(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4968945号
(P4968945)
(45)発行日　平成24年7月4日(2012.7.4)　(24)登録日　平成24年4月13日(2012.4.13)

(51)Int.Cl.			F I		
C01G	53/00	(2006.01)	C01G	53/00	A
H01M	4/505	(2010.01)	H01M	4/50	102
H01M	4/525	(2010.01)	H01M	4/52	102

請求項の数 6　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2008-22629(P2008-22629)
(22)出願日　平成20年2月1日(2008.2.1)
(65)公開番号　特開2009-179545(P2009-179545A)
(43)公開日　平成21年8月13日(2009.8.13)
審査請求日　平成22年12月15日(2010.12.15)

(73)特許権者　000230593
日本化学工業株式会社
東京都江東区亀戸９丁目１１番１号
(74)代理人　100098682
弁理士　赤塚　賢次
(74)代理人　100071663
弁理士　福田　保夫
(74)代理人　100131255
弁理士　阪田　泰之
(72)発明者　仲岡　泰裕
東京都江東区亀戸９丁目１１番１号　日本化学工業株式会社内

審査官　磯部　香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合炭酸塩およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を含み、平均粒径が２０μｍ以上４０μｍ以下であり、ＢＥＴ比表面積が５０～１３０m^2／ｇであり、且つタップ密度が１．７ｇ／ｍｌ以上であることを特徴とする複合炭酸塩。

【請求項２】

ニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子の含有率が、モル比で１：０．９５～１．０５：０．９５～１．０５である請求項１記載の複合炭酸塩。

【請求項３】

ニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンを含む溶液（Ａ液）と、炭酸イオン又は炭酸水素イオンを含む溶液（Ｂ液）とを、反応容器に添加して反応を行い、複合炭酸塩を得る複合炭酸塩の製造方法において、

該Ａ液及び該Ｂ液を、同時に連続的に、反応容器に添加して、反応を行いつつ、析出した複合炭酸塩を含むスラリーを、該反応容器からオーバーフローさせて回収することにより、該複合炭酸塩を得ること、

（Ｄ１）反応液１Ｌ当たりに対する該Ａ液に含まれるニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの各添加速度が、原子換算で０．１モル／時間・リットル以下であり、且つ、該反応液１Ｌ当たりに対する該Ｂ液に含まれる炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加速度が、CO_3換算で０．５モル／時間・リットル以下であること、

及び（Ｄ２）原子換算した時のニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの

合計添加量に対するＣＯ$_3$換算した時の炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加量の比が、モル比で２～１０であること、
を特徴とする複合炭酸塩の製造方法。
【請求項４】
生成した複合炭酸塩の前記反応容器内の滞留時間が、３時間以下であることを特徴とする請求項３記載の複合炭酸塩の製造方法。
【請求項５】
前記Ａ液に含まれているニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンのイオン源が、これらの金属イオンを含む硫酸塩又は塩化物塩であることを特徴とする請求項３記載の複合炭酸塩の製造方法。
【請求項６】
前記Ｂ液に含まれている炭酸イオンのイオン源が、炭酸水素ナトリウムであることを特徴とする請求項３記載の複合炭酸塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はリチウム二次電池用正極活物質で用いるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の製造原料として有用な複合炭酸塩およびその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来、リチウム二次電池の正極活物質として、コバルト酸リチウムが用いられてきた。しかし、コバルトは希少金属であるため、コバルトの含有率が低いリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が開発されている。
【０００３】
近年では、電気自動者や電動工具などのパワーツール向けに、急速充電特性に優れた電池が求められている。急速充電に対応するためには、正極材料の比表面積を大きくすることが一つの手段であるが、従来のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物は比表面積が小さいものしか開発されてこなかった。
【０００４】
従来のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の合成方法は、多くの場合、ニッケルマンガンコバルト複合水酸化物を出発原料として用いていたが、この原料の比表面積が小さいために、得られるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の比表面積も小さいものが得られていた。
【０００５】
一方、ニッケルマンガンコバルト複合炭酸塩を出発原料とする方法も提案されている。ニッケルマンガンコバルト複合炭酸塩の製造方法としては、特開２００１－１４８２４９号公報（特許文献１）には、ニッケル、マンガン及びコバルトの硫酸塩を含む溶液と、重炭酸アンモニウムを含む水溶液を、水を含む溶液に同時又は交互に滴下しｐＨ６．５～８．５に制御しながら滴下して反応を行う方法が提案されている。また、特開２００６－１１７５１７号公報（特許文献２）には、ニッケル、マンガン及びコバルトの硫酸塩を含む溶液と、炭酸ナトリウムを含む水溶液とを、水を含む溶液に同時に添加して反応を行う方法が提案されている。
【０００６】
【特許文献１】特開２００１－１４８２４９号公報（第７頁、第９頁）
【特許文献２】特開２００６－１１７５１７号公報（第７頁）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】

しかしながら、前記特許文献１及び２で開示されている製法で得られる複合炭酸塩は、ＢＥＴ比表面積が４０ｍ^2／ｇ以上のものもあるが、タップ密度が１．７ｇ／ｍｌ未満と小さいため、該複合炭酸塩を用いて生成されたリチウム複合酸化物は、電極を作製した際の正極活物質の充填密度が低くなるという問題があった。このため、比表面積が高く且つタップ密度が大きく、リチウム二次電池用正極活物質で用いるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の製造原料として有用なニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を含む複合炭酸塩の開発が望まれていた。

【０００８】

従って、本発明の目的は、比表面積が高く且つタップ密度が大きく、リチウム二次電池用正極活物質で用いるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の製造原料として有用なニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を含む複合炭酸塩及び該複合炭酸塩を工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンを含む溶液（Ａ液）と、炭酸イオン又は炭酸水素イオンを含む溶液（Ｂ液）とを、反応容器に添加して反応を行い、複合炭酸塩を得る複合炭酸塩の製造方法において、Ａ液及びＢ液を、特定の添加速度で、同時に連続的に、反応容器に添加して、反応を行いつつ、生成した複合炭酸塩を含むスラリーを、該反応容器からオーバーフローさせて回収することにより、特定の平均粒径であり、従来の複合炭酸塩に比べ、比表面積が高く且つタップ密度が高い、複合炭酸塩が得られること、そして、このようにして得られた複合炭酸塩を製造原料として得られるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物は、比表面積が高く且つタップ密度が高くなること、また、該複合酸化物を正極活物質と用いたリチウム二次電池は優れた電池性能を示すものになること、を見出し本発明を完成するに到った。

【００１０】

即ち、本発明（１）は、ニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を含み、平均粒径が２０μｍ以上４０μｍ以下であり、ＢＥＴ比表面積が５０～１３０ｍ^2／ｇであり、且つタップ密度が１．７ｇ／ｍｌ以上であることを特徴とする複合炭酸塩を提供するものである。

【００１１】

また、本発明（２）は、ニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンを含む溶液（Ａ液）と、炭酸イオン又は炭酸水素イオンを含む溶液（Ｂ液）とを、反応容器に添加して反応を行い、複合炭酸塩を得る複合炭酸塩の製造方法において、

該Ａ液及び該Ｂ液を、同時に連続的に、反応容器に添加して、反応を行いつつ、析出した複合炭酸塩を含むスラリーを、該反応容器からオーバーフローさせて回収することにより、該複合炭酸塩を得ること、

（Ｄ１）反応液１Ｌ当たりに対する該Ａ液に含まれるニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの各添加速度が、原子換算で０．１モル／時間・リットル以下であり、且つ、該反応液１Ｌ当たりに対する該Ｂ液に含まれる炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加速度が、CO_3換算で０．５モル／時間・リットル以下であること、

及び（Ｄ２）原子換算した時のニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの合計添加量に対するCO_3換算した時の炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加量の比が、モル比で２～１０であること、

を特徴とする複合炭酸塩の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、比表面積が高く且つタップ密度が大きく、リチウム二次電池用正極活物質で用いるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の製造原料として有用なニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を含む複合炭酸塩及び該複合炭酸塩を工業的に

有利に製造することができる。そして、本発明の複合炭酸塩を製造原料として用いることで、比表面積が高く且つタップ密度が高いリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得ることができ、該複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は、優れた電池性能、特に優れた負荷特性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の複合炭酸塩は、ニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を含み、平均粒径が２０μｍ以上４０μｍ以下であり、ＢＥＴ比表面積が５０～１３０ｍ^2／ｇであり、且つタップ密度が１．７ｇ／ｍｌ以上である複合炭酸塩である。

【００１４】

本発明の複合炭酸塩は、ニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を含む複合炭酸塩である。そして、本発明の複合炭酸塩中、ニッケル原子に対するマンガン原子の含有率は、ニッケル原子に対するマンガン原子のモル比（Ｎｉ：Ｍｎ）で、好ましくは１：０．５～２．０、特に好ましくは１：０．９～１．１、更に好ましくは１：０．９５～１．０５である。また、本発明の複合炭酸塩中、ニッケル原子に対するコバルト原子の含有率は、ニッケル原子に対するコバルト原子のモル比（Ｎｉ：Ｃｏ）で、好ましくは１：０．５～２．０、特に好ましくは１：０．９～１．１、更に好ましくは１：０．９５～１．０５である。ニッケル原子に対するマンガン原子の含有率が、上記範囲未満だと、安価な元素であるマンガンの含有率が低くなり不経済となり易く、一方、上記範囲を超えるとタップ密度が低くなり易い。また、ニッケル原子に対するコバルト原子の含有率が、上記範囲未満だと、タップ密度が低くなり易く、一方、上記範囲を超えると、高価なコバルト含有量が多くなり不経済になり易い。

【００１５】

本発明の複合炭酸塩の平均粒径は、レーザー法粒度分布測定法により求められる平均粒径で２０μｍ以上４０μｍ以下、好ましくは２０～３０μｍである。

【００１６】

本発明の複合炭酸塩は、比表面積が高いことも、特徴の１つである。すなわち、本発明の複合炭酸塩のＢＥＴ比表面積は、５０～１３０ｍ^2／ｇ、好ましくは６０～１３０ｍ^2／ｇである。本発明の複合炭酸塩のＢＥＴ比表面積が、上記範囲にあることにより、比表面積が高いリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が得られるので、リチウム二次電池の電池性能、特に負荷特性を向上させることができる。

【００１７】

本発明の複合炭酸塩のタップ密度は、１．７ｇ／ｍｌ以上、好ましくは１．７５～１．８５ｇ／ｍｌである。本発明の複合炭酸塩のタップ密度が、上記範囲にあることにより、タップ密度が高いリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が得られるので、該複合酸化物の充填性が優れ、そのため、リチウム二次電池の電池性能、特に体積エネルギー密度を向上させることができ、また、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の大量生産が可能になる。

【００１８】

なお、本発明におけるタップ密度とは、ＪＩＳ－Ｋ－５１０１に記載された見掛密度又は見掛比容の方法に基づいて、タップ法により５ｍｌのメスシリンダーにサンプル５ｇを入れ、５００回タップし、静置後、容積を読み取り、下記計算式：

タップ密度（ｇ／ｍｌ）＝Ｆ／Ｖ

（式中、Ｆは、受器内の処理した試料の質量（ｇ）を示し、Ｖは、タップ後の試料の容量（ｍｌ）を示す。）

により求められた値である。

【００１９】

次いで、本発明の複合炭酸塩の製造方法を説明する。本発明の複合炭酸塩の製造方法は、ニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンを含む溶液（Ａ液）と、炭酸イオ

ン又は炭酸水素イオンを含む溶液（Ｂ液）とを、反応容器に添加して反応を行い、複合炭酸塩を得る複合炭酸塩の製造方法において、

該Ａ液及び該Ｂ液を、同時に連続的に、反応容器に添加して、反応を行いつつ、析出した複合炭酸塩を含むスラリーを、該反応容器からオーバーフローさせて回収することにより、該複合炭酸塩を得ること、

（Ｄ１）反応液１Ｌ当たりに対するＡ液に含まれるニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの各添加速度が、原子換算で０．１モル／時間・リットル以下であり、且つ、反応液１Ｌ当たりに対するＢ液に含まれる炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加速度が、CO_3換算で０．５モル／時間・リットル以下であること、

及び（Ｄ２）原子換算した時のニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの合計添加量に対するCO_3換算した時の炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加量の比が、モル比で２～１０である、

複合炭酸塩の製造方法である。

【００２０】

本発明の複合炭酸塩の製造方法は、Ａ液とＢ液とを、反応容器に添加して反応を行い、複合炭酸塩を得る複合炭酸塩の製造方法である。

【００２１】

本発明の複合炭酸塩の製造方法に係るＡ液は、ニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンを含む溶液である。また、Ａ液に含まれるアニオンは、特に制限されず、塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

【００２２】

Ａ液のニッケル源、マンガン源及びコバルト源は、特に制限されない。Ａ液は、例えば、ニッケル塩、マンガン塩及びコバルト塩を、水に溶解させることにより得られる。Ａ液に係るニッケル塩は、水に溶解し、ニッケルイオンを含む水溶液が得られるものであれば、特に制限されず、例えば、ニッケルの硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、酢酸塩等が挙げられる。また、Ａ液に係るマンガン塩は、水に溶解し、マンガンイオンを含む水溶液が得られるものであれば、特に制限されず、例えば、マンガンの硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、酢酸塩等が挙げられる。また、Ａ液に係るコバルト塩は、水に溶解し、コバルトイオンを含む水溶液が得られるものであれば、特に制限されず、例えば、コバルトの硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、酢酸塩等が挙げられる。これらのうち、硫酸塩、塩化物塩が経済的である点で好ましい。なお、Ａ液中、Ａ液に係るニッケル塩は、アニオンが異なる２種以上のニッケル塩であってもよく、また、Ａ液に係るマンガン塩は、アニオンが異なる２種以上のマンガン塩であってもよく、また、Ａ液に係るコバルト塩は、アニオンが異なる２種以上のコバルト塩であってもよい。

【００２３】

Ａ液中、ニッケルイオンの含有量は、ニッケル原子換算で、好ましくは０．１～２．０モル／Ｌ、特に好ましくは０．５～２．０モル／Ｌであり、マンガンイオンの含有量は、マンガン原子換算で、好ましくは０．１～２．０モル／Ｌ、特に好ましくは０．５～２．０モル／Ｌであり、コバルトイオンの含有量は、コバルト原子換算で、好ましくは０．１～２．０モル／Ｌ、特に好ましくは０．５～２．０モル／Ｌである。Ａ液中のニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの含有量が、上記範囲にあることにより、反応後の廃液を少なくでき、工業的に有利になる点で好ましい。

【００２４】

更に、Ａ液中、ニッケルイオンに対するマンガンイオンの含有率は、ニッケル原子に対するマンガン原子のモル比（Ｎｉ：Ｍｎ）で、好ましくは１：０．５～２．０、特に好ましくは１：０．９～１．１、更に好ましくは１：０．９５～１．０５である。また、Ａ液中、ニッケルイオンに対するコバルトイオンの含有率は、ニッケル原子に対するコバルト原子のモル比（Ｎｉ：Ｃｏ）で、好ましくは１：０．５～２．０、特に好ましくは１：０．９～１．１、更に好ましくは１：０．９５～１．０５である。Ａ液中のニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子のモル比が、上記範囲にあることにより、複合炭酸塩の比

表面積を高くし且つタップ密度を高くするという効果が更に高まる。

【００２５】

本発明の複合炭酸塩の製造方法に係るＢ液は、炭酸イオン又は炭酸水素イオンのいずれか、あるいは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの両方を含む溶液である。Ｂ液は、例えば、炭酸塩又は炭酸水素塩を、水に溶解させることにより得られる。Ｂ液の炭酸源は、水に溶解し、炭酸イオン又は炭酸水素イオンを含有する水溶液が得られるものであれば、特に制限されず、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素アンモニウム及び炭酸アンモニウムが好ましく、アンモニアを含まず反応溶液のｐＨが中性付近になり且つ安価である点で、炭酸水素ナトリウムが特に好ましい。なお、Ｂ液に係る炭酸塩又は炭酸水素塩は、カチオンが異なる２種以上の炭酸塩又は炭酸水素塩であってもよい。

【００２６】

Ｂ液中、炭酸イオン又は炭酸水素イオンの含有量（Ｂ液が、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの両方を含む場合は、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの合計含有量）は、CO_3換算で、好ましくは０．１～２．０モル／Ｌ、特に好ましくは０．５～２．０モル／Ｌである。Ｂ液中の炭酸イオン又は炭酸水素イオンの含有量が、上記範囲にあることにより、反応後の廃液を少なくでき、工業的に有利になる点で好ましい。

【００２７】

本発明の複合炭酸塩の製造方法に係る反応容器としては、オーバーフロー形式で反応を行える反応容器であれば、特に制限されず、例えば、容器の底部付近の側壁に繋がるオーバーフロー管を有する反応容器が挙げられる。

【００２８】

本発明の複合炭酸塩の製造方法では、Ａ液及びＢ液を、同時に連続的に、上記（Ｄ１）及び（Ｄ２）を満たす条件で、反応容器内に添加して、反応を行いつつ、生成した複合炭酸塩を含むスラリーを、反応容器からオーバーフローさせて回収することにより、複合炭酸塩を得る。

【００２９】

条件（Ｄ１）とは、反応液１Ｌ当たりに対するＡ液に含まれるニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの各添加速度が、いずれも、原子換算で０．１モル／時間・リットル以下であり、且つ、反応液１Ｌ当たりに対するＢ液に含まれる炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加速度が、CO_3換算で０．５モル／時間・リットル以下であること、という条件である。以下、反応液１Ｌ当たりに対するＡ液に含まれるニッケルイオンの添加速度を、添加速度Ａ１と、また、反応液１Ｌ当たりに対するＡ液に含まれるマンガンイオンの添加速度を、添加速度Ａ２と、また、反応液１Ｌ当たりに対するＡ液に含まれるコバルトイオンの添加速度を、添加速度Ａ３と、また、反応液１Ｌ当たりに対するＢ液に含まれる炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加速度を、添加速度Ｂとも記載する。そして、（Ｄ１）において、添加速度Ａ１、添加速度Ａ２及び添加速度Ａ３の各添加速度が、いずれも、原子換算で０．０１～０．０８モル／時間・リットルであることが好ましい。また、（Ｄ１）において、添加速度Ｂが、CO_3換算で０．３５～０．４５モル／時間・リットルであることが好ましい。

【００３０】

添加速度Ａ１とは、ニッケルイオンを原子換算した時のニッケル原子のモル数の添加速度であり、且つ、反応液１Ｌに換算した時の添加速度である。同様に、添加速度Ａ２とは、マンガンイオンを原子換算した時のマンガン原子のモル数の添加速度であり、且つ、反応液１Ｌに換算した時の添加速度である。同様に、添加速度Ａ３とは、コバルトイオンを原子換算した時のコバルト原子のモル数の添加速度であり、且つ、反応液１Ｌに換算した時の添加速度である。例えば、ニッケルイオンの含有量が、Ｎｉ原子換算で０．９モル／Ｌ、マンガンイオンの含有量が、Ｍｎ原子換算で０．９モル／Ｌ、コバルトイオンの含有量が、Ｃｏ原子換算で０．９モル／ＬのＡ液を、反応液の量が０．５Ｌを超えるとオーバーフローする反応容器に、供給速度０．０３Ｌ／時間で供給する場合について説明する。

この場合、反応容器には、いずれのイオンについても、原子換算で０．９モル／Ｌの濃度のＡ液が供給されている。そのＡ液の供給速度は、０．０３Ｌ／時間なので、反応容器に添加されているニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの添加速度は、いずれも、０．０２７モル／時間（０．９×０．０３）である。そして、反応容器中の反応液の量は０．５Ｌなので、１Ｌに換算すると、反応液１Ｌに対するＡ液に含まれるニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの各添加速度は、０．０５４モル／時間・リットル（０．０２７×（１／０．５））となる。

【００３１】

添加速度Ｂとは、炭酸イオン又は炭酸水素イオンをCO_3換算した時の添加速度であり、且つ、反応液１Ｌに換算した時の添加速度である。なお、Ｂ液が、炭酸イオンと炭酸水素イオンに両方を含む場合は、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの両方をCO_3換算した時の合計のモル数の添加速度である。例えば、炭酸イオンの含有量が、CO_3換算で０．９５モル／ＬのＢ液を、反応液の量が０．５Ｌを超えるとオーバーフローする反応容器に、供給速度０．２Ｌ／時間で供給する場合について説明する。この場合、反応容器には、CO_3換算で０．９５モル／Ｌの濃度のＢ液が供給されている。その供給速度は、０．２Ｌ／時間なので、反応容器に添加されている炭酸イオンの添加速度は、０．１９モル／時間（０．９５×０．２）である。そして、反応液の量が０．５Ｌなので、１Ｌに換算すると、反応液１Ｌに対するＢ液に含まれる炭酸イオンの添加速度は、０．３８モル／時間・リットル（０．１９×（１／０．５））となる。

【００３２】

そして、条件（Ｄ１）とは、添加速度Ａ１、添加速度Ａ２、添加速度Ａ３及び添加速度Ｂの全てが、上記範囲内にあることである。条件（Ｄ１）を満たすことにより、緻密な球状粒子が得られる。一方、条件（Ｄ１）を満たさない場合、緻密な球状粒子が得られない。

【００３３】

条件（Ｄ２）とは、原子換算した時のニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの合計添加量に対するCO_3換算した時の炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加量の比（CO_3／（Ｎｉ＋Ｍｎ＋Ｃｏ））が、モル比で２～１０であること、という条件である。なお、Ｂ液が、炭酸イオンと炭酸水素イオンに両方を含む場合は、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの両方をCO_3換算した時の合計のモル数の添加量である。そして、（Ｄ２）において、原子換算した時のニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンの合計添加量に対するCO_3換算した時の炭酸イオン又は炭酸水素イオンの添加量の比が、３～８であることが好ましい。条件（Ｄ２）を満たすことにより、本発明の複合炭酸塩の特性を有する複合炭酸塩が得られる。一方、条件（Ｄ２）の範囲未満だと、複合炭酸塩の生成速度が遅くなり、未反応の金属イオンが反応容器外に流出するおそれがあり、また、条件（Ｄ２）の範囲を超えると、未反応の炭酸イオンが多くなり過ぎるため不経済になる。

【００３４】

本発明の複合炭酸塩の製造方法では、Ａ液及びＢ液を、同時に連続的に、反応容器に添加して、反応を行う。この時、Ａ液及びＢ液の添加を、一定速度で行う。一定速度でＡ液及びＢ液を添加するとは、添加速度Ａ１、添加速度Ａ２、添加速度Ａ３及び添加速度Ｂが、±３０％の範囲内に制御されていることを指す。

【００３５】

Ａ液及びＢ液を、同時に連続的に、反応容器に添加する方法としては、例えば、Ａ液及びＢ液を、反応容器に、連続して滴下する方法、Ａ液及びＢ液の添加が連続的に一定速度となるように、ポンプ等を用いて、反応容器に供給する方法等が挙げられる。

【００３６】

また、反応容器に、Ａ液及びＢ液の添加を開始する際、予め、反応容器に水を入れておき、水が入れられた反応容器に対して、Ａ液及びＢ液の添加を開始する。なお、予め、反応容器に水を張っておく場合、水の量は、反応容器の容積により適宜選択される。

【００３７】

反応容器中の反応液の温度、すなわち、反応温度は、通常１０～９０℃、好ましくは５０～８０℃に保持される。反応温度が、上記範囲未満だと、反応速度が遅くなり、また、上記範囲を超えると、加熱に余分なエネルギーが必要となり不経済になる。なお、反応容器中の反応液の温度は、添加されるＡ液及びＢ液の温度や、反応容器の加熱温度により、制御される。

【００３８】

Ａ液及びＢ液の添加は、反応容器中の反応液の撹拌下に行われることが好ましい。この時の撹拌速度は、複合炭酸塩を含むスラリーが流動性を示す状態になる速度であればよく、特に制限されるものではないが、撹拌速度が速い程、タップ密度が高いものが得られる傾向にある。

【００３９】

そして、本発明の複合炭酸塩の製造方法では、Ａ液及びＢ液を、同時に連続的に、反応容器に添加して、反応を行いながら、生成した複合炭酸塩を含むスラリーを、反応容器からオーバーフローさせて回収することにより、複合炭酸塩を得る。つまり、Ａ液及びＢ液を、反応容器に添加した分だけ、反応容器から、複合炭酸液を含むスラリーを回収する。

【００４０】

本発明の複合炭酸塩の製造方法では、反応容器に対してＡ液及びＢ液が同時に連続して添加されることにより、反応容器内では、ニッケルイオン、マンガンイオン及びコバルトイオンと、炭酸イオン又は炭酸水素イオンとが反応して、複合炭酸塩が生成し、析出する。析出した複合炭酸塩は、反応液中に分散して、複合炭酸塩を含むスラリーを形成する。そして、反応容器には、Ａ液及びＢ液が連続して添加されるので、その分だけ、複合炭酸塩を含むスラリーが、反応容器から連続してオーバーフローする。

【００４１】

そうすると、本発明の複合炭酸塩の製造方法では、一定速度で、Ａ液及びＢ液を、同時に連続して、反応容器に添加しているので、反応して析出した複合炭酸塩は、一定時間反応液内に滞留した後、反応容器の外に排出される。この時、複合炭酸塩を含むスラリーごと反応容器の外に排出されるので、反応液内の硫酸イオン、塩化物イオン、ナトリウムイオン等の各イオンも一定速度で排出される。そのため、反応液内の各イオン濃度を一定に保つことができるので、異常反応による粗大粒子の生成を抑制できる。その結果、比表面積が大きい複合炭酸塩を得ることができる。

【００４２】

本発明の複合炭酸塩の製造方法では、複合炭酸塩の平均滞留時間を調節することにより、複合炭酸塩の粒成長を制御できる。複合炭酸塩の平均滞留時間は、好ましくは３時間以下、特に好ましくは０．５～３時間である。複合炭酸塩の平均滞留時間が、上記範囲内にあることにより、均一な粒子を得易くなる。一方、複合炭酸塩の平均滞留時間が、上記範囲を超えると、粗粒が生成し易くなり、粒度分布が広がり易くなる。なお、複合炭酸塩の平均滞留時間とは、反応容器内の反応液の全量を置き換えるのに要する時間のことであり、反応液の量／（Ａ液の添加速度（リットル／時間）＋Ｂ液の添加速度（リットル／時間））により求められる。そして、複合炭酸塩の平均滞留時間は、反応容器の容積、Ａ液の添加速度及びＢ液の添加速度を選択することにより、適宜調節される。

【００４３】

本発明の複合炭酸塩の製造方法では、反応容器からオーバーフローさせて回収した複合炭酸塩を含むスラリーから、常法により、固形分を固液分離し、必要により水洗、乾燥、粉砕及び分級を行い、複合炭酸塩を得る。

【００４４】

このようにして、本発明の複合炭酸塩の製造方法を行い得られる複合炭酸塩は、ニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を含み、平均粒径が２０μｍ以上４０μｍ以下、好ましくは２０～３０μｍであり、ＢＥＴ比表面積が５０～１３０m^2／ｇ、好ましくは５０～１００m^2／ｇであり、且つタップ密度が１．７ｇ／ｍｌ以上、好ましくは１．７５～１．８５ｇ／ｍｌである。更に好ましくは、該複合炭酸塩中のニッケル原子、マンガ

ン原子、コバルト原子の含有率が、モル比で、１：０．５～２．０：０．５～２．０、好ましくは１：０．９～１．１：０．９～１．１、特に好ましくは１：０．９５～１．０５：０．９５～１．０５である。更に、本発明の複合炭酸塩の製造方法を行い得られる複合炭酸塩は、実質的に球状である。

【００４５】

本発明の複合炭酸塩は、リチウム二次電池の正極活物質として用いられるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の製造原料として特に有用である。特に好ましいリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物は下記一般式（１）：

$$Li_xNi_{1-y-z}Mn_yCo_zO_2 \quad (1)$$

（式中、ｘは、０．９≦ｘ≦１．３であり、ｙは、０＜ｙ＜１．０、好ましくは０．４５≦ｙ≦０．５５であり、ｚは、０＜ｚ＜１．０、好ましくは０．４５≦ｚ≦０．５５である。）。

で表わされるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物である。

【００４６】

前記一般式（１）で表わされるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物は、本発明の複合炭酸塩とリチウム化合物と混合し、得られる均一混合物を焼成することにより製造される。具体的には、前記リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム等が挙げられる。リチウム化合物の添加量は、複合炭酸塩中のニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子の総モル数（Ｍ）に対するリチウム金属換算のモル数の比（Ｌｉ／Ｍ）で、０．８～１．３、好ましくは０．９～１．１となる量である。焼成条件は、焼成温度が５００～１１００℃、好ましくは６５０～８５０℃で、焼成時間は、２時間以上、好ましくは３～１２時間である。焼成の際の焼成雰囲気は、特に制限されるものではなく、大気中又は酸素雰囲気中で焼成を行うことができる。なお、水を生成するものを焼成する場合は、焼成を、大気中又は酸素雰囲気中で、多段焼成で行うことが好ましく、原料中に含まれる水分が消失する約２００～４００℃の範囲でゆっくりと、好ましくは１～１０時間かけて焼成した後、６５０～８５０℃まで急速に昇温し、１～３０時間焼成することが好ましい。

【００４７】

また、焼成を、所望により何度行ってもよい。或いは、粉体特性を均一にする目的で、一度焼成したものを粉砕し、次いで再焼成を行ってもよい。

【００４８】

焼成後、適宜冷却し、必要に応じ粉砕、分級すると、ＢＥＴ比表面積が０．５m^2／ｇ以上と比表面積が高く、且つ、タップ密度が１．７ｇ／ｍｌ以上とタップ密度が高い、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得ることができ、このようなリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物は、リチウム二次電池正極活物質として好適に使用される。

【実施例】

【００４９】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例１）

＜Ａ液の調製＞

塩化ニッケル６水和物１３９ｇ（０．５８モル）、塩化マンガン４水和物１１６ｇ（０．５８モル）、および塩化コバルト６水和物１３９ｇ（０．５８モル）を純水に溶解し、純水で更に希釈して６５０ｍｌとした。これをＡ液とする。

＜Ｂ液の調製＞

炭酸水素ナトリウム７２０ｇ（８．５７モル）を純水に溶解し、純水で更に希釈して９Ｌとした。これをＢ液とする。

なお、各溶液の組成は以下の通りである。

Ａ液：Ｎｉが０．９モル／Ｌ、Ｍｎが０．９モル／Ｌ、Ｃｏが０．９モル／Ｌ、Ｃｌ

が５．４モル／Ｌ

Ｂ液：CO_3が０．９５モル／Ｌ、Ｎａが０．９５モル／Ｌ

３００ｍｌのオーバーフロー反応容器に、１００ｍｌの純水を仕込み、液温を８０℃に保ち、１２００ｒｐｍで撹拌しながら、Ａ液とＢ液の全量を同時にポンプで、９０時間かけて一定速度で滴下した。このとき、反応溶液１Ｌに対するＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの各イオンの添加速度Ａ（Ａ１、Ａ２及びＡ３）は、いずれも０．０２モル／時間・リットル、反応溶液１Ｌに対する添加速度Ｂは、０．３２モル／時間・リットルであった。また、Ｎｉイオン、Ｍｎイオン及びＣｏイオンの合計添加量（１．７４モル）に対するCO_3換算した時の炭酸水素イオンの添加量（８．５７モル）の比は、４．９であった。なお、平均滞留時間は２．８時間である。反応容器からオーバーフローしたスラリー約１０ｋｇを回収し、常法により固液分離し、５０℃で１２時間乾燥し、軽く粉砕を行って粉体２１２ｇを得た(収率１０３％)。得られた粉体に対し、ＸＲＤ測定、ＩＣＰ測定を行ったところ、ニッケル、マンガン及びコバルトを１．００：１．０２：０．９７のモル比で含む複合炭酸塩であった。

【００５０】

（比較例１）

＜Ａ液の調製＞

塩化ニッケル６水和物１２．３ｇ（０．０５２モル）、塩化マンガン４水和物１０．３ｇ（０．０５２モル）、および塩化コバルト６水和物１２．３ｇ（０．０５２モル）を純水に溶解し、純水で更に希釈して５８ｍｌとした。これをＡ液とする。

＜Ｂ液の調製＞

炭酸水素ナトリウム６８ｇ（０．８１モル）を純水に溶解し、純水で更に希釈して８５０ｍＬとした。これをＢ液とする。

なお、各溶液の組成は以下の通りである。

Ａ液：Ｎｉが０．９モル／Ｌ、Ｍｎが０．９モル／Ｌ、Ｃｏが０．９モル／Ｌ、Ｃｌが５．４モル／Ｌ

Ｂ液：CO_3が０．９５モル／Ｌ、Ｎａが０．９５モル／Ｌ

２Ｌの反応容器に、２０ｍｌの純水を仕込み、液温を８０℃に保ち、１２００ｒｐｍで撹拌しながら、Ａ液とＢ液の全量を同時にポンプで、８時間かけて一定速度で滴下した。なお、オーバーフローさせることなく、反応を行った。滴下終了後、常法により固液分離し、回収物を５０℃で１２時間乾燥し、軽く粉砕を行って粉体１７．７ｇを得た(収率９６％)。得られた粉体に対し、ＸＲＤ測定、ＩＣＰ測定を行ったところ、ニッケル、マンガン及びコバルトを１．００：１．０１：０．９８のモル比で含む複合炭酸塩であった。

【００５１】

（比較例２）

＜Ａ液の調製＞

硫酸ニッケル６水和物６０．０ｇ（０．２３モル）、硫酸マンガン４水和物１１７．０ｇ（０．６９モル）、および硫酸コバルト６水和物６４．５ｇ（０．２３モル）を純水に溶解し、純水で更に希釈して５００ｍｌとした。これをＡ液とする。Ａ液中のＮｉイオン、Ｍｎイオン及びＣｏイオンの原子換算のモル比は、Ｎｉ－Ｍｎ－Ｃｏのモル比で、０．２０－０．６０－０．２０である。

＜Ｂ液の調製＞

炭酸水素アンモニウム１０７．５ｇ（１．３６モル）を純水に溶解し、更に、濃アンモニア水８３．５ｍＬを加え、純水で更に希釈して５００ｍＬとした。これをＢ液とする。

なお、各溶液の組成は以下の通りである。

Ａ液：Ｎｉが０．４６モル／Ｌ、Ｍｎが１．３８モル／Ｌ、Ｃｏが０．４６モル／Ｌ、

Ｂ液：CO_3が２．７２モル／Ｌ

３Ｌの反応容器に、７５ｍｌの純水を仕込み、液温を４３℃に保ち、１２００ｒｐｍで撹拌しながら、Ａ液とＢ液を交互に滴下して、全量を１０時間かけて滴下した。この時、

Ａ液とＢ液の滴下を、反応溶液のｐＨが７に保たれるように交互に行った。なお、オーバーフローさせることなく、反応を行った。滴下終了後、更に、同温度で、１時間撹拌を続けて、結晶の成長を促した。その後、常法により固液分離し、水洗した後、一昼夜乾燥し、粉体８５．７ｇを得た(収率６４％)。得られた粉体に対し、ＸＲＤ測定、ＩＣＰ測定を行ったところ、ニッケル、マンガン及びコバルトを１．００：１７．１４：４．２７のモル比で含む複合炭酸塩であった。

【００５２】

（比較例３）

＜Ａ液の調製＞

硫酸ニッケル６水和物１０５．１ｇ（０．４モル）、硫酸マンガン４水和物６７．６ｇ（０．４モル）、および硫酸コバルト６水和物１１２．４ｇ（０．４モル）を純水に溶解し、純水で更に希釈して４００ｍｌとした。これをＡ液とする。

＜Ｂ液の調製＞

炭酸ナトリウム１６９．６ｇ（１．６モル）を純水に溶解し、純粋で更に希釈して５００ｍＬとした。これをＢ液とする。

なお、各溶液の組成は以下の通りである。

Ａ液：Ｎｉが１．０モル／Ｌ、Ｍｎが１．０モル／Ｌ、Ｃｏが１．０モル／Ｌ、

Ｂ液：CO_3が３．２モル／Ｌ

２Ｌの反応容器に、３００ｍｌの純水を仕込み、液温を５０℃に保ち、１２００ｒｐｍで撹拌しながら、Ａ液とＢ液の全量を同時にポンプで、６時間かけて一定速度で滴下した。なお、オーバーフローさせることなく、反応を行った。滴下終了後、常法により固液分離し、水洗した後、乾燥し、粉体１６３ｇを得た(収率１１５％)。得られた粉体に対し、ＸＲＤ測定、ＩＣＰ測定を行ったところ、ニッケル、マンガン及びコバルトを１．００：０．９７：０．９７のモル比で含む複合炭酸塩であった。

【００５３】

＜物性の評価＞

実施例１及び比較例１～３で得られた複合炭酸塩について、平均粒径、ＢＥＴ比表面積、タップ密度を測定し、その結果を表１に示す。

（１）平均粒径

平均粒径をレーザー法粒度分布測定法により求めた。

（２）タップ密度

タップ密度を、ＪＩＳ－Ｋ－５１０１に記載された見掛密度又は見掛比容の方法に基づいて、５ｍｌのメスシリンダーにサンプル５ｇを入れ、ユアサアイオニクス社製、ＤＵＡＬ ＡＵＴＯＴＡＰ装置にセットし、５００回タップし容量を読み取り見かけ密度を算出し、タップ密度とした。

（３）電子顕微鏡観察

実施例１で得られた複合炭酸塩の電子顕微鏡写真を図１に示す。

【００５４】

【表１】

	組成比(モル)			平均粒径	BET比表面積	タップ密度
	Ｎｉ	Ｍｎ	Ｃｏ	(μｍ)	(m^2/g)	(g/ml)
実施例１	1.00	1.02	0.97	23.6	86.9	1.77
比較例１	1.00	1.01	0.98	4.8	58.4	1.45
比較例２	1.00	17.14	4.27	7.7	40.0	1.69
比較例３	1.00	0.97	0.97	4.5	187.9	1.02

【００５５】
（実施例２）
実施例１で得られた複合炭酸塩と炭酸リチウム（平均粒径４．５μｍ）を、複合炭酸塩中のニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子の合計モル数（Ｍ）に対する炭酸リチウム中のリチウム原子のモル比（Ｌｉ／Ｍ）が１．０３となるように秤量し、ミキサーで十分に混合し均一混合物を得た。
次いで、得られた混合物を８００℃で１０時間、大気中で焼成し、冷却後、粉砕、分級を行ってリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の諸物性を前記と同様に測定し、その結果を表２に示す。
【００５６】
（比較例４）
ニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子を１．００：１．０１：０．９８のモル比で含み、平均粒径１０．９μｍ、ＢＥＴ比表面積６．６m^2／ｇ、タップ密度が２．０９ｇ／ｍｌの市販の複合水酸化物と、炭酸リチウム（平均粒径４．５μｍ）を複合水酸化物中のニッケル原子、マンガン原子及びコバルト原子の合計モル数（Ｍ）に対する炭酸リチウム中のリチウム原子のモル比（Ｌｉ／Ｍ）が１．０３となるように秤量し、ミキサーで十分に混合し均一混合物を得た。
次いで、得られた混合物を８００℃で１０時間、大気中で焼成し、冷却後、粉砕、分級を行ってリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の諸物性を前記と同様に測定し、その結果を表２に示す。
【００５７】
【表２】

	Ｎｉ－Ｍｎ－Ｃｏ使用原料の種類	平均粒径（μｍ）	BET比表面積（m^2／ｇ）	タップ密度（ｇ／ｍｌ）
実施例２	実施例１	２０．７	８．５	１．７１
比較例４	市販の複合水酸化物	１１．０	０．４	２．０８

【００５８】
＜電池特性の評価＞
（１）リチウム二次電池の作成
実施例２及び比較例４で得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物８５質量％、黒鉛粉末１０質量％、ポリフッ化ビニリデン５質量％を混合して正極剤とし、これをＮ－メチル－２－ピロリジノンに分散させ混練ペーストを調製した。得られた混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径１５ｍｍの円盤に打ち抜いて正極板を得た。
この正極板を用いて、セパレーター、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してリチウム二次電池を作製した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの１：１混練液１リットルに$LiPF_6$１モルを溶解したものを使用した。
【００５９】
（２）電池性能の評価
作製したリチウム二次電池を室温で作動させ、初期放電容量、初期充電効率及び負荷特性を評価し、その結果を表３に示す。
＜初期放電容量、初期充電効率の評価方法＞
正極に対して定電流電圧（ＣＣＣＶ）充電により１．０Ｃで５時間かけて、４．３Ｖまで充電した後、放電レート０．２Ｃで２．７Ｖまで放電させる充放電を行った。初期放電容量と初期充放電効率を測定し、その結果を表３に示す。なお、初期充放電効率は下記計算

式に基づいて求めた。　初期充放電効率（％）＝〔(初期放電容量)／（初期充電容量）〕×１００

＜負荷特性の評価＞

作製したリチウム二次電池を室温で作動させ、負荷特性を評価した。まず正極に対して定電流電圧（ＣＣＣＶ）充電により０．５Ｃで５時間かけて、４．３Ｖまで充電した後、放電レート０．２Ｃで２．７Ｖまで放電させる充放電を行い、これらの操作を１サイクルとして１サイクル毎に放電容量を測定した。このサイクルを３回繰り返し、１サイクル目～３サイクル目のそれぞれの放電容量相加平均値をもとめ、この値を０．２Ｃにおける放電容量とした。

上記操作を２Ｃでも同様に行い、放電容量を求めた。この２つをもとに２Ｃ／０．２Ｃの放電容量比を計算し、その結果を表３に併記した。なお、大きい方が負荷特性が良好であることを示す。

【００６０】

【表３】

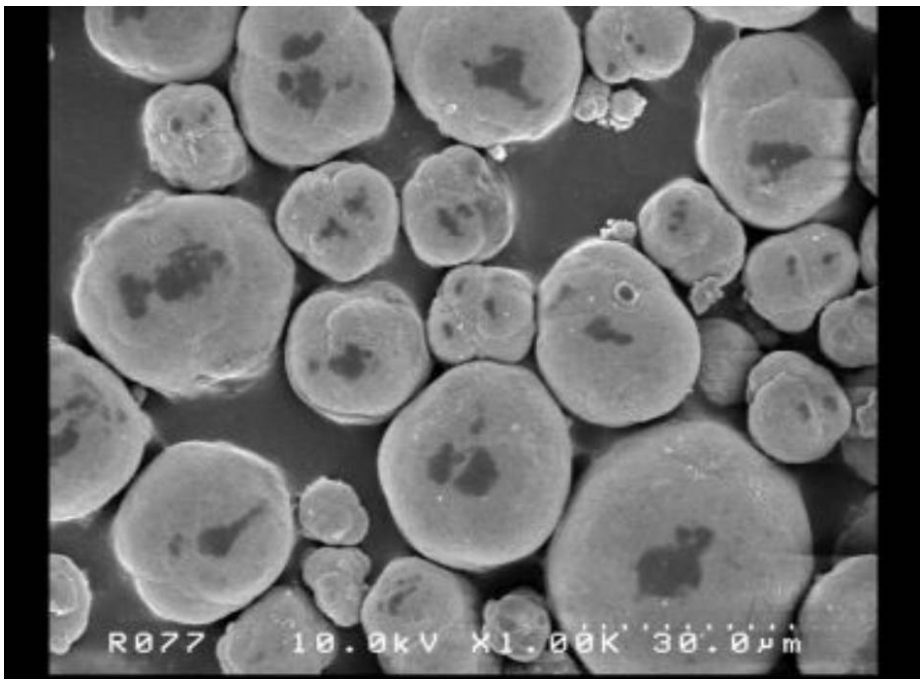
	初期放電容量（ｍＡｈ／ｇ）	初期充放電効率（％）	負荷特性
実施例２	１６５	９３	０．８８
比較例４	１５３	７０	０．７９

【図面の簡単な説明】

【００６１】

【図１】実施例１で得られた複合炭酸塩の電子顕微鏡写真である。

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開２００２－３１３３３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１５３５１３（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１１７５１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０９７０８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｇ　５３／００
Ｈ０１Ｍ　４／５０５
Ｈ０１Ｍ　４／５２５
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩ）
ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩ）