

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4809592号
(P4809592)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 4/52 (2010.01) HO 1 M 4/52 I O I
CO 1 G 53/04 (2006.01) CO 1 G 53/04
HO 1 M 4/32 (2006.01) HO 1 M 4/32
HO 1 M 10/30 (2006.01) HO 1 M 10/30 Z

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-164917 (P2004-164917)	(73) 特許権者	000003609 株式会社豊田中央研究所
(22) 出願日	平成16年6月2日(2004.6.2)		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1
(65) 公開番号	特開2005-347088 (P2005-347088A)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(43) 公開日	平成17年12月15日(2005.12.15)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
審査請求日	平成19年4月30日(2007.4.30)	(74) 代理人	100079142 弁理士 高橋 祥泰
前置審査		(72) 発明者	小林 哲郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	近藤 康仁 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用の正極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オキシ水酸化ニッケルを含有する層状結晶構造のアルカリ電池用の正極活物質の製造方法であって、Cu K 線によるX線回折において、回折角 2θ の $8.4 \sim 10.4$ 度の位置に回折ピークを有し、結晶格子内に、K又はKイオンをNiに対する原子数の比で $0.03 \sim 0.20$ 含有する正極活物質の製造方法において、

型水酸化ニッケルよりなる層状結晶構造の出発原料を、K又は/及びK塩を含む溶媒中で酸化することにより上記正極活物質を作製する酸化工程を有することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項2】

請求項1において、上記正極活物質中に含まれるNiの少なくとも一部は、遷移金属、Mg、Zn、Cd、Al、Y、Yb、及びErから選ばれる1種以上の元素で固溶置換されていることを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2において、上記酸化工程においては、KOHを濃度 $0.1 \sim 2.0$ Mで含有するアルカリ水溶液を準備し、該アルカリ水溶液中で、上記出発原料に、Hg/HgO標準極基準で $0.45 \sim 0.6$ Vの電圧を印加することにより上記正極活物質を作製することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項4】

請求項1又は2において、上記酸化工程においては、KOHを濃度 $0.1 \sim 2.0$ Mで含

有するアルカリ水溶液を準備し、該アルカリ水溶液中に上記出発原料と、 Hg/HgO 標準極基準で $0.45V$ 以上の電位を有する酸化剤とを投入することにより上記正極活物質を作製することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項5】

請求項1又は2において、上記酸化工程においては、 Hg/HgO 標準極基準で $0.45V$ 以上の電位を有する、 K の次亜塩素酸塩又は N 及び亜塩素酸塩の水溶液を準備し、該水溶液の噴霧気流中に、上記出発原料を曝すことにより上記正極活物質を作製することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項6】

請求項5において、上記酸化工程は、温度 $20\sim 80$ にて行うことを特徴とする正極活物質の製造方法。

10

【請求項7】

請求項1又は2において、上記酸化工程においては、 KCl を濃度 $0.1\sim 20M$ で含有する水溶液を準備し、該水溶液中に上記出発原料を分散させ、上記水溶液に電圧を印加することにより上記正極活物質を作製することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な結晶構造を有するアルカリ電池用の正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

型水酸化ニッケルを正極活物質として用いたニッケル水素電池等のアルカリ電池は、家電機器、通信機器、AV関連機器、及びOA関連機器等の分野で広く利用されている。このようなアルカリ電池は、放電を一度だけ行う一次電池としても用いられているが、充電及び放電を繰り返し行う二次電池（アルカリ蓄電池）としても用いられている。

【0003】

アルカリ電池において、正極活物質は、その価数が充電時及び放電時において変化する。即ち、充電すると、正極活物質は Ni の価数が3である型オキシ水酸化ニッケル（ $NiOOH$ ）として存在し、放電すると、正極活物質は Ni の価数が2である型水酸化ニッケル（ $Ni(OH)_2$ ）として存在する。このように、アルカリ電池においては、正極活物質が、型水酸化ニッケルから型オキシ水酸化ニッケルへ、また型オキシ水酸化ニッケルから型水酸化ニッケルへと変化するることにより、充電及び放電を行うことができる。

30

【0004】

従来のアルカリ電池の正極活物質においては、水酸化ニッケルの利用率を 100% 以上にすることが困難であった。即ち、正極活物質の実質的な放電容量が、水酸化ニッケルの理論容量よりも低くなってしまふ。その結果、従来のアルカリ電池は、電池容量が不十分であり、高いエネルギー密度を必要とする電子機器等に用いることができないという問題があった。

【0005】

40

そこで、これまでにアルカリ電池の容量を向上させるための様々な技術が開発されている。

例えば下記の特許文献1及び2においては、水酸化ニッケルに Co をコートすることにより、 Ni の利用率を向上させる技術が開示されている。

また、特許文献3～5においては、X線回折ピークの半価幅を調整した水酸化ニッケルを用いる技術が開示されている。

【0006】

しかしながら、上記従来の技術を用いても、水酸化ニッケルの利用率を 100% 以上にすることは困難であり、高容量のアルカリ電池を得ることができなかった。

【0007】

50

【特許文献1】特許第3272152号公報

【特許文献2】特許第3363670号公報

【特許文献3】特許第2576717号公報

【特許文献4】特許第3080441号公報

【特許文献5】特許第3324781号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はかかる従来の問題点に鑑みてなされたものであって、放電容量の大きな正極活物質の製造方法を提供しようとするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

第1の参考発明は、オキシ水酸化ニッケルを含有する層状結晶構造のアルカリ電池用の正極活物質であって、

該正極活物質は、CuK線によるX線回折において、回折角 2θ の $8.4 \sim 10.4$ 度の位置に回折ピークを有し、

上記正極活物質は、その結晶格子内に、アルカリ金属元素又はアルカリ金属イオンをNiに対する原子数の比で $0.03 \sim 0.20$ 含有することを特徴とする正極活物質にある。

。

【0010】

20

上記第1の参考発明において最も注目すべき点は、上記正極活物質が、CuK線によるX線回折において、回折角 2θ の $8.4 \sim 10.4$ 度の位置に回折ピークを有することにある。この特定の回折ピークは、上記正極活物質中に含まれる新規のオキシ水酸化ニッケルに由来するピークである（以下適宜、この新規のオキシ水酸化ニッケルを「 α -NiOOH」又は「 α 型オキシ水酸化ニッケル」として表す）。

【0011】

この α 型オキシ水酸化ニッケルの結晶構造の一例を後述の図1に示す。また、従来の β 型オキシ水酸化ニッケル（以下適宜、 β 型オキシ水酸化ニッケルを「 β -NiOOH」として表す）の結晶構造の一例を後述の図2に示す。これらの図面を比較してもわかるように、上記正極活物質が含有する α 型オキシ水酸化ニッケルは、その結晶構造が従来の β 型オキシ水酸化ニッケルとは異なる新規物質である。

30

【0012】

上記 α 型オキシ水酸化ニッケルは、従来の β 型オキシ水酸化ニッケルに比べて、Niの価数が高い。即ち、従来の β 型オキシ水酸化ニッケルにおけるNiの価数が3であるのに対し、 α 型オキシ水酸化ニッケルにおけるNiの価数Mは、 $3 < M < 3.5$ という範囲の値をとることができる。そのため、 α 型オキシ水酸化ニッケルを含有する上記正極活物質は、 β 型オキシ水酸化ニッケルを含有する従来の正極活物質よりも、高い放電容量を示すことができる。

参考発明の正極活物質において、充電状態の正極活物質である α -NiOOHは、放電すると β 型水酸化ニッケルとなり、該 β 型水酸化ニッケルは、充電されると再び α -NiOOHとなる。上記正極活物質は、 α 型オキシ水酸化ニッケルと β 型水酸化ニッケルとの状態を入れ替えることにより充放電を行うことができる。

40

このように、上記第1の参考発明によれば、放電容量の大きな正極活物質を提供することができる。

【0013】

第2の参考発明は、正極活物質を含有する正極と、負極活物質を含有する負極と、電解液としてのアルカリ水溶液とを有するアルカリ電池であって、

該アルカリ電池は、上記正極活物質として、上記第1の参考発明の正極活物質を含有することを特徴とするアルカリ電池にある。

【0014】

50

第2の参考発明においては、上記第1の参考発明の正極活物質を正極に含有している。そのため、上記アルカリ電池は、上記正極活物質の特徴を生かして、高い放電容量を示すことができるものとなる。

【0015】

本発明は、オキシ水酸化ニッケルを含有する層状結晶構造のアルカリ電池用の正極活物質の製造方法であって、CuK線によるX線回折において、回折角 2θ の $8.4 \sim 10.4$ 度の位置に回折ピークを有し、結晶格子内に、K又はKイオンをNiに対する原子数の比で $0.03 \sim 0.20$ 含有する正極活物質の製造方法において、

型水酸化ニッケルよりなる層状結晶構造の出発原料を、K又は/及びK塩を含む溶媒中で酸化することにより上記正極活物質を作製する酸化工程を有することを特徴とする正極活物質の製造方法にある（請求項1）。

10

【0016】

本発明の製造方法においては、型水酸化ニッケルよりなる層状結晶構造の出発原料を、K又は/及びK塩を含む溶媒中で酸化する酸化工程を有する。該酸化工程においては、上記出発原料としての型水酸化ニッケルをアルカリ中で酸化することにより、上記第1の参考発明における'型オキシ水酸化ニッケルを生成することができる。即ち、CuK線によるX線回折において、回折角 2θ の $8.4 \sim 10.4$ 度の位置に回折ピークを有する上記第1の参考発明の正極活物質を製造することができる。

上記正極活物質は、上述のごとく、Niの価数が高く、高い放電容量を示すことができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明において、上記正極活物質は、CuK線によるX線回折において、回折角 2θ の $8.4 \sim 10.4$ 度の位置に回折ピークを有する。回折ピークがこの範囲外にある場合には、上記正極活物質の放電容量が低下するおそれがある。

上記正極活物質は、上記特定の回折ピークを有する上記'型オキシ水酸化ニッケルを含有する。上記正極活物質は、上記'型オキシ水酸化ニッケルの他にも、型オキシ水酸化ニッケルや型水酸化ニッケル等を含有することができる。

【0018】

また、上記正極活物質は、その結晶格子内に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、又は四級アンモニウムイオンから選ばれる1種以上の元素又はイオンを含有することが好ましい。

30

この場合には、上記正極活物質の製造時に、上記特定の回折ピークを有する上記正極活物質を容易に製造することができる。即ち、上記のアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、及び四級アンモニウムイオンが、上記正極活物質の結晶格子内に一定の周期性をもって配列することにより、上記のような特定の回折ピークを有する上記正極活物質を容易に得ることができる。

【0019】

上記アルカリ金属元素としては、具体的には、例えばLi、Na、K、Rb、及びCs等がある。上記アルカリ土類金属元素としては、具体的には、例えばBe、Mg、Ca、Sr、及びBa等がある。上記四級アンモニウムイオンとしては、例えば NH_4^+ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ 、 $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 等がある。

40

【0020】

また、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、及び四級アンモニウムイオンは、上記正極活物質中のNiに対する原子数の比で、 $0.03 \sim 0.20$ の割合で含まれていることが好ましい。

上記の $0.03 \sim 0.20$ という範囲から外れる場合には、上記正極活物質中の'型オキシ水酸化ニッケルの量が少なくなり、十分な放電容量の向上効果が得られないおそれがある。より好ましくは、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、及び四級アンモニウムイオンの含有量は、Niに対する原子数の比で $0.05 \sim 0.1$ がよい。

50

【0021】

また、上記正極活物質中に含まれるNiの少なくとも一部は、遷移金属、Mg、Zn、Cd、Al、Y、Yb、及びErから選ばれる1種以上の元素で固溶置換されていることが好ましい。

この場合には、上記正極活物質の酸素発生過電圧を上昇させることができる。また、上記正極活物質中の水酸化ニッケルが型に変化してしまうことを抑制することができる。即ち、この場合には、上記正極活物質の充放電効率を向上させることができる。

【0022】

次に、上記第2の参考発明において、上記アルカリ電池は、上記第1の参考発明の正極活物質を含有する正極と、負極活物質を含有する負極と、電解液としてのアルカリ水溶液とを有する。このようなアルカリ電池は、二次電池として用いることもできるが、ニッケル乾電池等の一次電池として用いることもできる。

10

【0023】

上記アルカリ電池においては、正極及び負極と、これらの間に狭装されるセパレータと、電解液としてのアルカリ水溶液等を主要構成要素として構成することができる。

上記アルカリ電池において、正極は、例えば上記正極活物質に導電助剤や結着剤等を混合し、適量の水を加えてペースト状にした正極合材を、発泡ニッケル板等の集電体に塗布し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。

【0024】

上記導電助剤としては、例えばCoO、Co、CoOOH、Co(OH)₂、Co₂O₃、Co₃O₄等のCoを含有する化合物や、炭素及びニッケル等がある。

上記結着剤は、活物質粒子及び導電助剤粒子を繋ぎ止める役割を果たすものであり、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等のフッ素樹脂、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、及びポリアクリル酸カリウム等から選ばれる1種以上を用いることができる。

20

【0025】

負極は、例えば負極活物質に結着剤を混合し、適量の水を混合してペースト状にした負極合材を、発泡ニッケル板等の集電体に塗布し、その後必要に応じてプレスして形成することができる。結着剤としては、上記正極と同様のものを用いることができる。

30

また、上記負極活物質として、亜鉛等の金属を用いる場合には、これをシート状に成形したものを負極として用いることができる。また、シート状に成形した金属を集電体に圧着したものをを用いることができる。

【0026】

上記負極活物質は、亜鉛、鉄、水酸化亜鉛、及び水酸化鉄から選ばれる1種以上を含有することが好ましい。

この場合には、上記アルカリ電池は、一次電池として最適な構成をとることができ、一次電池として高い電池電圧及び電池容量を発揮することができる。

【0027】

また、上記負極活物質は、水素吸蔵合金、水酸化カドミウム、及び水素から選ばれる1種以上を含有することが好ましい。

40

この場合には、上記アルカリ電池は、二次電池として最適な構成をとることができ、二次電池として高い電池電圧及び電池容量を発揮することができる。

【0028】

また、正極及び負極に狭装させる上記セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、例えば親水性のものを用いることができる。具体的には、例えば親水処理を施したポリエチレン製不織布、ポリプロピレン製不織布、ポリアミド製不織布、及びナイロン製不織布等を用いることができる。

【0029】

上記アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナト

50

リウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、及び四級アンモニウム水酸化物等から選ばれる1種以上の塩を含む水溶液を用いることができる。

【0030】

上記電解液としてのアルカリ水溶液の濃度は、1～10Mであることが好ましい。1M未満の場合には、導電率が小さくなり、十分な電池容量を得ることができなくなるおそれがある。一方、10Mを超える場合には、上記電解液が大気中の二酸化炭素を吸い易くなり、炭酸塩が生じてしまうおそれがある。その結果、この場合にも、導電率が小さくなり、十分な電池容量を得ることができなくなるおそれがある。より好ましくは、上記電解液としてのアルカリ水溶液の濃度は、4～8Mがよい。

10

【0031】

また、上記アルカリ電池の形状としては、例えばコイン型、円筒型、角型等がある。正極、負極、セパレータ及び水溶液電解液等を収容する電池ケースとしては、これらの形状に対応したものをを用いることができる。

【0032】

本発明においては、型水酸化ニッケルよりなる層状結晶構造の出発原料を、アルカリ又は/及びアルカリ塩を含む溶媒中で酸化することにより上記正極活物質を作製する酸化工程を有する。該酸化工程において、上記出発原料の酸化は、化学的な酸化又は電気化学的な酸化によって行うことができる。

アルカリやアルカリ塩としては、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、及び4級アンモニウム水酸化物等の水酸化物、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素等の次亜塩素酸塩や亜塩素酸塩、アルカリ金属塩化物やアルカリ土類金属塩化物等の塩化物等がある。また、アルカリやアルカリ塩を含む溶媒としては、例えば水溶液や、該水溶液の噴霧気流などを用いることができる。

20

【0033】

また、上記酸化工程においては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、4級アンモニウム水酸化物から選ばれる1種以上の水酸化物を濃度0.1～20Mで含有するアルカリ水溶液を準備し、該アルカリ水溶液中で、上記出発原料に、Hg/HgO標準極基準で0.45～0.6Vの電圧を印加することにより上記正極活物質を作製することが好ましい。

30

この場合には、上記正極活物質を容易に作製することができる。即ち、この場合には、上記出発原料(型水酸化ニッケル)の結晶構造に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は4級アンモニウムイオンが配置され、型オキシ水酸化ニッケルを容易に形成することができる。

【0034】

上記出発原料への電圧の印加は、例えば上記出発原料を電極として用いること等により行うことができる。

また、上記出発原料に電圧を印加する際には、例えば電位走査法や電位ステップ法等により電圧を印加することができる。

電位走査法は、出発原料(電極)が示す電位から、一定速度で徐々に電位を上昇させて電圧を印加する方法である。

40

また、電位ステップ法は、出発原料(電極)が示す電位から瞬時に所定の電位までステップさせることにより電圧を印加する方法である。

【0035】

上記アルカリ水溶液中の水酸化物の濃度が0.1M未満の場合には、導電率が少なくなるため、上記正極活物質の製造効率が低下するおそれがある。一方、20Mを超える場合には、上記アルカリ水溶液が大気中の二酸化炭素を吸い易くなり、炭酸塩が生じてしまうおそれがある。したがって、CO₂を除去する装置や操作が必要となり、製造コストが増大してしまうおそれがある。より好ましくは、上記アルカリ水溶液中の水酸化物の濃度は、0.1～10Mであることがよい。

50

また、上記出発原料に印加する電圧が、 $0.45\text{ V} \sim 0.6\text{ V}$ という範囲から外れる場合には、'型オキシ水酸化ニッケルを十分に得ることが困難になるおそれがある。

【0036】

上記アルカリ金属水酸化物としては、例えば LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 等を用いることができる。

また、アルカリ土類金属水酸化物としては、例えば $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、及び $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等を用いることができる。

4級アンモニウム水酸化物としては、例えば NH_4OH 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ 、 $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$ 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ 等を用いることができる。

【0037】

また、上記酸化工程においては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、4級アンモニウム水酸化物から選ばれる1種以上の水酸化物を濃度 $0.1 \sim 20\text{ M}$ で含有するアルカリ水溶液を準備し、該アルカリ水溶液中に上記出発原料と、 Hg/HgO 標準極基準で 0.45 V 以上の電位を有する酸化剤とを投入することにより上記正極活物質を作製することができる。

この場合にも、上記正極活物質を容易に作製することができる。

【0038】

上記アルカリ水溶液中の水酸化物の濃度 0.1 M 未満の場合には、上述のごとく、導電率が小さくなるため、上記正極活物質の製造効率が低下するおそれがある。一方、 20 M を超える場合には、上記アルカリ水溶液が大気中の二酸化炭素を吸いやすくなり、炭酸塩が生じてしまうおそれがある。

上記酸化剤の電位が、 0.45 V 未満の場合には、'型オキシ水酸化ニッケルを十分に得ることが困難になるおそれがある。同様の理由から、上記酸化剤の電位の上限は、 0.6 V 以下であることが好ましいが、 0.6 V を超える場合でも、処理時間を短くすることにより'型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。

【0039】

上記酸化剤としては、具体的に、例えば ClO_2 、 HClO_2 、 HClO 、 O_3 、 Cl_2 、 NaClO 、 KClO 、 NaClO_2 、 KClO_2 、 Br_2 、 NaBrO 、 KBrO 、 NaBrO_2 、 KBrO_2 、 I_2 、 NaIO 、 KIO 、 NaIO_2 、 KIO_2 、及び $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等を用いることができる。

また、上記アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、及び4級アンモニウム水酸化物としては、上述のものと同様のものを用いることができる。

【0040】

また、上記酸化工程においては、 Hg/HgO 標準極基準で 0.45 V 以上の電位を有する、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の次亜塩素酸塩又は/及び亜塩素酸塩の水溶液を準備し、該水溶液の噴霧気流中に、上記出発原料を曝すことにより上記正極活物質を作製することができる。

この場合にも、上記正極活物質を容易に作製することができる。

上記次亜塩素酸塩又は亜塩素酸塩の電位が 0.45 V 未満の場合には、'型オキシ水酸化ニッケルを十分に得ることが困難になるおそれがある。同様の理由から、上記塩素酸塩の電位の上限は、 0.6 V 以下であることが好ましいが、 0.6 V を超える場合であっても、処理時間を短くすることで'型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。

【0041】

このようなアルカリ金属元素の次亜塩素酸塩としては、例えば LiClO 、 NaClO 、 KClO 、 RbClO 、及び CsClO 等を用いることができる。

アルカリ土類金属元素の次亜塩素酸塩としては、例えば $\text{Be}(\text{ClO})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO})_2$ 、及び $\text{Ba}(\text{ClO})_2$ 等を用いることができる。

また、アルカリ金属の亜塩素酸塩としては、例えば LiClO_2 、 NaClO_2 、 KClO_2 、 RbClO_2 、及び CsClO_2 等を用いることができる。

10

20

30

40

50

アルカリ土類金属元素の亜塩素酸塩としては、例えば $\text{Be}(\text{ClO}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO}_2)_2$ 、及び $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ 等を用いることができる。

【0042】

また、上記のごとく、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩を用いて上記酸化工程を行う場合には、上記酸化工程は、温度 $20 \sim 80$ にて行うことが好ましい。

温度 20 未満の場合には、'型オキシ水酸化ニッケルを十分に得ることが困難になるおそれがある。一方、 80 を超える場合には、噴霧気流の状態を良好に保つことが困難になるおそれがある。

【0043】

また、上記酸化工程においては、アルカリ金属塩化物又は / 及びアルカリ土類金属塩化物を濃度 $0.1 \sim 2.0 \text{ M}$ で含有する水溶液を準備し、該水溶液中に上記出発原料を分散させ、上記水溶液に電圧を印加することにより上記正極活物質を作製することができる。

この場合には、上記アルカリ金属又は / 及びアルカリ土類金属の塩化物水溶液に電圧を印加することにより、上記アルカリ金属塩化物又は / 及びアルカリ土類金属塩化物が酸化され、アルカリ金属又は / 及びアルカリ土類金属の次亜塩素酸塩が生成し、該次亜塩素酸塩が上記出発原料としての'型水酸化ニッケルを酸化して上記正極活物質としての'型オキシ水酸化ニッケルを生成させることができる。即ち、この場合にも、上記正極活物質を容易に作製することができる。

【0044】

上記アルカリ金属又は / 及びアルカリ土類金属の塩化物水溶液の濃度が 0.1 M 未満の場合には、導電率が小さくなるため、上記正極活物質の製造効率が低下するおそれがある。また、 2.0 M を超える場合にも、導電率が小さくなるおそれがある。より好ましくは、上記アルカリ金属又は / 及びアルカリ土類金属の塩化物水溶液の濃度は、 $0.1 \sim 1.0 \text{ M}$ がよい。

【0045】

また、上記出発原料への電圧の印加は、例えば上記出発原料を上記アルカリ金属又は / 及びアルカリ土類金属の塩化物水溶液中に分散させ、該塩化物水溶液中に白金等の不溶性電極を2本挿入し、その電極間に通電させることにより行うことができる。印加電圧は、 $0.8 \sim 1.3 \text{ V}$ であることが好ましい。印加電圧がこの範囲から外れる場合には、'型オキシ水酸化ニッケルを十分に得ることが困難になるおそれがある。

【0046】

アルカリ金属塩化物としては、例えば LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 、及び CsCl 等を用いることができる。

アルカリ土類金属塩化物としては、例えば BeCl_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、及び BaCl_2 等を用いることができる。

【実施例】

【0047】

(実施例)

次に、本発明の実施例につき、図1～図6を用いて説明する。

本例は、上記正極活物質を作製し、該正極活物質を用いたアルカリ電池を作製する例である。

本例の正極活物質は、オキシ水酸化ニッケルを含有する層状結晶構造のアルカリ電池用の正極活物質である。該正極活物質は、 CuK 線によるX線回折において、回折角 2θ の $8.4 \sim 10.4$ 度の位置に回折ピークを有する。

【0048】

本例の正極活物質は、 CuK 線によるX線回折において、回折角 2θ の $8.4 \sim 10.4$ 度の位置に回折ピークを有する'型オキシ水酸化ニッケルを含有している。この'型オキシ水酸化ニッケルの結晶構造を図1示す。同図に示すごとく、'型オキシ水酸化ニッケルは、層状結晶構造を有し、その結晶格子内にアルカリ金属元素としてカリウム

10

20

30

40

50

を含有している。また、比較用として、従来の型オキシ水酸化ニッケルの結晶構造を図2に示す。

【0049】

図2に示すごとく、型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子においては、 NiO_6 層は、一定の層間距離（この距離をCとする）を保っている。一方、型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子においては、図1に示すごとく、連続的に並ぶ3つの NiO_6 層における両端の NiO_6 層間の距離は、型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子の場合と同様に、上記層間距離Cの2倍、即ち $2 \times C$ となっている。しかし、任意の NiO_6 層とその両隣の NiO_6 層との層間距離は、一方がCよりも小さく、他方がCよりも大きくなっている。

【0050】

次に、本例の正極活物質の製造方法につき、説明する。

本例の製造方法においては、オキシ水酸化ニッケルを含有する層状結晶構造のアルカリ電池用の正極活物質の製造する。本例の製造方法においては、型水酸化ニッケルよりなる層状結晶構造の出発原料を、アルカリを含む溶媒中で酸化して上記正極活物質を作製する酸化工程を有する。

【0051】

本例の酸化工程においては、アルカリ金属水酸化物を濃度5Mで含有する水溶液を準備し、該水溶液中で、上記出発原料に、 Hg/HgO 標準極基準で0.45~0.6Vの電圧を印加することにより上記正極活物質を作製する。

【0052】

具体的には、まず、出発原料として型 $Ni(OH)_2$ を準備した。この出発原料を電極とし、濃度5Mの KOH 水溶液中で、電位ステップを行い Hg/HgO 標準極基準で0.48Vの電圧にて10分間保持させることにより、出発原料を酸化させた。この酸化によって得られた物質（正極活物質）を試料X1とする。

次いで、試料X1についてX線回折を行った。X線回折は、 $CuK\alpha$ 線を用いてステップスキャンにより行った。ステップスキャンは、ステップ幅0.04度毎に測定し、測定は各角度において10秒間おこなった。その結果を図3に示す。

また、試料X1について化学分析を行い、 Ni に対する K の量（ K/Ni ）を原子の数の比で求めた。その結果、試料X1においては、 K/Ni は0.03であった。

【0053】

また、本例においては、電位ステップにおける電圧を変えて、他は上記試料X1と同様にして、7種類の正極活物質を作製した。これらをそれぞれ試料X2~試料X8とする。

試料X2は、電位ステップにおける電圧を0.50Vにし、他は上記試料X1と同様にして作製したものである。試料X1と同様に、試料X2についても化学分析を行った結果、試料X2における K/Ni は、0.06であった。

試料X3は、電位ステップにおける電圧を0.52Vにし、他は上記試料X1と同様にして作製したものである。試料X1と同様に、試料X3についても化学分析を行った結果、試料X3における K/Ni は、0.07であった。

【0054】

試料X4は、電位ステップにおける電圧を0.54Vにし、他は上記試料X1と同様にして作製したものである。試料X1と同様に、試料X4についても化学分析を行った結果、試料X4における K/Ni は、0.09であった。

試料X5は、電位ステップにおける電圧を0.56Vにし、他は上記試料X1と同様にして作製したものである。試料X1と同様に、試料X5についても化学分析を行った結果、試料X5における K/Ni は、0.13であった。

試料X6は、電位ステップにおける電圧を0.58Vにし、他は上記試料X1と同様にして作製したものである。試料X1と同様に、試料X6についても化学分析を行った結果、試料X6における K/Ni は、0.22であった。

【0055】

試料X7は、電位ステップにおける電圧を0.60Vにし、他は上記試料X1と同様に

10

20

30

40

50

して作製したものである。試料 X 1 と同様に、試料 X 7 についても化学分析を行った結果、試料 X 7 における K/Ni は、0.29 であった。

試料 X 8 は、電位ステップにおける電圧を 0.62 V にし、他は上記試料 X 1 と同様にして作製したものである。試料 X 1 と同様に、試料 X 8 についても化学分析を行った結果、試料 X 8 における K/Ni は、0.31 であった。

【0056】

上記試料 X 2 ~ 試料 X 8 についても、上記試料 X 1 と同様に、X 線回折をおこなった。X 線回折の結果を試料 X 1 と同様に、図 3 に示す。

【0057】

図 3 から知られるごとく、試料 X 1 ~ 試料 X 8 の正極活物質は、CuK 線による X 線回折において、回折角 2θ の約 9.4 度の位置に回折ピークを有しており、試料 X 1 ~ 試料 X 8 においては、上記 β 型オキソ水酸化ニッケルが形成されていることがわかる。特に、試料 X 2 ~ X 5 においては、約 9.4 度の位置の回折ピークが顕著に表れている。したがって、上記 β 型オキソ水酸化ニッケルを得るための条件として、Hg/HgO 標準極に対して 0.5 ~ 0.56 V の酸化電位で β 型水酸化ニッケルを酸化することが好ましいことがわかる。

【0058】

本例においては、各試料の作製にあたって、所定の電圧を 10 分間保持することにより行った。本例においては明確に示していないが、この電圧の保持時間を調整することにより、試料 X 1、及び試料 X 6 ~ X 8 と同様の酸化電位で酸化した場合においても、回折角 2θ の約 9.4 度の位置に、より顕著な回折ピークを示す正極活物質が得られることを確認している。

【0059】

また、図 3 より知られるごとく、上記のごとく特徴的な位置に顕著な回折ピークを示す正極活物質においては、該正極活物質中の K の量が、Ni に対する原子の数の比 (K/Ni) で 0.05 ~ 0.1 であることが好ましいことがわかる。

【0060】

次に、本例においては、上記試料 X 4 の正極活物質を用いて、アルカリ電池を作製した。図 4 に示すごとく、本例のアルカリ電池 1 は、正極活物質を含有する正極 2 と、負極活物質を含有する負極 3 と、電解液 4 としてのアルカリ水溶液とを有する。アルカリ電池 1 は、正極活物質として、上記試料 X 4 を含有する。

同図に示すごとく、アルカリ電池 1 において、正極 2 及び負極 3 は、正極活物質及び負極活物質をそれぞれ集電体 25 及び 35 に結着させて形成されている。また、正極 2 と負極 3 との間には両者を隔てるセパレータ 5 が配置されている。正極 1 及び負極 2、セパレータ 5 は、電池ケース 6 内に配置され、電池ケース 6 内には電解液 4 が注入されている。

【0061】

本例のアルカリ電池 1 の製造方法につき、説明する。

まず、上記試料 X 4 の粉末に、フッ素樹脂、メチルセルローズ、及び CoO を混合してペースト状の正極合材を作製した。この正極合材を集電体 25 としての発泡ニッケル基板に塗り込み、乾燥させて、これを正極 2 とした。また、水素吸蔵合金を集電体 35 としての発泡ニッケル基板に塗り込み、乾燥させて、これを負極 3 とした。

【0062】

次いで、親水性のセパレータ 5 を準備し、該セパレータ 5 を間に挟むようにして正極 2 及び負極 3 を張り合わせ、電池ケース 6 内に挿入した。電池ケース 6 内に電解液 4 としての濃度 5 M の KOH 水溶液を注入し、電池ケース 6 を密閉してアルカリ電池 1 を得た。これを電池 E とする。

電池 E において、正極 2 は、1.5 cm × 1.5 cm × 厚さ 1 mm の板状であり、正極活物質 (試料 X 4) を 0.94 g 含有する。

【0063】

次いで、上記電池 E の充放電を行い、電池 E の電池容量に対する電池電圧の変化を調べ

10

20

30

40

50

た。充電は、温度 20℃、電流 60 mA で 6 時間行った。放電は、電流 60 mA で電池電圧が 1 V に達するまで行った。このときの電池電圧と電池容量の関係を図 5 に示す。

【0064】

また、本例においては、上記試料 X 4 の正極活物質を用いて作製した電池 E の優れた特徴を明らかにするため、比較用として市販の正極活物質を用いたアルカリ電池を作製した。

即ち、まず、市販の正極活物質として、図 6 に示すような X 線回折パターンを有する正極活物質（試料 C）を準備した。この試料 C は、 β 型水酸化ニッケルからなり、上記試料 X 1 ~ 試料 X 8 のように、Cu K α 線による X 線回折において回折角度 2 θ の 9.4 度付近に回折ピークを有していない。

【0065】

この試料 C を用い、上記電池 E と同様にしてアルカリ電池を作製した。

具体的には、まず、試料 C とフッ素樹脂、メチルセルロース、及び CoO を混合してペースト状の正極合材を作製した。この正極合材を発泡ニッケル基板に塗り込み、乾燥させて、これを正極とした。また、電池 E と同様にして負極を準備した。

【0066】

さらに電池 E と同様にして、正極及び負極を親水性のセパレータを介して張り合わせ、電池ケース内に挿入し、電解液としての濃度 5 M の KOH 水溶液を注入し、電池ケースを密閉してアルカリ電池を得た。これを電池 C とする。電池 E と同様に、電池 C においても、正極は、1.5 cm x 1.5 cm x 厚さ 1 mm の板状であり、正極活物質を 0.94 g 含有する。

【0067】

次いで、上記電池 E と同様に、電池 C についても電池電圧と電池容量の関係を調べた。その結果を図 5 に示す。

図 5 より知られるごとく、上述の特徴的な回折ピークを有する正極活物質（試料 X 4）を用いて作製した電池 E は、電池 C に比べて電池容量が約 14% 向上していた。即ち、電池 C においては、電池電圧が 1 V になるまでの電池容量は 272 mAh であったのに対し、電池 E においては、電池電圧が 1 V になるまでに 310 mAh という大きな電池容量を示すことができた。即ち電池 E は、電池 C に比べて電池容量が大きく、電池 C と同じ量の容量を取り出したときにより高い電池電圧を発揮できる。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図 1】実施例 1 にかかる、 β 型オキシ水酸化ニッケルの結晶構造を示す説明図。

【図 2】従来の β 型オキシ水酸化ニッケルの結晶構造を示す説明図。

【図 3】実施例 1 にかかる、試料 X 1 ~ 試料 X 8 の正極活物質の X 線回折パターンを示す説明図。

【図 4】実施例 1 にかかる、アルカリ電池の構成を示す断面図。

【図 5】実施例 1 にかかる、アルカリ電池の電池容量 (mAh) と電池電圧 (V) との関係を示す線図。

【図 6】実施例 1 にかかる、比較用の正極活物質 (β 型水酸化ニッケル) の X 線回折パターンを示す説明図。

【符号の説明】

【0069】

- 1 アルカリ電池
- 2 正極
- 25 正極集電体
- 3 負極
- 35 負極集電体
- 4 電解液
- 5 セパレータ

10

20

30

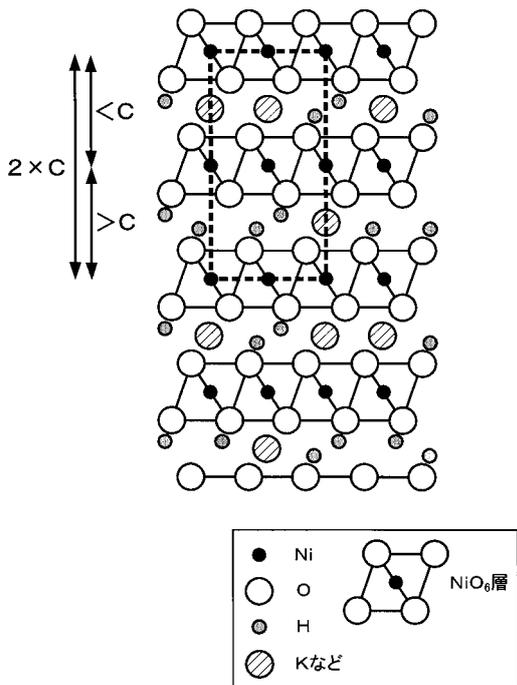
40

50

6 電池ケース

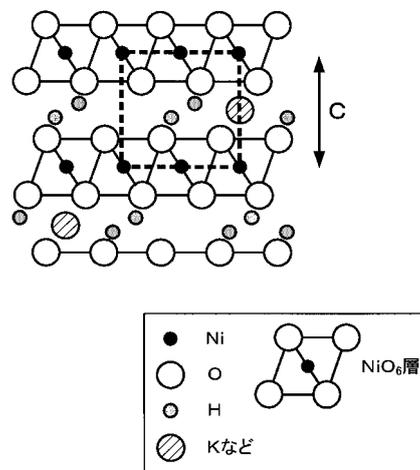
【図1】

(図1)



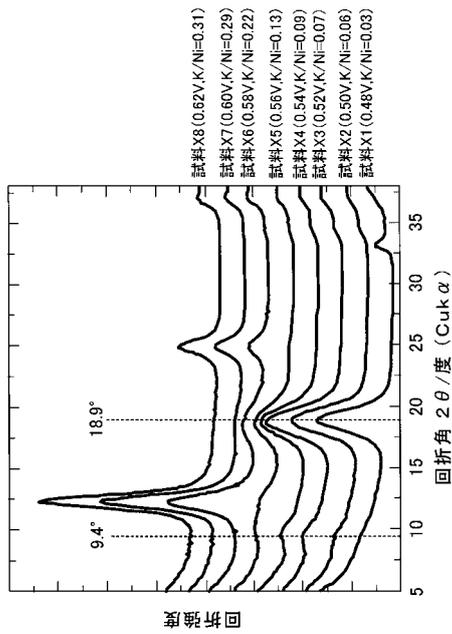
【図2】

(図2)



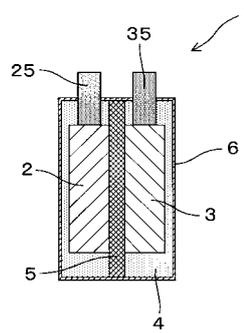
【 図 3 】

(図3)



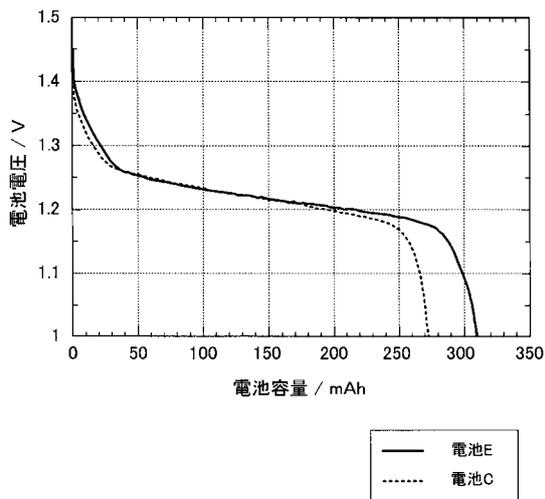
【 図 4 】

(図4)



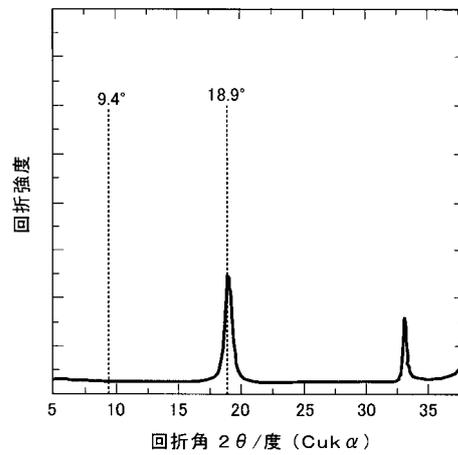
【 図 5 】

(図5)



【 図 6 】

(図6)



フロントページの続き

- (72)発明者 松尾 秀仁
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 佐々木 巖
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 伊藤 勇一
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 野崎 洋
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 野中 敬正
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 妹尾 与志木
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 右京 良雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 伊藤 真典
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 米国特許第05905003 (US, A)
特開2001-325954 (JP, A)
特開平11-097010 (JP, A)
特開2000-173614 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 5 2
C 0 1 G 5 3 / 0 4
H 0 1 M 4 / 3 2
H 0 1 M 1 0 / 3 0