



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0030473  
(43) 공개일자 2025년03월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/504 (2025.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 4/525 (2013.01)  
C01G 53/504 (2025.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7000242
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월14일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년01월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026156
- (87) 국제공개번호 WO 2024/014558  
국제공개일자 2024년01월18일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-114311 2022년07월15일 일본(JP)

- (71) 출원인  
가부시끼가이샤 다나카 가가꾸 쟁규쇼  
일본 9103131 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45  
아자 스나하마와리 5단지 10
- (72) 발명자  
사카이 다 료타  
일본 후쿠이켄 후쿠이시 시라카타쵸 45 아자 스나  
하마와리 5단지 10 가부시끼가이샤 다나카 가가꾸  
쟁규쇼 나이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 금속 복합 수산화물 및 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법

**(57) 요약**

본 발명은, 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 전구체로서 사용되는 금속 복합 수산화물로서, Ni, Co, 및 Mn 을 포함하고, 하기 요건 (1) ~ (4) 를 모두 만족하는 금속 복합 수산화물에 관한 것이다.

- (1) 평균 입자 강도가, 10 MPa 이상 45 MPa 미만이다.
- (2) 코발트에 대한 망간의 몰비 (Mn/Co) 가 1.0 초과이다.
- (3) BET 비표면적이 40 m<sup>2</sup>/g 미만이다.
- (4) 평균 입자경 D<sub>50</sub> 이, 4.0 μm 이하이다.

(52) CPC특허분류

**H01M 4/505** (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬 이차 전지용 정극 활물질의 전구체로서 사용되는 금속 복합 수산화물로서,

Ni, Co, 및 Mn 을 포함하고,

하기 요건 (1) ~ (4) 를 모두 만족하는 금속 복합 수산화물.

(1) 평균 입자 강도가, 10 MPa 이상 45 MPa 미만이다.

(2) 코발트에 대한 망간의 몰비 (Mn/Co) 가 1.0 초과이다.

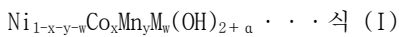
(3) BET 비표면적이 40 m<sup>2</sup>/g 미만이다.

(4) 평균 입자경 D<sub>50</sub> 이, 4.0 μm 이하이다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 조성식 (I) 로 나타내는, 금속 복합 수산화물.



(상기 조성식 (I) 중, 0 < x < 0.5, 0 < y ≤ 0.5, 0 ≤ w ≤ 0.5, x < y, 0 < x + y + w < 1, 0 ≤ a 를 만족하고, M 은 Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.)

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

입자 강도의 표준 편차가 2 MPa 이상 12 MPa 이하인, 금속 복합 수산화물.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 금속 복합 수산화물과 리튬 화합물을 혼합하는 혼합 공정과, 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 500 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 소성하는 소성 공정을 갖는, 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속 복합 수산화물 및 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2022년 7월 15일에, 일본에 출원된 일본 특허출원 2022-114311호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

### 배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법으로는, 예를 들어, 리튬 화합물과, Li 이외의 금속 원소를 포함하는 금속 복합 화합물을 혼합하여 소성하는 방법이 있다.

[0004] 리튬 이차 전지의 성능 향상을 목적으로 하여, 상기 금속 복합 화합물의 검토 가 실시되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 리튬 이온 이차 전지용 정극 활물질의 전구체로서, 복수의 판상 일차 입자 및 상기 판상 일차 입자보다 작은 미세 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자로 이루어지는, 니켈망간코발트 함유 복합 수산화물이 개시되어 있다. 상기 니켈망간코발트 함유 복합 수산화물을 전구체로 하는 리튬 이온 이차 전지

용 정극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이온 이차 전지는, 내구성이 높고, 출력 특성이 우수한 것이 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) JP-A-2020-177860

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 리튬 이차 전지의 응용 분야가 진행되는 가운데, 리튬 이차 전지에는, 추가적인 초회 효율의 향상이 요구된다.

[0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 초회 효율이 높은 리튬 이차 전지가 얻어지는, 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 전구체로서 사용되는 금속 복합 수산화물, 및 상기 금속 복합 수산화물을 사용한 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 하기 [1] ~ [4] 이다.

[0009] [1] 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 전구체로서 사용되는 금속 복합 수산화물로서, Ni, Co, 및 Mn 을 포함하고, 하기 요건 (1) ~ (4) 를 모두 만족하는 금속 복합 수산화물.

[0010] (1) 평균 입자 강도가, 10 MPa 이상 45 MPa 미만이다.

[0011] (2) 코발트에 대한 망간의 몰비 (Mn/Co) 가 1.0 초과이다.

[0012] (3) BET 비표면적이 40 m<sup>2</sup>/g 미만이다.

[0013] (4) 평균 입자경 D<sub>50</sub> 이, 4.0 μm 이하이다.

[0014] [2] 하기 조성식 (I) 로 나타내는, [1] 에 기재된 금속 복합 수산화물.

[0015]  $Ni_{1-x-y-w}Co_xMn_yM_w(OH)_{2+\alpha} \cdot \cdot \cdot$  식 (I)

[0016] (상기 조성식 (I) 중, 0 < x < 0.5, 0 < y ≤ 0.5, 0 ≤ w ≤ 0.5, x < y, 0 < x + y + w < 1, 0 ≤ α 를 만족하고, M 은 Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.)

[0017] [3] 입자 강도의 표준 편차가 2 MPa 이상 12 MPa 이하인, [1] 또는 [2] 에 기재된 금속 복합 수산화물.

[0018] [4] [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 금속 복합 수산화물과 리튬 화합물을 혼합하는 혼합 공정과, 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 500 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 소성하는 소성 공정을 갖는, 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법.

### 발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 초회 효율이 높은 리튬 이차 전지가 얻어지는, 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 전구체로서 사용되는 금속 복합 수산화물, 및 상기 금속 복합 수산화물을 사용한 리튬 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서에 있어서의 용어의 정의는 이하와 같다.

[0021] 금속 복합 수산화물 (Metal Composite Hydroxide) 을 이하 「MCH」 라고도 한다.

[0022] 리튬 이차 전지용 정극 활물질 (Cathode Active Material for lithium secondary batteries) 을 이하 「CAM」 이

라고도 한다.

- [0023] 「Ni」란, 니켈 금속 단체가 아니라, Ni 원소인 것을 나타낸다. Co, Mn 등의 다른 원소의 표기도 동일하다.
- [0024] 「일차 입자」란, 주사형 전자 현미경 등을 사용하여 10000 배 이상 30000 배 이하의 시야에서 관찰했을 때에, 외관상에 입계가 존재하지 않는 입자를 의미한다.
- [0025] 「이차 입자」란, 상기 일차 입자가 응집되어 있는 입자이다. 즉, 이차 입자는 일차 입자의 응집체이다.
- [0026] 수치 범위에 대해, 「A 이상 B 이하」를 「A ~ B」라고 표기한다. 수치 범위가 예를 들어 「1 ~ 10 MPa」로 기재되어 있는 경우, 1 MPa 에서 10 MPa 까지의 범위를 의미하고, 하한치인 1 MPa 와 상한치인 10 MPa 를 포함하는 수치 범위를 의미한다.
- [0027] 본 명세서에 있어서의 MCH 의 각 파라미터의 측정 방법은 이하와 같다.
- [0028] (평균 입자 강도)
- [0029] MCH 의 평균 입자 강도 (단위 : MPa) 는, 이하와 같이 측정 및 산출할 수 있다. 먼저, MCH 로부터 무작위로 20 개의 이차 입자를 선택한다. 미소 압축 시험기 (예를 들어, 시마즈 제작소사 제조, MCT-510) 를 사용하여, 선택된 이차 입자 각각에 대해 입자경 및 입자 강도를 측정한다. 여기서, 입자 강도 Cs (단위 : MPa) 는, 하기 식 (A) 에 의해 구해진다. 하기 식 (A) 중, P 는 시험력 (단위 : N) 이고, d 는 입자경 (단위 : mm) 이다. P 는, 시험 압력을 서서히 올려 갔을 때, 시험 압력이 거의 일정한 채로 변위량이 최대가 되는 압력값이다. d 는, 미소 압축 시험기의 관찰 화상에 있어서의 X 방향과 Y 방향의 직경을 측정하고, 그 평균치를 산출한 값) 이다.
- [0030]  $Cs=2.8P/\pi d^2 \cdot \cdot \cdot (A)$
- [0031] 얻어진 20 개의 이차 입자의 Cs 의 평균치가 평균 입자 강도이다.
- [0032] 입자 강도는, 입자경으로 규격화되어 있기 때문에, 각 입자의 구조가 동일하면 입자경이 상이한 입자로서 동등 (평균 입자 강도  $\pm 5\%$ ) 한 입자 강도가 된다. 한편, 입자간에서 입자 강도가 상이하면, 각각의 입자의 구조가 상이하다고 할 수 있다.
- [0033] (입자 강도의 표준 편차)
- [0034] MCH 의 입자 강도의 표준 편차는, 상기 (평균 입자 강도) 에서 구한 평균 입자 강도 및 20 개의 이차 입자의 Cs 에 의해 산출할 수 있다.
- [0035] (평균 입자경  $D_{50}$ )
- [0036] MCH 또는 CAM 의 평균 입자경  $D_{50}$  (단위 :  $\mu m$ ) 은, 레이저 회절 산란법에 의해 측정되는 MCH 또는 CAM 의 입도 분포로부터 구할 수 있다. 구체적으로는, 측정 대상, 예를 들어 MCH 또는 CAM 의 분말 0.1 g 을, 0.2 질량 % 헥사메타인산나트륨 수용액 50 mL 에 투입하고, 상기 분말을 분산시킨 분산액을 얻는다. 다음으로, 얻어진 분산액에 대해 레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치 (예를 들어, 마이크로 트랙·벨 주식회사 제조, 마이크로 트랙 MT3300EXII) 를 사용하여, 입도 분포를 측정하고, 체적 기준의 누적 입도 분포 곡선을 얻는다. 얻어진 누적 입도 분포 곡선에 있어서, 미소 입자측으로부터 50 % 누적시의 입자경의 값이 평균 입자경 (이하,  $D_{50}$  이라고 기재하는 경우가 있다) 이다.
- [0037] (BET 비표면적)
- [0038] MCH 의 BET 비표면적 (단위 :  $m^2/g$ ) 은, BET (Brunauer, Emmett, Teller) 법에 의해 측정할 수 있다. BET 비표면적의 측정에서는, 흡착 가스로서 질소 가스를 사용한다. 예를 들어, 측정 대상 분말 1 g 을 질소 분위기중, 105 °C 에서 30 분간 건조시킨 후, BET 비표면적계 (예를 들어, 마운테크사 제조, Macsorb (등록상표)) 를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0039] (조성)
- [0040] MCH 의 각 금속 원소의 조성은, 유도 결합 플라즈마 발광 분석법 (ICP) 에 의해 측정할 수 있다. 예를 들어, MCH 를 염산에 용해시킨 후, 유도 결합 플라즈마 발광 분석 장치 (예를 들어, 에스아이아이·나노테크놀로지 주식회사 제조, SPS3000) 를 사용하여, 각 금속 원소량의 측정을 실시할 수 있다.

- [0041] 본 명세서에 있어서의 CAM 의 평가 방법은 이하와 같다.
- [0042] (초회 효율)
- [0043] 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해, CAM 을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조한다. 제조된 리튬 이차 전지를 사용하여 이하의 방법으로 초회 효율 시험을 실시하고, 초회 효율을 산출한다.
- [0044] · 초회 효율 시험
- [0045] 리튬 이차 전지를 실온에서 12 시간 정치함으로써 세퍼레이터 및 정극 합제층에 충분히 전해액을 함침시킨다.
- [0046] 다음으로, 시험 온도 25 ℃ 에 있어서, 충전 및 방전 모두 전류 설정치 0.2 CA 로 하고, 각각 정전류 정전압 충전과 정전류 방전을 실시한다. 충전 최대 전압은, 4.3 V, 방전 최소 전압은 2.5 V 로 한다. 충전 시간은 6 시간, 방전 시간은 5 시간으로 한다. 충전 용량을 측정하고, 얻어진 값을 「초회 충전 용량」 (mAh/g) 으로 한다. 나아가 방전 용량을 측정하고, 얻어진 값을 「초회 방전 용량」 (mAh/g) 으로 한다.
- [0047] 초회 방전 용량의 값과, 초회 충전 용량의 값을 사용하고, 하기 식으로 초회 효율을 산출한다.
- [0048] 초회 효율 (%) = 초회 방전 용량 (mAh/g)/초회 충전 용량 (mAh/g) × 100
- [0049] <<금속 복합 수산화물>>
- [0050] 본 실시형태의 MCH 는, CAM 의 전구체로서 사용할 수 있다. MCH 는, Ni, Co, 및 Mn 을 포함하고, 하기 요건 (1) ~ (4) 를 모두 만족한다.
- [0051] (1) 평균 입자 강도가, 10 MPa 이상 45 MPa 미만이다.
- [0052] (2) 코발트에 대한 망간의 몰비 (Mn/Co) 가 1.0 초과이다.
- [0053] (3) BET 비표면적이 40 m<sup>2</sup>/g 미만이다.
- [0054] (4) 평균 입자경 D<sub>50</sub> 이, 4.0 μm 이하이다.
- [0055] MCH 는, 복수의 입자의 집합체이다. 바꿔 말하면, MCH 는, 분말상이다. 복수의 입자의 집합체는, 이차 입자만을 포함하고 있어도 되고, 일차 입자와 이차 입자의 혼합물이어도 된다.
- [0056] <요건 (1)>
- [0057] MCH 의 평균 입자 강도는, 10 MPa 이상 45 MPa 미만이다. 평균 입자 강도는, 10 MPa 이상이며, 15 MPa 이상인 것이 바람직하고, 20 MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 평균 입자 강도는, 45 MPa 미만이며, 44 MPa 이하인 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 하한치 및 상한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 평균 입자 강도는, 15 ~ 44 MPa 인 것이 바람직하고, 20 ~ 44 MPa 인 것이 보다 바람직하다. 평균 입자 강도가 상기 범위 내이면, 얻어지는 리튬 이차 전지용 정극이 바람직한 전극 구조를 만들기 쉽고, 그 결과, 얻어지는 리튬 이차 전지의 초회 효율이 향상되기 쉽다.
- [0060] MCH 로부터 CAM 을 제조할 때에, 입자의 평균 입자경이 크게 변화하는 경우가 있다. 평균 입자경이 변화하면 CAM 의 입자 설계에 크게 영향을 미치기 때문에, MCH 로부터 CAM 을 제조할 때에, 입자의 평균 입자경이 변화하기 어려운 것도 요구된다. 평균 입자 강도가 상기 범위 내이면, MCH 로부터 CAM 을 제조할 때, 평균 입자경의 변화가 억제된다.
- [0061] MCH 의 D<sub>50</sub> 에 대한 CAM 의 D<sub>50</sub> 의 비율은, 0.8 이상인 것이 바람직하고, 0.9 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.0 이상인 것이 더욱 바람직하다. MCH 의 D<sub>50</sub> 에 대한 CAM 의 D<sub>50</sub> 의 비율은, 1.4 이하인 것이 바람직하고, 1.3 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.2 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0062] 상기 하한치 및 상한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0063] 예를 들어, MCH 의 D<sub>50</sub> 에 대한 CAM 의 D<sub>50</sub> 의 비율은, 0.8 ~ 1.4 인 것이 바람직하고, 0.9 ~ 1.3 인 것이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 1.2 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0064] 요건 (1) 을 충족하는 MCH 는, 입자 강도가 낮은 MCH 이다. 입자 강도는, 이차 입자 중의 일차 입자의

밀도, 일차 입자끼리의 배향, 일차 입자간의 접촉 면적, 일차 입자간의 접촉의 강도 등의 일차 입자의 응집 상태에 관한 복수의 인자에 의해 결정된다고 생각된다. 또, 상기 인자는, 일차 입자의 크기, 형상 등의 일차 입자 유래의 특성에도 영향을 받는다. 예를 들어, 이차 입자 중의 일차 입자의 밀도가 낮은 MCH 에서도, 상기 그 밖의 인자에 따라서는, MCH 의 평균 입자 강도는 45  $\mu\text{m}$  이상이 되어, 상기 요건 (1) 을 충족하지 않게 된다고 생각된다.

- [0065] 일차 입자로는, 충분히 성장한 이방성의 형상을 갖는 일차 입자가 바람직하다. 「이방성의 형상」이란, a 축, b 축, c 축의 결정축 가운데, 적어도 하나의 축의 방향으로 치우쳐 성장한 결과 얻어지는 형상을 의미한다. 이방성의 형상으로는 예를 들어, 하나의 축의 방향으로 치우쳐 성장한 결과 얻어지는 봉상의 형상을 들 수 있다. 일차 입자가 충분히 성장하면, 일차 입자가 비교적 커진다. 큰 일차 입자는, 작은 일차 입자에 비해, 단위 체적당 외표면적이 작아진다. 따라서, 큰 일차 입자는 작은 일차 입자에 비해, 일차 입자가 응집할 때에, 일차 입자끼리의 접촉 면적이 작아지기 쉽다고 생각된다. 또, 일차 입자가 이방성의 형상을 가지면, 등방성의 형상을 갖는 일차 입자와 비교하여, 이차 입자 중의 일차 입자의 밀도가 낮아진다고 생각된다. 「등방성의 형상」이란, a 축, b 축, c 축의 결정축의 방향에 대해, 비교적 동일하게 성장한 결과 얻어지는 형상을 의미한다.
- [0066] 이차 입자 중의 일차 입자의 응집 상태로는, 일차 입자의 밀도가 낮고, 일차 입자끼리의 배향이 정렬되어 있고, 일차 입자간의 접촉 면적이 작고, 일차 입자간의 접촉의 강도가 작은 것이 바람직하다. 이와 같은 이차 입자는, 입자 강도가 낮아지기 쉽고, 상기 요건 (1) 을 충족하기 쉽다.
- [0067] 또, 이차 입자 중의 일차 입자의 응집 상태로는, 일차 입자끼리의 배향이 정렬되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 경우, 이웃하는 일차 입자끼리가 미끄러짐으로써, 이차 입자의 균열이 발생하기 쉽다. 따라서, 이와 같은 이차 입자는, 입자 강도가 낮아지기 쉽고, 상기 요건 (1) 을 충족하기 쉽다.
- [0068] 일차 입자, 및 이차 입자 중의 일차 입자의 응집 상태는, 주사형 전자 현미경에 의한 관찰에 의해 확인할 수 있다.
- [0069] <요건 (2)>
- [0070] MCH 중의 코발트에 대한 망간의 몰비 (이하, 「Mn/Co」라고도 한다.) 는, 1.0 초과이며, 1.1 이상인 것이 바람직하고, 1.2 이상인 것이 보다 바람직하다. Mn/Co 는, 4.0 이하여도 되고, 3.0 이하여도 되고, 2.0 이하여도 된다.
- [0071] 상기 하한치 및 상한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0072] Mn/Co 는, 1.0 초과 4.0 이하인 것이 바람직하고, 1.1 ~ 3.0 인 것이 보다 바람직하고, 1.2 ~ 2.0 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0073] Mn/Co 가 상기 하한치 초과 (이상) 이면, 상대적으로 저렴한 망간에 대한 상대적으로 고가인 코발트의 사용량을 삭감할 수 있어, 경제적이다. 또, Mn/Co 가 상기 하한치 초과 (이상) 이면, 얻어지는 리튬 이차 전지의 초회 효율이 향상되기 쉽다. 나아가, Mn/Co 가 상기 범위 내이면, MCH 로부터 CAM 을 제조할 때, 평균 입자경의 변화가 억제된다.
- [0074] <요건 (3)>
- [0075] MCH 의 BET 비표면적은, 40  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이며, 38  $\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 바람직하고, 30  $\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 20  $\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. BET 비표면적은, 5  $\text{m}^2/\text{g}$  이상이어도 되고, 7  $\text{m}^2/\text{g}$  이상이어도 되고, 9  $\text{m}^2/\text{g}$  이상이어도 된다.
- [0076] 상기 하한치 및 상한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0077] MCH 의 BET 비표면적은, 5  $\text{m}^2/\text{g}$  이상 40  $\text{m}^2/\text{g}$  미만인 것이 바람직하고, 5 ~ 38  $\text{m}^2/\text{g}$  인 것이 보다 바람직하고, 7 ~ 30  $\text{m}^2/\text{g}$  인 것이 더욱 바람직하고, 9 ~ 20  $\text{m}^2/\text{g}$  인 것이 특히 바람직하다.
- [0078] BET 비표면적이 상기 하한치 이상이면, 결정도가 과도하게 높아지는 것을 억제하여 요건 (1) 을 충족하기 쉬워진다. BET 비표면적이 상기 상한치 이하이면, MCH 로부터 CAM 을 제조할 때, 평균 입자경의 변화가 억제된다.
- [0079] <요건 (4)>

- [0080] MCH 의  $D_{50}$  은,  $4.0 \mu\text{m}$  이하이며,  $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$  인 것이 바람직하고,  $1.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$  인 것이 보다 바람직하고,  $2.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$  인 것이 더욱 바람직하다.
- [0081]  $D_{50}$  이 상기 범위의 하한치 이상이면, MCH 로부터 CAM 을 제조할 때, BET 비표면적의 증가를 억제할 수 있고, 전해액과의 부반응에 의한 가스 발생이 억제된다.  $D_{50}$  이 상기 범위의 상한치 이하이면, MCH 로부터 CAM 을 제조할 때, 평균 입자경의 변화가 억제된다.
- [0082] MCH 는, 상기 요건 (1) ~ (4) 외에, 이하의 물성을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0083] MCH 의 입자 강도의 표준 편차는  $2 \sim 12 \text{ MPa}$  인 것이 바람직하다. 표준 편차는,  $2 \text{ MPa}$  이상인 것이 바람직하고,  $3 \text{ MPa}$  이상인 것이 보다 바람직하고,  $4 \text{ MPa}$  이상인 것이 더욱 바람직하다. 표준 편차는,  $12 \text{ MPa}$  이하인 것이 바람직하고,  $11 \text{ MPa}$  이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0084] 상기 하한치 및 상한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0085] 예를 들어, 표준 편차는,  $3 \sim 11 \text{ MPa}$  인 것이 보다 바람직하고,  $4 \sim 11 \text{ MPa}$  인 것이 더욱 바람직하다. 입자 강도의 표준 편차가 상기 범위의 하한치 이상이면, 입자끼리의 접촉에 의한 입자 균열이 발생하기 어려워 핸들링성이 높아지기 쉽다. 입자 강도의 표준 편차가 상기 범위의 상한치 이하이면, 전구체의 균일성이 높아져, 얻어지는 CAM 을 사용한 전지의 사이클 특성이 높아지기 쉽다.
- [0086] 본 실시형태의 MCH 는, Mn/Co 가  $1.0$  초과이다. Mn/Co 가  $1.0$  초과인 MCH 에 있어서는, MCH 제조시에 산화되기 쉽고, 그에 따라, 결정도가 저하되는 것이 알려져 있다. 본 실시형태의 MCH 에 있어서는, 후술하는 바와 같이 제조 조건을 최적화함으로써, Mn/Co 가  $1.0$  초과여도 결정도가 높게 유지된다. Mn/Co 가  $1.0$  초과인 MCH 의 결정도가 높아지면, 일차 입자가 봉상의 형상으로 성장하는 것을 본원의 발명자들은 알아냈다. 상기 서술한 바와 같이 일차 입자가 봉상의 형상과 같은 이방성의 형상을 가지면, 등방성의 형상을 갖는 일차 입자와 비교하여, 이차 입자 중의 일차 입자의 밀도가 낮아진다고 생각된다. 본 실시형태의 MCH 에 있어서는, 높은 결정도가 상기 요건 (1) 을 충족하는 요인 중 하나라고 생각된다.
- [0087] <<조성식>>
- [0088] MCH 는, 하기 조성식 (I) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0089]  $\text{Ni}_{1-x-y-w}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_w(\text{OH})_{2+a} \cdots$  식 (I)
- [0090] 상기 조성식 (I) 중,  $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y \leq 0.5$ ,  $0 \leq w \leq 0.5$ ,  $x < y$ ,  $0 < x + y + w < 1$ ,  $0 \leq a$  를 만족하고, M 은 Fe, Cu, Ti, Mg, Al, Zn, Sn, Zr, Nb, Ga, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이다.
- [0091] w 가  $0$  초과인 경우, 얻어지는 CAM 을 사용한 전지의 사이클 특성이 높아지기 쉬운 관점에서 M 은 Ti, Mg, Al, Zr, Nb, W, Mo, B, 및 Si 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소인 것이 바람직하고, Al, Zr, Nb, 및 W 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소인 것이 보다 바람직하다.
- [0092] x 는,  $0.01$  이상이 바람직하고,  $0.02$  이상이 보다 바람직하고,  $0.03$  이상이 특히 바람직하다.
- [0093] x 는,  $0.44$  이하가 바람직하고,  $0.42$  이하가 보다 바람직하고,  $0.40$  이하가 특히 바람직하다.
- [0094] x 의 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0095] 상기 조성식 (I) 은,  $0.01 \leq x \leq 0.44$  를 만족하는 것이 바람직하고,  $0.02 \leq x \leq 0.42$  를 만족하는 것이 보다 바람직하고,  $0.03 \leq x \leq 0.40$  을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0096] y 는,  $0.02$  이상이 바람직하고,  $0.03$  이상이 보다 바람직하고,  $0.04$  이상이 특히 바람직하다.
- [0097] y 는,  $0.45$  이하가 바람직하고,  $0.43$  이하가 보다 바람직하고,  $0.41$  이하가 특히 바람직하다.
- [0098] y 의 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0099] 상기 조성식 (I) 은,  $0.02 \leq y \leq 0.45$  를 만족하는 것이 바람직하고,  $0.03 \leq y \leq 0.43$  을 만족하는 것이 보다 바람직하고,  $0.04 \leq y \leq 0.41$  을 만족하는 것이 특히 바람직하다.
- [0100]  $x + y + w$  는,  $0.20$  이상이 바람직하고,  $0.30$  이상이 보다 바람직하고,  $0.40$  이상이 특히 바람직하다.

- [0101]  $x+y+w$  는, 0.70 이하가 바람직하고, 0.66 이하가 보다 바람직하고, 0.60 이하가 특히 바람직하다.
- [0102]  $x+y+w$  의 상기 상한치 및 하한치는 임의로 조합할 수 있다.
- [0103] 상기 조성식 (I) 은,  $0 \leq a \leq 1.2$  를 만족하는 것이 바람직하다. 상기  $a$  는 각 금속 원소의 수산화물이 취할 수 있는 화학 조성에 따라 적절히 조정된다.
- [0104] <금속 복합 수산화물의 제조 방법>
- [0105] 본 실시형태의 MCH 의 제조 방법은, Ni 의 금속염의 용액과, Co 의 금속염의 용액과, Mn 의 금속염의 용액과, 착화제와, 알칼리 용액을 반응조에 공급하여 공침 반응을 실시하는 반응 공정을 포함한다. MCH 는, 공지된 배치식 공침전법 또는 연속식 공침전법에 의해 제조하는 것이 가능하다.
- [0106] 이하, Ni, Co, 및 Mn 을 포함하는 MCH 의 제조 방법을 일례로서 설명한다. 구체적으로는, JP-A-2002-201028 에 기재된 연속식 공침전법에 의해, 니켈염 용액, 코발트염 용액, 망간염 용액, 착화제, 알칼리 용액을 반응시켜,  $Ni_{(1-x'-y')}Co_xMn_{y'}(OH)_2$  로 나타내는 MCH 를 제조한다. 예를 들어, 상기 조성식 (I) 로 나타내는 MCH 를 제조하는 경우,  $x'$ ,  $y'$  는 상기 조성식 (I) 에 있어서의  $x$ ,  $y$  에 각각 대응시킨다.
- [0107] 니켈염 용액의 용질인 니켈염으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 황산니켈, 질산니켈, 염화니켈 및 아세트산니켈 중의 적어도 1 종을 사용할 수 있다.
- [0108] 코발트염 용액의 용질인 코발트염으로는, 예를 들어 황산코발트, 질산코발트, 염화코발트 및 아세트산코발트 중의 적어도 1 종을 사용할 수 있다.
- [0109] 망간염 용액의 용질인 망간염으로는, 예를 들어 황산망간, 질산망간, 염화망간 및 아세트산망간 중의 적어도 1 종을 사용할 수 있다.
- [0110] 또한, Ni, Co, 및 Mn 이외의 금속을 포함하는 MCH 를 제조하는 경우에도, 당해 금속의 황산염, 질산염, 염화물, 또는 아세트산염을 용질로서 사용할 수 있다.
- [0111] 금속염은, 상기  $Ni_{(1-x'-y')}Co_xMn_{y'}(OH)_2$  의 조성비에 대응하는 비율로 사용된다. 즉, 상기 금속염을 포함하는 혼합액 중에 있어서의 Ni, Co 및 Mn 의 몰비가, 상기 조성식의  $(1-x'-y') : x' : y'$  와 대응하도록 각 금속염의 양을 규정한다. 또, 용매로서 물이 사용된다.
- [0112] 착화제로는, 수용액 중에서, 니켈 이온, 코발트 이온 및 망간 이온과 착물을 형성 가능한 것이며, 예를 들어, 수산화암모늄, 황산암모늄, 염화암모늄, 탄산암모늄, 또는 불화암모늄 등의 암모늄 이온 공급체, 하이드라진, 에틸렌디아민 4 아세트산, 니트릴로 3 아세트산 및 우라실 2 아세트산 및 글리신을 들 수 있고, 암모늄 이온 공급체가 바람직하다.
- [0113] 니켈염 용액, 코발트염 용액, 망간염 용액 및 착화제를 포함하는 혼합액에 포함되는 착화제의 양은, 예를 들어 금속염 (니켈염, 코발트염, 및 망간염) 의 몰수의 합계에 대한 몰비가 0 보다 크고 2.0 이하인 것이 바람직하다.
- [0114] 착화제로서, 암모늄 이온 공급체를 사용하는 경우, 반응조 내의 용액의 총 체적에 대한 암모니아 농도는, 0.8 ~ 3.9 g/L 인 것이 바람직하고, 1.0 ~ 3.9 g/L 인 것이 보다 바람직하고, 1.0 ~ 3.0 g/L 인 것이 더욱 바람직하다. 암모니아 농도가 상기 범위 내에 있으면 요건 (1) 및 요건 (4) 를 충족하기 쉽다.
- [0115] 공침전법시에는, 니켈염 용액, 코발트염 용액, 망간염 용액, 및 착화제를 포함하는 혼합액의 pH 값을 조정하기 위해, 혼합액의 pH 가 알칼리성으로부터 중성으로 되기 전에, 혼합액에 알칼리 용액을 첨가한다. 알칼리 용액으로는, 예를 들어, 알칼리 금속 수산화물의 수용액을 예로서 들 수 있다. 또, 알칼리 금속 수산화물로는, 예를 들어 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 예로서 들 수 있다.
- [0116] 또한, 본 명세서에 있어서의 pH 의 값은, 혼합액의 온도가 40 °C 일 때에 측정된 값이라고 정의한다. 혼합액의 pH 는, 반응조로부터 샘플링한 혼합액의 온도가, 40 °C 가 되었을 때에 측정한다. 샘플링한 혼합액이 40 °C 미만인 경우에는, 혼합액을 40 °C 까지 가온하여 pH 를 측정한다. 샘플링한 혼합액이 40 °C 를 초과하는 경우에는, 혼합액을 40 °C 까지 냉각하여 pH 를 측정한다.
- [0117] 상기 니켈염 용액, 코발트염 용액, 및 망간염 용액 외에, 착화제를 반응조에 연속하여 공급하면, Ni, Co 및 Mn 이 반응하고,  $Ni_{(1-x'-y')}Co_xMn_{y'}(OH)_2$  가 생성된다.

- [0118] 반응 온도는, 50 ~ 80 °C 인 것이 바람직하고, 50 ~ 75 °C 인 것이 보다 바람직하고, 65 ~ 75 °C 인 것이 더욱 바람직하다. 반응 온도가 상기 하한치 이상이면, MCH의 결정이 성장하기 쉽고, 결정도가 향상되고, 결과적으로 상기 요건 (1)을 충족하기 쉬워진다. 반응 온도가 상기 상한치 이하이면, 반응을 제어하기 쉽다.
- [0119] 반응조 내의 pH 값은, pH 10.0 ~ 12.1 인 것이 바람직하고, pH 10.0 ~ 11.9 인 것이 보다 바람직하고, pH 11.5 ~ 11.9 인 것이 더욱 바람직하고, pH 11.5 ~ 11.8 인 것이 더욱 바람직하다. pH가 상기 범위 내에 있으면 MCH의 결정도와 결정의 이방성이 제어되어, 결과적으로 상기 요건 (1)을 충족하기 쉬워진다.
- [0120] 반응조 내에서 형성된 반응 침전물을 교반하면서 중화한다. 반응 침전물의 중화의 시간은, 예를 들어 1 ~ 24 시간이다.
- [0121] 연속식 공침전법에서 사용하는 반응조는, 형성된 반응 침전물을 분리하기 위해 오버플로시키는 타입의 반응조를 사용할 수 있다.
- [0122] 배치식 공침전법에 의해 MCH를 제조하는 경우, 반응조로는, 오버플로 파이프를 구비하지 않는 반응조, 및 오버플로 파이프에 연결된 농축조를 구비하고, 오버플로한 반응 침전물을 농축조로 농축하고, 다시 반응조에 순환시키는 기구를 갖는 장치 등을 들 수 있다.
- [0123] 반응조 내의 용액에, 산소를 포함하는 가스를 공급하는 것이 바람직하다. 반응조 내의 용액에, 산소를 포함하는 가스를 공급하면, MCH의 일부가 산화되면서 일차 입자가 성장한다. MCH의 일차 입자는 일반적으로 등방적으로 성장하는 것이 알려져 있지만, MCH의 일부가 산화되면서 일차 입자가 성장하는 경우, 일차 입자는 이방적으로 성장한다. 한편, 산소의 공급량이 지나치게 많으면, 과잉된 산화가 진행되고, MCH의 결정도가 저하된다. 산소를 포함하는 가스의 총 체적에 대한 산소 농도는, 0.01 ~ 1.0 체적% 인 것이 바람직하다. 산소 농도가 상기 하한치 이상이면, 일차 입자의 이방적인 성장이 촉진된다. 산소 농도가 상기 상한치 이하이면, 결정도의 저하가 억제된다. 결과적으로, 상기 요건 (1)을 충족하기 쉬워진다.
- [0124] 상기 서술한 반응조 내의 온도나 pH, 반응조 내의 용액의 총 체적에 대한 암모니아 농도, 반응조 내의 용액에 공급하는 산소 가스를 포함하는 가스의 산소 농도는, 얻어지는 MCH의 입자 강도, BET 비표면적, 입자경에 크게 영향을 미친다. 조성이 요건 (2)를 충족하는 상황에서는 그 영향은 특히 크다. 이 때문에, 상기 요건 (1), (3), (4)를 충족하기 위해서, 각종 조건을 적절히 조정하는 것이 바람직하다. 특히, 조성이 요건 (2)를 충족하는 상황에서는, 상기 서술한 바와 같이, MCH의 결정도가 저하되는 것이 알려져 있다. 결정도가 저하되면, 특히 상기 요건 (1)을 충족하기 어려워진다. 본 실시형태의 제조 방법에서는, 각종 조건을 최적화함으로써, 조성이 요건 (2)를 충족하는 상황에서도, 결정도 및 이방성이 높게 유지되어, 결과적으로 상기 요건 (1)을 충족하기 쉬워진다.
- [0125] 본 실시형태에 있어서는, 반응 온도를 50 ~ 80 °C 로 하고, pH를 10.0 ~ 11.9 로 하고, 반응조 내의 용액의 총 체적에 대한 암모니아 농도를 0.8 ~ 3.9 g/L 로 하고, 반응조 내의 용액에 공급하는 산소 가스를 포함하는 가스의 산소 농도를 0.01 ~ 1.0 체적% 로 하는 것이 바람직하고, 반응 온도를 65 ~ 75 °C 로 하고, pH를 11.5 ~ 11.8 로 하고, 반응조 내의 용액의 총 체적에 대한 암모니아 농도를 1.0 ~ 3.0 g/L 로 하고, 반응조 내의 용액에 공급하는 산소 가스를 포함하는 가스의 산소 농도를 0.02 ~ 0.05 체적% 로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0126] 이와 같은 반응 조건으로 함으로써, 상기 요건 (1), (3), (4)를 충족하는 MCH가 얻어지기 쉬워진다.
- [0127] 이상의 반응 후, 중화된 반응 침전물을 세정한 후에, 단리한다. 단리에는, 예를 들어 반응 침전물을 포함하는 슬러리 (요컨대, 공침물 슬러리)를 원심 분리나 흡인 여과 등으로 탈수하는 방법이 이용된다.
- [0128] 단리된 반응 침전물을 세정, 탈수, 건조 및 체 분류하고, Ni, Co 및 Mn을 포함하는 MCH가 얻어진다.
- [0129] 반응 침전물의 세정은, 물, 약산수, 알칼리성 세정액으로 실시하는 것이 바람직하다. 본 실시형태에 있어서는, 알칼리성 세정액으로 세정하는 것이 바람직하고, 수산화나트륨 수용액 또는 수산화칼륨 수용액으로 세정하는 것이 보다 바람직하다.
- [0130] 반응 침전물의 질량에 대해 10 질량배 이상의 물, 약산수, 알칼리성 세정액으로 세정하는 것이 바람직하다. 또, 사용하는 물, 약산수, 알칼리성 세정액의 온도는 30 °C 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 세정은 1 회 이상 실시하는 것이 바람직하다.
- [0131] 또한, 물 이외의 용액으로 세정을 실시한 다음에는, 추가로 물로 세정을 실시하여, 상기 용액 유래의 화합물이

반응 침전물에 잔존하지 않게 하는 것이 바람직하다.

- [0132] 건조 온도는, 80 ~ 250 °C 인 것이 바람직하고, 90 ~ 230 °C 인 것이 보다 바람직하다. 건조 시간은 0.5 ~ 30 시간인 것이 바람직하고, 1 ~ 25 시간인 것이 바람직하다. 건조 압력은, 상압이어도 되고, 감압이어도 된다.
- [0133] 이상의 공정에 의해, MCH 를 제조할 수 있다.
- [0134] <<리튬 이차 전지용 정극 활물질의 제조 방법>>
- [0135] CAM 의 제조 방법은, MCH 와, 리튬 화합물을 혼합하는 혼합 공정과, 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 500 °C 이상 1000 °C 이하의 온도에서 소성하는 소성 공정을 갖는다. 상기 방법에 의해 리튬 금속 복합 산화물인 CAM 을 제조할 수 있다.
- [0136] CAM 의 제조 방법에는, 상기 서술한 MCH 를 사용한다.
- [0137] [혼합 공정]
- [0138] MCH 와 리튬 화합물을 혼합한다.
- [0139] 본 실시형태에 사용하는 리튬 화합물은, 탄산리튬, 질산리튬, 아세트산리튬, 수산화리튬 (수화물을 포함한다), 산화리튬, 염화리튬 및 불화리튬 중 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다. 이들 중에서는, 수산화리튬 및 탄산리튬 중 어느 일방 또는 그 혼합물이 바람직하다. 또, 수산화리튬을 포함하는 원료 (시약 등) 가 탄산리튬을 포함하는 경우에는, 수산화리튬 중의 탄산리튬의 함유량은, 5 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0140] 리튬 화합물과 MCH 를, 최종 목적물의 조성비를 감안하여 혼합하고, 리튬 화합물과 MCH 의 혼합물을 얻는다. MCH 에 포함되는 금속의 합계량 1 에 대한 리튬의 양 (몰비) 은, 0.98 ~ 1.20 이 바람직하고, 1.04 ~ 1.10 이 보다 바람직하고, 1.05 ~ 1.10 이 특히 바람직하다.
- [0141] [소성 공정]
- [0142] 얻어진 혼합물을 산소 함유 분위기하, 500 °C 이상 1000 °C 이하의 소성 온도에서 소성한다. 혼합물을 소성함으로써, 리튬 금속 복합 산화물의 결정이 성장한다.
- [0143] 본 명세서에 있어서의 소성 온도란, 소성로 내의 분위기의 온도로서, 유지 온도의 최고 온도 (최고 유지 온도) 를 의미한다.
- [0144] 소성 공정이, 복수의 소성 단계를 갖는 경우, 소성 온도란, 각 소성 단계 중 최고 유지 온도에서 가열했을 때의 온도를 의미한다.
- [0145] 소성 온도는, 예를 들어 650 ~ 900 °C 인 것이 바람직하고, 680 ~ 850 °C 인 것이 보다 바람직하고, 700 °C ~ 820 °C 인 것이 특히 바람직하다. 소성 온도가 상기 범위의 하한치 이상이면, 강고한 결정 구조를 갖는 CAM 을 얻을 수 있다. 또, 소성 온도가 상기 범위의 상한치 이하이면, CAM 의 입자 표면의 리튬의 휘발을 저감할 수 있다.
- [0146] 소성에 있어서의 유지 시간은, 3 ~ 50 시간이 바람직하고, 4 ~ 20 시간이 보다 바람직하다. 소성에 있어서의 유지 시간이 상기 범위의 상한치 이하이면, 리튬의 휘발이 억제되어 전지 성능의 저하가 억제된다. 소성에 있어서의 유지 시간이 상기 범위의 하한치 이상이면, 결정의 발달이 촉진되어 전지 성능의 저하가 억제된다.
- [0147] 본 실시형태에 있어서, 최고 유지 온도에 이르는 소성 공정의 승온 속도는 80 °C / 시간 이상이 바람직하고, 100 °C / 시간 이상이 보다 바람직하고, 150 °C / 시간 이상이 특히 바람직하다. 최고 유지 온도에 이르는 가열 공정의 승온 속도는, 소성 장치에 있어서, 승온을 개시한 시간으로부터 유지 온도에 도달할 때까지의 시간으로부터 산출된다.
- [0148] 소성 공정은, 소성 온도가 상이한 복수의 소성 단계를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어, 제 1 소성 단계와, 제 1 소성 단계보다 고온에서 소성하는 제 2 소성 단계를 갖는 것이 바람직하다. 또한 소성 온도 및 소성 시간이 상이한 소성 단계를 갖고 있어도 된다.
- [0149] 소성 분위기로써, 원하는 조성에 따라 대기, 산소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합 가스 등이 사용되고, 필요하다면 복수의 소성 공정이 실시된다. 소성 분위기는, 산소 함유 분위기가 바람직하다.

- [0150] MCH 와 리튬 화합물의 혼합물은, 불활성 용융제의 존재하에서 소성되어도 된다. 불활성 용융제는, CAM 을 사용한 전지의 초기 용량이 손상되지 않는 정도로 첨가되고, 소성물에 잔류해도 된다. 불활성 용융제로는, 예를 들어 W02019/177032A1 에 기재된 것을 사용할 수 있다.
- [0151] 소성시에 사용하는 소성 장치는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 연속 소성로 또는 유동식 소성로 중 어느 소성로를 사용하여 실시해도 된다. 연속 소성로로는, 터널로 또는 롤러 하스 킬른을 들 수 있다. 유동식 소성로로는, 로터리 킬른을 사용해도 된다.
- [0152] 이상과 같이 MCH 와 리튬 화합물의 혼합물을 소성함으로써 CAM 이 얻어진다.
- [0153] CAM 의  $D_{50}$  은, 3.0 ~ 6.0  $\mu\text{m}$  인 것이 바람직하고, 3.0 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  인 것이 보다 바람직하고, 3.5 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  인 것이 더욱 바람직하다.
- [0154] 실시예
- [0155] 이하, 실시예에 의해, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0156] <MCH 및 CAM 의 각종 파라미터의 측정>
- [0157] 후술하는 방법으로 제조되는 MCH 및 CAM 의 각종 파라미터의 측정은, 상기 서술한 (평균 입자 강도), (입자 강도의 표준 편차), (평균 입자경  $D_{50}$ ), (조성), (BET 비표면적) 에서 설명한 측정 방법 등에 의해 실시하였다.
- [0158] <리튬 이차 전지용 정극의 제작>
- [0159] 후술하는 제조 방법으로 얻어지는 CAM 와 도전재 (아세틸렌 블랙) 와 바인더 (PVdF) 를, CAM : 도전재 : 바인더 = 92 : 5 : 3 (질량비) 의 조성이 되도록 더해 혼련함으로써, 페이스트상의 정극 합체를 조제하였다. 정극 합체의 조제시에는, N-메틸-2-피롤리돈을 유기 용매로서 사용하였다.
- [0160] 얻어진 정극 합체를, 집전체가 되는 두께 40  $\mu\text{m}$  의 Al 박에 도포하여 150  $^{\circ}\text{C}$  에서 8 시간 진공 건조를 실시하고, 리튬 이차 전지용 정극을 얻었다. 이 리튬 이차 전지용 정극의 전극 면적은 1.65  $\text{cm}^2$  로 하였다.
- [0161] <리튬 이차 전지 (코인형 하프 셀) 의 제작>
- [0162] 이하의 조작을, 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 실시하였다.
- [0163] 상기 서술한 리튬 이차 전지용 정극을, 코인형 전지 R2032 용의 파트 (호센 주식회사 제조) 의 하측 덮개에 알루미늄 박면을 아래로 향해 두고, 그 위에 폴리에틸렌제 다공질 필름의 위에 내열 다공층을 적층한 적층 필름 세퍼레이터 (두께 16  $\mu\text{m}$ ) 를 두었다. 여기에 전해액을 300  $\mu\text{l}$  주입하였다. 전해액은, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 에틸메틸카보네이트를 30 : 35 : 35 (체적비) 로 혼합한 혼합액에  $\text{LiPF}_6$  을 1 mol/l 가 되도록 용해한 액체를 사용하였다.
- [0164] 다음으로, 부극으로서 금속 리튬을 사용하여, 세퍼레이터의 상측에 두고, 개스킷을 개재하여 상측 덮개를 하고, 코킹기로 코킹하여 리튬 이차 전지 (코인형 하프 셀 R2032. 이하, 「코인형 하프 셀」 이라고 칭하는 경우가 있다.) 를 제작하였다.
- [0165] <초회 효율의 측정>
- [0166] 상기 서술한 방법으로 작성한 리튬 이차 전지의 초회 방전 용량 및 초회 효율은, 상기 서술한 (초회 효율) 에서 설명한 측정 방법 등에 의해 실시하였다. 초회 효율이 90.0 % 초과인 경우, 초회 효율이 높다고 평가한다.
- [0167] [실시예 1]
- [0168] 교반기 및 오버플로 파이프로 구비한 반응조 내에 물을 넣은 후, 수산화나트륨 수용액을 첨가하고, 액온을 70  $^{\circ}\text{C}$  로 유지하였다.
- [0169] 황산니켈 수용액, 황산코발트 수용액, 황산망간 수용액을 Ni : Co : Mn 의 몰비가 0.5 : 0.2 : 0.3 이 되도록 혼합하여, 혼합 원료액 1 을 조제하였다.
- [0170] 산소를 포함하는 가스를 유통하면서, 반응조 내에, 교반하, 혼합 원료액 1 및 황산암모늄 수용액을 착화제로 하여 연속적으로 첨가하였다. 반응조 내의 용액의 pH 가 11.8 (측정 온도 : 40  $^{\circ}\text{C}$ ) 이 되도록 수산화나트륨 수용액을 적시 적하하고, 조 내 암모늄 농도가 2.5 g/L 가 되도록 황산암모늄 수용액의 적하 속도를 조정하고,

반응 침전물 1 을 얻었다. 또한, 산소를 포함하는 가스의 총 체적에 대한 산소 농도를 0.04 체적% 로 하였다.

- [0171] 반응 침전물 1 의 질량에 대해, 20 배의 질량의 5 질량% 의 수산화나트륨 수용액을 사용하여, 반응 침전물 1 의 세정을 실시하였다. 세정 후, 원심 분리기로 탈수하고, 물로 세정, 탈수, 단리하여, 105 °C 에서 20 시간 건조시킴으로써, Ni, Co, 및 Mn 을 포함하는 MCH 1 을 얻었다. MCH 1 의 각종 파라미터에 대해 표 1 에 나타낸다 (이하, 실시예 2, 3, 비교예 1 ~ 2 도 동일하게 나타낸다.). 또한, 표 1 의 조성의 1-x-y-w, x, y, w 는 상기 식 (I) 에 대응하는 값이다.
- [0172] MCH 1 에 포함되는 Ni, Co, 및 Mn 의 합계량 1 에 대한 Li 의 양 (몰비) 이 1.07 이 되도록 탄산리튬을 칭량하였다. MCH 1 과 탄산리튬을 혼합하여 혼합물 1 을 얻었다.
- [0173] 이어서, 얻어진 혼합물 1 을, 산소 분위기하, 750 °C, 6 시간으로 소성하고, 리튬 금속 복합 산화물 분말을 얻었다. 얻어진 분말과 액운을 5 °C 로 조정된 순수물, 전체 양에 대해 상기 분말 질량의 비율이 0.3 이 되도록 혼합하여 제작한 슬러리를 20 분간 교반시킨 후, 탈수하고, 나아가 상기 분말의 2 배의 질량의 액운을 5 °C 로 조정된 순수물 린스 후, 단리하고, 150 °C 에서 건조시킴으로써 CAM 1 을 얻었다. CAM 1 의 각종 파라미터에 대해 표 1 에 나타낸다 (이하, 실시예 2, 3, 비교예 1 ~ 2 도 동일하게 나타낸다.).
- [0174] 얻어진 CAM 1 을 사용하여, 리튬 이차 전지를 제작하고, 초회 효율의 측정을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다 (이하, 실시예 2, 3, 비교예 1 ~ 2 도 동일하게 나타낸다).
- [0175] [실시예 2]
- [0176] MCH 제조시의 반응조 내의 용액의 pH 를 11.55 (측정 온도 : 40 °C), 조 내 암모늄 농도를 1.1 g/L 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, MCH 2 및 CAM 2 를 얻었다. 얻어진 CAM 2 를 사용하여, 리튬 이차 전지를 제작하고, 초회 효율의 측정을 실시하였다.
- [0177] [실시예 3]
- [0178] MCH 제조시에, 황산니켈 수용액, 황산코발트 수용액, 황산망간 수용액, 황산지르코늄 수용액을 Ni : Co : Mn : Zr 의 몰비가 0.548 : 0.199 : 0.248 : 0.005 가 되도록 혼합한 것, 반응조 내의 액운을 50 °C, 반응조 내의 용액의 pH 를 11.94 (측정 온도 : 40 °C), 조 내 암모늄 농도를 2.6 g/L 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, MCH 3 및 CAM 3 을 얻었다. 얻어진 CAM 3 을 사용하여, 리튬 이차 전지를 제작하고, 초회 효율의 측정을 실시하였다.
- [0179] [비교예 1]
- [0180] MCH 제조시의 반응조 내의 액운을 30 °C, 반응조 내의 pH 를 11.95 (측정 온도 : 40 °C), 조 내 암모늄 농도를 4.0 g/L 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, MCH 4 및 CAM 4 를 얻었다. 얻어진 CAM 4 를 사용하여, 리튬 이차 전지를 제작하고, 초회 효율의 측정을 실시하였다.
- [0181] [비교예 2]
- [0182] MCH 제조시에, 황산니켈 수용액, 황산코발트 수용액, 황산망간 수용액을 Ni : Co : Mn 의 몰비가 0.6 : 0.2 : 0.2 가 되도록 혼합한 것, 반응조 내의 액운을 60 °C, 반응조 내의 pH 를 12.2 (측정 온도 : 40 °C), 조내 암모늄 농도를 5.0 g/L 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, MCH 5 및 CAM 5 를 얻었다.
- [0183] 얻어진 CAM 5 를 사용하여, 리튬 이차 전지를 제작하고, 초회 효율의 측정을 실시하였다.

표 1

	MCH의 파라미터						CAM의 파라미터		전지 특성 초회 효율 [%]	
	조성			평균 입자경	입자 강도	BET 비표면적	평균 입자경	$D_{50}(CAM) / D_{50}(MCH)$		
	Ni 1-x-y-w	Co x	Mn y	M w	평균 입자 강도 [MPa]	표준 편차 [MPa]	[m <sup>2</sup> /g]	$D_{50}(CAM)$ [μm]		
실시예 1	0.50	0.20	0.30	0.00	43.2	10.2	13.9	4.4	1.1	90.8
실시예 2	0.50	0.20	0.30	0.00	37.0	4.5	16.7	4.5	1.2	90.8
실시예 3	0.548	0.199	0.248	0.005	43.1	9.0	37.5	3.7	1.1	92.9
비교예 1	0.50	0.20	0.30	0.00	60.6	4.8	8.4	6.7	1.7	88.7
비교예 2	0.60	0.20	0.20	0.00	43.3	13.8	16.8	4.0	1.6	88.9

[0184]

[0185]

요건 (1) ~ (4) 를 충족하는 실시예 1 ~ 3 의 MCH 가 전구체인 리튬 이차 전지용 CAM 을 사용한 리튬 이차 전지에서는, 초회 효율이 높아지는 것을 알 수 있었다. 또, 실시예 1 ~ 3 에 있어서는,  $D_{50}(CAM) / D_{50}(MCH)$  가 1.1 ~ 1.2 의 범위 내가 되어, MCH 로부터 CAM 을 제조할 때, 평균 입자경의 변화가 억제되는 것을 알 수 있었다.