

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-273106

(P2007-273106A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006. 01)	HO 1 M 4/58	5HO29
HO 1 M 4/02 (2006. 01)	HO 1 M 4/02 C	5HO50
HO 1 M 10/40 (2006. 01)	HO 1 M 10/40 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-93659 (P2006-93659)	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成18年3月30日 (2006. 3. 30)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
		(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	阿部 功 愛媛県新居浜市磯浦町17番3号 住友金属鉱山株式会社機能性材料事業部内
		(72) 発明者	松本 哲 愛媛県新居浜市磯浦町17番3号 住友金属鉱山株式会社機能性材料事業部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用の正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】高容量かつ安価で熱安定性に優れたリチウムニッケル複合酸化物からなる非水電解質二次電池用の正極活物質及び安全性の高い非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】下記の組成式(1)を有する焼成粉末を水洗した後、濾過、乾燥して得られるリチウムニッケル複合酸化物粉末からなる正極活物質であって、上記リチウムニッケル複合酸化物粉末の水洗後の比表面積が、 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする。



(式中、Mは、Ni以外の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ である。)

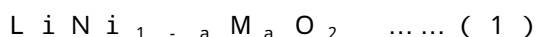
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の組成式(1)を有する焼成粉末を、水洗した後、濾過、乾燥して得られるリチウムニッケル複合酸化物粉末からなる正極活物質であって、

上記リチウムニッケル複合酸化物粉末の水洗後の比表面積が、 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用の正極活物質。



(式中、Mは、Ni以外の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ である。)

【請求項 2】

前記リチウムニッケル複合酸化物粉末の水分率が、0.2重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池用の正極活物質。

10

【請求項 3】

前記組成式(1)を有する焼成粉末は、主成分としてニッケルを、かつ副成分として他の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するニッケル水酸化物又はニッケルオキシ水酸化物を焙焼して得られたニッケル酸化物と、リチウム化合物とからなる原料混合物を、焼成することにより調製されることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池用の正極活物質。

【請求項 4】

前記ニッケル酸化物とリチウム化合物との混合比は、該ニッケル酸化物中のニッケルその他の遷移金属元素、2族元素、及び13族元素の合計量に対してリチウム化合物中のリチウム量がモル比で $1.00 \sim 1.10$ になるようにすることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池用の正極活物質。

20

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池用の正極活物質を用いてなる非水電解質二次電池。

【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の正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量かつ安価で熱安定性に優れたリチウムニッケル複合酸化物からなる非水電解質二次電池用の正極活物質及びそれを用いた高容量で安全性の高い非水電解質二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン等の小型電子機器の急速な拡大とともに、充放電可能な電源として、非水電解質二次電池の需要が急激に伸びている。非水電解質二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)で代表されるリチウムコバルト複合酸化物とともに、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)で代表されるリチウムニッケル複合酸化物、マンガン酸リチウム(LiMnO_2)で代表されるリチウムマンガン複合酸化物等が広く用いられている。

40

【0003】

ところで、コバルト酸リチウムは、埋蔵量が少ないため高価であり、かつ供給不安定で価格の変動も大きいコバルトを主成分として含有しているという問題点があった。このため、比較的安価なニッケル又はマンガン主成分として含有するリチウムニッケル複合酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物がコストの観点から注目されている。しかしながら、マンガン酸リチウムについては、熱安定性ではコバルト酸リチウムに比べて優れているものの、容量が他の材料に比べ非常に小さく、かつ寿命を示す充放電サイクル特性も非常に短いことから、電池としての実用上の課題が多い。一方、ニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムよりも大きな容量を示すことから、安価で高エネルギー密度の電池を製造

50

することができる正極活物質として期待されている。

【0004】

ところが、ニッケル酸リチウムは、通常、リチウム化合物と水酸化ニッケル又はオキシ水酸化ニッケルなどのニッケル化合物を混合し焼成して製造され、その形状としては、一次粒子が単分散した粉末又は一次粒子の集合体である空隙を持った二次粒子の粉末であるが、いずれも充電状態での熱安定性がコバルト酸リチウムに劣るという欠点があった。すなわち、純粋なニッケル酸リチウムでは、熱安定性等の安全性、充放電サイクル特性等に問題があり実用電池として使用することができなかつた。これは、充電状態における結晶構造の安定性がコバルト酸リチウムに比べて低いためである。

【0005】

この解決策としては、ニッケルの一部をコバルト、マンガン、鉄等の遷移金属元素、アルミニウム、バナジウム、スズ等の異種元素で置換して、充電でリチウムが抜けた状態での結晶構造の安定化を図り、正極活物質として安全性及び充放電サイクル特性が良好なりチウムニッケル複合酸化物を得る（例えば、非特許文献1、又は特許文献1参照。）ことが一般的である。ところが、少量の元素置換では熱安定性を十分に改善するほどまでには至らず、また多量の元素置換は容量を低下させる要因となるため、リチウムニッケル複合酸化物の材料としての優位性を電池に生かすことができなかった。

【0006】

また、電池内で正極活物質の電解液との反応性を低減させるため、その反応面積を下げる目的で指標として用いられている正極活物質の比表面積を下げ熱安定性を高める方法（例えば、特許文献2参照。）が提案されている。しかしながら、この方法は、少量のアルミニウムとイットリウムをリチウム複合酸化物に同時に導入することにより、熱安定性が改善され、かつリチウム複合酸化物の比表面積が低減されることにより過充電時の正極材と電解液との反応性が抑制されることを見いだしたもので、ここでは、正極活物質の電解液との反応面積について正極活物質の粒子表面に不純物又は副生成物が付着した状態での比表面積に着目しているため、ここで用いられている比表面積は、真の反応面積を表していない。

【0007】

ところで、正極活物質の改質方法として、正極活物質に付着した不純物又は副生成物を水洗除去する方法（例えば、特許文献3～5参照。）が提案されている。

【0008】

【特許文献1】特許第3244314号公報（第1頁、第2頁）

【特許文献2】特開平11-135123号公報（第1頁、第2頁）

【特許文献3】特開平9-231963号公報（第1頁、第2頁）

【特許文献4】特開平9-259879号公報（第1頁、第2頁）

【特許文献5】特開2003-17054号公報（第1頁、第2頁）

【非特許文献1】「高密度リチウム二次電池」、株式会社テクノシステム、1998年3月14日、p. 61～78

【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、無作為にリチウムニッケル複合酸化物を水洗すると、以下の不具合が発生した。まず、特許文献3～5の提案は、充放電サイクル特性の向上、電極性状安定化、充電時のガス発生改善等を目的とするものであり、正極活物質自身と電解液との反応面積には着目していない。そのため、水洗後の粉末の比表面積の変化及び熱安定性の向上の効果については言及されていない。しかも、水洗技術においては、スラリー濃度が低いこと、或いは水洗後に高温熱処理を施すことから、リチウムニッケル複合化合物に限定した場合には、リチウムイオンが多く溶出したり、高温による構造変化即ち物質自体の変化を起こすという問題点がある。

【0010】

10

20

30

40

50

すなわち、通常の製造方法によって得られるリチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物に比べて、良好な電気化学的な特性を保ちながら工業的にも生産性の高い方法で比表面積を下げるのが困難な物質である。さらに、たとえ焼成後得られたリチウムニッケル複合酸化物の比表面積を小さくできても、実際には正極活物質の熱安定性が向上しないという問題が多発した。つまり、従来反応面積の指標として用いられていた焼成後の比表面積を指標として用いる場合には、熱安定性の高いリチウムニッケル複合酸化物を工業的に安定して製造することができなかった。

【0011】

以上の状況から、高容量かつ安価で熱安定性に優れたリチウムニッケル複合酸化物からなる非水電解質二次電池用の正極活物質を得て、それを用いて安価で高エネルギー密度の電池を実現するため、熱安定性の向上策及びその新たな指標等、さらなる技術改良が求められている。

10

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点に鑑み、高容量かつ安価で熱安定性に優れたリチウムニッケル複合酸化物からなる非水電解質二次電池用の正極活物質及び高容量で安全性の高い非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記目的を達成するために、リチウムニッケル複合酸化物からなる非水電解質二次電池用の正極活物質について、鋭意研究を重ねた結果、特定の組成式で表される焼成粉末を適切な条件で水洗処理することにより真の反応面積を明確にすることができ

20

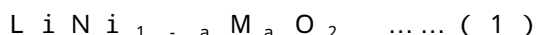
ることを見出し、リチウムニッケル複合酸化物は一般的に耐水性が低いにもかかわらず、焼成粉末を特定の条件で水洗処理して得た粉末の比表面積が特定の数値以下のときに熱安定性が向上すること、また該比表面積が新たな熱安定性の指標として適正であることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、下記の組成式(1)を有する焼成粉末を水洗した後、濾過、乾燥して得られるリチウムニッケル複合酸化物粉末からなる正極活物質であって、

上記リチウムニッケル複合酸化物粉末の水洗後の比表面積が、 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする非水電解質二次電池用の正極活物質が提供される。

30



(式中、Mは、Ni以外の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ である。)

【0014】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記リチウムニッケル複合酸化物粉末の水分率が、0.2重量%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用の正極活物質が提供される。

【0015】

また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、前記組成式(1)を有する焼成粉末は、主成分としてニッケルを、かつ副成分として他の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するニッケル水酸化物又はニッケルオキシ水酸化物を焙焼して得られたニッケル酸化物と、リチウム化合物とからなる原料混合物を、焼成することにより調製されることを特徴とする非水電解質二次電池用の正極活物質が提供される。

40

【0016】

また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、ニッケル酸化物とリチウム化合物との混合比は、該ニッケル酸化物中のニッケルその他の遷移金属元素、2族元素、及び13族元素の合計量に対してリチウム化合物中のリチウム量がモル比で $1.00 \sim 1.10$ になるようにすることを特徴とする非水電解質二次電池用の正極活物質が提供される。

50

【0017】

また、本発明の第5の発明によれば、第1～4いずれかの発明の非水電解質二次電池用の正極活物質を用いてなる非水電解質二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0018】

本発明の非水電解質二次電池用の正極活物質は、適切な条件で行なわれる水洗処理により真の反応面積を明確にして適正な比表面積が規定されたもので、高容量かつ安価で熱安定性に優れたリチウムニッケル複合酸化物からなる非水電解質二次電池用の正極活物質である。これを用いて、高容量で安全性の高い非水電解質二次電池が得られるので、その工業的価値は極めて大きい。

10

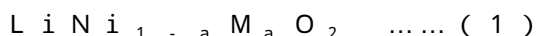
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の非水電解質二次電池用の正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池を詳細に説明する。

1. 非水電解質二次電池用の正極活物質

上記正極活物質は、下記の組成式(1)を有する焼成粉末を水洗した後、濾過、乾燥して得られるリチウムニッケル複合酸化物粉末からなる正極活物質であって、上記リチウムニッケル複合酸化物粉末の水洗後の比表面積が、 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする。



20

(式中、Mは、Ni以外の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ である。)

【0020】

上記正極活物質は、上記焼成粉末の表面に付着する不純物又は副生成物の除去を十分に行なうため、所定の条件で水洗し、乾燥する工程で処理した際に得られる粉末の水洗後の比表面積(以下、水洗処理後の比表面積という場合がある。)が、 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが重要である。これによって、非水電解質二次電池用として好適な熱安定性に優れた正極活物質が得られる。この正極活物質を用いて、高容量で安全性の高い非水電解質二次電池が得られる。

【0021】

30

ここで、通常の前極活物質での特性上の課題を明確にし、次いで本発明に係る正極活物質の特性について詳細に説明する。

一般に、リチウムニッケル複合酸化物を二次電池の前極活物質として用いた場合、その結晶構造中のリチウムイオンの脱離又は挿入によって、充放電が行われる。通常、金属元素などで置換しない純粋なニッケル酸リチウムは、充放電サイクルに伴う充放電時の体積変化において結晶構造の相転移が急激なため、粒子に亀裂が発生したり、或いは粒界に大きな隙間を生じることがある。また、特に充電時の熱安定性において、コバルト酸リチウム及びマンガン酸リチウムに比べて劣る。例えば、ニッケル酸リチウムを正極活物質として用いた場合、過充電状態の前極活物質のDSC(示差走査熱量計)分析から約210℃付近で瞬間的に非常に激しい発熱を起こすことが知られている。これは、ニッケル酸リチウムの結晶構造中のリチウムイオンが脱離する際に起こる結晶構造の不安定さを引金とした結晶構造の崩壊に伴う酸素放出による電解液の酸化及び分解に起因するものと、このときの電解液と接しているリチウムニッケル複合酸化物粒子の表面積、つまり反応面積の大きさに起因するものの2点が主要因と考えられている。

40

【0022】

前記結晶構造の不安定さについては、結晶構造の安定化に有効なアルミニウム等を、ニッケルの一部と置換する形で固溶させることにより改善することができるがわかっている。しかしながら、この方法では、前述したように、熱安定性の向上と容量の低下防止を両立させることは困難である。したがって、電解液と接する前極活物質粒子の表面積が小さいリチウムニッケル複合酸化物を製造することが望ましいが、実際には熱安定性の改

50

善に繋がらない場合が多々ある。すなわち、従来の方法で製造したリチウムニッケル複合酸化物のガス吸着法（BET法）による比表面積測定値と正極活物質の熱安定性ないしは電池の安全性とは十分な相関性が見られない。この傾向は、リチウムニッケル複合酸化物において、他の材料に比べて特に顕著に見られる。これは、リチウムニッケル複合酸化物の物性に起因すると考えている。

【0023】

例えば、リチウムニッケル複合酸化物の一次粒子を大きく成長させよるため高温で焼成する場合、その結晶の層状構造が崩れて充放電特性に悪影響が出るために、コバルト酸リチウム及びマンガン酸リチウム並みの高温で焼成することができない。そのため、比較的低温で焼成した場合には、正極活物質は比較的小さな一次粒子の集合体となるため、粒界がコバルト酸リチウムよりも多くなる。このとき、焼成時に反応しなかったリチウム化合物は、酸化リチウム、硫酸リチウム、炭酸リチウムなどの形態で粒子表面に残存、付着するが、特に粒界等の隙間を埋めるように存在する。

10

このようなりチウムニッケル複合酸化物をBET法で比表面積を測定したところ、上記の物性が影響してガスの届かない箇所が発生して正極活物質自体の真の反応面積を測定できていないことが判明した。また、低温での焼成を促進するために、リチウム化合物の混合比率を高めることもよく行われる手法であるが、この方法では合成後の残存リチウム化合物を増やすことにつながり、BET法の測定値に影響を与えていた。

【0024】

ところで、実際の電池製造工程における電極作製では、一般に溶剤（水系又は有機系）に正極活物質を分散させてペーストを作り、集電体に塗布して加工する作業が行われている。この際に、粒子表面の付着物が溶解又は剥離を起こし、正極活物質の真の比表面積（電解液との反応に關与する面積）を表す可能性が高いと推察される。また、電池の充放電に伴う正極活物質の膨張収縮も、正極活物質粒子表面の付着物の剥離を促すことも推察される。以上の観点から、従来の方法で製造したリチウムニッケル複合酸化物の焼成後の比表面積では、真の比表面積を表していないので、何らかの手段により付着物を除いた後の比表面積の測定値が小さいことが重要である。

20

【0025】

本発明のリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質の比表面積としては、水洗処理後の比表面積が、 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは、 $0.3 \sim 1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。すなわち、水洗処理後の粉末の比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、電解液との反応による発熱量が急激に大きくなることが示され、熱安定性の低下を招くためである。一方、比表面積が $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、発熱は抑えられるものの電池としての負荷特性が極度に低下する。

30

【0026】

上記比表面積の測定は、上記焼成粉末に水を添加してスラリーを形成し、そのスラリー濃度に対応して、下記の式（2）を満足する時間以内で水洗し、水洗後のスラリーを濾過し乾燥する工程で処理された粉末を用いて、ガス吸着法（BET法）で行なわれる。すなわち、上記水洗の時間が、式（2）で算出される時間以上に長くなると、多量の高pHの水溶液が大気中の炭酸ガスを吸収して粉末表面に炭酸リチウムを再析出するためである。なお、このとき、上記焼成粉末の表面に付着した不純物又は副生成物の除去については、十分に行なうことができる。

40

$$A = B / 40 \dots \dots (2)$$

（式中、Aは、分単位として表示した水洗時間、Bは、g/Lの単位で表示したスラリー濃度を表す。）

【0027】

上記水洗する際のスラリー濃度としては、特に限定されるものではなく、 $200 \sim 50000 \text{ g} / \text{L}$ が好ましく、 $500 \sim 2000 \text{ g} / \text{L}$ がより好ましい。すなわち、スラリー濃度が濃いほど粉末量が多くなり、 $50000 \text{ g} / \text{L}$ を超えると、粘度も非常に高いため攪拌が困難となるばかりか、液中のアルカリが高いので平衡の関係から付着物の溶解速度

50

が遅くなったり、剥離が起きても粉末からの分離が難しくなる。一方、スラリー濃度が200g/L未満では、希薄過ぎるためリチウムの溶出量が多く、正極活物質の結晶格子中からのリチウムの脱離も起きるようになり、結晶が崩れやすくなるばかりか、高pHの水溶液が大気中の炭酸ガスを吸収して炭酸リチウムを再析出する。また、工業的な観点から生産性を考慮すると、設備の能力や作業性の点で、スラリー濃度が500~2000g/Lであることが望ましい。

【0028】

上記使用水としては、特に限定されるものではなく、電気伝導率測定で10μS/cm未満の水が好ましく、1μS/cm以下の水がより好ましい。すなわち、電気伝導率測定で10μS/cm未満の水では、正極活物質への不純物の付着による電池性能の低下を防ぐことができる。

10

【0029】

上記乾燥の温度としては、特に限定されるものではなく、好ましくは80~700、より好ましくは100~550、さらに好ましくは120~350である。すなわち、80以上とするのは、水洗後の正極活物質を素早く乾燥し、粒子表面と粒子内部とでリチウム濃度の勾配が起こることを防ぐためである。一方、正極活物質の表面付近では化学量論比にきわめて近いが、もしくは若干リチウムが脱離して充電状態に近い状態になっていることが予想されるので、700を超える温度では、充電状態に近い粉末の結晶構造が崩れる契機になり、電気特性の低下を招く恐れがある。また、水洗後の正極活物質の物性及び特性上の懸念を低減するためには、100~550が望ましく、さらに生産性及び熱エネルギーコストも考慮すると120~350がより望ましい。このとき、乾燥方法としては、濾過後の粉末を、炭素及び硫黄を含む化合物成分を含有しないガス雰囲気下又は真空雰囲気下の所定の温度で予熱された乾燥機に装入して行なうことが好ましい。

20

【0030】

上記乾燥後の粉末の水分率としては、特に限定されるものではなく、好ましくは0.2重量%以下、より好ましくは0.1重量%、さらに好ましくは0.05重量%である。すなわち、粉末の水分率が0.2重量%を超えると、大気中の炭素、硫黄を含むガス成分を吸収して表面にリチウム化合物を生成する契機となるためである。なお、水分率の測定値は、カールフィッシャー水分計で測定されたものである。

【0031】

上記組成式(1)を有する焼成粉末としては、例えば、主成分としてニッケルを、かつ副成分として他の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するニッケル水酸化物又はニッケルオキシ水酸化物を焙焼して得られたニッケル酸化物と、リチウム化合物とからなる原料混合物を焼成することにより調製される。

30

【0032】

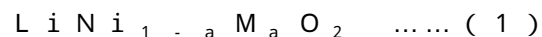
2. 非水電解質二次電池用の正極活物質の製造方法

上記製造方法は、下記(イ)~(八)の工程を含むことを特徴とする。

(イ) 主成分としてニッケルを、かつ副成分として他の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するニッケル水酸化物又はニッケルオキシ水酸化物を、大気雰囲気下、600~1100の温度で焙焼して、主成分としてニッケルを、かつ副成分として他の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するニッケル酸化物を調製する。

40

(ロ) 前記ニッケル酸化物とリチウム化合物を混合した後、焼成して、次の組成式(1)で表される焼成粉末を調製する。



(式中、Mは、Ni以外の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは、0.01 ≤ a ≤ 0.5である。)

(ハ) 上記焼成粉末を、望ましくは水中で次の式(2)を満足する時間以内で水洗した後、濾過、乾燥する。

$$A = B / 40 \dots \dots (2)$$

50

(式中、Aは、分単位として表示した水洗時間、Bは、g/Lの単位で表示したスラリー濃度を表す。)

【0033】

上記製造方法において、所定の条件で調製されたニッケル酸化物を用いて所定の組成の焼成粉末を得て、これを所定の条件で水洗処理を行なうことが重要である。これによって、水洗処理後の比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、非水電解質二次電池用として好適な高容量かつ安価で熱安定性に優れた正極活物質が得られる。

【0034】

なお、上記正極活物質を得るためには、種々の方法で得られたリチウムニッケル複合酸化物を用いることができるが、この中で、晶析法によりリチウム以外の金属元素を固溶又は分散させたニッケル化合物とリチウム化合物を混合し焼成する方法で得られたものが好ましい。すなわち、一般に、リチウムニッケル複合酸化物の代表的な製造方法としては、晶析法によりリチウム以外の金属元素を固溶又は分散させたニッケル化合物とリチウム化合物を原料として、これらを混合し焼成する方法、所望の金属元素を含有する水溶液を全て混合した液を噴霧熱分解処理する方法、及びボールミルなど機械粉碎により所望の金属元素の化合物を全て粉碎混合した後焼成する方法が挙げられる。

10

【0035】

しかしながら、これらのうちでニッケル原料を晶析法により製造する以外の方法では、得られるリチウムニッケル複合酸化物の比表面積が非常に大きいため、本発明の方法に準じて水洗処理を付加して熱安定性の改善を行なうことは効率的でない。しかも、晶析法を用いれば、正極活物質として好適な高嵩密度な球状粒子を形成するニッケル化合物である水酸化ニッケル又はオキシ水酸化ニッケルを製造することができるので、水洗処理後の比表面積の小さいリチウムニッケル複合酸化物の製造には最も適している。

20

【0036】

上記製造方法の(イ)の工程は、主成分としてニッケルを、かつ副成分として他の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するニッケル水酸化物又はニッケルオキシ水酸化物を、大気雰囲気下、 $600 \sim 1100$ の温度で焙焼して、主成分としてニッケルを、かつ副成分として他の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するニッケル酸化物を調製する工程である。

30

【0037】

(イ)の工程に用いるニッケル水酸化物としては、特に限定されるものではなく、種々の条件による晶析法で得られるものが用いられるが、この中で、例えば、 $40 \sim 60$ に加温した反応槽中に、主成分としてニッケルを、かつ副成分として他の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む金属化合物の水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを滴下し、その際、反応溶液のpHを $10 \sim 14$ に保持するに十分な量のアルカリ金属水酸化物の水溶液を所望に応じて適宜滴下して調製されたものが好ましい。すなわち、この方法により製造されたニッケル水酸化物は、高嵩密度の粉末であるので、非水電解質二次電池用の正極活物質に用いるリチウムニッケル複合酸化物の原料として好適である。

40

【0038】

すなわち、温度が 60 を、又はpHが 14 を超えると、液中で核生成の優先度が高まり結晶成長が進まずに微細な粉末しか得られない。一方、温度が 40 未満、又はpHが 10 未満では、液中で核の発生が少なく、粒子の結晶成長が優先的となるため、電極作製時に凹凸が発生するほどの非常に大きい粒子が生成するか又は反応液中の金属イオンの残存量が高く反応効率が非常に悪いという問題が発生する。

【0039】

(イ)の工程に用いるニッケルオキシ水酸化物としては、特に限定されるものではなく、上記ニッケル水酸化物に次亜塩素酸ソーダ、過酸化水素水等の酸化剤をさらに添加して調製されたものが好ましい。すなわち、この方法により製造されたニッケルオキシ水酸化

50

物は、高嵩密度の粉末であるので、非水電解質二次電池用の正極活物質に用いるリチウムニッケル複合酸化物の原料として好適である。

【0040】

上記ニッケル水酸化物又はニッケルオキシ水酸化物の焙焼条件としては、特に限定されるものではなく、例えば、大気雰囲気下、好ましくは600～1100、より好ましくは900～1000の温度で行なうことが好ましい。例えば、ニッケル水酸化物又はニッケルオキシ水酸化物等ニッケル化合物をこのままりチウム化合物と混合し焼成した場合には、洗浄後の比表面積が低いリチウムニッケル複合酸化物が得られ難い。

【0041】

より詳しくは、これらをリチウム化合物と混合し焼成して得られたリチウムニッケル複合酸化物の比表面積が見かけ上小さくとも、ニッケル化合物の結晶中に結晶水及び SO_4^{2-} 等の陰イオンが多く存在しているため、粒子を構成する一次粒子同士の接触面積が小さく、空隙が大きい。そのため、反応せずに取り残されたリチウム化合物が空隙部に存在し、これが水洗処理によって除去されると比表面積が高くなることが起こる。

したがって、原料であるニッケル化合物中の不純物を減らすことにより粒子同士の接触面積を増やし、空隙を小さくすることが必要である。この手段としては、晶析法によって得られたニッケル水酸化物又はニッケルオキシ水酸化物を一度焙焼して粒子を構成する一次粒子を成長させることが効果的である。

【0042】

このとき、焙焼温度が600未満では、これを用いて得られるリチウムニッケル複合酸化物の水洗処理後の比表面積を $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下にまで低下させることが難しい。一方、焙焼温度が1100を超えると、粒子を構成する一次粒子が急激に粒成長を始めて結晶が崩れ、粉碎後の粉末のような特性を示す。このため、これを用いて得られるリチウムニッケル複合酸化物の比表面積が高くなるか、或いはリチウムニッケル複合酸化物を合成することができない。すなわち、ニッケル化合物側の反応面積が小さすぎると、後続のリチウムニッケル複合酸化物の調製においてリチウムと反応することができずに下層の比重の大きなニッケル化合物と上層の溶融状態のリチウム化合物に比重分離してしまう。

【0043】

上記製造方法の(ロ)の工程は、上記ニッケル酸化物とリチウム化合物を混合した後、焼成して、上記組成式(2)で表される焼成粉末を調製する工程である。

上記混合には、Vブレンダー等の乾式混合機又は混合造粒装置等が用いられ、また、上記焼成には、酸素雰囲気、除湿及び除炭酸処理を施した乾燥空気雰囲気等の酸素濃度20重量%以上のガス雰囲気に調整した電気炉、キルン、管状炉、プッシャー炉等の焼成炉が用いられる。

【0044】

上記リチウム化合物としては、特に限定されるものではなく、リチウムの水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩及びハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも1種が用いられる。

【0045】

(ロ)の工程において、上記ニッケル酸化物とリチウム化合物の混合比としては、特に限定されるものではなく、例えば、該ニッケル酸化物中のニッケルその他の遷移金属元素、2族元素、及び13族元素の合計量に対してリチウム化合物中のリチウム量がモル比で1.00～1.10になるように調整することが好ましい。

すなわち、モル比が1.00未満では、得られる焼成粉末の結晶性が非常に悪く、充放電サイクル時の電池容量の大きな低下を引き起こす要因となる、一方モル比が1.10を超えると、得られる焼成粉末の表面に余剰のリチウム化合物が多量に存在し、これを水洗で除去するのが難しくなる。このため、これを正極活物質として用いると、電池の充電時にガスが多量に発生されるばかりでなく、高pHを示す粉末であるため電極作製時に使用する有機溶剤と反応してスラリーがゲル化して不具合を起こす要因となる。

【0046】

10

20

30

40

50

(ロ)の工程で用いる焼成温度としては、特に限定されるものではなく、例えば、好ましくは650～850、より好ましくは700～780の温度が用いられる。さらに、400～600の温度で1時間以上、続いて650～850の温度で5時間以上の2段階で焼成することが特に好ましい。すなわち、650未満でも500を超えるような温度で熱処理すればニッケル酸リチウムが生成されるが、その結晶が未発達で構造的に不安定であり充放電による相転移などにより容易に構造が破壊されてしまう。一方、850を超えると、層状構造が崩れ、リチウムイオンの挿入、脱離が困難となったり、さらには分解により酸化ニッケルなどが生成されてしまう。

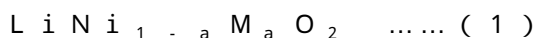
【0047】

上記製造方法の(ハ)の工程は、上記焼成粉末を、水中で上記式(3)を満足する時間以内で水洗した後、濾過、乾燥する工程である。 10

ここで、(ハ)の工程で用いるスラリー濃度、使用水等の水洗処理の条件、及び乾燥温度、乾燥雰囲気、乾燥後粉末の水分率等の乾燥条件は、前述した非水電解質二次電池用の正極活物質に関する説明と同様の条件が用いられる。

【0048】

以上の一連の工程によって、次の組成式(1)で表されるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質であって、水洗処理後の比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、非水電解質二次電池用として好適な高容量かつ安価で熱安定性に優れた正極活物質が得られる。



(式中、Mは、Ni以外の遷移金属元素、2族元素、又は13族元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aは、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ である。) 20

【0049】

3. 非水電解質二次電池

本発明の非水電解質二次電池は、上記リチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質、特に上記製造方法により得られたリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いて、正極を作製し、これを組み込んでなる高容量で安全性の高い非水電解質二次電池である。

【0050】

ここで、本発明の非水電解質二次電池に用いる正極の作製方法について説明するが、これに特に限定されるものではない。例えば、正極活物質粒子と結着剤とを含む正極合剤を、帯状の正極芯材(正極集電体)に担持させた正極が作製される。なお、正極合剤には、他に、導電材などの添加剤を任意成分として含ませることができる。正極合剤を芯材に担持させるためには、正極合剤を液状成分に分散させてペーストを調製し、ペーストを芯材に塗工し、乾燥させることにより行なわれる。 30

【0051】

前記正極合剤の結着剤としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂のいずれを用いてもよいが、熱可塑性樹脂が好ましい。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二 50

種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらは、 Na^+ イオンなどによる架橋体であってもよい。

【0052】

前記正極合剤の導電材としては、電池内で化学的に安定な電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛などの黒鉛類、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、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料、フッ化カーボン等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

前記正極合剤の導電材の添加量としては、特に限定されるものではなく、正極合剤に含まれる正極活物質粒子に対して、1～50重量%が好ましく、1～30重量%がより好ましく、2～15重量%がさらに好ましい。

【0053】

前記正極芯材（正極集電体）としては、電池内で化学的に安定な電子伝導体であれば何でもよい。例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂等からなる箔又はシートを用いることができ、この中でアルミニウム箔、アルミニウム合金箔等がより好ましい。ここで、箔又はシートの表面には、カーボン又はチタンの層を付与したり、酸化物層を形成したりすることもできる。また、箔またはシートの表面に凹凸を付与することもでき、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体等を用いることもできる。

20

前記正極芯材の厚みとしては、特に限定されるものではなく、例えば、1～500 μm が用いられる。

【0054】

次いで、本発明の非水電解質二次電池に用いる正極以外の構成要素について説明する。

ただし、本発明の非水電解質二次電池は、上記正極活物質を用いる点に特徴を有するものであり、その他の構成要素は特に限定されるものではない。

まず、負極としては、リチウムを充放電することができるものが用いられ、例えば、負極活物質と結着剤を含み、任意成分として導電材や増粘剤を含む負極合剤を負極芯材に担持させたものを用いることができる。このような負極は、正極と同様の方法で作製することができる。

30

【0055】

前記負極活物質としては、リチウムを電気化学的に充放電し得る材料であればよい。例えば、黒鉛類、難黒鉛化性炭素材料、リチウム合金等を用いることができる。前記リチウム合金は、特にケイ素、スズ、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む合金が好ましい。

前記負極活物質の平均粒径としては、特に限定されるものではなく、例えば、1～30 μm が用いられる。

【0056】

前記負極合剤の結着剤としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂のいずれを用いてもよいが、熱可塑性樹脂が好ましい。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘ

40

50

キサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらは、 Na^+ イオンなどによる架橋体であってもよい。

【0057】

前記負極合剤の導電材としては、電池内で化学的に安定な電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等の黒鉛類、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、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記導電材の添加量としては、特に限定されるものではなく、負極合剤に含まれる負極活物質粒子に対して、1～30重量%が好ましく、1～10重量%がより好ましい。

【0058】

前記負極芯材（負極集電体）としては、電池内で化学的に安定な電子伝導体であれば何でもよい。例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂等からなる箔又はシートを用いることができ、銅及び銅合金が好ましい。箔又はシートの表面には、カーボン、チタン、ニッケル等の層を付与したり、酸化物層を形成したりすることもできる。また、箔又はシートの表面に凹凸を付与することもでき、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体等を用いることもできる。

前記負極芯材の厚みとしては、特に限定されるものではなく、例えば、1～500 μm が用いられる。

【0059】

次に、非水電解液としては、リチウム塩を溶解した非水溶媒が好ましい。また、非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等を用いることができる。これらは単独で用いてもよいが、二種以上を混合して用いることが好ましい。なかでも、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒、又は環状カーボネートと鎖状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合溶媒が好ましい。

【0060】

前記リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミド塩等を挙げることができる。これらは単

10

20

30

40

50

独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、少なくとも LiPF_6 を用いることが好ましい。

前記非水溶媒中のリチウム塩濃度としては、特に限定されるものではなく、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

【0061】

前記非水電解液には、電池の充放電特性を改良する目的で、種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

10

【0062】

また、正極と負極との間には、セパレータを介在させ。セパレータとしては、大きなイオン透過度と所定の機械的強度を持ち、かつ絶縁性である微多孔性薄膜が好ましい。この微多孔性薄膜としては、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗を上昇させる機能を持つものが好ましい。また、微多孔性薄膜の材質としては、耐有機溶剤性に優れ、疎水性を有するポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが好ましく用いられる。また、ガラス繊維等から作製されたシート、不織布、織布等も用いられる。

前記セパレータの孔径としては、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。また、セパレータの厚みとしては、一般的には $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である。また、セパレータの空孔率としては、一般的には $30 \sim 80\%$ である。

20

【0063】

さらに、非水電解液及びこれを保持するポリマー材料からなるポリマー電解質を、セパレータとして正極又は負極と一体化させて用いることもできる。このポリマー材料としては、非水電解液を保持することができるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。

【実施例】

【0064】

以下に、本発明の実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で用いたリチウムニッケル複合酸化物の金属の分析方法及び比表面積と水分率の評価方法は、以下の通りである。

30

(1) 金属の分析：ICP発光分析法で行った。

(2) 比表面積の測定：BET法で行った。

(3) 水分率の測定：京都電子製カールフィッシャー水分計（品番MKC210）を用いて気化温度 180°C の条件で測定した。

【0065】

(実施例1)

所定組成のニッケル酸化物を調製する工程、所定組成の焼成粉末を調製する工程、及び得られた焼成粉末を水洗処理した後乾燥する工程の一連の工程によって、リチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質を製造し、この比表面積を求め、さらにこれを正極材料とするコイン電池を作製し初期放電容量とDSC発熱量を評価した。なお、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} : \text{Li} = 0.82 : 0.15 : 0.03 : 1.02$ となるように各原料を秤量した。

40

【0066】

(1) ニッケル酸化物を調製する工程

まず、硫酸ニッケル六水和物（和光純薬製）、硫酸コバルト七水和物（和光純薬製）、及び硫酸アルミニウム（和光純薬製）を所望の比となるよう混合し水溶液を調製した。この水溶液をアンモニア水（和光純薬製）および苛性ソーダ水溶液（和光純薬製）と同時に、 50°C に保温された水をはった吐出口付攪拌反応槽中に滴下した。ここで、pHを 11.5 に保持し、滞留時間が 11 時間となるよう制御した反応晶析法により、1次粒子が凝

50

集した球状水酸化ニッケルを製造した。次に、得られた水酸化ニッケルを焙焼温度 600 で焙焼してニッケル酸化物を得た。

【0067】

(2) 焼成粉末を調製する工程

得られたニッケル酸化物に、所望の組成になるように水酸化リチウム一水和物（和光純薬製）を加え、Vブレンダーを用いて混合した。得られた混合物を、電気炉を用いて酸素雰囲気中で 500 で 3 時間仮焼した後、765 で 20 時間本焼成した。その後、室温まで炉内で冷却した後、解砕処理を行い一次粒子が凝集した球状焼成粉末を得て、その組成を分析した。結果を表 1 に示す。

(3) 焼成粉末を水洗処理した後乾燥する工程

得られた焼成粉末に、純水を加えて濃度を 2000 g/L としたスラリーを 50 分間攪拌して水洗した後、濾過して取り出した粉末を 150 に加温した真空乾燥機を用いて 10 時間静置した。その後、得られたリチウムニッケル複合酸化物粉末の比表面積を測定した。結果を表 1 に示す。なお、水分率は、0.07 重量%であった。

【0068】

(4) 電池の作製と評価

得られたリチウムニッケル複合酸化物を用いて、下記方法で電池を作製し、電池の初期放電容量及び DSC 発熱量を測定した。結果を表 2 に示す。

[電池の作製方法]

正極活物質粉末 90 重量部にアセチレンブラック 5 重量部及びポリ沸化ビニリデン 5 重量部を混合し、n-メチルピロリドンを加えペースト化した。これを 20 μm 厚のアルミニウム箔に乾燥後の活物質重量が 0.05 g/cm² なるように塗布し、120 で真空乾燥を行い、その後、これより直径 1 cm の円板状に打ち抜いて正極とした。

負極としてリチウム金属を、電解液には 1 M の LiClO₄ を支持塩とするエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の等量混合溶液を用いた。また、ポリエチレンからなるセパレータに電解液を染み込ませ、露点が -80 に管理された Ar ガス雰囲気グローブボックス中で、2032 型のコイン電池を作製した。図 1 に 2032 型のコイン電池の概略構造を示す。ここで、コイン電池は、正極缶 5 中の正極（評価用電極）1、負極缶 6 中のリチウム金属負極 3、電解液含浸のセパレーター 2 及びガスケット 4 から構成される。

【0069】

[電池特性の評価方法]

作製した電池は 24 時間程度放置し、OCV が安定した後、初期放電容量を調べる場合には正極に対する電流密度 0.5 mA/cm² でカットオフ電圧 4.3 - 3.0 V で充放電試験を行なった。

また、熱的安全性の評価としては、初期充電した正極合材を DSC（示差走査熱量計）を用いて発熱挙動を調べ、総発熱量を評価した。この DSC 発熱量が低いほど、正極活物質としての熱安定性に優れており、電池の安全性が向上する。詳しくは、2032 型のコイン電池を用い、初期放電容量測定と同様に作製した電池を 24 時間程度放置して OCV が安定した後、正極に対する電流密度 0.5 mA/cm²、電圧 4.3 V まで充電後、電圧規定で電流値が 0.01 mA 以下になったら充電終了とする定電流 低電圧充電 (CCCV 充電) を行う。その後、充電したコイン電池を解体して内部の正極合材を取り出し、附着した電解液が 0.05 mg 以下になるまで出来る限り除去する。次に、DSC 測定用のアルミニウム製パンに正極合材 3 mg とコイン電池に用いた電解液 1.3 mg を入れ、アルミニウム製パンをかきめて密閉後、ガス抜きのため表面に極小さい穴をあけ測定用試料を完成させる。そしてアルミナ粉を同様に 3 mg 採取しアルミニウム製パンに入れてかきめたものを参照極とし、DSC にて室温 ~ 305 までの範囲を昇温速度 10 / min で走査してその発熱挙動を見た。このとき使用した DSC 装置は、株式会社リガク製 DSC-10A である。

【0070】

(実施例 2)

ニッケル酸化物を調製する工程で水酸化ニッケルの焙焼温度を 900 としたこと以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0071】

(実施例 3)

ニッケル酸化物を調製する工程で水酸化ニッケルの焙焼温度を 1100 としたこと以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0072】

(実施例 4)

焼成粉末を調製する工程の本焼成の温度を 700 としたこと以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0073】

(実施例 5)

焼成粉末を調製する工程の本焼成の温度を 700 とした以外は実施例 2 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0074】

(実施例 6)

焼成粉末を調製する工程の本焼成の温度を 700 とした以外は実施例 3 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0075】

(実施例 7)

ニッケル酸化物を調製する工程で、水酸化ニッケルの代わりに、これをさらに次亜塩素酸ソーダを添加して酸化処理をすることで得られたオキシ水酸化ニッケルを用いたこと以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0076】

(実施例 8)

ニッケル酸化物を調製する工程で、水酸化ニッケルの代わりに、これをさらに次亜塩素酸ソーダを添加して酸化処理をすることで得られたオキシ水酸化ニッケルを用いたこと以外は実施例 2 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0077】

(実施例 9)

ニッケル酸化物を調製する工程で、水酸化ニッケルの代わりに、これをさらに次亜塩素酸ソーダを添加して酸化処理をすることで得られたオキシ水酸化ニッケルを用いたこと以外は実施例 3 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0078】

(実施例 10)

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金

10

20

30

40

50

属成分のモル比が、 $Ni : Co : Al : Mn : Mg : Li = 0.777 : 0.149 : 0.035 : 0.027 : 0.012 : 1.02$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物（和光純薬製）、硫酸コバルト七水和物（和光純薬製）、硫酸アルミニウム（和光純薬製）、硫酸マンガン五水和物（和光純薬製）、及び硫酸マグネシウム七水和物（和光純薬製）を混合して調製したこと以外は実施例2と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びDSC発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0079】

（実施例11）

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $Ni : Co : Al : Mn : Li = 0.786 : 0.151 : 0.035 : 0.028 : 1.02$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物（和光純薬製）、硫酸コバルト七水和物（和光純薬製）、硫酸アルミニウム（和光純薬製）、及び硫酸マンガン五水和物（和光純薬製）を混合して調製したこと以外は実施例2と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びDSC発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0080】

（実施例12）

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $Ni : Co : Al : Mn : Mg : Li = 0.804 : 0.148 : 0.036 : 0.012 : 1.02$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物（和光純薬製）、硫酸コバルト七水和物（和光純薬製）、硫酸アルミニウム（和光純薬製）、及び硫酸マグネシウム七水和物（和光純薬製）を混合して調製したこと以外は実施例2と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びDSC発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0081】

（実施例13）

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $Ni : Al : Li = 0.99 : 0.01 : 1.02$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物（和光純薬製）、硫酸コバルト七水和物（和光純薬製）、硫酸アルミニウム（和光純薬製）を混合して調製したこと以外は実施例2と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びDSC発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0082】

（実施例14）

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $Ni : Co : Al : Li = 0.50 : 0.47 : 0.03 : 1.02$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物（和光純薬製）、硫酸コバルト七水和物（和光純薬製）、硫酸アルミニウム（和光純薬製）を混合して調製したこと以外は実施例2と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びDSC発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0083】

（実施例15）

濾過して取り出した粉末を110℃に加熱した真空乾燥機を用いて6時間静置し水分率0.20重量%のリチウムニッケル複合酸化物を製造したこと以外は実施例2と同様に行い、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びDSC発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0084】

(実施例 16)

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $Ni : Co : Al : Li = 0.81 : 0.15 : 0.03 : 1.00$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物(和光純薬製)、硫酸コバルト七水和物(和光純薬製)、硫酸アルミニウム(和光純薬製)を混合して調製したこと以外は実施例 2 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0085】

(実施例 17)

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $Ni : Co : Al : Li = 0.81 : 0.15 : 0.03 : 1.10$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物(和光純薬製)、硫酸コバルト七水和物(和光純薬製)、硫酸アルミニウム(和光純薬製)を混合して調製したこと以外は実施例 2 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0086】

(比較例 1)

ニッケル酸化物を調製する工程で、水酸化ニッケルを焙焼しないこと以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0087】

(比較例 2)

ニッケル酸化物を調製する工程で水酸化ニッケルの焙焼温度を 500 としたこと以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0088】

(比較例 3)

ニッケル酸化物を調製する工程で水酸化ニッケルの焙焼温度を 1200 としたこと以外は実施例 1 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造したが、このときリチウム化合物の比重分離が起きたため、合成が不完全であった。

【0089】

(比較例 4)

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $Ni : Al : Li = 0.995 : 0.005 : 1.02$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物(和光純薬製)、硫酸コバルト七水和物(和光純薬製)、硫酸アルミニウム(和光純薬製)を混合して調製したこと以外は実施例 2 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及び D S C 発熱量を測定した。結果をそれぞれ表 1、2 に示す。

【0090】

(比較例 5)

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、 $Ni : Co : Al : Li = 0.40 : 0.57 : 0.03 : 1.02$ となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物(和光純薬製)、硫酸コバルト七水和物(和光純薬製)、硫酸アルミニウム(和光純薬製)を混合して調製したこと以外は実施例 2 と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及

10

20

30

40

50

び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びD S C発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0091】

(比較例6)

焼成粉末を調製する工程の本焼成の温度を850とした以外は実施例3と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びD S C発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0092】

(比較例7)

濾過して取り出した粉末を90に加温した真空乾燥機を用いて6時間静置し水分率0.31重量%のリチウムニッケル複合酸化物を製造した以外は実施例2と同様に行い、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びD S C発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。また、この電極を作成する際、一部ペーストがゲル化する現象も見られ、粘性の異常に高いものとなった。

【0093】

(比較例8)

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、Ni : Co : Al : Li = 0.81 : 0.15 : 0.03 : 0.98となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物(和光純薬製)、硫酸コバルト七水和物(和光純薬製)、硫酸アルミニウム(和光純薬製)を混合して調製したこと以外は実施例2と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びD S C発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。

【0094】

(比較例9)

ニッケル酸化物を調製する工程で、最終製品であるリチウムニッケル複合酸化物の各金属成分のモル比が、Ni : Co : Al : Li = 0.81 : 0.15 : 0.03 : 1.13となるように、原料水溶液の調合を硫酸ニッケル六水和物(和光純薬製)、硫酸コバルト七水和物(和光純薬製)、硫酸アルミニウム(和光純薬製)を混合して調製したこと以外は実施例2と同様に行い、リチウムニッケル複合酸化物を製造し、得られた粉末の組成及び比表面積、並びに電池の初期放電容量及びD S C発熱量を測定した。結果をそれぞれ表1、2に示す。また、このときの電池はD S C測定の際に多量のガス発生が見られた。

【0095】

【表 1】

	酸化ニッケルの原料形態	焙焼温度 (°C)	本焼成温度 (°C)	焼成後化学組成	水洗処理後比表面積 (m ² /g)
実施例 1	水酸化ニッケル	600	765	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.50
実施例 2		900		$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.05
実施例 3		1100		$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0.45
実施例 4		600	700	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.91
実施例 5		900		$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.25
実施例 6		1100		$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0.41
実施例 7	オキシ水	600	765	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.19
実施例 8	酸化ニッケル	900		$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0.83
実施例 9		1100		$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0.30
実施例 10	水酸化ニッケル	900	765	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.777}\text{Co}_{0.149}\text{Al}_{0.035}\text{Mn}_{0.027}\text{Mg}_{0.012}\text{O}_2$	0.69
実施例 11				$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.786}\text{Co}_{0.151}\text{Al}_{0.035}\text{Mn}_{0.028}\text{O}_2$	0.64
実施例 12				$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.804}\text{Co}_{0.148}\text{Al}_{0.036}\text{Mg}_{0.012}\text{O}_2$	0.68
実施例 13				$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.08
実施例 14				$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.47}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.21
実施例 15				$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.01
実施例 16				$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	1.15
実施例 17				$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0.92
比較例 1				水酸化ニッケル	—
比較例 2	500	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	2.22		
比較例 3	1200	合成不完全	—		
比較例 4	900	765	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$		1.13
比較例 5			$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.57}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$		1.28
比較例 6	1100	850	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$		0.22
比較例 7	900	765	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$		0.93
比較例 8			$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$		1.31
比較例 9			$\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$		0.91

10

20

30

【 0 0 9 6 】

【表 2】

	初期放電容量 (mAh/g)	DSC 発熱量 (相対値)
実施例 1	188	72
実施例 2	187	58
実施例 3	186	43
実施例 4	187	77
実施例 5	186	70
実施例 6	185	50
実施例 7	189	69
実施例 8	187	57
実施例 9	184	44
実施例 10	186	58
実施例 11	186	60
実施例 12	186	55
実施例 13	198	84
実施例 14	180	53
実施例 15	185	60
実施例 16	188	63
実施例 17	189	65
比較例 1	187	100
比較例 2	187	96
比較例 3	—	—
比較例 4	199	93
比較例 5	169	43
比較例 6	151	30
比較例 7	168	51
比較例 8	173	75
比較例 9	189	65

10

20

30

【0097】

表 1 より、実施例 1 ~ 17 では、本発明の正極活物質の条件に従って製造され、得られたリチウムニッケル複合酸化物の水洗後の比表面積が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるので、表 2 より、これを正極活物質として用いた作製された電池は高容量でかつ安全性が向上されたものであることが分かる。

より詳しくは、表 1 より、 $600 \sim 1100$ の温度で焙焼することで、全く焙焼しないものに比べて、水洗処理後の比表面積が小さくなり、しかも $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ となること、焙焼温度を 600 から 1100 へ高くすることにより焼結および粒成長は進行し、焼成粉末の洗浄処理後の比表面積は、小さくなる傾向を示すこと等が分かる。また、表 2 より、電池特性を示す初期放電容量については、いずれも 180 mAh/g を超える数値を示し比表面積による大きな変化は起こらず高容量で安定していた。また、DSC 発熱量では、比表面積の低減効果が顕著に現れ、水洗処理後の比表面積が小さいほど発熱量は小さくなる傾向を示した。

40

【0098】

これに対して、比較例 1 又は 2 では、上記条件が充たされておらず、得られたリチウムニッケル複合酸化物の水洗後の比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えるので、DSC 発熱量が大きく電池の安全性において満足されない。また、比較例 3 では焙焼温度が高すぎることで、リチウムニッケル複合酸化物の合成が不完全であった。また、比較例 4 又は 5 では Li、Ni 以外のメタルモル比が 0.01 未満かあるいは 0.5 を超え、発熱が異常

50

に発生したり、初期放電容量が低下した。また、比較例 6 のように、焙焼温度と本焼成温度が望ましい範囲に入っても水洗後の比表面積が $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満となると初期放電容量が急激に低下した。また、比較例 7 では水分率が 0.2 重量% を超えている場合も表面の Li 成分が CO_2 や硫黄化合物と吸着、反応し副生成物を生成し初期放電容量は低下した。また、比較例 8 では、Li 量が少ないので、初期放電容量の低下があった。また、比較例 9 では、Li 過剰による大量のガス発生を引き起こした。

【産業上の利用可能性】

【0099】

以上より明らかなように、本発明の非水電解質二次電池用の正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池は、高容量かつ安価で熱安定性に優れたリチウムニッケル複合酸化物からなる非水電解質二次電池用の正極活物質であり、これを用いて高容量で安全性の高い非水電解質二次電池が得られるので、特に小型電子機器分野で利用される充放電可能な二次電池として好適である。

10

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図 1】 2032 型のコイン電池の概略構造を表す図である。

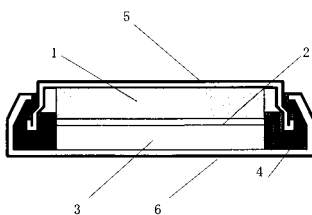
【符号の説明】

【0101】

- 1 正極（評価用電極）
- 2 セパレーター（電解液含浸）
- 3 リチウム金属負極
- 4 ガスケット
- 5 正極缶
- 6 負極缶

20

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 堤 修司

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72)発明者 竹内 崇

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK03 AL07 AL11 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03
BJ12 CJ02 CJ08 CJ12 DJ16 HJ01 HJ02 HJ07
5H050 AA08 AA15 BA17 CA08 CB08 CB11 FA02 FA17 GA02 GA10
GA12 HA01 HA02 HA07