

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6245081号  
(P6245081)

(45) 発行日 平成29年12月13日 (2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日 (2017.11.24)

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

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-113147 (P2014-113147)	(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2015-227264 (P2015-227264A)		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
		審査官	森坂 英昭

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とその製造方法

(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、

大気雰囲気で、少なくとも、ニッケルを含有する金属塩化物、コバルトを含有する金属塩化物及びマンガンを含む核生成用水溶液を液温25℃基準におけるpH値が11.0～14.0となるように制御して、核生成を行う核生成工程と、

不活性ガスと酸素の混合雰囲気下であって、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となるように制御して、該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、

前記核生成工程では、アンモニアを用いずに核生成を行う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】

前記粒子成長用水溶液には、前記核生成工程が終了した後の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 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 5 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とそ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、4 V 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、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 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}$

10

20

30

40

50

$0.5\text{O}_2$ )、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、正極材料が、均一で適度な粒径を有する粒子によって構成されてい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】

正極活物質の材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、硫酸コバルト及び硫酸マンガンを含む硫酸塩の水溶液、並びに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する。そして、反応槽内に水酸化ナトリウム水溶液を滴下した後に、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粒子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、特許文献1や特許文献2では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を生成するのに金属硫酸塩を原料として用いているが、金属塩化物を原料として用いていない。このことから、金属塩化物を用いたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物について、密度（タップ密度）の向上に関する記載はない。

【0013】

そこで、本発明はかかる問題点に鑑み、小粒径で粒径の均一性が高く、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、金属塩化物を原

10

20

30

40

50

料として、アンモニアを用いることなく、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、大気雰囲気で、少なくとも、ニッケルを含有する金属塩化物、コバルトを含有する金属塩化物及びマンガンを含む核生成用水溶液を液温25℃基準におけるpH値が11.0～14.0となるように制御して、核生成を行う核生成工程と、不活性ガスと酸素の混合雰囲気下であって、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となるように制御して、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、核生成工程では、アンモニアを用いずに核生成を行うことを特徴とする。

10

【0017】

また、本発明のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法は、核生成工程が終了した後の核生成用水溶液のpHを調整したものをを用いることが好ましい。

【0018】

20

また、本発明のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法は、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、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が好ましい。

【0019】

また、本発明のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法は、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好ましい。

【0020】

また、本発明のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法は、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種以上の添加元素で被覆することが好ましい。

30

【0021】

また、本発明のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法は、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1種以上の添加元素を析出させる方法、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】

40

本発明の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。

【0025】

また、本発明の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】

50

## 【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。

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

10

## 【0028】

[1. ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物]

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】

20

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。

## 【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( $3 \sim 12 \mu m$ )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、電池要領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に影響するものである。

30

## 【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 $3 \mu m$ 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。反対に、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 $10 \mu m$ 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】

40

(粒度分布)

本発明の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。

## 【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】

50

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。

【 0 0 3 5 】

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、 $\{ (d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径} \}$  が 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。

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

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。

【 0 0 3 8 】

また、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子は、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 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。

【 0 0 3 9 】

添加元素 M は、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 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 M は、原子比  $t$  で  $0 < t < 0.1$  の範囲内となるように調整する。

【 0 0 4 0 】

添加元素 M をニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の粒子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。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の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。

【 0 0 4 1 】

以上のようなニッケルコバルトマンガン複合水酸化物は、小粒径で粒径の均一性が高く、かつ密度 (タップ密度) の高いものとしてすることができる。したがって、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物は、非水系電解質二次電池用正極活物質の材料として特に適しており、非水系電解質二次電池の優れた安全性を有し、小型化、高出力化を可能とする。

【 0 0 4 2 】

[ 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、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、図 1 に示すように、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。

【 0 0 4 3 】

従来の連続晶析法では、核生成反応と粒子成長反応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の粒度分布が広範囲となってしまう。これに対して、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、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）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において狭い粒度分布を示している点に特徴がある。

【 0 0 4 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、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及びニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造においてアンモニアを用いない点に特徴がある。

10

【 0 0 4 5 】

< 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、所定の pH となるように調整されたアルカリ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、コバルト及びマンガンを含む各金属塩化物、更に必要に応じて添加元素を含む混合水溶液を作製する。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。

【 0 0 4 6 】

20

( 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及び水を供給し、混合して反応前水溶液を形成する。この反応前水溶液の pH 値は、液温 25 基準で、11.0 ~ 14.0、好ましくは pH 値が 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節する。反応前水溶液の pH 値は、一般的な pH 計によって測定可能である。

【 0 0 4 7 】

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。

【 0 0 4 8 】

30

ここで、従来では、アルカリ水溶液と水とアンモニア水溶液を混合して、反応前水溶液を調整していた。一方、本実施の形態の核生成工程では、アンモニア水溶液を用いずに、アルカリ水溶液と水を混合したものを反応前水溶液としている。したがって、核生成工程では、有害なアンモニアを用いていない。

【 0 0 4 9 】

( 金属化合物 )

少なくとも、ニッケル、コバルト及びマンガンを含む各金属化合物を所定の割合で水に溶解させる。核生成工程において、金属化合物には、水溶性の化合物を用いることが好ましく、金属塩化物を用いる。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、塩化ニッケル、塩化マンガン、塩化コバルトなどを用いることが好ましい。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粒子の一次結晶を厚くすることができるため、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の密度（タップ密度）をより高くすることができる。

40

【 0 0 5 0 】

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粒子におけるニッケル、コバルト及びマンガンといった各金属の組成比は、混合水溶液における各金属の組成比と同様となる。

【 0 0 5 1 】

よって、混合水溶液中における各金属の組成比が、本発明のニッケルコバルトマンガン

50

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。

【0052】

(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。

10

【0053】

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。

【0054】

(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とする。

【0055】

混合水溶液の濃度が1mol/L未満の場合には、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を超える場合には、常温での飽和濃度を超えるため、結晶が再析出して製造設備の配管を詰まらせるなどの危険がある。

20

【0056】

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には、全金属化合物水溶液の合計の濃度が1~2.6mol/Lとなるように、個別に金属化合物水溶液を調製して、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。

【0057】

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における晶析物濃度が、概ね30~200g/L、好ましくは80~150g/Lとすることが望ましい。晶析物濃度が30g/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る。一方、200g/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。

30

【0058】

(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pH値が11.0~14.0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。

40

【0059】

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pH値が変化する。核生成工程では、核生成用水溶液に混合水溶液とともに、アルカリ水溶液を供給して、核生成用水溶液の液温25℃基準におけるpH値が11.0~14.0、好ましくはpH値が11.5~13.0を維持するように制御する。

【0060】

核生成工程においては、反応水溶液の液温25℃基準におけるpH値が11.0~14.0、好ましくはpH値が11.5~13.0となるように制御する必要がある。pH値

50



が14.0を超える場合、核生成工程では、生成する核が微細になり過ぎ、反応水溶液がゲル化するという問題がある。

【0061】

また、pH値が11.0未満の場合には、核形成とともに粒子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、pH値が11.0～14.0に反応水溶液のpH値を制御することで、粒子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。

【0062】

核生成用水溶液に対する混合水溶液及びアルカリ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。

10

【0063】

(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うち、好ましくは0.1～2%、より好ましくは1.5%以下とすることが望ましい。

【0064】

20

<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、反応水溶液のpH調整及び反応雰囲気制御を行う。なお、反応水溶液のpH調整及び反応雰囲気制御のどちらを先に行って良いし、同時でもよい。以下、各制御の内容について説明する。

【0065】

(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。

【0066】

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槽内の雰囲気制御が、重要な意義を有する。弱酸化性雰囲気から非酸化性雰囲気へと雰囲気制御をすることにより、一次粒子が大きく緻密で密度(タップ密度)の高い粒子が形成される。

30

【0067】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物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。このような雰囲気は、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。

40

【0068】

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、粒度が揃い、緻密で高密度(タップ密度)の高い二次粒子を得ることができる。

【0069】

不活性ガスと酸素の混合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、加えて反応液中に不活性ガスをバブリングさせることが挙げられる。

【0070】

また、核生成工程においても雰囲気制御は、好ましくは弱酸化性雰囲気から非酸化性雰

50

囲気とするのが望ましい。これにより、緻密で高密度の核を得ることができる。

【0071】

(pH制御)

粒子成長工程においては、反応水溶液の液温25 基準におけるpH値が10.5～12.5、好ましくはpH値が11.0～12.0となるように制御する。pH値が12.5を超える場合には、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。

【0072】

すなわち、粒子成長工程において、pH10.5～12.5にて反応水溶液の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、新たに生成する核を抑制することができる。したがって、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。

10

【0073】

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の変動幅が大きい場合、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ことがある。

【0074】

なお、pH値が12の場合は、核生成と粒子成長と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。

20

【0075】

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、粒子成長工程の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、粒子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。

【0076】

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とした場合には、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複合水酸化物粒子を得ることができる。

30

【0077】

核生成工程と粒子成長工程の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い。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。

【0078】

<2-3. 粒子成長工程>

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制御と、核生成用水溶液の液温25 基準におけるpH値が10.5～12.5、好ましくは11.0～12.0となるように調整して、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ことができる。反応水溶液のpH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ことができる。

40

【0079】

(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、新たな核が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。

【0080】

50

同様に、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、アルカリ水溶液を供給して、粒子成長用水溶液の液温25℃基準におけるpH値が10.5～12.5、好ましくは11.0～12.0を維持するように制御する。

【0081】

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。

10

【0082】

ここで、従来では、混合水溶液とともに、アルカリ水溶液の他にアンモニア水溶液を混合して、反応水溶液を調整していた。一方、本実施の形態の核成長工程では、アンモニア水溶液を用いずに、アルカリ水溶液と水を混合したものを反応水溶液としている。したがって、核成長工程では、有害なアンモニアを用いていない。

【0083】

(ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の粒径制御)

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。これにより、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。

20

【0084】

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。

【0085】

すなわち、核生成時のpHを高pH値側とすることにより、又は核生成時間を長くし、かつ投入する原料量を増やすことにより、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することができる。

【0086】

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合水酸化物粒子の粒径を大きくすることができる。

30

【0087】

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。

【0088】

(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。

40

【0089】

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、前記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。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。

【0090】

50

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により被覆させる方法や、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。

【００９１】

固相法は、例えば、ニッケルコバルトマンガン複合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複合水酸化物粒子表面を被覆する方法である。

【００９２】

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。なお、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物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。

【００９３】

以下、アルカリ水溶液、反応水溶液温度などの条件及び製造設備を説明する。核生成工程と粒子成長工程の相違点は、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、反応水溶液温度の条件及び製造設備は、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。

【００９４】

（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。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。

【００９５】

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、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。

【００９６】

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。

【００９７】

（反応水溶液温度）

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、より好ましくは４０～６０に設定する。反応水溶液の温度が３０未満の場合には、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。

【００９８】

（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、通常に用いられるパッチ

10

20

30

40

50

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。

【0099】

また、反応雰囲気制御する必要があるため、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酸化物粒子を上記した構造のものとすることができるとともに、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、粒径分布の優れたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子、すなわち粒度分布の範囲の狭い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

【0100】

以上のように、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法では、核生成工程において核生成が優先して起こり、粒子の成長はほとんど生じず、反対に、粒子成長工程において粒子成長のみが生じ、ほとんど新しい核は生成されない。

【0101】

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、一方、粒子成長工程では、均質に核を成長（粒子成長）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を得ることができる。

20

【0102】

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の製造方法の場合、両工程において、金属イオンは、核又は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。

【0103】

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中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。具体的には、液体成分を排出する方法として、粒子成長用水溶液に対する混合水溶液及びアルカリ水溶液の供給及び攪拌を停止して、核又は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。

30

【0104】

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。

40

【0105】

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、核生成工程から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。

【0106】

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、金属化合物を構成する酸と同種の無機酸、例えば、硫酸や塩酸などを反応水溶液に添加することで調整することができる。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は、容易でかつ大規模生産に適したものであ

50

る。

#### 【 0 1 0 7 】

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は、各工程における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。したがって、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は、より粒度分布の範囲が狭く、かつ、均質なものとすることができる。

#### [ 3 . 洗 浄 ・ 乾 燥 ]

#### 【 0 1 0 8 】

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。

10

#### 【 0 1 0 9 】

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。この乾燥工程を終えると、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。

20

#### 【 0 1 1 0 】

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が得られる。

#### 【 0 1 1 1 】

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の調整だけで、1つの反応槽内で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。さらに、アンモニアを使用しないため、環境負荷を軽減できる。

#### 【 実施例 】

30

#### 【 0 1 1 2 】

以下、本発明の実施例及び比較例について、表1を参照して詳述する。なお、本発明は、この実施例によって限定されるものではない。

#### 【 0 1 1 3 】

##### ( 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、実施例1を通じて、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子の製造には、特級試薬の各試料をそれぞれ使用した。

#### 【 0 1 1 4 】

40

##### ( 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を適量加えて、液温25基準における槽内の反応液のpH値が12.8となるように調整した。

#### 【 0 1 1 5 】

次に、実施例1では、金属塩化物である塩化ニッケル、塩化コバルト及び塩化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。

50

## 【 0 1 1 6 】

実施例 1 では、この混合水溶液を、反応槽内の反応前水溶液に 1 0 m L / m i n . の割合で加えて、反応水溶液とし、約 3 0 分間攪拌して核生成を行った。

## 【 0 1 1 7 】

## ( 粒子成長工程 )

粒子成長工程では、核生成終了後、反応水溶液の液温 2 5 基準における p H 値が 1 1 . 0 となるように硫酸を徐々に添加し調整した後、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 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、2 5 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液の供給をし、液温 2 5 基準における p H 値を 1 1 . 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、晶析を終了させて、生成物を得た。そして、この生成物を水洗、濾過し、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。晶析において、p H コントローラー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 p H が制御され、p H の変動幅は、設定値の上下 0 . 2 の範囲内であった。

10

## 【 0 1 1 8 】

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 M T 3 3 0 0 E X I I ) 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 1 2 0 で乾燥後、解砕し J I S R 1 6 2 8 によりタップ密度を測定した。

20

## 【 0 1 1 9 】

実施例 1 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の平均粒径及び  $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$  値を算出した。

## 【 0 1 2 0 】

その結果、実施例 1 では、表 1 に示すように、平均粒径が 6 . 5  $\mu\text{m}$ 、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$  が 0 . 5 5 であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得た。

## 【 0 1 2 1 】

続いて、実施例 1 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 1 2 0 で乾燥した後、乾燥後のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を解砕したのについて、タップ密度を測定した。

30

## 【 0 1 2 2 】

その結果、実施例 1 では、表 1 に示すように、タップ密度が 1 2 4 % であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得た。なお、実施例 1 では、表 1 に示すタップ密度 ( % ) は、比較例 1 におけるタップ密度を 1 0 0 % としたときの相対的な値である。

## 【 0 1 2 3 】

## ( 比較例 1 )

比較例 1 では、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、金属硫酸物を原料として、硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸マンガンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、得られた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、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$  値を算出し、タップ密度を測定した。

40

## 【 0 1 2 4 】

その結果は、比較例 1 では、表 1 に示すように、平均粒径が 7 . 2  $\mu\text{m}$ 、 $[(d_{90} - d_{10}) / \text{平均粒径}]$  が 0 . 5 4 であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得た。

## 【 0 1 2 5 】

【表 1】

	金属原料 の種類	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	(d90-d10)/ 平均粒径	タップ密度 (%)
実施例1	塩化物	6.5	0.55	124
比較例1	硫酸塩	7.2	0.54	100

## 【0126】

10

(評価)

実施例1では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子が本発明に従って製造されたため、表1に示すように、平均粒径及び粒度分布の広がりを示す指標である $[(d90 - d10) / \text{平均粒径}]$ 値のいずれもが、所望とする範囲にあり、粒径分布が良好で粒径がほぼ揃った粒子を得ることができた。

## 【0127】

実施例1では、表1に示すように、比較例1と比べて、タップ密度が向上した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た。

## 【0128】

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、アンモニアを使用しないので、環境負荷を低減することができる。

20

## 【産業上の利用可能性】

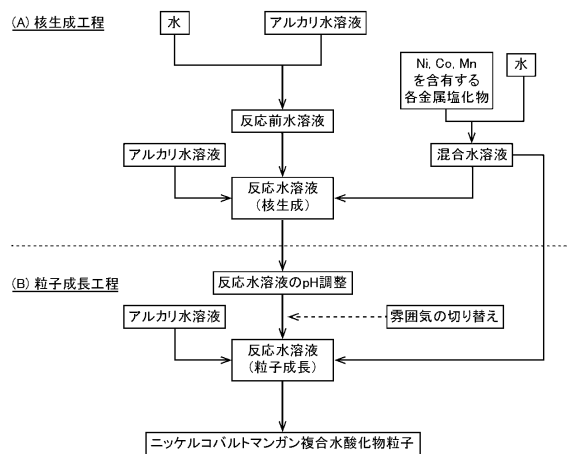
## 【0129】

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



(A) 核生成工程



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/165654(WO, A1)

特開2008-013405(JP, A)

特開2011-116580(JP, A)

特開2011-230957(JP, A)

特開2012-252807(JP, A)

特開2012-254889(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 53/00 - 53/12

H01M 4/36

H01M 4/505

H01M 4/525