(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3624510号
(P3624510)
(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8-20471
(22)出願日　平成8年1月11日(1996.1.11)
(65)公開番号　特開平9-199128
(43)公開日　平成9年7月31日(1997.7.31)
審査請求日　平成15年1月8日(2003.1.8)

(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６３－１９７６１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01M 4/04
H01M 4/58

(54)【発明の名称】電池用正極活物質又は電池用正極板の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水酸化リチウム水溶液を使用して導電性多孔体に保持された水酸化ニッケルが電気化学的に酸化される工程と、前記工程により得られるリチウム含有水酸化ニッケルと、リチウム化合物とが熱処理される工程とを備えてなることを特徴とする電池用正極板の製造方法。
【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、特に電池用リチウム含有ニッケル酸化物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おり、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いる。
【０００３】
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。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。

【０００４】

負極に金属リチウムを使用する二次電池では、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難しい。そのため、高容量電池の負極には、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、高エネルギー密度電池として用いられている。

【０００５】

このコバルト酸リチウムは、非常に高価なため、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。しかしながら、前者のリチウム含有マンガン複合酸化物の場合、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。

【０００６】

一方、後者のニッケル酸リチウム（リチウム含有ニッケル酸化物）の場合、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にもかかわらず、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いるので、ニッケルとリチウムイオンとは容易に置換されて不斉構造を生じ、容量低下するという課題がある。

【０００７】

この課題を解決するため、種々の製造方法が提案されており、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 を使用して７５０℃～９００℃の熱処理を実施している。

【０００８】

また、Ｃｈｅｍ．Ｅｘｐｒｅｓｓ，７，６８９，１９９２，では、$NiCO_3$ と$LiNO_3$ とをとを加圧してペレット状にした後、酸素気流中７５０℃で熱処理している。

【０００９】

ＥＰ０３４５７０７ 号、ＵＳＰ４９８００８０号では、ＮｉＯとＬｉＯＨとの混合物を７００℃で熱処理している。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。

【００１０】

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、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。

【００１１】

例えば、Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，５７，３１１，１９９２， では、マンガンで置換している。

【００１２】

また、Ｃｈｅｍ．Ｅｘｐｒｅｓｓ，６，１６１，１９９１，では、コバルトで置換しており、$Ni(NO_3)_2$、$Co(NO_3)_2$ およびＬｉＯＨの水溶液を混合した後、９０℃で予備乾燥し、空気中８００℃で熱処理をおこなって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。さらに、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℃で熱処理をしている。

【００１３】

他のものとしては、オキシ水酸化ニッケルを利用するものであり、特開昭６３１９７６０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。

【００１４】

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。

【００１５】

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。

【００１６】

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。

【００１７】

まして、これらの活物質を使用して、ニッケル酸リチウム正極板を製作するためには、その活物質を粉砕して微粒子にし、導電材の炭素等と混合した後、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しなければならない。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に大きな影響を与えるという課題がつきまとっている。

【００１８】

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。

【００１９】

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充電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、性能的には不充分なものと考えられる。

【００２０】

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おり、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。

【００２１】

【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、高率放電性能も低下するという大きな欠点があり、同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。また、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と、その拡散が均質におこらないことにより、放電性能が低下すると考えられる。

【００２２】

さらに、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放電性能低下の一因となっている。

【００２３】

加えて、従来のニッケル酸リチウムを用いて正極板を製作するにあたっては、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に大きな影響を与えるという課題がつきまとっている。

【００２４】

そこで、本発明の目的は、充放電性能がより安定した活物質の新しい合成方法、加えて高性能な電池用正極板を提供することを目的とし、さらには工程が簡略化された製造方法をも提供することを目的とする。

【００２５】

【課題を解決するための手段】

請求項１の発明は、電池用正極板の製造方法に関するものであり、水酸化リチウム水溶液を使用して導電性多孔体に保持された水酸化ニッケルが電気化学的に酸化される工程と、前記工程により得られるリチウム含有水酸化ニッケルと、リチウム化合物とが熱処理される工程とを備えてなることを特徴とする。

【００２６】

請求項２の発明は、電池において、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ことを特徴とする。

【００２７】

本発明において、リチウム化合物が水酸化リチウムもしくは硝酸リチウムまたはこれらの混合物であることが好ましい。

【００２８】

本発明において、水酸化ニッケルは、２ｍｏｌ％～９０ｍｏｌ％のコバルトを含有していることが好ましい。

【００２９】

本発明において、導電性多孔体の材質がニッケル、アルミニウムもしくはステンレスまたは炭素であることが好ましい。

【００３０】

【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化学的な活物質の製造方法ではなく、電気化学的な手段を取り入れて、電池活物質として活性な正極活物質を合成する方法である。すなわち、電池用正極板の製造方法であって、水酸化リチウム水溶液を使用して導電性多孔体に保持された水酸化ニッケルが電気化学的に酸化される工程と、前記工程により得られるリチウム含有水酸化ニッケルと、リチウム化合物とが熱処理される工程とを備えてなることを特徴とする。そして、本発明は、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、表面積が大きく、高性能な活物質が得られる。

【００３１】

また、集電体である導電性を示す多孔体としては、例えばニッケル、アルミニウムもしくはステンレスまたは炭素（炭素繊維、フェルト炭素繊維、焼成したカーボンであるグラファイト等）の多孔体を用いることが好ましい。この多孔体に電気化学的な手段を利用してニッケル酸リチウムを充填し、正極板を製造する方法をとることにより、集電体と活物質及び活物質同志の接触状態が極めて良好になり、活物質が均一に充放電されることになる。それゆえ、充放電特性および充放電サイクル性能が格段に向上する。そして、従来の製造方法のように、まず、合成によって活物質粉末を製作し、この活物質粉末と導電材であるアセチレンブラック粉末等および結着材であるポリフッ化ビニリデン等を溶解したｎ-メチル－２－ピロリードール等の溶液をドライルームで混合し、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後、乾燥するというような複雑な工程を不要とすることができ、製造コストの低減化を実現することができる。

【００３２】

さらに、リチウム化合物として、特に、硝酸リチウムと水酸化リチウムとを混合したものあるいは硝酸リチウムもしくは水酸化リチウムを用いることによって、非常に安定した活物質が得られる。リチウム化合物は、予め溶融液としておいてもよい。

【００３３】
使用する水酸化ニッケルが特定量のコバルトを含有させた場合、容量保持率の向上が見られる。
【００３４】
加えて、本発明になる製法による正極板は、電気化学的な特性において、従来に報告のない極めて有用な特徴をも有する。それは、本発明の正極板が１Ｃ以上の高率放電性能に極めて優れており、しかも充放電が連続した曲線となる点である。
【００３５】
【実施例】
以下、本発明の好適な実施例を用いて具体的に詳述する。
【００３６】
［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、得られた多孔度約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、その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。
【００３７】
すなわち、５ｍｏｌ　％〔｛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　に減圧含浸し、つづいて５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液中で中和し、湯洗をした。その後、１００℃で乾燥するという従来から公知の操作を６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。　つづいて、４．５Ｍの水酸化リチ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て５ｍＡ／cm_2　の電流密度で３時間アノード通電を行なった。
【００３８】
その後、湯洗・　乾燥してリチウム含有水酸化ニッケルとした。
【００３９】
つぎに、３５０℃に保持した硝酸リチウムの溶融した液に浸漬し、３５０℃の空気中で１時間加熱処理を行い、リチウム含有水酸化ニッケルと硝酸リチウムとを反応させて、大きさが３０ｍｍ×４０ｍｍ×０．８ｍｍ　で公称容量が４００ｍＡｈの本発明による正極板Ａを製作した。
【００４０】
［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に減圧含浸し、つづいて５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液中で中和して湯洗した。
【００４１】
その後、１００℃で乾燥するという従来から公知の操作を６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。
【００４２】
つづいて、４．５Ｍの水酸化リチ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て５ｍＡ／cm^2　の電流密度で３時間アノード通電を行い、水酸化ニッケルをリチウム含有水酸化ニッケルとした。その後、水酸化リチウム溶液を含んだ状態で、１００℃で１時間乾燥することにより、リチウム含有水酸化ニッケルと水酸化リチウムとを含有した極板を製作した。
【００４３】
つぎに、３５０℃の空気中で１時間加熱処理を行い、大きさが３０ｍｍ×４０ｍｍ×０．８ｍｍ　で公称容量が４００ｍＡｈの本発明による正極板Ｂを製作した。
【００５０】
［比較例１］

２ｍｏｌ％〔｛Ｃｏ／（Ｎｉ＋Ｃｏ）｝×１００〕のコバルトを含有する２０μｍの水酸化ニッケル粉末を１５０メッシュのニッケル網に包み、これを１，０００ｋｇ／ｃｍ^{2}で加圧してから４．５Ｍの水酸化リチウム水溶液に浸漬した。そして、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、水酸化ニッケルをリチウム含有水酸化ニッケルとした。

その後、網から取り出した活物質を湯洗・乾燥してリチウム含有水酸化ニッケルとした後、４００℃で３時間熱処理して正極活物質を合成した。

得られた正極活物質と、ポリフッ化ビニリデン１％を含むｎ－メチル－２－ピロリドンの溶液とを混合してペースト状にしたものを、１００μｍのニッケルシートに塗布した後、１５０℃で乾燥させて、大きさが３０ｍｍ×４０ｍｍ×０．８ｍｍで公称容量が４００ｍＡｈの正極板Ｅを製作した。

【００５１】

［考察］

これらの正極板１枚と、正極板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（Ａ、Ｂ、およびＥ；ただし、記号は正極板の記号に対応するものとする）を製作した。なお、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。

【００５２】

図１は、これらの電池を２０℃、２００ｍＡで４．３Ｖ（対金属リチウム）まで充電した後、２００ｍＡで放電したときの放電特性を示したものである。

【００５３】

図から、本発明による正極板Ａ及びＢの放電性能は、従来の正極板Ｅを用いた電池に比較して、明らかに優れていることがわかる。

【００５４】

図２は、実施例１におけるコバルトの含有率を変えた場合のアノード処理後のＸ線回折図形である。

【００５５】

図より、コバルトの含有率が９０ｍｏｌ％までは、ＬｉＮｉ（Ｃｏ）O_2　の回折ピークと思われる単独相が検出できるが、それを越える濃度になると多相となることがわかる。

【００５６】

これらの物質を３００℃で３時間熱処理し、得られた活物質を実施例４にしたがって正極板を製作し、図１と同様な充放電を行った。

【００５７】

図３は、５０サイクル目の放電容量を１サイクル目の容量の値で徐した容量保持率とコバルトの含有率との関係を示す図である。

【００５８】

図より、コバルトを添加すると、容量保持率は向上し、９０ｍｏｌ％以上になると減少することがわかる。

【００５９】

それゆえに、コバルトの添加量は、容量保持率を９０％以上とするために２ｍｏｌ％～９０ｍｏｌ％とするのが好ましい。

【００６０】

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、本発明の正極板は、水酸化リチウム水溶液を使用して電気化学的な手段でリチウム含有水酸化ニッケルを合成するプロセスを経ているため、放電性能が良好であるものと推定される。

【００６１】

また、電気化学的な手段でリチウム含有水酸化ニッケルを合成した後、硝酸リチウムあるいは水酸化リチウムとで熱処理するという化学的な反応を併用すると、さらに純粋なニッケル酸リチウムが合成でき、かつ電気化学的な活性度が高くなるものと推定される。そし

て、活物質が集電体を兼ね備えているニッケル等の多孔体内に直接、合成して保持されると、活物質と集電体との電気的な接触がよく、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、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。

【００６２】

なお、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酸化皮膜層が厚く形成しやすいので、極板の機械的強度が低下したり、導電性も低下するといった場合があるので、空気雰囲気よりも酸素含有量の少ない環境下で熱処理をおこなうのが好ましい。

【００６３】

特に、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ので、一度、電気化学的に製造したニッケル酸リチウムを充填するのが適当である。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℃以下にする。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技術、すなわち、焼結式ニッケル・カドミウム電池に用いられるニッケル基体の含浸時における腐食を抑制するため、そのニッケル基体の表面にあらかじめ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ことにより、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や、あるいは硝酸リチウムの分解にともなう基板の酸化を抑制する効果のあることが確認された。

【００６４】

上述の如く、本発明の製造方法による正極活物質を用いた正極又は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、本発明の製造方法による活物質又は正極板は、これに限るものでなく、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電池等にも適用できる。

【００６５】

尚、この場合の基体の材質としては、ニッケルが望ましい。

【００６６】

【発明の効果】

請求項１の発明は、電池用正極板の製造方法に関するものであり、水酸化リチウム水溶液を使用して導電性多孔体に保持された水酸化ニッケルが電気化学的に酸化される工程と、前記工程により得られるリチウム含有水酸化ニッケルと、リチウム化合物とが熱処理される工程とを備えてなることを特徴とする。

【００６７】

請求項２の発明は、電池において、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ことを特徴とする。

【００７１】

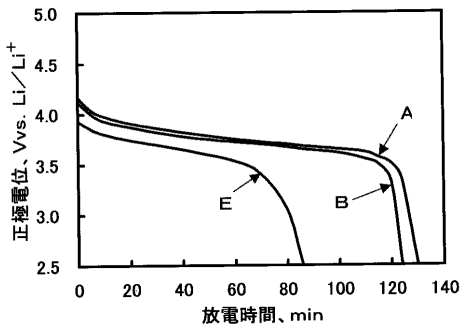
本発明によれば、従来の、正極活物質とポリフッ化ビニリデン１％を含むｎ－メチル－２－ピロリドンの溶液とを混合したペーストをニッケルシートに塗布した正極板の製造方法ではなく、水酸化リチウム水溶液を使用して導電性多孔体に保持された水酸化ニッケルが電気化学的に酸化される工程と、前記工程により得られるリチウム含有水酸化ニッケルとリチウム化合物とを熱処理する工程とにより、放電性能が極めて良好となるとともに高性能な電池用正極板の製造が可能となり、安価に提供できる。

【００７２】

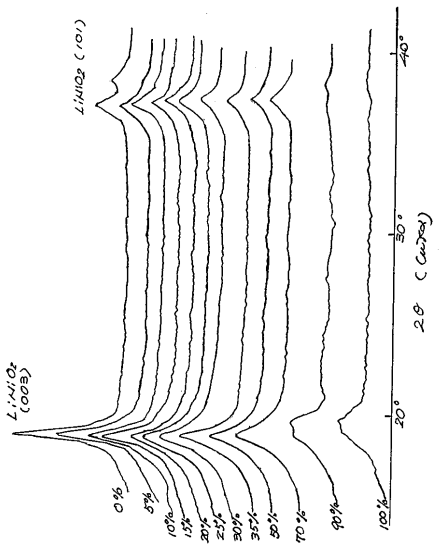
また、集電体に塗布する方法でなく、ニッケル等の集電体を兼ねた多孔体に充填すれば、活物質と集電体との電気的な接触がよく、また活物質であるニッケル酸リチウム粒子間同志の接合状態がよいため、粒子間の接触抵抗が小さくなるとともに反応の律束過程であるリチウムイオンの拡散が粒子間でも容易になる。

【００７３】
それゆえに、速く、安価かつ高性能な電池用正極板を製造できるとともに提供できる。
【図面の簡単な説明】
【図１】図１は、本発明にかかる正極板と従来品との放電特性を示した図ある。
【図２】図２は、実施例１におけるコバルトの含有率を変えた場合のＸ線回折図形である。
【図３】図３は、容量保持率とコバルトの含有率との関係を示す図である。
【符号の説明】

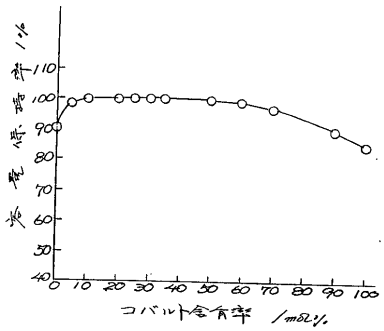
【図１】



【図２】



【図３】


充電保持率 1%
110
100
90
80
70
60
50
40
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
コバルト含有率 1mol%