.00）の組成を有する実施例1では、ニッケル含有水酸化物粒子のコバルト被覆が酸化処理される際に、ニッケル含有水酸化物粒子の凝集が防止されつつ、コバルト被覆が十分に酸化されていることで、体積抵抗率が低減したことが判明した。また、実施例1のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、活性化後の放電容量と高温放置処理後の放電容量から算出される容量維持率が96.3%と、高温放置処理を行っても優れた容量維持率が得られた。従って、実施例1のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子が搭載された二次電池は、高温等の厳しい環境下で稼動し、また高負荷がかかった状態でも、優れた電池特性を発揮できることが判明した。

20

## 【0084】

また、実施例1のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、D50、タップ密度(TD)、バルク密度(BD)、BET比表面積は、いずれも、従来と同程度の値を得ることができたので、最大ピークの高さが1/2以上の領域の面積に関するプレス前後における相対誤差と体積抵抗率以外の諸特性が、損なわれることはなかった。

30

## 【0085】

一方で、上記表1、2から、水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子とアルカリ溶液の重量比率を1：0.05にて酸化処理を実施した比較例1のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、前記相対誤差が-1.62となり、体積抵抗率が1.30  $\Omega \cdot \text{cm}$ と、良好な電気伝導性が得られなかった。従って、比較例1では、ニッケル含有水酸化物粒子のコバルト被覆が酸化処理される際に、コバルト被覆が十分に酸化されていないことで、体積抵抗率を低減できなかったことが判明した。また、比較例1のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、活性化後の放電容量と高温放置処理後の放電容量から算出される容量維持率が91.9%と、高温放置処理を行うと良好な容量維持率が得られなかった。従って、比較例1のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子が搭載された二次電池は、高温等の厳しい環境下で稼動し、また高負荷がかかった状態では、良好な電池特性を発揮できないことが判明した。

40

## 【0086】

また、水酸化コバルトで被覆されたニッケル含有水酸化物粒子とアルカリ溶液の重量比率を1：0.20にて酸化処理を実施した比較例2のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、前記相対誤差が-5.14となり、体積抵抗率が2.60  $\Omega \cdot \text{cm}$ と、良好な電気伝導性が得られなかった。従って、比較例2では、ニッケル含有水酸化物粒子のコバ

50

ルト被覆が酸化処理される際に、コバルト被覆が十分に酸化されていても、ニッケル含有水酸化物粒子が凝集しやすくなることで、体積抵抗率を低減できなかったことが判明した。また、比較例 2 のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、活性化後の放電容量と高温放置処理後の放電容量から算出される容量維持率が 87.7%と、高温放置処理を行うと良好な容量維持率が得られなかった。

【0087】

また、ニッケル：亜鉛：添加金属元素 M のモル % 比が 90.5 : 5.0 : 4.5 である比較例 3 のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、前記相対誤差が 7.27 となり、体積抵抗率が  $67.5 \Omega \cdot \text{cm}$  と、良好な電気伝導性が得られなかった。比較例 3 では、添加金属元素 M が 3.00 以上となったことで酸化工程において被覆層の酸化が阻害され、体積抵抗率を十分に低減できなかったと考えられる。また、比較例 3 のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子では、活性化後の放電容量と高温放置処理後の放電容量から算出される容量維持率が 85.0%となり、高温放置処理を行うと良好な容量維持率が得られなかった。

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明のコバルト被覆ニッケル含有水酸化物粒子は、正極活物質としてニッケル水素二次電池に搭載されると、該二次電池は、高温等の厳しい環境下で稼動し、また高負荷がかかった状態でも、優れた電池特性を発揮できるので、あらゆるニッケル水素二次電池の分野で利用可能である。

10

20

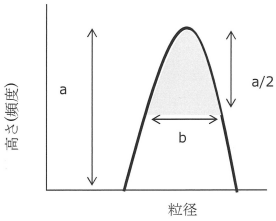
30

40

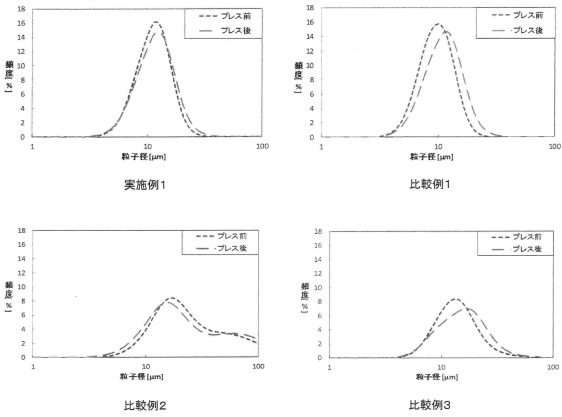
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

0 株式会社田中化学研究所内

(72)発明者 里見 直俊

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内

(72)発明者 畑 未来夫

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内

審査官 玉井 一輝

(56)参考文献 特開2020-035625(JP,A)

特開2016-190784(JP,A)

特開2003-157840(JP,A)

特開2012-150947(JP,A)

国際公開第2019/181788(WO,A1)

特開平10-334913(JP,A)

特開2012-091955(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01G 53/00

H01M 4/52

H01M 4/24

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamII)