

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7697925号
(P7697925)

(45)発行日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(24)登録日 令和7年6月16日(2025.6.16)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 G 53/84 (2025.01)

C 0 1 G 53/84

H 0 1 M 4/505(2010.01)

H 0 1 M 4/505

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M 4/525

請求項の数 10 (全21頁)

(21)出願番号	特願2022-511155(P2022-511155)	(73)特許権者	592197418
(86)(22)出願日	令和3年4月2日(2021.4.2)		株式会社田中化学研究所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/014290		福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1
(87)国際公開番号	WO2021/201270		0
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)	(74)代理人	100114890
審査請求日	令和6年2月19日(2024.2.19)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
(31)優先権主張番号	特願2020-67427(P2020-67427)		インハルト
(32)優先日	令和2年4月3日(2020.4.3)	(74)代理人	100116403
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 前川 純一
		(74)代理人	100162880
			弁理士 上島 類
		(72)発明者	片桐 一貴
			福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1
			0 株式会社田中化学研究所内
		(72)発明者	飯田 恭崇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合水酸化物の製造方法及び複合水酸化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともニッケル（Ni）とコバルト（Co）と添加金属元素Mとを含む複合水酸化物の製造方法であって、ニッケル（Ni）をAモル％とコバルト（Co）をBモル％含む第1の金属含有水溶液と、ニッケル（Ni）をCモル％とコバルト（Co）をDモル％含む第2の金属含有水溶液（但し、 $A > C$ 、 $B < D$ 、 $A + B = 100$ 、 $C + D = 100$ ）と、アルカリ金属水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを、反応槽へ個別に供給し、前記反応槽内の溶液を、液温25 基準のpH値を10.0以上13.0以下の範囲、アンモニウムイオン濃度を1.0g/L以上10.0g/L以下の範囲に維持し、前記添加金属元素Mは、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo及びWからなる群から選択された1種以上の元素であり、
前記添加金属元素Mは、前記第1の金属含有水溶液、前記第2の金属含有水溶液、またはその両方に含まれており、
前記第1の金属含有水溶液と前記第2の金属含有水溶液が、前記反応槽へ同時に供給され、
前記第1の金属含有水溶液が、第1の原料液供給部から前記反応槽へ供給され、前記第2の金属含有水溶液が、前記第1の原料液供給部とは異なる第2の原料液供給部から前記反応槽へ供給される、複合水酸化物の製造方法。

【請求項 2】

Cに対するAの比率が5以上であり、Bに対するDの比率が5以上である請求項1に記載の複合水酸化物の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 の金属含有水溶液がコバルト (Co) を含まず、前記第 2 の金属含有水溶液がニッケル (Ni) を含まない請求項 1 または 2 に記載の複合水酸化物の製造方法。

【請求項 4】

前記複合水酸化物が、 $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ ($0 < x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 3.00$ 、 $-0.50 \leq \alpha < 2.00$) で表される請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の複合水酸化物の製造方法。

【請求項 5】

前記反応槽が、生成した複合水酸化物をオーバーフローさせる連続式の反応槽である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の複合水酸化物の製造方法。

10

【請求項 6】

前記反応槽内のアンモニウムイオン濃度を 1.0 g/L 以上 5.0 g/L 以下の範囲に維持する請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の複合水酸化物の製造方法。

【請求項 7】

前記反応槽内の反応温度が、 20°C 以上 80°C 以下である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の複合水酸化物の製造方法。

【請求項 8】

前記複合水酸化物が、二次電池の正極活物質の前駆体である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の複合水酸化物の製造方法。

【請求項 9】

20

$Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ ($0.02 < x < 0.20$ 、 $0 < x + y < 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 3.00$ 、 $-0.50 \leq \alpha < 2.00$ 、M は、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo 及び W からなる群から選択された 1 種以上の添加金属元素を示す。) で表される複合水酸化物であって、

前記複合水酸化物が、累積体積百分率が 10 体積% の二次粒子径 (D_{10}) $\pm 1.0 \mu\text{m}$ の範囲の第 1 の粒子、累積体積百分率が 50 体積% の二次粒子径 (D_{50}) $\pm 1.0 \mu\text{m}$ の範囲の第 2 の粒子、累積体積百分率が 90 体積% の二次粒子径 (D_{90}) $\pm 1.0 \mu\text{m}$ の範囲の第 3 の粒子を有し、

前記第 1 の粒子における BET 比表面積と累積体積百分率が 50 体積% の二次粒子径 (D_{50}) 及び前記第 3 の粒子における BET 比表面積と累積体積百分率が 50 体積% の二次粒子径 (D_{50}) から下記式 (1) にて算出される変化の割合の絶対値と、前記複合水酸化物に含まれる金属元素 (ただし、金属元素は、Ni、Co、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo 及び W である。) に対するコバルト (Co) のモル百分率と、の積が 0 以上 0.015 以下である複合水酸化物。

30

$|(\text{第 3 の粒子の BET 比表面積} - \text{第 1 の粒子の BET 比表面積}) / (\text{第 3 の粒子の } D_{50} - \text{第 1 の粒子の } D_{50})| = \text{変化の割合の絶対値} \cdots \text{式 (1)}$

【請求項 10】

(前記複合水酸化物の D_{90} - 前記複合水酸化物の D_{10}) / 前記複合水酸化物の D_{50} の値が、0.50 以上 1.40 以下である請求項 9 に記載の複合水酸化物。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル (Ni) とコバルト (Co) を含む複合水酸化物の製造方法であり、複合水酸化物の生産コストを低減しつつ、BET 比表面積を適切に制御できる複合水酸化物の製造方法に関するものである。また、本発明は、ニッケル (Ni) とコバルト (Co) を含む複合水酸化物であり、粒子径の相違による BET 比表面積の変化を抑制することで、複合水酸化物とリチウム化合物との反応性を均一化した複合水酸化物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境負荷の低減の点から、携帯機器の電源や電気を使用または併用する車両等の

50

動力源など、広汎な分野で二次電池が使用されている。二次電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池等の非水電解質を用いた二次電池がある。リチウムイオン二次電池等の非水電解質を用いた二次電池は、小型化、軽量化に適し、また、高利用率、高サイクル特性、大きな充放電容量といった電池特性を有している。

【0003】

リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池の正極活物質は、その前駆体として複合水酸化物が使用される。正極活物質の前駆体である複合水酸化物としては、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を含有する複合水酸化物が使用されることがある。

【0004】

また、二次電池が搭載された機器の高機能化に伴い、さらなる高容量化等、電池特性のさらなる向上が要求されている。そこで、さらに優れた電池特性を付与できる正極活物質を得るための、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を含有する複合水酸化物の製造方法が検討されている。上記複合水酸化物の製造方法では、原料液の添加方法を工夫することで、優れた電池特性を付与することが検討されている。原料液の添加方法に関する上記複合水酸化物の製造方法としては、例えば、NiとCo又はMn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、アルミン酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、及びアンモニウムイオン供給体を含む水溶液を、それぞれ同一の反応槽内に個別にかつ同時に供給して反応させることが提案されている(特許文献1)。

【0005】

特許文献1では、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を含有する複合水酸化物の粒子形状が球形となり、該複合水酸化物から得られた正極活物質は正極に高密度搭載でき、熱的安定性等の安全性及び充放電サイクル特性が良好な高容量の正極材料が得られるものである。

【0006】

一方で、広汎な分野で二次電池が使用されていることから、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を含有する複合水酸化物の生産コストを低減することも要求されている。また、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を含有する複合水酸化物がリチウムイオン二次電池の正極活物質の前駆体として使用される場合、前駆体である複合水酸化物は、その使用条件等に応じて、優れたサイクル特性、高容量等の電池特性を付与するために、リチウムとの反応性を適切に制御することが必要な場合がある。前駆体である複合水酸化物は、BET比表面積を適切に制御することで、リチウムとの反応性を適切に制御することができる。また、前駆体である複合水酸化物の粒子径の大小に関わらずBET比表面積を均一化して、複合水酸化物とリチウムとの反応性を均一化することで、複合水酸化物は、優れたサイクル特性、高容量等の電池特性を付与することができる。

【0007】

しかしながら、特許文献1では、複合水酸化物の生産コストを低減する点、及びBET比表面積を適切に制御する点で改善の余地があった。また、特許文献1では、複合水酸化物の粒子径の大小に関わらずBET比表面積を均一化する点で改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2006-089364号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記事情に鑑み、本発明は、タップ密度を損なうことなくBET比表面積を適切に制御でき、また、生産コストを低減できる、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を含有する複合水酸化物の製造方法、及び粒子径の相違によるBET比表面積の変化を抑制することで、複合水酸化物と金属化合物との反応性を均一化し、電池特性を向上させることができる複合水酸化物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、ニッケル（Ni）とコバルト（Co）を含有する複合水酸化物の原料液として、ニッケル（Ni）とコバルト（Co）のうち、主にニッケル（Ni）を含む第1の原料液と主にコバルト（Co）を含む第2の原料液を調製し、第1の原料液と第2の原料液を反応槽内へ別々に添加して、ニッケル（Ni）とコバルト（Co）を含有する複合水酸化物を製造するものである。

【0011】

本発明の構成の要旨は、以下の通りである。

[1] 少なくともニッケル（Ni）とコバルト（Co）を含む複合水酸化物の製造方法であって、ニッケル（Ni）をAモル%とコバルト（Co）をBモル%含む第1の金属含有水溶液と、ニッケル（Ni）をCモル%とコバルト（Co）をDモル%含む第2の金属含有水溶液（但し、 $A > C$ 、 $B < D$ 、 $A + B = 100$ 、 $C + D = 100$ ）と、アルカリ金属水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを、反応槽へ個別に供給し、前記反応槽内の溶液を、液温25℃基準のpH値を10.0以上13.0以下の範囲、アンモニウムイオン濃度を1.0g/L以上10.0g/L以下の範囲に維持する、複合水酸化物の製造方法。

10

[2] Cに対するAの比率が5以上であり、Bに対するDの比率が5以上である[1]に記載の複合水酸化物の製造方法。

[3] 前記第1の金属含有水溶液がコバルト（Co）を含まず、前記第2の金属含有水溶液がニッケル（Ni）を含まない[1]または[2]に記載の複合水酸化物の製造方法。

20

[4] 前記第1の金属含有水溶液と前記第2の金属含有水溶液が、前記反応槽へ同時に供給される[1]乃至[3]のいずれか1つに記載の複合水酸化物の製造方法。

[5] 前記複合水酸化物が、 $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ （ $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 3.00$ 、 $-0.50 \leq \alpha < 2.00$ 、Mは、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo及びWからなる群から選択された1種以上の添加金属元素を示す。）で表される[1]乃至[4]のいずれか1つに記載の複合水酸化物の製造方法。

[6] 前記第1の金属含有水溶液が、第1の原料液供給部から前記反応槽へ供給され、前記第2の金属含有水溶液が、前記第1の原料液供給部とは異なる第2の原料液供給部から前記反応槽へ供給される[1]乃至[5]のいずれか1つに記載の複合水酸化物の製造方法。

30

[7] 前記反応槽が、生成した複合水酸化物をオーバーフローさせる連続式の反応槽である[1]乃至[6]のいずれか1つに記載の複合水酸化物の製造方法。

[8] 前記反応槽内のアンモニウムイオン濃度を1.0g/L以上5.0g/L以下の範囲に維持する[1]乃至[7]のいずれか1つに記載の複合水酸化物の製造方法。

[9] 前記反応槽内の反応温度が、20℃以上80℃以下である[1]乃至[8]のいずれか1つに記載の複合水酸化物の製造方法。

[10] 前記複合水酸化物が、二次電池の正極活物質の前駆体である[1]乃至[9]のいずれか1つに記載の複合水酸化物の製造方法。

40

[11] 少なくともニッケル（Ni）とコバルト（Co）を含む複合水酸化物であって、前記複合水酸化物が、累積体積百分率が10体積%の二次粒子径（ D_{10} ） $\pm 1.0 \mu m$ の範囲の第1の粒子、累積体積百分率が50体積%の二次粒子径（ D_{50} ） $\pm 1.0 \mu m$ の範囲の第2の粒子、累積体積百分率が90体積%の二次粒子径（ D_{90} ） $\pm 1.0 \mu m$ の範囲の第3の粒子を有し、

前記第1の粒子におけるBET比表面積と累積体積百分率が50体積%の二次粒子径（ D_{50} ）及び前記第3の粒子におけるBET比表面積と累積体積百分率が50体積%の二次粒子径（ D_{50} ）から下記式（1）にて算出される変化の割合の絶対値と、前記複合水酸化物に含まれる金属元素（ただし、金属元素は、Ni、Co、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo及びWである。）に対するコバルト（Co）のモル

50

百分率と、の積が0以上0.015以下である複合水酸化物。

| (第3の粒子のBET比表面積 - 第1の粒子のBET比表面積) / (第3の粒子のD50 - 第1の粒子のD50) | = 変化の割合の絶対値・・・式(1)

[12] $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ ($0 < x + y < 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 3.00$ 、 $0 \leq \alpha < 2.00$ 、Mは、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo及びWからなる群から選択された1種以上の添加金属元素を示す。) で表される[11]に記載の複合水酸化物。

[13] 前記 $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ において、 $0.02 < x < 0.20$ である[12]に記載の複合水酸化物。

[14] (前記複合水酸化物のD90 - 前記複合水酸化物のD10) / 前記複合水酸化物のD50の値が、0.50以上1.40以下である[11]乃至[13]のいずれか1つに記載の複合水酸化物。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明の複合水酸化物の製造方法の態様によれば、ニッケル(Ni)をAモル%とコバルト(Co)をBモル%含む第1の金属含有水溶液と、ニッケル(Ni)をCモル%とコバルト(Co)をDモル%含む第2の金属含有水溶液(但し、 $A > C$ 、 $B < D$ 、 $A + B = 100$ 、 $C + D = 100$)を、反応槽へ個別に供給することにより、反応温度及び/またはアンモニウムイオン濃度を抑制しつつ、タップ密度を損なうことなくBET比表面積を適切に制御した複合水酸化物を製造することができる。このように、本発明の態様によれば、BET比表面積を適切に制御した複合水酸化物の製造にあたり、反応温度及び/またはアンモニウムイオン濃度を抑制できるので、複合水酸化物の生産コストを低減できる。

20

【0013】

本発明の複合水酸化物の製造方法の態様によれば、第2の金属含有水溶液のニッケル(Ni)の含有量に対する第1の金属含有水溶液のニッケル(Ni)の含有量の比率が5以上であり、第1の金属含有水溶液のコバルト(Co)の含有量に対する第2の金属含有水溶液のコバルト(Co)の含有量の比率が5以上であることにより、反応温度及び/またはアンモニウムイオン濃度をより抑制しても、タップ密度を損なうことなくBET比表面積をより適切に制御した複合水酸化物を製造することができる。

【0014】

本発明の複合水酸化物の製造方法の態様によれば、第1の金属含有水溶液がコバルト(Co)を含まず、前記第2の金属含有水溶液がニッケル(Ni)を含まないことにより、反応温度及び/またはアンモニウムイオン濃度をより抑制しても、タップ密度を損なうことなくBET比表面積をより確実に適切に制御した複合水酸化物を製造することができる。

30

【0015】

本発明の複合水酸化物の製造方法の態様によれば、前記複合水酸化物が、 $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ ($0 < x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 3.00$ 、 $0 \leq \alpha < 2.00$ 、Mは、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo及びWからなる群から選択された1種以上の添加金属元素を示す。) で表されることにより、得られた複合水酸化物を正極活物質の前駆体として使用した二次電池に、高容量の電池特性を付与することに寄与できる。

40

【0016】

本発明の複合水酸化物の製造方法の態様によれば、反応槽が、生成した複合水酸化物をオーバーフローさせる連続式の反応槽であることにより、複合水酸化物の生産効率を向上させることができる。

【0017】

本発明の複合水酸化物の態様によれば、複合水酸化物が、累積体積百分率が10体積%の二次粒子径(D10) $\pm 1.0 \mu m$ の範囲の第1の粒子、累積体積百分率が50体積%の二次粒子径(D50) $\pm 1.0 \mu m$ の範囲の第2の粒子、累積体積百分率が90体積%の二次粒子径(D90) $\pm 1.0 \mu m$ の範囲の第3の粒子を有し、第1の粒子におけるB

50

E T比表面積と累積体積百分率が50体積%の二次粒子径(D50)及び第3の粒子におけるB E T比表面積と累積体積百分率が50体積%の二次粒子径(D50)から上記式(1)にて算出される変化の割合の絶対値と、前記複合水酸化物に含まれる金属元素(ただし、金属元素は、Ni、Co、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo及びWである。)に対するコバルト(Co)のモル百分率と、の積が0以上0.015以下であることにより、粒子径の相違によるB E T比表面積の変化を抑制することで、複合水酸化物とリチウム化合物等の金属化合物との反応性を均一化し、電池特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の複合水酸化物の製造方法に用いる反応装置例の概要を説明する側面断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

次に、本発明の複合水酸化物の製造方法について、詳細を説明する。本発明の複合水酸化物の製造方法は、ニッケル(Ni)をAモル%とコバルト(Co)をBモル%含む第1の金属含有水溶液と、ニッケル(Ni)をCモル%とコバルト(Co)をDモル%含む第2の金属含有水溶液(但し、 $A > C$ 、 $B < D$ 、 $A + B = 100$ 、 $C + D = 100$)と、アルカリ金属水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液とを、反応槽へ個別に供給し、前記反応槽内の溶液を、液温25 基準のpH値を10.0以上13.0以下の範囲、アンモニウムイオン濃度を1.0g/L以上10.0g/L以下の範囲に維持する。本発明では、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を含有する複合水酸化物を製造する。

【0020】

本発明では、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)のうち、主にニッケル(Ni)を含む第1の原料液である第1の金属含有水溶液と、主にコバルト(Co)を含む第2の原料液である第2の金属含有水溶液を、それぞれ、調製し、第1の金属含有水溶液と第2の金属含有水溶液を反応槽内へ、別々の経路にて添加する。第1の金属含有水溶液と第2の金属含有水溶液を反応槽内へ添加する際には、反応槽内の溶液を、液温25 基準のpH値を10.0以上13.0以下の範囲、アンモニウムイオン濃度を1.0g/L以上10.0g/L以下の範囲に維持しておく。

【0021】

B E T比表面積を適切に制御した複合水酸化物を製造するには、複合水酸化物の粒子成長を促進させるために、反応温度及びアンモニウムイオン濃度を上昇させる必要がある。一方で、本発明では、第1の金属含有水溶液と第2の金属含有水溶液を反応槽内へ、別々に添加することで、反応温度及び/またはアンモニウムイオン濃度を抑制しつつ、タップ密度を損なうことなくB E T比表面積を適切に制御した複合水酸化物を製造することができる。このように、B E T比表面積を適切に制御した複合水酸化物を製造する際に、反応温度及び/またはアンモニウムイオン濃度を抑制できる、すなわち、エネルギー消費を低減でき、アンモニウムイオンの使用量を抑制できるので、複合水酸化物の生産コストを低減できる。

【0022】

< 第1の金属含有水溶液と第2の金属含有水溶液 >

本発明では、原料液として、成分の異なる複数の原料液、すなわち、第1の金属含有水溶液と第2の金属含有水溶液と、を調製する。

【0023】

第1の金属含有水溶液は、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)のうち、主にニッケル(Ni)を含む金属含有水溶液である。第2の金属含有水溶液は、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)のうち、主にコバルト(Co)を含む金属含有水溶液である。従って、第1の金属含有水溶液のニッケル(Ni)のモル濃度(Aモル%)及びコバルト(Co)のモル濃度(Bモル%)は、第2の金属含有水溶液の金属含有水溶液のニッケル(Ni)の

10

20

30

40

50

モル濃度（ C モル％）及びコバルト（ Co ）のモル濃度（ D モル％）と相違する。また、ニッケル（ Ni ）のモル濃度は $A > C$ の関係を有し、コバルト（ Co ）のモル濃度は $B < D$ の関係を有している。さらに、 $A + B = 100$ 、 $C + D = 100$ の関係を有している。従って、ニッケル（ Ni ）とコバルト（ Co ）は、主に、異なる原料液にて反応槽へ供給される。

【0024】

ニッケル（ Ni ）のモル濃度について、 $A > C$ の関係を満たしていれば、第1の金属含有水溶液のニッケル（ Ni ）のモル濃度と第2の金属含有水溶液のニッケル（ Ni ）のモル濃度の比率は、特に限定されない。反応温度及び／またはアンモニウムイオン濃度をより抑制しても、タップ密度を損なうことなく BET 比表面積をより適切に制御した複合水酸化物を製造する点から、第2の金属含有水溶液のニッケル（ Ni ）のモル濃度に対する第1の金属含有水溶液のニッケル（ Ni ）のモル濃度の比率は、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上がさらに好ましく、反応温度及び／またはアンモニウムイオン濃度をより抑制しても、タップ密度を損なうことなく BET 比表面積をより確実に適切に制御した複合水酸化物を製造する点から、第2の金属含有水溶液がニッケル（ Ni ）を含まないことが特に好ましい。すなわち、第2の金属含有水溶液のニッケル（ Ni ）のモル濃度は、少ないほど好ましい。

10

【0025】

コバルト（ Co ）のモル濃度について、 $B < D$ の関係を満たしていれば、第1の金属含有水溶液のコバルト（ Co ）のモル濃度と第2の金属含有水溶液のコバルト（ Co ）のモル濃度の比率は、特に限定されない。反応温度及び／またはアンモニウムイオン濃度をより抑制しても、タップ密度を損なうことなく BET 比表面積をより適切に制御した複合水酸化物を製造する点から、第1の金属含有水溶液のコバルト（ Co ）のモル濃度に対する第2の金属含有水溶液のコバルト（ Co ）のモル濃度の比率は、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上がさらに好ましく、反応温度及び／またはアンモニウムイオン濃度をより抑制しても、タップ密度を損なうことなく BET 比表面積をより確実に適切に制御した複合水酸化物を製造する点から、第1の金属含有水溶液がコバルト（ Co ）を含まないことが特に好ましい。すなわち、第1の金属含有水溶液のコバルト（ Co ）のモル濃度は、少ないほど好ましい。

20

【0026】

上記から、本発明の方法で製造されたニッケル（ Ni ）とコバルト（ Co ）を含有する複合水酸化物は、ニッケル（ Ni ）とコバルト（ Co ）は、異なる原料液に由来していることが特に好ましい。

30

【0027】

第1の金属含有水溶液と第2の金属含有水溶液は、例えば、反応槽へ同時且つ個別に供給される。従って、第1の金属含有水溶液の反応槽への供給と第2の金属含有水溶液の反応槽への供給は、並行して実施されることから、ニッケル（ Ni ）とコバルト（ Co ）の反応槽への供給は、並行して実施される。複合水酸化物のニッケル（ Ni ）とコバルト（ Co ）の組成と反応槽内における滞留時間に応じて、第1の金属含有水溶液のニッケル（ Ni ）のモル濃度と第2の金属含有水溶液のコバルト（ Co ）のモル濃度、及び第1の金属含有水溶液と第2の金属含有水溶液の流量を、適宜、調整する。

40

【0028】

反応槽への単位時間あたりの、コバルト（ Co ）の供給量に対するニッケル（ Ni ）の供給量は、特に限定されず、複合水酸化物の所望とするニッケル（ Ni ）とコバルト（ Co ）の組成比に応じて、適宜選択可能である。例えば、反応槽への単位時間あたりの、コバルト（ Co ）の供給量に対するニッケル（ Ni ）の供給量は、得られた複合水酸化物を正極活物質の前駆体として使用した二次電池に、高容量の電池特性を付与する点から、2.5以上50.0以下の範囲が好ましく、6.0以上30.0以下の範囲が特に好ましい。

【0029】

ニッケル（ Ni ）とコバルト（ Co ）を含有する複合水酸化物は、必要に応じて、ニッ

50

ケル (Ni) とコバルト (Co) 以外の添加金属元素 M が、さらに含まれていてもよい。添加金属元素 M としては、例えば、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo) 及びタングステン (W) 等が挙げられる。これらの添加金属元素 M は、1 種でもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0030】

ニッケル (Ni) とコバルト (Co) を含有する複合水酸化物としては、例えば、 $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ ($0 < x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 3.00$ 、 $-0.50 \leq \alpha < 2.00$ 、M は、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo 及び W からなる群から選択された 1 種以上の添加金属元素を示す。) の一般式で表される複合水酸化物が挙げられる。

10

【0031】

また、添加金属元素 M は、第 1 の金属含有水溶液にのみ含まれていてもよく、第 2 の金属含有水溶液にのみ含まれていてもよく、第 1 の金属含有水溶液と第 2 の金属含有水溶液の両方に含まれていてもよい。従って、添加金属元素 M は、ニッケル (Ni) が含まれる原料液にのみ含まれた状態で反応槽へ供給されてもよく、コバルト (Co) が含まれる原料液にのみ含まれた状態で反応槽へ供給されてもよく、ニッケル (Ni) が含まれる原料液とコバルト (Co) が含まれる原料液の両方に含まれた状態で反応槽へ供給されてもよい。

20

【0032】

本発明の複合水酸化物の製造方法では、共沈法により、ニッケル (Ni) の塩 (例えば、硫酸塩) が含まれる第 1 の金属含有水溶液と、コバルト (Co) の塩 (例えば、硫酸塩) が含まれる第 2 の金属含有水溶液と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液と、アルカリ金属水溶液とを、それぞれ、反応槽内に個別に添加することで、反応槽内にて中和反応させて、ニッケル (Ni) とコバルト (Co) を含有する複合水酸化物の粒子を製造して、ニッケル (Ni) とコバルト (Co) を含有する複合水酸化物を含むスラリー状の懸濁物を得る。

【0033】

< アルカリ金属水溶液 >

30

アルカリ金属水溶液は、pH 調整剤である。アルカリ金属水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。本発明の複合水酸化物の製造方法では、アルカリ金属水溶液を反応槽内に添加することで、反応槽内の母液の液温 25 基準の pH 値を 10.0 以上 13.0 以下の範囲に調整する。反応槽内の母液の液温 25 基準の pH 値は、10.0 以上 13.0 以下の範囲であれば、特に限定されないが、10.5 以上 12.0 以下の範囲が好ましい。

【0034】

< アンモニウムイオン供給体 >

アンモニウムイオン供給体は、錯化剤である。アンモニウムイオンは、ニッケル (Ni) イオン、コバルト (Co) イオン、添加金属元素 M のイオンと錯体を形成することができる。アンモニウムイオン供給体としては、例えば、アンモニア水、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等が挙げられる。本発明の複合水酸化物の製造方法では、反応槽内の母液のアンモニウムイオン濃度の使用量を抑制しても BET 比表面積を適切に制御した複合水酸化物を製造でき、具体的には、反応槽内の母液のアンモニウムイオン濃度を 1.0 g/L 以上 10.0 g/L 以下の範囲に調整すればよい。本発明の複合水酸化物の製造方法では、アンモニウムイオン供給体の使用量を抑制できるので、生産コストを低減できる。上記から、反応槽内の母液のアンモニウムイオン濃度を、1.0 g/L 以上 5.0 g/L 以下の範囲に調整することが好ましい。

40

【0035】

また、本発明の複合水酸化物の製造方法では、反応槽内の母液の反応温度を抑制しても

50

B E T比表面積を適切に制御した複合水酸化物を製造でき、具体的には、20 以上80 以下に制御しても、B E T比表面積を適切に制御した複合水酸化物を製造することができる。

【0036】

次に、本発明の複合水酸化物の製造方法に使用する反応装置例について説明する。図1 は、本発明の複合水酸化物の製造方法に用いる反応装置例の概要を説明する側面断面図である。

【0037】

図1 に示すように、本発明の複合水酸化物の製造方法に用いる反応装置1 は、母液20 を貯留させる反応槽10 と、第1の金属含有水溶液21を反応槽10の母液20へ供給するための第1の原料液供給部11と、第2の金属含有水溶液22を反応槽10の母液20へ供給するための第2の原料液供給部12と、アルカリ金属水溶液23を反応槽10へ供給するためのアルカリ金属供給部13と、アンモニウムイオン供給体を含む水溶液24を反応槽10の母液20へ供給するためのアンモニウムイオン供給部14と、を備えている。

10

【0038】

第1の原料液供給部11は、一方の端部が反応槽10と、他方の端部が第1の金属含有水溶液21の貯蔵された貯蔵槽（図示せず）と、それぞれ連通した管状体である。第2の原料液供給部12は、一方の端部が反応槽10と、他方の端部が第2の金属含有水溶液22の貯蔵された貯蔵槽（図示せず）と、それぞれ連通した管状体である。アルカリ金属供給部13は、一方の端部が反応槽10と、他方の端部がアルカリ金属水溶液23の貯蔵された貯蔵槽（図示せず）と、それぞれ連通した管状体である。アンモニウムイオン供給部14は、一方の端部が反応槽10と、他方の端部がアンモニウムイオン供給体を含む水溶液24の貯蔵された貯蔵槽（図示せず）と、それぞれ連通した管状体である。

20

【0039】

反応装置1では、第1の原料液供給部11は、第2の原料液供給部12とは異なる部位に配置されている。また、第1の金属含有水溶液21の貯蔵された貯蔵槽は、第2の金属含有水溶液22の貯蔵された貯蔵槽とは異なる貯蔵槽である。従って、第1の金属含有水溶液21と第2の金属含有水溶液22は、反応槽10内へ、それぞれ、別の経路にて添加される。

【0040】

また、反応槽10内部には攪拌機17が備えられている。攪拌機17が、反応槽10に貯留されている母液20に含まれる第1の金属含有水溶液21及び第2の金属含有水溶液22と、アルカリ金属供給部13から供給されるアルカリ金属水溶液23と、アンモニウムイオン供給部14から供給されるアンモニウムイオン供給体を含む水溶液24と、を混合して、反応槽10に貯留されている母液14全体の原料濃度を均一化する。

30

【0041】

攪拌機17としては、例えば、攪拌シャフトの先端に複数枚のプロペラ羽根を備えた攪拌羽根を有する攪拌装置が挙げられる。また、攪拌機17の攪拌回転数は、反応槽10の容積、攪拌羽根の種類、滞留時間によって、適宜選択可能である。例えば、3枚のプロペラ羽根を使用し、滞留時間10～25時間で共沈反応させた場合の攪拌動力は、0.3kW/m³以上4.0kW/m³以下が好ましく、1.8kW/m³以上2.6kW/m³以下が特に好ましい。

40

【0042】

原料濃度が均一化され第1の金属含有水溶液21と第2の金属含有水溶液22由来の金属成分が含まれる母液20が貯留している反応槽10から、生成・成長した反応生成物である複合水酸化物を含むスラリー（ニッケル（Ni）とコバルト（Co）を含有する複合水酸化物）25が得られる。反応槽10の頂部側の側面部には、反応槽10内部と連通したオーバーフローパイプ18が設けられており、上記目的とする複合水酸化物を含むスラリー25が、オーバーフローパイプ18を介して反応槽10から外部へ取り出される。

【0043】

50

上記から、反応装置 1 は、目的とする複合水酸化物を含むスラリー 25 をオーバーフローさせて回収する、連続式の反応槽 10 を備えた反応装置である。反応槽 10 が、生成した複合水酸化物を含むスラリー 25 をオーバーフローさせる連続式であることにより、複合水酸化物を含むスラリー 25 の生産効率を向上させることができる。

【0044】

なお、図 1 に示す反応装置 1 は、連続式の反応装置例の概要を説明したものであり、本発明の複合水酸化物の製造方法に用いる反応装置は、図 1 に示す反応装置 1 に限定されず、第 1 の金属含有水溶液と第 2 の金属含有水溶液が、個別に反応槽に添加される構造を有していればよい。また、本発明の複合水酸化物の製造方法に用いる反応装置は、第 1 の金属含有水溶液と第 2 の金属含有水溶液が、個別に反応槽に添加される構造を有していれば、連続式の反応槽に代えて、反応槽での反応終了まで系外に排出しないバッチ式の反応槽としてもよい。

10

【0045】

本発明の製造方法で製造された複合水酸化物は、二次電池の正極活物質の前駆体として使用することができる。次に、本発明の製造方法で製造した複合水酸化物を前駆体とした正極活物質の製造方法について説明する。例えば、本発明の製造方法で製造した複合水酸化物を前駆体とした正極活物質の製造方法は、まず、本発明の製造方法で製造した複合水酸化物にリチウム化合物を添加して複合水酸化物とリチウム化合物の混合物を調製する。リチウム化合物としては、リチウムを有する化合物あれば、特に限定されず、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム等を挙げることができる。

20

【0046】

次に、上記のようにして得られた混合物を焼成することで、正極活物質を製造することができる。焼成条件としては、例えば、焼成温度 700 以上 1000 以下、昇温速度 50 / h 以上 300 / h 以下、焼成時間 5 時間以上 20 時間以下が挙げられる。焼成の雰囲気については、特に限定されないが、例えば、大気、酸素などが挙げられる。また、焼成に用いる焼成炉としては、特に限定されないが、例えば、静置式のボックス炉やローラーハース式連続炉などが挙げられる。

【0047】

本発明の製造方法で製造された複合水酸化物を用いた二次電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池を挙げることができる。

30

【0048】

次に、本発明の製造方法で製造された複合水酸化物について、詳細を説明する。本発明の複合水酸化物は、少なくともニッケル (Ni) とコバルト (Co) を含む複合水酸化物であって、前記複合水酸化物が、累積体積百分率が 10 体積 % の二次粒子径 (D10) $\pm$ 1.0 μ m の範囲の第 1 の粒子、累積体積百分率が 50 体積 % の二次粒子径 (D50) $\pm$ 1.0 μ m の範囲の第 2 の粒子、累積体積百分率が 90 体積 % の二次粒子径 (D90) $\pm$ 1.0 μ m の範囲の第 3 の粒子を有し、前記第 1 の粒子における BET 比表面積と累積体積百分率が 50 体積 % の二次粒子径 (D50) 及び前記第 3 の粒子における BET 比表面積と累積体積百分率が 50 体積 % の二次粒子径 (D50) から下記式 (1) にて算出される変化の割合の絶対値と、前記複合水酸化物に含まれる金属元素 (ただし、金属元素は、Ni、Co、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo 及び W である。) に対するコバルト (Co) のモル百分率と、の積が 0 以上 0.015 以下である。

40

$$|(\text{第 3 の粒子の BET 比表面積} - \text{第 1 の粒子の BET 比表面積}) / (\text{第 3 の粒子の D50} - \text{第 1 の粒子の D50})| = \text{変化の割合の絶対値} \cdots \text{式 (1)}$$

【0049】

従来の粒度分布を持つ複合水酸化物では、大粒子径よりも小粒子径の方が、BET 比表面積が大きい。複合水酸化物とリチウム化合物を焼成する際に小粒子径のものは単位体積あたりのリチウム化合物との接触面積が増えてリチウム化合物との反応が大粒子径のものと比較し促進される。従って、従来の複合水酸化物は、大粒子径のものと小粒子径のものとで、リチウム化合物との反応性に大きな差があり、複合水酸化物全体としては、リチウ

50

ム化合物との反応が不均一化してしまう。複合水酸化物全体としてリチウム化合物との反応が不均一化すると、電池特性や電池寿命が阻害される可能性がある。

【 0 0 5 0 】

これに対し、本発明の複合水酸化物は、上記構成を有することで、粒子径の相違による B E T 比表面積の変化が抑制されている、すなわち、第 1 の粒子の B E T 比表面積と第 2 の粒子の B E T 比表面積と第 3 の粒子の B E T 比表面積の差が低減されていることで、複合水酸化物全体としてリチウム化合物等の金属化合物との反応性が均一化され、電池特性を向上させることができる。

【 0 0 5 1 】

本発明の複合水酸化物は、 $D10 \pm 1.0 \mu m$ の範囲の二次粒子径を有する小粒子である第 1 の粒子と、 $D50 \pm 1.0 \mu m$ の範囲の二次粒子径を有する中粒子である第 2 の粒子と、 $D90 \pm 1.0 \mu m$ の範囲の二次粒子径を有する大粒子である第 3 の粒子と、に分級した際に、第 3 の粒子の $D50$ と第 1 の粒子の $D50$ の差に対する第 3 の粒子の B E T 比表面積と第 1 の粒子の B E T 比表面積の差の比の値の絶対値（以下、前記絶対値を「B E T 傾斜」ということがある。）が低減されており、その結果、前記 B E T 傾斜と複合水酸化物に含まれる金属元素（ただし、金属元素は、Ni、Co、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo 及び W である。）に対するコバルト（Co）のモル百分率（以下、単に「コバルトモル百分率」ということがある。）との積が 0.015 以下に抑制されている。複合水酸化物の組成は、複合水酸化物の B E T 比表面積と電池特性にも影響を与えることから、本発明の複合水酸化物の特性として、B E T 傾斜とコバルトモル百分率の構成を使用している。なお、本発明の複合水酸化物を、第 1 の粒子と第 2 の粒子と第 3 の粒子とに分級する方法としては、気流分級が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

B E T 傾斜とコバルトモル百分率の積の値は、0 以上 0.015 以下であれば、特に限定されないが、複合水酸化物全体としてリチウム化合物との反応性がさらに均一化され、電池特性をさらに向上させることができる点から、0.013 以下が好ましく、0.011 以下が特に好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明の複合水酸化物としては、例えば、 $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ ($0 < x + y < 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 3.00$ 、 $-0.50 \leq \alpha < 2.00$ 、M は、Mn、Mg、Zr、Al、Ca、Ti、Nb、V、Cr、Mo 及び W からなる群から選択された 1 種以上の添加金属元素を示す。) の一般式で表される複合水酸化物が挙げられる。上記一般式の複合水酸化物では、ニッケル (Ni) とコバルト (Co) と添加金属元素 (M) の合計に対してニッケル (Ni) が 80 mol % 超含まれている。

【 0 0 5 4 】

また、一般式 $Ni_{1-x-y}Co_xM_yO_z(OH)_{2-\alpha}$ で表される複合水酸化物において、 $0.02 < x < 0.20$ であること、すなわち、ニッケル (Ni) とコバルト (Co) と添加金属元素 (M) の合計に対してコバルト (Co) が 2 mol % 超 20 mol % 未満の範囲で含まれていることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

本発明の複合水酸化物は、所定の粒度分布の広がりを持っており、例えば、粒度分布の指標である（複合水酸化物の $D90$ - 複合水酸化物の $D10$ ）/ 複合水酸化物の $D50$ の値が 0.50 以上 1.40 以下の範囲となっている。（複合水酸化物の $D90$ - 複合水酸化物の $D10$ ）/ 複合水酸化物の $D50$ の値が 0.50 以上 1.40 以下であることにより、本発明の複合水酸化物を前駆体とした正極活物質の正極への搭載密度が向上して、より優れた電池特性を発揮することができる。（複合水酸化物の $D90$ - 複合水酸化物の $D10$ ）/ 複合水酸化物の $D50$ の値は、特に限定されないが、正極の搭載密度を向上させる観点から（複合水酸化物の $D90$ - 複合水酸化物の $D10$ ）/ 複合水酸化物の $D50$ の値の下限値は 0.65 以上が好ましく、0.80 以上が特に好ましい。また、本発明の複合水酸化物の B E T 比表面積は、特に限定されないが、リチウム化合物等の金属化合物と

10

20

30

40

50

の反応性を制御する観点から、その上限値は50.0以下が好ましく、25.0以下がより好ましく、15.0以下が特に好ましい。また、BET比表面積の下限値は、3.0以上が好ましく、4.5以上がより好ましく、6.0以上が特に好ましい。

【実施例】

【0056】

次に、本発明の複合水酸化物の製造方法及び本発明の複合水酸化物の実施例を説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、これらの例に限定されるものではない。

【0057】

実施例及び比較例の複合水酸化物の製造

実施例1の複合水酸化物の製造

複合水酸化物の組成が下記表1となるように、硫酸ニッケル水溶液と硫酸マンガン水溶液と硫酸マグネシウム水溶液とを所定量にて混合し且つコバルトを含まない水溶液（第1の金属含有水溶液に対応）と、ニッケルを含まない硫酸コバルト水溶液（第2の金属含有水溶液に対応）と、硫酸アンモニウム水溶液（アンモニウムイオン供給体を含む水溶液に対応）と、水酸化ナトリウム水溶液（アルカリ金属水溶液に対応）とを、それぞれ、反応槽へ個別且つ同時に滴下して、反応槽内の混合液のpHを液温25℃基準で11.7、アンモニア濃度を4.4g/Lに維持しながら、攪拌機にて連続的に攪拌した。また、反応槽内の混合液の液温（反応温度）は70℃に維持した。生成した複合水酸化物粒子を含むスラリーを反応槽のオーバーフロー管からオーバーフローさせて取り出した。反応開始より41.7時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た。上記実施例1の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表1に示す。

【0058】

実施例2の複合水酸化物の製造

複合水酸化物の組成が下記表1となるように、硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液と硫酸マグネシウム水溶液とを所定量にて混合し且つニッケルを含まない水溶液（第2の金属含有水溶液に対応）と、コバルトを含まない硫酸ニッケル水溶液（第1の金属含有水溶液に対応）と、硫酸アンモニウム水溶液（アンモニウムイオン供給体を含む水溶液に対応）と、水酸化ナトリウム水溶液（アルカリ金属水溶液に対応）とを、それぞれ、反応槽へ個別且つ同時に滴下して、反応槽内の混合液のpHを液温25℃基準で11.2、アンモニア濃度を3.7g/Lに維持しながら、攪拌機にて連続的に攪拌した。また、反応槽内の混合液の液温（反応温度）は70℃に維持した。生成した複合水酸化物粒子を含むスラリーを反応槽のオーバーフロー管からオーバーフローさせて、取り出した。反応開始より42.0時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た。上記実施例2の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表1に示す。

【0059】

比較例1の複合水酸化物の製造

複合水酸化物の組成が下記表1となるように、硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液と硫酸マグネシウム水溶液とを所定量にて混合した金属塩水溶液と、硫酸アンモニウム水溶液（アンモニウムイオン供給体）と、水酸化ナトリウム水溶液とを、それぞれ、反応槽へ個別且つ同時に滴下して、反応槽内の混合液のpHを液温25℃基準で11.5、アンモニア濃度を3.7g/Lに維持しながら、攪拌機にて連続的に攪拌した。また、反応槽内の混合液の液温は70℃に維持した。生成した複合水酸化物粒子を含むスラリーを反応槽のオーバーフロー管からオーバーフローさせて、取り出した。反応開始より41.7時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た。上記比較例1の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表1に示す。

【0060】

比較例2の複合水酸化物の製造

pHを液温25 基準で11.9、アンモニア濃度を6.0 g/Lとした以外は、比較例1と同様にして複合水酸化物を得た。上記比較例2の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表1に示す。

【0061】

実施例3の複合水酸化物の製造

複合水酸化物の組成が下記表2となるように、硫酸ニッケル水溶液と硫酸マンガン水溶液とを所定量にて混合し且つコバルトを含まない水溶液（第1の金属含有水溶液に対応）と、ニッケルを含まない硫酸コバルト水溶液（第2の金属含有水溶液に対応）と、硫酸アンモニウム水溶液（アンモニウムイオン供給体）と、水酸化ナトリウム水溶液とを、それぞれ、反応槽へ個別且つ同時に滴下して、反応槽内の混合液のpHを液温25 基準で10.9、アンモニア濃度を4.7 g/Lに維持しながら、攪拌機にて連続的に攪拌した。また、反応槽内の混合液の液温は70 に維持した。生成した複合水酸化物粒子を含むスラリーを反応槽のオーバーフロー管からオーバーフローさせて、取り出した。反応開始より41.7時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た。上記実施例3の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表2に示す。

10

【0062】

比較例3の複合水酸化物の製造

複合水酸化物の組成が下記表2となるように、硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを所定量にて混合した金属塩水溶液と、硫酸アンモニウム水溶液（アンモニウムイオン供給体）と、水酸化ナトリウム水溶液とを、それぞれ、反応槽へ個別且つ同時に滴下して、反応槽内の混合液のpHを液温25 基準で11.4、アンモニア濃度を4.4 g/Lに維持しながら、攪拌機にて連続的に攪拌した。また、反応槽内の混合液の液温は50 に維持した。生成した複合水酸化物粒子を含むスラリーを反応槽のオーバーフロー管からオーバーフローさせて、取り出した。反応開始より41.7時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た。上記比較例3の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表2に示す。

20

【0063】

比較例4の複合水酸化物の製造

pHを液温25 基準で11.1、アンモニア濃度を4.7 g/L、反応槽内の混合液の液温を70 に維持した以外は、比較例3と同様にして複合水酸化物を得た。上記比較例4の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表2に示す。

30

【0064】

実施例4の複合水酸化物の製造

複合水酸化物の組成が下記表3となるように、硫酸ニッケル水溶液と硫酸マンガン水溶液とを所定量にて溶解し且つコバルトを含まない水溶液（第1の金属含有水溶液に対応）と、ニッケルを含まない硫酸コバルト水溶液（第2の金属含有水溶液に対応）を用い、pHを液温25 基準で11.4、アンモニア濃度を2.1 g/L、反応槽内の混合液の液温を71 に維持し、反応開始より51.0時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た以外は、実施例3と同様にして複合水酸化物を得た。上記実施例4の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表3に示す。

40

【0065】

実施例5の複合水酸化物の製造

複合水酸化物の組成が下記表3となるように、硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを所定量にて溶解し且つニッケルを含まない水溶液（第2の金属含有水溶液に対応）と、コバルトを含まない硫酸ニッケル水溶液（第1の金属含有水溶液に対応）を用い、pHを液温25 基準で11.0、アンモニア濃度を2.3 g/L、反応開始より48.6時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順

50

に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た以外は、実施例 4 と同様にして複合水酸化物を得た。上記実施例 5 の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表 3 に示す。

【 0 0 6 6 】

比較例 5 の複合水酸化物の製造

第 1 の金属含有水溶液と第 2 の金属含有水溶液に代えて、硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを混合した金属塩水溶液を用い、反応槽内の混合液の液温を 6 0 とし、p H を液温 2 5 基準で 1 1 . 7、アンモニア濃度を 2 . 0 g / L、反応開始より 4 9 . 2 時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た以外は、実施例 4 と同様にして複合水酸化物を得た。上記比較例 5 の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表 3 に示す。

10

【 0 0 6 7 】

比較例 6 の複合水酸化物の製造

第 1 の金属含有水溶液と第 2 の金属含有水溶液に代えて、硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを混合した金属塩水溶液を用い、p H を液温 2 5 基準で 1 1 . 0、アンモニア濃度を 1 . 7 g / L、反応開始より 5 0 . 1 時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た以外は、実施例 4 と同様にして複合水酸化物を得た。上記比較例 6 の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表 3 に示す。

20

【 0 0 6 8 】

実施例 6 の複合水酸化物の製造

複合水酸化物の組成が下記表 4 となるように、硫酸ニッケル水溶液と硫酸マンガン水溶液とを所定量にて混合し且つコバルトを含まない水溶液（第 1 の金属含有水溶液に対応）と、ニッケルを含まない硫酸コバルト水溶液（第 2 の金属含有水溶液に対応）を用い、p H を液温 2 5 基準で 1 1 . 3、アンモニア濃度を 3 . 1 g / L、反応槽内の混合液の液温を 7 5 に維持し、反応開始より 3 2 . 7 時間以上経過した後に採取した複合水酸化物粒子のスラリーを、アルカリ水溶液、水の順に洗浄して、脱水、乾燥の各処理を施して複合水酸化物を得た以外は、実施例 3 と同様にして複合水酸化物を得た。上記実施例 6 の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表 4 に示す。

30

【 0 0 6 9 】

比較例 7 の複合水酸化物の製造

第 1 の金属含有水溶液と第 2 の金属含有水溶液に代えて、硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを混合した金属塩水溶液を用い、p H を液温 2 5 基準で 1 1 . 0、アンモニア濃度を 2 . 6 g / L、反応槽内の混合液の液温を 7 0 に維持した以外は、実施例 6 と同様にして複合水酸化物を得た。上記比較例 7 の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表 4 に示す。

【 0 0 7 0 】

比較例 8 の複合水酸化物の製造

第 1 の金属含有水溶液と第 2 の金属含有水溶液に代えて、硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを混合した金属塩水溶液を用い、アンモニア濃度を 3 . 7 g / L、反応槽内の混合液の液温を 8 0 に維持した以外は、実施例 6 と同様にして複合水酸化物を得た。上記比較例 8 の複合水酸化物の組成と製造条件を下記表 4 に示す。

40

【 0 0 7 1 】

製造した複合水酸化物の評価

（ 1 ）累積体積百分率が 5 0 体積 % の二次粒子径 (D 5 0)

得られた複合水酸化物を、粒度分布測定装置（実施例 1、2、4 ~ 6 及び比較例 1、2、5 ~ 8 では日機装株式会社製、M T 3 3 0 0 E X I I、実施例 3 及び比較例 3、4 では株式会社堀場製作所製、L A - 9 5 0）で測定した（原理はいずれの装置もレーザ回折・散乱法）。なお、粒度分布測定装置の測定条件は以下の通りである。 溶媒：水、溶媒屈

50

折率：1.33、粒子屈折率：1.55、透過率 $80 \pm 5\%$ 、分散媒：10.0質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液

【0072】

(2) タップ密度 (TD)

得られた複合水酸化物について、タップデンスー（株式会社セイシン企業製、KYT-4000）を用いて、定容積測定法によってタップ密度の測定を行った。なお、TDの測定条件は以下の通りである。セル容積：20cc、ストローク長：10mm、タッピング回数：200回（実施例3及び比較例3、4では500回）。

【0073】

(3) BET比表面積

得られた複合水酸化物0.3gを窒素雰囲気中、105℃で30分間乾燥させた後、比表面積測定装置（株式会社マウンテック製、MacSorB）を用い、1点BET法によって測定した。

【0074】

実施例と比較例の複合水酸化物の物性の評価結果を下記表1～表4に示す。

【0075】

【表1】

組成			Ni : Co : Mn : Mg = 94.8 : 4.7 : 0.26 : 0.26			
			比較例1	比較例2	実施例1	実施例2
	反応温度	°C	70	70	70	70
	アンモニア濃度	g/l	3.7	6.0	4.4	3.7
	反応pH	-	11.5	11.9	11.7	11.2
	滞留時間	h	13.9	13.9	13.9	14.0
結果	D50	μm	10.9	10.9	11.2	10.6
	TD	g/ml	2.00	2.10	2.11	2.01
	BET	m ² /g	24.8	18.6	15.1	10.7

【0076】

【表2】

組成			Ni : Co : Mn = 55 : 20 : 25		
			比較例3	比較例4	実施例3
	反応温度	°C	50	70	70
	アンモニア濃度	g/l	4.4	4.7	4.7
	反応pH	-	11.4	11.1	10.9
	滞留時間	h	13.9	13.9	13.8
結果	D50	μm	12.1	12.1	12.5
	TD	g/ml	2.28	2.21	2.26
	BET	m ² /g	9.4	6.2	5.1

【0077】

【表3】

組成			Ni : Co : Mn = 83.1 : 12.1 : 4.9			
			比較例5	比較例6	実施例4	実施例5
	反応温度	°C	60	71	71	71
	アンモニア濃度	g/l	2.0	1.7	2.1	2.3
	反応pH	-	11.7	11.0	11.4	11.0
	滞留時間	h	16.4	16.7	17.0	16.2
結果	D50	μm	10.9	11.2	10.4	10.1
	TD	g/ml	2.14	2.09	2.04	2.00
	BET	m ² /g	11.1	10.8	6.6	6.0

【0078】

【表 4】

組成			Ni : Co : Mn = 83.1 : 12.1 : 4.9		
			比較例7	比較例8	実施例6
	反応温度	°C	70	80	75
	アンモニア濃度	g/l	2.6	3.7	3.1
	反応pH	-	11.0	11.3	11.3
	滞留時間	h	10.9	10.9	10.9
結果	D50	μm	10.9	11.4	10.8
	TD	g/ml	2.00	2.11	2.05
	BET	m ² /g	14.2	8.8	8.4

【0079】

10

上記表1から、ニッケル(Ni)を含みコバルト(Co)を含まない第1の金属含有水溶液とコバルト(Co)を含みニッケル(Ni)を含まない第2の金属含有水溶液を個別に同時に反応槽へ添加した、実施例1、2の複合水酸化物では、それぞれ、アンモニア濃度4.4g/L、3.7g/Lと、少量の添加にて、BET比表面積を、それぞれ、15.1m²/g、10.7m²/gに抑制できた。また、タップ密度は、それぞれ、2.11g/ml、2.01g/mlと優れたタップ密度が得られた。実施例1、2の複合水酸化物の組成は、Ni : Co : Mn : Mg = 94.8 : 4.7 : 0.26 : 0.26であり、D50は、それぞれ、11.2μm、10.6μmであった。

【0080】

20

これに対し、上記表1から、Ni : Co : Mn : Mg = 94.8 : 4.7 : 0.26 : 0.26である複合水酸化物について、実施例1、2と同等の反応条件とし、同等のD50であるものの、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を同じ原料液にて添加した比較例1では、BET比表面積が24.8m²/gであり、BET比表面積を抑制することができなかった。また、実施例1、2と同等のD50であるものの、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を同じ原料液にて添加した比較例2では、アンモニア濃度6.0g/Lとすることで、ある程度、BET比表面積を抑制することができた。従って、比較例2では、アンモニウムイオン供給体の使用量が増大してしまい、複合水酸化物の生産コストを低減できなかった。

【0081】

30

上記表2から、ニッケル(Ni)を含みコバルト(Co)を含まない第1の金属含有水溶液とコバルト(Co)を含みニッケル(Ni)を含まない第2の金属含有水溶液を個別に同時に反応槽へ添加した、実施例3では、アンモニア濃度4.7g/Lと、少量の添加にて、BET比表面積を、5.1m²/gに抑制できた。また、タップ密度は、2.26g/mlと優れたタップ密度が得られた。実施例3の複合水酸化物の組成は、Ni : Co : Mn = 55 : 20 : 25であり、D50は、12.5μmであった。

【0082】

40

これに対し、上記表2から、Ni : Co : Mn = 55 : 20 : 25である複合水酸化物について、反応温度が50と低く、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を同じ原料液にて添加した比較例3では、BET比表面積が9.4m²/gまで増大してしまい、BET比表面積を抑制することができなかった。また、実施例3と同等の反応条件とし、同等のD50であるものの、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を同じ原料液にて添加した比較例4では、BET比表面積が6.2m²/gであり、依然としてBET比表面積を抑制することができなかった。

【0083】

上記表3から、ニッケル(Ni)を含みコバルト(Co)を含まない第1の金属含有水溶液とコバルト(Co)を含みニッケル(Ni)を含まない第2の金属含有水溶液を個別に同時に反応槽へ添加した、実施例4、5の複合水酸化物では、それぞれ、アンモニア濃度2.1g/L、2.3g/Lと、少量の添加にて、BET比表面積を、それぞれ、6.6m²/g、6.0m²/gに抑制できた。また、タップ密度は、それぞれ、2.04g/ml、2.00g/mlと優れたタップ密度が得られた。実施例4、5の複合水酸化物

50

の組成は、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 83.1 : 12.1 : 4.9$ であり、 $D50$ は、それぞれ、 $10.4 \mu\text{m}$ 、 $10.1 \mu\text{m}$ であった。

【0084】

これに対し、上記表3から、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 83.1 : 12.1 : 4.9$ である複合水酸化物について、反応温度が 60 と低く、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を同じ原料液にて添加した比較例5では、 BET 比表面積が $11.1 \text{ m}^2/\text{g}$ まで増大してしまい、 BET 比表面積を抑制することができなかった。また、実施例4、5と同等の反応条件とし、同等の $D50$ であるものの、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を同じ原料液にて添加した比較例6では、 BET 比表面積が $10.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、依然として BET 比表面積を抑制することができなかった。

10

【0085】

上記表4から、ニッケル(Ni)を含みコバルト(Co)を含まない第1の金属含有水溶液とコバルト(Co)を含みニッケル(Ni)を含まない第2の金属含有水溶液を個別に同時に反応槽へ添加した、実施例6では、反応温度を 75 に抑制し、アンモニア濃度 3.1 g/L と少量の添加にて、 BET 比表面積を、 $8.4 \text{ m}^2/\text{g}$ に抑制できた。また、タップ密度は、 2.05 g/ml と優れたタップ密度が得られた。実施例6の複合水酸化物の組成は、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 83.1 : 12.1 : 4.9$ であり、 $D50$ は、 $10.8 \mu\text{m}$ であった。

【0086】

これに対し、上記表4から、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 83.1 : 12.1 : 4.9$ である複合水酸化物について、反応温度が 70 、アンモニア濃度が 2.6 g/L と、反応温度もアンモニア濃度も低く、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を同じ原料液にて添加した比較例7では、 BET 比表面積が $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ まで増大してしまい、 BET 比表面積を抑制することができなかった。また、反応温度が 80 、アンモニア濃度が 3.7 g/L と、実施例6と比較して反応温度とアンモニア濃度を上昇させ、ニッケル(Ni)とコバルト(Co)を同じ原料液にて添加した比較例8では、実施例6と同等の BET 比表面積に抑制できた。従って、比較例8では、エネルギー消費を低減できず、アンモニウムイオンの使用量も抑制できなかったため、複合水酸化物の生産コストを抑制できなかった。

20

【0087】

また、実施例1～6の複合水酸化物、比較例1～8の複合水酸化物のうち、実施例1、2、4～6の複合水酸化物、比較例1、2、6、7の複合水酸化物について、上記累積体積百分率が 50 体積%の二次粒子径($D50$)の評価方法と同様にして、累積体積百分率が 10 体積%の二次粒子径($D10$)と累積体積百分率が 90 体積%の二次粒子径($D90$)を測定した。複合水酸化物の $D10$ 、 $D50$ 、 $D90$ から、粒度分布の指標である $(D90 - D10) / D50$ の値を算出した。

30

【0088】

さらに、実施例1、2、4～6の複合水酸化物、比較例1、2、6、7の複合水酸化物について、気流分級により、複合水酸化物を、分級後の二次粒子径 $D50$ が複合水酸化物の $D10 \pm 1.0 \mu\text{m}$ の範囲である第1の粒子、分級後の二次粒子径 $D50$ が複合水酸化物の $D50 \pm 1.0 \mu\text{m}$ の範囲である第2の粒子、分級後の二次粒子径 $D50$ が複合水酸化物の $D90 \pm 1.0 \mu\text{m}$ の範囲である第3の粒子に分級した。複合水酸化物を分級して得られた第1の粒子と第3の粒子について、それぞれ、上記累積体積百分率が 50 体積%の二次粒子径($D50$)の評価方法と同様にして、累積体積百分率が 50 体積%の二次粒子径($D50$)を測定した。また、第1の粒子と第3の粒子について、それぞれ、上記 BET 比表面積の評価方法と同様にして、 BET 比表面積を測定した。第1の粒子と第3の粒子の $D50$ と BET 比表面積から BET 傾斜を算出し、算出した BET 傾斜と組成から、 BET 傾斜とコバルトモル百分率の積を算出した。

40

【0089】

上記各項目の結果を下記表5に示す。

【0090】

50

【表 5】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例4	実施例5	比較例6	実施例6	比較例7
組成	Ni	94.8	94.8	94.8	94.8	83	83	83	83	83
	Co	4.7	4.7	4.7	4.7	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1
	Mn	0.26	0.26	0.26	0.26	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
	Mg	0.26	0.26	0.26	0.26	-	-	-	-	-
分級前粒子径	D10	6.2	5.7	5.6	5.8	5.8	5.5	5.7	6.4	6.4
	D50	11.2	10.6	10.9	10.9	10.4	10.1	11.2	11.2	10.9
	D90	19.1	17.7	18.3	19.4	17.6	16.4	18.2	18.4	18.0
	(D10-D90)/D50	1.15	1.14	1.16	1.24	1.14	1.08	1.12	1.07	1.06
分級後D50	第1の粒子	5.7	5.7	6	5.5	5.7	5.7	5.4	5.8	5.5
	第3の粒子	18.4	17.9	18.5	18.7	17.7	17	17.6	17.8	20.2
分級後BET比表面積	第1の粒子	14.3	10.7	25.1	18.5	5.8	5.6	10.7	6.6	13.9
	第3の粒子	13.1	7.9	19.6	13.4	6.4	6	9.1	6.6	11.8
BET傾斜		0.09	0.23	0.43	0.39	0.05	0.04	0.13	0.00	0.14
BET傾斜×コバルトモル百分率		0.004	0.011	0.020	0.018	0.006	0.004	0.016	0.000	0.017

【0091】

(4) 熱重量測定(TG測定)

実施例1、2、4～6の複合水酸化物、比較例1、2、6、7の複合水酸化物のうち、実施例1、2、6の複合水酸化物と比較例1、2、7の複合水酸化物の第1の粒子と第3の粒子について、それぞれ、水酸化リチウム・1水和物をリチウム/全金属元素=1.05のモル比率となるように水酸化リチウムと混合し、昇温速度10 /分、酸素供給量200ml /分でサンプリング頻度1回/1秒の条件でTG測定を行った。また、TGデータを微分することでDTGを算出した。DTGと温度の関係から、第1の粒子と第3の粒子について、それぞれ、複合水酸化物とリチウムとの反応由来と考えられる300 付近

10

20

30

40

50

のピークトップの温度を求め、さらに、第 1 の粒子の前記ピークトップの温度と第 3 の粒子の前記ピークトップの温度の差分を求めた。

【 0 0 9 2 】

T G 測定の評価結果を下記表 6 に示す。

【 0 0 9 3 】

【表 6 】

		単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例6	比較例7
DTG分析	第1の粒子のピークトップの温度	°C	290.5	295.5	290.3	294.8	293.1	293.5
	第3の粒子のピークトップの温度	°C	299.0	300.8	305.1	319.0	304.4	314.6
	ピークトップの温度の差分	°C	8.5	5.2	14.8	24.1	11.3	21.1

10

【 0 0 9 4 】

上記表 5、6 から、B E T 傾斜とコバルトモル百分率の積が 0 . 0 1 5 以下である実施例 1、2、6 では、複合水酸化物とリチウムとの反応由来と考えられる 3 0 0 付近のピークトップの温度について、第 1 の粒子と第 3 の粒子の差分が 1 1 . 3 以下に低減されていた。従って、実施例 1、2、6 を含め、B E T 傾斜とコバルトモル百分率の積が 0 . 0 1 5 以下である実施例 1 ~ 6 では、複合水酸化物全体としてリチウム化合物との反応性が均一化され、サイクル特性等の電池特性を向上させることができることが判明した。なお、実施例 1、2、4 ~ 6 の複合水酸化物は、 $(D 9 0 - D 1 0) / D 5 0$ の値が 1 . 0 7 ~ 1 . 1 5 の範囲と、従来の複合水酸化物と同等程度の粒度分布の広がりを持っていた。

20

【 0 0 9 5 】

一方で、B E T 傾斜とコバルトモル百分率の積が 0 . 0 1 5 超である比較例 1、2、7 では、3 0 0 付近のピークトップの温度について第 1 の粒子と第 3 の粒子の差分が 1 4 . 8 以上となっていた。従って、比較例 1、2、7 を含め、B E T 傾斜とコバルトモル百分率の積が 0 . 0 1 5 超である比較例 1 ~ 8 では、複合水酸化物全体としてリチウム化合物との反応性が不均一であり、サイクル特性等の電池特性を十分に改善させることができないことが判明した。

【産業上の利用可能性】

30

【 0 0 9 6 】

本発明のニッケル (N i) とコバルト (C o) を含有する複合水酸化物の製造方法は、タップ密度を損なうことなく B E T 比表面積を適切に制御できることでリチウムとの反応性を適切に調整することができ、また、生産コストを低減できるので、リチウムイオン二次電池の正極活物質の分野で利用価値が高い。また、本発明のニッケル (N i) とコバルト (C o) を含有する複合水酸化物は、粒子径の大小に関わらずリチウムとの反応性が均一化され、サイクル特性等の電池特性を向上させることができるので、リチウムイオン二次電池の正極活物質の分野で利用価値が高い。

【符号の説明】

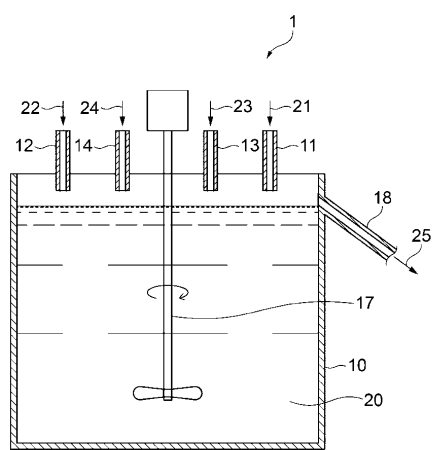
【 0 0 9 7 】

40

- 1 反応装置
- 1 0 反応槽
- 2 1 第 1 の金属含有水溶液
- 2 2 第 2 の金属含有水溶液

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田中化学研究所内
- (72)発明者 高嶋 正洋
福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田中化学研究所内
- 審査官 佐藤 慶明
- (56)参考文献 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 7 - 0 1 0 8 1 8 4 (K R , A)
特開 2 0 1 7 - 2 1 0 3 9 5 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 9 9 4 8 9 9 (C N , A)
特開平 0 9 - 3 0 6 4 8 7 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 1 0 2 2 4 1 2 3 (C N , A)
特開 2 0 1 9 - 1 5 3 5 6 7 (J P , A)
特表 2 0 1 8 - 5 2 3 8 9 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 2 2 3 7 0 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 6 3 8 4 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 2 2 5 4 6 1 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 1 G 5 3 / 0 0 - 5 3 / 8 4
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2