

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6721799号
(P6721799)

(45) 発行日 令和2年7月15日 (2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月22日 (2020.6.22)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00 A
CO 1 B 21/42 (2006.01)	CO 1 B 21/42
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525

請求項の数 19 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2019-550849 (P2019-550849)	(73) 特許権者	501094270
(86) (22) 出願日	平成30年3月15日 (2018.3.15)		ユミコア
(65) 公表番号	特表2020-511757 (P2020-511757A)		ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ
(43) 公表日	令和2年4月16日 (2020.4.16)		マレ、3 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/056567	(73) 特許権者	517107151
(87) 国際公開番号	W02018/167224		ユミコア・コリア・リミテッド
(87) 国際公開日	平成30年9月20日 (2018.9.20)		大韓民国・チュンナム・330-200・
審査請求日	令和1年9月13日 (2019.9.13)		チュンナム・チョナン・チャムードン・
(31) 優先権主張番号	62/471,575		4 1 0
(32) 優先日	平成29年3月15日 (2017.3.15)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	17176339.4	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成29年6月16日 (2017.6.16)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100133400
			弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属水酸化物前駆体を製造するための硝酸塩プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二次リチウム系電池に好適なカソード材料の合成のための金属含有前駆体の調製プロセスであって、

水溶液中にて HNO_3 を使用する、1つ以上の金属及び/又は金属化合物の金属溶出 (P 2 . 1) により、金属硝酸塩を含有する水溶液、及び任意選択的に、分離された NO_x を含有する第 1 の気相を生成するステップと、

水溶液中にてアルカリ水酸化物又は炭酸塩を使用する、前記金属硝酸塩を含有する溶液からの前駆体沈殿 (P 4 . 1) により、アルカリ硝酸塩を含有する溶液、及び分離 (P 4 . 3) され、任意選択的に洗浄 (P 4 . 2) された、前記金属含有前駆体を含有する固相を生成するステップと、

アルカリ硝酸塩を含有する溶液中にての、前記アルカリ硝酸塩のアルカリ硝酸塩分解 (P 7 . 1) により、前記アルカリを含有する固相又は液相と、分離された、 NO_x を含有する第 2 の気相と、を生成するステップと、

溶解ステップ及び分解ステップにて分離された、前記第 1 及び第 2 の NO_x 気相を使用する、 HNO_3 の HNO_3 再生 (P 1 . 1) ステップと、前記 HNO_3 を溶解ステップまで再循環するステップと、

を含み、

前記金属含有前駆体を含有する前記固相を、200 ~ 700 の温度で焙焼するステップ (P 8 . 1) に供することにより、硝酸塩を含まない固相、及び分離された、 NO_x を

10

20

含有する第 3 の気相を生成し、

前記 NO_x を含有する第 3 の気相を、前記第 1 及び第 2 の NO_x 気相と共に、前記 HNO_3 再生 (P 1 . 1) ステップに供給する、調製プロセス。

【請求項 2】

金属溶出 (P 2 . 1) のステップにて、前記金属及び / 又は金属化合物が、ニッケル、マンガン、及びコバルトからなるリストからの 1 つ以上の金属を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

金属溶出 (P 2 . 1) のステップにて、前記金属及び / 又は金属化合物が、金属化合物、合金、酸化物、又は水酸化物である、請求項 1 又は 2 に記載のプロセス。

10

【請求項 4】

金属溶出 (P 2 . 1) のステップにて、前記 HNO_3 を水溶液中にて、少なくとも 5 0 % まで濃縮する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

金属溶出 (P 2 . 1) のステップにて、前記金属硝酸塩を含有する水溶液が、少なくとも 4 モル / L の金属濃度を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記金属硝酸塩を含有する溶液を、水の蒸発により濃縮 (P 3 . 1) するステップに供することにより、前駆体沈殿ステップ (P 4 . 1) にて更に処理することができる、金属硝酸塩を含有するブラインを得る、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項 7】

前駆体沈殿ステップ (P 4 . 1) にて、少なくとも 4 モル / L のアルカリを含有する溶液又はスラリー中の前記アルカリ水酸化物又は炭酸塩が、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 KOH 、 K_2CO_3 、 LiOH 、又はこれらの混合物から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前駆体沈殿ステップ (P 4 . 1) にて、前記金属硝酸塩を含有する溶液、及び水溶液中の前記アルカリ水酸化物又は炭酸塩の、いずれか 1 つ又は両方を、少なくとも 3 0 度の温度まで予熱する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前駆体沈殿ステップ (P 4 . 1) にて、前記アルカリ硝酸塩を含有する溶液を、少なくとも 3 0 度の温度で維持する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

30

【請求項 10】

前駆体沈殿ステップ (P 4 . 1) を、アンモニアを含まない条件にて実施する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 11】

前駆体沈殿ステップ (P 4 . 1) にて、錯化剤として添加されるアンモニウム化合物が、アンモニア又はアンモニア塩から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記アルカリ硝酸塩を含有する溶液を、アンモニア回収ステップ (P 5 . 1) に供することにより、アルカリ硝酸塩を含有するアンモニアを含まない溶液、及びアンモニウム化合物を生成して、これを分離する、及び任意選択的に、前駆体沈殿のステップ (P 4 . 1) まで再循環する、請求項 11 に記載のプロセス。

40

【請求項 13】

前記アルカリ硝酸塩を含有する溶液を、水蒸発により濃縮 (P 6 . 1) するステップに供することにより、少なくとも 4 モル / L のアルカリを含有するアルカリ硝酸塩を含む、アルカリ硝酸塩分解ステップ (P 7 . 1) にて更に処理することができるブラインを得る、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 14】

50

前記アルカリを含有する固相又は液相が、アルカリ酸化物を含み、これを、アルカリ水酸化物又は炭酸塩と反応させ、前駆体沈殿ステップ（P 4 . 1）まで再循環する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 1 5】

前記アルカリ水酸化物又は炭酸塩が NaOH であり、前記アルカリ酸化物が Na_2O であり、これを、 NaOH の前記再循環のために、水と反応させる、請求項 1 4 に記載のプロセス。

【請求項 1 6】

アルカリ硝酸塩分解ステップ（P 7 . 1）にて、 SiO_2 を、前記アルカリ硝酸塩を含有するラインに添加することにより、アルカリケイ酸塩を含む前記アルカリを含有する固相を生成する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項 1 7】

HNO_3 再生（P 1 . 1）ステップにて得られる HNO_3 の量が、金属溶出（P 2 . 1）ステップにて消費された前記 HNO_3 の少なくとも 5 0 % に相当する、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 1 8】

前記金属含有前駆体を含有する前記固相を、リチウム源と、及び任意選択的に、硫黄源又は塩素源とブレンドして、その後、高温焼成によるリチオ化（9 . 1）ステップに供することにより、二次リチウム系電池に使用するための前記カソード材料を製造する、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項 1 9】

リチオ化（9 . 1）ステップにて、分離された、 NO_x を含有する第 4 のガス相を生成する、請求項 1 8 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、リチウムイオン二次電池で使用するリチウム遷移金属酸化物のための水酸化物前駆体を製造する工業的プロセスに関する。より具体的には、本プロセスは、高度に濃縮された硝酸塩を利用し、廃棄物の生成を軽減するように設計される。

【背景技術】

30

【0 0 0 2】

ソニーによる 1 9 9 2 年の、アノードとして炭素、及びカソードとしてリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）を使用したリチウムイオン電池の最初の商業的成功以来、充電式リチウムイオン電池は、携帯電子機器用の最も有望な化学 - 電気エネルギー変換器であった。今日、この技術は、電気自動車（EV）、ハイブリッド EV（HEV）、及び固定式貯蔵用途などの、環境に優しい輸送システムを含む、大型用途に浸透している。リチウムイオン電池用の世界市場は、2 0 2 0 年までに 3 0 0 億ドルにわたると予想されている。大型電池用途における市場浸透の増加には、より高い電力密度、より高いエネルギー密度、優れたサイクル性能、及び更なる安全性が要求される。

【0 0 0 3】

40

セルの性能を決定する必須要素の 1 つは、正極の活性物質である。数十年にわたって、 Li^+ イオンの輸送に有利な結晶構造を有する遷移金属酸化物系化合物を開発するために、継続的な試みがなされてきた。有望な候補としては、 LiCoO_2 層状構造、 LiMn_2O_4 スピネル構造、及び LiMPO_4 （M は、Fe、Mn など）かんらん石族が挙げられる。積層材料は、スピネル酸化物及びかんらん石族よりも高エネルギーの利点で勝り、自動車用途において需要が大きい。しかし、 LiCoO_2 のような典型的な層状材料は、Co の希少性により高いコストの問題に直面し、更に、脱リチオ化された $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ は高温で有機電解質との発熱反応を示すという、安全性の問題がある。両方の問題により、大型セルにおける LiCoO_2 層状材料の大量使用には制限がある。代替解決策は、 LiCoO_2 層状材料における Co の、Mn 及び Ni による置換である。これにより、

50

「NMC」として知られるリチウム、ニッケル、マンガン、及びコバルトの、酸化物層状材料が得られる。マンガン及びニッケルは、天然に豊富に発見されており、コバルトよりもはるかに安価である。加えて、マンガン及びニッケルによる置換により、より低い金属溶解及びより高い容量保持などの、改善された熱安定性及び化学的安定性がもたらされる。したがって、低コストで優れた性能は、大型用途、特に自動車市場において、リチウムイオン電池の新興の利用におけるNMC材料のための道を開くことができる。

【0004】

NMC材料は、空間群R-3mにて「ABCAABC」型密充填で結晶化し、結晶構造は「O3」構造を有するとみなされる。遷移金属イオンは、構造の八面体部位にて交互層を占める。NMC化合物において、ニッケルは、電気化学的活性の過半に寄与し、一方、コバルトは、高電位でのみ活性な役割を果たすことができる。マンガンは、レドックス反応に関与しないが、層状構造を安定化させる。NMC材料の性能は、一般にニッケル、マンガン、及びコバルト含有量によって分類され命名された組成により変化する。NMC系材料は、典型的には、遷移金属の組成($LiMO_2$ の式中、Mと称される)が $Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}$ である場合に「111」と表記され、又はMが $Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}$ である場合に「532」と表記され、又はMが $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}$ である場合に「622」と表記される。

【0005】

NMC材料は、一般に固体反応によって調製され、リチウム源、例えば Li_2CO_3 は、Ni-Mn-Co混合前駆体とブレンドされ、このブレンドは、酸素含有雰囲気、例えば空气中で焼成され、最終的なリチウム遷移金属酸化物粉末が得られる。NMCは、非混合前駆体からは調製することができないことが知られている。非混合前駆体、例えば NiO 、 Mn_2CO_3 、及び Co_3O_4 の使用により、実際に、カソード性能が不十分になる。カソードが電池においてよく機能するために、Ni、Mn、及びCoのカチオンは、原子スケールでよく混合される必要がある。標準的なプロセスでは、これは、混合遷移金属前駆体を使用することによって達成され、遷移金属原子はナノメートルスケールでよく混合される。NMCカソード調製のために、混合金属水酸化物又はオキシ水酸化物が、典型的には前駆体として使用される。工業規模では、混合水酸化物前駆体は、例えば、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、及び硫酸コバルトを含有する混合溶液を調製し、これに $NaOH$ 溶液及び NH_4OH 溶液を添加するステップを含む、共沈プロセスによって製造される。

【0006】

金属硫酸塩溶液は、一般に、金属含有鉱を精練し、続いて高温にて圧力下で硫酸に溶出する、湿式冶金プロセスによって調製される。溶出中、金属、酸化物、又は炭酸塩の形態のニッケル、マンガン、及びコバルトは、酸と反応し、それによって金属硫酸塩溶液を生成する。混合水酸化物前駆体の共沈中、アンモニアをキレート剤として添加してもよい。アンモニア錯体が形成され、金属溶解度は増大し、ひいては沈殿の最中の核生成速度が遅くなる。これにより、 $10\mu m$ 超の粒子を有する所望の高密度水酸化物の形成が容易になる。

【0007】

上記の最先端技術の「硫酸塩プロセス」には、依然として多くの問題が提示されている。

【0008】

第1には、沈殿プロセスにおいて存在する任意のアンモニアが、フィルタ溶液中に残る。窒素含有廃水の排出は、一般的に、環境上の理由により制限されている。政府規制の例は、欧州の政策による全窒素放出に対する $2\sim 10\text{mg/L}$ の限度、中国におけるアンモニア窒素に対する $5\sim 8\text{mg/L}$ の限度及び全窒素に対する $15\sim 20\text{mg/L}$ の限度、並びに韓国における全窒素に対する 60ppm である。共沈プロセスから得られるアンモニア含有量は、1リットル当たり数グラムとなる場合があるため、廃水は、環境に直接放出することができない。したがって、廃水は、アンモニアを除去、好ましくは再循環するように、処理される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

一般に、アンモニア溶液は、ガス洗浄装置と同様の専用ストリッピング塔において、空気ストリッピング又は水蒸気ストリッピングプロセスを使用して再循環することができる。設置及び操業コストは相当なものになる。空気ストリッピングでは、塔の底部から入るガスにより、予熱されたアンモニアで満たされた水からのアンモニアがストリッピングされ、頂部に進む。処理された溶液はストリッパの底部で回収され、一方、アンモニアで満たされたガスは頂部で塔から流出し、回収され、吸収剤中で更に処理される。アンモニア再循環プロセスは資本集約的であるため、より小型のアンモニア塔を使用することによって、又は廃水の量を低減することによって、資金を抑えることが望ましい。

【 0 0 1 0 】

第2には、共沈プロセスにおいて、金属硫酸塩の濃度は、これらの塩の室温での水溶性が低いため、典型的にはわずか2モル/Lに制限される。したがって、特定の量の金属水酸化物前駆体を製造する場合、大量の廃水が生成されることになる。アンモニアの再循環中、共沈プロセスからの大量の廃水により、アンモニアの濃度が低下し、これにより、廃水からアンモニアをストリッピングするために、大型の、したがって高価なアンモニア塔が必要とされる。

【 0 0 1 1 】

公知のプロセスによれば、共沈は、連続攪拌タンク反応器(CSTR)内で行うことができ、供給物は連続的にポンプ圧送され、生成物は、溶液のオーバーフロー液から頂部で回収される。このように調製された金属水酸化物前駆体の一般的な形態、特に粒径は、最終NMC生成物の物理的及び電気化学的特性に関連することが知られている。適切な形態を確保しておくために、特定の最短滞留時間が必要とされる。したがって、共沈プロセスのスループットは、以下の式によって評価することができる。

【 0 0 1 2 】

【 数 1 】

$$\text{Throughput} \left(\frac{\text{mol}}{\text{hour}} \right) = \frac{\text{Volume of reactor tank (L)}}{\text{residence time (hour)}} \times \text{concentration of product} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

【 0 0 1 3 】

本明細書では、生成物の濃度は、金属硫酸塩溶液の濃度に比例して決定される。したがって、反応器のサイズ及び滞留時間を固定すると、スループットは、金属硫酸塩の水溶性によって制限され、これは低い。スループットはタンクを大型化することによって増加させることができるが、これにより、コストは押し上げられる。これは、硫酸塩プロセスの別の欠点である。

【 0 0 1 4 】

第3には、硫酸塩プロセスにおいて、反応器に由来する廃水は、アンモニアのみならず、ナトリウム硫酸塩も1~2モル/Lの濃度で含む。理論的には、及び以下の沈殿反応、

$$\text{M SO}_4 + 2 \text{Na OH} \rightarrow \text{M (OH)}_2 + \text{Na}_2 \text{SO}_4$$

によれば、NMC前駆体の各キログラムの生成には、約1.3kgのナトリウム硫酸塩が付随する。一般に、ナトリウム硫酸塩は廃水と共に取り除かれるのみであり、これは、持続可能な取組みではない。これは、ナトリウム硫酸塩溶液の放出に対する法的規制を考慮すると、なおのこと許容不可能な場合がある。中国では、例えば、硫酸塩の限度は、600ml/Lになっている。

【 0 0 1 5 】

したがって、廃水は、廃棄する前に硫酸塩をストリッピングするように、処理される必要がある。最も一般的な方法は石灰沈殿であり、水和石灰の添加により、硫酸塩の大半が石膏として沈殿し、硫酸塩の残留濃度は約2000mg/Lとなり、これを、費用効果のよい硫酸塩除去(cost effective sulfate removal、C

10

20

30

40

50

ESR) プロセスによって更に再循環することができる。

【0016】

このような回収方法の費用効果が高い場合であっても、これにはプロセス全体に対して費用が更に追加される一方、再循環された硫酸カルシウムは、NMC前駆体の製造に再使用することができない。「Chem. Eng. Technol. 21 (1998) 2」では、ナトリウム硫酸塩の再循環プロセスが提案されており、これは、ナトリウム硫酸塩を水酸化ナトリウム及び硫酸に2ステップで変換し、ソーダ溶液及び濃硫酸の回収につながるものである。回収には、高いエネルギー消費が付随し、複雑な操作を伴う。

【0017】

一般に、硫酸及びNaOHが低コストであることにより、再循環された Na_2SO_4 からNaOHを回収するための金銭的な動機付けはほとんどない。したがって、廃棄物の生成は、硫酸塩沈殿経路の全般的な問題である。

【0018】

また、混合金属水酸化物前駆体の代わりに、混合炭酸塩前駆体を使用して、以下の式の反応によってNMCカソード材料を製造することもできる。

$\text{MSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 又は
 $\text{MSO}_4 + 2\text{AHCO}_3 \rightarrow \text{MCO}_3 + \text{A}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Aは、Na又はNH₄)。

【0019】

これらの炭酸塩前駆体は、硫酸塩を使用する場合、 $\text{M}(\text{OH})_2$ 前駆体1モル当たり1モルの硫酸塩廃棄物が生成されるという、同じ廃棄問題を有する。更に、炭酸塩の溶解度がNaOHと比較して低いことにより、更により多くの廃水が生成される。

【0020】

他の可能性のある代替共沈法としては、「硝酸塩プロセス」、「塩化物プロセス」、及び「酢酸塩プロセス」が挙げられ、これらの方法は、それぞれ、共沈においてサルフェートアニオンの代わりに、ナイトレートアニオン、クロライドアニオン、及びアセテートアニオンから出発する(中国特許出願公開第102306765(A)号参照)。「Journal of Power Sources (2014), 268, 349-355」に記載されているように、金属硫酸塩と同じ共沈プロセスにて金属硝酸塩を使用する場合、前駆体の形状及びサイズの外見にて同様の結果を得ることができる。また、この硝酸塩プロセスでは、アンモニアは添加により、前駆体粒子の成長を制御するためのキレート剤として機能する。この硝酸塩プロセスは、遷移金属硝酸塩(又は金属を溶出させることによってそれらを調製するための硝酸)の価格が、対応する硫酸塩と比較して著しく高価であるため、NMC前駆体の産業における大量生産にとって魅力のあるものではない。更に、この硝酸塩プロセスからの廃水は硝酸塩を含有しており、硝酸塩は、水生種に対して毒性であり、環境に有害である。高度に濃縮されたナトリウム硝酸塩の存在には、還元剤との接触における火災及び爆発の危険性が付随する。加えて、NMC前駆体中に硝酸塩の残留物が存在する場合、NMC生成物の通常の焼成時に NO_x ガスが生成する。このようなガスは、人間及び環境に毒性で有害である。したがって、この硝酸塩プロセスによるNMC前駆体の調製は、上記の問題が解決されない限り、工業用途に好適なものではない。

【0021】

韓国特許公開第20130059029号には、わずか2モル/Lの硫酸塩溶液からの典型的な共沈と比較して生産効率を改善することを目的として、最大8モル/Lの高濃度金属硝酸塩溶液からの共沈プロセスが記述されている。硫酸塩と比較して硝酸塩の価格がより高いことを考慮すると、上記の文献では、硫酸塩溶液を硝酸塩溶液に添加して製造コストを抑えることが示唆されている。しかし、この取組みによっては、有害な残留物の形成などの問題は解決されない。このプロセスの実現可能性は、共沈反応器内の高濃縮混合物が高粘度の流体、及び更に望ましくない結晶化をもたらす場合があることから、更に疑問がある。

【0022】

10

20

30

40

50

現在、自動車用リチウム電池市場は急速に成長しており、これにより、リチウム電池及び電池内のカソードNMC材料の製造能力が押し上げられる。したがって、NMCカソード材料の製造中の廃棄物処分及びエネルギー消費は、益々注目すべき主要点となる。政府は、リチウムイオン電池の製造プロセスに対して規制、又は更に立法化し、廃棄物を含まない、及び環境に優しい製造プロセスを実施しようと企てている。したがって、これらの電池に使用されるカソード材料を、より持続可能なプロセスによって製造するためのプロセスを開発する強い必要性が、生じている。廃水の量、及びその Na_2SO_4 含有量を低減することは、特に重要である。代替の持続可能な共沈プロセスは、強く必要とされている。

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

したがって、本発明は、NMC水酸化物又は炭酸塩前駆体の商用生産に対して、持続可能で経済的な解決策を提供することを目的とし、廃棄物の最小化及びエネルギー節約に対して特に焦点を有する。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】リチオ化遷移金属酸化物を調製するためのプロセスのフローチャートである。グラフには、プロセス(P)、材料フロー(F)、及び原材料(R)がある。原材料を置き換えることを可能にする閉ループアプローチが適用され、化学式は「読み取りを容易にする」のみのためであり、テキスト内で指定される。

20

【図2a】アンモニア水系の蒸留のためのマッケイブ-シール図であり、a)供給における低濃度のアンモニア、及びb)供給における高濃度のアンモニアである。

【図2b】アンモニア水系の蒸留のためのマッケイブ-シール図であり、a)供給における低濃度のアンモニア、及びb)供給における高濃度のアンモニアである。

【図3】「C. R. Acad. Sc. Paris 262, Serie C, 1051-1054, 1966」に与えられた $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}$ 系の相図である。

【図4】「Anal. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR, 25, 212 (1954)」に与えられた $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3$ 系の相図である。

【図5】加熱及び冷却中の温度の関数として、8モル/Lの濃度を有する金属硝酸塩溶液の貯蔵弾性率 G' 、を示す図である。

30

【図6】(a) EX2-P-02及び(b) EX2-P-10のSEM画像である。

【図7】NMCカソード材料のXRDパターンである。

【図8】 N_2 雰囲気下で LiNO_3 の分解中のTGA及びMS測定結果である。

【図9】Ar雰囲気下で NaNO_3 の分解中のガス質量分析である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は、充電式電池においてカソードとして使用することができるリチオ化遷移金属酸化物を製造するプロセスを開示する。先行技術とは対照的に、原材料の消費を低減し、廃棄物の生成を少なくすることを可能にする、閉ループアプローチが適用される。プロセスは、図1及び表1に概略的に示される。

40

【0026】

本発明のプロセスは、多くのステップを含み、それらのいくつかは任意選択的である。

1. 硝酸の調製のための後のステップからの NO_x 廃棄物流の回収。

2. 後のステップからの再循環硝酸、又はステップ1で回収された硝酸を使用して、好適な遷移金属又はそれらの化合物を溶出させることによって遷移金属硝酸塩溶液を調製すること。 NO_x は、生成する場合、好ましくは、ステップ1まで再循環されて硝酸を形成する。

3. 任意選択的に、遷移金属硝酸塩溶液から水を抽出して、更にブラインと呼ばれる、より高濃度の遷移金属硝酸塩を調製すること。

50

4．共沈反応によって混合遷移金属中間体を調製すること。遷移金属硝酸塩又はブラインの流れ、及び塩基溶液（例えば、 NaOH ）の流れを、沈殿反応器に供給する。任意選択的に、錯化剤（例えば、 NH_4OH ）を、反応器に同様に添加する。遷移金属硝酸塩は、高濃度、典型的には2モル/L超の濃度を有する。得られたスラリーを分離して、アルカリ硝酸塩（及び、アンモニアを錯化剤として使用した場合はアンモニア）と、洗浄及び乾燥後に得られる固体生成物とを含有する濾液を得て、混合遷移金属中間体を得る。いくつかの実施態様では、混合遷移金属中間体は、残留硝酸塩を含有している。

5．アンモニアを沈殿の最中に錯化剤として使用した場合、ステップ4からの濾液からアンモニアを再循環すること。

6．濾液から水を蒸発させること、又はそのアルカリ硝酸塩濃度を高めること。

10

7．ステップ6からの濃アルカリ硝酸塩溶液を、 NO_x を回収するのに好適な、及び任意選択的にアルカリ酸化物又はアルカリ水酸化物化合物を回収するのに好適な方法で処理すること。 NO_x をステップ1まで再循環して硝酸を形成し、アルカリ化合物をステップ4まで共沈反応のために塩基として再循環する。

8．任意選択的に、残留硝酸塩を混合遷移金属中間体から熱処理（焙焼）により除去して、本質的に硝酸塩を含まない混合遷移金属前駆体（例えば、遷移金属オキシ水酸化物又は酸化物）を得ること。 NO_x の廃棄物流が生成され、これは廃棄される若しくはステップ1にて回収されるか、又はステップ2まで再循環される硝酸の調製に使用される。

9．充電式リチウム電池用の、カソード材料又はカソード材料の調製のため中間生成物である、リチオ化遷移金属酸化物を調製すること。ステップ7又は8からの混合遷移金属前駆体を、リチウム源（例えば、 Li_2CO_3 ）とブレンドして、任意選択的に硫黄含有添加剤を添加し、ブレンドを焼成して、リチオ化遷移金属酸化物を得る。

20

【0027】

【表 1】

表1:プロセスの概略的概要

入ってくる流／生成物		プロセス名		出ていく流／生成物	
1. HNO ₃ 再生					
F2. 2	第1のNO _x	P1. 1	硝酸再循環	F1. 1	硝酸(濃)
F7. 2	NO _x				
F8. 1	NO _x				
2. 金属溶出					
R0. 1	金属及び／又は金属化合物(金属、酸化物、炭酸塩など)	P2. 1	金属硝酸塩の調製	F2. 1	金属硝酸塩を含有する溶液
R0. 2	新鮮なHNO ₃			F2. 2	第1のNO _x 流
F1. 1	再循環HNO ₃				
3. 硝酸塩濃度					
F2. 1	金属硝酸塩を含有する溶液	P3. 1	水蒸発	F3. 1	金属硝酸塩を含有するブライン
4. 前駆体沈殿					
F2. 1／ F3. 1	金属硝酸塩を含有する溶液、又は金属硝酸塩を含有するブライン	P4. 1	沈殿反応		スラリー
R0. 3／ F5. 1	任意選択的なアンモニウム化合物				
R0. 4／ F7. 1	アルカリ水酸化物又は炭酸塩				
F5. 2／ F7. 1	再循環されたアルカリ金属水酸化物				
	スラリー	P4. 2	分離(例えば濾過)	F4. 1	濾過ケーキ アルカリ硝酸塩を含有する溶液 残留アンモニア、 アルカリ金属水酸化物
	濾過ケーキ	P4. 3	洗浄及び乾燥	F4. 2	金属含有前駆体を含有する固相残留硝酸塩
5. アンモニア回収					
F4. 1	アルカリ硝酸塩を含有する溶液	P5. 1	NH ₄ OHストリッピング	F5. 1	ステップ4にて再利用するアンモニウム化合物、例えばNH ₄ OH
R0. 4／ F7. 1	アルカリ金属水酸化物			F5. 2	アンモニアを含まず、アルカリ硝酸塩を含有する溶液は、なお微量のNH ₄ OHを含有し得る。
6. アルカリ硝酸塩濃縮					
F5. 2	アルカリ硝酸塩を含有する溶液	P6. 1	水蒸発	F6. 1	アルカリ硝酸塩を含有するブライン 濃縮された溶融物又は塩 残留アルカリ水酸化物
R0. 4／ F7. 1	任意選択的:アルカリ金属水酸化物				

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

【表 2】

(表1の続き)

入ってくる流／生成物		プロセス名		出ていく流／生成物	
7. アルカリ硝酸塩分解					
F5. 2／ F6. 1	アルカリ硝酸塩を含有する溶液、又はアルカリ硝酸塩を含有するブライン	P7. 1	好適な分解反応	F7. 1	アルカリを含有する固相又は液相
				F7. 2	第2のNO _x 流
8. 前駆体焙焼					
F4. 2	金属含有前駆体を含有する固相	P8. 1	加熱処理	F8. 1	第3のNO _x 流
				F8. 2	金属含有前駆体を含有する固相 混合遷移金属前駆体 基本的にNO ₃ を含まない
9. リチオ化					
F8. 2	金属含有前駆体を含有する固相	P9. 1	ブレンド、焼成	F9. 1	二次リチウム系電池に使用するためのカソード材料 任意選択的に、第4のNO _x 流
R0. 5	リチウム源 例えばLi ₂ CO ₃				
R0. 6	硫黄源又は塩素源				

【0029】

ステップ1：硝酸再循環の説明

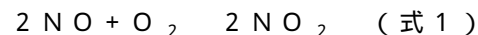
硝酸のコストが高いこと、及び廃水中の残留硝酸塩又は空気中のNO_xの環境への影響により、廃水及びガス中の全てのNO_x中の全ての硝酸塩を回収すること、並びにそれらを使用して、金属溶出プロセスにて消費された硝酸を可能な限り回収することが好ましい。NO_xから濃縮硝酸HNO₃を調製するための工業的プロセスは公知であり、以下に記載される。1つの重要な問題は、酸素及び窒素が、熱力学的に安定な種であり、NO_xはそうでないことである。しかし、硝酸回収には、NO_xが材料として必要とされる。したがって、N₂をもたらす反応により、回収され得る硝酸の分率が低下する。

【0030】

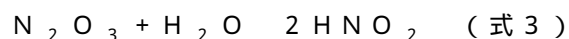
HNO₃の工業的製造のために、NH₃の燃焼により生成するNO_xガスを、加圧して、吸収塔に送り、加圧空気と混合する。吸収塔は吸収プレート積層体として構成され、その吸収プレートは、空のガス空間によって分離されている。ガス流と液体流とは、向流で流れる。

【0031】

金属溶出(P2.1)、アルカリ硝酸塩分解(P7.1)、及び前駆体焙焼(P8.1)の最中に生成した、NO_xガス(F2.2、F7.2、及びF8.1)を、標準的な工業的プロセス(P8.1)により硝酸に再循環することができる。NO_xガスを硝酸に再循環する目的で、NO_xガスを吸収塔に送り、NO_xガスを、次の反応によって、O₂及びH₂O₂により硝酸まで酸化する。



及び、



【0032】

10～14モル/L前後の硝酸の濃度を、ガス多段吸収塔を使用して再循環プロセス(P1.1)により実現することができる。再循環硝酸(F1.1)を金属溶出(P2.1)反応器内に連続的に再注入して、閉ループを形成することができる。

【0033】

10

20

30

40

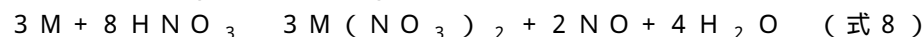
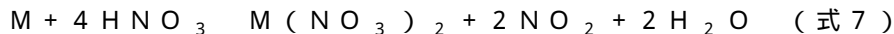
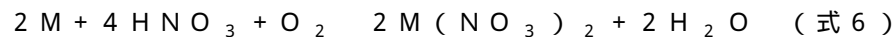
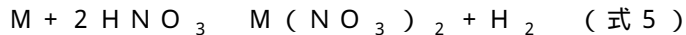
50

少なくとも、金属溶出及び硝酸分解のステップからの NO_x を、硝酸の合成のために使用する。これにより、硝酸回収率は、50%超、好ましくは70%超、より好ましくは90%超となる。更に、前駆体焙焼及びリチオ化のステップからの NO_x もまた使用することができる。これにより、硝酸回収率は、90%超、好ましくは95%超、より好ましくは99%超となる。

【0034】

ステップ2：金属溶出の説明

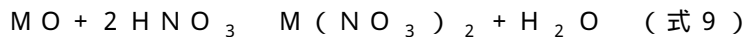
金属溶出(P2.1)の最中、ニッケル、マンガン、及びコバルト金属、又はそれらの化合物(R0.2)を硝酸(F1.1)中に溶解して、金属硝酸塩溶液(F2.1)を生成することができる。 H_2 、 NO 、及び NO_2 を、このステップにて次の式によって生成することができる：



[式中、Mは、Ni、Mn、Coからの1つ以上であり得る。 H_2 は、プロセス安全性に影響を及ぼすため、望ましい副生成物ではない]。 O_2 の添加により、 H_2 の生成を抑制することができる。硝酸はまた酸化剤としても機能するため、硝酸により、それを部分的に抑制する。 NO 及び NO_2 の両方が、典型的には生成する。

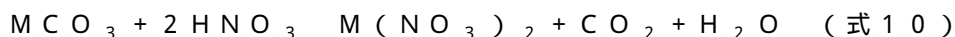
【0035】

溶出ステップは、上記の式に限定されない。例えば、酸化物前駆体が利用可能である場合、 NO_x ガスの生成なしに溶出を実現することができる。例えば：



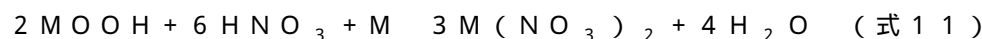
【0036】

多種多様な金属前駆体が存在し得る。例えば、炭酸塩前駆体若しくは水酸化物前駆体、又は酸化状態がより高い前駆体(例えば、オキシ水酸化物若しくはより高価の酸化物)もまた、使用することができる。例えば：



【0037】

より高価の酸化物を扱う場合、還元剤、例えば金属形態の金属を必要とする場合がある：



【0038】

NiCO_3 、 NiO 、 MnO 、 MnCO_3 、又は MnO_2 は、純Ni金属又は純Mn金属と同様に、それらが市販されている場合には好適な選択肢である。純金属Coを使用すれば、 H_2 の生成はあり得ないので、これは溶出プロセスの良好な選択肢である。 H_2 の生成が式7又は式8での反応によってうまく抑制される場合、 NO_x ガスは、好ましくは、硝酸再循環(P1.1)にて上記のように使用される。前駆体を形成する金属を、全て同時に溶出してもよく、又はそれらを別々に溶出して、後の段階にて混合してもよい。

【0039】

いくつかの NH_3 が、溶出の副生成物として生成する場合がある。

【0040】

工業的規模の金属溶出プロセスにて、高温(例えば、80)により、金属の溶解を促進することができる。更に、高圧によりまた、 NO の酸化(式1)の速度、ひいては、 NO_x の HNO_3 までの再生の速度もが速まりやすくなる。加えて、制御された様式で反応を進行させるように、硝酸を小分けして添加することが望ましい。

【0041】

溶出のために使用される硝酸(F1.1)の濃度を、好ましくは、製造コストを低減し、溶出プロセスの効率を上げるために、高くする。濃度が68重量%の市販の硝酸は、水との共沸組成物であるため、広く使用されている。これは、395 Kの沸点を有しており

10

20

30

40

50

、蒸留により更に濃縮することができない。NO_x ガスの再循環により、濃度が10～14モル/L(50～65重量%)の硝酸を得ることができることについて考慮すると、金属溶出プロセスにての硝酸塩濃度は、正確な反応式によって3～7モル/Lに達する。

【0042】

「Electrochimica Acta 55(2010)5375-5383」により、濃HNO₃はCo及びNiを不動態化し、金属の溶解を阻止し得ることが、示唆されている。しかし、金属の不動態化は、濃度が60%超の中程度過剰の硝酸を使用するときには生じないことが判明しており、ここで「中程度過剰」は、硝酸の金属に対するモル比として1～2を指す。また、加熱して金属を脱不動態化することも望ましい。例えば、80より高い温度までの加熱により、Niの不動態化は回避される。理論的には、濃硝酸は極めて酸化性であるため、金属溶出中にCo²⁺のCo³⁺への望ましくない酸化が起こり得る。幸いにも、錯化剤の不存在下で、Co³⁺種は、水中で安定ではない。したがって、濃度が50%、更には最大68%の市販の硝酸によっては、前述の不動態化又は望ましくない酸化の問題は生じない。

10

【0043】

溶出後の金属硝酸塩供給物(F2.1)の濃度は、金属溶出プロセスにて使用される硝酸(F1.1)の濃度、及び関与する正確な反応に依存する。10モル/Lの硝酸を使用する場合、得られる金属濃度は5モル/L前後となる。式5又は式6により、式8よりも高い濃度が得られる。室温で、最高の実現可能な全金属濃度は、4モル/L前後であることが観察される。このような条件下で、硝酸塩の結晶化は存在せず、粘度は好適に低いままである。

20

【0044】

ステップ3：硝酸塩濃度の説明

効率的な沈殿(P4.1)のために、すなわち、高い処理スループットを実現するために、遷移金属硝酸塩供給物(F2.1)の濃度を更に高めることが望ましい。これは、典型的には、得られたM(NO₃)₂溶液(F2.1)の水蒸発(P3.1)によって実現し、最終的にブライン又は溶融塩(F3.1)が得られる。濃度が高いほど、沈殿反応中のスループットが高くなる。しかし、濃度が高すぎると、反応器及びポンプなどの温度がブライン又は溶融塩の融点よりも高く保たれていない場合、再結晶化のように沈殿の最中に問題が生じる場合がある。好ましくは、金属硝酸塩溶液は、以下に記載されるように、4～8Mの遷移金属濃度を有する。

30

【0045】

ブラインの融点は、その金属濃度及び組成に依存する。濃度が高すぎる場合、溶液は比較的高温で凝固する。例えば、6:2:2のNi:Mn:Co比に相当する組成については、硝酸塩ブラインは、濃度が5.6モル/Lである場合、約50で融解し、濃度が8モル/Lである場合、約85で融解する。所与の温度での濃度が特定の限界より高い場合、溶液は粘性になり、また更には結晶化する場合がある。

【0046】

沈殿反応(P4.1)中に高スループットを得るために、及び後のプロセスステップのコストを全般的に低減するために、非常に高い濃度の硝酸塩ブラインが好ましい。

40

【0047】

通常、高濃度では、結晶化による故障を回避するために、装置全体(パイプ、ポンプなど)を高温に保つことが必要となると予想される。完璧に実現可能であるが、これにより、特に沈殿ステップ(P4.1)中に、コスト及び複雑性が増加する。8モル/Lの金属硝酸塩ブラインを使用する場合、パイプラインを含むポンピングシステムは、融点より高く維持するために、ひいてはブラインがパイプを通して共沈反応器内に流入することの確保のために、十分な高温、例えば85に維持されるべきである。

【0048】

しかし、金属硝酸塩ブライン(F3.1)は必ず減粘挙動を示し、これは、剪断速度が速くなるとその粘度が低下することにより、ポンピングなどの外力がブライン流を大幅に

50

促進することを意味することが観察されている。

【0049】

飽和金属硝酸塩ブラインは過冷却になり得ることもまた、観察されている。そのことは、温度がその融点（凝固点）を下回る場合であっても、このブラインが容易には再結晶化しないことを意味する。このことは、剪断を溶融物に適用するときに、特に当てはまる。

【0050】

これらの2つの観察結果により、好ましい実施形態が可能になり、この場合、過冷却（又は過飽和）金属硝酸塩供給物（F3.1）を、室温でパイプを通してポンプ圧送する。

【0051】

このような実施形態では、8モル/Lの金属硝酸塩ブラインを80℃まで加熱して、冷却中に攪拌し続ける。ブラインを再結晶化させずに冷却することができ、25℃の温度に達して初めて、ブラインの粘度が急激に著しく高くなる。冷却中の大きなヒステリシスは、ブラインの過冷却特性により説明される。この特性は、実施例1で更に説明される。この特性に基づいて、過冷却金属硝酸塩ブラインの導入により、反応器、ポンプ、及びパイプの過度の加熱を必要とせず、反応器の組み立てを簡素に設計することができるため、沈殿（P4.1）のコストを低減することが可能になる。

【0052】

反応式5による溶出ステップ（P2.1）中、10モル/Lの濃硝酸（F1.1）を使用して金属を溶出させる場合、溶液中の金属濃度（F2.1）は約5モル/Lを限度とする。これは、先行技術の硫酸塩系溶出よりもはるかに高い。共沈プロセス（P4.1）のスループットを更に増加させることが、望ましい場合がある。これは、金属硝酸塩を更に濃縮して、8モル/Lの金属を含有する硝酸塩ブライン（F3.1）を得ることによって実現することができる。標準的な工業的プロセス、例えば海水の脱塩に使用されるプロセスを、使用することができる。1m³の水当たり約90MJのエネルギー消費で高エネルギー効率を達成することができ、このエネルギー消費は、単段蒸留を使用するよりもほぼ25倍少ない。

【0053】

ステップ4：沈殿の説明

沈殿プロセス（P4.1）中、上記で調製された金属硝酸塩ブライン（F3.1）を、連続攪拌タンク反応器（CSTR）内に、又は別の種類の反応器内にポンプ圧送する。同時に、金属塩溶液全体のpHを10～13の値で維持するために、アルカリ水酸化物溶液（R0.4）を反応器内に導入する。

【0054】

アンモニア溶液（R0.3）を任意選択的に導入して、錯化剤として機能させることができる。アンモニアの代わりに、他の錯化剤を使用することができる。例は、アンモニウム塩、シュウ酸塩などである。流速及び温度を、最先端の技術によって制御する必要がある。沈殿を、バッチ式で実施しても、又は例えばCSTRを使用して連続式で実施してもよい。あるいは、プロセスを繰返してもよく（例えば、中間デカンテーションにより）、又は半連続式で行ってもよい（例えば、連続的なデカンテーションにより）。

【0055】

前述の高濃縮金属硝酸塩ブライン（F3.1）から出発して、好適な粒子形状及び粒径のNMC前駆体（F4.2）が得られることが、観察されている。より詳細な説明は、実施例2にて示される。上述のように、高度に濃縮された金属硝酸塩ブライン（F3.1）を使用することの大きな利点は、遷移金属前駆体（F4.2）製造の高スループットである。典型的な2モル/Lの濃度の金属硫酸塩と比較して、4～8モル/L、又は更にそれ以上の金属硝酸塩ブラインを使用することができることにより、硝酸塩プロセス（P4.1）のスループットを、標準的な硫酸塩プロセスよりも、同じ反応器及び同じ滞留時間を使用しながら少なくとも2倍高くすることができる。

【0056】

従来からの沈殿にて、好ましいアルカリ水酸化物前駆体（R0.4）は、水酸化ナトリ

10

20

30

40

50

ウムNaOHである。NaOHは、水溶性が高く、また安価である。あるいは、LiOH、KOHのような他のアルカリ水酸化物、又は炭酸塩若しくは重炭酸塩を、使用することができる。しかし、コストが高くなるか、又は溶解度が低くなるかのいずれかになる。沈殿プロセス(P4.1)にて、好ましい塩基(R0.4)は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムである。

【0057】

水酸化リチウムを塩基溶液として使用する場合、外部からの更なるLiをリチオ化ステップ(F9.1)にていかなる方法であれ添加する必要があるため、金属水酸化物(F4.2)中の残留Liを洗浄除去することが必要とされる場合は全くない。共沈ステップ中に生成した全リチウム硝酸塩のうちの最大50%は、リチオ化反応(9.1)に進む生成物中で許容し得る。式としては：

$M(NO_3)_2 + 2LiOH \rightarrow M(OH)_2 + 2LiNO_3$ (沈殿の最中にリチウム硝酸塩生成)

$2LiNO_3 - LiNO_3 \rightarrow LiNO_3$ (濾過中に50%の除去を想定)

$LiNO_3 + M(OH)_2 \rightarrow LiMO_2 + NO_x + H_2O + yO_2$ (焼成時に化学量論量のリチウムの必要性)。

【0058】

水酸化リチウムの使用の主な欠点は、水酸化ナトリウムと比較して低い溶解度であり、これにより、得られた硝酸塩濾液の濃度について可能な限り高く保つことを望む場合、沈殿ステップには、固体LiOHを含むスラリーを使用して行うことが必要となる。更に、リチウム硝酸塩をリチウム源として使用する場合、リチオ化ステップ(9.1)中にNO_x管理が必要となる。

【0059】

米国特許第5728367号には、リチウム金属酸化物を合成するために、リチウム硝酸塩をリチウム源として使用するリチオ化プロセスが、示唆されている。このプロセスでは、金属水酸化物とリチウム硝酸塩との間の反応の結果として、NO_xが副生成物として生成し、リチウム金属酸化物は最終生成物として生成する。NO_xを再循環すると、HNO₃が生成し、これを、リチウム硝酸塩を水酸化リチウムから調製するために使用する。リチウム硝酸塩を、リチオ化ステップで再び使用する。本開示によれば、溶出ステップ(P2.1)にて硝酸(F1.1)を使用するので、より良好なアプローチが提供され、これにより、金属からリチウム金属酸化物までの閉ループアプローチが可能となる。

【0060】

水酸化ナトリウムにより、高い溶解度及び低コストがもたらされ、これにより、高スループットで簡素なプロセスが可能となる。しかし、金属水酸化物(F4.2)中の残留Naを非常に低くする必要があるため、濾過/洗浄ステップ(P4.3)中の濾液を分離し、金属水酸化物F4.2を洗浄する必要がある。KOHは、NaOHと同様に好適であるが、より高価であり、より低い溶解度を有する。あるいは、KOHを、廃KNO₃(F6.1)からアルカリ硝酸塩分解(P7.1)により回収することができる。

【0061】

好ましくは、沈殿(P4.1)及び洗浄/濾過(P4.2)の濾液(F5.1)中での水の量を低減するために、高濃度のアルカリ水酸化物溶液(R0.4)が選択される。しかし、高すぎる濃度により、沈殿プロセス自体に悪い影響を及ぼす場合がある。例えば、金属硝酸塩ブライン及びNaOH溶液の両方が高濃度である場合、溶液は粘性になりすぎ、スラリーは重くなりすぎる場合がある。これにより、プロセスの問題が生じるか、又は金属水酸化物(F4.2)の品質が劣ったものになる。

【0062】

表2は、様々な濃度及び温度での水酸化ナトリウム溶液の粘度(mP・s単位)を列挙している。60~70の温度範囲にて共沈を操作する場合、水酸化ナトリウムの粘度は、濃度が16モル/Lの水酸化ナトリウムについてであっても問題がないと思われる。Bruce D. Craigによる「Handbook of Corrosion Da

10

20

30

40

50

t a」での応力腐食割れデータによると、全てのステンレス鋼が、全ての濃度の水酸化ナトリウム溶液中で最大約 65 まで耐えることが示されている。ステンレス鋼の型 304 及び 316 は、80 未満で耐えると考えてもよい。したがって、上記の操作条件下で、一般的なステンレス鋼から製造された反応器内にて、高濃度の水酸化ナトリウムを使用することができる。

【0063】

【表3】

表2: NaOH溶液の粘度、mP・s単位

NaOH(重量%)	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃	100℃
10	1.7	1.5	1.2	1.0	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
20	4.5	3.2	2.5	1.9	1.6	1.3	1.1	0.9	0.7
30	13.0	8.5	6.0	4.5	3.3	2.5	2.0	1.6	1.3
33	19.0	12.0	7.5	5.4	3.9	3.1	2.4	1.9	1.5
40	39.0	22.0	14.0	9.0	6.4	4.8	3.7	2.9	2.4
45	57.0	29.0	18.5	11.5	7.9	5.9	4.5	3.5	2.8
50	79.0	44.0	25.0	16.0	10.0	7.5	5.5	4.4	3.4

10

【0064】

先行技術の硫酸塩系沈殿プロセスによる NMC 前駆体の調製では、典型的には、 NH_4OH のような錯化剤の添加が必要とされる。硝酸塩ブラインからの沈殿により、錯化剤の必要性を低減し得ること、又は更にはなくし得ることが、観察された。

20

【0065】

好ましい実施形態では、錯化剤を使用せず、したがってコストが低減される。以下の、実施例 1 の下にくる表 4 の項目 EX2 - P - 01 及び EX2 - P - 02 を参照されたい。

【0066】

沈殿ステップ (P4.1) にて、沈殿 (混合遷移金属前駆体、典型的には NMC 水酸化物) を含むスラリーを得て、アルカリ硝酸塩溶液 (アルカリ硝酸塩と、残留アルカリ水酸化物と、任意選択的にアンモニアと) 中に分散する。固体を、溶液から濾過 / 洗浄ステップ (P4.2) によって分離する。NMC 水酸化物を乾燥させる (P4.3)。濾液を使用し

30

【0067】

ステップ 5: アンモニア再循環の説明

沈殿ステップ (P4.1) でアンモニア又はアンモニウム塩 (R0.3) を使用する場合、濾液 (F4.1) を環境中に放出することができない。アンモニアを、実際に好ましくは、再循環する。高濃度の $\text{M}'\text{NO}_3$ (F6.1) を得るために、沈殿 (P4.1) に使用される NH_4OH 濃度を高くすることが推奨される。したがって、高濃度の NH_4OH (F4.1) を可能とする水蒸気ストリッピングは、好ましい選択肢である。

【0068】

沈殿ステップ (P4.1) を、アンモニアを含まず実施する場合、アンモニア再循環は不要であり、この再循環のステップを省略することができる。このステップはまた、少量のアンモニアのみを使用する場合も、省略することができる。これは、廃水 F6.1 を放出することなく、P7.1 硝酸塩分解ステップのための供給物として使用するという理由による。このプロセスステップでは、いくらかの NH_4OH 不純物は、実際に許容し得る。

40

【0069】

本開示は、持続可能な方法にて廃棄物溶液 (F4.1) を再循環するための、十分に設計された閉ループを提供する。アンモニア (R0.3) 又はアンモニウム塩を共沈プロセス (P4.1) で使用する場合、アンモニアを、まず、ストリッピングの典型的な工業的方法によって再循環し、このストリッピングとしては、空気ストリッピング及び水蒸気ス

50

トリッピングが挙げられる。アンモニアのストリッピング効率を高めるために、塩基（R 0 . 4）、例えばNaOHを添加することによって、廃液（F 4 . 1）のpHを高めることが望ましい場合がある。NaOHにより、より効率的なアンモニア再循環（P 5 . 1）が可能となるだけでなく、後述するように、アルカリ硝酸塩分解（P 7 . 1）中にも有益な場合がある。空気ストリッピングは、アンモニア濃度が10～100mg/Lの廃水によく適している。廃水中、又はアルカリ硝酸塩（F 4 . 1）を含有する溶液中に存在し得る、より高いアンモニア含有量（100mg/L超）では、代替的な除去技術（例えば、水蒸気ストリッピング）の使用を必要とする場合がある。

【0070】

水蒸気ストリッピングプロセスは、ランダムに充填されたカラム又は段にしたカラムで行われる。流入する（濾過後の廃水）流（F 4 . 1）は、カラムの頂部から導入され、水蒸気がカラムを流れる間に流れ落ちる。低沸点のアンモニアは気相中に集まる傾向があり、他方、高沸点の成分（水、アルカリ硝酸塩、及びアルカリ水酸化物）は液相中に残る傾向がある。したがって、アンモニアは、気相中に徐々に集まってくる。気相を、高濃度のアンモニア溶液（F 5 . 1）としてオーバーヘッド凝縮器によって凝縮することができ、他方、アルカリ硝酸塩廃水流（F 5 . 2）を底部で回収する。更に濃縮した後（P 6 . 1）、アルカリ硝酸塩廃水（F 6 . 1）をアルカリ硝酸塩分解プロセス（P 7 . 1）に供給することができる。

【0071】

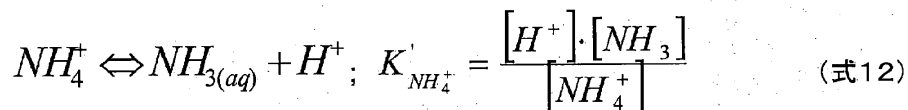
廃水からのアンモニアの全体的な分離は、廃水のpH及びその温度によって決定されるアンモニアの相対的揮発性、理論プレート数、及び液相流速の気相流速に対する比に依存する。

【0072】

ストリッピングプロセスの理論は、アンモニアの解離、及び気液相平衡を含み、アンモニアの解離は、以下の反応及び式によって定義される：

【0073】

【数2】



【0074】

[式中、解離定数

【数3】

$(K'_{NH_4^+})$

【0075】

の値は、温度及びpHに依存し、温度及びpHの上昇は、反応を解離に向かわせ、気液平衡は、Henryの法則によって、各同等の段でのアンモニアの物質移動を指す]。

【0076】

10

20

30

40

【数 4】

$$H = \frac{[NH_3]_{gas}}{[NH_3]_{aq}} \quad (式13)$$

【0077】

〔式中、HはHenry定数であり、アンモニア/水系の固有の特性として定義され、温度、それぞれ気相及び液相中の平衡アンモニア濃度である $[NH_3]_{gas}$ 、及び $[NH_3]_{aq}$ に比例的に応じる〕。したがって、アンモニアの溶解及びアンモニアの物質移動の両方のプロセスにて、より高い温度及びより高いpHにより、水からのアンモニアのストリッピングを促進することができる。

【0078】

図2は、1気圧でのアンモニア-水系の気液平衡を「J. Phys. Chem., 1933, 37(1), pp 101-118」から再現した、アンモニアのストリッピングプロセスのMcCabe-Thiele図を示している。精留線の勾配は、液体流速の蒸気流速に対する比によって決定され、q線の位置取りは、供給溶液中のアンモニア濃度(x_f で表される)によって制御される。ストリッピング後の液体及び蒸気中でのアンモニアの目標濃度は、それぞれ x_b 及び x_d によって表される。図2a)と図2b)との間の差異は、供給溶液中でのアンモニア含有量であり、これにより、カラム中の段又は充填ユニットの数が異なってくる。プロットでは、段は破線により表される。供給溶液中のアンモニア含有量が高くなると、必要とされる充填ユニットが少なくなるため、ストリッピング塔の高さが低くなり、資本投資は低減される。本開示では、金属硝酸塩の高い溶解度及びその過冷却特性により、従来の硫酸塩プロセスと比較してアンモニア濃度が高くなるように、水の量を低減して使用する。本開示の NO_3 系プロセスでは、水を排出することなく、更なるアルカリ硝酸塩分解ステップ(P7.1)を行う。これにより、アンモニア塔のサイズ及びコストを低くすることができる。

【0079】

ステップ6：アルカリ硝酸塩濃縮の説明、及びステップ7：アルカリ硝酸塩分解の説明
アンモニア再循環に加えて、本発明はまた、廃水中でのアルカリ硝酸塩のための再循環プロセスを提供する。廃水流には、高度に濃縮されたブラインを分解プロセス(P7.1)に供給するために、蒸発(P6.1)による前処理を行うことができる。進行の1つの方法は、ホットウォール型反応器内で水を蒸発させることであり、アルカリ硝酸塩溶液を、加熱された壁(ウォール)に沿って反応器内に供給することにより、ブラインを徐々に乾燥及び濃縮するものである。溶融塩の浴が得られ、硝酸塩は更なる加熱時に分解する。したがって、濃縮された、又は固体の $M'NO_3$ は分解され、 NO_x (F7.2)及びアルカリ化合物になっていき、これを水と反応させ、アルカリ水酸化物(F7.1)を再生することができる。これを、供給物(R0.4)として再使用することができる。あるいは、供給物(R0.4)がNaOHである場合、アルカリを、環境に無害な化合物に変換した後に放出することができる。

【0080】

硝酸(R0.2)のコストが高くなることにより、優先事項は、硝酸塩(F6.1)を高い効率で硝酸(F1.1)まで再循環することである。

【0081】

1つのアプローチは、次のように式として記述することができる直接分解である：

【0082】

【数5】



(式14)

【0083】

理論的には、熔融アルカリ硝酸塩は、高温で分解して、アルカリ酸化物及び酸素と窒素との混合物を生成し得る。この反応は、広く検討されており、例えば「Int. J. Thermophys. 33, 91 (2012)」、「The Journal of Physical Chemistry, 70 (11), pp. 3442 - 3446」、及び「The Journal of Physical Chemistry, 77 (14), pp. 1810 - 1813」にて報告されている。上記の刊行物の著者により、熔融ナトリウム硝酸塩の分解は2つのステップを含むことが明確になった。第1のステップは、450～700 の温度での、熔融ナトリウム硝酸塩の、熔融ナトリウム亜硝酸塩及び酸素への変換である。第2のステップは、700 より高い温度での、熔融ナトリウム亜硝酸塩の、固体酸化ナトリウム並びに酸素及び窒素への分解である。NO、NO₂、及びN₂Oなどの他の窒素酸化物ガスが、第2のステップ中、温度及び雰囲気に応じて、「J. Phys. Chem. Ref. Data, 1 (3) (1972) 747 - 772」に記載されているように生成する場合がある。NO及びNO₂を、硝酸に変換することができる。アルカリ酸化物を水と反応させることにより、アルカリ水酸化物を生成することができる。硝酸及びアルカリ水酸化物を、NMC水酸化物前駆体の調製に再使用することができる。アルカリ硝酸塩の直接分解の詳細は、実施例3にて記載される。アルカリ硝酸塩は、NaNO₃であってもよく、また、LiNO₃又はKNO₃であってもよく、それぞれLiOH及びKOHの再生につながるものであり、次いで、NMC水酸化物前駆体の調製に再使用される。

【0084】

水酸化ナトリウム(R0.4)を沈殿ステップ(P4.1)にて使用する場合、熔融ナトリウム硝酸塩(F6.1)の分解により、まず酸化ナトリウムが得られる。酸化ナトリウムは、1000 より高い融点を有する。硝酸塩分解ステップ(P7.1)を、900、又は好ましくは600～800で行うので、酸化ナトリウムは、このステップにて固体のままである。酸化ナトリウムにより、クラストが更に形成され、ナトリウム硝酸塩の更なる分解が阻止される場合がある。水酸化ナトリウムにより、Na₂Oとの低融点共晶を形成することによって、そのようなクラストの形成を防止することができるが、本明細書に開示される。「C. R. Acad. Sc. Paris 262, Series C, 1051 - 1054, 1966」による、Na₂O - NaOH系の相図が図3に示される。NaOHのうちの50%が混合物中に存在する場合、熔融温度は、700～800の範囲まで下がるため、熔融ナトリウム硝酸塩の分解中にクラストは形成されない。更に、酸化ナトリウムの水酸化ナトリウムへの変換は、白熱を伴って激しく起こる場合があり、スケールアップした工業的プロセスにおける制御は容易ではない。水酸化ナトリウムの存在は、変換反応の激しさを緩和するのに役立ち得る。

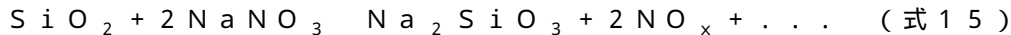
【0085】

図4は「Anal. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR, 25, 212 (1954)」によるNaNO₃ - NaOH系の相図を示す。プロットに示されるように、点Gでの共晶組成は、83.2%のNaNO₃及び16.8%のNaOHであり、共晶温度は245である。

【0086】

上記のように、NaNO₃の、NO_xガス及びNaOH又はNa₂Oへの直接分解に加えて、他のNC再循環のアプローチが可能である。金属前駆体を溶解又は溶出するために使用されるHNO₃は、沈殿反応で使用されるNaOHよりも高価である。また、ナトリウムは天然に豊富であり、環境上の懸念がないものであるが、NO₃又はNO_xの放出は

実際に懸念される。したがって、 NO_3 の高い回収率は、 NaOH についての高い回復率よりも重要である。 HNO_3 の回収を向上したプロセスは、これが NaOH 回収の不利益になる場合であっても好ましい。1つの可能なことは、 NaNO_3 と反応する試薬、例えば、 SiO_2 を、反応式：

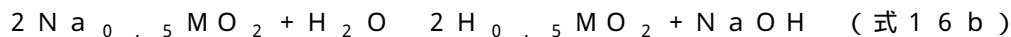


によって添加することにより、 NaNO_3 分解を促進することである。

SiO_2 (砂) は広く入手可能であり、ナトリウムケイ酸塩は再使用可能な材料である。

【0087】

あるいは、 NaNO_3 分解を、別個のステップにおける NaOH (F6.1) の回収を可能にする化学物質により行うことができる。以下の式により、その概念を説明する：



この場合、Mは、典型的には、マンガン、鉄、酸化チタンなどのような遷移金属であり、これは、 NaNO_3 のようなNa前駆体と反応したときにナトリウム化合物 NaMO_2 を生成する。少なくともいくらかのナトリウムを、水中に抽出して NaOH を生成することができ、これを、沈殿反応にて再使用する。いくらかのナトリウムを更に含有し得る、残りの水和金属酸化物を、加熱により酸化物前駆体まで転移することができ、反応式16aによって NaNO_3 を分解するために再使用する。反応式16a及び反応式16cは、同じ反応器内にて同時に起こり得る。

【0088】

ステップ8：前駆体焙焼、並びにステップ9：リチオ化及び焼成の説明

沈殿 (P4.1) 後、続けて洗浄、濾過 (P4.2)、及び乾燥 (P4.3) を行い、得られたNMC前駆体 (F4.2) は、残留硝酸塩を含有し得る。この硝酸塩は、リチオ化焼成ステップ (P9.1) 中にあぶりやすい。焼成を、酸化性ガス中で、典型的には700より高い高温で行う。金属組成が $\text{M} = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ の LiMO_2 は空气中で調製しやすいが、Ni含有量が高い化合物の調製には、酸素中にて好ましくは速い流速で焼成する必要がある。焼成中、残留 NO_3 は全て分解し、 NO_x が生成する。環境規制に応じて、 NO_x をガスから除去することが必要とされる場合がある。特に、 NO_x が希釈されている場合、この除去は困難な場合があり、更なるコストが発生する場合がある。

【0089】

したがって、リチオ化 (P9.1) の前に硝酸塩残留物を除去することが好ましい。前駆体焙焼 (P8.1) により、この除去が容易になる。好ましくは、焙焼を、真空中で、又は低いガス流速で行う。この場合、濃 NO_x (F8.1) を得て、これを、 HNO_3 回収プロセス (P1.1) の更なる供給物として添加することができる。焙焼を、不活性ガス中、酸化性ガス中、又は真空下で行うことができる。残留硝酸塩の大部分を除去するために、温度を十分に高くする必要がある。温度が高すぎる場合、NMC前駆体 (F8.2) は過度に焼結し、高品質の最終生成物 (F9.1) を得ることが困難になる。好ましくは、前駆体焙焼 (P8.1) 及びリチオ化プロセス (9.1) を、別個に実施する。

【0090】

一般的なNMCカソード材料は、硫酸塩沈殿を使用して調製される。典型的には、いくらかの硫酸塩残留物が、最終のカソード材料中に残る。この硫黄は、典型的なカソード材料仕様の一部である。多くの場合、既存の製品の仕様を変更することは困難である。更に、硫黄により、性能が改善されると考えられる。したがって、リチオ化ステップ及び焼成ステップ中に硫黄含有添加剤 (R0.6) を添加することが有用な場合がある。同様に、塩素によってもまたカソード性能をすることができるので、塩素含有添加剤を添加することが有用な場合がある。好適な添加剤は、 Li_2SO_4 、 LiHSO_4 、 NaHSO_4 のようなアルカリ硫酸塩又は硫酸水素塩、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ のような硫

黄に富む塩、 CoSO_4 のような遷移金属硫酸塩、 S である。典型的な硫黄の添加量は、カソードにおける1モルの遷移金属当たり0.1～1モルの S である。C1について、添加量は、1モルの遷移金属当たり0～1モルである。

【0091】

本発明は、NMC前駆体、特に、混合水酸化物前駆体を製造するための改善されたプロセスを特徴とし、これは、より持続可能であり、廃棄物の発生が少なくなり、工業的規模用途においてもコストがより低減されたものである。これは、従来からの硫酸塩系共沈プロセスと対照的である。開示されるプロセスでは、遷移金属硝酸塩の供給物及び NaOH のようなアルカリ水酸化物の供給物を使用して、NMC前駆体及びアルカリ硝酸塩を生成する、閉ループアプローチ共沈法が実施される。遷移金属硝酸塩供給物は、高い金属濃度を有し、典型的には、ニッケル硝酸塩、コバルト硝酸塩、及びマンガン硝酸塩の予混合溶液である。金属組成を、NMC前駆体の目標金属組成により決定する。硝酸塩溶液及びアルカリ金属水酸化物溶液を、反応器内に供給する。任意選択的に、沈殿プロセスを改善するために、 NH_4OH のようなキレート剤も添加する。典型的には、供給物を、同時に反応器内に導入する。得られたアルカリ金属硝酸塩を再循環して、硝酸を生成し、これを再使用して、遷移金属硝酸塩供給物を調製する。NMC前駆体を使用して、充電式リチウム電池用のカソード材料を焼成プロセスにより製造する。焼成プロセスは、硫酸塩含有化合物のような添加剤の添加を含む。

10

【0092】

従来からの硫酸塩系共沈プロセスとは対照的に、硝酸塩プロセスは、金属硝酸塩の溶解度が金属硫酸塩の溶解度よりもはるかに高いという利点を有する。理論的には、ニッケル硫酸塩、コバルト硫酸塩、及びマンガン硫酸塩は、20℃の水中で、それぞれ約4.2モル/L、2.4モル/L、及び3.9モル/Lの溶解度を有する。したがって、大量生産に使用される金属硫酸塩の典型的な濃度は2モル/L前後であり、これにより、1Lの硫酸塩溶液当たり200gの金属水酸化物の生成収率が得られる。対照的に、ニッケル硝酸塩、コバルト硝酸塩、及びマンガン硝酸塩は、20℃の水中で、それぞれ約7.6モル/L、7.1モル/L、及び5.1モル/Lの溶解度を有する。したがって、金属硝酸塩の濃度を、20℃での金属硫酸塩の濃度よりも少なくとも2倍高いものにできる。温度が上昇すると、金属硝酸塩の水溶性は、金属硫酸塩と比較してはるかに速く増加する。理論的には、水和遷移金属硝酸塩が比較的低温で溶解塩を形成するので、水を添加する必要はない。したがって、金属水酸化物前駆体の製造効率を、硝酸塩プロセスを使用することにより、少なくとも2倍高いものにできる。これにより、廃水の量の劇的な低減がもたらされる。

20

30

【0093】

図1は、プロセスを概略的にまとめている。プロセスでは、各ステップからの廃棄物をほとんど再生して、次の生産サイクルのために再使用することができるので、閉ループ概念が適用されている。

【0094】

特に、窒素酸化物ガス及びアルカリ硝酸塩溶液のような窒素含有副生成物は、硝酸及びアルカリ水酸化物まで効率的に回収されて戻る。

40

【0095】

分析方法の説明

金属水酸化物の粒径分布を、Malvern Mastersizer 2000で測定した。

【0096】

本発明におけるタップ密度(TD)測定を、前駆体試料(60～120g前後の質量Wを有する)を入れた目盛付きメスシリンダー(100mL)を機械的にタッピングすることにより行った。初期の粉末容積を観察した後、更なる容積(Vは cm^3 単位)又は質量(W)変化が観察されないように、メスシリンダーを400回機械的にタッピングする。TDを、 $\text{TD} = W/V$ として計算する。TD測定を、ERWEKA装置で行う。

50

【0097】

窒素含有量及びナトリウム含有量を、LECO窒素分析器及びICP-OES法（誘導結合プラズマ光発光分光法）によって測定する。

【0098】

リチオ化材料について、X線回折及びコイン型セル分析を行い、それぞれ結晶構造及び電気化学的特性を評価した。XRD回折パターンを、Rigaku X-Ray Diffractometer (D/MAX-2200/PC) で収集した。走査速度を、1度/分に於ての連続走査で設定した。ステップサイズを、0.02度とした。走査を、15～85度で行った。変動を防止するために、室温を定常の24℃で保った。

【0099】

コイン型セル分析を、以下のステップによって実施した。

ステップ1) 正極の調製：電気化学的活性物質として導体 (Super P, Timcal)、結合剤 (KF#9305、クレハ)、及び溶媒 (NMP、Sigma-Aldrich) を含有するスラリーを、高速ホモジナイザー内で調製し、配合を、90:5:5とした。均質化したスラリーを、ギャップが230µmのドクターブレードコートを使用して、アルミニウム箔の片面上に塗り広げた。これをオープン内にて120℃で乾燥し、カレンダーリングツールを使用して圧搾し、真空中で再度乾燥して溶媒を完全に除去した。

ステップ2) コイン型セルの組み立て：コイン型セルをグローブボックス内にて組み立てた。これを不活性ガス (アルゴン) で充填する。セパレータ (Celgard) を、正極と、負極として使用するリチウム箔の片との間に配置する。EC/DMC (1:2) 中の1MのLiPF₆を電解質として使用し、セパレータと電極との間に滴下した。

ステップ3) コイン型セル試験：本発明におけるコイン型セル試験は、表3に示した手順に従う。各セルを、Toscat-3100コンピュータ制御ガルバノスタティックサイクリングステーション (東洋製) を使用して25℃でサイクルした。コイン型セル試験計画では、160mA/gの1Cの電流を使用し、3つのパートが含まれた。

【0100】

パートIは、4.3～3.0V/Li金属のウィンドウ範囲に於ての0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、及び3Cでのレート性能評価である。初期充電容量CQ1及び放電容量DQ1を定電流モード (CC) にて測定する第1のサイクルを除いて、全ての後続サイクルは、0.05Cの終止電流基準を有する充電中、定電流-定電圧の特徴を示した。第1のサイクルのための30分間の休止時間、及び全ての後続サイクルのための10分間の休止時間を、各充電と放電との間で許容した。不可逆容量Q_{irr}は次のように%で表される：

【0101】

【数6】

$$Q_{irr} = \frac{(CQ1 - DQ1)}{CQ1} \times 100(\%)$$

【0102】

0.2C、0.5C、1C、2C、及び3Cでのレート性能は、次のように、維持した放電容量DQ_n (式中、nC = 0.2C、0.5C、1C、2C、及び3Cについてそれぞれ、n = 2、3、4、5、及び6) の間の比として表される：

【0103】

10

20

30

40

【数 7】

$$nC\ rate = \frac{DQn}{DQ1} \times 100 (\%)$$

【0104】

例えば、

【0105】

【数 8】

10

$$3C\text{レート}(\% \text{単位}) = \frac{DQ6}{DQ1} \times 100$$

【0106】

パートIIは、1Cでのサイクル寿命の評価である。充電カットオフ電圧を、4.5V/Li金属として設定した。4.5V/Li金属の放電容量を、サイクル7での0.1C、及びサイクル8での1Cで測定した。0.1C及び1Cでの容量減衰を、以下のように計算した。これは、100サイクル当たりの%で表される。

【0107】

20

【数 9】

$$0.1C\ QFad. = \left(1 - \frac{DQ34}{DQ7}\right) \times \frac{1000}{27} \text{ in } \% / 100 \text{ サイクル}$$

$$1C\ QFad. = \left(1 - \frac{DQ35}{DQ7}\right) \times \frac{1000}{27} \text{ in } \% / 100 \text{ サイクル}$$

【0108】

30

パートIIIは、4.5~3.0V/Li金属での、充電に対する1Cレート及び放電に対する1Cレートを使用した加速サイクル寿命実験である。容量減退は、以下のように計算される：

【0109】

【数 10】

$$1C/1C\ QFad. = \left(1 - \frac{DQ60}{DQ36}\right) \times \frac{1000}{24} \text{ in } \% / 100 \text{ サイクル}$$

40

【0110】

【表 4】

表3:コイン型セル試験計画

種類	サイクル 番号	充電				放電			
		C レート	終止 電流	休止 時間 (分)	V/Li 金属 (V)	C レート	終止 電流	休止 時間 (分)	V/Li 金属 (V)
パートI: レート 性能	1	0.10	—	30	4.3	0.10	—	30	3.0
	2	0.25	0.05C	10	4.3	0.20	—	10	3.0
	3	0.25	0.05C	10	4.3	0.50	—	10	3.0
	4	0.25	0.05C	10	4.3	1.00	—	10	3.0
	5	0.25	0.05C	10	4.3	2.00	—	10	3.0
	6	0.25	0.05C	10	4.3	3.00	—	10	3.0
パートII: 1Cサイクル 寿命	7	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	—	10	3.0
	8	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	—	10	3.0
	9~33	0.50	0.1C	10	4.5	1.00	—	10	3.0
	34	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	—	10	3.0
	35	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	—	10	3.0
パートIII: 1C/1C サイクル 寿命	36~60	1.00	—	10	4.5	1.00	—	10	3.0

【0111】

プロセスを以下の実施例にて更に例示する。

【0112】

実施例1：金属硝酸塩ブラインの特性

濃度が8モル/Lの金属硝酸塩ブラインの融点及び結晶化点を決定するために、金属硝酸塩ブラインを、7 /分の速度で最高80 まで加熱し、次に6 /分の速度で20 まで冷却した。Ni、Mn、及びCoの、金属に対するモル比を、それぞれ60%、20%、及び20%とする。温度サイクル中、動的弾性率を測定した。図5は、温度の関数として貯蔵弾性率を示している。高い貯蔵弾性率とは、材料が、工業的プロセスにとって望ましくない、より固体のような特性を有することを意味する。加熱中、貯蔵弾性率は69.5 で低下し始め、これは、金属硝酸塩ブラインが溶融し始めることを意味しており、またこれは、80 で劇的に低下する。冷却中、驚くべきことに、貯蔵弾性率は、25 になるまで増加しない。これは、温度が24.9 を下回ると急激に増加し、これが結晶化の指標となる。加熱及び冷却の際に、過冷却を指す、このヒステリシスを利用することにより、非常に高度に濃縮された金属硝酸塩ブラインを工業的沈殿プロセスのために利用することが可能となる。例えば、高度に濃縮された金属硝酸塩ブラインを最高80 まで加熱して、次いで30 前後まで冷却する場合、結晶化することなく、それをある程度の時間貯蔵して、パイプを通して沈殿反応器まで移動することができる。これにより、工業的沈殿のコスト及び複雑性が低減される。

【0113】

実施例2：硝酸塩系共沈プロセス

10モル/Lの水酸化ナトリウム溶液を、脱イオン水中に水酸化ナトリウムを溶解させることにより調製した。濃度が4モル/Lの混合金属硝酸塩溶液を同様に調製し、この金属は、Ni、Mn、及びCoからなり、それぞれ60%、20%、及び20%のモル比である。沈殿を、10Lの攪拌タンク反応器内で実施した。金属水酸化物の沈殿プロセスを、主に、以下のパラメータ：インペラの攪拌速度（攪拌のためのエネルギー）、温度、滞留時間、金属濃度、OH/Mのモル比、及びNH₃/Mのモル比により制御する。

【0114】

水酸化ナトリウム溶液及び金属硝酸塩溶液を、様々なOH/M、NH₃/Mのモル比、

及び滞留時間で一定の流比を保って、反応器内にポンプ圧送した。反応器からのオーバーフローラシーを回収し、加圧濾過器を使用して、固液分離を実施した。得られた固体金属水酸化物を、濾過した水の伝導度が500 $\mu\text{S}/\text{m}$ 未満に低下するまで、脱イオン水で数回洗浄した。

【0115】

表4は、様々な沈殿条件の関数として生成物の特性を示している。全般的に、所望の高品質金属水酸化物を、濃度が4モル/Lの金属硝酸塩溶液から出発して得ることができた。全般的に、得られた $\text{M}(\text{OH})_2$ は、2モル/Lの濃度での硫酸塩プロセスにより生成した市販の金属水酸化物（例えば、Umicoreにより供給されるCEX2-SF; Cellcore PHX12）と同様である。2.0未満の OH/M の比を適用すると、15 μm 未満のD50粒径が得られた。

10

【0116】

硫酸塩プロセスでは、キレート剤としてアンモニアを添加することなく、良好な $\text{M}(\text{OH})_2$ を得ることはできないが、アンモニアを含まない NO_3 プロセスが実証されている。表3にてのEX2-P-01及びEX2-P-02を参照されたい。そのようにして得られた生成物の形態を図6(a)に示す。これは、タップ密度がアンモニアを使用するときほど高くない場合であっても、好適な生成物が容易に得られることを示すものである。

【0117】

EX2-P-10を、アンモニアを使用して得た。その形態及び物理的特性を、表4及び図6(b)に示す。EX2-P-10は、タップ密度、粒径分布、及び球形度の観点から、カソード材料の適切な前駆体であると結論付けられる。また、EX2-P-10について、沈殿プロセス後の濾液中のアンモニア含有量測定値は2.55 g/Lであり、水蒸気ストリッピングに好適な量である。

20

【0118】

【表5】

表4:様々な共沈条件での硝酸塩プロセスからの金属水酸化物(濃度が4モル/Lの金属硝酸塩を使用)

生成物 ID	沈殿条件					分析結果				
	OH/ M	NH ₃ / M	滞留時間 (時間)	RPM	温度 (℃)	D50	スパン	タップ 密度	N	Na
						(μm)		(g/cm ³)	(ppm)	(ppm)
CEX2-SF	硫酸塩プロセスにより製造された市販の M(OH) ₂ 製品					11.9	1.26	2.45	/	43
EX2-F-01	1.97	0.00	2.0	1000	80	8.8	0.75	0.80	7900	10
EX2-F-02	2.26	0.00	3.0	1000	90	16.2	1.30	1.57	4400	10
EX2-F-03	1.97	0.30	2.0	1000	60	13.9	1.34	2.41	3200	140
EX2-F-04	1.97	0.60	2.0	800	60	13.8	1.46	2.40	2600	140
EX2-F-05	1.97	0.60	2.0	1000	60	13.0	1.30	2.43	2400	170
EX2-P-06	1.97	0.60	1.0	1000	60	9.6	1.34	2.35	2700	170
EX2-F-07	1.95	0.60	1.0	1000	60	9.7	1.34	2.19	2700	230
EX2-F-08	1.97	0.60	3.0	800	60	16.7	1.47	2.35	2300	140
EX2-F-09	1.97	0.60	1.5	800	60	12.0	1.35	2.38	2500	150
EX2-F-10	1.97	0.60	1.5	1000	60	11.4	1.29	2.42	2700	340
EX2-F-11	1.97	0.90	3.0	800	60	13.6	1.33	2.18	1500	130
EX2-F-12	2.00	0.90	3.0	800	60	8.6	1.34	2.15	1600	61
EX2-F-13	2.04	0.90	3.0	800	60	8.5	1.42	2.02	/	99

30

40

【0119】

硝酸塩溶液から沈殿した金属水酸化物について1つの考えられる懸念事項は、その窒素含有量が比較的高く、2000~3000 ppmに達することである。このことは、カソード材料に望ましくない影響を及ぼす場合がある。表5にてのEX2-P-14は、その

50

ような生成物である。最高500 までの穏やかな加熱ステップを適用して、硝酸塩を分解することができる。酸の調製のために再循環することができる NO_x の発生。

【0120】

【表6】

表5: 空気中での乾燥温度の関数としての、硝酸塩プロセスからの金属水酸化物中の窒素含有量

生成物ID	乾燥温度(°C)	N (ppm)
EX2-P-14		2900
EX2-P-14A	150	3000
EX2-P-14B	200	2900
EX2-P-14C	300	1400
EX2-P-14D	350	500
EX2-P-14E	400	500
EX2-P-14F	800	<5
EX2-P-14G	900	<5
EX2-P-14H	1000	<5

10

20

【0121】

硝酸塩プロセスからの金属水酸化物の、NMCカソード材料の前駆体としての使用の実現可能性を検証するために、選択された金属水酸化物(表4にてのEX2-P-05及びEX2-P-10)をリチオ化して、異なるリチウム源、合成温度、時間、及び添加剤を使用して、NMCカソード材料($\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1+x}\text{O}_2$)を形成した。リチオ化プロセスを、以下のステップによって実施した:

ステップ1) 250 mLのPPボトル内にて管状ミキサーを使用して、金属水酸化物及びリチウム源(例えば、 Li_2CO_3 又は LiOH)をブレンドすること;

ステップ2) ブレンドをチャンバ炉内にて高温で加熱することであって、30 gのブレンドをアルミナのトレイに入れ、雰囲気空気を空気のような酸化性ガスとすること;

ステップ3) 粉碎及び270メッシュのふるいでのふるい分けを含む、後処理。

30

【0122】

CEX2-NMCは、市販のNMC622グレード(Umicoreにより提供されるCellcore HX12)であり、これを、硫酸塩共沈プロセスから金属水酸化物により合成された参照材料とすることができる。EX2-P-NMC-01及びEX2-P-02を、 Li_2CO_3 をLi源とした硝酸塩共沈プロセスから、金属水酸化物(それぞれ、EX2-P-05及びEX2-P-10)により合成し、 Li_2CO_3 が長い平衡時間を必要とするので、比較的低温(860)及び長い焼結時間(860に達した後、20時間)を使用した。全般的に、カソード材料中の硫黄は、電気化学的性能に重要な役割を果たすことができる。硫黄は、リチウム源との反応後、リチウム硫酸塩に変わり、カソード材料の粒子表面上に留まる。リチウム硫酸塩が多すぎると、充電容量の減少が引き起こされ、これは好ましくない。

40

【0123】

しかし、粒子表面を被覆する特定の量のリチウム硫酸塩により、粒界を保護することができ、リチウムの抽出及び挿入中に粒子が割れるのを回避することができる。硝酸塩プロセスから金属水酸化物を使用して合成されたNMCは、硫酸塩プロセスからのものと比較して非常に低い硫黄含有量を有するので、硫黄を、リチオ化中に添加することができる。EX2-NMC-03を、Li源として LiOH 及び硫黄源として0.5モル%(対M)の Li_2SO_4 を使用して、比較的短い焼結時間(870に達した後、10時間)を使用し、合成した。本実施例にての全ての生成物の目標Li/Mモル比を、1.035とす

50

る。図7は、NMC生成物のXRDパターンを示しており、これにより、全ての生成物が、基本的に不純物を含まない適切な結晶構造を有することが示される。表6は、コイン型セルの電気化学的特性を示している。リチオ化条件を調節することにより、市販のNMC (CEX2-NMC)の電気化学的特性に匹敵する電気化学的特性を有する、適切なNMC生成物 (EX2-NMC-03)を得た。

【0124】

【表7】

表6: 硝酸塩プロセスから金属水酸化物により合成されたNMCカソード材料の電気化学的特性

生成物 ID	リチオ化条件				コイン型セル試験分析					
	M(OH) ₂	Li 源	温度	時間	DQ1	Qirr.	3C レート	0.1C QFad.	1C QFad.	1C/ 1C QFad.
			(℃)	(時間)			(mAh/g)	(%)	(%)	(%)
CEX2－ NMC	市販のNMC622				177.5	10.6	87.2	3.6	9.2	21.8
EX2－ NMC－01	EX2－ P－05	Li ₂ CO ₃	860	20	174.6	12.3	87.3	11.7	18.7	42.8
EX2－ NMC－02	EX2－ P－10	Li ₂ CO ₃	860	20	176.3	11.9	87.6	12.7	19.3	45.9
EX2－ NMC－03	EX2－ P－10	LiOH	87.0	10	176.9	9.4	88.0	5.2	9.1	20.9

【0125】

実施例3：ステップ6における溶融アルカリ硝酸塩の分解

沈殿 (P4.1) 又はアンモニアのストリッピング (P5.1) の後、アルカリ硝酸塩は、アルカリ水酸化物不純物と共に、副生成物として溶液中に残存する。本実施例により、水蒸発 (P6.1) 後に溶融金属硝酸塩を再循環する方法が示唆される。

【0126】

N₂ 下で実施されたTGA実験に基づいて、リチウム硝酸塩、水酸化リチウムを沈殿 (P4.1) に使用するときの副生成物を、600～750 の温度で分解することができ、それによってLi₂Oを生成することができることが判明している。図8は、N₂ 雰囲気下でのリチウム硝酸塩の分解中の、TGA-MS測定の結果を示している。以下の反応が観察されている：

【0127】

【数11】



【0128】

式5にてNOを回収して、硝酸を生成することができ、Li₂Oを水と反応させて、LiOHを生成することができる。両方の生成物を再循環することができる。温度及び雰囲気に応じて、いくらかの望ましくないN₂ ガスも、NOの代わりに生成する場合がある。

【0129】

沈殿ステップ (P4.1) にて水酸化ナトリウムを塩基源として使用する場合、ナトリウム硝酸塩が副生成物として生成する。ナトリウム硝酸塩は2ステップで分解する。第1のステップは：



による。

【0130】

第2のステップにて、 N_2 、 O_2 、及び異なる種類の NO_x ガスが、加熱温度及び雰囲気に応じて $NaNO_3$ の分解により生成する場合がある。 NO_x は、硝酸への変換後にループを閉ざすので好ましく、この変換は、 N_2 が形成されると不可能になる。

【0131】

図9は、ナトリウム硝酸塩を、 Ar 雰囲気下で Pt るつぼ内にて、5 / 分の加熱速度で最高750 まで加熱したときの、ナトリウム硝酸塩の分解中のTGA - MSの結果を示している。750 の温度に達すると、これを実験の残りで一定に保った。 O_2 及び NO が、主に生成していることが観察されている。 N_2 の生成は観察されていない。これは、そうでなければ、 HNO_3 再生収率の低下につながるもので、顕著かつ有益である。曲線の単純な統合により、ナトリウム硝酸塩は完全に分解されていることが示される。

【0132】

あるいは、シリカ(SiO_2)を添加することにより、アルカリ硝酸塩の分解温度を低下させることができ、これには、ケイ酸塩(例えば、 Na_2SiO_3)としてアルカリの安定化が寄与している。ケイ酸塩は一般的に不活性であるため、許容可能な固体廃棄物とみなすことができる。以下の分解反応(式7)は、700 でほぼ完了し、X線回折分析に基づいて非常に結晶性である Na_2SiO_3 及び $Na_2Si_2O_5$ 生成物を産出することが判明した。

【0133】

【数12】



【0134】

この代替法の欠点は、アルカリ水酸化物を生成して再循環することができないことである。

【0135】

実施例4：純 $NaNO_3$ の分解及び HNO_3 再生

500 gの $NaNO_3$ を、アルミナるつぼ内に入れる。このるつぼを、電気炉内にて875 の温度まで5時間かけて加熱する。

【0136】

空気を、10 L / 分の流速で炉内に導入する。この空気流により、分解によって生成した NO_x 化合物を、吸収システムまで運ぶ。

【0137】

吸収システムは、容量が10 Lの酸化容器と、続く直径0.1 m及び充填高さ1 mの2つの NO_x 充填床洗浄装置とからなる。

【0138】

酸化容器内にて、 O_2 を、10 Lの容器内の炉ガスと混合し、40 まで冷却する。 O_2 の流速を、3 L / 分で維持する。酸化容器内の滞留時間で、 NO_x 化合物を上記式1により酸化させる。

【0139】

両方の洗浄装置は、その底部に液体貯蔵容器を有しており、各々に10 Lの HNO_3 溶液を保持している。これらを、各容器内部の冷却コイルにより40 で維持する。

【0140】

HNO_3 溶液を、充填床の上で循環させる。

【0141】

洗浄操作の開始時に、第1の洗浄装置の保管容器を、10 Lの50 % HNO_3 溶液(10.4 モル / Lの HNO_3)で満たし、第2の洗浄装置を、10 Lの20 % HNO_3 溶液

(3.5 モル/L の HNO_3) で満たす。開始時に、100 mL の H_2O_2 (35% 溶液) を各洗浄装置に添加する。

【0142】

洗浄操作中、第1の洗浄装置に添加する H_2O_2 の総量が500 mL に達するまで、50 mL の H_2O_2 溶液を、第1の洗浄装置に30分間隔で添加する。第2の洗浄装置内にて、第2の洗浄装置に添加する H_2O_2 の総量が250 mL に達するまで、25 mL の H_2O_2 溶液を、30分間隔で添加する。

【0143】

操作中、循環している HNO_3 の温度を、液体貯蔵容器内部の冷却コイルにより40未満に維持する。

10

【0144】

供給物中の硝酸塩のうちの90%超を、ガス洗浄装置内にて HNO_3 として回収する。第2の洗浄装置の排気中、顕著な濃度の NO_x は検出されていない。供給物中の硝酸塩のうちのわずか10%以下が、 HNO_3 の再生のために失われると結論付けられる。

【0145】

操作の終了時の HNO_3 の濃度は、第1洗浄装置内にて10.4 モル/L、及び第2の洗浄装置内にて3.6 モル/L に達する。 H_2O_2 による H_2O の導入に起因する体積増加を考慮すると、72%の硝酸塩が第1の洗浄装置内にて回収されており、18%が第2の洗浄装置内にて回収されていると結論付けられる。

【0146】

20

したがって、同じ装置により、連続プロセスとして操作する場合、10.4 モル/L (50%) の硝酸濃度が得られ、これは溶出ステップの好ましい要件と完全に適合する。

【0147】

更に、工業規模のこのプロセスの実現により、95%、又は更には99%といった、より更に高い硝酸変換率が得られると考えられる。実際、脱硝ステップ中に、 N_2 の形態での窒素の減少は、ほとんど又は全く観察されなかった。

【0148】

更に、工業的な実現は、酸化についても O_2 に依存しており、したがって、酸化剤として H_2O_2 溶液を使用することにより生じる希釈は回避されている。したがって、13 モル/L (65%) 超の酸濃度を予想することは妥当である。

30

【0149】

本実施例では、アルカリ硝酸塩分解 (ステップ7、流F7.2) が大半の NO_x に関与すると予想されるので、そのステップからのガスの変換を示す。金属溶出から得られる任意の NO_x 担持ガス (ステップ2、流F1.1)、又は任意選択的な前駆体焙焼からの任意の NO_x 担持ガス (ステップ8、流F8.1) を、同じ手段を使用して、本実施例と同じ収率で再循環することができることに留意されたい。

【0150】

実施例5: NaOH の再生

実施例4のるつぼを、空気下で室温まで冷却し、秤量する。観察された質量減少は、56.7%である。るつぼ内の白色残留固体をXRDにより分析すると、 Na_2O といくらかの Na_2CO_3 とからなっている。残留硝酸塩又は亜硝酸塩は観察されず、硝酸塩の完全な分解が示される。 Na_2CO_3 の存在は、 Na_2O の CO_2 との空気中での反応によるものであり、質量減少が純 Na_2O への分解の理論値よりも低い理由の説明になる。

40

【0151】

この炭酸塩への変換を、窒素でフラッシングされたシステム内にて操作するとき回避することができる。その場合、分解生成物は Na_2O のみであり、水中に溶解することにより容易に NaOH に変換することができる。

【0152】

実施例6: $\text{NaNO}_3 / \text{SiO}_2$ 混合物の分解及び HNO_3 再生

243 g の NaNO_3 及び257 g の SiO_2 (合計500 g) の混合物を、アルミナ

50

るつぼ内に入れる。このるつぼを、電気炉内にて 793 の温度まで 2 時間かけて加熱する。

【 0 1 5 3 】

排気を、実施例 4 と同じ装置内にて同じ初期条件で捕捉する。この場合、100 mL の H_2O_2 、35 % を、操作開始時に各洗浄装置に添加して、続いて、300 mL の H_2O_2 が第 1 の洗浄装置に添加されるまで、50 mL を 30 分間隔で添加する。第 2 の洗浄装置に、合計で 150 mL が添加されるまで、25 mL を 30 分間隔で添加する。

【 0 1 5 4 】

また、この場合、硝酸塩含有量のうちの 90 % 超を、 HNO_3 として回収する。

【 図 1 】

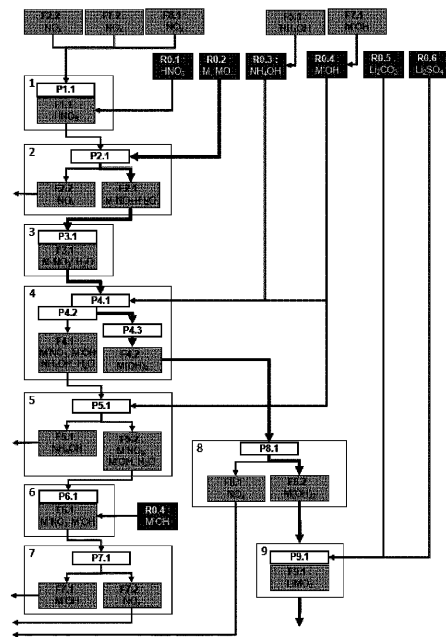
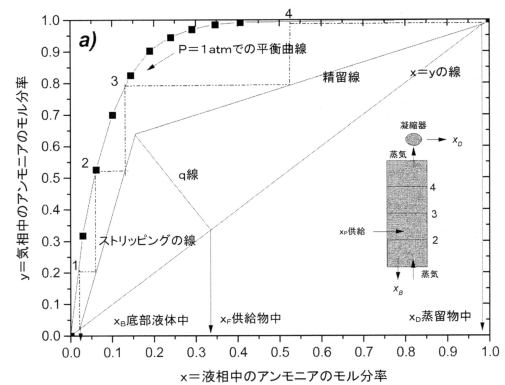
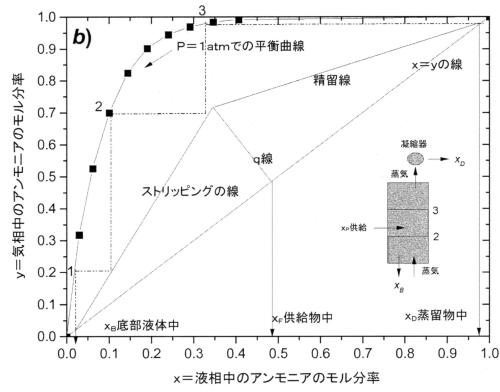


Fig.1

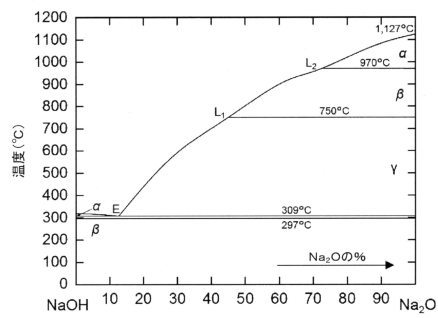
【 図 2 a 】



【図 2 b】



【図 3】



【図 6 a】

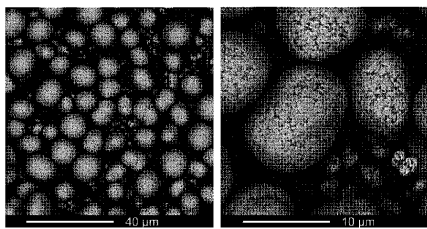


Fig 6a

【図 6 b】

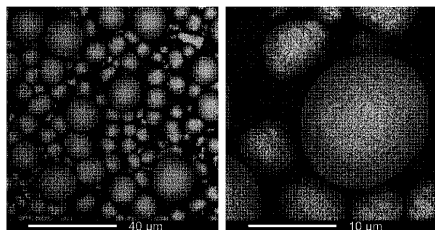


Fig. 6b

【図 4】

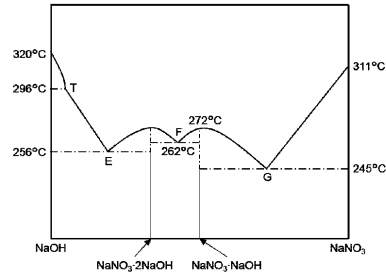
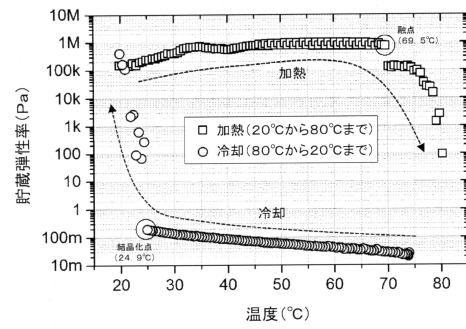
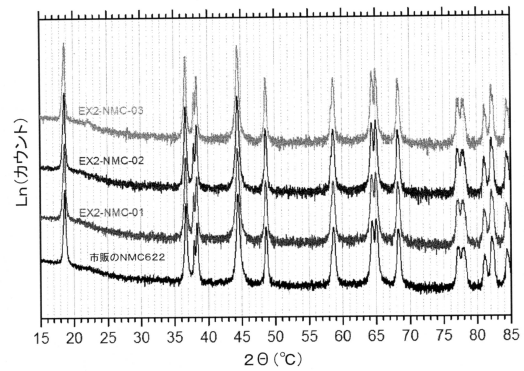


Fig.4

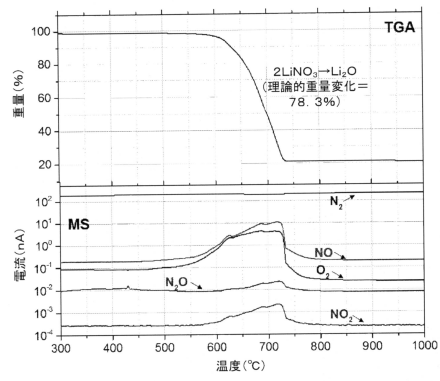
【図 5】



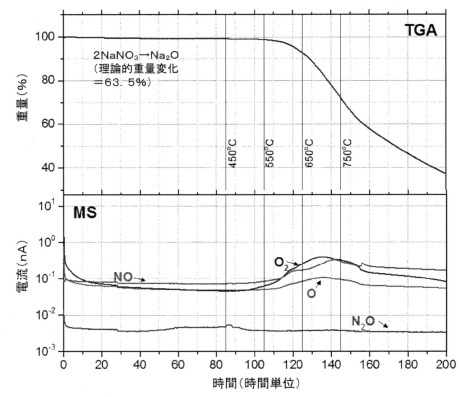
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

早期審査対象出願

- (72)発明者 ジェンス・ボールセン
大韓民国・330-200・チュンナム・チョナン・チャム・ドン・410・ユミコア・コリア
・リミテッド
- (72)発明者 エリック・ロベール
ベルギー・2250・オーレン・ワテルトーレンストラート・33・ユミコア・パテント・デパ
ートメント
- (72)発明者 ディルク・バンフート
ベルギー・2250・オーレン・ワテルトーレンストラート・33・ユミコア・パテント・デパ
ートメント
- (72)発明者 ダニエル・ネリス
ベルギー・2250・オーレン・ワテルトーレンストラート・33・ユミコア・パテント・デパ
ートメント
- (72)発明者 ランディ・デ・パルマ
ベルギー・2250・オーレン・ワテルトーレンストラート・33・ユミコア・パテント・デパ
ートメント
- (72)発明者 テ・ヒュン・キム
大韓民国・330-200・チュンナム・チョナン・チャム・ドン・410・ユミコア・コリア
・リミテッド

審査官 中田 光祐

- (56)参考文献 特開2010-245038(JP,A)
特開昭60-198057(JP,A)
特開2012-018925(JP,A)
特表2007-534841(JP,A)
特開2013-166661(JP,A)
特開2015-150521(JP,A)
国際公開第2011/056548(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00-99/00
C01B 21/38-21/46
H01M 4/00-4/62; 10/05-10/0587;
10/36-10/39