(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3624539号
(P3624539)
(45)発行日　平成17年3月2日(2005.3.2)　(24)登録日　平成16年12月10日(2004.12.10)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | |
|---|---|---|---|
| H01M 4/04 | H01M | 4/04 | A |
| H01M 4/02 | H01M | 4/02 | C |
| H01M 4/08 | H01M | 4/08 | K |
| H01M 4/58 | H01M | 4/58 | |
| H01M 10/40 | H01M | 10/40 | Z |

請求項の数 2　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-104694
(22)出願日　平成8年4月1日(1996.4.1)
(65)公開番号　特開平9-270253
(43)公開日　平成9年10月14日(1997.10.14)
審査請求日　平成15年3月31日(2003.3.31)

(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　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

審査官　木村　孔一

(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）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ニッケル酸リチウム正極板の製造方法およびリチウム電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水酸化ニッケルもしくはオキシ水酸化ニッケルを導電性多孔体に保持させたのち、水酸化リチウム水溶液に浸漬し、次いで熱処理することを特徴とするニッケル酸リチウム正極板の製造方法。
【請求項２】
請求項１　記載の製造方法により製造された正極板を備えたリチウム電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ニッケル酸リチウムの製造法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、電子機器の発展によって新しい高性能電池の出現が期待されている。
現在、電子機器の電源には、一次電池として二酸化マンガン・　亜鉛電池が、また二次電池としてニッケル－カドミウム電池、ニッケル－亜鉛電池、ニッケル－水素化物電池のニッケル系電池および鉛電池が使用されている。これら電池の電解液には、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液や硫酸等の水溶液が使用されている。
【０００３】
最近になり、これらの水溶液系電池にかわって、さらに高エネルギー密度の電池として、

非水系の電解液を使用した電池の開発が進められており、その代表的な電池として、負極にリチウムを使用するリチウム電池がある。

【０００４】

一次電池としては、二酸化マンガン－リチウム電池、フッ化カーボン－リチウム電池があり、二次電池としては二酸化マンガン－リチウム電池、酸化バナジウム－リチウム電池等がある。

【０００５】

負極に金属リチウムを使用する二次電池は、金属リチウムのデンドライト析出によって短絡が発生しやすくなり、寿命が短いという欠点があり、また金属リチウムの反応性が高いために安全性を確保することが困難なことから、高容量電池には負極にグラファイトやカーボンを使用し、正極にコバルト酸リチウムを使用する、いわゆるリチウムイオン電池が考案されており、高エネルギー密度電池として用いられている。

【０００６】

ところが、コバルト酸リチウムは高価なために、その代替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。この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。

【０００７】

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であるが、Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，４４，８７，１９９０ 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課題がある。

【０００８】

この課題を解決するための製造方法として、例えばＪ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１４０，１８６２，１９９３， では、ニッケルの基本材料として$Ni(NO_3)_2$、$Ni(OH)_2$および$NiCO_3$をリチウム源としてＬｉＯＨ、$LiNO_3$および$Li_2CO_3$を使用し、７５０℃～９００℃の熱処理を実施している。また、Ｃｈｅｍ．Ｅｘｐｒｅｓｓ，７，６８９，１９９２，では、$NiCO_3$とＬｉＮＯ３とを加圧してペレット状にしてから酸素気流中７５０ ℃で熱処理して合成している。Ｅｕｒ．Ｐａｔｅｎｔ Ｎｏ．０３４５７０７，Ｕ．Ｓ．Ａ．Ｐａｔｅｎｔ Ｎｏ．４９８００８０（１９８９） では、ＮｉＯとＬｉＯＨとの混合物を７００℃で熱処理をおこなっている。さらに、Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，６９，２３８，１９９４，１９９４，では、$Ni(OH)_2$とＬｉＯＨとを６５０℃で熱処理している。

【０００９】

このような製造条件を改良する手段の他に、ニッケル酸リチウムの安定化をはかるために、ニッケルの一部を他の元素で置換する試みも提案されている。例えば、Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，５７，３１１，１９９２， ではマンガンで置換している。また、Ｃｈｅｍ．Ｅｘｐｒｅｓｓ，６，１６１，１９９１，ではコバルトで置換しており、その製造方法としては$Ni(NO_3)_2$、$Co(NO_3)_2$およびＬｉＯＨの水溶液を混合したのち、９０℃で予備乾燥したのち、空気中８００℃で熱処理をおこないコバルト含有ニッケル酸リチウム$LiNi_{1-X}Co_XO_2$（０≦Ｃｏ≦０．５）を得ている。また、Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，５３－５６，３７０，１９９２，では、$Li_2CO_3$、ＮｉＯおよび$Co_3O_4$を酸素雰囲気下、８００℃～１０００℃で熱処理を実施している。

【００１０】

さらに、オキシ水酸化ニッケルを利用する試みもあり、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や特開昭６３－１９７６１号では、水酸化ニッケルを水酸化リチウム溶液中で充電し

たものを活物質として用いることも提案されている。

【００１１】

加えて、特開平６－３１０１４５号では、放電特性の向上をはかるために、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のち、加熱処理することを提案している。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製作したオキシ水酸化ニッケルを含む水酸化物または酸化物を硝酸リチウムと混合したのち、加圧・成形・乾燥して６００℃～８００ど空気中で加熱後、再度粉砕成形して７００℃～９００℃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。

【００１２】

しかしながら、この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ことに加えて、充放電特性の電圧が多段階、例えば４段階に変化し、さらには高率放電性能も低下するという大きな欠点がある。

【００１３】

最近になって、特願平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、これらいずれの方法で製作した活物質を使用しても、ニッケル酸リチウム正極板とするためには、その活物質を粉砕して微粒子にしたのち、導電材の炭素等と混合してポリフッ化ビニリデン等の結着剤とともに、金属集電体例えば、アルミニウムやニッケルの集電体に塗布する工程を行う。そのために、製造工程が複雑であるとともに、炭素粉末や結着剤の量によって、性能が大きく左右されるという問題がある。

【００１４】

さらに、特開平６－３４９４９４号、ＥＰＣ０６２４５５２やＣａｎａｄａ ２０９６２６４では、イオン置換反応によって$LiMnO_2$が生成し、電池用活物質とすることを提案し、さらに、$LiNiO_2$も同様な方法で製造できるとしているが、具体的な合成方法についての記述はない。また、Ｓｏｖｉｅｔ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．，６１２６８，１９７０，ＧＳ Ｎｅｗｓ ３７，８４（１９７８）では、電気化学的な方法で$LiNiO_2$が生成することが、記載されている。また、Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．，１１５，４５０（１９６８）には、電気化学的な方法で生成する$LiNiO_2$は、イオン交換反応であることを示唆しているが、非水溶液リチウム電池へ適用することの言及はない。

【００１５】

したがって、より性能が安定した活物質の合成方法や極板製造工程が簡略できる製造方法が求められている。

【００１６】

【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、純粋なものを製造することが困難であるとともに充放電特性の電圧が多段階に変化し、さらには充放電サイクルにともなって容量がも低下するという大きな欠点があるため、同じ層状構造のコバルト酸リチウムの代替品とまでは至っていない。

【００１７】

これを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の拡散が困難なこと、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。

【００１８】

加えて、均質な構造のニッケル酸リチウムや表面積の大きなものを合成する方法や活物質と集電体との最適な電極構造が確立していないことも原因の一つと考えられる。

【００１９】

そこで、本発明は上記問題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、集電体と活物質あるいは活物質同志の接触状態が良好であり、電極反応が均一におこ

る高性能のニッケル酸リチウム正極板が得られる製造方法を提供することである。
【００２０】
さらに、極板製造工程において複雑な工程が不要な、経済的に優れたニッケル酸リチウム正極板の製造方法の確立も望まれている。
【００２１】
【課題を解決するための手段】
本発明は、水酸化ニッケルもしくはオキシ水酸化ニッケルを導電性多孔体に保持させたのち、水酸化リチウム水溶液に浸漬し、次いで熱処理することを特徴としたニッケル酸リチウム正極板の製造方法であり、この製造方法により製造された正極板を備えたリチウム電池とすることによって上記の課題を解決しようとするものである。
【００２２】
【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活物質の製造方法ではなく、集電体である導電性を示す多孔体、例えばニッケル、炭素、アルミニウム又はステンレスの多孔体に水酸化ニッケルまたはオキシ水酸化ニッケルの活物質原料を保持させたのち、水酸化リチウム水溶液に浸漬してから熱処理することによってニッケル酸リチウムを合成することを特徴とするニッケル酸リチウム正極板の製造方法である。
【００２３】
これにより、集電構造が強固に形成させた状態で活物質が充填されるので、集電体と活物質又は活物質同志の接触状態が良好となり、活物質が均質に充放電され、もって充放電特性および充放電サイクル性能がよくなる。
【００２４】
また、直接、集電体表面および内部に活物質の原料を充填してから、ニッケル酸リチウムに変換することができるために、従来の製造方法のように、まず、５００　℃以上の高温下における合成によって活物質粉末を一度、別に製作したのち、その活物質粉末と導電材としてアセチレンブラック粉末等，　結着材としてポリフッ化ビニリデン等を溶解したｎ－　メチル－２－　ピロリデン等の溶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ニッケルやアルミニウムシートに塗布したのち、乾燥するというような複雑な工程によって、活物質同志の接触をはかることが不要となり、経済的にすぐれたニッケル酸リチウム正極板の製造方法となる。
【００２５】
さらに、水酸化ニッケルをあらかじめ、オキシ水酸化ニッケルに酸化してから、リチウム溶液で処理したり、水酸化ニッケルやオキシ水酸化ニッケルにコバルトを含有させると性能が向上する。
【００２６】
【実施例】
以下、本発明の好適な実施例に基づいて詳述する。
【００２７】
［実施例１］
焼結式ニッケル－カドミウム電池の活物質保持体として使用されているカーボニルニッケル粉末を焼結し、得られる多孔度約８５％の焼結式ニッケル基板（１００メッシュのニッケル網を芯材とした）に、電池の水酸化ニッケル正極板の製造法として、広く用いられている、いわゆる減圧含浸法を適用して水酸化ニッケルを含有する基板を製作した。
【００２８】
すなわち、２ｍｏｌ　％〔｛Ｃｏ／（Ｎｉ＋Ｃｏ）　｝×１００〕のコバルトを含有する４Ｍの硝酸ニッケル水溶液を５ｍｍＨｇにて減圧含浸したのち、５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液中で中和して湯洗する。そして、１００℃で乾燥するという従来公知の操作を３度繰り返して行い、水酸化ニッケルを充填した極板を製作した。
【００２９】
つづいて、０．１Ｍの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、対極として２枚のニッケル板を

使用し、５ｍＡ／ｃｍ$^2$の電流密度で３時間アノード通電を行い、水酸化ニッケルをオキシ水酸化ニッケルとした。

【００３０】

その後、８０℃に保持した１Ｍの水酸化リチウム水溶液に１時間浸漬し、さらに空気中にて４００℃で１時間加熱処理をして、本発明による大きさが３０ｍｍ×４０ｍｍ×０．８ｍｍで公称容量が２００ｍＡｈの正極板Ａを製作した。

【００３１】

［実施例２］

カーボニルニッケル粉末を焼結して得られる多孔度約８５％の焼結式ニッケル基板（１００メッシュのニッケル網を芯材とした）に、２ｍｏｌ　％〔｛Ｃｏ／（Ｎｉ＋Ｃｏ）　｝×１００　〕のコバルトを含有する４Ｍの硝酸ニッケル水溶液を５ｍｍＨｇにて減圧含浸し、次に５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液中で中和して湯洗する。そして、１００℃で乾燥するという従来公知の操作を３度繰り返して行い、水酸化ニッケルを充填した極板を製作した。

【００３２】

つづいて、ペルオクソ硫酸カリウムを溶解させた０．１Ｍの水酸化ナトリウ水溶液に浸漬して水酸化ニッケルをオキシ水酸化ニッケルとした。

【００３３】

その後、８０℃に保持した１Ｍの水酸化リチウム水溶液に１時間浸漬してから、さらに空気中にて４００℃で３時間加熱処理をして、大きさが３０ｍｍ×４０ｍｍ×０．８ｍｍで公称容量が２００ｍＡｈの本発明による正極板Ｂを製作した。

【００３４】

［実施例３］

多孔度が９８％の発泡ニッケル（住友電工株式会社製の商品名セルメット）を使用し、０．１ｗｔ％のカルボキシルメチルセルロースの水溶液１５ｍｌと２ｍｏｌ　％〔｛Ｃｏ／（Ｎｉ＋Ｃｏ）　｝×１００　〕のコバルトを含有する２０μｍ　のオキシ水酸化ニッケル粉末２０部の混合ペーストを充填したのち、１００℃で乾燥させて、オキシ水酸化ニッケルを充填した極板を製作した。

【００３５】

次に、８０℃に保持した１Ｍの水酸化リチウム水溶液に１時間浸漬してから、さらに空気中にて４００℃で１時間加熱処理をして、本発明による大きさが３０ｍｍ×４０ｍｍ×０．８ｍｍで公称容量が２００ｍＡｈの本発明による正極板Ｃを製作した。

【００３６】

比較例として、従来の方法、すなわち２ｍｏｌ　％〔｛Ｃｏ／（Ｎｉ＋Ｃｏ）　｝×１００　〕のコバルトを含有するオキシ水酸化ニッケル粉末と硝酸リチウム粉末とを当量混合してから、空気雰囲気下で４５０℃で１０時間加熱処理したニッケル酸リチウムを合成して得られる活物質を製造し、次にポリ二フッ化ビニリデン１％を含むｎ－メチル－２－ピロリデンの溶液で混合してから、アルミニウムシートに塗布したのち、１００℃で乾燥して大きさが３０ｍｍ×４０ｍｍ×０．８ｍｍ　で公称容量が２００ｍＡｈの正極板Ｄを製作した。

【００３７】

これらの正極板１　枚と同じ大きさの金属リチウム板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液３００ｍｌ　を使用して、試験電池を製作した。尚、正極の電位測定には、金属リチウムの基準電極を使用した。

【００３８】

この電池を２０℃、１０ｍＡで４．３Ｖ（対金属リチウム）まで充電したのち、４０ｍＡで放電したときの放電特性を図１に示す。

【００３９】

図より、本発明による正極板Ａ、ＢおよびＣの放電性能は、あきらかに、従来の正極板Ｄ

の場合と比較して、すぐれていることがわかる。すなわち、集電性の良好な基体を用い、かつ活物質の原料を保持した状態で、ニッケル酸リチウムの合成をおこなうと性能が向上する。また、実施例１で、コバルトの含有量が０ｍｏｌ％、すなわち、コバルトを含有しない活物質を使用した以外は、おなじ方法で正極板Ｅを製作した。正極板Ａと正極板Ｅとを図１の場合と同じ条件で充放電したときの、充放電サイクルにともなう放電容量の変化を図２に示す。図より、初期容量は、正極板Ａと正極板Ｅとでは、ほとんど同じであるが、充放電サイクルが進むと、コバルトを含む正極板Ａの方が、含まない正極板Ｅよりも、容量低下が少ないことがわかる。

【００４０】

したがって、コバルトの添加は、本発明のように集電性が良好な基体を使用した場合においても効果のあることがわかる。このコバルトの含有量は２　～９０ｍｏｌ％で良好であるが、５０ｍｏｌ％を越えると、コストが高くなるのでこのましくない。このコバルトの効果は、活物質のＬｉＮｉＯ$_2$とＬｉＣｏ$_2$とが固溶体を形成して、活物質の活性度が維持できるとともに、コバルトを含有すると、ニッケル酸リチウムのリチウムイオンの拡散がより容易になり、活物質が均質に働くものと推定され、結果として性能が向上するもの考えられる。その場合、原料である水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケルのコバルトは、それぞれ水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルトと固溶体を形成させるのが有利である。

【００４１】

以上のように、本発明による正極板の性能がすぐれている理由は、本発明の正極板の活物質は、活物質保持体と集電体とを兼ね備えているニッケル等の多孔体内に直接原料を充填したのち、そのままの状態で合成して保持するために、活物質と集電体との電気的な接触がよく、また、活物質であるニッケル酸リチウム粒子間同志の接合状態がよい。さらに、粒子間の接触抵抗が小さく、また、反応の律束過程であるリチウムイオンの拡散が粒子間でも容易になっているものと推定される。

【００４２】

加えて、実施例としては、活物質保持基体の材質として、ニッケルを使用したが、ステンレスでも同様な効果が得られる。しかしながら、材質としてアルミニウムや炭素を使用する場合には、酸素を含む雰囲気で熱処理をおこなうと表面に厚い酸化皮膜層が形成しやすく、極板の機械的強度が低下したり、導電性も低下する場合があるので、水酸化ニッケルあるいはオキシ水酸化ニッケルを充填したのち、空気雰囲気よりも酸素含有量の少ない環境下で、しかも３５０℃以下の低温下で熱処理をおこなうとよい。

【００４３】

オキシ水酸化ニッケルとしては、β形，　γ形叉はその混合物でもよいが、とくに、アルミニウムの場合には、水分がある水酸化物も生成するため、オキシ水酸化ニッケルは、γ－ＮｉＯＯＨの含有量の少ない、望ましくは、結晶水のないβ－ＮｉＯＯＨがよい。なお、原料としてオキシ水酸化ニッケルを使用する場合には、４５０　℃以下とくに、１００　℃以下の低温でも、ニッケル酸リチウムを合成できるが、水酸化ニッケルの場合には、ニッケル酸リチウムの変換は充分ではなかった。したがって、原料としては、オキシ水酸化ニッケルを含む方がよかった。これは、オキシ水酸化ニッケルのプロトンがリチウムアルカリ溶液のリチウムイオンとイオン交換反応によって活物質であるニッケル酸リチウムが次式によって生成しているものと考えられる。この反応もコバルトの添加によって、促進される傾向を示した。

【００４４】

ＮｉＯＯＨ＋ＬｉＯＨ←→ＬｉＮｉＯ$_2$＋Ｈ$_2$Ｏ

また、材質にニッケルを使用した場合でも、空気雰囲気下では熱処理温度が４１０℃を越えると、ニッケル基体表面の酸化皮膜が厚く形成されるため、その熱処理温度を望ましくは４００℃以下が好ましい。

【００４５】

このような酸化皮膜の形成を抑制するためには、特開昭５５－６４３７２号で報告されて

いるような、焼結式ニッケル－カドミウムのニッケル基体の含浸時の腐食を抑制するために、そのニッケル基体の表面に、空気あるいは酸素を含む雰囲気化で熱処理し、薄い、均質なニッケルの酸化皮膜を形成する技術を本発明に適用すると、酸素を含有する雰囲気での熱処理によるニッケル基板の強度低下を抑制する効果があることを確認することができた。

【００４６】

以上、本発明による正極板の性能について、非水溶液電池の場合について述べたが、本発明による正極板は水溶液系電池、例えば硝酸リチウム水溶液等のリチウムイオンを含有する電解液を使用する一次電池、二次電池を問わず適用できる。その場合の基体の材質としては、ニッケルが望ましい。

【００４７】

【発明の効果】

以上のごとく本発明の、水酸化ニッケルもしくはオキシ水酸化ニッケルを導電性多孔体に保持させたのち、水酸化リチウム水溶液に浸漬し、次いで熱処理することを特徴としたニッケル酸リチウム正極板の製造方法であり、この製造方法により製造された正極板を備えたリチウム電池とすることによって、従来のニッケル酸リチウム正極板のように、一旦、ニッケル酸リチウムを合成し、後に集電体に塗布したり、あるいはその多孔体に充填する方法ではなく、直接、導電性のある基体内に原料を充填するため、活物質と集電体との電気的な接触がよく、また活物質であるニッケル酸リチウム粒子間同志の接合状態がよいために粒子間の接触抵抗が小さく、かつ反応の律束過程であるリチウムイオンの拡散が粒子間でも容易になるので、非常に高性能な正極板が得られるとともに提供することができる。

【００４８】

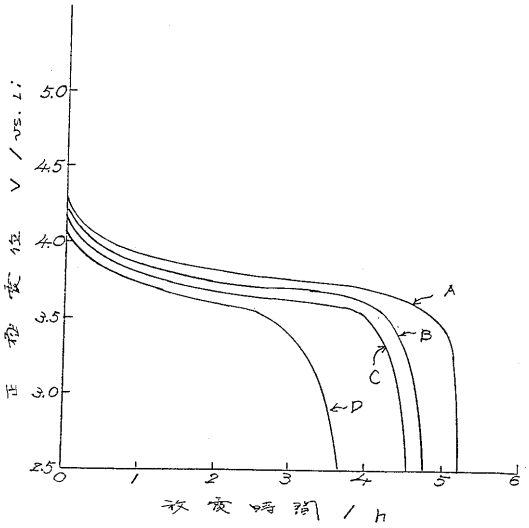
さらに、従来の極板製造工程よりも簡略化でき、しかも４５０　℃以下の低温下で合成できるので、経済的に優れた安価な正極板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

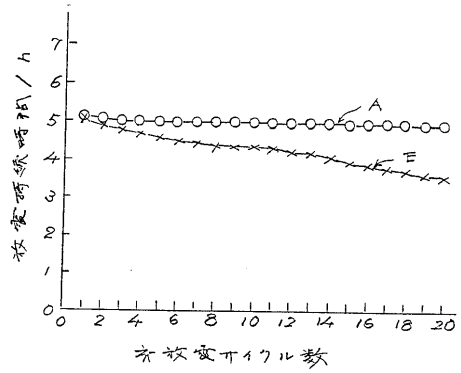
【図１】図１は、本発明による正極板と従来の正極板との放電特性を示す図である。

【図２】図２は、本発明による正極板の充放電サイクル数と放電容量との関係を示したもので、コバルトの添加効果を示した図である。

【図１】


正極電位 V vs. Li
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
0
1
2
3
4
5
6
放電時間 / h
A
B
C
D

【図２】


放電時間 / h
0
1
2
3
4
5
6
7
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
充放電サイクル数
A
E

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)

H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/08
H01M 4/58