

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6371912号
(P6371912)

(45) 発行日 平成30年8月8日(2018.8.8)

(24) 登録日 平成30年7月20日(2018.7.20)

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

請求項の数 20 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-535975 (P2017-535975)	(73) 特許権者	501094270
(86) (22) 出願日	平成27年9月30日 (2015.9.30)		ユミコア
(65) 公表番号	特表2017-530086 (P2017-530086A)		ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ
(43) 公表日	平成29年10月12日 (2017.10.12)		マレ、31
(86) 国際出願番号	PCT/IB2015/057491	(73) 特許権者	517107151
(87) 国際公開番号	W02016/055910		ユミコア・コリア・リミテッド
(87) 国際公開日	平成28年4月14日 (2016.4.14)		大韓民国・チュンナム・330-200・
審査請求日	平成29年3月27日 (2017.3.27)		チュンナム・チョナン・チャムードン・
(31) 優先権主張番号	14188028.6		410
(32) 優先日	平成26年10月8日 (2014.10.8)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	15164468.9	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成27年4月21日 (2015.4.21)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国	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】 リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト酸化物カソード材料用のカーボネート前駆体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

連続反応器において、 $Li-M$ 酸化物カソード材料の M -カーボネート前駆体を製造する方法であって〔式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_n$ 、 A はドーパントであり、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $0 \leq z \leq 0.35$ 、 $0 \leq n \leq 0.02$ 、及び $x + y + z + n = 1$ 〕：

Ni イオン、 Mn イオン、 Co イオン、及び A イオンを含み、かつモル金属含量 M'' フィードを有するフィード溶液を提供する工程と、

カーボネート溶液及びピカーボネート溶液のいずれか1つ又は両方を含み、かつ Na イオン及び K イオンのいずれか一方又は両方を更に含む、イオン溶液を提供する工程と、

M' イオンを含み、かつ金属含量(モル)、 M' フィードを有するスラリーを提供する工程であって、 $M' = Ni_{x'} Mn_{y'} Co_{z'} A'_{n'}$ の式中、 A' がドーパントであり、 $0 \leq x' \leq 1$ 、 $0 \leq y' \leq 1$ 、 $0 \leq z' \leq 1$ 、 $0 \leq n' \leq 1$ 、かつ $x' + y' + z' + n' = 1$ であり、モル比 $M' \text{フィード} / M'' \text{フィード}$ は、 $0.001 \sim 0.1$ である、提供する工程と、

反応器内で、フィード溶液と、イオン溶液と、スラリーとを混合することにより、反応液体混合物を得る工程と、

反応液体混合物中のシード上にカーボネートを沈殿させることにより、反応した液体混合物と、 M -カーボネート前駆体とを得る工程と、

反応した液体混合物から M -カーボネート前駆体を分離する工程と、を含む、方法。

【請求項2】

10

20

前記シードの中位径 D_{50} が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

M' イオンが、非水溶性の化合物、すなわち $M'CO_3$ 、 $M'(OH)_2$ 、 M' -オキシド、及び $M'O$ のいずれかとして存在する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

Ni イオン、 Mn イオン、 Co イオン、及び A イオンが、水溶性の硫酸化合物として存在する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 5】

M' シード / M'' フィードが $0.001 \sim 0.05$ である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項 に記載の方法。

10

【請求項 6】

A 及び A' が、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Ca 、 Ce 、 Cr 、 Nb 、 Sn 、 Zn 、及び B からなる群の元素のうちのいずれか 1 種以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応器における NH_3 の濃度が 5.0 g/L 未満である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 8】

$M = M'$ である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 9】

20

前記スラリー中の固形分含量が $30 \sim 300 \text{ g/L}$ である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 10】

前記反応器が連続式攪拌槽型反応器 (CSTR) である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 11】

前記 M カーボネート前駆体の中位径が、 M' シード / M'' フィード比をもとに求められる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 12】

前記非水溶性の化合物が $MnCO_3$ 又は TiO_2 のいずれかである、請求項 3 に記載の方法。

30

【請求項 13】

前記イオン溶液が、水酸化物溶液を更に含み、 OH/CO_3 モル比、又は OH/HCO_3 モル比、あるいはこれらの両方のモル比が $1/10$ 未満である、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 14】

前記分離した M カーボネート前駆体を乾燥及び粉碎する最終工程を更に含み、スパン < 2 である前記乾燥及び粉碎した M カーボネート前駆体を得られるよう前記 M' シード / M'' フィード比が選択される、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 15】

40

再充電可能バッテリー用のリチウム M オキシドカソード材料の製造方法であって、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項 に記載の方法により M カーボネート前駆体を提供する工程と、

Li 前駆体化合物を提供する工程と、

M カーボネートと Li 前駆体とを混合する工程と、

かかる混合物を、 $600 \sim 1100$ の温度にて少なくとも 1 時間焼成する工程と、を含む、製造方法。

【請求項 16】

再充電可能バッテリー用のリチウム M オキシドカソード材料の製造方法であって、

請求項 4 に記載の方法により M カーボネート前駆体を提供する工程と、

50

Li前駆体化合物を提供する工程と、
MカーボネートとLi前駆体とを混合する工程と、
かかる混合物を、600～1100の温度にて少なくとも1時間焼成する工程と、
を含む、製造方法。

【請求項17】

再充電可能バッテリー用のリチウムMオキシドカソード材料の製造方法であって、
請求項5に記載の方法によりMカーボネート前駆体を提供する工程と、
Li前駆体化合物を提供する工程と、
MカーボネートとLi前駆体とを混合する工程と、
かかる混合物を、600～1100の温度にて少なくとも1時間焼成する工程と、
を含む、製造方法。 10

【請求項18】

再充電可能バッテリー用のリチウムMオキシドカソード材料の製造方法であって、
請求項6に記載の方法によりMカーボネート前駆体を提供する工程と、
Li前駆体化合物を提供する工程と、
MカーボネートとLi前駆体とを混合する工程と、
かかる混合物を、600～1100の温度にて少なくとも1時間焼成する工程と、
を含む、製造方法。

【請求項19】

再充電可能バッテリー用のリチウムMオキシドカソード材料の製造方法であって、
請求項8に記載の方法によりMカーボネート前駆体を提供する工程と、
Li前駆体化合物を提供する工程と、
MカーボネートとLi前駆体とを混合する工程と、
かかる混合物を、600～1100の温度にて少なくとも1時間焼成する工程と、
を含む、製造方法。 20

【請求項20】

再充電可能バッテリー用のリチウムMオキシドカソード材料の製造方法であって、
請求項14に記載の方法によりMカーボネート前駆体を提供する工程と、
Li前駆体化合物を提供する工程と、
MカーボネートとLi前駆体とを混合する工程と、
かかる混合物を、600～1100の温度にて少なくとも1時間焼成する工程と、
を含む、製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用のカソード材料として使用されるリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト酸化物のためのカーボネート前駆体材料、及びかかるカーボネート前駆体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在及び将来的な応用として、高エネルギー密度を有するLiバッテリーが必要とされている。高エネルギー密度は、高体積密度及び高比可逆放電容量のいずれか、あるいは(好ましくは)両方を有するカソードにより達成され得る。長い間、LiCoO₂(又は「LCO」)が充電型リチウム電池等の主流のカソード材料であった。LCOは相対的に高い容量(3～4.3Vでサイクルさせたとき、150～160mAh/g)と、高密度(真の密度は約5.05g/cm³)とを備え、製造が比較的容易である。LCOはLiの拡散が相対的に高いことから、表面積の小さい(0.1～0.5m²/g)大型(大きさ10～20μm)で高密度の粒子を利用することができる。市販のLCOはロバスト(robus t)であり、カソード粉末の製造が容易である。

【0003】

しかしながら、LCOは重大な欠点も有している。主な欠点には、コバルト資源が比較的希少であることに伴い、コバルト金属の価格が比較的高額であるというものがある。更に悪いことに、歴史的にコバルトの価格は乱高下しており、このような変動が、LiCoO₂の代替物を考案する必要性を高めている可能性がある。過去数年以内に上市されたLCOの主要な代替物にリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト酸化物(「NMC」とも呼ばれる)がある。この材料は、一般式Li_(1+m)(Ni_xMn_yCo_z)_{1-m}O₂ + [式中、x+y+z=1、0 ≤ x ≤ 0.3、0 ≤ m ≤ 0.5]を有するLiMnO₂-LiNiO₂-LiCoO₂の三元系状態図に属する。NMCは、低コストであり、動作電圧が高く、かつLi貯蔵量がLCOよりも多く、過去数年間で需要が増大している。更に、この組成はドーピングにより変えることができる。例えば、Al、Mg、Ti及び時にはZrのような元素がCo、Ni又はMnを部分的に置換できることが知られている。この複雑な三元系状態図内で、組成が異なり、性能も極めて異なる電気化学的に活性な相を製造する際の自由度は高い。

10

【0004】

概して、NMCカソード材料などの複雑な組成を有するカソード材料の製造に際し、混合遷移金属水酸化物などの特別な前駆体を使用される。理由は、高性能Li-M-O₂は十分に混合された遷移金属カチオンを必要とするためである。「過焼結」(典型的にはLi₂CO₃などのLi前駆体の長時間の高温焼結)せずに、この使用を達成するためには、カソード前駆体は、遷移金属を混合遷移金属水酸化物において提供されるようによく混合された形(原子レベルで)で含有する必要がある。混合型水酸化物は、典型的には、例えば、pH制御下で、NaOHと混合されたM-SO₄流から沈殿させるなどして、反応物を沈殿させて、好適な形態の前駆体を得ることにより製造される。NMC水酸化物原材料は、低比表面積であり、かつタップ密度(TD)が比較的高く、ひいてはそれにより得られるNMCも低比表面積であり、TDが比較的高いという利点を有している。Liイオン電池の高エネルギー密度は、このような高TDカソード材料を使用することにより達成され得る。

20

【0005】

近年、電動輸送機器(xEV)及び電動工具に使用される、レート性能及びサイクル寿命安定性の優れた電池が求められている。特定領域の陽極材料を増加させることにより、電池の急速充放電(良好なレート性能としても知られる)に対する要求に対処できる。ニッケル・マンガン・コバルト水酸化物前駆体を、相当するカーボネート前駆体と比較すると、後者は、比表面積が高く、球状の形態を有しており、高タップ密度を提供するという利点を有する。しかしながら、従来のカーボネート前駆体の製造方法である沈殿法は、安定性が低いという欠点を有する。結果として、得られるカーボネート前駆体の粒子径は、沈殿中に絶え間なく変動する。また、沈殿プロセス中の沈殿パラメーターを変更させることによりカーボネート前駆体の粒子径を調整することも非常に難しいため、この方法は、大量生産を目的とした際には柔軟性を欠いてしまう。カーボネート前駆体製造プロセスは、沈殿安定性及び粒子径の調節性が求められることを主要な課題としているため、現在のところ、NMCの大量生産においてカーボネート前駆体を現実的に応用するには克服しなければならない問題がある。

30

40

【0006】

例えば、米国特許第2011/0114900号では、出発材料としてニッケル・マンガン・コバルトカーボネート前駆体を使用する方法がすでに提案されている。この特許文献では、高比表面積及び高タップ密度を備えたニッケル・マンガン・コバルトカーボネート前駆体の製造方法が例示されており、この方法は、ニッケル塩、マンガン塩、コバルト塩、を含む溶液Aと、金属カーボネート又は金属ピカーボネートを含む溶液Bとを、溶液Aにおけるニッケル塩、マンガン塩、及びコバルト塩のアニオンと同じアニオンと、溶液Bにおける金属カーボネート又は金属ピカーボネートのアニオンと同じアニオンとを含む溶液Cに添加することにより、回分反応器で沈殿を実施する。

【0007】

50

“ Growth mechanism of $Ni_{0.3}Mn_{0.7}CO_3$ precursor for high capacity Li-ion battery cathodes ”, by Dapeng Wang et al., in J. Mater. Chem., 2011, 21, 9290 - 9295 では、ニッケル、マンガン、及びコバルトの硫酸と、炭酸ナトリウムと、アンモニウム溶液とを連続式攪拌槽型反応器 (CSTR) にポンプ送液することによりニッケル・マンガン・コバルトカーボネート前駆体が製造されている。しかしながら、この文献に記載のカーボネート沈殿プロセスでは、粒子径を制御することはできない。更に、沈殿中にはキレート剤としてアンモニウム溶液も使用されており、生成にまつわる環境上の懸念とコストの増大という不利点 (disadvantage) を有する。

10

【0008】

米国特許第7767189号では、カーボネート前駆体を使用したリチウム遷移金属酸化物の製造方法が開示される。かかる方法は、次の工程：次の金属元素 (「金属ⁿ⁺」) : コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、及びマンガン (Mn) のイオンのうちの少なくとも2種の混合物を含む第1の水溶液を形成すること、 CO_3^{2-} イオンを含む第2の水溶液を形成すること、第1の溶液を第2の溶液と混合し、反応させて、カーボネート前駆体、 $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yCO_3$ を製造することと、次のサブ工程： Li_2CO_3 とカーボネート前駆体とを均一に混合すること、混合した材料を高温下で焼結すること、焼結した材料を冷却及び微粉碎して、リチウム遷移金属酸化物、 $LiNi_{1-x-y}CO_xMn_yO_2$ を得ること、を用い、カーボネート前駆体からリチウム遷移金属酸化物を調製することと、を含む。

20

【0009】

典型的なカーボネート沈殿プロセスはアンモニアの使用を伴う。アンモニアは、いわゆるキレート剤であり、沈殿プロセスを安定化させる際にほとんど必須である。しかしながら、沈殿プロセスにアンモニアが存在すると、大抵の場合安全性のリスクが生じる。更に、沈殿後にも濾液にアンモニアが残存する。アンモニアは環境中に放出できない。そのため、廃水は、アンモニアを除去 - 好ましくは再利用 - すべく処理される。これらのアンモニアの導入は高コストであり、産廃処理のための設備投資並びに操業費 (エネルギー) を大幅に増加させる。そのため、アンモニアを使用せず、十分な密度と、球状の形態を有する混合型前駆体を供給する沈殿法を考案することが求められている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第2011/0114900号

【特許文献2】米国特許第7767189号

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】“ Growth mechanism of $Ni_{0.3}Mn_{0.7}CO_3$ precursor for high capacity Li-ion battery cathodes ”, by Dapeng Wang et al., in J. Mater. Chem., 2011, 21, 9290 - 9295

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、沈殿物の球状の形態を損なわずに、連続プロセスにおいて、カーボネート沈殿プロセスの沈殿安定性及び粒子径調節性にまつわる課題を解決する方法を提供すること、並びに高比表面積及び相対的に高タップ密度を有しており、-キレート剤を使用せずに実施した場合であっても-沈殿物を、電動輸送機器 (xEV) 及び電動工具用のバッテリーのためのカソード材料の製造に好適なものにする、カーボネート前駆体を提供すること、を目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0013】

第一の態様から、本発明は、連続反応器において、 $Li-M$ 酸化物カソード材料の M -カーボネート前駆体を製造する方法であって[式中、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_n$ 、 A はドーパントであり、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $0 < z < 0.35$ 、 $0 < n < 0.02$ 、及び $x + y + n = 1$]：

Ni イオン、 Mn イオン、 Co イオン、及び A イオンを含み、かつ金属含量(モル)、 M フィードを有するフィード溶液を提供する工程と、

カーボネート溶液及びピカーボネート溶液のいずれか1つ又は両方を含み、かつ Na イオン及び K イオンのいずれか一方又は両方を更に含む、イオン溶液を提供する工程と、

M' イオンを含み、かつ金属含量(モル)、 M' スラリーを有するスラリーを提供する工程であって、 $M' = aNi_x Mn_y Co_z A'_n$ の式中、 A' がドーパントであり、 $0 < x' < 1$ 、 $0 < y' < 1$ 、 $0 < z' < 1$ 、 $0 < n' < 1$ 、かつ $x' + y' + z' + n' = 1$ であり、モル比 M' スラリー/ M フィードは、 $0.001 \sim 0.1$ である、提供する工程と、

反応器内で、フィード溶液と、イオン溶液と、スラリーとを混合することにより、反応液体混合物を得る工程と、

反応液体混合物中のシード上にカーボネートを沈殿させることにより、反応した液体混合物と、 M -カーボネート前駆体とを得る工程と、

反応した液体混合物から M -カーボネート前駆体を分離する工程と、を含む。

【0014】

一実施形態において、シードの中位径 D_{50} は、 $0.1 \sim 3 \mu m$ である。別の実施形態において、 M' イオンは、非水溶性の化合物、すなわち $M'CO_3$ 、 $M'(OH)_2$ 、 M' -オキシド、及び $M'O$ のいずれかとして存在する。これらの例は、 $MnCO_3$ 及び TiO_2 である。更に別の実施形態において、 Ni イオン、 Mn イオン、 Co イオン、及び A イオンは、水溶性の硫酸化合物として存在する。 A 及び A' は、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Ca 、 Ce 、 Cr 、 Nb 、 Sn 、 Zn 及び B のうちのいずれか1種以上であってよい。一実施形態において、 $M = M'$ である。組成 M は、例えば、 $Ni : Mn : Co = 42 : 42 : 16$ 、あるいは $Ni : Mn : Co = 33 : 33 : 33$ 、あるいは $Ni : Mn : Co = 60 : 20 : 20$ 、あるいは $Ni : Mn : Co = 22 : 67 : 11$ であってよい。そのため、一実施形態において、 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_n$ であり、式中、 $20 < x < 80$ 、 $20 < y < 70$ 、 $10 < z < 0.35$ 、 $0 < n < 0.2$ 、かつ $x + y + z + n = 1$ である。この実施形態において、 A は Ti であってよい。

【0015】

本発明者らは、上記状況の観点に立って熱心の実験を重ねた末、結果として、ニッケル塩、マンガン塩、及びコバルト塩を含むフィード溶液と、金属カーボネート又は金属ピカーボネートを含む酸化物溶液と、シードスラリーとを $CSTR$ 反応器にポンプ送液し、沈殿反応を実施することにより本発明を完成させた。この $CSTR$ 反応器は、図1に例示する。本発明によるプロセスにおいて、反応器において生じる核生成プロセスは存在せず、 M -カーボネート前駆体は、シードの表面上でのみ成長する。

【0016】

更なる方法実施形態において、シードスラリー中の金属含量の、フィード溶液中の金属含量に対するモル比(M' スラリー/ M フィード)は $0.001 \sim 0.05$ である。本発明において、 M -カーボネート前駆体の中位径は、特定比の M' スラリー/ M フィードを適用することにより設定できる。いくつかの実施形態において、スラリー中固形含量は、 $30 \sim 300 g/L$ であってよい。更に、本発明において記載されるとおりのカーボネート沈殿プロセスは、低アンモニウム濃度(例えば、 $5.0 g/L$ 未満)下で、あるいは更にはアンモニウムなしで操作され得る。反応器は、連続式攪拌槽型反応器($CSTR$)であってよい。本発明による更なる方法実施形態が、これまでに記載した異なる方法実施形態のそれぞれでカバーされる特徴を組み合わせることにより提供されることは明らかである

【0017】

本発明の態様は、カーボネート前駆体を提供するものであり、カーボネート前駆体は、Ni原子、Mn原子、及びCo原子を含み、かつ $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の中位径、 $10 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積、及び $1.0 \sim 2.0 \text{g}/\text{cm}^3$ のタップ密度を有する。したがって、本発明の方法により得られたカーボネート前駆体は、高比表面積と、制御可能な粒子径とを有するとともに、カーボネート前駆体をリチウム前駆体と焼成することにより得られるNMCカソード材料も有する。これらのNMCカソード材料を使用するLiイオン電池は、優れたバッテリー性能を示し、高出力又は高いレート用途に特に適する。その理由の1つに、カーボネート前駆体の、例えば、リチウムカーボネートとの焼成中に、カーボネート前駆体粒子から CO_2 が放出されるというものがある。粒子のコアから CO_2 が放出されることで、「導管」が生成され、これが最終的なカソード材料の開放気孔を生じる。好適な焼成プロファイルを適用することにより、開放気孔は最終的なカソード製品に残存する。

10

【0018】

第2の態様の観点から、本発明は、再充電可能バッテリー用のリチウムMオキシドカソード材料の製造方法を提供する方法を提供でき、方法は、

本発明の第1の態様によるMカーボネート前駆体を提供する工程と、

Li前駆体化合物を提供する工程と、

MカーボネートとLi前駆体とを混合する工程と、

かかる混合物を、 $600 \sim 1100$ の温度にて少なくとも1時間焼成する工程と、を含む。例えば、リチウム前駆体は、LiOH又は Li_2CO_3 であってよい。

20

【0019】

ここで、国際公開第2004/040677号において、少なくとも1種の沈殿反応物を含む粉末(powderous)遷移金属化合物の製造プロセスが記載されていることには言及したい。この製造プロセスでは、遷移金属塩の溶解した少なくとも1種の溶液と、カーボネート塩水酸化物の溶解した少なくとも1種の溶液とを、シードとして作用する粒子に加えると、溶解した遷移金属カチオン及び溶解した水酸化物アニオン又はカーボネートアニオンが固形沈殿物を形成し、この沈殿物がシード粒子上を被覆して層を形成する。沈殿物は、シード粒子の遷移金属組成M1とは少なくとも10%異なる組成M2を有する。外部構成要素及び内部構成要素において、顕著に異なる遷移金属組成を有する粉末材料を提供することを目的とすることから、例えば、シード上に沈殿した $\text{M}(\text{OH})_2$ 又は MCO_3 の総化学量論量は $11 \sim 25 \text{mol}\%$ となり、すなわち、シードは、最終的な沈殿生成物の大部分を占め、かつスラリー中のシード量は、これを達成するために非常に多量にすることが求められる。その結果、 $M' \text{シード} / M'' \text{フィード}$ 比は $4 \sim 9.09$ となり、本発明よりも数桁大きくなる。

30

【0020】

本発明において、我々は、沈殿プロセスを安定化するためにシードを使用することを課題とする。シードの量を増大させるにつれ多量の微粒子が形成され、沈殿するカーボネート前駆体のタップ密度が低下することにより、最終的なリチウム化生成物において次の問題が生じることから、シードの量は制限すべきであること($M' \text{シード} / M'' \text{フィード}$ 0.1 として表される)、並びに沈殿生成物はごく少ないモル量でのみ存在させるべきであることが判明している。

40

沈殿化カーボネートのスパンが、カーボネートから作製される焼結リチウム化生成物のスパンと強く連動することによる許容できないほど大きなスパン(スパンは、粒子径質量分布の $(D90 - D10) / D50$ 値であり、 $D50$ (μm)は中位径を指し、 $D90$ (μm)は分布の90%がその粒子径以下になる粒子径を指し、 $D10$ (μm)は、分布の10%がその粒子径以下になる粒子径を指す)、

脆性に関する問題、

Liイオンバッテリーにおいて、過剰量の微粒子により生じる安全上の問題、

50

前駆体のタップ密度が低下することで、最終生成物のタップ密度が低下し、結果として、バッテリーにおいてエネルギー密度が低下する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】典型的な10L CSTR反応器の設計

【図2】実施例1の炭酸塩前駆体のSEM画像（×500倍）

【図3】実施例1の炭酸塩前駆体のXRDパターン

【図4】0.5重量%、1.0重量%、及び2重量%でのシード添加（実施例1）後、及びかかるシードの添加前（比較例1）の平均粒子径（D50）の変動。

【図5】1.0重量%、及び5.0重量%でのシード添加（実施例2）後、及びかかるシードの添加前（比較例2）の平均粒子径（D50）の変動。

10

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の実施形態において、本発明のカーボネート前駆体は、Ni、Co、及びMn原子を含み、一般式 $(Ni_x Mn_y Co_z A_n)CO_3$ を有する[式中、 $x + y + z + n = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.35$ 、 $0 < n < 0.02$ であり、AはMg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn、及びBから選択された1つ以上のドーパントである]、複合カーボネートである。得られたカーボネート前駆体は、 $10\text{m}^2/\text{g}$ -超の比表面積を有する。比表面積は、Quantachrome（登録商標）Autosorb装置を使用して標準的なBrunauer-Emmett-Teller（BET）方法により測定される。BET測定前に、200℃で6時間サンプルを脱ガスし、湿分を完全に取り除いた。カーボネート前駆体の粒子径は、Malvern（登録商標）MasterSizer2000で測定する。本発明における炭酸塩前駆体のタップ密度（TD）測定は、前駆体試料（ほぼ60～120g付近の質量Wを有する）を入れた目盛り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われる。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）変化を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 = W / VとしてTDを計算する。TD測定をERWEKA（登録商標）装置で行う。

20

【0023】

次に、本発明によるカーボネート前駆体の製造方法が記載される。複合カーボネートは、Ni塩、Mn塩、及びCo塩を含み、所望によりA塩を含むフィード溶液と、金属カーボネート又は金属ピカーボネートを含むカーボネート溶液と、 $M'CO_3$ 、 $M'(OH)_2$ 、 M' -オキシド、又は $M'OOH$ の小型粒子のいずれか1つを含むシードスラリー（ $M' = Ni_x Mn_y Co_z A_n$ 、 $x' + y' + z' + n' = 1$ 、 $0 < x' < 1$ 、 $0 < y' < 1$ 、 $0 < z' < 1$ 、及び $0 < n' < 1$ ）と、任意選択的に、金属水酸化物を含む水酸化物溶液と、を反応器にポンプ送液して、連続式攪拌槽型反応器（CSTR）において共沈反応を実施することにより得られる。M'の組成は必ずしも本発明におけるMと同じものである必要はない。A'は、Mg、Al、Ti、及びZrなどの1種以上の金属を含み得るドーパントである。A'はAと等価であるものの、Aが1種以上の金属から構成される場合、異なり得る。例えば、AがTiMg組成物である場合、A'はMg、Ti、又はMgTi組成物のいずれかであってよく、後者の場合には、Aと同じ組成を有し得るものの、異なる組成を有してもよい。

30

40

【0024】

フィード溶液は、Ni塩、Mn塩、及びCo塩、並びに任意選択的にA塩を含有する。フィード溶液中のNi塩の種類は、Ni塩が水溶性であって、Niイオン含有水溶液を生じる限り、特に限定されず、Ni塩の例としてはNiの硫酸塩、塩化物、硝酸塩及び酢酸塩が挙げられる。また、フィード溶液中のMn塩の種類は、Mn塩が水溶性であって、Mnイオン含有水溶液を生じる限り、特に限定されず、Mn塩の例としてはMnの硫酸塩、塩化物、硝酸塩及び酢酸塩が挙げられる。同様にして、フィード溶液中のCo塩の種類は、Co塩が水溶性であって、Coイオン含有水溶液を生じる限り、特に限定されず、Co

50

塩の例としてはC oの硫酸塩、塩化物、硝酸塩及び酢酸塩が挙げられる。

【0025】

本発明の炭酸塩前駆体では、Aは、Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn、V及びBのうち1種以上であり得る、Ni、Mn及びCoとは異なるカチオンドーパントである。カチオンドーピング(A元素)に関しては、ドーピング元素はフィード溶液に溶解される。フィード溶液中の対応するドーパント塩は、それが水溶性であって、ドーパントイオン含有水溶液を生じる限り、特に限定されない。ドーパント塩の例としては硫酸塩、塩化物、硝酸塩、及び酢酸塩が挙げられる。フィード溶液中のドーパント塩の濃度は、最終炭酸塩前駆体において所望される含有量、及びシードスラリーにおけるその(任意選択的な)有無をもとに決定される。

10

【0026】

フィード水溶液中で、Ni原子で表されるNiイオンの含有量は好ましくは0.1~2.0モル/L、特に好ましくは0.2~1.8モル/Lであり、Mn原子で表されるMnイオンの含有量は好ましくは0.1~2.0モル/L、特に好ましくは0.2~1.8モル/Lであり、Co原子で表されるCoイオンの含有量は好ましくは0.05~1.5モル/L、特に好ましくは0.1~1.0モル/Lである。フィード溶液中のNiイオン、Mnイオン及びCoイオンの濃度が上述の範囲内に該当すると、生成物の収率と、得られる炭酸塩前駆体の物理化学的性質との間のバランスを得ることができる。フィード溶液中のNi、Mn及びCoのアニオンの総濃度は、好ましくは1.0~3.0モル/L、特に好ましくは1.5~2.5モル/Lである。フィード溶液中のNi、Mn及びCo原子濃度間のモル比が上述の範囲内に該当すると、最終的なリチウム金属酸化物の電気化学的性能が更に増強される。

20

【0027】

炭酸塩水溶液は、金属炭酸塩及び金属重炭酸塩のいずれか一方又は両方を含有する。炭酸塩溶液は、金属炭酸塩が水溶性であって、炭酸塩イオン含有水溶液を生じる限り、特に限定されない。金属炭酸塩の例としては炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。重炭酸塩溶液は、それが水溶性であって、重炭酸塩イオン含有水溶液を生じる限り、特に限定されない。金属重炭酸塩の例としては重炭酸ナトリウム及び重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩が挙げられる。好ましくは、炭酸塩溶液は安価な炭酸ナトリウムを含有して、反応溶液のpHをほぼ中性にする。炭酸塩溶液では、炭酸塩又は重炭酸塩イオンの濃度は好ましくは1.0~4.0モル/L及び特に好ましくは1.5~3.0モル/Lである。炭酸塩又は重炭酸塩のイオン濃度がその範囲に該当すると、良好な前駆体と、電気化学的性能の優れた最終酸化物の製造が可能となる。

30

【0028】

水酸化物溶液の使用は、本発明のカーボネート沈殿プロセスにおいて、1つの選択肢である。一般的に言って、低%のNaOH(例えば、0~5重量%)でNa₂CO₃を置き換えることで、得られるカーボネート前駆体の比表面積を更に増大させることができる。これは最終的なNMCカソード材料のレート特性に有益な効果をもたらす。かかる溶液は、金属水酸化物水溶液であってよい。水酸化物溶液は、金属水酸化物が水溶性であり、水酸化物イオン含有水溶液を生じる限り、特に限定されない。金属水酸化物の例としてはリチウム、ナトリウム及びカリウム水酸化物などのアルカリ金属水酸化物が挙げられる。これらのなかでも、比較的安価でありながら、反応溶液のpHをほぼ中性にすることができる、水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムが好ましい。かかる水酸化物溶液において、水酸化物イオンの濃度は好ましくは5~15モル/L、特に好ましくは8~10モル/Lである。水酸化物イオンの濃度がこの範囲に該当すると、良好な前駆体及び優れた電気化学的性能の最終酸化物の製造が可能になる。

40

【0029】

本発明のシードは、M'CO₃、M'(OH)₂、M'酸化物、又はM'O_nの小粒子であってよい(M' = Ni_x, Mn_y, CO_z, A'_{n'}、x' + y' + z' + n' = 1、0 < x' < 1、0 < y' < 1、0 < z' < 1、及び0 < n' < 1、したがって、M

50

' は一元金属組成物、二元金属組成物、三元金属組成物、又は更には四元金属組成物であり得る)。シードは、小粒子径を有し、D50が0.1~2 μmである、M'CO₃、M'(OH)₂、M'酸化物、又は'OOHの市販品であってよい。シードは、M'CO₃、M'(OH)₂、M'酸化物、及びM'OOHの大型粒子をミリングし、その粒子径をD50に関し0.1~2 μmに低減することによって製造することもできる。ミリング法としては、分散媒を添加又は非添加の、ジェットミル、ボールミル、ビーズミル、又はリングミルなどが挙げられる。次に、得られた小粒子を水に再分散させて均一なシードスラリーを形成する。シードスラリーの固体充填は、好ましくは、30~300 g/Lの範囲であり、特に好ましくは50~200 g/Lの範囲である。ここに、M'の組成は必ずしも本発明におけるMと同じものである必要はないことを強調する。一実施形態において、M=M'であり、多量の最終生成物MCO₃がシード材料に変換される。本発明において使用されるシードが非水溶性であることは明らかである。

10

【0030】

一実施形態では、本発明のカーボネート前駆体は、連続攪拌タンク反応器(<http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/CSTR/CSTR.html>に記載されているようなCSTR)中で、特定の温度、pH値及び攪拌速度で製造される。直径200mm及び高さ420mmで、10LのCSTR反応器の典型的な構造及び設計を図1に示す。4つのバッフルが反応器中に設置され、ピッチ付きのブレードインペラーが底からの高さの1/3に備えられている。給液管は、バッフル上にインペラーの同一の高さで固定される。インペラーの攪拌速度は、CSTR反応器の上方のモーターにより制御される。

20

【0031】

【表1】

図1についての説明

1	ウォータージャケット	2	オーバーフロー
3	給液管	4	モーター
5	インペラー	6	pHセンサー
7	バッフル	8	温度センサー
9	出口バルブ		

30

【0032】

本発明のカーボネート前駆体の製造方法において、異なる溶液及びシードスラリーは、反応器の内容物を30~95 に維持しつつ、好ましくは50~90 に維持しつつ、同時に又はあるいは交互に反応器に送り込まれてもよい。溶液及びシードスラリーは、一定の流速、例えば、それぞれフィード溶液、カーボネート溶液、水酸化物溶液、及びシードスラリーの流速に対応する、R_{フィード}、R_{カーボネート}、R_{水酸化物}、及びR_{シード}でCSTR反応器に送り込まれる。滞留時間Reは、CSTR反応器(V)の容積を、フィード、カーボネート、水酸化物溶液、及びシードスラリーの流速の合計で除することにより計算される； $Re = V / (R_{\text{フィード}} + R_{\text{カーボネート}} + R_{\text{水酸化物}} + R_{\text{シード}})$ 。したがって、滞留時間Reは、フィード溶液、カーボネート溶液、及び水酸化物溶液の流速、並びにシードスラリーの流速を調節することにより調整できる。本発明の滞留時間Reは、1.5~6.0時間の範囲、好ましくは2.0~4.0時間の範囲に設定される。反応温度Tは、30~95 の範囲、好ましくは50~90 の範囲に設定される。CSTR反応器中の攪拌速度は、500~2000 rpmの範囲、好ましくは800~1500 rpmの範囲で設定される。

40

【0033】

反応器の中に投入されるフィード及びカーボネート溶液の量は、カーボネートイオンの総数の、フィード溶液から添加されるNi、Mn、Co及びAイオンの総モル数(M)に

50

対するモル比 (CO_3 / M) が、好ましくは $0.9 \sim 1.2$ 、特に好ましくは $0.95 \sim 1.15$ となる量である。反応物において重炭酸塩イオン中に存在する総モル数 (HCO_3) の、フィード溶液から添加される Ni 、 Mn 及び Co イオンの総モル数 (M) に対する比 (HCO_3 / M) は、好ましくは $1.9 \sim 2.4$ 、特に好ましくは $1.9 \sim 2.3$ である。反応器の中に投入されるシードの量は、シードスラリーに添加された Ni 、 Mn 、 Co 及び A イオンの総モル数 ($\text{M}'_{\text{シード}}$) の、フィード溶液から添加される Ni 、 Mn 、 Co 及び A イオンの総モル数 ($\text{M}''_{\text{フィード}}$) に対するモル比 ($\text{M}'_{\text{シード}} / \text{M}''_{\text{フィード}}$) が、好ましくは $0.001 \sim 0.1$ 、特に好ましくは $0.001 \sim 0.05$ となる量である。水酸化物溶液が添加されるとき、カーボネート/ピカーボネート溶液、及び水酸化物溶液の量は、水酸化物溶液に添加された OH の総モル数の、反応物中のカーボネートイオン又はピカーボネートイオン中に存在する CO_3 の総モル数に対する比、 OH / CO_3 が、好ましくは 0.1 未満、特に好ましくは 0.05 未満となる量である。同様に、 OH / HCO_3 は、好ましくは 0.1 未満、特に好ましくは 0.05 未満である。

10

【0034】

カーボネートの沈澱プロセスは、主として次のパラメーターにより制御される。

インペラーの攪拌速度

温度

滞留時間

pH

金属 M の濃度

CO_3 / M モル比

OH / CO_3 又は OH / HCO_3 のモル比

$\text{M}'_{\text{シード}} / \text{M}''_{\text{フィード}}$ のモル比

本発明にかかる炭酸塩前駆体は、これらのパラメーターを上述の範囲中で調整することにより製造することができる。

20

【0035】

カーボネート前駆体スラリーは、CSTR反応器のオーバーフローから捕集され、前駆体粒子は固体-液体分離工程、例えばプレス濾過又は連続遠心分離濾過により取得される。固体-液体分離プロセスは、濾過/遠心排水の伝導率が $20 \mu\text{S} / \text{m}$ よりも低くなったときに完了する。このようにして得られた粒子を 150°C で乾燥、粉碎及び分級して、本発明のカーボネート前駆体を生成する。調製したままの状態のカーボネート前駆体の典型的な走査電子顕微鏡 (SEM) 画像及びXRDパターンを、それぞれ図2及び図3に示す。図2は、本発明の方法により得られた、典型的な球状形態を示す。

30

【0036】

上述の一般式により表される (ドープ) リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト酸化物 ($\text{NMC}(\text{A})$) は、本発明の (ピ) カーボネート前駆体をリチウム化合物と混合すること、及びそのように得られた混合物を焼結することにより製造される。添加されるリチウム化合物の量は、リチウム化合物中のリチウム原子のモル数の、カーボネート前駆体中に含まれる Ni 、 Mn 、 Co 及び A 原子の総モル数 (M) に対する比 (Li / M) が、好ましくは $0.95 \sim 1.60$ 、より好ましくは $1.00 \sim 1.50$ となる量である。焼結雰囲気は特に限定されず、焼結は、例えば、多段焼結として空气中又は酸素雰囲気中で行われてもよい。焼結条件は、ベーク温度が $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $850 \sim 1000^\circ\text{C}$ であり、及び焼結時間が5時間以上、好ましくは $10 \sim 24$ 時間である。焼結後、適切に冷却及び粉碎及び必要な場合には分級することにより、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の高いBET比表面積及び $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上の高いタップ密度を有する、(ドープ) リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト酸化物 ($\text{NMC}(\text{A})$) を得ることができる。このような $\text{NMC}(\text{A})$ 材料は、xEV用の高レートのLiイオン電池にカソード材料として使用するのに好適である。

40

【0037】

本発明を次の実施例において更に例示する。

50

【0038】

比較例1：

フィード溶液の調製 NiSO_4 、 MnSO_4 、 CoSO_4 、及び MgSO_4 を脱イオン水に溶解させて、 Ni 、 Mn 、 Co 、及び Mg がそれぞれ 0.835 モル/L、 0.835 モル/L、 0.32 モル/L、及び 0.01 モル/L ($\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{Mg} = 41.75:41.75:16:0.5$) の濃度である遷移金属溶液を調製する。カーボネート溶液の調製に際しては、 Na_2CO_3 を脱イオン水に溶解し、 1.65 モル/L の Na_2CO_3 溶液を得る。原料及び炭酸塩溶液を 10L CSTR 反応器にポンプ送液する。 CO_3 ：金属のモル比は 1.0 とし、滞留時間は 3 時間に設定する。フィード溶液及びカーボネート溶液を沈澱温度 90 、インペラー攪拌速度 1000rpm に設定した CSTR 反応器に連続的にポンプ注入する。得られたカーボネート前駆体の TD は 1.7g/cm^3 であり、D50 は $23.5\mu\text{m}$ である。この前駆体は $132\text{m}^2/\text{g}$ の BET 値を示す。しかし、シードを非添加の場合のカーボネートの沈殿プロセスは不安定であり、図4の左側に示すとおり、平均粒子径 (D50) は沈殿中に絶え間なく変動する。

10

【0039】

実施例1：

シード添加はせずに、比較例1におけるものと同じ沈殿条件を用いた。シードスラリーの調製に際し、攪拌下で、 200g/L の固形充填量でシードを水に再分散させて、均一なスラリーを形成する。比較例1のシード添加はせずに (したがって $M = M'$) カーボネート加工により製造された大型のカーボネート粒子をビーズミリングし、中位径 (D50) を $1.0\mu\text{m}$ に減少させて、シードを調製する。

20

【0040】

フィード、カーボネート溶液、及びシードスラリーを 10L CSTR 反応器にポンプ送液する。 CO_3 ：金属のモル比は 1.0 とし、 $M'_{\text{シード}}/M_{\text{フィード}}$ のモル比は、連続して 0.005 (0.5 重量%)、 0.01 (1.0 重量%)、及び 0.02 (2.0 重量%) とし、滞留時間は 3 時間に設定する。フィード溶液、カーボネート溶液及びシードスラリーを、沈澱温度 90 、インペラー攪拌速度 1000rpm に設定した CSTR 反応器に連続的にポンプ注入する。炭酸塩前駆体スラリーを反応器のオーバーフローから捕集する。次に、得られた前駆体スラリーをプレスフィルターにより固体-液体分離し、脱イオン水により濾過水の伝導率が $20\mu\text{S/m}$ よりも低くなるまで数回洗浄する。このようにして得られたカーボネート前駆体ウェットケーキを 150 のオープン内で 24 時間乾燥する。最終的に得られたカーボネート前駆体は、 $(\text{Ni}_{0.415}\text{Mn}_{0.415}\text{Co}_{0.16}\text{Mg}_{0.005})\text{CO}_3$ の組成を有する。これらの生成物の TD、D50、及び BET を、以下に示す表1において比較する。

30

【0041】

【表2】

表1：比較例1及び実施例1において得られた前駆体のTD、D50、及びBETの比較

実施例	シード添加重量%	D50 (μm)	TD (g/cm^3)	BET (m^2/g)	粒子径調節性	形態
比較例1	なし	22.8	1.56	132	なし	球形
実施例1	0.5	12.5	1.30	141	あり	球形
実施例1	1.0	7.4	1.21	151	あり	球形
実施例1	2.0	4.8	1.04	206	あり	球形

40

【0042】

図4は、左側にシード添加開始から4日間の比較例1の状況を表す。沈殿プロセスは効果的に安定化され、粒子径はシードスラリーの重量比を変えることにより良好に調節する

50

ことができる。右側に示す条件は、実施例1のデータに対応する。

【0043】

一般的に言って、本発明では、極めて低濃度（5 g / L）のキレート剤（例えば、 NH_4OH ）が使用されるか、あるいは更にはキレート剤は全く使用されておらず、CSTR反応器における典型的なカーボネート沈殿プロセスの際の核生成速度は極めて速い。これこそが、シード添加を行わなかった場合にカーボン（carbon）沈殿プロセスが不安定になる理由である。反応器に小型のシードを添加した後、原理上は、反応器において核生成プロセスは発生せず、結果として新しい金属カーボネートはシード表面上でのみ成長する。原理上は、カーボネート沈殿はシードの表面上でのみ生じることから、反応器において、シード添加後の粒子径は、 $M'_{\text{シード}}/M''_{\text{フィード}}$ のモル比、並びに反応器に添加されるシードの量及び大きさにより決定することができる。これが、カーボネート沈殿プロセスを安定化させるシード添加プロセスを可能にし、かつシード添加後の粒子径を調節可能（すなわち、シードの量を変えることで）にする機構である。例えば、粒子径は、 $M'_{\text{シード}}/M''_{\text{フィード}}$ モル比を増加させることにより減少できる。より多量のシードを反応器に添加すると、カーボネートが各シード上であまり成長しなくなってしまうことから、結果的に粒子径は減少することになる。しかしながら、表2に示されるように、 $M'_{\text{シード}}/M''_{\text{フィード}}$ 比を増大させたとき、スラリー、及び特に乾燥前駆体生成物中の粒子のPSDのスペンが増大する。このデータは、乾燥後のD50と、スペンの変化を示す。スラリー及び乾燥生成物のD50及びスペンを比較した場合、シード添加量を上げるとD50及びスペンの両方が高くなる。これは、特に高シード添加レベル（ここで、シードはより微細である）では、乾燥後に、粗面を有する粒子上で微粒子が凝集し、D50及びスペン値が増大するためである。シード及びフィードの金属組成は同一であり、 $M'_{\text{シード}}/M''_{\text{フィード}}$ はシードの重量%に対応することには留意されたい。

【0044】

【表3】

表2：比較例1及び実施例1において得られた前駆体の、スラリー乾燥前後のD50及びスペンの比較。

実施例	シード添加重量%	$M'_{\text{シード}}/M''_{\text{フィード}}$	スラリーにおけるD50(μm)	スラリーにおけるスペン	乾燥後のD50(μm)	乾燥後のスペン
比較例1	なし	—	22.8	1.28	22.9	1.28
実施例1	0.5	0.005	12.5	1.70	11.7	1.67
実施例1	1.0	0.01	7.4	1.54	8.7	1.75
実施例1	2.0	0.02	4.8	1.88	5.9	4.24

【0045】

比較例2：

フィード溶液の調製： NiSO_4 、 MnSO_4 、及び CoSO_4 を脱イオン水に溶解させて、Ni、Mn、Coのそれぞれの濃度が0.44モル/L、1.34モル/L、0.22モル/L（Ni：Mn：Co = 22：67：11）である遷移金属溶液を調製する。カーボネート溶液の調製に際しては、 Na_2CO_3 を脱イオン水に溶解し、1.65モル/Lの Na_2CO_3 溶液を得る。水酸化物溶液の調製に際しては、 NaOH を脱イオン水に溶解し、10モル/Lの NaOH 溶液を得る。フィード、水酸化物、及びカーボネート溶液を、それぞれ流速 $R_{\text{フィード}} = 25.7 \text{ mL/分}$ 、 $R_{\text{NaOH}} = 0.2 \text{ mL/分}$ 、及び $R_{\text{カーボネート}} = 29.7 \text{ mL/分}$ で10L CSTR反応器にポンプ送液する。 CO_3 ：金属のモル比は1.0であり、OH： CO_3 のモル比は0.04である。滞留時間は3時間に設定する。沈澱温度80、インペラー攪拌速度1000rpmに設定したCSTR反応器にフィード溶液及びカーボネート溶液を連続的にポンプ注入する。したがって、得られたカーボネート前駆体のTDは 1.8 g/cm^3 であり、D50は $13.4 \mu\text{m}$

である。この前駆体は $11.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 値を示す。しかし、シードを非添加の場合のカーボネートの沈殿プロセスは不安定であり、図5の左側に示すとおり、中位径 (D50) は沈殿中に絶え間なく変動する。

【0046】

実施例2：

シード添加はせずに、比較例2におけるものと同じ沈殿条件を用いた。小型のシード粒子 ($1.0 \mu\text{m}$) は、CSTR 反応器からのシード添加はせずに、同じ沈殿条件下で捕集された大型のカーボネート前駆体粒子をボールミリングすることにより製造する。(比較例2、したがって $M = M'$)。シードスラリーの調製に際し、攪拌下で、 $150 \text{ g} / \text{L}$ の固形充填量で小型の MCO_3 粒子 ($\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} = 22 : 67 : 11$) を水に再分散させて、均一なスラリーを形成する。

10

【0047】

フィード、水酸化物溶液及びカーボネート溶液、並びにシードスラリーを、それぞれ流速 $R_{\text{フィード}} = 25.7 \text{ mL} / \text{分}$ 、 $R_{\text{NaOH}} = 0.2 \text{ mL} / \text{分}$ 、及び $R_{\text{カーボネート}} = 29.7 \text{ mL} / \text{分}$ で 10 L CSTR 反応器にポンプ送液する。 CO_3 : 金属のモル比は 1.0 とし、 $\text{OH} : \text{CO}_3$ のモル比は、連続して 0.04 とし、 $M'_{\text{シード}} / M_{\text{フィード}}$ のモル比は 0.01 (1重量%) 及び 0.05 (5重量%) に設定する。滞留時間は3時間に設定する。沈殿温度 80°C 、インペラー攪拌速度 1000 rpm に設定した CSTR 反応器に溶液を連続的にポンプ注入する。

20

【0048】

炭酸塩前駆体スラリーを CSTR 反応器のオーバーフローから捕集する。次に、得られた前駆体スラリーをプレスフィルターにより固体-液体分離し、脱イオン水により濾過水の伝導率が $20 \mu\text{S} / \text{m}$ よりも低くなるまで数回洗浄する。このようにして得られたカーボネート前駆体ウェットケーキを 150°C のオープン内で24時間乾燥する。得られたカーボネート前駆体の TD、D50、及び BET を、以下に示す表2において比較する。

【0049】

【表4】

表3：比較例2及び実施例2において得られた前駆体のTD、D50、及びBETの比較

30

実施例	シード添加重量%	D50 (μm)	TD (g / cm^3)	BET (m^2 / g)	粒子径調節性	形態
比較例2	なし	13.4	1.8	11.2	なし	球形
実施例2	1.0	7.4	1.4	37	あり	球形
実施例2	5.0	4.2	1.2	41	あり	球形

【0050】

図5は、シード添加開始から12日間の比較例2の状況を表す。沈殿プロセスは、効果的に安定化されており、シードスラリーの重量比を変えることにより、粒子径が良好に調節される。右側に、実施例2のデータに対応する条件の結果を示す。

40

【0051】

以下の表4には、実施例2における生成物とほとんど同じ条件で作成した前駆体生成物(実施例2'とする)の乾燥前後のSpanを、シードレベルの関数として示す。この結果は実施例1と同様の傾向を示す。

【0052】

【表 5】

表4:スラリーの乾燥前後に実施例2と同じ組成を有する前駆体生成物のD50及びスパンの比較。

実施例	シード添加重量%	$M'_{シード} / M''_{フィード}$	スラリーにおけるD50(μm)	スラリーにおけるスパン	乾燥後のD50(μm)	乾燥後のスパン
比較例2'	なし	—	12.4	1.41	13.2	1.66
実施例2'	1.0	0.01	7.2	1.57	7.05	1.87
実施例2'	5.0	0.05	4.1	1.88	5.45	4.58

10

【0053】

実施例3:

フィード溶液の調製 NiSO_4 、 MnSO_4 、及び CoSO_4 を脱イオン水に溶解させて、 Ni 、 Mn 、 Co のそれぞれの濃度が 1.2 モル/L、0.4 モル/L、0.4 モル/L ($\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} = 60 : 20 : 20$) である遷移金属溶液を調製する。炭酸塩溶液の調製に対しては、 Na_2CO_3 を脱イオン水に溶解し、1.65 モル/L の Na_2CO_3 溶液を得る。

【0054】

$M'_{シード} / M''_{フィード} = 0.04$ とし、 MnCO_3 をシード添加したことを除き実施例1におけるものと同じ沈殿条件を使用した(ここで、 $\text{Mn} = \text{M}'$ 、 M)。 MnCO_3 シーズは、市販の MnCO_3 製品を 0.5 μm にボールミリングし、次に水に分散させることにより製造される。シーズスラリーの固体充填は 100 g/L である。シード添加前は、反応器中のカーボネート前駆体の粒子径は絶えず変動し、D50 は 24.8 μm である。シード添加後、反応器において中位径は 7.1 μm で安定化される。炭酸塩前駆体スラリーを CSTR 反応器のオーバーフローから捕集する。次に、得られた前駆体スラリーをプレスフィルターにより固体-液体分離し、脱イオン水により濾過水の伝導率が 20 $\mu\text{S}/\text{m}$ よりも低くなるまで数回洗浄する。このようにして得られたカーボネート前駆体ウエットケーキを 150 のオープン内で 24 時間乾燥する。

20

【0055】

得られたカーボネート前駆体の BET は 240 m^2/g 、TD は 1.1 g/cm^3 である。

30

【0056】

実施例4:

フィード溶液の調製: NiSO_4 、 MnSO_4 、及び CoSO_4 を脱イオン水に溶解させて、 Ni 、 Mn 、 Co のそれぞれの濃度が 0.67 モル/L、0.67 モル/L、0.67 モル/L ($\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} = 1 : 1 : 1$) である遷移金属溶液を調製する。炭酸塩溶液の調製に対しては、 Na_2CO_3 を脱イオン水に溶解し、1.65 モル/L の Na_2CO_3 溶液を得る。 TiO_2 シード添加の $M'_{シード} / M''_{フィード} = 0.01$ としたことを除き実施例1におけるものと同じ沈殿条件を使用した(ここで、 $\text{M}' = \text{M}$)。 TiO_2 ナノ粒子 (D50 = 250 nm) を水に分散して、50 g/L の固形充填量で懸濁液を調製する。シード添加前、反応器中のカーボネート前駆体の粒子径は、絶えず変動し、D50 は 20.1 μm である。シード添加後、反応器中の中位径は 6.8 μm で安定化される。炭酸塩前駆体スラリーを CSTR 反応器のオーバーフローから捕集する。次に、得られた前駆体スラリーをプレスフィルターにより固体-液体分離し、脱イオン水により濾過水の伝導率が 20 $\mu\text{S}/\text{m}$ よりも低くなるまで数回洗浄する。このようにして得られたカーボネート前駆体ウエットケーキを 150 のオープン内で 24 時間乾燥する。得られたカーボネート前駆体の BET は 93 m^2/g 、TD は 1.3 g/cm^3 である。最終的に得られたカーボネート前駆体は、($\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ti}_{0.01}$) CO_3 の組成を有する。

40

50

【 0 0 5 7 】

実施例 5 :

フィード溶液の調製 NiSO_4 、 MnSO_4 、及び CoSO_4 を脱イオン水に溶解させて、 Ni 、 Mn 、 Co のそれぞれの濃度が 1.2 モル/L、 0.4 モル/L、 0.4 モル/L ($\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}=60:20:20$) である遷移金属溶液を調製する。重炭酸ナトリウム溶液の調製に際し、 NaHCO_3 を脱イオン水に溶解し、 1.0 モル/L の NaHCO_3 溶液を得る。 CO_3 : 金属のモル比を 2.05 にしたことを除き、実施例 1 におけるものと同じ沈殿条件を使用した。小型のシード粒子 ($1.0 \mu\text{m}$) は、CSTR 反応器からのシード添加はせずに、同じ沈殿条件下で捕集された大型のカーボネート前駆体粒子をボールミリングすることにより調製する。シードスラリーの調製に際し、攪拌下で、 100 g/L の固形充填量で小型の MCO_3 粒子 ($\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}=60:20:20$) を水に再分散させて、均一なスラリーを形成する。 $M'_{\text{シード}}/M''_{\text{フィード}}$ のモル比は、連続して 0.004 (0.4 重量%) に設定した (ここで、 $M'=M$)。滞留時間は 3 時間に設定する。沈殿温度 90°C 、インペラー攪拌速度 1000 rpm に設定した CSTR 反応器に溶液を連続的にポンプ注入する。シード添加前、反応器中のカーボネート前駆体の粒子径は、絶えず変動し、 D_{50} は $10.6 \mu\text{m}$ である。シード添加後、反応器中の中位径は $6.5 \mu\text{m}$ で安定化される。炭酸塩前駆体スラリーを CSTR 反応器のオーバーフローから捕集する。次に、得られた前駆体スラリーをプレスフィルターにより固体-液体分離し、脱イオン水により濾過水の伝導率が $20 \mu\text{S/m}$ よりも低くなるまで数回洗浄する。このようにして得られたカーボネート前駆体ウェットケーキを 150°C のオーブン内で 24 時間乾燥する。得られたカーボネート前駆体の BET は $223 \text{ m}^2/\text{g}$ 、TD は 1.1 g/cm^3 である。

10

20

【 0 0 5 8 】

上記の実施例において、CSTR にはアンモニアを添加していない。

【 図 1 】

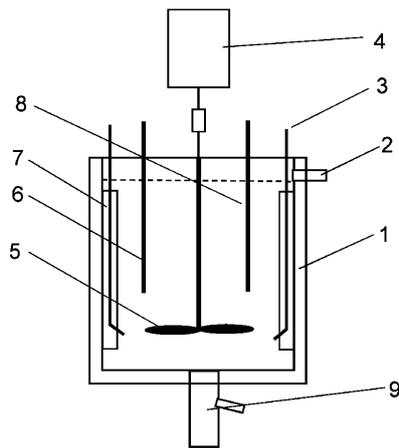
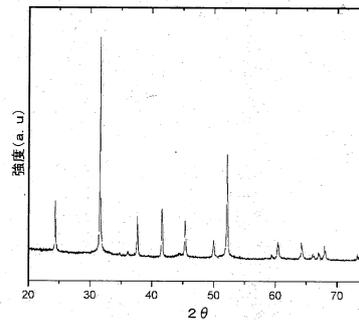
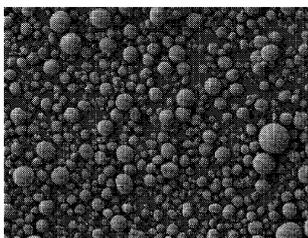


Figure 1

【 図 3 】

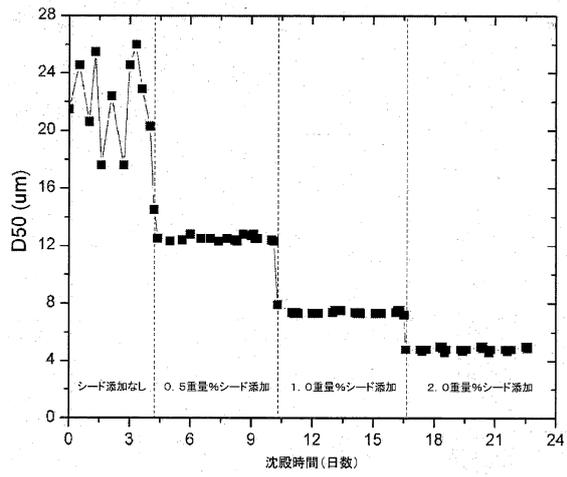


【 図 2 】

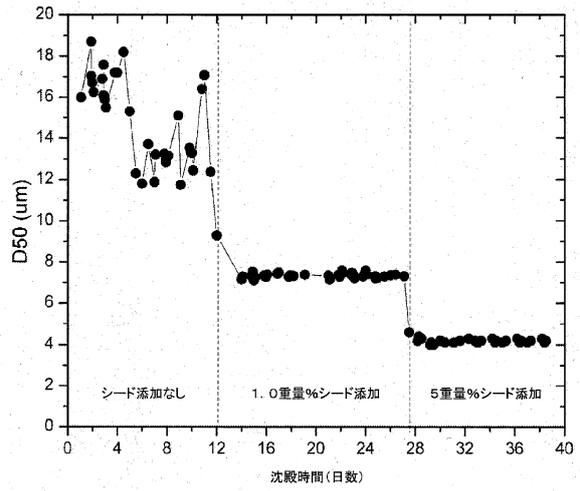


— = 10 μm
Figure 2

【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジン・フ
ベルギー・B - 2 6 0 0 ・アントウェルペン・ドゥ・ルスト・ダルデマデラーン・2 / 5 1
- (72)発明者 ホンピョオ・ホン
大韓民国・チュンチョンナム - ド・ベクソクドン・チョナン・(番地なし)・ブルーミング・アパート・1 0 1 - 2 0 4
- (72)発明者 イェンス・パウルセン
大韓民国・テジョン・3 0 5 - 7 0 7 ・ユソン - グ・シンソン・ドン・1 6 0 - 1 ・ハヌル・アパート・1 0 8 - 2 0 1
- (72)発明者 ジンドゥ・オ
大韓民国・チュンチョンナム - ド・チョナン・ソプクグ・3 ゴンダン・2 口・7 1
- (72)発明者 ダニエル・ネリス
ベルギー・B - 3 9 9 0 ・ペーアー・ウィッテ・ステーンストラート・2
- (72)発明者 エリック・ロベール
ベルギー・B - 4 0 0 0 ・リエージュ・リュ・フォン・ピレット・1 4 2

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 特表2006 - 503789 (JP, A)
特表2008 - 535173 (JP, A)
特開平11 - 240721 (JP, A)
特開2016 - 153347 (JP, A)
特開昭59 - 146943 (JP, A)
特表2017 - 536654 (JP, A)
中国特許出願公開第103708561 (CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0 , 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)