

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6201895号  
(P6201895)

(45) 発行日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日 (2017.9.8)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO1G 53/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1G 53/00	A
<b>HO1M 4/505</b>	<b>(2010.01)</b>	HO1M 4/505	
<b>HO1M 4/525</b>	<b>(2010.01)</b>	HO1M 4/525	
<b>HO1M 4/36</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1M 4/36	C

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2014-113145 (P2014-113145)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成26年5月30日 (2014.5.30)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2015-227263 (P2015-227263A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成27年12月17日 (2015.12.17)	(74) 代理人	100067736
審査請求日	平成28年7月26日 (2016.7.26)		弁理士 小池 晃
		(74) 代理人	100096677
			弁理士 伊賀 誠司
		(72) 発明者	植草 吉幸男
			千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
			属鉱山株式会社 市川研究所内
		(72) 発明者	松本 哲
			千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
			属鉱山株式会社 市川研究所内
		審査官	廣野 知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式： $Ni_x Co_y Mn_z M_t (OH)_2 + a$  ( $x + y + z + t = 1$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq z \leq 0.8$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $M$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Al$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $W$ から選択される1種以上の添加元素) で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法であって、

少なくとも、ニッケルを含有する金属化合物、コバルトを含有する金属化合物及びマンガン含有する金属化合物と、 $12 \sim 30 \text{ g/L}$ のアンモニウムイオン濃度となるようにアンモニウムイオン供給体とを含む核生成用水溶液を液温25℃基準におけるpH値が1.0～14.0となるように制御して、核生成を行う核生成工程と、

前記核生成工程において形成された核を含有する粒子成長用水溶液を液温25℃基準におけるpH値が10.5～12.5となるように制御するとともに、不活性ガスと酸素の混合雰囲気下でアンモニアを添加し、アンモニウムイオン濃度を $12 \sim 30 \text{ g/L}$ の範囲内に維持して、前記核を成長させてニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得る粒子成長工程とを有し、

前記粒子成長用水溶液には、前記核生成工程において形成された核を含有する前記核生成用水溶液を、該核を含有する核生成用水溶液とは異なる水溶液に対して添加したものをを用いることを特徴とするニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法。

【請求項2】

前記金属化合物が、金属塩化物であることを特徴とする請求項 1 に記載のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法。

【請求項 3】

前記粒子成長用水溶液には、前記核生成工程が終了した前記核生成用水溶液の pH を調整したものをを用いることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法。

【請求項 4】

前記粒子成長工程では、前記粒子成長用水溶液の液体成分の一部を排出することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法。

【請求項 5】

前記核生成工程及び前記粒子成長工程において、前記核生成用水溶液及び前記粒子成長用水溶液の温度を、30 以上に維持することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法。

【請求項 6】

前記核生成工程において、前記金属化合物を含む水溶液に前記 1 種以上の添加元素を含む塩を溶解させた水溶液を添加した後に、又は、前記金属化合物を含む水溶液と前記 1 種以上の添加元素を含む塩を溶解させた水溶液とを同時に、前記アンモニウムイオン供給体を少なくとも含む反応前水溶液に添加して、前記核生成用水溶液とすることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法。

【請求項 7】

前記粒子成長工程で得られた前記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に、前記 1 種以上の添加元素で被覆することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法。

【請求項 8】

前記添加元素の被覆方法は、

所定の pH となるように制御された前記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が懸濁した液中に、前記 1 種以上の添加元素を含む水溶液を添加して、前記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子表面に前記 1 種以上の添加元素を析出させる方法、

前記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子と前記 1 種以上の添加元素を含む塩とが懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる方法、

前記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子と前記 1 種以上の添加元素を含む塩とを固相法で混合する方法

のいずれかであることを特徴とする請求項 7 に記載のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、密度の高いニッケルコバルトマンガン複合水酸化物、特に、非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体として用いられるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の非水系電解質二次電池の開発が強く望まれている。また、モーター駆動用電源などの大型の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。

【0003】

このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は、負極、正極、電解液などで構成され、負極及び正極の活物質として、リ

10

20

30

40

50

チウムを脱離及び挿入することが可能な材料が用いられている。

【0004】

リチウムイオン二次電池については、現在研究開発が盛んに行われているところであるが、その中でも、層状またはスピネル型のリチウム金属複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

【0005】

かかるリチウムイオン二次電池の正極材料としては、現在、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、リチウムニッケルマンガン複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ )、リチウム過剰ニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ) などのリチウム複合酸化物が提案されている。

【0006】

これらの正極活物質の中でも、近年、高容量で熱安定性に優れているリチウム過剰ニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ) が注目されている。リチウム過剰ニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物などと同じく層状化合物である（非特許文献1参照）。

【0007】

ところで、リチウムイオン二次電池が良好な性能（高サイクル特性、低抵抗、高出力）を得る条件として、正極材料には、均一で適度な粒径を有した粒子によって構成されることが要求される。

【0008】

つまり、正極材料の性能を向上させて、最終製品である高性能のリチウムイオン二次電池を製造する上では、正極材料を形成するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の原料となる複合水酸化物として、小粒径で粒径均一性が高く、かつ密度（タップ密度）の高い粒子からなる複合水酸化物を使用することが必要となる。

【0009】

正極活物質の原料として用いるニッケルコバルトマンガン複合酸化物の前駆体としては、例えば、特許文献1や特許文献2のように、硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンを含む硫酸塩アンモニア水溶液を攪拌機にて攪拌しながら、それぞれ連続的に滴下し、反応槽内に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、得られたスラリーを濾過、水洗し、乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粉体を得る方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2011-105588号

【特許文献2】特開2012-252964号

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】「リチウムイオン電池の高性能化：固溶体正極材料について」、F B テクニカルニュース No. 66、2011年1月、3-10頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、これらの文献には、原料となる好ましい金属化合物の選択や所定濃度のアンモニア添加によるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の密度（タップ密度）の向

10

20

30

40

50

上効果などに対する記載はない。

【0013】

本発明はかかる問題点に鑑み、小粒径で粒径均一性が高く、かつ密度(タップ密度)の高いニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

また、本発明は、容易でかつ大規模生産に適したニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法について鋭意検討した結果、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の粒子成長工程において、アンモニウムイオン濃度を特定の範囲内に制御することで、小粒径で粒径均一性が高く、かつ密度(タップ密度)の高いニッケルコバルトマンガン複合水酸化物が得られるとの知見を得た。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

【0016】

すなわち、本発明のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の製造方法は、晶析反応によって一般式： $Ni_x Co_y Mn_z M_t (OH)_{2+a}$  ( $x+y+z+t=1$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq z \leq 0.8$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、Mは、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の添加元素)で表されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法であって、少なくともニッケルを含有する金属化合物、コバルトを含有する金属化合物及びマンガン含有する金属化合物と、 $12 \sim 30 \text{ g/L}$ のアンモニウムイオン濃度となるようにアンモニウムイオン供給体とを含む核生成用水溶液を液温 $25^\circ\text{C}$ 基準におけるpH値が $11.0 \sim 14.0$ となるように制御して、核生成を行う核生成工程と、核生成工程において形成された核を含有する粒子成長用水溶液を液温 $25^\circ\text{C}$ 基準におけるpH値が $10.5 \sim 12.5$ となるように制御するとともに、不活性ガスと酸素の混合雰囲気下にアンモニアを添加し、アンモニウムイオン濃度を $12 \sim 30 \text{ g/L}$ の範囲内に維持して、前記核を成長させてニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得る粒子成長工程とを有し、粒子成長用水溶液には、核生成工程において形成された核を含有する核生成用水溶液を、該核を含有する核生成用水溶液とは異なる水溶液に対して添加したものをを用いることを特徴とする。

【0017】

金属化合物には、金属塩化物を用いることが好ましい。粒子成長用水溶液には、核生成工程が終了した核生成用水溶液のpHを調整したものを用いることが好ましい。

【0018】

さらに、粒子成長工程では、粒子成長用水溶液の液体成分の一部を排出することが好ましい。

【0019】

また、核生成工程及び粒子成長工程において、核生成用水溶液及び粒子成長用水溶液の温度を、 $30^\circ\text{C}$ 以上に維持することが好ましい。

【0020】

さらに、1種以上の添加元素を含むニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を作製するには、金属化合物を含む水溶液に、1種以上の添加元素を含む塩を溶解させた水溶液を添加した後に、又は、金属化合物を含む水溶液と1種以上の添加元素を含む塩を溶解させた水溶液とを同時に、アンモニウムイオン供給体を少なくとも含む反応前水溶液に添加して、核生成用水溶液とすることが好ましい。

【0021】

あるいは、粒子成長工程で得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に、1種以上の添加元素を被覆することもできる。被覆の方法としては、所定のpHとなるように制御されたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が懸濁した液中に、1種以上の

添加元素を含む水溶液を添加して、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子表面に析出させる方法、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子と１種以上の添加元素を含む塩とが懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる方法、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子と１種以上の添加元素を含む塩とを固相法で混合する方法のいずれかであることが好ましい。

【発明の効果】

【００２４】

本発明に係るニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法で得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物は、小粒径で粒径均一性が高く、かつ密度(タップ密度)が高いものである。

10

【００２５】

また、本発明のニッケルマンガン複合水酸化物の製造方法は、容易でかつ大規模生産に適している。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】本発明を適用したニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法を示す工程図である。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

以下に、本発明を適用したニッケルコバルトマンガン複合水酸化物及びその製造方法について以下の順序に沿って詳細に説明する。なお、本発明は、特に限定がない限り、以下の詳細な説明に限定されるものではない。

20

- １．ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物
- ２．ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法
  - ２－１．核生成工程
  - ２－２．核生成工程から粒子成長工程への移行
  - ２－３．粒子成長工程
- ３．洗浄・乾燥

【００２８】

〔１．ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物〕

30

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物は、一般式： $Ni_x Co_y Mn_z M_t (OH)_{2+a}$  ( $x + y + z + t = 1$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.6 \leq z \leq 0.8$ 、 $0 \leq t \leq 0.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $M$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Al$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $W$ から選択される１種以上の添加元素)で表され、複数の板状一次粒子が凝集して形成された略球状の二次粒子であり、二次粒子は、平均粒径が $3 \sim 10 \mu m$ であり、粒度分布の広がりを示す指標である $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$ が $0.55$ 以下の特性を有する。ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物は粒子状である。

【００２９】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、複数の一次粒子が凝集して形成された略球状の二次粒子から構成されており、一次粒子が厚さ方向に成長することで、一次粒子間の隙間を小さくすることができ、密度(タップ密度)の高いニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得ることができる。

40

【００３０】

(平均粒径)

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、その平均粒径が、 $3 \sim 10 \mu m$ である。平均粒径を $3 \sim 10 \mu m$ とすることで、例えば、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を原料として得られる正極活物質を所定の平均粒径( $3 \sim 10 \mu m$ )に調整することができる。これにより、正極の充填密度が高く、電池容量及び出力特性を向上させることができる。このように、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の平均粒径は、得られる正極活物質の粒径と関連するため、この正極活物質を正極材料に用いた電池の特性

50

に影響するものである。

【0031】

具体的には、このニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 未満であると、得られる正極活物質の平均粒径も小さくなり、正極の充填密度が低下して、容積あたりの電池容量が低下する。逆に、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、得られる正極活物質の比表面積が低下して、電解液との界面が減少することにより、正極の抵抗が上昇して電池の出力特性が低下する。

【0032】

(粒度分布)

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、その粒度分布の広がりを示す指標である $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ が、 $0.55$ 以下である。

10

【0033】

正極活物質の粒度分布は、原料であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の影響を強く受けるため、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に微粒子あるいは粗大粒子が混入していると、正極活物質にも同様の粒子が存在するようになる。すなわち、 $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ が $0.55$ を超え、粒度分布が広い状態であると、正極活物質にも微粒子あるいは粗大粒子が存在するようになる。

【0034】

微粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合、微粒子の局所的な反応に起因して発熱する可能性があり、電池の安全性が低下するとともに、微粒子が選択的に劣化するため、電池のサイクル特性が悪化してしまう。一方、大径粒子が多く存在する正極活物質を用いて正極を形成した場合、電解液と正極活物質との反応面積が十分に取れず、反応抵抗の増加により電池出力が低下する。

20

【0035】

よって、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子において、 $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ を $0.55$ 以下とすることで、これを前駆体として用いて得られる正極活物質も粒度分布の範囲が狭いものとなり、その粒子径を均一化することができる。

【0036】

なお、粒度分布の広がりを示す指標 $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ において、 $d_{10}$ は、各粒径における粒子数を粒径の小さい側から累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の $10\%$ となる粒径を意味している。また、 $d_{90}$ は、同様に粒子数を累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の $90\%$ となる粒径を意味している。

30

【0037】

平均粒径や、 $d_{90}$ 、 $d_{10}$ を求める方法は特に限定されないが、例えば、レーザー光回折散乱式粒度分析計で測定した体積積算値から求めることができる。平均粒径としては $d_{50}$ を用い、 $d_{90}$ と同様に累積体積が全粒子体積の $50\%$ となる粒径を用いればよい。

【0038】

また、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ から選択される1種以上の添加元素 $\text{M}$ が、二次粒子の内部に均一に分布及び/又は二次粒子の表面を均一に被覆していることが好ましい。

40

【0039】

添加元素 $\text{M}$ は、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体に用いた場合に、サイクル特性や出力特性などの電池特性を向上させるために添加するものである。添加元素 $\text{M}$ の原子比 $t$ が $0.1$ を超えると、酸化還元反応(Redox反応)に貢献する金属元素が減少し、電池容量が低下するため好ましくない。したがって、添加元素 $\text{M}$ は、原子比 $t$ で $0 < t \leq 0.1$ の範囲内となるように調整する。

【0040】

添加元素 $\text{M}$ をニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の内部に均一に分布及び/又は表面に均一に被覆させることで、粒子全体で電池特性を向上させる効果を得ることができる。

50

。このため、添加元素Mの添加量が少量であっても効果が得られるとともに電池容量の低下を抑制できる。さらに、より少ない添加量で効果を得るためには、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の内部より粒子表面における添加元素Mの濃度を高めることが好ましい。

#### 【0041】

以上のようなニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、小粒径で粒子均一性が高く、かつタップ密度の高いものとすることができる。従って、このようなニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、非水電解質二次電池の正極活物質の原料として特に適しており、優れた安全性を有し、小型化、高出力化が可能となる。

#### 【0042】

#### [ 2 . ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法 ]

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法は、図1に示すように、晶析反応によってニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得る方法であって、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の核生成を行う(A)核生成工程と、核生成工程において生成された核を成長させる(B)粒子成長工程とから構成されている。ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を洗浄・乾燥することによってニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得ることができる。

#### 【0043】

従来の連続晶析法では、核生成反応と粒子成長反応とが同じ槽内において同時に進行するため、得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒度分布が広範囲となってしまう。これに対して、本発明を適用したニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、主として核生成反応が生じる時間(核生成工程)と、主として粒子成長反応が生じる時間(粒子成長工程)とを明確に分離することにより、得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子において狭い粒度分布を達成している点に特徴がある。さらに、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、晶析反応時の雰囲気を制御することにより、得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の結晶サイズを制御することができる点と粒子成長時のアンモニウムイオン濃度を高くする点に特徴がある。

#### 【0044】

#### < 2 - 1 . 核生成工程 >

まず、核生成工程について、図1に基づいて説明する。核生成工程では、まず、所定のpHとなるように調整されたアルカリ水溶液とアンモニア水溶液を含む反応前水溶液を反応槽内に用意する。一方で、ニッケルを含有する金属化合物、コバルトを含有する金属化合物及びマンガンを含む金属化合物を所定の割合で水に溶解させ、混合水溶液を作製する。このとき、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の内部に添加元素を均一に分散させる場合には、混合水溶液に、添加元素を添加する。核生成工程では、この混合水溶液を反応前水溶液に添加することにより、核生成用水溶液が形成され核生成反応が行われる。以下、各条件について詳細に説明する。

#### 【0045】

#### ( 反応前水溶液 )

反応槽には、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液、アンモニウムイオン供給体を含むアンモニア水溶液、及び水を供給して混合して反応前水溶液を形成する。この反応水溶液のpH値は、液温25℃基準で11.0~14.0、好ましくは11.5~13.0の範囲とする。pH値は、アルカリ水溶液の供給量によって調整する。また、反応前水溶液中のアンモニウムイオンの濃度を、12~30g/L、好ましくは15~25g/Lとなるように調整する。アンモニウムイオンの濃度は、アンモニア水溶液の供給量によって調整する。反応前水溶液の温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは40~60℃となるように調節する。反応槽内の水溶液のpH値、アンモニウムイオンの濃度については、それぞれ一般的なpH計、イオンメータによって測定可能である。

## 【0046】

反応槽内において反応前水溶液の温度及びpHを調整した後に、反応前水溶液を攪拌しながら混合水溶液を反応槽内に供給する。金属化合物を含む混合水溶液（水溶液）に、1種以上の添加元素を含む塩を溶解させた水溶液を添加して、アンモニウムイオン供給体を少なくとも含む反応前水溶液に添加して核生成用水溶液としても良いし、金属化合物を含む混合水溶液（水溶液）と1種以上の添加元素を含む塩を溶解させた水溶液とを同時に、アンモニウムイオン供給体を少なくとも含む反応前水溶液に添加して、核生成用水溶液としてもよい。

## 【0047】

（金属化合物）

使用する金属化合物は、水溶性の化合物を用いることが好ましく、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などが挙げられる。金属化合物は、取扱いの利便性、正極活物質への残存による影響、廃棄に伴う環境への影響を考慮すると、硫酸塩、例えば、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、硫酸コバルトを用いることが好ましい。さらに、塩酸塩がより好ましく、例えば、塩化ニッケル、塩化マンガン、塩化コバルトなどの金属塩化物を用いることで、金属塩化物は、水への溶解度が高く液の安定性に優れていることから、結晶化の時に厚さ方向に成長しやすくなり、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の一次結晶を厚くすることができるため、タップ密度をより高くすることができる。ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物における各金属の組成比は、混合水溶液における各金属の組成比と同様となる。

## 【0048】

よって、混合水溶液中における各金属の組成比が、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子中における各金属の組成比と同じ組成比となるように、水に溶解させる金属化合物の割合を調節して、混合水溶液を作製する。

## 【0049】

（添加元素）

添加元素（Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Wから選択される1種以上の元素）は、水溶性の化合物を用いることが好ましく、例えば、硫酸チタン、ペルオキシチタン酸アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸バナジウム、バナジン酸アンモニウム、硫酸クロム、クロム酸カリウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、シュウ酸ニオブ、モリブデン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウムなどを用いることができる。

## 【0050】

かかる添加元素をニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の内部に均一に分散させる場合には、混合水溶液に、添加元素を含有する化合物を添加すればよく、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の内部に添加元素を均一に分散させた状態で共沈させることができる。

## 【0051】

（混合水溶液の濃度）

混合水溶液の濃度は、金属化合物の合計で1～2.6mol/L、好ましくは1.5～2.2mol/Lとなるようにする。

## 【0052】

混合水溶液の濃度が1mol/L未満では、反応槽当たりの晶析物量が少なくなるために生産性が低下して好ましくない。一方、混合水溶液の塩濃度が2.6mol/Lを超えると、常温での飽和濃度を超えるため、結晶が再析出して設備の配管を詰まらせるなどの危険がある。

## 【0053】

また、金属化合物は、必ずしも混合水溶液として反応槽に供給しなくてもよく、例えば、混合すると反応して化合物が生成される金属化合物を用いる場合、全金属化合物水溶液の合計の濃度が1～2.6mol/Lの範囲となるように、個別に金属化合物水溶液を調

10

20

30

40

50

製して、個々の金属化合物の水溶液として所定の割合で同時に反応槽内に供給してもよい。

#### 【 0 0 5 4 】

さらに、混合水溶液などや個々の金属化合物の水溶液を反応槽に供給する量は、晶析反応を終えた時点での晶析物濃度が、概ね  $30 \sim 200 \text{ g/L}$ 、好ましくは  $80 \sim 150 \text{ g/L}$  になるようにすることが望ましい。晶析物濃度が  $30 \text{ g/L}$  未満の場合には、一次粒子の凝集が不十分になることがあり、 $200 \text{ g/L}$  を超える場合には、添加する混合水溶液の反応槽内での拡散が十分でなく、粒子成長に偏りが生じることがある。

#### 【 0 0 5 5 】

##### ( 核生成 )

核生成工程では、反応槽内の反応前水溶液に混合水溶液を添加することにより、反応前水溶液と混合水溶液とが混合した核生成用水溶液が形成される。そして、核生成工程では、核生成用水溶液中において、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の微細な核が生成されることになる。このとき、核生成用水溶液の  $\text{pH}$  値は  $11.0 \sim 14.0$  の範囲にあるので、生成した核はほとんど成長することなく、核の生成が優先的に生じる。

#### 【 0 0 5 6 】

核生成工程では、混合水溶液の供給による核生成に伴って、核生成用水溶液の  $\text{pH}$  値及びアンモニウムイオンの濃度が変化する。このため、核生成工程では、核生成用水溶液に混合水溶液とともに、アルカリ水溶液、アンモニア水溶液を供給して、核生成用水溶液の  $\text{pH}$  値が液温  $25^\circ\text{C}$  基準で  $11.0 \sim 14.0$ 、好ましくは  $11.5 \sim 13.0$  の範囲となるように制御する。 $\text{pH}$  値が  $14.0$  を超える場合、生成する核が微細になり過ぎ、反応水溶液がゲル化する問題がある。また、 $\text{pH}$  値が  $11.0$  未満では、核形成とともに核の成長反応が生じるので、形成される核の粒度分布の範囲が広くなり不均質なものになってしまう。すなわち、核生成工程において、 $11.0 \sim 14.0$  の範囲に反応水溶液の  $\text{pH}$  値を制御することで、核の成長を抑制してほぼ核生成のみを起こすことができ、形成される核も均質かつ粒度分布の範囲が狭いものとすることができる。また、アンモニウムイオンの濃度が  $12 \sim 30 \text{ g/L}$ 、好ましくは  $15 \sim 25 \text{ g/L}$  の範囲となるように制御する。

#### 【 0 0 5 7 】

核生成用水溶液に対する混合水溶液、アルカリ水溶液及びアンモニア水溶液の供給により、核生成用水溶液中には、連続して新しい核の生成が継続される。そして、核生成用水溶液中に、所定の量の核が生成されると、核生成工程を終了する。所定量の核が生成したか否かは、核生成用水溶液に添加した金属塩の量によって判断する。

#### 【 0 0 5 8 】

##### ( 核生成量 )

核生成工程において生成する核の量は、特に限定されるものではないが、粒度分布の良好なニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るためには、全体量、つまり、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るために供給する全金属塩の  $0.1\%$  から  $2\%$  とすることが好ましく、 $1.5\%$  以下とすることがより好ましい。

#### 【 0 0 5 9 】

##### < 2 - 2 . 核生成工程から粒子成長工程への移行 >

核生成工程から粒子成長工程への移行は、核生成と粒子成長を明確に分離するために、反応雰囲気制御と反応水溶液の  $\text{pH}$  の制御を行う。なお、反応雰囲気制御と反応水溶液の  $\text{pH}$  の制御はどちらから行っても良いし同時でもよい。以下、各制御の内容について説明する。

#### 【 0 0 6 0 】

##### ( 反応雰囲気 )

まず、粒子成長工程における反応雰囲気制御について、詳細に説明する。

#### 【 0 0 6 1 】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒子構造は、粒子成長工程における反応

10

20

30

40

50

槽内の雰囲気制御により形成される。したがって、粒子成長工程における雰囲気制御が、重要な意義を有する。粒子成長工程では、雰囲気制御を弱酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気にすることにより、一次粒子が大きく緻密で高密度の粒子が形成される。

【 0 0 6 2 】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の外殻部を形成するためには、弱酸化性から非酸化性の範囲の雰囲気とする。弱酸化性から非酸化性の範囲の雰囲気は、反応槽内において反応容器蓋と液面の間の空間の酸素濃度が1容量%以下である雰囲気と定義される。好ましくは酸素濃度が0.5容量%以下、より好ましくは0.2容量%以下となるように、不活性ガスと酸素の混合雰囲気に制御する。粒子成長工程では、反応容器蓋と液面の間の空間の酸素濃度を1容量%以下にして粒子成長させることで、粒子の不要な酸化を抑制し、一次粒子の成長を促して、粒度が揃った、緻密で密度(タップ密度)の高い二次粒子を得ることができる。

10

【 0 0 6 3 】

このような雰囲気に反応槽内を保つための手段としては、窒素などの不活性ガスを反応槽内へ流通させること、さらには反応液中に不活性ガスをバブリングさせることがあげられる。

【 0 0 6 4 】

また、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、核生成工程においても雰囲気制御を弱酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気にすることにより、緻密で高密度な核が得られるため好ましい。

20

【 0 0 6 5 】

( pH制御 )

粒子成長工程においては、反応水溶液のpH値が、液温25℃基準で10.5~12.5、好ましくは11.0~12.0の範囲となるように制御する。pH値が12.5を超える場合、新たに生成される核が多くなり、微細二次粒子が生成するため、粒径分布が良好なニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が得られない。また、pH値が10.5未満では、アンモニウムイオンによる溶解度が高く、析出せずに液中に残る金属イオンが増えるため、生産効率が悪化する。すなわち、粒子成長工程において、10.5~12.5の範囲に反応水溶液のpHを制御することで、核生成工程で生成した核の成長のみを優先的に起こさせ、新たな核形成を抑制することができ、得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を均質かつ粒度分布の範囲が狭いものとすることができる。

30

【 0 0 6 6 】

上述の核生成工程及び粒子成長工程のいずれにおいても、pHの変動幅は、設定値の上下0.2以内とすることが好ましい。pHの変動幅が大きいと、核生成と粒子成長が一定とならず、粒度分布の範囲の狭い均一なニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が得られない場合がある。

【 0 0 6 7 】

なお、pH値が12の場合は、核生成と核成長の境界条件であるため、反応水溶液中に存在する核の有無により、核生成工程又は粒子成長工程のいずれかの条件とすることができる。

40

【 0 0 6 8 】

すなわち、核生成工程のpH値を12より高くして多量に核生成させた後、粒子成長工程でpH値を12とすると、反応水溶液中に多量の核が存在するため、核の成長が優先して起こり、粒径分布が狭く比較的大きな粒径のニッケルマンガンコバルト水酸化物粒子が得られる。

【 0 0 6 9 】

一方、反応水溶液中に核が存在しない状態、すなわち、核生成工程においてpH値を12とした場合、成長する核が存在しないため、核生成が優先して起こり、粒子成長工程のpH値を12より小さくすることで、生成した核が成長して良好なニッケルコバルトマンガン水酸化物粒子が得られる。

50

## 【 0 0 7 0 】

いずれの場合においても、粒子成長工程のpH値を核生成工程のpH値より低い値で制御すればよく、核生成と粒子成長を明確に分離するためには、粒子成長工程のpH値を核生成工程のpH値より0.5以上低くすることが好ましく、1.0以上低くすることがより好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

## &lt; 2 - 3 . 粒子成長工程 &gt;

粒子成長工程では、核生成工程の終了後、上述のように反応雰囲気の影響と、核生成用水溶液のpH値を液温25℃基準において10.5～12.5、好ましくは11.0～12.0となるように調整することにより、粒子成長工程における反応水溶液である粒子成長用水溶液を得る。反応水溶液のpHの制御は、アルカリ水溶液の供給量を調節することにより行う。

10

## 【 0 0 7 2 】

## ( 粒子成長 )

粒子成長工程では、粒子成長用水溶液のpH値を10.5～12.5の範囲とすることにより、核の生成反応よりも核の成長反応の方が優先して生じるため、新たな核はほとんど生成することなく、核が成長(粒子成長)して、所定の粒子径を有するニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が形成される。

## 【 0 0 7 3 】

粒子成長工程では、混合水溶液の供給による粒子成長に伴って、粒子成長用水溶液のpH値及びアンモニウムイオンの濃度が変化する。粒子成長用水溶液には、混合水溶液とともに、アルカリ水溶液、アンモニア水溶液を供給して、粒子成長用水溶液のpH値が液温25℃基準で10.5～12.5、好ましくは11.0～12.0の範囲、アンモニウムイオンの濃度が12～30g/L、好ましくは15～25g/Lの範囲を維持するように制御する。アンモニウムイオン濃度が12g/L未満であると、得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の一次粒子の形状が厚い板状とならないため、タップ密度が十分に高くない。一方、アンモニウムイオン濃度が25g/Lを超えると、アンモニア錯体を形成することで金属イオンの溶解度が大きくなり過ぎ、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増えて、組成のずれなどが起きる。

20

## 【 0 0 7 4 】

その後、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が所定の粒径まで成長した時点で、粒子成長工程を終了する。ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒径は、予備試験により核生成工程と粒子成長工程の各工程におけるそれぞれの反応水溶液への金属塩の添加量と得られる粒子の関係を求めておけば、各工程での金属塩の添加量から容易に判断できる。

30

## 【 0 0 7 5 】

## ( ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒径制御 )

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長工程の時間により制御できるので、所望の粒径に成長するまで粒子成長工程を継続すれば、所望の粒径を有するニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得ることができる。

40

## 【 0 0 7 6 】

また、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長工程のみならず、核生成工程のpH値と核生成のために投入した原料量でも制御することができる。

## 【 0 0 7 7 】

すなわち、核生成時のpHを高pH値側とし、あるいは核生成時間を長くすることにより投入する原料量を増やし、生成する核の数を多くする。これにより、粒子成長工程を同条件とした場合でも、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒径を小さくできる。

## 【 0 0 7 8 】

一方、核生成数が少なくするように制御すれば、得られるニッケルコバルトマンガン複

50

含水酸化物粒子の粒径を大きくすることができる。

【0079】

すなわち、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒径は、粒子成長工程の時間や核生成工程のpH値、核生成のために投入した原料量によって調整されるため、平均粒径3～10μmの小粒径のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るためにそれらの条件を適宜調整する。

【0080】

(添加元素による被覆)

生成したニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子表面を添加元素で被覆する場合には、次のいずれかの方法により行う。

【0081】

被覆する方法としては、例えば、添加元素を含んだ水溶液でニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子をスラリー化し、所定のpHとなるように制御しつつ、1種以上の添加元素を含む水溶液を添加して、晶析反応により添加元素をニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子表面に析出させれば、その表面を添加元素で均一に被覆することができる。この場合、添加元素を含んだ水溶液に替えて、添加元素のアルコキシド溶液を用いてもよい。ここで、所定のpHとは、例えば、液温25℃基準におけるpHが10.5～12.5である。また、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に対して、添加元素を含んだ水溶液あるいはスラリーを吹き付けて乾燥させることによっても、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子表面を添加元素で被覆することができる。

【0082】

他の被覆する方法としては、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子と1種以上の添加元素を含む塩とが懸濁したスラリーを噴霧乾燥させる方法や、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物と1種以上の添加元素を含む塩を固相法で混合するなどの方法がある。

【0083】

固相法は、例えば、ニッケルコバルトマンガン水酸化物粒子に添加元素を接触させ、加熱することによって添加元素でニッケルコバルトマンガン水酸化物粒子表面を被覆する方法である。

【0084】

また、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、核生成工程で添加元素を添加した上で、表面を被覆することで、内部と表面に添加元素を添加することもできる。この場合、混合水溶液中に存在する添加元素イオンの原子数比を被覆する量だけ少なくしておくことで、得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の金属イオンの原子数比と一致させることができる。また、粒子の表面を添加元素で被覆する工程は、加熱した後のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に対して行ってもよい。

【0085】

以下、アルカリ水溶液、反応水溶液中アンモニウムイオン濃度、反応温度などの条件を説明する。核生成工程と粒子成長工程との相違点は、反応水溶液のpH及び反応槽内の雰囲気制御する範囲のみでありアルカリ水溶液、反応液中アンモニウムイオン濃度、反応温度などの条件は、両工程において実質的に同様であるため、まとめて説明する。

【0086】

(アルカリ水溶液)

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、反応水溶液中のpH値を調整するアルカリ水溶液については、特に限定されるものではなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を用いることができる。かかるアルカリ金属水酸化物の場合、直接、反応水溶液中に供給してもよいが、反応槽内における反応水溶液のpH制御の容易さから、水溶液として反応槽内の反応水溶液に添加することが好ましい。

【0087】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、粒子成長用水溶液として、核

10

20

30

40

50

生成工程において形成された核を含有する核生成用水溶液を、核生成用水溶液とは異なる水溶液に対して添加したものをを用いることができる。例えば、核生成用水溶液とは別に、粒子成長工程に適したpH値、アンモニウムイオン濃度に調整された成分調整水溶液を形成しておき、この成分調整水溶液に、別の反応槽で核生成工程を行って生成した核を含有する水溶液を添加して反応水溶液とし、この反応水溶液（つまり、粒子成長用水溶液）において粒子成長工程を行ってもよい。この場合、核生成工程と粒子成長工程の分離をより確実に行うことができるので、各工程における反応水溶液の状態を、各工程に最適な条件とすることができる。とくに、粒子成長工程を開始する初期から、反応水溶液のpH値を最適な条件とすることができる。

【0088】

10

また、アルカリ水溶液を反応槽に添加する方法についても、特に限定されるものではなく、反応水溶液を十分に攪拌しながら、定量ポンプなど、流量制御が可能なポンプで、反応水溶液のpH値が所定の範囲に保持されるように、添加すればよい。

【0089】

（アンモニウムイオン濃度）

上述したように、核生成工程及び粒子成長工程における反応水溶液中のアンモニウムイオン濃度は、以下の問題を生じさせないために、12～30g/L、好ましくは15～25g/Lの範囲内で一定値に保持する。

【0090】

アンモニアは錯化剤として作用するため、アンモニウムイオン濃度が12g/L未満であると、得られるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の密度（タップ密度）が十分に高くない。一方、アンモニウムイオン濃度が30g/Lを超える濃度では、アンモニア錯体を形成することで金属イオンの溶解度が大きくなり過ぎ、反応水溶液中に残存する金属イオン量が増えて、組成のずれなどが起きる。

20

【0091】

また、アンモニウムイオン濃度が変動すると、金属イオンの溶解度が変動し、均一なニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が形成されないため、一定値に保持することが好ましい。例えば、アンモニウムイオン濃度は、上限と下限の幅を5g/L程度として所望の濃度に保持することが好ましい。

【0092】

30

なお、アンモニウムイオン供給体については、特に限定されないが、例えば、アンモニア、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、フッ化アンモニウムなどを使用することができる。

【0093】

（反応液温度）

反応槽内において、反応水溶液の温度は、好ましくは30℃以上、特に好ましくは40～60℃に設定する。反応水溶液の温度が30℃未満の場合、溶解度が低いため核発生が起こりやすく制御が難しくなる。一方、反応水溶液の温度が60℃を超えると、アンモニアの揮発が促進されるため、所定のアンモニウムイオン濃度を保つために、過剰のアンモニウムイオン供給体を添加しなければならず、コスト高となる。

40

【0094】

（製造設備）

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、反応が完了するまで生成物を回収しない方式の装置を用いる。例えば、攪拌機が設置された、通常に用いられるバッチ反応槽などである。かかる装置を採用すると、一般的なオーバーフローによって生成物を回収する連続晶析装置のように、成長中の粒子がオーバーフロー液と同時に回収されるという問題が生じないため、粒度分布が狭く粒径の揃った粒子を得ることができる。

【0095】

また、反応雰囲気制御を必要があるため、密閉式の装置などの雰囲気制御可能な装置を用いる。このような装置を用いることで、得られるニッケルコバルトマンガン複合水

50

酸化物粒子を上記した構造のものとする事ができるとともに、核生成反応や粒子成長反応をほぼ均一に進めることができるので、粒径分布の優れた粒子、すなわち粒度分布の範囲の狭い粒子を得ることができる。

【 0 0 9 6 】

以上のように、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の製造方法では、核生成工程では核生成が優先して起こり、核の成長はほとんど生じず、反対に、粒子成長工程では核成長のみが生じ、ほとんど新しい核は生成されない。このため、核生成工程では、粒度分布の範囲が狭く均質な核を形成させることができ、また、粒子成長工程では、均質に核を成長させることができる。したがって、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、粒度分布の範囲が狭く、均質なニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得ることができる。

10

【 0 0 9 7 】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、両工程において、金属イオンは、核又はニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子となって晶出するので、それぞれの反応水溶液中の金属成分に対する液体成分の割合が増加する。この場合、見かけ上、供給する混合水溶液の濃度が低下したようになり、特に粒子成長工程において、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が十分に成長しない可能性がある。

【 0 0 9 8 】

したがって、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、粒子成長工程における反応水溶液の液体成分の増加を抑制するため、核生成工程終了後から粒子成長工程の途中で、粒子成長用水溶液中の液体成分の一部を反応槽外に排出することが好ましい。具体的に、液体成分を排出する方法としては、粒子成長用水溶液に対する混合水溶液、アルカリ水溶液及びアンモニア水溶液の供給及び攪拌を停止して、核又はニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を沈降させて、粒子成長用水溶液の上澄み液を排出する。これにより、粒子成長工程では、粒子成長用水溶液における混合水溶液の相対的な濃度を高めることができる。そして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、混合水溶液の相対的な濃度が高い状態で、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を成長させることができるので、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の粒度分布をより狭めることができ、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の二次粒子全体としての密度（タップ密度）も高めることができる。

20

30

【 0 0 9 9 】

また、図 1 に示す実施形態では、核生成工程が終了した核生成用水溶液の pH を調整して粒子成長用水溶液を形成して、核生成工程から引き続いて粒子成長工程を行っているので、粒子成長工程への移行を迅速に行うことができるという利点がある。さらに、核生成工程から粒子成長工程への移行は、反応水溶液の pH を調整するだけで移行でき、pH の調整も一時的にアルカリ水溶液の供給を停止することで容易に行うことができるという利点がある。なお、反応水溶液の pH は、金属化合物を構成する酸と同種の無機酸、例えば、硫酸塩の場合、硫酸を反応水溶液に添加することでも調整することができる。このように、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法は、容易でかつ大規模生産に適したものである。

40

【 0 1 0 0 】

この場合、核生成工程と粒子成長工程の分離を、より確実に行うことができるので、各工程における反応水溶液の状態を、各工程に最適な条件とすることができる。特に、粒子成長工程の開始時点から、粒子成長用水溶液の pH を最適な条件とすることができる。粒子成長工程で形成されるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を、より粒度分布の範囲が狭く、かつ、均質なものとする事ができる。

【 0 1 0 1 】

[ 3 . 洗浄・乾燥 ]

洗浄工程では、粒子成長工程で得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を含むスラリーを洗浄する。まず、洗浄工程では、スラリーを濾過した後、水洗し、濾過す

50

る。濾過は、通常用いられる方法でよく、例えば、遠心機、吸引濾過機が用いられる。また、水洗は、通常行われる方法でよく、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子に含まれる余剰の塩を除去できればよい。水洗で用いる水は、不純物の混入を防止するため、可能な限り不純物の含有量が少ない水を用いることが好ましく、純水を用いることがより好ましい。

#### 【0102】

乾燥工程では、洗浄工程後のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を乾燥する。乾燥工程では、例えば、乾燥温度を100～230とし乾燥する。この乾燥を終えると、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得ることができる。

#### 【0103】

以上説明した、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、小粒径で粒径均一性が高く、かつ密度(タップ密度)が高いニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得ることができる。

#### 【0104】

また、このようなニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法は、反応雰囲気制御と反応溶液のpHの調整をするだけで、1つの反応槽内において核生成工程と粒子成長工程を分離して行うことができるため、容易でかつ大規模生産に適している。

#### 【実施例】

#### 【0105】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0106】

(実施例1)

#### [ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の製造]

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を、以下のようにして作製した。なお、すべての実施例を通じて、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

#### 【0107】

(核生成工程)

まず、核生成工程では、反応槽(5L)内に、水を約1Lの量まで入れて攪拌しながら、槽内温度を40に設定した。このときの反応槽内は、大気雰囲気(酸素濃度:21容量%)とした。この反応槽内の水に、25質量%水酸化ナトリウム水溶液と25質量%アンモニア水を適量加えて、液温25基準で、槽内の反応液のpH値が12.8となるように調整した。さらに、反応液中のアンモニウムイオン濃度を10g/Lに調節して反応前水溶液とした。

#### 【0108】

次に、硫酸ニッケルと硫酸コバルト、硫酸マンガン水を水に溶かして2.0mol/Lの混合水溶液を調製した。この混合水溶液では、各金属の元素モル比が、Ni:Co:Mn=0.167:0.167:0.666となるように調整した。

#### 【0109】

この混合水溶液を、反応槽内の反応前水溶液に10mL/min.の割合で加えて、反応水溶液とし、約30分間攪拌して核生成を行った。

#### 【0110】

(粒子成長工程)

粒子成長工程では、核生成終了後、反応水溶液のpH値が液温25基準で11.0になるよう硫酸を徐々に添加し調整した後、反応槽内空間の反応容器蓋と液面の間の空間の酸素濃度が0.2容量%以下となるまで窒素ガスを流通させた。反応水溶液(粒子成長用水溶液)に、再度、25質量%水酸化ナトリウム水溶液の供給を行い、アンモニウムイオン濃度を16g/Lに保持してpH値を液温25基準で11.0に制御したまま、4時間の晶析を継続し粒子成長を行い、攪拌を止めて、晶析を終了させた。そして、生成物を

10

20

30

40

50

水洗、濾過、乾燥させてニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得た。

【0111】

晶析において、pHは、pHコントローラにより水酸化ナトリウム水溶液の供給流量を調整することで制御され、変動幅は設定値の上下0.2の範囲内であった。得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子について、レーザー回折式粒度分布計（日機装株式会社製、マイクロトラックMT3300EXII）を用いて、平均粒径の測定及び粒度分布を示す $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 値を算出した。その後、タップ密度を測定するため120で乾燥後、解砕しJIS R 1628によりタップ密度を測定した。

【0112】

（実施例2）

実施例2では、粒子成長工程時のアンモニウムイオン濃度のみを20g/Lとした以外は、実施例1と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るとともに平均粒径の測定及び粒度分布を示す $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 値を算出し、タップ密度を測定した。

【0113】

（実施例3）

実施例3では、粒子成長工程時のアンモニウムイオン濃度のみを25g/Lとした以外は、実施例1と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るとともに平均粒径の測定及び粒度分布を示す $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 値を算出し、タップ密度を測定した。

【0114】

（実施例4）

実施例4では、金属化合物として、塩化ニッケルと塩化コバルト、塩化マンガンを用いた以外は実施例1と同様にしてニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るとともに平均粒径の測定及び粒度分布を示す $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 値を算出し、タップ密度を測定した。

【0115】

（実施例5）

実施例5では、粒子成長工程時のアンモニウムイオン濃度のみを20g/Lとした以外は、実施例4と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るとともに平均粒径の測定及び粒度分布を示す $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 値を算出し、タップ密度を測定した。

【0116】

（実施例6）

実施例6では、粒子成長工程時のアンモニウムイオン濃度のみを25g/Lとした以外は、実施例4と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るとともに平均粒径の測定及び粒度分布を示す $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 値を算出し、タップ密度を測定した。

【0117】

（比較例1）

比較例1では、粒子成長工程時にアンモニウムイオン濃度を調整しなかった以外は、実施例1と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るとともに平均粒径の測定及び粒度分布を示す $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 値を算出し、タップ密度を測定した。

【0118】

（比較例2）

比較例2では、粒子成長工程時のアンモニウムイオン濃度のみを10g/Lとした以外は、実施例1と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得るとともに平均粒径の測定及び粒度分布を示す $\{(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}\}$ 値を算出し、タップ密度を測定した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 9 】

実施例 1 ～ 実施例 6 及び比較例 1 ～ 比較例 2 の平均粒径、粒度分布を示す〔(d90 - d10) / 平均粒径〕値及びタップ密度の測定結果を表 1 にまとめて示す。なお、表 1 におけるタップ密度(%)は、比較例 1 におけるタップ密度を 100%としたときの相対的な値である。

## 【 0 1 2 0 】

## 【表 1】

	アンモニウムイオン 濃度(g/L)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	(d90-d10)/ 平均粒径	タップ密度 (%)
実施例1	16	6.6	0.47	112
実施例2	20	5.9	0.51	126
実施例3	25	5.7	0.45	137
実施例4	16	5.1	0.54	151
実施例5	20	4.7	0.51	159
実施例6	25	4.5	0.50	173
比較例1	1	6.9	0.54	100
比較例2	10	7.5	0.44	103

10

## 【 0 1 2 1 】

## ( 評価 )

実施例 1 ～ 6 のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、本発明に従って製造されたため、平均粒径及び粒度分布の広がりを示す指標である〔(d90 - d10) / 平均粒径〕値のいずれもが、好ましい範囲にあり、粒径分布が良好で粒径がほぼ揃った粒子となり、かつ比較例 1 と 2 に比べて、タップ密度が向上した高密度のニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得ることができた。特に実施例 4 ～ 6 については、金属化合物として金属塩化物を用いることで、より高いタップ密度のニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得ることができた。

20

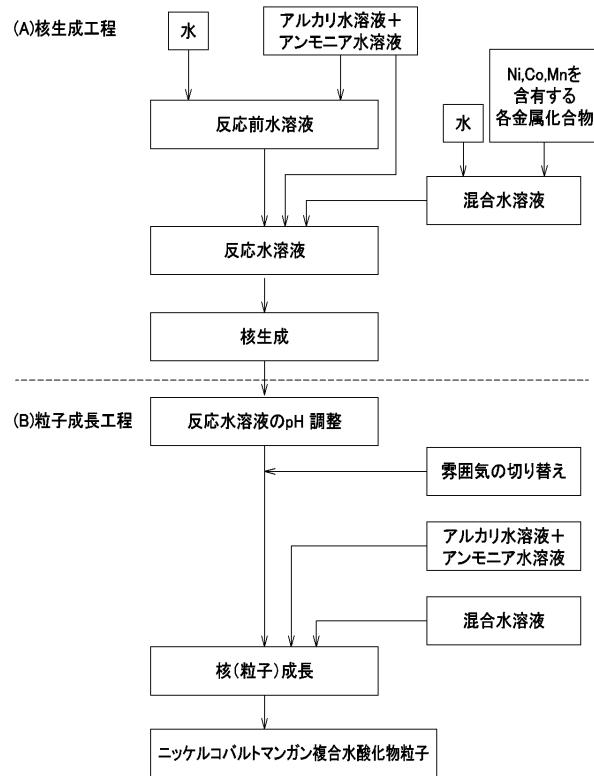
## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 1 2 2 】

本発明のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物は非水系電解質二次電池の正極活物質の前駆体に適用できる。正極活物質の前駆体として適用した非水系電解質二次電池は、常に高容量を要求される小型携帯電子機器(ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など)の電源に好適である。また、本発明のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を正極活物質の前駆体として適用した非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有し、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける輸送用機器の電源として好適である。

30

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2013-229339(JP,A)  
特開2002-313338(JP,A)  
国際公開第2013/054743(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G	25/00 - 47/00
C01G	49/10 - 99/00
H01M	4/00 - 4/62