



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I804647 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：108124167

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 09 日

(51)Int. Cl. : C01B25/45 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2018/07/10 日本

2018-130663

2019/01/25 日本

2019-010864

(71)申請人：日商日本化學工業股份有限公司 (日本) NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：深沢純也 FUKAZAWA, JUNYA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

CN 103413918A

CN 107069029A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：8 共 33 頁

(54)名稱

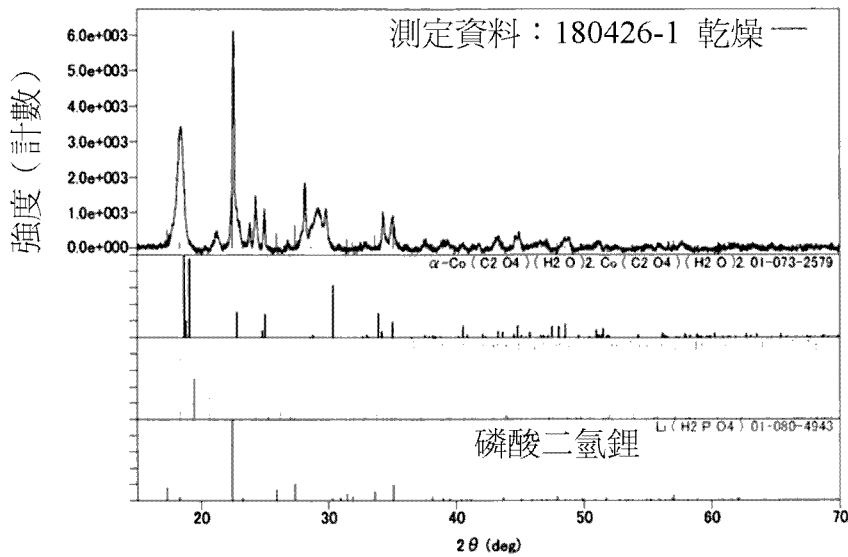
磷酸鈷鋰的製造方法及磷酸鈷鋰碳複合體的製造方法

(57)摘要

一種磷酸鈷鋰的製造方法，其中該磷酸鈷鋰由下述通式 (1) 表示： $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (1) (式中， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 表示選自 Mg、Zn、Cu、Fe、Cr、Mn、Ni、Al、B、Na、K、F、Cl、Br、I、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Y、Yb、Si、S、Mo、W、V、Bi、Te、Pb、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ga、Ge、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy 及 Ho 中的一種或兩種以上的金屬元素)，該磷酸鈷鋰的製造方法的特徵在於包括：第一步驟，於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷，繼而添加磷酸及氫氧化鋰，製備水性原料漿 (1)；第二步驟，利用介質磨機對該水性原料漿 (1) 進行濕式粉碎處理，獲得包含原料粉碎處理物的漿 (2)；第三步驟，對該包含原料粉碎處理物的漿 (2) 進行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅物；第四步驟，將該反應前驅物煅燒。根據本發明，可提供一種可利用工業上有利的方法，獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰的方法。

Provided is a method of manufacturing lithium cobalt phosphate expressed by the following general formula (1): $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (1). Where $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, and M is one or two types of metal elements selected from Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, Al, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Y, Yb, Si, S, Mo, W, V, Bi, Te, Pb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, and Ho), the method including a first step, a second step, a third step, and a fourth step. The first step is to prepare slurry (1) made from water soluble raw material by adding organic acid and cobalt hydroxide to water solvent, and then adding phosphoric acid and lithium hydroxide thereto. The second step is to treat the slurry (1) by wet pulverization with a media mill, so as to obtain slurry (2) containing product made of the pulverized raw material. The third step is to obtain precursor by treating the slurry (2) by spray drying. The fourth step is to calcine the precursor. The present invention provides a method of providing a single-phase lithium cobalt phosphate for X-ray diffraction through an industrially beneficial process.

指定代表圖：



【圖 1】

特徵化學式：





I804647

【發明摘要】

【中文發明名稱】磷酸鈷鋰的製造方法及磷酸鈷鋰碳複合體的製造方法

【英文發明名稱】METHOD OF MANUFACTURING LITHIUM COBALT PHOSPHATE AND METHOD OF MANUFACTURING CARBON COMPOSITE OF LITHIUM COBALT PHOSPHATE

【中文】

一種磷酸鈷鋰的製造方法，其中該磷酸鈷鋰由下述通式（1）表示： $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ （1）（式中， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ ，M表示選自Mg、Zn、Cu、Fe、Cr、Mn、Ni、Al、B、Na、K、F、Cl、Br、I、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Y、Yb、Si、S、Mo、W、V、Bi、Te、Pb、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ga、Ge、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy及Ho中的一種或兩種以上的金屬元素），該磷酸鈷鋰的製造方法的特徵在於包括：第一步驟，於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷，繼而添加磷酸及氫氧化鋰，製備水性原料漿（1）；第二步驟，利用介質磨機對該水性原料漿（1）進行濕式粉碎處理，獲得包含原料粉碎處理物的漿（2）；第三步驟，對該包含原料粉碎處理物的漿（2）進行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅物；第四步驟，將該反應前驅物煅燒。根據本發明，可提供一種可利用工業上有利的方法，獲得X射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰的方法。

【英文】 Provided is a method of manufacturing lithium cobalt phosphate expressed by the following general formula (1): $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (1). Where $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, and M is one or two types of metal elements selected from Mg, Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, Al, B, Na, K, F, Cl, Br, I, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Y, Yb, Si, S, Mo, W, V, Bi, Te, Pb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ga, Ge, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, and Ho), the method including a first step, a second step, a third step, and a fourth step. The first step is to prepare slurry (1) made from water soluble raw material by adding organic acid and cobalt hydroxide to water solvent, and then adding phosphoric acid and lithium hydroxide thereto. The second step is to treat the slurry (1) by wet pulverization with a media mill, so as to obtain slurry (2) containing product made of the pulverized raw material. The third step is to obtain precursor by treating the slurry (2) by spray drying. The fourth step is to calcine the precursor.

The present invention provides a method of providing a single-phase lithium cobalt phosphate for X-ray diffraction through an industrially beneficial process.

【指定代表圖】 圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】磷酸鈷鋰的製造方法及磷酸鈷鋰碳複合體的製造方法

【英文發明名稱】METHOD OF MANUFACTURING LITHIUM COBALT PHOSPHATE AND METHOD OF MANUFACTURING CARBON COMPOSITE OF LITHIUM COBALT PHOSPHATE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種作為鋰二次電池、全固態電池等的正極材有用的磷酸鈷鋰的製造方法及磷酸鈷鋰碳複合體的製造方法。

【先前技術】

【0002】 作為行動設備、筆記型個人電腦的電池而有效利用鋰離子電池。一般認為，鋰離子電池的電容、能量密度優異。另外，亦期待作為混合動力汽車或電動汽車的利用。鋰離子二次電池於汽車用途中使用時，與先前相比，溫度或充放電電流的條件變得苛刻。

【0003】 磷酸鈷鋰（ LiCoPO_4 ）等橄欖石（olivine）型磷酸鹽即便於高溫下，亦因其牢固的結構而不會釋放氧，安全性變高，因此作為汽車用途的鋰二次電池、全固態電池等的正極活性物質而受到關注。

【0004】 作為磷酸鈷鋰的製造方法，例如專利文獻 1 中提出有如

下方法，即，以乾式混合碳酸鋰、三氧化鈷及五氧化磷，並將該混合物於大氣中以 780℃ 進行煅燒。另外，專利文獻 2 中提出有如下方法，即，將乙酸鋰、乙酸鈷及磷酸氫銨添加於水中，並利用濃硝酸以 pH 成為 1.5 以下的方式進行調整，獲得溶解液，繼而於添加作為抑制粒子成長的螯合劑的乙醇酸後去除溶劑，進而乾燥並將所獲得的前驅物於氫氣環境中以 600℃ 進行煅燒。另外，專利文獻 3 中提出有如下方法，即，將氫氧化鋰、磷酸氫銨溶解於經 N₂ 起泡 (bubbling) 的水中後，添加溶解有硫酸鈷的水溶液而獲得混合溶液，將去除溶劑而獲得的前驅物於氮氣環境中以 600℃ 進行煅燒。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開平 9-134724 號公報、0008 段落

[專利文獻 2]日本專利特開 2015-88266 號公報、0044 段落

[專利文獻 3]日本專利特開 2015-170464 號公報、0066 段落

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

磷酸鈷鋰作為安全的正極活性物質而受到關注，於如專利文獻 1 般以乾式混合各原料的方法中，於 X 射線繞射分析中，難以獲得單相的磷酸鈷鋰。另外，於專利文獻 1～專利文獻 3 的方法中，為了獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰，需要 600℃ 以上

的高溫下的煅燒，於工業上不利。因此，進而期望利用工業上有利方法提供磷酸鈷鋰。

【0007】 因此，本發明的目的在於提供一種可利用工業上有利的方法，獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰的方法。另外，本發明的目的在於提供一種可獲得該磷酸鈷鋰與碳的複合體的方法。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明者等人鑒於所述實際情況，反覆進行了努力研究，結果發現，於至少使用氫氧化鈷、磷酸及氫氧化鋰作為原料，且以濕式製備原料混合物的方法中，若於有機酸的存在下，亦考慮原料的添加順序來製備原料混合物，則各原料均勻地分散，獲得處理容易的水性原料漿。另外發現，該水性原料漿能夠利用介質磨機（media mill）進行濕式粉碎處理。進而發現，將包含對該水性原料漿進行濕式粉碎處理而得的粉碎處理物的漿進行噴霧乾燥處理而獲得反應前驅物，即便於較先前更低的溫度下進行煅燒，亦可獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰，反應性優異，從而完成了本發明。

【0009】 即，本發明（1）提供一種磷酸鈷鋰的製造方法，其中該磷酸鈷鋰由下述通式（1）表示：



（式中， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 表示選自 Mg（鎂）、

Zn (鋅)、Cu (銅)、Fe (鐵)、Cr (鉻)、Mn (錳)、Ni (鎳)、Al (鋁)、B (硼)、Na (鈉)、K (鉀)、F (氟)、Cl (氯)、Br (溴)、I (碘)、Ca (鈣)、Sr (銦)、Ba (鋇)、Ti (鈦)、Zr (鋯)、Hf (鈪)、Nb (鈮)、Ta (鉭)、Y (鈹)、Yb (鐳)、Si (矽)、S (硫)、Mo (鉬)、W (鎢)、V (釩)、Bi (鉍)、Te (碲)、Pb (鉛)、Ag (銀)、Cd (鎘)、In (銦)、Sn (錫)、Sb (銻)、Ga (鎵)、Ge (鍮)、La (鐳)、Ce (鈰)、Nd (釹)、Sm (釷)、Eu (鈾)、Tb (鉕)、Dy (鐳) 及 Ho (釹) 中的一種或兩種以上的金屬元素)，

該磷酸鈷鋰的製造方法包括：

第一步驟，於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷，繼而添加磷酸及氫氧化鋰，製備水性原料漿（1）；

第二步驟，利用介質磨機對該水性原料漿（1）進行濕式粉碎處理，獲得包含原料粉碎處理物的漿（2）；

第三步驟，對該包含原料粉碎處理物的漿（2）進行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅物；以及

第四步驟，將該反應前驅物煅燒。

【0010】 另外，本發明（2）提供一種如（1）所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中使所述第一步驟的水性原料漿（1）或所述第二步驟的包含原料粉碎處理物的漿（2）更含有 M 源（M 表示選自 Mg、Zn、Cu、Fe、Cr、Mn、Ni、Al、B、Na、K、F、Cl、Br、I、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Y、Yb、Si、S、Mo、W、V、Bi、Te、Pb、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ga、Ge、La、Ce、Nd、Sm、Eu、

Tb、Dy 及 Ho 中的一種或兩種以上的金屬元素)。

【0011】 另外，本發明（3）提供一種如（1）或（2）所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中所述包含原料粉碎處理物的漿（2）中的固體成分的平均粒徑為 1.5 μm 以下。

【0012】 另外，本發明（4）提供一種如（1）～（3）中任一項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中所述有機酸為羧酸。

【0013】 另外，本發明（5）提供一種如（1）～（3）中任一項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中所述有機酸為草酸。

【0014】 另外，本發明（6）提供一種如（1）～（5）中任一項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中所述反應前驅物含有鈷的有機酸鹽及鋰的磷酸鹽。

【0015】 另外，本發明（7）提供一種如（1）～（6）中任一項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中煅燒溫度為 380°C ～ 1100°C。

【0016】 另外，本發明（8）提供一種如（1）～（7）中任一項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，更包括：第五（A）步驟，對進行所述第四步驟而獲得的磷酸鈷鋰進行加熱處理。

【0017】 另外，本發明（9）提供一種磷酸鈷鋰碳複合體的製造方法，其特徵在於包括：第五（B）步驟，將藉由進行如本發明（1）～（7）中任一項所述的磷酸鈷鋰的製造方法而獲得的磷酸鈷鋰、與藉由加熱分解而產生碳的導電性碳材料源混合，獲得該磷酸鈷鋰與該導電性碳材料源的混合物，繼而對該混合物進行加熱處理，加熱分解該導電性碳材料源，藉此獲得磷酸鈷鋰碳複合體。

【0018】 另外，本發明（10）提供一種如（9）所述的磷酸鈷鋰碳複合體的製造方法，其中所述第五（B）步驟的加熱處理的加熱處理溫度為 $180^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。

[發明的效果]

【0019】 根據本發明的磷酸鈷鋰的製造方法，即便於低於 600°C 的溫度下進行煅燒，亦可獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰，因此可以工業上有利的方式提供一種作為鋰二次電池、全固態電池等的正極材有用的磷酸鈷鋰。另外，根據本發明，可提供一種該磷酸鈷鋰與碳的複合體。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖 1 是實施例 1 的第三步驟中所獲得的反應前驅物的 X 射線繞射圖。

圖 2 是實施例 1 中所獲得的磷酸鈷鋰的 X 射線繞射圖。

圖 3 是實施例 2 中所獲得的磷酸鈷鋰的 X 射線繞射圖。

圖 4 是比較例 1 中所獲得的固體成分的 X 射線繞射圖。

圖 5 是比較例 2 中所獲得的反應前驅物的 X 射線繞射圖。

圖 6 是比較例 2 中所獲得的煅燒品的 X 射線繞射圖。

圖 7 是實施例 1 中所獲得的磷酸鈷鋰的掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）照片。

圖 8 是實施例 6 中所獲得的磷酸鈷鋰的 X 射線繞射圖。

【實施方式】

【0021】 本發明的磷酸鈷鋰的製造方法為製造如下磷酸鈷鋰的方法，其中該磷酸鈷鋰由下述通式（1）表示：



（式中， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 表示選自 Mg、Zn、Cu、Fe、Cr、Mn、Ni、Al、B、Na、K、F、Cl、Br、I、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Y、Yb、Si、S、Mo、W、V、Bi、Te、Pb、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ga、Ge、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy 及 Ho 中的一種或兩種以上的金屬元素），

該磷酸鈷鋰的製造方法包括：

第一步驟，於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷，繼而添加磷酸及氫氧化鋰，製備水性原料漿（1）；

第二步驟，利用介質磨機對該水性原料漿（1）進行濕式粉碎處理，獲得包含原料粉碎處理物的漿（2）；

第三步驟，對該包含原料粉碎處理物的漿（2）進行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅物；以及

第四步驟，將該反應前驅物煅燒。

【0022】 藉由本發明的磷酸鈷鋰的製造方法而獲得的磷酸鈷鋰為具有橄欖石結構的磷酸鈷鋰，且由下述通式（1）表示：



(式中， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 表示選自 Mg、Zn、Cu、Fe、Cr、Mn、Ni、Al、B、Na、K、F、Cl、Br、I、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Y、Yb、Si、S、Mo、W、V、Bi、Te、Pb、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ga、Ge、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy 及 Ho 中的一種或兩種以上的金屬元素)。

【0023】 通式(1)的式中的 x 為 0.8 以上且 1.2 以下，較佳為 0.9 以上且 1.1 以下。y 為 0 以上且 0.5 以下，較佳為 0 以上且 0.4 以下。M 為出於提高電池特性的目的而視需要含有的金屬元素。M 表示選自 Mg、Zn、Cu、Fe、Cr、Mn、Ni、Al、B、Na、K、F、Cl、Br、I、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Y、Yb、Si、S、Mo、W、V、Bi、Te、Pb、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ga、Ge、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy 及 Ho 中的一種或兩種以上的金屬元素，較佳為選自 Fe、Ni 及 Mn 中的一種或兩種以上。

【0024】 本發明的磷酸鈷鋰的製造方法的第一步驟為於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷，繼而添加磷酸及氫氧化鋰，製備水性原料漿(1)的步驟。

【0025】 若於水溶劑中添加氫氧化鈷、磷酸及氫氧化鋰，則漿呈餅狀，亦無法進行攪拌等。本發明者等人發現，若於水溶劑中添加有機酸、氫氧化鈷，繼而添加磷酸及氫氧化鋰，則各原料均勻地分散，而獲得處理容易的水性原料漿(1)。另外發現，該水性原料漿(1)能夠利用介質磨機進行濕式粉碎處理。

【0026】 第一步驟中，首先，於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷，藉此氫氧化鈷與有機酸反應，成為鈷的有機酸鹽。繼而，藉由向包含該鈷的有機酸鹽的水性漿（A）中添加磷酸及氫氧化鋰，進而磷酸與氫氧化鋰反應，成為鋰的磷酸鹽。因此，進行第一步驟而獲得的水性原料漿（1）至少包含鈷的有機酸鹽與鋰的磷酸鹽。

【0027】 第一步驟的有機酸例如可列舉：甲酸、乙酸、乙醇酸、乳酸、葡萄糖酸等單羧酸；草酸、馬來酸、丙二酸、蘋果酸、酒石酸、丁二酸等二羧酸；羧基的數量為 3 的檸檬酸等羧酸。該些中，作為有機酸，就與氫氧化鈷的反應性優異的方面而言，較佳為草酸。

【0028】 有機酸的添加量為有機酸中的碳原子相對於氫氧化鈷中的鈷原子的莫耳比（ C/Co ）成為 1.5 以上的量。若有機酸中的碳原子相對於氫氧化鈷中的鈷原子的莫耳比（ C/Co ）未滿所述範圍，則生成 $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ，漿呈餅狀，有無法攪拌的傾向。另外，就漿的黏度穩定的方面而言，有機酸的添加量較佳為有機酸中的碳原子相對於氫氧化鈷中的鈷原子的莫耳比（ C/Co ）成為 1.5～2.5 的量，特佳為成為 1.7～2.3 的量。

【0029】 相對於水溶劑 100 質量份，氫氧化鈷於水溶劑中的添加量為 5 質量份～30 質量份，較佳為 7 質量份～25 質量份。藉由氫氧化鈷於水溶劑中的添加量處於所述範圍，漿的黏度穩定。

【0030】 於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷後，為了使有機酸與氫氧化鈷反應，較佳的是於 $15^{\circ}C \sim 90^{\circ}C$ 下、較佳為 $20^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 下

攪拌 30 分鐘以上、較佳為 30 分鐘～2 小時。並且，藉由使有機酸與氫氧化鈷反應，可獲得至少包含鈷的有機酸鹽的水性漿（A）。

【0031】 於包含鈷的有機酸鹽的水性漿（A）的製備中，有機酸及氫氧化鈷的添加順序並無特別限定，就漿的黏度穩定的方面而言，較佳為於水溶劑中添加有機酸，繼而添加氫氧化鈷。

【0032】 第一步驟中，繼而於包含鈷的有機酸鹽的水性漿（A）中添加磷酸及氫氧化鋰。

【0033】 磷酸於包含鈷的有機酸鹽的水性漿（A）中的添加量為水性漿（A）中的鈷原子相對於磷酸中的磷原子的莫耳比（Co/P）成為較佳為 0.7～1.3、特佳為 0.8～1.2 的量。藉由水性漿（A）中的鈷原子相對於磷酸中的磷原子的莫耳比（Co/P）處於所述範圍，而容易獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰。

【0034】 氫氧化鋰於包含鈷的有機酸鹽的水性漿（A）中的添加量為氫氧化鋰中的鋰原子相對於磷酸中的磷原子的莫耳比（Li/P）成為較佳為 0.7～1.3、特佳為 0.8～1.2 的量。藉由氫氧化鋰中的鋰原子相對於磷酸中的磷原子的莫耳比（Li/P）處於所述範圍，而容易獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰。

【0035】 第一步驟中，若於包含鈷的有機酸鹽的水性漿（A）中添加磷酸及氫氧化鋰，則磷酸與氫氧化鋰反應而生成鋰的磷酸鹽。第一步驟中的水性原料漿（1）較佳為包含鋰的磷酸鹽。第一步驟中，為了使磷酸與氫氧化鋰反應，較佳的是於 15℃～90℃、較佳為 20℃～80℃ 下攪拌 30 分鐘以上、較佳為 30 分鐘～2 小時。

【0036】 由包含鈷的有機酸鹽的水性漿(A)製備水性原料漿(1)時，於包含鈷的有機酸鹽的水性漿(A)中添加磷酸及氫氧化鋰的順序並無特別限定，就可藉由將漿的 pH 保持為酸性側來使漿黏度穩定的方面而言，較佳為於包含鈷的有機酸鹽的水性漿(A)中添加磷酸，繼而添加氫氧化鋰。

【0037】 如上所述，於第一步驟中獲得水性原料漿(1)，本發明的磷酸鈷鋰的製造方法中，可視需要於第一步驟中，使水性原料漿(1)更含有 M 源(M 表示選自 Mg、Zn、Cu、Fe、Cr、Mn、Ni、Al、B、Na、K、F、Cl、Br、I、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Y、Yb、Si、S、Mo、W、V、Bi、Te、Pb、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ga、Ge、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy 及 Ho 中的一種或兩種以上的金屬元素)。

【0038】 作為 M 源，例如可列舉：包含 M 元素的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、有機酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽。

【0039】 M 源的添加量為 M 源中的 M 原子相對於氫氧化鈷中的鈷原子與 M 源中的 M 原子的合計的莫耳比($M/(M+Co)$)成為較佳為 0.7~1.3、特佳為 0.8~1.2 的量。藉由 M 源中的 M 原子相對於氫氧化鈷中的鈷原子與 M 源中的 M 原子的合計的莫耳比($M/(M+Co)$)處於所述範圍，而容易獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰。

【0040】 第一步驟中的 M 源的添加時期並無特別限定，可於進行第二步驟前的任一時期添加 M 源，使水性原料漿(1)中含有 M

源。

【0041】 本發明的磷酸鈷鋰的製造方法中，第一步驟中，首先，於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷，繼而添加磷酸及氫氧化鋰，藉此各原料均勻地分散，處理容易，另外，可獲得能夠利用介質磨機進行濕式粉碎處理的水性原料漿（1）。

【0042】 本發明的磷酸鈷鋰的製造方法的第二步驟為對進行第一步驟而獲得的水性原料漿（1），利用介質磨機進行濕式粉碎處理，獲得包含粉碎處理物的漿（2）的步驟。

【0043】 第二步驟中，利用介質磨機進行濕式粉碎時的水性原料漿（1）中的固體成分濃度為 5 質量%～40 質量%，特佳為 10 質量%～35 質量%。藉由利用介質磨機進行濕式粉碎時的水性原料漿（1）中的固體成分濃度處於所述範圍，操作性良好，另外，可有效率地進行粉碎處理。因此，較佳為於進行第一步驟後，視需要以成為所述固體成分濃度的方式調節水性原料漿（1）的固體成分濃度，然後於第二步驟中進行濕式粉碎處理。

【0044】 並且，第二步驟中，利用介質磨機對水性原料漿（1）進行濕式粉碎處理。於第二步驟中，藉由利用介質磨機對水性原料漿（1）進行濕式粉碎處理，可將水性原料漿（1）中所含有的固體成分微細地粉碎，故可獲得具有優異的反應性的反應前驅物。

【0045】 作為介質磨機，可列舉：珠磨機、球磨機、塗料攪拌機（paint shaker）、磨碎機（attritor）、砂磨機（sand mill）等，較佳為珠磨機。於使用珠磨機的情況下，運轉條件或珠的種類及大小

可根據裝置的尺寸或處理量而適當選擇。

【0046】 就更有效率地進行使用介質磨機的處理的觀點而言，亦可於包含鈷的有機酸鹽的水性漿（A）或水性原料漿（1）中加入分散劑。分散劑可根據漿的種類或特性而適宜選擇。作為分散劑，可列舉各種界面活性劑、聚羧酸銨鹽等。就獲得充分的分散效果的方面而言，漿中的分散劑的濃度較佳為 0.01 質量%～10 質量%，特佳為 0.1 質量%～5 質量%。

【0047】 第二步驟中，進行使用介質磨機的濕式粉碎處理，直至包含粉碎處理物的漿（2）中的固體成分的平均粒徑以藉由雷射散射·繞射法而求出的 D50 計成為較佳為 1.5 μm 以下、特佳為 0.1 μm ～1.2 μm 。藉由包含粉碎處理物的漿（2）中的固體成分的平均粒徑處於所述範圍，而容易獲得具有優異的反應性的反應前驅物。再者，所謂藉由雷射散射·繞射法而求出的 D50，例如是指藉由使用麥奇克拜爾（MicrotracBel）製造的 MT3300 的雷射散射·繞射法而求出的粒度分佈曲線中體積累計為 50%的粒徑。

【0048】 如上所述，藉由進行第二步驟，可獲得包含粉碎處理物的漿（2），本發明的磷酸鈷鋰的製造方法中，可視需要使第二步驟的包含粉碎處理物的漿更含有 M 源。再者，第二步驟中的 M 源的種類及 M 源的添加量與第一步驟中的 M 源的種類及 M 源的添加量相同。

【0049】 第二步驟中的 M 源的添加時期並無特別限定，可於進行第三步驟前的任一時期添加 M 源，使包含粉碎處理品的漿（2）中

含有 M 源。

【0050】 本發明的磷酸鈷鋰的製造方法的第三步驟為對進行第二步驟而獲得的包含粉碎處理物的漿（2）進行噴霧乾燥，獲得反應前驅物的步驟。

【0051】 漿的乾燥方法亦已知有噴霧乾燥法以外的方法，本發明的磷酸鈷鋰的製造方法中，基於選擇噴霧乾燥法是有利的見解而採用該乾燥方法。

【0052】 詳細而言，若藉由噴霧乾燥法來進行乾燥，則可獲得均勻地含有各原料成分，且原料粒子緊密的狀態的造粒物，因此本發明的磷酸鈷鋰的製造方法中，藉由將該造粒物作為反應前驅物，將反應前驅物於後述的第四步驟中進行煅燒，可獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰。

【0053】 於第三步驟的噴霧乾燥中，藉由規定的方法將漿霧化，使由此所產生的微細的液滴乾燥，藉此獲得反應前驅物。漿的霧化中，例如有使用旋轉圓盤的方法、及使用壓力噴嘴的方法。第三步驟中可使用任一方法。

【0054】 於第三步驟的噴霧乾燥法中，經霧化的漿的液滴的大小與其所含有的粉碎處理物的粒子的大小的關係，對穩定的乾燥或所獲得的乾燥粉的性狀造成影響。詳細而言，若相對於液滴的大小而言粉碎處理物的原料粒子的大小過小，則液滴變得不穩定，難以順利地進行乾燥。就該觀點而言，經霧化的液滴的大小較佳為 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，特佳為 $10\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 。漿對噴霧乾燥裝置的供

給量較佳為考慮該觀點而決定。

【0055】 藉由第三步驟的噴霧乾燥而獲得的反應前驅物於第四步驟中予以煅燒，所獲得的磷酸鈷鋰的平均粒徑等粉體特性大致繼承反應前驅物的特性。因此，於第三步驟中的噴霧乾燥中，就控制作為目標的磷酸鈷鋰的粒徑的方面而言，較佳為以反應前驅物的二次粒子的大小以藉由掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察而求出的粒徑計成為 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的方式進行噴霧乾燥，特佳為以成為 $10\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 的方式進行噴霧乾燥。

【0056】 第三步驟中，就防止粉體的吸濕且容易回收粉體的方面而言，較佳為以熱風入口溫度調整為 $150^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $200^{\circ}\text{C} \sim 330^{\circ}\text{C}$ ，且熱風出口溫度成為 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $100^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 的方式調整噴霧乾燥裝置中的乾燥溫度。

【0057】 進行第三步驟而獲得的反應前驅物較佳為至少含有鈷的有機酸鹽及鋰的磷酸鹽。可藉由對反應前驅物進行 X 射線繞射分析來確認反應前驅物中的鈷的有機酸鹽及鋰的磷酸鹽。作為反應前驅物中所含有的鋰的磷酸鹽，較佳為 $\text{Li}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ，另外，作為鈷的有機酸鹽，亦根據所使用的有機酸的種類而不同，例如，於使用草酸的情況下，可列舉鈷的草酸鹽（ $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ）。另外，只要無損本發明的效果，則亦可含有反應過程中副產的鈷的有機酸鹽。作為副產的鈷的有機酸鹽，於使用草酸的情況下，例如可列舉鈷的甲酸鹽（ $\text{Co}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ）等。另外，含有 M 源的反應前驅物成為與鈷及 M 的有機酸的複鹽亦無妨。

【0058】 如上所述，藉由進行第三步驟，可獲得於第四步驟中予以煅燒的反應前驅物。

【0059】 本發明的磷酸鈷鋰的製造方法的第四步驟為將進行第三步驟而獲得的反應前驅物煅燒，獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰的步驟。

【0060】 第四步驟中的煅燒溫度為 $380^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $400^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。若煅燒溫度未滿所述範圍，則 X 射線繞射中成為單相為止的煅燒時間變長，於工業上不利，另一方面，若煅燒溫度超過所述範圍，則磷酸鈷鋰成為硬的燒結體，故欠佳。再者，本發明的磷酸鈷鋰的製造方法中，就於較先前更低的溫度下進行煅燒亦可獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰的方面而言，特佳為於 $400^{\circ}\text{C} \sim 590^{\circ}\text{C}$ 下進行煅燒。

【0061】 第四步驟中的煅燒環境為大氣環境或惰性氣體環境。再者，於第四步驟的煅燒時，於包含需要防止氧化的 M 源的情況下，較佳為將煅燒環境設為惰性氣體環境或還原環境。

【0062】 第四步驟的煅燒時間並無特別限定，為 0.5 小時以上，較佳為 2 小時～20 小時。第四步驟中，若以 0.5 小時以上、較佳為 2 小時～20 小時進行煅燒，則可獲得 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰。

【0063】 第四步驟中，可視需要對進行一次煅燒而獲得的磷酸鈷鋰進行多次煅燒。

【0064】 可視需要對進行第四步驟而獲得的磷酸鈷鋰進行碎解

處理、或粉碎處理，進而進行分級。

【0065】 另外，本發明的磷酸鈷鋰的製造方法中，可視需要對進行第四步驟而獲得的磷酸鈷鋰進行下述的第五(A)步驟或第五(B)步驟。

【0066】 第五(A)步驟為對進行第四步驟而獲得的磷酸鈷鋰進一步實施加熱處理，從而調整磷酸鈷鋰中所含有的碳量的步驟。具體而言，第五(A)步驟中，對第四步驟中所獲得的磷酸鈷鋰實施加熱處理，進行磷酸鈷鋰中的碳的氧化處理。第五(A)步驟的加熱處理較佳為於含氧環境下進行。第五(A)步驟中，就高效率地對碳進行氧化處理的觀點而言，較佳為環境中的氧濃度為5體積%以上、較佳為10體積%~30體積%。第五(A)步驟的加熱處理的溫度為200℃~500℃、較佳為250℃~400℃。藉由第五(A)步驟的加熱溫度處於所述範圍，可高效率地對殘存的碳進行氧化處理。於本發明的磷酸鈷鋰的製造方法中，第五(A)步驟的加熱處理的時間並無臨界。第五(A)步驟的加熱處理的時間越長則磷酸鈷鋰中所含有的碳的含量越低。第五(A)步驟中，較佳為預先適宜設定合適的條件來進行加熱處理，以成為所期望的碳的含量。

【0067】 第五(B)步驟為混合第四步驟中所獲得的磷酸鈷鋰、與藉由加熱分解而析出碳的導電性碳材料源(以下，亦簡稱為「導電性碳材料源」)，獲得磷酸鈷鋰與導電性碳材料源的混合物，繼而對該混合物進行加熱處理，加熱分解導電性碳材料源，從而獲得磷酸鈷鋰碳複合體的步驟。

【0068】 作為導電性碳材料源，使用至少藉由於第五（B）步驟中進行加熱處理而加熱分解並析出碳者。導電性碳材料源為對磷酸鈷鋰賦予導電性的成分，藉由製成導電性的碳與磷酸鈷鋰的複合體，可期待將磷酸鈷鋰碳複合體作為正極活性物質的鋰二次電池的放電電容或循環特性的提高（例如，參照日本專利特表 2014-514712 號公報、日本專利特開 2008-117749 號公報等）。

【0069】 作為導電性碳材料源，例如可列舉：自軟瀝青至硬瀝青的煤焦油瀝青；乾餾液化油等煤系重質油、常壓殘油、減壓殘油的直流重質油、原油、石腦油（naphtha）等熱分解時副產的乙烯焦油（ethylene tar）等的分解系重質油的石油系重質油；萘、十環烯（decacyclene）、蒽、菲等芳香族烴；啡嗪、聯苯、聯三苯等聚仲苯；聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯丁醛、聚乙二醇等水溶性聚合物、及該些的不溶化處理品；含氮性的聚丙烯腈、聚吡咯等有機高分子；含硫性的聚噻吩、聚苯乙烯等有機高分子；葡萄糖、果糖、乳糖、麥芽糖、蔗糖等糖類等天然高分子；聚苯硫醚、聚仲苯醚（polyphenylene oxide）等熱塑性樹脂；苯酚-甲醛樹脂、醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂，該些中，就工業上可廉價地獲取、另外提高將最終獲得的磷酸鈷鋰碳複合體作為正極活性物質的鋰二次電池的放電電容或循環特性的觀點而言，較佳為糖類。

【0070】 關於導電性碳材料源的調配比例，就提高將磷酸鈷鋰碳複合體作為正極活性物質的鋰二次電池的放電電容或循環特性的觀點而言，較佳為以相對於磷酸鈷鋰而導電性碳材料源中的碳原

子成為 0.1 質量%~20.0 質量%、較佳為 0.5 質量%~15.0 質量%的方式，添加導電性碳材料源。

【0071】 第五（B）步驟中，可以乾式或濕式進行磷酸鈷鋰與導電性碳材料源的混合。

【0072】 第五（B）步驟中，作為以乾式進行混合處理的方法，就可獲得均勻的混合物的方面而言，較佳為利用機械手段進行。作為乾式混合中所使用的裝置，只要為可獲得均勻的混合物的裝置，則並無特別限定，例如可列舉：高速混合機（high speed mixer）、超高速混合機（super mixer）、亂流式混合機（turbosphere mixer）、艾氏混合機（Eirich mixer）、亨舍爾混合機（Henschel mixer）、諾塔混合機（Nauta mixer）、帶式摻合機（ribbon blender）、V 型混合機、錐形摻合機（conical blender）、噴射磨機（jet mill）、科茲莫粉碎機（cosmomizer）、塗料攪拌機、珠磨機、球磨機等。再者，對於實驗室水準而言，家用攪拌機足夠。

【0073】 另外，於第五（B）步驟中，作為以濕式進行混合處理的方法，可列舉如下方法：以固體成分含量成為 10 質量%~80 質量%、較佳為 20 質量%~70 質量%的方式，於水溶劑中添加磷酸鈷鋰與導電性碳材料源，將其利用機械手段混合而製備漿，繼而使該漿於靜置狀態下乾燥，或對該漿進行噴霧乾燥處理而使其乾燥等，藉此獲得磷酸鈷鋰與導電性碳材料源的混合物。

【0074】 作為濕式混合中所使用的裝置，只要為可獲得均勻的漿的裝置，則並無特別限定，例如可列舉：攪拌器（stirrer）、利用

攪拌翼的攪拌機、三輥磨機、球磨機、分散磨機（disper mill）、均質機（homogenizer）、振動磨機、砂磨機（sand grind mill）、磨碎機（attritor）及強力攪拌機等裝置。關於濕式混合處理，並不限定於利用以上所例示的機械手段進行的混合處理。再者，濕式混合時，亦可將界面活性劑添加於漿中進行混合處理。

【0075】 繼而，對以如上所述的方式製備的磷酸鈷鋰與導電性碳材料源的混合物進行加熱處理。需要以導電性碳材料源加熱分解而析出碳的溫度進行加熱處理，加熱溫度為 $180^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $210^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。藉由加熱處理的加熱溫度處於所述範圍，可使碳於粒子表面均勻地被覆同時抑制凝集。加熱處理的加熱時間為 0.2 小時以上，較佳為 0.5 小時～5 小時。就可抑制碳的氧化的方面而言，較佳為將加熱處理的環境設為惰性氣體環境。另外，於本發明的磷酸鈷鋰的製造方法的加熱處理中，就可使碳於粒子表面均勻地被覆的方面而言，較佳為一次加熱至所使用的導電性碳材料源的熔點以上而使導電性碳材料源熔融，繼而於所述範圍內進行加熱處理，從而使碳自導電性碳材料源析出。

【0076】 如上所述，藉由本發明的製造方法而獲得的磷酸鈷鋰及磷酸鈷鋰碳複合體於 X 射線繞射中為單相的磷酸鈷鋰，除此以外，藉由 SEM 觀察而求出的平均粒徑較佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以下，特佳為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ ，布厄特（Brunauer-Emmett-Teller，BET）比表面積較佳為 $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上，特佳為 $0.3\ \text{m}^2/\text{g} \sim 15\ \text{m}^2/\text{g}$ 。另外，藉由本發明的製造方法而獲得的磷酸鈷鋰碳複合體較佳為磷酸鈷鋰的粒

子表面由碳均勻地塗佈，磷酸鈷鋰碳複合體中的碳含量以碳原子計較佳為 0.1 質量%～20 質量%，特佳為 0.5 質量%～15 質量%。

【0077】 進行本發明的製造方法而獲得的磷酸鈷鋰及磷酸鈷鋰碳複合體可較佳地用作鋰二次電池、全固態電池等的正極材。

[實施例]

【0078】 以下，藉由實施例來對本發明進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0079】 （實施例 1）

< 第一步驟 >

於室溫（25℃）下於 11 L 的純水中加入 1604.5 g 的草酸·二水鹽，使用三一馬達（three one motor）攪拌機攪拌 30 分鐘，加入 228 g 的分散劑（聚羧酸銨）。其次加入 1200 g 的氫氧化鈷並攪拌 30 分鐘。其次加入 1461.2 g 的 85 質量%的磷酸並攪拌 30 分鐘。其次加入 534.4 g 的氫氧化鋰·一水鹽並攪拌 1 小時，獲得水性原料漿。

< 第二步驟 >

繼而，一邊攪拌該水性原料漿，一邊供給至裝入有直徑 0.5 mm 的氧化鋯珠的介質攪拌型珠磨機中，混合 3 小時並進行濕式粉碎。藉由雷射散射·繞射法而求出的濕式粉碎後的漿中的固體成分的平均粒徑為 0.5 μm。

< 第三步驟 >

接著，向將熱風入口的溫度設定為 220℃ 的噴霧乾燥機（spray

dryer)，以 2.4 L/h 的供給速度供給漿，獲得反應前驅物。於噴霧乾燥機內部，附著量少，回收率為 97%。對所獲得的反應前驅物進行 X 射線繞射分析，結果確認為 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Co}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Li}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 的混合物。將反應前驅物的 X 射線繞射圖示於圖 1 中。

< 第四步驟 >

繼而，將所獲得的反應前驅物於 425°C 下於大氣環境中煅燒 2 小時，獲得煅燒品。

對所獲得的煅燒品進行 X 射線繞射分析，結果煅燒品為單相的 LiCoPO_4 。將煅燒品的 X 射線繞射圖示於圖 2 中。

【0080】（實施例 2）

於第四步驟中於 550°C 下於大氣環境中煅燒 2 小時，除此以外，與實施例 1 同樣地進行，獲得煅燒品。

對所獲得的煅燒品進行 X 射線繞射分析，結果煅燒品為單相的 LiCoPO_4 。將煅燒品的 X 射線繞射圖示於圖 3 中。

【0081】（實施例 3）

於第四步驟中於 550°C 下於氮氣環境中煅燒 2 小時，除此以外，與實施例 1 同樣地進行，獲得煅燒品。

對所獲得的煅燒品進行 X 射線繞射分析，結果煅燒品為單相的 LiCoPO_4 。

【0082】（實施例 4）

於第四步驟中於 760°C 下於大氣環境中煅燒 2 小時，除此以

外，與實施例 1 同樣地進行，獲得煅燒品。

對所獲得的煅燒品進行 X 射線繞射分析，結果煅燒品為單相的 LiCoPO_4 。

【0083】（比較例 1）

於室溫（ 25°C ）下於 11 L 的純水中加入 1200 g 的氫氧化鈷，使用三一馬達攪拌機攪拌 30 分鐘，加入 228 g 的分散劑（聚羧酸銨）。其次加入 1461.2 g 的 85 質量%的磷酸，結果成為紫色的餅狀而無法攪拌，無法進行其後的步驟。對所獲得的固體成分進行 X 射線繞射分析，結果為 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （參照圖 4）。

【0084】（比較例 2）

於室溫（ 25°C ）下於 1 L 的純水中加入 120 g 的四氧化鈷，使用三一馬達攪拌機攪拌 30 分鐘，加入 22.8 g 的分散劑（聚羧酸銨）。其次加入 172.9 g 的 85 質量%的磷酸並攪拌 30 分鐘。其次加入 63.2 g 的氫氧化鋰·一水鹽並攪拌 1 小時，獲得漿。

接著，向將熱風入口的溫度設定為 220°C 的噴霧乾燥機，以 2.4 L/h 的供給速度供給漿，獲得反應前驅物。對噴霧乾燥機內部的附著量多，回收率為 37%。對所獲得的乾燥品進行 X 射線繞射分析，結果為 Co_3O_4 與 $\text{Li}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 的混合物（參照圖 5）。

繼而，將所獲得的反應前驅物於 425°C 下於大氣環境中煅燒 2 小時，獲得黑色的煅燒品。

對所獲得的煅燒品進行 X 射線繞射分析，結果煅燒品為 LiCoPO_4 、 $\text{Co}_{2.75}\text{O}_4$ 與 $\text{Li}(\text{PO}_3)$ 的混合物（參照圖 6）。

【0085】 [表 1]

	第一步驟中的原料的裝入莫耳比			第四步驟中的煅燒條件		
	Li/P	Co/P	C/Co	煅燒溫度 (°C)	煅燒時間 (h)	煅燒環境
實施例 1	1.0	1.0	2.0	425	2	大氣環境
實施例 2	1.0	1.0	2.0	550	2	大氣環境
實施例 3	1.0	1.0	2.0	550	2	氮氣環境
實施例 4	1.0	1.0	2.0	760	2	大氣環境
比較例 1	-	1.0	-	-	-	大氣環境
比較例 2	1.0	1.0	-	425	2	大氣環境

【0086】 < 諸物性的評價 >

對於實施例中所獲得的磷酸鈷鋰，測定平均粒徑及 BET 比表面積，將其結果示於表 2 中。另外，將實施例 1 中所獲得的磷酸鈷鋰的 SEM 照片示於圖 7 中。

再者，關於平均粒徑的測定，於掃描式電子顯微鏡中以倍率 1 萬倍進行觀察，求出任意抽出的 50 個以上的粒子的平均值作為平均粒徑。

【0087】 （實施例 5）

（第五（B）步驟）

利用自轉·公轉混合機以 100 rpm 將 10 g 的實施例 4 中所獲得的 LiCoPO_4 與 2 g 的乳糖混合 1 分鐘。將該混合物於氮氣環境下、於 220°C 下加熱處理 2 小時後，升溫至 700°C 並保持 4 小時，獲得 LiCoPO_4 碳複合體。另外，利用掃描式電子顯微鏡-能量色散 X 射線分析儀（scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectrometer，SEM-EDX）對 LiCoPO_4 碳複合體進行觀察，結果可

確認到 LiCoPO_4 的粒子表面由碳均勻地塗佈。另外，以總有機碳（total organic carbon，TOC）計測定碳量，結果碳含量為 3 質量 %。

【0088】（實施例 6）

於第二步驟中，利用介質攪拌型珠磨機粉碎水性原料漿後，於介質攪拌型珠磨機內的漿中加入 142 g 的硝酸鋁九水合物，利用介質攪拌型珠磨機攪拌漿，獲得供於第三步驟的漿，除此以外，與實施例 2 同樣地獲得煅燒品。

對所獲得的煅燒品進行 X 射線繞射分析，結果於煅燒品中未觀察到異相，確認到為以莫耳比（Al/Co）計含有 0.03 的 Al 的磷酸鈷鋰（圖 8）。

【0089】 [表 2]

	平均粒徑（ μm ）	BET 比表面積（ m^2/g ）
實施例 1	0.17	9.3
實施例 2	0.25	6.4
實施例 3	0.06	29.6
實施例 4	1.77	1.3
實施例 5	1.82	21.9
實施例 6	0.10	17.2

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種磷酸鈷鋰的製造方法，其特徵在於，所述磷酸鈷鋰是由下述通式（1）表示：



式中， $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ ，M 表示選自鎂、鋅、銅、鐵、鉻、錳、鎳、鋁、硼、鈉、鉀、氟、氯、溴、碘、鈣、銦、鋇、釷、鈾、鉛、銀、鐳、銻、錫、銻、鎘、鍺、鏷、銩、釷、釷、釷、釷、釷及釷中的一種或兩種以上的金屬元素，

所述磷酸鈷鋰的製造方法包括：

第一步驟，於水溶劑中添加有機酸及氫氧化鈷，繼而添加磷酸及氫氧化鋰，製備至少包含鈷的有機酸鹽與鋰的磷酸鹽的水性原料漿（1），其中，氫氧化鈷於所述水溶劑中相對於所述水溶劑 100 質量份的添加量為 5 質量份～30 質量份，所述有機酸的添加量為所述有機酸中的碳原子相對於氫氧化鈷中的鈷原子的莫耳比（C/Co）成為 1.5 以上的量，磷酸的添加量為氫氧化鈷中的鈷原子相對於磷酸中的磷原子的莫耳比（Co/P）成為 0.7～1.3 的量，氫氧化鋰的添加量為氫氧化鋰中的鋰原子相對於磷酸中的磷原子的莫耳比（Li/P）成為 0.7～1.3 的量；

第二步驟，利用介質磨機對所述水性原料漿（1）進行濕式粉

粉碎處理，獲得包含原料粉碎處理物的漿（2），其中所述包含原料粉碎處理物的漿（2）中的固體成分的平均粒徑為 1.5 μm 以下；

第三步驟，對所述包含原料粉碎處理物的漿（2）進行噴霧乾燥處理，獲得反應前驅物；以及

第四步驟，將所述反應前驅物進行煅燒，其中煅燒溫度為 $380^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中使所述第一步驟的水性原料漿(1)或所述第二步驟的包含原料粉碎處理物的漿(2)更含有M源，M表示選自鎂、鋅、銅、鐵、鉻、錳、鎳、鋁、硼、鈉、鉀、氟、氯、溴、碘、鈣、銦、銀、鈦、鉛、鋯、釧、銨、鉭、鏡、矽、硫、鉬、鎢、釩、鉍、碲、鉛、銀、鐳、銮、錫、銻、鍶、鍺、鏷、銱、釹、釷、銩、銪及鈾中的一種或兩種以上的金屬元素。

【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中所述有機酸為羧酸。

【第4項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，其中所述有機酸為草酸。

【第5項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的磷酸鈷鋰的製造方法，更包括：第五（A）步驟，對進行所述第四步驟而獲得的磷酸鈷鋰進行加熱處理。

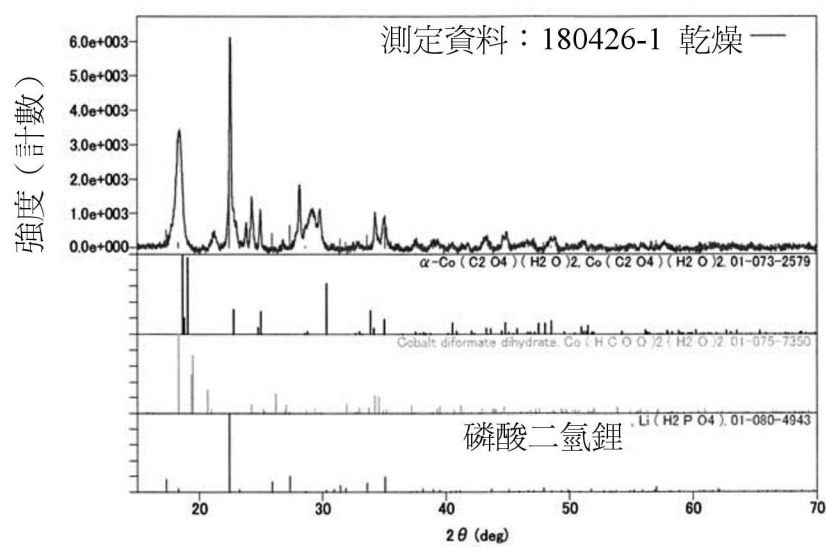
【第 6 項】一種磷酸鈷鋰碳複合體的製造方法，其特徵在於，包括：

第五（B）步驟，將進行如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項

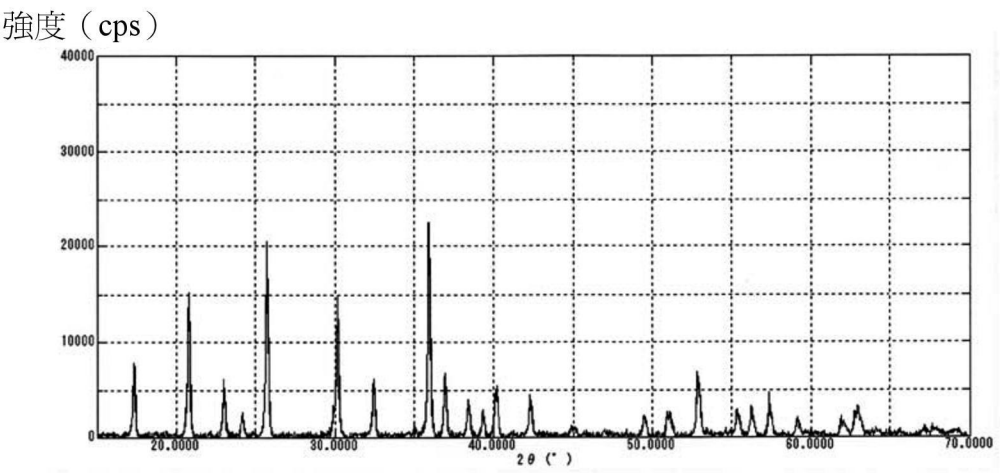
所述的磷酸鈷鋰的製造方法而獲得的磷酸鈷鋰、與藉由加熱分解而析出碳的導電性碳材料源混合，獲得所述磷酸鈷鋰與所述導電性碳材料源的混合物，繼而對所述混合物進行加熱處理，加熱分解所述導電性碳材料源，藉此獲得磷酸鈷鋰碳複合體。

【第7項】如申請專利範圍第6項所述的磷酸鈷鋰碳複合體的製造方法，其中所述第五（B）步驟的加熱處理的加熱處理溫度為 180℃～900℃。

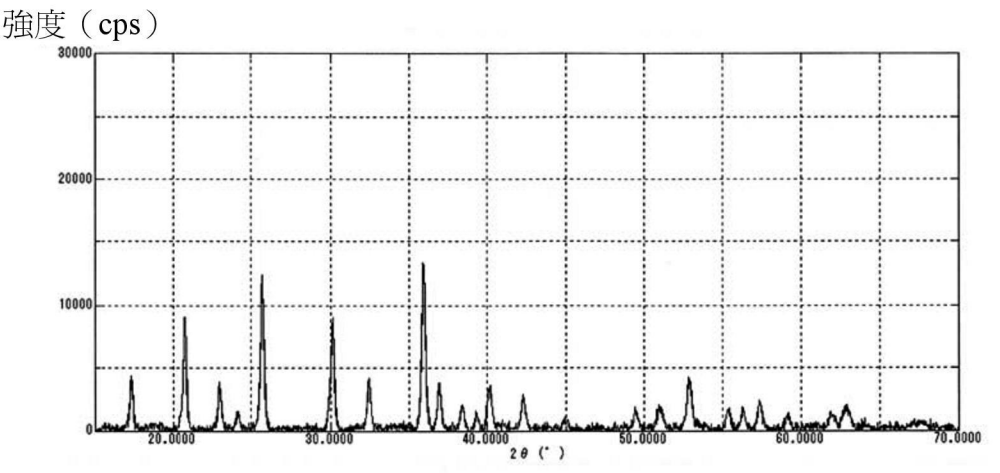
【發明圖式】



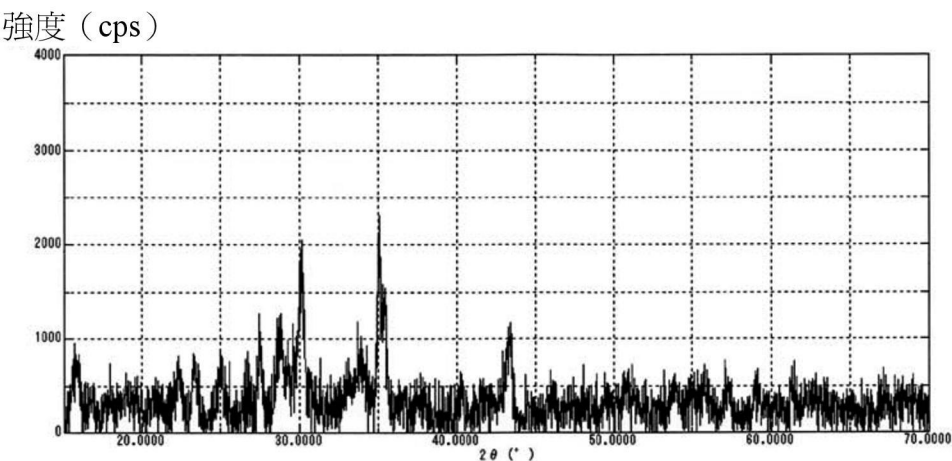
【圖 1】



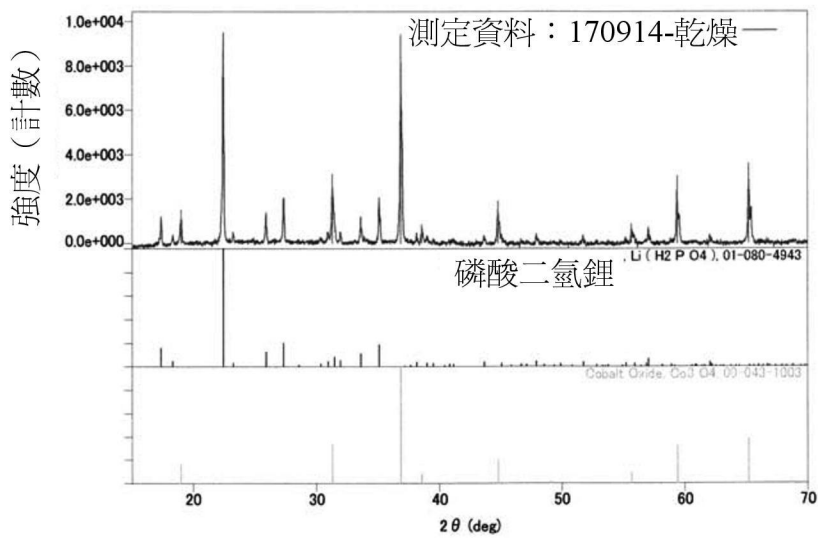
【圖 2】



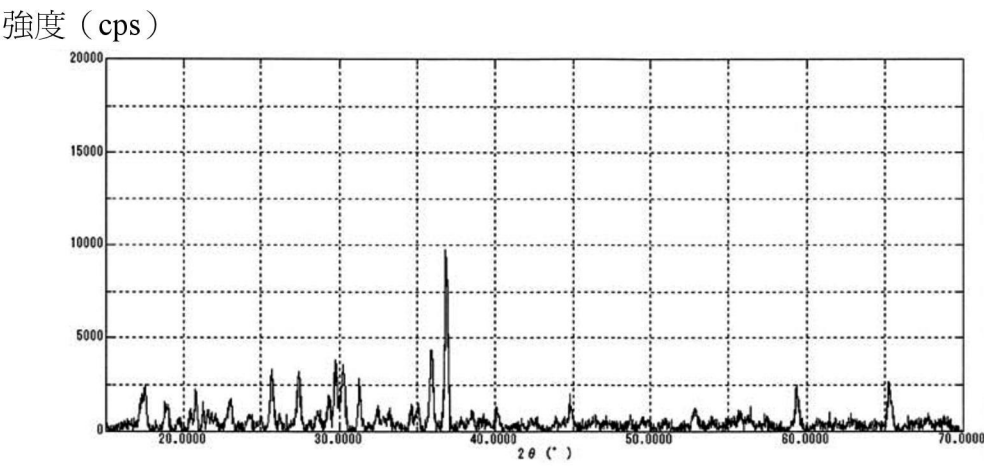
【圖 3】



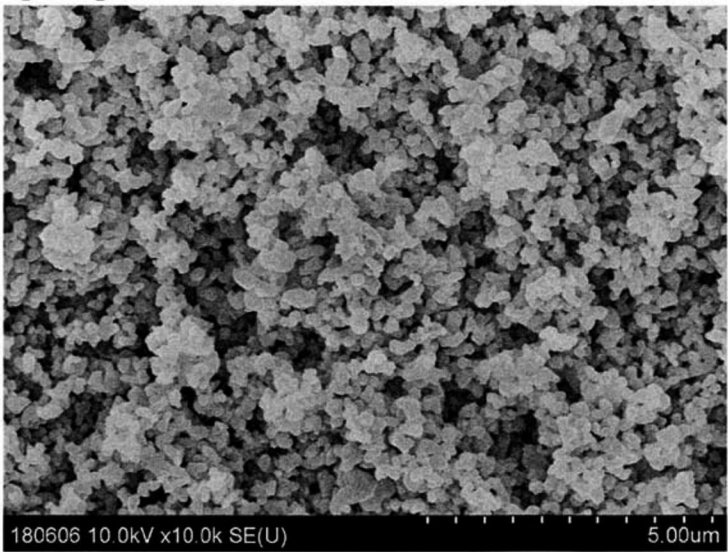
【圖 4】



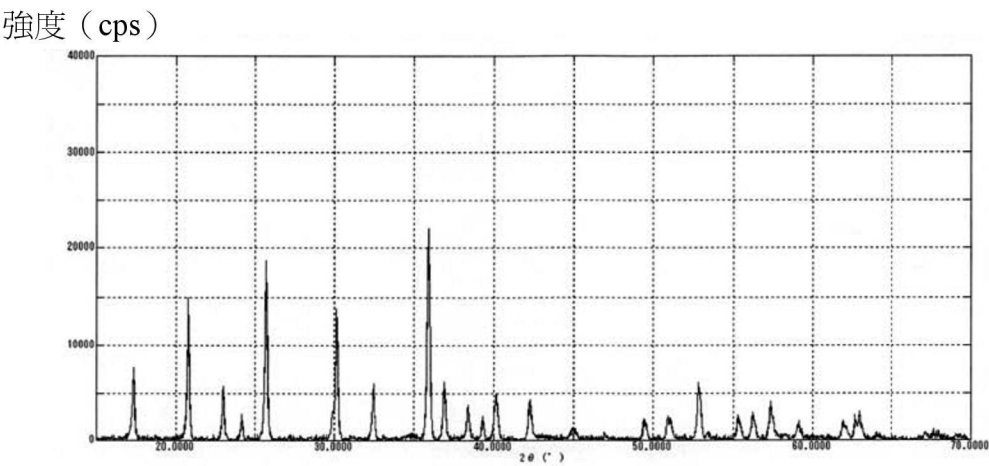
【圖 5】



【圖 6】



【圖 7】



【圖 8】