

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4848384号
(P4848384)

(45) 発行日 平成23年12月28日(2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日(2011.10.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 G 53/00 (2006.01)

C O 1 G 53/00

A

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/50

1 O 2

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/52

1 O 2

請求項の数 8 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2008-59357 (P2008-59357)
 (22) 出願日 平成20年3月10日 (2008.3.10)
 (62) 分割の表示 特願2001-340183 (P2001-340183)
 原出願日 平成13年11月6日 (2001.11.6)
 (65) 公開番号 特開2008-195608 (P2008-195608A)
 (43) 公開日 平成20年8月28日 (2008.8.28)
 審査請求日 平成20年4月1日 (2008.4.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-337873 (P2000-337873)
 (32) 優先日 平成12年11月6日 (2000.11.6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 592197418
 株式会社田中化学研究所
 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10
 (74) 代理人 100130247
 弁理士 江村 美彦
 (74) 代理人 100143959
 弁理士 住吉 秀一
 (74) 代理人 100167852
 弁理士 宮城 康史
 (74) 代理人 100123641
 弁理士 茜ヶ久保 公二
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムニッケル酸化物の製造原料として使用される高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルであって、

前記高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを($Ni_{(1-x-y)}Co_xMn_y(OH)_2$)と表した場合に、 $1/10 < x < 1/3$ 、 $1/5 < y < 1/3$ であり、かつ、タッピング密度が $1.5 g / cc$ 以上であることを特徴とする、高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル。

【請求項2】

平均粒径が $5 \sim 20 \mu m$ 、比表面積が $8 \sim 30 m^2 / g$ の球状である請求項1記載の高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル。

10

【請求項3】

不活性ガス雰囲気中または還元剤の存在下、コバルト塩(コバルト(II)イオン)およびマンガン塩(マンガン(II)イオン)を含むニッケル塩水溶液と、錯化剤並びにアルカリ金属水酸化物とを連続的に供給し、連続結晶成長させ、得られた沈殿物を連続に取り出すことにより製造され得る請求項1に記載の高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル。

【請求項4】

請求項1～3いずれかに記載の高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルのリチウムニッケル酸化物製造への使用。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルと、リチウム塩とを焼成することにより得られるリチウムニッケル酸化物。

【請求項 6】

$\text{Li}(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ (但し、 $1/10 \times 1/3, 1/5$
 $y = 1/3$) で表される請求項 5 記載のリチウムニッケル酸化物。

【請求項 7】

請求項 5 又は請求項 6 に記載のリチウムニッケル酸化物を正極活物質とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの製造方法であって、
不活性ガス雰囲気中または還元剤の存在下、コバルト塩およびマンガン塩を含むニッケル塩水溶液と、錯化剤並びにアルカリ金属水酸化物とを連続的に供給し、連続結晶成長させ、得られた沈殿物を連続に取り出すことを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、充放電サイクル特性、高温安定性に優れたリチウムイオン二次電池用の正極活物質原料たる高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル及びその製造法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、リチウムイオン二次電池用の正極活物質としてのリチウムニッケル酸化物に他の成分を含ませて充放電サイクル特性、高温安定性を向上させる目的で、リチウムニッケル酸化物を製造する原料としての水酸化ニッケルに他の成分を含ませる試みがなされている（特許文献 1）。しかしながら、これら従来の方法では、現在要求される十分な密度を有する他の成分としてコバルト及びマンガンを含む水酸化ニッケル粒子を得ることは困難である。

【特許文献 1】特開平 10 - 316431 号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

そこで、上述の従来の製造法では、リチウムイオン二次電池の正極用としてはまだ不十分であり、高温下で、安定した高い利用率を持ち、サイクル劣化の少ない高コバルトおよびマンガンを含む密度水酸化ニッケルの開発が重要な課題となっている。

【課題を解決するための手段】**【0004】**

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究し、水溶液中で不活性ガス雰囲気中または適当な還元剤の存在下、十分な攪拌を行いながら、コバルト塩およびマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、錯化剤、並びにアルカリ金属水酸化物を連続供給して連続結晶成長させ、連続に取り出すことにより高密度のコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを得ることができることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は、高密度、特にタッピング密度が 1.5 g / c.c. 以上である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルに関する。また、前記コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを $(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$ と表した場合に、 $1/10 \times 1/3, 1/20 \quad y = 1/3$ であることを特徴とする高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルに関する。

【0005】

さらには、本発明は、反応槽内に、不活性ガス雰囲気中または還元剤存在下、コバルト塩およびマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、錯化剤、並びにアルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことを特徴とする高密度コバルトマンガン

10

20

30

40

50

共沈水酸化ニッケルの製造方法に関する。特に前記還元剤がヒドラジンであることを特徴とする方法に関する。また、本発明には、本発明にかかるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを適當なりチウム塩と焼成することにより得られる $\text{Li}(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ も含まれる。以下、本発明を実施の形態に即して説明する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、反応槽内に、不活性ガス雰囲気中または還元剤存在下、コバルト塩およびマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、錯化剤、並びにアルカリ金属水酸化物を連續供給し、連續結晶成長させ、連續に取り出すことにより高密度、特にタッピング密度が1.5 g / c c 以上である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを得ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル

本発明にかかるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルは、高密度であることが特徴であり、具体的には1.5 g / c c 以上である。さらに本発明にかかるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの比表面積は8 ~ 20 m² / g の範囲であり、また図1に示されるように平均粒径は5 ~ 20 μm の範囲である球状である。他の成分としてのコバルト及びマンガンの含有量には特に制限はないが、 $(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$ と表した場合において、1 / 10 x 1 / 3、1 / 20 y 1 / 3 であることが好ましい。

20

【0008】

製造方法

本発明にかかる前記コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの製造方法は、反応槽に十分な攪拌をしつつ、不活性ガス雰囲気中または還元剤の存在下、コバルト塩（コバルト（II）イオン）およびマンガン塩（マンガン（II）イオン）含むニッケル塩水溶液と、錯化剤並びにアルカリ金属水酸化物とを連續的に供給し、連續結晶成長させ、得られた沈殿物を連續に取り出すことにより、高密度のコバルト及びマンガンを共沈させた水酸化ニッケルを製造するものである。この時、反応槽内の塩濃度、錯化剤濃度、pH、温度を一定範囲内に維持することにより、結晶度、タッピング密度、比表面積、粒子径等の粉体物性が良く制御される。

30

【0009】

即ち、 $(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$ と表した場合において、1 / 10 x 1 / 3、1 / 20 y 1 / 3 であり、タッピング密度が1.5 g / c c 以上、比表面積が8 ~ 30 m² / g 、平均粒径が5 ~ 20 μm である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルが得られる。前記高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルは、槽内の塩濃度を50 ~ 200 mM / cm の範囲で±5 mM / cm 内に保持し、アンモニウムイオン濃度を1 ~ 10 g / L の範囲で±0.5 g / L 内に保持することが好ましい。又、反応pHを11.0 ~ 13.0 の範囲で±0.05 内に保持し、反応温度を25 ~ 80 の範囲で±0.5 内に保持することが好ましい。塩濃度の調節剤としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。カルシウム塩としては、硝酸塩や酢酸塩やシウム酸塩等が用いられる。

40

【0010】

本発明にかかる製造方法は、特開平10-97856に記載の高密度水酸化ニッケルの製造方法に準じたものであるがさらに適當な還元剤を存在させることが特徴である。すなわち、通常十分な攪拌が必要とされるがこの際空気の巻き込み等により不安定なコバルト（II）イオンやマンガン（II）イオンが部分的に酸化されることにより十分な高密度の生成物が得られない。かかる酸化を抑制するためには不活性ガス雰囲気下で、または還元剤を添加して製造を行う。添加される還元剤については特に制限はされないが、ヒドラジンの使用が好ましい。

50

【0011】

また、一般に水溶液中より固体結晶を析出する際、その濃度勾配が大きいと微粒子の析出が多くなる。つまり、水溶液中より固体結晶を析出させるメカニズムは、水溶液が準飽和状態 飽和状態 過飽和状態 結晶析出となる。粒子を成長させるには上記メカニズムができるだけゆっくりリスムーズに行う必要があり、そのためには、飽和状態付近の濃度勾配を小さく取る必要がある。ところが、ニッケルやコバルト、マンガンの水酸化物の溶解度曲線はpHに対し、非常に大きく変化する。つまり、水溶液中で、pHに対する金属イオンの濃度勾配が非常に大きい。従って、通常の方法では微粒子の生成しか望めない。本発明においては、金属イオンをアンモニウム錯塩とすることにより、水溶液中でのpHに対する金属イオンの濃度勾配を小さくし粒子の成長を行った。

10

【0012】

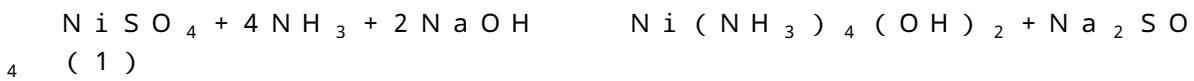
さらにpHをコントロールするだけでは、アンモニアの分解や蒸発により液中のアンモニウムイオン濃度が変化し、アンモニウム錯塩から生じる結晶核の発生が不安定になる。液中のアンモニウムイオン濃度をコントロールすることによって初めて結晶核の発生が一定となり、粒子の成長度が揃つたものとなる。上記メカニズムの状態を保持するには、必要とする金属イオン量に見合うアンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を常に必要とするため、反応工程は連続とすることが好ましい。ここで、攪拌速度を早くすることにより、粒子同士の研磨作用が合わさり、研磨・成長を繰り返しながら、流動性の伴う球状の高密度粒子が得られることとなる。

【0013】

20

なお、本発明における反応で使用された錯化剤であるアンモニウムイオン供給体は、反応式(1)、(2)で表されるごとく、反応中間体として使用されるものである。ニッケル塩、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物をそれぞれ硫酸ニッケル、アンモニア、水酸化ナトリウムの場合を示す(式を単純にするため、コバルト、マンガンは省いたが同じようにアンモニウム錯塩を経由する)。式から明らかなように、4当量以上のアンモニアは必要なく、せいぜい0.5当量程度あればよい。

【0014】



30

【実施例】

【0015】

参考例1

250 プロペラタイプの攪拌羽根2枚を備えた攪拌機とオーバーフローパイプを備えた500Lの円筒形反応槽に水を450L入れた後、pHが12.6になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え50Lに保持し320rpmの速度にて攪拌を行った。次に1.7mol/L硫酸ニッケル液と1.5mol/L硫酸コバルト液と1.1mol/L硫酸マンガン水溶液を体積比35:20:9の割合で混合した混合液を200cc/分、6mol/L硫酸アンモニウム溶液を63cc/分、1wt%ヒドラジン水溶液を10cc/分の流量にて同時に反応槽に連続的に添加した。さらに反応槽内の溶液がpH12.6になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させた。

40

【0016】

反応槽内が定常状態になった120時間後にオーバーフローパイプよりコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を連続的に24時間採取し水洗後、濾過し100Lにて15時間乾燥し、Ni:Cd:Mn=60:30:10であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル乾燥粉末を得た。得られたコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粉末のタッピング密度を以下のように測定した。

【0017】

試料の調整：上で得られたコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粉末を以下のように使

50

用した。

【0018】

20mLセル[C]の質量を測定し[A]、48meshのフルイで結晶をセルに自然落下して充填した。4cmスペーサー装着の株式会社セイシン企業製、「TAPDENS ER KYT3000」を用いて200回タッピング後セルの質量[B]と充填容積[D]を測定した。次式により計算した。

【0019】

$$\text{タップ密度} = (B - A) / D \text{ g / mL}$$

$$\text{かさ密度} = (B - A) / C \text{ g / mL}$$

$$\text{測定結果: タップ密度} = 1.91 \text{ g / cc}$$

10

【0020】

実施例2

硫酸ニッケル液、硫酸コバルト液、硫酸マンガン液を体積比30:20:18の割合で混合し、コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させる反応溶液のpHを12.4とした他は実施例1と同様の条件でNi:Co:Mn=50:30:20であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを製造しタッピング密度測定を行った。タッピング密度は1.71g/ccであった。

【0021】

実施例3

70パドルタイプの攪拌羽根1枚を備えた攪拌機とオーバーフローパイプを備えた15Lの円筒形反応槽に水を13L入れた後、pHが10.9になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え50r/minの速度にて攪拌を行った。また、反応槽に窒素ガスを0.5L/minの流量にて連続的に供給し、反応槽内の雰囲気を窒素雰囲気とした。次に1.7mol/L硫酸ニッケル液と1.5mol/L硫酸コバルト液と1.1mol/L硫酸マンガン水溶液をNi:Co:Mn=1:1:1(モル比)となるように混合した混合液を12cc/min、6mol/L硫酸アンモニウム溶液を1.2cc/minの流量にて同時に反応槽に連続的に添加した。さらに反応槽内の溶液がpH10.9になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させた。反応槽内が定常状態になった120時間後にオーバーフローパイプよりコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を連続的に24時間採取し水洗後、濾過し100

20

にて15時間乾燥し、Ni:Co:Mn=1:1:1であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル乾燥粉末を得た。タッピング密度は1.82g/ccであった。

30

【0022】

比較例1

250プロペラタイプの攪拌羽根1枚を備えた攪拌機とオーバーフローパイプを備えた500Lの円筒形反応槽に水を450L入れた後、pHが12.6になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え50r/minの速度にて攪拌を行った。次に1.7mol/L硫酸ニッケル液と1.5mol/L硫酸コバルト液と1.1mol/L硫酸マンガン水溶液を体積比35:20:9の割合で混合した混合液を200cc/min、6mol/L硫酸アンモニウム溶液を63cc/minの流量にて同時に反応槽に連続的に添加した。さらに反応槽内の溶液がpH12.6になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させた。反応槽内が定常状態になった120時間後にオーバーフローパイプよりコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を連続的に24時間採取し水洗後、濾過し100にて15時間乾燥し、Ni:Co:Mn=60:30:10であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル乾燥粉末を得た。タッピング密度は1.40であった。

40

【0023】

比較例2

硫酸ニッケル液、硫酸コバルト液、硫酸マンガン液を体積比30:20:18の割合で混合し、コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させる反応溶液のpHを12.

50

4とした他は比較例1と同様の条件でNi : Co : Mn = 50 : 30 : 20であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを製造しタッピング密度測定を行った。タッピング密度は1.33g/ccであった。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明にかかる高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真である。

【図1】



×5.0k 0077 15kV 10μm

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 伊藤 博之

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内

(72)発明者 眞井 猛

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内

(72)発明者 嶋川 守

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内

(72)発明者 飯田 得代志

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平08-153513 (JP, A)

特開平09-270258 (JP, A)

特開平09-306487 (JP, A)

特開平08-037007 (JP, A)

特開平09-129230 (JP, A)

特開平10-025117 (JP, A)

特開平10-027611 (JP, A)

特開平10-097856 (JP, A)

特開平10-310433 (JP, A)

特開平10-316431 (JP, A)

特開平11-312519 (JP, A)

特開平11-317224 (JP, A)

国際公開第98/006670 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00

C01G49/10-99/00

H01M4/505

H01M4/525