

(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2005-322551

(P2005-322551A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5HO29
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5HO50
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	C
		Z

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-140665 (P2004-140665)	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(22) 出願日	平成16年5月11日 (2004.5.11)	(74) 代理人	100082717 弁理士 雨宮 正季
		(72) 発明者	荒井 創 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	津田 昌幸 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	林 政彦 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日 本電信電話株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状酸化物電極材料及びその製造方法及びそれを用いる電池

(57) 【要約】

【目的】 放電容量が大きい層状酸化物電極材料及びその製造方法及びそれを用いる電池を提供する。

【構成】 組成式 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2 \cdot n H_2 O$ (Aは陽イオンとなりうる元素および基、Aの陽イオン価数をyとした場合に $x \cdot y < 1$ を満たす、Mは遷移系列元素及び2A族、3A族、2B族、3B族から選ばれる一種類以上の元素、 $0 < z < 0.5$ 、含水量nは $0 < n < 2.0$) で表される層状酸化物で、ニッケル主体層同士の層間距離が9 Å以上である層状酸化物電極材料及びその製造方法、更にはその電極材料を使用した電池を特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2 \cdot n H_2 O$ (Aは陽イオンとなる元素および基からなる群より選択された一種以上、Mは遷移系列元素及び2A族、3A族、2B族、3B族からなる群より選択された一種以上)の元素であり、Aの陽イオン価数をyとした場合に $x \cdot y < 1$ を満たし、かつ $0 < z < 0.5$ 、含水量nは $0 < n < 2.0$)で表される層状酸化物で、ニッケル主体層同士の層間距離が9 Å以上であることを特徴とする層状酸化物電極材料。

【請求項 2】

前記Aの陽イオン価数は、1、2または3であることを特徴とする請求項1記載の層状酸化物電極材料。 10

【請求項 3】

前記Aは水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銅、銀、亜鉛、ニッケル、テトラアルキルアンモニウム基およびアンモニウム基からなる群より選択された一種以上であることを特徴とする請求項2記載の層状酸化物電極材料。

【請求項 4】

前記 $x \cdot y$ は $0 < x \cdot y < 1$ であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項記載の層状酸化物電極材料。

【請求項 5】

前記 $x \cdot y$ は $0 < x \cdot y < 0.2$ であることを特徴とする請求項4記載の層状酸化物電極材料。 20

【請求項 6】

前記Mはアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、アルミニウムおよびガリウムからなる群より選択された一種以上であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項記載の層状酸化物電極材料。

【請求項 7】

前記zは $0 < z < 0.5$ であることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項記載の層状酸化物電極材料。

【請求項 8】

前記zは $0 < z < 0.2$ であることを特徴とする請求項7記載の層状酸化物電極材料。 30

【請求項 9】

前記含水量nは $n > 0.5$ であることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項記載の層状酸化物電極材料。

【請求項 10】

前記含水量nは $n > 0.8$ であることを特徴とする請求項9記載の層状酸化物電極材料。

【請求項 11】

組成式 $A Ni_{1-z} M_z O_2$ を、酸処理または電気化学的イオン脱離によりAの一部を脱離し、さらに陽イオンを含む水溶液中で還元処理を行って前記陽イオンと水を挿入することにより、請求項1記載の層状酸化物電極材料 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2 \cdot n H_2 O$ を得ることを特徴とする層状酸化物電極材料の製造方法。 40

【請求項 12】

前記還元処理が、アルカリ性水溶液中における水酸化物イオンの分解により行うことを特徴とする請求項11記載の層状酸化物電極材料の製造方法。

【請求項 13】

請求項1記載の層状酸化物電極材料を正極活物質として含む正極を有し、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、銅、銀の何れかを含む物質、またはこの元素を可逆的に挿入・脱離あるいは吸蔵・脱離できる物質を含む負極を有し、前記元素のイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として含むことを特徴とする電池。 50

【請求項 14】

負極と請求項 1 記載の層状酸化物電極材料を正極活物質として含む正極を有し、プロトンが前記正極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有することを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は層状酸化物電極材料、その製造方法及びそれを用いる電池、さらに詳細には放電容量が大きい電池を提供する技術に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

ニッケル含有酸化物は、ニッケルカドミウム電池を始めとする水溶液系電池や、リチウム電池を始めとする非水溶液系電池などの電極材料として広く用いられている。合成方法としては、水酸化ニッケルを始めとする 2 価のニッケル化合物を、化学的ないし電気化学的に酸化して、正極材料として機能するニッケル 3 価を含む化合物、例えば 型オキシ水酸化ニッケルを得る方法が挙げられる。

【0003】

しかしながら、これらの物質はニッケル 2 価までの還元の際に利用できる電子数が少ないため、これらの物質を正極材料とする電池の放電容量が少ないという問題点があった。またニッケル 4 価を含む化合物としては、層状化合物 $Li_x NiO_2$ ($0 < x < 1$) 等が

20

【0004】

挙げられるが、還元の際に利用できるイオン収納位置が少ないために、これらの物質を正極材料とする電池の容量は少ないという問題点があった（特許第 3 2 8 9 2 5 6 号）。

また他に、ニッケル 4 価を含む化合物であり、層間に水を含む化合物として、ニッケルの 2 価及び 3 価の化合物を臭素や次亜塩素酸塩で酸化する等の方法で得られる、いわゆる 型オキシ水酸化ニッケルという化合物があるが、ニッケル層の層間距離が 7 程度と小さいため、イオン収納量が少なく、この物質を電極材料とする電池の容量も少ないという問題があった（特開 2 0 0 1 - 3 3 2 2 5 9 号）。

【特許文献 1】特許第 3 2 8 9 2 5 6 号

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 3 3 2 2 5 9 号

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記のような現状の課題を解決し、放電容量が大きい層状酸化物電極材料及びそれを用いる電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

かかる目的を達成するために、本発明の層状酸化物電極材料は、組成式 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2 \cdot n H_2 O$ (A は陽イオンとなりうる元素および基、 A の陽イオン価数を y とした場合に $x \cdot y < 1$ を満たす、 M は遷移系元素及び 2 A 族、3 A 族、2 B 族、3 B 族から選ばれる一

40

【0007】

種類以上の元素、 $0 < z < 0.5$ 、含水量 n は $0 < n < 2.0$) で表される層状酸化物で、ニッケル主体層同士の層間距離が 9 以上であることを特徴としている。

また、本発明による層状酸化物電極材料の製造方法は、組成式 $A Ni_{1-z} M_z O_2$ を、酸処理または電気化学的イオン脱離により A の一部を脱離し、さらに陽イオンを含む水溶液中で還元処理を行って前記陽イオンと水を挿入することにより、請求項 1 記載の層状酸化物電極材料 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2 \cdot n H_2 O$ を得ることを特徴とする。

【0008】

また本発明による電池では、前記層状酸化物電極材料を正極活物質として含む正極を有し、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、ア

50

ルミニウム、銅、銀の何れかを含む物質、またはこの元素を可逆的に挿入・脱離あるいは吸蔵・脱離できる物質を含む負極を有し、前記元素のイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として含むことを特徴としている。また本発明による電池では、前記層状酸化物電極材料を正極活物質として含む正極を有し、プロトンが前記正極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有することも特徴としている。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、放電容量が大きい電池を実現することができ、電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明をさらに詳しく説明する。発明者は、層状酸化物電極材料及びそれを用いる電池を鋭意探索した結果、前記の層状酸化物電極材料及びそれを用いる電池により、従来よりも放電容量が大きい層状酸化物電極材料及びそれを用いる電池を製造、実現できることを確かめ、その認識の下に本発明を完成した。

【0011】

その理由は、以下のようなものが考えられる。すなわち本発明の層状酸化物電極材料は、ニッケル主体層同士の間には水分子を多く含んでおり、層間が9以上と広く開いているため、これを電池正極材料として用いた際、放電の際にイオンを取り込むための収納位置が大きく空いている。しかもニッケル4価を含んでいるため、ニッケルの価数が2価に到達するまでに1電子を超える放電が可能である。この層間距離は、7程度では十分な容量がとれないことが判明している。

20

【0012】

また層間の水を安定させて構造を保つため、陽イオンとなりうる元素および基であるAを加えることができる。ここで、Aの陽イオン価数をyとした場合に $x \cdot y < 1$ を満たす必要がある。 $x \cdot y$ が1以上である場合には、ニッケルの平均酸化数が低くなり、本発明の効果である大容量を得ることができない。また $x \cdot y$ が0に近いほど、大きな放電容量が得られることが多い。このため、好ましくは、 $0 < x \cdot y < 1$ 、更に好ましくは $0 < x \cdot y < 0.5$ 、最も好ましくは $0 < x \cdot y < 0.2$ である。

30

【0013】

この観点から、Aとしてはyが1ないし2であることが好ましく、元素としては水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銅、銀、亜鉛、ニッケル、基としてはテトラメチルアンモニウム基、テトラエチルアンモニウム基、テトラプロピルアンモニウム基、テトラブチルアンモニウム基（以上総括してテトラアルキルアンモニウム基と呼ぶ）、またはアンモニウムイオンの一種以上から構成されることが好ましい。yが3となるアルミニウム、ガリウム、インジウム、ストロンチウム、イットリウム、ランタノイド元素の一種以上も用いることもできる。

【0014】

また本発明の層状酸化物電極材料 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2 \cdot n H_2 O$ における元素Mは、本電極材料の電極可逆性を向上させたり、熱安定性を向上させたり、保存特性を向上させる等の目的で、ニッケルの一部を置換するものであり、全く加えないことも可能である。Mとしては、遷移系列元素及び2A族、3A族、2B族、3B族から選ばれる一種以上以上の元素を用いることができるが、ニッケルと固溶してニッケル主体層を形成する観点からイオン半径がニッケルに近いものが好ましく、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、アルミニウム、ガリウムの一種以上が好適である。また置換の割合zは $0 < z < 0.5$ である。zが0.5を超える場合には、ニッケルの酸化還元対に基づく容量が小さくなるので不適であり、好ましくは $0 < z < 0.5$ 、更に好ましくは $0 < z < 0.3$ 、より好ましくは $0 < z < 0.2$ である。

40

50

【0015】

ニッケル主体層同士の層間に含まれる水の量 n については、 $n = 0$ である（全く水を含まない）場合は、層間が狭く、電池放電の際に利用できるイオン収納位置が少ないので、放電容量が少ないため、不適である。したがって $0 < n \leq 2.0$ であることが必要である。ニッケル主体層同士の層間距離を $9 \mu\text{m}$ 以上に保つための含水量は、必ずしも明らかではないが、 $n > 0.5$ であることが好ましい。更に好ましくは $n > 0.8$ である。ただし水が非常に多い場合は、放電に関与しない部分が多くなり、重量エネルギー密度が低下するので、 n が 2 以下であることが必要である。

【0016】

本発明の層状酸化物電極材料 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2 \cdot n H_2 O$ の製造方法については、例えばまず焼成法などにより $A Ni_{1-z} M_z O_2$ を合成し、次に必要に応じて酸処理や電気化学的イオン脱離により A の一部を脱離し、これに水を挿入することにより得ることができる。この水を挿入する際、一種以上のカチオン、例えばアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、アンモニウムイオン等を陽イオンとして含む水酸化物を水に溶解したアルカリ性の水溶液を用いることができる。

10

【0017】

アルカリ性の水溶液を用いた場合、水酸化物イオンが $A_x Ni_{1-z} M_z O_2$ に酸化されて酸素が発生すると同時に、 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2$ が還元され、溶液に含まれる前記の陽イオンが水とともに $A_x Ni_{1-z} M_z O_2$ の層間に取り込まれる。この際、アルカリ水溶液に含まれる陽イオンが、 A と同じであっても良い。

20

【0018】

また $A_x Ni_{1-z} M_z O_2$ の層間に水を取り込ませるために、陽イオンを含む水溶液中において、水酸化物イオン以外の還元剤を用いたり、電気化学的手法で還元を行うこともできる。また常圧、高圧の水蒸気との反応により、水分子を挿入することもできる。さらに層間に含まれる陽イオン種を、イオン交換により他のイオンと交換することもできる。またいわゆる β 型オキシ水酸化ニッケルという、ニッケル主体層の層間距離が $7 \mu\text{m}$ 程度の化合物に、多くの水を挿入して、本発明の層状酸化物電極材料とすることもできる。また本発明の層状酸化物電極材料 $A_x Ni_{1-z} M_z O_2 \cdot n H_2 O$ の合成過程において、酸素の量が多少増減する場合があるが、ニッケルと M の和に対する酸素のモル比が 2 に近ければ、ニッケルと M の平均価数が十分高く保たれるため、特性に与える影響はない。

30

【0019】

本発明による層状酸化物電極材料を電極活物質に用いて電池電極を形成するには、前記層状酸化物電極材料粉末とポリテトラフルオロエチレンのごとき結着剤粉末との混合物をステンレス等の支持体上に圧着成形する、或いは、かかる混合物粉末に導電性を付与するためアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これにさらにポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器に入れる、あるいはステンレスなどの支持体に圧着成形する、あるいは有機溶剤等の溶媒中に分散してスラリー状にして金属基板上に塗布する、等の従来公知の手段によって形成され、特に制約はない。

【0020】

また本発明による電池では、前記層状酸化物電極材料を正極活物質として含む正極を有する。負極として、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、銅、銀の何れかを含む物質、またはその元素を可逆的に挿入・脱離あるいは吸蔵・脱離できる物質を含む場合には、前記元素のイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有することにより、元素のイオンが正極と負極の間を行き来する電池となる。例えば、リチウムイオンが移動する電池を構成する場合、負極として、リチウム金属、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-炭素化合物、リチウム含有窒化物など、従来公知の材料を含んで構成することができる。ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、銅、銀の何れかを含む場合にも、単体金属、合金、炭素との複合化合物

40

50

、窒化物など、従来公知の材料を含んで構成することができる。

【0021】

またプロトン移動を行い得る物質を電解質物質として有する場合には、電解質には酸性水溶液、アルカリ性水溶液、塩化ナトリウム水溶液などを用いることができる。この場合の電池に用いる負極としては従来公知の水溶液系電池用負極を用いることができる。例えば、水素吸蔵合金、鉄、銅、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、マグネシウム等を挙げることができる。特に制限はない。

【0022】

また前記電池の放電・充電を繰り返し行うことで、これを二次電池として用いることができる。

10

【0023】

さらに電解質、セパレータ、電池ケース等の構造材料等の他の要素についても従来公知の各種材料が使用でき、特に制限はない。

【実施例1】

【0024】

以下実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。

【0025】

実施例1では、組成式 $Mg_{0.1}NiO_2 \cdot 1.3H_2O$ で与えられる層状酸化物を、次のようにして製造した。まず硝酸リチウムと水酸化ニッケルをモル比で $Li : Ni = 2$: 1 の割合になるように均一に混合し、これを700℃、10時間、大気中で固相反応させ、得られた粉末を水洗して過剰のアルカリ分を除去し、乾燥することにより、 $LiNiO_2$ を得た。この $LiNiO_2$ を X 線回折分析で解析すると、六方晶 (空間群 $R-3m$) で指数付けすることができ、格子定数は $a = 2.875$ (Å)、 $c = 14.19$ (Å) であり、層間の距離は約 4.7 (Å) であることが分かった。

20

【0026】

次にこの $LiNiO_2$ を、 $H^+ / Ni = 4$ の割合で1.0規定の硫酸溶液と混合し、5時間攪拌・反応させ、水洗、乾燥することにより $Li_{0.1}NiO_2$ を得た。さらにこの $Li_{0.1}NiO_2$ を、 $Mg / Ni = 0.5$ の割合で $0.5 mol/l$ の水酸化マグネシウム溶液と混合し、5時間攪拌・反応させ、水洗、乾燥することにより $Mg_{0.1}NiO_2 \cdot 1.3H_2O$ を得た。この試料を a とする。

30

【0027】

試料 a の X 線回折図を図1に示す。この X 線回折図を解析すると、六方晶 (空間群 $P6_3/mmc$) で指数付けすることができ、格子定数は $a = 2.825$ (Å)、 $c = 19.188$ (Å) であり、層間の距離は 9.594 (Å) であることが分かった。

【0028】

次にこの試料 a を正極活物質として含む電池を作製した。図2はその電池の断面図であり、図2中、1は封口板、2はガスケット、3は正極ケース、4は負極、5はセパレータ、6は正極合剤ペレットを示す。まず試料 a を真空乾燥した後、導電剤 (アセチレンブラック)、結着剤 (ポリテトラフルオロエチレン) と共に混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6とした。

40

【0029】

次にステンレス製の封口板1上に金属リチウムの負極4を加圧配置したものをポリプロピレン製ガスケット2の凹部に挿入し、負極4の上にポリプロピレン製で微孔性のセパレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容積混合溶媒に $LiPF_6$ を溶解させた1規定溶液を適量注入して含浸させた後に、ステンレス製の正極ケース3を被せてかしめることにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型電池を作製した。なお、電池の作製はアルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。

【0030】

50

このようにして作製した試料 a を正極活物質として含む電池を、アルゴン雰囲気下のドライボックス内で試験した。25 °C において 5 mA / g の電流密度で 2.0 V まで放電した際に、正極重量当たり 290 mAh / g の容量が得られた。放電容量が大きく、エネルギー密度の高い電池として利用できる利点を有している。

【実施例 2】

【0031】

実施例 2 では、以下のような製造方法により得た組成式 $Mg_{0.1}Ni_{0.9}Co_{0.1}O_2 \cdot 1.2H_2O$ で与えられる複酸化物を正極活物質に用いる他は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0032】

まず硝酸リチウムと水酸化ニッケルと酸化コバルトをモル比で $Li : Ni = 2 : 0.9 : 0.1$ の割合になるように均一に混合し、これを 700 °C、10 時間、大気中で固相反応させ、得られた粉末を水洗して過剰のアルカリ分を除去し、乾燥することにより、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ を得た。この $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ を X 線回折分析で解析すると、六方晶 (空間群 R - 3m) で指数付けすることができ、格子定数は $a = 2.871$ (Å)、 $c = 14.18$ (Å) であり、層間の距離は約 4.7 (Å) であることが分かった。

【0033】

次にこの $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ を、 $H^+ / Ni = 4$ の割合で 1.0 規定の硫酸溶液と混合し、5 時間攪拌・反応させ、水洗、乾燥することにより $Li_{0.1}Ni_{0.9}Co_{0.1}O_2$ を得た。さらにこの $Li_{0.1}Ni_{0.9}Co_{0.1}O_2$ を、 $Mg / Ni = 0.5$ の割合で 0.5 mol / l の水酸化マグネシウム溶液と混合し、5 時間攪拌・反応させ、水洗、乾燥することにより $Mg_{0.1}Ni_{0.9}Co_{0.1}O_2 \cdot 1.2H_2O$ を得た。この試料を b とする。本試料も、試料 a と類似の X 線回折図を示し、約 9.5 の層間距離を有することが分かった。

【0034】

このようにして作製した試料 b を正極活物質として含む電池を、アルゴン雰囲気下のドライボックス内で試験した。25 °C において 5 mA / g の電流密度で 2.0 V まで放電した際に、正極重量当たり 280 mAh / g の容量が得られた。放電容量が大きく、エネルギー密度の高い電池として利用できる利点を有している。また繰り返し充放電が可能なることも分かった。

【実施例 3】

【0035】

実施例 3 では、実施例 1 で製造した試料 a に重量比で 20 % の導電剤を加え正極とし、電解液には塩化ナトリウムを溶解した 3 mol / l の水溶液を用い、負極には亜鉛板を用いて水溶液系電池を作製した。25 °C において 10 mA / g の電流密度で 0.7 V まで放電した際に、正極重量当たり 300 mAh / g の容量が得られた。放電容量が大きく、エネルギー密度の高い電池として利用できる利点を有している。また繰り返し充放電が可能なることも分かった。

【実施例 4】

【0036】

実施例 4 では、組成式 $Mg_{0.1}NiO_2 \cdot 1.3H_2O$ で与えられる層状酸化物を、次のようにして製造した。まず硝酸リチウムと水酸化ニッケルをモル比で $Li : Ni = 2 : 1$ の割合になるように均一に混合し、これを 700 °C、10 時間、大気中で固相反応させ、得られた粉末を水洗して過剰のアルカリ分を除去し、乾燥することにより、 $LiNiO_2$ を得た。

【0037】

次にこの $LiNiO_2$ を、 $H^+ / Ni = 4$ の割合で 1.0 規定の硫酸溶液と混合し、5 時間攪拌・反応させ、水洗、乾燥することにより $Li_{0.1}NiO_2$ を得た。さらにこの $Li_{0.1}NiO_2$ を、 $Na / Ni = 2.0$ の割合で 1 mol / l の水酸化ナトリウム溶

10

20

30

40

50

液と混合し、5時間攪拌・反応させ、水洗、乾燥した。これで得られた粉末を、 $Mg/Ni = 5.0$ の割合で 1 mol/l の塩化マグネシウム溶液と混合し、5時間攪拌・反応させ、水洗、乾燥することにより $Mg_{0.1}NiO_2 \cdot 1.3H_2O$ を得た。この試料は、試料aと類似のX線回折図を示すことから、約 9.6 の層間距離を有する化合物であることが分かり、電池特性においても同様の効果があることが確かめられた。

【実施例5】

【0038】

また水酸化テトラメチルアンモニウムを用いて、テトラメチルアンモニウムイオンを層間に挿入した場合($x = 0.1$)についても、試料aと類似のX線回折図を示すことから、約 9.6 の層間距離を有する化合物であることが分かり、電池特性においても同様の効果があることが確かめられた。

10

【0039】

実施例1~5では、ニッケル含有酸化物の製造方法の具体例と、それを用いる電池の具体例について示したが、一般に、電極材料が、組成式 $A_xNi_{1-z}M_zO_2 \cdot nH_2O$ (A は陽イオンとなる元素および基、 A の陽イオン価数を y とした場合に $x \cdot y < 1$ を満たす、 M は遷移系列元素及び2A族、3A族、2B族、3B族から選ばれる一種類以上の元素、 $0 < z < 0.5$ 、含水量 n は $0 < n < 2.0$)で表される層状酸化物で、ニッケル主体層同士の層間距離が 9 以上であることを特徴とする層状酸化物であり、電池が、上記層状酸化物電極材料を正極活物質として含む正極を有し、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、銅、銀の何れかを含む物質、またはこの元素を可逆的に挿入・脱離あるいは吸蔵・脱離できる物質を含む負極を有し、前記元素のイオンが前記正極および前記負極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として含むことを特徴とするか、上記層状酸化物電極材料を正極活物質として含む正極を有し、プロトンが前記正極と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質として有することを特徴とする場合には、同様の効果を生じることはいうまでもない。

20

【0040】

(比較例1)

比較例1では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料cを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず硝酸リチウムと水酸化ニッケルをモル比で $Li:Ni = 2:1$ の割合になるように均一に混合し、これを 700°C 、10時間、大気中で固相反応させ、得られた粉末を水洗して過剰のアルカリ分を除去し、乾燥することにより、 $LiNiO_2$ を得た。この $LiNiO_2$ をX線回折分析で解析すると、六方晶(空間群 $R-3m$)で指数付けすることができ、格子定数は $a = 2.875$ (\AA)、 $c = 14.19$ (\AA)であり、層間の距離は約 4.7 (\AA)であることが分かった。この試料をcとする。

30

【0041】

このようにして作製した試料cを正極活物質として含む電池を、アルゴン雰囲気下のドライボックス内で試験した。 25°C において 0.5 mA/cm^2 の電流密度で 4.3 V まで充電した後、 2.0 V まで放電した際に、正極重量当たり 200 mAh/g の容量が得られた。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、放電容量が大きいことが分かる。

40

【0042】

(比較例2)

比較例2では、比較例1で製造した正極活物質の試料cを用いる他は、実施例3と同様にして水溶液系電池を作製した。 25°C において 5 mA/g の電流密度で 0.7 V まで放電した際に、正極重量当たり 220 mAh/g の容量が得られた。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、放電容量が大きいことが分かる。

【0043】

50

(比較例3)

比較例3では、以下のような製造方法により得た正極活物質の試料dを用いる他は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。まず2規定の水酸化カリウム溶液に臭素をモル比で $K : Br = 2 : 1$ となるように溶解させ、ここに硝酸ニッケルを 2 mol/l の割合で水に溶解した溶液をゆっくり注ぎ、最終的に $Ni : K : Br = 4 : 10 : 5$ になるようにした。得られた沈殿を水洗、乾燥して、 $K_{0.15}NiO_2 \cdot 0.8H_2O$ を得た。この試料をdとする。この試料dのX線回折図を調べることにより、これが層間距離 7.0 を持つ、型オキシ水酸化ニッケルであることが分かった。

【0044】

このようにして作製した試料dを正極活物質として含む電池を、アルゴン雰囲気下のドライボックス内で試験した。25において 5 mA/g の電流密度で 2.0 V まで放電した際に、正極重量当たり 160 mAh/g の容量が得られた。この電池と比較すると、本発明の実施例で製造した正極活物質を有する電池は、放電容量が大きいことが分かる。

10

【産業上の利用可能性】

【0045】

以上のように、本発明によれば、放電容量が大きい電池を実現することができ、電子機器の電源を始め、様々な分野に利用できるという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】銅K線を用いて測定された、本発明の実施例における試料a、および比較例における試料c、dのX線回折図。

20

【図2】本発明の実施例におけるコイン型電池の構成例を示す断面図。

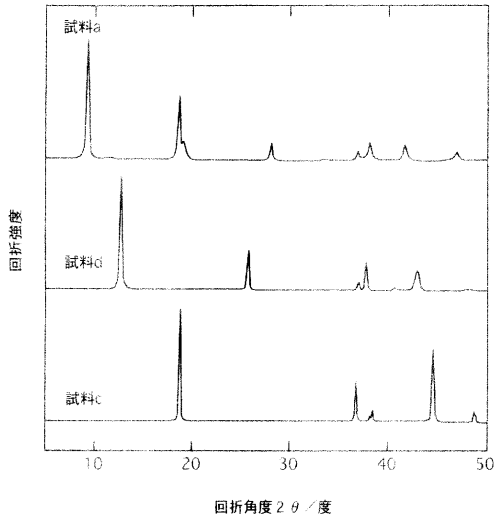
【符号の説明】

【0047】

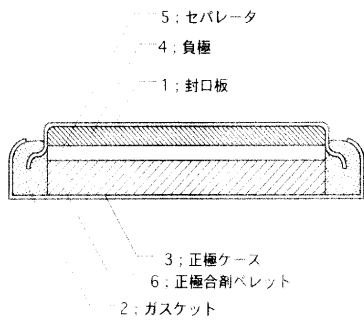
- 1 封口板
- 2 ガスケット
- 3 正極ケース
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 正極合剤ペレット

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 大塚 秀昭

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 櫻井 庸司

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 CJ14 CJ15 CJ28 DJ16
DJ17 HJ02 HJ04 HJ13
5H050 AA08 BA16 BA17 CA08 CB12 DA02 FA17 FA19 GA14 GA15
GA16 HA02 HA04 HA13