

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5259078号  
(P5259078)

(45) 発行日 平成25年8月7日 (2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日 (2013.5.2)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/52 (2010.01)

HO 1 M 4/50 (2010.01)

HO 1 M 4/52

HO 1 M 4/50

請求項の数 10 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2006-329798 (P2006-329798)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成18年12月6日 (2006.12.6)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2008-152923 (P2008-152923A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成20年7月3日 (2008.7.3)	(74) 代理人	100067828
審査請求日	平成21年11月20日 (2009.11.20)		弁理士 小谷 悦司
(31) 優先権主張番号	特願2006-316185 (P2006-316185)	(74) 代理人	100115381
(32) 優先日	平成18年11月22日 (2006.11.22)		弁理士 小谷 昌崇
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100096150
			弁理士 伊藤 孝夫
		(74) 代理人	100109438
			弁理士 大月 伸介
		(72) 発明者	南野 哲郎
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

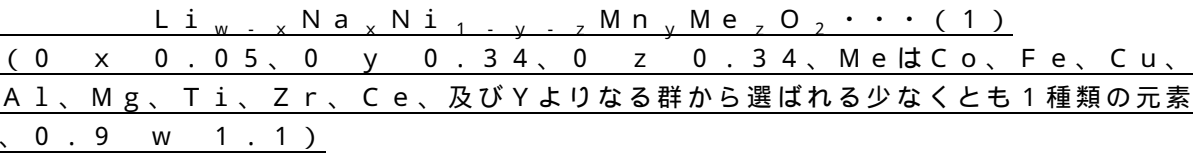
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法、ならびに、該正極活物質を用いた非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次粒子の表面にクラックを有し、一般式(1)で表されるニッケルアルカリ金属含有複合酸化物からなることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。



【請求項 2】

前記一次粒子の平均粒子径が1～50 μmである請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記ニッケルアルカリ金属含有複合酸化物が実質的に二次粒子を形成していない請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

一次粒子の平均粒子径が1～50 μmであるニッケルナトリウム含有複合酸化物と、リチウムを含む溶融塩とを混合して、露点-40 以下の雰囲気下でイオン交換反応させる工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】

前記ニッケルナトリウム含有複合酸化物が、

二次粒子の平均粒子径が  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  であるニッケル含有酸化物および / またはニッケル含有水酸化物と、ナトリウムを含むアルカリ金属源とを混合し、前記アルカリ金属源の融点以上の温度に維持することにより得られるものである請求項 4 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記温度を  $650$  以下の温度に維持する請求項 5 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記ニッケル含有酸化物および / またはニッケル含有水酸化物に対して、前記アルカリ金属源を化学量論量よりも過剰に用いる請求項 5 または 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

10

【請求項 8】

前記ニッケルナトリウム含有複合酸化物に対して、前記熔融塩を前記熔融塩中のリチウム量が化学量論量よりも 5 倍以上過剰になるように用いて、イオン交換反応を行う請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

前記イオン交換反応を複数回行う請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含有する正極板と、負極板とをセパレータを介して対向配置してなる極板群が、非水電解質と共に電池ケースに封入されてなる非水電解質二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法、ならびに、該正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

30

電子機器の小型化に伴い、その主電源やバックアップ電源として用いられる、高エネルギー密度を有する二次電池が求められている。リチウムイオン二次電池は、高電圧・高エネルギー密度を有している点からこのような用途に適した二次電池として注目を集めている。そして、正極活物質に  $\text{LiNiO}_2$  等のリチウムニッケル複合酸化物を用いた高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池に関しての研究開発が活発に進められている。

【0003】

例えば、下記非特許文献 1 には、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を湿式混合した後、空气中で焼結させて得られたリチウムニッケル複合酸化物  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  が記載されている。 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  においては、ニッケルがリチウムの占有位置に存在し、 $x$  の量だけニッケルが過剰である。そして、 $x$  の値が小さいほど高い放電容量を示すことが報告されている。また、このような  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  を正極活物質として用いた二次電池が、 $\text{Li} / \text{Li}^+$  極に対して  $3.0$  から  $4.5 \text{ V}$  の間で充放電を行った場合、初回放電で  $220 \text{ mAh/g}$  の放電容量を有することが記載されている。そして、上記二次電池によれば、充放電を 10 回程度繰り返すだけで、充放電容量が  $200 \text{ mAh/g}$  にまで低下することが記載されている。

40

【0004】

また、下記特許文献 1 には、従来の製造方法により得られた  $\text{LiNiO}_2$  は、高い放電容量を示すものを再現性よく得ることが困難であったことが記載されており、二次以上の粒子を形成するための一次粒子の粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以下である  $\text{LiNiO}_2$  粒子からなる正

50

極活物質が記載されている。そして、このような正極活物質の製造方法として、炭酸リチウムと酸化ニッケルとを混合して、熱処理する方法が記載されている。そして、このような正極活物質を用いることにより、再現性良く高い充放電容量を示す二次電池が得られることが記載されている。

【0005】

上記非特許文献1及び特許文献1に記載の製造方法により得られるリチウムニッケル複合酸化物は、上記のように、ニッケルがリチウムの占有位置に存在することにより、ニッケルが過剰になり、そのために、充放電容量が低下するという問題があった。

【0006】

上記問題を解決したリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質としては、下記非特許文献1及び非特許文献2で開示された製造方法により得られた、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  が知られている。前記製造方法は、以下のようなものである。

【0007】

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  と  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  とをボールミルにて1日湿式粉碎・混合した後、空气中900℃にて24時間反応させて、予め、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  を合成する。そして、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  を10倍量の  $\text{LiNO}_3$  及び  $\text{LiCl}$  からなる溶融塩中で反応させることにより、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  中のナトリウムをリチウムとイオン交換させることにより  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  が得られる。

【0008】

上記製造方法により得られる  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  においては、ニッケルがリチウムの占有位置に過剰に存在することによる、充放電容量の低下を抑制することができる。そして、このようにして得られた  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  を正極活物質として用いた二次電池を、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  極に対して3.0から4.6Vの間で充放電を行った場合、200mAh/gを超える容量が得られたことが記載されている。

【特許文献1】特開平7-105950号公報

【非特許文献1】Solid State Ionics 80巻 (1995年) 261頁

【非特許文献2】Science 311巻 (2006年) 977頁

【非特許文献3】キスク カング (Kisuk Kang) 他4名、「リチウム二次電池用、高出力・高容量電極 (Electrodes with High Power and High Capacity for Rechargeable Lithium Batteries)」、[online]、サイエンス (Science) ホームページ、「平成18年9月11日検索」、インターネット<URL: <http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/311/5763/977/DC1>>

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記非特許文献2及び3に記載の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の粒子からなる正極活物質は、充放電サイクル数の増加に伴い、容量が大幅に低下するという問題があった。具体的には、30サイクルの充放電サイクルにより、初期容量の80%程度に容量が低下することが記載されている。

【0010】

本発明は上記問題を解決すること、すなわち、ニッケルを含むアルカリ金属複合酸化物の粒子からなる非水電解質二次電池用正極活物質を用いた二次電池において、充放電サイクル数の増加に伴い、容量が大幅に低下するという問題を解決した寿命特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

すなわち、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、一次粒子の表面にクラックを

10

20

30

40

50

有するニッケルアルカリ金属含有複合酸化物からなるものである。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の製造方法は、一次粒子の平均粒子径が  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  であるニッケルナトリウム含有複合酸化物と、リチウムを含む溶融塩とを混合して、イオン交換反応させる工程を有するものである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の非水電解質二次電池は、上記正極活物質を含有する正極板と、負極板とをセパレータを介して対向配置してなる極板群が、非水電解質と共に電池ケースに封入されてなるものである。

【発明の効果】

10

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、高容量の非水電解質二次電池において、充放電サイクル数が増加しても、容量が大幅に低下しない非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、一次粒子の表面にクラックを有するニッケルアルカリ金属含有複合酸化物からなるものである。

【 0 0 1 6 】

本発明者らの検討によれば、上記充放電サイクル数の増加に伴う、大幅な容量低下の原因が、充放電に伴う正極活物質の膨張及び収縮により、正極集電体上に塗布された正極活物質、導電体、及びバインダ等からなる正極合剤が膨張して電解液で膨潤することにより、正極活物質同士の電気的な密着性が低下するためであると考えた。すなわち、充放電の際に、正極活物質からリチウムが抜けるときには、隣接する酸素同士が電気的に反発することにより、粒子全体として膨張し、再びリチウムが挿入されるときには、粒子全体として電気的に安定して収縮する。従って、充放電サイクルを繰り返すたびに、粒子全体として膨張及び収縮を繰り返すことにより、正極集電体上の正極合剤が徐々に膨張し、正極活物質同士の密着性が低下すると考えた。そして、充放電に伴う正極活物質の粒子の体積変動を抑制することができれば、充放電サイクル数の増加に伴い、容量が大幅に低下するという問題を解決できると考えた。

20

【 0 0 1 7 】

30

前記検討から、本発明者らは、クラックを有する正極活物質を用いることにより、正極活物質の充放電時の体積変化をクラックで吸収させて正極活物質の粒子全体としての膨張及び収縮を抑制できると考え、本発明に想到するに至った。

【 0 0 1 8 】

本発明における、ニッケルアルカリ金属含有複合酸化物とは、ニッケルとアルカリ金属とを組成中に含有する、金属複合酸化物である限り特に限定されない。

【 0 0 1 9 】

その具体的な組成比としては、例えば、一般式(2)で表されるような、ニッケルリチウム含有複合酸化物が好ましく用いられる。

【 0 0 2 0 】

40

$$\text{Li}_{w-x} \text{Na}_x \text{Ni}_{1-y-z} \text{Mn}_y \text{Me}_z \text{O}_2 \cdots (2)$$

( $0 < x < 0.15$ 、 $0 < y < 0.7$ 、 $0 < z < 0.4$ 、MeはCo、Fe、Cu、Al、Mg、Ti、Zr、Ce、Yよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素、 $0.9 < w < 1.1$ )

一般式(2)において、ナトリウムの比率を示す、 $x$ の値は $0 < x < 0.15$ 、さらには $0 < x < 0.05$ であることが好ましい。 $x = 0$ 、すなわち、ナトリウムを含有しない場合でも、正極活物質として、電気化学的に動作する。一方、 $x$ の値が、大きすぎる場合には、充電時に正極からナトリウムイオンが引き抜かれ、引き抜かれたナトリウムが負極に吸蔵されて電解液との反応性が高い化合物が生成することがある。この化合物は充放電の際に電解液と反応して副生物を生成する。この副生物の生成により、二次電池の容量が

50

低下することがある。

【0021】

また、マンガンの比率を示す、 $y$ の値は $0 < y < 0.7$ 、さらには、 $0 < y < 0.34$ であることが好ましい。マンガンを含むることにより、活物質のコストを低減することが可能になる。 $y = 0$ 、すなわち、マンガンを含むしない場合でも、正極活物質として、電気化学的に動作する。一方、 $y$ の値が大きすぎる場合には、粒子表面にクラックが発生しにくくなる。詳細な理由は不明であるが、特に、 $y$ の値が $0.34$ を超える場合には、一次粒子が十分に粒成長したニッケルアルカリ金属含有複合酸化物が得られず、得られた一次粒子中には、多数の粒界が形成される。そして、この粒界は、粒子内部の歪みを緩和するために、特に、一次粒子が小さいには、クラックが発生しにくくなると考えている。

10

【0022】

また、 $Me$ は $Co$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Al$ 、 $Mg$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Ce$ 、 $Y$ よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を示し、その比率を示す $z$ の値は $0 < z < 0.4$ 、さらには、 $0 < z < 0.34$ であることが好ましい。このような範囲で、前記元素を含むさせることにより、充放電により引き起こされる活物質の晶系変化が抑制されて、充放電サイクルの寿命特性がより改善される。なお、 $z$ の値が $0$ の場合でも正極活物質として、電気化学的に動作する。一方、 $z$ の値が大きすぎる場合には、正極活物質の充放電容量が低下する傾向がある。

【0023】

アルカリ金属の総量を表す $w$ の値は $0.9 < w < 1.1$ の範囲であることが望ましい。 $w$ の値が $0.9$ を下回っても $1.1$ を上回っても活物質の充放電容量が低下するため、好ましくない。

20

【0024】

ニッケルアルカリ金属含有複合酸化物の一次粒子の表面に存在するクラックの形状は、特に限定されないが、具体的には、クラックの幅としては、 $0.005 \sim 0.2 \mu m$ 、さらには、 $0.01 \sim 0.1 \mu m$ であることが好ましい。クラックの幅が小さすぎる場合には、粒子の体積変動を十分に吸収できず、また、大きすぎる場合には、正極板の体積あたりの活物質充填量が低下して、電池のエネルギー密度が低下する傾向がある。

【0025】

また、一次粒子の表面のクラックの間隔は、 $0.01 \sim 1 \mu m$ 、さらには、 $0.05 \sim 0.5 \mu m$ であることが好ましい。該クラックの間隔が大きすぎる場合には、粒子の体積変動に対して、その体積変動を吸収するクラックの割合が少ないために、体積変動を十分に吸収することができない傾向があり、該クラックの間隔が小さすぎる場合には、正極板の体積あたりの活物質充填量が低下して、電池のエネルギー密度が低下する傾向がある。

30

【0026】

ニッケルアルカリ金属含有複合酸化物は実質的に一次粒子化、つまり、二次粒子を形成せずに一次粒子として存在していることが好ましい。一次粒子の平均粒子径としては、 $0.1 \mu m$ 以上、さらには $1 \mu m$ 以上であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎる場合には、一次粒子が凝集して二次粒子を形成しやすくなり、極板の活物質充填密度が低下してしまう傾向がある。一次粒子として存在している場合には、正極板の製造の際の、正極活物質同士の滑り性が良好であり、活物質の単位体積あたりの充填量を多くできる。また、一次粒子の平均粒子径としては、 $50 \mu m$ 以下、さらには $30 \mu m$ 以下であることが好ましい。平均粒子径が大きすぎる場合には、正極活物質同士の密着性がわるくなり、高容量が得られなかったり、極板の厚みの制御が困難となったりする傾向がある。

40

【0027】

なお、本発明における一次粒子または二次粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）により、測定された、数平均粒子径であり、詳しくは、粉体の一部を抽出してSEM写真を撮影し、写真を見ながら一次粒子または二次粒子と判断されるものを無作為に抽出し、これらの平均値を求めた。なお、細長い粒については縦と横の長さの平均を粒径とした。

50

## 【 0 0 2 8 】

上記説明した、一次粒子の表面にクラックを有する、ニッケルアルカリ金属含有複合酸化物の製造方法について、説明する。

## 【 0 0 2 9 】

一次粒子の表面にクラックを形成させる方法としては、一次粒子の平均粒子径が  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  であるニッケルとナトリウムとを含む複合酸化物（以下、ニッケルナトリウム含有複合酸化物とも呼ぶ）のナトリウムを、リチウム等に置換する方法が挙げられる。この製造方法によれば、複合酸化物中のナトリウムがリチウムに置換される際に、ナトリウムとリチウムのイオン半径の違いにより、粒子に収縮が起こる。そして、収縮により発生する歪みを緩和するために一次粒子の表面にクラックが形成される。

10

## 【 0 0 3 0 】

具体的には、例えば、 $\text{NaNiO}_2$  の粒子と、リチウムを含む熔融塩とを反応させて  $\text{LiNiO}_2$  を得る場合、 $\text{NaNiO}$  の式量あたりの格子体積が  $39.58^3$  であるのに対して、 $\text{LiNiO}_2$  の式量あたりの格子体積は  $33.89^3$  である。従って、ナトリウムをリチウムに置換することにより、格子体積が  $0.856$  倍、格子径が  $0.949$  倍に収縮する。そして、一次粒子の平均粒子径が  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  の場合には、粒子内部の歪みがある程度大きくなるために、体積収縮を緩和しようとして、一次粒子表面にクラックが発生すると考えられる。

## 【 0 0 3 1 】

ニッケルナトリウム含有複合酸化物は、ニッケルとナトリウムとを組成中に含有する複合酸化物であれば特に限定なく用いられる。その具体例としては、例えば、一般式 (3) で表されるような、ニッケルナトリウム含有複合酸化物が好ましく用いられる。

20

## 【 0 0 3 2 】

$$\text{Li}_{s-p} \text{Na}_p \text{Ni}_{1-q-r} \text{Mn}_q \text{Me}_r \text{O}_2 \cdots (3)$$
  
 $(0.9 \leq s-p \leq 1.1, 0.6 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 0.7, 0 \leq r \leq 0.4, \text{Me は Co、Fe、Cu、Al、Mg、Ti、Zr、Ce、Y よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素})$

式 (3) において、ナトリウムの比率を示す、 $p$  の値は  $0.6 \leq p \leq 1$ 、さらには、 $0.8 \leq p \leq 1$  であることが好ましい。 $p$  の値が、小さすぎる場合、ナトリウムがリチウムに置換される際の収縮が小さくなり、粒子表面にクラックが生じにくくなる。

30

## 【 0 0 3 3 】

ニッケルナトリウム含有複合酸化物の粒子径としては、一次粒子の平均粒子径が  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  である。前記平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  未満の場合には、粒子径が小さすぎて、 $\text{Na}$  と  $\text{Li}$  とのイオン交換反応の際に生じる歪みが小さくなり、粒子表面にクラックが十分に発生しない。また、 $50 \mu\text{m}$  を超える場合には、粒子径が大きすぎて、正極活物質同士の密着性がわるくなり、高容量が得られない。

## 【 0 0 3 4 】

一次粒子の平均粒子径が  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  であるニッケルナトリウム含有複合酸化物は、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  の二次粒子径を有するニッケル含有酸化物および/またはニッケル含有水酸化物を、ナトリウムを含むアルカリ金属源の融点以上の温度で所定の時間維持することにより得ることができる。

40

## 【 0 0 3 5 】

ここで、ニッケル含有酸化物および/またはニッケル含有水酸化物（以下、ニッケル含有酸化物等とも呼ぶ）とは、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni(OH)}_2$  の他、ニッケルとニッケル以外の金属元素とを含有する複合酸化物や複合水酸化物である。ニッケル以外の金属元素の具体例としては、例えば、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Y}$  等の金属元素が挙げられる。これらは、単独で含有されても、組み合わせられて含有されていてもよい。特に、遷移金属を含有するニッケル含有酸化物等は、粒成長しやすく、結晶子が大きく、一次粒子の平均粒子径が大きいニッケルナトリウム含有複合酸化物が得られる点から好ましい。

50

## 【0036】

上記製造方法においては、二次粒子の平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であるニッケル含有酸化物等と、ナトリウムを含むアルカリ金属源とを、アルカリ金属源の融点以上の温度で反応させる。そして、このような反応により、ニッケルナトリウム含有複合酸化物が形成される。この際、ニッケル含有酸化物等は焼成されて、その一次粒子が粒成長する。この一次粒子の粒成長は、ニッケル含有酸化物等の二次粒子の平均粒子径以上には粒成長しない。従って、このとき生成する一次粒子の粒子径は、最大で、ニッケル含有酸化物等の二次粒子の平均粒子径である $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である。二次粒子の平均粒子径が小さすぎる場合には、得られるニッケルナトリウム含有複合酸化物の一次粒子が小さく、クラックが生じにくくなる。一方、 $50 \mu\text{m}$ を超える場合には、ナトリウム源との反応性が低下し、得られるニッケルナトリウム含有複合酸化物の一次粒子が大きくなりすぎて、正極活物質同士の密着性がわるくなるおそれがある。

10

## 【0037】

得られるニッケルナトリウム含有複合酸化物の一次粒子の粒子径は反応温度と反応時間により制御することができる。すなわち、ニッケル含有酸化物等と前記アルカリ金属源との反応をより高温で、且つ、長時間行うことにより、一次粒子径を大きくすることができる。しかしながら、反応温度が高すぎる場合には前記アルカリ金属源が揮発して、精密な組成の制御が難しくなる傾向がある。従って、反応温度としては、 $650$  以下であることが好ましい。

## 【0038】

20

また、このときの反応時間としてはニッケル含有酸化物がニッケルナトリウム複合酸化物へと定量的に変化する限り特に限定されないが、1時間以上、さらには、2時間以上であることが好ましい。反応時間が短すぎる場合には、ニッケル含有酸化物等と前記アルカリ金属源とが十分に反応せず、得られるニッケルナトリウム含有複合酸化物中のナトリウムの含有割合が低くなり、また、十分に一次粒子が成長しないために、後述するイオン交換反応の際に、粒子内に十分な歪みが生じない。その結果、一次粒子表面にクラックが発生しないおそれがある。

## 【0039】

上記反応は酸素雰囲気中で行われることが好ましい。

## 【0040】

30

前記アルカリ金属源としてはナトリウム化合物の他、リチウム化合物やカリウム化合物を用いることができる。具体的には、例えば、ナトリウム化合物として、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaOCH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{NaOCOCH}_3$ 、 $\text{Na}_2(\text{OCO})_2$ などが挙げられる。また、リチウム化合物としては $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiHCO}_3$ などが挙げられる。カリウム化合物としては $\text{KOH}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{KHCO}_3$ などを用いることができる。なお、前記アルカリ金属源の組成を変化させることにより、一次粒子の表面のクラックの状態を制御することができる。例えば、前記アルカリ金属源中にリチウムを含有させることにより、クラックの幅や間隔を低減させることができる。

40

## 【0041】

前記アルカリ金属源は、ニッケル含有酸化物等に対して、化学量論量よりも過剰に用いることが好ましい。前記アルカリ金属源が揮発して、生成物の化学量論比がずれることを十分に抑制するためである。

## 【0042】

ニッケル含有酸化物等と、前記アルカリ金属源との混合方法は、特に限定されず、例えば、乳鉢を用いて混合する方法等が挙げられる。

## 【0043】

なお、ニッケルナトリウム含有複合酸化物は空気中の水分との反応性が激しいため、露

50

点管理を施さない環境で保存すると、水酸化物等を副生するおそれがある。そのために、ドライ雰囲気、具体的には、露点 - 40 以下のようなドライ雰囲気での保存することが好ましい。

【0044】

そして、このようにして得られた、一次粒子の平均粒子径が  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  のニッケルナトリウム含有複合酸化物の粒子を、リチウムを含む熔融塩と混合して、イオン交換反応させることにより、一次粒子の表面にクラックを有するアルカリ金属複合酸化物の粒子が得られる。

【0045】

前記イオン交換反応においては、一次粒子の平均粒子径が  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  であるニッケルナトリウム含有複合酸化物中のナトリウムをリチウムイオンと交換することにより、ナトリウムイオンとリチウムイオンとのイオン半径の違いにより粒子内に歪みを生じさせ、この歪みにより粒子表面にクラックを生じさせる。すなわち、ナトリウムイオンのイオン半径は6配位で  $1.16$  であるのに対し、リチウムイオンは  $0.90$  である。従って、例えば  $\text{NaNiO}_2$  を  $\text{LiNiO}_2$  へとイオン交換する場合、粒子の体積は約  $14\%$  収縮する。この体積収縮を緩和するために、粒子表面にクラックが形成される。

【0046】

リチウムを含む熔融塩の調製に用いられるリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$  などが挙げられる。

【0047】

上記反応は、リチウムを含む熔融塩中に、前記ニッケルナトリウム含有複合酸化物の粒子を添加して、混合し、所定の時間維持することにより進行する。

【0048】

上記反応におけるリチウム熔融塩の温度は、用いられるリチウム塩の融点以上で分解温度以下であれば特に限定されないが、好ましくは  $250 \sim 400$  の範囲である。

【0049】

また、上記反応における、反応時間としては、 $2 \sim 10$  時間が望ましい。

【0050】

また、上記反応も、少なくとも露点 - 20 以下、好ましくは、露点 - 40 以下、のようなドライ雰囲気で行うことが望ましい。水酸化物等が副生して、正極活物質容量が低下することを抑制するためである。

【0051】

また、上記反応においては、前記熔融塩中のリチウム量が、ニッケルナトリウム含有複合酸化物の化学量論量に対して、5倍以上になるような過剰な量のリチウムを用いることが好ましい。前記倍率が化学量論比の5倍未満である場合、ナトリウムとリチウムとのイオン交換が不充分になり、正極活物質の容量が小さくなるおそれがあるため好ましくない。なお、前記熔融塩との反応は、複数回行われることが好ましい。これにより、ナトリウムとリチウムのイオン交換を十分に進行させることができる。

【0052】

そして、前記熔融塩と反応して得られるニッケルアルカリ金属含有複合酸化物は水洗される。粒子表面に熔融塩が残存した場合、正極活物質の充填性が損なわれるおそれがあるためである。

【0053】

次に、上記正極活物質を用いた非水電解質二次電池について説明する。

【0054】



本発明の非水電解質二次電池は、上記正極活物質を含有する正極板と、負極板とをセパレータを介して対向配置してなる極板群が、非水電解質と共に電池ケースに封入されてなるものである。

【0055】

正極板は、正極集電体上に、上記正極活物質、導電剤、及び結着剤を含有する正極合剤を圧着するか、正極合剤を液体媒体中に溶解または分散させたスラリーを塗布、乾燥した後、圧延する方法等により得られる。また、負極板は、負極集電体上に、負極活物質、導電剤、及び結着剤を含有する負極合剤を圧着するか、負極合剤を液体媒体中に溶解または分散させたスラリーを塗布、乾燥した後、圧延する方法等により得られる。

【0056】

負極活物質としては、珪素化合物、錫化合物、炭素材料、金属、金属繊維、酸化物、窒化物、各種合金などからなる材料を用いることができる。これらの中では、珪素(Si)や錫(Sn)などの、単体、合金、化合物、または、固溶体等の珪素化合物や錫化合物が容量密度が大きい点から好ましく用いられる。

【0057】

珪素化合物の具体例としては、例えば、 $Si$ 、または、 $SiO_x$  ( $0.05 < x < 1.95$ ) 中の  $Si$  の一部を、 $B$ 、 $Mg$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $Mo$ 、 $Co$ 、 $Ca$ 、 $Cr$ 、 $Cu$ 、 $Fe$ 、 $Mn$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Zn$ 、 $C$ 、 $N$ 、および  $Sn$  からなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素で置換した合金、化合物、固溶体などが挙げられる。また、錫化合物の具体例としては、例えば、 $Ni_2Sn_4$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $SnO_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $SnO_2$ 、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$  などが挙げられる。炭素材料の具体例としては、例えば、各種天然黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素、各種人造黒鉛、または非晶質炭素等が挙げられる。これらは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0058】

導電剤の具体例としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム粉などの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが挙げられる。

【0059】

正極の結着剤及び負極の結着剤の具体例としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、及び、ヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重合体を用いてもよい。これらは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0060】

正極合剤および負極合剤は、それぞれ、上記各成分を混練するか、または、液体媒体中に溶解または分散させることにより混合される。

【0061】

上記液体媒体としては、例えば、脱水N-メチル-2-ピロリドン等が用いられる。

【0062】

正極合剤中の正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 80 ~ 97 質量%、導電剤 1 ~ 20 %、結着剤 2 ~ 7 % の範囲とすることが好ましい。また負極合剤中の負極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、負極活物質 85 ~ 99 質量%、導電剤 0 ~ 5 %、結着剤 1 ~ 10 % の範囲とすることが好ましい。

#### 【0063】

そして、正極集電体または負極集電体上には、それぞれ上記正極合剤または負極合剤が、圧着する方法、または、スラリーを塗布した後、乾燥する方法等により被着される。

#### 【0064】

集電体としては、長尺の、多孔性の導電性基板や無孔の導電性基板が用いられる。正極集電体に用いられる導電性基板の具体例としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。また、負極集電体に用いられる導電性基板の具体例としては、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅などが用いられる。集電体の厚さは、特に限定されないが、1 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、さらには、5 ~ 20  $\mu\text{m}$  であることが、極板の強度を維持しながら軽量化することができる点から好ましい。

#### 【0065】

そして、このようにして得られた正極板および負極板とをセパレータを介して対向配置することにより極板群が形成される。セパレータとしては、大きなイオン透過度、及び所定の機械的強度を有する絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。このようなセパレータとしては、耐有機溶剤性及び疎水性を有する PP、PE 等が単独又は組合わされたオレフィン系ポリマーまたはガラス繊維等から作製されたシート、不織布、織布が挙げられる。

#### 【0066】

そして、上記極板群を非水電解質と共に電池ケースに封入することにより非水電解質二次電池が得られる。

#### 【0067】

非水電解質としては、液状、ゲル状または固体（高分子固体電解質）状の電解質が用いられる。

#### 【0068】

液状の非水電解質（非水電解液）は、非水溶媒に電解質（例えば、リチウム塩）を溶解させることにより得られる。また、ゲル状非水電解質は、非水電解質と、この非水電解質が保持される高分子材料とを含むものである。この高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート、ポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン等が好適に使用される。

#### 【0069】

この非水溶媒の種類は特に限定されないが、電解質を溶解する非水溶媒としては、公知の非水溶媒を使用することができる。その具体例としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、 $\gamma$ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。非水溶媒は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0070】

非水溶媒に溶解させる溶質には、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、ホウ酸塩類、イミド塩類などを用いることができる。ホウ酸塩類としては、ビス（1, 2 - ベンゼンジオレート（2 - ） - O, O'）ホウ酸リチウム、ビス（2, 3 - ナフタレンジオレート（2 - ） - O, O'）ホウ酸リチウム、ビス（

10

20

30

40

50

2, 2' - ビフェニルジオレート (2 - ) - O, O' ) ホウ酸リチウム、ビス (5 - フルオロ - 2 - オレート - 1 - ベンゼンスルホン酸 - O, O' ) ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム ( (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi )、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム ( LiN (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>) )、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム ( (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi ) 等が挙げられる。これらは、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0071】

また非水電解液は、添加剤として負極上で分解してリチウムイオン伝導性の高い被膜を形成し、充放電効率を高くすることができる材料を含んでいてもよい。このような機能を持つ添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート (VC)、4 - メチルビニレンカーボネート、4, 5 - ジメチルビニレンカーボネート、4 - エチルビニレンカーボネート、4, 5 - ジエチルビニレンカーボネート、4 - プロピルビニレンカーボネート、4, 5 - ジプロピルビニレンカーボネート、3 - フェニルビニレンカーボネート、3, 4 - ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、およびジビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。なお、上記化合物は、その水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5 ~ 2 モル / L の範囲内とすることが望ましい。

#### 【0072】

さらに、非水電解液には、過充電時に分解して電極上に被膜を形成し、電池を不活性化する公知のベンゼン誘導体を含むさせてもよい。前記ベンゼン誘導体としては、フェニル基および前記フェニル基に隣接する環状化合物基を有するものが好ましい。前記環状化合物基としては、フェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基、フェノキシ基などが好ましい。ベンゼン誘導体の具体例としては、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。これらは単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、ベンゼン誘導体の含有量は、非水溶媒全体の 10 体積 % 以下であることが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0073】

以下、本発明を、実施例に基づいて具体的に説明する。なお、本発明は、実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0074】

##### (実施例 1)

##### (i) 正極板の作製

関東化学製の NiO (二次粒子の平均粒子径は約 15 μm) の、走査型電子顕微鏡 (SEM) による拡大写真を図 1 に示す。図 1 は 3,000 倍の拡大写真である。

#### 【0075】

この NiO 3.738 g (50 mmol) に対して、0.525 等量の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、650 で 12 時間反応させることにより、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が約 5 μm の NaNiO<sub>2</sub> が得られた。この NaNiO<sub>2</sub> の粒子の、走査型電子顕微鏡 (SEM) による拡大写真を図 2 及び図 3 に示す。図 2 は 3,000 倍、図 3 は 10,000 倍の拡大写真である。

#### 【0076】

次に、得られた NaNiO<sub>2</sub> を 300 で溶融した LiNO<sub>3</sub> 中に添加して、露点 -40 雰囲気中のドライエアー中で 3 時間反応させた。なお、このときの LiNO<sub>3</sub> は、NaNiO<sub>2</sub> に対して 20 等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉碎した。前記粉碎物に、イオン交換水 20 mL を加えてよく攪拌した後、

吸引濾過することにより粉体を得た。得られた粉体を、再度、300 で熔融させた20等量の $\text{LiNO}_3$ 中で3時間反応させ、上記同様に、冷却、粉碎、イオン交換水による洗浄、及び吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質Aが得られた。

#### 【0077】

正極活物質Aは、ICP分析により、Na成分の含有量がLi成分の含有量の1mol%未満であり、実質的な組成は $\text{LiNiO}_2$ と特定した。正極活物質Aの走査型電子顕微鏡(SEM)による拡大写真を図4及び図5に示す。図4は10,000倍、図5は30,000倍の拡大写真である。

#### 【0078】

図4の拡大写真から、平均粒子径が約5 $\mu\text{m}$ 程度の実質的に二次粒子を形成していない状態で存在する正極活物質Aの粒子が観察された。また、図5の拡大写真から、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

#### 【0079】

得られた正極活物質A 85質量部と、導電剤であるアセチレンブラック10質量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5質量部とを混合し、これらを脱水N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の正極合剤を調製した。この正極合剤をアルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延することにより、正極板が得られた。

#### (ii) 非水電解液の調製

スルホランに六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を1.0mol/Lの濃度で溶解させて非水電解液とした。

#### (iii) 負極板の作製

人造黒鉛粉末75質量部と、導電剤であるアセチレンブラック20質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂5質量部とを混合し、これらを脱水N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。この負極合剤を銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延することにより、負極板を得た。

#### (iv) 電池の組み立て

上記正極板および負極板を35mm×35mmの大きさに切りだし、それぞれ、リード付きのアルミニウム板および銅板に超音波溶接した。

#### 【0080】

そして、ポリプロピレン製の微多孔膜セパレータを介して、正極板と負極板とが対向するようにアルミ板および銅板をテープ固定して一体化した。次に、この一体化物を両端が空いている筒状のアルミラミネート袋に納め、リード部分において、袋の一方の開口部を溶着した。そして、他方の開口部から調製しておいた電解液を滴下した。このようにして組み立てた電池を、0.1mAの電流で1時間充電した後、10mmHgで10秒間、脱気し、さらに、注液した開口部を溶着により封止した。そして、7mAの定電流で、上限電圧が4.2V、下限電圧が3.0Vの間で予備充電を5回行った。これを実施例1の電池とする。

#### 【0081】

##### (実施例2)

$\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ とを等量混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、700 で12時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が5 $\mu\text{m}$ の $\text{NiMnO}_3$ を得た。

#### 【0082】

得られた $\text{NiMnO}_3$ を $\text{NiO}$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が3 $\mu\text{m}$ の $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ が得られた。

#### 【0083】

そして、 $\text{NaNiO}_2$ の代わりに $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を用いた以外は実施例1と同様にしてニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Bを得た。

10

20

30

40

50

## 【0084】

ICP分析により特定された正極活物質Bの組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ であった。正極活物質BのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が2～3 μm程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【0085】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Bを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例2の電池とする。

## 【0086】

## (実施例3)

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.3337 mol/L、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を0.667 mol/Lの濃度でそれぞれ溶解させた混合硫酸溶液に、1M  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液を滴下して得られた共沈殿物を得た。そして共沈殿物を、濾過、乾燥及び粉碎し、分級することにより二次粒子の平均粒子径が10 μmのマンガンニッケル複合水酸化物を得た。マンガンニッケル複合水酸化物に対して0.6等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加して、メノウ製乳鉢でよく混合した。得られた混合物を、酸素雰囲気下620℃で12時間反応させることにより、一次粒子の平均粒子径が2 μmのニッケルナトリウム含有複合酸化物 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ が得られた。

## 【0087】

次に、得られた $\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ を400℃で溶融した $\text{LiNO}_3$ 中に添加して、露点-40℃の雰囲気中のドライエアー中で3時間反応させた。なお、このときの $\text{LiNO}_3$ は、 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ に対して10等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉碎した。前記粉碎物に、イオン交換水20 mLを加えてよく攪拌した後、吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質Cが得られた。

## 【0088】

ICP分析により特定された正極活物質Cの組成は、 $\text{Li}_{0.930}\text{Na}_{0.07}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ であった。正極活物質CのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が2 μm程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【0089】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Cを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例3の電池とする。

## 【0090】

## (実施例4)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  70 mol%、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  25 mol%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.5 mol%の割合で各成分を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、700℃で2時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が5 μmの $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.03}$ を得た。

## 【0091】

得られた $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.03}$ をNiOの代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、一次粒子の平均粒子径が5 μmのニッケルナトリウム含有複合酸化物である、 $\text{NaNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ が得られた。

## 【0092】

そして、 $\text{NaNiO}_2$ の代わりに $\text{NaNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用い、且つ、リチウムを含む溶融塩処理の温度を300℃としたこと以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Dを得た。

## 【0093】

ICP分析により特定された正極活物質Dの組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ であった。正極活物質Dの走査型電子顕微鏡(SEM)

10

20

30

40

50

）による拡大写真を図 6 及び図 7 に示す。図 6 は 3,000 倍、図 7 は 10,000 倍の拡大写真である。

【0094】

図 6 の拡大写真から、平均粒子径が約 5  $\mu\text{m}$  程度の実質的に二次粒子を形成していない一次粒子化された状態で存在する正極活物質 D の粒子が観察された。また、図 7 の拡大写真から、粒子表面に幅数～数十 nm のクラックが緻密に存在することが確認された。

【0095】

そして、正極活物質 A の代わりに、正極活物質 D を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電池を製造した。これを実施例 4 の電池とする。

【0096】

10

（実施例 5）

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、及び  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  をそれぞれ 0.333 mol/L の濃度になるように溶解させた混合硫酸溶液に、1 M  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液に滴下することにより共沈殿物を得た。得られた共沈殿物を、濾過、乾燥及び粉碎し、分級することにより二次粒子の平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  の  $\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}(\text{OH})_2$  が得られた。

【0097】

得られた  $\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}(\text{OH})_2$  を  $\text{NiO}$  の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が 2  $\mu\text{m}$  の  $\text{NaNi}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$  が得られた。

20

【0098】

そして、 $\text{NaNiO}_2$  の代わりに  $\text{NaNi}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質 E を得た。

【0099】

ICP 分析により特定された正極活物質 E の組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$  であった。正極活物質 E の SEM による拡大写真を観察したところ、平均粒子径が 2  $\mu\text{m}$  程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数～数十 nm のクラックが緻密に存在することが確認された。

30

【0100】

そして、正極活物質 A の代わりに、正極活物質 E を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電池を製造した。これを実施例 5 の電池とする。

【0101】

（実施例 6）

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  95 mol%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 mol% の割合で各成分を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、酸素中 700 で 12 時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が 5  $\mu\text{m}$  の  $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$  を得た。

【0102】

40

得られた  $\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$  を  $\text{NiO}$  の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が 4  $\mu\text{m}$  の  $\text{NaNi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  が得られた。

【0103】

そして、 $\text{NaNiO}_2$  の代わりに  $\text{NaNi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質 F を得た。

【0104】

ICP 分析により特定された正極活物質 F の組成は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  であった。正極活物質 F の SEM による拡大写真を観察したところ、平均粒子径が 4  $\mu\text{m}$  程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数

50

～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

【0105】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Fを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例6の電池とする。

【0106】

(実施例7)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  70mol%、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  25mol%、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  5mol%の割合で各成分を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、酸素中700で12時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が5 $\mu\text{m}$ の $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ を得た。

10

【0107】

得られた $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{O}$ を $\text{NiO}$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が3 $\mu\text{m}$ の $\text{NaNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$ が得られた。

【0108】

そして、 $\text{NaNiO}_2$ の代わりに $\text{NaNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Gを得た。

【0109】

ICP分析により特定された正極活物質Gの組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_2$ であった。正極活物質GのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が3 $\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

20

【0110】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Gを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例7の電池とする。

【0111】

(実施例8)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  95mol%、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  5mol%の割合で各成分を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、酸素中700で12時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が5 $\mu\text{m}$ の $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ を得た。

30

【0112】

得られた $\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ を $\text{NiO}$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が4 $\mu\text{m}$ の $\text{NaNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ が得られた。

【0113】

そして、 $\text{NaNiO}_2$ の代わりに $\text{NaNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Hを得た。

【0114】

ICP分析により特定された正極活物質Hの組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ であった。正極活物質HのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が4 $\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

40

【0115】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Hを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例8の電池とする。

【0116】

(実施例9)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  95mol%、アナターゼ型の $\text{TiO}_2$  5mol%の割合で各成分

50

を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、酸素中 700 で 12 時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が 5  $\mu$ m の  $\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.1}$  を得た。

【0117】

得られた  $\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.1}$  を  $\text{NiO}$  の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が 2  $\mu$ m の  $\text{NaNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  が得られた。

【0118】

そして、 $\text{NaNiO}_2$  の代わりに  $\text{NaNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質 I を得た。

10

【0119】

ICP 分析により特定された正極活物質 I の組成は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Ni}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$  であった。正極活物質 I の SEM による拡大写真を観察したところ、平均粒子径が 2  $\mu$ m 程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数 ~ 数十 nm のクラックが緻密に存在することが確認された。

【0120】

そして、正極活物質 A の代わりに、正極活物質 I を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電池を製造した。これを実施例 9 の電池とする。

【0121】

(実施例 10)

20

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  95 mol %、 $\text{ZrO}_2$  5 mol % の割合で各成分を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、酸素中 700 で 12 時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が 5  $\mu$ m の  $\text{Ni}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{1.1}$  を得た。

【0122】

得られた  $\text{Ni}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{1.1}$  を  $\text{NiO}$  の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が 4  $\mu$ m の  $\text{NaNi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$  が得られた。

【0123】

そして、 $\text{NaNiO}_2$  の代わりに  $\text{NaNi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$  を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質 J を得た。

30

【0124】

ICP 分析により特定された正極活物質 J の組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$  であった。正極活物質 J の SEM による拡大写真を観察したところ、平均粒子径が 4  $\mu$ m 程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数 ~ 数十 nm のクラックが緻密に存在することが確認された。

【0125】

そして、正極活物質 A の代わりに、正極活物質 J を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電池を製造した。これを実施例 10 の電池とする。

【0126】

40

(実施例 11)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  95 mol %、 $\text{CeO}_2$  5 mol % の割合で各成分を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、酸素中 700 で 12 時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が 5  $\mu$ m の  $\text{Ni}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_{1.1}$  を得た。

【0127】

得られた  $\text{Ni}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_{1.1}$  を  $\text{NiO}$  の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が 4  $\mu$ m の  $\text{NaNi}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$  が得られた。

【0128】

50



そして、 $\text{NaNiO}_2$ の代わりに $\text{NaNi}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Kを得た。

【0129】

ICP分析により特定された正極活物質Kの組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ であった。正極活物質KのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が4  $\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

【0130】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Kを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例11の電池とする。

10

【0131】

(実施例12)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  95mol%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  5mol%の割合で各成分を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、酸素中700 で12時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ の $\text{Ni}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.05}$ を得た。

【0132】

得られた $\text{Ni}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.05}$ を $\text{NiO}$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が4  $\mu\text{m}$ の $\text{NaNi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ が得られた。

20

【0133】

そして、 $\text{NaNiO}_2$ の代わりに $\text{NaNi}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ を用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Lを得た。

【0134】

ICP分析により特定された正極活物質Lの組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ であった。正極活物質LのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が4  $\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

【0135】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Lを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例12の電池とする。

30

【0136】

(実施例13)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  60mol%、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  20mol%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10mol%の割合で各成分を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した。得られた混合粉碎物を、酸素雰囲気下、酸素中700 で12時間反応させることにより、二次粒子の平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ の $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.1}$ を得た。

【0137】

得られた $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{1.1}$ を $\text{NiO}$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が4  $\mu\text{m}$ の $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ が得られた。

40

【0138】

そして、 $\text{NaNiO}_2$ の代わりに $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ を用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Mを得た。

【0139】

ICP分析により特定された正極活物質Mの組成は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ であった。正極活物質MのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が4  $\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

50

## 【0140】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Mを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例13の電池とする。

## 【0141】

(実施例14)

関東化学製の $\text{NiO}$  3.738g (50mmol) に対して、0.525等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、620℃で12時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が3μmの $\text{NaNiO}_2$ が得られた。

## 【0142】

次に、得られた $\text{NaNiO}_2$ を300℃で溶融した $\text{LiNO}_3$ 中に添加して、露点-40℃雰囲気中のドライエアー中で3時間反応させた。なお、このときの $\text{LiNO}_3$ は、 $\text{NaNiO}_2$ に対して10等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉碎した。前記粉碎物に、イオン交換水20mLを加えてよく攪拌した後、吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質Nが得られた。

## 【0143】

ICP分析により特定された正極活物質Nの組成は、 $\text{Li}_{0.96}\text{Na}_{0.04}\text{NiO}_2$ であった。正極活物質NのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が3μm程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数~数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【0144】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Nを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例14の電池とする。

## 【0145】

(実施例15)

関東化学製の $\text{NiO}$  3.738g (50mmol) に対して0.525等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、620℃で12時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が3μmの $\text{NaNiO}_2$ が得られた。

## 【0146】

次に、得られた $\text{NaNiO}_2$ を300℃で溶融した $\text{LiNO}_3$ 中に添加して、露点-40℃雰囲気中のドライエアー中で3時間反応させた。なお、このときの $\text{LiNO}_3$ は、 $\text{NaNiO}_2$ に対して4等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉碎した。前記粉碎物に、イオン交換水20mLを加えてよく攪拌した後、吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質Oが得られた。

## 【0147】

ICP分析により特定された正極活物質Oの組成は、 $\text{Li}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{NiO}_2$ であった。正極活物質OのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が3μm程度の一次粒子化された粒子が観察され、また、粒子表面に幅数~数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【0148】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Oを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例15の電池とする。

## 【0149】

(比較例1)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  50mmol、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  25mmol、及び $\text{Na}_2\text{CO}_3$  25mmolを混合し、湿式ボールミルを用いて1日間十分に混合粉碎した後、乾燥させた。次に、乾燥物を再粉碎した後、ペレット化した。そして、前記ペレットを、空气中900℃

で24時間反応させた。ペレットは銅板を用いて急冷し、二次粒子の平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。そしてアルゴングローブボックスへと素早く移し、前記ボックス中で粉碎した。このとき、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ が得られた。

【0150】

$\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を10等量のLiを含む $\text{LiNO}_3/\text{LiCl}$ 熔融塩(物質質量比87/13)中で280℃で5時間処理してナトリウムとリチウムのイオン交換を行った。混合物をイオン交換水で洗浄し、さらにエタノールで洗浄し、吸引濾過を行った。得られた粉体を再度、イオン交換及び洗浄して比較正極活物質Pを得た。

【0151】

ICP分析により特定された比較正極活物質Pの組成は、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ であった。また、比較正極活物質Pの走査型電子顕微鏡(SEM)による拡大写真を図8及び図9に示す。図8は10,000倍、図9は30,000倍の拡大写真である。

【0152】

図8の拡大写真から、平均粒子径が約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の一次粒子が凝集状態で存在する比較正極活物質Pの粒子が観察された。また、図9の拡大写真から、粒子表面は平滑でクラックは確認されなかった。

【0153】

そして、正極活物質Aの代わりに、比較正極活物質Pを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを比較例1の電池とする。

【0154】

(比較例2)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ を予め300℃で処理し、分級して二次粒子の平均粒子径が $7\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ を作製した。得られた $\text{NiO}$  50mmolと $\text{Li}_2\text{CO}_3$  25mmolをエタノール中にて3時間混合し、乾燥後、酸素雰囲気中735℃にて15時間反応させて比較正極活物質Qを得た。

【0155】

ICP分析により特定された比較正極活物質Qの組成は、 $\text{LiNiO}_2$ であった。また、比較正極活物質QのSEMによる拡大写真を観察したところ、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の大きさの一次粒子が約 $7\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさの二次粒子を形成しており、一次粒子表面は平滑でクラックは確認されなかった。

【0156】

そして、正極活物質Aの代わりに、比較正極活物質Qを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを比較例2の電池とする。

【0157】

(比較例3)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  70mol%、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  25mol%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.5mol%を混合し、湿式ボールミルを用いて適度に混合粉碎した後、乾燥させて $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ をNi、Co及びAlの総量と等モル加えてよく混合し、735℃で15時間反応させて比較正極活物質Rを得た。

【0158】

ICP分析により特定された比較正極活物質Rの組成は、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ であった。比較正極活物質Rの走査型電子顕微鏡(SEM)による10,000倍の拡大写真を図10に示す。図10の拡大写真においては、平均粒子径が約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の一次粒子が凝集して、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさの二次粒子を形成していることが観察された。また、一次粒子表面は平滑でクラックは確認されなかった。

【0159】

そして、正極活物質Aの代わりに、比較正極活物質Rを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを比較例3の電池とする。

10

20

30

40

50

## 〔評価〕

実施例 1 ～ 15 及び比較例 1 ～ 3 の電池について、環境温度 25℃ で、およそ 1 時間率の定電流（12 mA）で室温で上限電圧が 4.2 V、下限電圧が 3.0 V の間で充放電を繰り返した。1 サイクル目の放電容量と 50 サイクル目の放電容量を正極活物質の単位質量あたりで規格化した値及び 50 サイクル目の放電容量と 1 サイクル目の放電容量との比を表 1 に示す。

【0160】

【表 1】

電池	1 サイクル目 放電容量 (A) (mAh/g)	50 サイクル目 放電容量 (B) (mAh/g)	(B) / (A)
実施例 1	201	163	0.811
実施例 2	166	143	0.861
実施例 3	171	142	0.830
実施例 4	187	176	0.941
実施例 5	148	142	0.959
実施例 6	181	168	0.928
実施例 7	176	162	0.920
実施例 8	184	167	0.908
実施例 9	189	171	0.905
実施例 10	186	161	0.866
実施例 11	185	160	0.865
実施例 12	183	159	0.869
実施例 13	135	121	0.896
実施例 14	197	158	0.802
実施例 15	195	152	0.779
比較例 1	167	121	0.725
比較例 2	187	134	0.717
比較例 3	189	138	0.730

【0161】

実施例 1 ～ 15 の電池は、いずれも 1 サイクル目の放電容量 (A) に対する 50 サイクル目の放電容量 (B) の比 ((B) / (A)) が 0.77 を超え、優れた充放電サイクル寿命特性を示した。一方、比較例 1 ～ 3 では 0.73 未満であり、充放電サイクル寿命特性が劣っていた。

【0162】

実施例 1 ～ 15 の電池が充放電サイクル寿命特性に優れている理由は、実施例 1 ～ 15 のアルカリ複合酸化物の一次粒子表面には、クラックが形成されている。このクラックが、充放電による粒子の体積変動を緩和するためである。従って、充放電サイクルを繰り返すことにより生じる正極板の膨潤を抑制されるために、正極活物質同士の電気的な接触が良好に保持されるために、充放電サイクル寿命特性が向上したと考えられる。

【0163】

なお、実施例 15 の電池は、((B) / (A)) が 0.779 であり、実施例 1 ～ 14 の電池に比べて、若干低かった。実施例 15 の電池に用いた正極活物質はナトリウムを比較的多く含有するために、負極の人造黒鉛中に電解液との反応性の高いナトリウム化合物が生成し、充放電中に副反応が生じたためと考えている。実施例 15 で正極活物質中のナトリウム量が多い原因は、溶融塩中の Li 量が活物質の 4 倍量であったことと、溶融塩処

理回数が1回であったためと考えている。

【0164】

また、実施例13の電池は、 $(B)/(A)$ が0.896と高く充放電サイクル寿命特性は良好であった。しかしながら、1サイクル目の放電容量が135mAh/gであり、現在一般的に用いられている $LiCoO_2$ の放電容量140mAh/gよりは、やや低かった。これは正極活物質の組成式において、Co量及びAl量がそれぞれ0.2と比較的多かったためであると考えている。一方、Co量が0.33である実施例5では1サイクル目の放電容量が148mAh/gと $LiCoO_2$ 以上の放電容量を示した。

【0165】

一方、比較例1～3の電池が充放電サイクル寿命特性に劣っている理由は、比較例1～3の正極活物質の粒子表面には、クラックが形成されていない。そのために、充放電サイクルを繰り返すことにより正極活物質が大きく体積変動するために、正極板が膨潤して、正極活物質同士の電氣的な接触が悪くなったために、充放電サイクル寿命特性が劣化すると考えられる。比較例1では、ニッケルナトリウム含有複合酸化物のナトリウムをイオン交換してリチウムに置換したが、一次粒子表面にはクラックが生じなかった。これは、マンガンの含有量が多すぎて、一次粒子が十分に成長しなかったことと、粒子内部に粒界が多数存在し、その粒界により、イオン交換時に生じる粒子内部の歪みが緩和されたためであると考えている。

【0166】

以上の結果より、粒子表面にクラックが形成された、少なくともニッケルを含むアルカリ金属複合酸化物の粒子からなる正極活物質を用いた二次電池の寿命特性が優れていることがわかった。

【0167】

(実施例16)

$NiO$ をジェットミル粉碎した後、分級して二次粒子径が約0.2μmの $NiO$ を得た。得られた $NiO$  3.738g(50mmol)に対して0.525等量の $Na_2O_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、590℃で12時間反応させることにより、ニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が0.3μmの $NaNiO_2$ が得られた。

【0168】

得られた $NaNiO_2$ を実施例1の $NaNiO_2$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Sを得た。

【0169】

ICP分析により特定された正極活物質Sの組成は、 $LiNiO_2$ であった。正極活物質SのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が0.2～0.3μm程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

【0170】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Sを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例16の電池とする。

【0171】

(実施例17)

$NiO$ をジェットミル粉碎した後、分級して二次粒子径が約1μmの $NiO$ を得た。得られた $NiO$  3.738g(50mmol)に対して0.525等量の $Na_2O_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、600℃で12時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が1μmの $NaNiO_2$ が得られた。

【0172】

得られた $NaNiO_2$ を実施例1の $NaNiO_2$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Tを得た。

## 【 0 1 7 3 】

ICP分析により特定された正極活物質Tの組成は、 $\text{LiNiO}_2$ であった。正極活物質TのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【 0 1 7 4 】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Tを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例17の電池とする。

## 【 0 1 7 5 】

(実施例18)

$\text{NiO}$ を分級して二次粒子径が約 $10\mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ を得た。得られた $\text{NiO}$   $3.738\text{g}$  ( $50\text{mmol}$ ) に対して $0.525$ 等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、 $670^\circ\text{C}$ で12時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の $\text{NaNiO}_2$ が得られた。

## 【 0 1 7 6 】

得られた $\text{NaNiO}_2$ を実施例1の $\text{NiO}$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Uを得た。

## 【 0 1 7 7 】

ICP分析により特定された正極活物質Uの組成は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{NiO}_2$ であった。正極活物質UのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【 0 1 7 8 】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Uを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例18の電池とする。

## 【 0 1 7 9 】

(実施例19)

$\text{NiO}$ を分級することにより、二次粒子径が約 $40\mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ を得た。得られた $\text{NiO}$   $3.738\text{g}$  ( $50\text{mmol}$ ) に対して1等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、 $700^\circ\text{C}$ で2時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ の $\text{NaNiO}_2$ が得られた。

## 【 0 1 8 0 】

得られた $\text{NaNiO}_2$ を $\text{NiO}$ の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質Vを得た。

## 【 0 1 8 1 】

ICP分析により特定された正極活物質Vの組成は、 $\text{Li}_{0.91}\text{Na}_{0.03}\text{NiO}_{1.97}$ であった。正極活物質VのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【 0 1 8 2 】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Vを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例19の電池とする。

## 【 0 1 8 3 】

(実施例20)

$\text{NiO}$ を分級して二次粒子径が約 $60\mu\text{m}$ の $\text{NiO}$ を得た。得られた $\text{NiO}$   $3.738\text{g}$  ( $50\text{mmol}$ ) に対して1等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、 $800^\circ\text{C}$ で2時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が $40\mu\text{m}$ の $\text{NaNi}$

10

20

30

40

50

$O_2$  が得られた。

【0184】

得られた  $NaNiO_2$  を  $NiO$  の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質 W を得た。

【0185】

ICP 分析により特定された正極活物質 W の組成は、 $Li_{0.86}Na_{0.04}NiO_{1.95}$  であった。正極活物質 W の SEM による拡大写真を観察したところ、平均粒子径が  $40\mu m$  程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十 nm のクラックが緻密に存在することが確認された。

【0186】

そして、正極活物質 A の代わりに、正極活物質 W を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電池を製造した。これを実施例 20 の電池とする。

[評価]

実施例 16～20 の電池について、環境温度  $25^\circ C$  で、およそ 1 時間率の定電流 ( $12mA$ ) で室温で上限電圧が  $4.2V$ 、下限電圧が  $3.0V$  の間で充放電を繰り返した。1 サイクル目の放電容量と 50 サイクル目の放電容量を正極活物質の単位質量あたりで規格化した値及び 50 サイクル目の放電容量と 1 サイクル目の放電容量との比を表 2 に示す。

【0187】

【表 2】

電池	1 サイクル目 放電容量 (A) (mAh/g)	50 サイクル目 放電容量 (B) (mAh/g)	(B) / (A)
実施例 16	174	145	0.833
実施例 17	203	165	0.813
実施例 18	198	161	0.813
実施例 19	191	155	0.812
実施例 20	161	129	0.801

【0188】

実施例 16～20 の電池は、いずれも 1 サイクル目の放電容量 (A) に対する 50 サイクル目の放電容量 (B) の比 ((B) / (A)) が 0.8 を超え、優れた充放電サイクル寿命特性を示した。

【0189】

なお、1 サイクル目の放電容量 (A) が、実施例 16 の電池は  $174mAh/g$ 、実施例 20 の電池は  $161mAh/g$  であり、実施例 17～19 の電池に比べると、低かった。実施例 16 の電池に用いた正極活物質の平均粒子径は、 $0.2\sim0.3\mu m$  と小さいために、正極活物質の比表面積が大きくなり、導電剤であるアセチレンブラックの量が 10 質量部では不足し、充放電レート特性が低下したため、放電容量が低下したものと考えられる。また、実施例 20 の電池に用いた正極活物質においては、その製造原料である  $NiO$  の平均粒子径が  $60\mu m$  と大きかったため、 $Na_2O_2$  との反応性が低下し、未反応の  $NiO$  が残存したため放電容量が低下したものと考えられる。

【0190】

(実施例 21)

$NiO$  を分級することにより、二次粒子径が  $5\mu m$  の  $NiO$  を得た。得られた  $NiO$   $3.738g$  ( $50mmol$ ) に対して、 $0.5$  等量の  $Na_2O_2$  を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、 $620^\circ C$  で 12 時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が  $3\mu m$  の  $NaNiO_2$  が得られた。

## 【0191】

次に、得られた $\text{NaNiO}_2$ を300 で溶融した $\text{LiNO}_3$ 中に添加して、露点 - 40 雰囲気中のドライエアー中で3時間反応させた。なお、このときの $\text{LiNO}_3$ は、 $\text{NaNiO}_2$ に対して20等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉碎した。前記粉碎物に、イオン交換水20 mLを加えてよく攪拌した後、吸引濾過することにより粉体を得た。得られた粉体を、再度、300 で溶融させた20等量の $\text{LiNO}_3$ 中で3時間反応させ、上記同様に、冷却、粉碎、イオン交換水による洗浄、及び吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質Xが得られた。

## 【0192】

10

ICP分析により特定された正極活物質Xの組成は、 $\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_{1.98}$ であった。正極活物質XのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が3  $\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【0193】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Xを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例21の電池とする。

## 【0194】

(実施例22)

NiOを分級することにより、二次粒子の平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ のNiOを得た。得られたNiO 3.738 g (50 mmol)に対して、0.525等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、650 で12時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ の $\text{NaNiO}_2$ が得られた。

20

## 【0195】

次に、得られた $\text{NaNiO}_2$ を300 で溶融した $\text{LiNO}_3$ 中に添加して、露点 - 40 雰囲気中のドライエアー中で3時間反応させた。なお、このときの $\text{LiNO}_3$ は、 $\text{NaNiO}_2$ に対して20等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉碎した。前記粉碎物に、イオン交換水20 mLを加えてよく攪拌した後、吸引濾過することにより粉体を得た。得られた粉体を、再度、300 で溶融させた20等量の $\text{LiNO}_3$ 中で3時間反応させ、上記同様に、冷却、粉碎、イオン交換水による洗浄、及び吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質Yが得られた。

30

## 【0196】

ICP分析により特定された正極活物質Yの組成は、 $\text{Li}_{0.98}\text{NiO}_2$ であった。正極活物質YのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ 程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

## 【0197】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Yを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例22の電池とする。

40

## 【0198】

(実施例23)

NiOを分級することにより、二次粒子の平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ のNiOを得た。得られたNiO 3.738 g (50 mmol)に対して、0.525等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、600 で12時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の平均粒子径が1  $\mu\text{m}$ の $\text{NaNiO}_2$ が得られた。

## 【0199】

得られた $\text{NaNiO}_2$ を300 で溶融した $\text{LiNO}_3$ 中に添加して、露点 - 10 雰

50



雰囲気ドライエアー中で3時間反応させた。なお、このときの $\text{LiNO}_3$ は、 $\text{NaNiO}_2$ に対して20等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉砕した。前記粉砕物に、イオン交換水20mLを加えてよく攪拌した後、吸引濾過することにより粉体を得た。得られた粉体を、再度、300℃で熔融させた20等量の $\text{LiNO}_3$ 中で3時間反応させ、上記同様に、冷却、粉砕、イオン交換水による洗浄、及び吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質Zが得られた。

#### 【0200】

ICP分析により特定された正極活物質Zの組成は、 $\text{LiNiO}_2$ であった。正極活物質ZのSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が1μm程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

10

#### 【0201】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質Zを用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例23の電池とする。

#### 【0202】

(実施例24)

$\text{NiO}$ を分級することにより、二次粒子の平均粒子径が5μmの $\text{NiO}$ を得た。得られた $\text{NiO}$  3.738g(50mmol)に対して、0.525等量の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を添加してメノウ製乳鉢で十分に混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中、600℃で12時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の数平均粒子径が1μmである $\text{NaNiO}_2$ が得られた。

20

#### 【0203】

次に、得られた $\text{NaNiO}_2$ を300℃で熔融した $\text{LiNO}_3$ 中に添加して、露点-30℃雰囲気ドライエアー中で3時間反応させた。なお、このときの $\text{LiNO}_3$ は、 $\text{NaNiO}_2$ に対して20等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉砕した。前記粉砕物に、イオン交換水20mLを加えてよく攪拌した後、吸引濾過することにより粉体を得た。得られた粉体を、再度、300℃で熔融させた20等量の $\text{LiNO}_3$ 中で3時間反応させ、上記同様に、冷却、粉砕、イオン交換水による洗浄、及び吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質が得られた。

30

#### 【0204】

ICP分析により特定された正極活物質の組成は、 $\text{LiNiO}_2$ であった。正極活物質のSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が1μm程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

#### 【0205】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質を用いた以外は実施例1と同様にして、電池を製造した。これを実施例24の電池とする。

#### 【0206】

(実施例25)

実施例1と同様にして得られた正極活物質Aをペレット成形した後、750℃で5時間熱処理した。そして、粉砕して正極活物質を用意した。

40

#### 【0207】

ICP分析により特定された正極活物質の組成は、 $\text{LiNiO}_2$ であった。正極活物質のSEMによる拡大写真を観察したところ、平均粒子径が1μm程度の一次粒子が20～30μm程度の二次粒子を形成しており、粒子表面に幅数～数十nmのクラックが緻密に存在することが確認された。

#### 【0208】

そして、正極活物質Aの代わりに、正極活物質を用いた以外は実施例1と同様にして

50

、電池を製造した。これを実施例 25 の電池とする。

【0209】

(実施例 26)

NiO を分級することにより、二次粒子の平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  の NiO を得た。得られた NiO  $3.738\text{ g}$  ( $50\text{ mmol}$ ) に対して、 $0.5$  等量の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と  $0.06$  等量の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を加えてメノウ製乳鉢でよく混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中  $600^\circ\text{C}$  で  $12$  時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の数平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  である  $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.94}\text{NiO}_2$  が得られた。

【0210】

次に、得られた  $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.94}\text{NiO}_2$  を  $300^\circ\text{C}$  で熔融した  $\text{LiNO}_3$  中に添加して、露点  $-40^\circ\text{C}$  雰囲気のドライエアー中で  $3$  時間反応させた。なお、このときの  $\text{LiNO}_3$  は、 $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.94}\text{NiO}_2$  に対して  $20$  等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉碎した。前記粉碎物に、イオン交換水  $20\text{ mL}$  を加えてよく攪拌した後、吸引濾過することにより粉体を得た。得られた粉体を、再度、 $300^\circ\text{C}$  で熔融させた  $20$  等量の  $\text{LiNO}_3$  中で  $3$  時間反応させ、上記同様に、冷却、粉碎、イオン交換水による洗浄、及び吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質 が得られた。

【0211】

ICP 分析により特定された正極活物質 の組成は、 $\text{LiNiO}_2$  であった。正極活物質 の SEM による拡大写真を観察したところ、平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数  $\sim$  数十  $\text{nm}$  のクラックが緻密に存在することが確認された。

【0212】

そして、正極活物質 A の代わりに、正極活物質 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電池を製造した。これを実施例 26 の電池とする。

【0213】

(実施例 27)

NiO を分級することにより、二次粒子の平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  の NiO を得た。得られた NiO  $3.738\text{ g}$  ( $50\text{ mmol}$ ) に対して、 $0.525$  等量の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  を加えてメノウ製乳鉢でよく混合した。そして、得られた混合物を酸素雰囲気中  $700^\circ\text{C}$  で  $5$  時間反応させることによりニッケルナトリウム含有複合酸化物である、一次粒子の数平均粒子径が  $10\ \mu\text{m}$  である  $\text{Na}_{0.93}\text{NiO}_2$  が得られた。

【0214】

次に、得られた  $\text{Na}_{0.93}\text{NiO}_2$  を  $300^\circ\text{C}$  で熔融した  $\text{LiNO}_3$  中に添加して、露点  $-40^\circ\text{C}$  雰囲気のドライエアー中で  $3$  時間反応させた。なお、このときの  $\text{LiNO}_3$  は、 $\text{Na}_{0.93}\text{NiO}_2$  に対して  $20$  等量の量であった。そして、前記反応物を室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で粉碎した。前記粉碎物に、イオン交換水  $20\text{ mL}$  を加えてよく攪拌した後、吸引濾過することにより粉体を得た。得られた粉体を、再度、 $300^\circ\text{C}$  で熔融させた  $20$  等量の  $\text{LiNO}_3$  中で  $3$  時間反応させ、上記同様に、冷却、粉碎、イオン交換水による洗浄、及び吸引濾過することによりニッケルリチウム含有複合酸化物からなる、正極活物質 が得られた。

【0215】

ICP 分析により特定された正極活物質 の組成は、 $\text{Li}_{0.93}\text{NiO}_2$  であった。正極活物質 の SEM による拡大写真を観察したところ、平均粒子径が  $8 \sim 10\ \mu\text{m}$  程度の一次粒子化された粒子が観察され、粒子表面に幅数  $\sim$  数十  $\text{nm}$  のクラックが緻密に存在することが確認された。

【0216】

そして、正極活物質 A の代わりに、正極活物質 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、電池を製造した。これを実施例 27 の電池とする。

## 【評価】

実施例 2 1 ~ 2 7 の電池について、環境温度 2 5 °C で、およそ 1 時間率の定電流 ( 1 2 m A ) で室温で上限電圧が 4 . 2 V、下限電圧が 3 . 0 V の間で充放電を繰り返した。1 サイクル目の放電容量と 5 0 サイクル目の放電容量を正極活物質の単位質量あたりで規格化した値及び 5 0 サイクル目の放電容量と 1 サイクル目の放電容量との比を表 3 に示す。

【 0 2 1 7 】

【表 3】

電池	1 サイクル目 放電容量 (A) (mA h / g)	5 0 サイクル目 放電容量 (B) (mA h / g)	(B) / (A)
実施例 2 1	1 8 7	1 5 3	0 . 8 1 8
実施例 2 2	1 9 1	1 5 7	0 . 8 2 2
実施例 2 3	1 6 8	1 3 6	0 . 8 1 0
実施例 2 4	1 7 3	1 4 1	0 . 8 1 5
実施例 2 5	1 5 5	1 3 4	0 . 8 6 5
実施例 2 6	2 1 1	1 7 4	0 . 8 2 5
実施例 2 7	1 3 4	1 0 1	0 . 7 5 4

10

20

【 0 2 1 8 】

実施例 2 1 ~ 2 7 の電池はいずれも ( B ) / ( A ) が 0 . 7 5 を越え、良好な充放電サイクル寿命特性を示した。

【 0 2 1 9 】

一度合成した正極活物質を再度熱処理した実施例 2 5 は 1 サイクル目放電容量が 1 5 5 m A h / g と、熱処理を施さなかった実施例 1 の 2 0 1 m A h / g よりも低下した。これは粒子が二次粒子化したため、粒界におけるイオン拡散が阻害されて放電特性が低下したものと考えられる。

【 0 2 2 0 】

一方、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  との反応を 7 0 0 °C で行った実施例 2 7 は ( B ) / ( A ) が 0 . 7 5 4 とやや低い値であった。これは  $\text{Na}_2\text{O}_2$  との反応温度が高かったため、反応中にナトリウム化合物の揮発が起こり、リチウムとのイオン交換後のリチウムイオンの組成量が不足したためであると考えられる。

30

【 0 2 2 1 】

一方、リチウムを含む熔融塩との反応をそれぞれ露点 - 1 0 °C 及び - 3 0 °C で行った実施例 2 3 と 2 4 は実施例 1 と比較して容量が低下した。これは露点温度が実施例 1 よりも高かったため、活物質前駆体である  $\text{NaNiO}_2$  の表面が湿度により侵され変性したために、放電特性が低下したものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

40

【 0 2 2 2 】

本発明によって得られる非水電解質二次電池用正極活物質により、充放電サイクル寿命特性の良好な非水電解質二次電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 2 2 3 】

【図 1】実施例 1 における、 $\text{NiO}$  粒子の SEM による 3 , 0 0 0 倍の拡大写真である。

【図 2】実施例 1 における、 $\text{NaNiO}_2$  粒子の SEM による 3 , 0 0 0 倍の拡大写真である。

【図 3】実施例 1 における、 $\text{NaNiO}_2$  粒子の SEM による 1 0 , 0 0 0 倍の拡大写真である。

50

【図4】実施例1における、 $\text{LiNiO}_2$  粒子のSEMによる10,000倍の拡大写真である。

【図5】実施例1における、 $\text{LiNiO}_2$  粒子のSEMによる30,000倍の拡大写真である。

【図6】実施例4における、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  粒子のSEMによる3,000倍の拡大写真である。

【図7】実施例4における、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  粒子のSEMによる10,000倍の拡大写真である。

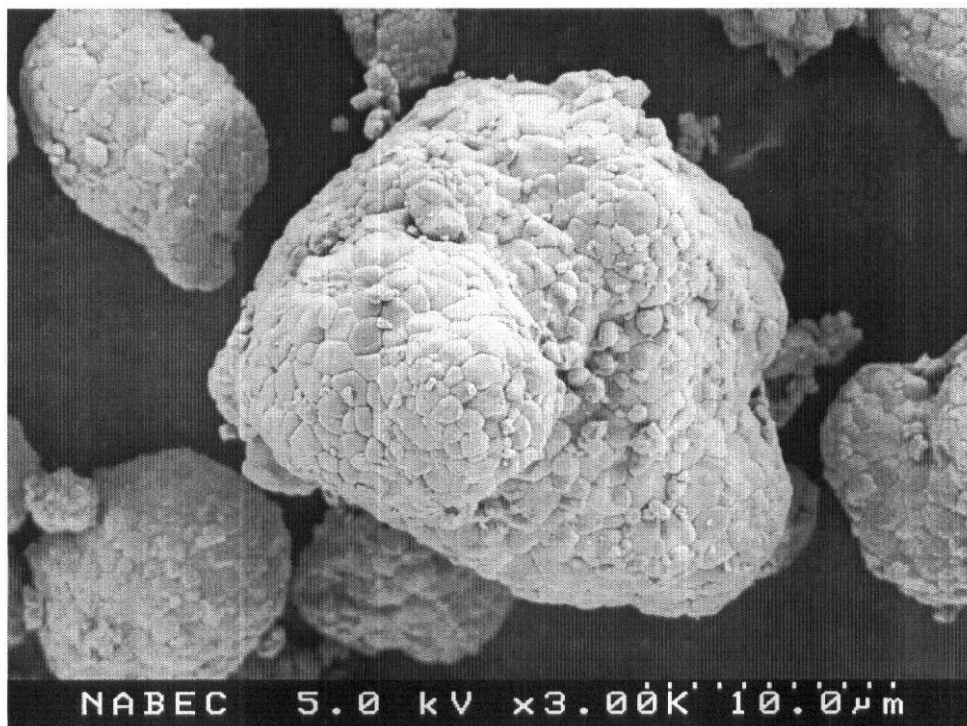
【図8】比較例1における、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  粒子のSEMによる10,000倍の拡大写真である。

10

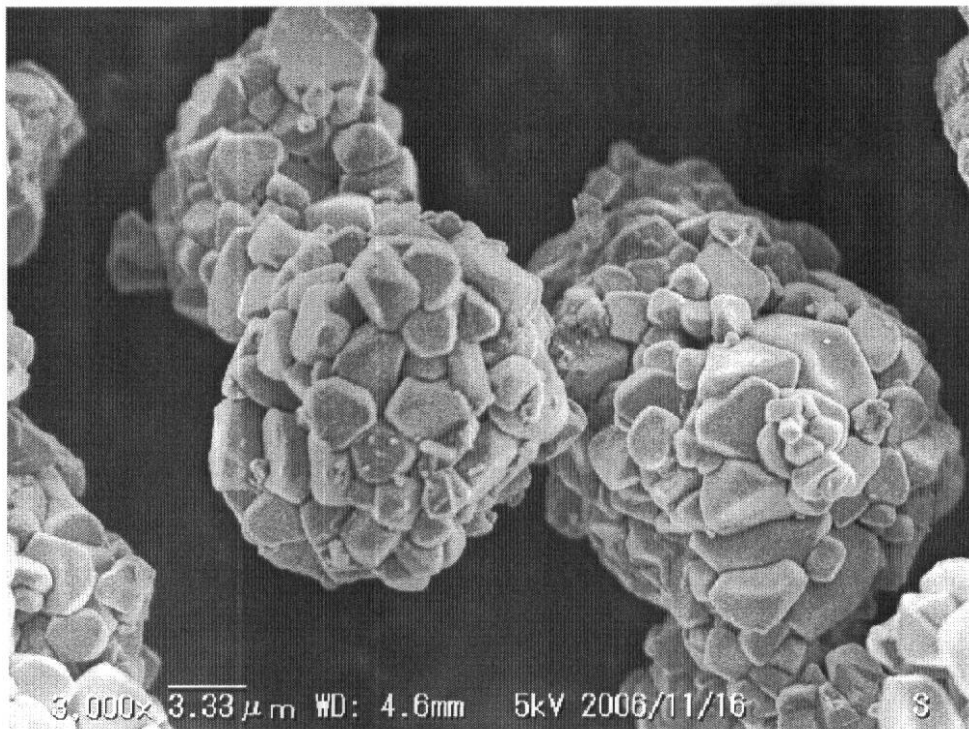
【図9】比較例1における、 $\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  粒子のSEMによる30,000倍の拡大写真である。

【図10】比較例3における、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  粒子のSEMによる10,000倍の拡大写真である。

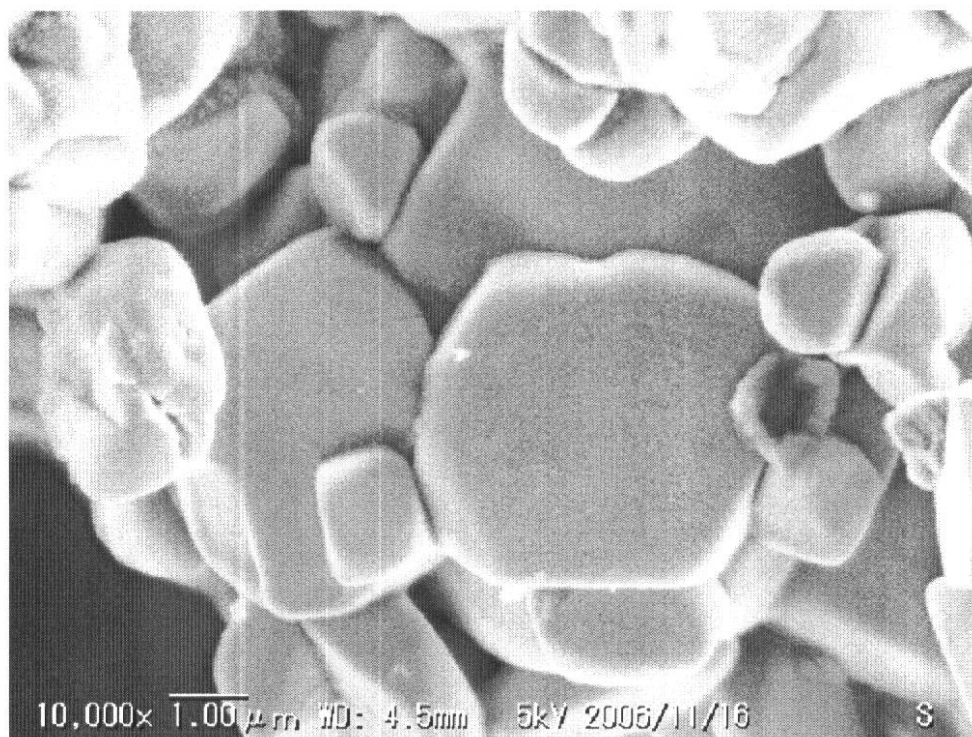
【図1】



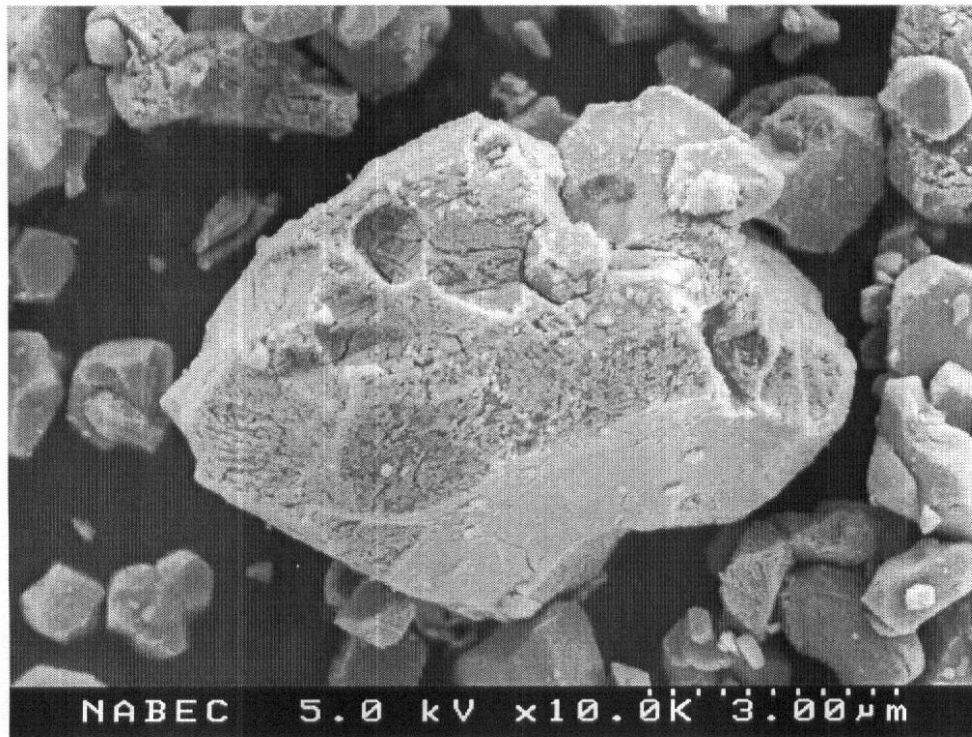
【図 2】



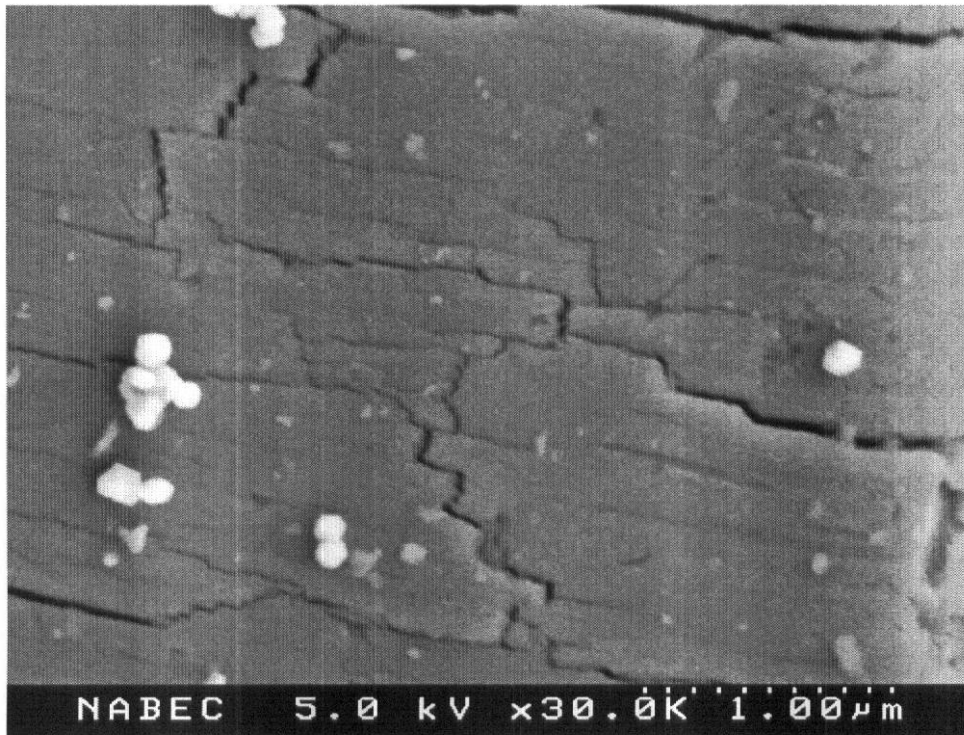
【図 3】



【図4】

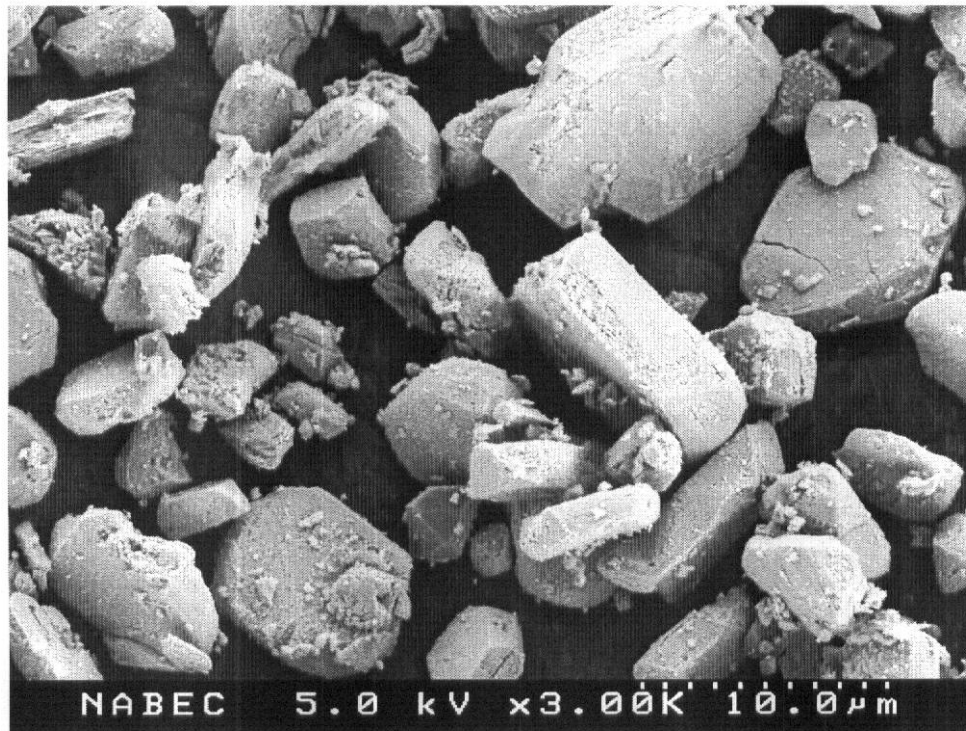


【図5】





【図 6】



【図 7】



【図 8】

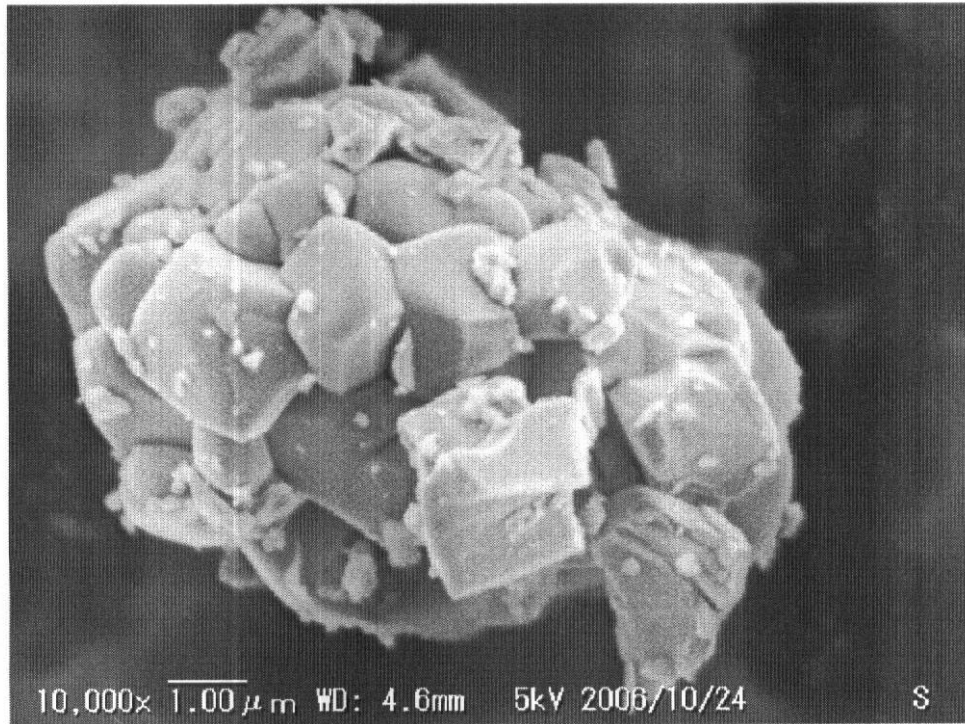


【図 9】





【図10】



---

フロントページの続き

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 1 7 2 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 3 4 2 5 4 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 0 2 4 4 8 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 3 5 5 8 2 4 ( J P , A )  
特表 2 0 0 0 - 5 0 3 4 5 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 ~ 4 / 6 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 ~ 1 0 / 0 5 8 7