



コバルト酸リチウム原料用 酸化コバルトの合成法検討

Synthesis of Cobalt Oxide as a Raw Material for Lithium Cobalt Oxide

安部 祐貴

Yuuki ANBE

本研究では、環境への負荷が可能な限り小さい工程で、現行製品であるセルシード C と同等なコバルト酸リチウムの合成原料として使用できる酸化コバルトを得ることが目的である。硫酸コバルト水溶液からの中和沈殿合成法について検討した結果、アルカリ源として炭酸水素ナトリウムを使用して得た酸化コバルトからの合成品はセルシード C とほぼ同等の品質であった。本法ではアンモニアなどの錯化剤を使用しないので窒素酸化物や排水中窒素などの環境負荷が低減できるが、酸化コバルトのタップ密度がやや低く、さらに改善への余地が残った。

1 緒 言

リチウムイオン二次電池は 1990 年に初めて製品化されて以来、現在ではノートパソコン、携帯電話等のモバイル機器の電源には欠かせない存在となっており、今後ともさらに市場の拡大が予想されている。

日本化学工業株式会社では、リチウムイオン二次電池用の正極材であるコバルト酸リチウム（商品名：セルシード C）を製造している。

コバルト酸リチウムは、酸化コバルトと炭酸リチウムを主な原料としているが、酸化コバルトは価格が高く、コバルト酸リチウム全体の価格の約 8 割を占めるほどである。そのため、より安価なコバルト原料の確保が望まれている。

一般に酸化コバルトあるいはコバルト酸リチウムに使用されるコバルト原料は、コバルトの鉍酸塩などを經由して得られることが多い。酸化コバルトの一般的な製造方法は、(1) コバルトの鉍酸塩をそのまま焙焼して酸化コバルトとする方法、(2) コバルトの水溶液をアルカリと反応させて水酸化物などの沈殿物として得たのち焼成する方法、のどちらかが選ばれている。

しかし塩をそのまま焙焼して酸化コバルトとする方法

は、酸由来の発生ガスを処理する必要がある。一方水酸化物として得る方法は、単にアルカリ水酸化物などと反応させるだけでは、沈殿物が非均質でかさ高くなり、作業性も悪いので、それらの短所を改善するためにアンモニアなどの錯化剤を使用して製造することが多い。その結果やはり排出窒素等錯化剤の処理をする必要が生ずる。最近では、窒素の排出規制も厳しくなっており、新たに事業化する場合には障害となることが多い。また、かさ高い酸化コバルトは、コバルト酸リチウムの生産性が悪くなりコスト高となるため、やはり事業化の障害となる。

本研究では、比重を高くすることに特に着目した上で、現行製品のセルシード C と同等のコバルト酸リチウムが合成可能である酸化コバルトを環境負荷の少ない方法で製造する条件の検討を行った。

2 実 験

2.1 実験操作

コバルト沈殿物を得る手段として、硫酸コバルト溶液と種々のナトリウム塩水溶液の組み合わせを検討した。

検討に際し、反応温度および pH をフィードバック制

御でコントロールし、溶液濃度と反応時間を管理項目とした。得られた沈殿は、定量ろ紙で減圧ろ過捕集、電気伝導度が 100 mS/m 以下になるまでイオン交換水で通水洗浄後、50 °C で乾燥した。またこの沈殿の一部を、900 °C で焼成することで酸化コバルト (Co₃O₄) とした。その際、焼結が進んで固結した酸化コバルトは、適宜解砕および粉砕を行った。酸化コバルトは目開き 75 μm の篩にかけ、篩下を回収した。

評価項目は、沈殿物を焼成した焼成後酸化コバルトのタップ密度 (TD) とコバルト含有率、沈殿物と焼成後酸化コバルト双方の硫酸根含有率およびナトリウム含有率とした。また沈殿物と焼成後酸化コバルトを SEM で形態観察した。さらに沈殿物のろ過洗浄の所要時間とろ別後の母液中コバルト残留濃度、沈殿物と焼成後酸化コバルト双方の平均粒子径と焼成後酸化コバルトの収率についても参考にした。

2.2 分析方法

試料を過塩素酸で煮沸溶解し所定量に希釈後、硫酸根とナトリウムの定量分析には ICP 発光分析装置 (Varian Liberty II) を用い、コバルト含有率には電位差滴定法を用いた。

形態観察には、走査型電子顕微鏡 (日立 S-4500) を用いた。

平均粒子径測定は、レーザー回折散乱法 (マイクロトラック X 100) を用いた。

TD は、JIS-K-5101 に記載された見かけ密度または見かけ比容の方法に基づいて、50 mL メスシリンダーにサ

ンプルを入れ、500 回タップし静置後に容積を読みとり、下記式により求めた。

TD (g/mL)=
受器内の試料重量 (g)/タップ後の容積 (mL)

2.3 電池試験方法

得られた酸化コバルトを用い、炭酸リチウムと乾式混合後 1000 °C で焼成しコバルト酸リチウムを合成した。これを重量比 LiCoO₂ : graphite : PVDF = 91 : 6 : 3 で混練塗料化し、アルミニウムシートに塗布したものを正極として、負極に金属リチウム、電解液を 1 M LiPF₆/EC+DEC (1+1) としたコインセルを作製し、0.5 mA /cm² の電流密度で電池試験を行い現行品のセルシード C-10 と比較した。

3 結果および考察

3.1 反応方法の選定

コバルト沈殿物を合成する手段として、硫酸コバルト溶液とナトリウム溶液の 2 液を pH 制御しながら同時滴下する方法 (A)、および硫酸コバルト溶液に当量のナトリウム溶液を滴下後、所定の pH に調整する方法 (B)、について検討した。

アルカリ源には、最終的に得られる酸化コバルト中の不純物にならないと考えられる、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムの 3 種類を使用した。反応条件を Table 1 に示す。

Table 1 Reaction conditions.

condition	method.	CoSO ₄	NaOH	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	pH
1-1	A	○	○	—	—	11
1-2	A	○	—	○	—	9
1-3	A	○	—	—	○	9
1-4	B	○	○	—	—	11
1-5	B	○	—	○	—	9
1-6	B	○	—	—	○	9

CoSO₄: 1.5 mol / L 1 L, NaOH : 3.0 mol / L 1 L, Na₂CO₃: 1.5 mol / L 1 L and NaHCO₃: 1.0 mol / L 3 L.
Reaction time : 2 h, temperature: 60 °C.

TDはA法よりもB法で高くなり、反応系内に炭酸イオンが多くなる方が高くなる結果が得られた (Fig.1)。

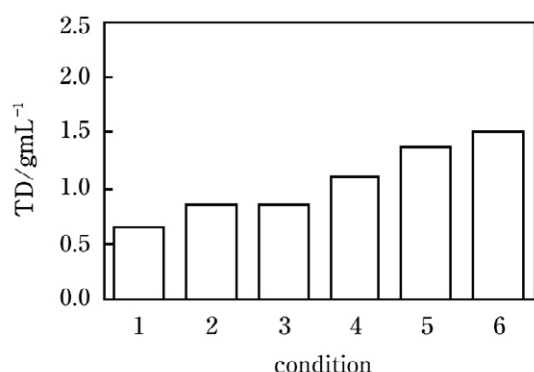


Fig. 1 Effect of conditions in Table 1 on TD.

不純物として含まれる硫酸根の量も、B法が少なかった。酸化コバルト中のコバルト含有率は通常70%以上だが、条件1-3で硫酸根が多量に含まれるためか約

65%と大きく低下していた。その他の物性については、コバルト酸リチウム合成時に悪影響をおよぼすものは見られなかった。

また、SEMによる外観では、特徴的な差が見られた。

水酸化ナトリウムを使用した沈殿物は、A、Bどちらの方法でも水酸化コバルト特有の板状六角形の結晶で、焼成後の酸化コバルトは滑らかな表面で凝集性の低い1-5 μmの粒子であった。それに対し条件1-6すなわち炭酸水素ナトリウムを使用したB法では、沈殿物は針状結晶の凝集体で、焼成後の酸化コバルトは0.2-1 μm程度の微粒子の凝集体であった。それら以外の沈殿物と焼成後の酸化コバルトは、それぞれの中間的な外観をしていた。その結果をFig.2に示す。

この試験に用いた硫酸コバルト溶液のpHは約3で、A法ではアルカリ性を保って、反応が進むのに対しB法では弱酸性から反応を開始することになる。この差が現れたと考えられる。

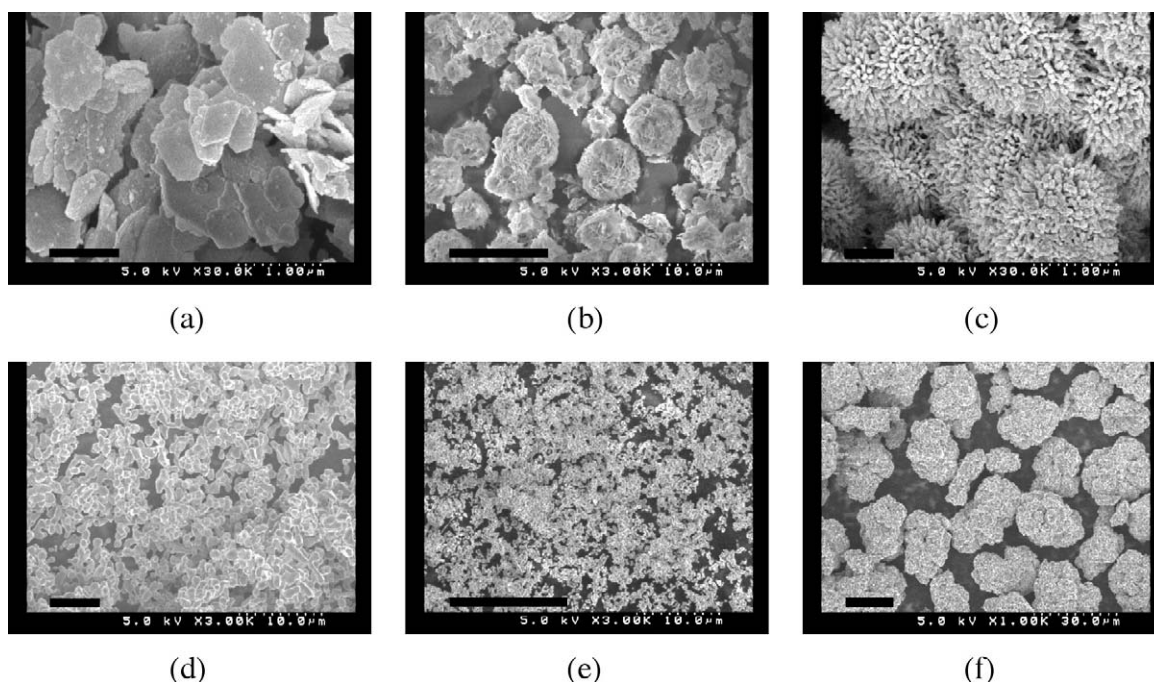


Fig. 2 SEM images of the precipitates and the cobalt oxides. (a) Precipitate : condition 1-1, (b) precipitate : condition 1-2, (c) precipitate : condition 1-6, (d) cobalt oxide : condition 1-1, (e) cobalt oxide : condition 1-2 and (f) cobalt oxide : condition 1-6.

3.2 アルカリ源の検討

反応方法はナトリウム溶液を硫酸コバルト溶液に滴下する方式にし、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムそれぞれについて、温度と pH を下記

Table 2 のように変化させながらさらに比較検討してみた。その結果を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。最終的な pH 調整には 1N 水酸化ナトリウムと 1N 硫酸を使用した。

Table 2 Reaction conditions.

condition	CoSO ₄	NaOH	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	temp./°C
2-1	○	○	—	—	40
2-2	○	○	—	—	60
2-3	○	○	—	—	90
2-4	○	—	○	—	40
2-5	○	—	○	—	60
2-6	○	—	○	—	90
2-7	○	—	—	○	40
2-8	○	—	—	○	60
2-9	○	—	—	○	90

CoSO₄: 1.5 mol/L 4 L, NaOH: 4.0 mol/L 3 L, Na₂CO₃: 1.5 mol/L 4 L and NaHCO₃: 1.0 mol/L 12 L. Reaction time: 2 h, pH: 8, 9, 10.

TD は、現在使用している酸化コバルトと同等またはそれ以上の数値を示すものも得られたが、それらの大半は粒子径が大きく、分級処理した後の粗粒部分が多いため収率が悪かった。収率が 100 % に近く、なおかつ TD

が比較的高いものは、炭酸水素ナトリウムを使用した酸化コバルトに多く見られた。その結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

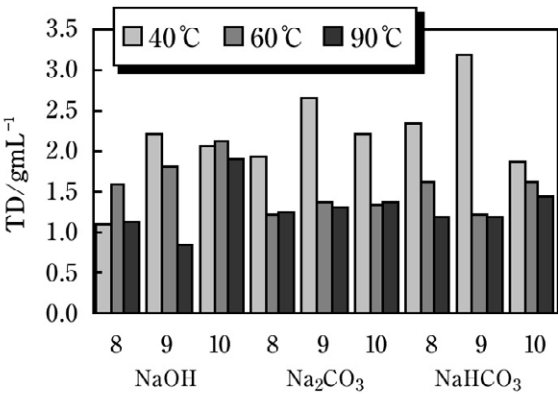


Fig. 3 Effect of sodium salts and pH on TD.

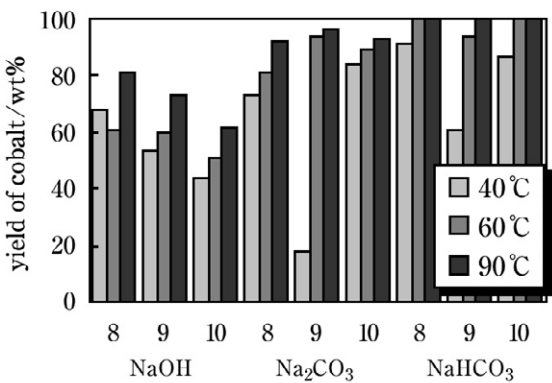


Fig. 4 Effect of sodium salts and pH on yield of cobalt oxide.

母液中へのコバルト残留量については、どのナトリウム塩を用いても pH と温度の高い方が少ないことは当然であるが、同じ pH 値では、炭酸塩の方が水酸化ナトリウムよりも効果が高い傾向が見られた。水酸化ナトリウムだけでは、pH の上昇とともに急激にコバルトが沈殿するのにに対し、炭酸塩では炭酸イオンの存在により緩やかにコバルトの沈殿がではじめるためと考えられる。

スラリーのろ過性は、pH が高いほど、温度が高いほど、そして炭酸イオン濃度が高いほどろ過が早くなる、という傾向がみられた。

硫酸根濃度は、pH が高いと焼成後の酸化コバルト中への残留は少ないのに対し、pH が低いと比較的多めであった。

炭酸イオンの存在は、pH8 では沈殿中の硫酸根を低減する効果が見られたが、pH10 では逆に沈殿中の硫酸根が多くなった。また pH8 ではナトリウムに差は見られないが、pH10 ではより多く残留する結果となった。

コバルト含有率および SEM による外観及び粒径では、注目すべき大きな違いは見られなかった。

3.3 反応温度の検討

アルカリ源を炭酸水素ナトリウムに、pH を 9 に固定し、反応温度についてさらに詳細に検討するため、40 °C から 90 °C までの温度範囲で合成した。結果を Fig. 5 に示す。

TD は、40 °C では目標値の 2.0 g/mL を超えているが、先のナトリウム塩の検討について示した結果で見られるとおり、コバルトの収率が著しく低い。40 °C より高い温度では、1.2 g/mL 前後の数字であまり大きく変化していなかった。

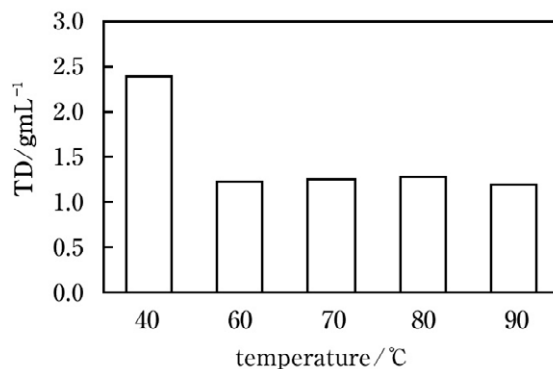


Fig. 5 Effect of temperature on TD.

コバルトの母液中残留については、低温から高温に向かい残留濃度が低減する傾向であった。中でも 40 °C から 60 °C の間は、コバルトの母液中残留濃度が大きく低下した。

硫酸根濃度は、沈殿中では 1 % を超えるものも見られたが、焼成後は全て数 100 ppm のレベルにまで低減した。ナトリウム濃度は、傾向としては低温の方が高温よりもやや少ないが、非常に低数値でどの温度でも目標値を下回っており、あまり差が見られなかった。

SEM 写真による外観には大きな差は見られず、全て針状一次粒子の凝集体であった。しかし平均粒子径は、60 °C 以上では反応温度が上がるに従い小さくなることがわかった。

3.4 スラリー濃度と NaHCO₃ の滴下時間の検討

原料、反応温度、pH を固定し、原料濃度とアルカリ溶液の滴下時間を検討するため、Table 3 に示す条件で沈殿試作を行った。その結果を Fig. 6 と Fig. 7 に、SEM 写真を Fig. 8 に示す。なお反応時間 0 時間とは、所定量の溶液を一気に投入したものである。

Table 3 Reaction conditions.

condition	CoSO ₄	NaHCO ₃	reaction time/h
3-1	0.5 mol/L 1 L	0.33 mol/L 3 L	0
3-2			0.5
3-3			2
3-4			4
3-5	1.0 mol/L 1 L	0.67 mol/L 3 L	0
3-6			0.5
3-7			2
3-8			4
3-9	1.5 mol/L 1 L	1.0 mol/L 3 L	0
3-10			0.5
3-11			2
3-12			4

Temperature : 60 °C, pH : 9.

この検討でも、酸化コバルトの収率が低いものが見られた。条件 3-1, 3-5, 3-9, 3-10 の試料で、これらはどれも沈殿を乾燥するときには密に収縮し、焼成すると粗粒分を 70 重量 % 前後含んだ酸化コバルトになった。また反応 0.5 時間では、コバルト溶液濃度が 1.5 mol/L で同様に粗粒分を多く含んだ酸化コバルトとなり、

1.0 mol/L 以下では粗粒分が比較的少なくなった。ある一定割合以上の速さでの原料供給および結晶生成は、工業的には不適當であると考えられる。TD は、これらコバルト回収率が極端に悪い 4 点以外は、高濃度で長時間の方が高くなる傾向を示した。

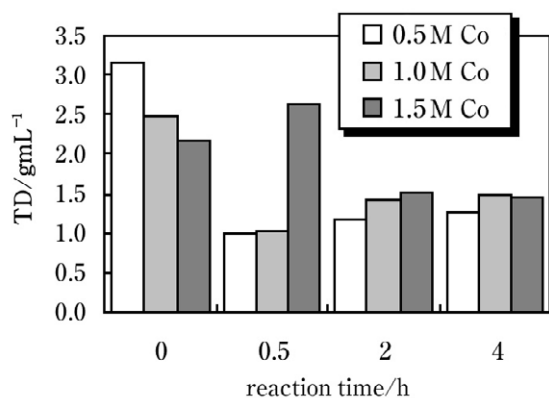


Fig. 6 Effect of [Co] and reaction time on TD.

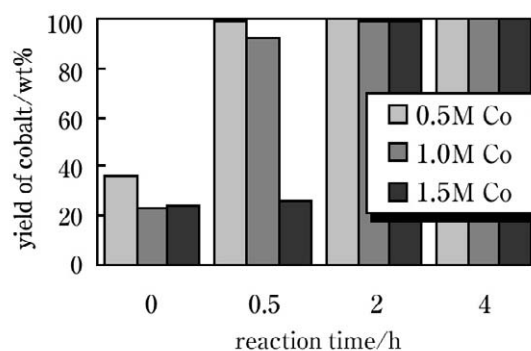


Fig. 7 Effect of [Co] and reaction time on yield of cobalt oxide.

母液のろ過性については、濃度の影響ももちろんあるが、反応時間の影響の方がより大きい様子がうかがわれた。長時間反応の方が粒子径は大きくなり、それに伴いろ過も速やかに終わっていた。母液中の残留コバルト、不純分、コバルト含有率については、大きな差は見られなかった。

SEM 写真では、コバルト回収率が極端に悪い 4 点に

ついては、沈殿物が均一な粒子になっておらず全体的に角のある外観が見られ、焼成してもその形状に変化はなかった。それ以外のサンプルは、沈殿粒子では全て針状結晶が放射状に凝集した様な形をしており、条件の違いによって外観の差は見られなかった。焼成しても、一次粒子の形状は針状から球状に変化するが凝集が崩れる様子はなかった。

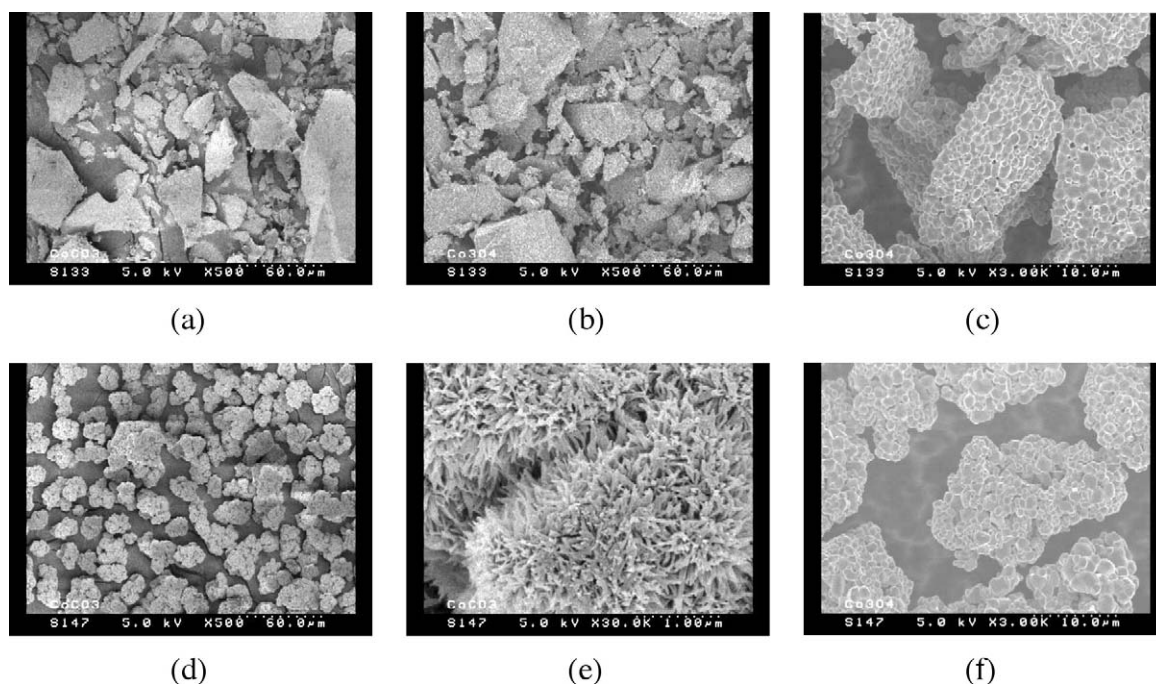


Fig. 8 SEM images of the precipitates and the cobalt oxides. (a) Precipitate : condition 3-9, (b), (c) cobalt oxide : condition 3-9, (d), (e) precipitate : condition 3-11 and (f) cobalt oxide : condition 3-11.

3.5 コバルト酸リチウムの合成

条件 3-11 で得られた試料で平均粒子径 10 μm のコバルト酸リチウムを合成し、充放電試験を行った結果を

Fig. 9 に、SEM 写真を Fig. 10 示し、物性の比較を Table 4 に示す。

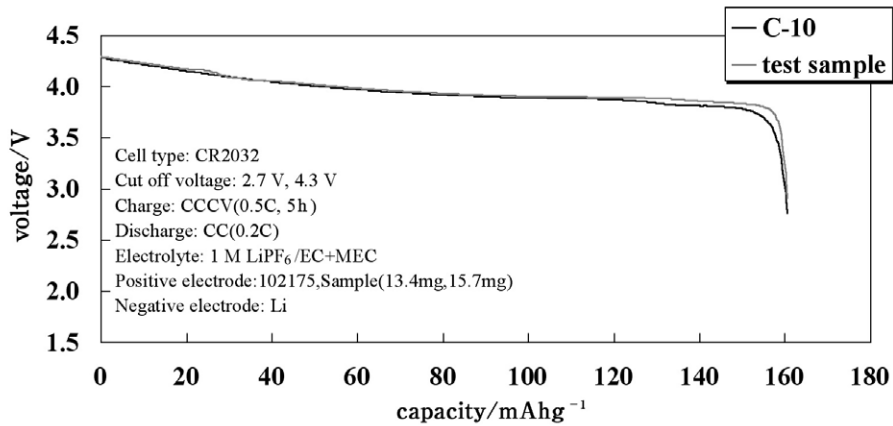


Fig. 9 Charging and discharging test.

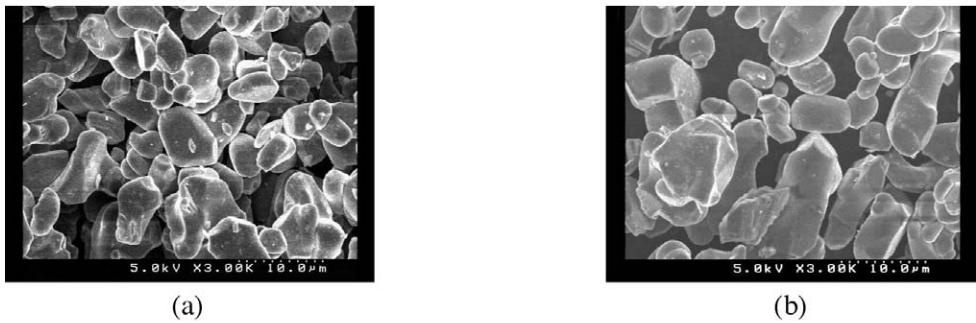


Fig. 10 SEM images of lithium cobalt oxide. (a) test sample, (b) Cellseed C-10.

Table 4 Characteristics of the lithium cobalt oxides.

	test sample	Cellseed C-10	Standard value of Cellseed C-10
TD/ gmL^{-1}	2.3	2.4	2.0—2.7
SO_4/ppm	1200	170	—
Na/ppm	290	160	<1000
particle size/ μm	10.2	10.8	8—14
specific surface area/ m^2g^{-1}	0.28	0.20	0.15—0.40

今回合成した酸化コバルトから製造したコバルト酸リチウムは現行製品であるセルシード C-10 と比べて、電池性能で遜色なく、SEM 写真でも大差は見られなかった。

4 結 論

環境負荷の小さい条件でコバルト原料を得る手段として、特に炭酸水素ナトリウムをアルカリ源として使用し、

粒子径 10 μm のセルシード C と同等のコバルト酸リチウムが合成可能であるコバルト原料を得ることが出来た。この方法であれば、アンモニア等の錯化剤を使用しないので窒素酸化物や排水中窒素などの環境負荷は低減できる。しかし、Table 5 に示すように、現行の酸化コバルト原料と今回の検討で得られた酸化コバルトの各物性を比較すると、TD は差があり、やや見劣りする。酸化コバルトの真比重は 6 g/mL 以上あるので、今後の検討によりさらに向上させることが可能であると考えられる。

Table 5 Characteristics of the cobalt oxides.

	maker product	test sample
TD/gmL ⁻¹	>2.0	< 1.5
SO ₄ /ppm	600	1000
Na/ppm	250	< 300
Co/%	>73	70—72
particle size/ μm	2—4	10—18

文 献

- 1) R. G. Wilking, *Bioinorganic Chemistry*, 1, 111 (1971).
- 2) L. Vaska, *Accounts of Chemical Research*, 9, 175 (1976).

- 3) 木村重保, 堀川健, 日特開 平10-29820.
- 4) 木村重保, 根岸克幸, 堀川健, 日特開 平10-81521.
- 5) 山崎信幸, 木村重保, 日特開 平10-87327.

Abstract

The synthesis of a cobalt oxide as a raw material for lithium cobalt oxide by neutralization of cobalt sulfate was studied. After various trials to select the optimum alkali neutralizing agent, sodium hydrogencarbonate was found to be the best material for the new cobalt oxide production method. In this method, there are few substances which become environmental hazards, such as nitrogen containing by-products. The cobalt oxide produced by the new method is identical in properties to the cobalt oxide by the former method with the exception of tap density, which is slightly low. Therefore, we expect to make further improvements in the process.

著 者
氏名 安部 祐貴
Yuuki ANBE
所属 電材事業本部
電材研究部
電池材料グループ