



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109314229 B

(45) 授权公告日 2022.03.01

(21) 申请号 201780035079.3

C01D 15/02 (2006.01)

(22) 申请日 2017.06.06

C01G 53/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/505 (2006.01)

申请公布号 CN 109314229 A

H01M 4/525 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.02.05

(56) 对比文件

CN 103958412 A, 2014.07.30

(30) 优先权数据

WO 2016017783 A1, 2016.02.04

2016-113196 2016.06.07 JP

CN 104054198 A, 2014.09.17

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

JP 2001243947 A, 2001.09.07

2018.12.06

CN 104386715 A, 2015.03.04

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 2015020151 A, 2015.02.02

PCT/JP2017/020910 2017.06.06

JP 2003119026 A, 2003.04.23

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2014353547 A1, 2014.12.04

W02017/213112 JA 2017.12.14

US 2016013472 A1, 2016.01.14

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

JP 2010033786 A, 2010.02.12

地址 日本东京都

US 2003199596 A1, 2003.10.23

(72) 发明人 田上梓 浅川武司

CN 103884571 A, 2014.06.25

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

JP 2002358952 A, 2002.12.13

72003

US 2011318624 A1, 2011.12.29

代理人 向勇

CN 101765934 A, 2010.06.30

(51) Int.Cl.

JP 2005015282 A, 2005.01.20

H01M 4/36 (2006.01)

JP 2010033786 A, 2010.02.12

B03C 1/00 (2006.01)

CN 102235950 A, 2011.11.09

B03C 1/02 (2006.01)

审查员 崔彩艳

(54) 发明名称

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

锂化合物、该锂化合物的制造方法以及非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法

合、搅拌的情况下，被磁铁捕集的磁力可吸物的量相对于锂化合物的锂量为0.0007质量%以下。由此，能够缩短用于制造正极活性物质的整体制造时间，并且容易地得到内含的磁力可吸物的量为0.02质量ppm以下的正极活性物质。

(57) 摘要

一种锂化合物，其能够在缩短非水系电解质

二次电池用正极的整体制造时间的同时，容易地
B 得到使内含的磁力可吸物的量减少的正极活性
物质。该锂化合物用于制造非水系电解质二次电
池用正极活性物质，将所述锂化合物与由晶析反
应得到的过渡金属复合氢氧化物等混合，对混合
CN 得到的混合物进行烧成，能得到锂过渡金属复合
氧化物，在将水、磁铁加入在该锂化合物中并混

1. 一种锂化合物，其是用于制造非水系电解质二次电池用正极活性物质的锂化合物，将所述锂化合物与由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物或对该过渡金属复合氢氧化物进行热处理而得到的过渡金属复合氧化物进行混合，并对该混合而得到的混合物进行烧成，能得到锂过渡金属复合氧化物，

所述锂化合物的特征在于，

在所述锂化合物中加入水及磁通密度为0.9特斯拉的磁铁进行混合并搅拌30分钟的情况下，被所述磁铁捕集的磁力可吸物的量相对于所述锂化合物所含的锂量为0.0007质量%以下。

2. 如权利要求1所述的锂化合物，其特征在于，

所述锂化合物是氢氧化锂、氢氧化锂的水合物、氢氧化锂与氢氧化锂的水合物的混合物中的任一种。

3. 如权利要求1所述的锂化合物，其特征在于，

所述磁力可吸物的量相对于所述锂化合物所含的锂量为0.0005质量%以下。

4. 如权利要求1所述的锂化合物，其特征在于，

在用水对所述磁铁进行超声波洗涤后，用酸将附着于所述磁铁的表面的磁力可吸物溶解，通过化学分析算出所述磁力可吸物的量。

5. 一种锂化合物的制造方法，其是用于制造非水系电解质二次电池用正极活性物质的锂化合物的制造方法，所述制造方法的特征在于，

通过磁选装置，使所述锂化合物内的磁力可吸物的量相对于锂化合物所含的锂量为0.0007质量%以下，

所述磁选装置使磁化后的网与所述锂化合物接触来去除磁力可吸物，

通过干式方式对所述锂化合物进行磁选。

6. 如权利要求5所述的锂化合物的制造方法，其特征在于，

所述网的表面的磁通密度为1特斯拉以上。

7. 一种非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其特征在于，

在将权利要求1所述的锂化合物与由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物混合后，对所得到的混合物进行烧成。

8. 一种非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其特征在于，

在将权利要求1所述的锂化合物与由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物进行热处理而得到的过渡金属复合氧化物混合后，对所得到的混合物进行烧成。

9. 如权利要求7或8所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法，其特征在于，

所述混合物内的磁力可吸物的量为0.02质量ppm以下。

锂化合物、该锂化合物的制造方法以及非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂化合物、该锂化合物的制造方法以及非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。更详细来讲，涉及锂化合物内的磁力可吸物 (magnetically attractive substance) 的量被抑制在一定范围内的锂化合物、该锂化合物的制造方法以及非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来，随着便携式电话、笔记本式个人计算机等小型电子设备的迅速扩增，对作为可充放电电源的非水系电解质二次电池的需求急剧增加。作为所述非水系电解质二次电池，锂二次电池因小型且轻量又具有高能量密度而备受关注。

[0003] 锂二次电池由负极、正极、电解液等构成，作为负极以及正极的活性物质，使用的是能使锂脱出及嵌入的材料。

[0004] 例如，在锂二次电池的正极活性物质中，能够使用：合成相对较容易的锂钴复合氧化物 (LiCoO_2)、使用了比钴更廉价的镍而成的锂镍复合氧化物 (LiNiO_2)、使用了锰而成的锂锰复合氧化物 (LiMn_2O_4) 等。

[0005] 将作为锂源的氢氧化锂等“锂化合物”与氢氧化物、碳酸化物、氧化物等“金属化合物”混合，由这些“锂化合物”与“金属化合物”的混合物来生成锂二次电池的正极活性物质。

[0006] 通常，将包含正极活性物质和粘合剂的浆料涂布于集流体来制造电池正极。在此，正极活性物质中含有来自原料或在制造工序中混入的铁粉、不锈钢 (SUS) 粉等金属粉，该金属粉有时会导致微短路的发生。由于一旦发生这样的微短路，电池容量显著下降，在最坏的情况下电池会丧失作为电池的功能，因此，减少正极活性物质中作为金属粉的磁力可吸物的量是不可或缺的。但是，当磁力可吸物的去除工序的处理时间变长时，存在整个工序变长、正极活性物质的制造成本增加的问题。

[0007] 鉴于此，在专利文献1(日本特开2009-164062号公报)中公开了通过将正极复合剂涂料中含有的磁力可吸物降至0.02ppm以下，能解决内部短路以及电压下降不良的问题，理论上，通过将正极复合剂涂料的各个生成材料中包含的磁力可吸物降至0.02ppm以下，能够使正极复合剂涂料中的磁力可吸物降至0.02ppm以下。也就是说，对于作为正极复合剂涂料的生成材料之一的正极活性物质，需要在该正极活性物质的单种物质中使磁力可吸物的量降至与0.02ppm相当，以下的文献揭示了使该正极活性物质内的磁力可吸物的量减少的方法。

[0008] 首先，在专利文献2(日本特开2005-15282号公报)中，揭示了一种在使由锰、镍及钴的任一种过渡金属和取代金属构成的共沉淀物生成之前的阶段，通过磁力吸附而吸附去除所包含的金属粉的方法。该共沉淀物是上述“金属化合物”，通过共沉淀物与锂化合物混合、烧成而生成取代型锂过渡金属复合氧化物。通过该文献记载的制造方法，能够提供

一种循环保持率高的锂 二次电池。另外,在文献中还揭示了,在对共沉淀物与锂化合物进行湿式混 合的情况下,进一步进行用湿式磁选机施加磁场的操作。

[0009] 在该文献中,由于将金属化合物与锂化合物混合,在混合物的量增加的 状态下对混合物用湿式磁选机处理,因此需要对大量的混合物实施干燥工序, 而产生整个工序的处理时间变长的问题。

[0010] 其次,在专利文献3(日本特开2003-119026号公报)中记载了锂过渡金 属复合氧化物的制造方法,即在合成锂过渡金属复合氧化物之前的原料阶段, 使锂化合物和含过渡金属化合物的混合物(相当于上述“金属化合物”)通 过规定的磁场内,从而将作为异物的金属去除。在该文献中,将原料通过的 磁场的强度设为规定的值,从而能够防止铁混入电池材料,进而能够防止SUS 粉混入电池材料。

[0011] 在该文献中,以湿式方式对锂化合物和金属化合物分别进行磁选、或对 锂化合物与含过渡金属化合物的混合物混合后的混合物进行磁选,在进行磁 选后需要干燥等工序, 因此,存在整个工序的处理时间变长的问题。特别是, 对于锂化合物与金属化合物混合后的混合物,存在量增多后干燥工序的处理 时间变长的问题。

[0012] 进一步,在专利文献4(日本特开2015-60755号公报)中,具体记载了一种能高效去除锂离子二次电池的正极活性物质所含的磁性成分的锂离子二 次电池正极活性物质的制造方法,确认了在通过湿式电磁铁之后原料中的总 的Fe浓度从40ppm变成小于20ppm。

[0013] 但是,由于在该文献中也是以湿式方式对锂化合物与金属化合物混合后 的混合物进行磁选,所以也存在量增多后干燥工序的处理时间变长的问题。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开2009-164062号公报;

[0017] 专利文献2:日本特开2005-15282号公报;

[0018] 专利文献3:日本特开2003-119026号公报;

[0019] 专利文献4:日本特开2015-60755号公报。

发明内容

[0020] 发明要解决的课题

[0021] 鉴于上述状况,本发明的目的在于,提供能够缩短非水系电解质二次电 池用正极活性物质的整体制造时间并且容易得到内含的磁力可吸物的量能减 少的正极活性物质的锂化合物、该锂化合物的制造方法、以及使用了该锂化 合物的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。

[0022] 解决课题的技术方案

[0023] 本发明人为了解决上述课题,针对混入正极活性物质中的磁力可吸物进 行了潜心研究,结果发现:在使用由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物 来制造正极活性物质的情况下,经由锂化合物混入的磁力可吸物是混入正极 活性物质中的磁力可吸物的主要原因,通过使用减少了所含磁力可吸物的锂 化合物,从而能够容易获得磁力可吸物的混入较少的正极活性物质,从而完 成了本发明。

[0024] 第一发明的锂化合物是用于制造非水系电解质二次电池用正极活性物质 的锂化

合物,将该锂化合物与由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物或对 该过渡金属复合氢氧化物进行热处理而得到的过渡金属复合氧化物进行混 合,并对该混合而得到的混合物进行烧成,能够得到锂过渡金属复合氧化物, 所述锂化合物的特征在于,在该锂化合物中加入水及磁通密度为0.9特斯拉的 磁铁进行混合并搅拌30分钟的情况下,被前述磁铁捕集的磁力可吸物的量相 对于前述锂化合物所含的锂量为0.0007质量%以下。

[0025] 第二发明的锂化合物的特征在于,在第一发明中,前述锂化合物是氢氧 化锂、氢 氧化锂的水合物、氢氧化锂与氢氧化锂的水合物的混合物中的任一 种。

[0026] 第三发明的锂化合物的特征在于,在第一发明或第二发明中,前述磁力 可吸物的量相对于前述锂化合物所含的锂量为0.0005质量%以下。

[0027] 第四发明的锂化合物的特征在于,在第一发明至第三发明中的任一者中, 用水对前述磁铁进行超声波洗涤后,用酸将前述磁铁的表面附着的磁力可吸 物溶解,通过化学分析来算出前述磁力可吸物的量。

[0028] 第五发明的锂化合物的制造方法是用于制造非水系电解质二次电池用正 极活性物质的锂化合物的制造方法,其特征在于,通过磁选装置,使该锂化 合物内的磁力可吸物的量相对于锂化合物所含的锂量为0.0007质量%以下, 所述磁选装置是使磁化后的网 (screen) 与前述锂化合物接触来去除磁力可吸 物的磁选装置。

[0029] 第六发明的锂化合物的制造方法的特征在于,在第五发明中,通过干式 方式对前述锂化合物进行磁选。

[0030] 第七发明的锂化合物的制造方法的特征在于,在第五发明或第六发明中, 前述网 的表面的磁通密度为1特斯拉以上。

[0031] 第八发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在 于,在 将第一发明至第四发明中任一者的锂化合物与由晶析反应得到的过渡 金属复合氢氧化物混合后,对所得到的混合物进行烧成。

[0032] 第九发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在 于,在 将第一发明至第四发明中任一者的锂化合物与对由晶析反应得到的过 渡金属复合氢氧化物进行热处理而得到的过渡金属复合氧化物混合后,对所 得到的混合物进行烧成。

[0033] 第十发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在 于,在 第八发明或第九发明中,前述混合物内的磁力可吸物的量为0.02质量 ppm以下。

[0034] 发明效果

[0035] 根据第一发明,通过使用以下锂化合物,能够使制造的正极活性物质中 的磁力可吸物的量相对于包含磁力可吸物在内的正极活性物质为0.02质量 ppm以下,所述锂化合物 是在锂化合物中加入水及磁通密度为0.9特斯拉的磁 铁进行混合并搅拌30分钟的情况下 被磁铁捕集的磁力可吸物的量相对于前述 锂化合物所含的锂量为0.0007质量%以下的锂 化合物。即,能够在缩短用于 制造非水系电解质二次电池用正极活性物质的整体制造时间的 同时,得到内 含的磁力可吸物的量较少的正极活性物质。

[0036] 根据第二发明,通过使锂化合物为氢氧化锂、氢氧化锂的水合物、氢氧 化锂与氢 氧化锂的水合物的混合物中的任一者,因为氢氧化锂具有溶解温度 较低、在烧成中溶解的 特性,从而能够提高锂化合物与复合氢氧化物、复合 氧化物的反应性。

[0037] 根据第三发明,通过使磁力可吸物的量相对于锂化合物所含的锂量为 0.0005质

量%以下,从而能够更切实且更有效地使利用该锂化合物制造的正极活性物质中的磁力可吸物的量相对于包含磁力可吸物在内的正极活性物质为0.02质量ppm以下。

[0038] 根据第四发明,在将与锂化合物混合并搅拌后的磁铁用水进行超声波洗涤后,用酸将所述磁铁的表面附着的磁力可吸物溶解,通过化学分析算出磁力可吸物的量,由此,能够以简便的方法确定锂化合物内的磁力可吸物的量。

[0039] 根据第五发明,通过使磁化后的网与锂化合物接触来去除磁力可吸物的磁选装置,使锂化合物内的磁力可吸物的量相对于锂化合物所含的锂量为0.0007质量%以下,由此,能够使利用制造的锂化合物而制造的正极活性物质中的磁力可吸物的量相对于包含磁力可吸物在内的正极活性物质为0.02质量ppm以下。即,能够在缩短用于制造非水系电解质二次电池用正极活性物质的整体制造时间的同时,得到内含的磁力可吸物的量较少的正极活性物质。

[0040] 根据第六发明,通过以干式方式对锂化合物进行磁选,从而与在溶剂中使用水的情况相比,没有因水溶性的锂化合物的溶解而产生的损失,而且不需要在磁选后进行干燥的工序,能够简化工序。

[0041] 根据第七发明,通过使网的表面的磁通密度为1特斯拉以上,从而能够切实地捕捉磁力可吸物,能够容易地将磁力可吸物的量减少至0.0007质量%以下。

[0042] 根据第八发明,作为非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,通过在将磁力可吸物的量减少后的锂化合物与由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物混合后,对所得到的混合物进行烧成,从而能够在缩短用于制造非水系电解质二次电池用正极活性物质的整体制造时间的同时,容易地得到内含的磁力可吸物的量较少的正极活性物质。

[0043] 根据第九发明,作为非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,通过在将磁力可吸物的量减少后的锂化合物与由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物进行热处理而得到的过渡金属复合氧化物混合后,对所得到的混合物进行烧成,从而能够在缩短用于制造非水系电解质二次电池用正极活性物质的整体制造时间的同时,容易地得到内含的磁力可吸物的量较少的正极活性物质。

[0044] 根据第十发明,通过使混合物内的磁力可吸物的量为0.02质量ppm以下,从而在将制造的正极活性物质用于电池的情况下,能够抑制微短路的发生。

附图说明

[0045] 图1是非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的流程图。

具体实施方式

[0046] 对于本发明的用于制造非水系电解质二次电池用正极活性物质的锂化合物而言,将该锂化合物与由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物或对该过渡金属复合氢氧化物进行热处理而得到的过渡金属复合氧化物进行混合,并对该混合而得到的混合物进行烧成,能够得到锂过渡金属复合氧化物,在该锂化合物中加入水及磁通密度为0.9特斯拉的磁铁进行混合并搅拌30分钟的情况下,被前述磁铁捕集的磁力可吸物的量相对于前述锂化合物所含的锂量为0.0007质量%以下。

[0047] 虽然为了减少非水系电解质二次电池用正极活性物质(以下,也简称为“正极活性物质”。)所含的磁力可吸物的量,会对正极活性物质进行磁选 来去除磁力可吸物,但是,正极活性物质中的磁力可吸物有时与正极活性物 质烧结、有时进入正极活性物质的凝集粒子内,因而在正极活性物质形成后 难以轻易地减少磁力可吸物。另外,关于通常去掉磁力可吸物的方法,虽然 已知基于湿式的去除比基于干式的去除更有效,但是,由于在正极活性物质 的制造中有时在形成正极活性物质后不设置湿式工序,所以有时难以基于湿 式方式去除磁力可吸物。因此,在用于正极活性物质的制造的原料阶段事先 减少磁力可吸物是很重要的。

[0048] 图1示出了非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的流程图。从上向下地进行工序,框线内表示物质名称,括号内表示处理名称,虚线部 分表示有时不进行该部分的处理等。虽然正极活性物质的制造存在许多制造 方法,不过在多数情况下,例如一般采用的是通过将过渡金属化合物与锂化 合物混合后进行烧成而得到作为正极活性物质的锂过渡金属复合化合物的方 法。另外,虽然过渡金属化合物有很多种类,但是由晶析反 应得到的过渡金 属复合氢氧化物有更多的优点:粒径、粒度分布的控制相对容易;所得到的 正极活性物质的性能良好。

[0049] 本发明人在使用前述过渡金属复合氢氧化物(以下,简称为“复合氢氧 化物”。)的正极活性物质的制造方法中,对磁力可吸物混入的过程进行了 研究,结果发现:用作原料的锂化合物所含的磁力可吸物的量的影响较大,当磁力可吸物的量较多时,所得到的正极 活性物质所含的磁力可吸物的量变 多。认为当正极活性物质所含的磁力可吸物的量变多时,在以工业规模生产 非水系电解质二次电池(以下,简称为“二次电池”。)的过程中,内部短 路以及电压下降不良的发生频率升高,因此减少磁力可吸物的量很重要。

[0050] 另一方面,与锂化合物混合的前述过渡金属复合氢氧化物,在由析晶工 序得到的过程中磁力可吸物大幅减少。即,主要的磁力可吸物是含Fe、Cr及 Zn的氧化物等化合物,对构成这些化合物的元素而言,在制备作为复合氢氧 化物的原料的含过渡金属的水溶液的 过程中,成为溶解在水溶液中的状态,在晶析过程中,共沉淀于复合氢氧化物中,成为虽然 作为杂质残留但不以磁 力可吸物的形式存在的状态。进而,通过后续工序中的与锂化合物的烧成而 固溶于正极活性物质中,不会作为磁力可吸物产生不良影响。另外,未溶解 的微 细的前述氧化物等的化合物在晶析时也大量进入复合氢氧化物中。

[0051] 如上所述,在将由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物与锂化合物混 合并进行烧成而得到锂过渡金属复合氧化物的非水系电解质二次电池用正极 活性物质的制造 中,减少锂化合物所含的磁力可吸物对减少正极活性物质所 含的磁力可吸物很有效,实现 上述减少所需的磁力可吸物的量的条件是:相 对于前述锂化合物所含的锂量为0.0007质量%以下。为了使烧成的过程中生 成的水减少以便提高锂过渡金属复合氧化物的结晶性,也可以对与锂化合物 混合的过渡金属复合氢氧化物进行热处理从而制成过渡金属复合氧化物(以 下,简称为“复合氧化物”。)使用(参见图1)。

[0052] 此处,磁力可吸物的量是将水和磁通密度为0.9特斯拉的磁铁和锂化合物 混合并搅拌30分钟而被磁铁捕集的Fe、Cr及Zn的合计量。对于被磁铁捕集 的磁力可吸物而言,例如,用水对与锂化合物混合并搅拌后的前述磁铁进行 超声波洗涤后,用酸将前述磁铁的表 面附着的磁力可吸物溶解,通过化学分 析对Fe、Cr及Zn进行定量,将这三种元素的定量值

的合计值作为磁力可吸物的量进行计算。

[0053] 相对于锂化合物中含有的锂量,将锂化合物中含有的磁力可吸物的量设为0.0007质量%以下,优选设为0.0005质量%以下,从而能够使正极活性物质中的磁力可吸物的量相对于包含磁力可吸物在内的正极活性物质成为0.02质量ppm以下。

[0054] 当锂化合物中含有的磁力可吸物的量超过0.0007质量%时,在与复合氢氧化物混合并进行烧成的过程中,作为磁力可吸物的构成元素的Fe、Cr及Zn会固溶在构成正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物中,虽然磁力可吸物减少,但是正极活性物质中的磁力可吸物的量会超过0.02质量ppm。

[0055] 前述锂化合物只要是能够混合并进行烧成从而得到锂过渡金属复合氧化物的锂化合物即可,例如,能使用碳酸锂、硝酸锂、氢氧化锂、氯化锂、草酸锂等,优选氢氧化锂、或氢氧化锂的水合物、或氢氧化锂与氢氧化锂的水合物的混合物。因为氢氧化锂溶解温度低、在烧成中溶解,所以,与复合氢氧化物、复合氧化物(以下,也将复合氢氧化物和复合氧化物总称为“复合氢氧化物等”。)的反应性较高,适合用于非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造。另一方面,因为在低温条件下溶解而渗透至复合氢氧化物等的粒子内的粒界、空隙等,所以,磁力可吸物被残留在复合氢氧化物等的粒子外,有可能烧成后的磁力可吸物相比于溶解温度高的碳酸锂等锂化合物变得更多。因此,通过使磁力可吸物的量为0.0007质量%以下,从而使正极活性物质中的磁力可吸物减少,能够优选使用氢氧化锂。

[0056] 过渡金属复合氢氧化物通过使用了含过渡金属的水溶液的公知的中和晶析法来得到,可根据要得到的锂过渡金属复合氧化物来选择。当考虑使用了正极活性物质的电池的性能时,复合氢氧化物优选使用例如由通式(1): $Ni_{1-x}M_x(OH)_2$ (式中,M是从Ni以外的过渡金属元素以及第2族、第13族、第14族元素中选出的至少1种,并且, $0 < x \leq 0.5$ 。)表示的镍复合氢氧化物,更优选使用由通式(2): $Ni_{1-y-z}M^1_yN_z(OH)_2$ (式中, M^1 是选自Co及Mn中的至少一种,N是选自Al及Ti中的至少一种, $0.02 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.05$ 。)表示的镍复合氢氧化物。

[0057] 当通式(2)中的y小于0.02时,有时循环特性改善得不够,而当y超过0.35时,有时电池容量会下降。y更优选位于0.03~0.2的范围。

[0058] 另外,当通式(2)中的z小于0.005时,有时热稳定性的改善效果不够,而当z超过0.05时,有时电池容量会下降。z更优选位于0.02~0.04的范围。

[0059] 本发明的用于制造非水系电解质二次电池用正极活性物质的锂化合物的制造方法是制造上述锂化合物的制造方法,利用通过使磁化后的网与锂化合物接触而去除磁力可吸物的磁选装置,使前述磁力可吸物的量相对于前述锂化合物所含的锂量成为0.0007质量%以下。

[0060] 磁力可吸物主要由含Fe、Cr及Zn的氧化物等的化合物构成,通过使锂化合物与磁铁接触,能够去除磁力可吸物。在该过程中,需要使磁力可吸物的量相对于锂化合物所含的锂量减少至0.0007质量%以下,当磁力可吸物的量减少得不够时,优选使锂化合物多次通过磁选装置,使磁力可吸物去除至0.0007质量%以下。

[0061] 为了容易地通过磁选装置去除磁力可吸物,优选的是,以利用激光衍射散射法的粒度分布测定所得到的体积基准的平均粒径计,将要利用磁选装置来去除磁力可吸物的

锂化合物的粒径设为1~50μm。由此,磁力可吸物能更容易地被磁选装置去除。

[0062] 优选以干式方式对前述锂化合物进行磁选。基于湿式方式进行的磁选能使受磁选的粉体的粒径变细,能在不凝集的状态下使磁铁与粉体接触,在去除磁力可吸物方面比基于干式方式进行的磁选更有效率,但是在溶剂中使用水的情况下,如果是水溶性的锂化合物则会因溶解而产生损失。而且,由于磁选后需要进行干燥的工序,所以生产性下降。基于干式方式进行的磁选没有溶解中的损失,能简化工序,因此是有利的。而且,即使是基于干式方式进行的磁选,也能使磁力可吸物的量为0.0007质量%以下。

[0063] 利用前述磁选机的电磁铁使网磁化,网的表面的磁通密度优选为1特斯拉以上。由此,能容易地将磁力可吸物的量减少到0.0007质量%以下。磁选机有各种形式的市售品,能根据处理量、锂化合物的粉体形状相应地选择使用。

[0064] 本发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法如图1所示,将上述锂化合物与由晶析反应得到的过渡金属复合氢氧化物混合,进行烧成,得到锂过渡金属复合氧化物。

[0065] 与复合氢氧化物混合的锂化合物,其磁力可吸物的量为0.0007质量%以下,通过对对其进行烧成而得到锂过渡金属复合氧化物,能得到磁力可吸物的量被充分减少的、优选为0.02质量ppm以下的正极活性物质。

[0066] 为了使在上述那样地进行烧成的过程中生成的水减少而提高锂过渡金属复合氧化物的结晶性,能够在对复合氢氧化物进行热处理而制成过渡金属复合氧化物后,将其与前述锂化合物混合。在该情况下,通过使用上述锂化合物,能得到磁力可吸物的量被充分减少的正极活性物质。

[0067] 对于所得到的正极活性物质,通过考虑构成电池时的性能来选择复合氢氧化物,从而能得到例如作为优选方式的由通式(3): $\text{Li}_s\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (式中,M是从Ni以外的过渡金属元素及第2族、第13族、第14族元素中选出的至少1种元素,且 $0.9 \leq s \leq 1.2$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 。)表示的锂镍复合氧化物,以及作为更优选方式的由通式(4): $\text{Li}_t\text{Ni}_{1-y-z}\text{M}^1_y\text{N}_z\text{O}_2$ (式中, M^1 是选自Co及Mn中的至少一种元素,N是选自Al及Ti中的至少一种元素, $0.95 \leq t \leq 1.1$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.05$ 。)表示的锂镍复合氧化物,使电池特性优异,内部短路及电压下降不良的发生频率减少、电池生产性也高。

[0068] (实施例)

[0069] 以下,采用实施例详细说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限制。

[0070] (磁力可吸物的量)

[0071] 将在实施例、比较例中得到的正极活性物质(样品)500g放入1000mL的聚乙烯瓶(poly bottle)中,加入水400mL和用四氟乙烯包裹的φ170×520mm的磁通密度为0.9特斯拉的磁铁,置于球磨机旋转架台,使其旋转30分钟。然后,取出磁铁,放入200mL的烧杯中,使其浸入水中,通过超声波洗涤机洗涤10分钟,去除附着于磁铁的多余的粉体。将浸渍磁铁的离子交换水的交换步骤和通过超声波进行的洗涤步骤重复3次。然后,去掉水,加入王水并加热20分钟以使磁力可吸物溶解。从王水中取出磁铁,用水稀释溶解有磁力可吸物的王水。利用ICP分析稀释后的王水,对Fe、Cr及Zn进行定量,将这三种元素的定量值的合计值作为磁力可吸物的量。

[0072] (实施例1)

[0073] 采用基于电磁铁进行磁力吸附的磁选机,从含有相对于所含的锂量为 0.0015 质量%的磁力可吸物的氢氧化锂一水合物(Li 原料)中去除磁力可吸 物。电磁铁的条件是:被电磁铁磁化的网的表面的磁通密度为1.2特斯拉,使 磁力可吸物通过孔尺寸5mm缝隙结构的φ140mm的网而吸附于网。详细说明 的话,使Li 原料以500kg/小时的流速通过网,对每300kg实施一次磁力可吸 物的去除作业,其结果是,Li 原料的磁力可吸物的量相对于所含的锂量下降 至0.0005质量%。使用该Li 原料、和包含相对于镍复合氧化物为小于0.015 质量ppm的磁力可吸物的镍复合氧化物,制作了由锂镍复合氧化物构成的正 极活性物质,该锂镍复合氧化物由 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示。对所得到的 正极活性物质磁力可吸物的量进行测定,结果是小于0.015质量ppm。

[0074] (实施例2)

[0075] 对于包含相对于所含的锂量为0.0025质量%的磁力可吸物的氢氧化锂一 水合物(Li 原料),与实施例1同样地重复实施3次磁力可吸物的去除。其 结果是Li 原料的磁力可吸物的量相对于所含的锂量下降至0.0002质量%。使 用该Li 原料、和包含相对于镍复合氧化物为小于0.015质量ppm的磁力可吸 物的镍复合氧化物,制作由锂镍复合氧化物构成的正极活性物质,该锂镍复 合氧化物由 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示。对所得到的正极活性物质的磁力可吸物的量进行测定,结果是小于0.015质量ppm。

[0076] (实施例3)

[0077] 使用与实施例1同样地实施而得到的磁力可吸物的量相对于锂量为 0.0005质量%的Li 原料、和包含相对于镍复合氧化物为0.028质量ppm的磁 力可吸物的镍复合氧化物 , 制作由 锂 镍 复 合 氧 化 物 构 成 的 正 极 活 性 物 质 , 该 锂 镍 复 合 氧 化 物 由 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示。对所得到的正极活性物质的 磁力可吸物的量进行测定,结果是 小于0.015质量ppm。

[0078] (比较例1)

[0079] 对于包含相对于所含的锂量为0.0025质量%的磁力可吸物的氢氧化锂一 水合物(Li 原料),与实施例1同样地实施磁力可吸物的去除。其结果是Li 原料的磁力可吸物的量相对于所含的锂量下降至0.0015质量%。使用该Li 原 料、和包含相对于镍复合氧化物为小于0.015质量ppm的磁力可吸物的镍复 合氧化物,制作由锂镍复合氧化物构成的正极活性物质,该锂镍复合氧化物 由 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示。对所得到的正极活性物质的磁力可吸物的量 进行测定,结果是0.055质量ppm。

[0080] 在实施例中,使用磁力可吸物的量相对于锂化合物所含的锂量为0.0007 质量% 以下的氢氧化锂一水合物作为Li 原料,因此,所得到的正极活性物质 的磁力可吸物的量大幅减少,磁力可吸物的量相对于正极活性物质小于0.015 质量ppm。在实施例3中,尽管镍复合氧化物的磁力可吸物的量较多,但是 正极活性物质的磁力可吸物的量仍减少。另外,在 比较例1中,由于Li 原料 的磁力可吸物的量较多,所以,所得到的正极活性物质的磁力可吸物的量也 变多。

[0081] 根据以上可知,对于正极活性物质的磁力可吸物的量而言,Li 原料即用 于制造非水电解质二次电池用正极活性物质的锂化合物所含的磁力可吸物的 量的影响较大,通过使磁力可吸物的量减少至0.0007质量%以下,能获得磁 力可吸物的量低的正极活性物质。

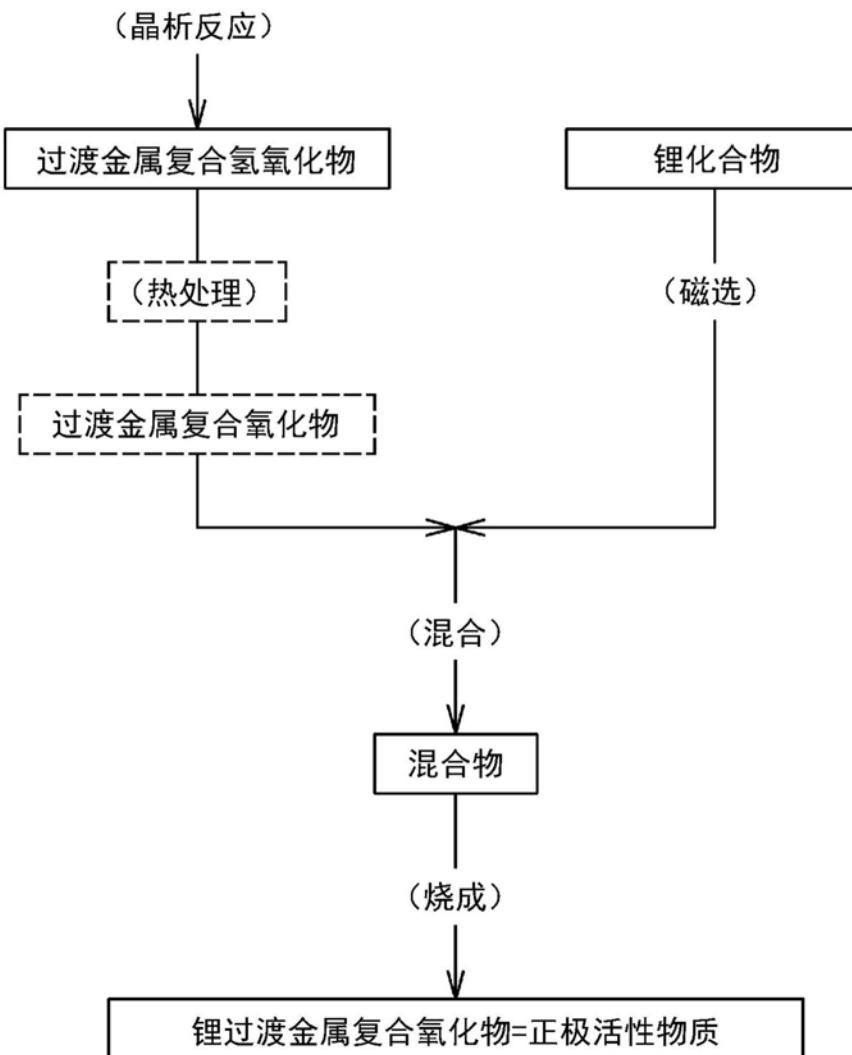


图1