

(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2012-74366

(P2012-74366A)

(43) 公開日 平成24年4月12日(2012.4.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/52 1 O 2	4 G O 4 8
C O 1 G 51/00 (2006.01)	C O 1 G 51/00 A	5 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2011-183779 (P2011-183779)	(71) 出願人	000230593
(22) 出願日	平成23年8月25日 (2011. 8. 25)		日本化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-196900 (P2010-196900)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(32) 優先日	平成22年9月2日 (2010. 9. 2)	(74) 代理人	100098682
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 赤塚 賢次
		(74) 代理人	100071663
			弁理士 福田 保夫
		(74) 代理人	100131255
			弁理士 阪田 泰之
		(72) 発明者	大石 義英
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本
			化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4G048 AA04 AB02 AC06 AD04
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト酸リチウム、その製造方法、リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【解決課題】 リチウム二次電池の容量維持率を高くし且つ容量を高くすることができるコバルト酸リチウムを提供すること。

【解決手段】 平均粒子径が15～35 μm、Li／Coモル比が0.900～1.040であり、且つ残存するアルカリの量が0.05質量%以下であることを特徴とするコバルト酸リチウム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均粒子径が $15 \sim 35 \mu\text{m}$ 、 Li/Co モル比が $0.900 \sim 1.040$ であり、且つ残存するアルカリの量が 0.05 質量% 以下であることを特徴とするコバルト酸リチウム。

【請求項 2】

更に、金属原子 M (M は、 Co を除く遷移金属原子及び原子番号 9 以上の原子から選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属原子) を含有することを特徴とするコバルト酸リチウム。

【請求項 3】

前記金属原子 M が、 Mg 、 Al 、 Si 、 Ca 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Zn 、 Ga 、 Sr 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 W 及び Bi から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 2 記載のコバルト酸リチウム。

10

【請求項 4】

前記金属原子 M の含有量が $0.001 \sim 2.00$ 質量% であることを特徴とする請求項 2 記載のコバルト酸リチウム。

【請求項 5】

前記金属原子 M が、少なくとも Mg 及び Ti から選ばれる 1 種又は 2 種であることを特徴とする請求項 2 記載のコバルト酸リチウム。

【請求項 6】

Mg 原子及び Ti 原子を含有し、 Mg 原子と Ti 原子のモル比 (Ti/Mg) が $0.1 \sim 4.0$ であることを特徴とする請求項 5 記載のコバルト酸リチウム。

20

【請求項 7】

二次粒子の平均粒子径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ であり且つ圧縮強度が $5 \sim 50 \text{MPa}$ である水酸化コバルト又は酸化コバルトと、リチウム化合物とを、原子換算の Li/Co モル比が $0.900 \sim 1.040$ となるように混合して、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物の原料混合物を得る原料混合工程と、

該原料混合物を $800 \sim 1150^\circ\text{C}$ で加熱して、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物を反応させることにより、コバルト酸リチウムを得る反応工程と、を有することを特徴とするコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項 8】

前記原料混合工程において、更に金属原子 M (M は、 Co を除く遷移金属原子及び原子番号 9 以上の原子から選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属原子) を有する化合物を混合することを特徴とする請求項 7 記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

30

【請求項 9】

前記金属原子 M を有する化合物が、少なくともマグネシウム原子を有する化合物及びチタン原子を有する化合物から選ばれる 1 種又 2 種以上であることを特徴とする請求項 8 記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項 10】

前記マグネシウム原子を有する化合物がフッ化マグネシウムであることを特徴とする請求項 9 記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

40

【請求項 11】

前記チタン原子を有する化合物が酸化チタン (TiO_2) であることを特徴とする請求項 9 記載のコバルト酸リチウムの製造方法。

【請求項 12】

請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のコバルト酸リチウムを含有し、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のコバルト酸リチウムの含有量が $95.0 \sim 100.0$ 質量% であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 13】

請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のコバルト酸リチウムを、リチウム二次電池の正極活物質として用いることを特徴とするリチウム二次電池。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コバルト酸リチウム、特に、リチウム二次電池用正極活物質として有用なコバルト酸リチウム、その製造方法、リチウム二次電池用正極活物質及びそれを用いるリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 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がなされて以来、リチウム遷移金属複合酸化物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。

10

【0003】

リチウム遷移金属複合酸化物としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) などが好ましく使用されており、特に LiCoO_2 は、その安全性、充放電容量などの面から広く使用されている。

【0004】

20

近年は、リチウム二次電池の高容量化の要求から、高容量化が可能なリチウム二次電池用のコバルト酸リチウム系の複合酸化物が必要となっている。

【0005】

リチウム二次電池を高容量化するための手法としては、(1) 大粒子のコバルト酸リチウムと小粒子のコバルト酸リチウムとを混ぜて、正極活物質の充填率を高めることにより、体積当たりの容量を増やし、高容量化を図る方法 (例えば、特許文献1)、(2) $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ のように、 LiCoO_2 の組成を変更し、重量当たりの容量を増やすことにより高容量化を図る方法 (例えば、特許文献2) 等が、従来より行われていた。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-182564号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献2】特開平11-060243号公報 (特許請求の範囲)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上記(1)の方法では、小粒子が電池の安全性、特に、充放電を繰り返した際に起こる非水電解液との反応に伴うガス発生が多くなるという問題や、高電圧下では充放電に伴うサイクル劣化が激しく容量維持率が低いという問題があった。また、上記(2)の方法では、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の製造に用いられたリチウム化合物が残存アルカリとして残存してしまうために、電池の安全性、特に、充放電を繰り返した際に起こる非水電解液との反応に伴うガス発生が多くなるという問題があった。

40

【0008】

従って、本発明の目的は、リチウム二次電池の容量を高くし且つ容量維持率を高くすることができるコバルト酸リチウムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、(1) 特定の平均粒子径且つ特定の圧縮強度の水酸化コバルト又は酸化コバルトを、コバルト酸リチウムの製造原料とし

50

て用いて、リチウム化合物と反応させる場合には、リチウム化合物の使用量を、コバルト化合物に対して過剰になり過ぎない量、具体的には、原子換算のコバルト化合物に対するモル比で0.900～1.040にしても、平均粒子径が15～35 μm と大きなコバルト酸リチウムが得られるので、残存するアルカリが極めて少ないコバルト酸リチウムが得られること、及び(2)このような平均粒子径が15～35 μm 、Li/Coモル比が0.900～1.040であり且つ残存するアルカリが少ないコバルト酸リチウムは、リチウム二次電池の容量維持率を高くでき且つ容量を高くできることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明(1)は、平均粒子径が15～35 μm であり、Li/Coモル比が0.900～1.040であり、且つ残存するアルカリの量が0.05質量%以下であることを特徴とするコバルト酸リチウムを提供するものである。

10

【0011】

また、本発明(2)は、二次粒子の平均粒子径が15～40 μm であり且つ圧縮強度が5～50 MPaである水酸化コバルト又は酸化コバルトと、リチウム化合物とを、原子換算のLi/Coモル比が0.900～1.040となるように混合して、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物の原料混合物を得る原料混合工程と、

該原料混合物を800～1150℃で加熱して、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物を反応させることにより、コバルト酸リチウムを得る反応工程と、
を有する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ものである。

20

【0012】

また、本発明(3)は、本発明(1)のコバルト酸リチウムの含有量が95.0～100.0質量%であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

【0013】

また、本発明(4)は、本発明(1)のコバルト酸リチウムを、リチウム二次電池の正極活物質として用いることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、リチウム二次電池の容量を高くし且つ容量維持率を高くすることができるコバルト酸リチウムを提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】合成例1により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))の粒度分布図である。

【図2】合成例1により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))を粉砕処理した後の水酸化コバルト粒子(二次粒子(b))の粒度分布図である。

【図3】合成例5により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))の粒度分布図である。

【図4】合成例5により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))を粉砕処理した後の水酸化コバルト粒子(二次粒子(b))の粒度分布図である。

40

【図5】合成例7により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))の粒度分布図である。

【図6】合成例7により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))を粉砕処理した後の水酸化コバルト粒子(二次粒子(b))の粒度分布図である。

【図7】合成例8により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))の粒度分布図である。

【図8】合成例8により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))を粉砕処理した後の水酸化コバルト粒子(二次粒子(b))の粒度分布図である。

【図9】合成例9により得られた水酸化コバルト粒子(二次粒子(a))の粒度分布図で

50

ある。

【図 10】合成例 9 により得られた水酸化コバルト粒子（二次粒子（a））を粉碎処理した後の水酸化コバルト粒子（二次粒子（b））の粒度分布図である。

【図 11】合成例 1 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（3000 倍）である。

【図 12】合成例 1 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（10000 倍）である。

【図 13】合成例 5 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（3000 倍）である。

【図 14】合成例 5 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（10000 倍）である。 10

【図 15】合成例 7 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（3000 倍）である。

【図 16】合成例 7 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（10000 倍）である。

【図 17】合成例 8 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（3000 倍）である。

【図 18】合成例 8 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（10000 倍）である。

【図 19】合成例 9 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（3000 倍）である。 20

【図 20】合成例 9 により得られた水酸化コバルト粒子の SEM 写真（10000 倍）である。

【図 21】実施例 6 で得られたコバルト酸リチウムの SEM 写真（3000 倍）である。

【図 22】実施例 5 で得られた Mg 原子及び Ti 原子を含有するコバルト酸リチウムの深さ方向における Mg 原子及び Ti 原子の量を示す図である。

【図 23】水酸化コバルトの二次粒子を構成する一次粒子の模式的な斜視図である。

【図 24】水酸化コバルトの一次粒子の長径及び短径を説明するための図である。

【図 25】水酸化コバルトの一次粒子の長径及び短径を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】 30

【0016】

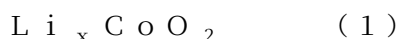
以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

【0017】

本発明のコバルト酸リチウムは、平均粒子径が $15 \sim 35 \mu\text{m}$ 、Li / Co モル比が $0.900 \sim 1.040$ であり、且つ残存するアルカリの量が 0.05 質量% 以下あることを特徴とするコバルト酸リチウムである。

【0018】

本発明のコバルト酸リチウムは、下記式（1）：



で表わされるコバルト酸リチウム、又は金属原子 M を含有する前記一般式（1）で表されるコバルト酸リチウムである。 40

【0019】

前記一般式（1）中、x の値、すなわち、Li / Co モル比（原子換算のモル比）は、 $0.900 \sim 1.040$ 、好ましくは $0.950 \sim 1.030$ 、特に好ましくは $0.980 \sim 1.020$ である。Li / Co モル比が上記範囲にあることにより、容量維持率が高くなる。一方、Li / Co モル比が、上記範囲未満だと、リチウムが不足しているため、重量当たりの放電容量が低くなる傾向となり、また、上記範囲を超えると容量維持率が低くなる。

【0020】

本発明のコバルト酸リチウムが金属原子 M を含有する場合、コバルト酸リチウムが含有 50

する金属原子Mは、Coを除く遷移金属原子又は原子番号9以上の金属原子から選択される1種以上の金属原子であり、例えば、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Mo、W及びBiから選択される1種又は2種以上の金属原子である。これらの金属原子Mのうち、Mg及びTiが、リチウム二次電池の容量維持率及び平均作動電圧等の電池性能を向上させることができる観点から好ましい。特に、金属原子Mが、少なくともMg及びTiの組み合わせであること、すなわち、コバルト酸リチウムがMg及びTiの両方の金属原子を含有することが、リチウム二次電池の容量維持率及び平均作動電圧等の電池性能の向上効果がいっそう高まる点で好ましい。

【0021】

本発明のコバルト酸リチウムのうち、金属原子Mを含有するコバルト酸リチウムの場合、金属原子Mの含有量は、金属原子Mを含有するコバルト酸リチウムに対して、好ましくは0.10～1.5質量%、特に好ましくは0.20～0.80質量%である。金属原子Mの含有量が上記範囲にあることにより、重量当たりの放電容量の低減を抑え且つ容量維持率及び平均作動電圧等の電池性能を向上させることができる。なお、Mが2種以上の金属原子の組み合わせの場合には、金属原子Mの含有量は、M原子の合計モルに基づいて算出される。

【0022】

また、本発明のコバルト酸リチウムが、MgとTiの両方の金属原子を含有する場合、Ti/Mgのモル比（原子換算のモル比）は、好ましくは0.1～4.0、特に好ましくは0.2～2.0である。Ti/Mgのモル比が上記範囲にあることにより、Mg原子とTi原子を含有することによる容量維持率及び平均作動電圧等の電池性能の向上効果がいっそう高まる点で好ましい。

【0023】

本発明のコバルト酸リチウムが、MgとTiの両方の金属原子を含有する場合には、必要により更に他の金属原子Mとして、Al、Si、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Mo、W及びBiから選択される1種又は2種以上の金属原子、好ましくはSr、Zr及びAlから選ばれる1種又は2種以上の金属原子を併用して含有させることができる。

【0024】

なお、本発明のコバルト酸リチウムのうち、金属原子Mを含有するコバルト酸リチウムの場合、金属原子Mは、コバルト酸リチウムに固溶して粒子内部に存在していてもよく、あるいは、コバルト酸リチウムの粒子（一次粒子又は二次粒子）の表面上に酸化物、硫酸塩、リチウム化物（例えば、リチウムとMとの複合酸化物）の形態で存在していてもよい。

【0025】

更に、本発明のコバルト酸リチウムは、後述する本発明のコバルト酸リチウムの製造方法において、原料に由来するフッ素等のハロゲンを、コバルト酸リチウムの粒子内部及び／又は粒子表面に含有していてもよい。

【0026】

また、本発明のコバルト酸リチウムは、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム等の残存するアルカリを実質的に含有しない。すなわち、本発明のコバルト酸リチウム中に残存するアルカリの量（残存アルカリ量）は0.05質量%以下である。

【0027】

通常、粒子径の大きなコバルト酸リチウムは、コバルト化合物に対してリチウム化合物を、Li/Coのモル比（原子換算のモル比）で1.045以上過剰に混合して、均一に混合された混合物を焼成して得られる。このため、コバルトに対して過剰なりチウムは、アルカリとしてコバルト酸リチウム中に必然的に0.05重量%を超えて残存する。

【0028】

これに対して、本発明のコバルト酸リチウムは、後述するように、二次粒子径が大きく

10

20

30

40

50

、特定の圧縮強度を有し、二次粒子自体の粒子強度が高く（以下、「凝集性が強い」とも言う。）、且つ反応性にも優れたコバルト化合物を、原料に用いて製造されたコバルト酸リチウムである。このためリチウムとコバルトとを化学量論比近傍で反応させても、平均粒子径が $15 \sim 35 \mu\text{m}$ と粒子径の大きなコバルト酸リチウムが得られるので、本発明のコバルト酸リチウム中の残存するアルカリの量は、 0.05 質量%以下、好ましくは 0.03 質量%以下である。すなわち、本発明のコバルト酸リチウムは、実質的にアルカリを含有しないものであり、アルカリに由来するガスの発生を抑制し、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の高温保存特性を向上させることができる。なお、本発明において、コバルト酸リチウム中に残存するアルカリの量の測定は、酸滴定法であり、測定方法の詳細は、後述する。

10

【0029】

本発明のコバルト酸リチウムは、焼成温度にもよるが、多くの場合、単分散した一次粒子の形態で存在する。本発明のコバルト酸リチウムの平均粒子径は、 $15 \sim 35 \mu\text{m}$ 、好ましくは $18 \sim 35 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $18 \sim 30 \mu\text{m}$ である。コバルト酸リチウムの平均粒子径が、上記範囲にあることにより、リチウム二次電池の体積当たりの容量が高くなり且つ容量維持率が高くなる。一方、コバルト酸リチウムの平均粒子径が、上記範囲未満だと、体積当たりの容量が低くなり、また、上記範囲を超えると、容量維持率が低くなる。なお、本発明では、コバルト酸リチウムの平均粒子径は、レーザー回折・散乱法で測定される値であり、日機装社製マイクロトラックMT3300EXIIにより測定された値である。

20

【0030】

本発明のコバルト酸リチウムのタップ密度は、好ましくは 2.4 g/mL 以上、特に好ましくは $2.6 \sim 3.2 \text{ g/mL}$ である。コバルト酸リチウムのタップ密度が、上記範囲にあることにより、高充填が可能となるので、リチウム二次電池の体積当たりの容量が高くなる。

【0031】

本発明のコバルト酸リチウムは、以下に示す本発明のコバルト酸リチウムの製造方法により、好適に製造される。

【0032】

本発明のコバルト酸リチウムの製造方法は、二次粒子の平均粒子径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 且つ圧縮強度が $5 \sim 50 \text{ MPa}$ である水酸化コバルト又は酸化コバルトと、リチウム化合物とを、原子換算の Li/Co モル比が $0.900 \sim 1.040$ となるように混合して、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物の原料混合物を得る原料混合工程と、

30

該原料混合物を $800 \sim 1150^\circ\text{C}$ で加熱して、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物を反応させることにより、コバルト酸リチウムを得る反応工程と、を有するコバルト酸リチウムの製造方法である。

【0033】

原料混合工程は、水酸化コバルト又は酸化コバルトと、リチウム化合物と、を混合して、原料混合物を得る工程である。

【0034】

原料混合工程に係る水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径及び酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径は、好ましくは $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $18 \sim 35 \mu\text{m}$ である。水酸化コバルト又は酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径が、上記範囲であることにより、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物を反応させて得られるコバルト酸リチウムの平均粒子径を $15 \sim 35 \mu\text{m}$ とすることができるため、リチウム二次電池の体積当たりの容量が高くなる。なお、水酸化コバルト及び酸化コバルトは、一次粒子が凝集して形成される凝集体、すなわち、二次粒子である。また、本発明では、水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径及び酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法で測定される値であり、日機装社製マイクロトラックMT3300EXIIにより測定された値である。

40

50

【0035】

原料混合工程に係る水酸化コバルトの二次粒子の圧縮強度及び酸化コバルトの二次粒子の圧縮強度は、 $5 \sim 50 \text{ MPa}$ 、好ましくは $8 \sim 30 \text{ MPa}$ である。水酸化コバルト又は酸化コバルトの二次粒子の圧縮強度が、上記範囲であることにより、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物を反応させる前に両者を混合する際に、水酸化コバルト又は酸化コバルトの二次粒子が解れて、粒径が小さい二次粒子となるのを防ぐことができるので、平均粒子径が $15 \sim 35 \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウムが得られる。二次粒子の圧縮強度が上記範囲にある水酸化コバルト及び酸化コバルトは、家庭用コーヒーミル程度のせん断力で粉碎処理されても、粉碎処理前後で、二次粒子の粒度分布に変化は少なく、好ましくは、粉碎処理による二次粒子の平均粒子径の低下が $7.0 \mu\text{m}$ 以下である。そのため、コバルト酸リチウムの製造において、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物とを混合するときに、水酸化コバルト又は酸化コバルトの二次粒子が解れ難いので、平均粒子径が大きいコバルト酸リチウムが得られる。なお、本発明では、二次粒子の圧縮強度は、島津微少圧縮試験機MTC-Wで測定される値である。

10

【0036】

そして、本発明のコバルト酸リチウムの製造方法では、水酸化コバルト又は酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径及び圧縮強度のいずれもが、上記範囲にあることにより、平均粒子径が $15 \sim 35 \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウムが得られるため、リチウム二次電池の容量を高くすることができる。

【0037】

20

原料混合工程に係る水酸化コバルト及び酸化コバルトは、家庭用コーヒーミル程度のせん断力で粉碎処理されても、粉碎処理前後で、二次粒子の粒度分布に変化は少なく、好ましくは、粉碎処理による二次粒子の平均粒子径の低下が $7.0 \mu\text{m}$ 以下である。

【0038】

原料混合工程に係る水酸化コバルト及び酸化コバルトは、前記諸物性（二次粒子の平均粒子径及び圧縮強度）を有するものであることに加え、一次粒子が凝集した二次粒子であり、二次粒子を構成する一次粒子として、SEM像の画像解析における長径の長さが $1.5 \mu\text{m}$ 以上の板状、柱状又は針状の一次粒子を有し、タップ密度が 0.8 g/mL 以上であるという特徴を有することが好ましい。以下、このような特徴を有する水酸化コバルトを「水酸化コバルト（１）」とも記載し、酸化コバルトを「酸化コバルト（１）」とも記載する。

30

【0039】

水酸化コバルト（１）及び酸化コバルト（１）の粒子形状や表面状態等の粒子特性は、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察される。そして、水酸化コバルト（１）又は酸化コバルト（１）の二次粒子のSEM像上で画像解析を行い、二次粒子を二次元で投影したときに、二次粒子を構成している一次粒子の長径の長さを求める。図23を参照して、一次粒子の長径の長さ及び短径の長さについて説明する。図23は、二次粒子を構成する一次粒子の模式的な斜視図であり、（A）は、二次粒子を構成する板状の一次粒子の模式的な斜視図であり、（B）は、二次粒子を構成する角柱状の一次粒子の模式的な斜視図であり、（C）は、二次粒子を構成する針状の一次粒子の模式的な斜視図である。

40

【0040】

図23の（A）に示す板状の一次粒子には、二次粒子の表面側の面1aと、表面側の面1aに交わる面2aがある。二次粒子の表面側の面1aは、面全体が二次粒子のSEM像に現れるが、一方、表面側の面1aに交わる面2aは、面2aの大部分が二次粒子の内部に存在するため、面の一部しか二次粒子のSEM像には現れない。そして、本発明において、一次粒子の長径の長さとは、SEM像に現れる一次粒子の面のうち、二次粒子の表面側の面1aの長い方の径xである。また、本発明において、一次粒子の短径の長さとは、SEM像に現れる一次粒子の面のうち、二次粒子の表面側の面1aの短い方の径yである。

【0041】

50

図 2 4 に示す板状の一次粒子が凝集した二次粒子の表面の S E M 像 (A) では、枠囲みした部分が、二次粒子の表面側の面 1 a の輪郭であり、(B) には、その枠囲み部分のみを示す。そして、図 2 4 の (B) の符号 x で示す長さが一次粒子の長径の長さであり、符号 y で示す長さが一次粒子の短径の長さである。また、図 2 5 に示す板状の一次粒子が凝集した二次粒子の表面の S E M 像 (A) では、枠囲みした部分が、二次粒子の表面側の面 1 a の輪郭であり、(B) には、その枠囲み部分のみを示す。そして、図 2 5 の (B) の符号 x で示す長さが一次粒子の長径の長さであり、符号 y で示す長さが一次粒子の短径の長さである。

【0042】

なお、図 2 3 の (A) に示す板状の一次粒子の形状は、これに限定されるものではなく、平面方向に広がりを持つ形状であれば、平面方向の形状は制限されず、また、湾曲した形状であってもよい。

【0043】

図 2 3 の (B) に示す柱状の一次粒子には、二次粒子の表面側の面 1 b と、表面側の面 1 b に交わる面 2 b がある。二次粒子の表面側の面 1 b は、面全体が二次粒子の S E M 像に現れるが、一方、表面側の面 1 b に交わる面 2 b は、面 2 b の大部分が二次粒子の内部に存在するため、面の一部しか二次粒子の S E M 像には現れない。そして、本発明において、一次粒子の長径の長さとは、S E M 像に現れる一次粒子の面のうち、二次粒子の表面側の面 1 b の長い方の径 x である。また、本発明において、一次粒子の短径の長さとは、S E M 像に現れる一次粒子の面のうち、二次粒子の表面側の面 1 b の短い方の径 y である。

【0044】

図 2 3 の (B) に示す柱状の一次粒子の形状は、四角柱状であるが、これに限定されるものではなく、円柱状や、四角柱状以外の角柱状であってもよく、また、湾曲した形状であってもよい。

【0045】

図 2 3 の (C) に示す針状の一次粒子の S E M 画像には、二次粒子の表面側の面 1 c と、表面側の面 1 c に交わる面 2 c が現れる。そして、本発明において、一次粒子の長径の長さとは、S E M 像に現れる二次粒子の表面側の面 1 c の長い方の径 x である。また、本発明において、一次粒子の短径の長さとは、S E M 像に現れる二次粒子の表面側の面 1 c の短い方の径 y である。

【0046】

なお、本発明では、S E M 像を画像解析することにより、一次粒子の長径及び短径の長さを求めるので、一次粒子の長径及び短径とは、二次粒子の表面を平面視したときの平面図中の一次粒子の形状に基づいて測定される長径及び短径である。

【0047】

水酸化コバルト (1) 及び酸化コバルト (1) は、一次粒子が凝集した二次粒子である。本発明の水酸化コバルトの二次粒子を構成する一次粒子としては、S E M 画像解析における長径の長さが 1.5 μm 以上の板状、柱状又は針状の一次粒子と、それら以外の一次粒子、すなわち、球状又は不定形の一次粒子、S E M 画像解析における長径の長さが 1.5 μm 未満の板状、柱状又は針状の一次粒子等と、がある。そして、水酸化コバルト (1) 及び酸化コバルト (1) は、二次粒子を構成する一次粒子として、S E M 画像解析における長径の長さが 1.5 μm 以上の板状、柱状又は針状の一次粒子を、必ず有する。つまり、水酸化コバルト (1) 及び酸化コバルト (1) は、(I) S E M 画像解析における長径の長さが 1.5 μm 以上の板状、柱状又は針状の一次粒子が凝集した二次粒子、又は (I I) S E M 画像解析における長径の長さが 1.5 μm 以上の板状、柱状又は針状の一次粒子と、球状、不定形、S E M 画像解析における長径の長さが 1.5 μm 未満の板状、柱状又は針状の一次粒子とが凝集した二次粒子である。板状、柱状又は針状の一次粒子の存在は、二次粒子の S E M 像において、二次粒子の表面に現れている一次粒子の一部分の形状により確認される。

【0048】

二次粒子中のSEM画像における長径の長さが1.5 μm 以上の板状、柱状及び針状の一次粒子の存在割合は、二次粒子全体に対して40%以上が好ましく、80%以上が特に好ましくは、100%が更に好ましい。SEM画像における長径の長さが1.5 μm 以上の板状、柱状及び針状の一次粒子の存在割合が、上記範囲にあることにより、水酸化コバルト(1)又は酸化コバルト(1)の圧縮強度が高くなる。なお、本発明において、二次粒子中のSEM画像における長径の長さが1.5 μm 以上の板状、柱状及び針状の一次粒子の存在割合とは、SEM画像において二次粒子の表面を平面視したときの平面図中、二次粒子の面積に対する長径の長さが1.5 μm 以上の板状、柱状及び針状の一次粒子の面積の割合を指す。求め方であるが、先ず、二次粒子のSEM像上で画像解析を行い、二次粒子を二次元で投影し、任意に100個の二次粒子を抽出する。次いで、抽出した二次粒子の面積と、その二次粒子中の長径の長さが1.5 μm 以上の一次粒子の面積とを測定する。次いで、抽出した100個分の二次粒子の総面積に対する長径の長さが1.5 μm 以上の一次粒子の総面積の割合を百分率で求める。

【0049】

水酸化コバルト(1)及び酸化コバルト(1)の二次粒子を構成する板状、柱状又は針状の一次粒子の長径の平均値は、1.5 μm 以上、好ましくは2.0~5.0 μm 、特に好ましくは2.5~4.5 μm である。板状、柱状又は針状の一次粒子の長径の平均値が、上記範囲にあることにより、水酸化コバルト(1)又は酸化コバルト(1)の圧縮強度及びタップ密度が高くなる。

【0050】

一次粒子の長径の平均値の求め方であるが、先ず、二次粒子のSEM像上で画像解析を行い、二次粒子を二次元で投影し、任意に100個の一次粒子を抽出する。次いで、抽出した一次粒子のそれぞれについて、長径の長さを測定する。次いで、抽出した100個の一次粒子の長径の長さを平均し、その平均値を、二次粒子を構成する一次粒子の長径の平均値とする。

【0051】

本発明者らが知る限りでは、コバルトを含有する水酸化物として、コバルト及びニッケルを含有する複合水酸化物の板状又は柱状の粒子形状を有する一次粒子を凝集させて二次粒子を形成したものは知られているが(特開平10-29820号公報)、該複合酸化物の一次粒子の長径の最大値は、0.5 μm 未満である。これに対して水酸化コバルト(1)では、一次粒子が凝集した二次粒子であり、二次粒子を構成する一次粒子として、板状、柱状又は針状の一次粒子の長径が1.5 μm 以上の一次粒子を有し、二次粒子中の板状、柱状又は針状の一次粒子の長径の平均値が、好ましくは1.5 μm 以上、特に好ましくは2.0~5.0 μm 、更に好ましくは2.5~4.5 μm である。

【0052】

水酸化コバルト(1)又は酸化コバルト(1)の二次粒子を構成する板状、柱状又は針状の一次粒子の短径の平均値は、好ましくは0.1 μm 以上、特に好ましくは0.2~1.5 μm 、より好ましくは0.3~1.2 μm である。一次粒子の短径の平均値が、上記範囲にあることにより、水酸化コバルト(1)又は酸化コバルト(1)の圧縮強度及びタップ密度が高くなる。なお、一次粒子の短径の平均値の求め方は、測定対象を、一次粒子の長径の長さに代えて、一次粒子の短径の長さとする以外は、一次粒子の長径の平均値の求め方と同様である。

【0053】

長径の平均値が1.5 μm 以上、好ましくは2.0~5.0 μm の板状、柱状又は針状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成した水酸化コバルト又は酸化コバルトであると、リチウム二次電池に優れた電池性能を付与することができるコバルト酸リチウムを得ることができる観点から好ましい。

【0054】

水酸化コバルト(1)又は酸化コバルト(1)のタップ密度は、0.80 g/mL以上

、好ましくは1.00～2.50 g/mL、特に好ましくは1.50～2.50 g/mLである。水酸化コバルト(1)又は酸化コバルト(1)のタップ密度が上記範囲にあることにより、コバルト酸リチウムの生産性が向上し、且つ、リチウム二次電池の体積当たりの容量を高くすることが可能となる。また、本発明において、タップ密度が高いことは、二次粒子中に、長径が1.5 μm以上の板状、柱状又は針状の一次粒子が多いことを示す。

【0055】

原料混合工程に係る水酸化コバルトを製造する方法は、特に制限されないが、例えば、以下に示す水酸化コバルトの製造方法例(以下、水酸化コバルトの製造方法(1)とも記載する。)により、好適に製造される。

10

【0056】

水酸化コバルトの製造方法(1)は、グリシンを含有するコバルト水溶液であり、グリシンの含有量が、原子換算のコバルト1モルに対して、0.010～0.300モルであるコバルト水溶液(A液)と、アルカリ水溶液(B液)とを、グリシン水溶液(C液)へ添加し、55～75℃で中和反応を行うことにより、水酸化コバルトを得る中和工程を有することを特徴とする水酸化コバルトの製造方法である。

【0057】

水酸化コバルトの製造方法(1)に係る中和工程は、A液とB液とをC液へ添加することにより、A液中のコバルト塩とB液中のアルカリとをC液中で反応させる工程である。

【0058】

A液は、グリシン($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)を含有するコバルト水溶液である。そして、A液は、グリシン及びコバルト塩を、水に溶解させることにより、調製される。

20

【0059】

A液に係るコバルト塩としては、特に制限されず、コバルトの塩化物、硝酸塩、硫酸塩等が挙げられ、これらのうち、塩素による不純物混入の無い硫酸塩が好ましい。また、必要に応じて少量の他の金属塩を共存させてもよい。

【0060】

A液中のコバルトイオンの濃度は、特に制限されないが、原子換算で、好ましくは1.0～2.2モル/L、特に好ましくは1.5～2.0モル/Lである。A液中のコバルトイオン濃度が、上記範囲にあることにより、生産性が良好となり、且つ、A液からのコバルト塩の析出が起こり難くなる。一方、A液中のコバルトイオン濃度が、上記範囲未満だと、生産性が低くなり易く、また、上記範囲を超えると、A液からコバルト塩が析出し易くなる。

30

【0061】

A液中のコバルトに対するグリシンの含有量は、原子換算のコバルト1モルに対して、0.010～0.300モル、好ましくは0.050～0.200モルである。A液中のコバルトに対するグリシンの含有量が、上記範囲にあることにより、水酸化コバルトの二次粒子の凝集性を強くすることができるので、コバルト酸リチウムの製造工程で、リチウム化合物と混合する際に、二次粒子が解れず、粒子サイズを維持できるので、平均粒子径が15～35 μmと粒子径が大きなコバルト酸リチウムを得ることができる。一方、A液中のコバルトに対するグリシンの含有量が、上記範囲未満だと、水酸化コバルトの二次粒子の凝集性が弱くなり、また、上記範囲を超えると、未反応のコバルト塩が一部反応液中に残るため、生産性が悪化する。

40

【0062】

B液は、アルカリ水溶液である。そして、B液は、アルカリを水に溶解させることにより、調製される。

【0063】

B液に係るアルカリとしては、特に制限されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等が挙げられ、これらのうち、工業的に安価である点で、水酸化ナトリウムが好ましい。

50

【0064】

B液の濃度及びC液に添加するアルカリの総量は、A液中のコバルトイオンの濃度及び総量により、適宜選択される。

【0065】

B液の濃度は、好ましくは5～15モル/L、特に好ましくは5～10モル/Lである。

【0066】

C液は、グリシン水溶液である。そして、C液は、グリシンを水に溶解させることにより、調製される。

【0067】

中和工程において、A液とB液とをC液へ添加している間の反応液（C液）中のグリシン濃度は、好ましくは0.010～0.250モル/L、特に好ましくは0.030～0.170モル/Lである。つまり、中和工程において、反応前のC液中のグリシン濃度及び中和反応中の反応液（C液）のグリシン濃度が、好ましくは0.010～0.250モル/L、特に好ましくは0.030～0.170モル/Lとなるように、反応前のC液中のグリシン濃度及びA液中のグリシン濃度を調節する。A液とB液とをC液へ添加している間の反応液（C液）中のグリシン濃度が、上記範囲にあることにより、水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径が大きくなり易くなる。一方、A液とB液とをC液へ添加している間の反応液（C液）中のグリシン濃度が、上記範囲未満だと、水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径が小さくなり易く、また凝集性が弱くなり易くなり、また、上記範囲を超えると、未反応のコバルト塩が一部反応液中に残るため、生産性が低くなり易い。

【0068】

A液及びB液のC液への添加量は、A液中の原子換算のコバルトイオンの総モル数に対するB液中の水酸化物イオンの総モル数の比（B液中の総OHイオンのモル数/A液中の総Coイオンの原子換算のモル数）が、好ましくは1.8～2.1、特に好ましくは1.9～2.0となる量である。A液中の原子換算のコバルトイオンの総モル数に対するB液中の水酸化物イオンの総モル数の比が上記範囲であることにより、反応液（C液）中に未反応のコバルトイオンが残存することなく、目的の水酸化コバルトを得易くなる。

【0069】

そして、中和工程では、反応容器に予め、グリシン水溶液（C液）を入れておき、そのC液に対して、A液とB液とを添加する。

【0070】

中和工程において、中和反応の反応温度は、55～75℃、好ましくは60～75℃、特に好ましくは65～75℃である。つまり、中和工程において、A液とB液とをC液へ添加する際の反応液（C液）の温度、すなわち、反応前のC液の温度及び中和反応中の反応液（C液）の温度は、55～75℃、好ましくは60～75℃、特に好ましくは65～75℃である。A液とB液とをC液へ添加する際の反応液（C液）の温度が上記範囲内であることにより、水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径が大きくなる。一方、A液とB液とをC液に添加する際の反応液（C液）の温度が、上記範囲未満だと、水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径が小さく且つ二次粒子の凝集性が弱くなり、また、A液とB液とをC液へ添加する際の反応液（C液）の温度が、上記範囲を超えても、水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径が小さくなる。

【0071】

中和工程において、A液とB液とをC液へ添加する際の反応液（C液）のpH、すなわち、反応前のC液のpH及び中和反応中の反応液（C液）のpHは、9.0～11.0、好ましくは9.5～10.5、特に好ましくは9.8～10.2である。A液とB液とをC液へ添加する際の反応液（C液）のpHが上記範囲であることにより、二次粒子の平均粒子径が大きく且つ凝集性が強い水酸化コバルトが得られる。一方、A液とB液とをC液へ添加する際の反応液（C液）のpHが、上記範囲より低いと、未反応のコバルトイオンが一部反応液中に残るため、生産性が低くなり易く、また、得られる水酸化コバルトが、

硫酸根などの塩類を不純物として含有し易くなる。また、A液とB液とをC液へ添加する際の反応液（C液）のpHが、上記範囲より高いと、水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径が小さくなり易い。なお、中和工程において、A液とB液とをC液へ添加する際の反応液（C液）のpHは、例えば、B液中の水酸化物イオン濃度、A液中のコバルトイオンの濃度に対するB液中の水酸化物イオンの濃度の比、A液に対するB液のC液への添加速度の比等の条件を選択することにより、調節される。

【0072】

中和工程において、A液とB液とをC液へ添加する際のA液中のコバルトイオンの添加速度に対するB液中の水酸化物イオンの添加速度の比（B液/A液）は、好ましくは1.8～2.1、特に好ましくは1.9～2.0である。なお、A液中のコバルトイオンの添加速度に対するB液中の水酸化物イオンの添加速度の比とは、反応容器に添加するA液中のコバルトイオンの添加速度（モル/分）に対する反応容器に添加するB液中の水酸化物イオンの添加速度（モル/分）の比を指す。

10

【0073】

中和工程において、A液とB液とをC液へ添加する際に、A液とB液とをC液へ添加し始めてから、添加を終了するまでの添加時間は、特に制限されないが、工業的に有利になる観点から、好ましくは0.5～10時間、特に好ましくは1～5時間である。

【0074】

中和工程において、A液とB液とを混合する際の反応液（C液）の攪拌速度、すなわち、反応直前のC液の攪拌速度及び中和反応中の反応液（C液）の攪拌速度は、反応容器の大きさ、攪拌羽の径、反応液の量等により、適宜選択されるが、攪拌羽の周速0.5～4.0m/秒が好ましく、攪拌羽の周速0.5～2.0m/秒が特に好ましい。そして、中和工程において、A液とB液とをC液へ添加する時間帯のうち、始めの方の時間帯、好ましくは添加開始直後から1時間後までの時間帯の攪拌速度を緩やかにし、その後攪拌速度を強めることが、水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径を大きくし易くなり、且つ、高充填となる点で、好ましい。

20

【0075】

水酸化コバルトの製造方法（1）では、このようにして中和工程を行うことにより、水酸化コバルト（二次粒子）を得る。

【0076】

中和工程を行った後、反応液中に生成した水酸化コバルト（二次粒子）を、減圧ろ過、遠心分離等により、反応液中から水酸化コバルト粒子を分離し、必要に応じて、洗浄、乾燥する。

30

【0077】

水酸化コバルトの製造方法（1）を行うことにより得られる水酸化コバルトは、二次粒子の平均粒子径が、好ましくは15～40μm、特に好ましくは18～35μmと従来のものに比べ大きく且つ圧縮強度が5～50MPa、好ましくは8～30MPaと凝集性が強い。また、加えて、水酸化コバルトの製造方法（1）を行うことにより得られる水酸化コバルトは、一次粒子が凝集した二次粒子であり、二次粒子を構成する一次粒子として、SEM像の画像解析における長径の長さが1.5μm以上、好ましくは2.0～5.0μm、特に好ましくは2.5～4.5μmであるという、特有の粒子形状を有し、そして、このような特有の粒子形状を有する水酸化コバルトは、圧縮強度が高い。

40

【0078】

そのため、水酸化コバルトの製造方法（1）を行うことにより得られる水酸化コバルトは、原料混合工程において、リチウム化合物と混合するとき、二次粒子が解れ難いので、リチウム化合物との混合後も、平均粒子径が15～40μmという大きな平均粒子径を維持している。水酸化コバルトの製造方法（1）を行うことにより得られる水酸化コバルト、すなわち、水酸化コバルト（1）を、家庭用コーヒーミル程度のせん断力で粉碎処理を行っても、二次粒子の平均粒子径の低下は小さく、好ましくは、粉碎処理による二次粒子の平均粒子径の低下が7.0μm以下であり且つ粉碎混合前後での粒度分布の変化が少

50

ない。

【0079】

よって、水酸化コバルトの製造方法（１）を行うことにより得られる水酸化コバルトによれば、リチウム化合物と反応させる際に、粒子成長のためにリチウム化合物を多く用いる必要はないので、平均粒子径が $15 \sim 35 \mu\text{m}$ と大きなコバルト酸リチウムでありながら、コバルトに対するリチウムの原子換算のモル比（ Li / Co ）で、 $0.900 \sim 1.040$ と、従来の大粒子径のコバルト酸リチウムに比べ、過剰リチウム量が少ないコバルト酸リチウムを得ることができる。

【0080】

原料混合工程に係る酸化コバルトを製造する方法は、特に制限されないが、例えば、以下に示す酸化コバルトの製造方法例（以下、酸化コバルトの製造方法（１）とも記載する。）により、好適に製造される。

【0081】

酸化コバルトの製造方法（１）は、水酸化コバルトの製造方法（１）を行うことにより得られる水酸化コバルトを、 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 500^\circ\text{C}$ で焼成して酸化することにより、酸化コバルトを得る酸化焼成工程を有する酸化コバルトの製造方法である。また、焼成時間は、 $2 \sim 20$ 時間、好ましくは $2 \sim 10$ 時間である。また、焼成雰囲気は、空气中、酸素ガス中等の酸化雰囲気である。

【0082】

水酸化コバルトの製造方法（１）を行うことにより得られる水酸化コバルト及び酸化コバルトの製造方法（１）を行うことにより得られる酸化コバルトは、二次粒子の平均粒子径が、好ましくは $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $18 \sim 35 \mu\text{m}$ と従来のものに比べ大きく且つ圧縮強度が $5 \sim 50 \text{MPa}$ 、好ましくは $8 \sim 30 \text{MPa}$ と高いので凝集性が強い。

【0083】

また、水酸化コバルトの製造方法（１）を行うことにより得られる水酸化コバルト及び酸化コバルトの製造方法（１）を行うことにより得られる酸化コバルトは、家庭用コーヒーマイル程度のせん断力で粉碎処理されても、粉碎処理前後で、二次粒子の粒度分布に変化は少なく、好ましくは、粉碎処理による二次粒子の平均粒子径の低下が $7.0 \mu\text{m}$ 以下である。そのため、コバルト酸リチウムの製造において、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物とを混合するときに、水酸化コバルト又は酸化コバルトの二次粒子が解れ難いので、平均粒子径が大きいコバルト酸リチウムが得られる。

【0084】

このようなことから、水酸化コバルトの製造方法（１）を行うことにより得られる水酸化コバルト及び酸化コバルトの製造方法（１）を行うことにより得られる酸化コバルトは、本発明のコバルト酸リチウムの製造方法に係る原料混合工程において、原料の水酸化コバルト又は酸化コバルトとして、好適に用いられ、原料混合工程において、リチウム化合物と混合するときに、二次粒子が解れ難いので、リチウム化合物との混合後も、平均粒子径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ という大きな平均粒子径を維持している。

【0085】

本発明のコバルト酸リチウムの製造方法に係る原料混合工程に用いる水酸化コバルト及び酸化コバルトは、いずれか一方でも、両方の組み合わせでもよい。

【0086】

本発明のコバルト酸リチウムの製造方法において、原料混合工程に係るリチウム化合物としては、通常、コバルト酸リチウムの製造用の原料として用いられるリチウム化合物であれば、特に制限されず、リチウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩等が挙げられ、これらのうち、工業的に安価な炭酸リチウムが好ましい。

【0087】

リチウム化合物の平均粒子径は、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ であると、反応性が良好であるため特に好ましい。

【0088】

原料混合工程において、水酸化コバルト又は酸化コバルトと、リチウム化合物とを混合する際、原子換算のコバルトのモル数に対する原子換算のリチウムのモル数の比（ Li / Co 混合モル比）が、 $0.900 \sim 1.040$ 、好ましくは $0.950 \sim 1.030$ 、特に好ましくは $0.980 \sim 1.020$ となるように、両者を混合する。なお、モル比の計算においては、コバルト源として、水酸化コバルト及び酸化コバルトの両方を用いる場合は、 Co のモル数は、それらの合計のモル数であり、また、リチウム源として、2種以上のリチウム化合物を用いる場合は、 Li のモル数は、それらの合計のモル数である。原子換算のコバルトのモル数に対する原子換算のリチウムのモル数の比が上記範囲にあることにより、リチウム二次電池の容量維持率が高くなる。一方、原子換算のコバルトのモル数に対する原子換算のリチウムのモル数の比が、上記範囲未満だと、リチウムが足りないため、未反応なコバルトが存在し、そのために重量当たりの放電容量が著しく減少する傾向となり、また、上記範囲を超えると、リチウム二次電池の容量維持率が低くなる。

10

【0089】

原料混合工程において、水酸化コバルト又は酸化コバルトと、リチウム化合物と、を混合する方法としては、例えば、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ナウターミキサー等を用いる混合方法が挙げられる。

【0090】

また、原料混合工程において、水酸化コバルト又は酸化コバルトと、リチウム化合物以外に、更に、金属原子Mを有する化合物を添加して混合することができる。M金属原子を有する化合物は、前述した Co を除く遷移金属原子又は原子番号9以上の金属原子から選ばれる1種以上の金属原子Mを有する化合物であり、具体的には、金属原子Mの酸化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、有機酸塩等が挙げられる。金属原子Mを有する化合物は、金属原子Mを有するチタン酸塩等のチタン原子とM原子の両方を含有する複合酸化物であってもよく、また、1つの金属原子に対して1種類の化合物に限らず、2種以上の種類の異なる化合物を併用して用いてもよい。

20

【0091】

金属原子Mを有する化合物の平均粒子径は、反応性が良好となる点で、好ましくは $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0092】

金属原子Mを有する化合物としては、マグネシウム原子を有する化合物、チタン原子を有する化合物が好ましく、特に、フッ化マグネシウム、酸化チタンが、優れた電池性能を有するリチウム二次電池が得られる観点から好ましい。金属原子Mを有する化合物として、フッ化マグネシウムを用いることで、 Mg 原子と F 原子の相乗効果により容量維持率を向上させることができる。金属原子Mを有する化合物として、酸化チタン（ TiO_2 ）を用いることで、 Ti 原子の作用により平均作動電圧を向上させることができる。

30

【0093】

原料混合工程において、金属原子Mを有する化合物を混合する場合、金属原子Mを有する化合物の混合量は、生成する金属原子Mを含有するコバルト酸リチウムに対して、金属原子（M）が $0.10 \sim 1.50$ 質量%となる混合量が好ましく、 $0.20 \sim 0.80$ 質量%となるような混合量が特に好ましい。金属原子Mを有する化合物の混合量が上記範囲にあることにより、重量当たりの放電容量の低減を抑え且つ容量維持率及び平均作動電圧等の電池性能を向上させることができる観点から好ましい。

40

【0094】

本発明のコバルト酸リチウムの製造方法に係る反応工程は、原料混合工程で得られた、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物と、必要により混合される金属原子Mを含む化合物の原料混合物を、加熱することにより、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物と、必要により混合される金属原子Mを有する化合物を反応させて、コバルト酸リチウムを得る工程である。

【0095】

50

反応工程において、原料混合物を加熱して、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物と、必要により混合される金属原子Mを有する化合物を反応させる際、反応温度は、 $800\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ である。また、反応時間は、 $1\sim 30$ 時間、好ましくは $5\sim 20$ 時間である。また、反応雰囲気は、空气中、酸素ガス中の酸化雰囲気である。なお、本発明において、チタン原子を有する化合物を原料として混合する場合には、 Li_2TiO_3 を生成し易くするために、反応の際に、空気、酸素ガス等を積極的に雰囲気に循環させることが好ましい。

【0096】

反応工程を行った後は、生成したコバルト酸リチウムを、必要に応じて、解砕又は分級して、コバルト酸リチウムを得る。

【0097】

本発明のコバルト酸リチウムの製造方法によれば、水酸化コバルト又は酸化コバルトとリチウム化合物と、必要により混合される金属原子Mを有する化合物を反応させる際に、粒子成長のためにリチウム化合物を多く混合する必要はないので、平均粒子径が $15\sim 35\mu\text{m}$ と大きなコバルト酸リチウムでありながら、 Li/Co モル比で、 $0.900\sim 1.040$ と、過剰リチウム量が少ないコバルト酸リチウムを得ることができる。

【0098】

そして、本発明のコバルト酸リチウムによれば、容量が高く且つ容量維持率が高いリチウム二次電池を提供することができる。

【0099】

また、原料混合工程において、金属原子Mを有する化合物を混合して、反応工程を行って得られる金属原子Mを含有するコバルト酸リチウムは、種々の電池性能を向上させることができる。金属原子Mを含有する化合物として、マグネシウム原子を有する化合物及び／又はチタン原子を有する化合物を用いることにより、容量維持率、平均作動電圧等の電池性能を高くすることができる。特に、金属原子Mを含有する化合物として、フッ化マグネシウムを用いることにより、マグネシウム原子を、コバルト酸リチウムの粒子内部に固溶して含有させることができ、そして、このとき優先的にコバルト酸リチウムの粒子表面に酸化物として存在し、また、フッ素原子も、コバルト酸リチウムに含有させることができるので、Mg原子とF原子の相乗効果により容量維持率を高くすることができる。

【0100】

また、金属原子Mを有する化合物として、酸化チタン(TiO_2)を用いることにより、チタン原子をコバルト酸リチウムの粒子表面から深さ方向に存在させることができ、そして、このときチタン原子の濃度が粒子表面で最大となる濃度勾配となるので、Ti原子の作用により平均作動電圧を高くすることができる。また、コバルト酸リチウムの粒子表面に高濃度で存在するTi原子が、 Li_2TiO_3 であると、レート特性等の電池性能がいっそう高くなる点で好ましい。そして、金属原子Mを有する化合物として、Mg原子を有する化合物とTi原子を有する化合物の両方の化合物を用いることにより、容量維持率及び平均作動電圧がいっそう高いリチウム二次電池を得ることができる。

【0101】

本発明のコバルト酸リチウムは、リチウム二次電池の正極活物質として、優れた性能を発揮するので、リチウム二次電池用正極活物質として用いられる。

【0102】

そして、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、本発明のコバルト酸リチウムを含有する。本発明のリチウム二次電池用正極活物質中の本発明のコバルト酸リチウムの含有量は、 $95.0\sim 100.0$ 質量%、好ましくは $97.0\sim 99.5$ 質量%である。

【0103】

また、本発明のリチウム二次電池は、本発明のコバルト酸リチウムを、リチウム二次電池用正極活物質として用いるリチウム二次電池であり、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。

【0104】

本発明のコバルト酸リチウムをリチウム二次電池用正極活物質として用いる場合、全リチウム二次電池用正極活物質中の本発明のコバルト酸リチウムの含有量は、95.0～100.0質量%、好ましくは97.0～99.5質量%である。

【0105】

本発明のリチウム二次電池に係る正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものである。正極合剤は、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明のリチウム二次電池は、正極に、本発明のリチウム二次電池用正極活物質が均一に塗布されている。このため本発明のリチウム二次電池は、電池性能が高く、特に、負荷特性及びサイクル特性が高い。

【0106】

本発明のリチウム二次電池に係る正極合剤に含有される正極活物質の含有量は、70～100重量%、好ましくは90～98重量%が望ましい。

【0107】

本発明のリチウム二次電池に係る正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μm とすることが好ましい。

【0108】

本発明のリチウム二次電池に係る導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは2～30重量%である。

【0109】

本発明のリチウム二次電池に係る結着剤としては、例えば、デンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体またはその（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体またはその（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体またはその（ Na^+ ）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体またはその（ Na^+ ）イオン架橋体、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑

性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは5～15重量%である。

【0110】

本発明のリチウム二次電池に係るフィラーは、正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30重量%が好ましい。

10

【0111】

本発明のリチウム二次電池に係る負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。本発明のリチウム二次電池に係る負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの及びアルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μm とすることが好ましい。

20

【0112】

本発明のリチウム二次電池に係る負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、 Li-Co-Ni 系材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Sn}_p(\text{M}^1)_{1-p}(\text{M}^2)_q\text{O}_r$ (式中、 M^1 は Mn 、 Fe 、 Pb 及び Ge から選ばれる1種以上の元素を示し、 M^2 は Al 、 B 、 P 、 Si 、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。)、 $\text{Li}_t\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq t \leq 1$)、 Li_tWO_2 ($0 \leq t \leq 1$)等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等が挙げられる。

30

【0113】

本発明のリチウム二次電池に係るセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、0.01～10 μm である。セパレーターの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば5～300 μm である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねるようなものであってもよい。

40

【0114】

本発明のリチウム二次電池に係るリチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。本発明のリチウム二次電池に係る非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラク

50

トン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の1種または2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

【0115】

本発明のリチウム二次電池に係る有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

【0116】

本発明のリチウム二次電池に係る無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化合物、酸素酸塩、硫化物等を用いることができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 又は $Li_2S-P_2S_5$ 、 Li_2S-SiS_2 、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-P_2S_5-X$ 、 Li_2S-SiS_2-X 、 Li_2S-GeS_2-X 、 $Li_2S-Ga_2S_3-X$ 、 $Li_2S-B_2S_3-X$ 、(式中、Xは LiI 、 B_2S_3 、又は Al_2S_3 から選ばれる少なくとも1種以上)等が挙げられる。

更に、無機固体電解質が非晶質(ガラス)の場合は、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、酸化リチウム(Li_2O)、硫酸リチウム(Li_2SO_4)、酸化リン(P_2O_5)、硼酸リチウム(Li_3BO_3)等の酸素を含む化合物、 $Li_3PO_{4-u}N_{2u/3}$ (u は $0 < u < 4$)、 $Li_4SiO_{4-u}N_{2u/3}$ (u は $0 < u < 4$)、 $Li_4GeO_{4-u}N_{2u/3}$ (u は $0 < u < 4$)、 $Li_3BO_{3-u}N_{2u/3}$ (u は $0 < u < 3$)等の窒素を含む化合物を無機固体電解質に含有させることができる。この酸素を含む化合物又は窒素を含む化合物の添加により、形成される非晶質骨格の隙間を広げ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減し、更にイオン伝導性を向上させることができる。

【0117】

本発明のリチウム二次電池に係るリチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

【0118】

また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N -置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングルコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリール化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。また、電解液を不燃性にす

10

20

30

40

50

るために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスに含ませることができる。

【0119】

本発明のリチウム二次電池は、サイクル特性及び平均作動電圧に優れたリチウム二次電池であり、電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状であってもよい。

【0120】

本発明のリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器、電動工具等の民生用電子機器が挙げられる。

【実施例】

【0121】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0122】

<水酸化コバルト製造用の原料水溶液の調製>

(1) コバルト水溶液 1

工業用の硫酸コバルト 7 水和物 425.5 g と、グリシン 5.7 g とを、水に溶解させ、更に水を添加して全量を 1 L にして、コバルト水溶液 1 を調製した。このとき、コバルト水溶液 1 中のコバルトイオン濃度は、原子換算で 1.5 モル/L であり、グリシン濃度は 0.075 モル/L であり、原子換算のコバルト 1 モルに対してグリシンは 0.050 モルであった。

(2) コバルト水溶液 2

工業用の硫酸コバルト 7 水和物 425.5 g と、グリシン 1.1 g とを、水に溶解させ、更に水を添加して全量を 1 L にして、コバルト水溶液 2 を調製した。このとき、コバルト水溶液 2 中のコバルトイオン濃度は、原子換算で 1.5 モル/L であり、グリシン濃度は 0.015 モル/L であり、原子換算のコバルト 1 モルに対してグリシンは 0.010

(3) コバルト水溶液 3

工業用の硫酸コバルト 7 水和物 425.5 g を、水に溶解させ、更に水を添加して全量を 1 L にして、コバルト水溶液 3 を調製した。このとき、コバルト水溶液 3 中のコバルトイオン濃度は、原子換算で 1.5 モル/L であった。

(4) コバルト水溶液 4

工業用の硫酸コバルト 7 水和物 425.5 g と、グリシン 0.9 g とを、水に溶解させ、更に水を添加して全量を 1 L にして、コバルト水溶液 4 を調製した。このとき、コバルト水溶液 4 中のコバルトイオン濃度は、原子換算で 1.5 モル/L であり、グリシン濃度は 0.012 モル/L であり、原子換算のコバルト 1 モルに対してグリシンは 0.008

(5) アルカリ水溶液 1

25 質量%の水酸化ナトリウム水溶液となるように、水酸化ナトリウムを水に溶解させて、アルカリ水溶液 1 を 0.5 L 調製した。このとき、アルカリ水溶液の濃度は 7.9 モル/L であった。

(6) 初期張込液 1

グリシン 1.4 g を、水に溶解させ、更に水を添加して全量を 0.35 L にして、初期張込液 1 を調製した。このとき、初期張込液 1 中のグリシン濃度は 0.054 モル/L であった。

(7) 初期張込液 2

グリシン 0.3 g を、水に溶解させ、更に水を添加して全量を 0.35 L にして、初期張込液 2 を調製した。このとき、初期張込液 2 中のグリシン濃度は 0.011 モル/L であった。

(8) 初期張込液 3

0.35 L の水を、初期張込液 3 とした。つまり、初期張込液 3 は、グリシンを含有していない。

(9) 初期張込液 4

グリシン 0.2 g を、水に溶解させ、更に水を添加して全量を 0.35 L にして、初期張込液 4 を調製した。このとき、初期張込液 4 中のグリシン濃度は 0.008 モル/L であった。

【0123】

(合成例 1～9)

<水酸化コバルトの製造>

2 L の反応容器に、0.35 L の初期張込液を入れ、表 1 に示す反応温度に加熱した。

次いで、反応容器中の反応液（初期張込液）を、表 1 に記載の攪拌速度で攪拌しながら、反応容器に対して、反応液の pH が表 1 の記載の pH となるように、コバルト水溶液とアルカリ水溶液とを、表 1 に示す反応温度及び滴下時間で滴下し、中和反応を行った。

中和反応後、反応液を冷却し、次いで、生成物をろ過及び水洗し、次いで、70℃で乾燥して、水酸化コバルトを得た。

得られた水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径、圧縮強度、粉碎特性及びタップ密度を、表 2 に示す。

【0124】

【表 1】

	Co水溶液		アルカリ水溶液		初期張込液		滴下時間 (時間)	pH	攪拌 周速 (m/秒)	反応 温度 (℃)
	種類	量 (L)	種類	量 (L)	種類	量 (L)				
合成例 1	1	1	1	0.5	1	0.35	5	10.1	2	70
合成例 2	1	1	1	0.5	1	0.35	5	10	2	70
合成例 3	1	1	1	0.5	1	0.35	5	10	1.0～ 2.0 ¹⁾	70
合成例 4	1	1	1	0.5	1	0.35	5	9.9	1.0～ 2.0 ¹⁾	70
合成例 5	2	1	1	0.5	2	0.35	5	10	2	60
合成例 6	1	1	1	0.5	1	0.35	5	9.9	1.5	70
合成例 7	3	1	1	0.5	3	0.35	10	10	2	60
合成例 8	4	1	1	0.5	4	0.35	5	10	2	70
合成例 9	1	1	1	0.5	1	0.35	5	10	2	50
合成例 10	1	1	1	0.5	1	0.35	5	10	2	80

1) 攪拌周速が「1.0～2.0」とは、混合開始後 1 時間は 1.0 m/秒で、その後は 2.0 m/秒で攪拌したことを指す。

【0125】

10

20

30

40

【表 2】

	水酸化コバルト							
	二次粒子 (a) の平均 粒子径	圧縮 強度	二次粒子 (b) の平均 粒子径	タップ 密度	一次粒子			粒子の形状
	(μm)	(MPa)	(μm)	(g/mL)	長径 (μm)	短径 (μm)	存在 割合 (%)	
合成例 1	15.3	9.6	15	1.53	2.7	0.5	100	板状の一次粒子が球 状の二次粒子を形成
合成例 2	21.2	10.9	20.8	1.71	3.3	0.7	100	板状の一次粒子が球 状の二次粒子を形成
合成例 3	25.8	18.2	24.5	1.73	3.1	0.8	100	板状の一次粒子が球 状の二次粒子を形成
合成例 4	32.2	23.1	30.4	1.81	3.0	0.6	100	板状の一次粒子が球 状の二次粒子を形成
合成例 5	20.8	8.3	15.1	0.88	2.7	0.3	83	板状の一次粒子が球 状の二次粒子を形成
合成例 6	32.4	6.7	28.0	0.85	1.7	0.2	53	板状の一次粒子が球 状と不特定の形状の 二次粒子を形成
合成例 7	7.7	0.8	0.4	0.4	0.1 以下	0.1 以下	0	微細な一次粒子が不 特定の形状の二次粒 子を形成
合成例 8	15.9	2.2	11.2	0.79	1.4	0.2	37	板状の一次粒子が球 状と不特定の形状の 二次粒子を形成
合成例 9	15.7	0.7	7.3	0.48	0.1 以下	0.1 以下	0	微細な一次粒子が楕 円状の二次粒子を形 成
合成例 10	6.9	3.2	2.6	0.65	0.9	0.2	8	板状の一次粒子が球 状の二次粒子を形成

＊表 2 中、二次粒子 (a) の平均粒子径は、家庭用ミキサーでの粉碎処理前の平均粒子径を示し、二次粒子 (b) の平均粒子径は家庭用ミキサーでの粉碎処理後の二次粒子の平均粒子径を示す。

＊＊表 2 中、存在割合は、二次粒子の総面積に対する長径が 1.5 μm 以上の一次粒子の総面積の割合である。

【0126】

<マグネシウム原子を有する化合物試料 A>

マグネシウム原子を有する化合物として、平均粒子径 6.0 μm の MgF_2 (ステラ社製) を使用した。

【0127】

<チタン原子を有する化合物試料 B>

チタン原子を有する化合物として、平均粒子径 0.3 μm の TiO_2 (昭和電工社製、商品名: F1) を使用した。

【0128】

(実施例 1～3、比較例 1～4)

<コバルト酸リチウムの製造>

上記で得られた水酸化コバルトと、炭酸リチウムとを、表 3 に示す Li / Co モル比で混合し、次いで、表 3 に示す反応温度で加熱し、コバルト酸リチウムを製造した。

得られたコバルト酸リチウムの平均粒子径及び残存アルカリ量を、表 3 に示す。

【0129】

【表 3】

	水酸化コバルトの種類	コバルト酸リチウムの製造条件		コバルト酸リチウムの物性	
		Li / Co モル比	反応温度 (°C)	平均粒子径 (μm)	残存アルカリ量 (質量%)
実施例 1	合成例 1	1.00	1050	16.1	0.03
実施例 2	合成例 2	1.00	1050	20.9	0.03
実施例 3	合成例 3	1.00	1050	24.6	0.04
比較例 1	合成例 7	1.00	1100	10.1	0.04
比較例 2	合成例 7	1.06	1100	20.5	0.09
比較例 3	合成例 8	1.00	1050	12.8	0.03
比較例 4	合成例 8	1.06	1100	19.6	0.08

10

【0130】

(実施例 4 ~ 10、比較例 5 ~ 11)

20

<コバルト酸リチウムの製造>

上記で得られた水酸化コバルトと、炭酸リチウムとを、表 4 に示す Li / Co モル比で秤量し、更に、マグネシウム原子を有する化合物試料 A 及びチタン原子を有する化合物試料 B を、生成するコバルト酸リチウム中の Mg 原子及び Ti 原子の含有量が、表 4 に示す Mg 原子及び Ti 原子の質量%となるように秤量し、これらを混合し、次いで、表 4 に示す反応温度で加熱し、金属原子 M を含有するコバルト酸リチウムを製造した。

得られた金属原子 M を含有するコバルト酸リチウムの平均粒子径、タップ密度及び残存アルカリ量を、表 5 に示す。また、実施例 6 で得られた金属原子 M を含有するコバルト酸リチウムの SEM 写真を図 21 に示した。

【0131】

30

【表 4】

	金属原子Mを含有するコバルト酸リチウムの製造条件				
	水酸化コバルトの種類	Li/Coモル比	反応温度(°C)	Mg原子の含有量(質量%)	Ti原子の含有量(質量%)
実施例 4	合成例 1	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—
実施例 5	合成例 1	1. 0 3	1 0 5 0	0. 1 2 4	0. 4 8 4
実施例 6	合成例 2	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—
実施例 7	合成例 2	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	0. 1 2 2
実施例 8	合成例 3	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—
実施例 9	合成例 4	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—
実施例 1 0	合成例 5	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—
実施例 1 1	合成例 6	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—
比較例 5	合成例 7	1. 0 2	1 1 0 0	0. 1 2 4	—
比較例 6	合成例 7	1. 0 6	1 1 0 0	0. 1 2 4	—
比較例 7	合成例 7	1. 0 6	1 1 0 0	0. 1 2 4	0. 1 2 2
比較例 8	合成例 8	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—
比較例 9	合成例 8	1. 0 6	1 1 0 0	0. 1 2 4	—
比較例 1 0	合成例 9	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—
比較例 1 1	合成例 1 0	1. 0 2	1 0 5 0	0. 1 2 4	—

【0 1 3 2】

【表 5】

	金属原子Mを含有するコバルト酸リチウムの物性		
	平均粒子径(μm)	残存アルカリ量(質量%)	タッブ密度(g/mL)
実施例 4	1 6. 5	0. 0 3	2. 5 6
実施例 5	1 5. 8	0. 0 4	2. 5 0
実施例 6	1 9. 8	0. 0 3	2. 7 5
実施例 7	2 2. 5	0. 0 4	2. 7 3
実施例 8	2 4. 4	0. 0 3	2. 8 1
実施例 9	2 9. 7	0. 0 5	2. 8 6
実施例 1 0	1 6. 2	0. 0 3	2. 5 4
実施例 1 1	2 2. 1	0. 0 4	2. 6 7
比較例 5	9. 8	0. 0 4	2. 1 2
比較例 6	2 1. 3	0. 0 8	2. 8 0
比較例 7	1 9. 5	0. 1 0	2. 7 9
比較例 8	1 2. 1	0. 0 5	2. 3 7
比較例 9	1 8. 7	0. 0 8	2. 7 5
比較例 1 0	9. 1	0. 0 6	2. 0 1
比較例 1 1	8. 3	0. 0 4	1. 9 2

【0 1 3 3】

また、実施例 5 で得られた Mg 原子及び Ti 原子を含有するコバルト酸リチウムについて、エックス線光電子分光 (XPS) 分析により、表面をアルゴンでエッチングしていき、深さ方向で Mg ピークと Ti ピークを測定した。その結果を図 2 2 に示す。

なお、エックス線分光電子分光分析の条件は、下記のとおりである。

エッチングレート：7.7 nm/分 (Arでの表面エッチング)

エッチング時間：10秒×2回、20秒×2回、1分×2回、2分×2回、3分×2回

図22の結果より、Ti原子はコバルト酸リチウムの粒子内部から粒子表面にかけて存在し、且つTi原子の濃度が粒子表面で最大濃度となる濃度勾配を有していることが分かる。

【0134】

また、実施例5で得られたMg原子及びTi原子を含有するコバルト酸リチウムの粒子をカットして粒子断面を電界放出形電子プローブマイクロアナライザ (FE-EPMA) (装置名; JXA8500F 日本電子 測定条件; 加速電圧15kV、倍率3000、照射電流4.861e-08A)で、Ti原子をマッピング分析した。FE-EPMAのマッピング分析の結果、Ti原子は粒子内部及び粒子表面に存在し、特に粒子表面では高濃度で存在していることが確認された。

10

【0135】

また、実施例7についても同様にFE-EPMA分析を行ったが、Ti原子は粒子内部及び粒子表面に存在し、特に粒子表面では高濃度で存在していることが確認された。

【0136】

従って、実施例5及び実施例7のMg原子及びTi原子を含有するコバルト酸リチウムにおいて、Ti原子はコバルト酸リチウムの粒子表面から深さ方向に存在し、且つTi原子の濃度が粒子表面で最大となる濃度勾配を有することが確認された。

20

【0137】

また、実施例5及び実施例7のMg原子及びTi原子を含有するコバルト酸リチウムを、線源としてCuK α 線を用いてX回折 (XRD) 分析することにより、 $2\theta = 20.5^\circ$ のLi₂TiO₃の回折ピークの存在の有無を確認した。

その結果、実施例5及び実施例7においてLi₂TiO₃の回折ピークが確認された。

【0138】

以下のようにして、電池性能試験を行った。

<リチウム二次電池の作製>

実施例1～11及び比較例1～11で得られたコバルト酸リチウム又はM原子を含有する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15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。

30

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コイン型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LiPF₆1モルを溶解したものを使用した。

次いで、得られたリチウム二次電池の性能評価を行った。その結果を、表6に示す。

【0139】

40

【表 6】

	電池特性			
	初期放電容量 (重量当たり) (mAh/g)	初期放電容量 (体積当たり) (mAh/mL)	容量 維持率 (%)	平均 作動電圧 (V)
実施例 1	188.1	514.9	88.0	3.77
実施例 2	189.3	519.6	87.9	3.77
実施例 3	188.0	518.8	87.4	3.75
実施例 4	185.5	506.5	97.5	3.80
実施例 5	185.3	500.5	97.0	3.86
実施例 6	186.1	508.1	96.9	3.82
実施例 7	190.6	520.4	97.6	3.86
実施例 8	187.4	514.4	95.5	3.82
実施例 9	186.8	518.2	95.0	3.79
実施例 10	187.3	507.3	97.3	3.81
実施例 11	189.2	505.2	95.0	3.82
比較例 1	188.3	485.2	83.7	3.78
比較例 2	188.1	517.7	76.3	3.14
比較例 3	188.0	487.2	87.0	3.77
比較例 4	189.2	516.6	80.3	3.38
比較例 5	188.2	483.6	93.4	3.81
比較例 6	188.6	516.3	89.8	3.54
比較例 7	189.8	518.2	93.5	3.82
比較例 8	187.2	483.8	97.6	3.85
比較例 9	186.9	508.9	90.2	3.66
比較例 10	188.5	474.7	95.5	3.79
比較例 11	187.1	464.4	91.7	3.79

【0140】

<物性評価>

(1) 水酸化コバルトの二次粒子の平均粒子径、コバルト酸リチウムの平均粒子径

レーザー回折・散乱法により測定した。測定には、日機装社製マイクロトラックMT3300EXIIを用いた。

(2) 水酸化コバルトの二次粒子の圧縮強度

島津微小圧縮試験機MTC-Wにより測定した。

(3) 粉碎特性

水酸化コバルトの二次粒子(a)を、家庭用ミキサー(IFM-660DG、Iwatani社製)で、10秒間粉碎処理し、粉碎処理後の二次粒子(b)の平均粒子径を測定した。また、二次粒子の粉碎処理前後の粒度分布図を図1～10に示した。

(4) タップ密度

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、50mlのメスシリンダーにサンプル30gを入れ、ユアサイオニクス社製、DUALAUTOTAP装置にセットし、500回タップし、容量を読み取り見掛け密度を算出し、タップ密度とした。

(5) 一次粒子の長径及び短径の測定

任意に100個の一次粒子を抽出し、SEM像上で画像解析を行って、SEM像上で観察される各一次粒子の長径及び短径を測定した。次いで、抽出した100個の一次粒子の

長径の平均値及び短径の平均値を算出した。また、合成例 1、合成例 5、合成例 7、合成例 8 及び合成例 9 で得られた水酸化コバルトの SEM 写真を図 11～20 に示した。

(6) 長径の長さが 1.5 μm 以上の一次粒子の存在割合の測定

任意に 100 個の二次粒子を抽出して、SEM 像上で、抽出した二次粒子の総面積と、その二次粒子中の長径の長さが 1.5 μm 以上の板状、柱状又は針状の総面積とを求め、二次粒子の総面積に対する長径の長さが 1.5 μm 以上の板状、柱状又は針状の一次粒子の総面積の割合を算出した。

(7) 残存するアルカリの量

サンプル 30 g を 10 mg の単位まで精秤し、ビーカーに入れる。メスシリンダーで脱イオン水 100 ml を量り取り、ビーカーに加え、マグネチックスターラーで 5 分間攪拌する。攪拌終了後、懸濁液を濾紙で濾過し、濾液を回収する。メスシリンダーで濾液を 60 ml 分取し、自動滴定装置にて N/10 塩酸溶液で滴定し、 Li_2CO_3 の中和反応における第二終点を読み取る。各測定値を下記式に代入し、残存アルカリ量を求めた。

$$\text{残存アルカリ量} = \{N_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} \times (A/1000) \times (M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}/B) \times (C/D)\} / 2 \times 100$$

N_{HCl} : 滴定に使用した塩酸溶液のモル濃度

f_{HCl} : 滴定に使用した塩酸溶液の力価

A : 中和までに要した塩酸溶液の滴下量 (ml)

$M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$: Li_2CO_3 分子量

B : 使用したサンプル量 (g)

C : 過剰 Li 分の抽出に使用した脱イオン水の量 (ml)

D : 1 回の滴定に用いた濾液の量 (ml)

【0141】

<電池の性能評価>

作製したコイン型リチウム二次電池を室温で下記試験条件で作動させ、下記の電池性能を評価した。

(1) サイクル特性評価の試験条件

先ず、0.5 C にて 4.5 V まで 2 時間かけて充電を行い、更に 4.5 V で 3 時間電圧を保持させる定電流・定電圧充電 (CCCV 充電) を行った。その後、0.2 C にて 2.7 V まで定電流放電 (CC 放電) させる充放電を行い、これらの操作を 1 サイクルとして 1 サイクル毎に放電容量を測定した。このサイクルを 20 サイクル繰り返した。

(2) 初期放電容量 (重量当たり)

サイクル特性評価における 1 サイクル目の放電容量を初期放電容量とした。

(3) 初期放電容量 (体積当たり)

正極板作製時に計測された電極密度と初期放電容量 (重量当たり) の積により算出した。

(4) 容量維持率

サイクル特性評価における 1 サイクル目と 20 サイクル目のそれぞれの放電容量 (重量当たり) から、下記式により容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (20 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

(5) 平均作動電圧

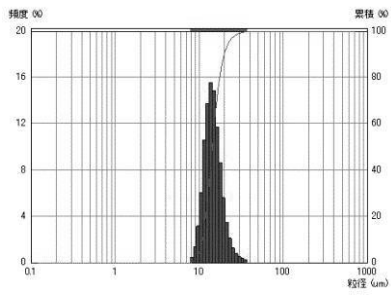
サイクル特性評価における 20 サイクル目の平均作動電圧を平均作動電圧とした。

【産業上の利用可能性】

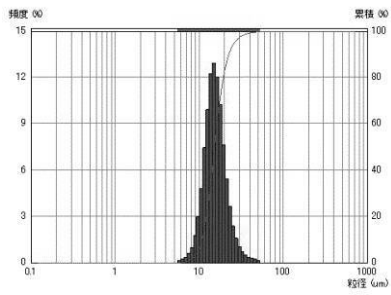
【0142】

本発明によれば、容量が高く且つ容量維持率が高いリチウム二次電池を製造することができる。

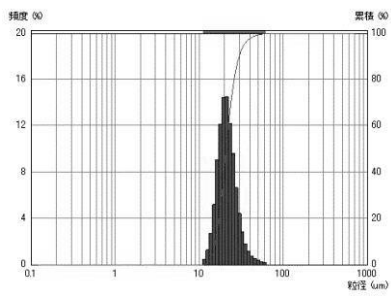
【図 1】



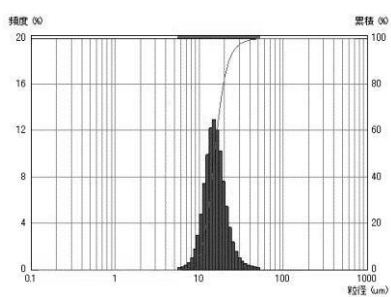
【図 2】



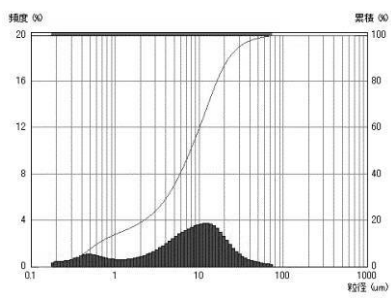
【図 3】



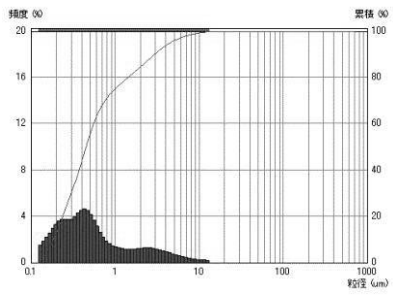
【図 4】



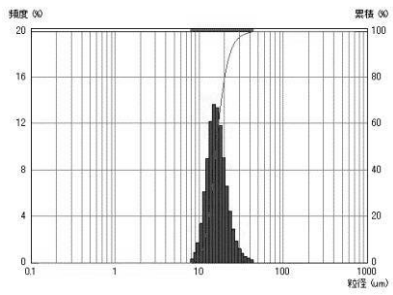
【図 5】



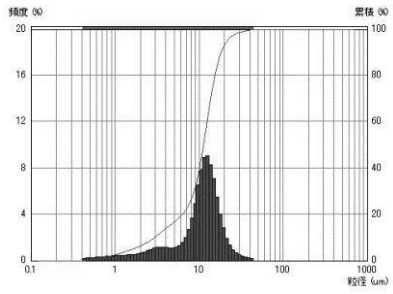
【図 6】



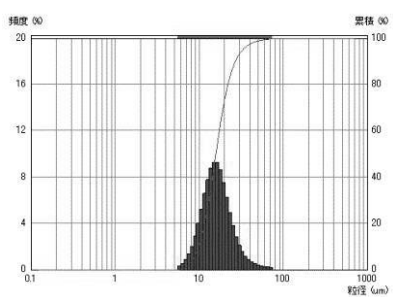
【図 7】



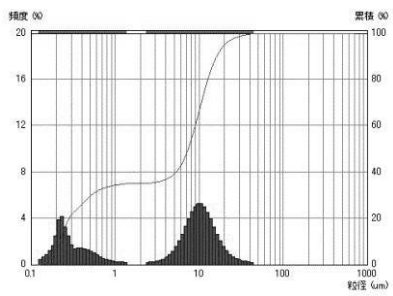
【図 8】



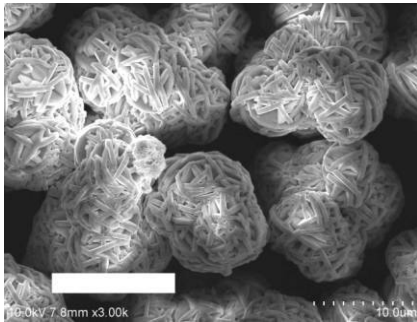
【図 9】



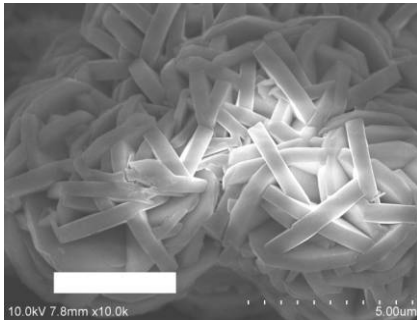
【図 10】



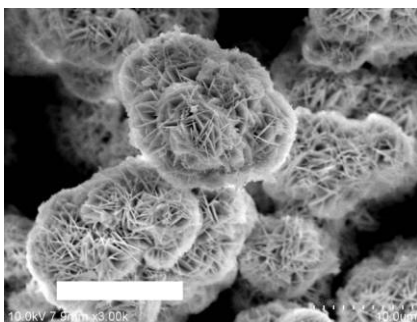
【図 1 1】



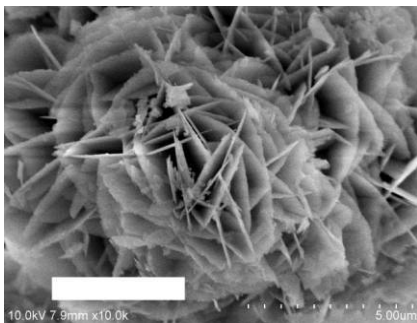
【図 1 2】



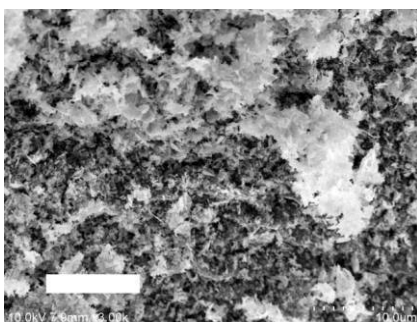
【図 1 3】



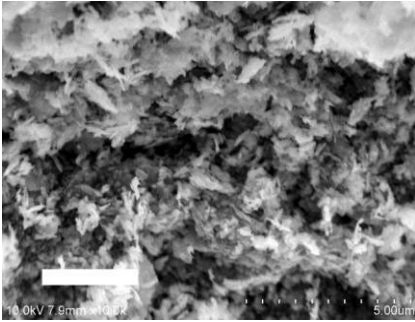
【図 1 4】



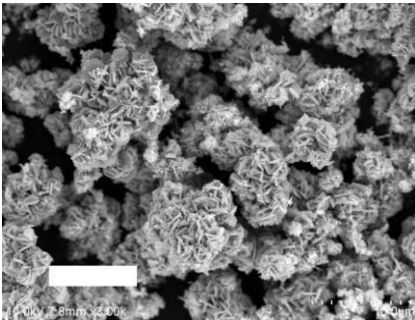
【図 1 5】



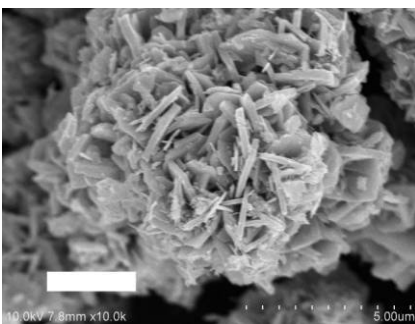
【図 16】



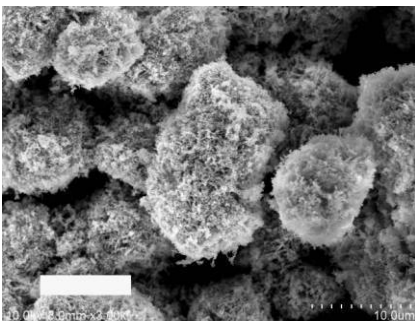
【図 17】



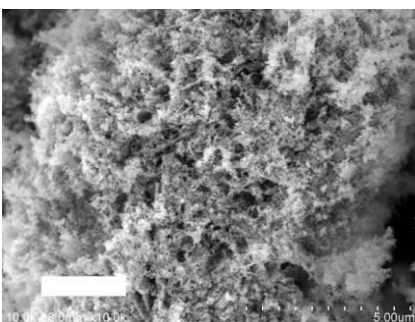
【図 18】



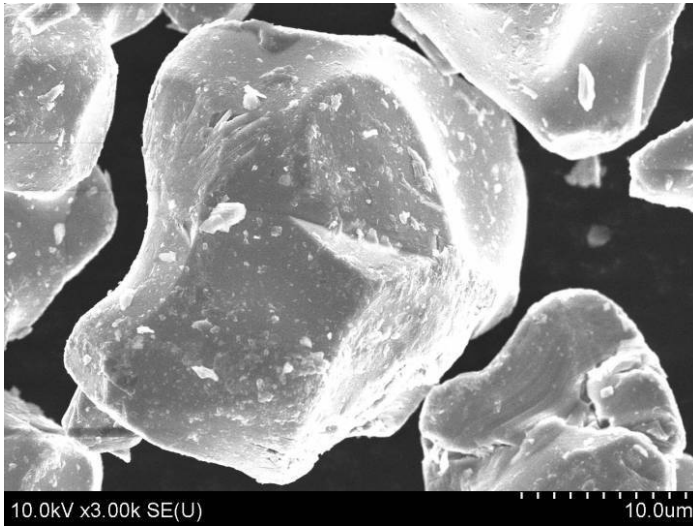
【図 19】



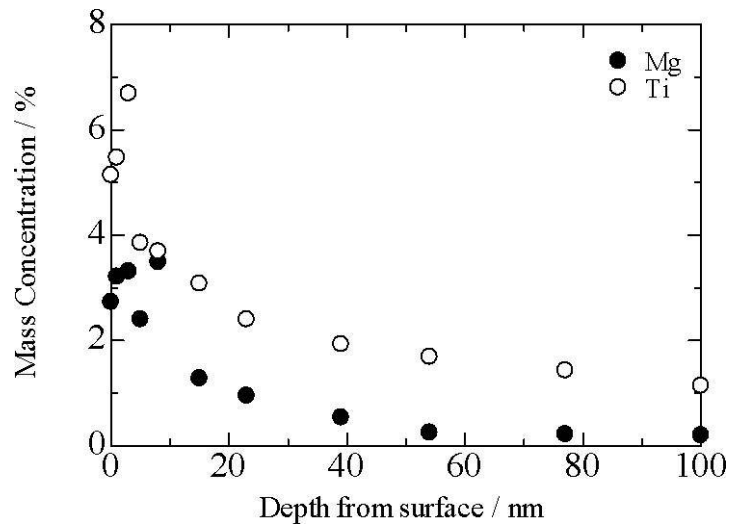
【図 20】



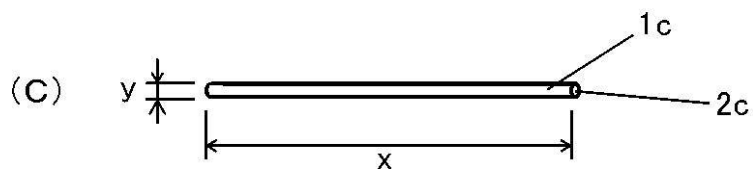
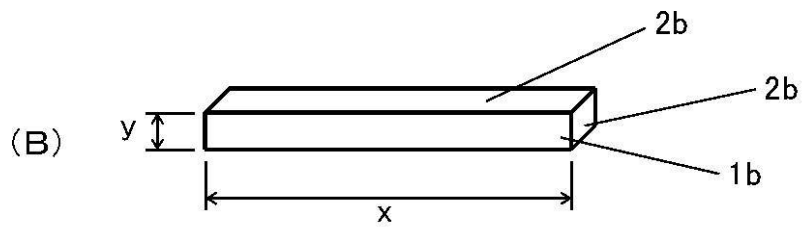
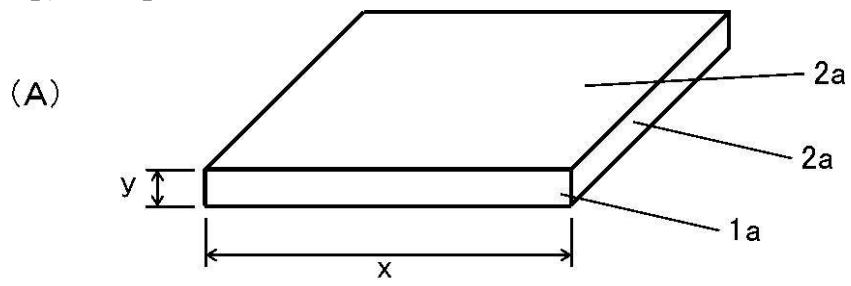
【図 2 1】



【図 2 2】

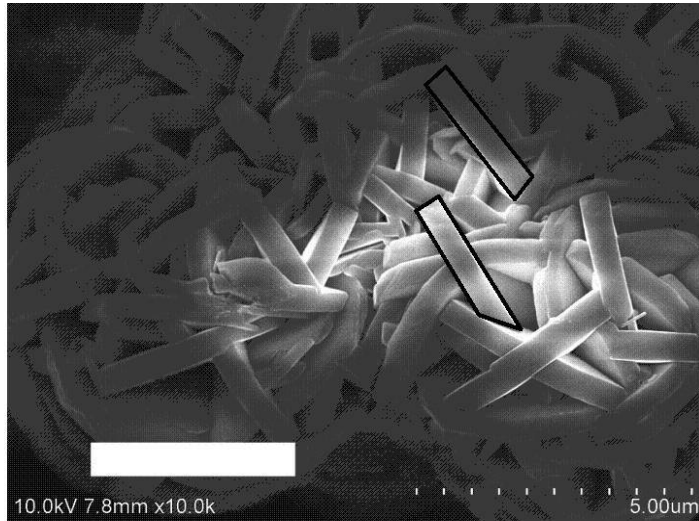


【図 23】

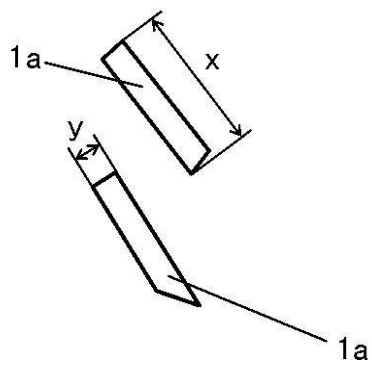


【図 24】

(A)

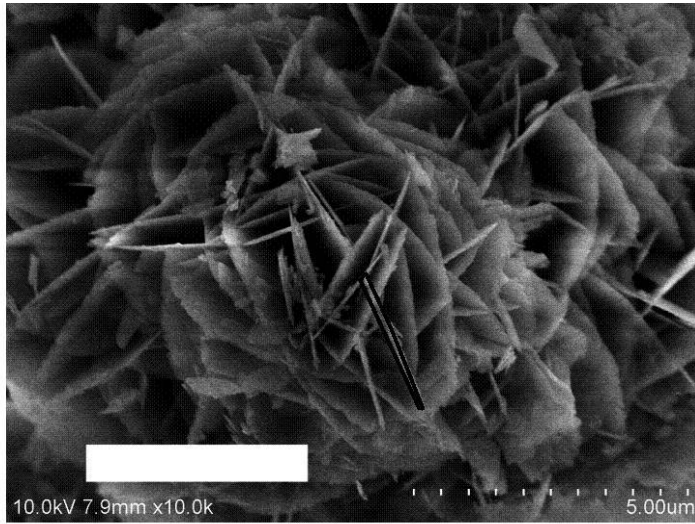


(B)

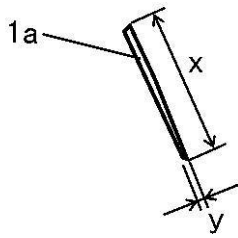


【図 25】

(A)



(B)



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA08 AA09 BA16 CA08 CB02 CB03 CB05 CB07 CB08 CB11
CB12 CB20 EA09 EA24 GA02 GA10 HA01 HA02 HA05 HA14
HA15