

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10375

(P2004-10375A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 G 51/04

C O 1 G 51/00

H O 1 M 4/58

F I

C O 1 G 51/04

C O 1 G 51/00

H O 1 M 4/58

テーマコード (参考)

4 G 0 4 8

5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2002-162726 (P2002-162726)

(22) 出願日

平成14年6月4日(2002.6.4)

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 番田 知宏

山口県徳山市晴海1-2 日本化学工業株式会社徳山工場内

(72) 発明者 原 孝志

山口県徳山市晴海1-2 日本化学工業株式会社徳山工場内

(72) 発明者 安部 祐貴

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社電材研究部内

Fターム(参考) 4G048 AA02 AA04 AB02 AB05 AB06

AB08 AC06 AD04 AE05

5H050 AA19 BA17 CA08 GA02 GA12

GA14

(54) 【発明の名称】 四酸化三コバルトの製造方法及びコバルト酸リチウムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】特にリチウム二次電池の正極活物質として用いるコバルト酸リチウム、特に平均粒径が10 μm以上のコバルト酸リチウムの製造原料として有用なNa含有量が0.1重量%以下で、且つタップ密度が大きく、粒度分布のシャープな平均粒径が5～30 μmの四酸化三コバルトの製造方法を提供する。

【解決手段】下記の(A1)～(A2)工程を含むことを特徴とする平均粒径が5～30 μmの四酸化三コバルトの製造方法。

(A1) 工程；硫酸コバルト水溶液に、炭酸水素ナトリウム水溶液を温度50℃以上で添加し、次いで反応液にアルカリを添加して反応系内のpHを8～12に調製し沈澱物を生成させる工程。

(A2) 工程；(A1) 工程で生成した沈澱物を温度600～1000℃で焼成を行って四酸化三コバルトを得る工程。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の (A 1) ~ (A 2) 工程を含むことを特徴とする平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の四酸化三コバルトの製造方法。

(A 1) 工程；硫酸コバルト水溶液に、炭酸水素ナトリウム水溶液を温度 50°C 以上で添加し、次いで反応液にアルカリを添加して反応系内の pH を $8 \sim 12$ に調製し沈澱物を生成させる工程。

(A 2) 工程；(A 1) 工程で生成した沈澱物を温度 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成を行って四酸化三コバルトを得る工程。

【請求項 2】

前記 (A 1) 工程における炭酸水素ナトリウム水溶液の添加量は、硫酸コバルト水溶液中の硫酸コバルト (CoSO_4) に対する炭酸水素ナトリウム水溶液中の炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) とのモル比 ($\text{NaHCO}_3 / \text{CoSO}_4$) で 1.0 以上である請求項 1 記載の四酸化三コバルトの製造方法。

【請求項 3】

前記 (A 1) 工程で用いるアルカリは、水酸化ナトリウムである請求項 1 又は 2 記載の四酸化三コバルトの製造方法。

【請求項 4】

前記 (A 1) 工程で得られた沈澱物を 10% スラリーとした時の電気伝導度が $100 \mu\text{S} / \text{cm}$ 以下となるまで洗浄処理し、次いで前記 (A 2) 工程を行う請求項 1 乃至 3 記載の四酸化三コバルトの製造方法。

【請求項 5】

前記請求項 1 乃至 4 記載の何れか 1 項に記載の製造方法で得られる四酸化三コバルトと炭酸リチウムとを混合し、焼成を行うことを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特にリチウム二次電池の正極活物質として用いるコバルト酸リチウムの製造原料として有用な平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の四酸化三コバルトの製造方法およびこれを製造原料として用いたコバルト酸リチウムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、家庭電器においてポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池が実用化されている。このリチウムイオン二次電池については、 1980 年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用であるとの報告（「マテリアルリサーチブレティン」vol 15, P 783-789 (1980)）がなされて以来、コバルト酸リチウムに関する研究開発が活発に進められており、これまで多くの提案がなされている。

【0003】

従来、四酸化三コバルトは、主にこのコバルト酸リチウムの製造原料として用いられている。

こうしたリチウム二次電池用の四酸化三コバルトの製造方法としては、例えば、水酸化コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得る方法、或いは炭酸コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得る方法等が提案されている。

【0004】

水酸化コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得る方法としては、例えば、コバルト塩の水溶液と、か性アルカリ溶液とを同一槽内に連続的に供給、攪拌し、供給塩濃度、供給塩流量、槽内温度を一定にして槽内の pH 値を $11.0 \sim 13.5$ の範囲に制御した後、得られるコバルト水酸化物を空气中で熱処理して四酸化三コバルトを得る方法（特開平 9-

10

20

30

40

50

22692号公報)、硝酸コバルト水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を滴下して得られる水酸化コバルトを100～900℃で加熱処理して四酸化三コバルト又は四酸化三コバルトと水酸化物との混合物からなる球状もしくは長円球状で平均粒径が1μm以下の一次粒子が、複数個連結した凝集塊からなるコバルト酸化物を得る方法(特開平5-54888号公報)等が提案されている。

【0005】

一方、炭酸コバルトを焼成して四酸化三コバルトを得る方法としては、例えば、硫酸コバルト水溶液と、その水溶液に含まれるコバルトイオンに対して当量以上の炭酸水素イオンを含む水溶液を反応させ、反応後さらにアンモニアを添加し、pHを7.0～8.5に調整して、1時間以上攪拌後、得られた沈殿を固液分離、洗浄、乾燥させて、空気中等の酸素共存下で600～700℃の温度で焼成して四酸化三コバルトを得る方法(特開平8-96809号公報)等が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、通常、水酸化コバルトを焼成して得られる四酸化三コバルトは、タップ密度が小さいため、例えば、工業的なコバルト酸リチウムの製造方法において、炭酸リチウムとの混合の際に炉での充填密度が小さくなり、コバルト酸リチウムの大量生産用には向かない。また、特開平5-54888号公報で得られる四酸化三コバルトは、タップ密度が大きいものが得られるが、四酸化三コバルト粒子中には、多量のNaとSO₄が残存しやすく、特にNaを高濃度で含有する四酸化三コバルトをコバルト源として製造したコバルト酸リチウムは、Liサイトに置換されるNaが多くなるため層状構造が歪みLiの脱挿入が困難になり、このコバルト酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池は、特にサイクル特性が悪くなる傾向にある。

【0007】

一方、特開平8-96809号公報の四酸化三コバルトの製造方法によれば、炭酸水素ナトリウム水溶液に、硫酸コバルト水溶液を添加し、さらにアンモニアを添加して得られる塩基性炭酸コバルトを600～700℃で焼成して四酸化三コバルトを得ている。この製造方法で得られる四酸化三コバルトは、平均粒径が0.1～0.5μmと小さく、また、製造過程で結晶中に取り込まれたNaやSO₄は洗浄等を行っても、それらを十分に除去することができず、結果的にNa含有量が0.3重量%以上のものとなる。このうち、SO₄の存在は、返って電池性能を向上させることができると言う報告(特開2000-21402号公報)があるように、ある意味では電池性能に好ましい効果を付与するが、一方、Naを0.3重量%以上も含有する四酸化三コバルトをコバルト源として製造されたコバルト酸リチウムを正極活物質として用いたリチウム二次電池は、上記したようにサイクル特性に問題がある。

【0008】

また、特開平4-321523号公報には、1リットル当たり200g以下の濃度でコバルトイオンを含むコバルト塩水溶液中に、その水溶液中に含まれるコバルトイオンに対して当量以上の炭酸水素イオンを含む水溶液を添加して70℃以下に維持しながら反応させ、得られた沈澱を洗浄乾燥したのち、空気中等の酸素共存下で350～550℃の温度で焼成して四酸化三コバルトを得る方法が開示されている。しかしながら、特開平4-321523号公報の四酸化三コバルトの製造方法は、実際には、炭酸水素イオンを含む水溶液に、コバルトイオンを含むコバルト塩水溶液を添加しており、また、得られる四酸化三コバルトは平均粒径が0.2μm以下の微細なものである。

【0009】

通常、リチウム二次電池の正極活物質として用いるコバルト酸リチウムは、平均粒径が1～20μmで、粒度分布がシャープなものが用いられている。この中、平均粒径が10～20μmのコバルト酸リチウムを正極活物質として用いたリチウム二次電池は、特に安全性が優れたものとなることが知られている。

この平均粒径が10～20μmのコバルト酸リチウムは、通常平均粒径が2μm以下の微

細な四酸化三コバルトをコバルト源として、これと炭酸リチウムとをLi／Coのモル比で1．03以上で混合し、1000℃以上で焼成を行って粒子の成長を行わせて製造されているが、この際、過剰分の炭酸リチウムが残存し、その結果、電池性能を劣化させる傾向がある。

【0010】

従って、本発明の第1の目的は、特にリチウム二次電池の正極活物質として用いるコバルト酸リチウム、特に平均粒径が10μm以上のコバルト酸リチウムの製造原料として有用なNa含有量が0．1重量%以下で、且つタップ密度が大きく、粒度分布のシャープな平均粒径が5～30μmの四酸化三コバルトの製造方法を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、リチウム二次電池の正極活物質として有用な平均粒径が10μm以上で、特に不純物としての炭酸リチウムの含有量が0．01重量%以下のコバルト酸リチウムの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記実情において鋭意研究を重ねた結果、硫酸コバルト水溶液に、炭酸水素ナトリウム水溶液を特定温度以上で添加し特定の条件下で熟成して生成される沈澱物を更に特定温度で焼成を行って得られる平均粒径が5～30μmの四酸化三コバルトは、Na含有量が0．1重量%以下で、タップ密度が大きく、粒度分布がシャープなものとなること、及びこれと炭酸リチウムとを混合し焼成を行って得られる平均粒径が10μm以上のコバルト酸リチウムは、特に残存する炭酸リチウムが低減されたものとなり、また、これを正極活物質とするリチウム二次電池は、電池性能に優れたものとなることを見出し本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明の第1の発明は、下記の(A1)～(A2)工程を含むことを特徴とする平均粒径が5～30μmの四酸化三コバルトの製造方法を提供する。

(A1)工程；硫酸コバルト水溶液に、炭酸水素ナトリウム水溶液を温度50℃以上で添加し、次いで反応液にアルカリを添加して反応系内のpHを8～12に調製し沈澱物を生成させる工程。

(A2)工程；(A1)工程で生成した沈澱物を温度600～1000℃で焼成を行って四酸化三コバルトを得る工程。

また、本発明の第2の発明は、前記で得られる四酸化三コバルトと炭酸リチウムとを混合し、焼成を行うことを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】

(四酸化三コバルト)

(A1)工程は硫酸コバルト水溶液に、炭酸水素ナトリウム水溶液を温度50℃以上で添加し、次いで反応液にアルカリを添加して反応系内のpHを8～12に調製し沈澱物を生成させる工程である。

【0014】

前記(A1)工程で用いる原料の硫酸コバルト水溶液は、硫酸コバルトを水に溶解した水溶液である。用いることができる硫酸コバルトは、工業的に入手できるものであれば特に制限はなく、含水物であっても無水物であってもよい。この中、工業的に入手が容易で安価であることから硫酸コバルト7水塩(CoSO₄・7H₂O)が特に好ましい。

水溶液中の硫酸コバルトの濃度は、特に制限はないが、硫酸コバルトの溶解度は溶解させる温度に強く依存することから、例えば、60℃の温度で溶解させるには硫酸コバルト(CoSO₄)として8～37重量%、好ましくは21～31重量%とすることが好ましい。

【0015】

もう一方の原料の炭酸水素ナトリウム水溶液は、炭酸水素ナトリウムを水に溶解させた水溶液であり、用いることができる炭酸水素ナトリウムとしては、工業的に入手できるもの

であれば特に制限はなく用いることができる。

炭酸水素ナトリウム水溶液の濃度は、炭酸水素ナトリウムが溶解できる濃度であれば特に制限はないが通常5重量%以上、好ましくは8～9重量%とすることが好ましい。

【0016】

具体的な(A1)工程の反応操作は、前記硫酸コバルト水溶液を温度50℃以上、好ましくは60～90℃に加温する。次にこの硫酸コバルト水溶液に、前記炭酸水素ナトリウム水溶液を添加する。

【0017】

この(A1)工程において、炭酸水素ナトリウム水溶液を上記温度範囲で添加することにより粒度分布のシャープなものを得ることができ、一方、50℃未満では得られる沈澱物及び四酸化三コバルトの粒子径のバラツキが大きくなり、これを原料として製造されるコバルト酸リチウムは、粒子径のバラツキが大きいためリチウム二次電池の正極材に均一な厚さの塗膜を形成させることができなくなる。

炭酸水素ナトリウム水溶液の添加量は、硫酸コバルト水溶液中の硫酸コバルト(CoSO_4)に対する炭酸水素ナトリウム水溶液中の炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)とのモル比($\text{NaHCO}_3 / \text{CoSO}_4$)で1.0以上であれば、未反応の硫酸コバルトが残存しにくくなることから好ましいが、余りに多くなると実用的でないため1.0～1.2とすることが好ましい。

【0018】

本発明の平均粒径が5～30 μm の四酸化三コバルトを得るには、この(A1)工程において、生成する沈澱物の平均粒径を10 μm 以上、好ましくは10～40 μm とする必要があり、生成する沈澱物の粒径は、添加する炭酸水素ナトリウム水溶液の添加時間に強く影響を受ける。この添加時間を長くすることにより得られる沈澱物の平均粒径は大きくなり、一方、この添加時間を短くすることにより小さいものが得られる。この(A1)工程において上記範囲の平均粒径の沈澱物を生成させるには、前記炭酸水素ナトリウム水溶液を、通常0.5時間以上、好ましくは0.5～6時間で添加すればよく、また、安定した品質のものを得るため一定速度で添加することが好ましい。

【0019】

通常、炭酸水素ナトリウム水溶液を上記割合で添加すると反応系内のpHは6～7となるが、本発明では、更に反応系内にアルカリを添加して、反応系内のpHを8～12に調製し熟成反応を行う。

【0020】

本発明において、この熟成反応により未反応分の硫酸コバルトと、炭酸水素ナトリウム又は／及び新たに添加するアルカリとの反応を行わせて目的物の回収率を高めると、共に、沈澱物中に取り込まれたNaと SO_4 等の不純物を低減させることができる。

【0021】

用いることができるアルカリとしては、特に制限はなく、例えば、アンモニアガス、アンモニア水、苛性ソーダ、苛性カリ、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等の無機アルカリ、またはエタノールアミン等の有機アルカリ等が挙げられ、これらのアルカリは1種又は2種以上で用いることができる。この中、水酸化ナトリウムが安価で工業的に入手が容易で、また、少ない添加量で容易にpH調製が行えることから特に好ましい。

【0022】

この熟成反応においてpHを上記範囲とする理由は、pHが8未満では、未反応分の硫酸コバルトが残存しやすくなるため目的物の回収率が悪くなり、一方、pHが12を超えるとNaを除去できなくなるため好ましくない。

【0023】

更に、この熟成反応は上記pH範囲で行うと共に、50℃以上、好ましくは60～90℃で熟成を行うことにより効果的に、未反応の硫酸コバルトと、炭酸水素ナトリウム又は／及び新たに添加したアルカリとの反応を行わせることができると共に沈澱物中に取り込まれたNaと SO_4 等の不純物を効果的に低減させることができる。

10

20

30

40

50

【0024】

熟成反応の時間は特に制限されるものではないが、通常1時間以上、好ましくは3～24時間とすることが好ましい。

【0025】

次に、常法により固液分離し、洗浄、乾燥して沈澱物を回収するが、本発明において、この洗浄は、得られた沈澱物の10%スラリーとした時の電気伝導度が $100\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下となるまで水で十分に洗浄することが高純度の四酸化三コバルトを得る上で特に好ましい。

【0026】

かくして得られる沈澱物の物性としては、レーザー回折法から求められる平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\sim40\mu\text{m}$ で、粒度分布がシャープなものである。また、かかる沈澱物の組成は、コバルト金属として40～50重量%、好ましくは45～49重量%の範囲で含有され、不純物としてのNa含有量が0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下で、 SO_4 含有量が5重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

【0027】

次に、上記で得られた沈澱物を(A2)工程において、 $600\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800\sim950^\circ\text{C}$ で焼成を行って四酸化三コバルトを得る。

本発明において、焼成温度を上記範囲とする理由は、 600°C 未満では、本発明の目的の一つとするタップ密度が $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のものが得られなくなり、一方、 1000°C を超えると四酸化三コバルトの粒子が溶融し粒成長するため、粗大で硬い粒子となるため好ましくない。

【0028】

焼成時間は、1～10時間とすることが好ましい。焼成の雰囲気は、例えば、大気中又は酸素雰囲気中又は不活性雰囲気中のいずれで行ってもよく、特に制限されるものではなく、また、これらの焼成は必要により何度でも行ってもよい。

【0029】

焼成終了後、所望により粉砕し四酸化三コバルトを得る。かくして得られる四酸化三コバルトは凝集体であり、ここで凝集体とは、一次粒子が集合した一次粒子集合体（以下、「二次粒子」と略記する）を意味する。

【0030】

なお、得られた四酸化三コバルトが脆くブロック状の場合には、適宜粉砕を行って製品とするが、本発明にかかる四酸化三コバルトは、下記物性を有する四酸化三コバルトである。

即ち、走査型電子顕微鏡(SEM)から求められる一次粒子の粒径が $0.05\sim3\mu\text{m}$ で、好ましくは $0.5\sim2\mu\text{m}$ で、二次粒子の平均粒径が $5\sim30\mu\text{m}$ 、好ましくは $8\sim20\mu\text{m}$ で、粒度分布がシャープなものであり、また、タップ密度が $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $1\sim2.5\text{g}/\text{cm}^3$ で、BET比表面積が $0.3\sim10\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.1\sim3\text{m}^2/\text{g}$ で、不純物としてNa含有量が0.1重量%以下で、好ましくは0.05重量%以下、 SO_4 含有量が5重量%以下、好ましくは1重量%以下の諸物性を有するものである。

なお、本発明におけるタップ密度とは、JIS-K-5101に記載された見掛け密度又は見掛け比容の方法に基づいて、タップ法により50mlのメスシリンダーにサンプル10gをいれ、500回タップし静置後、容積を読みとり、下記式により求めたものである。

【数1】

$$\text{タップ密度}(\text{g}/\text{cm}^3) = F/V$$

(式中、F；受器内の処理した試料の質量(g)、V；タップ後の試料の容量(cm^3)を示す。)

【0031】

このような諸物性を有する四酸化三コバルトは、リチウム二次電池の正極活物質のコバルト酸リチウム用の製造原料として有用であり、特に平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上のコバルト酸リチウムの製造原料として好的に用いることができる。

【0032】

(コバルト酸リチウム)

次に、本発明にかかるコバルト酸リチウムの製造方法について説明する。

本発明のコバルト酸リチウムの製造方法は、上記で得られた平均粒径が $5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ の四酸化三コバルトと炭酸リチウムとを混合し、焼成を行うことを特徴とするものである。

【0033】

用いることができる炭酸リチウムは、工業的に入手できるものであれば特に制限はないが、高純度のコバルト酸リチウムを製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。

【0034】

具体的な反応操作は、まず、前記四酸化三コバルトと炭酸リチウムとを所定量混合する。混合は、乾式又は湿式のいずれの方法でもよいが、製造が容易であるため乾式が好ましい。乾式混合の場合は、原料が均一に混合するようなブレンダーを用いることが好ましい。

【0035】

炭酸リチウムと四酸化三コバルトとの混合割合は、炭酸リチウムと四酸化三コバルト中の Li/Co のモル比で $0.95\sim1.05$ の間で適宜設定することができるが、残存する炭酸リチウムの含有量を少なくするため Li/Co のモル比で $1\sim1.01$ で反応を行うことが好ましい。

【0036】

次に、混合物を焼成する。焼成温度は $600\sim1100^\circ\text{C}$ の間で行えばよいが、残存する炭酸リチウムの含有量を少なくするため $800\sim1000^\circ\text{C}$ で、 $2\sim24$ 時間焼成を行うことが好ましい。

焼成の雰囲気は、例えば、大気中又は酸素雰囲気中又は不活性雰囲気中のいずれで行ってもよく、特に制限されるものではなく、また、これらの焼成は必要により何度でも行ってもよい。

【0037】

焼成後は、適宜冷却し、必要に応じ粉碎してコバルト酸リチウムを得る。なお、必要に応じて行われる粉碎は、焼成して得られるコバルト酸リチウムがもろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行うが、コバルト酸リチウムの粒子自体は特定の平均粒径、 BET 比表面積を有するものである。即ち、得られるコバルト酸リチウムは、レーザー回折法から求められる平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\sim20\text{ }\mu\text{m}$ で、 BET 比表面積が $0.1\sim2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.2\sim1.5\text{ m}^2/\text{g}$ であり、更に、好ましい物性としては、炭酸リチウム含有量が 0.01 重量%以下、好ましくは 0.005 重量%以下の諸物性を有するものである。

【0038】

このような諸物性を有するコバルト酸リチウムは、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなるリチウム二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

【0039】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(A1)工程

20 L 容量のステンレスタンクに、予め 1.8 mol/L (CoSO_4 として)の硫酸コバルト水溶液を 4 L 張り、これを 60°C に加温し、そこに 1 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液 14.4 L を2時間かけて 60°C に温度を維持しながら滴下した。なお、滴下

10

20

30

40

50

終了後の反応系内のpHは6.7であった。

次いで滴下終了後、温度を60℃に維持したままpH8になるまで4mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を加え、このpHと温度を維持しながら3時間の熟成を行った。

次いで、濾過に要する時間を確認しながら、固液分離後、回収した沈澱物を10%スラリーとした時の25℃における電気伝導度を電気伝導度計で確認しながら電気伝導度が100μs/cm以下となるまで十分に押水洗浄を行い、乾燥して沈澱物856.1gを得た(収率99.96%)。

得られた沈澱物について、平均粒径、BET比表面積、Na、SO₄、Co含有量を測定した。その結果を表1に示した。また、得られた沈澱物の粒度分布図を図1に、電子顕微鏡写真を図2に示した。

なお、Na、SO₄含有量はICP発光分析法により、沈澱物中のCo含有量は電位差滴定法により求めた。また、沈澱物の平均粒径は走査型電子顕微鏡(SEM)により求め、粒度分布は、Microtrac粒度分析計9320-X100型(Leed&Northrup社製)を用いて測定した。

(A2) 工程

次に、この沈澱物を900℃で5時間電気炉で焼成し、冷却後、粉碎し得られたものを、X線回折測定で確認したところ四酸化三コバルトであることを確認した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)より観察した結果、一次粒子の粒径が0.5~2μmで、二次粒子の平均粒径が14.1μmであった。

また、得られた四酸化三コバルトのBET比表面積、タップ密度、Na、SO₄、Co含有量を測定した。その結果を表2に示した。また、粒度分布図を図3に、電子顕微鏡写真を図4に示した。

なお、Na、SO₄含有量はICP発光分析法により求め、四酸化三コバルト中のCo含有量は電位差滴定法により求めた。また、粒度分布は、Microtrac粒度分析計9320-X100型(Leed&Northrup社製)を用いて測定した。

また、タップ密度は、50mlのメスシリンダーにサンプル10gをいれ、ユアサアイオニクス株式会社製、DUALAUTOTAP装置にセットし、500回タップした後、容積を読みとり下記式によりタップ密度(g/cm³)を求めた。

【数2】

$$\text{タップ密度 (g/cm}^3\text{)} = F/V$$

(式中、F；受器内の処理した試料の質量(g)、V；タップ後の試料の容量(cm³)を示す。)

【0040】

実施例2

(A1) 工程

20L容量のステンレスタンクに、予め1.8mol/L(CoSO₄として)の硫酸コバルト水溶液を4L張り、これを60℃に加温し、そこに1mol/Lの炭酸水素ナトリウム溶液14.4Lを2時間かけて60℃に温度を維持しながら滴下した。なお、滴下終了後の反応系内のpHは6.8であった。次いで滴下終了後、温度を60℃に維持したままpH8になるまで4mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加え、このpHと温度を維持しながら15時間の熟成を行った。

次いで、濾過に要する時間を確認しながら、固液分離後、回収した沈澱物を10%スラリーとした時の25℃における電気伝導度を電気伝導度計で確認しながら電気伝導度が100μs/cm以下となるまで十分に押水洗浄を行い、乾燥して沈澱物856.4gを得た(収率99.99%)。

得られた沈澱物について、平均粒径、BET比表面積、Na、SO₄、Co含有量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表1に示した。

(A2) 工程

次にこの沈澱物を 900°C で5時間電気炉で焼成し、冷却後、粉碎し得られたものを、X線回折測定で確認したところ四酸化三コバルトであることを確認した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）より観察した結果、一次粒子の粒径が $0.5\sim 2\mu\text{m}$ で、二次粒子の平均粒径が $10.9\mu\text{m}$ であった。

また、得られた四酸化三コバルトのBET比表面積、タップ密度、Na、 SO_4 、Co含有量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表2に示した。

【0041】

比較例1

（A1）工程

実施例1の（A1）工程において、炭酸水素ナトリウム水溶液の添加温度を 40°C とした
10 以外は、実施例1と同じ操作で沈澱物 855.3g を得た（収率 99.87% ）。

得られた沈澱物について、平均粒径、BET比表面積、Na、 SO_4 、Co含有量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表1に示した。また、得られた沈澱物の粒度分布図を図5に、電子顕微鏡写真を図6に示した。

（A2）工程

次にこの沈澱物を 900°C で5時間電気炉で焼成し、冷却後、粉碎し得られたものを、X線回折測定で確認したところ四酸化三コバルトであることを確認した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）より観察した結果、一次粒子の粒径が $1\sim 3\mu\text{m}$ で二次粒子の平均粒径が $13.8\mu\text{m}$ であった。

また、得られた四酸化三コバルトのBET比表面積、タップ密度、Na、 SO_4 、Co含有量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表2に示した。また、得られた四酸化三コバルトの粒度分布図を図7に、電子顕微鏡写真を図8に示した。
20

【0042】

比較例2

実施例1の（A1）工程において、炭酸水素ナトリウム水溶液添加後、アルカリを添加しないで、そのまま熟成反応を行った以外は、実施例1と同じ操作で沈澱物 742.4g を得た（収率 86.69% ）。

得られた沈澱物について、平均粒径、BET比表面積、Na、 SO_4 、Co含有量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表1に示した。また、得られた沈澱物の粒度分布図を図9に、電子顕微鏡写真を図10に示した。
30

（A2）工程

次にこの沈澱物を 900°C で5時間電気炉で焼成し、冷却後、粉碎し得られたものを、X線回折測定で確認したところ四酸化三コバルトであることを確認した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）より観察した結果、一次粒子の粒径が $0.5\sim 2\mu\text{m}$ で二次粒子の平均粒径が $12.2\mu\text{m}$ であった。

また、得られた四酸化三コバルトのBET比表面積、タップ密度、Na、 SO_4 、Co含有量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表2に示した。また、得られた四酸化三コバルトの粒度分布図を図11に、電子顕微鏡写真を図12に示した。

【0043】

比較例3

（A1）工程

20L容量のステンレスタンクに、予め 1mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液を14.4L張り、これを 60°C に加温し、そこに 1.8mol/L （ CoSO_4 として）の硫酸コバルト水溶液4Lを2時間かけて 60°C に温度を維持しながら滴下した。なお、滴下終了後の反応系内のpHは6.4であった。次いで滴下終了後、温度を 60°C に維持したままpH8になるまで 4mol/L の水酸化ナトリウム溶液を加え、このpHと温度を維持しながら3時間の熟成を行った。

次いで、濾過に要する時間を確認しながら、固液分離後、回収した沈澱物を10%スラリーとした時の 25°C における電気伝導度を電気伝導度計で確認しながら電気伝導度が $100\mu\text{s/cm}$ となるまで十分な押水洗浄を行い、乾燥して沈澱物 882.2g を得た（収
40
50

率 103.00%)。

得られた沈澱物について、平均粒径、BET比表面積、Na、SO₄、Co含有量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表1に示した。また、得られた沈澱物の粒度分布図を図13に、電子顕微鏡写真を図14に示した。

(A2) 工程

次にこの沈澱物を900℃で5時間電気炉で焼成し、冷却後、粉碎し得られたものを、X線回折測定で確認したところ四酸化三コバルトであることを確認した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)より観察した結果、一次粒子の粒径が0.2～10μmで二次粒子の平均粒径が31.4μmであった。

また、得られた四酸化三コバルトのBET比表面積、タップ密度、Na、SO₄、Co含有量を実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表2に示した。また、得られた四酸化三コバルトの粒度分布図を図15に、電子顕微鏡写真を図16に示した。

【0044】

【表1】

表 1

	平均粒径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	Na 含有量 (重量%)	SO ₄ 含有量 (重量%)	Co 含有量 (重量%)	収率 (%)
実施例 1	18.8	60.08	0.017	1.3	49.6	99.96
実施例 2	17.3	61.35	0.037	0.64	50.2	99.99
比較例 1	15.3	131.41	0.0035	0.43	50.9	99.87
比較例 2	17.6	58.24	0.012	2.6	49.3	86.69
比較例 3	33.9	7.77	0.42	0.19	51.8	103.00

表 1 の結果より、本発明の (A 1) 工程を行うことにより純度よく、高収率で目的とする沈澱物を回収することができ、また、図 2 によりこの沈澱物は粒度分布がシャープなものであることが分かる。これに対して、温度 40℃で炭酸水素ナトリウム水溶液を添加したもの (比較例 1) は、粒度分布がブロードであり (図 6)、熟成反応で pH 調製を行わないもの (比較例 2) は収率が低下し、また炭酸水素ナトリウム水溶液に、硫酸コバルト水溶液を添加したもの (比較例 3) は、残存するアルカリ分が多くなっていることが分かる

10

20

30

40

50

。【0045】
【表2】

表 2

	二次粒子の平均 粒径 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)	Co 含有量 (重量%)	Na 含有量 (重量%)	SO ₄ 含有量 (重量%)
実施例 1	14.1	0.62	1.63	73.50	0.013	0.033
実施例 2	10.9	0.87	1.55	72.19	0.048	0.14
比較例 1	13.8	0.53	2.35	71.28	0.0105	0.034
比較例 2	12.2	0.65	2.11	71.23	0.024	0.39
比較例 3	31.4	0.32	1.72	70.93	0.550	0.11

表 2 の結果より、本発明の製造方法で得られる四酸化三コバルトは、高純度で、タップ密 50

度が大きく、また、図 2 より得られた四酸化三コバルトは粒度分布がシャープなものであることが分かる。これに対して、比較例 1 の四酸化三コバルトは、粒度分布が不規則にブロードしており（図 8）、また比較例 3 の四酸化三コバルトは Na 含有量が 0.5 重量%以上と高いことが分かる。

【0046】

実施例 3～4 及び比較例 4～5

実施例 1～2 及び比較例 1 と 3 で得られた四酸化三コバルトと炭酸リチウム（平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ ）とを Li / Co のモル比で 1 となるように秤量し、次に乾式で十分混合した後、 900°C で 5 時間焼成した。該焼成物を粉砕、分級してコバルト酸リチウムを得た。得られたコバルト酸リチウムの平均粒径をレーザー回折法により求めた。また、残存炭酸リチウム量は、試料を硫酸によって分解し、生成した CO_2 を塩化バリウムと水酸化ナトリウムを含有する溶液中に導入して吸収させ、この溶液を塩酸標準溶液で滴定することによって CO_2 濃度を定量し、この定量値から換算した。

10

【0047】

比較例 6

市販の四酸化三コバルト（平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ ）と炭酸リチウム（平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ ）とを Li / Co のモル比で 1.03 となるように秤量し、次に乾式で十分に混合した後 1000°C で 5 時間焼成した。該焼成物を粉砕、分級してコバルト酸リチウムを得た。得られたコバルト酸リチウムの平均粒径と残存炭酸リチウム量を実施例 3～4 と同様に測定し、その結果を表 3 に示した。

20

【0048】

【表 3】

表 3

	酸化コバルトの 種類	平均粒径 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)	Li_2CO_3 含有量 (重量%)
実施例 3	実施例 1	12.4	0.60	0.001
実施例 4	実施例 2	10.2	0.85	0.001
比較例 4	比較例 1	12.0	0.68	0.002
比較例 5	比較例 3	27.6	0.28	0.014
比較例 6	市販品	10.6	0.30	0.180

表 3 の結果より、市販の平均粒径が $2\ \mu\text{m}$ の四酸化三コバルトから平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上のコバルト酸リチウムを合成した（比較例 6）ものは炭酸リチウムを 0.1 重量%以上含有しているのに対して、本発明の四酸化三コバルトを製造原料として合成された平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上のコバルト酸リチウムには残存炭酸リチウムが 0.001 重量%で、残存炭酸リチウムが低減されていることが分かる。

【0049】

<電池性能試験>

(I) リチウム 2 電池の作製；

10

20

30

40

50

上記のように製造した実施例 3～4 及び比較例 3～6 のコバルト酸リチウム 91 重量%、黒鉛粉末 6 重量%、ポリフッ化ビニリデン 3 重量%を混合して正極剤とし、これを N-メチル-2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径 15 mm の円盤に打ち抜いて正極板を得た。

この正極板を用いて、セパレーター、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してリチウム二次電池を製作した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの 1：1 混練液 1 リットルに LiPF_6 1 モルを溶解したものを使用した。

【0050】

(I I) 電池の性能評価

作製したリチウム二次電池を室温で作動させ、初期放電容量および容量維持率を測定して電池性能を評価した。

なお容量維持率は、下記の式により算出した。

【数 3】

20 サイクル目の放電容量

$$\text{容量維持率 (\%)} = \frac{\text{20 サイクル目の放電容量}}{\text{初期放電容量}} \times 100$$

1 サイクル目の放電容量

10

20

【表 4】

表 4

	初期放電容量 (mAh/g)	20 サイクル後の放 電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例 3	161	155	96.3
実施例 4	162	156	96.3
比較例 4	160	145	90.6
比較例 5	154	131	85.1
比較例 6	158	145	91.8

30

【0051】

【発明の効果】

上記したとおり、本発明の製造方法で得られる四酸化三コバルトは、Na 含有量が 0.1 重量%以下で、且つタップ密度が大きく、粒度分布のシャープな平均粒径が 5～30 μm の四酸化三コバルトであり、特にリチウム二次電池の正極活物質用のコバルト酸リチウムの製造原料として有用である。

また、該四酸化三コバルトを用いて製造された平均粒径 10 μm 以上のコバルト酸リチウムは、残存炭酸リチウムが低減され、該コバルト酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池は、電池性能の優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

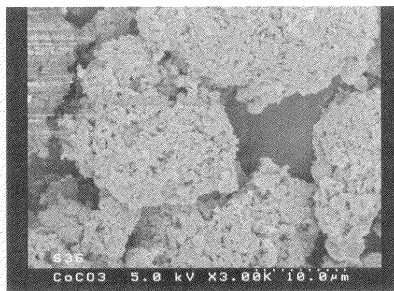
【図 1】実施例 1 の (A1) 工程で得られた沈澱物の電子顕微鏡写真 (倍率 3000)。

40

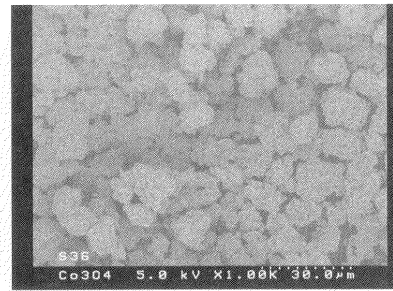
50

- 【図 2】 実施例 1 の（A 1）工程で得られた沈澱物の粒度分布図。
- 【図 3】 実施例 1 で得られた四酸化三コバルトの電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0）。
- 【図 4】 実施例 1 で得られた四酸化三コバルトの粒度分布図。
- 【図 5】 比較例 1 の（A 1）工程で得られた沈澱物の電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0）。
- 【図 6】 比較例 1 の（A 1）工程で得られた沈澱物の粒度分布図。
- 【図 7】 比較例 1 で得られた四酸化三コバルトの電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0）。
- 【図 8】 比較例 1 で得られた四酸化三コバルトの粒度分布図。
- 【図 9】 比較例 2 の（A 1）工程で得られた沈澱物の電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0）。
- 【図 1 0】 比較例 2 の（A 1）工程で得られた沈澱物の粒度分布図。
- 【図 1 1】 比較例 2 で得られた四酸化三コバルトの電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0）。 10
- 【図 1 2】 比較例 2 で得られた四酸化三コバルトの粒度分布図。
- 【図 1 3】 比較例 3 の（A 1）工程で得られた沈澱物の電子顕微鏡写真（倍率 3 0 0 0）。
- 。 【図 1 4】 比較例 3 の（A 1）工程で得られた沈澱物の粒度分布図。
- 【図 1 5】 比較例 3 で得られた四酸化三コバルトの電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0）。
- 【図 1 6】 比較例 3 で得られた四酸化三コバルトの粒度分布図。

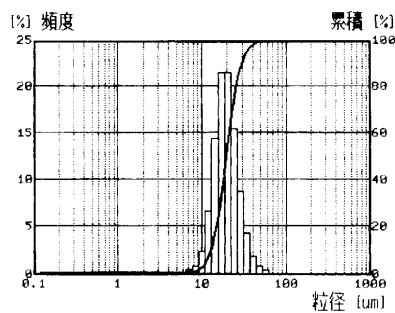
【図 1】



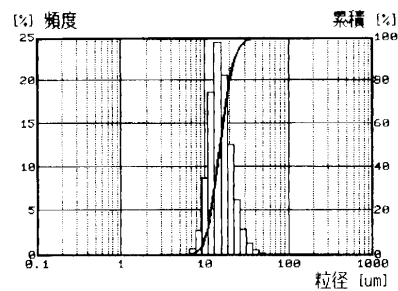
【図 3】



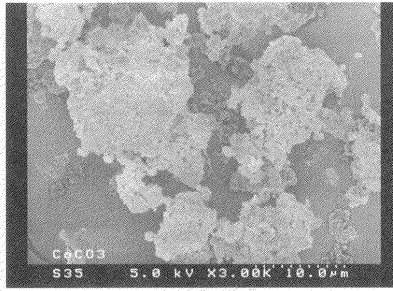
【図 2】



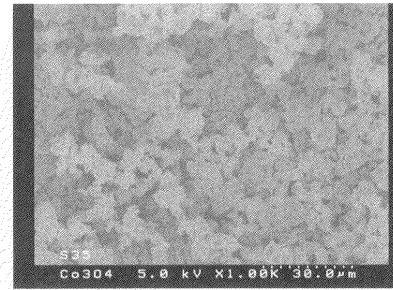
【図 4】



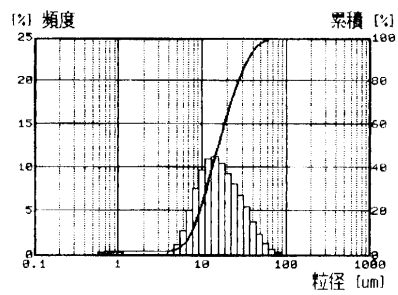
【図 5】



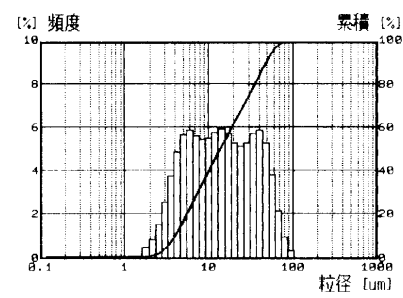
【図 7】



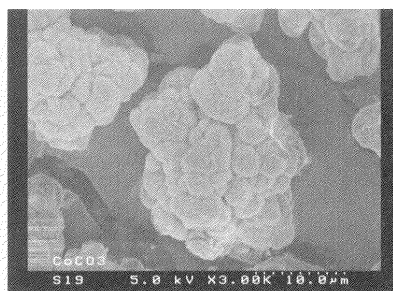
【図 6】



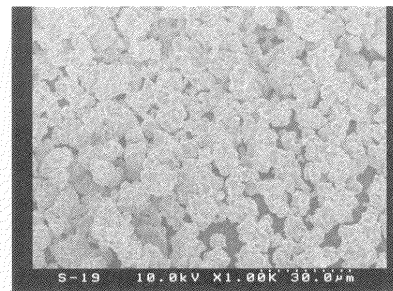
【図 8】



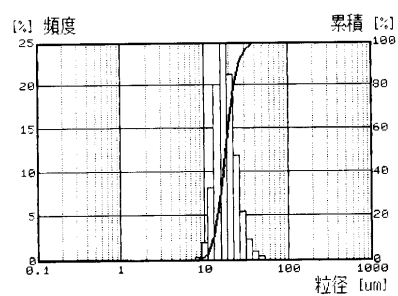
【図 9】



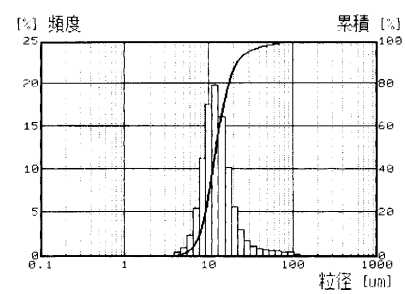
【図 1 1】



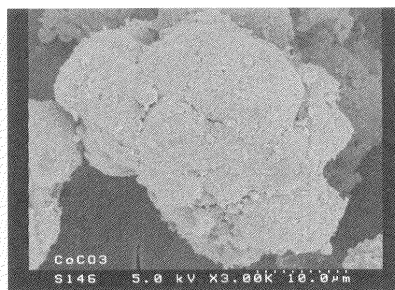
【図 1 0】



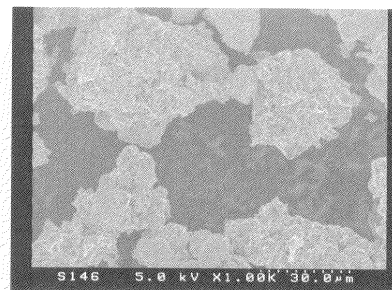
【図 1 2】



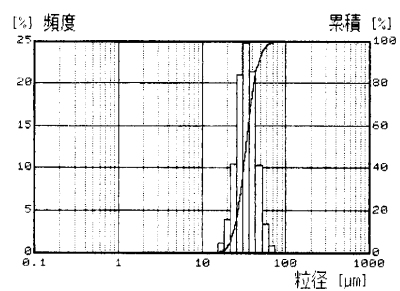
【図 1 3】



【図 1 5】



【図 1 4】



【図 1 6】

