(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3541090号
(P3541090)
(45)発行日　平成16年7月7日(2004.7.7)　(24)登録日　平成16年4月2日(2004.4.2)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01M　4/52　H01M　4/52

請求項の数 11　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平7-230951
(22)出願日　平成7年9月8日(1995.9.8)
(65)公開番号　特開平9-82319
(43)公開日　平成9年3月28日(1997.3.28)
審査請求日　平成14年3月1日(2002.3.1)

(73)特許権者　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100101823
弁理士　大前　要
(72)発明者　田所　幹朗
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　山脇　章史
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　馬場　良貴
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内

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及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも水酸化ニッケルと、コバルト化合物とを含有する固溶体粒子を必須構成要素とするアルカリ蓄電池用正極活物質であって、
前記固溶体粒子は、粒子表層に高く粒子中心部に向かって減少するコバルト濃度勾配を有す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】
前記固溶体粒子は、更に、粒子表層のコバルト濃度と同等以上のコバルト濃度を有する水酸化コバルト被覆層が粒子表面に形成されたものである、ことを特徴とする請求項１記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
【請求項３】
前記水酸化コバルト被覆層中の水酸化コバルトは、被覆層の形成された固溶体粒子をアルカリと酸素の共存下で加熱処理することによって、２価を超えるコバルト化合物とされていることを特徴とする請求項２記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
【請求項４】
前記アルカリ蓄電池用正極活物質は、前記固溶体粒子と、前記固溶体粒子表層のコバルト濃度と同等以上のコバルト濃度を有する水酸化コバルト含有粉末とを含むことを特徴とする請求項１記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
【請求項５】
前記固溶体粒子は、更に、亜鉛化合物、カドミウム化合物、マグネシウム化合物、マンガ

ン化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を含有する、ことを特徴とする請求項１ないし請求項４記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。
【請求項６】
少なくとも水酸化ニッケルとコバルト化合物を含有してなるアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法において、
前記アルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法は、攪拌下ニッケル塩溶液に対し、コバルト塩添加量が連続的または段階的に増加するようにコバルト塩溶液を注加し、これと同時並行的にアルカリ溶液を注加して反応溶液ｐＨを所定値に維持することにより、粒子中心部で低く粒子表層に高いコバルト濃度勾配を有するニッケル・コバルト固溶体粒子を作製する固溶体粒子作製工程を備えることを特徴とするアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法。
【請求項７】
前記固溶体粒子作製工程において、反応溶液中にアンモニアを存在させることを特徴とする請求項６記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法。
【請求項８】
前記ニッケル・コバルト固溶体粒子を、少なくともコバルト塩を溶解したコバルト塩溶液に攪拌分散し、この攪拌分散液にアルカリ溶液を注加し分散液ｐＨを所定値に調整することによりコバルト化合物を析出させ、前記ニッケル・コバルト固溶体粒子の表面に水酸化コバルト被覆層を形成する被覆層形成工程を更に備える、ことを特徴とする請求項６ないし請求項７記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法。
【請求項９】
更に、前記被覆層形成工程で作製した被覆固溶体粒子にアルカリ金属溶液を含浸させた後、酸素存在下で熱処理するアルカリ熱処理工程を備える、ことを特徴とする請求項８記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法。
【請求項１０】
前記アルカリ金属溶液が、水酸化カリウム溶液であることを特徴とする請求項９記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法。
【請求項１１】
前記熱処理の温度が、４０～１００℃であることを特徴とする請求項９ないし請求項１０記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法。
【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の正極活物質に関し、詳しくは水酸化ニッケルとコバルト化合物とで固溶体粒子となした水酸化ニッケル活物質の改良に関する。
【０００２】
【従来の技術】
アルカリ蓄電池用ニッケル正極の製法には、ニッケル粉末を焼結した焼結式基板に活物質を充填するいわゆる焼結式と、ニッケル繊維焼結多孔体や発泡ニッケル多孔体などの高多孔度のニッケル多孔体にペースト状の活物質を充填するいわゆるペースト式とがある。しかし、焼結式は、活物質の充填作業が煩雑であり、また基板の高多孔度化に限界があるため、電極の高エネルギー密度化を図り難いという欠点がある。このため、近年では、電池の高エネルギー密度化、低価格化の要請に応えるべく、高多孔度ニッケル体を用いたペースト式のニッケル正極が主流になりつつある。
【０００３】
しかしながら、ペースト式は多孔体への高密度充填が可能であるものの、集電体として機能する多孔体の細孔径が大きいために、多孔体と活物質との電気的接触が不充分となり、集電効率が悪いという欠点がある。このため、高密度に充填した活物質の発電能力を十分に引出し得ないという問題がある。
【０００４】

そこで、従来よりこのようなペースト式の欠点を改善することを目的とし、▲１▼水酸化ニッケルと水酸化カドミウム又は水酸化コバルトを含む固溶体活物質粉末の表面に水酸化コバルトの被覆層を形成する技術（特開昭６２－２２２５６６号公報）や、▲２▼水酸化ニッケルの表面部に水酸化ニッケルと水酸化コバルトの固溶体を形成する技術（特開平３－６２４５７号公報）、更には前記特開昭６２－２２２５６６号公報に記載の技術を一層改良した技術として、▲３▼水酸化ニッケル表面に形成されたコバルト化合物を含む被覆層の上に親水性有機物膜を施す技術（特開平５－１５１９６２号公報）などが提案されている。これらの技術を適用した場合、活物質粒子相互間における導電性が向上するため、ニッケル正極の性能を向上させることができる。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記の技術では、次のような問題点が解決できていない。即ち、水酸化ニッケル粒子表面に水酸化コバルトを配した場合、この水酸化コバルトが活物質粒子相互間の導電性を向上させるが、粒子表面の水酸化コバルトは、過放電時に水酸化ニッケルの内部に拡散し、粒子表面の水酸化コバルト量が減少するという現象が生じる。このため、活物質粒子の導電性が低下し、その利用率が低下し、特に過放電時において十分な電池容量が取り出せなくなるという問題がある。しかし、前記拡散を見込んで予め多量の水酸化コバルトを粒子表面又は活物質全体に配する方法では、水酸化ニッケル量（活物質本体の量）の相対的減少を招くため、エネルギー密度を十分に高めることができなくなる。

【０００６】

また、前記▲３▼の技術は、被覆層の上に親水性有機物膜を施すことによりコバルト種が電解液中へ散逸するのを物理的に防止しようとする技術であるので、この技術でも母粒子内部に拡散する現象を抑制できない。

【０００７】

本発明は、前記従来技術における問題点を解決するためになされたものであり、活物質粒子相互間の導電性を少ない量のコバルト化合物でもって効果的に向上させ、かつ過放電時においても母粒子表面近傍のコバルト化合物が水酸化ニッケル母粒子内部へ拡散することのないアルカリ蓄電池用正極活物質、及びそのようなアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は次の特徴を有している。

請求項１記載の発明は、少なくとも水酸化ニッケルと、コバルト化合物とを含有する固溶体粒子を必須構成要素とするアルカリ蓄電池用正極活物質であって、前記固溶体粒子は、粒子表層に高く粒子中心部に向かって減少するコバルト濃度勾配を有することを特徴とする。

【０００９】

請求項２記載の発明は、請求項１記載のアルカリ蓄電池用正極活物質において、前記固溶体粒子の表面に粒子表層のコバルト濃度と同等以上のコバルト濃度を有する水酸化コバルト被覆層が形成されていることを特徴とする。

【００１０】

請求項３記載の発明は、前記水酸化コバルト被覆層中の水酸化コバルトが、被覆層の形成された固溶体粒子をアルカリと酸素の共存下で加熱処理することによって、２価を超えるコバルト化合物としてあることを特徴とする請求項２記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【００１１】

請求項４記載の発明は、請求項１記載のアルカリ蓄電池用正極活物質が、前記固溶体粒子と、前記固溶体粒子表層のコバルト濃度と同等以上のコバルト濃度を有する水酸化コバルト含有粉末とを含むことを特徴とする。

【００１２】

請求項５記載の発明は、請求項１ないし請求項４記載のアルカリ蓄電池用正極活物質において、前記固溶体粒子が、更に亜鉛化合物、カドミウム化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を含有することを特徴とする。

【００１３】

請求項６記載の発明は、攪拌下ニッケル塩溶液に対し、コバルト塩添加量が連続的または段階的に増加するようにコバルト塩溶液を注加し、これと同時並行的にアルカリ溶液を注加して反応溶液ｐＨを所定値に維持することにより、粒子中心部で低く粒子表層に高いコバルト濃度勾配を有するニッケル・コバルト固溶体粒子を作製する固溶体粒子作製工程を備えるアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法であることを特徴とする

【００１４】

請求項７記載の発明は、請求項６記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法の固溶体粒子作製工程において、反応溶液中にアンモニアを存在させることを特徴とする。

【００１５】

請求項８記載の発明は、請求項６ないし請求項７記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法において、更に、前記ニッケル・コバルト固溶体粒子を、少なくともコバルト塩を溶解したコバルト塩溶液に攪拌分散し、この攪拌分散液にアルカリ溶液を注加し分散液ｐＨを所定値に調整することによりコバルト化合物を析出させ、前記ニッケル・コバルト固溶体粒子の表面に水酸化コバルト被覆層を形成する被覆層形成工程を備えることを特徴とする。

【００１６】

請求項９記載の発明は、請求項８記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法において、更に、前記被覆層形成工程で作製した被覆固溶体粒子にアルカリ金属溶液を含浸させた後、酸素存在下で熱処理するアルカリ熱処理工程を備えることを特徴とする。

【００１７】

請求項１０記載の発明は、請求項９記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法において、前記アルカリ金属溶液が、水酸化カリウム溶液であることを特徴とする。

【００１８】

請求項１１記載の発明は、請求項９ないし請求項１０記載のアルカリ蓄電池用固溶体活物質粒子の製造方法において、前記熱処理の温度が、４０～１００℃であることを特徴とする。

【００１９】

【実施の形態】

以下、本発明にかかるニッケル固溶体活物質粒子の作製方法およびこの固溶体活物質粒子を用いた正極の製造方法を説明し、その後この正極を組み込んだ電池により各種固溶体活物質粒子の電気化学的特性を説明することにより、本発明の実施の形態を明らかにする。

【００２０】

〔各種固溶体活物質粒子の作製〕

（本発明活物質粒子A_0　の作製）

先ず、固溶体粒子の全重量を１００とするとき、亜鉛とコバルトの金属元素重量分率がそれぞれ０．５重量％、２重量％となるように、硫酸ニッケル水溶液（ａ液）、硫酸亜鉛水溶液（ｂ液）、硫酸コバルト水溶液（ｃ液）を用意した。次に前記ａ液とｂ液を攪拌混合し、このａｂ液に対し、攪拌混合を続けながら、単位時間当たりの注加量が段階的又は連続的に増加するように注加量を制御しながら前記ｃ液を添加するとともに、これと同時並行的にａｂｃ反応溶液のｐＨが所定値に維持されるようにアンモニア水および水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加した。これによりａｂｃ反応溶液中に水酸化ニッケルを主成分とする活物質粒子が生成・析出するので、これを採取し、水洗・乾燥してニッケル・コバルト固溶体粒子を得た。以下、このニッケル・コバルト固溶体粒子を本発明活物質粒子A_0　とする。

【００２１】

上記のようにａｂ液に対するｃ液の注加量を段階的または連続的に増加する方法で各溶液

を反応させた場合、ニッケル化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物の３成分からなる固溶体粒子が得られ、この固溶体粒子は、コバルト化合物が粒子内部で低く粒子表面で高い濃度勾配（以下、Ｃｏ濃度勾配という）をもって粒子内に分散したものとなる。

【００２２】

なお、上記ａ、ｂ、ｃの各液の濃度および使用量は、反応条件等を勘案して適宜可変するのがよいが、例えば、ａ、ｂ、ｃ各液の濃度を２０重量％とし、この濃度の各液を重量比でａ：ｂ：ｃ＝５０００：４２．２：１６８．５の比率で用いた場合、上記した金属元素重量分率の固溶体粒子が得られる。上記ではこの方法に従って固溶体粒子を作成した。

【００２３】

また、ｃ液の注加方法の具体例としては、例えばｃ液の全注加液量を１００とした場合、１回目にその１／１００、２回目に３／１００、３回目に５／１００、４回目に７／１００、５回目に９／１００、６回目に１１／１００、７回目に１３／１００、８回目に１５／１００、９回目に１７／１００、１０回目に１９／１００というふうに段階的に注加液量を増大させる方法や、高濃度のコバルト塩溶液と低濃度のコバルト塩溶液を用意し、両溶液の混合比率を段階的または連続的に変化させることにより、注加液のコバルト塩濃度を段階的または連続的に高めていく方法が挙げられる。

【００２４】

更に、上記反応溶液のｐＨは１０～１２の範囲で適当に調整すればよいが、反応収率や粒子性状の面から好ましくはｐＨ１１とするのがよい。また、反応溶液のｐＨ調整用のアルカリは特に限定されるものではなく、例えば水酸化ナトリウム水溶液のみで行うこともできるが、良好な粒状固溶体を得やすいことから、好ましくはアンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを併用するのがよい。更にアンモニアと水酸化ナトリウムの使用比率としては、１：０．０５～１００（モル比）の範囲がよく、好ましくは１：２～３とするのがよい。

【００２５】

（本発明被覆活物質粒子BA_0　の作製）

上記本発明活物質粒子A_0　を約２倍量の硫酸コバルト水溶液（濃度；１０重量％）の中に入れ、攪拌下、水酸化ナトリウム水溶液を反応液ｐＨが１０に維持されるように徐々に添加する。これにより活物質粒子A_0　の周囲に水酸化コバルトが析出し、粒子の表面が水酸化コバルトで被覆されるので、硫酸コバルト水溶液の添加量を調整して、１０重量％（被覆粒子に対する値）の水酸化コバルトを被覆した。この被覆粒子を補集し水洗・乾燥した。以下、この被覆粒子を本発明被覆活物質粒子BA_0　とする。

【００２６】

（比較活物質粒子Ｘの作製）

上記本発明活物質粒子A_0　の作製の場合と同様に、固溶体粒子の全重量を１００とするとき、亜鉛とコバルトの金属元素重量分率がそれぞれ０．５重量％、２重量％となるように、硫酸ニッケル水溶液（ａ液）、硫酸亜鉛水溶液（ｂ液）、硫酸コバルト水溶液（ｃ液）を用意した。次にａ液、ｂ液及びｃ液を混合し、攪拌下この混合液に、反応溶液のｐＨが１１に維持されるようにアンモニア水および水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加した。これにより反応溶液中に水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子が生成・析出するので、これを補集し、水洗・乾燥した。以下、この固溶体粒子を比較活物質粒子Ｘとする。

【００２７】

なお、この比較活物質粒子Ｘと本発明活物質粒子A_0　とは、粒子内のコバルト化合物の分布状態が異なり、比較活物質粒子Ｘではコバルト化合物が粒子内にほぼ均一に分布している。

【００２８】

（比較被覆活物質粒子ＢＸの作製）

比較活物質粒子Ｘを用いたこと以外は、本発明活物質粒子BA_0　の作製の場合と同様にして、Ｘ粒子の表面に水酸化コバルト被覆層を形成した。この粒子を比較被覆活物質粒子ＢＸとする。

【００２９】
〔各種正極の作製〕
（本発明例正極ＥＡ$_0$　の作製）
本発明活物質粒子Ａ$_0$　を９０重量部と、水酸化コバルト粉末（平均粒径；０．２０μｍ）を１０重量部と、酸化亜鉛粉末（平均粒径；０．６５μｍ）を２重量部とを混合し、これに０．２重量％ヒドロキシプロピルセルロース水溶液を５０重量部を加えて混練して活物質スラリーを調製した。この活物質スラリーを発泡ニッケル体（多孔度９５％、厚み約１．６ｍｍ）に充填し乾燥した後、圧延して厚み０．６ｍｍのニッケル正極を作製した。このニッケル正極を、本発明例正極ＥＡ$_0$　とする。
【００３０】
この本発明例正極ＥＡ$_0$　は、別途添加した水酸化コバルト含有粉末（水酸化コバルト粉末、酸化亜鉛粉末）が、前記本発明活物質粒子Ａ$_0$　の近傍に存在する状態で正極が構成されている点に特徴を有する。
【００３１】
なお、上記本発明例正極ＥＡ$_0$　では、水酸化コバルト粉末と酸化亜鉛粉末とからなる水酸化コバルト含有粉末を用いたが、例えば酸化亜鉛以外の他の第三の成分（後記）と水酸化コバルトとの混合末を水酸化コバルト含有粉末として用いることもできるし、水酸化コバルトのみからなる粉末を水酸化コバルト含有粉末として用いることもできる。即ち、本明細書における「水酸化コバルト含有粉末」は、「少なくとも水酸化コバルトを含有した粉末」の意味で使用されている。
【００３２】
（本発明例正極ＥＢＡ$_0$　の作製）
前記本発明被覆活物質粒子ＢＡ$_0$　を用いたこと以外は、上記本発明例正極ＥＡ$_0$の作製と同様にして、本発明例正極ＥＢＡ$_0$　を作製した。
【００３３】
この本発明例正極ＥＢＡ$_0$　と前記正極ＥＡ$_0$　とは、組成的には同一であるが、次の点で異なる。即ち、正極ＥＡ$_0$　では固溶体粒子Ａ$_0$　と共に１０重量％の水酸化コバルトが粉末で添加されているのに対し、正極ＥＢＡ$_0$　では、１０重量％の水酸化コバルトが固溶体粒子Ａ$_0$　の表面に被覆された状態となっている。
【００３４】
（比較例電極ＥＸの作製）
前記比較活物質Ｘを用いたこと以外は、上記本発明例正極ＥＡ$_0$　の作製と同様にして、比較例電極ＥＸを作製した。
【００３５】
（比較例電極ＥＢＸの作製）
前記比較活物質粒子ＢＸを用いたこと以外は、上記本発明例正極ＥＡ$_0$　の作製と同様にして、比較例電極ＥＢＸを作製した。
【００３６】
なお、上記において、「Ｅ」は電極を意味し、例えば「ＥＡ$_0$　」は本発明活物質粒子Ａ$_0$　を用いた電極（正極）であることを意味する。また、「Ｂ　」は、水酸化コバルトが粒子表面に被覆されたものであることを意味し、例えば「ＢＡ$_0$　」は本発明活物質粒子Ａ$_0$　を母粒子としこの表面に水酸化コバルト被覆層が形成された活物質であることを意味する。本明細書では全てこの用法に従って活物質、正極の種類の別が表記してある。
【００３７】
〔電気化学的特性の測定・評価〕
上記で作製した各種正極を用いて以下に記載した簡易セルとニッケル水素蓄電池を構成し、これら電池を用いて各種正極活物質の単位活物質重量当たりの放電容量と過放電特性を調べた。
【００３８】
（簡易セル）

上記各種正極とこの正極よりも十分に大きな容量を有する公知の焼結式カドミウム負極とを、不織布からなるセパレータを介して重ね、その両側を内側に加重が掛かる状態にアクリル板で挟み一対の電極体となす。この電極体を電気化学的に過剰量の水酸化カリウム水溶液（濃度；約２５重量％）中に浸漬し、理論容量３６０ｍＡｈの開放型簡易セルを構成した。

【００３９】

（ニッケル水素蓄電池）

上記各種正極とこの正極よりも容量の大きい下記の水素吸蔵合金負極とを、不織布からなるセパレータを介して巻回し電極体を作製する。この電極体を電池缶に挿入し、更に７～８．５規定の水酸化カリウム水溶液を注入した後、電池缶開口部を密閉して、理論容量１２００ｍＡｈの密閉型ニッケル・水素蓄電池を構成した。

【００４０】

水素吸蔵合金負極の作製方法は次の通りである。Ｍｍ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｎの各金属元素（市販品）を化学量論比で１：３．４：０．８：０．２：０．６となるように秤量して高周波溶解炉に入れ、混合溶融して水素吸蔵合金鋳塊となし、この合金鋳塊を粗粉砕し更に平均粒径１５０μｍ前後まで機械的粉砕した。次いで、この合金粉末にポリエチレンオキサイド（結着剤）と水を適量加えて混練して活物質スラリーとなし、このスラリーをパンチングメタルからなる集電体の両面に塗布・乾燥した後、プレスして厚み約０．４ｍｍの水素吸蔵合金負極を作製した。

なお、酸化を防止するため、合金の鋳造、粉砕は不活性ガス雰囲気下で行った。

【００４１】

（電気化学的特性の測定条件）

単位活物質重量当たりの放電容量は、簡易セルを０．１Ｃ（３６ｍＡ）の電流値で２４時間充電した後、１／３Ｃ（１２０ｍＡ）の電流値で電池電圧が１．０Ｖに達するまで放電してこの時の放電容量を測定し、下記数１に従って算出した。

【００４２】

【数１】

単位活物質当たり放電容量

＝簡易セル放電容量実測値／簡易セルニッケル正極の活物質総量　…数１

【００４３】

過放電特性は、先ず前記密閉型ニッケル・水素蓄電池に対し、０．１Ｃ（１２０ｍＡ）の電流値で１６時間充電し、０．２Ｃ（２４０ｍＡ）の電流値で電池電圧が１．０Ｖに達するまで放電するというサイクルを３サイクル繰り返して蓄電池の活性化を行い、この活性化済蓄電池に対し下記条件で充放電を行い、下記数２で過放電特性値を求める方法によった。

【００４４】

１）１Ｃ（１２００ｍＡ）の電流値で、電池電圧がピークに達し、ピーク電圧値からの電圧降下量（－ΔＶ値）が１０ｍＶに達するまで充電を行う。

２）１時間の休止の後、１Ｃの電流値で電池電圧が１．０Ｖに達するまで放電を行う。ここでこの時の放電容量Ｗｉ（初回値）を測定しておく。

３）引き続いて０．０５Ｃ（６０ｍＡ）の電流値で１６時間の強制放電を行う。

４）上記１）～３）の操作を５サイクル繰り返し、５サイクル目の放電容量Ｗｆ　を測定する。

【００４５】

【数２】

過放電特性値＝Wf ／Wi　…数２

【００４６】
（測定結果）
表１に、上記で作製した各種固溶体粒子の組成及び特徴の一覧を示す。また表２に、これらの固溶体粒子を用いて作製した各種電極の主要成分の組成を示すとともに併せて電気化学的特性に関する試験結果を示す。
【００４７】
【表１】

正極活物質No.	固溶体粒子の組成（粒子重量に対する金属元素重量％で表示）						水酸化コバルト被覆層の有無	備考
	Ni	Co	Zn	Cd	Mg	Mn		固溶体粒子のCo濃度勾配
A_0	63.2	2	0.5	—	—	—	なし	有り
BA_0	63.2	2	0.5	—	—	—	有り＊	有り
X	63.2	2	0.5	—	—	—	なし	なし
BX	63.2	2	0.5	—	—	—	有り＊	なし

＊被覆量；被覆粒子に対し１０重量％

【００４８】
【表２】

Ni正極No.	正極活物質組成（重量部で表示）			電気化学的特性値	
	固溶体粒子No.	水酸化コバルト粉末	酸化亜鉛粉末	単位活物質当たり放電容量	過放電指数
EA_0	A_0－90	10	2	１００（#）	１００（#）
EBA_0	BA_0－100	—	2	１０１	９９．１
EX	X－90	10	2	１００	９４．３
EBX	X－100	—	2	１０１	９２．５

（#；基準）

【００４９】

表２の正極ＥＡ$_0$　とＥＸの結果において、本発明活物質粒子Ａ$_0$　を用いた正極ＥＡ$_0$　は、比較活物質粒子Ｘを用いた正極ＥＸに比較し、顕著に高い過放電特性値を示した。ここで、正極ＥＡ$_0$　と正極ＥＸとは固溶体粒子の作製方法（Ｃｏ濃度勾配の有無）のみが異なる。したがって、両正極の過放電特性の差は、Ｃｏ濃度勾配の有無に原因することは明らかであり、このことから、水酸化ニッケルとコバルト化合物を含む固溶体粒子において、粒子中心部に低く粒子表層に高いＣｏ濃度勾配を形成してやると、過放電特性が顕著に高まることが判る。

【００５０】

ところで、コバルト化合物を濃度勾配をもって固溶体粒子に分散させると過放電特性が向上する理由は、次のように考えられる。正極内に形成される導電ネットワークは、活物質同志の接触によるものである。しかし、活物質粒子の導電性を高めるために、大量のコバルト化合物を配合した場合、粒子の水酸化ニッケル（活物質本体）の密度が低下しエネルギー密度の低下を招く。したがって、導電性改善の目的で配合するコバルト化合物は可能な限り少量の方が好ましく、このためには、コバルト化合物を粒子表面にのみ存在させるのがよい。

【００５１】

しかし、粒子表面にのみコバルト化合物を存在させた場合、固溶体活物質粒子では、過放電時に粒子表面のコバルト化合物が粒子内部に拡散し、Ｃｏ濃度が低下する。これに対し、粒子中心部に低く粒子表面に高いＣｏ濃度勾配を有する固溶体活物質粒子では、粒子表層とその直近内側とのコバルト濃度差が小さいため、コバルトの粒子内部への浸透・拡散が抑制される。また、別途添加され粒子近傍に存在する水酸化コバルト粉末と粒子表面とのコバルト濃度差も小さくできるので、粒子表面近傍に常に高濃度のコバルト化合物を存在させることができる。

【００５２】

つまり、Ｃｏ濃度勾配を有する固溶体活物質粒子を用い構成された正極では、水酸化コバルトを介して形成される粒子相互間導電ネットワークが、過放電時においても良好な導電性を維持する。よって、従来の固溶体活物質粒子を用いた正極に比べ、過放電特性が顕著に向上する。

【００５３】

なお、後記するが、固溶体粒子中に配合された亜鉛化合物等の第三の成分も、過放電時におけるコバルトの拡散を抑制するように作用する。したがって、本発明固溶体活物質粒子では、Ｃｏ濃度勾配の作用と第三の成分の作用とが合わさって一層良好な過放電特性が得られる。このことからして、この亜鉛化合物をコバルト化合物と同様な方法により濃度勾配を持たせて粒子中に分布させるのも好ましい。

【００５４】

次に正極ＥＡ$_0$　、ＥＸと正極ＥＢＡ$_0$　、ＥＢＸの結果を比較検討する。表２において、正極ＥＡ$_0$　は、被覆固溶体粒子を用いた正極ＥＢＡ$_0$　に比べ、過放電特性値がやや低下したものの、単位活物質重量当たりの放電容量がやや向上した。この傾向はＥＸとＥＢＸとの間でも同様であった。

【００５５】

ここで、正極ＥＡ$_0$　及びＥＸと、正極ＥＢＡ$_0$　及びＥＢＸとは被覆層の有無のみが異なり、前者は、水酸化コバルトを粉末で添加したものであり、後者は前者と同一量の水酸化コバルトを固溶体粒子表面に被覆したものである。よって、単に固溶体粒子表面に水酸化コバルトを被覆しただけでは、被覆効果が十分に現れないことが判る。そこで、この結果を踏まえ、以下では水酸化ニッケル、コバルト化合物以外の亜鉛化合物等の第三の成分の影響、並びに水酸化コバルト被覆層の処理条件と電気化学的特性の関係を調べ、Ｃｏ濃度勾配を有する固溶体粒子の電気化学的特性を更に向上させ得る条件を確立した。以下、検討内容を順次説明する。

【００５６】

〔第三の成分の影響〕

第三の成分として亜鉛化合物、カドミウム化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物からなる群より選択される化合物を使用し、これらの化合物の１つと水酸化ニッケル及びコバルト化合物とで固溶体粒子（正極活物質粒子A_1　～A_4　）を作製した。作製方法は第三の成分の種類及び配合割合を変化させたこと以外、前記本発明活物質A_0　と同様であり、電気化学的特性試験の方法についても前記と同様に行った。

【００５７】

表３に、第三成分の種類を変えた正極活物質粒子A_1　～A_4　の組成を示す。また表４に、正極活物質粒子A_1　～A_4　をそれぞれ用いて前記本発明例正極EA_0　と同様にして作製した正極EA_1　～EA_4　の主要成分の組成、及び電気化学的特性試験の結果を示す。

【００５８】

【表３】

正極活物質No.	固溶体粒子の組成（粒子重量に対する金属元素重量%で表示）						水酸化コバルト被覆層の有無	備考
	Ni	Co	Zn	Cd	Mg	Mn		固溶体粒子のCo濃度勾配
A_1	61.6	2	2	—	—	—	なし	有り
A_2	62.0	2	—	2	—	—	なし	有り
A_3	60.5	2	—	—	2	—	なし	有り
A_4	61.6	2	—	—	—	2	なし	有り

【００５９】

【表４】

Ni正極No.	正極活物質組成（重量部で表示）			電気化学的特性値	
	固溶体粒子No.	水酸化コバルト粉末	酸化亜鉛粉末	単位活物質当たり放電容量	過放電指数
EA_1	A_1 - 90	10	2	９９	１０３
EA_2	A_2 - 90	10	2	９８	１０３
EA_3	A_3 - 90	10	2	９９	１０４
EA_4	A_4 - 90	10	2	９９	１０２

（前記電極EA_0を１００（基準）として表示）

【００６０】

表４において、正極ＥＡ$_1$～ＥＡ$_4$の単位活物質重量当たりの放電容量および過放電特性値に大きな差が認められなかった。他方、ＥＡ$_1$～ＥＡ$_4$の特性値を前記ＥＡ$_0$（表２参照）と比較において、単位活物質重量当たりの放電容量は僅かに低下したものの、過放電特性値は前記ＥＡ$_0$に比較し明確に向上していた。

【００６１】

ここで、ＥＡ$_1$～ＥＡ$_4$と前記ＥＡ$_0$の違いは、第三成分の配合量のみであるので、上記結果は第三成分量の増加に起因することは明白である。一方、表２の結果と表４の結果から、各固溶体粒子の過放電特性は、固溶体粒子Ｘ＜固溶体粒子Ａ$_0$＜固溶体粒子Ａ$_1$～Ａ$_4$の順に向上していることが判る。更に本発明者らは、コバルト化合物とともに亜鉛化合物等の第三成分を配合すると、亜鉛化合物等の第三成分が固溶体結晶組織をコバルトの移動しにくい構造とすることを別途見いだしている。これらの知見から、次のことが結論できる。

【００６２】

即ち、亜鉛等の第三成分は、ニッケル・コバルト固溶体結晶組織をコバルトの移動しにくい構造とするプラス作用がある一方、固溶体の水酸化ニッケル密度を低下させ、単位活物質重量当たりの放電容量を低下させるというマイナス作用もある。したがって、Ａ$_0$（０．５ｗｔ％）よりも第三成分の添加量が多いＡ$_1$～Ａ$_4$（２ｗｔ％）は、第三成分のマイナス作用がある程度現れ、僅かに単位活物質重量当たりの放電容量が低下したものの、第三成分のプラス作用によりＡ$_1$～Ａ$_4$では過放電特性が顕著に向上したものと考えられる。このことから、亜鉛等の第三成分の作用を都合良く発揮させるためには、第三成分の配合量を適正にする必要があるが、亜鉛化合物等の第三成分量を２％（金属元素重量％表示）とした場合には、単位活物質重量当たりの放電容量を殆ど低下させることなく、Ｃｏ濃度勾配の作用との共働作用により過放電時におけるコバルト化合物の固溶体内移動を有効に抑制することができる。

【００６３】

〔水酸化コバルト被覆層の処理条件〕

被覆固溶体粒子（ＢＡ$_0$）に以下の条件でアルカリ熱処理を実施して、一層電気化学的特性を高め得る条件を検討した。

【００６４】

（アルカリ熱処理条件）

前記被覆活物質粒子ＢＡ０に２５重量％の水酸化ナトリウム水溶液を含浸させた後、各温度の加熱空気中で３時間熱処理し、アルカリ熱処理済の被覆活物質粒子Ｈ－１、Ｈ－２、Ｈ－３、Ｈ－４、Ｈ－５、Ｈ－６を作製した。また、アルカリの種類と影響を調べるため、上記水酸化ナトリウム水溶液の代わりに２５重量％の水酸化カリウム水溶液を用い、加熱温度を８０℃とし、その他の条件を上記と同様にしてアルカリ熱処理済被覆活物質粒子Ｈ－７を作製した。

【００６５】

次いで、上記各粒子を用い正極ＥＢＡ$_0$の場合と同様にして正極を作製するとともに、前記と同様な方法で電気化学的特性を調べた。

その結果を、アルカリ熱処理条件とともに表５に示す。

【００６６】

【表５】

	アルカリ熱処理条件		電気化学的特性値	
	アルカリの種類	加熱温度℃	単位活物質当たり放電容量	過放電指数
H-1	NaOH	30	101.0	99.1
H-2	NaOH	40	104.0	101.0
H-3	NaOH	60	107.1	103.0
H-4	NaOH	80	106.1	103.0
H-5	NaOH	100	104.0	101.0
H-6	NaOH	120	98.0	98.1
H-7	KOH	80	107.1	104.0

（被覆固溶体粒子BA_0を使用。前記電極EA_0を100（基準）として表示）

【００６７】
表５において、アルカリ熱処理を実施した被覆活物質粒子Ｈ－２、Ｈ－３、Ｈ－４、Ｈ－５は、非アルカリ熱処理の被覆活物質粒子BA_0（表２参照）に比較し、単位活物質重量当たりの放電容量、過放電特性値の何れもが向上していた。しかし、Ｈ－１（熱処理温度３０℃）は、BA_0と同様な特性値を示し、Ｈ－６（熱処理温度１２０℃）では、単位活物質重量当たりの放電容量が低下していた。
このことから、アルカリ熱処理温度は４０℃～１００℃とするのが好ましく、被覆活物質粒子にこの条件でアルカリ熱処理を行った場合、電気化学的特性が顕著に高まる。
【００６８】
他方、水酸化カリウム水溶液を用いてアルカリ熱処理を行ったＨ－７は、Ｈ－２～Ｈ－５よりも更に優れた電気化学的特性を示した。このことから、アルカリ熱処理におけるアルカリ金属としては、好ましくは水酸化カリウムを使用するのがよい。
【００６９】
なお、アルカリ熱処理によって電気化学的特性が向上するのは、被覆層のコバルト化合物が導電性に優れる２価以上の高次コバルト化合物に変化し、また被覆層が電解液と馴染み易い性状に変化するためと考えれる。
【発明の効果】
以上に説明したように、本発明にかかる固溶体活物質粒子では、コバルト化合物が濃度勾配をもって活物質粒子中に分布し、かつ粒子表層に高濃度に存在するように構成されている。したがって、コバルト化合物が粒子全体に均一に分散した従来の固溶体活物質粒子に比べ、少ない量のコバルト化合物の配合でもって効率良く粒子導電性を向上させることができ、しかも粒子表層とその内側直近さらにその内側直近（以下同様）とのコバルト濃度差が少ないので、粒子表面のコバルト化合物が充放電に伴って粒子内部に拡散しにくい。
【００７０】
更に、この固溶体活物質粒子には、亜鉛化合物、カドミウム化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物からなる群より選択される１種以上の化合物（第三の成分）が配合して

あるので、この化合物がコバルト化合物の拡散を抑制するように作用して上記Ｃｏ濃度勾配の効果を増強する。

【００７１】

更にまた、このような特性を有する固溶体活物質粒子を主成分とし、これに別途水酸化コバルト粉末を配合してなる本発明正極活物質では、上記の説明と同様理由から、粉末添加のコバルト化合物が充放電にともなって活物質粒子内部に拡散して減少することがない。したがって、粒子表面近傍に常に高濃度に存在する水酸化コバルトが、粒子相互間の導電性を好適に維持する。

【００７２】

一方、本発明にかかる被覆活物質粒子では、水酸化コバルトを粉末で添加することに代え、水酸化コバルトを粒子表面に被覆してある。このような被覆活物質粒子では、水酸化コバルトが常に粒子表面に密着した状態で存在しているので、水酸化コバルトを粉末で添加する場合に比べ、水酸化コバルトの導電性向上効果が有利に発揮される。

【００７３】

更に、本発明では、このような被覆活物質粒子をアルカリ熱処理して、被覆層を好適な性状に改質し、一層の電気化学的特性の向上を図ってある。即ち、被覆活物質粒子に対しアルカリ熱処理を施した場合、被覆層を構成するコバルト化合物がより導電性に優れた２価以上のコバルト化合物に変化するとともに、被覆層がポーラスなものとなり電解液との接触性が良くなる。したがって、このような被覆活物質粒子で正極を構成した場合、正極内に好適な導電ネットワークが形成され、かつ電解液との接触性もよいので、上記Ｃｏ濃度勾配の効果や第三の成分の効果も加わって、いわゆるペースト式における欠点である集電効率が改善され、電極活物質の利用率が大幅に向上すると共に、単位活物質重量当たりの電気容量（エネルギー密度）が高まる。そしてこの効果は、特に過放電時において顕著に発揮される。

【００７４】

また、本発明製造方法によれば、比較的簡易な方法で確実かつ安定して上記のような優れた固溶体活物質粒子および被覆活物質粒子を製造できる。よって、単位活物質重量当たりの電気容量が高く、かつ過放電特性に優れたアルカリ蓄電池用正極活物質を安価に供給できるという効果が得られる。

フロントページの続き

審査官　長者　義久

(56)参考文献　特開昭６２－２３７６６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０７８９６５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 4/32
H01M 4/52