

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4592931号
(P4592931)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/52 1 O 2
 CO 1 G 53/00 (2006.01) CO 1 G 53/00 A

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-364075 (P2000-364075)	(73) 特許権者	502362758
(22) 出願日	平成12年11月30日(2000.11.30)		J X 日鉱日石金属株式会社
(65) 公開番号	特開2002-170562 (P2002-170562A)		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(43) 公開日	平成14年6月14日(2002.6.14)	(74) 代理人	100093296
審査請求日	平成19年8月8日(2007.8.8)		弁理士 小越 勇
		(74) 代理人	230101177
			弁護士 木下 洋平
		(72) 発明者	小廣 健司
			茨城県北茨城市華川町白場187番地4
			株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
		(72) 発明者	長瀬 隆一
			茨城県北茨城市華川町白場187番地4
			株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
		審査官	青木 千歌子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料及び及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{bM}_2\text{cM}_3\text{dO}_2$ で表される層状化合物であり、 M_1 、 M_2 、 M_3 は Ti、Mg、B、Al のいずれかから選ばれることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。ここで $1.0 < x < 1.2$ 、 $0 < a < 0.3$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0 < c < 0.005$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $0.115 < a+b+c+d < 0.4$ を満足する。

【請求項2】

共沈法で作製した $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{bM}_2\text{cM}_3\text{d}(\text{OH})_2$ と Li 化合物とを混合して大気あるいは酸素雰囲気下で 480-850 で焼成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正極材料の製造方法。

【請求項3】

共沈法で作製した $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{bM}_2\text{cM}_3\text{d}(\text{OH})_2$ と Li 化合物とを混合して得た混合物を大気あるいは酸素雰囲気下で 480-630 で、15-40時間焼成した後解砕を行い、さらに同雰囲気下で 700-850 で、3-10時間焼成を行うことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用正極材料、特に高容量でサイクル特性、安全性にすぐれる LiNiO_2 系層状化合物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

リチウム二次電池は従来の二次電池と比較して高いエネルギー密度を有するので、携帯電話、携帯用ビデオカメラ、ノート型パソコンなどの電子機器用電池として普及しているが、将来的には電気自動車や一般家庭の分散配置型電源としての利用が期待されており、さらに高容量、高効率の電池を得るための研究開発が盛んに行われている。

現在市販されているリチウム二次電池用正極活物質には、主に LiCoO_2 が用いられているが、熱安定性が悪く、また、コバルト自体の埋蔵量が少ないため、安定供給、コストの面で欠点を持っている。

【 0 0 0 3 】

これに変わるものとして、資源量が豊富でコスト的にも有利な LiMn_2O_4 系スピネル化合物が注目されている。

このスピネル化合物は熱安定性に優れており、安定性は高いとされているが、単位重量あたりの容量（以下活物質容量）がコバルトの2/3程度しか得られず、高容量を必要とする携帯電話等にはほとんど使用されていない。

また、これを用いた二次電池のサイクル特性が悪く、50 以上の高温での自己放電も著しいため、最有力とされる電気自動車用としても実用上大きな問題となっている。

【 0 0 0 4 】

このようなことから、豊富な資源を持ち、活物質容量もコバルト系を上回るニッケル・コバルト複合酸化物の研究が盛んに行われている。

しかしながら、この化合物は大気中での合成が困難で、酸素雰囲気が必要とされるほか、NiがLiサイトを占めやすいため十分な特性を持った実用的な方法で製造するには技術的課題が多い。

また、サイクル特性、熱安定性共に LiCoO_2 より悪いという問題点がある。

【 0 0 0 5 】

この欠点を改良する目的でニッケル・コバルトに加えて他の元素を添加する試みが盛んに行われている。

添加する元素の選択についての議論は様々であるが（特開2000-90933、特開平10-134811等）、 Ni^{3+} のイオン半径0.56 の0.8-1.5倍が適当と考えられる。

J.Power Sources 81-82 (1999) 416-419では、Mnを添加してサイクル特性の改善がなされている。しかしながら、活物質容量は150mAh/g程度まで減少する。コバルト系の活物質容量が150mAh/g程度であるため、この値ではニッケル・コバルト系の長所が消滅してしまう。

J.Power Sources 81-82 (1999) 599-603では、Fを添加して活物質容量180mAh/g程度でサイクル特性が向上している。しかし、熱安定性については論じられていない。

J.Power Sources 68 (1997) 131-134では、ニッケルにアルミニウムを添加して熱安定性が向上したと報告している。しかし、この場合も活物質容量は150mAh/g程度まで減少する。

【 0 0 0 6 】

ニッケル・コバルトに他の元素を添加すると活物質容量が減少するのは、ニッケルの絶対量が減少するためである。

サイクル特性にしても熱安定性にしても、単一の元素を添加することによって特性を改善するには、かなりの量を使用するため、活物質容量は減少せざるを得ない。この欠点を改善するためには2種以上の元素を添加する必要がある。

2種の元素を添加する試みも盛んに行われている。特許第3045998号ではチタンとマグネシウムを添加して、サイクル特性、熱安定性の両方が向上すると述べている。しかしながらこの場合も、活物質容量は160mAh/g以下である。

【 0 0 0 7 】

特開2000-113890ではアルミニウムとマグネシウムを添加してサイクル特性を向上させているが、この例も活物質容量が150mAh/g以下である。

10

20

30

40

50

このように、2種の元素を添加しても活物質容量の減少が抑えられないのは、選択する元素が不適切なこともあるが、2種の組み合わせだけではすべての特性を改善することが難しいことによると考えられる。

3種以上を添加する試みとしては特開平10-241691等がある。Mgを必須元素として、コバルト系、ニッケル系、マンガン系の材料の特性を改善するもので、Mgが電子伝導の向上に寄与し、サイクル特性が改善されるというものである。

この場合、熱安定性についても改善されるという記述があるが、活物質容量については不明確である。また、Mgの電子伝導向上による特性改善に否定的なもの（特許第3088716号）もある。

このように、添加元素の種類、数等の選択は非常に困難で、研究機関により全く見解が異なる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題点を解決したもので、本発明の目的はニッケルコバルト酸リチウム3種以上の元素を添加することにより、高容量でサイクル特性、安全性にすぐれた正極材料を製造する方法を確立することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_2$ の製造方法について鋭意検討した結果、Ti、Mg、B、Alのいずれかから選ばれる3種以上を添加すると、特性の向上が顕著であることを見いだした。

また、上記材料を製造するにあたっては、添加する元素を、均一に混合する必要があり、このためには共沈法が適切なこと、Li化合物との反応については、焼成方法に工夫が必要であることなどを明らかにした。

本発明は、上記知見に基づいたものであり、以下により、高容量で、サイクル特性、熱安定性に優れたリチウム二次電池用正極材料を提供するものである。

【0010】

(1) 一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_2$ で表される層状化合物であり、 M_1 、 M_2 、 M_3 はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

ここで $1.0 < x < 1.2$ 、 $0.1 < a < 0.3$ 、 $0.005 < b < 0.1$ 、 $0.005 < c < 0.1$ 、 $0.005 < d < 0.1$ 、 $0.1 < a+b+c+d < 0.4$ を満足する。

(2) 共沈法で作製した $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3(\text{OH})_2$ とLi化合物とを混合して大気あるいは酸素雰囲気下で480-850℃で焼成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正極材料の製造方法。

(3) 共沈法で作製した $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3(\text{OH})_2$ とLi化合物とを混合して得た混合物を大気あるいは酸素雰囲気下で480-630℃で、15-40時間焼成した後解砕を行い、さらに同雰囲気下で700-850℃で3-10時間焼成を行うことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

本発明の最大の特徴は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_2$ で表される層状化合物であり、 M_1 、 M_2 、 M_3 はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料で、 $1.0 < x < 1.2$ 、 $0.1 < a < 0.3$ 、 $0.005 < b < 0.1$ 、 $0.005 < c < 0.1$ 、 $0.005 < d < 0.1$ 、 $0.115 < a+b+c+d < 0.4$ を満足することにある。

【0012】

一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a}\text{Co}_a\text{O}_2$ で表される層状構造のリチウム挿入化合物に添加できる金属は数多く上げられるが、前述したイオン半径による議論である程度数が限られる。

次に電池材料のように実用化とコストのつながりが深い材料の場合、貴金属を使用するという選択肢は考えにくい。また、ニッケルを置換するという観点から、負イオンは対象か

10

20

30

40

50

ら削除される。さらに、今後の環境問題を考慮すれば、毒性の強い元素は使用できない。以上から考察すると、周期律表の第2周期から第4周期までの、2Aから4Bまでの元素で、毒性の低い元素が選択される。具体的にはB、C、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Mn、Fe、Cu、Znなどがある。

【0013】

上記の考えをもとに、 $Ni_{1-x}Co_x(OH)_2$ 、添加元素の種々の化合物、 $LiOH \cdot H_2O$ を混合して、種々の条件で焼成してニッケルコバルト酸リチウムを作製した。同時に添加元素と、ニッケル、コバルトの硫酸溶液を用いて共沈法により水酸化物を作製し、これを $LiOH \cdot H_2O$ と混合焼成してニッケルコバルト酸リチウムを製造した。得られた正極材料のサイクル特性、熱安定性を測定したところ、後者の共沈法で得られたものの方が特性が良好なものの、活物質容量の減少が大きかった。

10

【0014】

次に、同様な方法で添加元素を2種にしてニッケルコバルト酸リチウムを作製した。この場合、上記元素の特定のものを選ぶと、サイクル特性が良好なもの、熱安定性が良好なものが得られたが、両者ともに良好なものはできなかった。また、共沈法によるものが添加元素の化合物によるものと比較して特性が良好なのは添加元素が1種の時と同様であった。

【0015】

さらに、同様な方法で添加元素を3種以上にしてニッケルコバルト酸リチウムを作製した。選択する元素は、1種または2種の元素を添加したときの知見をもとにした。具体的には、Mg、Ti等はサイクル特性の改善効果が顕著であり、B、Al等は熱安定性の向上に著しい効果があった。また、MgとTiがサイクル特性の改善に効果があるといっても、MgのみTiのみでは効果が薄かったが、MgとTiの両方を添加するとサイクル特性の改善が顕著であった。

20

【0016】

これらの例は得られた知見のほんの一部であるが、これらをもとにして3種以上の元素添加を試みた。その結果、一般式 $Li_xNi_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1b}M_{2c}M_{3d}O_2$ で表される層状化合物であり、 M_1 、 M_2 、 M_3 はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれ、 $1.0 > x > 1.2$ 、 $0.1 > a > 0.3$ 、 $0.05 > b > 0.1$ 、 $0.005 > c > 0.1$ 、 $0.005 > d > 0.1$ 、 $0.115 > a+b+c+d > 0.4$ を満足する場合に、サイクル特性、熱安定性が著しく改善され、しかも活物質容量の減少が少ないことがわかった。

30

【0017】

また、ニッケルコバルト酸リチウムの作製方法としては、共沈法で作製した $Ni_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1b}M_{2c}M_{3d}(OH)_2$ を用いると効果が著しかった。焼成条件についてはLi化合物と混合して大気あるいは酸素雰囲気下で480-850 で焼成することが必要であり、さらには480-630 で、15-40時間焼成した後解砕を行い、さらに700-850 で3-10時間焼成を行うことで、安定した効果が得られることが分かった。

【0018】

【実施例】

以下に、具体的な実施例によって本発明のいくつかの例を説明するが、これらの実施例はどのような意味においても本発明を制限するものではない。

40

まず、本発明の評価方法を説明する。電池特性の評価は、実験室規模のコイン型電池を用いて行った。

すなわち、正極活物質、導電性カーボン及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデンにn-メチルピロリドンを加えて混合し、ドクターブレード法でアルミ箔上に製膜したものを正極に、金属リチウム板をニッケルメッシュに圧着したものを負極とした。

セパレーターはポリプロピレン製のものを、電解液はEC(エチレンカーボネート)とDMC(ジメチルカーボネート)を1対1に混合したものに支持塩として1Mの $LiPF_6$ を加えて使用した。この電池の特性は、25 で、充放電電流密度 $0.2mA/cm_2$ 、カットオフ電圧3.0-4.3Vとして測定した。

50

熱安定性の評価は充電した正極を熱測定することにより行った。電池特性の評価と同様なコインセルを充電後に分解し正極を取り出し、DMCで洗浄後に真空乾燥した。この正極をArガスを導入しながら、熱重量分析にかけた。得られたデータを微分し、酸素放出と見られる200-300 のピーク温度により熱安定性を評価した。

【0019】

(実施例1)

金属ニッケルと金属コバルトをNi : Co=0.8 : 0.14 (モル比、以下、同様である) となるように秤量し、50重量%の硫酸溶液に溶解させた。

これに硝酸マグネシウム、塩化チタン、4ホウ酸アンモニウムをNi : Co : Mg : Ti : B=0.8 : 0.14 : 0.02 : 0.02 : 0.02となるように加え、ニッケル、コバルト、マグネシウム、チタン、ホウ素の合計が60g/lとなるように溶液濃度を調整した。

これに、塩化アンモニウムを加えてpHを約5に調整した後、6mol/lの水酸化ナトリウム溶液を添加して混合水酸化物を共沈させた。共沈後の水酸化物は、数回水洗した後、乾燥させた。得られた粉体は球状で、針状の一次粒子により形作られていた。

【0020】

この粉体にLiOH・H₂OをLi : (Ni+Co+Mg+Ti+B) = 1.1 : 1となるように加えて混合し、750、10時間大気中で熱処理した。

X線回折による相同定の結果、得られた化合物は層状岩塩構造(六方晶 : R3m)で、他の相は検出されなかった。この化合物を使用してコイン型電池を作製し電池特性を評価した。

図1は、サイクル特性を示したもので、サイクル劣化は非常に少なかった。表1は活物質容量と熱分析(熱重量分析による重量減少を微分した曲線の、酸素放出によるピークの位置)の結果を示している。

活物質容量は添加元素のないニッケルコバルト酸リチウムの180mAh/g以上と比較してもさほど劣らない値であった。また、熱安定性については、酸素放出温度が著しく上昇していた。

上記実施例1で得られたニッケルコバルト酸リチウムの活物質容量、熱安定性の結果を表1に示す。

【0021】

(実施例2)

実施例1のBの変わりにAlを用いて同様な実験を行った。Alの化合物としては硝酸アルミニウムを使用した。結果は実施例1とほぼ同様であった。その他の組み合わせについても結果は同様であった。

上記実施例2で得られたニッケルコバルト酸リチウムの活物質容量、熱安定性の結果を同様に表1に示す。

【0022】

(実施例3)

実施例1で得た混合水酸化物とLiOH・H₂Oを同様の比で混合し、酸素雰囲気下550 で、24時間焼成した後解砕を行い、さらに750 で5時間焼成をおこなった。サイクル特性、熱安定性は実施例と同様であったが、活物質容量が180mAh/g以上となった。上記実施例3で得られたニッケルコバルト酸リチウムの活物質容量、熱安定性の結果を同様に表1に示す。

【0023】

【表1】

10

20

30

40

実施例 1-3 及び比較例 1-4 で得られたニッケルコバルト酸リチウムの活物質容量、熱安定性を示す。

	正極組成	原料	焼成方法	活物質容量 (mAh/g)	熱安定性 (°C)	
	無添加	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	共沈法	1段焼成	196	223
	実施例 1	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$	共沈法	1段焼成	179	255
	実施例 2	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	共沈法	1段焼成	178	256
	実施例 3	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$	共沈法	2段焼成	185	258
	比較例 1	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$	化合物	2段焼成	180	222
	比較例 2	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$	共沈法	2段焼成	170	224
	比較例 3	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.03}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$	共沈法	2段焼成	191	256
	比較例 4	$\text{Li}_1\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	共沈法	2段焼成	200	232

1段焼成: 750°C、10時間

2段焼成: (550°C、24時間)+(750°C、5時間)

10

【 0 0 2 4 】

(比較例 1)

共沈法で得た $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ と硝酸マグネシウム、酸化チタン(アナターゼ)、4ホウ酸アンモニウム、水酸化リチウム($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)を実施例 1と同様の比に混合し、酸素雰囲気下550 で、24時間焼成した後解砕を行い、さらに750 で5時間焼成をおこなった。X線回折による相同定の結果、得られた化合物は層状岩塩構造(六方晶: R3m)の他にピークが多数観察された。この化合物を使用してコイン型電池を作製し電池特性を評価した。

20

図 2 は、サイクル特性を示したもので、サイクル劣化が激しかった。また、表 1 に示すように活物質容量も減少しているほか、熱安定性の向上も成されていなかった。

このように他の元素を化合物の形で添加すると、ボールミルなどで混合しても、微視的には十分な混合が行えないので、単相にならなかつたり組成が不均一になつたりして、特性が改善できなかつたと考えられる。

上記比較例 1 で得られたニッケルコバルト酸リチウムの活物質容量、熱安定性の結果を同様に表 1 に示す。

30

【 0 0 2 5 】

(比較例 2)

金属ニッケルと金属コバルトをNi:Co=0.8:0.14(モル比、以下、同様である)となるように秤量し、50重量%の硫酸溶液に溶解させた。これに、硝酸マグネシウム、塩化チタンをNi:Co:Mg:Ti=0.8:0.14:0.03:0.03となるように加え、ニッケル、コバルト、マグネシウム、チタンの合計が60g/lとなるように溶液濃度を調整した。

これに、塩化アンモニウムを加えてpHを約5に調整した後、6mol/lの水酸化ナトリウム溶液を添加して混合水酸化物を共沈させた。

この粉体に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ をLi:(Ni+Co+Mg+Ti)=1.1:1となるように加えて混合し、酸素雰囲気下550 で、24時間焼成した後解砕を行い、さらに750 で5時間焼成をおこなった。

40

X線回折による相同定の結果、得られた化合物は層状岩塩構造(六方晶: R3m)で、他の相は検出されなかつた。この化合物を使用してコイン型電池を作製し電池特性を評価した。

図 3 は、サイクル特性を示したもので、サイクル劣化は非常に少なかった。活物質容量は実施例 1と比較してかなり減少しており、また、熱安定性については、酸素放出温度の上昇は見られなかつた。

上記比較例 2 で得られたニッケルコバルト酸リチウムの活物質容量、熱安定性の結果を同様に表 1 に示す。

【 0 0 2 6 】

50

(比較例3)

金属ニッケルと金属コバルトをNi : Co=0.8 : 0.14 (モル比、以下、同様である) となるように秤量し、50重量%の硫酸溶液に溶解させた。これに、硝酸マグネシウム、4ホウ酸アンモニウムをNi : Co : Mg : B=0.8 : 0.14 : 0.03 : 0.03となるように加え、ニッケル、コバルト、マグネシウム、ホウ素の合計が60g/lとなるように溶液濃度を調整した。

これに、塩化アンモニウムを加えてpHを約5に調整した後、6mol/l水酸化ナトリウム溶液を添加して混合水酸化物を共沈させた。共沈後の水酸化物は、数回水洗した後、乾燥させた。

この粉体にLiOH・H₂OをLi : (Ni+Co+Mg+B) = 1.1 : 1となるように加えて混合し、酸素雰囲気下550 で、24時間焼成した後解砕を行い、さらに750 で5時間焼成をおこなった。
X線回折による相同定の結果、得られた化合物は層状岩塩構造(六方晶 : R3m)で、他の相は検出されなかった。この化合物を使用してコイン型電池を作製し電池特性を評価した。

10

図4は、サイクル特性を示したもので、サイクル劣化はかなり大きかった。活物質容量の減少について少なく、熱安定性についても向上が見られた。

上記比較例3で得られたニッケルコバルト酸リチウムの活物質容量、熱安定性の結果を同様に表1に示す。

【0027】

(比較例4)

金属ニッケルと金属コバルトをNi : Co=0.8 : 0.14 (モル比、以下、同様である) となるように秤量し、50重量%の硫酸溶液に溶解させた。これに、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウムをNi : Co : Mg : Al=0.8 : 0.14 : 0.03 : 0.03となるように加え、ニッケル、コバルト、マグネシウム、アルミニウムの合計が60g/lとなるように溶液濃度を調整した。

20

これに、塩化アンモニウムを加えてpHを約5に調整した後、6mol/lの水酸化ナトリウム溶液を添加して混合水酸化物を共沈させた。共沈後の水酸化物は、数回水洗した後、乾燥させた。

この粉体にLiOH・H₂OをLi : (Ni+Co+Mg+Al) = 1.1 : 1となるように加えて混合し、酸素雰囲気下550 で、24時間焼成した後解砕を行い、さらに750 で5時間焼成をおこなった。

X線回折による相同定の結果、得られた化合物は層状岩塩構造(六方晶 : R3m)で、他の相は検出されなかった。この化合物を使用してコイン型電池を作製し電池特性を評価した。

30

図5は、サイクル特性を示したもので、サイクル劣化の改善は少なかった。活物質容量の減少はなく、熱安定性についても多少の向上が見られた。

上記比較例4で得られたニッケルコバルト酸リチウムの活物質容量、熱安定性の結果を同様に表1に示す。

【0028】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、一般式Li_xNi_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1b}M_{2c}M_{3d}O₂で表される層状化合物であり、M₁、M₂、M₃はTi、Mg、B、Alのいずれかから選ばれ、1.0 < x < 1.2、0.1 < a < 0.3、0.005 < b < 0.1、0.005 < c < 0.1、0.005 < d < 0.1、0.115 < a+b+c+d < 0.4を満足するため、高容量で、サイクル特性、熱安定性の優れた正極材料得られる。

40

また、上記層状化合物を、共沈法で作製したNi_{1-a-b-c-d}Co_aM_{1b}M_{2c}M_{3d}(OH)₂とLi化合物と混合して大気あるいは酸素雰囲気下で480-850 で焼成するため、均一な材料を安定して得ることができる。

さらに、共沈法で得られた複合水酸化物とリチウム化合物の混合物を480-630 で、15-40時間焼成した後解砕を行い、さらに700-850 で3-10時間焼成を行うため、より高容量な材料が安定して得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたニッケルコバルト酸リチウムを用いて作製したコイン型電池のサイクル特性を示すグラフである。

50

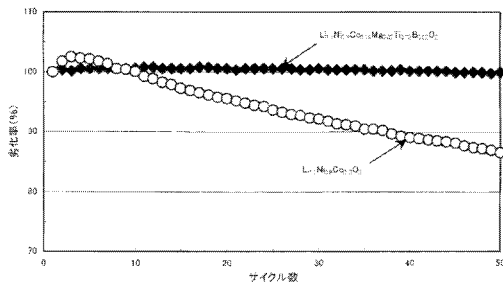
【図2】比較例1で得られたニッケルコバルト酸リチウムを用いて作製したコイン型電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図3】比較例2で得られたニッケルコバルト酸リチウムを用いて作製したコイン型電池のサイクル特性を示すグラフである。

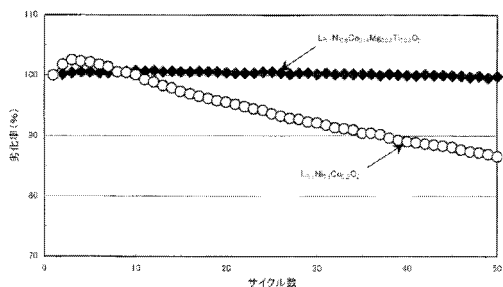
【図4】比較例3で得られたニッケルコバルト酸リチウムを用いて作製したコイン型電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図5】比較例4で得られたニッケルコバルト酸リチウムを用いて作製したコイン型電池のサイクル特性を示すグラフである。

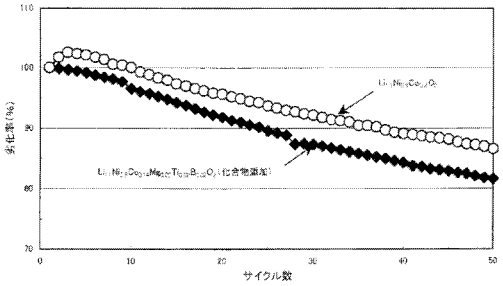
【図1】



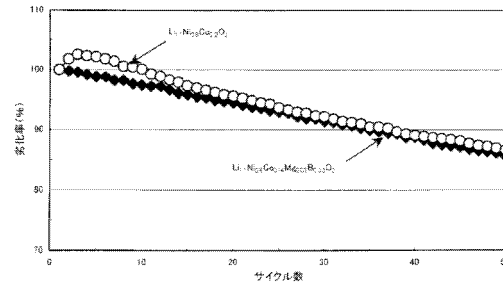
【図3】



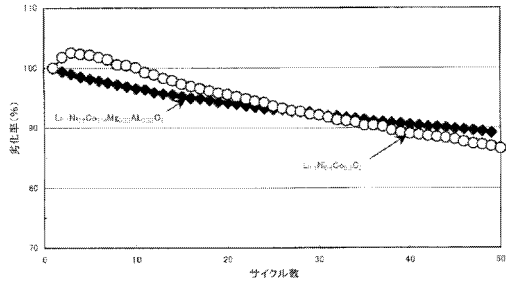
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 10 - 241691 (JP, A)
国際公開第98 / 006670 (WO, A1)
特開平 11 - 092149 (JP, A)
特開 2000 - 315502 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00- 4/62
CA/REGISTRY(STN)