

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7104075号
(P7104075)

(45)発行日 令和4年7月20日(2022.7.20)

(24)登録日 令和4年7月11日(2022.7.11)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 1 G	53/04 (2006.01)	C 0 1 G	53/04
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525

請求項の数 14 (全16頁)

(21)出願番号	特願2019-570962(P2019-570962)	(73)特許権者	501094270 ユミコア ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ マレ、3 1
(86)(22)出願日	平成30年6月13日(2018.6.13)	(74)代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(65)公表番号	特表2020-524653(P2020-524653 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和2年8月20日(2020.8.20)	(74)代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/065607	(72)発明者	アルミン・オルブリヒ ドイツ・3 8 7 2 3・ゼーセン・アルテ ・ドルフシュトラッセ・2 0
(87)国際公開番号	WO2018/234112	(72)発明者	ユリアーネ・メーゼ - マルクトシェッフ エル
(87)国際公開日	平成30年12月27日(2018.12.27)		
審査請求日	令和1年12月20日(2019.12.20)		
(31)優先権主張番号	17177612.3		
(32)優先日	平成29年6月23日(2017.6.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミニウムでドーブされた - 水酸化ニッケル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A l イオンでドーブされた - 水酸化ニッケル (I I) であって、前記 A l イオンが、前記 - 水酸化ニッケル (I I) の結晶格子内に均質に分布し、前記 - 水酸化ニッケル (I I) が、一次結晶体サイズが X 線回折によって決定して 1 0 0 以下の球状凝集一次結晶体から構成される、二次粒子を含み、前記二次粒子は、D 5 0 が 2 ~ 2 0 μ m である、
- 水酸化ニッケル (I I) 。

【請求項 2】

C o イオンで更にドーブされた、請求項 1 に記載の - 水酸化ニッケル (I I) 。

【請求項 3】

一次結晶体サイズが 5 0 未満である、請求項 1 に記載の - 水酸化ニッケル (I I) 。

【請求項 4】

前記 - 水酸化ニッケル (I I) の粒子は、フォームファクタが 0 . 8 を超える、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の - 水酸化ニッケル (I I) 。

【請求項 5】

前記一次結晶体は、フォームファクタが 0 . 8 を超える、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の - 水酸化ニッケル (I I) 。

【請求項 6】

前記 - 水酸化ニッケル (I I) 中の A l イオンの含有量は 1 . 5 ~ 1 0 モル % である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の - 水酸化ニッケル (I I) 。

【請求項 7】

タップ密度が、ASTM B 5 2 7に従って決定して、少なくとも 1.8 g/cm^3 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の - 水酸化ニッケル (I I)。

【請求項 8】

析出を使用する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の - 水酸化ニッケル (I I) の製造方法であって、アルミネートを前記 A 1 イオン源として使用する、方法。

【請求項 9】

以下の工程：

a) Na_2SO_4 、 NaOH 、及び NH_3 から水の存在下で形成された溶液の調製工程と；

b) アルミネート及びニッケル化合物を工程 a) からの混合物に添加することでの、A 1 イオンでドーブされた - 水酸化ニッケル (I I) の形成工程と；

c) 前記得られた - 水酸化ニッケル (I I) の分離工程と；

を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記アルミネートを、塩基性溶液の形態で添加する、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 b) において、前記ニッケル化合物が、硫酸ニッケル / 硫酸コバルト溶液であり、それにより、工程 c) において、 - 水酸化ニッケル (I I) が、請求項 2 に記載の C o イオン及び A 1 イオンでドーブされて得られる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記得られた - 水酸化ニッケル (I I) のサルフェート含有量を低減するための、水酸化ナトリウムによる更なる調整工程を含む、請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

リチウムイオン蓄電池用カソード材料として使用されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物の製造のための前駆体としての、又はラネーニッケルの製造のための前駆体としての、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の A 1 イオンでドーブされた - 水酸化ニッケル (I I) の使用。

【請求項 14】

リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物の製造方法であって：

a) 請求項 11 に記載の A 1 イオン及び C o イオンでドーブされた - 水酸化ニッケル (I I) の調製する工程；

b) 前記 - 水酸化ニッケル (I I) を水酸化リチウムと混合する工程；

c) 工程 b) からの混合物を $700 \sim 850$ の温度で酸素含有雰囲気中にて処理して、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物を得る工程；

を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野及び背景技術

本発明は、アルミニウムイオンでドーブされた - 水酸化ニッケルであって、アルミニウムイオンが - 水酸化ニッケルの結晶格子内に均質に分布している、 - 水酸化ニッケル、及びその製造方法に関する。特に、本発明による水酸化ニッケルは、微細な結晶体から構成されている粒子の球状形態を特徴とし、それにより、高い充填密度を得ることができ、本発明は更に、リチウムイオン電池用カソード材料の製造のための前駆体材料としての、 - 水酸化ニッケルの使用、及びニッケル - 金属水素化物電池におけるカソード材料としての、直接使用に関する。

【背景技術】

【0002】

水酸化ニッケル及びその製造方法は、近年、特に電池に対する需要が絶えず増加している状況において、これまでに増して業界で注目を浴びてきている。水酸化ニッケルは、異種

10

20

30

40

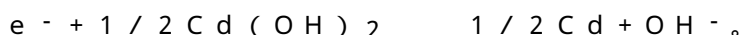
50

金属でドーピングすることにより物理的特性及び組成の変更について多様な形態で、様々な（充電式）二次電池（蓄電池とも呼ばれる）内のカソード材料として数十年にわたって使用されてきた。以下の部分反応は、カソード（「カソード」は放電プロセスに關与する）で起こる： $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$ （充電、又は放電中の逆反応）。充電プロセス中にストリッピングされた電子は、外部回路を介して適切な電子受容体に供給され、これにより、充電プロセス中に還元され、放電中に再酸化される。

【0003】

ニッケル - カドミウム蓄電池の対電極がここでの例であり、その理由は、この二次電池の型が、小型デバイス用の使用のため数十年にわたって重要な役割を果たしてきたことのみならず、例えば、飛行機の緊急用電源としても重要な役割を果たしてきたためである。対電極での反応は、以下のように進行する：

10



【0004】

この直接使用では、微細な一次粒子の凝集体の広範な粒子サイズ分布によって識別される、その鋭い不規則な形状故に顕微鏡で光学的に目立つ、比較的低い充填密度（概して $< 1.5 \text{ g/cm}^3$ ）のみを実現することができる結果となる、いわゆる規則的な（通常の意味での）水酸化ニッケルと、対照的に、微細な一次粒子のほぼ球状の凝集体であって、そのことで充填密度を、 $> 1.8 \text{ g/cm}^3$ 又は更に $> 2.0 \text{ g/cm}^3$ の極めて高いものにできるものと、を意識的に区別する。この型の用途の目的には、所与の電池容積内で可能な限り多くの貯蔵材料を収容することがあるため、これらの低い充填密度の規則的な水酸化ニッケルは、電池材料としての使用に不利であることが明らかである。

20

【0005】

20世紀の80年代に、水酸化ニッケルの本質的に球状の粒子形態によって識別される、いわゆる球状水酸化ニッケルが、Cd不含アノード材料の開発の一部として、又はそれによって開発された。Cd不含アノードは、典型的には、AB2型又はAB5型の水素吸蔵合金から構成され、微粒化プロセスを介して球状の粒子形態で得ることができる。このようにして、電池のアノード側で（また放電プロセスに対して）、高い充填密度を実現することができる。それに対応して、多くの電気エネルギーを、そのように特定の電池容積内に貯蔵することができる。この利点を使用することが可能であることにより、対電極のための球状水酸化ニッケルの開発が一貫して促されてきた。

30

【0006】

前述のよくある型の水酸化ニッケルは、通常、長年にわたってコバルトでのみドーピングされていたが、全体的な一連の特許文献及び科学的刊行物には、三価の価数状態でも起こる、更なるドーピング金属を介した電気化学的特性に対する良い影響が記載されている。

【0007】

球状の水酸化ニッケルは、析出が制御されたやり方で実施される条件下で、析出による晶析によってのみ得ることができ、これは、水酸化ニッケルの溶解度を高めることによって実現することができ、生成物の溶解度が非常に低くなることは、当業者には公知である。これは通常、液体アンモニアの添加によって行われ、液体アンモニアは、ニッケルとの錯体形成傾向が非常に高いため、可溶性ニッケルアンミン錯体の形成により所望の効果を示す。液体アンモニアのニッケルとの錯体形成傾向は、特に、球状水酸化ニッケルの最も重要なドーピング元素、Co及びZnに対して極めて低くなるが、特定のpH領域内での制御された析出を可能にするのになお十分である。共沈により水酸化ニッケル中に三価のAl³⁺カチオンを作り出す試みにより、通常、非常に微細な水酸化アルミニウム粒子の別個の析出がもたらされ、これは、1つには、望ましくない結晶種として析出による晶析の制御に全体的に悪影響を及ぼし、別のこととしては、アルミニウムを水酸化ニッケル中に均質に分布させない。この妨害は、とりわけ、水酸化アルミニウムの溶解度が極めて低く、Al³⁺イオンがアンモニアとの錯体形成傾向を何であれ全く有さないという事実に、起因する場合がある。Alドーピングがニッケル - 金属水素化物電池における水酸化ニッケルに対して良い効果を有すると想定すると（十分な球形度及び充填密度と想定すると）

40

50

、そのことから、析出プロセスにおいて、硫酸アルミニウム溶液又は他のアルミニウム単塩溶液の形態のアルミニウムの従来の組み込みに対する、代替的な合成方法が必要とされる。

【 0 0 0 8 】

とりわけ、結晶格子に対する安定化効果は、水酸化ニッケル(II)をコバルトでドーブすることに起因する。概して、この安定化効果は、 Co^{3+} イオンが、 Co^{2+} イオンの酸化を介して電池の充電中にいわゆる形成サイクルで生成し、 Ni^{3+} イオンとは異なり、放電中に可逆的に還元される結果として、生じると想定される。ここで、 Al^{3+} イオンは、コバルトの役割を担うことが可能になる。コバルトは非常に高価な材料であり、非常に安価なアルミニウムによってここで少なくとも部分的に置換することができるため、これは多大な経済的利点をもたらす。

10

【 0 0 0 9 】

電池におけるカソード材料としての水酸化ニッケルの使用は、長きにわたって知られている。例えば、既に示されているように、水酸化ニッケル(II)で作製された正極及び水素吸蔵合金(例えば、AB2型又はAB5型)で作製された負極を有する、ニッケル-金属水素化物蓄電池では、広範な用途が見出された。以下の式は、充電反応を示しており、放電中には、逆のプロセスが起きる。



水酸化ニッケル電極におけるこの1電子ステップの使用の可能な最大化を実現するためには、電子は妨げられないように放電可能であることが必要とされるだけでなく、プロトンも同じく、充電中に、水酸化ニッケルの内部から活物質の表面まで移動し、電池の塩基性電解質によって捕捉されることが必要とされる。放電中、逆のプロセスは、その後、妨げられず進行可能であることが必要とされる。

20

【 0 0 1 0 】

水酸化ニッケル(II)がアルミニウム又はコバルトなどの異種イオンでドーブされている場合、蓄電池の物理的及び電気化学的特性を改良することができるという点については、早くから分かっていた。これにより、ドーブされた水酸化ニッケル(II)の提供について、未ドーブの水酸化ニッケル(II)の良い特性(高い球形度及び充填密度など)が、異種イオンの存在にもかかわらず保持されるという、課題がもたらされた。特に、高い割合の異種イオンを使用する場合には、水酸化ニッケル(II)の結晶格子の構造が型から型に変化し、その低い密度故に蓄電池における使用に適さなくなるという、問題が生じる。

30

【 0 0 1 1 】

ニッケルに基づく充電式電池では、水酸化ニッケル(II)とオキシ水酸化ニッケル(III)との間の可逆的酸化還元プロセスを使用する。オキシ水酸化ニッケル(III)は、周囲の電解質からの1つのプロトンの取り込み、及び充電プロセス中に先にオキシ水酸化化物に酸化された活物質と接触しているコレクタ電極からの1つの電子の取り込みによって、放電中に水酸化ニッケル(II)に還元される。この規範的な1電子工程(Ni^{2+} の Ni^{3+} への可逆的酸化)に、欠陥構造によって助長された相の部分的形成(Ni^{4+} への部分酸化)が重ね合わさり、蓄電池の充電容量に悪影響を及ぼす。

40

【 0 0 1 2 】

これに関連して、使用される材料のプロトン伝導性は、特に、ニッケル-金属水素化物電池の放電特性の最適化のために可能性がある調整ネジとして、焦点が当てられている。プロトン伝導性は、微細な結晶体からの材料構造故の複数の粒界及び欠陥によって、及び電解質が浸透することのできる細孔構造を介して、促進される。プロトン伝導性により、蓄電池の初期充放電容量が特定され、これは次に、とりわけ、水酸化ニッケル材料の構造を構成する一次結晶のサイズによって決定される。一次結晶サイズが小さくなるほど、初期充放電容量は高くなる。等価物は、例えば、Gilleらによる論説 " Cathode materials for rechargeable batteries - prep

50

aration, structure-property relationships and performance" in Solid State Ionics, Vol 148; pages 269-282に見出される。

【0013】

国際公開第2012/095381号は、平均直径(D50)が6~12 μ mの範囲の、遷移金属水酸化物の製造方法であって、少なくとも1つの遷移金属塩の少なくとも1つの溶液を、少なくとも1つのアルカリ金属水酸化物の少なくとも1つの溶液と、混合容器内で合わせ、そうして遷移金属水酸化物の水性懸濁液を製造すること、及び少なくとも1つの更なる区画内で、懸濁液の各部分内に、懸濁液の部分に対して50~10000W/Lの範囲の機械的力を導入し、その後、この部分を混合容器内に戻すこと、を特徴とする、方法に関するものである。

10

【0014】

国際公開第2016/104488号には、リチウム二次電池用正極活物質であって、二次粒子であって、一次粒子の凝集によって形成され、式： $Li[Lix(NiaCobMncMd)_{1-x}]O_2$ [式中、 $0 < x < 0.1$ 、 $0.7 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ であり、Mドーパント、好ましくはAlである]を有し、結晶サイズ / 結晶サイズの比(/)が1.60~2.40であり、結晶サイズは $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ のピーク領域内にあり、結晶サイズは $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ のピーク領域内にあり、各々は、Cu-K放射線を用いた粉末X線回折測定により決定される、二次粒子を含む、正極活物質が開示されている。結晶体は異方的に成長した(球状ではない)ものであり、結晶サイズが400~1,200であり、結晶サイズが200~600である。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、リチウムイオン電池における活物質として使用されるリチウム-ニッケルアルミニウム酸化物の製造のための前駆体材料としての使用に適切な、改良されたニッケル水酸化ニッケル(II)粉末を提供することである。これらは、高い球形度、並びに高い充電容量及び放電容量を特徴とする。別の使用は、水素化プロセスのためのラネーニッケル触媒の製造におけるものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

発明の概要及び発明の詳細な説明

驚くべきことに、本発明の目的は、アルミニウムイオン(Alイオン)で均一にドーピングされ、結晶サイズがX線回折により決定して100以下の球状凝集一次結晶体から形成され、二次粒子サイズが2~20 μ mの、ニッケル水酸化ニッケル(II)の提供によって実現されることが、見出された。ニッケル水酸化ニッケル(II)はまた、Coイオンでドーピングされてもよく、この場合、水酸化ニッケル/水酸化コバルトと呼ばれる場合もある。それに対応して、本発明の第1の対象は、Alイオンで(及び任意にCoイオンで)ドーピングされたニッケル水酸化ニッケル(II)であって、Alイオンが、ニッケル水酸化ニッケル(II)の結晶格子内に均質に分布し、ニッケル水酸化ニッケル(II)は、結晶サイズが100以下の球状凝集一次結晶体を含むこと、を特徴とする、ニッケル水酸化ニッケル(II)である。一次結晶体の結晶サイズは、単一線法によって、CuK放射線($\lambda = 1.5406$)によるX線回折の101反射(38.5° の 2θ)のラインプロファイル分析から決定される。本発明によれば、Alイオンは、ニッケル水酸化ニッケル(II)の結晶格子内に均質に分布している。本発明の文脈における均質な分布とは、個々の粒子の組成が、Alイオンの含有量について、試料の平均と、15モル%以下、好ましくは10モル%以下、特に好ましくは5モル%以下の相違になることを意味すると理解される。本発明の文脈において均質であることは、更に、微粒に分散した分布として理解され、これは、X線回折でニッケル水酸化ニッケル(II)の相のみが観察され、分離した相が観察されないと

40

50

いうことにて表現される。本発明による粉末の特に好ましい実施形態では、電子プローブ X線マイクロ分析 E P - M A により決定することができるものなどの、ドメイン形成は決定することができない。

【 0 0 1 7 】

有利には、一次結晶は、結晶サイズが、70 未満、特に好ましくは50 未満、特に30 である。結晶サイズが特許請求される範囲内の一次結晶は、球形度が高い球状凝集粒子に一体化されてもよく、これにより、ひいては、得られた粉末の充填密度が良好になることにつながることを示されている。好ましい実施形態では、一次結晶から形成された - 水酸化ニッケル (I I) 粒子は球状である。本発明の文脈では、球状は、本質的にボール形状である粒子として理解され、このような厳密にボール形状ではない粒子もまた包含され、最長の半軸及び最短の半軸が最大で10%異なるものとして理解される。加えて、試料の粒子の全体は、代表する試料において、粒子の少なくとも95重量%が本質的にボール形状の形態を有する場合、「本質的にボール形状」として理解される。粒子の形態は、例えば、光学顕微鏡 (L M) 又は走査電子顕微鏡 (S E M) を使用して決定することができる。

10

【 0 0 1 8 】

好ましい実施形態では、 - 水酸化ニッケル (I I) 粒子のフォームファクタは、0.8 以上、好ましくは0.9 以上、特に好ましくは0.95 以上である。フォームファクタは、粒子表面 A の粒子周囲 U、及びそれぞれのサイズから導出される直径の決定、評価によって決定される。述べた直径は以下の式から得られる。

20

【 0 0 1 9 】

【数 1】

$$d_U = U / \pi$$

【 0 0 2 0 】

【数 2】

$$d_A = (4A/\pi)^{1/2}$$

30

【 0 0 2 1 】

粒子のフォームファクタ f は、以下の式によって粒子周囲 U 及び粒子表面 A から導出される。

【 0 0 2 2 】

【数 3】

$$f = \left(\frac{d_A}{d_U} \right)^2 = \left(\frac{4\pi A}{U^2} \right)$$

40

【 0 0 2 3 】

理想的な球状粒子の場合、 d_A 及び d_U は等しい大きさであり、フォームファクタとして 1 が得られる。フォームファクタは、一般に、材料の S E M 画像を使用して決定することができる。更なる好ましい実施形態では、一次結晶のフォームファクタは、0.8 以上、好ましくは0.9 以上、特に好ましくは0.95 以上である。

【 0 0 2 4 】

本発明による - 水酸化ニッケル (I I) は、A l イオンでのドーブから構成される。好ましい実施形態では、 - 水酸化ニッケル (I I) 中の A l イオンの含有量は、1.5 ~ 10 モル%、好ましくは2 ~ 7 モル%、特に好ましくは3 ~ 5 モル%である。C o 含有量

50

は、5～20モル%、好ましくは10～20モル%であってもよい。蓄電池の製造のための水酸化ニッケルの更なる特性は、タップ密度である。これは、とりわけ、例えば、前述のフォームファクタによって特徴付けることができる、粒の分布及び特に球形度の増加による増加に応じて変化する。本発明による - 水酸化ニッケル (II) は、タップ密度が、ASTM B527により決定して、少なくとも 1.8 g/cm^3 、好ましくは少なくとも 2.0 g/cm^3 、特に好ましくは少なくとも 2.1 g/cm^3 である。

【0025】

特許請求される範囲内のタップ密度を使用して、質量比静電容量 C_m とタップ密度との積から数式化された体積比静電容量 C_v が高いことによって識別される、蓄電池を製造することができる。

10

【0026】

蓄電池の静電容量を特定する更なる重要なパラメータは、使用される材料の比表面積である。好ましい実施形態では、本発明による - 水酸化ニッケル (II) は、比表面積が、Braun-Emmet-Teller (BET) 法によって決定して、 $5 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $6 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $7 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ である。実際の比表面積は、所望の用途によって選択される。特許請求される領域内のBET表面によって、電解質と活物質との間に広い境界面を形成することができる。また、本発明による領域でのBET表面により、 - 水酸化ニッケル (II) は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (LNCAO) の製造に特に適切なものになる。特定の理論に縛られるものではないが、粒子内のリチウムの拡散は、BET表面を特定することから、促進されると想定される。

20

【0027】

本発明による - 水酸化ニッケル (II) は、二次粒子に仕立てている球状凝集一次結晶体から構成されていることによって、識別される。二次粒子は、好ましくは、粒子サイズが、ASTM B822に従って決定して、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。特に好ましくは、粒子サイズ分布のD50値は、Master Sizer デバイスを使用するレーザー回折により決定して、 $3 \sim 14 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $4.5 \sim 7 \mu\text{m}$ である。

【0028】

本発明による - 水酸化ニッケル (II) の物理的及び電気化学的特性を更に改良するため、並びに個々の要件に適合させるために、 - 水酸化ニッケル (II) は、Alイオンに加えて更なるドーピング物質を有することができる。これらの更なるドーピング物質は、好ましくは、イオンの形態で - 水酸化ニッケル (II) 中に存在する。特に好ましくは、これらは、Cr、V、Mn、Fe、Co、Zn、Ti、Mg、Zr、及び/又はこれらの混合のイオンである。特に好ましくは、Co、Zn、及びMnのイオンである。 - 水酸化ニッケル (II) 中の更なるドーピング物質の濃度は、粉末の総重量に対して、 $0.1 \sim 30$ モル%、好ましくは $5 \sim 20$ モル%、特に好ましくは $10 \sim 20$ モル%である。

30

【0029】

既に示しているように、 - 水酸化ニッケル (II) の結晶格子内のAlイオンの均質な分布が実現される、方法が必要とされている。

40

【0030】

驚くべきことに、アルミニウムが硫酸アルミニウムなどのカチオン性塩としてではなく、アルミネートの形態で反応に添加された場合に、Alイオンは結晶格子内に均質に組み込まれることが、見出された。このことから、本発明の更なる対象は、析出による、本発明による - 水酸化ニッケル (II) の製造方法であって、アルミネートをAlイオン源として使用すること、を特徴とする方法である。

【0031】

本発明の文脈において、アルミネートは、アルミニウムが、ヒドロキシドイオンを配位子として有する、錯アニオン $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ を形成する、塩であると理解される。アルミネートは、好ましくはテトラヒドロキシアルミネート $(\text{NaAl}(\text{OH})_4)$ である

50

。好ましい実施形態では、本発明による Al イオンで均質にドーブされた球状水酸化ニッケルの製造方法は、以下の工程；

- a) Na_2SO_4 、 NaOH 、及び NH_3 から水の存在下で形成された溶液の調製工程、
 - b) アルミネート及びニッケル化合物を工程 a) からの混合物に添加することでの、Al イオンでドーブされた - 水酸化ニッケル (II) の形成工程、
 - c) 得られた (ドーブされた) - 水酸化ニッケル (II) の分離工程、
- を含む。

【0032】

特に好ましい実施形態では、アルミネートを、塩基性溶液の形態、例えば水酸化ナトリウムに溶解された形態で添加する。別の好ましい実施形態では、工程 b) において、ニッケル化合物が、硫酸ニッケル / 硫酸コバルト溶液であり、それにより、工程 c) において、 - 水酸化ニッケル (II) が Co イオン及び Al イオンでドーブされて得られる。

10

【0033】

方法は、好ましくは、攪拌反応器内で実施され、好ましくは、連続運転モードで処理される。特に好ましい実施形態では、方法は、連続運転中に母液を連続的に出すことができることによって、粒子懸濁液中の固形分濃度を高めることができる、一体化された邪魔板シクナーを有する攪拌反応器内で実施される。このような反応器は、米国特許出願公開第 2011/0300470 号に更に詳述されている。高められた固形分濃度により、粒子の衝突及び粒子の相互摩擦の非常に大きな増加がもたらされ、それにより、断片がより丸くなり、水酸化ニッケル粉末の充填密度を対応して高めることができる。固形分含有量が 400 g/L 以上である場合、本発明による、タップ密度が 2.2 g/cm^3 、又は更に 2.4 g/cm^3 の、Al で均質にドーブされた水酸化ニッケル又は水酸化ニッケル / 水酸化コバルトを得ることができると想定される。

20

【0034】

本発明による方法では、サルフェートイオンは、概して、母液中に、より高い濃度で存在するため、プロセスの理由により、生成物中にサルフェートイオンが存在する場合がある。粉末の用途に応じて、粉末中のサルフェートイオンの含有量を制限することが有利になる場合がある。好ましい一実施形態では、そのことから、本発明による方法は、PSD、タップ密度、BET 表面積、半値幅 101 反射 FWHM、及び結晶サイズなどの、得られた水酸化物の特性を変化させることなく、得られた - 水酸化ニッケル (II) のサルフェート含有量を最小限にするための、更なる工程、すなわち水酸化ナトリウムによる更なる調整工程を含む。これは、例えば、水酸化ナトリウム溶液などの塩基性環境で製品を加温することによって成し遂げることができ、温度は、例えば、65 又は 85 であってもよい。

30

【0035】

本発明の更なる対象は、本発明による方法によって得ることができる、Al イオンでドーブされた - 水酸化ニッケル (II) である。本発明の方法によって得ることができる - 水酸化ニッケル (II) は、一次析出後に、粉末の総重量に対して、各々、 $9000 \sim 15000\text{ ppm}$ 、好ましくは $10000 \sim 12000\text{ ppm}$ の範囲のサルフェート含有量によって識別される。

40

【0036】

用途の型に応じて、サルフェート含有量を低減することが望ましい場合がある。これは、例えば水酸化ナトリウムによる調整によって実現することができ、それにより、サルフェート含有量を、 $< 5000\text{ ppm}$ まで低減することができ、これはニッケル - 金属水素化物電池内の活物質として直接使用される球状水酸化ニッケルの通常値に相当するものであり、あるいは、Li イオン電池の前駆体材料として使用されるドーピング若しくは混ぜ物に応じたものである。

【0037】

本発明の更なる対象は、リチウムイオン電池における活物質として使用されるリチウム - ニッケルアルミニウム酸化物又はリチウム - ニッケルコバルトアルミニウム酸化物の製造

50

のための前駆体材料としての、本発明による Al イオンで均質にドーブされた - 水酸化ニッケル (I I) の使用である。

【 0 0 3 8 】

リチウムイオン蓄電池により、負極及び正極、並びに電解質中にリチウムイオンが含まれる、蓄電池の群を説明する。リチウムイオン蓄電池は、それらの高い特定のエネルギーによって識別される。

【 0 0 3 9 】

驚くべきことに、本発明による - 水酸化ニッケル (I I) は、次にリチウムイオン蓄電池用のカソード材料として使用される、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (L N C A O) の製造に特に適切であることが、見出された。従来の L N C A O 粉末は、多くの場合、ドーブされるアルミニウムの全てが球状粒子内に見出されるものではないという、欠点を有する。これは、水中での L N C A O 粉末の 3 分間の懸濁後に、著しい量の浸出した Al 含有イオンの検出によって決定することができる (定めたドーピングの最大 3 0 %) 。驚くべきことに、本発明による - 水酸化ニッケル (I I) を使用する場合、このような浸出は観察されないことが見出された。特定の理論に縛られるものではないが、 - 水酸化ニッケル (I I) の結晶格子内に Al イオンを均質に作り出すことにより、アルミニウム化学種のこのような「浸出」が阻害されると想定される。

【 0 0 4 0 】

この複合酸化物の合成は、全体として、最初に球状水酸化ニッケル又は水酸化ニッケル / 水酸化コバルトが、水酸化アルミニウム及び水酸化リチウム又は水酸化リチウム水和物のいずれかと激しく機械的に混合される場合、次いで熱処理を受けるように続く。リチウムイオンは、問題なく形成されている複合酸化物相中に拡散するが、このプロセスは、本質的に静止しているアルミニウムイオンでは著しく困難である。結果として、この熱処理は、2 つの工程で、又は 1 つではあるが非常に長い工程で、実施する必要がある。第 1 のオープンを実行後、例えば、冷却された材料を脱凝集し、均質化することにより、第 2 のオープンを実行中に化合物中の小さな局所的変動を相殺する必要がある。この入念な 2 段階手順の後であっても、満足に均等な分布のアルミニウムを得ることは、場合によってはうまくいかない。多くの場合、少量の分離した酸化アルミニウム相又はアルミン酸リチウムが材料中に残留し、それによって、リチウムの重要な均一な平衡化が保証されないこととなり、ひいては電池性能に悪影響を及ぼす恐れがある。電気化学試験セルにおけるこのような材料の、多くの場合長期試験の実行においてのみ観察可能な、より悪い性能の直接測定に加えて、Al 化合物は水を使用する場合に浸出されるため、別個の Al 化合物の存在を決定することができ、また、溶解したアルミニウムの割合は、酸による電位差滴定によって決定することができ、特に炭酸塩及び炭酸水素塩の同時決定のために当初開発され、更に開発されたいわゆる W a r d e r 滴定にて決定することができる。Al イオンで均質にドーブされた水酸化ニッケル / 水酸化コバルト中で製造された、これらの L N C A O では、浸出したアルミニウムは、この方法によっては検出されない。

【 0 0 4 1 】

中国特許第 1 0 2 5 0 9 7 8 7 号に、ナノサイズの材料の製造に典型的に使用されるマイクロエマルジョン法が開示されていることを、ここで述べておく。ここで、1 0 ~ 5 0 n m の球状の、ドーブされたナノスケールの N i (O H) ₂ が、N i - C d 電池又は M H / N i 電池におけるその使用のために、調製される。しかし、この方法により二次粒子を形成することはできず、ナノ粒子が、L N C A O 粉末の調製に役立たないものになる。実際に、最先端の高 N i カソードの形態は、小さい一次結晶体から構成される比較的高密度の二次粒子として説明することができ、要件としては、高い充填密度及び処理容易性、並びに電極スラリー調製中に高い固形分含有量が可能になる比較的高い表面積があり、それらにより、電解質とカソードとの間の反応性表面の面積を低減して、充電された電池の安全性を保証し、最後に、L N C A O 粉末の表面上にリチオ化工程後に存在する可溶性塩基含有量 (L i O H 及び L i ₂ C O ₃) を低減するものである。典型的な形態は、小さな結晶体からなる約 2 ~ 2 0 μ m のサイズの球状高密度二次粒子である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

驚くべきことに、本発明による A l イオンでドーブされた水酸化ニッケル又は水酸化ニッケル / 水酸化コバルトを使用するには、 1 段階オープンプロセスで十分なものとなり、更に、オープン実行の時間を大幅に短縮することができることが、更に見出された。これにより、経済的な利点及びエネルギー節約がもたらされ、それにより環境を保護する。

【 0 0 4 3 】

当然のことながら、前駆体材料中に既に均一に分布しているアルミニウムはまた、粒子サイズとは無関係に、大きいか小さいかにかかわらず、各個々の粒子内の L N C A O 中に均質に分布される。規範的な方法では、より大きな粒子の深さはアルミニウムで十分にドーブされておらず、他方、小さな粒子は過度に吸収しているということが、起きる場合がしばしばある。

10

【 0 0 4 4 】

このことから、好ましい実施形態では、本発明による - 水酸化ニッケル (I I) は、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物 (L N C A O) に基づくカソード材料の製造のための前駆体材料として、使用される。

【 0 0 4 5 】

本発明の更なる目的は、本発明による - 水酸化ニッケル (I I) を水酸化リチウムと反応させることにより得ることができる、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物である。既に述べたように、本発明による L N C A O は、アルミニウム化学種の利用率が低いことによって識別される。本発明の更なる対象は、本発明によるリチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物の製造方法であって、以下の工程：

20

- a) 本発明による、 A l イオン及び C o イオンでドーブされた - 水酸化ニッケル (I I) の製造工程と、
 - b) - 水酸化ニッケル (I I) を水酸化リチウムと混合する工程と、
 - c) 工程 b) からの混合物を 7 0 0 ~ 8 5 0 の温度で酸性雰囲気中にて処理して、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物を得る工程と、
- を含む、方法である。

【 0 0 4 6 】

好ましい実施形態では、処理の持続時間は、 1 6 時間未満、好ましくは 1 2 時間未満、特に好ましくは 8 時間未満である。特に好ましくは、持続時間は、 2 ~ 1 6 時間である。この熱処理は、焼成とも呼ばれ、バッチ内の異なる適切なオープン内で実施することができ、又は、好ましくは連続処理にて実施することができ、特に好ましくは、アセンブリは、セラミックのシャトル又はトレイを使用する連続運転ローラーハース炉である。

30

【 0 0 4 7 】

ニッケル - 金属水素化物蓄電池 (N i M H) は、水酸化ニッケル (I I) から作製された 1 つの正極及び金属水素化物から作製された 1 つの負極を有する。ニッケル - カドミウム蓄電池と比較して、それらは、毒性のカドミウムがないこと、及びエネルギー密度がより高いことによって識別される。このことから、本発明の更なる対象は、ニッケル - 金属水素化物蓄電池におけるカソード材料としての、本発明による水酸化ニッケル (I I) の使用である。本発明による水酸化ニッケルは、驚くべきことに、非常に小さい結晶サイズによって識別され、したがって、ニッケル - 金属水素化物電池における利用を多量にする必要がある。水酸化ニッケル (I I) の利用を最適にすることにより、本発明による - 水酸化ニッケル (I I) を含むニッケル - 金属水素化物蓄電池では、充電密度が改良され、動作寿命が長くなる。このことから、本発明の更なる対象は、本発明による - 水酸化ニッケル (I I) を含むニッケル - 金属水素化物蓄電池である。

40

【 0 0 4 8 】

本発明による方法を使用して得られた、本発明による水酸化ニッケルについても、電池材料の対象領域外の他の用途も可能なものとして想到可能である。驚くべきことに、球状水酸化ニッケルは、球形状を保持しながら、水素流中の適度な温度下で金属ニッケルまで還元することができ、それにより、 > 1 0 0 m ² / g の広い比表面積が生じることが、見

50

出された。

【0049】

水素化プロセスのためのラネーニッケル触媒は従来から、通常、Ni/Al合金を精練して、微粉碎し、次いで水酸化ナトリウムを使用して、アルミニウムを浸出させることによって、製造されることが知られている。実験により、ある特定の残存量のアルミニウムが触媒活性に重要であること；したがって、浸出を完全にすると最良の結果は引き出されないことが示されている。これを念頭に置くと、Alイオンでドーブされた水酸化ニッケルを水素で還元することができ、金属ニッケルが生じ、ベースのアルミニウムは水酸化アルミニウムとして粒子内に残留する。したがって、このようにして調製された材料は、ラネー触媒として使用することのできるものである。したがって、アルミニウムは、粒子内に完全に保たれていてもよく、又は酸を使用して、規定されたやり方で所望の程度まで浸出させてもよい。

10

【0050】

このことから、更なる対象は、ラネーニッケルの製造のための、発明による - 水酸化ニッケル(II)の使用である。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】製造された粉末のX線回折を示す。 - 水酸化ニッケル(II)相のみが視認可能である。分離したコバルト相又はアルミニウム相は、生じていない。

【図2】製造された水酸化物の光学顕微鏡画像を示す。

20

【図3】製造された水酸化物のSEM画像を示す。

【図4】製造された粉末のX線回折を示す。 - 水酸化ニッケル(II)相のみが視認可能である。分離したコバルト相又はアルミニウム相は、生じていない。

【図5】製造された水酸化物の光学顕微鏡画像を示す。

【図6】製造された水酸化物のSEM画像を示す。

【図7】材料の光学顕微鏡画像を示す。見て取ることができるように、粒子は、端が鋭く、方形であり、材料は、明らかに、蓄電池における使用に適切ではない。

【発明を実施するための形態】

【0052】

本発明は、以下の実施例を参照して例示され、これらは、本発明の概念の限定として理解されるべきではない。

30

【0053】

本発明による - 水酸化ニッケル(II)の製造：

実施例1(本発明による)：

17L攪拌タンク反応器に、最初に、 Na_2SO_4 、 NaOH 、及び NH_3 から水中で形成された水溶液(母液)を加える。母液中での濃度を、 Na_2SO_4 について130g/L、 NaOH について5g/L、及び NH_3 について8g/Lとした。次に、溶液を45℃まで加温して、その間、ディスク攪拌器を使用して780回転/分(rpm)で攪拌し、199.2g/Lの NaOH 及び15.2g/Lの $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ を含有する65.8g/h(0.55L/h)の水酸化ナトリウム液、84.4g/LのNi及び16g/LのCoを含有する94.8g/h(0.772L/h)の硫酸ニッケル/硫酸コバルト溶液、並びに22.6g/Lの NH_3 を含有する6.5g/h(0.071L/h)の水性液体アンモニア溶液を、重量測定投与システムを介して反応器に連続的に添加する。固形分含有量が92g/Lの得られた懸濁液を、周期的に、一定レベルに調節されたやり方で、浸漬棒により反応器の均質混合ゾーンから汲み出す。反応器内での平均滞留時間は、12時間であった。6回の滞留後、静止状態の反応器を得た。5Lを排出懸濁液から回収し、吸引フィルタで濾過し、濾過ケーキを、2Lの温水を使用して洗浄した。乾燥オープン内にて80℃で乾燥した後、アルミニウムイオン及びコバルトイオンでドーブされた、43.6gの所望の - 水酸化ニッケル(II)を得る。製品の特性は以下である：

40

組成：Niが80モル%、Coが15モル%、Alが5モル%；粒子サイズ分布：D10

50

: 2.6 μm ; D50: 6.3 μm ; D90: 10.5 μm ; D100: 16.6 μm ;
 タップ密度: 1.97 g/cm^3 、BET比表面積: 22.1 m^2/g ; 半値幅101反
 射FWHM: 1.41°の ; 結晶サイズ45 ; 不純物: Na: 23 ppm; SO₄
 : 11400 ppm.

【0054】

実施例2 (本発明による) :

実施例1と同様に、反応器に最初に母液を加え、静止状態での濃度を、Na₂SO₄につ
 いて130 g/L 、NaOHについて4 g/L 、及びNH₃について8 g/L とし、固形
 分含有量を92 g/L とする。実施例1に記載のように、更なる構成成分を添加して、ち
 ょうどそこで反応器を50 まで加温し、攪拌速度を880回転/分 (rpm)とする。
 処理を、実施例1と同様に成し遂げた後、464 g の、所望の生成物を単離する。製品の
 特性は以下である :

組成: Niが80モル%、Coが15モル%、Alが5モル%; 粒子サイズ分布: D10
 : 3.5 μm ; D50: 7.4 μm ; D90: 12.3 μm ; D100: 19.3 μm ;
 タップ密度: 2.01 g/cm^3 、BET比表面積: 20.1 m^2/g ; 半値幅101反
 射FWHM: 1.37°の ; 結晶サイズ45 ; 不純物: Na: 23 ppm; SO₄
 : 12750 ppm.

【0055】

実施例3 (比較例) :

反応器を、実施例2と同じ静止濃度及び同じ条件下で運転する。実施例2とは対照的に、
 アルミニウムを、硫酸ニッケル/硫酸コバルト溶液中に溶解したAl₂(SO₄)₃の形
 態で添加する。定常状態に達した後、試料を取り出し、実施例2に記載のように処理する
 。回収された材料のタップ密度は、1.19 g/cm^3 であり、本発明による方法に従っ
 て製造された水酸化ニッケル(II)のタップ密度よりも、実質的に低い。

【0056】

実施例4 (本発明による) :

実施例1からの懸濁液の固形分含有量を、最初に、母液をデカントすることによって、9
 2 g/L から430 g/L まで高める。次いで、残っている母液中のNaOH濃度を、固
 体のNaOHを添加することによって、5 g/L から13 g/L まで高める。その後、懸
 濁液を、攪拌しながら、85 の温度で6時間保つ。実施例1に記載のように、濾過及び
 洗浄と、その後の乾燥とによって、懸濁液を処理した後、生成物のサルフェート含有量は
 7250 ppmになる。したがって、サルフェート含有量は、4150 ppm減少する。

【0057】

実施例5 (本発明による) :

実施例1からの懸濁液の固形分含有量を、最初に、母液をデカントすることによって、9
 2 g/L から430 g/L まで高める。次いで、残っている母液中のNaOH濃度を、固
 体のNaOHを添加することによって、5 g/L から30 g/L まで高める。その後、懸
 濁液を、攪拌しながら、85 の温度で6時間保つ。実施例1に記載のように、濾過及び
 洗浄と、その後の乾燥とによって、懸濁液を処理した後、生成物のサルフェート含有量は
 5250 ppmになる。したがって、サルフェート含有量は、6150 ppm減少する。

【0058】

実施例6~9 (本発明による) :

実施例1及び2から得られたものなどの懸濁液を、そこで記載したように濾過し、水で洗
 浄する。残存水分及びサルフェート含有量の決定後、濾過ケーキを、十分な水を使用して
 再度スラリー化して、固形分含有量が200 g/L の懸濁液を得る。次いで、Na₂SO₄
 及びNaOHを添加することで、表1に入れた濃度を得る。このようにして製造された
 懸濁液を85 で6時間攪拌した後、濾過、洗浄、及び乾燥によって処理する。これらの
 更なる工程は、得られた45 の結晶サイズに影響を及ぼさない。次いで、サルフェー
 ト含有量を決定し、当初の析出物中の12012 ppmであった含有量と比較する。

【0059】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
Na ₂ SO ₄ (g/L)	2	2	120	120
NaOH(g/L)	30	50	30	50
最終サルフェート含有量(ppm)	2821	2520	8548	7497
差異(ppm)	9191	9492	3464	4515

10

【0060】

PSD、タップ密度、BET比表面積、半値幅101反射FWHM、及び結晶サイズなどの、実施例4～9の他の特性は、実施例1又は2と同じである。

【0061】

リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物(LNCAO)の製造：

実施例10(本発明による)

本発明による - 水酸化ニッケル(II)を水酸化リチウムと混合し、4000L/hの酸素を添加しながら、30分以内に180℃まで加熱する。温度を480分以内に420℃まで上昇させ、次いで、120分以内に730℃まで上昇させる。温度を、730℃で330分間保つ。次に、オープンを、360分以内に室温まで冷却する。マイクロナイザー内で脱凝集された、アニールされたLNCAO材料の特性は、以下である：

粒子サイズ分布：D50：6.5μm；タップ密度：2.14g/cm³、これは、使用された - 水酸化ニッケル(II)と比較して0.18g/cm³可算した分を意味する；25℃でのpH値：12.16；Warder滴定：LiOHが0.734%、Li₂CO₃が1.638%、Alの浸出なし。

20

【0062】

実施例11(本発明による)

本発明による - 水酸化ニッケル(II)を水酸化リチウムと混合し、4000L/hの酸素を添加しながら、30分以内に180℃まで加熱する。温度を320分以内に420℃まで上昇させ、次いで、120分以内に730℃まで上昇させる。温度を、730℃で220分間保つ。次に、オープンを、360分以内に室温まで冷却する。マイクロナイザー内で脱凝集された、アニールされたLNCAO材料の特性は、以下である：

粒子サイズ分布：D50：6.5μm；タップ密度：2.20g/cm³、これは、使用された - 水酸化ニッケル(II)と比較して0.24g/cm³可算した分を意味する；25℃でのpH値：12.15；Warder滴定：LiOHが0.807%、Li₂CO₃が1.772%、Alの浸出なし。

30

【0063】

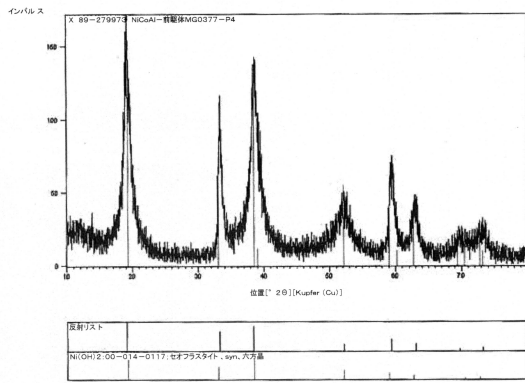
実施例10及び11の比較が示すように、アルミニウムは、本発明によるLNCAOから、Warder滴定中に溶解されない。実施例11における温度処理を、16時間での実施例10と比較して、11.5時間まで短縮しており、これは、製品特性に悪影響を及ぼすことのない、28%の時間節約に相当する。全く対照的に、より短い温度処理を使用する場合、タップ密度は、実際には高まる。得られた結果に基づいて、製品特性に悪影響を及ぼすことのない更なる時間節約が、あり得る。したがって、アニリング時間を、例えば、9時間まで、好ましくは8時間まで、特に好ましくは6.4時間まで短縮することができ、これは、16時間の標準的なアニリング時間と比較して、40%、50%、及び更に60%の時間節約に相当する。

40

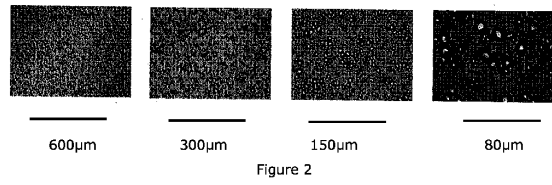
50

【図面】

【図 1】

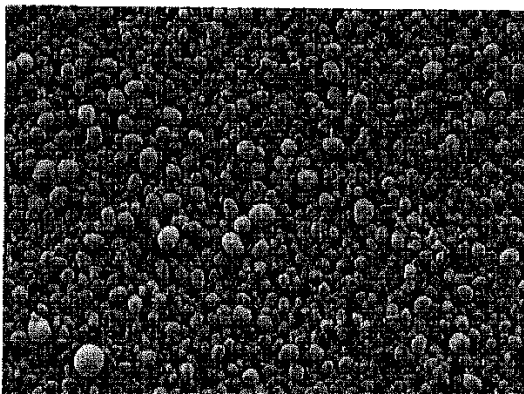


【図 2】



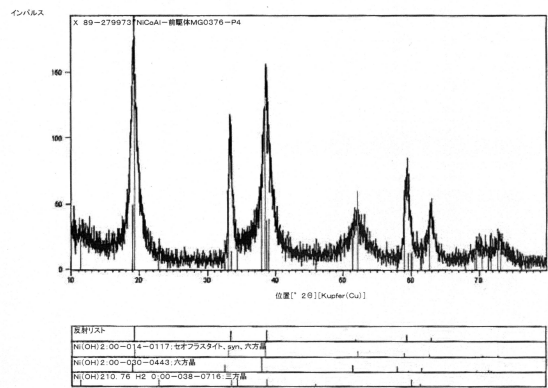
10

【図 3】



30μm
Figure 3

【図 4】



20

30

40

50

【 5 】

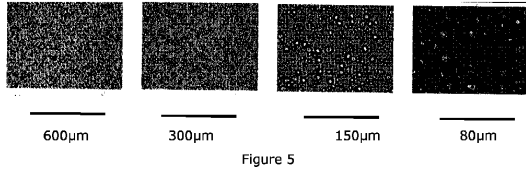
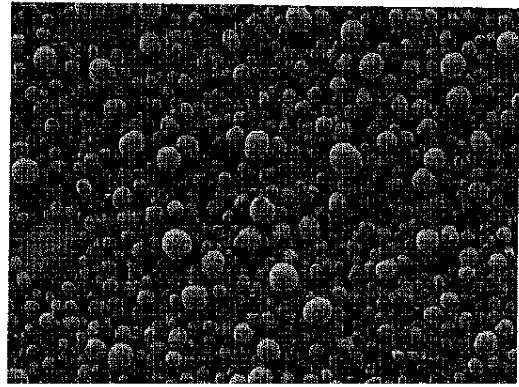


Figure 5

【 6 】



30µm

Figure 6

【 7 】

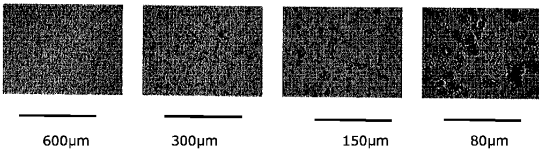


Figure 7

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ドイツ・ 3 8 6 4 2 ・ゴスラー・テオドール - ホイス - リング・ 2
(72)発明者 ペトラ・ショルツ
- ドイツ・ 3 8 6 6 7 ・バート・ハルツブルク・アン・デン・ヴォルフスクリッペ・ 5
(72)発明者 ミリヤ・シュテルンベルク
- ドイツ・ 3 1 1 5 7 ・ザルシュテット・フォア・デン・フルヒェン・ 3
(72)発明者 マティーアス・ヤーン
- ドイツ・ 3 8 6 4 2 ・ゴスラー・オイレンブルク・ 7
(72)発明者 リュディガー・ツェルターニ
- ドイツ・ 3 8 6 4 2 ・ゴスラー・キルヒホーフシュトラッセ・ 3 4
(72)発明者 デルク・パウルマン
- ドイツ・ 3 8 6 6 7 ・バート・ハルツブルク・シュタインカンブ・ 7
(72)発明者 ヘンリック・トリューンペルマン
- ドイツ・ 3 8 8 7 1 ・ダルリンガーオーデ・アム・ビルクホルツ・ 2 アー
- 審査官 青木 千歌子
- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 0 3 7 7 4 9 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 8 8 7 7 6 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 0 1 G 5 3 / 0 4
C 0 1 G 5 3 / 0 0
H 0 1 M 4 / 5 2 5