



등록특허 10-2553596



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월11일
(11) 등록번호 10-2553596
(24) 등록일자 2023년07월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
C01G 53/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7005734
- (22) 출원일자(국제) 2016년09월27일
심사청구일자 2021년09월09일
- (85) 번역문제출일자 2018년02월27일
- (65) 공개번호 10-2018-0059753
- (43) 공개일자 2018년06월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/078344
- (87) 국제공개번호 WO 2017/057311
국제공개일자 2017년04월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-193650 2015년09월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US20140106228 A1*

JP2012119093 A

WO2011065391 A1

WO2014136760 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 5 항

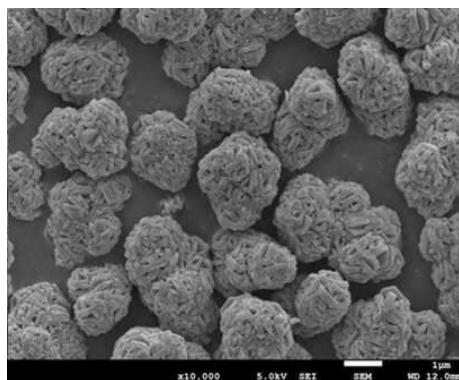
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 니켈 망간 함유 복합 수산화물 및 그 제조 방법

(57) 요약

높은 에너지 밀도 및 높은 사이클 특성을 구비한 비수계 전해질 이차 전지, 높은 충전성을 구비한 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질, 소입경이며, 입경 분포가 좁고, 높은 구형도를 구비한 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 공업적으로 제공한다. Ni 및 Mn을 함유하는 금속 화합물이 용해된 원료 용액을 사용하여, 정석 반응에 의해,

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

니켈 망간 함유 복합 수산화물을 제조할 때, 비산화성 분위기 중에서, 정석 반응 전체에 사용하는 금속 화합물에 함유되는 금속 원소의 전체 물질량의 0.6 내지 5.0%에 상당하는 양의 원료 용액을 포함하고, 3 내지 25g/L의 암모늄 이온 농도 및 12 내지 14의 pH값(25°C 기준)으로 조정한 핵 생성용 수용액을, 교반 소요 동력이 6 내지 30kW/m³의 범위가 되도록 제어하여, 핵 생성을 행하고, 그 후, 생성된 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을, 3 내지 25g/L의 암모늄 이온 농도 및 10.5 내지 12의 pH값(25°C 기준)으로 조정하고, 상기 원료 용액을 공급하여 상기 핵을 성장시킨다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

C01P 2004/40 (2013.01)

C01P 2004/50 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/11 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

일반식: $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ ($x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M 은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되고, 1차 입자가 응집된 2차 입자로 구성되고, 해당 2차 입자의 평균 직경 D50이 $1\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D90-D10)/D50]이 0.50 이하이며, 또한 JIS2512:2012에 의한 텁 밀도가 1.60g/cm^3 내지 $(0.04 \times D50 + 1.60)\text{g/cm}^3$ 의 범위에 있고,

와델 구형도가 0.70 내지 0.98의 범위에 있는, 니켈 망간 함유 복합 수산화물.

청구항 2

니켈 및 망간을 함유하는 금속 화합물이 용해된 원료 용액을 사용하여, 정석 반응에 의해, 일반식: $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ ($x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M 은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되는 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 제조하기 위한 방법이며,

산소 농도가 5 용량% 이하인 비산화성 분위기 중에 있어서, 상기 원료 용액 중의, 상기 정석 반응의 전체에 사용하는 금속 화합물에 함유되는 금속 원소의 전체 물질량의 0.6% 내지 5.0%에 상당하는 양의 원료 용액을 포함하고, 암모늄 이온 농도가 3g/L 내지 25g/L 의 범위가 되고, 또한 액온 25°C 기준에서의 pH값이 12.0 내지 14.0의 범위가 되도록 조정된 핵 생성용 수용액을, 교반 소요 동력이 6.0kW/m^3 내지 30kW/m^3 의 범위가 되도록 제어하여 교반하여, 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과,

상기 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을, 암모늄 이온 농도가 3g/L 내지 25g/L 의 범위가 되고, 또한 액온 25°C 기준에서의 pH값이 10.5 내지 12.0이 되도록 조정하고, 상기 원료 용액을 공급하여, 상기 핵을 성장시키는 입자 성장 공정

을 구비하는, 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 제조 방법.

청구항 3

일반식: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.15$, $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M 은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되고, 1차 입자가 응집된 2차 입자로 구성되고, 해당 2차 입자의 평균 직경 D50이 $1\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D90-D10)/D50]이 0.50 이하이며, 또한 JIS2512:2012에 의한 텁 밀도가 1.89g/cm^3 내지 $(0.09 \times D50 + 1.80)\text{g/cm}^3$ 의 범위에 있는, 충상 구조를 갖는 육방정계의 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물을 포함하고,

와델 구형도가 0.60 내지 0.98인, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질.

청구항 4

일반식: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.15$, $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M 은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되고, 1차 입자가 응집된 2차 입자로 구성된, 충상 구조를 갖는 육방정계의 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물을 포함하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이며,

제1항에 기재된 니켈 망간 함유 복합 수산화물에, 리튬 이외의 금속 원소의 원자수의 합계에 대한 리튬 원자수의 비가 0.95 내지 1.15의 범위가 되도록, 리튬 화합물을 혼합하여 리튬 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 해당 리튬 혼합물을 산화성 분위기 중에 있어서 750°C 내지 1000°C 의 범위의 온도에서 소성하는 소성 공정

을 구비하는, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 기재된 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 정극 재료로서 사용하고 있는, 비수계 전해질 이차 전지.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 전구체로서 사용되는 니켈 망간 함유 복합 수산화물 및 그 제조 방법, 그리고 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질 및 그 제조 방법, 나아가 비수계 전해질 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

근년, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 휴대 전자 기기의 보급에 따라서, 높은 에너지 밀도를 갖는 소형이며 경량인 이차 전지의 개발이 강하게 요망되고 있다. 이러한 이차 전지로서, 리튬 이온 이차 전지가 있다. 비수계 전해질 이차 전지인 리튬 이온 이차 전지의 정극 재료에는 리튬 전이 금속 함유 복합 산화물 등이 사용되고, 부극 재료에는, 리튬 금속, 리튬 합금, 금속 산화물 또는 카본 재료 등이 사용되고 있다. 이를 재료는, 리튬을 탈리 및 삽입하는 것이 가능한 재료이다.

[0003]

이러한 리튬 이온 이차 전지에 대해서는, 현재 연구 개발이 활발히 행해지고 있는 중이다. 이 중에서도, 리튬 전이 금속 함유 복합 산화물, 특히, 합성이 비교적 용이한 리튬 코발트 복합 산화물(LiCoO_2)을 정극 재료에 사용한 리튬 이온 이차 전지는, 4V급의 높은 전압이 얻어지기 때문에, 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서 기대되며, 실용화되고 있다. 또한 코발트보다도 저렴한 니켈을 사용한 리튬 니켈 복합 산화물(LiNiO_2)이나, 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) 등, 적어도 니켈과 망간을 함유하는 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물 등의 개발도 진행되고 있다.

[0004]

이들 중에서도, 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물은 비교적 저렴하며, 열 안정성이나 내구성 등의 밸런스가 우수하기 때문에, 정극 활물질로서 주목받고 있다. 그러나, 그 방전 용량은 리튬 니켈 복합 산화물에 비해 떨어지기 때문에, 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물에는, 방전 용량을 향상시키는 것이나, 에너지 밀도를 보다 높이는 관점에서 입자의 충전성을 향상시킬 것이 요구되고 있다. 나아가, 우수한 사이클 특성을 가질 것도 요구되고 있다.

[0005]

높은 에너지 밀도 및 높은 사이클 특성을 얻기 위해서는, 소입경이며, 입경 분포가 좁은 정극 활물질로 하는 것이 유효하다. 입경 분포가 넓은 정극 활물질을 사용한 경우, 전극 내에서 입자에 인가되는 전압이 불균일해지는 것에 기인하여, 충방전을 반복하면 미세한 입자가 선택적으로 열화되고, 방전 용량이 저하되어버린다. 나아가, 방전 용량의 열화가 빨라짐으로써, 사이클 특성이 저하된다.

[0006]

리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질은, 통상, 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 전구체로 하여 제조되기 때문에, 정극 활물질을 소입경이면서도 입경 분포가 좁은 입자에 의해 구성하기 위해서는, 그 전구체가 되는 니켈 망간 함유 복합 수산화물도, 동일하게 소입경이면서도 입경 분포가 좁은 입자에 의해 구성하는 것이 필요해진다.

[0007]

예를 들어, 일본 특허 공개 제2004-210560호 공보에서는, 실질적으로 망간과 니켈의 함유비가 1:1인 복합 수산화물이며, 평균 입경이 $5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, 텁 밀도가 $0.6\text{g}/\text{ml}$ 내지 $1.4\text{g}/\text{ml}$, 벌크 밀도가 $0.4\text{g}/\text{ml}$ 내지 $1.0\text{g}/\text{ml}$, 비표면적이 $20\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $55\text{m}^2/\text{g}$, 함유 황산근이 0.25질량% 내지 0.45질량%이며, 또한 X선 회절에 있어서 $15 \leq 2\Theta \leq 25^\circ$ 에 있는 피크의 최대 강도(I_0)와, $30 \leq 2\Theta \leq 40^\circ$ 에 있는 피크의 최대 강도(I_1)와의 비(I_0/I_1)가, 1 내지 6

인 것을 특징으로 하는 망간 니켈 복합 수산화물이 제안되어 있다. 또한, 그의 2차 입자의 표면 및 내부의 구조는, 1차 입자에 의한 주름 형상 벽에 의해 망상을 형성하고, 그 주름 형상 벽으로 둘러싸인 공간이 비교적 크게 되어 있다.

[0008] 또한, 그 제조 방법으로서, 망간 이온의 산화 정도를 일정한 범위로 제어하면서, pH값이 9 내지 13인 수용액 중에서, 치화제의 존재 하, 망간과 니켈의 원자수비가 실질적으로 1:1인 망간염과 니켈염의 혼합 수용액을, 알칼리 용액과 적당한 교반 조건 하에서 반응시켜 발생하는 입자를 공침전시키는 것이 개시되어 있다.

[0009] 그러나, 일본 특허 공개 제2004-210560호 공보에서는, 리튬 망간 니켈 복합 수산화물의 입자 구조에 대해서 검토되어 있기는 하지만, 개시되어 있는 전자 현미경 사진으로부터도 명백한 바와 같이, 얻어진 입자에는 조대 입자와 미세 입자가 혼재되어 있어, 그 입경의 균일화에 관한 검토는 이루어져 있지 않다.

[0010] 한편, 리튬 전이 금속 복합 산화물의 입경 분포에 대해서, 예를 들어 일본 특허 공개 제2008-147068호 공보에는, 입경 분포 곡선에 있어서, 누적 빈도가 50%가 될 때의 입경을 의미하는 평균 입경 D₅₀이 3μm 내지 15μm, 최소 입경이 0.5μm 이상, 최대 입경이 50μm 이하인 입경 분포를 갖는 입자이며, 또한 누적 빈도가 10%와 90%가 될 때의 입경인 D₁₀ 및 D₉₀과의 관계에 있어서, D₁₀/D₅₀이 0.60 내지 0.90, D₁₀/D₉₀이 0.30 내지 0.70인 리튬 전이 금속 복합 산화물이 개시되어 있다. 그리고, 이 리튬 전이 금속 복합 산화물은 높은 충전성을 갖고, 충방전 특성 및 출력 특성이 우수하고, 충방전 부하가 큰 조건 하에서도, 열화되기 어려우므로, 이 리튬 전이 금속 복합 산화물을 정극 재료로서 사용하면, 우수한 출력 특성을 갖고, 또한 사이클 특성의 열화가 적은 비수계 전해질 이차 전지를 얻을 수 있다고 되어 있다.

[0011] 그러나, 일본 특허 공개 제2008-147068호 공보에 개시되어 있는 리튬 전이 금속 복합 산화물은, 평균 입경 3μm 내지 15μm에 대하여, 최소 입경이 0.5μm 이상, 최대 입경이 50μm 이하로 되어 있는 점에서, 미세 입자 및 조대 입자가 포함되어 있다. 또한, 상기 D₁₀/D₅₀ 및 D₁₀/D₉₀으로 규정되는 입경 분포에서는, 리튬 전이 금속 복합 산화물의 입경 분포의 범위가 좁다고는 할 수 없다. 따라서, 이러한 입경의 균일성이 불충분한 정극 활물질을 정극 재료로서 사용해도, 비수계 전해질 이차 전지의 전지 특성의 충분한 개선을 도모하는 것은 곤란하다.

[0012] 또한, 입경 분포를 개선하는 것을 목적으로 한, 정극 활물질의 전구체로서의 전이 금속 복합 수산화물의 제조 방법에 대해서도, 다양한 제안이 이루어져 있다. 예를 들어, 일본 특허 공개 제2003-086182호 공보에서는, 2종 이상의 전이 금속염을 포함하는 수용액을, 또는 다른 전이 금속염의 2종 이상 수용액과 알칼리 용액을 동시에 반응조에 투입하고, 환원제를 공존시키면서, 또는 불활성 가스를 통기하면서 공침시킴으로써, 전구체인 전이 금속 복합 수산화물 또는 전이 금속 복합 산화물을 얻는 방법이 제안되어 있다.

[0013] 그러나, 이 기술은, 생성된 결정을 분급하면서 회수하는 것이기 때문에, 균일한 입경의 생성물을 얻기 위해서는, 제조 조건을 엄밀하게 관리할 필요가 있다고 생각된다. 이 때문에, 이 기술을 적용한 공업적 규모의 생산은 곤란하다. 게다가, 이 기술에서는, 큰 입경의 결정 입자는 얻을 수 있어도, 소입경의 결정 입자를 얻는 것은 곤란하다.

[0014] 또한, 국제 공개 WO2012/169274호 공보에서는, 충상 구조를 갖는 육방정계의 리튬 니켈 함유 복합 산화물을 포함하는 정극 활물질이며, 평균 입경이 8μm를 초과하고, 16μm 이하이며, 입도 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D₉₀-D₁₀)/평균 입경]이 0.60 이하인, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 개시되어 있다. 또한, 그 제조 방법으로서, 액온 25°C 기준에서의 pH값이 12.0 내지 14.0이 되도록 제어하여 핵 생성을 행한 후, 해당 형성된 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을 액온 25°C 기준에서의 pH값이 10.5 내지 12.0, 또한 핵 생성 공정에서의 pH값보다도 낮은 pH값이 되도록 제어하여 상기 입자를 성장시키고, 이 때, 적어도 상기 핵 생성 공정에서의 단위 체적당 교반 소요 동력을 0.5kW/m³ 내지 4kW/m³로 제어하는 것이 제안되어 있다. 이 기술에서는, 입도 분포의 균일화에 의한 충전성이나 출력 특성에 관한 개선이 어느 정도 도모되고 있지만, 충전성에 대해서는 추가의 개선의 여지가 있다.

[0015] 이에 대해, 일본 특허 공개 제2003-151546호 공보에서는, 충전성을 개선하는 관점에서, 정극 활물질의 입자 성상에 착안하여, 육각기둥상 입자에 의해 구성된 정극 활물질이 제안되어 있다. 이 정극 활물질은 우수한 충전성을 나타내지만, 소성과 분쇄를 2회 이상 행한다는 방법이 취해져, 공업적인 생산에는 적합하지 않다. 또한, 각형이나 판상의 입자는, 원하는 전지 특성을 얻기 위해서는, 그의 결정면을 특이적으로 성장시킬 필요가 있어, 품질적으로 안정되지 않는다는 결점이 있다. 또한, 전극 제작을 위해 정극 재료를 도포할 때, 그의 결정 배향이 적절해지도록 도포하는 것은 매우 곤란하여, 높은 결정 배향성에 의한 고밀도화를 달성시키기 위해서는, 특수한 도공 공정을 사용할 필요가 있어, 그 제조 비용이 높아진다는 문제가 있다.

[0016] 또한, 일본 특허 공개 제2003-051311호 공보에서는, 입경이 큰 입자와 입경이 작은 입자를 분리하고, 또한 이들의 혼합비를 조절함으로써, 입경이 다른 입자를 적절하게 혼합시켜, 전체적으로 높은 충전성을 갖고, 우수한 레이트 특성과 방전 용량을 양립시킨 정극 활물질이 제안되어 있다. 그러나, 이 기술에서는, 2종류의 입경이 다른 입자를 제작할 필요가 있기 때문에, 동일하게 그 제조 비용이 높아진다는 문제가 있음과 함께, 입경이 작은 입자가 충방전의 반복에 의해 선택적으로 열화된다는 문제의 해결도 도모되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-210560호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-147068호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2003-086182호 공보
- (특허문헌 0004) WO2012/169274호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2003-151546호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2003-051311호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 상술한 바와 같이, 비수계 전해질 이차 전지의 성능을 충분히 향상시킬 수 있는 정극 활물질, 그의 전구체, 나아가 이들의 공업적 규모의 생산 기술에 대해서는, 현시점에서는 개발되어 있지 않다.
- [0019] 이러한 문제점을 감안하여, 본 발명은, 높은 에너지 밀도 및 높은 사이클 특성을 구비한 비수계 전해질 이차 전지, 이러한 전지 특성을 구비한 비수계 전해질 이차 전지를 실현하기 위한, 높은 충전성을 구비한 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질, 나아가 이러한 재료 특성을 구비한 정극 활물질을 실현하기 위한, 소입경이며, 입경 분포가 좁고, 나아가 높은 구형도를 구비한 니켈 망간 함유 복합 수산화물을, 공업적인 제조 공정에 의해 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

- [0020] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물은, 일반식: $Ni_xMn_yM_z(OH)_2$ ($x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되고, 1차 입자가 응집된 2차 입자로 구성되고, 해당 2차 입자의 메디안 직경 D50이 $1\mu m$ 내지 $6\mu m$ 의 범위에 있고, 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D90-D10)/D50]이 0.50 이하이며, 또한 JIS2512:2012에 의한 텁 밀도가 $1.60g/cm^3$ 내지 $(0.04 \times D50 + 1.60)g/cm^3$ 의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 와렐 구형도가 0.70 내지 0.98의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 제조 방법은, 적어도 니켈 및 망간을 함유하는 금속 화합물이 용해된 원료 용액을 사용하여, 정석 반응에 의해, 일반식: $Ni_xMn_yM_z(OH)_2$ ($x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되는 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 제조하기 위한 방법이며,
- [0023] 산소 농도가 5 용량% 이하인 비산화성 분위기 중에 있어서, 상기 원료 용액 중의, 상기 정석 반응의 전체에 사용하는 금속 화합물에 함유되는 금속 원소의 전체 물질량의 0.6% 내지 5.0%에 상당하는 양의 원료 용액을 포함하고, 암모늄 이온 농도가 $3g/L$ 내지 $25g/L$ 의 범위가 되며, 또한 액온 $25^\circ C$ 기준에서의 pH값이 12.0 내지 14.0의 범위가 되도록 조정된 핵 생성용 수용액을, 교반 소요 동력이 $6.0kW/m^3$ 내지 $30kW/m^3$ 의 범위가 되도록 제어하여 교반하여, 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과,

- [0024] 상기 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을, 암모늄 이온 농도가 3g/L 내지 25g/L의 범위가 되고, 또한 액온 25°C 기준에서의 pH값이 10.5 내지 12.0이 되도록 조정하고, 상기 원료 용액을 공급하여, 상기 핵을 성장시키는 입자 성장 공정
- [0025] 을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질은, 일반식: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.15$, $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되고, 1차 입자가 응집된 2차 입자로 구성되고, 해당 2차 입자의 메디안 직경 D50이 $1\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 의 범위에 있고, 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D90-D10)/D50]이 0.50 이하이며, 또한 JIS2512:2012에 의한 텁 밀도가 1.89g/cm^3 내지 $(0.09 \times D50 + 1.80)\text{g/cm}^3$ 의 범위에 있는, 층상 구조를 갖는 육방정계의 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 정극 활물질의 와델 구형도가 0.60 내지 0.98의 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법은, 일반식: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.15$, $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되고, 1차 입자가 응집된 2차 입자로 구성된, 층상 구조를 갖는 육방정계의 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물을 포함하는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법이며,
- [0029] 상기 니켈 망간 함유 복합 수산화물에, 리튬 이외의 금속 원소의 원자수의 합계에 대한 리튬 원자수의 비가 0.95 내지 1.15의 범위가 되도록, 리튬 화합물을 혼합하여 리튬 혼합물을 얻는 혼합 공정과, 해당 리튬 혼합물을 산화성 분위기 중에 있어서 750°C 내지 1000°C 의 범위의 온도에서 소성하는 소성 공정
- [0030] 을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 상기 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을, 정극 재료로서 사용하고 있는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 의해, 소입경이며, 입경 분포가 좁고, 나아가 높은 구형도를 갖는 니켈 망간 함유 복합 수산화물, 및 그 입자 성상을 이어받아, 높은 충전성을 갖는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질이 제공된다. 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을, 정극 재료로서 사용함으로써, 고에너지 밀도 및 고사이클 특성을 겸비한 비수계 전해질 이차 전지가 제공된다.
- [0033] 또한, 본 발명에서는, 니켈 망간 함유 복합 수산화물 및 정극 활물질을 공업적 규모의 생산 수단에 의해 용이하게 얻는 것이 가능한 점에서, 본 발명의 공업적 가치는 매우 크다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은, 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 SEM상이다.
- 도 2는, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 SEM상이다.
- 도 3은, 전지 평가에 사용한 코인형 전지의 개략 단면도이다.
- 도 4는, 임피던스 평가의 측정예와 해석에 사용한 등가 회로의 개략 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서, 입자의 구상성이나 충전성에 착안하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 분체 특성에 대하여 예의 검토한 결과, 소입경이며, 특정한 입경 범위와 텁 밀도를 구비하고, 또한 높은 구형도를 가짐으로써, 높은 충전성을 구비한 정극 활물질을 얻을 수 있고, 이 정극 활물질을 정극 재료로서 사용함으로써, 높은 에너지 밀도와 높은 사이클 특성을 겸비한 비수계 전해질 이차 전지를 제공하는 것이 가능하다는 지견을 얻었다.
- [0036] 또한, 본 발명의 정극 활물질의 전구체가 되는 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물은, 본 발명의 정극 활물질과 동등한 우수한 분체 특성을 구비한다. 그리고, 이러한 우수한 분체 특성을 구비한 본 발명의 니켈 망간

함유 복합 수산화물을 제조하기 위해서는, 정석 공정에 있어서 핵 생성 공정과 입자 성장 공정을 분리하고, 또한 해당 핵 생성 공정에 있어서 공급하는 원료 용액의 비율을 전체 원료 용액에 대하여 특정 비율이 되도록 하고, 또한 핵 생성 공정에서의 핵 생성용 수용액을 교반하는 교반 동력을 제어할 필요가 있다는 지견을 얻었다.

[0037] 본 발명은, 이들 지견에 기초하여, 완성하기에 이른 것이다. 본 발명은, (1) 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 니켈 망간 함유 복합 수산화물과 그 제조 방법, (2) 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질과 그 제조 방법, (3) 비수계 전해질 이차 전지로 크게 구별된다.

[0038] 비수계 전해질 이차 전지의 성능은, 정극 재료로서 채용되는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 재료 특성에 의한 영향이 크다. 우수한 전지 특성을 나타내는 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻기 위해서는, 입자 구조와 입경과 입경 분포가, 소정의 상태와 범위로 설정된 정극 활물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 정극 활물질을 얻기 위해서는, 그의 전구체인 니켈 망간 함유 복합 수산화물을, 소정의 입자 구조와 입경과 입경 분포로 할 필요가 있다.

[0039] 이하, 상기 (1) 내지 (3)의 발명의 각각에 대하여 상세하게 설명하지만, 먼저, 본 발명의 최대의 특징인, 니켈 망간 함유 복합 수산화물과 그 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0040] (1-1) 니켈 망간 함유 복합 수산화물

[0041] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물은, 일반식: $Ni_xMn_yM_z(OH)_2$ ($x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되고, 복수의 판상 또는 침상의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자로 구성되고, 해당 2차 입자는, 메디안 직경 D50이 $1\mu m$ 내지 $6\mu m$ 의 범위에 있고, 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D90-D10)/D50]이 0.50 이하이다.

[0042] (입자 구조)

[0043] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물은, 도 1에 예시되는 바와 같이, 복수의 판상 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자로 되어 있고, 구체적으로는, 와델 구형도 Ψ_w 가 0.70 내지 0.98의 범위에 있는 대략 구상인 것이 바람직하다. 여기서, 와델 구형도 Ψ_w 는, 면적 상당 직경을 D1, 외접원 직경을 D2라 했을 때, $\Psi_w=D1/D2$ 로 정의되고, 이 값이 1에 근접할수록 입자는 구형에 가까워지는 것을 의미하고 있다. 본 발명에서는, 전구체인 니켈 망간 함유 복합 수산화물이 높은 와델 구형도 Ψ_w 를 갖기 때문에, 소성 공정에 있어서 입자가 소결되어, 구형도가 높은 정극 활물질을 얻을 수 있다.

[0044] 또한, 판상 1차 입자가 랜덤한 방향으로 응집되어 2차 입자를 형성한 경우에, 보다 바람직한 입자 구조가 된다. 판상 1차 입자가 랜덤한 방향으로 응집함으로써, 1차 입자끼리 간에 거의 균일하게 공극이 발생하기 때문에, 리튬 화합물과 혼합하여 소성할 때, 용융된 리튬 화합물이 2차 입자 내로 침입하기 쉬워져, 리튬의 확산이 충분히 행해진다.

[0045] 또한, 1차 입자가 랜덤한 방향으로 응집되어 있음으로써, 상기 소성 공정에 있어서의 2차 입자의 수축이, 2차 입자의 내부와 표층부에서 균등하게 발생하는 점에서, 정극 활물질의 내부에 충분한 크기를 갖는 공간을 형성할 수 있기 때문에, 바람직하다.

[0046] 와델 구형도 Ψ_w 의 측정에는, 화상 해석 구비 레이저광 회절 산란식 입도 분석계나 주사형 전자 현미경 화상을 사용할 수 있다. 수십 내지 수백개 정도의 입자를 샘플로 하여 관찰하고, 그들의 와델 구형도 Ψ_w 를 산출하여, 그 평균값을 구함으로써 얻어진다.

[0047] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 와델 구형도 Ψ_w 는, 바람직하게는 0.70 내지 0.98의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.70 내지 0.95의 범위이다. 이 값이 0.70 미만이면, 얻어지는 정극 활물질의 충전성이 저하되고, 한편, 0.98을 초과하면, 그 충전 시에 정극 활물질을 구성하는 2차 입자 간에 공극을 발생하기 쉬워진다.

[0048] (메디안 직경 D50)

[0049] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물은, 그 메디안 직경 D50이 $1\mu m$ 내지 $6\mu m$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $2\mu m$ 내지 $5.5\mu m$ 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 메디안 직경 D50은, 입자수를 입경이 작은 쪽부터 누적하여, 누적 분포가 50체적%가 될 때의 입경을 의미한다. 정극 활물질의 전구체인 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 메디안 직경을 이 범위로 조정함으로써, 정극 활물질의 D50을 $1\mu m$ 내지 $6\mu m$ 의 범위로 할 수 있

다. 전구체의 입경 분포와, 그것을 사용하여 얻어지는 정극 활물질의 입경 분포는 상관이 있기 때문에, 원하는 전지 특성을 획득하기 위해서, 바람직한 입경 분포의 전구체를 얻을 필요가 있다.

[0050] 전구체인 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 D50이 $1\mu\text{m}$ 미만이면, 정극 활물질의 D50도 작아지고, 이차 전지에 있어서, 정극 활물질의 충전 밀도가 저하되는 결과, 용적당 전지 용량이 저하된다. 한편, 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 D50이 $6\mu\text{m}$ 를 초과하면, 정극 활물질의 비표면적이 저하되어, 전해액과의 계면이 감소하는 결과, 이차 전지의 정극 저항이 상승하여, 그 출력 특성 및 사이클 특성이 저하된다.

[0051] (입경 분포)

[0052] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 입경 분포는, 그 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D90-D10)/D50]이 0.50 이하, 바람직하게는 0.46 이하가 되도록 조정된다. 상술한 바와 같이, 전구체의 입경 분포와 그것을 사용하여 얻어지는 정극 활물질의 입경 분포와의 사이에 상관이 있기 때문에, 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 입경 분포가 넓을 때, 즉, [(D90-D10)/D50]이 0.50보다 큰 경우에는, 얻어지는 정극 활물질의 입경 분포도 넓어진다. 그 결과, 정극 활물질에 있어서 미세 입자와 조대 입자가 혼재하게 되어, 이차 전지의 특성상 바람직하지 않다.

[0053] 구체적으로는, 미세 입자가 많이 존재하는 정극 활물질을 사용하여 정극을 형성한 경우, 미세 입자의 국소적인 반응에 기인하여 발열할 가능성이 있어, 전지의 안전성이 저하됨과 함께, 미세 입자가 선택적으로 열화되기 때문에, 이차 전지의 사이클 특성이 악화되어버린다. 한편, 조대 입자가 많이 존재하는 정극 활물질을 사용하여 정극을 형성한 경우, 전해액과 정극 활물질의 반응 면적이 작아지기 때문에, 반응 저항의 증가에 의해 이차 전지의 전지 출력이 저하된다.

[0054] 따라서, 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물에 있어서, 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D90-D10)/D50]을 0.50 이하가 되도록 조정함으로써, 이것을 전구체로서 사용하여 얻어지는 정극 활물질의 입경 분포 [(D90-D10)/D50]가 0.50 이하가 되어, 그 입경을 균일화할 수 있다.

[0055] 이러한 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 전구체로 하여 형성된 정극 활물질을 이차 전지의 정극 재료로서 사용함으로써, 이차 전지에 있어서, 고에너지 밀도이면서도 양호한 사이클 특성의 양립을 달성할 수 있다.

[0056] 상기 지표는, 작을수록 정극 활물질의 입경 분포를 좁게 할 수 있지만, 현실적인 하한은 0.1 정도이다.

[0057] 또한, 입경 분포의 확대를 나타내는 지표[(D90-D10)/D50]에 있어서, D10은, 입자수를 입경이 작은 쪽부터 누적하여, 누적 빈도가 10%가 될 때의 입경을 의미한다. 동일하게, D90은, 입자수를 입경이 작은 쪽부터 누적하여, 누적 빈도가 90%가 될 때의 입경을 의미한다. 또한, 본 발명에 있어서, D50, D90, D10을 구하는 수단은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 레이저광 회절 산란식 입도 분석계로 측정한 체적 적산값으로부터 구할 수 있다.

[0058] (입자의 조성)

[0059] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 조성은, 일반식: $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ ($x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되도록 조정된다. 이러한 조성을 갖는 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 전구체로 하여 제작한 정극 활물질을 정극 재료로 함으로써, 고용량이면서도 사이클 특성이 우수한 이차 전지를 구성할 수 있다.

[0060] 이 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 조성비($x:y:z$)는, 소성 공정 후에도 유지된다. 따라서, 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 조성비는, 최종적으로 얻고자 하는 정극 활물질에 요구되는 조성비와 동일하게 되도록 조정된다.

[0061] (1-2) 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 제조 방법

[0062] 본 발명의 복합 수산화물의 제조 방법은, 적어도 니켈 및 망간을 함유하는 금속 화합물이 용해된 원료 용액을 사용하여, 정석 반응에 의해, 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 제조하는 방법이며, (a) 핵 생성을 행하는 핵 생성 공정과, (b) 핵 생성 공정에 있어서 생성된 핵을 성장시키는 입자 성장 공정으로 구성된다.

[0063] 즉, 종래의 연속 정석법에서는, 핵 생성 반응과 입자 성장 반응이 동일한 조 내에서 동시에 진행되기 때문에, 얻어지는 복합 수산화물의 입경 분포가 넓어져버린다. 이에 비해, 본 발명의 복합 수산화물의 제조 방법에서는, 주로 핵 생성 반응이 발생하는 공정(핵 생성 공정)과, 주로 입자 성장 반응이 발생하는 공정(입자 성장 공정)을, 각각의 반응 시간에 의해 명확하게 분리함으로써, 얻어지는 복합 수산화물에 있어서 좁은 입경

분포를 달성하고 있는 점에 특징이 있다. 또한, 핵 생성 공정과 입자 성장 공정에 사용되는 원료 용액량의 비율을 제어함으로써, 소입경이며 높은 텁 밀도를 갖는 복합 수산화물을 얻는 점에 특징이 있다. 또한, 정석 반응 시의 분위기를 제어함으로써, 얻어지는 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 입자 구조를 치밀하게 하는 점에 특징이 있다.

[0064] (a) 핵 생성 공정

[0065] 먼저, 적어도 니켈 화합물 및 망간 화합물을 포함하는, 복수의 금속 화합물을, 소정의 비율로 물에 용해시켜, 원료 용액을 제작한다. 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 제조 방법에서는, 후속 공정에서 표면에 피복되는 첨가 금속 원소를 제외하고, 얻어지는 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 조성은, 원료 용액의 조성과 실질적으로 동일해진다.

[0066] 따라서, 원료 용액에 있어서의 각각의 금속 원소의 물질량의 비율이, 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물 중에 있어서의 각각의 금속의 조성과 동일한 값이 되도록, 물에 용해시키는 금속 화합물의 비율을 조절하여, 원료 용액을 제작한다.

[0067] 한편, 반응조에는, pH 조정제인 수산화나트륨 수용액 등의 알칼리 수용액, 암모늄 이온 공급체인 암모니아 수용액, 및 물을 공급하고 혼합하여 반응 전 수용액을 형성한다. 이 반응 전 수용액에 대해서, 그 pH값을, 알칼리 수용액의 공급량을 조정함으로써, 액온 25°C 기준에서의 pH값이 12.0 내지 14.0의 범위, 바람직하게는 12.3 내지 13.5의 범위, 보다 바람직하게는 12.5 내지 13.3의 범위가 되도록 조절한다.

[0068] 또한, 반응 전 수용액 내의 암모늄 이온의 농도를, 암모니아 수용액의 공급량을 조정함으로써, 3g/L 내지 25g/L의 범위, 바람직하게는 5g/L 내지 20g/L의 범위가 되도록 조절한다.

[0069] 또한, 반응 전 수용액의 온도에 대해서도, 바람직하게는 20°C 이상, 보다 바람직하게는 30°C 내지 60°C의 범위가 되도록 조절한다. 반응조 내의 수용액의 pH값, 암모늄 이온의 농도에 대해서는, 각각 일반적인 pH계, 이온 미터에 의해 측정 가능하다.

[0070] 반응조 내의 분위기는 비산화성 분위기로 한다. 반응조 내에 불활성 가스를 도입하여, 반응 분위기를 산소 농도 5체적% 이하, 바람직하게는 2체적% 이하의 비산화성 분위기로 제어한다. 산소 농도가 5체적%보다 높아지면, 생성되는 핵이 성기게 되어버려, 입자 밀도가 저하되어 정극 활물질의 입자 밀도가 저하된다. 게다가 구형도가 낮은 핵이 생성되기 때문에, 후에 입자 성장을 행해도, 구형도가 높은 입자가 얻어지지 않고, 충전성이 저하된다.

[0071] 반응조 내에서 반응 전 수용액의 온도, pH값, 암모늄 이온 농도가 조정되면, 이 반응 전 수용액을 교반하면서 원료 용액을 반응조 내에 공급한다. 이에 의해, 반응조 내에는, 반응 전 수용액과 원료 용액이 혼합된, 핵 생성 공정에서의 반응 수용액인 핵 생성용 수용액이 형성되고, 이 핵 생성용 수용액 중에 있어서 복합 수산화물의 미세한 핵이 생성되게 된다. 이 때, 핵 생성용 수용액의 pH값은 상기 범위에 있으므로, 생성된 핵은 거의 성장하지 않고, 핵의 생성이 우선적으로 발생한다.

[0072] 본 발명에서는, 핵 생성 공정에 있어서, 정석 반응의 전체에 사용되는 원료 용액 중의 금속 화합물에서 유래하는 금속 원소의 전체 물질량 중, 0.6% 내지 5.0%, 바람직하게는 0.7% 내지 5.0%, 보다 바람직하게는 0.8% 내지 4.5%에 상당하는 양의 원료 용액을, 핵 생성 공정에 사용한다.

[0073] 핵 생성 공정과 입자 성장 공정에서, 물 농도가 동등한 원료 용액을 사용하는 경우에는, 원료 용액의 액량을 지표로 하여 제어할 수 있고, 예를 들어 원료 용액의 전체 액량의 0.6% 내지 5.0%(원료 용액의 전체 액량이 26L인 경우, 0.156L 내지 1.3L)를 핵 생성 공정에 사용하고, 나머지를 입자 성장 공정에 사용한다. 이러한 범위로 함으로써, 응집을 억제하면서, 텁 밀도가 높은 소입경의 입자를 얻을 수 있다. 또한, 핵 생성 공정에 있어서 사용되는 원료 용액 중의 금속 원소를 적절하게 제어함으로써, 더 높은 구형도를 달성하여, 그 충전성을 더 높은 것으로 할 수 있다.

[0074] 또한, 이 때 핵 생성용 수용액을 교반하기 위한 교반 소요 동력을, $6.0\text{kW}/\text{m}^3$ 내지 $30\text{kW}/\text{m}^3$, 바람직하게는 $8\text{kW}/\text{m}^3$ 내지 $30\text{kW}/\text{m}^3$, 보다 바람직하게는 $10\text{kW}/\text{m}^3$ 내지 $25\text{kW}/\text{m}^3$ 가 되도록 조절한다.

[0075] 또한, 원료 용액의 공급에 의한 핵 생성에 따라서, 핵 생성용 수용액 내의 pH값 및 암모늄 이온의 농도가 변화되므로, 핵 생성용 수용액에 대하여 원료 용액과 함께, 알칼리 수용액, 암모니아 수용액을 공급하여, 핵 생성용 수용액의 액온 25°C 기준에서의 pH값이 12.0 내지 14.0의 범위, 암모늄 이온의 농도가 3g/L 내지 25g/L의 범위

에서, 각각 유지되도록 제어한다.

[0076] 핵 생성용 수용액에 대한 원료 용액, 알칼리 수용액 및 암모니아 수용액의 공급에 의해, 핵 생성용 수용액 내에서, 새로운 핵의 생성이 연속적으로 발생한다. 그리고, 핵 생성용 수용액 중에, 소정량의 핵이 생성된 단계에서, 핵 생성 공정을 종료한다. 소정량의 핵이 생성되었는지 여부의 판단은, 핵 생성용 수용액에 첨가한 금속염의 양을 측정함으로써 행한다.

[0077] (b) 입자 성장 공정

[0078] 핵 생성 공정의 종료 후, 핵 생성용 수용액의 pH값을 25°C 기준에서의 pH값을 10.5 내지 12.0의 범위, 바람직하게는 11.0 내지 12.0의 범위가 되도록 조정하여, 입자 성장 공정에서의 반응 수용액인 입자 성장용 수용액을 얻는다. 구체적으로는, 이 조정 시의 pH의 제어는, 알칼리 수용액의 공급량을 조절함으로써 행한다. 입자 성장 공정에 있어서도, 입자 성장용 수용액을 교반하기 위한 교반 소요 동력을, 바람직하게는 $3.0\text{kW}/\text{m}^3$ 내지 $25\text{kW}/\text{m}^3$, 보다 바람직하게는 $5\text{kW}/\text{m}^3$ 내지 $25\text{kW}/\text{m}^3$, 더욱 바람직하게는 $6\text{kW}/\text{m}^3$ 내지 $20\text{kW}/\text{m}^3$ 가 되도록 조절한다.

[0079] 입자 성장용 수용액의 pH값을 상기 범위로 함으로써, 핵의 생성 반응보다도 핵의 성장 반응 쪽이 우선하여 발생하므로, 입자 성장 공정에 있어서, 입자 성장용 수용액 내에 새로운 핵은 거의 생성되지 않고, 핵이 성장(입자 성장)하여, 소정의 입경을 갖는 니켈 망간 함유 복합 수산화물이 형성된다.

[0080] 핵 생성 공정과 동일하게, 입자 성장 공정에 있어서도, 원료 용액의 공급에 의한 입자 성장의 반응에 따라서, 입자 성장용 수용액의 pH값 및 암모늄 이온의 농도가 변화되므로, 입자 성장용 수용액에 대하여 원료 용액과 함께, 알칼리 수용액, 암모니아 수용액을 공급하여, 입자 성장용 수용액의 액은 25°C 기준에서의 pH값이 10.5 내지 12.0의 범위, 암모늄 이온의 농도가 3g/L 내지 25g/L의 범위로, 각각 유지되도록 제어한다.

[0081] 또한, 반응조 내의 분위기는 비산화성 분위기로 한다. 반응조 내에 불활성 가스를 도입하여, 반응 분위기를 산소 농도 5체적% 이하, 바람직하게는 2체적% 이하의 비산화성 분위기로 제어한다. 산소 농도가 5체적%보다 높아지면, 니켈, 망간 등의 금속의 산화가 진행되어, 성긴 입자가 된다. 게다가, 성장 후의 입자의 모폴로지가 무너져, 텁 밀도가 높은 입자가 얻어지지 않는다. 여기에서 말하는 「모폴로지」란, 입자의 외형, 평균 입경, 입도 분포의 확대를 나타내는 지표, 구형도, 결정 구조 등의 입자의 형태, 구조에 관련되는 특성이다.

[0082] 그 후, 원료 용액 전량으로부터 핵 생성 공정에서 사용한 액량을 차감한 원료 용액량을 적하, 또는 니켈 망간 함유 복합 수산화물이 소정의 입경까지 성장한 시점에서, 입자 성장 공정을 종료한다. 여기서, 생성되는 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 입경은, 예비 시험에 의해, 핵 생성 공정과 입자 성장 공정 각각의 공정에 있어서의 반응 수용액(핵 생성용 수용액 및 입자 성장용 수용액)에 대한 금속염의 첨가량과 얻어지는 입자의 입경과의 관계를 구해두면, 각각의 공정에서의 금속염의 첨가량으로부터 용이하게 판단된다.

[0083] 이상과 같이, 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 제조 방법에 있어서는, 핵 생성 공정에서는 핵 생성이 우선하여 일어나고, 핵의 성장은 거의 발생하지 않으며, 반대로, 입자 성장 공정에서는 핵 성장만이 발생하고, 새로운 핵은 거의 생성되지 않는다. 이 때문에, 핵 생성 공정에서는, 입경 분포가 좁으며 균질한 핵을 형성시킬 수 있고, 또한 입자 성장 공정에서는, 균일하게 핵을 성장시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조 방법에서는, 입경 분포가 좁고, 균질한 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 얻을 수 있다.

[0084] 본 실시 형태에서는, 핵 생성 공정이 종료된 핵 생성용 수용액의 pH를 조정하여 입자 성장용 수용액을 형성하고, 핵 생성 공정으로부터 이어서 입자 성장 공정을 행하고 있으므로, 입자 성장 공정으로의 이행을 신속히 행할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 핵 생성 공정으로부터 입자 성장 공정으로의 이행은, 반응 수용액의 pH를 조정하는 것만으로 이행할 수 있고, pH의 조정도 일시적으로 알칼리 수용액의 공급을 정지함으로써 용이하게 행할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 원료 용액의 pH는, 금속 화합물을 구성하는 산과 동종의 무기산, 예를 들어 황산염의 경우, 황산을 반응 수용액에 첨가함으로써 조정할 수 있다.

[0085] 그러나, 핵 생성용 수용액과는 별도로, 입자 성장 공정에 적합한 pH, 암모늄 이온 농도로 조정된 성분 조정 수용액을 형성해두고, 이 성분 조정 수용액에, 별도의 반응조에서 핵 생성 공정을 행하여 생성된 핵을 함유하는 수용액(핵 생성용 수용액, 바람직하게는 핵 생성용 수용액으로부터 액체 성분의 일부를 제거한 것)을 첨가하여 반응 수용액으로 하고, 이 반응 수용액을 입자 성장용 수용액으로 하여 입자 성장 공정을 행해도 된다.

[0086] 이 경우, 핵 생성 공정과 입자 성장 공정의 분리를, 보다 확실하게 행할 수 있으므로, 각각의 공정에 있어서의 반응 수용액의 상태를, 각각의 공정에 최적인 조건으로 할 수 있다. 특히, 입자 성장 공정의 개시 시점부터,

입자 성장용 수용액의 pH를 최적인 조건으로 할 수 있다. 입자 성장 공정에서 형성되는 니켈 망간 함유 복합 수산화물을, 보다 입경 분포의 범위가 좁으며, 또한 균질한 것으로 할 수 있다.

[0087] (pH 제어)

상술한 바와 같이, 핵 생성 공정에 있어서는, 반응 수용액의 액은 25°C 기준에서의 pH값이 12.0 내지 14.0의 범위, 바람직하게는 12.3 내지 13.5의 범위가 되도록 제어할 필요가 있다. pH값이 14.0을 초과하는 경우, 생성되는 핵이 너무 미세하여, 반응 수용액이 젤화되는 문제가 있다. 또한, pH값이 12.0 미만에서는, 핵 형성과 함께 핵의 성장 반응이 발생하므로, 형성되는 핵의 입경 분포의 범위가 넓어져 불균질한 것이 되어버린다. 즉, 핵 생성 공정에 있어서, 상술한 범위로 반응 수용액의 pH값을 제어함으로써, 핵의 성장을 억제하여 대부분 핵 생성만을 일으킬 수 있고, 형성되는 핵도 균질하며 또한 입경 분포의 범위가 좁은 것으로 할 수 있다.

[0089] 한편, 입자 성장 공정에 있어서는, 반응 수용액의 액은 25°C 기준에서의 pH값이, 핵 생성 공정의 pH값보다 낮고, 또한 10.5 내지 12.0의 범위, 바람직하게는 11.0 내지 12.0의 범위가 되도록 제어할 필요가 있다. pH값이 12.0을 초과하는 경우, 새롭게 생성되는 핵이 많아지고, 미세 2차 입자가 생성되기 때문에, 입경 분포가 양호한 수산화물이 얻어지지 않는다. 또한, pH값이 10.5 미만에서는, 암모니아 이온에 의한 용해도가 높아, 석출되지 않고 액 내에 남는 금속 이온이 증가하기 때문에, 생산 효율이 악화된다. 즉, 입자 성장 공정에 있어서, 상술한 범위로 반응 수용액의 pH를 제어함으로써, 핵 생성 공정에서 생성된 핵의 성장만을 우선적으로 일으키게 하여, 새로운 핵 형성을 억제할 수 있고, 얻어지는 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 균질하면서도 입경 분포의 범위가 좁은 것으로 할 수 있다.

[0090] 핵 생성 공정 및 입자 성장 공정의 어느 것에 있어서도, pH의 변동폭은, 설정값의 상하 0.2 이내로 하는 것이 바람직하다. pH의 변동폭이 큰 경우, 핵 생성과 입자 성장이 일정해지지 않아, 입경 분포의 범위가 좁은 균일한 니켈 망간 함유 복합 수산화물이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0091] 또한, pH값이 12.0인 경우에는, 핵 생성과 핵 성장의 경계 조건이기 때문에, 반응 수용액 중에 존재하는 핵의 유무에 따라, 핵 생성 공정 또는 입자 성장 공정의 어느 조건으로 할 수 있다.

[0092] 즉, 핵 생성 공정의 pH값을 12보다 높게 하여 다량으로 핵 생성시킨 후, 입자 성장 공정에서 pH값을 12.0으로 하면, 반응 수용액 중에 다량의 핵이 존재하기 때문에, 핵의 성장이 우선하여 일어나고, 입경 분포가 좁고 비교적 큰 입경의 니켈 망간 함유 복합 수산화물이 얻어진다.

[0093] 한편, 반응 수용액 중에 핵이 존재하지 않는 상태, 즉, 핵 생성 공정에 있어서 pH값을 12.0으로 한 경우, 성장하는 핵이 존재하지 않기 때문에, 핵 생성이 우선하여 일어나고, 입자 성장 공정의 pH값을 12.0보다 작게 함으로써, 생성된 핵이 성장하여 양호한 니켈 망간 함유 복합 수산화물이 얻어진다.

[0094] 어느 경우에 있어서도, 입자 성장 공정의 pH값을 핵 생성 공정의 pH값보다 낮은 값으로 제어하면 되고, 핵 생성과 입자 성장을 명확하게 분리하기 위해서는, 입자 성장 공정의 pH값을 핵 생성 공정의 pH값보다 0.5 이상 낮게 하는 것이 바람직하고, 1.0 이상 낮게 하는 것이 보다 바람직하다.

[0095] (핵 생성량)

[0096] 핵 생성 공정에 있어서 생성하는 핵의 양은, 소입경이면서도 입경 분포가 양호하며, 또한 구형도가 높은 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 얻기 위해서, 전체량, 즉, 복합 수산화물을 얻기 위한 정석 반응의 전체에 공급하는 전체 금속염의 0.6mol% 내지 5.0mol%의 범위, 바람직하게는 0.7mol% 내지 5.0mol%의 범위, 보다 바람직하게는 0.8mol% 내지 4.5mol%의 범위이다. 이것은, 핵 생성 공정과 입자 성장 공정에 사용하는 원료 용액의 공급량을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0097] (금속 화합물)

[0098] 금속 화합물로서는, 목적으로 하는 금속을 함유하는 화합물을 사용한다. 사용하는 화합물은, 수용성 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 질산염, 황산염, 염산염 등을 들 수 있다. 예를 들어, 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 등이 바람직하게 사용된다.

[0099] (교반 소요 동력)

[0100] 본 발명에서는, 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 입경이나 구형도를, 핵 생성 공정에서의 pH의 제어, 핵 생성을 위해 투입한 원료량과 함께 교반 소요 동력을 제어함으로써 조정하고 있다. 핵 생성 공정에서의 교반 소요 동력은, 생성하는 핵의 응집 정도에 영향을 미치고, 그 후의 입자 성장에도 크게 영향을 미친다. 메디안 직경

D50이 $1\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 의 범위이며, 또한 구상성이 높은 입자를 얻기 위해서는, 적어도 핵 생성 공정에서의 반응 수용액의 단위 체적당 교반 소요 동력을, $6.0\text{kW}/\text{m}^3$ 내지 $30\text{kW}/\text{m}^3$, 바람직하게는 $10\text{kW}/\text{m}^3$ 내지 $25\text{kW}/\text{m}^3$ 가 되도록 제어할 필요가 있다. 교반 소요 동력을 제어함으로써, 응집에 의한 조대 입자의 생성이 억제됨과 함께, 1차 입자의 성장도 적절하게 조정되어 입자 밀도 자체가 향상되고, 정극 활물질에 있어서, 그 충전 밀도가 개선된다.

[0101] 핵 생성 공정에서의 교반 소요 동력이 $6.0\text{kW}/\text{m}^3$ 미만에서는, 생성한 핵끼리가 응집되기 쉬워져, 입경 분포가 넓어지거나, 조대 입자가 생성되거나 하여, 얻어지는 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 메디안 직경 D50이 $6\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우가 있다. 또한, 응집되면 성장 후의 입자의 모풀로지가 무너지고, 즉, 구상성이 악화되기 때문에, 텁 밀도의 저하를 초래한다. 한편, 교반 소요 동력이 $30\text{kW}/\text{m}^3$ 를 초과하면, 교반에 의한 열의 발생 때문에 조내의 핵 생성 반응이 불안정해지거나, 교반 전단력이 거의 변화되지 않아 응집 억제의 효과도 변하지 않게 되거나 한다. 또한, 안전면의 관점에서도 $30\text{kW}/\text{m}^3$ 를 초과하지 않도록 하는 편이 바람직하다. 입자 성장 공정에 있어서 교반 소요 동력은 핵 생성 공정과 동일하면 되지만, 어느 정도 성장시키면 응집은 거의 일어나지 않기 때문에, 핵 생성 공정보다도 작은 교반 소요 동력으로 반응시켜도 문제는 없다.

[0102] (원료 용액의 농도)

[0103] 원료 용액의 농도는, 금속 화합물의 합계로 1mol/L 내지 2.6mol/L , 바람직하게는 1.5mol/L 내지 2.2mol/L 로 하는 것이 바람직하다. 원료 용액의 농도가 1mol/L 미만에서는, 반응조당 정석물량이 적어지기 때문에 생산성이 저하되어 바람직하지 않다.

[0104] 한편, 원료 용액의 염 농도가 2.6mol/L 를 초과하면, 상온에서의 포화 농도를 초과하기 때문에, 결정이 채석출되어 설비의 배관을 막히게 하는 등의 위험이 있다.

[0105] 또한, 금속 화합물은, 반드시 원료 용액으로서 반응조에 공급하지 않아도 되고, 예를 들어 혼합하면 반응하여 화합물이 생성되는 금속 화합물을 사용하는 경우, 전체 금속 화합물 수용액의 합계 농도가 상기 범위로 되도록, 개별로 금속 화합물 수용액을 제조하여, 개개의 금속 화합물의 수용액으로서 소정의 비율로 동시에 반응조 내에 공급해도 된다.

[0106] (암모니아 농도)

[0107] 반응 수용액 중의 암모니아 농도는, 이하의 문제를 발생시키지 않기 위해서, 바람직하게는 3g/L 내지 25g/L 의 범위, 보다 바람직하게는 5g/L 내지 20g/L 의 범위에서 일정값으로 유지한다.

[0108] 암모니아는 착화제로서 작용하기 때문에, 암모니아 농도가 3g/L 미만이면, 금속 이온의 용해도를 일정하게 유지할 수 없어, 형상 및 입경이 정렬된 판상의 수산화물 1차 입자가 형성되지 않고, 갤상의 핵이 생성되기 쉽기 때문에 입경 분포도 넓어지기 쉽다.

[0109] 한편, 상기 암모니아 농도가 25g/L 를 초과하는 농도에서는, 금속 이온의 용해도가 너무 커져, 반응 수용액 중에 잔존하는 금속 이온량이 증가하여, 조성의 어긋남 등이 일어난다.

[0110] 또한, 암모니아 농도가 변동되면, 금속 이온의 용해도가 변동되고, 균일한 수산화물이 형성되지 않기 때문에, 일정값으로 유지하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 암모니아 농도는, 상한과 하한의 폭을 5g/L 정도로 하여 원하는 농도로 유지하는 것이 바람직하다.

[0111] 또한, 암모늄 이온 공급체에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 암모니아, 황산암모늄, 염화암모늄, 탄산암모늄, 불화암모늄 등을 사용할 수 있다.

[0112] (반응 분위기)

[0113] 핵 생성 공정에 있어서는, 반응조 내의 분위기는 산소 농도가 5체적% 이하, 바람직하게는 2체적% 이하인 비산화성 분위기로 한다. 산소 농도가 5체적%보다 높아지면, 입자 밀도가 저하됨과 함께, 후에 입자 성장을 행해도, 구형도가 높은 입자가 얻어지지 않는다. 한편, 입자 성장 공정에 있어서도, 반응조 내의 분위기는 동일하게 비산화성 분위기로 한다. 산소 농도가 5체적%보다 높아지면, 니켈, 망간 등의 금속의 산화가 진행되어, 성긴 입자가 된다. 게다가, 성장 후의 입자의 모풀로지가 무너져, 텁 밀도가 높은 입자가 얻어지지 않는다.

[0114] (반응액 온도)

[0115] 반응조 내에서, 반응액의 온도는, 바람직하게는 20°C 이상, 특히 바람직하게는 20 내지 60°C 로 설정한다. 반응

액의 온도가 20°C 미만인 경우, 용해도가 낮기 때문에 핵 발생이 일어나기 쉬워 제어가 어려워진다. 한편, 60°C를 초과하면, 암모니아의 휘발이 촉진되기 때문에, 소정의 암모니아 농도를 유지하기 위해서, 과잉의 암모늄이온 공급체를 첨가하지 않으면 안되어, 고비용이 된다.

[0116] (알칼리 수용액)

반응 수용액 중의 pH를 조정하는 알칼리 수용액에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물 수용액을 사용할 수 있다. 이러한 알칼리 금속 수산화물의 경우, 직접, 반응 수용액 중에 공급해도 되지만, 반응조 내에 있어서의 반응 수용액의 pH 제어의 용이성 때문에, 수용액으로서 반응조 내의 반응 수용액에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0118] 또한, 알칼리 수용액을 반응조에 첨가하는 방법에 대해서도, 특별히 한정되는 것은 아니며, 반응 수용액을 충분히 교반하면서, 정량 펌프 등, 유량 제어가 가능한 펌프로, 반응 수용액의 pH값이 소정의 범위로 유지되도록, 첨가하면 된다.

[0119] (제조 설비)

[0120] 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 제조 방법에서는, 반응이 완료될 때까지 생성물을 회수하지 않는 방식의 장치를 사용한다. 예를 들어, 교반기가 설치된 통상적으로 사용되는 배치 반응조 등이다. 이러한 장치를 채용하면, 일반적인 오버플로우에 의해 생성물을 회수하는 연속 정석 장치와 같이, 성장 중의 입자가 오버플로우액과 동시에 회수된다는 문제가 발생하지 않기 때문에, 입경 분포가 좁으면 입경이 정렬된 입자를 얻을 수 있다.

[0121] 또한, 반응 분위기를 제어할 필요가 있기 때문에, 밀폐식 장치 등의 분위기 제어 가능한 장치를 사용한다. 이러한 장치를 사용함으로써 얻어지는 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 상기 구조의 것으로 할 수 있음과 함께, 핵 생성 반응이나 입자 성장 반응을 거의 균일하게 진행시킬 수 있으므로, 입경 분포가 좁은 입자를 얻을 수 있다.

[0122] (2-1) 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질

[0123] 본 발명의 정극 활물질은, 일반식: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.15$, $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되고, 충상 구조를 갖는 육방정계의 결정 구조를 갖는 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물을 포함한다.

[0124] (조성)

[0125] 본 발명의 정극 활물질은, 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물인데, 그 조성이 일반식: $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.15$, $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.7$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$, M은, Co, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 및 W로부터 선택되는 1종 이상의 원소)로 표시되도록 조정된다.

[0126] 본 발명의 정극 활물질에 있어서는, 리튬의 과잉량을 나타내는 a가 0.95 내지 1.15의 범위, 바람직하게는 0.95 내지 1.07의 범위이다. 리튬의 과잉량 a가 0.95 미만인 경우, 얻어진 정극 활물질을 사용한 비수계 전해질 이차 전지의 충방전 용량이 저하된다. 또한, 반응 저항이 커지기 때문에, 이차 전지의 출력이 낮아져버린다. 한편, a의 값이 커짐에 따라서 충방전 용량은 증가되지만, 1.15를 초과하는 경우, 소성 시에 소결이나 응집이 발생하거나, 망간리튬 등의 이상(異相)이 형성되거나 하여, 방전 용량의 저하로 이어지는 경우가 있다.

[0127] (메디안 직경 D50)

[0128] 본 발명의 정극 활물질은, 메디안 직경 D50이 $1\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 의 범위이다. 메디안 직경 D50이 $1\mu\text{m}$ 미만인 경우에는, 정극 활물질의 충전성이 크게 저하되어, 단위 중량당 전지 용량을 높일 수 없다. 한편, 메디안 직경 D50이 $6\mu\text{m}$ 을 초과하면, 충전성은 크게 악화되지는 않지만, 사이클 특성의 저하나 비표면적이 저하되어, 전해액과의 계면이 감소함으로써, 정극의 저항이 상승하여 이차 전지의 출력 특성이 저하된다.

[0129] 따라서, 본 발명의 정극 활물질을, 메디안 직경 D50이 $1\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$, 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 내지 $5.5\mu\text{m}$ 가 되도록 조정하면, 이 정극 활물질을 정극에 사용한 이차 전지에서는, 정극 활물질이 고충전되어 질량당 전지 용량을 크게 할 수 있음과 함께, 높은 사이클 특성, 높은 안전성, 고출력 등이 우수한 전지 특성이 얻어진다.

[0130] (입경 분포)

[0131] 본 발명의 정극 활물질은, 그 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 [(D90-D10)/D50]이 0.50 이하, 바람직하게는

0.45 이하이다. 입경 분포가 광범위해져 있는 경우, 정극 활물질에, 메디안 직경 D50에 대하여 입경이 매우 작은 미세 입자나, 메디안 직경 D50에 대하여 매우 입경이 큰 조대 입자가 많이 존재하게 된다. 미세 입자가 많이 존재하는 정극 활물질을 사용하여 정극을 형성한 경우에는, 미세 입자의 국소적인 반응에 기인하여 발열할 가능성이 있어, 안전성이 저하됨과 함께, 미세 입자가 선택적으로 열화되므로 사이를 특성이 악화되어버린다. 한편, 조대 입자가 많이 존재하는 정극 활물질을 사용하여 정극을 형성한 경우에는, 전해액과 정극 활물질과의 반응 면적이 충분히 취해지지 않아, 반응 저항의 증가에 의한 전지 출력이 저하된다.

[0132] 따라서, 정극 활물질의 입경 분포를 상기 지표[(D90-D10)/D50]가 0.50 이하가 되도록 함으로써, 미세 입자나 조대 입자의 비율을 적게 할 수 있고, 이 정극 활물질을 정극에 사용한 전지는 안전성이 우수하며, 양호한 사이클 특성 및 전지 출력을 갖는 것이 된다. 또한, 메디안 직경 D50이나, D90, D10은, 상술한 니켈 망간 함유 복합 수산화물에서 사용되고 있는 것과 동일한 것이고, 측정도 동일하게 하여 행할 수 있다.

[0133] 상기 지표는, 작을수록 양호한 전지 특성이 얻어지지만, 니켈 망간 함유 복합 수산화물과 동일하게 그 하한은 0.1 정도이다.

[0134] (입자 구조)

[0135] 본 발명의 정극 활물질은, 도 2에 예시되는 바와 같이, 본 발명의 니켈 망간 함유 복합 수산화물과 동일하게, 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자에 의해 구성된다. 입자의 구형도 Ψ_w 는, 바람직하게는 0.60 내지 0.98의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.70 내지 0.95의 범위이다. 입자의 구형도 Ψ_w 를 0.60 내지 0.98의 범위로 함으로써, 정극 활물질의 충전성이 보다 높은 것이 되고, 고에너지 밀도가 얻어진다. 구형도가 0.60 미만 또는 0.98을 초과하면, 충전성이 부족하여, 공극을 발생하기 쉬워지기 때문에, 고에너지 밀도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 구형도의 측정에는 화상 해석 구비 레이저광 회절 산란식 입도 분석계나 주사형 전자 현미경 사진을 사용할 수 있다. 수십 내지 수백개 정도의 입자를 관찰하고, 그들의 구형도를 산출하여 평균값을 구함으로써 얻어진다.

[0136] (2-2) 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법

[0137] 본 발명의 정극 활물질의 제조 방법은, 상기 평균 입경, 입경 분포, 입자 구조 및 조성이 되도록 정극 활물질을 제조할 수 있으면, 특별히 한정되지 않지만, 이하의 방법을 채용하면, 해당 정극 활물질을 보다 확실하게 제조 할 수 있으므로, 바람직하다.

[0138] 본 발명의 정극 활물질의 제조 방법은, (a) 정극 활물질의 원료가 되는 니켈 망간 함유 복합 수산화물과 리튬 화합물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 혼합 공정, (b) 혼합 공정에서 형성된 혼합물을 소성 공정을 포함하는 것이다. 이하, 각각의 공정을 설명한다.

[0139] (a) 혼합 공정

[0140] 혼합 공정은, 상기 정석 공정에서 얻어진 니켈 코발트 망간 함유 복합 수산화물(전구체)과 리튬 화합물을 혼합하여 리튬 혼합물을 얻는 공정이다. 리튬 화합물에는 탄산리튬, 수산화리튬, 질산리튬, 염화리튬 등을 선택할 수 있지만, 반응성이나 불순물 혼입의 관점에서, 탄산리튬, 수산화리튬을 사용하는 것이 바람직하다. 리튬 화합물과 니켈 코발트 망간 함유 복합 수산화물의 혼합에는, 예를 들어 쉐이커 믹서나 로디게 믹서, 줄리아 믹서, V 블렌더 등을 사용할 수 있고, 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 형해가 파괴되지 않을 정도로, 리튬 화합물과 니켈 망간 함유 복합 수산화물이 충분히 혼합되면 된다. 리튬 혼합물에 있어서, 니켈 코발트 망간 함유 복합 수산화물과 리튬 화합물은, 리튬과 리튬 이외의 금속 원소와의 원소수의 비(이하, 「Li/Me」라 함)가, 0.95 내지 1.15가 되도록 혼합된다. 즉, 리튬 혼합물에 있어서의 Li/Me이, 본 발명의 정극 활물질에 있어서의 Li/Me과 동일해지도록 혼합된다. 이것은, 소성 공정 전후에서, Li/Me은 변화되지 않으므로, 이 혼합 공정에서 혼합하는 Li/Me이 정극 활물질에 있어서의 Li/Me이 되기 때문이다.

[0141] (b) 소성 공정

[0142] 소성 공정은, 상기 혼합 공정에서 얻어진 리튬 혼합물을 열처리하여 리튬 전이 금속 복합 산화물을 제작한다.

[0143] 리튬 혼합물의 열처리는, 산화성 분위기 중에 있어서, 750°C 내지 1000°C의 범위의 소성 온도에서, 5 내지 20시간 유지하여 소성시킴으로써 행해진다. 이 때, 2단계로 소성을 행해도 되고, 1단계째의 소성 온도는 2단계째의 소성 온도보다 낮은 온도이면 된다. 예를 들어, 2단계째의 소성 온도가 900°C이면, 1단계째의 소성 온도는 700°C 내지 800°C 정도의 임의의 온도가 선택된다.

- [0144] 소성 온도는 750°C 내지 1000°C, 바람직하게는 780°C 내지 950°C의 범위, 보다 바람직하게는 800°C 내지 900°C의 범위로 하고, 유지 시간은 5시간 내지 10시간으로 하는 것이 바람직하다. 소성 온도가 750°C 미만이면, 전구체 중으로의 리튬의 확산이 충분히 행해지지 않게 되어, 잉여의 리튬이나 미반응 입자가 남거나, 결정 구조가 불충분해지거나 하여, 충분한 전지 특성이 얻어지지 않는다는 문제가 발생한다. 또한, 소성 온도가 1000°C를 초과하면, 형성된 리튬 복합 산화물 간에 결렬하게 소결이 발생함과 함께, 이상 입자 성장을 일으킬 가능성이 있다. 이상 입자 성장이 발생하면, 소성 후의 입자가 조대해져버려, 입자 형태를 유지할 수 없게 될 가능성이 있다. 그 결과, 정극 활물질을 형성했을 때, 비표면적이 저하되어 정극의 저항이 상승하여 전지 용량이 저하된다는 문제가 발생한다. 또한, 양이온 막성이 발생함으로써 전지 특성이 저하될 가능성이 있다.
- [0145] 소성에 사용되는 노는 특별히 한정되는 것은 아니며, 대기 내지는 산소 기류 중에서 리튬 혼합물을 소성시킬 수 있는 것임이 되지만, 가스 발생이 없는 전기로가 바람직하고, 배치식 또는 연속식의 노를 모두 사용할 수 있다.
- [0146] 소성에 의해 얻어진 리튬 복합 산화물은, 입자 간의 소결은 억제되어 있지만, 약한 소결이나 응집에 의해 조대한 입자를 형성하는 경우가 있다. 이러한 경우에는, 해쇄에 의해 상기 소결이나 응집을 해소시켜 입경 분포를 조정하는 것이 바람직하다.
- [0147] (3) 비수계 전해질 이차 전지
- [0148] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 정극 재료로서 사용한 정극을 채용한 것이다. 먼저, 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지의 구조를 설명한다.
- [0149] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 정극 재료에 본 발명의 정극 활물질을 사용한 것 이외에는, 일반적인 비수계 전해질 이차 전지와 실질적으로 동일한 구조를 구비하고 있다.
- [0150] 구체적으로는, 본 발명의 이차 전지는, 케이스와, 이 케이스 내에 수용된 정극, 부극, 비수계 전해액 및 세퍼레이터를 구비한 구조를 갖고 있다. 보다 구체적으로 말하면, 세퍼레이터를 개재하여 정극과 부극을 적층시켜 전극체로 하고, 얻어진 전극체에 비수계 전해액을 함침시켜, 정극의 정극 집전체와 외부로 통하는 정극 단자 사이, 및 부극의 부극 집전체와 외부로 통하는 부극 단자 사이를, 각각 집전용 리드 등을 사용하여 접속시키고, 케이스에 밀폐시킴으로써, 본 발명의 이차 전지는 형성된다.
- [0151] 또한, 본 발명의 이차 전지 구조는, 상기 예에 한정되지 않는 것은 말할 필요도 없고, 또한 그 외형도 통형이나 적층형 등, 다양한 형상을 채용할 수 있다.
- [0152] (정극)
- [0153] 먼저, 본 발명의 이차 전지의 특징인 정극에 대하여 설명한다. 정극은, 시트상의 부재이며, 본 발명의 정극 활물질을 함유하는 정극 합재 페이스트를, 예를 들어 알루미늄박재의 집전체 표면에 도포 전조시켜 형성되어 있다.
- [0154] 또한, 정극은, 사용하는 전지에 따라서 적절히 처리된다. 예를 들어, 목적으로 하는 전지에 따라서 적당한 크기로 형성하는 재단 처리나, 전극 밀도를 높이기 위해 롤 프레스 등에 의한 가압 압축 처리 등이 행해진다.
- [0155] 상기 정극 합재 페이스트는, 정극 합재에 용제를 첨가하여 혼련하여 형성된 것이다. 정극 합재는, 분말상으로 되어 있는 본 발명의 정극 활물질과, 도전재 및 결착제를 혼합하여 형성된 것이다.
- [0156] 도전재는, 전극에 적당한 도전성을 부여하기 위해 첨가되는 것이다. 이 도전재는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 흑연(천연 흑연, 인조 흑연 및 팽창 흑연 등)이나, 아세틸렌 블랙이나 케친 블랙 등의 카본 블랙계 재료를 사용할 수 있다.
- [0157] 결착제는, 정극 활물질 입자를 묶어놓는 역할을 하는 것이다. 이 정극 합재에 사용되는 결착제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 폴리불화비닐리텐(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소 고무, 에틸렌 프로필렌 디엔 고무, 스티렌 부타디엔, 셀룰로오스계 수지, 폴리아크릴산 등을 사용할 수 있다.
- [0158] 또한, 정극 합재에는, 활성탄 등을 첨가해도 되고, 활성탄 등을 첨가함으로써, 정극의 전기 이중층 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0159] 용제는, 결착제를 용해하고, 정극 활물질, 도전재 및 활성탄 등을 결착제 중에 분산시키는 것이다. 이 용제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 사용할 수 있다.
- [0160] 또한, 정극 합재 페이스트 중에 있어서의 각 물질의 혼합비는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 용제를 제

외한 정극 합재의 고형분을 100질량부로 한 경우, 일반적인 비수계 전해질 이차 전지의 정극과 동일하게, 정극 활물질의 함유량을 60 내지 95질량부, 도전재의 함유량을 1 내지 20질량부, 결착제의 함유량을 1 내지 20질량부로 할 수 있다.

[0161] (부극)

부극은, 구리 등의 금속박 집전체의 표면에, 부극 합재 페이스트를 도포하고, 건조시켜 형성된 시트상의 부재이다. 이 부극은, 부극 합재 페이스트를 구성하는 성분이나 그의 배합, 집전체의 소재 등은 상이하기는 하지만, 실질적으로 상기 정극과 동일한 방법에 의해 형성되고, 정극과 동일하게, 필요에 따라서 각종 처리가 행해진다.

[0163] 부극 합재 페이스트는, 부극 활물질과 결착제를 혼합한 부극 합재에 적당한 용체를 첨가하여 페이스트상으로 한 것이다.

[0164] 부극 활물질은, 예를 들어 금속 리튬이나 리튬 합금 등의 리튬을 함유하는 물질이나, 리튬 이온을 흡장 및 틸리 할 수 있는 흡장 물질을 채용할 수 있다.

[0165] 흡장 물질은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 폐놀 수지 등의 유기 화합물 소성체, 및 코크스 등의 탄소 물질의 분상체를 사용할 수 있다. 이러한 흡장 물질을 부극 활물질에 채용한 경우에는, 정극과 동일하게, 결착제로서, PVDF 등의 불소 함유 수지를 사용할 수 있고, 부극 활물질을 결착제 중에 분산시키는 용체로서는, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용체를 사용할 수 있다.

[0166] (세퍼레이터)

[0167] 세퍼레이터는, 정극과 부극 사이에 끼워넣어 배치되는 것이며, 정극과 부극을 분리하고, 전해질을 유지하는 기능을 갖고 있다. 이러한 세퍼레이터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 얇은 막이며, 미세한 구멍을 다수 갖는 막을 사용할 수 있지만, 상기 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0168] (비수계 전해액)

[0169] 비수계 전해액은, 지지염으로서의 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 것이다.

[0170] 유기 용매로서는, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 트리플루오로프로필렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트; 또한, 디에틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디프로필카르보네이트 등의 쇄상 카르보네이트; 또한, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄 등의 에테르 화합물; 에틸메틸술폰이나 부탄술톤 등의 황 화합물; 인산트리에틸이나 인산트리옥틸 등의 인 화합물 등으로부터 선택되는 1종을, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0171] 지지염으로서는, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiN(CF₃SO₂)₂ 및 그들의 복합염 등을 사용할 수 있다.

[0172] 또한, 비수계 전해액은, 전지 특성 개선을 위해, 라디칼 포착제, 계면 활성제, 난연제 등을 포함하고 있어도 된다.

[0173] (본 발명의 비수계 전해질 이차 전지의 특성)

[0174] 본 발명의 비수계 전해질 이차 전지는, 상기 구성이며, 본 발명의 정극 활물질을 사용한 정극을 갖고 있으므로, 높은 초기 방전 용량, 우수한 사이클 특성을 갖는다. 게다가, 종래의 리튬 니켈계 산화물의 정극 활물질과의 비교에 있어서도, 충전성이 높기 때문에, 에너지 밀도가 높다고 할 수 있다.

[0175] 실시예

[0176] (실시예 1)

[0177] [니켈 망간 함유 복합 수산화물의 제조]

[0178] 니켈 망간 함유 복합 수산화물을, 이하에 나타내는 방법에 의해 제작하였다. 또한, 모든 실시예에 있어서, 와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤제 시약(특급)을 원료로서 사용하여, 니켈 망간 함유 복합 수산화물, 정극 활물질 및 이차 전지를 제작하였다.

[0179] (핵 생성 공정)

[0180] 먼저, 반응조(6L) 내에, 물을 1.2L 넣어 교반하면서, 조 내 온도를 42°C로 설정하였다. 이 때의 반응조 내는, 비산화성 분위기(산소 농도: 1체적%)로 하였다. 이 반응조 내의 물에, 25질량% 수산화나트륨 수용액과 25질

량% 암모니아수를 적량 첨가하여, 조내의 반응액의 액온 25°C 기준에서의 pH값이 13.2가 되도록, 또한 그 암모니아 농도가 13g/L가 되도록 조절하여, 반응 전 수용액으로 하였다.

[0181] 이어서, 황산니켈, 황산코발트, 황산망간을 물에 녹여 2.0mol/L의 원료 용액을 2.5L 제조하였다. 이 원료 용액에서는, 각각의 금속 원소의 몰비가, Ni:Co:Mn=54:20:26이 되도록 조정하였다.

[0182] 이 원료 용액을, 교반 소요 동력을 21kW/m³ 하에서, 반응조 내의 반응 전 수용액에 12.5mL/min의 비율로 0.1L(핵 생성 공정에 있어서, 정석 공정에 사용하는 원료 용액의 전체 액량 중 4.0%) 첨가하여, 반응 수용액으로 하였다. 동시에, 25질량% 암모니아수 및 25질량% 수산화나트륨 수용액도, 이 반응 수용액에 일정 속도로 첨가하여, 핵 생성용 수용액 중의 암모니아 농도를 상기 값으로 유지한 상태에서, 25°C 기준에서의 pH값을 13.2(핵 생성 pH값)로 제어하면서, 8분간 정석(정출)시켜 핵 생성을 행하였다.

[0183] (입자 성장 공정)

[0184] 핵 생성 종료 후, 반응 수용액의 액온 25°C 기준에서의 pH값이 11.6이 될 때까지, 25질량% 수산화나트륨 수용액의 공급만을 일시 정지하였다.

[0185] 반응 수용액에 25°C 기준에서의 pH값이 11.6에 도달한 후, 교반 소요 동력을 6.0kW/m³로 조절하고, 반응 수용액(입자 성장용 수용액)에, 다시, 25질량% 수산화나트륨 수용액의 공급을 재개하여 암모니아 농도를 13g/L로 유지하고, 또한 액온 25°C 기준에서의 pH값을 11.6으로 제어한 채로, 원료 용액 2.4L를 12.5mL/min의 비율로 첨가해 가, 전량을 공급하여 정석을 행한 후, 정석을 종료시켰다. 그리고, 생성물을 수세, 여과, 건조시켜 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 얻었다. 또한, 상기 핵 생성 공정에 사용한 원료 용액의 비율은 4.0%가 된다. 상기 정석에 있어서, pH는, pH 컨트롤러에 의해 수산화나트륨 수용액의 공급 유량을 조정함으로써 제어되고, 변동폭은 설정값의 상하 0.2의 범위 내였다.

[0186] (복합 수산화물의 분석)

[0187] 얻어진 복합 수산화물에 대해서, 그 시료를 무기산에 의해 용해시킨 후, ICP 발광 분광법에 의해 화학 분석을 행한 결과, 그 조성은 $\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.26}(\text{OH})_2$ 였다.

[0188] 또한, 이 니켈 망간 함유 복합 수산화물에 대해서, 메디안 직경 D50 및 입경 분포를 나타내는 [(D90-D10)/D50]값을, 레이저 회절 산란식 입경 분포 측정 장치(니키소 가부시키가이샤제, 마이크로트랙 HRA)를 사용하여 측정한 체적 적산값으로부터 산출하여 구하였다. 그 결과, 메디안 직경 D50은 $2.9\mu\text{m}$ 이며, [(D90-D10)/D50]값은 0.40이었다.

[0189] 이어서, 얻어진 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 형상을 SEM(가부시키가이샤 히타치 하이테크놀로지스제, 주사전자 현미경 S-4700)을 사용하여 관찰을 행한 결과, 대략 구상이며, 입경이 거의 균일하게 정렬되어 있는 것이 확인되었다. SEM에 의한 관찰 결과를 도 1에 나타낸다. 상기 SEM상으로부터 입자의 와델 구형도의 산출을 행하고, 태평 머신(구라모또 가가꾸 기까이제, KRS-406)에 의해, JIS2512:2012에 의한 템 밀도를 구하였다. 그 결과, 와델 구형도는 0.85이며, 템 밀도는 1.71g/cm^3 였다.

[0190] (정극 활물질의 제조)

[0191] (1) 혼합 공정

[0192] 얻어진 니켈 코발트 망간 함유 복합 수산화물과, 탄산리튬을, Li/Me이 1.05가 되도록 칭량한 후, 전구체의 형해가 유지될 정도의 강도로 쉐이커 박서 장치(윌리·에이·바코웬(WAB)사제, TURBULA TypeT2C)를 사용하여 충분히 혼합하여 리튬 혼합물을 얻었다.

[0193] (2) 소성 공정

[0194] 이 리튬 혼합물을 마그네시아제 소성 용기에 삽입하고, 밀폐식 전기로를 사용하여, 유량 10L/분의 대기 분위기 중에서 승온 속도 2.77°C/분으로 720°C까지 승온하여 2시간 유지하고, 1단계째의 소성을 행하였다. 그 후, 동일한 승온 속도로 850°C까지 승온하여 5시간 유지하고, 2단계째의 소성을 행한 후, 실온까지 노랭(爐冷)시켜, 정극 활물질로서, 리튬 니켈 망간 코발트 복합 산화물을 얻었다.

[0195] (정극 활물질의 분석)

[0196] 니켈 망간 함유 복합 수산화물과 동일한 방법으로, 얻어진 정극 활물질의 입경 분포를 측정한 결과, 메디안 직

경 D50은 $3.1\mu\text{m}$ 이며, [(D90-D10)/D50]값은 0.42였다.

[0197] 또한, 니켈 망간 함유 복합 수산화물과 동일한 방법으로, SEM에 의해 정극 활물질의 관찰을 행한 결과, 얻어진 정극 활물질은, 대략 구상이며, 입경이 거의 균일하게 정렬되어 있는 것이 확인되었다. 이 정극 활물질의 SEM 관찰 결과를 도 2에 나타낸다. 얻어진 정극 활물질에 대해서, SEM상으로부터 입자의 와델 구형도의 산출을 행하고, 태평 머신(구라모또 가가꾸 기까이제, KRS-406)에 의해, JIS2512:2012에 의한 텁 밀도를 구하였다. 그 결과, 와델 구형도는 0.73이며, 텁 밀도는 2.18g/cm^3 였다.

[0198] 또한, 얻어진 정극 활물질에 대해서, X선 회절 장치(스펙트리스사제, X'Pert PRO)를 사용하여, Cu-K α 선에 의한 분말 X선 회절로 분석한 결과, 이 정극 활물질의 구성 조직 및 결정 구조는, 유팔정의 층상 결정 리튬 니켈 망간 함유 복합 산화물의 단상인 것을 확인하였다.

[0199] 또한, 동일하게 ICP 발광 분광법에 의해, 정극 활물질의 조성 분석을 한 결과, 조성은 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.26}\text{O}_2$ 인 것을 확인하였다.

[0200] (이차 전지의 제조)

[0201] 얻어진 정극 활물질의 평가에는, 2032형 코인 전지를 사용하였다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 이 코인형 전지 (1)는, 케이스(2)와, 이 케이스(2) 내에 수용된 전극(3)으로 구성되어 있다.

[0202] 케이스(2)는, 중공이며 또한 일단부가 개구된 정극 캔(2a)과, 이 정극 캔(2a)의 개구부에 배치되는 부극 캔(2b)을 갖고 있으며, 부극 캔(2b)을 정극 캔(2a)의 개구부에 배치하면, 부극 캔(2b)과 정극 캔(2a) 사이에 전극(3)을 수용하는 공간이 형성되도록 구성되어 있다.

[0203] 전극(3)은 정극(3a), 세퍼레이터(3c) 및 부극(3b)을 포함하고, 이 순서로 배열되도록 적층되어 있으며, 정극(3a)이 정극 캔(2a)의 내면에 접촉되고, 부극(3b)이 부극 캔(2b)의 내면에 접촉되도록 케이스(2)에 수용되어 있다.

[0204] 또한, 케이스(2)는 개스킷(2c)을 구비하고 있고, 이 개스킷(2c)에 의해, 정극 캔(2a)과 부극 캔(2b) 사이가 전기적으로 절연 상태를 유지하도록 고정되어 있다. 또한, 개스킷(2c)은, 정극 캔(2a)과 부극 캔(2b)과의 간극을 밀봉하여, 케이스(2) 내와 외부 사이를 기밀 액밀하게 차단하는 기능도 갖고 있다.

[0205] 이 코인형 전지(1)를, 이하와 같이 하여 제작하였다. 먼저, 얻어진 정극 활물질 52.5mg, 아세틸렌 블랙 15mg 및 폴리테트라불화에틸렌 수지(PTFE) 7.5mg을 혼합하여, 100MPa의 압력에서 직경 11mm, 두께 $100\mu\text{m}$ 로 프레스 성형하여, 정극(3a)을 제작하였다. 제작한 정극(3a)을, 진공 건조기 내, 120°C에서 12시간 건조시켰다. 이 정극(3a)과, 부극(3b), 세퍼레이터(3c) 및 전해액을 사용하여, 코인형 전지(1)를, 노점이 -80°C로 관리된 Ar 분위기의 글로브 박스 내에서 제작하였다.

[0206] 또한, 부극(3b)에는, 직경 14mm의 원반상으로 편평된 평균 입경 $20\mu\text{m}$ 정도의 흑연 분말과, 폴리불화비닐리텐이 구리박에 도포된 부극 시트를 사용하였다. 또한, 세퍼레이터(3c)에는, 막 두께 $25\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 다공막을 사용하였다. 전해액에는, 1M의 LiClO_4 를 지지 전해질로 하는 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)의 등량 혼합액(도미야마 야꾸링 고교 가부시끼가이샤제)을 사용하였다.

[0207] (전지 평가)

[0208] 얻어진 코인형 전지(1)의 성능을 평가하는, 초기 방전 용량, 사이클 용량 유지율, 정극 저항은 이하와 같이 정의된다.

[0209] 초기 방전 용량은, 코인형 전지(1)를 제작하고 나서 24시간 정도 방치하고, 개회로 전압 open circuit voltage)가 안정된 후, 정극에 대한 전류 밀도를 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 하여 컷오프 전압 4.3V까지 충전시키고, 1시간의 휴지 후, 컷오프 전압 3.0V까지 방전시켰을 때의 용량이다.

[0210] 사이클 용량 유지율은, 60°C, 정극에 대한 전류 밀도를 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 하여, 4.1V까지 충전시키고 3.0V까지 방전을 행하는 사이클을 500회 반복하고, 충방전을 반복한 후의 방전 용량과 초기 방전 용량의 비를 계산하여 용량 유지율로 하였다. 충방전 용량의 측정에는, 멀티채널 전압/전류 발생기(가부시끼가이샤 어드밴스트제, R6741 A)를 사용하였다.

[0211] 또한, 정극 저항은 이하와 같이 하여 평가하였다. 코인형 전지(1)를 충전 전위 4.1V로 충전시키고, 주파수 응

답 애널라이저 및 퍼텐션 갈바노스탯(솔라트론제, 1255B)을 사용하여, 교류 임피던스법에 의해 측정하면, 도 4에 나타내는 나이키스트 플롯이 얻어진다. 이 나이키스트 플롯은, 용액 저항, 부극 저항과 그 용량, 및 정극 저항과 그 용량을 나타내는 특성 곡선의 합으로서 나타내고 있기 때문에, 이 나이키스트 플롯에 기초하여 등가회로를 사용하여 피팅 계산하여, 정극 저항의 값을 산출하였다.

- [0212] 상기 정극 활물질을 사용하여 형성된 정극을 갖는 코인형 전지에 대해서, 전지 평가를 행한 결과, 초기 방전 용량은 179.1mAh/g이며, 정극 저항은 2.1Ω이었다. 또한, 500 사이클 후의 용량 유지율은 82.3%였다.
- [0213] 본 실시예에 의해 얻어진 니켈 망간 함유 복합 수산화물의 특성을 표 1에, 정극 활물질의 특성 및 이 정극 활물질을 사용하여 제조한 코인형 전지 각각의 평가를 표 2에, 각각 나타낸다.
- [0214] 또한, 이하의 실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 9에서 얻어지는 결과에 대해서도 동일하게, 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0215] (실시예 2)
- [0216] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 핵 생성 공정에 있어서, 조 내의 반응액의 pH값을 13.0으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.
- [0217] (실시예 3)
- [0218] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 핵 생성 공정에 있어서, 조 내의 반응 전 수용액에 첨가하는 원료 용액량을 0.05L(핵 생성 공정에 있어서, 정석 공정에 사용하는 원료 용액의 전체 액량 중 2.0%)로 함과 함께, 반응액의 pH값을 13.0으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.
- [0219] (실시예 4)
- [0220] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 핵 생성 공정에 있어서, 조 내의 반응액의 pH값을 13.0으로 함과 함께, 입자 성장 공정에 있어서, 조 내의 반응액의 pH값을 11.8로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.
- [0221] (비교예 1)
- [0222] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 핵 생성 공정에 있어서, 반응조 내의 반응 전 수용액에 첨가하는 원료 용액량을 0.0125L(핵 생성 공정에 있어서, 정석 공정에 사용하는 원료 용액의 전체 액량 중 0.5%)로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.
- [0223] (비교예 2)
- [0224] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 핵 생성 공정에 있어서, 반응조 내의 반응 전 수용액에 첨가하는 원료 용액량을 0.625L(핵 생성 공정에 있어서, 정석 공정에 사용하는 원료 용액의 전체 액량 중 25%)로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.
- [0225] (비교예 3)
- [0226] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 핵 생성 공정에 있어서, 조 내의 pH값을 13.0으로 함과 함께, 산소 농도를 8 체적%로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.
- [0227] (비교예 4)
- [0228] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 핵 생성 공정에 있어서, 조 내의 반응액에 25°C 기준에서의 pH값을 11.0으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.
- [0229] (비교예 5)
- [0230] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 입자 성장 공정에 있어서, 조 내의 반응액에 25°C 기준에

서의 pH값을 10.0으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.

[0231] (비)교예 6)

[0232] 니켈 망간 함유 복합 수산화물 제조 공정에 있어서의 핵 생성 공정에 있어서, 교반 소요 동력을 4.0kW/m^3 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.

[0233] (비)교예 7)

[0234] 정극 활물질 제조 공정에 있어서의 소성 공정에 있어서, 전구체로서 실시예 1에서 제작한 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 사용하여, Li/Me을 0.92로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.

[0235] (비)교예 8)

[0236] 정극 활물질 제조 공정에 있어서의 소성 공정에 있어서, 전구체로서 실시예 1에서 제작한 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 사용하여, 1단계째 및 2단계째의 소성 온도를 730°C 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.

[0237] (비)교예 9)

[0238] 정극 활물질 제조 공정에 있어서의 소성 공정에 있어서, 전구체로서 실시예 1에서 제작한 니켈 망간 함유 복합 수산화물을 사용하여, 2단계째의 소성 온도를 1050°C 로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 비수계 전해질 이차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가를 행하였다.

표 1

제조 공정 항목	제조 공정 파라미터				입자의 특성 파라미터				
	핵 생성 공정 액상 원료 용액 비율(%)	제작 조건 산소 농도 (%)	핵 생성 공정 교반속 도 (kW/m ³)	핵 생성 공정 시의 pH (25°C)	입자 성장 공정 시의 pH (25°C)	매디안 직경 D ₅₀ (μm)	[D90-D10] /D ₅₀	램 밀도 (g/cm ³)	외 밀도 구형도
실지 예 1	4. 0	1. 0	2. 1	13. 2	11. 6	2. 9	0. 40	1. 71	0. 85
실지 예 2	4. 0	1. 0	2. 1	13. 0	11. 6	3. 2	0. 41	1. 70	0. 86
실지 예 3	2. 0	1. 0	2. 1	13. 0	11. 6	5. 5	0. 45	2. 00	0. 75
실지 예 4	4. 0	1. 0	2. 1	13. 0	11. 8	4. 5	0. 40	1. 90	0. 79
비교 예 1	0. 5	1. 0	2. 1	13. 2	11. 6	6. 1	0. 48	1. 97	0. 64
비교 예 2	2. 5	1. 0	2. 1	13. 2	11. 6	6. 8	0. 55	1. 90	0. 62
비교 예 3	4. 0	8. 0	2. 1	13. 0	11. 6	4. 1	0. 43	1. 31	0. 73
비교 예 4	4. 0	1. 0	2. 1	11. 0	11. 6	6. 5	0. 50	1. 78	0. 66
비교 예 5	4. 0	1. 0	2. 1	13. 2	10. 0	7. 2	0. 62	1. 85	0. 75
비교 예 6	4. 0	1. 0	4. 0	13. 2	11. 6	6. 4	0. 65	1. 74	0. 68

[0239]

표 2

제조 공정 파라미터	입자의 특성 파라미터						전지 특성				
	Li/Mg비	1단계의 소성온도 (°C)	2단계의 소성온도 (°C)	메디안 직경 D50 (μm)	[(D90-D10)] /D50	탭 밀도 (g/ml)	와넬 구형도	방전 용량 (mAh/g)	효율 (%)	저항 (Ω)	용량 유지율 (500 사이클 후)
실시예 1	1. 05	720	850	3. 1	0. 42	2. 18	0. 73	179. 1	92. 2	2. 1	82. 3
실시예 2	1. 05	720	850	3. 5	0. 43	2. 21	0. 70	178. 8	92. 0	2. 3	82. 0
실시예 3	1. 05	720	850	5. 6	0. 45	2. 10	0. 65	174. 9	90. 0	2. 3	81. 5
실시예 4	1. 05	720	850	4. 6	0. 46	2. 12	0. 69	176. 7	91. 3	2. 2	82. 0
비교예 1	1. 05	720	850	6. 4	0. 51	2. 10	0. 58	171. 3	89. 7	2. 6	79. 2
비교예 2	1. 05	720	850	7. 1	0. 58	2. 11	0. 55	170. 1	89. 5	2. 8	78. 8
비교예 3	1. 05	720	850	4. 3	0. 46	1. 72	0. 62	170. 4	89. 8	3. 2	79. 5
비교예 4	1. 05	720	850	6. 7	0. 48	2. 08	0. 57	170. 6	89. 4	2. 7	78. 4
비교예 5	1. 05	720	850	7. 6	0. 65	2. 14	0. 56	171. 1	89. 5	2. 5	78. 0
비교예 6	1. 05	720	850	6. 5	0. 64	2. 10	0. 50	172. 0	88. 7	2. 4	78. 2
비교예 7	0. 92	720	850	2. 9	0. 41	1. 92	0. 62	165. 3	87. 3	3. 3	74. 3
비교예 8	1. 05	730	730	3. 2	0. 48	1. 82	0. 59	160. 1	84. 2	4. 1	68. 9
비교예 9	1. 05	720	1050	5. 2	0. 76	1. 60	0. 41	163. 5	86. 1	3. 8	70. 2

[0240]

(평가)

[0242]

실시예 1 내지 4의 니켈 망간 함유 복합 수산화물은, 메디안 직경 D50 및 입경 분포의 확대를 나타내는 지표인 $(D90-D10)/D50$ 값 모두가, 바람직한 범위에 있고, 입경 분포도 소정 범위이기 때문에, 거의 균일한 입경을 갖는 입자가 되었다. 또한, 와넬 구형도가 크고, 탭 밀도에 관해서도 소입경이지만 높아, 고에너지 밀도를 나타내는 정극 활물질의 전구체로서 최적인 입자가 되었다.

[0243]

또한, 본 발명의 정극 활물질도, 메디안 직경 D50, $(D90-D10)/D50$ 값이 바람직한 범위에 있고, 높은 탭 밀도, 구형도를 갖고 있으며, 충전성이 우수한 입자가 되었다. 이를 정극 활물질을 사용한 코인형 전지는 초기 방전 용량 및 효율이 높고, 사이클 특성이 우수하며, 나아가 정극 저항도 낮은 것으로 되어 있어, 우수한 특성을 갖고 있다.

[0244]

한편, 비교예 1은, 핵 생성 공정에서의 원료 용액량의 비율이 작기 때문에, 생성되는 핵의 양이 적어진 결과, 메디안 직경 D50이 크다. 또한, 구형도에 관해서도 바람직한 범위보다도 작은 값이 되었다. 이 때문에, 얻어진 정극 활물질도 메디안 직경 D50이 크고, 초기 방전 용량 및 효율이 낮으며, 입경이 증대된 것에 따른 비표면

적의 저하에 의해, 저항에 관해서도 상승이 보였다. 또한, 사이클 특성에 관해서도 악화가 보였다.

[0245] 비교예 2에서는, 핵 생성 공정에서의 원료 용액량의 비율이 많기 때문에, 생성되는 핵의 양은 많아지기는 하지만 응집이 일어나, 결과적으로 실질적인 핵의 양이 적어진다. 이 때문에, 입자 성장 후의 메디안 직경 D50이 커지고, 또한 응집 입자이기 때문에, 구형도가 저하되었다. 이 때문에, 얻어진 정극 활물질도 구형도가 낮아, 메디안 직경 D50이 큼에도 불구하고, 텁 밀도가 낮아졌다. 메디안 직경 D50이 크기 때문에 초기 방전 용량 및 효율이 낮고, 입경이 증대된 것에 따른 비표면적의 저하에 의해, 저항에 관해서도 상승이 보였다. 또한, 사이클 특성에 관해서도 악화가 보였다.

[0246] 비교예 3에서는, 정석 공정에서의 산소 농도를 높였기 때문에, 금속 원소(특히, 망간)의 산화가 일어나, 판상의 1차 입자가 생성되었다. 이 결과, 텁 밀도가 현저하게 저하된 입자가 되었다. 이 때문에, 얻어진 정극 활물질도 텁 밀도가 낮아, 높은 에너지 밀도를 얻기 어려운 형태가 되었다. 또한, 1차 입자가 크기 때문에, 비표면적의 저하에 의해, 저항에 관해서도 상승이 보였고, 용량에 관해서도 낮아졌다. 또한, 사이클 특성에 관해서도 악화가 보였다.

[0247] 비교예 4에서는, 핵 생성 공정의 pH를 낮추었기 때문에, 생성되는 핵의 양이 적어지고, 구상성이 나쁜 응집된 핵이 생성되었기 때문에, 입자 성장 후의 메디안 직경 D50이 커지고, 구형도도 낮다. 이 때문에, 얻어진 정극 활물질도 메디안 직경 D50이 큼에도 불구하고, 텁 밀도가 낮아졌다. 또한, 메디안 직경 D50이 크기 때문에 초기 방전 용량 및 효율이 낮고, 입경이 증대된 것에 따른 비표면적의 저하에 의해, 저항에 관해서도 상승이 보였다. 또한, 사이클 특성에 관해서도 악화가 보였다.

[0248] 비교예 5에서는, 입자 성장 공정의 pH가 낮기 때문에, 메디안 직경 D50이 크고, 입경 분포가 넓은 입자가 되었다. 또한, 낮은 pH 영역에서 성장시켰기 때문에, 구형도에 관해서는 높은 값을 나타내었다. 이 때문에, 얻어진 정극 활물질에 대해서도, 메디안 직경 D50이 크고, 입경 분포가 넓은 입자가 되었다. 또한, 텁 밀도는 높기는 하지만, 입경 분포가 넓기 때문에, 초기 방전 용량 및 효율이 낮으며, 입경이 증대된 것에 따른 비표면적의 저하에 의해, 저항에 관해서도 상승이 보였다. 또한, 사이클 특성에 관해서도 악화가 보였다.

[0249] 비교예 6에서는, 핵 생성 공정의 교반 소요 동력이 작기 때문에, 메디안 직경 D50이 크고, 입경 분포가 넓은 입자가 되었다. 또한, 핵 생성 공정에 있어서 응집이 일어났기 때문에 구형도가 낮은 입자가 되었다. 이 때문에, 얻어진 정극 활물질에 대해서도, 메디안 직경 D50이 크고, 입경 분포가 넓은 입자가 되었다. 또한, 구형도도 낮아졌다. 덧붙여, 초기 방전 용량 및 효율이 실시예와 비교하면 낮고, 입경이 증대된 것에 따른 비표면적의 저하에 의해, 저항에 관해서도 상승이 보였다. 또한, 사이클 특성에 관해서도 악화가 보였다.

[0250] 비교예 7은, Li/Me비가 낮기 때문에, 결정성이 낮은 정극 활물질이 되었다. 이 때문에, 초기 방전 용량 및 효율이 낮고, 저항에 관해서도 상승이 보였다. 또한, 사이클 특성에 관해서도 악화가 보였다.

[0251] 비교예 8은, 소성 온도가 낮기 때문에, 매우 결정성이 낮은 정극 활물질이 되었다. 이 때문에, 텁 밀도가 낮고, 초기 방전 용량 및 효율이 현저하게 낮은 것이 되었다. 매우 낮은 결정성 때문에, 반응 저항이 크고, 사이클 특성에 관해서도 악화가 보였다.

[0252] 비교예 9는, 소성 온도가 높기 때문에, 소결 및 응집이 진행되고, 나아가 양이온 믹싱이 일어났다. 이 때문에, 메디안 직경 D50이 크고, 입경 분포가 넓어졌고, 구형도가 낮기 때문에 텁 밀도도 매우 낮았다. 또한, 초기 방전 용량 및 효율이 매우 낮고, 저항도 현저하게 커졌다. 또한, 사이클 특성에 관해서도 큰 악화가 보였다.

[0253] 이상의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 9의 결과로부터, 본 발명에 의해 얻어지는 유리한 효과는 명확하다.

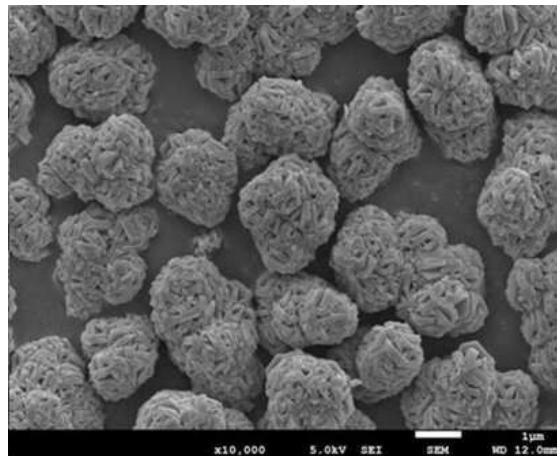
부호의 설명

- 1 코인형 전지
- 2 케이스
- 2a 정극 캔
- 2b 부극 캔
- 2c 개스켓
- 3 전극

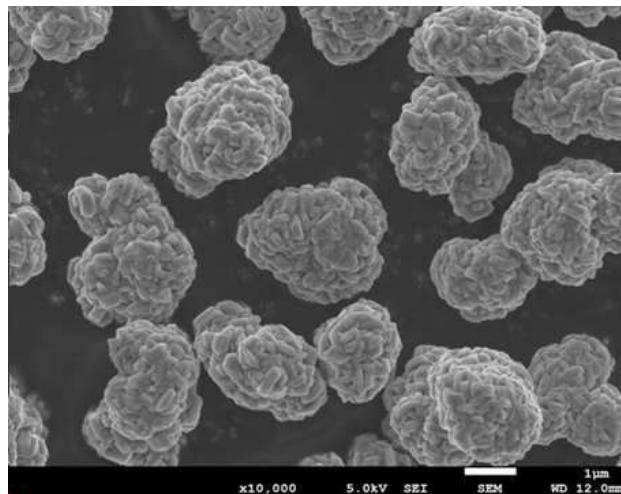
- 3a 정극
- 3b 부극
- 3c 세퍼레이터

도면

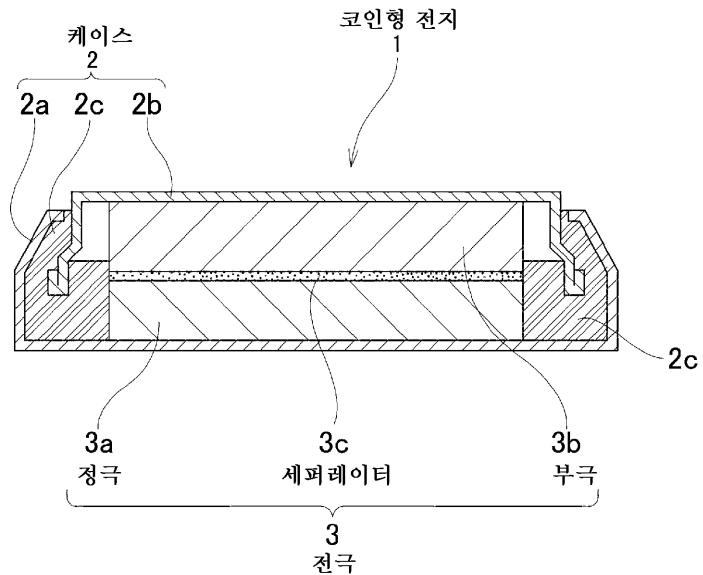
도면1



도면2



도면3



도면4

