

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月14日(14.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/213112 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/36 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
B03C 1/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
B03C 1/02 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
C01D 15/02 (2006.01)

山株式会社 電池材料事業部内 Ehime (JP). 浅川 武司 (ASAKAWA Takeshi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 3 号 住友金属鉱山株式会社 電池材料事業部内 Ehime (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020910

(22) 国際出願日: 2017年6月6日(06.06.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-113196 2016年6月7日(07.06.2016) JP

(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田上 梓 (TAGAMI Azusa); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 3 号 住友金属鉱

(74) 代理人: 特許業務法人山内特許事務所 (YAMAUCHI PATENT ATTORNEYS); 〒7600023 香川県高松市寿町 1 丁目 1 番 8 号 日本生命高松駅前ビル 3 階 Kagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

(54) Title: LITHIUM COMPOUND, PRODUCTION METHOD FOR LITHIUM COMPOUND, AND PRODUCTION METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム化合物、このリチウム化合物の製造方法、および非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a lithium compound with which it is possible to easily obtain a positive electrode active material containing a lower amount of magnetic substances while being able to shorten the total time required for manufacturing a non-aqueous electrolytic secondary battery positive electrode. Provided is a lithium compound used for manufacturing a positive electrode active material for a non-aqueous electrolytic secondary battery, which enables production of a lithium-transition metal composite oxide by being mixed with a transition metal composite hydroxide or the like obtained through a crystallization reaction, and further by firing a resultant mixture thereof, wherein when said lithium compound is added with water and a magnet and subjected to mixing and stirring, the amount of magnetic substances captured by the magnet is not more than 0.0007 mass% with respect to the amount of lithium in the lithium compound. This configuration enables easy production of a positive electrode active material that contains magnetic substances in an amount of 0.02 mass-ppm or less while being able to shorten the total time required for manufacturing the positive electrode active material.

(57) 要約: 非水系電解質二次電池用正極の全体製造時間を短縮しながら、内包する磁着物量を少なくした正極活物質を容易に得ることができるリチウム化合物を提供する。晶析反応で得られた遷移金属複合水酸化物等と混合され、混合されて得られた混合物を焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得ることが可能な、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造に用いられるリチウム化合物であって、該リチウム化合物に、水、磁石を加えて混合し、攪拌した場合に、磁石に捕捉される磁着物量が、リチウム化合物のリチウム量に対して 0.0007 質量%以下であるリチウム化合物である。これにより正極活物質を製造するための全体製造時間を短縮しながら、内包する磁着物量が 0.02 質量 ppm 以下である正極活物質を容易に得ることができる。



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウム化合物、このリチウム化合物の製造方法、および非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム化合物、このリチウム化合物の製造方法、および非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法に関する。更に詳しくは、リチウム化合物内の磁着物量を一定の範囲内に抑えられたリチウム化合物、このリチウム化合物の製造方法、および非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコンなどの小型電子機器の急速な拡大とともに、充放電可能な電源として、非水系電解質二次電池の需要が急激に伸びている。かかる非水系電解質二次電池として、小型かつ軽量であり、しかも高いエネルギー密度を有することから、リチウム二次電池が注目されている。

[0003] リチウム二次電池は、負極、正極、電解液などで構成され、負極および正極の活物質としてリチウムを脱離および挿入させることが可能な材料が用いられている。

例えば、リチウム二次電池の正極活物質には、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2)、コバルトよりも安価なニッケルが用いられたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) などを使用することができる。

[0004] リチウム二次電池の正極活物質は、リチウム源となる水酸化リチウムなどの「リチウム化合物」と、水酸化物、炭酸化物、酸化物などの「金属化合物」とを混合し、これらの「リチウム化合物」と「金属化合物」との混合物から生成される。

[0005] 電池の正極は、一般に、正極活物質とバインダーとを含むスラリーを集電

体に塗布して製造されている。ここで、正極活物質中には、原料に由来したり、製造工程において混入したりする鉄粉、ステンレス鋼（SUS）粉等の金属粉が含まれ、この金属粉によりマイクロショートが発生する場合がある。このマイクロショートが発生すると、電池容量が著しく低下し、最悪の場合は、電池が電池としての機能を失うため、正極活物質中の金属粉である磁着物量を軽減することが不可欠である。しかし磁着物除去工程の処理時間が長くなると、全体工程が長くなり、正極活物質の製造コストが高くなるという問題がある。

[0006] ここで、特許文献1（特開2009-164062号公報）では、正極合剤塗料中に含有される磁着物を0.02ppm以下にすることで、内部ショートおよび電圧低下不良の課題を解決できる点が開示されており、理論的には正極合剤塗料の生成材料の各々に含まれる磁着物を0.02ppm以下にすることで、正極合剤塗料中の磁着物を0.02ppm以下にすることができる。すなわち、正極合剤塗料の生成材料の一つである正極活物質については、この正極活物質単体で磁着物量を0.02ppm相当とすることが必要となり、この正極活物質内の磁着物量を低減する方法として以下のような文献が開示されている。

[0007] まず、特許文献2（特開2005-15282号公報）では、マンガン、ニッケルおよびコバルトのいずれかの遷移金属および置換金属からなる共沈物を生成させる前の段階で、含有されている金属粉を磁着により吸着除去する方法が開示されている。この共沈物とは、上記の「金属化合物」であり、共沈物とリチウム化合物とが混合され、焼成されることで置換型リチウム遷移金属複合酸化物が生成される。本文献記載の製造方法により、サイクル維持率の高いリチウム二次電池を提供することができるとされている。また、本文献には、共沈物とリチウム化合物を湿式混合する場合、更に湿式磁選機を用いて磁場をかける操作を行うことも開示されている。

[0008] 本文献では、金属化合物とリチウム化合物とを混合し、混合物として量が増した状態で湿式磁選機にかけているため、量の多い混合物に対して乾燥工

程を加える必要があり、全体工程の処理時間が長くなるという問題がある。

[0009] 次に、特許文献3（特開2003-119026号公報）では、リチウム遷移金属複合酸化物の合成前の原料の段階で、リチウム化合物と、遷移金属化合物を含む混合物（上記の「金属化合物」に相当）とを、所定の磁場内を通過させることで、異物としての金属を除去するリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法が記載されている。本文献では、原料を通過させる磁場の強さを、所定の値とすることで、電池材料への鉄の混入を防止することができ、更には、電池材料へのSUS粉の混入を防止できるとされている。

[0010] 本文献においては、リチウム化合物と金属化合物とがそれぞれ、またはリチウム化合物と、遷移金属化合物を含む混合物とが混合された混合物が、湿式で磁選されるようになり、磁選が行われた後乾燥などの工程が必要となるので、全体工程の処理時間が長くなるという問題がある。特にリチウム化合物と金属化合物とが混合された混合物については、量が多くなった後の乾燥工程の処理時間が長くなるという問題がある。

[0011] さらに、特許文献4（特開2015-60755号公報）では、リチウムイオン二次電池の正極活物質中に含まれる磁性成分を効率よく除去することができるリチウムイオン二次電池正極活物質の製造方法が具体的に記されており、原料中の総Fe濃度が40ppmから、湿式電磁石を通過させたのち、20ppm未満となることを確認している。

[0012] しかし、本文献においても、リチウム化合物と、金属化合物とが混合された混合物に、湿式で磁選をしているため、量が多くなった後の乾燥工程の処理時間が長くなるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2009-164062号公報

特許文献2：特開2005-15282号公報

特許文献3：特開2003-119026号公報

特許文献4：特開2015-60755号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明は上記事情に鑑み、非水系電解質二次電池用正極活物質の全体製造時間を短縮しながら、内包される磁着物量を低減することが可能な正極活物質を容易に得ることができる、リチウム化合物、このリチウム化合物の製造方法、およびこのリチウム化合物を用いた非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者は、上記課題を解決するため、正極活物質に混入する磁着物について鋭意研究した結果、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物を用いて正極活物質を製造する場合には、リチウム化合物から混入する磁着物が、正極活物質に混入する磁着物の主因であり、含まれる磁着物が低減されたりチウム化合物を用いることで、磁着物の混入が少ない正極活物質が容易に得られるとの知見を得て、本発明を完成した。

- [0016] 第1発明のリチウム化合物は、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物、もしくは該遷移金属複合水酸化物を熱処理して得られた遷移金属複合酸化物と混合され、該混合されて得られた混合物を焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得ることが可能である、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造に用いられるリチウム化合物であって、該リチウム化合物に、水、および磁束密度が0.9テスラの磁石を加えて混合し、30分間攪拌した場合に、前記磁石に捕捉される磁着物量が、前記リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下であることを特徴とする。

第2発明のリチウム化合物は、第1発明において、前記リチウム化合物は、水酸化リチウム、水酸化リチウムの水和物、水酸化リチウムとその水和物の混合物、のいずれかであることを特徴とする。

第3発明のリチウム化合物は、第1発明または第2発明において、前記磁着物量が、前記リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.000

5 質量%以下であることを特徴とする。

第4発明のリチウム化合物は、第1発明から第3発明のいずれかにおいて、前記磁着物量は、前記磁石を水で超音波洗浄した後、表面に付着した磁着物を酸で溶解し、化学分析により算出されたものであることを特徴とする。

第5発明のリチウム化合物の製造方法は、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造用リチウム化合物の製造方法であって、該リチウム化合物内の磁着物量を、磁化されたスクリーンと前記リチウム化合物とを接触させ、磁着物を除去する磁選装置により、リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下とすることを特徴とする。

第6発明のリチウム化合物の製造方法は、第5発明において、前記リチウム化合物が乾式で磁選されていることを特徴とする。

第7発明のリチウム化合物の製造方法は、第5発明または第6発明において、前記スクリーンの表面の磁束密度が1テスラ以上であることを特徴とする。

第8発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第1発明から第4発明のいずれかのリチウム化合物と、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物と、を混合した後、得られた混合物を焼成することを特徴とする。

第9発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第1発明から第4発明のいずれかのリチウム化合物と、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物を熱処理して得られた遷移金属複合酸化物と、を混合した後、得られた混合物を焼成することを特徴とする。

第10発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、第8発明または第9発明において、前記混合物内の磁着物量が、0.02質量ppm以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0017] 第1発明によれば、リチウム化合物に、水、および磁束密度が0.9テスラの磁石を加えて混合し、30分間攪拌した場合に、磁石に捕捉される磁着

物量が、前記リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下となるリチウム化合物を用いることにより、製造される正極活物質中の磁着物量を、磁着物も含めた正極活物質に対して0.02質量ppm以下とすることができる。すなわち、内包する磁着物量が少ない正極活物質を、非水系電解質二次電池用正極活物質を製造するための全体製造時間を短縮しながら得ることができる。

第2発明によれば、リチウム化合物は、水酸化リチウム、水酸化リチウムの水和物、水酸化リチウムとその水和物の混合物、のいずれかであることにより、水酸化リチウムは溶解温度が低く、焼成中に溶解するという特性を有しているので、複合水酸化物や複合酸化物との反応性を高くすることができる。

第3発明によれば、磁着物量が、リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0005質量%以下であることにより、より確実に、それを用いて製造される正極活物質中の磁着物量を、磁着物も含めた正極活物質に対してより効果的に0.02質量ppm以下とできる。

第4発明によれば、磁着物量は、リチウム化合物と混合し攪拌した磁石を、水で超音波洗浄した後、表面に付着した磁着物を酸で溶解し、化学分析により算出されたものであることにより、簡易な方法でリチウム化合物内の磁着物量を特定できる。

第5発明によれば、リチウム化合物内の磁着物量を、磁化されたスクリーンとリチウム化合物とを接触させ、磁着物を除去する磁選装置により、リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下とすることにより、製造されたりチウム化合物を用いて製造される正極活物質中の磁着物量を、磁着物も含めた正極活物質に対して0.02質量ppm以下とすることができる。すなわち、内包する磁着物量が少ない正極活物質を、非水系電解質二次電池用正極活物質を製造するための全体製造時間を短縮しながら得ることができる。

第6発明によれば、リチウム化合物が乾式で磁選されていることにより、

溶媒に水を用いた場合と比較して、水溶性のリチウム化合物での溶解によるロスがなく、また、磁選後に乾燥する工程が必要なくなり、工程が簡略化できる。

第7発明によれば、スクリーンの表面の磁束密度が1テスラ以上であることにより、磁着物を確実にとらえることができ、磁着物量を0.0007質量%以下に容易に低減することができる。

第8発明によれば、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法として、磁着物量が低減されたりチウム化合物と、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物と、を混合した後、得られた混合物を焼成することにより、非水系電解質二次電池用正極活物質を製造するための全体製造時間を短縮しながら、内包する磁着物量の少ない正極活物質を容易に得ることができる。

第9発明によれば、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法として、磁着物量が低減されたりチウム化合物と、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物を熱処理して得られた遷移金属複合酸化物と、を混合した後、得られた混合物を焼成することにより、非水系電解質二次電池用正極活物質を製造するための全体製造時間を短縮しながら、内包する磁着物量の少ない正極活物質を容易に得ることができる。

第10発明によれば、混合物内の磁着物量が、0.02質量ppm以下であることにより、製造された正極活物質を電池に使用した場合に、マイクロショートが発生を抑制できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法のフロー図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造に用いられるリチウム化合物は、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物、もしくは該遷移金属複合水酸化物を熱処理して得られた遷移金属複合酸化物と混合され、該混合されて得られた混合物を焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る

ことが可能であるリチウム化合物であって、水、および磁束密度が0.9テスラの磁石を加えて混合し、30分間攪拌した場合に、前記磁石に補足される磁着物量が、前記リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下となるものである。

[0020] 非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう。）に含まれる磁着物量を低減するため、正極活物質を磁選して磁着物を除去することが行われているが、正極活物質中の磁着物は、正極活物質と焼結している場合や、正極活物質の凝集粒子内に取り込まれていたりする場合があり、正極活物質が形成された後に磁着物を容易に低減することは困難である。また、一般的に磁着物を取り除く方法としては、湿式による除去は乾式による除去よりも効率がよいことが知られているが、正極活物質の製造においては、正極活物質の形成後に湿式工程を設けない場合があるため、湿式による磁着物除去が困難なケースがある。したがって、正極活物質の製造に用いられる原料の段階で磁着物を低減しておくことが重要である。

[0021] 図1には、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法のフロー図を示す。上から下に向けて工程が進み、枠線内は物質名、カッコ内は処理名を表し、点線部分はこの部分の処理等がない場合があることを示している。正極活物質の製造には、多くの製造方法は存在するが、例えば、遷移金属化合物とリチウム化合物を混合した後、焼成することで正極活物質となるリチウム遷移金属複合化合物を得る方法が一般に採用されることが多い。さらに、遷移金属化合物には多くの種類があるが、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物は、粒径や粒度分布の制御が比較的容易であり、得られる正極活物質の特性が良好であり、多くの利点がある。

[0022] 本発明者は、前記遷移金属複合水酸化物（以下、単に「複合水酸化物」ともいう。）を用いた正極活物質の製造方法において、磁着物が混入する過程を検討したところ、原料として用いられるリチウム化合物に含まれる磁着物量が大きく影響しており、磁着物が多いと、得られる正極活物質に含まれる磁着物量が多くなるとの知見を得た。正極活物質に含まれる磁着物量が多

くなると、非水系電解質二次電池（以下、単に「二次電池」ともいう。）の工業的規模での生産において、内部ショート及び電圧低下不良の発生頻度が高くなるとされており、磁着物量を低減することが重要である。

[0023] 一方、リチウム化合物と混合される前記遷移金属複合水酸化物は、晶析工程で得られる際に磁着物が大幅に低減されたものとなる。すなわち、主な磁着物は、Fe、CrおよびZnを含む酸化物などの化合物であるが、これらの化合物を構成する元素は、複合水酸化物の原料となる遷移金属含有水溶液を調整する際に水溶液中に溶解した状態となり、晶析する際に複合水酸化物中に共沈してしまい、不純物としては残存するが、磁着物として存在しない状態となる。さらに後工程におけるリチウム化合物との焼成により、正極活物質中に固溶してしまい、磁着物として悪影響を及ぼすことがない。また、未溶解の微細な前記酸化物などの化合物も晶析時の複合水酸化物中に多くが取り込まれてしまう。

[0024] 以上のように、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物と、リチウム化合物を混合し、焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造においては、リチウム化合物に含有される磁着物を低減することが、正極活物質に含まれる磁着物の低減に有効であり、その低減のための磁着物量の条件は、前記リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下である。リチウム化合物と混合する遷移金属複合水酸化物は、焼成する際に生成される水を減少させリチウム遷移金属複合酸化物の結晶性を向上させるため、熱処理して遷移金属複合酸化物（以下、単に「複合酸化物」ともいう。）として用いてもよい（図1参照）。

[0025] ここで、磁着物量とは、水と、磁束密度が0.9テスラの磁石とリチウム化合物を混合し30分間攪拌して磁石に補足されるFe、CrおよびZnの合計量である。磁石に捕捉された磁着物は、例えば、リチウム化合物と混合し攪拌した前記磁石を、水で超音波洗浄した後、表面に付着した磁着物を酸で溶解し、化学分析によりFe、CrおよびZnを定量し、これら3元素の

定量値の合計値を磁着物量として算出することができる。

[0026] リチウム化合物に含有される磁着物量をリチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下、好ましくは0.0005質量%以下とすることにより、正極活物質中の磁着物量を、磁着物も含めた正極活物質に対して0.02質量ppm以下とすることができる。

[0027] リチウム化合物に含有される磁着物量が0.0007質量%を超えると、複合水酸化物と混合されて焼成される際に、正極活物質を構成するリチウム遷移金属複合酸化物に、磁着物の構成元素であるFe, CrおよびZnが固溶して磁着物としては減少するものの、正極活物質中の磁着物量が0.02質量ppmを超えてしまう。

[0028] 前記リチウム化合物は、混合し焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができるリチウム化合物であればよく、例えば、炭酸リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、シュウ酸リチウムなどが用いられるが、水酸化リチウム、または水酸化リチウムの水和物、もしくは水酸化リチウムとその水和物の混合物であることが好ましい。水酸化リチウムは溶解温度が低く、焼成中に溶解するため、複合水酸化物や複合酸化物（以下、複合水酸化物と複合酸化物をまとめて「複合水酸化物等」ともいう。）との反応性が高く、非水系電解質二次電池用正極活物質の製造に好ましく用いられる。一方で、低い温度で溶解して複合水酸化物等の粒子内の粒界や空隙などに浸透するため、磁着物が複合水酸化物等の粒子外に取り残され、焼成後の磁着物が、溶解温度が高い炭酸リチウムなどのリチウム化合物より多くなる虞がある。このため、磁着物量を0.0007質量%以下とすることで、正極活物質中の磁着物が低減され、水酸化リチウムを好ましく用いることができる。

[0029] 遷移金属複合水酸化物は、遷移金属を含む水溶液を用いた公知の中和晶析法によって得られるものであり、得ようとするリチウム遷移金属複合酸化物により選定される。複合水酸化物は、正極活物質を用いた電池の特性を考慮すると、例えば、一般式(1)： $Ni_{1-x}M_x(OH)_2$ （式中、MはNi以外

の遷移金属元素及び2属、13属、14族の元素から選択されるすくなくとも1種類であり、さらに、 $0 < x \leq 0.5$ である。)で表されるニッケル複合水酸化物が好ましく用いられ、一般式(2): $Ni_{1-y-z}M^1_yN_z(OH)_2$ (式中、 M^1 は、CoおよびMnから選択される少なくとも1種、Nは、AlおよびTiから選択される少なくとも1種であり、 $0.02 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.05$ である。)で表されるニッケル複合水酸化物がより好ましく用いられる。

[0030] 一般式(2)中のyが0.02未満であると、サイクル特性の改善が十分でない場合があり、一方、yが0.35を超えると、電池容量が低下することがある。yは、0.03~0.2の範囲にあることがより好ましい。

[0031] また、一般式(2)中のzが0.005未満では、熱安定性の改善効果が十分でない場合があり、zが0.05を超えると、電池容量が低下することがある。zは、0.02~0.04の範囲にあることがより好ましい。

[0032] 本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造に用いられるリチウム化合物の製造方法は、上記のリチウム化合物を製造する製造方法であって、磁化されたスクリーンとリチウム化合物を接触させることにより磁着物を除去する磁選装置により、前記磁着物量を、前記リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下とする。

[0033] 磁着物は、Fe、CrおよびZnを含む酸化物などの化合物から主に構成されており、リチウム化合物を磁石と接触させることにより、磁着物を除去することができる。この際、磁着物量をリチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下となるまで低減させる必要があり、磁着物量の低減が不十分な場合は、リチウム化合物を磁選装置に複数回通過させることが好ましく、0.0007質量%以下となるまで磁着物を除去する。

[0034] 磁選装置による磁着物の除去を容易にするため、磁選装置によって磁着物を除去するリチウム化合物の粒子径を、レーザー回折散乱法による粒度分測定で得られる体積基準の平均粒径で1~50 μm とすることが好ましい。こ

れにより、磁選装置によって磁着物がより容易に除去される。

[0035] 前記リチウム化合物は、乾式で磁選することが好ましい。湿式による磁選は、磁選される粉体の粒径を細かくすることが可能で、凝集しない状態で磁石と粉体を接触させることが可能であり、乾式による磁選より磁着物の除去が効率的であるが、溶媒に水を用いた場合、水溶性のリチウム化合物では溶解によるロスが生じる。また、磁選後に乾燥する工程が必要となるため、生産性が低下する。乾式による磁選は、溶解にロスがなく、工程が簡略化できるため有利である。また、乾式による磁選であっても、磁着物量を0.0007質量%以下とすることが可能である。

[0036] 前記磁選機の電磁石によりスクリーンは磁化されるが、スクリーンの表面の磁束密度が1テスラ以上であることが好ましい。これにより、磁着物量を0.0007質量%以下に容易に低減することができる。磁選機は、種々の形式のものが市販されており、処理量やリチウム化合物の粉体形状に合わせて選定して用いることができる。

[0037] 本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、図1に示すように、上記のリチウム化合物と、晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物とを混合し、焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得るものである。

[0038] 複合水酸化物と混合されるリチウム化合物は、磁着物量が0.0007質量%以下であり、焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得ることによって、磁着物量が十分に低減された、好ましくは0.02質量ppm以下の正極活物質が得られる。

[0039] 複合水酸化物は、上述のように焼成する際に生成される水を減少させリチウム遷移金属複合酸化物の結晶性を向上させるため、熱処理して遷移金属複合酸化物とした後、前記リチウム化合物と混合することができる。この場合も、上記リチウム化合物を用いることで、磁着物量が十分に低減された正極活物質が得られる。

[0040] 得られる正極活物質は、電池を構成した際の特性を考慮して複合水酸化物

を選定することで、例えば、好ましい態様として一般式 (3) : $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (式中、MはNi以外の遷移金属元素及び2属、13属、14族の元素から選択されるすくなくとも1種類であり、さらに、 $0.9 \leq s \leq 1.2$ 、 $0 < x \leq 0.5$ である。)、より好ましい態様として一般式 (4) : $\text{Li}_t\text{Ni}_{1-y-z}\text{M}^1_y\text{N}_z\text{O}_2$ (式中、 M^1 は、CoおよびMnから選択される少なくとも1種、Nは、AlおよびTiから選択される少なくとも1種であり、 $0.95 \leq t \leq 1.1$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.05$ である。) で表されるリチウムニッケル複合酸化物が得られ、電池特性の優れたものとなり、内部ショート及び電圧低下不良の発生頻度が低減され、電池の生産性においても高いものとなる。

[0041] (実施例)

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0042] (磁着物量)

実施例、比較例で得られた正極活物質 (サンプル) を1000mlのポリボトルに500g入れ、水400mlとテトラフルオロエチレンで被膜された $\phi 170 \times 520$ mmで磁束密度0.9テスラの磁石とを入れて、ボールミル回転架台にのせ、30分回転させた。次に、磁石を取り出し、200mlビーカーに入れて水に浸して超音波洗浄機にて10分間洗浄し、磁石に付着した余分な粉を除去した。磁石を浸しているイオン交換水の交換と超音波での洗浄を3回繰り返した。その後、水を取り除き、王水を加え20分間加温して磁着物を溶解させた。王水から磁石を取り出し、磁着物が溶解している王水を水で希釈した。希釈した王水をICPで分析し、Fe、CrおよびZnを定量し、これら3元素の定量値の合計値を磁着物量とした。

[0043] (実施例1)

含まれるリチウム量に対して0.0015質量%の磁着物を含む水酸化リチウム一水和物 (Li原料) から電磁石により磁着する磁選機を用いて磁着物除去を実施した。電磁石の条件は、電磁石によって磁化されるスクリーン

の表面の磁束密度を1.2テスラとし、磁着物は、目開き5mmスリット構造の $\phi 140$ mmのスクリーンを介してスクリーンに吸着させた。詳細を説明すると、Li原料を流速500kg/hでスクリーンを通過させ、300kg毎に磁着物の除去を行う作業を1回実施した結果、Li原料の磁着物量は、含まれるリチウム量に対して0.0005質量%まで低下した。このLi原料と、ニッケル複合酸化物に対して0.015質量ppm未満の磁着物を含むニッケル複合酸化物を用いて $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質を作製した。得られた正極活物質磁着物量を測定したところ、0.015質量ppm未満であった。

[0044] (実施例2)

含まれるリチウム量に対して0.0025質量%の磁着物を含む水酸化リチウム一水和物(Li原料)を実施例1と同様にして磁着物除去を3回繰り返して実施した。その結果、Li原料の磁着物量は、含まれるリチウム量に対して0.0002質量%まで低下した。このLi原料と、ニッケル複合酸化物に対して0.015質量ppm未満の磁着物を含むニッケル複合酸化物を用いて $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質を作製した。得られた正極活物質の磁着物量を測定したところ、0.015質量ppm未満であった。

[0045] (実施例3)

実施例1と同様にして得られた磁着物量がリチウム量に対して0.0005質量%のLi原料と、ニッケル複合酸化物に対して0.028質量ppmの磁着物を含むニッケル複合酸化物を用いて $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質を作製した。得られた正極活物質の磁着物量を測定したところ、0.015質量ppm未満であった。

[0046] (比較例1)

含まれるリチウム量に対して0.0025質量%の磁着物を含む水酸化リ

チウム一水和物（Li 原料）を実施例 1 と同様にして磁着物除去を実施した。その結果、Li 原料の磁着物量は、含まれるリチウム量に対して 0.0015 質量%まで低下した。この Li 原料と、ニッケル複合酸化物に対して 0.015 質量 ppm 未満の磁着物を含むニッケル複合酸化物を用いて $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質を作製した。得られた正極活物質の磁着物量を測定したところ、0.055 質量 ppm であった。

[0047] 実施例では、磁着物量がリチウム化合物に含有されるリチウム量に対して 0.0007 質量%以下の水酸化リチウム一水和物を Li 原料として用いており、得られた正極活物質の磁着物量が大幅に低減され、正極活物質に対して 0.015 質量 ppm 未満の磁着物量となっている。実施例 3 は、ニッケル複合酸化物の磁着物量が多いにも関わらず、正極活物質の磁着物量が低減されている。また、比較例 1 では、Li 原料の磁着物量が多いため、得られた正極活物質の磁着物量が多くなっている。

[0048] 以上より、正極活物質の磁着物量に対しては Li 原料、すなわち、非水電解質二次電池用正極活物質の製造用リチウム化合物に含まれる磁着物量の影響が大きく、磁着物量を 0.0007 質量%以下に低減することにより、磁着物量が低い正極活物質が得られることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物、もしくは該遷移金属複合水酸化物を熱処理して得られた遷移金属複合酸化物と混合され、
該混合されて得られた混合物を焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を得ることが可能である、
非水系電解質二次電池用正極活物質の製造に用いられるリチウム化合物であって、
該リチウム化合物に、水、および磁束密度が0.9テスラの磁石を加えて混合し、30分間攪拌した場合に、
前記磁石に捕捉される磁着物量が、前記リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%以下である、
ことを特徴とするリチウム化合物。
- [請求項2] 前記リチウム化合物は、
水酸化リチウム、水酸化リチウムの水和物、水酸化リチウムとその水和物の混合物、のいずれかである、
ことを特徴とする請求項1記載のリチウム化合物。
- [請求項3] 前記磁着物量が、前記リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0005質量%以下である、
ことを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム化合物。
- [請求項4] 前記磁着物量は、
前記磁石を水で超音波洗浄した後、表面に付着した磁着物を酸で溶解し、
化学分析により算出されたものである、
ことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のリチウム化合物。
- [請求項5] 非水系電解質二次電池用正極活物質の製造用リチウム化合物の製造方法であって、

該リチウム化合物内の磁着物量を、
磁化されたスクリーンと前記リチウム化合物とを接触させ、磁着物を
除去する磁選装置により、
リチウム化合物に含有されるリチウム量に対して0.0007質量%
以下とする、
ことを特徴とするリチウム化合物の製造方法。

[請求項6] 前記リチウム化合物が乾式で磁選されている、
ことを特徴とする請求項6記載のリチウム化合物の製造方法。

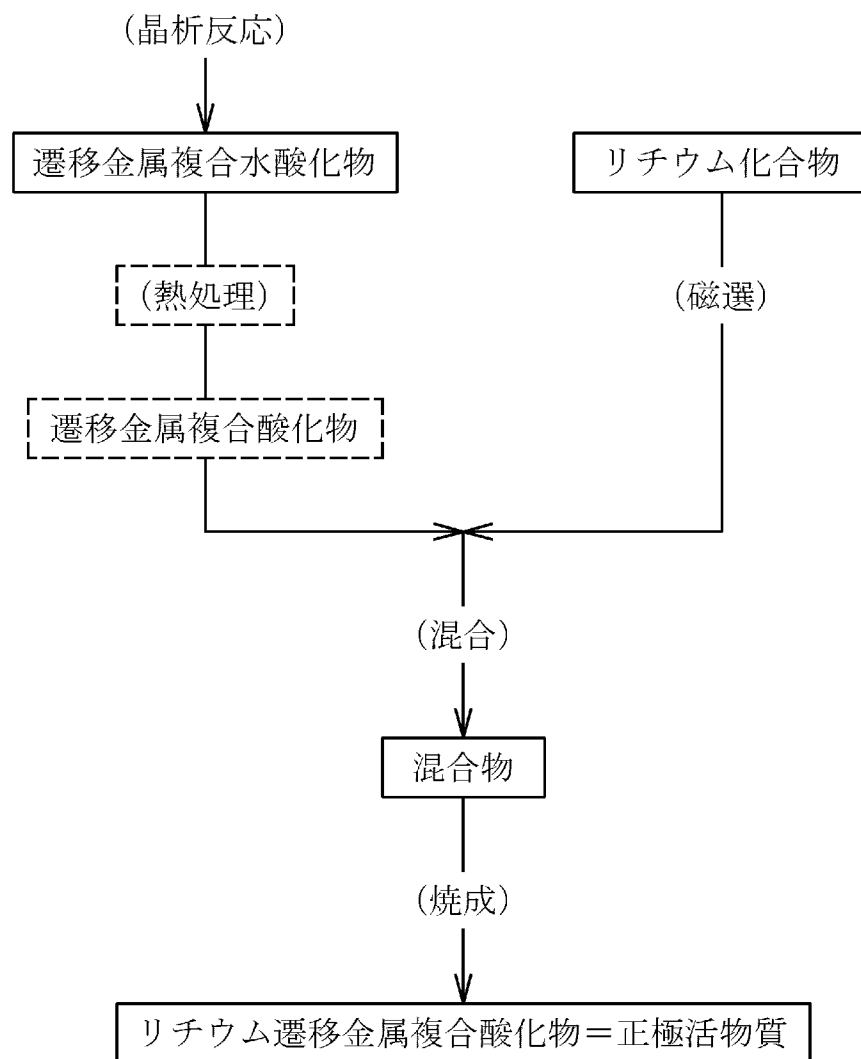
[請求項7] 前記スクリーンの表面の磁束密度が1テスラ以上である、
ことを特徴とする請求項5または6記載のリチウム化合物の製造方法
。

[請求項8] 請求項1から4のいずれかに記載のリチウム化合物と、
晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物と、を混合した後、
得られた混合物を焼成する、
ことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項9] 請求項1から4のいずれかに記載のリチウム化合物と、
晶析反応によって得られた遷移金属複合水酸化物を熱処理して得られ
た遷移金属複合酸化物と、を混合した後、得られた混合物を焼成する
、
ことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項10] 前記混合物内の磁着物量が、0.02質量ppm以下である、
ことを特徴とする請求項8または9記載の非水系電解質二次電池用正
極活物質の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i, B03C1/00(2006.01)i, B03C1/02(2006.01)i, C01D15/02(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)n, H01M4/525(2010.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/36, B03C1/00, B03C1/02, C01D15/02, C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2014/0334997 A1 (OROCOBRE LTD.), 13 November 2014 (13.11.2014), paragraphs [0014], [0043] to [0044]; table V & WO 2013/036983 A1 & CN 103958412 A & AR 83111 A1	1, 3, 4 2, 5-10
X A	JP 4-193711 A (NKK Corp.), 13 July 1992 (13.07.1992), column 2, lines 8 to 12; column 7, lines 4 to 19; table 1 (Family: none)	1, 3, 4 2, 5-10
X A	Iyakuhin · Keshohin · Fine Chemicals Seizo ni Okeru Jisei Ibutsu Jokyo Gijutsu, Plant and Process, 2014.07, vol.56, no.7, 53 to 57	5-7 1-4, 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 August 2017 (22.08.17)

Date of mailing of the international search report
05 September 2017 (05.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020910

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-186363 A (NKK Corp.), 14 August 1991 (14.08.1991), page 1, lower right column, lines 10 to 18; fig. 3 (Family: none)	5-7
A	JP 2004-311297 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 November 2004 (04.11.2004), paragraphs [0079] to [0092], [0122] (Family: none)	1-10
A	WO 2014/136760 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), paragraphs [0058] to [0061], [0084] to [0088] & US 2016/0013472 A1 paragraphs [0112] to [0122], [0168] to [0177] & KR 10-2015-0103103 A	1-10
A	JP 2003-242976 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 29 August 2003 (29.08.2003), paragraphs [0018] to [0027] (Family: none)	8-10
A	JP 2012-92004 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), paragraph [0001]; table 2 & KR 10-2012-0031889 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/36(2006.01)i, B03C1/00(2006.01)i, B03C1/02(2006.01)i, C01D15/02(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)n, H01M4/525(2010.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/36, B03C1/00, B03C1/02, C01D15/02, C01G53/00, H01M4/505, H01M4/525

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), Scopus

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	US 2014/0334997 A1 (OROCOBRE LIMITED) 2014.11.13, 段落[0014], [0043]-[0044], TABLE V & WO 2013/036983 A1 & CN 103958412 A & AR 83111 A1	1, 3, 4 2, 5-10
X A	JP 4-193711 A (日本鋼管株式会社) 1992.07.13, 第2欄 第8-12行, 第7欄 第4-19行, 第1表 (ファミリーなし)	1, 3, 4 2, 5-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 知絵

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

4 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	医薬品・化粧品・ファインケミカルズ製造における磁性異物除去技術, 化学装置, 2014.07, 第56巻 第7号, 53-57	5-7 1-4, 8-10
A	JP 3-186363 A (日本鋼管株式会社) 1991.08.14, 第1頁右下欄 第10-18行, 第3図 (ファミリーなし)	5-7
A	JP 2004-311297 A (三菱化学株式会社) 2004.11.04, 段落[0079]-[0092], [0122] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2014/136760 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2014.09.12, 段落[0058]-[0061], [0084]-[0088] & US 2016/0013472 A1, 段落[0112]-[0122], [0168]-[0177] & KR 10-2015-0103103 A	1-10
A	JP 2003-242976 A (セイミケミカル株式会社) 2003.08.29, 段落[0018]-[0027] (ファミリーなし)	8-10
A	JP 2012-92004 A (J X日鉱日石金属株式会社) 2012.05.17, 段落[0001], 表2 & KR 10-2012-0031889 A	1-10