(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3646897号
(P3646897)
(45)発行日　平成17年5月11日(2005.5.11)　(24)登録日　平成17年2月18日(2005.2.18)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01M　4/58　H01M　4/58

請求項の数 2　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平8-47993
(22)出願日　平成8年2月9日(1996.2.9)
(65)公開番号　特開平9-219193
(43)公開日　平成9年8月19日(1997.8.19)
審査請求日　平成15年2月4日(2003.2.4)

(73)特許権者　000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地
(72)発明者　丸田　順一
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内
(72)発明者　安田　秀雄
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内
(72)発明者　藤田　雄耕
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地　日本電池株式会社内

審査官　木村　孔一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム二次電池用ニッケル酸リチウム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とリチウムイオンとを、１００℃以下の温度の溶液中で反応させることを特徴とするリチウム二次電池用ニッケル酸リチウム正極活物質の製造方法。
【請求項２】
オキシ水酸化ニッケルがコバルトを含有することを特徴とする請求項１記載のリチウム二次電池用ニッケル酸リチウム正極活物質の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は非水溶液電池用ニッケル酸リチウム正極活物質の製造方法において、オキシ水酸化ニッケルを原料として、水素イオンとリチウムイオンとのイオン交換をおこなう方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、ポータブル電子機器の発達にともない、高性能電池の開発が望まれている。負極に炭素材料を、正極に層状構造を有する複合酸化物であるコバルト酸リチウムを用いたリチウムイオン電池は、高作動電圧、高エネルギー密度の非水溶液電池として、実用化されている。しかし、コバルト酸リチウムは資源的に乏しく、高価なため、代替物質として、リチウム含有マンガン複合酸化物あるいはニッケル酸リチウムが提案されている。リチウム

含有マンガン複合酸化物の場合は、理論容量密度が低く、しかも充放電サイクルにともなって、容量減少が大きくなるという課題がある。

【０００３】

一方、ニッケル酸リチウム(リチウム含有ニッケル酸化物)は、実用化されているコバルト酸リチウムと同じ結晶構造の層状化合物であり、ＮｉＯ６　八面体エッジシェアの層間にリチウムが挿入されている。その製造方法は、ニッケル源としてはＮｉ（ＮＯ３）２　，Ｎｉ（ＯＨ）２　，ＮｉＣＯ３　，ＮｉＯおよびＮｉＯＯＨなどを、リチウム源としてLiOH,LiNO３　,Ｌｉ２　CO3　およびLi２　０２　用し、両者を混合したのち酸素気流中、約600 ℃～900 ℃の熱処理をおこなうのが一般的である。

【０００４】

しかしながら、Ｓｏｌｉｄ　Ｓｔａｔｅ　Ｉｏｎｉｃｓ，４４，８７，１９９９やＣｈｅｍ．Ｅｘｐｒｅｓｓ，７，６８９，１９９２あるいは第３３回電池討論会講演要旨集Ｐ．２１（１９９２）で報告されているように、その構造は、岩塩形構造に類似しており、ニッケルとリチウムイオンは容易に置換されて、不斉構造が生じるために、容量が低下するという問題がある。ニッケル原料として、オキシ水酸化ニッケルを利用する試みがあり、特開昭６３－１９７６０号では、２０～７５％のコバルトを含むオキシ水酸化ニッケルをリチウム電池用活物質として用いることが提案されている。特開平６－３１０１４５号では、放電特性の向上をはかるため、３価のニッケルイオンを含む水酸化物または酸化物をリチウム塩と混合した後、加熱処理することを提案している。

【０００５】

これによると、２価の水酸化ニッケル（Ni(OH)2 ）を分散した水酸化ナトリウム溶液に次亜塩素酸ナトリウム水溶液、塩素含有水溶液や臭素含有水溶液を反応させてオキシ水酸化ニッケルを製作し、このオキシ水酸化ニッケル含む水酸化物または酸化物を硝酸リチウムと混合した後、加圧　成形　乾燥して600 ℃～800 ℃の空気中で加熱する。そして、これを再度粉砕成形して700 ℃～900 ℃の空気中で加熱焼結し、ニッケル酸リチウムを製造している。

【０００６】

しかしながら、これらの方法によるニッケル酸リチウムは、純粋なものを製造することが困難であるほかに、充放電特性の電圧が多段階、例えば４段階に変化し、さらに高率放電性能も低下するという大きな欠点があった。

【０００７】

最近になって、特許出願番号平7-129663号で提案されているように、コバルトを含有するオキシ水酸化ニッケルに硝酸リチウムとを作用させ、均一な充放電反応を示すニッケル酸リチウムを合成する試みもあるが満足なものとはなっていない。

【０００８】

一方、化学的な合成方法ではなく、電気化学的な方法でニッケル酸リチウムを生成することが、Soviet Electrochem.,6,1268,1970, GS News 37,84(1978)やGS News 45,23(1986)に記載されているが、アルカリ電池に関する電極挙動について述べられているだけである。

【０００９】

このような電気化学的に製造したニッケル酸リチウムをリチウム電池に適用した例として特開昭63-19761号があり、同号では、水酸化ニッケルを水酸化リチウム溶液中で陽極酸化したものを活物質として用いることが提案されてはいるが、製造法が煩雑で安定した活物質が得られないという欠点があった。

【００１０】

したがって、充放電性能がより安定した活物質の新しい合成方法が求められている。さらには経済的な理由から工程が簡略化された製造方法の出現も待たれている。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

前述したように、ニッケル酸リチウムは、ニッケル化合物とリチウム化合物を混合して酸

化雰囲気で600 ℃～900 ℃で焼成する方法が一般的な合成法であり、このような高温でおこりうる結晶構造の不規則配列化は大きな問題となっている。

【００１２】

また、充放電特性の電圧が多段階、例えば4 段階に変化し、さらに高率放電性能も低下するという大きな欠点があるために、おなじ層状構造のコバルト酸リチウムの代替品にはなっていない。電極反応の観点からみると、ニッケル酸リチウムは、充放電反応にともなうリチウムイオン拡散が困難なこととその拡散が均質におこらないことによるものと考えられる。均質な構造のニッケル酸リチウムを得るために、低温で合成する試みがなされているが、固相焼成法では低温になると反応性が低下するために、均質な試料を得ることが困難である。

【００１３】

したがって、固相焼成法とは異なり、かつ簡略化されたプロセスによる低温合成法の提案が望まれている。安全性やコストの観点からも、低温合成法の方が好ましいと考えられるが、現在のところ、有用な合成法は確立されていない。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

本発明は従来のニッケル酸リチウムの製造方法ではなく、オキシ水酸化ニッケルをニッケル原料として、オキシ水酸化ニッケルとリチウムイオンとを、１００℃以下の温度の溶液中で反応させることにより、ニッケル酸リチウムを合成する方法であり、そのオキシ水酸化ニッケルの状態としてはβ形、γ形、あるいはβ形およびγ形の混合系のものを使用することができる。リチウム源としては、硝酸リチウムや水酸化リチウム等のリチウム塩を使用することができる。溶媒は、水に限定されるものではなく、リチウムイオンを含有する溶液であればよい。

【００１５】

【発明の実施の形態】

本発明は、従来のニッケル酸リチウムの固相焼成法による活物質の製造方法ではなく、オキシ水酸化ニッケルを出発物質として、オキシ水酸化ニッケルとリチウムイオンとを、１００℃以下の温度の溶液中で反応させることによって、ニッケル酸リチウムを合成する方法であり、電池活物質として活性な正極活物質が得られる。

【００１６】

その反応機構は、オキシ水酸化ニッケルの水素イオンと溶液のリチウムイオンとのイオン交換反応によるものと推定される。その場合、コバルトを含有するオキシ水酸化ニッケルを用いると、その効果をさらに高めることができる。

【００１７】

【実施例】

以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

実施例１

５～５０μの水酸化ニッケル粉末を８０℃，４．５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液中においてペルオキソ二硫酸カリウムで処理した後湯洗し、そして２００℃の温度で２時間乾燥して本発明による正極活物質の原料としてのオキシ水酸化ニッケルを得た。このオキシ水酸化ニッケルを、４Ｍの水酸化リチウム水溶液で８０℃の温度で、１時間混合することにより、本発明によるニッケル酸リチウム正極活物質Ａを得た。

実施例２

５～５０μのコバルトの含有量が５ｍｏｌ％｛（Ｎｉ＋Ｃｏ）｝水酸化ニッケル粉末をニッケルメッシュの容器に入れた後、５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液中で、対極板にニッケル板を用い、水酸化ニッケル１ｇあたり０．３Ａの電流で２時間アノード酸化をした。その後、湯洗し、そして２００℃で２時間乾燥して本発明による正極活物質の原料としてのオキシ水酸化ニッケルを得た。このオキシ水酸化ニッケルを、４Ｍの水酸化リチウム水溶液で８０℃の温度で、１時間混合することにより、本発明による正極活物質Ｂを得た。

実施例３

５～５０μのコバルトの含有量が１０ｍｏｌ％｛（Ｎｉ＋Ｃｏ）｝水酸化ニッケル粉末をニッケルメッシュの容器に入れた後、３Ｍの水酸化カリウム水溶液中で、対極板にニッケル板を用い、水酸化ニッケル１ｇあたり０．３Ａの電流で２時間アノード酸化をした。その後、湯洗し、そして２００℃で２時間乾燥して本発明による正極活物質の原料としてのオキシ水酸化ニッケルを得た。このオキシ水酸化ニッケルを、４Ｍの水酸化リチウム水溶液で８０℃の温度で１時間混合することにより、本発明による正極活物質Ｃを得た。

【００１８】

実施例１において得た本発明によるニッケル酸リチウムと、その原料であるオキシ水酸化ニッケルの粉末Ｘ線回折図形(CuKα）を第1 図に示す。(a) はオキシ水酸化ニッケル、(b) は本発明によるニッケル酸リチウムである。（ｂ）の回折図形も同様にブロードであり、原料である（ａ）の粒子の特徴が保持されていることがわかる。

【００１９】

本発明によるニッケル酸リチウムおよびコバルトを含有するニッケル酸リチウムは、その電気化学的な特性に従来報告のない極めて有用な特徴を生じる。活物質としてのリチウム含有ニッケル酸化物に導電材としてアセチレンブラック５ｗｔ％、結着剤として二フッ化ポリビニリデン５ｗｔ％・ｎ－メチル－２－ピロリドール３ｗｔ％の混合液とをドライルームで混合して、ペースト状にしてから集電体のアルミニウム網に塗布した後、２５０℃で乾燥して、大きさが２５ｍｍ×２５ｍｍの正極板を製作した。

【００２０】

この正極板１枚と対極に同じ大きさのリチウム金属板２枚と、電解液に１Ｍの過塩素酸リチウムを含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒３００ｍｌを用いて試験電池を製作した。正極の電位測定には、金属リチウムの基準電極を用いた。

【００２１】

この電池を２５℃、０．５ｍＡ／ｃｍ２　　の電流密度で４．２Ｖまで充電した、同じ電流密度で２．５Ｖまで放電をおこなった。

【００２２】

本発明によるニッケル酸リチウムＡ，ＢおよびＣの放電特性を第２図に示す。なお、比較のために、従来の方法であるオキシ水酸化ニッケルと炭酸リチウムとを混合して、酸素雰囲気７５０℃で熱処理して得たニッケル酸リチウムを用いた以外は同様な方法で製作した従来の正極板Ｄの場合のものも合わせて示す。第２図より、発明によるニッケル酸リチウムＡ，Ｂ，およびＣでは、放電特性は連続した曲線であり、リチウムイオンの拡散が均質におこっていることがわかる。

【００２３】

一方、従来の正極板Ｄの場合の放電時の電圧は２段階に変化しており、放電に伴うリチウムイオンの拡散が均質におこらず、結晶構造の変化がおこっていることを示している。さらに、放電容量を比較すると、従来法による活物質では約１６０ｍＡｈ／ｇ、本発明による活物質では約２００ｍＡｈ／ｇと、本発明によるニッケル酸リチウムは、電気化学的な特性にも優れていることがわかる。

【００２４】

これは、本発明における合成法では、従来数百度という高温で合成されていたものが、１００℃以下という低温で合成できるため、高温でおこりうる結晶構造の不規則配列化がほとんどおこらず、また、表面積の大きい試料が得られることに起因すると推測される。

【００２５】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によるコバルトを含有するニッケル酸リチウムを使用した正極板は、充放電にともなう容量低下が極めて少なく、しかも放電電位の変動も少ないすぐれた特性を示す。これは、不純物が少ない均質な成分からなるために、従来のものとは異なり、その反応が均一になる。とくに、コバルトを含有したオキシ水酸化ニッケルを使用すると、オキシ水酸化ニッケルが溶液のリチウムイオンとの反応が容易となる。これは、コバルトを含有したオキシ水酸化ニッケルの表面に到達したリチウムイオンがオキシ水酸化

ニッケルの水素イオンと交換され、表面から結晶構造の内部へと容易に拡散していくものと考えられる。

【００２６】

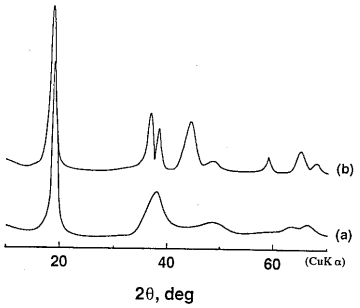
したがって、コバルトを含有したニッケル酸リチウム活物質のリチウムイオンの拡散が容易となるために、放電特性が均一になるものと考えられる。その場合、コバルトの含有量としては、２から３０mol ％｛(Co/(Ni+Co)｝が好ましい。

【図面の簡単な説明】

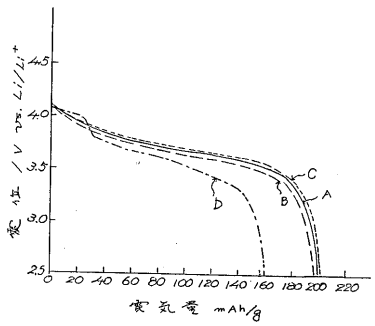
【図１】出発原料のオキシ水酸化ニッケル（ａ）と本発明によるニッケル酸リチウム（ｂ）とのX 線回折図形である。

【図２】本発明による正極板A 、Ｂ，Ｃおよび従来の正極板Ｄの放電特性を比較した図である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６３－０１９７６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１０１４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０１６２７１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 4/58