



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월06일
(11) 등록번호 10-1694086
(24) 등록일자 2017년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7019746(분할)
(22) 출원일자(국제) 2011년09월02일
심사청구일자 2015년08월24일
(85) 번역문제출일자 2015년07월20일
(65) 공개번호 10-2015-0091183
(43) 공개일자 2015년08월07일
(62) 원출원 특허 10-2013-7032250
원출원일자(국제) 2011년09월02일
심사청구일자 2013년12월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/069996
(87) 국제공개번호 WO 2012/164763
국제공개일자 2012년12월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-123854 2011년06월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008243448 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가샤
일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
도야 히로유키
일본 792-0002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가샤 텐치
겐큐쇼 나이
후쿠이 아츠시
일본 792-0002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가샤 텐치
겐큐쇼 나이
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물과 그 제조 방법, 그 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질과 그 제조방법, 및 상기 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 2차 전지

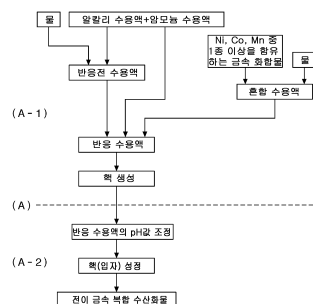
(57) 요약

전구체로서 이용하면, 소입경이며 입경 균일성이 높은 리튬 전이 금속 복합 산화물이 얻어지는 전이 금속 복합 수산화물의 제공을 목적으로 한다.

일반식 (1) : $M_xW_sA_t(OH)_{2+\alpha}(x+s+t=1, 0 \leq s \leq 0.05, 0 \leq s+t \leq 0.15, 0 \leq \alpha \leq 0.5, M \text{은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1}$

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



중 이상을 포함하는 전이 금속, A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소)로 표시되고, 상기 첨가 원소를 포함하는 화합물로 피복된 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물의 제조방법으로서, 핵 생성을 행하는 핵 생성 단계와, 형성된 핵을 성장시키는 입자 성장 단계를 포함하는 복합 수산화물 입자 제조 공정과, 이전의 공정에서 얻어진 복합 수산화물 입자의 표면에 금속 산화물 혹은 금속 수산화물을 포함하는 피복물을 형성하는 피복 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/36 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

일반식 (2) : $\text{Li}_{1+u}\text{M}_x\text{W}_s\text{A}_t\text{O}_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+s+t=1$, $0 < s \leq 0.05$, $0 < s+t \leq 0.15$, M은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속, A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소)로 표시되고, 층형 구조를 갖는 육방정계의 결정 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물로 이루어지는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질로서,

평균 입경이 3~6 μm , 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.58 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 비표면적이 $0.5 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 첨가 원소는, B, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 첨가 원소는, 적어도 알루미늄인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (2)에서의 M은, 적어도 Ni 및 Co를 포함하는 것인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (2)에서의 M은, 적어도 Ni 및 Mn을 포함하는 것인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (2)에서의 $s+t$ 가, $0.02 < s+t \leq 0.15$ 인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질.

청구항 8

정극이, 제1항 또는 제2항에 기재된 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질에 의해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물과 그 제조방법, 그 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질과 그 제조방법, 및 상기 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 2차 전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 휴대 전자 기기의 보급에 따라, 높은 에너지 밀도를 갖는 소형이고 경량인 비수계 전해질 2차 전지의 개발이 강하게 요구되고 있다. 또한, 모터 구동용 전원, 특히 수송 기기용 전원의 전지로서 고출력 2차 전지의 개발이 강하게 요구되고 있다.
- [0003] 이러한 2차 전지로서, 리튬 이온 2차 전지가 있다.
- [0004] 리튬 이온 2차 전지는, 부극 및 정극과 전해액 등으로 구성되고, 부극 및 정극의 활물질로서, 리튬을 탈리 및 삽입하는 것이 가능한 재료가 이용되고 있다.
- [0005] 이러한 리튬 이온 2차 전지에 관해서는, 현재 연구, 개발이 활발히 이루어지고 있는데, 그 중에서도, 층형 또는 스핀넬형의 리튬 금속 복합 산화물을 정극 재료로 이용한 리튬 이온 2차 전지는, 4 V급의 높은 전압이 얻어지기 때문에, 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서 실용화가 진행되고 있다.
- [0006] 현재까지 주로 제안된 재료로는, 합성이 비교적 용이한 리튬·코발트 복합 산화물(LiCoO_2)이나, 코발트보다 저렴한 니켈을 이용한 리튬·니켈 복합 산화물(LiNiO_2), 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), 망간을 이용한 리튬·망간 복합 산화물(LiMn_2O_4) 등을 들 수 있다.
- [0007] 이 중 리튬·니켈·코발트·망간 복합 산화물은, 사이클 특성이 양호하고, 저저항으로 고출력을 취출할 수 있는 재료로서 주목되고 있다.
- [0008] 그 양호한 성능을 얻기 위해서는, 균일한 입경을 갖는 리튬 복합 산화물을 정극 활물질로서 이용할 것이 요구된다.
- [0009] 이것은, 입도 분포가 넓은 복합 산화물을 사용하면, 전극 내에서 입자에 가해지는 전압이 불균일해짐으로써, 충방전을 반복하면 미립자가 선택적으로 열화되어, 사이클 열화가 잘 생기게 되는 등의 문제가 발생하기 때문이다. 따라서, 정극 재료의 성능을 향상시키기 위해서는, 정극 활물질인 리튬 복합 산화물에 관해, 소입경이고 입경이 균일한 입자가 되도록 제조하는 것이 중요해진다.
- [0010] 즉, 리튬 복합 산화물은, 통상, 복합 수산화물로부터 제조되기 때문에, 정극 재료의 성능을 향상시켜, 최종 제품인 고성능의 리튬 이온 2차 전지를 제조함에 있어서는, 정극 재료를 형성하는 리튬 복합 산화물의 원료가 되는 복합 수산화물로서, 소입경이고 좁은 입도 분포를 갖는 입자로 이루어지는 복합 수산화물을 사용하는 것이 필요해진다.
- [0011] 또한, 리튬 복합 산화물의 입도 분포에 관해, 예컨대, 특허문헌 1에는, 입도 분포 곡선에 있어서, 그 누적 빈도가 50%인 입경을 의미하는 평균 입경 D_{50} 이 3~15 μm , 최소 입경이 0.5 μm 이상, 최대 입경이 50 μm 이하인 입도 분포를 갖는 입자이며, 또한, 그 누적 빈도가 10%인 D_{10} 과 90%인 D_{90} 의 관계에 있어서, D_{10}/D_{50} 이 0.60~0.90, D_{10}/D_{90} 이 0.30~0.70인 리튬 복합 산화물이 개시되어 있다. 그리고, 이 리튬 복합 산화물은, 높은 충전성을 갖고, 충방전 용량 특성 및 고출력 특성이 우수하고, 충방전 부하가 큰 조건하에서도 잘 열화되지 않기 때문에, 이 리튬 복합 산화물을 이용하면, 우수한 출력 특성을 가지며, 또한, 사이클 특성의 열화가 적은 리튬 이온 비수 전해액 2차 전지를 얻을 수 있다는 기재도 있다.
- [0012] 그러나, 특허문헌 1에 개시되어 있는 리튬 복합 산화물은, 평균 입경 3~15 μm 에 대하여, 최소 입경이 0.5 μm 이상, 최대 입경이 50 μm 이하로 되어 있는 점에서 미세 입자 및 조대 입자가 포함되어 있다.
- [0013] 그리고, 상기 D_{10}/D_{50} 및 D_{10}/D_{90} 으로 규정되는 입도 분포에서는, 입경 분포의 범위가 좁다고는 할 수 없다.
- [0014] 즉, 특허문헌 1의 리튬 복합 산화물은, 입경 균일성이 충분히 높은 입자라고는 할 수 없어, 이러한 리튬 복합 산화물을 채용해도, 정극 재료의 성능 향상은 기대할 수 없고, 충분한 성능을 갖는 리튬 이온 비수 전해액 2차 전지를 얻기는 어렵다.
- [0015] 또한, 입도 분포를 개선하는 것을 목적으로 한, 복합 산화물의 원료가 되는 복합 수산화물의 제조방법에 관해서도 제안이 이루어져 있다.
- [0016] 특허문헌 2에서는, 비수 전해질 전지용 정극 활물질의 제조방법에 있어서, 2종 이상의 전이 금속염을 포함하는

수용액을, 또는 상이한 전이 금속염의 2종 이상의 수용액과 알칼리 용액을 동시에 반응조에 투입하고, 환원제를 공존시키면서, 또는 불활성 가스를 통기하면서 공침시킴으로써, 전구체인 수산화물 또는 산화물을 얻는 방법이 제안되어 있다.

[0017] 그러나, 특허문헌 2의 기술은, 생성된 결정을 분급하면서 회수하는 것이기 때문에, 균일한 입경의 생성물을 얻기 위해서는, 제조 조건을 엄밀히 관리할 필요가 있는 것으로 생각되고, 공업적 규모의 생산은 어렵다. 더구나, 큰 입경의 결정 입자는 얻을 수 있어도, 소입경의 입자를 얻기는 어렵다.

[0018] 또한, 최근에는 여러가지 원소를 첨가하여, 한층 더 성능 향상에 대한 노력이 이루어지고 있고, 텅스텐에 관해서는 반응 저항을 저하시키는 작용이 있어, 고출력화의 효과를 기대할 수 있다.

[0019] 예컨대, 특허문헌 3에서는, 정극 활물질의 주위에 Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Mo으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 금속 및/또는 이들 복수개의 조합에 의해 얻어지는 금속간 화합물, 및/또는 산화물을 피복한 정극 활물질이 제안되어 있다. 이러한 피복에 의해, 산소 가스를 흡수시켜 안전성을 확보할 수 있다고 되어 있지만, 출력 특성에 관해서는 전혀 개시되어 있지 않다. 또한, 개시되어 있는 제조방법은, 유성 불밀을 이용하여 피복하는 것으로, 이러한 피복 방법에서는, 정극 활물질에 물리적인 손상을 가하여, 전지 특성이 저하되어 버린다.

[0020] 또한, 특허문헌 4에서는, 적어도 층형 구조의 리튬 전이 금속 복합 산화물을 갖는 비수 전해질 2차 전지용 정극 활물질로서, 그 리튬 전이 금속 복합 산화물은, 1차 입자 및 그 응집체인 2차 입자의 일방 또는 양방으로 이루어지는 입자의 형태로 존재하고, 그 입자의 적어도 표면에, 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 구비하는 화합물을 갖는 비수 전해질 2차 전지용 정극 활물질이 제안되어 있다.

[0021] 이에 따라, 한층 더 엄격한 사용 환경하에서도 우수한 전지 특성을 갖는 비수 전해질 2차 전지용 정극 활물질이 얻어지며, 특히, 입자의 표면에 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 화합물을 가짐으로써, 열안정성, 부하 특성 및 출력 특성의 향상을 저해하지 않고, 초기 특성이 향상된다고 되어 있다.

[0022] 그러나, 몰리브덴, 바나듐, 텅스텐, 붕소 및 불소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소에 의한 효과는, 초기 특성, 즉 초기 방전 용량 및 초기 효율의 향상에 있다고 기재되어 있으며, 출력 특성에 대해 언급한 것은 아니다. 또한, 개시되어 있는 제조방법에 의하면, 첨가 원소를 리튬 화합물과 동시에 열처리한 수산화물과 혼합하여 소성하기 때문에, 첨가 원소의 일부가 층형으로 배치되어 있는 니켈과 치환되어 버려 전지 특성의 저하를 초래하는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0023] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 제2008-147068호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 공개 제2003-86182호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허 공개 평11-16566호 공보
(특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허 공개 제2005-251716호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0024] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여, 전구체로서 이용하면, 소입경이며 입경 균일성이 높고, 리튬 전이 금속 복합 산화물이 얻어지는 전이 금속 복합 수산화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0025] 또한, 전지에 이용한 경우에 측정되는 정극 저항의 값을 저감시킬 수 있는 비수계 2차 전지용 정극 활물질과 함께, 그 정극 활물질을 이용한 고용량이며 열적 안전성이 높고, 고출력이 얻어지는 비수계 전해질 2차 전지를 제

공하는 것을 목적으로 한다.

[0026] 또한, 본 발명에 관련된 전이 금속 복합 수산화물 및 정극 활물질의 공업적인 제조 방법을 제공하는 것도 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

[0027] 본 발명자들은, 리튬 이온 2차 전지의 정극 재료로서 이용한 경우에, 우수한 전지 특성을 발휘할 수 있는 리튬 전이 금속 복합 산화물에 관해 예의 검토한 결과, 정석시의 pH 제어에 의해 핵 생성 단계와 입자 성장 단계로 분리함으로써, 전이 금속 복합 수산화물의 입도 분포의 제어가 가능하다는 지견을 얻었다. 또한, 정석물을 적어도 텅스텐 화합물이 용해된 슬러리 중에 유지하여 pH 제어함으로써, 입자 표면에 텅스텐 피복물이 형성된 복합 수산화물이 얻어지고, 그 복합 수산화물을 전구체로서 이용함으로써, 전지의 고용량과 고출력을 실현할 수 있는 정극 활물질이 얻어진다는 지견을 얻었다. 본 발명은 이들 지견에 기초하여 완성된 것이다.

[0028] 즉, 본 발명의 제1 발명인 전이 금속 복합 수산화물의 제조방법은, 일반식 (1) : $M_xW_sA_t(OH)_{2+\alpha}$ ($x+s+t=1$, $0 < s \leq 0.05$, $0 < s+t \leq 0.15$, $0 \leq \alpha \leq 0.5$, M은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속, A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소)로 표시되고, 그 첨가 원소를 포함하는 화합물로 피복된 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물의 제조방법으로서, 전이 금속 복합 수산화물에서의 M의 원자비에 대응하는 전이 금속의 원자비를 갖는 금속 화합물과 암모늄 이온 공급체를 포함하는 핵 생성용 수용액을, 액온 25℃ 기준으로 pH가 12.0~14.0이 되도록 제어하여 핵 생성을 행하는 핵 생성 단계와, 그 핵 생성 단계에서 형성된 핵을 함유하는 입자 성장용 수용액을, 액온 25℃ 기준으로 pH가 10.5~12.0의 범위에서 핵 생성 단계에서의 pH보다 낮아지도록 제어하여, 생성된 핵을 성장시키는 입자 성장 단계를 포함하는 복합 수산화물 입자 제조 공정과, 그 입자 제조 공정에서 얻어진 복합 수산화물 입자를, 적어도 텅스텐 화합물을 포함하는 수용액과 혼합하여 슬러리화하고, 슬러리의 pH를 액온 25℃ 기준으로 7~9로 제어함으로써, 텅스텐 및 첨가 원소의 금속 산화물 혹은 금속 수산화물을 포함하는 피복물을, 얻어진 복합 수산화물 입자의 표면에 형성하는 피복 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 제2 발명은, 제1 발명에서의 첨가 원소가, B, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, 본 발명의 제3 발명은, 그 첨가 원소가, 적어도 Al을 포함하는 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명의 제4 발명은, 제1 내지 제3 발명에서의 텅스텐 화합물이, 텅스텐산암모늄, 텅스텐산나트륨 중 어느 하나, 또는 그 양자인 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 제5 발명은, 제4 발명에서의 피복 공정에서, 텅스텐 화합물이 텅스텐산암모늄이고, 슬러리 중에, 25% 암모니아 수용액으로 텅스텐산암모늄 포화 수용액에 대하여 0.5~25 용량% 상당의 암모니아를 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 본 발명의 제6 발명은, 제3~제5 발명에서의 피복 공정에서, 슬러리 중에 알루미늄산나트륨을 첨가하는 것을 특징으로 하고, 본 발명의 제7 발명은, 제6 발명에서의 피복 공정에서, 슬러리 중에 황산을 첨가함으로써 pH를 제어하고, 텅스텐 및 알루미늄의 화합물을 동시에 석출시켜, 복합 수산화물 표면을 피복하는 것을 특징으로 하는 전이 금속 복합 수산화물의 제조방법이다.

[0033] 본 발명의 제8 발명은, 일반식 (1) : $M_xW_sA_t(OH)_{2+\alpha}$ ($x+s+t=1$, $0 < s \leq 0.05$, $0 < s+t \leq 0.15$, $0 \leq \alpha \leq 0.5$, M은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속, A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소)로 표시되고, 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물로서, 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 대략 구형의 2차 입자이고, 그 2차 입자는, 평균 입경이 3~7 μm 이고, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.55 이하이고, 텅스텐 및 첨가 원소의 금속 산화물 혹은 금속 수산화물을 포함하는 피복물이 표면에 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명의 제9 발명은, 제8 발명에서의 전이 금속 복합 수산화물의 비표면적이, 5~30 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 전이 금속 복합 수산화물이다.

[0035] 본 발명의 제10 발명은, 제8 및 제9 발명에서의 첨가 원소가, B, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하고, 제11 발명은, 제8~제10 발명에서의 일반식 (1)의 s+t가,

0.02<s+t≤0.15인 것을 특징으로 하는 전이 금속 복합 수산화물이다.

[0036] 제12 발명은, 제10 및 제11 발명에서의 피복물이, 산화텅스텐 수화물과 수산화알루미늄을 포함하는 혼합물인 것을 특징으로 하는 전이 금속 복합 수산화물이다.

[0037] 본 발명의 제13 발명은, 일반식 (2) : $Li_{1+u}M_xW_sA_tO_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+s+t=1$, $0 < s \leq 0.05$, $0 < s+t \leq 0.15$, M은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속, A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소)로 표시되고, 층형 구조를 갖는 육방정계의 결정 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물로 이루어지는 정극 활물질의 제조방법으로서, 제1 내지 제4 발명 중 어느 하나에 기재된 제조방법에 의해 전이 금속 복합 수산화물을 얻는 수산화물 입자 제조 공정과, 그 전이 금속 복합 수산화물과 리튬 화합물을 혼합하여 리튬 혼합물을 형성하는 혼합 공정과, 혼합 공정에서 형성된 리튬 혼합물을, 산화성 분위기 중, 700℃~1000℃의 온도에서 소성하는 소성 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 제조방법이다.

[0038] 본 발명의 제14 발명은, 제13 발명에서의 리튬 혼합물이, 그 리튬 혼합물에 포함되는 리튬 이외의 금속의 원자수의 합과 리튬의 원자수의 비가, 1 : 0.95~1.5가 되도록 조정된 리튬 혼합물인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 제조방법이다.

[0039] 본 발명의 제15 발명은, 제13 발명에서의 소성 공정에서, 소성 전에 미리 350℃~800℃의 온도에서 하소를 행하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 제조방법이다.

[0040] 본 발명의 제16 발명은, 일반식 (2) : $Li_{1+u}M_xW_sA_tO_2$ ($-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+s+t=1$, $0 < s \leq 0.05$, $0 < s+t \leq 0.15$, M은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속, A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소)로 표시되고, 층형 구조를 갖는 육방정계의 결정 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물로 이루어지는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질로서, 평균 입경이 3~8 μm, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.60 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질이다.

[0041] 본 발명의 제17 발명은, 제16 발명에서의 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 비표면적이, 0.5~2.0 m²/g인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질이다.

[0042] 본 발명의 제18 발명은, 제16 및 제17 발명에서의 첨가 원소가, B, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo 으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질이고, 또한 제19 발명은, 그 첨가 원소가 적어도 Al을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0043] 본 발명의 제20 발명은, 제16 내지 제19 발명에서의 일반식 (2)의 M이, 적어도 Ni 및 Co를 포함하는 것인 것을 특징으로 하고, 제21 발명은, 제16 내지 제19 발명에서의 일반식 (2)의 M이, 적어도 Ni 및 Mn을 포함하는 것인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질이다.

[0044] 본 발명의 제22 발명은, 제16 내지 제21 발명에서의 일반식 (2)의 s+t가, 0.02<s+t≤0.15인 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질이다.

[0045] 본 발명의 제23 발명은, 제16 내지 제22 발명에서의 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질에 의해 정극이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 2차 전지이다.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 의해, 소입경이며 입도 분포가 좁고 단분산성인 전이 금속 복합 수산화물이 얻어지고, 얻어진 전이 금속 복합 수산화물을 전구체로서 이용한 경우에 얻어지는 리튬 전이 금속 복합 산화물로 이루어지는 정극 활물질은, 비수계 2차 전지의 고용량화, 고열안정화, 및 고출력화를 가능하게 하는 것으로, 이 정극 활물질을 포함하는 정극으로 구성된 비수계 2차 전지는, 우수한 전지 특성을 구비한 것이 된다.

[0047] 본 발명에 관련된 전이 금속 복합 수산화물 및 정극 활물질의 제조방법은, 모두 용이하고 대규모 생산에 알맞은 것으로, 그 공업적 가치는 매우 크다.

도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물을 제조하는 공정의 개략 플로우 차트이다.
- 도 2는 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물을 제조하는 다른 공정의 개략 플로우 차트이다.
- 도 3은 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물로부터 리튬 전이 금속 복합 산화물을 제조하는 공정의 개략 플로우 차트이다.
- 도 4는 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물을 제조하고 나서, 비수계 전해질 2차 전지를 제조하기까지의 개략 플로우 차트이다.
- 도 5는 전지 평가에 사용한 코인형 전지(B)의 개략 단면도이다.
- 도 6은 교류 임피던스 평가의 측정예와 해석에 사용한 등가 회로이다.
- 도 7은 본 발명의 리튬 전이 금속 복합 수산화물(정극 활물질)의 FE-SEM 사진(관찰 배율 1000배)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 본 발명은 이하의 발명에 관한 것이다.
- [0050] 1. 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 전구체가 되는 전이 금속 복합 수산화물과 그 제조방법.
- [0051] 2. 상기 1에 기재된 전이 금속 복합 수산화물을 이용한 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질과 그 제조방법.
- [0052] 3. 상기 2에 기재된 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 2차 전지.
- [0053] 이하, 상기 1 내지 3의 발명을 상세히 서술하는데, (1) 전이 금속 복합 수산화물과 그 제조방법에 관해 설명한 후, (2) 그 전이 금속 복합 수산화물을 전구체로서 이용한 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질과 그 제조방법, (3) 최종 제품인 비수계 전해질 2차 전지에 관해 설명한다.
- [0054] 1-1. 전이 금속 복합 수산화물
- [0055] 본 발명의 전이 금속 복합 수산화물(이하, 간단히 본 발명의 복합 수산화물이라고 함)은, 일반식 (1) : $M_xW_sA_t(OH)_{2+a}(x+s+t=1, 0<s\leq 0.05, 0<s+t\leq 0.15, 0\leq a\leq 0.5, M$ 은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속, A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소)로 표시되고, 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 대략 구형의 2차 입자이고, 그 2차 입자는, 평균 입경이 3~7 μm 이고, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.55 이하이고, 텅스텐 및 첨가 원소의 금속 산화물 혹은 금속 수산화물을 포함하는 피복물이 표면에 형성되어 있다.
- [0056] 그리고, 본 발명의 복합 수산화물은, 본 발명의 정극 활물질의 전구체로서 특히 알맞은 것이다.
- [0057] 이하에, 본 발명의 정극 활물질의 전구체에 사용하는 것을 전제로 하여 설명한다.
- [0058] [입자 구조]
- [0059] 본 발명의 복합 수산화물은, 대략 구형의 입자, 구체적으로는, 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 대략 구형의 2차 입자로 이루어지도록 조정되어 있다. 이러한 구조로 함으로써, 본 발명의 정극 활물질을 형성하는 소결 공정에서, 입자 내로의 리튬의 확산이 충분히 행해져, 리튬의 분포가 균일하고 양호한 정극 활물질이 형성된다.
- [0060] 또한, 상기 1차 입자가 랜덤 방향으로 응집하여 2차 입자를 형성한 것이면, 보다 바람직하다.
- [0061] 1차 입자가 랜덤 방향으로 응집함으로써, 1차 입자 사이에 거의 균일하게 공극이 생기기 때문에, 2차 입자를 리튬 화합물과 혼합하여 소성하는 경우, 용융한 리튬 화합물이 2차 입자 내에 골고루 퍼져, 리튬의 확산이 충분히 행해진다.
- [0062] [입도 분포]
- [0063] 본 발명의 복합 수산화물은, 그 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이, 0.55 이하가 되도록 조정되어 있다.
- [0064] 정극 활물질의 입도 분포는, 원료인 복합 수산화물의 영향을 강하게 받기 때문에, 복합 수산화물에 미립자 혹은

조대 입자가 혼입되어 있으면, 정극 활물질에도 동일한 입자가 존재하게 된다.

- [0065] 즉, $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.55를 초과하여, 입도 분포가 넓은 상태이면, 정극 활물질에도 미립자 혹은 조대 입자가 존재하게 된다.
- [0066] 또한, 미립자가 많이 존재하는 정극 활물질을 이용하여 정극을 형성한 경우에는, 미립자의 국소적인 반응에 기인하여 발열될 가능성이 있어, 안전성이 저하됨과 함께 미립자가 선택적으로 열화되기 때문에 사이클 특성이 악화되어 버린다.
- [0067] 한편, 대직경 입자가 많이 존재하는 정극 활물질을 이용하여 정극을 형성한 경우에는, 전해액과 정극 활물질의 반응 면적을 충분히 취할 수 없어 반응 저항의 증가에 의해 전지 출력이 저하된다.
- [0068] 본 발명의 복합 수산화물에 있어서, 지표 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이, 0.55 이하가 되도록 조정해 두면, 본 발명의 복합 수산화물을 원료로 하여 얻어지는 정극 활물질도 입도 분포의 범위가 좁아져, 입자경을 균일화할 수 있다.
- [0069] 즉, 얻어지는 정극 활물질의 입도 분포를, 지표 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 을 0.6 이하로 할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 복합 수산화물을 원료로 하여 얻어진 정극 활물질에 의해 형성된 전극을 갖는 전지를, 양호한 사이클 특성 및 출력을 갖는 것으로 한다.
- [0070] 여기서, 폭넓은 정극 분포를 갖는 복합 수산화물 입자를, 분급하여 입도 분포가 좁은 복합 수산화물을 얻는 것도 생각할 수 있지만, 본 발명의 복합 수산화물 입자와 같은 평균 입경에서는, 사용 가능한 메시의 체 자체가 없어, 체에 의한 분급은 곤란하다. 또한, 습식 사이클론과 같은 장치를 이용해도 충분히 좁은 입도 분포로 분급할 수는 없어, 공업적인 분급 방법에서는, 입경이 균일하고 입도 분포가 좁은 복합 수산화물을 얻는 것이 곤란하다.
- [0071] 일례로서 교반기와 오버플로우 파이프를 구비한 원통형 반응조를 이용하여, 황산니켈과 황산코발트의 혼합 수용액과 암모니아수를 반응조에 첨가하면서 pH를 11.5~12.0으로 제어하고, 반응조 내가 정상 상태로 된 후, 오버플로우 파이프로부터 조성이 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 인 복합 수산화물 입자를 연속적으로 채취했다. 그 얻어진 복합 수산화물 입자를 습식 사이클론(하이드로사이클론, 니혼 화학 기계 제조 주식회사 제조, NHC-1)을 이용하여, 공급 압력을 높여 조대 가루를 제거한 후, 다시 공급 압력을 낮추어 미립을 제거했지만, 평균 입경 6.5, $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.65인 복합 수산화물 입자밖에 얻어지지 않았다.
- [0072] 또, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 에 있어서, d_{10} 은, 각 입경에서의 입자수를 입경이 작은 쪽부터 누적하여, 그 누적 체적이 전체 입자의 합계 체적의 10%가 되는 입경을 의미하고 있다. 또한, d_{90} 은, 동일하게 입자수를 누적하여, 그 누적 체적이 전체 입자의 합계 체적의 90%가 되는 입경을 의미하고 있다.
- [0073] 평균 입경(d_{50})이나, d_{90} , d_{10} 을 구하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 레이저광 회절 산란식 입도 분석계로 측정된 체적 적산치로부터 구할 수 있다.
- [0074] [평균 입경]
- [0075] 본 발명의 복합 수산화물은, 그 평균 입경이 3~7 μm 로 조정되어 있다.
- [0076] 평균 입경을 3~7 μm 로 제어함으로써, 본 발명의 복합 수산화물을 전구체로 하여 형성되는 정극 활물질도, 소정의 평균 입경(3~8 μm)으로 조정하는 것이 가능해져, 원하는 정극 활물질을 형성할 수 있다.
- [0077] 여기서, 복합 수산화물의 평균 입경이 3 μm 미만이면, 형성되는 정극 활물질의 평균 입경도 작아지고, 정극의 충전 밀도가 저하되어, 용적당의 전지 용량이 저하된다. 또한, 비표면적이 지나치게 커지는 경우가 있다. 반대로, 복합 수산화물의 평균 입경이 7 μm 를 초과하면, 정극 활물질의 비표면적이 저하되어 전해액과의 계면이 감소함으로써, 정극의 저항이 상승하여 전지의 출력 특성의 저하를 초래한다.
- [0078] 따라서, 본 발명의 복합 수산화물은, 그 평균 입경이 3~7 μm 로 조정되고, 그 조정된 복합 수산화물을 원료로 하여 본 발명의 정극 활물질을 형성할 수 있고, 이 정극 활물질을 이용한 정극을 전지에 사용했을 때에, 우수한 전지 특성을 얻을 수 있는 것이다.
- [0079] [비표면적]

- [0080] 본 발명의 복합 수산화물은, 그 비표면적이 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 조정되어 있다.
- [0081] 비표면적을 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 제어함으로써, 본 발명의 복합 수산화물을 전구체로 하여 형성되는 정극 활물질의 비표면적을 소정의 범위($0.5 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$)로 조정할 수 있다.
- [0082] 여기서, 복합 수산화물의 비표면적이 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면, 형성되는 정극 활물질의 비표면적도 작아져, 전지의 출력 특성이 저하되는 경우가 있을 뿐만 아니라, 리튬 화합물과의 혼합 후의 소성에 있어서, 충분히 반응이 진행되지 않는 경우가 있다.
- [0083] 한편, 복합 수산화물의 비표면적이 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하면, 정극 활물질의 비표면적이 지나치게 커져, 정극 활물질의 열안정이 저하되는 경우가 있을 뿐만 아니라, 상기 소성시에 입자끼리의 소결이 진행되어, 조대 입자가 형성되는 경우가 있다.
- [0084] [복합 수산화물의 조성]
- [0085] 본 발명의 복합 수산화물은, 그 조성이, 하기 일반식 (1)로 표시되는 바와 같이 조정된다.
- [0086] 이러한 조성으로 함으로써, 이 복합 수산화물을 전구체로 하여 리튬 전이 금속 복합 산화물을 제조하면, 이 리튬 전이 금속 복합 산화물을 정극 활물질로 하는 전극을 전지에 이용한 경우, 측정되는 정극 저항의 값을 낮게 할 수 있어, 전지의 출력 특성을 양호한 것으로 할 수 있다.
- [0087] [화학식 1]
- $$\text{M}_x\text{W}_s\text{A}_t(\text{OH})_{2+\alpha} \cdots (1)$$
- $x + s + t = 1$ 、 $0 < s \leq 0.05$ 、 $0 < s + t \leq 0.15$ 、
- [0088] $0 \leq \alpha \leq 0.5$
- [0089] · M은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속
- [0090] · A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소
- [0091] 본 발명의 복합 수산화물은, 리튬 전이 금속 복합 산화물의 전구체가 될 수 있는 조성으로 할 수 있는데, 구체적으로는 하기 일반식 (1-1), (1-2)로 표시되는 복합 수산화물로 하는 것이 바람직하다.
- [0092] [화학식 2]
- $$\text{Ni}_{1-x-s-t}\text{Co}_x\text{W}_s\text{A}_t(\text{OH})_{2+\alpha} \cdots (1-1)$$
- $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < s \leq 0.05$ 、 $0 < s + t \leq 0.15$ 、
- [0093] $x + s + t < 0.3$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$
- [0094] · A는 Ni, Co 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소
- [0095] [화학식 3]
- $$\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{W}_s\text{A}_t(\text{OH})_{2+\alpha} \cdots (1-2)$$
- $x + y + z + s + t = 1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、
- [0096] $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 < s \leq 0.05$ 、
- $0 < s + t \leq 0.15$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$
- [0097] · A는 Ni, Co, Mn 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소
- [0098] 또한, 이 복합 수산화물을 전구체로 하여 정극 활물질을 얻은 경우, 복합 수산화물의 조성비는, 정극 활물질에 있어서도 유지된다. 따라서, 본 발명의 복합 수산화물의 조성비는, 얻고자 하는 정극 활물질과 동일해지도록 조정해 둔다.

- [0099] [입자 구조]
- [0100] 본 발명의 복합 수산화물은, 텅스텐 및 첨가 원소의 금속 산화물 혹은 금속 수산화물을 포함하는 피복물이 그 입자의 표면에 형성되어 있다.
- [0101] 이에 따라, 텅스텐 및 첨가 원소를 정극 활물질에 균일하게 함유시킬 수 있다. 정극 활물질에 텅스텐 및 첨가 원소를 함유시킬 목적이면, 복합 수산화물 입자의 표면에 피복물을 부분적으로 형성시키는 것만으로도 좋지만, 정극 활물질의 개개의 입자 사이에서 텅스텐 및 첨가 원소의 함유량의 변동을 억제시키기 위해서는, 복합 수산화물 입자의 표면에 균일하게 피복물을 부착시켜, 얇은 피복층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0102] 또한, 텅스텐 및 첨가 원소의 함계량이 적은 경우, 상기 일반식 (1)에서의 M으로서 포함되는 전이 금속과 텅스텐 및 첨가 원소가 혼합된 금속 산화물 혹은 금속 수산화물로서 피복층을 형성시켜도 좋다.
- [0103] 이에 따라, 적은 양의 텅스텐 및 첨가 원소여도 개개의 입자 사이에서 균일하게 함유량을 제어할 수 있다.
- [0104] 또한, 첨가 원소로서 열적 안정성을 높이기 위해 알루미늄을 선택한 경우에는, 상기 피복물이 산화텅스텐 수화물과 수산화알루미늄을 포함하는 혼합물인 것이 바람직하다. 이에 따라, 텅스텐과 알루미늄의 상승 효과에 의해, 전지의 출력 특성과 열적 안정을 충분히 개선할 수 있다.
- [0105] 1-2. 전이 금속 복합 수산화물의 제조방법
- [0106] 상기 특성을 갖는 본 발명의 복합 수산화물은, 이하의 방법에 의해 제조되는 것이다.
- [0107] 본 발명의 복합 수산화물의 제조방법은, 정석 반응에 의해 얻은 전이 금속 복합 수산화물 입자의 표면에 텅스텐 및 첨가 원소를 포함하는 피복물을 형성하여 제조하는 방법으로서,
- [0108] (A-1) 핵 생성을 행하는 핵 생성 단계와,
- [0109] (A-2) 핵 생성 단계에서 생성된 핵을 성장시키는 입자 성장 단계를 포함하는 (A) 복합 수산화물 입자 제조 공정과,
- [0110] (B) 텅스텐 및 첨가 원소의 금속 산화물 혹은 금속 수산화물을 포함하는 피복물을 상기 복합 수산화물 입자의 표면에 형성하는 피복 공정을 포함하고 있다.
- [0111] 즉, 종래의 연속 정석법은, 핵 생성 반응과 입자 성장 반응이 동일한 조 내에서 동일한 시기에 진행되기 때문에, 입도 분포가 광범위해진다. 한편, 본 발명의 복합 수산화물의 제조방법은, 주로 핵 생성 반응이 발생하는 시간(핵 생성 공정)과, 주로 입자 성장 반응이 발생하는 시간(입자 성장 공정)을 명확히 분리하여 좁은 입도 분포를 얻는 것이다.
- [0112] 또한, 상기 입자 제조 공정에서 얻어진 복합 수산화물 입자의 표면에 균일하게 텅스텐 및 첨가 원소의 금속 산화물 혹은 금속 수산화물을 포함하는 피복물을 형성하는 것에 특징을 갖고 있다.
- [0113] 맨 먼저, 본 발명의 복합 수산화물의 제조방법에 관해, 도 1에 기초하여 개략적으로 설명한다. 또, 도 1 및 도 2에서는, (A-1)의 핵 생성 단계, (A-2)의 입자 성장 단계를 합쳐 (A) 복합 수산화물 입자 제조 공정에 상당하는 것으로 한다.
- [0114] (A) 복합 수산화물 입자 제조 공정
- [0115] (A-1) 핵 생성 단계
- [0116] 도 1에 도시한 바와 같이, 우선, Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속을 함유하는 복수의 금속 화합물을 소정의 비율로 물에 용해시켜, 혼합 수용액을 제조하는데, 본 발명의 복합 수산화물의 제조방법에서는, 얻어지는 복합 수산화물 입자에서의 각 금속의 조성비는, 혼합 수용액에서의 각 금속의 조성비와 동일해진다. 따라서, 혼합 수용액 중에서의 각 금속의 조성비가, 본 발명의 복합 수산화물 중에서의 각 금속의 조성비와 동일한 조성비가 되도록, 물에 용해시키는 금속 화합물의 비율을 조절하여, 이 혼합 수용액을 제조한다.
- [0117] 한편, 반응조에는, 수산화나트륨 수용액 등의 알칼리 수용액, 암모늄 이온 공급체를 포함하는 암모니아 수용액, 및 물을 공급하고 혼합하여 수용액을 형성한다.
- [0118] 이 수용액(이하, 반응 전 수용액이라고 함)은, 알칼리 수용액의 공급량을 조정하여, 그 pH값이, 액온 25℃ 기준으로, 12.0~14.0의 범위가 되도록 조절한다. 아울러, 반응 전 수용액 중의 암모늄 이온의 농도가 3~25 g/L가 되도록 조절한다. 또한, 반응 전 수용액의 온도가 20~60℃가 되도록 조절한다. 또, 반응조 내의 수용액의

pH값, 암모늄 이온의 농도는, 각각 일반적인 pH계, 이온미터에 의해 측정한다.

- [0119] 그리고, 반응 전 수용액의 온도 및 pH값이 조정되면, 반응 전 수용액을 교반하면서 혼합 수용액을 반응조 내에 공급한다. 이에 따라, 반응조 내에는, 반응 전 수용액과 혼합 수용액이 혼합된 수용액(이하, 반응 수용액이라고 함)이 형성되고, 그 반응 수용액 중에 본 발명의 복합 수산화물 입자의 미세한 핵을 생성시킬 수 있다. 이 때, 반응 수용액의 pH값은 상기 범위에 있기 때문에, 생성된 핵은 거의 성장하지 않고, 핵의 생성이 우선적으로 발생한다.
- [0120] 또, 혼합 수용액의 공급에 의한 핵 생성에 따라, 반응 수용액의 pH값 및 암모늄 이온의 농도가 변화되기 때문에, 반응 수용액에는, 혼합 수용액과 함께, 알칼리 수용액, 암모니아 수용액을 공급하여, 반응 수용액의 pH값 및 암모늄 이온의 농도가 소정의 값을 유지하도록 제어한다.
- [0121] 이와 같이 반응 수용액에 대한 혼합 수용액, 알칼리 수용액 및 암모니아 수용액의 공급에 의해, 반응 수용액 중에는, 연속하여 새로운 핵의 생성이 계속된다. 그리고, 반응 수용액 중에, 소정량의 핵이 생성되면, 핵 생성 단계를 종료한다. 소정량의 핵이 생성되었는지 여부는, 반응 수용액에 첨가한 금속염의 양에 의해 판단한다.
- [0122] 이 반응 수용액, 즉, 혼합 수용액, 알칼리 수용액 및 암모니아 수용액이 혼합된 수용액으로서, pH 12.0~14.0의 범위가 되도록 조절된 반응 수용액이, 특허 청구 범위에서의 핵 생성용 수용액이다.
- [0123] (A-2) 입자 성장 단계
- [0124] 핵 생성 단계 종료 후, 반응 수용액의 pH값을, 액은 25℃ 기준으로 pH 10.5~12.0의 범위에서 핵 생성 단계의 pH값보다 낮은 값으로 조정한다. 구체적으로는, 알칼리 수용액의 공급량을 조정하여, 반응 수용액의 pH값을 제어한다.
- [0125] 반응 수용액의 pH값을 상기 범위로 함으로써, 핵의 생성 반응보다 핵의 성장 반응 쪽이 우선적으로 발생하기 때문에, 반응 수용액 중에는 새로운 핵은 거의 생성되지 않고, 핵이 성장하여 소정의 입자경을 갖는 본 발명의 복합 수산화물 입자가 형성된다.
- [0126] 그 후, 그 복합 수산화물 입자가 소정의 입경까지 성장한 시점에서 입자 성장 단계를 종료한다. 복합 수산화물 입자의 입경은, 예비 시험 결과에 의해 핵 생성 단계와 입자 성장 단계에서의 반응 수용액에 대한 금속염의 첨가량과 얻어지는 입자의 관계를 구해 두면, 각 단계에서의 금속염의 첨가량으로부터 용이하게 판단할 수 있다.
- [0127] 상기 반응 수용액, 즉, 혼합 수용액, 알칼리 수용액 및 암모니아 수용액이 혼합된 수용액으로서, pH 10.5~12.0의 범위가 되도록 조절된 반응 수용액이, 특허 청구 범위에서의 입자 성장용 수용액이다.
- [0128] 이상과 같이, 복합 수산화물 입자 제조 공정에 있어서는, 핵 생성 단계에서는 핵 생성이 우선적으로 일어나고 핵의 성장은 거의 발생하지 않고, 반대로, 입자 성장 단계에서는 핵 성장만 발생하고 거의 새로운 핵은 생성되지 않는다.
- [0129] 이 때문에, 핵 생성 단계에서는, 입도 분포의 범위가 좁고 균질한 핵을 형성시킬 수 있고, 또한, 입자 성장 단계에서는, 균질하게 핵을 성장시킬 수 있다. 따라서, 복합 수산화물 입자 제조 공정에서는, 입도 분포의 범위가 좁고 균질한 복합 수산화물 입자를 얻을 수 있다.
- [0130] 또, 상기 제조 공정의 경우, 양 단계에서, 금속 이온은 핵 또는 복합 수산화물 입자가 되어 정출되기 때문에, 반응 수용액 중의 금속 성분에 대한 액체 성분의 비율이 증가한다. 이 액체 성분이 증가하면, 외관상, 공급하는 혼합 수용액의 농도가 저하된 것처럼 되어, 입자 성장 단계에서, 복합 수산화물 입자가 충분히 성장하지 않을 가능성이 있다.
- [0131] 따라서, 상기 액체 성분의 증가를 억제하기 위해, 핵 생성 단계 종료 후 혹은 입자 성장 단계 도중에, 반응 수용액 중의 액체 성분의 일부를 반응조 밖으로 배출할 필요가 한다.
- [0132] 구체적으로는, 반응 수용액에 대한 혼합 수용액 등의 공급 및 교반을 정지하고, 핵이나 복합 수산화물 입자를 침강시켜, 반응 수용액의 상청액을 배출한다.
- [0133] 이에 따라, 반응 수용액에서의 혼합 수용액의 상대적인 농도를 높일 수 있고, 혼합 수용액의 상대적인 농도가 높은 상태에서 복합 수산화물 입자를 성장시킬 수 있기 때문에, 복합 수산화물 입자의 입도 분포를 보다 좁힐 수 있고, 복합 수산화물 입자의 2차 입자내 밀도도 높일 수 있다.
- [0134] 또한, 상기 실시형태에서는, 핵 생성 단계가 종료된 핵 생성용 수용액의 pH값을 조정하여 입자 성장용 수용액을

형성하여, 핵 생성 단계로부터 끝이어 입자 성장 단계를 행하고 있기 때문에, 입자 성장 단계로의 이행을 신속히 행할 수 있다는 이점이 있다.

[0135] 또한, 핵 생성 단계로부터 입자 성장 단계로의 이행은, 반응 수용액의 pH값을 조정하는 것만으로 이행할 수 있고, pH값의 조정도 일시적으로 알칼리 수용액의 공급을 정지함으로써 용이하게 행할 수 있다는 이점이 있다. 또, 반응 수용액의 pH값은, 금속 화합물을 구성하는 산과 동종의 무기산, 예컨대, 황산염의 경우에는 황산을 반응 수용액에 첨가하는 것에 의해서도 조정할 수 있다.

[0136] 그러나, 다른 실시형태로서, 도 2에 도시한 바와 같이, 핵 생성용 수용액과는 별도로, 핵 생성 단계에 알맞은 pH값, 암모늄 이온 농도로 조정된 성분 조정 수용액을 형성해 두고, 이 성분 조정 수용액에, 별도의 반응조에서 핵 생성 공정을 행하여 생성한 핵을 함유하는 수용액을 첨가하여 반응 수용액으로 하고, 이 반응 수용액(즉, 입자 성장용 수용액)에 있어서 입자 성장 단계를 행해도 좋다.

[0137] 이 경우, 핵 생성 단계와 입자 성장 단계의 분리를 보다 확실하게 행할 수 있기 때문에, 각 공정에서의 반응 수용액의 상태를, 각 공정에 최적인 조건으로 할 수 있다. 특히, 입자 성장 단계를 개시하는 초기부터, 반응 수용액의 pH값을 최적의 조건으로 할 수 있다. 따라서, 입자 성장 단계에서 형성되는 복합 수산화물 입자를, 보다 입도 분포의 범위가 좁으며 또한 균질한 것으로 할 수 있다.

[0138] 다음으로, 각 단계에서 사용하는 물질이나 용액, 반응 조건에 관해 상세히 설명한다.

[0139] [pH값]

[0140] (핵 생성 단계)

[0141] 핵 생성 단계에서는, 반응 수용액의 pH값이, 액온 25℃ 기준으로 12.0~14.0, 바람직하게는 12.5~13.0이 되도록 제어되어 있다.

[0142] pH값이 14.0을 초과하는 경우, 생성되는 핵이 지나치게 미세해져, 반응 수용액이 겔화되는 문제가 있다. 또한, pH값이 12.0 미만에서는, 핵 형성과 함께 핵의 성장 반응이 발생하기 때문에, 형성되는 핵의 입도 분포의 범위가 넓어져 불균질한 것이 되어 버린다.

[0143] 따라서, 핵 생성 공정의 반응 수용액의 pH값은 12.0~14.0으로 할 필요가 있고, 이러한 범위이면, 핵 생성 공정에서는 핵의 성장을 억제하고, 거의 핵 생성만을 일으킬 수 있고, 형성되는 핵도 균질하며 또한 입도 분포의 범위가 좁은 것으로 할 수 있다.

[0144] (입자 성장 단계)

[0145] 입자 성장 단계에서는, 반응 수용액의 pH값이, 액온 25℃ 기준으로 10.5~12.0, 바람직하게는 11.0~12.0이 되도록 제어되어 있다.

[0146] pH값이 12.0을 초과하는 경우, 새롭게 생성되는 핵이 많아 입경 분포가 양호한 수산화물 입자가 얻어지지 않는다. 또한, pH값이 10.5 미만에서는, 암모니아 이온에 의한 용해도가 높아 석출되지 않고 액 중에 남는 금속 이온이 증가하기 때문에 생산 효율이 악화된다. 또한, 금속 황산염을 원료로서 사용한 경우에 입자 중에 남는 S(유황)분이 많아진다.

[0147] 따라서, 입자 성장 공정의 반응 수용액의 pH값은 10.5~12.0으로 할 필요가 있고, 이러한 범위이면, 핵 생성 단계에서 생성된 핵의 성장만을 우선적으로 일으키고, 새로운 핵 형성을 억제할 수 있어, 얻어지는 복합 수산화물 입자를 균질하며 또한 입도 분포의 범위가 좁은 것으로 할 수 있다.

[0148] 핵 생성 단계 및 입자 성장 단계 중 어느 것에 있어서도, pH값의 변동폭은, 설정치의 상하 0.2 이내로 하는 것이 바람직하다. pH값의 변동폭이 큰 경우, 핵 생성과 입자 성장이 일정해지지 않아, 입도 분포의 범위가 좁은 균일한 복합 수산화물 입자가 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0149] 또, pH값이 12인 경우에는, 핵 생성과 핵 성장의 경계 조건이기 때문에, 반응 수용액 중에 존재하는 핵의 유무에 따라, 핵 생성 공정 혹은 입자 성장 공정 중 어느 하나의 조건으로 할 수 있다.

[0150] 즉, 핵 생성 단계의 pH값을 12보다 높게 하여 다량으로 핵 생성시킨 후, 입자 성장 단계에서 pH값을 12로 하면, 반응 수용액 중에 다량의 핵이 존재하기 때문에, 핵의 성장이 우선적으로 일어나, 입경 분포가 좁고 비교적 큰 입경의 상기 수산화물 입자가 얻어진다.

[0151] 한편, 반응 수용액 중에 핵이 존재하지 않는 상태, 즉, 핵 생성 단계에서 pH값을 12로 한 경우, 성장하는 핵이

존재하지 않기 때문에, 핵 생성이 우선적으로 일어나고, 입자 성장 단계의 pH값을 12보다 작게 함으로써, 생성된 핵이 성장하여 양호한 상기 수산화물 입자가 얻어진다.

[0152] 어느 경우에 있어서도, 입자 성장 단계의 pH값을 핵 생성 단계의 pH값보다 낮은 값으로 제어하면 된다.

[0153] [핵 생성량]

[0154] 핵 생성 단계에서 생성하는 핵의 양은, 특별히 한정되지 않지만, 입도 분포가 양호한 복합 수산화물 입자를 얻기 위해서는, 전체량, 즉, 복합 수산화물 입자를 얻기 위해 공급하는 전체 금속염의 0.1% 내지 2%로 하는 것이 바람직하고, 1.5% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0155] [복합 수산화물 입자의 입경 제어]

[0156] 본 발명의 복합 수산화물은, 피복 공정에 의해 입경은 거의 변화하지 않기 때문에, 복합 수산화물 입자 제조 공정에 있어서 입자의 입경 제어를 행함으로써 원하는 입경이 얻어진다. 상기 복합 수산화물 입자의 입경은, 입자 성장 단계의 시간에 의해 제어할 수 있기 때문에, 원하는 입경으로 성장할 때까지 입자 성장 단계를 계속하면, 원하는 입경을 갖는 복합 수산화물 입자를 얻을 수 있다.

[0157] 또한, 복합 수산화물 입자의 입경은, 입자 성장 단계뿐만 아니라, 핵 생성 단계의 pH값과 핵 생성을 위해 투입한 원료량으로도 제어할 수 있다.

[0158] 즉, 핵 생성시의 pH값을 높은 pH값측으로 함으로써, 혹은 핵 생성 시간을 길게 함으로써 투입하는 원료량을 늘려, 생성되는 핵의 수를 많게 한다. 이에 따라, 입자 성장 공정을 동조건으로 한 경우에도 복합 수산화물 입자의 입경을 작게 할 수 있다.

[0159] 한편, 핵 생성수가 적어지도록 제어하면, 얻어지는 상기 복합 수산화물 입자의 입경을 크게 할 수 있다.

[0160] 이하, 금속 화합물, 반응 수용액 중 암모니아 농도, 반응 온도, 분위기 등의 조건을 설명하는데, 핵 생성 단계와 입자 성장 단계의 상이점은, 반응 수용액의 pH값을 제어하는 범위뿐이고, 금속 화합물, 반응액 중 암모니아 농도, 반응 온도, 분위기 등의 조건은, 양 단계에서 실질적으로 동일하다.

[0161] [금속 화합물]

[0162] 금속 화합물로는, 목적으로 하는 금속을 함유하는 화합물을 이용한다.

[0163] 이용하는 화합물은, 수용성의 화합물을 이용하는 것이 바람직하고, 질산염, 황산염, 염산염 등을 들 수 있다. 예컨대, 황산니켈, 황산코발트, 황산망간이 바람직하게 이용된다.

[0164] [첨가 원소]

[0165] 첨가 원소(M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소)는, 수용성의 화합물을 이용하는 것이 바람직하고, 예컨대, 황산알루미늄, 황산티탄, 피옥소티탄산암모늄, 옥살산티탄칼륨, 황산바나듐, 바나딘산암모늄, 황산크롬, 크롬산칼륨, 황산지르코늄, 질산지르코늄, 옥살산니오븀, 몰리브덴산암모늄 등을 이용할 수 있다.

[0166] 이러한 첨가 원소를 복합 수산화물 입자의 내부에 균일하게 분산시키는 경우에는, 혼합 수용액에, 첨가 원소를 함유하는 첨가물을 첨가하면 되고, 복합 수산화물 입자의 내부에 첨가 원소를 균일하게 분산시킨 상태에서 공침시킬 수 있다.

[0167] [혼합 수용액의 농도]

[0168] 혼합 수용액의 농도는, 금속 화합물의 합계로 1~2.6 mol/L로 하는 것이 바람직하다. 혼합 수용액의 농도가 1 mol/L 미만에서는, 반응조당의 정석물량이 적어지기 때문에 생산성이 저하되어 바람직하지 않다.

[0169] 한편, 혼합 수용액의 염 농도가 2.6 mol/L를 초과하면, 액온이 낮아졌을 때에 포화 농도를 초과하고, 결정이 재석출되어 설비 배관을 막히게 하는 등의 위험이 있다.

[0170] 또한, 금속 화합물은, 반드시 혼합 수용액으로서 반응조에 공급하지 않아도 좋고, 예컨대, 혼합하면 반응하여 화합물이 생성되는 금속 화합물을 이용하는 경우, 전금속 화합물 수용액의 합계 농도가 상기 범위가 되도록, 개별적으로 금속 화합물 수용액을 조제하여, 개개의 금속 화합물의 수용액으로서 소정의 비율로 동시에 반응조 내에 공급해도 좋다.

- [0171] 또한, 혼합 수용액 등이나 개개의 금속 화합물의 수용액을 반응조에 공급하는 양은, 정석 반응을 끝낸 시점에서의 정석물 농도가 대략 30~200 g/L가 되도록 하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 정석물 농도가 30 g/L 미만인 경우에는, 1차 입자의 응집이 불충분해지는 경우가 있고, 200 g/L를 초과하는 경우에는, 첨가하는 혼합 수용액의 반응조 내에서의 확산이 충분하지 않아 입자 성장에 편향이 생기는 경우가 있기 때문이다.
- [0172] [암모니아 농도]
- [0173] 반응 수용액 중의 암모니아 농도는, 바람직하게는 3~25 g/L의 범위 내에서 일정치로 유지한다.
- [0174] 암모니아는 착화제(錯化劑)로서 작용하기 때문에, 암모니아 농도가 3 g/L 미만이면, 금속 이온의 용해도를 일정하게 유지할 수 없어, 형상 및 입경이 일정해진 관형의 수산화물 1차 입자가 형성되지 않고, 겔형의 핵이 생성되기 쉽기 때문에 입도 분포도 넓어지기 쉽다.
- [0175] 한편, 이 암모니아 농도가 25 g/L를 초과하는 농도에서는, 금속 이온의 용해도가 지나치게 커져, 반응 수용액 중에 잔존하는 금속 이온량이 증가하여, 조성의 차이 등이 발생한다. 또한, 입자의 결정성이 높아지고, 비표면적이 지나치게 낮아지는 경우가 있다.
- [0176] 또한, 암모니아 농도가 변동되면, 금속 이온의 용해도가 변동되어, 균일한 수산화물 입자가 형성되지 않기 때문에, 일정치로 유지하는 것이 바람직하다. 예컨대, 암모니아 농도는, 상한과 하한의 폭을 5 g/L 정도로 하여 원하는 농도로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0177] 또, 암모늄 이온 공급체는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 암모니아, 황산암모늄, 염화암모늄, 탄산암모늄, 불화암모늄 등을 사용할 수 있다.
- [0178] [반응 분위기]
- [0179] 핵 생성 단계에서는, 전이 금속, 특히 코발트 및 망간의 산화를 억제하여 입자를 안정적으로 생성시키는 관점에서, 반응조 내 공간의 산소 농도를 바람직하게는 10 용량% 이하, 보다 바람직하게는 5 용량% 이하로 제어함과 함께, 반응조 내 용액 중의 용존 산소 농도를 2 mg/L 이하로 제어하면서 정석 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이 행함으로써, 입자의 불필요한 산화를 억제하여, 밀도가 높고 비표면적이 제어되어, 입도가 고른 입자를 얻을 수 있다.
- [0180] 한편, 입자 성장 단계에서도 산화 제어가 중요하여, 반응조 내 공간의 산소 농도를 마찬가지로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0181] 분위기 중의 산소 농도는, 예컨대, 질소 등의 불활성 가스를 이용하여 조정할 수 있다. 분위기 중의 산소 농도가 소정의 농도가 되도록 조절하기 위한 수단으로는, 예컨대, 반응조 공간부에 항상 질소 등의 불활성 가스를 분위기 중에 유통시키는 것을 들 수 있다.
- [0182] [반응액 온도]
- [0183] 반응조 내에서, 반응액의 온도는, 바람직하게는 20℃ 이상, 보다 바람직하게는 20~60℃, 특히 바람직하게는 35~60℃로 설정한다.
- [0184] 반응액의 온도가 20℃ 미만인 경우, 용해도가 낮기 때문에 핵 발생이 일어나기 쉽고 제어가 어려워진다. 또한, 복합 수산화물 입자를 구성하는 1차 입자가 미세해지고, 비표면적이 지나치게 커지는 경우가 있다. 한편, 60℃를 초과하면, 암모니아의 휘발에 의해 착(錯)형성하기 위한 암모니아가 부족하고, 온도가 20℃ 미만인 경우와 동일하게 금속 이온의 용해도가 감소하기 쉬워진다.
- [0185] [알칼리 수용액]
- [0186] 반응 수용액 중의 pH값을 조정하는 알칼리 수용액은, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물 수용액을 이용할 수 있다. 이러한 알칼리 금속 수산화물의 경우, 직접, 반응 수용액 중에 공급해도 좋지만, 반응조 내에서의 반응 수용액의 pH값 제어의 용이성 면에서, 수용액으로서 반응조 내의 반응 수용액에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0187] 또한, 알칼리 수용액을 반응조에 첨가하는 방법도 특별히 한정되지 않고, 혼합 수용액을 충분히 교반하면서, 정량 펌프 등, 유량 제어가 가능한 펌프로, 반응 수용액의 pH값이 소정의 범위로 유지되도록 첨가하면 된다.
- [0188] [제조 설비]

- [0189] 상기 복합 수산화물 제조 공정에서는, 반응이 완료될 때까지 생성물을 회수하지 않는 방식의 장치를 이용한다. 예컨대, 교반기가 설치된 통상적으로 이용되는 배치 반응조 등이다.
- [0190] 이러한 장치를 채용하면, 일반적인 오버플로우에 의해 생성물을 회수하는 연속 정석 장치와 같이 성장중인 입자가 오버플로우액과 동시에 회수된다는 문제가 발생하지 않기 때문에, 입도 분포가 좁고 입경이 고른 입자를 얻을 수 있다.
- [0191] 또한, 반응 분위기를 제어하기 위해, 밀폐식 장치 등의 분위기 제어 가능한 장치를 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 장치를 이용함으로써, 핵 생성 반응이나 입자 성장 반응을 거의 균일하게 진행시킬 수 있어, 입경 분포가 우수한 입자(즉, 입도 분포의 범위가 좁은 입자)를 얻을 수 있다.
- [0192] 입자 성장 단계 종료 후, 수세하여 입자에 부착된 Na염을 제거함으로써 복합 수산화물 입자가 얻어진다.
- [0193] *(B) 피복 공정
- [0194] 피복 공정에서는, 상기 입자 제조 공정에서 얻어진 복합 수산화물 입자를, 적어도 텅스텐 화합물을 포함하는 수용액과 혼합하여 슬러리화하고, 슬러리의 pH를 액온 25℃ 기준으로 7~9로 제어함으로써, 텅스텐 및 첨가 원소의 금속 산화물 혹은 금속 수산화물을 포함하는 피복물을 상기 복합 수산화물 입자의 표면에 형성한다.
- [0195] 상기 복합 수산화물 입자를 우선 슬러리화한다. 슬러리화는, 미리 조제한 피복할 원소를 포함하는 수용액과 복합 수산화물 입자를 혼합해도 좋고, 물과 복합 수산화물 입자를 혼합한 후, 피복할 원소를 포함하는 화합물을 첨가해도 좋다.
- [0196] 상기 슬러리에서의 복합 수산화물 입자의 농도는, 100~300 g/L로 하는 것이 바람직하다. 슬러리 농도가 100 g/L 미만에서는, 처리하는 액량이 지나치게 많아 생산성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 슬러리 농도가 300 g/L를 초과하면, 복합 수산화물 입자에 균일하게 피복물을 형성할 수 없는 경우가 있다. 슬러리 중에 용해되어 있는 텅스텐 이온 및 첨가 원소 이온은, 거의 전량이 복합 수산화물 입자 표면에 산화물 혹은 수산화물로서 정석된다.
- [0197] 따라서, 슬러리에 첨가하는 텅스텐 화합물 및 첨가 원소를 함유하는 화합물은, 상기 일반식 (1)에 표시된 원자수비로 하면 된다. 또, 첨가 원소를 상기 혼합 수용액에 첨가한 경우에는, 혼합 수용액에 첨가한 양만큼 슬러리에 첨가하는 첨가 원소를 적게 해 줌으로써, 얻어지는 복합 수산화물의 금속 이온의 원자수비를 일반식 (1)에 나타내는 원자수비와 일치시킬 수 있다.
- [0198] 슬러리 조제 후, 복합 수산화물 입자와 용해되어 있는 텅스텐 이온 및 첨가 원소 이온이 균일하게 혼합되도록 교반하고, 황산 등의 산을 첨가하여 pH값을 액온 25℃ 기준으로 7~9, 바람직하게는 8~9로 조정한다. pH값의 범위는 7 이하여도 텅스텐의 석출이 발생하지만, pH값을 지나치게 낮추면 수산화물이 용해되는 문제가 발생한다. 또한, 황산 사용량이 증가하기 때문에 비용이 높아진다. 한편, pH값이 9를 초과하면, 복합 수산화물 입자 표면에 대한 산화텅스텐 수화물의 석출이 충분히 행해지지 않는다.
- [0199] 사용하는 첨가 원소로서, 극극 활물질의 열적 안정성을 더욱 높이기 위해, 알루미늄을 첨가하는 것이 바람직하다. 슬러리 중에 알루미늄 화합물을 첨가하고, 텅스텐과 알루미늄을 동시에 정석시킴으로써, 상기 피복물을 산화텅스텐 수화물과 수산화알루미늄을 포함하는 혼합물로 할 수 있다.
- [0200] 사용하는 텅스텐 화합물로는, 수용액으로서 안정적이면 특별히 한정은 되지 않지만, 공업적으로 취급이 용이한 텅스텐산암모늄 및/또는 텅스텐산나트륨을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0201] 텅스텐산암모늄은, 물에 대한 용해도는 30 g/L 정도로 낮지만, 일단 용해되면 pH를 1 정도까지 낮춰도 석출되지 않는다. 또한, 용해도를 낮추기 위해 암모니아를 첨가해도 알칼리 영역에서는 곤란하다. 그러나, 암모니아의 존재하에서 황산을 첨가하면 pH값을 7~9로 조정함으로써 석출되고, 또한 핵이 되는 복합 수산화물 입자의 공존하에서 그 표면에 석출되고, 피복물을 균일하게 정석시켜, 피복층을 형성시킬 수 있다.
- [0202] 텅스텐산암모늄을 사용하는 경우, 슬러리 중에, 25% 암모니아 수용액으로 텅스텐산암모늄 포화 수용액에 대하여 0.5~25 용량% 상당의 암모니아를 첨가하는 것이 바람직하다. 암모니아 첨가량이 적으면 산화텅스텐 수화물이 황산으로 분해되어, 석출되지 않게 된다. 또한, 지나치게 많아도 pH값 조정을 위해 황산을 낭비할 뿐이어서 비경제적이다. 바람직하게는 텅스텐산암모늄 포화 수용액에 대하여 1~10 용량%의 25% 암모니아 수용액 상당의 암모니아를 첨가한 후에 pH값을 7~9로 조정함으로써, 효율적으로 복합 수산화물 입자 표면에 산화텅스텐 수화물

로 회복된 복합 수산화물이 얻어진다.

- [0203] 한편, 텅스텐산나트륨은, 물에 대한 용해도가 100 g/L 이상으로 높아, 단순한 pH 조정으로는 석출되지 않지만, 암모니아의 첨가 없이도 핵이 되는 복합 수산화물 입자의 존재로 그 표면에 석출시킬 수 있고, 알루미늄의 공존 하에서 보다 균일하게 피복시킬 수 있다.
- [0204] 사용하는 알루미늄 화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 황산 첨가에 의해 pH값을 조정하여 알루미늄 수산화물을 석출시키는 것이 가능한 알루미늄산나트륨을 이용하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 슬러리 중에 황산을 첨가함으로써 pH를 제어하고, 텅스텐 및 알루미늄을 화합물로서 동시에 석출시켜, 복합 수산화물 입자의 표면을 산화텅스텐 수화물과 수산화알루미늄을 포함하는 혼합물로 균일하게 피복할 수 있다.
- [0205] 이 피복 공정에서는, 복합 수산화물 입자의 표면에 미세하고 균일한 피복물을 형성할 수 있기 때문에, 복합 수산화물의 비표면적의 증가를 억제할 수 있다. 또한, 슬러리 중의 텅스텐을 복합 수산화물 입자의 표면에 거의 전량을 석출시키기 때문에, 복합 수산화물에 함유되는 텅스텐량을 안정시켜, 입자 사이의 텅스텐량의 변동도 억제할 수 있다.
- [0206] 2-1. 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질
- [0207] 본 발명의 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질(이하, 본 발명의 정극 활물질이라고 함)은, 비수계 전해질 2차 전지의 정극의 재료로서 알맞은 것이다.
- [0208] 본 발명의 정극 활물질은, 하기 일반식 (2)로 표시되는 층형 구조를 갖는 결정 구조가 육방정계인 리튬 전이 금속 복합 산화물로 이루어지는 정극 활물질로서, 평균 입경이 3~8 μm 이고, 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이 0.60 이하인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0209] [화학식 4]
- $$\text{Li}_{1+u}\text{M}_x\text{W}_s\text{A}_t\text{O}_2 \cdots (2)$$
- $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x+s+t=1$ 、 $0 < s \leq 0.05$ 、
 $0 < s+t \leq 0.15$
- [0210]
- [0211] · M은 Ni, Co, Mn으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 전이 금속
- [0212] · A는 M 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소
- [0213] [입도 분포]
- [0214] 본 발명의 정극 활물질은, 그 입도 분포의 넓이를 나타내는 지표인 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 이, 0.6 이하이다.
- [0215] 입도 분포가 광범위로 되어 있는 경우, 정극 활물질에, 평균 입경에 비하여 입경이 매우 작은 미립자나, 평균 입경에 비하여 매우 입경이 큰 입자(조대 입자)가 많이 존재하게 된다.
- [0216] 이 미립자가 많이 존재하는 정극 활물질을 이용하여 정극을 형성한 경우에는, 미립자의 국소적인 반응에 기인하여 발열될 가능성이 있어 안전성이 저하됨과 함께, 미립자가 선택적으로 열화되기 때문에 사이클 특성이 악화되어 버린다. 한편, 조대 입자가 많이 존재하는 정극 활물질을 이용하여 정극을 형성한 경우에는, 전해액과 정극 활물질의 반응 면적을 충분히 취할 수 없어 반응 저항의 증가에 따른 전지 출력이 저하된다.
- [0217] 따라서, 정극 활물질의 입도 분포를 지표 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 에 있어서 0.6 이하로 함으로써, 미립자나 조대 입자의 비율이 적기 때문에, 이 정극 활물질을 정극에 이용한 전지는, 안전성이 우수하고, 양호한 사이클 특성 및 전지 출력을 갖는 것이 된다.
- [0218] 또, 평균 입경(d_{50}) 및 d_{10} , d_{90} 은, 상기 전이 금속 복합 수산화물과 의미하는 바는 동일한 것이고, 동일한 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0219] [평균 입경]
- [0220] 본 발명의 정극 활물질은, 그 평균 입경이 3~8 μm 이다. 평균 입경이 3 μm 미만인 경우에는, 정극을 형성했을 때에 입자의 충전 밀도가 저하되어 정극의 용적당의 전지 용량이 저하된다. 한편, 평균 입경이 8 μm 를 초과하면, 정극 활물질의 비표면적이 저하되어 전지의 전해액과의 계면이 감소함으로써, 정극의 저항이 상승하

여 전지의 출력 특성이 저하된다.

[0221] 따라서, 본 발명의 정극 활물질을, 그 평균 입경이 $3 \sim 8 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 가 되도록 조정하면, 이 정극 활물질을 정극에 이용한 전지에서는, 용적당의 전지 용량을 크게 할 수 있음과 함께, 고안전성, 고출력 등의 우수한 전지 특성이 얻어진다.

[0222] [비표면적]

[0223] 본 발명의 정극 활물질은, 그 비표면적이 $0.5 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다. 비표면적이 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면, 정극 활물질의 전해액과의 접촉 면적이 적어지기 때문에, 반응 표면적이 작아져 정극 저항이 높아지고, 전지의 출력 특성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 비표면적이 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하면, 과도하게 전해액과 접촉하기 때문에, 열적 안정성이 저하되는 경우가 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 비표면적이 제어된 복합 수산화물을 전극체로서 이용하기 때문에, 정극 활물질의 비표면적도 상기 범위로 안정적으로 제어된다.

[0224] [입자의 조성]

[0225] 본 발명의 정극 활물질은, 상기 일반식 (2)로 표시되는 조성을 갖는 것으로, 리튬의 과잉량을 나타내는 u 의 범위가 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 이다. 이 리튬의 과잉량 u 가 -0.05 미만인 경우, 얻어진 정극 활물질을 이용한 비수계 전해질 2차 전지에서의 정극의 반응 저항이 커지기 때문에, 전지의 출력이 낮아진다. 한편, 리튬의 과잉량 u 가 0.50 을 초과하는 경우, 이 정극 활물질을 전지의 정극에 이용한 경우의 초기 방전 용량이 저하됨과 함께, 정극의 반응 저항도 증가한다.

[0226] 또한, 일반식 (2)로 표시되는 바와 같이, 본 발명의 정극 활물질은, 리튬 전이 금속 복합 산화물에 텅스텐이 함유되어 있다.

[0227] 텅스텐을 함유시킴으로써, 정극 저항을 저감시킬 수 있어, 정극 활물질로서 이용된 전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 텅스텐의 첨가량이, 리튬 이외의 전체 금속 원소에 대한 비로 0.05 를 초과하면, 전지 용량이 저하된다.

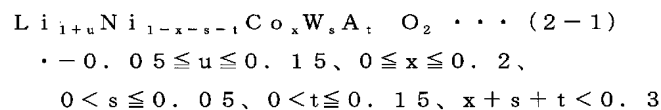
[0228] 정극 활물질로서 이용된 전지의 내구 특성이나 출력 특성을 향상시키기 위해 이용되는 첨가 원소는, B, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하지만, 적어도 Al인 것이 바람직하다. Al을 첨가함으로써, 정극 활물질의 열안정성을 향상시킬 수 있다.

[0229] 텅스텐과 첨가 원소 A의 리튬 이외의 전체 금속 원소에 대한 원자비 $s+t$ 가 0.15 를 초과하면, Redox 반응에 공헌하는 금속 원소가 감소하기 때문에, 전지 용량이 저하된다. 한편, $s+t$ 가 0.02 이하이면, 전지의 출력 특성 및 열적 안정성에 대한 개선 효과가 충분하지 않은 경우가 있다. 따라서, 상기 원자비는, $0.02 \leq s+t \leq 0.15$ 로 하는 것이 바람직하다.

[0230] 특히, 텅스텐 및 첨가 원소가 입자의 표면 또는 내부에 균일하게 분포함으로써, 입자 전체에서 상기 효과를 얻을 수 있고, 소량의 첨가로 상기 효과가 얻어짐과 함께 전지 용량의 저하를 억제할 수 있다.

[0231] 본 발명의 정극 활물질은, 상기 일반식 (2)에 있어서 M이 적어도 Ni 및 Co를 포함하는 것인 것이 바람직하고, 구체적으로는 하기 일반식 (2-1)로 표시되는 복합 산화물로 하는 것이 바람직하다.

[0232] [화학식 5]



[0233] · A는 Ni, Co 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소

[0234]

[0235] 상기 일반식 (2-1)의 조성은, 전지의 고용량화를 목적으로 한 것으로, 리튬의 과잉량 u 는, 전지의 용량과 출력을 양립시키기 위해, $-0.05 \leq u \leq 0.15$ 로 하는 것이 바람직하다. 또한, Co의 상기 원자비를 나타내는 x 의 범위는, 전지 용량과 열적 안정성의 관점에서, $0 \leq x \leq 0.2$ 로 하는 것이 바람직하다.

[0236] 또한, 다른 양태로서 M이 적어도 Ni 및 Mn을 포함하는 것인 것이 바람직하고, 구체적으로는 하기 일반식 (2-2)로 표시되는 복합 산화물로 하는 것이 바람직하다.

- [0237] [화학식 6]
- $$Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zW_sA_tO_2 \cdots (2-2)$$
- $-0.05 \leq u \leq 0.50$ 、 $x+y+z+s+t=1$ 、
 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ 、
 $0 < s \leq 0.05$ 、 $0 < t \leq 0.15$
- [0238]
- [0239] ·A는 Ni, Co, Mn 및 W 이외의 전이 금속 원소, 2족 원소, 또는 13족 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가 원소
- [0240] 이 일반식 (2-2)의 조성의 경우, 리튬의 과잉량 u는, 반응 저항을 보다 저감시키기 위해서는, $-0.05 \leq u \leq 0.15$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0241] Ni의 원자비를 나타내는 x의 범위는, 충분한 용량을 얻기 위해 $0.3 \leq x \leq 0.7$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0242] 또한, Mn의 원자비를 나타내는 y의 범위는, 전지의 용량과 열적 안정성을 양립시키기 위해 $0.1 \leq y \leq 0.55$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0243] Co의 원자비를 나타내는 z의 범위는, 전지 용량과 열적 안정성의 관점에서, $0 \leq z \leq 0.4$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0244] 2-2. 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 제조방법
- [0245] 본 발명의 정극 활물질의 제조방법은, 상기 평균 입경, 입도 분포, 비표면적, 및 조성이 되도록 정극 활물질을 제조할 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 이하의 방법을 채용하면, 상기 정극 활물질을 보다 확실하게 제조할 수 있기때문에 바람직하다.
- [0246] 본 발명의 정극 활물질의 제조방법은, 도 3에 도시한 바와 같이, 이하의 3 공정을 포함하는 것이다.
- [0247] (a) 본 발명의 정극 활물질의 원료가 되는 전이 금속 복합 수산화물의 열처리 공정.
- [0248] (b) 열처리 후의 복합 수산화물에 대하여 리튬 화합물을 혼합하여 리튬 혼합물을 형성하는 혼합 공정.
- [0249] (c) 혼합 공정에서 형성된 리튬 혼합물을 소성하는 소성 공정.
- [0250] 이하, 각 공정을 설명한다.
- [0251] (a) 열처리 공정
- [0252] 열처리 공정은, 전이 금속 복합 수산화물(이하, 간단히 복합 수산화물이라고 함)을 가열하여 열처리함으로써 복합 수산화물에 포함되는 수분을 제거하는 공정이고, 열처리 온도는 $500^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0253] 특히, 상기 온도로 가열하여 열처리함으로써, 수분 제거와 함께 복합 수산화물을 전이 금속 복합 산화물(이하, 간단히 복합 산화물이라고 함)로 전환할 수 있기 때문에, 얻어지는 정극 활물질 중의 금속의 원자수나 리튬의 원자수의 비율이 변동되는 것을 방지할 수 있다. 다만, 소성 공정 전에 엄밀히 분석을 실시하고, 혼합 후에 분석을 실시하여 보정하는 등의 처치를 함으로써, 열처리 공정을 생략하거나, 함유 수분의 제거를 주된 목적으로 하여 105°C 이상, 500°C 미만의 온도에서 열처리할 수도 있다.
- [0254] 열처리 공정에서, 가열하는 온도가 500°C 미만인 경우, 복합 수산화물이 복합 산화물로 충분히 전환되지 않는 경우가 있고, 또한, 750°C 를 초과하면 입자가 소결하여 균일한 입경의 복합 산화물이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0255] 열처리를 행하는 분위기는 특별히 제한되지 않고, 비환원성 분위기이면 되지만, 간이하게 행할 수 있게 공기 기류 중에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0256] 또한, 열처리 시간은 특별히 제한되지 않지만, 1시간 미만에서는 복합 수산화물의 복합 산화물 입자로의 전환이 충분히 행해지지 않는 경우가 있기 때문에, 적어도 1시간 이상이 바람직하고, 5~15시간이 보다 바람직하다.
- [0257] 그리고, 열처리에 이용되는 설비는, 특별히 한정되지 않고, 복합 수산화물을 비환원성 분위기 중, 바람직하게는 공기 기류 중에서 가열할 수 있는 것이면 되고, 가스 발생이 없는 전기로 등이 적합하게 이용된다.
- [0258] (b) 혼합 공정
- [0259] 혼합 공정은, 상기 열처리 후의 복합 수산화물과, 리튬을 함유하는 물질, 예컨대, 리튬 화합물을 혼합하여, 리

튴 혼합물을 얻는 공정이다. 혼합 공정에서의 열처리 후의 복합 수산화물에는, 열처리 공정을 생략한 복합 수산화물, 열처리 공정에서 잔류 수분이 제거된 복합 수산화물, 열처리 공정에서 전환된 복합 산화물이 포함된다.

[0260] 열처리 후의 복합 수산화물과 리튬을 함유하는 물질은, 리튬 혼합물 중의 리튬 이외의 모든 금속의 원자수(즉, M, W 및 첨가 원소의 원자수의 합(Me))와, 리튬의 원자수(Li)의 비(Li/Me)가, 1 : 0.95~1.50이 되도록 혼합된다.

[0261] 즉, 소성 공정 전후에서 Li/Me는 거의 변화되지 않고, 이 혼합 공정에서 혼합하는 Li/Me가 정극 활물질에서의 Li/Me가 되기 때문에, 리튬 혼합물에서의 Li/Me가, 연고자 하는 정극 활물질에서의 Li/Me와 동일해지도록 혼합된다.

[0262] 리튬 혼합물을 형성하기 위해 사용되는 리튬을 함유하는 물질은, 특별히 한정되지 않지만, 리튬 화합물이면 된다. 예컨대, 수산화리튬, 질산리튬 또는 탄산리튬, 혹은 그 혼합물은, 입수가 용이하다는 점에서 바람직하다.

[0263] 또, 리튬 혼합물은, 소성 전에 충분히 혼합해 두는 것이 바람직하다. 혼합이 충분하지 않은 경우에는, 개개의 입자 사이에서 Li/Me가 변동되어, 충분한 전지 특성이 얻어지지 않는 등의 문제가 발생할 가능성이 있다.

[0264] 또한, 혼합에는, 일반적인 혼합기를 사용할 수 있고, 예컨대, 셰이커 믹서나 뢰디게 믹서, 줄리아 믹서, V 블렌더 등을 이용할 수 있고, 복합 산화물 입자 등의 형태(形態)가 파괴되지 않는 정도로, 복합 산화물 입자와 리튬을 함유하는 물질이 충분히 혼합되면 된다.

[0265] (c) 소성 공정

[0266] 소성 공정은, 상기 혼합 공정에서 얻어진 리튬 혼합물을 소성하여, 리튬 전이 금속 복합 산화물을 형성하는 공정이다. 소성 공정에서 리튬 혼합물을 소성하면, 복합 산화물 입자에 리튬을 함유하는 물질 중의 리튬이 확산되기 때문에, 리튬 전이 금속 복합 산화물이 형성된다.

[0267] *[소성 온도]

[0268] 리튬 혼합물의 소성은, 700℃~1000℃의 온도에서 행한다.

[0269] 소성 온도가 700℃ 미만이면, 복합 산화물 입자 중으로의 리튬의 확산이 충분히 행해지지 않아, 잉여의 리튬이나 미반응의 입자가 남거나, 결정 구조가 충분히 일정해지지 않게 되어, 충분한 전지 특성이 얻어지지 않는다는 문제가 발생한다.

[0270] 또한, 소성 온도가 1000℃를 초과하면, 복합 산화물 입자 사이에서 격렬하게 소결이 발생함과 함께, 이상 입자 성장을 발생시킬 가능성이 있고, 이에 따라, 소성 후의 입자가 조대해져 입자 형태([0103]~[0108]에서 서술한 구형 2차 입자의 형태)를 유지할 수 없게 될 가능성이 있다.

[0271] 이러한 정극 활물질은, 비표면적이 저하되기 때문에, 전지에 이용한 경우, 정극의 저항이 상승하여 전지 용량이 저하된다는 문제가 발생한다.

[0272] 따라서, 리튬 혼합물의 소성은, Ni의 상기 원자비가 0.7 이상인 경우, 700~800℃에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, Mn의 상기 원자비가 0.3 이상인 경우, 800~1000℃에서 행하는 것이 바람직하다.

[0273] [소성 시간]

[0274] 소성 시간은, 적어도 3시간 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 6~24시간이다. 3시간 미만에서는, 리튬 전이 금속 복합 산화물의 생성이 충분히 행해지지 않는 경우가 있다.

[0275] [하소]

[0276] 특히, 리튬을 함유하는 물질로서, 수산화리튬이나 탄산리튬 등을 사용한 경우에는, 소성하기 전에, 소성 온도보다 낮으며, 또한 350~800℃의 온도에서 1~10시간 정도 유지하여 하소하는 것이 바람직하다.

[0277] 즉, 수산화리튬이나 탄산리튬과 열처리 후의 복합 수산화물의 반응 온도에서 하소하는 것이 바람직하다. 수산화리튬이나 탄산리튬의 상기 반응 온도 부근에서 유지하면, 열처리 후의 복합 수산화물에 대한 리튬의 확산이 충분히 행해져, 균일한 리튬 전이 금속 복합 산화물을 얻을 수 있다.

[0278] [소성 분위기]

- [0279] 소성시의 분위기는, 산화성 분위기로 하는 것이 바람직하고, 산소 농도가 18~100 용량%인 분위기로 하는 것이 보다 바람직하고, 산소와 불활성 가스의 혼합 분위기로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0280] 즉, 소성은, 대기 또는 산소 기류 중에서 행하는 것이 바람직하다. 산소 농도가 18 용량% 미만이면, 리튬 전이 금속 복합 수산화물의 결정성이 충분하지 않은 상태로 될 가능성이 있다. 특히 전지 특성을 고려하면, 산소 기류 중에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0281] 또, 소성에 이용되는 노(爐)는, 특별히 한정되지 않고, 대기 또는 산소 기류 중에서 리튬 혼합물을 가열할 수 있는 것이면 되는데, 가스 발생이 없는 전기로가 바람직하고, 배치식 혹은 연속식의 노를 어느 것이나 이용할 수 있다.
- [0282] [해쇄]
- [0283] 소성에 의해 얻어진 리튬 전이 금속 복합 산화물은, 응집 혹은 경미한 정도의 소결이 발생되어 있는 경우가 있다. 이 경우에는, 해쇄해도 좋고, 이에 따라, 본 발명의 정극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0284] 또, 해쇄란, 소성시에 2차 입자 사이의 소결 네킹 등에 의해 발생한 복수의 2차 입자로 이루어지는 응집체에 기계적 에너지를 투입하여, 2차 입자를 거의 파괴하지 않고 2차 입자를 분리시켜 응집체를 푸는 조작을 말한다.
- [0285] 3. 비수계 전해질 2차 전지
- [0286] 본 발명의 비수계 전해질 2차 전지는, 도 4에 도시한 제조 플로우 차트에 따라, 본 발명에 관련된 전이 금속 복합 수산화물, 그 복합 수산화물을 전구체로서 이용한 리튬 전이 금속 복합 산화물로 이루어지는 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 이용한 정극을 채용한 것이다.
- [0287] 우선, 본 발명의 비수계 전해질 2차 전지의 구조를 설명한다.
- [0288] 본 발명의 비수계 전해질 2차 전지(이하, 간단히 본 발명의 2차 전지라고 하는 경우도 있음)는, 정극의 재료에 본 발명의 정극 활물질을 이용한 것 이외에는, 일반적인 비수계 전해질 2차 전지와 실질적으로 동등한 구조를 갖고 있다.
- [0289] 구체적으로는, 본 발명의 2차 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 함침시키고, 정극의 정극 집전체와 외부로 통하는 정극 단자 사이 및, 부극의 부극 집전체와 외부로 통하는 부극 단자 사이를 각각 집전용 리드 등을 이용하여 접속하고, 케이스에 밀폐함으로써, 본 발명의 2차 전지가 형성되고, 형상은, 원통형, 적층형 등, 여러가지의 것으로 할 수 있다.
- [0290] 또, 본 발명의 2차 전지의 구조는, 상기 예에 한정되지 않는 것은 물론이고, 당업자의 지식에 기초하여 여러가지 변경, 개량을 한 형태로 실시할 수 있다. 또한, 본 발명의 비수계 전해질 2차 전지는, 그 용도를 특별히 한정하지 않는다.
- [0291] 이하에, 본 발명의 2차 전지를 구성하는 각 부를 설명한다.
- [0292] (1) 정극
- [0293] 우선, 본 발명의 2차 전지의 특징인 정극에 관해 설명한다.
- [0294] 정극은, 시트형의 부재이고, 본 발명의 정극 활물질을 함유하는 정극합재 페이스트를, 예컨대, 알루미늄박제의 집전체의 표면에 도포 건조시켜 형성되어 있다.
- [0295] 또, 정극은, 사용하는 전지에 맞추어 적절히 처리된다. 예컨대, 목적으로 하는 전지에 따라 적당한 크기로 형성하는 재단 처리나, 전극 밀도를 높이기 위해 롤 프레스 등에 의한 가압 압축 처리 등이 행해진다.
- [0296] [정극합재 페이스트]
- [0297] 사용하는 정극합재 페이스트는, 정극합재에, 용제를 첨가하고 혼련하여 형성된 것이다.
- [0298] 정극합재는, 분말형으로 되어 있는 본 발명의 정극 활물질과, 도전재 및 결합제를 혼합하여 형성된 것이다.
- [0299] 도전재는, 전극에 적당한 도전성을 부여하기 위해 첨가되는 것이다. 이 도전재는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 흑연(천연 흑연, 인조 흑연 및 팽창 흑연 등)이나, 아세틸렌 블랙이나 케첸 블랙 등의 카본 블랙계 재료

를 이용할 수 있다.

- [0300] 결착제는, 정극 활물질 입자를 연결하여 고정하는 역할을 수행하는 것이다.
- [0301] 이 정극합제에 사용되는 결착제는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소 고무, 에틸렌프로필렌디엔 고무, 스티렌부타디엔, 셀룰로오스계 수지 및 폴리아크릴산을 이용할 수 있다.
- [0302] 또, 정극합제에는, 활성탄 등을 첨가해도 좋으며, 활성탄 등을 첨가함으로써 정극의 전기 이중층 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0303] 용제는, 결착제를 용해시키고, 정극 활물질, 도전재 및 활성탄 등을 결착제 중에 분산시키는 것이다. 이 용제는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 이용할 수 있다.
- [0304] 또한, 정극합제 페이스트 중에서의 각 물질의 혼합비는, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 용제를 제외한 정극합제의 고형분을 100 질량부로 한 경우, 일반의 비수계 전해질 2차 전지의 정극과 마찬가지로, 정극 활물질의 함유량을 60~95 질량부, 도전재의 함유량을 1~20 질량부, 결착제의 함유량을 1~20 질량부로 할 수 있다.
- [0305] (2) 부극
- [0306] 부극은, 구리 등의 금속박 집전체의 표면에 부극합제 페이스트를 도포하고, 건조시켜 형성된 시트형의 부극이다. 이 부극은, 부극합제 페이스트를 구성하는 성분이나 그 배합, 집전체의 소재 등은 상이하지만, 실질적으로 상기 정극과 동일한 방법에 의해 형성되고, 정극과 마찬가지로, 필요에 따라 각종 처리가 행해진다.
- [0307] 부극합제 페이스트는, 부극 활물질과 결착제를 혼합한 부극합제에, 적당한 용제를 첨가하여 페이스트형으로 한 것이다.
- [0308] 부극 활물질은, 예컨대, 금속 리튬이나 리튬 합금 등의 리튬을 함유하는 물질이나, 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 흡장 물질을 채용할 수 있다.
- [0309] 흡장 물질은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연 및 페놀 수지 등의 유기 화합물 소성체, 및 코크스 등의 탄소 물질의 분상체를 이용할 수 있다.
- [0310] 이러한 흡장 물질을 부극 활물질에 채용한 경우에는, 정극과 마찬가지로 결착제로서, PVDF 등의 함불소 수지를 이용할 수 있고, 부극 활물질을 결착제 중에 분산시키는 용제로는, N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용제를 이용할 수 있다.
- [0311] (3) 세퍼레이터
- [0312] 세퍼레이터는, 정극과 부극 사이에 끼워넣어 배치되는 것으로, 정극과 부극을 분리하고, 전해질을 유지하는 기능을 갖고 있다. 이러한 세퍼레이터는, 예컨대, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 얇은 막으로, 미세한 구멍을 다수 갖는 막을 이용할 수 있지만, 상기 기능을 갖는 것이면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0313] (4) 비수계 전해액
- [0314] 비수계 전해액은, 지지염의 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 것이다.
- [0315] 유기 용매로는, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트 및 트리플루오로프로필렌카르보네이트 등의 고리형 카르보네이트, 또한, 디에틸카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 및 디프로필카르보네이트 등의 사슬형 카르보네이트, 또한, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 및 디메톡시에탄 등의 에테르 화합물, 에틸메틸술폰이나 부탄술폰 등의 유황 화합물, 인산트리에틸이나 인산트리옥틸 등의 인 화합물 등으로부터 선택되는 1종을 단독으로, 혹은 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.
- [0316] 지지염으로는, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, 및 이들의 복합염 등을 이용할 수 있다.
- [0317] 또, 비수계 전해액은, 전지 특성 개선을 위해, 라디칼 포착제, 계면 활성제 및 난연제 등을 포함하고 있어도 좋다.
- [0318] (5) 비수계 전해질 2차 전지의 특성
- [0319] 본 발명의 비수계 전해질 2차 전지는, 상기 구성이고, 본 발명의 정극 활물질을 이용하고 있기 때문에, 예컨대 2032형 코인의 경우, 150 mAh/g 이상의 높은 초기 방전 용량, 5 Ω 이하의 낮은 정극 저항이 얻어지고, 고용량

이고 고출력이다. 또한, 종래의 리튬·코발트계 산화물 혹은 리튬·니켈계 산화물의 정극 활물질을 이용한 전지와 비교에 있어서도 열안정성이 높고, 안전성에 있어서도 우수하다고 할 수 있다.

[0320] (6) 비수계 전해질 2차 전지의 용도

[0321] 본 발명의 비수계 전해질 2차 전지는, 상기한 성질을 갖기 때문에, 항상 고용량이 요구되는 소형 휴대 전자 기기(노트형 퍼스널 컴퓨터나 휴대 전화 단말 등)의 전원에 적합하다.

[0322] 또한, 본 발명의 비수계 전해질 2차 전지는, 고출력이 요구되는 모터 구동용 전원에도 적합하다. 전지는, 대형화하면 안전성의 확보가 곤란해지고 고가의 보호 회로가 필요 불가결이지만, 우수한 안전성을 갖고 있기 때문에, 안전성의 확보가 용이해질 뿐만 아니라, 고가의 보호 회로를 간략화하여, 보다 저비용으로 할 수 있다. 그리고, 소형화, 고출력화가 가능한 점에서, 탑재 스페이스에 제약을 받는 수송 기기용 전원으로서 적합하다.

[0323] 실시예

[0324] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0325] 실시예에서는, 본 발명의 방법에 의해 제조한 복합 수산화물, 이 복합 수산화물을 전구체로 하여 본 발명의 방법에 의해 제조한 정극 활물질에 관해, 그 평균 입경 및 입도 분포를 확인했다.

[0326] 또한, 본 발명의 방법에 의해 제조한 정극 활물질을 이용하여 제조한 정극을 갖는 2차 전지에 관해, 그 성능(초기 방전 용량, 정극 저항, 열안정성)을 확인했다.

[0327] 본 발명은, 이들 실시예에 의해 절대 한정되지 않는다.

[0328] 실시예에서의 「평균 입경의 측정」, 「입도 분포의 측정」, 「결정 구조의 동정(同定), 확인」, 「조성 분석」 및 「2차 전지의 제조(평가를 포함함)」는, 이하와 같이 행했다.

[0329] [평균 입경 및 입도 분포의 측정]

[0330] 평균 입경 및 입도 분포($[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값)는, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치(니키소 주식회사 제조, 마이크로트랙 HRA)를 이용하여 측정된 체적 적산치로부터 산출했다.

[0331] [결정 구조의 동정, 확인]

[0332] 결정 구조는, X선 회절 측정(파나리티컬사 제조 「X 'Pert PRO」)에 의해 동정, 확인했다.

[0333] [조성 분석]

[0334] 조성은, 시료를 용해시킨 후, ICP 발광 분광법에 의해 분석했다.

[0335] [2차 전지의 제조]

[0336] 평가에는, 도 5에 도시한 2032형 코인 전지(이하, 코인형 전지(B)라고 함)를 제작하여 이용했다.

[0337] 도 5에 도시한 바와 같이, 코인형 전지(B)는, 케이스(정극 캔(5), 부극 캔(6))와, 이 케이스 내에 수용된 전극(정극(1), 부극(2))으로 구성되어 있다.

[0338] 케이스는, 중공(中空)이며 일단이 개구된 정극 캔(5)과, 이 정극 캔(5)의 개구부에 배치되는 부극 캔(6)을 포함하고, 부극 캔(6)을 정극 캔(5)의 개구부에 배치하면, 부극 캔(6)과 정극 캔(5) 사이에 전극을 수용하는 공간이 형성되도록 구성되어 있다.

[0339] 전극은, 정극(1) 및 부극(2)을 포함하고, 정극(1)과 부극(2) 사이에는 세퍼레이터(3)가 삽입되어 적층되어 있고, 정극(1)이 정극 캔(5)의 내면에 접촉하고, 부극(2)이 부극 캔(6)의 내면에 접촉하도록 케이스에 수용되어 있다.

[0340] 또, 케이스는 개스킷(4)을 구비하고 있고, 이 개스킷(4)에 의해, 정극 캔(5)과 부극 캔(6) 사이가 전기적으로 절연 상태를 유지하도록 고정되어 있다. 또한, 개스킷(4)은, 정극 캔(5)과 부극 캔(6)의 간극을 밀봉하여 케이스 내부와 외부 사이를 기밀 및 액밀로 차단하는 기능도 갖고 있다.

[0341] 이러한 코인형 전지(B)를, 이하에 나타내는 바와 같이 하여 제작했다.

[0342] 우선, 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질 52.5 mg, 아세틸렌 블랙 15 mg, 및 폴리테트라플루오에틸렌 수지(PTFE) 7.5 mg을 혼합하고, 100 MPa의 압력으로 직경 11 mm, 두께 100 μm 로 프레스 성형하여, 정극(1)을 제작

했다. 다음으로 제작한 정극(1)을 진공 건조기 중 120℃에서 12시간 건조시켰다.

- [0343] 이 정극(1)과, 부극(2), 세퍼레이터(3) 및 전해액을 이용하여, 코인형 전지(B)를, 노점이 -80℃로 관리된 Ar 분위기의 글로브 박스 내에서 제작했다.
- [0344] 또, 부극(2)에는, 직경 17 mm, 두께 1 mm의 Li 금속을 이용했다. 또한, 세퍼레이터(3)에는 막두께 25 μm 의 폴리 에틸렌 다공막을 이용했다.
- [0345] 전해액에는, 1 M의 LiClO_4 를 지지 전해질로 하는 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)의 등량 혼합액(도미야마 약품 공업 주식회사 제조)을 이용했다.
- [0346] 제작한 코인형 전지(B)의 성능 평가를, 초기 방전 용량, 정극 저항, 열적 안정성과 관련하여, 이하와 같이 정했다.
- [0347] · 초기 방전 용량은, 코인형 전지(B)를 제작하고 나서 24시간 정도 방치하고, 개회로 전압 OCV(open circuit voltage)가 안정된 후, 정극에 대한 전류 밀도를 0.1 mA/cm^2 로 하여 컷오프 전압 4.3 V까지 충전하고, 1시간의 휴지 후, 컷오프 전압 3.5 V까지 방전했을 때의 용량을 초기 방전 용량으로 했다.
- [0348] · 정극 저항은, 코인형 전지(B)를 충전 전위 4.1 V로 충전하고, 주파수 응답 에널라이저 및 퍼텐쇼 갈바노스탯(솔라트론 제조, 1255B)을 사용하여 교류 임피던스법에 의해 측정하여, 도 6에 도시한 나이퀴스트 플롯을 작성한다.
- [0349] 이 나이퀴스트 플롯은, 용액 저항, 부극 저항과 그 용량, 그리고 정극 저항과 그 용량을 나타내는 특성 곡선의 합으로서 표시하고 있기 때문에, 이 나이퀴스트 플롯에 기초하여 등가 회로를 이용하여 피팅 계산하고, 정극 저항의 값을 산출했다.
- [0350] · 열안정성은, 충전 전위 4.575 V까지 충전한 후, 코인 셀을 해체하여 정극을 취출하고, 시차 주사 열량계(DSC3100SA, MAC 사이언스사 제조)로 80~400℃의 열량 변화를 측정하여, 발열 개시 온도로서 평가했다.
- [0351] 실시예 1
- [0352] [복합 수산화물 입자 제조 공정]
- [0353] 우선, 반응조(34 L) 내에 물을 반응조의 절반량까지 넣고 교반하면서, 조 내 온도를 40℃로 설정하고, 반응조에 질소 가스를 유통시켜 질소 가스 분위기로 했다. 이 때의 반응조 내 공간의 산소 농도는 2.0 용량%이고, 반응조 내 용액 중의 용존 산소 농도는 2 mg/L 이하였다.
- [0354] 상기 반응조 내의 물에 25 질량% 수산화나트륨 수용액과 25 질량% 암모니아수를 적량 첨가함으로써, 액온 25℃ 기준의 pH값으로서 12.6이 되도록 조정했다. 또한, 반응액 중의 암모늄 이온 농도를 15 g/L로 조절했다.
- [0355] <핵 생성 단계>
- [0356] 다음으로, 황산니켈과 황산코발트를 물에 녹여 1.8 mol/L의 혼합 수용액을 얻었다. 이 혼합 수용액에서는, 각 금속의 원소 몰비가, Ni : Co=0.82 : 0.15가 되도록 조정했다.
- [0357] 상기 혼합 수용액을, 반응조 내의 반응액에 88 ml/분으로 첨가했다. 동시에, 25 질량% 암모니아수 및 25 질량% 수산화나트륨 수용액도 반응조 내의 반응액에 일정 속도로 첨가해 나가, 얻어진 핵 생성용 수용액 중의 암모늄 이온 농도를 상기 값이 되도록 유지한 상태에서, pH값을 액온 25℃ 기준으로 12.6(핵 생성 pH)으로 제어하면서 2분 30초간 정석을 행하여, 핵 생성을 행했다.
- [0358] <입자 성장 단계>
- [0359] 그 후, 핵 생성용 수용액 pH값이 11.6(입자 성장 pH)이 될 때까지, 25% 수산화나트륨 수용액의 공급만을 일시 정지하여, 입자 성장용 수용액을 얻었다.
- [0360] 얻어진 입자 성장용 수용액의 pH값이 액온 25℃ 기준으로 11.6에 도달한 후, 다시 25 질량% 수산화나트륨 수용액의 공급을 재개하고, pH값을 11.6으로 제어한 상태에서, 2시간 입자의 성장을 행했다.
- [0361] 반응조 내가 만액이 된 시점에서 수산화나트륨 용액의 공급을 정지함과 함께 교반을 멈추고 정지함으로써, 생성물의 침전을 촉진시켰다. 그 후, 반응조로부터 상청액을 절반량 추출한 후, 수산화나트륨 용액의 공급을 재개하고, 2시간 정석을 행한 후(합계 4시간), 입자의 성장을 종료시켰다. 그리고, 얻어진 생성물을 수세, 여과, 건조

시킴으로써, 입자를 회수했다.

[0362] [피복 공정]

[0363] 얻어진 입자를 텅스텐과 알루미늄으로 피복하여 몰비로 Ni : Co : Al : W=82 : 15 : 3 : 0.5로 하기 위해, 500 mL 비이커에 수산화물 입자 100 g, 물, 알루미늄나트륨, 농도 30 g/L 텅스텐산암모늄 수용액 37 mL를 코트 종료 시의 슬러리 농도가 200 g/L가 되도록 혼합했다. 25 질량% 암모니아수를 텅스텐산암모늄 수용액의 10 용량%로서 3.7 mL 첨가한 후, 상온(25~30℃)에서 최종 pH가 8.5가 되도록 8 질량% 황산을 첨가하여 피복을 행했다.

[0364] 그 후, 용기 내의 수산화물 슬러리를 전량 여과하여 회수하고, 물을 뿌려 수세 후, 120℃에서 12 hr 이상 건조시켜, $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)로 표시되는 복합 수산화물을 얻었다.

[0365] BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0366] [정극 활물질 제조 공정]

[0367] <열처리 공정>

[0368] 상기 복합 수산화물을, 공기(산소 농도 : 21 용량%) 기류 중에서 온도 700℃에서 6시간의 열처리를 행하여, 복합 산화물을 얻었다.

[0369] <혼합 공정>

[0370] Li/Me=1.02(원자비)가 되도록 수산화리튬을 칭량하고, 이 수산화리튬과 상기에서 얻어진 복합 산화물 입자를 혼합함으로써, 리튬 혼합물을 얻었다. 혼합은, 웨이커 믹서 장치(Willy·et·Bakkofen(WAB)사 제조의 TURBULA Type T2C)를 이용하여 행했다.

[0371] <소성 공정>

[0372] 얻어진 이 혼합물을 산소 기류 중(산소 농도 : 100 용량%)에서 500℃에서 4시간 하소한 후, 730℃에서 24시간 소성하고, 냉각시킨 후에 해쇄하여 정극 활물질을 얻었다. 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.816}\text{Co}_{0.149}\text{Al}_{0.030}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다. BET법 측정에 의한 정극 활물질의 비표면적은, $0.67 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0373] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 1에 나타낸다.

[0374] 실시예 2

[0375] 복합 수산화물 입자 제조 공정에 있어서 금속 원소가 몰비로 Ni : Co : Ti=82 : 15 : 1이 되도록 혼합 수용액을 조제하여 정석한 것, 몰비로 Ni : Co : Ti : Al : W=82 : 15 : 1 : 2 : 0.5가 되도록 피복을 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0376] 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.816}\text{Co}_{0.149}\text{Ti}_{0.010}\text{Al}_{0.020}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.

[0377] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $8.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질 $0.72 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0378] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 1에 나타낸다.

[0379] 실시예 3

[0380] 복합 수산화물 제조 공정에 있어서 금속 원소가 몰비로 Ni : Co : Zr=82 : 15 : 0.5가 되도록 혼합 수용액을 조제하여 정석한 것, Ni : Co : Zr : Al : W=82 : 15 : 0.5 : 2 : 0.5가 되도록 피복을 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0381] 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{Zr}_{0.005}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.

[0382] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $0.77 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0383] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정

극 저항치, 열안정성을 표 1에 나타낸다.

[0384] 실시예 4

[0385] 복합 수산화물 제조 공정에 있어서 금속 원소가 몰비로 Ni : Co : Mn=8 : 1 : 1이 되도록 혼합 수용액을 조제하여 정석한 것, 피복 공정에서 몰비로 Ni : Co : Mn : W=80 : 10 : 10 : 0.5가 되도록 피복을 행한 것, 정극 활물질 제조 공정에 있어서, 열처리 온도를 550℃로 하고, Li/Me=1.10이 되도록 혼합하고, 소성 온도를 800℃로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0386] 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.796}\text{Co}_{0.100}\text{Mn}_{0.100}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.

[0387] 또, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $12.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0388] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 1에 나타낸다.

[0389] 실시예 5

[0390] [복합 수산화물 입자 제조 공정]

[0391] 소형 반응조(5 L) 내에, 반응조의 절반량까지 물을 넣고 교반하면서, 조 내 온도를 40℃로 설정했다. 이 반응조 내에 25 질량% 수산화나트륨 수용액과 25 질량% 암모니아수를 적량으로 첨가함으로써, 반응액을 액온 25℃ 기준의 pH값으로 12.6으로, 반응액 중의 암모늄 이온 농도를 10 g/L로 조절했다.

[0392] <핵 생성 단계>

[0393] 다음으로, 상기 반응액에, 황산니켈, 황산코발트(금속 원소 몰비로 Ni : Co=82 : 15)를 물에 녹여 얻은 1.8 mol/L의 혼합 수용액과, 25 질량% 암모니아수 및 25 질량% 수산화나트륨 수용액을 일정 속도로 첨가하고, 얻어진 핵 생성용 수용액 중의 암모늄 이온 농도를 상기 값이 되도록 유지한 상태에서, pH값을 액온 25℃ 기준으로 12.6(핵 생성 pH)으로 제어하면서 2분 30초간 수산화나트륨 수용액을 첨가함으로써 종정(種晶)을 얻었다.

[0394] <입자 성장 단계>

[0395] *별도의 반응조(34 L)에 반응조의 절반량까지 물을 넣고 교반하면서, 조 내 온도를 40℃로 설정하고, 질소 가스를 유통시켜 질소 분위기로 했다. 이 때의 반응조 내 공간의 산소 농도는 2.0 용량%였다.

[0396] 이 반응조 내의 물에 25 질량% 수산화나트륨 수용액과 25 질량% 암모니아수를 적량 첨가하고, 반응조 내의 반응액의 pH값을 액온 25℃ 기준으로 11.6이 되도록 조정했다. 또한, 반응액 중의 암모늄 이온 농도를 10 g/L로 조절했다. 상기 소형 반응조에서 얻어진 종정을 포함하는 반응액을, 반응조에 투입한 후에, 입자 성장용 수용액 중의 암모늄 이온 농도를 상기 값으로 유지한 상태에서, pH값을 11.6으로 제어한 채로 상기 혼합 수용액, 암모니아수 및 수산화나트륨 수용액을 2시간 계속해서 첨가하여 입자 성장을 행했다.

[0397] 반응조 내가 만액이 된 시점에서, 암모니아수 및 수산화나트륨 수용액의 공급을 정지함과 함께 교반을 멈추고 정지함으로써, 생성물의 침전을 촉진시켰다. 생성물이 침전한 후, 상청액을 반응조로부터 절반량 추출한 후, 암모니아수 및 수산화나트륨 수용액의 공급을 재개했다. 또한 2시간(합계 4시간), 암모니아수 및 수산화나트륨 수용액을 공급한 후, 이들의 공급을 종료시키고, 얻어진 입자를 수세, 여과, 건조시켜 회수했다.

[0398] [피복 공정]

[0399] 얻어진 입자를 피복하여 몰비가 Ni : Co : Al : W=82 : 15 : 3 : 1이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 피복하여 복합 수산화물을 얻었다.

[0400] 이후의 공정은 실시예 1과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0401] 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.812}\text{Co}_{0.149}\text{Al}_{0.030}\text{W}_{0.010}\text{O}_2$ 였다.

[0402] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $0.82 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0403] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정

극 저항치, 열안정성을 표 1에 나타낸다.

(비교예 1)

피복 공정에서, 암모니아 수용액을 첨가하지 않고, Ni : Co : Al=82 : 15 : 3이 되도록 피복을 행한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 였다.

또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $0.70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 1에 나타낸다.

표 1

	복합 수산화물		정극 활물질							
	평균 입경 [μm]	$(d_{90}-d_{10})$ /평균 입경	Li/Me	s	s+t	평균 입경 [μm]	$(d_{90}-d_{10})$ /평균 입경	초기 방전 용량 [mAh·g ⁻¹]	정극 저항 [Ω]	DSC 발열 개시 온도 [°C]
실시예1	4.5	0.48	1.02	0.005	0.035	4.6	0.55	191.1	2.3	198
실시예2	4.1	0.49	1.02	0.005	0.035	4.3	0.52	190.9	2.0	199
실시예3	3.9	0.50	1.02	0.005	0.030	4.4	0.55	190.3	2.2	197
실시예4	4.3	0.51	1.10	0.005	0.005	4.7	0.59	188.1	3.0	202
실시예5	4.1	0.47	1.10	0.010	0.040	4.3	0.58	191.2	2.3	199
비교예1	4.5	0.48	1.02	0	0.030	4.5	0.56	191.0	3.9	197

(평가)

본 발명의 평균 입경, 입도 분포를 갖고, 텅스텐을 첨가한 실시예 1~5는, 고용량이고 정극 저항이 낮아져 있어, 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질로서 적합한 것을 알 수 있다. 한편, 텅스텐을 첨가하지 않은 비교예 1은, 고용량이지만 정극 저항이 높아, 출력 특성이 충분하지 않은 것을 알 수 있다.

실시예 6

[수산화물 입자 제조 공정]

우선 반응조 내에 물을 절반량까지 넣고 교반하면서, 조 내 온도를 40℃로 설정하고, 반응조에 질소 가스를 유통시켜 질소 가스 분위기로 했다. 이 때의 반응조 내 공간의 산소 농도는 3.0 용량%이고, 반응조 내 용액 중의 용존 산소 농도는 2 mg/L 이하였다. 여기에 25 질량% 수산화나트륨 수용액과 25 질량% 암모니아수를 적량 첨가하여, 액의 pH값을 액온 25℃ 기준으로 12.6으로, 액 중 암모니아 농도를 10 g/L로 조절했다. 여기에, 황산니켈, 황산망간(금속 원소 몰비로 Ni : Mn=50 : 50)을 물에 녹여 얻은 2.0 mol/L의 수용액과, 25 질량% 암모니아수 및 25 질량% 수산화나트륨 수용액을 일정 속도로 첨가해 나가, pH값을 12.6(핵 생성 pH)으로 제어하면서 2분 30초간 정석을 행했다.

그 후, pH값이 액온 25℃ 기준으로 11.6(핵 성장 pH)이 될 때까지, 25 질량% 수산화나트륨 수용액의 공급만을 일시 정지하고, 액온 25℃ 기준으로 pH값이 11.6에 도달한 후, 다시 25 질량% 수산화나트륨 수용액의 공급을 재개했다. pH값을 11.6, 변동폭을 설정치의 상하 0.2의 범위 내로 제어한 채로, 2시간 정석을 계속하여, 반응층 내가 만수(滿水)가 된 시점에서 정석을 정지하고 교반을 멈추고 정치함으로써, 생성물의 침전을 촉진시켰다. 상청액을 절반량 추출한 후에, 정석을 재개했다.

또한 2시간 정석을 행한 후(합계 4시간), 정석을 종료시키고, 생성물을 수세, 여과, 건조시켰다. 이상에 서술한 방법에 의해, $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)로 표시되는 복합 수산화물 입자를 얻었다.

[피복 공정]

얻어진 입자를 텅스텐으로 피복하여 몰비로 Ni : Mn : W=49.75 : 49.75 : 0.5로 하기 위해, 코트 종료시의 슬러

리 농도가 200 g/L가 되도록, 500 mL 비이커에 수산화물 입자 100 g, 물, 농도 30 g/L 텅스텐산암모늄 수용액 37 ml를 혼합했다. 25 질량% 암모니아수를 텅스텐산암모늄 수용액의 10 용량%로서 3.7 ml 첨가한 후, 상온에서, 최종 pH값이 8.5가 되도록 8 질량% 황산을 첨가하여 피복을 행했다.

[0419] 그 후, 용기 내의 수산화물 슬러리를 전량 여과하여 회수하고, 물을 뿌려 수세 후, 120℃에서 12 hr 이상 건조시켜, $\text{Ni}_{0.498}\text{Mn}_{0.498}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)로 표시되는 복합 수산화물을 얻었다. BET법 측정에 의한 비표면적은, $20.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0420] [정극 활물질 제조 공정]

[0421] <열처리 공정>

[0422] 상기 복합 수산화물을, 공기(산소 농도 : 21 용량%) 기류 중에서 온도 700℃에서 6시간의 열처리를 행하여, 복합 산화물을 얻었다.

[0423] <혼합 공정>

[0424] 얻어진 복합 산화물을 Li/Me=1.35가 되도록 탄산리튬을 칭량하고, 셰이커 믹서 장치(Wille·et·Bakkofen(WAB)사 제조의 TURBULA Type T2C)를 이용하여 충분히 혼합하여, 리튬 혼합물을 얻었다.

[0425] <소성 공정>

[0426] 얻어진 리튬 혼합물을 공기(산소 농도 : 21 용량%) 기류 중에서 400℃, 4시간 동안 하소하고, 980℃, 10시간 동안 소성하고, 또한 해쇄하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻었다.

[0427] 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.498}\text{Mn}_{0.498}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.

[0428] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0429] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 2에, 정극 활물질의 SEM(니혼 전자 주식회사 제조의 주사 전자 현미경 JSM-6360LA) 관찰 결과를 도 7에 도시한다.

[0430] 실시예 7

[0431] 피복 공정에서 물비로 Ni : Mn : W=47.5 : 47.5 : 5가 되도록 혼합하고, 25 질량% 암모니아수를 텅스텐산암모늄 수용액 370 ml의 10 용량%에 해당하는 37 ml를 첨가한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0432] 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{W}_{0.05}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{W}_{0.05}\text{O}_2$ 였다.

[0433] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $21.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0434] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 2에 나타낸다.

[0435] 실시예 8

[0436] 피복 공정에서 물비로 Ni : Mn : Al : W=48.3 : 48.3 : 3 : 0.5가 되도록 혼합한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0437] 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.483}\text{Mn}_{0.483}\text{Al}_{0.03}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.483}\text{Mn}_{0.483}\text{Al}_{0.03}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.

[0438] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $26.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0439] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 2에 나타낸다.

[0440]

(비교예 2)

[0441]

피복 공정에서 최종 pH값이 11이 되도록 제어한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0442]

텅스텐의 석출이 발생하지 않고, 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.35}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ 였다.

[0443]

또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $21.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0444]

얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 2에 나타낸다.

[0445]

(비교예 3)

[0446]

피복 공정에서 최종 pH값이 5가 되도록 제어한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0447]

피복 공정에서 수산화물 입자의 일부가 용해되었기 때문에, 이후의 공정을 중단했다. 피복 공정 후의 BET법 측정에 의한 복합 수산화물의 비표면적은, $31.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

표 2

	복합 수산화물		정극 활물질							
	평균 입경 [μm]	$(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}$	Li/Me	s	s+t	평균 입경 [μm]	$(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}$	초기 방전 용량 [mAh·g ⁻¹]	정극 저항 [Ω]	DSC 발열 개시 온도 [$^{\circ}\text{C}$]
실시예6	5.5	0.46	1.35	0.005	0.005	5.6	0.51	201.1	5.6	215
실시예7	5.5	0.46	1.35	0.050	0.050	5.7	0.52	200.5	5.4	220
실시예8	5.5	0.46	1.35	0.005	0.035	5.6	0.51	195.7	5.9	233
비교예2	5.5	0.46	1.35	0	0	5.4	0.51	200.9	8.5	223

[0448]

[0449]

(평가)

[0450]

본 발명의 평균 입경, 입도 분포를 갖고, 텅스텐을 첨가한 실시예 6~8은, 고용량이고 정극 저항이 낮아져 있어, 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질로서 적합한 것을 알 수 있다. 한편, 텅스텐을 첨가하지 않은 비교예 2는, 정극 저항이 대폭 높아, 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질로서 문제가 있는 것을 알 수 있다.

[0451]

실시예 9

[0452]

복합 수산화물 제조 공정에 있어서 금속 원소가 몰비로 Ni : Co : Mn=33 : 33 : 33이 되도록 혼합 수용액을 조제하여 정석한 것, 피복 공정에서 몰비로 Ni : Co : Mn : W=33.1 : 33.1 : 33.1 : 0.5가 되도록 피복을 행한 것, 정극 활물질 제조 공정에 있어서, 열처리 공정을 행하지 않고, Li/Me=1.15가 되도록 혼합하고, 하소 온도를 760°C , 소성 온도를 900°C 로 한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.

[0453]

얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.331}\text{Co}_{0.331}\text{Mn}_{0.331}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.

[0454]

또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $19.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0455]

얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 3에 나타낸다.

- [0456] 실시예 10
- [0457] 피복 공정에서 물비로 Ni : Co : Mn : W=31.7 : 31.7 : 31.7 : 5가 되도록 혼합하고, 25 질량% 암모니아수를 텅스텐산암모늄 수용액 370 ml의 1 용량%에 해당하는 3.7 ml를 첨가한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.
- [0458] 슬러리 중에 텅스텐이 약간량 잔류했기 때문에, 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.321}\text{Co}_{0.321}\text{Mn}_{0.321}\text{W}_{0.036}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.321}\text{Co}_{0.321}\text{Mn}_{0.321}\text{W}_{0.036}\text{O}_2$ 였다.
- [0459] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $19.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0460] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 3에 나타낸다.
- [0461] 실시예 11
- [0462] 피복 공정에서 물비로 Ni : Co : Mn : Al : W=32.2 : 32.2 : 32.2 : 3 : 0.5가 되도록 혼합한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.
- [0463] 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.322}\text{Co}_{0.322}\text{Mn}_{0.322}\text{Al}_{0.03}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.322}\text{Co}_{0.322}\text{Mn}_{0.322}\text{Al}_{0.03}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.
- [0464] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $18.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $0.97 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0465] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 3에 나타낸다.
- [0466] 실시예 12
- [0467] 피복 공정에서 텅스텐산암모늄 대신에 텅스텐산나트륨을 이용하여 물비로 Ni : Co : Mn : Al : W=32.2 : 32.2 : 32.2 : 3 : 0.5가 되도록 혼합하고, 암모니아를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 11과 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.
- [0468] 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.322}\text{Co}_{0.322}\text{Mn}_{0.322}\text{Al}_{0.03}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.322}\text{Co}_{0.322}\text{Mn}_{0.322}\text{Al}_{0.03}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.
- [0469] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $19.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0470] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 3에 나타낸다.
- [0471] (비교예 4)
- [0472] 교반기와 오버플로우 파이프를 구비한 5 리터의 원통형 반응조(스테인리스제 원통 용기 개조품)에 pH가 11.3이 되도록 순수과 25 질량% 수산화나트륨 수용액(시약 특급, 와코 준야쿠 공업 주식회사 제조)을 첨가하고, 온도를 35℃로 유지하고 일정 속도로 교반을 행했다. 다음으로, Ni : Co : Mn의 원자비가 1 : 1 : 1이 되도록 혼합하여 합계 염 농도로 2 mol/L가 되는 황산니켈 용액(시약 특급, 와코 준야쿠 공업 주식회사 제조), 황산코발트 용액(시약 특급, 와코 준야쿠 공업 주식회사 제조), 및 황산망간 용액(시약 특급, 와코 준야쿠 공업 주식회사 제조)의 혼합액을 4 ml/분의 유량으로 첨가하고, 동시에 착화제로서 25 질량% 암모니아수(시약 특급, 와코 준야쿠 공업 주식회사 제조)를 0.4 ml/분의 유량으로 반응조에 첨가했다. 또한, 반응 용액의 pH값이 액온 25℃ 기준으로 11.5~12.0이 되도록 25 질량% 수산화나트륨 수용액을 단속적으로 첨가하여 제어하고, 니켈·코발트·망간 복합 수산화물 입자를 형성했다.
- [0473] 반응조 내가 정상 상태로 된 후, 오버플로우 파이프로부터 니켈·코발트·망간 복합 수산화물 입자를 연속적으로 채취하고, 수세, 여과한 후, 120℃에서 24시간 대기 건조시켜 니켈·코발트·망간 복합 수산화물 입자를 얻었다. 반응 후의 수용액의 pH를 측정한 결과, 액온 25℃ 기준으로 11.85였다.

- [0474] 이후의 공정은 실시예 9와 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.
- [0475] 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.332}\text{Co}_{0.332}\text{Mn}_{0.332}\text{W}_{0.005}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.332}\text{Co}_{0.332}\text{Mn}_{0.332}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 였다.
- [0476] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $31.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0477] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 3에 나타낸다.
- [0478] (비교예 5)
- [0479] 피복 공정을 행하지 않고 복합 수산화물 입자에 텅스텐의 피복을 행하지 않은 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.
- [0480] 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ 였다.
- [0481] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $19.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0482] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 3에 나타낸다.
- [0483] (비교예 6)
- [0484] 피복 공정에서 몰비로 Ni : Co : Mn : Al=32.3 : 32.3 : 32.3 : 3이 되도록 혼합하고, 암모니아수를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질을 얻음과 함께 평가했다.
- [0485] 얻어진 복합 수산화물의 조성은, $\text{Ni}_{0.323}\text{Co}_{0.323}\text{Mn}_{0.323}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_{2+\alpha}$ ($0 \leq \alpha \leq 0.5$)이고, 정극 활물질의 조성은, $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 였다.
- [0486] 또한, BET법 측정에 의한 비표면적은, 복합 수산화물이 $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 정극 활물질이 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0487] 얻어진 복합 수산화물 및 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질의 평균 입경, 및 $[(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}]$ 값, 정극 저항치, 열안정성을 표 3에 나타낸다.

표 3

	복합 수산화물		정극 활물질							
	평균 입경 [μm]	$(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}$	Li/Me	s	s+t	평균 입경 [μm]	$(d_{90}-d_{10})/\text{평균 입경}$	초기 방전 용량 [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	정극 저항 [Ω]	DSC 발열 개시 온도 [$^{\circ}\text{C}$]
실시예9	5.4	0.47	1.15	0.005	0.005	5.1	0.42	157.1	2.9	220
실시예10	5.4	0.47	1.15	0.036	0.036	5.2	0.42	156.9	2.9	224
실시예11	5.4	0.47	1.15	0.005	0.035	5.3	0.43	151.6	3.3	238
실시예12	5.4	0.47	1.15	0.005	0.035	5.3	0.43	150.8	3.4	240
비교예4	10.8	0.89	1.15	0.005	0.005	10.1	0.86	154.3	3.8	232
비교예5	5.4	0.47	1.15	0	0.000	5.1	0.42	156.2	5.2	219
비교예6	5.4	0.47	1.15	0	0.030	5.2	0.43	151.1	5.4	238

- [0488]
- [0489] (평가)
- [0490] 본 발명의 평균 입경, 입도 분포를 갖고, 텅스텐을 첨가한 실시예 9~12는, 고용량이고 정극 저항이 낮아져 있어, 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질로서 적합한 것을 알 수 있다.

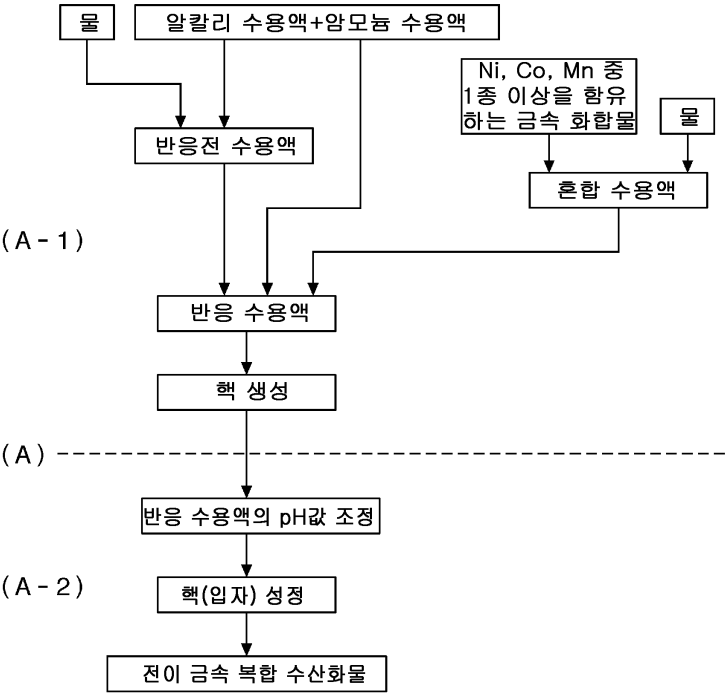
[0491] 한편, 평균 입경이 크고 입도 분포가 넓은 비교예 4는, 전지 용량은 동일한 정도이지만 정극 저항이 높아, 출력 특성이 충분하지 않은 것을 알 수 있다. 또한, 텅스텐을 첨가하지 않은 비교예 5, 6은, 정극 저항이 대폭 높아, 비수계 전해질 2차 전지용 정극 활물질로서 문제가 있는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

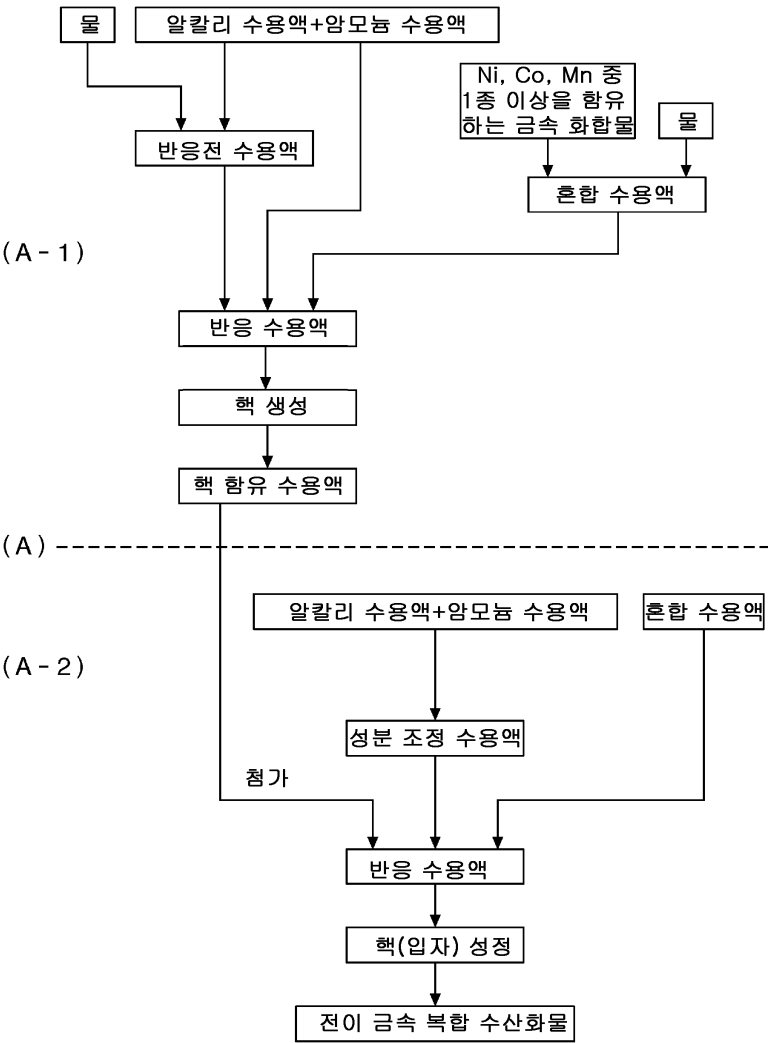
[0492] B : 코인형 전지, 1 : 정극, 2 : 부극, 3 : 세퍼레이터, 4 : 개스킷, 5 : 정극 캔, 6 : 부극 캔

도면

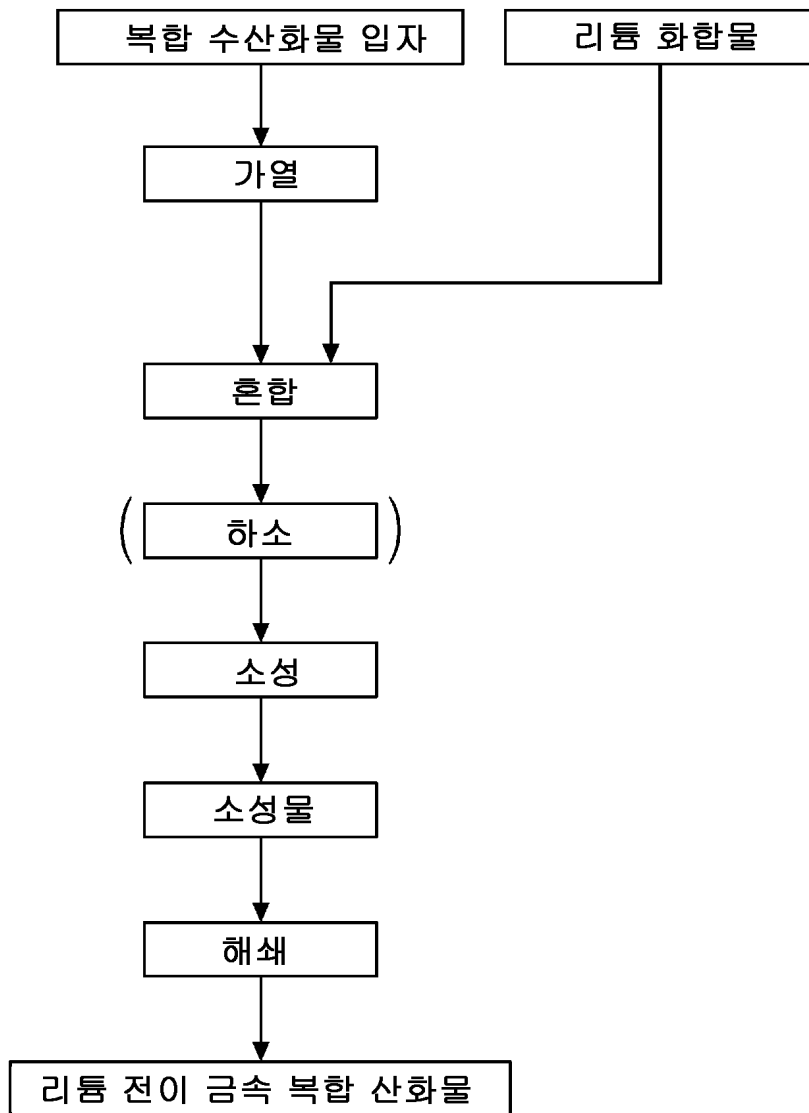
도면1



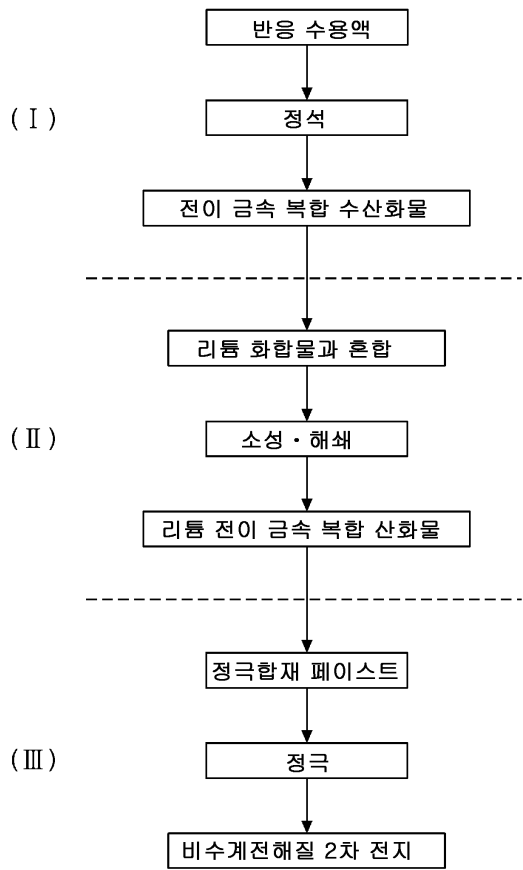
도면2



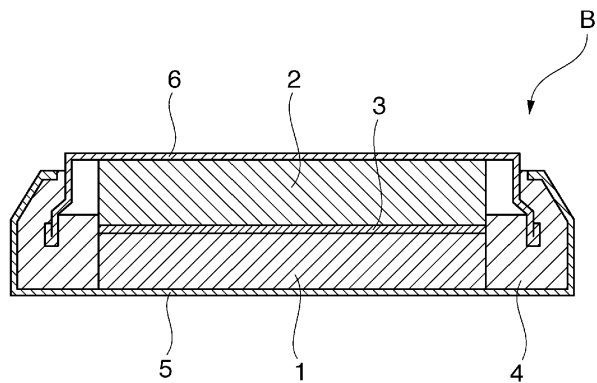
도면3



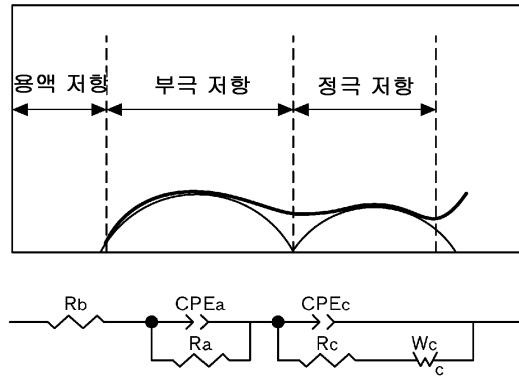
도면4



도면5



도면6



도면7

